

工學博士 學位論文

고순도 1,4-Sorbitan을 이용한 저융점
Sorbitan Monostearate의 합성



釜慶大學校 大學院

化學工學科

柳 華 烈

工學博士 學位論文

고순도 1,4-Sorbitan을 이용한 저융점 Sorbitan Monostearate의 합성

指導教授 周 昌 植

이 論文을 工學博士 學位論文으로 提出함



釜慶大學校 大學院

化學工學科

柳 華 烈

柳華烈의 工學博士 學位論文을 認准함

2008年 6月 日



主 審 工學博士 千 再 基 (印)
委 員 工學博士 李 碩 熙 (印)
委 員 工學博士 洪 性 秀 (印)
委 員 工學博士 金 成 洙 (印)
委 員 工學博士 周 昌 植 (印)

Synthesis of Low Melting-Point Sorbitan Monostearate Using Highly Pure 1,4-Sorbitan

Hwa-Yeal Ryu

*Department of Chemical Engineering, Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

Surfactants are classified depending on the charge of the surface - active moiety, usually the large part of the molecules, into anionic, cationic and nonionic surfactant. Sorbitan monostearate(Span 60), nonionic surfactant, has been used as an anti - fogging agent for plastic films.

Conventional synthetic method of sorbitan monostearate was esterification of D-sorbitol with stearic acids at elevated temperature. However, the purity and the color of the sorbitan monostearate are not proper for the anti - fogging agent.

This research established the efficient process to synthesize highly pure sorbitan monostearate with low melting point. The process composed of two separated stages. At first stage, starting material, D-sorbitol, was decomposed into pure 1,4-sorbitan under acidic catalyst. The 1,4-sorbitan was finally reacted with stearic acid to give highly pure sorbitan monostearate with low melting point.

In the first stage, for the synthesis of highly pure 1,4-sorbitan solution from D-sorbitol, some experimental studies were performed. The reaction showed first order reaction with activation energy of 118.3 KJ/mol. Color of the product solutions changed to brown with reaction temperature and reaction time. The equilibrium contents of 1,4-sorbitan increased with decrease in reaction pressure, but the content of major impurity, sorbide, showed maximum about 550 torr vacuum with H_3PO_4 catalyst. The reasonable catalyst configuration was 0.26 wt% PTSA and 1 wt% H_3PO_2 and optimum reaction temperature and pressure range was $110 \sim 120^\circ\text{C}$ and $700 \sim 720$ torr vacuum, respectively. At optimum reaction conditions, we could obtain white product solutions of highly pure 1,4-sorbitan with sorbide less than 10 wt%. This white product solution is advantageous for preparation of high quality span, anti-fogging agent.

In the second stage, nonionic surfactant, sorbitan monostearate, has been prepared by esterification of stearic acid with some starting materials (1,4-sorbitan and/or sorbitol). The effects of starting materials and catalysts on the purity and melting point of nonionic sorbitan monostearate have been experimentally investigated. We could obtain low melting point sorbitan monostearate from highly pure 1,4-sorbitan with NaOH as catalyst.

The synthesized sorbitan monostearate was identified with NMR and FT-IR, and the compositions were analyzed with GC. The acid

value and melting point of sorbitan monostearate synthesized with optimum conditions were 7.15 and 48.5°C respectively. These values suggests that sorbitan monostearate synthesized in this research may be more efficient for the anti-fogging agent than our reference material whose melting point is 53°C.



목 차

목 차	i
표 목차 (List of tables)	iii
그림 목차 (List of figures)	iv
1. 서 론	1
2. 이 론	7
2.1. 무적제	7
2.1.1. 무적제의 특성	9
2.1.2. 무적제의 종류와 추출 시험법	10
2.1.3. 무적 필름의 구성 및 무적 작용 mechanism	10
2.1.4 무적제에 요구되는 일반적인 물성	18
2.2. Sorbitan monostearate	18
2.2.1. 비이온계 계면활성제	20
2.2.2. Sorbitan monostearate	21
2.2.3. Sorbitan monostearate의 제조 공정	24
2.3 합성물의 분광학적 분석	27
3. 실 험	28
3.1. 재 료	28

3.2. 실험 장치	28
3.3. 실험 방법	31
3.3.1. 1,4-sorbitan의 합성	31
3.3.2. Sorbitan monostearate의 합성	32
3.3.3. 특성 분석	35
4. 결과 및 고찰	37
4.1. 1,4-sorbitan의 합성 시 조작변수들의 영향	37
4.1.1. 반응온도의 영향	37
4.1.2. 반응 압력의 영향	46
4.1.3. 촉매의 영향	48
4.1.4. 고 순도 1,4-sorbitan의 제조	51
4.1.5. 1,4-sorbitan의 NMR 분석	53
4.2. Sorbitan monostearate의 합성	56
4.2.1. Sorbitan monostearate의 확인	57
4.2.2. 산가, 유지가 및 H.L.B. 측정	60
4.2.3. 산가와 융점에 미치는 출발물질의 영향	62
5. 결 론	73
Nomenclatures	75
References	76

List of tables

Table 1. The list of non-ionic surfactants	22
Table 2. List of chemicals	30
Table 3. Analysis conditions of gas chromatography	36
Table 4. Integral analysis of kinetic data for 1st order reaction	41
Table 5. The temperature dependency of reaction rate constant	43
Table 6. The effect of catalyst on the equilibrium time and color of reaction product at 140°C and 300 torr vacuum	50
Table 7. The best condition for the synthesis process of highly pure 1,4-sorbitan	52
Table 8. The effect of starting materials and catalysts for sorbitan monostearate synthesis	68
Table. 9. The property of sorbitan monostearate manufactured from highly pure 1,4-sorbitan.	70

List of figures

Fig. 1. Comparison of plastic films with and without anti-fogging agent.	8
Fig. 2. Configuration of anti-fogging film.	12
Fig. 3. A SEM photograph of the cross-section of anti-fogging film.	13
Fig. 4. Types of micell of surfactants.	14
Fig. 5. The action mode of an antifogging agent	16
Fig. 6. Action of antifogging agents	17
Fig. 7. Structural formula of sorbitan monostearate.	23
Fig. 8. Flow sheet of sorbitan monostearate from sorbitol.	25
Fig. 9. Flow sheet of sorbitan monostearate from 1,4-sorbitan.	26
Fig. 10. Schematic diagram of experimental apparatus.	29
Fig. 11. The photograph of 1,4-sorbitan.	33
Fig. 12. Experiment equipments and procedures.	34
Fig. 13. The effect of reaction temperature on the conversion of d-sorbitol to 1,4-sorbitan at atmospheric pressure.	38
Fig. 14. Integral analysis of kinetic data for 1st order reaction.	42

Fig. 15. Temperature dependency of reaction rate constant according to Arrhenius' law.	44
Fig. 16. The effect of reaction temperature on the product content at atmospheric pressure.	45
Fig. 17. The effect of reaction temperature on the product content at 300 torr. vacuum.	47
Fig. 18. The effect of pressure on the product content at 140°C.	49
Fig. 19. Gas chromatogram of 1,4-sorbitan prepared at optimized reaction condition.	54
Fig. 20. NMR spectrum of 1,4-sorbitan.	55
Fig. 21. NMR spectrum of sorbitan monostearate.	58
Fig. 22. IR spectrum of sorbitan monostearate from highly pure 1,4-sorbitan.	59
Fig. 23. Gas chromatogram of sorbitan monostearate from highly pure 1,4-sorbitan.	61
Fig. 24. The effect of starting materials on the acid value of sorbitan monostearate.	64
Fig. 25. The effect of starting materials on the conversion of sorbitan monostearate.	65
Fig. 26. The effect of starting materials on the melting point of sorbitan	

monostearate.	66
Fig. 27. Gas chromatogram of synthesized sorbitan monostearate	69
Fig. 28. The photograph of synthesized sorbitan monostearate.	71
Fig. 29. The photograph of sorbitan monostearate manufactured from highly pure 1,4-sorbitan.	72



1. 서 론

계면활성제는 용액 중의 계면에 흡착하여 그 표면장력을 감소시키는 물질로, 용액 표면에서는 높은 표면 활성을 나타내며 용액 내부에서는 임계 미셀농도 이상으로 존재하면 미셀 콜로이드를 생성하는 것으로 알려져 있다. 계면활성제는 상호 친화성이 없는 친수성 부분과 더불어 소수성(친유성) 부분을 한 분자 내에 동시에 가지고 있어 양친매성(兩親媒性)의 밸런스(amphiphilic balance)에 의해 두 상 계면에 잘 흡착되며, 계면의 자유에너지(혹은 계면장력)를 뚜렷하게 저하시키는 작용을 나타낸다¹⁾. 계면활성제는 그 화학구조에 따라 계면 혹은 수용액 내에서의 분자 배열 및 회합상태가 크게 변화하므로, 이를 이용하면 수용액의 물리적 성질을 변화시킬 수 있어 산업적으로 다양한 분야에 응용되고 있다²⁾.

계면활성제는 주쇄(長鎖)의 알킬기가 수용액 중에서 전리하여 생성하는 이온의 종류(친수성기의 이온해리 성질)에 따라 음이온계면활성제, 양이온계면활성제, 양성계면활성제로 나누어지며, 전리하지 않는 것은 비이온계면활성제라 부른다. 이러한 계면활성제는 세제로 널리 사용되고 있는 외에, 유화제, 분산제, 가용화제로 사용될 수 있어 세정제, 화장품, 식품첨가제, 의약품, 농업, 의약 및 석유화학 등 많은 산업에서 널리 이용되고 있다.

이러한 다양한 분야에서 사용되어지는 계면활성제 중 비이온계면활성제는 수용액 속에서 이온으로 해리하는 기를 가지고 있지 않는 물질로서, 친수성의 정도가 정해져 있는 이온성 계면활성제에 비하여 소수성 부분인 고급 지방산의 사슬 길이를 변화시켜 친수성을 자유롭게 조절할 수 있기 때문에 유화제 또는 그 외의 용도에 넓게 이용할 수 있다. 특히 에스테르계

계면활성제인 sorbitan fatty acid ester는 sorbitol 또는 sorbitan과 같은 polyol과 고급 지방산과의 에스테르화 반응으로 형성된 비이온 계면활성제로서 비교적 소수성이 크고, 독성이 적어 식품, 의약품 및 농업용 합성수지 필름 등에 광범위하게 적용되고 있다³⁾.

PE(polyethylene), PVA(polyvinyl alcohol), PVC(polyvinyl chloride) 등의 플라스틱 필름으로 식품을 포장하거나 농업용 비닐하우스를 피복하는 경우, 시간이 경과함에 따라 사용된 플라스틱 필름의 내면에 물방울이 맺히는 결로(結露) 현상이 발생하게 되어 식품의 보관이나 작물 생육 환경에 나쁜 영향을 미치게 된다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 제시된 여러 가지 방안 중 비교적 효과적이라고 알려진 방법은 기존 플라스틱 필름에 무적제(Anti-fogging agent)를 첨가하는 것이다. 플라스틱에 첨가된 무적제는 플라스틱 필름의 표면장력을 변화시킴으로서 물과의 친화력을 향상시켜 결로 현상을 완화시킬 수 있는 것으로 알려져 있고, 이에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다^{4~7)}.

무적제는 농업용 비닐하우스 필름 등에 주로 첨가되는 첨가제로, 필름 표면에 응축되는 물방울을 흘러내리게 함으로써 필름의 투명성을 증가시키고 물방울 낙하에 의한 결실 불량 등을 방지해 주는 기능이 있는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라, 비닐하우스 내부로의 광선 투과율을 증대시켜 식물 성장 환경을 개선함으로써 수확량 증대와 작물의 품질 향상에도 큰 기여를 하고 있다^{8~10)}.

그러나 무적제를 첨가한 비닐하우스용 플라스틱 필름의 경우, 무적제가 필름 표면의 물방울을 퍼져 흐르게 하는 과정에서 무적제가 물방울에 녹아 유실되는 현상이 자주 나타나게 된다. 이 무적제의 유실량은 무적제와 사용

된 플라스틱 필름 재질과의 상호 친화성, 비닐하우스 주변의 대기 온도, 비닐하우스 내부의 수증기 증발량 등과 깊은 관계가 있으므로 무적상태를 지속하는 것이 매우 어려운 실정이다.

무적제의 기능을 평가하는 주요 특성으로는, 무적제를 설치한 초기의 무적 이행 상태를 나타내는 초기성(early of effect)과, 설치 후 4~5개월 동안의 무적 이행 상태를 나타내는 지속성(durability of effect), 실외 온도 -20~0°C에서의 무적 이행 상태를 나타내는 저온성(low temperature of effect) 및 실외온도 30~50°C에서의 무적 이행 상태를 나타내는 고온성(high temperature of effect) 등이 있다¹¹⁾.

무적제의 종류로는 다가 알코올류, 지방산 에스테르계(글리세롤 및 솔비탄계) 화합물, POE 지방산 다가 알코올 에스테르계 화합물로 크게 분류되며, 분자쇄의 길이가 긴 지방산 에스테르일수록 양호한 고온성과 지속성을 나타내는 것으로 알려져 있다¹¹⁾.

현재 생산 현장에서 무적제로 많이 사용되고 있는 물질은 비이온계 계면활성제인 span(sorbitan monofatty acid ester) 계열의 화합물들로, sorbitan monolaurate, sorbitan monooleate, sorbitan monostearate, glycerine monostearate 및 polyglycerine monostearate 등이 있다. 이들은 주로 소수성의 필름에 첨가되고 있다.

이러한 비이온 계면활성제의 한 계열인 span의 일반적인 합성방법은 산 및 알칼리 촉매를 이용하는 화학적 방법과 효소를 이용한 생물학적 방법이 주로 이용되고 있다¹²⁾. Jan 등¹³⁾은 p-toluenesulfonic acid 같은 산 촉매 하에서 sorbitol의 탈수반응을 통해 1,4-sorbitan을 합성하고, 합성된 1,4-sorbitan을 염기 촉매 하에서 지방산과의 에스테르화 반응을 통해서

sorbitan fatty acid ester를 합성한 결과를 보고한 바 있다. 또한 Park 등¹⁴⁾은 novozym 435를 이용하여 생체 재료 분야에 이용할 수 있는 sorbitan acrylate를 합성한 연구결과를 발표하였다. 그러나 화학적 방법은 생성물의 산화, 착색 등이 일어나며, 또한 다양한 이성질체들이 생성되어 silica column을 통한 분리 및 활성탄을 이용한 탈색공정을 수반해야 하는 단점이 있는 것으로 보고되어지고 있다¹⁵⁾. 효소를 이용한 생물학적 합성방법은 낮은 기질의 용해도, 용매의 독성, 효소의 활성도 감소 등이 문제점으로 지적되고 있으며, 유기 상에서도 우수한 활성을 나타내는 효소의 개발뿐만 아니라 지속적인 공정개선이 시급한 것으로 알려지고 있다¹⁴⁾.

상기에서 언급된 바와 같이 비 이온계 계면활성제인 span은 화학적으로는 대부분 당 알코올인 sorbitol을 지방산과 에스테르화 반응시켜 제조되고 있다¹⁶⁾. 그러나 sorbitol과 지방산을 초기부터 함께 넣어 합성을 하게 되면 중간물질인 1,4-sorbitan으로의 전환율이 50%를 넘기기가 매우 어렵고, mono-, di-, tri-fatty acid esters 등 여러 가지 부산물이 동시에 생성되기 때문에 순도가 낮은 span이 얻어진다. 이러한 방법으로 제조된 순도가 낮은 span을 무적제로 사용하여 필름을 제조하면 필름 내에서의 무적 초기 성, 무적 지속성, 무적 저온성 등이 일정하지 못하기 때문에, 수요자들의 많은 불만을 야기 시키고 있다.

무적제로 사용되는 span의 용점도 무적 필름의 성능에 지대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 용점이 상대적으로 높은 무적제를 사용하여 무적 필름을 제조하면, 무적제가 무적 필름 속에서 응고된 상태로 존재할 확률이 높아진다. 이 응고된 상태로 존재하는 무적제는 무적 필름을 불투명하게 만들어 무적 필름의 광선 투과율을 낮추게 된다. 광선의 투과율은 농업용 무

적 필름의 성능을 결정하는 주요한 인자 중의 하나가 되므로, 융점이 낮은 무적제를 제조하는 것은 산업적으로 매우 중요하다.

