

디프로필렌글리콜 숙시네이트의 합성 및 유화특성

정노희[†] · 강미나 · 최성욱*

[†]충북대학교 공과대학 공업화학과

* (주) 동양유지 연구소

(2012년 1월 31일 접수 ; 2012년 3월 15일 수정 ; 2012년 3월 18일 채택)

Synthesis and Emulsifying Properties for Dipropylene Glycol Succinate

[†]Jeong Noh-Hee · Kang Mi-Na · Choi Sung-Ok*

[†]Department of Engineering Chemistry, College of Engineering

Chungbuk National University, Cheong-ju 361-763 Korea

*Dong Yang Oil & Fat Co., LTD

(Received January 31, 2012 ; Revised March 15, 2012 ; Accepted March 18, 2012)

요약 : 유화제만을 사용하는 것 보다 더 좋은 유화특성을 갖는 유화보조제에 관한 연구이다. 그 화합물들은 숙신산과 프로필렌글리콜과의 에스테르화 반응에 의하여 합성되었다. 그 구조는 FT-IR 과 ¹H-NMR 분석으로 확인하였다. 표면장력, 임계미셀농도(cmc), 유화력 등 계면특성을 각각 주어진 조건하에서 시험하였다. 그 수용액의 표면장력은 33~35 dyne/cm 이었고, cmc는 표면장력법에 의하여 산정하였다. 그리고, 유화력은 호호바오일의 경우 우수하였다. 결과적으로 합성한 디프로필렌글리콜 숙시네이트는 O/W 유화에서의 유화보조제로서 응용이 기대된다.

Abstract : This study is concerned with coemulsifier which is better emulsifiable properties than emulsifier themselves' use only. It's compound was synthesized by esterification of propylene glycol and succinic acid. The structure of them was confirmed with FT-IR and ¹H-NMR. Surface active properties with surface tension, cmc, emulsing power were tested respectively at given conditions. Their surface tensions in the aqueous solution was decreased to 33~35 dyne/cm and their cmc was evaluated by surface tension method. And it's emulsifying power was excellent in jojoba oil. As results, the synthesized dipropylene glycol succinate is expected to apply as O/W coemulsifier.

Keywords : surfactant, dicarboxylate, surface tension, coemulsifier.

[†]주저자 (E-mail : nhjeong@chungbuk.ac.kr)

1. 서론

상호 용해되지 않는 액체끼리의 혼합물로 하나의 액체가 다른 액체에 미세한 입자로 분산되어있는 상태를 에멀전이라 하고, 에멀전을 형성하는 과정을 유화, 또는 에멀전화라고 한다 [1]. 이 에멀전의 형태는 물에 기름이 분산된 O/W형 에멀전과 기름에 물이 분산된 W/O형 에멀전이 있다[2]. 에멀전은 화장품, 의약품, 도료, 식품 등 정밀화학 분야에서 다양하게 이용되고 있다.

에멀전은 열역학적으로 불안정 하여 시간이 경과함에 따라 상분리가 일어나는 문제점이 있다. 또한 제조방법, 유화제의 종류, 원료의 조성 등에 따라 상태 및 물성이 다양하게 변화된다고 알려져 있는데 두 종류 혹은 그 이상의 유화제를 혼합시켜 사용하는 것이 각각을 단독으로 사용하는 경우보다 안정한 에멀전이 얻어진다고 보고된 바 있다[3,4]. 따라서 에멀전을 사용하거나 응용하고 있는 분야에서는 각각의 응용에 적절한 제조방법, 유화제의 조성 및 혼합비율 등을 확립하기 위한 연구가 진행되고 있다. 또한 유화제뿐만 아니라 유화제를 보완해주는 유화보조제에 대한 연구 역시 진행되어 오고 있다[5-7].

2002년 Hwang 등은 환경 친화적인 계면활성제, 계면활성제의 기능 중 유화의 단점인 상분리에 대한 문제점을 제시하고 이에 대한 대안으로 생체에 대한 안정성이 높고 순도가 높은 고분자 계면활성제 개발의 필요성을 제시하였다[8]. 2006년에는 Kim 등이 유화제와 유화보조제를 사용하여 매우 안정하고 안전한 나노형태의 에멀전을 제조하여 기존보다 보습, 탄력 등의 면에서 효과가 뛰어나다는 사실을 연구하였다[9].

