

카르복시베타인 誘導體의 界面活性

孫周煥·金裕玉

仁荷大學校 工科學 化學工學科

Surface Activities of Carboxybetaine Derivatives

Shon, Joo-Hwan · Kim, Yu-Ok

Dept. of Chemical Engineering, Inha University

(Received Sep. 20, 1987)

ABSTRACT

Isoelectric point and surface tension of twelve of the alkylcarboxy betaines such as 2-(trimethyl ammonio) dodecanoate, 2-(trimethyl ammonio) tetradecanoate, 2-(trimethyl ammonio) hexadecanoate, (dimethyldodecyl ammonio) ethanoate, (dimethyltetradecyl ammonio) ethanoate, (dimethylhexadecyl ammonio) ethanoate, 2-(dimethyldodecyl ammonio) propanoate, 2-(dimethyltetradecyl ammonio) propanoate, 2-(dimethylhexadecyl ammonio) propanoate, 2-(dimethyldodecyl ammonio)-3-phenyl propanoate, 2-(dimethyltetradecyl ammonio)-3-phenyl propanoate are tested. From the measurement of the isoelectric point, it was found that the isoelectric point were leaned toward the alkaline zone for c-alkylarbrxybetaines, and toward the acidic zone for N-alkylcarboxybetaines.

At the range of the carboxybetaine concentration $2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-5}$ mole/l, the surface tension of the aqueous solution were decreased to 30–38 dyne/cm, showing the tendency that the ability of lowering the surface tension was depending on the increase of carbon atom number in the lipophilic alkyl chain. The critical micelle concentration measured by the surface tension and concentration curves have been found at the range of $10^{-2} \sim 10^{-5}$ mole/l.

I. 緒論

二相間 界面에 어떠한 物質이 吸着되어 界面의 性質을 크게 變化시키는 現象이 界面活性이다. 이와 같은 性質을 가진 物質 가운데 實用的 價値를 가진 것을 界面活性劑라 通稱한다. 오늘날 界面活性劑 工業의 發達로 많은 種類가 合成되었고, 그 分子構造도 複雜化되고 있으나 이것의 基本形式은 親水性 및 疎水性의 均衡있는 組合에 있다. 界面活性劑의 性狀을 그 化學構造와 關聯시켜 探索하는 方法은 洗淨, 乳化, 分散, 起泡, 凝潤 및 可溶化 등 實用的 性能을

追求하는 側面에서의 研究와 表面張力 및 臨界미셀 濃度 등 物理的 諸性質에 對한 影響을 理論적으로 探索하는 側面에서의 研究가 있다. 따라서, 이 兩側面에서의 研究結果를 서로 關聯시키는 概念 및 指標 등을 創出할 수 있다면 界面活性劑의 性質을 쉽게 豫測하여 使用目的에 따라 가장 適合한 것을 찾아 내어 合成設計가 可能하고 實用面에서 選擇이 容易할 것이다. 界面活性劑 性狀의 多樣성은 化學構造와 關聯시켜 論함에 있어 오늘날까지 許多한 研究가 있음에도 不拘하고 全般적으로 符合되는 一貫性 있는 結論은 아직 얻지 못하고 極히 制限된 範圍에서 說明되는 說이 알려져 있을 뿐이다.

아미노酸은 分子内の 아미노基 및 카르복시基의 反應性을 잘 利用하여 여러 種類의 界面活性劑를 誘導할 수 있다. 가령 아미노基를 過알킬화하면 分子內에 陽이온性基로 行動하는 4 차암모늄基와 陰이온性基로 行動하는 카르복시基를 共有하는 形式의 兩性 界面活性劑가 이루어진다. 이것의 이온性은 當然히 分子內의 이온基의 pka 값에 依存할 것이어서 pka 값이 매우 작은 카르복시基와 pka 값이 매우 큰 4 차암모늄基가 共存하면 Jwitterion 型으로 存在할 수도 있다. 따라서 이러한 形式의 界面活性劑는 다른 型에서는 찾아보지 못할 興味있는 性狀이 潛在할 수도 있다. 兩性 界面活性劑의 가장 큰 特徵은 等電點이 있어 이 附近에서 界面活性이 特異하다. 實上 等電點이 pH 7.0 附近인 均衡있는 兩性 界面活性劑(balanced amphoteric surfactant)는 아직 알려져 있지 아니하나 長鍊狀 아미노酸類로부터 誘導한 化合物의 舉動을 探索할 目的으로 前報¹⁾에서 合成한 alkylcarboxyBetaine (ACB)類에 대하여 等電點을 測定하고 水溶液의 表面張力을 비롯하여 몇가지 界面化學의 性質을 調査 檢討하였다.

