

정밀화학 - 7주차

계면활성제 (II)

2005. 4. 16.

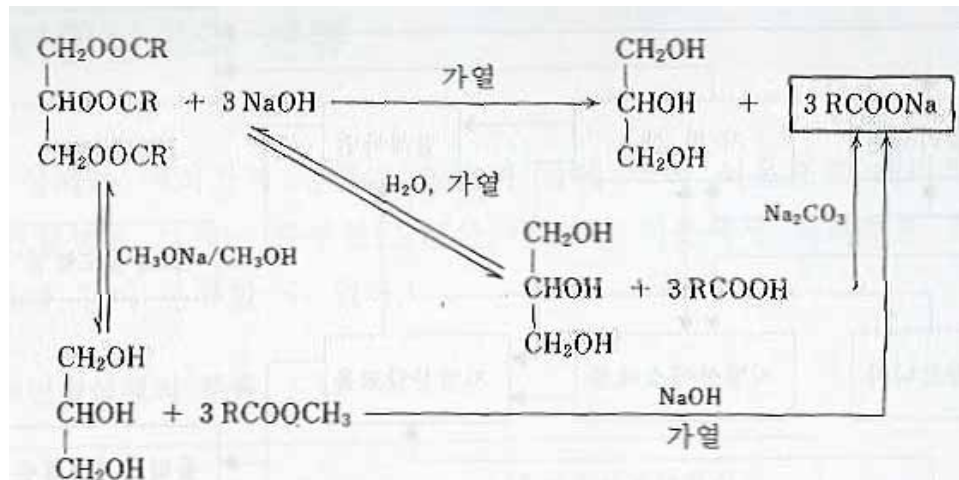


음이온 계면활성제

- 수중에서 해리하여 생기는 음이온이 수용액의 표면에 흡착되어 표면장력을 저하.
- 생산량이 가장 많음 (세제, 비누).
- 친수부분이 카르복실기, 황산, 인산기로 이루어져 있으며 이들이 나트륨, 칼륨, 암모늄, 아민 등으로 중화된 것이 이용된다.

1) 비누

비누는 최고로 오래된 음이온성 계면활성제이고 장쇄지방산의 알칼리 금속염이고, 주로 유지의 가성소다에 의한 비누화(saponification) 또는 지방산 메틸에스테르의 비누화에 의해 제조된다.



음이온 계면활성제

- 비누종류 : 목욕용(고형), 세탁용(고형, 분말), 약용, 공업용(고형, paste) 등.
- 원료
유지 : 우지, 야자유, 돈지, 팜유, 올리브유 및 피마자유 등.
첨가물 : 산화 방지제, 착색제, 향료 혹은 lanolin과 squalane 등.
- [세탁 비누] ; 내경수 첨가제-탄산나트륨, 규산나트륨(sodium silicate) 혹은 폴리인산 (polyphosphoric acid) .
[약용비누] ; 소독제 첨가.

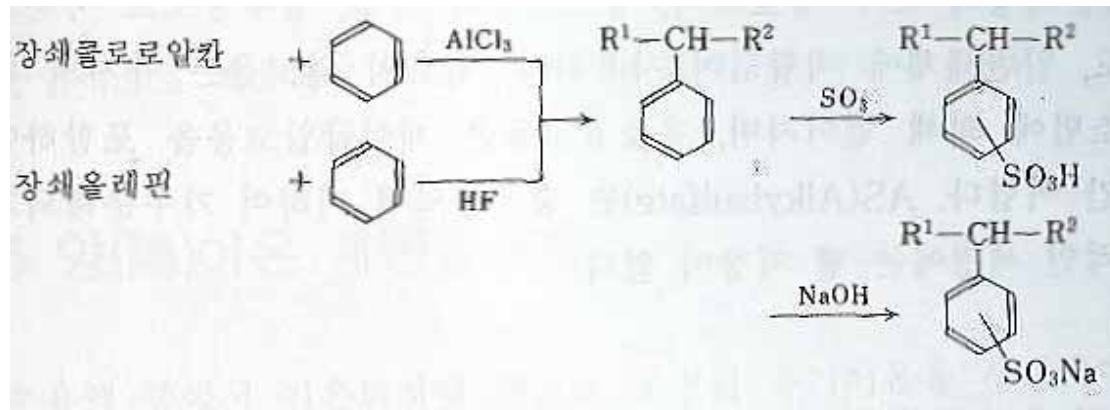
음이온 계면활성제

2) 알킬벤젠술폰산염 (LAS: Linear alkylbenzene sulfonate)

