

N-아실 아미노산계 계면활성제에 관한 연구 (제 4 보) N-아실-N-메틸- β -알라닌 염류의 계면활성

노 승 호* · 이 승 열 · 김 태 영 · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과, *(주) 럭키 생활용품 연구소
(1991년 5월 14일 접수)

Studies on the N-Acyl Amino Acid Type Surfactants(4) Surface Active Properties of N-Acyl-N-Methyl- β -Alanine Salts

Seung-Ho No*, Sun-Ju Lee, Tae-Young Kim and Ki-Dae Nam

Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University, Cheong ju 360-763, Korea

*Lucky Ltd. Household Goods Research Institute

(Received May 14, 1991)

요 약

4종의 Potassium N-acyl-N-methyl- β -alaninate 에 대한 회박한 수용액에서 표면장력, 기포력, 기포의 안정성, 유화력 그리고 분산력 등의 계면활성의 기초적 물성이 각각 검토되었고, 그들의 임계미셀농도가 추정된 바 $6 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 농도 범위였다. 결론적으로 장쇄아실아미드기를 도입한 이러한 음이온성 계면활성제는 좋은 O/W형 유화력을 나타내고, 기포력 및 그의 안정성도 좋았고 그리고 양호한 분산력을 지니고 있는 것을 알 수 있었다.

Abstract : Surface activities of four potassium N-acyl-N-methyl- β -alaninate including surface tension, foaming power, foam stability, emulsifying power and dispersion power were measured respectively, and critical micelle concentration(cmc) was evaluated. Consequently these anionic surfactants with long chain acyl amide showed good emulsifying power of O/W type, foaming, foam stability and dispersion effect.

1. 서 론

계면활성제의 일반적인 분자구조는 친수성 부분과 소수성 부분을 공유한 이중친매성 구조(Amphipathic Structure)라는 공통된 특징이 있다. 그리고 수용액 내에서는 계면활성을 나타내는 부분의 구조적 성질에 따라 양이온성, 음이온성, 비이온성 및 양성 계면활

성제로 분류되며 오늘날에는 많이 합성되어 세제, 유화제, 분산제, 대전방지제, 염료분산제, 섬유용조제, 식품용 유화제 등으로 가정으로 부터 산업 각 분야에 이르기까지 폭 넓게 이용되고 있다. N-아실화 아미노산에 대해서는 β -alanine 유도체를 포함해서 이제까지 다수 합성되어[1~3] 화장품, 세제, 의약품, 식품공업의 유화제 등의 응용이 연구되어 왔다

[4~6]. N-acyl-β-alanine 염에 대해서는 요즈음에 이르러 그의 응용성이 발표되었고[9~10] 그것에 대한 계통적인 연구는 아직 미흡하다. 일반적으로 아실화 아미노산계 계면활성제는 온화한 작용을 가지고 있기 때문에 샴푸와 세제의 첨가제로써 많이 이용되고 있다. 그러나 경제적으로 고가인 단점이 있다. 이것들 중에서 N-acyl sarcosinate만이 일반적으로 넓게 사용되어 지고 있다[11]. 이중 N-lauroyl sarcosinate 보다 탄소수 1개 많은 N-lauroyl-N-alkyl-β-alanine 염이 양호한 계면활성을 갖는 것이 판명되었다.

그리하여 본 연구는 소수성기의 탄소수 C₁₂~C₁₈ 범위의 4종(potassium N-dodecanoyl-N-methyl-β-alaninate, potassium N-tetradecanoyl-N-methyl-β-alaninate, potassium N-hexadecanoyl-N-methyl-β-alaninate 그리고 potassium N-octadecanoyl-N-methyl-β-alaninate)의 N-아실-N-메틸-β-알라닌염류 각각에 대한 계면성을 비교검토하였다.

2. 실험방법

2. 1. 표면장력의 측정

표면장력은 Fisher surface tensiometer model 20 을 사용해서 10⁻²~10⁻⁴(mol/l) 농도 범위내에서 일정농도의 수용액에 대하여 ring method 로 각각 측정하였다. 이때 사용한 platinum-irridium 합금고리는 측정에 앞서서 벤젠, 아세톤, 크롬산혼액 그리고 물 순으로 잘 씻고 다시 증류수로 씻고 gas burner 의 산화염으로 적열한 다름 다시 물로 씻어 건조하여 사용하였다. 여기서 측정된 값은 다음 식에 의하여 보정하였다.

$$S = P \times F \dots\dots\dots (1)$$

여기서 S는 표면장력, P는 결보기 값, F는 다음 관계식으로 부터 구한 보정인자이다.

$$F = 0.7250 + \sqrt{\frac{0.0142P}{C^2(D-d)} + 0.04634 - \frac{0.679r}{R}} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 R는 Platinum-irridium 고리의 반경, r은 고리 wire의 반경, D는 수상의 밀도, d=기름의 밀도 그리고 C는 고리의 길이이다. 증류수는 KMnO₄를 넣고 끓인 후 재증류하여 사용하였다. 25°C에 각 시료에 대한 표면장력 측정결과를 Fig. 1에 도시하

였고, Fig. 1의 변곡점에서 cmc를 추정하여 Table 1에 표시하였다.

