

## 1,3-디옥산을 함유한 분해성 계면활성제의 합성의 및 계면 특성

김치희 · 노윤찬\* · 김유옥\*\* · 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과  
\*연세대학교 산업기술연구소 화학공학부  
\*\*동양공업전문대학 화학공학부

## Synthesis of Surface Active Properties of Destructible Surfactants with 1,3-Dioxane

Kim, Chi-Hoi · Roh Yun-Chan\* · Kim Yu-Ok\*\* · Nam, Kie-Dae

Kim, C. H. · Roh Y. C.\* · Kim Y. O.\*\* · Nam, K. D.

*Dept. of Indu. Chem. Chungbuk Nat. Univ., Cheongju*  
*\*Dept. of Chem. Yonsei Univ., Rese. Insti., Seoul*  
*\*\*Dept. of Chem. Engi., Dongyang Industrial College, Seoul*

(Received Oct., 15, 1996)

### ABSTRACT

In acid-catalyzed acetal cyclization of long aliphatic aldehydes ( $R=n-C_7H_{15}$ ;  $n-C_9H_{19}$ ;  $n-C_{11}H_{23}$ ) with 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane, 2-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxanes were obtained. The final products, sodium 2-alkyl-5-(sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes, were synthesized successfully in the reaction of three kinds of intermediates with 1,3-propanesultion in the presence of sodium hydride. These compounds were a new group of destructible surfactants which were readily hydrolyzed and oxidized in natural water reservoirs. Physical properties of these new compounds involved some surface properties such as Krafft point ( $K_p$ ), critical micelle concentration ( $cmc$ ), surface tension of aqueous solutions near  $cmc$  ( $\gamma_{min}$ ), foaming power, emulsion power and hydrolysis properties were determined.

The destructible surfactants containing 1,3-dioxane ring were synthesized to about  $85 \pm 5.5\%$  yield. The  $cmc$  values of the compounds by ring method were assumed to  $0.5 \sim 5.0 \times 10^{-3} mol/L$  range and surface tensions at  $cmc$  were  $29.5 \sim 33.0 dyne/cm$  respectively at  $25^\circ C$ . The foaming power and foam stability were  $170 \sim 230 mm$  and  $52 \sim 135 mm$  respectively at  $1 \times 10^{-2} mol/L$ , foam was occurred rarely below  $1 \times 10^{-3} mol/L$ . The emulsion property of liquid paraffin was better than that of soybean oil. For hydrolysis property with  $ph$  and time, these compounds were decomposed within about 200 minutes at  $ph 1 \sim 2$ . Hopefully these compounds are expected to be a good O/W emulsifier that have decomposability in acid and may be used in the process which do not need foaming.

## I. 서 론

최근 부가가치성이 크면서도 고기능화된 계면활성제, 즉 기본적인 계면활성과 더불어 그 응용 분야에 맞는 특수한 기능을 가진 계면활성제가 요구되고 있다. 이러한 새로운 특수형 계면활성제는 현재 여러 분야에서 요구되는 성능을 갖는 특성분자화합물의 기능성 부분을 계면활성제에 도입한 형태의 화합물들이다. 한편 기존의 계면활성제의 적당한 연결부를 이용한 형태의 계면활성제는 한 분자안에 2개의 친수부와 2개 이상의 소수부를 가짐으로서 분자내 소수성 작용을 크게 하여 미셀형성 능력과 표면장력 저하 능력이 향상되었다는 보고가 있다.<sup>1-3)</sup>

이러한 특수형 계면활성제 중의 하나인 분해성 계면활성제는 간단한 물리적 또는 화학적 처리에 의해 분해되어 그 계면활성제 기능이 상실되기 때문에 고순도 제품의 개발, 자원의 재이용 또는 폐수처리 등의 관점에서 주목받고 있다. 즉, 계면활성제는 미셀반응 및 유화중합 등의 유기합성에 널리 사용되고 있다.<sup>4,5)</sup>

일반적인 유화중합법에 의한 합성은 안정성을 증대시키기 위해 유화제를 넣고 물속에서 유화시킨 상태에서 중합반응을 행하는 방법으로서 현재 사용하고 있는 계면활성제는 반응 후에도 에멀전 상태를 유지하고 있기 때문에 그 다음 단계에서 또는 목적물의 회수단계에서 문제가 발생하는 경우가 있고, 그 화학적 구조가 미생물에 의한 분해에 장시간이 소요되므로 수질오염과 하천의 부하량의 원인이 될 수 있으므로 간단한 처리에 의하여 제거할 수 있는 유기물의 제거가 점차 늘어가고 있다.

분해성 계면활성제에는 pH분해형, 광분해형, 열분해형 등이 있으나, 그 중에서도 수용액의 pH를 조절함으로써 그 거동을 조절할 수 있는 아세탈 유도체, 실리콘 유도체 및 disulfide 유도체류의 pH분해성 계면활성제가 주류를 이루고 있다. 분해성 계면활성제는 간단한 물리화학적 처리에 의해 분해되어 그 계면활성이 상실되는 특성이 있으며 탄화수소 사슬에 대한 생화학적  $\beta$ -산화반응에 의해 중간물질인 알데히드로 아세탈부분이 가수분해되는 물질들이다.<sup>6-8)</sup>

술폰화된 폴리옥시에틸렌 계면활성제들은 음이온성과 비이온성 계면활성제의 특성을 동시에 갖고 있으며

로 폴리옥시에틸렌기가 갖고 있는 화학적 특성 때문에 널리 사용되고 있다.<sup>9)</sup> 폴리옥시에틸렌 음이온성 계면활성제의 표면특성과 열역학적 특성은 폴리옥시에틸렌기에 있는 에테르의 산소원자와  $\text{Na}^+$ 이온과의 상호작용에 의한 결과이다.<sup>10)</sup> 그 결과 알칼리 금속의 양이온은 술폰화된 5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxane 유도체의  $\text{Na}^+$ 이온과 아세탈기에 있는 두 개의 산소원자와 착물이 형성될 수 있고, 고리형 아세탈 형태의 음이온성 계면활성제에 대해 부분적으로 양쪽성 계면활성제의 특성도 가질 수 있다. 1,3-dioxane 고리를 함유한 새로운 분해성 계면활성제를 합성하기 위하여 n-octanal, n-decanal, n-dodecanal인 고급지방알데히드와 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane인 폴리올을 사용하여 중간 생성물인 세 종류의 2-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxanes을 합성하고, 분리 정제하여 화학적 구조의 규명 및 표면장력, 유화력, 기포력 등의 계면성을 비교·검토하여 유화중합 공정에서 유화제를 제거할 때 pH를 조절하여 고순도의 제품을 얻기 위한 공업적 응용성의 기초 자료로 이용하고자 한다.

## II. 실험방법

### 1. 시약 및 장치

출발물질인 고급지방 알데히드류인 n-octanal, n-decanal, n-dodecanal 및 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane은 Aldrich제 특급시약을 사용하였다. 그 밖의 유기용매 및 시약들은 일급 및 특급을 사용하였고, 증류수는 2차 이온수를 사용하였다. 술폰화된 분해성계면활성제를 제조하기 위한 합성 장치는 온도계, 적가깔대기, 질소도입관, Dean and Stark separator 및 건조 염화칼슘관이 달린 환류냉각기를 부착시킨 500mL의 4구 플라스크를 로타맨틀내에 장치하고 반응효율을 높이기 위해 Hisberg stirrer교반기로 교반하였다.

### 2. 2-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxane류의 합성

Hannig<sup>11)</sup> 등의 합성방법에 따라 플라스크에 100 mL의 톨루엔을 가하고 8.04g(0.06mol)의 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane을 용해시켜, 0.1g의

p-toluenesulfonic acid를 가한 후 9.20g(0.05mol)의 alkylaldehyde을 서서히 적가시키고, Dean & Stark 장치로 반응 중 생성된 물을 톨루엔과 공비점 혼합물로 효과적으로 제거하면서 반응시켰다. 생성물을 상온 냉각 후 2wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 200mL와 증류수 200mL로 각각 2~3회 세척하였다. 세척한 후 분리된 유기용매층은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 생성물을 판크로마토그래피에 의해 분리하여 다음과 같은 화합물을 합성하였다.

