

새로운 조성을 갖는 글루카민 유도체의 합성 및 계면성

박선영 · 김명수* · 정환경** · 남기대

충북대학교 공과대학 화공학부
*리엔산업주식회사 · **삼성전자 천안 반도체 AMLCD
(2000년 3월 24일 접수 ; 2000년 5월 12일 채택)

Synthesis and Properties of Glucamine Derivatives with New Composition

Seon-Young Park · Tae-Young Kim* · Hwan-Kyeong Jeong**, and Ki-Dae Nam

School of Chem. Eng. Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763 Korea
* Lee & Bed Ind., LTD., Youngin, Kyoungki 449-820 Korea
** AMLCD Division Semiconductor Samsung Electronics Chungnam 330-300 Korea
(Received March 24, 2000 ; Accepted May 12 2000)

Abstract : The synthesis of N-methyl glucamine was performed in two step reaction. The first step involves the amination between methylamine and glucose in methane. The N-methyl glucamine was obtained by the reduction of using Ni catalyst under the high pressure. The second step was glucamide anionic derivatives synthesis from N-methyl glucamine, maleic anhydride, lauryl alcohol and laurylamine by Schotten Banmann reaction respectively. Their molecular structures of N-methyl glucamine and glucamide (EG-MAS and AC-MAS) were investigated by IR and ¹H-NMR. Basic physical properties and biodegradability of there glucamide anionic surfactant was investigated. The range of cmc values determined by measurements of surface tention was 10⁻⁵~10⁻⁴mol/l and the surface tension of the aqueous solution revealed in the range 28~30 dyne/cm and their biodegradability was very good in the pH 5~10.

1. 서론

종래의 계면활성제는 석유계통의 원료를 사용하여 대량으로 제조하여 공업적으로 모든 산업분야에서 응용되어 왔으나 이로 인한 환경을 크게 오염시키고 인체에 대해서도 높은 자극성을 나타내는 경우가 있기 때문에 이를 국가적 차원에서 많이 배제하고 있을 뿐만 아니라 생활수준의 향상으로 그 사용량이 더욱 증가함에 따라 인체 및 환경 안정성이 사회적인 문제로 대두되고 있다. 그리하여 이에 대한 문제의식의 증가와 더불어 천연유지산업의 성장으로 당류나 단백질을 원료한 천연계 계면활성제에 관한 관심이 크게 고조되고 있다.¹⁾

특히 환경친화적 계면활성제는 강이나 바다와 같은 환경의 오염 및 인체의 자극성 문제 등을 해결하기 위한 하나의 수단으로 이미 외국의 선진 여러 나라에서는 여러 분야에서 활발한 연구가 진행되고

있다. 우리 나라의 경우 강의 길이가 짧아 공업적으로 사용 후 강으로 유입된 계면활성제가 미생물에 의해 분해 될 수 있는 시간이 짧기 때문에 부다 더 빠른 속도로 분해 될 수 있는 계면활성제의 개발이 절실히 필요한 실정이다.

최근의 계면활성제 개발 방향은 인체에 대한 안정성이 우수하고 사용 후 미생물에 의하여 쉽게 생분해되는 계면활성제 개발에 새로운 창안점이 대두되고 있다. 세제나 화장품의 경우 사용 시 인체에 직접 접촉하게 되므로 인체의 피부에 미치는 영향도 중요한 요소로 작용하고 있으며 전국적으로 사용되는 양이 매우 많으며 거의 모두 쓰여지고 남은 것이 강이나 하천으로 유입되어 환경오염 문제가 매우 심각해지고 있다.²⁾

요즈음에 이르러 기존의 탄화수소와 같은 재활성 자원으로부터 유기합성에 의해서 생산되는 방법에서 천연물 및 생물체로부터 계면활성제를 생산하려

는 연구가 시작되었고 특히 1960년 후반에 시작된 탄화수소를 발효원료로한 석유발효연구 도중 미생물이 비교적 다량으로 다양한 종류의 계면활성제를 생산할 수 있다는 사실이 알려지면서 생물계 계면활성제 즉 biosurfactant에 대한 본격적인 연구활동이 시작되었다.^{3,4)} 천연 계의 원료로 합성되는데 관심과 연구가 되고 있어 환경오염 특히 수질오염이 주범으로 문제가 야기됨에 따라 제품의 green화, mild화 및 저공해로 바뀌어 지는 추세로 석유 계로부터 유도된 계면활성제보다 생분해도가 매우 큰 천연식물성유에서 추출되는 계면활성제로 전환되고 있다. 1995년에 이르러 전세계적으로 계면활성제 전 소요량중 천연 계에 얻어지는 계면활성제가 절반을 차지하고 있다. 본 연구의 대상물인 glucamine 유도체 등도 이 계통의 차세대 계면활성제의 일종으로 연구가 진행되고 있다.⁵⁾

