

음이온성-비이온성 혼합계면활성제와 요오드간의 상호작용에 미치는 Ca^{2+} 의 영향

權五潤* · 金靖城† · 白禹鉉†

†경상대학교 자연과학대학 화학과

*†대구대학교 사범대학 화학교육과

(1993. 6. 28 접수)

The Effect of Ca^{2+} on the Interaction of Anionic-Nonionic Surfactant Mixture with Iodine

Oh-Yun Kwon*, Jung-Sung Kim†, and U-Hyon Paek†

†Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

*†Department of Chemical Education, Taegu University Gyeongbook 713-713, Korea

(Received June 28, 1993)

요 약. SDS(sodium dodecyl sulfate) 존재하에서 NP-40EO[nonylphenol-(ethylene oxide)₄₀]와 요오드와의 상호작용에 따른 Ca^{2+} 의 영향을 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 수용액 중에서 조사하였다. SDS 부재시보다 상호작용 피크의 흡광도는 줄어들었으며, CMC 이상에서 Ca^{2+} 첨가에 따른 상호작용 피크의 강도는 크게 증가하였다. 상호작용 피크의 감소는 SDS 삽입에 따른 혼합미셀 단위 표면적당 요오드와 상호작용할 수 있는 EO 수의 감소에 기인하며, 상호작용 피크 강도의 증가는 Ca^{2+} 존재하에서 미셀 구조가 더욱 조밀해지는데 따른 전자주게-받게 결합 증가로 볼 수 있다. 이러한 현상들은 수용액 중에서 상대적으로 자유로운 배향을 갖는 선형 EO 사슬이 유사 크라운 에테르 구조를 형성하여 Ca^{2+} 이온과 착물을 형성할 수 있는 가능성을 보여준다.

ABSTRACT. In the presence of SDS(sodium dodecyl sulfate), effect of Ca^{2+} on the interaction of NP-40EO[nonylphenol-(ethylene oxide)₄₀] with iodine in aqueous solution were investigated by UV-visible spectrophotometer. In the presence of SDS, the intensity of interaction peaks were decreased and markedly increased by the addition of Ca^{2+} . Decrease of interaction peaks is caused by decrease of EO number to be interact with iodine per unit surface area of mixed micelle to the insertion of SDS and increase is attributed to the compactness of micelle in the presence of Ca^{2+} . These phenomena may be explained by the fact that the linear EO (ethylene oxide) chains, to be free in aqueous solution, could form a pseudo-crown ether structures of forming with Ca^{2+} ion.

서 론

혼합 계면활성제계는 순수한 단일성분계와는 달리 계면장력, 용해능력과 같은 물리화학적 성질에서 큰 변화를 나타내며 특히 상용화되는 비이온성 계면활성제는 다양한 길이의 EO(ethylene oxide) 사슬 분포를 갖기 때문에 이러한 혼합 비이온성 계면활성제계에 대한 연구를 시작으로 이온성-비이온성, 이온성-이온성 혼합 계면활성제계에 대한 다수의 연구

가 수행되었다. Clint²는 비이온성 계면활성제들간의 혼합미셀 형성에 대한 미셀 조성과 단량체 농도를 분석하여 미셀내에서 이상적 혼합을 제시한 바 있다. Meguro 등³은 일정량의 SDS 존재하에서 비이온성 계면활성제의 EO 사슬 길이에 따른 계면장력 측정 자료를 분석하여 음이온성-비이온성 계면활성제간의 상호작용과 비이온성 계면활성제 분자가 보다 많은 분율을 갖는 비이상적 혼합미셀 형성에 대해 언급한

바 있다. 혼합미셀 형성에 미치는 무기염의 영향은 합성세제 제조시 빌더와 관련된 중요한 정보를 제공해 주기 때문에 대단히 흥미롭다.

