

최신 계면활성제의 개발 동향

(주) 럭키 생활용품연구소

책임연구원 윤 여 경

1. History

고대로부터 Soap의 형태로 이용되었던 계면활성제는 현재 그의 종류가 약 10,000여 종에 이르고 있으며, 이들 계면활성제는 (표-1)에서 보는 바와 같이 우리의 일상생활에 필요한 가정용품이나 산업용제품에 필수적인 원료로서 이용되고 있다.

한편 계면활성제는 기존의 Soap이 가지고 있는 Lime soap의 생성등 여러 문제점을 해결할 수 있게 되었으며, 20세기의 화학공업의 발전과 더불어 큰 진보를 하게되었다. (표-2. 참조)

표-2.에서 보는바와 같이 1910년대의 Naphthalene sulfonate의 제조로 시작된 합성계면활성제는 1920년대의 합성 Fatty alcohol의 등장과 더불어 1930년대 이들 합성 Fatty alcohol을 이용한 Alkyl sulfate (AS), Fatty alcohol, Fatty acid, Fatty amine의 Poly ethoxylate 및 alkyl ethoxy sulfate (AES) 등으로 발전되었다.

1950년대와 1960년대에는 ABS (경성)과 LAS (연성)등의 Alkylaryl sulfonate가 개발되었으며 현재도 연성 계면활성제는 사용중에 있다.

특히 이 기간중에 계면활성제 산업은 비약적으로 발전하여 현재 사용중인 계면활성제의 대부분이 개발되어 현재까지 사용되고 있다. (그림-1,2,3,4 참조)

그러나 산업의 고도화 및 생활수준의 향상과 함께 환경에 대한 오염문제가 대두되었으며 그 결과 1960년대 이후에는 수질이 오염을 일으키는 인산염이 제한되기 시작하였고, 오늘날에는 더욱 발전하여 계면활성제의 생분해성, 마일드성, 인체에 대한 독성, 자극성등 제분야에 걸쳐서 안전성이 요구되는 계면활성제가 요구되고 있다.

표-1. 계면활성제의 응용분야

가 정 용	산 업 용
HAND SOAP	FOOD PRODUCTS
LAUNDRY DETERGENTS	PHAMACEUTICAL PRODUCTS
SHAMPOO & RINSE	INSECTICIDES
BODY CLEANSER	TEXTILES AND FIBERS
LIQUID DETERGENTS	PAINTS
TOOTH PASTES	CHEMICAL INDUSTRIES
COSMETICS	INDUSTRIAL CLEANERS (METAL, LEATHERS)

