

N-acyloxyethylcarboxybetaine 형 양성계면 활성제의 합성과 물성에 관한 연구

金容仁 · 蘇熙俊 · 吳亮煥 · 金秉基

홍익대학교 화학공학과

A Study on the Synthesis and Physical Properties of N-acyloxyethyl carboxybetaine Type Amphoteric Surfactants

Kim, Yong-In · Soh, Hie-Jeun
Oh, Yang-Hwan · Kim, Byung-Kie

Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

(Received Apr. 2, 1989)

ABSTRACT

Five novel amphoteric surfactants of N-acyloxyethylcarboxybetaine series were synthesized via Schotten-Baumman reaction between five acid chlorides containing 10, 12, 14, 16 and 18 carbon atoms in their N-alkyl groups and dimethylaminoethanol to give the intermediate products, 2-dimethylaminoethylalkanoates (2).

Quaternization of these products(2) was permitted to form 2-(acyloxyethyldimethylammonio)-acetates (3), whose structures were identified by elemental analysis, IR spectrophotometry and ¹Hnmr spectrometry.

The yield of the final products was shown in the range of 77-83% based on the intermediate products.

The surface tension of the aqueous solution of (3) was measured, and the critical micelle concentrations (cmc) were shown in the range of 2.1×10^{-3} – 3.3×10^{-4} mol/l, and the surface tension at cmc was 28-36 dyne/cm.

Cmc was lowered gradually by the increment of the length of N-alkyl ester containing group.

The isoelectric point was shown in the range of 4.44-5.20. It showed a tendency to lean toward the acidic site and its range was broadened as increase of the hydrophobic group length.

A linear relationship between log cmc and the number of carbon atoms(N) in the hydrophobic alkyl chain was shown in the relative equation of $\log cmc = -1.75 - 0.1N$, and the contribution rate of N on the standard free energy change in micellization, $\Delta(\Delta G^\circ m)/\Delta N$, was calculated as -0.23 RT.

I. 서 론

Zwitterionic surfactant 인 兩性界面活性劑는 유

연화성, 항균성, 대전방지성, 생분해성 등의 우수한 성능을 가지고 있어서 내경수 세정제, 살균세정제, 유연화제, 대전방지제, 양모세정제, 방수제, sludge 분산제, 방청제, 도금조제, 포말소화제, 금속이온 봉진

제 등으로 이용되고 있으며, 특히 화장품 공업에서는 안정성이 높은 원료로서 유화 및 세제류에 널리 응용되고 있다.^{1~4)}

일반적으로 현재까지는 양성계면활성제로서 imidazoline 형, betaine 형, amino 산형 등이 이용되어 왔으나 이밖에 lecithin 형 및 단백질, 전분형의 고분자 양성계면활성제와 oligomer 형 활성제 등의 새로운 형태의 양성계면활성제가 합성되고 그 응용에 관한 연구가 진행되고 있다.^{5~7)}

본 연구에서는 카르본산형 양성계면활성제 중 carboxybetaing 형의 분자구조와 계면활성과의 관계를 고찰하기 위하여 5 종의 acid chloride와 2-dimethylaminoethanol을 출발물질로 하여 소수성 chain에 에스테르기를 함유한 2-dimethylaminoethylalkanoate (2)를 합성하고, 이 물질을 sodium chloroacetate와 반응시켜 새로운 betaine 계 양성계면활성제를 합성하였다.

이 화합물에 대한 표면장력과 임계미셀농도(critical micell concentration, cmc) 및 等電點을 측정하고 cmc와 소수성기의 연쇄길이와의 관계와, micellization에서의 standard free energy 변화 등을 고찰하였다.

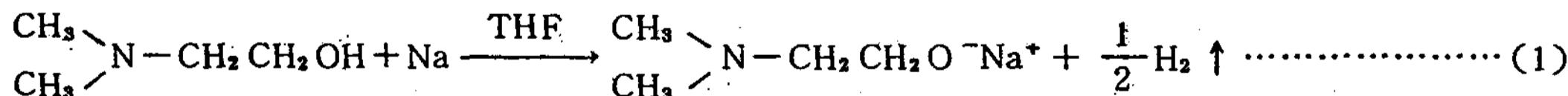
II. 실험방법

1. 시약 및 실험장치

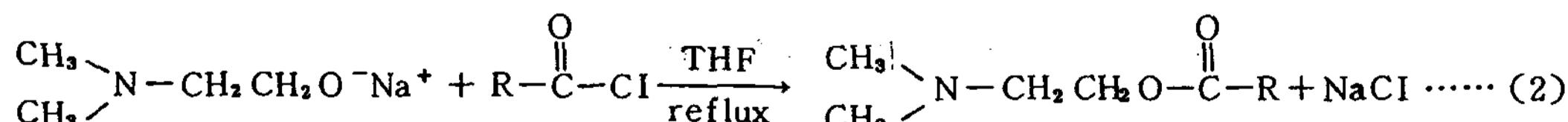
1) 시약

합성실험 시약으로 2-dimethylaminoethanol은

(Scheme 1)

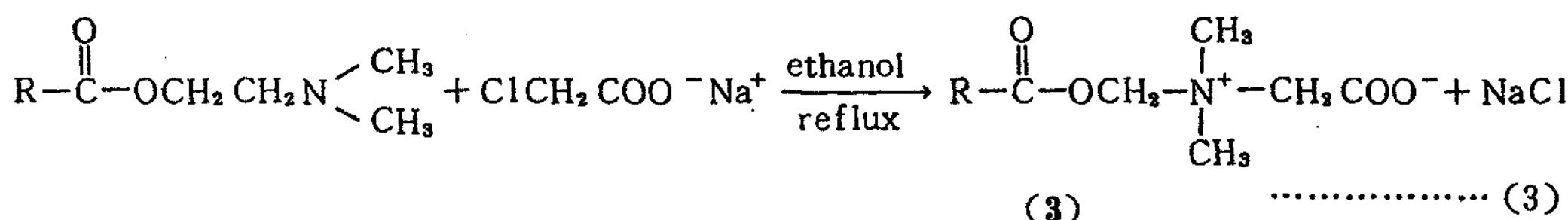


(1)



