

## 혼합 계면활성제 시스템에서의 상전이에 따른 용해도 조절 효과

지경엽\*, 한동성, 이기무, 조인식  
 애경산업 중앙연구소  
 (chigy@aekyung.co.kr\*)

### Effect of Solubility Control on Phase Transition in Mixed Surfactant System

Chi Gyeong Yup\*, Han Dong Sung, Lee Ki Moo, Cho In shik  
 Central Research Laboratories, Aekyung  
 (chigy@aekyung.co.kr\*)

#### 서론

일반적으로 액체 세정제는 산업적으로 응용 가능한 다양한 계면활성제들의 혼합 조성으로 이루어져 있다. 과거 초기의 세정제는 약 15~20 wt% 수준의 주로 음이온 계면활성제로 구성되어 단순히 micellar phase의 구조였으나 [1,2], 최근 기술의 향상으로 다양한 계면활성제 (음이온, 비이온, 양성이온, 양이온 계면활성제) 로 이루어진 약 30~50 wt% 농축화된 수준의 제품도 출시되고 있다. 따라서, 관련업계에서의 연구분야에서도 micellar phase에서 lamellar phase로 점차 이동되고 있다. [3-6]

한편, 이러한 복합적인 혼합 시스템과 다양한 phase에서의 점도 조절 기술은 환경측면에서도 매우 중요한 의미를 지니게 된다. 이것은 소비자에게 기호도 측면에서 만족감을 줄뿐만 아니라, 주방세제의 경우에는 용해시의 점도 조절 기술을 이용하여 세정에 사용되지 않고 환경으로 배출되는 계면활성제의 양을 축소시킬 수 있다. 소비자 실사용 결과, 대부분의 소비자는 스폰지에 세제를 도포후 발포시켜 사용하게 됨으로 많은 양의 계면활성제가 세정에 사용되지 않고 하수로 배출되게 된다. Kao社의 조사결과에 의하면 이러한 경로로 배출되는 계면활성제의 양이 제품 전체의 약 50% 수준에 이르고 있다. [7-8]

본 연구는 세제가 사용시 물에 희석되는 용해성 조절을 통하여 세제의 실사용시 성능을 증가시키며 환경 배출량을 축소시키는 내용을 소개하고 있다. 이의 조절 인자로서 pH 영역의 변화, 계면활성제의 소수기의 구조 변화를 주 내용으로 하고 있다. 이전에 발표된 Kao의 기술은 계면활성제의 조성비율에 초점을 맞추어 진행이 됨으로 이러한 컨셉을 가능케 하기 위해서는 약 50 wt% 수준의 계면활성제가 요구되었으나, 본 연구에서는 pH, 소수기의 Primary/Secondary의 비율 변경 등을 통하여 약 30% 수준에서도 용해성 조절이 가능하게 되었다.

#### 실험

본 실험에서 사용된 견본은 계면활성분 35~45 wt%에서 진행되었으며, 음이온 계면활성제 (LAS : Sodium linear alkyl C<sub>12-13</sub> benzene sulfonate, AES : Sodium alkyl C<sub>12-C14</sub> ether sulfate (EO 3mol), AOS : Sodium alpha C<sub>14-16</sub> olefin sulfonate, SAS : Sodium secondary alkane C<sub>12-13</sub> sulfonate), 비이온 계면활성제 (CDE : Cocoyl diethanol amide), 양성이온 계면활성제 (Betaine : Cocoamido propyl betaine, AO : Lauryl dimethyl amine oxide)로 구성되어 있다.

**계면활성제의 소수기의 구조 변화를 통한 용해성 조절** : Primary type의 계면활성제인 AES, AOS와 Secondary type의 계면활성제인 LAS, SAS의 비율 조절을 통하여 희석시의 점도 변화 경로를 관찰하였다.

