

α -아미노카프르산의 Micelle 형성을 위한 한계농도에 관하여

서울대학교 물리과대학 화학과

유 지 용 · 장 세 현

(1966. 12. 4 受理)

On the Micellization of α -Amino Capric Acid

by

Ji-Yong Ryu and Seihun Chang

Dept. of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,

Seoul National University

(Received Dec. 4, 1966)

Abstract

The critical concentrations of α -amino capric acid for micelle formation have been determined by the surface tension measurements in both acidic and alkaline solutions, and also by the dye titration using Rhodamine B in alkaline solutions. The critical micelle concentrations obtained by the two methods show the good agreements within experimental errors.

Since α -amino acid is an ampholyte, it may aggregate to form the micelles in both more acidic and basic media than its isoelectric point. It is found that the basic media are rather preferable for the micelle formation than the acidic media,

The effect of gegen ions upon the critical concentration for micelle formation in alkaline media is similar to that expected from the salt effect on the CMC (Critical Micelle Concentration).

서 론

양이온의 콜로이드 전해질과 음이온의 콜로이드 전해질들의 micelle 형성에 대한 보고는 많으나 양쪽성질 물질에 대한 micelle 형성의 조사는 되어 있지 않다. 이 실험에서는 양쪽성질물질인 α -아미노카프르산(α -amino capric acid)의 micelle 형성에 대한 행동물 산성과 염기성매질에서 조사하였다.

CMC를 결정하는 많은 방법들이 있다^(1~15). 이 실험에서는 취급하기 간편하며 상당히 정확한 결과를 주는 표면장력측정법을 사용하며 α -아미노카프르산의 CMC를 측정하고 확인하기 위하여 rhodamine B를 사용하여 물감적정에 의하여 얻은 CMC 값과 비교하였다. 표면활성제가 표면에 흡착하여 배향하면 표면활성제의 성질에 따라서 매질의 표면장력이 변화를 준다. 그러나 표면에 흡착된 표면활성제의 분자가 내부 용액과 평형을 이루는 때는 많은 시간이 들며^(16,17) 따라서 표면장력의 측정에 의하여 CMC를 결정할 때는 표면을 오랜 시간동안 더러워짐으로부터 보호하여야 하고 용매의 증발을 막아야 한다는 단점이 따르게 된다. 표

면장력 측정법에 의하여 CMC를 결정할 때는 표면장력의 측정값을 농도에 대하여 도시하여 곡선의 기울기가 급격히 변하는 점을 찾으면 그 점에 해당하는 농도가 CMC가 된다.

Micelle을 형성하는 이온과 반대 하전을 갖는 물감 이온은 micelle에 흡착되면 그의 스펙트럼이 변한다는 것이 알려져 있다. 물감의 스펙트럼 변화에 의한 CMC 측정방법은 많은 사람들이 사용한 편리한 방법 중의 하나이다^(6,7,18). 이 방법은 한 가지의 콜로이드 전해질의 용액만을 준비하면 몇 분 동안에 CMC를 결정할 수 있다는 장점이 있다. 단 이 방법에서 쓸 수 있는 물감은 micelle을 형성하는 콜로이드 전해질의 이온과 반대 하전을 갖는 물감 이온을 만들어야 한다. M. L. Corrin과 W. D. Harkins⁽²¹⁾는 pinacyanol chloride와 Rhodamine 6G가 음이온 세척제의 CMC를 결정하는 데 적합하다는 것을 밝혔다. 이 실험에서는 지시물감으로 Rhodamine B를 사용하였으며 이것으로 결정할 CMC 값을 표면장력 측정법으로 얻은 값과 비교하였다. (Table 1)

물에 불용성인 탄화수소들이나 긴 탄소사슬 알코올

들은 micelle 안으로 녹아들어 가거나 또는 혼성 micelle 을 형성하여 진한 세척제의 용액에 녹아 들어 가는 녹힘현상이^(19,20) 알려져 있다. 이 실험에서는 CMC 보다 진한 아미노산 용액에 대한 벤젠의 용해도를 측정하여 α -아미노카프르산의 녹히는 능력을 조사하였다. 염들은 콜로이드 전해질의 CMC 를 낮추는 염효과를 나타내나 그 효과는 이온세기의 원리나 Debye-Hückel 의 관계식을 만족시키지 않으며 CMC 에 영향을 주는 것은 micelle 을 형성하는 이온과 반대 하전을 갖는 gegen ion 이라는 것이 잘 알려져 있다⁽²¹⁾.

