

α -술폰 지방산 알릴에스테르 올리고머의 합성 및 안료 분산성

이향우 · 권순일* · 남기대*

경남도립 거창전문대학 피부미용과 · *충북대학교 화학공학부
(2001년 2월 21일 접수 ; 2001년 3월 16일 채택)

Synthesis of Sodium α -Sulfo Fatty Acid Allyl Ester Oligomer and Dispersion Stability of Pigments in Aqueous Solution

Hyang-Woo Lee · Soon-Il Kwon* · Ki-Dae Nam*

Dept. of Cosmetology, Keochang Provincial College, Kyeongnam 670-800 Korea

*School of Chem. Eng. Chungbuk Nat'l Univ. Cheonju 361-763 Korea

(Received February 21, 2001 ; Accepted March 16, 2001)

Abstract ; Allylaliphatic carboxylate oligomers were prepared from polymerization giving allyl aliphatic carboxylates in the presence of potassium persulfate in methanol and the α -sulfonation of these allyl aliphatic carboxylates oligomers were carried by direct addition of dry sulfur trioxide. The dispersing performance of oligomer type anionic surfactants and SDS in the aqueous suspension of Fe_2O_3 and TiO_2 particles were evaluated by particle size distribution and ζ -potential measurement. As results, the particles of Fe_2O_3 and TiO_2 were flocculated by addition of small amount of oligomer type anionic surfactants and SDS, then the flocks redispersed by more addition oligomer type anionic surfactants and SDS. The dispersion and flocculation were observed in lower concentration range of oligomer type anionic surfactants than SDS.

Keywords : allylaliphatic carboxylate, oligomer anionic surfactant and ζ -potential

1. 서 론

일반적으로 계면활성제는 수백 정도의 분자량을 갖는 것이 대부분이지만 분자량이 수천 이상의 것으로 계면활성적 기능을 갖고 있는 것도 있다. 이들을 고분자 계면활성제라 부르며, 그 종류가 다양하여 세제, 유화제, 분산제, 대전방지제 등 각 산업분야에 널리 이용되고 있다. 또한, 최근에 이르러 자원절약 및 환경보전의 시점에서 유성도료 중에 포함된 유기

용제의 공해문제가 대두되고 이에 대처하기 위해 무공해 도료의 하나로서 수성도료가 거론되고 있지만 안료의 분산에 관한 기술적인 어려운 문제가 많은 실정이다[1]. 이러한 수성도료를 제조하기 위해서는 여러 종류의 안료나 라텍스 등의 유·무기물질의 미립자를 수중에 안정하게 분산시키는 것이 중요한 문제이며, 이를 위해 많은 종류의 계면활성제를 이용한 안료분산의 연구가 이루어지고 있으며 [2,3], 일반적인 음이온성 계면활성제를 이용한

경우에는 도료의 발포성이 크고, pH, 온도 등의 변화에 의해 분산안정성이 저하되는 결점이 있다[6]. 한편, 화장품 산업분야에서는 TiO₂ 등의 안료를 안정하게 분산시키는 것이 중요한 과제이며 이를 위해 여러 종류의 계면활성제를 이용하고 있지만 여러가지의 단점이 있는 실정이다. 그러나 최근 고분자의 흡착에 의한 분산성의 연구에 의해 일반적인 음이온성 계면활성제에 비해 결점이 적은 중합체형 계면활성제의 개발과 사용이 검토되고 있으며, 특히 중합도가 비교적 적은 올리고머형 계면활성제의 안료에 대한 분산작용에 관한 연구가 보고되어 있다[7-10]. 본 연구에서는 지방산과 비닐아세테이트의 공중합체형 올리고머형인 나트륨 알파 술폰 지방산 비닐 에스테르 올리고머를 이용하여 무기안료인 TiO₂ 및 α -Fe₂O₃ 입자에 대한 분산작용에 대해 검토하여, 일반적인 음이온성 계면활성제인 도데실황산나트륨(SDS)의 분산성과 비교하였다.