지금까지 연구 보고된 glucamide 에 대한 것은 인체 안정성과 관련하여 Hildreth의 연구보고⁶⁾에 Triton X-100, Brij-96, APG 등 다른 비이온성 계면활성제에 세포막 내의 단백질 변형에 미치는 영향이 매우 적은 것으로 보고되었다. 그리하여 glucamide가 세제의 주원료로 이용하면, 세제에 첨가되는 lipase, cellulose 등 여러 효소의 활성도에 미치는 영향이 매우 적은 결과를 가져왔다. 그리고 이들이 분해 후 생성되는 탄산가스의 양으로부터 glucamide의 최종 생분해도를 측정할 결과 92~99%로 보고 되었다.⁷⁾

그리하여 본 연구에서는 이를 근거로 하여 부가가치성이 높고 차세대 계면활성제로 기대되는 glucamine 유도체를 계통적으로 합성공정을 거쳐 새로운 조성을 갖는 glucamine 유도체를 합성 분리 정제하여 이들에 대한 화학구조를 확인하였다. 그리고 수용액에서의 표면 및 계면장력, 기포력, 유화력, 분산력 및 세정성 등 계면물성에 대한 것을 비교 검토하였다. 또한 출발 물이 환경 친화적이라도 생성되는 계면활성제의 구조적 차이에 의해 살균력 등을 나타내 결과적으로는 자극성이 있는 것으로 판단되는 경우가 있기 때문에 생분해도와 세포독성을 조사하여 환경 및 인체친화성을 평가하였다.

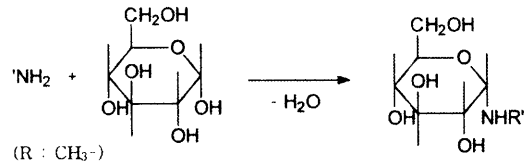
2. 실험

2-1. N-methyl-glucamine의 합성

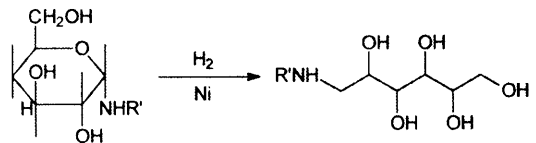
N-methyl-glucamine의 제조공정은 Scheme 1에 도시한 바와같이 amination과 수소의 첨가반응 등 두 단계로 진행시켰다. 즉 methyl amine(40% in

water) 85.5g(1.1mol)을 메탄올 500ml에 녹인 후 glucose 180g(1.0mol)을 소량씩 교반하면서 가한후 1hr 동안 환류반응을 시킨 후 감압가온장치에 반응물과 Ni 분말 50g을 넣고 수소압력 70~100kg/cm²로 수소를 가한 후 50~100°C에서 8hr동안 반응시켰다. 상온 냉각하고 Ni 금속을 여과제거하고 감압농축하여 백색고체 N-methyl glucamine 181g(수득율 93%)을 얻었다.

㉠ Amination



㉡ Hydrogenation



Scheme 1. Preparation of N-methyl glucamine.

2-2. glucamine 유도체의 제조

2-2-1. maleic mono laurate(E-MAS) 및 maleic mono lauryl amide(A-MAS)제조

E-MAS 및 A-MAS의 합성은 Scheme 2, 3에 도시한바와같이 진행시켜 얻었다. 즉 lauryl alcohol 186g(1.0mol)과 lauryl amine 185g(1.0mol)를 maleic anhydride 98g(1.0mol)와 반응시킨다. 전자는 70°C온도에서 neat로 2hr동안 시켰다. 끝난 후 아세톤으로 결정화하여 순수한 E-MAS264g(90%)를 얻었다. 그리고 후자는 lauryl amine을 아세톤 500ml 녹아있는 것을 maleic anhydride 소량씩 가하면서 환류반응시켰다. 반응을 완결시킨 후 감압농축하여 순수한 A-MAS 239g(88%)를 얻었다.

E-MAS : 백색고체, 용융점(106~107°C)

A-MAS : 백색고체, 용융점(분해용융)

2-3-2. EG-MAS 및 AE-MAS의 합성

① EG-MAS

2-2-1에서 합성한 E-MAS 28.4(0.1mol)을 sodium

hydroxide 4g으로 중화하여 염을 제조한 다음 이것을 N-methyl glucamine 19.5g(0.1mol)을 100ml 메탄올에 용해하여 서서히 교반하면서 가한 후 40°C에서 3hr 동안 환류반응시켰다. 감압농축하여 얻어진 것을 아세톤으로 재결정하여 다음과 같은 물질을 얻었다.

EG-MAS : 백색고체, 용융점 : 124~125.5°C
수득량 46.5g(95%)

② AG-MAS

2-2-1에서 합성한 A-MAS 28.5g(0.1mol)을 NaOH 4g으로 중화하여 염을 제조한 다음 이에 N-methyl glutamine 19.5g(0.1mol)의 dioxane 용매하에서 70°C로 3hr 환류반응시킨 후 감압농축하여 얻어진 화합물을 아세톤으로 재결정화 하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

AG-MAS : 백색결정, 용융점 : 분해용해
수득량 : 43.2g (90%)

2-3. 얇은 막 크로마토 그래피

5%의 생성물의 용액을 E.Merck제 실리카겔 F254(0.2mm) 박층판(25×30cm)하단에서 25mm 되는 곳에 30mm 간격으로 점적하고 상승전개법으로 약 15cm 높이까지 실온에서 전개한 후 TLC판을 열풍건조하고 UV로 점적확인하였다. 이 때 전개액은 isopropyl alcohol-ethyl acetate-water(= 40:7:6, v/v) 혼합용매를 사용하였다.