(2)

R : n-C₉H₁₉ (2a), n-C₁₁H₂₃ (2b), n-C₁₃H₂₇ (2c), n-C₁₅H₃₁ (2d), n-C₁₇H₃₅ (2e)



R : n-C₉H₁₉ (3a), n-C₁₁H₂₃ (3b), n-C₁₃H₂₇ (3c), n-C₁₅H₃₁ (3d), n-C₁₇H₃₅ (3e)

1) 2-dimethylaminoethylalkanoate(2)의 합성. 용량 100 ml의 등근바닥 3구 플라스크에 dimethylaminoethanol (DMAE) 0.05 mole을 dry tetrahydrofuran (THF) 20 ml에 녹여 넣고, 여기에 sodium metal 0.06 mole을 박편으로 잘라 넣은 다음 실온에서 수소기체의 발생이 끝날 때까지 10~12시간 교반 반응시킨 후 과잉의 sodium metal을 제거하였다. 이 반응생성물(1)을 70~75 °C에서 가열교반하면서 THF 20 ml에 녹인 acid chloride 0.05 mole을 적하여 두를 사용하여 천천히 가한 다음, 8시간 반응시키고 하룻밤 방치하였다. 이 반응생성물에 증류수 40 ml를 가하고 분액 깔때기로 물층을 분리하여 부생한 NaCl을 여과 제거하고, rotary evaporator로 함유된 수분을 THF 와의 공비혼합물로 하여 2회 증발건조하였다. 이때 얻어진 유상의 반응 혼합물을 알루미나 흡착제를 채운 관과 chloroform-methanol (9:1, v/v) 혼합용매를 사용하여 CC를 행하여 생성물(2)와 미반응 DMAE 및 부생물을 분리하였다. 점조성 유상 또는 wax 상 고형물인 생성물(2)을 원소분석과 IR 분광분석으로 구조를 확인하였다.

2) 2-(acyloxyethyldimethylammonio) acetates (3)의 합성.

(3)의 합성은 Downing⁹, Takaku¹⁰, Beckett 와 Woodward 등¹¹의 방법을 참조하였다. sodium chloroacetate 0.06 mole에 소량의 증류수를 가하여 포화용액을 만들고 이것과 에탄을 30 ml를 섞어 만든 용액을 II-2-1)에서 얻은 화합물(2) 0.05 mole과 함께 반응기에 넣어 70~80 °C에서 12시간 환류반응시키고 하룻밤 방치하였다. 반응결과로 생성된 NaCl 결정을 흡입 여과로 제거하고 여액을 rotary evaporator로 증발시키고 메탄을 30 ml로 2회 공비증류하여 건조하였다. paste 및 wax 상의 반응생성물은

silica gel 60G (E. Merk 제, West Germany) 흡착제를 사용하여 TLC를 행하였다.

3. 계면활성의 측정

표면장력은 Du Nouy 의 윤환법에 따라 백금-이리듐 고리를 사용하는 Fisher Surface Tensiometer model 20 (U. S. A.)으로 25 °C에서 측정하였고, 등전점은 Michaelis의 방법을 사용하여 측정하였다. 즉, pH를 알고 있는 완충용액 5 ml 씩을 두개의 비이커에 취하고 한쪽은 시료 5 mmole/1의 ethanol-water (1:1, v/v) 용액 5 ml을 넣고 다른쪽은 ethanol-water (1:1, v/v) 용액 5 ml를 넣어 이것들을 25 °C에서 5분간 방치한 다음 각각의 pH를 측정하였다. 이때 시료를 넣은 쪽의 pH를 pH_s, 용매만을 넣은 쪽을 pH_i라 하면 pH 값의 차이 ΔpH는 |pH_s-pH_i|와 같다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH_i를 가로축에, ΔpH를 세로축으로 plot 하여 0.01 ≥ ΔpH ≥ 0을 만족하는 pH_i값을 등전점으로 하였다.¹² 본 실험에서는 Michaelis 완충용액을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 2-Dimethylaminoethylalkanoates (2) 와 2-(acyloxyethyldimethylammonio) acetates (3)의 합성 결과

본 합성실험은 (Scheme 1)과 같이 하여 중간생성물(2)과 최종생성물(3)을 합성하였고 그 수득률과 원소분석 결과를 Table 1과 Table 3에 나타내었다.

중간생성물(2)의 원소분석 결과는 이론치와 실험치가 잘 일치하였으며 수득율은 85~91 %이었다. 중간생성물(2)를 II-2-2)의 방법으로 반응시켜 얻은 최종화합물(3)의 TLC를 행한 결과는 Table 2에 나타내었으며, 3a-3e는 R_f 값이 0.85~0.70 범

위에서 단일 spot로 나타났으므로 모두 순수한 물질임을 알 수 있었다.

최종생성물(3)의 원소분석 결과는 이론치와 실험

치가 잘 일치하였으며 수득율은 77~83%이었다. 또한 3a~3e의 연화점은 87.3~142.8°C로 측정되었다.