2. 실험

2.1. 시약

합성 출발원료인 lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid 및 그 외의 시약은 東京化成(日本)제 특급시약 또는 일급시약을 그대로 사용하였다. 도데실황산나트륨[C₁₂H₂₅OSO₂Na(SDS)]은 和光純藥(日本)의 것을 에탄올로 재결정하여 정제한 것을 이용하였고 염화알루미늄 및 염화철(III)은 시판의 시약을 정제 없이 사용하였으며, 물은 밀리-큐 초순수제조장치(밀리포아사)를 통과시킨 이온교환수를 사용하였다.

2.2. 음이온성 올리고머형 계면활성제의 합성

지방산 알릴에스테르류의 합성은 Dean & Stark 분리기가 부착된 반응기를 이용한 Nam의 합성방법[11]을 응용하여 allyl laurate, allyl myristate, allyl palmitate, allyl stearate 등 4종을 좋은 수율(80~91%)로 얻었다. 지방산 알릴에스테르 올리고머류는 Port의 합성방법[12]을 응용하여 이미 합성한 각 지방산 알

릴에스테르류를 등근바닥 삼구플라스크에 넣고 메탄올로 가온 용해시킨 후, 중합개시제인 potassium persulfate를 이용하여 교반, 환류하에 2~3시간 반응시켰다. 반응 후, 감압 하에서 메탄올을 제거시켰으며, 증류수를 가하여 결정 석출 후, 여과 및 감압건조하여 allyl laurate oligomer, allyl myristate oligomer, allyl palmitate oligomer, allyl stearate oligomer 등 4종의 올리고머를 Table 2에서와 같이 높은 수율(75~80%)로 얻었으며, Beckmann 온도계를 사용하여 2.4.1의 방법으로 각각의 분자량을 결정하였다. 이렇게 합성한 4종의 올리고머류를 Weil의 방법[13]을 응용하여 술폰화 반응을 행하였다. 즉 이미 합성한 4종의 올리고머를 사염화탄소를 용매로하여 용해시킨 후, 교반하면서 sulfur trioxide를 소량씩 가하여 50℃에서 2시간 동안 교반 합성한 다음 반응액을 냉장고에 24시간 정치한 후 생성된 침전물을 여과하여 취하여 사염화탄소로 2~3회 세척 후, 감압건조하여 allyl α -sulfo laurate oligomer(이하 ASLO로 칭함), allyl α -sulfo myristate oligomer(이하 ASMO로 칭함), allyl α -sulfo palmitate oligomer(이하 ASPO로 칭함), allyl α -sulfo stearate oligomer(이하 ASSO로 칭함)등 4종의 α -술폰 알릴지방산 올리고머류를 얻었으며 이들을 올리고머형 계면활성제로 이용하였다.

2.3. 안료의 선정

무기안료로써 산화티탄은 TiO₂ R-820(루틸형)을 사용하였고, 산화철은 α -Fe₂O₃ [R-110-A(구상입자)]를 사용하였으며, 각 안료의 비표면적, 비중 등 물성치를 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Physical Properties of Pigments

Pigments	Specific gravity	Specific surface area(m ² /g)
TiO ₂ R-820	4.2	10.1
α -Fe ₂ O ₃ R-110-A	5.0	6.4

2.4. 분석

2.4.1. 분자량 측정

2.2의 방법으로 합성하고 분리 정제하여 얻은 고급 지방산알릴에스테르 올리고머와 그의 α -sulfonyl 된 α -sulfonyl 지방산 알릴에스테르 올리고머의 분자량을 끓는점 오름법에 의해 측정하였다. 즉, 시료를 감압건조 시킨 것을 소량 취하여 벤젠에 용해한 후, Cottrell 끓는점 측정장치 및 Beckmann 온도계를 이용하여 측정하였다. 이 실험결과로 얻어진 올리고머류의 분자량을 Table 2에 표시하였다.

