

# 아미노糖 誘導體의 미셀形成에 關한 動力學的 研究

南基大 · 李昌燮\* · 朴寬善\*\*

忠北大學校 工科大學 工業化學科

\*東洋工業專門大學 工業化學科

\*\*삼영전자(주) 삼송연구소

## Thermodynamics of Micellization of Aminosugar Derivatives

Nam, Ki-Dae · Lee, Chang-Seoup · Park, Kuan-Sun

*Dept. of Industrial Chemistry, Chunbuk Nat. Univ Cheongju, Korea*

\**Dept. of Industrial Chemistry, Tongyang Technical Junior College*

\*\**Material Res. Lab., San Song Inst. Sam Young Electronic Co.,*

(Received Jun 3, 1991)

### ABSTRACT

The thermodynamics of micellization of a new series of ionic surface-active agents, dimethyl alkyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chlorides, has been examined.

A minimum in the critical micelle concentration versus temperature has been observed at 25 °C

It has been found that the standard entropy of micellization is always positive showing that micellization is governed by the gain in entropy associated with the removal of the monomer from an aqueous environment to the micelle over a 15 °C to 45 °C temperature while governed by enthalpy directed process below 25 °C.

### I. 緒 論

미셀은 界面活性劑 單量體가 水溶液內에서 疎水性 成分사이의 結合으로 集合體를 形成함으로써 生成되는 것이라고 알려져 있다. 미셀을 形成하는 推進力은 分子의 알킬사슬間的 Van der Waals 引力이고 그 에너지는 疎水性 알킬基의 길이에 該當하는 炭化水素系 化合物의 蒸發熱과 비슷하다.<sup>1)</sup> 이러한 觀點에서 본다면 이온性 界面活性劑의 경우 疎水性 結合으로 생긴 有用한 에너지가 新水性 ionic head를 모이게 하는데 必要한 에너지를 超過할때 미셀形成과 같은 集음이 일어난다고 생각할 수 있다.

McBain<sup>2)</sup>은 미셀은 中性 또는 이온性으로 溶液內에서 平衡狀態로 存在하며 그 比率은 濃度에 따라 달라진다고 생각하였고 한편 Hartley<sup>3)</sup>는 이온性 미셀만이 存在하며 미셀의 3次元은 本質적으로 疎水性 알킬基의 길이에 따라 決定된다고 하는 spherical model을 提案하였다. 그러나 Debye<sup>4)</sup>는 알킬사슬이 rigid한 狀態에서 疎水性 結合에 따라 flexible해질때 생기는 에너지가 ionic head들이 미셀의 表面에 모이게 하는데 必要한 에너지와 均衡이 될때까지 미셀이 成長한다는 size-limiting factor를 強調하였다. 實際로 非이온性 界面活性劑는 溶液內에서 自發적으로 安定한 미셀을 形成하므로 ionic head에 의한 靜電氣的 因子보다는 size-limiting factor가 存在한다는 理論도 可能하다. 그러나 이

은성 계면활성제의 경우에는 미셀形成過程中서 알킬사슬간의 결합이 가장 중요한 因子로 作用한다.

本 研究에서는 陽이온성 계면활성 아미노糖誘導體인 dimethyl alkyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride糖의 미셀形成過程을 動力學的으로 考察하였다.

## II. 材料 및 方法

### 1. 材 料

前報<sup>5)</sup>에서 合成한 다음 4種을 잘 精製하고 眞空乾燥하여 使用하였다.

dimethyl octyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride.

dimethyl decyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride.

dimethyl dodecyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride.

dimethyl tetradecyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride.

### 2. 表面張力 測定

表面張力은 Fisher surface tensioneter(Model 20)를 使用하여 여러 濃度範圍의 水溶液에 대하여 ring method로 15, 25, 35 및 45℃에서 각각 測定하였다. 이 때 使用한 platinum-irridium合金고리는 測定에 앞서 벤젠, 아세톤, 크롬酸混液 그리고 물의 順으로 잘 씻고 가스버너의 酸化焰으로 赤熱한 다음 다시 물로 잘 씻어 乾燥하였다.

## III. 結果 및 考察

이온성 계면활성제의 경우 미셀形成에 따른 標準自由에너지의 變化  $\Delta G^\circ$ 는

$$\Delta G^\circ = 2RT \ln(CMC) \dots\dots\dots (1)$$

로 나타낼 수 있다.<sup>6)</sup> 또한  $\log(CMC)$ 와 疎水性 成分인 長鎖炭素數와의 關係를 plot하여 다음과 같은 一般式을 얻을 수 있다.

$$\log(CMC) = B - SN^* \dots\dots\dots (2)$$

여기서 B는 切片, S는 기울기, N\*는 長鎖炭素數이

다. (2)式을 (1)式에 代入하면,

$$\Delta G^\circ = 4.606 RT(B - SN^*) \dots\dots\dots (3)$$

이므로

$$\frac{\Delta(\Delta G^\circ)}{\Delta N^*} = -4.606 RTS$$

이다. 여기서  $\frac{\Delta(\Delta G^\circ)}{\Delta N^*}$ 는 長鎖炭素數(methylene基의 數)가 하나 增加할때 미셀 形成에 따른 標準自由에너지의 增加分이다.

