

Sodium Bis(alkyl decaoxyethylene) Sulfonated Succinate류의 합성

이학봉 · 정노희 · 남기대
충북대학교 공과대학 공업화학과

The Synthesis of Sodium Bis(alkyl decaoxyethylene) Sulfonated Succinates

Lee, Hak-Bong · Jeong, No-Hee · Nam, Ki-Dae
Dept. of Ind. and Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat. Univ.,
Cheongju 360-763, Korea
(Received May 30, 1994)

ABSTRACT

New anionic oligomeric surfactants, sodium bis(alkyl decaoxyethylene) sulfonated succinates, had been synthesized through the addition reaction of sodium hydrogen sulfite to bis(alkyl decaoxyethylene) maleates. Bis(alkyl decaoxyethylene) maleates were obtained by esterification with maleic anhydride and long chain alkyl decaoxyethylene ethers which were also obtained by addition ethylene oxide 10 mole to straight long chain alcohol with alkyl group having from 10 to 18 carbon atoms, their structure of the synthetic compounds have been characterized with IR, ¹H NMR and elemental analysis respectively.

I. 서 론

계면활성제는 한분자내에 친수성부분과 소수성부분이 함께 공존하는 화합물로서 양친매성구조(amphiphathic structure)를 갖거나 혹은 극성이나 상호친매성이 서로 다른 2종 이상의 작용기를 가진 물질들을 일컫는다¹⁾. 고급지방산나트륨인 비누(soap)²⁾는 가장 고전적이면서도 현재에도 사용하고 있는 계면활성제이며 오늘날에는 여러유형으로 합성되어 세정제, 분산제, 유화제, 섬유용 조제, 대전방지제, 윤활제, 방청제 등 가정으로부터 산업 각 분야에 이르기까지 폭넓게 이용되고 있다. 1970년대에 이르러 석유파동에 따른 에너지 자원문제의 중요성이 인식되

어 계면활성제 연구분야에서도 석유의 3차회수 약제나 COM연료용 분산제의 기술개발에 관심이 집중되었고, 계면활성제의 개념도 저분자 화합물로부터 텔로머, 올리고머 고분자 화합물에 이르기까지 광범위하게 되었다³⁾.

또한 환경공해가 매우 심각한 사회문제로 대두되면서 생분해성이 좋으면서도 계면활성능이 우수한 천연계 계면활성제에 관심이 집중되므로서 천연유지를 원료로 한 새로운 유형의 계면활성제로서 주목을 받게 되었으며 앞으로 그 유도체 개발 및 공업적 응용이 기대된다.

본 연구에서는 천연유지를 원료로 한 새로운 유형의 음이온성 계면활성제를 합성하고 이들 각각에 대한 순수한 화합물의 계면성을 검토함에 그 목적이 있

다. 즉 고급 지방알콜인 도데칸올, 테트라데칸올, 헥사데칸올 및 옥타데칸올에 에틸렌옥사이드를 10몰씩 부가시켜 데카옥시에틸렌 알킬에테르류를 합성하고, 다시 이 화합물들을 무수 말레산과 에스테르화하여 디알킬 데카옥시에틸렌 말레산 에스테르류를 얻었다. 이들 화합물들은 말레산의 이중결합을 중심으로 대칭형 에스테르화합물인데, 말레산의 이중결합에 아황산수소나트륨을 부가하여 4종의 소듐 디알킬 데카옥시에틸렌 술폰숙신산염류를 얻어 IR, NMR, 원소분석 등을 행하였다. 또한 이들 4종의 화합물 각각에 대하여 묽은 수용액에서의 표면장력을 측정하고 임계미셀농도를 산정하고, Davies 식에 의한 HLB값을 산출하였다.

II. 실험

2-1. 시료 및 실험장치

고급지방알코올인 dodecanol, tetradecanol, hexadecanol 및 octadecanol은 Tokyo Kasei제 특급시약을 사용하였고, 무수말레산과 에틸렌옥사이드는 Aldrich제 특급인 것을 구입하여 사용하였다. 크로마토그래피용 용매 및 그밖의 시약들도 특급 또는 일급을 사용하였다.

에틸렌옥사이드 부가반응장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 autoclave내에 에틸렌옥사이드가 일정량 주입되도록 장치하였고 에스테르화 반응장치는 Fig. 2에 도시한 바와 같이 염화칼슘관을 부착한 환류냉각기, Hirschberg교반기, 온도계, Dean and Stark 공비증류장치 등을 부착한 500ml 용량의 4구플라스크를 Rota mantle에 장치하여 반응시켰다.

2-2. Alkyl decaoxyethylene ethers의 합성

Fig. 1에 도시한 1l 용량인 autoclave내에 dodecanol 186g(1mol), tetradecanol 214g(1mol), hexadecanol 242g(1mol) 및 octadecanol 270g(1mol) 각각에 대하여 KOH 0.5%를 첨가한 뒤 온도를 120~150℃로 가열하여 압력을 3~4기압으로 유지시키며 액상 ethylene oxide 440g(10mol)을 가하여 2시간 정도 각각 반응시켰다. 반응생성물을 냉각한 후 염산으로 중화하고 가열용해시켜 여과하여 염 및 기타 불용성 불순물을 제거하고 다음과 같은 물질을 얻

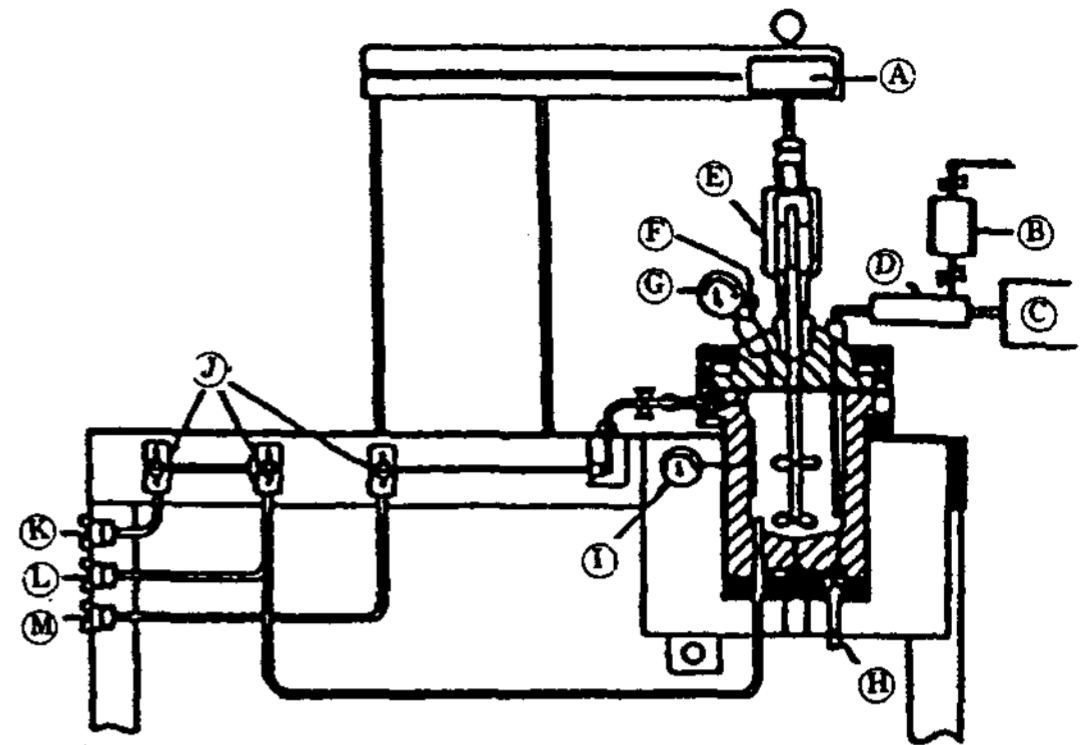


Fig. 1. Devices of autoclave.