유화제에 관한 연구는 해외에서도 활발하게 이루어지고 있는데, 2003년에는 Sepulveda, E. 등이 세틸알코올, 스테아릴알코올 에멀전 내부의 상 부피와 안정성의 관계에 대한 연구를 하였고, 2009년에는 Biradar, S.V. 등이 보조계면활성제의 효과로 인한 자기유화 과정을 연구하였다[10-12].

따라서 본 연구에서는 프로필렌글리콜을 이염기산인 숙신산과 반응시켜 에스테르를 합성하였다. 이들 화합물들의 구조특성은 FT-IR, ¹H-NMR 등으로 확인하였으며, 일정농도의 수

용액에 대한 표면장력, cmc, 유화력 및 cloud point 등의 계면성을 측정하였으며, 기타물성으로 화학적 특성값인 산가, 비누화가, 수산기가, 에스테르가를 분석하였다. 또한 본 합성품의 유화보조제로써의 응용여부를 검토할 목적으로 화장품용 크림을 제조하여 pH와 입도분포를 확인하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 기기

본 연구에서는 숙신산(First grade, Shinyo pure chemicals Co., Ltd)과 프로필렌글리콜(95%, Wako pure chemical industries, Ltd)을 사용하였으며 촉매로는 *p*-TsOH(98.5%, Sigma Aldrich Co.)을 이용하였다. 정제에는 톨루엔(Extra pure, Samchun chemicals Co., Ltd)과 증류수를 사용하였다.

사용기기인 적외선 분광광도계(FT-IR)는 Jasco 480 plus 로 측정하였으며 수소핵 자기공명분석기(¹H-NMR)는 Bruker DPX-500 NMR 을 각각 사용하였다. 또한 표면장력 측정은 Surface Tensiometer CBVP-43을 사용하여 측정하였다.

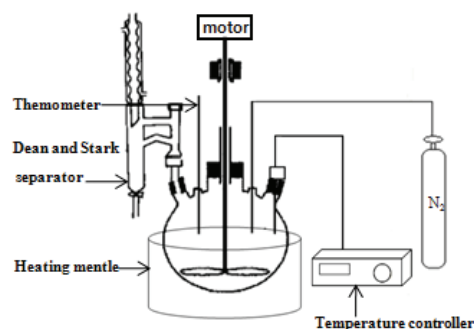
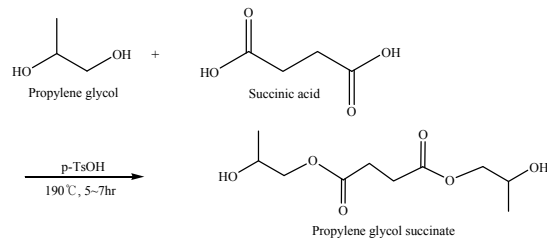


Fig. 1. Reaction apparatus for synthesis of dipropylene glycol succinate..

2.2. 합성

반응기에 프로필렌 글리콜 167.39 g(2.2 mole)과 숙신산 118 g(1.0 mole) 및 산 촉매 *p*-TsOH 1.34 g을 투입한 후 반응 온도 190 ± 3 °C에서 200 rpm으로 교반하면서 Dean and Stark 장치를 이용하여 환류반응으로 6시간 동

안 반응시켰다. 반응 한 시간마다 산가측정을 진행하고, 반응완료 후 순수한 합성품을 얻기 위해 정제과정을 진행하였다. 감압증류를 하여 부생성물을 제거시키고 톨루엔과 증류수로 3회 정제한 뒤 톨루엔 층에 녹아있는 생성물을 톨루엔의 끓는 점인 110°C 이상으로 증류하여 생성물만 얻는다.



Scheme 1. Synthetic Procedure of Propylene Glycol Succinate.

