

정밀화학 - 6주차

계면활성제 (I)

2005. 4. 9.



서론

정의

- 계면활성제는 액체에 용해, 계면에 흡착(adsorption)해서 계면에너지를 현저히 감소시켜 젖음(wetting), 유화(emulsification), 분산(dispersing), 발포(foaming), 가용화(solubilization), 세정(washing) 등의 작용을 나타내거나 계면장력을 현저히 저하시키는 물질로 정의된다.
- 액체에 녹거나 분산하여, 기-액, 액-액, 고-액 등의 계면에 배향흡착하여, 소량으로 계면의 성질을 현저하게 변화시키는 물질을 계면활성제(surface active agent, suufactant)라 한다.

역사

- 알칼리 금속 비누 사용에 대한 최초의 기록 - 기원전 600년 경 페니키아인들의 무역 품목
- 비누가 아닌 최초의 합성 계면활성제는 황산화 오일이다. 터키레드오일(Turkey Red Oil)로 알려져 있는 설펜화 피마자유(sulfonated castor oil)는 19세기 후반에 염색조제로 사용되기 시작
- 일차대전 중 독일에서 동물과 식물성 기름 부족을 해결하기 위한 목적으로 알킬나프탈렌술포산염을 비누 대용품으로 제조. 아직도 습윤제로 사용되고 있음.
- 이차대전 이후 빌더(builder, 폴리인산염)의 발견으로 합성세제가 비누대신 사용되면서 양적 질적으로 진보. 그후 PT벤젠계에서 직쇄상 알킬벤젠(LAB)계로 전환하였다.
- 계면활성제 산업에서 세제가 차지하는 비중은 아직도 높으나 점차 의약품,원유 종재 등 계면활성 작용을 필요로 하는 영역이 다변화되고 있으면 그수요가 증대되고 있다

계면활성제의 용도

일상 생활에서 사용되고 있는 계면활성제의 용도

초콜릿, 아이스크림, 빵, 마요네즈, 버터, 도금, 플라스틱 시트, 카펫, 카펫 세제, 정전 방지제, 식탁보, 살균제, 콘크리트, 비료, 살충제, 페인트, 자동차 부동액, 테이프, 자동차 몸체의 도료, 아스팔트, 엔진 오일, 브레이크 오일, 구두약, 가죽, 윤활유, 방청유, 드라이 크리닝제, 잉크, 옷감, 염색, 비타민, 연고, 화장품, 안경, 샴푸

연구 방향과 전망

- 계면활성제 연구의 초창기에는 주로 수용액계를 중심으로 하는 액체/액체계 연구가 주를 이루었으나 이제는 기체/액체, 고체/액체 및 고체/고체계의 계면활성 문제도 많이 연구되고 있다.
- 고분자와 고분자 사이 또는 유기고분자와 무기재료 간 계면의 문제, 생물/미생물간 계면의 문제, 촉매 등 무기계에 대한 연구가 활발히 일어나고 있어 계면활성제의 응용 범위는 날로 더욱 넓어져 가고 있다.
- 계면활성제 응용 범위의 예를 들어보면 물질의 분리, 석유회수, 표면개질, 대체혈액, 불소계 계면활성제, 유전자 조작, 세포융합, 인공지능 등 생물공학 분야는 물론 사막의 녹화, 식량문제 등 인류가 안고 있는 문제를 해결하는 데도 그 역할이 점점 더 커져 가고 있다.

계면활성제의 용도

1) 식품

식품업에서는 주로 세척과 유화제로 사용된다. 예를 들어 아이스크림 제조에서는 공기가 아이스크림 속에 적당히 들어갈 수 있도록 해줌으로써 부피를 크게 해주고 또 촉감을 좋게 해 준다.

2) 의약품

주로 크림유의 유화제와 타블렛 약의 분산제로 사용된다. 특히 약리학적, 독성학적 안정성에 중요하게 응용되고 있는데 황화지방알콜이나 지방알콜 폴리글리콜 등이 널리 이용되고 있다.

3) 살충제·제초제

농약을 살포할 때는 농약 성분의 농도를 묽게 해서 골고루 뿌려지게 해야 하므로 이를 돕기 위해 계면활성제를 사용한다. 또한 농약 성분이 식물에 잘 침투하게 하는 침투제로도 사용된다. 유화제로 사용될 경우 그 유화제는 생분해되는 것이어야만 사용이 가능하며 식물생리학적으로 허락된 물질만 사용하여야 한다. 그렇지 않으면 식물에 흡수되어 용해하게 되기 때문이다.

