

코코넛 오일로부터 유래된 아미노산계 음이온 계면활성제의 합성 및 계면 특성 연구

에다난 · 조선희 · 임종주[†]

동국대학교 서울 공과대학 화학생물공학과
(2018년 4월 13일 접수, 2018년 5월 2일 심사, 2018년 5월 17일 채택)

Synthesis of Amino Acid-based Anionic Surfactants from Coconut Oil and Characterization of Interfacial Properties

DaNan Yea, SeonHui Jo, and JongChoo Lim[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, 30, Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul, South of Korea
(Received April 13, 2018; Revised May 2, 2018; Accepted May 17, 2018)

초 록

본 연구에서는 천연 유래의 코코넛 오일을 원료로 사용하여 2종류의 아미노산계 음이온 생체계면활성제 포타슘 코코일 글루타메이트(potassium cocoyl glutamate, CTK)와 소듐 코코일 글루타메이트(sodium cocoyl glutamate, CTN)를 합성하였으며, 합성한 계면활성제의 구조를 FT-IR, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 분석을 통하여 규명하였다. 합성한 계면활성제에 대하여 정적 및 동적 표면장력과 유화력 등의 계면 물성을 측정된 결과, CTK와 CTN 모두 계면 활성이 우수하고 계면 에너지를 낮추는데 효과적임을 알 수 있었다. 특히, CTK 계면활성제가 CTN 계면활성제와 비교하여 계면 에너지를 낮추는데 보다 효과적이었는데 이는 CTK가 소수성이 더 크고 계면활성제 단분자가 벌크 용액으로부터 공기와 수용액의 계면으로 이동하는 속도가 빨라서 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 더 짧은 시간에 포화되기 때문임을 알 수 있었으며, 생활용품이나 화장품 제조에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract

In this study, two types of amino acids-based anionic biosurfactants such as potassium cocoyl glutamate (CTK) and sodium cocoyl glutamate (CTN) were synthesized from coconut oils and the structure elucidation of CTK and CTN was carried out by using FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrophotometries. Measurements of interfacial properties such as static and dynamic surface tensions and emulsification activity showed that both CTK and CTN were surface-active and effective in lowering the interfacial free energy. In particular, the CTK surfactant was found to be more efficient in reducing the interfacial free energy since the larger number of CTK molecules was preferentially adsorbed at the air-water interface due to the higher hydrophobicity and larger mobility of CTK than those of using CTN, indicating possible uses in cosmetics and household products formulation.

Keywords: Amino Acid Based Anionic Biosurfactant, Eco-Friendly, Coconut Oil, Interfacial Property

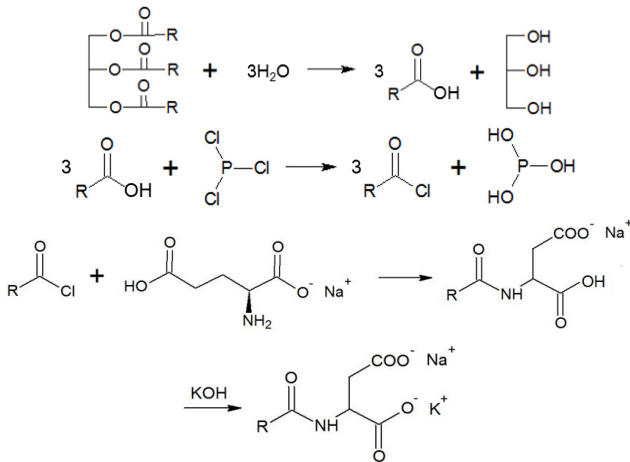
1. 서 론

계면활성제(surface active agent, surfactant)는 세제(detergent), 생활용품(household product), 화장품(cosmetic product), 세정제(cleaner), 펄프, 제지, 식품, 잉크, 안료, 접착제, 도료, 섬유 처리제(textile processing), 윤활유(lubricant), 콘크리트, 플라스틱, 감광 필름, 의약품(pharmaceuticals), 전자 제품, 농업 제품(agricultural product) 등에 이르기까지 거의 모든 산업에서 사용되고 있기 때문에 최근에는 계면활성제가 환경에 미치는 영향에 대한 관심이 더욱 높아지고 있다[1]. 기

존에 사용되고 있는 계면활성제들은 원유를 채취하여 수차례의 공정을 거쳐 만들어진 석유계 계면활성제가 대부분 주종을 이루고 있으며, 이러한 석유계 계면활성제는 환경오염 문제 및 인체 안정성의 문제를 야기하는 것으로 알려져 있다[2-4]. 따라서 이러한 문제들로 인하여 석유계 계면활성제를 대체하기 위한 환경 친화적(eco-friendly) 생체계면활성제(biosurfactant) 개발에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는 추세이다.

생체계면활성제는 광범위한 적용 범위를 갖는 미생물에 의해 생성된 표면 활성 생체 분자로 정의되어 왔으나 최근에는 재생 가능한 천연 식물성 원료를 사용하여 만들어진 모든 계면활성제를 포함하는 것으로 정의되고 있다[4,5]. 생체계면활성제는 특이성(uniqueness), 다양성(variety), 선택성(selectivity), 비자극성(nonirritating), 극한 온도 및 pH 조건에서의 높은 효율, 대량 생산 제조 용이성(convenience of large scale production), 비독성(nontoxicity) 혹은 매우 낮은 저독성 및

[†] Corresponding Author: Dongguk University,
Department of Chemical and Biochemical Engineering, 30, Pildong-ro 1-gil,
Jung-gu, Seoul, South of Korea
Tel: +82-2-2260-3707 e-mail: jongchoo@dongguk.edu



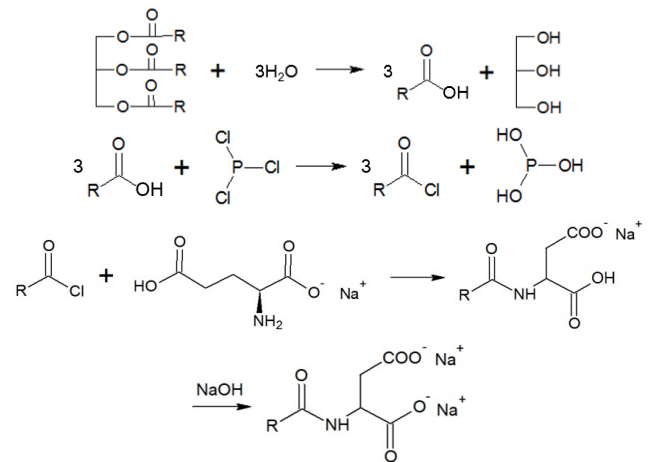
Scheme 1. Synthetic routes of CTK where R in the coconut oil corresponds to C₈-C₁₈.