II. 材料 및 方法

1. 材料 및 機器

前報¹⁾에서 合成한 다음 12種 化合物을 잘 精製하여 眞空乾燥하여 使用하였다.

- 2-(trimethylammonio)dodecanoate (TADO)
- 2-(trimethylammonio)tetradecanoate (TATE)
- 2-(trimethylammonio)hexadecanoate (TAHE)
- (dimethyldodecylammonio)ethanoate (DDOE)
- (dimethyltetradecylammonio)ethanoate (DTEE)
- (dimethylhexadecylammonio)ethanoate (DHEE)
- 2-(dimethyldodecylammanio)propanoate (DDOP)
- 2-(dimethyltetradecylammonio)propanoate (DTEP)
- 2-(dimethylhexadecylammonio)propanoate (DHEP)
- 2-(dimethyldodecylammonio)-3-phenylpropanoate (DDOPP)
- 2-(dimethyltetradecylammonio)-3-phenylpropanoate (DTEPP)
- 2-(dimethylhexadecylammonio)-3-phenylpropanoate (DHEPP)

여러가지 試藥類는 E. Merck 또는 Tokyo Kasei

製 特級 또는 一級 試藥을 使用하였다. 이들의 녹는 點 또는 녹는點溫은 文獻과 잘 一致하였다. 表面張力은 JIS K 3362로 規定된 stalagmometer, 水素이온濃度는 Horiba F 80型 pH meter 그리고 比色定量은 Perkin-Elmer 202 分光光度計를 각각 使用하였다.

2. 等電點의 測定

Michaelis의 方法²⁾에 따라 測定하였다. 여기서 緩衝溶液은 pH 1.1~4.6, 3.6~5.6 및 8.6~13.0 等 溶液을 使用하였으며 pH 1.1~4.6은 0.1 M glycine, 0.1 M 鹽化나트륨 및 0.1 N 鹽化水素酸으로 調製한 Sørensen의 緩衝溶液, pH 3.6~5.6은 0.2 N 아세트酸, 0.2 N 아세트酸나트륨으로 調製한 Walpole의 緩衝溶液 그리고 pH 8.6~13.0은 0.1 M glycine, 0.1 N 水酸化나트륨으로 調製한 Sørensen의 緩衝溶液이다. pH의 測定은 Horiba F 80 pH meter를 使用하고 각 試料의 pH變化의 絕對값을 ΔpH , 一定한 pH範圍의 값을 갖는 緩衝溶液에 一定量의 試料가 溶解된 溶液의 pH를 pH_s , 그리고 緩衝溶液에 溶媒만 加했을때의 pH를 pH_0 라 하면

$$\Delta pH = |pH_s - pH_0|$$

에서 $0.01 \geq \Delta pH \geq 0$ 을 滿足하는 pH_0 를 等電點 範圍로 하였다.

3. 界面活性의 調査

表面張力은 JIS k 3362로 規定된 界面活性劑 試驗法에 따라 $5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ mole/l 濃度範圍 水溶液에 대하여 25°C에서 測定하고 Moriyama의 方法³⁾에 따라 $1 \times 10^{-3} \sim 1.0$ mole/l 濃度範圍 水溶液의 酸化鐵(sigma製)粉束에 대한 分散性 및 Maba의 色素可溶化法⁴⁾에 따라 10^{-2} mole/l 濃度附近 水溶液의 orange OT에 대한 可溶化量을 λ_{max} 493 nm에서 分光光度法에 의하여 測定하여 可溶化能을 調査하였다.

