

高分子 界面活性劑에 관한 研究 (第 3 報)
 — 알릴에스테르 α -술폰 脂肪酸 高分子 化合物의 合成 —

南基大 · 鄭魯喜 · 盧承鎬

忠北大學校 工科學 工業化學科

Studies on the Polymeric Surfactants (III)

— Synthesis of Sodium α -Sulfo Fatty Acid Allyl Ester Oligomers —

Nam, Ki-Dae · Jeong, No-Hee · No, Sueng-Ho

Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University

(Received Sep. 25, 1989)

ABSTRACT

Allyl aliphatic carboxylates were synthesized by azotropic reaction with benzene between allyl alcohol and capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid or stearic acid respectively. Allyl aliphatic carboxylate oligomers were prepared from polymerization giving allyl aliphatic carboxylates in the presence of potassium persulfate in methanol, and the α -sulfonation of these five allyl aliphatic carboxylates oligomers were carried by direct addition of dry sulfur trioxide.

Especially, molecular weights of fatty acid allylester oligomers and their sodium salts of α -sulfo fatty acid allylester oligomers were measured by boiling point method.

I. 緒 論

一般的으로 界面活性劑는 數百程度の 分子量을 갖고 있는 것이 大部分이지만 分子量이 數千以上の 것으로 界面活性的 機能을 갖고 있는 것도 있다. 이들을 高分子界面活性劑라 하며 이들은 水溶液에서 界面性を 나타내는데 한 分子內에 疎水性部分과 親水性部分의 兩親媒性を 갖고 있다. 오늘날에는 그 種類가 多樣하게 合成되어 洗劑, 纖維用 各種助劑, 乳化劑, 分散劑, 精練標白助劑, 帶電防止劑 等 各 産業分野에서 많이 利用되고 있다. 石油製品에서 工業적으로 大量

生産되고 있는 高分子化合物 中에도 親水性 官能基를 適當한 位置에 導入시킨 水溶性 高分子界面活性劑를 갖는 것이 많다.¹⁾ 이들 中 天然系 高分子界面活性劑로는 알긴酸나트륨, 各種 澱粉 chitosan, thallium formate 및 pectiate가 있고 半極性系 高分子界面活性劑는 carboxy methyl cellulose, carboxyl starch, m-알긴酸 그라프트澱粉, methyl cellulose, ethyl cellulose, heteroxy ethyl cellulose 等으로 이들은 保護콜로이드나 增粘劑로 使用되어 왔다.

1954年 미국의 Wyandott社에 의하여 高級알코올 및 알킬페놀等에 ethylene oxide를 附加시킨 에테르型 및 脂肪酸에 附加시킨 에스테르型 非이온性高

分子界面活性劑가 出現되었는데 Pluronic에 잇달아 여러 類型의 合成高分子 界面活性劑가 開發되어 여러 分野에서 工業的 應用이 점차 增加되었다. 高分子의 界面活性도, 作用機의 性質에 陰이온性 高分子界面活性劑로 低分子界面活性劑보다 表面張力 低下能이 大部分 크지 않지만, 그의 誘導體의 開發로 水溶液에 固體粒자를 分散하는 경우 固體表面에 吸着, 配向에 의하여 親水化하면서 分散粒子에 荷電을 주어 電氣二重層의 形成을 助長하기 때문에 매우 安定한 分散體가 된다.²⁾ 또한 poly 4 vinyl pyridine 등이 1954年 Strauss³⁾가 最初로 合成한 陽이온性 高分子界面活性劑로 이들의 誘導體의 開發로 凝集劑로서 都市下水 및 工場廢水의 生物學的 處理에서 생기는 진창의 여과를 쉽게 하기 위해 無機化合物 凝集劑와 같이 使用하였다.

Pluronic系 여러 界面活性劑는 非이온性 高分子界面活性劑의 代表的인 것으로 大部分의 것이 乳化力이 뛰어나 乳化中合劑 및 겔化劑로 利用됨에 따라 各種 合成系의 것이 점차 開發되어져 그의 應用研究도 많이 進展되고 여러 分野에서 工業的 使用이 많아지고 있다.

本 研究에서는 각 脂肪酸의 重合도가 있는 에스테르類를 重合^{4,5)}시킨 다음 술포化하여 親水性部分이 添加되는 陰이온性 高分子界面活性劑를 合成하였다.

II. 實驗方法

II-1. 脂肪酸 알릴에스테르類의 合成

脂肪酸類인 capric acid 53.8g(0.3mole), lauric acid 60g(0.3mole), myristic acid 68.4g(0.3mole), palmitic acid 76.8g(0.3mole) 및 stearic acid 87.9g(0.3mole) 등을 各各의 反應裝置에 넣고 使用하기 바로 前에 減壓蒸溜한 allyl alcohol 82.2ml(1.8mole)를 加한 다음 少量의 tosylic acid(2~3g)를 넣고 生成된 물을 效果的으로 除去하기 위하여 벤젠을 加하여 共沸點混合物이 되도록 하여 3~4時間 加熱還流시켜 反應하였다. 이때 生成된 물은 벤젠과 Dean & Stark 分離器로 分離하였다.

