

에테르 결합을 가진 베타인계 兩性界面活性劑의 合成 및 界面活性

차경은 · 이희종* · 김용인

홍익대학교 공과대학 화학공학과
* 홍익대학교 과학기술대학 공업화학과

Synthesis and Surface Activities of Betaine Amphoteric Surfactant Having Ether Bond

Cha, Kyung-On · Lee, Hi-Jong* · Kim, Yong-In

Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

**Dept. of Industrial Chemistry, Hong Ik University*

(Received May, 30, 1992)

ABSTRACT

Four novel amphoteric surfactants of N-alkoxyethylcarboxybetaine series were synthesized via Schotten-Baumann reaction between four alkyl chlorides containing 10, 12, 14 and 16 carbon atoms in their N-alkyl group and dimethylaminoethanol to give the intermediate products, alkoxyethyldimethylamine.

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

The yield of the final products was shown in the range of 74~77% based on the yield of the intermediate products.

Surface tension of the aqueous solution of the final products was measured, and the critical micelle concentrations(cmc) were shown in the range of $2.82 \times 10^{-3} \sim 2.67 \times 10^{-6}$ mol/l, and the surface tension at cmc was 35~43 dyne/cm.

Cmc was lowered gradually by the increase of carbon numbers in N-alkyl ether containing group.

The isoelectric point was shown in the range of 4.08~6.03. 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 $\log \text{cmc} = 2.49 - 0.50N$.

I. 緒 論

分子中에 親水基와 親油基를 갖는 界面活性劑는 界

面의 性質을 變化시켜 그 界面活性能에 의해 界面張力 低下, 浸透, 濕潤, 乳化, 可溶化, 分散, 洗淨, 起泡力 등의 作用을 하는 제3의 物質을 말하며, 특히 그 分子內에 Zwitterion을 가지고 있는 兩性界面活性劑

는 Cation系, Anion系 및 非ion系보다 우수한 特性을 갖추고 있다.¹⁾

近來 여러가지 洗劑公害로 社會問題가 되고 있는 바 洗劑 使用 後의 廢水로 因한 河川水 오염, 人體에 대한 毒性, 自然系의 生物에 대한 영향, 洗劑의 微生物에 의한 生分解性 및 環境破壞 등 여러 問題의 해결이 빨리 이루어져야 한다.^{2~4)}

兩性界面活性劑의 合成에 관하여는 1940年 Du Pont社에서 Betaine系를, 1950年 경에는 Persistol 및 Tego系 등 兩性界面活性劑를 開發하였고 近來에는 Zwitterionic 界面活性劑 및 非이온性-陽이온性 界面活性劑 등과 같은 高級 一次 아민과 아크릴 산과의 附加反應에서 合成된 一連의 알킬사슬 길이를 갖는 N-알킬-β-알라닌型和 imidazoline型이 합성되었다.^{5, 6)} 특히, 다른 界面活性劑와 相異한 特性을 가진 兩性界面活性劑에서는 pH에 대한 物性の 變化, 添加鹽에 대한 特異한 舉動, Anion 性 界面活性劑와의 相互作用 등을 볼 수 있다.⁷⁾

보통 兩性界面活性劑는 柔軟化性, 抗菌性, 帶電防止性, 生分解性 등의 優秀한 性能을 갖고 있어 그 用途는 耐硬水洗淨劑, 殺菌洗淨劑, 柔軟化劑, 染色助劑, 帶電防止劑, 羊毛洗淨劑, 防水劑, 鍍金助劑, 金屬이온 封鎖劑 등으로 여러 면에서 利用되고 있다.⁶⁾

本 研究에서는 카르복시산型 兩性 界面活性劑인 Betaine型의 合成을 목적으로 炭素原子數 10~16범위의 alkyl chloride와 dimethylaminoethanol을 出發物質로 使用하여 ether基를 含有한 alkoxyethyl-dimethylamine를 合成하고, 이 化合物을 sodium chloroacetate와 反應시켜 새로운 betaine系 兩性 界面活性劑를 合成하고 同定하였다.

또한, 表面張力を 測定하여 界面미셀濃度を 推定하고, 等電點에 관한 測定을 행하여 이 物質들의 界面化學的 物性を 檢討하였다.

II. 實 驗

1. 試藥, 實驗裝置 및 機器

本 研究에서는 2-Dimethylaminoethanol, Alkyl Chlorides(C-10, 12, 14, 16), Sodium Chloroacetate, Sodium Metal, Tetrahydrofuran, Ethanol, Methanol, Chloroform 등의 特級試藥을 사용하였다.

實驗裝置로는 TLC Plate Kieselgel 60 F₂₅₄(0.25 mm), Pekin-Elmer 882 IR Spectrophotometer 882, ¹Hnmr Spectrometer(500MHz) AMX-500, Elemental Analyzer CHN 2,400, Fisher Surface Tensiometer model 20, Fisher Scientific Accumet pH meter 930, Mettler FP 80 Melting Range Apparatus 등을 이용하였다.

2. 實驗方法

1) Alkoxyethyl-dimethylamines의 合成

Schotton-Baumann¹¹⁾의 反應式을 基本으로 하여 本 合成을 行하였으며 合成 反應式은 Scheme 1과 같다.

dimethylaminoethanol 0.1mol을 100ml THF에 녹여 250ml 三口 flask에 넣고 약간 過量의 sodium metal을 잘게 잘라넣어 70~75℃에서 reflux 시키면서 24hr 동안 反應시킨 후, 生成한 alkoxides(1)로부터 未反應 sodium metal을 除去하였다.

C₁₀~C₁₆의 alkyl chloride 0.1mol을 THF에 各各 녹여 滴下여두로 反應生成物(1)에 천천히 가하여 reflux시키면서 24hr동안 反應시킨 후, 이 反應에서 생긴 NaCl을 濾過 除去하고 減壓 蒸溜로 溶媒를 蒸溜하여 alkoxyethyl-dimethylamines(2)를 合成하였다.