III. 結果 및 考察

1. 等電點

Brönsted의 酸-鹽基 概念에 의하면 가령 B-N-alkylaminocarboxylic acid와 같은 兩性化合物을 pH 7 以上の 알칼리溶液側에서 Carbanion을, 酸性側에서 amino-cation을 그리고 pH 7에서는 jwitt-

erion을 形成할 것이라 생각할 수 있으나 實은 充分히 強한 酸溶液인 pH 2에서 anion的으로 行動하고 充分히 強한 알칼리溶液인 pH 12에서 cation的 性質을 나타내고 pH 2~12 範圍에서는 中性인 兩極性을 共有한바와 같은 anion 및 cation的 性質을 나타낸다. 그러나 眞正한 兩性은 이보다 매우 좁은 範圍인 pH 6.1~7.5 에 等電點이 存在하는 것을 말한다.

等電點 測定結果는 Fig. 1~4 에 圖示하였고 이들의 等電點 範圍를 Table 1에 一括하여 表示하였다. 이들의 等電點은 4.3~9.5 範圍이며 DDOE, DTEE

Table 1. Isoelectric points of various carboxybetaines at 25°C

Compd's	Isoelectric point	Compd's	Isoelectric point
TADO	6.10~9.5	DDOP	4.8~7.1
TATE	6.65~9.5	DTEP	4.5~7.3
TAHE	6.75~9.5	DHEP	4.3~7.5
DDOE	5.1~6.1	DDOPP	5.5~8.0
DTEE	4.8~6.5	DTEPP	5.2~8.5
DHEE	4.6~6.7	DHEPP	5.7~7.9

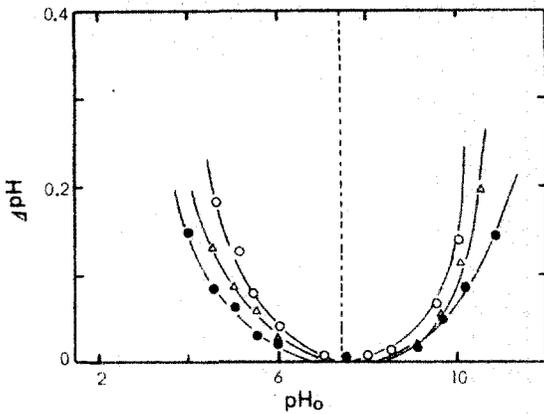


Fig. 1. Determination of isoelectric point of 2-(trimethylammonio) alkanooates, at 25°C.

○: TADO, ●: TATE, △: TAHE

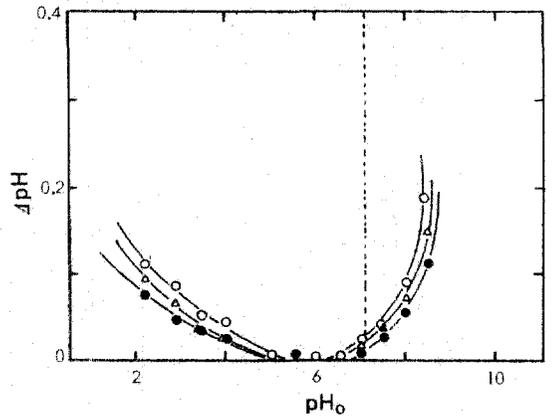


Fig. 2. Determination of isoelectric point of (dimethylalkylammonio) ethanoates at 25°C.

○: DDOE, ●: DTEE, △: DHEE

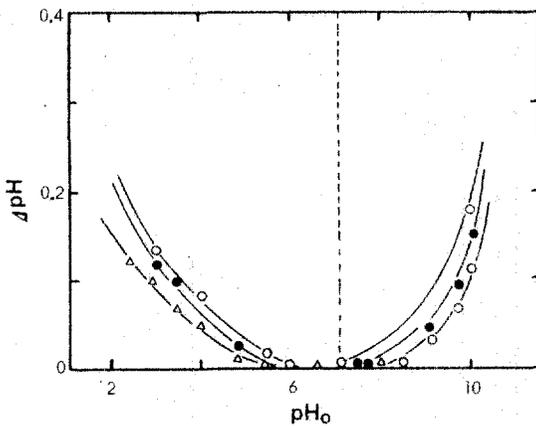


Fig. 3. Determination of isoelectric point of 2-(dimethylalkylammonio) propanoates at 25°C.

