

# Methoxy Polyoxyethylene Dodecanoate의 합성

강 윤 석 · 노 승 호 · 최 성 옥\* · 남 기 대\*†

(주) LG화학 생활과학연구소, \*충북대학교 공과대학 공업화학과  
(1998년 4월 16일 접수, 1998년 6월 5일 채택)

## Synthesis of Methoxy Polyoxyethylene Dodecanoates

Yun-Seog Kang, Sueng-Ho Noh, Seung-Ok Choi\*, and Ki-Dae Nam\*†

LG Chemical, Household & Personal Care Products R & D Institute, Taejeon 305-353, Korea

\*Department of Industry and Engineering Chemistry, College of Engineering, Chungbuk Nat. University, Chungbuk 361-763, Korea

(Received April 16, 1998; Accepted June 5, 1998)

**요 약:** 고급지방산 메틸에스테르의 일종인 dodecanoic acid methyl ester (DME)에 금속 산화물인 고체촉매 (W-7)를 이용하여 고온, 고압하에서 ethylene oxide (EO)를 5, 7, 9 및 12 몰씩 부가반응시켜 얻은 비이온성 계면활성제인 methoxy polyoxy ethylene dodecanoate (MPD)류 4종을 높은 수율 (93~97%)로 합성하여 얻었다. DME는 구조적으로 활성수소가 없어서 일반적인 산, 알칼리 촉매에서는 반응이 어렵고 활성고체촉매를 사용해야 EO의 단위 몰수를 부가시킬 수 있었다. 최종 생성물에 대한 것을 IR, HPLC 및 <sup>1</sup>H NMR를 이용하여 각각의 화합물에 대한 구조를 확인하였다. 이 결과 EO의 부가 몰수는 5.2, 7.1, 9.2 및 12.1 몰이었고, 각 몰의 평균 EO 분포는 polyoxyethylene alkyl ether (AE)처럼 정규분포 곡선을 나타내었다.

**Abstract:** Methoxy polyoxyethylene dodecanoates, kinds of nonionic surfactants, could be obtained from addition of ethylene oxide (5, 7, 9, and 12mol) with fatty acid methyl ester utilizing solid catalyst, metal oxide. Because ethylene oxide (EO) couldn't react directly in acid or alkali catalyst with dodecanoic acid methyl ester (DME) that had no active hydrogen, the reaction to add EO was carried out using active solid catalyst. By using IR, HPLC and <sup>1</sup>H NMR analysis, structural confirmation of methyl polyoxy ethylene dodecanoate showed high yield ranging from 93 to 97%. EO unit mol number of reacted products was 5.2, 7.1, 9.2 and 12.1 mol respectively. Also, EO adduct distribution of ethoxylated methyl laurate (MPD) had normal distribution curve like polyoxyethylene alkyl ether (AE).

**Key words:** Nonionic Surfactant, Methoxy PDE Alkaniate, Ethoxylation, Metal Oxide

### 1. 서 론

최근 모든 산업분야에서 지구 환경보호와 에너지 보존에 대한 의식이 점차 높아짐에 따라 세계분야에서는 환경 친화적인 원료개발에 더 많은 관심을 가지게 되었다[1]. 세제의 주요 구성성분인 계면활성제중에서도 환경과 인체에 비교적 안전하다고 알려진 비이온성 계면활성제의 중요성이 크게 높아지고 있고, 특히 폼, 야자유 등의 천연계 유지를 이용한 비이온성 계면활성제를 저에너지, 저비용으로 생산할 수 있는 제조기술에 많은 관심을 기울이고 있다[2-4].

비이온성 계면활성제는 음이온성 계면활성제에 비하여 낮은 critical micelle concentration 및 특정온도에서 미셀 용액이 surfactant-rich phase와 surfactant-lean phase로 분리되는 현상 (cloud point), 저기포성과 물의 경도에 덜 민감한 점 등의 장점들을 가지고 있다[5].