2) 2-(alkoxyethyl-dimethylammonio) acetates의 合成

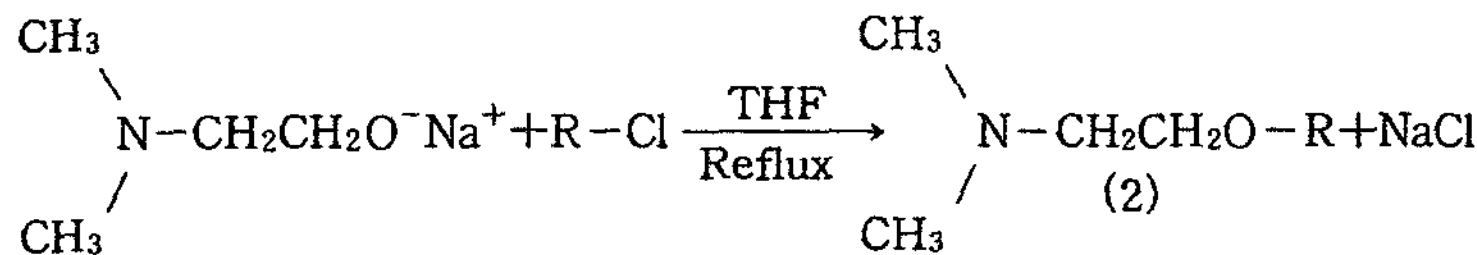
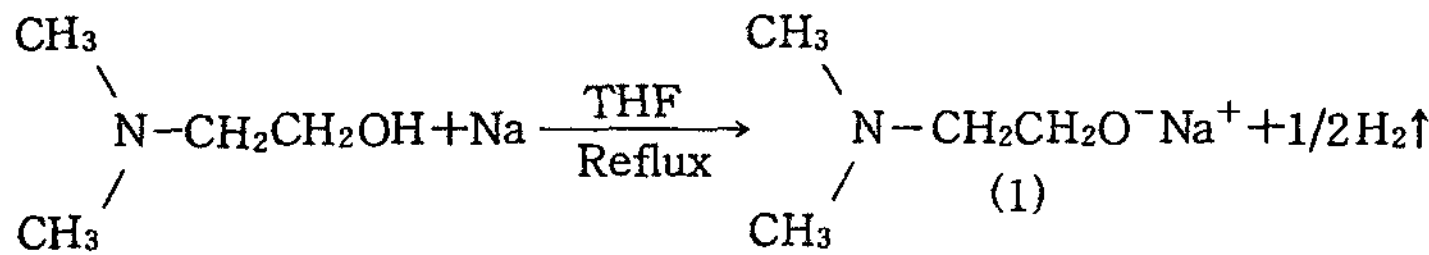
Takaku¹³⁾, Downing¹⁴⁾, Beckett와 Woodward¹⁵⁾ 등의 方法을 參照하여 實驗을 행하였다.

合成하여 精製시킨 中間生成物(2) 0.01mol을 Ethanol 10ml에 溶解시키고 70~75℃에서 reflux 시키면서 10ml의 蒸溜水에 溶解시킨 Sodium Chloroacetate 0.01mol의 溶液을 가하여 Monophase가 될 때까지 약 3~4hr동안 反應시키고, 反應 結果 生成된 NaCl 結晶을 濾過 除去하고, 溶媒를 減壓 蒸溜하여 合成物을 얻어냈다.

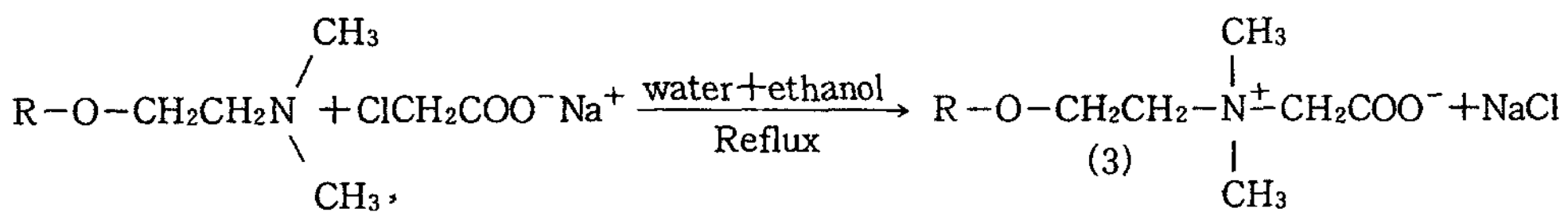
3) 分析 및 確認

合成한 中間生成物과 最終生成物을 column用 silica gel로 充塡시킨 column(25×500mm)을 通過시켜 分離 精製하였고, Thin Layer Chromatography를 행하여 分離 確認하였다.

또한, NaCl plate와 KBr disk를 使用한 Infrared Spectra, TMS를 內部標準物質로 하고 CDCl₃를 溶



R : n-C₁₀H₂₁(2a), n-C₁₂H₂₅(2b), n-C₁₄H₂₉(2c), n-C₁₆H₃₃(2d)



R : n-C₁₀H₂₁(3a), n-C₁₂H₂₅(3b), n-C₁₄H₂₉(3c), n-C₁₆H₃₃(3d)

Scheme 1.

媒로 한 ¹Hnmr와 combustion temp. 1,000 °C, flow rate 100ml/min.의 條件에서 元素分析을 行하여 合成化合物을 分析하였다.

4) 表面張力의 測定

白金-이리듐 ring Du Noüy의 輪環法¹⁶⁾에 의해 25 °C에서 各各의 表面張力을 測定하였다.

試料 10mmole 溶液을 蒸溜水로 稀釋하여 各各의 測定 試料溶液을 만들고 緩衝溶液을 加하여 pH를 調整하였다. 各 表面活性劑의 濃度와 表面張力과의 關係曲線에서 變曲點을 찾고, 그 變曲點에서 cmc를 구하였으며 各 cmc에서의 表面張力 γ_{cmc}를 구하여 Table 7에 表示하였다.