특히 M. F. Cox 등⁴은 합성세제 세척활성 성분을 음이온성 대신 비이온성으로 일부 대체할 경우 경수의 영향을 줄일 수 있다는 연구 결과는 혼합미셀 형성에 따른 무기염의 영향을 규명해 볼 당위성을 제공해 준다. 우리는 선행 연구⁵⁻⁷에서 비이온성 계면활성제 미셀 형성에 미치는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온의 영향을 iodine solubilization method에 입각하여 규명한 결과 EO 사슬과 이들 이온과의 착물형성에 의한 은폐현상으로 설명하여 좋은 일치를 보인 바 있다.

우리의 선행연구⁵⁻⁷ 결과를 토대로 할 때 NP-40 EO[nonylphenol-(ethylene oxide)₄₀]와 SDS와의 혼합미셀 형성시 수용액 중에 노출된 EO 사슬들의 틈새에 SDS 분자가 쉼기 형태로 삽입됨으로써 EO 사슬의 틈새 부피가 확장될 수 있으리라 보았으며, 이러한 효과에 따른 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온의 은폐능력을 규명하는 시도로서 Ca^{2+} 이온에 대한 연구 결과를 보고하고자 한다.

실 험

시 약. 비이온성 계면활성제, NP-40EO[nonyl-

phenol-(ethylene oxide)₄₀과 음이온성 계면활성제, SDS(sodium dodecyl sulfate)는 Aldrich 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 요오드는 Junsei 1급시약을 KI 존재하에서 2차에 걸쳐 승화 정제하였으며, CaCl_2 는 Junsei 특급시약을 그대로 사용하였다. 용매로 사용한 물은 GS 100 system(Toyo, Japan)을 통과시켜 정제하였으며, 전도도가 $1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이하인 값을 나타내었다.

용액의 제조 및 흡광도 측정. 계면활성제 용액은 SDS를 0.5 mM로 일정하게 유지시키면서 NP-40EO를 각각 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} M$ 로 제조하였다. 그리고 혼합계면활성제-염용액은 CaCl_2 를 물에 녹여 제조한 저장용액을 상기 혼합계면활성제 용액에 첨가하여 다양한 농도를 제조한 후 24시간 방치하여 충분한 평형이 되도록 하였다. 요오드 수용액은 정제한 요오드를 녹여서 $3.0 \times 10^{-4} M$ 로 제조하여 1시간 이내에 사용하였다. 흡광도 측정은 Beckmann Model DU-70 Spectrophotometer(U.S.A.)를 이용하여 25°C로 항온을 유지하면서 모든 실험을 행하였다.

결과 및 고찰

음이온성 계면활성제, SDS(sodium dodecyl sulfate) 존재하에서 비이온성 계면활성제와 요오드간의 상호작용 피크는 Ca^{2+} 첨가에 따른 변화를 나타내며,

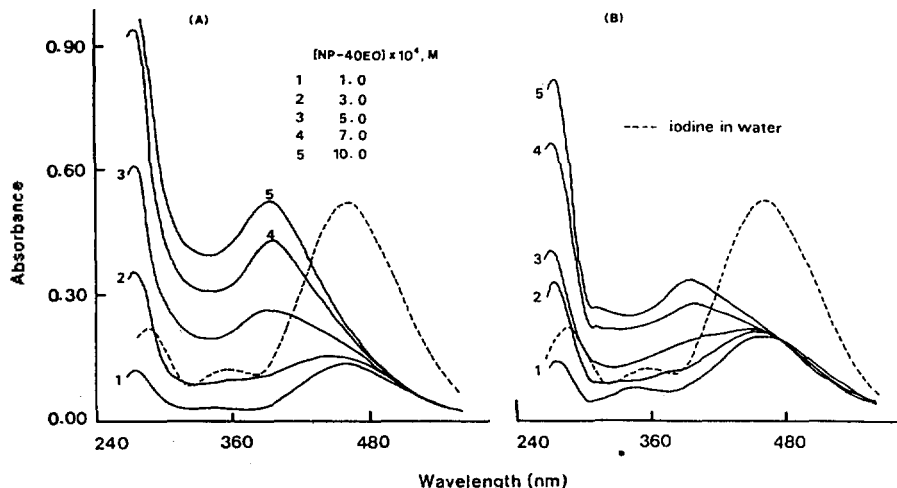


Fig. 1. Absorption spectra of NP-40EO-iodine system in the presence of SDS in water at 25°C. SDS concentration: (A) 0 M, (B) $5.0 \times 10^{-4} M$.

