

폴리글리세린지방산에스터의 최근 연구동향(제1보)

량문정[†]

배재대학교 정밀응용과학부

(2019년 12월 5일 접수: 2019년 12월 29일 수정: 2019년 12월 30일 채택)

Recent Trends in Research of Polyglycerin Fatty Acid Esters (Part 1)

Moon Jeong Rang[†]

Division of Fine Science and Engineering, Pai Chai University, Daejeon, Korea

(Received December 5, 2019; Revised December 29, 2019; Accepted December 30, 2019)

요약 : 폴리글리세린지방산에스터 비이온계면활성제는 식품 등에 오래전부터 사용해 왔으며 PEG계 비이온계면활성제의 안전성 문제에 대한 대안으로 제시되고 있다. 폴리글리세린지방산에스터 계면활성제는 친수기인 폴리글리세린과 친유기인 지방산을 결합시켜 합성된다. 친수기인 폴리글리세린은 글리세린, 글리시돌, 에피클로로히드린 등을 이용하여 중합되는 데 폴리글리세린 중합반응의 주요 이슈는 분기·환상형태가 아닌 직쇄형태의 폴리글리세린의 함량을 높이고 중합도의 분포를 좁히는 것이다. 친수기인 폴리글리세린에 지방산계 친유기를 결합시키는 방법에는 에스터화 반응 등의 화학적 합성법과 지방분해효소를 이용한 효소 합성법이 있다. 폴리글리세린지방산에스터 합성의 주요 이슈는 에스터화정도를 조절하면서 반응수율을 높이고 부반응을 억제하는 것이다.

주제어 : 글리세린, 글리세롤, 폴리글리세린, 폴리글리세롤, 폴리글리세린지방산에스터, 폴리글리세롤지방산에스터, 계면활성제 합성

Abstract : Polyglycerol fatty acid ester nonionic surfactants have been used for a long time in foods and have been suggested as an alternative to the safety problems of PEG based nonionic surfactants. The polyglycerol fatty acid ester surfactants are synthesized by combining a hydrophilic polyglycerin and a lipophilic fatty acid. The hydrophilic polyglycerin is polymerized using glycerin, glycidol, epichlorohydrin, etc. The main issues of the polyglycerol polymerization reaction are to increase the content of the polyglycerol in the form of linear rather than branched or cyclic forms and to narrow the distribution of the degree of polymerization. The method of binding a lipophilic fatty acid group to a hydrophilic polyglycerin includes chemical synthesis such as esterification reaction and enzyme

[†]Corresponding author

(E-mail: mjrang@pcu.ac.kr, mjrang54@daum.net)

synthesis using lipase enzyme. The main issues of polyglycerin fatty acid ester synthesis are to increase the yield and to control the degree of esterification while reducing side reactions.

Keywords : Glycerin, Glycerol, Polyglycerin, Polyglycerol, Polyglycerin Fatty Acid Ester, Polyglycerol Fatty Acid Ester, Surfactant Synthesis

1. 서론

계면활성제는 한 분자 내에 물과 친화성을 가진 친수기와 오일과 친화성을 가진 친유기(소수기)를 모두 가진 화합물로서 양친매성 특성으로 인하여 계면활성제 분자는 물과 오일의 계면에서 친수기는 물 방향으로 친유기는 오일 방향으로 자발적으로 일정한 방향성 배열을 하게 되고, 계면에 배열된 계면활성제는 계면장력 등의 계면의 물성을 현저하게 변화시킨다. 그리고 계면활성제는 물 등의 용매에서 자발적으로 마이셀, 라멜라 리퀴드 크리스탈 등의 자기 회합체를 형성한다 [1]. 이러한 계면활성 특성으로 인하여 계면활성제는 유화, 분산, 가용화, 습윤, 기포, 세정, 정전기 방지, 살균 등의 다양한 기능을 발휘함에 따라 가정용 및 산업용 세정제, 화장품, 식품, 의약품, 섬유처리제, 페인트, 농약, 제지, 윤활유, 플라스틱, 고분자중합제 등 광범위한 산업에 활용되고 있다[1].

계면활성제는 친수기와 친유기의 조합으로 이루어져 있어 어떤 종류의 친수기와 친유기를 조합하는가에 따라 매우 다양한 화학구조를 가진 계면활성제들이 자연계에 존재하거나 합성에 의해 만들어진다. 통상 소수기·친유기는 주로 긴 사슬형태의 탄화수소(-CH₂-)계로 구성되고 친수기는 물과 이온-쌍극자 상호작용을 하는 이온성(음이온, 양이온, 양쪽성) 그룹 또는 물과 수소결합을 하는 비이온성 그룹으로 구성된다[2]. 친수기로서 sulfate(-OSO₃⁻), carboxylate(-COO⁻), quaternary ammonium(-N⁺) 같은 이온성 그룹은 물과 강력한 상호작용을 나타내어 계면활성이 높은 경향이 있으나, 이온성을 가진 친수기 그룹이 생체조직과 장기간 접촉 시 정전기적 상호작용(인력)으로 인해 생체조직에 안전성 문제가 우려된다. 따라서 식품, 화장품, 의약품 등 인체에 적용하는 제품에 계면활성제를 사용하는 경우에는 대개 비이온성 친수기를 가진 계면활성제를 우선적으로 활용하는 경향이 있다[3].

비이온성 친수기를 가진 대표적인 계면활성제

는 친수기가 에틸렌옥사이드(ethylene oxide, -CH₂CH₂O-)의 중합체인 폴리옥시에틸렌(polyoxyethylene · POE)계 또는 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol · PEG)계 라고 불리는 비이온계면활성제이다. 단순히 에틸렌옥사이드의 중합도를 변화시킴에 따라 다양한 친수성 정도(HLB값)를 가진 비이온계면활성제들을 제조할 수 있어 그 응용분야는 세정제, 화장품, 식품, 의약품 등에 활발하게 사용되어 왔다. 하지만 에틸렌옥사이드의 안전성 문제, PEG(POE)계 계면활성제의 합성공정인 에톡시레이션(ethoxylation) 공정 중 생성되는 1,4-dioxane의 안전성 문제, 그리고 PEG(POE)계 계면활성제가 비록 비이온성이지만 장기간 사용 시 인체에 대한 안전성, 친화성 문제가 제기되고 있다. 특히 계면활성제의 인체 적용 시 특별한 주의가 요구되는 있는 화장품, 식품 등 분야에서 PEG(POE)계 비이온계면활성제의 안전성 문제는 지속적으로 제기되고 있다[4,5,6].

PEG(POE)계 비이온계면활성제의 안전성 문제에 대응하여 대안으로 제안된 비이온계면활성제가 글리세린(글리세롤) 중합체를 친수기로 사용한 폴리글리세린계 비이온계면활성제이다. 식물성 또는 동물성 유지(triglyceride)를 가수분해 시키면 글리세린과 지방산이 생성되는 데 이들 혼합물로부터 글리세린만을 분리할 수 있다. 석유분해 산물인 에틸렌옥사이드보다는 재생산 가능한(renewable) 자원인 식물성·동물성 유지 유래의 글리세린은 인체 친화성이 높고 지속 가능성과 자연 친화성 관점에서 매우 우수한 친수기이다.

또한 폴리글리세린(폴리글리세롤)은 폴리에틸렌글리콜(PEG) 대신에 사용할 수 있으며, 폴리글리세린계 비이온계면활성제의 일부는 오래전부터 식품에 유화제 등으로 사용해 왔기 때문에 인체 안전성에 대해서는 검증이 된 계면활성제이다[7].

또한 PEG(POE)계 비이온계면활성제와는 달리, 폴리글리세린계 비이온 계면활성제는 수화력(친수성)이 강하기 때문에 온도, 염(salt), 다가 알코올 등 공존물질의 영향을 받기 어려운 특성을 가

지고 있어 다양한 제형에 사용이 용이한 장점이 있다[8]. 예를 들면 PEG(POE)계 비이온계면활성제의 수용액은 온도가 상승하면 에틸렌옥사이드의 친수성이 감소하고 따라서 물에 대한 용해도가 감소하면서 clouding 현상이 발생하지만, 폴리글리세린 비이온 계면활성제의 수용액은 온도 상승 시에도 용해도 감소 현상이 없다[9].

위와 같은 이유로 폴리글리세린 비이온 계면활성제는 유화제, 분산제, 가용화제, 세정제, 기포제 등으로 사용되고 있으며[10], 화장품 등 분야에 적용하는 연구가 증가하고 있는 상황이다[11,12,13,14]. 본 총설에서는 친수기가 글리세린 중합체(폴리글리세린, 폴리글리세롤)이고 친유기가 지방산 그룹인 폴리글리세린지방산에스터 비이온계면활성제의 다양한 합성 방법과 메커니즘에 대해 기본적인 사항을 포함하여 최근 동향에 대하여 논의하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 폴리글리세린지방산에스터의 합성 Scheme

폴리글리세린지방산에스터 계면활성제의 합성 단계는 2 단계로 진행된다(Fig. 1). 첫 번째 단계는 글리세린을 탈수중합에 의한 etherification 반응을 통해 폴리글리세린을 합성하고, 두 번째 단계는 폴리글리세린과 지방산의 직접 esterification 반응을 통해 폴리글리세린지방산에스터를 합성하게 된다.