常溫으로 冷却시킨 後 sodium carbonate 로 中和하고 未反應 allyl alcohol 을 減壓蒸溜하여 除去하고, 여기에 벤젠 70ml 와 sodium bicarbonate 16.8

g(0.2mole)을 물 100ml 에 녹인 水溶液에 넣고 20 分間 攪拌한 後 벤젠層을 採取하여 無水염화칼슘으로 乾燥한 다음 벤젠을 蒸溜乾燥하여 다음과 같은 5種의 脂肪酸 알릴에스테르를 좋은 收率로 얻었다.

Allyl caprate,	粘性液體,	18.2g(收率86%)
Allyl laurate,	粘性液體,	20.9g(收率87%)
Allyl myristate,	粘性液體,	23.3g(收率87%)
Allyl palmitate,	固體,	26.3g(收率89%) mp. 33°C~37°C
Allyl stearate,	固體,	29.5g(收率91%) mp. 40°C~42°C

II-2. 脂肪酸 알릴에스테르類의 重合反應

Port의 合成方法⁶⁾을 引用하여 脂肪酸 알릴아스테르類 5種을 重合하였다. 즉 II-1의 方法으로 合成한 allyl caprate 14.3g(0.1mole), allyl laurate 24.0g(0.1mole), allyl myristate 26.8g(0.1mole), allyl palmitate 29.6g(0.1mole) 및 allyl stearate 33.4g(0.1mole) 등을 各各 500ml 容量이 둥근바닥 三口플라스크에 넣고 메탄올 250ml 로 加溫溶解시킨 다음 重合開始劑인 potassium persulfate 0.1g 을 넣고 攪拌하면서 環流下에 2~3時間 反應시켰다. 反應液을 減壓下에서 메탄올을 溜去시키고 蒸溜水 300ml 를 加하여 結晶을 析出시키고 여과하여 減壓乾燥하였다. 이때 얻은 올리고머類의 溶融點 및 收得量은 다음과 같다.

Allyl caprate oligomer	mp. 46~48°C	15.9g(收率75%)
Allyl laurate oligomer	mp. 53~55°C	17.5g(收率73%)
Allyl myristate oligomer	mp. 60~62°C	20.9g(收率78%)
Allyl palmitate oligomer	mp. 66~69°C	23.7g(收率80%)
Allyl stearate oligomer	mp. 72~74°C	25.6g(收率79%)

II-3. 脂肪酸 알릴 올리고머類의 술포化 反應

高級脂肪酸類 알파位的 술포化는 Weil의 方法⁷⁾을 適用하여 α-술포 알릴脂肪酸 올리고머類 5種을 合成하였다. 즉 II-2의 方法으로 얻은 脂肪酸알릴올리고머

類인 allyl caprate oligomer 29.0g, allyl laurate oligomer 29.6g, allyl myristate oligomer 32.2g, allyl palmitate oligomer 31.4g 및 allyl stearate oligomer 34.8g 등을 각각 온도計, 滴加갈때기, 乾燥 膜화칼습관을 附着한 還流冷却器가 裝置된 500ml 容量의 둥근플라스크에 넣고 사염화탄소 100ml에 溶解시킨 後 攪拌하면서 sulfur trioxide 6.8ml를 少量씩 滴加갈때기를 通하여 30 分間 滴加하고 50 °C에서 2 時間동안 反應시켰다. 反應液을 冷裝庫에 24 時間동안 放置한 後 生成된 沈澱物을 여과하고 0 °C 以下의 차가운 사염화탄소로 2~3 回 洗滌하고 減壓乾燥하여 다음과 같은 5 種의 化合物을 얻었다.

allyl α - Sulfo caprate oligomer	mp. 88~90 °C, 26g (收率 77 %)
allyl α - Sulfo laurate oligomer	mp. 95~97 °C, 27g (收率 76 %)
allyl α - Sulfo myristate oligomer	mp. 104~106 °C, 30g (收率 78 %)
allyl α - Sulfo palmitate oligomer	mp. 111~114 °C, 33g (收率 80 %)
allyl α - Sulfo stearate oligomer	mp. 119~121 °C, 34g (收率 75 %)

II-4. 反應生成物の 分離精製 및 確認

II-4-1. 反應生成物の 分離精製

炭素數 12~18 範圍의 高級脂肪酸을 II-1의 方法으로 合成하여 얻은 5 種의 脂肪酸 알릴에스테르중 allyl caprate, allyl laurate 및 allyl myristate 는 粘性物質로 에탄올로 희석시켜 活性炭으로 處理한 後 減壓濃縮하고 精製하여 얻었고, 그밖에 allyl palmitate 와 allyl stearate 는 아세톤으로 再結晶하였다.

