

N-아실-N-메틸 타우린 염류의 합성 및 계면성

정노희 · 남기대 · 김태영

충북대학교 공과대학 공업화학과

The Synthesis and Surface Properties of N-Acyl-N-Methyl Taurates

Jeong, No-Hee · Nam, Ki-Dae · Kim, Tae-Yeong

Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University

(Received May, 20, 1992)

ABSTRACT

New five N-acyl-N-methyl taurate and their sodium salts were synthesized by acylating sodium N-methyl taurate in water in the presense of inorganic alkali as a catalyst. Wherein acyl group is a straight-chain radical of 10 to 18 carbon atoms. These compounds were identified by infrared spectroscopy.

Surface activities of these sodium N-acyl-N-methyl taurate including surface tension, Ross-Miles foaming powers, foam stabilities, emulsifying powers and detergency were measured respectively. Also critical micelle concentration(cmc) were evaluated. Consequently these anionic surfactants with long chain acyl amine showed good emulsifying power of O/W type and had a good detergence.

1. 서 론

최근 화장품용 계면활성제의 안정성에 대한 요구가 높아져 가고 있고 보다 안정성이 높은 계면활성제로의 대체 및 사용방법의 합리화 등이 모색되고 있다. N-아실-N-메틸 타우린산염은 인간 및 동물의 담즙 중에 존재하는 생체내 계면활성제인 타우로콜산¹⁾과 유사한 구조를 갖고 있으며 특히 인체에 대한 안정성이 높고, 내산, 내알칼리성, 내경수성이 우수하여 화장품, 비누, 세제공업, 합성수지공업 분야 등에서 세정제, 유화제 등으로 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 국내에서는 원료수급을 수입에만 의존하고 있는 실정으로 합리적이고, 실용적인 합성공정의 개발로 원료 국산화를 추진하는 것은 시급한 당면과제라고 생각된다. N-아실-N-메틸 타우린의 제조법으로는 N-메틸 타우린과 지방산 염화물을 알칼리 존재하에서 탈염산

반응^{2, 3)}, 지방산과 N-메틸 타우린과의 탈수반응⁴⁾, 지방산 이소프로페닐 에스테르와 N-메틸 타우린과의 탈아세톤반응⁵⁾이 있다. 따라서 N-메틸 타우린과 탄소수 C₁₂~C₂₀까지의 지방산 5종에 대한 N-아실화 반응 조건 규명과 기초물성 실험 및 계면활성에 대한 열역학적 특성을 검토하고자 한다.

본 연구에서는 N-아실-N-메틸 타우린산염 5종을 합성하고^{6, 7)} 녹는 점, IR 분석, 원소분석 등을 행하였으며 기초물성 실험으로 Krafft point, 표면장력, cmc, 기포성, 유화력 및 세정력 등에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 시약 및 기기

N-메틸 타우린은 Aldrich제 특급시약을 지방산 염화물인 lauroyl, myristoyl, palmitoyl, stearoyl 및

oleoyl chloride은 Fluka제를 그대로 사용하였다. 기기는 Electrothermal 미량용융점 측정기, IR은 JASCO-IR-REPORT 100을, 원소분석은 CHNS-OEA 1108 Elemental analyzer를 사용하였다. 표면장력측정기는 Krüss surface tensiometer, 기포력 및 그의 안정도의 측정은 Ross-Miles 기포력 측정장치, 세정력은 Terg-O-Tometer를 이용하였다.

2-2. N-아실-N-메틸 타우린의 합성

본 실험은 Schotton-Banmann의 방법⁸⁾에 따라 행하였다. 온도계, 적가칼때기, 질소도입관 및 건조염화칼슘관을 부착한 환류냉각기 등을 장치한 500ml 용량의 4구플라스크를 수욕조내에 장치한다. Sodium N-methyl taurate 25.6g(0.2mol)을 플라스크에 넣고 증류수 70ml를 가한다. 0.1N NaOH 수용액으로 pH를 10~12로 유지하면서 lauroyl chloride 48.0g(0.22mol), myristoyl chloride 54.0g(0.22mol), palmitoyl chloride 60.5g(0.22mol), stearoyl chloride 66.5g(0.22mol), oleoyl chloride 66.2g(0.22mol)을 각각 30℃에서 가하고 1시간 교반시킨 후 온도를 70~80℃로 올려 2시간 가열교반한다. 반응 생성물은 산으로 처리하여 물과 에탄올로 재결정한 다음 나트륨염으로 하여 감압건조한다.