알킬벤젠: 이전 - propylene의 사량체로부터 유도(즉쇄 메틸기가 생분해성을 저하시킴).

현재 - 장쇄 클로로알칸(장쇄 알켄, 탄소수 11-13)에서 합성되는 직쇄 알킬기를 가진 알킬벤젠.

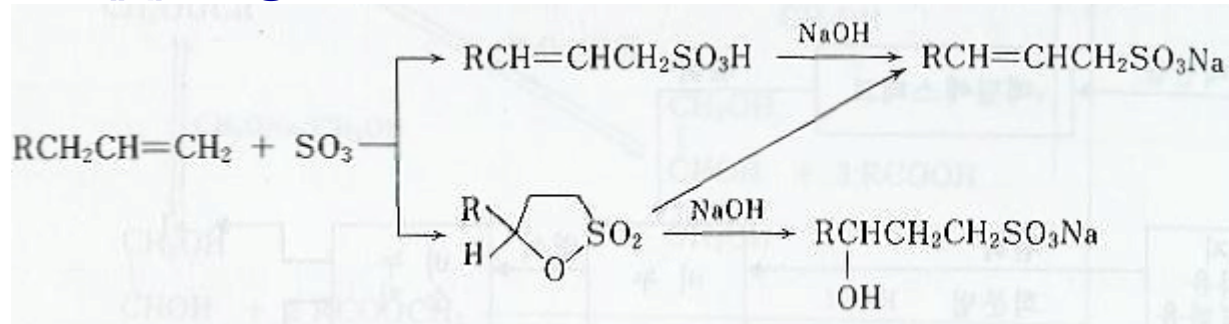
술폰화에는 무수황산 또는 sulfan (삼산화황의 삼량체) 사용



음이온 계면활성제

3) α -올레핀 술폰산염 (AOS: α -olefin sulfonate)

탄소수 15-18의 α -olefin을 무수황산으로 술폰화한 다음, 수산화나트륨으로 처리하여 제조
경수 중에서 세정력 저하가 적고 생분해성 양호
Soft 세제로 사용



4) 알킬황산에스테르염 (alkyl sulfate, AS)

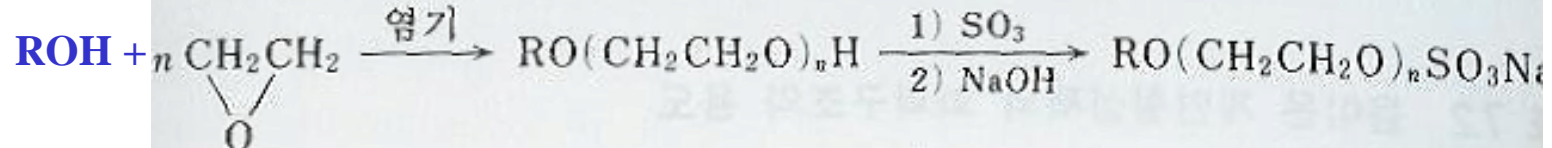
탄소수 12-18의 고급알콜을 무수황산으로 황산화한 다음, 수산화나트륨으로 중화하여 제조
세정성, 생분해성 양호
양모제품 세정, 샴푸용



음이온 계면활성제

5) 알킬에테르황산에스테르염 (alkyl ether sulfate, AES)