무적제의 국내 수요는 농업용 등에서 대단히 많고, 다수의 국내 기업에서 무적제를 생산 공급하고 있다. 그러나 대부분 기업들이 sorbitol을 출발물질로 하여 고온에서 ester화 반응으로 span을 생산하기 때문에, 생산되는 span의 순도가 낮은 문제점을 가지고 있다.

그러나 출발물질로 sorbitol을 사용하지 않고 고 순도의 1,4-sorbitan을 사용하면 비교적 간단한 방법으로 고 순도의 span 합성이 가능한 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 이러한 연구 결과를 이용하여 일부 국내 회사에서 고 순도의 1,4-sorbitan을 수입하여 고 순도 span을 생산 공급하고 있지만, 원료가 되는 고 순도 1,4-sorbitan의 높은 가격으로 인하여 특수한 분야에 국한되어 사용되고 있다.

이에 따라 본 연구에서는 순수한 화학적인 방법을 이용하여 당알코올인 d-sorbitol을 산 촉매인 p-toluenesulfonic acid 및 phosphoric acid를 이용하여 탈수반응을 진행하여 고 순도의 1,4-sorbitan을 합성한 후, 이를 사용하여 고 순도 저 융점의 span을 합성하는 실험적 연구를 행하였다²²⁾.

고 순도 1,4-sorbitan 생성 단계에서는 d-sorbitol 분해반응의 속도론적 연구를 통하여 반응속도와 활성화 에너지를 산출하고, 감압공정으로 낮은 온도에서 d-sorbitol의 분해하는 반응을 진행하였다. 아울러 d-sorbitol의 분해 반응에 적합한 촉매를 구성하였고, 최적 반응 압력과 온도에 관한 조사도 수행하였다.

고 순도 저 융점의 span 합성 단계에서는 고 순도의 1,4-sorbitan을 지방산과 에스테르 반응을 진행시키고, 촉매, 반응 온도, 반응 압력 등의 각종

조작변수들의 영향을 체계적으로 조사하여 span 합성 공정의 최적 조건을 확립하였다.



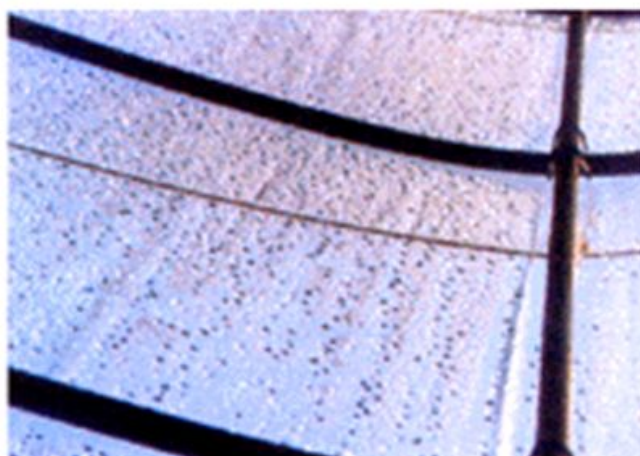
2. 이 론

2.1 무적제

무적제는 농업용 비닐하우스 등에 사용되는 플라스틱 필름에 첨가되는 첨가제의 일종으로, 플라스틱 필름의 표면에 응축되는 물방울을 흘러내리게 하는 기능을 가진 물질을 말한다. 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 등의 플라스틱 필름에 무적제가 이상적으로 첨가되면 필름의 표면이 친유성에서 친수성으로 바뀌게 되어 필름 표면에 응축한 물방울들은 표면을 따라 흘러내리게 된다²³⁻²⁵). 이렇게 되면 필름의 투명성이 증가하게 되어 광선의 투과율이 향상되어 농작물의 생육에 크게 도움이 된다. 뿐만 아니라 기존 필름의 표면에 맺히던 물방울의 낙하로 인하여 발생되던 농작물의 결실 불량 등 생육에 미치는 악영향을 현저하게 감소시킬 수 있어 수확량 증대와 작물의 품질 향상에 기여하게 된다¹⁸).

현재 사용되고 있는 무적제의 대부분은 계면활성제로 구성되어 있으며, 소수성의 수지에 첨가되어 물과의 친화성을 증진시킴으로서 필름의 표면에 물방울이 맺히지 않고 젖어서 흘러내리게 하여 필름을 투명하게 유지시키는 기능을 수행하고 있다.

무적제를 사용하여 제조한 플라스틱 필름과 사용하지 않고 제조한 일반 플라스틱 필름에 각각 맺힌 물방울들은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 현저한 차이를 나타낸다.



(a)



(b)

Fig. 1. Comparison of plastic films with and without anti-fogging agent.

(a) without anti-fogging agent

(b) with anti-fogging agent

2.1.1. 무적제의 특성

플라스틱 필름에 첨가된 무적제는 필름의 표면을 친유성에서 친수성으로 바꾸어 무적 효과를 나타내는데, 무적제의 특성을 평가하는 항목은 일반적으로 다음과 같이 정의 된다¹¹⁾.

(1) 무적 초기성 : 무적제가 첨가된 플라스틱 필름을 비닐하우스 등에 설치한 경우, 설치 초기의 무적 이행 상태를 나타낸다. 무적 초기성을 증진시키기 위해서는 주로 sorbitan monolaurate($C_{15}H_{31}COOH$)를 첨가한다.

(2) 무적 지속성 : 무적제가 첨가된 플라스틱 필름이 비닐하우스 등에 설치된 후 4~5개월 동안 지속적으로 무적성을 나타내는지를 표시하는 것이다. 무적 지속성을 향상시키는 것으로 알려진 물질로는 sorbitan monostearate($C_{17}H_{35}COOH$), monoglyceride, sorbitan monopalmitate($C_{17}H_{33}COOH$) 등이 있다.

(3) 무적 저온성 : 무적제가 첨가된 플라스틱 필름을 비닐하우스 등에 설치하고, 비닐하우스 외부의 기온이 $-20\sim 0^{\circ}C$ 에서의 무적 이행 상태를 나타내는 것이다. 무적 저온성을 증진시키는 것으로 알려진 물질로는 sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate 등이 있다.

(4) 무적 고온성 : 무적제가 첨가된 플라스틱 필름이 비닐하우스 등에 설치되고, 비닐하우스 내부 기온이 $30\sim 50^{\circ}C$ 로 고온일 경우의 무적 이행 상

태를 나타낸다. 무적 고온성을 향상시키는 물질로는 sorbitan monostearate, monoglyceride 등이 있다.

2.1.2. 무적제의 종류와 추출 시험법

일반적으로 사용되고 있는 무적제의 종류로는 다가 알코올, 지방산 에스테르계(글리세롤 및 솔비탄계), POE 지방산 다가 알코올 에스테르계로 크게 분류되며, 분자쇄의 chain(길이)이 긴 지방산 에스테르일수록 무적 고온성이나 무적 지속성을 나타내는데 효과적인 것으로 알려져 있다. 그 외에도 다수의 고분자 물질을 혼합하여 사용하는 경우도 있다. 제조되는 무적 필름의 용도에 따라 적당한 무적제를 선택하여 사용하거나, 둘 이상의 무적제를 혼합 사용하기도 한다^{27~30}).

무적 필름에 포함된 무적제의 함량을 조사하는 방법으로 추출 시험 방법이 많이 이용되고 있다. 이 추출 시험 방법은 먼저 C_2H_5OH 와 $C_6H_5CH_3$ 를 6.5 : 3.5의 비율로 혼합하여 중성 용액을 만든 후, 중성 용액 속에 일정량의 무적 필름을 투입한다. 중성 용액 속으로 무적제가 완전히 용해되면 무적 필름을 데시케이터(건조기) 속에서 충분히 건조시킨 후, 화학 저울(chemical balance)로 칭량하여 추출 전후의 무적 필름의 무게를 비교하면 무적 필름에 함유된 무적제 함량을 알 수가 있다.

2.1.3. 무적 필름의 구성 및 무적 작용 mechanism

일반적으로 시중에서 제조되어 판매되고 있는 무적 필름들은 Fig. 2에 나

타넨 바와 같이 장수층과 보온층 그리고 유적층의 3중 적층 구조로 이루어져 있다.

가장 외부 면을 구성하고 있는 장수층은 자외선(UV) 차단제를 혼합하여 제조한 층으로, 자외선의 흡수를 방지하여 전체 필름의 내구 수명을 유지하는 기능을 한다. 가운데 층을 구성하고 있는 보온층에는 MgO 등의 단열 기능을 가진 물질들이 함유되어 있어, 무적 필름이 비닐하우스 등에 적용되었을 때 비닐하우스 내부의 온도를 유지시키는 기능을 가진 층이다. 가장 안쪽에 존재하는 유적층은 비닐하우스 등에 설치되었을 때 물방울이 맺히는 층으로 여기에는 무적제가 첨가되어 있다. 위에서 언급된 3가지의 층은 각각 성형된 후 최종 압출 과정에서 하나의 무적 필름으로 제조된다. ^{31~33)}

현재 국내에서 제작 생산되고 있는 대표적인 농업용 무적필름의 단면 전자현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 전자현미경 사진에는 3개 층의 모습이 확실하게 나타나 있다. 우리나라에서 많이 사용되고 있는 농업용 필름의 두께는 약 60 μm 정도가 된다.

무적제를 구성하는 계면활성제는 물속에서 일정 이상의 농도(critical micelle concentration, CMC)가 되면 Fig. 4에 나타낸 바와 같은 여러 가지 형태의 micelle을 형성하게 된다.

무적 필름 속에서 무적제로 작용하는 계면활성제는 주로 Fig. 4에 나타낸 micelle 형태 중 가장 오른쪽에 위치한 적층 구조 형태의 micelle을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이러한 적층 구조의 micelle은 물방울과 접촉하면 한 층씩 차례로 물에 씻겨 가면서 무적성능을 발휘하고, 적층 구조의 micelle들이 모두 씻겨 나가면 무적제의 수명이 다하게 되어 무적효과도 동시에 사라지게 된다.



Fig. 2. Configuration of anti-fogging film.

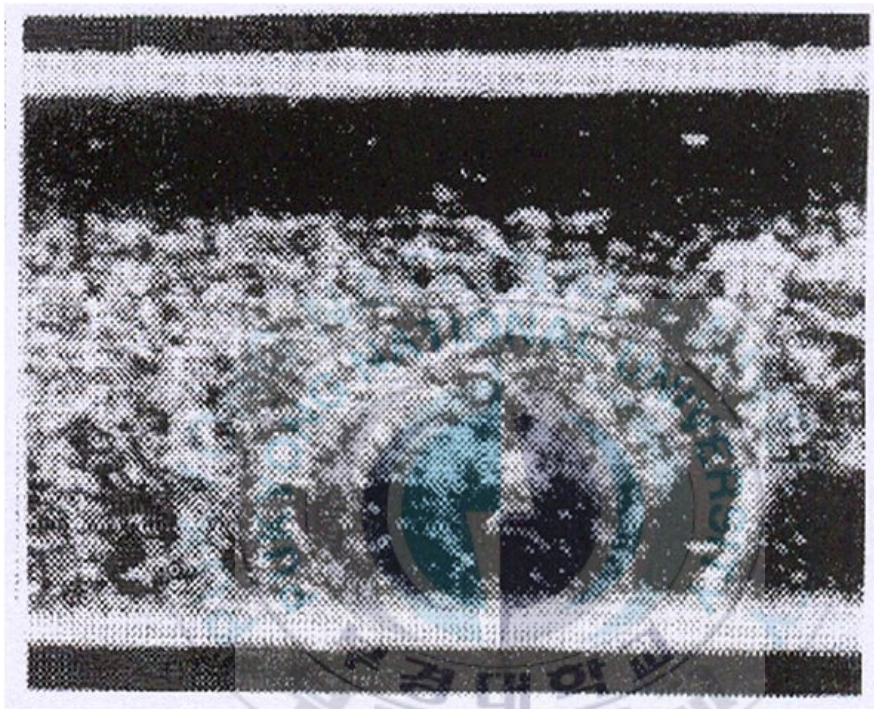


Fig. 3. A SEM photograph of the cross-section of anti-fogging film.



Fig. 4. Types of micell of surfactants.

무적제가 무적 필름 내부에서 무적 작용을 하는 mechanism은 Fig. 5에 나타낸 바와 같다.

먼저 무적제가 필름 내부에 골고루 분포된 상태로 무적제가 제조된다. 이 무적제는 필름 내부로부터 필름 - 공기의 계면으로 이동하여 필름의 표면을 친수성으로 변화시키게 된다. 이 때 물방울이 맺히면 무적제의 일부가 물에 용해하게 되고 이로 인하여 계면장력이 감소하게 된다. 계면장력이 감소되면 물방울은 필름 표면에 퍼지게 되어 물방울이 맺히는 현상이 사라지게 된다.

무적제는 표면에 적용시키거나 플라스틱에 블랜드 시키는데 대전 방지제의 거동과 마찬가지로 이것들의 친수성 라디칼은 플라스틱의 표면쪽을 향하고, 소수성 라디칼은 대기쪽으로 배향된다.

Fig. 6에 무적제의 이러한 배향은 플라스틱의 표면장력을 증가시키는데 이것은 표면에 있는 물방울들의 접촉각(θ)을 감소시킨다. 따라서 표면은 물의 연속상에 의해 균일하게 덮여지고 이슬맺힘(fogging)이 방지된다^{34~35}).

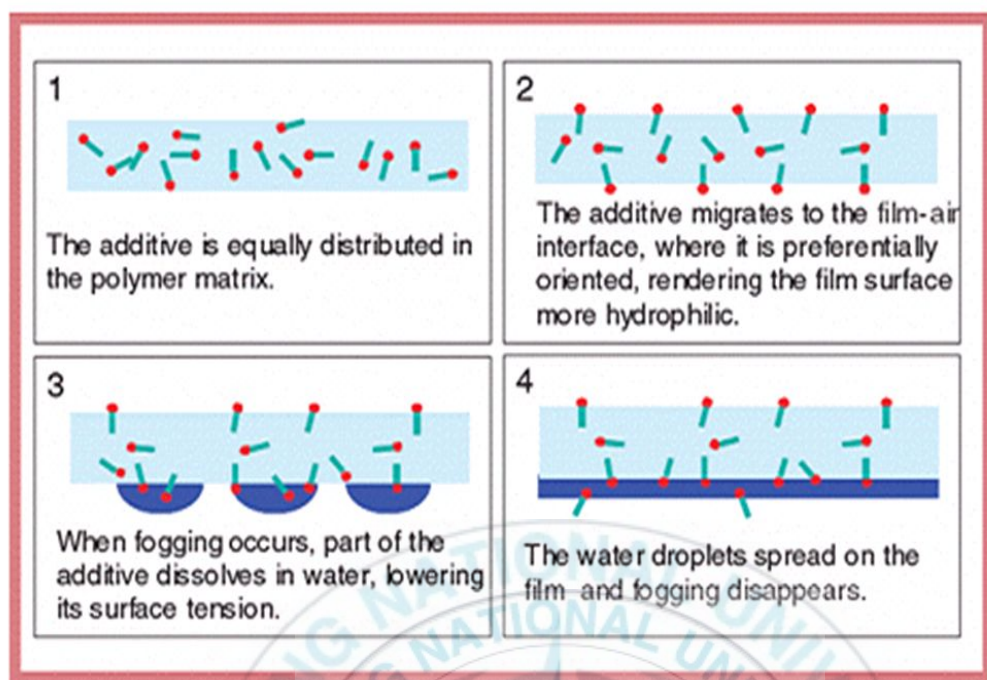
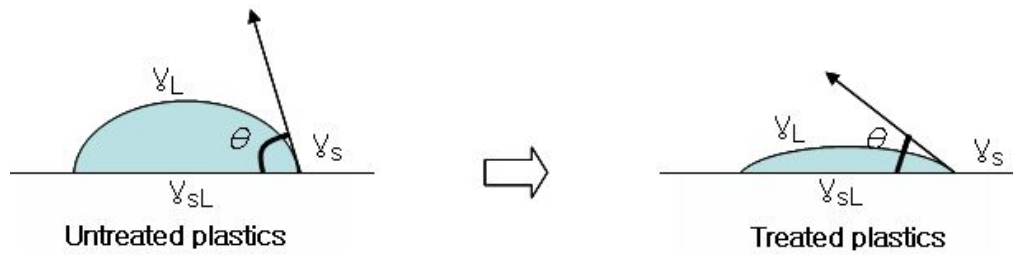


Fig. 5. The action mode of an anti-fogging agent.



