

Nonionic surfactants 용액에 대한

무기 전해질의 영향

(The effects of Several Electrolytes on Critical Micelle Concentration in the Nonionic System)

金壽億 吳元植 金昌奎 權赫哲

(* 경희대학교 · 태평양화학(株))

Synopsis

The effects of electrolytes (sodium chloride, potassium chloride and calcium chloride) on critical micelle concentration in aqueous solution of a series of polyoxyethylene oleic ester have been studied. Changes in the critical micelle concentration have been followed as a function of concentration of various electrolytes. By the addition of electrolytes the critical micelle concentration is lowered on account of salting out.

The surface chemistry effects which results from the included salts are discussed.

I. 緒 論

界面活性劑 溶液에 미치는 여러가지 無機電解質의 영향에 대하여 많은 연구가 발표되었으며 (1~8), 여러 無機電解質이 非이온성 에테르系 界面活性劑의 曇點(Cloud Point), 미셀 形成 臨界濃度(Critical Micelle Concentration, C.M.C.)의 변화 등에 대한 영향은 電解質의 "salting in or out" 效果에 의해 일어난다는 것이 밝혀졌다 (2, 3, 9). 이러한 無機電解質의 영향은 이온성 界面活性劑에 비하여 非이온성 界面活性劑가 훨씬

적은 것으로 알려져 있으며, 특히 親水 部分 (hydrophilic part)으로서 polyoxyethylene chain을 가진 非이온성 界面活性劑는 電解質, 酸, 알칼리 등의 영향을 비교적 적게 받는다.

미셀 形成 臨界濃度 測定方法에는 30여 가지가 있으며 (10~13), 電解質 및 酸에 의한 표면장력의 변화에 대해서도 연구된 바 있다 (14, 15). 이와 같이 電解質과 非이온성 에테르系 界面活性劑에 대한 연구는 많이 되어왔으나 (1, 2, 16), 非이온성 에스테르系와의 關係에 대해서는 研究되어 있지 않다.

本研究에서는 電解質이 polyoxyethylene oleic ester의 미셀 形成 臨界濃도에 미치는 영향을 규명함으로써, 電解質의 乳化系에 미치는 영향에 대한 연구에 도움이 되고자 한다.

II. 實 驗

1. 實驗材料 및 試藥

(1) Polyoxyethylene oleic ester (Polyoxyethylene의 M.W.: 400, 600, 800)

해당 分子量의 polyoxyethylene (Hayashi Pure Chem. Inc., Ltd.)과 oleic acid (Ishizu Pharm. Co., Ltd. 제1級)로써 합성 정제함.

(2) 이온 交換水 (比抵抗 $2.1 \times 10^7 \Omega \text{cm}$)

(3) Sodium chloride (Ishizu Pharm. Co.,

Ltd. 제 1 級)

(4) Potassium chloride (")

(5) Calcium chloride (")

2. 測定 機器

(1) Tension meter: Du Nouÿ Tensiometer

3. 試料의 調製

전체 試料는 이온 交換水로써 희석 方法에 의하여 界面活性劑 別로 濃度(변화 범위; 0.0001~10.0%w/v)를 일정하게 하고, 해당 界面活性劑의 濃도 범위 내에서 電解質의 濃도를 변화시켜(변화 범위; 0.0~10.0%w/v) 測定하고자하는 試料를 調製하였다.

4. 測定 方法

試料 調製 30分 경과후 Tension meter를 사용하여 25±1°C에서 각각의 表面 張力을 측정하였으며, 동일한 試料를 15分 간격으로 3회 측정하여 평균값을 취하였다. 측정할 때는 동일한 試料 容器에 같은 부피(100ml)의 시료를 취하여 測定하였으며, 測定 容器는 吸着 效果가 가장 적은 硝子容器를 사용하였다.

