

EO, PO가 부가된 도데실 에테르 황산화물의 합성

유영창* · 노승호* · 주명종 · 남기대

충북대학교 공업화학과, *LG화학 생활건강연구소
(1995년 10월 13일 접수, 1996년 1월 20일 채택)

Synthesis of Dodecyl Ether Sulfates Containing Various Ethylene Oxide and Isopropylene Oxide

Young-Chang Yoo*, Sung-Ho Rho*, Myung-Jong Ju, and Ki-Dae Nam

Dept. of Industrial Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea.

*LG Chem Cosmetics & Household Products R&D Center, Cheongju 361-290, Korea

(Received October 13, 1995, Accepted January 20, 1996)

요 약 : Dodecanol에 ethylene oxide(EO)와 isopropylene oxide(PO)를 각각 5, 10몰 씩 부가하고, EO 부가물에는 PO를 PO 부가물에는 EO를 또 다시 5, 10몰 씩 부가시킨 다음 클로로술폰산으로 황산화시켜 8종의 음이온계면활성제를 합성하였다. 8종의 sodium poly(oxyethylene, oxyisopropylene) dodecyl ether sulfate에 대한 EO 및 PO의 부가를 확인하기 위하여 고성능액체크로마토그래피, 프로톤핵자기공명스펙트럼, 히드록시기값, 적외선스펙트럼을 사용하였다. 그리고 황산화를 확인하기 위하여 스펙트라와 Epton법을 이용하여 EO 및 PO 분자수를 확인하였다. 이 결과 황산화 반응의 최종 생성물의 수율은 90~96%로써 비교적 높게 얻을 수 있었다.

Abstract: Eight kinds of poly(oxyethylene, oxyisopropylene) dodecyl ethers were synthesized by adding ethylene oxide and isopropylene oxide with each 5 and 10 moles alternatively on dodecanol. The addition of EO and PO for eight kinds of sodium poly(oxyethylene, oxyisopropylene) dodecyl ether sulfates was identified with HPLC, ¹H NMR, hydroxy value, and IR spectrum. In order to verify the sulfation the number of EO and PO molecules was obtained by spectra and Epton method. The yields of products sulfated by chlorosulfonic acid were 90~96%.

1. 서 론

표면장력 및 계면장력 저하능, 유화성, 분산성, 가용화능, 세정력, 습윤 침투력, 기포력 등의 계면 화학적, 물리적 고유 특성을 갖는 물질을 총칭하여 계면활성제라 한다[1].

계면활성제는 한 분자내에 친수성 부분과 소수성 부분을 함께 갖고 있는 물질로서 두 부분이 균형있게 조합된 양친매성 구조를 갖거나 또는 특정 부분의 작

용기가 두개 이상으로 이루어져 그 친매성이 어느 한 쪽으로 치우친 구조를 하고 있다[2]. 따라서 계면활성제는 조합된 두 부분의 종류와 형태, 크기, 결합 위치 및 결합 균형상태 등 화학구조의 특성에 따라 서로 상이한 계면활성제로서의 고유 특성을 갖게 된다. 이러한 계면활성제는 수용액에서 이온으로 해리하여 계면활성을 나타내는 이온성계면활성제와 수용액에서 이온으로 해리할 수 있는 작용기를 갖지 않으면서도 계면활성을 나타내는 비이온성계면활성제로 구분한다.

합성 계면활성제는 1917년 독일에서 처음으로 공업화된 이후 제조기술과 응용기술에 많은 진전이 이루어져, 현재 약 2만여종에 이르는 제품이 제조되어 사용되고 있다. 또한 응용범위도 다양화되어 거의 모든 산업 생산분야에 응용되어 고품질화, 고기능화 및 고부가가치화와 각종 생산품의 제조에 필수적으로 사용되는 물질로서의 위치를 차지하여 앞으로도 계속 신장될 것으로 전망된다[3].

계면활성제중 비이온성계면활성제의 합성은 1954년 미국 Wyandott사에서 고급지방알코올 및 알킬페놀 등에 에틸렌옥사이드를 부가시킨 에테르형 및 고급지방산을 부가시킨 에스테르형 비이온성계면활성제가 처음으로 합성되었으며, 그 후 BASF사에서 에틸렌옥사이드와 이소프로필렌옥사이드 공중합체인 비이온성고분자 계면활성제가 여러 유형으로 합성 개발되므로써 여러 산업분야에서 공업적 응용이 점차 증가되어 왔다[4].

이온성계면활성제중 음이온성계면활성제는 Bistline 등[5]의 연구와 Nam의 연구[6]에서와 같이 여러 유형이 개발되었는데, 이들은 카본산형태, 인산 및 술폰산형태 등으로 구분되며, 일반적으로 친수성기 부분은 나트륨염, 트리에탄올 아민염과 같은 가용성염으로 구성되어 있고, 친유성기 부분은 주로 알킬기, 이소 알킬기 등으로 구성되며 아마이드, 에스테르 및 에테르 결합 등을 포함한 것도 있다.

