



## 고순도 1,4-솔비탄을 이용한 비이온 솔비탄 모노스테아르산 합성

류화열<sup>a</sup>, 주창식<sup>a</sup>, 문부현<sup>b</sup>, 김영석<sup>c</sup>, 이주동<sup>c</sup>, 이만식<sup>c\*</sup>

<sup>a</sup>부경대학교 화학공학부, <sup>b</sup>화성케미칼(주) 기술연구소,  
<sup>c</sup>한국생산기술연구원 부산연구센터 차세대자원개발팀

## Synthesis of Nonionic Sorbitan Monostearate Using High Purity 1,4-sorbitan

Hwa Yeal Yu<sup>a</sup>, Chang-Sik Ju<sup>a</sup>, Bu Hyun Moon<sup>b</sup>, Young Seok Kim<sup>c</sup>,  
 Ju Dong Lee<sup>c</sup>, Man Sig Lee<sup>c\*</sup>

<sup>a</sup>Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University

<sup>b</sup>R & D Center, Hwasung Chemical Co., Ltd.

<sup>c</sup>Korea Institute of Industrial Technology, Busan Research Center, Advanced Energy Resource Development Team, Jisa-dong, Gangseo-gu, Busan 618-230, Korea

(Received March 13, 2008 ; accepted April 23, 2008)

### Abstract

Nonionic sorbitan monostearate have been successfully prepared by esterification using 1,4-sorbitan and stearic acid. 1,4-sorbitan were prepared using D-sorbitol and acid catalyst at solvent-free conditions. The synthesized surfactants were characterized by NMR and FT-IR. We also investigated the effect of temperature, pressure and catalyst on the synthesis of nonionic sorbitan monostearate. The yields of 1,4-sorbitan were 90% at 160°C under 160 mmHg vacuum, and the yields of nonionic sorbitan monostearate were 92% at 230°C under 60 mmHg vacuum.

*Keywords: Nonionic sorbitan monostearate, 1,4-sorbitan, Surfactant, Esterification*

## 1. 서 론

일반적으로 계면활성제는 수용액 속에서 계면에 흡착하여 그 표면장력을 감소시키는 물질로 알려져 있으며, 계면활성제의 가장 중요한 성질은 상호 친화성이 없는 소수성 부분과 친수성 부분을 한 분자 내에 동시에 가지고 있어 화학구조 측면에 따라 계면 또는 수용액 내에서의 분자배열(molecular configuration) 및 회합(aggregation)상태가 크게 변화되어 결과적으로는 수용액의 물리적 성질을 변화시키게 되고 이로 인해 매우 다양한 산업적 응용분야를 가지게 되는 것이다<sup>1)</sup>.

계면활성제가 수용액에서 계면활성을 나타내는 부분의 성질(친수성기의 이온해리 성질)에 따라 음이온, 양이온, 양쪽성, 비이온 계면활성제로 분류할

수 있다. 이러한 계면활성제의 응용범위는 세제 및 세정제, 화장품, 식품첨가제, 의약품, 농업, 의약 및 석유화학 등 많은 산업에서 널리 이용되고 있다. 이러한 다양한 분야에서 사용되어지는 계면활성제 중 비이온 계면활성제는 수용액 속에서 이온으로 해리하는 기를 가지고 있지 않는 물질로서 친수성의 정도가 정해져 있는 이온성 계면활성제에 비하여 비이온성 계면활성제는 소수성 부분인 고급지방산의 사슬길이를 변화시켜 친수성을 자유롭게 조절할 수 있기 때문에 유화제 또는 그 외의 용도에 넓게 이용할 수 있다. 이 중에서 에스테르계의 sorbitan fatty acid ester는 sorbitol 또는 sorbitan과 같은 polyol과 고급지방산과의 에스테르화 반응으로 형성된 비이온 계면활성제로서 비교적 소수성이 크고, 독성이 적어 식품, 의약품 및 농업용 합성수지 필름 등에 광범위하게 적용되고 있다<sup>2)</sup>. 이러한 비이온 계면활성제의 한 계열인 sorbitan fatty acid ester의 합성방

