

## 화학공정 기반 기술개발 사업

Development of Main Technology for Chemical Process

### 고분해성 계면활성제 개발

A Study on the Development of Highly-degradable  
Surfactants

연구기관

한국화학연구소

과학기술부

# 제 출 문

과학기술처 장관귀하

본 보고서를 "화학공정 기반 기술개발 사업" 과제(세부과제명 : 고분해성 계면활성제 개발에 관한 연구)의 보고서로 제출합니다.

1998. 12.

연구 기관 : 한국화학연구소

총괄연구책임자 : 오 세 균

세부과제책임자 : 이 병 민

연구 원 : 강 호 철

" : 윤 정 호

# 요 약 문

## I. 제목

고분해성 계면활성제 개발에 관한 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

오늘날 계면활성제는 여러 산업분야에서 광범위하게 다양한 종류가 사용되고 있다. 하지만 이들의 사용이 증가되면서 생활환경에 여러가지 영향을 미치게 되었고 그 문제점들이 나타나게 되어 계면활성제에 의한 환경오염과 인체에 미치는 영향을 고려하게 되었다. 1990 년대에 들어 몬트리올 의정서, 리오데자네이로의 지구보고서 등 환경문제가 국가의 산업발전과 기업의 활동에 가장 큰 영향을 주는 것이 현실로 다가왔다. 현재 환경문제와 관련하여 세계개발은 고분해성, 인체에 대한 저독성, 무자극성 등의 방향으로 바뀌면서 천연물질로부터 유래된 계면활성제의 개발에 대한 많은 연구가 진행되어 아미노산, 단백질, 당류 등 몇가지 계면활성제가 개발되었으나 이들의 품질 및 가격 경쟁력이 떨어져 널리 사용되지는 못하고 있는 실정이지만 선진국들을 중심으로 이에 관한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 현재 사용되고 있는 계면활성제의 경우 원료 물질들의 대부분을 화석 연료로부터 얻고 있으므로 장차 화석 연료 고갈 시대를 대비한다는 차원에서도 농·수·축산업으로부터 얻을 수 있는 천연 물질을 원료로 하는 계면활성제의 개발은 필수적이라 하겠다. 따라서 본 연구에서는 수산업의 부산물(게, 새우 등의 껍질)로부터 얻을 수 있는 chitosan 을 이용한 계면활성제를 개발하고자 한다.

chitin 및 chitosan은 cellulose 다음으로 자연계에 풍부한 polysaccharide로, chitin은 갑각류와 효소 및 균류의 외골격 물질, 세포벽의 30 ~ 60%를 차지하는 물질이고, chitosan은 몇가지 종류의 균류에서 발견할 수 있는 물질로 chitin의 탈아세틸화 반응을 통해서 얻을 수 있는 물질이다. 동물성 플랑크톤이 연간 생산하는 chitin의 양만 따져도 수십억톤에 이를 정도여서 C. Yu.<sup>1</sup> 는 “해양의 바닥에는 chitin의 비가 내린다.” 라고 표현할 정도로 풍부한 물질이고, cellulose와는 다른 특성 및 장점을 갖으므로 장래 활용이 크게 기대되는 polysaccharide이다

chitosan은 free amine의 기능성에 의해 chitosan 자체로는 물론 유도체화를 통해 다양한 특성을 부여할 수 있는, 장차 귀중한 자원으로 주목되는 물질로 식품, 의약품, 화장품, 환경오염 제거용 물질등으로 연구 되어지고 있고, 최근에는 이의 다양한 유용성 및 응용성 때문에 이에 관한 연구가 급속하게 증가하고 있는 추세이다. 본 연구에서는 이와 같은 장점을 갖고 있는 chitosan의 monomer인 glucosamine과 oligo-chitosan을 천연지방산과 반응시켜 계면활성제의 생분해성, 독성 문제 해결 등의 환경적 측면은 물론 식품, 의약품, 농업용 및 공업용 계면활성제로써 타 계면활성제에서 기대할 수 없었던 물성(항균, 면역증강, 방취성 등...)을 갖는 계면활성제를 개발하고자 한다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 chitosan의 monomer인 glucosamine과 oligo-chitosan을 친수기 원료로 사용하고 지방아실클로라이드(fatty acyl chloride)와 alkyl glycidyl ether를 소수기 원료로 사용하여 glucosamine 및 oligo-chitosan계 계면활성제의 제조기술을 개발하고자 다음과 같은 연구를 수행하였다.

1. glucosamine 및 oligo-chitosan의 acylation
2. acyl glucosamine과 glycerol의 etherification
3. glucosamine과 glycidyl ether의 etherification
4. acyl glucosamine 및 oligo-chitosan의 sulfation
5. glucosamine 및 oligo-chitosan계 계면활성제의 정제 및 분석
6. glucosamine 및 oligo-chitosan계 계면활성제의 물성

#### IV. 연구개발결과

수산업의 부산물(게나 새우 등의 껍질)로부터 얻을수 있는 천연 고분자인 chitosan의 monomer인 glucosamine과 oligo-chitosan을 원료로 하는 4계열의 계면활성제(acyl glucosamine-glycerol adducts, glucosamine-glycidyl ether adducts, sulfated acyl glucosamines, sulfated acyl oligo-chitosans)를 합성하였고, 이들의 물성은 cmc, 표면장력, 유화안정성 및 기포력 측정 등을 통해 계면활성제로서 우수한 성능을 보임을 확인하였다.

- *acyl glucosamine-glycerol adducts*

cmc:  $5.6 \times 10^{-4} \sim 7.7 \times 10^{-5}$  mol/l

표면장력: 24 ~ 27mN/m

- *glycidyl ether-glucosamine adducts*

표면장력; 29.3 ~ 36.5mN/m,

cmc;  $1.95 \times 10^{-4} \sim 7.4 \times 10^{-4}$ mol/l

- *sulfated acyl glucosamines*

표면장력 ; 29 ~ 40mN/m

cmc;  $1.52 \times 10^{-4} \sim 7.04 \times 10^{-4}$ mol/l

- sulfated acyl oligo-chitosans

표면장력; 27.2 ~ 31.9mN/m

cmc; 35 ~ 240mg/l

## V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구를 통해 수산물의 폐기물(게, 새우 등의 껍질)로부터 얻을 수 있는 천연다당류(polycarbohydrate)인 chitosan의 단량체인 glucosamine과 oligo-chitosan을 이용하여 4계열, 12종의 계면활성제를 합성하였고, 또한 이들이 계면활성제로서 우수한 물성을 나타냄을 확인하여, 계면활성제 원료물질로서의 유용성을 충분히 갖춘 물질임을 일 수 있었다. chitosan은 amine기와 alcohol기를 갖고 있어 용도에 따라 다양한 유도체화가 가능하고 분자량에 따라서도 다른 특성을 나타낼 것으로 기대되므로 본 연구 결과를 토대로 다양한 물성을 갖는 천연 다당류의 계면활성제 개발이 가능할 것으로 기대된다.

chitosan은 자연계에서 cellulose 다음으로 풍부하게 얻을 수 있는 polycarbohydrate로서 이의 특이한 기능성에 기인하여 최근 이의 활용을 위한 연구가 급격히 증가하는 추세이지만 국내에서는 이에 대한 연구가 미미한 실정이고, 특히 계면활성제 제조 업체의 경우 대부분 중소기업 형태이므로 기술개발에 대한 적극적인 투자가 어려운 실정이다. 따라서 본 연구는 glucosamine 및 chitosan계의 유도체 및 고분해성 계면활성제 개발의 국내 기술 확보와 장차 이의 상업화에 도움을 줄 것으로 기대한다.



# 여 백



## SUMMARY

This study relates to develop biodegradable surfactant having low irritant properties and safety for human body as well as good surfactant properties. Four series of glucosamine and oligo-chitosan surfactants – acyl glucosamine-glycerol adducts, glucosamine-glycidyl ether adducts, sulfated acyl glucosamines, sulfated acyl oligo-chitosans – having n-alkyl chain length of 8 ~ 18 carbon atoms have been synthesized and studied their physical properties. The products show the increase of cmc by lowering the alkyl chain length. And they show good foaming ability, emulsion stability and very low surface tension values. These physical properties imply that surfactants derived from glucosamine and oligo-chitosan have better surface-active properties than traditional petrochemical surfactants.

# 여 백

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	1
Chapter 2. Related previous research area .....	9
Chapter 3. Results and discussion .....	13
I. Experimental sections .....	13
1. Apparatus and reagents .....	13
2. Synthetic procedures .....	14
3. Physical properties .....	22
II. Result and discussion .....	23
1. Acylation of glucosamine .....	23
2. Etherification of acyl glucosamimes .....	26
3. Glucosamine-alkyl glycidyl ether adducts .....	27
4. Sulfation of acyl glucosamines & acyl oligo-chitosans .....	28
5. Analysis .....	30
6. Physical properties .....	31
Chapter 4. Goal and attainability .....	39
Chapter 5. Plans .....	41
Chapter 6. References .....	43

# 여 백

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....	9
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과 .....	13
제1절 실험 방법 .....	13
1. 사용 기기 및 시약 .....	13
가. 사용 기기 .....	13
나. 시약 .....	13
2. Glucosamine 및 oligo-chitosan계 계면활성제의 합성 .....	14
가. Glucosamine의 acylation .....	14
(1) NaOH 수용액 중의 반응 .....	14
① Lauroyl glucosamine의 합성 .....	14
② Myristoyl glucosamine의 합성 .....	14
(2) p-Nitrophenyl 유도체를 이용한 반응 .....	14
① N-Lauroyl glucosamine의 합성 .....	15
② N-Stearoyl glucosamine의 합성 .....	15
(3) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 수용액 중의 반응 .....	16
① Decanoyl glucosamine의 합성 .....	16
② Lauroyl glucosamine의 합성 .....	16
나. Acyl glucosamine의 glycerol 유도체화 반응 .....	17
(1) Decanoyl glucosamine의 glycerol 유도체화 반응 .....	17
(2) Lauroyl glucosamine의 glycerol 유도체화 반응 .....	18
(3) Myristoyl glucosamine의 glycerol 유도체화 반응 .....	18

(4) Stearoyl glucosamine의 glycerol 유도체화 반응 .....	18
다. Alkyl glycidyl ether의 합성 .....	18
라. glucosamine과 alkyl glycidyl ethers의 반응 .....	18
(1) glucosamine과 octyl glycidyl ether의 반응 .....	18
(2) glucosamine과 decyl glycidyl ether의 반응 .....	19
(3) glucosamine과 tetradecyl glycidyl ether의 반응 .....	19
마. acyl glucosamines의 sulfation .....	19
(1) sulfated octanoyl glucosamine .....	19
(2) sulfated decanoyl glucosamine .....	20
(3) sulfated dodecanoyl glucosamine .....	20
바. oligo-chitosan의 acylation .....	20
(1) octanoyl oligo-chitosan .....	20
(2) decanoyl oligo-chitosan .....	20
(3) decanoyl oligo-chitosan .....	20
사. acyl oligo-chitosan의 sulfation .....	21
3. 물성 분석 .....	22
제2절 결과 및 고찰 .....	23
1. glucosamine의 acylation .....	23
2. Acyl glucosamine의 etherification .....	26
3. glucosamine과 alkyl glycidyl ether의 반응 .....	27
4. acyl glucosamines과 acyl oligo-chitosans의 sulfation .....	28
5. glucosamine유도체의 GC 분석 .....	30
6. 물성 .....	31
가. cmc 및 표면장력 .....	31
나. 기포력 .....	36

다. 유화력 .....	36
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도 .....	39
제 5 장 연구개발 결과의 활용계획 .....	41
제 6 장 참고문헌 .....	43



# 여 백

## List of Figures

Fig. 1. Chemical derivatization of chitin and chitosan. ....	5
Fig. 2. IR spectrum of lauroyl glucosamine(from NaOH). ....	45
Fig. 3. IR spectrum of decanoyl glucosamine(from Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ). ....	45
Fig. 4. <sup>1</sup> H NMR spectrum of decanoyl glucosamine. ....	46
Fig. 5. Synthesis of acyl glucosamines and its glycerol adducts. ....	25
Fig. 6. IR spectrum of p-nitrophenyl laurate. ....	46
Fig. 7. <sup>1</sup> H NMR spectrum of p-nitrophenyl laurate. ....	47
Fig. 8 IR spectrum of N-lauroyl glucosamine. ....	47
Fig. 9. <sup>1</sup> H NMR spectrum of N-lauroyl glucosamine. ....	48
Fig. 10. IR spectrum of N-decanoyl glyceryl glucosamine. ....	48
Fig. 11. IR spectrum of N-myristoyl glyceryl glucosamine. ....	49
Fig. 12. IR spectrum of N-stearoyl glyceryl glucosamine. ....	49
Fig. 13. <sup>1</sup> H NMR spectrum of N-decanoyl glyceryl glucosamine. ....	50
Fig. 14. <sup>13</sup> C NMR spectrum of N-decanoyl glyceryl glucosamine. ....	50
Fig. 15. <sup>13</sup> C NMR spectrum of N-lauroyl glyceryl glucosamine. ....	51
Fig. 16. <sup>13</sup> C DEPT NMR spectrum of N-lauroyl glyceryl glucosamine. ....	51
Fig. 17. Synthesis of alkyl glycidyl ethers and their glucosamine adducts. ....	28
Fig. 18. GC chromatogram of glucosamine-dodecyl glycidyl ether adduct. ....	52
Fig. 19. IR spectrum of glucosamine-octyl glycidyl ether adduct. ....	52
Fig. 20. <sup>13</sup> C-NMR spectrum of glucosamine-octyl glycidyl ether adduct. ....	53
Fig. 21. IR spectrum of glucosamine-dodecyl glycidyl ether adduct. ....	53
Fig. 22. <sup>13</sup> C-NMR spectrum of glucosamine-dodecyl glycidyl ether adduct. ....	54
Fig. 23. Synthesis of sulfated acyl oligo-chitosans. ....	29
Fig. 24. <sup>1</sup> H NMR spectrum of oleyl glucosamine. ....	54

Fig. 25. <sup>1</sup> H NMR spectrum of sulfated oleyl glucosamine. ....	55
Fig. 26. Mass(EI) spectrum of sulfated dodecanoyl glucosamine. ....	55
Fig. 27. Mass(EI) spectrum of sulfated dodecanoyl glucosamine. ....	56
Fig. 28. GC chromatogram of decanoyl glucosamine. ....	56
Fig. 29. GC chromatogram of decanoyl glucosamine-glycerol adduct. ....	57
Fig. 30. Surface tension-concentration curves of acyl glyceryl glucosamine derivatives. ....	32
Fig. 31. Surface tension-concentration curves of glucosamine-glycidyl ether adducts. ....	33
Fig. 32. Surface tension-concentration curves of sulfated acyl glucosamines. ....	33
Fig. 33. Surface tension-concentration curves of sulfated acyl oligo-chitosans. ....	34
Fig. 34. Variations of cmc with the alkyl chain length of glucosamine derivatives. ....	35
Fig. 35. Variations of cmc with the alkyl chain length of sulfated acyl glucosamines & oligo-chitosans. ....	35

## List of Tables

Table 1. Practical applications of chitin-derived products in Japan .....	7
Table 2. Chemical shift of lauroyl glucosamine-glycerol adducts .....	27
Table 3. Physical properties of acyl glucosamine-glycerol adducts .....	36
Table 4. Physical properties of glucosamine-glycidyl ether adducts .....	37
Table 5. Physical properties of sulfated acyl glucosamine & oligo-chitosan derivatives ...	37

## 제1장 서론

1990 년대에 들어 몬트리올 의정서, 리오데자네이로의 지구보고서 등 환경문제가 국가의 산업발전과 기업의 활동에 가장 큰 영향을 주는 것이 현실로 다가왔다. 자연계에서는 미생물이 하나의 환경 생태계를 형성하여 다양한 유기물을 생물학적으로 분해, 제거함으로써 자연정화에 기여하고 있는데 이러한 환경 생태계는 그 정화능력에 한계가 있어 유기물이 과도하게 유입되었을 때는 생태계가 파괴되고 환경오염이 발생하게 된다. 따라서 어떤 화학물질의 환경생태계에 있어서의 거동을 파악하는 것은 아주 중요한데 그것의 척도가 생분해도(biodegradability)이다. 현재의 환경문제에 관련된 세제개발은 크게 생분해성, 인체의 독성, 무자극성 등의 방향으로 바뀌고 있다. 또한 생체에 대한 안전성을 이유로 천연물질로부터 유래된 계면활성제의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다.

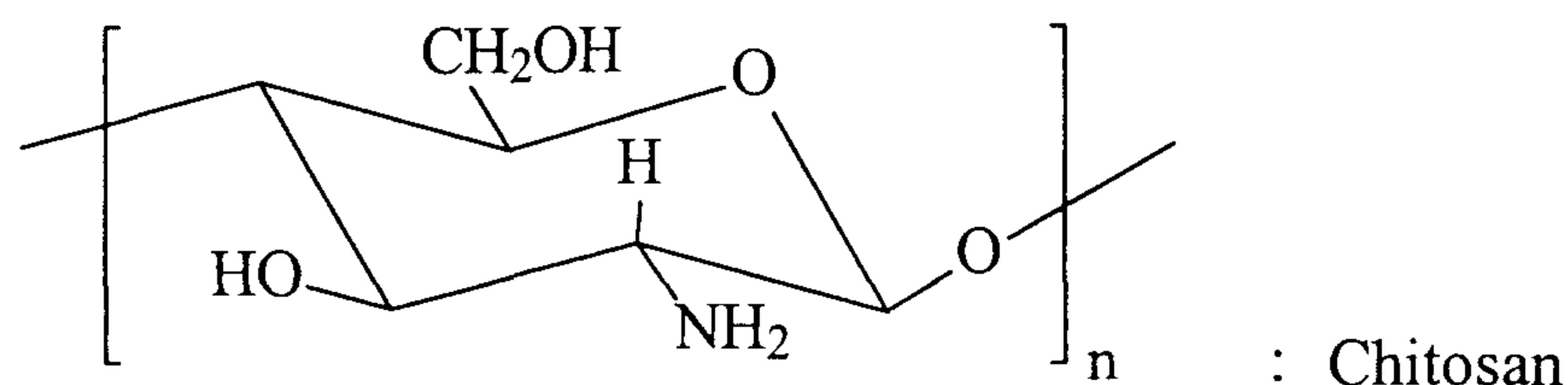
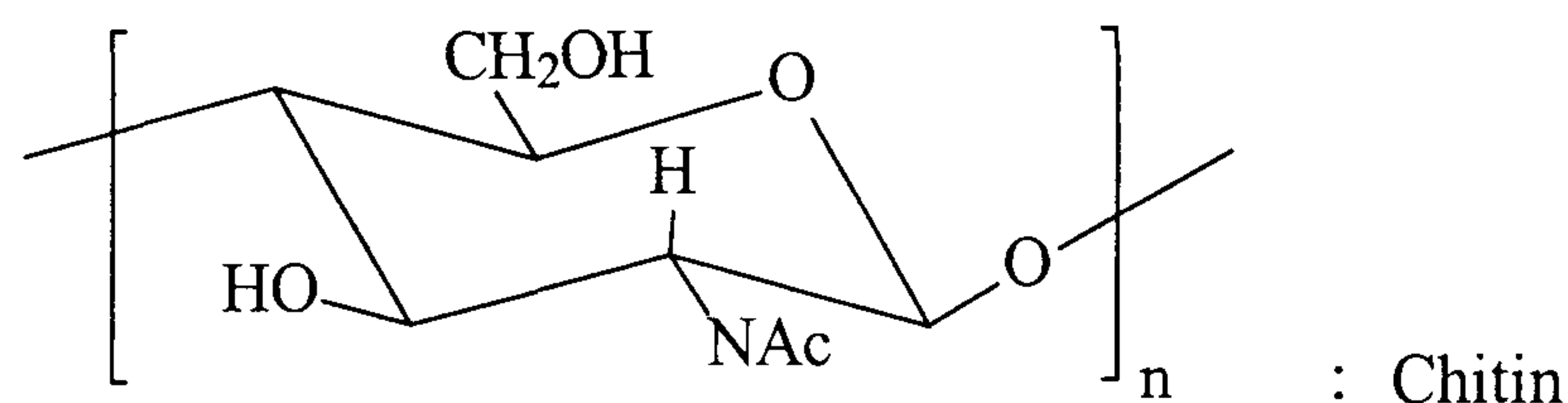
천연의 계면활성제인 비누는 2,000 여년 전에 등장하여 현대 문명의 산물이라 할 수 있는 합성세제가 등장하기 이전에는 주요한 세제원으로 사용되었다. 1930 년대 세제의 수요가 증대하면서 유지자원의 한계에 부딪히게 됨에 따라 합성세제가 새로운 세제원으로 개발되었다. 1940 년대 초 ABS(alkylbenzene sulfonate)가 독일에서 개발되어 훌륭한 세제원으로서 합성세제의 대명사가 되었다. 현재 ABS 는 환경오염의 원인이 된다는 사실이 알려져 그 사용이 제한되고 있다. 생분해성이 나쁘기 때문에 ABS 를 주원료로 사용하였을 때 하수처리장의 발포현상 등으로 하수처리에 곤란을 겪으면서 세제의 생분해성이 사회문제가 되었다. 이런 현상들이 제기되면서 소수성기를 직쇄화하는 등 생분해성이 크게 개선된 LAS(linear alkyl benzene sulfonate)

가 개발되어 ABS 를 대체하면서 세제의 연성화가 이루어지기 시작하였다. LAS 등장 이후에도 AS(alkyl sulfate), AES(alkyl ether sulfate), AOS( $\alpha$ -olefin sulfonate) 등 생분해성이 우수한 합성세제들이 상업화되었다. 합성세제는 우수한 세정력과 편리성이 인식되고 효율적인 자원이용을 추구하면서 급속한 성장을 하였다. 우리나라도 합성세제가 도입된 이래 비누소비량을 추월하여 현재 합성세제의 사용량이 전체 사용량의 70 %를 상회한다. 최근에는 사회분위기를 반영하여 환경적 합성, 인체에 대한 안전성, 고기능성, 편리성을 갖춘 세제의 개발이 추진되고 있다. 최근 친수성 부분을 당류나 단백질을 원료로 하는 계면활성제의 개발연구가 활발하게 추진되고 있으며 일부는 상품화되어 식품, 의약품 및 약물 전달 물질용 등의 특수한 목적의 계면활성제로 사용되고 있다. 이 외에도 천연에서 분리하거나 또는 미생물을 배양함으로써 얻어지는 계면활성제를 개발하려는 연구가 진행되고 있다. 하지만 이들의 품질 및 가격 경쟁력이 떨어져 널리 사용되지 못하고 있는 실정이다. 현재 사용되고 있는 계면활성제의 경우 원료 물질들의 대부분을 화석 연료로부터 얻고 있으므로 장차 화석 연료 고갈 시대를 대비한다는 차원에서도 천연 물질을 원료로 하는 계면활성제의 개발은 필수적이라 하겠다.

chitin 및 chitosan은 cellulose 다음으로 자연계에 풍부한 polysaccharide로, chitin은 갑각류와 효소 및 균류의 외골격 물질, 세포벽의 30 - 60%를 차지하는 물질이고, chitosan은 몇가지 종류의 균류에서 발견할 수 있는 물질로 chitin의 탈아세틸화 반응을 통해서 얻을 수 있는 물질이다. 동물성 플랑크톤이 연간 생산하는 chitin의 양만 따져도 수십억톤에 이를 정도여서 C. Yu.<sup>1</sup> 는 “해양의 바닥에는 chitin의 비가 내린다.” 라고 표현할 정도로 풍부한 물질이고,



cellulose와는 다른 특성 및 장점을 갖으므로 장래 활용이 크게 기대되는 물질이지만 현재 이의 이용은 극히 미미한 실정이다. 따라서 chitin 및 chitosan은 현존하는 미이용 자원으로서 최후의 생물자원 (biomass)이라 할 수 있다. chitin은 N-acetyl glucosamine이  $\beta$ -1,4-glycoside 결합한 다당의 구조이고, chitosan은 chitin의 탈아세틸화된 구조를 갖는다. Chitin과 chitosan 은 N-acetylation의 정도로 구분한다. 즉 N-acetylation  $\leq$  40% 이면 chitosan, N-acetylation  $\geq$  40% 이면 chitin으로 구분한다.



chitosan 은 free amine 의 기능성에 의해 chitosan 자체로는 물론 유도체화를 통해 다양한 특성을 부여할 수 있는, 장차 귀중한 자원으로 주목되는 물질로 식품, 의약품, 화장품, 환경오염 제거용 물질 등으로 연구 되어지고 있고, 최근에는 이의 다양한 유용성 및 응용성 때문에 이에 관한 연구가 급속하게 증가하고 있는 추세이다. Chitin 및 chitosan 은 여러개의 작용기를 갖는 이의 특이한 구조에 기인하여 다양한 유도체화가 가능하지만 이 여러개의 작용기들은 특정 위치의 유도체화에 어려운 점을 발생시키는 점이 기능성 소재로



서 오래전부터 주목받아 왔으면서도 실제적 이용이 늦어져 온 가장 큰 원인의 하나로 지적되고 있다. 그러나 최근 합성 방법의 발전에 기인하여 이들에 대한 연구가 더욱 활발히 진행되고 있다.

chitin 과 chitosan 의 제조방법은 다음과 같다. chitin 은 게껍질 및 새우껍질과 같은 수산업으로 부터 엄청난 양이 발생하는 폐기물로 부터 얻을 수 있고, chitosan 은 chitin 의 deacetylation 을 통해 얻을 수 있다. crude chitin 은 게껍질을 상온에서 묽은 염산으로 처리하여 칼슘 성분을 제거한 후, 묽은 NaOH 수용액으로 처리하여 단백질을 제거하고 carotenoids 와 같은 색소는 적당한 유기용매로 추출, 제거하여 얻을 수 있다. 정제된 chitin 은 얼음 냉각된 12N 염산에 녹인 chitin 용액을 격렬하게 교반되는 다량의 물에 서서히 가하는 과정을 수회 반복함으로써 얻을 수 있다. chitosan 은 crude chitin 을 110°C~115°C 에서 40~50% NaOH 수용액으로 deacetylation 하여 얻을 수 있다. 이때 온도, 반응시간, 반응물의 조성에 따라 depolymerization 의 정도가 결정된다. 상업적인 제품들은 보통  $10^4 \sim 10^5$  정도의 분자량을 갖는다.

chitin 과 chitosan 은 Fig. 1 에 보이는 바와 같이 O-alkylation, O-acylation 및 N-acylation, N-alkylation, N-alkylidenation 과 같은 다양한 유도체화가 가능하므로 폭넓은 범위에 적용될 수 있는 장점을 갖는다. 특히 chitosan 의 효소 및 산가수분해를 통해 얻을 수 있는 chito-oligosaccharide 는 흥미로운 생체활성을 나타내므로 oligosaccharide 및 다른 유도체 합성의 귀중한 출발물질로 사용될 수 있는 물질이다.

현재까지 chitin 과 chitosan 에 대한 연구는 일본에 의해 주도적으로 이루어져 왔고 이들을 이용한 상품의 개발도 일본에서 활발히 이루어지고 있다. 현재 주된 사용분야는 식품과 화장품 산업으로 이들유도체의 엄청난 젤형성 특성과 흡윤성 및 강장효과(stiffening effect)와 같은 특성을 이용한 제품들이다. 다른 응용분야로는 단백질에 대한 흡착 및 응집성과 중금속과 착물을 형성하는 특성을 이용한 폐수 처리 분야로의 응용이다. Table 1 에 일본에서의 chitin 과 chitosan 에 대한 응용에 대해 정리하였다.

