

양쪽성 이온 계면활성제의 유도체합성 및  
계면성에 관한 연구(제2보)  
(N-알킬 혹은 아실히드록시 술포베타인류의 계면성)

이진희 · 하정욱 · 박흥조\* · 노운찬 · 남기대

충북대학교 공업화학과  
\*충주 산업대학교 화학공학

Synthesis and Surface Active Properties of  
Amphoteric Surfactant Derivatives(II)  
(Surface Active Properties of N-Alkyl or Acyl Hydroxy sulfobetaines)

Lee, J. H. · Ha, J. W. · Park, H. J.\* · No, Y. C. · Nam, K. D.

Dept. of Ind. and Eng. Chem., ChungBuk Nat'l Univ. Cheongju, 360-736, Korea  
\* Dept. of Chem. Eng., Chungju Ind. College

(Received 1994)

ABSTRACT

All the activities and physical properties including surface tension, foaming power, foam stability, emulsifying power, dispersion effect of 3-(N, N-dimethyl N-alkylammonio)-2-hydroxy-1-propane sulfonate (HSB)류와 3-CN-alkylamidopropyl-N, N-dimethylamm-onio)-2-hydroxy-1-propane sulfonate (APSB) aqueous solution were measured and critical micelle concentration was evaluated. Their *cmc* of hydroxy sulfobetaine derivatives evaluated by the surface tension method was  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/l, and surface tension of the aqueous solution was decreased to 27~38 dyne/cm. The experimental results for foaming power, foam stability, emulsifying power in liquid paraffin showed a good surface active properties, especially, dispersion effect in ferric oxide exhibited some efficient surface active properties, and then it would be expected to application as detergent and dispersion agent.

I. 서 론

술포베타인 계면활성제는 술포산 음이온이 카르복시산 보다 산성이 강하기 때문에 카르복시베타인형 보다 등전점이 낮을 것으로 예상된다. 그러한 특성에 대해서 살펴보면, 분산성이 계면활성제중에서 비교적 우수하며, 내알칼리성, 내산성, 내무기염성이 크고, 음이온성 표면에서의 흡착성이 강하며 강음이온성 계면활성제와의 상용성이 양호하다. 또한 강음이온

성 계면활성제와의 병용에 따른 기포성이 있다. 술포베타인류는 넓은 pH 범위에서 가용성, 흡착성, 세정성 등이 우수하며, 4급 암모늄염류의 계면활성제는 찬물 및 경수에서도 우수한 세정력을 갖고 있으며 생분해성이 좋으며 인체에 대하여 저자극성이며 독성이 없다고 보고<sup>1)</sup>되어 있다.

카르복시 베타인형 계면활성제는 가정용 및 산업 전반에 걸쳐 사용량이 증가하고 있지만, 술포베타인류에 대한 연구는 최근에 이르러 공업적 응용성이 증대되고 있다.

제1보에서 합성한 3-(N, N-dimethyl-N-alkyl-ammonio)-2-hydroxy 1-propane sulfonate(HSB) 류인 3-(N, N-dimethyl-N-dodecylammonio)-2-hydroxy 1-propane sulfonate(HSB<sub>12</sub>), 3-(N, N-dimethyl-N-octadecylammonio)-2-hydroxy 1-propane sulfonate(HSB<sub>18</sub>) 및 3-(N-alkylamido propyl-N, N-dimethylammonio)-2-hydroxy-1-propane sulfonate(APSB) 류인 3-(N-dodecylamido propyl-N, N-dimethylammonio)-2-hydroxy-1-propane-sulfoate(APSB<sub>12</sub>), 3-(N-octadecylamido propyl-N, N-dimethyl ammonio)-2-hydroxy-1-propane-sulfonate(APSB<sub>18</sub>) 등 4종의 새로운 조성을 갖는 양쪽 이온성 계면활성제의 계면성을 측정하여 비교 검토할 것을 목적으로 일정농도 수용액에 대한 pH에 따른 표면장력, Krafft point, 유화의 안정성, 기포력 및 그의 안정성과 경수에 대한 안정성, 분산력 등을 측정하였다.

## II. 실험방법

### 2-1. 시료 및 실험장치

본 실험에 사용된 시료는 합성된 것<sup>2)</sup>을 사용하였고, 표면장력은 Krüss Co. K-8로 측정하였고, 기포력 및 그의 안정도의 측정은 JIS K 3362의 규정에 따라 Ross-Miles법으로 측정하였으며 Krafft point 측정 실험장치는 적하갈때기, 온도계, 교반봉 등이 부착된 100ml 용량의 시험관을 항온 물중탕내에 장치하여 측정하였다.

### 2-2. 표면장력 측정

표면장력은 Krüss surface tensiometer(K-8)을 사용하여 측정하였으며, 모든 시료를  $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$  mol/l 농도 범위의 수용액에서 그리고 pH 4.5에서부터 pH 8.5까지 ring method로 25℃에서 각각 측정하였다. 3-(N, N-dimethyl-N-dodecyl ammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate(HSB<sub>18</sub>)와 3-(N-octadecylamido propyl-N, N-dimethylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate(APSB<sub>18</sub>)는 25℃에서 거의 녹지 않기 때문에 krafft point 이상의 온도인 60℃와 40℃에서 각각 측정하였다. 또한 여기서 측정된 값은 다음식에 의하여 보정하였다.

$$S=P \times F$$

여기서 S는 표면장력의 참값, P는 겉보기 값, 그리고 F는 다음 관계식으로부터 구한 보정인자이다.

$$f = 0.7250 + \frac{0.001452 \gamma'}{C^2(D-d)} + 0.04534 - \frac{0.67\gamma'r}{R}$$

여기서 R은 고리의 반경(mm), r은 고리선의 반경(mm),  $\gamma'$ 는 표면장력의 겉보기 값(dyne/cm), D는 물의 밀도( $g/cm^3$ ), d는 유상의 밀도( $g/cm^3$ ), 그리고 C는 고리의 길이(mm)이다.

