

## 고분자 계면활성제에 관한 연구(제 5 보) -알파 술폰 지방산 음이온성 올리고머 계면활성제의 합성-

정 노 희 · 박 상 석 · 정 환 경 · 조 경 행\* · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과

\*한국표준연구소

(1993년 2월 22일 접수, 1993년 4월 7일 채택)

### Studies on the Polymeric Surface Active Agent(V) -The Synthesis of Anionic Oligomer Surfactant with $\alpha$ -Sulfo Alkanoic Acid-

N. H. Jeong, S. S. Park, H. K. Jeong, K. H. Cho, and K. D. Nam

Dept. of Industrial and Engineering Chemistry

College of Eng., Chung Buk National University, Cheongju 360-763, Korea

\*Korea Research Institute of standards and science

(Received February 22, 1993 Accepted April 7, 1993)

**요 약:** 탄소수 10~18 범위에 있는 고급지방산 즉, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid 및 octadecanoic acid 등을  $\text{SO}_3$ -dioxane complex로  $\alpha$ -술폰화 한 다음, dodecanol-1에 에틸렌옥사이드를 5몰, 10몰, 20몰씩 부가시켜 제조한 POE 알킬 에테르류와 각각 반응시켜 15종의 올리고머 음이온성 계면활성제를 좋은 수율로 합성하였고, 이들 최종 합성화합물에 대하여 IR, NMR, 원소분석 등 기기분석을 행하여 분리확인하였다.

**Abstract:** Anionic oligomer surfactants, dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoates, had been synthesized through the esterification of dodecyl polyoxyethylene glycol and  $\alpha$ -sulfo alkanoic acid with straight chain alkyl group having from 10 to 18 carbon atoms to good yield.  $\alpha$ -sulfo alkanoic acids were obtained by reaction with long chain alkanoic acids and sulfur trioxide-dioxane complex, and dodecyl polyoxyethylene glycols, by addition reaction with dodecyl alcohol and ethylene oxide(addition, 5, 10, 20mol) respectively. All the synthetic products could be separated by means of the thin layer and column chromatography, and their structure has characterized with IR,  $^1\text{H}$ NMR and elemental analysis, respectively.

#### 1. 서 론

계면활성제는 한분자내에 친수성부분과 소수성부분이 함께 공존하는 화합물로서 양성분이 균형있게 배분된 양친매성구조(amphipathic structure)를 갖거나 극성이나 상호친매성이 서로 다른 2종 이상의 작용기를 가진 물질들을 일컫는다[1]. 고급지방산나

트립인 비누(soap)[2]는 가장 고전적이면서도 현재에도 사용하고 있는 계면활성제이며 오늘날에는 다종다양하게 합성되어 세정제, 분산제, 유화제, 섬유용 조제, 대전방지제, 윤활제, 방청제 등 가정으로부터 산업 각 분야에 이르기까지 폭넓게 이용되고 있다. 1960년대 석유화학분야의 급속한 발달은 계면활성제의 사용량 증가로 인한 도시환경의 수질오염이

사회적 공해문제로 대두되므로써 계면활성제도 생분해성이 우수한 소프트형으로 전환이 모색되고 있다 [3].

1970년대에 이르러 석유파동에 따른 에너지 자원 문제의 중요성이 인식되어 계면활성제 연구분야에서도 석유의 3차회수 약제나 COM연료용 분산제의 기술개발에 관심이 집중되었고, 특히 계면활성제의 개념도 새로운 방향으로 넓어져서 그 조성도 저분자 화합물로부터 텔로머, 올리고머 등 고분자 화합물에 이르기까지 광범위하게 되었다.[4, 5, 6] 더욱이 계면활성제의 합성소재를 석유에만 의존할 것이 아니라 에너지 자원절약이라는 측면에서 또 환경오염측면에서 천연물질을 합리적으로 이용하여 정교한 기능을 갖는 화합물의 이용이 적극적으로 추진되어야 한다. 그리고 합리적인 공업적 활용에 대한 측면에서 고찰해 본다면, 물성과 성능에 미치는 계면활성제의 구조적 효과, 분자설계의 개량, 새로운 기능의 모색, 그리고 공업적 응용과 고부가가치 향상 등의 연구가 요청된다[7].  $\alpha$ -술폰 지방산류의 계면활성 특성에 대하여는 1940년대 Bistline[8] 및 Stirton[9] 등의 연구가 있으나 실용화되지 못하였다. 최근 환경공해가 심각한 사회문제로 대두되면서 생분해성이 좋으면서도 계면활성능이 우수한 천연계 계면활성제에 관심이 집중되므로써 천연유지를 원료로 한  $\alpha$ -술폰 지방산 메틸에스테르류가 새로운 유형의 계면활성제로서 주목을 받게 되었으며 앞으로 그 유도체 개발 및 공업적 응용이 기대된다.

국내에서 Nam은[10]  $\alpha$ -술폰 고급지방산에 초산비닐 및 알릴알콜과의 에스테르화 반응 후 얻은 모노머를 중합하여 중합도가 있는 음이온성고분자 계면활성제를 합성하였다. 그리고 이들에 대한 생물학적 특성[11], 분산제[8], 섬유대전방지제[12] 및 유화중합에 있어 유화제 등[13] 공업적 응용범위를 검토하였다.

본 연구에서는 이와 같은 공업적 응용범위가 넓은 새로운 유형의 음이온성 계면활성제를 합성하고 이들 각각에 대한 순수한 화합물의 계면성을 비교 검토함에 그 목적이 있다. 즉 소수성 부분의 탄소원자수  $C_{10} \sim C_{18}$  범위의 고급지방산 알파탄소에 술폰화로  $\alpha$ -술폰고급지방산들을 합성하였고, 고급 지방알콜인 도데실알코올에 에틸렌옥사이드를 부가시킨 비이온성 계면활성제를 합성하여  $\alpha$ -술폰지방산류와 에스테르반응에 의하여 alkyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo

alkanoate류, 즉 음이온성, 비이온성을 함께 갖는 고분자 계면활성제를 합성하고 IR, NMR, 원소분석 등을 행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 및 시약

고급지방산인 decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexa decanoic acid 및 octadecanoic acid 등 Junsei Chemical Co.제 특급시약을, 고급지방알코올인 dodecanol은 Wako제 일급시약을, sulfur trioxide anhydride는 Tokyo Kasei제 특급시약을 사용하였고, 에틸렌옥사이드는 Aldrich제 특급인 것을 구입하여 사용하였다. 크로마토그래피용 용매 및 그밖의 시약들도 특급 또는 일급을 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 기기

에틸렌옥사이드 부가반응장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 autoclave내에 에틸렌옥사이드가 일정량 주입되도록 장치하였고 에스테르화 반응장치는 Fig. 2에 도시한 바와 같이 염화칼슘관을 부착한 환류냉각기, Hirschberg교반기, 온도계, Dean and Stark 공비증류장치 등을 부착한 500ml 용량의 4구플라스크를 Rota mantle에 장치하여 반응시켰다.