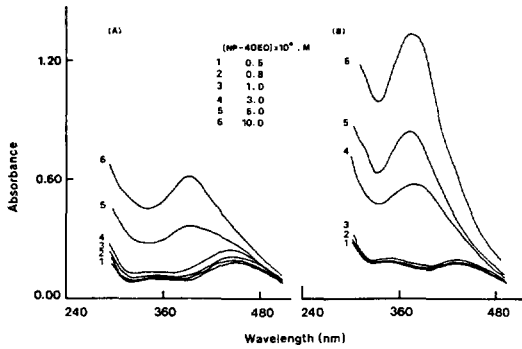


Fig. 2. Absorption spectra of NP-40EO-iodine system (contained 0.5 mM SDS) in the presence of $CaCl_2$ in water at 25°C. $CaCl_2$ concentration: (A) 0.1 M, (B) 0.7 M.

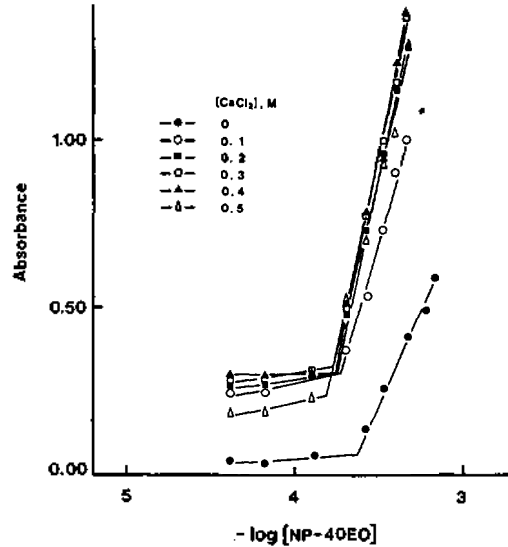


Fig. 4. Change of absorbance at maximum wavelength plotted as a function of NP-40EO concentration in the presence of $CaCl_2$ in water at 25°C.

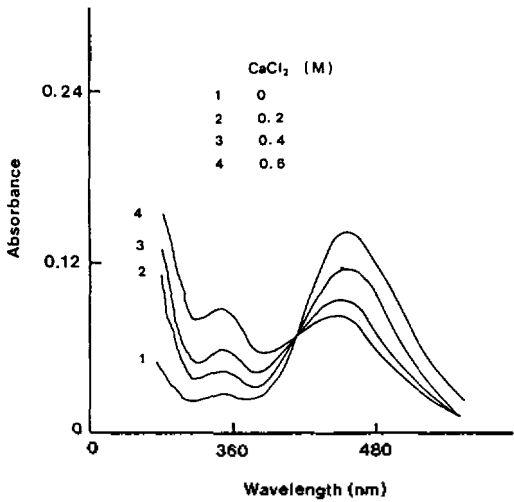


Fig. 3. Change of iodine spectra in the presence of $CaCl_2$ in water at 25°C.

이것은 음이온성-비이온성 혼합미셀 형성과 혼합미셀에 의한 Ca^{2+} 의 은폐에 관한 중요한 정보를 제공해 준다.

Fig. 1은 SDS가 존재할 때와 존재하지 않을 때 NP-40EO와 요오드간의 상호작용 스펙트라를 나타낸 것이다. 상호비교시 상호작용 피크의 변화양상은 동일하지만 피크의 흡광도에서 차이가 남을 볼 수 있다. SDS 존재시에는 부재시보다 흡광도가 상대적으로 낮아지는데, 이것은 혼합미셀 형성시 미셀표면에 노출된 EO(ethylene oxide) 사슬 틈새에 수화반경이 큰 SDS의 극성 머리부분인 $-SO_4^-$ 가 삽입됨

으로 인한 EO 사슬 틈새공간의 확장과 그로 인한 미셀 단위 표면적당 요오드와 상호작용할 수 있는 EO 수의 감소에 기인한다고 볼 수 있다.

