

# N-Acyl Taurates의 환경친화적인 제조공정 개발 및 이의 물성 연구

박지나 · 송아람 · 정용우 · 배재훈† · 지홍진<sup>1</sup> · 임호<sup>1</sup>

수원대학교 화학공학과, 일심정밀화학(주)<sup>1</sup>

(접수일자 : 2005. 4. 2 / 채택일자 : 2005. 5. 12)

## Development of Environmental-friendly N-Acyl Taurates Manufacturing Process and Evaluation of their Physical Properties

Ji Na Park, Ah Ram Song, Yong Wu Jeong, Jae Heum Bae, Heung Jin Ji<sup>1</sup>, Ho Lim<sup>1</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Suwon,

Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-shi, Kyunggi-do 445-743, Korea

ILSHIM Fine Chemical Co., Ltd.<sup>1</sup>, 25 Daemyong-ri, Daegot-myon, Gimpo-shi, Gyonggi-do KOREA.

### 요 약

기존 공정에 비하여 오염물 발생이 적고 수율이 60 % 이상의 환경친화적인 새로운 N-acyl taurate 단일축합공정을 개발하였다. 개발된 공정의 최적 운전조건은 석유계 정제유인 parasol 123 용매와 반응촉매로 sulfone 산계 촉매와 인산계 촉매의 혼합촉매를 사용할 때 반응온도가 210 ~ 230 °C이며 반응시간이 6 ~ 9시간 이었다. 이렇게 제조된 제품은 기존 수입된 N-acyl taurate와 비교하여 산가, 아민가, 색상 등의 물성이 비슷하거나 더 좋고 부산물도 적게 배출되어 본 연구에서 개발된 공정이 기존 공정보다 우수한 공정이라고 할 수 있다.

그리고 본 연구에서 제조된 N-acyl taurate를 시판 음이온 계면활성제와 표면장력, 기포력, 기포안정성, 경수안정성, 유화력 등의 물성을 비교할 때 동등 이상의 물성을 보여 기존의 음이온 계면활성제를 충분히 대체할 수 있음을 확인할 수 있었다.

**ABSTRACT** : A new condensation process for manufacturing N-acyl taurates which generates less pollutant and produces more than 60 % yield in comparison with the conventional process has been developed in this work. Its optimum process conditions are at 210 ~ 230 °C of reaction temperature and 6 ~ 9 hour of reaction time when Parasol 123 of petroleum refined oil is employed as process solvent and mixed catalysts of sulfonic acid and phosphoric acid are utilized as process catalyst. And the qualities of N-acyl taurates produced by this new process are similar to or better than those of imported product judging from their acid value, amine value and color. Thus, it can be said that the newly developed process for manufacturing N-acyl taurates in this work is better than the conventional process.

The physical properties of N-acyl taurates produced in this work such as surface tension, foaming power, foaming stability, hard water stability, and emulsifying power etc. were compared with those of commercially available anionic surfactants. And the experimental results show that N-acyl taurates shows good physical properties and that they can be alternative to conventional anionic surfactants.

**Keyword** : N-acyl taurates, amide-type surfactant, anionic surfactant

† Corresponding author : hwayongk@snu.ac.kr

## 1. 서 론

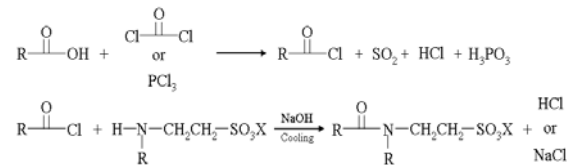
최근 심각한 환경오염 문제가 대두되면서 가정용 세제(household cleaners & personal care cleaners)뿐만 아니라 여러 산업분야에서는 생분해성이 우수하고 기능이 뛰어난 계면활성제의 개발이 절실히 요구되고 있으며, 새로운 기술이 출현함에 따라 다방면의 응용분야별 계면활성제의 연구와 개발은 21세기의 새로운 응용분야로 각광 받고 있다.

현재 계면활성제 중에 음이온계면활성제는 뛰어난 세정능력과 거품성 때문에 공업용 세정제와 가정의 주방, 세탁 세제, 인체의 세정을 위한 인체 세정제의 주된 계면활성제로 사용되며, 세정제 이외의 많은 분야에서 사용되어 전체 계면활성제 사용량의 약 60%를 차지하고 있으나 기존의 음이온 계면활성제(carboxylate, sulfate, sulfonate, phosphate)는 생분해성이 떨어져 수질 환경오염 발생 등의 단점이 있으며, 넓은 pH 범위에서의 용용성이 떨어지고 다량의 염을 포함하고 있어 유화안정성, 기포성, 세정성 등의 특성 저하로 실제 응용에 한계가 있다. 또한 피부 자극성이 있어 가정용 세정제와 인체 세정제의 사용에 문제가 제기되고 있다[1].