### 2-3. Krafft Point 측정

Krafft Point 측정은 온도계, 교반봉 등이 부착된 100ml 용량의 시험관을 항온 물중탕내에 장치하여 측정하였다. 4종의 히드록시술포베타안류의 각각 1% 수용액 100ml를, 장치한 시험관에 넣고 서서히 온도를 가열하면 어느 일정한 온도에서 투명하게 되는데, 이 온도보다 약 5~10℃ 정도 높게 가열한 후 서서히 냉각시키면 다시 일정한 온도에서 백탁이 생기는 온도를 측정하였다.

### 2-4. 기포력 및 그의 안정도 측정

기포력 및 그의 안정도 측정은 JIS K 3362에 규정된 Ross-Miles법<sup>3)</sup>에 의한 기포력 측정장치를 사용하여 40℃에서 각각의 시료에 대한 일정농도의 수용액에 대하여 측정하였다. 조작을 3회 반복시행한 측정치의 평균을 기포력으로 표시하고, 5분후의 거품의 높이(mm)로 측정하여 거품의 안정도로 표시하였다.

경수에 대해서는  $CaCO_3$ (100~400ppm) 농도의 범위에서 위와 같은 방법으로 기포력을 측정하였다.

### 2-5. 유화력 측정

유화력은 Rosano 및 Kimura의 방법<sup>4, 5)</sup>을 개량하여 측정하였다. 1% 농도의 시료수용액 50ml를 수상 성분으로 하고, 유동파라핀 50ml를 유상 성분으로 사용하여 30℃에서 교반기로 1000rpm, 4분간 유화시키고 30℃의 항온 물중탕내에서 정지하여 일정시간마다 유화상의 전용적에 대한 비율을 구하여 유화력으로 표시하였다.

2-6. 분산성 측정

분산성의 시험은 Morriyama의 방법<sup>6)</sup>으로 산화철에 대하여 각각 실험하였다. 산화철에 대한 실험은 눈금이 표시된 높이 30cm인 100ml 용량의 실린더에  $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ mol/l}$ 에 해당하는 농도범위의 시료수용액 100ml에 넣고 산화철분말 1g을 넣었다. 격렬하게 5분간 흔들어 분산시킨 다음 실온에서 정치하여 측정시료 용액층과 분산액 층사이에 경계가 생기기 시작하여 처음 높이의 반인 15cm의 높이에 도달하였을 때의 시간( $T_{1/2}$ )을 측정하여 분산된 정도를 표시하였다.

III. 결과 및 고찰

3-1. 표면장력

2-2의 방법으로 표면장력을 측정한 결과는 Fig. 1~4와 Table 1에 나타내었다. 양쪽성 계면활성제인 히드록시 술포베타인 유도체들의 pH에 따른 표면장력 저하능은 pH 6~7 부근에서 가장 좋았고 대체적으로 큰 차이를 나타내지 않았다.

소수성 부분의 탄소수가 많은 것이 표면장력 저하능이 커지는 경향을 나타내었으며 HSB류 보다는 APSB류가 표면장력저하능이 좋았다. 표면장력은 대체로  $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mol/l}$  농도범위에서 HSB<sub>12</sub>는

35.5~38.5 dyne/cm, HSB<sub>18</sub>는 29.0~32 dyne/cm, APSB<sub>12</sub>는 31.0~34.0 dyne/cm, 그리고 APSB<sub>18</sub> 27.5~30.0 dyne/cm까지 각각 표면장력을 저하시켰다.

3-2. 임계미셀농도의 추정

표면장력법에 의하여 Fig. 1~4에서의 변곡점으로부터 구한 최종 생성물들에 대한 임계미셀농도는  $3.0 \times 10^{-3} \sim 8.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 의 범위였고, 소수성부분의 탄소수 증가에 따라 임계미셀농도(*cmc*)가 감소하

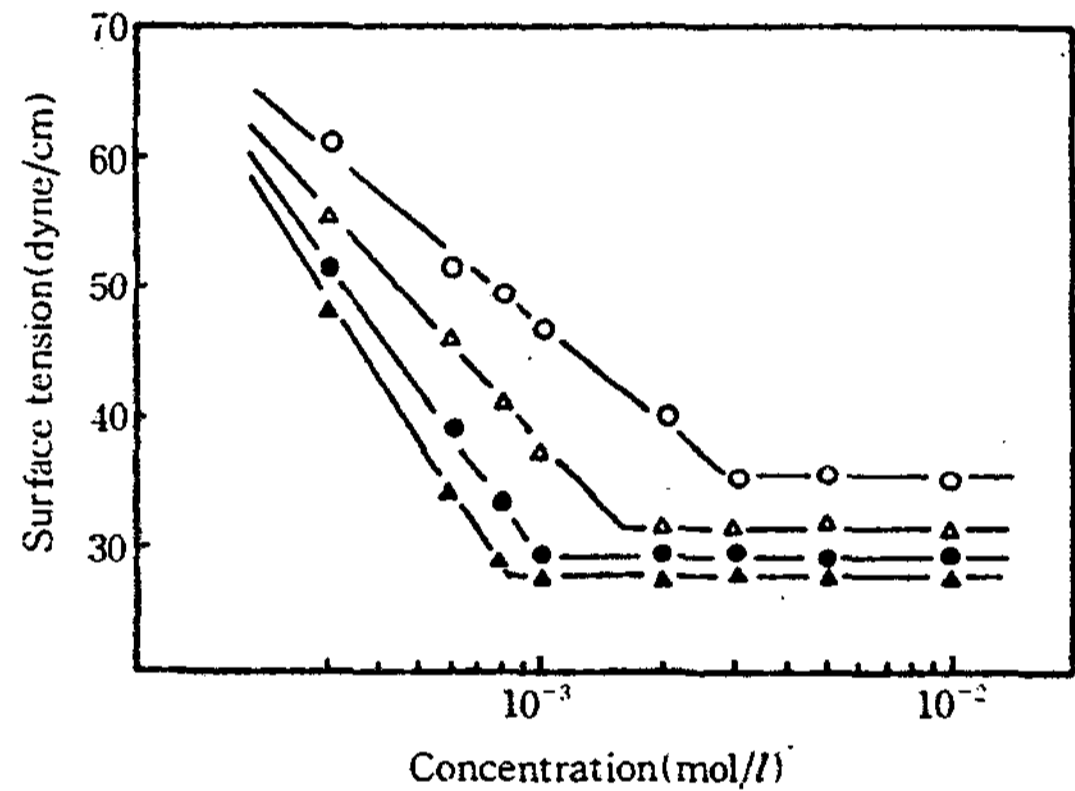


Fig. 2. Surface tension of Hydroxy sulfobetaine derivatives in pH 6.0.