메톡시폴리옥시에틸렌알카노에이트 (Methoxy polyoxyethylene alkanate)는 고급지방산메틸에스테르에 에틸렌옥사이드 (EO)를 부가시킨 비이온성 계면활성제이다. 이 화합물은 지방산메틸에스테르에 EO를 효율적이고 경제적으로 부가하는 합성방법이 개발되지 않았기 때문에 이에 관한 연구가 그다지 진전되지 못한 상태이다.

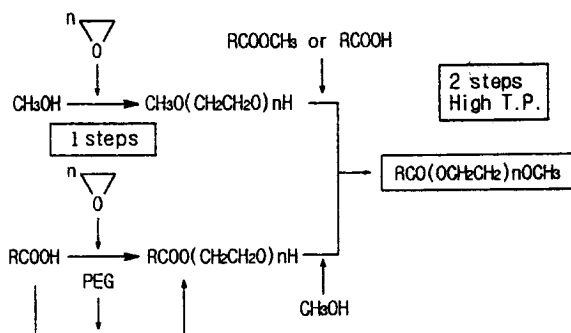
현재까지 가장 많이 사용되고 있는 비이온성 계면활성제는 지방

알코올, 또는 합성알코올에 EO를 부가시킨 폴리옥시에틸렌알킬에테르 (polyoxyethylene alkyl ether)이다. 이는 소수성분으로서 고급 지방알코올을 이용한 것이고, 본 연구에서는 고급 지방산메틸에스테르를 이용하였다. 일반적으로 고급지방알코올의 제조과정은 촉매 존재하의 고온·고압조건에서 지방산에 수소를 첨가하는 반응에 의해 이루어지고[6-9], 고가의 시설 투자비와 제조 비용으로 인하여 지방산이나 지방산 메틸에스테르보다 약 2~3배의 높은 원료 가격을 형성하고 있다[10].

따라서 지방산 메틸에스테르를 이용한 비이온성 계면활성제가 고급지방알코올을 주원료로 한 비이온성 계면활성제와 동등 수준의 계면화학적 물성이나 세정력 등의 기능을 발휘한다면 매우 경제성이 높은 계면활성제로서의 가치를 평가 받을 수 있다. 종래의 메톡시폴리옥시에틸렌 알카노에이트의 합성방법은 두 가지로 구분할 수 있다. 그 중 하나는 일차로 메틸알코올에 일정량의 EO를 부가시킨 후, 이 메틸글리콜 에테르를 지방산 메틸에스테르 또는 지방산과 이차로 합성하는 방법이다. 다른 하나는 지방산에 EO를 부가시킨 지방산에톡시레이트를 다시 메틸알코올로 메톡시화시키는 방법이다[11].

전자는 두 단계의 고온·고압 및 감압 반응으로 이루어지며 다량의 미반응 지방산메틸에스테르나 고급지방산이 존재할 가능성이 높고, 후자는 두 단계의 고온·고압반응으로서 다량의 디에스테르나 폴리옥시에틸렌글리콜의 부산물이 생성된다. 따라서 EO를 직접 부

† 주 저자 (e-mail: kdnam@cbucc.chungbuk.ac.kr)



Scheme 1.

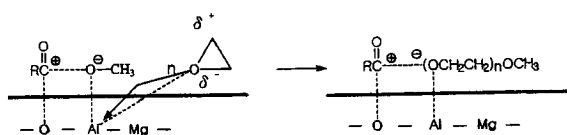


Figure 1. Schematic diagram of the direct ethoxylation mechanism.

가하는 경제적인 합성방법에 대한 관심이 높아졌고, 미국의 CO-NDEA Vista 사와 일본의 Lion 사가 각기 새로운 촉매를 개발하여 지방산 메틸에스테르의 직접 에톡시화가 가능하게 되었다[12-6].