이러한 문제점들을 보완하기 위하여 천연 원료를 사용하여 환경친화적이며 저자극성인 계면활성제가 개발되고 있으며, 천연에 대량 존재하고 있는 아미노산류의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되어지고 있다. 본 연구에서도 이러한 기존의 음이온 계면활성제의 문제점들을 보완하기 위하여 천연 원료를 사용하여 물과 용매에 대한 상용성, 유화안정성, 기포성, 세정성이 우수한 환경친화적이며 저자극성인 아미노산계 음이온 계면활성제인 N-acyl taurate를 개발하고, 이의 기초물성을 측정하여 지금까지 사용되어오던 기존의 음이온 계면활성제와의 대체 가능성을 연구하였다. 아미노산계 계면활성제는 소수성 원료로 장쇄 고급지방산, 고급 지방알코올 및 스테로이드와 친수성 원료로 단백질의 구성물질인 여러 종류의 아미노산을 반응시켜 얻을 수 있다. 본 연구에서는 탄소수 12~18범위의 고급지방산을 소수성기로 하고 친수성 부분으로서 아미노산의 카르복시산염에서 술폰산염으로 변화시킨 형태의 유도체인 taurate를 사용

하였다. 아미노산류는 인체조직 속에 많이 분포되어 있으며, 아미노산류 N-acyl형 계면활성제는 인체 내에서 독성이 없는 아미노산으로 가수분해 되고, 생분해성이 크다. 또한 아미노산류의 가용성 N-acyl 화합물은 결합지방산의 종류와 특성에 따라 친수성에서 소수성에 이르기까지 광범위한 계면활성을 기대할 수 있어 최근 화장품이나 향장공업을 중심으로 한 공업적 이용이 증가되어 생산량도 연간 천 톤을 넘는 규모로 급성장되고 있다[2, 3].

기존의 N-acyl taurate 제조기술에는 다음 반응식과 같이 탈산반응공정과 축합반응공정으로 이루어진 2단계 탈산반응공정으로 제조하고 있으나 이 제조법은 다량의 미반응의 원료 물질 및 부산물이 잔존하여 반응 수율이 떨어지고, 공정 중에 발생하는 부산물인 NaCl이나 HCl의 제거가 어려워 응용 범위가 한정되고 있다[3, 4].



또한, 국내 계면활성제 제조업체 중에는 제품을 생산하는 업체가 없어 현재 수입에 의존하고 있어 그 수입가는 일반 음이온 계면활성제에 비해 약 10배 이상의 고가의 가격대를 형성하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 N-acyl taurate의 개발을 위하여 고비점 비활성 용매를 사용한 단일 축합반응공정으로 진행함으로써 반응공정을 단순화하여 공정비를 절약하고 미반응 물질 및 부산물의 발생을 최소화하여 저가이면서 고순도의 제품을 개발하여 가정용 세정제 등과 같은 응용범위를 확대함으로써 수입대체 및 수출증대 효과를 도모하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

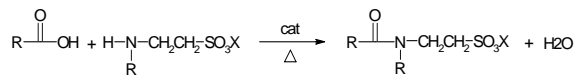
N-acyl taurates 제조 공정의 주원료인 taurate는 독일의 LEUNA-TENSIDE Co., Ltd. 제품을 사용하였

으며, 지방산은 palm oil에서 추출한 natural oleic acid를 사용하였다. N-acyl taurates와 비교 대상의 계면활성제로 현재 샴푸와 인체 세정제의 주 계면활성제로 사용되고 있는 음이온 계면활성제(미원상사(주)) SLS (sodium lauryl sulfate), SLES (sodium lauryl ether sulfate), ALS (ammonium lauryl sulfate), ALES (ammonium lauryl ether sulfate), TLS (triethanolamine lauryl sulfate), LPh (lauryl phosphate), LEPH (lauryl ether phosphate), DLES (disodium lauryl ether sulfosuccinate) 8종과 시판중인 N-acyl taurate의 일종인 OTS (N-methyl oleyl taurate, Japan NOF Co.)를 선정하여 실험하였다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. N-acyl taurates의 제조 공정 개발

지금까지 잘 알려진 N-acyl taurate 제조 기술에는 2단계의 탈산반응 공정과 축합반응 공정으로 대부분 제조하고 있다. 그러나 이 제조기술은 반응 수율의 저하로 제품에 다량의 미 반응물 및 부산물이 잔존하여 고순도로 정제하는 비용이 투가로 들어 제조 단가가 고가인 단점이 있다. 본 연구에서는 기존의 N-acyl taurate 합성반응의 문제점을 해결하기 위하여 반응공정 중에 반응성이 없는 고비점 비활성 solvent를 사용하였다. 그 결과 보다 낮은 온도에서 반응이 진행되도록 반응성 및 작업성을 개선하여 고순도의 제품을 생산할 수 있는 제조공정을 확립하고자 하였다. 이 반응의 단일 축합공정반응식은 다음과 같다.



위의 축합반응을 최적화하기 위하여 사용 용매의 종류, 산 촉매의 종류, 반응온도 등을 변수로 하여 최적의 반응공정을 확립하기 위한 실험을 수행하였다. 지방산 taurate의 반응 몰비는 1 : 1로 고정하여 실험하였다. 축합공정의 핵심기술인 고비점 비활성 용매로는 paraffine wax, mineral solvent 및 비점이 180 ~ 350°C 인 탄화수소계 solvent를 사용하였으며,

반응촉매는 sulfone산계, 인산계, 무기촉매를 사용하여 실험하였다. 반응온도와 반응시간은 사용되는 solvent의 양과 종류, 반응 활성촉매의 종류에 따라 많은 차이가 있었으나 일반적으로 반응온도는 150 ~ 250°C, 반응시간은 2 ~ 10시간으로 하여 실험하였다. 축합반응공정의 확립을 위한 1차 평가는 산가, 아민가, 색상 등으로 평가하였으며 최적의 반응 용매, 반응촉매, 반응공정 등은 산가, 아민가로 산출하여 반응수율이 90% 이상인 공정으로 확립하였다[2,4].