○ : HSB<sub>12</sub> at 25°C. ● : HSB<sub>18</sub> at 60°C  
 △ : APSB<sub>12</sub> at 25°C. ▲ : APSB<sub>18</sub> at 40°C

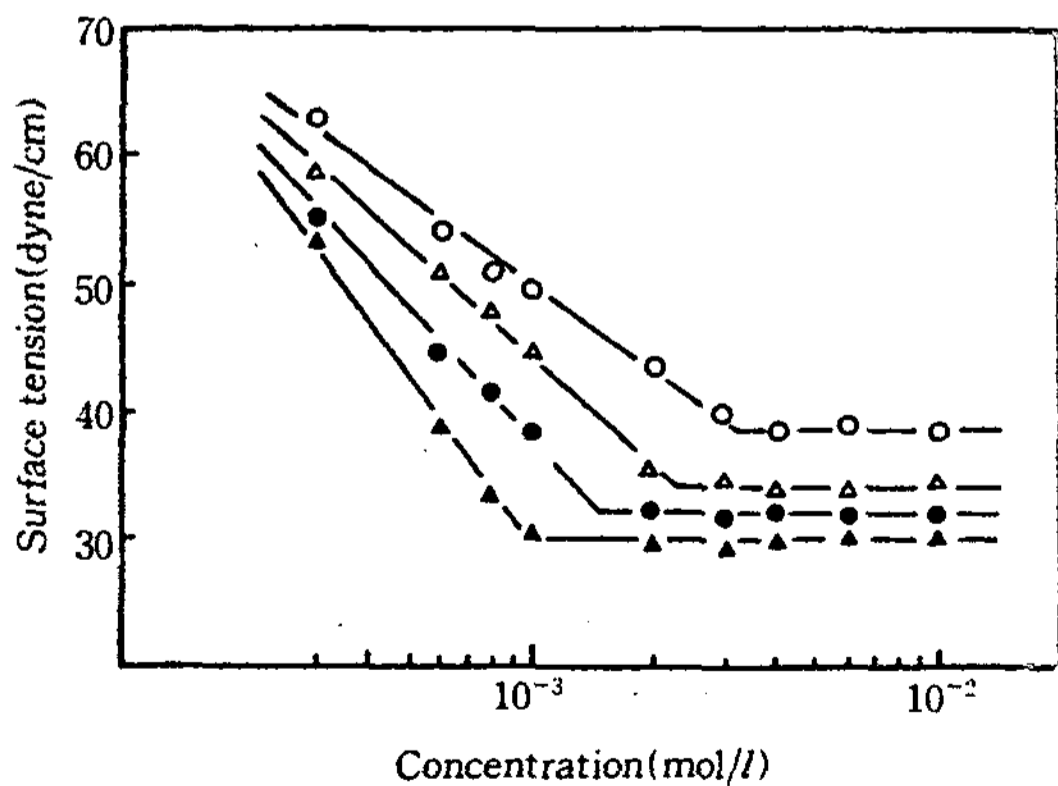


Fig. 1. Surface tension of Hydroxy sulfobetaine derivatives in pH 4.5.

○ : HSB<sub>12</sub> at 25°C. ● : HSB<sub>18</sub> at 60°C  
 △ : APSB<sub>12</sub> at 25°C. ▲ : APSB<sub>18</sub> at 40°C