2-3. Krafft Point⁹⁾

합성한 5종의 N-아실-N-메틸 타우린 각각 1% 현탁액에 대하여 온도를 상승시킬 때 갑자기 투명해지는 온도와 다시 냉각하여 탁해지는 온도를 읽고 3회 시험의 평균치를 취한다.

2-4. 표면장력 및 계면장력¹⁰⁾

일정농도 범위의 시료 수용액에 대하여 ring method로 25℃에서 측정하였다. 이때 사용한 Platinum-iridium 합금고리는 측정에 앞서 벤젠, 아세톤 크롬산 혼액으로 세척하고 증류수로 씻은 다음 산화염으로 적열하여 다시 증류수로 씻고 건조하여 사용하였다. 여기서 측정된 값은 다음 식에 의하여 보정한다.

$$S=P \times F$$

여기서 S는 표면장력의 참값, P는 겉보기 값, 그리

고 F는 다음 관계식으로 부터 구한 보정인자이다.

$$F=0.7250 + \sqrt{\frac{0.001452P}{C_2(D-d)} + 0.04534} - \frac{0.07Pr}{R}$$

여기서 R은 고리의 반경, r은 고리선의 반경, P는 표면장력의 겉보기 값, D는 물의 밀도, d는 유상의 밀도, 그리고 C는 고리의 길이이다.

2-5. 기포력 및 그의 안정도

일정온도 시료 수용액 각각에 대하여 JIS K-3362에 규정된 Ross-Miles¹¹⁾법에 따른 기포력 측정장치를 사용하여 40℃에서 측정하였다. 그리고 시험액 낙하 5분 후의 거품의 양을 높이(mm)로 측정하여 거품의 안정도로 나타낸다.

2-7. 세정력¹³⁾

JIS K-3362에 규정된 방법에 따라 시험한다.

약 2g의 표준포를 탈지 건조 평량하여 무수량을 구한다. 다음에 시료를 올리브유의 10% 에탄올 용액에 충분히 침전시킨 후 탈액 풍건한다. 향량이 되도록 절대 건조하여 원시료와의 차로부터 올리브유의 부가량을 구한다.

다음에 표준포를 50배량의 무수물 환산 0.5%용액에 넣고 실험장치에 넣고 30분간 40℃에서 세정시험을 행한다. 세정후 세정액을 제거하고 다시 장치에 넣고 40℃ 온탕에서 10분간씩 6회 반복 세정한 후 잔유기름량을 측정한다. 최초의 올리브유의 양과 잔유량으로 부터 세정력을 산출한다.

$$\text{세정력(\%)} = \frac{[\text{올리브유량(g)} - \text{잔유량(g)}]}{\text{올리브유량(g)}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 합성결과

2-2의 방법으로 합성하여 얻은 5종의 N-아실-N-메틸 타우린 산염의 합성결과는 Table 1에서 보는 바와 같다. 반응생성물의 성상은 백색~미황색 고체였고 융점은 160~208℃ 범위였으며 N-oleoyl-N-methyl taurin Na salt은 60%의 수율로 다른 4종의 화합물들은 87~91%의 수율로 얻을 수 있었다. 적외선 스펙트럼 측정결과 술폰산기의 S=O 이중결합에

의한 흡수가 $1,180\text{cm}^{-1}$ 부근과 $1,050\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타났으며 S-O 단일결합에 의한 흡수가 610cm^{-1} 부근에서 관찰되었으며 N-아실화로 인하여 생성된

C=O 이중결합의 흡수를 $1,640\text{cm}^{-1}$ 부근에서 확인하였다. 원소분석 결과는 Table 3에서 보는 바와 같이 거의 일치함을 알 수 있다.

