

## Fatty alcohol을 이용한 음이온 술포산계 계면활성제의 합성 및 물성

조정은 · 신혜린 · 정노희<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 공업화학과, 청주, 28644  
(2018년 6월 15일 접수: 2018년 9월 21일 수정: 2018년 9월 28일 채택)

## Synthesis and Properties of Anionic Sulfonate Surfactants Using Fatty Alcohol

Jung-Eun Cho · Hye-Lin Shin · Noh-Hee Jeong<sup>†</sup>

*Dept. of Engineering Chemistry, Chungbuk National University  
Cheongju 28644, Korea*

*(Received June 15, 2018; Revised September 21, 2018; Accepted September 28, 2018)*

**요약** : 본 연구에서는 지방 알코올을 이용하여 탄소 길이에 따른 술포산계 음이온 계면활성제를 합성하였으며, 합성한 계면활성제들의 구조를 FT-IR과 <sup>1</sup>H NMR 분석을 통하여 확인하였다. 음이온 계면활성제의 임계미셀농도(critical micelle concentration: cmc)는 10<sup>-5</sup>~10<sup>-3</sup>mol/L이며, 임계미셀농도에서의 표면장력 값은 26~32 mN/m이었다. 합성한 술포산계 계면활성제의 분자당 최소 영역값은 1.68~1.30nm<sup>2</sup>이다. 음이온 계면활성제의 분자당 최소 영역이 감소하였다. 합성한 계면활성제의 물성은 임계미셀농도, 기포력, 유화력, 접촉각을 측정하였다.

*주제어* : 고급 알코올, 음이온 계면활성제, 임계미셀농도, 기포력, 유화력

**Abstract** : In this study, surfactants were synthesized using fatty alcohols of 8, 10, 12 and 14 carbon chains length. The structures of the synthesized surfactants was confirmed by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR analysis. The surface tension of the diluted surfactant was measured as 26~32 mN/m depending on the carbon length and the critical micelle concentration was measured as 10<sup>-3</sup>~10<sup>-5</sup>mol/L. The minimum value per molecule of the synthesized sulfonic acid surfactant is 1.68 to 1.30 nm<sup>2</sup>.

The physical properties of the synthesized surfactants were determined by measuring the critical micelle concentration, foaming power, emulsifying stability, and contact angle.

*Keywords* : Fatty alcohol, Anionic surfactant, Critical micelle concentration, Foaming property, Emulsion stability

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: nhjeong@chungbuk.ac.kr)

## 1. 서론

계면활성제는 용액 속에서 계면에 흡착하여 그 표면장력을 감소시키는 물질이다. 보통 1분자 속에 친유기와 친수기가 함께 들어 있는 양쪽 친매성인 물질은 계면활성제가 될 수 있다[1].

계면활성제는 친수기의 종류에 따라서 물에 녹았을 때 음이온 또는 양이온으로 해리되는 이온성 계면활성제와, 이온으로 되지 않는 비이온성 계면활성제로 분류된다[2]. 그 중, 음이온 계면활성제는 세계 총 생산량의 60 % 이상을 차지하고 있어 일상생활에서 가장 많이 사용한다. 세제, 비누와 같은 경우 세정작용과 기포형성 작용이 우수하여 음이온 계면활성제를 가장 많이 이용되고 있다[3]. 음이온 계면활성제 지방산 메틸 에스터 설포네이트(anionic surfactant fatty acid methyl ester sulfonate)는 생물학적 오일로 사용되며, 우수한 표면활성 및 자기조립 거동(self assembly behavior)로 인하여 화학적 산업에 널리 사용된다[4]. 대표적으로 합성 음이온 계면활성제는 alkylbenzenesulfonates (ABS), etoxylated alkyl sulfates (AES) 및 alkyl sulfates (AS)가 사용되고 있다. 이 물질들은 세제, 가정용 및 산업용 청소용품, 화장품, 의약품에 주로 사용되고 있지만 환경 및 독성 문제에 영향을 미치고 있다[5]. 술폰산염은 음이온성 계면활성제 중에서도 가장 대표적인 석유계 계면활성제로서 다양한 산업용 제품에서 유화제, 분산제, 장력 억제제, 세제, 부유보조제로 사용되고 있다[6]. 또한, 이 성분들은 지극히 낮은 계면장력을 얻을 수 있고 가격 또한 가장 저렴하기 때문에 널리 사용되고 있다[7]. 1940년대 말에서 50년대 초에는 처음 개발된 합성세제의 성분인 ABS(alkyl benzene sulfonate)는 세정력이 우수하고 경수에서 내성이 좋아 비누를 대체하게 되었으나, 탄소사슬의 가지로 인해 생분해가 되지 않는 환경문제로 인해 사용이 규제되었다[8, 9]. 따라서, 탄소사슬에 가지가 없는 LAS(linear alkylbenzene sulfonate)가 이를 대체하게 되었고, 오늘날 가정용 및 산업용으로 널리 사용되고 있다[10-12].