Fig. 2는 0.5 mM SDS 존재시 $CaCl_2$ 를 0.1 M 첨가(A)와 0.7 M 첨가(B)시 NP-40EO 농도에 따른 요오드와의 상호작용 스펙트라를 나타낸 것이다. 상대적으로 많은 양의 Ca^{2+} 가 첨가되면 (B 스펙트라) 350 nm 영역에서 I_3^- 피크가 뚜렷해지면서 이를 기점으로 장파장 이동된 피크가 NP-40EO 농도 증가와 더불어 상승하고 있음을 볼 수 있다.

Chang 등⁸⁹의 연구 사례에 비취볼 때 (B) 그림은 NP-40EO와 요오드간의 상호작용이라기보다 I_3^- 와의 상호작용으로 보는 것이 더 타당하다. $CaCl_2$ 수용액 중에서 요오드가 I_3^- 로 변화되는 사례는 보고된 바 없지만 Fig. 3에 이러한 현상이 잘 나타나고 있다.

Fig. 4는 다양한 농도의 Ca^{2+} 존재하에서 요오드와 NP-40EO간 상호작용에 따른 최대 흡수 파장에서 흡광도 변화를 NP-40EO 농도의 함수로서 도시한 것이며, Fig. 5는 0.5 mM SDS의 첨가를 제외하면 Fig. 4와 동일하다. Breaking point로부터 측정된 CMC 값을 Table 1에 나타내었다. SDS 존재시 Ca^{2+} 첨가에 따른 CMC 감소폭이 큰 것은 NP-40EO만으로 된 미셀보다 혼합미셀 형성시 Ca^{2+} 에 더 큰

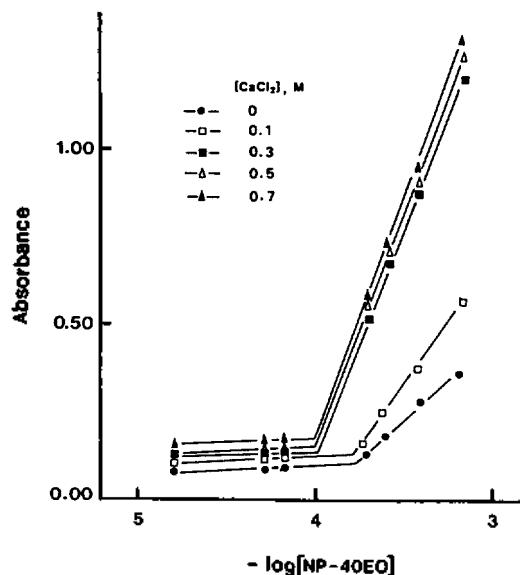


Fig. 5. Change of absorbance at maximum wavelength plotted as a function of NP-40EO concentration (contained 0.5 mM SDS) in the presence of CaCl_2 in water at 25°C.

Table 1. CMC of NP-40EO in the presence and absence of SDS by iodine solubilization method by the addition of CaCl_2 in water at 25°C

Conc. of CaCl_2 (M)	CMC $\times 10^4$ (M)	
	NP-40EO	NP-40EO + 0.5 mM SDS
0	2.45	1.95
0.1	1.91	1.86
0.3	1.76	1.12
0.5	1.58	1.07
0.7		1.03

영향을 받을 수 있음을 보여준다. 또한 SDS 존재시 CMC가 전반적으로 낮아지는 것은 혼합미셀 형성시 CMC가 낮아진다는 연구결과^{2,10}와 잘 일치한다.