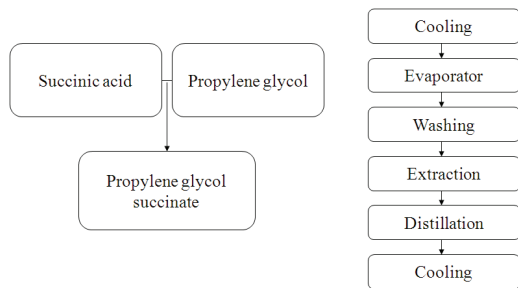


Fig. 2. Synthesis and refining process.

2.3. 물리·화학적 특성값 측정

합성물의 물리적인 특성으로는 성상, 비중, 점도를 측정하였으며 화학적 특성값으로는 산가, 비누화가를 측정하였다. 산가 측정은 50 mL의 플라스크에 중화에탄올 50 mL을 넣고 합성한 시료 1 g을 넣어 용해시킨 후 페놀프탈레인지시약 3~5방울 넣고 0.1 N-KOH으로 적정하였다. 적정의 종말점은 액의 옅은 분홍색이 30초 동안 지속할 때로 하였으며, 아래 식에 의해 산가를 계산하였다.

$$\text{Acid Value} = 0.1\text{N-KOH소비량}(\text{mL}) \times 5.611 / \text{시료량}(\text{g})$$

비누화가는 합성한 시료 1 g을 킬달플라스크에 넣고 0.5 N-KOH 에탄올액을 50 mL 가한

후 공기 냉각기를 달아 물증탕에 90~95 °C에서 1시간 가열하여 비누화시켰다. 이를 냉각시킨 후 공기냉각기 및 플라스크를 분리하여 페놀프탈레인지시약을 3~5 방울 넣고 0.5 N-HCl로 적정하였으며, 적정은 분홍색에서 무색으로 변하는 시점을 종말점으로 하였다. 그리고 동일한 방법으로 공시험을 행하여 보정한 다음 아래 식에 의해 비누화가를 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{Saponification Value} &= (A-B)0.5 \text{ N-HCl 소비량}(\text{mL}) \\ &\quad \times 28.05 / \text{시료량}(\text{g}) \end{aligned}$$

2.4. 물성 측정

2.4.1. HLB 산정

화합물의 HLB 산정은 비이온성계면활성제의 경우에 폭넓게 이용되는 Davis 방정식을 통하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{HLB value} &= 7 + \sum(\text{친수기의 기수}) + \sum(\text{소수기의 기수}) \end{aligned}$$

2.4.2. 유화력 측정

200 mL의 비이커에 1 %농도의 시료 수용액 50 mL를 취하고 여기에 유기 용제인 벤젠 및 식물유인 soybean oil 등 유화시험액 50 mL씩을 취하여 호모게나이저(Tokushu Kika Kogyo co., LTD, Japan)를 사용하여 3000 rpm으로 10분간 교반하여 유화시킨 다음 눈금이 있으며 마개로 막을 수 있는 약 30 cm의 메스플라스크에 넣고 실온에서 정치하여 일정시간마다 유화상의 전용적에 대한 비율을 구하여 유화력으로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리·화학적 특성

프로필렌 글리콜과 숙신산을 반응시켜 에스테르를 합성하였다. 반응의 종결여부를 확인하기 위하여 매 시간마다 산값을 측정된 결과 반응을 시작한 후 한시간 동안 반응이 급격히 진행되었으며 더 이상 산값이 변화가 없음을 확인하여 반응을 종결시켰다. 반응시간은 총 6시간이었고 합성 수율은 72 %로 얻어졌으며, 합

성물은 상온에서 갈색의 액상이었다. 5 wt% 탄산소오다 수용액과 에테르를 이용하여 합성한 에테르를 정제하였으며, FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통하여 에스테르 결합의 주요 작용기의 피크를 확인하였다.

산가와 비누화가를 측정한 결과로부터 에스테르가를 산정한 결과 340 을 얻었으며 이론값과 실측값이 거의 유사한 것으로 보아 에스테르 합성이 잘 되었다고 판단하였다.