본 연구에서는 탄소의 개수가 8, 10, 12, 14인 fatty alcohol과 allyl bromide를 이용해 중간체를 합성하고, 그 물질과 sodium bisulfite를 반응시켜 alkyl oxy propyl sulfonate(AOPS)를 합성하였다. 그리고 이 합성화합물을 FT-IR분석과  $^1\text{H-NMR}$ 을 이용해 구조를 확인하였으며, 합성화합물의 탄

소사슬 길이에 따른 계면물성을 비교하기 위해 표면장력, 임계미셀농도, 유화력, 기포력의 물성을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료 및 장치

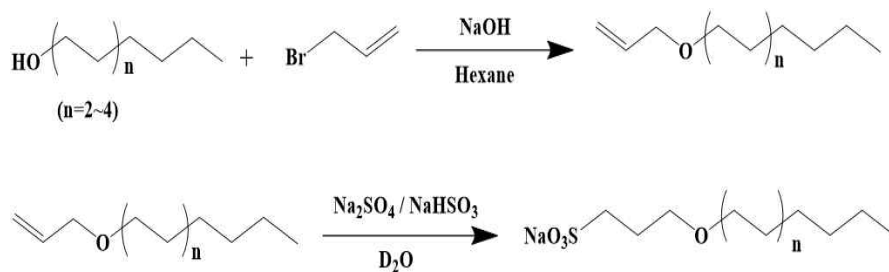
본 실험에 사용된 알코올은 순도 99 % 이상의 옥탄올(n-octanol), 데칸올(n-decanol), 도데칸올(n-dodecanol), 테트라데칸올(n-tetradecanol)은 TCI Chemical Co. 에서 구입하여 정제없이 사용하였다. Potassium hydride, sodium hydride, sodium chloride, hexane, ethyl alcohol, sodium sulfite anhydrous, tetrabutylammonium bromide, sodium sulfite, sodium bisulfite는 Samchun Pure Chemical Co.에서 구입하였으며, allyl bromide는 Junsei Chemical Co.에서 각각 구입하여 정제없이 사용하였다.

### 2.2. alkyl oxy propyl sulfonate(AOPS)

#### 음이온 계면활성제 합성

500 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 옥탄올(1 mol), allyl bromide(1 mol), NaOH(1 mol), tetrabutylammonium bromide(0.025 mol)과 핵산을 넣고 65 °C에서 3시간 정도 교반 시킨 후, 5 % 염화나트륨 수용액으로 2회 추출 후 회전증발기를 이용하여 octyl allyl ether를 얻을 수 있다. 데칸올, 도데칸올, 테트라데칸올은 위의 방법과 동일한 물비를 넣어 반응을 하여 alkyl allyl ether를 합성한다. 98 % 이상의 순도를 얻는다. 술폰화 반응은 위의 반응에서 합성한 octyl allyl ether(1 mol), sodium sulfite(0.5 mol), sodium bisulfite(0.5 mol)을 500 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 넣고 증류수와 에탄올을 각각 100 mL 을 넣고 65 °C 에서 5 시간 정도 교반 시킨다 (Scheme 1). Decyl, dodecyl, tetradecyl allyl ether의 술폰화 반응은 동일 물비, 동일 온도에서 반응한다. 98 % 이상의 순도를 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  3.56-3.52 (2H,m), 3.43-3.41(2H,m), 2.92-2.88(2H,m), 1.99-1.95(2H,m), 1.56-1.53(2H,m), 1.27-1.25 (10H,m), 0.86-0.82(3H,m)



Scheme 1. Synthesis route of synthesized anionic surfactants.

