

## 폴리글리세롤을 친수성기로한 비이온성 계면활성제의 용액성

윤영균\* · 남기대 · 강태준

충북대학교 공과대학 공업화학과  
\*한국화약 중앙연구소 정밀화학과 연구부

## Solution Properties of Polyglycerol Alkyl Ether Nonionic Surfactant

Yun, Y. K.\* · Nam, K. D. · Kang, T. J

*Dept. of Ind. Chem., Chungbuk Univ., Cheongju 360-763, Korea*  
*\*HAN HWA group, research and Engineering Center*

(Received Sep., 25, 1992)

### ABSTRACT

The synthesis and solution properties of polyglycerol alkyl ether( $R_{12}Gn$ ) are described. The phase behavior, surface tension, cloud point and HLB value of polyglycerol dodecyl ether in aqueous solution and in mixed solution of surfactant /water /oil have been investigated and compared with values of polyoxyethylene dodecyl ether. The surface tension showed that  $R_{12}Gn$  have sufficiently low values of surface tension and cmc to serve as useful polyoxyethylene alkyl ether. The mesophases appearing in the  $R_{12}Gn$  systems were more stable in a high temperature range than the mesophases of polyoxyethylene alkyl ether systems. The cloud point and HLB data indicated that addition of one glycerol group was equivalent to the addition of three oxyethylene group units, as far as the hydrophilic property was concerned. The phase diagrams of the polyglycerol alkyl ether /dodecane /water systems showed that the solubilizing and emulsifying powers of  $R_{12}Gn$  were greater than those of polyoxyethylene alkyl ether. It is concluded that the polyglycerol chain can be even more useful as hydrophilic group of nonionic surfactants than the polyoxyethylene chain.

### 1. 서 론

Polyglycerol fatty ester류는 거의 30년 동안 식품산업에서 상업적으로 유용하게 이용하였다. Babayan은 화장품의 polyglycerol ester류의 적용을 연

구하였고 이러한 계면활성제가 안정한 W/O형 유화제를 형성한다고 보고하였다.<sup>1)</sup> Hemker는 효과적으로 안정된 유화제들이 에멀전 계면에서 polyglycerol fatty ester류는 액정으로 형성된다는 것을 보고하였다.<sup>2)</sup> HLB는 glycerol 단위의 사슬길이의 다양화와 polyglycerol의 에스테르반응 정도의 다양화에 따라

변화를 줄 수 있다. McIntyre는 polyglycerol fatty ester류의 HLB가를 4~15의 범위로 측정하였다.<sup>3)</sup> Polyglycerol fatty ester류는 화장품과 식품 산업에 이용할 수 있으며, 그 이유는 넓은 HLB 범위와 계면활성의 유용성 때문이다. 그러나 그들의 물리화학적 물성의 연구는 거의 없었고, polyglycerol기의 특성들은 아직까지 명료하게 설명되지 않았다. 일차적인 이유는 polyglycerol ester류는 많은 이성질체들을 가지고 있기 때문이다. Garti는 소위 "polyglycerol monostearate"로 불리는 성분(stearic acid의 1몰과 polyglycerol 1몰로부터 제조됨)을 연구하였고 monoester의 퍼센트는 triglycerol monostearate 40.7%, hexaglycerol monostearate 29.6%, decaglycerol monostearate 20.9%라고 보여줬다.<sup>4)</sup>

본 연구에서는 소수성 부분의 탄소수가 12인 고급 지방 알콜인 dodecanol과 glycerol기의 친수성 부가의 연구에서 하나의 polyglycerol mono dodecyl ether류인 비이온성 계면활성제를 합성하였고 그들의 용해 물성을 연구하였다. Polyglycerol dodecyl ether의 용해성과 유화력은 surfactant/water/oil 계의 상평형 그림 및 표면장력을 이용하여 polyoxyethylene dodecyl ether와 비교 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 시 약

Glycerol dodecyl ether(Shiono Perfume)는 석유에테르에서 두번 재결정하였고 순도는 99% 이상임을 가스크로마토그래피로 확인하였다. Glycidyl dodecyl ether는 Nikko Chemicals으로부터 구입하였고 97% 이상임을 가스크로마토그래피로 또한 확인하였다. Glycerol과 Na는 Wako제 특급, diglycerol, epichlorohydrin, borontrifluoride ether complexes 및 dodecane는 Tokyo Kasei제 시약을 사용하였고 단일한 hexaoxyethylene dodecyl ether( $R_{12}EO_6$ ) (Nikko Chemicals)와 상업용 polyoxyethylene형 비이온성 계면활성제로서 구입하여 이용하였다. 증류수는 되도록 탈이온화시켜 사용하였다.

### 2-2. Diglycerol dodecyl ether(II)의 합성

Na 1g(0.0413mol)은 질소기류하에 무수 glycerin

380g(4.13mol)에 부가하였고 그 용액을 130℃에서 1시간 동안 가열하였다. Glycidyl dodecyl ether(I) 200g(0.826mol)는 180℃에서 1시간 넘게 조금씩 sodium glycerate에 가하였다. 이 혼합물은 8시간 동안 교반반응하였다. 그 생성물은 용매로 chloroform-methanol(98:2, v/v)을 사용하여 silica gel column으로 정제하였다. 그 생성물을 석유에테르 재결정하여 diglycerol dodecyl ether(II)로 95.2g(수율 35%) 얻었다.

### 2-3. Triglycerol dodecyl ether(III)의 합성

Na 1.4g(0.061mol)은 질소기류하에서 무수 diglycerol 514.6g(3.1mol)에 부가하였고, 그 용액을 120℃에서 1시간 동안 서서히 가열하였다. Glycidyl dodecyl ether(I) 150g(0.620mol)는 180℃에서 1시간 30분 정도 sodium diglycerate에 서서히 가하였다. 그 용액은 3시간 동안 교반반응 하였고 그 반응과 같은 생성물을 chloroform-methanol(97:3, v/v)을 이용한 silica gel column을 이용하여 정제하였다. 이 때 생성한 triglycerol dodecyl ether(III)로 86.1g(수율 38%) 얻었다.

### 2-4. Tetra glycerol dodecyl ether(VI)의 합성

Monoglycerol dodecyl ether(IV) 600g(2.3mol)를 40℃에서 boron trifluoride ether complexes(1ml)와 dichloromethane 1.5l의 용매에 용해시켰다. 그리고 epichlorohydrin 111g(1.2mol)를 조금씩 가하여 5시간 동안 교반반응 시켰다. 용매는 감압증류하여 제거하였고, 반응하지 않은 glycerol dodecyl ether는 석유에테르로부터 여과에 의해 제거하였다. 여액은 THF-H<sub>2</sub>O(50:50, v/v)의 혼합용액 1l에 용해하였다. 그리고 calcium hydroxide 84.5g(1.14mol)를 가하고 그 용액을 실온에서 3시간 동안 교반하였고 70℃에서 7시간 더 교반반응 하였다. 그 혼합물을 감압여과 하였고 그 모액을 감압하에서 농축시켜 ethylacetate로 추출하였다. 그리고 포화 소금 수용액으로 세척하고, 무수 sodium sulfate로 건조시킨 후 여과하여 감압농축 하였다. 이를 전개액으로 chloroform을 사용한 silica column을 이용하여 glycidyl glycerol dodecyl ether(V)를 얻었고, 이를 2-3의 방법과 같이 sodium diglycerate와 반응

시켰다. 반응 혼합물은 chloroform으로 추출하였고 그리고 이를 chloroform-methanol(90:10, v/v) 전 개액으로 하여 silicagel column을 이용하여 정제하였다. 이때 얻어진 것이 tetraglycerol dodecyl ether (VI) 58g(수율 20%)이었다.

### 2-5. 상평형 그림

테프론 밀봉 스크류 마개를 가진 테스트 튜브에 증류수, 계면활성제 그리고 dodecane를 여러 비율로 하여 일정량을 가하였다. 그 용액들이 평형에 도달할 때까지 온도계가 부착된 베스에서 진탕을 반복하였다. 용해도 곡선을 시간적으로 측정하거나 DSC (Seiko, DSC-100)로 측정하였다.

### 2-6. 중간상들의 구조

중간상의 구조는 편광 현미경(Olympus, BH-II)을 사용하여 측정하였다. Lamellar와 hexagonal상들은 편광 현미경 사진들과 비교하면서 확인하였다. 5~7)

### 2-7. 표면장력

위에 합성 정제된 polyglycerol dodecyl ether인 비이온성 계면활성제의 희박한 용액에서의 표면장력

측정은 Wilhelmy법(Kyowa Science, ESB-IV)에 의해 행하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3-1. 합성 및 구조확인

도식적인 Fig. 1은 polyglycerol dodecyl ether류 II, III과 VI의 합성을 보여 준다. 그들의 현상, 용융점, 수율과 분석자료는 Table 1에 요약하였다. Polyglycerol dodecyl ether류 II, III, VI의 순도는 7-C-18 column에 이동상은 acetonitrili 수용액을 이용하여 HPLC로 측정하였다.