\*Corresponding author. E-mail : lms5440@kitech.re.kr

법은 산 및 알칼리 촉매를 이용하는 화학적 방법과 효소를 이용한 생물학적 방법이 주로 이용되고 있다<sup>3)</sup>. 먼저 화학적 방법은 Jan 등<sup>4)</sup>에 의해 p-toluenesulfonic acid 등과 같은 산 촉매 하에서 sorbitol이 탈수반응을 통해 1,4-sorbitan을 합성하고, 합성된 1,4-sorbitan은 지방산과의 염기촉매 하에서 에스테르화 반응을 통해 sorbitan fatty acid ester를 합성한 결과를 보고하였다. 또한 Park 등<sup>5)</sup>은 novozym 435를 이용하여 생체재료 분야에 이용할 수 있는 sorbitan acrylate를 합성한 연구결과를 발표하였다. 하지만 화학적 방법은 생성물의 산화, 착색 등으로 일어나며, 또한 다양한 이성질체들이 생성되어 silica column을 통한 분리 및 활성탄을 이용한 탈색공정을 수반해야 하는 단점이 있는 것으로 보고되어지고 있다<sup>6)</sup>. 효소를 이용한 생물학적 합성방법은 낮은 기질의 용해도, 용매의 독성, 효소의 활성도 감소 등이 문제점으로 지적되고 있으며, 유기 상에서도 우수한 활성을 나타내는 효소의 개발뿐만 아니라 지속적인 공정개선이 시급한 것으로 알려지고 있다<sup>7)</sup>.

이에 따라 본 연구에서는 순수 화학적인 방법을 이용하여 당알코올인 D-sorbitol을 산 촉매인 p-toluenesulfonic acid 및 phosphoric acid를 이용하여 탈수반응을 진행하여 고리 화 시킨 후, 분리 및 탈색공정을 수반하지 않는 sorbitan fatty acid ester의 합성을 위한 최적 반응조건을 연구하였다. 또한 본 실험을 통하여 제조된 고순도의 1,4-sorbitan을 이용하여 비이온 계면활성제인 sorbitan monostearate (span 60)을 합성하는 최적 조건을 도출하기 위해 촉매, 반응온도, 내부압력 등 다양한 인자들의 변화를 통해 sorbitan monostearate의 화학적 합성공정을 개발하고 최적화 하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시약

본 실험에 사용한 D-sorbitol, p-toluenesulfonic acid (p-TSA)는 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였으며, phosphoric acid와 sodium hydroxide는 Junsei를 사용하였다. 지방산으로 사용된 stearic acid, palmitic acid 및 lauric acid는 Natural Oleo Chemical. Co에서 구입하여 별도의 추가 정제 없이 사용하였다.

### 2.2 1,4-sorbitan의 합성

그림 1은 D-sorbitol을 이용하여 1,4-sorbitan을 제조하기 위한 장치도를 나타내었다. 산 촉매로는 p-TSA, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 촉매로 하여 무용매(solvent-free)공

정으로 반응을 진행하였으며, 반응온도의 조절은 온도 조절기가 부착된 heating mantle를 이용하여 일정하게 유지 조절하였다. 1,4-sorbitan의 합성 시 반응온도(100~180°C), 내부압력(760~60 mmHg), 그리고 첨가하는 산 촉매의 양(1~2% (w/w))을 변수로 설정하여 실험을 진행하였다. 먼저 500 ml 사구플라스크에 D-sorbitol 500 g을 넣고 760~560 mmHg의 감압조건으로 온도를 120~150°C로 조절하여 녹였다. 완전히 녹은 D-sorbitol에 촉매인 p-TSA를 1~2%(w/w) 가하여 반응 개시하였으며, 효과적인 교반을 위해 고속교반기를 이용하였다. 또한 반응을 종료한 후에는 알칼리 촉매인 magnesium ethoxide를 산 촉매와 1:1 mol비로 첨가한 후 중화하였으며 중화된 시료는 ethanol에 녹여, 멤브레인 필터로 여과시켜 미반응의 D-sorbitol과 salt를 제거하였다.