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| A : Motor | H : Heater |
| B : Condenser | I : Temperature Gauge |
| C : Compressor | J : Valve |
| D : Instillation tube | K : Gas Inlet |
| E : Stirrer | L : Liquid Sample |
| F : Safety Repture Disc | M : Gas Release |
| G : Pressure Gauge | |

었다.

2-3. Bis(alkyl decaoxyethylene)maleates의 합성

2-2의 방법으로 합성한 alkyl decaoxyethylene ether류와 maleic anhydride와 탈수반응을 시켰다. 즉 Fig. 2와 같이 장치한 500ml 용량의 4구 둥근 바닥 플라스크에 dodecyl decaoxyethylene ether 62.6g(0.1mol), tetradecyl decaoxy ethylene ether 65.4g(0.1mol), hexadecyl decaoxyethylene ether 68.2g(0.1mol) 및 octadecyl decaoxyethylene ether 71.0g(0.1mol) 씩을 각각 넣고 maleic anhydride 4.90g(0.05mol)과 tosic acid 0.1g 및 벤젠 200ml를 가한 다음 질소를 통하면서 환류하에 1~2시간 반응시켰다. 이때 생성되는 물을 벤젠과의 공비점 혼합물로 신속하게 제거시켰다. 물의 생성이 중단되었을 때 실온으로 냉각하고 벤젠을 감압증류하여 제거한 다음, 에탄올로 재결정하여 4종의 bis(alkyl decaoxyethylene) maleates를 얻었다.

2-4. Soium bis(alkyl decaoxyethylene)sulfonated succinates의 합성

2-3에서 합성한 4종의 bis(alkyl decaoxethylene)maleates에 아황산수소나트륨을 부가하여 4종의

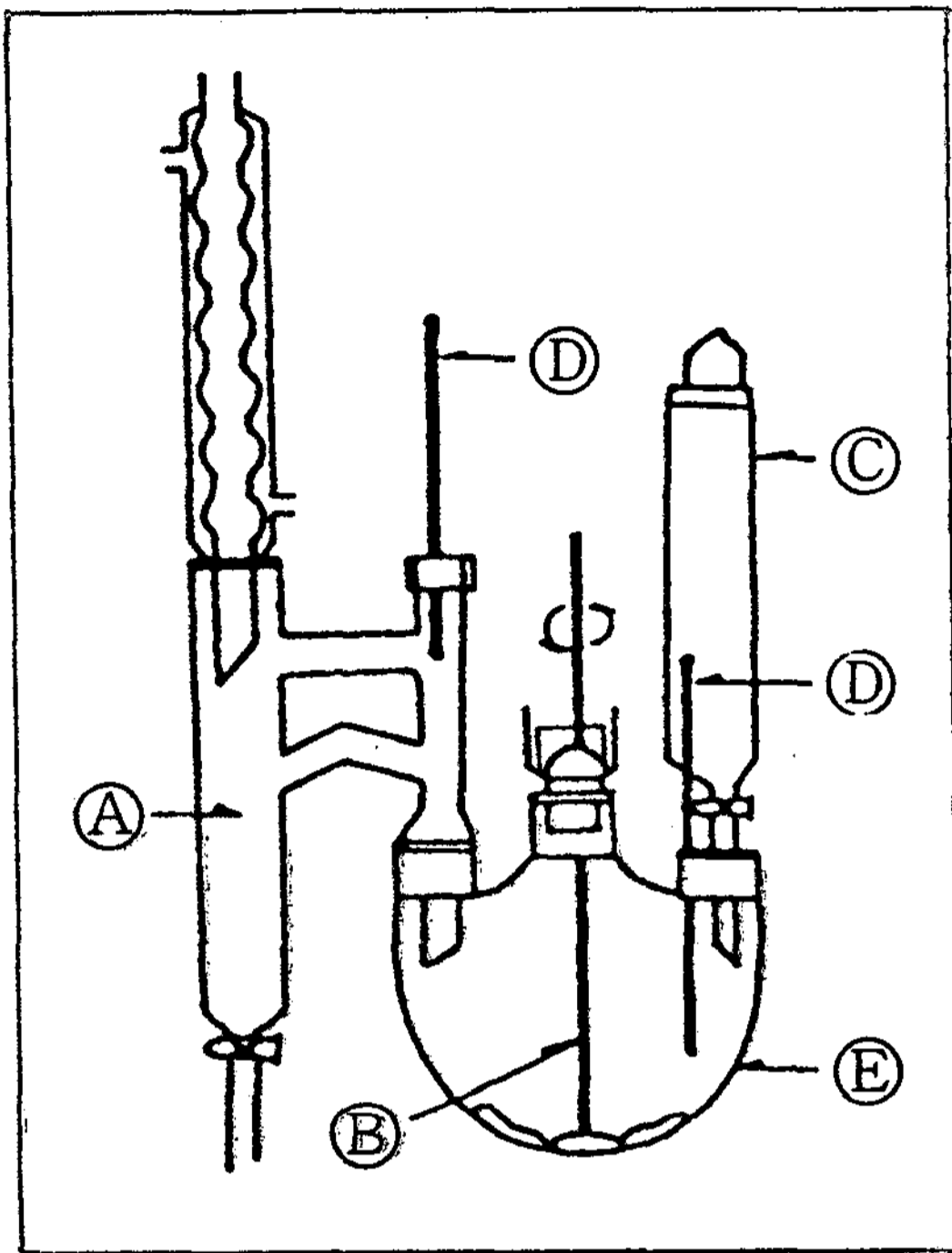


Fig. 2. Azeotropic distillation apparatus.

- A : Dean and Stark separator
- B : Hirschberg stirrer
- C : Addition funnel
- D : Thermometer
- E : Pyrex flask

sodium bis(alkyl decaoxyethylene) sulfonated succinates을 합성하였다. 즉 Fig. 2에서 Dean-Stark 장치를 제거한 500ml 용량의 4구 둥근바닥 플라스크에 bis(dodecyl decaoxyethylene) maleate 40.0g(0.03mol), bis(tetradecyl decaoxyethylene) maleate 41.6g(0.03mol), bis(hexadecyl decaoxyethylene) maleate 43.3g(0.03mol) 및 bis(octadecyl decaoxyethylene) maleate 45.0g(0.03mol)씩을 각각 넣고 증류수 200ml를 넣은 다음 NaHSO₃ 3.43g(0.033mol)과 과산화벤조일 0.1g을 가한 다음 질소를 통하면서 환류하에 2시간 반응시켰다. 반응물을 냉각한 다음 석출된 결정을 여과한 후 물과 에탄올의 혼합용매로 재결정하여 4종의 sodium bis(alkyl decaoxyethylene) sulfonated succinates를 얻었다.

2-5. 반응생성물의 분석

2-5-1. 얇은막 크로마토그래피

E. Merck Co.제(20×20cm)박층판을 사용하여 각 단계별 합성화합물에 대하여 실험하였다. 즉 시료 0.6μl를 마이크로실린지로 취하여 얇은판의 하단에서 25mm 되는 곳에 20mm 간격으로 작게 점적하고 각 크로마토그램을 완전히 건조한 후 전개조에 넣어 약 15cm 높이까지 실온에서 전개한 후 박층판을 열풍 건조하고 발색시약으로 spot를 확인하였다.

alkyl decaoxyethylene ether류의 전개용매로는 ethyl acetate-heptane-25% ammonia water(85:10:5,v/v)⁴⁾를 사용하여 발색시약은 dragendorff 시약을 사용하였다. bis(alkyl decaoxyethylene) maleate류와 최종 반응생성물인 bis(alkyl decaoxyethylene) sulfo succinate류는 전개용매로 isopropanol-acetic acid-water(80:10:10,v/v)를 사용하고 발색시약으로 pinakriptol→UV 및 요오드 증기를 사용하였다. 이때 발색된 spot로부터 R_f 값을 정하였다.

