

알파술폰 고급지방산 폴리에틸렌 글리콜 에스테르류의 합성

김 진현 · 연 영흠 · 정 노희 · 남 기대

충북대학교 공과대학 공업화학과

Synthesis of α -Sulfonated Fatty Acid Polyethylene Glycol Ester

J. H. Kim, Y. H. Yeon, N. H. Jeong and K. D. Nam

Dept. of Ind. and Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat. Univ., 361-763 Korea

ABSTRACT

α -sulfonated fatty acid polyethylene glycol esters with polyethylene oxide (addition, 3, 5, 10mol) were synthesized through esterification of α -sulfonated fatty acid methyl esters with alkyl chain length C_{12} ~ C_{18} .

Their compounds were separated with column chromatography, and confirmed by TLC. Quantitative analysis of all the sulfonates were performed according to JIS K-3362 method, and ethylene oxide unit number were determined by ISO 2270 method. Structural properties of α -sulfonated fatty acid methyl esters and their derivatives were also identified from IR, and 1H NMR spectra.

1. 서 론

지방산모노글리세라이드 황산에스테르염류에 대한 것은 右用利正(1), Biswass와Mukhergi(2) 및 Fahim(3) 등의 연구가 계통적으로 진행되었다. 그리고 Micich(4) 등은 α -술폰팔미트산이나 α -술폰스테아르산 에틸렌글리콜, 글리세린, 펜타에리스리톨 및 2-메톡시 에탄올을 사염화탄소 용매내에서 직접 에스테르화 반응에 의해 모노에스테르 화합물을 얻어 이들의 유화성 및 세정성을 비교검토하였다. Okano 등(5)은 α -술폰고급지방산 에스테르류를 합성하여 그의 계면성 특히, 유화성에 대하여 구조적 영향을 발표하였고, Fujiwara 등(6)은 α -술폰고급지방산 메틸에스테

르의 칼슘염류를 제조하여 물리화학적 성질을 비교검토하였고, 특히 Jeong의 연구(7)는 α -술폰 고급지방산 음이온성 올리고머 계면활성제인 알킬 폴리에틸렌 α -술폰지방산 나트륨염류로, 두 개의 소수성기와 중간에 친수기가 배열된 제미니형 화합물로서 그 화학구조가 본 연구에서 연구하고자 하는 것과는 다르다.

요즘에 이르러 Okano 등의 연구(8)는 α -술폰 지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르류에 대한 합성 방법 및 계면성을 비교 검토하였지만, 효율적 합성과 계통적인 물성 검토가 되어 있지 않았다.

본 연구에서는 고부가가치성이 있고 생분해성이 좋으며 새로운 기능성을 갖는 새로운 유형의 음이온계면활성제와 올리고머형 계면활성제들을 계

통적으로 합성하고, 이들 각각을 순수한 화합물로 분리정제하여 구조확인 하였다.

2. 실험

2-1. α -술폰지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르류(PEG-SF)류의 합성

Nam(9)이 합성하여 분리 정제하여 얻은 α -sulfonated fatty acid methyl ester류(α -SFME)를 Okano의 합성방법(10)을 참고하여 폴리에틸렌글리콜과 에스테르교환반응에 의하여 α -술폰지방산 폴리에틸렌글리콜 모노에스테르(PEG-monoSF)와 그의 디에스테르(PEG-diSF)를 합성하였다. 즉 α -SFME의 탄소수가 10, 12, 16의 α -술폰고급지방산류 3종을 0.1몰씩 칭량하여 반응기에 넣고 폴리에틸렌글리콜(n=3, 5, 10)류 3종을 각각 사염화탄소 500mL에 가한 혼합액을 분액깔대기를 통하여 반응기에 가한 후 5~6시간 환류반응시켰다. 이 때 생성된 메탄올은 사염화탄소와의 공비점 혼합물로 효과적으로 제거시켰다. 2~3회 여과와 감압농축으로 PEG-monoSF와 PEG-diSF, 그리고 미반응된 원료의 혼합물들이다. 이들 각 에스테르류의 성분은 고성능액체 크로마토그래피로 분리정제한 다음 정량분석을 시행하였다.