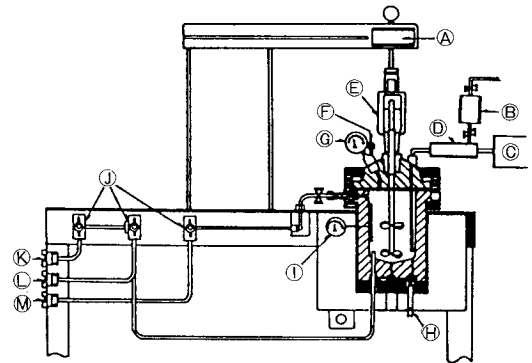


Fig. 1. Devices of autoclave.

- |                         |                       |
|-------------------------|-----------------------|
| A : Motor               | H : Heater            |
| B : Condenser           | I : Temperature Gauge |
| C : Compressor          | J : Valve             |
| D : Instillation tube   | K : Gas Inlet         |
| E : Stirrer             | L : Liquid Sample     |
| F : Safety Rupture Disc | M : Gas Release       |
| G : Pressure Gauge      |                       |

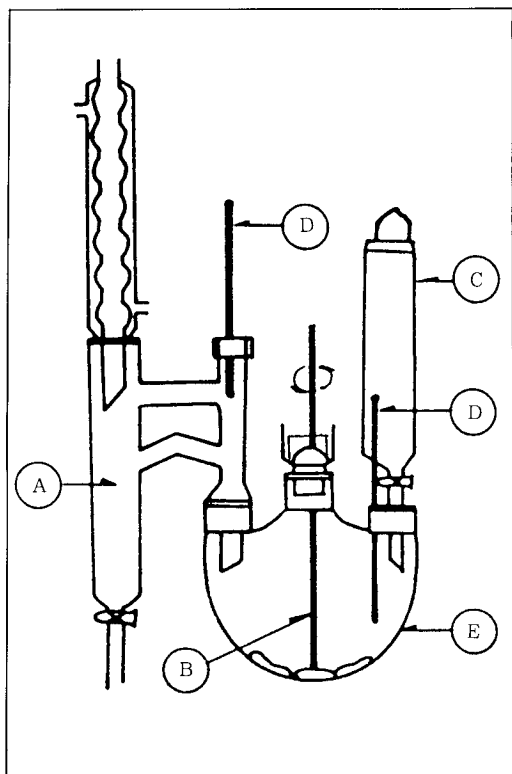


Fig. 2. Azotropic distillation apparatus.

- A : Dean and Stark separator
- B : Hirschberg stirrer
- C : Addition funnel
- D : Thermometer
- E : Pyrex flask

얇은막 크로마토그래피는 E. Merck Co.계 실리카 겔 G plate(20×20cm), 용융점측정기는 Electro thermal 미량용융점 측정기, 적외선 스펙트럼은 Jasco IR Report-100을 사용하여 얻었으며 수소핵자기공명 스펙트럼은 Varian EM-360 60MHz NMR Spectrometer를 사용하여 TMS를 내부표준물질로 하고 CDCl<sub>3</sub> 용매 내에서 측정하여 얻었고, 원소분석은 CHNS-O EA 1108 Elemental analyzer를 사용하였다.

### 2. 3. 알파 술폰지방산류의 합성

술폰화제로 SO<sub>3</sub>-Dioxane complex를 Rondstvedt의 합성방법[14]을 인용하여 제조한 후 Stirton의 방법[9]을 참조하여 고급지방산류에 술폰화 반응을 하였다. 즉, 탄소수 10~18 범위의 고급지방산인 decanoic acid 50.4g(0.2mol), dodecanoic acid 56.0g

(0.2mol), tetradecanoic acid 61.6g(0.2mol), hexadecanoic acid 67.2g(0.2mol), octadecanoic acid 72.8g(0.2mol)을 각각 SO<sub>3</sub>-Dioxane complex의 ethylene dichloride 용액에 가한 다음 질소를 통과시키면서 40~45℃로 1시간 유지시킨 후 다시 60~65℃에서 2시간 반응시켰다. 상온으로 냉각 후 냉장고에서 24시간 방치하여 생성된 침전을 여과하고 차가운 클로로포름으로 2~3회 세척하고 아세톤으로 -20℃에서 재결정하였다.

### 2. 4. Alkyl polyoxyethylene류의 합성

Fig. 1에 도시한 용량 1ℓ 인 autoclave내에 dodecanol 186g(1mol), KOH 0.5%를 첨가한 뒤 온도를 120~150℃로 가열하여 압력을 3~4기압으로 유지시키며 액상 ethylene oxide 220g(5mol), 440g(10mol), 880g(20mol)씩을 각각 가하여 2시간 정도 반응시켰다. 반응생성물을 냉각한 후 염산으로 중화하고 가열용해시켜 여과하여 염 및 기타 불용성 불순물을 제거하고 dodecyl polyoxy ethylene glycol류 3종을 얻었다.

### 2. 5. Alkyl polyoxyethylene α-sulfo alkanooate류의 합성

2. 3.의 방법으로 합성한 α-sulfo alkanooic acid류와 dodecyl polyoxyethylene glycol과 에스테르반응을 시켰다. 즉 α-sulfo decanoic acid 25.2g(0.1mol), α-sulfo dodecanoic acid 28.0(0.1mol), α-sulfo tetradecanoic acid 30.8g(0.1mol), α-sulfo hexadecanoic acid 33.6g(0.1mol) 및 α-sulfo octadecanoic acid 36.4g(0.1mol)을 각각 Fig. 2의 탈수반응기에 넣고 벤젠 200ml를 가하여 가열용해시킨다. 또한 dodecyl pentaoxyethylene glycol 40.6g(0.1mol), dodecyl decaoxyethylene glycol 62.6g(0.1mol) 및 dodecyl eicoxaoxyethylene glycol 106.6g(0.1mol)씩을 각각 반응기에 넣고 환류하에 1~2시간 반응시켰다. 이때 생성되는 물을 벤젠과의 공비점 혼합물로 신속하게 물을 제거시켰다. 물의 생성이 중단되었을 때 실온으로 냉각하고 벤젠을 감압증류하여 제거한 다음, 에탄올로 재결정하여 15종의 dodecyl polyoxyethylene α-sulfo alkanooate를 얻었다.

### 2. 6. 반응생성물의 분리 및 분석실험

#### 2. 6. 1. 얇은막 크로마토그래피 분리실험

E. Merck Co.계 (20×20cm) 박층판을 사용하여

각 단계별 합성화합물에 대하여 실험하였다. 즉 시료 0.6ml를 마이크로실린지로 취하여 얇은판의 하단에서 25mm 되는 곳에 20mm 간격으로 작게 점적하고 각 크로마토그램을 완전히 건조한 후 전개조에 넣어 약 15cm 높이까지 실온에서 전개한 후 박층판을 열풍 건조하고 발색시약으로 spot를 확인하였다.

