

## Alkyl Polyglucoside 계면활성제의 물리적 거동에 관한 연구 ( I ) - 계면활성과 세정력에 관하여 -

윤 여 경 · 최 규 석\*

\*한양대학교 공과대학 공업화학과  
(주) 럭키 생활용품연구소

(1994년 2월 3일 접수, 1994년 4월 14일 채택)

### Studies on Physical Behavior of Alkyl Polyglucosides ( I ) - Interfacial Activities and Detergency -

Yeo-Kyung Yoon and Kyu-Suk Choi\*

\*Dept. of Ind. Chem., College of Eng., HanYang Univ., Seoul 133-791, Korea  
Lucky Ltd., Household Goods Res. Inst., Cheong-ju 360-290, Korea

(Received February 3, 1994, Accepted April 14, 1994)

**요 약:** 천연계 비이온 계면활성제 APG(Alkyl Polyglucoside)는 옥수수 성분의 글루코스와 팜, 야자유에서 얻어지는 지방 알코올을 이용하여 합성된다. 친수성인 글루코스의 중합도(D.P.=1.2~1.8)와 소수성인 alkyl chain 길이 (C8-C14)에 따른 계면특성(표면·계면장력, cmc, 기포력, effectiveness 등)을 조사한 바 중합도에는 영향이 적으나, alkyl chain 길이에는 큰 영향을 받았다. 지방산 오염에 대한 APG alkyl chain 길이별 세정력 평가를 한 결과 계면 장력이 낮을수록, 단위 면적당 흡착량이 많을수록 우수한 세정력을 나타내었으며, 그 순서는 APG 0814 > APG 1214 > APG 10 > APG 0810 > APG 08과 같다.

**Abstract:** Alkyl polyglucosides (APG), so called natural nonionic surfactants, are prepared with glucose from corn starch and fatty alcohol from palm and/or coconut oil. When we studied on interfacial properties of APG, surface and interfacial tension, cmc, foaming and effectiveness, according to degree of polymerization of glucose unit (D.P.=1.2~1.8) and alkyl chain length, the former hardly affects but the latter greatly affects on them. The order of detergency for fatty acid soils decreased as followings ; APG 0814 > APG 1214 > APG 10 > APG 0810 > APG 08, and the samples with lowest interfacial tension and maximum adsorption had a better detergency.

#### 1. 서 론

계면활성제는 분자 구조상 한 분자 내에 친수성 부분(hydrophilic group)과 소수성 부분(hydrophobic group)을 동시에 갖는 양친매성 구조로 되어 있으며, 이 양 성분의 종류와 형태, 크기, 결합 위치 및 균형 상태 등 여러 가지 화학 구조의 특성에 따라 서로 다

른 물질의 계면에 작용하여 선택적 배향을 일으킴으로써 상호 흡착이 일어나 계면의 물리적 현상 및 그 성질을 변화시킨다[1].

이같은 특성을 갖는 계면활성제의 용도를 살펴 보면 크게 세정제, 유화제, 유연제, 소포제, 이형제 및 분산제 등으로 구분할 수 있으나 가장 많이 사용되는 용도는 세정제이다.

기존의 계면활성제는 한정되어 있는 원유를 채취하여 수차례의 공정을 거쳐 만들어진 석유계 계면활성제가 주종을 이루고 특히 이들은 제조시 아황산, 일산화탄소, 이산화탄소, 아미노 옥사이드, 다이옥산, 니트로조 아민 등 부산물을 배출하여 환경 오염 및 인체 안전성에 문제를 야기시키고 있다.

최근 이러한 문제를 개선하기 위하여 천연 식물성 원료를 이용한 계면활성제 연구가 활발히 진행되어 제품화되고 있는 것이 세계적인 추세이고, 국내에서도 Alkyl Polyglucoside(이하 APG라 칭함)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이미 실용화 단계에 있다. 이는 옥수수 및 팥, 야자유에서 얻어지는 포도당과 지방 알코올을 이용하여 만든 비이온 계면활성제로서 환경 및 인체 안전성 측면을 고려해 볼 때 앞으로 세정제로서의 활용이 기대된다.

