

디글리세롤 N-아실 글루탐산 에스테르류의 합성 및 계면성

정 환 경 · 정 노 희 · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 9월 4일 접수, 1993년 12월 30일 채택)

Synthesis and Surface Active Properties of Diglycerol N-Acyl Glutamic Acid Esters

Hwan-Kyeong Jeong, No-Hee Jeong, and Ki-Dea Nam

Dept. of Ind. and Chem. Eng., College of Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheong Ju 360-763, Korea

(Received September 4, 1993, Accepted December 30, 1993)

요 약: 디글리세롤 N-아실 글루탐산 에스테르 비이온성 계면활성제를 4급 암모늄염을 촉매로 사용하여 글리시돌과 N-아실글루탐산과 에스테르 반응시켜 합성하였다. 표면장력법에 의해서 산정한 임계미셀농도는 0.15~0.75mol/l 이었고 수용액에서의 표면장력은 28~35dyne/cm로 저하되었다. 또한 아실기의 탄소수가 12인 L-DGLG가 가장 좋은 기포력과 유화력을 나타냈고, 대두유보다 톨루엔에서 유화력이 높게 관찰되었다. 카본블랙과 산화철에서 아실기 탄소수 16과 18인 L-DGPG와 L-DGSG는 L-DGLG보다 분산성이 우수했으며, 이들은 모두 좋은 생분해성을 나타냈다.

Abstract: Nonionic surfactants, diglycerol N-acyl glutamates were prepared through the esterification of N-acyl glutamic acids and glycidol in the presence of quaternary ammonium salts. Their cmc evaluated by the surface tension method was 0.15~0.75mmol/l, and the surface tension of aqueous solution was decreased to 28~35dyne/cm. L-DGLG with acyl group of carbon number of 12 showed good foaming power and emulsifying power, and the emulsifying power in toluene was stronger than in soybean oil. Dispersion effect of L-DGPG and L-DGSG with acyl group of carbon number of 16 and 18 in carbon black and ferric oxide were higher than L-DGLG. All of them showed good biodegradability at 20°C.

1. 서 론

아미노산을 이용한 장쇄 N-아실 아미노산 염류에 대한 연구는 1909년 Bondi가 N-lauroyl glycine과 N-lauroyl alanine을 제조한 것을 시작으로 여러 가지 유형의 아미노산류 계면활성제가 연구되었다. 이들은 세정제, 유화제, 직물세척제, 샴푸 및 치약으로 이용할 수 있을 뿐만 아니라 인체에 대한 안전성 및 환경오염부분에서도 석유화학산업에서 유도되는 계면활성제들보다 안전성도 우수하고 생물에 의한 분

해대사도 용이하게 진행된다고 알려져 있다[1, 2]. 이들 장쇄 N-아실 아미노산류 계면활성제들 중 장쇄 N-아실 글루탐산 염류에 대한 연구는 Kester[3]와 Jungermann[4] 등에 의해서 연구되었지만 이들의 방법은 수율이 너무 낮은 단점 때문에, 1972년 공업적으로 제조가 가능하고 단점을 최소화한 방법이 Yoshida[5, 6, 7] 등에 의해서 연구되었다.

또한 N-아실 글루탐산 유도체들의 공업적 사용량이 증가됨에 따라서 고급 알코올과 에스테르화 반응에 의해서 제조된 비이온성 계면활성제들도 현재 많

이 사용되고 있다[8, 9]. 그러나 이들은 HLB가 5 이하로 공업적 이용면에서 볼 때 W/O형 유화제로서만 사용할 수 있는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 L-글루탐산을 출발물질로 하여 지방산염화물과 N-아실화 반응시켜 장쇄 N-아실 글루탐산류를 계통적으로 합성하고 이들을 다시 에스테르화하여 현재 시판되고 있는 HLB가 낮은 비이온성계면활성제들보다 HLB가 높고 O/W형 유화제로 이용 가능한 새로운 유형의 비이온성계면활성제를 제조하여 희박한 수용액에서의 계면성과 생분해성을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 실험장치

L-글루탐산과 글리시돌 및 tetraethyl ammonium-iodide는 Aldrich제 특급시약을, 지방산염화물은 Fluka, Tokyo Kasei Kogyo사제 및 한국화인케미칼(주)제를 사용했으며 계면성을 비교하기 위해서 SLS는 Glaxo Co.제를 구입하여 사용하였다. N-아실화 반응장치는 기계식교반기, 온도계, 질소도입관, pH 메타, 적하깔때기 등을 부착한 500ml 용량의 4구 둥근바닥플라스크를 항온수조에 장치하여 후드에서 반응하였다. 한편 얇은막 크로마토그래피는 E. Merck Co.제 실리카겔 60G 박층판(20×20cm), 용융점 측정기는 Electrothermal Cat. No. 1A 9100 미량 용융점 측정기, 적외선스펙트럼은 JASCO IR Report-100, 자외선스펙트럼은 KONTRON UVIKON 860을 이용하였고 수소핵자기공명스펙트럼은 BRUKER 200MHz FT-NMR Spectrometer를 사용하였다.