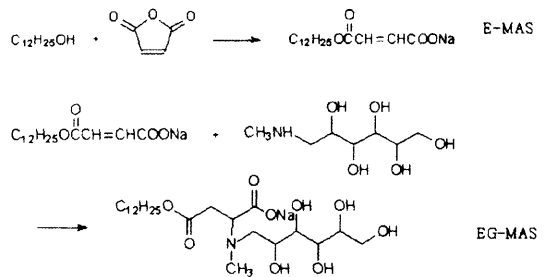
2-4. IR 및 ¹H-NMR 스펙트럼

2-1의 방법으로 합성된 N-methyl glutamine 과 2-2-2의 방법으로 합성된 EG-MAS 및 AE-MAS에 대한 IR은 Perkin-Elmer 781 Spectrophotometer 그리고 ¹H-NMR 스펙트럼은 Jeol Comp. 50 MHz (GSL500) 가지고 최종생성물에 대한 구조확인을 하였다.

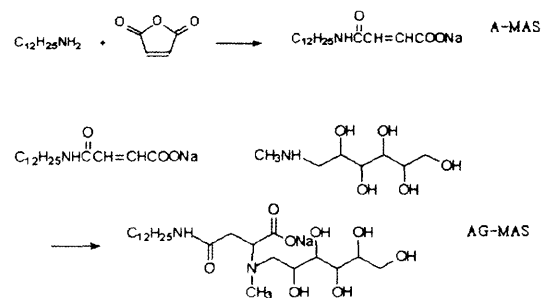
2-5. 계면성 실험

2-5-1. Krafft point 측정

2-2-2의 방법으로 합성한 N-methyl glucamine 유도체인 EG-MAS 및 AE-MAS에 대한 1wt%의 계면활성제용액을 서서히 온도를 올리면서 투명하게 녹는 온도와 온도를 낮추면서 백탁이 되는 온도를 3회씩 반복하여 평균치를 구하여 Krafft point로 하였다.



Scheme 2. Anionic derivatives of glucamine with maleic anhydride(I, EG-MAS).



Scheme 3. Anionic derivatives of glucamine with maleic anhydride(II, AG-MAS).

2-5-2. 경수안정성 실험

5wt% 계면활성제 수용액에 경수를 적가하면서 혼합액이 백탁이 되는 용액의 경수농도를 ppm으로 구하였다.

2-5-3. 표면장력 측정

표면장력 측정은 Kruss Tensiometer K-12, Ring Method의 표면장력측정기로 25°C 일정온도에서 시료의 농도를 변화시키면서 측정하였다.

2-5-4. 기포력 및 기포안정성 측정

본 실험에서 기포력 측정은 여러 가지 표준 측정법이 있지만 그 중 하나인 DIN standard 53902 방법으로 측정하였다. 시료를 증류수 및 경수에서 각각 측정하였고 5분 후에 기포의 높이로 측정하여 기포의 안정성으로 표시하였다.

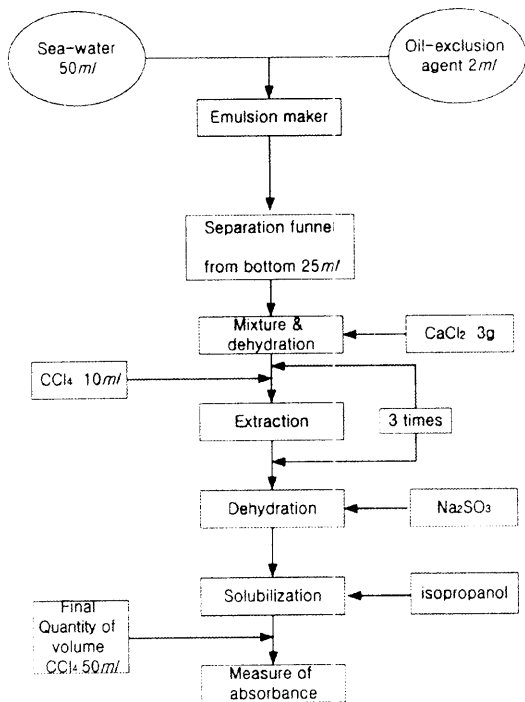
2-5-5. 분산효율 측정

Scheme 4는 분산효율의 측정절차를 flow chart로 나타낸 것이다. 분액갈대기 두 개에 각각 해수

50ml 및 유출유처리제 혼합유 2ml를 정확하게 취한 다음 Heighdolph RZR 2051을 이용하여 일정한 rpm하에서 5분간 고루 분산시킨다. 그후 30초간 다른 하나는 10분간 정리시킨 후 분액깔대기 하부로부터 유화층의 25ml을 피펫으로 뽑아 비이커에 취한다. 여기에 염화칼슘 약 3g을 가하고 사염화탄소 10ml로서 유화층의 유분을 추출하는 과정을 3회 반복한다. 유출한 사염화탄소층을 합하여 여기에 무수황산나트륨을 적당히 가하여 탈수시킨 후 이소프로필 알코올 5ml을 가해서 맑게하고 사염화탄소를 더가하여 전량이 50ml이 되게 한다. 이것을 650nm에서의 흡광도를 측정하고 시험에 사용한 증유로부터 미리작성한 검량선에 따라서 추출액 25ml중의 유분량(ml)을 구하고 다음식에 의하여 유화율을 구하였다.