5) 等電點의 測定

Michaelis의 方法¹⁷⁾에 따라 緩衝溶液을 製造하여 等電點을 測定하였다.

試驗管 2개에 緩衝溶液 5ml씩을 各各 취하고 한쪽은 에탄올-물(1:1 V/V) 混合溶液에 녹인 5mmol의 測定試料溶液 5ml를 넣고 다른 한쪽은 에탄올-물(1:1 V/V) 溶液 5ml를 넣어 이것들은 室溫에서 一定時間 放置한 다음 pH meter로 各各의 pH를 測定하여 試料를 가한쪽을 pH_s, 溶液만을 가한쪽을 pH_i로 하면,

$$\Delta\text{pH} = |\text{pH}_s - \text{pH}_i|$$

이다.¹⁸⁾

따라서 가로축에 pH_i, 세로축에 ΔpH를 plot하고 0.01 ≥ ΔpH ≥ 0을 滿足하는 pH_i값을 等電點으로 하였다.¹⁹⁾ 等電點의 測定結果는 Fig. 6에 圖示하였고, 各 試料에 대한 等電點은 Table 8에 表示하였다.

III. 結果 및 考察

1. Alkoxyethyldimethylamine(2)와 2-(alkoxyethyldimethylammonio) acetates(3)의 合成結果 및 考察

본 合成 試驗은 Scheme 1과 같이 하여 中間生成物(2)과 最終生成物(3)을 合成하였고, 그 收得量과 元素分析 結果를 Table 2와 Table 3에 나타내었다. Table 2을 보면 中間生成物(2)의 元素分析 結果는 理

Table 1. Results of thin layer chromatography of the intermediates and the final products

Compound	a	b	c	d
R _f Values(2)	0.767	0.727	0.571	0.520
R _f Values(3)	0.421	0.278	0.356	0.301

Plate : Glass plate(200 × 200 × 3mm)
 Absorbent : Silica Gel 60 G(0.25mm, Merck for chromatography)
 Developer : CHCl₃:Methanol(9:1 v/v)
 Condition : Relative Humidity 40~45%, Temp. 25 °C

論値와 實驗値가 잘 一致하였으며 收得率은 78~82% 이었다.

中間生成物(2)를 2-2)의 方法으로 反應시켜 얻은 最終生成物(3)의 TLC를 행한 結果는 Table 1에 나타내었으며, 本 實驗에서 合成한 3a~3d는 R_f 값이 0.278~0.421 範圍에서 單一 spot로 나타났으므로 모두 純粹한 物質임을 알 수 있다.

Table 3의 元素分析 結果는 理論値와 實驗値가 잘 一致하였으며, 收得率은 74~77%이었다. 또한 3a~3d의 軟化點은 72.3~82.2℃로 測定되었다.

2. IR spectra 'Hnmr spectra에 의한 同定

本 實驗에서 合成한 生成物의 IR spectra를 Table

4에 表示하였다. Table 4에서와 같이 中間生成物(2)의 IR spectra를 보면 1,310 ~1,340 cm^{-1} 에서 ether 基中の -O- 部分이 강한 伸縮振動吸收를 나타내고 있으며, Table 5에서도 (3)의 境遇 거의 같은 位置에서 강한 伸縮振動吸收를 나타내고 있다. 따라서 (2)와 (3) 生成物에는 ether基가 含有되었음을 確認할 수 있었다.

(2)의 quaternization으로 生成한 (3)의 N 原子에 導入된 carboxylate ion의 非對稱 伸縮振動吸收와 對稱 伸縮振動吸收가 各各 1,630~1,636 cm^{-1} 와 1,391~1,415 cm^{-1} 에서 나타났으므로 (3) 生成物에 carboxylate ion이 있음을 確認할 수 있었다.²¹⁾ 또 Table 5에서 ether基의 -O-부분의 對稱伸縮振動吸收와 非對

Table 2. Yields and elemental analysis of alkoxyethyldimethylamines(2)

R n-alkyl	States	Yield %	Elemental Analysis : Calcd. (Found)		
			C	H	N
C ₁₀ H ₂₁ (2a)	Viscous oil	78	73.36(73.12)	13.54(13.51)	6.11(6.13)
C ₁₂ H ₂₅ (2b)	Viscous oil	80	74.71(74.80)	13.62(13.49)	5.45(5.39)
C ₁₄ H ₂₉ (2c)	Viscous oil	79	75.79(75.63)	13.68(13.61)	4.91(4.95)
C ₁₆ H ₃₃ (2d)	Paste	82	76.68(76.62)	13.74(13.76)	4.47(4.39)

Table 3. Yields and elemental analysis of 2-(alkoxyethyldimethylamine)acetates(3)

R n-alkyl	Softening point (°C)	Yield ^{a)} %	Elemental Analysis : Calcd. (Found)		
			C	H	N
C ₁₀ H ₂₁ (3a)	72.3~74.9	75	66.89(66.92)	11.49(11.51)	4.88(4.93)
C ₁₂ H ₂₅ (3b)	75.2~76.4	77	68.57(68.49)	11.75(11.82)	4.44(4.47)
C ₁₄ H ₂₉ (3c)	77.5~79.1	74	69.97(69.95)	11.95(11.84)	4.08(4.12)
C ₁₆ H ₃₃ (3d)	80.1~82.2	75	71.16(71.20)	12.13(12.15)	3.77(3.75)

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

Table 4. Principal infrared characteristic absorption band of alkoxyethyldimethylamines(2)

Compound (R : n-alkyl)	Absorption Maxima, cm^{-1}					
	vas ; CH ₂	vs ; CH ₂	δ_s ; CH ₂ H	ν ; -O-	vas ; -O-	δ_{ro} ; CH ₂
2a(C ₁₀ H ₂₁)	2,920(s)	2,850(s)	1,466(m)	1,340(s)	1,120(s)	762(w)
2b(C ₁₂ H ₂₅)	2,920(s)	2,851(s)	1,464(m)	1,322(s)	1,122(s)	720(w)
2c(C ₁₄ H ₂₉)	2,916(s)	2,856(s)	1,470(m)	1,312(s)	1,120(m)	720(m)
2d(C ₁₆ H ₃₃)	2,918(s)	2,851(s)	1,468(m)	1,339(s)	1,123(s)	721(w)