리세롤과 물은 반응기의 하부 밸브를 통해 제거하였다. 합성된 지방산과 삼염화인을 반응시켜 코코일 염화물(cocoyl chloride, C₁₇H₃₃OCl)을 합성하였고 부반응물인 인산(H₃PO₃)은 반응이 끝난 후 교반을 멈추고 반응기 하부로 침전시킨 후 제거한다. 반응물 내의 잔류 삼염화인을 진공으로 제거한 후 코코일 염화물을 얻었으며, 순도는 약 98%이다. 이때 순도는 GC-MS (FID detector) 분석을 통해 측정하였으며, 알킬 체인별 표준샘플의 mass를 측정하여 코코일 염화물 GC-MS 피크 중 각각의 알킬 체인별 면적을 합산하여 확인하였다.

Scheme 1에 나타난 것처럼 물 기준으로 1.0 : 1.03 비율의 코코일 염화물과 모노소듐 글루타메이트를 15~20 °C의 온도에서 45% KOH 수용액을 사용하여 pH를 13 수준으로 유지하면서 3 h 동안 반응시켜 CTK를 합성하였다. 반응 수율은 GC-MS로 분석하였으며, 약 95%이었다. 또한 Scheme 2에 나타난 것처럼 CTN은 물 기준으로 1.0 : 1.03 비율의 코코일 염화물과 모노소듐 글루타메이트를 15~20 °C 온도에서 50% NaOH 수용액을 사용하여 pH를 13 수준으로 유지하면서 3 h 동안 반응시켜 합성하였으며, 수율은 약 95%이었다. NMR과 FT-IR을 이용하여 아미노산계 계면활성제 CTK와 CTN의 시료를 분석하였으며, 분석 조건은 다음과 같다. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD).

2.2.2. 계면활성제의 계면 특성

계면활성제 수용액의 pH는 Mettler Toledo사의 MP230 pH meter를 사용하여 측정하였다. 정적 표면장력 측정은 ring & plate method tensiometer (K100, Krüss, Germany)를 사용하였으며, 시간에 따른 동적 표면장력은 maximum bubble pressure tensiometer (BP2, Krüss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제 농도 변화에 따른 표면장력 측정 결과로부터 계면활성제의 CMC를 결정하였으며, 계면활성제 농도 증가에 따라 더 이상 표면장력 값이 변하지 않는 농도를 CMC로 정하였다. 5 wt% 계면활성제 수용액과 헥사데칸을 내경 13 mm인 flat-bottomed 시험관에 각각 7.5 mL씩 동일 부피만큼 첨가한 후 와류 믹서(vortex mixer)에서 약 5 min 동안 교반하여 계면활성제의 유화력을 측정하였다. 유화력은 유화지수(emulsification index, EI)를 사용하여 나타내었으며, EI는 교반 직후 시료의 초기 높이와 24 h 후 유화된 오일의 높이를 각각 측정 후 다음의 식 (1)을 사용하여 구하였다.



Scheme 2. Synthetic routes of CTN where R in the coconut oil corresponds to C₈-C₁₈.

$$EI = [(24 \text{ h 후 유화된 오일 높이}) / (\text{시료의 초기 높이})] \times 100 \quad (1)$$

1 wt% 계면활성제 수용액의 접촉각은 독일 Krüss사의 pendant drop tensiometer (DSA 100)를 사용하여 측정하였다. 또한 계면활성제 수용액의 기포 안정성(foam stability)은 Foamscan (IFAC, Germany)을 사용하여 측정하였으며, 이를 위하여 1 wt% 계면활성제 수용액 8 mL를 유리관에 주입한 다음, 질소 가스를 이용하여 160 cm³까지 기포를 형성시킨 후 시간에 따라 남아 있는 기포의 부피를 측정하였다. 본 연구에서는 계면활성제 시스템의 기포 안정성을 1,500 s 동안 감소한 기포의 부피 분율 퍼센트로 표시하여 나타내었으며, 1,500 s 동안 감소한 기포의 부피 분율 퍼센트 값이 작을수록 더 안정한 기포를 형성함을 의미한다. 5 wt% 계면활성제 수용액의 안정성은 독일의 IFAC GmbH의 DualCON을 사용하여 50 °C에서 시료가 담긴 시험관의 윗부분과 아래 부분의 시간에 따른 전기 전도도 변화를 측정하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면활성제 분석

코코넛 오일을 원료로 한 아미노산계 계면활성제 2종을 Scheme 1과 2에 나타난 방법을 사용하여 합성하였다. 합성된 아미노산계 계면활성제에 대하여 NMR 분석을 수행하여 구조를 확인하였으며 그 결과를 Figure 1과 2에 각각 나타내었다.

Figure 1(a)와 2(a)에 나타난 NMR 분석 결과에서 보면, 2종의 아미노산계 계면활성제는 알킬기에 연결된 카운터 이온의 종류만 다르기 때문에 기본적으로 동일한 chemical shift 피크의 형태를 보인다.

¹H-NMR (400MHz, CD₃OD), δ : 0.96, 3H(CH₃-CH₂-, t) 1.29-1.33, 18H(-CH₂-CH₂-CH₂-, m) 1.57, 2H(-CH₂-CH₂-, m) 1.9-2.1, 2H(-CH₂-CO-, m) 2.2, 2H(CH-CH₂-CO-, t) 4.15, 1H(-NH-CH-CO-, s)

¹³C-NMR (100MHz, CD₃OD), δ : 14.618, 23.826, 27.079, 30.543, 30.631, 30.741, 30.815, 30.866, 33.128, 35.608, 37.433, 48.726, 48.939, 49.351, 49.364, 49.576, 56.707, 175.807, 179.743, 182.447

두 계면활성제 모두 ¹H-NMR (CD₃OD)의 결과에서 볼 수 있듯이 4.15 ppm 부근의 피크의 경우는 합성된 최종 계면활성제의 아민기를 연결하는 부분의 양성자를 나타내며, 0.68-1.14 ppm 피크는 코코넛 오일로부터 유래된 코코일 염화물의 다양한 알킬기를 나타낸다. 2종의