또는 두 번째 단계에서 폴리글리세린과 지방산 메틸에스터 또는 트리글세라이드(triglyceride)를 trans esterification 반응을 통해 폴리글리세린지방산에스터를 합성할 수도 있다.

2.2. 폴리글리세린

글리세린은 일반적으로 야자유, 팜유, 팜핵유 같은 식물성 유지를 가수분해 또는 검화 반응 과

정에서 생성된다. 또한 프로필렌으로부터 에피클로로히드린(epichlorohydrin)을 합성하고 이를 가수분해하여 글리세린을 합성할 수도 있다[15]. 식물성 유지의 분해공정 또는 바이오디젤 합성공정으로부터 글리세린이 부산물로 다량 공급되므로 폴리글리세린지방산에스터 합성 시에는 통상 식물유래의 정제된 글리세린을 사용한다.

2.2.1. 폴리글리세린 합성 개요

글리세린의 중합반응은 일반적으로 탈수축합반응으로 글리세린 분자의 수산기(hydroxyl·OH)가 다른 글리세린 분자의 수산기와 반응하여 물 분자가 제거되고 ether(-O-)결합이 생성되면서 글리세린 중합체가 생성된다. 이때 생성되는 글리세린 중합체는 직쇄형태(linear), 분기형태(branched), 환상형태(cyclic) 등이 생성된다(Fig. 2) [16]. 각 글리세린의 제1수산기(primary hydroxyl) 간에 탈수축합이 되면 직쇄형태의 폴리글리세린이, 제1수산기와 제2수산기(secondary hydroxyl) 간의 탈수축합반응은 분기형태의 폴리글리세린이, 폴리글리세린 분자 내부에서 탈수축합이 되면 환상형태의 폴리글리세린이 생성된다[9]. 분기형태의 폴리글리세린지방산에스터는 bulky한 친수기 때문에 계면에서 단위면적당 배열되는 폴리글리세린지방산에스터 분자의 갯수가 감소함에 따라 계면활성이 저하되고, 특히 환상형태의 폴리글리세린지방산에스터는 친수성이 감소하여 유화시스템의 불안정, 침전 등의 문제를 발생시킨다[17]. 폴리글리세린의 중합도가 높을수록 이러한 현상은 보다 뚜렷해지기 때문에, 글리세린 중합반응 시 분기형태 및 환상형태의 폴리글리세린이 생성되지 않도록 반응 scheme을 설계하고 반응 조건을 설정하는 것이 중요하다.

글리세린을 중합하는 방법에는 여러 가지 방법이 있다(Fig. 3). Fig. 3의 scheme 1은 글리세린의 탈수축합에 의한 중합반응이고, Fig. 3의 scheme 2는 글리세린과 글리시돌(glycidol)의 반

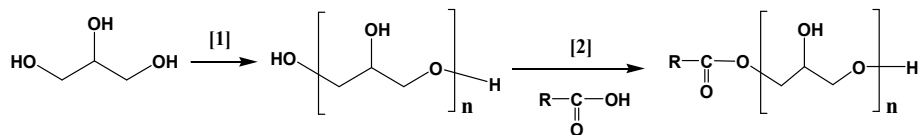


Fig. 1. Synthesis Scheme of Polyglycerin Fatty Acid Ester

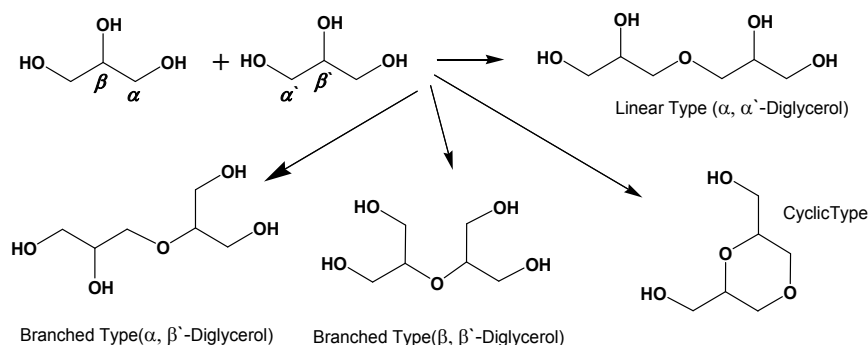


Fig. 2. Polymerization(dimerization) of Glycerin(Glycerol)

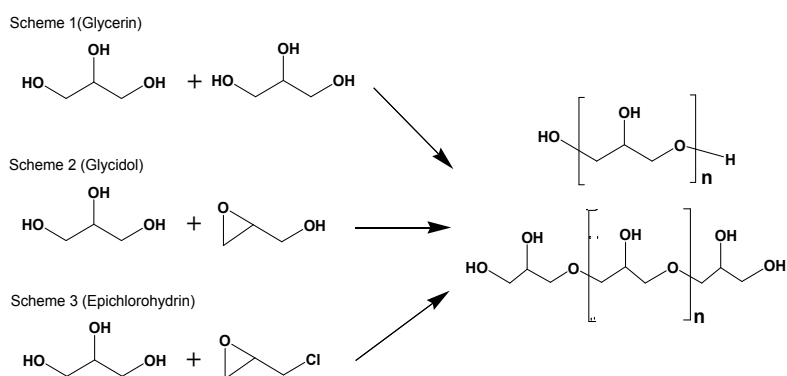


Fig. 3. Synthesis Schemes of Polymerization of Glycerin

응계에서 글리시들의 ring opening(개환) mechanism에 의한 중합반응이고, Fig. 3의 scheme 3은 글리세린과 에피클로로히드린(epichlorohydrin)의 반응계에서 에피클로로히드린의 ring opening mechanism에 의한 중합반응이다[16].

Fig. 3의 scheme 1과 같이 글리세린만을 촉매 하에서 고온에서 중합반응 하는 경우에 생성되는 폴리글리세린은 직쇄형태와 함께 다량의 환상형태의 폴리글리세린을 함유하고 있어(약 6:4), 구조의 선택성이 떨어지고 또한 중합도의 분포가 넓은 조성(낮은 polydispersity index)을 보여 준다[8]. 따라서 폴리글리세린 생성물은 증류 등의 후공정을 거쳐 원하는 구조와 조성의 폴리글리세린으로 정제를 한다. 반면에 Fig. 3의 scheme 2와 3과 같이 oxirane(ethylene oxide) 구조 화합물을 글리세린과 반응 시에는 oxirane의 개환 반

응 메커니즘에 의해 주로 직쇄형태의 폴리글리세린이 생성되고 환상형태의 폴리글리세린의 생성은 억제되어(약 9:1), 구조의 선택성이 우수하지만 중합도의 분포가 넓다[9,13]. 하지만 에피클로로히드린과 글리시들(glycidol)은 위해성 화학물질이기 때문에 폴리글리세린 합성공정 중 인체 및 환경에 노출 시 또는 폴리글리세린에 미반응물로 잔류 시 안전성 문제가 우려되어, 글리세린만을 사용하는 공정(Fig. 3의 scheme 1)이 우선적 대안으로 간주된다.

폴리글리세린의 연구 및 상용화는 글리시들 공정에서 출발하여 다음단계는 에피클로로히드린 공정, 그리고 바이오디젤 제조공정의 부산물로 글리세린이 저가로 대량 공급이 가능함에 따라 글리세린만을 사용하는 공정이 주목을 받고 있다. 이는 재생산 가능하고 안전성이 우수한 자원을 사용한다는 지속가능성(sustainability) 측면에서도

장점이 있는 공정이다[15].

글리세린이 아닌 중합도가 2인 diglycerol을 시작 반응물로 중합반응을 하는 경우에는 생성된 폴리글리세린의 중합도 분포를 축소할 수는 있으나 환상형태의 폴리글리세린은 계속 높은 비율로 생성되는 문제가 있다[9].

2.2.2. 글리세린만을 이용한 폴리글리세린 합성

글리세린을 산 또는 알칼리 촉매 조건하에서 고온(200°C이상)에서 탈수 축합시키는 방법은 오래전부터 사용해 온 방법이다. 이후의 연구는 분기 및 환상형태의 폴리글리세린 생성 억제, 미반응 글리세린의 감소, 좁은 중합도 분포, 용이한 중합도 조절 등의 주제로 지속적인 연구가 진행되고 있다.

글리세린이 산성 또는 알칼리 조건에서의 탈수 중합되는 반응 메커니즘은 Fig. 4에서 보여준다[18]. 알칼리 조건에서는(OH⁻) 글리세린의 제1수산기(OH)에서 떨어져 나온 H⁺와 알칼리의 OH⁻이 결합하여 물을 생성하고 글리세린의 제1수산기는 O⁻이온이 된다. 인근 글리세린의 제1수산기에서 OH⁻이온형태로 떼어 내고 생성된 α-carbonium(carbocation·C⁺) 이온과 O⁻이온이 결합하여 ether결합을 형성하면서 α, α'-diglycerol이 합성된다. 산성 조건에서는(H⁺) 글리세린의 제1수산기(OH)에서 떨어져 나온 OH가 H⁺와 결합하여 물을 생성하고 OH⁻가 떨어져 나간 후 α-carbonium C⁺이온이 된다. 인근 글리세린의 제1수산기에서 H⁺이온형태로 떼어 내고 생성된 O⁻이온과 C⁺이온이 결합하여 ether결합을 형성하면서 α, α'-diglycerol이 합성된다. 제1수산기 사이의 결합은 직쇄형태의 diglycerol을 형성하고, 제1수산기와 제2수산기

사이의 결합, 또는 제2수산기와 제2수산기 사이의 결합은 분기형태의 diglycerol을 형성한다(α, β'-diglycerol 또는 β, β'-diglycerol)[16,18]. 이후 계속해서 중합반응이 진행되면 중합도가 높은 폴리글리세린이 합성된다.