2-5-2. 기기분석

2-2의 방법으로 합성한 alkyl decaoxyethylene ether류 4종과 2-3의 방법으로 합성한 bis(alkyl decaoxyethylene) maleate류 4종 및 2-4의 방법으로 얻은 최종 반응생성물 sodium bis(alkyl decaoxyethylene) sulfonated maleate 4종에 대한 IR spectra는 Digilab FTS-80A FT-IR 적외선 분광광도계로 얻었다. ¹H NMR spectra는 Varian EM-360 60MHz NMR Spectrometer를 사용하여 TMS를 내부표준물질로 하여 얻으며, 원소분석은 Carlo Erba Instruments EA 1108-Element Analyzer(He:100 ml/min, O₂:29ml/min, Tem.:1000°C)를 사용하여 분석하였다.

2-5-3. 술폰산기의 정량실험

술폰산기의 정량은 JIS K-3362에 규정⁵⁾된 방법에 의하여 실험하였으며 다음식에 의해 음이온 계면활성제의 결합황산(SO₃%)를 산출하였다.

$$C = (B - A) \times 0.004 \times f \times 8.0 \times 100 / S \dots \dots \dots (1)$$

C : 음이온 계면활성제의 결합황산(SO₃), (%)

B: 공시험 적정에 소요된 음이온 계면활성제 표준액의 양(ml)

A: 시료 용액의 적정에 소요된 음이온 계면활성제 표준액의 양(ml)

f: 음이온 계면활성제 표준액의 factor

s: 시료량(mg)

2-5-4. 에틸렌옥사이드의 정량실험

International Standard ISO 2270⁶⁾에 규정된 요오드화수소 분해법에 의해 에틸렌 옥사이드의 함량을 측정하였으며 다음 식에 의해 에틸렌옥사이드의 함량(%)은 다음식에 의하여 계산하였다.

$$EO\% = (S - B) f \times 0.022 \times 100 / M \dots\dots\dots(2)$$

EO%: 에틸렌옥사이드의 백분율

S: 공시험에 사용한 티오 황산나트륨 용액의 부피(ml)

B: 적정에 사용한 티오 황산나트륨 용액의 부피(ml)

f: 1/10N Na₂S₂O₃의 보정인자

M: 시료의 질량(g)

0.022: 1mol의 Na₂SO₃ 용액 1.00ml에 해당하는 에틸렌옥사이드의 질량

III. 결과 및 고찰

3-1. Alkyl decaoxyethylene ether류의 합성

Fig. 1의 에틸렌옥사이드 부가장치를 이용하여 2-2의 방법에 의해 합성한 알킬 데카옥시에틸렌 에테르류 4종은 다음과 같다.

dodecyl decaoxyethylene ether(DEO₁₀):
601g(수율, 96%)

tetradecyl decaoxyethylene ether(TEO₁₀):
634g(수율, 97%)

hexadecyl decaoxyethylene ether(HEO₁₀):
648g(수율, 95%)

octadecyl decaoxyethylene ether(OEO₁₀):
682g(수율, 96%)

3-2. Bis(alkyl decaoxyethylene)maleate류의 합성

2-3의 방법으로 합성한 4종의 bis(alkyl decaoxyethylene) maleate류는 모두 미백색을 띤 왁스상 물질로 얻었으며 수득량과 수율은 다음과 같다.

bis(dodecyl decaoxyethylene)maleate
(MDEO₁₀): 64.8g(수율, 96%)

bis(tetradecyl decaoxyethylene)maleate
(MTEO₁₀): 68.2g(수율, 97%)

bis(hexadecyl decaoxyethylene)maleate
(MHEO₁₀): 71.6g(수율, 98%)

bis(octadecyl decaoxyethylene)maleate
(MOEO₁₀): 74.4g(수율, 98%)

3-3. Sodium bis(alkyl decaoxyethylene) sulfonated succinate류의 합성

2-3에서 합성한 4종의 bis(alkyl decaoxyethylene) maleate류에 아황산수소나트륨을 부가하여 sodium bis(alkyl decaoxyethylene)sulfonated succinate류 4종을 합성한 결과 미황색 왁스상 물질로 얻었으며 수득량 및 수율은 다음과 같다.

sodium bis(dodecyl decaoxyethylene) sulfonated succinate(SDEO₁₀): 37.5g(수율, 87%)

sodium bis(tetradecyl decaoxyethylene) sulfonated succinate(STEO₁₀): 38.4g(수율, 86%)

sodium bis(hexadecyl decaoxyethylene) sulfonated succinate(SHEO₁₀): 41.3g(수율, 89%)

sodium bis(octadecyl decaoxyethylene) sulfonated succinate(SOEO₁₀): 43.8g(수율, 91%)

3-4. 분 석

3-4-1. 얇은막 크로마토그래피

얇은막 크로마토그래피는 조작이 간단하고 우수한 분리능을 갖기 위하여 E. Stahl의 방법⁷⁾에 의해 표준화된 것을 사용하였다. 계면활성제 분야에서는 Mangold등⁸⁾이 각종 계면활성제와 지질의 분리를 행한 이래 수많은 연구결과가 보고되고 있으며 최근에는 계면활성제 혼합물의 분리와 복잡한 조성을 갖는 계면활성제의 조성분석에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 음이온성 계면활성제의 분리에 대해서는 Arpino가 ABS로부터 추출한 미술평화물의 조성분석에 얇은막 크로마토그래피를 이용하였고, Mutter⁹⁾는 황산암모늄을 함유한 실리카겔 박층을 이용

하여 각종 알칸 술폰산염을 분리하였다.

Table 1. Results of Thin Layer Chromatography, Quantitative Analysis of Sulfo Group Value and Ethylene Oxide Percent Value for Sodium Bis(alkyl decaoxyethylene) Sulfonated Succinates.

Compound	R _f ×100	Sulfo group value (%)	EO group value (%)
DEO ₁₀	46	—	69.87(70.29)
TEO ₁₀	40	—	66.89(67.28)
HEO ₁₀	35	—	64.32(64.52)
OEO ₁₀	32	—	61.24(61.97)
MDEO ₁₀	29	—	65.78(66.07)
MTEO ₁₀	26	—	62.57(63.40)
MHEO ₁₀	24	—	60.24(60.94)
MOEO ₁₀	21	—	58.21(58.67)
SDEO ₁₀	19	2.19(2.23)	60.87(61.28)
STEO ₁₀	16	2.11(2.14)	58.64(58.98)
SHEO ₁₀	15	2.01(2.07)	56.55(56.85)
SOEO ₁₀	12	1.87(1.99)	53.98(54.86)

Parentheses are the theoretical percent value of iodine number and EO group.

Thin layer plate : E. Merk Co. (20×20cm), Silica G 60. 0.2mm

Developer : alkyl decaoxy ethylene : ethylacetate-heptane- 25% ammonia water (85 : 10 : 5, v/v)

bis(alkyldecaoxyethylene)maleate & sodium bis(alkyldecaoxyethylene sulfonated maleate : isopropyl-acetic acid-water (80 : 10 : 10, v/v)

Detection : pinakriptol → UV

본 실험에서는 Table 1에서 보는 바와 같이 alkyl polyoxyethylene류에 대해서는 ethylacetate-heptane-25% ammonia water (85 : 10 : 5, v/v)를 전개 용매로 하여 dodecyl decaoxyethylene은 0.46, tetradecyl decaoxyethylene은 0.40, hexadecyl decaoxyethylene은 0.35, octadecyl decaoxyethylene은 0.32의 R_f치가 얻어졌다. 알킬기 증가에 따라 R_f치는 약간 감소하였다. 무수 말레산과 에스테르화합물인 bis(alkyl decaoxyethylene)maleate류는 분

자량이 전반적으로 증가했기 때문에 R_f값이 0.2~0.3 범위였으며 알킬기의 탄소수 증가에 따라 다소 감소하는 경향이였다. 최종 반응생성물인 sodium bis(alkyl decaoxyethylene) sulfonated succinate류의 경우는 분자내에 술폰산기의 도입에 따라 황산암모늄을 함침시킨 TLC판을 사용하였으며 R_f 값이 0.1~0.2 범위였고 역시 알킬기의 탄소수 증가에 따라 R_f 값은 감소하였다.