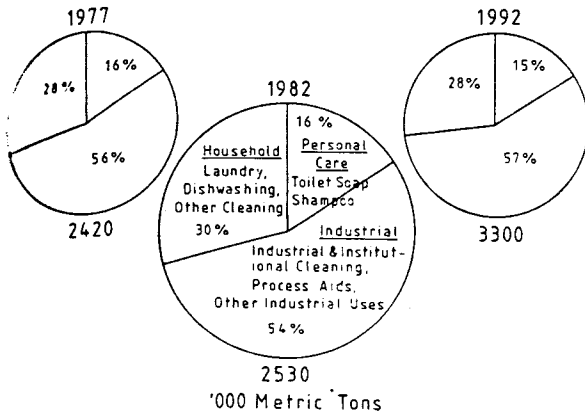


그림-1. Surfactant End Use Markets

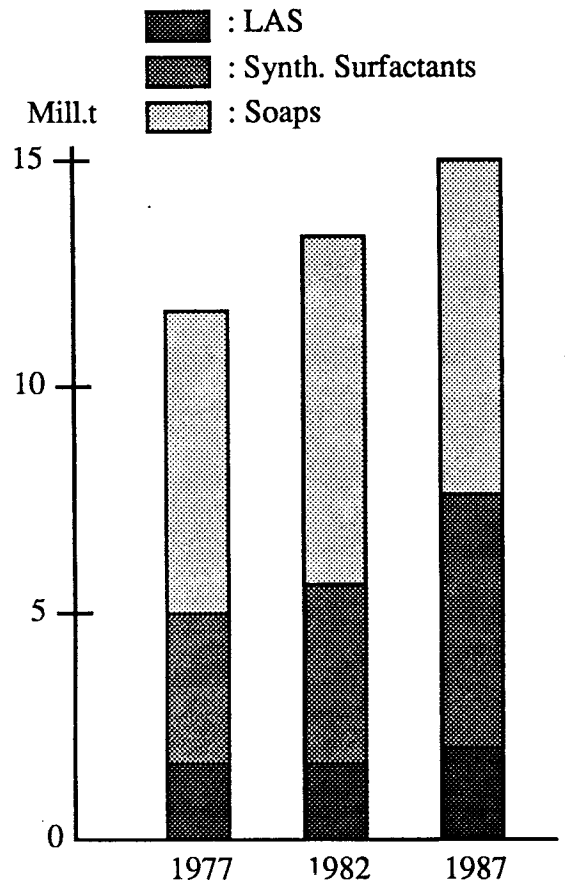


그림-2. 계면활성제의 생산량

그림-3. U.S Major Surfactants by Market in 1982

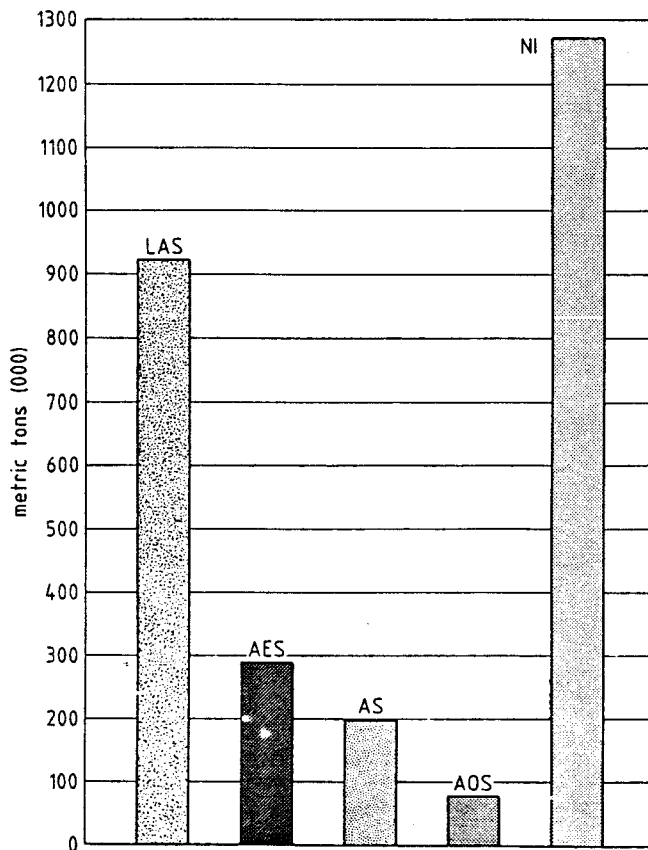
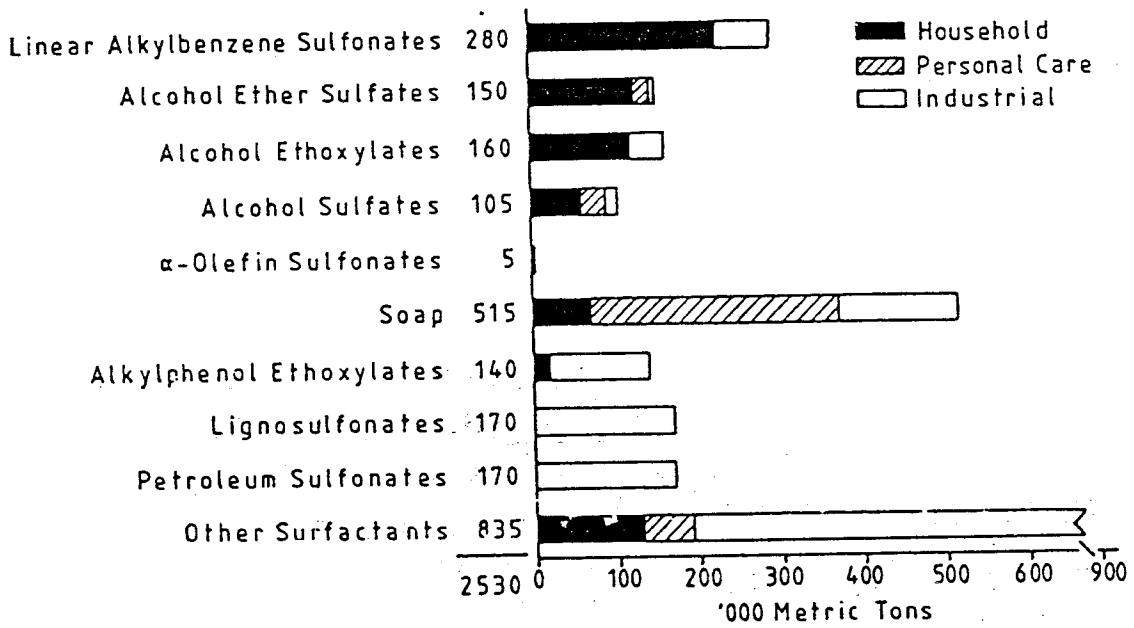


그림-4. Surfactant Consumption (U.S-Europe-Japan)

표-2. 계면활성제의 발전과정

시 대	주요 사용 계면활성제	특 징
1910이전	SOAP	
1910	NAPHTHALENE SULFONATE	최초의 합성계면활성제 등장
1940	ALKYLBENZENE SULFONATE (ABS. 경성)	본격적인 합성계면활성제의 등장
1950 - 1960	LINEAR ALKYLBENZENE SULFONATE (LAS. 연성)	ABS의 난생분해성 및 고기포성으로 인하여 연성세제로 바뀜
1970	ALKYL SULFATE (석유계) ALKYL ETHER SULFATE (석유계) α -OLEFINE SULFONATE (AOS)	OIL SHOCK로 인한 석유계 자원의 한계성 대두 및 천연 유지 산업의 성장
1980	FATTY ACID ISETHIONATE ALCOHOL계 계면활성제 (천연계) (AE, AES, AS)	계면활성제의 생분해성 및 환경에 대한 안전성 문제 대두
1990이후	당류계의 ALKYL POLYGLYCOSIDE 단백질계 계면활성제 등의 저공해 계면활성제	BIOSURFACTANT의 성능을 지닌 계면활성제의 출현 예상. 생분해성 및 생체에 대한 무독성 및 안전성을 갖는 계면활성제

2. 계면활성제의 종류 및 원료

계면활성제는 Surface tension 및 Interfacial tension을 낮추어 줌으로써 Detergents, Forming 또는 Wetting agents, Emulsifiers, Solubilizers, Dispersants로서 가정용, 산업용에 걸쳐 매우 다양하게 이용되고 있으며 계면활성제는 기능기에 따라 양이온, 음이온, 비이온, 양성계면활성제로 구분하며 각각의 형태에 따라 (표-3)에서 보는바와 같이 구분할 수 있다.

