

폴리올류를 친수부로 한 비이온성 계면활성제의 용액거동

김 상 춘 · 김 태 영 · 이 승 렬* · 노 승 호** · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과

*충남공업전문대학

**럭키 생활용품연구소

(1993년 8월 30일 접수, 1994년 4월 30일 채택)

Solution Behaviour of Nonionic Surfactants with Polyolic Group as Hydrophilic Portion

S. C. Kim, T. Y. Kim, S. Y. Lee*, S. H. Roh**, and K. D. Nam

Dept. of Ind. Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheong-Ju 360-763, Korea

*Chung Nam Ind. College, Ind. Safety Engineering

**Lucky Ltd. Household Goods Res. Inst., Cheong-Ju 360-290, Korea

(Received August 30, 1993, Accepted April 30, 1994)

요 약 : 본 연구에 사용된 비이온성 계면활성제는 1-O-oleoyl glycerol, 2-O-oleoyl-myoinositol 및 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside였다. 이들 3종류의 비이온성 계면활성제에 대한 용액성질과 가용화과정은 상평형에 의하여 관찰하였다. 그 결과 계면활성제/물 2성분계와 3wt.% 계면활성제/물/cyclohexane 3성분계는 각각 온도에 의존하는 것으로 나타났다. 계면활성제/물/cyclohexane계에서 3상영역은 27°C~32°C, 36°C~45°C와 38°C~52°C의 온도 범위에서 각각 나타났으며 3상영역의 부근에서 물 및 오일의 가용화가 최대가 되었다. 계면활성제/물계의 온도변화에 따른 상거동을 살펴 본 결과 1-O-oleoyl glycerol은 hexagonal 액정상이, 2-O-oleoyl-myoinositol 및 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside는 lamella 형태의 액정상이 관찰되었다.

Abstract: 1-O-oleoyl glycerol, 2-O-oleoyl myoinositol and methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside were used as surfactants in this study. The solution properties and solubilization process of those nonionic surfactants were examined by the phase equilibria. As a result of this study, we have found that phase behavior of two component systems of surfactants/H₂O/cyclohexane depends on temperature respectively. The three phase regions of three component systems appeared in the temperature range of 27°C~32°C, 36°C~45°C and 38°C~52°C and solubilization of water and oil was high in those three phase ranges. As the temperature was varied in the two component systems, liquid crystals of hexagonal were observed to in the case of 1-O-oleoyl glycerol, and liquid crystal of lamella types were observed in the case of 2-O-oleoyl myoinositol and methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside.

1. 서 론

계면활성제 중에 유화제로서 비이온성 계면활성제가 이용되는 기회는 많고 이온성 계면활성제와는 달리 비이온성 계면활성제의 작용 및 용해상태는 온도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다[1]. 이들 비이온성 계면활성제/물/오일계의 연구에서 오일상으로는 탄화수소계[2], 고급알코올계[3], 트리글리세리드계[4] 등이 있으며, 식물유를 오일상으로 사용한 O/W 에멀전은 커피의 크림, 아이스크림과 같은 식품[5], 고영양제, 의약품[6] 및 화장크림 등의 분야에서 사용되고 있다.

가용화는 난용성 물질이 미셀 내부 또는 표면에 흡착되어 용해되는 것처럼 보이는 현상으로 가용화능과 미셀 형성과는 밀접한 관계가 있다. 가용화는 유화와는 달리 열역학적으로 안정한 계이며 계면활성제 용액과 유화의 중간 상태로 생각할 수 있다. 이러한 가용화 현상은 미셀에 의하여 일어나므로 임계미셀농도 이상에서 현저하게 일어난다. 계면활성제의 최적 친수성 사슬 길이의 선택[7] 또는 최적 온도[8]의 선택은 가용화능을 크게 하는 중요한 인자이며 이는 비이온성 계면활성제의 HLB[9]가 친수부의 사슬길이와 온도에 따라 변화하고, 이 변화의 정도에 따라 가용화능이 결정되기 때문이다. 비이온성 계면활성제 미셀수용액의 탄화수소 가용화 양은 온도상승과 더불어 증가하고, 오일 존재하의 담점 부근에서 그 효과는 더욱 크다. 반대로 비이온성 계면활성제의 역미셀 용액에 대한 물의 가용화 양은 온도저하와 함께 증가하고, 담점에서 최대로 된다. Shinoda[10]는 비이온성 계면활성제를 사용한 유화계는 온도의 영향을 받고 저온에서 O/W형 유화계, 온도가 상승함에 따라 W/O형의 유화계를 형성하며 중간온도에서는 상전이 현상이 관찰된다고 보고하였다.