본 연구에서는 고급지방알코올을 황산화시킨 음이온성계면활성제[7]나 고급지방알코올에 에틸렌옥사이드[이하 EO라 약함]나 이소프로필렌옥사이드[이하 PO라 약함]를 각각 부가시킨 비이온성계면활성제[8-9] 및 이들 각각의 화합물을 황산화시킨 음이온성계면활성제[10]는 많은 종류가 합성되었으나, 고급지방알코올에 EO와 PO를 번갈아 부가[11]시키고, 이를 다시 황산화시킨 음이온성계면활성제는 합성된 바 없는 것으로, 공업적 응용범위가 넓을 것으로 기대되는 새로운 유형의 음이온성계면활성제를 합성하고자 고급지방알코올인 dodecanol에 EO와 PO 각각을 5몰과 10몰 씩 번갈아 부가시키고, 이를 황산화시켜 새로운 음이온성계면활성제를 계통적으로 합성하였으며, 이들 각각에 대한 정량과 화학구조를 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

고급지방알코올인 dodecanol은 Jun Sei Chemical

제 일급시약을, chloro sulfonic acid는 Janssen Chemica(Belgium)제 시약을 사용하였고, ethyleneoxide(EO), isopropyleneoxide(PO)는 Aldrich제 특급시약을 사용하였다.

중화제 검 측매로 사용한 수산화나트륨, 유화력 시험에서 기름성분으로 사용한 benzene, n-hexane은 Wako제 특급시약을 사용하였고, 분산시험에 사용한 산화철은 미국의 Sun Chemical제(평균입경: $0.73\mu\text{m}$, 비용적: $1.125\text{cm}^3/\text{g}$)를, 질소가스의 순도는 99.99%인 것을 사용하였다. EO와 PO의 부가 반응장치는 autoclave내에 EO와 PO가 일정량 주입되도록 장치하였고, 황산화는 500ml 3구 플라스크에서 일정온도를 유지할 수 있는 물중탕내에서 행하였다.

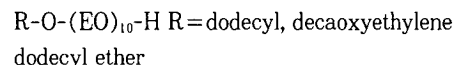
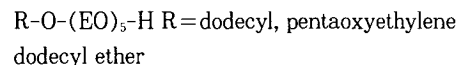
적외선스펙트럼은 Perkin-Elmer 781 Spectrophotometer를 사용하였고, 고성능액체크로마토그래피는 Hewlett Packard 1050을 사용하였으며, 검출기는 UV 240nm에서 측정하였다.

프로톤핵자기공명스펙트럼은 Varian EM-360 400 MHz NMR Spectrometer를 사용하여 TMS를 내부 표준물질로 하고 CDCl_3 용매내에서 측정하였다.

2.2. Poly (EO, PO) dodecyl ether 합성

2.2.1. Poly (EO) dodecyl ether 합성

1ℓ 용량 감압용 반응장치를 메탄올로 3회 세척하고, 질소 기류하에 반응기 내부의 공기를 제거하면서 건조시킨 후 dodecanol-1 186g (1몰)과 수산화나트륨 0.4wt%를 첨가한 뒤 온도를 $140\sim 160^\circ\text{C}$ 로 가열하여 압력을 $3\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$ 으로 유지시키면서 EO 220g (5몰)과 440g (10몰)을 각각 가하여 두시간 반응시켰다. 반응 생성물을 냉각한 후 염산으로 중화하고, 가열 용해시킨 후 여과하여 불순물을 제거하고 감압 증류하여 polyoxyethylene dodecyl ether 2종을 얻었다.



2.2.2. Poly (PO) dodecyl ether 합성

앞의 방법과 같이 dodecanol-1 186g (1몰)과 수산화나트륨 0.4wt%를 반응기에 넣고 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 로 가열하고 PO 290g (5몰)과 580g (10몰)을 각각 가하여 두시간 반응시켰다. 반응 생성물을 냉각한 후

염산으로 중화하고 불순물을 제거한 후 감압 증류하여 polyoxyisopropylene dodecyl ether 2종을 얻었다.

R-O-(PO)₅-H R=dodecyl, pentaoxyisopropylene dodecyl ether

R-O-(PO)₁₀-H R=dodecyl, decaoxyisopropylene dodecyl ether

2. 2. 3. Poly (EO, PO) dodecyl ether 합성

Poly (EO) dodecyl ether 합성방법으로 합성한 pentaoxyethylene dodecyl ether 414.8g (1몰)과 decaoxyethylene dodecyl ether 604.0g (1몰)에 수산화나트륨 0.4wt%를 가하고 poly (PO) dodecyl ether 합성방법과 같이 PO 290g (5몰)과 580g (10몰)을 가하여 두시간 반응시켜 poly (EO, PO) dodecyl ether 4종의 생성물을 얻었다.

또한 poly (PO) dodecyl ether 합성방법으로 합성한 pentaoxyisopropylene dodecyl ether 493.4g (1몰)과 decaoxyisopropylene dodecyl ether 742.8g (1몰)에 수산화나트륨 0.4wt%를 가하고 poly (EO) dodecyl ether의 합성방법과 같이 EO 220g (5몰)과 440g (10몰)을 가하여 두시간 반응시켜 고급지방알코올에 PO가 먼저 부가된 poly (PO, EO) dodecyl ether 4종의 생성물을 얻었다.