2-2. 반응생성물의 분리정제 및 분석실험

2-2-1. 판크로마토그래피 분리실험

2-1의 방법으로 합성한 α -술폰지방산 폴리에틸렌 에스테르류에 대하여 판크로마토그래피를 행하여 되도록이면 순수한 물질로 분리정제하였다. 즉 20×400mm판에 300mm높이까지 실리카겔 60G를 고정상으로 충전시키고, 3-3의 방법으로 합성한 α -술폰지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르류는 아세톤-THF-물(80:10:10, v/v)의 혼합용매를 이동상으로 사용하였고, 이동상의 유속은 5mL/min으로 하였고, 10mL씩 분할하여 얻은 것을 얇은막크로마토그래피를 사용하여 하나의 R_f 값이 같은 것만 모아서 혼합용매를 감압농축하여 순수한 물질을 얻었다.

2-2-2. 얇은막크로마토그래피 분리실험

2-2-1의 방법으로 분리정제한 최종생성물에 대한 얇은막크로마토그래피는 α -술폰지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르류는 분석법(11,12), α -술폰고급지방산의 비닐 및 아릴 올리고머류는 Mutter의 분석법(13)으로 분리하여 확인하였다. 즉 PEG-SF류는 5wt% 석유에테르로 용해된 시료를 그리고 PV-SF 및 PA-SF류는 벤젠에 6~7%의 농도로 용해된 시료 각각을 마이크로시린지로 취하여 E. Merck Co.제(20×20cm) 박층판 하단에서 25mm되는 곳에 20mm간격으로 점적하고 각 크로마토그램을 완전히 건조한 후 포화된 전개조에 넣어 25°C에서 상승전개법으로 약 15cm 높이까지 실온에서 전개한 후 TLC판을 열풍건조하고 발색시약으로 점적을 확인하여 R_f 값을 산출하였다. 이 때 PEG-SF류의 전개용매는 이소프로판올/아세트산/물(80:10:10, v/v)를 사용하고 발색시약으로는 pinakriptol-UV 및 I_2 증기를 사용하였다. 그리고 PV-SF 및 PA-SF류는 전개용매로 석유에테르/디에틸에테르(80:20, v/v) [14]를 사용하였고, UV 램프로 354nm에서 나타남 점적을 표시하였다.

2-2-3. 술폰산기의 정량실험

술폰산기의 정량은 JIS K 3362에 규정[42]된 방법에 의하여 실험하였다. 즉 각각의 시료 1.4g을 정밀히 칭량하여 취하고 물에 용해하여 1L로 한다. 이 중에서 10mL를 적정용 실린더에 취해서 메틸렌블루 용액 25mL 및 클로로포름 15mL를 가하고 피펫으로 세틸피리듐브로마이드 용액(N/250) 20mL를 정확하게 가한 후 음이온성계면활성제 표준액인 도데실황산나트륨(N/250) 용액으로 적정하였다. 상하층의 푸른색이 갈아진 때를 종말점으로 하였다. 동시에 공시험을 행하고 다음식에 의해 전 음이온성 계면활성제의 결합 황산($SO_3\%$)으로 산출하였다.

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

C : 전 음이온성 계면활성제의 결합황산(SO_3)의

함량율(%)

B : 공시험 적정에 소요된 음이온성 계면활성제 표준액의 양(mL)

A : 시료용액의 적정에 소요된 음이온성 계면활성제 표준액의 양(mL)

f : 음이온성 계면활성제 표준액의 보정인자

s : 시료량

메틸렌블루 용액의 제조는 물 500mL에 황산 12g을 서서히 가하고 냉각시킨 후 메틸렌블루 0.03g, 무수황산나트륨 50g을 용해한 다음 다시 물을 가하여 1L로 하였다.

2-2-4. 폴리에틸렌글리콜류의 정량실험

International Standard(ISO) 2270(15)에 규정된 요오드화수소 분해법에 의해 에틸렌글리콜의 함량을 측정하였다. 즉 시료 약 0.2g(에틸렌글리콜 1~2mM에 상당)을 용량 50mL의 플라스크에 정평하고 질소기류하에서 요오드화수소산(요오드화수소 55~58%, 비중 1.7) 5mL를 가하여 140~145℃의 기름중탕중에서 90분간 환류분해시켰다. 다음에 냉각기 상부로부터 20% 요오드화칼륨 용액을 가하여 냉각기 및 플라스크 상부에 부착된 요오드를 용해시키고 요오드 포집판도 세척하여 모든 세액 및 분해액은 300mL 삼각플라스크에 포집하여 질소기류하에서 전분지시약을 이용하여 0.1N 티오황산나트륨으로 적정한다. 동시에 요오드화수소산에 대해서도 공시험을 행하여 시약 중의 유리요오드의 양을 구하였다. 에틸렌글리콜의 함량(%)은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$EO(\%) = [(S-B) \times f \times 0.022 \times 100] / m \quad (2)$$