이러한 기초 실험을 통하여 최적의 반응조건(적정 용매 및 산 촉매, 반응온도)을 결정한 다음에 Fig. 2 와 같은 2 ton/batch 규모의 pilot plant 실험 시설을 설계 제작 운전하여 N-acyl taurate를 제조한 후 시판 N-acyl taurate 상용 제품과 음이온 계면활성제와의 물성을 비교 평가하였다.

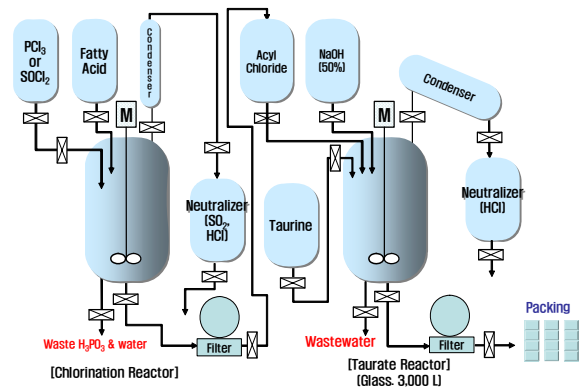


Fig. 1 Conventional manufacturing process of N-Acyl taurates.

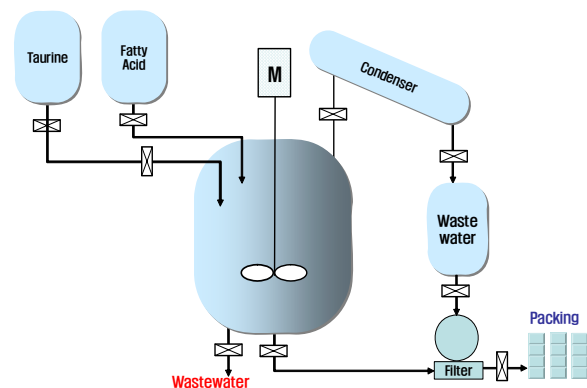


Fig. 2. The newly developed process for manufacturing N-Acyl taurates in this work.

제품의 품질과 반응율을 평가하기 위하여 산가는 KS M 2732 법, 그리고 아민가는 KS M 2004 법으로 측정하여 비교평가 하였다. 산가는 시료 1g에 포함되어 있는 미반응 지방산 등을 중화하는데 필요한 KOH의 소비 mg 수를 말한다. 이는 100ml 비이커에 시료 약 1 ~ 2g을 정확히 달고 약 50 ~ 100ml의 ethanol에 용해한 후 0.1N KOH 수용액으로 적정하여 소비된 0.1N KOH의 ml를 식 (1)에 대입하여 측정할 수 있다. 아민가는 시료 1g에 포함되어 있는 미반응 아민 등을 중화하는데 필요한 HCl의 소비 mg 수를 말하며 산가 측정과 같은 방법으로 시료를 준비한 후 0.1N HCl 수용액으로 적정하여 소비된 0.1N HCl의 ml를 식 (1)에 대입하여 측정할 수 있다.

$$\text{산가 또는 아민가} = \frac{\text{소비ml} \times f \times 5.61}{\text{Sample 무게(g)}} \quad (1)$$

( f : 0.1N KOH 또는 HCl의 factor)

제품의 색상은 KS M 1709법과 ASTM D 1544(또는 JIS K 1509)법에 의하여 그 색상을 결정하였다. KS M 1709법은 시료를 APHA 표준 비색관과 나란히 비색 측정대에 세워 위에서 투시하여 표준색과 비교하여 시료에 가장 가까운 표준색의 번호를 표시한다. APHA 색상은 0 ~ 500까지 표준 비색관의 색상과 비교하여 수치로 산출한다. ASTM D 1544법은 시료를 비색관의 50 ml 표선까지 채워 Gardner 표준 비색관과 나란히 비색 측정대에 세워 위에서 투시하여 Gardner 표준 비색관과 비교하여 시료에 가장 가까운 표준색의 번호를 시료의 색상으로 결정한다. Gardner 색상은 시료 색상을 1 ~ 18 까지 표준 비색관의 색상과 비교하여 수치로 정한다[5].

제품 생성물중의 고형분은 KS M 0009법에 의하여 측정하였다. 고형분 분석기(KETT기)를 이용하여 시료의 증발잔량을 100%로 환산하여 측정한다. 측정방법은 고형분 분석기에 시료 5g을 정확히 올려 놓은 후 130℃에서 1시간동안 가열하여 휘발되고 남은 시료의 잔량을 백분율로 환산하여 측정한다.