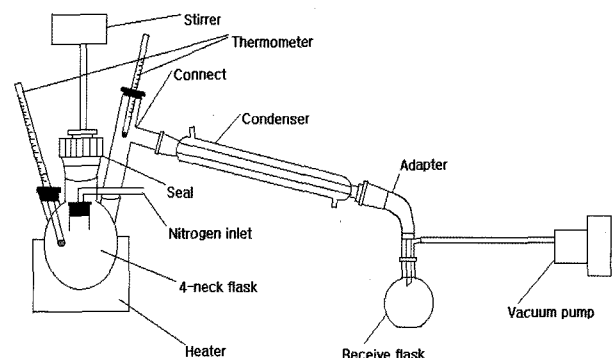
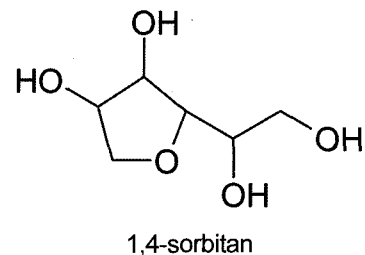
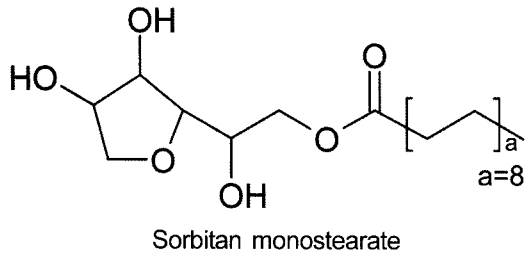


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

### 2.3 Sorbitan monostearate의 합성

Sorbitan monostearate의 합성은 고순도로 제조되어진 1,4-sorbitan과 fatty acid인 stearic acid와 알칼리 촉매 하에서 에스테르화 반응에 의해 진행되며, 알칼리 촉매로는 NaOH를 사용하였다. 촉매는 fatty acid의 mole 수에 비례하여 첨가하였으며, 반응온도 230°C, 내부압력 70 mmHg에서 반응을 진행하였다. 반응의 완결은 acid value의 분석 및 가스크로마토 (GC) 분석을 통해 결정하였으며, 반응이 완결된 후에는 phosphoric acid를 이용하여 여분의 NaOH를 중화하였다. 합성된 Sorbitan mono stearate의 구조 분석은 FT-IR과 NMR을 통해 확인하였다.



**2.4 특성분석**

산가(Acid Value) 및 유지가(Saponification Value)의 분석은 반응이 진행되는 동안 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 분석하였으며, 분석방법은 KSM-2732 유지의산가 시험방법, KSM-2732 유지의 유지가 시험방법에 의해서 분석하였다. 또한 GC 분석은 Agilent 8940D를 이용하여 분석하였으며, 분석방법은 ethanol 10 ml에 시료 0.2 g을 녹인 용액 1 µl를 syringe를 이용하여 주입한 후 1,4-sorbitan의 반응전과 후의 농도차로서 수율을 계산하였으며, 표 1에 GC의 분석조건을 나타내었다. 또한 생성물의 구조분석은 FT-NMR과 FT-IR을 이용하여 분석하였다. FT-NMR은 Bruker(Germany)사의 AMX-R300을 이용하여 DMSO-d<sup>6</sup>에 생성물을 용해한 후 300MHz에서 분석하였다. IR spectrum의 분석은 Shimadzu사의 820IS-PC FT-IR spectrum을 이용하여 KBr에 생성물을 도포한 후 분석하여 생성물의 특성흡수대를 확인하였다.