Table1. Chemical Structure and Characteristics of Synthesized surfactants (SF)

$\text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OR}$				
SF	R	Molecular mass (g/mol)	Yield (%)	Purity (%) (from NMR)
AOPS-8	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	274.12	98	99
AOPS-10	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	302.40	96	99
AOPS-12	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	330.46	96	99
AOPS-14	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	358.51	95	99

### 2.3. 구조 분석

계면활성제의 구조 분석에는 FT-IR(480 plus, Jasco), <sup>1</sup>H-NMR(Avance 500 MHz, Bruker)을 사용하였다. 합성 물질의 구조를 확인하기 위해 Bruker Co.의 수소핵자기공명분석기 <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C NMR DPX-500을 사용하였으며, 실온에서 측정하여 내부 표준물질로는 tetramethylsilane(TMS) 용매 사용하여 δ 단위(ppm)로 표시하였다. Jasco Co.의 적외선 분광광도계 FT-IR 480 plus 를 사용하였다.

### 2.4. 물성 평가

계면활성제의 표면장력 측정은 Wilhelmy plate 법을 이용하여 25 °C에서 10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup> mol/L농도 범위 내에서 계면활성제 수용액을 만든 후 표면장력계를 이용하여 3회 측정 후 평균값으로 하였다. 계면활성제 농도 증가에 따라 더 이상 표면장력 값이 변하지 않는 농도를 계면활성제의 cmc 값으로 결정하였다[13-15]. 기포력 측정은 KSM ISO 696:2008의 규정에 따라 Fig. 1에 나

타낸 것과 같이 Ross-Miles법에 의한 기포력 측정 장치를 사용 하여 25 °C에서 0.1 wt%의 수용액의 기포력을 3회 반복 측정된 값의 평균치를 나타내었으며, 5분 지난 후 거품의 높이를 측정하여 거품의 안정도로 표시하였다[16]. 유화력 측정은 Rosano와 Kimura의 방법을 개량하여 측정하였다. 200 mL 비커에 0.1 wt% 농도의 시료가 용해된 수용액 50 mL 와 식물유인 대두유와 유기용매인 벤젠을 50 mL취하고 호모게나이저를 이용하여 3000 rpm에서 10분간 교반시켰다. 유화된 액체를 100 mL의 메스실린더에 넣고 실온에서 방치한 다음 일정시간마다 유화된 액상 전체 부피에 대한 감소비율을 구하여 유화력으로 표시하였다. 접촉각(contact angle)은 pendant drop tensiometer(DSA100, Kruss, Germany)를 사용하여 시료 부터 3.0 μL을 슬라이드 글라스에 떨어뜨린 3초 후부터 10초간 측정된 평균값으로부터 구하였다.

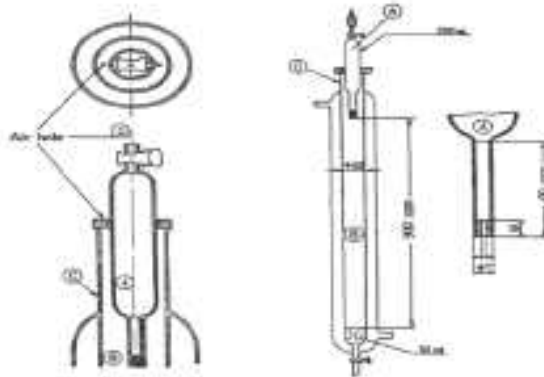


Fig. 1. Apparatus for Ross-Miles foaming power test.  
 A : Foam pipet B : Foam receiver  
 C : Vertical tube D : Rubber stopper