○: DDOP, ●: DTEP, △: DHEP

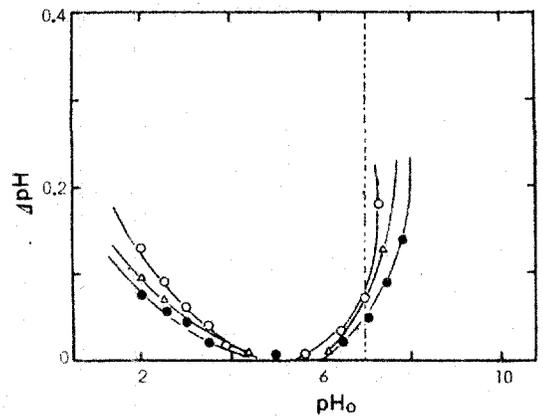


Fig. 4. Determination of isoelectric point of 2-(dimethylalkylammonio)-3-phenylpropanoates at 25°C.

○: DDOPP, ●: DTEPP, △: DHEPP

및 DHEE 등(dimethylalkylammonio)ethanoate 類에서 가장 좁은 範圍로 觀察되었다.

그리고 이 部類와 DDOP, DTEP 및 DHEP 등 2-(dimethylalkylammonio)propanoate 類등은 疎水性部分의 炭素房子數 增加로 等電點 範圍는 넓어지는 傾向을 나타냈으나 TADO, TATE 및 TAHE 등 2-(trimethylammonio)alkanoate 類에서는 이와 反對의 傾向을 보였고 DTEPP에서 가장 넓은 範圍로 觀察되었다. 또 TADO, TATE 및 TAHE 등 C-alkylbetaine 類의 等電點範圍는 大體적으로 알칼리性側으로 기울어져 있으나 DDOE, DTEE 및 DHEE 등 N-alkylbetaine 類는 酸性側으로 기울어져 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 結果는 Moore 및 Michaelis 등이 化學構造가 이와 類似한 化合物에 대하여 檢討한 結果와 거의 同一한 傾向을 보인다.^{5,6)}

2. 表面張力

界面活性劑의 表面張力의 低下能과 疎水性 成分內의 炭素房子數와의 關係는 原則적으로 Traube의 經驗的 規則⁷⁾이 있어 一般으로 界面活性劑의 效率(efficiency)은 炭素房子數와 直線關係가 이루어진다. 그러나 alkylsulfate系 界面活性劑의 表面張力 低下能은 炭素房子數 12에서 가장 크고 그 以下의 炭素房子數 增加로 減少하는 것으로 알려져 있고⁸⁾ alkylbenzene sulfonate系에서는 炭素房子數 또는 濃度의 增加로 表面張力의 低下能이 커지나 炭素房子數 14에서 거의 一定하게 되는 傾向을 나타낸다⁹⁾. 本 研究에서 表面張力의 測定結果는 Fig. 5~8과 같다.

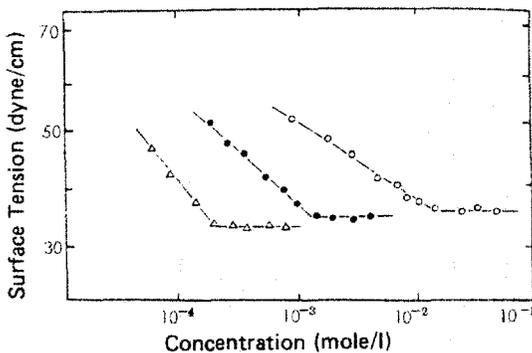


Fig. 5. Surface tension of 2-(trimethylammonio)alkanoates.
○: TADO, ●: TAPE, △: TAHE

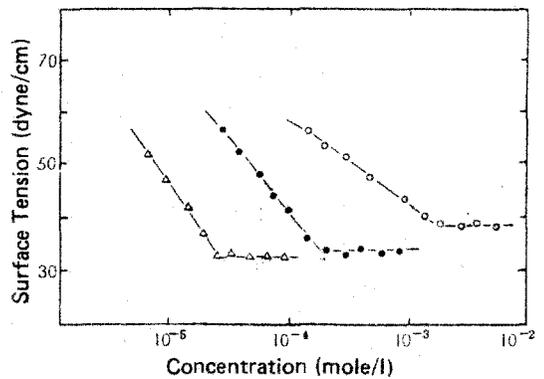


Fig. 6. Surface tension of (dimethyl alkyl ammonio) ethanoates.
○: DDOE, ●: DTEE, △: DHEE