Ⅲ. 實驗 結果 및 考察

表面 張力 측정치를 圖表의 縱軸에 一般 scale로, 界面 活性劑의 濃도를 橫軸에 log scale로 plot하면 Fig. 1~9와 같으며, 이 圖表에서 界面 活性劑의 좁은 濃도 범위내에서 表面 張力 曲線의 급격한 변화를 나타내는 部位가 미셀 形成 臨界濃도를 나타낸다.

界面活性劑의 濃도 변화에 對한 表面 張力의 변화를 檢討하면, 電解質을 첨가하지 않은 경우 界面活性劑의 濃도 增加에 따라 表面 張力은 점차 감소하여, 어느 限界點(미셀 形成 臨界濃度) 이상에서는 더 이상 변화를 주지 못하고 평형을 이루었다. 電解質을 첨가한 경우에는 界面活性劑의 濃도 증가에 따라 表面 張力은 점차 감소하지만 어느 限界點(C.M.C.) 이상에서는 더 이

상 변화를 주지 못하고 다시 상승하여 최소점을 이룬후 평형을 이루게 된다.

電解質의 첨가에 의하여 일어나는 本實驗에서의 미셀 形成 臨界濃度 감소 현상은 電解質의 鹽析(Salting out) 현상으로 說明된다(2,3).

일반적으로 非이온性 界面活性劑인 中性 分子에 對한 鹽析 현상은 電解質의 濃도와 그 이온의 半徑, 中性 分子의 透電恒數(dielectric constant)에 의하여 決定된다(17).

Small hydrated ions (low lyotropic number)은 large hydrated ions 보다 중성 分子들을 염색시키는데 더욱 효과적이다. 여러가지 이온들의 lyotropic number를 발췌해 보면 K=75, Na=100, Li=115, F=4.8, Cl=10.0, Br=11.3, NO₃=11.6, I=12.6, CNS=13.3으로 나타나 있다(17). 이와 같이 전해질 중의 anion이 low lyotropic number이므로, high lyotropic number인 cation보다 鹽析에 의한 C.M.C.에의 영향이 크게 나타난다.

Nonionic surfactants의 C.M.C. 변화에 대한 anion의 큰 효과는 polyethoxylated nonionic detergents의 micelles이 약하게 positive로 荷電된다는 Becher(1)의 관찰로 알 수 있다. 따라서 NaCl, KCl, CaCl₂를 비교 해 볼때 salting out effect(dehydration effect)는 K⁺>Na⁺>½Ca⁺⁺의 順으로 되겠으나, 本實驗에서는 化學當量 比로 취하지 않고, 동일 중량비로 취했으므로, 이들의 lyotropic number의 대소는 당량수의 차이에 의해 비슷한 염색 효과를 갖게 되겠으며, 실험에서도 큰 차이 없이 나타났다.

電解質의 첨가는 鹽析效果에 의해 界面活性劑 溶液의 表面 張力과 미셀 形成 臨界濃도를 낮추지만, 電解質의 함량 증가에 따라 전해질에 의한 表面 張力의 상승 효과가 생겨 염색 효과에 의한 表面 張力의 감소를 능가하게 되므로 오히려 表面 張力은 상승한다.

또한 polyoxyethylene 分子量(重合度)이 커짐에 따라 電解質에 의한 미셀 形成 臨界濃도에 미치는 영향은 둔화되며, polyoxyethylene(800) oleic ester 이상에서는 전해질의 濃도 변화에 따

라 뚜렷하게 나타나지 않았다.

IV. 結 論

이상에서 無機電解質인 鹽化나트륨, 鹽化칼륨, 鹽化칼슘이 polyoxyethylene oleic ester水溶液에 미치는 영향을 檢討하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. polyoxyethylene oleic ester系에서 前記 3種 電解質이 미셀 形成 臨界濃도에 미치는 영향은 polyoxyethylene ether系에서 미치는 영향과 거의 같았다.

2. 鹽化나트륨, 鹽化칼륨, 鹽化칼슘의 無機電解質은 polyoxyethylene oleic ester系 界面活性劑에 對하여 鹽析 效果를 주어 미셀 形成 臨界濃도의 減少 效果를 주었다.