EO : 에틸렌글리콜의 백분율(%)

S : 공시험에 사용한 티오황산나트륨 용액의 부피 (mL)

B : 적정에 사용한 티오황산나트륨 용액의 부피 (mL)

f : 0.1N Na₂SO₃의 보정인자

m : 시료의 질량(g)

0.022 : 1mol의 Na₂SO₃ 용액 1.0mL에

해당하는 에틸렌글리콜의 질량

2-2-6. 적외선 스펙트럼 및 수소핵자기 공명스펙트럼

3-4의 방법으로 합성한 α -솔폰지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르류 (PEG-SF) 6종과 3-5의 방법으로 합성한 α -솔폰지방산 비닐 올리고머류 (PV-SF) 및 아릴의 올리고머류(PA-SF) 6종에 대하여 3-5-1의 판크로마토그래피로 분리정제하여 얻어진 최종생성반응물 24종에 대한 IR 스펙트럼을 Jasco IR-Report-Wo 적외선 분광광도계로 얻었다. 그리고 위의 시료들에 대한 수소핵(¹H) 자기공명스펙트럼은 Varian-EM-360 60 MHz NMR Spectrometer를 사용하여 TMS를 내부표준물질로 하여 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. α -솔폰지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르 화합물의 합성

2-1의 방법으로 합성하여 얻은 PEG-SF는 높은 친수성을 갖고 있다. 폴리에틸렌 글리콜의 n=3, 5, 10만 택하여 α -솔폰지방산의 에스테르화는 모노에스테르(PEG-monoSF)와 디에스테르(PEF-diSF)가 동시에 생성한다. PEF-monoSF는 한 개의 소수성기인 고급지방산에서 탄화수소의 알킬사슬과 비이온성 친수기인 옥시에틸렌(EO)와 고급지방산의 α -탄소에 술폰산기가 도입된 음이온성 술폰기로 이루어진 화합물이고, PEG-monoSF의 분자구조는 EO에 연결된 사슬에 붙어 있지만 잘 알려져 있는 알킬에톡시황산염(AES)와는 계면현상이 매우 다르다[16,17]. 그러나, PEG-monoSF에 관한 연구는 α -솔폰팔미트산 나트륨염과 스테아르산 모노에틸렌글리콜 모노에스테르를 다룬 Micich 등의 연구[4] 이외에는 거의 찾아 볼 수 없다.

PEG-diSF의 디에스테르는 두개 소수성기인 고급지방산의 중간 위치에 α -솔폰산기와 EO 부가물이 존재한 계면활성제, 이들을 분리정제하여 순수한 화합물을 얻었다. 분석은 상온에서 유동상 0.8wt% 과염산나트륨을 함유한 메탄올-물(8 :

2v/v, 유속 0.8mL/min) 혼합물로 유출시켰다. 정량분석에서 피크범위는 Labchart-180 Integrator로 계산하였다. 이 결과 에스테르 혼합물에서 폴리에틸렌글리콜의 체류시간은 2.5분, 함유량은 25wt%였고, PEG-monoSF의 체류시간은 4.0분에 48wt%를 함유하였으며, PEG-diSF는 체류시간 11.0분에 함유량이 27wt%였다.

메탄올-물(6:4, v/v) 용리액인 실리카겔로 충전된 역상 판크로마토그래피를 이용하여 성분을 분리하고 정제하였다. 정제후 얻은 화합물인 PEG-monoSF는 점성액체이며, PEG-diSF는 백색고체로 이들에 대한 정제는 97%이상 이루어졌다. 따라서 다음과 같은 모노에스테르 9종과 디에스테르 9종의 화합물을 각각 얻었다.

- 1) sodium α -sulfonated lauroyl triethylene glycol monoester
[PEG-monoSF(m=10, n=3)]
- 2) sodium α -sulfonated myristoyl triethylene glycol monoester
[PEG-monoSF(m=12, n=3)]
- 3) sodium α -sulfonated stearoyl triethylene glycol monoester
[PEG-monoSF(m=16, n=3)]
- 4) sodium α -sulfonated lauroyl pentaethylene glycol monoester
[PEG-monoSF(m=10, n=5)]
- 5) sodium α -sulfonated myristoyl pentaethylene glycol monoester
[PEG-monoSF(m=12, n=5)]
- 6) sodium α -sulfonated stearoyl pentaethylene glycol monoester
[PEG-monoSF(m=16, n=5)]
- 7) sodium α -sulfonated lauroyl decaethylene glycol monoester
[PEG-monoSF(m=10, n=10)]
- 8) sodium α -sulfonated myristoyl decaethylene glycol monoester
[PEG-monoSF(m=12, n=10)]
- 9) sodium α -sulfonated stearoyl