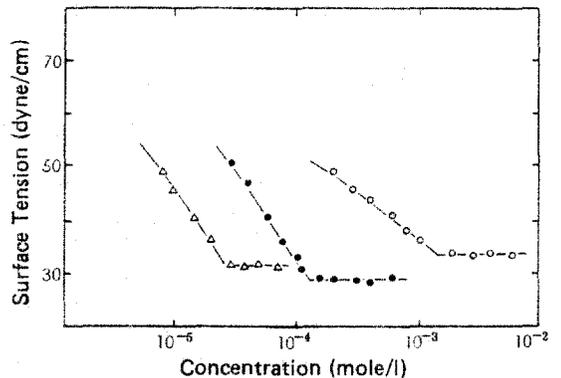


Fig. 7. Surface tension of 2-(dimethyl alkyl ammonio) propanoates.
○: DDOP, ●: DTEP, △: DHEP

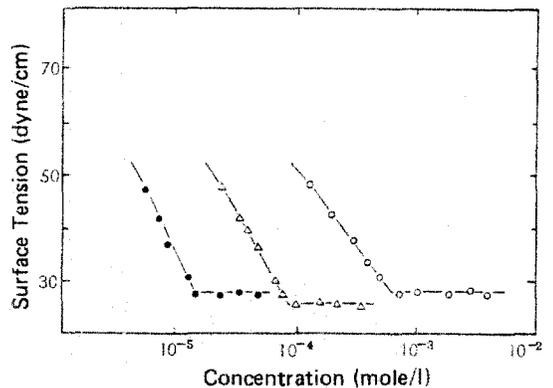


Fig. 8. Surface tension of 2-(dimethyl alkyl ammonio)-3-phenylpropanoates.
○: DDOPP, ●: DTEPP, △: DHEPP

Table 2. Critical micelle concentration of various carboxybetaines

Camp'd	CMC (mole/l)	γ CMC (dyne/cm)	Comp'd	CMC (mole/l)	γ CMC (dyne/cm)
TADO	1.32×10^{-2}	38	DDOP	1.58×10^{-3}	33
TATE	1.52×10^{-3}	35	DTEP	1.35×10^{-4}	27
TAHE	2.14×10^{-4}	33	DHEP	2.50×10^{-5}	32
ODOE	1.85×10^{-3}	38	ODOPP	6.00×10^{-4}	28
DTEE	1.83×10^{-4}	36	DTEPP	8.51×10^{-5}	26
DHEE	2.51×10^{-5}	34	DHEPP	1.45×10^{-5}	25

이들 化合物은 全般的으로 表面張力の 低下能이 比較的 優秀한 傾向으로 觀察되었고 大體的으로 $2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-5}$ mole/l 濃度範圍에서 30~38 dyn/cm까지 表面張力を 低下시킨다. 그리고 本 實驗範圍內에서는 疎水性 成分의 炭素原子數 增加에 따라 表面張力の 低下能이 커지는바와 같은 Traube의 規則에 適用됨을 알 수 있다. 또 疎水性 成分의 炭素原子數가 同一한 경우 α -炭素에 대하여 水素, methyl基 및 fenzy基 등이 存在함에 따라 表面張力の 低下能이 커지는 傾向으로 觀察되었다. 이와같은 結果는 陰이온性 界面活性劑에 屬하는 dodecylbenzene sulfonate 보다는 弱하나 Span系, Tween系 및 sucrose ester等 陰이온性 界面活性劑 그리고 cetyltrimethylammonium bromide와 같은 陽이온性 界面活性劑에 匹敵할 程度이다¹⁰⁾.

3. 臨界미셀 濃度の 推定

本 研究에서 表面張力-濃度の 關係로부터 구한 臨界미셀濃度 및 이 濃度에서의 表面張力を 一括하여 表示하면 Table 2와 같다.