R-O-(EO)₅-(PO)₅-H R=dodecyl, pentaoxyethylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether

R-O-(EO)₅-(PO)₁₀-H R=dodecyl, pentaoxyethylene decaoxyisopropylene dodecyl ether

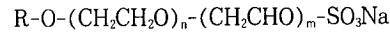
R-O-(EO)₁₀-(PO)₅-H R=dodecyl, decaoxyethylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether

R-O-(EO)₁₀-(PO)₁₀-H R=dodecyl, decaoxyethylene decaoxyisopropylene dodecyl ether

2. 3. Sodium poly (EO, PO) dodecyl ether sulfate 합성

2. 2. 3의 합성방법으로 합성한 8종의 시료를 황산화 반응을 시켰다. 500ml 3구 플라스크에 시료 1몰씩을 취하여 물중탕내에 반응기를 설치한 후 질소가스를 통하면서 chlorosulfonic acid 120g (1.03몰)을 분액깔대기를 통하여 서서히 적하하면서 반응시켰다. 이 때 질소가스의 주입속도는 5ℓ/min로 하고, 반응온도는 30~35℃로 유지시키면서 chlorosulfonic acid가 20~25분에 모두 적하되도록 하였으며, 반응의 수율을 높이기 위해 chlorosulfonic acid를 투입한 후 계속해서 질소가스를 주입시키고 30±5℃로 유지

시키면서 25~30분간 교반 반응시켰다[12]. 그리고 반응 생성물을 알칼리로 각각 중화시켜 pH 7~7.5 범위의 다음과 같은 8종의 생성물을 얻었다.

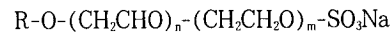


Sodium pentaoxyethylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=5, m=5, 이하 0505E로 약함)

Sodium pentaoxyethylene decaoxyisopropylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=5, m=10, 이하 0510E로 약함)

Sodium decaoxyethylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=10, m=5, 이하 1005E로 약함)

Sodium decaoxyethylene decaoxyisopropylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=10, m=10, 이하 1010E로 약함)



Sodium pentaoxyisopropylene pentaoxyethylene dodecyl ether sulfate(R=dodecyl n=5, m=5, 이하 0505P로 약함)

Sodium pentaoxyisopropylene decaoxyethylene dodecyl ether sulfate(R=dodecyl n=5, m=10, 이하 0510P로 약함)

Sodium decaoxyisopropylene pentaoxyethylene dodecyl ether sulfate(R=dodecyl n=10, m=5, 이하 1005P로 약함)

Sodium decaoxyisopropylene decaoxyethylene dodecyl ether sulfate(R=dodecyl n=10, m=10, 이하 1010P로 약함)

2. 4. 반응 생성물의 분석

2. 4. 1. 고성능액체크로마토그래피 정량

2. 2의 합성방법으로 dodecanol에 EO와 PO를 각각 5몰, 10몰 부가시킨 시료의 EO 및 PO의 부가물수와 분포를 알고자 phenylisocyanate로 유도체를 만든 후 HPLC를 이용하여 분석하였다.

1) 유도체화

5ml 반응병에 시료 약 0.05g을 취하고 1,2-

Table 1. Solvent Composition and Gradient for The Analysis of EO

Solvent Composition Time(min)	Hexane/Methylene Chloride (700/300)	IPA/ACCN* (65/185)
0	100	0
5	100	0
35	60	40
64	40	60

Where ;

*IPA : Iso-propyl alcohol

ACCN : Acetic acid cyanonitrile

dichloroethane 용매를 약 3ml 가하여 녹인 후 phenylisocyanate 0.05ml 를 넣는다. 그 후 반응병을 반응기에 넣고 온도 약 70℃에서 두시간 동안 가열시킨 후 냉각한다.

2) 기기조건

시료분리에 사용한 분리관은 EO 부가물인 경우 Phenomenex NH₂(300×3.9mm, 10μm), PO 부가물인 경우 ACS C₆(250×3.9mm, 5μm)를 사용하고 이동상의 흐름속도는 EO 부가물의 경우에는 2ml/min, PO 부가물의 경우에는 0.8ml/min로 하고 EO, PO 분리시 사용한 이동상의 조성은 Table 1, 2와 같다.

2.4.2. 히드록시기값 측정

화장품원료기준 일반시험법중 히드록시기값 측정법 [13]에 따라 히드록시기를 가진 EO, PO 부가물 즉 2-2의 합성방법으로 합성한 시료 1g을 킬달플라스크에 넣고 무수초산 피리딘시액 5ml를 가한 후 공기냉각기를 부착시켜 기름중탕에서 95~100℃로 한시간 가열하여 아세틸화하였다. 이를 냉각시킨 후 공기냉각기의 윗쪽에서 물 1ml를 넣어 잘 흔들어 섞고 다시 기름중탕에서 10분간 가열하여 냉각시킨 다음 공기냉각기 및 플라스크 목부분의 부착물을 중화에탄올 5ml로 씻어 넣고 가끔 흔들어 섞으면서 0.1N 또는 0.5N 수산화칼륨 에탄올액으로 적정하였다(지시약 : 페놀프탈레인시약 1ml). 그리고 동일한 방법으로 공시험을 행하여 보정한 다음 아래 식에 의해 히드록시기값을 계산하였다.

$$\text{Hydroxyl value} = \{(a-b)N \times 56.11/S\} + C \quad (1)$$

a : 공시험에서 수산화칼륨 에탄올액의 소비량(ml)

b : 검액에서 수산화칼륨 에탄올액의 소비량(ml)

Table 2. Solvent Composition and Gradient for The Analysis of PO

Solvent Composition Time(min)	H ₂ O	CH ₃ OH	IPA
0	30	45	25
8	30	45	25
30	5	85	10
40	5	85	10

N : 수산화칼륨 에탄올액의 규정농도

S : 시료량(g)