<sup>1</sup>H-NMR을 이용하여 polyglycerol dodecyl ether류를 측정하였다. 이 계면활성제들은 polyglycerol 사슬로부터 유래된 부분이성질체를 포함하고 있다.

### 3-2. Surfactant/water 이성분계의 상평형 그림

Fig. 2~5는 R<sub>12</sub>G<sub>n</sub>/H<sub>2</sub>O(n=1~4)계의 이성분 상평형 그림이다. T<sub>c</sub> 곡선은 계면활성제와 물분율 변화로 인한 녹는 점의 변화를 보여준다. 그 값들은 물분율의 증가와 함께 감소한다. Nonionic surfactant/water계의 T<sub>c</sub> 곡선의 형태는 다른 비이온성 계면활성제계의 그것들과 유사하다.<sup>8)</sup>

Table 1. Analytical data of R<sub>12</sub>G<sub>n</sub>(n=2, 3 and 4)

	Appearance	Melting point (°C)	Yield (%)	Purity <sup>a)</sup> (%)	IR(cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b)</sup> (δ)
R <sub>12</sub> G <sub>2</sub>	Crystal	47~48	35	99.7	3475,2975 1470, 1340 1175, 1100 1050, 720	0.85( 3H), 1.22(18H) 2.09( 9H), 3.45( 8H) 4.10( 2H), 4.90( 2H)
R <sub>12</sub> G <sub>3</sub>	Paste	—	38	93.4	3380,2975 1475,1340 1175,1100 1050, 720	0.90( 3H), 1.30(21H) 2.02(13H), 3.4 (11H) 4.10( 2H), 5.00( 2H)
R <sub>12</sub> G <sub>4</sub>	Paste	—	20	91.1	3375,2975 1470,1335 1175,1100 1050, 720	0.89( 4H), 1.28(19H) 2.02(13H), 3.51(15H) 4.06( 5H), 4.98( 3H)

a) HPLC

b) <sup>1</sup>H-NMR of acetylated R<sub>12</sub>G<sub>n</sub>

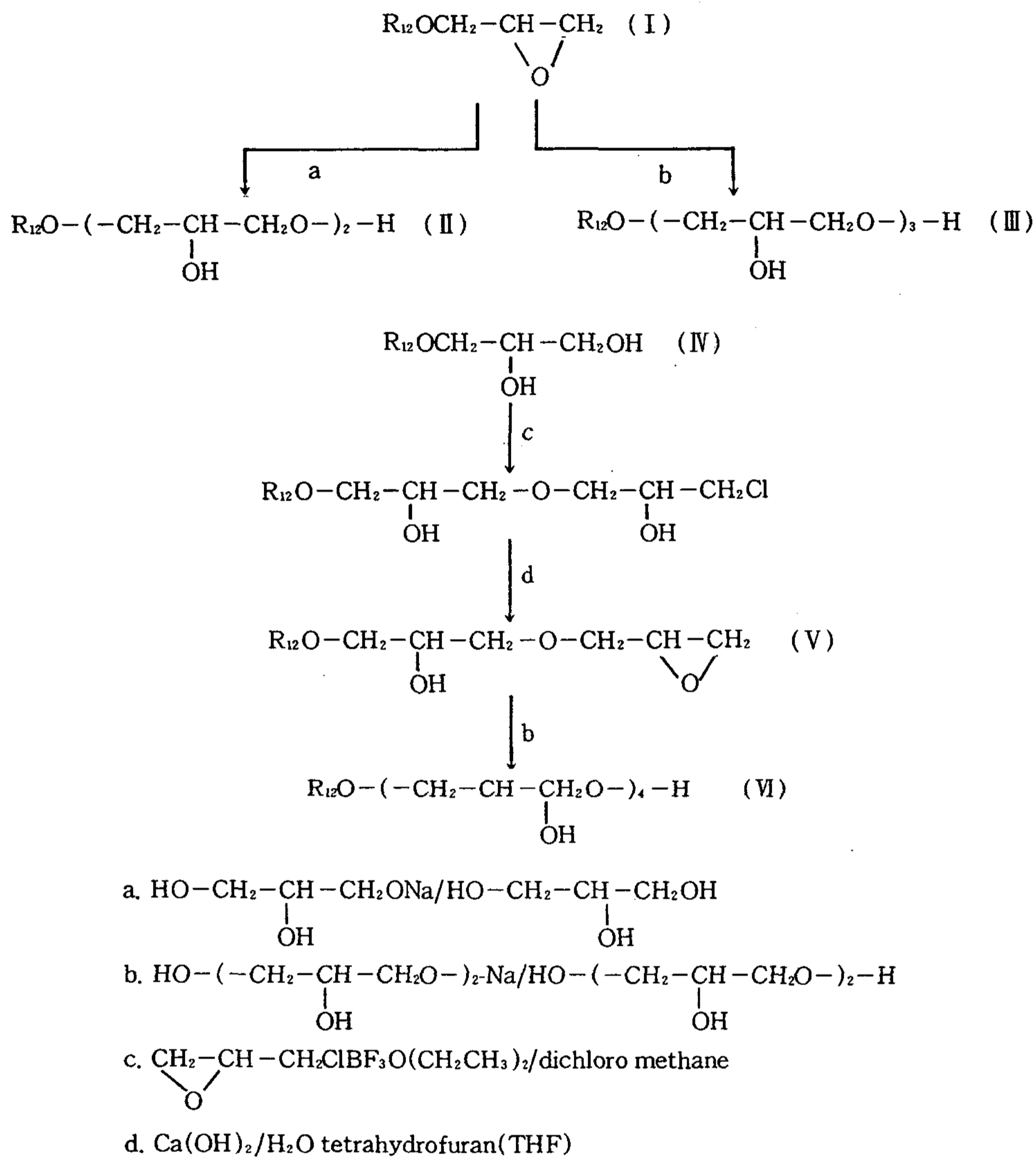


Fig. 1. Synthesis flow of polyglycerol alkyl ether.

액정상은  $I_D$  구역에 인접해서 나타났다. 이 액정상에 대한 편광현미경의 특성은 Fig. 6에 나타내었다.  $R_{12}G_1$ ,  $R_{12}G_2$ ,  $R_{12}G_3$  계에 나타나는 액정들은 lamellar 구조( $Lc\alpha$ )를 가지고 있었다.  $R_{12}G_1$ 에 대한 lamellar상 구역의 형태는  $R_{12}EO_5$ 에 대한 것과 유사하였다.  $R_{12}EO_5$ 에 대한 lamellar상이 온도가 감소함에 따라 수용액과 hexagonal상으로 변화하지만<sup>8)</sup>,  $R_{12}G_1$ 의 계에서는 수용액이나 hexagonal상이 나타나지 않았다.  $R_{12}G_2$ 에 대한 lamellar상은 20~120℃ 범위

에 걸쳐 나타났다. Suzuki 또한 diglycerol alkyl ether/water 계에서 120℃ 이하에서 lamellar상이 안정함을 보여줬다.<sup>9)</sup>  $R_{12}EO_n/\text{H}_2\text{O}$  ( $n=3\sim 8$ ) 계에서 lamellar상의 한계고온은 일반적으로 60~70℃ 범위였다.<sup>8)</sup>  $R_{12}G_n$ 의 보다 높은 온도에서 lamellar상의 안정성은  $R_{12}G_n$ 의 분자 회합이  $R_{12}EO_n$ 보다 더 안정할 것이라 추정하였다.  $R_{12}G_4$  계에서 나타나는 액정은 hexagonal구조( $Lc\beta$ )를 가졌다.  $R_{12}G_4$ 에 대한  $Lc\beta$  구역의 한계고온은 120℃보다 훨씬 높은  $R_{12}EO_n$