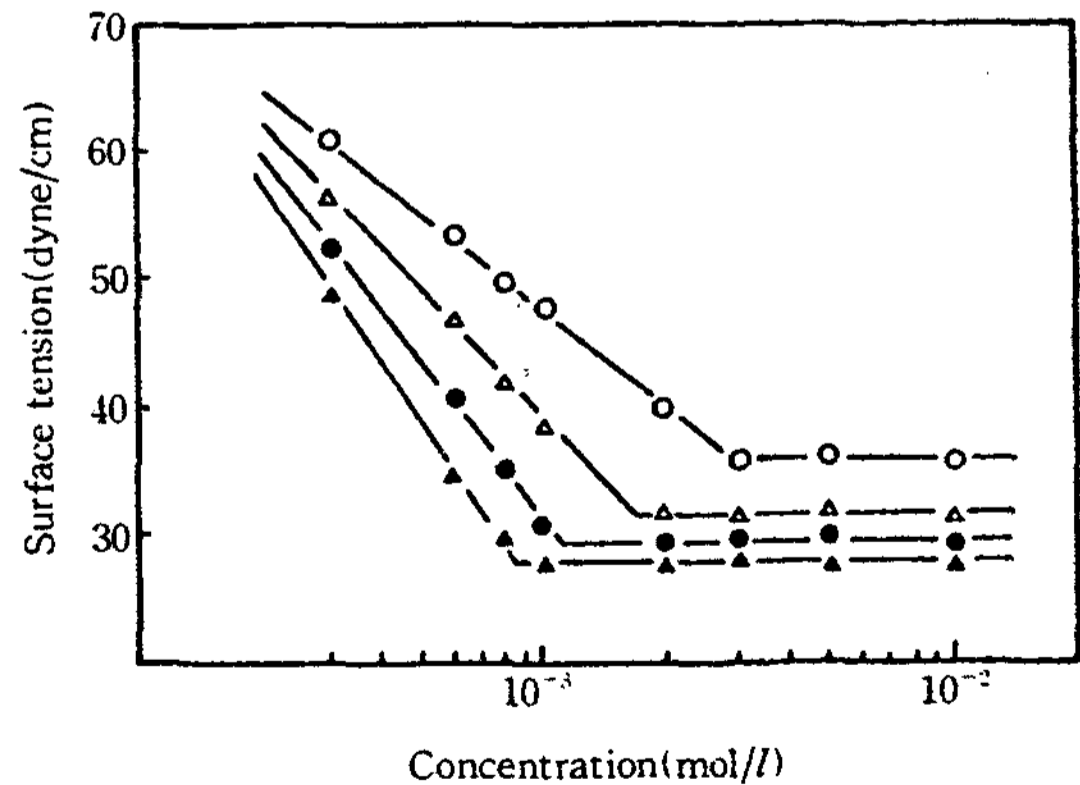


Fig. 3. Surface tension of Hydroxy sulfobetaine derivatives in pH 7.0.

○ : HSB<sub>12</sub> at 25°C. ● : HSB<sub>18</sub> at 60°C  
 △ : APSB<sub>12</sub> at 25°C. ▲ : APSB<sub>18</sub> at 40°C

였고, pH 6에서 가장 낮았으며 등전점<sup>7)</sup>인 pH 4.5에서 *cmc*는 증가하였다. 이 결과를 Table 1에 나타내었다.

3-3. Krafft Point

Krafft point 측정결과 HSB<sub>12</sub> APSB<sub>12</sub>는 0℃ 이하였고 소수부가 더 큰 HSB<sub>18</sub>은 58℃ 부근에서 나타났고 소수부에 이미드기가 있는 APSB<sub>18</sub>은 40℃ 부근에서 나타났다.

3-4. 기포력 및 그의 안정성

Fig. 5, 6 및 Table 2에서 보는 바와 같이, HSB류보다는 아미드기가 있는 APSB류가 기포력은 양호

Table 1. Surface Properties of Surfactants of Hydroxy Sulfobetaine Derivatives

pH	Comp'd.	<i>cmc</i> (m mol/l)	$\gamma_{cmc}$ (dyne/cm)
pH 4.5	HSB <sub>12</sub>	3.20	38.5
	HSB <sub>18</sub>	1.50	32.0
	APSB <sub>12</sub>	2.13	34.0
	APSB <sub>18</sub>	1.00	30.0
pH 6.0	HSB <sub>12</sub>	1.98	35.5
	HSB <sub>18</sub>	1.00	29.0
	APSB <sub>12</sub>	1.06	31.0
	APSB <sub>18</sub>	0.84	27.5
pH 7.0	HSB <sub>12</sub>	2.00	36.5
	HSB <sub>18</sub>	1.02	29.5
	APSB <sub>12</sub>	1.07	31.5
	APSB <sub>18</sub>	0.84	28.0
pH 8.5	HSB <sub>12</sub>	2.99	37.5
	HSB <sub>18</sub>	1.02	30.1
	APSB <sub>12</sub>	2.00	32.0
	APSB <sub>18</sub>	0.90	28.5

HSB<sub>12</sub> : 3-(N, N-dimethyl-N-laurylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate  
 HSB<sub>18</sub> : 3-(N, N-dimethyl-N-stearylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate  
 APSB<sub>12</sub> : 3-(N-lauroylamidopropyl-N, N-dimethylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate  
 APSB<sub>18</sub> : 3-(N-stearoylamidopropyl-N, N-dimethylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate

했으며 소수부 알킬기의 탄소수가 많은 것이 기포력이 낮았다.

경수에서의 기포력은 경수의 농도가 100~400ppm으로 증가함에 따라 HSB<sub>12</sub>는 170~97mm, HSB<sub>18</sub>는

