

## 고급지방산 메틸 에스테르류의 합성 및 소포특성

박종권 · 김아람 · 황준배 · 정노희<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 공업화학과  
(2015년 3월 4일 접수; 2015년 3월 일 수정; 2015년 3월 20일 채택)

### Preparation and Antifoaming Properties of Long Chain Fatty Acid Methyl Esters

Jong-Kwon Park · Kim A-Ram · Hwang Jun-Bae · Noh-Hee Jeong<sup>†</sup>

*Department of Engineering Chemistry, College of Engineering  
Chungbuk National University Chemistry  
Cheong-ju 361-763, Korea*

*(Received March 4, 2015; Revised March , 2015; Accepted March 20, 2015)*

**요약** : 고급지방산 메틸 에스테르류의 소포제를 합성하고 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 통해 확인하였다. FT-IR을 이용하여 합성된 물질의 특징인 -C=O기는 1740 cm<sup>-1</sup> 부근에서, 그리고 C-O기는 1175 cm<sup>-1</sup> 피크 값을 가지는 것을 확인하였다. 또한 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 통해 에스테르의 -C=O의 Chemical shift가 2.29 ppm에서 나타나는 것을 확인하였다.

표면장력은 Surface Tensiometer CBVP-43을 이용하여 측정하였다. 표면장력은 17.7에서 21 dyne/cm 값을 가진다. SLS 수용액에서의 소포능은 Ross-Miles법을 통해 측정되었다. 4종류의 소포제 중 소포능은 스테아르산메틸을 이용하여 제조한 소포제가 가장 뛰어난 것으로 측정됐다.

*주제어* : 소포제, 메틸스테아레이트, 고급지방산에스터

**Abstract** : In this study, anti-foaming agents of a fatty acid methyl esters was synthesized and confirmed by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy.

Synthesized material of characteristic of -C=O group having a 1740 cm<sup>-1</sup> and -C-O group 1175 cm<sup>-1</sup> peak by using FT-IR, and it was confirmed that k. Surface tensions were measured by surface tensiometer CBVP-43. Their surface tension values was 17.7 to 21 dyne/cm. Anti-foaming abilities in the SLS solution was measured through the Ross-Miles method. Performance of the 4 type of anti-foaming agent was determined and the best anti-foaming agent was prepared using stearic acid methyl.

*Keywords* : Anti-foamer, Methyl stearate, Fatty acid ester,

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail : nhjeong@cbnu.ac.kr)

## 1. 서론

기포는 일상생활이나 산업현장에서 유익하게 이용되기도 하지만, 물질의 합성과 제품처리 과정에 있어 장애가 되고 있으며, 폐수 처리 등에도 문제가 되고 있어 문제를 초래하는 경우가 많다 [1]. 기포의 발생을 억제하거나 이미 발생한 기포를 제거하는 작용을 하는 물질을 소포제라고 한다. 소포 방법으로는 열을 이용한 방법과 기계적 방법, 그리고 화학적 방법 등이 있다. 화학적 방법인 소포제의 사용은 장치나 제조 조건을 변경하지 않고 기포문제를 해결할 수 있기 때문에 많이 사용되고 있다 [2~3]. 소포제는 거품이 일어나는 것을 방지하는 제제로 이용된다 [4]. 기포의 형성으로는 첫째, 증기압차에 의한 기포의 결합으로 인한 기포의 형성을 들 수 있다. 기포가 작을수록 내부 증기압이 커져 작은 기포가 큰 기포에 흡수된다. 이러한 방식으로 기포의 내·외부의 증기압 차에 의해 기포의 결합이 이루어진다. 둘째, 배액현상으로, 기포교차점의 증기압이 기포 박막의 압력보다 낮아 액체가 기포교차점으로 유입되는 현상이다. 배액현상이 발생하면 기포막은 배액되어 두께가 얇아지며, 이에 따라 기포의 결합이 발생하게 된다 [5]. 기포의 변화는 첫 번째 습윤 기포 단계로 기포가 서로 연결된 부분 없이 구형의 형태를 갖는 초기 기포상태이며 두 번째로는 전이단계로 기포 표면을 형성하고 있는 액체가 비중과 압력의 차이로 아래 부분으로 흘러내리는 배수 현상이 일어나면서 기포가 용액의 표면으로 이동하는 단계이며, 마지막으로 배수현상이 계속되어 기포 표면이 건조되고 기포들이 합체되어 다각형 구조의 기포로 변하는 건조 기포 단계로 구분된다 [6]. 소포력 원리로는 낮은 표면장력을 갖는 물질을 투입하여 거품안정화 요인을 제거하는 방법과, 소수성 실리카와 같은 고형질의 비유동성 입자를 투입하여 거품막의 특정부위로부터 계면활성제를 끌어 모음으로서 급작스럽게 부분적 불균형을 유발시켜 거품안정화 요인을 제거하는 방법이 있다. 여기서 일반적으로 표면장력이 낮으면서 확장성이 좋은 소포제는 파포력이 우수하다 [8~9].

