

모노스테아르산설탕의 Critical Micelle Concentration

盧長淑·李廣純·張世蕙*·安雲善

성균관대학교 이공대학 화학과

(1974. 7. 26 접수)

Critical Micelle Concentration of Sucrose Monostearate

Jang Sook Noh, Kwang Soon Lee, Sae Hee Chang* and Woon-Sun Ahn

Department of Chemistry, Sung-Kyun-Kwan University, Seoul, Korea

(Received July 26, 1974)

요 약. 모노스테아르산설탕의 critical micelle concentration(CMC)를 20°C와 40°C 사이의 여러 온도에서 측정하였고 이어서 디에스테르가 첨가 되었을 때의 CMC 를 측정하였다. 디에스테르가 포함된 모노에스테르의 용액에서는 용액의 표면장력이 약 40 dyne cm⁻¹가 될 때 표면장력 대 농도 곡선이 불연속을 나타내는데 이것은 모노에스테르와 디에스테르와의 회합체가 이 영역에서 표면배열을 갑자기 바꾸기 때문이라고 생각된다.

Abstract. The critical micelle concentration(CMC) of sucrose monostearate is determined between 20 and 40°C, and the effect caused by the addition of sucrose distearate on the CMC is also studied. It is found that, when both of monoester and diester are dissolved, the curve of surface tension of the solution versus the concentration shows a discontinuity at about 40 dyne cm⁻¹ of the surface tension. The discontinuity is interpreted as the associate formed between monoester and diester changes its surface orientation at this region.

1. 서 론

설탕에스테르는 덩치가 큰 극성기와 비극성기를 함께 갖고 있기 때문에 큰 계면활성을 나타내며, 특히 인체에 무해하기 때문에 식품 계면활성제로 많이 사용되고 있다. 지금까지 설탕에스테르의 계면활성에 관해서는 많은 보고가 나와 있지만¹⁻⁷ 한결같이 그 결과들이 큰 차이를 나타내고 있다. 예로서 모노스테아르산설탕의

CMC의 보고값들은 10⁻⁶ mole/l에서 10⁻⁵ mole/l까지의 넓은 농도범위에 걸쳐있다. 이것은 순도가 높은 시료의 단리가 용이하지 못하여 설탕의 다른 여러 폴리에스테르라든가 다른 지방산에스테르 등이 불순물로 남아 있기 때문일 것으로 생각된다. 설탕에스테르는 모노-, 디-, 및 트리-에스테르 등의 혼합물상태로 합성되는데, 이들사이에는 그 분자구조로 보아 강한 분자회합이 이루어지리라고 예상할 수 있으며 그 단리가 용이하지 않다. 실제로 계면활성제의 CMC 값이 무기염이나 다른 종류의 계면활성제에 의

*Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul, Korea

해서 현저하게 감소한다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다⁸. 이러한 성질은 설탕에스테르에서도 마찬가지로 일 것으로 짐작된다. 그러나 설탕의 폴리에스테르가 모노에스테르의 CMC에 어떤 영향을 미칠지는 전혀 예측할 수가 없다. 특히 순수한 디에스테르는 거의 물에 녹지 않고 계면활성도 전혀 없지만, 모노에스테르와 혼합되었을 때에만 물에 녹는 등의 성질을 나타낸다.

본 실험에서는 판크로마토그래피와 박층크로마토그래피(TLC)의 2단계 방법으로 스테아르산 설탕을 모노-, 디-, 및 트리에스테르로 각각 분리 정제한 다음 모노에스테르의 CMC가 온도에 어떻게 의존 하는가를 조사 하였고 이어서 일차적으로 디에스테르가 첨가 되었을 때의 영향을 조사 하였다.

2. 실험

2.1. 시료의 정제

스테아르산설탕은 “大日本製糖株式會社” 제품을 사용하였는 바, 이 설탕에스테르는 모노에스테르 49.5%, 디에스테르 31.3%, 트리에스테르 15% 등을 포함한 것이다. 이 설탕에스테르는 다음과 같이 판크로마토그래피와 TLC로 분리 정제하였다.