Table 1. Yields and Elemental Analyses of 2-Dimethylaminoethylaklanoates(2)



R (n-alkyl)	States	Yield(%)	Elemental analysis: Calcd.(Found)		
			C	H	N
C ₉ H ₁₉ (2a)	Viscous oil	87	69.14(69.32)	11.93(11.86)	5.76(5.82)
C ₁₁ H ₂₃ (2b)	Paste	91	70.85(70.68)	12.18(12.21)	5.17(5.11)
C ₁₃ H ₂₇ (2c)	Soft wax	88	72.24(72.30)	12.37(12.35)	4.68(4.72)
C ₁₅ H ₃₁ (2d)	Wax	85	73.39(73.27)	12.54(12.65)	4.28(4.16)
C ₁₇ H ₃₆ (2e)	Wax	86	74.37(74.40)	12.68(12.71)	3.94(3.90)

Table 2. Results of TLC of 2-(acyloxyethylidimethylammonio) acetates(3)

Compounds	3 a	3 b	3 c	3 d	3 e
Rf values	0.85	0.80	0.76	0.72	0.70

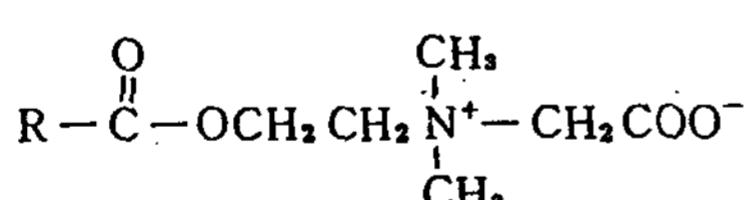
Plate: glass plate (200x200x3mm)

Absorbent: silica gel 60 G(0.80mm, for chromatography)

Developer: CHCl₃:MeOH (9:1, V/V)

Condition: relative humidity 40-45%, temp. 25°C

Table 3. Softening points, Yields and Elemental Analyses of 2-(acyloxyethylidimethylammonio) acetates(3)



R (n-alkyl)	Softening point (°C)	Yield ^{a)} (%)	Elemental analysis : Calcd. (Found)		
			C	H	N
C ₉ H ₁₉ (3a)	87.3	82	63.79(63.82)	10.30(10.41)	4.65(4.72)
C ₁₁ H ₂₃ (3b)	105.9	80	65.56(65.48)	10.64(10.58)	4.26(4.30)
C ₁₃ H ₂₇ (3c)	116.3	77	67.23(67.09)	10.92(10.94)	3.92(3.88)
C ₁₅ H ₃₁ (3d)	130.5	81	68.57(68.64)	11.17(11.22)	3.64(3.68)
C ₁₇ H ₃₆ (3e)	142.8	83	69.73(69.82)	11.38(11.33)	3.39(3.44)

a) Calculated on the base of the intermediate products (2)

2. IR spectra 및 ¹Hnmr spectra에 의한 동정

본 실험에서 합성한 중간생성물(2)와 최종생성물

(3)의 IR spectra를 Table 4와 Table 5에 표시하였다.

Table 4에서 중간생성물(2)의 IR spectra 를

보면 $1,738\sim 1,740\text{ cm}^{-1}$ 에서 에스테르기 중의 C=O 부분이 강력한 신축진동흡수를 나타내고 있으며, Table 5.에서도 (3)의 경우에 거의 같은 위치에서 강한 신축진동을 나타내고 있다. 따라서 (2)와 (3) 화합물에는 에스테르기가 함유되고 있음을 알 수 있

었다. (2)의 quaternization으로 생성한 (3)의 N 원자에 도입된 carboxylate ion의 비대칭 신축진동과 대칭 신축진동 흡수가 각각 $1,630\sim 1,634\text{ cm}^{-1}$ 와 $1,400\sim 1,410\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났으므로 (3)화합물에 carboxylate ion이 있음을 확인할 수 있었다.¹⁸⁾

Table 4. Principal Infrared Characteristic Absorption Band of 2-dimethylaminoethylalkanoates (2)

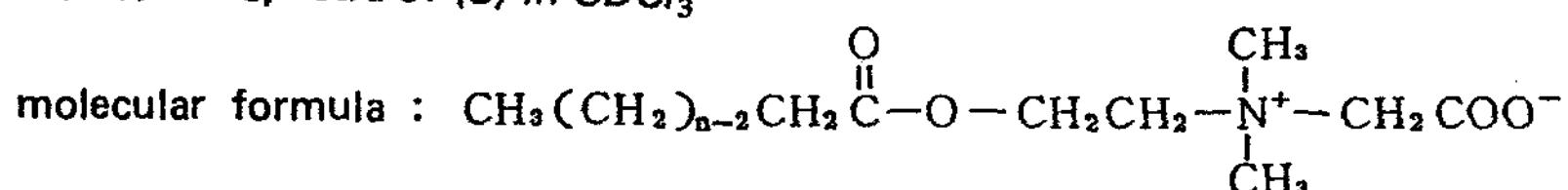
Compound	Absorption Maxima, cm^{-1}						
	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta_s(\text{CH}_2-\text{N})$	$\nu_{as}(\text{C-O})$	(2nd)	$\delta_{rock}(-\text{CH}_2-)$
2a	2926(s)	2858(s)	1738(s)	1466(m)	1160(s)	1114(w)	720(w)
2b	2926(s)	2858(s)	1738(s)	1458(m)	1168(s)	1110(w)	762(w)
2c	2924(s)	2856(s)	1738(s)	1464(m)	1176(m)	1104(w)	722(m)
2d	2926(s)	2854(s)	1740(s)	1464(m)	1170(s)	1114(w)	722(w)
2e	2920(s)	2850(s)	1738(s)	1470(m)	1160(s)	1108(w)	720(w)

Abbreviation; s:strong, m:medium, w:weak

(2nd):2nd absorption band of asymmetric C-O stretching.

Table 5. Principal Infrared Characteristic Absorption Band of 2-(acyloxyethyl)dimethylmethylethylammonio acetates(3).