C : 산가

2.4.3. 술폰산기의 정량

술폰산기의 정량은 화장품원료기준 일반시험법중 음이온성계면활성제 정량법[14]에 따라 sodium poly (EO, PO) dodecyl ether sulfate의 방법으로 합성한 8종의 각 시료를 약 4.0~6.0g을 평량하여 물에 용해시켜 100ml로 하고 이것을 검액으로 하였다. 검액 10ml를 100ml의 마개있는 메스실린더에 넣고 메틸렌블루 용액 25ml, 클로로포름 15ml 및 물 20ml를 넣어 0.004M 염화벤잘트늄액으로 적정하였다. 적정의 종말점은 백색의 배경을 써서 상하층의 청색이 갈아질 때를 종점으로 하고, 다음 식에 의해 음이온성 계면활성제의 술폰산기(SO₃%)를 계산하였다[15].

$$C = \left[\frac{(A \times 0.004 \times f \times Mw)}{(S \times 1000 \times (10/100))} \right] \times 100 \quad (2)$$

C : 음이온성계면활성제의 결합황산(SO₃%)

A : 적정된 소요된 양이온성계면활성제 표준액의 양(ml)

f : 음이온성계면활성제 표준액의 factor

S : 시료량(g)

2.4.4. 적외선스펙트럼

2.2.3의 합성방법으로 합성한 poly (EO, PO) dodecyl ether 8종과 여기에 2.3에서 나타낸 sodium poly (EO, PO) dodecyl ether sulfate의 합성방법으로 황산화시킨 화합물 8종에 대하여 적외선스펙트럼의 액막법을 이용하여 관찰하였다.

2.4.5. 프로톤핵자기공명스펙트럼

Dodecanol을 출발물질로 하여 2.2.3의 합성방법

Table 3. Yield Data of Poly (EO, PO) Dodecyl Ether

Compound (R=dodecyl)	Yield (%)	Appearance (20°C)
R-O-(EO) _n -H	>99	Colorless, Liquid
R-O-(EO) _m -H	>99	White, Solid
R-O-(PO) _n -H	>99	Colorless, Liquid
R-O-(PO) _m -H	>99	Colorless, Liquid

*n=5, m=10

Table 4. Yield Data of Sodium Poly (EO, PO) Dodecyl Ether Sulfate

Compound	Yield (%)	Appearance (30% Soln.)
0505E	90	Yellow Liquid
0510E	91	Yellow Liquid
1005E	95	Yellow Liquid
1010E	92	Yellow Liquid
0505P	94	Yellow Liquid
0510P	91	Yellow Liquid
1005P	96	Yellow Liquid
1010P	94	Yellow Liquid

으로 합성한 8종의 EO, PO 부가물 각각을 TMS를 내부 표준물질로 하고 CDCl₃ 용매를 사용하여 스펙트럼을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 반응 생성물의 합성

3. 1. 1. Poly (EO) 및 Poly (PO) dodecyl ether 합성결과

고급지방알코올의 ethoxylation과 propoxylation에 관한 보고[16-18]는 많이 있으며 국내에서도 상업화되어 우수한 품질의 EO, PO 유도체를 제조하고 있다. 본 실험에서는 2. 2. 1 및 2. 2. 2의 실험방법을 이용하여 poly (EO) dodecyl ether 2종과 poly (PO) dodecyl ether 2종을 각각 합성하였고, 각각의 수득율과 상온에서의 상태를 Table 3에 일괄 표시하였다.

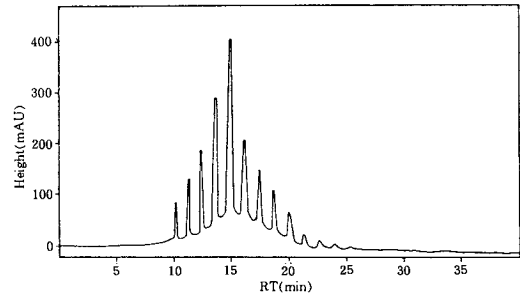
3. 1. 2. Poly (EO, PO) dodecyl ether 합성결과

EO, PO가 각각 5, 10몰 부가된 고급지방알코올에 poly (EO, PO) dodecyl ether의 합성방법을 이용하여 EO 부가물에는 PO를, PO 부가물에는 EO를 각각 5, 10몰 더 부가시켰다. EO, PO 부가물수는 ¹H NMR을 통하여 고찰한 결과 원하는 부가물수 만큼 부가되

Table 5. Average Moles of Adding EO, PO for 1mol Fatty Alcohol

Compound (R=dodecyl)	Average EO, PO	Molecular Weight
R-O-(EO) _n -H	5.2	415
R-O-(EO) _m -H	9.5	604
R-O-(PO) _n -H	5.3	493
R-O-(PO) _m -H	9.6	743

*n=5, m=10

**Fig. 1.** HPLC chromatogram of pentaoxyethylene dodecyl ether.

었음을 알 수 있었다.

3. 1. 3. Sodium poly (EO, PO) dodecyl ether sulfate 합성 결과

2. 2. 3의 합성방법을 이용하여 EO, PO 부가물에 황산화물을 시키고 이것을 중화시킨 다음, 술포산기 정량을 통하여 수득율을 구한 결과는 Table 4와 같다.