2.2. N-아실-L-글루탐산류의 합성

N-아실화 반응장치에 L-글루탐산 14.71g(0.1mol)을 증류수 90ml와 아세톤 50ml 혼합용매에 용해시킨 후 2당량의 수산화나트륨을 가하고 교반하면서 실온에서 40분간 반응시켰다. 이때 생성된 투명한 disodium L-glutamate용액을 Yoshida 등의 합성방법[5]에 따라 지방산염화물들과 N-아실화반응을 하였다. 즉, 탄소수 12~18 범위의 지방산 염화물인 lauroyl chloride 24.06g(0.11mol), cocoyl chloride 24.5g(0.11mol), myristoyl chloride 27.15g(0.11mol), palmitoyl chloride 30.24g(0.11mol) 및 stearyl chloride 33.32g(0.11mol) 각각을 20ml의 증류수

에 수산화나트륨 6g을 용해하여 disodium L-glutamate용액에 적하깔때기를 통해 0~5℃에서 동시에 적가시켰다. 적가완료 후 탄소수 12~14 범위의 지방산염화물은 0~5℃에서, 탄소수 16~18은 40~45℃에서 pH 12~13을 유지하면서 2시간 반응시킨 후 2N 염산으로 pH 1로 맞춘 후 생성된 침전물을 여과하고 증류수로 2~3회 세척한 후, 부생성물인 지방산을 제거하기 위해 에테르로 2, 3회 세척한 후 n-헥산으로 세척하여 다음과 같은 흰색 고체 화합물을 얻었다.

N-lauroyl-L-glutamic acid(L-LGA); Yield 30.11g (91%); M_p 103℃; $[\alpha]_D^{20}$ -10.5; TLC R_f 0.82(n-BuOH: AcOH: water(4:1:2, v/v), 0.42(CHCl₃-AcOH-MeOH(17:2:1, v/v)); IR(KBr pellet), 3320 cm^{-1} (amide I), 1540 cm^{-1} (amide II), 1725 cm^{-1} (-C=O), 1670 cm^{-1} (N-H:C=O), 1210 cm^{-1} (-C-O); ¹H NMR(DMSO) δ 0.80(t, 3H), 1.20(s, 16H) 1.60(q, 2H) 2.26(t, 2H) 6.84(d, 1H), 4.59(qr, 1H), 2.45(m, 2H), 2.51(t, 2H), 8.94(s, 2H)

N-cocoyl-L-glutamic acid (L-CGA); Yield 30.01g(90%); M_p 101℃; $[\alpha]_D^{20}$ -10.5; TLC R_f 0.81(n-BuOH: AcOH: water(4:1:2, v/v), 0.39(CHCl₃-AcOH-MeOH(17:2:1, v/v)); IR(KBr pellet), 3320 cm^{-1} (amide I), 1540 cm^{-1} (amide II), 1725 cm^{-1} (-C=O), 1670 cm^{-1} (N-H:C=O), 1210 cm^{-1} (-C-O); ¹H NMR(DMSO) δ 0.80(t, 3H), 1.20(s, 17H) 1.61(q, 2H) 2.26(t, 2H) 6.84(d, 1H), 4.59(qr, 1H), 2.45(m, 2H), 2.52(t, 2H), 8.91(s, 2H)

N-myristoyl-L-glutamic acid (L-MGA); Yield 31.60g(89%); M_p 108℃; $[\alpha]_D^{20}$ -10.3; TLC R_f 0.79(n-BuOH: AcOH: water(4:1:2, v/v)), 0.38(CHCl₃-AcOH-MeOH(17:2:1, v/v)); IR(KBr pellet), 3350 cm^{-1} (amide I), 1545 cm^{-1} (amide II), 1740 cm^{-1} (-C=O), 1650 cm^{-1} (N-H:C=O), 1210 cm^{-1} (-C-O); ¹H NMR(DMSO) δ 0.81(t, 3H), 1.22(s, 20H) 1.62(q, 2H) 2.27(t, 2H) 6.85(d, 1H), 4.60(qr, 1H), 2.46(m, 2H), 2.51(t, 2H), 9.01(s, 2H)

N-palmitoyl-L-glutamic acid (L-PGA); Yield 32.70g(85%); M_p 113℃; $[\alpha]_D^{20}$ -6.8; TLC R_f

0.77(n-BuOH: AcOH: water (4:1:2, v/v)), 0.37 (CHCl₃-AcOH-MeOH(17:2:1, v/v)); IR (KBr pellet), 3350 cm⁻¹(amide I), 1545 cm⁻¹(amide II), 1740cm⁻¹(-C=O), 1650 cm⁻¹(N-H:C=O), 1209 cm⁻¹(-C-O); ¹H NMR(DMSO) δ 0.81(t, 3H), 1.22 (s, 24H) 1.63(q, 2H) 2.27(t, 2H) 6.85(d, 1H), 4.60 (qr, 1H), 2.45(m, 2H), 2.52(t, 2H), 9.41(s, 2H)