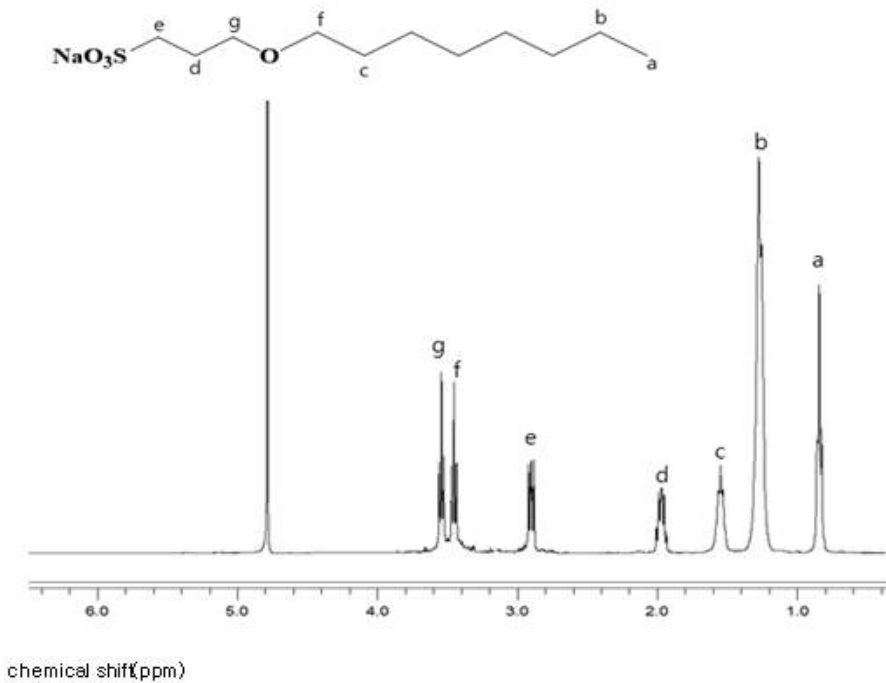


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR chemical shift of AOPS-8.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. FT-IR에 의한 합성 계면활성제의 분석

합성한 계면활성제의 구조를 확인하기 위한 FT-IR의 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 합성결과물들의 특징으로 합성된 계면활성제

AOPS-n의 FT-IR을 보면 메틸기의 C-H 신축 진동피크가 1250 cm<sup>-1</sup> 부근에서 강하게 나타났다. 에테르의 -O- 신축진동 피크가 800 cm<sup>-1</sup>에서 나타났다. 이러한 사실들로부터 AOPS-n이 합성되었음을 확인하였다.

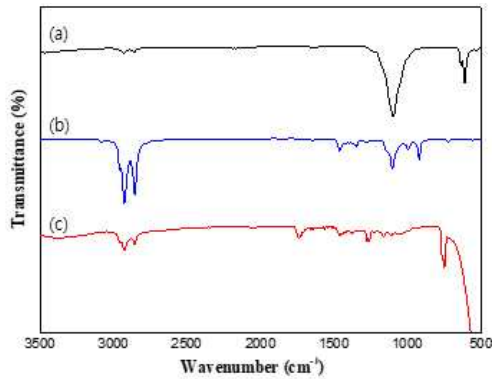


Fig. 3. FT-IR spectra (a) synthesized surfactants, (b) alkyl allyl ether, (c) fatty alcohol.

### 3.2. 표면장력 및 임계미셀농도

합성 계면활성제의 임계미셀농도는 농도에 따른 표면장력을 측정한 결과로부터 구하였다. 네 가지의 합성한 계면활성제는 탄화수소 사슬 길이 8, 10, 12, 14를 변화시켜 측정하였다. AOPS-n의 임계미셀농도(cmc)의 값은  $1.86 \times 10^{-3} \sim 6.46 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 로 탄소 길이의 증가에 따라 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 임계표면장력은 26.4 ~ 39.07 mN/m로 탄소 길이가 증가함에 따라 Fig. 4에서와 같이 임계표면장력 또한 증가하는 것을 알 수 있다.