알칼리와 같은 에톡시화 촉매는 반응물이 활성 수소원자를 갖고 있어야 하며, 이 수소원자는 촉매와 반응하고, EO와 빠르게 반응하여 반응성 음이온을 생성하기 때문에 쉽게 제거된다. 따라서 에톡시화 반응물은 고급알코올과 같이 활성수소와 더불어 쉽게 제거될 수 있는 수소원자를 갖는 물질이어야 한다[17-20]. 그러나 지방산 메틸에스테르는 활성수소를 갖고 있지 않기 때문에, 지방산 메틸에스테르와 EO의 직접 개입반응을 할 수 있는 촉매가 요구된다. 새로 개발된 고체촉매는 산화칼슘 또는 산화마그네슘과 산화알루미늄의 복합체로 구성되어 있으며[12-16], 이 고체촉매를 이용한 반응기구는 Figure 1과 같이 촉매 표면에 공존하는 산/염기 점에서의 지방산메틸에스테르의 헤지흡착을 경유하여 EO 분자가 개환개입하는 것으로 추측된다[11].

따라서, 본 논문에서는 새로운 고체촉매를 이용하여 지방산 메틸에스테르에 EO를 직접부가시키는 합성방법을 개량한 MPD를 효율적으로 합성하고 이들을 각각 분리정제하여 구조를 확인하였다. 그리고 MPD와 유사한 EO의 부가물수를 갖는 polyoxyethylene dodecyl ether (AE)류 4종에 대한 것과 EO 부가분포를 상호 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Methoxy Polyoxyethylene Dodecanoate (MPD)류의 합성

Dodecanoic acid methyl ester에 EO 부가반응 mechanism은 Figure 1과 같다.

EO 부가물수가 다른 4종의 MPD를 합성하기 위해 1 L 용량의 가압, 가온 반응장치를 메탄올로 3회 세척하고 질소가스를 사용하여 내부의 공기를 제거하면서 건조시킨 후 dodecanoic acid methyl ester 1 mol (214 g)과 Lion사 고체촉매 W-7, 1.0 wt %를 첨가한 뒤 상압에서 EO를 5 mol (220 g), 7 mol (308 g), 9 mol (396 g) 및 12 mol (528 g)을 각각 1.1~1.4 g/min 주입속도로 첨가한 후 5~6 kg/cm<sup>2</sup> 압력을 유지시키면서 180±5 °C에서 2~4시간 동안 반응시켰다. 이때 사용한 촉매의 특성을 Table 1.에 나타내었으며, Figure 1과 같이 Al 이온이 산촉매 작용을 하기 때문에 표면에 Al 이온이 많을수록 반응성은 좋지만 EO 분포가 broad하게 되기 때문에, 중

Table 1. Physical and Chemical Properties of Solid Catalyst (W-7)

Component	Metal Oxide (Mg, Al)
Appearance	White Powder
Density (20 °C)	0.582 g/cm <sup>3</sup>
Specific heat	1,187 KJ/kg.°k
Solubility	Insoluble
Heat of Combustion	Noninflammability

Table 2. Solvent Composition and Gradient for the Analysis of EO

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

은 반응성과 narrow한 EO분포의 결과를 얻기 위해서 Al 이온이 3%, calcination 온도 : 600 °C, activity : 0.6 g-EO/min · g/cat., surface area가 101 m<sup>2</sup>/g인 W-7 촉매를 사용하였다.

### 2.2. Polyoxyethylene Dodecanoyl Ether (AE)류 합성

11 가압, 가온 반응장치를 메탄올로 3회 세척하고 질소 기류하에 반응기 내부의 공기를 제거하면서 건조시킨 후 dodecanol 186 g (1 몰)과 수산화나트륨 0.4 wt %를 첨가한 뒤 온도를 140~160 °C로 가열하여 압력을 3~5 Kg/cm<sup>2</sup>으로 각각 가하여 두 시간 동안 반응시켰다. 반응 생성물을 냉각한 후 염산으로 중화하고 가열 용해시킨 후 여과 및 정제하여 시료로 사용하였다.