본 연구에서는 4가지의 소포제의 소포력 비교를 위해 고급 지방산 메틸 에스테르류의 합성을 진행한 후, 이 4가지의 고급 지방산 메틸 에스테르를 이용하여 소포제를 만들고 소포 능력을 비교를 위해 실험을 진행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료 및 장치

본 실험에서는 고급지방산 메틸 에스테르류 합성 및 소포제 제조를 위한 조성물은 Table 1에 나타내었다. 합성 물질의 구조를 확인하기 위해 Jasco Co.의 적외선 분광광도계 FT-IR 480 plus 와 Bruker Co.의 수소핵자기공명분석기  $^1\text{H-NMR}$  DPX-500을 각각 사용하였다. 물질 평가를 위한 장치로는 표면장력 측정은 Kyowa Interface Science Co.의 표면장력계 Surface Tensiometer CBVP-43를 사용하여 측정하였고 소포력 측정은 Ross-Miles법을 개량하여 측정하였다.

Table 1. Preparation of long chain fatty acid methyl esters Materials

Material	Grade (Assay %)	Maker
Lauric Acid	95.0	Samchun chemical co.
Tween 80	98.0	
Palmitic Acid	95.0	
Mineral Oil	99.0	
Benzene	99.5	
$\rho$ -TsOH	99.0	
Miristic Acid	98.5	Junsei chemical co.
Methyl Alcohol	99.9	SK chemical co.
Cetyl Alcohol	Extra pure	Sigma-Aldrich
Stearic Acid	97.0	Acros organics.

### 2.2. 고급지방산 메틸 에스테르 합성

각각 0.1 mol의 라우르산, 미리스틴산, 팔미트산, 스테아르산, 벤젠 200 ml, 메탄올 100 ml, 산 촉매  $\rho$ -TsOH 0.05 g을 정량하여 혼합시킨다. 혼합물을 65 °C 온도조건에서 환류 반응으로 12 시간 동안 합성시킨다. 그리고 회전 증발기를 이용하여 남아 있는 용매를 제거하고 증류수를 이용하여 산 촉매를 제거하기 위해 수세를 한다. 이러한 과정을 통해 고급 지방산 메틸 에스테르를 얻었다. 고급지방산 메틸에스테르 합성 과정은 Figure 1에 나타내었다.

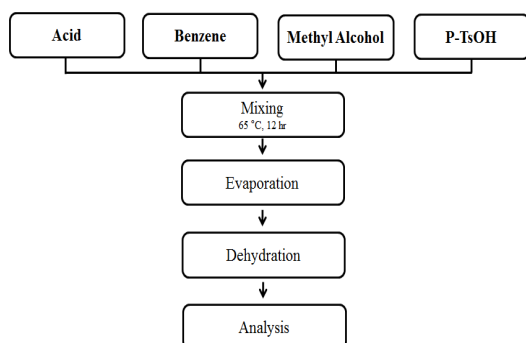


Fig. 1. Flow chart of preparation of long chain fatty acid ester.

### 2.3. 고급지방산 메틸 에스테르 소포제 제조

오일상 6 %, 수상 94 %로 혼합하고 각각의 고급지방산 메틸 에스테르를 1.5 g을 넣는다. 그리고 63 °C 이상으로 약 10분간 가열을 해준다. 그리고 호모게나이저를 이용하여 2000 rpm 이상으로 10분간 교반시킨다. 이렇게 하여 소포제를 제조한다.

### 2.4. 기기 분석

#### 2.4.1. 적외선 스펙트럼

합성품에 대한 구조 및 관능기를 확인하기 위해 사용하였다.

#### 2.4.2. $^1\text{H-NMR}$

합성품에 대한 NMR 측정은 Bruker 사의 Avance 500MHz를 이용하였고, 내부 표준물질로는 TMS(tetramethyl silane)를 사용하였고, 이에 대한 용매로는  $\text{CDCl}_3$ 를 사용하였다.

### 2.5. 표면장력 측정

합성한 물질을 이용하여 제조한 소포제의 표면장력을 측정하기 위하여 소포제 0.5 %를 넣은 용액을 25 °C에서 표면장력계 CBVP-43를 사용하여 KS M ISO 4311 규정에 따라 측정하였다.