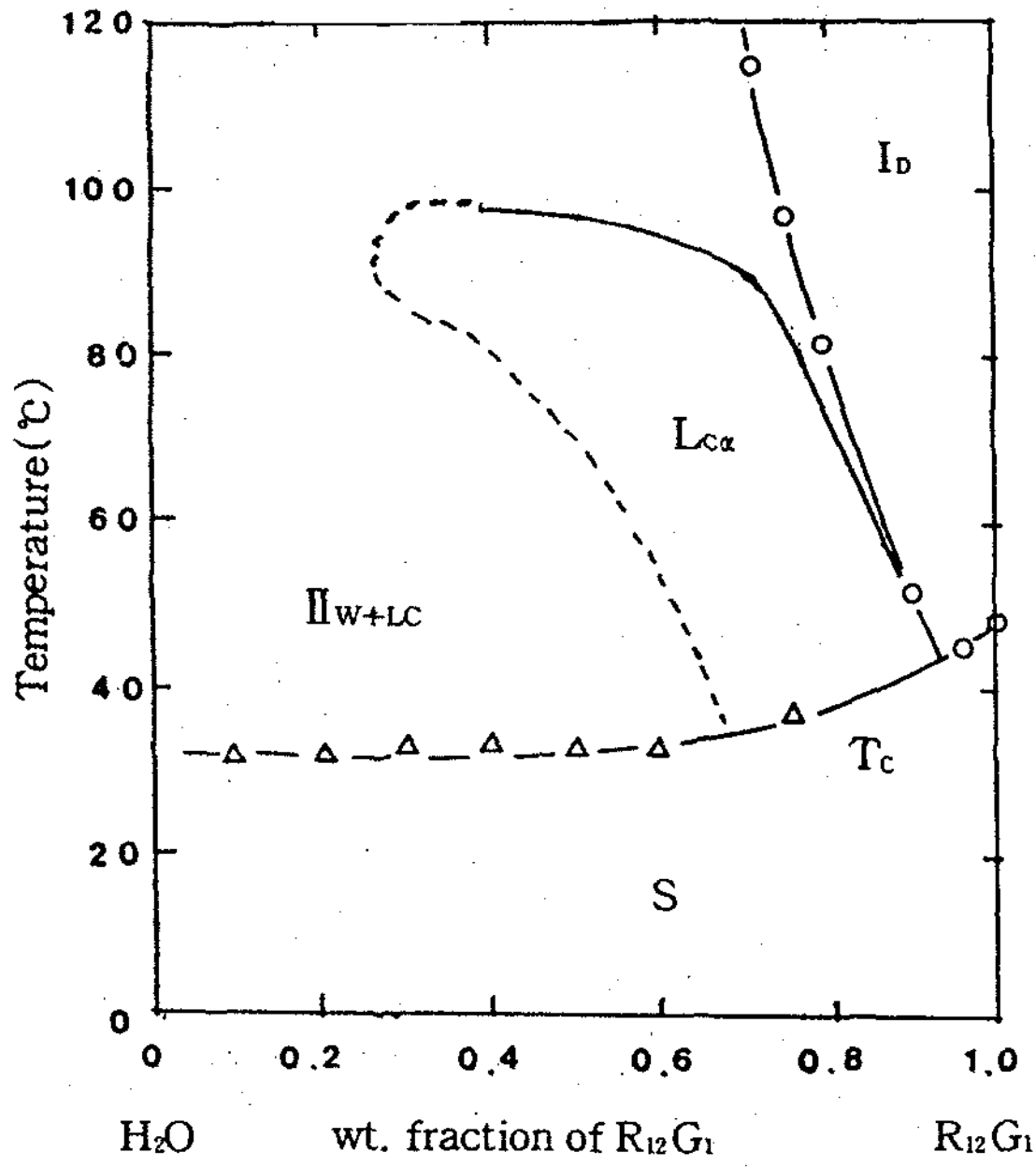


Fig. 2. Phase diagram of the  $R_{12}G_1/H_2O$  system. O, measurement by observation;  $\Delta$ , measurement by DSC;  $I_D$ , isotropic surfactant solution;  $L_{c\alpha}$ , lamellar liquid crystal; S, solid;  $II_{W+LC}$ , water+liquid crystal.

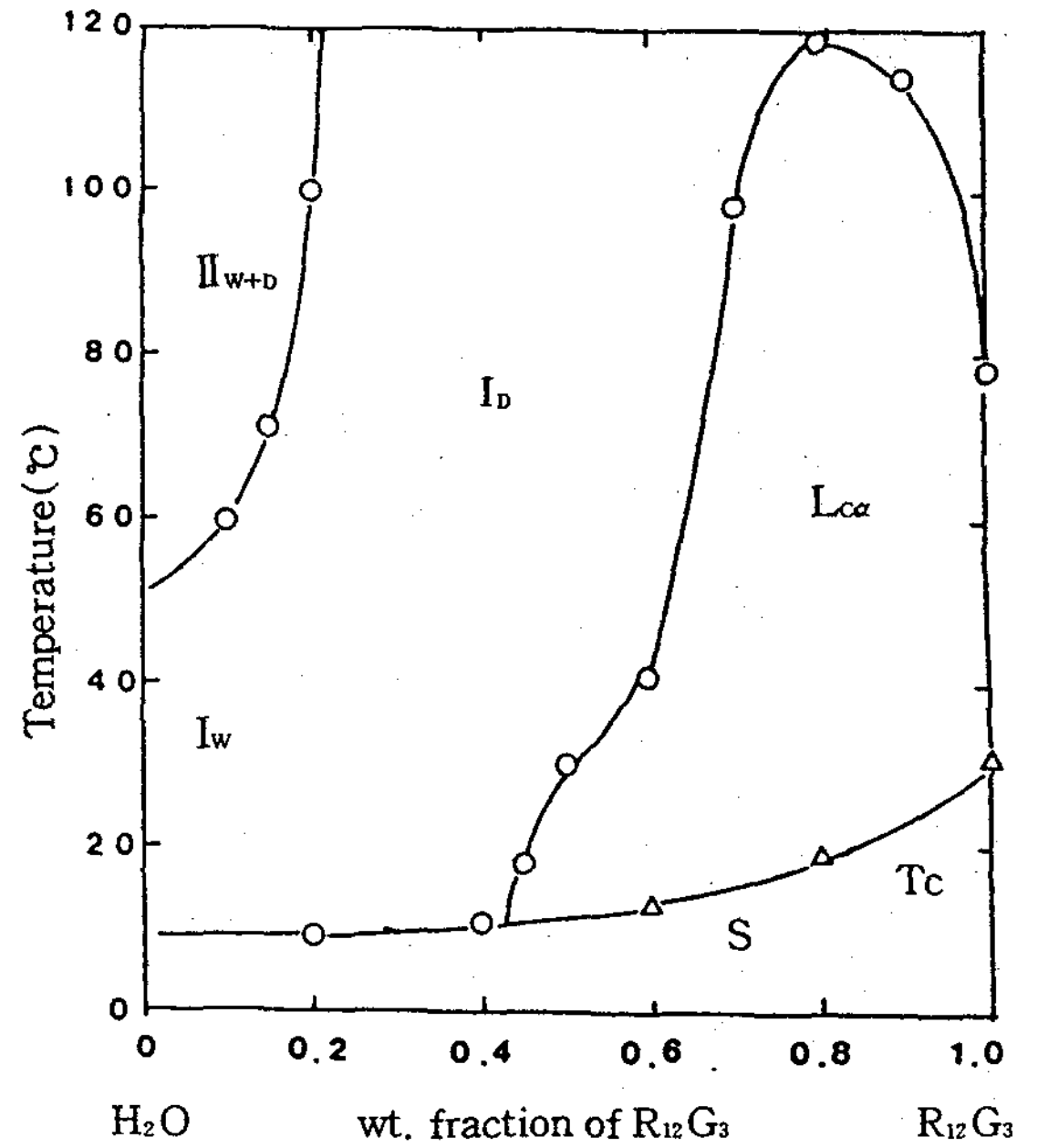


Fig. 4. Phase diagram of the  $R_{12}G_3/H_2O$  system.  $I_W$ , aqueous micellar solution;  $II_{W+D}$ , water+surfactant.