그리고 시료 중에 포함된 음이온 성분의 활성분은 KS M 2709법에 의하여 측정하였다. 이 방법은 양이온 계면활성제로 적정하여 소비된 양이온의 소비 ml

를 환산하여 얻을 수 있다. 분석방법은 시료 약 0.2 ~ 0.3g을 0.0001g까지 정확히 달아 온수 약 50ml를 가하여 녹인 후, 250ml 메스플라스크에 옮기고 물을 표선까지 가한다. 이 용액 5ml를 피펫으로 취하여 50ml 적정용 실린더에 넣고 methylene blue 5ml와 chloroform 10ml를 가한 후, 0.002N benzen thonium chloride 표준 용액으로 적정한다. 상층과 하층의 색이 동일한 청색이 되는 점을 종말점으로 하고 소비 ml를 읽는다. 다음 계산식으로 계산하여 음이온 활성분을 측정한다.

$$C = \frac{M \times A \times F / 500,000}{W \times 5 / 250} \times 100 \quad (2)$$

여기서, C ; 활성분(%)

M ; 시료의 분자량

A ; 0.002N benzen thonium chloride 표준 용액의 소비량, ml

F ; 0.002N benzen thonium chloride 표준 용액의 Factor

W ; 시료량, g

## 2.2.2. 음이온 계면활성제의 물성 측정

음이온 계면활성제의 기초 물성을 측정하기 위한 계면활성제 수용액은 micro pipet을 이용하여 소수점 둘째자리까지 일정량 정량하여 비이커에 주입한 후 순수로 희석시킨 다음 1600 rpm에서 1시간 교반 후 항온조에서 1시간 이상 일정온도를 유지시켜 사용하였다. 계면활성제의 기초 물성으로써 pH와 밀도, 점도를 각각 pH/ISE/DO meter (Istek, 125PD, Korea), Density/specific gravity meter (DA-110M, Japan), Viscosity meter (Brookfield, LVDV II+CP, USA)를 이용하여 25±1℃에서 3회 측정 후 평균하였다. 또한, 표면장력은 Surface tensiometer (SITA, SITA science line t60, Germany)를 이용하여 Maximum Bubble Pressure method로 25±1℃에서 측정하였다.

계면활성제가 수용액에서 최초로 micelle을 형성하는 농도인 CMC (critical micelle concentration)는 계면활성제를 10<sup>-1</sup> ~ 10<sup>-5</sup> mol/l로 희석하고 Surface tensiometer (Fisher Scientific, Surface Tensiomat 21,

USA)를 이용하여 Du-Nouy ring method로  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 농도에 따른 표면장력을 측정하여 변곡점으로부터 구하였다[3,5]. 실험에 사용된 백금-이리듐 합금 고리는 측정에 앞서 IPA, 증류수 순으로 씻은 후 건조시켜 사용하였다. 계면활성제의 용해력을 평가할 수 있는 Kraft Point는 1 wt% 수용액을 냉각기를 이용하여 서서히 냉각시켜 급격하게 백탁으로 변하는 온도를 측정하였으며 STS와 같이 상온에서 백탁인 계면활성제는 물중탕으로 가열하여 투명하게 변하는 온도를 측정하였다. 경수 안정성은 0.5 wt% 수용액에 10,000 ppm의 경수를 적가하면서 수용액이 백탁하게 변하거나 흰색 침전이 생기는 경수 농도를 ppm으로 환산하여 구하였다. 그리고 제품의 사용감과 관계되는 기포력과 기포안정성을 0.1 wt% 계면활성제 수용액에 대하여 ASTM D 1173-63으로 규정된 장치를 이용하여 Ross-Miles method[3,6]로  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 기포력은 3회 반복하여 측정한 초기 기포높이의 평균값으로 표시하고, 기포 안정성은 5분 후의 기포높이를 측정하여 여기에 초기 기포높이 값을 뺀 값으로 표시하였다. 또한 연수와 임의적으로 제조한 경수에서의 기포력을 평가하여 음이온 계면활성제의 범용적인 활용성을 평가하였다.

유화력은 다양한 oil에 대하여 Kimura method[7]를 변형하여 평가하였다. 유리덮개로 밀봉 할 수 있는 눈금이 새겨진 100 ml 용량의 매스실린더에 1 wt% 계면활성제 수용액을 50 ml 취하고 여기에 오일을 50 ml 가하여 1600 rpm에서 30분간 교반하여 유화시킨 다음  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$  항온수조에 유화상을 유지시켜 1 ~ 10시간동안 일정시간마다 유화상의 부피를 관찰하여 전체부피에 대한 비율을 유화력으로 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 축합공정의 최적 운전 조건 선정 및 pilot 시설 운전 결과

지방산과 taurate간의 단일 축합공정반응을 이용하여 고순도 N-acyl taurate의 환경친화적인 제조공정을 개발하였다. 공정에서 사용되는 반응 용매와 축