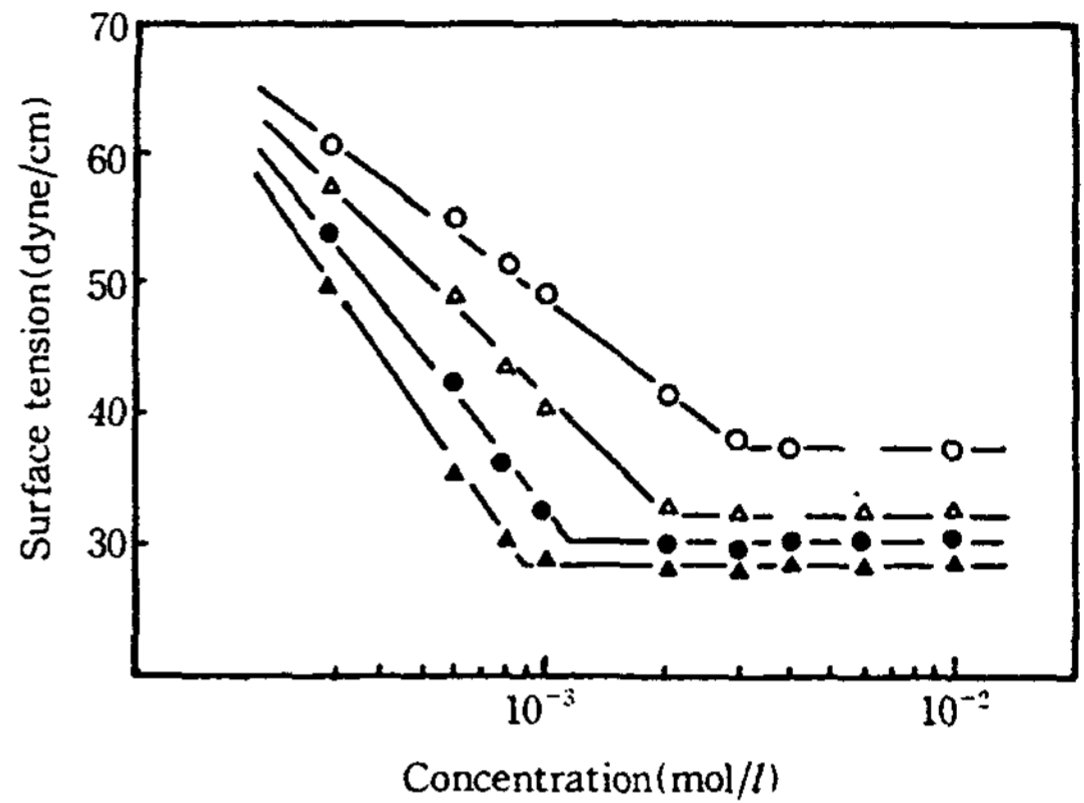


Fig. 4. Surface tension of Hydroxy sulfobetaine derivatives in pH 8.5.

○ : HSB<sub>12</sub> at 25℃. ● : HSB<sub>18</sub> at 60℃  
 △ : APSB<sub>12</sub> at 25℃. ▲ : APSB<sub>18</sub> at 40℃

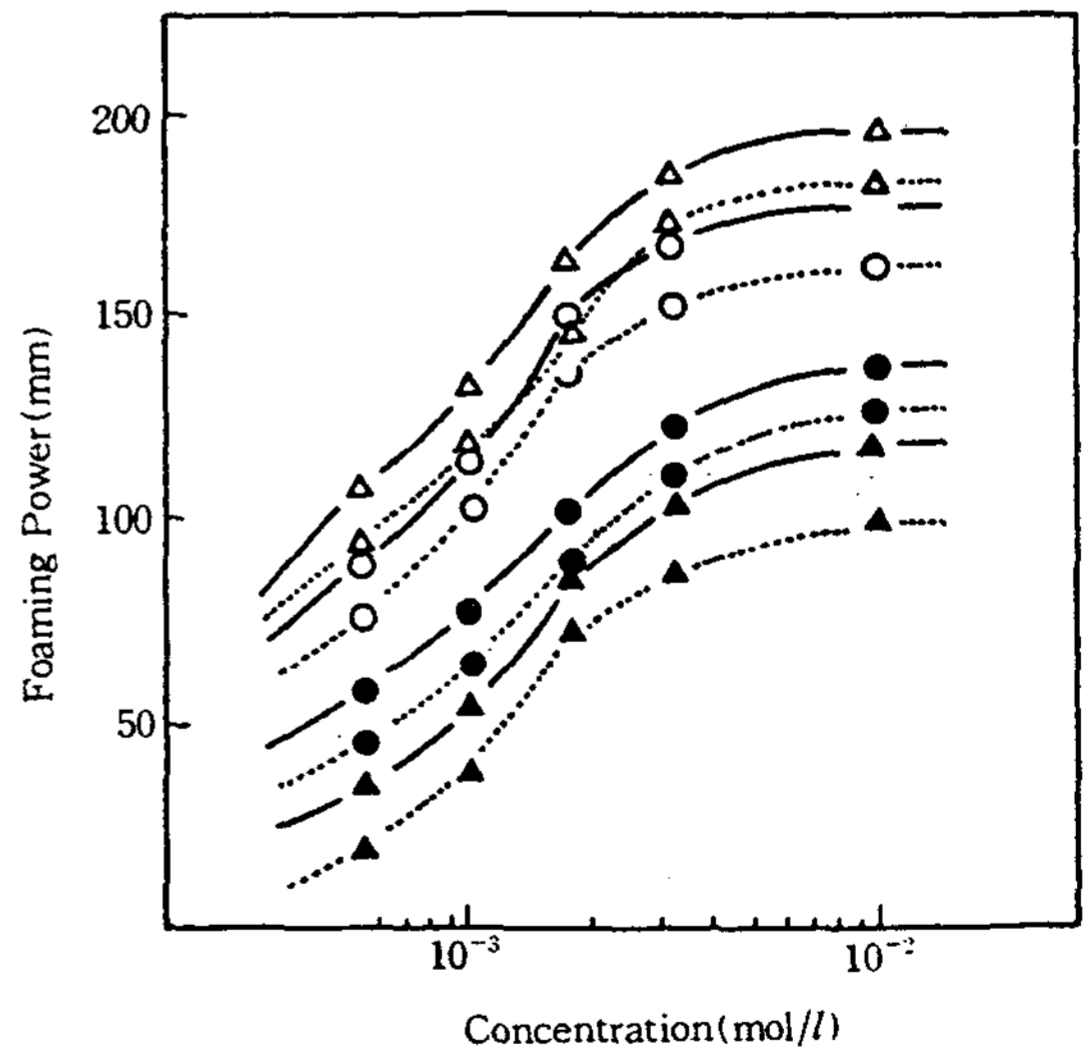


Fig. 5. Ross-Miles foaming power versus concentration curves of Hydroxy sulfobetaine derivatives at 40℃.