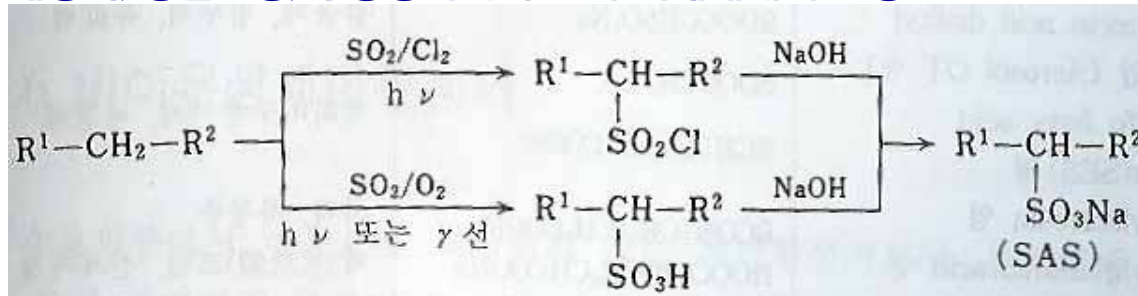
고급알콜에 에틸렌옥사이드 (EO)를 부가한 다음, 황산화, 중화시켜 얻는다.
수용성, 세정력, 기포성이 우수하여 액체세제와 샴푸로 사용된다.



6) 알칸술폰산염 (Sodium alkanesulfonate, SAS)

파라핀의 클로로술폰화 또는 sulfoxidation 으로부터 얻은 염화술폰닐과 술폰산을 수산화나트륨으로 처리

세정력, 생분해성, 수용성이 우수하여 액체세제에 사용

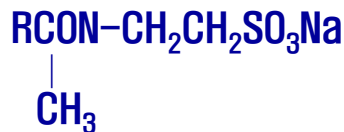


음이온 계면활성제

기타

Igepon T (N-Acyl-N-methyltaurin 염)

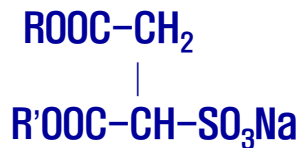
염색조제, 세정제, 분산제, 습윤제



$$\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$$
 타우린

Aerosol OT (Sulfosuccin acid dialkyl ester 염)

침투제, 습윤제, 유화제



인산에스테르염

화장품, 신체세정제



양이온 계면활성제

- 수용액에서 소수기가 양이온으로 하전하여 동종의 ion끼리 반발하고 타종의 ion과 중화하여 그 입자를 응고 시키는 성질이 있다.
- 음이온 활성제와는 달리 계면활성작용을 한다 하더라도 세제의 목적은 달성키 어렵고, 섬유, 방수유연제, 헤어린스, 매염제, 유화제, 콘크리트 방수제, 안료분산제, 살균소독제 등의 특수용도에 사용된다.
- 구조적으로는 암모늄염, 아민 유도체가 있다.

1. 아민염형 양이온성 계면활성제

특수한 경우 외에는, 제1, 제2 아민의 염을 양이온성 계면활성제로 사용하는 경우는 적다.
대표적인 아민염형 양이온성 계면활성제 ; 폴리옥시에틸렌알킬아민.

2. 제4급 알킬암모늄형 양이온성 계면활성제

테트라알킬암모늄형과 피리디늄형

피리디늄형은 일반적으로 할로겐화 알킬과 피리딘의 반응으로 합성 ; 염색 보조제, 살균제.

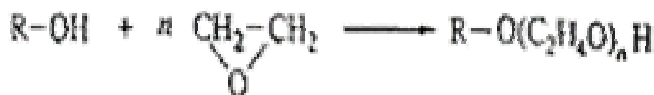
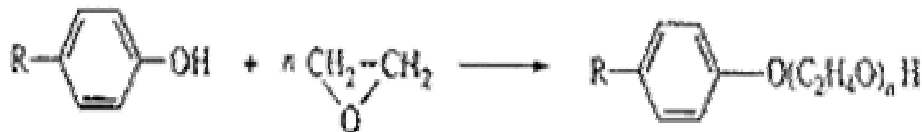


