

N-아실아미노산계 계면활성제(제12보) N-Methyl Taurine의 효율적 아실화 반응 및 계면성

곽광수* · 윤영균** · 정노희 · 남기대

충북대학교 화학공학부 · *충주대학교 공업화학과 · 일신유화(주) 연구소
(2000년 3월 24일 접수, 2000년 6월 20일 채택)

N-Acyl Amino Acid Surfactant(12) The Effectual Acylation and Their Surface Active Properties of N-Methyl Taurine

Kwang-Soo Kwack · Young-Kyoon Yoon · Noh-Hee Jeong and Ki-Dae Nam

School of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l Univ. Cheongju 361-763 Korea

*Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungju Nat'l Univ. 380-702 Korea

**Il Shin Emulsier co., LTD., Cheongwon, 363-890 Korea

(Received, March, 2000 ; Accepted June 20, 2000)

Abstract : Sodium N-acyl N-methyl taurates were synthesized by effectual acylation of fatty acid methyl esters C(C₁₂~C₁₈) and N-methyl taurine. All the surface activities including krafft point, solubility, interface tension, foaming power, lime-soap dispersing ability and detergency were measured, and cmc was evaluated in dilute aqueous solution.

1. 서론

sodium N-acyl N-methyl taurate는 고급지방산과 N-methyl taurine의 축합물이고 amide sulfonate형을 갖는 음이온성 계면활성제이다. 이런 형태의 계면활성제가 처음으로 합성 소개된 것은 1930년경이고 이들은 내산성, 내알칼리성 및 내경수성이 우수하고 촉감이 매우 유연함이 주목되어 주로 섬유공업 용조제로서 발전을 거듭하여 왔다. 그 후 화장품공업, 세제공업 및 합성수지공업에서 세정제 및 유화중합 유화제로 광범위하게 이용되어 왔다. 특히 화장품원료 기준에는 sodium lauroyl methyl taurate, sodium methyl cocoyl taurate 및 sodium methyl deoyl taurate 등으로 명명되어 왔다.

N-methyl taurine에 대한 아실화반응에 대한 역사적 배경을 검토하면 다음과 같은 방법들이 있다. (1) 고급지방산 염화물과 N-methyl taurine의 알칼리 존재하에 탈염산화 반응^{1,2)}, (2) 고급지방산 N-methyl taurine의 탈수반응³⁾, (3) 지방산무수물과 N-methyl taurine의 schottene Baumann반응⁴⁾, (4) 고급지방산 이소프로필 에스테르와 N-methyl taurine의 탈아세톤반응⁵⁾, 합성기술을 개선하여 제조공정

을 간편화하고 요즘 화장품용 계면활성제에 대한 안정성의 요구는 고부가 가치성 제품개발이다. 그리하여 sodium N-acyl N-methyl taurate 는 고급지방산의 탄소수 변화에 따른 아미노산계 음이온성 계면활성제로 이는 피부에 안정성이 높고, 내산, 내알칼리성 및 내경수성 등이 우수하여 화장품 및 세제용으로 유용한 계면활성제로 기대성이 크다. 본 연구에서는 값이 저렴한 고급지방산 메틸에스테르와 sodium N-acyl N-methyl taurate와 탈메탄을 반응으로 부생되는 메탈을 벤젠과의 공비점 혼합물에 의하여 효과적으로 제거하므로써 합성공정을 개선하고 이들에 대한 물리화학적 특성을 비교검토하여 공업적 응용에 기초적 자료를 제시한다.

2. 실험

2-1. 시료 및 실험장치

출발물질인 sodium N-methyl taurate, 고급지방산 메틸에스테르류인 methyl laurate, methyl myristate, methyl palmitate, methyl stearate 및 methyl oleate 등 5종은 순수한 Sigma제 특급을 구

입하여 직접 사용하였고, 물은 증류수에 과망간산 카리콜 가하여 끓인후 재증류하여 이온교환수지를 통과한 것을 사용하였다.