3-4-2. 술폰산기의 정량

Epton법¹⁰⁾은 음이온성 및 양이온성 계면활성제의 용량분석법으로서 메틸렌 블루-무기산염은 수용액에서 클로로포름에 녹지 않지만, 메틸렌블루의 알킬 황산에스테르 또는 각종 음이온 계면활성제는 클로로포름에 가장 잘 용해되고 수용액으로 부터 정량적으로 추출되는 점 및 수용액중에 당량 이상의 양이온성 계면활성제를 가하면 추출이 억제되는 점을 분석 원리로 하고 있다. 이방법은 가장 간단하고 정확한 방법이라 할 수 있으며 공시험에 의한 보정을 하지 않고 종말점을 당량점으로 했을 경우, 분석가능한 농도영역이 비교적 좁고 농도가 저하하면 음이온 정량의 경우는 낮은 결과를 양이온 정량의 경우는 높은 결과를 얻기 때문에 0.003몰 이하의 희박용액은 분석할 수 없다. 이러한 결점에 대하여 Weatherburn의 연구결과¹¹⁾ 음이온을 양이온으로 적정할 때, 물층과 클로로포름층이 같은 청색을 띠는 점을 종말점으로 하면 실제로는 종말점에서 유리 음이온이 존재하기 때문에 적정종말점은 당량점에 도달하기 전에 일어나고 따라서 분석수치는 실제보다 항상 늦게 나온다. 이러한 결점은 공시험 적정을 행하여 이것을 가산 보정함으로써 넓은 범위의 농도영역에 걸쳐서 정확한 결과를 얻을 수 있다는 것을 순 고급지방알콜황산에스테르를 검체로 하여 실험적으로 밝혔다. 이 방법에서는 0.001몰까지 정확히 분석할 수 있다. 이 방법이 IS K-3362에 규정된 방법이며 Table 1에서 보는 바와 같이 sodium bis(dodecyl decaoxyethylene) sulfonated succinate류 4종에 대한 술폰산기 정량 결과는 이론치의 96% 이상이었다.

3-4-3. 에틸렌옥사이드의 정량

2-4에서 합성한 sodium bis(dodecyl decaoxyethylene) sulfonated succinate류 4종에 대하여 International Standard ISO 2270에 규정된 방법으로

에틸렌옥사이드함량을 측정한 결과는 Table 1에 나타냈으며 함량은 이론치의 98% 이상이었다.

3-4-4. 원소분석

sodium bis(dodecyl decaoxyethylene)sulfonated succinate류 4종에 대한 것들의 원소분석결과 대부분의 것들이 Table 2에서 보는 바와같이 이론치와 거의 일치하였다.

3-4-5. 적외선 스펙트라

출발물질인 탄소수 C₁₂~C₁₈범위의 고급지방알코

올 4종을 2-2의 방법으로 합성한 alkyl decaoxyethylene ether 4종의 적외선 스펙트라, 무수말레산과 alkyl decaoxyethylene ether 4종을 각각 반응시켜 얻은 4종의 bis(alkyl decaoxyethylene)maleate 4종에 대한 적외선스펙트라 및 최종 반응생성물인 4종의 sodium bis(dodecyl decaoxyethylene)sulfonated succinate류의 적외선스펙트라에 대한 흡수피크 특성이 Table 3와 같으며 그중 몇가지 적외선스펙트라를 택하여 Fig. 4~Fig. 6에 도시하였

Table 2. Analytical Data of Sodium Bis(alkyl decaoxyethylene) Sulfonated Succinates

Comp'd.	formula	MW	form	elementary analysis								
				calcd				found				yield (%)
				C	H	O	S	C	H	O	S	
DEO ₁₀	C ₃₂ H ₆₆ O ₁₁	626	Milk wax	61.4	10.7	28.1	—	61.3	10.8	28.1	—	96
TEO ₁₀	C ₃₄ H ₇₀ O ₁₁	654	-	62.4	10.7	26.9	—	61.4	10.6	27.0	—	97
HEO ₁₀	C ₃₆ H ₇₄ O ₁₁	682	-	63.3	10.9	25.8	—	63.4	10.8	28.8	—	95
OEO ₁₀	C ₃₈ H ₇₈ O ₁₁	710	-	64.2	11.0	24.8	—	64.2	11.1	24.9	—	96
MDEO ₁₀	C ₆₈ H ₁₃₂ O ₂₄	1332	Ivory wax	61.3	9.9	28.8	—	61.4	9.8	28.8	—	96
MTEO ₁₀	C ₇₂ H ₁₄₀ O ₂₄	1388	-	62.2	10.1	27.7	—	62.3	10.1	27.6	—	97
MHEO ₁₀	C ₇₆ H ₁₄₈ O ₂₄	1444	-	63.2	10.2	26.6	—	63.2	10.2	26.6	—	98
MOEO ₁₀	C ₈₀ H ₁₅₆ O ₂₄	1500	-	64.0	10.4	25.6	—	64.1	10.3	25.6	—	98
SDEO ₁₀	C ₆₈ H ₁₃₃ O ₂₇ SNa	1436	Milk wax	57.7	9.4	30.6	2.3	57.5	9.4	30.7	2.3	97
STEO ₁₀	C ₇₂ H ₁₄₁ O ₂₇ SNa	1492	-	58.8	9.6	29.4	2.2	58.9	9.6	29.3	2.2	96
SHEO ₁₀	C ₇₆ H ₁₄₉ O ₂₇ SNa	1548	-	59.8	9.8	28.3	2.1	59.7	9.8	28.4	2.1	89
SOEO ₁₀	C ₈₀ H ₁₅₇ O ₂₇ SNa	1604	-	60.8	9.9	27.3	2.0	60.7	9.9	27.4	2.0	91

Table 3. Infrared Absorption Bands of Synthetic Compounds

Compound	>C=O	-CO	-C=C-	v as S=O	vs S=O	SO	OH
DEO ₁₀	—	1110	—	—	—	—	3480
TEO ₁₀	—	1110	—	—	—	—	3480
HEO ₁₀	—	1110	—	—	—	—	3480
OEO ₁₀	—	1110	—	—	—	—	3480
MDEO ₁₀	1730	1120	1630	—	—	—	—
MTEO ₁₀	1730	1120	1630	—	—	—	—
MHEO ₁₀	1730	1120	1630	—	—	—	—
MOEO ₁₀	1730	1120	1630	—	—	—	—
SDEO ₁₀	1740	1120	—	1120	1040	630	—
STEO ₁₀	1740	1120	—	1120	1040	630	—
SHEO ₁₀	1740	1120	—	1120	1040	630	—
SOEO ₁₀	1740	1120	—	1120	1040	630	—

다.

Table 3와 Fig. 4에서 보는 바와 같이 고급지방알코올에 에틸렌옥사이드가 부가되면서 생긴 C-O-C stretching에 의한 흡수를 1120cm⁻¹에서 넓게 흡수됨을 볼 수 있으며 말단 OH에 의한 흡수를 3200 cm⁻¹ 부근에서 흡수됨을 볼 수 있다.

Table 3와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 무수말레산과의 에스테르 반응결과로서 Fig. 3에서 보이던 3480 cm⁻¹ 부근의 OH band가 없어지고 말레산의 -CH=CH- 이중결합의 흡수가 1630cm⁻¹에 나타났으며 -C=O 이중결합은 1730cm⁻¹ 부근에 -C-O 단일결합은 1110cm⁻¹ 부근에 각각 나타난 것을 확인할 수 있다. Table 3와 Fig. 6에서 보는 바와같이 술폰산기의 S=O기에 의한 asym-stretch에 의한 강한 흡수는 1155~1160cm⁻¹에서 sym-stretch에 의한

강한 흡수는 1045~1050cm⁻¹에서 나타났으며 S-O의 sym-stretch에 의한 흡수가 620cm⁻¹에서 나타난 것은 말레산의 이중결합에 술폰화가 된 것을 확인시켜 준다.