Table 2. Molecular Weight and Yield of Polymerized Allylaliphatic Caboxylate Derivatives

Comp'd	Oligomer (M _n)	Na α -sulfo oligomer (M _n)	Yield (%)
La ^a	1,480	1,910	78
Ma ^b	1,510	2,060	75
Pa ^c	1,570	2,170	76
Sa ^d	1,740	2,370	80

* ^aLa : allyl laurate, ^bMa : allyl myristate
^cPa : allyl palmitate, ^dSa : allyl stearate

2.4.2. 분산성 측정

올리고머형 계면활성제 및 SDS의 안료에 대한 분산작용은 우선 무기염을 이용하여 분산시킨 안료에 올리고머형 계면활성제 및 SDS를 가하여 안료의 분산상태가 어떻게 변화하는가를 조사하여 판정하였다. 우선 TiO₂ 10mg을 2mmol/L의 AlCl₃용액 100ml에 또는 α -Fe₂O₃ 10mg을 0.5mmol/L의 FeCl₃ 용액 100ml에 각각 초음파를 이용하여 10분간 진동시켜 분산하였다. 이런 방법으로 얻은 분산계를 여러 농도의 올리고머형 계면활성제와 SDS 수용액 50ml에 가해 교반 후, 바로 분산 입자의 입도분포 및 제타전위를 측정하였다. 입도분포는 島律製作所(日本)제 원심침강식 입도분포계, 수용액 중 현탁입자의 제타전위는 Pen Kem 500형 Zeta Meter을 이용하여 전기영동속도의 측정에 의한 Helmholtz-Smoluchowski의 식을 실용단위로 환산한 식으로부터 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자량 측정

본 연구에서 합성한 4종의 올리고머에 대하여 2.4.1.의 방법으로 측정된 분자량은 Table 2에서 보는 바와 같다. 이 결과에서 알 수 있듯이 합성한 올리고머 화합물의 분자량은 1,900~2,400 범위의 분자량을 갖는 화합물이 제조된 것으로 판단된다.

3.2. 분산성

2mmol/L의 AlCl₃에 분산시킨 TiO₂ R-820에 ASLO, ASMO, ASPO 및 ASSO 올리고머 계면활성제를 첨가했을 때의 안료의 평균입경 변화를 Fig. 1에 제타전위의 변화를 Fig. 2에 플롯하였다.

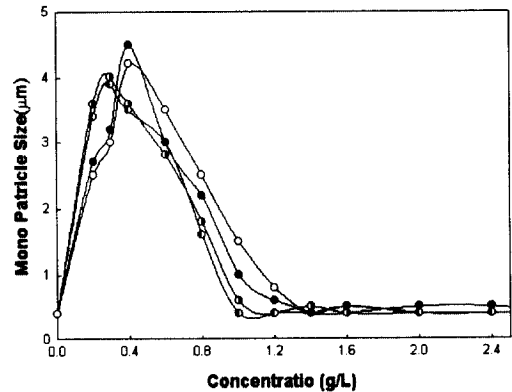


Fig. 1. Mean particle size of TiO₂ with surfactant concentration in the suspension (○:ASLO ●:ASMO ◐:ASPO ◑:ASSO).

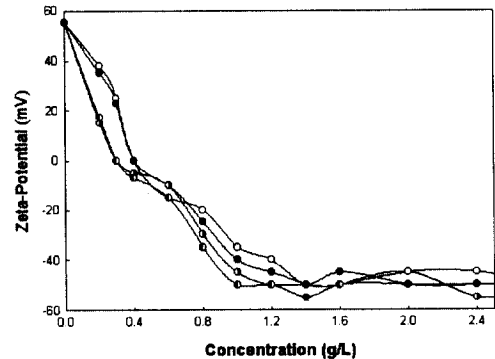


Fig. 2. Zeta potential of TiO₂ with surfactant concentration in the suspension (○:ASLO ●:ASMO ◐:ASPO ◑:ASSO).