### 2.3. 반응생성물의 분석

2.1의 합성방법으로 생성된 4종의 MPD에 대해서는 HPLC를 이용하여 EO 평균 부가물수 및 분포를 확인하였고, MPD 4종에 대해서 IR, <sup>1</sup>H NMR, GC 등을 이용하여 분자구조와 EO 분포 및 함량을 측정하였다.

#### 2.3.1. 고성능 액체크로마토그래피의 정량

2.1, 2.2의 합성방법으로 합성한 8종에 대해서 phenylisocyanate로 유도체를 합성하여 EO 평균 부가물수 및 분포를 UV 검출기 (240 nm)로 측정하였다.

##### 1) 유도체합성

반응병에 시료 5 mol 약 0.5 g을 취하고 1,2-dichloroethane을 약 3 mL 가하여 녹인 후 phenylisocyanate 0.05 mL를 넣는다. 그 후 반응병을 반응기에 넣고 약 70 °C에서 두 시간 동안 가열 후 냉각한다.

##### 2) 분석조건

AE 시료분리에 사용한 column은 Homenex NH<sub>2</sub> (300×3.9×10 μm)를 사용하고 이동상의 흐름속도는 2 mL/min로 분리하였고, 이때 이동상의 조성은 Table 2와 같다. MPD의 경우에는 Microsortf NH<sub>2</sub> (300×4.6 mm) column을 사용하였으며, 용리액은 클로로메탄/이소프로판올 혼합용매를 1.0 mL/min로 사용하였다.

**Table 3.** Analysis for Ingredients of Methoxy Polyoxyethylene Dodecanoates

EO adduct number	5	7	9	12
$C_{11}H_{22}COO(EO)_nCH_3$ (wt %)	93	94	95	97
$C_{11}H_{22}COOCH_3$ (wt %)	7	6	5	3
$C_{11}H_{22}COOH$ (wt %)	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
$C_{11}H_{22}COO(EO)_nH$ (wt %)	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Polyethylene glycol	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Average molecular weight	442.8	526.4	618.8	746.4
Average EO number	5.2	7.1	9.2	12.1

N. D. ; not detected

**Table 4.** Analysis for Ingredients of Polyoxyethylene Dodecyl Ether (AE)

EO adduct number	5	7	9	12
$C_{12}H_{25}O(EO)_nH$ (wt %)	96.1	97.2	99.0	99.8
$C_{12}H_{25}OH$ (wt %)	3.9	2.8	1.0	0.2
Appearance (20 °C)	colorless	liquid	white	solid

### 2.3.2. IR 및 $^1H$ NMR 스펙트럼

2.1의 합성방법으로 합성한 MPD 4종에 대하여 IR (Perkin Elmer spectrophotometer)로 적외선 스펙트럼을 이용하였고 TMS를 내부 표준 물질로 하고  $CDCl_3$  용매를 사용하여  $^1H$  NMR 스펙트럼을 Varian EM-360 400 MHz 모델로 측정하였다.

### 2.3.3. 가스 크로마토그래피의 정량

MPD의 미반응 고급지방산메틸에스테르와 AE의 미반응 고급지방알콜의 함량 등을 HP-5 (25 m×0.2 mm×0.2  $\mu$ m) 컬럼과 FID 검출기를 사용하여 측정하였다. 시료주입온도 ; 320 °C, 오븐 ; 120 ~ 320 °C (상승률 ; 10 °C/min)이고 가스는 헬륨을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. MPD의 합성결과