3-4-6. 수소핵(¹H)자기공명스펙트라

2-2, 2-3, 및 2-4의 방법으로 합성한 alkyl decaoxyethylene ether 4종과 bis(alkyl decaoxyethylene)maleate 4종 및 최종 반응생성물 sodium bis(alkyl decaoxyethylene)sulfonated succinate 4종에 대한 ¹H NMR 스펙트라의 결과를 Table 4에 정리하였으며, 그중 각 단계별 화합물 1종씩을 택하여 Fig. 6~Fig. 11에 도시하였다.

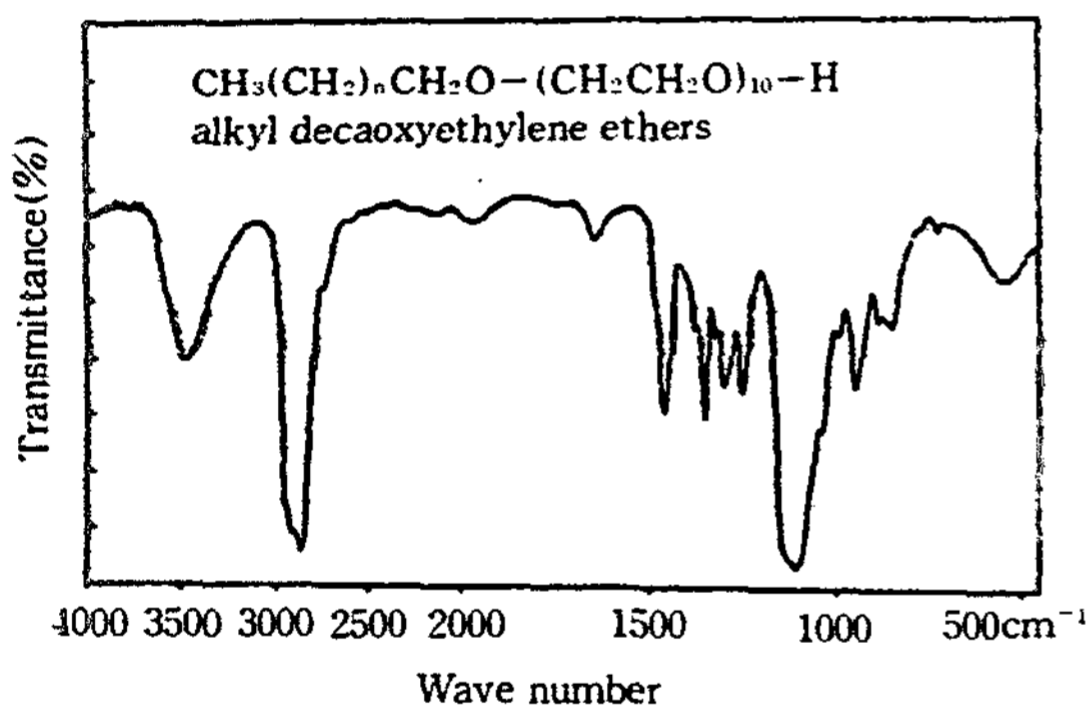


Fig. 3. IR spectrum of dodecyl decaoxyethylene ether.

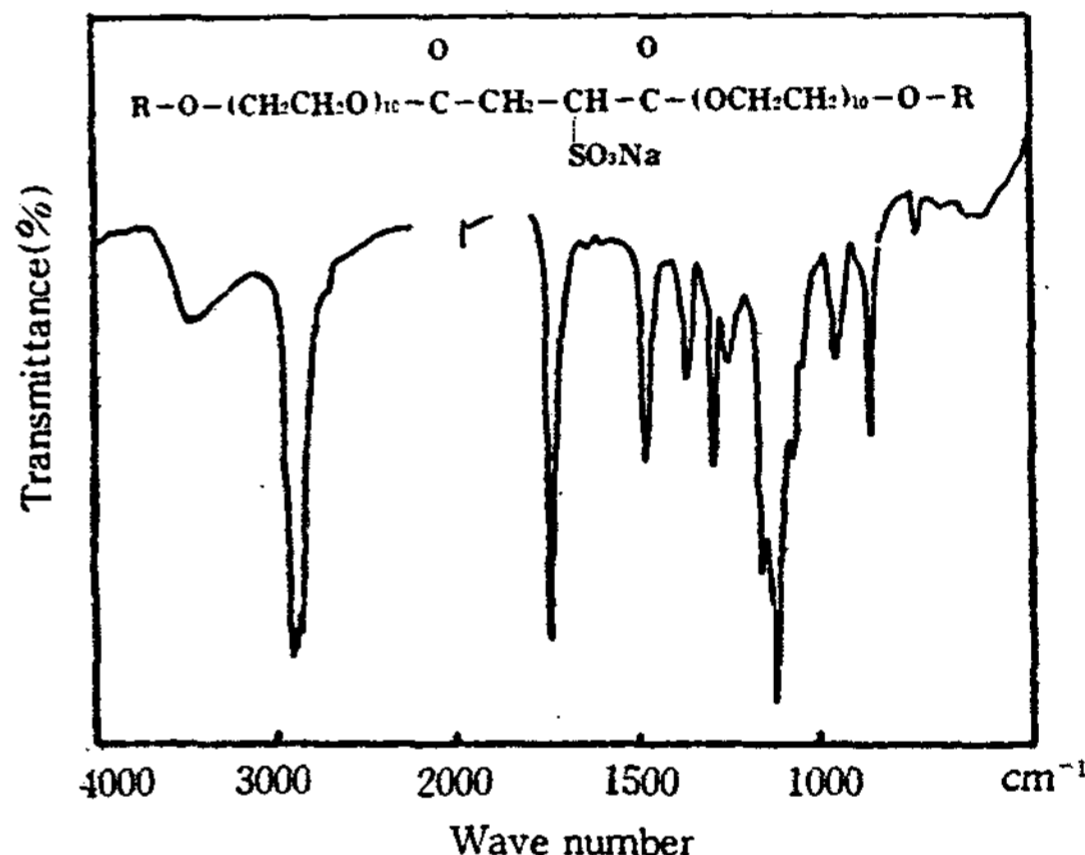


Fig. 5. IR spectrum of sodium bis(dodecyl decaoxyethylene) sulfonated succinate.