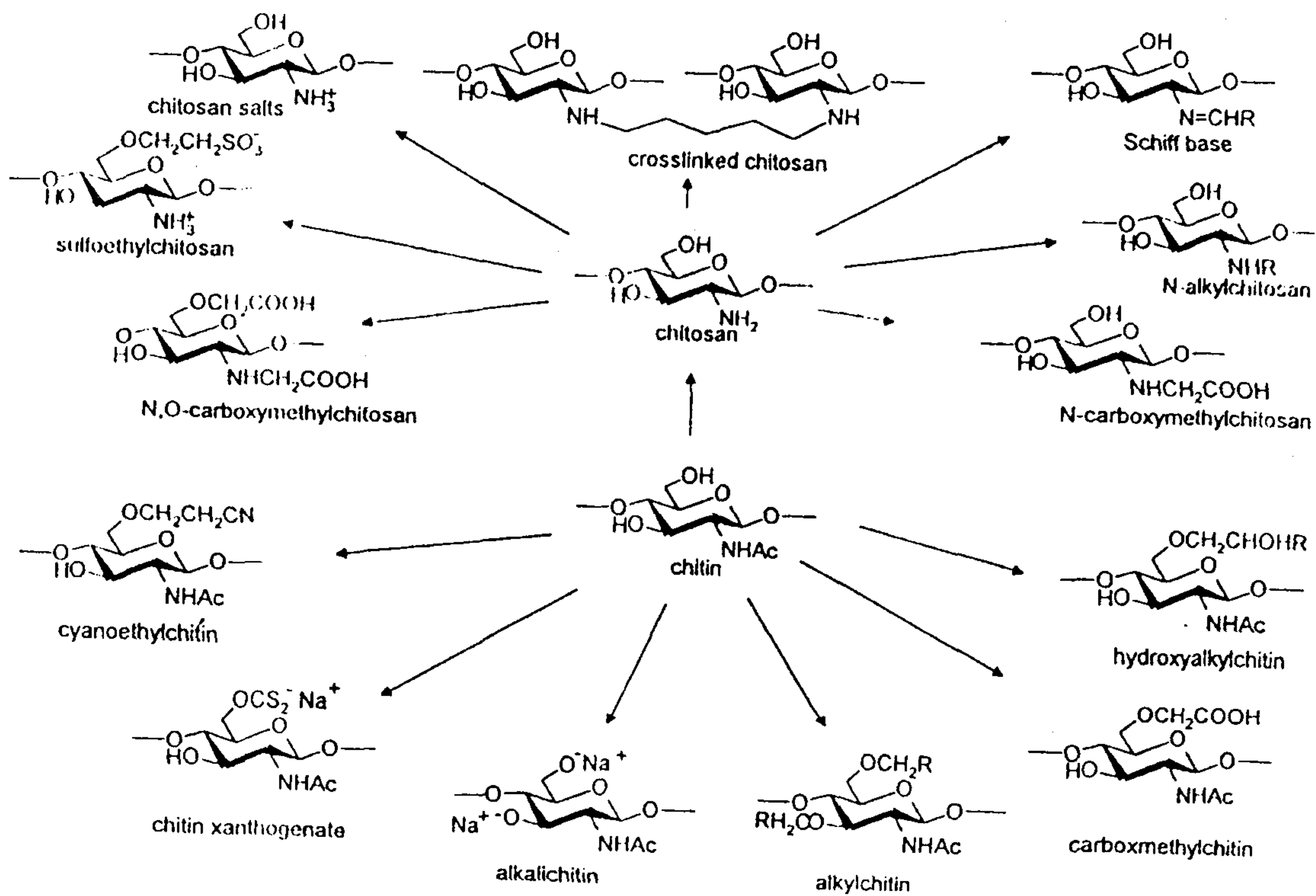


Fig. 1. Chemical derivatization of chitin and chitosan

본 연구에서는 이와 같은 특성을 갖고 있는 chitosan 의

monomer 인 glucosamine 과 oligo-chitosan 을 천연지방산과 반응시켜 계면활성제의 생분해성, 독성 문제 해결 등의 환경적 측면은 물론 식품, 의약품, 농업용 및 공업용 계면활성제로써 타 계면활성제에서 기대할 수 없었던 물성(항균, 면역증강, 방취성 등...)을 갖는 계면활성제를 개발하고자 한다. 또한 본 연구의 결과는 추후 chitosan 을 이용한 다양한 천연 고분자형 계면활성제의 개발에 유용하게 응용될 것이다.

Table 1. Practical applications of chitin-derived products in Japan

Area	Chitin-based product	Application
Medicine	Chitin	* Wound dressing
	Chitin fiber	* Wound sutures
	Chitosan-collagen composite	* Artificial skin
Cosmetics	Chitosan	* Creams and other skin-care products
	Hydroxyalkyl chitosan	
	Liquid chitin	* Hair stiffeners
Technical application	Chitin membranes	* Loudspeakers
	Depolymerized chitosan	* Adsorption of endotoxins and nucleic acid
	Schiff bases	* Matrix for electron microscope
Environmental	Chitosan and chitosan salts	* Flocculant for purification of protein-containing wastewaters
Agriculture	Chitosan	* Compostation accelerator
Food technology	Chitosan	* Food additives
Biotechnology	Chitosan	* Porous particles for bioreactors * Immobilization of cells and enzymes
Chemistry	Chitosan Alkali chitin	* Carrier for catalysts * Intermediate for the synthesis of chitin derivatives

여 백

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

국내의 계면활성제 산업은 전형적인 중소기업형 산업으로 기업들의 규모가 영세하고 기술 축적 수준 또한 낮아 열악한 환경을 벗어나지 못하고 있는 실정이다. 현재 국내외적으로 계면활성제의 환경 및 생체 안전성 문제에 많은 관심을 나타내고 있고, 미국, 일본 및 서유럽 등의 선진국에서는 생분해성과 인체 자극성과 같은 문제들을 해결해줄 수 있는 계면활성제로 천연 물질로부터 유래하는 계면활성제의 개발에 박차를 가하고 있고, 일부 상품화되어 사용되고 있는 실정이다. 하지만 국내에서는 이에 관한 연구가 극히 미미하게 이루어지고 있는 실정이어서 장차 이들 선진국에 대한 기술 예측화가 더욱 심화될 우려를 낳고 있다. 실제로 부가가치가 큰 계면활성제인 의약, 화장품용 계면활성제의 경우 95년도 국내생산은 4,500 톤으로 94년에 비해 16.9 % 감소하였다. 이는 의약, 화장품용 계면활성제 시장을 선진 외국의 계면활성제가 잠식하고 있다는 것을 의미하고, 또한 점차 천연원료를 사용한 계면활성제의 사용이 증가하는 추세임을 알려주는 것이므로 환경 및 생체 친화형 계면활성제의 개발은 필연적이라 하겠다.

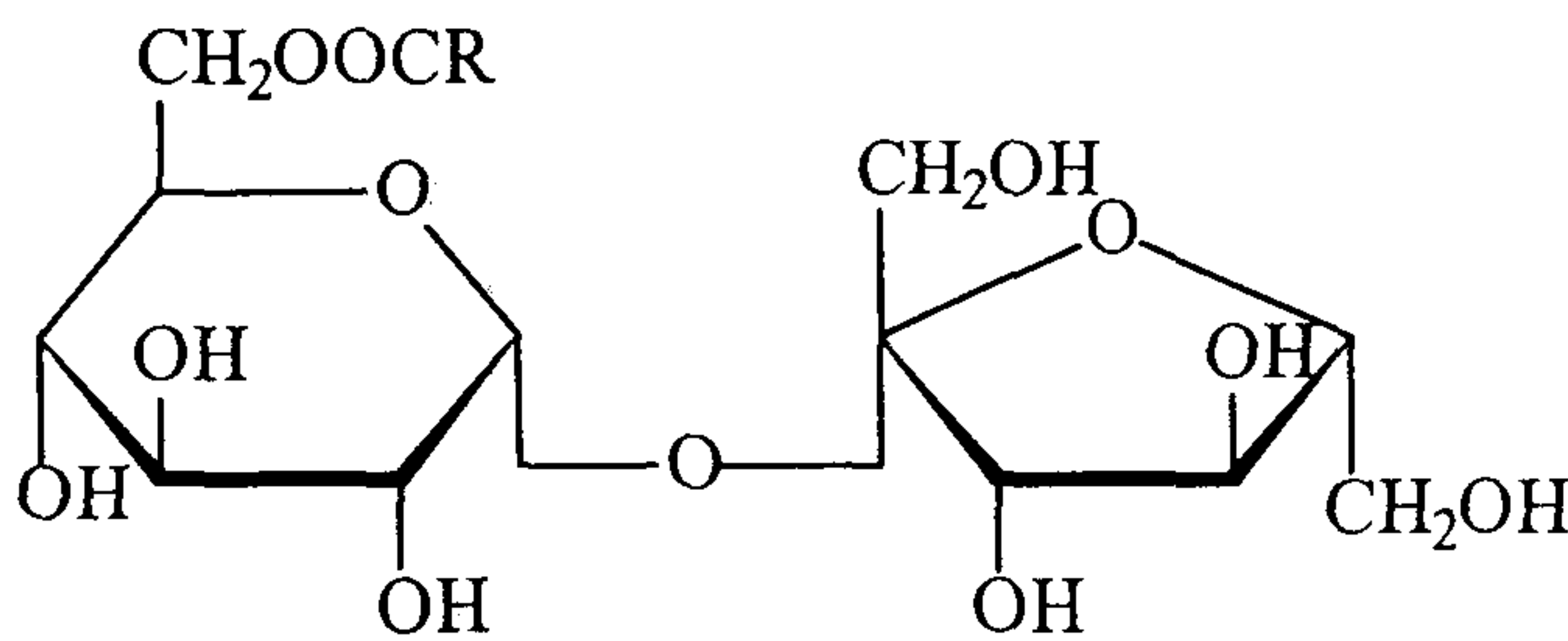
현재까지 많이 알려진 당류의 계면활성제로는 sucrose esters 와 alkyl polyglucosides 이고, 이외에 alkylglucosamides, sugar sulfosuccinates 등 당류의 계면활성제는 이들의 잠재적 수요가 매우 크기 때문에 계속 새로운 유도체의 개발이 활발히 이루어지고 있다.

이중 alkylglucosamides 는 본 연구에서 개발하고자한 glucosamine 유도체와 흡사한 구조를 갖는 당류의 계면활성제로 Colin A. Houston & Associates(CAHA)<sup>8</sup>의 “The Challenge of a New Sugar-based Surfactant



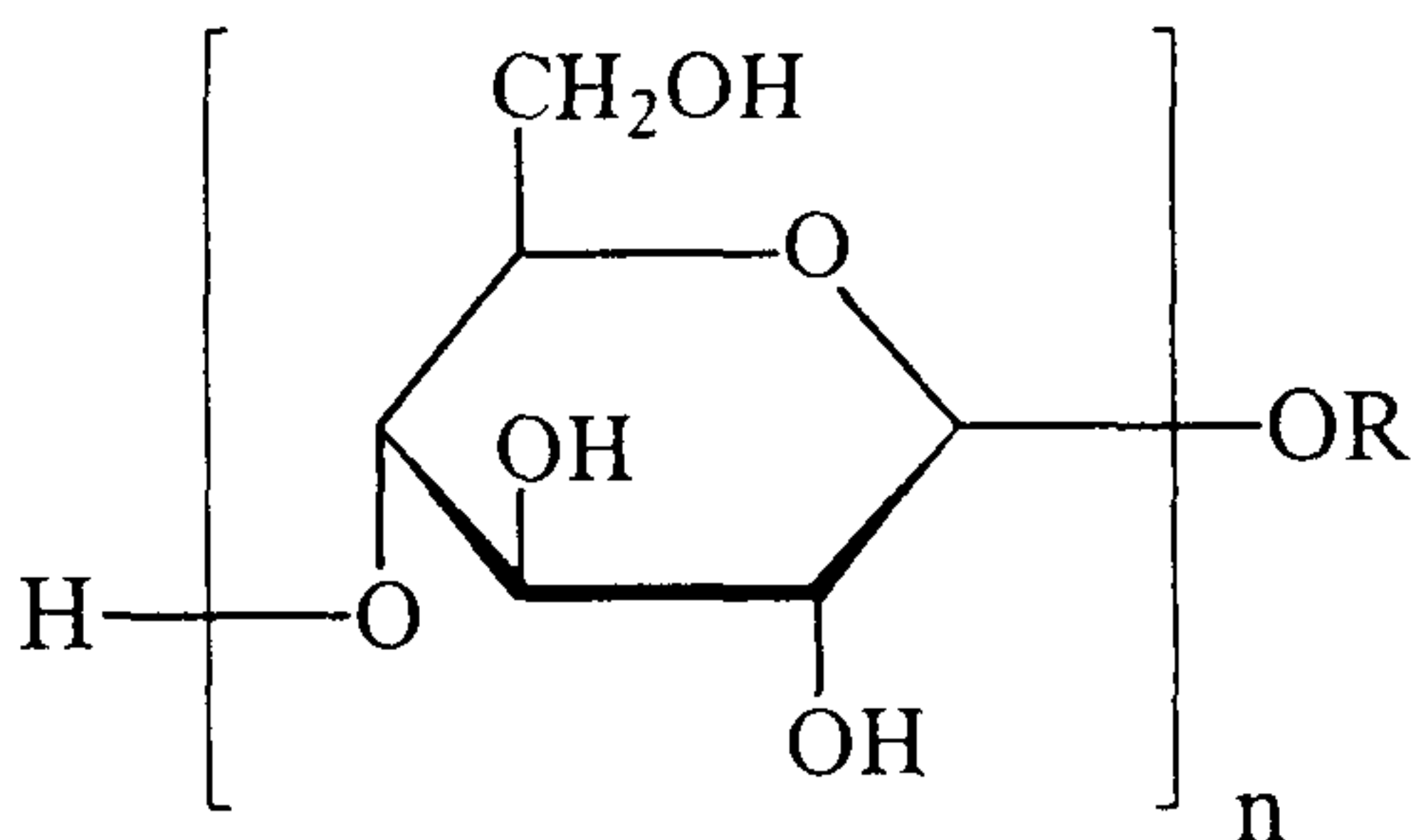
1993-1998” 라는 최근 발표에서는 “서유럽에서는 alkylglucosamides 의 사용이 연간 20%씩 증가할 것이고, Procter & Gamble 에서는 환경친화적이고, 무독성이며 자연으로부터 얻을수 있는 원료를 사용하는 비이온계 계면활성제인 alkylglucosamides 을 사용하여 가정용 및 주방용 세제를 생산하게 될 것이다” 라고 예측한 바 있다.

### Sucrose Monoester



R = C<sub>12</sub> ~ C<sub>18</sub> alkyl group

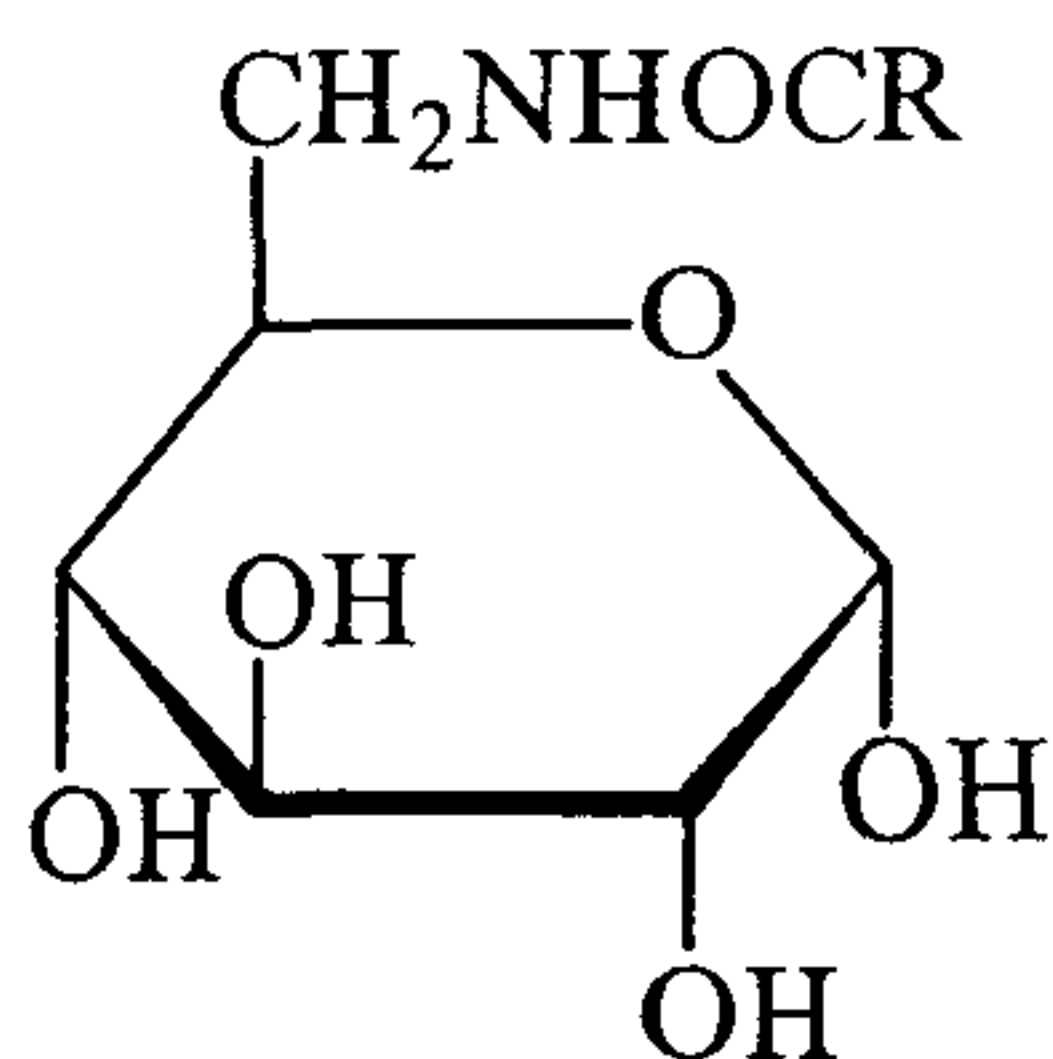
### Alkyl Polyglucoside



R = C<sub>8</sub> ~ C<sub>16</sub> alkyl group  
n = mixtures of 1, 2, 3

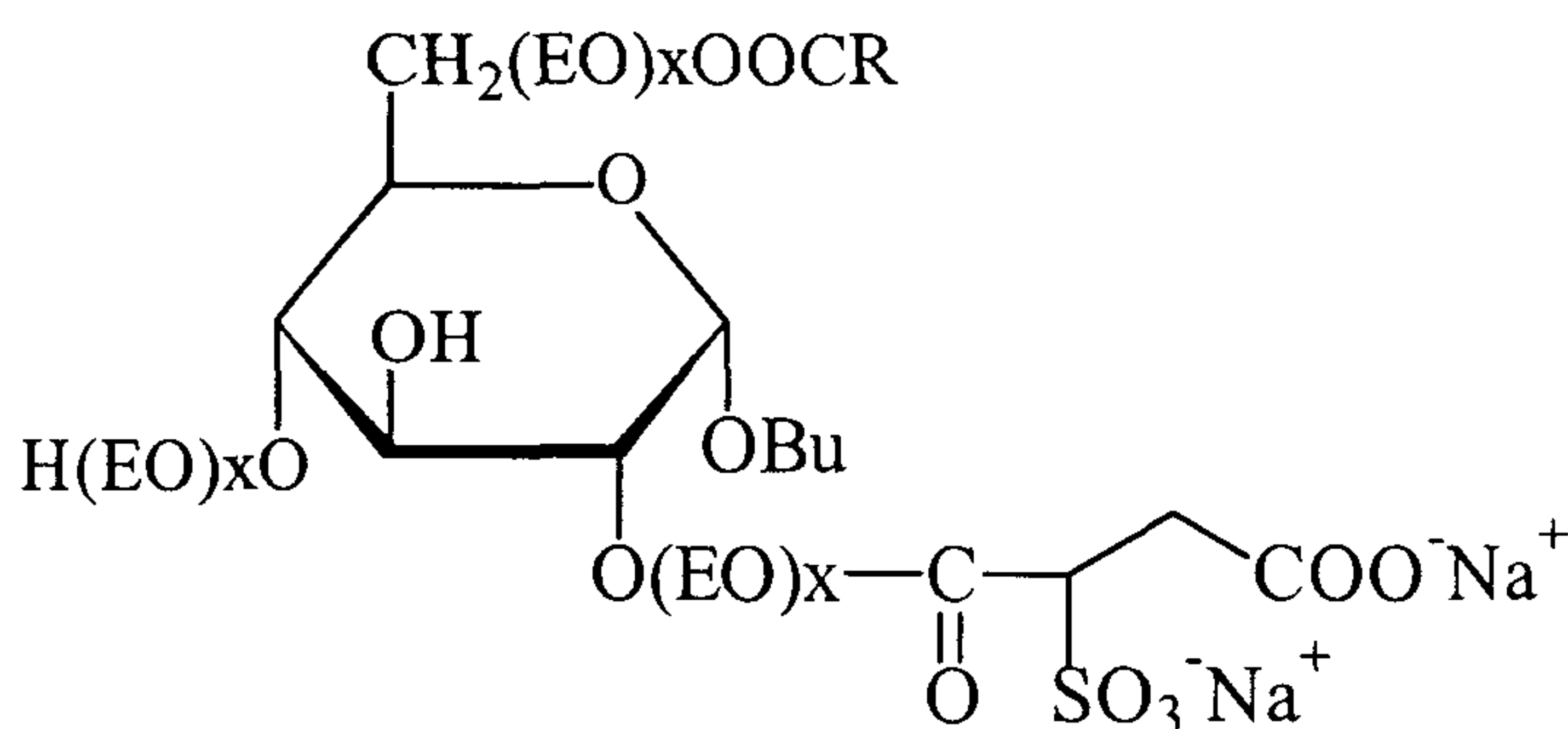


## Alkylglucosamide



R = C<sub>12</sub> ~ C<sub>18</sub> alkyl group

## POE-butylglucoside-monoester-sulfosuccinate



R = C<sub>12</sub>~C<sub>18</sub> alkyl group

x = 10

Bu = n-butyl group

최근 환경적 요인뿐 아니라 소비자들의 욕구도 천연에서 유래하고 재생 가능한(고갈 자원이 아닌) 원료를 사용한 순한 계면활성제를 원하고 있어 당류를 계면활성제의 친수기로 도입한 계면활성제가 큰 관심을 끌고 있다. 근래 상업적으로 대량 생산되고 있는 alkylpolyglucoside의 경우가 대표적인 보기이고, glucamine 형태의 계면활성제의 사용영역이 점차 늘고 있는 것도 주목할 일이다. 따라서 새로운 당류의 계면활성제 개발에 관한 연구는 현재도 지속적으로 이루어져지고 있으며 장차 현재 사용하고 있는 계면활성제의 많은

부분을 대체할 것으로 전망되고 있다. 하지만 현재 국내에서는 이들에 관한 연구가 매우 미흡한 실정이고, 국내의 계면활성제 관련업체들의 대부분이 영세한 규모여서 연구에 투입할 인적자원, 물적자원이 열악한 실정이다. 계면활성제는 특성상 산업 전반에 걸쳐 미치는 영향이 매우 크므로 이러한 기반기술의 개발을 위해서는 정부차원의 꾸준한 투자가 뒤따라야할 것이다.

## 제3장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제1절 실험 방법

#### 1. 사용 기기 및 시약

##### 가. 사용 기기

FT-IR spectrophotometer (Digilab FTS 80)

Mass spectrometer(Jeol)

Tensiometer(Kruss K12)

Nuclear magnetic resonance spectrometer (Bruker AM 300)

Nuclear magnetic resonance spectrometer (Bruker AMX 500)

High performance liquid chromatography (Waters)

Gas chromatography (Hewlett Packard 5890)

##### 나. 시약

D-glucosamine hydrochloride(98%, aldrich), glycerol(EP, Junsei), p-nitrophenol(EP, Wako), decanoyl chloride(EP, TCI), lauroyl chloride(98%, Fluka), myristoyl chloride(97%, aldrich), stearoyl chloride(95%, Fluka), oleyl chloride(EP, TCI), epichlorohydrin(99%, Aldrich), octanol(99%, Aldrich), dodecanol(98%, Aldrich), tetradecanol(97%, aldrich), sodium hydroxide(EP, Junsei), sulfuric acid(EP, 동양화학), chloro sulfonic acid(Kanto), sulfur trioxide-DMF complex(97%, Aldrich)methanesulfonic acid(70%, aldrich), anhydrous sodium carbonate(EP, 동양화학), sodium bicarbonate(EP, 동양화학), triethyl amine(EP, Junsei), sodium chloride(EP, 동양화학), pyridine(HPLC grade, aldrich), n-butanol(EP, 동양화학), acetone(EP, 동양화학), methylene chloride(EP, Yakuri), chloroform (EP, 동양화학), diethyl

ether(EP, Junsei), methanol(EP, 동양화학), ethanol(EP, 동양화학), absolute ethanol(99%, Merck), oligo-chitosan(주) 세화).

## 2. Glucosamine계 계면활성제의 합성

### 가. glucosamine의 acylation

#### (1) NaOH 수용액 중의 반응

##### ① Lauroyl glucosamine의 합성

D-glucosamine hydrochloride 10.78g(0.05mol)을 1N NaOH 수용액 50ml에 녹이고  $-15^{\circ}\text{C}$ 에서 mechanical stirrer로 교반한다. 여기에 lauric acid chloride 13.12g(0.06mol)과 NaOH 1N 수용액 51ml를 동시에 소량씩 가한다.  $-15^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 반응시킨 후 여과하고, 물과 methanol로 2회 세척하고 건조한다. 건조한 반응 혼합물을 methanol로 재결정하여 순수한 lauroyl glucosamine을 얻었다.

##### ② Myristoyl glucosamine의 합성

D-glucosamine hydrochloride 10.78g을 1N NaOH 50ml에 녹인 후 myristoyl chloride 14.8g을 dropping 한다. 이때 1N NaOH 용액으로 pH 10 이상을 유지한다. 상온에서 2시간 가량 반응하고, HCl로 pH 4로 조정하고 후 여과하고 이를 물로 두 번 더 세척한 후 methanol로 2회 추출하여 건조한 반응혼합물을 methanol로 재결정하여 순수한 myristoyl glucosamine을 얻었다.