N-stearoyl-L-glutamic acid (L-SGA); Yield 35. 71g(87%); Mp 115°C; [α]²⁰_D -6.0; TLC Rf 0.75 (n-BuOH: AcOH: water(4:1:2, v/v)), 0.35 (CHCl₃-AcOH-MeOH(17:2:1, v/v)); IR (KBr pellet), 3350 cm⁻¹(amide I), 1540 cm⁻¹(amide II), 1730cm⁻¹(-C=O), 1672 cm⁻¹(N-H:C=O), 1209 cm⁻¹(-C-O); ¹H NMR(DMSO) δ 0.82(t, 3H), 1.23 (s, 28H) 1.63(q, 2H) 2.27(t, 2H) 6.85(d, 1H), 4.61 (qr, 1H), 2.47(m, 2H), 2.53(t, 2H), 9.50(s, 2H)

2. 3. 디글리세롤 N-아실-L-글루탐산 에스테르류의 합성

모노글리세리드의 제조에 있어서 개환반응으로 가장 높은 수율을 얻을 수 있다는 Zlatanos[10]의 연구를 일부 수정하여 톨루엔 250ml를 반응기에 넣고 질소기류 하에서 온도를 80~90°C로 유지하면서 2.1의 방법으로 제조한 N-아실-L-글루탐산류와 글리세롤을 반응시켜 에스테르류를 얻었다. 즉, 각각의 N-아실-L-글루탐산 0.05mol과 글리시돌 7.80g(0.1 mol)을 tetraethylammonium iodide를 촉매로 사용하여 2시간 동안 환류 반응한 후 여과하여 촉매를 제거하고 감압증류하여 용매를 제거한 후 에스테르로 추출하여 다음과 같은 담황색 왁스상의 합성물을 얻었다.

Diglycerol N-lauroyl-L-glutamate(L-DGLG); Yield 19.08g(94%); TLC R_f 0.90(n-BuOH:AcOH:water (4:1:2, v/v)), 0.65 (CHCl₃-AcOH-MeOH(17:2:1, v/v)); IR(KBr pellet), 3320cm⁻¹(O-H), 1540cm⁻¹(amide II), 1725cm⁻¹(-C=O), 1670cm⁻¹(N-H:C=O), 1210 cm⁻¹(-C-O); ¹H NMR(D₂O, DMSO) δ 0.80(t, 3H), 1.20(s, 16H) 1.60(q, 2H) 2.26(t, 2H) 6.84(d, 1H), 4.59(qr, 1H), 2.45(m, 2H), 2.51(t, 2H), 4.15(t, 2H), 3.93(m, 1H), 3.59(d, 2H)

Diglycerol N-cocoyl-L-glutamate(L-DGCG); Yield 18.41g(90%); TLC R_f 0.88(n-BuOH:AcOH:water(4:1:2,v/v)), 0.63(CHCl₃-AcOH-MeOH(17:2:1, v/v)); IR(KBr pellet), 3320cm⁻¹(O-H), 1540cm⁻¹(amide II), 1725cm⁻¹(-C=O), 1670cm⁻¹(N-H:C=O), 1210cm⁻¹(-C-O); ¹H NMR(D₂O, DMSO) δ 0.80(t, 3H), 1.20(s, 17H) 1.61(q, 2H) 2.26(t, 2H) 6.84(d, 1H), 4.59(qr, 1H), 2.45(m, 2H), 2.52(t, 2H), 4.17(t, 2H), 3.93(m, 1H), 3.59(d, 2H)

Diglycerol N-myristoyl-L-glutamate(L-DGMG); Yield 19.40g(90%); TLC R_f 0.87(n-BuOH:AcOH:water(4:1:2, v/v)), 0.59(CHCl₃-AcOH-MeOH(17:2:1, v/v)); IR(KBr pellet), 3350cm⁻¹(O-H), 1545cm⁻¹(amide II), 1740cm⁻¹(-C=O), 1650cm⁻¹(N-H:C=O), 1210cm⁻¹(-C-O); ¹H NMR(D₂O, DMSO) δ 0.81(t, 3H), 1.22(s, 20H) 1.62(q, 2H) 2.27(t, 2H) 6.85(d, 1H), 4.60(qr, 1H), 2.46(m, 2H), 2.51(t, 2H), 4.16(t, 2H), 3.94(m, 1H), 3.60(d, 2H)

Diglycerol N-palmitoyl-L-glutamate(L-DGPG); Yield 19.73g(86%); TLC R_f 0.86(n-BuOH:AcOH:water(4:1:2,v/v)), 0.56(CHCl₃-AcOH-MeOH(17:2:1, v/v)); IR(KBr pellet), 3350cm⁻¹(O-H), 1545cm⁻¹(amide II), 1740cm⁻¹(-C=O), 1650cm⁻¹(N-H:C=O), 1209cm⁻¹(-C-O); ¹H NMR(D₂O, DMSO) δ 0.81(t, 3H), 1.22(s, 24H) 1.63(q, 2H) 2.27(t, 2H) 6.85(d, 1H), 4.60(qr, 1H), 2.45(m, 2H), 2.52(t, 2H), 4.16(t, 2H), 3.94(m, 1H), 3.60(d, 2H)