▶ 표.1 계면활성제 조성 - 소수기 구조 변화를 통한 용해성 조절

| 조성                           | 조성 1 | 조성 2 | 조성 3 |
|------------------------------|------|------|------|
| Primary Anionic Surfactant   | 27.5 | 25.0 | 21.0 |
| Secondary Anionic surfactant | -    | 2.5  | 6.5  |
| Nonionic surfactant          | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| Amphoteric surfactant        | 7.5  | 7.5  | 7.5  |
| T <sub>AM</sub> (%)          | 45.0 | 45.0 | 45.0 |
| 기타 첨가제 동일                    | -    | -    | -    |
| pH                           | 7.0  | 7.0  | 7.0  |

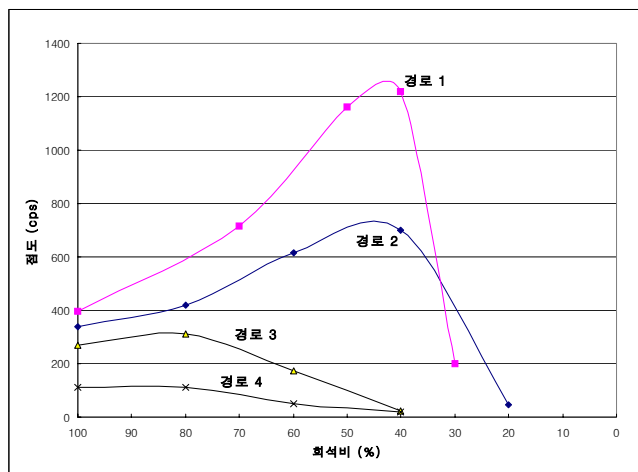
**양성이온 계면활성제의 pH 조절을 통한 용해성 조절** : 양성이온 계면활성제인 AO의 경우 pH에 따라 계면활성제의 극성이 변화되는 등전이 영역이 중성에 존재함으로 동일한 조성에서 pH만을 조절하여 희석시의 점도 변화 경로를 관찰하였다.

▶ 표.2 계면활성제 조성 - pH 조절을 통한 용해성 조절

| 조성                           | 조성 4 | 조성 5 | 조성 6 |
|------------------------------|------|------|------|
| Primary Anionic Surfactant   | 13.0 | 13.0 | 13.0 |
| Secondary Anionic surfactant | 8.5  | 8.5  | 8.5  |
| Nonionic surfactant          | 8.0  | 8.0  | 8.0  |
| Amphoteric surfactant        | 5.5  | 5.5  | 5.5  |
| T <sub>AM</sub> (%)          | 35.0 | 35.0 | 35.0 |
| 기타 첨가제 동일                    | -    | -    | -    |
| pH                           | 6.8  | 7.15 | 7.5  |

**희석 경로에 따른 확산성 평가** : 4개의 동일한 수조에 10L의 물을 채운후 스폰지 (8cm x 8cm x 4cm, sample 당 4개 사용)에 세제 5g을 내부로 함침시켜 각각의 수조에 방치한다. 24시간 경과후 스폰지를 105℃에서 건조하여 스폰지에 남은 세제 잔량을 평균적으로 측정하였다.

▶ 그림.1 물에 대한 희석비에 따른 점도 변화 곡선



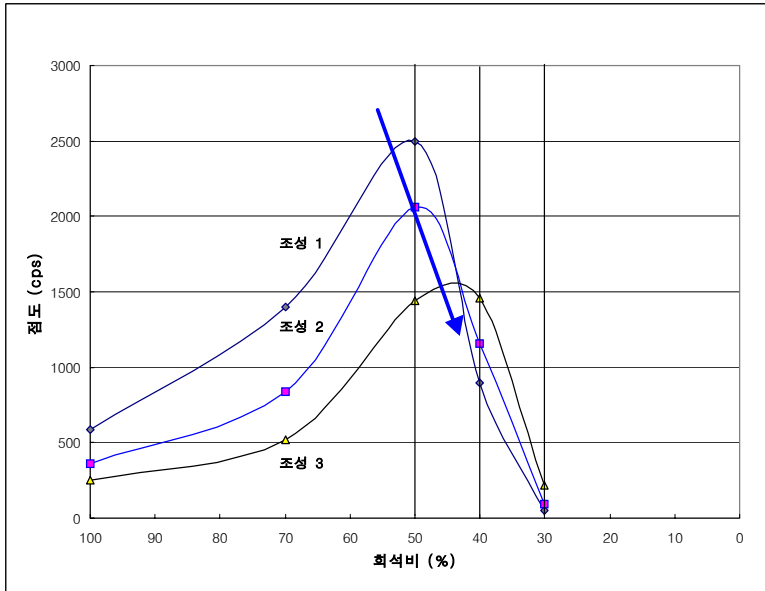
본 그래프는 세제 원액 (약 30~40% 계면활성제)를 100%로 산정하고 이것을 그래프에 나타나 있는 비율로 물과 혼합하여 점도를 측정하여 그린 그래프이다.