Compound	Absorption Maxima, cm^{-1}							
	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_{si}(\text{COO}^-)$	$\delta_s(\text{CH}_2-\text{N})$	$\nu_{as}(\text{C-O})$	$\delta_{r}(\text{CH}_2)$
3a	2926(s)	2858(s)	1740(s)	1632(s)	1410(w)	1466(m)	1192(m)	720(w)
3b	2924(s)	2858(s)	1740(s)	1630(s)	1408(w)	1466(m)	1170(m)	762(w)
3c	2922(s)	2854(s)	1740(s)	1630(s)	1408(w)	1466(m)	1176(m)	722(w)
3d	2924(s)	2854(s)	1740(s)	1632(s)	1400(w)	1462(m)	1170(m)	722(w)
3e	2920(s)	2852(s)	1738(s)	1634(s)	1406(w)	1466(m)	1174(m)	720(w)

Table 6. $^1\text{Hnmr}$ Spectra of (3) in CDCl_3 

proton position : a b c d e f g

peak position (δ)	proton position	$n=9(3a)$	protons per molecule from $^1\text{Hnmr}$ spectra				
			$n=11(3b)$	$n=13(3c)$	$n=15(3d)$	$n=17(3e)$	
0.90(t)	a	3	3	3	3	3	3
1.33(s)	b	14(13.7)	18(18.3)	22(21.8)	26(26.1)	30(29.8)	
2.35(t)	c	2	2	2	2	2	2
3.40(s)	f	6	6(5.8)	6(5.9)	6(6.1)	6(6.2)	
4.00(s)	g	2	2(1.6)	2	2	2(1.5)	
4.13(t)	e	2	2	2	2	2	
4.53(t)	d	2	2	2	2	2	

Table 6.에서 보는 바와 같이 3a-3e의 $^1\text{Hnmr}$ spectra는 서로 매우 비슷하였다. Chemical shift 가 서로 다른 7 가지 proton들의 signal 위치는 Molyneux 등의 실험결과와 같이 일정하였다.^{16, 17, 19, 20} 또한 대부분의 proton 수는 이론치와 실험치가 일치 하였으나, 이론치와 약간의 차이를 보인 () 안의 값들은 $^1\text{Hnmr}$ spectra에서 직접 읽은 proton 의 수로 나타내었다.

3. 표면장력 측정결과 및 고찰

물속의 물분자는 주위의 물분자와 강한 분자간력으로 응집되어 열역학적으로 안정한 energy 상태에 있으나, 표면에 있는 물분자는 대기로부터 이러한 인력을 받지 못하므로 물속의 분자들보다 약하게 구속되어 있다. 따라서 energy 준위가 높고 열역학적으로 불안정한 표면의 물분자는 표면적을 축소시키려는 현상을 보이며 이것이 표면장력으로 나타난다. 그러나 계면활성제를 물에 넣으면 물표면에 흡착되어 계면활성제 분자의 친수성기는 물방향으로, 소수성기는 대기방향으로 배향하게 되며, 물표면은 원래의 물표면보다 표면장력이 감소한다.

정온 정압하에서 계면활성제 수용액의 농도와 흡착되는 계면활성제량 사이의 관계는 Gibbs 흡착식으로 표면할 수 있다.²¹

$$\Gamma = -\frac{1}{2.303 RT} \cdot \frac{d\gamma}{d(\log c)} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 Γ 는 표면단위 면적당 흡착 mole 수(mole/cm²), γ 는 표면장력, 그리고 c 는 계면활성제 단량체의 molarity이다. 따라서 표면장력-농도곡선으로부터 계면활성제의 표면흡착량을 결정할 수 있으며, 표면에 흡착된 계면활성제의 한 분자가 점유하는 면적 A 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$A = \frac{1}{N_0 \Gamma} \times 10^{16} (\text{\AA})^2 \dots\dots\dots (2)$$

여기서 N_0 는 Avogadro 수이다. Gibbs 흡착식은 $d\gamma/dc$ 기울기가 거의 직선인 포화 흡착상태에서 유용하며, 임계미셀농도 이상의 농도에서는 기울기가 0이므로 이용할 수 없다.

따라서 합성한 2-(acyloxyethyl)dimethylammonio acetates(3)류의 수용액의 농도와 그 표면장력의 값을 plot 한 결과는 Fig. 1과 같다.

또, Fig. 1의 변곡점에서 cmc와, cmc에서의 표면장력 γ_{cmc} 를 구하고 직선의 기울기로부터 흡착과잉 농도 Γ 와 A 를 구하여 Table 7.에 표시하였다.

Table 7.에서 보는 바와 같이 소수성기의 길이가 커짐에 따라 한 분자가 점유하는 면적 A 는 25.7~68.5 Å²/molecule로 커지며 분자 배향흡착성이 나빠져 Γ 값이 6.46~2.42 mole/cm²로 감소한다고 생각된다.^{16, 22, 23} Molyneux¹⁶ 등의 연구결과를 보면 amphoteric compound인 N-alkyl-N,N-dimethyl-glycine의 경우 alkyl chain의 탄소수가 10~16까지는 A 값이 35~70 Å²/molecule의 범위였던 것과 비교하면 본 실험에서 합성한 (3)화합물도 거의 유사한 결과를 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 3a-3e화합물은 대체로 우수한 표면장력의 저하능을 나타내고 있다. 소수성 부분인 alkyl chain의 탄소수에 따라 약간의 차이를 보이나 이들 화합물은 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ mole/l 농도에서 28~36 dyne/cm까지 표면장력을 저하시켰다.