3. 電解質이 polyoxyethylene oleic ester系의 미셀 形成 臨界濃도에 미치는 영향은 polyoxyethylene의 分子量(重合度)이 적을수록 예민하게 나타났다.

4. 前記 3種 無機電解質이 polyoxyethylene oleic ester系의 미셀 形成 臨界濃도에 미치는 영향은 電解質의 種類와는 關係없이 濃도에만 關係되었다.

이러한 電解質의 鹽析 效果는 乳化系에 있어서 安定도에 영향을 미칠 것이 豫測되므로 研究 되어질 價値가 크다 하겠다.

References

1. P.J. Becher: J. Colloid Sci., **17**, 325(1962)

2. M.J. Schick: J. Colloid Sci., **17**, 801(1962)
3. M.J. Schick: J. Phys. Chem., **68**, 3585(1964)
4. M.J. Sonick, M.S. Atlas and F.R. Erich: J. Phys. Chem., **66**, 1326(1962)
5. M.J. Schick and A.H. Gilbert: J. Colloid Sci., **20**, 464 (1958)
6. E. Matijevic and B.A. Pethica: Trans. Faraday Soc., **54**, 1382(1958)
7. M.L. Corrin and W.D. Harkins: J. Am. Chem. Soc., **69**, 683(1947)
8. H.B. Klevens: J. Phys. and Colloid Chem. **52**, 130(1948)
9. Hans Schott and Sukkyuhan: J. Pharm. Sci., **64**, 658(1975)
10. McBain and E. Hutchinson: "Solubilization and Related Phenomena" Academic Press, New York (1955)
11. N. Sata and K. Tyuzyo: Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 177 (1953)
12. K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi and T. Isemura: "Colloidal Surfactants", Academic Press Inc., New York(1963)
13. A.M. Schwartz, T.W. Perry and J. Berch: "Surface active agents and Detergents" Vol. II, Interscience New York(1958)
14. Philip B. Lorenz: J. Phys. Chem., **54**, 685 (1950)
15. Kyoza Ariyama: Bull. Chem. Soc., Japan, **12**, 109(1937)
16. B.S. Aaron Miller: J. Soc. Cos. Chem., **18**, 169(1967)
17. W.U. Malik and S.M. Saleem: J. Am. Oil Chem. Soc., **45**, 670(1968)