알파 술폰 지방산류는 전개용매를 아세톤-THF (90:10, v/v)[15]를 사용하였고 발색시약으로는 pinakriptol → UV를 이용하였으며 알킬폴리옥시에틸렌류도 전개용매로 초산에틸-헵탄-25% 암모니아수 (85:10:5, v/v)[16]를 사용하고 발색시약은 drageendorff 시약을 사용하였다. 최종 반응생성물인 dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoate류는 전개용매로 이소프로판올-초산-물(80:10:10, v/v)와 메틸에틸케톤-이소프로판올-초산-물(50:40:5:5, v/v)를 사용하고 발색시약으로 pinakriptol → UV 및 I<sub>2</sub> 증기를 사용하였다. 이 때 발색된 spot로부터 R<sub>f</sub> 값을 정하였다.

### 2. 6. 2. 술폰산기의 정량실험

술폰산기의 정량은 JIS K-3362에 규정[17]된 방법에 의하여 실험하였으며 다음식에 의해 음이온 계면활성제의 결합황산(SO<sub>3</sub> %)를 산출하였다.

$$C = (B - A) \times 0.004 \times f \times 8.0 \times 100 / S \quad (1)$$

C : 음이온 계면활성제의 결합황산(SO<sub>3</sub>), (%)

B : 공시험 적정에 소요된 음이온 계면활성제 표준액의 양(ml)

A : 시료 용액의 적정에 소요된 음이온 계면활성제 표준액의 양(ml)

f : 음이온 계면활성제 표준액의 factor

s : 시료량(mg)

### 2. 6. 3. 에틸렌옥사이드의 정량실험

International Standard ISO 2270[18]에 규정된 오드화수소 분해법에 의해 에틸렌 옥사이드의 함량을 측정하였으며 다음 식에 의해 에틸렌옥사이드의 함량(%)은 다음식에 의하여 계산하였다.

$$EO\% = (S - B) \times 0.022 \times 100 / M \quad (2)$$

EO% : 에틸렌옥사이드의 백분율

S : 공시험에 사용한 티오 황산나트륨 용액의 부피(ml)

B : 적정에 사용한 티오 황산나트륨 용액의 부피

(ml)

f : %N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 보정인자

M : 시료의 질량(g)

0.022 : 1mole의 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 용액 1.00ml에 해당하는 에틸렌옥사이드의 질량

### 2. 6. 4. 적외선스펙트럼

2. 3.의 방법으로 합성한  $\alpha$ -술폰지방산류 5종과 2. 4.의 방법으로 합성한 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류 3종 및 최종 반응생성물 15종에 대한 적외선 스펙트라를 Jasco IR Report-100 적외선분광 광도계로 얻었다.

### 2. 6. 5. 핵자기공명스펙트럼

지방산을 출발물질로 하여 2. 3.의 방법으로 합성한  $\alpha$ -술폰지방산류와 지방알콜을 출발물질로 하여 2. 4.의 방법으로 합성한 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류 3종 및 최종생성물 15종에 대한 수소핵(1H)자기공명스펙트럼은 Varian EM-360 60MHz, NMR Spectrometer를 사용하여 TMS를 내부표준물질로하여 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 반응생성물의 합성결과

#### 3. 1. 1. $\alpha$ -술폰지방산류의 합성

고급지방산의  $\alpha$ -술폰화반응은 Stirton 및 Bistline 등에 의해 연구[9], [19-22] 되어 왔으며 술폰화 반응시약으로 sulfur trioxide, chloro sulfonic acid, SO<sub>3</sub>-dioxane complex 등이 사용된다. Sulfur trioxide와 chloro sulfonic acid를 사용하면 용매없이 반응시킬 수 있으나 나트륨염으로 분리하여야 한다. 염상태로는 다음 단계의 반응에 이용하는데 어려움이 있기 때문에 술폰화 반응시약으로 SO<sub>3</sub>-dioxane complex를 반응직전에 제조하여 사용한 결과 착색이 거의 안된 상태로  $\alpha$ -술폰 지방산류 5종을 얻을 수 있었으며 합성결과 용융점과 수율은 다음과 같다.

1)  $\alpha$ -sulfo decanoic acid

Mp. 80°C 38.3g(수율 76.0%)

2)  $\alpha$ -sulfo dodecanoic acid

Mp. 85°C(문헌치 86.5~88°C)[23] 51.3g(수율 82.6%)

3)  $\alpha$ -sulfo tetradecanoic acid

Mp. 87°C(문헌치 85.0~86.5°C)[23] 58.2g(수

율 84.5%)

4)  $\alpha$ -sulfo hexadecanoic acid

Mp. 94°C(문헌치 90.0~91.0°C)[23] 63.2g(수율 83.1%)

5)  $\alpha$ -sulfo octadecanoic acid

Mp. 95°C(문헌치 96.0~97.0°C)[23] 69.0g(수율 84.8%)

고급지방산의  $\alpha$ -술폰화반응에 있어 탄소원자수 증가에 따라 용융점은 증가하며 본 실험범위 내에서 82~95°C였고 수율도 80~90%로 일반적 방법에 의한 술폰화반응이 수율보다 좋은 결과를 얻었다.

### 3. 1. 2. Dodecyl polyoxyethylene류의 합성

Fig. 1의 에틸렌옥사이드 부가장치를 이용하여 2. 4.의 방법에 의해 다음과 같은 3종의 반응생성물을 얻었다.

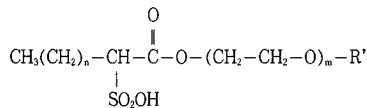
dodecyl pentaoxyethylene : 390g (수율, 96%)

dodecyl decaoxyethylene : 613g (수율, 98%)

dodecyl eicosaoxyethylene : 1034g (수율, 97%)

### 3. 1. 3. Dodecyl polyoxyethylene $\alpha$ -sulfo alkanoate류의 합성

2. 5.의 방법으로 Fig. 2의 공비점혼합물 증류장치를 이용하여 2. 3.에서 얻은 5종의 알파 술폰지방산과 2. 4.의 방법으로 합성하여 얻은 dodecyl polyoxyethylene glycol 3종과 반응시켜 dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoate류를 90% 이상의 좋은 수율로 얻었으며, 다음 화합물들은 최종 합성화합물로 부가물수 및 화합물의 기호이고 그 결과는 Table 1과 같다.



(1a)  $n=7, m=5, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl pentaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo decanoate( $\text{SF}_{10}\text{EO}_5$ ).

(1b)  $n=9, m=5, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl pentaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo dodecanoate( $\text{SF}_{12}\text{EO}_5$ ).

(1c)  $n=11, m=5, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl pentaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo tetradecanoate( $\text{SF}_{14}\text{EO}_5$ ).

(1d)  $n=13, m=5, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl pentaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo hexadecanoate( $\text{SF}_{16}\text{EO}_5$ ).

(1e)  $n=15, m=5, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl pentaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo octadecanoate( $\text{SF}_{18}\text{EO}_5$ ).

(2a)  $n=7, m=10, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl decaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo decanoate( $\text{SF}_{10}\text{EO}_{10}$ ).

(2b)  $n=9, m=10, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl decaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo dodecanoate( $\text{SF}_{12}\text{EO}_{10}$ ).

(2c)  $n=11, m=10, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl decaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo tetradecanoate( $\text{SF}_{14}\text{EO}_{10}$ ).

(2d)  $n=13, m=10, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl decaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo hexadecanoate( $\text{SF}_{16}\text{EO}_{10}$ ).