본 실험에는 다음과 같은 4가지의 서로 다른 희석 경로를 지닌 견본이 사용되었으며, 점도 측정은 Brookfield Model RVT를 사용하여 25℃에서 측정하였다.

**결과 및 토론**

그림.2는 음이온 계면활성제의 소수기를 Primary type에서 Secondary type으로 변화시켰을 때 회석 경로의 점도를 측정 한 결과이다.

▶ 그림.2 소수기의 변화에 따른 점도 회석 곡선의 변화



Primary type에서 Secondary type으로 조성이 변화할수록 점도의 peak point가 저회석비로 이동되고 있다.

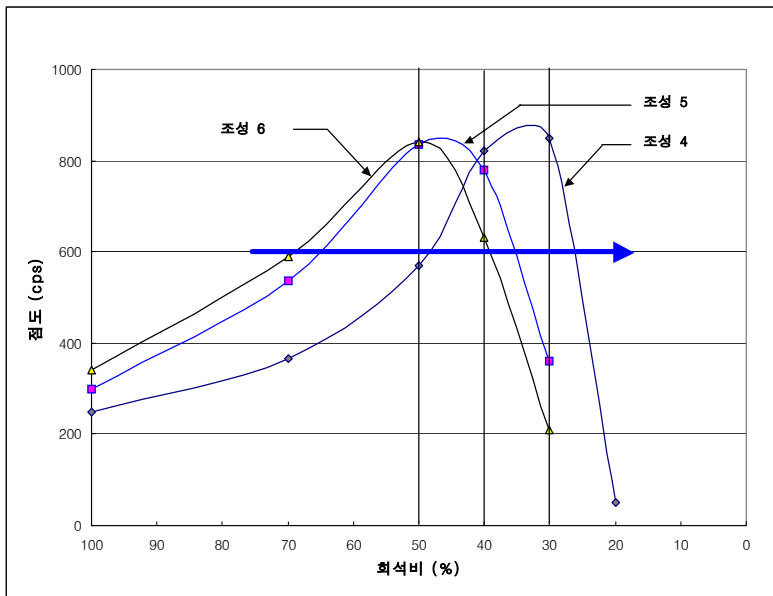
Secondary type의 음이온 계면활성제는 Primary type의 구조에 비하여 고점성의 phase가 상대적으로 저농도에서 발생되게 된다. 이것은 계면활성제의 packing parameter 측면에서 소수기 부분의 부피가 친수기에 비하여 bulky한 구조를 보임으로써 구형에서 봉상, 봉상에서 판상으로 전이되려는 경향이 더욱 강하기 때문이다.

따라서, Primary의 구조를

Secondary로 변화시킬수록 증점이 발생하는 peak point가 저회석비 이동되게 되는 것으로 해석할 수 있다.

그림.3은 양성이온 계면활성제가 포함된 조성에서 pH 조절을 이용하여 회석 경로의 점도를 측정 한 결과이다.