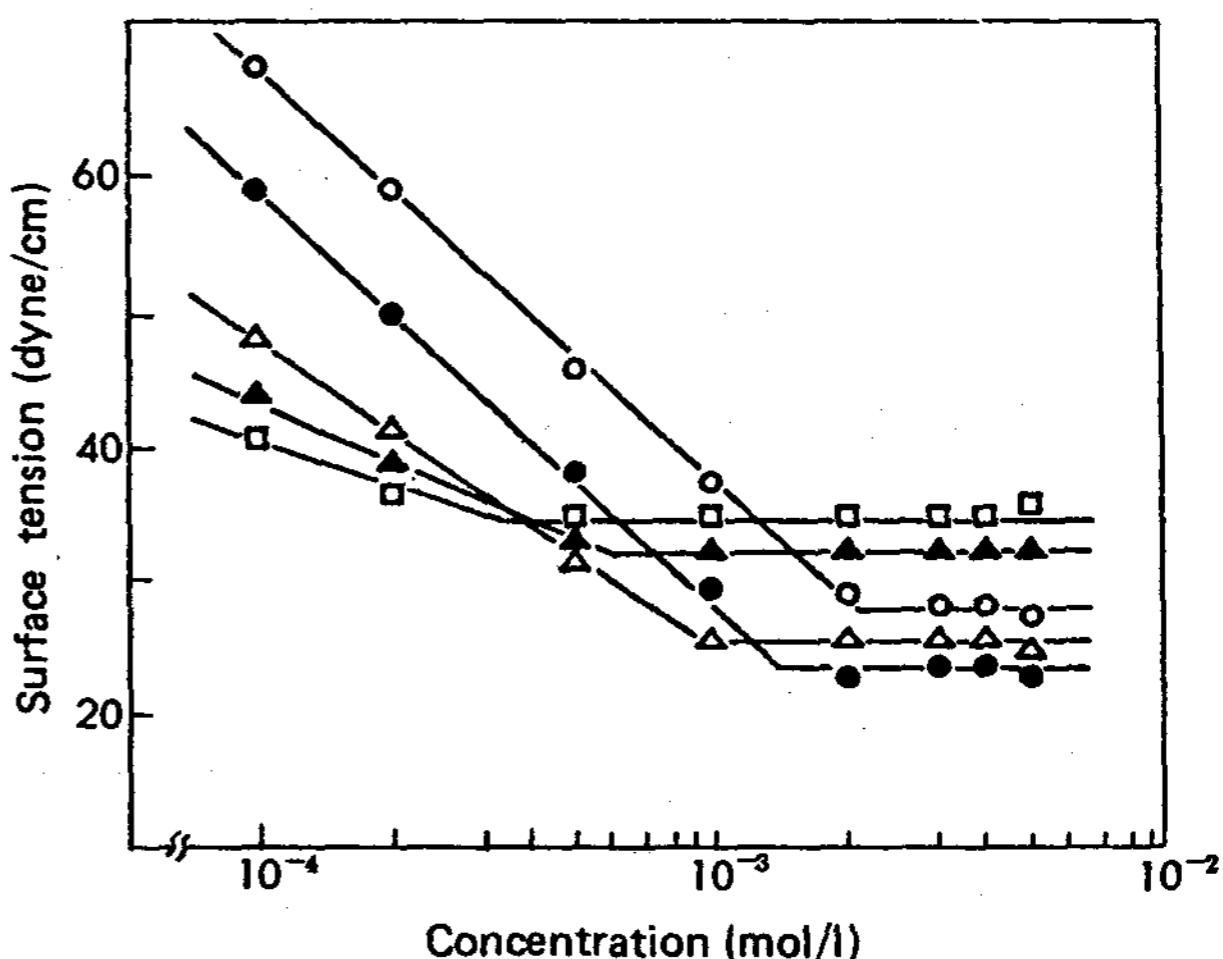


Fig. 1. Surface tension of (2-acyloxyethyl)dimethylammonioacetates(3) at 25°C

- : 2-(Caproyloxyethyl)dimethylammonioacetate(3a)
- : 2-(Lauroyloxyethyl)dimethylammonioacetate(3b)
- △: 2-(Myristoyloxyethyl)dimethylammonioacetate(3c)
- ▲: 2-(Palmitoyloxyethyl)dimethylammonioacetate(3d)
- : 2-(Stearoyloxyethyl)dimethylammonioacetate(3e)

cmc의 측정방법은 표면장력법, 전기전도도법, 광산란법, 가용화법, 침투법, 빙점강화법 등 여러가지 방법이 있으나, 여기에서는 표면장력법에 의하여 cmc가 $2.1 \times 10^{-3} \sim 3.3 \times 10^{-4}$ mole/l 범위임을 알 수 있었다. 이들 계면활성제가 최대의 표면장력 저하를 나타냈을 때의 값인 γ_{cmc} 는 28~36 dyne/cm로 다른 sulfobetaine 계의 양성계면활성제의 경우와 비슷하였다.²⁴

cmc는 계면활성제의 분산농도 포화치에 해당하는 값으로 이를 지배하는 가장 큰 인자는 계면활성제 분자내 소수기 탄소원자수(N)이며 N가 클수록 cmc는 작아진다.^{26, 27}

Shinoda²⁸와 Molyneux 등¹⁶의 연구에 의하면 정온 정압하에서 계면활성제 소수기의 길이와 log cmc 사이에는 다음과 같은 상관관계가 있음이 알려졌다.

$$\log cmc = A - BN \quad (3)$$

여기서 정수 A와 B는 친수성기의 구조에 의존하며, 이온성 계면활성제에서는 $A = 1.25 \sim 1.92$, $B = 0.265 \sim 0.296$ 이고, 비이온성 계면활성제에서는 $A = 1.81 \sim 3.30$, $B = 0.438 \sim 0.554$ 로 알려져 있으며 양성계면활성제는 직선관계가 성립하지 않는 경우도 있지만 betaine 형 유도체에서는 직선관계가 성립한다.^{29, 30}

소수성기인 alkyl chain의 탄소원자수(N)와 log cmc의 관계를 Fig. 2에 표시하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 이들 관계는 직선을 나타내고 있으며 최소자승오차법을 사용하여 계산하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\log cmc = -1.75 - 0.1N \quad (4)$$

Table 7. Critical Micelle Concentration, Surface Tension and Calculated Adsorption of 2-(acyloxyethyl)-ammonioacetates(3) at 25°C.