$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$$

Where γ_S : The surface tension of plastics

γ_L : The surface tension of water

γ_{SL} : The interface tension between plastics and water

θ : Contact angle

Fig. 6. Action of antifogging agents.

2.1.4 무적제에 요구되는 일반적인 물성

대부분의 무적제는 내부형이지만, 몇몇 외부형은 응용하거나 침액(dipping)하여 사용할 수 있다.

내부 무적제는 정확한 효과와 내구성 우수한 이행 거동을 가진 계면활성제들로 구성되어 있다. 실제적인 사용에 있어서도 이러한 것들을 혼합하여 사용한다. 우수한 이슬맺힘 방지 효과가 필수적이기는 하지만 아래와 같은 특성들도 또한 요구된다.

- 필름의 투명성에 영향을 주지 않을 것
- 플라스틱의 열 안정성을 감소시키지 않을 것
- 배어 나오거나 흐려짐을 일으키지 않을 것

외부 무적제는 물이나 용매로 희석시켜서 필름이나 쉬트(sheet)에 코팅시키며, 강 PVC에서와 같이 내부형이 충분하지 못한 효과를 나타내는 경우에, 또는 수요자의 요구에 따라 일시적인 효과를 얻기 위하여 사용된다

36~37)

2.2. Sorbitan monostearate

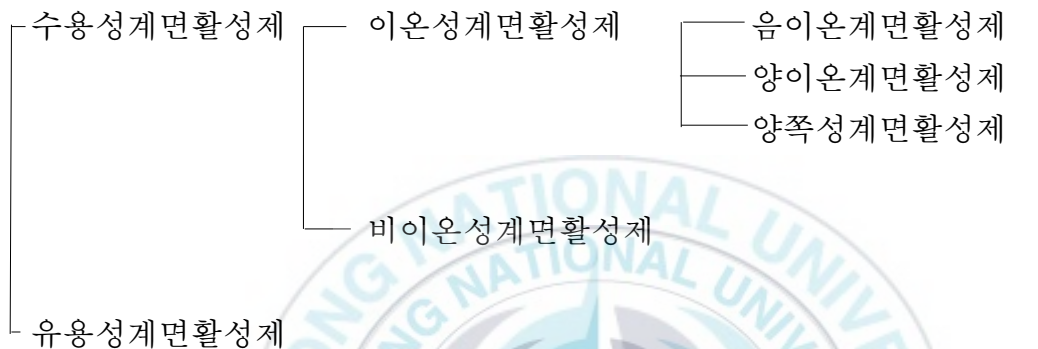
Sorbitan monostearate는 비이온 계면활성제의 한 종류로 elastomer의 anti-sticking agent, 커피의 whitener, 혹은 식품 첨가제로 많이 사용되고 있는 물질이다.

계면활성제는 서로 다른 상의 계면에서 특이한 계면흡착을 하여 표면장력을 저하시켜 계면활성을 나타내는 화합물을 말한다. 계면활성제는 그 종류가 극히 많고 그 용도도 세제, 유화분산, 침투, 윤활, 방수 방충, 정전 방지, 살균소독 등 매우 광범위하게 이용되고 있어 섬유공업을 위시하여

농업, 의약, 화장품, 식품 등 모든 산업에 중요한 위치를 차지하고 있다.

계면활성제는 플라스틱 분산제, 기포제, 거품집이탈제, 미세캡슐화제 등으로 많이 쓰이고 있다. 유화제를 사용하여 고분자화 반응을 촉진시키는데 많이 응용되고 있다. 일반적으로 유화제의 농도가 미셀농도보다 많게 하여 미셀이 모노마를 잘 용해할 수 있도록 한다^{20~21)}.

이온 계면활성제는 계면현상을 나타내는 이온이 양이온인지 음이온인지, 혹은 양성인지에 따라 양이온활성제, 음이온활성제, 양성 활성제로 나뉜다.



<용해성에 의한 구별> <수용액에서 이온생성 여부에 의한 구별> <수용액에서 계면활성을 내는 부분의 이온의 종별>

특수한 기능 : 불소함유 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 고분자계 계면활성제

	소수성기	친수성기	대이온
음이온계면활성제		+	+
양이온계면활성제		-	-
양쪽성계면활성제		+ -	
비이온성계면활성제			

모든 계면활성제의 본체는 친유성의 비교적 큰 원자단으로 구성되어 있고 이것을 소수기라 한다. 이 소수기를 물에 녹을 수 있게 하는 친수기를 결합하여 하나의 계면활성제가 생성된다.

2.2.1. 비이온 계면활성제

비이온 계면활성제를 세정제나 윤활제로 사용하면 칼슘, 마그네슘 등의 중금속 이온과 전혀 반응하지 않으며, 넓은 pH 범위에서 안정할 뿐 아니라 세척하면 섬유에서 용이하게 제거된다. 그리고 분자구조를 변화시켜 친유성에서부터 친수성까지의 다양한 제품을 용이하게 제조할 수 있는 장점이 있다^{38~40)}.

따라서 비이온 계면활성제는 양호한 유화제로 사용되는데, 이때 친수성기와 친유성기의 균형이 필요하다. 이 균형을 H.L.B(Hydrophilic Liphophilic Balance)라 하고, 다음 식으로 계산한다.

$$\text{지방산 에스테르 : } HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

S : 계면활성제의 비누화 값

A : 원료 지방산의 산값

HLB 수치에 따라 대략의 용도를 짐작할 수 있는데, HLB 값이 9~12인 것은 파라핀의 유화에, 10~13인 것은 광유의 유화에, 13~15인 것은 세제로 사용된다. 몇 가지 중요한 비이온 계면활성제의 HLB 값을 Table 1에 나타내었다.

유화제로 우수한 성능을 나타내고 있는 비이온 계면활성제는 합성수지의 유화반응, 화장품, 농약, 살충제, 식품의 유화 및 유출유 처리 등에 사용되고 있다.

지방산과 sorbitol을 에스테르화 시킨 sorbitanester와 여기에 ethyleneoxide를 부가시킨 것을 각각 span, tween이라 하여 널리 사용하고 있다. 최근에는 사탕(砂糖)의 지방산 모노 혹은 디에스테르가 많이 이용되는데, 이것은 식품 첨가제로 허가가 되어 있으므로 식품의 유화에 매우 적합하다.

2.2.2. Sorbitan monostearate

Sorbitan monostearate는 Span 60으로 잘 알려진 비이온 계면활성제이다. sorbitan monostearate는 sorbitan이나 sorbitan 유도체와 stearic acid를 에스테르화 반응시켜 제조하며, 가끔 합성왁스(synthetic wax)라고도 불린다.

분자 구조는 Fig. 7에 나타낸 바와 같고, IUPAC 명은 octadecanoic acid[2-[(2R,3S,4R)-3,4-dihydroxy-2-tetrahydrofuranyl]-2-hydroxyethyl] ester 이고, 분자량은 430.62이다.

sorbitan monostearate는 주로 물과 기름을 혼합 상태로 유지시키기 위한 유화제로 사용되고 있다. 뿐만 아니라 플라스틱, 식품, 화장품 산업에 사용되기도 하고, 가죽 가공 시의 표백 공정에도 이용된다. 합성 섬유의 제조에도 사용되고 있으며, 살충 작용이 있어 살충제 등으로 사용되기도 한다. 또

Table 1. The list of non - ionic surfactants

Product name		Chemical name	H	L	B
Span	85	sorbitan trioleate		1.8	
Span	60	sorbitan monostearate		4.7	
Span	20	sorbitan monolaurate		8.6	
Tween	81	polyoxyethylene sorbitan monooleate		10.0	
Tween	80	polyoxyethylene sorbitan monooleate		15.0	
Tween	60	polyoxyethylene sorbitan monolaurate		14.9	
Myrj	45	polyoxyethylene stearate		11.1	
Myrj	53	polyoxyethylene stearate		17.9	

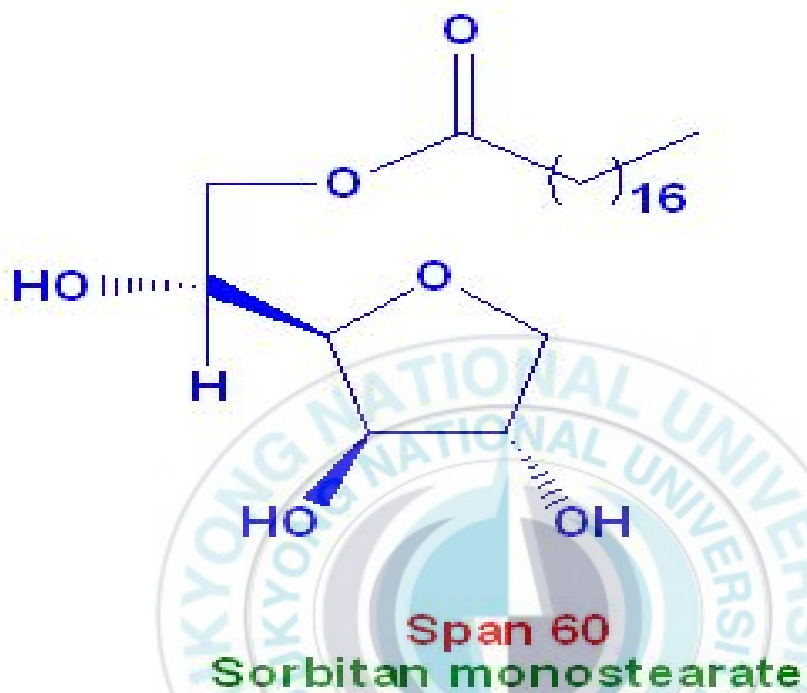


Fig. 7. Structural formula of sorbitan monostearate.

한 식품이나 건강 보조식품의 제조에 이용되기도 하는데, 특히 유럽 연합으로부터 식품 첨가제로 인정(E number : E 491)을 받은 바 있다.

2.2.3. Sorbitan monostearate의 제조 공정

Span 60으로 잘 알려진 sorbitan monostearate는 일반적으로 sorbitol을 출발물질로 하여 고온 하에서 에스테르화 반응을 진행시켜 합성한다. 통상적인 sorbitan monostearate의 제조 공정을 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에 나타낸 공정으로 sorbitan monostearate를 제조하면 전환율이 50%를 넘기기 어려울 뿐만 아니라, 고융점의 제품이 얻어지고, 동시에 많은 이성질체가 생성된다. 이렇게 제조된 sorbitan monostearate를 무적제로 사용하면 무적 필름의 광선 투과율이 떨어지고 무적 초기성, 무적 지속성, 무적 저온성 등의 물성이 일정하지 못하기 때문에 문제가 되고 있다.

제조되는 sorbitan monostearate의 순도를 높이기 위한 방안의 하나로, 고순도의 1,4-sorbitan을 출발물질로 사용하여 sorbitan monostearate를 제조하는 연구가 진행된 바 있다¹⁷⁾. 고순도의 1,4-sorbitan을 출발물질로 사용하면 Fig. 9에 나타낸 바와 같은 매우 간단한 공정으로 비교적 순도가 높은 sorbitan monostearate를 제조할 수 있다.

현재 국내에서도 일부 생산 업체들이 Fig. 9의 제조 공정을 사용하여 sorbitan monostearate을 생산하고 있으나, 출발물질인 고순도 1,4-sorbitan을 전량 수입해야 할 뿐 아니라 가격이 너무 고가이기 때문에 특수 분야에만 적용하고 있다.

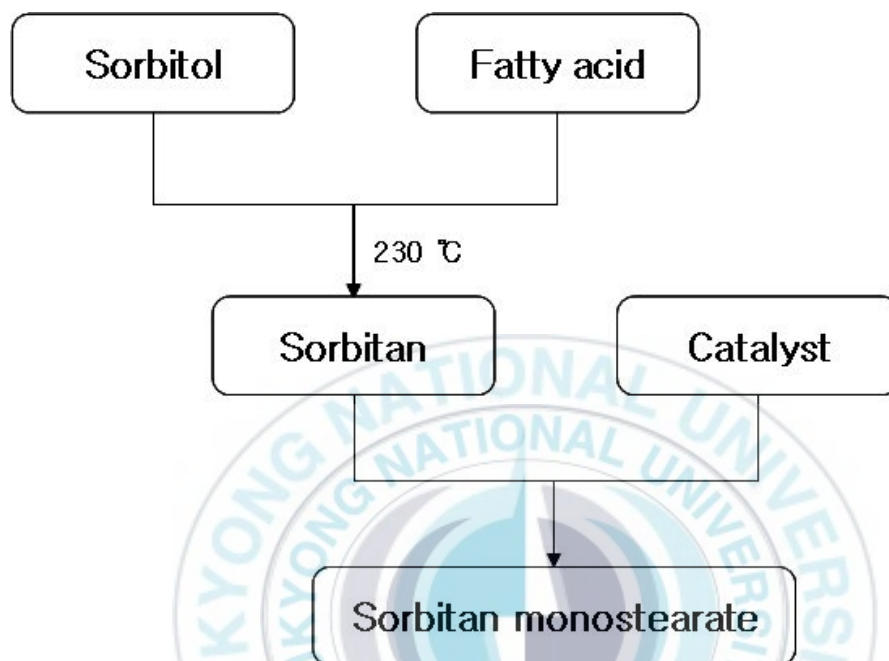


Fig. 8. Flow sheet of sorbitan monostearate from sorbitol.

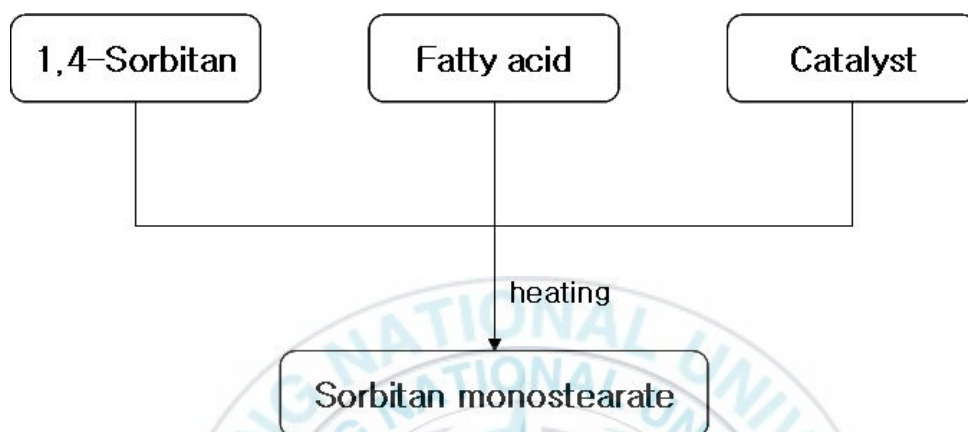


Fig. 9. Flow sheet of sorbitan monostearate from 1,4-sorbitan.

2.3 합성물의 분광학적 분석

각 합성물에 대한 화학구조의 분석은 분광학적 방법으로 아래 최첨단 기기를 활용하여 정확하게 분석하였다.

(1) FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

적외선 영역의 빛이 시료에 입사되어 시료와 상호작용한 뒤 나오는 빛의 투과율이나 반사율을 측정하는 장치로서, 특정 파수에서 특성 피크를 보여주기 위해 원소들의 진동, 결합, 신축에 기인하는 것으로 수학적 연산을 이용하여 합성한 화합물의 작용기를 확인한다.

(2) GC-MS (Gas-Chromatography-Mass Spectrometry)

유기화합물의 분석 장치로 혼합물중에 섞여 있는 성분 물질을 분석하는 정량분석, 분리 관에 연결된 검출기에서 나온 신호를 이용하여 측정하는 정성 분석으로 이온화실에서 생성된 가장 많은 이온은 질량스펙트럼 상에 가장 높은 기본 피크로 다른 피크들의 크기는 이 피크의 백분율로 분자량, 분자식을 결정한다.