- decaethylene glycol monoester
[PEG-monoSF(m=16, n=10)]
- 10) sodium α -sulfonated lauroyl triethylene glycol diester
[PEG-diSF(m=20, n=3)]
- 11) sodium α -sulfonated myristoyl triethylene glycol diester
[PEG-diSF(m=24, n=3)]
- 12) sodium α -sulfonated stearoyl triethylene glycol diester
[PEG-diSF(m=32, n=3)]
- 13) sodium α -sulfonated lauroyl pentaethylene glycol diester
[PEG-diSF(m=20, n=5)]
- 14) sodium α -sulfonated myristoyl pentaethylene glycol diester
[PEG-diSF(m=24, n=5)]
- 15) sodium α -sulfonated stearoyl pentaethylene glycol diester
[PEG-diSF(m=32, n=5)]
- 16) sodium α -sulfonated lauroyl decaethylene glycol diester
[PEG-diSF(m=20, n=10)]
- 17) sodium α -sulfonated myristoyl decaethylene glycol diester
[PEG-diSF(m=24, n=10)]
- 18) sodium α -sulfonated stearoyl decaethylene glycol diester
[PEG-diSF(m=32, n=10)]

3-2. α -술폰고급지방산 에스테르류의 분석결과

3-2-1. 판크로마토그래피

α -술폰고급지방산 에스테르류에 대한 것을 2-2-1의 방법에 따라 분석한 것을 TLC로 확인한 결과 순수한 물질로 분리됨을 알았다. 즉, 2-1의 방법으로 합성한 α -술폰지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르류를 E. Merck제 실리카겔 60G를 고정상으로 하고 아세톤-THF-물(80:10:10, v/v)을 이동상으로 하여 크로마토그래피를 행한 결과 모노에스테르류 9종과 디에스테르류 9종을 분리정제

하고 모노에스테르류는 50~60%였고, 디에스테르는 35~40%로 분리정제 확인되었다.

3-2-2. 얇은막크로마토그래피

반응생성물에 대한 얇은막 크로마토그래피(TLC)는 분리조작이 간단하고 분리능이 우수하기 때문에 Stahl의 방법(18)이 표준화된 이후 오늘에 이르기까지 모든 화학분야에서 필수적인 분석수단으로 널리 이용되고 있다. 특히 계면활성제

분야에서는 Mangold(19)가 각종 양친매성을 가지고 있는 화합물에 대하여 효과적인 분리를 행한 이후 많은 화합물에 대한 연구결과가 보고되고 있으며 오늘에 이르러 계면활성제 혼합물에 대한 분리와 여러 조성을 갖고 있는 화합물의 조성분석에도 많이 이용되고 있다. 특히, 음이온성계면활성제에 대한 분리조작에 대해서는 ABS로부터 추출한 미셀화물의 조성분석에 TLC를 이용하였고 Mutter(20)는 황산암모늄을 함유한 실리카겔 박

Table 1. Results of Thin Layer Chromatography, Quantitative Analysis of Sulfo Group Percent Value and Ethylene Oxide Percent Value for α -Sulfonated Fatty Acid Polyethylene Glycol Esters

Compound	R _f × 100	Sulfo Value(%)	EO value(%)
[PEG-monoSF(m=10,n=3)]	63	18.99(19.70)	30.97(32.11)
[PEG-monoSF(m=10,n=5)]	48	16.18(16.23)	43.82(44.09)
[PEG-monoSF(m=10,n=10)]	37	9.98(11.26)	62.03(61.19)
[PEG-monoSF(m=12,n=3)]	51	18.57(18.44)	28.88(30.06)
[PEG-monoSF(m=12,n=5)]	46	16.08(15.36)	40.15(41.74)
[PEG-monoSF(m=12,n=10)]	35	11.02(10.84)	56.99(58.90)
[PEG-monoSF(m=16,n=3)]	42	17.69(16.69)	28.06(27.21)
[PEG-monoSF(m=16,n=5)]	38	12.97(13.89)	37.01(37.73)
[PEG-monoSF(m=16,n=10)]	34	9.98(10.08)	52.89(54.79)
[PEG-diSF(m=20,n=3)]	47	23.88(24.10)	18.25(19.64)
[PEG-diSF(m=20,n=5)]	44	21.62(20.45)	25.98(27.78)
[PEG-diSF(m=20,n=10)]	36	17.96(18.15)	50.02(49.32)
[PEG-diSF(m=24,n=3)]	40	23.08(22.24)	19.97(18.13)
[PEG-diSF(m=24,n=5)]	38	18.67(19.10)	25.02(25.94)
[PEG-diSF(m=24,n=10)]	36	16.88(17.08)	43.27(46.41)
[PEG-diSF(m=32,n=3)]	36	18.87(19.28)	14.02(15.71)
[PEG-diSF(m=32,n=5)]	33	16.04(16.87)	20.87(22.91)
[PEG-diSF(m=32,n=10)]	31	14.87(15.28)	42.68(41.50)