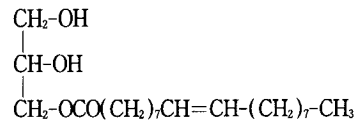
비이온성 계면활성제/물/탄화수소계의 상평형과 유화에 관한 연구[8]에 의하면 유화계의 전상온도에서 물상, 계면활성제상, 오일상으로 된 3상영역이 나타나고, 그보다 저온에서 계면활성제는 물에 미셀을 형성하며, 고온에서는 오일에 역미셀을 형성한다고 하였다. 또한 비이온성 계면활성제/물/고급알코올 계에 대한 연구[3]에 의하면 저온에서 액정이 형성되며 온도가 상승함에 따라 액정이 용해하고 마이크로 에멀전과는 달리, 물, 오일의 가용화 양이 대단히 적은 또 다른 계면활성제의 상이 나타나는 것으로 보고

되어 있다. 그러나 이들은 거의 대부분 비이온성 계면활성제 중 에틸렌옥사이드 부가물에 한하여 연구되었고 히드록시를 친수기로 한 모노올레레이트에 관여하는 연구 보고된 것이 없다. 따라서 폴리올을 친수기로 한 글리세롤, *myo*-inositol과 methyl α -D-glucopyranoside 3종에 대한 모노올레이트의 상변화에 따른 가용화 및 유화거동을 관찰하고자 한다.

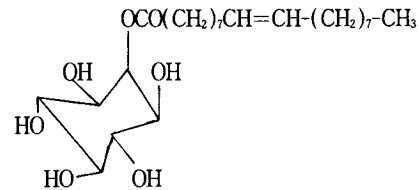
2. 실험방법

본 실험에서 사용된 계면활성제는 본인이 합성한 [11] 폴리올계 고급지방산 에스테르인 1-O-oleoyl glycerol(A), 2-O-oleoyl-*myo*-inositol(B) 그리고 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside(C)이며 그 구조는 다음과 같다.

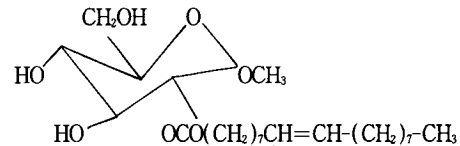
1-O-oleoyl glycerol(A)



2-O-oleoyl *myo*-inositol(B)



methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside(C)



테프론 스크류마개가 달린 시험관(10ml)에 증류수, 계면활성제 및 cyclohexane을 여러 비율로 일정량씩 가하여 계면활성제/물 이성분계와 계면활성제/물/cyclohexane 삼성분계의 상평형을 관측하기 위하여 항온 물중탕 내에서 각각의 성분계들이 평형에 도달할 때까지 진탕을 반복하였다. 계면활성제/물 이성분계의 용해도 곡선을 구하여 문헌[12]과 비교하였고 용해도 곡선과 중간상들의 구조는 편광현미경으로

관찰하였으며 샘플의 온도유지는 Bailey Instruments 제의 자동온도조절장치 TS-2를 이용하여 0°C~100°C의 온도범위에서 실험하였다. mesophase인 lamellar 구조와 hexagonal 구조는 다른 문헌[13, 14]의 구조와 비교하여 확인하였다. 그리고 물/계면활성제/cyclohexane 삼성분계의 상평형 온도에 대한 영향을 알아보기 위하여, 계면활성제를 3wt%로 고정시키고 물과 cyclohexane의 비율을 변화시키면서 각 시료에 대한 온도를 0°C~100°C까지 상승시키면서 가용화 영역을 시각적으로 확인하였다. 계면활성제/물 이성분계에서 계면활성제와 물분율의 변화에 따른 녹는점을 측정하기 위하여 시료량을 5~10mg 취하여 밀봉하고 0°C까지 냉각시킨 후 점차 온도를 10°C/min씩 상승되도록 조절하여 Seico DSC-100 시차주사열량계로 분석하였다. 중간상(mesophase)들의 구조는 자동노출 카메라가 부착된(배율 100~400배) Olympus-BH 편광현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상변화에서의 가용화능