$$\text{분산화율(\%)} = \left[\frac{\text{추출액 중의 유분량(ml)}}{2 \times \frac{10}{12} \times 25 / 52} \right] \times 100$$

다만 시험조작 중 분액깔대기 하부로부터 유화층을 추출하는 조작을 할 때까지는 실온에서 실시하였다. 특별한 언급이 없는 한 본 연구에서는 30



Scheme 4. Procedure of measuring the amount of dispersed oil.

℃, 650rpm하에서 유화율 측정 실험을 행하는 것으로 본다.

2-5-6. 환경안정성 실험

① 생분해도

Closed bottle test를 사용하였으며 시간은 일주일 간격으로 생분해도를 각각 측정하였다. 최종 생분해도는 4주 마지막날 것으로 하였다.

② 세포독성

실험코져하는 시료의 실험액(1wt%)을 5~700μl 씩 10⁴cell에 가하고 24시간 배양한 후 mouse fibroblast 3T3의 MIT uptake를 50% 억제하는 농도 (IC₅₀)를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. N-methyl glucamine의 합성

N-methyl glucamine은 Flint와 Salzberg의 최초 보고⁸⁾가 있는 이후 많은 합성방법⁹⁻¹⁵⁾이 알려져 있으나 수율, 생산성, 색상 등에 문제가 있고 대부분이 methyl amine에 대해서 보고되었다. glucamine은 glucose에 methyl amine을 반응시킨 후 수소첨가 반응으로 당의 고리구조를 깨어 직쇄화시켜 얻어진다. 이때 사용되는 수소첨가반응에는 60~150℃의 온도와 100~150kg/cm² 정도의 고압이 필요하다. 이는 다수의 히드록시기와 친핵반응을 할 수 있는 질소를 가지고 있으므로 당의 여러 가지 유도체를 제조하는데 다양한 응용성을 가지고 있으므로 매우 중요한 중간체의 화합물로 본다.

3-2. glucamine 유도체의 제조

glucamine 유도체는 여러 단계로 제조하므로써 비경제적이며 정제 공정이 필요하다. 따라서 보다 간단한 반응공정을 개선코져 glucamine을 직접 사용하는 유도체를 검토하게 되었다. 이러한 glucamine 유도체는 glucamine를 제조하지 않고 산무수물과 고급지방알코올이나 고급 지방아민의 반응물에 직접 glucamine기를 도입시켜 카르복시기와 glucamine기가 동시에 공존하는 새로운 조성을 갖는 계면활성제를 합성하기에 이른다. 따라서 glucamine유도체 또한 분자 내에 폴리올그룹과 카르복시그룹을 동시에 가짐으로써 경수에서의 용해성이 매우 우수하여 계면물성이 우수할 것으로 기대된다. 또한 glucamine보다 히드록시기가 하나 증

가한 비이온성계면활성제와 당류를 도입한 이온성 계면활성제를 유도한 것도 매우 중요한 것이다.

3-2-1. maleic mono laurate(E-MAS) 및 maleic mono lauryl amide(A-MAS)의 합성

2-2-1의 방법으로 합성하여 정제를 통해 얻어진 E-MAS는 90%이상의 수득율을 보였고 A-MAS는 다소 낮은 88%의 수득율을 나타내었다. 이들은 모두가 Scheme 2, 3의 첫 단계 반응으로 진행되어 E-MAS는 에스테르와 카르복시염에 이중결합이 있는 화합물이고 A-MAS는 산아미드와 카르복시염에 이중결합이 있는 화합물이다.

3-2-2. glucamine유도체 EG-MAS 및 AG-MAS의 합성

2-2-2의 방법으로 합성하여 정제하여 얻어진 EG-MAS는 maleic mono laurate의 이중결합에 N-methyl glucamine이 부가된 폴리올성 화합물로 95% 이상의 수득율을 얻었고, AG-MAS는 maleic mono lauryl amide의 이중결합에 N-methyl glucamine을 부가시킨 장쇄알킬이 아마이드계 폴리올성화합물로 이는 90%이상의 수득율을 얻었다. 이들은 모두가 Scheme 2, 3의 두 번째 반응생성물 이들은 모두

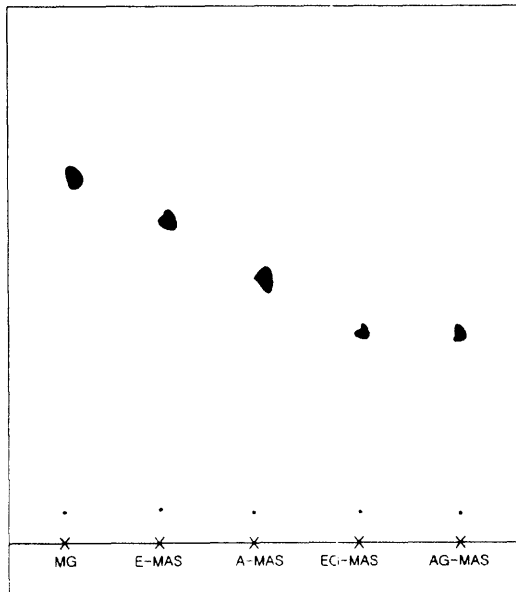


Fig. 1. Thin layer chromatogram of reacted products
Plate ; E. Merck Co., silica gel 60 (20×20cm)
Developer ; isopropyl alcohol-ethyl acetate-water (=40:7:6, v/v)
Detection ; UV-lamp.