미셀形成에 따른 標準自由에너지의 變化는 疎水性 成分사이의 結合에 따른 標準自由에너지의 變化分과 ionic head사이의 凝集에 必要한 電氣的에너지에 基因하는 標準自由에너지의 變化分과의 和이다. 따라서 알킬基間的 疎水性 結合에 따른 標準自由에너지의 變化分을  $(\Delta G^\circ)_{hc}$ 라 하고 ionic head사이의 凝集에 따른 標準自由에너지의 變化分을  $(\Delta G^\circ)_{el}$ 이라 하면 (3)式으로부터

$$(\Delta G^\circ)_{hc} = -4.606 RTSN^*$$

이므로

$$\frac{(\Delta G^\circ)_{hc}}{RT} = -4.606 SN^* \dots\dots\dots (4)$$

이 되고 따라서

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{(\Delta G^\circ)_{hc}}{RT} + \frac{(\Delta G^\circ)_{el}}{RT} \dots\dots\dots (5)$$

이다. 또한 (1)式을 Gibbs-Helmholtz式에 넣으면

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

이므로

$$\Delta M^\circ = \left[ \frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial(1/T)} \right]_p \dots\dots\dots (6)$$

이다. 또한

$$\Delta S^\circ = - \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots (7)$$

이다.

(5)式으로부터 미셀形成에 따른 標準自由에너지의 變化를 調査함으로서 疎水性 結合의 미셀形成에 대한

寄與를 評價할 수 있다.<sup>7,8)</sup>  $\Delta G^\circ$ 와  $(\Delta G^\circ)_{lc}$ 는 負의 값을 갖으나  $(\Delta G^\circ)_a$ 은 正의 符號를 갖는다. 그러나  $(\Delta G^\circ)_{lc}$ 와  $(\Delta G^\circ)_a$ 을 比較하는 것만으로는 疎水性 結合의 미셀 形成에 대한 寄與를 評價할 수 없다. 왜냐하면  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 의 關係에 있으므로  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$ 의 效果가 重要하기 때문이다.

本 研究에서는 炭素數 8~14範圍의 4種의 dimethyl alkyl-2-deoxy-2-*epi*-inosityl-ammonium chloride類의 여러濃度 水溶液에 대하여 表面張力을 測定하여 얻은 CMC를 각 溫度에 대하여 Fig. 1, 2, 3, 및 4에 圖示하였다. 또한 (1)式으로부터  $\Delta G^\circ$ 를 구하고 (6)式에 따라  $\Delta G^\circ/T$ 와  $1/T$ 의 關係를 plot하여 Fig. 5에 圖示하고 (7)式에 따라  $\Delta G^\circ$ 와 T의 關係를 plot하여 Fig. 6에 圖示하였다. Fig. 1~4 등에서 보면 이들 化合物은 25℃ 附近에서 CMC의 最少값을 보이고 있다. 이러한 CMC의 最少點은 ionic 界面活性劑의 경우 흔히 볼 수 있는 現象이며, 보통 20~40℃의 濃度範圍에서 觀察된다.<sup>9)</sup> Fig. 5의 結果로부터 미셀形成에 따른 標準엔탈피의 變化( $\Delta H^\circ$ )를 보면 25℃以下에서는 曲線의 기울기가 正의 符號를 갖고 있으므로 吸熱過程이고 25℃以上에서는 反對로 發熱過程으로 미셀이 形成된다는 것

