

좁은 분자량분포를 갖는 비이온 계면활성제의 개발

한 인 선
동남합성공업(주)
기술연구소
2003. 10. 24.

서언

최근 세계적으로 화학물질의 안전성, 환경에 미치는 화학물질의 영향이 사회문제화 되고 있다. 계면활성제도 마찬가지로 유용성보다는 환경에 미치는 영향이 큰 관심의 대상이 되고 있다. 알킬페놀, 비스페놀의 에톡실레이트는 환경호르몬 작용이 있다고 한다. 일본에서는 PR-TR법(환경오염물질배출 이동등록법, 2001년 4월부터 시행)이 만들어 지고, 환경에 미치는 영향이 큰 것에 관해서는 이동과정에서 MSDS의 첨부, 사용량의 보고가 의무화 되고 있다. 앞으로는 고기능이며, 소량으로 효과가 발휘되는 것, 안전하고 생분해성이 높은 계면활성제의 개발이 보다 행해져야 할 필요가 있다.

앞으로의 계면활성제

고기능이며, 소량으로 효과가 있는 것, 안전하고 생분해성이 높고, 자원절약이 가능한 계면활성제

1. 고순도 계면활성제
 - EO분포가 좁은 폴리옥시에틸렌 알킬에테르
 - 고순도 솔비톨지방산 에스테르
2. 고분자 계면활성제
3. 고기능, 다기능 계면활성제
4. 분해성, 안전성이 우수한 계면활성제

계면활성제의 문제와 해결법

환경 안전성

생분해성

Anion : DBS → LAS → AES

Nonion : NPE → 고급알콜계, NRE

Cation : DSDMAC → Ester계

독성(어류, 동물, 식물)

Pluronic계는 저독성

환경호르몬

탈NPE → 고급알콜계, NRE

* 가정용으로부터 공업용으로 파급

각국의 APE의 규제 Milestone

- 1930년대에 최초로 에스트로젠 호르몬을 모방한다는 것이 밝혀짐
- 1980년대 후반 영국 각지에서 암수구분이 없는 송어 발견
- 1986년 독일 NPEs의 소비자용품 사용을 제한, 산업용에서 사용제한 검토중
- 1991년 nonylphenol의 유방암에 미치는 효과가 발표됨
- 1992년 OSPAR 회의의
세척제로서 NPEs를 가정에서는 1995년에 산업적이용은 2000년까지 제한
- 영국은 가정용은 1997년 삭감, 섬유업계는 1996년, 세제업계는 1997년에 삭감
- 스웨덴은 1990년-2000년 사이에 nonylphenol ethoxylate를 자발적으로 90%삭감
- 캐나다에서는 CEPA에서 Second Priority Substance List(PSL2)로 지정되어 환경과 인간건강, 그리고 인간건강과 관계되는 여러가지 환경에 끼치는 영향에 기초한 독성이 평가되고 있음
- 우리나라 환경부 관찰물질로 지정 (제조, 수입 및 용도를 신고)

Narrow Range Ethoxylate의 응용분야

1. NRE 비이온계 계면활성제

세정제, 점증제, 유화중합용 유화제, 농약용 유화제 등

- ① 내분비계 장애물질인 NP계 비이온 계면활성제의 대체
- ② 발암물질인 nitrosoamine을 발생시키는 CDE(coconut fatty acid diethanolamide)의 대체(용도:식기세정제, 샴푸, 신체세정제의 점증제)