(3) NMR (Nuclear Magnetization Resonance)

핵자기 공명 분광학은 탄소 핵의 스펙트럼을 활용하여 컴퓨터로 제어되는 푸리에-변환 NMR 기기로 수소와 탄소를 대상으로 하며, 조사되는 원소의 갯수 정보를 알 수 있다.

3. 실험

3.1. 재 료

본 연구에서는 합성 원료로 Sigma - Aldrich의 d-sorbitol($\geq 98\%$)을 사용하였고, 분해 반응의 촉매로는 Junsei社의 PTSA(para-toluene -2-sulfonic acid, 99 %)와 Rhodia社의 인산(H_3PO_4 , 85 %) 및 하이포인산(H_3PO_2 , 51 %) 등을 단독 혹은 혼합 사용하였다.

지방산으로 사용된 stearic acid, palmitic acid 및 lauric acid는 Natural Oleo Chemical Co.에서 구입하여 별도의 추가 정제 없이 사용하였다. 그 외에 가성소다와 에탄올 등은 Junsei사의 제품을 사용하였다. 본 연구에 사용한 시약들은 Table 2에 나타내었다.

3.2. 실험 장치

본 연구에서는 Fig. 10에 나타난 것과 같은 회분식 감압반응장치를 사용하여 고순도 1,4-sorbitan 및 sorbitan monostearate를 제조하는 실험을 행하였다. 용량 2ℓ의 분리형 4구 플라스크에 교반속도를 600 rpm까지 조절할 수 있는 교반기를 장착하고, 반응 혼합물의 온도와 증기상의 온도를 각각 측정할 수 있는 온도계를 부착하였다. 반응이 질소 분위기 속에서 진행될 수 있도록 하기 위한 질소 주입구와 반응조의 온도를 조절하기 위한 가열 망토(heating mantle)도 설치하였다. 반응 진행 중에 발생하는 수증기를 응축 제거하기 위하여 리비히 콘덴서와 진공 펌프를 장착하고, 응축수의 양을

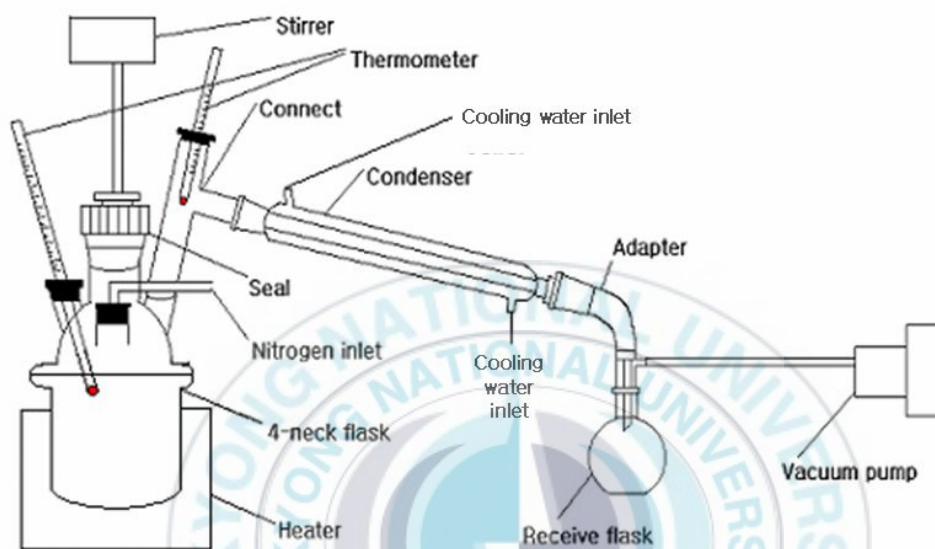


Fig. 10. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. List of chemicals

Chemicals	Manufacturer	Purity
d-sorbitol	Sigma - Aldrich	$\geq 98\%$
PTSA	Junsei	99%
H ₃ PO ₄	Rhodia	85%
H ₃ PO ₂	Rhodia	51%
Stearic acid	Natural Oleo Chemical Co.	
Palmitic acid	Natural Oleo Chemical Co.	
Lauric acid	Natural Oleo Chemical Co.	
NaOH	Junsei	93%
Ethanol	Junsei	99%

정확하게 측정할 수 있도록 응축수 회수용 플라스크도 설치하였다. 테프론 seal과 각종 adapter 등을 이용하여 반응 장치의 기밀을 유지하였다.

3.3. 실험 방법

3.3.1. 1,4-sorbitan의 합성

1,4-sorbitan은 산 촉매를 사용하여 무용매(solvent free) 공정으로 반응을 진행시켰다. 먼저 원료인 d-sorbitol 2 kg을 2L의 반응조에 넣고, 반응 장치를 완전히 밀봉시킨다. d-sorbitol을 용융시키기 위해서 반응기의 온도를 100℃까지 가열하고, d-sorbitol이 완전히 용융되면 촉매를 투입한다. 촉매가 d-sorbitol과 완전히 혼합되면 다시 반응기의 온도를 상승시키면서 진공 펌프를 가동시켜 반응기 내부를 감압하는 방식으로 반응기 내부의 온도와 압력을 항상 일정하게 유지시키면서 생성 반응을 진행시켰다.

반응의 진행 정도를 측정하기 위해서 일정한 시간 간격으로 시료를 채취한다. 시료의 채취는 진공을 해제한 상태에서 신속히 진행하고, 시료 채취가 끝나면 가능한 한 빨리 원래의 진공 상태를 유지시킨다.

채취된 시료는 GC(gas chromatography, Agilent 4890D)를 이용하여 1,4-sorbitan 및 sorbide의 성분 변화를 분석하고, d-sorbitol의 잔류량이 5 %가 될 때까지 반응을 진행시킨다. 이러한 방법으로 제조된 1,4-sorbitan은 상온에서 점도가 매우 높아 취급이 용이하지 않으므로, 그 농도가 70 wt%가 될 때까지 증류수를 첨가하여 점도를 낮춘 상태에서 냉각시키고 밀폐된 용기에 보관하며, 그 제품을 Fig. 11에 나타내었다. 이때 1,4-sorbitan의 농도는

Karl-Fischer 수분 측정기로 수분을 측정하여 계산하였다.

본 연구에서는 1,4-sorbitan의 제조에 영향을 미칠 것으로 예상되는 반응 온도와 압력, 촉매의 종류와 양, 반응시간 등의 인자들을 변화시키면서 실험을 행하였다. 촉매로는 H_3PO_4 , PTSA, H_3PO_2 를 각각 혹은 혼합 사용하였으며, 그 함량은 0.1~2 wt.%로 하였다. 반응온도는 100~180℃, 반응 압력은 0~700 torr 진공까지 변화시키면서 실험을 행하였고, 반응시간은 반응액을 GC로 분석하여 d-sorbitol의 잔류량이 5 %가 될 때를 반응 종결 시간으로 하였다. GC 분석에 30분정도 소요되므로 이 시간동안 잔류량 5%는 1,4-sorbitan으로 진행된다.

3.3.2. Sorbitan monostearate의 합성

Sorbitan monostearate의 합성은 3.3.1절에서 언급된 방법으로 제조한 고순도의 1,4-sorbitan과 지방산인 stearic acid를 알칼리 촉매 하에서 에스테르화 반응시켜 진행하였으며, 합성 실험장치를 Fig. 12에 나타내었다. 알칼리 촉매로는 NaOH를 사용하였다. 촉매는 지방산의 몰 수에 비례하여 첨가하였으며, 반응온도 230℃, 내부압력 70 torr에서 반응을 진행하였다. 반응의 완결은 산가(酸價, acid value)의 분석 및 가스크로마토(GC) 분석을 통해 결정하였으며, 반응이 완결된 후에는 phosphoric acid를 이용하여 여분의 NaOH를 중화하였다. 합성된 sorbitan monostearate의 구조는 FT-IR과 NMR을 통해 확인하였다.



Fig. 11. The photograph of 1,4-sorbitan.



Fig. 12. Experiment equipments and procedures.

3.3.3. 특성 분석

산가 및 유지가(saponification value)의 분석은 반응이 진행되는 동안 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 분석하였으며, 분석방법은 KSM-2732 유지의 산가 시험방법, KSM-2732 유지의 유지가 시험방법에 의해서 분석하였다. 또한 GC 분석은 Agilent 4890D를 이용하여 분석하였으며, 분석방법은 ethanol 10mL에 시료 0.2g을 녹인 용액 1 μ l를 syringe를 이용하여 주입한 후 1,4-sorbitan의 반응전과 후의 농도차로서 수율을 계산하였으며, Table 3에 GC의 분석조건을 나타내었다. 또한 생성물의 구조분석은 NMR과 FT-IR을 이용하여 분석하였다. NMR은 Bruker(Germany)사의 AMX-R300을 이용하여 DMSO-d¹⁵에 생성물을 용해한 후 300MHz에서 분석하였다. IR spectrum의 분석은 Shimadzu사의 820IS-PC FT-IR spectrum을 이용하여 KBr에 생성물을 도포한 후 분석하여 생성물의 특성 흡수대를 확인하였다.

Table 3. Analysis conditions of gas chromatography

GC	Agilent 4890D
Detector	FID (Flame Ionization Detector)
Oven temperature	200℃
Injector temperature	270℃
Detector temperature	270℃
Flow rate (N ₂ :H ₂ :Air)	30:30:300(ml/min)

4. 결과 및 고찰

4.1. 1,4-sorbitan의 합성 시 조작변수들의 영향

4.1.1. 반응온도의 영향

d-sorbitol로부터 1,4-sorbitan을 제조하는 공정에서 반응온도가 생성물에 미치는 영향을 조사하기 위해서 촉매로 1 wt.%의 H_3PO_4 를 사용하고 반응온도를 변화시키면서 상압 하에서 반응을 진행시켰다.

반응온도를 변화시키며 반응을 진행시키고, 반응시간에 따른 d-sorbitol의 전화율 변화를 측정한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13에 나타난 결과를 보면, 반응온도가 증가할수록 반응속도가 빨라지고, 평형 전화율이 증가하는 것을 알 수 있다.

그러나 반응온도가 150℃인 경우에는 반응이 평형에 도달할 때까지 반응 혼합물의 색상이 백색을 유지하였으나, 160℃ 이상에서는 반응 혼합물의 색상이 갈색으로 변화하는 현상이 나타났다. 반응 혼합물의 색상이 갈색으로 변화하는 현상은 반응온도 160℃에서는 평형에 도달할 시점인 3 시간 전후에서 나타났으나, 반응온도가 180℃로 증가하면 반응 개시 후 1 시간 전후에서 나타났고, 시간이 경과할수록 그 색상이 짙어지는 경향을 보였다. 반응 혼합물의 색상이 반응 온도가 높을수록 반응 시간이 증가할수록 진한 갈색으로 변화하는 것은 열화현상으로 인하여 반응 혼합물이 탄화되기 때문인 것으로 추정된다. 이러한 열화현상은 다음 단계에서 제조될 span의

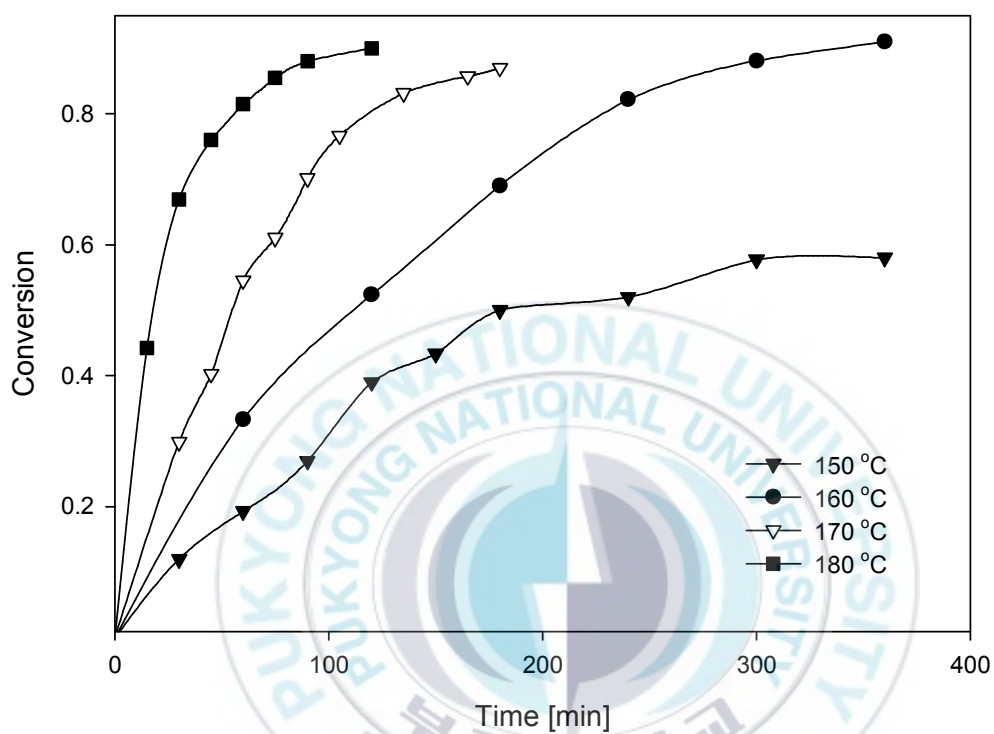
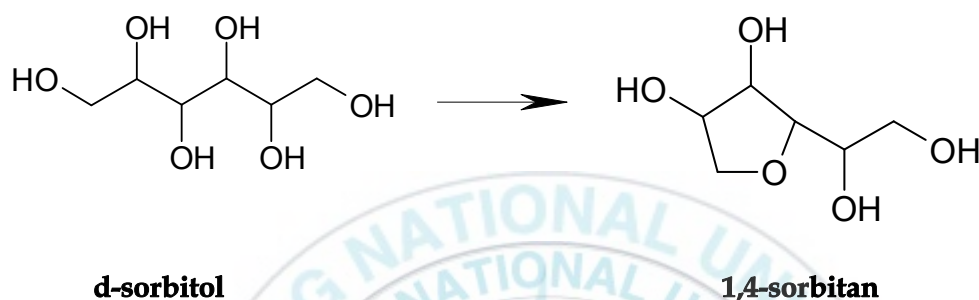


Fig. 13. The effect of reaction temperature on the conversion of d-sorbitol to 1,4-sorbitan at atmospheric pressure.

품질에도 악영향을 미치게 된다.

Fig. 13에 나타난 data를 이용하여 d-sorbitol로부터 1,4-sorbitan이 생성되는 반응의 반응 속도론적 고찰을 행하였다. 아래 반응식과 같은 반응이 1차 반응이라 가정하고, 그 속도식을 적분해서 얻은 결과를 이용하여 $-\ln(1 - X_A)$ 와 반응시간과의 관계를 구하였다. 이 상관관계를 구하기 위한 data는 Table 4에 나타내었다.



1차 반응의 상관관계를 나타내고 있는 Fig. 14을 보면, 본 연구에서 얻은 속도 자료는 원점을 지나는 직선과 비교적 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 d-sorbitol로부터 1,4-sorbitan이 생성되는 반응이 1차 반응이라고 가정한 것은 타당하다.

Fig. 14에 나타난 직선의 기울기로부터 각 반응 온도에서의 반응속도 상수 값을 계산하여 Table 5에 나타내었다. Table 5의 반응속도상수와 온도와의 상관관계를 이용하여 이 반응의 Arrhenius plot을 작성하여 Fig. 15에 나타내었다. Fig. 15을 보면 data들은 좋은 직선 관계를 나타내고 있으며, 이 직선의 기울기로부터 계산한 활성화 에너지(E)는 118.3 kJ/mol이었다.

반응온도는 생성물의 조성에도 지대한 영향을 미치게 된다. 상압 반응에

서 반응온도가 목적 생성물인 1,4-sorbitan과 주 불순물인 sorbide의 평형조성에 미치는 영향을 Fig. 16에 나타내었다. Fig. 16를 보면, 목적 생성물인 1,4-sorbitan의 함량은 160℃까지는 반응온도에 따라 증가하지만, 그 이상의 온도 범위에서는 반응온도와 무관한 것을 알 수 있다. 그러나 주 불순물인 sorbide의 함량은 반응온도가 증가하면 꾸준히 증가하는 것으로 나타났다.