비이온 계면활성제

- 수중에서 해리되지 않음.
- 이온성에 의한 친수기를 갖는 대신 하이드록시기나 에틸렌 옥사이드기에 의한 물과의 수소결합에 의한 친수성을 갖는 계면활성제이다.
- 미국에서는 전계면활성제의 20%이상을 차지하고 있으며, 이중 50%가 섬유공업 및 세탁용으로 쓰이고, 25%가 식품공업, 25%가 살충제, 농약 등에 사용된다.
- alkali에 민감한 wool, silk 등의 정련, 표백, 염색에 대하여 매우 안정하고 효과적
- 피부에 비교적 안정하여 세정제를 제외한 대부분의 화장품에 사용된다.

1. Polyethylene glycol 유도체

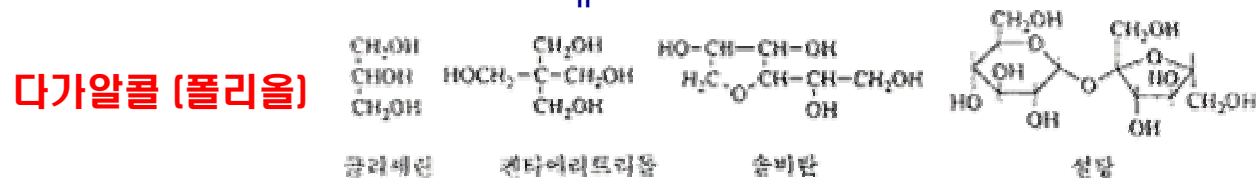
고급 알코올, 알킬페놀의 산화 에틸렌 부가물.



비이온 계면활성제

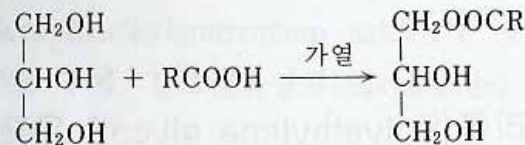
2. 다가알콜 유도체

- 글리세린 (glycerine), 펜타에리트리톨 (pentaerytritol), 솔비톨 (sorbitol), 설탕 (saccharose) 등의 폴리하이드록시 (polyhydroxy) 화합물의 부분에스테르류
- 무독, 무취, 무자극성이어서 식품첨가용으로 사용됨.
- 일반식 : $\text{RCOO- 다가알콜} - (\text{OH})_n$

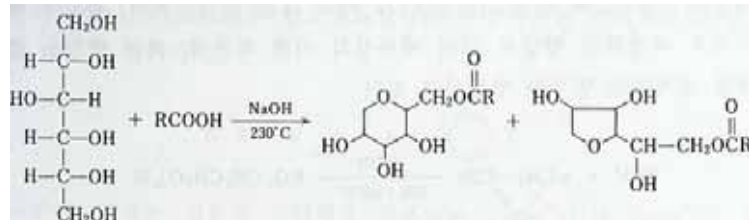


모노글리세라이드 (Monoglyceride)

글리세린과 지방산의 에스테르화



솔비탄에스테르 (sorbitan ester)

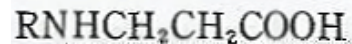


양성 계면활성제

- 1940년 경부터 1개의 분자 내에 음, 양의 양이온으로 하전한 계면활성제가 출현. 이런 계면활성제를 Amphoteric surface active agent(양성계면활성제)라 한다.
- 한 분자 내에 양이온과 음이온을 동시에 갖는 계면활성제로써 알카리에서는 음이온, 산성에서는 양이온기가 친수성을 나타낸다.
- 다른 이온계면활성제에 비하여 피부에 안전하고 세정력, 살균력, 유연효과가 뛰어나다.
- 샴푸, 화장품, 살균소독제, 섬유유연제, 연료유첨가제 등에 사용된다.