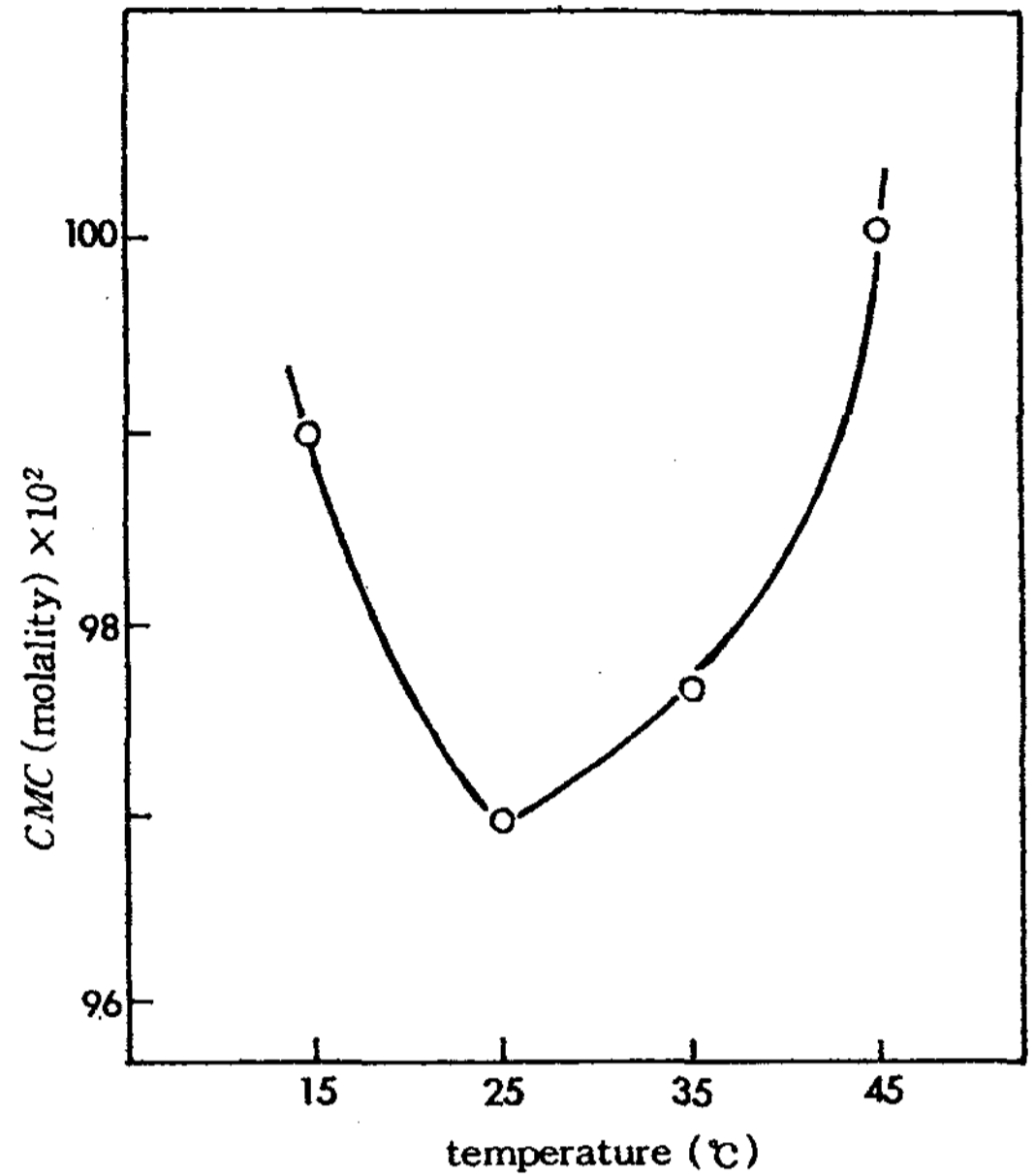


Fig. 1. CMC variation of dimethyl octyl-2-deoxy-2-*epi*-inosityl-ammonium chloride with temperature.