Compound	CMC (mole/l)	γ_{cmc} (dyne/cm)	$\Gamma \times 10^{10}$ (mole/cm ²)	A (Å ² /molecule)
3a	2.1×10^{-3}	30	6.46	25.7
3b	1.5×10^{-3}	28	5.65	29.4
3c	1.0×10^{-3}	29	4.84	34.3
3d	6.0×10^{-4}	34	3.23	51.4
3e	3.3×10^{-4}	36	2.42	68.5

Micelle 생성반응에서 계면활성제 monomer의 mole 당 standard free energy 변화는

$$\Delta G^{\circ}m = RT \ln cmc$$

으로 나타낼 수 있으므로^{31~33} 여기에 (4)식을 대입하면

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}m &= 2.303 RT(-1.75 - 0.1N) \\ &= 4.03 RT - 0.23 RTN \quad (5) \end{aligned}$$

$$\Delta(\Delta G^{\circ}m)/\Delta N = -0.23 RT \quad (6)$$

가 된다. (6)식을 이용하면 $-CH_2-$ 기당 micellization standard free energy 변화를 계산할 수 있다.

Klevens³⁴나 Beckett³⁵에 의하면 (3)식의 B값이 대부분의 계면활성제에 대하여 log 2와 같다고 보고하였으나 본 연구에서는 B = 0.1로 계산되었다. 이 값은 Beckett가 제시한 값의 1/3에 해당하며 이는

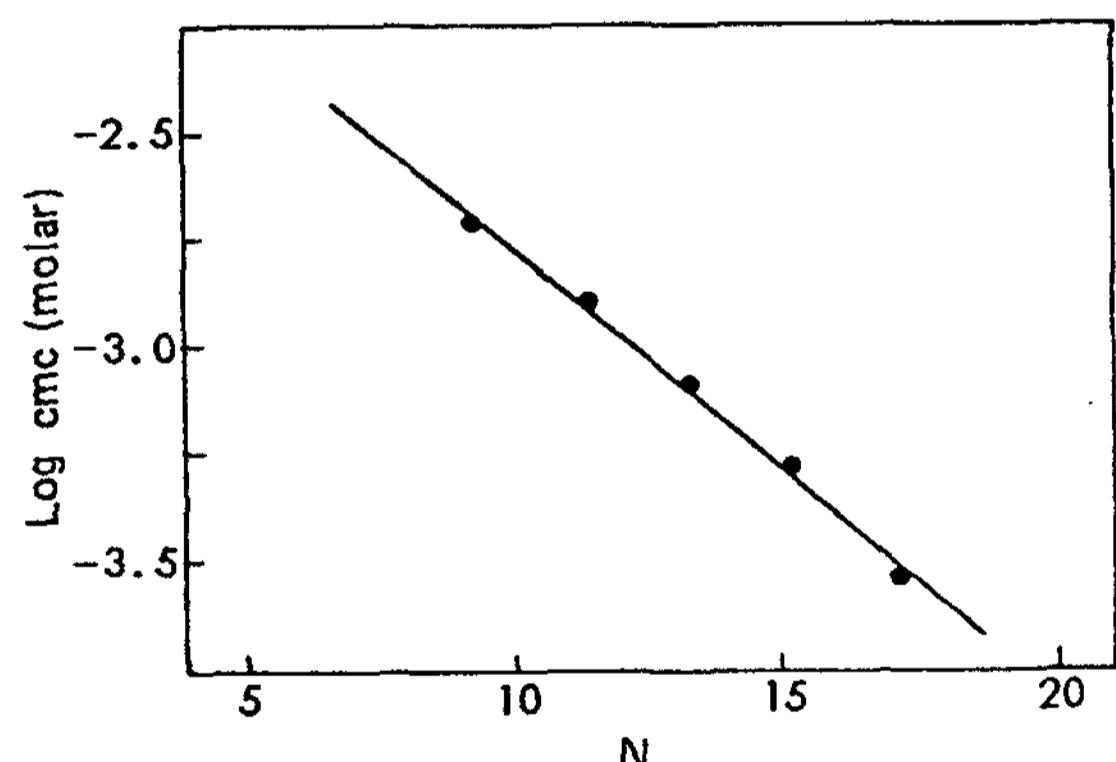


Fig. 2. Plot of log cmc versus N, the number of $-CH_2$ -groups in the 2-(acyloxyethyl)-methylammonioacetates(3)

소수성기 중에 포함된 친수성 에스테르기로 인하여 소수기의 micellization에 대한 기여가 이온성이나 비이온성 계면활성제의 경우보다 더 작게 나타나고 있는 것이라 생각된다.³⁵⁾

Table 7은 에스테르기를 함유한 alkyl 기의 길이가 커질수록 cmc는 더 낮은 값을 보여진다.

이것은 소수성기의 길이와 에스테르기의 위치에 따라 미셀형성이 영향을 받고 있기 때문이다. 물이 iceberg(빙상구조)를 형성하려고 계면활성제 분자를 물에서 몰아내는 것을 물분자와 친화성을 가진 에스테르기가 방해하므로 물분자와 결합력이 커진다.

에스테르기가 계면활성제 분자 중심에 가까울수록 에스테르기와 물분자와의 상호작용이 커져서 계면활성제 분자에 주는 이러한 효과가 더욱 커진다.³⁷⁾ 따라서 이러한 요인이 계면활성제 분자의 미셀형성을 방해하므로 에스테르기가 분자중심에 가장 가까운 3a가 미셀형성이 가장 어려워 제일 큰 cmc 값을 나타내며, 탄소수가 커질수록 이와같은 미셀형성에 대한 방해작용이 감소하므로 3b, 3c, 3d, 3e의 순으로 미셀형성이 용이하게 된다.

4. 등전점의 측정결과 및 고찰

양성계면활성제의 최대 특징은 등전점을 갖는 것이다.

Bronsted - Lowry의 산 염기 정의에 의하면 양성화합물은 수소이온을 공급하거나 받는 것이 가능한 화합물로, 등전점보다 낮은 pH에서는 염기성 질소원자에 의하여 양이온 계면활성제로 작용하고, 등전점보다 높은 pH에서는 carboxylate ion에 의하여 음이온 계면활성제로 작용한다.