Fig. 1~Fig. 3은 계면활성제 3wt%를 함유하는

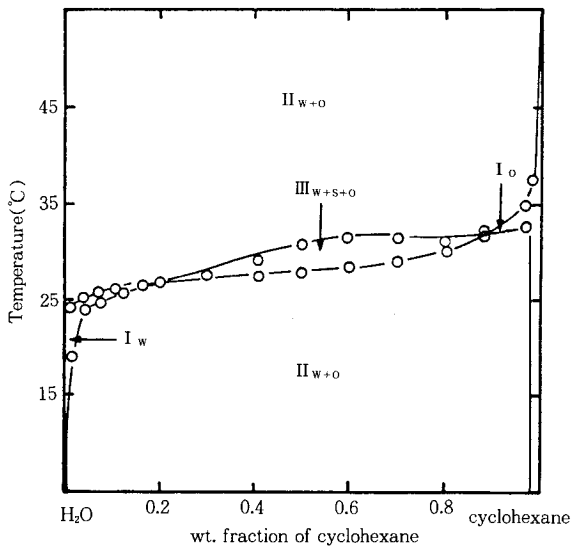


Fig. 1. Phase diagram of cyclohexane/H₂O system containing 3 wt% of 1-O-oleoyl glycerol. III_{w+s+o}; water+surfactant+oil I_w; water continuous solution, I_o; oil continuous solution II_{w+o}; w/o or o/w emulsion.

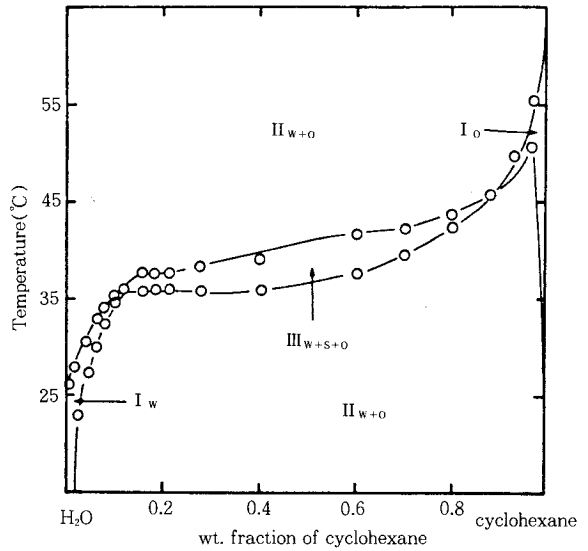


Fig. 2. Phase diagram of cyclohexane/H₂O system containing 3 wt% of 2-O-oleoyl *m3o*-inositol. III_{w+s+o}; water+surfactant+oil I_w; water continuous solution, I_o; oil continuous solution II_{w+o}; w/o or o/w emulsion.

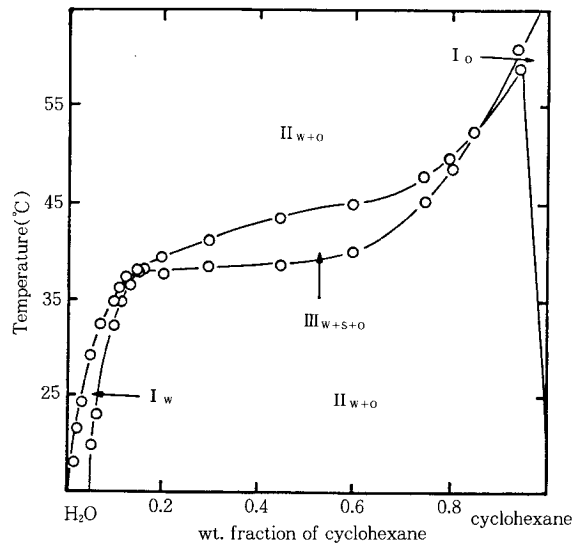


Fig. 3. Phase diagram of cyclohexane/H₂O system containing 3 wt% of methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside. III_{w+s+o}; water+surfactant+oil, I_w; water continuous solution, I_o; oil continuous solution, II_{w+o}; w/o or o/w emulsion.