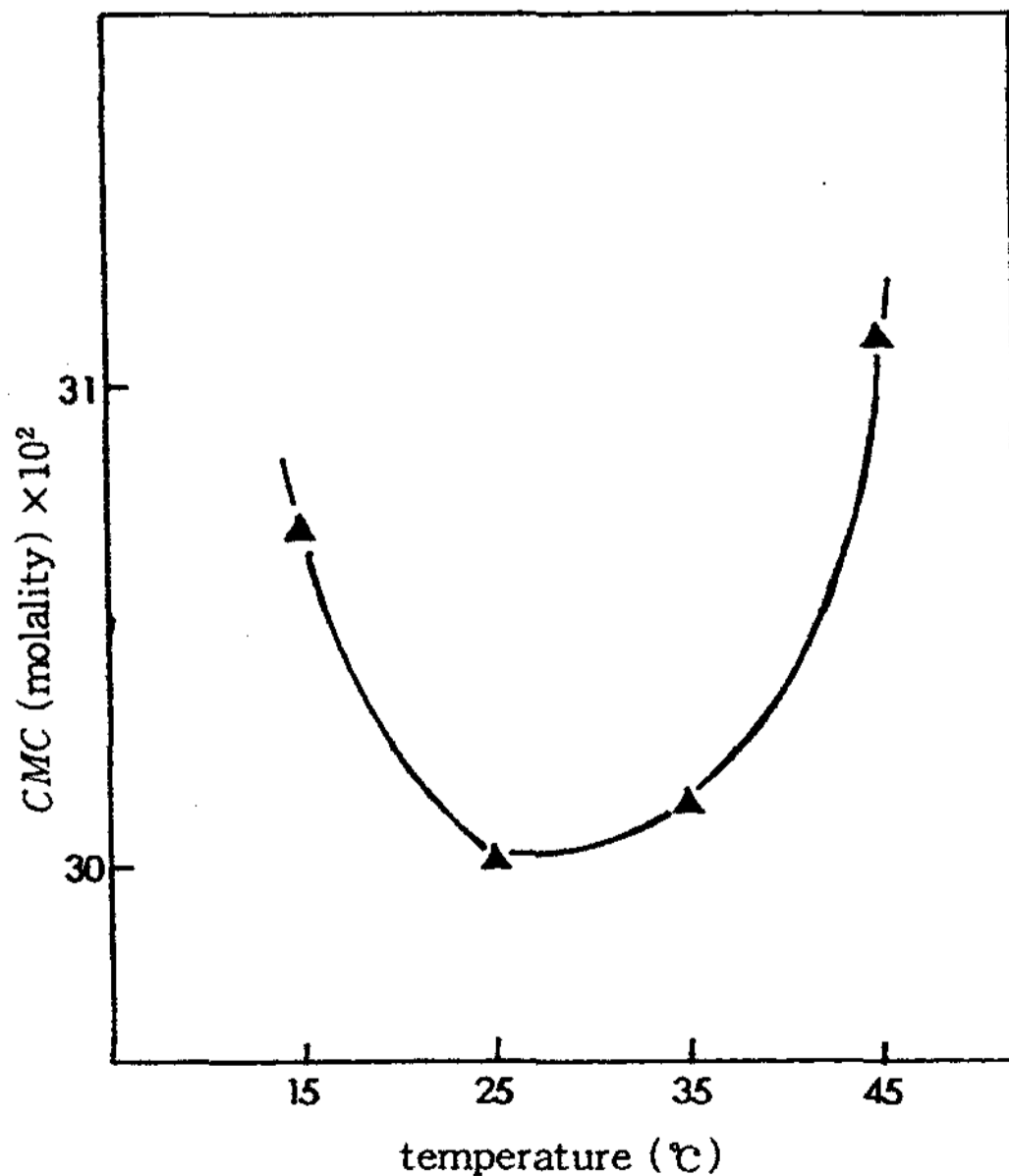


Fig. 2. CMC variation of dimethyl decyl-2-deoxy-2-*epi*-inosityl-ammonium chloride with temperature.