(2e)  $n=15, m=10, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl decaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo octadecanoate( $\text{SF}_{18}\text{EO}_{10}$ ).

(3a)  $n=7, m=20, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl eicosaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo decanoate( $\text{SF}_{10}\text{EO}_{20}$ ).

(3b)  $n=9, m=20, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl eicosaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo dodecanoate( $\text{SF}_{12}\text{EO}_{20}$ ).

(3c)  $n=11, m=20, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl eicosaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo tetradecanoate( $\text{SF}_{14}\text{EO}_{20}$ ).

(3d)  $n=13, m=20, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl eicosaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo hexadecanoate( $\text{SF}_{16}\text{EO}_{20}$ ).

(3e)  $n=15, m=20, \text{R}'=\text{dodecyl}$

Dodecyl eicosaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo octadecanoate( $\text{SF}_{18}\text{EO}_{20}$ ).

## 3. 2. 반응생성물의 분석결과

### 3. 2. 1. 얇은 막 크로마토그래피

얇은 막 크로마토그래피는 조작이 간단하고 우수한

**Table 1.** Results of Thin Layer Chromatography, Quantitative Analysis of Sulfo Group Percent Value and Ethylene Oxide Percent Value for  $\alpha$ -Sulfo Fatty Acids and Dodecyl Polyoxyethylene

Compound	M. P (°C)	sulfo group value (%)	EO group value (%)	yield (%)	Rf × 100
SF <sub>10</sub>	80(—)	31.1(31.7)	—	76	51
SF <sub>12</sub>	84(86.5-88)	27.9(28.5)	—	82	49
SF <sub>14</sub>	85(85-86.5)	25.0(25.9)	—	84	48
SF <sub>16</sub>	90(90-91)	22.9(23.8)	—	83	47
SF <sub>18</sub>	95(96-97)	21.2(21.9)	—	84	45
EO <sub>5</sub>	—	—	53.6(54.1)	96	76
EO <sub>10</sub>	—	—	70.9(70.3)	98	46
EO <sub>20</sub>	—	—	81.4(82.5)	97	32

Parentheses are the theoretical percent value of sulfo group and EO group.

Thin layer plate : E. Merk Co.(20×20cm), Silica G 60, 0.2mm

Developer A; acetone : THF(90 : 10, v/v)

B; ethylacetate : heptane : 25% NH<sub>4</sub>OH (90 : 10 : 2.5, v/v)

Detection A; pinakriptol → UV

B; dragendorff reagent

분리능을 갖기 때문에 E. Stahl[24]의 방법에 의해 표준화된 이래 현재에는 모든 화학분야에서 가스 크로마토그래피와 함께 필수적인 분석수단으로서 널리 이용되고 있다. 계면활성제 분야에서는 Mangold 등 [25]이 각종 계면활성제와 지질의 분리를 행한 이래 수 많은 연구결과가 보고되고 있으며 최근에는 계면활성제 혼합물의 분리와 복잡한 조성을 갖는 계면활성제의 조성분석에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 음이온 계면활성제의 분리에 대해서는 Arpino가 ABS로부터 추출한 미 술폰화물의 조성분석에 얽은 막 크로마토그래피를 이용하였고 Mutter[26]는 황산 암모늄을 함유한 실리카겔 박층을 이용하여 각종 알칸 술폰산염을 분리하였다.

본 실험에서는 Table 2에서 보는 바와 같이 알파술폰 지방산류에 대해서 아세톤-THF(90:10, v/v)를 전개용매로 전개한 결과 R<sub>f</sub>=0.45~0.51이었으며 알킬기 증가에 대해 R<sub>f</sub>치는 약간 감소하였다. dodecyl polyoxyethylene류에 대해서는 초산에틸-헵탄-25% 암모니아수(85:10:5, v/v)를 전개용매로 하여 dodecyl pentaoxyethylene은 R<sub>f</sub>치가 0.76, dodecyl deca-

**Table 2.** Results of Thin Layer Chromatography, Quantitative Analysis of Sulfo Group Percent Value and Ethylene Oxide Percent Value for Dodecyl Polyoxyethylene  $\alpha$ -Sulfo Alkanoic Acids

Compound	R <sub>f</sub> × 100		sulfo group value (%)	EO group value (%)
	A	B		
SF <sub>10</sub> EO <sub>5</sub>	49	61	12.1(12.5)	34.0(34.4)
SF <sub>12</sub> EO <sub>5</sub>	48	59	11.7(11.9)	31.8(32.9)
SF <sub>14</sub> EO <sub>5</sub>	46	58	11.4(11.5)	32.7(31.6)
SF <sub>16</sub> EO <sub>5</sub>	43	57	10.9(11.1)	29.3(30.4)
SF <sub>18</sub> EO <sub>10</sub>	40	55	10.4(10.6)	28.4(29.3)
SF <sub>10</sub> EO <sub>10</sub>	38	58	9.1( 9.3)	50.6(51.2)
SF <sub>12</sub> EO <sub>10</sub>	37	58	8.6( 9.0)	50.7(49.5)
SF <sub>14</sub> EO <sub>10</sub>	37	56	8.3( 8.7)	48.5(48.0)
SF <sub>16</sub> EO <sub>10</sub>	36	54	8.2( 8.4)	44.9(46.6)
SF <sub>18</sub> EO <sub>10</sub>	34	51	8.0( 8.2)	44.0(45.3)
SF <sub>10</sub> EO <sub>20</sub>	26	48	5.9( 6.1)	65.9(67.7)
SF <sub>12</sub> EO <sub>20</sub>	25	47	5.8( 6.0)	68.2(66.3)
SF <sub>14</sub> EO <sub>20</sub>	23	45	5.8( 5.9)	63.2(64.9)
SF <sub>16</sub> EO <sub>20</sub>	23	43	5.6( 5.8)	62.4(63.6)
SF <sub>18</sub> EO <sub>20</sub>	22	41	5.5( 5.7)	61.5(62.3)

Parentheses are the theoretical percent value of sulfo group and EO group

Thin layer plate : E. Merk Co.(20×20cm), Silica G 60. 0.2mm

Developer A; isopropyl alcohol-acetic acid-water (80 : 10 : 10, v/v)

B; methyl ethyl ketone-isopropylalcohol-acetic acid-water(50 : 40 : 5 : 5, v/v)

Detection : pinakriptol → UV

oxyethylene은 0.46, dodecyl eicosaoxyethylene은 0.32의 R<sub>f</sub>치가 얻어졌다. 최종 반응생성물인 dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoate류 15종에 대한 TLC의 결과로서 Table 2에서 보는 바와 같이 전개 용매에 따른 R<sub>f</sub>값의 차이를 보여주고 있다.