따라서, 소수성 부분의 탄소수가 증가할수록 임계미셀농도는 낮은 농도를 나타냄을 알 수 있다. 탄소 길이에 따라  $-\log \text{ cmc}$  값은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 최대 표면 초과 농도( $\Gamma_{\max}$ )와 분자당 최소 영역( $A_{\min}$ )에 관하여 식 (1)에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \Gamma_{\max} &= (1/RT)(-d\gamma/d\ln C)_T \\ &= (4.606RT)^{-1}(-\partial\gamma/\partial\log C)_T \quad (1a) \\ A_{\min} &= 10^{14}/(N\Gamma_{\max}) \quad (1b) \end{aligned}$$

R은 이상기체상수 8.314J/mol, T는 켈빈 온도,  $\gamma$ 는 log C에 대한 표면장력 기울기를 나타낸다. N은 아보가드로 수 ( $6.023 \times 10^{23}$ )이다. 탄소의 길이가 길어질수록 분자 당 면적은 감소하는 것을 알 수 있다. AOPS-n의 분자당 최소 영역값은 1.68, 1.52, 1.39, 1.30 nm<sup>2</sup>이다. 음이온 계면활성제의 분자당 최소 영역이 감소하는 것을 알 수 있다.

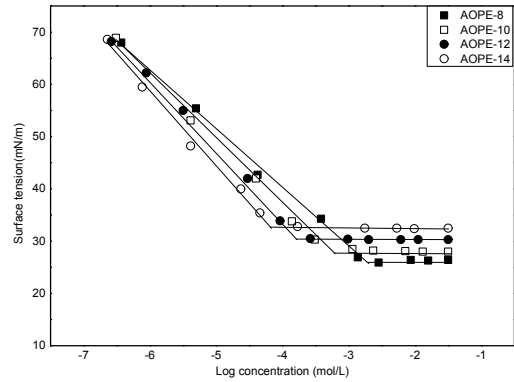


Fig. 4. Surface tension vs. concentration for the synthesized surfactants.

### 3.3. 기포력

Fig. 5에서 AOPS-n의 초기 기포 높이는 AOPS-8은 0.9 cm, AOPS-10은 3.1 cm, AOPS-12은 6.9 cm, 그리고 AOPS-14은 6.6 cm이며, 5분 후의 기포높이는 AOPS-8은 0.5 cm, AOPS-10은 1.1 cm, AOPS-12는 6.1 cm,

Table 2. Surface properties of Synthesized surfactants(SF) Measured at 25 °C

SF	$\gamma_{\text{cmc}}$ (mN/m)	cmc (mol/L)	$\Gamma_{\max}$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$A_{\min}$ (nm <sup>2</sup> )
AOPS-8	26.06	$1.86 \times 10^{-3}$	0.99	1.68
AOPS-10	27.71	$6.17 \times 10^{-4}$	1.09	1.52
AOPS-12	30.31	$1.55 \times 10^{-4}$	1.20	1.39
AOPS-14	32.82	$6.46 \times 10^{-5}$	1.27	1.30

AOPS-14는 3.1 cm 높이를 나타내었다. AOPS-12는 5분 후에도 비교적 큰 기포높이를 가지고 있어 기포안정성이 우수한 것을 확인하였다.

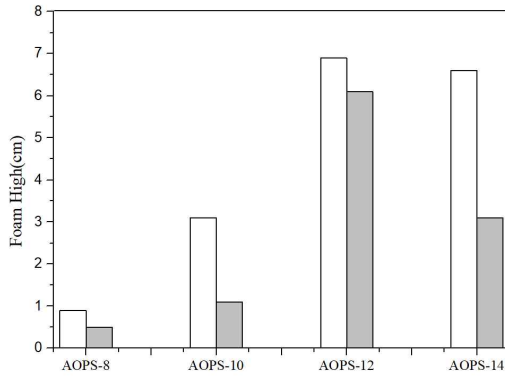


Fig. 5. Foaming power and stability of AOPS-n.

3.4. 유화력

AOPS-n은 200 mL의 비커에 0.1 % 농도의 시료수용액 50 mL를 취하고 유기 용제 또는 식물유를 50 ml를 취해 호모게나이저를 이용하여 교반하면 에멀전 형태가 된다. 시간이 지날수록 시료 수용액은 하층으로 분산상의 오일은 상층으로 층분리 되는데 이때 초기 전체용적에 대한 유화상의 비를 측정하였다. 유기용매인 벤젠에 대한 유화력을 평가는 시간의 흐름에 따라 완만한 유화용적 비의 감소를 볼 수 있었다. Fig. 6과 Fig. 7에서 4 가지 계면활성제를 비교하였을 때, AOPS-12가 가장 우수한 유화력을 보였다. 식물유인 콩기름에 대한 유화력을 평가하였는데, 4 가지 계면활성제 중 가장 우수한 유화력은 벤젠에서 AOPS-12가 가장 우수한 유화력을 보였다. 유기용매와 식물유를 비교해 본다면 대체로 식물유에서 보다 유기용매에서 우수한 유화력을 보여 유화안정성이 우수한 것을 알 수 있었다.