3. 2. 반응 생성물의 분석

3. 2. 1. 고성능액체크로마토그래피 정량 실험

EO, PO가 부가된 계면활성제의 EO, PO 평균 부가물수 및 분포를 알고자 할 때 저분자량의 경우에는 시료 자체를 가스크로마토그래피로 분석할 수 있지만, 대부분의 EO, PO 부가물의 분석은 아세틸화 [19] 및 phenylisocyanation 시킨 후 HPLC를 이용하여 정량을 한다. 따라서 poly (EO) 및 poly (PO) dodecyl ether의 합성방법으로 합성한 4종의 화합물을 HPLC 정량분석 조건으로 분석하여 HPLC 크로마토그램을 Fig. 1~4에 도시하였다. 이들 HPLC 크로마토그램으로부터 EO, PO 각 부가물수별 면적관계를 도식한 결과는 Fig. 5~6과 같이 PO 5, 10몰 부가 보다는 EO 5, 10몰을 부가한 것이 더 양호한

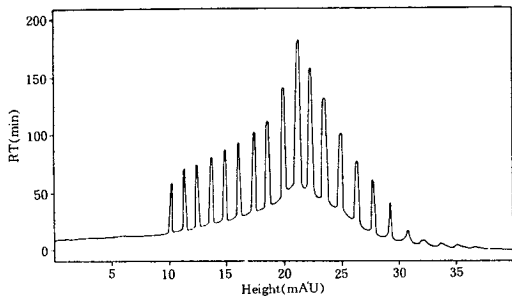


Fig. 2. HPLC chromatogram of decaoxyethylene dodecyl ether.

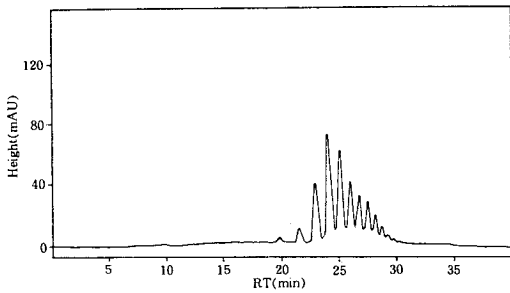


Fig. 3. HPLC chromatogram of pentaoxyisopropylene dodecyl ether.

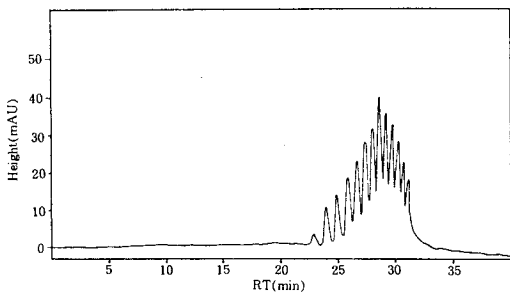


Fig. 4. HPLC chromatogram of decaoxyisopropylene dodecyl ether.

분포를 가졌고, 이것은 Weil의 보고[20]와 잘 일치하고 있다. 또한 부가물수별 넓이를 가지고 평균 부가물수를 다음 식에 의해 구한 결과 Table 5와 같다.

$$\text{평균 부가물수} = (\text{물수} \times \text{Area}) / \text{Area} \quad (3)$$

3. 2. 2. 히드록시기값 측정

히드록시기값 측정은 시료 1g을 히드록시기값 측정법에 의해서 아세틸화할 때 히드록시기와 결합한

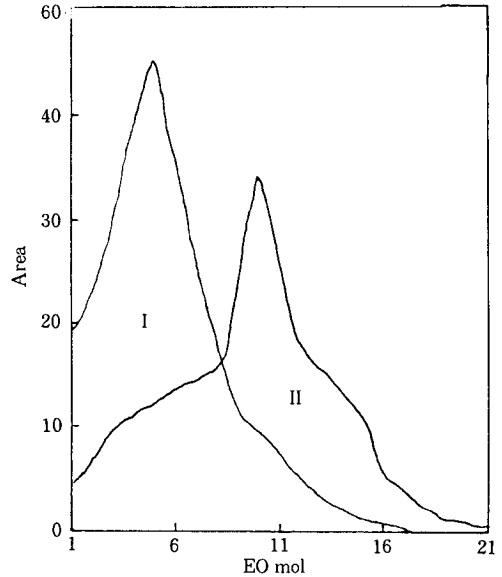


Fig. 5. EO moles distribution calculated from HPLC chromatogram(I : Fig. 1 물질, II : Fig. 2 물질).

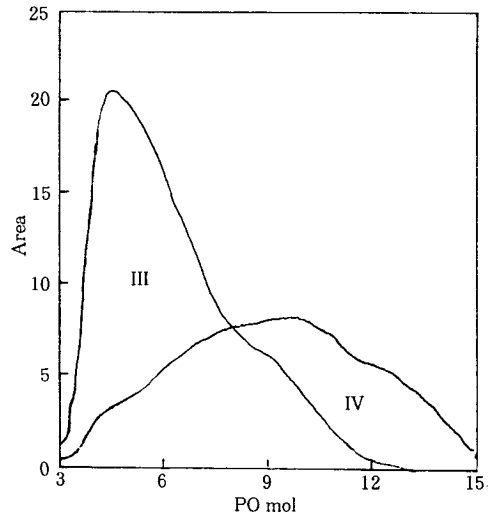


Fig. 6. PO moles distribution calculated from HPLC chromatogram(III : Fig. 3 물질, IV : Fig. 4 물질).

초산을 중화하는 데 필요한 수산화칼륨의 mg수로써 히드록시기를 가지고 있는 시료의 분자량을 측정하였다.