Diglycerol N-stearoyl-L-glutamate(L-DGSG); Yield 21.20g(87%); TLC R_f 0.84(n-BuOH:AcOH:water(4:1:2,v/v)), 0.54(CHCl₃-AcOH-MeOH(17:2:1, v/v)); IR(KBr pellet), 3350cm⁻¹(O-H), 1540cm⁻¹(amide II), 1730cm⁻¹(-C=O), 1672cm⁻¹(N-H:C=O), 1209cm⁻¹(-C-O); ¹H NMR(D₂O, DMSO) δ 0.82(t, 3H), 1.23(s, 28H) 1.63(q, 2H) 2.27(t, 2H) 6.85(d, 1H), 4.61(qr, 1H), 2.47(m, 2H), 2.53(t, 2H), 4.17(t, 2H), 3.94(m, 1H), 3.62(d, 2H)

2. 4. 계면성 시험

본 연구에서 합성한 디글리세롤 N-아실 글루탐산 에스테르류에 대하여 계면화학적 성질을 비교 검토

하기 위해서 다음과 같은 계면성을 측정하였고 또한 일반적으로 사용하고 있는 Davies식[11]로부터 HLB 값을 산정하였다.

2.4.1. 표면장력 측정

표면장력 측정은 모든 시료를 0.001~0.1mmol/ℓ 농도범위의 각각의 희박한 수용액에 대하여 40℃에서 KS M 0000의 표면장력 측정법에 의해서 측정하였다.

2.4.2. 기포력 및 기포의 안정도 측정

기포력 및 그의 안정도 측정은 Ross-Miles법[12]에 의하여 기포력 측정장치를 사용하여 40℃에서 각각의 시료에 대한 일정농도의 수용액에 대하여 즉시(A), 5분(B) 후 거품의 높이(mm)를 측정하였다. 3회 반복 시행한 측정치의 평균을 기포력으로 나타냈고, 다음식에 의해서 기포의 안정도를 표시하였다.

$$FS(\%) = \frac{B}{A} \times 100 \quad (1)$$

2.4.3. 유화력 측정

유화력 측정방법은 Meguro[13]방법을 개량하여 측정하였다. 즉, 눈금이 새겨진 시험관에 10mmol/ℓ 시료수용액 10ml를 취하고 여기에 유기용매인 벤젠 및 식물유인 soybean oil 10ml를 각각 넣어 시험관을 40℃에서 격렬하게 30회 흔들어 유화시키고 40℃ 항온조 내에 정치하여 유화층으로부터 분리되는 수용액의 부피를 5분 및 15분 후의 높이를 측정하여 유화력으로 표시하였다.

2.4.4. 분산력 측정

본 연구에서 분산력은 Morriyama[14]와 Yoshida[7]의 방법을 인용하여 분산실험용 카본블랙과 산화철에 대해서 각각 측정하였다. 계면활성제 수용액의 분산력은 일반적으로 분산되는 분말의 특성에 의존하기 때문에 이들 분말을 250mesh의 체를 통과시켜 건조하였고 시료수용액 20ml를 눈금이 표시된 시험관에 취한 후 각각에 대하여 시험분말 5mg을 넣어 2분동안 격렬하게 흔들어 분산시킨 다음 40℃ 항온조 내에 2시간 동안 정치하여 분산액을 KON-TRON UVIKON 860 UV Spectrometer를 이용하여 카본블랙은 520nm에서, 산화철은 580nm에서 흡광도를 측정하였고 이것을 분산력으로 나타냈다.

2.5. DO₅ 및 BOD₅ 측정

반응생성물에 대한 생분해도 시험은 ASTM 2-32의 규정에 의해서 DO 측정기를 사용해서 DO₅ 및 BOD₅를 측정한 후 다음과 같은 관계식으로부터 DO₅ 및 BOD₅를 산정하였다.

$$BOD = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f}{P} \quad (2)$$

BOD : 생물학적 산소 요구량(g/m³)

D₁ : 제조 15분 후 시료액의 DO(g/m³)

D₂ : 20℃에서 Incubation 후 시료액의 DO(g/m³)

B₁ : Incubation 전의 Seeded 희석액의 DO(g/m³)

B₂ : 20℃에서 Incubation 후 Seeded 희석액의 DO(g/m³)

f : D₁에 Seed(%) / B₁에 Seed(%)

P : 검체의 ml/300ml

3. 결과 및 고찰

3.1. N-아실-L-글루탐산과 그의 에스테르류의 합성

고급 지방산염화물과 글루탐산의 N-아실화반응은 출발물질에서 직접 N-아실화 반응하는데 어려움이 있기 때문에 글루탐산의 카르복실기 수소이온을 수산화나트륨으로 보호한 후 반응시켰다.