#### (2) p-Nitrophenyl 유도체를 이용한 N-acylation반응

① N-Lauroyl glucosamine의 합성

① -1. p-Nitrophenyl laurate의 합성

round bottomed flask에 lauroyl chloride 5.25g(0.024mol)과 pyridine 15ml를 가하고 이를 얼음 냉각 시킨다. 여기에 p-nitrophenol 3.3g(0.024mol)과 pyridine 30ml를 가하고 용해시킨다. 이때 용해되지 않는 물질이 보이면 40~50°C로 가열하여 용해시킨다. 반응은 2시간 이내에 완결되었다. 반응혼합물을 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 산성화 시키고 잘게 부순 얼음을 부어 냉각 후 여과한다. 반응혼합물은 ethanol로 재결정 하였다. m.p.: 42~43°C

① -2. N-lauroyl glucosamine의 합성

위에서 합성한 p-nitrophenyl laurate 2g(0.0062mol)을 DMSO 25g에 녹이고, 여기에 glucosamine hydrochloride 1.32g(0.0062mol)과 triethyl amine 0.62g(0.0062mol)을 가한다. 5시간 동안 상온에서 반응 후 종결하고, 여기에 methylene chloride 200ml를 가한다. 2시간 후 침전물을 여과하고 methylene chloride로 2회 세척한다. Methanol 100ml로 한번 더 세척하여 반응생성물을 얻었다. m.p. 200°C

② N-Stearoyl glucosamine의 합성

② -1. p-nitrophenyl stearate의 합성

p-nitrophenyl laurate 합성시와 같은 반응 조건에서 합성하였고, 반응물의 조성은 아래와 같이 실시하였다. m.p. 65°C

stearoyl chloride 13.6g(0.045mol)/pyridine 40ml

p-nitrophenol 6g(0.045mol)/pyridine 10ml

② -2. N-stearoyl glucosamine의 합성

.N-lauroyl glucosamine 합성시와 같은 반응 조건에서 합성하였고, 반응물의 조성은 아래와 같이 실시하였다. m.p. 202°C

p-nitrostearate 3g(0.0074mol)

glucosamine hydrochloride 1.59g(0.0074mol)

triethyl amine 0.74g(0.0074mol)

(3) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액 중의 반응

① Decanoyl glucosamine의 합성

glucosamine hydrochloride 5.4g(0.025mole)을 0.5N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액 50ml(2.65g/50ml)에 녹인다. 20°C 에서 decanoyl chloride 5.72g(0.03mole)을 1ml/min.의 속도로 넣으면서 pH 9.5 로 맞추기 위해 4N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 교반하면서 동시에 가한다. 2 시간 후 교반을 마치고 pH 6 으로 맞추기 위해 70% methane sulfonic acid 수용액을 넣는다. 침전이 생기면 여과, 건조하고 60ml 물로 2 번 씻고 기존의 유리여과기 위에서 건조한다. 건조 후 methanol 100ml 가하여 2 회 추출하여 4.4g(수율:44%)의 반응생성물을 얻었다.

② Lauroyl glucosamine의 합성

N-lauroyl glucosamine 합성시와 같은 반응 조건에서 합성하였고, 반응물의 조성은 아래와 같이 실시하여 5.3g(수



율:50%)의 반응생성물을 얻었다.

glucosamine·HCl 5.4g(0.025mole)

dodecanoyl chloride 6.56g(0.03mole)

나. Acyl glucosamine의 glycerol 유도체화 반응

(1) Decanoyl glucosamine의 glycerol 유도체화 반응

Decanoyl glucosamine 4g 에 20g 의 glycerol 과 0.2g 의 methane sulfonic acid 를 넣고 4 시간 동안 110°C, 30mmHg 에서 교반하며 반응한다. 반응 종료후 반응물을 40°C 로 식힌 후 absolute ethanol 250ml 가하고 sodium hydrogen carbonate 로 pH 6 으로 조정한다. 이를 여과하고, 여과 액을 rotary evaporator 로 농축하여 23g 의 반응혼합물을 얻었다. 이 반응혼합물 중에는 부반응 생성물 및 미반응물들이 포함되어 있었다. 이의 정제는 다음과 같은 방법으로 실시 하였다.

반응혼합물 5g 취해 7% NaCl 수용액 220ml 와 300ml chloroform 으로 층분리하여 부반응물을 제거하였다. chloroform 으로 추가로 2 회 분리하여 부반응물을 완전히 제거한다. 다음으로 glycerol 이 제거된 반응생성물을 얻기 위해 수용액 층에 n-butanol 200ml 가해 반응생성물을 층분리 하였다. 수용액층을 제거하고 butanol 층에 7% NaCl 수용액 220ml 로 2 회 더 층분리한 후 butanol 을 증류하여 고체 생성물을 얻었다. 여기에 absolute ethanol 100ml 정도를 가하여 용해되지 않는 salt 를 제거한 후 ethanol 증류하여 원하는 반응생성물을 얻을 수 있었다.



(2) Lauroyl glucosamine의 glycerol 유도체화 반응

Decanoyl glucosamine - glycerol adduct 합성시와 같은 반응 조건에서 합성하였고, 정제 과정도 이와 동일하게 실시하였다.

(3) Myristoyl glucosamine의 glycerol 유도체화 반응

Decanoyl glucosamine - glycerol adduct 합성시와 같은 반응 조건에서 합성하였고, 정제 과정도 이와 동일하게 실시하였다.

(4) Stearoyl glucosamine의 glycerol 유도체화 반응

Decanoyl glucosamine - glycerol adduct 합성시와 같은 반응 조건에서 합성하였고, 정제 과정도 이와 동일하게 실시하였다.

다. Alkyl glycidyl ether의 합성

Fatty alcohol(octanol, dodecanol, tetradecanol) 1mol, 48% NaOH 수용액(NaOH 3mol에 해당되는), tetrabutyl ammonium bromide 0.05mol 과 hexane 1000ml 용액을 격렬하게 교반하며 epichlorohydrin 2mol을 30분 동안 적가한다. Epichlorohydrin 적가하고 20~50°C에서 2~6시간 동안 격렬하게 교반한 후, 반응혼합물을 냉각하고 유기층을 분리하여 유기층을 감압 증류하여 alkyl glycidyl ether를 얻었다.

라. glucosamine과 alkyl glycidyl ethers의 반응

(1) glucosamine과 octyl glycidyl ether의 반응

glucosamine 염산염은 염기형태로 만들어 사용하였다. 즉 glucosamine 염산염 6g을 methanol 50ml(diethylamine 4.8g을 녹

인)에 가해 처리한 후 여과하고 diethyl ether로 세척 후 건조하여 사용하였다.

반응은 glucosamine 3.22g(0.018mol), octyl glycidyl ether 3.35g(0.018mol)을 methanol 50ml에 가하고 질소기류하에서 50°C로 6시간 동안 교반하였다. 반응 종료후 ethyl acetate 200ml가하여 반응물을 침전시키고 여과, 건조하여 반응생성물을 얻었다.

(2) glucosamine과 dodecyl glycidyl ether의 반응

위와 같은 방법으로 다음의 반응물 조성으로 실시하였다.

Glucosamine 3.22g

Dodecyl glycidyl ether 4.36g

MeOH 50ml

(3) glucosamine과 tetradecyl glycidyl ether의 반응

위와 같은 방법으로 다음의 반응물 조성으로 실시하였다.

Glucosamine 3.22g

Dodecyl glycidyl ether 4.86g

MeOH 50ml

마. acyl glucosamines의 sulfation

(1) chlorosulfonic acid를 이용한 sulfation

acyl glucosamines(octanoyl-, decanoyl-, dodecanoyl-) 1.5g을 ice bath에서 냉각된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30ml와 HClSO<sub>3</sub> 15ml 혼합용액에 서서히 가하여 녹인 후 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 ethyl ether 300ml 가하여 침전시키고 원심분리하여 침전물을 회수하여 H<sub>2</sub>O 100ml에 녹여 pH 7로 중화하였다. 이를 5% NaCl 수용액으로 만들고 n-BuOH 100ml 가해 반응

생성물을 층분리하였다. 수용액층을 제거한 후 5% NaCl 100ml로 2회 더 salt washing하여 n-BuOH층을 증류하여 반응 생성물을 얻었다.

(2)  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$  complex를 이용한 sulfation

Acyl glucosamine 분말 1.5g을 40ml DMF에 가해 뿌연 용액상으로 만든 후 상온에서 1.2g의  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$  complex를 가한다.  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$  가한 후 반응 용액이 맑게 변하고, 상온에서 1시간 후 반응을 종결한다. 1N NaOH 수용액으로 중화하고 용매 증류 후 5% NaCl  $\text{H}_2\text{O}/n\text{-BuOH}$ 로 salt washing하여 반응 생성물을 얻었다.

바. oligo-chitosan의 acylation

(1) octanoyl oligo-chitosan

oligo-chitosan 5g을 0.5N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  50ml에 녹이고 octanoyl chloride 4.9g을 적가하였다. 이때 4N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 로 pH 9.5이상을 유지하도록 하였다. 상온에서 3시간 교반한 후, Methane sulfonic acid로 pH 6으로 중화하고 침전물을 여과하였다. 침전물을  $\text{H}_2\text{O}$ 와 ethyl ether로 2회 세척하여 미반응물을 제거한 반응 생성물을 얻었다.

(2) decanoyl oligo-chitosan

Decanoyl chloride 5.4g을 사용하여 octanoyl oligo-chitosan의 합성과 같은 방법으로 합성하였다.

(3) dodecanoyl oligo-chitosan

dodecanoyl chloride 5.72g을 사용하여 octanoyl oligo-chitosan의 합성과 같은 방법으로 합성하였다.

사. acyl oligo-chitosan의 sulfation

acyl oligo-chitosan (octanoyl-, decanoyl-, dodecanoyl-) 1.5g을 ice bath에서 냉각된  $H_2SO_4$  30ml와  $HClSO_3$  15ml 혼합용액에 서서히 가하여 녹인 후 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 ethyl ether 300ml 가하여 침전시키고 원심분리하여 침전물을 회수하여  $H_2O$  100ml에 녹여 pH 7로 중화하였다. 이를 5% NaCl 수용액으로 만들고 n-BuOH 100ml 가해 반응 생성물을 층분리하였다. 수용액층을 제거한 후 5% NaCl 100ml로 2회 더 salt washing하고 n-BuOH층을 증류하여 반응 생성물을 얻었다.

### 3. 물성 분석

#### 가. cmc 및 표면장력(dyne/cm)

KRUSS K12 tensiometer를 이용하여 plate method로 측정하였고, 계면활성제 0.05~0.1 % 수용액을 dosimat으로 물에 적가하며 표면장력을 측정하여 계면활성제의 농도 증가에 따른 표면장력의 감소 추세가 없어져 일정한 표면장력을 나타내는 지점에서 cmc(critical micelle concentration)를 구하였고 이때의 표면장력( $\gamma_{cmc}$ )을 계면활성제의 표면장력으로 구하였다.

#### 나. 기포력 시험(mm/mm)

25°C에서 100 ml 실린더에 0.1% 용액 25 ml를 넣고 20회 흔들어서 놓은 다음 거품의 높이를 읽고 5분이 지난 후에 거품의 높이를 읽는다.

#### 다. 유화안정성(min.)

25°C, 0.01 % 수용액을 100 ml실린더에 정확히 20 ml넣고 톨루엔 10 ml를 첨가한 후 20회 흔들어서 놓은 후 수용층이나 톨루엔 층이 80 % 회복되는데 걸리는 시간을 측정하였다.



## 제2절 결과 및 고찰

### 1. glucosamine과 oligo-chitosan의 acylation

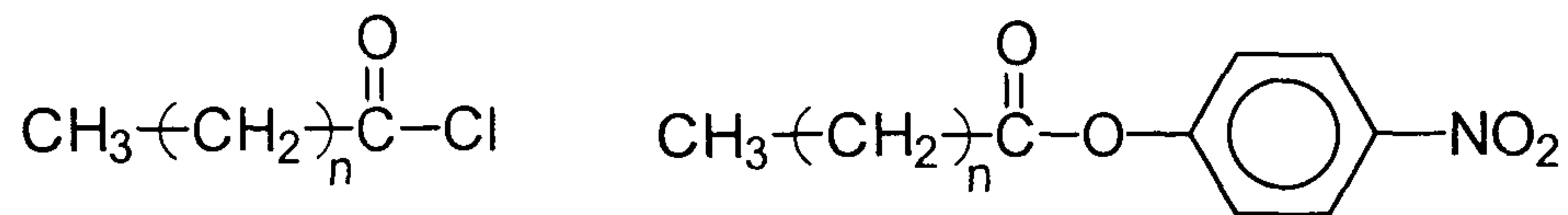
fatty acid chloride를 이용한 glucosamine의 acylation을 3가지 방법을 이용하여 합성할 수 있었다.

- NaOH 수용액,  $-15^{\circ}\text{C}$  조건에서의 반응
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액, 상온에서의 반응
- p-nitrophenyl 유도체를 이용한 반응

NaOH나  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액하에서의 반응은 유기용매의 사용을 피할 수 있고, 특히  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 이용하는 경우 상온에서 반응할 수 있는 장점을 갖고 있으나, 이 경우 O-acylation에 의한 반응 생성물의 생성을 피하기 어려웠다. Fig. 2, Fig. 3에 NaOH를 사용해 합성한 lauroyl glucosamine과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용해 합성한 decanoyl glucosamine의 IR spectrum에서 보듯이  $1730\text{cm}^{-1}$  부근에서 ester의 carbonyl기가 존재함을 알 수 있다.

p-nitrophenyl 유도체를 이용한 acylation의 경우 두단계의 반응으로 N-acyl glucosamine만을 선택적으로 얻을 수 있었다. 이 반응은 Fig. 5에 보이는 바와 같이 먼저 pyridine용매하에서 fatty acid chloride와 p-nitrophenol을 반응시켜 p-nitrophenyl fatty acid ester를 합성하고, 이를 DMSO하에서 glucosamine과 반응시켜 N-acyl glucosamine만을 선택적으로 얻을 수 있었다. IR spectrum에서 보듯이 ester의 carbonyl기가 존재하지 않음을 알 수 있다. Fig. 6, 7에 합성한 p-nitrophenyl laurate의 IR, NMR spectrum을, Fig. 8, 9에 N-lauroyl glucosamine의 IR,

NMR spectrum을 나타내었다.



p-nitrophenyl ester의 선택적인 N-acylation은 glucosamine에 대한 fatty acid chloride와 p-nitrophenyl ester의 carbonyl기의 반응성 차이에 기인한 결과로 생각된다. 즉 reactivity-selectivity principle에 따라 반응성이 적은 nitrophenyl ester가 선택적으로 N-acylation반응으로 진행하고, 반응성이 큰 fatty acid chloride는 선택성이 적어 N-acylation 뿐 아니라 일부 O-acylation반응도 일으키는 것으로 보인다.

Oligo-chitosan의 acylation반응시에는 반응의 편의성 등을 고려하여  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액하에서 반응하여 각각의 유도체들을 합성하였다.

위와 같은 방법으로 합성한 acyl glucosamine과 acyl oligo-chitosan들은 물에 대한 용해도가 적어 이들을 바로 계면활성제로 사용하기에는 부적합하였다. 하지만 이들은 alcohol기들을 이용하여 추가적인 친수기들을 도입하여 계면활성제로서 충분한 물성을 나타낼 수 있으므로 다양한 유도체화가 가능해 유용한 계면활성제 중간체로 사용될 수 있었다.



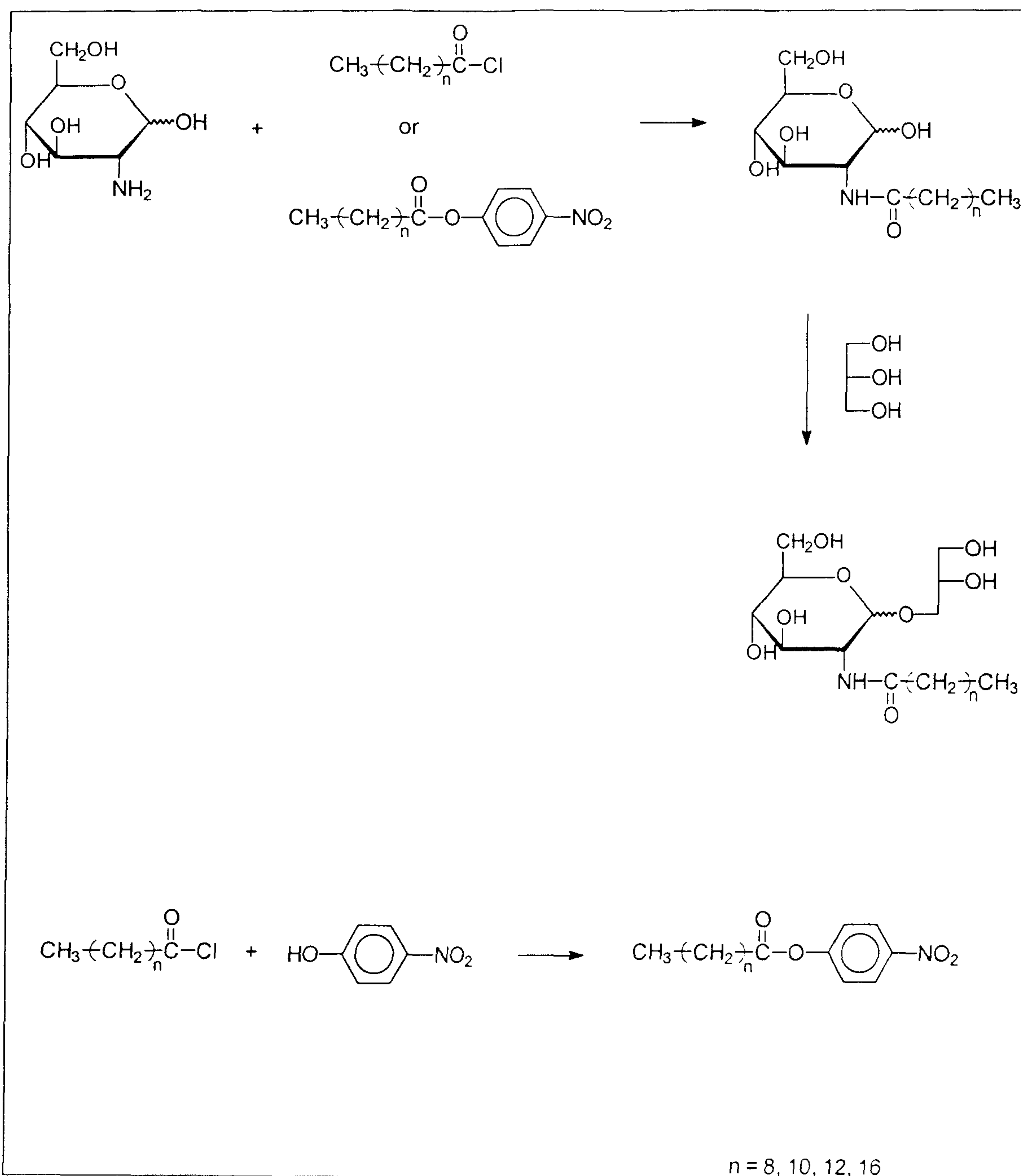


Fig. 5. Synthesis of acyl glucosamines and its glycerol adducts.

## 2. Acyl glucosamine의 etherification

앞에서 합성한 acyl glucosamines의 친수성을 높이고자 glycerol을 도입한 유도체를 합성하였다. 일반적으로 계면활성제의 친수성을 증가시키고자 고압 조건에서 ethylene oxide나 propylene oxide를 부가시키는데, 본 실험에서는 고압 반응이 필요없는 glycerol을 이용하여 계면활성을 나타내는 유도체 들을 합성하고자 하였다. 또한 앞의 실험 방법에 기술한 정제 과정을 통해 반응물 겸 용매로 사용한 glycerol을 제거하여 순수한 반응 생성물을 얻을 수 있었다. Alkyl chain의 탄소수가 10, 12, 14, 18개를 갖는 유도체들을 합성하였고, 이들의 IR spectrum을 Fig. 10, 11, 12에 , NMR spectrum을 Fig. 13 ~ Fig. 16 나타내었다.

IR spectrum상에서 acyl glucosamine에 비해 OH기가 증가하였으므로  $3300\text{cm}^{-1}$ 의 O-H stretching vibration과  $1200\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 의 C-O stretching vibration에 의한 흡수가 증가하였음을 알 수가 있다.

Fig. 15, 16에 나타낸  $\text{C}_{12}$ 유도체의  $^{13}\text{C}$  NMR, DEPT  $135^\circ$   $^{13}\text{C}$  NMR spectrum으로 부터 다음과 같이 구조 해석할 수 있었다.

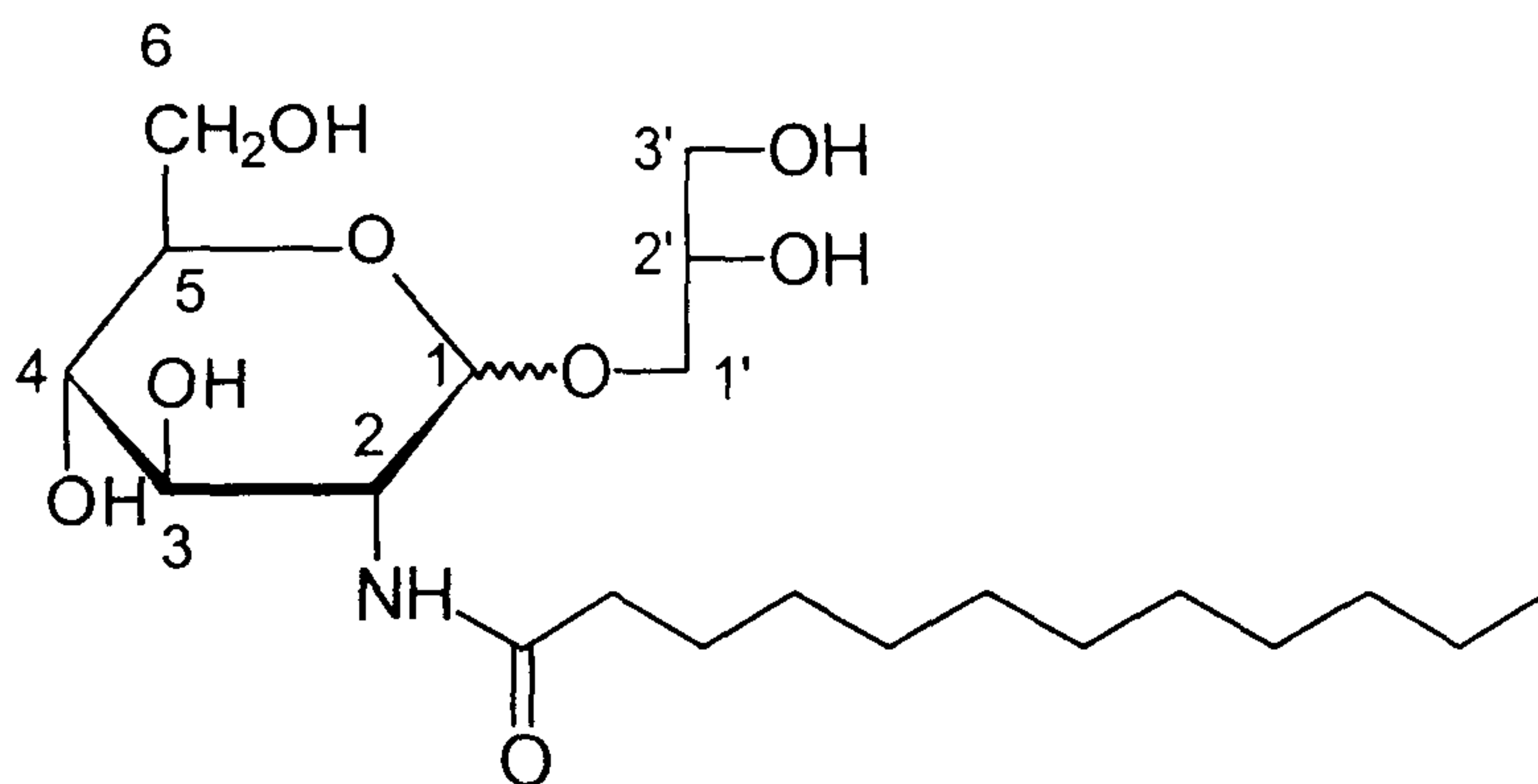


Table 2. Chemical shift of lauroyl glucosamine-glycerol adduct

Carbon	Chemical shift(ppm)
C1	99.02, 98.74
C2	55
C3	71.71
C4	73.5
C5	80.98
C6	70
C1'	62.09
C2'	72.53
C3'	63.9
C=O	177.69, 177.20
CH <sub>3</sub>	14.4
-CH <sub>2</sub> -	36.99~23.48

### 3. glucosamine과 alkyl glycidyl ether의 반응

alkyl glycidyl ether를 소수기로 도입하여 glucosamine과 반응하여 acyl glucosamine보다 친수성이 큰 glucosamine유도체를 합성할 수 있었고, 이들은 계면활성제로서의 물성을 충분히 갖추고 있었다. Fig. 17과 같이 탄소수 8, 12, 14개의 지방알콜을 이용하여 각각의 glycidyl ether를 합성하였고, 이를 glucosamine과 반응하여 glucosamine-glycidyl ether adducts를 얻을 수 있었다. 이의 반응은 GC chromatography로 확인할 수 있었다. Fig. 18에 GC chromatogram을 나타내었고, IR, <sup>13</sup>C-NMR spectrum을 Fig. 19 ~ Fig. 22에 나타내었다.

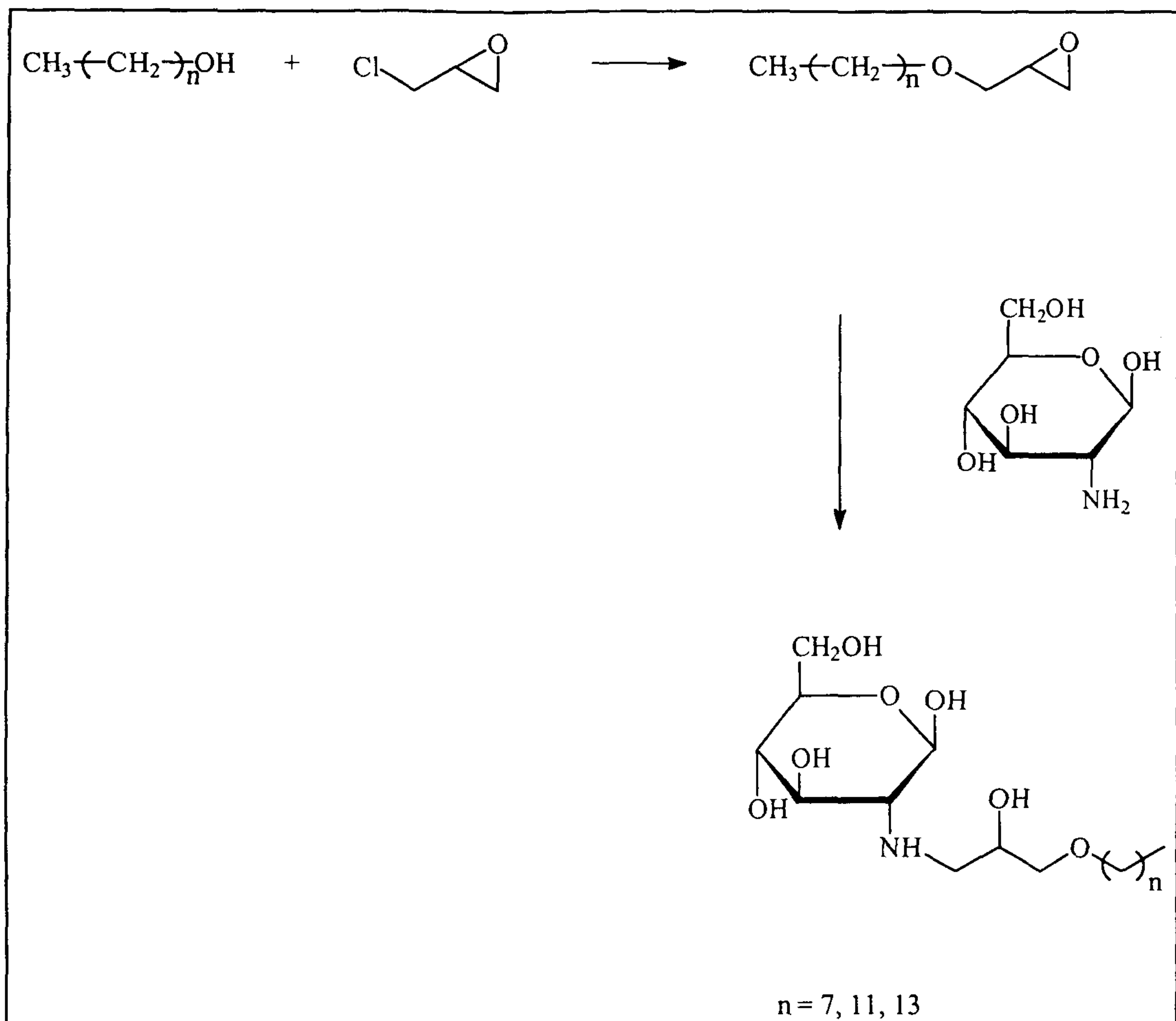


Fig. 17. Synthesis of alkyl glycidyl ethers and their glucosamine adducts.