본 보에서는 이렇게 많은 장점을 지닌 APG의 계면 특성 및 물리적 거동 즉 표면장력, 계면장력, cmc, adsorption effectiveness, 기포력, 세정력 등에 대해 소수성기인 alkyl chain의 영향(단일 alkyl chain, 혼합 alkyl chain)과 친수성기인 글루코스의 중합도에 따른 영향을 고찰하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 원 료

본 실험에 사용한 APG 는 (주)럭키 연구소에서 합성한 것으로 alkyl chain grade별 조성을 구분해 보면 다음과 같다.

Grade	APG 08	APG 0810	APG 12	APG 0814	APG 1214
Alkyl chain 길이	C8:100%	C8:C10=	C12:100%	C8:C10:C12:C14	C12:C14=
구성(w/w %)		40:60		=20:30:35:15	70:30

APG 제조시 잔류되는 알코올 함량은 0.5% 이하로 증류하였고, 탈색공정시 첨가되는 무기물의 영향을 없애기 위해서 탈색전의 APG를 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 기기

표면·계면장력 측정은 Tensiometer (KRUSS Co. PROCESSOR K-12), 기포력은 Ross & Miles 법을, 세정력 시험은 한국공업규격의 주방용 세제 세정력 평가방법을 일부 변경한 Terg-o-Tometer를 사용하였다.

## 2.3. 실험방법

### 2.3.1. 표면장력 측정

표면장력 측정은  $10^{-5} \sim 10^{-2}$  mole 농도 범위 수용액에 대하여 Ring Method로 25℃에서 행하였다. 백금 Ring을 무수 알코올로 씻고, 알코올 버너로 태우는 과정을 3~4회 반복한 후 건조시켜 사용하였다.

계면활성제의 농도에 따른 표면장력 변화를 semi-log graph로 작성하고 농도 변화에 따른 표면장력 변화가 없는 변곡점을 Criticle micelle concentration (이하 cmc라 한다)으로 하였고, 이때 표면장력을  $\gamma_{cmc}$ 라 하였다.

Gibbs의 흡착등온식(1)을 이용하여 흡착량을 구하고, 이 값을 식(2)에 적용하여 계면활성제 한 분자가 차지하는 점유면적을 구하였다.

$$\Gamma = -\frac{C \cdot dy}{RT \cdot dC} = -\frac{dy}{RT \cdot \ln C} \quad (1)$$

$\Gamma$ : 흡착량 (mole/cm<sup>2</sup>)

R: 기체상수 (8.32x10<sup>8</sup> dyne · cm/mole · K)

C: 농도 (mole) T: 절대온도(K)

$\gamma$ : 표면장력 (dyne/cm)

$$A = \frac{10^{18} (\text{\AA})^2}{N_0 \cdot \Gamma} \quad (2)$$

$N_0$ : 아보가드로수  $\Gamma$ : 흡착량 (mole/cm<sup>2</sup>)

### 2.3.2. 계면장력 측정

APG 농도 0.1% 수용액, 25℃에서 n-hexane에 대한 계면장력은 Ring method로 5회 반복해서 측정 한 후 평균값을 취하였다.

### 2.3.3. 기포력 측정

기포력 및 그의 안정도 측정은 JIS K-3362의 규정에 따라 Ross & Miles법[2]으로 40℃에서 각시료의 일정 농도 수용액에 대하여 초기 기포력과 5분 후의 기포 안정성을 측정하였다.

### 2.3.4. 세정력 시험

세정력 시험은 한국공업규격의 주방용세제 세정력 평가방법인 KS M-2716 [3.4]을 일부 변경한 리나츠 개량 세정력 시험기의 회전장치 대신 Terg-o-Tometer를 이용하였으며, 오염 유리시편 제작은 동일하게 행하였다. Palmitic acid와 oleic acid를 1:9의 비율로 혼합한 것에 착색제인 oil red(Sudan III; CI26100)를 혼합하고 이것을 클로로포름에 녹여 오염물을 제

조, 유리시편에 균일하게 도포 건조시킨 후 세정력 시험을 행하였다. 이때 오염물의 조성은 다음과 같다.