2. 2. 유화력의 측정

유화력은 Kimura의 방법을[12] 이용하여 공기름 및 벤젠에 대하여 각각 실험하였다. 유리덮개로 밀봉할 수 있는 눈금이 새겨진 30cm 길이의 메스플라스크에 1% 농도의 수용액 50ml를 취하고 여기에 벤젠과 공기름 각각 50ml를 가하여 30분간 격렬하게 흔들어서 유화시키고 항온수조 내에서 25±0.2°C를 유지시켜 일정기간 마다 유화상의 부피가 전체부피에 대한 비율을 측정하여 유화력으로 나타내었다. 이 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다.

2. 3. 기포력 및 그의 안정도의 측정

기포력과 기포의 안정성은 JIS-K-3362로 규정된 장치를 사용하여 Ross-Miles 법[13]으로 일정농도의 수용액에 대하여 40°C에서 측정하였다. 즉 Fig. 4에 도시한 바와 같이 기포력 측정장치 B를 수직으로 세우고 40°C의 물을 외관에 순환 온도를 일정하게 유지하고 A에 장치한 일정농도의 시험액 50ml를 B의 내관 벽을 따라 조심스럽게 흘러내린 다음 A(용량 200ml)를 장치에서 빼내어 여기에 시험액 200ml를 넣고 다시 B에 부착시킨 다음 A의 상단에 있는 코르크를 열어서 시험액이 B의 액면의 중심위치에 하락되도록 30초간에 전액을 유하시킨 다음 즉시 신속하게 거품의 양을 높이(mm)로 측정한다. 그리고 측정후 5분후의 거품의 양을 측정하여 기포의 안정성으로 검토하였고 거품의 안정도를 Table 2에 나타내었다.

2. 4. 분산능의 측정

분산능의 측정은 Maba의 방법을 이용하여[14] 4종의 potassium N-acyl-N-methyl-β-alaninate에 대하여 0.025g/100ml 및 0.08g/100ml의 수용액 400ml에 탄산칼슘 10g을 혼합하여 30분간 흔들어 분산시킨 후 25±0.2°C의 항온수조내에 정치하고 일정기간 동안 침강되는 양을 측정하였다. 이 결과를 Fig. 5와 6에 각각 도시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 표면장력

Potassium N-acyl-N-methyl-β-alaninate 유도체들에 대하여 2. 1의 방법으로 측정한 표면장력은 Fig. 1이다. Fig. 1에 도시한 바와 같이 대체로 10⁻³~10⁻⁴ mol/l 범위 내에서 32.5~37.0 dyne/cm 까지 표면장력을 저하시켰고 소수부의 탄소수 증가에 따라 표면장력 저하능이 커지는 경향이다.

3. 2. 임계미셀농도(cmc)의 추정

계면활성제는 일반적으로 묽은 수용액 내에서는 강전해질과 동일하게 거동하지만 무한희석용액에서는 완전해리의 이상용액에 가깝다고 생각할 수 있다. 그러나 어느 농도 이상으로 되면 이상용액의 법칙에서 벗어난 콜로이드 용액의 성질을 갖게 된다. 계면활성제 수용액의 성질은 어느 농도 이상에서 급격하게 변화하는데 이 사실은 표면장력, 전기전도도, 빙점강하, 증기압, 점도, 밀도, 용해도, 가용화능, 광산란 및 색소의 변화 등[15] 여러가지 성질의 변화로써 알 수 있다. 이와 같은 계면활성제 수용액의 성질의 특이한 변화는 계면활성제 분자 또는 이온이 농도의 증가로 급격하게, 그리고 가역적으로 집합체가 형성된다고 설명되며 이것이 미셀이다. 그리고 이 농도 영역이 임계미셀농도(cmc)이다. 물에 계면활성제가 미량 용해된 경우 이것은 계면에 잘 흡착되어 계면의 성질을 크게 변화시키고 농도가 증가되어 임계미셀 농도에 도달하면 다수의 계면활성제 분자가 급속하게 회합되어 미셀이라는 여러가지 기능을 가진 분자집합체를 형성하게 되는데 이것은 계면활성제 분자의 양친매성 또는 이중성에 기인한다. 계면활성제가 cmc 이하에서는 단량체로 존재하고 있으나 임계미셀농도 이상의 용액에서는 단량체와 미셀이 공존하여 평형상태를 이룬다. 따라서 여기에서 일정온도, 압력하에서 여러가지 물성을 측정하면 어느농도에서 급격하게 변화하는 것을 관찰할 수 있다. 임계미셀농도의 측정은 전기전도도법, 밀도법, 점도법, 표면장력법, 광산란법, X-선 회절법, 막전위법 등 여러가지 방법 [16~20]이 있지만 본 연구에서는 표면장력법을 적용해서 Fig. 1의 변곡점에서 각각 cmc 값을 구하여 Table 1에 표시하였다.