가 폴리올계 카르복시염이 있는 화합물로 당류를 갖는 음이온성 계면활성제이다.

3-3. 얇은 막 크로마토그래피 결과

2-3의 방법으로 상승전개법으로 전개하여 UV로 점적을 확인한 결과 크로마토그램을 Fig. 1에 도시하였다.

3-4. 적외선 스펙트럼

2-1 및 2-2-2의 방법으로 합성된 화합물에 대하여 적외선스펙트럼 측정된 결과 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다. N-methyl glucamine의 경우 O-H 중 결합된 H가 3330cm⁻¹부근에서, 3000~2850cm⁻¹부근의 N-H의 stretch피크와 겹쳐서 나타나고 있다. 또한 C-N의 amine 피크가 1350~1000cm⁻¹부근에 나타남으로써 화합물의 특성피크들을 Fig. 2에서 확인할 수가 있었다.

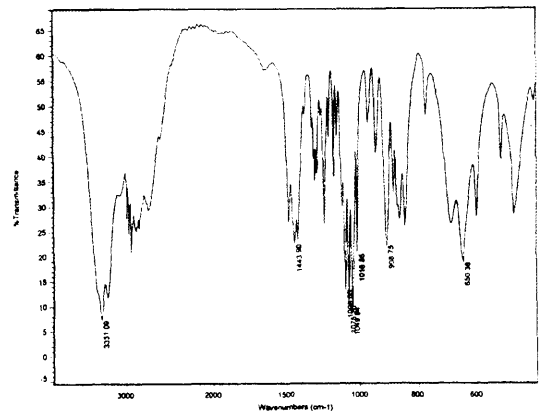


Fig. 2. IR-spectrum of N-methyl glucamine.

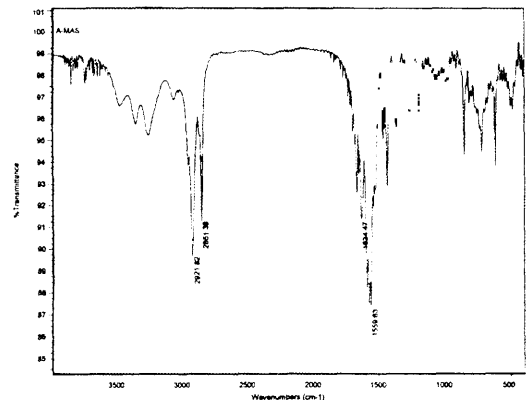


Fig. 3. IR-spectrum of EG-MAS.

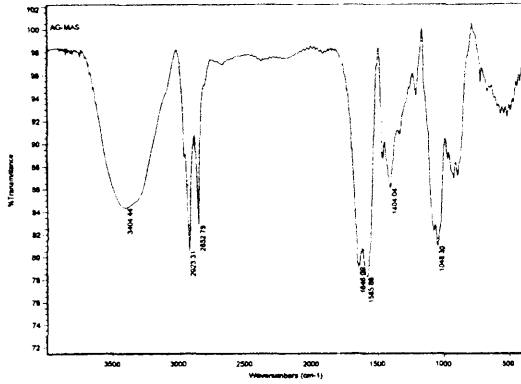


Fig. 4. IR-spectrum of AG-MAS.

EG-MAS의 경우에는 O-H 중 결합된 H가 3500~3000cm⁻¹의 범위에서 걸쳐서 broad하게 나타내고 있으며 소수부인 알킬사슬의 C-H stretch peak가 3000~2850cm⁻¹부근에서 강하게 나타나고 있다. 에스테르(C=O)의 특성피크는 일반적으로 1750~1730cm⁻¹부근에서 강하게 나타나지만, EG-MAS 경우에는 인접한 amine의 영향으로 1600~1500cm⁻¹부근으로 약간 이동이 발생하였다. 또한 C-N의 amine 피크가 1350~1000cm⁻¹부근에서 나타남으로써 전체적으로 화합물의 특성피크를 Fig. 3에서 확인할 수가 있었다.

AG-MAS의 경우에는 O-H중 결합된 H가 3500~3000cm⁻¹범위에서 broad한 피크를 보이고 있으며, 알킬사슬의 C-H에 의한 stretch가 3000~2850cm⁻¹부근에서 EG-MAS와 동일하게 관찰되었다. AG-MAS의 특성피크인 carboxylic acid와 amide의 C=O 피크는 각각 1646cm⁻¹~1585cm⁻¹에서 강하게 나타남으로써 화합물이 정상적으로 합성되었음을 Figure 4에서 확인할 수가 있었다.