양쪽성질 물질인 아미노산은 대질의 수소이온 농도에 따라서 종류가 다른 이온이 될 수 있다. 따라서 대질의 수소이온농도 변화에 대한 CMC 의 변화를 조사하였다.

실 험

α -아미노카프르산은 탄소수가 10인 1-decanol 의 일급시약을 황산 산성하에서 과망간산칼륨으로 산화하여 카프로산을 만들고 이것을 브롬화시켜서 α -bromo capric acid 를 얻었다. 이것을 아미노화하여 α -아미노카프르산을 합성하였다⁽²²⁾. 이렇게 합성한 α -아미노산을 따뜻한 에틸알코올로 두번 씻은 후에 두번 재결정하여 시료를 준비하였다. 이 시료를 미량 Kjeldahl 방법으로 질소함량을 측정할 결과 이론치의 98.4% 값을 얻었다.

수산화칼륨, 황산, rhodamine B 는 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 농도가 0.04, 0.14, 0.34, 0.44, 0.64, 0.84N 인 KOH 와 1.75 와 3.35N 인 H_2SO_4 의 용액들을 준비하고 이 용액들에 α -아미노카프르산의 일정량을 녹여서 진한 용액들을 만든 후에 같은 수소이온농도의 용액으로 계속 묽혀가면서 농도가 다른 α -아미노카프르산의 용액들의 표면장력을 측정하였다.

표면장력의 평형값을 얻기 위하여 측정 용기속에서 $30.0^\circ C (\pm 0.1^\circ)$ 로 시료를 한 시간씩 묵혔다. 측정 용기의 벽을 이층으로 만들고 그 사이로 항온조의 물을 순환시켜 용기내의 온도를 일정하게 ($30.0^\circ C \pm 0.1^\circ$) 유지시켰다. 이 실험에서는 한 시간 동안 표면을 묵혀서 얻은 값과 더 오랜 시간을 묵혀서 얻은 값이 실험오차 이내에서 일치하였으므로 한 시간 동안 묵힘으로 충분하였다. 그러나 묵히는 동안에 용매의 증발과 공기 중의 CO_2 로 인하여 표면의 수소 이온농도가 변할 우려가 있으므로 $30^\circ C$ 에서 그 용액의 포화증기압과 같은 수증기분압을 갖는 질소 기류를 서서히 표면위로 통과시켜 주었다.

저시들잡으로 rhodamine B 를 쓴 물감적정에서는 용액의 온도가 적정하는 동안에 $30^\circ C (\pm 1^\circ)$ 로 유지되었다. 일정량의 물감을 포함하는 0.38, 0.50, 0.65N

KOH 용액을 만들고 이 용액의 일부분을 취해 일정량의 α -아미노카프르산을 녹여 진한 아미노산의 용액을 준비한 후 아미노산을 녹이지 않은 나머지 용액으로 적정하였다. 물감의 농도는 대단히 묽음으로 CMC 에 미치는 영향은 무시할 수 있다. 이 용액은 CMC 보다 진한 아미노산의 용액에서는 orange 색이나 CMC 보다 묽은 세척제의 용액에서는 Pink 색을 띤다. 따라서 적정할 때는 orange 색의 아미노산 용액이 pink 색으로 될 때까지 적정하여 CMC 를 결정한다.