Parenthesis are theoretical percent value of sulfo group and EO group.

Thin layer plate : E. Merck Co., silica gel 60G(0.2mm)

Developer : isopropanol/acetic acid/water(80:10:10, v/v)

Detection : pinakriptol UV or I₂ vapor

층을 이용하여 각종 술폰화된 계면활성제를 분리 조작하였다.

본 실험에서는 2-2-2의 방법으로 TLC를 행한 결과의 순수한 모노에스테르 화합물은 $R_f=0.63\sim 0.34$ 범위로 고급지방산의 탄소수가 증가함에 따라 R_f 값이 다소 감소하는 경향을 보였으며 특히 EO부가물 증가로 매우 낮은 R_f 값을 나타내었고 이들 모두 TLC분리가 잘 되었음을 알 수 있었다. 그리고 디에스테르 화합물의 R_f 값을 비교한 결과 이들은 모두가 하나의 반점을 나타내고 있어 순수한 디에스테르 화합물임을 알 수 있었고 이들도 소수성기의 탄소수 증가로 R_f 값이 낮은 경향을 보여주었으며 EO의 증가로 인하여 R_f 값이 다소 적어지는 경향을 보여주었다.

3-2-3. 최종 합성화합물에 대한 술폰산기의 정량결과

고급지방산의 α -탄소에서 술폰화된 술폰산기의 정량은 화학분석의 상법에 의해 분석하였다. 즉, 메틸렌블루 무기산염은 수용액에서 클로로폼에 잘 용해되지 않지만 술폰산기를 친수성기로 음이온성 계면활성제는 클로로폼에 잘 용해하여 수용액으로 정량적으로 추출되는 점과 수용액중에 당량이 상의 양이온성계면활성제를 가하면 추출이 억제되는 점을 정량분석 원리로 하고 있다. 술폰산기를 친수성기로 한 음이온성계면활성제는 용량분석방법으로 가장 잘 알려진 Epton(21)의 방법을 적용한 것이다. 이는 공시험에 의한 보정을 하지 않고 종말점을 당량점으로 했을 경우 분석 가능한 농도의 영역이 좁고 농도가 저하되면 술폰산기의 음이온의 경우 낮은 결과를 얻기 때문에 $3\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 이하의 희박한 수용액에서는 정량분석이 불가능하다. 이러한 결점에 대하여 Weatherburn(22)의 연구 결과 음이온을 양이온으로 적정할 때 물층과 클로로폼층이 같은 청색을 띠는 점을 종점으로 하면 실제로는 종점에서 유리 술폰산기가 존재하기 때문에 적정 종점은 당량점에 도달하기 전에 일어나므로 분석치는 실제보다 작다. 이러한 결점은 공시험 적정을 하여 보정함으로써 넓은 농도영역범위에서 정확한 결과를 얻을 수 있다는 것을 고급지방알콜 황산에스테르염을 시료로

하여 밝혔다. 이 방법으로는 $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 까지 거의 정확한 정량분석을 할 수 있다. 이 방법은 JISK-3362에 규정된 방법이며 Table 1에서 보는 바와 같이 α -술폰지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르 중 모노에스테르류와 디에스테르류의 술폰산기의 정량은 이론값과 거의 일치하였다.

3-2-4. 에틸렌옥사이드의 정량분석 결과

EO의 부가물수에 대한 것은 요오드화수소산의 분해법에 의한 것으로 이는 에테르의 개열법으로서 통상 자주 이용되는 방법이다. 이 방법에 의하여 폴리에틸렌글리콜류의 측정은 크로마토그래피로 정량한 Kudoh(23) 및 Siggia(24)의 보고가 있다. 2-2-4의 방법에 의하여 EO의 부가물수를 정량한 결과는 Table 1이다. 이는 ISO 2270에 규정된 방법으로 EO의 부가물수의 함량을 측정할 결과는 이론치의 97~101%로 이론치와 거의 일치함을 알 수 있다.