아실화 반응장치는 Fig. 1에 고안하여 조립하였다. 즉 pyrex 유리로 제작한 500ml용 둥근바닥플라스크(A)에 적하깔대기(B), 온도계(C), 밀폐된 Hirschberg 짓개(D), vigorous column(E)를 부착시키고 F는 냉각기, G는 얼음속에 담긴 메탄올 수기, H는 silicon rubber 마개 그리고 I는 항온조이다.

2-2. sodium N-acyl N-methyl taurate의 합성

본 실험에서의 아실화 반응은 Bistline의 합성방법¹⁾을 변형하여 반응시켰다. 즉 잘 정제된 DMSO 200ml를 Fig. 1에 도시한 바와 같은 장치의 반응용기 A에 넣고 sodium N-methyl taurate의 미분말 32.26g(0.2mol)을 가하여 가열용해하고 벤젠 3ml에서스펜션한 sodium methoxide 촉매를 소량 가한 다음 고급지방산 메틸에스테르류를 가하여 물 중탕에서 Hirschberg 짓개(D)로 잘 저으면서 80°C에 2시간 반응시켰다. 이때 methyl laurate 44.9g(0.21mol), methyl myristate 51.6g(0.21mol), methyl palmitate 58.4g(0.21mol), methyl stearate 65.1g(0.21mol) 그리고 methyl oleate는 64.6g(0.21mol)을 각각 사용하였다. 반응시키는 동안 벤젠을 적하깔대기를 통하여 반응온도 80°C를 유지시키면서 가열하고 부생되는 메탈올을 벤젠과의 공비점 혼합물로 분리하여 수기(G)에 담는다. 반응물은 상온으로 방치하여 아세트산으로 중화하고 1/2로 감압농축하여 반응생성물을 아세톤으로 추출하여 이를 감압농축하여 얻은 침전물을 50%에탄올에서 재결정하여 다음과 같은 백색 분말상태로 반응생성물을 좋은 수율로 얻었다.

sodium N-lauroyl N-methyl taurate(SLMT)
백색고체, mp. 207°C(207~208°C)²⁾, 66.0g
(수득률 96%)

sodium N-myristoyl N-methyl taurate(SMMT)
백색고체, mp. 204°C(201~203°C)³⁾, 70.7g
(수득률 95%)

sodium N-palmitoyl N-methyl taurate(SPMT)
백색고체, mp. 188~189°C(187~188°C)³⁾, 76.8g
(수득률 96%)

백색고체, mp. 172~174°C(171~173°C)³⁾, 81.3g
(수득률 95%)

Fig. 1. Apparatus for the acylation.
sodium N-stearoyl N-methyl taurate(SSMT)

sodium N-oleoyl N-methyl taurate(SOMT)
백색고체, mp. 163~164°C(162~164°C)³⁾, 78.4g
(수득률 92%)

2-3. 반응생성물의 가수분해

산 가수분해는 0.005mol HCl, sodium N-methyl taurate 및 sodium N-acyl N-methyl taurate를 포함한 100ml의 가온된 증류수에서 측정 하였다. 이때 온도는 60°C~100°C를 유지하고 10ml의 시험액을 취하여 95% 에탄올 75ml를 가지고 희석하여 0.1N-NaOH를 가지고 페놀프탈레인 지시약을 이용하여 중화적정한다. 산적정에 있어 가수분해의 반응량 x는 산도의 증가로 결정되는데 방정식 $k_1 = 1/t \cdot \ln a/(a-x)$ 에 따라서 계산된 반응차수는 일차반응이다. 50% 가수분해되는 시간은 $\log(a/(a-x))$ 와 t의 프루트에서 결정할 수 있다. 또한 알카리 가수분해는 60°C에서 0.005mol의 NaOH, sodium methyl N-methyl taurate 및 sodium N-acyl N-methyl taurate를 포함한 100ml의 가온된 증류수에서 측정되었다. 10ml의 시험액을 취하고 0.1N-HCl를 가지고 페놀프탈레인 지시약을 이용하여 중화 적정한다. 방정식 $k_2 = 1/t \cdot a/(a-x)$ 에 따라서 계산된 반응차수는 2차반응이다. 이도 50% 가수분해에 소요되는 시간은 $a/(a-x)$ 와 t의 프루트에서 구할 수 있다.