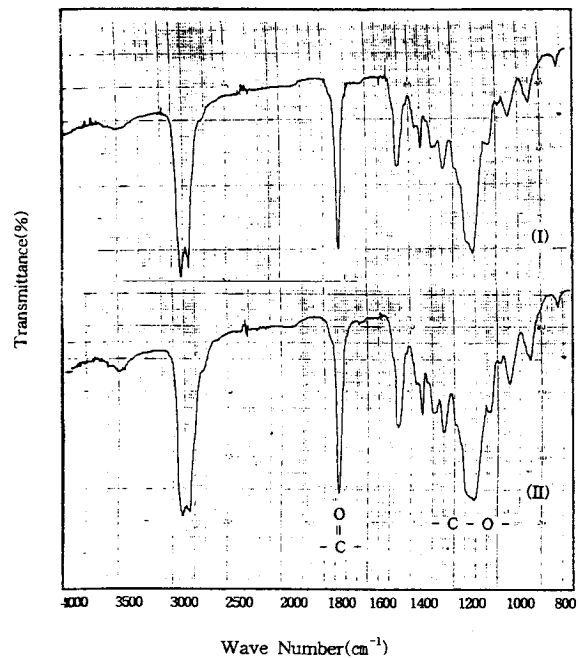
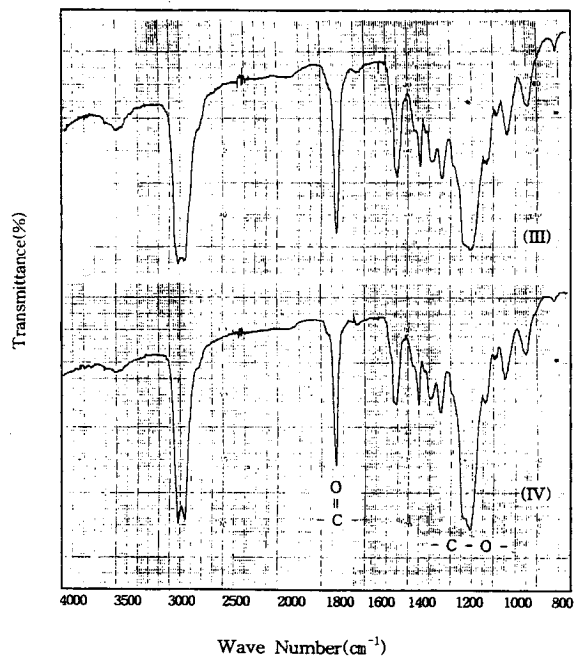
2.1의 합성방법에 따라 4종의 반응생성물을 합성하였고, HPLC, GC를 이용한  $C_{12}ME \cdot nEO$ 류의 조성분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 4종의  $C_{12}ME \cdot nEO$ 류에 대한 수율은 93~97%로 나타났고 미반응 methyl dodecanoate는 3~7%의 범위로 측정되었다. 또한 종래의 이 단계 반응에서 생성되는 부산물인 폴리에틸렌 글리콜은 거의 검출되지 않아 순도가 높은 반응생성물을 얻을 수 있음이 확인되었다.

### 3.2. AE의 합성결과

2.2의 합성방법에 따라 4종의 AE류를 합성하였다. 이때 수율은 Table 4에 나타내었으며, 수율면에서 MPD보다도 AE가 높게 나타났지만 이것은 촉매의 종류, 촉매량 및 반응조건에 좌우되기 때문에 여기서는 MPD도 높은 수율로 얻을 수 있다는 것을 보여준다.

### 3.3. MPD의 구조 및 정량분석

MPD의 IR 스펙트럼을 Figure 2, 3에 나타내었다. 이 결과로  $1740\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O 이중결합의 흡수파장이,  $1100\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 에서 에테르결합의 흡수파장이 4개의 시료 모두에서 공통적으로 강하게 나타났으며, 또한 분자구조와 에틸렌 옥사이드의 부가상태 및 평균 부가물수를 확인하기 위하여  $^1H$  NMR 스펙트럼을 확인하고 그 결

**Figure 2.** Infrared spectra of  $C_{12}ME \cdot 5EO$  (I) and  $C_{12}ME \cdot 7EO$  (II).**Figure 3.** Infrared spectra of  $C_{12}ME \cdot 9EO$  (III) and  $C_{12}ME \cdot 12EO$  (IV).

과를 Figure 4~7에 도시하였다.

