

高分子 界面活性劑에 關한 研究(第 1 報)

—나트륨 알파 술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머類의 合成—

鄭魯喜 · 盧承鎬 · 南基大 · 蘇富永*

忠北大學校 工科學 工業化學科
*나드리 化粧品 研究室

Studies on the Polymeric Surface Active Agent (I)

— Synthesis of Sodium α -Sulfo Fatty Acid Vinyl Ester Oligomers —

Jeong, No-Hee · No, Sueng-Ho · Nam, Ki-Dae · So, Boo-Young*

Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University
**Nadri Cosmetics Laboratory*

(Received May 25, 1989)

ABSTRACT

Four fatty acid vinyl esters were synthesized by transesterification between vinyl acetate and lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, respectively.

Fatty acid vinyl ester oligomers were prepared from polymerization of four fatty acid vinyl esters in the presence of potassium persulfate in methanol. The α -sulfonation of these four fatty acid vinyl ester oligomers were carried by direct addition of sulfur trioxide.

Especially, molecular weights of sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers were measured by boiling point method.

I. 緒 論

高分子 化合物 中에는 水溶性인 界面活性을 나타내는 것이 많고¹⁾, 이들 중 天然高分子 界面活性劑로는 알긴酸 나트륨과 澱粉等이 보호콜로이드劑, 增粘劑로 사용되어 왔는데, 1951년 Strauss에 의해 合成高分子 界面活性劑가 나타났고²⁾ 1954년 미국의 Wyandott社에 의해 非이온性 高分子 界面活性劑인 Pluronic이 발표된 이후 여러 종류의 合成高分子 界面活性劑가 개발되어 여러 分野에서 이용되고 있다.

高分子 界面活性劑도 作用基의 성질에 따라 陽이온性, 陰이온性, 非이온性 高分子 界面活性劑로 분류되며, 陽이온性 高分子 界面活性劑는 凝集劑로서 도 시하수 및 공장폐수의 生物學的處理에서 생기는 진창의 여과를 쉽게 하기 위해 無機系 凝集劑와 같이 사용되고 있고³⁾, 陰이온性 高分子 界面活性劑는 수용액 중에서 疎水性의 고체입자를 分散하는 경우, 고체 표면에 吸着, 配向하여 親水化하면서 分散粒子에 荷電을 주어 電氣二重層의 形成을 조장하기 때문에 매우 安정한 分散體가 얻어지며⁴⁾, 非이온性 高分子 界面活性劑는 Pluronic系가 乳化力이 뛰어나 乳化重合

2. 鄭魯喜·盧承鎬·南基大·蘇富永

用 및 겔화劑로 이용되고 있다.

본 研究에서는 炭素數 $C_{12} \sim C_{18}$ 範圍의 脂肪酸類인 lauric acid, myristic acid, palmitic acid 및 stearic acid 등을 vinyl acetate monomer 와 각각 에스테르化⁵⁾하여 이들 脂肪酸 에스테르類를 溶液重疊⁶⁾시킨 다음 SO_3 로 술폰化⁷⁾하여 四種의 α -술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머類를 合成하여 中和한 후 分離精製 및 確認하였다.

II. 實驗方法

1. 試料 및 實驗裝置

본 研究에서 合成出發原料인 lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid와 vinyl acetate 및 그밖에 試藥들은 Tokyo Kasei製 特級 또는 一級試藥을 그대로 사용하였다.

脂肪酸 비닐에스테르類의 合成裝置는 온도계, 滴加 깔대기 및 건조 염화칼슘관을 부착시킨 還流冷却器 등을 장치한 500 ml 용량의 둥근바닥三口플라스크를 KF-54 실리콘오일 중탕 내에 장치하고, 磁石式 加熱攪拌機를 사용하여 실험하였다.