2-heptyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1, 3-dioxane[HD]

2-nonyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1, 3-dioxane[ND]

2-undecyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1, 3-dioxane[UD]

### 3. Sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1, 3-dioxane류의 합성

200mL의 벤젠에 1.30g(0.12mol)의 NaH를 현탁시킨 후 서서히 2-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxane을 적가하고 3시간 동안 교반 환류반응을 시킨 후 1,3-propanesultone을 현탁용액에 적가하고 6시간 동안 교반 환류반응시킨 후 벤젠을 감압증류에 의해 분리하고 생성물은 에탄올로 재결정하여 다음과 같은 백색고체 화합물을 얻었다.

sodium 2-heptyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane[SHD]

sodium 2-nonyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane[SND]

sodium 2-undecyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane[SUD]

### 2. 구조 분석

합성한 생성물들을 판크로마토그래피를 사용하여 순수한 물질로 분리하였다. 즉, 판크로마토그래피는 30×400mm 유리관을 사용하였고, 충전물은 Silica gel 60G 300m를 고정상으로 이용하였으며 이동상의 전개용매는 n-butanol-xylene(4:6, v/v)을 이용하였다. 이동상의 유속은 5mL/min으로 하였고, 10mL씩 분할하여 얻은 시료에 대하여 얇은 막 크로마토그래피를 행하였다.

얇은 판은 E. Merck제(Silica gel 60G, 0.25mm, 20×20cm)를 이용하여 시료를 분석하기 위해 사용하였다. 또한 반응생성물의 화학적 구조를 확인하기 위해서 carbonwax 20M인 칼럼과 질소가스를 이용한 GLC를 사용하였다.

합성한 2-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxane류의 중간물질과 sodium 2-alkyl-5(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane류인 최종생성물에 대한 적외선 스펙트럼은 FT-IR(Bomen Michelson series) 적외선 분광광도계를 사용하여 얻었다. 수소 핵자기공명 스펙트럼은 FT-NMR(Gemini 300MHz)를 사용하였고, 내부표준물질로서 TMS를 사용하였으며 시료에 대한 용매는 중간물질에 CDCl<sub>3</sub>를 사용하였고 최종물질에는 D<sub>2</sub>O를 사용하였다. 또한 원소분석은 Carlo Erba Instrument EA 1,108(He:100mL/min., O<sub>2</sub>:29mL/min., Temp.:1000°C)을 사용하여 측정하였다.

### 5. 생성물의 계면성

3의 방법으로 합성된 3종의 생성물의 표면장력 측정은 모든 시료를 10<sup>-5</sup>~10<sup>-1</sup>mol/L농도 범위의 수용액에 대하여 KS-M 0001의 Ring Method로 25°C에서 측정하였다.

Krafft point 측정은 시료 각각 약 1g씩을 취하여 온도계를 장치한 100mL용량의 시험관에 넣고 증류수를 채워 100mL로 하여 항온수조에 정치시킨 후 서서히 온도를 올려 갑자기 맑아지는 온도를 측정하였다.

기포력 및 그의 안정성 측정은 ASTM D 1173~53의 규정에 따라 Ross-Mile<sup>12)</sup>법에 의하여 30°C에서 각각의 시료 10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup>mol/L 농도범위의 수용액에 대하여 측정하였다. 기포안정성은 semi-micro TK 법<sup>13)</sup>에 의해 10분 후의 거품의 높이를 측정하였다.

최종 생성물에 대한 가수분해 실험은 pH에 의존하는 알데히드의 양을 GLC로 측정하였다. GLC의 표준물질로는 p-xylene(10.6mg)을 사용하였다. 이 혼합물을 25°C에서 교반하고 일정 시간 후 알데히드 양을 GLC의 검량선에 의해 분해성을 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 2-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-

### dioxane류의 합성

술포화된 분해성계면활성제를 합성하기 위한 중간 물질인 2-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxane들은 얇은 막 크로마토그래피 및 관크로마토그래피에 의해 분리정제하였으며 수율 및 화학적 구조를 확인하기 위해서 기체-액체 크로마토그래피로 분석하였다. 그 결과 약간의 점도가 있는 무색의 액체 상태로 입체이성질체임을 확인할 수 있었다. 끓는 점, 수율 등의 물리적 특성치들은 Table 1에 나타났다.

### 2. Sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane류의 합성

2~3의 방법에 의해 얻은 최종생성물인 sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane류는 알칼리 또는 중성 보다는 산 조건하에서 주로 분해가 이루어지기 때문에 비극성 용매를 사용하였으며, 술폰화를 하기 위해 반응성이 우수한 NaH와 1,3-propanesultone를 사용하여 목적하는 sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane류를 합성하였다. 또한 Na염은 알콜에 녹지 않으므로 에탄올과 물의 혼합 용매로 먼저 미반응물을 제거한 후 에탄올로 재결정하였다. 최종생성물들의 특성치들은 Table 2에 나타났다.

### 3. 크로마토그래피 분석

TLC는 조작이 간단하고 우수한 분리능을 갖기 때문에 E. Stahl<sup>14)</sup>의 방법에 의해 표준화 된 이래 현재

모든 화학분야에서 필수적인 분석수단으로 널리 이용되고 있다.

전개용매로 n-butanol-xylene(4:6, v/v)을 이용하여 분리 정제하였고, 2~4의 방법으로 관크로마토그래피를 이용하여 분리한 것을 TLC를 사용하여 주 생성물의 반점을 확인하였다.

또한 GLC에 의해 확인할 결과 합성된 1,3-dioxane 유도체들은 잔류시간(retention time)이 매우 뚜렷한 물질이었고 2번 탄소의 알킬기 길이가 다른 세 가지 반응물 각각에 대해 짧은 잔류시간을 가진 생성물이 약 2:1의 비율로 나타났다.

2-isopropyl-5-hydroxymethyl-5-methyl-1,3-dioxane 이성질체에 대한 Eliel<sup>15)</sup> 등의 GLC연구 결과와 2-isopropyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxane의 잔류시간에 대한 Locsel<sup>16)</sup> 등의 짧은 잔류시간<sup>17, 18)</sup>을 갖는 것으로 나타났다. 또한 합성된 1,3-dioxane 유도체들의 <sup>1</sup>H-NMR spectra에 의한 분석결과는 GLC분석에 의해 얻은 결과를 입증하고 있다. 3종의 화합물에 대한 크로마토그래피 결과를 Table 3에 나타내었다.

### 4. 적외선 스펙트럼

중간 생성물과 최종 생성물 각각의 적외선 스펙트럼을 Fig. 1, 2에 제시하였다. 중간 생성물인 2-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxane류의 적외선 스펙트럼에서 알코올기는 3,290cm<sup>-1</sup>, 알킬기는 2,954cm<sup>-1</sup>, 알킬기 말단의 메틸기는 1,466cm<sup>-1</sup>, 알킬기의 -CH기는 2,920cm<sup>-1</sup>, 에테르 결합은 1,118,

Table 1. Physical properties of 2-n-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxanes

Comp'd	Formular	Appearance(25°C)	M. W.	b.p.(°C/mmHg)	Yield(%)
HD	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	Colorless Liquid	244	110/0.1	82.4
ND	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	Colorless Liquid	272	125/0.2	88.2
UD	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub>	Colorless Liquid	300	154/0.3	90.5

Table 2. Physical properties of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes

Comp'd	Formular	Appearance(25°C)	M. W.	m.p.(°C/atm)	Yield(%)
SHD	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> SO <sub>6</sub> Na	White Solid	388	163~165	81.7
SND	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> SO <sub>6</sub> Na	White Solid	416	164~168	81.5
SUD	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> SO <sub>6</sub> Na	White Solid	444	160~165	80.7

Table 3. Results of thin layer chromatography and gas-liquid chromatography

Comp'd	TLC analysis		GLC analysis	
	$R_f \times 100$	Diastereomer Ratio cis : trans	Retention Time(sec)	
			cis	trans
HD	88	2.77	86	109
ND	87	2.49	148	165
UD	87	2.32	267	335

- TLC developer ; n-butanol : xylene(4 : 6, v/v)
- Standard material ; diethylene glycol monoethyl ether
- GLC condition ; column ; Carbonwax 20M, initial temperature : 150°C, program rate : 5°C/min, injection temperature : 200°C, detection temperature : 200°C, detector : FID, carrier gas : N<sub>2</sub>

Table 4. Infrared absorption characteristic bonds of derivatives

Comp'd	Na	-OH	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	-CH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	C-O-C-O-C	C-S
HD	-	3289	2954	2920	1459	1390	-	1138 1040 975	-
ND	-	3290	2954	2921	1460	1389	-	1137 1040 975	-
UD	-	3290	2953	2923	1462	1390	-	1138 1039 972	-
SHD	3480	-	2914	2900	1446	1359	1213	1118 1053 975	886
SND	3482	-	2916	2903	1448	1360	1212	1118 1055 975	888
SUD	3481	-	2915	2901	1446	1358	1213	1117 1053 972	886