Table 1. Analysis condition of gas chromatography

GC	Agilent 4890D
Detector	FID (Flame Ionization Detector)
Oven temp.	200°C
Injector temp.	270°C
Detector temp.	270°C
Flow rate (N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :Air)	30:30:300

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 1,4-sorbitan의 합성 시 인자변화에 따른 영향**

**3.1.1 반응온도의 영향**

그림 2는 1,4-sorbitan의 합성 시 반응온도에 따른 수율의 변화를 알아보기 위하여 대기압 하에서 반응온도를 변화시키면서 그에 따른 수율을 나타낸 결과이다. 먼저반응은 산 촉매인 p-toluenesulfonic acid(p-TSA)를 사용하여 무용매 조건(solvent free)으로 반응을 진행하였으며, 결과에서 보듯이 반응온도가 150°C에서는 150분이 경과 후 탈수반응의 생성물이 50%에도 미치지 못하였으나 반응온도가 증가할수록 생성물의 양이 증가함을 알 수 있었다.

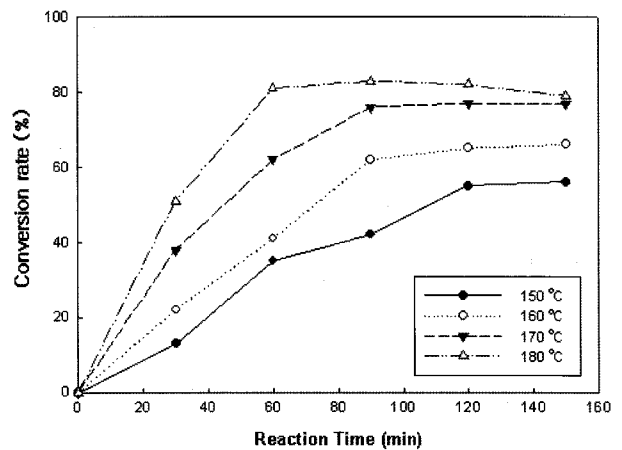


Fig. 2. Conversion rate of 1,4-sorbitan with different temperature at atmospheric pressure.

그러나 150°C에서는 120분이 경과 후 반응생성물의 양이 최대를 보였으나 시간이 지남에 따라 생성물의 색이 탁해지는 갈변이 일어나는 현상을 볼 수 있었다. 한편 반응온도가 180°C일 때에는 D-sorbitol의 탈수반응의 진행속도가 빨라 anhydride의 생성속도가 증가함과 동시에 1,4-3,6-sorbide과 같은 dihydride로의 전환속도도 함께 빨라짐을 알 수 있었다. 따라서 반응시간 90분에서 부생성물을 최소로 하여 D-sorbitol로부터 최대수율의 1,4-sorbitan을 얻을 수 있었다.

대기압 조건에서는 반응 생성물이 온도에 따라 증가하다 170°C와 180°C에서는 반응시간이 경과함에 따라 생성물의 색상이 변하는 갈변이 발생하였으며, 1,4-3,6-sorbide과 같은 이성질체의 생성량이 많아짐을 알 수 있었다. 이러한 이유는 D-sorbitol에서 에테르 반응으로 인해 ring 구조의 형태인 1,4-sorbitan으로 전환되면서 발생하는 물 분자들이 촉매 계에 존재하게 되며, 생성물의 성질 중 색의 변화, 즉 갈변의 원인이 된다고 알려져 있다<sup>7)</sup>.

**3.1.2 진공도의 변화**

본 실험에서는 반응의 진행시 발생하는 물 분자를 효과적으로 제거하고자 반응온도를 160°C로 고정한 채 vacuum pump를 이용하여 반응기 내부의 압력을 460~160 mmHg의 진공을 걸어 발생한 물 분자를 제거하면서 진행한 실험결과를 그림 3에 나타내었다. 대기압 조건과 감압조건에서의 탈수반응의 생성물을 비교한 결과 160 mmHg의 감압조건에서 생성물의 갈변의 정도가 낮았으며, 460 mmHg 조건과 비교할 경우 탈수된 생성물의 수율도 증가하였다. 하지만 160 mmHg의 감압조건 160°C에서는 90분 경과 후 탈수반응의 생성물의 질량이 최

