

## 소듐 아실 이세치오네이트의 합성과 그의 계면활성 연구

이 태 완 · 남 병 옥 · 윤 여 경

(주)럭키 생활용품연구소  
(1991년 9월 25일 접수, 1992년 5월 6일 채택)

### Studies on the Synthesis of Sodium Acyl Isethionates and Its Surface Active Properties

Tai-Wan Lee, Byung-Ook Nam, Yeo-Kyung Yoon

Lucky Ltd. Household Goods Research Institute,  
#150, Song Jeong-Dong, Cheong Ju 360-290, Korea  
(Received September 25, 1991, Accepted May 6, 1992)

**요 약 :** 지방산과 소듐 이세치오네이트로부터 음이온 계면활성제인 소듐 아실 이세치오네이트를 합성하여 이를 정제하고 각 아실기에 따른 계면활성의 경향을 연구하기 위하여 표면장력, 기포도, 기포 안정도, 분산력, 세정력 및 c.m.c 등을 측정하였다. 그 결과 소듐 아실 이세치오네이트는 우수한 계면활성을 나타내었으며, c.m.c 농도는  $1.1 \times 10^{-4}$  mol/l에서  $4.8 \times 10^{-3}$  mol/l부근에서 추정되었고, 이 때의 표면장력은 26.8 dyn/cm에서 36.7 dyn/cm이었다.

**Abstract:** Sodium acyl isethionate, one of the anionic surfactants, was synthesized and purified from the fatty acid and the sodium isethionate. To investigate the tendency of the surface active properties of acyl group, surface tension, foaming power, foam stability, lime soap dispersing power, detergency, and critical micelle concentration were determined. The results exhibited that sodium acyl isethionates had excellent surface active properties and critical micelle concentrations were measured between  $1.1 \times 10^{-4}$  mol/l and  $4.8 \times 10^{-3}$  mol/l. In this case, surface tensions were indicated between 26.8 dyn/cm and 36.7 dyn/cm.

#### 1. 서 론

계면활성제는 분자 구조의 특징이 극성 또는 친매성이 크게 다른 친수성기와 소수성기를 공유하고 있어 2 상의 계면에 서로 다른 성질의 물질을 모이게 하여 계면의 성질을 현저하게 변화시키는 물질이다.

Sodium acyl isethionates는 고급 지방산기를 소수성기로 sodium isethionate를 친수성기로 하여 에스테르 결합을 이루고 있는 분자구조 형태를 가지며, 친수성기가 수용액상에서 이온으

로 분리되어 음이온성을 나타내는 음이온계면활성제이다.

Sodium acyl isethionates는 1932년에 Daimler와 Platz[1]가 혼합 지방산인 야자유 지방산을 소수성기로 가지는 sodium cocoyl isethionate를 제조한 이래 50여년간 상업적으로 큰 관심이 되어 왔다. 또한 지방산 클로라이드와 sodium isethionate를 반응시키는 방법에 대하여 Milwidsky, B.[2] 및 Britton, E. C.와 Sexton, A. R.[3] 등에 의해 연구된 바 있으며, Prince, L. M.과 Furrier, J. P.[4]는 직접 에스

테르화 반응에 의해 sodium cocoyl isethionate를 합성하여 화장비누 제조에 사용하였다. 이와 같은 sodium cocoyl isethionate는 피부에 대한 자극성이 낮으며[5], 녹는 점이 높고, 풍부하고 부드러운 기포 및 유연한 특성[6]을 가지고 있어, 화장비누, 샴푸, 세제 및 화장품 제조산업에 응용 연구되어 왔다.

한편, sodium acyl isethionates의 계면활성에 관한 연구는 sodium cocoyl isethionate에 대해서 약간 검토한 연구가 있을 뿐 acyl 기에 따른 계면활성을 체계적으로 고찰한 문헌은 아직 찾아볼 수 없었다.

