

에틸렌디글리콜과 숙신산 에스테르의 제조와 유화 특성

이재덕[†] · 정노희

충북대학교 공업화학과
(2009년 5월 25일 접수 ; 2009년 8월 12일 채택)

Preparation and Emulsifying characteristics of Diethylene glycol succinate Derivative

Jae-Duk Lee[†] · Noh-Hee Jeong

Dept. Ind. Eng. Chem., Chungbuk Nat'l. Univ.,
Cheongju 361-763 Korea

(Received May 25, 2009 ; Accepted August 12, 2009)

Abstract : A reaction device raising a generation yield by efficiently removing water generated in an esterified reaction between diethylene glycol monoethyl ether and succinic acid with mixture of an azeotropic point was newly developed as a new product in development of more stabilized emulsifier with a semi-solid phase(cream) in an emulsified phase of interfacial activity. The bis-(diethylene glycol monoethyl ether succinate(hereinafter, called as BDGS) with a high yield of more than 95% was obtained. As this has a property containing amphoteric emulsified functions such as W/O type or O/W type, etc., and has a merit that can be used regardless of any emulsified phase, there is no need using other emulsified surfactant. therefore, as this has excellent skin wetability in the cosmetics industry, a product having a wider range in quality compatibility or cost saving, etc. as a humectant has been developed.

Keywords : amphoteric emulsifier, humectant, esterification, emulsion, liposome

1. 서론

일반적으로 물과 오일로 구성된 분산제는 에멀전계[1], 다중에멀전계[2], 리포솜계[3,4] 및 미셀용액과 마이크로 에멀전계[5] 등이 있다. 이들 중 마이크로 에멀전은 1943년 Schulman에 의하여 처음으로 응용되었고, 이에 있어 물과 탄화수소류의 오일 그리고 지방산 알카리 금속

염으로 에멀전을 제조한후 pentanol과 같은 중간 탄화수소 길이의 알코올을 첨가하여 투명한 용액을 얻었는데 이는 아주 낮은 계면 장력으로 인해 안정한 마이크로에멀전을 형성한다고 보고되었다. 그러나 현재 에멀전 기술의 발전은 입자크기의 형태가 작아지고 투명한 액상 상태가 아닌 불투명 상태의 크림상으로도 아주 미세한 균질의 입자를 기계적 힘에 의해 제조가 가능해져 나노기술을 이용한 제품들이 화장품 분야를 비롯하여 등장하고 있다[6,7]. 나노 에멀

[†]교신저자 (e-mail : nhjeong@cbnu.ac.kr)

전 제조방법에는 유화제의 계면화학적 성질을 이용하는 방법과 기계적으로 파쇄에너지를 가하는 나노에멀전 제조 방법이 있다. 전자에는 전상유화법[8], PII[9], D상 유화법[10], HLB 유화법[11] 및 아미노산 겔 유화법[12] 등이 있고, 파쇄 에너지가 큰 유화장치로는 고전단형호모믹서[13], 초음파 호모게나이저[14] 및 고압호모게나이저[15] 등이 있다.

화장품제품에 있어 반고형(크림)의 구성성분은 유성성분, 수성성분, 계면활성제, 방부제, 킬레이트제, 향료 및 약제 등으로 이루어지고, 그 조합은 다양하다. 반고형 크림에도 W/O형과 O/W형의 유화형이 있고 사용하는 계면활성제나 유성성분에 특징이 있다. O/W형의 경우 일반적으로 친수성계면활성제가 중심이 된다. 유성성분은 비극성 유분으로부터 매우 극성이 높은 유분까지 폭 넓게 이용될 수 있다. 내상비가 높은 크림의 경우 유화 입자의 밀도가 높게 됨에 따라 구조상 유동성이 없게 되어 크림상태를 나타내 준다. 그러나 내상비가 낮은 경우에는 경도를 나타내기 위해 양친매성 물질인 고급알코올이나 고급지방산 등을 배합해서 외상의 유동성을 없게 하여 크림상으로서 안정성 향상을 꾀할 필요가 있다. 특히, 양친매성 물질로서 고급지방 알코올이 사용되지만 이것은 고급지방알코올과 비이온성 계면활성제와의 배합에 따라 외상(수상) 중에 라멜라형의 액정이 형성되어 외상중에서 겔 구조를 만드는 것이다. 이러한 종류의 크림을 더욱더 안정화시키기 위해서는 cetyl alcohol 과 stearyl alcohol을 배합해서 이용한다. W/O형의 경우 소수성 계면활성제가 중심이 된다. 유성성분은 비극성 유분이 중심이 되어 구성된다. 안정성을 높이기 위해서는 외상(유상)의 이 액을 방지하는 것이 중요하고 그러기 위해서는 유상의 선택적 배합에 유의해야 한다. 유상의 많은 크림의 경우 유성이 강한 경우에는 W/O형이 이루어지고, 산뜻한 사용감을 찾는 경우에는 O/W형이 이루어진다.