#### 4. acyl glucosamine과 acyl oligo-chitosan의 sulfation

앞에서 합성한 acyl glucosamine에 친수기를 부가하기 위해 chlorosulfonic acid, 또는  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$  complex를 이용해 sulfation하여 우수한 물성을 갖는 계면활성제를 합성할 수 있었다. 또한 이 sulfated acyl glucosamine의 합성법을 이용하여 sulfated acyl oligo-chitosans을 합성할 수 있었다.

Fig. 24의 oleyl glucosamine과 Fig. 25의 chlorosulfonic acid에 의한 sulfated oleyl glucosamine의  $^1\text{H}$  NMR spectrum을 비교해 보면  $\delta$  5 부

근에서 나타나는 O-H proton peak 중  $\delta$  4.4~4.5의 proton peak이 줄어들었음을 알 수 있고 이의 면적비는 말단부의 methyl기 proton과 비교할 때 proton 1개 이상에 해당하는 양이었다. 즉 sulfate 기가 두개까지 치환된 유도체가 생성되었음을 알 수 있었다. 이는 Fig. 26의 sulfated dodecanoyl glucosamine의 Mass spectrum의 결과와도 일치하였다. mono sulfated compound 의 mass peak인 440이 보이고, disulfated compound의 mass peak인 542도 나타나고 있다. 반면에  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$  complex를 이용한 합성에서는 Fig. 27의 mass spectrum에 보이는 바와 같이 mono sulfated compound의 생성이 훨씬 우세하게 진행됨을 알 수 있었다. 이로 미루어  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$  complex를 이용한 합성이 보다 선택적인 sulfation반응을 진행함을 알 수 있었다.

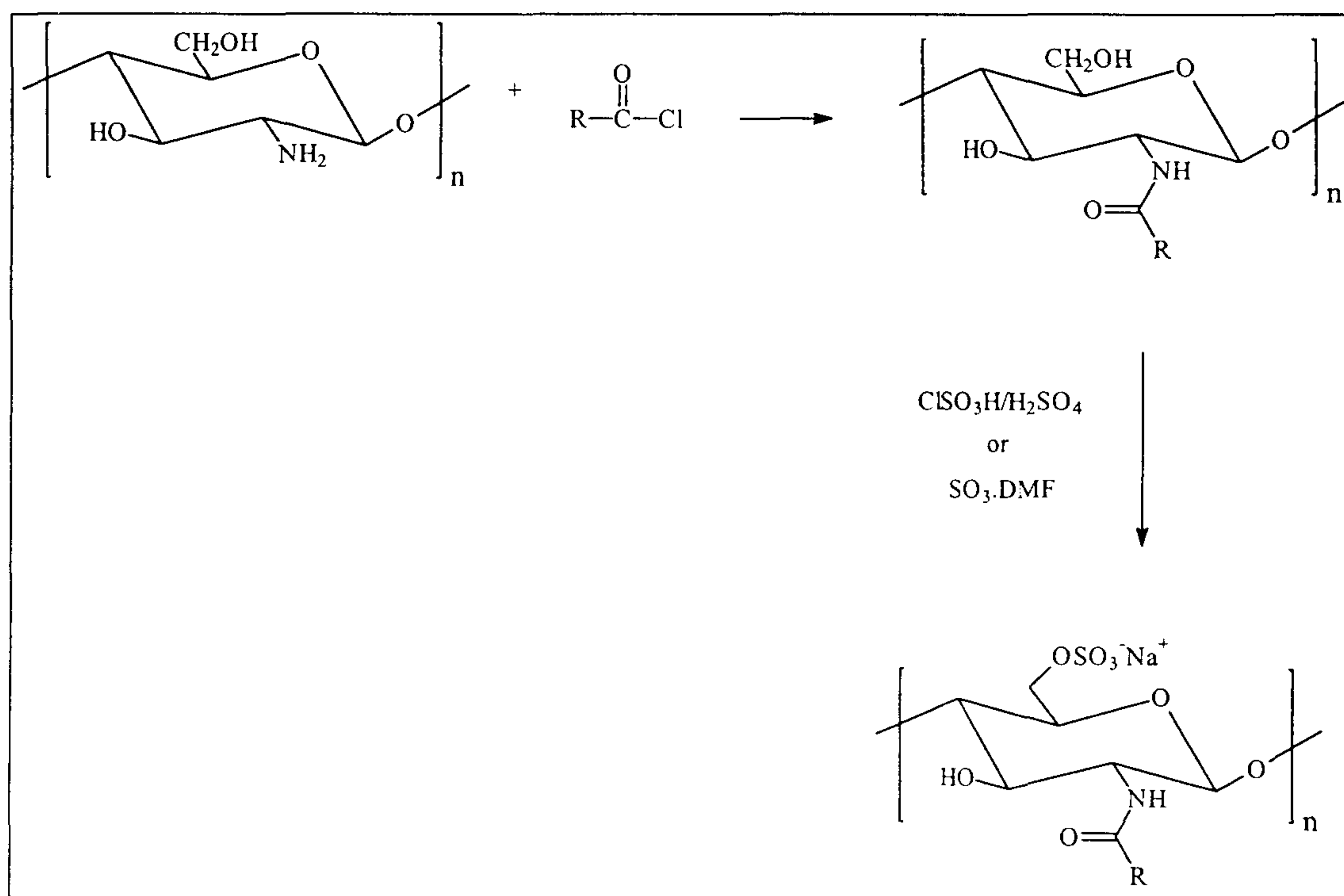


Fig. 23. Synthesis of sulfated acyl oligo-chitosans.

본 연구에서는  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$  complex를 이용하여 각각의 sulfated acyl glucosamines을 합성하였다. 또한 현재 국내에서 생산되는 oligo-chitosan(D.P.  $\cong$  7)을 구해 앞의 합성 방법을 이용하여 sulfated acyl oligo-chitosan을 합성하였다(Fig. 23).

#### 5. glucosamine유도체의 GC 분석

비이온계의 glucosamine 유도체들 - acyl glucosamines, acyl glucosamine-glycerol adducts, glucosamine alkyl glycidyl ether adducts - 의 분석은 반응혼합물에 silylation reagent를 가해 TMS유도체화 시킨 후 GC로 행하였다. Fig. 28, Fig. 29에 decanoyl glucosamine과 decanoyl glucosamine-glycerol adduct의 GC chromatogram을, Fig. 18에 glucosamine-dodecyl glycidyl ether adduct의 GC chromatogram을 나타내었다. TMS유도체화에 사용한 silylation reagent로는 HMDS:TMCS:pyridine(3:1:9, V/V) 혼합용액이나, BSA:TMCS(5:1, V/V) 혼합용액을 사용하였다. 일반적으로 HMDS-TMCS-pyridine 혼합용액을 사용하여 TMS유도체화 시키지만, 본 실험에서는 BSA-TMCS 혼합용액이 glucoamine유도체들에 대한 용해 능력도 뛰어나고, 유도체화 반응도 효율적으로 진행하여 BSA-TMCS 혼합용액을 주로 사용하였다.

HMDS: hexamethyldisilazane

TMCS: trimethylchlorosilane

BSA: N, O-bis(trimethylsilyl)acetamide

이때 사용한 column은 J&W의 DB-1(30m  $\times$  0.32mm)이나 DB-1HT(30m  $\times$  0.32mm)를 사용하였다. 검출기는 FID를 사용하였고 온도 조건은 150°C(3min.), 10°C/min, 330°C(15min.)의 조건에서 주로 분석하였다.



## 6. 물성

### 가. cmc 및 표면장력

기름과 물의 접촉면에서 접촉력을 낮추는 방법은 유화, 세척 등 많은 분야에 있어서 중요하다. 두종류의 액체간의 계면장력을 결정하는 중요 요소는 두종류의 분자사이에 작용하는 응집력이다. 기름과 물의 경계면에 계면활성제가 첨가되면 계면활성제가 기름쪽의 소수부분과 물쪽의 친수성 부분 사이에서 흡착되어 기름과 물 사이의 계면장력을 낮추는 역할을 하므로 계면장력이나 표면장력은 계면활성제의 성능을 평가하는 척도로 사용된다. 또한 계면활성제는 수용액 중에서 낮은 농도로 존재할 때는 monomer형태로 존재하지만 농도가 높아짐에 따라 계면활성제 분자들끼리 회합을 하여 micelle을 형성하게 되는데, micelle을 형성하기 시작하는 농도를 cmc(critical micelle concentration)라 한다. cmc로 부터 계면활성제의 물성, 응용성 및 성능을 평가할 수 있다.

본 연구에서 합성한 4계열의 화합물들의 농도변화에 따른 표면장력의 변화를 Fig. 30 ~ Fig. 33에 도시하였고, Fig. 34, Fig. 35에는 각각의 유도체들에 대하여 alkyl chain의 탄소 길이에 따른 cmc의 변화를 도시하였다. 표면장력과 cmc는 일반적인 계면활성제와 유사하거나 우수한 물성이 기대되는 값을 보여주었다. 표면장력은 대부분 30mN/m 전후의 값을 보였는데, acyl glucosamine-glycerol adducts의 경우는 특히 낮은 표면장력 값을 보여 주었다. cmc는 일반적인 계면활성제와 같이 Alkyl chain이 짧아질수록 높은 cmc를 나타내는 경향을 보이고 있



고, sulfated dodecanoyl glucosamine과 sulfated dodecanoyl oligo-chitosan의 경우 100ppm이하의 매우 낮은 값을 나타내므로 계면활성제로서의 우수한 기능성을 기대할 수 있었다.

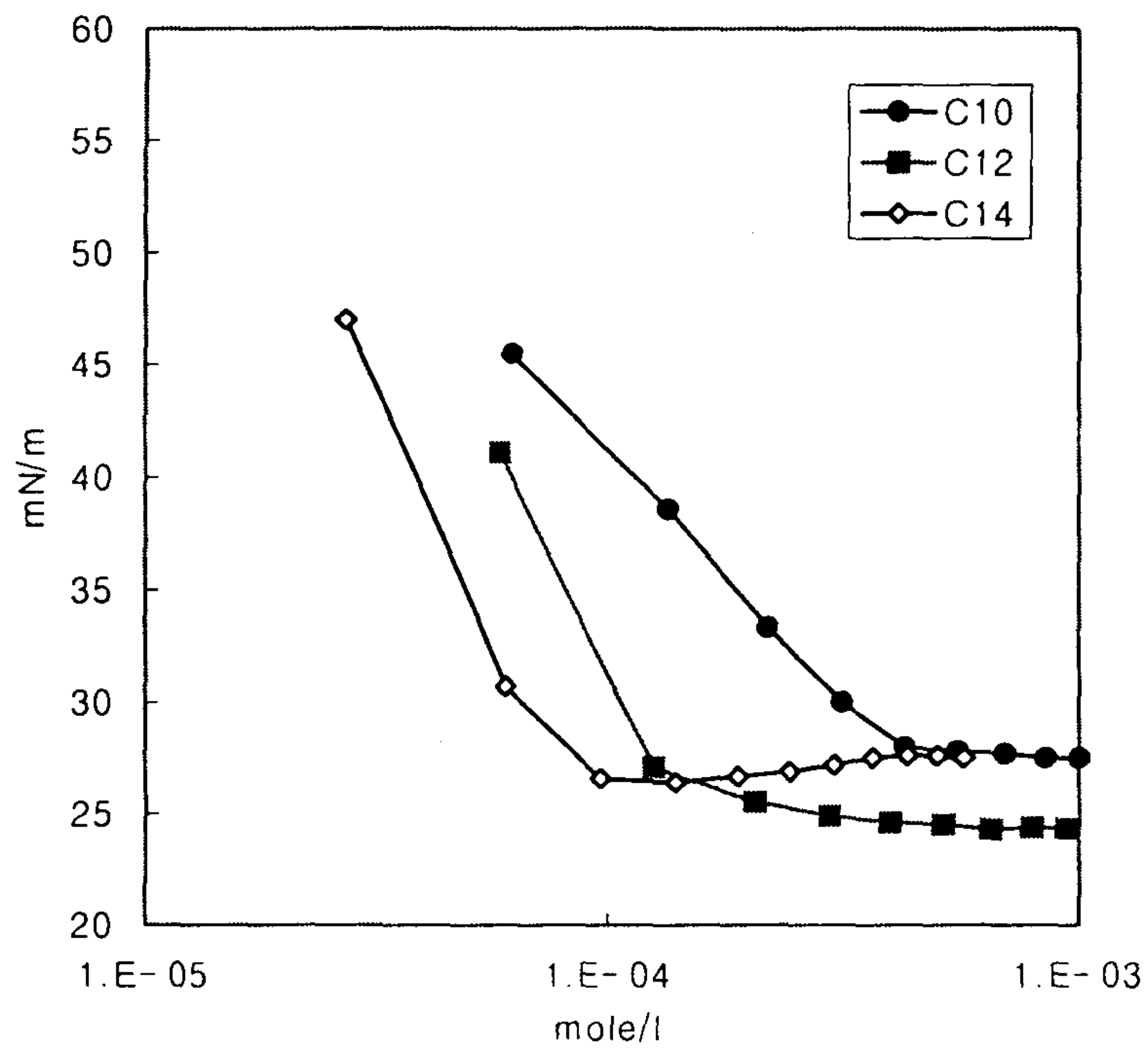


Fig. 30. Surface tension-concentration curves of acyl glyceryl glucosamine derivatives.

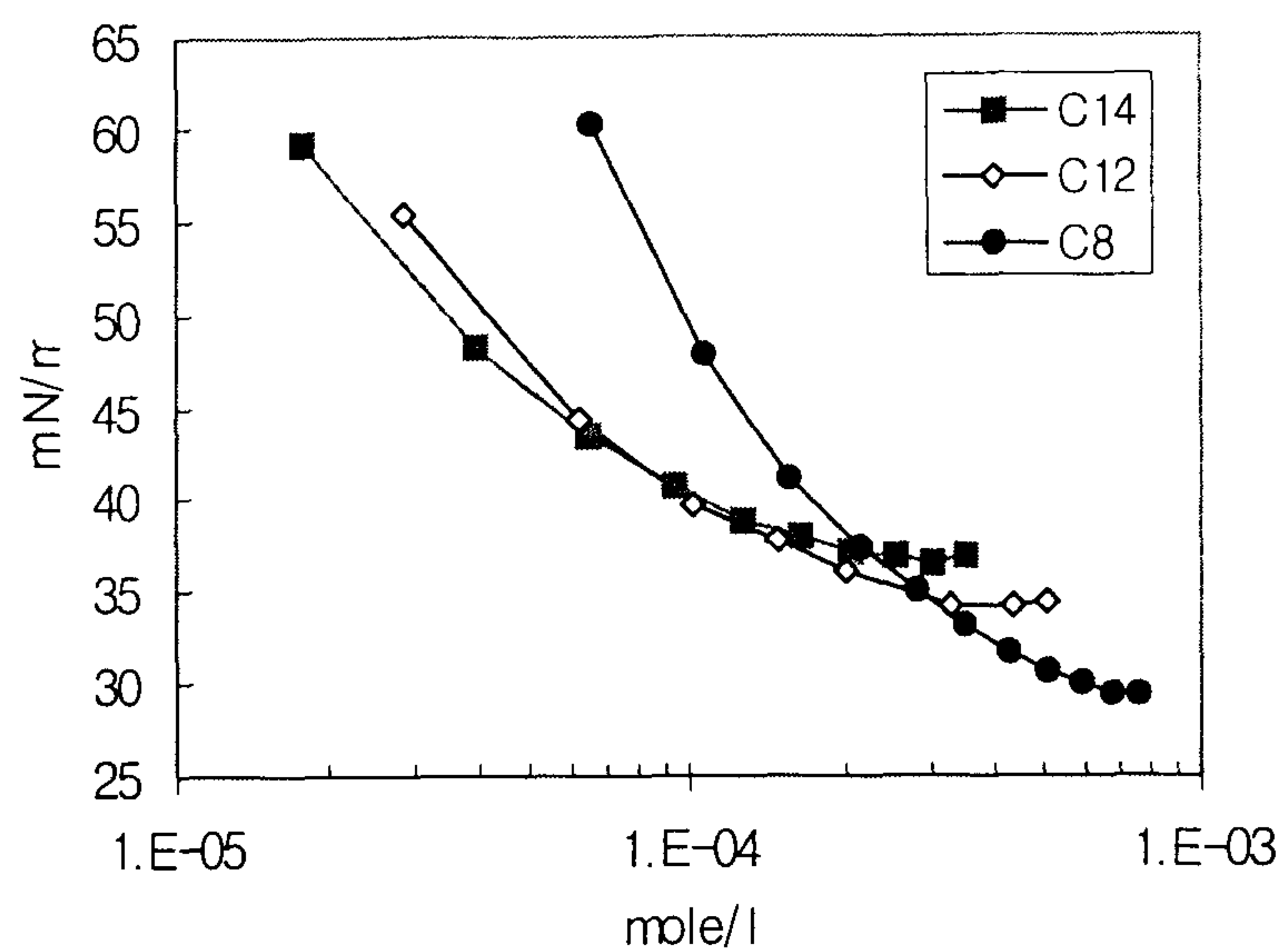


Fig. 31. Surface tension-concentration curves of glucosamine-glycidyl ether adducts.

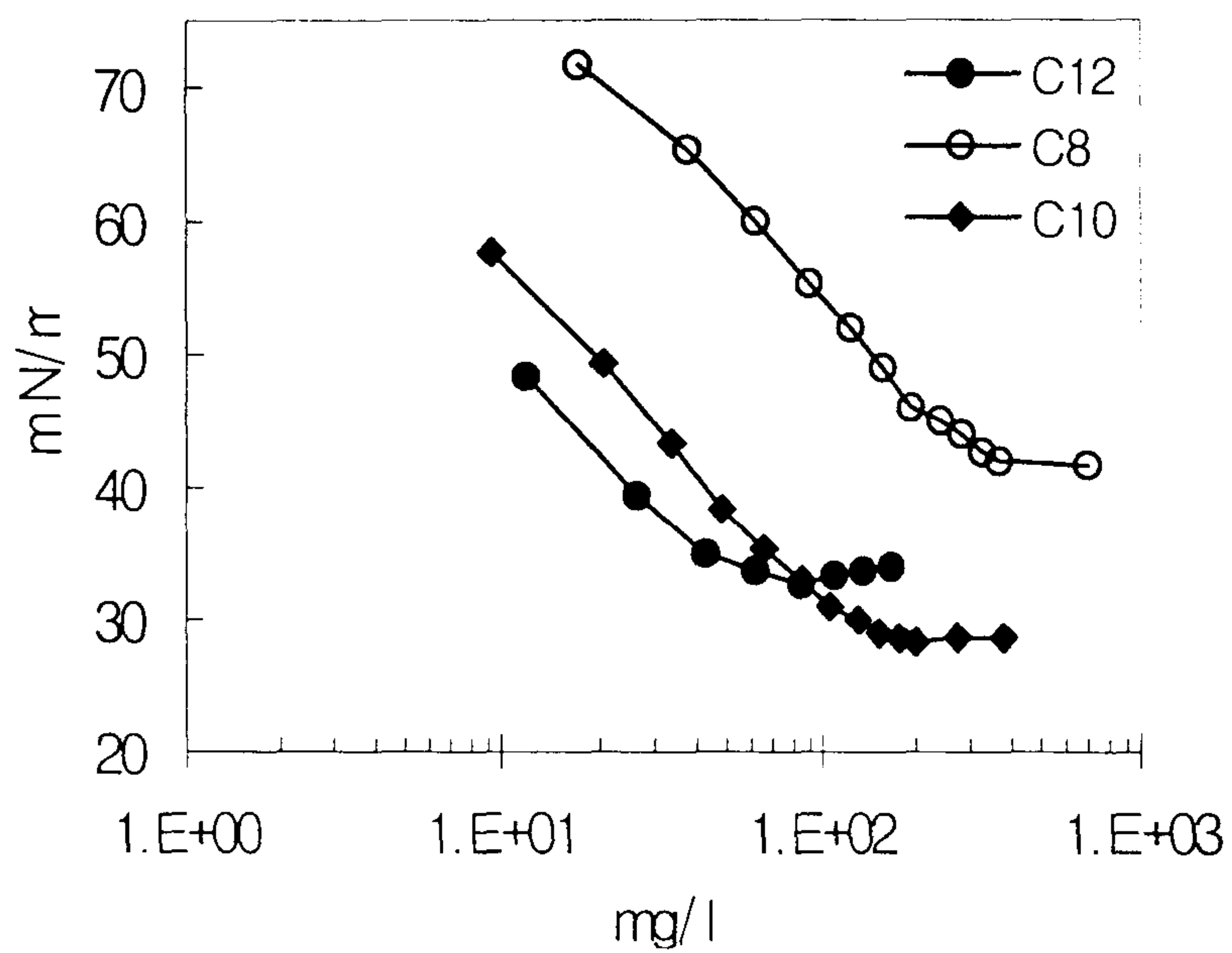


Fig. 32. Surface tension-concentration curves of sulfated acyl glucosamines.

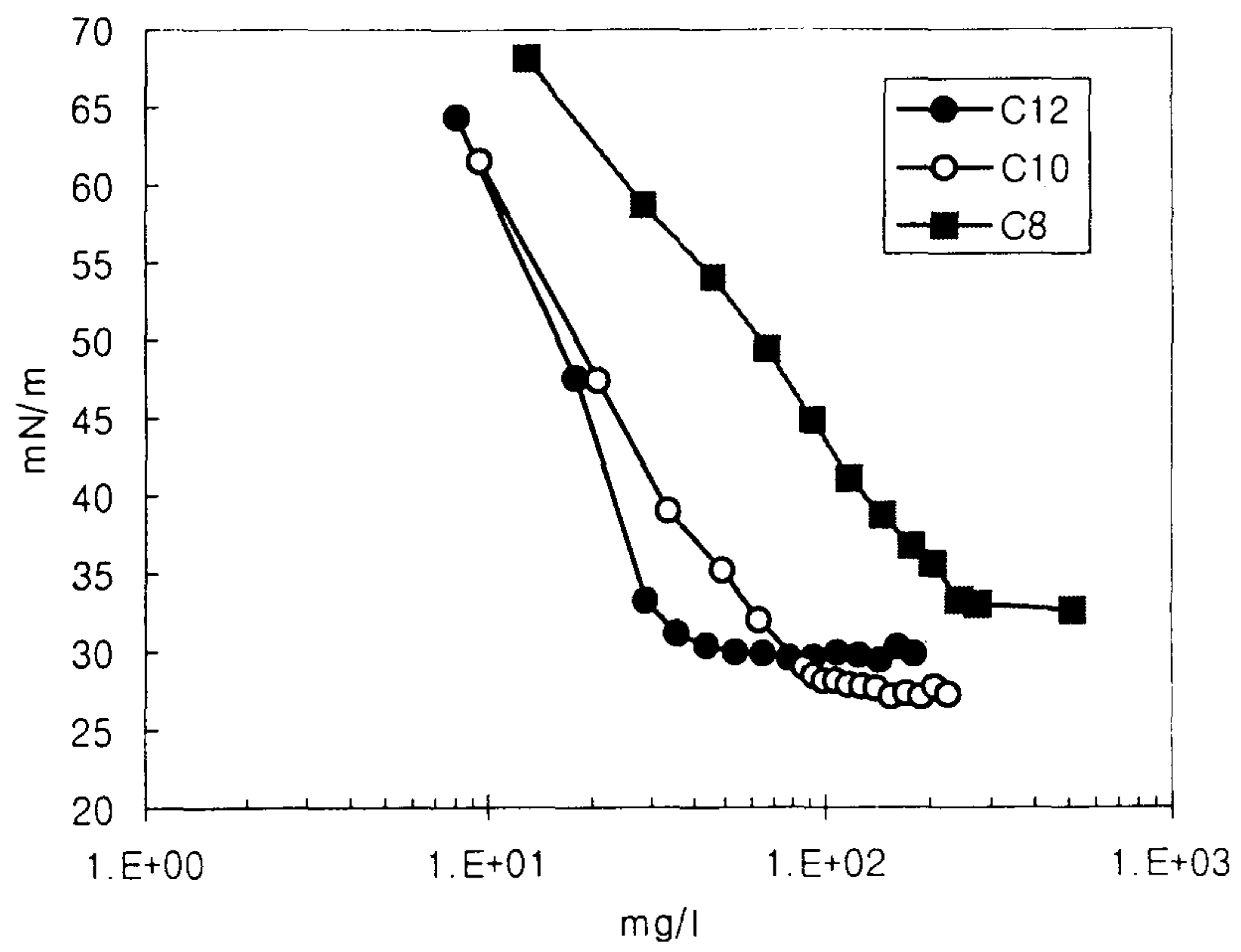


Fig. 33. Surface tension-concentration curves of sulfated acyl oligo-chitosans.

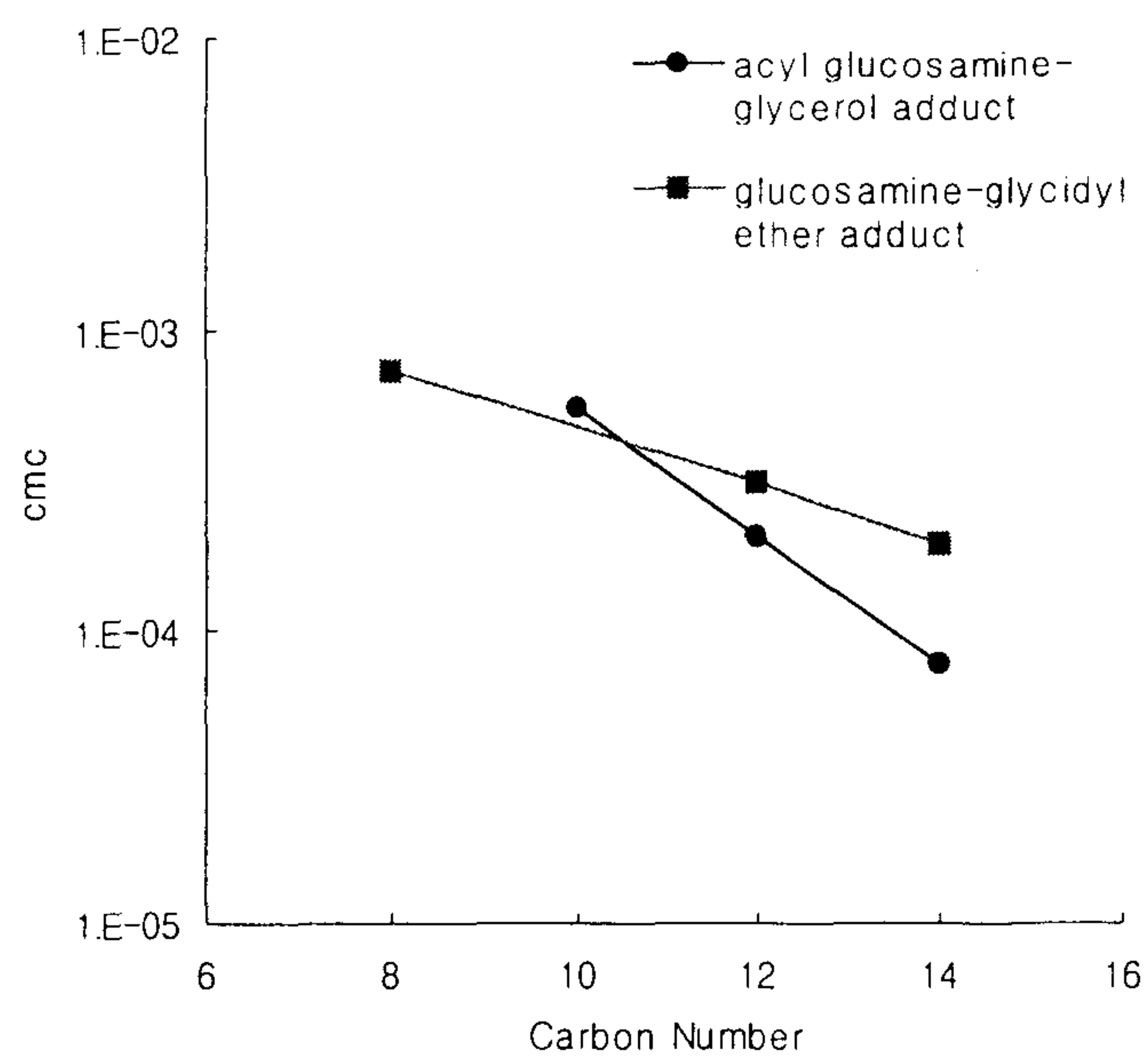


Fig. 34. Variations of cmc with the alkyl chain length of glucosamine derivatives.