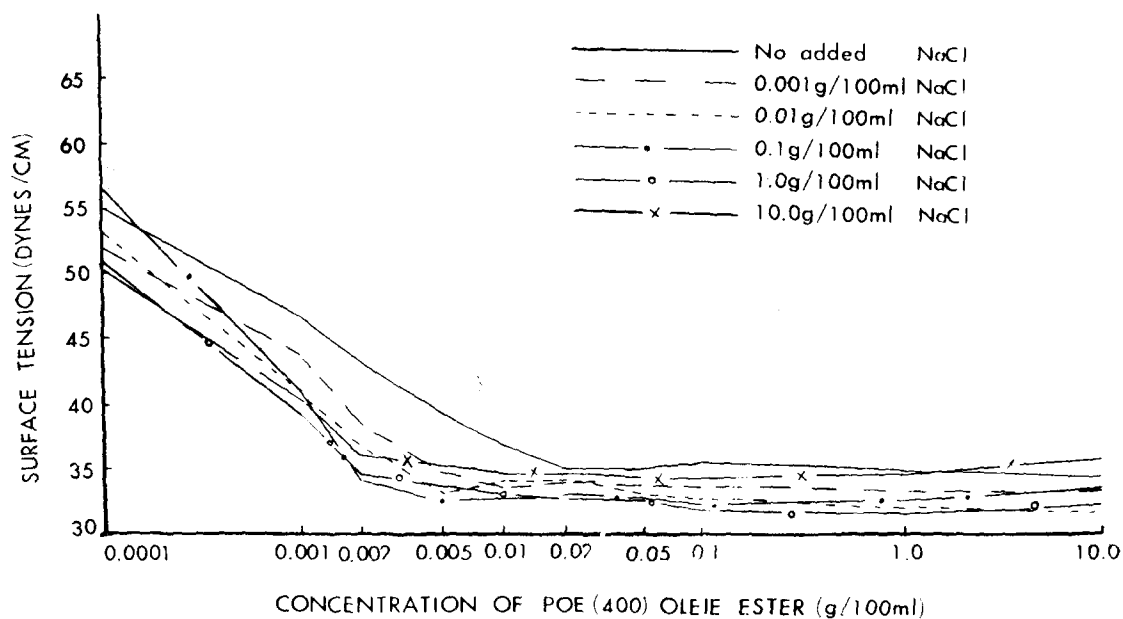


Fig. 1. Variation of surface tension as a function of concentration of POE(400) Oleic Ester in the presence of sodium chloride

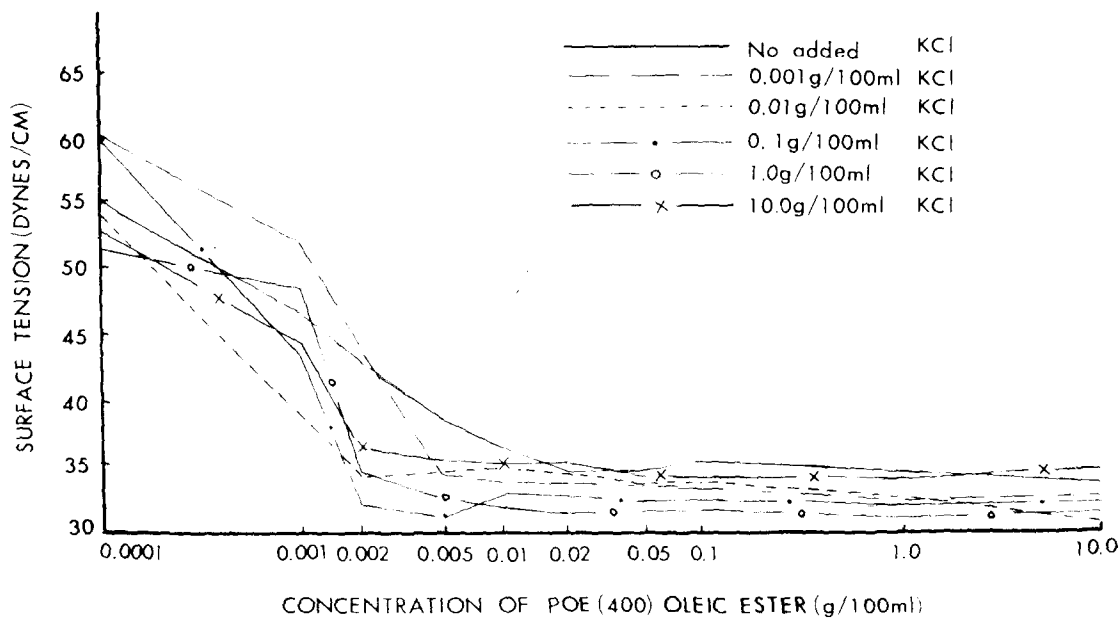


Fig. 2. Variation of surface tension as a function of concentration of POE(400) Oleic Ester in the presence of potassium chloride