그림의 횡축은 ASLO, ASMO, ASPO 및 ASSO 올리고머 계면활성제의 분산계 중에서의 농도를 나타내었다. 올리고머 계면활성제의 농도의 증가와 함께 안료의 평균입경은 급격히 증가하여 농도가 0.3g/L ~ 0.4g/L일 때 평균 입경이 4.5 μ m ~ 3.9 μ m로 최대값을 나타냈고, 농도가 더욱 증가하면 평균 입경은 점차 감소하여 농도가 1.0g/L ~ 1.4g/L 이상에서는 평균 입경이 0.4 μ m 부근에서 거의 일정한 값을 유지하였다. 평균 입경이 작은 것은 수중에서 입자가 양호하게 분산된 것을 의미하고, 반대로 평균 입경이 큰 것은 입자가 서로 응집한 상태를 의미한다. 즉, AlCl₃용액에 분산된 R-820입자는 소량의 올리고머 계면활성제의 첨가에 따라 응집하고 농도가 증가함에 따라 재분산 되는 응집,재분산의 과정을 갖는 것을 알 수 있다. 한편, 제타전위는 계면활성제를 첨가하지 않았을 때는 +55mV의 큰 값을 갖지만 농도의 증가와 함께 그 절대값이 감소하고 올리고머 계면활성제의 농도가 0.3g/L ~ 0.4g/L에서 0의 값을 나타내며, 1.0g/L ~ 1.4g/L 이상에서는 -50mV의 값을 유지한다. 한편, AlCl₃ 용액에 분산시킨 TiO₂에 올리고머 계면활성제를 첨가했을 때의 안료의 평균 입경 및 제타전위의 변화는 ASLO, ASMO 올리고머 계면활성제를 첨가했을 때는 0.4g/L의 농도에서 4.2 μ m, 4.5 μ m로 최대를 나타냈으며, 1.4g/L이상의 농도에서 재분산이 이루어지지만, ASPO, ASSO 올리고머 계면활성제를 첨가했을 때는 0.3g/L의 농도에서 4.0 μ m, 3.9 μ m로 최대를 나타냈으며, 1.0g/L이상의 농도에서 재분산이 이루어져, ASPO, ASSO를 첨가했을 때 저농도에서 응집, 재분산이 일어나는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 농도의 증가와 함께 제타전위의 변화도 같은 경향을 나타내고 있다. 한편, 0.5mmol/L의 α -Fe₂O₃ 용액에 올리고머 계면활성제를 첨가시킨 경우의 평균입경 및 제타전위의 변화를 Fig 3~4에 도시하였다.

결과는 TiO₂와 마찬가지로 올리고머 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 안료입자의 응집, 재분산이 관찰되었으며, 제타전위의 변화도 +50mV ~ -45mV로 절대값의 감소가 관찰되었다. 그러나 TiO₂와 비교하여 훨씬 저농도

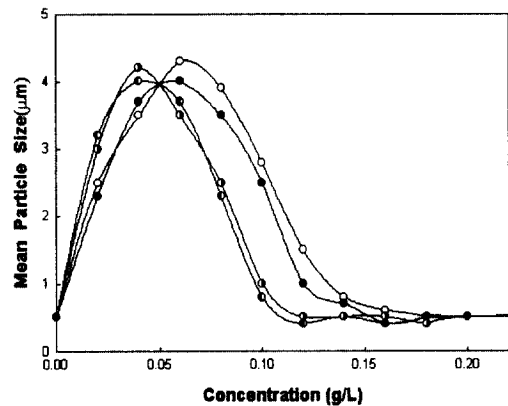


Fig. 3. Mean particle size of iron oxide with surfactant concentration in the suspension (○:ASLO ●:ASMO ◐:ASPO ◑:ASSO).