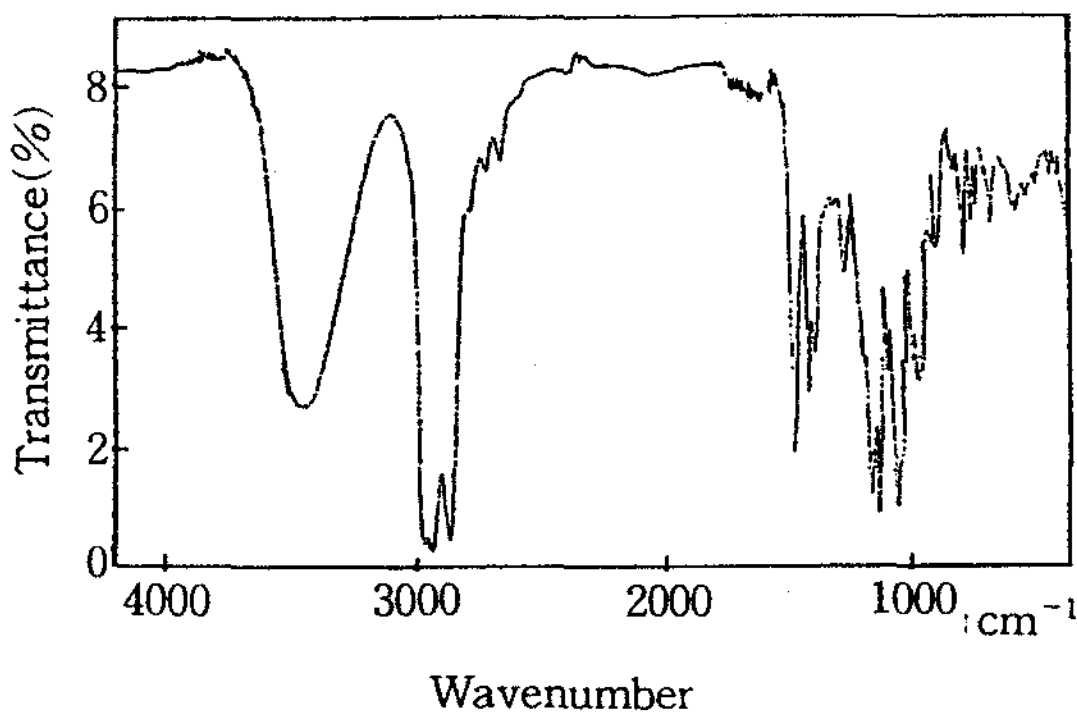


Fig. 1. FT-IR spectrum of 2-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxanes.

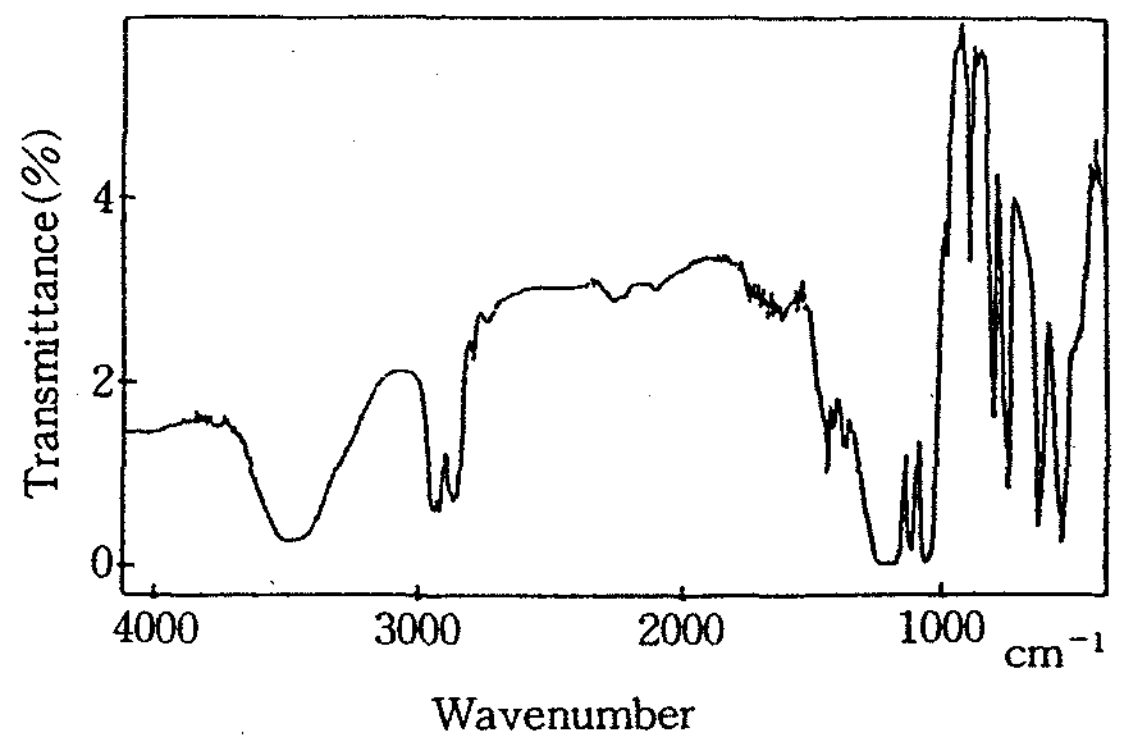


Fig. 2. FT-IR spectrum of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes.

1,040, 975cm<sup>-1</sup>에서 나타났다. 최종 생성물인 sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane류의 적외선 스펙트럼은 중간 생성물의 적외선 스펙트럼과 대체적으로 유사하나, 술폰산기가 1,212cm<sup>-1</sup>, C-S결합이 880cm<sup>-1</sup>에서 새로이

나타나고, 알킬기는 2,914cm<sup>-1</sup>, 알킬기 말단의 메틸기는 1,446cm<sup>-1</sup>, 알킬기의 -CH기는 2,900cm<sup>-1</sup>, 에테르 결합이 1,117, 1,053, 975cm<sup>-1</sup>에서 나타났으며 술폰산기와 C-S결합에 대한 스펙트럼 결과로부터 합

성을 확인하였다. Table 4에 중간 생성물과 최종 생성물과 최종 생성물의 적외선 스펙트럼을 정리하였다.

### 5. 수소핵자기 공명 스펙트럼

중간생성물과 최종생성물에 대한 chemical shift값의 비율은 각각의 수소원자수의 분포를 알 수 있으며 그 결과를 Table 5에 일괄 정리하였다.

중간물질에 대해  $\delta=0.87-0.92$ 와  $\delta=1.28-1.30$ 에서 에틸기,  $\delta=2.8$ 과  $\delta=3.28$ 에서  $\text{CH}_2\text{OH}$ 기가 나타났으므로 이 생성물이 이성체임을 확인할 수 있었다. 그리고  $\delta=3.81$ 과  $3.88$ 에서 1,3-dioxane 고리에 있는 2개의 메틸기가 나타났다. 5번 탄소와 에틸기의 흡수파장이 trans(1.23ppm)보다 cis(0.88ppm)가 높은 파장에서 흡수되었고  $-\text{CH}_2\text{OH}$ 는 trans이성질체(2.08ppm)보다 cis이성질체(3.28ppm)가 낮은 파장에서 흡수되었다. 따라서 이 생성물이 이성질체임을 알 수 있었다.

분해성계면활성제의 최종생성물은 중간물질의  $\text{CH}_2\text{OH}$ 에 반응한 1,3-propanesultone의 메틸기가  $\delta=2.03$ 과  $\delta=3.12$ 에서 나타났고 2번 탄소의 C-H부분이  $\delta=4.41$  부근에서 나타남으로서 술폰화 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

### 6. 원소분석

중간물질과 최종물질에 대한 원소분석 결과 99.5% 이상의 함량을 나타내었다. 이 결과를 Table 6에 나타내었다. 측정 결과 보정값과 이론값은 약간의 차이를 보였으나 중간물질에 대한 술폰화 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

### 7. 표면장력 특성

2~5의 방법으로 표면장력을 측정한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 알킬기가 undecyl이  $10^{-3}-10^{-4}$  mol/L 범위에서 29.5dyne/cm까지 표면장력을 저하