Abbreviation : s : strong, M : medium, W : weak

Table 5. Principal infrared characteristic absorption band of 2-(alkoxyethyldimethylammonio)acetates(3)

Com.	Absorption Maxima, cm ⁻¹						
	vas;CH ₂	vs;CH ₂	vs;COO	δas;CH ₂ N	vs;COO-	v:-O-	vas;-O-
3a	2,918(s)	2,854(s)	1,632(s)	1,462(s)	1,408(w)	1,319(m)	1,120(m)
3b	2,920(s)	2,852(s)	1,636(s)	1,466(s)	1,415(w)	1,315(m)	1,121(m)
3c	2,920(s)	2,854(s)	1,634(s)	1,468(s)	1,400(w)	1,320(m)	1,120(m)
3d	2,918(s)	2,851(s)	1,636(s)	1,468(s)	1,391(w)	1,319(m)	1,123(m)

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

Table 6. ¹Hnmr spectra of 2-(alkoxyethyldimethylammonio)acetates(3) in CdCl₂

$$\text{Molecular Formula: } \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2\text{COO}^-$$

Peak Position (δ)	Proton position	Proton per molecule from ¹ Hnmr spectra; Calcd. (Found)			
		n=8:3a	n=10:3b	n=12:3c	n=14:3d
0.89(t)	a	3	3	3	3
1.31(s)	b	16(16.2)	20(20.5)	24(24.3)	28(28.6)
1.56(t)	d	2	2	2	2
3.36(s)	f	6	6(5.7)	6(6.2)	6
3.46(t)	c	2	2	2(2.3)	2
3.82(s)	g	2	2	2	2
3.95(t)	e	2	2	2	2

稱 伸縮振動吸收가 各各 1,315~1,320cm⁻¹과 1,120~1,123cm⁻¹에서 나타나고 있음을 보여준다.

量 Γ는 界面活性劑의 濃度에 따른 表面張力의 減少에 의해 다음 式으로 計算된다.

3. 表面張力 測定結果 및 考察

液體는 液體 固有의 凝集力이 있어 空氣와의 接觸面에 따른 液體 粒子的 表面積을 最小化하려는 性質을 갖고 있어 이것을 表面張力이라 하고, 液體의 沸點, 比重, 屈折率 등과 같이 固有의 物理的 性質이 되며, 單位는 dyne/cm로 나타내주며, T. Young²⁴⁾ 등은 液體의 表面張力에 대한 各 分子間力의 model을 提示하고 있다.

W. Gibbs는 界面張力이 低下하는 境遇로 液面 또는 境界面에 대해 界面活性劑 등의 새로운 添加物質이 液體內에 多量 吸着되는 境遇를 提示하였고, 이 境遇에는 (+)의 界面吸着이 行해진다고 하였다. 吸着

$$\Gamma = -C \frac{dr}{dC} \cdot \frac{dC}{dp} \dots\dots\dots(1)$$

여기서 Γ는 表面單位面積當 吸着物數(mole/cm²), C는 濃度, γ는 表面張力, p는 滲透壓을 나타낸다. 稀釋溶液에 따른 Vant' Hoff의 法則에 따르면,

$$\frac{dp}{dC} = RT \dots\dots\dots(2)$$

그러므로,

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{dr}{dC} \dots\dots\dots(3)$$

이다. 따라서 表面張力-濃度曲線으로부터 界面活性

劑의 表面吸着량을 決定할 수 있으며, 表面에 吸着된 界面活性劑의 한 分子가 占有하는 面積을 다음과 같이 計算할 수 있다.

$$A = \frac{1}{No\Gamma} \times 10^{16} (\text{\AA}^2) \dots\dots\dots (4)$$

여기서 A는 占有面積이고 No는 Abogadro 數이다. Gibbs 吸着式 dr/dc 기울기가 거의 直線인 飽和吸着 狀態에서 有用하며 臨界미셀濃度 以上の 濃度에서는 기울기가 0이므로 利用할 수 없다.⁴⁾

본 研究에서 合成한 炭素原子數 10~16範圍의 2-(alkoxyethyl-dimethylammonio) acetates(3)의 여러 濃度 水溶液에 대한 表面張力を 測定한 값은 Fig. 1에 圖示하였다. 또 表面張力の 變曲點에서 各各의 cmc를 推定하여, cmc에서의 表面張力 γ_{cmc} 를 구하고 直線의 기울기를 구하여 吸着過剩濃度 Γ (mole/cm²)와 占有面積 A(Å²/molecule)를 구하여 Table 7에 나타내었다.

界面活性劑의 表面張力の 低下能에서, 疎水部인 alkyl基 內에 親水部인 ether基가 分子中心에 移動함에 따라 表面張力の 低下能은 나빠지게 되고²²⁾, W. Griess²⁵⁾, H. Kölbl 및 Kühn²⁶⁾ 등의 alkyl基가 작아지면 界面吸着은 나빠져 表面張力이 增加한다는 研究