2-4. 계면화학적 성질 실험

녹는점은 Fisher-Johns apparatus를 이용하여 결정하였다. Krafft point는 용액이 맑아질때까지 1% 수용액을 점차적으로 가열하여 혼탁되는 온도를 측정

하였다. 이때 계면장력은 석유 에테르-물 계면에서 행하였다. pinaynole chloride 염료적정법⁶⁾에 의해서 cmc가 추정되었다. 기포력은 0.25% 수용액과 0.05%의 활성성분 및 0.25% 보조제를 300ppm의 경수에서 Ross-Miles 법을 이용하여 측정하였다.⁷⁾

3. 실험결과 및 고찰

3-1. sodium N-acyl N-methyl taurate 합성 결과

고급지방산의 N-아실아미노산계 계면활성제를 합성하는 기초적 방법으로 아미노산과 고급지방산 염화물의 탈산반응^{1, 2)}, 니트릴과 대응하는 에스테르 가수분해반응^{8, 9)}, 고급지방산 무수물이나 고급지방산카르복시염과 아미노산의 N-아실화반응^{10, 11)}, 디시클로헥실카르보디이미드를 이용한 고급지방산과 아미노산과의 아실화반응^{12, 13)}, 락탐으로부터 N-아실아미노산 유도체 합성¹⁴⁾, 단백질가수분해에 의한 N-아실화반응¹⁵⁾ 및 일산화탄소의 amino methylation에 의한 합성¹⁶⁾ 등이 알려져 있다. 이들 중 가장 많이 이용되고 있는 고급지방산 염화물의 N-아실화반응을 공업적으로 이용함에 있어 산염화물 자체가 고가이고 정제공정이 어려워 계면활성제의 합성에 있어 공업화를 이루지 못하였다. 그 외의 반응성도 저렴한 합성공정에 최적화된 대용책을 마련하지 못하였다. 그리하여 고급지방산을 효율적으로 N-아실화시키는 새로운 착안점을 가지고 본 연구를 시도한 결과 매우 좋은 수득율로 N-아실아미노산 유도체를 얻었고 이때 부생되는 메탄올이 쉽게 제거되어 정제공정도 매우 간편하였다. 이 반응에 대한 메카니즘을 검토한 결과 Scheme 1에서 보는 바와 같이 (1)에서 알카리 촉매에 의하여 (2) 및 (3)화물의 전이상태를 거쳐 고급지방 아실기가 질소에 치환되는 전형적인 S_N2의 친핵성치환반응으로 본다. 이들 각각에 대한 5종의 sodium N-acyl taurate에 대한 용융점은 문헌치와 거의 일치하였고, 수득율도 모두가 95% 이상이다.

3-2. 계면성

3-2-1. 용해성과 Krafft point

table 1에서 보는 바와 같이 SLMT 0.1% 수용액의 Krafft point는 0°C 이하이고 상온에서 물에 잘 용해한다. 그리고 고급지방산의 아실기의 탄화수소의 탄소수 증가로 Krafft point는 상승한다. 즉 SMMT는 23°C이고 SPMT는 43°C이고 SSMT는 57°C이다. 그러나 중간에 이중결합이 있는 SOMT는 0°C 이하

이고 SLMT와 비슷하게 상온에서 물에 잘 용해한다. sodium N-acyl N-methyl taurate의 Krafft point는 아실기와 비슷한 알킬사슬을 5가진 sodium alkyl sulfate와 유사하게 양호한 결과를 나타냈다.