물/cyclohexane 삼성분계의 비율을 변화시키면서 온도에 따른 상의 변화를 관찰한 결과이다. I_w 는 물이 연속상인 용액이며 I_o 는 오일이 연속상인 용액이다. 온도에 영향을 받아 Fig. 1~Fig. 3에서와 같이 물 또는 오일의 가용화는 3상영역이 나타난 온도 부근에서 크게 증가하였다. Fig. 1의 1-O-oleoyl glycerol 계는 저온에서 미셀용액(I_w)을 형성하지 않는 반면 오일상 내의 물의 가용화는 저온에서 관찰되었다. 또한 3상영역의 온도범위는 27°C~32°C로 나타났다. 그리고 이 상전이 온도 부근에서 미셀의 형태가 역미셀로 바뀌는데 이는 비이온성 계면활성제의 일반적인 특성으로, 비이온성 계면활성제 친수성-친유성 경향이 온도에 따라 변하여 온도가 증가함에 따라 친수성으로 변화되는 것으로 보고한 Shinoda의 연구 결과[14]와 일치되는 경향을 나타내었다.

Fig. 2 및 Fig. 3에서 2-O-oleoyl-myo-inositol과 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside 3wt%를 함유하는 3상의 상평형도에서 관찰할 수 있듯이 저온으로부터 미셀용액(I_w)을 형성하였다. 이 미셀용액은 온도가 증가하면 오일이 용해한 것처럼 계면활성제 상으로 계속 변화하였다. 비이온성 계면활성제의 친수성은 온도가 증가함으로써 감소되고 물연속상은 36°C, 38°C 부근에서 2상으로 분리되었다.

45°C와 52°C에서 이들 계면활성제는 오일상에 용해하는 것으로 관찰되었다. 이 오일 내에 물의 가용화가 증가됨으로써 계면활성제 상으로 변화하였다. 계면활성제 용액 내에서 오일의 용해도는 온도가 감소함에 따라 감소하고 45°C 및 52°C 부근에서는 계면활성제 상으로부터 2상으로 분리되었다. 계면활성제/물/오일의 3상영역(III_{w+D+O})은 36°C~45°C, 38°C~52°C의 온도범위에서 나타났다. 이 3상영역 부근에서 유화의 형태는 온도가 증가함에 따라 O/W에서 W/O로 변화하였다. Shinoda는 이 온도를 HLB 온도라 하고, Griffin의 HLB가와의 상관관계를 연구하였다[14]. 상전이가 일어나는 영역을 무계분율로 나타내면 1-O-oleoyl glycerol은 cyclohexane 0.89, 물이 0.81, 2-O-oleoyl myo-inositol은 cyclohexane 0.89, 물이 0.87에서 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside는 cyclohexane 0.86, 물이 0.85에서 상전이가 일어났다. 이와 같이 3종의 화합물에 대하여 관찰한 결과 물과 cyclohexane의 비율에 따라서 cyclohexane은 저농도에서 물 연속상에 오일이 가용화되었고, cyclohexane이 고농도일수록 cyclohexane

연속상에 물이 가용화되었다. 또한 온도 따른 영향은 저온에서는 계면활성제가 물에 용해되어 물상이 투명한 물/cyclohexane 2상을 형성하고, 고온으로 갈수록 계면활성제/물/cyclohexane 3상영역이 좁은 온도범위에서 관찰되었다. 그리고 보다 고온으로 갈수록 cyclohexane에 계면활성제가 용해된 2상계가 관찰되었다.