이 때 사용한 백금판은 측정하기에 앞서 증류수, 아세톤 순으로 세척한 후, 알코올 램프를 이용하여 가열한 다음 다시 증류수로 세척 한 후 건조하여 사용하였다. 정확성을 위해 3회 이상 반복하여 평균값으로 하였다.

### 2.6. 소포력

제조한 소포제의 소포력 및 그의 안정도 측정

은 KS M ISO 696:2007의 규정에 따라 Ross-Miles법에 의한 기포력 측정 장치를 사용하여 25 °C에서 각각 측정하였다. 눈금이 표시되어 있는 내경 50 mm, 높이 900 mm의 소포력 측정 장치를 정확히 수직으로 세우고 외관에 25 °C의 물을 순환시켜 온도를 일정하게 유지시켰다. 소포제를 일정 범위로 만든 각각의 시험액 1 ml를 25 °C로 유지하면서 내관 벽의 전체가 전체적으로 젖도록 조심하여 흘러내리게 한다. 또한 발포제 10 mL를 피펫으로 취하여 기포력 측정 장치에 부착시켜 30 초 동안 시험액을 떨어뜨린 다음, 거품의 높이(cm)를 측정하였다. 이와 같은 조작을 4회 반복 시행하여 측정치의 평균치를 기포력으로 표시하고, 5 분후의 거품의 높이(cm)를 각각 측정하여 거품의 안정도를 확인하였다. 기포력 측정 장치는 Figure 2에 도시하였다.

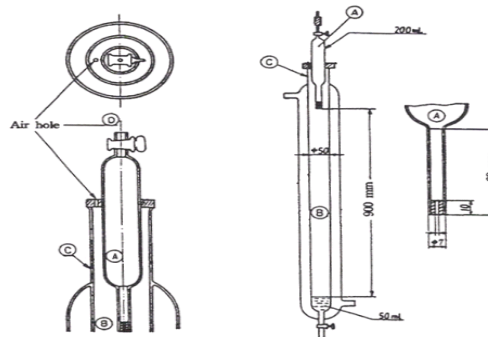


Fig. 2. Apparatus for Ross-Miles foaming power test.

A : Foam pipet B : Foam receiver  
C : Vertical tube D : Rubber stopper

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합성 결과

본 연구의 합성물인 고급지방산 메틸 에스테르류는 위의 방법에 따라 라우산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 4종의 산을 메탄올과 용매인 벤젠에 혼합하여  $p$ -TsOH 촉매 하에서 12시간 반응시켰다. 반응 생성물을 상온으로 냉각 후, 감압 증류 하에서 용매와 과량의 벤젠을 증류시켰다. 감압 증류 후 합성물인 라우르산메틸, 미리스트산메틸, 팔미트산메틸, 스테아르산메틸 4종의 고급지방산 메틸 에스테르류를 얻었다. 수득률은 약 95~98 % 정도였다.

3.2. 적외선 스펙트럼

합성하여 얻은 합성물질의 구조를 확인하기 위한 FT-IR 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. 합성된 고급 지방산 메틸 에스테르류의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보았다. 알킬기의 -CH<sub>3</sub>는 2900 cm<sup>-1</sup> 부근에서 피크가 나타났으며, -CH<sub>2</sub>기는 1450 cm<sup>-1</sup>에서, -CH<sub>3</sub>기는 1370 cm<sup>-1</sup>, -C=O기는 1740 cm<sup>-1</sup> 부근에서, 그리고 C-O기는 1175 cm<sup>-1</sup> 부근에서 각각 나타나 합성물의 특성 피크를 확인할 수 있었다.

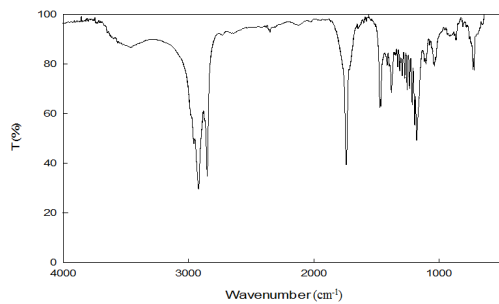


Fig. 3. FT-IR Spectrum of Fatty Acid Esters.