양성화합물에 대한 Moore 및 Hardwick³⁸⁾의 정의에 의하면 산해리상수와 염기 해리상수가 모두 큰 경우, 또는 이들중 한쪽값이 매우 큰 경우에는 진정한 양성화합물이라 할 수 없고, 이들의 값이 비교적 작으며 그 값이 차가 작을 경우에 진정한 양성화합물이라 생각할 수 있다고 하였다. 그러나 보통 양성계면활성제라 함은 화학구조상 음이온부와 양이온 부를 함께 갖고 있는 것들에 대한 통칭이다.

양성계면활성제는 그 분자내에 존재하는 양이온성 부분과 음이온성 부분의 종류, 수 및 위치 등과 관련

된 화학구조에 따라 carboxylate ion이 많이 존재하거나 아미노기가 측쇄에 존재하면 음이온성이 강해져 강산성에서만 양이온성을 나타내므로 양이온과의 결합은 pH 7 이하로 제한된다. 이와같이 화학구조상 양성분이 균형을 이루지 못한 양성계면활성제는 한쪽 pH측으로 사용범위가 제한될 수 밖에 없다.

Fig. 3에서 (3)의 등전점이 4.44~5.20의 범위 이므로 비교적 강한 산성($pH < 4.4$)에서는 양이온성으로 비교적 약한 산성 및 중성($pH > 5.2$)에서는 음이온성으로 작용할 것이다. 또한 등전점은 3a의 경우를 제외하고는 alkyl 기가 클수록 산성측으로 기우는 경향이 있다. 이러한 경향은 친수성인 hydroxy기를 갖는 2-amino 산형 양성계면활성제의 경우에도 고찰되었다.¹⁴⁾

또 Fig. 3에서 등전점의 범위는 alkyl 기가 클수록 점점 넓어지고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 alkyl 기만이 상이한 동일종류의 화합물 사이에서 등전점은 크게 다르지 않으나, 분자량이 커질수록 넓은 범

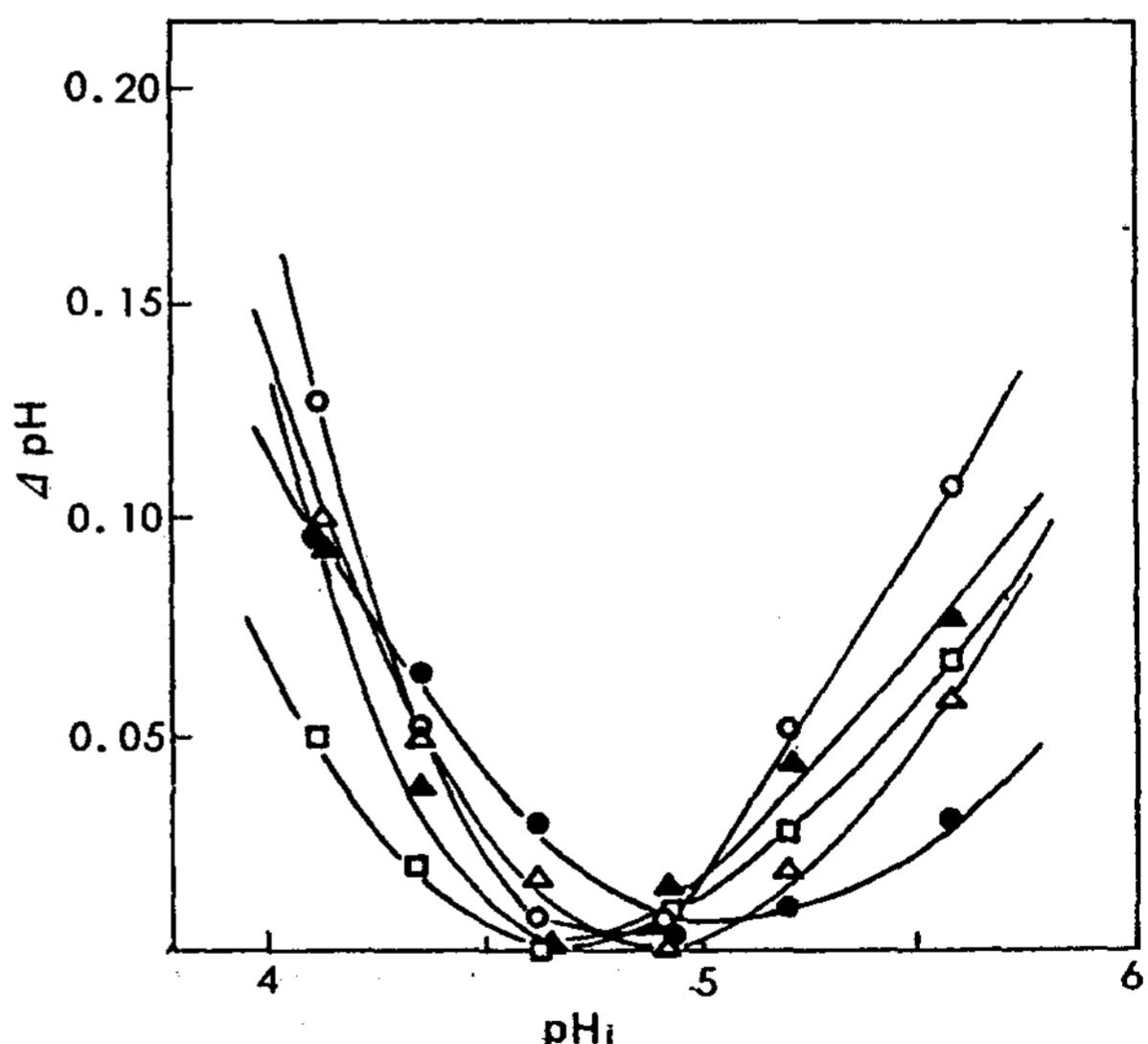


Fig. 3. Isoelectric points of 2-(acyloxyethyl)dimethylammonio acetates(3)

- : 2-(Caprooyloxyethyl)dimethylammonio acetate (3a)
- : 2-(Lauroyloxyethyl)dimethylammonio acetate (3b)
- △ : 2-(Myristoyloxyethyl)dimethylammonio acetate (3c)
- ▲ : 2-(Palmitoyloxyethyl)dimethylammonio acetate (3d)
- : 2-(Stearoyloxyethyl)dimethylammonio acetate (3e)

위의 등전점을 보여주는 Komori 등의 연구 결과와도 일치하고 있다.³⁹⁾

V. 결 론

5종류의 새로운 carboxybetaine 양성계면활성제를 합성하였으며 그 계면화학적 성질을 살펴본 결과는 다음과 같다.