α -아미노카프르산의 solubilizing power 를 보기 위하여 벤젠의 용해도를 측정하였다. 마개를 한 용기에 일정양들의 벤젠을 넣어서 그 무게들을 단 후 여기에 일정량 부피의 아미노산 용액을 가하여 벤젠을 녹이고 spectrometer 를 사용해서 그 용액들의 흡광도를 측정함으로써 벤젠의 용해도를 결정하였다.

결과와 논의

Fig. 1로부터 Fig. 3은 여러 수소이온 농도와 수산이온 농도의 매질에서 측정된 표면장력 값을 아미노산의 농도에 대하여 도시한 것이다. 우리가 알고자 하는 것은 농도에 대한 표면장력의 변화이므로 du Noüy 장력계로부터 얻은 표면장력 값을 보정하지 않고 그대로 도시하였다.

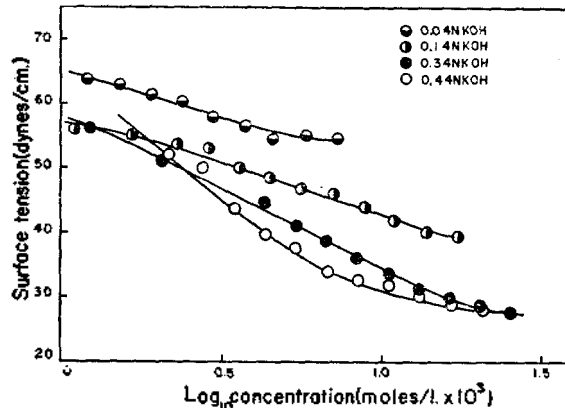


Fig. 1. Surface tension-concentration curves of α -amino capric acid in 0.04N, 0.14N, 0.34N and 0.44N KOH solutions.

$30^\circ C$ 에서 0.04N KOH 의 알칼리성 용액에 대한 α -아미노카프르산의 용해도는 약 150mg/0.1l 로 대단히 작으며 그 포화용액이 되기까지 표면장력은 거의 직선적으로 감소하였다. 이것은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 0.14N KOH 용액에서도 마찬가지이다. 그러나 이보다 진한 용액에서는 용해도가 상당히 증가하며 0.34N KOH 용액에서는 α -아미노카프르산의 농도가 약 2.5×10^{-2} mole/l 가 되면 농도에 따른 표면장력의 변화

가 완만해진다. 이 때의 표면장력의 값은 약 30dyne/cm 이다.

표면활성제의 용액들은 좁은 농도범위에서 그들의 물리적 성질이 급격히 변화한다^(23,24). 이러한 물리적 성질들의 급작스런 변화는 그 분자들의 micelle 형성에 기인한다⁽²⁵⁾. Micelle의 존재가 뚜렷해지기 시작하는 이 농도 즉 CMC에서는 표면농도가 포화점에 도달하여 표면농도는 내부농도에 거의 무관하게 되므로 농도에 따른 표면장력의 변화가 거의 없어진다. 즉 CMC에서 micelle이 형성되기 시작하면 그 때부터 과잉의 콜로이드 전해질은 micelle의 농도를 증가시키고 용액내의 monomer의 농도는 거의 일정하게 유지된다⁽²⁶⁾. KOH의 농도가 0.34N인 용액에서는 α -아미노카프르산의 농도가 2.5×10^{-2} mole/l가 되면 micelle을 형성하기 시작하나 불행히도 곧 그 용해도의 한계에 도달한다고 생각된다. KOH의 농도가 0.44N KOH 용액에서도 아미노산의 농도가 약 2.0×10^{-2} mole/l가 되면 농도에 따른 표면장력의 변화는 거의 없어진다. 따라서 약 2.0×10^{-2} mole/l 용액에서부터 micelle의 형성이 가능하다고 본다.