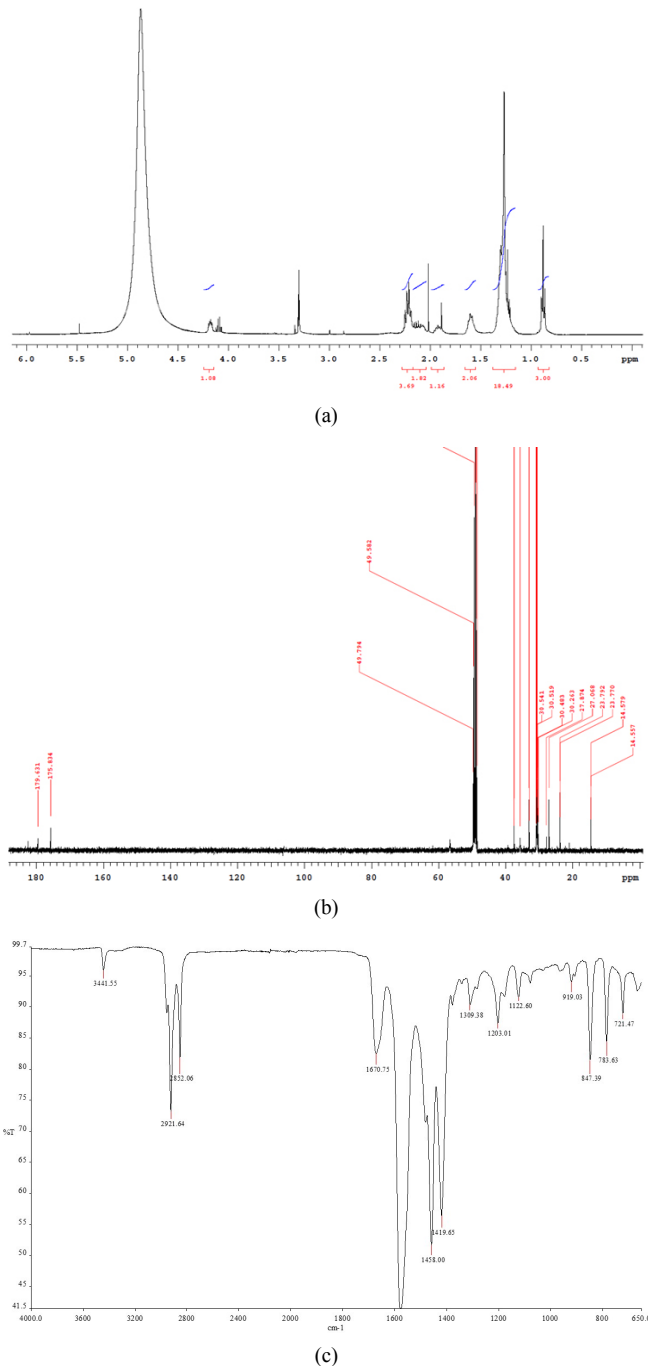
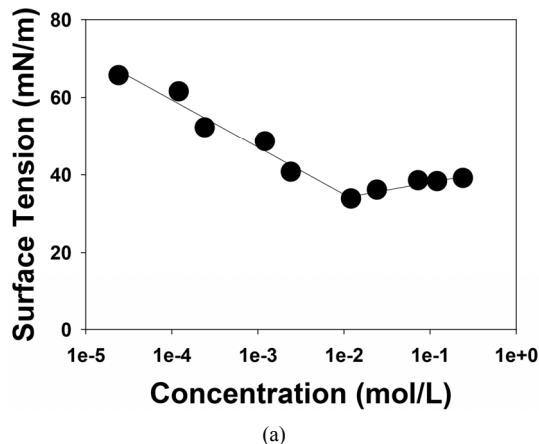
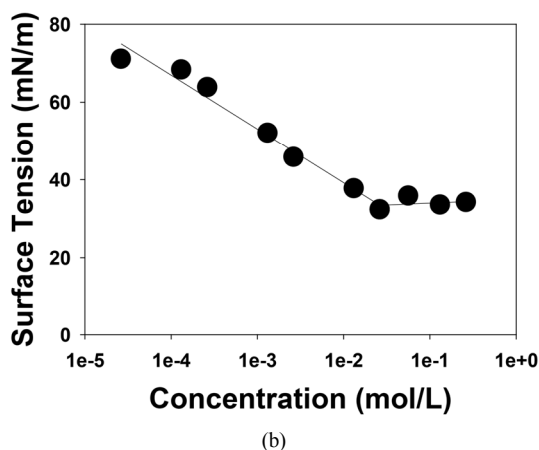


Figure 2. Spectral data of CTN; (a) ¹H-NMR spectrum in CDCl₃, (b) ¹³C-NMR spectrum in CDCl₃, (c) FT-IR spectrum.

아미노산계 계면활성제의 작용기는 특정 흡수 peak (cm⁻¹)로 나타나며 Figure 1(c)에서와 같이 CTK의 적외선 스펙트럼은 N-H stretching band (3,300~3,400 cm⁻¹), C-H stretching band (2,850~3,000 cm⁻¹), C=O amide (1,600~1,650 cm⁻¹), C-O carboxylic acid (1,000~1,400 cm⁻¹), 그리고 Figure 2(c)에서와 같이 CTN의 적외선 스펙트럼은 N-H stretching band (3,300~3,400 cm⁻¹), C-H stretching band (2,850~3,000 cm⁻¹), C=O amide (1,600~1,650 cm⁻¹), C-O carboxylic acid (1,000~1,400 cm⁻¹) 등에서 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 3. Surface tension measurement of amino acid surfactants at 25 °C by a Du Noüy ring tensiometer; (a) CTK, (b) CTN.

3.2. 계면 특성

합성된 아미노산계 계면활성제 CTK와 CTN에 대하여 수용액의 농도 변화에 따른 표면장력을 측정하여 Figure 3의 (a)와 (b)에 각각 나타냈으며, 이 결과로부터 결정된 CMC 값과 CMC 조건에서의 표면장력 값을 Table 1에 요약하여 나타내었다. Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 CTK의 CMC 값은 2.68×10^{-3} mol/L이며, CMC 조건에서의 표면장력 값은 32.35 mN/m이다. 한편 CTN의 CMC 값은 2.70×10^{-3} mol/L이며, CMC 조건에서의 표면장력 값은 34.07 mN/m임을 알 수 있다. 이러한 CMC 측정 결과는 음이온계 계면활성제 중 일반적으로 널리 사용되는 황산 도데실 나트륨(sodium dodecyl sulfate, SDS), 디옥틸 소듐 설포석시네이트(sodium dioctyl sulfosuccinate, AOT)의 CMC 값이 각각 $6.5\sim 7.5 \times 10^{-3}$ mol/L와 $8.0\sim 8.7 \times 10^{-3}$ mol/L인 것과 비교하면, 비교적 낮은 수치임을 알 수 있다[21]. 또한 아미노산계 계면활성제 CTK의 CMC 값과 CMC 조건에서의 표면장력 값이 아미노산계 계면활성제 CTN에 비하여 모두 작게 나타난 것은 Scheme 1과 2에서 볼 수 있듯이 CTK와 CTN의 구조식은 동일하나 존재하는 반대이온의 종류가 다르기 때문이다.