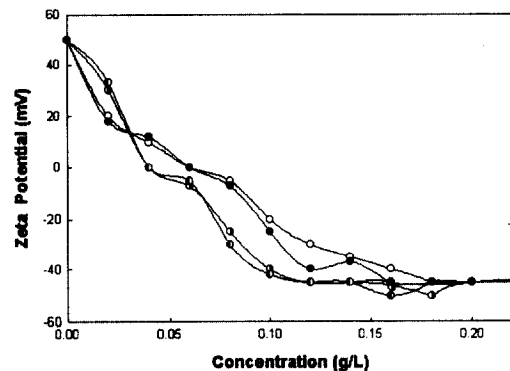


Fig. 4. Zeta potential of iron oxide with surfactant concentration in the suspension (○:ASLO ●:ASMO ◐:ASPO ◑:ASSO).

에서 응집 및 재분산이 이루어 짐이 관찰되었다. 즉, 구상입자인 α -Fe₂O₃ R-110-A의 경우 0.04~0.06g/L에서 평균 입경이 4.3~4.0 μ m로 최대값을 나타냈으며, 0.12~0.18g/L 범위에서 재분산이 이루어지는 것이 관찰되었다. 마찬가지로 농도의 증가와 함께 제타전위의 변화도 같은 경향을 나타내고 있다. 이처럼 안료입자의 응집, 재분산 과정이 제타전위의 값이 양(+)에서 음(-)의 값으로 변하면서 이루어지는 것으로 볼 때 계면활성제의 이중흡착 메커니즘에 따른 분산성의 변화¹⁴⁾로 설명할 수 있다. 즉, AlCl₃ 또는 FeCl₃에 분산된 안료입자 표면은 처음에 양이온의 흡착에 의해 큰 양(+) 전하를 갖지만, 올리고머 계면활성제를 첨가하

면 음(-)전하를 갖는 친수부분이 입자쪽, 탄화수소기를 바깥쪽으로 향하여 올리고머 계면활성제 분자가 입자표면에 단분자 흡착하여 입자의 전하를 중화하기 때문에 입자는 서로 응집하지만 올리고머 계면활성제의 농도를 증가시키면 탄화수소 사슬간의 반데르 발스 인력에 의해 올리고머 계면활성제 분자의 이중흡착이 일어나고, 이 경우 음(-)전하를 갖는 친수부가 바깥쪽으로 향하여 배향하기 때문에 입자는 음(-)전하를 가지며 입자간의 전기적 반발에 의해 입자는 재분산 한다. 한편, 이들의 분산성을 비교하기 위해서 일반적인 음이온성 계면활성제인 SDS를 이용하여 안료의 분산성을 비교 검토하였다. 즉, 0.2mmol/L의 $AlCl_3$ 용액에 분산시킨 TiO_2 R-820에 SDS를 첨가한 경우의 입자의 평균입경 및 제타전위의 변화를 Fig 5~6에 도시하였다.

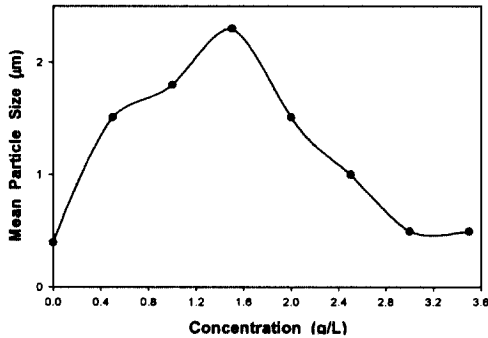


Fig. 5. Mean particle size of iron oxide with the concentration of SDS in the suspension (●:iron oxide).