얇은膜 크로마토그래피의 얇은膜은 E. Merck社의 0.2 mm 簿層板을 사용하였고 赤外線 스펙트럼은 PERKIN-ELMER 782 형 赤外線 分光光度計로 얻었고, 녹는점은 디지털 녹는점測定機를 사용하였다.

2. 脂肪酸 비닐에스테르類의 合成

脂肪酸類인 lauric acid 40 g (0.2 mol), myristic acid 45.6 g (0.2 mol), palmitic acid 52.2 g (0.2 mol), stearic acid 58.6 g (0.2 mol) 등을 온도계, 乾燥 鹽化 칼슘관이 부착된 還流冷却器, 가스導入管 등을 장치한 500 ml 용량의 둥근바닥三口플라스크에 넣고, 사용하기 바로 전에 증류한 vinyl acetate 110 ml (103 g, 1.2 mol)를 가한 다음, 질소를 통과시키며 oil bath의 온도를 $50^\circ C$ 로 올리면서 攪拌하여 脂肪酸을 완전히 녹인다. 여기에 mercuric acetate 0.8 g을 넣고 30 분간 攪拌시킨 다음, 100% 황산 0.08 ml를 滴加하고 3~4 시간 동안 還流하에 反應시켰다. 反應이 끝난 후 sodium acetate 0.5g을 넣어 10 분간 攪拌시킨 다음, 未反應 vinyl

acetate를 蒸溜하여 除去하고, 여기에 벤젠 50 ml 와 중탄산나트륨 16.8g (0.2 mol)의 100 ml 水溶液을 넣어 20 분간 攪拌한 후, 벤젠層을 취하여 無水鹽化칼슘으로 乾燥한 다음, 벤젠을 蒸溜除去하고 減壓 乾燥하여 이들 각각에 대한 四種의 脂肪酸 비닐에스테르를 얻었다.

3. 脂肪酸 비닐에스테르類의 重合反應

本 實驗에서는 William S. Port 등의 合成方法⁶⁻⁸⁾을 인용하여 脂肪酸 비닐에스테르類 四種을 重合하였다. 즉, II-2의 방법으로 合成한 vinyl laurate 22.6 g (0.1 mol), vinyl myristate 25.4g (0.1 mol), vinyl palmitate 28.2g (0.1 mol), vinyl stearate 31.0g (0.1 mol) 등을 500 ml 용량의 둥근바닥三口플라스크에 넣고 메탄올 250 ml를 넣어 加溫溶解시킨 다음, potassium persulfate 0.08g (0.0003 mol)을 넣고 攪拌하면서 還流하에 反應시켰다. 反應이 끝난 후 메탄올 240 ml를 蒸溜하여 除去하고 증류수 300 ml를 넣어 結晶을 석출시키고 여과하여 테시케이터에 넣어 減壓乾燥하였고, Beckmann 온도계를 사용하여 II-5-2)의 방법으로 각각의 分子量을 決定하였다.

4. 나트륨 α -술폰 脂肪酸 올리고머類의 合成

II-3의 방법으로 얻은 비닐 脂肪酸類를 Weil의 술폰化 방법⁹⁾을 인용하여 合成하였다. 즉 vinyl laurate oligomer 22.6g, vinyl myristate oligomer 25.4g, vinyl palmitate oligomer 28.2g, vinyl stearate oligomer 31.0g을 온도계, 滴加 깔대기, 乾燥 鹽化칼슘관을 附着한 還流冷却器가 장치된 500 ml 용량의 둥근바닥三口플라스크에 넣고 사염화탄소 80 ml를 加하여 溶解시킨 후 攪拌하면서 sulfur trioxide 6.8 ml (12.8g, 0.16 mol)을 滴加 깔대기를 통하여 30 분간 滴加하고 $50^\circ C$ 에서 1 시간 동안 攪拌한 다음, 中和하여 이것을 냉장고에 24 시간 동안 放置한 후 여과하고 $0^\circ C$ 이하의 차거운 사염화탄소로 세척하고 테시케이터에 넣어 24 시간 동안 減壓乾燥하여 얻었다.