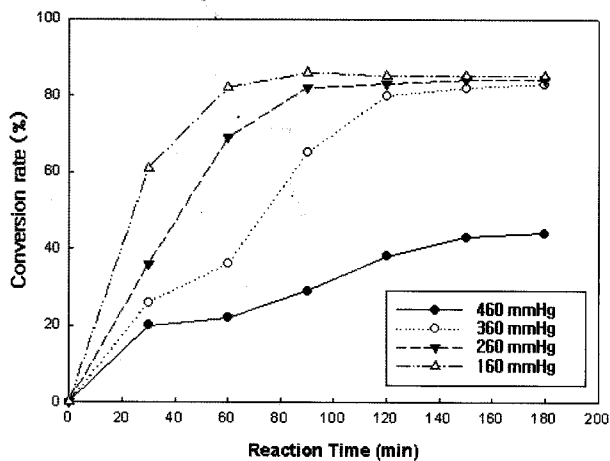


Fig. 3. Conversion rate of 1,4-sorbitan with different vacuum pressure at 160°C.

대를 보인 후 조금씩 감소함을 보였으며, 90% 이상의 반응물이 탈수반응의 생성물로 전환됨을 알 수 있었고 갈변의 정도도 낮게 나타났다.

### 3.1.3 촉매의 변화

그림 4는 산 촉매가 sorbitol을 sorbitan으로 전환 시키는 탈수반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 산 촉매를 변화시키면서 실험을 진행한 결과를 나타내었다. 2004년 Jan 등<sup>4)</sup>에 의하면 탈수반응 시 sulphuric acid와 같은 강한 산 촉매는 선택성이 낮아 isosorbide와 같은 이성질체를 형성한다고 보고 하였다. 반면에 sulphuric acid와 비슷한 산성도를 p-TSA와 약산성을 띄는 phosphoric acid를 이용하면 부 생성물의 형성을 감소시키면서 sorbitan으로의 수율을 현저히 증가시킨 결과를 발표하였다<sup>8-10)</sup>. 본 연구에서는 선행 실험에서 갈변의 정도가 낮고 탈수반응의 생성물로 전환이 가장 높게 나타난

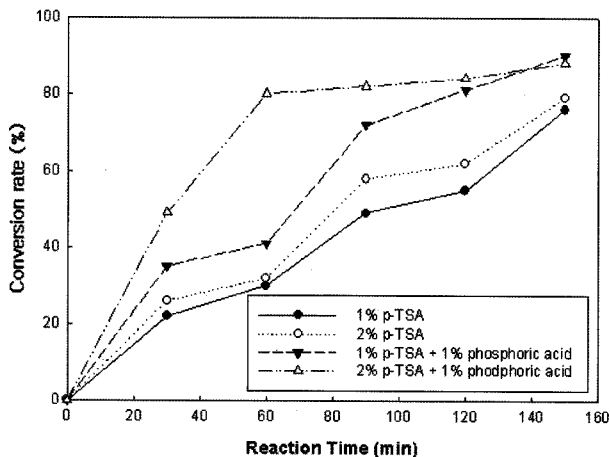


Fig. 4. Catalyst concentrations on the conversion rate of 1,4-sorbitan at 160°C under 160 mmHg vacuum.