○ : HSB<sub>12</sub>. ● : HSB<sub>18</sub>\*  
 △ : APSB<sub>12</sub>. ▲ : APSB<sub>18</sub>  
 \* : at 60℃  
 — : Foaming Power.  
 ..... : Foam stability

130~70mm, APSB<sub>12</sub>는 187~142mm, 그리고 APSB<sub>18</sub>는 105~61mm으로 저하되었다. 이것으로써 경수에 대해서도 양호한 기포력을 나타내는 것을 알 수 있었으며 기포력과 기포 안정성은 서로 비례적으

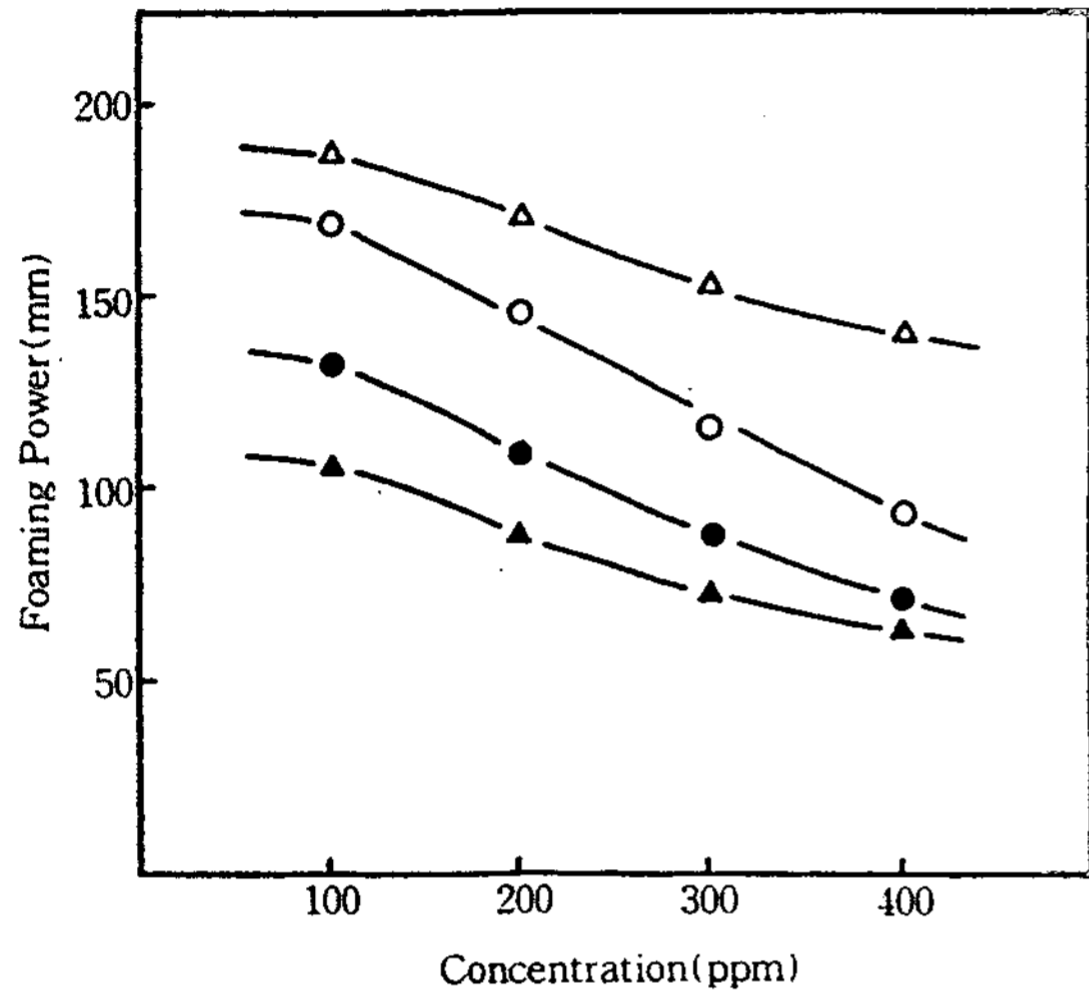


Fig. 6. Ross-Miles foaming power versus CaCO<sub>3</sub> concentration curves of Hydroxy sulfobetaine derivatives at 40°C.

○ : HSB<sub>12</sub>, ● : HSB<sub>18</sub>\*  
 △ : APSB<sub>12</sub>, ▲ : APSB<sub>18</sub>  
 \*: at 60°C

Table 2. Ross-Miles Foam Heights and Stability of Hydroxy Sulfobetaine Derivatives

Comp'd.	Concentration(mol/l)		
	1×10 <sup>-3</sup>	5×10 <sup>-3</sup>	1×10 <sup>-2</sup>
HSB <sub>12</sub>	113(100)	168(145)	180(157)
HSB <sub>18</sub>	80 (65)	124(110)	135(125)
APSB <sub>12</sub>	135(118)	185(170)	190(176)
APSB <sub>18</sub>	63 (35)	105 (82)	120(100)

HSB<sub>12</sub> : 3-(N, N-dimethyl-N-laurylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate  
 HSB<sub>18</sub> : 3-(N, N-dimethyl-N-stearylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate  
 APSB<sub>12</sub> : 3-(N-lauroylamidopropyl-N, N-dimethylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate  
 APSB<sub>18</sub> : 3-(N-stearylamidopropyl-N, N-dimethylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate

로 나타났다.

3-5. 유화력

에멀전의 안정성은 분산상과 연속상의 상분리가 일어나는 시간을 측정하여 평가할 수 있다. 합성한 최종 생성물 4종에 대한 25°C에서 유화력 실험을 한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 유동파라핀에 대한 유화력은 2시간까지 30~35% 정도 분리가 일어났고 4시간 이후부터 7일까지 40% 정도 분리가 일어났다. 소수부의 탄소수가 12개인 것이 유화력이 양호하였으며 HSB류보다 APSB류가 양호한 결과를 나타냈다.