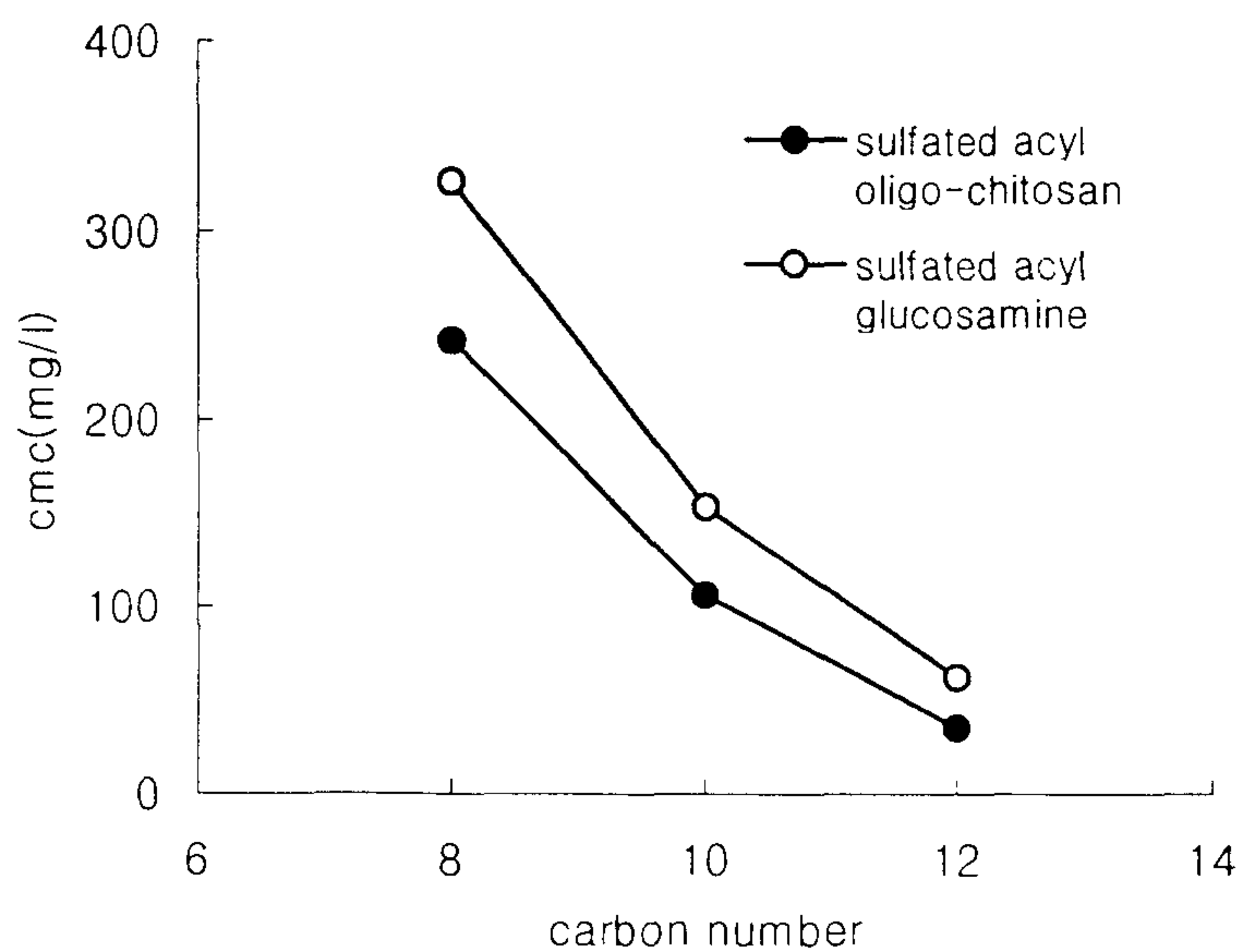


Fig. 35. Variations of cmc with the alkyl chain length of sulfated acyl glucosamine and sulfated acyl oligo-chitosan.

#### 나. 기포력

계면활성제는 기체, 액체 사이에서 표면장력을 저하시켜 기포의 생성을 쉽게하고, 안정화 시키는 작용을 하므로 기포력을 측정하여 합성한 유도체들의 계면활성 능력을 측정하였다. Table 3 ~ Table 5에 각각의 유도체들의 기포력과 기포안정성 실험결과를 나타내었다. 공통적으로 알킬기의 탄소수 10개, 12개를 갖는 유도체들이 우수한 기포력 및 기포안정성을 나타내고 있다.

#### 다. 유화력

앞의 기포력 시험 결과와 유사한 결과를 나타냈다. C10, C12의 경우 전체적으로 우수한 유화안정성을 나타내었고, sulfated acyl glucosamine 및 sulfated acyl oligo-chitosan의 경우 다른 유도체들보다 월등한 유화안정성을 나타내었다.

Table 3. Physical properties of acyl glucosamine-glycerol adducts

Sample	Emulsion stability (min.)	Forming		Surface Tension(mN/m)	cmc (mol/l)
		Power	Stability		
C10	12	50	40	27.3	$5.6 \times 10^{-4}$
C12	19	60	47	24.3	$2.1 \times 10^{-4}$
C14	1	35	29	27.5	$7.7 \times 10^{-5}$

Table 4. Physical properties of glucosamine-glycidyl ether adducts

Sample	Emulsion stability (min.)	Forming		Surface Tension(mN/m)	cmc (mol/l)
		Power	Stability		
C8	0.5	35	30	29.3	$7.4 \times 10^{-4}$
C12	6.5	75	72	35.57	$3.13 \times 10^{-4}$
C14	1.6	43	40	35.25	$1.95 \times 10^{-4}$

Table 5. Physical properties of sulfated acyl glucosamine & oligo-chitosan derivatives

Sample	Emulsion stability (min.)	Forming		Surface Tension(mN/m)	cmc (mg/l)
		Power	Stability		
C8-Gl	18	27	6	40.4	326
C10-Gl	30	75	58	29	154
C12-Gl	22	50	37	32.8	62
C8-Ch	10	45	30	31.9	240
C10-Ch	55	65	48	27.2	106
C12-Ch	25	70	55	29.8	35

Gl; glucosamine derivatives

Ch; oligo-chitosan derivatives

여 백



## 제4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

자연계에서 cellulose다음으로 풍부한 다당류이고, 다양한 유용성 및 응용성을 갖고 있어 장차 귀중한 자원으로 주목 받고 있는 chitosan의 monomer인 glucosamine과 oligomer를 계면활성제의 친수기로 도입하여 12종의 천연계 고분해성 계면활성제를 개발하였다.

세제, 생활용품, 화장품, 식품 및 의약품 등에 사용되는 계면활성제들의 환경친화성과 저자극성에 대한 요망이 지속적으로 증대되고 있는 실정이다. 현재까지 사용되는 대부분의 계면활성제들은 석유화합물에서 유래된 것들인데 이들은 환경적인 문제를 야기할 뿐 아니라, 취급 및 보관상의 위험을 야기할 수 있고, 장차 고갈자원이라는 문제점을 갖고 있다. 농·수산물로부터 얻을 수 있는 carbohydrates같은 물질은 값싸고 쉽게 구할 수 있는 환경친화적인 물질이므로 기존의 석유화합물계의 계면활성제를 대체할 수 있을 물질로 기대되고 있다. 따라서 기존의 계면활성제들과 동등하거나 그 이상의 물성을 갖는 carbohydrates계의 계면활성제를 개발하여 가까운 장래의 계면활성제 시장에 대비하여야 선진국들에 대한 기술종속을 피할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 아래과 같은 천연 다당류인 chitosan의 단량체인 glucosamine 및 oligo-chitosan계의 계면활성제들을 합성하였고 이들의 물성은 cmc, 표면장력, 유화안정성 및 기포력 측정 등을 통해 확인하였다. 이들은 계면활성제로서 우수한 물성을 나타내므로 식품, 화장품 및 의약용 계면활성제로의 사용을 기대할 수 있고, 이의 제조방법을 응용하여 다양한 유도체를 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

- *Acyl glucosamine-glycerol adducts*

cmc:  $5.6 \times 10^{-4} \sim 7.7 \times 10^{-5}$  mol/l

표면장력: 24 ~ 27mN/m

- *Glucosamine-alkyl glycidyl ether adducts*

cmc:  $1.95 \times 10^{-4} \sim 7.4 \times 10^{-4}$  mol/l

표면장력: 29.3 ~ 36.5mN/m

- *Sulfated acyl glucosamines*

cmc:  $1.52 \times 10^{-4} \sim 7.04 \times 10^{-4}$  mol/l

표면장력: 29 ~ 40mN/m

- *Sulfated acyl oligo-chitosans*

cmc: 35 ~ 240 mg/l

표면장력: 27.2 ~ 31.9mN/m

## 제5장 연구개발결과의 활용계획

본 연구를 통해 chitosan의 단량체인 glucosamine과 oligomer를 계면활성제의 친수기 원료로 도입한 계면활성제들을 합성하였고 또한 이들이 계면활성제로서 우수한 물성을 나타냄을 확인하였다. glucosamine은 가장 값 싼 amino sugar이므로 좀 더 경제성있는 제조법을 개발된다면 상업적 개발도 가능할 것으로 보인다. 또한 본 연구의 결과를 이용하여 chitosan계의 다양한 유도체들의 개발에 응용할 수 있을 것이다. chitosan 유도체의 경우 분자량 및 소수기의 치환 정도, 친수기의 부가 등에 따라 다양한 물성을 나타낼 수 있는 천연 고분자형 계면활성제를 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

chitosan은 자연계에서 cellulose 다음으로 풍부하게 얻을 수 있는 polycarbohydrate로서 이의 특이한 기능성에 기인하여 최근 이의 활용을 위한 연구가 급격히 증가하는 추세이다. 계면활성제 분야에서도 점차 환경친화적인 원료물질로의 대체가 요구되는 실정이고, 그 대표적인 후보물질로 carbohydrate가 주목받고 있다. chitosan의 경우 분자내에 amine기와 alcohol기를 갖고 있어 용도에 따라 다양한 유도체를 개발할 수 있는 특성을 갖는 유용한 원료물질이다. 하지만 국내에서는 이에 대한 연구가 미미한 실정이고, 특히 계면활성제 제조 업체의 경우 대부분 중소기업 형태이므로 기술개발에 대한 적극적인 투자가 어려운 실정이다. 따라서 본 연구는 glucosamine 및 chitosan계의 유도체 및 고분해성 계면활성제 개발의 국내 기술 확보와 장차 이의 상업화에 도움을 줄 것으로 기대한다.

여 백

## 제6장 참고문헌

1. Martin G. Peter, *J. Macromolecular Sci.*, **1995**, 32(4), 629.
2. H. Yoshioka et. al., *Biosci. Biotech. Biochem.* **1995**, 59(10), 1901.
3. H. Yoshioka et. al., *Biosci. Biotech. Biochem.* **1993**, 57(7), 1053.
4. T. Kita et. al. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, 72(7), 773.
5. Shuich Matsumura et. al., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, 70(1), 17.
6. Paul Boullanger, Yves Chevalier, *Langmuir*, **1996**, 12(7), 1771.
7. Isabelle Rico-Lattes, Armand Lattes, *Colloids & Surfaces A.* **1997**, 123, 37.
8. Jose M. Vega-Perez et al. *Carbohydrate Research*, **1992**, 235, C5~C7.
9. George R. Whalley, *Household Pers. Prod. IND.*, **1997**, 34(4), 98.
10. U. Valcavi et. al., *Arzneim Forsch./Drug Res.*, **1989**, 39(10), 1190.
11. H. Mukerjee, P. R. Pal, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35(6), 2042.
12. Yoshiyuki Inouye et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4722.
13. Saul Roseman, Julio Ludowieg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 301.
14. Shoichi Kusumoto et. al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 1411.
15. Eugene Loubaki, Michelle Ourevitch, Sames Sicsic, *Eur. Polym. J.*, **1991**, 27(3), 311.
16. E. Loubaki, S. Sicsic, F. Le Goffic, *Eur. Polym. J.*, **1991**, 25(4), 379.
17. Min Zhang, Shigehigo Hirano, *Carbohydrate Polymers*, **1995**, 26, 205.
18. S. Tokura et al., *J. M. S.-Pure Appl. Chem.*, **1994**, A31(11), 1701.
19. Maria Terbojevich et al., *Carbohydrate Research*, **1993**, 250, 301.
20. *U. S. Pat.* 5,686,603.
21. *U. S. Pat.* 4,921,949.
22. *U. S. Pat.* 4,528,283.

23. *U. S. Pat.* 4,923,977.
24. *U. S. Pat.* 4,822,598.
25. *U. S. Pat.* 4,976,952.
26. *U. S. Pat.* 5,021,561.
27. *U. S. Pat.* 5,312,908.
28. *U. S. Pat.* 5,312,934.
29. *U. S. Pat.* 5,597,811.
30. *U. S. Pat.* 5,508,394.
31. *EP.* 769,499.

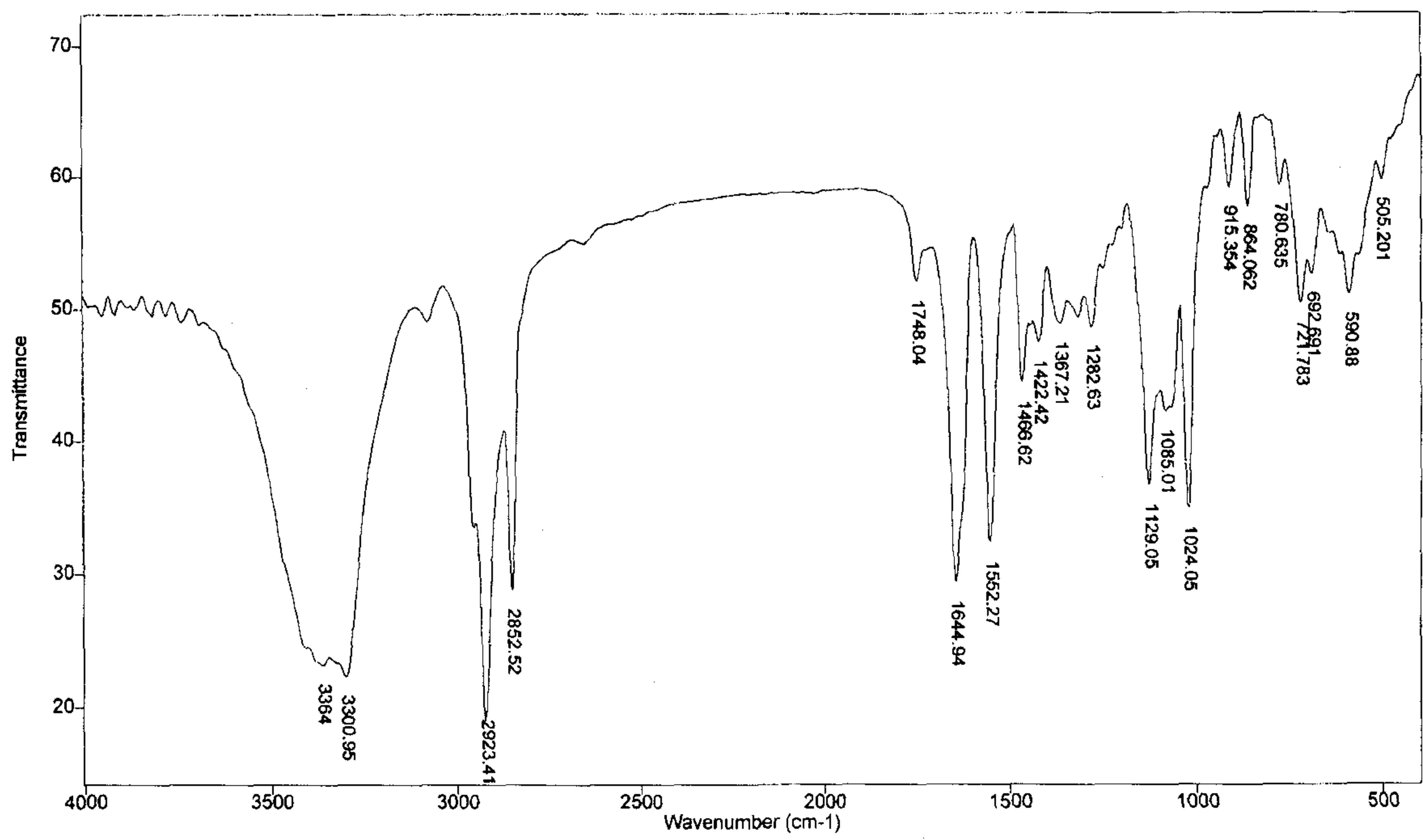


Fig. 2. IR spectrum of lauroyl glucosamine(from NaOH).

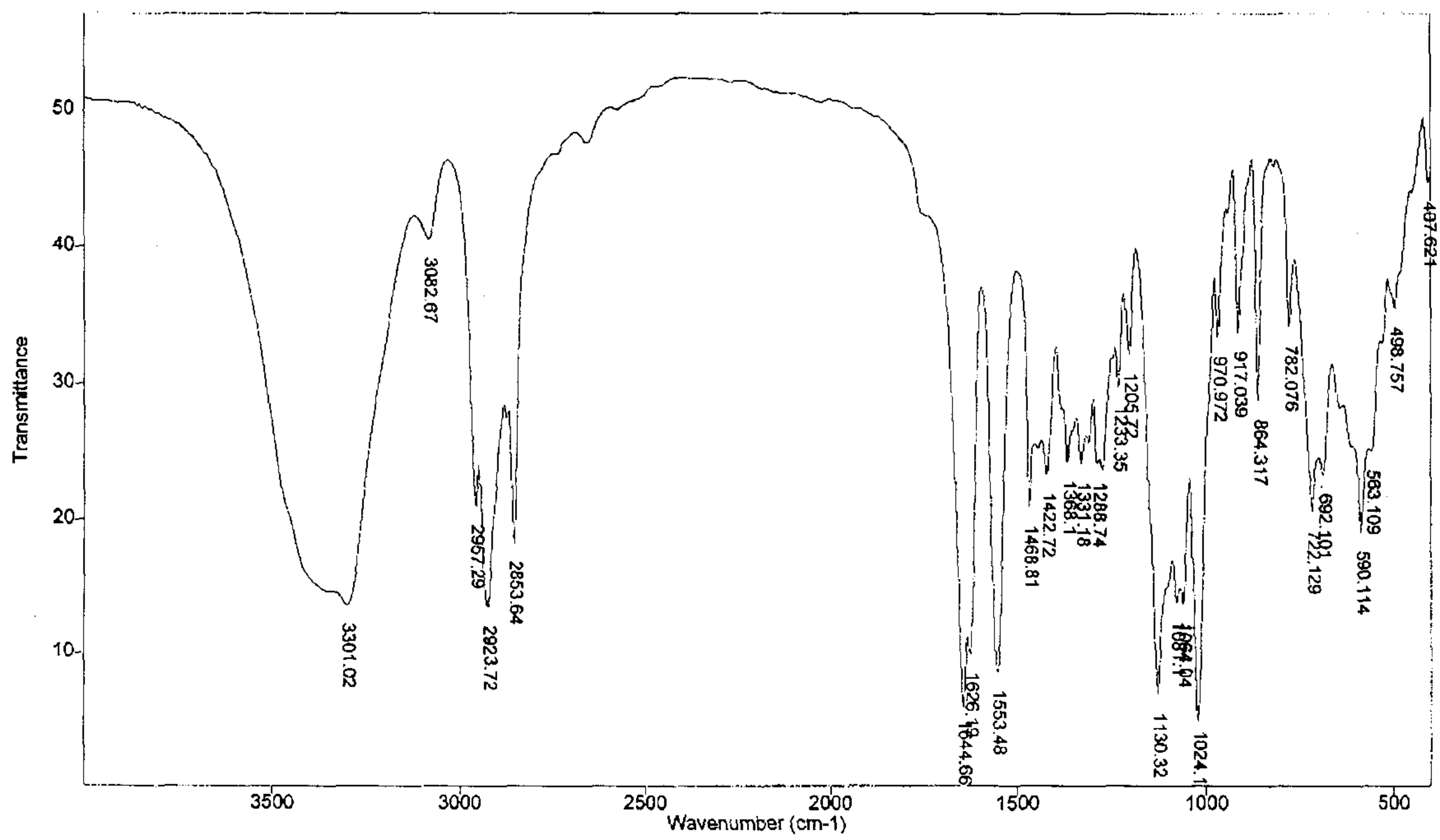


Fig. 3. IR spectrum of decanoyl glucosamine(from Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).



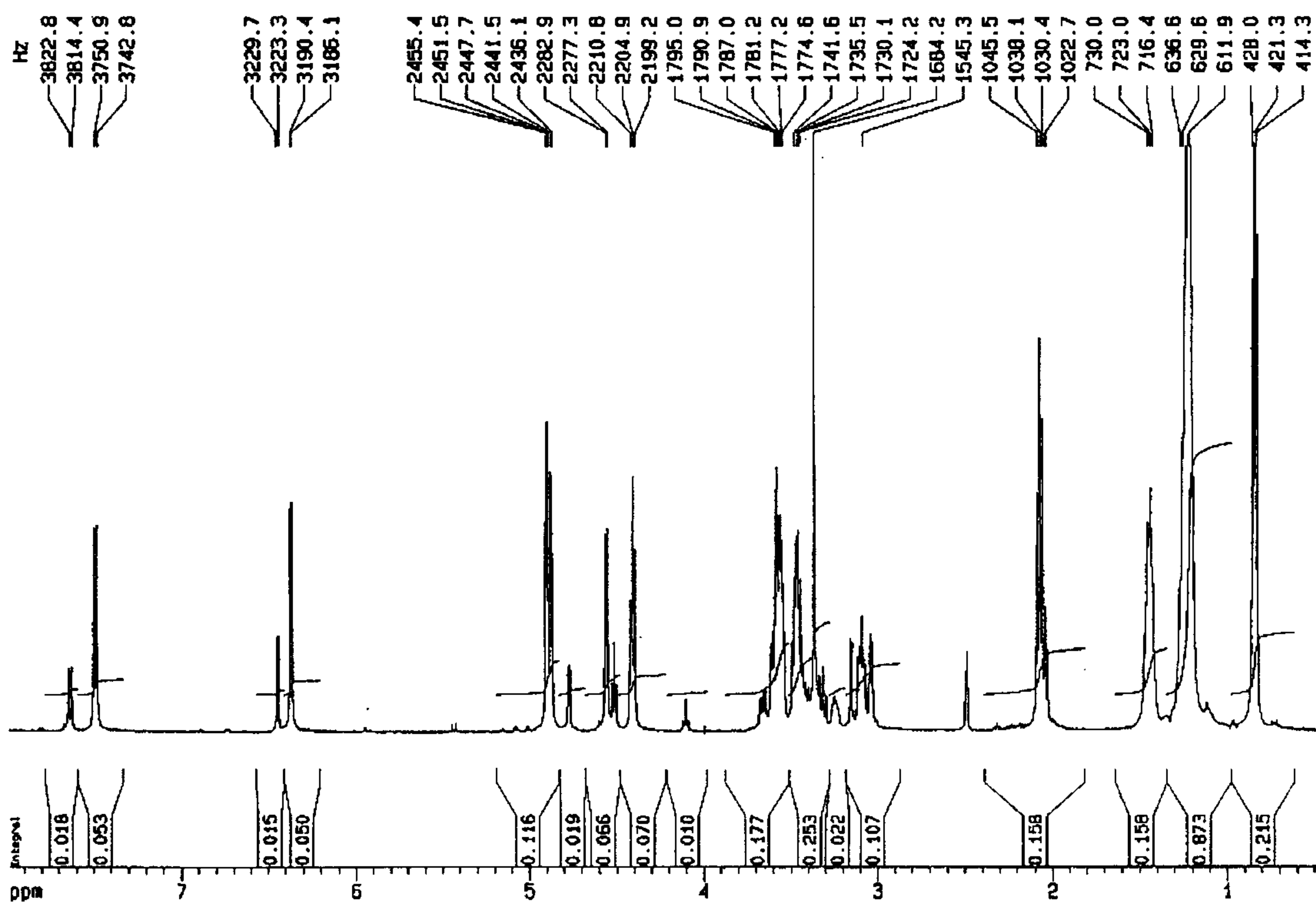


Fig. 4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of decanoyl glucosamine.