Table 1. Physical properties of N-acyl-N-methyl taurate derivatives

Comp'd.	Krafft point(°C)	Mp(°C)	Physical state	Yield(%)
I	<0	206~208(207~208)	White solid	91
II	24	202~204(201~203)	White solid	88
III	43	185~187(187~188)	White solid	87
IV	58	173~175(171~173)	White solid	88
V	<0	160~168(162~164)	Yellow solid	60

I : Sodium N-methyl-N-lauroyl taurate.
II : Sodium N-methyl-N-myristoyl taurate.
III : Sodium N-methyl-N-palmitoyl taurate.

IV : Sodium N-methyl-N-stearoyl taurate.
V : Sodium N-methyl-N-oleoyl taurate.

Table 2. Elementary analytical data of sodium N-acyl-N-methyl taurate

Comp'd	Formula	MW	Elementary analysis									
			Calc.					Found				
			C	H	N	O	S	C	H	N	O	S
I	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{SNa}$	413	43.58	0.07	0.03	0.15	0.08	43.56	0.08	0.03	0.15	0.07
II	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{SNa}$	441	46.30	0.08	0.03	0.15	0.07	46.24	0.08	0.03	0.14	0.07
III	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{NO}_4\text{SNa}$	469	48.66	0.08	0.03	0.14	0.07	48.63	0.08	0.03	0.14	0.07
IV	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{NO}_4\text{SNa}$	497	50.75	0.09	0.03	0.13	0.06	50.71	0.08	0.03	0.13	0.06
V	$\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{NO}_4\text{SNa}$	495	50.96	0.08	0.30	0.13	0.06	50.92	0.08	0.03	0.13	0.06

Table 3. Infrared characteristic absorption bands of N-acyl-N-methyl-taurate derivatives

Comp'd.	Wave number, cm^{-1}			
	S=O (Asymmetric)	S=O (Symmetric)	S-O	C=O
I	1,178	1,048	607	1,635
II	1,182	1,050	609	1,639
III	1,180	1,052	610	1,640
IV	1,185	1,049	612	1,642
V	1,177	1,046	608	1,636

3-2. Krafft point

이온성 계면활성제의 용해특성인 Krafft point 측정결과는 Sodium N-lauroyl-N-methyl taurate는 0°C 이하였고 N-myristoyl체는 24°C , N-palmitoyl

은 43°C , N-stearoyl체는 58°C 로 측정되었다. 아실기의 탄소수 증가에 따라 Krafft point가 증가하는 경향을 보여주고 있으며 N-lauroyl체와 N-oleoyl체 및 N-myristoyl체는 상온에서 아주 좋은 용해성을 나타내었다.

3-3. 표면장력 및 계면장력

5종의 Sodium N-acyl-N-methyl taurate류에 대하여 2-4의 방법으로 측정한 표면장력 및 계면장력은 Fig. 1, 2에 도시한 바와 같다. 대체로 $10^{-4}\sim 10^{-2}$ mol/l 농도 범위에서 $37\sim 38\text{dyne/cm}$ 까지 표면장력이 저하되었으며 아실기의 탄소수 증가에 따라 표면장력 저하능이 증가되었다. 계면장력의 경우도 표면장력의 경우와 같은 경향을 보였으며 $12\sim 25\text{dyne/cm}$ 이었다.