Fig. 6과 7은 NP-40EO 농도를 CMC 이하와 이상의 특정농도로 고정시켰을 때, SDS 존재시와 부재시 요오드와의 상호작용 피크가 Ca^{2+} 농도에 의존하는 현상을 도시한 그림이다. 각 그림에서 (A) 스펙트라는 Fig. 1의 (A)에서 새로운 피크가 생성되기 직전인 $3.0 \times 10^{-4} M$ 과 $5.0 \times 10^{-4} M$ 에 대한 것이며, (B)는 새로운 피크가 생성된 $7.0 \times 10^{-4} M$ 에서 측정된 것으로서 각기 미셀형성 전후에 있어서 Ca^{2+}

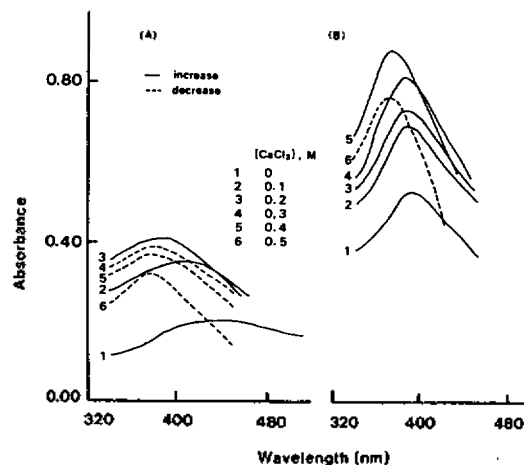


Fig. 6. Change of NP-40EO-iodine spectra by the addition of CaCl_2 in water at 25°C. NP-40EO concentration: (A) $3.0 \times 10^{-4} M$, (B) $7.0 \times 10^{-4} M$.

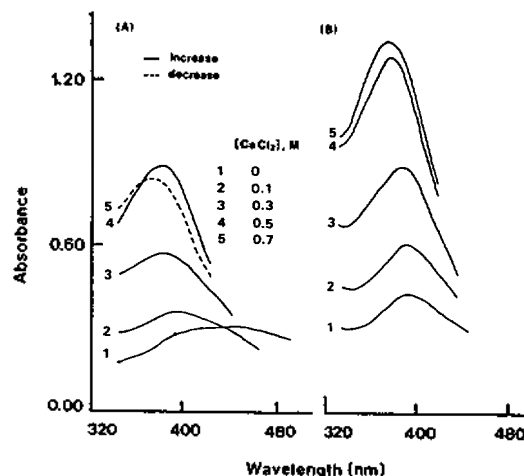


Fig. 7. Change of NP-40EO-iodine spectra by the addition of CaCl_2 in mixed surfactant system (contained 0.5 mM SDS) in water at 25°C. NP-40EO concentration: (A) $5.0 \times 10^{-4} M$, (B) $7.0 \times 10^{-4} M$.

의 영향을 보고자 한 것이다. 각각의 (A) 그림에서 Ca^{2+} 가 첨가되지 않은 흡수곡선 1은 요오드 피크가 NP-40EO 미셀과의 상호작용에 따른 새로운 피크로 발전해 가는 중간단계에 있음을 보아 미셀형성이 초기단계에 있음을 암시한다. 반면 Ca^{2+} 가 0.1 M 첨가되면, 390 nm 영역에서 나타나는 NP-40EO 미셀-요오드 상호작용 피크와 동일해 짐을 볼 때 Ca^{2+} 첨가에 따라 미셀형성이 촉진될 수 있음을 보여준다.