3. 2. 상평형에서의 용액성

계면활성제와 고급알코올 등을 혼합 사용할 경우 유화입자 주위에 계면활성제-고급알코올의 액정상이 형성되며 이때 점도는 높아지고 유화상은 극히 안정하게 된다. 본 연구에서는 온도를 0°C에서 100°C까지 상승시키면서 계면활성제/물 2성분계의 용액성을 시차주사열량계 및 편광현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4~Fig. 7에 나타내었다. Fig. 4~Fig. 6은 계면활성제/물 2성분계의 상평형도이다. 계면활성제/물의 비율 및 온도변화에 따라서 각 물질의 용액 성질이 변화되었고 계면활성제의 비율이 증가됨으로써 mesophase인 hexagonal과 lamellar형의 액정이 나타났다. Tc곡선은 계면활성제와 물의 비율을 변화시키

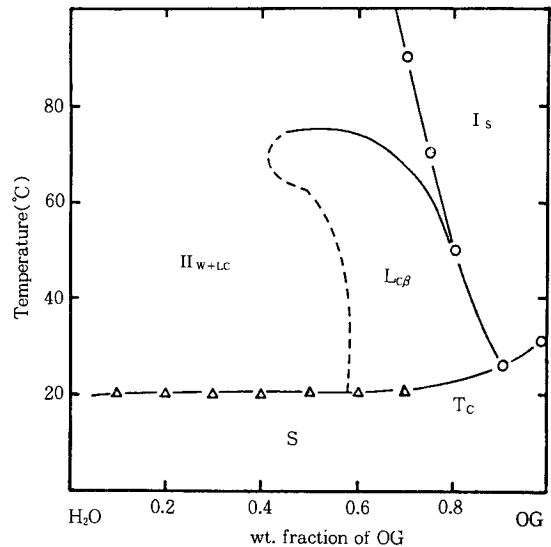


Fig. 4. Phase diagram of the 1-O-oleoyl glycerol/H₂O system. ○; measurement by observation, △; measurement by DCS, I_s ; isotropic surfactant solution, L_C ; hexagonal liquid crystal, II_{W+LC} ; water liquid crystal.
* OG; 1-O-oleoyl glycerol

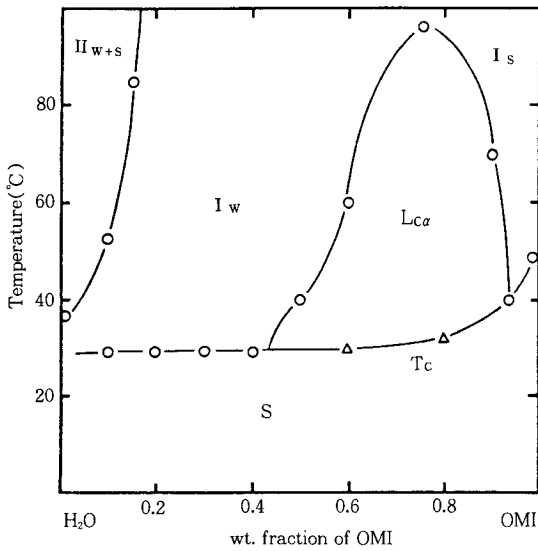


Fig. 5. Phase diagram of the 2-O-oleoyl *myo*-inositol/H₂O system. ○; measurement by observation, △; measurement by DSD, I_s; isotropic surfactant solution, L_c; lamellar liquid crystal, II_{w+L_c}; water liquid crystal.
* OMI; 2-O-oleoyl *myo*-inosital