160 mmHg의 감압조건, 160°C에서 산 촉매인 p-TSA만을 1, 2%(w/w)로 하여 첨가한 경우와 1, 2%의 p-TSA에 1%의 phosphoric acid를 혼합으로 첨가한 경우를 비교하면서 실험을 진행하였다. 그 결과를 살펴보면 p-TSA를 1%(w/w)와 phosphoric acid 1%를 첨가한 경우 생성물의 투명도가 가장 높았으며, 또한 부생성물의 형성이 가장 낮은 결과를 보였다. 반면에 p-TSA를 2%(w/w)와 phosphoric acid 1%를 첨가한 경우에는 반응 초기의 탈수반응의 진행율은 증가하였지만, 갈변이 진행되는 결과를 나타내었다. 또한 p-TSA만을 첨가한 경우에는 탈수반응의 속도가 느리게 나타났으며, 부생성물의 형성 및 갈변이 진행되어 부생성물의 분리 및 탈색 공정을 수반해야 하는 결과를 나타내었다. 따라서 본 실험인 sorbitol에서 sorbitan으로의 전환 시의 수율 및 색상은 산 촉매 첨가량을 1%(w/w) p-TSA와 1% phosphoric acid를 혼합으로 첨가한 경우가 가장 우수한 결과를 나타내었다.

### 3.1.4 NMR spectrum의 분석

그림 5는 1,4-sorbitan의 구조분석을 위하여 NMR 분석한 결과를 나타내었다. 분석한 생성물의 고유펙트럼을 살펴보면, 1,4-sorbitan의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 5.00, 4.82, 4.50 ppm에서 OH기의 특정 peak가 나타난 반면에 출발물질인 D-sorbitol의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 4.56, 4.49, 4.48 ppm에서 OH기의 특정 peak가 나타나 출발물질이 탈수반응을 통해 OH기의 특정 peak들이 down field로 chemical shift가 이루어진 것으로 사료된다. 또한 3.90 ppm에서 고리형 구조에서 나타나는 대칭성의 methyl기의 고유 peak가 나타남으로서 1,4-sorbitan이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

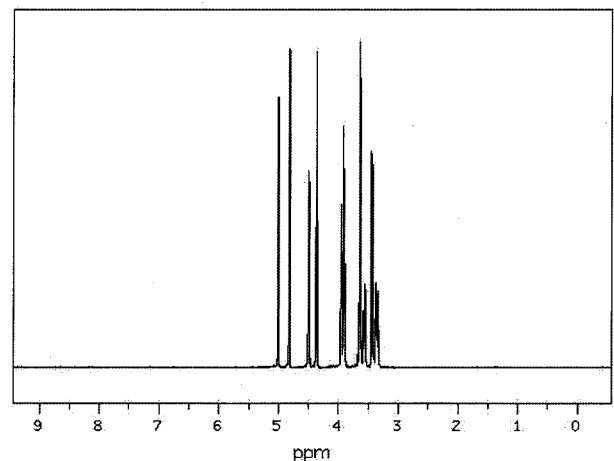


Fig. 5. NMR spectrum of 1,4-sorbitan.

### 3.2 Sorbitan fatty acid ester의 특성분석

#### 3.2.1 Acid, saponification value의 측정

산가(acid value)는 유지 및 유지를 함유하고 있는 화합물 1g 속에 함유되어 있는 유리 지방산 또는 산성물질의 양을 나타내는 수치이며, 시료를 중화시키는데 필요한 수산화칼륨의 mg 수로 나타낸다. 또한 fatty acid ester계 물질의 합성 시 반응의 완결도를 측정하는데 중요한 척도가 된다. 산가의 계산식은 다음의 식으로 표현되며, 실험결과로부터 얻은 결과를 바탕으로 위 식에 대입하여 얻은 산가는 10.5로 산출되었다.

$$\text{Acid Value} = \frac{56.1 \times N \cdot V}{W}$$

$$= \frac{56.1 \times (0.1N - KOH\text{용액의 알콜 용액의 } cc\text{수})}{\text{시료의 } g\text{수}} \quad (1)$$

유지가(saponification value)는 유지 1g을 검화(saponity)하는데 필요한 염산 수용액의 mg 수로 나타내며, 지방산의 탄소길이를 간접적으로 추측하는 지표로 사용된다. 일반적으로 유지를 구성하는 탄소길이가 짧아질수록 평균분자량이 감소하므로 검화가는 증가하게 된다.

$$\text{Saponification Value} = \frac{28.05 \times (A - B)}{\text{시료의 } g\text{수}} \quad (2)$$

A: Blank test에 요하는 0.5N-HCl의 cc수

B: 본 실험에 요하는 0.5N-HCl의 cc수

위 식에 의하여 계산된 saponification value는 152로 나타났다.