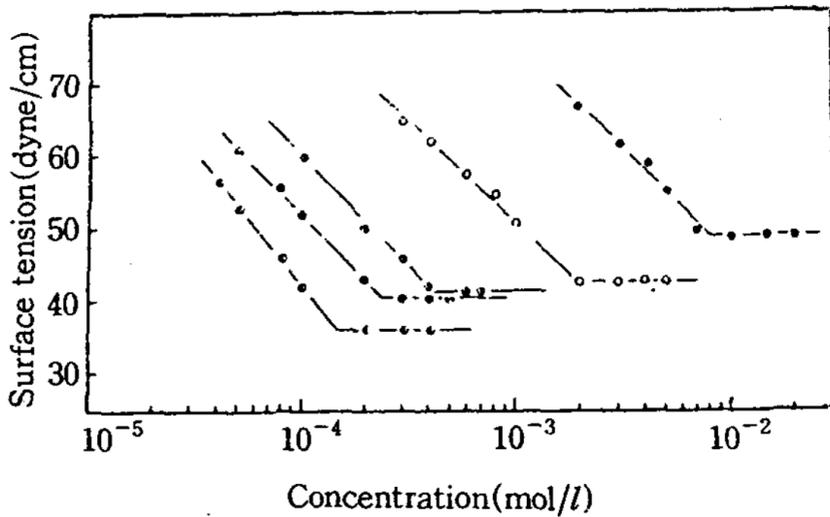


Fig. 1. Surface tension versus log concentration curves of sodium N-acyl-N-methyl-taurate derivatives at 25 °C.

- : Sodium N-methyl-N-lauroyl taurate
- : Sodium N-methyl-N-myristoyl taurate
- ◐ : Sodium N-methyl-N-palmitoyl taurate
- ◑ : Sodium N-methyl-N-stearoyl taurate
- ⊖ : Sodium N-methyl-N-oleoyl taurate

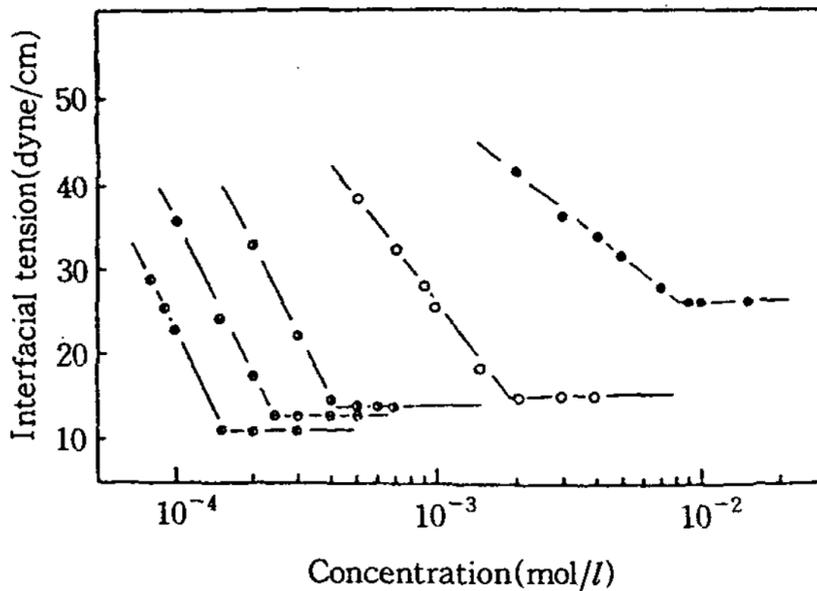


Fig. 2. Interfacial tension versus log concentration curves of sodium N-acyl-N-methyl-taurate derivatives at 25 °C.

- : Sodium N-methyl-N-lauroyl taurate
- : Sodium N-methyl-N-myristoyl taurate
- ◐ : Sodium N-methyl-N-palmitoyl taurate
- ◑ : Sodium N-methyl-N-stearoyl taurate
- ⊖ : Sodium N-methyl-N-oleoyl taurate

3-4. 임계미셀농도

표면장력에 의해 변곡점으로부터 산출한 임계미셀 농도는 Fig. 1에서와 같이 $2.4 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 농도의 범위였으며 cmc에서의 표면장력은 37~48 dyne/cm였다. 아실기의 탄소수가 동일할 경우 불포화 이중 결합이 있는 Sodium N-oleoyl-N-methyl

taurate가 용해성이 우수하고 공업 응용성이 기대가 크다.

3-5. 기포력 및 그의 안정도

Ross-Mile법에 의해 5종의 Sodium N-acyl-N-methyl taurate류에 대한 기포력 측정 결과는 Fig. 3 및 Table 4에 나타내었으며 5분 후의 거품 높이를 기포의 안정도로 괄호안에 나타내었다. 전반적으로 기포성은 양호하고 기포의 안정도도 우수함을 알 수 있다. 소수성 부분의 탄소수 증가에 따라 기포력이 감소하는 경향을 나타내었으며 Sodium N-myristoyl-N-methyl taurate의 기포성이 가장 좋았으며 아실기의 탄소수가 18인 Sodium N-stearoyl-N-methyl taurate의 기포성은 다소 떨어지는데 반하여 이중 결합이 있는 Sodium N-oleoyl-N-methyl taurate의 기포성은 양호한 결과를 나타냈다.