Palmitic acid 2g, oleic acid 18g, 착색제(Sudan III) 0.1g, 클로로포름 60ml, 사용한 물의 경도는 50ppm, 시험의 조작은 400, 1000ppm의 계면활성제 수용액을 각 세척조에 1ℓ씩 넣고, 오염 유리시편을 4매 1조로 하여 Terg-o-Tometer를 이용하여  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $100 \pm 2\text{rpm}$ 으로 3분간 세정한 후 12시간 항온 흡습실(RH=60%, T=25°C)에서 건조시켰다.

세정력 평가는 유리시편에 잔류된 오염을 각각 tetrahydro ethylene 100ml에 녹여 오염의 착색제로 사용된 oil red(sudan III)의 양을 UV/VIS spectrophotometer의 흡광도로 계산하였다. 이때 oil red의 검량선을 이용함으로써 oil red의 잔류량을 알 수 있고, 이로부터 세정력을 산출하였다.

$$\text{세정력}(\%) = \frac{\text{도포된 oil red의 량} - \text{잔류량}}{\text{도포된 oil red의 량}} \times 100$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 표면장력

본 연구에서 합성된 20종의 APG를 2. 3. 1의 방법으로 측정된 표면장력 중 글루코스의 중합도(Degree of Polymerization, 이하 D. P. 라 칭함.)가 약 1.6일 때 alkyl chain 길이에 따른 표면장력과 alkyl chain 길이를 일정하게 두고 글루코스의 중합도(D. P.=1.2~1.8)에 따른 표면장력 관계를 Fig. 1, 2에 도시하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 중합도 1.6에서 alkyl chain 종류별 농도에 따른 표면장력과 cmc 변화는 alkyl chain이 길어질수록 표면장력은 낮아지고 cmc는 저농도로 이동하는 것을 볼 수 있고, 그외의 중합도(1.2, 1.4, 1.8)에서도 alkyl chain 길이에 따른 영향은 Fig. 1과 같은 경향을 나타냈다(APG grade별 alkyl chain 조성은 단원 2.1 참조).

Fig. 2에서는 APG 0814의 글루코스 중합도(D. P.=1.2~1.8)에 따른 표면장력 변화를 나타낸 것으로 중합도에 따른 영향은 거의 없는 것으로 나타났고 alkyl chain이 다른 경우에도 이와 유사한 경향을 나타냈다.

즉 중합도 2 이하에서는 친수부인 글루코스의 영향이 적고, 소수부인 alkyl chain의 길이에 따른 표면장력 및 cmc 변화는 크게 나타났다.

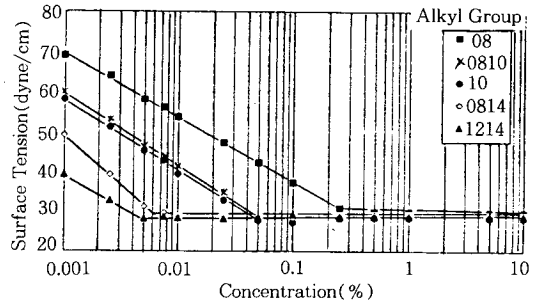


Fig. 1. Surface tension vs. concentration for alkyl group length.

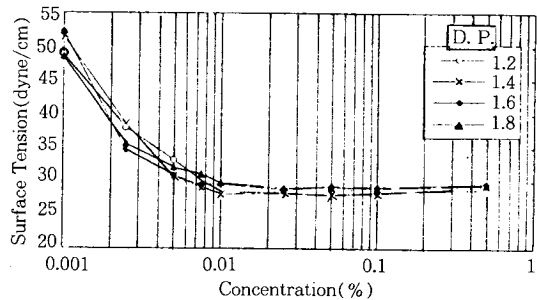


Fig. 2. Surface tension vs. concentration for D.P. (APG 0814).

#### 3. 2. cmc 및 흡착량

계면활성제는 일반적으로 묽은 수용액 내에서는 완전 해리되고 동일하게 완전 해리하여 이상용액에 가까운 거동을 하지만, 어느 농도 이상이 되면 이상용액의 법칙에서 벗어난 콜로이드 용액의 성질을 나타내게 되며, 이때 수용액의 성질은 급격하게 변화된다.

이 농도를 cmc라 하며, cmc를 구하는 여러 가지 방법 - 표면장력, 전기전도도, 빙점강하, 증기압, 점도, 밀도, 용해도, 가용화능, 광산란, 색소법 등 - 중에서 표면장력을 이용하였으며 Fig. 1의 변곡점을 이용하여 cmc 및  $\gamma_{cmc}$  (cmc에서의 표면장력)를 구하였다.