▶ 그림.3 pH 변화에 따른 점도 회석 곡선의 변화



pH가 산성으로 이동될수록 점도의 peak point가 저회석비로 이동되고 있다.

pH가 산성으로 이동될때 AO의 양이온성은 점차 증가되어 음이온 계면활성제와 complex를 이루게 된다. 따라서, pH가 산성으로 이동되는 것은 미셀의 친수성이 감소되고 계면활성제간의 거리가 축소됨을 의미하게 된다. 세제 원액(회석비 100%)은 약 30~ 45%의 수용액으로 Lamellar phase로 분류되며 점차 희석되어 micellar phase로 변화하게 된다. 따라서, 이러한 실험결과는 농축화된

lamellar phase와 micellar phase의 증점 인자가 서로 상이함을 보여주고 있다. 즉, micellar phase에서는 미셀의 소수성이 증가될수록 lamellar phase에서는 미셀의 친수성이 증가할수록 점도가 증가된다고 판단된다. 이러한 현상은 micellar phase의 경우 소수성이 증가될수록 회합체의 수가 증가되어 봉상으로 이동됨으로 미셀간의 자유도가 감소함에 따라 점도 증가가 발생된다고 해석되나, lamellar phase의 경우는 실험적으로 소수성이 증가되어 회

합체가 증가될 경우 반대로 점도의 감소가 발생하나 이의 원인이 정확하게 해석되지는 않고 있다. 앞의 소수기의 변화를 통한 실험 결과와 비교할 때, 공통적으로 판상구조로 이동되는 경향이 강할수록 lamellar phase에서 점도가 감소되는 것을 알 수 있다.

표.3은 이러한 연구결과를 바탕으로 4가지의 희석 경로를 지닌 서로 다른 견본의 확산성 평가의 결과이다.

▶ 표.3 점도 희석 곡선에 따른 용해성 결과

| 제품명  | 잔존율 (%) | 잔존율 평균 (%) |
|------|---------|------------|
| 경로 1 | 87.7    | 84.0       |
|      | 79.1    |            |
|      | 85.0    |            |
| 경로 2 | 68.0    | 80.9       |
|      | 79.7    |            |
|      | 95.0    |            |
| 경로 3 | 48.1    | 52.1       |
|      | 54.6    |            |
|      | 53.5    |            |
| 경로 4 | 49.0    | 56.2       |
|      | 66.2    |            |
|      | 53.5    |            |

위의 결과는 각 sample 당 3개의 결과의 평균값을 나타낸 것이다.

저희석비에서 점도 증가가 발생하는 경로1과 2는 약 80% 이상의 높은 잔존율을 보이고 있으나, 점도 증가가 발생되지 않는 경로3과 4에서는 약 50% 수준의 잔존율을 보이고 있다. 따라서, 희석시의 점도 변화 거동에 따라 세제의 용해성을 조절할 수 있음을 보여주고 있다.

## 결론

실험결과로 micellar phase에서는 계면활성제의 회합수가 증가되거나 또는 봉상구조로 유도될수록 고점성이 발생되나, 반면에 lamellar phase의 경우에는 이와 동일한 인자가 점도를 감소시키는 경향으로 발생되게 된다. 이전의 발표에서도 무기염 양 및 hydrotrope의 효과에서도 이와 동일한 경향을 얻을 수 있었다. [9]

이러한 연구결과를 바탕으로 희석시 점도 변화의 조절이 가능할 수 있으며, 저희석비에서 점도 증가 현상이 나타날 때 수용액상에서의 확산성의 조절이 가능하게 된다.

## 참고 문헌

1. 天野伊佐夫, 日本特許開 昭54-88906, 액체세정제 조성물, Lion(1979)
2. 広田 一, 日本特許告 昭59-40877, 세정제 조성물, Kao(1984)
3. 石川聰之, 日本特許開 平2-129297, 액체세정제 조성물, Lion(1990)
4. 三浦正志, 日本特許開 平2-151700, 액체세정제 조성물, Lion(1990)
5. 登坂正樹, 日本特許開 平3-56597, 액체세정제 조성물, Kao(1991)
6. Mark H. Mao, US Patent, 5,599,400, to P&G (1997)
7. 蓬田佳弘 外, Kao, 세정에 관한 심포지엄, pp.103-108 (2001)
8. 大谷孝, 日本特許開 2000-273500, Kao(2000)
9. 응용화학 제6권 제2호, 한국공업화학회, pp.791-794 (2002)