또한 이들 각각을 II-2의 方法으로 重合하여 얻은 5 種의 알릴에스테르 올리고머類는 常溫에서 固體物로 에탄올로 再結晶하였다. 그리고 이들은 II-3의 方法으로 sulfon化하여 얻은 알릴 α - sulfon 脂肪酸 알릴에스테르 올리고머는 아세톤으로 再結晶하였다. 한편 이들의 界面性을 檢討코져 그들의 나트륨鹽을 調製하여 使用하였다.

II-4-2. 分子量測定

II-4-1의 方法으로 分離精製하여 얻은 5 種의 高

級 脂肪酸 알릴에스테르 올리고머와 그의 α - sulfon化된 α - sulfon 脂肪酸 알릴에스테르 올리고머의 分子量을 끓는점 오름法에 의해 測定하였다. 즉 試料를 減壓乾燥시킨 것을 少量 取하여 벤젠에 溶解하여 cottrell 끓는點 測定裝置로 끓는點을 測定하였다. 이때 溫度計는 Beckmann 溫度計를 使用하였다.

이 實驗結果로 얻어진 올리고머類의 分子量은 Table 2에 一括表示하였다.

II-4-3. 얇은膜 크로마토그래피

本 實驗에서 얻은 生成物을 分離精製하여 얻은 各段階의 反應生成物들을 Mutter의 얇은膜 크로마토그래피 分析法⁹⁾을 適用하여 確認하였다. 즉 II-1의 方法으로 얻은 脂肪酸 알릴에스테르類 5 種, II-2의 方法으로 얻은 脂肪酸 알릴에스테르 올리고머類 5 種 및 4의 方法으로 얻은 α - sulfon 脂肪酸 알릴에스테르 올리고머類 5 種을 各各 벤젠에 溶解(5 %)된 試料를 micro syring으로 一定한 間격으로 크로마토그램에 點滴하고 完全乾燥시킨 다음 展開槽안에 매달아 30 分間 展開溶媒蒸氣를 飽和시키고 크로마토그램 下段을 1cm 정도 展開溶媒 안에 담그어 25 °C에서 上昇法으로 약 15cm 높이까지 展開하였다. 이때 使用한 展開溶媒는 petroleum ether-diethylether(80:20, v/v)이다.⁹⁾ 그 다음 크로마토그램을 展開槽에서 꺼내어 溫風乾燥한 後 U.V lamp로 357nm에서 나타난 點滴을 연필로 表示한 크로마토그램은 Fig. 2, 3에 圖示하였고 各 化合物의 R_f 값을 Table 3에 一括하여 表示하였다.

II-4-4. 赤外線스펙트럼

本 研究에서는 各種 高級脂肪酸類 5 種을 II-1의 方法으로 合成한 allyl aliphatic carboxylate類 5 種, II-2의 方法으로 合成한 allyl aliphatic carboxylate oligomer類 5 種 및 II-3의 方法으로 合成한 allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomer類 5 種의 反應生成物들의 赤外線스펙트럼을 PERKIN-ELMER 782 型 赤外線 分光光度計로 얻었다. 이들 各各의 化合物에 대한 吸收波長은 Table 3에 一括表示하였고 이들 중 lauric acid 誘導體의 스펙트럼을 Fig. 4에 圖示하였다.

III. 實驗結果 및 考察

III-1. 反應生成物の 分離精製

II-1의 방법으로 합성하여 II-4-1의 방법으로分離精製하여 얻은 5種의 脂肪酸 아릴에스테르類중 allyl caprate, allyl laurate 및 allyl myristate는 粘性을 갖는 液體이며 allyl palmitate와 allyl stearate는 熔融點이 낮은 固體狀이었고 에스테르化反應에서 副生되는 물을 效果的으로 除去키 위하여 벤젠과의 共沸點混合物을 Dean & Stark水分分離裝置로 分離시킨 結果 에스테르化反應生成物을 85% 이상의 收率로 얻을 수 있었다.

II-2의 방법으로 重合하여 얻은 5種의 脂肪酸 아릴에스테르 올리고머는 모두 白色 固體로 熔融點은 55~75°C 溫度範圍였고 疎水性部의 炭素數 增加에 따라 熔融點도 점차 增加되면서 分解熔融됨을 알았고, 脂肪酸 비닐에스테르 重合보다 收率이 낮았다.

위에서 얻어진 高級脂肪酸 아릴에스테르 올리고머類를 메탄올로 再結晶하여 純粹한 結晶物을 갖고 II-4의 방법으로 乾燥된 SO₃로 sulfon化하여 얻은 것들은 모두 유백색 固體이다.