4) 섬유

각종 보조제로 사용된다. 천연섬유의 경우 기름성분 등 많은 불순물이 표면에 붙어 있으므로 세척도 해야하고 적당히 습기를 지니게 해야 하는데 이 때 주로 세정제나 습윤제를 사용한다. 섬유를 염색할 경우 여러 용도로 사용되기도 한다.

계면활성제의 용도

5) 화학제품

제품 생산시 여러 보조제로 쓰이는데 반응 속도를 조절하거나 성분을 용이하게 추출하는데도 사용된다. 두 물질이 섞이지 않아 반응이 느릴 때 유화제를 사용하면 반응 속도를 매우 빠르게 할 수가 있다.

6) 플라스틱 제품

플라스틱 분산제, 기포제, 거품집이탈제, 미세캡슐화제(microencapsulation) 등으로 많이 쓰이고 있다. 유화제를 사용하여 고분자와 반응을 촉진시키는(emulsion polymerization)데 많이 응용되고 있다. 일반적으로 유화제의 농도가 미셀농도보다 많게 하여 미셀이 모노머를 잘 용해할 수 있도록 해 준다.

7) 페인팅

페인팅에는 염료가 골고루 잘 분산되어야 하기 때문에 계면활성제가 매우 중요하다. 유기염료나 무기염료는 수용액 상태에서 만들어지게 되는데 이것을 기름에 섞이게 하려면 양이온 계면활성제가 필요하다. 염료를 접착제에 분산시키기 위해서는 습윤제가 필요하고 페인팅되는 물질과의 정전기를 방지하기 위해서는 정전기방지제를 사용한다.

8) 제지

종이를 만드는 과정에서 송진을 제거하거나, 발포를 방지할 때 또는 종이 사이징할 때 유화제로 또는 종이를 재생할 때 필요한 계면활성제가 다양하게 이용된다.

계면활성제의 용도

9) 가죽제품

가죽제품을 만들 경우, 가죽을 부드럽게 만들어 주어야 하는데 이 때 습윤제가 필요하다. 일반적으로 가죽을 저장하기 위해 소금을 뿌려놓는데 이것을 다시 사용하려면 소금도 제거해야 하고 세척도 해야하므로 이 때 다양한 계면활성제가 이용된다.

10) 사진제품

사진 용액을 만들 때는 습윤제와, 필름이 카메라 안에서 잘 감기고 풀리게 하는 윤활제, 감광제가 잘 섞이게 하는 유화제, 여러 화학물질이 골고루 잘 입혀지게 하는 분산제, 고속으로 필름을 코팅함으로써 생기는 정전기를 방지해 주는 정전기방지제 등 다양하게 이용되고 있다.

11) 건축재

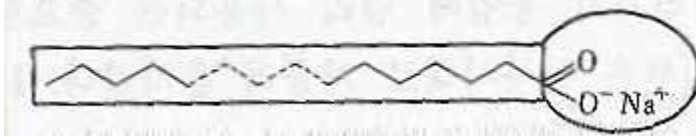
도로건설이나 건축물에 사용되는 시멘트가 잘 분산되게 하는데 분산제로 사용되고 자갈에 골고루 잘 스며들게 하기 위해 유화제로도 사용된다. 지붕에 방열, 방전용 계면활성제가 이용되고 시멘트에 기포가 생기지 않게 하기 위해 기포방지제를 사용하는 등 다양하게 이용되고 있다. 또한 시멘트가 양생되는 동안 차가운 온도에 얼지 않게 하기 위해 공기부유제를 사용하기도 한다.

계면활성제의 성질

분자구조

- 분자 중에 물과 친하지 않은 원자단(소수기 또는 친유기)과, 물과 친한 원자단(친수기)이 합해진 구조.
- 물에 녹이면 친수기는 물 쪽으로, 소수기는 공기 쪽으로 향하여 계면에 흡착

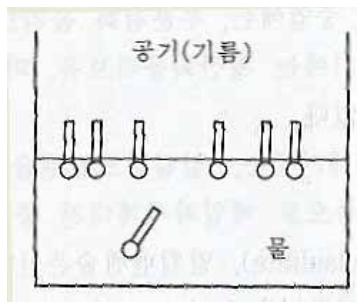
계면활성제의 분자구조 모델과 배향흡착



소수기 : alkyl기, alkenyl기,
alkylaryl기, fuluroalkyl기,
polydimethylsiloxane기

친수기 : $-\text{SO}_4^-$, $-\text{SO}_3^-$
 $-\text{COO}^-$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$,
 $-(\text{OH})_n$