음이온 계면활성제는 물에서 용해되어 음이온을 띤 계면활성제 분자와 양이온을 띤 반대이온으로 해리된다. 양이온을 띤 반대이온은 음이온 계면활성제 시스템의 CMC, 응집수(agggregation number), 마이셀 크기, 마이셀 형태를 비롯한 많은 물성들에 큰 영향을 미치게 된다[22-24]. 예를 들면 반대이온과 마이셀과의 결합(binding)이 증가할수

Table 1. Summary of Physical Properties of Amino Acid Biosurfactants Measured at 25 °C

	MW	pH	CMC (mol/L)	Surface Tension ^a (mN/m)	Emulsification Index ^b (%)	Contact Angle ^c (°)	Foam Stability ^d (%)	Emulsion Stability ^e (1/V)	
								Top	Bottom
CTK	393.09	10.3	2.68×10^{-2}	32.35	60.61	48.50	9.49	0.987	0.984
CTN	377.03	10.1	2.70×10^{-2}	34.07	60.00	39.42	14.57	0.997	1.025

^aMeasured at CMC.

^bDefined as height of emulsified oil layer after 24 h divided by initial height of liquid mixture initially generated with equal volumes of 5 wt% surfactant solution and n-hexadecane.

^cMeasured with 1 wt% surfactant concentration.

^dPercentage of foam volume decrease during 1,500 s, initially generated with 1 wt% surfactant concentration.

^eMeasured with 5 wt% surfactant concentration.

록 음이온을 띠고 있는 친수기 사이의 전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 감소시킴으로 인하여 음이온 계면활성제 시스템의 CMC는 감소하게 된다. 물론 반대 이온과 마이셀과의 결합 정도는 반대 이온의 분극률(polarizability)과 원자가(valence)가 증가할수록 증가하며, 반면에 반대 이온의 수화 반경이 증가함에 따라 결합 정도는 감소하게 된다[24]. 일반적으로 반대 이온의 상대 이온 크기가 증가할수록 물 분자와의 이온-쌍극자 결합력은 감소하게 되며, 따라서 이온의 크기가 증가함에 따라 수화되는 정도가 감소하므로 수화 반경(hydrated radius) 또한 감소하게 된다. 결과적으로 수화 반경이 작을수록 CMC 값은 감소하게 되며, 또한 수화 반경이 작을수록 표면에서 단위면적당 배열하는 계면활성제의 수가 증가하기 때문에 표면장력은 감소하게 된다[25-28]. 따라서 K⁺의 수화 이온 반경(0.331 nm)이 Na⁺의 수화 이온 반경(0.358 nm)보다 작으므로 K⁺이 음이온을 띠고 있는 계면활성제 친수기와 보다 더 강한 상호작용(interaction)을 하여 친수기 사이의 전기적 반발력을 보다 더 감소시킴으로써 마이셀 상에 존재하는 계면활성제 분자 개수인 응집수를 증가시켜 CTK 계면활성제가 CTN 계면활성제보다 낮은 CMC 값을 갖게 된다.

계면활성제 시스템의 동적 표면장력 측정을 통하여 용액 속의 계면활성제 분자가 계면까지 도달하여 배향하는데 소요되는 시간에 관한 정보를 얻을 수 있으며, 이는 세제 및 샴푸와 같은 가정용품, 세정제, 코팅 및 프린팅, 잉크 등 다양한 산업 분야에서의 계면활성제 적용 가능성에 대한 중요한 자료를 제공한다. 따라서 본 연구에서는 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 CTK와 CTN 계면활성제 시스템에 대한 동적 표면장력을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 4의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 CTK와 CTN 모두 계면활성제 농도 증가에 따라 표면장력이 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 CMC 농도 이상의 농도 조건에서는 계면활성제의 농도가 증가하여도 표면장력 값이 더 이상 증가하지 않는데, 이는 각각의 CMC 농도 조건에서 공기-수용액 계면이 계면활성제 단분자에 의해 이미 포화되었음을 의미한다. 즉, Figure 4의 (a)와 (b)에서 각각 볼 수 있듯이 CTK와 CTN 계면활성제 시스템 모두, 각각의 CMC 농도 조건에서 CMC에서의 표면장력에 해당하는 32.35 mN/m와 34.07 mN/m에 각각 도달하는 것을 알 수 있다. 이는 CTK와 CTN 계면활성제 시스템 모두 계면활성제 단분자가 수용액상으로부터 계면까지 비교적 짧은 시간에 이동한다는 것을 의미한다.

계면활성제 분자는 양친매(amphiphilic) 특성으로 인하여 공기-액체, 공기-고체, 혹은 액체-액체 계면이 포화되어 계면이 더 이상의 계면활성제 분자들을 받아들일 수 없을 때까지 우선적으로 수용액 상으로부터 계면으로 이동하여 흡착하여 계면에너지지를 낮춘다[29-32]. 일반적으로 수용액 상에 존재하는 계면활성제가 계면에 흡착하여 배향하는