III-2. 分子量의 測定結果

本 研究에서 合成한 10種의 올리고머類에 대하여 II-4-2의 方法에서 測定한 分子量은 Table 1에서 보는 바와 같다. 이 結果는 合成한 모든 化合物의 分子量이 1,500~2,300範圍로 이들 중 allyl α-sulfo aliphatic carboxylate oligomer類는 高分子界面活性劑로 機能을 發揮하기에 알맞은 分子量을 갖는 化合物이 合成된 것으로 본다.

III-3. 얇은膜 크로마토그래피

一般的으로 얇은膜 크로마토그래피分析法은 Stahl에 의하여 定立되었으며 操作이 簡便하고 分離能이 좋아 요즘에 이르러 有機合成化學 部分에서 매우 便利한 分析手段으로 利用되고 있다. 特히 界面活性劑 系統의 分析에서는 Mangold¹²⁾에 의하여 創始되어 發展되어 왔고 分離能이 좋고 分析時間이 짧기 때문에 여러 界面活性劑의 分離 및 定量에도 많이 利用되고 있다.

本 研究에서는 Mutter의 方法⁸⁾에 의한 各各의 얇은 膜 크로마토그래피은 allyl aliphatic carboxylate인 경우는 Fig. 1, allyl aliphatic carboxylate oligomer인 경우는 Fig. 2이고, 이들의 sulfon化物인 al-

Table 1. Molecular weight of polymerized allyl aliphatic carboxylate derivatives

Comp'd	Oligomer (\bar{M}_n)	Na α-sulfo, oligomer (\bar{M}_n)
Ca	1,450	1,800
La	1,480	1,910
Ma	1,510	2,060
Pa	1,570	2,170
Sa	1,740	2,370

Compound:

- Ca : Allyl caprate
- La : Allyl laurate
- Ma : Allyl myristate
- Pa : Allyl palmitate
- Sa : Allyl stearate