따라서 본 연구는 sodium isethionate와 lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid 및 coconut acid로부터 sodium acyl isethionate(이하 SLI, SMI, SPI, SSI, SOI 및 SCI라 한다)를 합성하여, 이를 정제하고 이들에 대한 표면장력, 기포도, 기포 안정도, 분산력, 세정력 및 c.m.c 등의 계면활성에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시 약

본 연구에 사용한 지방산은 Unichema Co.의 lauric acid, myristic acid, coconut acid와 Henkel Co.의 palmitic acid, oleic acid, stearic acid를 사용하였고, sodium isethionate는 GAF Co.의 것을 사용하였다.

### 2.2. Sodium acyl isethionates의 합성

Sodium acyl isethionates는 Login, R.B.의 합성방법[7]을 개량하여 다음과 같이 sodium isethionate와 6종의 지방산을 각각 에스테르화 반응을 시켜 합성하였다. 환류 냉각기, 딘-스탁장치, 온도계 및 질소 주입구를 갖춘 500ml 4구 플라스크에 sodium isethionate 77.2g(0.5mol)을 넣고, 2.5g의 산화아연 및 지방산을 첨가하여, 질소가스를 200cc/min씩 반응기내를 흘러보내면서 반응온도를 서서히 240°C로 승온하였다. 이때 사용한 지방산은 0.675mole로써 lauric acid 134.57g, myristic acid 152.32g, palmitic acid 171.79g, stearic acid 191.54g, oleic

acid 185.22g 및 coconut acid 141.75g을 사용하였다. 반응시간은 반응수가 더 이상 형성되지 않을 때까지 5시간 동안 반응을 시켰다. 반응중지 후 생성물에 포함되어 있는 과량의 미반응 지방산을 제거시키기 위해 생성물을 에틸 에테르에 분산시킨 후 침전물을 여과하고(3회 반복), 다시 헥산으로 반복하여, 분산, 여과하여(2회 반복), 70°C에서 48시간 동안 건조시켜 SLI, SMI, SPI, SSI, SOI 및 SCI를 얻었다.

### 2.3. Sodium acyl isethionates의 정량분석

Sodium acyl isethionates의 함량은 JIS의 시험방법[8]에 따라서 methylene blue를 지시약으로 클로로포름 층과 물 층이 동일한 청색으로 나타나는 적정 종말점을 당량점으로 하는 역적정법으로 정량분석하였으며 그 계산식은 다음과 같다.

$$\text{함량}(\%) = \frac{(B-A) \times 1/250 \times f \times MW}{S \times 1000 \times 10/1000} \times 100$$

A : 적정에 사용된 음이온 계면활성제 표준용액의 양(ml)

B : 공시험에 사용된 계면활성제 표준용액의 양(ml)

S : 시료 채취량(g)

f : 음이온 계면활성제 표준용액의 factor

MW : sodium acyl isethionates의 분자량

### 2.4. 유리지방산 함량분석

2.2.에서 합성한 sodium acyl isethionates에 포함되어 있는 지방산 함량은 화장품 원료 기준 시험법[9]을 응용하여 분석하였으며 그 계산식은 다음과 같다.

$$\text{함량}(\%) = \frac{A \times 0.1 \times f \times MW}{S \times 10}$$

A : 0.1N KOH 수용액의 소비된 양(ml)

f : 0.1N KOH 수용액의 factor

MW : 지방산의 분자량

S : 시료의 양(g)

## 2.5. 계면활성의 측정

본 연구에서 합성한 6종의 sodium acyl isethionates의 수용액에 대하여 표면장력, 기포도, 기포 안정도, 분산력, 세정력 및 c.m.c 농도를 추정하였다.

### 2.5.1. 표면장력

표면장력의 측정은 Processor Tensiometer K 12(독일 KRUSS Co.)를 이용하여 sodium acyl isethionates 각각을  $10^{-5} - 10^{-2}$  mol/l 농도의 범위내의 수용액에 대하여 25°C에서 ring method로 측정하였다.

### 2.5.2. 기포도 및 기포안정도

기포도 및 기포 안정도 측정은 Ross-Miles법 [10]에 의하여 40°C에서 0.01%, 0.05%, 0.1% 및 0.25%의 이온수에서 측정하였다.