Griffin에 의하여 제안된 H.L.B(Hydrophilic-Liphophilic Balance)는 계면활성제의 성능을 수치로 나타낸 것으로 이 수치는 계면활성제의 용도를 정하는데 이용된

다. 따라서 본 실험에서 합성한 sorbitan monostearate는 H.L.B를 다음의 식에 의하여 구할 수 있다.

$$H.L.B = 20 \left( 1 - \frac{S}{A} \right)$$

$$= 20 \left( 1 - \frac{10.5}{152} \right) = 18.6 \quad (3)$$

식 (3)에 의해 계산되어진 sorbitan monostearate의 H.L.B 값으로 미루어 O/W형 유화제로서의 성능을 가졌을 것으로 예상할 수 있으며, 화장품, 분산제, 대전 방지제 등에 응용할 수 있을 것으로 사료된다<sup>11)</sup>.

#### 3.2.2 NMR spectrum의 분석

본 연구에서 합성한 sorbitan monostearate의 구조를 확인하기 위하여 NMR 분석을 실시하였으며, NMR 분석결과를 그림 6에 나타내었다. 결과의 스펙트럼을 살펴보면 0.86 ppm에서 고급지방산 말단의 메틸기에 해당하는 peak가 나타났으며, 1.25 ppm 근처에서는 여러 개의 메틸렌기에 해당하는 peak가

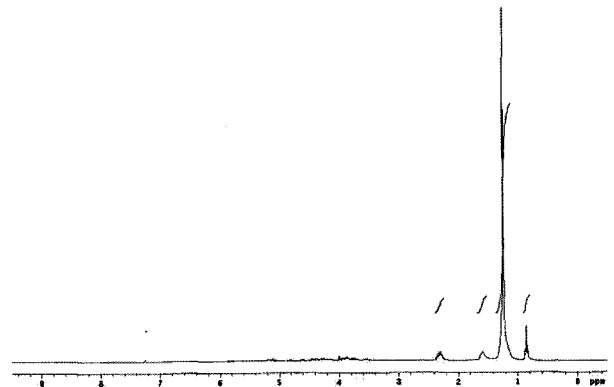


Fig. 6. NMR spectrum of sorbitan monostearate.

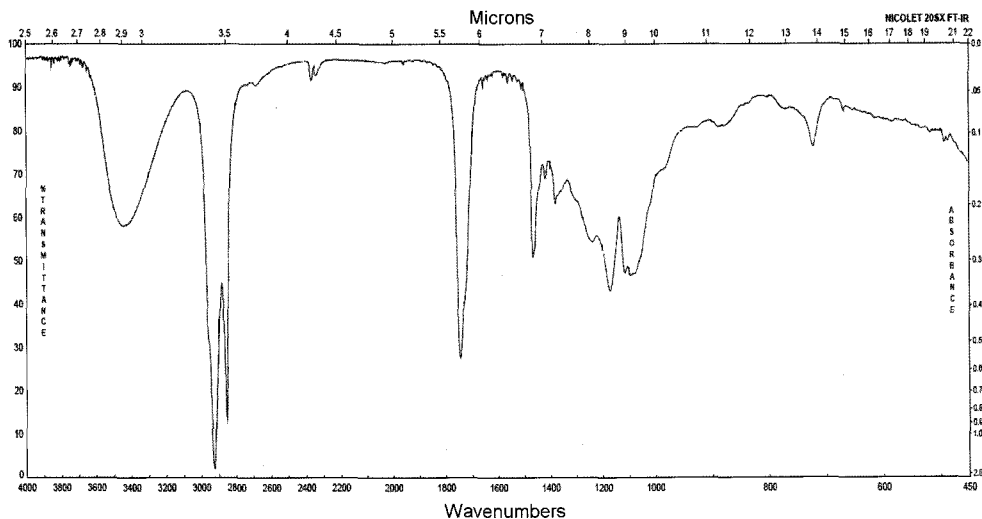


Fig. 7. IR spectrum of sorbitan monostearate.