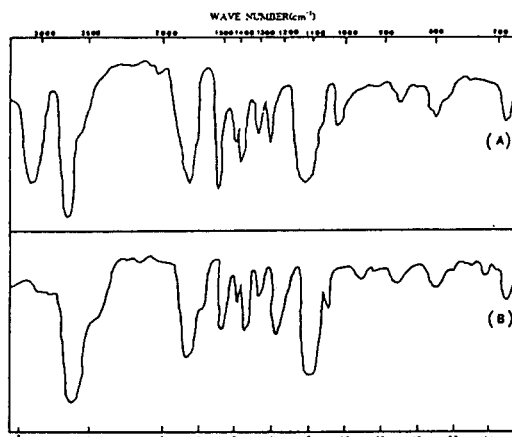


Fig. 1. IR spectrum of α -sulfonated lauroyl triethylene glycol esters.

(A) : PEG-monoSF($m=10, n=3$),

(B) : PEG-diSF($m=20, n=3$)

3-2-5. 적외선 스펙트라

α -술폰지방산 에스테르류의 최종 합성화합물에 대한 것을 2-2-5의 방법에 따라 측정하였다. 적외선 스펙트럼중 α -술폰 라우로일 트리에틸렌글리

콜 모노에스테르(PEG-monoSF(m=10, n=3))와 α -술폰 라우로일 트리에틸렌글리콜 디에스테르(PEG-diSF(m=20, n=3))를 택하여 Fig. 1에 도시하였으며, 그 외 중요한 흡수 특성을 Table 2에 일괄 표시하였다.

며, 디에스테르류 9종에 대한 화학전이를 Table 4에 일괄하여 표시하였다. ^1H NMR 스펙트라와 Table 3, 4에서 보는 바와 같이 α -술폰화에 의한 α -탄소의 수소에 대한 시그널을 3.9ppm에서 공통적으로 확인하였고 최종합성물의 경우 지방족

Table 2. Infrared Characteristic Absorption Bands of α -Sulfonated Fatty Acid Polyethylene Glycol Esters

Compound	Functional Group			ν_s	ν_{as}	
	-OH	>C=O	-O-	S=O	S=O	
[PEG-monoSF(m=10, n=3)]	3450	1742	1150	1379	1234	1120
[PEG-monoSF(m=10, n=5)]	3450	1740	1151	1378	1235	1118
[PEG-monoSF(m=10, n=10)]	3450	1740	1152	1376	1239	1121
[PEG-monoSF(m=12, n=3)]	3453	1745	1147	1378	1233	1119
[PEG-monoSF(m=12, n=5)]	3453	1745	1149	1379	1236	1120
[PEG-monoSF(m=12, n=10)]	3452	1746	1151	1375	1232	1122
[PEG-monoSF(m=16, n=3)]	3450	1743	1147	1376	1238	1120
[PEG-monoSF(m=16, n=5)]	3450	1745	1147	1374	1234	1119
[PEG-monoSF(m=16, n=10)]	3450	1742	1149	1376	1235	1124
[PEG-diSF(m=20, n=3)]	-	1739	1150	1378	1236	1120
[PEG-diSF(m=20, n=5)]	-	1738	1151	1375	1234	1120
[PEG-diSF(m=20, n=10)]	-	1740	1152	1375	1240	1125
[PEG-diSF(m=24, n=3)]	-	1741	1148	1376	1238	1124
[PEG-diSF(m=24, n=5)]	-	1744	1150	1374	1235	1122
[PEG-diSF(m=32, n=3)]	-	1745	1150	1377	1234	1120
[PEG-diSF(m=32, n=5)]	-	1740	1151	1375	1245	1123
[PEG-diSF(m=32, n=10)]	-	1737	1152	1378	1244	1122

3-2-6. 수소핵(^1H)자기 공명스펙트라

α -술폰지방산 폴리에틸렌에스테르 나트륨염류 중 모노에스테르(PEG-monoSF) 9종에 대한 ^1H NMR chemical shift를 Table 3에 일괄 정리하여 표시하였고, 그 중 첫 단계 합성물질인 α -술폰지방산 중 α -술폰라우르산의 ^1H NMR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었고, 모노에스테르류 중 PEG-monoSF(m=10, n=5)를 Fig. 3에, PEG-monoSF(m=10, n=10)를 Fig. 4에 나타내었다. 또한 디에스테르류중에서는 PEG-diSF(m=20, n=5)를 택하여 Fig. 5에 나타내었으

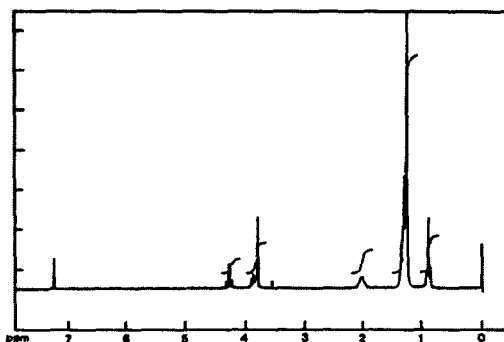


Fig. 2. ^1H NMR spectrum of α -sulfonated lauric acid.