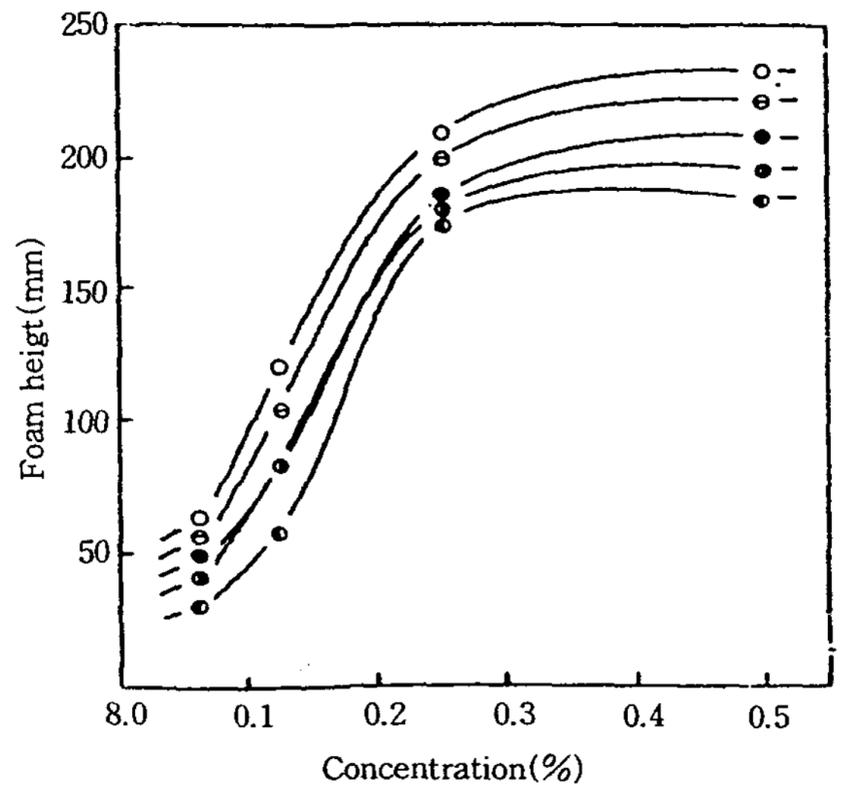


Fig. 3. Foam height versus concentration curves of sodium N-acyl-N-methyl-taurate derivatives at 40 °C.

- : Sodium N-methyl-N-lauroyl taurate
- : Sodium N-methyl-N-myristoyl taurate
- ◐ : Sodium N-methyl-N-palmitoyl taurate
- ◑ : Sodium N-methyl-N-stearoyl taurate
- ⊖ : Sodium N-methyl-N-oleoyl taurate

3-6. 유화력

본 연구에서 합성된 5종의 Sodium N-acyl-N-

Table 4. Foaming power and foam stability of sodium N-acyl-N-methyl-taurate derivatives

Comp'd	Concentration (%)			
	0.0625	0.125	0.25	0.5
I	45(41)	83(80)	185(176)	210(202)
II	58(53)	120(118)	210(194)	234(228)
III	38(34)	85(81)	180(174)	197(190)
IV	29(23)	60(52)	174(161)	185(167)
V	50(43)	105(97)	200(190)	223(215)

Unit : mm
 Temperature : 40±0.2℃
 Parentheses : Foam height after 5min.

methyl taurate 유도체들에 대한 일정량은 2-6의 방법에 의해서 유기 용매인 벤젠과 식물성유인 대두유에 대한 유화력을 시험한 결과는 Fig. 4, 5와 같다. 이들 모두는 유기 용매나 식물유에 대한 유화력이 우수한 것을 알 수 있고 안정한 에멀전을 형성할 수 있다. 일반적으로 계면활성제의 유화력은 소수성 부분의 탄소수 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내며 또한 유기 용매에 대한 유화력이 식물유에 대한 유화력보다 양호함을 알 수 있다.