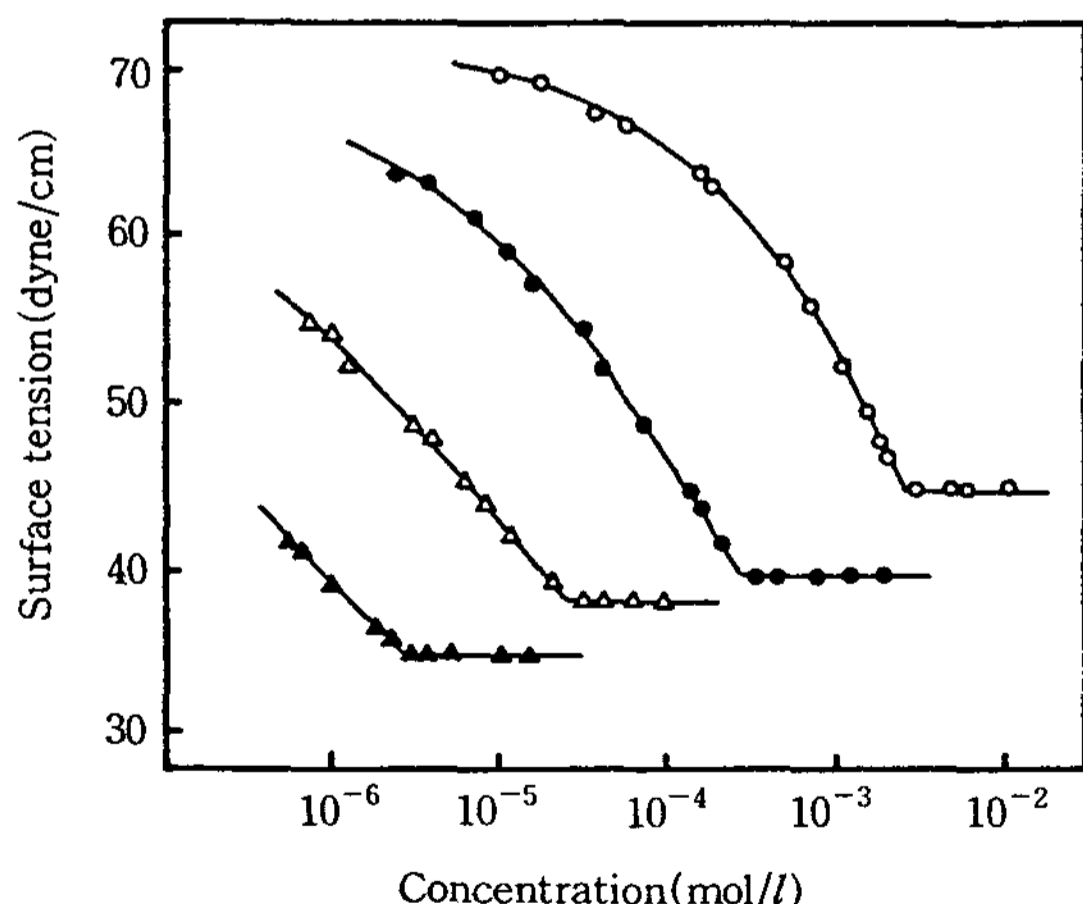


Fig. 1. Surface Tension of 2-(alkoxyethyl-dimethylammonio)acetates(3) at 25 °C.

- : 2-(capryloxyethyl-dimethylammonio)acetate
- : 2-(lauryloxyethyl-dimethylammonio)acetate
- △ : 2-(myristylethyl-dimethylammonio)acetate
- ▲ : 2-(palmityl-dimethylammonio)acetate

結果와 比較하면 本 實驗에서 合成한 生成物(3)도 같은 傾向을 나타내고 있으며, alkyl chain N數와 占有面積 A를 圖示한 Fig. 1와 Table 7에서 보는 바와 같이 alkyl基의 길이가 커짐에 따라 한 分子가 占有하는 面積 A는 48.34~90.03 Å²/mole로 커지고 있으며, 分子 配向 吸着性은 나빠져 값이 3.44 × 10⁻¹⁰ mol/cm²에서 1.84 × 10⁻¹⁰ mol/cm²로 減少되고 있다.^{19, 27, 28)} Molyneux¹⁴⁾ 등의 研究結果 등과 比較하여 보면 N-alkylbetaine 境遇보다 本 實驗에서 合成한 (3) 生成物의 占有面積 A의 增加幅이 적음을 볼 수 있었다.

alkyl chain의 炭素數가 增加함에 따라 약 10⁻³~10⁻⁶ mole/l 濃度 範圍에서 35~43 dyne/cm²으로 表面張力이 低下되는 傾向을 보였고, 같은 炭素數인 N-alkylcarboxybetaine의 表面張力은 35.2~41.3 dyne/cm²으로 本 研究에서 合成한 生成物과 比較해 보면 本 合成物의 境遇에 炭素數가 增加할수록 表面張力의 低下幅이 더 커지는 것을 알 수 있었다.²⁹⁾

表面活性劑는 水溶液의 濃도가 물을 때에는 表面(또는 界面)에 單分子膜으로 吸着되지만, 어떤 濃度 以上으로 되면 理想溶液의 法則에서 벗어난 콜로이드 溶液의 性質을 갖게 된다. 界面活性劑 水溶液의 性質은 어느 濃度 以上에서 急激하게 變化하는데 이것은 界面活性劑 分子가 미셀을 形成하기 때문이고, 이 미셀을 形成하는 濃도는 臨界미셀濃度(cmc)라고 하며 이 cmc 附近 濃度에서는 當量電氣傳導度, 密度, 表面張力, 浸透壓, 可溶化能 등 여러가지 物理的 性質이 急激하게 變한다. 이 變曲點은 界面活性劑 分子가 單量體와 미셀로 共存하는 平衡狀態를 이루는 點이다.³⁰⁾

表面張力法에 의하여 本 研究에서 測定한 cmc는 9.12 × 10⁻³ ~ 1.02 × 10⁻⁵ mol/l 範圍이었고, γ_{cmc} 는 cmc에서의 表面張力 값으로 이들 界面活性劑가 最大의 表面張力低下를 나타냈을 때로 35~43 dyne/cm이 었으며, alkyl基 中에 있는 ether 基가 물에 대한 親和性을 갖고 있어 N-alkylbetaine系보다 그 數值가 약간 적게 測定되었다.⁶⁾

또한, 界面活性劑 分子內의 疎水基 炭素原子數(N)는 界面活性劑의 cmc를 左右하는 큰 因子이며, N 數가 클수록 cmc는 작아지는 傾向을 나타낸다.^{31, 32)}

H. B. Klevens³³⁾, Molyneux¹⁹⁾, J. Stauff³⁴⁾ 등에 따르면 alkyl基의 炭素數와 cmc와의 關係는 다음式

과 같은 相關關係가 있음이 알려졌다.