계면활성제를 제조하는데 사용되는 원료는 크게 다음과 같이 2종류로 나눌 수 있다.

- 1) Natural fats & Oils
- 2) Coal & Petro chemicals

표-3. 계면활성제의 종류

구 분	종 류
Amphoteric surfactants	A. Acyl amino acids (and derivartives) B. N-Alkyl amino acids
Anionic surfactants	A. Acyl amino acids (and salts) B. Carboxylic acid (and salts) C. Phosphoric acid ester (and salts) D. Sulfonic acids (and salts) E. Sulfuric acid esters
Cationic surfactants	A. Alkylamines B. Alkyl imidazolines C. Quaternaries
Nonionic surfactants	A. Alcohols B. Alkanolamides C. Amine oxides D. Esters E. Polyethylene ethers

3. 계면활성제의 응용분야 및 원료의 경향

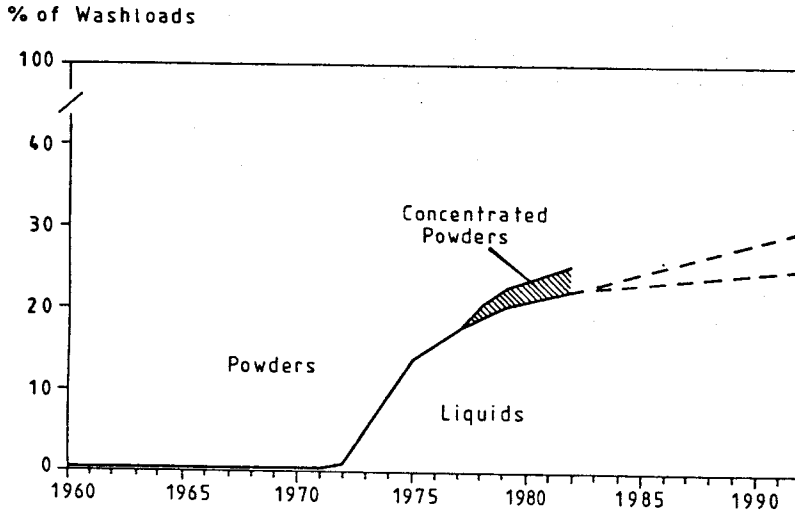
3.1. 미국과 일본의 경향

계면활성제는 거의 대부분이 세척제 및 인체용 제품의 용도로 이용되고 있다.

1970년 이후 분말세제 및 액체세제의 경우에 나타난 특징을 알아본다.

3.1.1. 미국

- 1) 탈색, 탈취, 섬유유연성, 정전기 방지등 세척력 이외의 다기능을 포함하는 제품의 증가
- 2) 종래의 액체 및 분말세제에서 농축형 제품의 증가
- 3) 환경문제의 대두로 인한 LAS 성분의 감소 및 비이온 계면활성제의 증가
- 4) Natural fatty alcohol계 계면활성제의 사용량 증가



TYPE		Percent					
		10	20	30	40	50	60
Nonionics	1979	[Bar chart showing ~45%]					
	1984	[Bar chart showing ~55%]					
Anionics	1979	[Bar chart showing LAS at ~45% and Soap at ~5%]					
	1984	[Bar chart showing LAS at ~35% and Alcohol Ether Sulphates at ~5%]					
Other	1979	[Bar chart showing ~5%]					
	1984	[Bar chart showing ~10%]					

그림-5. 미국의 경향

3-2. 일본

- 1) 미국보다 약 10년 늦게 인산염의 규제를 시작
- 2) 일본인들의 기포를 선호하는 경향때문에 Fatty alcohol계 계면활성제인 AES, AS 및 석유계의 AOS가 주원료로 사용되고 있다.
- 3) 비이온 계면활성제의 사용량 증가
- 4) 농축형 세제의 사용량 증가

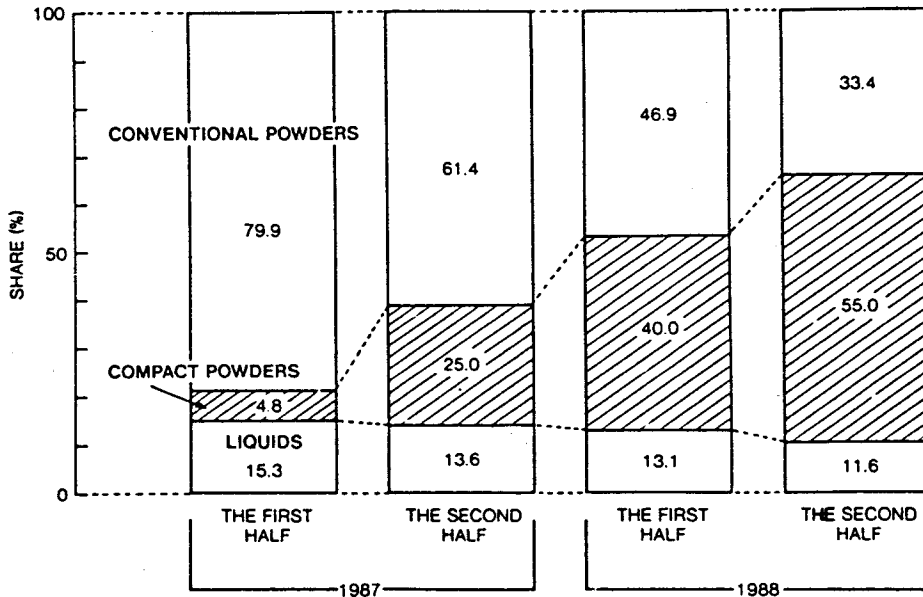
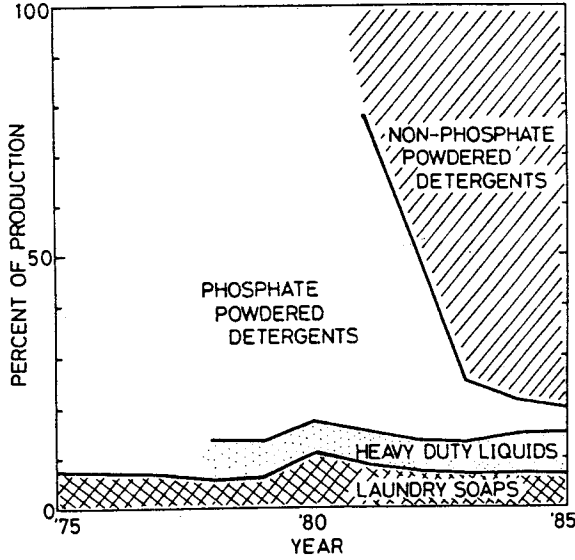