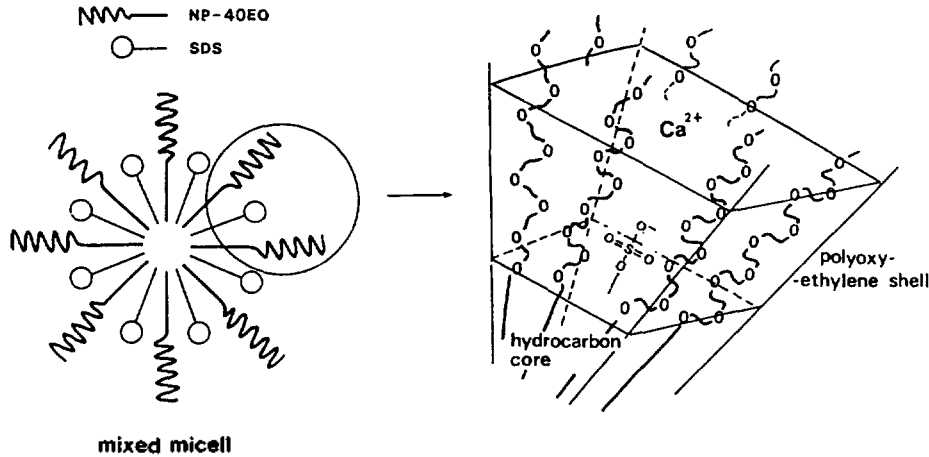


Fig. 8. Sequestration model of Ca^{2+} by the mixed micelle of anionic-nonionic surfactant.

Ca^{2+} 첨가량이 증가하면 (A)와 (B) 그림에서 공히 상호작용 피크의 강도가 증가하는 것(실선)은 요오드와 NP-40EO간의 전자주개-받개 결합이 증가된 결과로 볼 수 있다. 이러한 요인은 회합체수의 증가에 따른 미셀크기의 증가보다는 미셀구조가 느슨한 형태에서 수축되어 조밀해짐으로 인한 미셀 단위 표면적당 요오드와 상호작용할 수 있는 EO unit 수가 증가한 것으로 보는 것이 더 타당하다.

Myers¹¹과 Deguchi 등¹²은 크라운에테르류가 양이온과 host-guest형 착물을 형성할 수 있듯이, 비이온성 계면활성제의 미셀표면에 노출된 EO 사슬 틈새가 유사크라운에테르 구조를 형성하여 양이온과 착물을 형성할 수 있으리라 보았다. 따라서 NP-40EO 표면에 노출된 EO 사슬 틈새에 의한 Ca^{2+} 의 착물 형성에 따른 은폐는 미셀을 조여들게 하는 효과를 나타낸다고 볼 수 있다. 그러나 NP-40EO 미셀에 의한 Ca^{2+} 의 은폐능력에는 한계가 있으므로 일정농도 이상 첨가된 Ca^{2+} 는 용액 중에 유리되고 Fig. 3에서 본 바와 같이 유리된 Ca^{2+} 농도가 증가하면 요오드를 I_3^- 로 분해시키는 원인이 될 수 있다. 점선으로 나타낸 하강곡선은 Chang 등^{8,9}의 연구 결과를 고려할 때, NP-40EO와 유리 Ca^{2+} 증가로 인하여 생성된 I_3^- 간의 상호작용 피크로 볼 수 있다. Fig. 7에서 하강곡선이 나타나지 않는 것은 수용액 중 유리된 Ca^{2+} 가 현저히 줄어들음을 의미하며 SDS 존재하에서 Ca^{2+} 의 은폐용량이 증가할 수 있음을 암시해 준다. Fig. 8은 이온성-비이온성 혼합미셀에

의한 Ca^{2+} 의 은폐에 대해 가상적인 모델을 나타낸 것으로 상기의 현상을 잘 설명해 준다.

Ca^{2+} 와 불용성 화합물을 형성하는 $-SO_4^-$ 는 EO 사슬 틈새 깊숙히 삽입되어 있으며 이로 인하여 EO 사슬 틈새 부피가 상대적으로 늘어남을 볼 수 있다. Ca^{2+} 는 확장된 EO 사슬 틈새를 통하여 $-SO_4^-$ 와 결합하기 위하여 혼합미셀 내부 깊숙히 침투할 수 있지만, 그 수효는 제한적인 것이다. 그 대부분은 EO 사슬에 의해 불잡힐 것이며, NP-40EO 단일성분으로 된 미셀에서 보다 더욱 효과적일 것이다. 즉 상대적으로 조밀한 EO 사슬틈새에 Ca^{2+} 가 은폐되는 것보다 $-SO_4^-$ 에 의해 확장된 EO 사슬 틈새로 은폐될 수 있는 확률이 훨씬 높다고 볼 수 있다. 즉 혼합미셀에 의한 Ca^{2+} 의 은폐용량 증가 현상은 합성세제 제조시 빌더 효과와 관련지워 볼 때 대단히 흥미롭다.