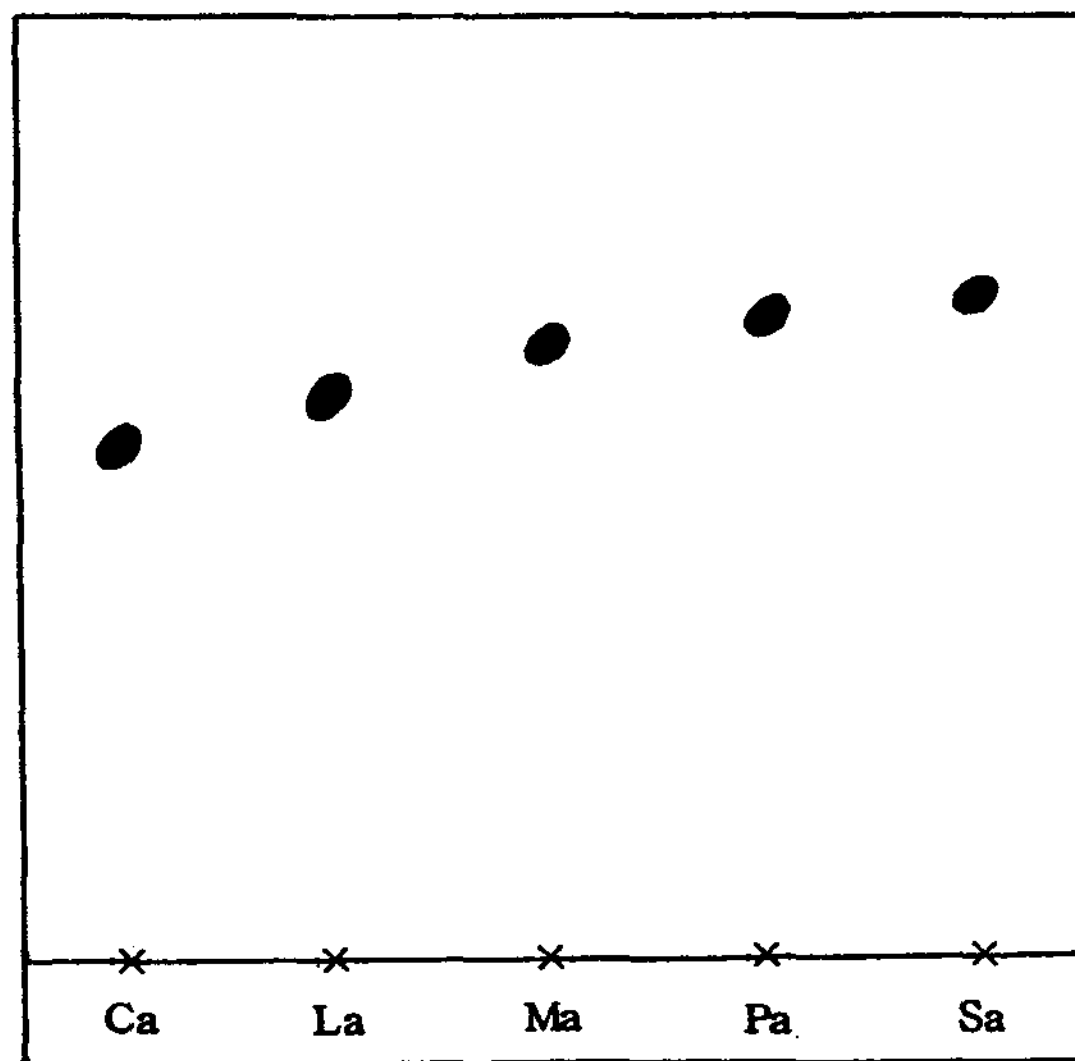


Fig. 1. Thin layer chromatogram of allyl aliphatic carboxylates

- Thin layer plate: E. Merck 0.2mm P.E. plate
- Developer: Petroleum ether-diethyl ether (80:20, v/v)
- Ca : Allyl caprate
- La : Allyl laurate
- Ma : Allyl myristate
- Pa : Allyl palmitate
- Sa : Allyl stearate

lyl α-sulfo aliphatic carboxylate oligomer인 경우는 Fig. 3이다. 그림에서 보는 바와 같이 이들은 petroleum ether-diethyl ether (80:20, v/v)의 展開液에서 잘 分離됨을 알 수 있고, 이들의 R_f 값은 Table 2에서 보는 바와 같다. 脂肪酸 아릴에스테르類의

Table 2. Results of thin layer chromatography of allyl aliphatic carboxylates and their oligomer derivatives

Comp's	R _f × 100	Comp's	R _f × 100	Comp's	R _f × 100
Ca	55	Co	28	Cs	18
La	57	Lo	30	Ls	17
Ma	58	Mo	32	Ms	16
Pa	60	Po	33	Ps	15
Sa	61	So	36	Ss	14

Compounds:

Ca : Allyl caprate
 La : Allyl laurate
 Ma : Allyl myristat
 Pa : Allyl palmitate
 Sa : Allyl stearate

Co : Allyl caprate oligomer
 Lo : Allyl laurate oligomer
 Mo : Allyl myrisate oligomer
 Po : Allyl palmitate oligomer
 So : Allyl stearate oligomer

Cs : Allyl α - sulfo caprate oligomer
 Ls : Allyl α - sulfo laurate oligomer
 Ms : Allyl α - sulfo myristate oligomer
 Ps : Allyl α - sulfo palmitate ligomer
 Ss : Allyl α - sulfo stearate oligomer