글리세린에 용해하는 염기성 촉매(homogeneous basic catalyst)를 사용하는 경우(2.5mol% 촉매, 260°C, 4시간 반응조건), 금속의 hydroxide, carbonate, oxide 류 촉매들의 활성도 순서는 다음과 같다[16, 19].

K₂CO₃>Li₂CO₃>Na₂CO₃>KOH>NaOH>CH₃ONa>Ca(OH)₂>LiOH>MgCO₃>MgO>CaO>CaCO₃=ZnO. 특히 글리세린에 대한 촉매의 용해성이 클수록 homogenous reaction이 됨에 따라 촉매의 활성도가 높아진다. 즉, 활성도는 carbonates>hydroxides>oxides의 순서이다.

예를 들면, KOH보다는 K₂CO₃가 글리세린에 대한 용해성이 더 크고 따라서 촉매 활성도가 더 높다[20]. 여기서 촉매 활성도는 글리세린의 중합반응의 속도를 수산기값과 굴절율을 측정하여 판정한다. 염기성 촉매 사용시 반응온도가 낮은 경우에는 반응속도가 낮아지고, 반응 온도가 280°C이상에서는 글리세린 분해할 우려가 있고 위해성 유색 화합물인 acrolein이 생성된다. 염기성 촉매의 함량이 증가함에 따라 중합반응 속도는 증가하고 또는 생성된 폴리글리세린의 중합도는 증가한다.

용해성 염기성 촉매 조건하에서 생성되는 폴리글리세린 구조는 직쇄형태뿐만 아니라 분기 및 환상 형태가 함께 생성되어 구조의 선택성이 떨어지고 중합도의 분포가 넓어 반응 종료후 추가적인 분별 증류과정을 거쳐야 한다. 용해성 알칼리성 촉매를 사용하면서 폴리글리세린구조의

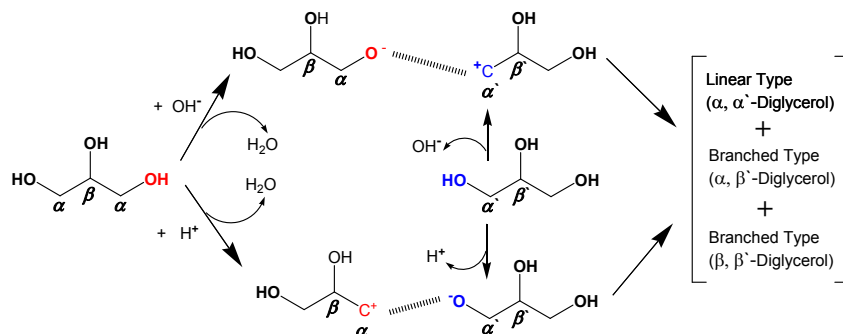


Fig. 4. Catalyzed Conversion of Glycerol to Diglycerol.

선택성을 높이기 위한 방법으로 제시된 것은 촉매로서 KOH, NaOH 대신에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 환상 폴리글리세린의 생성을 억제하는 제조 방법이다[21]. 또한 촉매로서 K_2CO_3 를 사용하고 글리세린을 마이크로웨이브를 가온방법으로 중합반응을 진행한 경우 반응속도도 빠르고 무엇보다도 환상 폴리글리세린의 생성을 현저하게 억제할 수 있고 중합도가 높은 폴리글리세린을 합성할 수 있다[22].

실험실 규모로 용해성 알칼리 촉매 조건에서의 일반적인 폴리글리세린 합성 방법의 예는 다음과 같다[23]. 2.5L 유리 반응기에 글리세린 995g (10.8mol)을 넣고 질소를 충전하고 교반하면서 150°C 까지 가온한 후 KOH 5g을 투입하고 진공 조건 하에서 생성된 물을 제거하면서 반응 온도 240°C 에서 2시간 이상을 반응시킨다. 반응 종료는 수산기값과 굴절률로 판단한다.

글리세린에 용해하는 산성촉매(homogeneous acidic catalyst)를 사용하는 경우는 강산인 황산 등을 사용한다[16]. 황산을 촉매로 사용하고 고온에서 반응 시 반응속도는 매우 빠르지만, 생성된 폴리글리세린 중 직쇄형태는 약 20% 이고 나머지는 분기, 환상형태로 나타난다. 따라서 용해하는 산성촉매를 사용하면 구조의 선택성이 매우 제한적이고 또한 탈수, 산화 등의 부반응에 의해 생성된 부반응물에 의해 색상의 문제가 발생한다.

용해성 촉매를 사용하는 경우 반응 후 분리제거의 어려움을 해소하고자, 글리세린에 용해하지 않는 고체 촉매(heterogeneous solid catalyst)를 사용하는 경우에는 촉매 구조의 특이성을 활용하여 생성된 폴리글리세린 구조의 선택성을 높여 직쇄형태 폴리글리세린의 함량을 높일 수 있고 반응 후 여과작업으로 촉매의 분리제거가 용이하다[16]. Metal oxide, Zeolite, mesoporous MCM-41 등 다양한 유형의 고체 촉매를 사용한 경우, diglycerol의 함량은 용해성 촉매를 사용한 경우보다 높다[24, 25]. 특히 약 2nm의 기공을 가진 mesoporous MCM-41는 zeolite보다 diglycerol 함량이 높다[24].

회분식(batch) 형태의 반응장치 대신에 sulfonic acid가 결합된 이온교환 수지 멤브레인을 반응 장치 내부에 설치하고 글리세린을 멤브레인 표면위로 흘러주면 생성된 폴리글리세린이 반응기 아래에 모이는 연속식 반응장치를 사용할 수도 있다[16]. 이 장치에서 sulfonic acid 촉매에 의해 일차 중합된 diglycerol은 반응기 아래로 모

여짐에 따라 더 이상의 중합반응이 진행되지 않아 diglycerol 함량이 85%까지 상승한다. 반면에 회분식 반응장치의 경우 diglycerol 함량이 최대 35%이 도달한 후 반응 시간 경과에 따라 지속적으로 감소한다[16].

고체촉매를 사용하는 경우 장점도 있으나, 용해성 촉매보다 폴리글리세린의 생산량이 적고 또한 분기형태의 폴리글리세린의 함량이 높을 뿐만 아니라 촉매의 열화현상도 문제가 된다. 따라서 이를 이러한 단점을 극복하기 위한 고체 촉매에 대한 연구들이 활발하게 진행 중이다[16, 24].

바이오디젤의 합성에서 식물성 유지(triglyceride)를 메탄올과 반응시키면 지방산메틸 에스터가 바이오디젤 성분으로 합성된다. 반응 부산물로서의 crude glycerol에는 glycerol 60~80%, 메탄올 10~25%, 지방산비누 10~15%가 함유된다. 이 crude glycerol을 마이크로웨이브로 270°C 에서 30분간 반응시킨 후 냉각시키면 반응물중 주성분으로 diglycerol 함량이 50%이상의 글리세린 올리고머가 생성된다. 중합반응 시간을 증가시키면 중합도가 증가하여 triglycerol, tetraglycerol 함량이 높아진다. Crude glycerol 중 함유된 지방산 비누가 글리세린 중합반응의 수율과 구조의 선택성을 높여 주는 촉매의 작용을 한 것으로 판단된다[26, 27].

2.2.3. 글리세린과 글리시돌을 이용한 폴리글리세린 합성

글리시돌은 oxirane ring과 hydroxyl기를 가진 화합물로 반응성이 매우 크다. 산성(양이온성 개시제) 또는 알칼리성(음이온성 개시제) 조건하에서 글리시돌의 oxirane ring이 open되면서 글리시돌 중합반응이 진행되어 polyglycidol (polyglycerol)이 생성된다[28]. 일반적인 중합반응은 초기단계에서 생성된 올리고머의 말단이 활성상태(O^-)인 경우는 activated chain end(AME) 메커니즘에 의해, 글리시돌 모노머가 활성상태(oxonium, O^+)인 경우 activated monomer(AM) 메커니즘에 의해 중합 전파 반응이 진행된다. 글리시돌의 경우는 두가지 메커니즘 모두에 의해서 중합반응이 진행되고 환상형태의 폴리글리세린의 함량이 매우 적지만 중합도가 증가할수록 분기형태는 증가한다[28].