그림-6. 일본의 경향

3.3. 계면활성제 원료의 경향

제 1,2차 Oil shock로 인한 석유계 자원의 한계성 및 환경에 대한 규제에
영향으로 계면활성제 산업은 Renewable한 천연유지 자원을 이용한 계면활성제의
제조법이 주목받고 있다.

또한 석유계 원료는 지역적 편중현상이 두드러지나 천연 동식물성 유지는 표-4
에서 보는바와 같이 세계 각국에 분포되어 있어 이들을 이용하는데 용이하다.

전 세계 계면활성제 총생산량의 약 50%를 점하고 있는 Fatty alcohol계 계면
활성제의 원료역시 표-5, 6에서 보는바와 같이 Natural fatty alcohol의 생산량이
Synthetic alcohol보다 급격히 증가하고 있다.

표-4. 천연유지의 지역적 분포

종 류	지 역	종 류	지 역
COCONUT OIL	Pilippines Indonesia	PEANUT OIL	U.S.A South America West Africa
SOYA BEAN OIL	U.S.A Brazil Argentina	CASTOR OIL	Brazil India
PALM OIL/ PALMKERNEL OIL	Malaysia Indonesia Africa South America	OLIVE OIL	Mediterranean countries U.S.A
SUNFLOWER OIL	U.S.S.R South America U.S.A Eastern countries	TALLOW	U.S.A Canada Australia New Zealand Europe Argentina
COTTON OIL	U.S.A Turkey Egypt	FISH OIL	Japan Scandinavia U.S.A Chile Peru Island
RAPE SEED OIL	Europe Canada		

표-5. Fatty alcohol 생산량 (동남아시아)

단위 : Thousand metric ton/Year

지 역	생산중	계획중	Partners
o. MALAYSIA			
1. Fatty Chemical (Malaysia)	30	30	Kao, Palmco
2. Henkel Rika		30	Lucky, Henkel, New Japan
3. FPG Oleochemicals		40	FELDA, P & G
o. PHILIPPINES			
1. Pilipinas Kao	25		Kao, Aboitiz
2. United Coconut Chemicals	30	30	Cocochem, Lurgi
o. INDONESIA			
PT Aribhawana Utama		30	Sinar Mas, Vista
TOTAL	85	160	

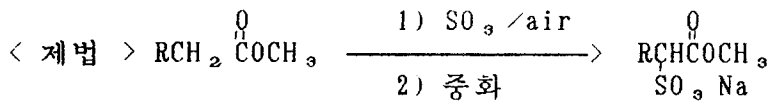
표-6. Fatty alcohol 증가율

단위 : Thousand metric ton/Year

지 역	1990		1995	
	Natural	Synthetic	Natural	Synthetic
North America	120	420	180	420
Western Europe	270	250	310	280
Japan	40	90	40	90
Asia	105	-	250	40
Russia, East Europe	10	50	10	50
TOTAL	545	810	790	880
증 가 율			45%	9%

4. 최근 계면활성제의 소개

4.1. α -SULFO FATTY ACID METHYL ESTER (MES)



최근 신공정에 의하여 개발된 MES는 신규 음이온 계면활성제로서 그의 특성에 Detergency, Foaming등 좋은 효과가 있으나, 독성이 높기때문에 그의 사용에 주의하여야 한다.

< 특성 >

- 1) Good washing과 기포성이 우수하다.
- 2) 경수에서 특히 좋은 성능을 나타낸다.
- 3) Wetting agent로 사용할 수 있다.
- 4) 천연계 자원으로써 저가인 장점은 있으나 독성이 있다.

< 용도 >

- 1) Detergents
- 2) Lime soap dispersants
- 3) Solubilizer for Other surfactants

표-7. MES 독성

(단위 : %)

종 류	AOS	LAS	AS	MES	비 고
급성독성					
o. 어독성 (Zebra fish 96hr)	2	2.5	4.4-6.1	0.4-0.9	LC0/LC100 mg/l 사망율
o. 물벼룩 (24hr)	7	4-6	138-550	19	EC0/EC100 mg/l 유영정도
만성독성					성장생식 정도 (Life cycle)
o. 물벼룩 (21일)	-	0.3	16.5 -55.5	0.3	NOEC/FOEC
o. 조류 (Chlorella 14일)	3.0	90-100	14.4 -28.6	295	EC100/EC50

표-8. MES의 생분해성

(단위 : %)

종 류	12hr	24hr	2day	3day
LAS	7.2	8.1	19.6	62.7
AOS	18.2	69.9	98.4	99.5
MES	12.8	15.3	99.3	99.7
SLES (EO=3)	40.2	98.9	99.1	99.7
AS	99.7	99.8	99.9	99.9