Table 1. Krafft Points of Surface Tension, Interfacial Tension and cmc of sodium N-Acyl N-Methyl Taurate

Comp'd.	Krafft Point (°d)	Surface Tension (dyne/cm)	Interfacial Tension (dyne/cm)	cmc (mol/l)
SLMT	< 0	50.2	24.8	8.72
SMMT	23	42.5	13.9	1.82
SPMT	43	40.4	11.8	0.45
SSMT	57	36.8	10.2	Insoluble
SOMT	< 0	40.7	10.7	0.32

3-2-2. 표면장력 및 계면장력

SLMT 0.1% 수용액의 표면장력은 50.2dyne/cm이고 표면장력 저하능은 비교적 적다. Table 1에서 보는 바와같이 고급지방산의 아실기의 탄화수소의 탄화수가 많을 수록 표면장력이나 계면장력은 저농도측으로 저하된다. 이는 sodium lauryl polyoxyethylene ether sulfate(EO₈)의 표면장력이 42dyne/cm이기 때문에 탄소수 C₁₂~C₁₈범위의 sodium N-acyl N-methyl taurate는 이것과 유사한 표면장력 저하능을 갖는다. 또한 이들의 표면장력은 무기염의 영향을 받아 표면장력 저하능은 더욱 크다. 예를들면 NaCl 0.1%용액에서 SLMT의 0.1%수용액의 표면장력은 35.6dyne/cm이다. 계면장력도 역시 표면장력과 같은 경향을 나타내었다.

Table 2. Kinetic of Hydrolysis of SLMT

Temp. (°C)	0.005M HCl		0.005M NaOH	
	k ₁ ^a	t _{1/2} ^b min	k ₂ ^c	t _{1/2} ^d min
60	0.00038	1200	0	0
100	0.00024	280	< 0.00002	> 1000

a : k₁, 1/t · ln(a/a-x) (min⁻¹)(first order reaction)

b : t_{1/2} time for 50% acid hydrolysis

c : k₂, 1/t · x/a(a-x)(l/m · min)(second order reaction)

d : t_{1/2}, time for 50% alkaline hydrolysis

o : too small to measure

3-2-3. 내산·내알칼리성

0.005몰의 SLMT에 해당하는 양의 염산이나 NaOH를 가하여 가수분해 속도를 구한 결과 table 2에 표시하였다. 100°C에서 50%가수분해 시간은 산에서 280분 알카리에서 1000분이상이었다. 산·알칼리에 대한 안정성은 우수하고 sodium N-acyl N-

methyl taurate는 비교적 광범위한 pH범위에서 사용이 가능하다.

3-2-4. 기포성

Ross-Miles법에 의해서 기포성을 구하여 Table 3에 표시하였다. sodium N-acyl N-methyl taurate의 기포성은 C₁₄>C₁₈>C₁₂>C₁₆>C₈의 순이고 SMMT가 가장 기포성이 크다. SLMT의 기포성은 alkyl sulfate triethyl amine염과는 같은 정도이고 SLMT의 0.25%수용액의 pH를 산성측에서 구한 경우 약 산성측에서도 상당히 우수한 기포력을 나타내었다. Fig. 2는 경수중에서의 기포성에 대하여 검토한 결과이다. sodium N-acyl N-methyl taurate는 내경수성이 우수하고 그 중에서 기포성도 저하되었다. 약산성 영역에서는 우수한 기포성을 나타내기 때문에 광범위한 영역에서 공업적으로 응용이 가능하다.

3-2-5. 세정성

SAMT의 세정력은 Fig. 3에서 보는 바와같이 동일조건 하에서는 SMMT가 가장 우수하고 SMMT>SSMT=SOMT>SPMT>SLMT순이고 LAS는 경수인 경우 세정력이 낮았지만 SAMT는 대부분 양호하였다. 이는 어느정도 탈지력을 갖고 있는 것으로 본다.