산성촉매 조건에서 글리시돌과 글리세린의 중합반응은 cationic polymerization 메커니즘의 activated monomer(AM) 메커니즘으로 진행된다

(Fig. 5)[28, 29]. 산성촉매의 H⁺이온에 의해 글리시돌 oxirane의 산소는 oxonium(O⁺) 이온이 되면서 활성화 된다(Fig. 5에서 (a)). Oxirane ring이 open될 때 α-carbonium(C⁺) 이온이 생성되면(Fig. 5에서 (b)) 직쇄형태의 디글리세린이 합성되고(α, α'-diglycerol), β-carbonium(C⁺) 이온이 생성되면(Fig. 5에서 (c)) 분기형태의 디글리세린이 합성된다(α, β'-diglycerol). 그리고 활성화된 글리시돌이 계속해서 디글리세린에 부가 중합되면서 고분자 폴리글리세린으로 중합된다.

실험실 규모의 산성촉매 조건에서의 글리시돌과 글리세린의 중합반응의 예는 다음과 같다[30]. 1L 유리 반응기에 글리세린 368.4g(4.0mol)을 넣고 질소를 충전하고 교반하면서 100°C까지 가온한다. 온도를 유지하고 교반하면서 글리시돌 592.8g(8.0mol)과 인산(85%) 1.922g을 각각 동시에 6시간에 걸쳐서 서서히 투입한다. 반응 종료는 글리시돌 함량이 0.1%이하일 때이다. 냉각

후 생성물을 분석하면 중합도는 약 3, 환상형태의 폴리글리세린의 함량은 2.0%이하이다. 중합도를 높이고자 하면 글리세린의 양은 고정하고 글리시돌의 투입량을 증가시키면 된다. 하지만 중합도가 높아지면 환상형태의 폴리글리세린의 함량은 증가한다(중합도 10일 때 8.4%).

알칼리성촉매 조건에서 글리시돌과 글리세린의 중합반응은 anionic polymerization 메커니즘의 activated chain end(AME) 메커니즘으로 진행된다(Fig. 6)[28, 29, 31]. 알칼리 조건(OH⁻)에서 글리세린의 제1수산기(OH)에서 떨어져 나온 H⁺와 알칼리의 OH⁻이 결합하여 물을 생성하고 글리세린의 제1수산기는 O⁻이온이 된다. 글리시돌의 oxirane ring은 open될 때 α-carbonium(C⁺) 이온이 생성되면(Fig. 6에서 (b)) 인근 글리세린의 O⁻이온과 결합하여 ether결합을 형성하여 직쇄형태의 디글리세린이 합성된다(α, α'-diglycerol). β-carbonium(C⁺) 이온이 생성되면

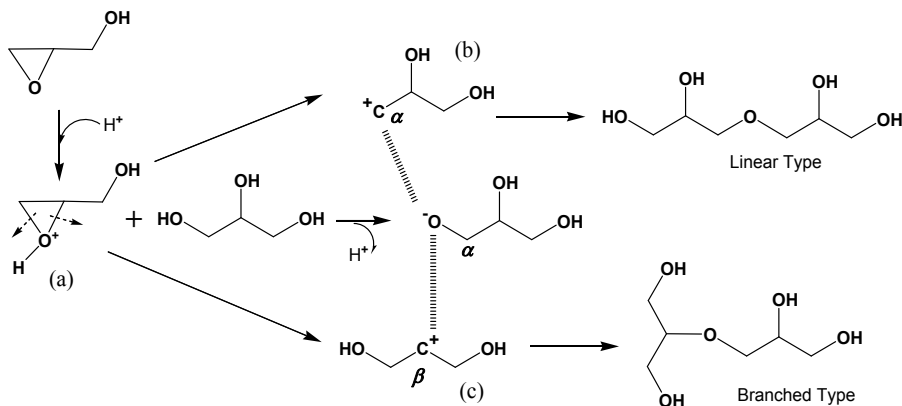


Fig. 5. Cationic Polymerization with Glycerol and Glycidol.

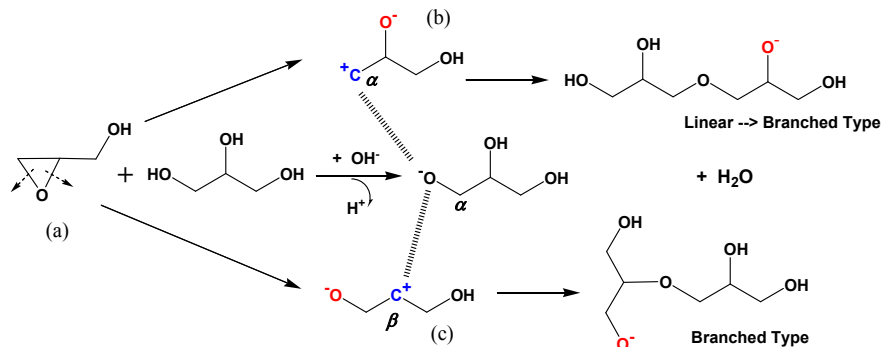


Fig. 6. Anionic Polymerization with Glycerol and Glycidol.

(Fig. 6에서 (c)) 분기형태의 디글리세린이 합성된다(α, β -diglycerol). 활성화된 상태의 디글리세린에 글리시돌이 계속 부가 중합되면서 폴리글리세린으로 중합되는 데, 이 때 글리시돌의 carbonium(C^+) 이온과 결합하는 디글리세린의 O^- 이온 위치 때문에 분기형태의 폴리글리세린이 생성된다. 글리시돌의 anionic polymerization은 신속한 양이온 교환반응 때문에 생성된 폴리글리세린의 분자량 분포가 좁다[15].

글리시돌만을 이용하여 분기정도가 매우 높은(hyperbranched) 폴리글리세린을 합성하여 hydrogel 형태로 의약품 등의 약물전달 시스템에 활용하는 연구들도 활발하게 진행되고 있다 [32,33,34].

2.2.4. 글리세린과 에피클로로히드린을 이용한 폴리글리세린 합성

에피클로로히드린은 oxirane ring과 chloride기를 가진 화합물로 반응성이 매우 크다. 산성 조건하에서 에피클로로히드린의 oxirane ring이 open되면서 글리세린과 에피클로로히드린의 중합반응이 진행되어 chlorinated polyglycerol이 생성된다. 반응물이 알칼리수용액과 만나면 가수분해반응으로 클로라이드가 떨어져 나와 폴리글리세린이 합성된다. 떨어져 나온 클로라이드이온은 알칼리 양이온과 결합하여 염형태 화합물이 된다 [28]. 글리세린과 에피클로로히드린의 중합반응은 환상형태의 폴리글리세린의 함량이 낮고, 중합도가 낮은 폴리글리세린의 함량이 높은 특징이 있다[35].

산성촉매 조건에서 에피클로로히드린과 글리세린의 중합반응은 cationic polymerization 메커니

즘의 activated monomer(AM) 메커니즘으로 진행된다(Fig. 7)[36]. 산성촉매의 H^+ 이온에 의해 에피클로로히드린 oxirane의 산소는 oxonium (O^+) 이온이 되면서 활성화 된다(Fig. 7에서 (a)). Oxirane ring은 open될 때 α -carbonium(C^+) 이온이 생성되면(Fig. 7에서 (b)) 직쇄형태의 클로리네이티드 디글리세린이 합성되고(chlorinated α, α' -diglycerol), β -carbonium(C^+) 이온이 생성되면(Fig. 7에서 (c)) 분기형태의 클로리네이티드 디글리세린이 합성된다(chlorinated α, β -diglycerol). 그리고 활성화된 에피클로로히드린이 계속해서 클로리네이티드 디글리세린에 부가 중합되면서 고분자 클로리네이티드 폴리글리세린으로 중합된다.

실험실 규모의 산성촉매 조건에서의 에피클로로히드린과 글리세린의 중합반응의 예는 다음과 같다[37]. 2L 유리 반응기에 글리세린 925g (10.0mol)과 농황산 3.5ml를 넣고 질소를 충전하고 교반하면서 에피클로로히드린 639g(6.9mol)을 2시간에 걸쳐서 서서히 투입한다. 이 때 반응온도는 $90^\circ C$ 이하를 유지한다. 생성된 폴리글리세린을 2M $NaCO_3$ 수용액($90^\circ C$)에 교반하면서 서서히 2시간에 걸쳐서 투입한다. 최종적으로 염산으로 중화를 시킨 후 염($NaCl$)을 제거하기 위한 여과, 이온교환, 물을 제거하기 위한 진공증발작업을 수행한다. 최종 정제 폴리글리세린은 글리세린 36%, 디글리세린 42%, 트리글리세린 15%, 테트라글리세린 4.5%, 환상 폴리글리세린 1.6% 이하이다.

2.2.5. 폴리글리세린의 분석

생성된 폴리글리세린을 중합반응 직후 또는 증

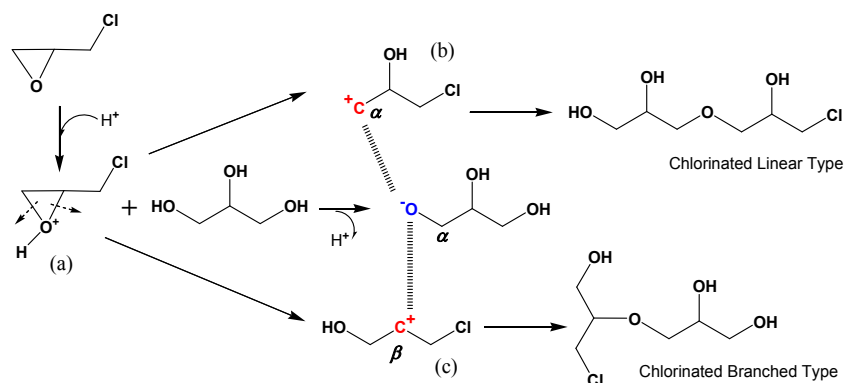


Fig. 7. Cationic Polymerization with Glycerol and Epichlorohydrin.