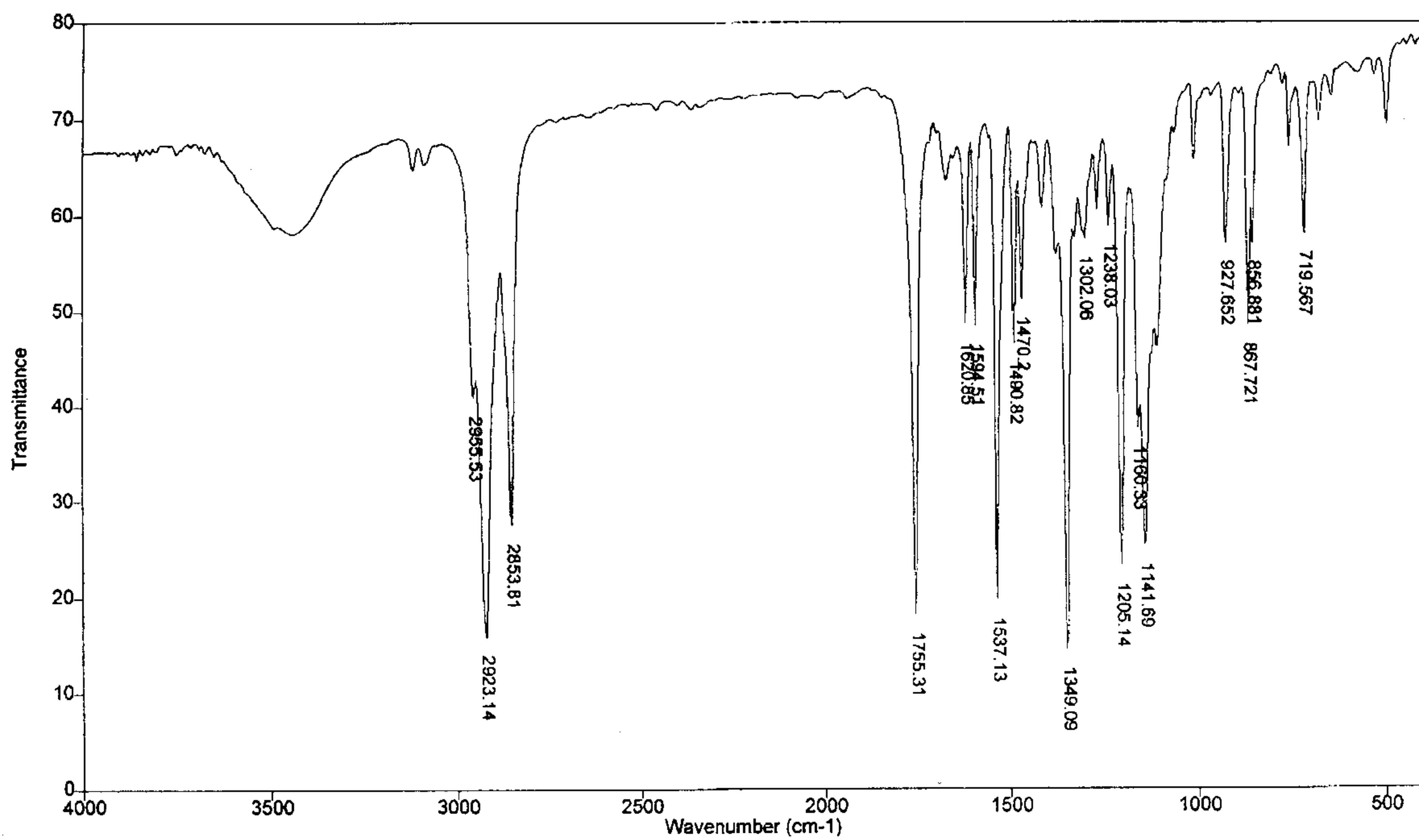


Fig. 6. IR spectrum of p-nitrophenyl laurate.

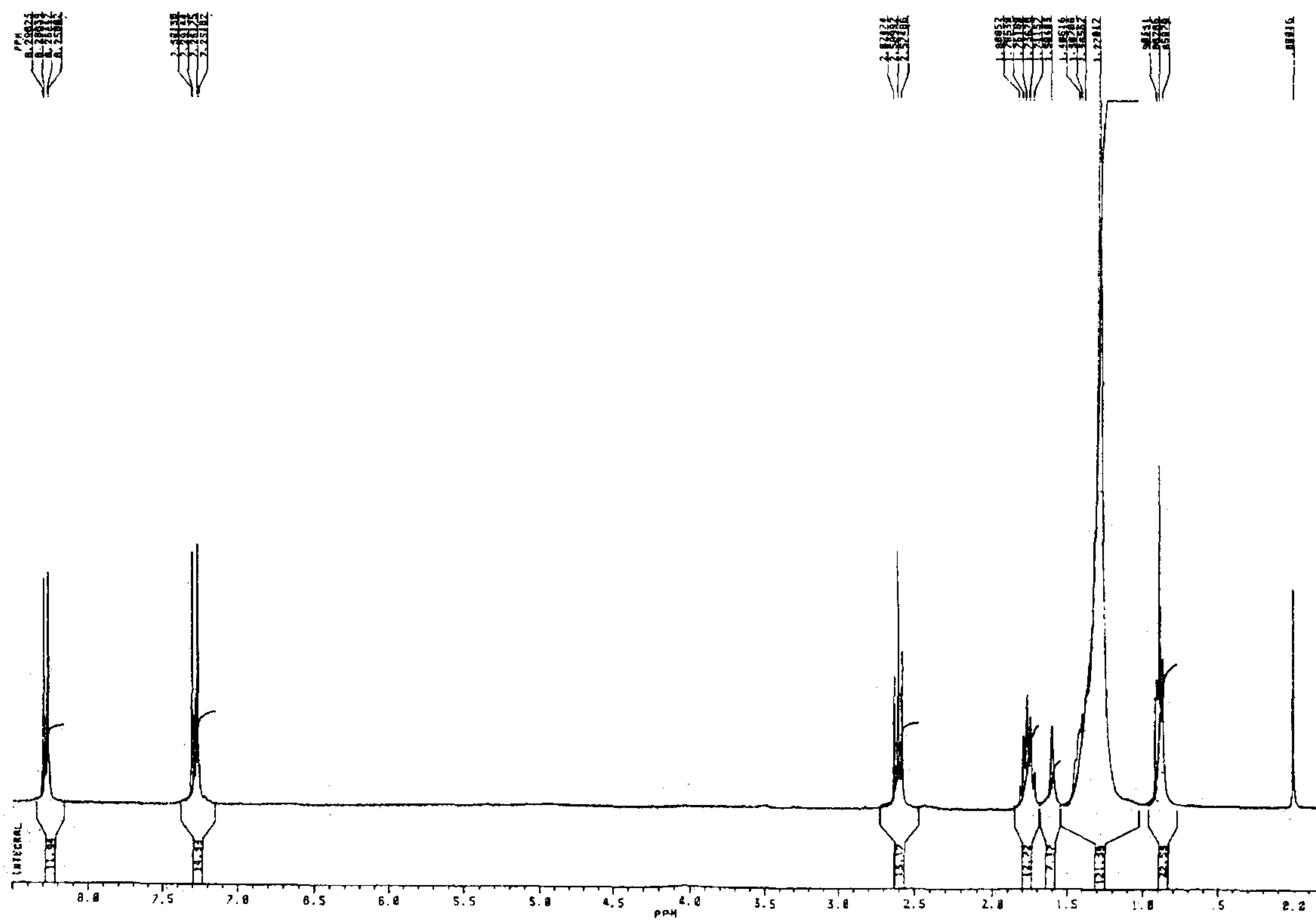


Fig. 7. <sup>1</sup>H NMR spectrum of p-nitrophenyl laurate.

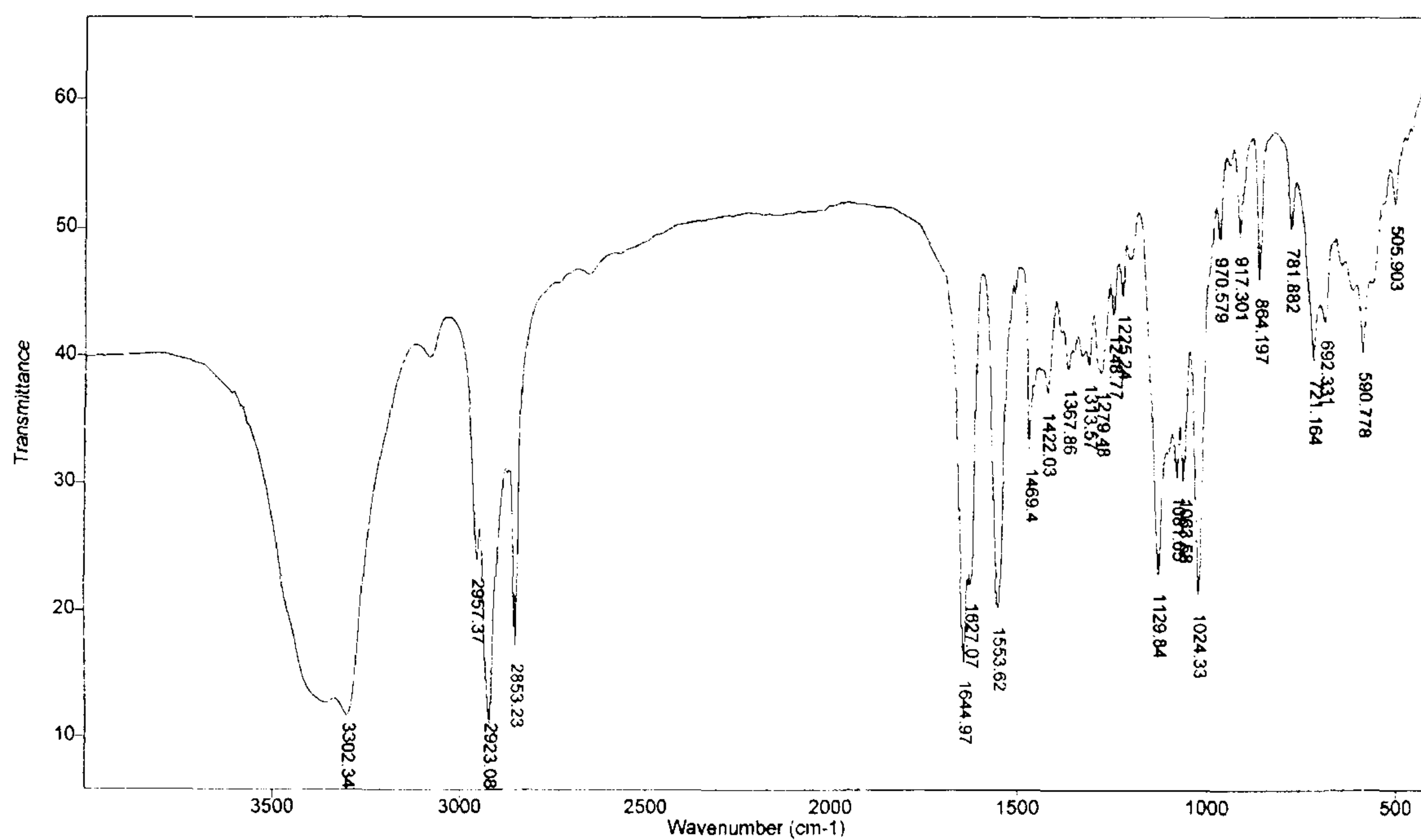


Fig. 8. IR spectrum of N-lauroyl glucosamine

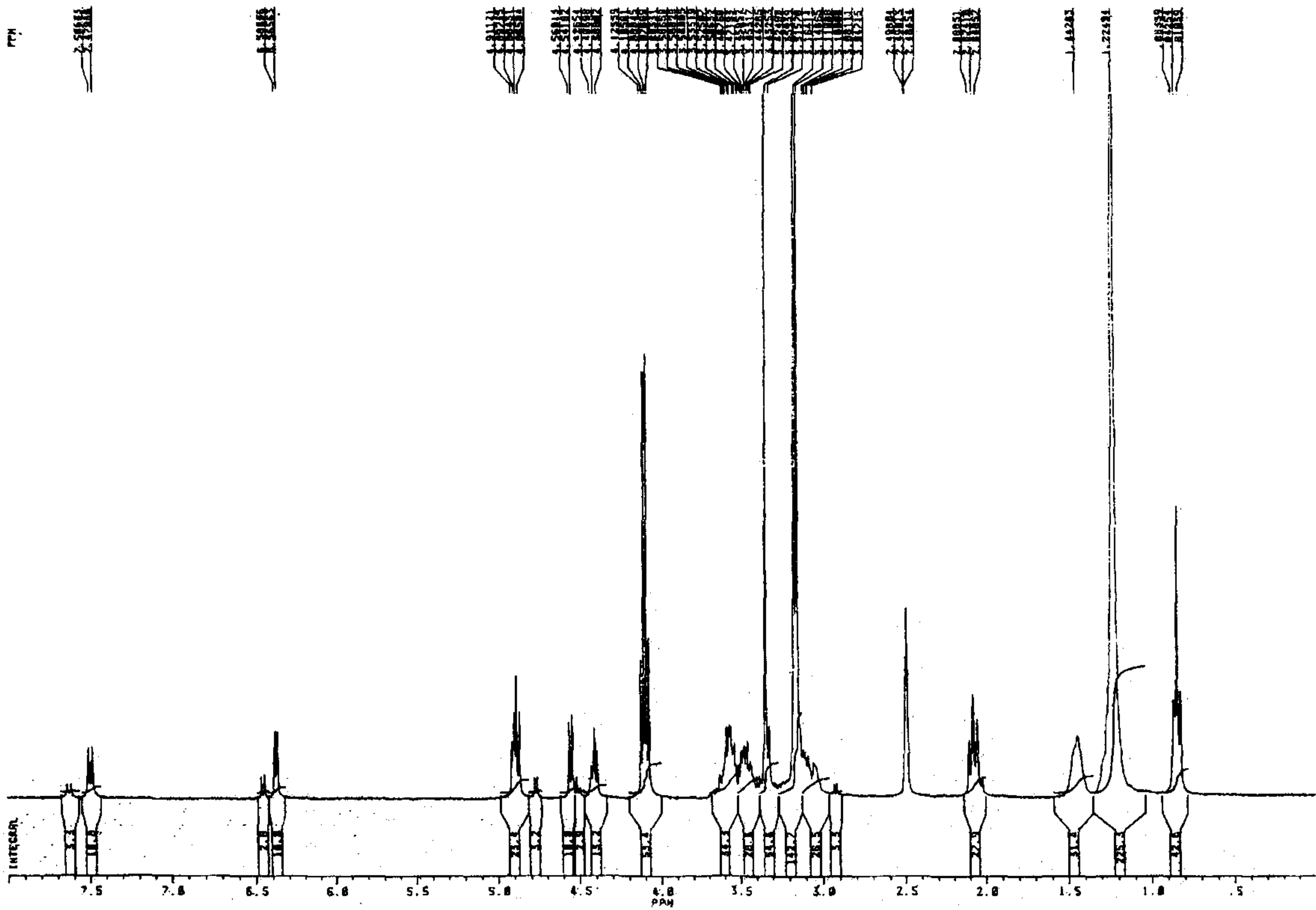


Fig. 9.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of N-lauroyl glucosamine.

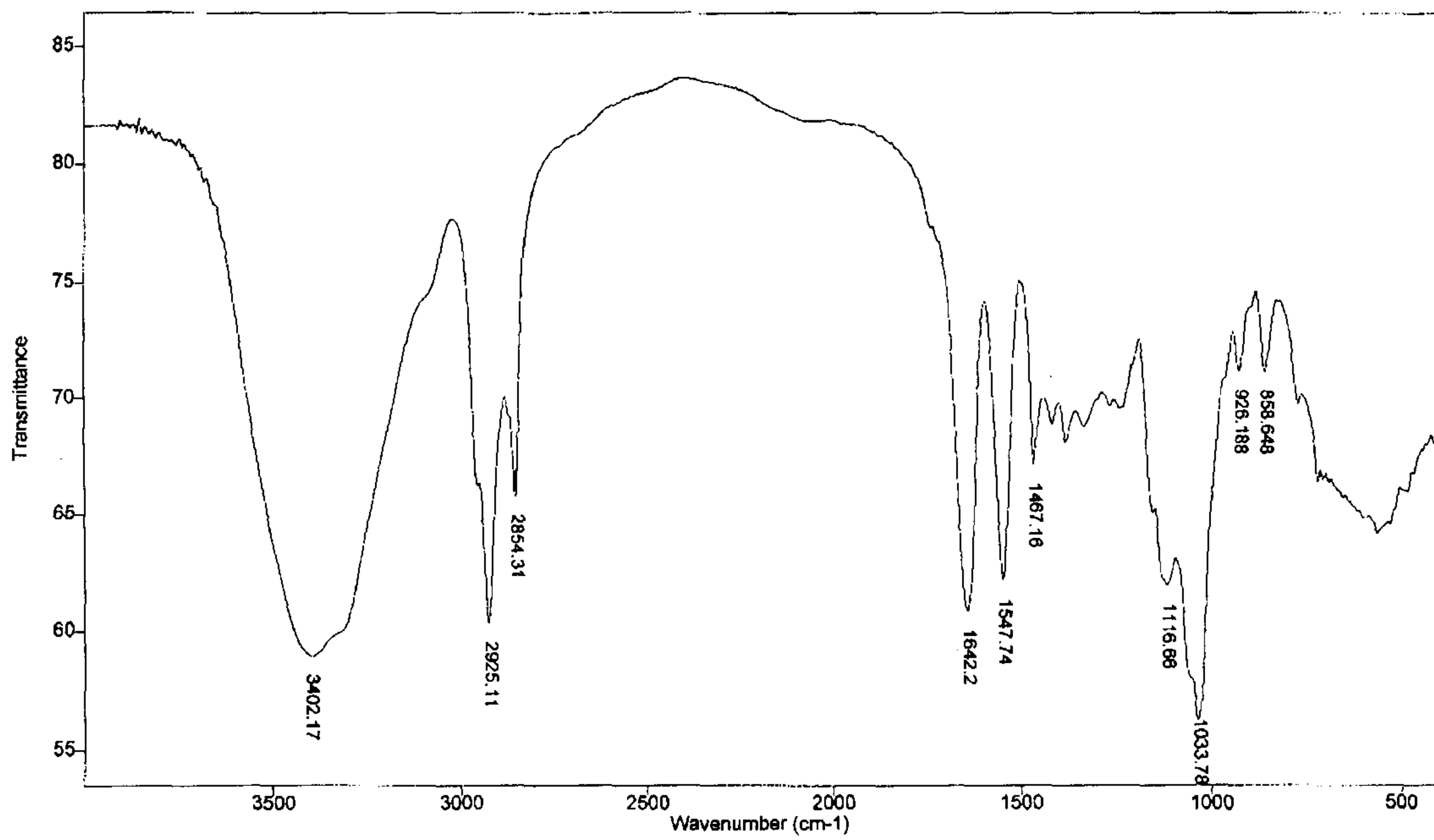


Fig. 10. IR spectrum of N-decanoyl glyceryl glucosamine.

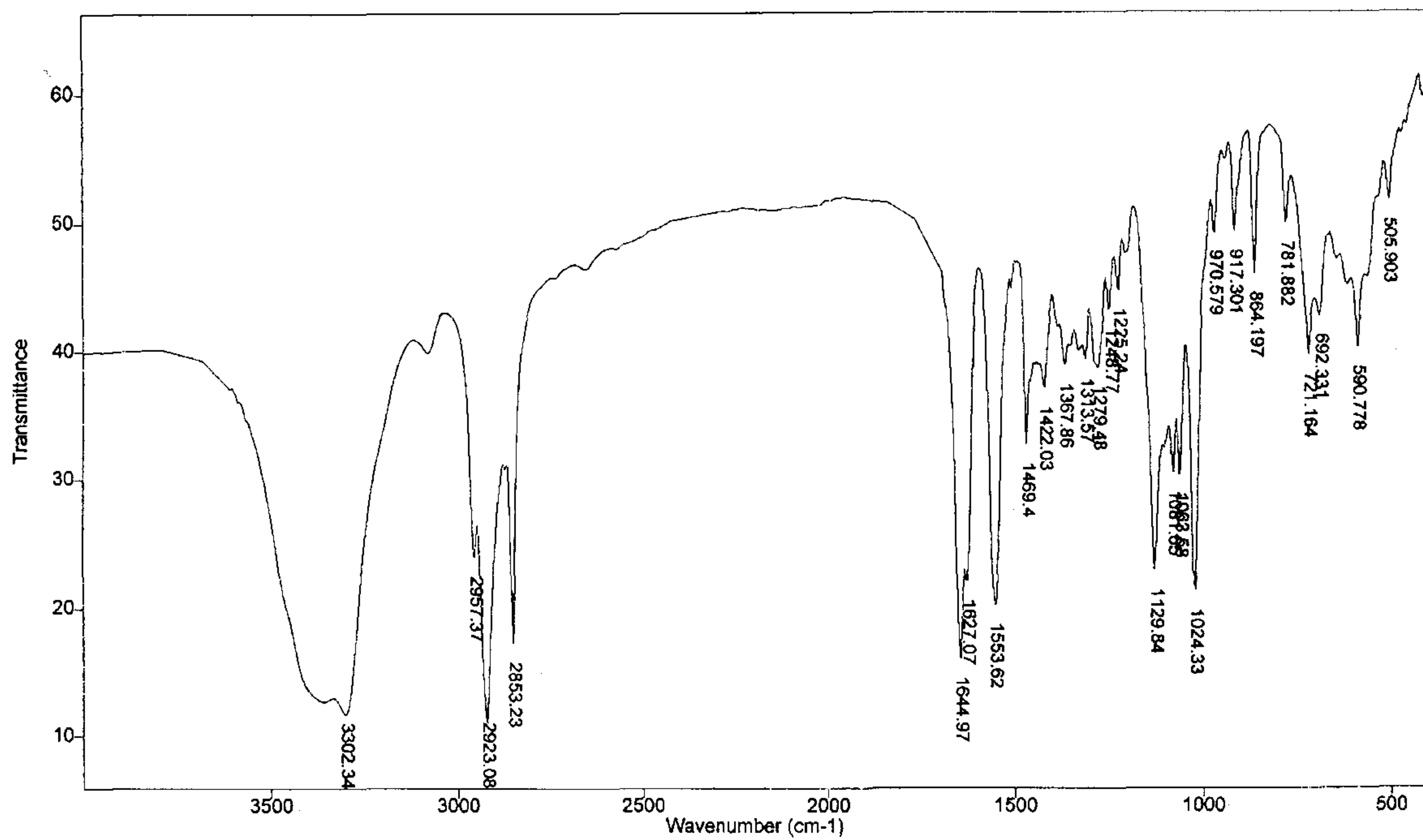


Fig. 11. IR spectrum of N-myristoyl glyceryl glucosamine.

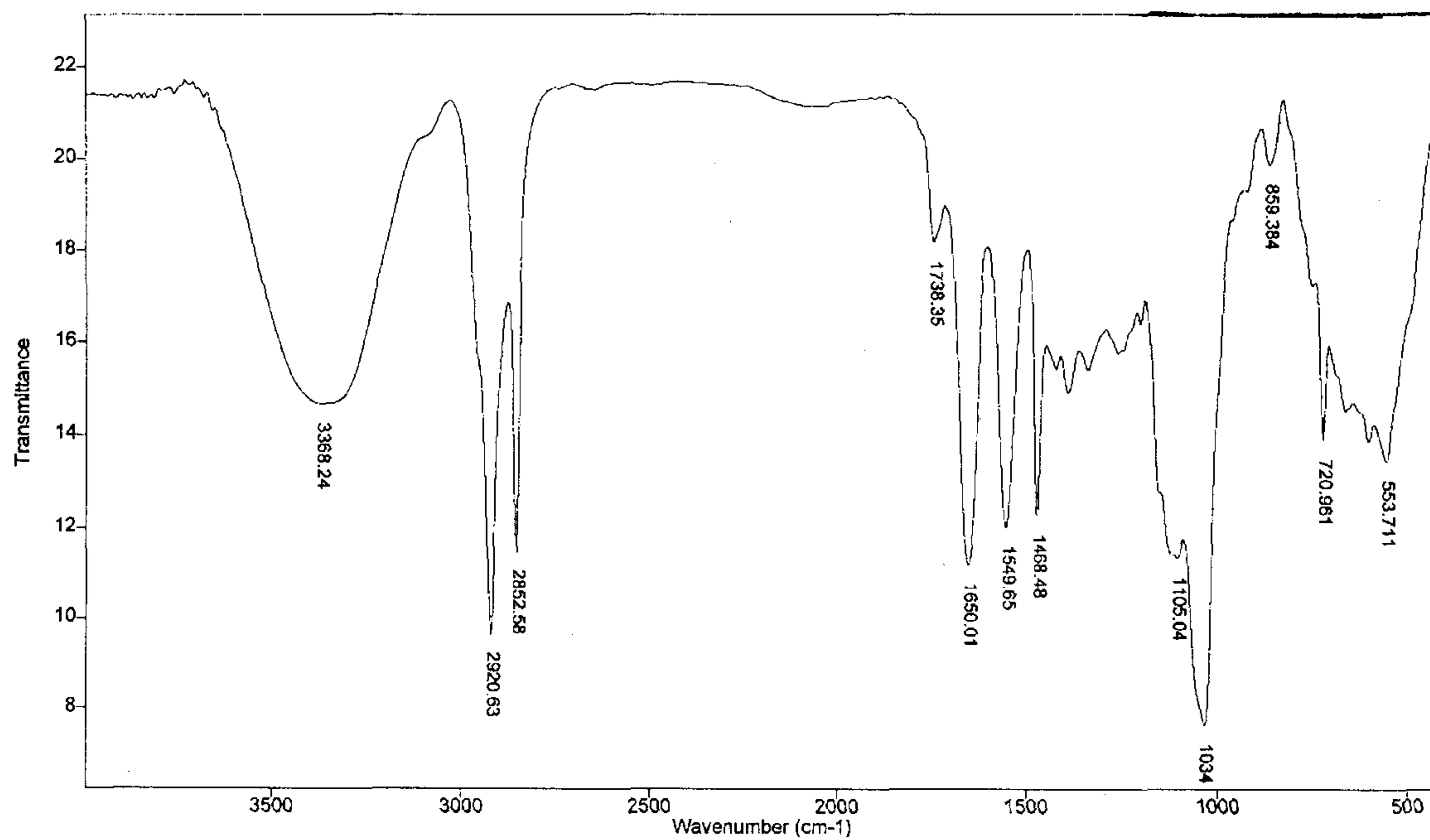


Fig. 12. IR spectrum of N-stearoyl glyceryl glucosamine.

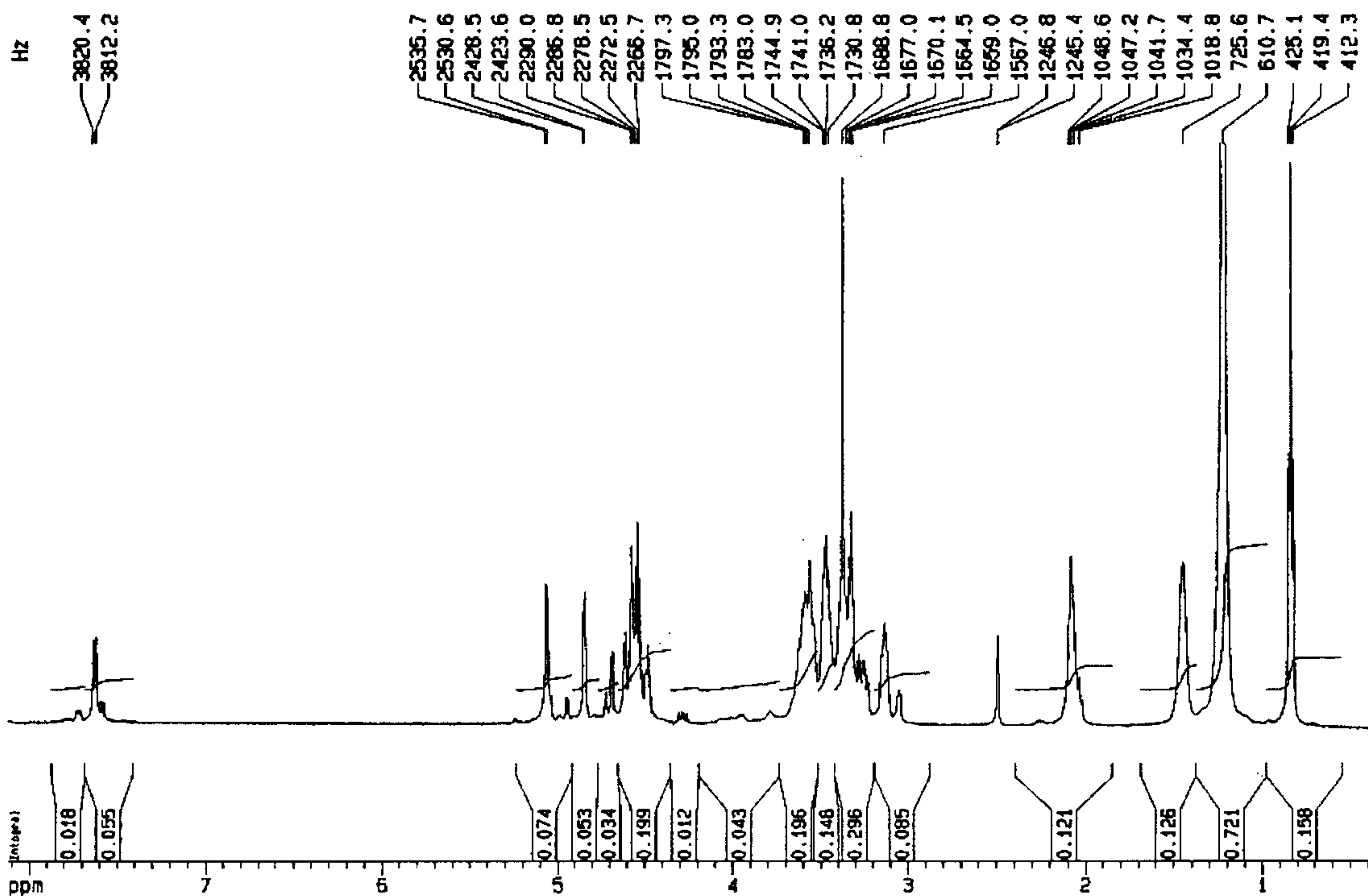


Fig. 13.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of N-decanoyl glyceryl glucosamine.