$$\log \text{cmc} = A - BN \dots \dots \dots (5)$$

여기서 N는 alkyl基 內의 CH₂의 數이고 正數 A와 B는 親水性基의 構造에 依存하며 이온性 界面活性劑에서는 A=1.25~1.92, B=0.265~0.296이고, 非이온性 界面活性劑에서 A=1.81~3.30, B=0.438~0.554로 알려져 있으며, 兩性界面活性劑는 直線關係가 成立하지 않는 境遇는 있지만, Betaine型 誘導體에서는 直線關係가 成立한다.^{35, 36)}

本 研究에서 合成한 生成物의 alkyl chain의 N 數와 log cmc의 關係를 Fig. 2에 圖示하였고, 여기에서도 이들 關係는 直線을 나타내고 있으며 最小自乘誤差法을 使用하여 計算하면 다음 式과 같다.

$$\log \text{cmc} = 2.49 - 0.50N \dots \dots \dots (6)$$

미셀 生成反應에서 界面活性劑 monomer의 mole당 standard free energy 變化는

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln \text{cmc} \dots \dots \dots (7)$$

으로 나타낼 수 있으므로³⁷⁻³⁹⁾ 여기에 (9)式을 代入하면

$$\begin{aligned} \Delta G_m^\circ &= 2.303RT(2.49 - 0.50N) \\ &= 5.73RT - 1.16RTN \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

$$\Delta(\Delta G_m^\circ) / \Delta N = -1.16RT \dots \dots \dots (9)$$

가 된다. (9)式을 利用하면 -(CH₂)-基당 micellization standard free energy變化를 計算할 수 있다.

本 研究에서는 A=2.86, B=0.49으로 計算되었으며 Molyneux의 研究에서 N-alkylbetaine系의 境遇 A=3.23, B=0.5인 境遇와 比較할 때 약간 낮은 數值이며 이것은 疎水基 中에 包含된 ether基로 인한 micellization의 影響에 起因한 것이라 생각된다.⁴⁰⁾

Table 7을 보면 ether기를 갖는 alkyl基의 길이가 길어질수록 cmc는 더 낮은 값을 나타낸다. 이것은 疎水性基의 길이와 ether基의 位置에 따라 미셀 形成이 影響을 받고 있기 때문이다. 물이 iceberg構造를 形成하려고 界面活性劑分子를 물에서 몰아내는 것을 물分子와 親和性을 가진 基가 妨害하므로 물分子와 結合력이 커진다. ether基가 界面活性劑의 分子中心에 가까울수록 ether基와 물分子와의 相互作用이 커져서

界面活性劑 分子에 주는 妨害가 더욱 커진다.⁴¹⁾ 따라서, 이러한 要因이 界面活性劑 分子의 미셀 形成을 妨害하므로 ether基가 分子中心에 가장 가까운 3a가 미셀 形成이 가장 어려워 제일 큰 cmc 값을 나타내므로 炭素數가 커질수록 이와 같은 미셀 形成에 대한 妨害作用이 줄어 미셀 形成이 더욱 容易하게 된다.

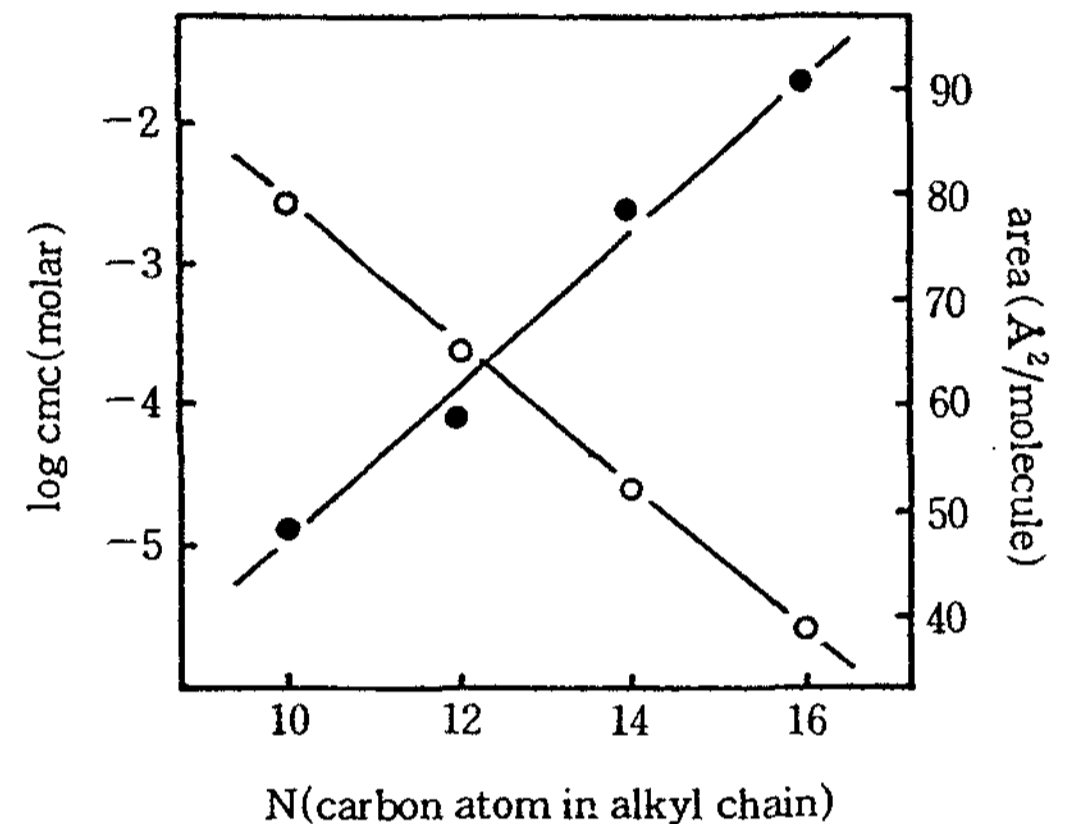


Fig. 2. Plot of log cmc versus n, the number of carbon atom in alkyl chain and area A the 2-(alkoxyethyl-dimethylammonio)acetates(3) at 25°C.