이 결과 이들의 임계미셀농도는 6.0×10⁻⁴~1.0×10⁻³(mol/l)의 농도 범위에 있고 표면장력은 30~40 dyne/cm 까지 저하되었다.

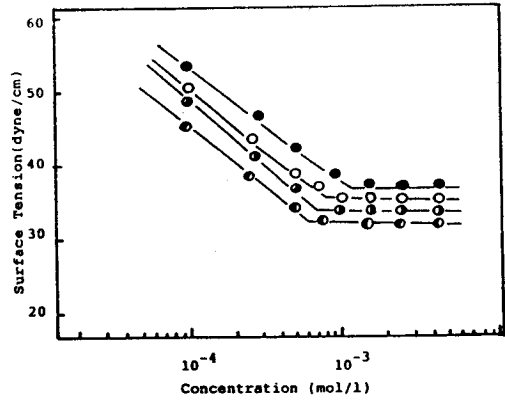


Fig. 1. Surface tension versus log concentration curves of Potassium N-acyl-N-methyl-β-alaninate derivatives at 25 °C.

- : Potassium N-dodecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- : Potassium N-tetradecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- ◐ : Potassium N-hexadecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- ◑ : Potassium N-octadecanoyl-N-methyl-β-alaninate

Table 1. Critical Micelle Concentration of Potassium N-Acyl-N-Methyl-β-Alaninate Derivatives

Comp'd.	cmc(mol/l)	γ _{cmc} (dyne/cm)
I	1.1×10 ⁻³	37.0
II	8.4×10 ⁻⁴	35.2
III	7.2×10 ⁻⁴	34.5
IV	6.2×10 ⁻⁴	32.5

- I : Potassium N-dodecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- II : Potassium N-tetradecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- III : Potassium N-hexadecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- IV : Potassium N-octadecanoyl-N-methyl-β-alaninate

3. 3. 유화력

Potassium N-acyl-N-methyl-β-alaninate 유도체들에 대한 일정량을 2.2의 방법에 의해서 유기용매인 벤젠과 식물성유인 콩기름에 대한 유화력을 시험한 결과는 Fig. 2, 3과 같다. 이들 모두는 유기용매나 식

물유에 대한 유화력이 우수한 것을 알 수 있고 안정한 에멀전을 형성할 수 있다. 유기용매인 벤젠과 식물성 기름인 콩기름에 있어 계면활성제의 유화력은 소수성 부분의 탄소수 증가에 감소하는 경향을 나타내고, 또한 유기용매에 대한 유화력이 식물유에 대한 유화력 보다 다소 양호함을 알 수 있다.

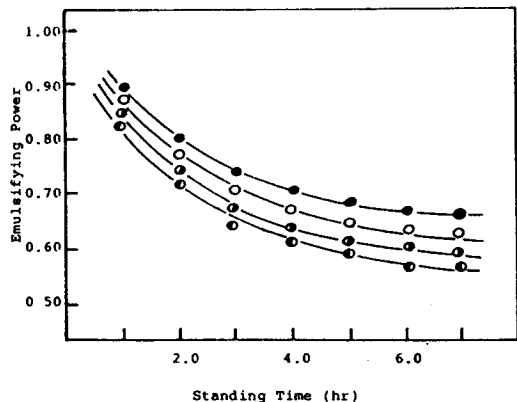


Fig. 2. Emulsifying power of potassium N-acyl-N-methyl-β-alaninate derivatives for soybean oil. (at 25 °C)