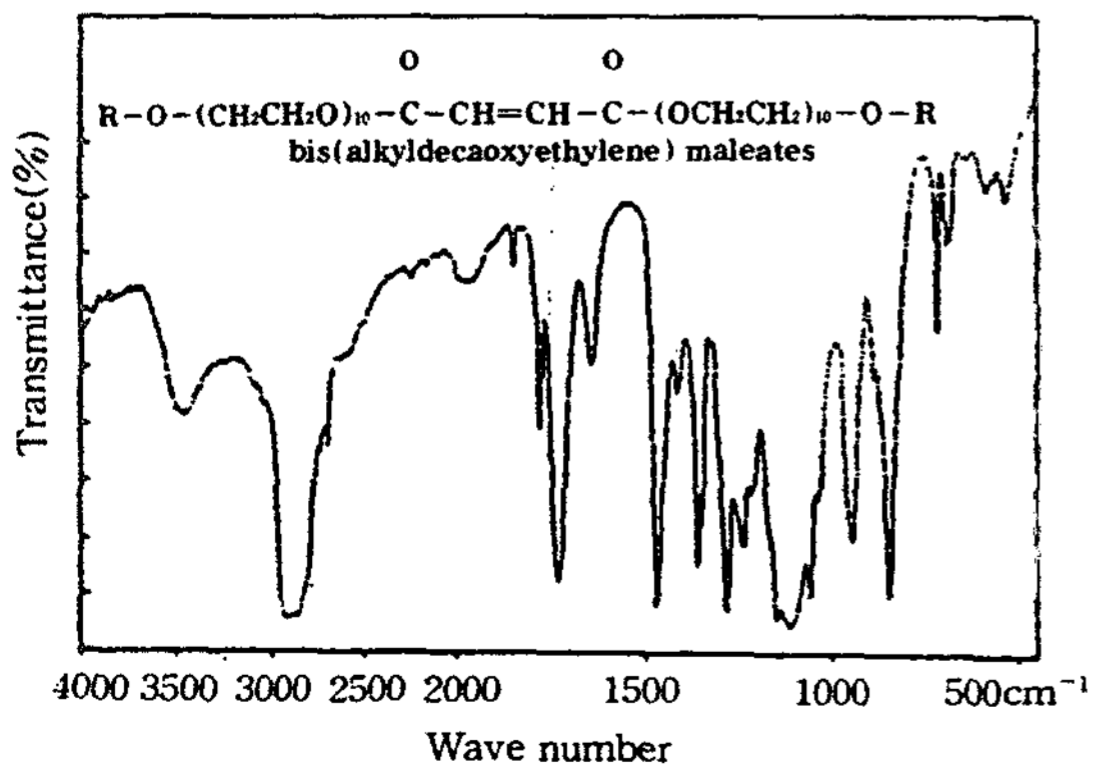


Fig. 4. IR spectrum of bis(dodecyl decaoxyethylene) maleate.

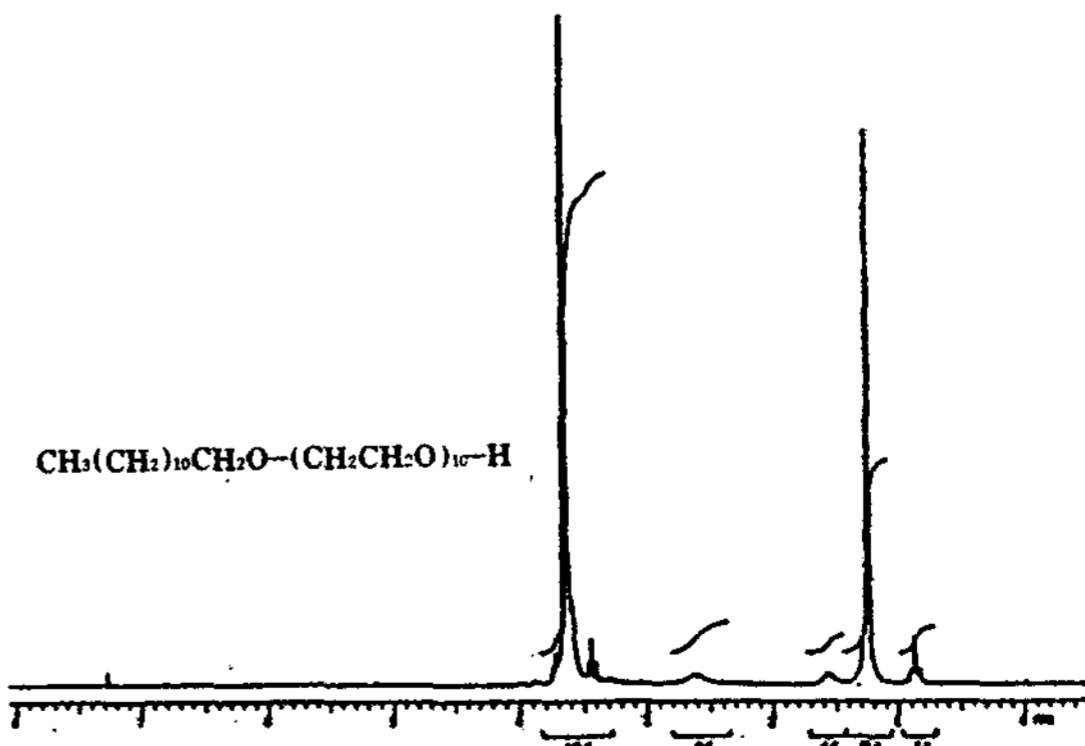


Fig. 6. ¹H NMR spectrum of dodecyl decaoxyethylene ether.

Fig. 6~Fig. 11에서 보는 바와같이 수소핵자기공명스펙트라에서 공통으로 관측되는 $\delta=0.83\sim0.90$ 범위의 시그날은 고급지방산의 말단 메틸기에 해당된다. 시그날형은 메틸기의 수소가 인접 메틸기와 커플링되어 삼중선으로 나타나며, 특히 이 삼중선이 장쇄측의 영향을 받아 그 폭이 넓게 나타난다. $\delta=1.25\sim1.30$ 범위의 시그날은 장쇄 메틸렌의 시그날로 이들 메틸렌은 chemical shift가 거의 변화하지 않은 일중선으로 관측된다. 각 chemical shift에서 관측되는 면적강도는 장쇄 메틸렌의 수소수에 비례한다.

Fig. 6~Fig. 11에서 보는 바와 같이 $\delta=1.53\sim1.62$ 범위의 시그날은 고급지방산의 β 위치 탄소에 귀속되며 $\delta=4.4$ 부근의 시그날은 술폰산기에 의해 인접 탄소주위의 proton의 최외각 전자밀도를 감소시켜 저자기장쪽으로 이동되었다. Fig. 6~Fig. 11에서 보는 바와같이 $\delta=3.67\sim3.72$ 범위의 강한 흡수는 에틸렌옥사이드 분자내의 탄소에 결합된 수소에 해당하는 chemical shift이며 그 면적강도는 에틸렌옥사이드기의 수소량에 비례한다. 에틸렌옥사이드와 에테르 결합을 이루고 있는 dodecyl기의 산소인접탄소의 수

Table 4. ¹N NMR Chemical Shift of Synthetic Compounds.(ppm from TMS)

Compound	t, 3H ₁	m ₁ , xH,	s, 2H,		t, 1H ₂ ,	
	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ -	-CH=CH	-CH ₂ CHSO ₃ H	-CH ₂ -CH-SO ₃ H	-OCH ₂ CH ₂ O- O-CH ₂ CH ₂
DEO ₁₀	0.89	1.24	-	-	-	3.62 3.43
TEO ₁₀	0.89	1.24	-	-	-	3.61 3.43
HEO ₁₀	0.89	1.24	-	-	-	3.63 3.43
OEO ₁₀	0.89	1.24	-	-	-	3.62 3.43
MDEO ₁₀	0.89	1.24	6.18~6.43	-	-	3.62 3.42
MTEO ₁₀	0.89	1.24	6.18~6.43	-	-	3.62 3.42
MHEO ₁₀	0.89	1.24	6.18~6.43	-	-	3.62 3.42
MOEO ₁₀	0.89	1.24	6.18~6.43	-	-	3.62 3.42
SDEO ₁₀	0.89	1.31	-	6.43	6.18	3.62 3.48
STEO ₁₀	0.89	1.31	-	6.43	6.18	3.62 3.48
SHEO ₁₀	0.89	1.31	-	6.43	6.18	3.62 3.48
SOEO ₁₀	0.89	1.31	-	6.43	6.18	3.62 3.48