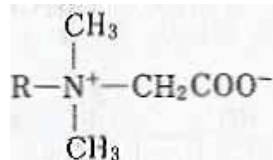
1.아미노산형

amino 산염형의 양이온

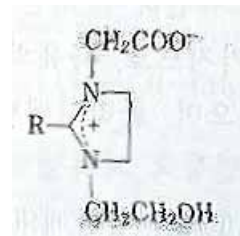


2.베타인형 양쪽성 계면활성제

4급 암모늄염형의 양이온



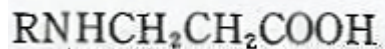
3. Imidazole가환이 4급 암모늄형의 양이온을 갖는 것



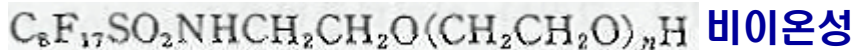
특수 계면활성제

1. 불소계 계면활성제

- Fluorocarbon 사슬을 소수기로 하는 계면활성제
- 적은 탄소수 (7-10)로 현저한 계면활성을 나타낸다
- CMC 가 적고, 내열, 내약품성이 좋다.
- 가격이 비싸다.
- 소화제, 도금액, 불소수지 유화제, 플라스틱 표면 개질제, 금속세정제 등



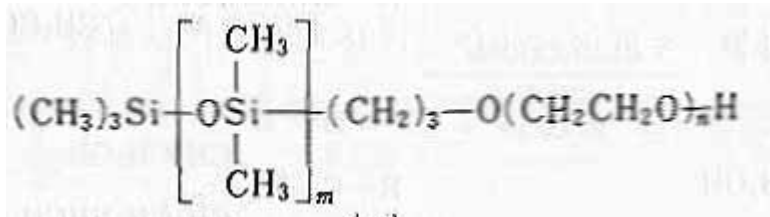
음이온성



비이온성

2. 실리콘계 계면활성제

- 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane) 에 친수기 또는 소수기를 도입한 구조
- 이형제, 소화액의 기포제, 성에방지제 등



계면활성제의 생분해성과 Biosurfactant

생분해성

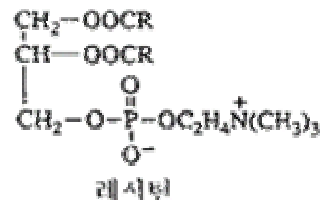
- 생분해 : 유기탄소화합물이 미생물에 의해 이산화탄소와 물로 분해
- 직쇄알칼기는 분해되기 쉽고, 분지알킬사슬은 분해가 어렵다.
- 비이온성계면활성제의 직쇄알킬의 EO 부가물은 생분해성이 좋다
- 알킬페닐형은 분지구조를 가지므로 생분해성이 떨어진다.
- EO의 사슬이 긴것은 생분해성이 떨어진다.
- 폴리하이드록시형은 분해가 쉽다.