○ : log cmc
● : area

Table 7. Surface active properties of 2-(alkoxyethyl-dimethylammonio)acetates(3) at 25°C

Compound	cmc (mol/l)	γ _{cmc} (dyne/cm)	Γ × 10 ¹⁰ (mole/cm ²)	A
3a	2.82 × 10 ⁻³	43	3.44	48.34
3b	2.65 × 10 ⁻⁴	40	2.82	58.97
3c	2.72 × 10 ⁻⁵	38	2.08	79.92
3d	2.67 × 10 ⁻⁶	35	1.84	90.03

4. 等電點의 測定結果 및 考察

兩性界面活性劑類는 溶媒의 水素이온 濃度에 따라 電氣 二重層의 電位가 陽 또는 陰으로 荷電되지만 中間이 zero를 나타내는 特性이 있다. 이 때의 水素이온 濃度를 等電點이라 하고, 一般的으로 兩性界面活性劑에서는 等電點 附近에서 溶解度, 表面張力 등의 界面物性이 低下한다.⁴²⁾

Lowry-Brönsted의 酸-鹽基 定義에 의하면, 兩性化

化合物은 proton을 供給하거나 받는 것이 可能的 化合物로, 等電點보다 낮은 pH에서는 鹽基性 窒素原子에 의하여 陽이온 界面活性劑로 作用하고 等電點보다 높은 pH에서는 carboxylate ion에 의하여 陰이온 界面活性劑로 作用한다.⁴³⁾

兩性界面活性劑는 그 分子內에 存在하는 化學構造에 따라 carboxy ion이 많이 存在하거나 아미노기가 側鎖에 存在하면 陰이온性이 강해져 強酸性에서만 陽이온性을 나타내므로, 陽이온과의 結合은 pH 7 以下로 制限된다. 이와 같이 化學構造상 兩成分이 均衡을 이루지 못한 兩性界面活性劑는 한쪽 pH側으로 使用範圍가 制限될 수 밖에 없다.

alkyl基만이 다른 同一種類의 化合物들 사이에서는 等電點에 큰 差異가 없고, 分子量이 큰 化合物쪽이 대개는 넓은 範圍의 等電點을 가지는 傾向이 있다.

Fig. 3과 Table 8에서 本 研究의 合成物(3)은 等電點이 4.08~6.03의 範圍이므로, 比較的 강산 酸性(pH < 4.08)에서는 陽이온性으로, 比較的 약한 酸性 및

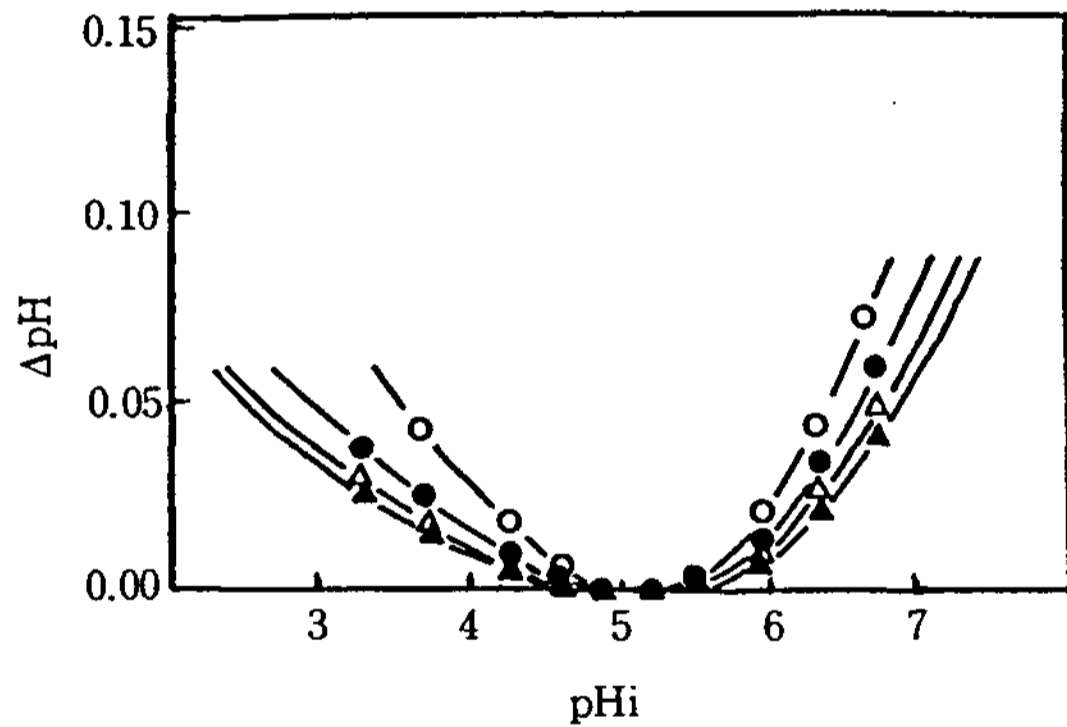


Fig. 3. Isoelectric points of 2-(alkoxyethyl)dimethylammonioacetates(3) solution.

- : 2-(capryloxyethyl)dimethylammonioacetate
- : 2-(lauryloxyethyl)dimethylammonioacetate
- △ : 2-(myristylethyl)dimethylammonioacetate
- ▲ : 2-(palmityl)dimethylammonioacetate

Table 8. Isoelectric points of 2-(alkoxyethyl)dimethylammonioacetates(3)

Compound	3a	3b	3c	3d
Isoelectric point	4.52~5.81	4.32~5.89	4.14~5.95	4.08~6.03
(pH range)	(1.29)	(1.57)	(1.81)	(1.95)

中性(pH > 6.03)에서는 陰이온性으로 作用할 것이다. Table 8에서 보면 alkyl基가 커질수록 等電範圍가 점점 增加하는 傾向을 나타내며 약간 酸性側으로 기우는 것을 볼 수 있다.