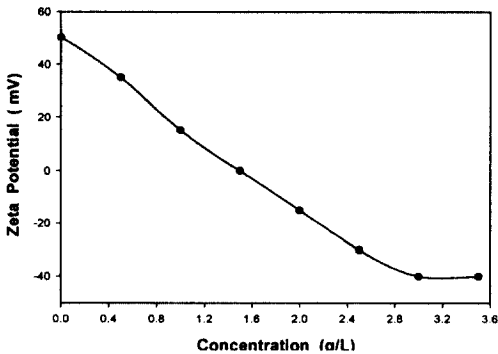


Fig. 6. Zeta potential of iron oxide with the concentration of SDS in the suspension (●:iron oxide).

SDS를 첨가한 경우, 올리고머형 계면활성제를 첨가한 경우와 달리 훨씬 고농도인 1.5g/L에서 최대입경 2.3 μ m를 나타냈으며, 3.0g/L의 농도에서 재분산이 관찰되었으며, 제타전위의 변화도 0.5~4.0g/L의 고농도 범위에서 +40~-40mV의 절대값의 변화가 관찰되었다. 또한 0.5mmol/L의 $FeCl_3$ 용액에 분산시킨 $\alpha-Fe_2O_3$ R-110-A에 SDS를 첨가한 경우의 입자의 평균입경 및 제타전위의 변화를 Fig 7~8에 도시하였다.

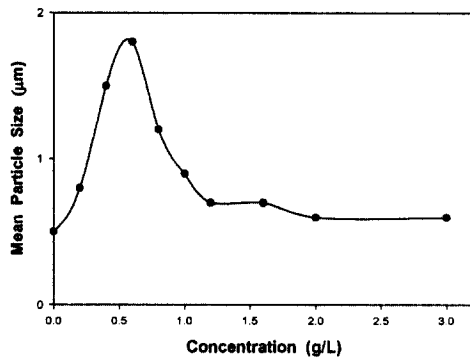


Fig. 7. Mean particle size of TiO_2 with the concentration of SDS in the suspension (● ; TiO_2).

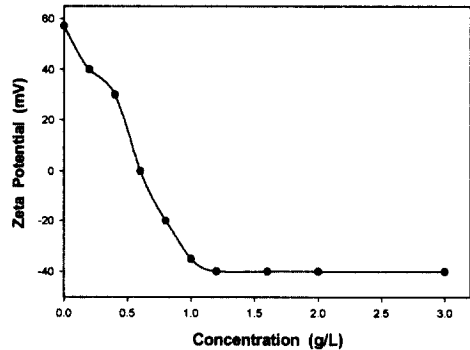


Fig. 8. Zeta potential of TiO_2 with the concentration of SDS in the suspension (● ; TiO_2).

SDS를 첨가한 경우, TiO_2 와 마찬가지로 올리고머형 계면활성제를 첨가한 경우와 달리 고농도에서 입자의 응집 및 재분산이 되는 것을 알 수가 있다. 즉, 1.5g/L의 농도에서 최대 입자경 1.8 μ m를 나타내며, 1.2g/L의 농도에서

