

알파 술폰지방산 다가알코올 에스테르류의 합성 및 미셀형성거동

정노희

충북대학교 공과대학 공업화학과

The Synthesis and Micelle Formation for α -Sulfo Fatty Acid Polyol Esters

No-Hee Jeong

Department of Industrial Chemical Engineering Graduate School,
Chung Buk National University Cheong Ju, Korea

Abstract

In recent years, there has been considerable interest in the development of new functional surfactant including new type of anionic surfactants. Anionic surfactants, α -sulfo fatty acids that straight long chain alkyl group having from 12 to 18 carbon atoms, were synthesized with sulfur trioxide-dioxane complex to good yield. Xylitol α -sulfo fatty acid esters were obtained by reaction that the acetification and esterification of xylitol, by addition reaction with sodium chloride and hydrolysis respectively.

These compounds were a new group of destructible surfactants which readily hydrolyzed and oxidized in natural water reservoirs. Physical properties of these new compounds involved surface tension, critical micelle concentration(cmc), foaming power, emulsion power, and hydrolysis properties, were measured. The cmc values of the compounds by ring method were assumed to $7.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ range and surface tensions at cmc were 25~31 dyne/cm respectively.

1. 서 론

계면활성제들은 계면현상 및 콜로이드 현상과 매우 밀접한 관계가 있으며 입자의 크기가 $0.01 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$ 는 통상 콜로이드 영역으로 불리며 대부분 비표면적이 매우 크다. 이들은 표면장력 저하능, 유화력, 분산성, 침투성, 기포성, 소포성, 가용화능, 습윤성 및 세정성 등의 다양한 물리화학적 특성을 나타내기 때문에 가정용 제품에서부터 공업적 용용에 이르기 까지 광범위하게 이용되고 있다. 오

늘날에 이르러 여러가지 계면활성제가 사용목적에 따라 개발되고, 실용화가 이루어졌으나 최근 최첨단 산업에 있어서 과학기술의 발전과 더불어 고부가가치성이 있는 고기능화 된 계면활성제, 즉 기본적인 계면활성과 더불어 그 응용분야에 맞는 특수한 기능을 가진 계면활성제가 질실히 요구되고 있다. 알파 술폰 지방산 에스테르류의 합성에 대한 역사적 배경을 살펴보면 20세기 초반에 Sater¹⁾ 및 Harris²⁾에 의하여 처음으로 개발되었으나 그 이후로 연구가 진행되지 않다가 1970년대에 이르

러 석유화학공업의 비약적인 발달로 환경오염 문제가 매우 심각해지면서 본격적인 연구의 대상이 된 물질의 하나로서 생분해성이 우수하면서도 다른 기능 즉 세정성, 분산성 그리고 기포성 등의 기능이 우수하여 많은 연구³⁾⁻⁷⁾가 진행되고 있다. 장쇄 고급지방산 에스테르와 무수황산의 반응이 초기 단계에서 부가체를 생성하며 이는 가열에 의하여 분자 내 전위반응을 일으켜 sulfo group이 고급지방산의 알파 탄소의 수소와 치환하여 알파 술폰 고급지방산의 에스테르가 생성된다고 Stein⁸⁾이 보고하였다. 또한 Smith⁹⁾는 그에 대한 메커니즘을 밝혔다. 그리고 Nagayama¹⁰⁾ 등은 이들 화합물에 대한 NMR분석법에 의하여 반응초기 생성물 및 반응기구를 연구, 보고하였다. 그리고 화장품과 식품공업에서 유화제로 많이 사용하고 있는 polyglycerolester류의 연구는 McIntyre¹¹⁾, Garti¹²⁾, Babayan¹³⁾ 등이 행하였다. 당류인 hexitol류와 sucrose의 키실리톨 알파 술폰 지방산 에스테르류 화합물들은 Aeliny¹⁴⁾, Klevens¹⁵⁾, Stirton¹⁶⁾ 및 Weil¹⁷⁾ 등의 연구에서 표면활성 중간물의 유효성을 갖는다는 것이 밝혀졌다. 특히 고급지방산에 α -sulfo group이 존재하면 물에 잘 용해하고 산이나 알칼리의 가수분해에 저항을 하는 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 탄소수가 C_{12} - C_{18} 범위인 고급지방산의 알파 탄소 위치에 sulfur trioxide-dioxane complex로 직접 술폰화하여 친수부인 sulfo group을 가진 알파 술폰 지방산 4종을 합성하였다. 또한 xylityl group을 선택적으로 부가하기 위해 키실리톨을 아세톤으로 케탈화 시킨 것은 친수성기로 xylityl group을 도입하기 위하여 키실리톨과 직접 에스테르화하였을 때 mono-, di- 등의 이성질체가 형성되어 분리 정제가 어렵기 때문이다. 그 다음으로 에스테르화 반응을 시켜 isohexylidene xylitol 알파 술폰 지방산 에스테르 유도체를 얻어 NaCl 수용액으로 염으로 만든 다음 가수분해하여 키실리톨 알파 술폰 지방산 에스테르류 계면활성제를 합성하여 TLC, FT-IR, NMR 등으로 합성물질의 구조를 확인하고 최종생성물 4종에 대해서 계면성을 비교 검토하였다.