매, 그리고 반응온도 및 시간 등에 따른 제조결과를 생성물의 산가, 아민가 및 색상을 비교하여 Table 1 ~ 3에 나타내었다. 고비성비활성용매인 paraffin wax, mineral oil, 석유정제유등 고비점 비활성 solvent를 이용한 실험결과 석유계의 파라핀계 정제유(C12 - C18, bp 180 - 300 °C)가 반응활성도 및 열안정성이 가장 우수함을 확인하였다. 다음에 용매로 석유계정제유인 Parasol 123을 사용하여 반응축매 선정 실험에서 sulfone산계 축매는 반응활성도를 상승시키고, 인산계 축매는 열안정성이 우수하였지만 sulfone산계 축매인 PTSA 0.1 ~ 0.2 %와 인산계 축매인  $\text{H}_3\text{PO}_2$  0.5 ~ 1 %를 혼합한 반응축매가 반응활성도 및 열안정성 면에서 가장 우수함을 확인하였다. 또한 Table 3에서 볼 수 있듯이 반응온도가 높을수록 반응활성도는 높으나 시간이 경과함에 따라 열안정성이 떨어져, 최적의 반응온도 및 반응시간은 각각  $210 \sim 230^\circ\text{C}$ , 6 ~ 9시간임을 확인하였다. 그리고 반응이 종결된 제품에 포함된 비활성 solvent 및 수분을 제거하기 위하여 후속 진공반응공정이 필요한데 실험결과  $200^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 진공반응을 진행하였을 때가 가장 적합하였음을 확인할 수 있었다.

Table 4는 본 연구에서 위의 실험결과를 바탕으로 pilot plant를 운전하여 2차례 제조한 제품과 시중에서 수입 시판되는 수입품과의 비교 값을 제시하였다. Table 4에서 보듯이 본 연구에서 제조한 제품은 외관상으로 시판 제품과 같이 우유 빛을 나타내며 색상도 APHA 값으로 50 ~ 100으로 시판과 유사하였다.

그리고 음이온 활성분은 9.8 ~ 10.1 %이고, 아민가가  $1.55 \sim 1.70 \text{ mg/g}$ 으로 거의 같았다. 산가는  $1.55 \sim 1.69 \text{ mg/g}$ 으로 시판 제품의 1/3 수준으로 좋았고 고형분과 pH도 시판제품보다 적어 보다 좋은 물성을 갖는 것으로 판단되었다. 결과적으로 본 연구에서 개발한 공정은 Table 5에서 요약한 것처럼 고비점 용매 사용으로 작업성이 개선되었고 반응 수율이 60 % 이상으로 안정된 수율을 가지고 환경오염물질 발생량이 적으며 기존의 탈산공정과 같이 다량의 NaCl과 같은 부산물을 발생하지 않으며 미반응 지방산을 최소화 할 수 있어 환경친화적이며 경제적인 공정이라고 할 수 있다.

Table 1. Change of physicochemical properties of reaction product according to process solvent

Solvent		Acid Value(mg/ l )					Amine Value(mg/ l )					Color(GADENER)				
		2hr	4hr	6hr	8hr	10hr	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr
None	-	75	50	43	38	35	85	58	50	45	41	1	1	2	5	9
Paraffin	Liquid paraffin	53	38	29	21	18	63	43	31	23	20	1	1	1	2	2
	P-135	51	37	26	19	15	60	41	28	21	17	1	1	1	1	2
	P-145	53	39	29	22	18	65	44	30	22	19	1	1	1	1	2
	P-155	60	41	31	24	21	68	46	33	25	22	1	1	1	1	2
Mineral oil	Mineral spirit	61	43	33	27	23	72	51	39	30	24	1	2	3	5	7
	M-7 oil	58	41	32	25	20	69	48	35	28	22	1	2	3	4	6
Petrol-refined oil	Parasol 123	48	33	25	18	13	59	39	25	14	12	1	1	1	1	2
	Cocosol	52	39	29	23	19	63	41	29	24	20	1	1	1	1	2
	Kerosene	51	37	27	20	17	62	40	31	25	22	1	1	1	1	2
	Dodecane	62	43	33	25	22	67	44	35	29	26	1	1	2	3	4
	Decane	65	45	34	27	23	71	58	47	37	31	1	1	2	3	5

\* reaction temp : 230 °C, catalyst : PTSA + H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>

Table 2. Change of physicochemical properties of reaction product according to reaction catalyst

Catalyst		Acid Value(mg/ l )					Amine Value(mg/ l )					Color(GADENER)				
		2hr	4hr	6hr	8hr	10hr	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr
None	-	90	75	67	55	48	95	80	71	59	51	3	4	6	8	12
Sulfone type	PTSA	49	35	25	18	13	55	38	25	18	14	2	4	6	8	12
	Sulfuric acid	51	37	27	20	16	57	41	27	20	16	2	3	4	6	9
Tin type	DBTDL	67	51	39	29	24	78	62	50	41	33	1	2	2	3	4
	DIOTC	70	53	41	30	26	79	64	53	43	34	1	2	3	3	4
Phosphorous type acids	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	56	39	28	22	19	61	41	32	24	19	1	1	1	1	1
	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	53	37	27	21	17	58	39	27	21	17	1	1	1	1	1
	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	54	38	29	24	21	62	39	31	27	22	1	1	1	1	1
PTSA (a) + H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (b)	(a)0.2+(b)0.3	51	37	29	22	19	62	43	29	24	21	1	1	1	1	2
	(a)0.2+(b)0.5	50	36	27	20	17	61	41	26	19	15	1	1	1	1	2
	(a)0.2+(b)1.0	48	33	25	18	13	59	39	25	14	12	1	1	1	1	2