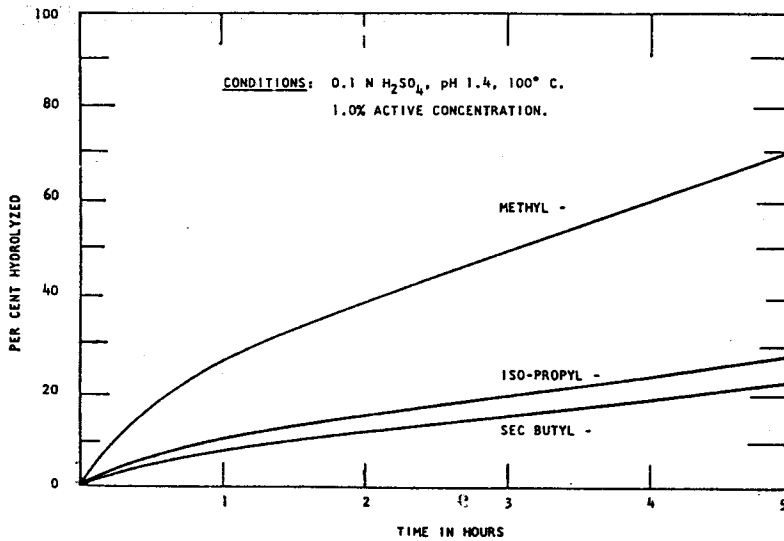


그림-7. Acid-hydrolytic stability curves for various alkyl esters of α -sulfo tallowate

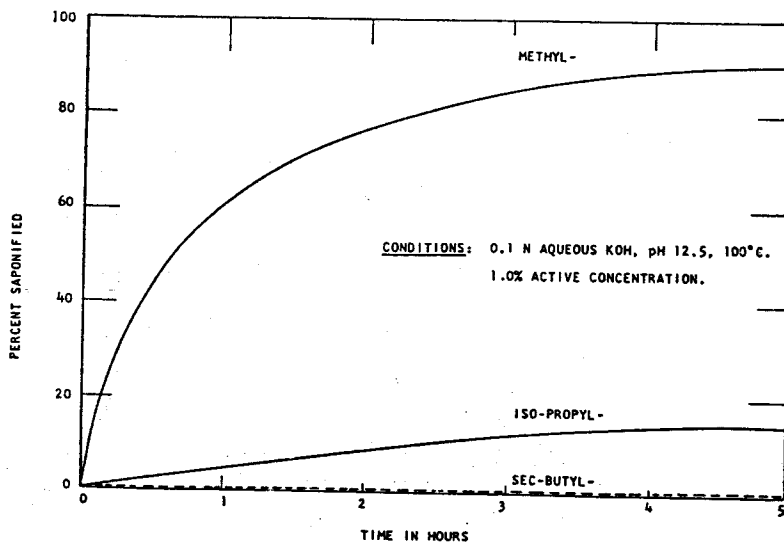
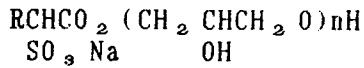


그림-8. Saponification curves for various alkyl ester of α -sulfo tallowate

4.2. α -SULFO FATTY ACID POLY GLYCERIDE



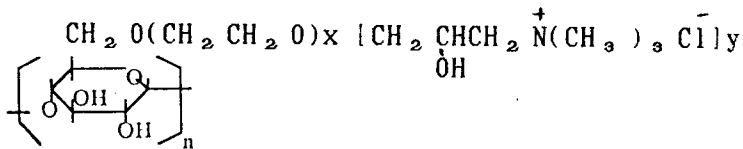
< 제법 >

Fatty acid poly glyceride를 이용하여 MES 제조방법을 이용하여 제조한다.
그러나 MES의 단점인 독성이 현저히 저하된다.

< 특성 >

- 1) 생분해성이 매우 우수하다.
- 2) Wetting 및 기포성이 우수하다.
- 3) 저독성을 갖는다.

4.3. POLYCATHION



< 제법 >

Epychlorohydrin과 Trimethylamine을 반응시켜 얻는 Product와 Cellulose에 Ethylene oxide를 부가시킨 Cellulose polyether를 NaOH 하에서 부가반응시켜 얻는다.

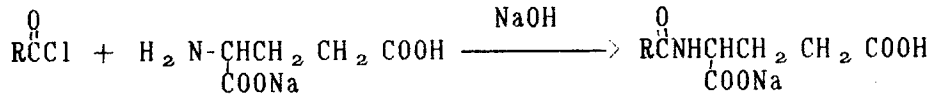
< 특성 >

Cellulose계 Polymer로서

- 1) 모발에 균일하게 부착된다.
- 2) 배합하는 샴푸의 조건에 따라 부착량이 다르다.
- 3) 손상된 모발에서 보다 흡착량이 많다.
- 4) 건조후 통풍성이 우수하다.
- 5) 린스 효과를 갖는다.

4.4. ACYL GLUTAMATE

< 제법 >



< 특성 >

Amino산계의 대표적인 계면활성제로서 두개의 친수성기를 가지고 있으며 천연 Lipid 구조와 가까운 형태로서 생체안전성이 우수하다.

- 1) 광범위한 pH 조건에서 유화제로서 작용한다.
- 2) 피부에 Mild하다.
- 3) 방부제의 방부력을 지속시켜 준다.