### 3. 2. 2. 술폰산기의 정량

메틸렌블루-무기산염은 수용액에서 클로로포름에 녹지 않지만, 메틸렌블루의 알킬황산에스테르 또는 각종 음이온 계면활성제는 클로로포름에 가장 잘 용해되고 수용액으로부터 정량적으로 추출되는 점 및 수용액중에 당량 이상의 양이온 활성제를 가하면 추출이 억제되는 점을 분석원리로 하고 있다. Epton 법 [27]은 음이온 및 양이온의 용량분석법으로서 가장

간단하고 정확한 방법이라 할 수 있으며 공시험에 의한 보정을 하지 않고 종말점을 당량점으로 했을 경우, 분석가능한 농도영역이 비교적 좁고 농도가 저하하면 음이온 정량의 경우는 낮은 결과를 양이온 정량의 경우는 높은 결과를 얻기 때문에 0.003몰 이하의 희박용액은 분석할 수 없다. 이러한 결점에 대하여 Weatherburn의 연구 결과[28] 음이온을 양이온으로 적정할 때, 물층과 클로로포름층이 같은 청색을 띠는 점을 종말점으로 하면 실제로는 종말점에서 유리 음이온이 존재하기 때문에 적정종말점은 당량점에 도달하기 전에 일어나고 따라서 분석수치는 실제보다 항상 낮게 나온다. 이러한 결점은 공시험 적정을 행하여 이것을 가산 보정함으로써 넓은 범위의 농도영역에 걸쳐서 정확한 결과를 얻을 수 있다는 것을 순 고급지방알콜황산에스테르를 검체로 하여 실험적으로 밝혔다. 이 방법에서는 0.001몰까지 정확히 분석할 수 있다. 이 방법이 JIS K-3362에 규정된 방법이며 Table 1, 2에서 보는 바와 같이 알파솔폰지방산과 dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoate류 15종에 대한 술폰산기 정량결과는 이론치의 96% 이상이었다.

### 3. 2. 3. 에틸렌옥사이드의 정량

요오드화 수소산 분해법은 에테르의 개열법으로서 자주 이용되는 방법이다. 이 방법에 의하여 EO함량

을 측정할 예로서 M. Kudoh[29]와 S. Siggia[30]의 보고가 있다. 2. 4.에서 합성한 dodecyl polyoxyethylene 3종과 2. 5.에서 합성한 dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoate류 15종에 대하여 International Standard ISO 2270에 규정된 방법으로 에틸렌 옥사이드 함량을 측정할 결과는 Table 1, 2에 나타냈으며 함량은 이론치의 98% 이상이었다.

### 3. 2. 4. 반응 최종생성물의 원소분석

dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoate의 15종에 대한 것들의 원소분석결과 대부분의 것들이 Table 3에서 보는 바와 같이 이론치와 거의 일치하였다.

### 3. 2. 5. 적외선스펙트럼

알칸술폰산염은 알킬기와 술폰산기로 구성되기 때문에 적외선 스펙트럼은 단순해서 비교적 확인도 용이하다. 술폰산기의 흡수로서는 S=O는 1177cm<sup>-1</sup>에서 asym-stretch에 의한 강한 흡수가 있고 1053cm<sup>-1</sup>에서 sym-stretch에 의한 강한 흡수가 있으며 비교적 약한 흡수로서 S-O의 stretch에 의한 흡수가 620cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. 또 C-S의 신축진동에 대해서는 일급, 이급, 삼급 술폰산염의 흡수와 알킬기 사슬길이의와의 관계에 대한 보고가 있는데 고급알킬술폰산염의 경우는 C-S의 stretching vibration이 작아

Table 3. Analytical Data of Dodecyl Polyoxyethylene  $\alpha$ -Sulfo Alkanoates

Compound	formula	MW	form	elementary analysis								yield (%)
				calc.				found				
				C	H	O	S	C	H	O	S	
SF <sub>10</sub> EO <sub>5</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>64</sub> O <sub>16</sub> S	640.9	milky lig.	60.0	10.0	25.0	5.0	59.3	9.8	24.6	4.9	94
SF <sub>12</sub> EO <sub>5</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>68</sub> O <sub>16</sub> S	667.0	"	61.0	10.1	25.0	4.8	59.8	9.9	23.6	4.8	96
SF <sub>14</sub> EO <sub>5</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>72</sub> O <sub>16</sub> S	697.0	"	62.0	10.3	22.9	4.6	61.3	10.0	22.7	4.6	93
SF <sub>16</sub> EO <sub>5</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>76</sub> O <sub>16</sub> S	725.1	"	62.9	10.5	22.1	4.4	61.7	10.4	21.9	4.4	94
SF <sub>18</sub> EO <sub>5</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>80</sub> O <sub>16</sub> S	753.1	"	63.8	10.6	21.2	4.2	62.9	10.2	20.8	4.1	92
SF <sub>10</sub> EO <sub>10</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>84</sub> O <sub>15</sub> S	861.2	milky wax	58.6	9.7	27.9	3.7	57.8	9.5	27.4	3.7	93
SF <sub>12</sub> EO <sub>10</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>88</sub> O <sub>15</sub> S	887.3	"	59.4	9.9	27.0	3.6	58.8	9.3	26.8	3.6	95
SF <sub>14</sub> EO <sub>10</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>92</sub> O <sub>15</sub> S	917.3	"	60.2	10.0	26.2	3.5	59.7	9.9	26.1	3.5	92
SF <sub>16</sub> EO <sub>10</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>96</sub> O <sub>15</sub> S	945.4	"	61.0	10.1	25.4	3.4	60.9	9.9	25.2	3.4	94
SF <sub>18</sub> EO <sub>10</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>100</sub> O <sub>15</sub> S	973.4	"	61.7	10.2	24.6	3.3	61.3	10.1	24.4	3.3	91
SF <sub>10</sub> EO <sub>20</sub>	C <sub>62</sub> H <sub>124</sub> O <sub>25</sub> S	1301.7	"	57.2	9.5	30.7	2.5	56.9	9.4	30.3	2.5	92
SF <sub>12</sub> EO <sub>20</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>128</sub> O <sub>25</sub> S	1327.8	"	57.8	9.6	30.1	2.4	57.6	9.5	30.0	2.4	93
SF <sub>14</sub> EO <sub>20</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>132</sub> O <sub>25</sub> S	1357.8	"	58.4	9.7	29.5	2.4	58.2	9.6	29.4	2.3	90
SF <sub>16</sub> EO <sub>20</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>136</sub> O <sub>25</sub> S	1394.9	"	58.9	9.8	28.9	2.3	58.6	9.7	28.7	2.3	89
SF <sub>18</sub> EO <sub>20</sub>	C <sub>70</sub> H <sub>140</sub> O <sub>25</sub> S	1413.6	"	59.4	9.9	28.3	2.3	59.1	9.7	28.1	2.3	91

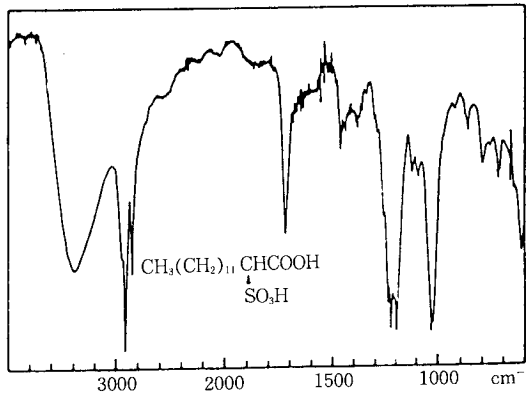


Fig. 3. Infrared spectrum of  $\alpha$ -sulfo dodecanoic acid.