Table 5. Chemical shifts of  $^1\text{H-NMR}$  for reaction product

Comp'd	$\delta$ (Chemical shift)
HD	0.81(t, 3H), 0.87(q, 5H), 1.15(q, 2H), 1.21~1.25(m, 6H), 1.28(q, 5H), 1.60(q, 2H), 1.76(q, 0.5H), 2.21(s, 0.5H), 2.32(d, 1H), 2.08(s, 2H), 3.28(s, 0.5H), 3.43(d, 2H), 3.62(d, 1H), 3.79(s, 0.5H), 3.81(d, 2H), 3.88(d, 2H), 4.41(t, 1H)
ND	0.81(t, 3H), 0.87(q, 5H), 1.16(q, 2H), 1.21~1.25(m, 8H), 1.27(q, 5H), 1.59(q, 2H), 1.78(q, 0.5H), 2.20(s, 0.5H), 2.32(d, 1H), 2.80(s, 2H), 3.28(s, 0.5H), 3.43(d, 2H), 3.62(d, 1H), 3.79(s, 0.5H), 3.81(d, 2H), 3.88(d, 2H), 4.41(t, 1H)
UD	0.81(t, 3H), 0.87(q, 5H), 1.16(q, 2H), 1.21~1.24(m, 10H), 1.27(q, 5H), 1.59(q, 2H), 1.78(q, 0.5H), 2.20(s, 0.5H), 2.32(d, 1H), 2.08(s, 2H), 3.28(s, 0.5H), 3.43(d, 2H), 3.62(d, 1H), 3.79(s, 0.5H), 3.81(d, 2H), 3.88(d, 2H), 4.41(t, 1H)
SHD	0.81(t, 3H), 0.87(q, 5H), 1.15(q, 2H), 1.21~1.24(m, 6H), 1.27(q, 5H), 1.60(q, 2H), 1.77(q, 0.5H), 2.03(m, 4H), 2.21(s, 0.5H), 2.32(d, 1H), 2.74(m, 2H), 3.12(m, 4H), 3.28(s, 0.5H), 3.49(m, 2H), 3.62(d, 1H), 3.79(s, 0.5H), 3.81(d, 2H), 3.88(d, 2H), 4.41(t, 1H)
SND	0.81(t, 3H), 0.87(q, 5H), 1.15(q, 2H), 1.21~1.25(m, 8H), 1.28(q, 5H), 1.58(q, 2H), 1.78(q, 0.5H), 2.02(m, 4H), 2.20(s, 0.5H), 2.32(d, 1H), 2.74(m, 2H), 3.13(m, 4H), 3.28(s, 0.5H), 3.50(m, 2H), 3.62(d, 1H), 3.79(s, 0.5H), 3.81(d, 2H), 3.88(d, 2H), 4.41(t, 1H)
SUD	0.81(t, 3H), 0.87(q, 5H), 1.15(q, 2H), 1.21~1.24(m, 10H), 1.26(q, 5H), 1.58(q, 2H), 1.78(q, 0.5H), 2.02(m, 4H), 2.20(s, 0.5H), 2.32(d, 1H), 2.74(m, 2H), 3.13(m, 4H), 3.28(s, 0.5H), 3.50(m, 2H), 3.62(d, 1H), 3.79(s, 0.5H), 3.81(d, 2H), 3.88(d, 2H), 4.41(t, 1H)

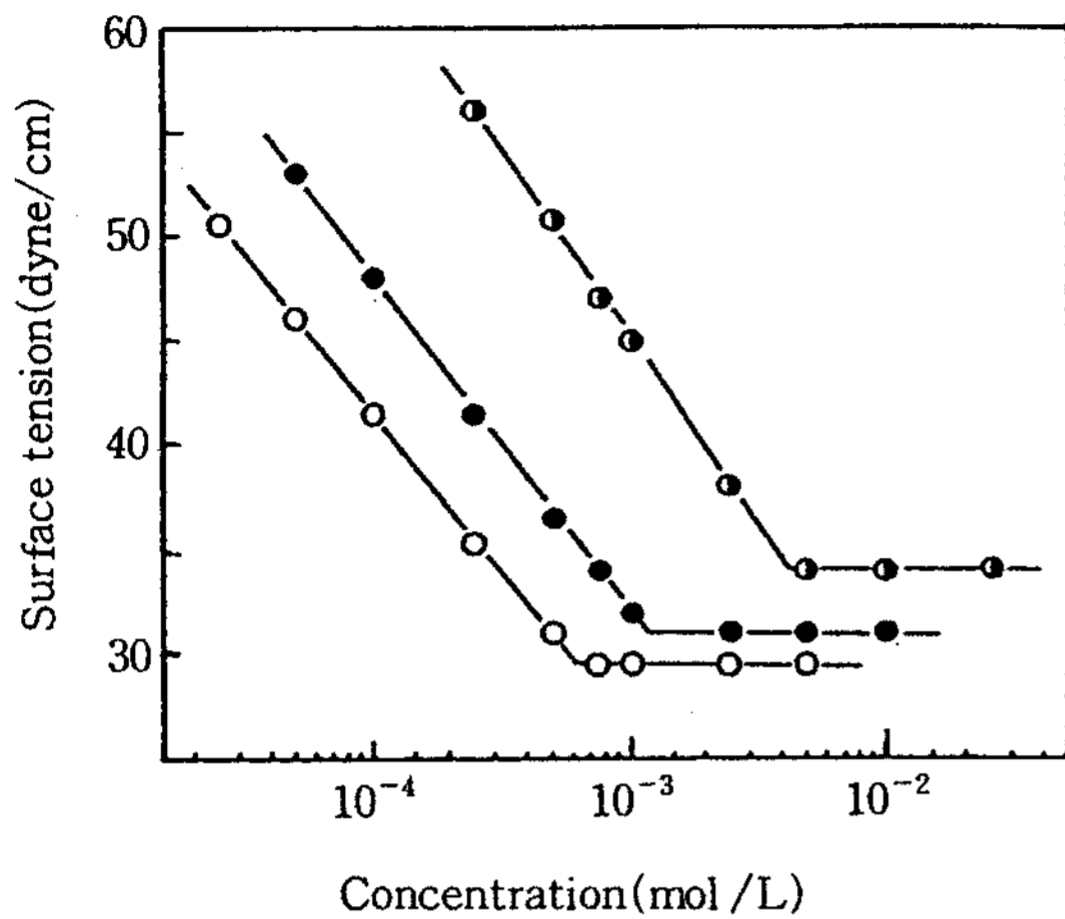


Fig. 3. Surface tension of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes at 25°C.

- : sodium 2-heptyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-nonyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-undecyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane

시켰고, nonyl과 heptyl은  $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ mol/L}$ 의 농도 범위에서 각각 31, 33 dyne/cm까지 표면장력을 저하시켰다. 또한 Fig. 3의 변곡점으로부터 구한 최종생성물에 대한 cmc는  $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 의 범위였고, 소수성 부분의 탄소수 증가에 따라 cmc는 감소하였으며 Gibbs 흡착식에 의한 계면에서의 분자당 흡착면적은  $1.00 \times 1.23 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{molecule}$ 이었다.

음이온계면활성제인 sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane류는 소수성 부분의 탄소수와 1,3-dioxane고리 그리고 5번 탄소에 있는 에틸기와 메틸기들에 의해 소수성 부분이 커져 표면장력 저하능 및 흡착면적이 증가된 것으로 생각된다. 따라서 2, 5번 위치의 탄소수를 조절함으로써 우수한 계면성을 갖는 생성물을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

8. 기포력 및 기포안정성

계면활성제에 의한 기포의 생산 및 생성과정은 확실하게 밝혀지지 않는 않지만 유화과정<sup>19)</sup>시 기포가 많은 문제점 등을 야기시키므로 기포력 및 기포안정성 실험은 매우 중요한 기본 특성치이다. 기포력 및 기포안정

Table 6. Elemental analysis of reaction products

Comp'd	Formular	Elementary analysis					
		Found			Cal'd		
		C	H	S	C	H	S
HD	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	69.4	10.8	—	68.8	11.4	—
ND	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	70.5	11.7	—	70.6	11.8	—
UD	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub>	72.2	11.8	—	72.0	12.0	—
SHD	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> SO <sub>6</sub> Na	52.9	8.0	8.2	52.6	8.5	8.2
SND	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> SO <sub>6</sub> Na	54.9	8.5	7.8	54.8	8.9	7.7
SUD	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> SO <sub>6</sub> Na	56.6	8.9	7.5	56.8	9.2	7.2

Table 7. Surface active properties of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes

Comp'd	T <sub>Kp</sub> (°C)	cmc · 10 <sup>3</sup> (mol/L)	γ <sub>mc</sub> (dyne/cm)	Γ <sub>Max</sub> 10 <sup>b</sup> (mol/m <sup>2</sup> )	A · 10 <sup>18</sup> (m <sup>2</sup> /molecule)	HLB
SHD	—	4.3	33.0	1.7	1.0	14
SND	12.0	1.2	31.0	1.4	1.2	13
SUD	25.5	0.7	29.5	1.3	1.2	12

성의 측정결과를 Fig. 4, 5에 나타내었다. Ross-Miles법에 의한  $10^{-2}$ mol/L의 sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane류에 대한 기포력은 170~230mm 범위였고, 10분후의 기포력은 52~135mm 범위에 있었다.