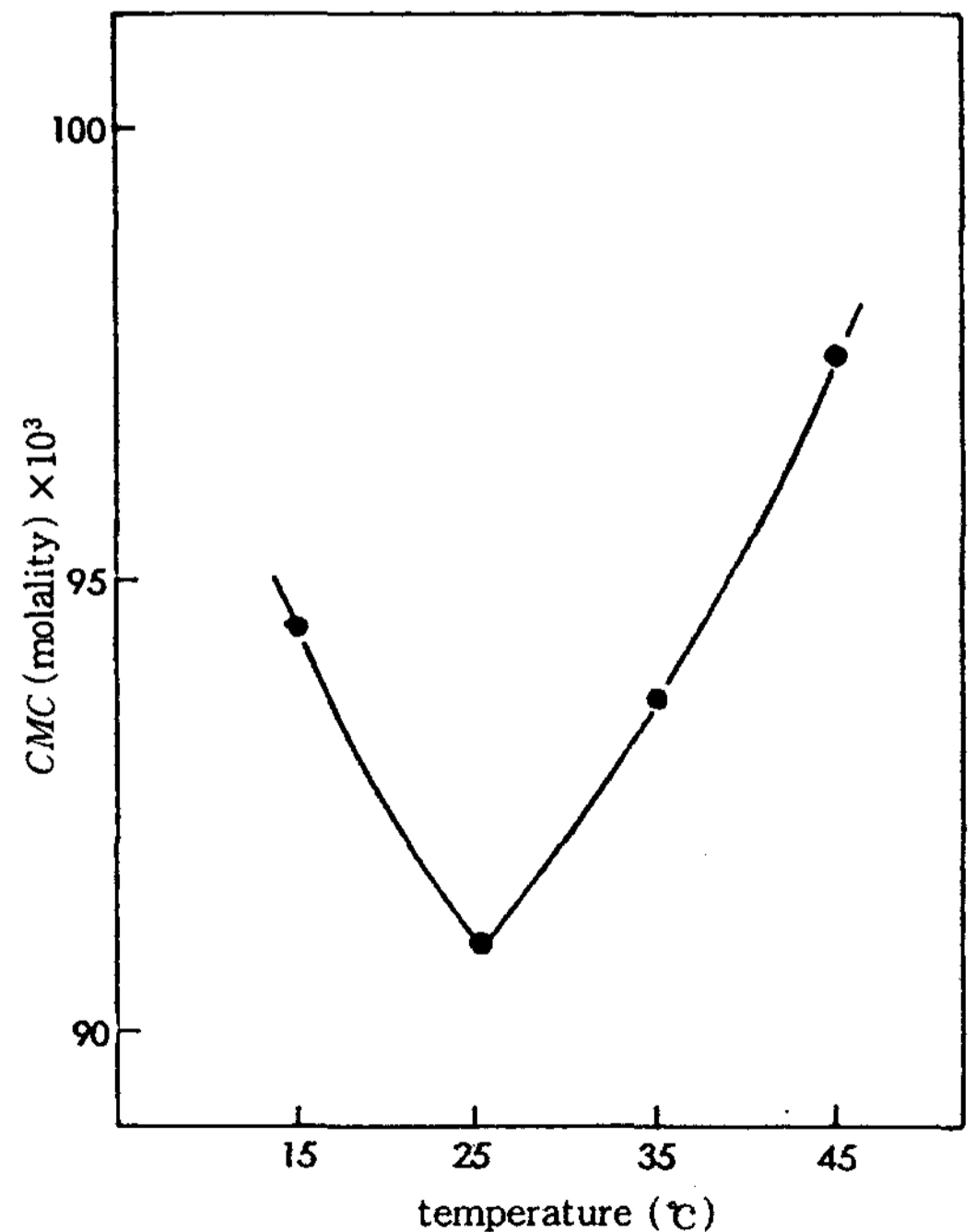


Fig. 3. CMC variation of dimethyl dodecyl-2-deoxy-2-*epi*-inosityl-ammonium chloride with temperature.

을 알 수 있다. 또 Fig. 6의 結果로 부터 15~45℃ 溫度 區間에서 미셀形成에 따라 標準엔트로피의 變化( $\Delta S^\circ$ )는 全般的으로 增加하지만 濃度가 높아짐에 따라 增加分이 조금씩 減少한다. 25℃ 以下에서 미셀形成이 吸熱過程으로 進行되는 現象을 疎水性 알킬사슬周圍에서의 물의 構造와 聯關시켜 定性的으로 說明할 수 있다. Goddard<sup>10)</sup>에 의하면 比較的 낮은 溫度에서 界面活性劑의 單量體가 미셀의 一部分이 되면 iceberg는 bulk water 狀態로 됨에 따라 吸熱過程이 되며 미셀알킬사슬의 配列엔트로피(configurational entropy)가 增加한다. 20~80℃ 範圍에서 미셀의 크기는 그다지 變하지 않으므로<sup>11)</sup> ionic head 때문에 생기는 엔트로피의 變化는 關係가 없는 것으로 생각된다. 따라서 本 研究 結果로 부터 dimethyl alkyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride 類는 25℃ 以下에서 吸熱過程이므로 미셀形成이 自發的이기 위하여는  $\Delta S^\circ$ 가  $\Delta G^\circ$ 를 支配하는 entropy directed procesr로 進行되는 것을 알 수 있다. 그러나 25℃ 以上에서는 CMC가 增加함으로 미셀의 安定度가 減少한다. 이러한 結果는 疎水性 結合만을

聯關시켜 說明할 수 없다. 이온性 界面活性劑의 경우 媒質의 誘電率은 미셀의 安定性을 決定하는 重要한 要因이라고 생각할 수 있다. 溫度가 上昇함에 따라 媒質의 誘電率은 작아짐으로 ionic head사이의 反撥이 增加하여 CMC를 增加시킨다. 低溫에서는 疎水性 結合으로 인한 效果가 誘電效果보다 優勢하고 25℃ 以上의 高溫에서는 그 反對이다. 즉 溫度가 上昇함에 따라 iceberg 構造는 漸進的으로 破壞되므로 singlic ion의 에너지는 增大하고 結局 미셀形成에 必要한 熱含量( $\Delta H^\circ$ )은 減少한다. 따라서 25℃ 以上에서의 미셀形成은 發熱過程의 enthalpy directed process라고 생각할 수 있다.