류 및 정제 공정후에는 미반응 글리세린을 포함한 중합도별 폴리글리세린의 분포와 직쇄 또는 환상형태별 폴리글리세린의 분포를 확인한다. 이때 가장 정확한 분석방법은 가스크로마토그래피(GC) 또는 액체크로마토그래피(LC)를 이용한 기기분석이다. 폴리글리세린 화학구조별 크로마토그래피 컬럼 내부에서의 유지시간이 상이함을 이용하여 화학구조별로 분리하고 확인한다

기기분석이 아닌 습식분석 방법으로는 폴리글리세린의 수산기값(hydroxyl value)은 측정하는 것이다. 수산기값은 수산기를 함유한 검체 1g을 아세틸화할 때 수산기와 결합한 초산을 중화하는데 필요한 수산화칼륨(KOH, 분자량 56.11g/mol)의 mg수이다. 측정된 수산기값은 이용하여 아래 계산식으로 폴리글리세린의 평균 중합도 n 을 계산하고 다시 평균 분자량으로 환산한다.

Table. 1은 폴리글리세린의 중합도별 평균분자량과 수산기값에 대한 이론값이다. 중합도가 증가할수록 수산기값이 감소함을 알 수 있다. 이는 폴리글리세린 시료 1g을 가지고 실험할 때 폴리

글리세린의 분자량이 증가하면 시료 1g에 존재하는 수산기의 갯수가 감소하기 때문이다.

2.3. 폴리글리세린지방산에스터

계면활성제의 친수기로서 폴리글리세린을 사용하고 친유기로 긴 사슬의 탄화수소를 결합시켜 폴리글리세린지방산에스터를 합성한다. 친수기인 폴리글리세린에 탄화수소계 친유기를 결합시키는 방법에는 화학적 합성법과 효소 합성법이 있다.

2.3.1. 폴리글리세린지방산에스터의 화학적 합성

폴리글리세린지방산에스터의 화학적 합성방법에는 esterification, polycondensation, additional polymerization 등의 방법이 있다(Fig. 8, Fig. 9)[7, 38, 39].

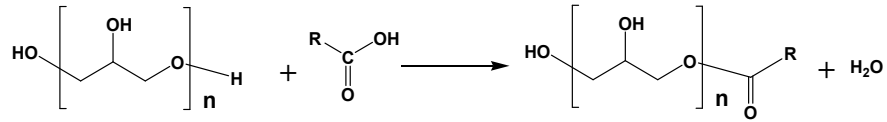
Scheme 4는 산성 또는 알칼리성 촉매 하에서 폴리글리세린과 지방산(RCOOH)의 직접 에스터화 반응(direction esterification)이고, scheme 5는 알칼리성촉매 하에서 폴리글리세린과 지방산글리세릴트리에스터(triglyceride) 또는 지방산메틸에스

$$\begin{aligned} \text{수산기값 (OH Value)} &= \left[\frac{1}{\text{폴리글리세린 분자량}} \right] \times \text{수산기갯수} \times 56110 \\ &= \left[\frac{1}{(74 \times n + 18)} \right] \times (n+2) \times 56110 \\ \text{폴리글리세린 분자량} [74 \times n + 18] &= \frac{\text{수산기 갯수} \times 56110}{\text{수산기 값}} = \frac{(n+2) \times 56110}{\text{OH Value}} \\ \text{따라서, 중합도 } n &= \frac{(2 \times 56110 - 18 \times \text{OH Value})}{(74 \times \text{OH Value} - 56110)} \end{aligned}$$

Table 1. Theoretical Characteristic Values of Polyglycerin

	Degree of Polymerization	Molecular Weight (g/mol)	No. of Hydroxyl	Hydroxyl Value	Mol of Hydroxyl per Gram
Mono Glycerol	1	92.094	3	1828	0.0326
Di Glycerol	2	166.173	4	1351	0.0241
Tri Glycerol	3	240.252	5	1168	0.0208
Tetra Glycerol	4	314.331	6	1071	0.0191
Penta Glycerol	5	388.410	7	1011	0.0180
Hexa Glycerol	6	462.489	8	971	0.0173
Hepta Glycerol	7	536.568	9	941	0.0168
Octa Glycerol	8	610.647	10	919	0.0164
Nona Glycerol	9	684.726	11	901	0.0161
Deca Glycerol	10	758.805	12	887	0.0158

Scheme 4 (Direction Esterification)



Scheme 5 (Transesterification)

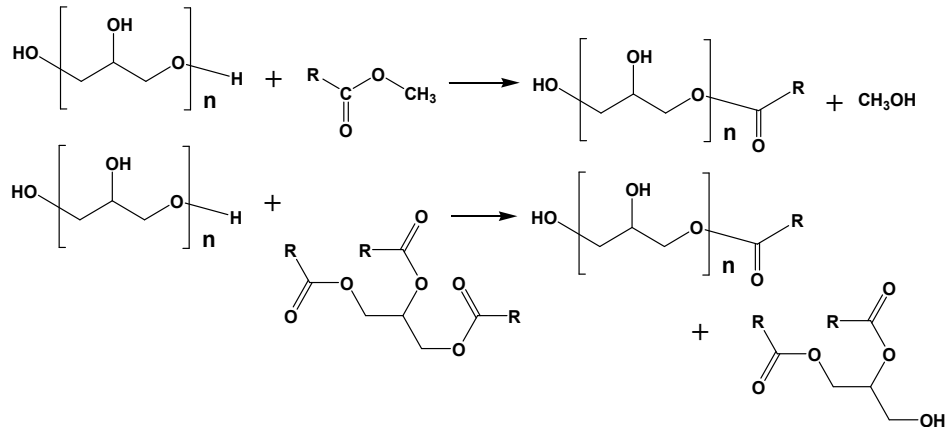
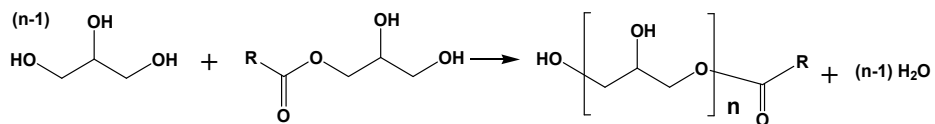


Fig. 8. Synthesis Schemes of Polyglycerin Fatty Acid Ester (1).

Scheme 6 (Polycondensation)



Scheme 7 (Addition Polymerization of Glycidol)

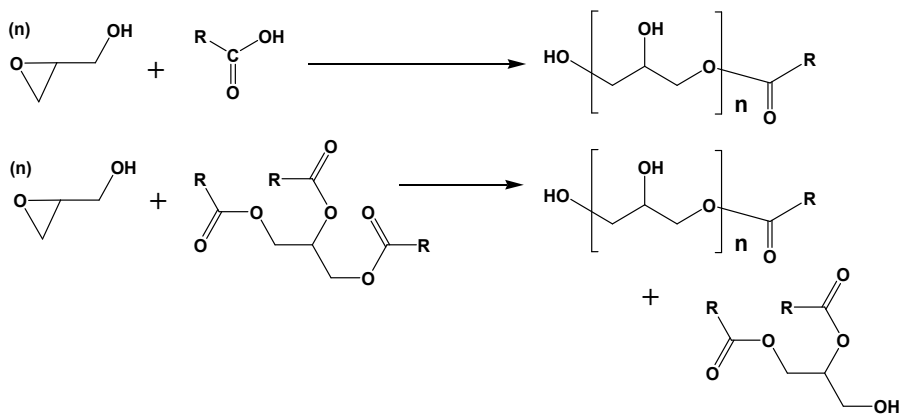


Fig. 9. Synthesis Schemes of Polyglycerin Fatty Acid Ester (2).

터(fatty acid methyl ester·RCOOCH₃)와의 에스터교환반응(transesterification)이다. 에스터화 반응과 에스터교환반응은 오래전부터 유용한 에스터 화합물을 합성하는데 활용해온 반응방법이다.

Scheme 6은 산성촉매 하에서 글리세린과 지방산 글리세릴모노에스터(fatty acid monoglyceride)의 축합중합반응(polycondensation)이고, scheme 7은 산성촉매 하에서 지방산글리세라이드에 글리시돌을 부가중합(additional polymerization)하는 반응이다.