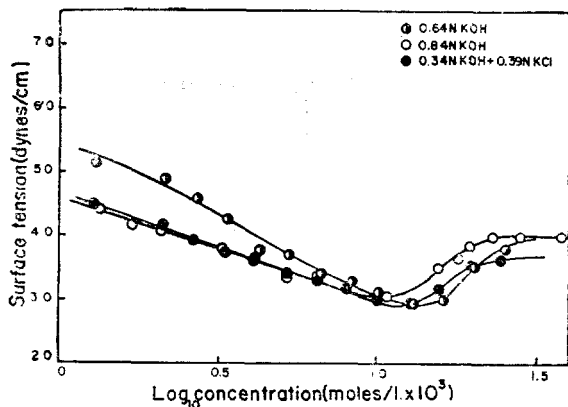


Fig. 2 Surface tension-concentration curves of α -amino capric acid in 0.64N and 0.84N KOH solutions and 0.34 N KOH+0.39N KCl solution.

KOH의 농도가 0.64N인 용액에서는 약 1.3×10^{-2} mole/l 부근에서 표면장력-농도 곡선에 최저점을 보이며 (Fig. 2), 이 최저점의 전후에서 그 곡선의 기울기가 크게 변한다. 이것을 micelle 형성에 기인한다고 보아 최저점을 CMC로 취하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 곡선의 최저점은 이 용액 보다 알칼리 농도가 큰 용액들에서 항상 나타나고 있다. 이것은 micelle 형성과 동시에 용액에서 $n-C_8H_{17}CH(NH_2)COO^-$ 이온과 다른 이온들과의 복잡한 상호작용에 의하여 표면상태가 변화했기 때문인지 또는 불순물에 의한 것인지를 확인해 볼 문제라고 생각한다^(26,27). 앞의 0.34N KOH

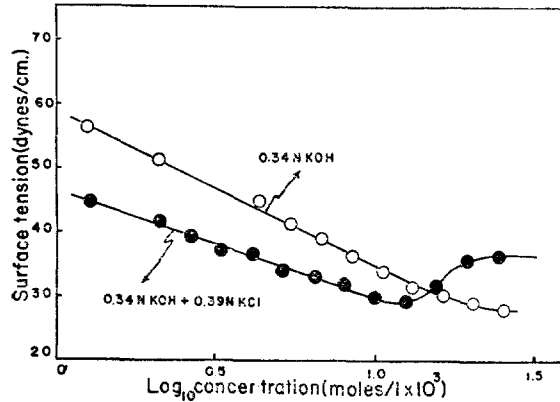


Fig. 3 Surface tension-concentration curves of α -amino capric acid in 0.34N KOH solution and 0.34N KOH+0.39N KCl solution.

용액에 KCl을 0.39몰 가하여 칼륨이온의 농도가 0.73N이 되게하여 이 용액에 α -아미노카프르산을 일정량 녹인 후앞에 서와 같이 계속 묽혀가면서 표면장력을 측정할 값들을 농도에 대하여 도식한 것을 0.34N KOH 용액에서의 표면장력-농도곡선과 함께 Fig. 3에 실었다. 이 그림을 보면 약 1.2×10^{-2} mole/l 부근에서 표면장력의 최저값을 나타낸다. 따라서 표면장력-농도곡선에서의 최저점은 α -아미노산과 반대하전을 갖는 칼륨이온의 영향인 것이 확실하다. 몇 가지 농도의 KOH 용액에서 측정된 CMC의 값을 Table I에 실었다.

Table I

Concentrations of KOH. (Normality)	CMC determined by the surface tension method. (M/l.)	CMC determined by the dye titration. (M/l.)
0.34	2.51×10^{-2}	
0.44	2.00×10^{-2}	
0.64	1.35×10^{-2}	
0.73*	1.15×10^{-2}	
0.84	1.07×10^{-2}	
0.38		2.32×10^{-2}
0.50		1.78×10^{-2}
0.65		1.49×10^{-2}

* 0.34 N KOH+0.39 N KCl solution.