### 2.5.3. 분산력

분산력은 Borghetty와 Bergmn법[11]에 따라 400ppm의 경수(CaCO<sub>3</sub>로서) 중에 올레인산 Ca 비누를 분산시키는데 필요한 최소 첨가량을 올레인산 Na 비누에 대한 백분율로 나타내었다.

### 2.5.4. 세정력

JIS법의 규격에 따른 Terg-O-tometer를 사용하여 오염포(H-SH-BV, Henkel Co.)에 대한 세척력을 0.01%, 0.05% 및 0.1%의 이온수용액과 100ppm의 경수(CaCO<sub>3</sub>로서 Ca/Mg = 3:1)로 10분간 40°C에서 100rpm의 속도로 시험하였다. 오염의 제거율은 SZ-E80-II 색차측정기(일본 Denshoku Co.)를 사용하여 세척전과 후 오염포의 백색도 차이를 Kubelka-Munk 식에 적용하여 세척력의 효과를 판정[12]하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. Sodium acyl isethionates의 합성

Sodium acyl isethionates는 카르복시산인 지방산(RCOOH)과 1차 알코올 특성을 가지는 Sodium isethionates(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na) 사이에서 일어나는 전형적인 친핵성 치환반응의 생성물으로써 친핵성 공격은 전자가 부족한 지방산의 카르보닐탄소 원자에서 일어나며, 그 결과 -OH기는 -OR'기로 치환되어 에스테르인 RCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na를 형성하는 것으로 추측된다[13].

### 3.2. Sodium acyl isethionates의 분석결과

에스테르화 반응생성물에 대한 sodium acyl isethionates의 수율은 SLI 89.6%, SMI 86.2%, SPI 83.4%, SSI 83.0%, SOI 84.2% 및 SCI 86.7%를 얻었으며, 또한 2.4의 시험방법에 의한 분석결과 미반응 지방산은 존재하지 않은 것을 확인하였다.

Acyl기에 따른 동력학적인 합성연구는 체계적으로 실험하지 못하였으나, 2.2의 동일한 반응 조건에 따른 실험결과를 고찰해 보면, acyl기가 lauric, myristic, palmitic 및 stearic acid 순으로 분자량이 증가할 때 수율이 낮아지는 것으로 보아 sodium acyl isethionates는 일반적인 입체장애를 받게되는 것으로 생각된다.

### 3.3. 표면장력 측정 및 c.m.c 농도의 추정

Sodium acyl isethionates의 6종에 대한 표면장력을 측정한 결과는 Fig. 1에 도시한 것처럼 대체적으로 표면장력의 저하능이 우수한 것으로 나타났다. 계면활성제의 가장 기본적인 성질인 표면장력 저하능은  $10^{-5} - 10^{-2}$  mol/l의 농도에서 26.8-36.7 dyn/cm로 나타났으며, 소수성기의 탄소수 차이와 불포화 결합의 존재에 따라 약간 다른 경향을 나타내었다. 특히 acyl기의 탄소수가 혼합(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) 되어있는 SCI는  $10^{-3} - 10^{-2}$  mol/l 농도 범위에서 30-35 dyn/cm의 우수한 표면장력 저하능을 나타내었다.

또한 계면활성제들은 수용액의 물리 화학적 성질이 작은 농도범위에서 급속히 변화되는 사실이 Preston의 연구[14]로 잘 알려지고 있다. 소수성기와 친수성기를 공유한 계면활성제의 수용액은 저농도에서 분자 또는 이온상태의 단량체로 존재하고 어느 농도 범위에 도달하면 분자 또는 이온 집합체를 형성하는데, 이를 micelle이라 하고, micelle을 형성하는 농도를 c.m.c(critical micelle concentration)라 한다. c.m.c는 여러가지 방법[15]으로 측정할 수 있으나, 본 연구에서는 Nutting의 방법[16]을 적용하여 각각의 c.m.c를 추정하였다. 그 결과는 Table 1에 나타내었으며 acyl기에 따른 c.m.c는  $1.1 \times 10^{-4}$  mol/l에서  $4.8 \times 10^{-3}$  mol/l 범위이며, 소수성기의 탄소수 증가에 따라 c.m.c는 낮은 경향을 나타내었다.