2. NRE를 이용한 황산화/인산화물 (음이온계 계면활성제)

주방용세제, Shampoo, 농약용 유화제 등

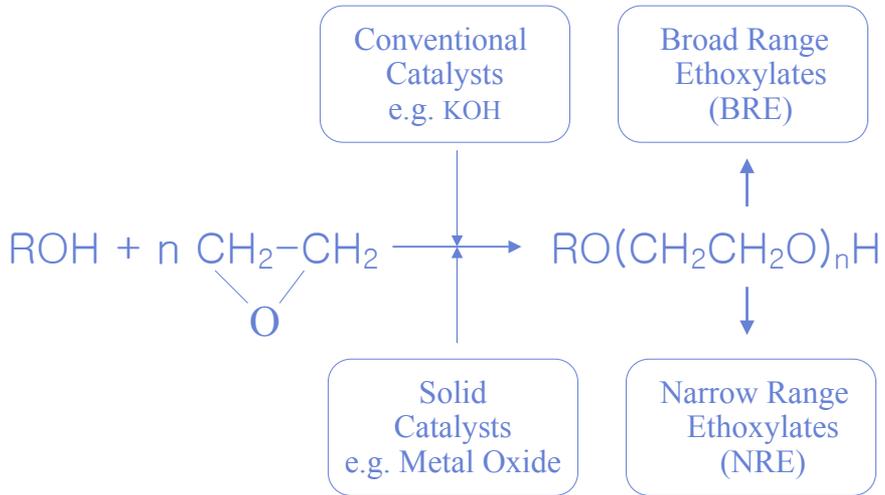
- 예) 피부자극성 감소와 고기능화를 위한 BRES의 대체
(발암물질인 1,4-Dioxane의 감소)

3. NRE의 EO+PO 부가물

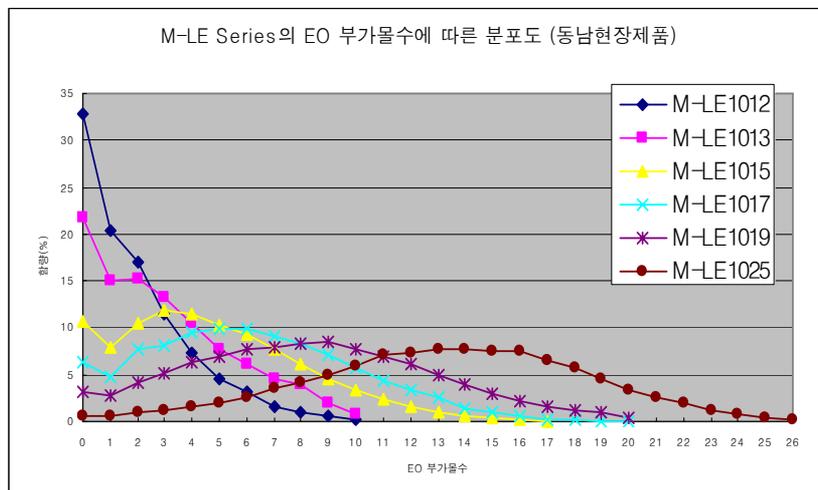
생분해성이 우수한 저기포성의 세정제

※ Biochemical Nanotechnology (PEGylation)

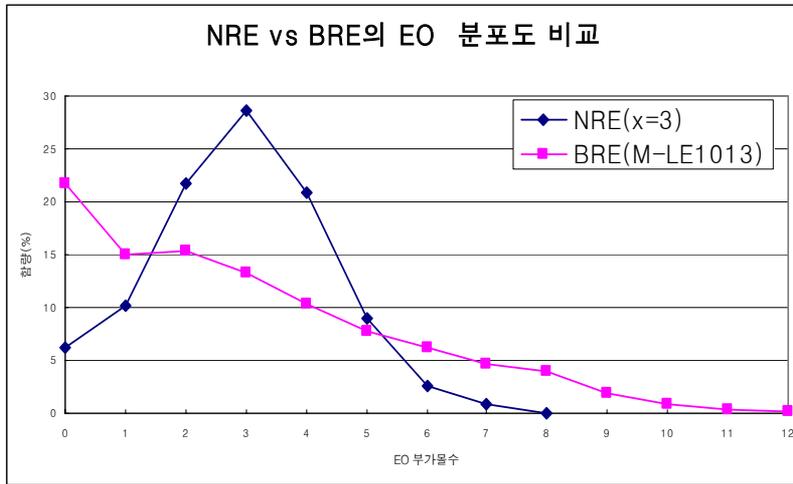
What are NRE ?