II. 실험 방법

II-1. 원료 및 시약

본 연구에서 사용한 고급지방산 lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid 등은 동경화학제 일급시약, sulfur trioxide anhydride 은 일조금속제 일급시약, 키실리톨은 Aldrich제 특급시약을 사용하였다. 그리고 실험에서 사용한 아세톤, 크로마토그래피용 용매 및 그 밖의 시약들도 특급 또는 일급시약을 사용하였다.

II-2. 실험장치 및 사용기기

술폰화 반응 장치는 500ml 용량의 4구 플라스크에 기계식 교반기, 환류냉각기, 온도계, 염화칼슘관, 분액깔대기, 질소도입관 그리고 NaCl ice-bath를 장치하여 실험하였다. 또한 케탈화 및 에스테르화 반응장치는 500ml 용량의 3구 플라스크에 온도계, 환류냉각기, Dean and Stark 공비증류장치, 염화칼슘관 등을 부착해 Rota mantle을 장치하여 실험하였다.

장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같다.

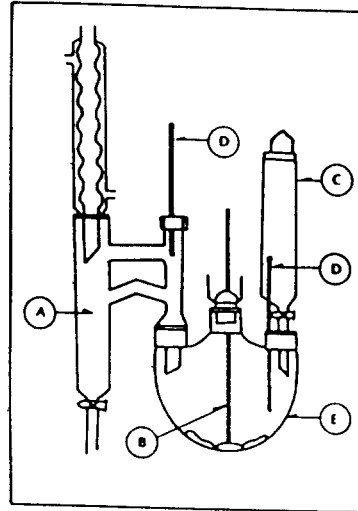


Fig. 1. Apparatus for the dehydrated reaction
A:Dean and Stark separator
B:Hischberg stirrer C:Addition funnel
D:Thermometer E:Pyrex flask

- Thin layer chromatography :
E. Merck Co. 실리카겔
plate(200x200 mm)

- 적외선 스펙트럼 :
Fourier Transform Infrared

때문에 모든 화학분야에서 필수적인 분석수단으로 널리 이용되고 있다. 본 연구에서는 Mutter의 얇은막 크로마토그래피 분석법¹⁸⁾을 이용하여 생성물을 정제하여 얻은 각 단계의 반응 생성물들을 확인했다. II-3-2에서 생성한 알파 솔폰 지방산류 4종과 II-3-3에서 얻은 isohexylidene xylitol 그리고 II-3-4에서 생성한 키실리톨 알파 솔폰 지방산 에스테르류 4종을 휘발성 용매에 용해하여 microsyringe로 얇은 막의 끝부분에서 2 cm 상단의 위치에 점적한 후 건조해서 전개조에 넣어 약 7 cm 높이까지 실온에서 전개한 후 열풍 건조하여 발색시약으로 spot를 확인하였다. 전개용매는 클로로포름 : 아세톤 : 헥산(8 : 1 : 1, vol%)을 사용하였다.