Poly (EO) dodecyl ether, poly (PO) dodecyl ether, poly (EO, PO) dodecyl ether의 합성방법으로

Table 6. Hydroxyl Values of Poly(EO, PO) Dodecyl Ether

Compound (R=dodecyl)	Hydroxyl Value	Molecular Weight	Molecular Weight (HPLC)
R-O-(EO) _n -H	134.0	419	415
R-O-(EO) _m -H	92.5	606	604
R-O-(PO) _n -H	114.8	489	493
R-O-(PO) _m -H	75.3	745	743

*n=5, m=10

Table 7. Hydroxyl Values of Poly (EO, PO) Dodecyl Ether

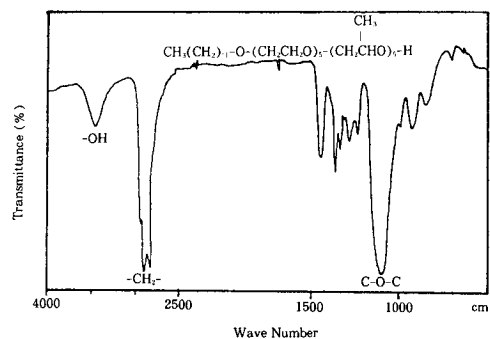
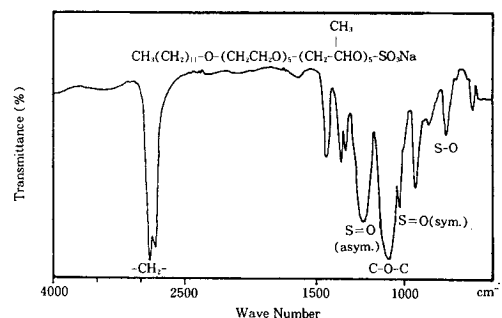
Compound (R=dodecyl)	Hydroxyl Value	Molecular Weight
R-O-(EO) _n -(PO) _n -H	85.1	659
R-O-(EO) _n -(PO) _m -H	61.0	921
R-O-(EO) _m -(PO) _n -H	64.2	874
R-O-(EO) _m -(PO) _m -H	49.4	1136
R-O-(PO) _n -(EO) _n -H	81.1	692
R-O-(PO) _n -(EO) _m -H	60.0	936
R-O-(PO) _m -(EO) _n -H	58.0	967
R-O-(PO) _m -(EO) _m -H	48.8	1150

합성한 12개 화합물에 대하여 히드록시기값으로 분자량을 구한 결과 Table 6, 7과 같고, HPLC와 히드록시기값으로 구한 평균분자량이 비슷한 것으로 보아 정상적으로 부가되었음을 알 수 있다.

3. 2. 3. 술폰산기의 정량

메틸렌블루 무기산염은 수용액에서 클로로포름에 녹지 않지만 메틸렌블루의 알킬황산에스테르염 또는 각종 음이온성계면활성제는 클로로포름에 자유롭게 용해되고, 수용액으로부터 정량적으로 추출되는 점 및 수용액중에 당량 이상의 양이온성계면활성제를 가하면 추출이 억제되는 점을 분석 원리로 하고 있다.

Epton법[21]은 음이온 및 양이온의 정량 분석법으로 간단하면서도 정확한 방법이라 할 수 있으며 음이온을 양이온으로 적정할 때 물층과 클로로포름층이 같은 청색을 띠는 점을 종말점으로 하여 화장품원료 기준 일반시험법에 규정된 방법으로 측정하였다. 이 결과 Table 4에 표시한 바와 같이 본 연구에서 합성한 반응 생성물 8종에 대한 술폰산기 정량 결과는 90~96% 였다.

**Fig. 7.** Infrared spectrum of pentaoxyethylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether.**Fig. 8.** Infrared spectrum of pentaoxyethylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether sulfate.

3. 2. 4 적외선스펙트럼

2. 2. 3의 합성방법으로 합성한 8종 가운데 EO, PO가 각각 5몰 부가된 두 시료 [R-O-(EO)₅-(PO)₅-H, R-O-(PO)₅-(EO)₅-H]와 이것을 황산화시킨 시료를 IR 스펙트럼으로 Fig. 7~10에 도시하였다. Fig. 7에서 나타난 적외선스펙트럼은 O-H의 신축진동에 의한 흡수가 3400~3500cm⁻¹에서 나타났고, 에틸렌옥사이드종의 C-O-C 신축진동에 의한 흡수가 1100cm⁻¹에서 강하게 나타났다. 이 시료를 황산화시켜 얻은 반응 생성물의 적외선스펙트럼인 Fig. 8에서는 1240cm⁻¹에서 S=O의 비대칭-신축진동에 의한 강한 흡수가 있고, 1030cm⁻¹에서 대칭-신축진동에 의한 흡수가 있으며 S-O의 신축진동에 의한 흡수가 620cm⁻¹에서 약하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 3400~3500cm⁻¹에서 나타났던 O-H의 신축진동에 의한 흡수가 없어진 것으로 보아 반응 생성물에 대한 황산화를 확인할 수 있었다.