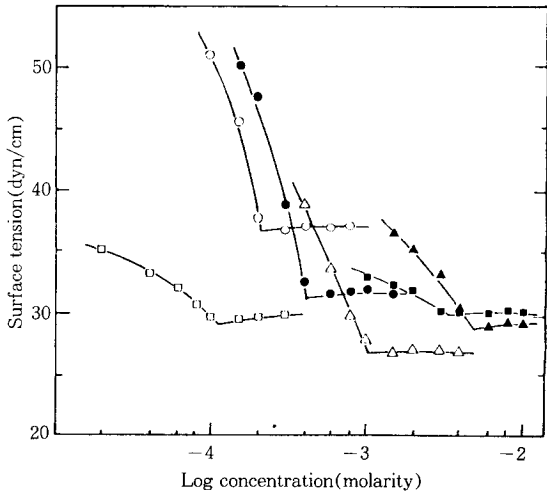


Fig. 1. The surface tension of sodium acyl isethionates.  
 (SLI : ▲, SMI : △, SPI : ●, SSI : ○, SOI : □, SCI : ■)

Table 1. The critical micelle concentrations of sodium acyl isethionates

Compounds	c.m.c(mol/l)	Surface tension (dyn/cm)
SLI	$4.8 \times 10^{-3}$	29.0
SMI	$1.05 \times 10^{-3}$	26.8
SPI	$4.1 \times 10^{-4}$	31.2
SSI	$2.1 \times 10^{-4}$	36.7
SOI	$1.1 \times 10^{-4}$	29.1
SCI	$3.4 \times 10^{-3}$	30.2

3. 4. 기포력 및 기포 안정도

Sodium acyl isethionates의 기포력 및 기포 안정도를 측정 한 결과는 Table 2에 나타내었다. 전반적으로 표면장력의 저하능이 클수록, 즉 소수기의 탄소수가 작아질수록 기포력이 높아지는 경향을 보였으며, 특히 acyl기의 탄소수가 14인 SMI가 우수한 기포력 및 기포 안정도를 나타냈으며, acyl기의 탄소수가 혼합되어 있는 SCI는 0.01%~0.25% 농도 범위에서 전반적으로 기포력 및 기포 안정도가 우수한 결과가 관찰되었다.

Table 2. The foaming power and foam stability of sodium acyl isethionates at 40°C

Compo-unds	Concentrations(g/100ml)			
	0.01	0.05	0.1	0.25
SLI	12.5(25)	150(115)	165(142.5)	205(192.5)
SMI	25(15)	152.5(135)	212.5(190)	222.5(197.5)
SPI	25(25)	50(50)	102.5(87.5)	77.5(65)
SSI	7.5(7.5)	22.5(22.5)	52.5(50)	17.5(15)
SOI	60(55)	120(105)	157.5(130)	145(122.5)
SCI	65(40)	165(115)	185(152.5)	195(162.5)

Unit : mm.

Parentheses are the foam stability at 40°C

3. 5. 분산력

분산력 시험결과는 Table 3에 나타내었다. Stirton 및 Noble[17, 18]은 lime soap이 계중에서 분산제(lime soap dispersing agent)에 의해 안정하게 분산하는 이유를 model로써 잘 설명하고 있다.

일반적으로 친수성기가 큰 계면활성제가 lime soap을 분산하는 힘이 좋은 것으로 인식하고 있으나, 친수성기가 분산의 지배적인 인자라는 데에는 의문이 제기되고 있다[19]. 본 실험결과는 Table 3과 같이 친수성기가 클수록, 즉 소수성기가 작을수록 분산력이 큰 경향을 나타내었으며, 불포화 acyl기를 가지고 있는 SOI와 혼합 지방산기를 가진 SCI가 우수한 분산력을 나타내었다.

Table. 3. The LSDP of sodium acyl isethionates

Compounds	LSDP(%)
SLI	20
SMI	110
SPI	-- (150 up)
SSI	-- (150 up)
SOI	15
SCI	17.5

3. 6. 세정력

Sodium acyl isethionates의 세정력 시험결과 는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 계면활성제의 세정력은 일반적으로 섬유와 오염의 성질, 계면활성제의 종류 및 세액의 화학적 성질, 오염의 입도, 분포, 형상 및 세정온도 등 여러가지 인자에 따라 세정 효과에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[20].