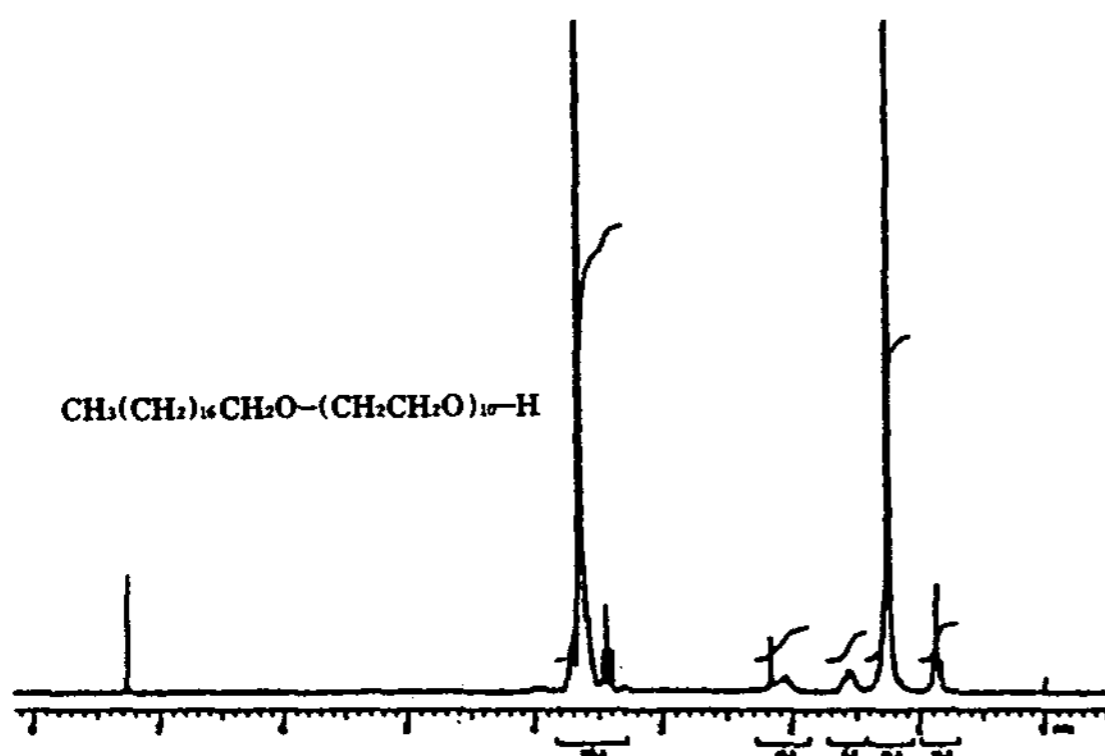


Fig. 7. ¹H NMR spectrum of octadecyl decaoxyethylene ether.

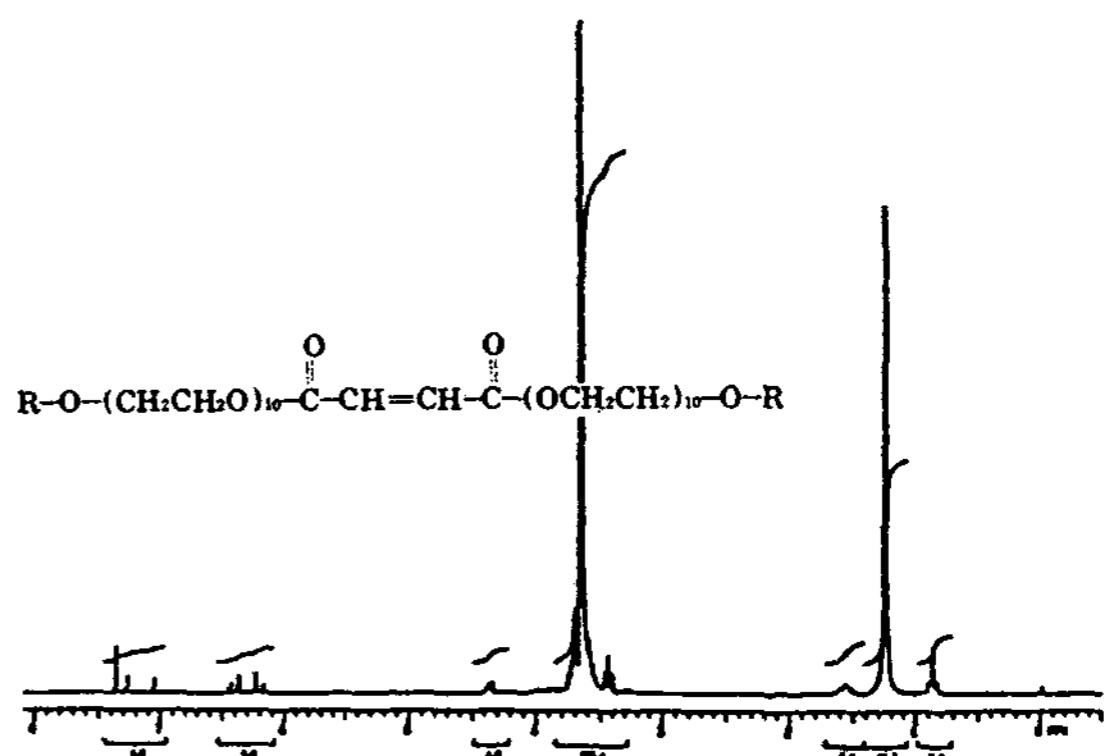


Fig. 8. ¹H NMR spectrum of bis(dodecyl decaoxyethylene)maleate.

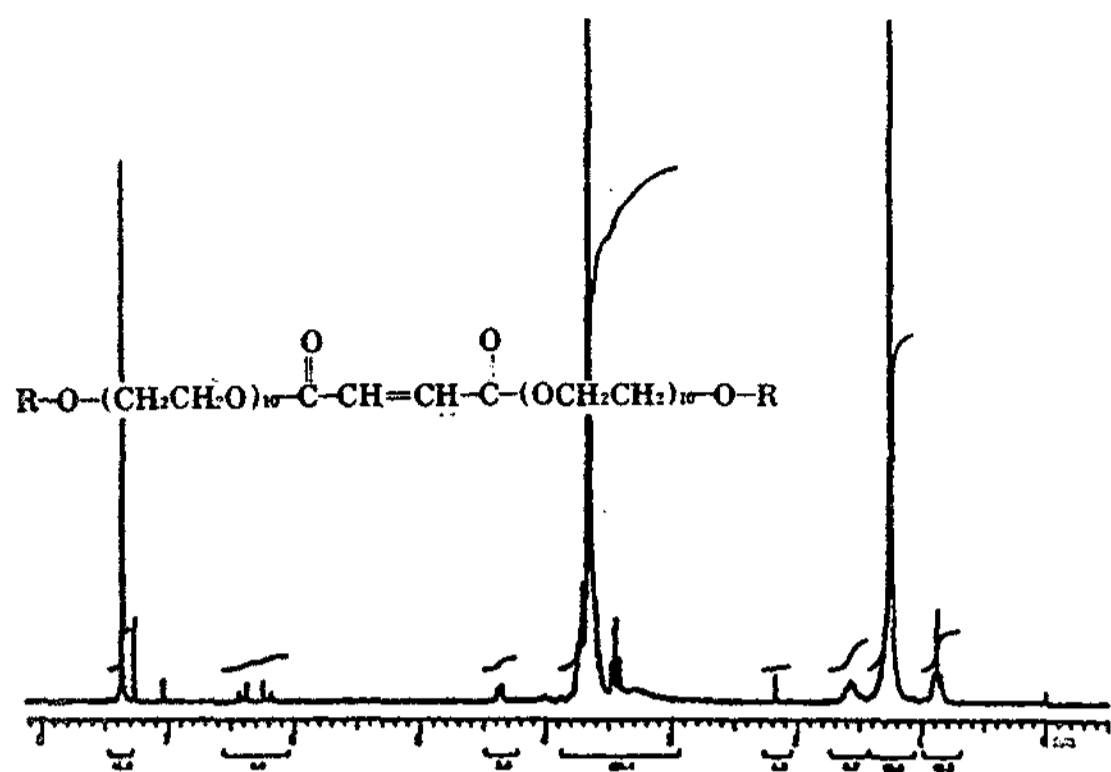


Fig. 9. ¹H NMR spectrum of bis(octadecyl decaoxyethylene)maleate.