이 때 흡착량은 Gibbs 흡착 등온식(식 1)을 이용하였으며, 이 결과는 Table 1에 표시하였다.

Table 1에서 alkyl chain 길이가 길어짐에 따라 cmc는 저농도 쪽으로 이동하고, 흡착량은 대체로 증가하는 경향으로 나타났다. Alkyl chain 길이에 따른 cmc 변화는  $\log \text{cmc} = A - BN$  (A, B: 상수, N: 탄소수)으로 나타낼 수 있고, 이 때 Alkyl chain별 cmc 값을 대입하여 A=2.4, B=0.5를 구할 수 있으며 탄소수가 증가할수록 cmc는 감소하고, 흡착량은 Traube

Table 1. Surface Activities of APG<sub>s</sub>

(25°C)

R	D.P.	cmc (wt.%)	$\gamma_{cmc}$ (dyne/cm)	$\frac{-dr}{d \log C}$	$\frac{F}{C}$ (mole/cm <sup>2</sup> x10 <sup>-10</sup> )	$\frac{A}{C^2}$ (Å <sup>2</sup> )
08	1.59	2.7x10 <sup>-1</sup>	30.63	16.00	2.80	59.64
0810	1.62	6.0x10 <sup>-2</sup>	27.72	18.08	3.17	52.68
10	1.62	5.5x10 <sup>-2</sup>	26.64	18.47	3.23	51.70
0814	1.59	6.0x10 <sup>-3</sup>	29.17	25.91	4.54	36.78
1214	1.57	4.0x10 <sup>-3</sup>	28.67	18.45	3.23	51.70

Table 2. Effectiveness of Surfactants

(25°C)

구 분	cmc(mM)	C20(mM)	cmc/C20
LAS	1.2	0.75	1.6
SLES	2.9	1.16	2.5
LA-7	0.082	0.0055	14.9
APG	0.089	0.0034	25.9

법칙에 따라 탄소수에 비례하여 증가하나, APG 1214에서는 다소 감소하였다.

단위 면적당 흡착량( $\Gamma$ )이 증가할수록 한 분자당 차지하는 면적(A)은 감소하는 것으로 보아, 흡착량이 증가할수록 계면활성제 분자들이 더 compact하게 충전됨을 알 수 있다. cmc에 이르기 전까지는 표면 혹은 용기벽에 흡착이 일어나게 되는데, 이때 전부가 흡착되는 것이 아니고 일부분은 분자끼리 Mcbein Model처럼 서로 clinching되어 있다.

어느 특정 농도에서 수용액 중에 존재하는 분자수보다 표면이나 계면에 흡착하는 분자수가 상대적으로 많은 분자일수록 표면, 계면장력 저하능이 우수할 것이다. 그래서 초기 표면장력에서 계면활성제 농도를 증가시킬 때 표면장력이 20dyne/cm 감소하는 농도를 C<sub>20</sub>으로 표기하면, cmc/C<sub>20</sub>은 표면, 계면에 흡착하는 경향을 나타낸다.

이것을 adsorption effectiveness라고 하고, effectiveness가 좋을수록 micelle 형성력보다는 표면흡착능이 우수함을 나타낸다.

APG와 다른 계면활성제와의 effectiveness 비교를 Table 2에 나타내었다.

일반적으로 음이온성 계면활성제보다는 비이온성 계면활성제의 effectiveness가 좋으며, 특히 APG가 높게 나타났다.

이것은 APG가 표면, 계면에 아주 효과적으로 흡착됨을 의미하며 계면장력과 세정력과의 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

Table 3. cmc for Alkyl Chain & D.P.