Undecyl과 nonyl 유도체는 기포력이 우수하였으며 heptyl의 경우 기포력이 다소 떨어졌고, 기포 안정성은 undecyl이 가장 우수하였으며 nonyl의 경우는 안정성이 비슷하였으나 heptyl의 경우는 기포력이 급격히 떨어졌다. 이는 알킬사슬의 길이와 5번 탄소 위치의 에틸기와 메틸기에 의한 소수성 때문에 heptyl의 경우 기포안정성이 급격히 떨어진 것으로 생각된다. 또한  $10^{-3}$ mol/L 이하의 농도에서는 미셀이 형성되는 과정이기 때문에 기포가 거의 생성되지 않은 것으로 생각된다. 따라서 기포 생성을 억제 공정에서 소포제로서의 사용이 기대된다.

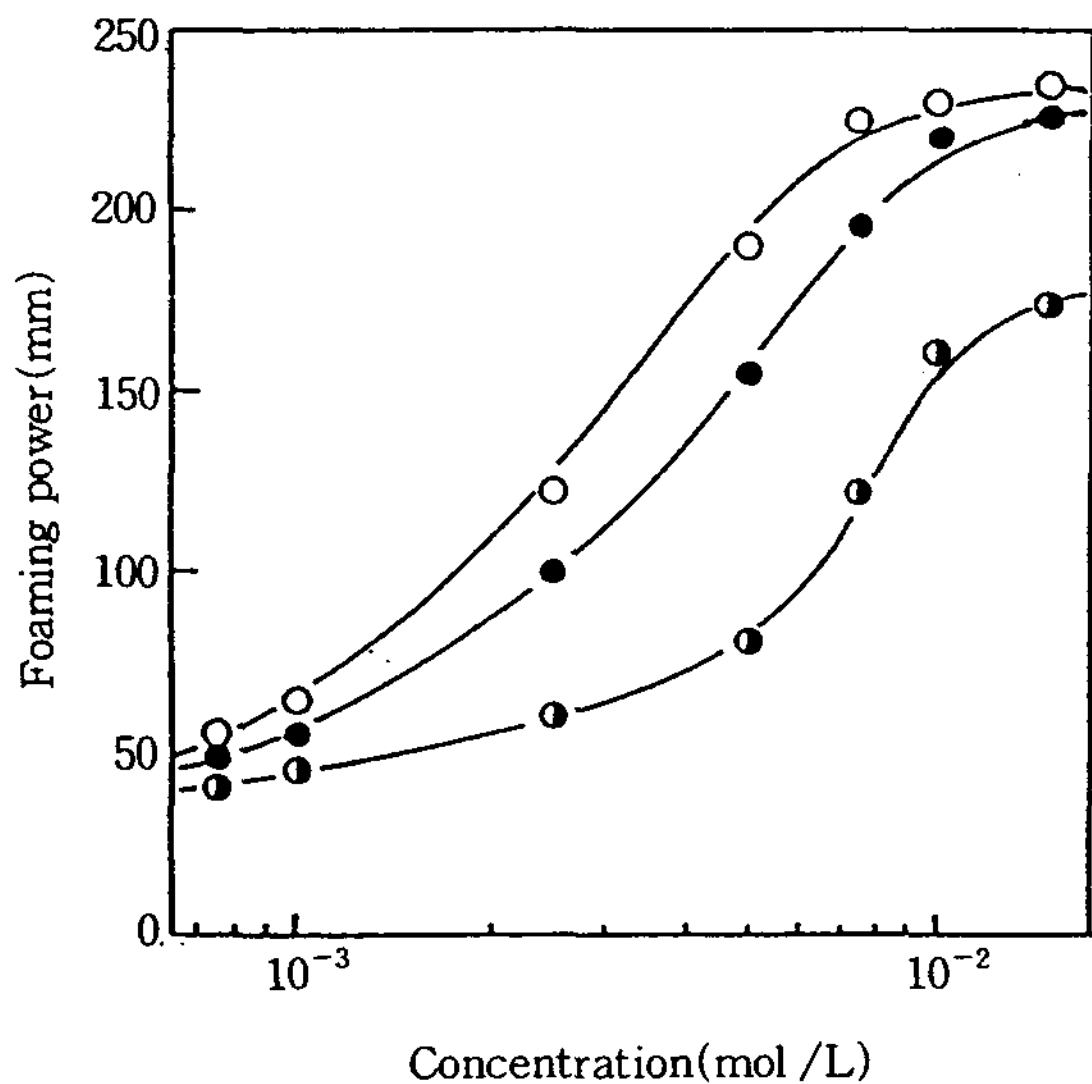


Fig. 4. Foam heights vs. concentration of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes at 30°C.

- : sodium 2-heptyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-nonyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-undecyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane

9. 유화력 및 유화안정성

유화란 한 액체가 미세한 입자형태로 다른 액체에 분산된 상태를 말하며 수용액내 유기용매가 분산되어 있는 형태를 O/W형이라 하며, 역으로 유기용매에 수용액이 분산되어 있는 형태를 W/O형이라 한다. 유화의 안정성은 분산상과 연속상의 상분리가 일어나는 시간을 측정하여 평가할 수 있다. 제조된 최종 생성물 3종에 대한 유화력 측정결과는 Fig. 6, 7에 나타내었다. 유동파라핀에 대한 유화력은 1시간 후 20~38% 정도 분리가 일어났고, 3시간 이후부터는 29~42% 정도 분리가 일어났다. 또한 대두유에 대한 유화력은 26~43% 정도 분리가 일어났고, 3시간 이후부터는 31~48% 정도 분리가 일어났다. 측정결과 undecyl과 nonyl의 경우 유동파라핀보다는 대두유에 대해 비슷하였으나 heptyl의 경우는 유동파라핀보다는 대두유에 대한 유화력이 다소 떨어짐을 볼 수 있었다. 유동파라핀과 대두유에 대한 최종 생성물의 유화안정성은 유

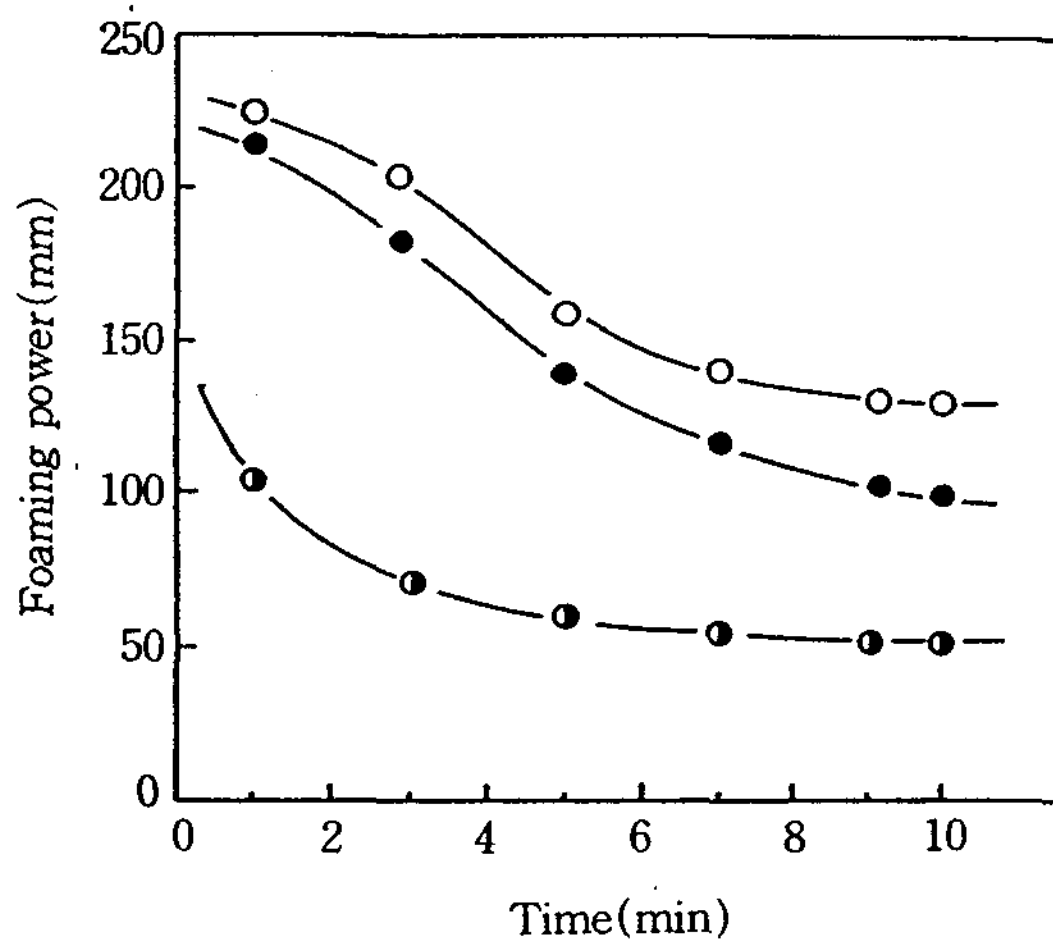


Fig. 5. Foaming power and stability of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes by TK-method at 30°C.