LE Series의 EOD



NRE vs BRE의 EOD비교

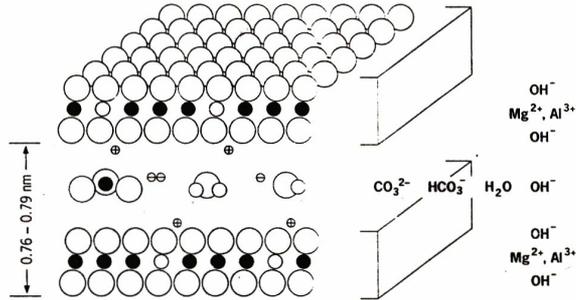


NRE-MEE 촉매의 기술동향

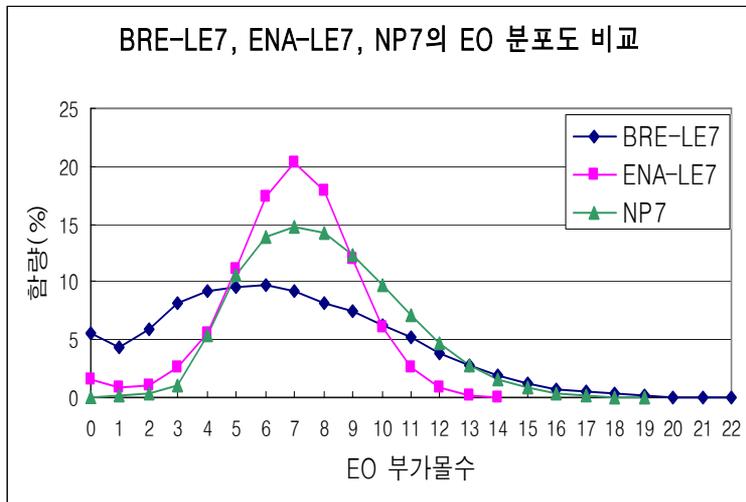
Company	Used catalyst type	
	NRE (Alcohol Alkoxylation)	MEE (Ester Alkoxylation)
CONOCO	Strontium/Barium : Calcium/Magnesium	
CONDEA Vista	Calcium based catalyst	Ca/Al complex (Novel II)
Henkel	Calcined/hydrophobized hydrotalcite	Calcined hydrotalcite
Hoechst	Lewis acid/antimony pentachloride	Calcium based peaking catalyst
Shell	Rare earth	
Union Carbide	Calcium/Strontium/Barium	
Lion		Magnesium oxide-based catalyst
KAO		Magnesium-aluminium oxide type
BASF		Hydrophobized hydrotalcite

Structure of precursors of Mg-Al composite oxide

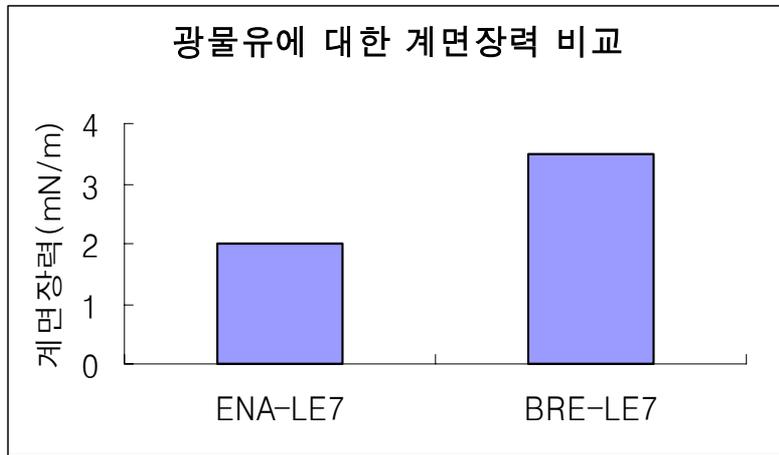
Figure 2
Layer structure of hydrotalcite