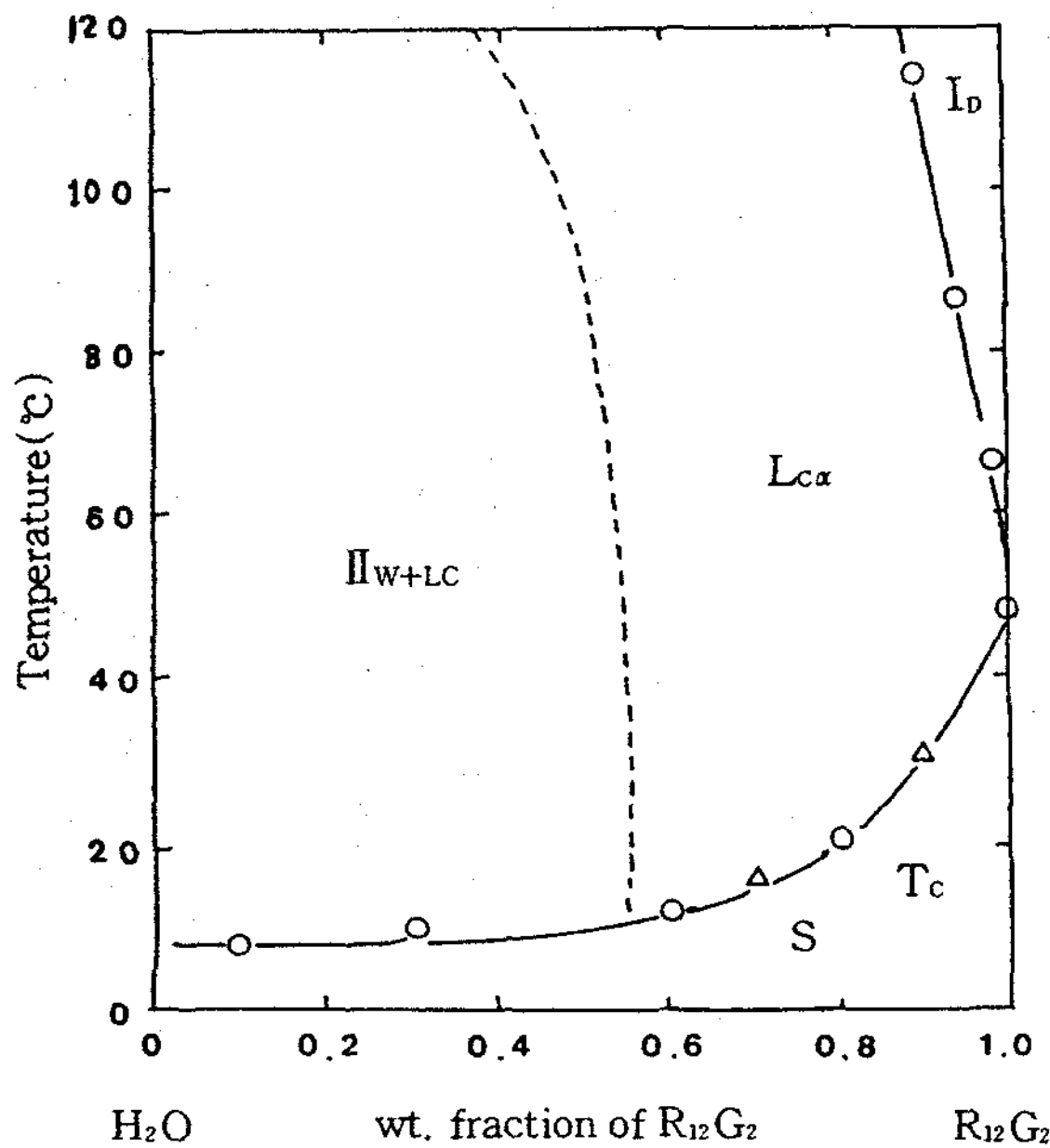


Fig. 3. Phase diagram of the  $R_{12}G_2/H_2O$  system.

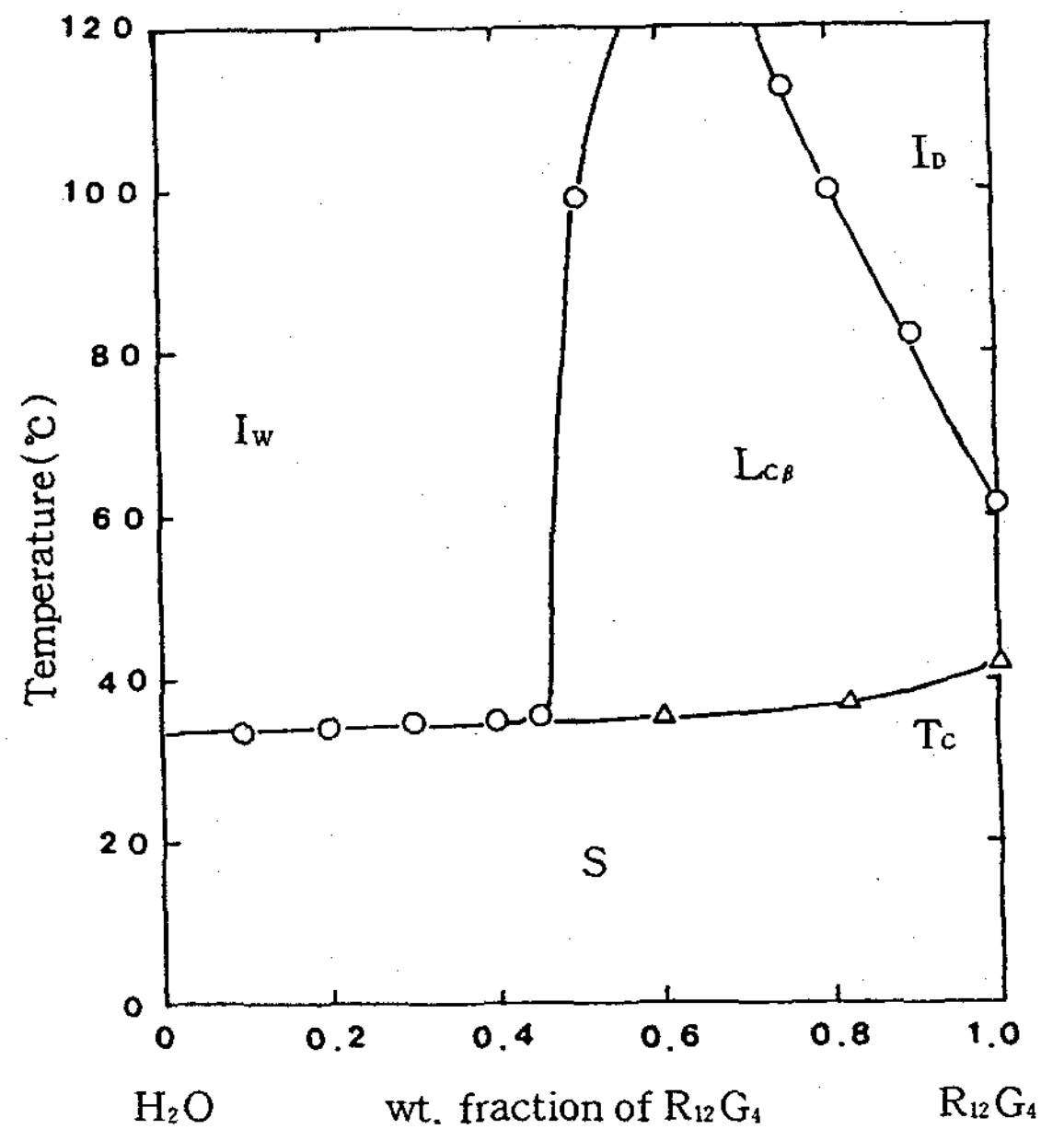


Fig. 5. Phase diagram of the  $R_{12}G_4/H_2O$  system.  $L_{c\beta}$ , hexagonal liquid crystal.





$R_{12}G_1$



$R_{12}G_2$



$R_{12}G_3$



$R_{12}G_4$

Fig. 6. Microscopy photographs in polarized light of the liquid crystal for the  $R_{12}G_n/H_2O$  systems ( $n = 1, 2, 3$  and 4.).  $R_{12}G_n/H_2O$  70/30 wt, 40 °C.

( $n=5\sim 8$ )에 대한 한계고온 보다도 더 높다. 이러한 결과는  $R_{12}G_n$ 의 용액상태가  $R_{12}EO_n$  보다는 낮은 온도 의존성이 추정되었다.

$R_{12}G_3$ 는 물에서 잘 녹는다. Isotropic(등방성) 계면활성제 용액은 물분율의 증가로 미셀이 형성되는 수용액으로 계속적으로 변화하였다. 물은 어떤 온도 이상에서 isotropic 계면활성제로부터 분리되었고 cloud point와 일치하였다. Fig. 4와 7<sup>10)</sup>로부터,  $R_{12}EO_6$ 계는  $R_{12}G_3$ 계와 거의 같은 cloud point를 가지고 있음을 볼 수 있다. Cloud point 보다 높은 온도에서는  $R_{12}G_3$ 은  $R_{12}EO_6$  보다도 더 많은 물을 보유한다. 예를 들면,  $R_{12}G_3$ 은 100℃에서 물 85wt%를 보유하는데 반하여  $R_{12}EO_6$ 은 단지 물 25wt%를 보유한다. 분산매가 오일에서 계면활성제로 변화할 때 비수용성 용액에서 높은 물 용해도가 일어나기 때문에 (W/O microemulsion) 그것은  $R_{12}G_n$ 이  $R_{12}EO_n$  보다 물을 용해할 수 있는 강한 성능을 가지고 있을 것이라 예상되었다. Cloud point는  $R_{12}G_4$ (Fig. 5)에 대한 상평형 그림에서 120℃ 이하에서는 관찰되지 않았다.  $I_w$  즉 미셀이 형성되는 수용액은 계면활성제 분율이 약 50wt%에서 hexagonal 액정상이 변화하였다. 온도는 hexagonal상에서 중대한 효과는 보여지지 않았다.  $R_{12}EO_n$ 계에 대한 높은 온도에서 mesophase은 없다.<sup>8)</sup> Glycerol기의 수화반응은 고온에서 ethylene

oxide기의 수화는 매우 다를 것이다.  $R_{12}EO_n$ 계에서,  $I_w$  경계지역에서 조성은  $R_{12}G_n$ 계에서 보다 온도에 더 민감하다.  $R_{12}EO_4$ 와  $R_{12}EO_7$ 계 사이에서, ethylene oxide 단위부가 몰수가 3개 증가할 때 cloud point가 6에서 67℃로 증가하였다.<sup>11)</sup> 그러나  $R_{12}G_3$ 과  $R_{12}G_4$  사이의 한개의 글리세린 부가단위 증가로 cloud point는 68℃ 이상 증가하였다. 이러한 차이는 글리세린기의 친수성이 ethylene oxide기의 친수성 보다 최소한 3배 강함을 추정할 수 있고 glycerol기의 수화는 ethylene oxide기의 수화 보다 온도에 그리 민감하지 않다.