등전점 보다 산성인 용액에서는 α -아미노카프르산은 양이온 [$n-C_8H_{17}CH(NH_3^+)COOH$]으로 되며 micelle을 형성할 수 있으리라고 예측된다. α -아미노카프르산을 각각 녹여 포화용액을 만들고 해당하는 산용액으로 계속 묽혀 가면서 측정된 표면장력의 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 이 그림에서 보는 바와 같이 표면장력

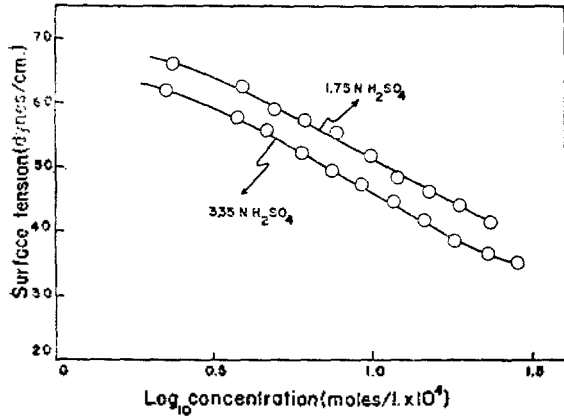


Fig. 4 Surface tension-concentration curves of α -amino capric acid in 1.75N and 3.35N H_2SO_4 solutions.

—농도곡선은 거의 직선에 가까우며 수소이온 농도가 두배 증가해도 용해도는 5×10^{-4} mole/l 밖에 증가하지 않으며 두 산성 용액에 대한 α -아미노카프르산의 용해도는 80.7 mg/0.1l에 지나지 않음을 보아서 산성 용액에서는 micelle 형성이 양이온으로 존재하는 산성 매질에서 이온기는 탄소사슬의 옆에 후과 같이 붙어 있으며 micelle 을 형성한 이온들이 탄소사슬 축에 대하여 자유로히 회전할 수 없다고 생각 된다. 따라서 $n-C_8H_{17}CH(NH_3^+)COOH$ 이온이 micelle 을 형성했을 때 이온기들의 배열에서 어떤 대칭성을 기대하기는 곤란하다. 이런 micelle 에 gegen ion 이 흡착되어도 이온기들 사이의 정전기적인 반발력을 충분히 완화하기 어려우며 계를 안정화하기에 충분한 에너지의 감소를 가져오지 못할 것으로 생각된다. 따라서 산성 매질에서는 알칼리성 매질에서 보다 micelle 형성이 어렵게 된다.

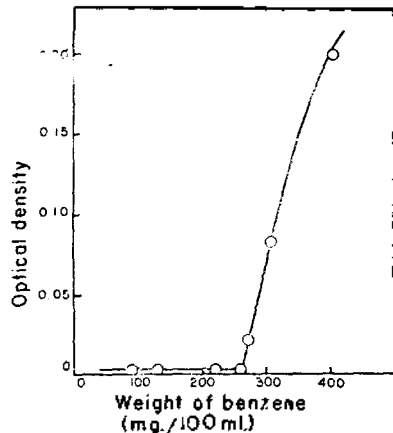


Fig. 5. Solubility of the benzene dissolved in 4.10×10^{-2} mole/l. α -amino capric acid solution.

물에 녹지 않는 탄화수소들이 micelle 을 형성하는 콜로이드 전해질의 진한 용액에는 녹아들어 간다^(18,20). 이 실험에서도 α -아미노카프르산의 녹히는 능력을 보기 위하여 벤젠의 용해도를 분광광도계로 측정하였다. KOH 농도가 0.91N인 α -아미노카프르산의 4.10×10^{-2} mole/l 용액을 준비하고 여기에 정제한 벤젠을 녹였다. 용해도의 한계를 넘으면 과잉의 벤젠은 에멀전을 형성하므로 흡광도가 급격히 증가한다. 그 측정결과를 Fig. 5와 같다. 용해도는 30°C에서 260 mg/100ml 이었으며 이것은 같은 온도에서의 물에 대한 벤젠의 용해도의 약 3배나 된다.