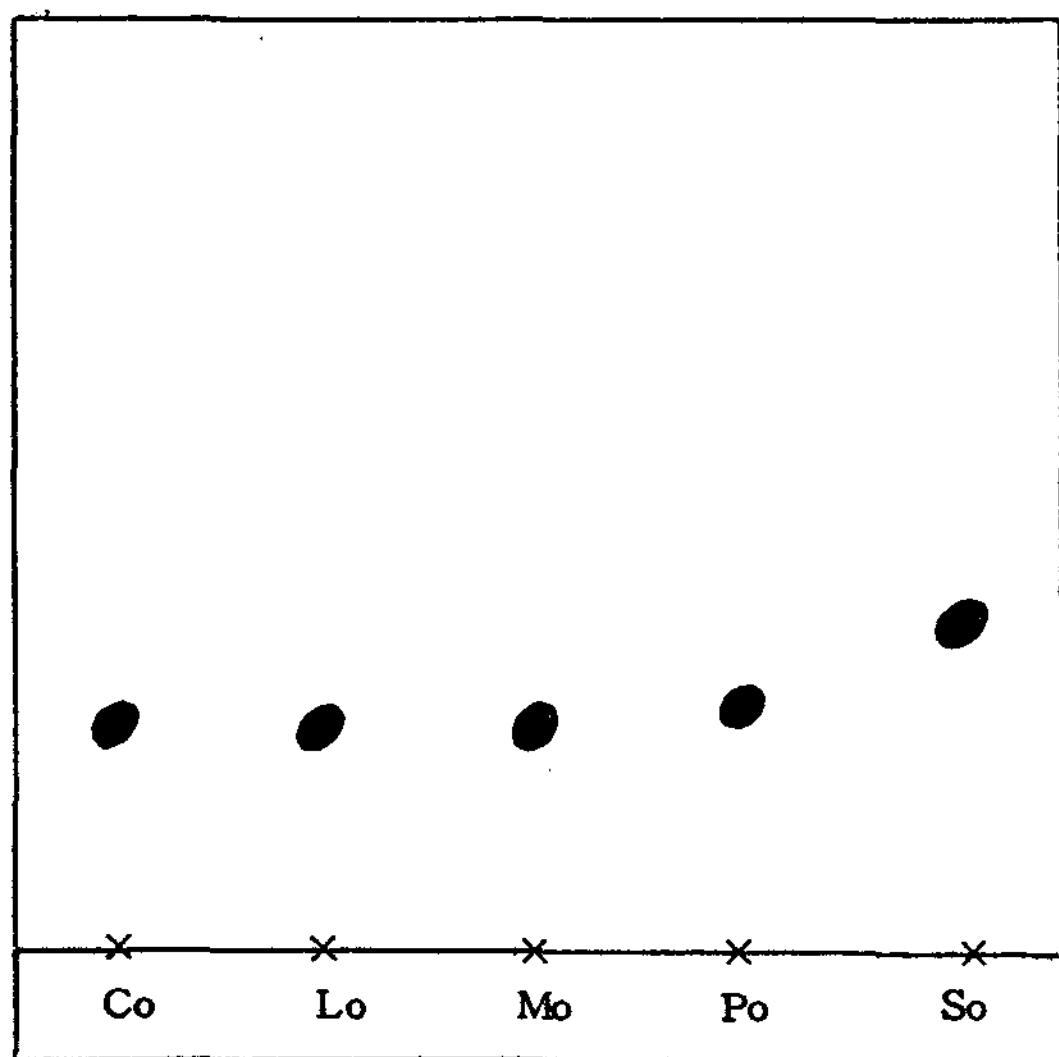


Fig. 2. Thin layer chromatogram of allyl aliphatic carboxylate oligomers

Thin layer plate: E. Merck 0.2 mm P.E. plate
 Developer: Petroleum ether-diethyl ether (80:20, v/v)
 Co : Allyl caprate oligomer
 Lo : Allyl laurate oligomer
 Mo : Allyl myristate oligomer
 Po : Allyl palmitate oligomer
 So : Allyl stearate oligomer