폴리글리세린지방산에스터의 화학적 합성의 주요 이슈는 반응율, 모노·디·트리 등 에스터화 정도(degree of esterification), 부반응 억제, 색상·냄새·맛 억제 등이다. 일반적으로 폴리글리세린과 지방산의 몰비를 조절하는 데 폴리글리세린이 지방산보다 많으면 모노에스터의 생성 비율이 높고, 지방산이 폴리글리세린보다 많으면 디·트리 에스터의 생성비율이 높다. 그러나 폴리글리세린의 구조상 수산기가 매우 많고 폴리글리세린 사슬의 말단부터 중간에 걸쳐 퍼져있고 수산기의 위치에 따른 특성의 차이가 없기 때문에 폴리글리세린 한 분자 당 에스터화 정도와 에스터화 위치가 매우 다양할 수 있다(Fig. 10)[38]. 특히 에스터화 정도에 따라 친유성이 변하고 따라서 폴리글리세린지방산에스터의 친수성과 친유성의 상대적 비율(HLB)의 차이가 매우 커지기 때문에 유화제, 가용화제, 분산제로서 활용 시 결과가 달라질 수 있다. 그리고 색상·냄새·맛 문제는 폴리글리세린지방산에스터를 식물, 화장품, 의약품에

적용 시 반드시 해결해야 할 과제이다. 이러한 문제를 해결하기 위한 폴리글리세린지방산에스터의 화학적 합성에 대한 연구는 지속적으로 진행되고 있다.

(1) 지방산과 폴리글리세린의 직접 에스터화 반응(Fig. 8의 Scheme 4)

폴리글리세린의 알코올기와 지방산의 카르복실기가 산성 또는 알칼리성 촉매 조건하에서 직접 에스테르화 반응을 통해 폴리글리세린지방산에스터가 합성된다. 반응온도가 200°C 이상 240°C 인 경우에는 촉매를 사용하지 않고 반응을 진행하고 [40,41], 반응온도가 200°C 이하인 경우에는 산성 촉매 또는 알칼리성 촉매를 사용하여 반응속도를 빠르게 한다. 친유기로서의 지방산은 lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, isostearic acid 등을 사용한다.

산성촉매에 의한 에스터화 반응은 Fisher(acid-catalyzed) esterification라고 하며 그 반응 메커니즘은 Fig. 11과 같다 [42].

이 반응에서 생성된 물은 에스터화 반응 속도를 늦추고 또한 생성물인 폴리글리세린지방산에스터, 물, 수소이온이 함께 존재하면 반응이 역으로 진행되는 가수분해 반응으로 인해 지방산과 폴리글리세린으로 분해된다[43]. 따라서 산성촉매에 의한 에스터화 반응은 반응진행 중 생성되는 물을 지속적으로 제거해야 한다[44]. 직접 에스터화 반응의 산성촉매로는 황산, 차인산 등 강산을 사용한다.

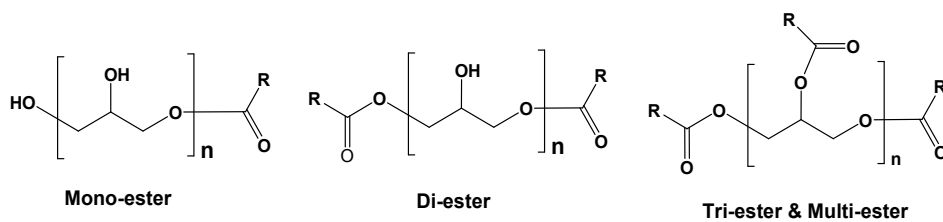


Fig. 10. Various Types of Polyglycerin Fatty Acid Ester.

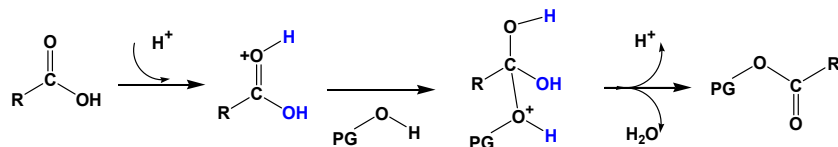


Fig. 11. Acid-catalyzed Esterification with Polyglycerin and Fatty Acid.

실험실 규모의 산성촉매를 이용한 폴리글리세린과 지방산을 이용한 폴리글리세린지방산에스터의 합성반응의 예는 다음과 같다[45]. 2L 밀폐 반응기에 폴리글리세린(분자량 326g/mol) 886g(2.72mol), 라우린산(분자량 200.322g/mol) 272g(1.36mol), 2.8g dodecylbenzenesulfonic acid(유화제), 1.1g hypophosphoric acid를 넣고 진공상태에서 155°C에서 교반하면서 3시간정도 반응시킨다. 반응 중 응축기로 계속 물을 제거하고 반응 종료는 산가 2이하(잔류 라우린산 함량)로 판단한다. 미반응 잔류 폴리글리세린은 별도의 추출작업을 통해 제거한다.

알칼리성촉매에 의한 에스터화 반응은 base-catalyzed esterification라고 하며 알칼리성 촉매로서는 NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, CaO, CaCO₃를 사용한다[42,46].

실험실 규모의 알칼리성촉매를 이용한 폴리글리세린과 지방산을 이용한 폴리글리세린지방산에스터의 합성반응의 예는 다음과 같다[46]. 2L 밀폐 반응기에 폴리글리세린(분자량 250.2g/mol) 588g(2.35mol), 팔미틴산(분자량 260.42g/mol) 612g(2.35mol), 촉매 Ca(OH)₂를 넣고 진공상태에서 230°C에서 교반하면서 2시간정도 반응시킨다. 반응 후반에 산가 2이하가 되면 반응을 종료한다.

(2) 지방산에스터와 폴리글리세린의 에스터교환반응(Fig. 8의 Scheme 5)

지방산에스터로서 지방산 메틸에스터 또는 트리글리세라이드를 폴리글리세린과의 에스터교환반응은 산성 또는 알칼리성 촉매하에서의 폴리글리세린과 지방산에스터가 tetrahedral intermediate를 생성한 후 분해되어 폴리글리세린 지방산에스터가 합성된다[23]. 알칼리성촉매로서 Na 또는 K의 hydroxide, carbonate, methoxide 조건하에서 지방산메틸에스터와 폴리글리세린(pentaglycerol)의 에스터교환반응에서 sodium methoxide(NaOCH₃)가 반응속도가 매우 빠르고 반응을(미반응 지방산메틸에스터의 잔류를 기준)도 매우 높은 것으로 나타났다. 그리고 폴리글리세린에 대한 지방산메틸에스터의 몰비가 1이면 모노에스터, 2이면 디에스터, 4이면 폴리글리세린 수산기의 59%정도가 에스터화 된다[23].

(3) 글리세린과 지방산모노글리세라이드의 축합중합반응(Fig. 9의 Scheme 6)

산성촉매 하에서 지방산 글리세릴모노에스터(fatty acid monoglyceride)에 글리세린을 계속하여 축합중합반응을 시키면 폴리글리세린지방산에스터가 생성된다. 인산(H₃PO₄)과 Ca(OH)₂의 혼합수용액이 첨가된 산성 촉매 조건에서 지방산모노글리세라이드에 투입되는 글리세린의 몰비를 변화·증가시키면 중합도가 증가된(2~6) 폴리글리세린지방산에스터를 합성할 수 있다[47].

(4) 글리시돌과 지방산 또는 지방산글리세라이드의 부가중합반응(Fig. 9의 Scheme 7)

산성촉매 하에서 글리세린 또는 지방산글리세라이드에 글리시돌을 계속하여 부가중합반응을 시키면 폴리글리세린지방산에스터가 합성된다. 산성촉매로는 인산, 무수인산, polyphosphoric acid 등이 사용된다. 글리시돌 부가중합반응의 예를 들면 140°C로 가열된 지방산 라우린산에 글리시돌을 장시간에 걸쳐서 소량씩 투입하는 데 이때 인산도 함께 투입하고(0.02%) 반응을 시키면, 지방산과 글리시돌의 비율이 1:6 일때 폴리글리세린 중합도가 평균 6이고 모노에스터의 함량이 매우 높은 폴리글리세린지방산에스터(91%)가 합성된다[48, 49]. 폴리글리세린 중합도가 평균 2~3인 폴리글리세린지방산에스터에 글리시돌 부가반응을 통해 폴리글리세린 중합도가 평균 7이상인 친수성이 강화된 직쇄형태의 폴리글리세린지방산에스터를 높은 함량으로 합성할 수 있다[50]

2.3.2. 폴리글리세린지방산에스터의 효소 합성

폴리글리세린지방산에스터의 효소 합성방법은 폴리글리세린과 지방산 또는 지방산메틸에스터를 열안정이 우수한 고정화 지방분해 효소 lipase를 이용하여 esterification반응시키는 것이다[51]. Lipase에 의한 esterification반응은 Fig. 8의 scheme 4와 5와 동일하고 산이나 알칼리 촉매를 사용하지 않는다는 것이다. 효소에 의한 esterification 반응공정의 장점은 반응 조건이 마일드하여 부반응이 발생하지 않아서 색상 및 냄새 제거, 부반응물의 제거 등의 추가적인 정제공정의 필요성이 경감될 뿐만 아니라, 지방산모노에스터(fatty acid monoester) 타입의 폴리글리세린

지방산에스터를 높은 함량으로 합성할 수 있다 [52]. 따라서 용매를 사용하지 않는 solvent-free 반응조건을 포함하여 친유기로서 지방산, 지방산 메틸에스터, 식물성 유지(triglyceride)와 친수기로서 폴리글리세린의 효소 합성에 대한 연구는 지속적으로 진행되고 있다[53, 54, 55].