3-3. Water/ $R_{12}G_2$ /Dodecane의 상평형 그림

$R_{12}G_2$  3wt% 함유하는 water/dodecane의 상평형 그림에서 온도의 효과를 연구하였고, 그 결과는 Fig. 8에서 보여 준다.  $I_w$ (or  $I_o$ )는 water- (or oil) continuous solution(연속용액)이다. 온도의 영향으로  $R_{12}G_2$ 에 대한 가용화 영역은  $R_{12}EO_6$ 는 Fig. 9에 도시한 바 같이 가용화능을 비교하기 위하여 보여준다. 물 또는 오일의 가용화는 삼상구역이 나타난 온도부근에서 비약적으로 증가한다. Shinoda는 비이온성 계면활성제계의 hydrophile-lipophile 경향이 온도가

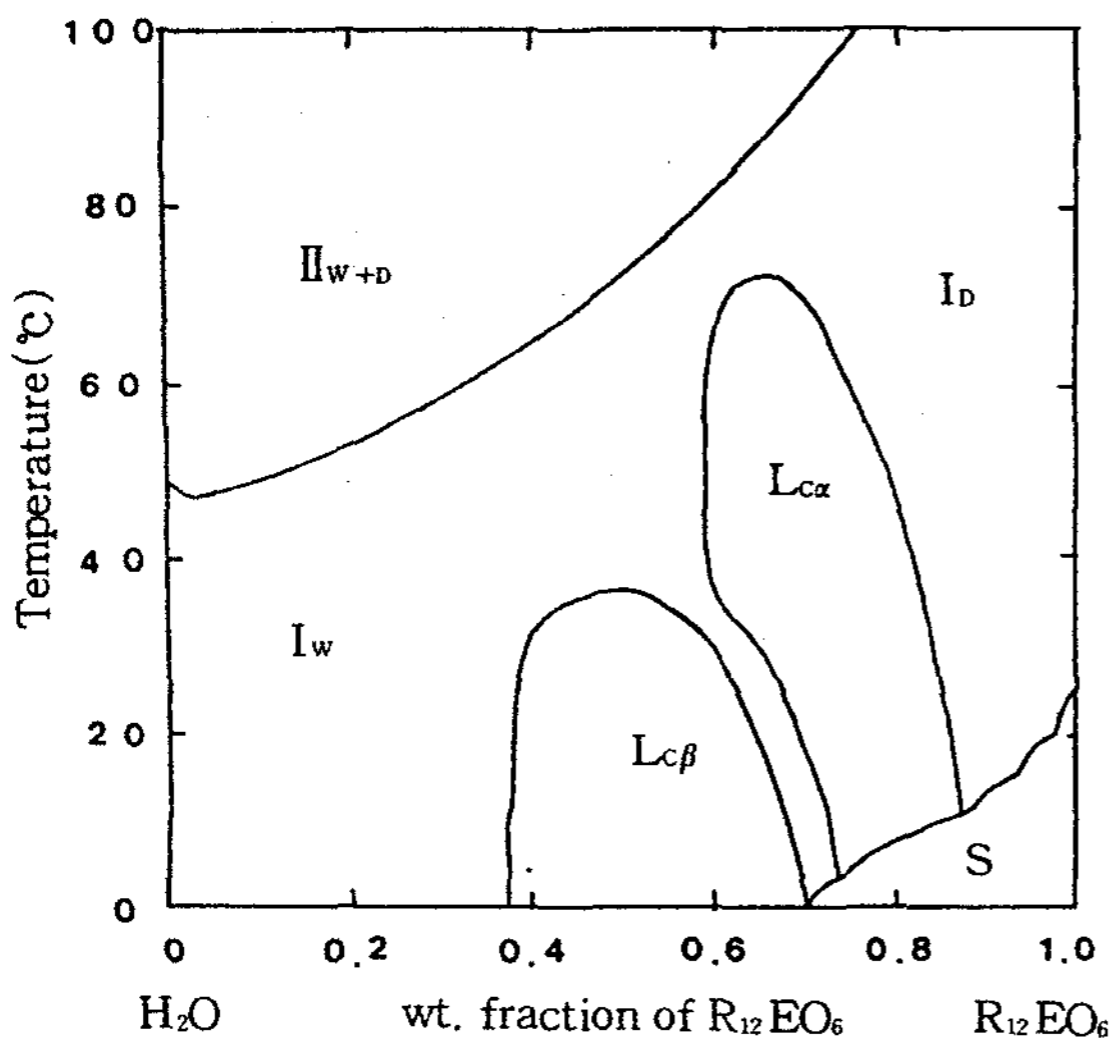


Fig. 7. Phase diagram of the  $R_{12}EO_6/H_2O$  system.

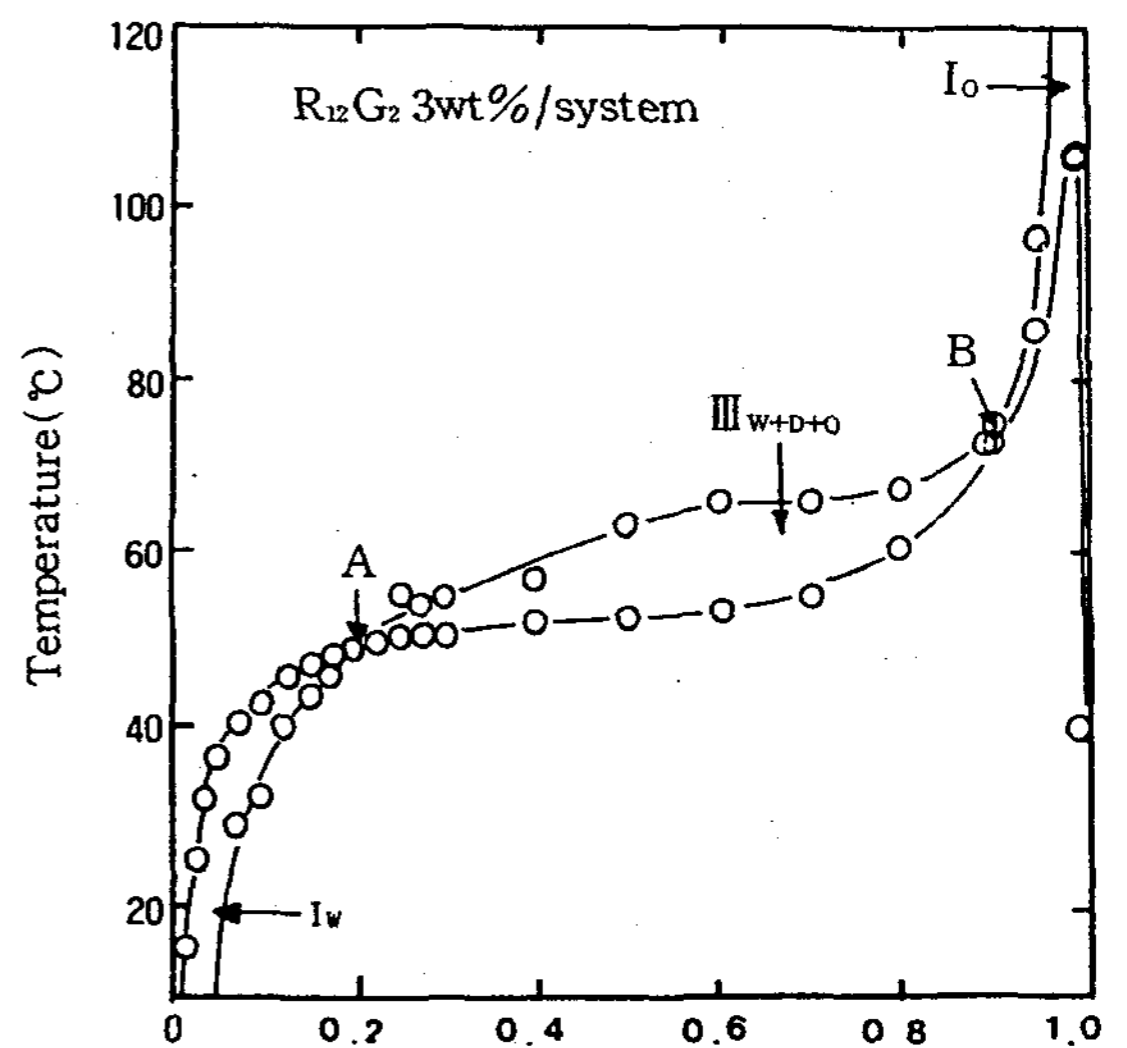


Fig. 8. Phase diagram of dodecane/ $H_2O$  system containing 3 wt% of  $R_{12}G_2$ .  $III_{w+d+o}$ , water+dodecane+surfactant+oil.