알킬기의 메틸렌기에 의한 시그날을 1.27ppm에서 폴리옥시에틸렌의 결합탄소 단위당 수소에 의한 시그날은 3.7ppm에서 확인하였으며 PEG의

몰수와 알킬기의 메틸렌기에 대한 비율은 시그날의 면적강도를 비교하여 목적한 화합물이 얻어졌음을 확인하였다.

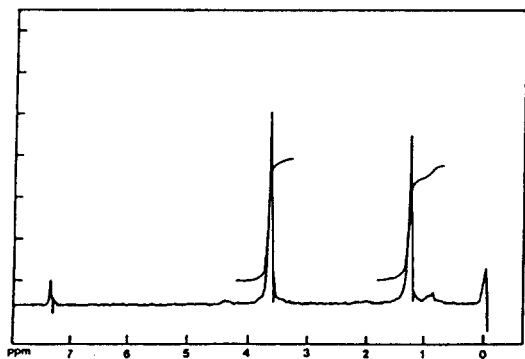


Fig. 3. ^1H NMR spectrum of α -sulfonated lauroyl pentaethylene glycol monoester (PEG-monoSF($m=10$, $n=5$)).

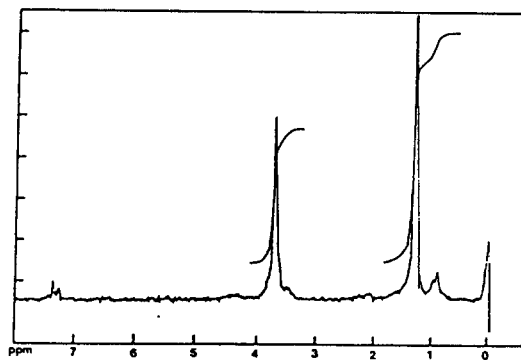


Fig. 5. ^1H NMR spectrum of α -sulfonated lauroyl pentaethylene glycol diester (PEG-diSF($m=20$, $n=5$)).

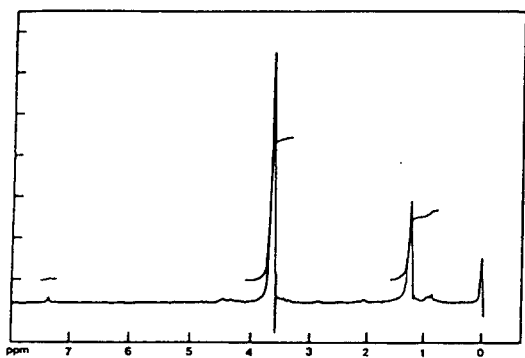


Fig. 4. ^1H NMR spectrum of α -sulfonated lauroyl decaethylene glycol monoester (PEG-monoSF($m=10$, $n=10$)).

Table 3. $^1\text{H-NMR}$ Chemical Shift of Sodium α -Sulfonated Fatty Polyethylene Glycol Monoester(PPM)

Functional Group Compound	CH_3-	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CHSO}_3\text{Na}$	$-\text{OCH}_2-$	$-\text{O}-\text{CHSO}_3\text{Na}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ : 2\text{H} \end{array}$
	: 3H	: 16H	: 2H	: 10H	: 1H	
[PEG-monoSF(m=10, n=3)]	0.87	1.27	2.08	3.64	3.96	4.25 4.55
[PEG-monoSF(m=10, n=5)]	0.88	1.25	2.05	3.71	3.91	4.24 4.55
[PEG-monoSF(m=10, n=10)]	0.85	1.26	1.98	3.66	3.99	4.22 4.56
[PEG-monoSF(m=12, n=3)]	0.86	1.24	1.99	3.69	3.97	4.23 4.54
[PEG-monoSF(m=12, n=5)]	0.88	1.26	2.05	3.70	3.95	4.19 4.56
[PEG-monoSF(m=12, n=10)]	0.87	1.27	2.07	3.66	3.96	4.20 4.53
[PEG-monoSF(m=16, n=3)]	0.87	1.28	2.04	3.68	3.76	4.26 4.52
[PEG-monoSF(m=16, n=5)]	0.85	1.26	1.96	3.71	3.89	4.28 4.55
[PEG-monoSF(m=16, n=10)]	0.86	1.28	2.05	3.68	3.93	4.30 4.51