3.3. <sup>1</sup>H-NMR

위의 방법으로 합성하여 얻은 합성품의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼의 결과를 Figure 4에 도시하였다. 수소핵자기공명 스펙트럼에서 관측되는 0.87 ppm 부근에서 관측되는 Chemical shift는 말단 메틸기의 수소에 해당되고, 에스테르류의 α-수소는 인접한 카르보닐 그룹(C=O)의 비등방성 때문에 벗겨지며 2.29 ppm 부근에서 확인하였다. 각 화학물의 중요 시그널을 Table 2에 일괄 표시하였으며 이 사실로부터 목적인 화합물이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

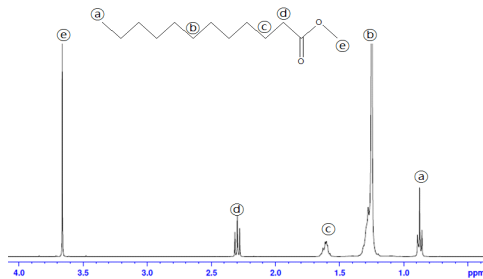


Fig. 4. <sup>1</sup>H-NMR Chemical shift of long chain fatty acid esters.

Table 2. <sup>1</sup>H-NMR Chemical shift of long chain fatty Acid Esters

Functional group	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-	-CH <sub>2</sub> COO-	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>
Methyl Laurate	0.86 (3H)	1.26 (16H)	1.62 (2H)	2.29 (2H)	3.66 (3H)
Methyl Miristate	0.87 (3H)	1.26 (20H)	1.62 (2H)	2.29 (2H)	3.66 (3H)
Methyl Pamitate	0.85 (3H)	1.27 (24H)	1.61 (2H)	2.30 (2H)	3.66 (3H)
Methyl Stearate	0.88 (3H)	1.26 (28H)	1.61 (2H)	2.30 (2H)	3.66 (3H)

3.4. 표면장력 및 임계미셀 농도

본 연구에서 합성품 4종의 화합물에 대한 표면장력은 25 °C에서 17.7 ~ 21 dyne/cm로 확인할 수 있었다. 분자 내 알킬 사슬 수가 증가함에 따라 표면장력 측정값이 낮아지는 것을 알 수 있었는데 이러한 경향은 계면활성제가 기/액 계면에 흡착하여 친수성기는 물 방향으로, 소수성기는 대기방향으로 배향하게 되기 때문에 이와 같은 표면장력 결과가 얻어진 것이라 생각된다.

Table 3. Surface tension of long chain fatty acid esters

Compound	Methyl Laurate	Methyl Miristate	Methyl Pamitate	Methyl Stearate
Surface Tension (dyne/cm)	21	20.5	19.2	17.7

3.5. 소포력

소포력 측정 결과는 Figure 5~6에 나타내었다. 본 연구에서 제조한 4종의 소포제에 대한 소포력은 위의 방법을 이용하여 측정하였다. 발포제로는 이온성 계면활성제인 SLS를 사용하였으며 SLS는 0.1 wt%를 기준으로 10~10000배 희석하여 발포력을 측정한 값은 Figure 5에 표시하였다. SLS는 0.1 wt%를 기준으로 1000배, 10000배 희석 하였을 경우에는 기포가 거의 생성되지 않았으며 소포력도 측정되지 않았다.

그리고 10배, 100배로 희석하여 소포제를 첨가하여 소포력을 측정하였을 때는 알킬기의 수가 많은 스테아르산메틸을 이용하여 만든 소포제가 가장 큰 소포능을 보이는 것을 볼 수 있었다. 또한 각 소포제를 0.1 wt%를 기준으로 10~10000배 희석하여 소포력을 측정하여 Figure 6에 나타냈다. 스테아르산메틸을 이용하여 만든 소포제가

다른 고급지방산 메틸 에스테르류를 이용하여 만든 소포제보다 더 큰 소포능을 나타내는 것을 측정하였다.

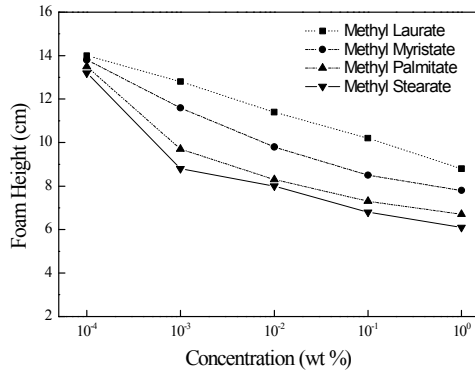


Fig. 5. Antifoaming Ability about Fatty Acid esters concentration in various concentration of SLS solution.

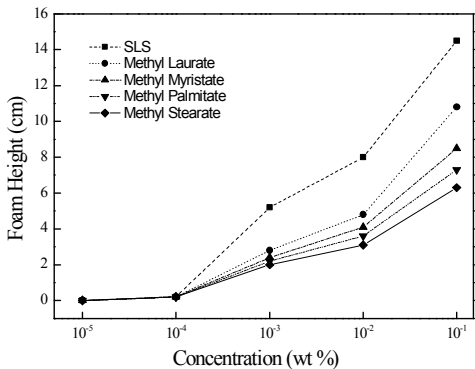


Fig. 6. Antifoaming Ability about different Fatty Acid esters Concentration in 0.1 wt% SLS solution.