증가함에 따라 친수성에서 친유성으로 변화하는 것을 보고하였다.<sup>12, 13)</sup> R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>는 수용상에 용해하고 저온에서 미셀용액(I<sub>w</sub>)을 형성한다. 이 미셀용액(I<sub>w</sub>)은 오일이 용해화한 것처럼 계면활성제 상(O/W microemulsion)으로 계속적으로 변화한다. 비이온성 계면활성제의 친수성은 온도의 증가와 함께 감소하고 물 상은 48℃에서 O/W microemulsion으로부터 분리되었다. R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>는 오일상에 용해하고 고온에서 역미셀용액(I<sub>o</sub>)를 형성한다. 이 역미셀용액은 보다 많은 물이 용해화되었을 때 계면활성제 상으로(W/O microemulsion) 변화한다. 계면활성제 상내에서 오일의 용해도는 온도의 감소와 함께 감소하고 73℃에서는 계면활성제 상으로부터 오일 상이 분리된다. Water/oil/surfactant의 삼상 구역은 48~73℃의 온도범위에서 나타난다. 삼상 구역에서, 유화의 형태가 증가하는 온도에 따라 O/W에서 W/O으로 역전한다. Shinoda는 이 온도를 HLB 온도라고 칭하고 HLB 온도가 Griffin HLB가와 직선 관계임을 보여

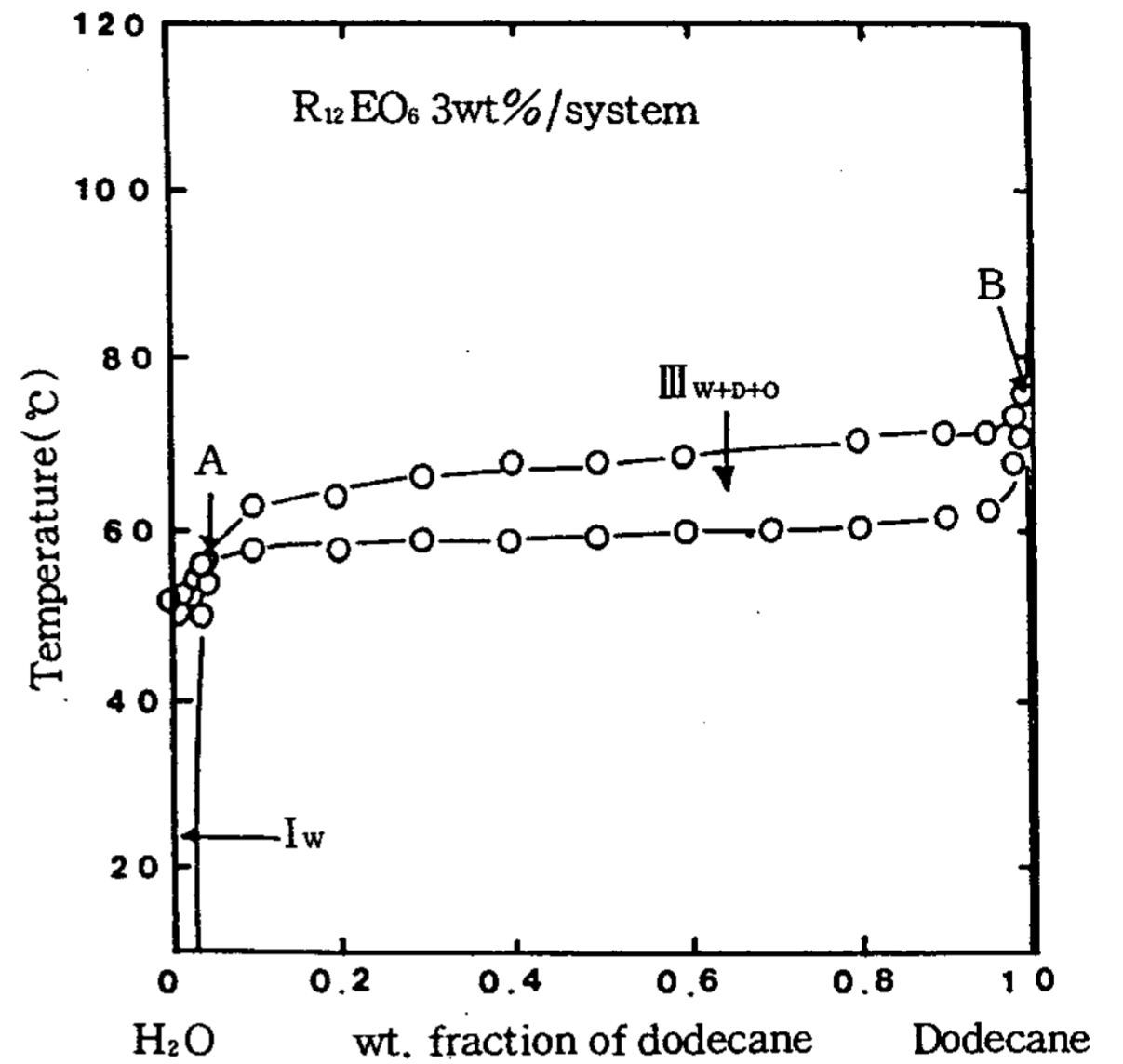
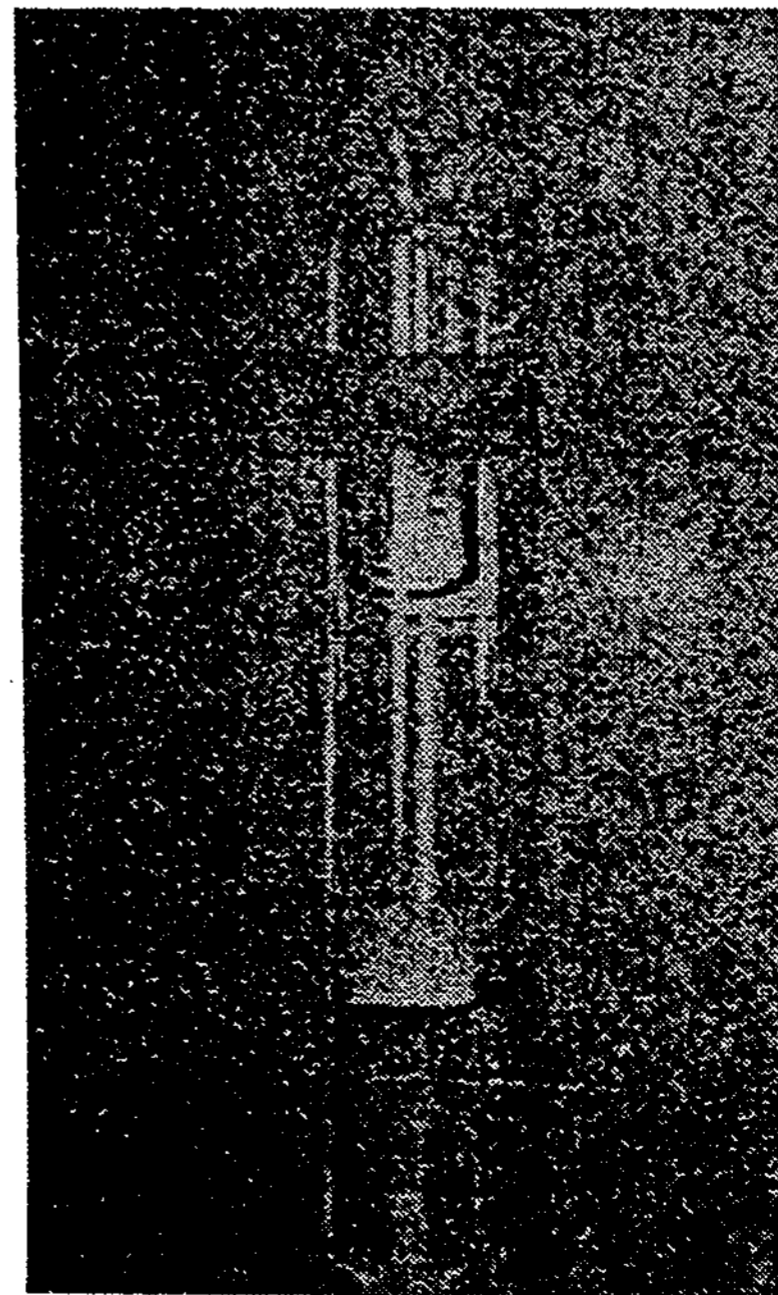


Fig. 9. Phase diagram of dodecane/H<sub>2</sub>O system containing 3 wt% of R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>.



(a)



(b)

Fig. 10. Photographs of the three-phase regions for the R<sub>12</sub>G<sub>2</sub> system(a) and for R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> system(b).



웠다.<sup>13, 14)</sup> R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>과 R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>는 거의 같은 HLB 온도를 가지기 때문에 R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>의 HLB는 R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>의 HLB가도 같다. 두 계의 삼상 구역은 57과 73℃ 사이에서 나타났다. 수용액에서 오일의 용해는 Fig. 8과 9에서 A(or B)점에서 최상의 픽크를 가진다. R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>는 dodecane 20wt%와 물 10wt%에 용해하지만 R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>은 dodecane 5wt%와 1wt% 이하의 물에 용해한다. R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>의 계면활성제 상은 R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>의 그것보다 많은 물(또는 오일)을 용해할 수 있다. Fig. 10의 사진들은 R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>와 R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>에 대한 삼상 구역에서 오일, 물, 계면활성제 상을 보여준다. R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>에 대한 계면활성제 상 부피보다 약 4배이다. Fig. 10에서 물(또는 오일)상은 단일 계면활성제로 분산된 용액(surfactant mono-dispersed solution)이다.<sup>15)</sup> R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>의 cmc는 물과 오일상의 보다 작은 양 때문에 R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>의 그것보다 작은 것이다.