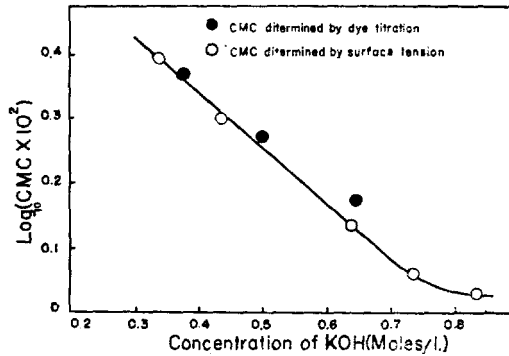


Fig. 6. The dependence of CMC on the KOH concentration of solution.

Rhodamine B로 물감적정하여서 얻은 결과를 Table I에 실었다. 이 CMC의 log 값을 KOH의 농도에 대하여 ●표를 써서 Fig. 6에 도시하였다. 이 방법으로 얻은 결과와 표면장력법으로 얻은 결과를 비교할 때 만족할 수 있다. 이 그림에서 ○표는 표면장력법으로 얻은 CMC이다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 CMC는 KOH의 농도가 증가하면 점차 감소한다. KOH의 농도가 증가할 때 CMC가 감소하는 것은 이른바 염효과로부터 예측되는 것이다.

References

- (1) Hutchinson, E., and Melrose, J.C. *Kolloid-Z.* (N.F.) **2**, 5/6, 363 (1954).
- (2) Hutchinson, E., Manchester, K.E., and Winslow, L. *J. Phys. Chem.* **58**, 1124 (1954).
- (3) Gershman, J.W., *ibid.*, **61**, 581 (1957).
- (4) Goddard, E.D., and Benson, G.C., *Can. J. Chem.* **35**, 986 (1957).
- (5) E.K. Mysels and K.J. Mysels *J. Colloid Sci.*, **20**, 315 (1965).
- (6) S.E. Sheppard and A.L. Geddes, *J. Chem.*

- Phys.*, **13**, 63 (1945).
- (7) M. L. Corrin and W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 679 (1947).
- (8) Klevens, H. B., *J. Phys. and Colloid Chem.*, **52**, 130 (1948).
- (9) Kirkby, H. E., M.S. Dissertation, Stanford Univ., Stanford, Calif., 1943.
- (10) Schulman, J. H., Matalon, R., and Cohen, M., *Disc. Faraday Soc.*, **11**, 117 (1951).
- (11) Powney, J., and Addison, C. C. *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1243, 1253 (1937).
- (12) W. Wachs and H. Hayano, *Kolloid-Z.* **181**, 139 (1962).
- (13) Horst W. Hoyer and A. Marno., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1807 (1961).
- (14) Scatchard, G., Jones, P. T., and Prentiss, S. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2676 (1932).
- (15) Hess, L., and Suranyi, L. A. *Z. Physik. Chem.* **A 184**, 321 (1939).
- (16) G. C. Nutting, F. A. Long and W. D. Harkins., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1496 (1940).
- (17) Defary R. and Hommelen, J. R., *J. Colloid Sci.*, **13**, 553 (1958).
- (18) G. S. Hartely, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 444 (1934).
- (19) Stearns, R. S., Oppenheimer, H., Simon, E., and Harkins, W. D., *J. Chem. Phys.*, **15**, 496 (1947).
- (20) M. K. Bennett and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **65**, 448 (1961).
- (21) Corrin, M. L., and Harkins, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 683 (1947).
- (22) Sanford M. Birnbaum, Shou-Cheng J. Fu, and Jesse P. Greenstein, *J. Biol. Chem.* **203**, 333 (1953).
- (23) Preston, W. C., *J. Phys. and Colloid Chem.* **52**, 84 (1948).
- (24) Jones, F. E. and Bury, C. R., *Phil. Mag.* **4**, 841 (1927).
- (25) Lloyd. I. Osipow., "Surface Chemistry", pp 164, New York, Reinhold Publishing Corp., 1963.
- (26) Pasuati Murkerjee, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1375 (1962).
- (27) P. Becher, "Emulsions", pp 27, New York, Reinhold Publishing Corp., Tokyo, Maruzen Comp.