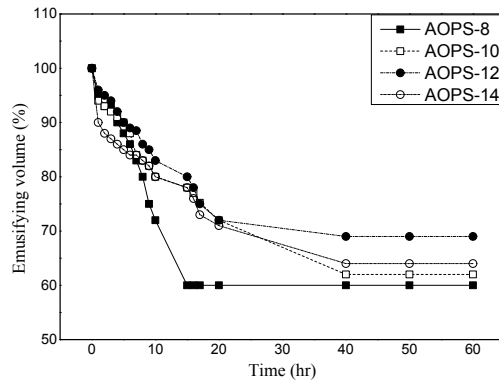


Fig. 6. Emulsifying volume of benzene used synthesized surfactants.

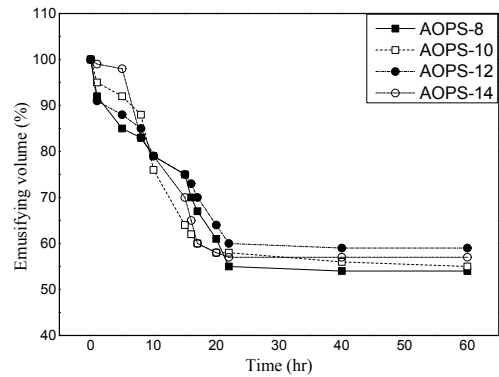


Fig. 7. Emulsifying volume of soybean oil used synthesized surfactants.

3.5. 접촉각

Pendant drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정하였으며, 탄소 길이에 따라 Fig. 8에서 합성한 음이온 계면활성제의 접촉각은 50°, 42.3°, 35.1°, 20.6°로서 탄소 길이가 증가할수록 접촉각이 작음을 알 수 있다. 이는 탄소 길이 즉 소수성 길이가 증가할수록 친수기의 성질이 감소하기 때문이다.

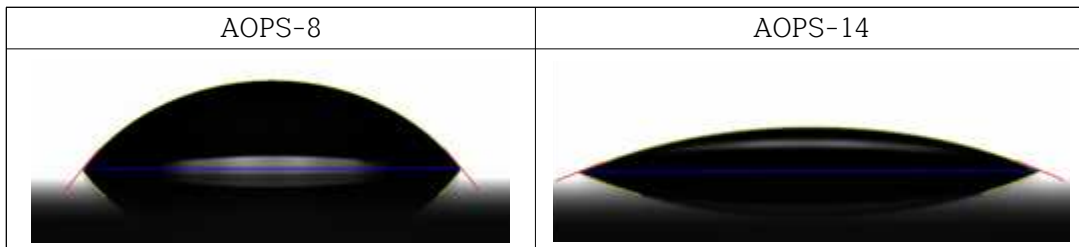


Fig. 8. contact angle of synthesized surfactants.

#### 4. 결론

본 연구에서는 탄소사슬길이에 따른 고급 알코올을 이용하여 술포화 반응을 통해 AOPS의 음이온 계면활성제를 합성하였다.

1. 합성 계면활성제의 수율은 95 ~ 98 %으로 얻어졌으며,  $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 순도 99 %임을 확인하였다.
2. 합성한 계면활성제의 임계미셀농도 및 표면장력은 소수부의 알킬기의 사슬이 증가함에 따라  $1.86 \times 10^{-3} \sim 6.46 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  범위에서 26.4 ~ 39.07 mN/m로 측정되었고, 이를 통해 알킬기의 길이가 길어질수록 표면장력 값은 증가하고 임계미셀농도는 감소하는 경향을 나타냈었으며, 분자당 최소 영역 값 또한 감소하는 것을 확인하였다.
3. 기포력은 탄소수 12개일 때 합성한 계면활성제가 우수한 기포력을 가지는 것을 확인하였다. 또한, AOPS-n 의 유화력은 유기용매에서 우수한 유화력을 보여 유화안정성이 우수한 것을 알 수 있었다.
4. 1 wt% 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정하였을 때, 탄소의 길이가 증가 할수록 접촉각이 작아짐을 알 수 있었다.