1) 2-dimethylaminoethanol과 탄소수 10, 12, 14, 16, 18개의 acid chloride를 반응시켜 에스테르기를 함유한 2-dimethylaminoethylalkanoates(2)를 합성하였고, 이 화합물에 sodium chloroacetates를 반응시켜 2-(acyloxyethyldimethylammonio)acetates(3)를 합성한 결과, 그 수득율은 72~83%였으며 이 반응을 TLC로 추적하고 생성물을 CC로 분리 정제하여 원소분석과 IR 및 ¹Hnmr spectra로 생성물의 구조를 동정하였다.

2) 2-(acyloxyethyldimethylammonio)acetates(3) 수용액의 표면장력을 측정하여 임계미셀농도를 구한 결과 $2.1 \times 10^{-3} \sim 3.3 \times 10^{-4}$ mole/1 범위를 나타내었으며 에스테르기를 함유한 소수성기의 탄소수가 클수록 cmc 값이 적어져 미셀 형성이 쉬워졌고 임계미셀농도에서의 표면장력 γ cmc는 28~36 dyne/cm이었다.

3) 이 양성계면활성제 수용액의 등전점은 4.44~5.20 범위를 나타내었다. 또 등전점은 소수성기가 클수록 산성측으로 기우는 경향과 넓은 범위의 등전점을 나타내었다.

4) cmc와 소수성기의 탄소원자수(N)사이에 $\log cmc = -1.75 - 0.1 N$ 의 직선관계를 나타내었으며 미셀 생성반응에서의 standard free energy 변화에 대한 N의 기여는 $-0.23 R T$ 로 계산되었다.

문 헌

- 西一朗, 今井怡知朗, 笠井正威, “界面活性剤便覧” 産業圖書株式會社 (1970)
- 堀口博, “新界面活性剤” 三共出版社 (1975)
- 日高又夫, 武林敬, 小石眞純, 工業材料, 24, 89 (1970)
- B.R. Bluestein and C.L. Hilton, “Amphoteric

- Surfactants”, Surfactant Science, Vol. 12, Dekker (1981)
- H. Hein, H.J. Jaroschek, and W. Melloh, Cosmetics & Toiletries, 95, 37, 45 (1980)
 - 辻井薰, 油化學, 29, 562 (1980)
 - S. Takano and K. Tsuji, J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 1798-1815 (1983)
 - a) N.O.V. Sonntag, Chem. Revs, 52, 272 (1935)
b) E.M. Kaiser, and R.A. Woodruff, J. Org. Chem., 35, 1198 (1970)
 - F.B. Downing and F.W. Johnson, U.S. Pat., 2, 129, 254 (1938)
 - M. Takaku and K. Okabe, J. Pat., 113, 820 (1976)
 - A.H. Beckett and R.J. Woodward, J. Pharm. Pharmacol., 15, 422 (1963)
 - W.D. Harkins and H.F. Jordan, J. Am. Chem. Soc., 52, 1856 (1930)
 - L. Michaelis, Biochem., Z., 47, 250 (1912)
 - 日高又夫, 吉田俊光, 石川正, 油化學, 27, 304 (1978)
 - 日本化學會, “化學便覽 II” (改訂 2版) II-354 丸善 (1975)
 - P. Molyneux, C.T. Rhodes, and J. Swarbrick, Trans, Faraday Soc., 61, 1043 (1965)
 - 北原文雄, 早野戊夫, 原一郎 “界面活性剤の分析と試験法” 請談社 (1982), 第8章.
 - D. Hummel, “Identificaton and Anyalysis of Surface Active Agents,” Interscience Publishers (1962)
 - R.M. Silverstein, G.C. Bassler, and T.C. Morrill, “Spectrometric identification of Organic compounds” 4th Ed, John Wiley & Sons, Chap. 4, (1981)
 - Asahi Research Center, “Handbook of proton NMR Spectra and Data” Academic Press Japan, Inc., (1986), Vol. 7 p.239, Vol. 10, p. 69.
 - A.P. Brady, J. Phys. Chem., 53, 56 (1949)
 - 彦田毅, 油化學 24, 639 (1975)
 - K. Tori and T. Nakagawa, Koll-Zeit und Zeitschrift fur Polymere, 189, 50 (1962)
 - Y.O. Kim, Ph. D. Dissertation, Hong Ik Univ., (1986)
 - 田中憲 油化學, 34, 206, 296 (1985)

26. A.H. Beckett and R.J. Woodward, *J. Pharm. Pharmacol.*, **15**, 422 (1963)
27. K.W. Herrmann, *J. Colloid, Interface Sci.*, **22**, 352 (1966)
28. K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 237 (1961)
29. L. Hsiao, H.N. Dunning, P.B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **66**, 577 (1956)
30. 馬場, 武士, *工化*, **57**, 1077 (1964).
31. K. Shinoda and E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 577 (1962)
32. J.M. Corkill, J.F. Goodman and S.P. Harrold, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 202 (1964)
33. 彦田 毅, 目黒議次郎, *油化學* **23**, 563 (1974).
34. H.B. Klevens, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **30**, 74 (1953)
35. K.W. Herrman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 295 (1962)
36. H.S. Frank and M.W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945)
37. J.R. Livingston, Jr. Dronin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 720 (1965)
38. L. Chalmers, *Specialitcs*, **3(5)**, 3 (1967)
39. S. Sakakibata, N. Kurata, and S. Komori, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **60**, 1294 (1957)