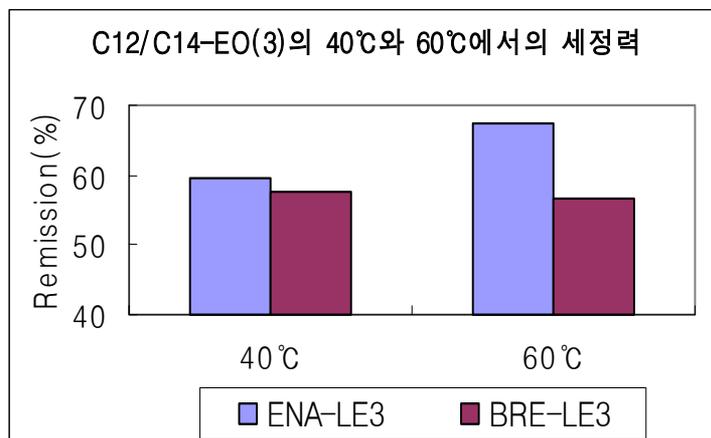
BRE-7/NRE-7/NP-7의 EO 분포도 비교



광물유에 대한 계면장력비교



ENA-3과 BRE-3의 세정력비교



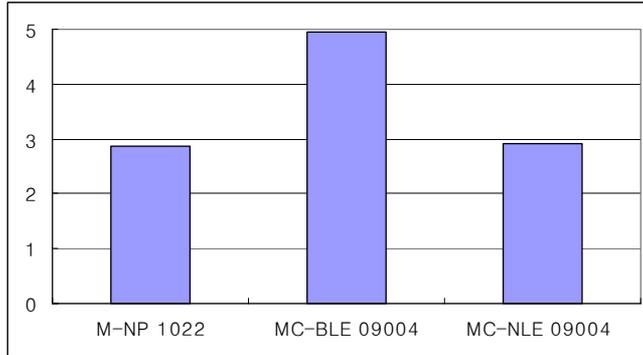
NRE에 대한 급성 어독성 시험

농도 (mg/l)	생물수 (마리)	치사수(마리)			
		24hr	48hr	72hr	96hr
10.0	7	1	1	2	3
15.0		1	2	2	4
22.5		2	3	4	6
33.8		2	3	5	7
50.6		3	5	6	7

BRE에 대한 급성 어독성 시험

농도 (mg/l)	생물수 (마리)	치사수(마리)			
		24hr	48hr	72hr	96hr
3.0	7	0	0	1	3
3.8		1	2	3	5
5.0		2	3	5	6
6.5		2	4	6	7
8.5		5	6	7	7

탈지성 비교



※ 표면잔류탄소 분석

M-NP 1022	2.86
MC-BLE 09004	4.94
MC-NLE 09004	2.91

※ 실험조건

	침적탈지	전해탈지	수 세
온도(℃)	85	85	-
시간(sec)	4	3	10
전류(A/dm ²)	-	18	-

화학공학의 이론과 응용 제9권 제2호 2003년

동남합성(주) R&D

결론

신 계면활성제의 연구는 오늘날 계면활성제 산업 공통의 과제이다. 기술적 진보에 의한 기능성의 발전은 연구의 핵심사항이기도 하다. LAS(Linear Alkylbenzene Sulfonate), AES(Alkyl Ether Sulfate), EOA(Ethylene Oxide Adducts) 등의 전통적 계면활성제들은 기본적으로 각 산업현장에서 유용한 성능을 아직도 강력히 발휘하고 있다. 하지만 이러한 계면활성제들은 그 성능의 탁월함에도 불구하고 강화되어지는 환경기준에 적절한 대처가 되지 못하고 있으며, 낮은 생분해도는 치명적 약점을 제공하고 있는 실정이다. 따라서 고기능성 신계면활성제의 연구의 주된 핵심과제는 “환경친화형”이 주된 현안으로 떠오르고 있다. 이런 의미에서 NRE(Narrow Range Ethoxylate), MEE(Methyl Ester Ethoxylate), End-caped nonionic surfactants의 개발은 중요하다고 하겠다.

화학공학의 이론과 응용 제9권 제2호 2003년

동남합성(주) R&D