< 용도 >

- 1) 화장품용 유화제
- 2) 샴푸의 기재
- 3) 대전방지제
- 4) 공업용 유제

표-9. Properties of N-Acyl glutamates

AGS ^a	Solubility			Foam height (mm) ^e			Foam stability (%)	Foam appearance	Relative ^c surface tension	Wetting ^e power (sec)
	Temp ^c (C)	40 C ^b	pH ^d	0	5	30				
L	39	S	5.0	250	219	212	84.8	bulky	0.379	6.5
C	23	S	5.2	245	203	197	80.4	bulky	0.374	9.8
T	38	P	6.5	220	188	182	82.7	medium	0.428	34.2
R	53	P	6.3	210	185	180	85.7	fine	0.452	---
H	60	P	6.6	205	176	176	86.0	fine	0.481	---
SLS	---	S	7.0	205	186	181	88.3	bulky	0.460	7.4
LAS	---	S	6.8	210	195	190	90.5	bulky	0.471	3.1
SLSa	---	S	6.9	167	141	120	71.8	bulky	0.587	6.7
Soap	--	Sc	10.1	220	181	177	80.4	fine	0.358	244

^aL = lauroyl, C = cocoyl, T = tallowyl, R = semihydrogenated tallowyl (iodine value 25), H = hydrogenated tallowyl, SLS = sodium lauryl sulfate, LAS = sodium linear alkylbenzene sulfonate, SLSa = sodium N-lauroyl sarcosinate.

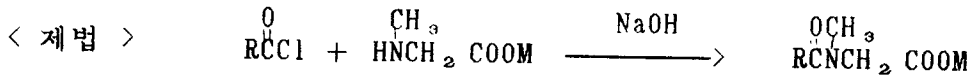
^bS = soluble, P = partially soluble, C = cloudy.

^cTemperature at which a 10% turbid dispersion became a clear solution on gradual heating.

^dConcentration 10 mmol/liter at 35 C.

^eConcentration 10 mmol/liter at 40 C.

4.5. ACYL SARCOsinATE



< 특성 >

최근에 주목받고 있는 계면활성제중의 하나로서 여러가지 특성을 지니고 있다.

- 1) Amide 결합에 의한 기포가 우수하다.
- 2) 비누에 비해 용해성이 우수하다.
- 3) 내경수성이 우수하다.
- 4) 피부등의 단백질 표면에 흡착력이 강하다.
- 5) 소취 효과가 있다.

< 용도 >

- 1) 샴푸의 첨가제 2) 합성 또는 복합비누 소재 3) 기포제
- 4) 살균, 소취용 비누 및 세제에 사용

그림-9. Surface Tension vs. pH
(0.1% active material, 25°C)

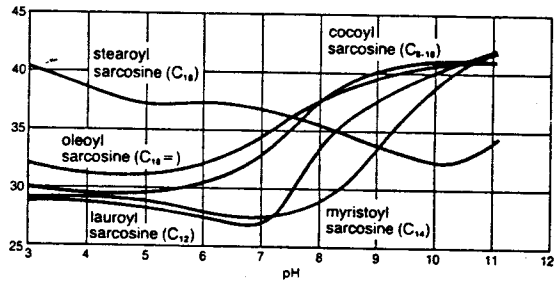
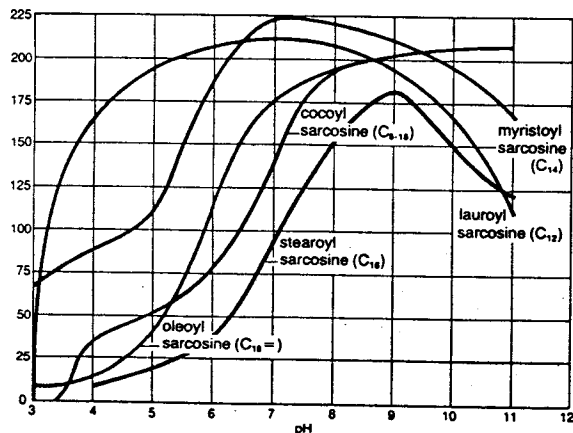
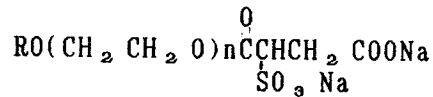
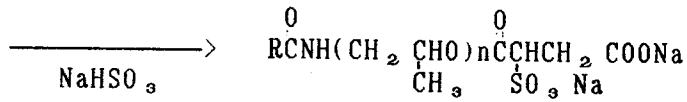
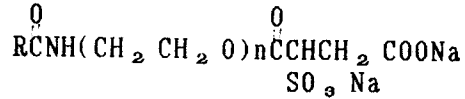
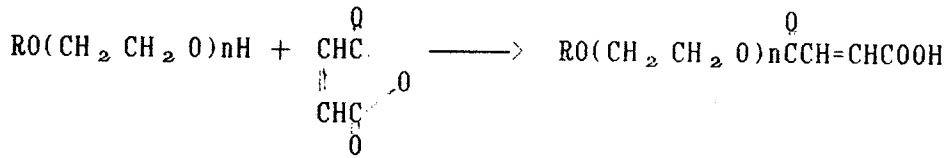


그림-10. Ross-Miles Foam Height
(0.1% concentration)