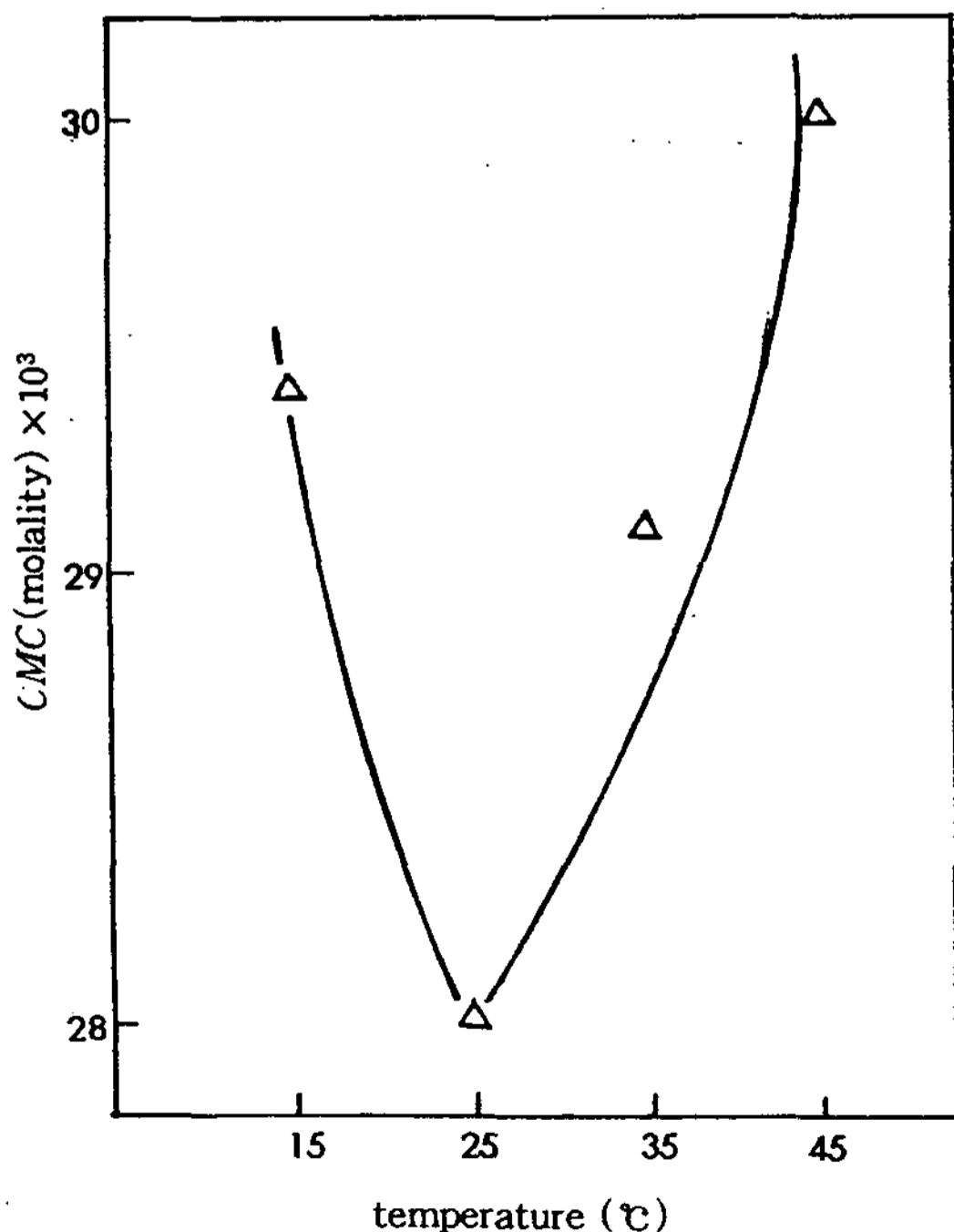


Fig. 4. CMC variation of dimethyl tetradecyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride with temperature.