그 결과  $\delta$  ; 0.83~0.90 ppm 시그널은 고급지방산의 말단 메틸기의 프로톤에 해당되고  $\delta$  ; 1.21~1.27 ppm의 시그널은 알킬체인의 프로톤 시그널로 이들은 화학적 이동이 거의 없어 단일선으로 나타나며 각 화학적 이동에서 관측되는 면적비는 장쇄메틸렌의 수소수에 비례한다.  $\delta$  ; 3.32~3.57 ppm 시그널은 메톡시기의 프로톤을 나타내고, 특히  $\delta$  ; 3.56~3.72 ppm 시그널은 EO중의 두개의 메틸렌기의 수소를 나타내며,  $\delta$  ; 3.63~4.24 ppm에서 나타나는  $-C-O-CH_3$

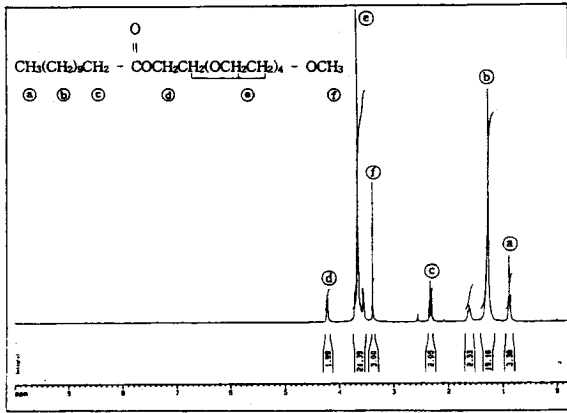


Figure 4. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of C<sub>12</sub>ME · 5EO.

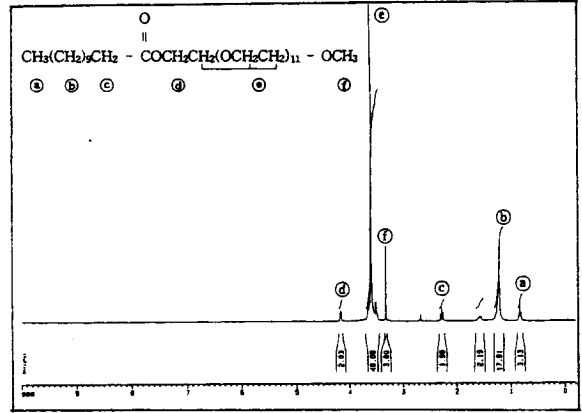


Figure 7. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of C<sub>12</sub>ME · 12EO.

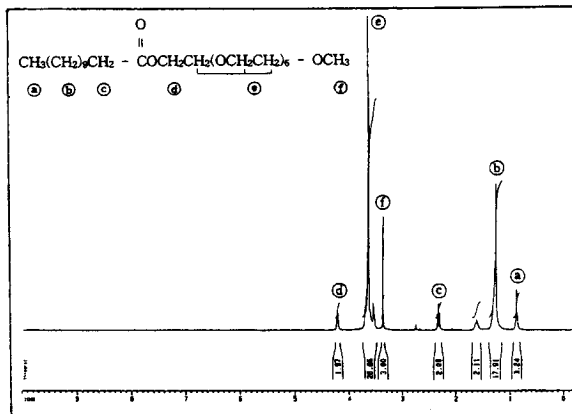


Figure 5. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of C<sub>12</sub>ME · 7EO.

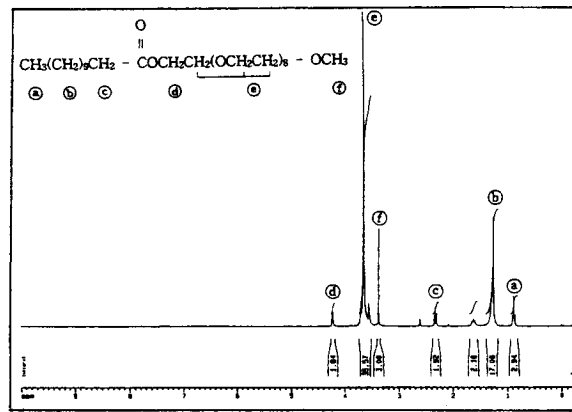


Figure 6. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of C<sub>12</sub>ME · 9EO.