모두가 백색 고체였고 용융점은 고급지방산의 탄소수가 증가함에 따라서 용융점이 증가하였고 103~115℃ 범위였다. 이것은 아미드기에 의한 분자간의 수소결합이 탄소수 증가보다도 녹는점 상승에 크게 기여하기 때문에[15] 해당하는 고급 지방산의 용융점보다 증가하였다. 또한 디글리세롤 N-아실-L-글루탐산 에스테르류를 제조하기 위해서 N-아실화된 글루탐산은 epichlorohydrin 또는 글리세롤을 케탈화시켜서 반응을 행하였으나 낮은 수율과 반응 후 가수분해시 여러 가지 문제점이 발생하여 본 연구에서는 높은 수율로 제조하기 위해서 4급암모늄염을 촉매로 하여 글리시돌과 개환반응시켜 85~91%의 높은 수율로 제조할 수 있었다. 특히 4급암모늄염 중에서 tetraethylammonium iodide가 반응효율이 가장 좋았다.

N-아실-L-글루탐산류 및 그들 에스테르류의 적외선스펙트럼 결과를 Fig. 1 및 Fig. 2에 화합물 1종씩 선택해서 도시했다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 N-아실화 반응을 가장 손쉽게 확인할 수 있는 아미드 아실기의 C=O 흡수가 1670cm⁻¹ 부근에서 관찰

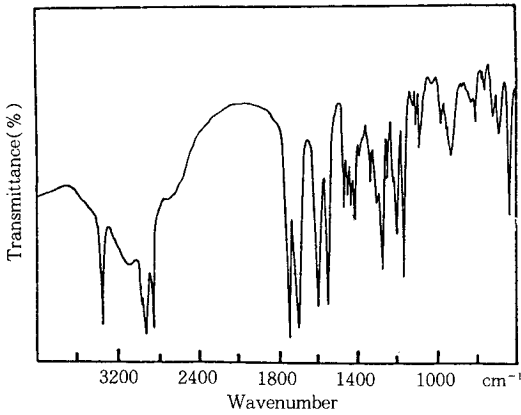


Fig. 1. Infrared spectrum of n-lauroyl-L-glutamic acid.

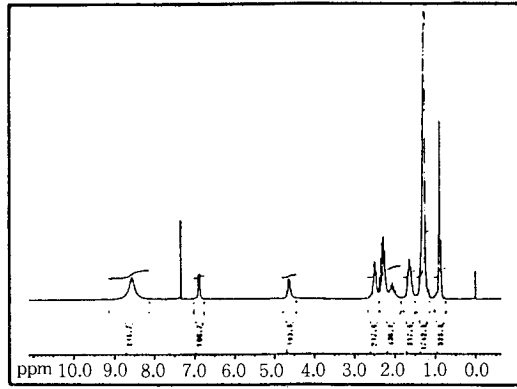


Fig. 3. ¹H NMR spectrum of n-lauroyl-L-glutamic acid.

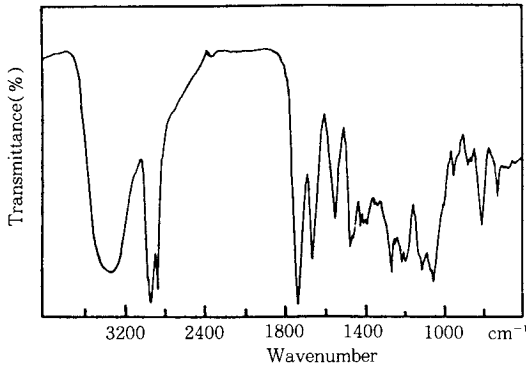


Fig. 2. Infrared spectrum of Diglycerol n-lauroyl-L-glutamate.

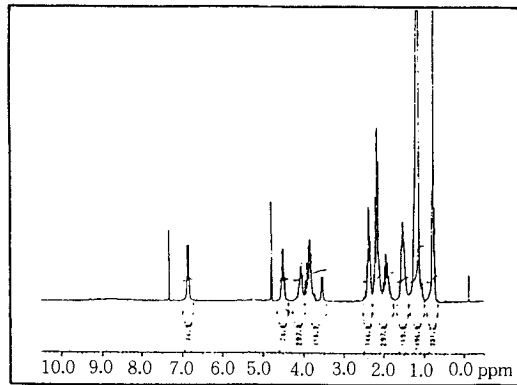


Fig. 4. ¹H NMR spectrum of diglycerol n-myristoyl-L-glutamate.

되었고 아미드 I 및 아미드 II 기의 흡수는 3320cm^{-1} 및 1540cm^{-1} 에서, 카르복실산의 $\text{C}=\text{O}$ 는 1725cm^{-1} 에서 흡수되었다. 또한 Fig. 2에서 도시된 글리세롤 에스테르류에 대한 적외선스펙트럼은 3320cm^{-1} 부근에서 강한 O-H기 흡수가 아미드 I 기와 중첩되어 나타났으며 1540cm^{-1} 에서 아미드 II 기가 흡수되었고 카르복실산기의 흡수가 사라진 것으로 보아 합성물들의 주요 관능기 존재를 확인할 수 있다.