#### 4. 결론

본 실험에서 라우르산, 미리스타산, 팔미트산, 스테아르산 각각의 고급지방산을 벤젠, 메탄올,  $\rho$ -TsOH를 이용하여 고급지방산 메틸 에스테르류를 합성 하였다. 그 후, 이 고급지방산 메틸 에스테르류로 소포제를 제조하였으며 발포제로는 음이온 계면활성제인 SLS를 사용하였다. 발포제와 소포제를 각각 0.1 wt%를 기준으로 10~

10000배 희석하여 발포력과 소포력을 측정하여 비교 · 검토 한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고급지방산 메틸 에스테르류의 합성 수율은 95~98 %로 높았다.
2. FT-IR 과 <sup>1</sup>H-NMR을 이용하여 합성한 고급지방산 메틸 에스테르류를 확인 하였다. FT-IR의 경우 -CH는 2917~2925 cm<sup>-1</sup>, -C=O는 1730~1742 cm<sup>-1</sup>, C-O는 1171~1179 cm<sup>-1</sup> 에서 피크가 나타났으며, <sup>1</sup>H-NMR은 -CH<sub>2</sub>COO-가 2.29 ppm, -CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>가 3.66 ppm으로 나타났다.
3. 고급지방산 메틸 에스테르류의 소포제의 표면 장력은 17.7~21 (dyne/cm) 으로 나왔다.
4. 각 소포제의 기포는 SLS의 농도에 따라 0~10.4까지 나타났다. 4종의 소포제 중 스테아르산메틸을 이용한 소포제의 소포능이 뛰어난 것으로 측정되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2013년도 충북대학교 학술 연구 지원사업에 의하여 연구되었음.

#### References

1. Holmberg K, Jönsson B, Kronberg B, Lindman B, "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution". 2nd. ed. Chichester, West Sussex, John, Wiley & sons England, 1-2 (2003).
2. N. H. Zeong, G. S. Park, J. S. Park, K. D. Nam, "Antifoaming Properties for Aliphatic Antifoamer Formula", *Journal of The Korean Oil Chemists' Society*, **16**(2), 147-153 (1999).
3. D. H. Wu, "The Latest Technology of Antifoamer", *Oil field Chemistry*, **1**, 65-72 (1992).
4. Makoto H. Kazushi A. Appl, Catal, **18**(2), 401-405 (1985).

5. Tsujii K, "Surface Activity", Academic Press California San Diego, 245 (1998).
6. Yalkowsky SH, "Solubility and Solubilization in Aqueous" *American Chemical Society*, Washington, DC, 464, (1999).
7. David R. Karsa. "Surfactants in Polymers", Coatings, Inks and Adhesives. V.1. Blackwell Publishing, Oxford, England, 219-220 (2003).
8. S. T. Li, G. W. Zhou, J. M. Han, "The Preparation and Influencing Factors of Defoamer", *China Pulp and Paper Industry*, **27**(6), 62-64, (2006).
9. Y. Y. Wei, M. Lu, S. F. Bai, "Preparation of Dehydrated Xylitol Monooleate", *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, **2**, 95-96 (1994).
10. Jeong, Ji-Yong, "Properties of Foamed Concrete according to Using Methods and Types of Foaming Agent", Kong-ju university (2010).
11. Y. W. Kim, "Antifoaming Theory and Antifoamer Application", *Lubricating Oil Industries Association*, **111**, 8-17 (2004).
12. Sydney Ross & Ian D. Morrison, "Colloidal Systems and Interface", JOHN WILEY & SONS Inc, (1988).
13. Robert Pelton & Ted Flaherty, "Review Defoamers: linking fundamentals to formulations", *Polymer Internationals*, **52**, (2003)
14. Robert Pelton, "A Model of Growth in the Presence of Antifoam Emulsion", *Chemical Engineering Science*, **51**, 19 (1996).
15. Hui Zhang, Clarence A. Miller, Peter R. Garrett & Kirk H. Rany, "Mechanism for defoaming by oils and calcium soap in aqueous systems", *Journal of Colloid and Interface Science*, **263**, (2003).
16. Moore WJ, "Physical Chemistry", 4nd. ed. Englewood Cliffs. NJ : Prentice Hall 997 (1997).
17. J. Yu, "Development of Defoamer", *Hubei Chemical Industry*, **9**(1), 17-19 (1992).