3-6. 분산성

Morriyama의 방법에 따라 산화철 분말을 이용하여 최종생성물 각각의 일정농도의 수용액 서스펜션을 만들어 농도의 대수값과 서스펜션상의 부피가 1/2로 되는 settling time(T<sub>1/2</sub>)의 대수값을 Fig. 8에 도시하였다. 이 결과 농도가 증가함에 따라 settling time(T<sub>1/2</sub>)이 증가하여 일정한 값을 유지하다가 고농도 영역에서는 급속히 감소하는 경향을 관찰할 수 있다. 이로부터 전반적으로 소수성 부분의 탄소원자수가 증가함에 따라 서스펜션 안정성도 증가하는 것을

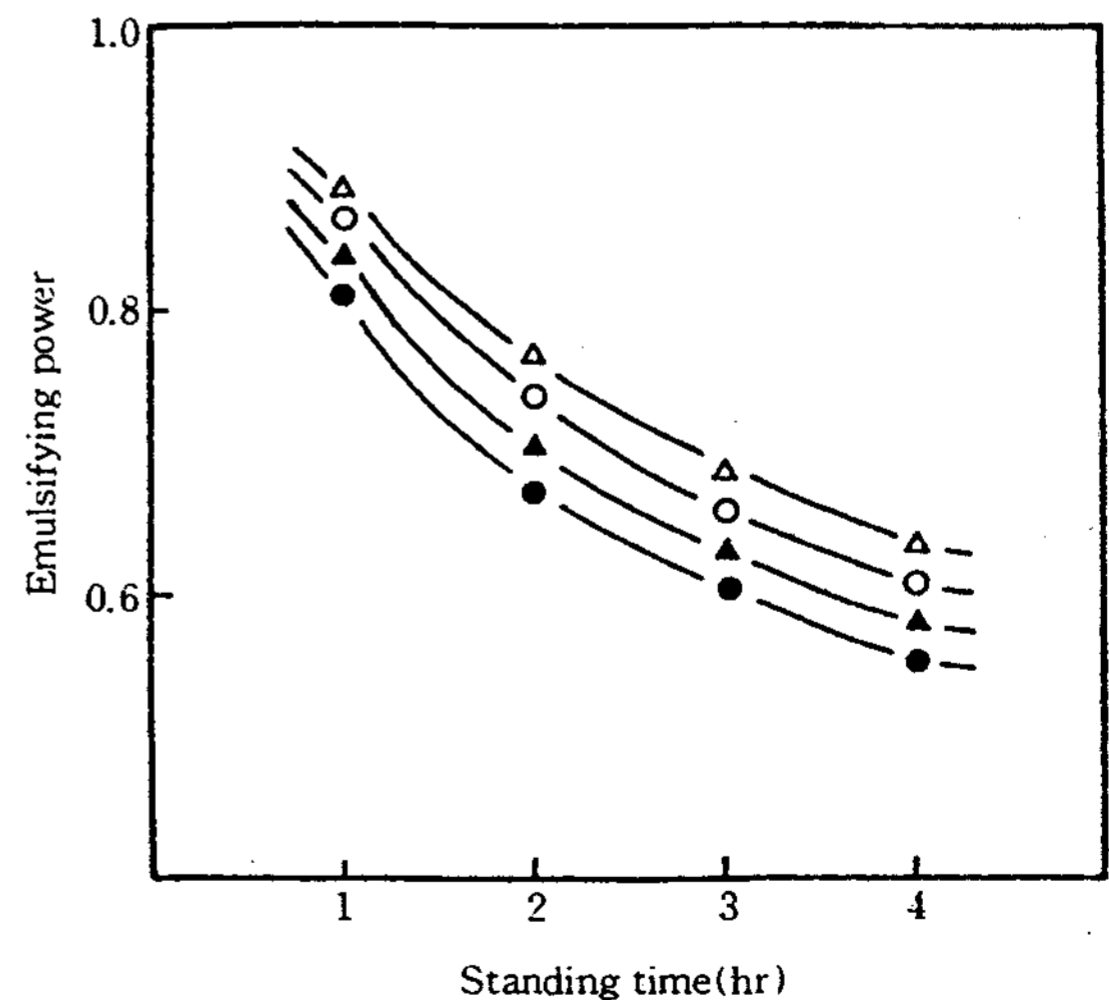


Fig. 7. Emulsifying power of Hydroxy sulfobetaine-derivatives for liquid paraffine at 25°C.

○ : HSB<sub>12</sub> at 25°C, ● : HSB<sub>18</sub> at 60°C  
 △ : APSB<sub>12</sub> at 25°C, ▲ : APSB<sub>18</sub> at 40°C

알 수 있다.

이같은 현상은 히드록시 술포베타인 수용액에 대한 산화철 분말의 분산에서도 소수성 부분의 탄소수가 많은 것이 분산 안정성이 증가한다는 Morriyama의 연구<sup>18)</sup>와도 일치한다. Fig. 8에서 각각의 곡선은 두개의 변곡점을 나타내고 있는데 저농도 부근에서의 변곡점을 C<sub>1</sub>으로 하고 고농도 부근에서의 변곡점을 C<sub>2</sub>로 하여 이들 농도를 Table 3에 일괄 표시하였다.

이 결과로 부터 서스펜션의 안정성은 두개의 변곡점 C<sub>1</sub> 및 C<sub>2</sub>는 서로 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 즉 C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>의 농도 범위내에서는 서스펜션 안정성이 크며 C<sub>1</sub> 농도 이하 또는 C<sub>2</sub> 농도 이상에서는 상대적으로 불안정한 서스펜션 상태이다. C<sub>1</sub> 이하의 농도 영역에서는 농도가 증가함에 따라 고체입자 표면에 흡착량이 증가하고 이때 확산전기 이중층이 형성되므로 분산입자의 응집이 억제되어 분산 안정성이 증대된다고 생각할 수 있다. 그러나, D. L. V. O이론<sup>8)</sup>에 의하면 확산전기이중층의 두께는 수용액 중의 이온의 농도가 커짐에 따라 압축되므로 C<sub>2</sub> 이상의 농도에서는 분산입자간의 전기적 반발이 감소하며 분산 안정성이 떨어진다고 생각할 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서 탄소수 C<sub>12</sub>와 C<sub>18</sub>의 술포베타인 유도체인 4종의 히드록시술포베타인류의 시료에 대한 계면활성 실험 결과는 다음과 같다.

1. 시료의 묽은 수용액에서 임계미셀농도는 10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup> mol/l의 농도 범위에서 HSB류는 29.0~38.5 dyne/cm, APSB류는 27.5~34.0 dyne/cm 범위였으며, 알킬기의 탄소수 C<sub>12</sub>보다 C<sub>18</sub>의 표면장력 저하능은 증가하였으며, pH 6.0에서 표면장력의 저하능이 가장 좋았으나, pH에 대한 영향은 별로 없었다.