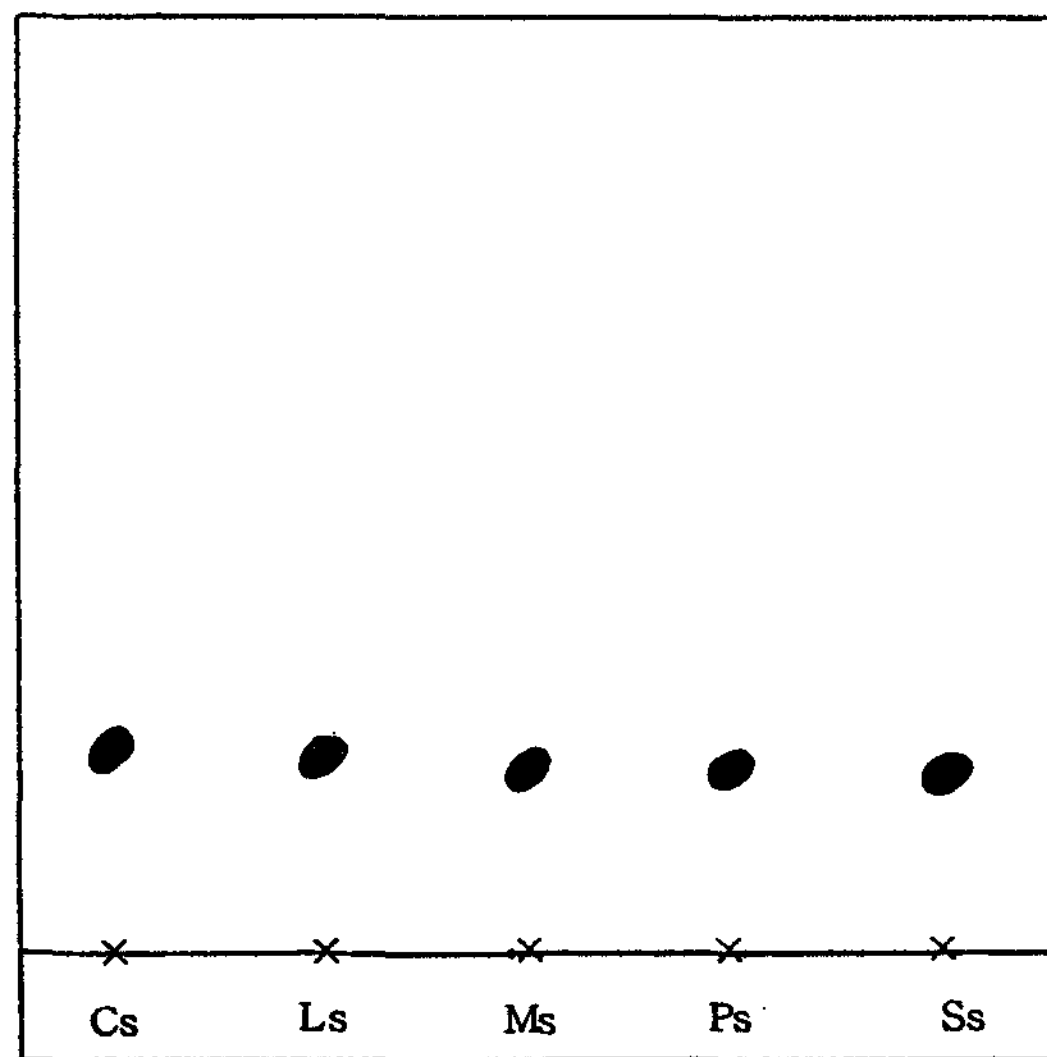


Fig. 3. Thin layer chromatogram of allyl α-sulfo aliphatic carboxylate oligomers

Thin layer plate: E. Merck 0.2mm P.E. plate
 Developer: Petroleum ether - diethyl ether (80:20, v/v)
 Cs : Allyl α - sulfo caprate oligomer
 Ls : Allyl α - sulfo laurate oligomer
 Ms : Allyl α - sulfo myristate oligomer
 Ps : Allyl α - sulfo palmitate oligomer
 Ss : Allyl α - sulfo stearate oligomer

R_f 값은 55~61 이고 脂肪酸 알릴에스테르 올리고머 類의 R_f 값은 28~36 으로 앞의 것보다 훨씬 낮은 結果를 가져왔고 이들의 α-술폰 脂肪酸 알릴에스테르 올리고머 類의 R_f 값은 14~18 이다. 이들은 각 誘導體의 R_f 값의 差가 뚜렷했고 疎水性部分의 炭素數

增加에 따라 R_f 값이 增減됨을 알 수 있다.

Ⅲ-4. 赤外線스펙트럼

本 研究에 따라 얻은 赤外線스펙트럼의 한 例로 allyl stearate (Sa) allyl stearate oligomer (So), all-

yl α -sulfo stearate oligomer (Ss)에 대한 것을 Fig. 4에 圖示한 것이고, 각 化合物의 重要한 吸收特性을 Table 3에 表示한 結果이다. Fig. 4에서 보는 바 이들 각각의 스펙트럼을 比較檢討하면 allyl stearate (Sa)에서는 $1,650\text{ cm}^{-1}$ 의 알릴의 C=C의 stretching vibration이 약하게 나타남을 볼 수 있는데 (So)과 (Ss)에서는 전혀 볼 수 없음을 알릴기의 二重結合이 重合反應으로 소멸됨을 알 수 있으며 (Sa), (So)와 (Ss)에서 모두가 $1,735\text{ cm}^{-1}$ 의 $>\text{C}=\text{O}$ 의 강한 stretching vibration이 나타남은 모두가 카르보닐기를 갖는 에스테르 化合物임을 알 수 있고 (Ss)에서는 S=O의 stretching vibration이 $1,040\text{ cm}^{-1}$ 과 S-O의 stretching vibration이 665 cm^{-1} 에서 나타남 것은 α -炭素에 sulfonated 올리고머 化合物이 合成되었음을 알 수 있다.