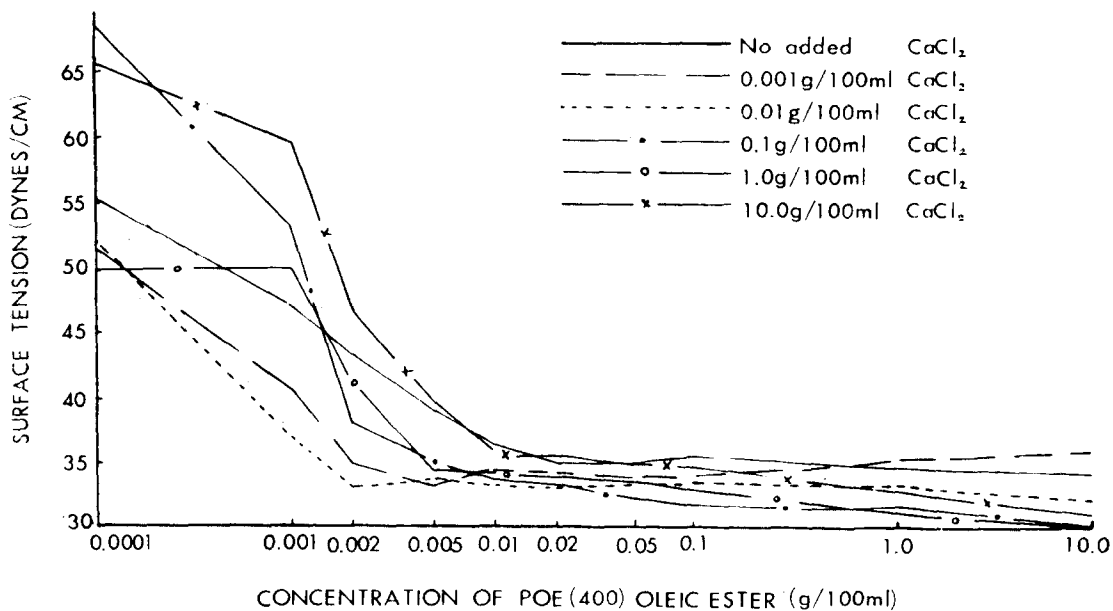


Fig. 3. Variation of surface tension as a function of concentration of POE(400) Oleic Ester in the presence of calcium chloride

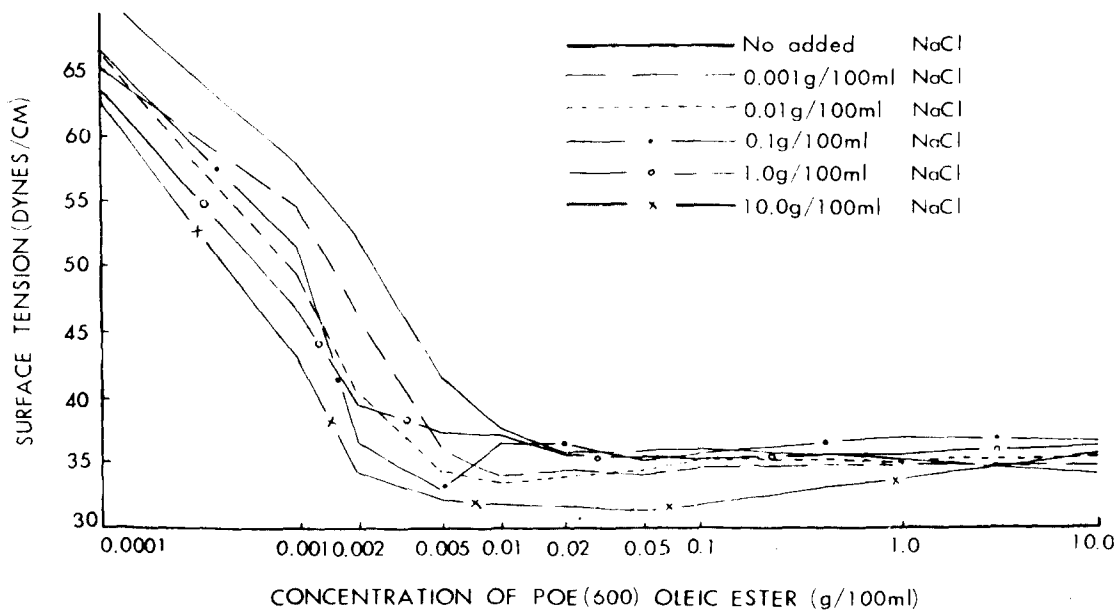


Fig. 4. Variation of surface tension as a function of concentration of POE(600) Oleic Ester in the presence of sodium chloride