Table 4. $^1\text{H-NMR}$ Chemical Shift of Sodium α -Sulfonated Fatty Polyethylene Glycol Diesters(PPM)

Functional Group Compound	CH_3	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CHSO}_3\text{Na}$	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CHSO}_3\text{Na}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OCH}_2- \\ : 4\text{H} \end{array}$
	: 6H	: 32H	: 4H	: 8H	: 2H	
[PEG-diSF(m=20, n=3)]	0.87	1.27	2.08	3.70	3.98	4.30 4.53
[PEG-diSF(m=20, n=5)]	0.88	1.25	2.04	3.68	3.97	4.28 4.50
[PEG-diSF(m=20, n=10)]	0.89	1.26	2.07	3.72	3.91	4.26 4.55
[PEG-diSF(m=24, n=3)]	0.88	1.27	1.99	3.69	3.93	4.28 4.57
[PEG-diSF(m=24, n=5)]	0.86	1.28	1.97	3.70	3.95	4.27 4.54
[PEG-diSF(m=32, n=3)]	0.85	1.27	2.03	3.68	3.92	4.31 4.56
[PEG-diSF(m=32, n=5)]	0.87	1.25	2.05	3.66	3.93	4.32 4.55
[PEG-diSF(m=32, n=10)]	0.88	1.26	2.08	3.71	3.92	4.29 4.58

4. 결 론

α -솔론고급지방산 메틸에스테르에 ethylene glycol류인(EO)₃, (EO)₅ 및(EO)₁₀을 당량 부가 반응시켜 α -솔론고급지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르나트륨염류 중 모노에스테르류 및 디에스테르류 각각을 9종씩 얻었다. 이들 각각의 화합물에 대한 TLC분리와 화학정량 및 IR, ¹H NMR스펙트럼을 통하여 분자구조를 확인하였다.

문 헌

1. 右用利正, 正野三郎, 公開特許公報, 137,208(1978)
2. A.K. Biswass and B.K. Mukhergi, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **37**, 171 (1960).
3. U.A. Fahim, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **67**(1), 8 (1990).
4. T. Micich, M. Suchasski, J.K. Weil and A.J. Stirton *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **49**, 90 (1972).
5. T. Okano, J. Tanabe and M. Tanaka, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **69**(1), 44 (1992).
6. M. Fujiwara, M. Miyake and Y. Abe, *Colloid and Polymer Science*, **271**, 780 (1993).
7. 정노희, 공학박사 학위논문, 충북대, 1992.
8. T. Okano, J. Tanabe, F. Fukuda and M. Tanaka, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **69**, 44 (1992).
9. J.H. Kim, S.O. Choi, Y.G. Yun and K.D. Nam, *J. of Korea Ind. Eng. Chem.*, **10**, (1998)
10. M. Fukuda, T. Okano, N. Egawa and M. Fujiwara, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **73**, 31 (1996).
11. M. Kohler and B. Chalupka, *Fette Seifen Antrichmittel*, **84**, 208 (1982).
12. 刈米孝父, 最新界面活性劑分析法, p91, 1987.
13. M. Mutter, G.W. Van Galden and P.W. Hendikse, *Tenside*, **5**, 33 (1968).
14. J.M. Bobbitt, "Thin layer chromatography", p156, 1969.
15. International Standard Organization (ISO 2270) 1989E.
16. M.J. Schick, "Anionic Surfactants - Physical Chemistry", Surfactant Science Series. Vol. 11, Marcel. Dekker, New York, 1987.
17. J.J. Linand and L. Marsjail, *J. Colloid and Interface Sci.*, **59**, 85 (1976).
18. E. Stahl, *Chemiker Z.* **82**, 323 (1958).
19. H.K Mangold and R. Kammereck, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **39**, 201 (1962).
20. M. Mutter, *Tenside*, **5**, 138 (1968).
21. S.R. Epton, *Nature*, **160**, 795 (1947).
22. A.S. Weatherburn, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **28**, 233 (1951).
23. M. Kudoh, *J. Chromatogr.* **291**, 327 (1984).
24. S. Siggia, A.C. Starke and C.R. Stahl, *J. Chromatogr.* **30**, 115 (1967).