4.6. SULFOSUCCINATE

< 제법 >



< 특성 >

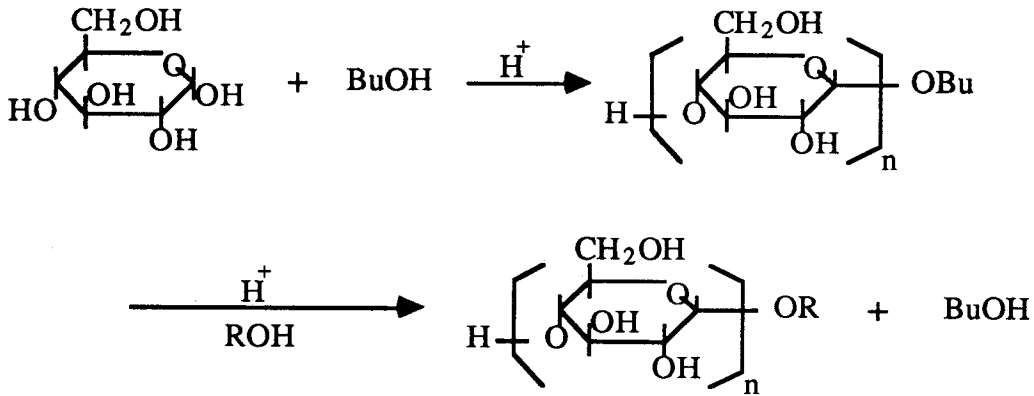
- 1) 생분해성이 우수하다.
- 2) 피부에 대한 자극성 및 독성이 낮다.
- 3) 용해성 및 기포력이 우수하다.
- 4) 수용액 상태에서도 안정하다.

< 용도 >

- 1) O/W emulsifier
- 2) Shampoo & Liquid detergent
- 3) Body cleanser
- 4) Lime soap dispersant

4.7. ALKYL POLYGLYCOSIDE

< 제법 >



Glucose와 Butanol을 황산 촉매하에서 반응시켜 얻은 Butyl glycoside에 Fatty alcohol을 넣어 Trans - Glucosidation과 동시에 Butanol을 제거하여 얻는다.

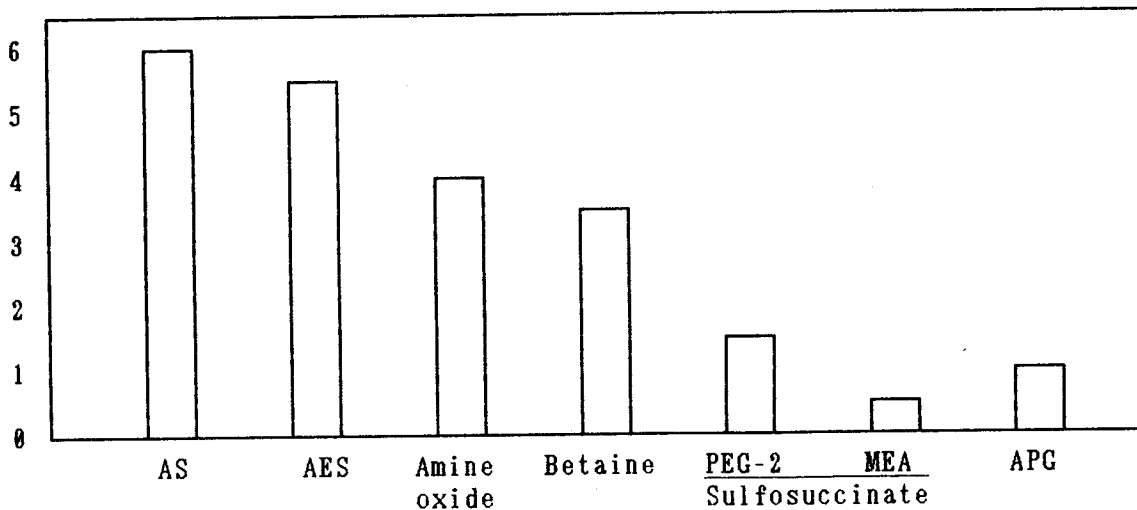
< 특성 >

Starch를 이용하여 대량, 저가로 제조할 수 있는 신규 계면활성제로서 생분해성 및 피부 자극성이 매우 낮기 때문에 향후 액체형태의 세제에 사용될 것으로 예상된다.

- 1) 피부 및 눈에 대한 자극성이 낮다
- 2) 기포 및 기포안정성이 우수하다
- 3) 세정력이 좋다
- 4) 생분해성이 양호하다
- 5) 음이온, 양이온과의 상승효과가 우수하다

< 용도 >

- 1) 주방용 세제
- 2) Body cleanser
- 3) 샴푸 및 린스제품



※ 15% Active 사용. 단, APG는 50% Active 사용.

그림-11. SKIN IRRITATION (Rabbit patch test)

표-10. Alkyl polyglycoside의 표면활성 비교

		C ₈ 알킬 글루코시드	C ₁₀ 알킬 글루코시드	C _{9,10,11} 혼 합 알킬 글루코시드	ドデシル ベンゼン スルホン酸 ナトリウム	硫 酸 ドデシル ナトリウム	알킬 베타인	슈가- 에스테르
起 泡 力 (mm)	0 min	152	251	247	238	235	217	198
	5 min	133	249	244	235	232	213	194
浸 透 力 (s)	3 h		26	201	150	58	84	360
表 面 張 力 (dyn/cm)	0.1%	43.6	28.7	27.5	30.7	35.5	32.2	33.1
	0.01%	64.7	44.3	50.2	36.8	64.2	42.5	37.9

〔実験方法〕

• 起 泡 力 (ロスマイルス法) (0.25%, 25°C)

0.25%의 試驗液을一定溫度에保ち, 90 cmの高さから, 200 mL의 試驗液을一定速度で落とすとき, 全溶液を落とし終えた直後(0 min)と5 min後の泡の高さを測定する。

• 浸 透 力 (キャンパスジスク法) (0.1%, 25°C)

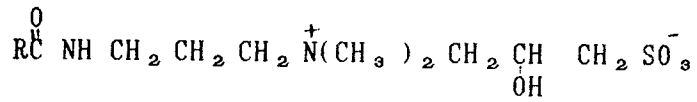
戸布を直径1 cmの円に切り抜きジスクを作成し, グーチガラス漏斗内に入れて0.1%の試驗液中につける。その瞬間からジスクが沈降するまでの時間を計る。

• 表 面 張 力 (デュアイ法) (20°C)

デュアイ表面張力計にセットした直後0.63 cmの白金環を一定溫度の, 液面が水平状態にある試驗液にじかに接触させた後, 一定速度で白金環を上方へ引き, 液面から白金環が離れる瞬間の角度 θ より表面張力を算出する。

4.8. AMPHOTERIC SULFACANT

< 제법 >



Fatty acid와 Dimethyl amino popyl amine과 반응시켜 얻은 Amide를 propyl sultone과 반응시켜 얻는다.