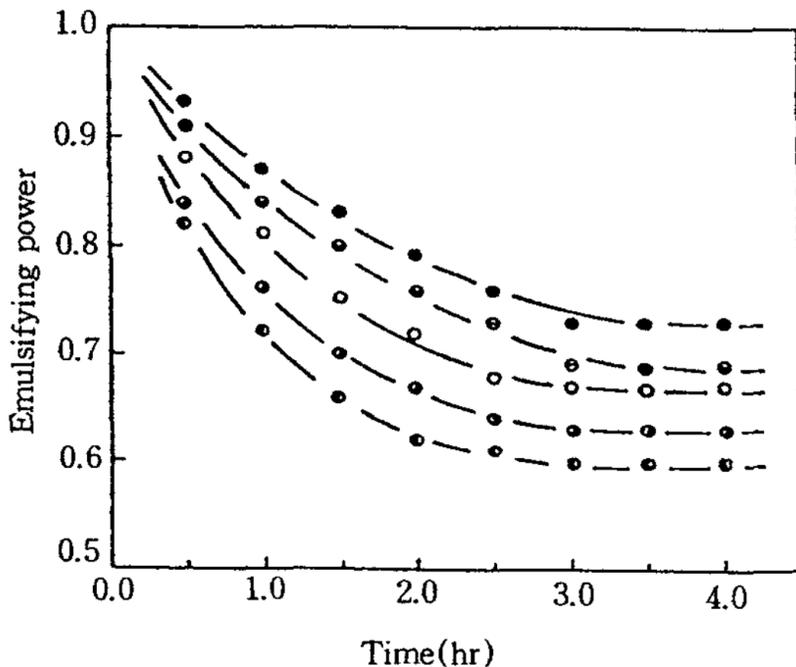


Fig. 4. Emulsifying power of sodium N-acyl-N-methyl-taurate derivatives for soybean oil(at 25℃).

- : Sodium N-methyl-N-lauroyl taurate
- : Sodium N-methyl-N-myristoyl taurate
- ◐ : Sodium N-methyl-N-palmitoyl taurate
- ◑ : Sodium N-methyl-N-stearoyl taurate
- ⊖ : Sodium N-methyl-N-oleoyl taurate

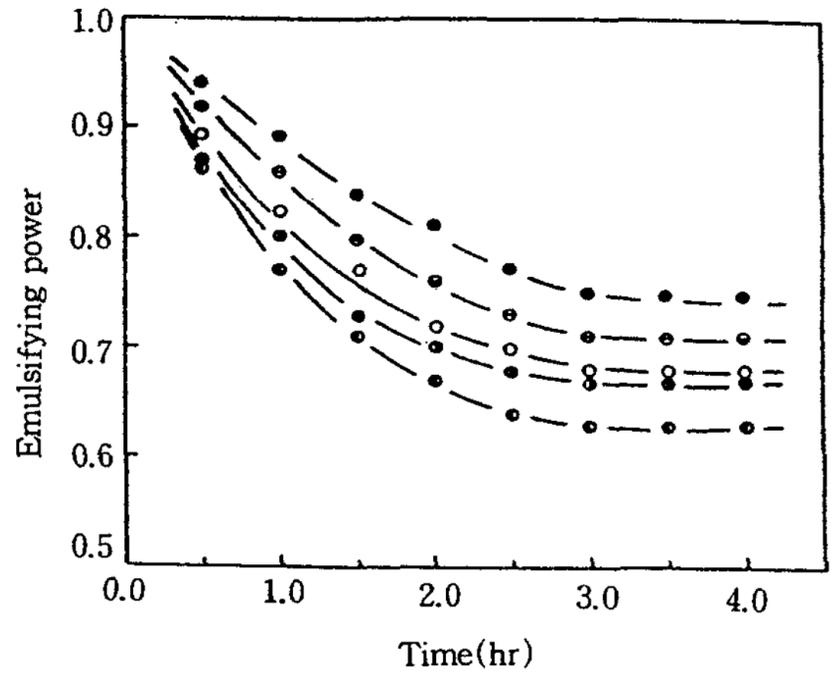


Fig. 5. Emulsifying power of sodium N-acyl-N-methyl-taurate derivatives for benzene(at 25℃).