이러한 결과들로부터 반응온도가 증가하면 반응속도와 평형 전화율은 증가하지만, 열화현상으로 인하여 반응 혼합물의 색상이 변할 뿐 아니라 주 불순물의 함량을 증가시켜 생성되는 목적 생성물 1,4-sorbitan의 순도를 떨어뜨린다는 것을 알 수 있었다.



Table 4. Integral analysis of kinetic data for 1 - st order reaction

T = 150 °C		T = 160 °C		T = 170 °C		T = 180 °C	
$-\ln(1-x_A)$	t	$-\ln(1-x_A)$	t	$-\ln(1-x_A)$	t	$-\ln(1-x_A)$	t
0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0
0.128	30	0.405	60	0.355	30	0.583	15
0.214	60	0.742	120	0.516	45	1.107	30
0.315	90	1.173	180	0.789	60	1.427	45
0.494	120	1.723	240	0.943	75	1.685	60
0.568	150	2.129	300	1.208	90	1.929	75
0.693	180	2.408	360	1.453	105		
0.734	240			1.779	135		

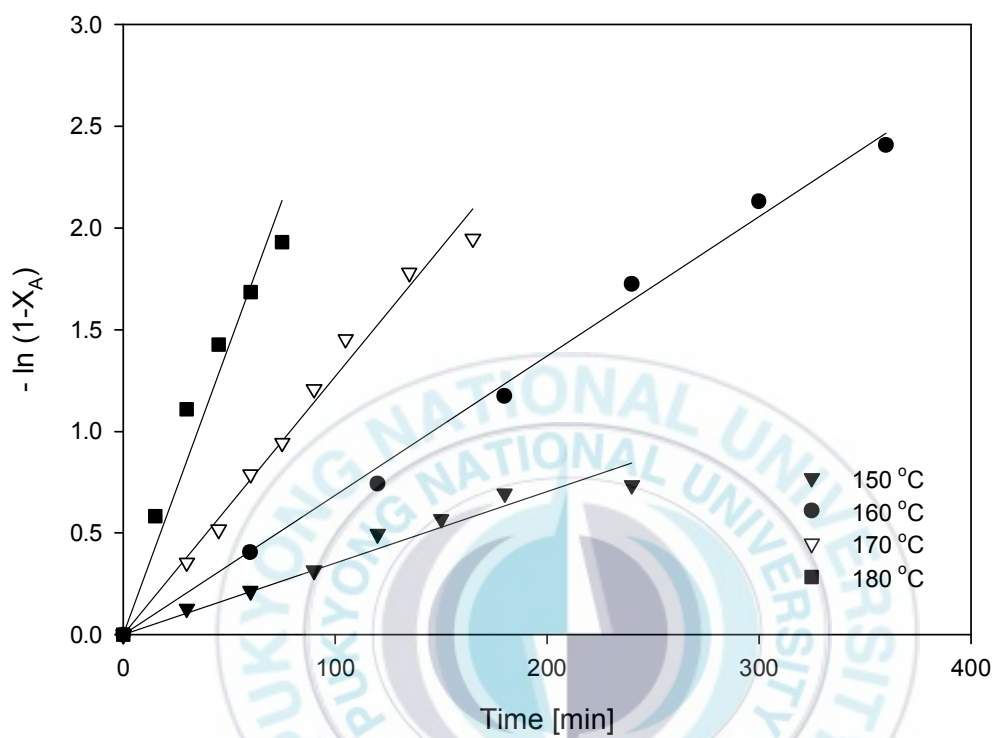


Fig. 14. Integral analysis of kinetic data for 1-st order reaction.

Table 5. The temperature dependency of reaction rate constant

Temperature T [K]	Reaction rate constant k [min ⁻¹]
423	0.00352
433	0.00656
443	0.0128
453	0.0306

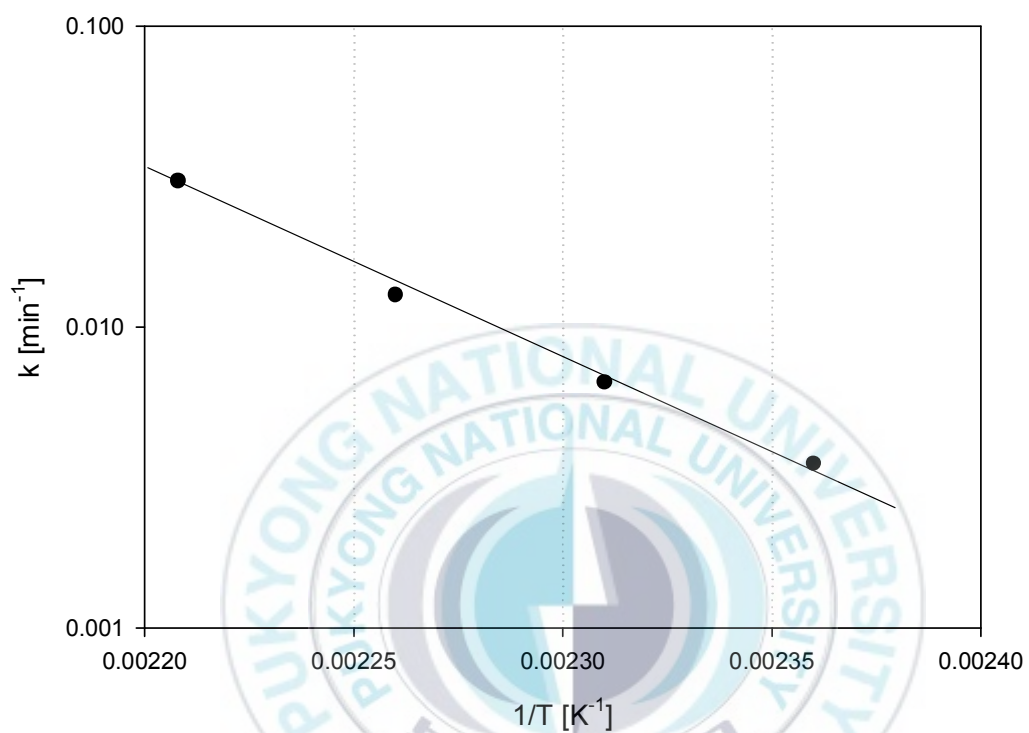


Fig. 15. Temperature dependency of reaction rate constant according to Arrhenius' law.

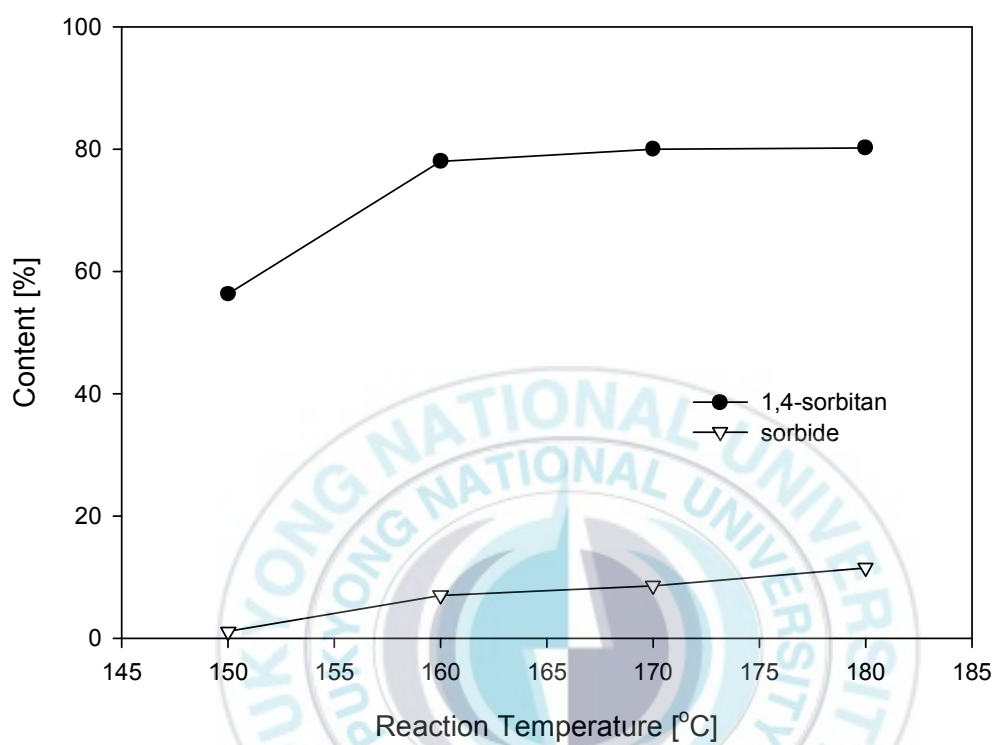


Fig. 16. The effect of reaction temperature on the product content at atmospheric pressure.

4.1.2. 반응 압력의 영향

Sorbitol로부터 1,4-sorbitan이 생성되는 반응은 탈수반응이다. 따라서 반응조 내부의 압력을 감소시켜 반응 진행과정에서 생성되는 물을 효과적으로 제거해 주면 반응은 Le Chatelier의 원리에 의거 빠르게 정반응으로 진행된다.

1,4-sorbitan의 생성에 미치는 반응 압력의 영향을 조사하기 위해서 반응 압력을 300 torr 진공으로 하여 반응을 진행시키고 반응온도가 평형 생성물에 미치는 영향을 조사하였다. 300 torr 진공에서 반응 온도가 생성물 조성에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 17을 보면, 1,4-sorbitan의 함량은 160°C 이상에서는 반응온도의 영향을 거의 받지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 주 불순물인 sorbide의 함량은 반응온도에 따라 170°C까지 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 뿐만 아니라 160°C 이상이 되면 생성물의 색상이 갈색으로 변화하는 현상도 나타났다.

이상의 결과로부터 300 torr 진공에서도 최적 반응온도는 160°C인 것으로 추정되며, 이는 상압에서의 결과와 유사한 것이다.

진공도 300 torr는 1,4-sorbitan의 생성에 그다지 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났으므로, 진공도를 증가시키면서 반응압력이 생성물에 미치는 영향을 조사하였다. 상압이나 300 torr 진공에서의 최적 온도는 160°C인 것으로 나타났으나, 반응온도가 높으면 생성물의 색상이 갈색으로 변화하므로 반응 압력이 감소하면 최적온도도 감소할 것으로 예상하여 반응온도를 140°C로 하여 반응압력이 생성물에 미치는 영향을 조사하였다.

140°C의 반응온도에서 반응압력이 생성물의 함량에 미치는 영향을 나타

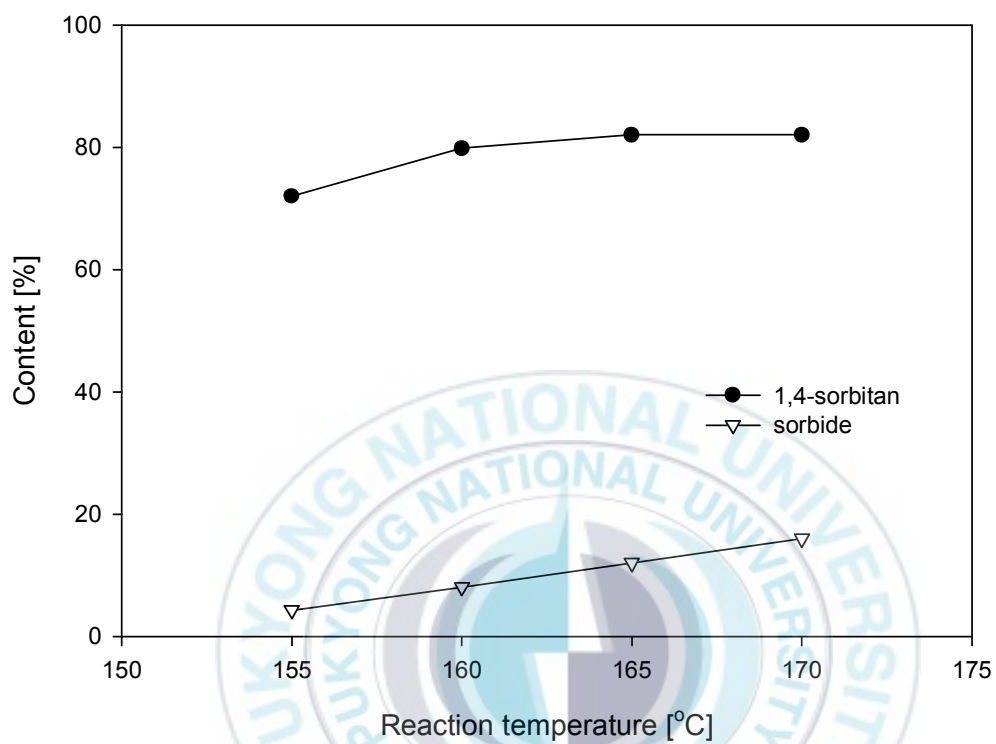


Fig. 17. The effect of reaction temperature on the product content at 300 torr vacuum.

내고 있는 Fig. 18를 보면, 반응조의 진공도가 증가할수록 1,4-sorbitan의 평형 함량은 다소 증가하지만, 주 불순물인 sorbide의 함량은 550 torr 진공을 정점으로 감소하는 것을 알 수 있다. 반응온도가 140℃이고 반응압력이 640 torr 진공 이하인 조건에서는 낮은 반응온도로 인하여 백색의 생성물이 얻어지고 주 생성물인 1,4-sorbitan의 함량도 85% 이상이 되어 비교적 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다.

4.1.3. 촉매의 영향

백색의 고순도 1,4-sorbitan을 제조하는 최적의 촉매조건을 구하기 위해서 반응압력 640 torr, 반응온도 140℃에서 생성물에 미치는 촉매의 종류와 첨가량의 영향을 조사하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 6을 보면 1wt.%의 H_3PO_4 를 촉매로 사용하여 1,4-sorbitan을 제조한 경우에는 반응이 평형에 도달하는데 약 5 시간 정도가 소요되었고, 얻은 갈색의 1,4-sorbitan 생성물이 얻어졌다.

상대적으로 강산인 PTSA는 H_3PO_4 보다 강한 촉매작용을 나타내었다. 먼저 PTSA 1wt.%를 사용한 경우에는 촉매를 첨가하는 순간 반응이 폭발적으로 일어나면서 색상이 갈색으로 변화하는 현상이 일어나 촉매의 양이 과다한 것으로 판단되었다. 그러나 PTSA의 함량을 0.2wt.%로 한 경우에는 반응이 비교적 빠르게 진행되어 반응 개시 약 3시간 후에는 평형에 도달하였으며, 생성물의 색상 변화도 비교적 양호하였다.

그러나 H_3PO_2 를 촉매로 사용한 경우에는 생성물의 색상은 백색을 유지하여 매우 양호하였으나, 반응속도가 상대적으로 낮아 평형에 도달하는데

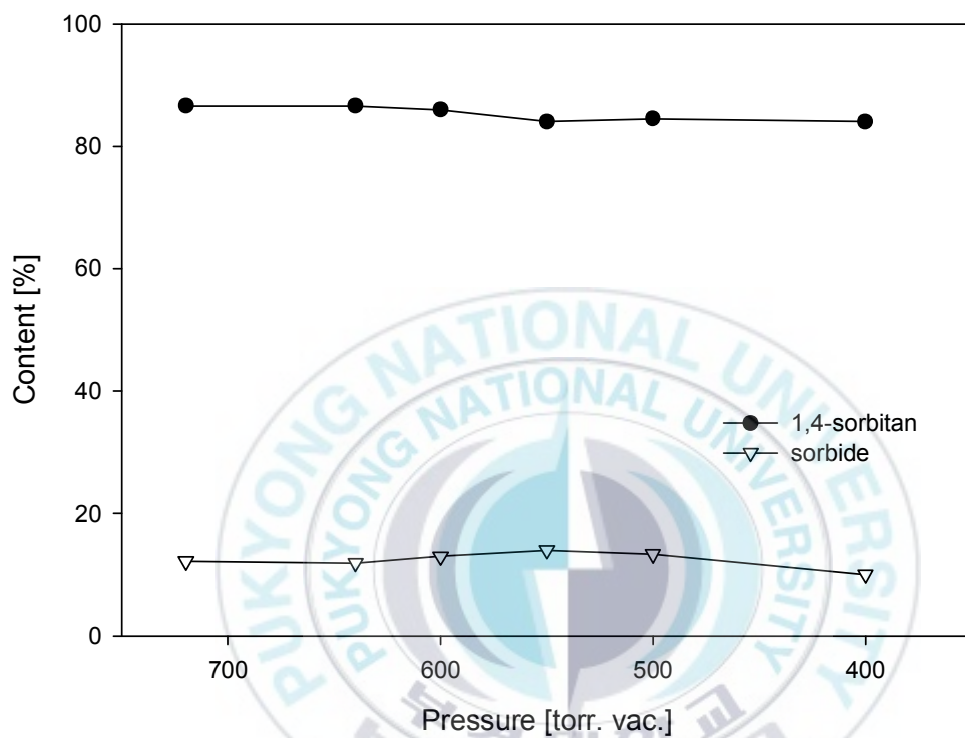


Fig. 18. The effect of pressure on the product content at 14 °C.