< 특성 >

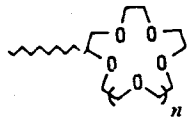
Sulfobetaine의 대표적인 제품으로 Carboxybataine과 다른성질을 나타낸다.

- 1) 농무기 전해질 수용액에서 용해하여 계면활성제의 성질을 나타낸다.
- 2) Lime soap의 분산성이 좋다.
- 3) 살균효과가 우수하다.
- 4) 가격이 높다.

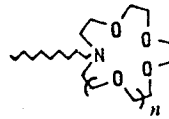
< 용도 >

- 1) 비누 첨가제
- 2) 의약용 비누 및 복합비누 소재
- 3) 금속용 세제
- 4) Conditioning shampoo
- 5) Glass cleaner

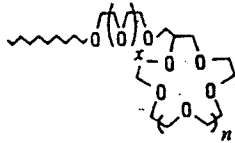
4.9. CROWN ETHER 유도체



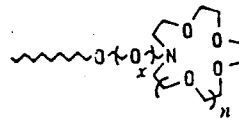
1 [C_n-(ring size)]



2 [C_n-N(ring size)]



3 [C_nE(x+1)-(ring size)]



4 [C_nE(x+1)-N(ring size)]

< 특성 >

Cycle poly ether의 특성으로 인하여 Cation 종류와 강한 Interaction을 가지며 또한 Metal ion과 Complex를 형성하므로써 Alkyl polyoxyethylene ether와는 다른 독특한 특성을 나타낸다.

< 용도 >

- 1) 양이온 Scavenger
- 2) Shampoo & Detergent의 첨가제
- 3) 금속공업에의 이용
- 4) 비누의 보조제

표-11. Properties of long chain alkoxyethyl hydroxy crown ethers

Sample	R	n	Interfacial property		
			cmc × 10 ⁴ (M)	γ _{cmc} (mN/m)	A × 10 ² (nm ²)
 (I)	C ₁₀ H ₂₁	2	5.4	32.2	46
	C ₁₂ H ₂₅	2	0.47	32.5	48
	C ₁₀ H ₂₁	3	6.1	33.8	57
	C ₁₂ H ₂₅	3	0.52	33.7	59
 (II)	C ₁₀ H ₂₁	3	3.3	33.0	56
	C ₁₂ H ₂₅	3	0.21	34.7	56
 (III)	C ₁₂ H ₂₅	3	6.6	34.8	52

5. 향후 계면활성제의 개발동향

5.1. 계면활성제의 필수조건

- 1) 생분해성의 우수
- 2) Mildness
- 3) 생체에 대한 저독성 및 저자극성
- 4) Good Performance (세척력, Wetting력, 기포력등)
- 5) 다른 계면활성제와의 높은 Synergy effect
- 6) 다기능성 (유연효과, 살균·소취 효과등)

5.2. 향후 개발 방향

천연 Biosurfactant와 유사한 형태의 계면활성제를 개발하거나, 천연 Biosurfactant를 직접 이용하므로서 생체 및 환경에 대해 높은 안정성을 갖는 계면활성제의 개발방향으로의 전환 및 응용 분야에서도 그 분야에 맞는 독특한 특성을 갖는 계면활성제의 개발이 요청된다.

A. 합성 계면활성제의 분야

- o. 천연 유지 및 식품의 원료등을 이용한 방법
- o. 아미노산, Peptide, 전분등을 이용한 제조방법
- o. Enzyme등을 이용한 제법 개발 및 새로운 촉매 개발
 - 고품질의 계면활성제 제조

B. 천연물의 이용분야

- o. 미생물 계면활성제의 개발 및 이용
- o. Glycolipid, Phospholipid 등의 천연 추출물의 이용 개발

C. 응용분야의 향후 전망

각각의 계면활성제가 적용되고 있는 응용분야에서 필요한 특성들을 가지고 있는 합성계면활성제나 Biosurfactant를 개발 이용함으로써 특정 제품의 성능을 높일 수 있는 방향으로 전환

- o. 금속의 Chelating - Crown ether류 등.
- o. 제약분야 - Lipid의 이용
- o. 화장품 - 천연 추출물등의 이용

참 고 문 헌

1. Soap/Cosmetics/Chemical specialties : 44(1988)
2. Fat science technology : 548(1987)
3. JAOCS : 62, 331(1985)
4. Fine chemical (일본) : 19(1), 5(1990)
5. 유화학 : 39(10), 710(1970)
6. JAOCS : 57, 227(1980)
7. 유화학 : 35(9), 771(1986)
8. 유지 : 44(7), 136(1991)
9. 2nd World Surfactant Congress : Vol.1, Paris (1988)
10. Cosmetics/Toiletries : 104, 67(1989)
11. JAOCS : 58, 173(1981)
12. JAOCS : 57, 582(1980)
13. JAOCS : 42, 805(1965)
14. Inform : 2(3), 138(1990)
15. Inform : 2(2), 125(1991)
16. Tenside detergent : 26(2), 75(1987)