\* reaction temp : 230 °C, solvent : parasol 123

Table 3. Change of physicochemical properties of product according to reaction temperature

Reaction Temp.(°C)	Acid Value(mg/ l )					Amine Value(mg/ l )					Color(GADENER)				
	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr
150	85	71	62	55	47	90	75	64	56	49	1	1	1	1	1
170	78	66	52	41	32	81	69	54	42	29	1	1	1	1	1
190	65	51	40	31	24	70	53	39	26	21	1	1	1	1	1
210	53	36	26	21	18	61	41	26	19	15	1	1	1	1	1
230	48	33	25	18	13	59	39	25	14	12	1	1	1	1	2
250	45	31	22	16	11	53	35	22	13	10	1	1	1	2	3

\* solvent : parasol 123, catalyst : PTSA + H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>

Table 4. Quality comparison of reaction product produced in our pilot plant and commercially available product

Evaluation items	Measuring method (s/unit)	sample 1 (A30L17)	sample 2 (A40A29)	NOF (OTS)
appearance	Visual (25°C)	Milky White	Milky White	Milky White
color	APHA (25°C)	100	50	80
pH	5%, aq. soln	7.6	7.25	7.65
active anion components (%)	EPTON method	9.8	10.1	10
acid value	KOH mg/g	1.69	1.5	4.4
amine value	KOH mg/g	1.55	1.7	1.64
solid (%)	105°C × 1 hr	10.2	10.5	10.8
carboxylic acid components	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> (%)	2	2.3	5.6
	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> (%)	5	35	35.6
	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> (%)	15	4.5	3.8
	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> (%)	72	34.1	31.9
	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> (%)	3	20.5	18.3
	others (%)	3	3.6	4.8

Table 5. Comparison of N-acyl taurates manufacturing processes

Classification	Conventional process	Condensation process (this work)
Reaction type	· Exothermic	· Endothermic
Workability	· Difficult in pH control	· Improvement of workability using high b.p. solvent
Reaction yield	· Low	· High ( more than 55%)
Amount of air /water waste	· Large (SO <sub>2</sub> , HCl, H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> etc.)	· No
Amount of solid waste	· Large	· Low
Production cost	· Large	· Low
Comments	· Necessary for additional purification system for removal of a large amount of NaCl	· Not necessary for additional purification system (no generation of NaCl) · Minimization of unreacted carboxylic acid

### 3.2. 음이온 계면활성제의 물성 비교 평가결과

Table 6에 본 연구에서 개발한 3종류의 N-acyl taurate인 CTS (N-methyl oleyl taurate), OTS (N-methyl oleyl taurate), STS (N-methyl stearyl taurate) 와 8개 시판 음이온 계면활성제의 기초 물성 측정 결과의 일부를 나타내었다. pH는 phosphate 형 계면활성제를 제외한 11종 모두 6 ~ 7 사이의 중성 값을 보여 가정용 세제에 적합함을 보였고, 점도는 carbon chain의 길이가 조금 긴 OTS와 STS가 다른 음이온 계면활성제에 비하여 비교적 높은 값을 보였다.

표면장력은 일반적으로 값이 낮을수록 피세정물에 대한 습윤성과 침투력이 좋아 세정에 유리한데 본 실험에서는 LPh, OTS, STS가 낮은 표면장력 값을 나타냄으로 세정력이 좋을 것으로 판단된다. 또한 CMC는 LPh와 STS가  $8.06 \times 10^{-5}$ ,  $6.0 \times 10^{-5}$  M로 다른 계면활성제들 보다 낮게 나타났다. 이는 적은 양으로도 다른 계면활성제들과 같은 세정효과를 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

Kraft point는 ALES와 SLES, DLES, OTS는 0°C 이하의 값으로 상온에서도 투명한 액상으로 존재함을 보였다. 경수 안정성은 SLES와 ALES, DLES가 경수농도 6500ppm 이상까지 매우 안정함을 보였고, N-acyl taurate series는 SLS, ALS와 비교하였을 때 비교적 좋은 물성치를 나타내었다. LPh와 LEPH는 경수에서

흰색 침전물이 생겨 경수 안정성과 경수에 따른 기포력의 측정이 불가능 하였다. Fig. 3에 음이온 계면활성제 7종의 동적표면장력 값을 표시하였다. Table 6의 표면 장력은 정적 표면장력(평형표면장력)을 말하며 정적표면장력에 도달하기 이전의 표면장력을 동적표면장력이라 한다. 그림에서 보는 바와 같이 OTS와 STS의 표면장력이 bubble life time이 증가함에 따라 빠르게 낮아져 안정된 평형에 도달하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 OTS와 STS는 세정공정에 적용되었을 때 빠르게 정적표면장력에 도달하여 신속히 세정력을 높일 수 있을 것으로 예상되었다.

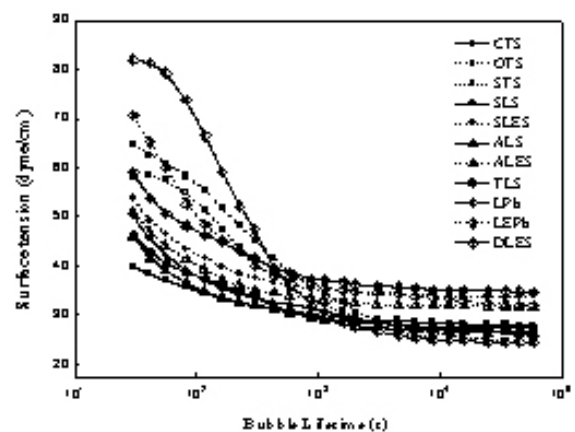


Figure 3. Dynamic surface tension of anionic surfactants.