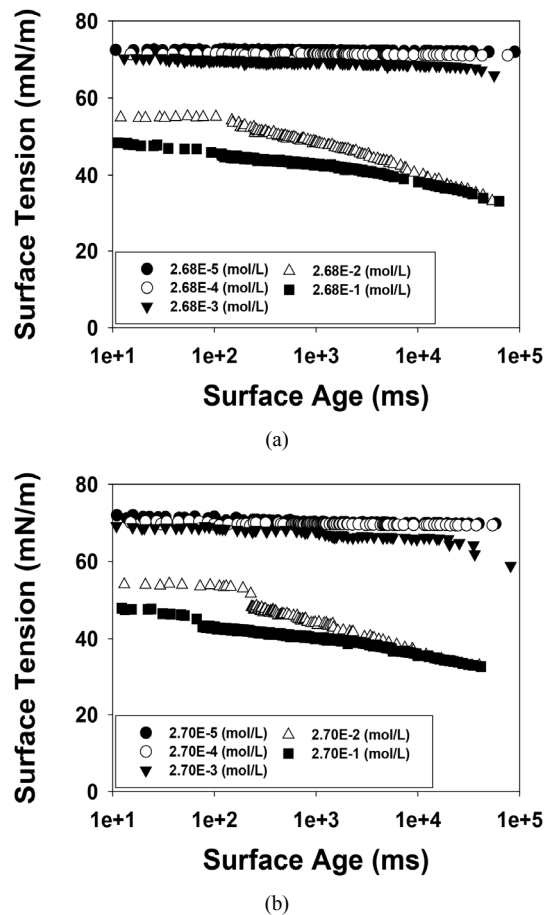
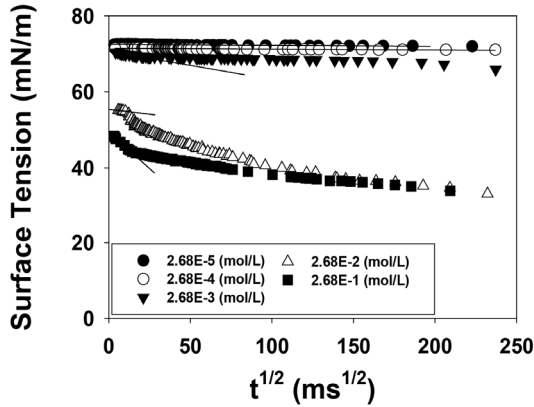


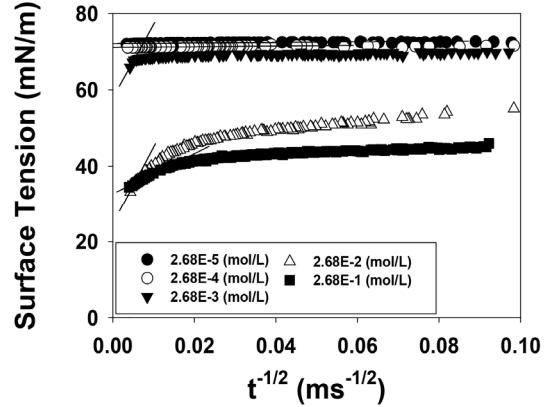
Figure 4. Dynamic surface tension measurement at 25 °C by a maximum bubble pressure tensiometer; (a) CTK, (b) CTN.

과정은 계면활성제 마이셀 응집체가 단분자 형태로 해리(dissociation) 되는 slow relaxation process, 계면활성제 단분자가 수용액으로부터 계면으로의 분자 확산(molecular diffusion), 공기-수용액 계면에서의 계면활성제 분자 흡·탈착 등에 의하여 이루어지는 것으로 설명된다[31,32]. 이러한 과정 중에서 속도 결정 단계(rate determining 혹은 rate controlling step)는 대부분 계면활성제 단분자가 수용액으로부터 계면으로 확산하는 과정이며, 확산 제어 흡착 모델(diffusion controlled adsorption model)인 Ward-Tordai 모델을 이용하여 설명되어 왔다[33-35].

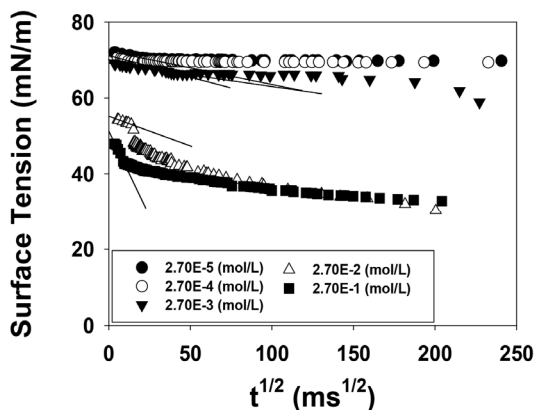
Ward-Tordai 모델은 다음에 주어진 식 (2)로 나타내지며, 시간에 따



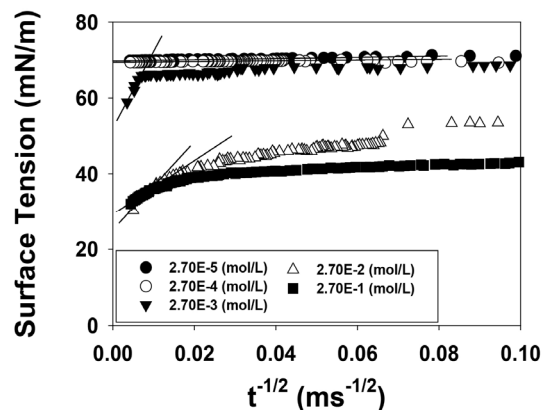
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure 5. Dynamic surface tension as a function of $t^{1/2}$ for a short time at 25 °C; (a) CTK, (b) CTN.

Figure 6. Dynamic surface tension as a function of $t^{-1/2}$ for a long time at 25 °C; (a) CTK, (b) CTN.

른 동적 표면장력 측정 결과로부터 계면에서의 계면활성제 흡착 속도 결정 단계가 확산 과정인지를 판단하는 목적으로 사용되고 있다[33,34].

$$\Gamma(t) = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} C_s d(\sqrt{t-\tau}) \quad (2)$$

여기서 t 는 시간, $\Gamma(t)$ 는 시간에 따른 표면 과잉 농도(surface excess concentration), D 는 겉보기 확산 계수(apparent diffusion coefficient), C_0 는 계면활성제 벌크 농도(bulk concentration), C_s 는 subsurface에서의 농도, τ 는 더미 시간 지연 변수(dummy time delay variable)이다. 위의 식 (2)은 동적 표면장력 실험 결과를 분석할 때 복잡하기 때문에 식 (2)로부터 short-time 및 long-time 흡착 거동에 대한 점근식(asymptotic equation) (3) 및 (4)를 각각 유도하여 동적 표면장력 실험 결과를 분석할 때 널리 사용하고 있다[33-35].

$$\text{Short time: } \gamma(t)_{t \rightarrow 0} = \gamma_0 - 2nRTC_0 \sqrt{\frac{D_t}{\pi}} \quad (3)$$

$$\text{Long time: } \gamma(t)_{t \rightarrow \infty} = \gamma_{eq} + \frac{nRT\Gamma_{eq}^2}{C_0} \sqrt{\frac{\pi}{4Dt}} \quad (4)$$

여기서 R 은 이상 기체 상수, T 는 절대 온도, C_0 는 벌크 용액에서의 계면활성제 농도, γ_0 는 용매의 표면장력, $\gamma(t)$ 는 시간 t 에서의 표면장력, γ_{eq} 는 평형 상태에서의 표면장력, 그리고 n 은 이온성 계면활성제이기 때문에 2가 된다. Γ_{eq} 는 평형 표면 과잉 농도로서, Γ_{CMC} 는 정적 표면장력 데이터로 추정된 Γ_{CMC} 와 같다고 가정할 수 있다[35].