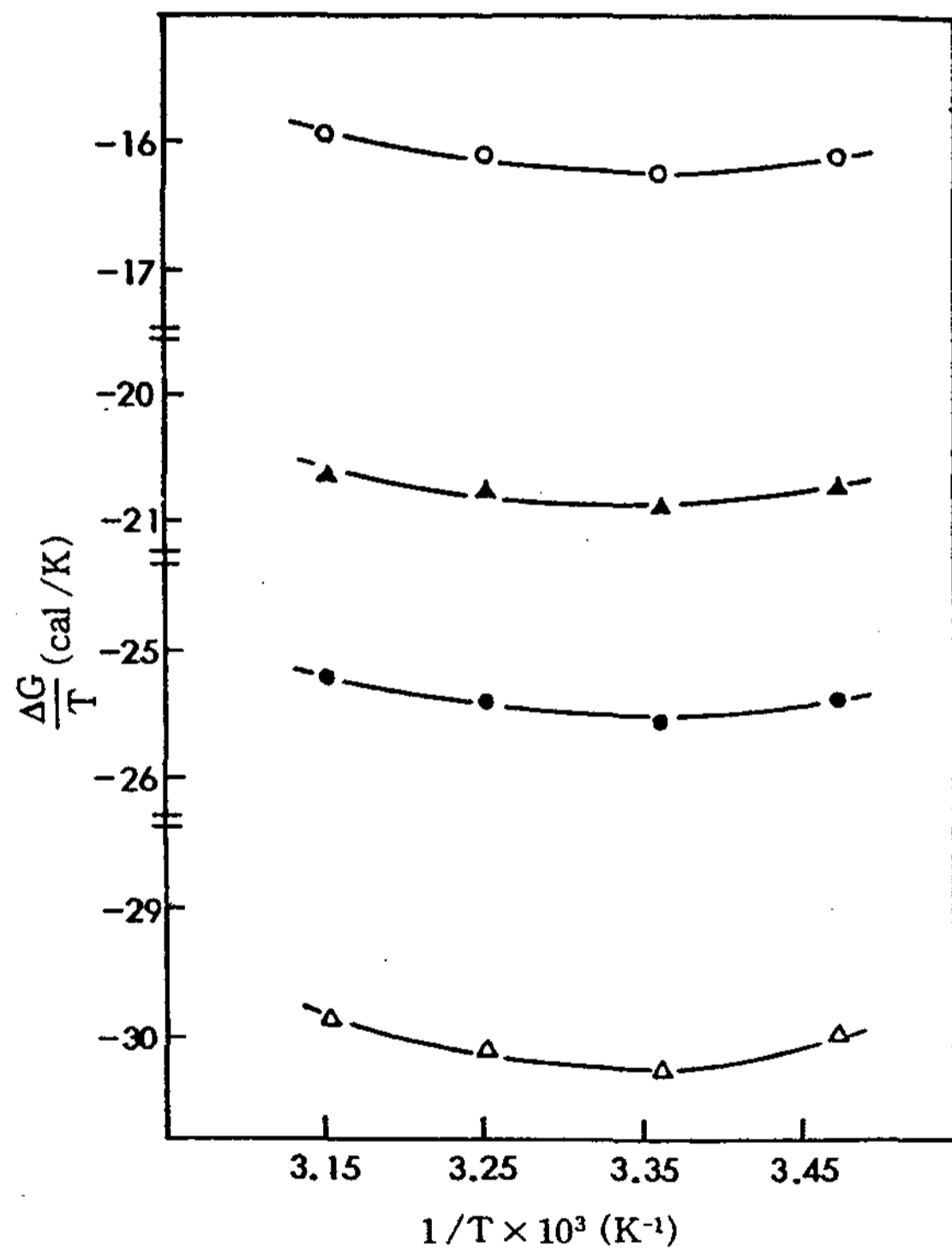


Fig. 5. Standard enthalpy change variation of dimethyl alkyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chlorides.

- : dimethyl octyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride
- ▲ : dimethyl decyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride
- : dimethyl dodecyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride
- △ : dimethyl tetradecyl-2-deoxy-2-epi-inosityl-ammonium chloride