3-5. ¹H-NMR 분석결과

2-1 및 2-2-1의 방법으로 합성된 N-methyl glucamine과 maleic mono laurate나 maleic mono lauryl amide와의 부가반응에 의하여 얻어진 EG-MAS에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼의 결과 Fig. 5, 6, 7에 도시하였다.

N-methyl glucamine의 경우, amine에 인접한 CH₃가 2.4ppm에서 singlet으로 나타났으며, amine과 hydroxy group의 사이에 존재하는 CH₂는 low field로 shift하여 2.8~2.6ppm에서 multiplet 피크를 나타내고 있으며, hydroxyl group에 인접한 CH는 3.6~3.9 ppm에서 나타나 N-methyl glucamine의 특성 피

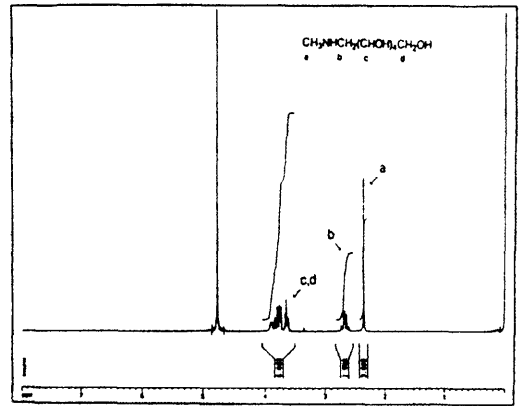


Fig. 5. ¹H-NMR spectrum of N-methyl glucamine.

크를 Fig. 5에서 모두 확인할 수가 있었다.

EG-MAS의 경우에는, Fig. 6에서 보는 바와 같이 알킬사슬의 터미널 CH₃가 0.9~0.8ppm에서 triplet로, 알킬 사슬의 CH₂가 1.4~1.2ppm에서 multiplet으로 관찰되었으며, 에스테르 그룹의 β위치의 CH₂가 1.7~1.5에서 broad하게 나타났다. maleic acid에 의한 CH₂또는 CH는 2.9~2.2ppm에서 multiplet으로 관찰되었고 glucose를 구성하고 있는 CH₂ 또는 CH는 3.9~3.0ppm에서 multiplet으로 관찰되었으므로 각각을 정성하기는 어려웠다.

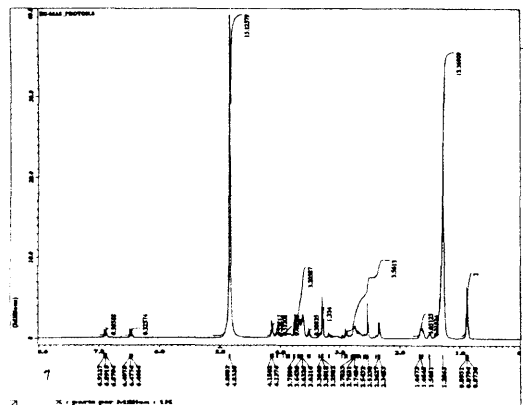


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of EG-MAS.

AG-MAS의 경우에는, Fig. 7에서 보는 바와 같이 EG-MAS의 경우와 마찬가지로 알킬사슬의 터미널 CH₃가 0.9~0.8ppm에서 triplet으로 알킬사슬의 CH₂가 1.4~1.2ppm에서 multiplet으로 나타났다. glucose와 maleic acid를 구성하는 CH₂ 또는 CH peak는 EG-MAS 경우와 유사한 패턴으로 나타남으로써

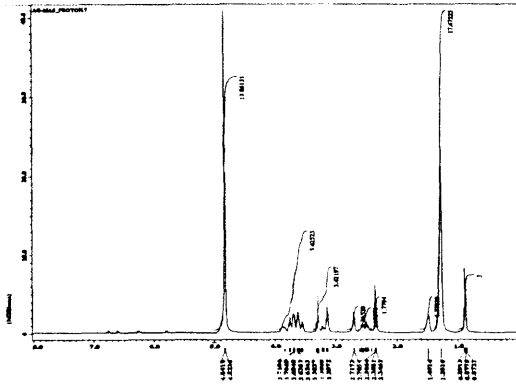


Fig. 7. ¹H-NMR Chemical Shift of AG-MAS.

제조된 화합물에 특성 peak들을 확인할 수 있다.

3-6. 계면성 실험결과

3-6-1. Krafft point

EG-MAS와 AG-MAS유도체들은 당류계 음이온성을 갖는 glucamine 유도체들로 용해도가 우수할 뿐만 아니라 Krafft point는 Table 1에서 보는 바와 같이 0°C이하이다. 그리고 경수의 안정성을 측정할 결과 SDS보다도 glucamine 유도체들이 경수에 대한 안정성이 우수하였다.