Table 6. The effect of catalyst on the equilibrium time and color of reaction product at 140°C and 300 torr vacuum

Catalyst	Contents [wt %]	Equilibrium time [hr]	Color	Remarks
H ₃ PO ₄ (Phosphoric acid)	1	5	Mild brown	
PTSA (Paratoluene-2-sulfonic acid)	1	-	Dark brown	Over flow
PTSA (Paratoluene-2-sulfonic acid)	0.2	3	Brown	
H ₃ PO ₂ (Hypophosphorous acid)	1	5	White	
H ₃ PO ₂ (Hypophosphorous acid)	0.2	10	White	
PTSA+H ₃ PO ₂	0.26 + 1	3	White	Optimum

1 wt.%를 사용한 경우에는 약 5시간이 소요되었고 0.2 wt.%를 사용한 경우에는 10시간이 소요되는 것으로 나타났다.

이러한 결과를 바탕으로 PTSA와 H_3PO_2 를 혼합 사용하여 최적의 촉매 조합을 조사한 결과 PTSA 0.26 wt.%와 H_3PO_2 1 wt.%를 혼합 사용하는 것이 비교적 빠른 반응속도와 양호한 색상의 생성물을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

이러한 현상은 H_3PO_2 가 120°C 이상이 되면 분해하여 H_3PO_4 로 전환되는데, 이 때 생성되는 H^+ 이온의 환원력으로 인하여 생성물의 색상이 백색으로 유지되는 것으로 추정된다. H_3PO_2 로부터 생성된 H_3PO_4 는 다음 단계인 span 제조 공정에서 중화반응에 소요되는 산 첨가량을 감소시키는 긍정적인 효과도 나타낸다.

4.1.4. 고 순도 1,4-sorbitan의 제조

이상의 실험 결과들을 종합하여 백색의 고순도 1,4-sorbitan을 제조하는 최적조건을 실험적으로 조사하였다.

촉매로 PTSA 0.26 wt.%에 H_3PO_2 1 wt.%를 혼합 사용하여 최적의 반응조건을 조사한 결과 반응 압력은 640 torr 진공, 반응온도는 140°C 가 1,4-sorbitan 합성의 최적조건을 Table 7에 나타내었다. 이 최적조건에서 제조한 1,4-sorbitan의 GC 분석 결과를 Fig. 19에 나타내었다. 이 생성물은 1,4-sorbitan의 함량이 87.7%이고, 주 불순물인 sorbide의 함량은 10%로서 해외 유사 제품(일본 중앙화학 : sorbitol 5% 이하, 1,4-sorbitan 80% 이상,

Table. 7. The best condition for the synthesis process of highly pure 1,4-sorbitan

condition	Temperature	140℃
	Pressure	640torr
	catalyst	PTSA 0.26wt%, H3PO2 1wt%
Product	1,4-Sorbitan	87.7%
	sorbide	10%
color	white	

sorbide 10% 이하)보다 우수하였다. 생성물의 색상도 순 백색을 유지하고 있어 무적제 제조용으로 적합한 것으로 판단된다.

4.1.5. 1,4-sorbitan의 NMR 분석

4.1. 절에서 언급된 바와 같은 방법으로 합성된 1,4-sorbitan과 출발 물질로 사용된 d-sorbitol의 구조를 비교 분석하기 위해서 NMR 분석을 시행하여 그 결과를 Fig. 20에 나타내었다. Fig. 20에 나타난 NMR spectrum을 살펴보면, 합성된 1,4-sorbitan의 ^1H -NMR 스펙트럼은 5.00, 4.82, 4.50 ppm에서 OH기의 특정 peak가 나타난 반면에, 출발물질로 사용된 d-sorbitol의 ^1H -NMR 스펙트럼은 4.56, 4.49, 4.48 ppm에서 OH기의 특정 peak가 나타나 출발물질이 탈수반응을 통해 OH기의 특정 peak들이 down field로 chemical shift가 이루어진 것으로 사료된다. 또한 3.90 ppm에서 고리형 구조에서 나타나는 대칭성의 methyl기의 고유 peak가 나타남으로서 1,4-sorbitan이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

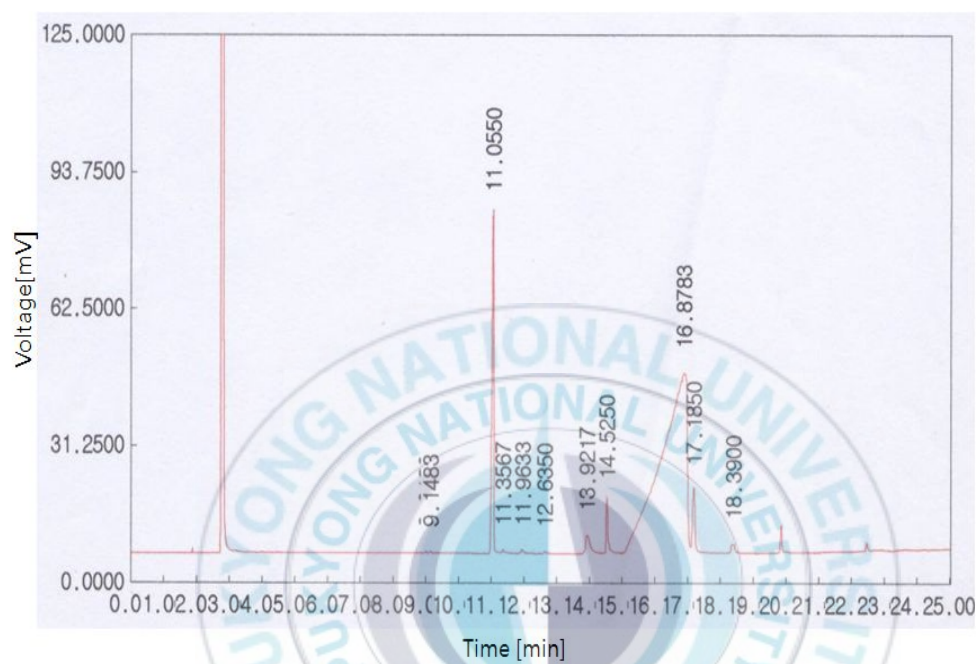


Fig. 19. Gas chromatogram of a 1,4-sorbitan prepared at optimized reaction condition

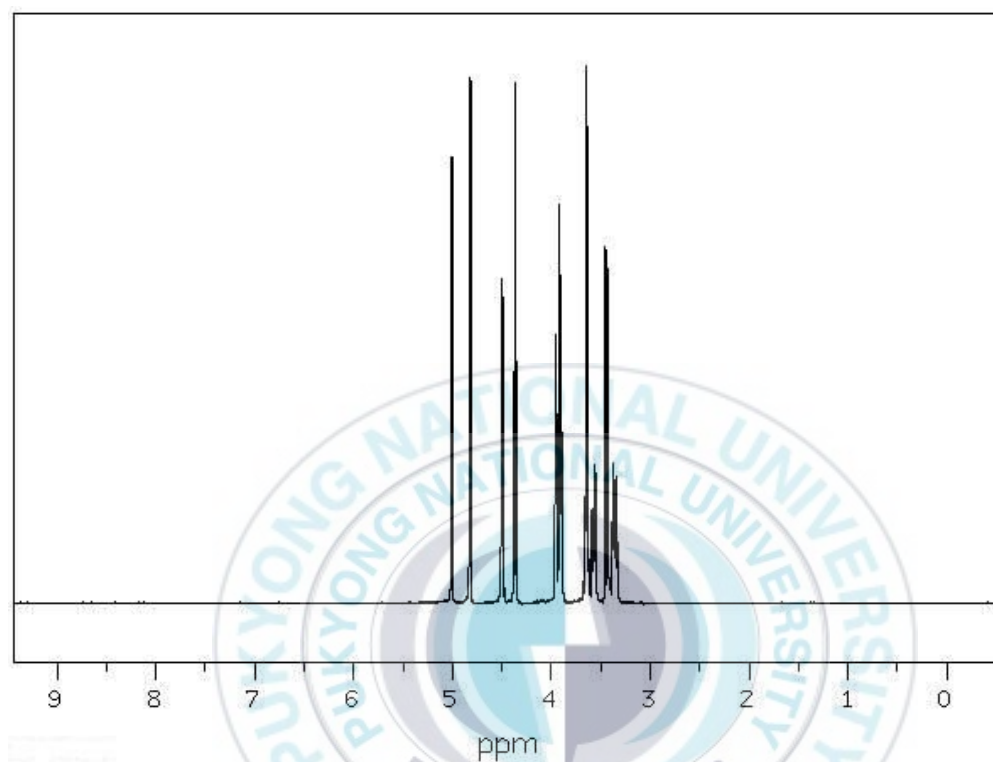


Fig. 20. NMR spectrum of 1,4-sorbitan.

4.2. Sorbitan monostearate의 합성

무적제로 사용되는 sorbitan monostearate의 순도와 융점은 무적제의 성능에 지대한 영향을 미치므로 매우 중요한 인자라 할 수 있다. 본 연구에서는 저 융점, 고 순도의 sorbitan monostearate를 제조하는 공정을 개발하기 위해서 출발물질을 달리하면서 합성을 시행하고, 출발물질과 합성조건이 생성되는 sorbitan monostearate의 순도와 융점에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다. 이와 동시에 합성된 생성물들의 확인을 위해서 NMR 분석과 IR 분석을 시행하였다.

Sorbitan과 stearic acid를 촉매와 함께 반응기에 넣고 가열하면 218℃ 부근에서 첫 응축수가 발생하는 것이 관찰되었다. 온도를 230℃까지 계속 상승시켜 3시간 동안 반응을 진행시켰다. 이 때 600 torr 진공까지 감압하면 반응과정에서 발생하는 물을 효과적으로 제거할 수 있었다.

반응 온도가 높을수록 반응속도는 증가하였으나, 반응 온도가 230℃ 이상이 되면 반응물이 탄화되어 갈색으로 변하는 것이 관측되었다.

반응이 종결되면 반응기의 온도를 190℃까지 냉각시키고, 진공을 더 가하여 압력을 700 torr 진공까지 감압하여 물을 제거하였다. 이러한 조건에서 탈수가 완료되면 배출되는 증기의 온도가 90℃ 이하로 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다.

탈수가 완료되면 진공을 해제시키고, 반응물을 98℃까지 냉각시켰다. 이후 과산화수소를 첨가하여 탈색반응을 진행시켰다. 탈색반응은 1시간 ~ 1시간 30분이 경과하면 완료되었고, 탈색된 반응물은 정치 후 tar를 분리하고 상온으로 냉각시켜 sorbitan monostearate를 얻었다.

4.2.1. Sorbitan monostearate의 확인

본 연구에서는 4.1절에서 언급된 방법으로 합성한 고 순도 1,4-sorbitan을 출발물질로 사용하여 sorbitan monostearate를 합성하고, 그 구조를 확인하기 위하여 NMR 분석을 실시하였다. NMR 분석의 결과는 Fig. 21에 나타나 있다. Fig. 21에 나타난 NMR spectrum을 보면 0.86ppm에서 고급 지방산 말단의 메틸기에 해당하는 triplet singlet peak가 나타났으며, 1.25ppm 근처에서는 여러 개의 메틸렌기에 해당하는 singlet peak가 나타남을 알 수 있었다. 2.30ppm의 peak는 지방산 카르복실기의 α -메틸렌에 해당하는 고유의 peak가 나타남으로서 sorbitan monostearate가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 22은 고 순도 1,4-sorbitan을 출발물질로 사용하여 합성한 sorbitan monostearate의 IR spectrum을 나타낸 것이다. Fig. 22에 나타난 IR spectrum에는 1,4-sorbitan의 출발물질인 d-sorbitol의 기본 구조가 나타나 있고, 특히 1100 cm^{-1} 부근에서 C-O기, 2900 cm^{-1} 부근에서 C-H기와 3400 cm^{-1} 부근에서 알코올 O-H기의 신축 진동 흡수대가 관찰됨을 알 수 있다. 그러나 Fig. 22에서는 1,4-sorbitan의 6번 탄소에 있는 알코올기가 지방산과의 에스테르화 반응에 의해서 sorbitan monostearate가 합성되면서 에스테르의 특성 흡수대가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 즉, 에스테르의 C=O 신축진동 흡수대가 $1200\text{ cm}^{-1} \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 두 개의 특성 흡수대로 나타나 있다. 또한 비닐기의 C=C 신축진동 흡수대가 1600 cm^{-1} 부근에 나타남으로서 sorbitan monostearate가 합성되었음을 확인하였다.

고 순도 1,4-sorbitan을 출발물질로 사용하여 합성한 sorbitan monostearate의

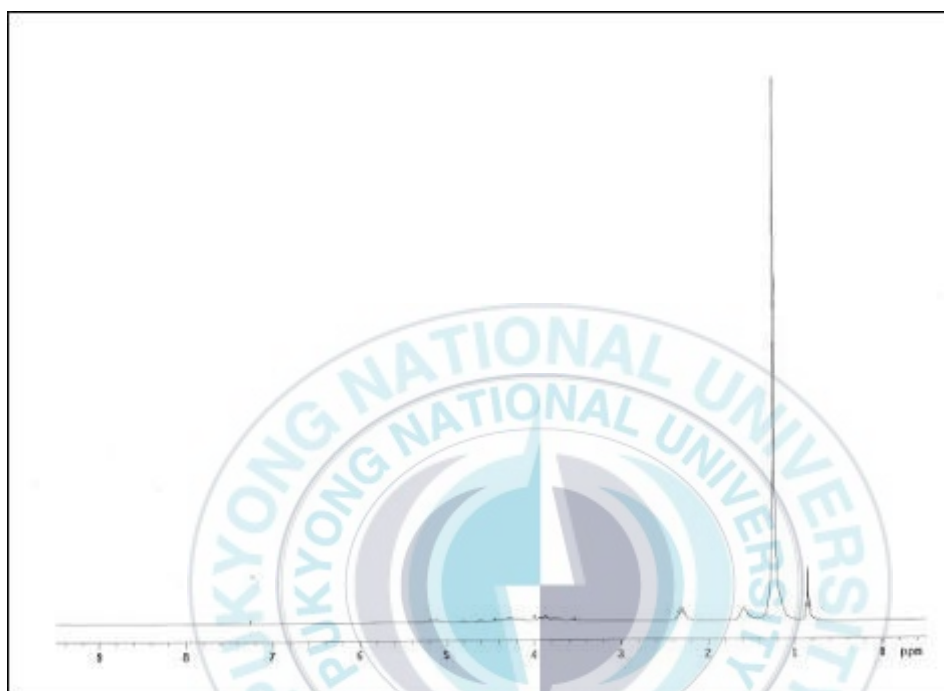


Fig. 21. NMR spectrum of sorbitan monostearate.