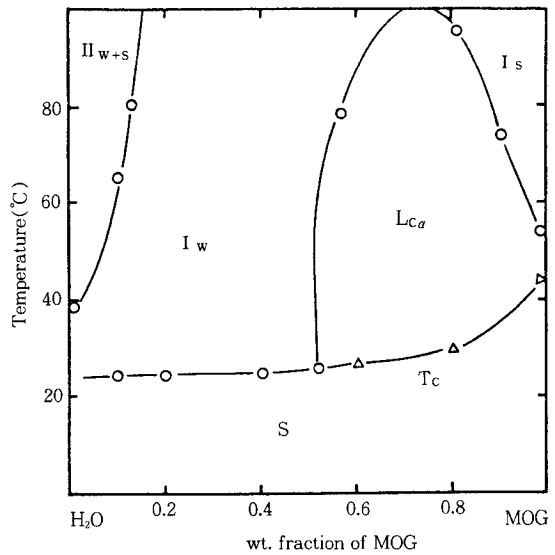
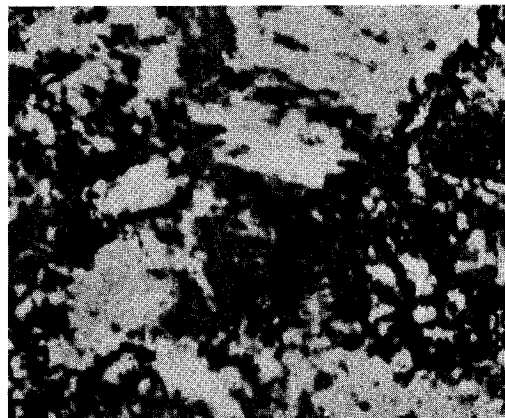


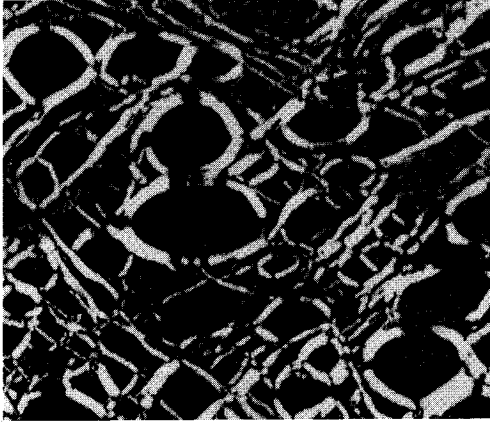
Fig. 6. Phase diagram of the methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside/H₂O system. ○; measurement by observation, △; measurement by DSC, I_s; isotropic surfactant solution, L_c; lamellar liquid crystal, II_{w+L_c}; water liquid crystal.
* MOG; methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside

면서 녹는점의 변화를 관찰한 것이다. 물의 비율이 증가함으로써 녹는점은 저하되었고 T_c곡선의 형태는 다른 비이온성 계면활성제/물 2상계와 유사하였다 [15]. 액정상은 등방성 계면활성제 용액(I_w) 영역에 인접하게 나타나고 그 액정상의 모양을 편광현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 7과 같다. Fig. 4에서와 같이 1-O-oleoyl glycerol의 액정은 0.45(wt. fr. 이하 생략)로부터 고온에서 서서히 hexagonal(L_c)형태가 관찰되었고, 2-O-oleoyl *myo*-inositol계는 0.42 그리고 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside계에서는 0.50에서 lamellar (L_c)형의 액정이 나타났다. 또한 이들의 형태는 문헌[12]과 비교 확인하였다. L_c상은 대략 20°C~76°C에 걸쳐 안정한 것으로 나타났으며 담점은 100°C 부근까지 올려도 관찰되지 않았다. 대신 20°C 이상에서 물과 액정(II_{w+L_c})의 혼합상이 관찰되었다. 2-O-oleoyl *myo*-inositol과 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside는 물에서 녹기 때문에 등방성 계면활성제 용액(I_s)은 물의 비율이 증가함에 따라 미셀이 형성되는 수용액으로 계속 변화하였다. 물은 어느 온도 이상에서 등방성 계

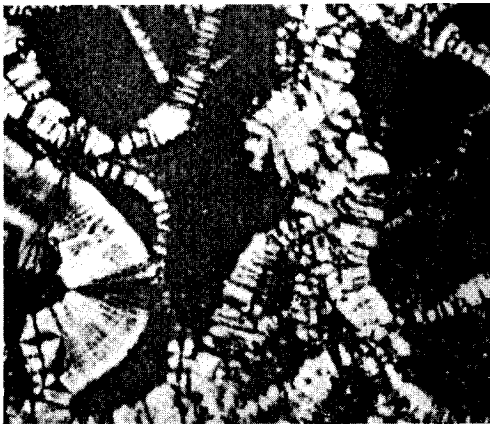
면활성제로부터 분리되었고 물과 계면활성제가 분리되는 온도는 담점과 잘 일치하였다. 2-O-oleoyl-*myo*-inositol에서 한계고온인 거의 100°C 부근까지 L_c상은 안정하였고 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopy-



(A)



(B)



(C)

Fig. 7. Microscopy photographs in polarized light of the liquid crystal surfactant/ H_2O (70/30 wt %), at 40°C.