본 연구에서는 효율적인 합성방법으로 에스테르형 양쪽성 유화제 제품을 제조하고 이에 대한 유화특성을 검토하여 새로운 유화 기술의 발달로 화장품 공업에서 나노유화크림제조에 기초적 자료를 제공한다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

폴리옥시에틸렌 부가형 유도체의 합성에 있어 에틸렌의 글리콜을 사용하였고 촉매로 사용되는 H_3PO_2 , p-TsOH, succinic acid는 알드리치 특급시약을 사용하였고, 반응 장치는 Fig. 1에서와 같이 장치한 용량이 500 mL인 등근 4구 플라스크, 히팅맨틀, 냉각기, 교반기, N_2 gas, 진공펌프, 온도계, 온도조절기 등을 장치하였다.

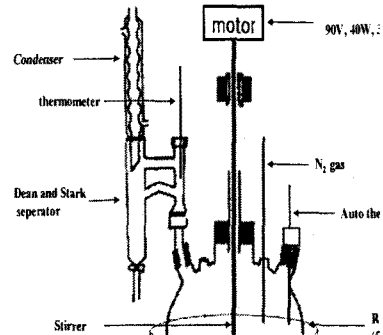


Fig. 1. Apparatus of esterification

2.2. BDGS Synthesis

에스테르화 반응의 합성공정을 도시하면 Fig. 2와 같다. 즉, succinic acid 1.0mol과 ethylene diglycol 2.2mol, 촉매제인 H_3PO_2 1.5gr, p-TsOH 0.9g을 반응기에 넣고 교반하면서 반응액의 온도가 $70^\circ C$ 도달하면서부터 질소가스를 반응기 내의 공기를 치환하였다. 약 3시간에 걸쳐 단계적으로 $180^\circ C$ 까지 승온하고 16시간 동안 반응하였다. 반응 종료 후 전량의 반응물을 분액여두에 넣고 증류수로 3회 이상 수세하여 잔존하고 있는 succinic acid를 제거하였다. 또한 생성물의 수율은 정제하여 얻어진 생성물을 완전증발 건조하여 가한 BDGS 몰수를 기준으로 반응물의 mol수와 생성물의 무게를 mol수로 환산하여 mol%로 계산하였다.

실험방법 Fig. 2에 의하여 합성되어진 화합물의 정상적인 확인은 잘 정제한 생성물을 0.15 mol의 시료에 약산성의 HCl 수용액을 가하고 90°C에서 가열하여 에스테르 화합물을 분해하고 이것을 다시 양산성의 HCl 수용액으로 승화하였다. 이것을 진공 건조기에서 감압하여 분해된 글리콜 성분을 제거하고 남아있는 acid의 녹는점 및 끓는점의 물성값을 측정하여 문헌상과 비교하여 확인 하였다. 또한 미반응물을 제거하고 잘 정제한 각각의 에스테르 화합물에 대한 분자 내 작용기는 GC(6890N HP사, 미국)를 이용하여 확인하였다.

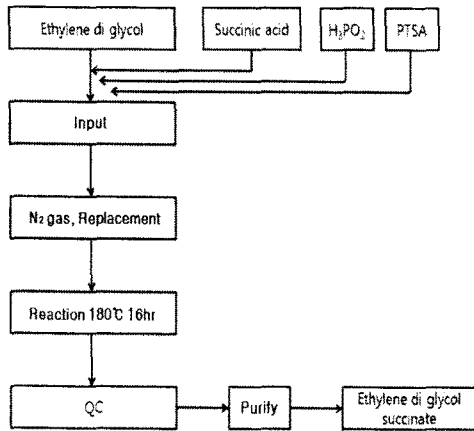


Fig. 2. Synthetic process of esterification on BDGS.

3. 결과 및 고찰

3.1. BDGS 합성결과

비이온 계면활성제가 가지는 단점 가운데 고가의 생산비와 낮은 수율들의 물리적 성질을 향상시키기 위하여 에틸렌디글리콜, 숙신산을 대상으로 에스테르반응을 행함으로서 생산비 절감을 위한 촉매의 개발과 물리적 특성을 향상 목적으로 합성실험에 임하였다.