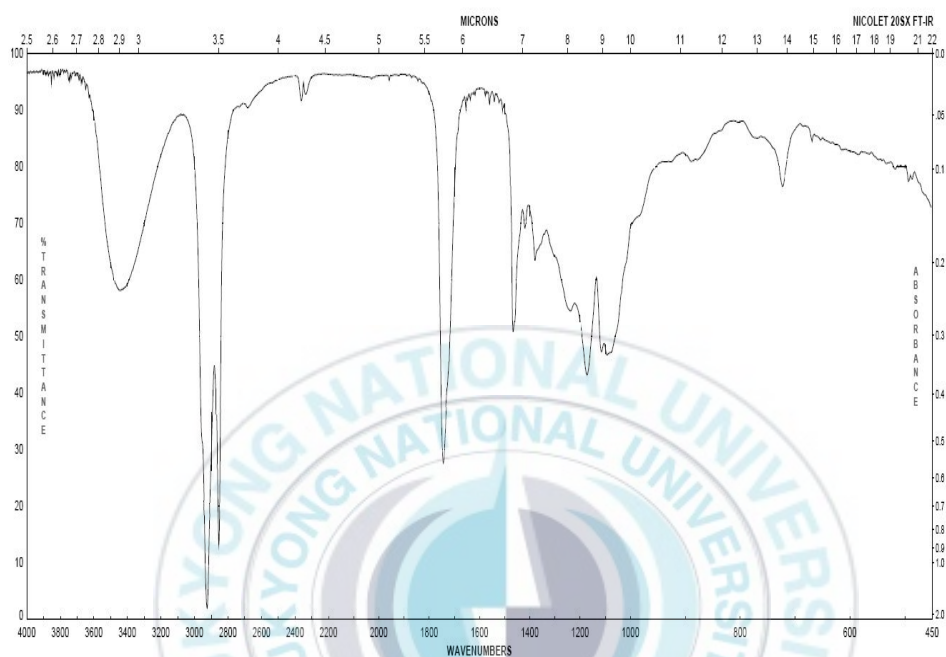


Fig. 22. IR spectrum of sorbitan monostearate from highly pure 1,4-sorbitan.

GC 분석에서 얻어진 GC - chromatogram은 Fig. 23에 나타나 있다.

4.2.2. 산가, 유지가 및 H.L.B. 측정

합성된 sorbitan monostearate의 전화율과 그에 따른 순도를 평가하기 위해서 산가와 유지가를 측정하였다.

산가는 유지 및 유지를 함유하고 있는 화합물 1g 속에 함유되어 있는 유리 지방산 또는 산성물질의 양을 나타내는 수치이며, 시료를 중화시키는데 필요한 수산화칼륨의 mg 수로 나타낸다. 또한 지방산 ester계 물질의 합성 시 반응의 완결도를 측정하는데 중요한 척도가 된다. 본 연구에서 합성된 고 순도 1,4-sorbitan을 출발물질로 하여 합성된 sorbitan monostearate를 측정한 실험 결과를 바탕으로 얻은 산가는 7.15였다.

유지가는 유지 1g 을 검화하는데 필요한 염산 수용액의 mg 수로 나타내며, 지방산의 탄소길이를 간접적으로 추측하는 지표로 사용된다. 일반적으로 유지를 구성하는 탄소길이가 짧아질수록 평균분자량이 감소하므로 검화가는 증가하게 된다. 본 연구에서 합성된 고 순도 1,4-sorbitan을 출발물질로 하여 합성된 sorbitan monostearate의 유지가는 152로 나타났다.

Griffin에 의하여 제안된 H.L.B는 계면활성제의 성능을 수치로 나타낸 것으로 이 수치는 계면활성제의 용도를 정하는데 이용된다. 따라서 본 실험에서 합성한 sorbitan monostearate의 H.L.B는 식(1)에 의하여 구할 수 있다. 본 연구에서 합성된 고 순도 1,4-sorbitan을 출발물질로 하여 합성한 sorbitan monostearate의 H.L.B. 값 은 18.6으로 O/W형 유화제로서의 성능을 가졌을 것으로 예상할 수 있었다. 이 값으로 미루어 보아 본 연구에서

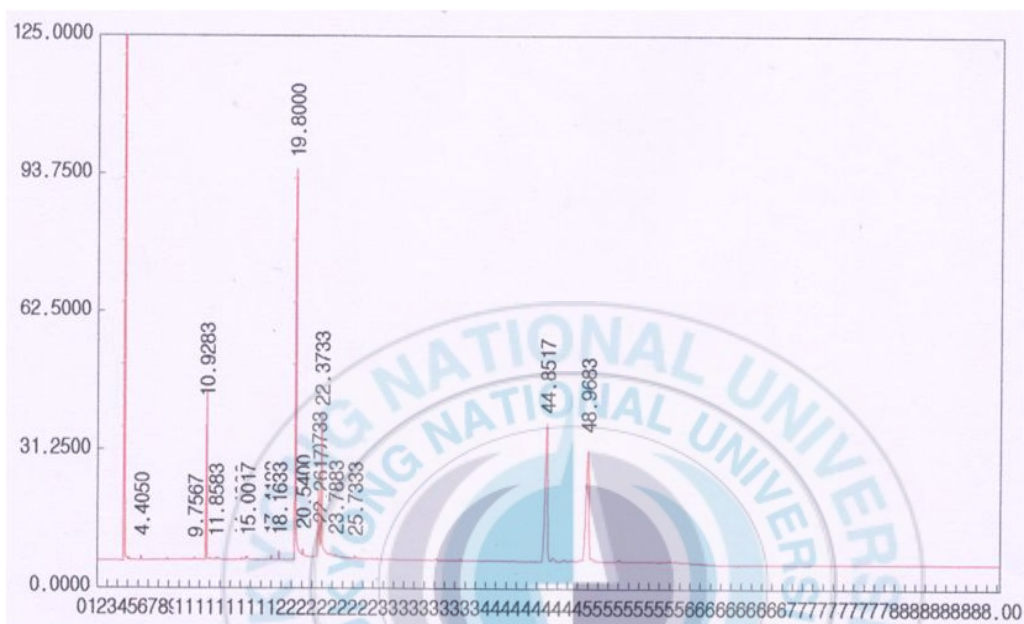


Fig. 23. Gas chromatogram of sorbitan monostearate from highly pure 1,4-sorbitan.

합성한 고 순도 1,4-sorbitan을 출발물질로 하여 합성된 sorbitan monostearate는 화장품, 분산제, 대전 방지제 등에 이용할 수 있을 것으로 사료된다

19)

4.2.3. 산가와 융점에 미치는 출발물질의 영향

제조되는 sorbitan monostearate의 산가와 융점에 미치는 출발물질의 영향을 조사하기 위해서, 촉매로 NaOH를 사용하면서 출발물질을 달리하여 sorbitan monostearate를 제조하였다. 산가는 반응의 정도를 나타내는 변수로 전하율과 직접적으로 연관이 되어 있다.

출발물질로는 1) 기존의 공정에서 사용하는 sorbitol, 2) sorbitol과 본 연구에서 합성한 고 순도 1,4-sorbitan의 1 : 1 혼합물, 3) 본 연구에서 합성한 고 순도 1,4-sorbitan을 각각 사용하였다.

생성되는 sorbitan monostearate의 산가와 전하율에 미치는 출발물질의 영향을 측정한 결과를 Fig. 24과 25에 각각 나타내었다. 산가의 영향을 나타내고 있는 Fig. 24을 보면, 기존의 sorbitan monostearate 제조에서 사용되어 온 sorbitol을 출발물질로 하여 얻은 제품의 산가는 15로 매우 높게 나타났으나, 고 순도 1,4-sorbitan과 sorbitol을 1 : 1로 혼합한 혼합물을 출발물질로 사용하여 합성하면 다소 산가가 감소(13.7)하는 것을 알 수 있다. 특히 본 연구에서 합성한 고 순도 1,4-sorbitan만을 출발물질로 사용하여 제조한 sorbitan monostearate의 산가는 7.15로 매우 낮게 나타나, 출발물질이 생성되는 sorbitan monostearate의 물성에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 현재 시중에 많이 보급되어 있는 일본 理研 Vitamin의 sorbitan monostearate를 기준 물질로 선정하여 본 연구의 결과를 비교하였다. Fig. 24에 나타난 理研 Vitamin의 sorbitan monostearate 산가는 8.5로 본 연구에서 제조한 sorbitan monostearate의 산가가 매우 낮다는 것을 알 수 있다.

생성되는 sorbitan monostearate의 전화율에 미치는 출발물질의 영향을 나타내고 있는 Fig. 25에서도 유사한 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 25을 보면, 출발물질로 sorbitol을 사용한 경우에는 전화율이 0.93으로 상대적으로 낮은 편이나, 출발물질로 고 순도 1,4-sorbitan을 사용한 경우에는 전화율이 0.9666으로 크게 증가하는 것을 알 수 있었다.

제조된 sorbitan monostearate를 무적제로 사용할 경우 sorbitan monostearate의 융점은 무적제의 물성에 중요한 영향을 미치게 된다. 농업용 비닐 하우스 등에 사용되는 무적 필름은 주위의 온도가 무적제의 융점보다 높은 경우에는 무적제가 액체상으로 존재하여 투명한 상태가 되지만, 융점보다 낮은 온도에서는 결정(고체) 상태가 되어 필름 자체의 투명도가 낮아지게 된다. 따라서 무적제는 융점이 낮을수록 광 투과도 면에서는 효과적이라 할 수 있다.

생성되는 sorbitan monostearate의 융점에 미치는 출발물질의 영향을 측정한 결과를 Fig. 26에 나타내었다. Fig. 26를 보면, 출발물질로 d-sorbitol을 사용한 경우에는 sorbitan monostearate의 융점이 59.6℃로 매우 높으나, d-sorbitol과 본 연구에서 합성한 고 순도 1,4-sorbitan의 1 : 1 혼합물을 출발물질로 사용한 경우에는 융점이 54.6℃로 크게 감소하는 것으로 나타났다. 출발물질로 고 순도 1,4-sorbitan만을 사용하여 제조한 sorbitan

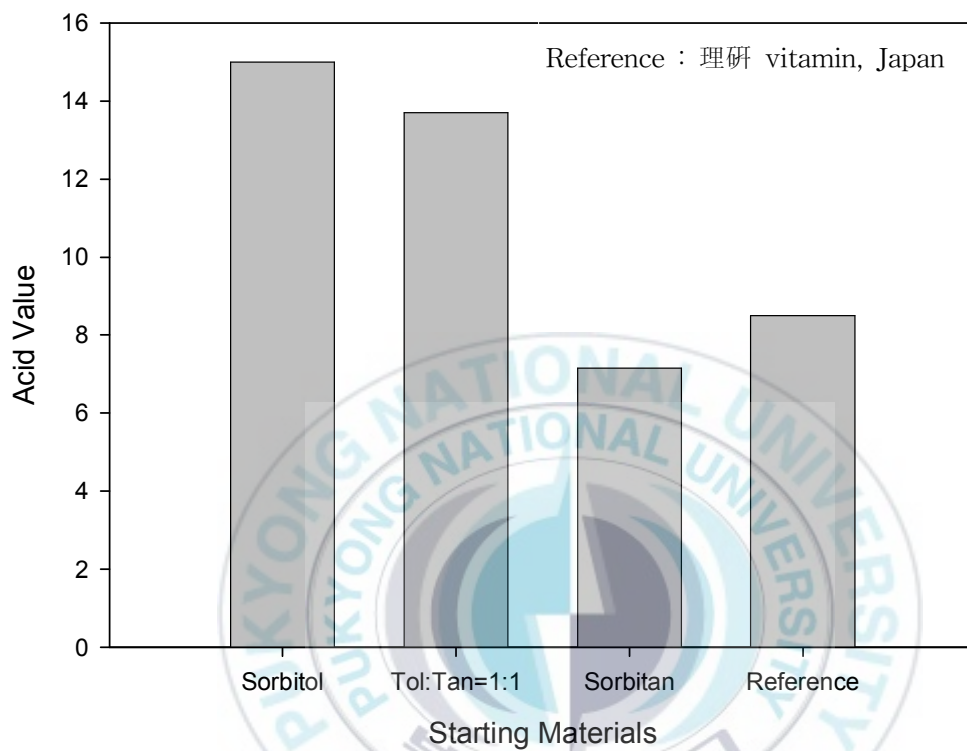


Fig. 24. The effect of starting materials on the acid value of sorbitan monostearate (tol : sorbitol, tan : sorbitan).

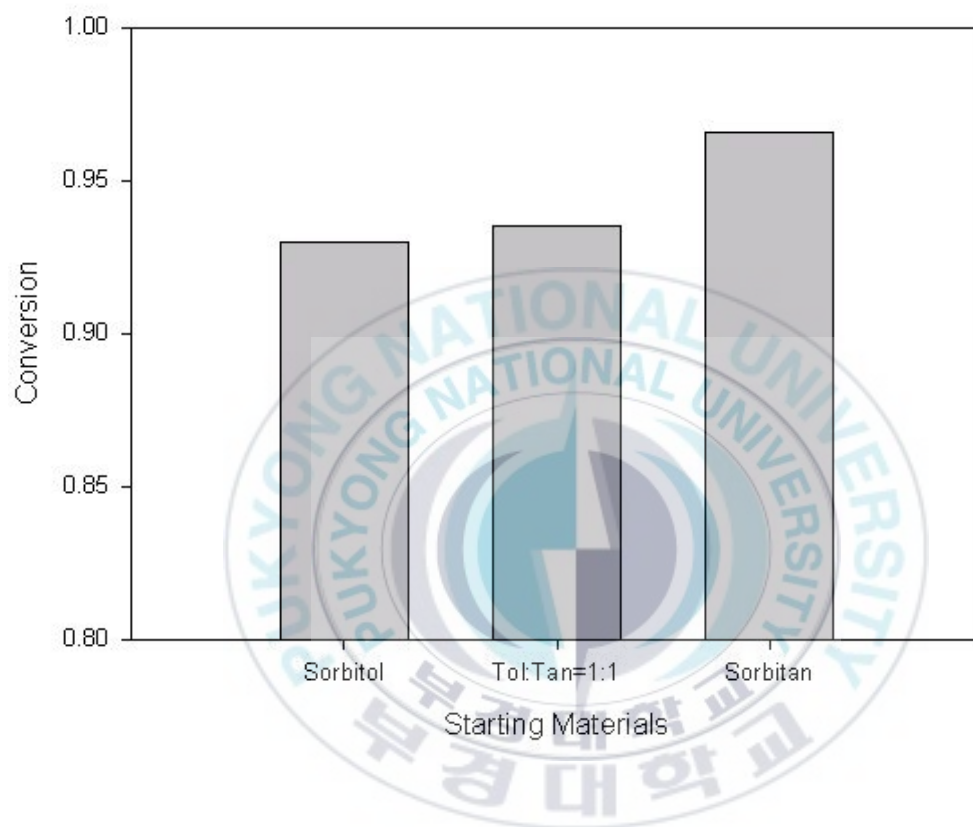


Fig. 25. The effect of starting materials on the conversion of sorbitan monostearate (tol : sorbitol, tan : sorbitan).

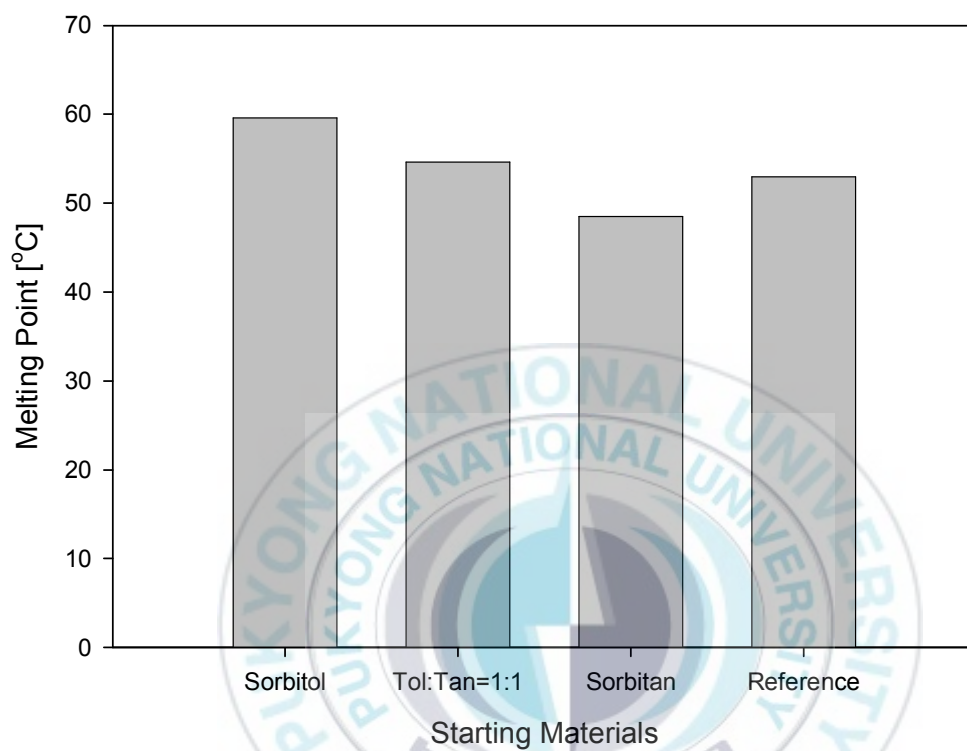


Fig. 26. The effect of starting materials on the melting point of sorbitan monostearate (tol : sorbitol, tan : sorbitan).

monostearate의 융점은 48.5℃로, 본 연구에서 표준물질로 선정한 일본 理研 Vitamin사의 제품 융점(53℃)보다 5℃ 정도나 낮은 것으로 나타났다.

sorbitan monostearate를 합성시 출발물질과 촉매에 대한 영향과 그 성분 분석 결과를 Table 8, Fig 27에 나타내었다. 이러한 결과들로 미루어 보아 기존의 합성 공정과 같이 sorbitol을 출발물질로 사용하여 sorbitan monostearate를 합성하는 공정을 사용하면 순도나 융점 면에서 문제점이 있으나, 고 순도의 1,4-sorbitan을 먼저 합성하고 이를 출발물질로 사용하여 sorbitan monostearate를 합성하면 높은 순도와 낮은 융점을 가진 sorbitan monostearate 제품을 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서 합성한 고 순도 1,4-sorbitan을 출발물질로 사용하여 합성한 sorbitan monostearate의 물성과 사진을 Table 9과 Fig. 28, Fig. 29에 각각 나타내었다. Fig. 29에 나타난 고순도 1,4-sorbitan을 이용한 저융점 sorbitan monostearate의 합성 사진으로, 일본 理研 Vitamin 제품에 비하여 순도와 융점 면에서 우수하여 무적제로의 사용에 적합한 것으로 사료되어진다.