5. 反應生物의 分離精製 및 確認

1) 反應生成物의 分離精製

II-2의 방법으로 合成하여 얻은 四種의 脂肪酸 비에스테르 중 vinyl laurate와 vinyl myristate는 性炭으로 脫色精製하였고, vinyl palmitate와 vinyl stearate는 아세톤으로 0°C에서 再結晶하였다. II-3의 방법으로 重合하여 얻은 四種의 비닐에스테르 올리고머類는 상온에서 모두 고체였고 메탄올로 結晶하였다.

II-4의 방법으로 鹵化하여 얻은 四種의 나트륨- α -술폰 脂肪酸비닐에스테르 올리고머는 아세톤으로 0°C에서 再結晶하였다. 각 實驗에서 얻은 각각의 化合物에 대한 物性과 收得率에 대한 結果는 Table 1에 表示하였다.

2) 分子量 測定

II-5-1)의 방법으로 分離精製하여 얻은 四種의 나트륨 α -술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머의 分子量을 끓는점 오름법에 의해 Cottrell 끓는점 測定 裝置 및 Beckmann 온도계를 사용하여 測定하였다. 이때 사용한 溶媒는 벤젠이다. 이 實驗結果를 Table 1에 表示하였다.

3) 얇은膜 크로마토그래피

本 研究에서 分離精製하여 얻은 각 단계의 反應生成物들을 얇은膜 크로마토그래피 分析法⁹⁾에 의하여 測定하였다. 즉, 벤젠에 5% 濃度로 溶解된 試料를 micro syringe로 0.005 ml를 취하여, 길이 20 cm이고 1 cm의 폭으로 자른 얇은膜 하단 2.5 cm 위치에 點滴하고 벤젠을 증발시킨 다음, 展開槽 안에 매달아 10분간 展開溶媒蒸氣를 飽和시키고 얇은膜의 하단 1 cm를 展開溶媒 안에 담그어 25°C에서 上昇法으로 약 5 cm 높이까지 展開하였다. 이때 사용한 溶媒는 petroleum ether - diethyl ether (80:20, v/v)이다.¹⁰⁾ 그 다음 얇은 膜을 展開槽로부터 꺼내어 溫風乾燥한 후 UV lamp로 345 nm에서 나타난 위치를 示하여 표시한 크로마토그램은 Fig. 1과 2에 圖示하였고, 이들 크로마토그램으로부터 계산한 각 化合物의 R_f 값은 Table 1에 一括하여 表示하였다.

4) 赤外線 스펙트럼

本 研究에서 合成出發 原料인 四種의 脂肪酸의 각 別別 反應生成物들의 赤外線 스펙트럼을 PERKIN-ELMER 782형 赤外線 分光光度計로 얻어 검토

하였다.

이들 중 myristic acid誘導體의 스펙트럼을 Fig. 3에 圖示하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. 反應生成物의 分離精製 結果

II-2의 방법으로 合成하여 II-5-1)의 방법으로 分離精製하여 얻은 四種의 脂肪酸 비닐에스테르 중 lauric acid vinyl ester와 myristic acid vinyl ester는 약간의 粘性을 갖는 미황색 액체이며, palmitic acid vinyl ester와 stearic acid vinyl ester는 백색 고체로 얻었다.

II-3의 방법으로 重合하여 얻은 四種의 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머는 모두 백색 고체로 얻어졌으며, 녹는점은 table 1에서 보는 바와 같이 vinyl laurate oligomer 51~52°C, vinyl myristate oligomer 58~59°C, vinyl palmitate oligomer 65~66°C, vinyl stearate oligomer 72~73°C로 增加하였다.

II-4의 방법으로 鹵化하여 얻은 四種의 나트륨 α -술폰 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머는 유백색 고체로 얻었고, 녹는점은 sodium α -sulfo lauric acid vinyl ester oligomer 246~248°C, sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer 231~233°C, sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer 206~207 및 sodium α -sulfo stearic acid vinyl ester oligomer가 200~201°C에서 分解용해 되었다.