재분산 되는 것이 관찰되었다. 제타전위의 변화 역시 0.2g/L~1.2g/L의 고농도 범위에서 +40~-40mV의 절대값의 변화가 관찰되었다. 각 안료입자에 대한 올리고머형 계면활성제와 SDS와의 분산작용에 대하여 비교하기 위해서 각각의 최대응집 농도 및 재분산 농도를 비교하면 TiO₂ R-820의 경우 4종의 올리고머형 계면활성제의 최대 응집농도는 0.3~0.4g/L, 재분산 농도는 1.0~1.4g/L의 저농도 영역에서 이루어지지만, SDS의 경우 최대 응집농도가 1.5g/L, 재분산 농도는 3.0g/L의 고농도 영역에서 응집 및 재분산이 되는 것을 알 수 있었으며, α -Fe₂O₃ R-110-A 경우 역시 4종의 올리고머형 계면활성제의 최대 응집농도는 0.4~0.06g/L, 재분산 농도는 0.16~0.18g/L의 저농도 영역에서 이루어지지만, SDS의 경우 최대 응집농도가 0.6g/L, 재분산 농도는 1.2g/L의 고농도 영역에서 응집 및 재분산이 되는 것을 관찰 할 수 있었다. 따라서 올리고머형 계면활성제를 이용할 경우가 SDS를 이용할 때 보다 훨씬 저농도에서 응집, 재분산 과정이 일어남을 알 수 있다. 한편, 4종의 올리고머형 계면활성제의 안료 분산성을 비교하면 ASLO, ASMO 올리고머형 계면활성제보다 ASPO, ASSO 올리고머형 계면활성제보다 고농도에서 재분산이 일어나며, 이는 올리고머형 계면활성제 분자 속의 측쇄알킬기의 탄소수가 안료의 분산성에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Lauric acid, myristic acid, palmitic acid, steric acid 과 allyl alcohol을 이용하여 합성한 지방산 알릴에스테르류의 중합반응을 통해 얻어진 지방산 알릴에스테르 올리고머 류에 술폰화하여 얻어진 알파 술폰 지방산 알릴 에스테르 올리고머 류 4종을 분산제로 이용하고 일반적인 음이온성 계면활성제인 도데실황산 나트륨(SDS)을 이용하여 TiO₂과 산화철입자의 수중에서의 평균입경 변화와 제타전위의 변화를 측정하여 입자의 분산성을 비교검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 올리고머형

계면활성제의 최대응집농도는 이산화티탄의 경우 0.3~0.4g/L, 재분산 농도는 1.0~1.4g/L의 저농도 영역에서 이루어지지만, SDS의 경우 최대 응집농도가 1.5g/L, 재분산 농도는 3.0g/L의 고농도 영역에서 응집 및 재분산이 되고, 또한, 산화철의 경우 올리고머형 계면활성제의 최대응집농도 0.04~0.06g/L, 재분산 농도는 0.16~0.18g/L의 저농도 영역, SDS의 경우 최대 응집농도가 0.6g/L, 재분산 농도는 1.2g/L의 고농도 영역에서 응집 및 재분산이 되는 것으로 보아 올리고머형의 계면활성제가 일반적인 음이온성 계면활성제인 SDS보다 안료 분산성이 우수함을 알 수 있었으며, 환경보호 측면에서 우수한 분산제임을 확인하였다. 한편, 올리고머형 계면활성제 중에서 측쇄알킬기의 탄소수가 16인 ASSO가 탄소수 12인 ASLO보다 우수한 안료 분산성을 나타냈으며, 이는 안료의 분산성에 측쇄알킬기의 탄소수가 많은 영향을 준다는 것을 의미하는 것이다.

참고문헌

1. 景山, 小林, *色材*, **64**(9), 572~579 (1991).
2. R. J. Akers and P. W. Piley, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 162 (1974).
3. N. Moriyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 303 (1975).
4. W. Carr, *J. Oil. Chem. Assoc.*, **54**, 155 (1971).
5. S. Kumagai and S. Fukushima, *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 227 (1974).
6. 富岡, 江角, *色材*, **55**(8), 546 (1982).
7. 石上, 山崎, *色材*, **54**, 671(1981), **55**, 546 (1982).
8. B. G. Hays, U.S. Patent, 4,929,279 (1990).
9. D. A. Kanelas, D. E. Betts, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **29**(8), 2818 (1996).
10. J. Wa, J. H. Harwell, and E. A. Orear, *Langmuir*, **3**, 531 (1987).
11. 南基大, 鄭魯喜, 盧承鎬, *韓國油化學會誌*, **6**(2), 45 (1989).

12. W.S. Port, J. H. Hansen, and E. F. Jordan, *J. Poly. Sci.*, **7**, No.2-3, 207 (1950).
13. J. K. Weil, R. G. Bistline, Jr., and A. J. Stirton, *Org. Syn. Coll.*, **4**, 862 (1963).
14. E. Matijevec and R. H. Ottewill, *J. Colloid Interface Sci.*, **13**, 242 (1958).