3.2. 기기분석

3.2.1. 적외선 스펙트럼

합성화합물의 구조를 확인하기 위한 FR-IR 분석 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. FT-IR 스펙트럼을 살펴보면 에스테르의 C=O 피크가 1735 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타났다. 또한 -OH기의 피크가 3400 cm^{-1} 부근에서 abroad하게 나타나 있는 것 역시 확인하였다.

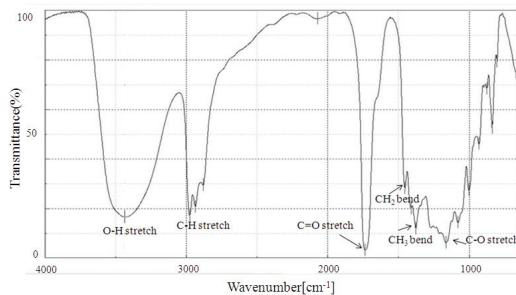


Fig. 3. FT-IR spectrum of dipropylene glycol succinate.

3.2.2. 수소핵 자기공명 스펙트럼

수소핵자기공명 스펙트럼은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 0.9~1.0 ppm 범위의 시그널은 메틸기의 수소에 해당되고, 2.2 ppm 범위의 시그널은 메틸렌기의 수소이다. 에스테르로 판별하는데 가장 중요한 피크인 산소와 결합된 수소는 4.58~4.60 ppm 에서 확인하였다[13]. 히드록시기와 근접한 메틸기의 수소는 4.2 ppm 부근에서 나타났으며, 말단 히드록시기의 수소는 3.8 ppm 부근에서 확인하였다.

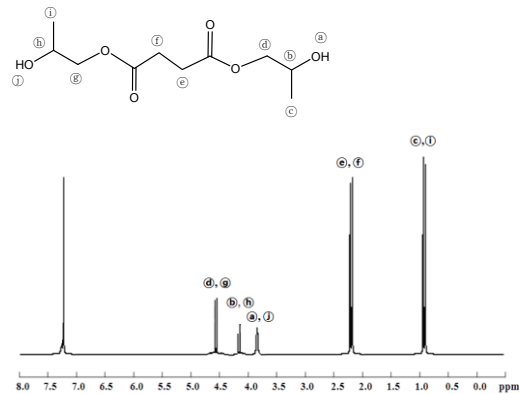


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ chemical shift of dipropylene glycol succinate.

3.3. 물성평가

3.3.1. HLB의 산정

화합물의 HLB 산정은 Davis 방정식을 이용하여 계산한 결과 DEGEG 12.9, DEGEA 11.9 로 HLB가 알킬 사슬 수의 증가에 의존하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 HLB값은 12~13범위인 O/W 유화제로 적용이 가능할 것이라 기대한다.

3.3.2. 유화력

일반적으로 에멀전은 연속상(분산매), 분산상, 그리고 안정상계 등으로 이루어진 계이며, O/W형과 W/O형 에멀전이 있다. 에멀전 형태의 결정에 가장 큰 영향을 끼치는 것은 유화제의 종류이다. 친수성이 강한 유화제는 O/W형 에멀전을, 소수성이 강한 유화제는 W/O형 에멀전을 만들기 쉽다는 것이 Bancroft의 규칙으로 알려져 있으며[14], 안정한 에멀전을 얻기 위해서는 계면활성제의 선택이 매우 중요하다.

유화력 실험에 이용된 오일은 콩기름, 피마자 오일, 해바라기씨 오일, 호호바 오일로 본 실험은 Sosano와 Kimura의 방법을 개량하여 시행하였고, 유화의 안정성은 분산상과 연속상의 상분리가 일어나는 시간을 측정하여 평가하였다. 즉, 유화된 연속상인 1% 농도의 시료 수용액과 분산상인 오일이 시간이 지남에 따라 유상은 유화상의 상층으로 수상은 유화상의 하층으로 층 분리가 되는데 이 때 초기의 전체용적에 대한 유화상의 비를 측정하여 그 실험결과를

Figure 5 에 나타내었다. Fig. 5 에서 보이는 것과 같이 용적은 6시간 이후 콩기름은 72, 피마자 오일은 83, 해바라기씨 오일은 72, 호호바 오일은 51로 피마자 오일에서 가장 양호한 유화력을 보였다.