Biosurfactant

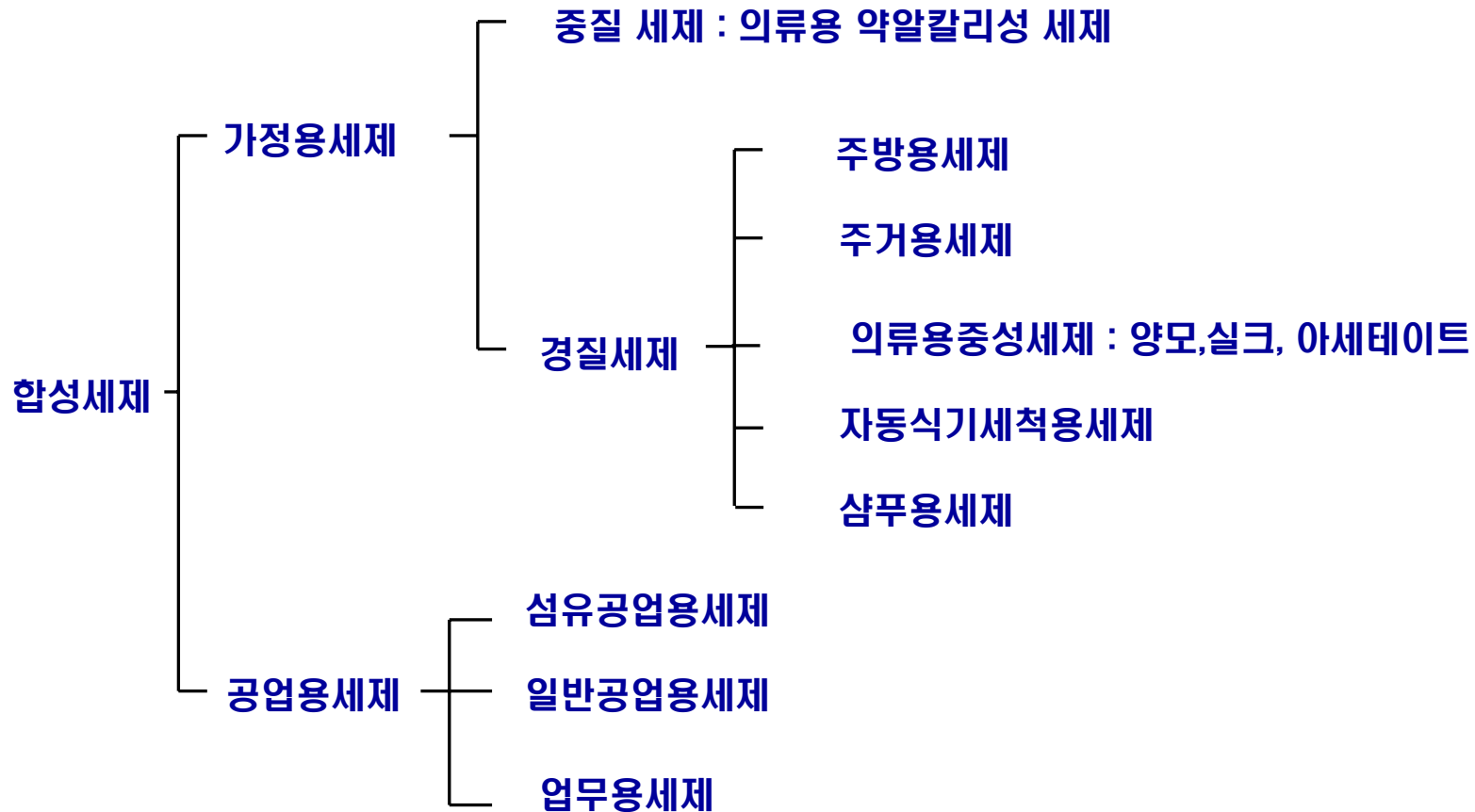
- 생체유래의 계면활성제, 미생물이 생산하는 계면활성제 (연구개발중), 생체 내에 존재하는 계면활성제 (분리정제 곤란)
- 고기능성, 천연품이라는 무공해성
- Lecithin, Saponin 등

Lecithin

계란노른자, 대두유



세제



합성세제의 배합성분

계면활성제

빌더 (builder)

세정력 증강, pH 완충작용, 킬레이트 작용, 오염물의 수중 분산작용 등 계면활성제의 표면활성을 현저하게 변화시키는 화합물

tripoly 인산나트륨을 사용하였으나 대체품으로 이온교환능력을 가진 zeolite를 사용한다.

형광증백제

염료의 일종으로 가시광선을 반사시켜서 섬유를 밝고 빛나게 한다.

재부착 방지제

섬유로부터 떨어진 오물의 재부착을 막기 위해 셀룰로오스 유도체가 첨가된다.

표백제

고온세탁의 경우 과산화붕산나트륨 (Sodium peroxoborate)

저온세탁의 경우 과산화탄산나트륨 (Sodium peroxocarbonate), 과산화인산나트륨 (Sodium peroxophosphate) 등이 사용된다.

효소

내알칼리성의 Protease, Cellulase, Lipase 등이

기타 보조 성분

고화방지제, 유동촉진제, 증점제, 착색제, 방부제, 광택제 등