#### References

1. J.S. Park, J.C. Lim, "Investigation on a zwitterionic surfactant having ethylene oxide", *Appl. Chem. Eng.*, Vol.10, No.2 pp. 605-608, (2006).
2. N.H. Jeong, S.S. Park, H.K. Jeong, K.H. Cho, K.D. Nam, "The synthesis of anionic oligomer surfactant with  $\alpha$ -sulfo alkanolic acid", *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry.*, Vol.4, No.2 pp. 381-392 (1993).
3. R. Yao, J. Qian, H. Li, A. Yasin, Y. Xieb, H. Yang, "Synthesis and high-performance of a new sarcosinate anionic surfactant with a long unsaturated tail". *RSC Adv.*,

- Vol.4, pp. 2865-2872 (2014).
4. Y. Jin, S. Tian, J. Guo, X. Ren, X. Li, S. Gao. "Synthesis, characterization and exploratory application of anionic surfactant fatty acid methyl ester sulfonate from waste cooking oil". *J. Surfactants Deterg.* Vol.19, pp. 467-475 (2016).
5. Cserháti T, Forgács E, Oros G. "Biological activity and environmental impact of anionic surfactants". *Environment International.* Vol.28, No.5 pp. 337-348 (2002).
6. S. Lee, B.J. Kim, J.G. Lee, J.C. Lim, "Synthesis and Characterization of Interfacial Properties of sorbitan Laurate surfactant", *Appl. Chem. Eng.*, Vol.22, No.1 pp. 37-44 (2011).
7. Matthew J. Scott, Malcolm N. Jones, "The biodegradation of surfactants in the environment", *Biochimica et Biophysica Acta.*, Vol.1508, No.1 pp. 235-251 (2000).
8. D.H. Kim, S.K. Chang, S.W. Park, "Surfactants", *J Anal Sci Technol.*, Vol.13, No.2 pp. 27-48 (2000).
9. J.C. Lim, B.J. Kim, K.Y. Choi, "A study on synthesis of glycidol based nonionic surfactant", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol.50, No.2 pp. 282-291 (2012).
10. Geng T, Zhang C, Jiang Y, Ju H, Wang Y, "Synergistic effect of binary mixtures contained newly cationic surfactant: Interaction, aggregation behaviors and application properties", *J. Mol. Liq.*, Vol.232, pp. 36-44 (2017).
11. Rybinski W, Hill K, "Alkyl polyglycosides—properties and applications of a new class of surfactants". *Angew Chem Int Ed.*, Vol.37, pp. 1328-1345 (1998).
12. Raney KH, "Optimization of nonionic/anionic surfactant blends for enhanced oily soil removal". *J Am Oil Chem Soc.*, Vol.68, No.7 pp. 525-531 (1991).
13. H.C. Kang, B.M. Lee, J.H. Yoon, M.J. Yoon, "Synthesis and surface-active

- properties of new photosensitive surfactants containing the azobenzene group". *J Colloid Interface Sci.*, Vol.231, No.2 pp. 255-264 (2000).
14. M. Zhou, J. Zhao, X. Wang, J. Jing, L. Zhou, "Synthesis and characterization of novel surfactants 1,2,3-tri(2-oxypropylsulfonate-3-alkylether-propoxy) propanes". *J Surfactants Deterg.*, Vol.16, pp. 665-672 (2013).
15. M.M. El-Shahawi, A.A.S. Shalaby, A.M.E.D. Gabre, A.E.H.M. Ghonim, "Surface active properties and biological activities of novel anionic surfactant based on oxapyridazinone derivatives". *J. Surfactants Deterg.*, Vol.19, pp. 137-144 (2016).
16. KS M ISO 696, Surface active agents measurement of foaming power modified Ross-Miles method (2008).