실험실 규모의 효소를 이용한 폴리글리세린지방산에스터의 solvent-free 합성반응의 예는 다음과 같다[56]. 250ml 밀폐 반응기에 디글리세린(분자량 166.173g/mol) 27g(0.11mol), 라우린산(분자량 200.322g/mol) 22g(0.11mol)를 넣고 진공상태에서 70°C까지 가온한 후 효소 lipase (Novozym-435) 3%를 넣고 교반하면서 70°C에서 4시간 반응시킨다. 반응 종료후 잔류 라우린산 함량으로 판단한 반응율은 90%이상이다.

2.3.2 폴리글리세린지방산에스터의 분석

(1) 에스터화도와 평균분자량

합성된 폴리글리세린지방산에스터를 반응 직후 또는 증류 및 정제 공정 후에는 폴리글리세린지방산에스터의 분자량과 에스터 정도를 확인한다. 이를 위한 기기분석이 아닌 습식분석 방법으로는 폴리글리세린지방산에스터의 수산기값과 검화가를 측정하는 것이다. 검화가는 에스터를 함유한 검체 1g을 검화하는 데 필요한 수산화칼륨(분자량 56.11g/mol)의 mg수이다. 측정된 수산기값과 검화가를 이용하여 아래 계산식으로 폴리글리세린지방산에스터의 평균 에스터화 정도 m 을 계산하고 다시 m 을 이용하여 폴리글리세린지방산에스터의 평균 분자량으로 환산한다. n 은 친수기 폴리글리세린의 중합도이다.

$$\begin{aligned} \text{검화가} &= \left[\frac{1}{\text{폴리글리세린지방산에스터 분자량}} \right] \times m \times 56110 \\ \Rightarrow \text{폴리글리세린지방산에스터 분자량} &= \frac{m \times 56110}{\text{검화가}} \\ \text{수산기값} &= \left[\frac{1}{\text{폴리글리세린 지방산에스터 분자량}} \right] \times (n+2-m) \times 56110 \\ \Rightarrow \text{수산기값} &= \left[\frac{\text{검화가}}{m \times 56110} \right] \times (n+2-m) \times 56110 = \left[\frac{\text{검화가} \times (n+2-m)}{m} \right] \\ \text{따라서, 에스터화 정도 } m &= \left[\frac{\text{검화가} \times (n+2)}{(\text{수산기값} + \text{검화가})} \right] \\ \text{폴리글리세린지방산에스터의 분자량} &= \\ &= (\text{지방산분자량} - 17) \times m + (\text{폴리글리세린분자량} - 1 \times m) \end{aligned}$$

물론 보다 정확한 분포를 알기 위해서는 크로마토그래피 기기로 분석한다.

(2) HLB

폴리글리세린지방산에스터의 친수성과 소수성의 비율은 HLB로 나타낸다. Griffin이 제시한 다가알코올계지방산에스터의 HLB는 다음과 같이 같다.

$$HLB = 20 \times \left(\frac{M_h}{M_t} \right) = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

M_h : 계면활성제 친수기의 분자량,

M_t : 계면활성제 전체의 분자량

S : 계면활성제의 검화가

(Saponification Value),

A : 지방산의 산가(Acid Value)

따라서 친수기인 글리세린의 중합도와 친유기인 지방산의 분자량에 따라 폴리글리세린지방산에스터의 이론적 HLB값을 보면 (Table 2), 당연히 폴리글리세린의 중합도가 증가할수록 폴리글리세린지방산에스터의 HLB값이 증가하여 친수성이 증가한다. 지방산의 분자량이 증가하게 되면 HLB값이 감소하여 친유성이 증가한다. POE alkyl ether 의 HLB값은 에틸렌옥사이드의 중량분율을 이용하여 나타내는 데, polyoxyethylene alkyl ether의 HLB값 (Table 3)과 polyglycerin fatty acid ester의 HLB값 (Table 2)을 비교하면 친수기의 중합도가 동일한 경우 polyglycerin fatty acid ester의 HLB값이 더 크고 이것은 친수성이 더 크다는 것을 나타낸다.

Table 2. Theoretical HLB Values of Polyglycerin Fatty Acid Esters

	Polyglycerin(PG)				
	PG-2	PG-4	PG-6	PG-8	PG-10
Lauric Acid (C12:0)	8.5	11.9	13.8	14.9	15.7
Myristic Acid (C14:0)	7.9	11.3	13.2	14.4	15.3
Palmitic Acid (C16:0)	7.3	10.7	12.7	14.0	14.9
Stearic Acid (C18:0)	6.8	10.2	12.2	13.5	14.5

Table 3. Theoretical HLB Values of Polyoxyethylene(POE) Alkyl Ether

	Polyoxyethylene(POE)				
	POE(2) PEG-2	POE(4) PEG-4	POE(6) PEG-6	POE(8) PEG-8	POE(10) PEG-10
Lauryl Alcohol (C12:0)	6.4	9.7	11.7	13.1	14.1
Myristyl Alcohol (C14:0)	5.8	9.0	11.0	12.4	13.5

4. 결론

폴리글리세린지방산에스터 비이온계면활성제는 식품 등에 오래전부터 사용해 왔으며 안전성 문제가 제기되고 있는 PEG(POE)계 비이온계면활성제의 대안으로 제시되고 있어 보다 다양한 화학구조와 제조방법, 응용과 관련하여 연구와 상업화가 활발하게 진행되고 있다.

폴리글리세린지방산에스터 계면활성제는 우선 친수기인 폴리글리세린을 합성하고 난 다음 이를 친유기인 지방산과 결합시키는 2 단계의 반응을 거쳐 합성된다.

글리세린을 중합하여 폴리글리세린을 합성하는 방법에는 산 또는 알칼리의 촉매 조건에서 글리세린만을 탈수축합 중합반응, 글리세린과 글리시돌의 중합반응, 글리세린과 에피클로로히드린의 중합반응이다. 폴리글리세린 중합반응의 주요 이슈는 분기 또는 환상형태가 아닌 직쇄 형태의 폴리글리세린의 함량을 높이고 중합도의 분포를 좁히는 것이다.

친수기인 폴리글리세린에 지방산계 친유기를 결합시켜 최종적으로 폴리글리세린지방산에스터를 합성하는 방법에는 화학적 합성법과 효소 합

성법이 있다. 화학적 합성방법에는 산 또는 알칼리의 촉매 조건에서 폴리글리세린과 지방산·지방산메틸에스터·트리글리세라이드의 에스터화 반응, 지방산모노글리세라이드와 글리세린의 축합반응, 지방산글리세라이드와 글리시돌의 부가 중합반응이다. 효소 합성법은 폴리글리세린과 지방산 또는 지방산메틸에스터를 지방분해 효소 lipase를 이용한 에스터화 반응이다. 폴리글리세린지방산에스터 합성의 주요 이슈는 모노에스터 등의 에스터화정도를 조절하면서 반응수율을 높이고, 부반응을 억제하는 것이다.

향후 활용분야의 확대 및 활성화를 위해서 폴리글리세린지방산에스터의 다양한 화학구조 개발과 더불어 기존의 산성 또는 알칼리성 용해성 촉매보다 고체 촉매 또는 효소에 의한 합성방법의 발전도 기대된다.

감사의 글

본 논문은 2018년도 교내학술연구사업 연구비 지원에 의해 수행된 결과이다.

References

1. T. F. Tadros, *Applied Surfactants Principles and Applications*, Wiley-VCH (2005).
2. M. Rosen, J. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena 4th ed.*, John Wiley (2012).
3. L. D. Rhein, M. Schlossman, A. O'Lenick, P. Somasundaran, *Surfactants in Personal Care Products and Decorative Cosmetics 3rd ed.*, CRC Press (2006).
4. C. Fruijtier-Poelloth, "Safety Assessment on Polyethylene Glycols (PEGs) and Their Derivatives as Used in Cosmetic Products", *Toxicology*, Vol. 214, No. 1-2, pp. 1-38 (2005).
5. H. J. Jang, C. Y. Shin, and K. B. Kim, "Safety Evaluation of Polyethylene Glycol (PEG) Compounds for Cosmetic Use", *Toxicological Research*, Vol. 31, No. 2, pp. 105-136 (2015).
6. K. Schaefer, "Environmental Groups Raise Concern Surrounding 1,4-Dioxane [cited 2008 Oct 30], Available From": <https://www.cosmeticsandtoiletries.com/regulatory/region/northamerica/6775487.html> (accessed Oct., 10, 2019).
7. V. Norn, "Polyglycerol Ester"s, *Emulsifiers In Food Technology 2nd ed.*, John Wileys & Sons (2014).
8. T. Higuchi, "Emulsification and Solubilization Characterization of Polyglycerol Fatty Acid Esters". *Oleo Science*, Vol. 19, No. 10, pp. 405-410 (2019).
9. T. Iwanaga, "Characteristics and Application of Polyglycerin Fatty Ester", *Function and Application of Surfactant & Amphiphilic Polymers*, pp. 62-73, CMC (2005, 2010).
10. Taiyo Kagaku, Polyglycerin Fatty Acid Esters, Available From: https://www.taiyokagaku.com/products/material_25/img/material_25_2019.pdf. (accessed Aug., 10, 2019).
11. V. Plasman, T. Cautier, N. Boutos, "Polyglycerols Versatile Ingredients for Personal Care", *Household And Personal Products Industry*, Vol. 41, No. 11, pp. 94-97 (2004).
12. T. Fukuhara, T. Oouchi, T. Kamata, K.Inoue, S. Tsuji, T. Iwanaga, "Development of Preparation Solubilized Coenzyme Q10 with Polyglycerol Fatty Acid Esters and Application for Cosmetics", *Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan*, Vol. 42, No. 4, pp. 297-304 (2008).
13. M. Koyama, T. Fukuhara, "Characteristics and Application of Polyglycerol Fatty Acid Esters", *Journal of the Japan Society of Colour Material*, Vol. 89, No. 12, pp. 430-434 (2016).
14. S. Dairaku, W. Horie, Y. Sakazaki, "Development High Performance Sunscreen Product without PEG-based Surfactants", *Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan*, Vol. 50, No. 4, pp. 314-320 (2016).
15. M. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol 2nd ed.*, pp. 87-101, RSC Publishing (2010).
16. A. Martin, M. Richter, "Oligomerization of Glycerol - A Critical Review", *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 113, pp. 100-117 (2011)
17. K. Matsushita, Y. Shioyama, "Polyglycerol Fatty Acid Esters and Their Use", *Yukaku*, Vol. 35, No. 2 pp. 1-9 (1986).
18. A. Martin, M. P. Checinski, M. Richter, "Tuning of Diglycerol Yield and Isomer Distribution in Oligomerization of Glycerol Supported by DFT-Calculations", *Catalysis Communications*, Vol. 25, pp. 130-135 (2012).
19. N. Garti, A. Aserin, B. Zaidman, "Polyglycerol Esters : Optimization and Techno-Economic Evaluation", *Journal of American Oil Chemists' Society*, pp. 878-879. (1981).
20. C.H. Zhon, J. N. Beltramini, "Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals", *Chemical*