- : Potassium N-dodecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- : Potassium N-tetradecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- ◐ : Potassium N-hexadecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- ◑ : Potassium N-octadecanoyl-N-methyl-β-alaninate

3. 4. 기포력 및 안정도

Potassium N-acyl-N-methyl-β-alaninate 유도체들에 대하여 2, 3의 방법으로 기포력 및 그의 안정도를 측정된 결과는 Table 2에 나타내었다. 기포는 친수기가 기포의 내부로 향하고 용액상에서는 친수기가 향한 흡착막이 순간적으로 생성함으로써 이루어지고 이것이 수용액으로부터 공기상으로 배출될 때의 기포의 막을 형성함에 있어 친수기는 내부로 소수기는 외부로 향한 이분자막으로 둘러 싸여진다. 따라서 소수성기의 적절한 배합으로 기포력 안정성을 크게

할 수 있다. 본 실험결과에 따르면 전반적으로 기포성이 양호하고 기포의 안정도는 우수함을 알 수 있고 전반적으로 소수성 부분의 탄소수 증가에 따라 기포력 및 안정도는 감소하는 경향이고 본 실험에서는 0.25% 부근의 농도에서 급증하다가 어느 정도 지나서 일정해짐을 알 수 있다.

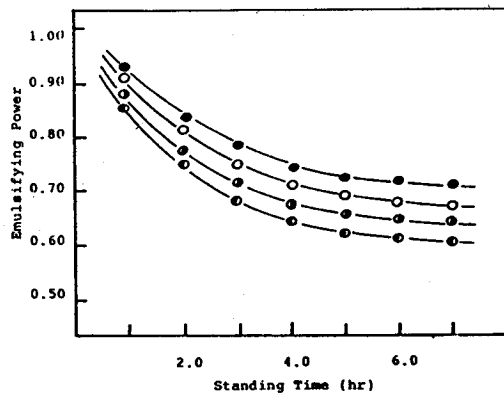


Fig. 3. Emulsifying power of potassium N-acyl-N-methyl-β-alaninate derivatives for benzene. (at 25 °C)

- : Potassium N-dodecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- : Potassium N-tetradecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- ◐ : Potassium N-hexadecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- ◑ : Potassium N-octadecanoyl-N-methyl-β-alaninate

Table 2. Foaming Power and Foam Stability of Potassium N-Acyl-N-Methyl-β-Alaninate Derivatives

Conc. Comp'd.	0.125 %	0.25 %	0.5 %	1 %
I	74(69)	124(119)	158(151)	169(160)
II	65(61)	113(108)	142(137)	151(145)
III	57(51)	97(89)	138(131)	142(137)
IV	42(38)	71(67)	112(101)	121(110)

unit : mm

Temperature : 40 ± 0.2 °C

pH : 6-7

Parentheses : Foam height after 5 min.

- I : Potassium N-dodecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- II : Potassium N-tetradecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- III : Potassium N-hexadecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- IV : Potassium N-octadecanoyl-N-methyl-β-alaninate

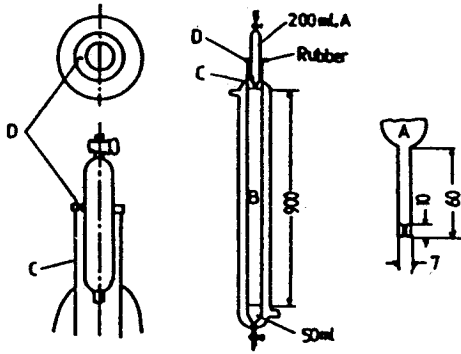


Fig. 4. Apparatus for the determination of the foaming power.(unit : mm)

3. 5. 분산능

Potassium N-acyl-N-alkyl-β-alaninate 유도체들에 대하여 2. 4의 방법으로 일정농도 수용액 내에서의 탄산칼슘의 분산성을 측정 한 결과는 Fig. 5 및 6에 도시하였다. 이들을 비교 검토하여 보면 모든 합성 시료는 0.025 % 농도 수용액에서는 침강속도가 빠르지만 0.08 % 농도에서는 느린 결과가 관찰되었다. 따라서 0.08 % 농도에서 양호한 분산성을 기대할 수 있으며 소수기탄소수 증가에 따라 침강속도가 감소하는 경향이다.