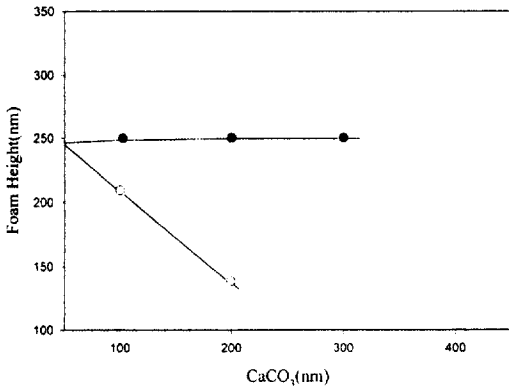


Fig. 2 Foam height vs. concentration of calcium carbonate. O ; SLMT, ● ; alkyl sulfate triethyl amine

4. 결론

N-methyl taurine을 출발원료로하여 값이 저렴하게 얻을 수 있는 고급지방산 메틸에스테르와 효율적으로 N-아실화 반응시켜 sodium N-acyl N-methyl taurate를 95%이상 좋은 수득율을 얻을 수 있었고 정제공정도 간략하여 아미노산계 계면활성

Table 3. Foaming Power and Foam Stability of sodium N-Acyl N-Methyl Taurate at 30°C

Comp'd.	Foam height(mm) at 30°C	
	Foam Power	Foam Stability
SLMT	248	236
SMMT	265	255
SPMT	202	190
SSMT	198	176
SOMT	256	248
SLMT	pH 4.5	
	240	237
	242	239
	244	237
	248	238
alkyl sulfate ethanol amine salt	247	245
alkyl ether sulfate	238	225

Fig. 3. Effect of acyl chain length of SAMT on detergency at 30°C. Terg-o-Tometer Artificial Soil(Cotton) liq:liq ratio : 30%, surfactant 0.25%, Na₂CO₃: 135ppm, sodium silicate:135ppm water hardness (CaCO₃) : ■ ; 270ppm, □ ; 54ppm

제를 효율적으로 합성할 수 있었다. 이들의 각각에 대한 계면성을 비교검토한 바 경수에도 매우 좋은 결과를 가져와 공업적 응용에 기대성이 크다. 즉 피부에 자극성이 적고 경수에 안정성이 높아 화장품용 세제에 응용성이 크고 정립제, 표백조제, 염색 가공조제등 섬유공업용 분야에서 광범위하게 이용될 뿐만아니라 수계윤활제, 석유의 2차회수 부유선광, 시멘트발포제 및 유화중합용 유화제등 많은 분야에서 응용에 기대된다.

참고문헌

1. F. Guenther, et al., U. S. Patent, 1,932,180 (1933)

2. M. L. Kastens, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1626 (1950)
3. L. W. Burnette, et al., *U. S. Patent*, 2,880,219 (1959)
4. H. Moller and U. Zeidler, *Henkel-Referate*, **26**, 68(1990)
5. R. G. Bistline, et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **48**, 657(1971)
6. M. L. Corrin, E. B. Klevens and W. D. Horkins, *J. Chem. Phys.*, **141**, 480(1946)
7. J. Ross and G. D. Miles, *Oil Soap*, **18**, 99 (1941)
8. T. Ueda, S. Kato and S. Toyoshima, *Japan Pat.*, 8410(1957), to Dai-Nippon Pharm. co., *Chem. Abstr.*, **52**, 8185h(1958)
9. J. D. Spivack, W. J. Lemon and H. Kroll, *U. S. Pat.*, 2,781,385(1957)
10. S. Senoh, T. Yamashita, M. Nojima and N. Yano, *Japan Pat.*, 14004(1965), to Asahi Chem. Ind. Co. Ltd., *Chem. Abstr.*, **63**, 13411b(1965)
11. Thomas Hedley Co., *Br. Pat.*, 903,431(1962)
12. G. Ivaldi and L. Arrigo, *Giorn. Biochim.*, **10**, 549(1961); *Chem. Abstr.*, **58**, 4623e(1963)
13. C. Saito, Y. Tsuchiki, Y. Suzuki, and A. Kobayashi, *Japan Pat.*, 9131(1965)
14. K. H. Koenig, *Ger. Pat.*, 1,184,769(1965)
15. H. H. Young and K. H. Spitzmueller, *U. S. Pat.*, 3,138,581(1964)
16. H. Witte and W. Seeliger, *Ann. Chem.*, **755**, 163(1972)