본 실험에서는 반응물질의 화학적 구조 차이에 의한 반응 속도론적 취급보다는 에스테르화 반응이 촉매의 선택에 의하여 크게 좌우된다는 사실을 확인하기 위하여 각종글리콜과 여러 가지 acid화의 에스테르화 반응을 행하고자 하였으며, 촉매의 선택에 따라 90~98% 합성순도가

나타났다.

Table 1. Physical Properties of Used BDGS.

Physical Properties agent	theory value (°C)	experiment al value (°C)
Succinic acid	290	298
Ethylene diglycol	235	237

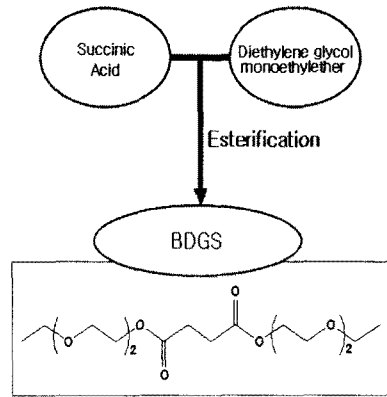


Fig. 3. Chemical structure of BDGS.

Table 2. Characteristic Value.

Properties analyzed	Values
Acid Value	Max. 3
Saponification Value	315-335
Viscosity (mPa·s, 25°C)	12.5
Color (APHA)	Max. 100
Appearance	Clear liquid

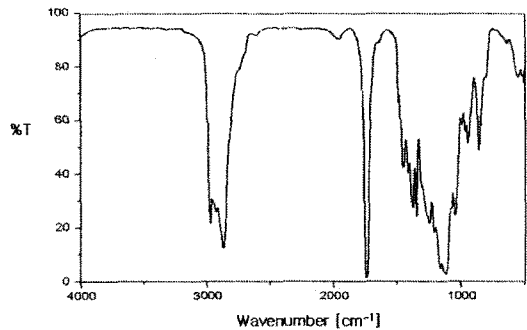


Fig. 4. IR spectrum of BDGS.

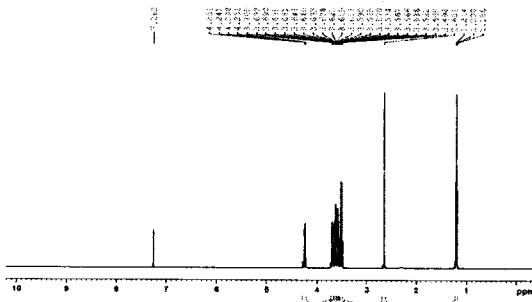
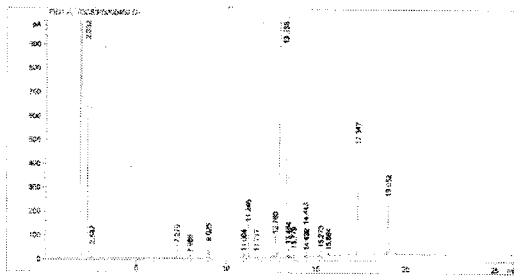


Fig. 5. ¹H-NMR spectrum of BDGS.



(a)



(b)

Fig. 6. GC spectrum of BDGS.

(a) : 90%, (b) : 98%

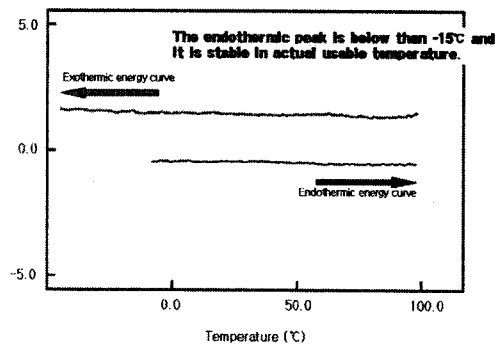


Fig. 7. DSC Analysis of BDGS.

3.2. 보습력 시험

Fig. 8.에서 보듯이 시간이 경과 하여도 ethylene diglycol succinate가 함유된 유휴물은 보습력에서도 수분함유량에 큰 변화가 없다.