西一郎[21]은 인공오염 면포를 대상으로 한 비누 및 sodium alkyl sulfate 경우의 세정 효과는 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> 부근에서 가장 우수하였고, 양모의 경우는 면포와 달리 탄소수가 적을 때 세정효과가 우수하다고 생각하고 있다.

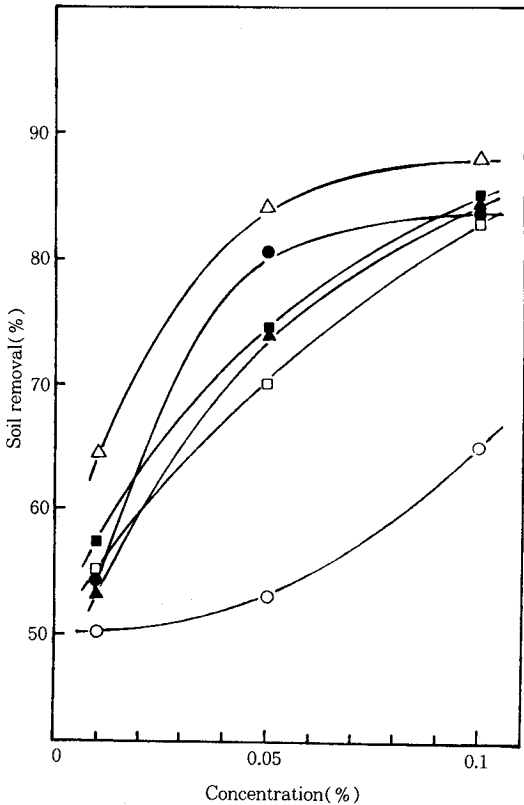


Fig. 2. The detergency of sodium acyl isethionates in ionized water.  
(SLI : ▲, SMI : △, SPI : ●, SSI : ○, SOI : □, SCI : ■)

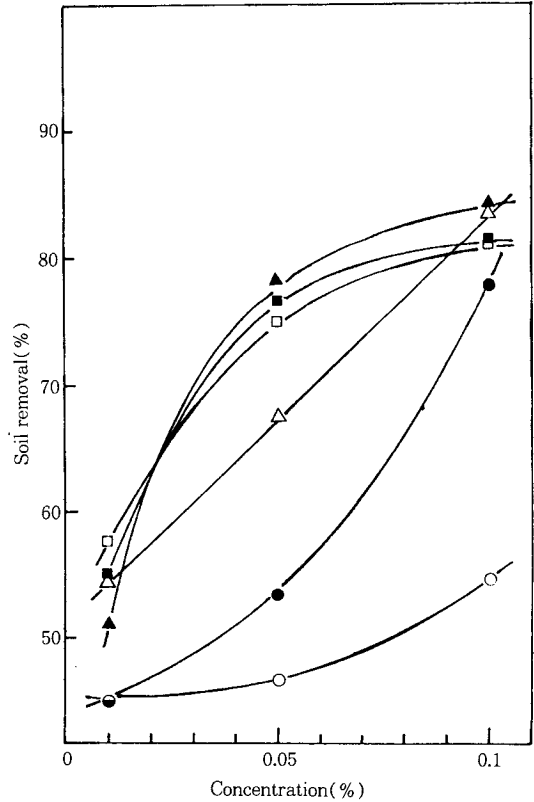


Fig. 3. The detergency of sodium acyl isethionates in 100ppm hard water.  
(SLI : ▲, SMI : △, SPI : ●, SSI : ○, SOI : □, SCI : ■)

본 실험결과, 농도에 따라 약간의 차이는 있으나 이온수에서의 세정력은 표면장력 저하능이 큰 SMI의 세정효과가 가장 우수하고, SSI가 가장 낮은 세정효과를 나타내고 있으며, 100ppm의 경수(CaCO<sub>3</sub>로서, Ca/Mg = 3/1일 때)에서의 세정력은 분산력이 우수한 SLI, SMI, SPI 및 SSI 순으로 세정효과를 나타내고 있다. 또한 표면장력 저하능과 분산력이 우수한 SOI 및 SCI는 이온수 및 경수에서 대체적으로 우수한 세정력을 나타내고 있다.