Table 6. Comparison of physical properties of anionic surfactants

Anionic surfactants	Test items	pH	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity (cP)	Surface tension (dyne/cm)	CMC (M)	Kraft point (°C)	Hard water stability (ppm)
CTS		7.80	1.0167	1.81	27.6	$1.0 \times 10^{-3}$	19.3	2132
OTS		7.32	1.0102	3.64	24.5	$2.0 \times 10^{-4}$	< 0	3750
STS		7.32	1.0081	3.11	24.1	$1.0 \times 10^{-3}$	41.3	2493
SLS		7.81	1.0119	1.84	26.4	$6.0 \times 10^{-4}$	8.4	467
SLES		7.69	1.0140	1.88	33.8	$8.0 \times 10^{-4}$	<0	>6500
ALS		7.04	1.0031	2.04	26.2	$4.0 \times 10^{-3}$	9.8	457
ALES		7.26	1.0088	2.24	31.6	$8.0 \times 10^{-5}$	<0	>6500
TLS		6.51	1.0015	1.88	25.3	$2.0 \times 10^{-3}$	3	1600
LPh		1.86	0.9969	1.90	24.6	$6.0 \times 10^{-4}$	>100	-
LEPh		2.19	0.9988	1.16	25.5	$2.0 \times 10^{-4}$	>100	-



Fig. 4와 Fig. 5에 음이온 계면활성제의 D.I. water와 경수에서의 기포성 실험결과를 각각 나타내었다. 기포성은 가정용세제의 경우 사용감과 연관된 물성으로서 D.I. water에서는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 ALS가 초기 기포의 높이가 가장 높았고, N-acyl taurate와 다른 세정제들이 약간 낮았으나 기포안정성은(처음 기포높이 - 나중 기포높이)에서는 N-acyl taurate가 가장 우수하였다. 경수에서는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 경수농도에 상관없이 CTS와 OTS는 7 ~ 19 cm의 값으로 좋은 기포력을 나타낸 반면 STS와 SLS는 경수의 농도가 증가함에 따라 기포력이 현저히 낮아짐을 알 수 있다. 그리고 DLES는 기포성은 낮으나 기포안정성은 우수하였다.

다양한 형태의 oil에 따른 11종의 음이온 계면활성제 유화력 평가시험을 수행하였는데 Fig. 6에 demethicone에 대한 유화력 실험결과를 나타내었다. LPh와 LEPh의 유화력은 처음엔 우수하였으나 유화상이 불안정하여 시간이 지남에 따라 상분리가 계속 일어나는데 비해 N-acyl taurate series는 기존 음이온 계면활성제에 비해 낮은 유화력을 보였으나 유화의 안정성에서는 대체로 매우 안정한 상태를 나타내었다. 또한 시간이 지남에 따라 DLES를 제외한 10종의 유화력은 대체로 0.50 ~ 0.60 사이의 값으로 비슷한 값을 가지는데 비해 대체로 좋은 물성을 나타냈던 DLES의 유화력은 천연 식물성 오일과 탄화수소계 오일에서 대부분 좋지 않은 결과를 나타내었다[8]. 그리고 인체세정제에 사용하는 ALS, ALES 대신에 OTS를 일부 대체 하였을 때 안정성이 우수한 것으로 밝혀져 N-acyl taurates의 응용가능성이 높은 것으로 판단된다[9].

#### 4. 결론

본 연구에서 기존의 탈산/축합 2단계 공정으로 제조하는 기존공정을 대체할 수 있는 부산물 발생이 거의 없고 환경친화적인 축합공정을 개발하였고, 최적의 반응조건을 확립하였다. 개발된 공정의 고비점 용매로는 석유계 정제유인 Parasol 123이 적합하였고, 반응축매로는 sulfone산계 축매와 인산계 축매의 혼합축매가 반응성이 좋았고 높은 수율을 얻을 수

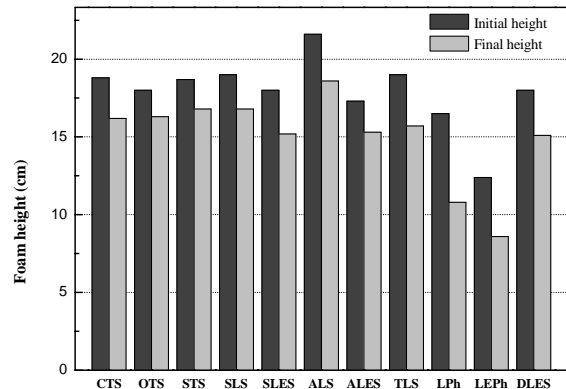


Figure 4. Foam ability and stability of anionic surfactants at D.I. water.