또한, N-alkylbetaine의 境遇와 比較하면, 等電範圍가 더 넓어진 것을 볼 수 있는데, 이것은 alkyl基中에 包含된 ether基의 影響이라 생각된다.⁴⁴⁾

本 研究에서 ether基를 갖는 4種의 새로운 carboxybetaine 兩性界面活性劑인 2-(capryloxyethyl)dimethylammonioacetate, 2-(lauryloxyethyl)dimethylammonioacetate, 2-(myristyloxyethyl)dimethylammonioacetate, 2-(palmityloxyethyl)dimethylammonioacetate를 合成하였으며, 그 界面化學的 性質을 測定한 結果는 다음과 같다.

1) 2-(dimethylaminoethanol과 炭素數 10, 12, 14, 16개의 alkyl chloride를 反應시키고 여기에 sodium chloroacetate를 反應시켜 2-(alkoxyethyl)dimethylammonioacetates(3)를 74~77%의 收率로 合成하였고, 이 生成物의 軟化點은 74~77℃로 測定되었다.

2) 2-(alkoxyethyl)dimethylammonioacetates(3) 水溶液의 臨界미셀濃度는 $2.82 \times 10^{-3} \sim 2.67 \times 10^{-6}$ mole/l의 範圍를 나타내었으며, ether基를 含有한 疎水性基의 炭素數가 클수록 cmc 값이 적어져 미셀 形成이 쉬워졌고, 臨界미셀濃度에서의 表面張力 γ_{cmc} 는 35~43dyne/cm이었다.

3) 이 兩性界面活性劑 水溶液의 等電點은 4.08~6.03의 範圍를 나타내었다. 또 等電點은 疎水性基가 클수록 酸性側으로 기우는 傾向과 넓은 範圍의 等電點을 나타내었다.

4) cmc와 疎水性基의 炭素原子數 (N)사이의 $\log cmc = 2.49 - 0.50N$ 의 直線關係를 나타내었다.

감사의 말

본 논문은 한원장학회의 도움으로 이루어짐을 알리며 한원장학회에 감사를 드립니다.

문헌

1. 中村好伸, 色材, 60(2), 111~116(1987)
2. 中川, 化學과 工業, 14, 1135(1961)

3. Colloid Surfactant, 97, Academic Press, (1963)
4. 堀口傳, “新界面活性劑” 三共出版社, (1975)
5. 一高又夫, 武林敬, 小石眞純, 工業材料, 24, 89 (1970)
6. B. R. Bluestein and C. L. Hilton, “Amphoteric Surfactants”, Surfactant Science Series, 12, Dekker, (1981)
7. 油化學, 辻井薫, 29, 8(1980)
8. H. Hein, H. J. Jaroschek, and W. Melloh, *Cosmetics & Toiletries*, 95(37), 45(1980)
9. 辻井薫, 油化學, 29, 562(1980)
10. S. Ta Kano and K. Tsuji, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 1798~1815(1983)
11. a) N. O. V. Sonntag, *Chem. Revs*, 52, 272 (1935)
b) E. M. Kaiser, and R. A. Woodruff, *J. Org. Chem.*, 35, 1198(1970)
12. M. Takaku and K. Okabe, *J. P.* 113,820(1976)
13. F. B. Downing and F. W. Johnson, *U. S. P.* 2, 129, 264(1938)
14. A. H. Beckett and R. J. Woodward, *J. Pharm. Pharmacol.*, 15, 422(1963)
15. W. D. Harkins, and HF. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1856(1930)
16. L. Michaelis, *Biochem. Z.*, 47, 250(1912)
17. 日本化學會, “化學便覽 II”(改訂2版) II-354 丸善, (1975)
18. P. Molyneux, C. T. Rhodes, and J. Swarbrick, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1043(1965)
19. 北原文雄, 早野茂夫, 原一郎 “界面活性劑の分析と試験法” 請談社, 8(1983)
20. D. Hummel, “Identification and Analysis of Surface active Agents”, Interscience Publishers, (1962)
21. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, “Spectrometric identification of Organic compounds” 4th Ed, John Wiley & sons (1981) chap 4
22. Asahi Research Center, “Handbook of Proton NMR Spectra and Data” Academic Press Japan, Inc., 7, 239, 10, 69(1986)
23. *Philosph. Trans. Roy. Soc.* 1805, 95(1965)
24. Fette, Seifen, Anstrich Mittel 57, 24, 168, 236 (1955)
25. *Angew. Chem.* 73, 290(1961)
26. 彦田毅, 油化學, 24, 639(1975)
27. K. Tori and T. Nakagawa, *Koll-Zeit und Zeitschrift fir Ploymere*, 189, 50(1962)
28. Y. O. Kim Ph. D. Dissertation, Hong Ik Univ., (1986)
29. 田中溝, 油化學, 34, 206, 296(1985)
30. A. H. Beckett and R. J. Woodward, *J. Pharm. Pharmacol.*, 15, 422(1963)
31. K. W. Herrmann, *J. Colloid, Interface, Sci.*, 22, 352(1966)
32. H. B. Klevens, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, 30, 74 (1953)
33. *Zeits, Phys. Chem.*, A 183, 55(1939)
34. L. Hsiao, H. N. Dunning, P. B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, 60, 657(1956)
35. 馬場, 武士工化, 67, 1077(1964)
36. K. Shinoda and E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, 66, 577(1962)
37. J. M. Corkill, J. F. Goodman and S. P. Harrold, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 202(1964)
38. 彦田毅, 目黒議次郎, 油化學, 23, 563(1974)
39. K. W. Herreman, *J. Phys. Chem.*, 66, 295(1962)
40. J. R. Livingstone, Jr. Drogin, *J. Am., Oil Chem. Soc.*, 61, 720(1965)
41. 日高久夫, 古田俊光, 石川正, 油化學, 27(5) (1978)
42. 日古久夫, 武林敬, 小石眞純, 工業材料, 24, 89 (1976)
43. 神原, 清三郎, 倉田直次, 小森三郎, 工業化學雜誌, 60, 10(1957)