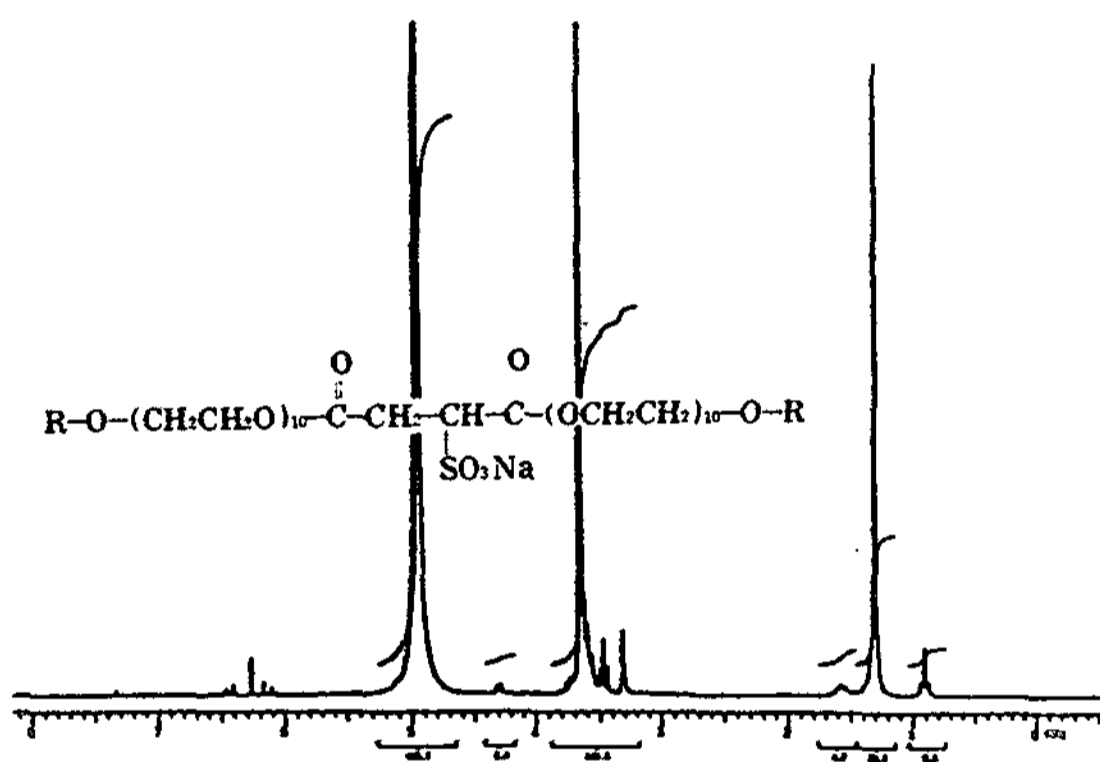


Fig. 10. ¹H NMR spectrum of sodium bis(dodecyl decaoxyethylene) sulfonated succinate.

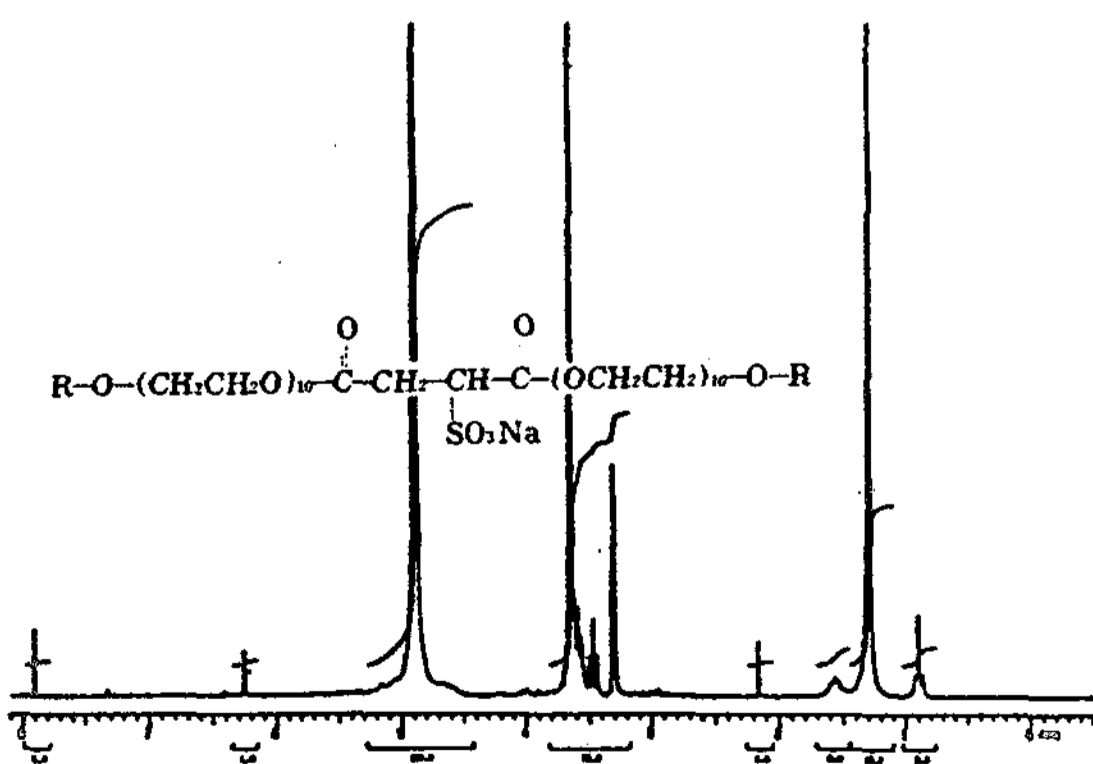


Fig. 11. ¹H NMR spectrum of sodium bis(octadecyl decaoxyethylene) sulfonated succinate.

소원자들도 oxyethylene기내의 수소원자들과는 화학적환경이 다르기 때문에 해당 시그날이 $\delta=3.42\sim 3.48$ 에서 나타난다. 각 단계별 화합물에 대한 chemical shift의 강도의 비율 각 화합물의 수소원자수의 분포를 알 수 있으며 목적한 화합물이 생성된 것을 확인할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 소수성 부분의 탄소 원자수가 C₁₂~C₁₈ 범위의 고급 지방알코올 4종을 ethylene oxide를 10몰씩 부가시킨 4종의 alkyl decaoxyethylene ether와 무수말레산을 에스테르 축합반응시켜 bis(alkyl decaoxyethylene) maleate류를 합성하고 다시 아황산수소나트륨을 부가시켜 4종의 sodium bis(alkyl decaoxyethylene) sulfonated succinate류를 얻었다. 이들 화합물에 대한 합성 및 분석결과는 다음과 같다.

1. 탄소수 C₁₂~C₁₈ 범위의 alkyl decaoxyethylene ether류의 수율은 95~97% 이었으며, Rf치는 0.3~0.5으로 알킬기의 탄소수 증가에 따라 감소하였다.
2. Alkyl decaoxyethylene ether류 4종은 백색 왁스상으로 EO 함유율이 61.24~69.87% 범위로 알킬기의 탄소수가 증가에 따라 감소하였으며, 수율은 96~98%이었다.
3. 최종 생성물인 sodium bis(alkyl decaoxyethylene) sulfonated succinate류는 백색왁스상이며 86~91%의 수율로 얻었고 술폰산기 함유율은 1.87~2.19%이었다.

문 헌

1. 西一郎, 合井蛤知郎, 笠井正威, “界面活性劑 便覽”, p. 1, 産業圖書, 1980
2. C. Harz, Seifen, *Ole Fatte Waches*, 84, 597 (1958)
3. 山本榮造, 佐佐保英, “界面活性劑의 最近의 技術動向” 油脂, 36(6), 35(1983)
4. 刈米孝夫, “最新 界面活性劑 分析法”, p. 91, 幸書房, 1987
5. JIS K 3362, p. 18(1970)

6. ISO 2270 : 1989(E)

7. E. Stahl, *Chemiker-Z.*, 82, 323(1958)

8. H. K. Mangold, R. Kammereck, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 39, 201(1962)

9. M. Mutter, *Tenside*, 5, 138(1968)

10. Epton S. R., *Nature*, 160, 795(1947)

11. Weatherburn A. S., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 28, 233(1951)