- Society Reviews*, Vol. 37, pp. 527–549 (2008).
21. US Patent US 6620904 B2, “Process for Preparing Linear Polyglycerols and Polyglycerol Esters” (2003).
 22. R. Nguyen, N. Galy, A. K. Singh, F. Paulus, D. Stöbener, C. Schlesener, S. K. Sharma, R. Haag, C. Len, “A Simple and Efficient Process for Large Scale Glycerol Oligomerization by Microwave Irradiation”, *Catalysts*, Vol. 7, pp. 123–134 (2017).
 23. K. S. Shikhaliev, N. V. Stolpovskaya, M.I. Yu. Krysin, A. V. Zorina, D. V. Lyapun, F. I. Zubkov, K. Y. Yankina, “Production and Emulsifying Effect of Polyglycerol and Fatty Acid Esters with Varying Degrees of Esterification”, *Journal of American Oil Chemists’ Society*, Vol. 93, pp. 1429–1440 (2016).
 24. U. I. Nda-Umar, I. Ramli, Y. H. Taufiq-Yap, E. N. “Muhamad, An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals”, *Catalysts*, Vol. 9, No. 15, pp. 1–47 (2019).
 25. A. M. Ruppert, J. D. Meeldijk, B. W. Kuipers, B. H. Ern , B. M. “Weckhuysen, Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials: New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation”. *Chemistry: A European Journal*, Vol. 14, pp. 2016–2024 (2008).
 26. European Patent EP 2267057 B1, “A Process of Producing Polyglycerols from Crude Glycerol” (2012).
 27. European Patent EP 2248842 B1, “A Process of Producing Polyglycerols from Crude Glycerol” (2012).
 28. A. Dworak, B. Trzebicka, “Polyglycidol – How Is It Synthesized and What Is It Used for?”, *POLIMERY*, Vol. 58, No. 9, pp. 641–610 (2013)
 29. R. Toka, P. Kubisa, S. Penczek, “Cationic Polymerization of Glycidols: Coexistence of the Activated Monomer and Active Chain End Mechanism”, *Macromolecules*, Vol. 27, pp. 320–322 (1984).
 30. European Patent EP 1568677 B1, “Process for Producing Polyglycerol” (2014).
 31. E. J. Vandenberg, “Polymerization of Glycidol and Its Derivatives: A New Rearrangement Polymerization”, *Journal of Polymer Science*, Vol. 23, pp. 915–949 (1985).
 32. A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Muelhaupt, “Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization”, *Macromolecules*, Vol. 32, pp. 4240–4246 (1999).
 33. T. Higashihara, Y. Segawa, W. Sinananwanich, M. Ueda, “Synthesis of Hyperbranched Polymers with Controlled Degree of Branching”, *Polymer Journal*, Vol. 44, pp. 14–29 (2012).
 34. M. Gosecki, M. Gadzinowski, M. Gosecka, T. Basinska S. Slomkowski, Polyglycidol, Its Derivatives, “Polyglycidol-Containing Copolymers – Synthesis and Medical Applications”, *Polymers*, Vol. 8, pp. 227–251 (2016).
 35. US Patent US 4960953, “Process for Preparing Polyglycerols” (1990).
 36. Y. Okamoto, “Cationic Ring-Opening Polymerization of Epichlorohydrin in the Presence of Ethylene Glycol”, *Ring-Opening Polymerization. Kinetics, Mechanisms, and Synthesis*, pp. 361–372, J. E. McGrath(Ed.), American Chemical Society (1985).
 37. US Patent US 5041688, “Process for Preparation Polyglycerols” (1991).
 38. M. O. Guerrero-Pérez, J. M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, “Recent Inventions in Glycerol Transformations and Processing”, *Recent Patents on Chemical Engineering*, Vol. 2, No. 1, pp. 1–11 (2009).
 39. T. Benvegna, D. Plusquellec, L. Lemi  gre, “Surfactants from Renewable Sources: Synthesis and Application”, *Monomers*,

- Polymers and Composites from Renewable Resources*, pp. 153–178, M. N. Belgacem and A. Gandini (Eds.), Elsevier (2008).
40. European Patent EP 2534294 B1, “New Polyglycerol Esters and Their Use” (2015).
 41. H. S. Usha, S. Martins, “Synthesis Characterization and Application of Polyglycerol Esters of Fattyacids: Biodegradable Surfactants”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 37, No. 1, pp. 41–47 (2016).
 42. V. N. Mutlu, S. Yilmaz, “Esterification of Cetyl Alcohol with Palmitic Acid over WO₃/Zr-SBS-a5 and Zr-SBS-15 Catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 522, pp. 194–200 (2016).
 43. C. B. Fryhle, S. A. Snyder, T. W. G. Solomons, *Organic Chemistry 12th ed.*, pp. 778–782, Wiley (2016).
 44. US Patent US 5424469, “Process for Preparing Polyglycerol Fatty Acid Ester Mixtures and Use in Cosmetic, Pharmaceutical and Chemical Preparations” (1995).
 45. US Patent US 5466719, “Polyglycerol Fatty Acid Ester Mixture” (1995).
 46. WO 02/36534 A2, “Process for Preparing Linear Polyglycerol and Polyglycerol Fatty Acid Esters” (2002).
 47. US Patent US 54950441, Methods of Manufacturing Polyglycerol Esters (1990).
 48. Japan Patent JP 2000143584A, “Production of Polyglycerol Monofatty Acid Esters” (2000).
 49. Japan Patent JP 2000143794A, “Production of Polyglycerol Monofatty Acid Esters” (2000).
 50. WO 2014061468 A1, Polyglyceryl Monofatty Acid Ester Composition (2014).
 51. D. Charlemagne, M.D. Legoy, “Enzymatic Synthesis of Polyglycerol-Fatty Acid Esters in a Solvent-Free System”, *Journal of American Oil Chemists’ Society*, Vol. 72, No. 1, pp. 61–65 (1995).
 52. S. Matsumura, M. Maki, K. Toshima, K. Kawada, Enzymatic Synthesis, Surface Activity, “Antimicrobial Properties and Biodegradability of Di- and Triglycerol Fatty Acid Esters”, *Journal of Japan Oil Chemists’ Society*, Vol. 48, No. 7, pp. 681–725 (1999).
 53. B. Peng, C. Y. Xiong, J. N. Hu, X. M. Zhu, Z. Deng, “Study on Enzymatic Synthesis of Polyglycerol Fatty Acid Esters and Its Application as an Emulsion Stabilizer”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 66, No. 30, pp. 8104–8113 (2018).
 54. F.L. Wan, Y.L. Teng, Y. Wang*, A.J. Li, N. Zhang, Optimization of Oligoglycerol Fatty Acid Esters Preparation Catalyzed by Lipozyme 435, *Grasas y Aceites*, Vol. 66, No. 3, pp. 88–90 (2015).
 56. W. Wang, C. Liu, G. Zhang, F. Yang, X. Wang, F. Chen, F. Zhao, S. Wang, B. Xu, “Green Synthesis of Decaglycerol Laurates by Lipase-catalyzed Transesterification of Methyl Laurate with Decaglycerol”, *Journal of Chemistry*, pp. 1–7 (2019).
 56. E. Garcia, F. Ferrari, T. Carcia, M. Martinez, J. Aracil, “Optimization of the Enzymatic Esterification of Diglycerol and Lauric Acid”, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 4, No. 3, pp. 257–262 (2001).