3-6-2. 표면장력 저하능

25±1°C에서 측정한 EG-MAS와 AG-MAS의 표면장력을 측정한 결과 Figure 8에 도시하였고 이를 이용하여 산정한 cmc와 표면장력 값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Krafft Point, cmc and γ_{cmc} of Glucamine Derivatives

Comp'd	Krafft point(0°C)	cmc × 10 ⁻³ mol/L	γ_{cmc} (dyne/cm)
EG-MAS	< 0	4.2	30
AG-MAS	< 0	7.5	32

Fig. 8에서 보는 바와 같이 EG-MAS경우보다 AG-MAS인 경우가 매우 낮은 저 농도 측으로 이행되었지만 표면장력은 다소 높았다. 이에 대한 것을 구조적 측면에서 살펴볼 때 EG-MAS 경우는 산에스테르이고 AG-MAS경우는 산아미드가 다를 뿐 거의 동일한 화학구조를 갖고있어 이들은 분자에 대한 강도(rigidity)와 입체적 부피(steric bulk)를 증가해주는 ester carbonyl moiety가 EG-MAS에 존

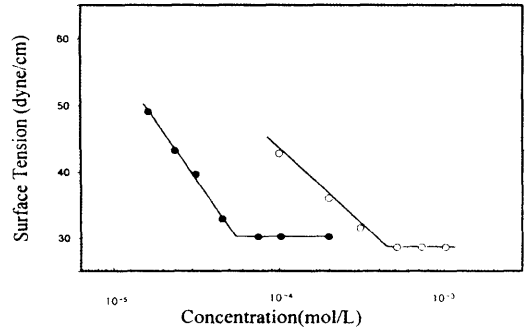


Fig. 8. Surface tension of glucamine derivatives (O ; EG-MAS, ● ; AG-MAS).

재하기 때문이며 이로 인하여 계면활성제 분자가 미셀화하는 경향이 줄어들어 다소 높은 cmc를 갖는 것으로 보며 일반적인 음이온성 계면활성제들은 대부분 10⁻³~10⁻²mol/l 범위인데 반하여 새로운 조성을 갖는 폴리올계 음이온성 계면활성제는 10⁻⁵~10⁻⁴ mol/l 매우 낮은 농도에서 표면장력 저하능을 가져온 바 차세대 계면활성제로 기대성이 크다.

3-6-3. 기포성

Ross-Mile법에 의하여 측정된 초기 기포력을 순수한 물과 경수(100ppm)에서 측정결과는 Fig. 9에 도시하였고 5분 후 기포의 안정성으로 하여 Table

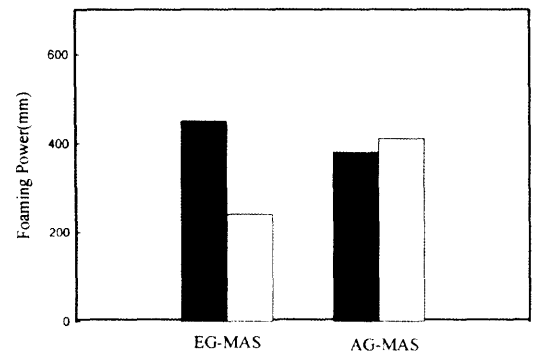


Fig. 9. Forming power of glucamine derivatives (■ ; pure water, □ ; hard water(100ppm)).

Table 2. Foaming Power of EG-MAS and AG-MAS

Com'p	Forming power(mm)	
	puer water	hard water
EG-MAS	415(360)	215(190)
AG-MAS	386(350)	410(380)

2에 일괄 표시하였다. 기포력은 순수한 물이나 경수에 모두 우수하였고 다만 EG-MAS인 경수인 경우 다소의 낮은 경우를 가져왔지만 모두가 기포안정성은 매우 높은 것으로 나타났다. 이는 구조적 특성으로 보아 EG-MAS는 에스테르카르보닐 그룹이나 AG-MAS의 산아미드 그룹에 인하여 입체적으로 부피가 크고 소수성부의 탄소수 증가로 인한 것으로 추정된다.

계면활성제 분자가 입체적으로 부피가 크면 기포의 표면에 배열된 계면활성제 분자간의 결합력이 감소되어 기포의 두께가 얇아지므로써 기포의 발생은 물론 발생된 기포의 안정성에도 영향을 주게 된다.¹⁶⁾

3-6-4. 분산제의 분산효율

분산제를 전혀 주입하지 않은 경우(0g/l), 분산제만을 사용한 경우, 삼상도에서 오일/물 비를 일정하게 하고 분산제와의 중간 점에 해당하는 시료를 다섯 가지로 만들어 분산효율을 측정하였다. 0g/l의 경우는 분산제를 전혀 첨가하지 않은 중유 자체의 자연 분산효과를 알아보기 위한 것이고, 전혀 희석을 시키지 않은 분산제를 사용한 경우를 without dilution으로 나타내었다. 농도에 따른 분산효율의 측정은 30℃, 650rpm에서 하였다.

자료에 근거하여 농도에 대한 유화율 의존성을 Fig. 10에서 알아보았다. 100g/l에서부터 700g/l의 농도는 모두 한국공업시험규격에서 정하는 기준인 30cSt이하의 범위이며, 0g/l는 계면활성제를 전혀 사용하지 않고 단순히 기름과 물만의 혼합물을 일반적인 유화율 실험방법을 따른 것이며, 이것은 중유의 자연분산을 의미한다. 결과에서 알 수 있듯이 중유의 경우에는 계 내에 투여된 기계적 에너지가 650rpm인 본 연구에서 자연분산이 거의 이루어지고 있지 않음을 확인할 수 있었다. 반대로 전혀 희석하지 않고 사용한 APG-810의 경우에는 매우 낮은 유화특성을 나타내는 것으로 보아서 점도가 규정한 기준치보다 높기 때문인 것으로 보인다. 농도에 대한 의존성 실험에서는 100g/l의 농도에서 최적의 분산성을 나타내었다. 또한 30초 후와 10분 후의 유화율을 비교해보면 모든 경우에 있어서 10분 후에 급격히 분산성이 감소함을 알 수 있다.