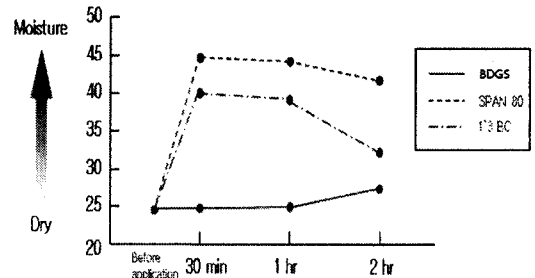


Fig. 8. Water content in stratum corneum.

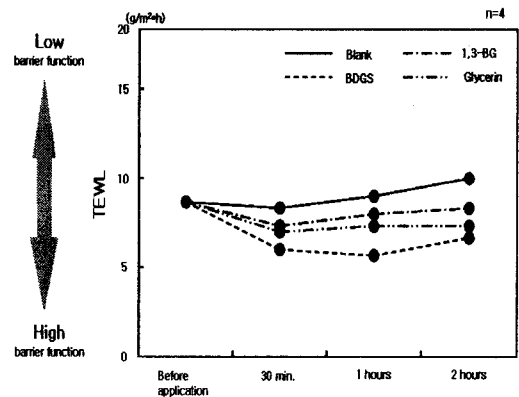


Fig. 9. Transepidermal water loss(TEWL).

3.3. BDGS 화학물의 물성의 확인 결과

BDGS는 상간의 표면에서 표면장력이나 계면의 장력을 저하시킴으로서 고체입자의 분산으로 인하는 현탁작용이 있으며 상의 표면을 습윤하고 내부로의 침투를 용이하게 유휴 능력을 가진다.

BDGS가 갖는 독특한 성질은 세정, 유연, 분산, 습윤, 유휴, 가용화 등 사용되는 목적에 따라서 계면활성제 분자 내에 친수기와 친유기를 적당히 도입하는 분자설계에 의해 합성되므로 계면활성제의 화학적 구조는 물리적 성질을 좌우하는 중요한 요인이 되고 있다. 계면활성제의 물리적 성질은 주로 세척력, 유휴력, 용해력, 밀도, 비점도, 가용화력, 표면장력으로 평가하고

있다. 그러나 유기화학적 관점에서는 이들 계면활성제의 물리적 성질을 만족 할 수 있는 제품은 화학적 입자 설계와 복합적인 합성기술이 선행되어야 한다고 생각된다. 본 실험에 의한 합성 Fig. 11에 의한 합성에서 에스테르화 반응에 미치는 촉매효과를 비교하기 위하여 황산 촉매 및 인산 촉매를 사용한 결과 시간이 지나면서 pH가 현저히 차이가 나타났다.

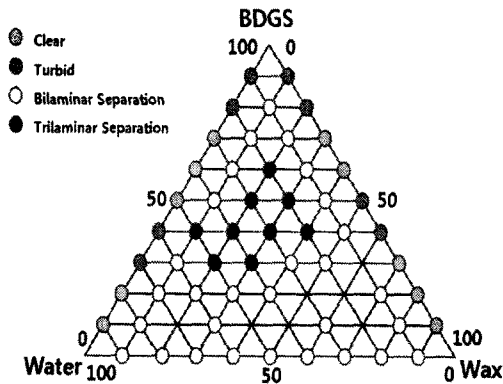


Fig. 10. BDGS formation had both a hydrophilic group and hydrophobic group, hence, it was emulsified with water or wax so easily.

3.4. Ethylene diglycol succinate 화합물 HLB

HLB에 관하여는 W.D. Grittin에 의하여 제안 되었으며 계면활성제의 거동 성능 및 구조적 성질을 정량적이고 총괄적으로 나타내기 위함이다. 계면활성제는 다른 유기 화합물이 가지지 못하는 상의 표면 혹은 계면장력을 저하시킨다. 특히 미셀을 형성하여 콜로이드에 가까운 콜로이드 전해질을 형성한다. 계면활성제가 유화, 분산 등 여러 가지 성질을 나타내고 있음은 계면활성제의 화학적 구조 가운데 소수기와 친유성기의 조합과 균형에 차이 때문이며 이들 균형 차이에 의하여, 유화, 세정, 분산제로서 사용 분야가 달라진다. 본 연구에 의하여 합성된 BDGS는 양쪽성 계면활성제로서 Table 2.에 도시한 것과 같이 HLB 값은 3.7~15.8 사시의 넓은 범위 값이 얻어졌다. 이러한 값은 일반적으로 계면활성제의 HLB에 따른 적용 범위와 비교하면 기존의 계면활성제에 의하여 화장품 작용시 친수기, 친유기, 제품에 적용이 용이하다.