4. 결 론

1. Potassium N-acyl-N-methyl-β-alaninate 임계미셀농도가 $6.2 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3}$ (mol/l)의 농도 범위이고, 표면장력 저하능은 30~40 dyne/cm이다. 소수성 부분의 탄소수증가로 표면장력 저하능이 커진다.
2. 그리고 이들의 기포력과 기포의 안정도도 우수한 것으로 관찰되었고 0.25 % 부터 기포력이 급증함을 알 수 있었다. 그리고 유효력은 식물성유 보다

유기용매에서 다소 양호한 것을 알 수 있었고, 0.025 %의 저농도에서는 응집력이 우수하고 0.08 %의 고농도에서는 분산력이 양호하기 때문에 안정한 분산체를 얻을 수 있다.

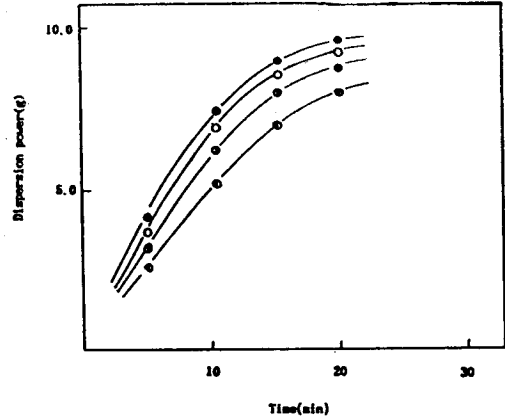


Fig. 5. Dispersion power of potassium N-acyl-N-methyl-β-alaninate at 25 °C.(0.025 g/100 ml)

- : Potassium N-dodecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- : Potassium N-tetradecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- ⊙ : Potassium N-hexadecanoyl-N-methyl-β-alaninate
- ⊗ : Potassium N-octadecanoyl-N-methyl-β-alaninate

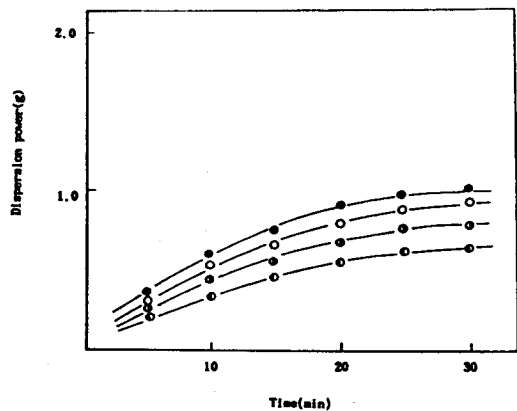


Fig. 6. Dispersion power of potassium N-acyl-N-me-

thyl-β-alaninate at 25 °C.(0.08 g/100 ml)

● : Potassium N-dodecanoyl-N-methyl-β-alaninate

○ : Potassium N-tetradecanoyl-N-methyl-β-alaninate

◐ : Potassium N-hexadecanoyl-N-methyl-β-alaninate

◑ : Potassium N-octadecanoyl-N-methyl-β-alaninate

참 고 문 헌

1. B. Weiss, *J. Org. Chem.*, **24**, 1367(1959).
2. J. A. Anderson, *U.S.A. Pat.*, 3,085,067(1963).
3. 岩田, 材松, *JP.*, 63-112695(1988).
4. William James, King, *U.S.A. Pat.*, 2,689,170(1952).
5. I. Zipkin, et al., *J. Am. Dental Assoc.*, **55**, 15(1957).
6. H. W. Zussmann, et al., *J. Soc., Cosmetic Chem.*, **6**, 407(1955).
7. 田中, 野體, *JP* 63-2962, 昭和 63(1988).
8. Donald H. Powers, Darien Conny and Gabriel Barnett, *U.S.A. Pat.*, 2,972,582(1961).
9. 小松, 石井, *JP.*, 39-29444(1964).
10. 石井, 洪江所夫, 小松信一郎, *Journal of J.C.C.A. Special Issue*, **73**(1968).
11. E. Jungermann, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 172(1956).
12. 木村, 柏谷, *油化學*, **24**(2), 121(1975).
13. G. D. Miles and J. Ross, *J. Phys. Chem.*, **48**, 280(1944).
14. 馬場, 竝木, 前田, *工化*, **67**, 2077, 2081(1964).
15. International Critical Tables, 4,432(1928).
16. Warner M. Linfield, *Surfactant Science Series*, **7** Anionic surfactants, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel(1976).
17. N. Sata and K. Kyuzyo, *Bull. Chem. Soc.*, **26**, 177(1953).
18. K. W. Herrmann, *J. Colloid and Interface Sci.*, **22**, 352(1960).
19. K. A. Wright, A. D. Abbott, V. Siverts and H. V. Tartar, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 549(1939).
20. J. H. Herjfiel, *J. Phys. Chem.*, **56**, 953(1952).