의 메틸렌에 붙어있는 수소와 함께 그 면적비로서 EO의 부가량을 산출할 수 있는 정보가 된다. 따라서 δ: 3.56~3.72와 δ: 3.63~4.24의 범위에 있는 시그널 강도를 고급지방산의 말단 메틸기의 수소가 나타내는 화학적 이동의 면적강도를 기초로 하여 산출한 결과, 4종의 methoxy polyoxyethylene dodecanoate의 평균 EO 부가몰수는 각각 5.2, 7.1, 9.2와 12.1 몰이었으며, 이를 근거로 산출한 평균분자량은 각각 442.8, 526.4, 618.8과 746.4이다.

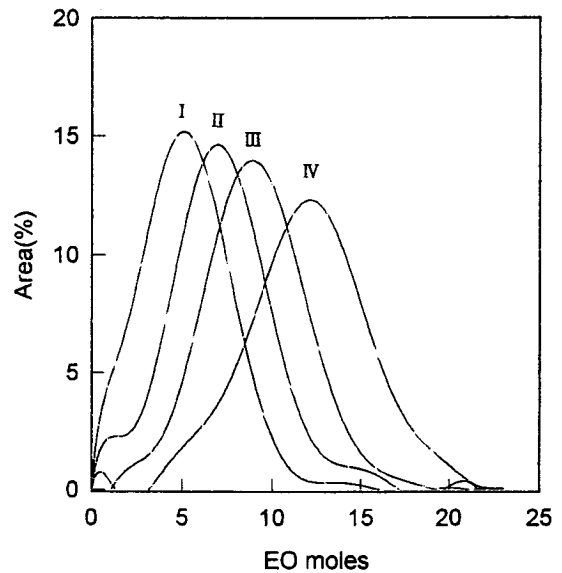


Figure 8. EO adduct distribution of methoxy polyoxyethylene dodecanoate (MPD) with metal catalyst (W-7).

I; n=5 mol, II; n=7 mol, III; n=9 mol, IV; n=12 mol

Figure 4~7에서 나타난 ④와 ⑤의 EO 유래의 수소 위치에 의해 지방산 메틸에스테르의 아실기와 메톡시기 사이에 EO의 직접 부가가 일어난 것을 확인할 수 있었다.

### 3.4. MPD, AE류의 EO분포 및 평균부가몰수

MPD 및 AE에 대한 EO 분포 및 평균부가 몰수를 HPLC로 확인한 결과가 Figure 8, 9와 같고 평균분자량을 Table 5에 나타내었다.

HPLC와 NMR에 의한 MPD 4종의 EO부가몰수는 차이가 거의 없으며 EO분포도 정규분포를 이루고 있으나 AE보다는 EO 분포가 약간 넓어지며, 미 반응물이 많다는 것이 특징이다.

## 4. 결 론

구조적으로 활성수소가 없는 고급지방산메틸에스테르에 알칼리 촉매를 이용하여 EO를 직접 부가시키는 것은 매우 어려운 일이므로, 기존 촉매와는 전혀 다른 새로운 고체촉매(W-7)를 이용하여

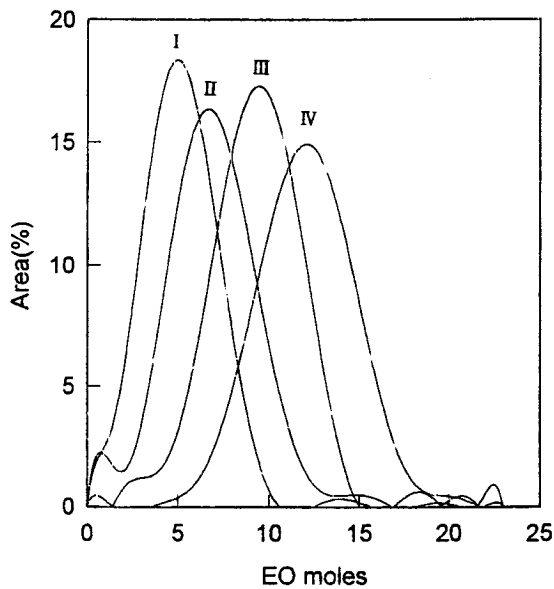


Figure 9. EO adduct distribution of polyoxyethylene lauryl ether (AE) with potassium hydroxide.