N-아실-L-글루탐산과 그들 에스테르 유도체들에 대한 ¹H NMR 스펙트럼의 결과는 그중 각 단계별 화합물 1종씩을 택하여 Fig. 3과 Fig. 4에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 δ 0.83~0.90 범위의 시그날은 고급지방산의 말단 메틸기에 해당되며 δ 1.25~1.30 범위의 시그날은 장쇄 메틸렌의 시그날

로 이들 메틸렌은 chemical shift가 거의 변화하지 않은 일중선으로 관측된다. 또한 δ 1.67~2.07 범위의 시그날은 고급지방산 유도체의 β 위치 탄소에 귀속된 수소이고 아미드 아실기의 수소는 저자기장쪽으로 이동하여 δ 6.00~8.50에서 이중선으로 나타났으며 카르복실산의 수소는 탄소원자에 결합된 산소의 전자흡인 효과 때문에 같은 탄소에 붙어 있는 수소주위의 최외각 전자밀도를 감소시킨다. 이러한 차폐효과 때문에 chemical shift는 저자기장쪽으로 이동하여 δ 8.00~12.00에서 일중선으로 나타났다.

위의 그림에서 알 수 있듯이 각 단계별 화합물에 대한 chemical shift 강도의 비율로부터 각 화합물의 수소원자수의 분포를 알 수 있었으며 목적한 화합물

이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 계면성 비교 검토

3.2.1. 표면장력 및 임계미셀농도(cmc)의 산정

디글리세롤 N-아실-L-글루탐산 에스테르류들의 농도에 따른 표면장력 측정결과를 Fig. 5에 도시하였고 그래프의 변곡점으로부터 추정한 임계미셀농도와 표면장력 측정 결과를 Table 1에 나타냈다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 L-DGLG에서부터 아실기의 탄소수 2개가 증가함에 따라서 비례적으로 약 2dyne/cm씩 표면장력 저하능이 증가하였고 28~35dyne/cm 범위이었다. 이것은 소수성 부분의 탄화수소가 증가함에 따라 수용액 표면에서의 농도가 증가하는 흡착현상에 의해 물 표면이 탄화수소의 표면장력에 접근되기 때문으로 생각된다. Fig. 5의

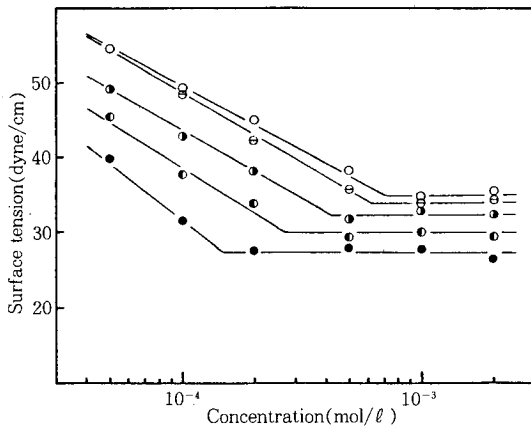


Fig. 5. Surface tension of diglycerol N-acyl glutamate at 40°C.

- ; L-DGLG ⊖ ; L-DGCG
- ⊙ ; L-DGMG ● ; L-DGPG
- ; L-DGSG

Table 1. Surface Properties of Surfactants of Diglycerol N-Acyl Glutamates at 40°C

Compound	cmc(mmol/l)	γ cmc(dyne/cm)
L-DGLG	0.75	34.9
L-DGCG	0.62	34.0
L-DGMG	0.42	32.2
L-DGPG	0.26	30.5
L-DGSG	0.15	28.2
SLS	12.4	32.0

변곡점을 합성물들의 임계미셀농도로 산정한 결과 0.15~0.75mmol/l 값을 나타냈으며 탄소수 18인 L-DGSG가 0.15mmol/l 로 가장 낮은 농도에서 미셀을 형성하는 것으로 관찰되었다. 이것은 동족체에서 메틸렌기가 증가된 모노머가 물에서 미셀상에서 옮겨지는 경우 자유에너지가 감소하므로 아실기 탄소수 증가에 따라 계면활성제 분자는 열역학적으로 안정화되기 위해 임계미셀농도가 저농도영역으로 이동되어 계의 자유에너지를 감소시킨 결과라고 생각된다.

3.2.2. 기포력 및 그의 안정성

계면활성제 용액의 기포력 측정은 진동법, 회전법, 가스흡입법 등이 있는데 그중 KS 규격인 Ross-Miles법으로 측정하였고 그 결과를 Table 2에 나타냈다. 탄소수 12인 L-DGLG는 10mmol/l 농도에서 기포 높이가 88mm, 탄소수 18인 L-DGSG는 같은 농도에서 21mm로 측정된 결과로부터 아실기 탄소수 증가에 따라서 급격히 기포가 감소되었고 기포안정도는 60~73% 범위로 확인되었다. 이러한 현상은 합성물들의 아실기 탄소수 증가에 따라서 분자고유면적이 커져서 분자 상호간의 응집력을 감소시켜 기포의 생성을 억제하기 때문으로 생각된다. 또한 같은 조건에서 SLS와 비교해 보면 매우 낮은 기포력 및 기포의 안정도를 나타냈는데 이것은 이온성 계면활성제의 경우에는 계면활성제가 흡착된 거품막의 양면에 전기이중층이 형성되어 반발력이 증가되고 이것이 액막이 얇아지는 것을 방지하여 높은 값을 나타낸 것과 반대로 합성된 에스테르류들이 액막중에서는 반발력이 감소하여 액막은 얇아지고 쉽게 기포 파괴가 일어나기 때문으로 생각된다.