2. 分子量 測定

本 研究에서 合成한 8種의 올리고머에 대하여 II-5-2)의 방법으로 測定한 分子量은 Table 2에서 보는 바와 같다. 이 結果는 合成한 모든 化合物의 分子量이 1,300~2,000 範圍로 高分子 界面活性劑로서 機能을 발휘하기에 알맞는 分子量을 갖는 化合物이 제조된 것으로 判단된다.

3. 얇은膜 크로마토그래피

II-5-3)에서 實驗한 얇은膜 크로마토그래피 分

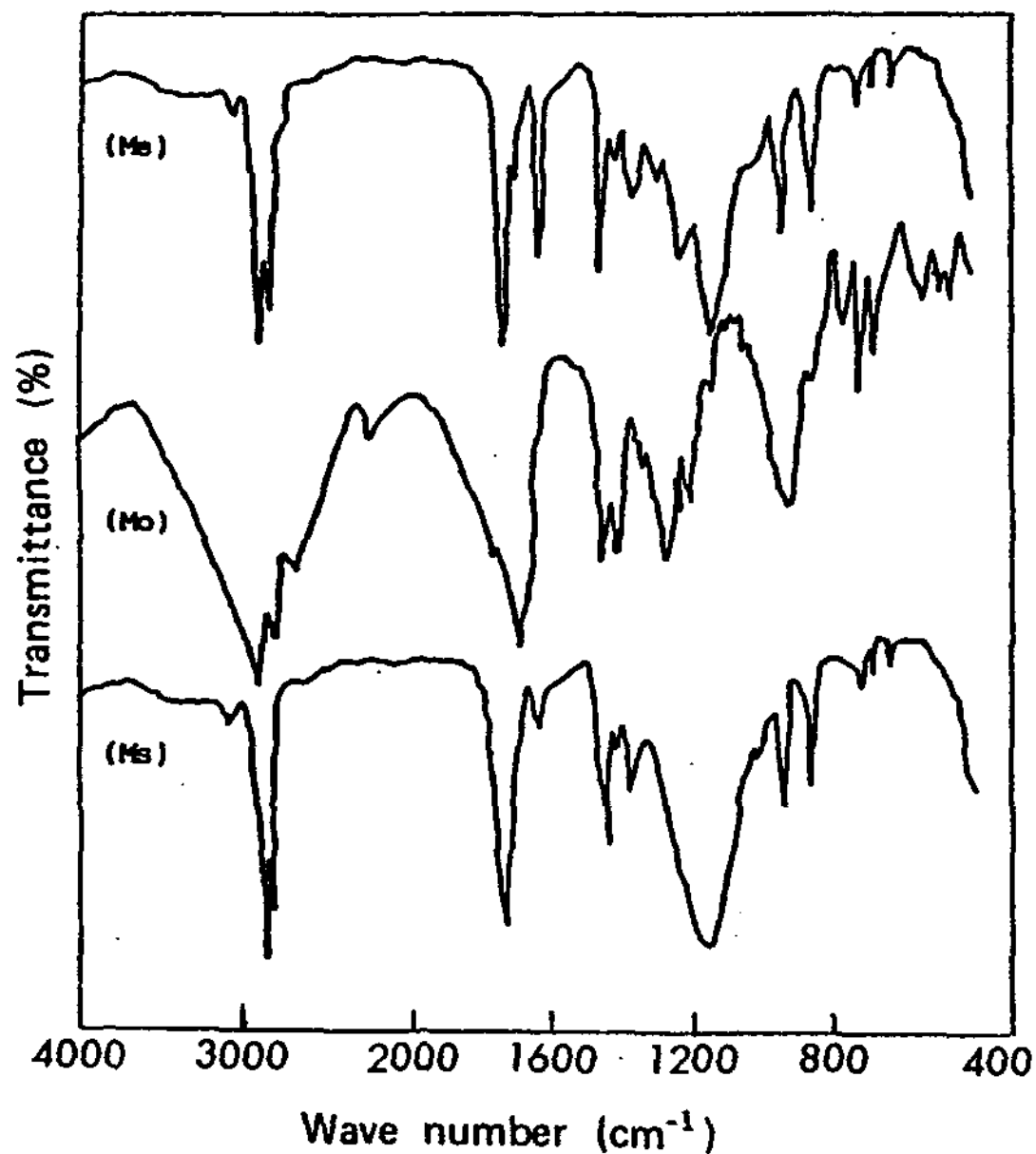


Fig. 3. IR spectra of myristic acid derivatives

Me: Vinyl myristate
 Mo: Vinyl myristate oligomer
 Ms: Sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer

均分子量은 1,300~1,500 이며 얇은膜 크로마토그래피로 잘 分離되었다. 陰이온性 高分子 界面活性劑를 얻고져 잘 乾燥된 SO_3 로 sulfon化한 다음, 中和하여 나트륨 α 位 sulfon酸鹽의 脂肪酸 비닐에스테르 올리고머類를 좋은 收率로 얻었고, 이들 각각의 平均分子量은 1,700~2,000 이었다. 이들에 대한 얇은膜 크로마토그래피를 행한 바 petroleum ether-diethylether (80:20, v/v) 溶媒內에서 잘 分離되었다.

文 獻

1. 石川延男 編 “フラインケミカル辭典”, シーエムシー (1982) p. 471.
2. U.P. Strauss, H.L. Jorgenson, *J. Phys. Chem.* **65**, 1873 (1961).
3. 長友新治 編 “水溶性高分子의 應用と市場”, シーエムシー (1984).
4. Y.M. Kapadia, *Cosmet. & Toilet.*, **99**(6), 53(1984).
5. D. Swern and E.F. Jordan, Jr., *Org. Syn. Coll.*,

Table 3. Infrared characteristic absorption bands of fatty acid derivatives.

Comp'd.	Wave number (cm^{-1})		
	C = O	C = C	SO_3
Le	1760	1650	
Lo	1710		
Ls	1730		1250
Me	1760	1650	