I; n = 5 mol, II; n = 7 mol, III; n = 9 mol, IV; n = 12 mol

Table 5. Average EO Moles and Molecular weight of MPD, AE by HPLC Chromatogram

Compound		Average EO Moles	Molecular Weight
MPD series	C <sub>12</sub> ME, 5 EO	5.2	442.8
	C <sub>12</sub> ME, 7 EO	7.1	526.4
	C <sub>12</sub> ME, 9 EO	9.2	618.8
	C <sub>12</sub> ME, 12 EO	12.1	746.4
AE series	C <sub>12</sub> A, 5 EO	5.1	410.4
	C <sub>12</sub> A, 7 EO	6.9	489.6
	C <sub>12</sub> A, 9 EO	9.0	582.0
	C <sub>12</sub> A, 12 EO	12.1	718.4

dodecanoic acid methyl ester (DME)에 EO를 직접 부가시킴으로써 매우 경제적인 방법으로 methoxy polyoxyethylene dodecanoate (MPD) 4종을 합성할 수 있었다. 이때 수율은 93~97%로 매우 높았으며, EO 부가몰수가 클수록 수율도 높게 나타났다.

이들 각각에 대해 IR, HPLC, GC 및 NMR 등을 이용하여 분석한 결과 MPD가 합성되었음을 알 수 있었고, EO 부가몰수는 5.2, 7.1, 9.2 및 12.1몰이었다. EO 분포는 AE와 유사한 정규분포 곡선을 나타내었으나 미 반응물은 약간 많았다.

### 참고 문헌

1. A. M. Raymond, Pro. the 4th World Surfactants Congress, CESIO Press, 1, 24(1996).
2. 남기대, "계면활성제(2) : 공업적응용", 수서원, 311, 1994.
3. J. J. Lim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem* 3, 474(1997).
4. P. A. Gilbert, Pro. the 4th World Surfactants Congress, CESIO Press, 1, 57(1996).
5. C. A. Miller and P. Neogi, "Interfacial phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects", Marcel Dekker, New York, 1985.
6. 남기대, 정노희, 권석기, "유기공업화학", 보성각, 141, 1997.
7. E. F. Hill, G. R. Wilson, and E. C. Steinle, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 9, 1917(1954).
8. V. L. Hansley, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 55(1947).
9. M. L. Kastens and H. Peddicord, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 438 (1949).
10. 原田宏, 油脂, 50, 111~135, 幸書房, (1997).
11. I. Hama, T. Okamoto and K. Yomada, *J. Amer. Oil Chem Soc.*, 74, 19(1997).
12. Leach, Bruce and Donald Wharry, U.S. Patent No. 4, 775,653 (1988).
13. Yuju Fujimori and Nakamoto Yuichi, U.S. Patent No. 5,374,750(1994).
14. Weerasooriya, Upali, Cynthia, and John Lin, U.S. Patent No. 5,220,046(1993).
15. Weerasooriya, Upali, Cynthia, and John Lin, U.S. Patent No. 5,386,045(1995).
16. I. Hama, H. Nakamura, and H. Nakano, *INFORM, J. Amer. Oil Chem Soc.*, Pro. of Annual Meeting, 4, 486(1993).
17. D. R. Boyd and E. R. Marle, *J. Chem. Soc.*, 105, 2117(1974).
18. L. Schechter and J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 86(1956).
19. E. H. Madsen, *J. Chem. Soc.*, 103, 966(1973).
20. T. W. Richards and A. W. Rowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 684(1922).
21. 日本公開特許公報, 平 1-164437(1989).