판크로마토그래피. 설탕에스테르를 CM-셀룰로오스에 흡착시킨 다음 첫번째로 클로로포름을 사용하여 미반응의 스테아르산메틸을 용리시키고, 두번째로 클로로포름과 메틸알코올 95:5 용액으로 트리에스테르 및 그 이상의 폴리에스테르를 용리시키고, 세번째로 클로로포름과 메틸알코올 92:8 용액으로 디에스테르를 용리시키고, 끝으로 클로로포름과 메틸알코올 4:1 용액으로 모노에스테르를 용리시켰다. 용출된 용액들은 fraction으로 나누어 받았으며, 비교적 분

리가 잘된 것들을 모아가지고 TLC로 다시 정제 하였다.

TLC. 흡착제는 실리카겔 G(Merck 제)를 메틸알코올로 처리하여 사용하였으며 전개 용매는 모노에스테르의 경우 메틸알코올 : 테트라히드로프란 : n-헥산=15:60:25의 용액을, 그리고 디에스테르와 트리에스테르의 경우 테트라히드로프란 : 클로로포름 : n-헥산 : 메틸알코올=30:30:30:10 용액을 사용하였다. 전개는 상온에서 하였으며, 처음에는 rhodamine B로 발색시켜서 띠의 위치를 확인하고 그 다음 부터는 UV로 띠의 위치를 알아 내었다.

이상과 같은 조작으로 정제한 스테아르산설탕들이 완전히 분리정제 되었는지를 다시 TLC로 확인하고 나서 다음 단계의 실험으로 넘어갔다.

2.2. 표면장력 측정

2.1에서 정제한 시료의 CMC는 그 수용액의 표면 장력을 여러 농도에서 측정하여 표면장력 대 농도 곡선의 꺾이는 점으로 부터 구하였다.⁹

우선 이중으로 된 유리 용기속에 시료용액을 담고, 용기의 외벽과 내벽 사이로 항온시킨 물을 순환시켜서 시료용액의 온도를 ±0.1°C 이내로 항온시킨 다음 DuNouy 장력계로 표면장력을 측정하였다. 시료용액은 표면평형이 이루어 질수 있도록 충분한 시간을 놓아 두었으며 표면 증발을 막기 위하여 용액위에다 수증기로 포화시킨 질소기체를 계속해서 통과시켰다.

3. 결과 및 고찰

모노스테아르산 설탕의 CMC 값을 여러 온도에서 측정한 결과는 Table 1과 같다.

본 실험에서 측정한 CMC 값은 지금까지의 보고결과들⁴보다 높는데 그 이유는 시료의 순도 때문인 것으로 생각된다. Fig. 1은 ln CMC를

Table 1. Critical micelle concentration of sucrosemonostearate

t(°C)	20.3	24.5	27.3	30.3	35.0	40.0
CMC×10 ⁴ (mole/l)	8.50	7.25	5.62	3.83	5.75	8.42

$1/T$ 에 대해서 도시한 것으로서 30°C 근처에서 극소치를 나타낸다. 그리하여 30°C 이하의 온도에서는 heat of micellization이 양의 값을 갖는다. 이것은 이온성 계면활성제의 경우와 마찬가지로 낮은 온도에서는 micelle을 형성할 때에 주위에 있는 물분자들의 수소결합을 끊어야 하고 또한 수화된 물분자들을 떼어내야 하기 때문일 것으로 생각된다¹⁰. 30°C 이상의 온도에서는 $\ln \text{CMC}$ vs. $1/T$ 의 도식결과가 거의 직선을 나타내고 heat of micellization도 음의 값을 나타내고 있다.