II-4-2. 적외선 스펙트럼의 분석

II-3-3에서 합성한 isohexylidene xylitol과 II-3-4에서 얻은 키실리톨 알파 솔폰 지방산 에스테르류 4종에 대해서 (FT-IR) System 2000 Perkin-Elmer 적외선 분광 광도계를 사용하였으며 Table 2에 일괄적으로 표시하였다. 그리고 최종화합물 1종에 대한 적외선 스펙트럼을 Fig.2에 도시하였다.

II-4-3. 수소핵(¹H)자기공명 스펙트럼의 분석

II-3-3에서 합성한 isohexylidene xylitol과 II-3-4에서 얻은 키실리톨 알파 솔폰 지방산 에스테르류 4종에 대해서 수소핵(¹H)자기공명 스펙트럼을 얻고 최종화합물 1종에 대하여 Fig.3에 도시하였다.

II-5. 표면장력¹⁹⁾의 측정

표면장력 실험은 최종생성물 4종을 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ mol/l 농도범위의 수용액에 대하여 통상 사용하는 백금환으로 25°C에서 각각의 표면장력을 측정하였다.

표면장력 측정에서 백금환은 실험하기전 알콜로 깨끗이 세척한 후 알콜램프를 사용하여 가열하는 것을 2-3회 반복하여 건조한 후 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 반응생성물의 합성결과

III-1-1. 알파 솔폰 지방산류의 합성

고급지방산의 알파 솔폰화 반응은 Stirton²⁰⁾ 및 Bistline²¹⁾ 등이 연구하여 왔으며 솔폰화 반응시약으로는 진한황산, sulfur trioxide, chloro sulfonic acid 및 sulfur trioxide-dioxane complex 등이 사용되었다. 그러나 sulfur trioxide와 chloro sulfonic acid를 사용하면 용매없이 반응시킬 수 있으나 정제가 어려운단점이 있기 때문에 본 연구에서는 SO₃-dioxane complex 를 사용하여 백색상태의 알파 솔폰 고급 지방산류 4종을 얻었다.

III-1-2. isohexylidene xylitol 의 합성

본 연구에서는 알파 솔폰 지방산과 키실리톨을 직접 에스테르화 반응을 시킬수 있으나 모노, 디체의 혼합물이 함께 존재하여 분리정제가 어렵기 때문에 본 연구에서는 모노체만을 합성하기 위하여 키실리톨을 케탈화 반응을 시켜 isohexylidene xylitol 을 얻었다.

III-1-3. 키실리톨 알파 솔폰 지방산 에스테르의 합성

II-3-2에서 얻은 알파 솔폰 지방산류 4종과 II-3-3의 방법으로 합성한 isohexylidene xylitol 을 공비 증류 장치(Fig.1의 장치) 를 이용하여 에스테르화 반응을 시킨 후 NaCl 수용액으로 염을 만든 후 가수분해하여 키실리톨 알파 솔폰 지방산 에스테르 유도체 4종을 얻었다.

III-2. 반응생성물의 분석결과

III-2-1. 얇은막 크로마토그래피

얇은막 크로마토그래피(TLC)는 분리능력이 우수하기 때문에 Stahl의 방법²²⁾이 표준화된 이후 오늘날까지 모든 화학분야에서 널리 이용되고 있으며 특히 계면활성제 분야에서는 Mangold²³⁾가 각종 양친매성을 갖고 있는 화합물에 대해 효과적인 분리를 행한 후 많은 화합물에 대한 연구결과가 보고되고 있다. 오늘날에 와서는 계면활성제 혼합물에 대한 분리와 여러 조성을 갖고 있는 화합물의 조성분석에도 많이 이용되고 있다.

본 연구에서는 Mutter의 방법¹⁸⁾을 인용하였으며 알파 솔폰 지방산의 분리에 있어서 클로로포름을 전개용매로 사용하여 전개하였다.

그리고 키실리톨과 isohexylidene xylitol의 분리에 있어서는 글로로포름 : 아세톤 : 헥산 (8:1:1)을 전개용매로 하여 전개한 결과를 보면 키실리톨이 케탈화 되면서 Rf치가 증가되는 것을 알 수 있다. 또한 키실리톨 알파 술폰 지방산 에스테르류는 클로로포름 : 아세톤 : 헥산 (8:1:1)을 전개용매로 하여 전개하였다.