배향흡착

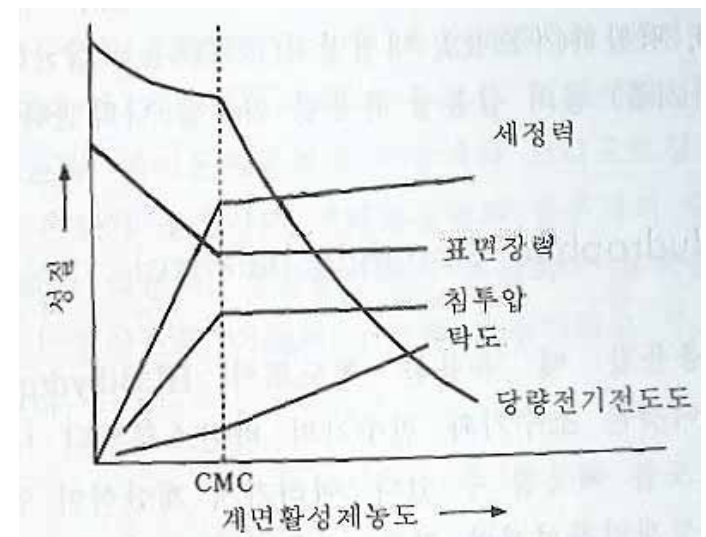
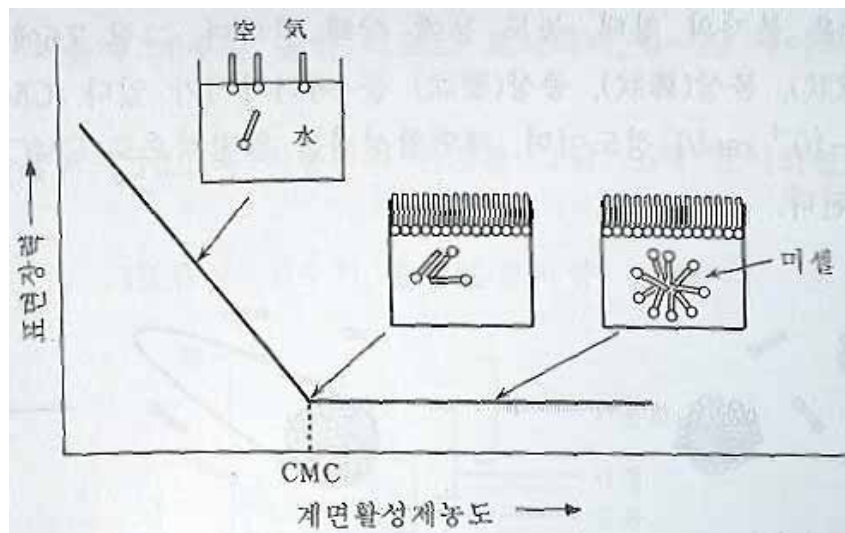


계면활성제의 성질

Micelle

- 계면활성제 수용액의 농도가 높아지면 표면흡착이 포화되어, 과잉의 계면활성제 분자가 수중에 존재하게 되며, 분자집합체인 Micelle 을 형성하게 된다.
- Micelle이 생성하기 시작할 때의 농도를 임계미셀농도 (CMC, critical micelle concentration)
- 이온성계면활성제보다 비이온성 계면활성제에서, 그리고 소수기가 클수록 큰 Micelle이 형성된다.