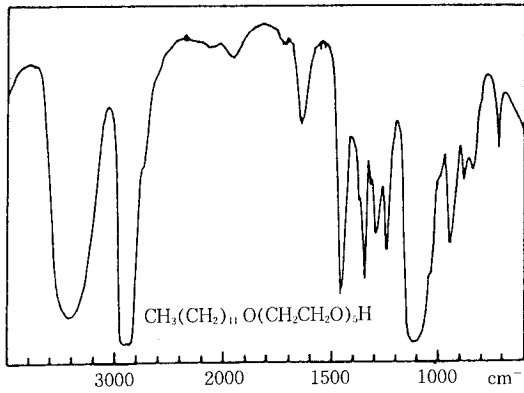


Fig. 4. Infrared spectrum of dodecyl pentaoxyethylene.

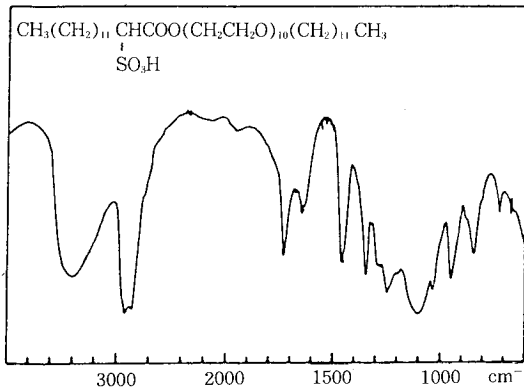


Fig. 5. Infrared spectrum of dodecyl decaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo tetradecanoate.

서 관찰할 수 없는 경우가 많다[31].

출발물질인 탄소수  $C_{10} \sim C_{18}$  범위의 고급지방산 5종을 2.3.의 방법으로 합성한  $\alpha$ -술폰고급지방산류 5종, dodecanol-1을 2.4.의 방법으로 합성한 dodecyl poly-oxyethylene ether류 3종의 적외선 스펙트럼  $\alpha$ -술폰고급지방산류 5종과 dodecylpolyoxyethylene ether류 3종을 각각 반응시켜 얻은 15종의 sodium dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoate류 15종에 대한 적외선 스펙트럼의 결과는 Table 4와 같으며 그중 몇 가지 적외선 스펙트럼을 택하여 도시하였다. 즉  $\alpha$ -sulfo tetradecanoic acid, dodecyl pentaoxyethylene ether, dodecyl  $\alpha$ -sulfo tetradecanoate의 적외선 스펙트럼을 Fig. 3, 4, 5에 도시하였다.

Table 4와 Fig. 3에서 보는 바와같이  $\alpha$ -술폰산 유도체의 적외선 스펙트럼은 카르복실산의 C=O 이중결합의 흡수가  $1710\text{cm}^{-1}$ 에서  $1720\text{cm}^{-1}$ 로 증가하여 공통적으로 나타났는데 이것은 카르복실산의  $\alpha$ 위치 치환에 의한 전자흡인효과가 카르복실산의 C=O의 C로부터 전자를 제거시킴으로써 흡수진동을 증가시

Table 4. Infrared Absorption Bands of Synthetic Compounds

Compound	C=O	-CO	$\nu_{as}$	S=O	S=O	SO	OH
SF <sub>10</sub>	1720	1220	1180	1045	620	—	—
SF <sub>12</sub>	1720	1220	1180	1050	620	—	—
SF <sub>14</sub>	1720	1220	1180	1050	620	—	—
SF <sub>16</sub>	1720	1220	1180	1050	620	—	—
SF <sub>18</sub>	1720	1220	1180	1050	620	—	—
EO <sub>5</sub>	—	1120	—	—	—	—	3410
EO <sub>10</sub>	—	1120	—	—	—	—	3420
EO <sub>20</sub>	—	1120	—	—	—	—	3420
SF <sub>10</sub> EO <sub>5</sub>	1735	1240	1100	1035	620	—	—
SF <sub>12</sub> EO <sub>5</sub>	1735	1240	1100	1035	620	—	—
SF <sub>14</sub> EO <sub>5</sub>	1735	1250	1100	1035	620	—	—
SF <sub>16</sub> EO <sub>5</sub>	1730	1250	1100	1040	620	—	—
SF <sub>18</sub> EO <sub>5</sub>	1730	1250	1100	1040	620	—	—
SF <sub>10</sub> EO <sub>10</sub>	1730	1230	1100	1040	620	—	—
SF <sub>12</sub> EO <sub>10</sub>	1730	1230	1100	1040	620	—	—
SF <sub>14</sub> EO <sub>10</sub>	1730	1230	1100	1040	620	—	—
SF <sub>16</sub> EO <sub>10</sub>	1730	1230	1100	1040	620	—	—
SF <sub>18</sub> EO <sub>10</sub>	1730	1230	1100	1040	620	—	—
SF <sub>10</sub> EO <sub>20</sub>	1730	1230	1100	1040	620	—	—
SF <sub>12</sub> EO <sub>20</sub>	1730	1230	1100	1040	620	—	—
SF <sub>14</sub> EO <sub>20</sub>	1730	1230	1100	1040	620	—	—
SF <sub>16</sub> EO <sub>20</sub>	1730	1230	1100	1040	620	—	—
SF <sub>18</sub> EO <sub>20</sub>	1730	1230	1100	1040	620	—	—



킨 결과이다. 또한 술폰산기의 S=O기에 의한 asym-stretch에 의한 강한 흡수는 1155~1160cm<sup>-1</sup>에서 sym-stretch에 의한 강한 흡수는 1045~1050cm<sup>-1</sup>에서 나타났으며 S-O의 sym-stretch에 의한 흡수가 620cm<sup>-1</sup>에서 나타난 것은 고급지방산의  $\alpha$ 술폰화가 된 것을 확인시켜 준다. Table 4와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 dodecanol에 에틸렌옥사이드가 부가되면서 생긴 C-O-C stretch에 의한 흡수를 1120cm<sup>-1</sup>에서 broad하게 볼 수 있으며 말단 OH에 의한 흡수를 3200cm<sup>-1</sup> 부근에서 broad하게 볼 수 있다. Fig. 5와 Table 4는  $\alpha$ -sulfo tetradecanoic acid와 dodecyl polyoxyethylene ether 및 dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoate류에 대한 데이터인데 카르복실산의 에스테르화로 인하여  $\alpha$ -술폰지방산류의 C=O stretch 흡수대가 1720cm<sup>-1</sup>에서 다시 1725~1735cm<sup>-1</sup>로 증가된 것을 알 수 있고 이로써 합성에 의해 생긴 관능기의 존재를 확인할 수 있다.

### 3. 2. 6. 수소핵(1H)자기공명스펙트라

2. 3., 2. 4., 및 2. 5.의 방법으로 합성한  $\alpha$ -술폰지방산류 5종과 dodecylpolyoxyethylene류 3종 및 최종 반응생성물 15종에 대한 1H NMR 스펙트라의 결과를 Table 5에 정리하였으며, 그중 각 단계별 화합물 1종씩을 택하여 Fig. 6~Fig. 10에 도시하였다.