III-2-2. 적외선 스펙트럼

본 연구에서 최종 합성화합물에 대한 것을 II-4-2의 방법으로 측정하여 Fig.2 와 Table 1에 나타내었다.

Isohexylidene xylitol의 OH의 stretch에 의한 흡수는 3465 cm^{-1} 부근에서 흡수가 있었고 CH_2 의 stretch에 의한 흡수는 1455 cm^{-1} 에서 흡수가 나타났고, 2936 cm^{-1} 에서 CH의 stretch에 의한 흡수가 나타났으며 1370 cm^{-1} 에서는 CH_3 의 stretch에 의한 흡수가 나타났다. 그리고 키실리톨 알파 술폰 지방산 에스테르는 OH의 흡수가 3419 cm^{-1} 에서 나타났고, 2925 cm^{-1} 에서는 CH의 흡수가 나타났으며 CH_2 의 흡수는 1456 cm^{-1} 에서였다. 또한 카르복시산의 C=O의 흡수가 1711 cm^{-1} 에서 1732 cm^{-1} 로 증가해 합성화합물이 에스테르화된 화합물이라는 것이 확인되었다.

III-2-3. 수소핵(^1H) 자기공명 스펙트럼

본 연구에서 합성한 화합물에 대해 II-4-3의 방법으로 얻은 수소핵(^1H) 자기공명 스펙트럼 중 최종화합물 1종을 택해 Fig.3에 도시하였다.

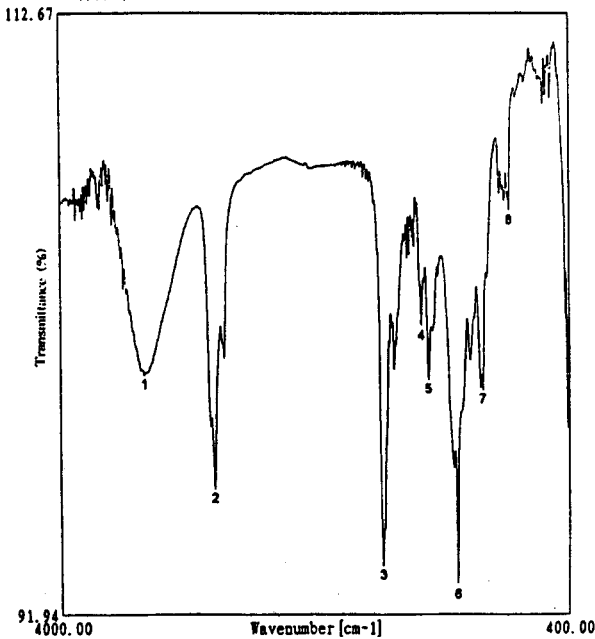


Fig. 2. Infrared spectrum of xylitol α -sulfo lauric acid ester

Table 1. Infrared Absorption Bands of Synthetic Compound

Compound	C=O	-CO	as S=O	s S=O	SO	OH	CH	CH ₂	CH ₃
I	1711	1060	-	-	-	3465	2936	1455	1370
II	1732	1199	1162	1022	831	3419	2925	1456	1405
III	1732	1198	1160	1021	831	3420	2928	1457	1404
IV	1731	1197	1160	1022	832	3420	2927	1457	1406
V	1732	1196	1161	1021	832	3420	2925	1405	