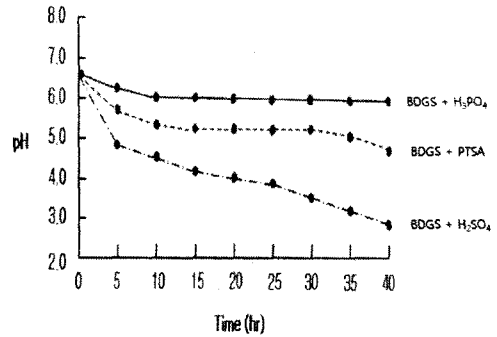


Fig. 11. PH changing followed by catalyst

Table 3. The Measurement HLB of Various Ester Compounds.

Product	HLB	
	calculated value	experimental value
BDGS	3~16	3.7~15.8
SPAN 80	4.8~6.7	5.2
SPAN 60	4.9~6.5	5.4
SPAN 40	9~13	10
PEG-600	7~11	8.7

4. 결론

크림의 경우 O/W형, W/O형 친유성, 친수성의 것이 중심이며 계면활성제 정제수, 보습제, 산화방지제 등이 첨가되며 본 연구의 목표는 계면활성제가 선택적으로 사용되나 BDGS는 O/W형 내지 W/O형에 상관없이 사용할 수 있는 제품을 연구하였다.

- 1) 크림제조에 기존에는 여러 가지 계면활성제를 첨가하였으나 BDGS 합성으로 크림 제조의 공정의 단순화가 가능해졌다.
- 2) BDGS 첨가한 바니싱크림, O/W형 중성크림, 마사지크림 등은 BDGS 합성시 H₃PO₂ 촉매로 인하여 pH 변화가 시간이 경과하여도 변화가 없었다.

참고문헌

1. Wilkinson JB, Moore RJ, eds. Harry's Cosmeticology. New York: Chemical

- Publishing, 1982.
2. Rieger MM. Cosmetics and their relation to drugs. In: Swarbrick J, Boylan JC, eds. *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*, Vol. 3. New York:Marcel Dekker, 1990:361-373.
 3. Martin A, Bustamante P, Chun AHC. *Physical Pharmacy*. Philadelphia: Lea & Febiger, 1993:393-396.
 4. ICI Surfactants, Brochure 41-1E. Personal Care. Middlesbrough, Cleveland, United Kingdom, 1996.
 5. Herzog B, Marquart D, Müller S, Pedrussio R, Sucker H. Einfluss von Zusammensetzung und Phasenverhältnis auf die Konsistenz von Cremes. *Pharm Ind*, 1998 ;60 ;713-721.
 6. Chiamori. H.C, Brown. J.W, Adhiprakasha. E.V and hantsoo. E.T, Suspension of nanoparticles in SU-8: Processing and characterization of nanocomposite polymer, *Microelectr J*, **39**, 228 (2008).
 7. Klaus Kunath, Pavla Kopeková, Tamare Minko and Jindich Kopeek, HEMA copolymer-anticancer drug -OV-TL16 antibody conjugates. 3. The effect of free of free and polymer-bound Adriamycin on the expression of somgenes in the OVCAR-3 human ovarian carcinoma cell line, *Eur J Pharm Biopharms*, **49**, 11 (2000).
 8. Fernanda S. Poletto, Eliézer Jäger, Letícia Cruz, Adriana R. Pohlmann and Sílvia S. Guterres, The effect of polymeric wall on the permeability of drug-loaded nanocapsules, *MSE*, **28**, 472 (2008).
 9. Ourique. A. F, Pohlmann. A. R, Guterres. S. S and Beck. R. C. R, Tretinoin-loaded nanocapsules: preparation, physicochemical characterization, and photostability study, *Int J Pharm*, **352**, 1 (2008).
 10. Letícia Sias da Fonseca, Rodrigo Paulo Silveira, Alberto Marçal Deboni, Edilson Valmir Benvenutti, Tânia M.H. Costa, Sílvia S. Guterres and Adriana R. Pohlmann, Nanocapsules@xerogel micro-particles containing sodium diclofenac: A new strategy to control the release of drugs, *Int J Pharm*, **15**, 328 (2008).
 11. Alberto Gabizon, Hilary Shmeeda, Aviva T. Horowitz and Samuel Zalipsky, Tumor cell targeting of iposome-entrapped drugs with phospholipid-anchored folic acid-PEG conjugates, *Adv Drug Deliv Rev*, **56**, 1177 (2004).
 12. Jong-Moon Jeong, Yong-Chan Chung and Ji-Hwan Hwang, Enhanced adjuvant property of polymerized liposome as compared to a phospholipid liposome, *J Biotechnol*, **94**, 255 (2002).
 13. Qiu. L.X, Yao. B, Ding. Z.H, Zheng. Y.J, Jia. X.P and Zheng. W.t, characterization of structure and properties of TiN-TiB₂ nano-composite prepared by ball milling and high pressure heat treatment, *J Alloys and Compounds*, **456**, 436 (2008).
 14. Muller, R, H. and Peters, K, Nanosuspensions for the formulation of poorly soluble drugs. I.Preparation by a size-reduction technique, *Int J Pharm*, **160**, 229(1998)
 15. Ford, F, Woolfe, J. and Florence, A, nanospheres of cyclosporine A: Poor oral absorption in dog, *Int J Pharm*, **183**, 3 (1999).
 16. Corinne Erni, Catherine Suard, Sergio Freitas, Donatus Dreher, Hans P. Merkle and Elke Walter, Evaluation of cationic solid lipid microparticles as synthetic carriers for the targeted delivery of macromolecules to phagocytic antigen-presenting cells, *Biomaterials*, **12**, 4667 (2002).
 17. Yuan Yuan, Yanxiang Gao, Jian Zhao and Like Mao, Characterization and stability evaluation of β -carotene nanoemulsions prepared by high pressure homogenization under various emulsifying conditions, *Food Res Int*, **41**, 61 (2008)
 18. Jeanne C. Stachowiak, Marcio G. von