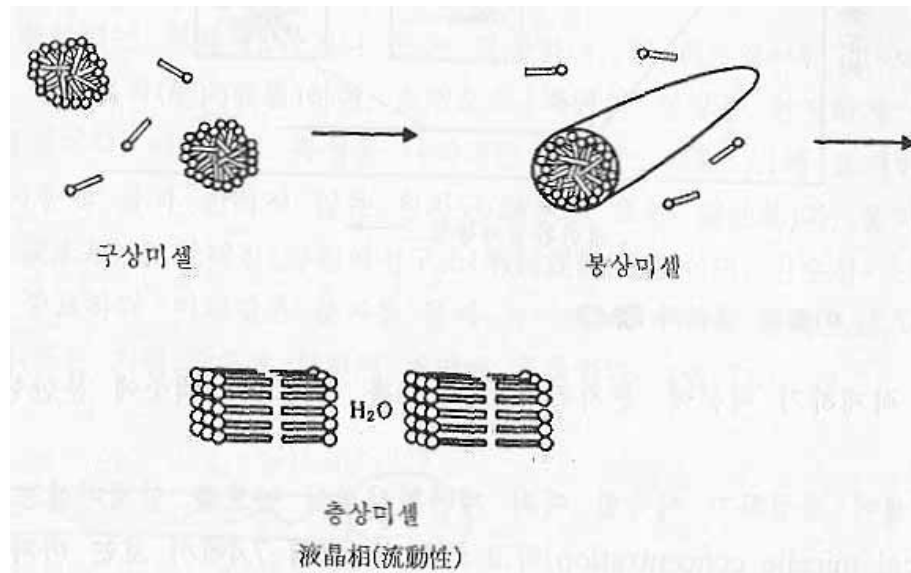
Micelle의 생성과 CMC



계면활성제의 성질

- Micelle의 형상 : 구상, 봉상, 층상
- CMC는 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mol/l 이며 일반적으로 CMC 이상에서 사용됨.
- 계면흡착과 미셀생성에 의해 용액의 계면장력을 저하시킨다.

Micelle의 형상



계면활성제의 성질

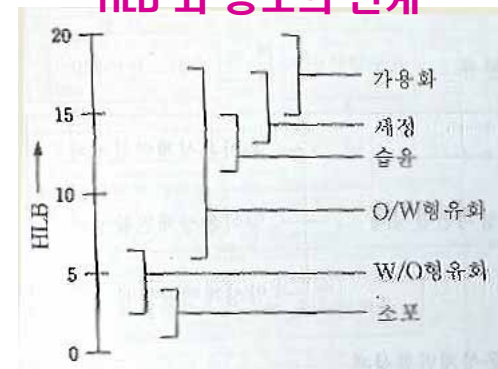
HLB

- hydrophobic-lipophile balance : 소수기와 친수기의 발란스를 나타내는 수치로서, 용도를 예측할 수 있다.
- $HLB = (\text{친수기 분자량} / \text{분자량}) \times 20$

HLB 와 수용성과의 관계

- 0-3 : 분산하지 않음
- 3-6 : 약간 분산
- 6-8 : 강하게 교반하면 유탁함
- 8-10 : 안정적인 유탁물이 됨
- 10-13 : 반투명 또는 투명한 분산
- 13-20 : 투명하게 용해

HLB 와 용도의 관계

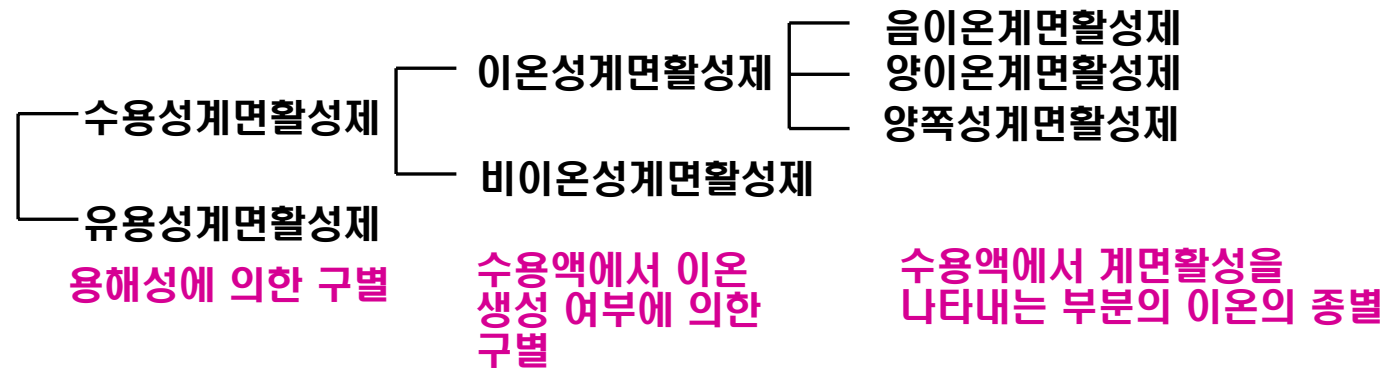


Kraft point

이온성활성제는 어느 온도 이상에서는 물에 대한 용해도가 현저하게 증가된다.

이 온도는 고체상 계면활성제의 융점에 해당하고 크라프트점이라 부르며 계면활성제의 수용성의 척도이다.

계면활성제의 분류



특수한 기능 : 불소함유 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 고분자계면활성제