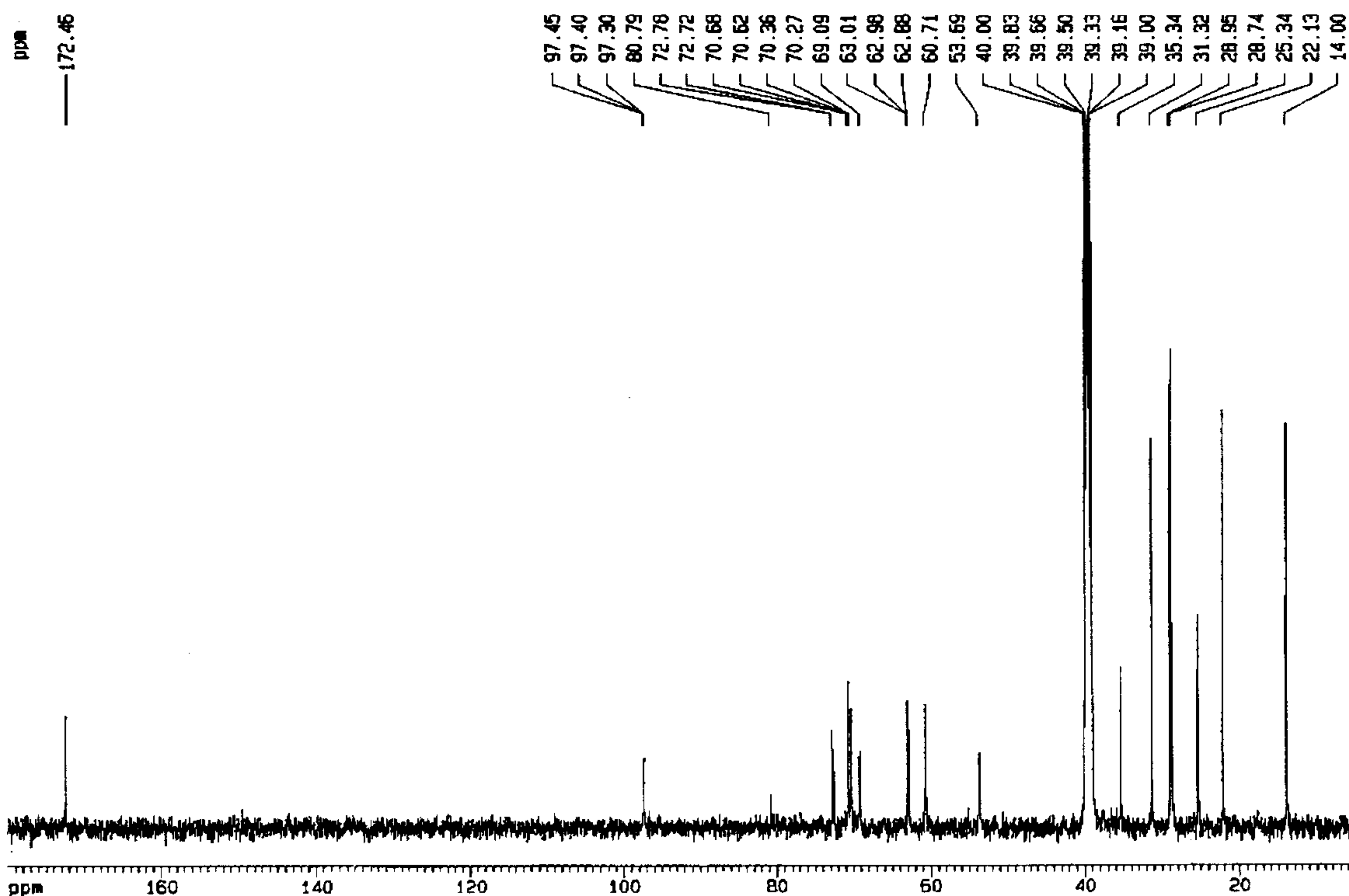


Fig. 14.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of N-decanoyl glyceryl glucosamine.

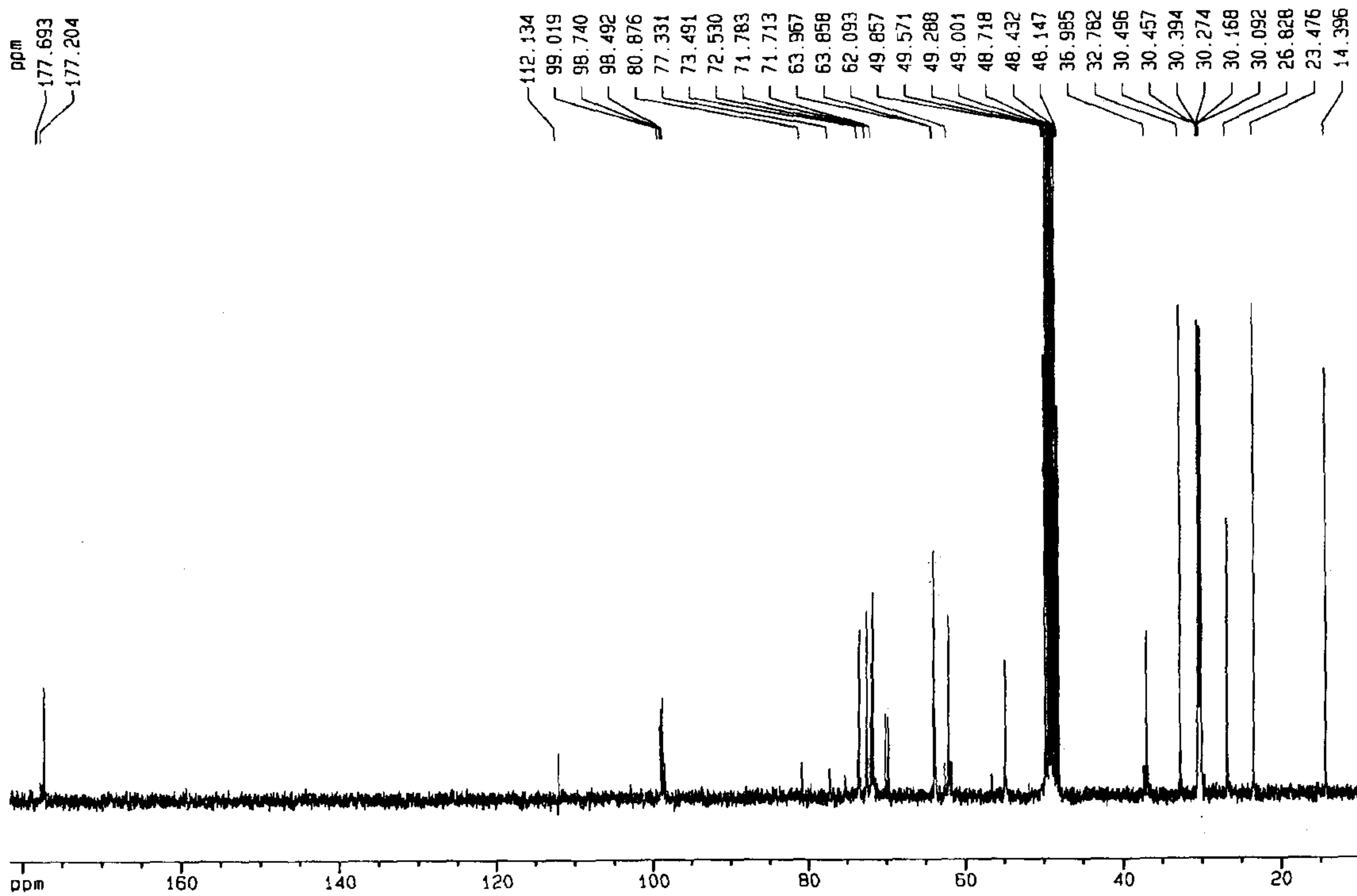


Fig. 15.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of N-lauroyl glyceryl glucosamine.

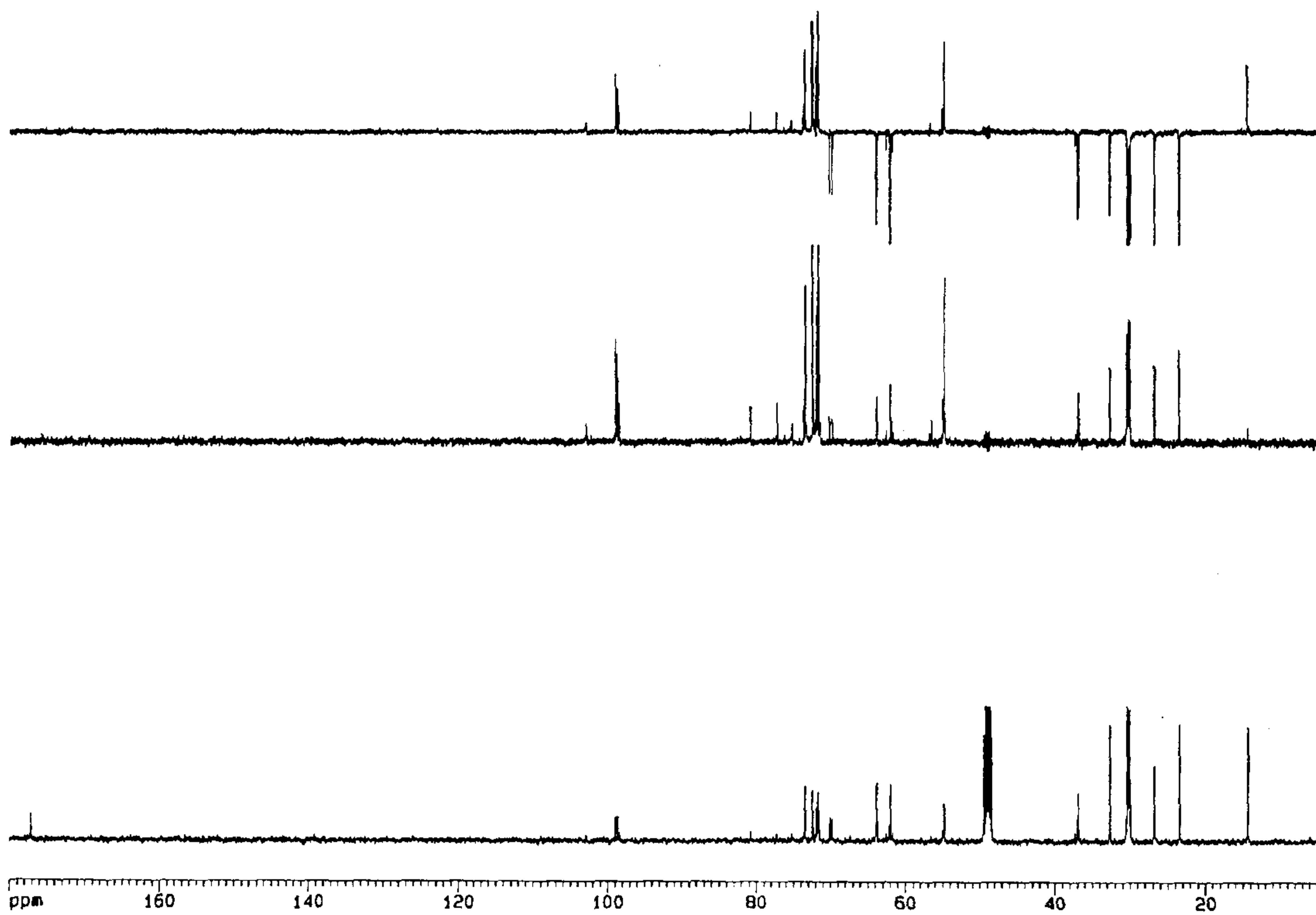


Fig. 16.  $^{13}\text{C}$  DEPT NMR spectrum of N-lauroyl glyceryl glucosamine.

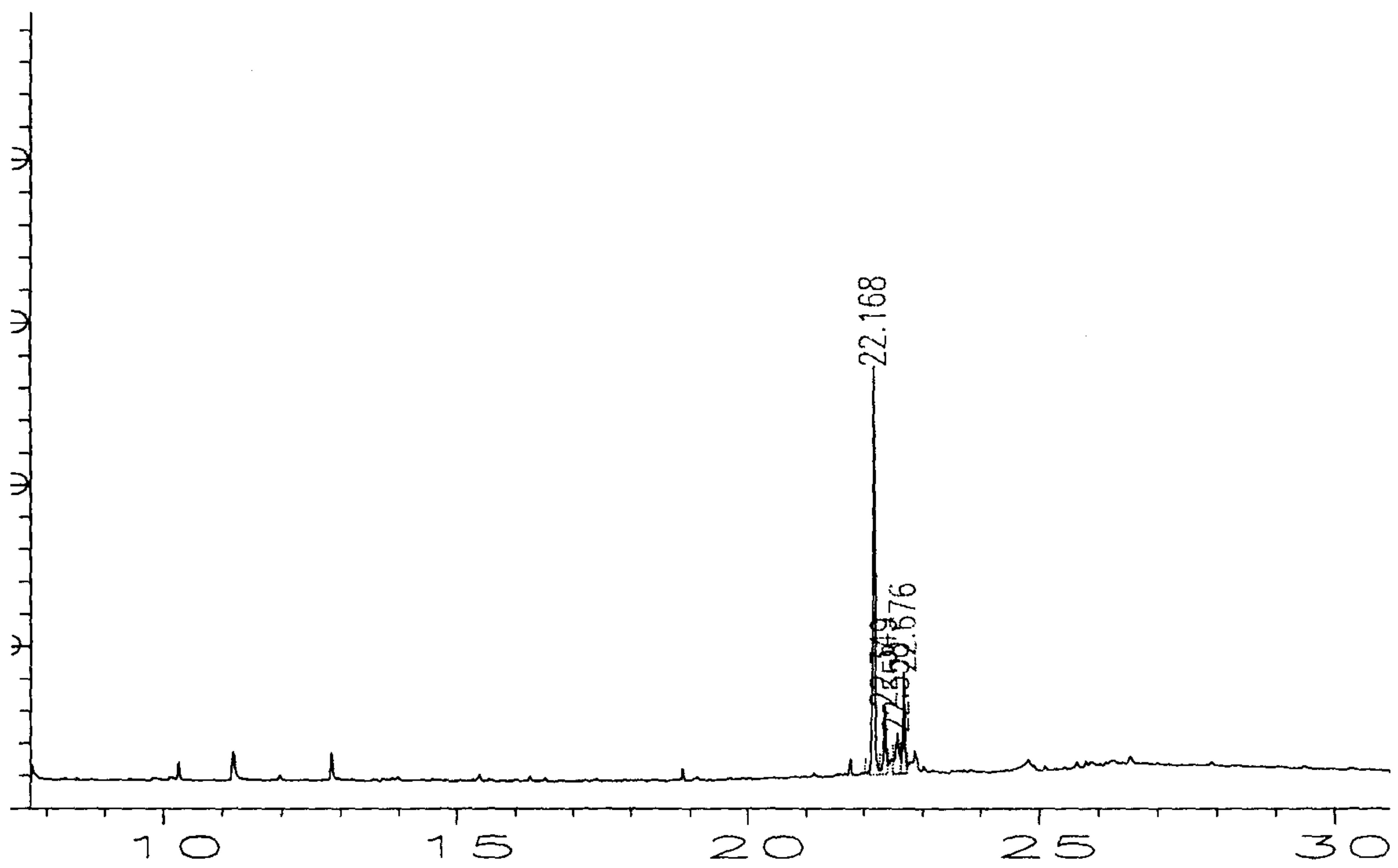


Fig. 18. GC chromatogram of glucosamine-dodecyl glycidyl ether adduct.

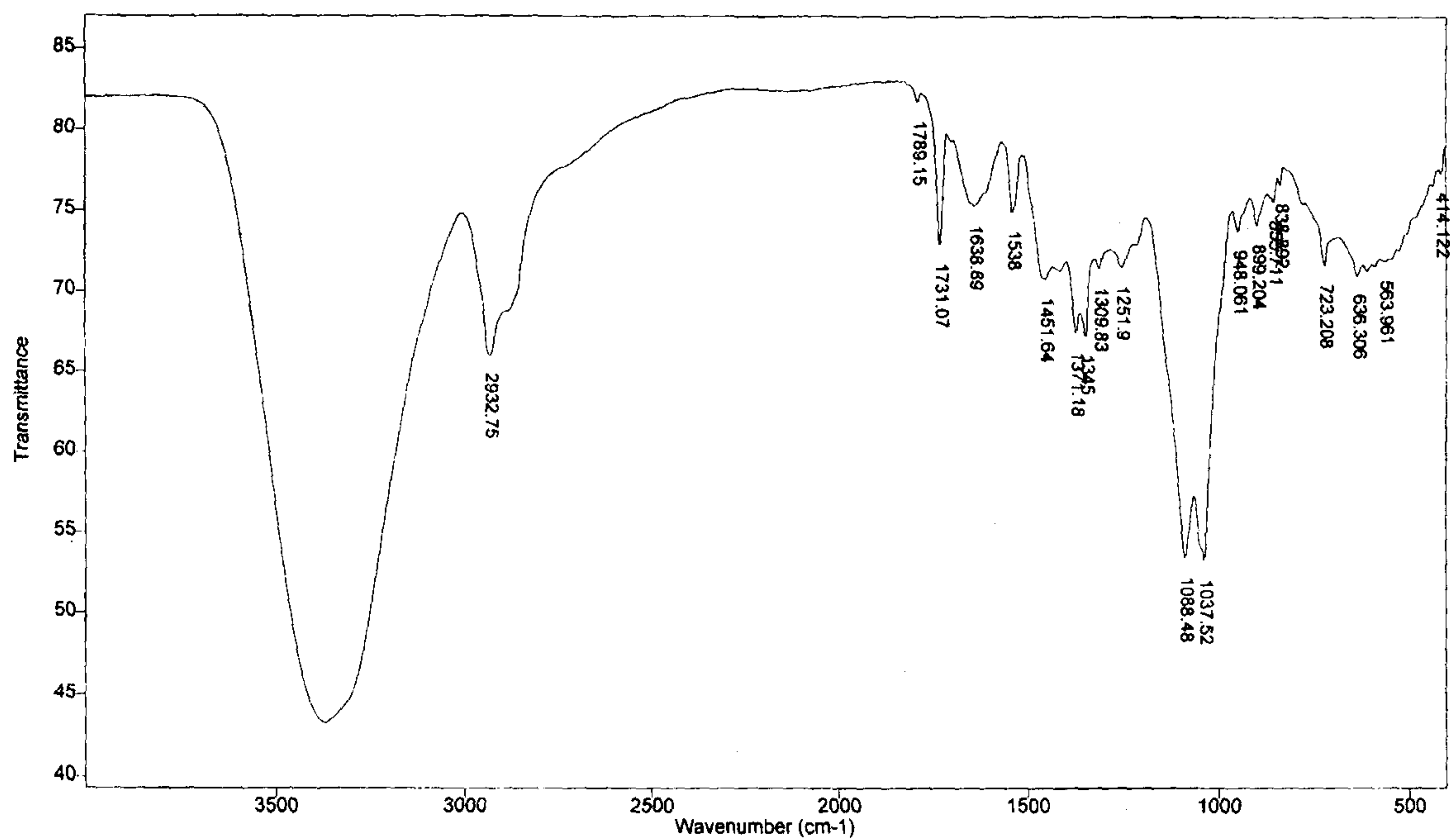


Fig. 19. IR spectrum of glucosamine-octyl glycidyl ether adduct.



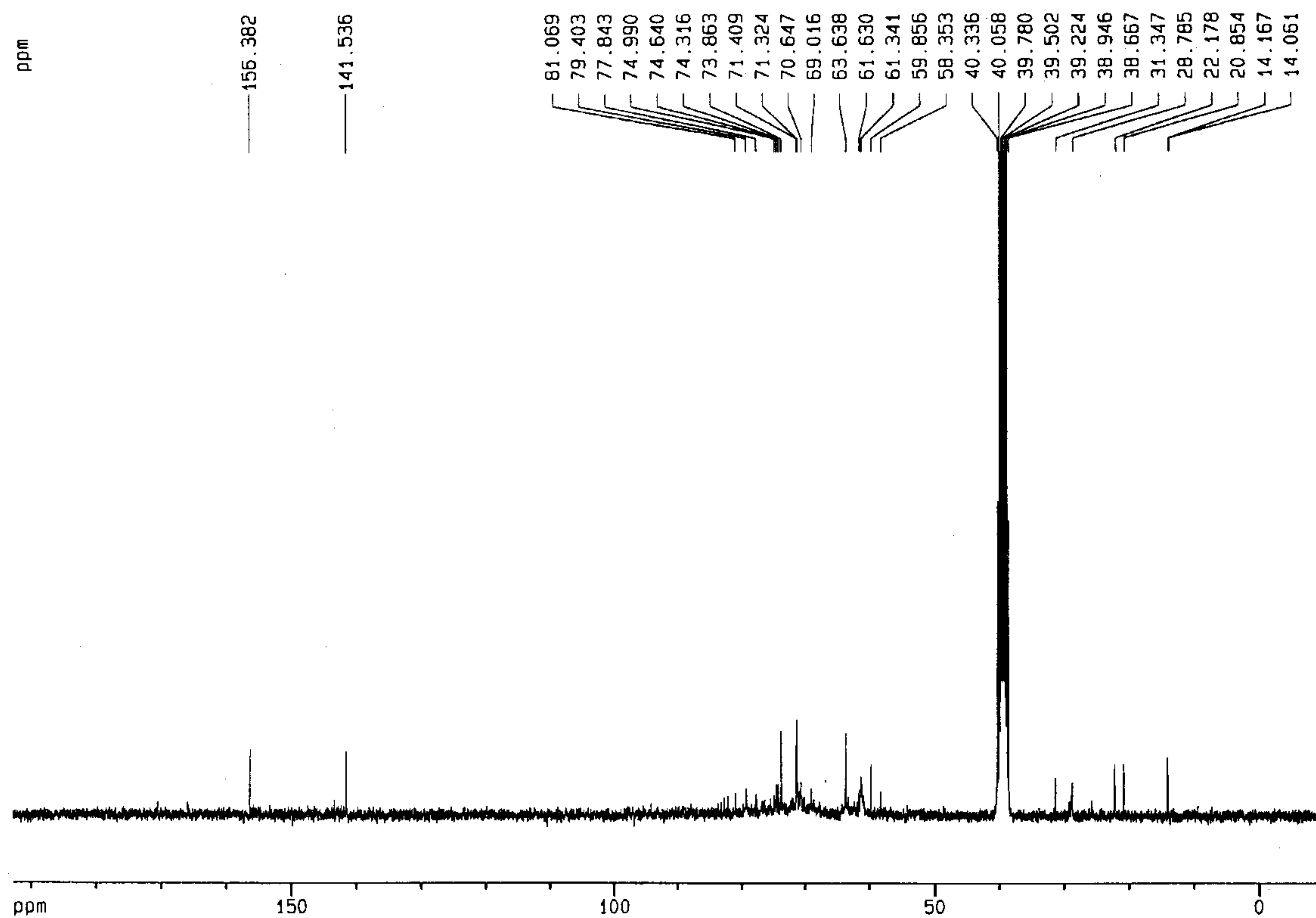


Fig. 20. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of glucosamine-octyl glycidyl ether adduct.

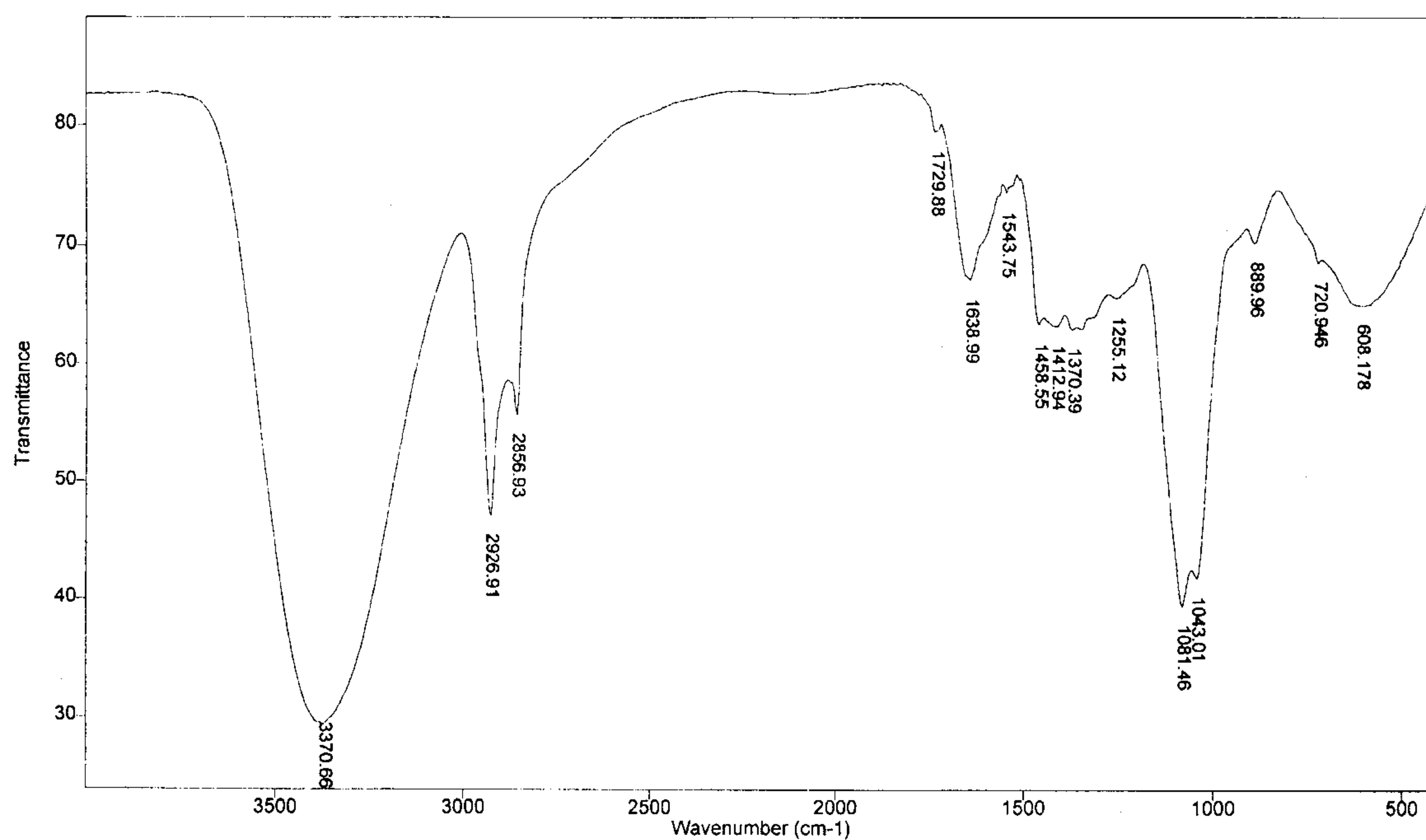


Fig. 21. IR spectrum of glucosamine-dodecyl glycidyl ether adduct.