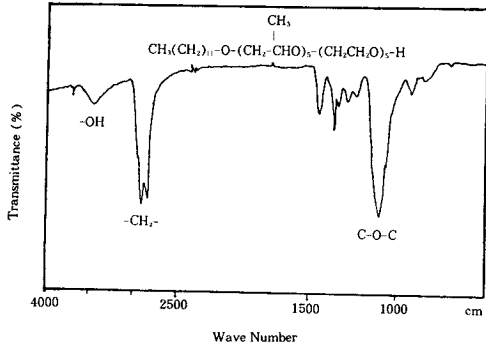


Fig. 9. Infrared spectrum of pentaoxyisopropylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether.

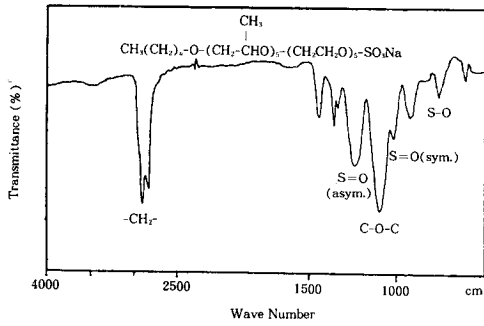


Fig. 10. Infrared spectrum of sodium pentaoxyisopropylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether sulfate.

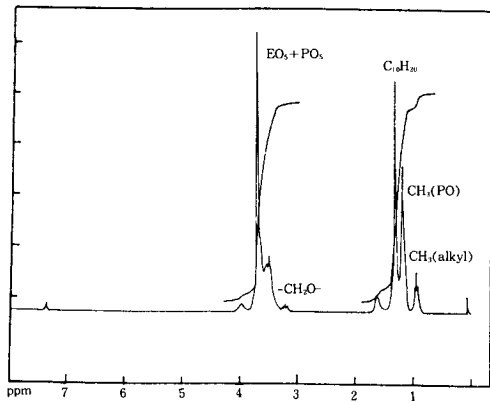


Fig. 11. ¹H NMR spectrum of pentaoxyethylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether.

3. 2. 5. 프로톤핵자기공명스펙트럼

2. 2. 3의 합성방법으로 합성한 8종에 대한 ¹H NMR 스펙트럼의 결과중 0505E, 0510E, 1005P 그

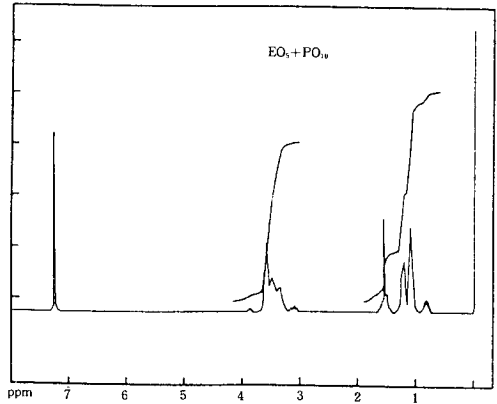


Fig. 12. ¹H NMR spectrum of pentaoxyethylene decaoxyisopropylene dodecyl ether.

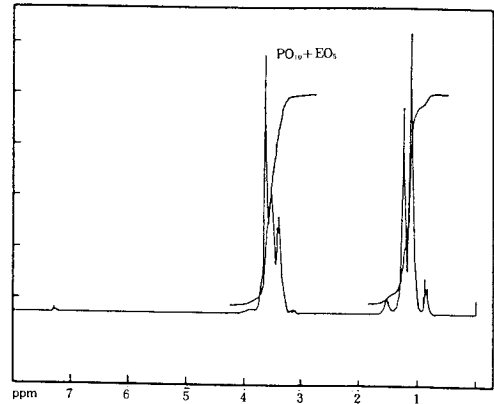


Fig. 13. ¹H NMR spectrum of decaoxyisopropylene pentaoxyethylene dodecyl ether.

리고 1010P를 선택하여 Fig. 11~14에 도시하였다. 그리고 EO 및 PO 부가물수는 Table 8에 일괄 나타내었다. Fig. 11~14에서 보는 바와 같이 0.83~0.90 범위의 시그날은 고급 알코올의 말단 메틸기에 해당되고, 이 시그날형은 메틸기의 수소가 인접 메틸기와 커플링되어 삼중선으로 나타나며, 특히 이 삼중선이 장쇄측의 영향을 받아 그 폭이 넓게 나타난다. 1.25~1.30 범위의 시그날은 장쇄 메틸렌의 시그날로 이들 메틸렌은 chemical shift가 거의 변하지 않는 장쇄 메틸렌의 수소수에 비례한다. 1.5 시그날은 CDCl₃에 들어 있는 H₂O에 의해 나타나는 시그날이며, 3.20~3.24 범위에서 나오는 시그날은 산소에 연결되어 있는 장쇄기의 CH₂의 수소에 해당하는 것이다. 3.33~3.67 범위에서 나오는 시그날은 EO와 PO

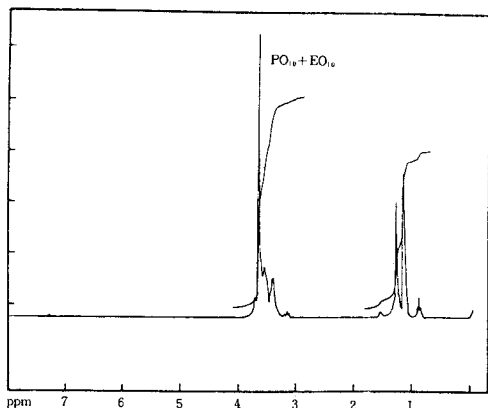


Fig. 14. ^1H NMR spectrum of decaoxyisopropylene decaoxyethylene dodecyl ether.