Table에서 보면 이들 化合物의 臨界미셀濃度は $10^{-2} \sim 10^{-6}$ mole/l 範圍에 있다. 臨界미셀濃度は 界面活性劑의 分子狀 分子濃度の 飽和值에 該當하는 것으로 水溶性和 마찬가지로 疎水性成分의 炭素分子數 增加에 따라 減少할 것이나 Shinoda¹¹⁾의 研究에 의하면 많은 界面活性劑에서 一定溫度, 一定壓力에서 다음 式으로 表現하는 바와 같이 疎水性成分의 炭素原子數(N)의 增加에 따라 減少하는 것이 라 알려져 있다.

$$\log \text{CMC} = A - BN$$

여기서 定數 A 및 B 등은 親水性成分의 構造에 依存하며 이온性 界面活性劑에서는 $A=1.25 \sim 1.92$, $B=0.265 \sim 0.296$ 이고 非이온性 界面活性劑에서는

$A=1.81 \sim 3.3$, $B=0.438 \sim 0.554$ 라고 알려져 있다. 그러나 兩性 界面活性劑에서는 이 式이 成立되지 않는 경우도 있고 betaine型 誘導體에서는 直線關係를 이루는 例도 있다¹²⁾.

一般으로 炭化水素사슬의 炭素原子數 增加에 따라 臨界미셀濃度は 減少하나 미셀의 會合數는 增加하는 傾向으로 나타난다. 이와같은 現象은 炭素原子數가 增加하면 接觸하는 물의 分子數가 增加하여 iceberg가 커져 미셀形成의 推進力이라 생각할 수 있는 疎水相互作用이 強해지기 때문이라고 解釋되고 있다.

本 研究에서 각 化合物들의 臨界미셀濃度は 疎水性成分의 炭素原子數 增加로 大體的으로 減少하는 傾向으로 觀察되었고 炭素原子數가 同一한 C-ACB類와 N-ACB類에서는 큰 差異를 찾아볼 수 없으나 이것들의 α -炭素에 대한 置換基의 種類는 이들의 臨界미셀濃도에 대하여 比較的 큰 影響을 끼치는 것으로 觀察되었다.

IV. 結 論

本 研究의 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. ACB類 12種에 대한 等電點을 測定한 結果 C-ACB類는 알칼리性側으로 그리고 N-ACB類는 酸性側으로 기울어져 있다는 것을 알았다.
2. ACB類의 一定濃度 水溶液에 대한 表面張力を 測定한 結果에 의하면 $2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-6}$ mole/l 濃度範圍에서 30~38 dyne/cm까지 表面張力を 低下시키고 全般的으로 疎水性 成分의 炭素原子數 增加로 表面張力の 低下能이 큰 傾向을 나타냈다. 그리고 炭素原子數가 同一한 경우 α -炭素에 대하여 水素, 메틸基, 벤질基등이 置換됨에 따라 表面張力の 低下能이 커지는 傾向으로 觀察되었다.
3. 表面張力-濃度曲線에 의하여 구한 ACB類

의 臨界미셀濃度는 TADO, TATE 및 TAHE 등은 10^{-2} — 10^{-4} mole/l 範圍, DDOE, DTEE, DHEE, D-DOP, DTEP 및 DHEP 등은 10^{-3} — 10^{-5} mole/l 範圍 그리고 DTEPP, DTEPP 및 DHEPP 등은 10^{-4} — 10^{-5} mole/l 範圍이다.

文 獻

本報는 界面活性劑의 合成에 관한 研究(第20報)임. 前報(第19報)는 油化誌, 4(2), (1987)

1. 孫周煥, 金裕玉: 油化誌, 4(2), (1987)
2. Michaelis L.: *Biochem. Z.*, 47, 250(1912)
3. Moriyama, N.J.: *Colloid Interfac. Soc.*, 61, 363 (1984)
4. 馬場, 並木, 前田, 工化 67, 2077(1964)
5. Moore C.D.: *J. Soc. Cosmt. Chem.*, 11, 13 (1960)
6. Michaelis L.: *Biochem. Z.*, 47, 50(1912)
7. Tranbe I.: *Ann. Chem.*, 265, 27 (1891)
8. Machener H.: *Angew. Chem.*, 64, 213(1952)
9. Kolbel H. and P. Kuhn: *Argew. Chem.*, 73, 290 (1961)
10. Adam N.K. and H.L. Shute: *Trans. Faraday soc.*, 34, 759(1938), W. Griess: *Felt und Seifen*, 57, 24 (1955), L. Osipow, F.D. Snell Snell and A. Pinethlev: *Ind. Eng. Chem.*, 84, 1454 (1956)
11. Shinoda K. T. Nakagawa, B. Tamamushi and T. Isemura: *Colloidal Surfants*, Academic press, U.S.A., 1963.
12. Shinoda K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 237 (1961)