(25°C)

R \ D.P.	1.2	1.4	1.6	1.8
08	2.5x10 <sup>-1</sup>	2.0x10 <sup>-1</sup>	2.7x10 <sup>-1</sup>	1.5x10 <sup>-1</sup>
0810	6.5x10 <sup>-2</sup>	7.0x10 <sup>-2</sup>	6.0x10 <sup>-2</sup>	7.5x10 <sup>-2</sup>
10	5.0x10 <sup>-2</sup>	6.0x10 <sup>-2</sup>	5.5x10 <sup>-2</sup>	7.5x10 <sup>-2</sup>
0814	9.0x10 <sup>-3</sup>	8.0x10 <sup>-3</sup>	6.0x10 <sup>-3</sup>	5.5x10 <sup>-3</sup>
1214	4.0x10 <sup>-3</sup>	4.0x10 <sup>-3</sup>	4.0x10 <sup>-3</sup>	4.0x10 <sup>-3</sup>

※ Ring Method

Table 4. Interfacial Tension for Hexane

(25°C)

R \ D.P.	1.2	1.4	1.6	1.8
08	8.17	5.14	5.35	4.71
0810	2.08	2.15	2.61	2.44
10	1.48	1.48	1.59	1.72
0814	0.36	0.57	1.40	1.70
1214	0.35	0.36	0.59	0.62

Table 3에서는 친수성기의 글루코스 중합도와 소수성기인 alkyl chain 길이 변화에 따른 cmc 값을 나타내었다.

글루코스의 중합도에 따른 cmc 변화는 매우 적지만 alkyl chain 길이에 따른 cmc 변화는 크게 나타났다.

즉 cmc는 친수성기보다는 소수성기에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다.

### 3. 3. 계면장력

APG 20 종의 0.1% 수용액과 유기용매 n-hexane과의 계면장력은 Ring Method법을 이용하여 측정하였으며, 이때의 계면장력을 Table 4에 나타내었다.

중합도에 따른 계면장력 변화는 미세하지만, alkyl chain 길이 증가에 따른 계면장력 변화는 크게 감소하는 경향을 보였다.

### 3. 4. 세정력 Test

지방산 오염에 대한 APG grade별 세정력을 2. 3. 4의 방법을 이용하여 비교하였다.

글루코스 중합도와 alkyl chain 길이에 따른 세정력을 농도별로 (400, 1000 ppm) 시험하였으며 이를 Fig. 3, 4에 나타내었다.

Fig. 3에서 alkyl chain 길이가 10일 때 글루코스의 중합도(D.P.=1.2~1.8)에 따른 세정력 차이는 미세하게 나타났으며 대체로 중합도 1.6, 1.4에서 우수하게 나타났다. 따라서 Alkyl chain 길이에 따른 세

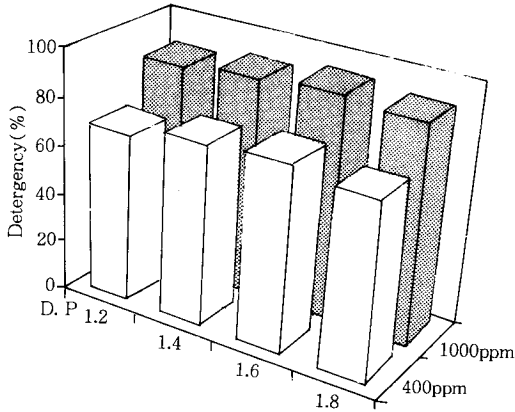


Fig. 3. Detergency for fatty acid soil with D.P. of glucose (APG 10).

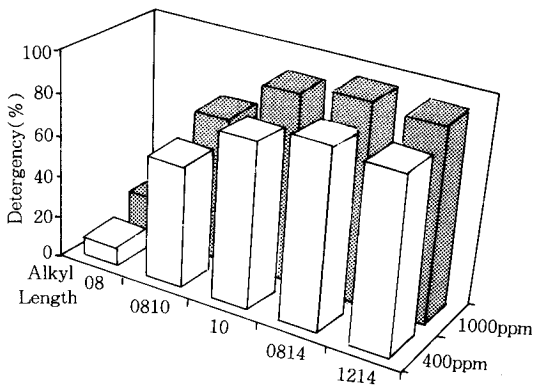


Fig. 4 Detergency for fatty acid soil with alkyl chain.