위에 주어진 short-time 및 long-time 흡착 거동에 대한 점근식 (3)와 (4)에 따르면 계면에서의 계면활성제 흡착 속도 결정 단계가 확산 과정인 경우, 시간에 따른 표면장력을 $t^{1/2}$ (short time)과 $t^{-1/2}$ (long time) 대하여 각각 plot하게 되면 각각의 기울기는 선형을 따라야 한다. Figure 4(a)와 (b)에 주어진 동적 표면장력 결과로부터 시간에 따른 표면장력을 $t^{1/2}$ (short time)과 $t^{-1/2}$ (long time)에 대하여 plot한 결과를 Figures 5와 6에 각각 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 short-time 및 long-time 모두, 시간에 따른 표면장력을 $t^{1/2}$ (short time)과 $t^{-1/2}$ (long time) 대하여 각각 plot한 각각의 기울기는 식 (3)과 (4)에서 예측한 것처럼 선형을 따르는 것을 알 수 있으며, 이는 계면에서의 계면활성제 흡착 속도 결정 단계가 확산 과정임을 의미하는 것이다.

합성한 아미노산계 계면활성제의 유효력은 동일 부피의 5 wt% 계면활성제 수용액과 헥사데칸을 완전하게 혼합한 후 초기 시료의 높이와 24 h 후 유효된 오일 층의 높이를 측정하여 식 (1)을 사용하여 유효지수 EI를 결정하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 CTK와 CTN의 EI는 각각 60.61와 60.00%로서, 유효제와 세정제로 널리 사용해주던 노닐페놀에

톡시레이트(nonylphenol ethoxylate, NPEn, $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$)와 비교하여 우수한 유희력을 나타내었다. 예를 들면, NPE6, NPE7, NPE8, NPE9, NPE10의 유희지수 EI는 각각 51.48, 54.45, 55.45, 57.42, 59.98%로 측정되었다.

접촉각은 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때의 각으로서 고체 표면의 액체에 대한 젖음성(wettability)을 평가하는 척도로 사용되며, 액체, 고체 그리고 기체의 접합점(contact point)에서 물방울의 곡선의 끝점과 고체 표면의 접촉점으로부터 측정한다[36]. 본 연구에서는 1 wt%의 계면활성제 수용액의 접촉각을 pendant drop tensiometer를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 아미노산계 계면활성제 CTK와 CTN의 접촉각은 각각 48.50, 39.42°으로서 CTK가 CTN과 비교하여 접촉각이 큰 것을 알 수 있으며, 이 결과는 계면활성제 CTK가 CTN과 비교하여 CMC 값과 CMC 조건에서의 표면장력이 모두 낮은 것과 일치하는 경향을 나타내는 것이다.

Foamscan을 사용하여 25 °C 온도 조건에서 CTK와 CTN 계면활성제 수용액의 시간에 따른 기포 부피를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 7(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 또한 본 연구에서는 계면활성제 시스템의 기포 안정성을 1,500 s 동안 감소한 기포의 부피 분율 퍼센트로 표시하여 나타내었으며, 1,500 s 동안 감소한 기포의 부피 분율 퍼센트 값을 Table 1에 정리하여 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 CTK와 CTN의 1,500 s 동안 감소한 기포의 부피 분율 퍼센트는 각각 9.49%와 14.57%으로서 CTK가 CTN과 비교하여 기포 안정성이 보다 우수함을 알 수 있다.

기포 안정성은 표면장력 값과 밀접한 관계가 있다. 계면활성제의 표면장력이 높은 경우에는 공기와 수용액의 계면에 흡착하여 배열하는 계면활성제의 표면 에너지 저하 효과가 낮으므로 계면은 상대적으로 높은 에너지 상태를 유지하게 되어 기포가 불안정하여 쉽게 파괴된다. 반면 계면활성제의 표면장력이 낮은 경우에는 계면활성제가 공기와 수용액의 표면 에너지를 낮추기 때문에 계면은 낮은 에너지 상태를 유지하게 되며, 생성된 기포 또한 안정한 상태로 지속된다. 따라서 CTK 계면활성제가 CTN 계면활성제보다 상대적으로 안정한 기포를 생성하는 이유는 앞서서 언급한 바와 같이 K^+ 의 수화 이온 반경(0.331 nm)이 Na^+ 의 수화 이온 반경(0.358 nm)보다 작으므로 K^+ 이 음이온을 띠고 있는 계면활성제 친수기와 보다 더 강한 상호작용(interaction)을 하여 친수기 사이의 전기적 반발력을 보다 더 감소시킴으로써 공기-수용액 계면에 배향하는 계면활성제 단분자 개수가 증가하여 계면에 배향한 계면활성제 분자당의 면적은 감소하게 된다. 표면에너지 혹은 표면장력은 공기-수용액 계면에 배향한 계면활성제 분자 개수 증가에 따라 감소하므로 계면에 배향한 음이온 계면활성제에 반대 이온이 흡착함에 따라 표면장력은 더욱 감소하게 된다[27,28,36].