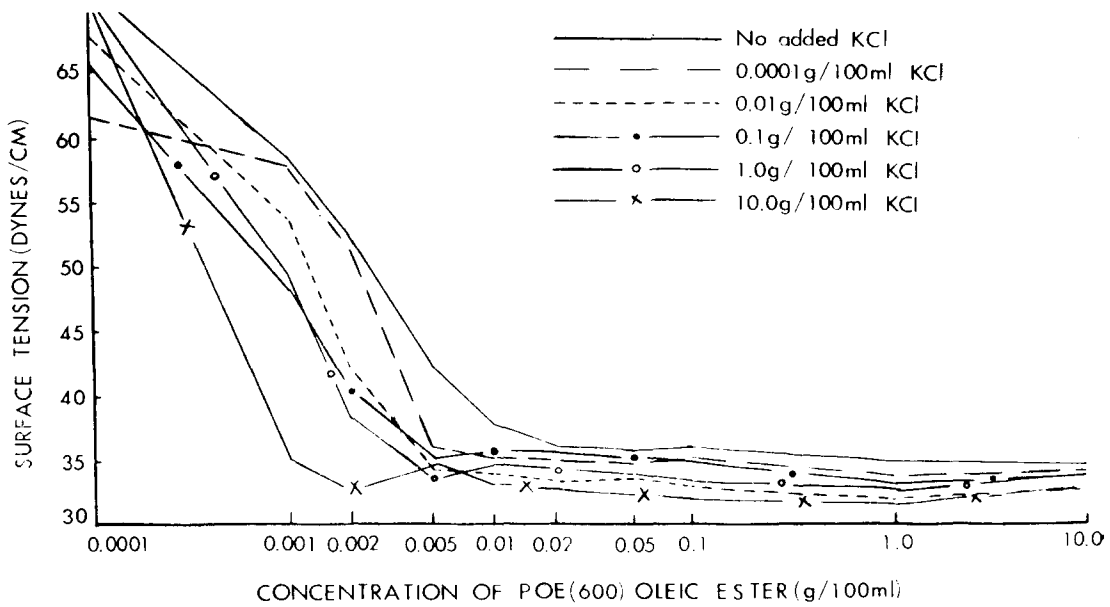


Fig. 5. Variation of surface tension as a function of concentration of POE(600) Oleic Ester in the presence of potassium chloride