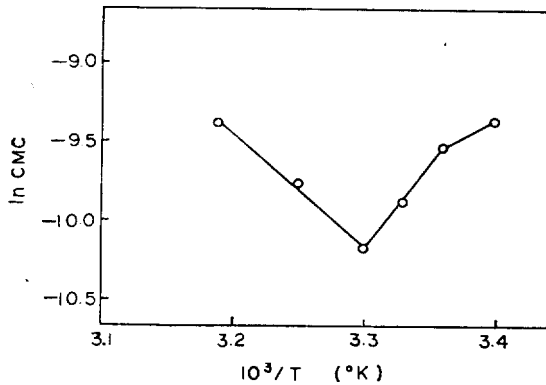


Fig. 1. The plot for the logarithm of CMC of sucrose monostearate versus $1/T$

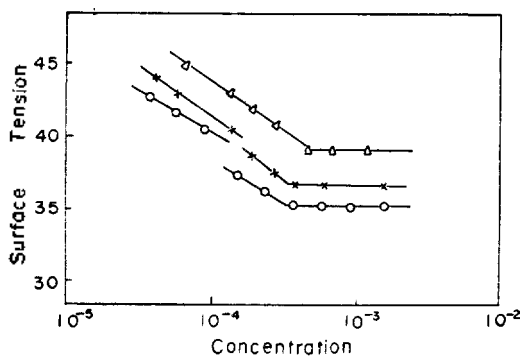


Fig. 2. The plot for the surface tension of solution containing monoester and diester versus concentration of monoester. \circ , \times , and \triangle represent the solution containing 7.4, 10.0, and 20.7% of diester, respectively.

디스테아르산설탕은 순수한 상태에서는 물에 거의 용해되지 않고 혼탁액을 만든다. 그러나 모노스테아르산설탕의 용액에는 서서히 용해되어 투명한 용액을 만든다. 이러한 현상은 모노에스테르에 대한 CMC 전후의 농도에서 다 같이 관측되었는데 이것은 디에스테르가 혼합된 micelle을 형성할은 물론 모노에스테르와 회합을 하기 때문일 것으로 생각할 수 밖에 없다. 디에스테르를 첨가한 용액의 표면장력을 농도에 대하여 도시한 것이 Fig. 2이다. 그리고 이 그림으로 부터 구한 CMC 값을 Table 2에 수록하였다.

이 결과에 의하면 모노에스테르의 CMC 값은 표면활성이 없는 디에스테르에 의해서 거의 영향을 받지 않는다. 그러나 여기서 한 가지 흥미로운 사실은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 디에스테르가 7.4% 그리고 10.0% 포함된 경우에는 CMC 이하의 농도에서 불연속 영역이 나타난다는 것이다. 이 불연속변화의 영역은 디에스테르의 함량이 증가함에 따라 오른쪽으로 이동하고 있다. 디에스테르가 20.7% 함유된 용액에서는 불연속 영역이 거의 CMC 근처에서 나타나고 있다. 또 micelle을 형성했을 때의 용액의 표면장력도 디에스테르의 농도가 증가함에 따라 높아지고 있다. 그러나 이러한 불연속은 한결같이 약 40 dyne/cm^{-1} 의 표면장력에서 나타나고 있다.

이러한 원인들은 낮은 농도에서 모노에스테르와 디에스테르 분자가 회합을 하고, 이들이 특정한 표면배열을 하고 있기 때문일 것으로 생각된다. 즉 설탕에스테르의 전체 농도가 증가하여 표면장력이 약 40 dyne/cm^{-1} 로 내려가면 이러한 표면배열이 갑자기 두너지고, 보다 안정하고 치밀한 배열로 바뀌어지기 때문일 것으로 생

Table 2. Critical micelle concentration of sucrosemonostearate when sucrose distearate is added.

% of di-ester	0	7.4	10.0	20.7
$\text{CMC} \times 10^4$ (mole/l)	7.25	5.37	5.45	7.18

각된다.

인 용 문 헌

1. L. Osipow, *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1462 (1956).
2. L. Osipow, *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 424(1956).
3. *ibid.*, **35**, 65(1958).
4. *ibid.*, **35**, 127(1958).
5. *ibid.*, **38**, 184(1961).
6. 馬揚, 工化, **67**, 2077(1964).
7. 渡邊, 食品工業, **9**, 90(1966).
8. a) Lun Hsiao *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **50**, 637 (1956),
 b) L. I. Osipow "Surface Chemistry", P. 170, Rainhold Publishing Co., New York, 1964.
9. John Grindey and Charles R. Bury, *J. Chem. Soc.*, 679(1929).
10. H. S. Frank and W. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507(1945).