Fig. 6~Fig. 10에서 보는 바와 같이 수소핵자기공명스펙트라에서 공통으로 관측되는  $\delta=0.83\sim 0.90$  범위의 시그날은 고급지방산기의 말단 메틸기에 해당된다.

시그날형은 메틸기의 수소가 인접 메틸기와 커플링되어 이중선으로 나타나며, 특히 이 삼중선이 장쇄측의 영향을 받아 그폭이 넓게 나타난다.  $\delta=1.25\sim 1.30$  범위의 시그날은 장쇄 메틸렌의 시그날로 이들 메틸렌은 chemical shift가 거의 변화하지 않은 일중선으로 관측된다. 각 chemical shift에서 관측되는 면적강도는 장쇄 메틸렌의 수소수에 비례한다. Fig. 6과 Fig. 8~Fig. 10에서 보는 바와 같이  $\delta=1.67\sim 2.07$  범위의 시그날은 고급지방산 유도체의  $\beta$ 위치 탄소수에 귀속되며 스테아린산메틸에스테르의 경우  $\beta$

Table 5. 1H NMR Chemical Shift of Synthetic Compounds(ppm from TMS)

Compound	t, 3H <sub>1</sub>	m <sub>1</sub> , xH <sub>1</sub>	s, 2H <sub>1</sub>	t, 1H <sub>2</sub>		
	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CHSO <sub>3</sub> H	-CH <sub>2</sub> -CH-SO <sub>3</sub> H	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
SF <sub>10</sub>	0.83	1.25	1.97	4.03	—	—
SF <sub>12</sub>	0.85	1.27	1.98	4.03	—	—
SF <sub>14</sub>	0.86	1.28	1.99	4.06	—	—
SF <sub>16</sub>	0.88	1.28	2.01	4.03	—	—
SF <sub>18</sub>	0.89	1.30	2.03	3.97	—	—
EO <sub>5</sub>	0.86	1.26	—	—	3.67	2.71
EO <sub>10</sub>	0.90	1.29	—	—	3.70	2.76
EO <sub>20</sub>	0.88	1.27	—	—	3.69	2.80
SF <sub>10</sub> EO <sub>5</sub>	0.84	1.26	2.02	4.12	3.68	2.70
SF <sub>12</sub> EO <sub>5</sub>	0.85	1.27	2.03	4.15	3.71	2.70
SF <sub>14</sub> EO <sub>5</sub>	0.87	1.25	2.05	4.16	3.70	2.72
SF <sub>16</sub> EO <sub>5</sub>	0.86	1.26	2.07	4.13	3.72	2.73
SF <sub>18</sub> EO <sub>5</sub>	0.88	1.28	2.06	4.14	3.72	2.76
SF <sub>10</sub> EO <sub>10</sub>	0.85	1.26	2.03	4.14	3.68	2.72
SF <sub>12</sub> EO <sub>10</sub>	0.86	1.28	2.04	4.15	3.69	2.71
SF <sub>14</sub> EO <sub>10</sub>	0.87	1.27	2.05	4.16	3.68	2.71
SF <sub>16</sub> EO <sub>10</sub>	0.87	1.29	2.05	4.12	3.69	2.74
SF <sub>18</sub> EO <sub>10</sub>	0.87	1.28	2.05	4.16	3.70	2.79
SF <sub>10</sub> EO <sub>20</sub>	0.86	1.27	1.99	4.00	3.68	2.74
SF <sub>12</sub> EO <sub>20</sub>	0.87	1.27	2.02	4.04	3.70	2.76
SF <sub>14</sub> EO <sub>20</sub>	0.89	1.29	2.04	4.05	3.70	2.79
SF <sub>16</sub> EO <sub>20</sub>	0.88	1.28	2.02	4.07	3.72	2.79
SF <sub>18</sub> EO <sub>20</sub>	0.90	1.30	2.03	4.08	3.73	2.80

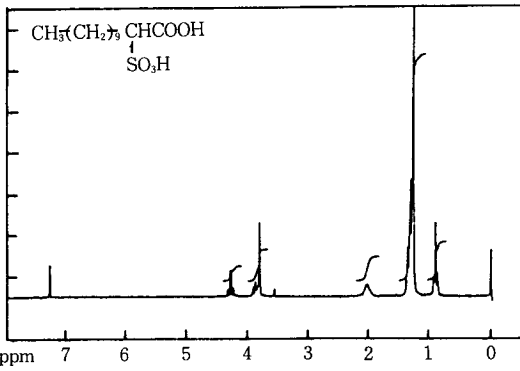


Fig. 6. <sup>1</sup>H NMR spectrum of  $\alpha$ -sulfo tetradecanoic acid.

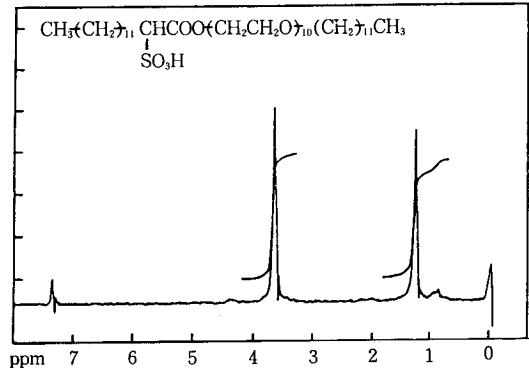


Fig. 9. <sup>1</sup>H NMR spectrum of dodecyl decaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo tetradecanoate.

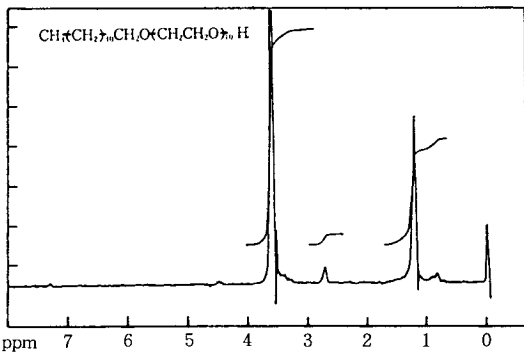


Fig. 7. <sup>1</sup>H NMR spectrum of dodecyl decaoxyethylene.

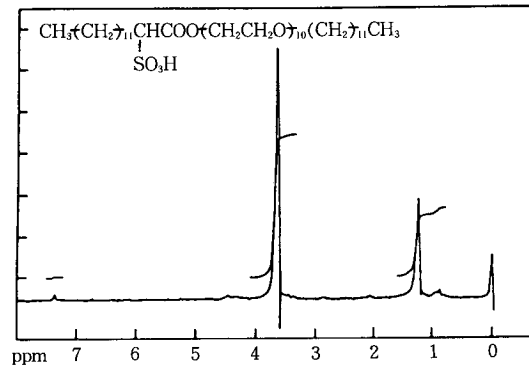


Fig. 10. <sup>1</sup>H NMR spectrum of dodecyl eicosaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo tetradecanoate.