SDS만 존재시엔 소량의 Ca^{2+} 를 첨가하여도 침전이 생성되지만, CMC 이상 농도의 비이온성 계면활성제가 첨가되면 상당량의 Ca^{2+} 를 가하여도 침전이 생성되지 않는다. 상기의 실험 조건 즉 0.5 mM SDS와 $7.0 \times 10^{-4} M$ NP-40EO 혼합계면활성제에서는 Ca^{2+} 가 거의 0.6 M 첨가되어도 육안으로 침전유무를 확인할 수 없었다. Ca^{2+} 가 상대적으로 저농도일 때는 혼합미셀 깊숙히 존재하는 $-SO_4^-$ 와 결합전에 EO 사슬에 의해 미셀표면 부근에서 모두 불잡히지만, 고농도일 때는 그 일부가 미셀 내부까지 도달하여 $-SO_4^-$ 와 결합할 수 있을 것이며, 마치 SDS- Ca^{2+} 불용성 화합물이 NP-40EO 미셀내부에

용해된 것과 같은 형태를 나타내게 되어 육안으로 식별은 되지 않지만 탁도가 전반적으로 증가될 것으로 예상할 수 있다. Fig. 7에서 Ca^{2+} 첨가량이 0.3 M 이상일 때 SDS 부재시 측정된 Fig. 6보다 흡광도 증가폭이 커지는 것은 이러한 현상을 다소 반영한다고 볼 수 있다.

Cox 등⁴이 합성세제의 세척활성 성분을 음이온성 대신 비이온성 계면활성제로 일부 대체할 경우 경수에 구애됨이 없이 세척이 잘 되므로 빌더의 양을 줄일 수 있다는 연구 결과에 비추어 볼 때 상기의 실험 결과와 전고^{5~7}에서 일관되게 적용된 비이온성 계면활성제의 미셀표면에 노출된 EO 사슬 틈새에 의한 Ca^{2+} 의 은폐 메커니즘은 그 타당성이 입증된다고 볼 수 있다.

인 용 문 헌

1. K. Meguro, M. Ueno, and K. Esumi, "Nonionic Surfactant", Surfactant Science Ser, Vol. 23, p. 157, M. J. Schick, Ed., Marcel Dekker, New York, U.S.A., 1987.
2. J. Clint, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71, 1327 (1975).
3. Y. Takasawa, M. Ueno, and K. Meguro, *J. Colloid Interface Sci.*, 78, 207 (1980).
4. M. F. Cox, N. F. Borys, and T. P. Matson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62, 1139 (1985).
5. O. Y. Kwon and U. H. Paek, *J. Korean Chem. Soc.*, 36, 621 (1992).
6. J. S. Park, O. Y. Kwon, and U. H. Paek, *J. Korean Chem. Soc.*, 37, 36 (1993).
7. O. Y. Kwon, J. S. Kim, and U. H. Paek, *J. Korean Chem. Soc.*, submitted to publication (1993).
8. J. H. Chang, M. Ohno, K. Esumi, and K. Meguro, *J. Colloid and Surface*, 40, 219 (1989).
9. J. H. Chang, M. Ohno, K. Esumi, and K. Meguro, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, 1664 (1988).
10. M. J. Schick and D. J. Manning, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43, 133 (1966).
11. D. Myers, "Surfactant Science and Technology", p. 124, VCH Publishers, Inc., New York, U.S.A., 1988.
12. K. Deguchi and K. Meguro, *J. Colloid Interface Sci.*, 50, 223 (1975).