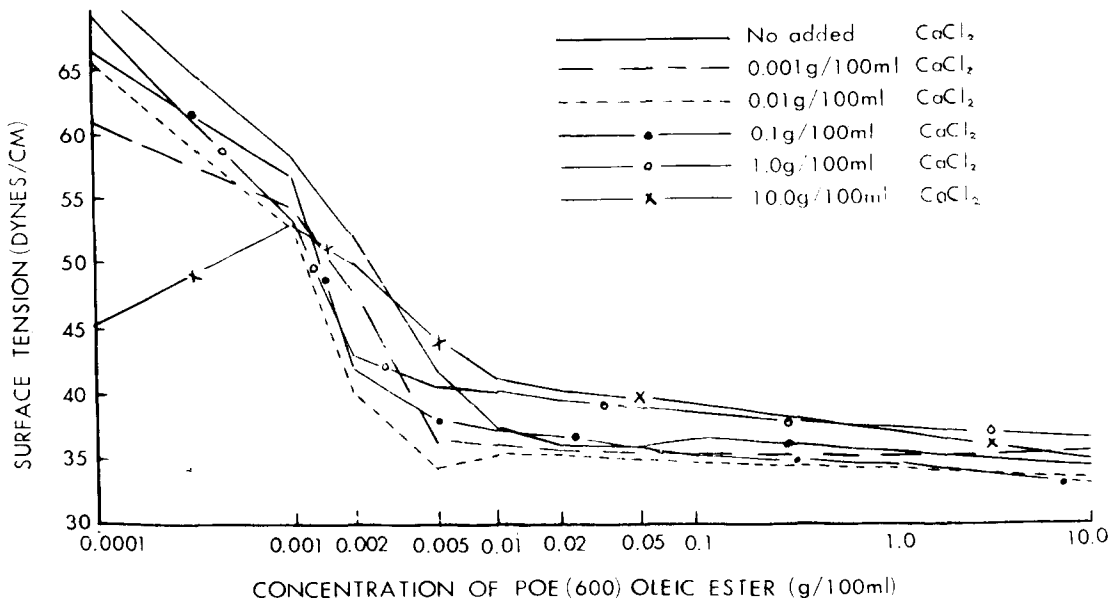


Fig. 6. Variation of surface tension as a function of concentration of POE(600) Oleic Ester in the presence of calcium chloride

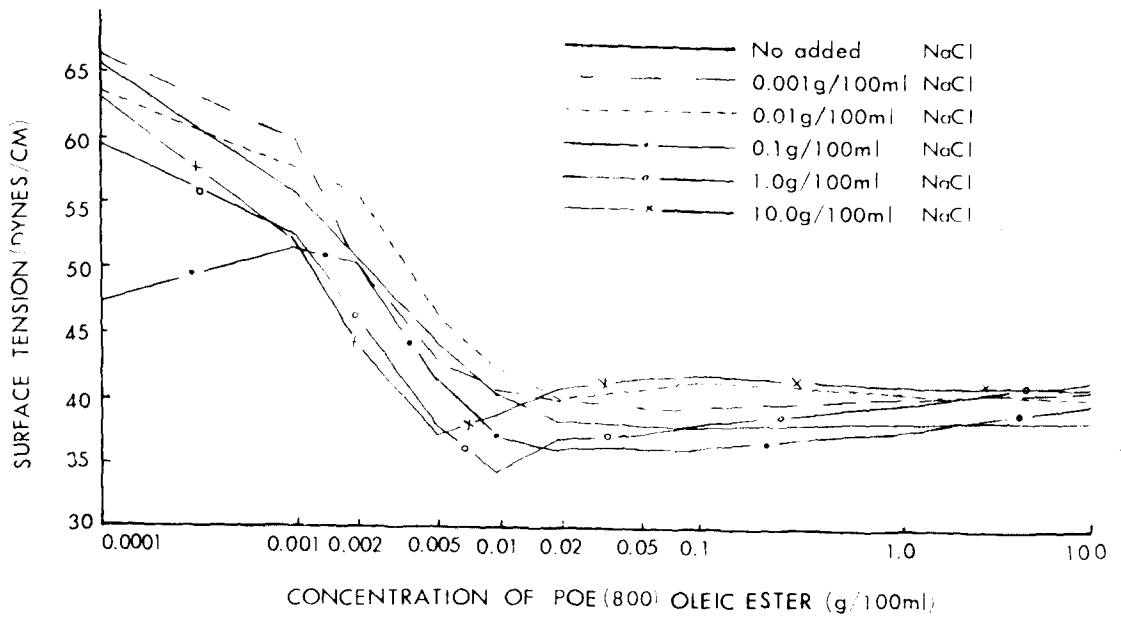


Fig. 7. Variation of surface tension as a function of concentration of POE(800) Oleic Ester in the presence of sodium chloride