정력은 글루코스 중합도 1.6에서 행하였으며 Fig. 4와 같이 APG 0814와 APG 1214가 우수하게 나타났다. 여기서 주의 깊게 고려해야 될 것은 APG 1214가 APG 0814보다 더 우수한 세정력을 나타낼 것으로 예상하였으나 시험 결과 미세한 차이지만 APG 0814가 더 우수한 세정력을 나타냈다. 이것은 APG 1214의 용해도와 단위면적에 대한 흡착량에 기인한다고 볼 수 있으며[5], APG 1214에 비해 APG 0814의 경우에는 14 이상이 되는 alkyl chain의 양이 상대적으로 적고, alkyl chain 길이가 짧은 octyl, decyl APG가 가용화 역할을 할 것으로 추정되며 alkyl chain 길이가 다양하므로 계면에 보다 효과적으로 흡착이 일어나는 것을 Table 1을 통하여 알 수 있다.

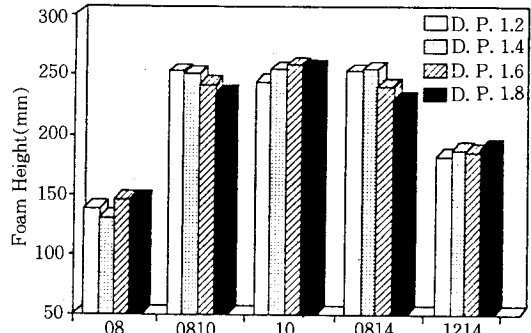


Fig. 5. Foaming power for APGs at 0.1%, 40°C.

Table 5. Foaming Properties

(0.1%, 40°C)

R \ D.P.	1.2	1.4	1.6	1.8
08	135 (115)	130 (114)	146 (126)	146 (134)
0810	254 (250)	252 (250)	244 (242)	236 (230)
10	246 (236)	256 (254)	260 (258)	258 (260)
0814	254 (256)	256 (260)	242 (244)	230 (232)
1214	182 (182)	188 (190)	186 (188)	190 (190)

\* Ross & Miles Method, ( ) ; 5분 후, 단위 : mm

### 3. 5. 기포력 및 그의 안정도

본 연구에서 합성된 20종의 APG 기포력 및 그의 안정도를 2. 3. 3 방법으로 측정된 결과를 Table 5와 Fig. 5에 나타내었다.

중합도에 따른 기포력 차이는 매우 적고, alkyl chain 길이에 따른 기포력은 APG 08, APG 1214에서 적으나 APG 0810, APG 10, APG 0814에서는 아주 우수하게 나타났으며, 특히 기포 안정성이 우수하게 나타났다.

## 4. 결 론

비이온성 계면활성제 APG는 천연 당류계 계면활성제로서 글루코스와 지방알코올로부터 제조된다. 글루코스 중합도와 지방알코올의 alkyl chain 길이 및 조성에 따른 APG의 물리적 특성 및 세정력을 종합하여 보면 다음과 같다.

1. APG의 계면 특성 (표면·계면장력, cmc, 기포력 등)은 친수기인 글루코스의 중합도보다는 소수기인 alkyl chain 길이 변화에 따른 영향이 크다. alkyl chain 길이가 길어짐에 따라 cmc 및 계면장력은 낮아지고 기포력은 APG 0810과 APG 0814에서 우

수하게 나타났고, APG 1214에서는 낮은 기포성을 보였는데 이것은 APG 1214의 낮은 용해도 때문인 것으로 생각된다.

2. APG grade 중 단위면적당 흡착량은 APG 0814가 가장 우수하게 나타났으며, 또한 표면 및 계면의 adsorption effectiveness도 LAS, SLES, LA-7 보다 우수하게 나타났다. 이것은 계면에 보다 효과적으로 흡착됨으로써 우수한 계면활성을 갖는다는 것을 의미한다.

3. 지방산 오염에 대한 APG grade별 세정력 평가를 한 결과 계면장력이 낮고, 단위면적당 흡착량이 많은 APG 0814 > APG 1214 > APG 10과 같은 순서로 우수한 세정력을 보였고, 반면 APG 0810과 APG 08은 세정력이 나쁘게 나타났다.

## 참고문헌

1. 辻井薫, “洗劑, 洗淨의 事典” 37, 朝倉書店 (1990).
2. J. Ross and G. D. Miles, *J. Phys. Chem.*, **48**, 280 (1944).
3. 한국공업규격: 주방용 합성세제, KS M-2716-1980.
4. 日本工業規格: 台所用 合成洗劑, JIS K 3370-1979.
5. Francis A. Hughes and Baak W. Lew, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **47**, 162 (1970).