나타남을 알 수 있었다. 2.30 ppm의 peak는 지방산 카르복실기의  $\alpha$ -메틸렌에 해당하는 고유의 peak가 나타남으로서 sorbitan monostearate가 합성되었음을 확인하였다.

### 3.2.3 IR spectrum의 분석

그림 7은 sorbitan monostearate의 IR 스펙트럼을 나타내었다. IR 스펙트럼에서는 1,4-sorbitan의 원물질인 D-sorbitol의 기본 구조를 나타내고 있고, 특히  $1100\text{ cm}^{-1}$  부근에서 C-O기,  $2900\text{ cm}^{-1}$  부근에서 C-H기와  $3400\text{ cm}^{-1}$  부근에서 알코올 O-H기의 신축 진동흡수대가 관찰됨을 알 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 비이온 계면활성제인 sorbitan monostearate을 합성하기 위하여 전구체인 1,4-sorbitan을 반응온도, 진공도, 촉매 등을 다양하게 변화시켜 합성에 성공 하였으며, 이를 이용하여 sorbitan monostearate를 합성하였다.

먼저 1,4-sorbitan의 합성은 반응온도  $160^{\circ}\text{C}$ , 압력은  $160\text{ mmHg}$ , 촉매  $1\%(\text{w/w})$  p-TSA와  $1\%(\text{w/w})$  phosphoric acid를 사용한 경우 부생성물의 형성 및 착색이 나타나지 않았으며,  $90\%$  이상의 높은 수율을 나타내었다. 또한 sorbitan mono stearate는 고순도로 합성되어진 1,4-sorbitan과 stearic acid와의 에스테르화 반응에 의해 합성한 후 NMR과 FT-IR을 이용하여 구조를 분석하여 합성여부를 확인하였다. 합성되어진 sorbitan monostearate의 pH는 7, H.L.B는 18.6으로 산출되어 O/W형 유화제로서의 성능을 가졌을 것으로 예상할 수 있으며, 화장품, 분산제, 대전방지제등으로 이용될 것으로 사료된다.

## 후 기

본 연구는 중소기업청 생산환경혁신기술개발사업의 연구비(과제번호: S1024834) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. N. S. Jung, S. S. Kim, New Technology Investigation Report, 2th., The Korean Intellectual Property Office (2001).
2. K. J. Nam, W. H. Huh, Synthesis of Surfactant and the Application Technique, (2006).
3. G. G. Lim, M. S. Dissertation, Dissertation, Chunnam National University, Kwang-Ju, Korea (2002).
4. S. Jan, C. Radka, F. Vladimir, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 106 (2004) 851-855.
5. D. H. Park, G. G. Lim, G. T. Jeong, K. Y. Byun, I. H. Kim, K. Y. Lee, H. S. Kim, Korean J. Biotechnol. Bioeng, 18(3) (2003) 222-228.
6. J. Ellis, H. Morgan, J. J. Lewis, R. J. Beattie, Manufacture of Fatty Acid Esters of Sorbitan as Surfactants, A.U. Patent, 3702997 (1998).
7. G. Jasminka, M. Cedomila, W. Nikola, G. Fabio, J. Agric. Food Chem., 44 (1996) 3950-3954.
8. S. Ropuszynski, E. Sczesna, Polish Pat. Appl., 133 (1985) 768.
9. K. R. Brown, Monoesters of Inner Ethers of hexahydric alcohols, Patent U.S. 2 322 820(1944).
10. H. Stuehler, Carboxylic Acid Esters of Hexitols, D.E. Patent 3 240 892(1984).
11. J. Giacometti, C. Milin, N. Wolf, F. Giacometti, J. Agric. Food Chem., 44 (1996) 3950-3954.