Table 2. Ross-Miles Foam Heights and Stabilities of Diglycerol N-Acyl Glutamates at 40°C

Compound	Foam Height(mm)		Foam Stability(%)
	0(min)	5(min)	
L-DGLG	88	64	73
L-DGCG	85	63	74
L-DGMG	62	39	63
L-DGPG	40	24	60
L-DGSG	21	15	71
SLS	213	190	89

Concentration : 10mmol/l

3. 2. 3. 유화력 및 HLB값의 산정

유화력 측정은 실험실적으로 가능한 방법을 선택하여 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타냈다. Table 3에서 보는 바와 같이 톨루엔 및 대두유에 10 mmol/ℓ의 계면활성제 수용액을 유화시켜 분리되는 수용액의 부피를 유화력으로 표시하였다. 이때 수치가 큰 것은 유화력이 좋지 않은 것이다. 5분 후에 측정된 유화력을 비교해 보면 아실기 탄소수 12인 L-DGLG와 혼합 메틸렌기를 갖고 있는 L-DGCG의 유화력 차이는 각각 1.6ml와 1.4ml로 유사한 유화능을 나타냈으나 이와 대조적으로 L-DGMG의 경우 아실기의 메틸렌기가 2개 증가됨에 따라서 1.9ml와 4.5ml로 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 아실기의 탄소수 증가에 따라서 안정한 유화상이 형성되므로서 유화입자 간의 흡착을 방해하기 때문에 장쇄 아실기가 큰 L-DGSG가 가장 낮은 유화력을 나타낸 것으로 생각된다. 또한 15분 후에 측정된 유화력은 5분 후의 값과 큰 변화가 없는 것은 이들의 유화안정성도가 높은 것을 의미한다. 한편 유화에 사용한 톨루엔과 대두유 상호간의 유화력을 5분 후의 측정값을 비교해 보면 톨루엔에서 좋은 유화력을 나타냈는데 이것은 대두유와 톨루엔에서 에멀전 제조시에 소요되는 HLB가 각각 7~9 및 14~16이기 때문에 이들 에스테르들의 HLB가 12~15의 범위로 산정된 것을 비교하여도 톨루엔에서 좋은 유화력을 나타낸 것과 일치한다. 또한 대응하는 SLS보다 L-DGLG는 좋은 유화력을 나타냈고 공업적 이용 측면에서 O/W형 유화제로 이용이 기대된다.

Table 3. Emulsifying Power of Diglycerol N-Acyl Glutamates for Toluene and Soybean Oil at 40°C and HLB Values

Compound	Toluene		Soybean oil		HLB
	5min	15min	5min	15min	
L-DGLG	2.7	3.5	3.1	4.4	15
L-DGCG	4.3	5.1	4.5	5.9	14
L-DGMG	4.6	5.3	7.6	8.3	14
L-DGPG	6.9	7.4	8.4	9.0	13
L-DGSG	8.3	8.9	9.1	9.6	12
SLS	4.5	5.7	5.1	6.2	-

Unit : ml
Concentration : 10mmol/ℓ

3. 2. 4. 분산력

디글리세롤 L-아실-L-글루탐산 에스테르류의 카본블랙과 산화철에 대한 분산력을 측정된 결과를 Table 4에 나타냈다. 가능한 안정된 분산계를 얻기 위해 Tyler 250mesh 체에 통과시킨 63μm 크기 이하의 분말을 사용하여 40°C에서 10mmol/ℓ 수용액에 대해서 측정하였고 Table 4의 값들은 흡광도를 말하며 높은 흡광도는 강한 분산력을 의미한다. Table 4에서 보는 바와 같이 아실기 탄소수가 12~14인 L-DGLG, L-DGCG 및 L-DGMG의 분산력은 0.45~0.75와 0.56~1.01로 낮은 분산력을 나타낸 반면 탄소수 16 및 18인 L-DGPG와 L-DGSG는 1.99~3.31 및 2.02~3.50로 비교적 높은 흡광도를 나타냈는데 이것은 같은 조건하에서 아실기의 메틸렌기 증가가 분자간의 반발력 상승에 기여하여 이것이 응집을 억제하여 분산력 증가에 기여한 것으로 생각된다. 또한 합성된 에스테르류들의 분산력은 산화철을 분산매로 사용한 경우에서 높게 나타났고, L-DGMG, L-DGPG 및 L-DGSG의 분산력은 대응하는 SLS보다 높은 분산력을 나타냈다.