따라서 sodium acyl isethionates의 세정력은 이온수에서 표면장력 저하능이 클수록, 경수에서는 분산력이 우수할수록 세정효과가 좋은 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구의 실험결과를 종합해 보면

1) Sodium acyl isethionates는 acyl기의 탄소수에 따라 약간의 차이는 있으나, 전반적으로 우수한 표면장력 저하능을 가진 음이온 계면활성제이고, 표면장력은  $10^{-5}$ – $10^{-2}$ mol/l 농도 범위에서 26.8–36.7dyn/cm이다.

2) Sodium acyl isethionates의 c.m.c는  $1.1 \times 10^{-4}$ 에서  $4.8 \times 10^{-3}$ mol/l이고, acyl기의 탄소수가 증가할수록 낮은 농도로 이동하고, 표면장력 저하능은 증가하는 경향이다.

3) 기포도 및 기포 안정도는 표면장력 저하능이 클수록 우수하며, 특히 acyl기의 탄소수가 8–18로 혼합되어 있는 SCI의 기포력은 낮은 농도(0.05%)에서도 우수하였다.

4) acyl기에 따른 분산력은 탄소수가 감소할수록 우수하고, 특히 불포화탄소 및 혼합 지방산을 가진 SOI와 SCI가 우수하였다.

5) 세정력은 이온수에서 표면장력 저하능이 클수록, 경수에서는 분산력이 좋을수록 세정효과가 우수한 경향을 나타내었다.

이상의 연구 결과, 비교적 가격이 저렴한 지방산으로부터 sodium acyl isethionates를 공업적으로 생산하여 그의 우수한 계면활성을 응용한다면, 경제성이 좋은 새로운 세정기제 개발에 도움이 될 것으로 기대한다.

#### 참 고 문 헌

- Daimler, K. and Platz, K. : U.S.P., No. 1, 881,172(1932).
- Milwidsky, B. : H.A.P.P.I., No. 3, 68 (1981).
- Britton, E. C. and Sexton, A. R. : U.S.P., No. 2, 821,535(1958).
- Prince, L. M. and Furrier, J. P. : U.S.P., No. 1,477,897(1974).
- Frosch, P. J. and Kligman, A. M. : *J. Am. Acad. Dermatol.*, **1**, 35(1979).
- Login, R. B. : H.A.P.P.I., No. 9, 56(1984).
- Login, R. B., Waieie, I. L. and Otterson, R. J. : U.S.P., No. 4,515,721(1985).
- JIS K 3362(1990) “合成洗制 試驗方法”
- 화장품 원료기준, 보건사회부, 일반시험법, 제20항, 제1법(1986).
- Ross, J., and Miles, G. D. : *J. Phys. Chem.*, **48**, 280(1944).
- Borghetty, H. C. and Bergmn, C. A. : J.A.O.C.S., **27**, 88(1950).
- Ginn, M. E., Davis, G. A, and Jungermann, E. : J.A.O.C.S., **4**, 317 (1966).
- Morrison and Boyd : *Organic Chemistry*, 4th, 830(1983).
- Preston, W. C. : *J. Phys. Collid Chem.*, **52**, 84(1966).
- Sata, N. and Tyuzyo, K. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 177(1953).
- Nutting, G. C. Long, F. A. and Harkin, W. D. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1492(1940).
- Stirton, A. J., Smith, F. D. and Weil, J. K. : *Ibid.*, **42**, 114(1965).
- Noble, W. R., Bistline, R. G. and Linfield, W. M. : S.C.C.S., **48**, 38(1972).
- Bristline, R. G. Stirton, A. J, Weil, J. K. and Maurer, E. W. : J.A.O.C.S., **34**, 516 (1957).
- Gruntfest, I. J. : J.A.O.C.S., **26**, 236 (1949).
- 西一郎, 今井恰知郎, 笠井正滅, 産業圖書, 界面活性制便覽.