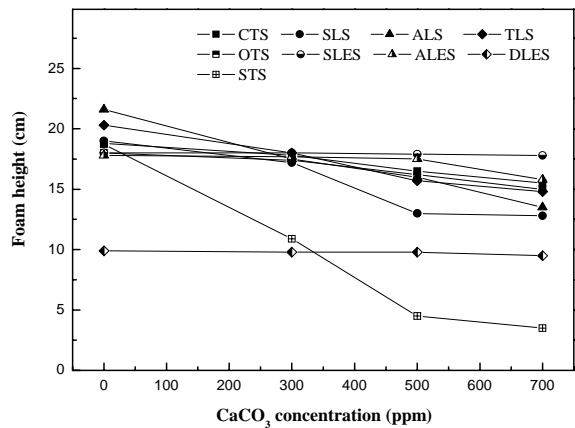


Figure 5. Foam ability of anionic surfactants at hard water.

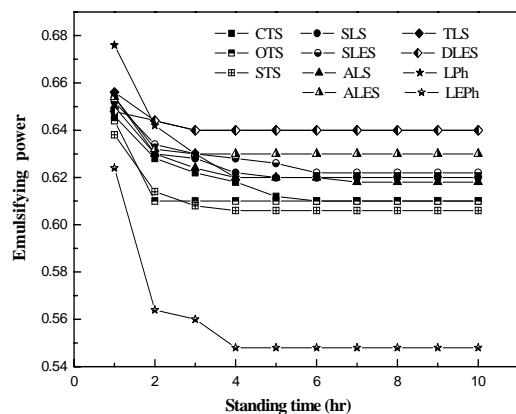


Figure 6. Emulsifying power of different anionic surfactants for dimethicone.

있었다. 그리고 반응온도는 210 ~ 230 °C, 반응시간은 6 ~ 9 시간이 적절하였다.

N-acyl taurate series의 물성 평가결과 pH가 중성이고 기존의 음이온계면활성제에 비하여 매우 낮은 산가를 가져 피부에 자극이 없는 가정용 세제로써 적용 가능함을 확인할 수 있었다. 또한 OTS와 STS는 다소 긴 carbon chain의 길이 때문에 높은 점성을 보여 에멀전 제조 시 점도를 상승시켜 에멀전 안정성에 도움을 주어 응용 제품의 품질을 향상시킬 것으로 기대되었다. 그리고 N-acyl taurates는 24.1 ~ 27.6 dyne/cm의 낮은 표면장력과  $6.0 \times 10^{-4}$  ~  $6.0 \times 10^{-5}$  mol/l의 낮은 농도에서 CMC를 가져 오염물로의 침투가 용이하여 세정작용을 돕고, 작고 균일한 입자의 형성을 도우며, 적은 양의 사용으로 우수한 세정효율을 가질 것으로 기대된다.

N-acyl taurates는 SLS, ALS, TLS보다 내경수성이 우수하고, 경수에서도 크고 안정된 기포를 형성하여 가정의 주방, 세탁 세제 이외에도 foam cleansing이나 body cleanser 등의 인체 세정제와 기포가 많은 특성을 필요로 하는 용도의 제품에도 큰 효과가 기대되는 반면, phosphate-type 계면활성제는 경수에서 전혀 용해되지 않아 일반적인 사용에 제약이 있을 것으로 생각된다. 유화력 평가결과에서는 N-acyl taurates는 다양한 oil에 대하여 황산계 및 인산계 음이온 계면활성제에 비하여 높은 유화력을 보이진 않았지만, 시간의 흐름에도 변함없는 안정한 유화상을 형성하여 넓은 용도로의 사용이 가능할 것으로 사료된다.

따라서, N-acyl taurate는 생분해성이 뛰어나고 피부자극성이 거의 없으면서 기존의 음이온 계면활성제와 물성이 유사하거나 더 좋은 장점을 가지고 있어 기존 음이온 계면활성제의 여러 용도에서 충분히 대체 가능하다고 판단된다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 지역연구센터(환경청정 기술연구센터, 수원대학교)와 국가청정생산지원센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- [1] Rieger M. M., and Rhein L. D. : Surfactants in Cosmetics, 2nd ed. Marcel Dekker, Inc., (1997).
- [2] Kim, T. Y., Kim, S. C. Lee, S. H., Lee, J. J. and Nam, K. D. : *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6**(5), pp. 785-794 (1995).
- [3] 임호: “N-acyl Taurate의 합성 및 응용연구”, 수원대학교 화학공학과 석사 학위논문(2005. 2).
- [4] Day J. F.: “Preparation of N-acyl taurates”, US patent 5,496,959 (1996)
- [5] 박지나: “N-acyl Taurate의 물성 및 인체적합성 연구”, 수원대학교 화학공학과 석사학위논문 (2005. 2).
- [6] 정혜진: “화장품 중의 계면활성제 분석 및 응용”, 계면활성제 분석 심포지엄, 산업자원부 기술표준원 (2001)
- [7] Kimura K.: *J. Jap. Oil Chem. Soc.*, **24**, pp. 251 (1975).
- [8] 송아람: “N-acyl taurates의 응용적합성을 위한 기초 물성 측정연구”, 수원대학교 화학공학과 학사학위 논문 (2006. 2)
- [9] 박지나, 배재흠, 임호: *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **30**(4), pp. 525-532(2004)