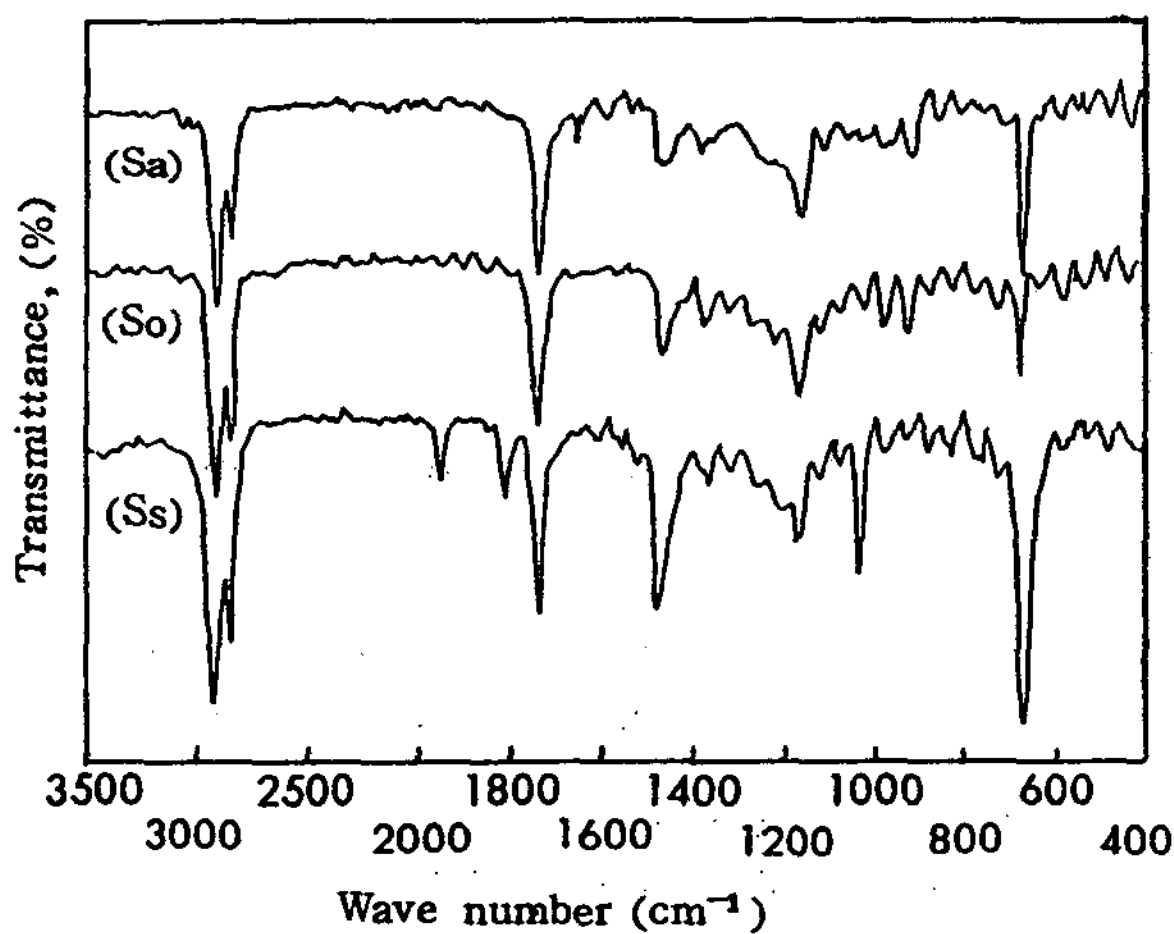


Fig. 4. I.R. spectra of stearic acid derivatives

Sa : Allyl stearate
So : Allyl stearate oligomer
Ss : Allyl α -sulfo stearate oligomer

Table 3. Principal infrared characteristic absorption bands of allyl aliphatic carboxlates and their derivatives

Comp'd	Absorption bend (cm^{-1})			
	$>\text{C}=\text{O}$	C=C	S=O	S-O
Ca	1735	1650		
Co	1735			
Cs	1735		1040	665
La	1735	1650		
Lo	1735			
Ls	1735		1040	665
Ma	1735	1650		
Mo	1735			
Ms	1735		1040	665
Pa	1735	1650		
Po	1735			
Ps	1735		1040	665
Sa	1735	1650		
So	1735			
Ss	1735		1040	665

IV. 結 論

1. 炭素數 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{18}$ 範圍의 高級脂肪酸 즉 capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid 및 stearic acid와 allyl alcohol과의 벤젠 內 共沸點混合物의 效果的 물의 除去反應으로 5種의 脂肪酸 알릴에스테르를 85%以上の 좋은 收率로 合成하였다.

2. 脂肪酸 알릴에스테르를 重合反應으로 얻은 올리고머의 平均分子量은 $1,400\sim 1,700$ 으로 高分子界面活性劑로서 機能을 發揮하는데 適當한 것으로 判斷되었으며 sulfonated 反應으로 얻은 나트륨鹽類 즉 sodium allyl α -sulfo caprate oligomer, sodium allyl α -sulfo laurate oligomer, sodium allyl α -sulfo myristate oligomer, sodium allyl α -sulfo palmitate oligomer 및 sodium allyl α -sulfo stearate oligomer를 合成하였고 이들의 平均分子量은 $1,800\sim 2,300$ 으로 測定되었다.

文 獻

1. a) E. H. Lucassen-Reynders: *Surfactant Science Series*, Vol. II, "Anionic Surfactants Physical Chemistry of Surfactant Action", p.109. Marcel Dekker Inc., New York and Base! (1980)
b) 石川延男 編 "フラインケミカル辞典", シーエムーシ, 471 (1982)
2. Y. M. Kapadia: *Cosmet & Toilet*, **99**(6), 53 (1984)
3. U. P. Strauss, H. L. Jogen. *J. Phys. Chem.*, **65**, 1873 (1961)
4. R. G. Bistline, et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **33**, 44 (1956)
5. K. D. Nam, et al., *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **6**, 13 (1989)
6. W. S. Port, J. H. Hansen, E. F. Jordan, Jr., T. J. Dietz and D. Swern, *J. of Poly. Sci.*, **7**, No. 2/3, 207 (1950)
7. a) J. K. Weil, R. G. Bistline, Jr., and A. J. Stirton, *Org. Syn.*, **36**, 83 (1956)
b) J.K. Weil, R.G. Bistline, Jr., and A.J. Stirton, *Org. Syn. Coll.*, **4**, 862 (1963)
8. M. Mutter, G. W. Van Galen and P. W. Handikse, *Tenside*, **5**, 33 (1968)
9. J. M. Bobbitt, *Thin Layer Chromatography*, **156** (1969)