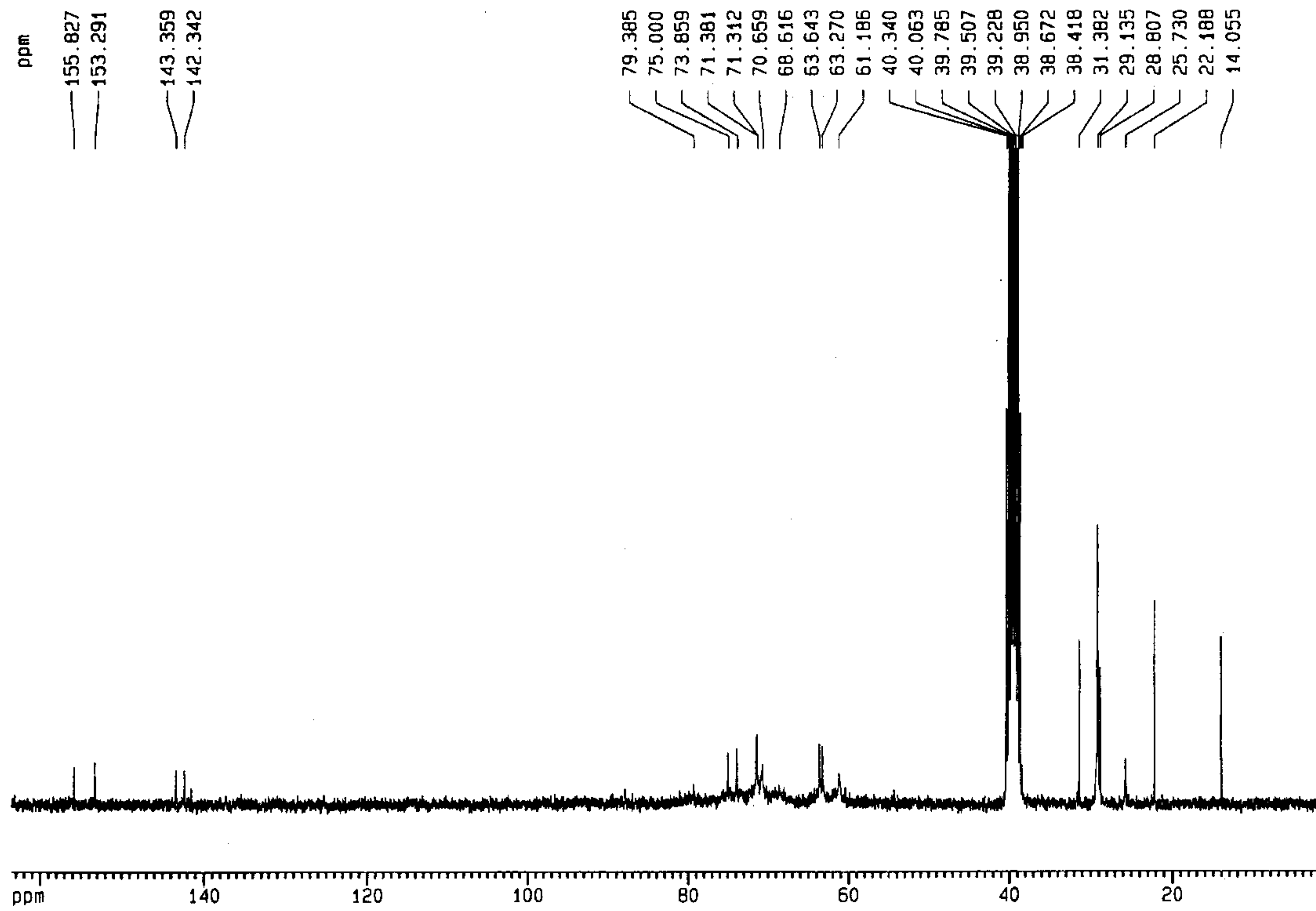


Fig. 22.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of glucosamine-dodecyl glycidyl ether adduct.

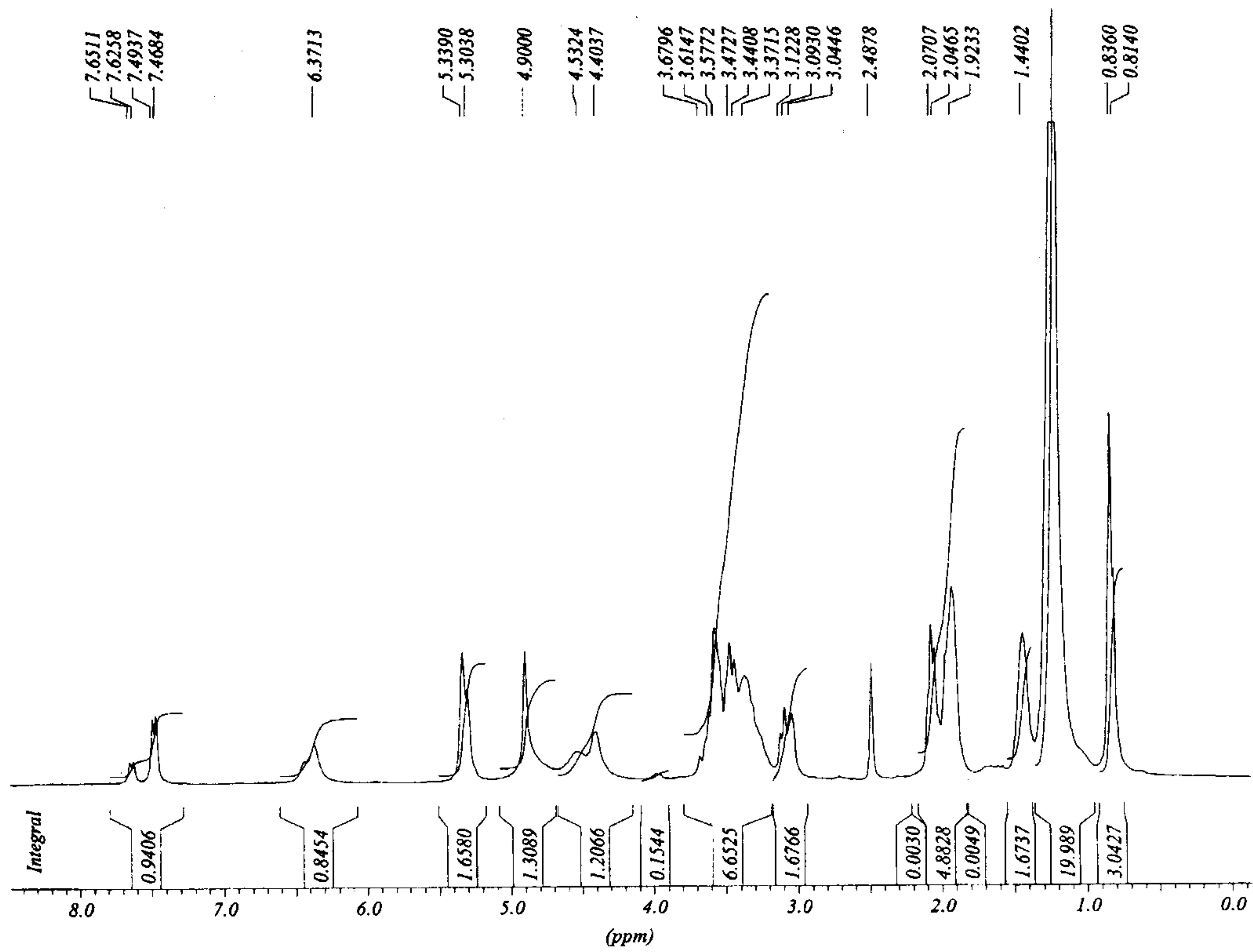


Fig. 24.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of oleyl glucosamine.

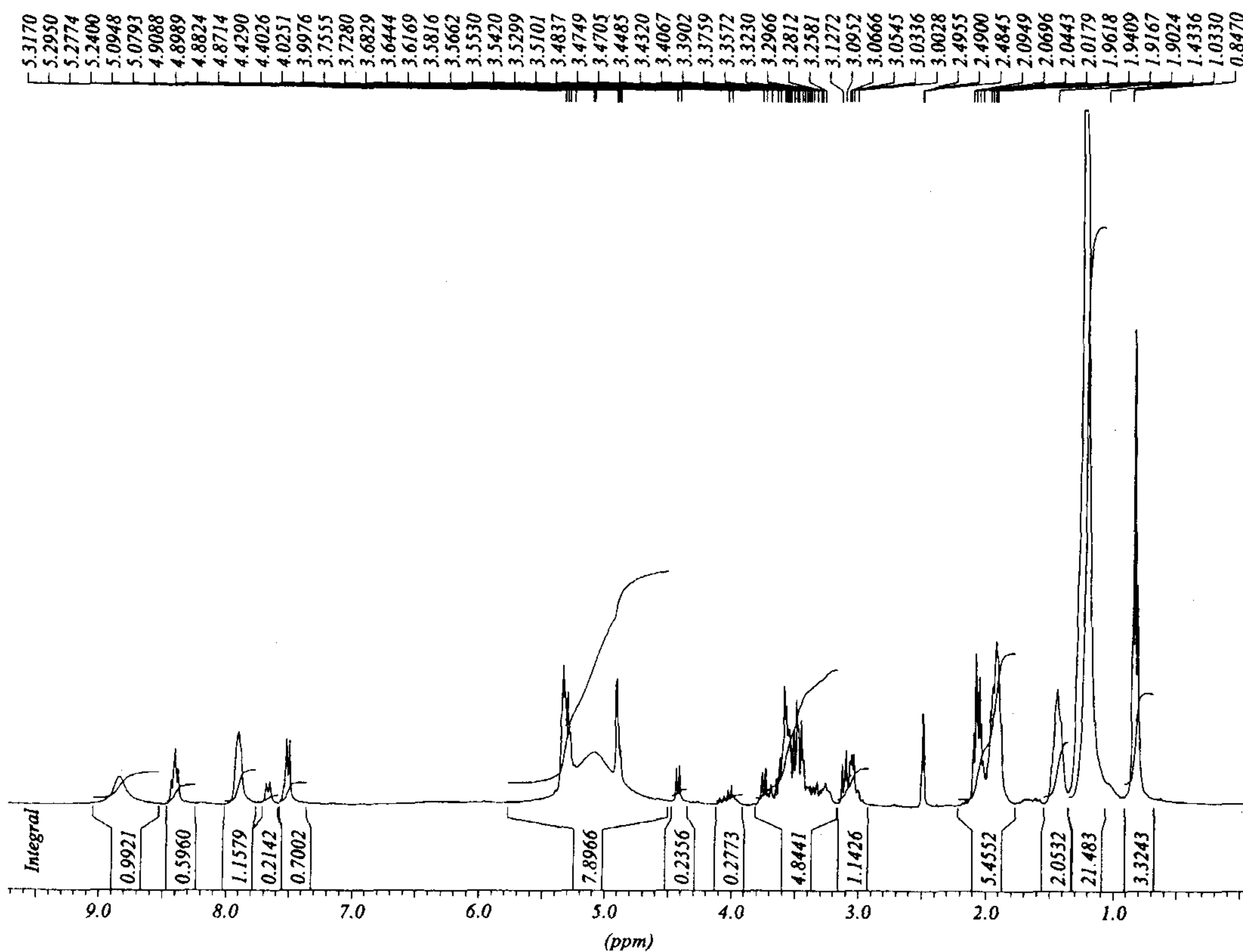


Fig. 25.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of sulfated oleyl glucosamine.

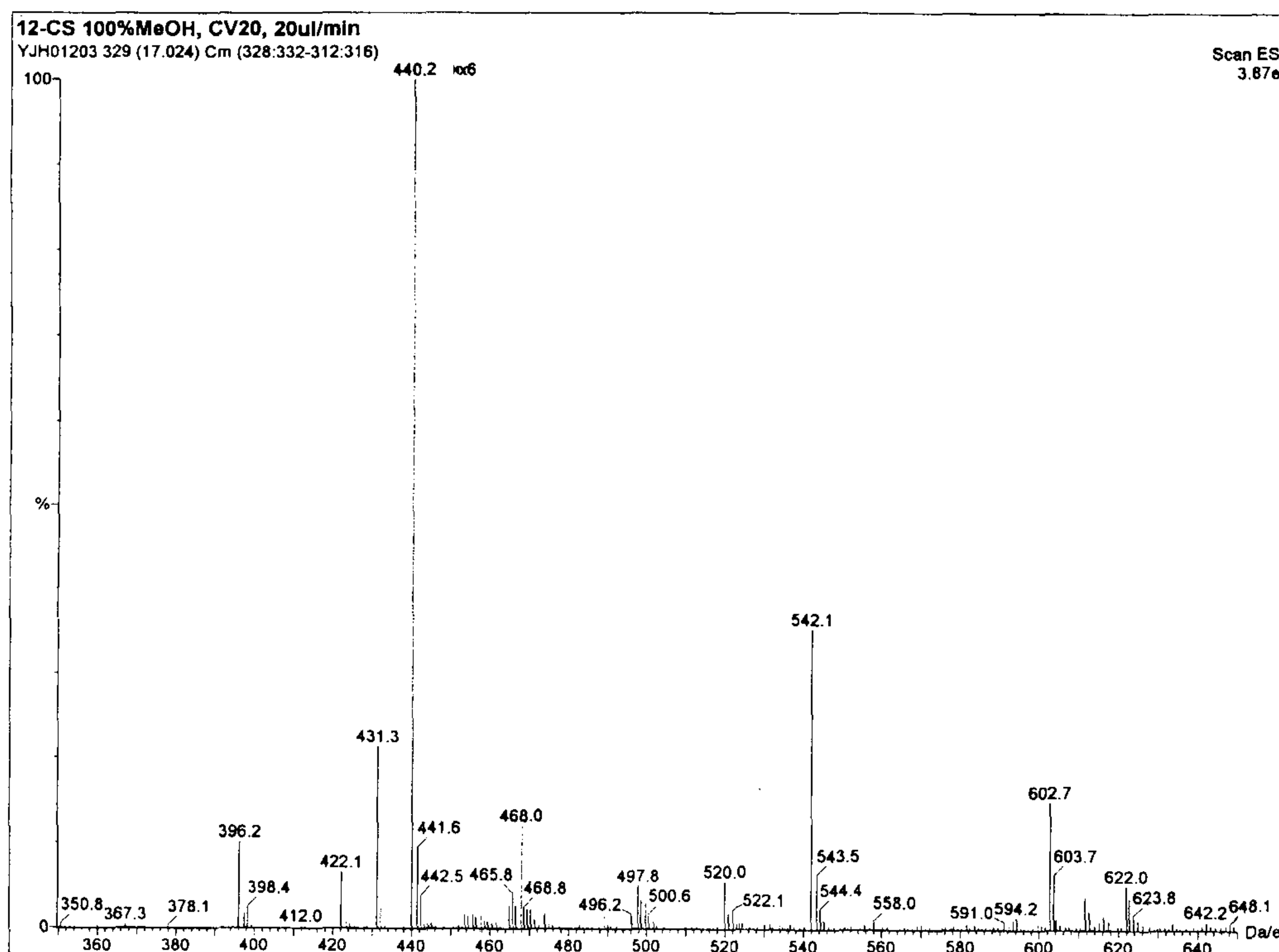


Fig. 26. Mass(ESI) spectrum of sulfated dodecanoyl glucosamine.

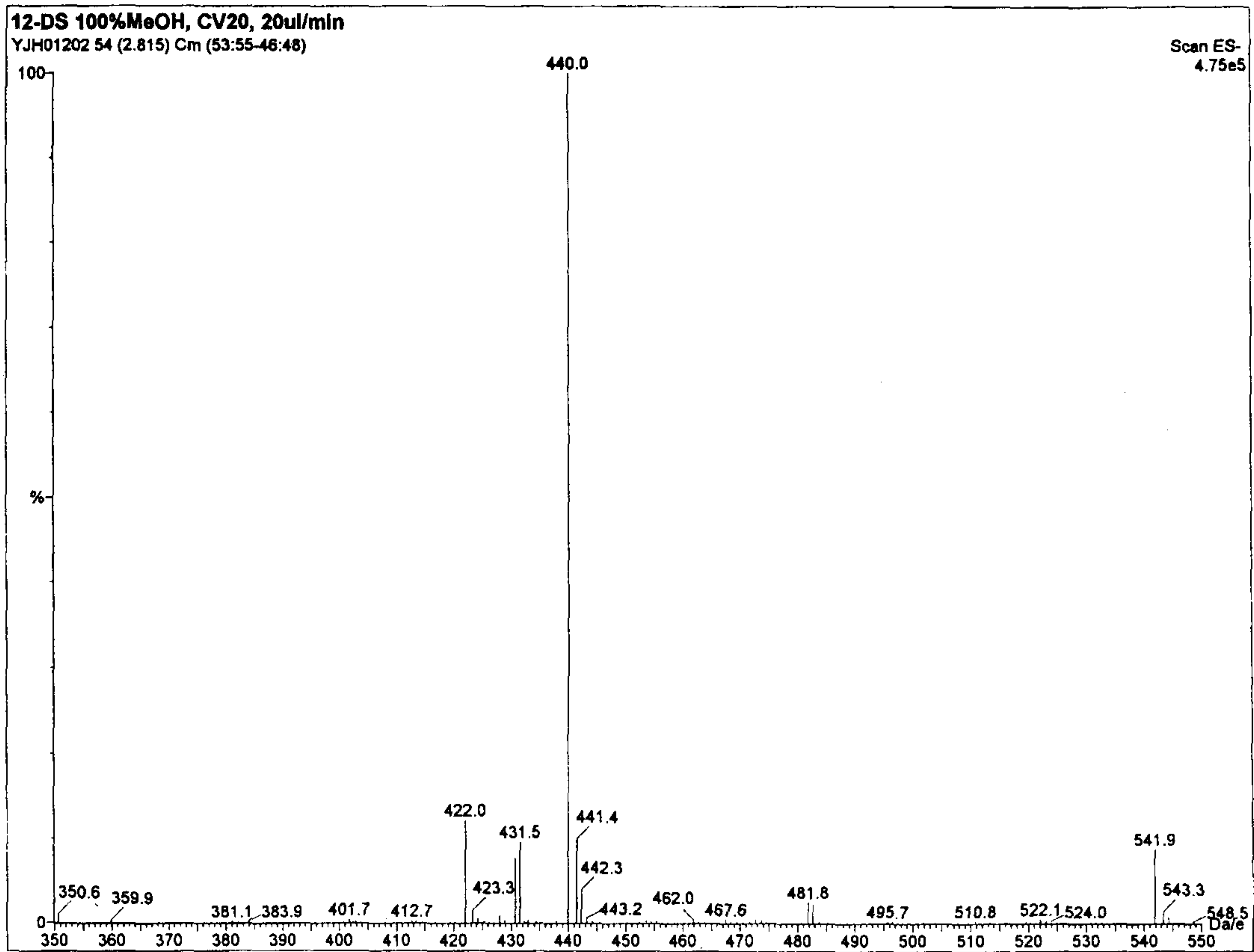


Fig. 27. Mass(ESI) spectrum of sulfated dodecanoyl glucosamine.

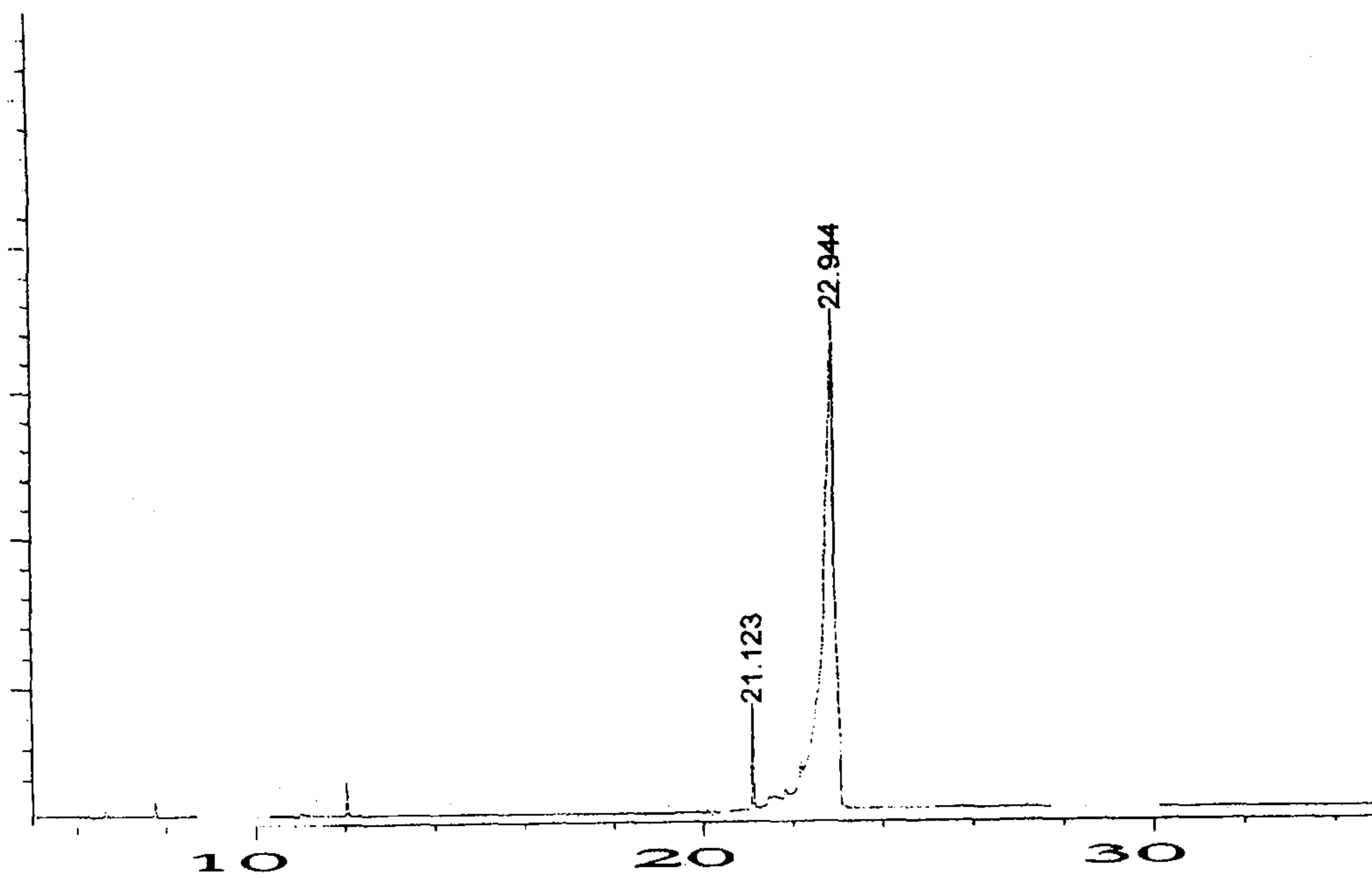


Fig. 28. GC chromatogram of decanoyl glucosamine.

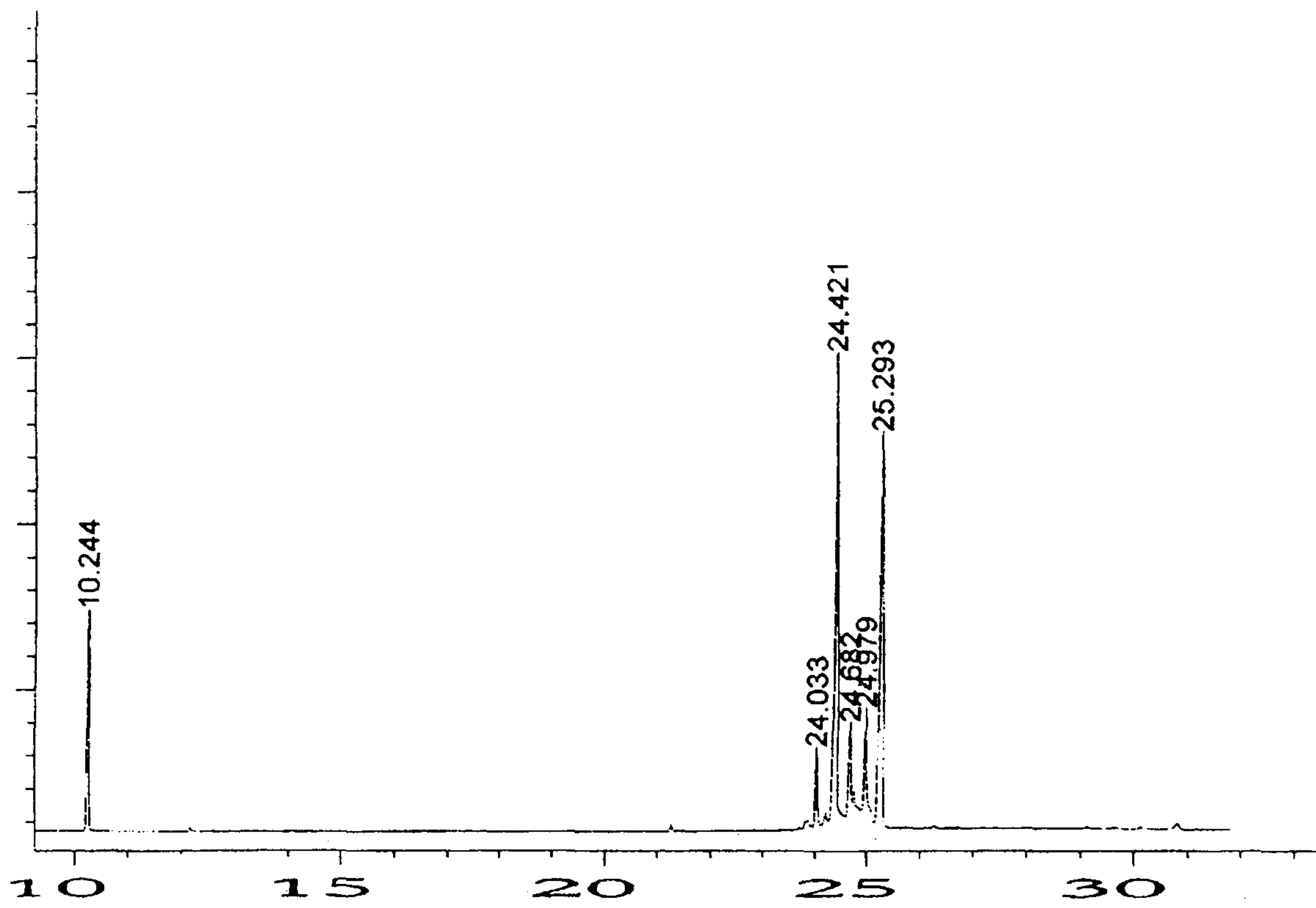


Fig. 29. GC chromatogram of decanoyl glucosamine-glycerol adduct.