- : sodium 2-heptyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-nonyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-undecyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane



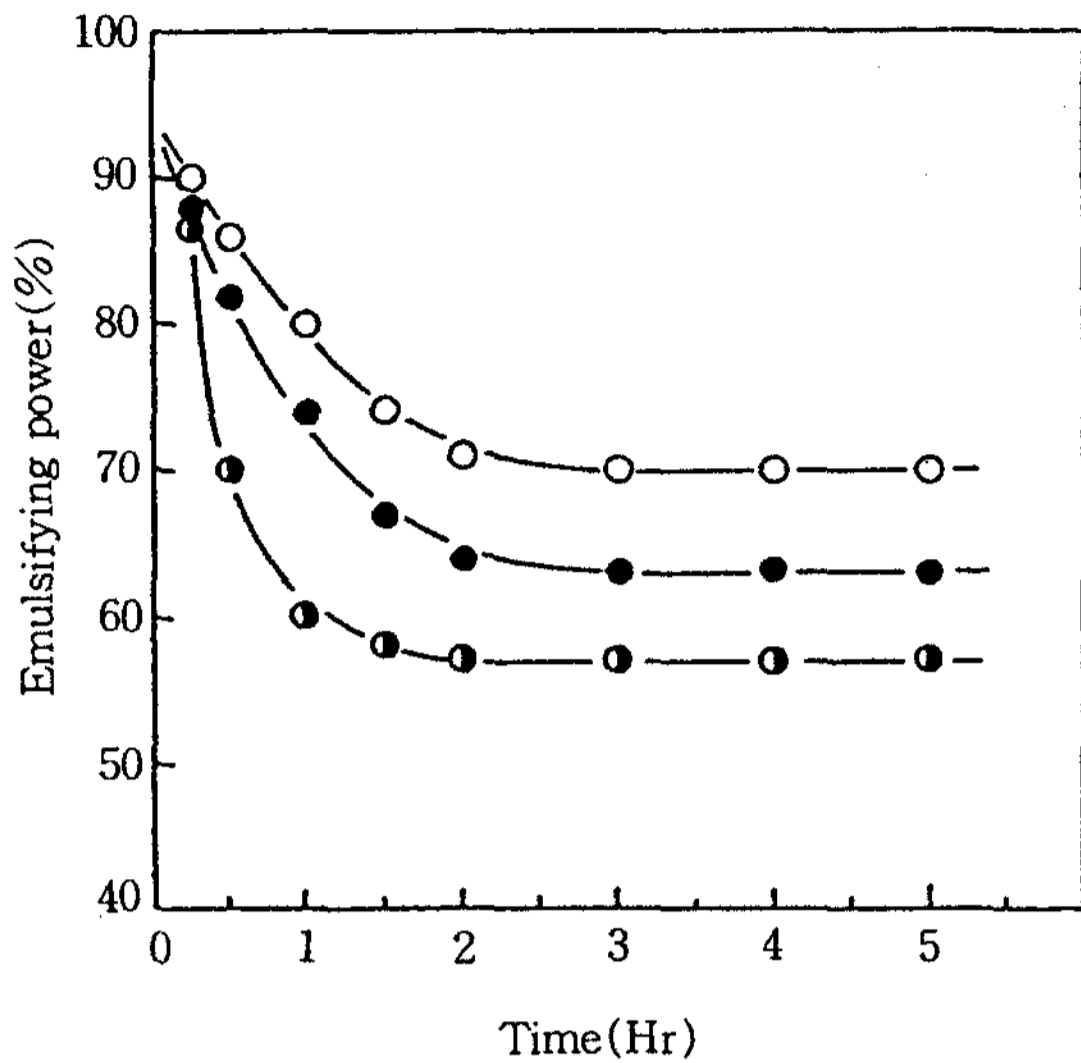


Fig. 6. Emulsifying power of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes liquid paraffin at 30°C.

- : sodium 2-heptyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-nonyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-undecyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane

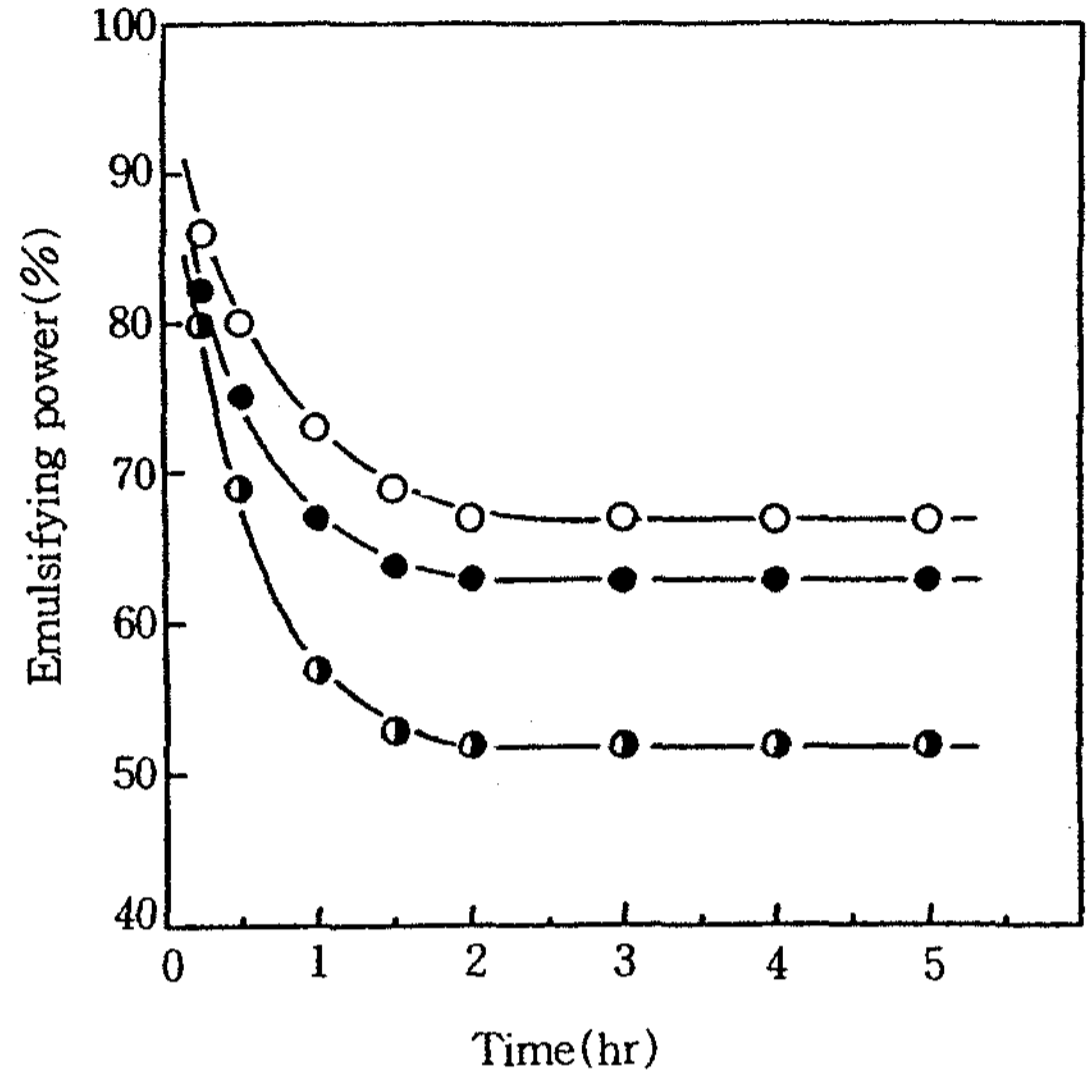


Fig. 7. Emulsifying power of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes for soybean oil at 30°C.