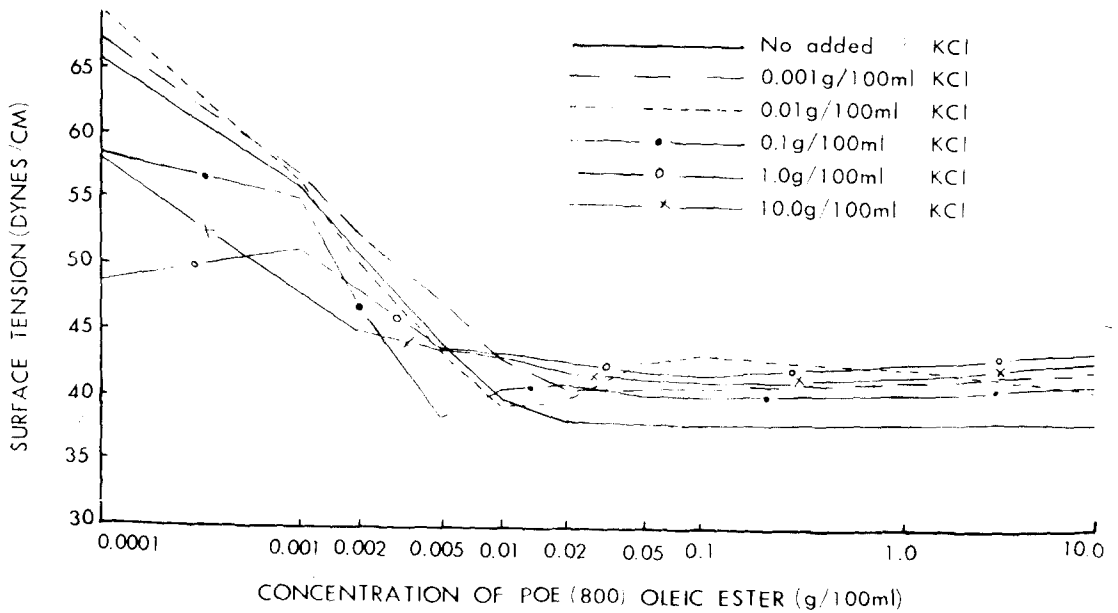


Fig. 8. Variation of surface tension as a function of concentration of POE(800) Oleic Ester in the presence of potassium chloride

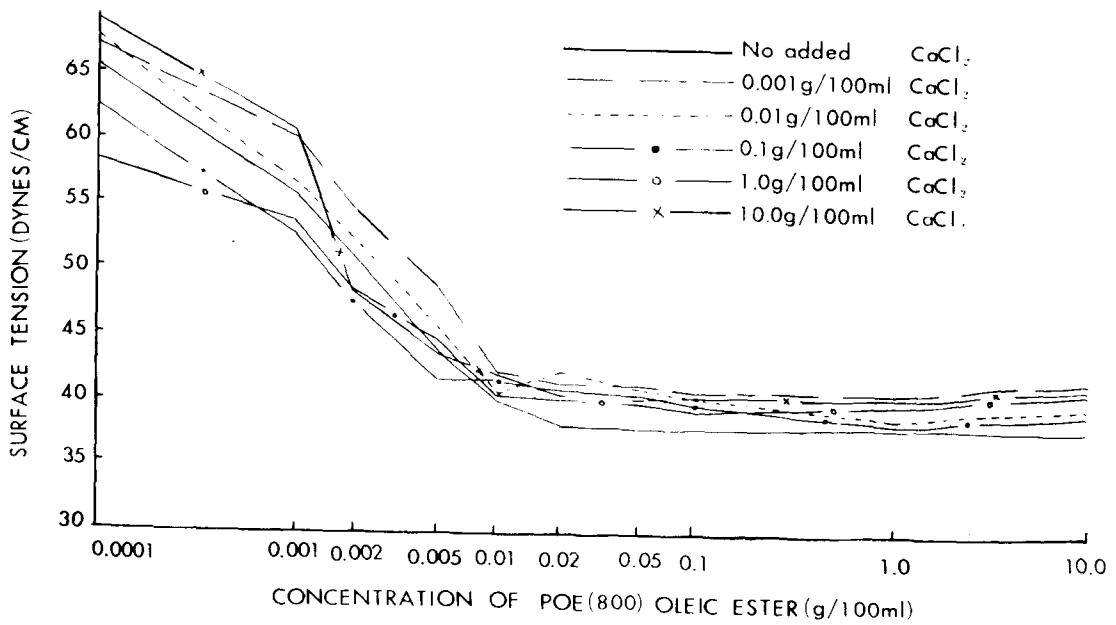


Fig. 9. Variation of surface tension as a function of concentration of POE(800) Oleic Ester in the presence of calcium chloride