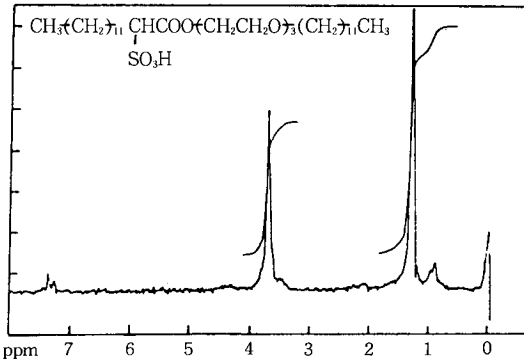


Fig. 8. <sup>1</sup>H NMR spectrum of dodecyl pentaoxyethylene  $\alpha$ -sulfo tetradecanoate.

$\delta=2.25$ [32]에 비하여 chemical shift가 저자기장쪽으로 이동한 것은 술폰산기의 치환에 의해  $\alpha$ 위치 탄소주위의 proton의 최외각 전자밀도를 감소시킨 결과이다. Fig. 8~Fig. 10에서 보는 바와 같이  $\delta=3.67 \sim 3.72$  범위의 강한 흡수는 에틸렌옥사이드 분자내의 탄소에 결합된 수소에 해당하는 chemical shift이며 그 면적강도는 에틸렌옥사이드기의 수소량에 비례한다. 에틸렌옥사이드와 에테르 결합을 이루고 있는 dodecyl기의 산소인접탄소의 수소원자들도 oxyethylene기내의 수소원자들과는 화학적환경이 다르기 때문에 해당 시그널이  $\delta=2.71 \sim 2.80$ 에서 나타난다. 그림에서 알 수 있듯이 각 단계별 화합물에 대한 chemical shift의 강도의 비율은 각 화합물의 수소원자수의 분포를 알 수 있으며 목적한 화합물이 생성된 것을 확인할 수 있다.

위치 탄소에 귀속되는 chemical shift  $\delta=1.62$ [32]에 비하여 위치를 달리한다.  $\delta=3.97 \sim 4.17$  범위의 시그널이  $\alpha$ -술폰지방산의  $\alpha$ 위치 탄소에 귀속되는 수소의

## 4. 결 론

본 연구에서는 소수성 부분의 탄소 원자수가  $C_{10}$ ~ $C_{18}$  범위의 고급 지방산 5종을  $\alpha$ -술폰화 반응시켜  $\alpha$ -술폰지방산류를 각각 합성하였고, 또한 dodecanol에 에틸렌옥사이드를 5mol, 10mol 및 20mol씩 부가시킨 3종의 dodecyl polyoxyethylene류와 에스테르 축합반응시켜 dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoate 에스테르류 15종을 합성하였다. 이들 각각의 화합물에 대한 각종 크로마토그래피 및 스펙트럼을 통하여 구조를 확인하였다.

1. 탄소수  $C_{10}$ ~ $C_{18}$  범위의  $\alpha$ -술폰지방산 5종의 용융점은  $80^{\circ}\text{C}$ ~ $95^{\circ}\text{C}$  범위이고 수율은 76~85% 이었으며 술폰산기 함유율이 31.1~21.2%, Rf치가 0.51~0.45로 알킬기의 탄소수 증가에 따라 감소하였다.

2. Dodecyl polyoxyethylene류 3종은 무색액체~백색 왁스상으로 EO 함유율이 53.6~81.4% 범위로 EO부가몰수 증가에 따라 증가하였다.

3. 최종 생성물인 Dodecyl polyoxyethylene  $\alpha$ -sulfo alkanoate류는 89~94%의 수율로 얻었으며 술폰산기 함유율은 EO부가몰수가 5일 때 알킬기 탄소수에 따라 10.4~12.1%로 EO부가몰수 10일 때 8.0~9.1%, EO부가몰수 20일 때 5.5~5.9%로 감소하였고 EO 함유율은 EO부가몰수가 같은 경우(5, 10, 20mol) 28.4~34%(EO<sub>5</sub>), 44~50.6%(EO<sub>10</sub>), 61.5~65.9%(EO<sub>20</sub>)로 함량이 증가하였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구지원(1991년도)에 의하여 이루어진 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 西一郎, 合井蛤知郎, 笠井正威, “界面活性劑 便覽”, 産業圖書, p. 1, (1980).
- C. Harz, Seifen, *Ole Fette Waches*, **84**, 597 (1958).
- 손 주환, 소 부영, “화학과학의 진보”, **30**(1), 21(1990).
- 山本榮造, 佐佐保英, “界面活性劑の最近の技術動向” 油脂, **36**(6), 35(1983).
- 錦木, 直又, 北村, 眞浪, “界面活性劑工業の新たな展開” 油脂, **36**(6), 57(1981).
- Y. Tanizaki, *Yukagaku*, **34**, 973(1985).
- 李學放, 朴英緒, “界面活性劑 工業의 現況과 技術開發動向”, 産業研究院, p. 116, (1986).
- R. G. Bistline, Jr, W. R. Noble, J. K. Weil and W. M. Linfield *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 63 (1972).
- A. J. Stirton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 490 (1962).
- K. D. Nam, N. H. Jeong, S. H. No, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **6**(2), 45(1989).
- W. Stein, H. Baumann, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 323(1975).
- A. Loewenstein, W. Stein, H. Weiss, and O. Koch, *D. B. P.*, **1**, 174, 739(1962).
- a) L. Kuhnen, *DOS.*, **1**, 720, 493(1969).  
b) H. Jadamus, *DOS.*, **2**, 054, 103(1970).
- C. S. Rondestvedt, Jr., and F. G. Bordwell, *Org. Syn., Coll.*, **4**, 846(1963).
- M. Köhler, B. Chalupka, *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, **84**, 208(1982).
- 刈米孝夫, “最新 界面活性劑 分析法”, 幸書房, p. 91, (1987).
- JIS K 3362, p. 18(1970).
- ISO 2270 : 1989(E).
- I. M. Kolthoff and W. Stricks, *J. phys. & Colloid Chem.*, **52**, 915(1948).
- J. K. Weil, R. G. Bistline, J. R., and A. J. Stirton, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4859(1953).
- J. K. Weil, R. G. Bistline, J. R., and A. J. Stirton, *J. Am. Chem. Soc.* **32**, 370(1953).
- J. K. Weil, R. G. Bistline, J. R., and Waldo C. Ault, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 680(1960).
- J. K. Weil, R. G. Bistline, Jr., and A. J. Stirton, *Org. Syn. Coll.*, **4**, 862(1963).
- E. Stahl, *Chemiker-Z.*, **82**, 323(1958).
- H. K. Mangold and R. Kammereck, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **39**, 201(1962).
- M. Mutter, *Tenside*, **5**, 138(1968).
- Epton S. R., *Nature*, **160**, 795(1947).
- Weatherburn A. s., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **28**, 233(1951).

29. M. Kudoh, *J. Chromatogr.*, **291**, 327(1984).  
30. S. Siggia, A. C. Starke, and C. R. Stahl, *J. Chromatogr.*, **30**, 115(1958).  
31. 日本油化學協會 “油脂化學便覽”, p. 462(1990).  
32. 永山升三, 奥村銃, 阪谷武信, 橋本茂, *油化學*, **24**(6), 49(1975).