3-4. R<sub>12</sub>G<sub>n</sub>의 HLB가

R<sub>12</sub>G<sub>n</sub>의 HLB는 상전이 유화에 의해 측정하였다. 이 유화법은 이전의 논문<sup>16)</sup>에서 상세하게 기술하였다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 HLB는 4.0(R<sub>12</sub>G<sub>1</sub>)에서 18.8(R<sub>12</sub>G<sub>4</sub>)의 범위였다. 시제품 R<sub>12</sub>EO<sub>n</sub>의 HLB는 단일 종의 R<sub>12</sub>EO<sub>n</sub>이 어떤 일정한 O/W형 유화가 주어지지 않았기 때문에 같은 그림에 작성하

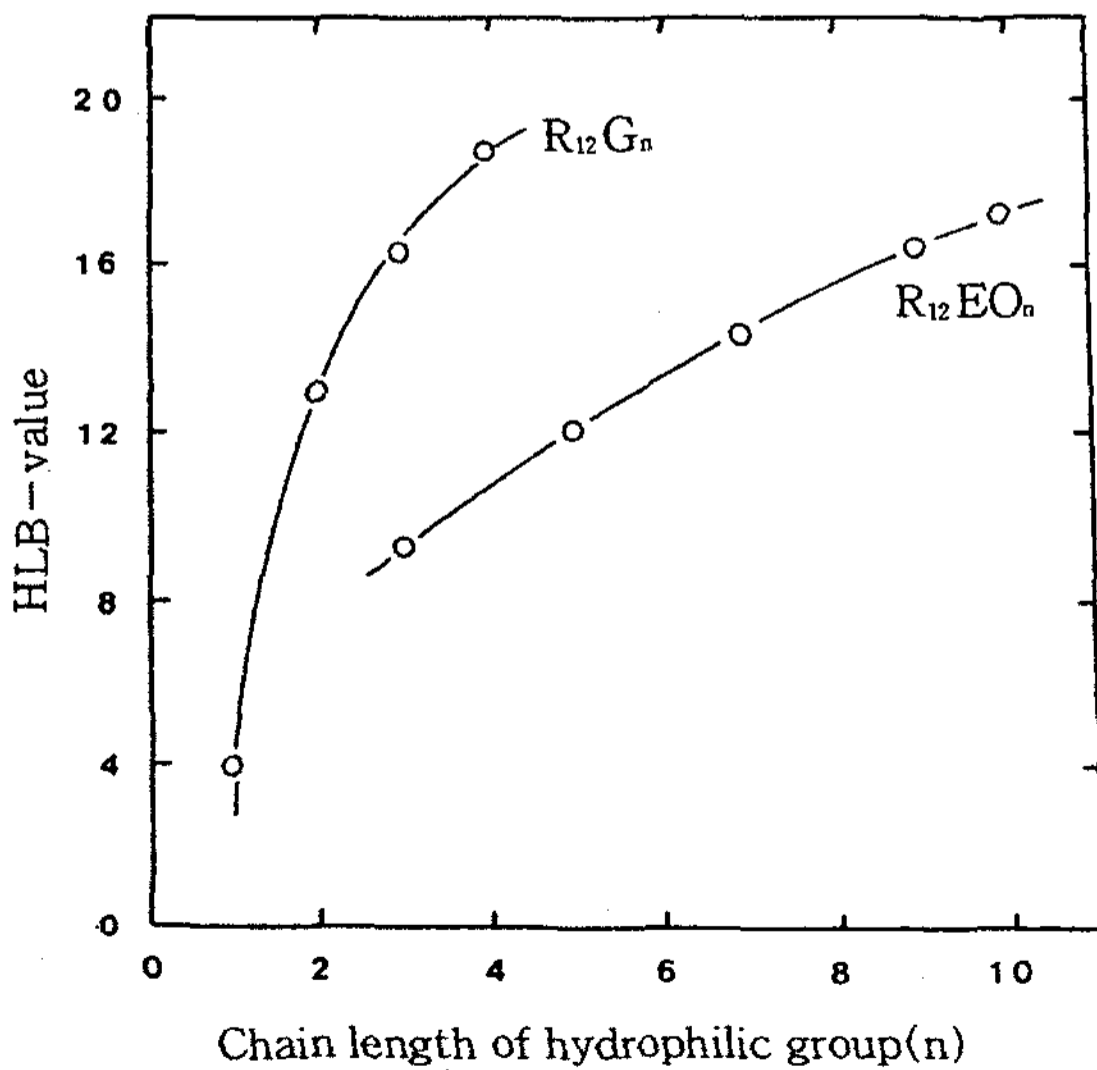


Fig. 11. HLB values of R<sub>12</sub>G<sub>n</sub> and R<sub>12</sub>EO<sub>n</sub>.

였다. R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>과 R<sub>12</sub>EO<sub>9</sub> 사이에서, ethylene oxide의 부가단위 3개가 증가함에 따라 HLB는 13.3에서 16.7로 증가하였다. HLB는 R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>와 R<sub>12</sub>G<sub>3</sub> 사이에서 한개의 글리세린 부가단위가 증가함에 있어서 13.0에서 16.3으로 증가하였다. 이러한 결과는 또한 글리세린의 친수성이 ethylene oxide기 보다 약 3배 정도 강함을 보여 준다.

R<sub>12</sub>G<sub>n</sub>과 R<sub>12</sub>EO<sub>n</sub>의 에멀전화능은 O/W형 유화물의 평균입자 크기의 이용으로 비교하였다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>에 의해 생성된 평균입자 크기는 R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>에 의해 생성된 에멀전의 크기보다 작다. R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>에 대한 입자분포 또한 R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>에 대한 분포보다 좁다. R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>와 R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>의 HLB가 거의 같기 때문에, 이 결과들은 R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>가 R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> 보다 에멀전화능이 매우 큰 것을 알 수 있다. 미세한 에멀전은 낮은 계면장력의 범위에서 얻었고, 그리고 낮은 계면장력은 계면활성제와 오일(또는 물)상 사이에서 형성한다는 것은 Shinoda<sup>17)</sup>가 말한 바와 같이 잘 일치하였고, R<sub>12</sub>G<sub>n</sub>에 대한 계면활성제 상은 계면활성제의 낮

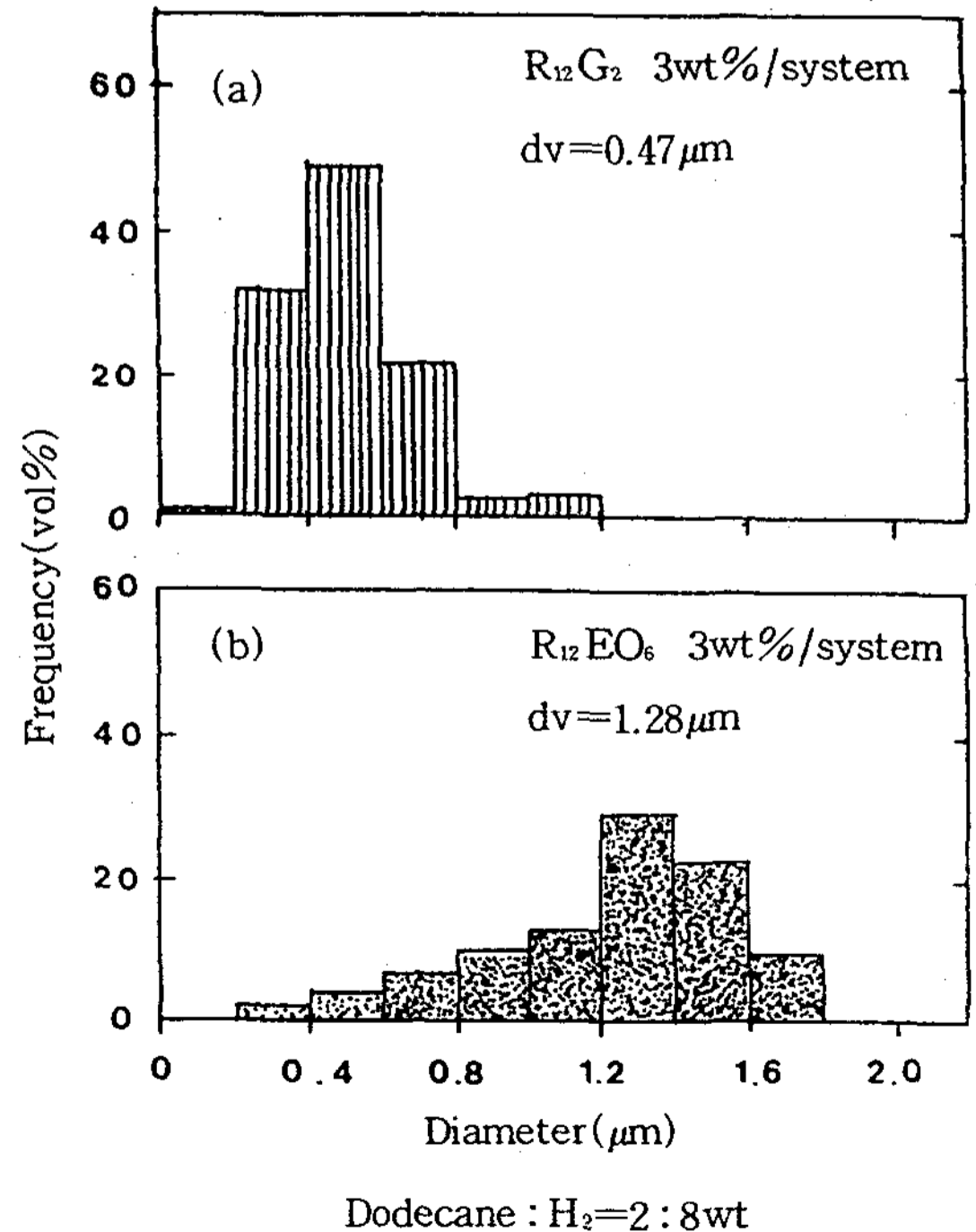


Fig. 12. Particle distribution of O/W emulsions prepared by R<sub>12</sub>G<sub>2</sub> (a) and R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> (b).