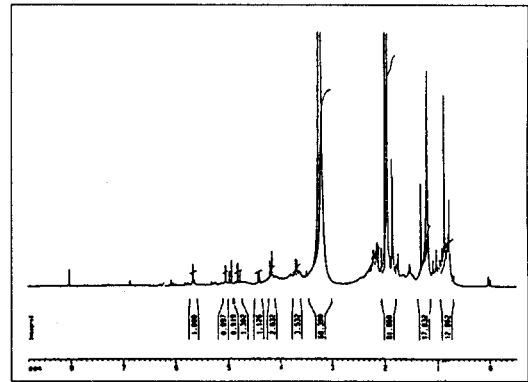


Fig. 3. ^1H -NMR spectrum of xylitol α -sulfo lauric acid ester.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 0.87~0.90ppm 범위의 시그널은 고급지방산의 말단 메틸기에 해당된다. 1.26~2.25ppm 범위의 시그널은 말단 메틸기 인접 메틸렌기로부터 β 탄소 사이의 메틸렌기와 결합된 수소에 귀속되며 4.20ppm의 시그널은 카르복시산의 α 탄소의 수소에 해당된다. 또한 3.30~4.23ppm 범위의 시그널은 에스테르 결합된 키실리톨의 골격탄소에 결합된 수소에 대한 시그널로서 목적인 화합물이 얻어졌음을 확인하였다.

III-2-4. 표면장력

계면특성 중 표면장력 저하능은 계면활성을 연구함에 있어서 기초적 자료로서 매우 중요성을 갖고 있다. 표면장력은 표면에서 분자간에 작용하는 응집력의 크기라 할 수 있다. 일반적으로 수용액에 계면활성제를 넣으면 물표면 즉 액체와 기체간 계면에 더욱 흡착하여 분자내의 친수성기는 물의 방향으로 소수성기는 대기의 방향으로 배향하게 되어 물표면은 마치 계면활성제와 같은 유기물 용액 표면처럼 되어 원래의 물표면보다 표면장력이 감소하는 표면장력 저하능 현상이 일어난다.

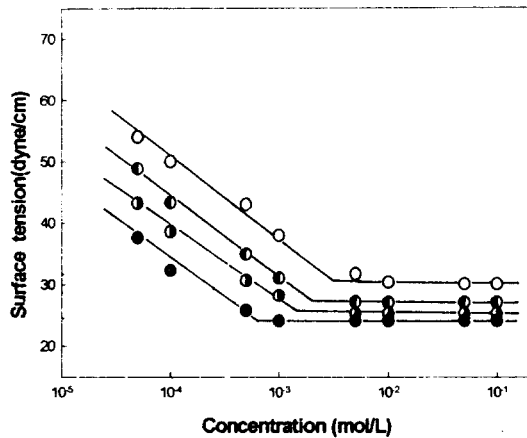


Fig. 4. Surface tension xylitol α -sulfo fatty acid ester at 20°C

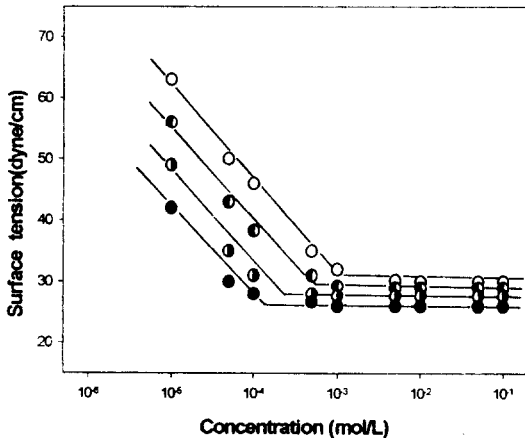


Fig. 5. Surface tension xylitol α -sulfo fatty acid ester at 50°C

- : Xylitol α -sulfo lauric acid esters
- (small) : Xylitol α -sulfo myristic acid esters
- (medium) : Xylitol α -sulfo palmitic acid esters
- (large) : Xylitol α -sulfo stearic acid esters

본 연구에서 키실리톨 알파 술폰 지방산 에스테르 유도체 4종에 대하여 표면장력을 측정된 결과는 Fig.4, Fig.5에 나타냈다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 20°C에서는 소수성 부분의 탄소수가 증가할수록 표면장력 저하능이 커지는 경향을 나타냈으며 $7.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ mol/l의 농도영역에서 표면장력이 감소되어 25~31 dyne/cm까지 저하되었다. Fig. 5는 50°C에서의 표면장력을 측정된 그림이다. 일반적인 거동은 20°C일 때와 유사하게 나타났는데 미셀형성 농도범위가 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/l로 약 7~8배 정도 감소되었다. 미셀형성이 전적으로 계면효과에 기인한다면 계면활성제 단위체의 회합에 의한 미셀형성은 반드시 소수성 효과에 의해 반드시 발열과정이어야 할 것이다. 온도상승에 따라 임계미셀농도가 저하된 것은 소수성 탄화수소기의 열적반발효과 때문에 기인된 것으로 생각된다.