Table. 8. The effect of starting materials and catalysts for sorbitan monostearate synthesis

Starting materials	Sorbitol	Sorbitol :Sorbitan = 1:1			Sorbitan		
Catalyst	NaOH	NaOH (1-st)	PTSA	NaOH (2-nd)	NaOH (1-st)	NaOH (H ₃ PO ₄)	NaOH (2-nd)
T _r (°C)	221	218	171	220	201	208	199
T _c (°C)	60	52	70	49	47	60	50
AV	15	13.7	18	8.5	12.7	12.3	9.5
Conversion(%)	93.0	93.5	91.4	96.0	94.0	94.0	95.5
M _p (°C)	58.3 ~59.6	53.9 ~54.6	50.5 ~53.0	50.2 ~53.1	48.2 ~49.8	47.8 ~49.5	45.7 ~47.2
Remarks	non decolori- zation	-	property OK Color NG	-	pH 7.0	pH 5~6	pH 7 Color white

where T_r reaction temperature

T_c condenser temperature after releasing vacuum

M_p melting temperature.

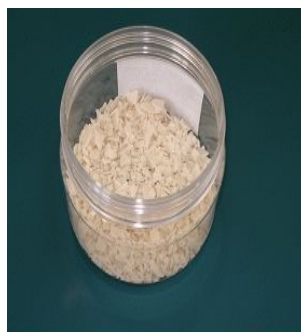


Table 9. The property of sorbitan monostearate manufactured from highly pure 1,4-sorbitan

Specification	Unit	Result	Method
Physical appearance	-	white	Optical observation
Specific gravity	-	0.99	Gravity tester
Meeting point	℃	46.3~48.5	Melting point apparatus
Ester value	mgKOH/g	130	0.1N KOH(Et-OH) Titration
Acid value	mgKOH/g	7.15	0.1N KOH(Et-OH) Titration
Ash	%	0.001	800±50℃



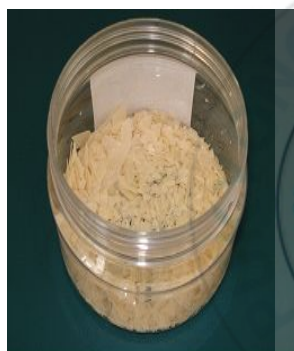
catalyst PTSA



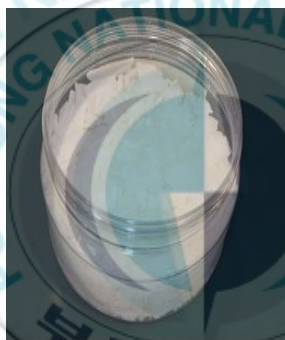
**catalyst NaOH
1-st synthesis**



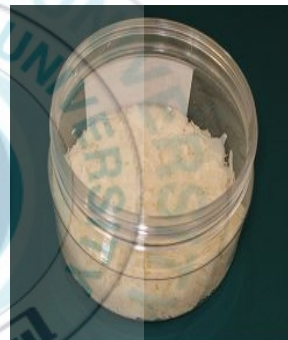
**catalyst NaOH
2-nd synthesis**



**catalyst NaOH
1-st synthesis**



catalyst NaOH & H₃PO₄



**catalyst NaOH
2-nd synthesis**

Fig. 28. The photograph of synthesized sorbitan monostearate.



Fig. 29. The photograph of sorbitan monostearate
manufactured from highly pure 1,4-sorbitan.

5. 결 론

무적제로 사용할 수 있는 고 순도와 저 융점의 sorbitan monostearate를 제조하는 공정을 개발하기 위한 연구를 행하였다. 먼저 sorbitol로부터 고 순도의 1,4-sorbitan을 합성하고, 이를 출발물질로 사용하여 sorbitan monostearate를 합성하는 실험적 연구에서 얻은 결론은 다음과 같이 요약할 수 있었다.

- 1) 상압반응에서 반응온도가 160℃ 이상이 되면 반응 혼합물의 색상이 갈색으로 변화하는 현상이 나타났고, 반응온도가 높을수록 반응시간이 경과할수록 그 색상이 짙어지는 경향을 보였다.
- 2) Sorbitol로부터 1,4-sorbitan이 생성되는 반응은 1차 반응으로 해석할 수 있었고, 활성화 에너지는 118.3 kJ/mol로 나타났다.
- 3) 촉매로 H₃PO₄를 사용한 경우, 반응조의 진공도가 증가할수록 1,4-sorbitan의 평형 함량은 다소 증가하지만, 주 불순물인 sorbide의 함량은 550 torr 진공을 정점으로 감소하는 것으로 나타났다.
- 4) 촉매로 PTSA 0.26 wt.%와 H₃PO₂ 1 wt.%를 혼합 사용하여 최적의 반응 속도와 양호한 색상의 생성물을 얻을 수 있었고, 반응 압력 640 torr 진공, 반응온도 140℃가 최적의 조건인 것으로 나타났다.
- 5) 상기 최적조건에서 얻은 생성물은 1,4-sorbitan의 함량이 87.7%이고 주 불

순물인 sorbide의 함량은 10%였으며, 생성물의 색상도 순 백색을 유지하고 있어 무적제 제조용으로 적합한 것으로 판단되었다.

6) Sorbitan monostearate를 합성하는 출발물질로 고 순도의 1,4-sorbitan을 사용하면 sorbitol을 사용하는 경우에 비하여 높은 순도와 낮은 융점을 가진 sorbitan monostearate를 얻을 수 있었다.

7) 본 연구에서 합성한 고 순도의 1,4-sorbitan을 stearic acid와 반응시켜 제조한 sorbitan monostearate는 산가가 7.15, 융점이 48.5°C로 기준물질로 사용한 일본理研 Vitamin사 제품보다 우수하여 무적제로 사용하기에 적합한 것으로 나타났다.



Nomenclatures

A acid value

E activation energy, kJ/mol

H.L.B. hydrophilic - lipophilic balance

k reaction rate constant of 1st order reaction, min^{-1}

P pressure, torr. vac.

S saponification value

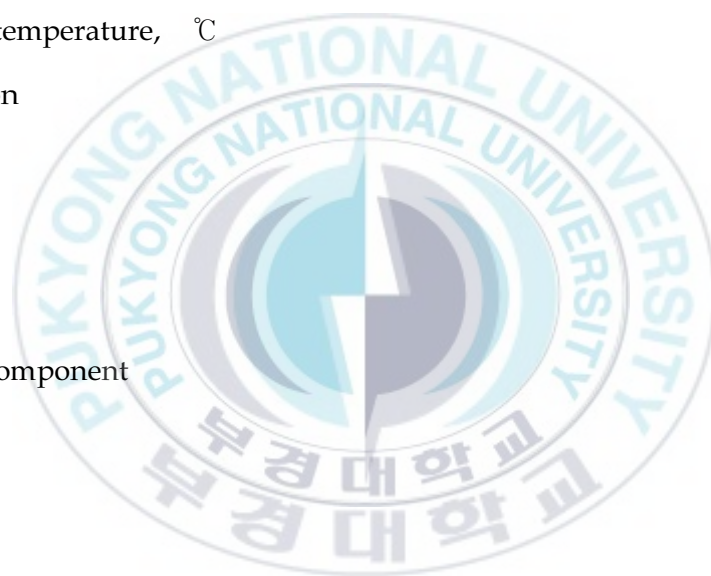
t reaction time, min

T reaction temperature, $^{\circ}\text{C}$

X conversion

Subscripts

A limiting component



References

1. 전학제, 김기수, 성백능, 조병하, "최신 이화학대사전", 법경출판사, p1323 (1986).
2. Jung, N. S. and Kim, S. S.: "New technology investigation report," 2nd., The Korean Intellectual Property Office (2001).
3. Nam, K. J and Huh, W, H.: "Synthesis of surfactant and the application technique." (2006).
4. Lee H. and Choe S., 1994, Effect of anti-fogging agent of commercial LDPE and LLDPE, Polymer(Korea), 18(3), 338-346.
5. Liu T. and Guo R., 2007, Investigation of PEG 6000/Tween 80/H₂O niosome microstructure, Col. and Polym. Sci., 285(6), 711-713.
6. Hua W. and Liu T., 2007, Preparation and properties of highly stable innocuous niosome in Span 80/PEG 400/H₂O system, Colloids and Surfaces A., 302(1/3), 377-382.
7. Doi Y., 2006, Preparation methods, adhesive properties and a life span estimation of biodegradable polyester emulsion adhesives, Japanese J. of Polym. Sci. and Technol., 63(2), 86-97.
8. 박동일, 안주환, 김준영, 김정하, 1999, 장기 지속성 무적제 및 이를 이용하여 제조된 무적성 필름, 특허 10-0214290-0000.
9. 강수천, 김원식, 2004, 농업용 폴리올레핀 필름의 제조 방법, 특허 10-0458015-0000.
10. 임장욱, 박병창, 1998, 농업용 합성수지 필름의 무적 코팅 방법, 특허 10-0182351-0000.
11. Rubber Digest Company, 2003, ゴム・プラスチック配合薬品, 310 - 312 pp.

12. Lim, G. G., M. S., 2002, Dissertation, Chunnam National University, Kwang-Ju, Korea.
13. Jan, S., Radka, C. and Vladimir F., 2004, Two-stage synthesis of sorbitan esters, and physical properties of the products, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106, 851-855.
14. Park, D. H., Lim, G. G., Jeong, G. T., Byun, K. Y., Kim, I. H., Lee, K. Y. and Kim, H. S., 2003, Hydrogel synthesis using glycosyl methacrylate and acrylate:I. A study on chemo-enzymatic synthesis of sorbitan acrylate, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*,18(3), 222-228.
15. Ellis, J., Morgan, H., Lewis J. J. and Beattie, R. J, 1998, Manufacture of fatty acid esters of sorbitan as surfactants, A.U. Patent, 3702997.
16. Othmer K., 1984, Encyclopedia of chemical engineering, 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc., **Vol. 22**, 371-372pp.
17. Giacometti J., Milin C. Wolf N. and Giacometti F., 1996, Process for preparing nonionic surfactant sorbitan fatty acid esters with and without previous sorbitol cyclization, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 3950-3954.
18. 성좌경, 1984, 공업화학, 보성문화사, 286-297.
19. Giacometti, J., Milin, C., Wolf, N. and Giacometti, F., 1996, Process for preparing nonionic surfactant sorbitan fatty esters with and without previous sorbitol cyclization, *J. Agric. Food Chem.* **44**, 3950 - 3954.
20. 이상순, 1994, 신계면활성제, 도서출판 세화, 22-31pp.
21. 남기대, 1998, 계면활성제, 수서원, 35-39pp.
22. Jasminka, G., Cedomila, M., Nikola, W. and Fabio. G., 1996, Process

- for preparing nonionic surfactant sorbitan fatty acid esters with and without previous sorbitol cyclization, *J. Agric. Food Chem*, 44, 3950-3954.
23. Ropuszynski, S. and Szczesna, E., 1985, Preparation of surface-active sorbitan esters, *Polish Pat. Appl.* 133,768.
24. Brown, K. R., 1944, Monoesters of inner ethers of hexahydric alcohols, *Patent U.S.* 2 322,820.
25. Stuehler, H., Carboxylic acid esters of hexitols, *D.E. Patent* 3,240,892.
26. Schick, M.J., 1966, Nonionic surfactants, *Marcel Dekker Inc*, New York, 247-248pp, 264-266pp, 294-295pp.
27. Heo, J.H. & Kim, H.S., 1998, Enzymatic synthesis of fructose-based sugar fatty acid using methyl fructoside, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 13(6), 706-717.
28. Choo, D.J. 1985, Contact lens materials, *Polymers(Korea)*, 9(4), 253-260.
29. Park, D.H. & Kim, H.S., Enzymatic glycosylation of acrylic acid and methacrylic acid, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 19(1), 82-86.
30. Uchegbu, I.F., Double, J.A., & Turton, J.A., Distribution, metabolism and tumoricidal activity of doxorubicin administered in sorbitan monostearate & Ipar ; Span 60 & rpar ; niosomes in the mouse, *Pharm. Res.*, 12(7), 1019-1024.
31. Babli, B., Aksoy, H.A., Tuter, M., & Ustun, G., 2001, Enzymatic esterification of (-)-menthol with lauric acid in isooctane by sorbitan

- monostearate-coated lipase from candida rugosa, J. of Am. Oil Chem. Soc., 78(2), 173-176.
32. Omidian, H., Zohuriaan, M.M.J., & Bouhendi, H., 2003, Polymerization of sodium acrylate in reverse-suspension stabilized by sorbitan fatty esters, European Polym. J., 39(5), 1013-1018.
33. Brown, C.W., Cooper, D. & Moore, J.C.S., 1970, Micelle formation in o-xylene solutions of sorbitan monostearate, J. Colloid & Interface Sci., 32(4), 584-591.
34. The effect of feeding large amounts of emulsifiers polyoxyethylene (20) sorbitan monostearate (tween 60) sorbitan monostearate (span 60) to humans. / WALDSTEIN, S S ; SCHOOLMAN, H M ; POPPER, H (The American journal of digestive disease, v.21 no.7, 1954, pp. 181-185)
35. Doxorubicin sorbitan monostearate (span 60) based niosomes in a tumour bearing mouse model / Uche F. ; Turton, J. A. ; Double, J. A ; Florence, A. T. (Journal of pharmacy and pharmacology, v.46 suppl. 2, 1994, pp.1052-)
36. Sorbitan monostearate organic gels: the gelation process observed / Murdan, S ; Gregoriadis, G ; Florence A. T. (Journal of pharmacy and pharmacology, v.50 suppl.1, 1998, pp.67-)
37. Water-in-Sorbitan Monostearate Organogels / Murdan, S ; Gregoriadis, G ; Florence, A. T. (Journal of pharmaceutical sciences : a publication of the American Pharmaceutical Association, v.88 no.6, 1999, pp.

615-619)

38. K. Shinoda & M. Saito : J. Colloid Inter. Sci., 30, 258 (1969)
39. Polymorphism of even monoacid triglycerides in the presence of sorbitan monostearate, studied by the DSC/ Garti, N ; Schlichter, J. ; Sarig, S. (Thermochimica acta, v.93, 1985, pp.29-32)
40. Micelle formation in o-xylene solutions of sorbitan monostearate / Brown, C.W. ; Cooper, D. ; Moore, J.C.S. (Journal of colloid and interface science, v.32 no.4, 1970, pp.584-591)