Table 4. Dispersing Power of Monosodium N-Acyl Glutamates for Carbon Black and Ferric Oxide at 40°C

Compound	Carbon black		Ferric oxide		Unit
	Wavelength	Value	Wavelength	Value	
L-DGLG	520.0	0.455	580.0	0.564	nm, abs
L-DGCG	520.0	0.487	580.0	0.542	nm, abs
L-DGMG	520.0	0.752	580.0	1.012	nm, abs
L-DGPG	520.0	1.990	580.0	2.024	nm, abs
L-DGSG	520.0	3.316	580.0	3.497	nm, abs
SLS	520.0	0.576	580.0	0.772	nm, abs

Concentration : 10mmol/ℓ

3. 3. DO₅ 및 BOD₅ 시험

생분해도 시험은 DO₅ 및 BOD₅에 대해서 측정하였다. 계면활성제 농도는 30ppm에서 측정하였고 오니는 청주 무심천 하천수를 채취하여 사용하였으며 그 결과를 Table 5에 나타냈다. Table 5에서 보는 바와 같이 전반적으로 생분해성이 우수하였으며 화학구조에 따라서 비슷한 생분해를 나타냈고 아실기 탄소수 증가에 따라서 약간 감소하는 경향을 나타냈다. DO₅는 오니를 가하지 않은 상태에서 DO를 측정된 결과이다. 이들을 비교해 보면 자연분해는 잘 진

Table 5. Results of Biodegradation Properties N-Acyl Glutamate Derivatives at 20°C

Compound	DO ₅	BOD ₅
L-DGLG	25.5	78.89
L-DGCG	25.1	78.20
L-DGMG	24.3	77.43
L-DGPG	23.9	76.24
L-DGSG	23.1	75.07
SLS	24.2	70.10

Concentration : 30ppm

* DO₅ : DO of unseeded diluted solution after incubation at 20°C

행되지 않았지만 하천수에서는 빠르게 분해되는 현상과 동족체에서 아실기 탄소수가 가장 작은 L-DGLG가 빠르게 생분해됨을 알 수 있었고 SLS보다 전체적으로 좋은 생분해성을 나타냈다.

4. 결 론

L-글루탐산을 지방산염화물과 N-아실화반응후, tetraethylammonium iodide를 촉매로 사용하여 글리시돌과 에스테르화 반응시켜 새로운 유형인 5종의 디글리세롤 N-아실-L-글루탐산 에스테르류를 합성한 결과 및 희박한 수용액에서의 계면성은 다음과 같다.

1. 아실기 탄소수 12~18 범위인 N-아실 글루탐산 에스테르류들은 86~94%의 수율로 합성하였고 모두 담황색 왁스상이었다.

2. 합성물의 수용액 대하여 표면장력과 임계미셀농도(cmc)를 측정된 결과 28~35dyne/cm 및 0.15~0.75mmol/l 범위였고 아실기 탄소수 증가에 따라서 cmc는 감소하였고 탄소수 18인 L-DGSG가 가장 좋은 표면장력 저하능과 분산력을 나타냈다. 또한 기포력과 유화력은 탄소수 12인 L-DGLG가 가장 좋았고 아실기 탄소수 증가에 따라서 약간씩 감소하였다. 이들의 HLB가는 12~15 범위였으며 톨루엔과 대두유에서의 유화력을 비교한 결과는 톨루엔에서 보다 높은 유화력을 나타냈다.

3. 오니에 의한 생분해성은 75g/cm³에서 78g/cm³ 범위로 아실기의 탄소수가 작을수록 빠르게 분해되었다.

참고문헌

1. B. David Braun, *Cosmetics & Toiletries*, **104**, 87 (1989).
2. K. Yoshimura, Y. Toshima, and N. Nishiyama, *Fragrance J.*, **10**, 59(1990).
3. E.B. Kester, U. S. Patent, 2,463,779(1949).
4. E. Jungermann, J. E. Gerecht, and I. J. Krems, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 172(1956).
5. M. Takehara, I. Yoshimura, K. Takizawa, and R. Yosida, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 157 (1972).
6. M. Takehara, I. Yoshimura, K. Takizawa, and R. Yosida, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 143 (1972).
7. M. Takehara, I. Yoshimura, K. Takizawa, and R. Yosida, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 227 (1973).
8. 市川智通, *粧技誌*, **9**, 7(1974).
9. Y. Toda, N. Kadota, and T. Kato, *油化學*, **33**, 746(1984).
10. S. N. Zlatanos, A. N. Sagredos, and V. P. Papageorgiou, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1575 (1985).
11. P. Davies, 2nd Inter. Congress of Surface Activity, **1**, 426(1957).
12. J. Ross and G. D. Miles, *J. Phys. Chem.*, **48**, 280 (1944).
13. T. Hikota and K. Meguro, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 579(1969).
14. N. Morriyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 142 (1975).
15. K. Sagawa and M. Takehara, *Fragrance J.*, **89**, 109(1988).