IV. 결 론

본 연구에서 최종 합성생성물에 대하여 기기분석을 통하여 화학구조를 확인하고 이들에 대한 표면장력을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C₁₂~C₁₈ 범위의 고급지방산 4종을 알파 술폰화 반응으로 SO₃-Dioxane complex를 사용하여 알파 술폰 지방산류를 각각 87~93%의 수율로 합성하였으며 키실리톨을 케탈화하여 알파 술폰 지방산류와 에스테르 축합반응을 시킨 후 나트륨염으로 만든 후 가수분해하여 키실리톨 알파 술폰 지방산 에스테르류 4종을 85~87%의 수율로 얻었다.
2. 최종 반응생성물 4종에 대해 표면장력을 측정된 결과는 소수성 부분의 탄소수가 증가함에 따라 표면장력은 감소하였고, 20°C에서 미셀형성농도 (cmc)는 $7.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ mol/l의 범위였고, 표면장력은 25~31 dyne/cm 까지 저하되었다. 50°C에서는 cmc의 범위가 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/l로 측정되었다.

감 사

이 논문은 1996년도 충북대학교 학술연구재단의

연구비 지원에 의하여 연구되었음.

문헌

1. Sater, C. M., and F. G. Bordwell, J. Am. Chem. Soc., 65, 507 (1943)
2. Harris, Jag C., ASTM Bull., 141, 49-53 (1946)
3. J. L. Boyer, J. P. Canselier, V. Castro, J. Am. Oil Chem. Soc., 59, 458 (1982)
4. W. Stein and H. Baumann, J. Am. Oil Chem. Soc., 52, 323-329 (1975)
5. 鹽山造, 松下和男, 油脂, 33(8), 84-91 (1980)
6. E. W. Maurer, J.K. Weil and W. M. Linfield, J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 582 (1977)
7. B. L. Kapur, J. M. Solomon and B. R. Bluestein, J. Am. Oil Chem. Soc., 55, 549 (1978)
8. W. Stein, H. Weiss, O. Koch, P. Neuhausen, H. Baumann, Fette-Seifen Anstrichm., 72, 956 (1970)
9. F. D. Smith, A. J. Stirton, J. Am. Oil Chem. Soc., 44, 405(1967)
10. 永山井三, 興村 統, 阪俗武信, 橋本 戊, 野田誠二, 油化學, 24, 395 (1975)
11. R. T. McIntyre, J. Amer. Oil Chem. Soc., 56, 835 (1979)
12. N. Garti, A. Aserin and B. Zaidman, J. Amer. Oil Chem. Soc., 58, 878 (1981)
13. V. Babayan, U. S. Parent., 3,637,774 (1972)
14. D. A. Fahim, J. Amer. Oil Chem. Soc., 67(1), 8(1990)
15. H. B. Klevens, J. Amer. Oil Chem. Soc., 30, 74 (1953)
16. A. J. Stirton, J. Amer. Oil Chem. Soc., 39, 490 (1962)
17. J. K. Weil and A. J. Stirton, J. Amer. Oil Chem. Soc., 41, 355 (1964)
18. M. Mutter, G. W. Van Galen and P. W. Handikse, Tenside, 5, 33 (1968)
19. ISO A-1 304 (1978) ISO A-2 6889 (1982)
20. A. J. Stirton, J. Am. Oil Chem. Soc., 37, 680 (1960)
21. J. K. Weil, R. G. Bistline, J. R., Waldo C., Adult, J. Am. Oil Chem. Soc., 37, 680 (1960)
22. E. Stahl, Chemiker-Z., 82, 323 (1958)
23. H. K. Mangold, R. Kammereck, J. Am. Oil Chem. Soc., 39, 201 (1962)