은 농도 범위에서 팽창한다. 이것은 글리세린 계면활성제가 polyoxyethylene계면활성제보다 미세한 O/W형 유화가 얻어지는가에 대한 이유일 것이다.

3-5. 표면장력

$R_{12}G_2$ ,  $R_{12}G_3$ ,  $R_{12}G_4$  및  $R_{12}EO_n$ ( $n=5, 8$ )<sup>18)</sup>에 대한 표면장력( $\gamma$ )-농도 plot(c)는 Fig. 13에서 보여준다. cmc는  $\gamma$ -log c 플롯의 두개의 직선부분의 교차점에서의 농도를 취한다.  $R_{12}G_2$ 가  $R_{12}EO_5$  보다 높은 친수성을 가지고 있음에도 불구하고  $R_{12}G_2$ 의 cmc와  $\gamma_{cmc}$ 는  $R_{12}EO_5$ 의 그것보다 작다. 이 결과는  $R_{12}G_n$  계통이 수용성 매개물에서 보다 쉽게 회합한다는 것과  $R_{12}EO_n$  계통보다 큰 용해화와 에멀전화능을 가지고 있다고 결론을 내릴 수 있다.

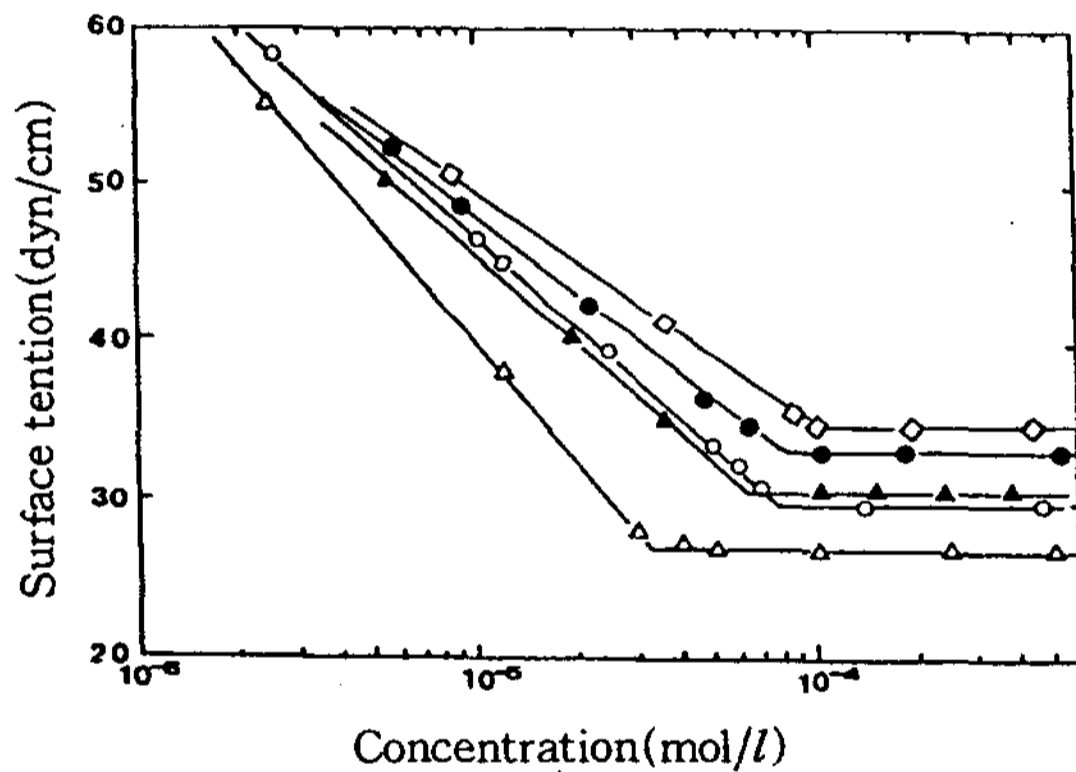


Fig. 13. Surface tension of the aqueous solutions of  $R_{12}G_n$  and  $R_{12}EO_n$  at 25°C.

△ :  $R_{12}G_2$     ○ :  $R_{12}G_3$     ● :  $R_{12}G_4$   
 ▲ :  $R_{12}EO_5$     ◇ :  $R_{12}EO_8$

이것은 polyglycerol 비이온성 계면활성제로 생성된 에멀전들이 polyoxyethylene 비이온성 계면활성제보다 안정하다고 기대된다. HLB에서 한개의 글리세린 부가단위의 효과가 보다 더 민감하기 때문에 부가된 글리세린 수의 정확한 조절이 요구되나 상업적 생성물에 대한 수의 조절은 어렵다.

4. 결 론

Polyglycerol alkyl ether( $R_{12}G_n$ )( $R_{12}C_{12}H_{25-}$ ,  $n=2, 3, 4$ )인 diglycerol dodecyl ether, triglycerol

dodecyl ether 및 tetraglycerol dodecyl ether 등 3종의 glycerol을 친수성기로 한 비이온성 계면활성제를 계통적으로 합성하였고, 이들 각각에 대한 수용액상의 계면활성제와 물의 상변화 상태를 검토하였고, 이들의 표면장력, cloud point 및 HLB가를 polyoxyethylene dodecyl ether( $R_{12}EO_n$ )( $R_{12}C_{12}H_{25-}$ ,  $n=5, 8$ )과 비교 검토하였다. 그 결과 표면장력 측정 결과  $R_{12}G_n$ 류는 다른 비이온성 계면활성제로써 27 dyne/cm 표면장력 저하능을 가져왔고 cmc값도  $3 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$  mol/l로 polyoxyethylene dodecyl ether보다 낮은 결과를 가져왔고,  $R_{12}G_n$ 계에서 나타나는 mesophases는  $R_{12}EO_n$ 의 mesophases보다 높은 온도 범위에서 안정하였다. 그리고 소수성 부분의 탄소수를 동일하게 갖는 한개의 글리세롤기 부가 단위와 3개의 oxyethylene기의 부가 단위가 유사한 cloud point와 HLB값을 갖는다.

$R_{12}G_n$ /dodecane/water의 삼상계의 상평형은  $R_{12}G_n$ 의 유화성과 용해성이  $R_{12}EO_n$ 보다 매우 큰 결과를 가져왔고 polyglycerol 사슬이 친수성 부분으로써 oxyethylene 사슬보다 더 유용할 수 있다.

문 헌

1. Babayan, V. K., T. G. Kaufman, H. Lehman and R. J. Tkaczak, *J. Soc. Cosmet. Sci.*, 15, 473 (1964)
2. Hemker, W., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 114 (1981)
3. McIntyre, R. T., *Ibid.*, 56, 835A (1979)
4. Garti, N. and A. Aserin, *J. Liquid Chromatogr.*, 4, 1173 (1981)
5. Rosevear, F. B., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 31, 628 (1954)
6. Moucharafieh, N., S. E. Friberg and D. W. Larsen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 53, 189 (1979)
7. Thundathil, R., J. O. Stoffer and S. E. Friberg, *J. Polym. Sci.*, 18, 2629 (1980)
8. Mitchell, D. J., G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock and M. P. McDonald, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., I*, 79, 975 (1983)
9. Clunie, J. S., J. F. Goodman and P. C.

- Symons, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 287 (1969)
10. Suzuki, Y., and H. Tsutsumi, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 36, 947 (1987)
  11. Mulley, B. A., in *Nonionic Surfactants*, edited by M. J. Schick, Marcel Dekker, New York, 430 (1967)
  12. Nakagawa, T., and K. Shinoda, in *Solvent Properties of Surfactant Solutions*, edited by K. Shinoda, Marcel Dekker, New York, 121~135 (1967)
  13. Shidona, K., and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, 30, 258 (1969)
  14. Shidona, K., H. Kunieda, T. Arai and H. Saijo, *J. Phys. Chem.* 88, 5126 (1984)
  15. Harusawa, F., T. Saito, H. Nakajima and S. Fukushiam, *J. Colloid Interface. Sci.*, 74, 435 (1980)
  16. Sagitani, H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 738 (1981)
  17. Shinoda, K., and Y. Shibata, *Colloids Surface*, 19, 185 (1986)
  18. Rosen, M. J., A. W. Cohen, M. Pahanayake and X. Hua, *J. Phys. Chem.*, 86, 541 (1982)