- : sodium 2-heptyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-nonyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-undecyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane

동파라핀이 다소 양호하였다. 이는 1,3-dioxane 고리와 5번 탄소의 에틸기 및 메틸기 등에 의한 소수성 특성에 의해 유동파라핀과 대두유에 대한 유화력의 차이를 볼 수 없었던 것으로 생각된다. 따라서 광물성 기름과 식물성 기름에 대한 유화력이 비슷하므로 사용에 대한 폭이 넓을 것으로 기대되며 또한 HLB값이 12~14 범위이므로 O/W형 에멀전을 요구하는 유화중합공정의 유화제로서 사용이 가능하다.

10. 가수분해 특성

1,3-dioxane 고리를 함유한 3종의 분해성 계면활성제는 소수부분과 친수부분이 산성하에서 매우 민감한 아세탈 결합으로 연결되어 있으므로 가수분해가 가능하다. 따라서 3종의 최종생성물에 대한 가수분해 측정 실험은 1,3-dioxane 고리를 함유한 분해성 계면활성제를 산성하에서 일정시간 동안 가수분해시킨 후 생성되는 알데히드의 양을 GLC로 측정하여 결정하였다.

계면활성제의 농도는 cmc농도 이상인 20mmol/L를 사용하였고, HCl 수용액의 농도범위는 pH 1~2 정도에서 가수분해성을 측정하여 그 측정결과를 Fig. 8~10에 나타내었다.

HCl 수용액의 농도변화에 따른 최종생성물의 가수분해성에 대한 측정 결과를 보면 heptyl의 경우 45~90분에서 완전히 가수분해되었으며 nonyl과 undecyl은 각각 90~150, 120~180분에서 가수분해되었다.

한편, 화합물의 구조에 에테르 결합이 많을수록 가수분해 속도가 증가할 것으로 생각된다. 따라서 2, 5번 탄소 위치의 탄소수와 에테르 결합을 조절함으로써 좀더 우수한 계면성과 가수분해성을 갖는 생성물을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 유화 중합과 같은 공정에서 유화제를 제거할 때 pH를 조절하여 고순도의 제품을 얻을 수 있어 그 공업적 응용성이 높을 것으로 기대된다.

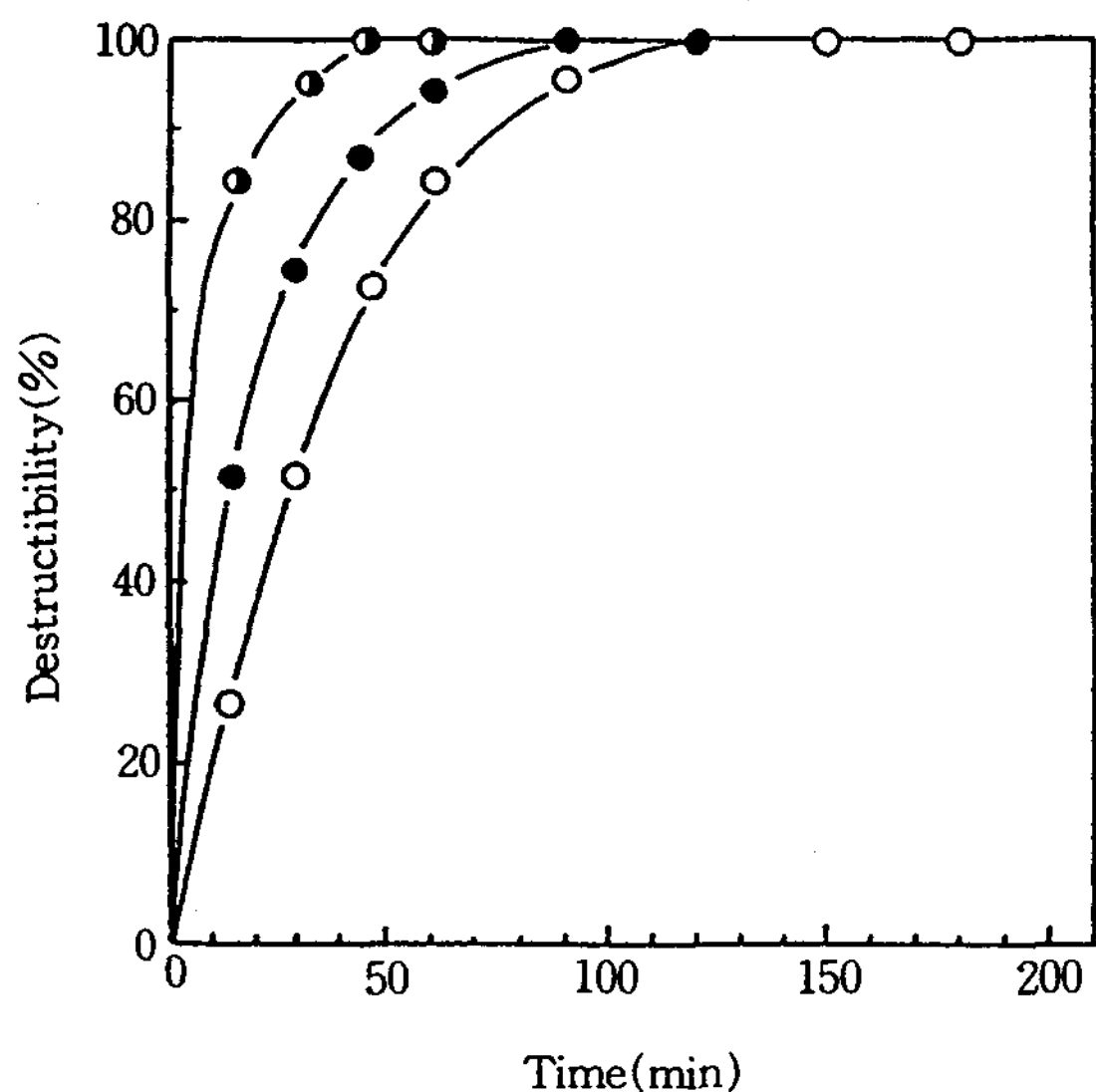


Fig. 8. Destructibility of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes at pH 1(25°C).

- : sodium 2-heptyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-nonyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-undecyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane

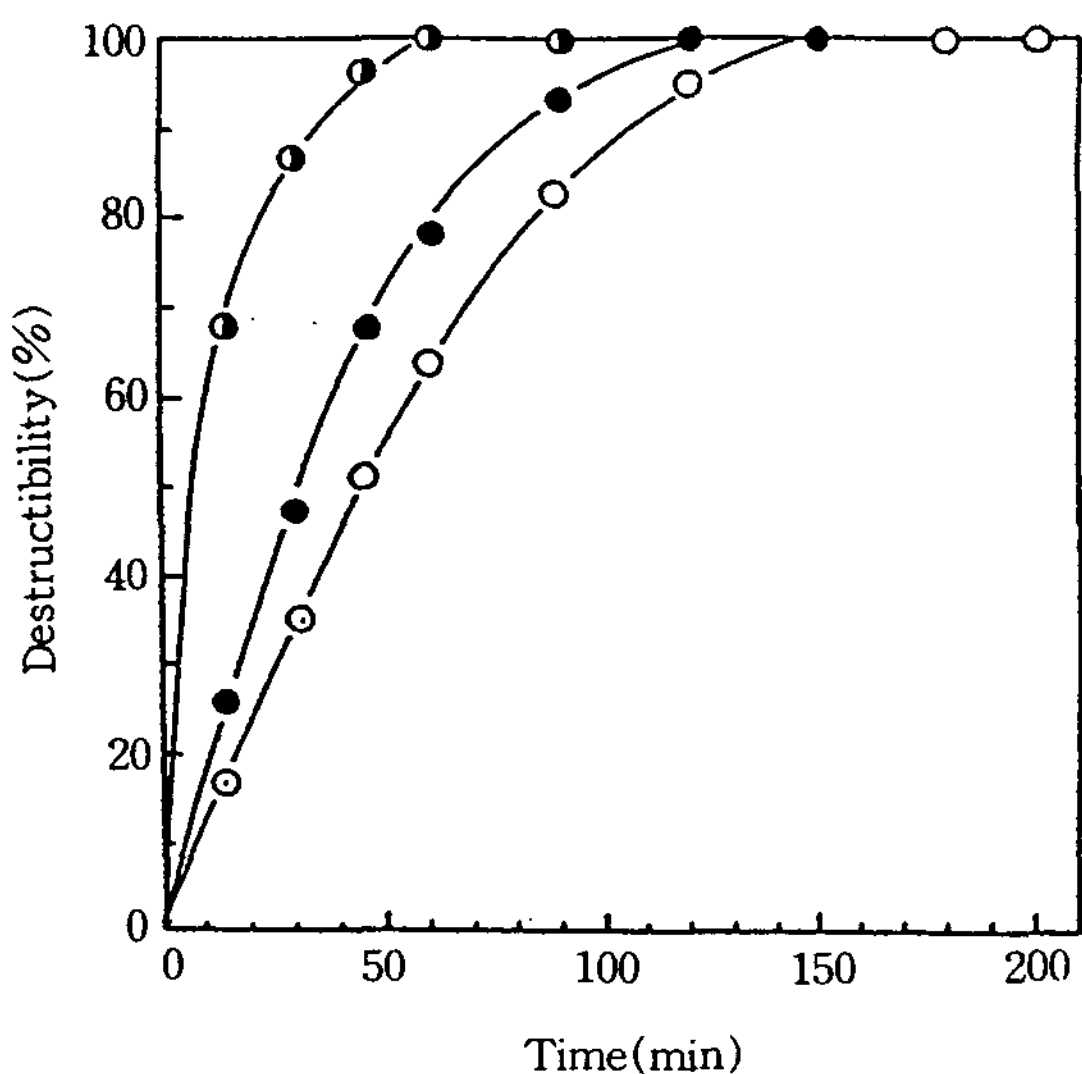


Fig. 9. Destructibility of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes at pH 1.5(25°C).