본 연구의 경우처럼 동일한 구조의 계면활성제에 반대 이온의 종류만 K^+ 와 Na^+ 으로 다를 경우, 계면활성제의 기포 안정성은 표면장력 뿐만 아니라 계면활성제 벌크(bulk) 용액의 점도, 표면 점도(surface viscosity) 및 계면의 유동성(flexibility)에 따른 water 필름의 배수(drainage)에 의해서도 영향을 받을 수 있다고 알려져 있다[25]. 즉, 반대 이온의 수화 반경 차이는 공기-수용액 계면에 배향하는 계면활성제의 패킹(packing) 되는 정도를 변화시키게 되는데, Na^+ 이온과 비교하여 수화 이온 반경이 작은 K^+ 이 음이온을 띠고 있는 계면활성제 친수기와 보다 더 강한 상호작용을 하여 친수기 사이의 전기적 반발력을 보다 더 감소시킴으로써 공기-수용액 계면에 배향하는 계면활성제 단분자 개수가 증가하여 기포 계면에 보다 더 조밀하게 배향하게(closer pack-

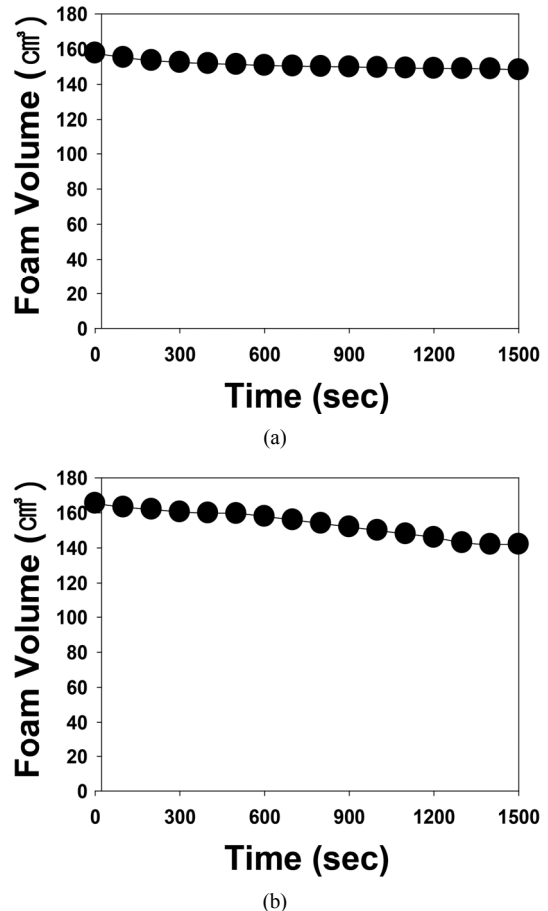


Figure 7. Foam stability of 1 wt% amino acid surfactant at 25 °C measured by Foamscan; (a) CTK, (b) CTN.

ing) 된다. 따라서 기포 계면에서의 조밀한 배향은 표면 점도를 증가시켜 기포 계면 사이에 존재하는 water 필름의 배수를 감소시킴으로써 더 안정한 기포를 유지할 수 있다.

계면활성제 농도 5 wt% 수용액을 내경 13 mm 시험관에 넣고 25 °C 온도 조건에서 5일 동안 보관한 후 시료의 윗부분과 아래 부분의 전기전도도를 각각 측정하여 두 전기전도도 값의 차이로부터 계면활성제 수용액의 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다. Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 CTK와 CTN 시스템 모두 25 °C에서 매우 안정한 상태를 유지하며, 차이가 그다지 크지는 않으나 CTK가 CTN에 비하여 좀 더 안정한 상태를 유지하고 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존에 사용하고 있던 석유계 계면활성제를 대체하기 위하여 천연 유래의 코코넛 오일을 원료로 한 환경 친화적 아미노산계 생체계면활성제 2종 CTK와 CTN을 합성한 후 구조적 특성 분석 및 CMC, 표면장력, 접촉각, 기포 안정성, 유희력 등의 계면 물성 측정을 수행하였다. 아미노산계 계면활성제 CTK와 CTN 모두 우수한 계면 물성을 갖고 있는 것으로 측정되었으며, 특히 CTK의 CMC 값과 CMC에서의 표면장력 값이 CTN과 비교하여 약간 작은 값을 나타내었다. 이는 K^+ 의 수화 이온 반경이 Na^+ 의 수화 이온 반경 보다 작으며

로 K^+ 이 음이온을 띠고 있는 계면활성제 친수기와 보다 더 강한 상호작용을 하여 친수기 사이의 전기적 반발력을 보다 더 감소시킴으로써 공기-수용액 계면에 위치한 계면활성제 단분자 개수를 증가시키기 때문이다. 또한 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 동적 표면장력을 측정된 결과에 따르면 CMC 농도 조건에서 계면활성제 단분자가 수용액상으로부터 계면까지 비교적 짧은 시간에 이동하며, 계면에서의 계면활성제 흡착 속도 결정 단계가 수용액상으로부터 계면으로의 분자 확산 과정임을 알 수 있었다.

아미노산계 계면활성제 CTK와 CTN의 접촉각은 각각 48.50, 39.42°로 나타났으며, CTK와 CTN에서의 기포 생성 후 1,500 s 동안 감소한 기포의 비율은 각각 9.49%와 14.57%으로 CTK 계면활성제가 CTN 계면활성제보다 상대적으로 안정한 기포를 생성하였으며, 이러한 결과는 표면장력 및 접촉각 측정과 일치하는 것을 알 수 있었다. 또한 전기전도도 측정을 통하여 5 wt% 수용액의 안정성을 평가한 결과, CTK와 CTN 시스템 모두 안정한 상태를 유지하였고 CTK와 CTN의 24 h 후 측정된 유효지수 EI는 각각 60.61, 60.00%로서 우수한 유효력을 갖는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통하여 본 연구에서 합성한 CTK와 CTN은 생활용품 및 화장품에 적용이 가능할 것으로 기대되며, 이를 위하여 향후 제품 적용 실험이 필요할 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 중견기업 글로벌 도약 기술개발 지원사업(N063600016, 방부기능이 포함된 생활용품용 친환경 다기능 고분자 계면활성제와 건축용 차세대 고분자 계면활성제 개발)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. D. S. Keler and P. Luner, Surface energetics of calcium carbonates using inverse gas chromatography, *Colloids Surf.*, **161**, 401-415 (2000).
2. I. M. Banat, R. S. Makkar, and S. S. Cameotra, Potential commercial applications of microbial surfactants, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **53**, 495-508 (2000).
3. Z. N. Patel and N. Saraswathy, Biosurfactant: an environment friendly substitute to surfactant, *World J. Pharm. Res.*, **3**, 1968-1977 (2014).
4. S. Vijayakumar and V. Saravanan, Biosurfactants-types, sources and applications. research, *Res. J. Microbiol.*, **10**, 181-192 (2015).
5. K. Holmberg, Natural surfactants, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 148-159 (2001).
6. Q. Q. Zhang, B. X. Cai, W. J. Xu, H. Z. Gang, J. F. Liu, S. Z. Yang, and B. Z. Mu, Novel zwitterionic surfactant derived from castor oil and its performance evaluation for oil recovery, *Colloids Surf. A*, **483**, 87-95 (2015).
7. Y. K. Yoon and K. S. Choi, Studies on physical behavior of alkyl polyglucosides (I) - Interfacial activities and detergency, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 451-456 (1994).
8. E. Haba, M. J. Espuny, M. Busquets, and A. Manresa, Screening and production of rhamnolipids by *Pseudomonas aeruginosa* 47T2 NCIB 40044 from waste frying oils, *J. Appl. Microbiol.*, **88**, 379-387 (2000).
9. L. Perez, A. Pinazo, R. Pons, and M. Infante, Gemini surfactants