3-6-5. 환경안정성

최종 생분해도는 Fig. 11에 도시한바와같이 음이온성 glucamine 유도체의 생분해도가 우수하였고 그중 AG-MAS는 EG-MAS보다 낮았다. 이로써 새로운 조성을 갖는 폴리올계 음이온성 계면활성제는

환경친화성 계면활성제로써 공업적 이용이 클 것이다. 또한 세포독성 실험결과 일반적인 SDS보다 세포독성이 4~6배정도 향상되었다. 이는 폴리올성 음이온성 glucamine 유도체인 EG-MAS는 IC₅₀(mg/l)가 235이고 AG-MAS는 214인 것은 SDS는 61로 보아 세포독성이 매우 우수한 결과를 가져왔다.

Fig. 10. Effect of AG-MAS concentration on effectiveness at 30℃, 650rpm (A: 0g/l AG-MAS in water, B: 100g/l AG-MAS in water, C: 400 g/l AG-MAS in water, D: 700g/l AG-MAS in water, E: without dilution).

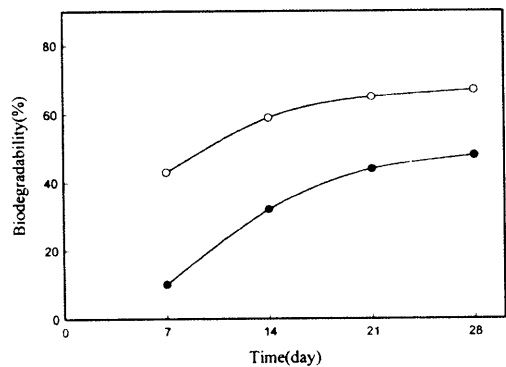


Fig. 11. Biodegradability of glucamine derivatives (O : EG-MAS, ● : AG-MAS).

4. 결론

환경친화성 계면활성제를 새로이 개발하기 위하

여 친수성부분인 당류 즉 글루코스에 메틸아민을 반응시키고 환원하여 N-methyl glucamine을 계통적으로 합성하여 이에 새로운 조성을 갖는 glucamine 유도체를 좋은 수율로 얻어 이에 대한 화학구조를 확인하고 계면성을 비교 검토하였다. 즉 최종생성물의 Krafft point는 두가지 모두 0°C이하이고 물에 대한 용해도도 매우 우수하였다. 그리고 N-methyl glucamine의 유도체는 넓은 pH 범위에서 경수안정성, 표면장력 저하성, 기포력 및 그의 안정도, 분산 효율, 최종 생분해도 및 세포독성 등을 측정 검토한 결과 기존 계면활성제인 sodium dodecyl sulfonate (SDS)에 비하여 매우 우수한 계면물성과 환경 및 인체친화성을 갖는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Report in "Management & Marketing", KIC (96-1-2)(1996).
2. Y. K. Yoon "Studies on Physical Behaviora of Alkyl Polyglycosides", Ph. D. Thesis, Hanyang Univ. Seoul(1995).
3. K. A. Hwang, Y. S. Kim, H. J. Ahn, and K. S. Choi, *J. Kor. Ind. Chem.*, **6**, 562(1995).
4. Y. Zhang and R. M. Miller, *Appl. Enviro Microbio.*, October, 3276(1992).
5. M. Yalpani, R. H. Marchessault, F. G. Morin, and C. J. Monasterios, *Macromolecular*, **24**, 6046(1991).
6. J. E. K. Hildreth, *J. Biochem.*, **207**, 363(1982).
7. M. Stalmans, E. Mattijs, E. Weeg and S. Morris, *SOFW-Journal*, **119**, 794, Jahrgang(1993).
8. R. B. Flint and P. L. Salzberg, *U. S. Pat.*, 2,016,962.
9. P. Karrer and E. Herkenrath, *Heh. Chem. Acta*, **20**, 83(1937).
10. H. Pfang and K. Handel, *Ger. Pat.(East)*, **13**, 746(1957).
11. H. Dorn, H. Webe, and R. Liebig, *Chem. Ber.*, **99(3)**, 812(1996).
12. V. Y. Yakovleva, A. D. Gorbunova, G. I. Vishnevskaya, S. S. Kirienko, D. F. Yavorskii, and L. M. Yagupol'sku, *Khim. Flarm. Zh.*, **1(3)**, 51(1967).
13. E. Mitts and R. M. Hixon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 483(1944).
14. L. Rosen, J. W. Woods and W. W. Pigman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4697(1958).
15. J. E. Hodege, "Advances in Carbohydrate Chemistry" vol. 10, p.180, Academic Press, New York(1995).
16. D. Myers, "Surfactant Science and Technology" 255 VCH, New York(1988).