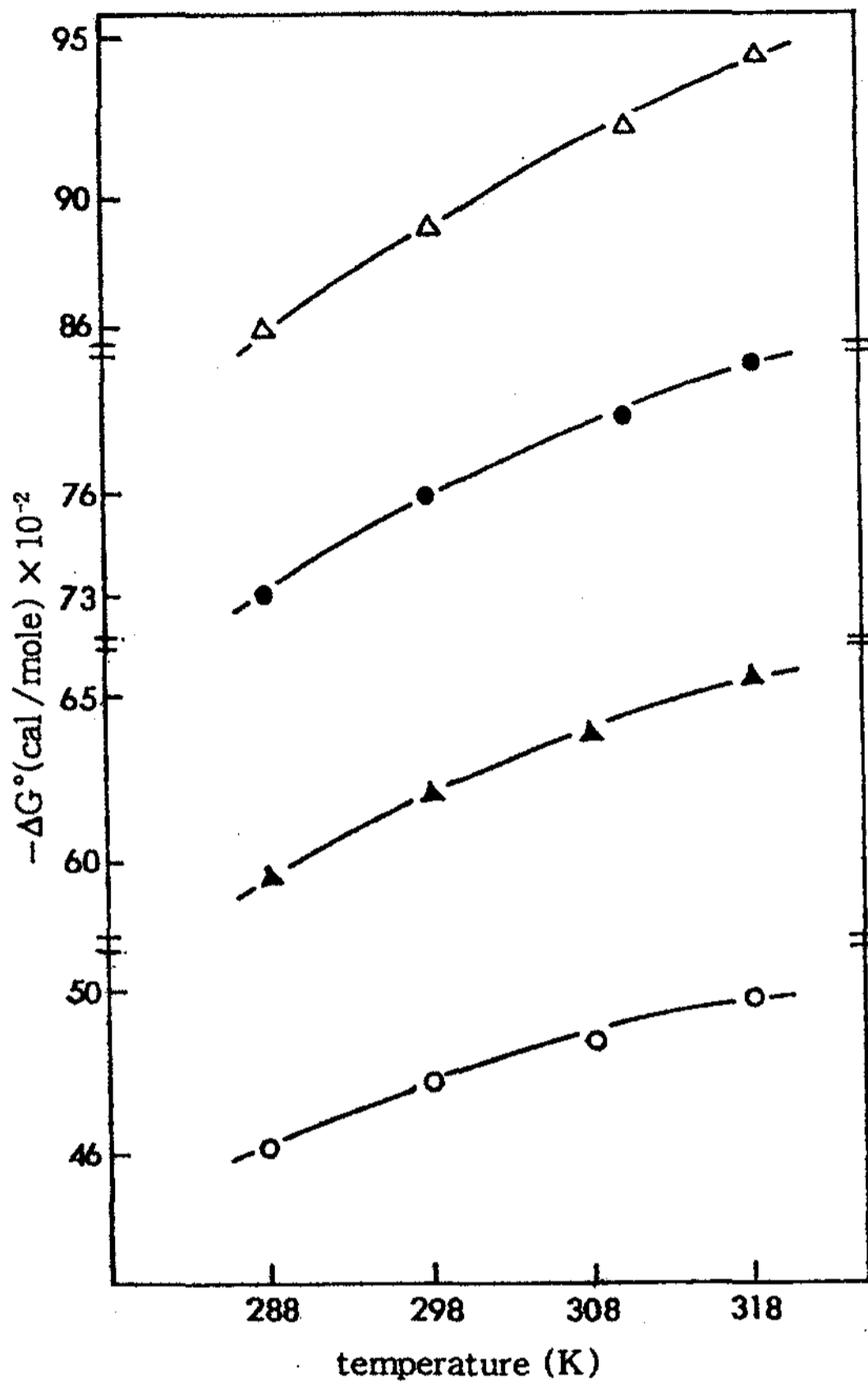


Fig. 6. Standard entropy change variation of dimethyl alkyl-2-deoxy-2-*epi*-inosityl-ammonium chlorides.

- : dimethyl octyl-2-deoxy-2-*epi*-inosityl-ammonium chloride
- ▲ : dimethyl decyl-2-deoxy-2-*epi*-inosityl-ammonium chloride
- : dimethyl dodecyl-2-deoxy-2-*epi*-inosityl-ammonium chloride
- △ : dimethyl tetradecyl-2-deoxy-2-*epi*-inosityl-ammonium chloride

### III. 結 論

長鎖炭素數 8, 10, 12 및 14範圍의 陽이온性 界面活性 아미노糖誘導體 Dimethyl alkyl-2-deoxy-2-*epi*-

inosityl ammonium chloride類를 15~45℃ 溫度範圍에서 表面張力を 測定하여 臨界미셀濃度を 求하였다. 이들 化合物은 25℃ 附近에서 臨界미셀濃도의 最少點이 觀察되고 미셀形成은 25℃以下에서는 吸熱過程이며 entropy directed process로 그리고 25℃以上에서는 發熱過程이며 enthalpy directed process로 進行된다.

### 문 헌

1. G.D.Halsey, Jr., *J. Phys. Chem.*, **57**, 87(1953)
2. J.W.McBain, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 99(1913)
3. G.S.Hartley, *Kolloid-Z.*, **88**, 33(1939)
4. P.Debye, *Am. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 575(1949)
5. 孫周煥, 李昌燮, 韓國油化學會誌, **4**, 53(1987)
6. M.J. Schick, *Surgactant Science Series*, 12 (Jangermann ed.), Cationic Surgactants, Marcel Dekker Inc, New York, U.S.A., 1970
7. K.Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1439(1956), H. W. Hoyer, *ibid*, 1283(1957), **61**, G. C. Benson, *ibid*, **61**, 593(1957), E.Matijevic and B.A.Petricha, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 587(1959), P. White and G. C. Brown, *ibid*, **55**, 1025(1959), Shinoda and E.Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 577(1962), J. M. Corkill, J. F. Goodman and P. Harrold, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 202(1964), P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4038(1965), C. Poll and H. A. Scheraga, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **21**, 273(1966), L. Ben-Zamin, *ibid*, **22**, 386(1966)
8. D.C.Pollard and H.A.Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2431(1965)
9. D.C.Robins and I.L.Thomas, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **26**, 407(1968)
10. E.D.Goddard, C.A.J.Hoeve and G.C.Benson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 593(1957)
11. G.Stainsby and A.E.Alexander, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 587(1950)