- : Sodium N-methyl-N-lauroyl taurate
- : Sodium N-methyl-N-myristoyl taurate
- ◐ : Sodium N-methyl-N-palmitoyl taurate
- ◑ : Sodium N-methyl-N-stearoyl taurate
- ⊖ : Sodium N-methyl-N-oleoyl taurate

3-7. 세정력

Sodium N-acyl-N-methyl taurate류 5종에 대하여 2-7의 방법으로 실험한 각 화합물의 세정성능은 N-lauroyl 유도체가 26.4%, N-myristoyl 유도체가 29%, N-palmitoyl 유도체가 26.7%, N-stearoyl 유도체가 28.2%, N-oleoyl 유도체가 27.9%로 아실기의 탄소수가 14인 N-myristoyl 유도체의 세정능력이 가장 양호하며 이 결과는 Bistline 등이 60℃에서 실험한 결과는 다소 차이가 있으나 유사한 경향을 나타내고 있다.

Table 5. Detergency of sodium N-acyl-N-methyl taurate at 60℃

Comp'd.	Detergency, 60℃ 0.25% dist. water
I	30.4
II	34.2
III	31.0
IV	32.9
V	32.9

문 헌

Ⅲ. 결 론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 탄소수가 10~18인 고급지방산 염화물을 알칼리 매질하에 Schotten-Baumann법에 의하여 합질소 아실화 반응으로 N-lauroyl-N-methyl taurate, N-myristoyl-N-methyl taurate, N-palmitoyl-N-methyl taurate, N-stearoyl-N-methyl taurate, 그리고 N-oleoyl-N-methyl taurate를 60~91%의 수율로 합성하였다.

2. 이들 5종의 화합물의 나트륨 염류에 대한 Krafft point $0^{\circ}\text{C} < 60^{\circ}\text{C}$ 범위이고 임계미셀농도는 $2.4 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 의 농도 범위이고, 이때의 표면장력 저하능은 37~48dyne/cm, 계면장력 저하능은 12~25dyne/cm이다. 이들은 탄소수가 동일한 경우에는 불포화도의 이중결합이 있는 Sodium N-oleoyl N-methyl taurate가 가용성이 좋고 공업적 응용에 기대가 크다.

3. 이들에 대한 기포력 및 기포의 안정도는 모두가 우수한 것으로 나타났고, 0.25%부터 기포력이 급격히 증가함을 알 수 있다. 그리고 유화력은 식물성유인 soybean oil보다 유기용매인 벤젠에서 보다 양호하여 O/W형 유화제이며, 좋은 세정력을 지니고 있기 때문에 세정제로서의 응용이 기대된다.

1. 石渡悅堯, *Fragrance Journal*, 47, 32(1981)
2. M. L. Kastens. et al., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1626(1950)
3. Schenck, L. M. U. S. patent 3, 004, 049(1961)
4. L. W. Burnette. et al., U. S. Patent 2, 880, 219(1959)
5. R. G. Bistline. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 657(1971)
6. R. G. BISTLINE, JR., E. S. ROTHMAN, S. SEROTA, A. J. STIRTON and A. N. WRIGLEY., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 657 (1971)
7. 高橋秀樹, *Fragrance Journal.*, 68, 49(1984)
8. M. Tsuchiya et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* 42, 1756(1969)
9. S. Ross, I. D. Morrison "Colloidal system and interfaces" Wiley 164(1988)
10. ISO A-1 304(1978)
ISO A-2 6889(1982)
11. G. D. Miles and J. Ross, *J. Phys. Chem.*, 48, 280(1944)
12. 木村, 柏谷, *油化學*, 24(2), 121(1975)
13. 西一郎. "界面活性劑便覽 産業圖書" 868(1979)