- : sodium 2-heptyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-nonyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-undecyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane

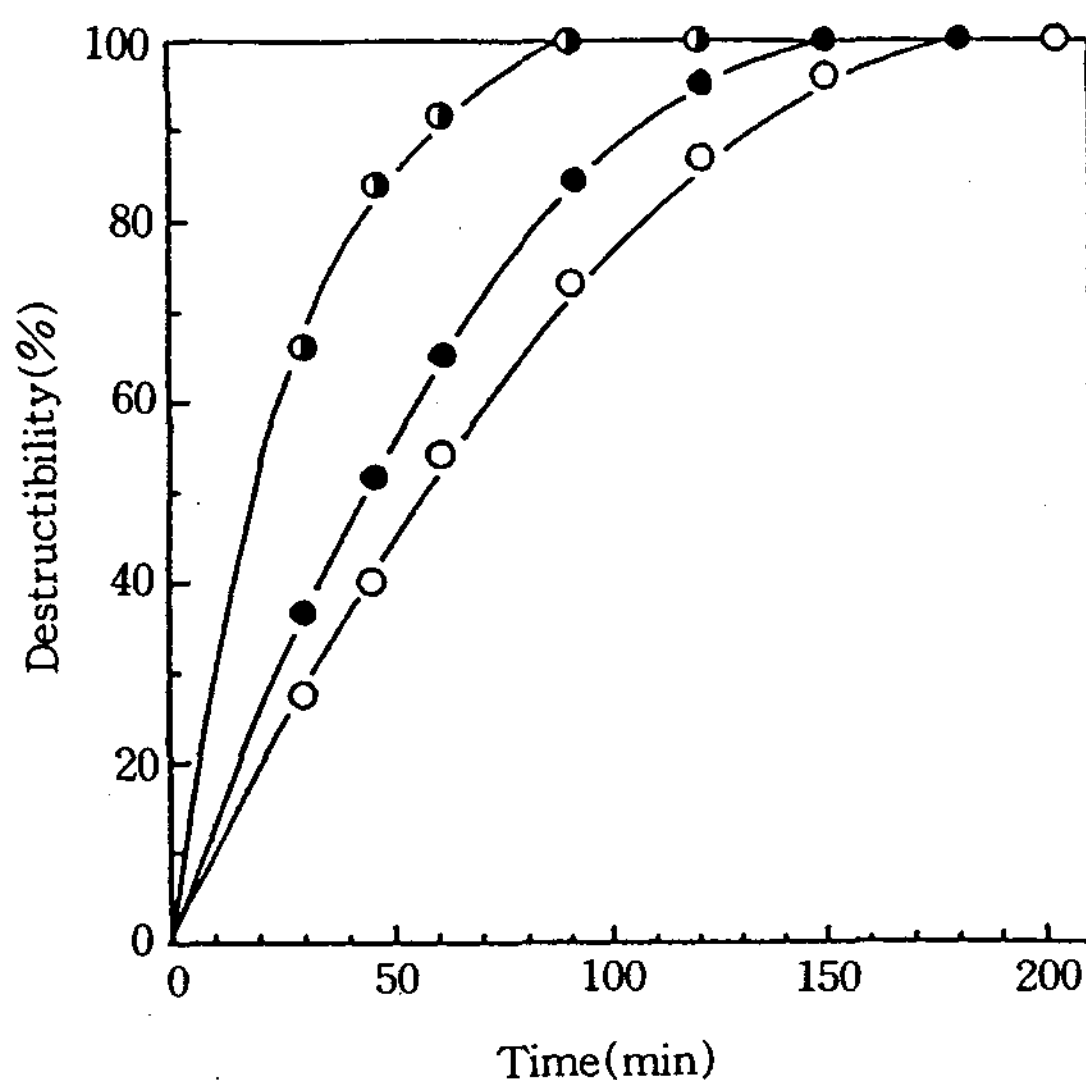


Fig. 10. Destructibility of sodium 2-alkyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxanes at pH 2(25°C).

- : sodium 2-heptyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-nonyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane
- : sodium 2-undecyl-5-(1-sulfonated-propyl-ether-methyl)-5-ethyl-1,3-dioxane

#### IV. 결 론

1) 알킬알데히드와 폴리올인 1, 1, 1-tris(hydroxymethyl)propane과의 아세탈 결합에 의한 고리화 반응에 의해 중간물질인 2-alkyl-5-hydroxymethyl-5-ethyl-1,3-dioxane 3종을 합성하였고, 중간생성물을 sodium hydride와 1,3-propanesulton과 반응시켜 최종생성물인 sodium 2-heptyl-5-(1-sul-

fonatedpropylethermethyl)-5-ethyl-1,3-dioxane  
을 81%의 순도로 얻었다.

2) 최종생성물들의 cmc는  $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$  mol/L의 범위로 추정되었고 측정된 표면장력값은 29.5~33 dyne/cm 범위였으며, 공기-계면활성제 수용액의 표면에서 한 분자당 흡착면적은  $1.00 \sim 1.23 \times 10^{-18}$  m<sup>2</sup>/molecule이었다.

3) 기포력과 기포안정성은 양호하였으나  $10^{-3}$  mol/L 이하의 농도에서는 오히려 기포가 거의 생성되지 않으므로 역포제로서의 사용이 기대된다. 또한 가수분해 특성은 pH 1~2에서 200분 내에 완전히 분해가 이루어져 유화중합 공정 및 pH의 조건에 따라 우수한 유화제로서 이용이 가능할 것으로 기대된다.

## 문 헌

- Zhu, Y.-P., Masuyama, A. And Okahara, M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 457(1990).
- Zhu, Y.-P., Masuyama, A. And Okahara, M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 268(1991).
- Jayasuriya, N., Bosak, S. and Regan, S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5844(1990).
- Fendler, J. H. and Fendler, E. T. : "Catalysis in Micellar and Macro molecular", Academic press, New York(1975).
- Weber, W. P. and Gokel, G. W. : "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlage KG, Berlin(1977).
- Yamamura, S., Nakamura, M., Takeda, T., and Tanaka, T., *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **40**, 104(1991).
- Piasecki, A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 639(1992).
- Kida, T., Yurugi, K., Masuyama, A., Nakatsuji, Y., Ono, D., and Takeda, T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 773(1995).
- Minero, C. E. Pramauro, E. Pelizzaetti, V. Degiorgio and Corti, M., *J. Phys. Chem.*, **90**, 1620(1986).
- Dahanayake, M., Cohen, A. W. and Rosen, N. *T. Ibid*, **90**, 2413(1986).
- Hannig, E., and Wilhelm, H., *Pharmazie*, **24**, 32(1969).
- Davis, P., *2nd Inter. Congress of Surface Activity*, **1**, 426(1957).
- Kester, E. B., U. S. patent 2,463,779(1949).
- Stahl, E., *Chemiker-Z.*, **82**, 323(1958).
- Eliel, E. L., and H. D. Banks, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 171(1972).
- Locsei, V., Chirila, T., and Csunderlik, C., *Bull. Stiint. The. Inst. Politehnic Timisoara, Ser. Chim.* **24**, 102(1979).
- Gelas, J. *Bull. Soc. Chim. France* 2341(1970).
- Piasecki, A., and Burczyk, B., *Pol. J. Chem.* **54**, 367(1980).
- Rosen, M. J. In *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd edn., Jhon Wiley & Sons, New York, 1989, 304.