2. 기포력 및 그 안정성은 2×10<sup>-2</sup>~10<sup>-2</sup> mol/l의 범위에서 각각 120~190mm, 100~176mm를 나타냈고, 경수(100~400ppm)에 대한 안정성이 양호했으며, 분산력은 2.6×10<sup>-3</sup>~2.5×10<sup>-2</sup> mol/l의 범위에서 우수하였고, 유동파라핀과의 유화력은 소수부의 탄소수가 12개인 것이 양호하였으며, APSB류가 HSB류보다 양호하였다.

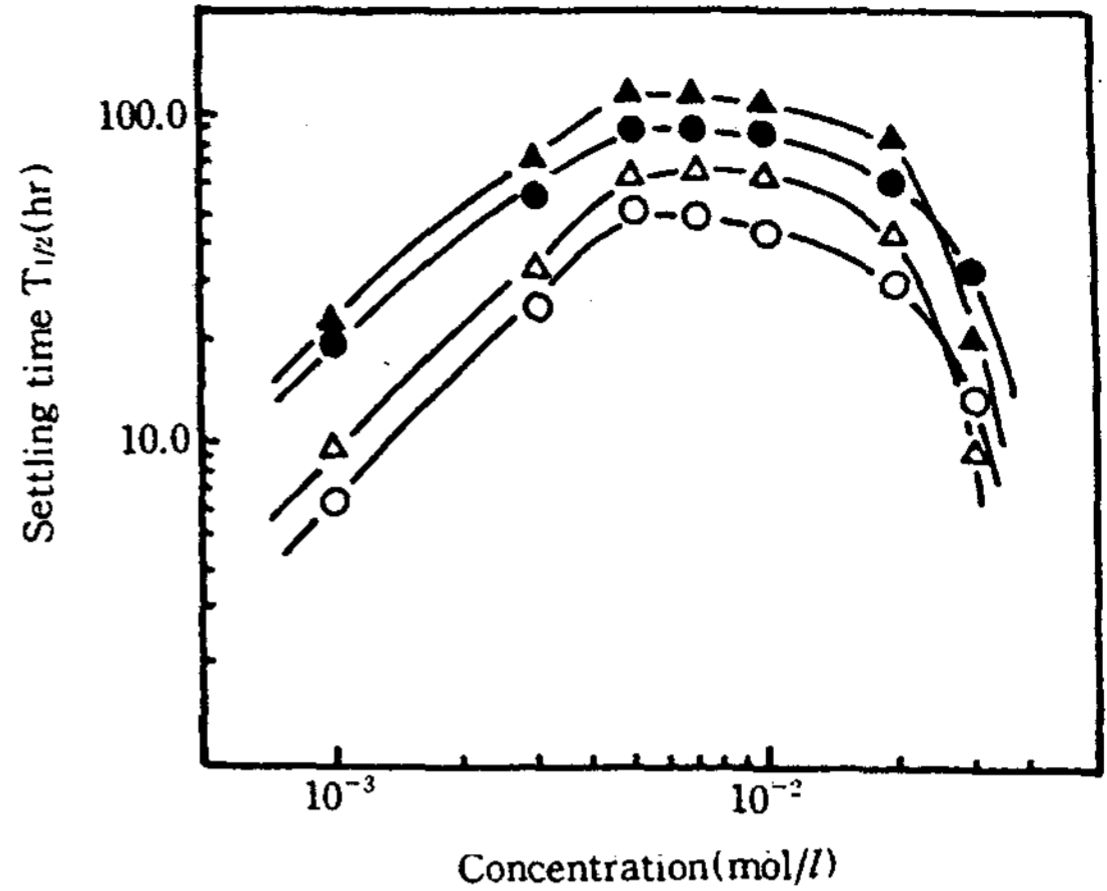


Fig. 8. Settling time for ferric oxide versus concentration of Hydroxy sulfobetaine derivatives at 25°C.

○ : HSB<sub>12</sub> at 25°C, ● : HSB<sub>18</sub> at 60°C  
 △ : APSB<sub>12</sub> at 25°C, ▲ : APSB<sub>18</sub> at 40°C

Table 3. Most Stable Concentration Range from Curves Settling Time versus Concentration of Hydroxy Sulfobetaine Derivatives

Comp'd.	C <sub>1</sub> (mol/l) × 10 <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> (mol/l) × 10 <sup>2</sup>
HSB <sub>12</sub>	0.40	2.50
HSB <sub>18</sub>	0.30	1.70
APSB <sub>12</sub>	0.35	1.80
APSB <sub>18</sub>	0.26	1.30

HSB<sub>12</sub> : 3-(N, N-dimethyl-N-laurylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate  
 HSB<sub>18</sub> : 3-(N, N-dimethyl-N-stearylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate  
 APSB<sub>12</sub> : 3-(N-lauroylamidopropyl-N, N-dimethylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate  
 APSB<sub>18</sub> : 3-(N-stearylamidopropyl-N, N-dimethylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate

#### 문 헌

- G. W. Fernley, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 98 (1978)
- J. H. Lee, J. W. Ha, Y. C. No, H. J. Park, K. D. Nam, *J. Kor. Oil Chem. Soc.* proceeding of 11

(1975)  
6. N. Morriyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 142  
(1975)  
7. 刈米 孝夫, 油脂, **44**(4), 88(1991)  
8. G. Overbeek, *Advences in Collid Sci.*, **3**, 97(1950)

(1)(1994)  
3. H. L. Rosano, D. Jon, and J. H. Whittan, J.  
*Am. Oil Chem. Soc.* **59**, 360(1982)  
4. 木村, 栢谷, 油化學, **24**, 121(1975)  
5. N. Moriyama, *J. Colloid Interface sci.*, **53**, 142