- Muhlen, Thomas H. Li, Laleh Jalian, Sapun H. Parekh and Daniel A. Fletcher, Piezoelectric control of needle-free transdermal drug delivery, *J Control Release*, **124**, 88 (2007).
19. Annette zur Mühlen, Cora Schwarz and Wolfgang Mehnert, Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery-Drug release and release mechanism, *Eur J Pharm Biopharm*, **45**, 149 (1998).
 20. Totik. Y and Gzvgali. M, The effect of homogenization treatment on the hot workability between the surface and the center of AA 2014 ingots, *Materials Character*, **49**, 261 (2002).
 21. Morel. S, Terreno. E, Ugazio. E, Aime. S and Gasco. M. R, NMR relaxometric investigations of solid lipid nanoparticles (SLN) containing gadolinium (III) complexes, *Eur J Pharm Biopharm*, **45**, 157 (1998)
 22. Heiati. H, Tawashi. R, Shivers. R. R and Phillipps. N.C, Solid lipid nanoparticles as drug carriers. I. Incorporation and retention of the lipophilic prodrug 3'-azido-3'-deoxythymidine palmitate, *Int J Pharm*, **146**, 123 (1997).
 23. Yang. S.C, Lu. L.F, Cai. Y, Zhu. J. B, Liang. B. W and Yang. C. Z, Body distribution in mice and targeting effect on brain, *J Control Release*, **59**, 299 (1999).
 24. Jieming Gao, Jing Ming, Bin He, Yujiang Fan, Zhongwei Gu and Xingdong Zhang, Preparation and characterization of novel polymeric micelles for 9-nitro-20(S)-camptothecin delivery, *Eur J Pharm*, **23**, 121 (2008).
 25. Martínez-Sancho. C, Herrero-Vanrell. R and Negro.S, Vitamin A palmitate and aciclovir biodegradable microspheres for intraocular sustained release, *Int J Pharm*, **326**, 100 (2006).
 26. Ju Yeol LEE, Young Koo PARK, Joon Seok PARK, Seung Ho KIM, Jae Churl Ko, Young Min JO, Ambient adsorption of CO₂ using inorganic sorbent, *J Kor Oil Chem*, **24**, 92 (2007).
 27. Y. C. Kim, Analysis of Benzoxazolo Carbocyanine Compound using FAB/Mass Spectrometry, *J Kor Oil Chem Soc*, **23**(2),125 (2006).
 28. C. H. Park, S. J. Kim, Y. G. Kim, H. S. Park, Synthesis of Silicon Softener for Permanent Press Finish and Its Characterization, *J Kor Oil Chem Soc*, **12**(1), 29 (1995)
 29. G. Y. Yoo, J. H. Kim, H. S. Park, and Y. G. Kim, Synthesis of Modified Polyesters Containing Triphosphorus for Flame-Retardant Coatings, *J Kor Oil Chem Soc*, **23**(3), 287 (2007).