Table 8. EO, PO moles Estimated by NMR

Compound (R=dodecyl)	Data (NMR)	Molecular Weight (NMR)	Molecular Weight (Hydroxyl Value)
R-O-(EO) _{5,2} -(PO) _n -H	n=4.7	687	659
R-O-(EO) _{5,2} -(PO) _n -H	n=8.6	914	921
R-O-(EO) _{9,5} -(PO) _n -H	n=4.8	882	874
R-O-(EO) _{9,5} -(PO) _n -H	n=9.8	1172	1136
R-O-(PO) _{5,3} -(EO) _n -H	n=4.8	705	692
R-O-(PO) _{5,3} -(EO) _n -H	n=10.7	964	936
R-O-(PO) _{9,6} -(EO) _n -H	n=6.1	1011	967
R-O-(PO) _{9,6} -(EO) _n -H	n=10.6	1209	1150

의 기본사슬에 있는 수소에 해당하며, 이의 면적은 이들의 수소수의 합과 비례한다. 따라서 PO중의 메틸기의 높이와 EO+PO 피크의 높이를 상호 비교하여 HPLC 분석결과에서의 EO, PO 부가몰수를 빼어 줌으로써 후반부에 부가되어 있는 EO, PO 부가몰수를 추정할 수 있고, 이의 결과는 Table 8에 나타내었다.

4. 결 론

Dodecanol에 ethyleneoxide(EO)와 isopropylene-oxide(PO)를 각각 5, 10 몰 씩 부가하고, EO 부가물에는 PO를, PO 부가물에는 EO를 또 다시 5, 10 몰 씩 부가시킨 다음 클로로술포산으로 황산화시킨 후 수산화나트륨으로 중화하여 pH가 7.0~7.5 범위인 8종의 음이온성계면활성제를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Dodecanol에 EO, PO 부가시 부가하고자 하는 몰수 (5, 10몰)만큼 99% 이상의 수득율로 대체로 양호하게 부가되었으며, 8종의 poly (EO, PO) dodecyl ether 화합물에 대한 황산화 반응의 수율도 90~96%로써 대체로 높은 수득율을 얻었고, 이 때 색상은 옅은 노란색 액체였다.

2. 1몰의 dodecanol에 부가된 EO 및 PO의 평균 부가몰수는 HPLC 분석결과 각각 EO는 5.2와 9.5몰, PO는 5.3과 9.6몰이었다. Poly (EO) dodecyl ether 유도체들의 히드록시기값은 134 및 92.5이었고, 이 때 평균분자량은 각각 419 및 606이었다. Poly (PO) dodecyl ether 유도체들의 히드록시기값은 114.8 및 75.3이었고, 이 때 평균분자량은 각각 489 및 745이었다. 그리고 Poly (EO, PO) dodecyl ether 유도체들의 히드록시기값은 61.0~85.1, 평균 분자량은 659~1136, poly (PO, EO) dodecyl ether 유도체들의 경우에 히드록시기값은 48.8~81.1, 평균 분자량은 692~1150 범위임을 알 수 있었다. 술포산기 정량 결과는 90~96%, ^1H NMR에 의해서 구한 EO와 PO의 부가몰수는 4.7~10.7 범위였다. 또한 HPLC와 히드록시기값으로 구한 평균분자량이 비슷한 것으로 보아 정상적으로 부가되었음을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. 西一郎 等, "界面活性劑 便覽", 産業圖書(1980).
2. 南基大, "界面活性劑(1) - 基礎的 物性-", 9 修書院(1991).
3. 산업기술정보원, 계면활성제의 기술 현황과 응용 (1993).
4. M. J. Schick and F. K. Fowkes, Surfactant Science Series No.1, Nonionic Surfactant, Marcel Dekker, Inc, New York, U. S. A(1966).
5. R. G. Bistline, Jr, W. R. Noble, J. K. Weil, and W. M. Linfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 63 (1972).
6. K. D. Nam, N. H. Jeong, S. H. No, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **6**, 45(1989).
7. E. A. Knaggs, Deerfield, and M. L. Nussbaum, Skokic, U. S. Patent 3,544, 613(1970).
8. J. M. G. Cowie and A. F. Sirianni, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 572(1966).
9. D. R. Weimer and D. E. Cooper, *J. Am. Oil*

- Chem. Soc.*, **43**, 440(1966).
10. J. K. Weil, A. J. Stirton and E. A. Barr, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 157(1966).
 11. C. G. Naylor, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1201 (1986).
 12. P. Sosis and L. J. Dringoli, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 229(1970).
 13. 보건사회부, 화장품원료기준, 422(1986).
 14. 보건사회부, 화장품원료기준, 435(1986).
 15. N. H. Jeong, The synthesis and surface active properties of anionic oligomer surfactant with α -sulfoalkanoic acid, 충북대 박사학위논문, 17 (1992).
 16. D. R. Weimer and D. E. Cooper, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 440(1966).
 17. R. N. McCoy and A. B. Bullock, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 289(1969).
 18. C. G. Naylor, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1201 (1986).
 19. L. Gildenberg and J. R. Trowbridge, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 69(1965).
 20. J. K. Weil, A. J. Stirron, and E. A. Barr, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 157(1966).
 21. S. R. Epton, *Nature*, **160**, 795(1947).