- from natural amino acids, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **205**, 134-155 (2014).
10. A. Kundu, S. Dasmandal, T. Majumdar, and A. Mahapatra, Effect of anionic biocompatible amino acid surfactant and sodium dodecyl sulfate on the rate of alkaline hydrolysis of tris(2,2-bipyridine)iron(II) complex: A comparative study, *Colloids Surf. A*, **419**, 216-222 (2013).
 11. H. Yokota, K. Sagawa, C. Eguchi, and M. Takehara, New amphoteric surfactants derived from lysine. I. Preparation and properties of N-acyl lysine, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1716-1719 (1985).
 12. G. Baschang, A. Hartmann, and O. Wacker, Lipopeptides having antitumor activity. *US Patent* 4,666,886 A (1987).
 13. D. B. Barun, Developments with lipoaminoacids and their salts, *Cosmet. Toiletries*, **104**, 92-94 (1989).
 14. C. M. C. Faustino, A. R. T. Calado, and L. Garcia-Rio, Interactions between β -cyclodextrin and an amino acid based anionic gemini surfactant derived from cysteine, *J. Colloids Interface. Sci.*, **367**, 286-292 (2012).
 15. M. R. Infante, A. Pinazo, and J. Seguer, Non-conventional surfactants from amino acids and glycolipids: structure, preparation and properties, *Colloids Surf. A*, **123-4**, 49-70 (1997).
 16. M. C. Morán, A. Pinazo, L. Pérez, P. Clapés, M. Angelet, M. T. García, M. P. Vinardell, and M. R. Infante, "Green" amino acid-based surfactants, *Green Chem.*, **114**, 233-240 (2004).
 17. T. Suyama, T. Toyoda, and S. Kanao, Aliphatische acyl-aminosäuren. n-acyl-aminosäuren. II, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **86**, 967-972 (1966).
 18. T. Y. Kim, S. C. Kim, S. J. Lee, J. H. Lee, and K. D. Nam, Studies on the surfactants of the n-acyl amino acid (part 8) (cmc and emulsion stability of n-acyl amino acid type anionic surfactant), *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 785-794 (1995).
 19. M. R. Infante, A. Pinazo, and J. Seguer, Non-conventional surfactants from amino acids and glycolipids: Structure, preparation and properties, *Colloids Surf. A*, **123-124**, 49-70 (1997).
 20. M. Gerova, F. Rodrigues, J.-F. Lamère, A. Dobrev, and S. Fery-Forgues, Self-assembly properties of some chiral N-palmitoyl amino acid surfactants in aqueous solution, *J. Colloids Interface Sci.*, **319**, 526-533 (2008).
 21. I. Anastasios, T. Mitsionis, and C. Vaimakis, Estimation of AOT and SDS CMC in a methanol using conductometry, viscometry and pyrene fluorescence spectroscopy methods, *Chem. Phys. Lett.*, **547**, 110-113 (2012).
 22. J. Oshitani, S. Takashina, M. Yoshida, and K. Gotoh, Difference in screening effect of alkali metal counterions on H-AOT-based W/O microemulsion formation, *Langmuir*, **26**, 2274-2278 (2010).
 23. M. Camp and K. Durham, The foaming of sodium laurate solutions-Factors influencing foam stability, *J. Phys. Chem.*, **59**, 993-997 (1955).
 24. S. O. Oh and D. O. Shah, Effect of counterions on the interfacial tension and emulsion droplet size in the oil/water/dodecyl sulfate, *J. Phys. Chem.*, **97**, 284-286 (1993).
 25. S. Pandey, R. P. Bagwe, and D. O. Shah, Effect of counterions on surface and foaming properties of dodecyl sulfate, *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 160-166 (2003).
 26. P. Mukerjee, The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1**, 241-275 (1967).
 27. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New

- York, USA (1978).
28. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Force*, Academic Press, Ch.4, New York, USA (1992).
 29. J. C. Lim, E. K. Kang, J. M. Park, H. C. Kang, and B. M. Lee, Syntheses and surface active properties of cationic surfactants having multi ammonium and hydroxyl groups, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1406-1411 (2012).
 30. J. C. Lim, J. M. Park, C. J. Park, and B. M. Lee, Synthesis and surface active properties of a gemini-type surfactant linked by a quaternary ammonium group, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 855-866 (2013).
 31. S. M. Lee, J. Y. Lee, H. P. Yu, and J. C. Lim, Synthesis of environment friendly nonionic surfactants from sugar base and characterization of interfacial properties for detergent application, *J. Ind. Eng. Chem.*, **38**, 157-166 (2016).
 32. S. M. Lee, J. Y. Lee, H. P. Yu, and J. C. Lim, Synthesis of environment friendly biosurfactants and characterization of interfacial properties for cosmetic and household products formulations, *Colloid Surf. A*, **536**, 224-233 (2018).
 33. X. Liu, Y. Zhao, Q. Li, T. Jiao, and J. Niu, Surface and interfacial tension of nonylphenol polyethylene oxides sulfonate, *J. Mol. Liq.*, **216**, 185-191 (2016).
 34. L. Zhi, Q. Li, Y. Li, and Y. Song, Adsorption and aggregation properties of novel star-shaped gluconamide-type cationic surfactants in aqueous solution, *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 1041-1050 (2014).
 35. H. Changa, Y. Wanga, Y. Cuia, G. Lib, B. Zhanga, X. Zhaoc, and W. Weia, Equilibrium and dynamic surface tension properties of Gemini quaternary ammonium salt surfactants with hydroxyl, *Colloids Surf. A*, **500**, 230-238 (2016).
 36. J. C. Lim, S. Lee, B. J. Kim, J. G. Lee, and K. Y. Choi, Synthesis and characterization of interfacial properties of glycerol surfactant, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 376-383 (2011).