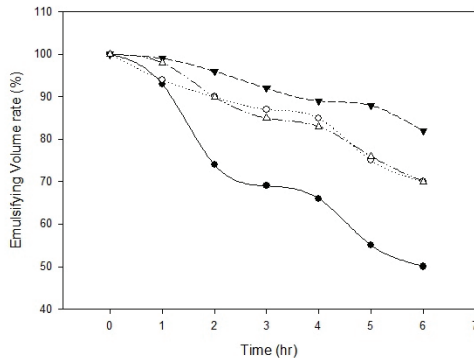


Fig. 5. Emulsifying volume rate of propylene glycol succinate in different oils.

- : Soy bean oil
- : Jojoba oi
- △ : Sun flower oil
- ▼ : Castor oil

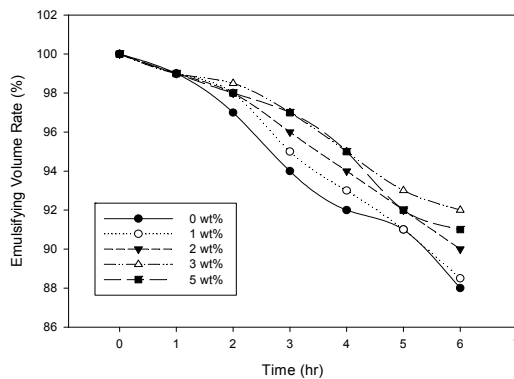


Fig. 6. Emulsifying volume rate of propylene glycol succinate with nonionic surfactants.

유화보조제의 유화력실험은 비이온계면활성제인 Tween 60 을 0.01 mole 로 고정시킨 뒤, 합성물을 0 wt%, 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%, 5 wt% 에 따라 첨가하여 콩기름에 대하여 같은 방법으로 실험하였다. 이 실험의 전체용적에 대

한 유화상의 비는 Fig. 6 에 나타내었다. Fig. 6 에서 보는 바와 같이 용적은 6시간 후 아무것도 첨가하지 않은 0 wt% 는 88, 1 wt% 는 88.5, 2 wt% 는 90, 3 wt% 는 92, 5 wt% 는 91 로 3 wt%를 첨가했을 때 가장 좋은 유화력을 보여주었다.

3.4. 화장품용 크림에의 응용

본 연구에서 합성된 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 디카르복실레이트 화합물은 HLB가 12~13범위로써 O/W 유화제로 적용이 가능하다. 또한 유화력 측정으로부터 jojoba oil에서의 유화력이 우수하다는 것을 이용하여 화장품용 크림의 제조시 유화보조제로 사용해보았다. 크림의 제조방법은 Fig. 7에 나타난 것과 같으며 각각의 함량은 Table 1에 나타내었다. 제조한 크림은 균일하게

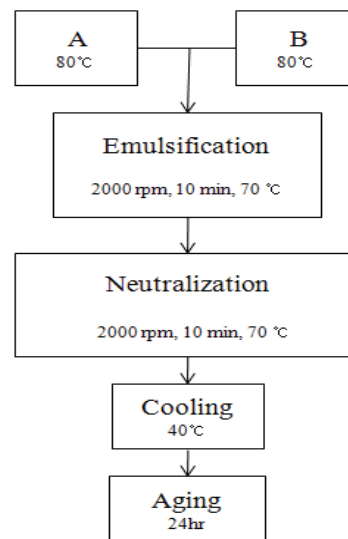


Fig. 7. Preparation of emulsion.

유화가 되었는지를 확인하기 위해 입도분포를 측정된 결과 에멀전의 크기가 1.1~1.2 μm의 범위임을 확인하였다. 또한 각각의 크림의 pH 값은 6.4~6.6으로 피부에 자극이 덜한 중성에 가까운 값을 확인하였고, 미세하지만 알킬사슬 수가 증가함에 따라 pH가 0.12 씩 증가하는 것을 확인하였다.