Ms	1710		
Mo	1730		1250
Pe	1765	1650	
Po	1710		
Ps	1730		1250
Se	1760	1650	
So	1710		
Ss	1730		1250

Compounds:

- Le: Vinyl laurate
 Lo: Vinyl laurate oligomer
 Ls: Sodium α -sulfo lauric acid vinyl ester oligomer
 Me: Vinyl myristate
 Mo: Vinyl myristate oligomer
 Ms: Sodium α -sulfo myristic acid vinyl ester oligomer
 Pe: Vinyl palmitate
 Po: Vinyl palmitate oligomer
 Ps: Sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer
 Se: Vinyl stearate
 So: Vinyl stearate oligomer
 Ss: Sodium α -sulfo stearic acid vinyl ester oligomer

4, 977 (1963).

6. Edmund F. Jordan, Jr., Donald W. Feldeisen and A.N. Wrigley, *Journal of Polymer Science, PART A-1* **9**, 1841 (1971).
7. J.K. Weil, R.G. Bistline, Jr. and A.J. Stirton, *Org. Syn. Coll.*, **4**, 862 (1963).
8. William S. Port, John E. Hansen, E.F. Jordan, Jr., T.J. Dietz and Daniel Swern, *Journal of polymer Science*, **7**, No. 2/3, 207 (1949).
9. M. Mutter, G.W. Van Galen and P.W. Hendikse, *Tenside*, **5**, 33, 36 (1968).
10. James M. Bobbitt, *Thin layer chromatography*, 156 (1969).
11. H.K. Mangold and R. Kammereck, *J. Amer. Oil Chemists Soc.*, **39**, 201 (1962).