A: 1-O-oleoyl glycerol

B: 2-O-oleoyl *myo*-inositol

C: methyl 2-O-oleoyl α -D-glucopyranoside

ranoside는 한계고온인 100°C 이상까지 L_c 상이 안정한 것으로 보아 2-O-oleoyl-*myo*-inositol보다 액정상이 안정함을 알 수 있었다. 그리고 미셀이 형성되는 수용액(I_w)은 계면활성제의 무게분율이 각각 0.42, 0.50에서 lamellar 형태로 변화하였다. 담점에 대한 온도는 각 상에서의 수화에 있어 1-O-oleoyl glycerol이 가장 온도에 민감하며 2-O-oleoyl-*myo*-inositol, methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside계의 순으

로 안정한 액정을 형성하였다.

4. 결 론

이상과 같이 1-O-oleoyl glycerol, 2-O-oleoyl-*myo*-inositol 및 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside 3종의 비이온성 계면활성제의 상변화를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3성분계 상변화에서의 가용화 영역은 1-O-oleoyl glycerol, 2-O-oleoyl *myo*-inositol 및 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside 각각 물에 대한 cyclohexane의 가용화 무게분율은 0.85, 0.87, 0.85 cyclohexane에 대하여 0.89, 0.89, 0.86였다.

2. 상평형에서 용액성은 물/계면활성제 2상계의 비율 및 온도를 변화시킴으로써 계면활성제 연속상에 인접하여 액정상이 나타났다. 1-O-oleoyl glycerol은 hexagonal 액정상이, 2-O-oleoyl-*myo*-inositol 및 methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside는 lamellar 형태의 액정이 나타났다. 액정이 형성됨에 따라 용액의 점도도 증가되며 안정한 유화계를 형성하였다.

3. 1-O-oleoyl glycerol은 76°C까지, 2-O-oleoyl-*myo*-inositol은 98°C, methyl 2-O-oleoyl- α -D-glucopyranoside는 100°C 이상까지 안정한 액정을 형성하였다.

참고 문헌

1. W. G. Griffin., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1**, 311 (1949).
2. F. Harusawa, T. Saito, H. Nakajima, and S. Fukushima, *J. Colloid Interface Sci.*, **4**, 435 (1980).
3. H. Kunieda and K. Haishima, *油化學*, **38**, 642 (1989).
4. M. Endoo and H. Sagitani, *油化學*, **40**, 133 (1991).
5. 高橋康之, “乳化・分散技術應用 핸드ブック” 利米孝夫, 小石眞純, 日高徹編, *サインスフラオーラム*, 260, 東京(1987).
6. 佐藤博, 小越章平, 井貞仁, “圖解高一輪液, 第2版”, *醫學書院*, 44, 東京(1982).
7. K. Shinoda and T. Ogawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 56(1967); H. Saito and K. Shinoda, *J.*

- Colloid Interface Sci.*, **24**, 10(1967).
8. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 70(1968); S. Friberg and I. Lapczynska, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **56**, 16(1975).
 9. P. Becher, "Emulsions: Theory and Practice", 2nd ed., 232, Reinhold, NewYork(1966).
 10. K. Shinoda and H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485(1964).
 11. 金相椿, 工學博士學位論文, "酵素反應에 의한 폴리올 비이온성 계면활성劑의 合成 및 계면活性", 忠北大學校, 1-24(1993).
 12. F. B. Rosevear, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **31**, 628 (1954).
 13. R. Thundathil, J. O. Stoffer, and S. E. Friberg, *J. Polym. Sci.*, **18**, 2629(1980).
 14. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 258(1968); K. Shinoda, H. Kunieda, T. Arai, and H. Saito, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5126 (1984); W. W. Kang and S. Matsumoto, 油化學, **38**(2) 165(1989).
 15. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Boostock, and M. P. McDonald, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **79**, 975(1983).