Table 1. Materials for Emulsion Preparation

A : Water phase		B : Oil phase	
Materials	Amount (g)	Materials	Amount (g)
Xanthan Gum	0.02	Jojoba oil	10.00
Carbopol 934	0.40	Bess wax	0.50
EDTA-2Na	0.02	Stearic acid	1.00
Glycerin	5.00	Stearyl alcohol	1.00
Methyl paraden	0.20	Cetyl alcohol	0.80
Distilled water	73.63	Dimethicone 200F 100CS	0.20
C : Neutralization phase		Arlacel 60	2.00
NaOH	0.69	DEGEE-dicarboxylates	2.00
Distilled water	9.09		

4. 결론

본 연구에서는 디프로필렌글리콜 숙시네이트를 합성하였다. 이 화합물에 대한 습식분석 및 기기분석을 하였고, 유화보조제로서의 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산가, TLC, FT-IR, ¹H-NMR 분석을 이용하여 화합물의 반응 진행을 확인 하였고, 합성 수율은 72 % 였고 이때의 성상은 옅은 노란색 액상이었다.
2. 생성물에 대한 유화력은 식물성 기름인 sobean oil 보다 유기용매인 벤젠에서 더 양호한 유화력을 보였으며 jojoba oil에 대해선 이보다 더 안정함을 확인하였다. 알킬 탄소 수의 증가와는 무관한 특성들을 보이는 것을 확인하였다.
3. 생성물의 HLB값은 12~13이고, jojoba oil을 이용한 O/W 화장품용 크림을 제조하여 입도 분포 측정 결과 에멀전의 크기가 1.1~1.2 μm 범위임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. H. H. Kang, "Recent studies and applications of surfactants in Cosmetics", *Prospectives of Industrial Chemistry*, **4**(2), 17 (2001).
2. Th.F. Tadros, "Applied Surfactants, Principles and Application", p.309, Wiley-VCH, Weinheim, (2005).
3. D.T. Lee, H. Kim, H. S. Cho, "Gemini surfactants", *Journal of the Korean Oil Chemists' Society*, **11**, 1 (1994).
4. F. M. Menger, J. S. Keiper, "Gemini surfactants", *Angewandte Chemie International Edition*, (2000).
5. E. J. Choi, Y. S. Jeon, J. D. Lee, N. H. Jeong, "Synthesis and Properties of Gemini Type's Diethylene Glycol Dicarboxylates", *Journal of the Korean Oil Chemists' Society*, **27**(3), 257 (2010).
6. N. H. Jeong, "Synthesis and Properties of Diethoxy Ethylene Glycol Adipate", *Journal of Industrial Science and Technology Institute*, **25**(1), 69 (2011).
7. S. Karaborni, K. Esselink, P.A. J. Hilbers, B. Smit, J.I. Karthaus, N. M. van Os, and R. Zana, "Simulating the Self-Assembly of Gemini (Dimeric) Surfactants", *Science*, **226**, 254 (1994).
8. M. J. Rosen and L.D. Song, "Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions 8. Effect of Spacer on Dynamic Properties of Gemini Surfactant Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, **179**, 261 (1996).
9. T. J. Micich and W. M. Linfield, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **65**, 820 (1988).
10. M. Okahara, A. Masuyama, Y. Sumida, and Y. P. Zhu, "Surface active properties of amphiphilic compounds with two hydrophilic ionic groups and two lipophilic alkyl chains", *Journal of the Japan Oil Chemists' Society*, **37**(9), 746 (1988).
11. Lifei Chen, Yazhuo Shang, Honglai Liu,

- Ying Hu, "Middle-phase microemulsion induced by brine in region of low cationic gemini surfactant content", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **305**, 29 (2007).
12. T. Zhou, H. Yang, X. Xu, X. Wang, J. Wang, G. Dong, "Synthesis, surface and aggregation properties of nonionic poly (ethylene oxide) gemini surfactants", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **317**, 339 (2008).
13. ¹H-NMR study of micelles formed by mixture of nonionic n-dodecyl- β -D-maltoside and cationic gemini surfactants", *Journal of Molecular Liquids*, **146**, 105 (2009).
14. U. Komorek and K. A. Wilk, "Surface and micellar properties of new nonionic gemini aldonamide-type surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, **271**, 206 (2004).