

비이온성 계면활성제의 미셀 형성에 미치는 Mg^{2+} 의 영향

權五潤 · 金靖城* · 白禹鉉†

경상대학교 자연과학대학 화학과

†대구대학교 사범대학 화학교육과

(1993. 6. 21 접수)

The Effects of Mg^{2+} on the Micelle Formation of Nonionic Surfactants

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 21, 1993)

요 약. Mg^{2+} 존재하에서 비이온성 계면활성제 nonylphenol-(ethylene oxide)_n[NP-*n*EO; *n* = 12, 40, 100]와 요오드간의 상호작용을 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 수용액 중에서 조사하였다. CMC(Critical micelle concentration)는 Mg^{2+} 농도 증가에 따라 감소하였으며, 그 감소폭은 EO(ethylene oxide) 수에 크게 의존하였다. CMC 이상에서 Mg^{2+} 첨가에 따른 상호작용 피크의 강도는 증가하다가 감소하는 변곡점을 보였다. 상호작용 피크의 강도 증가는 Mg^{2+} 존재하에서 미셀구조가 더욱 조밀해지는데 따른 요오드와의 전자주게-받게 결합증가로 볼 수 있다. 이러한 현상들은 비이온성 계면활성제 미셀표면에 노출된 EO 사슬이 유사크라운에테르 구조를 형성하여 Mg^{2+} 의 착물을 형성할 수 있는 가능성을 보여준다.

ABSTRACT. In the presence of Mg^{2+} , the interaction of nonionic surfactants, nonylphenol-(ethylene oxide)_n[NP-*n*EO; *n* = 12, 40, 100] with iodine in aqueous solution were investigated by UV-visible spectrophotometer. CMC (critical micelle concentration) was decreased with increasing Mg^{2+} concentration, and those effects depend upon EO (ethylene oxide) numbers. Above CMC, the intensity of interaction peaks by the addition of Mg^{2+} increased and then decreased. The increase in the intensity of the interaction peaks were attributed to the compactness of micelle in the presence of Mg^{2+} . These phenomena may be explained by the fact that the linear ethylene oxide chains, to be free configuration in aqueous solution, could form a pseudo-crown ether structures capable of forming complex with Mg^{2+} .

서 론

Ross 등¹과 Becker²는 비이온성 계면활성제의 EO 사슬 중 산소원자가 요오드와 상호작용함에 따른 분광학적 성질변화로부터 CMC(critical micelle concentration)를 결정하는 새로운 방법을 제시한 바 있다. 최근 Chang 등^{3,4}은 KI의 요오드 수용액 중에서 I_3^- 와 음이온성, 비이온성 계면활성제 및 polyoxyethylene glycol과의 상호작용에 따른 분광학적 성질을 조사하였다.

Deguchi 등⁵은 $C_{12}E_7$ (heptaethyleneglycolether)와

TCNQ(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)간의 상호작용에 미치는 무기염과 Urea의 영향을 규명함에 있어서 Li^+ 의 ether linkage와의 착물형성에 관해 언급한 바 있다. 최근 Myers⁶는 비이온성 계면활성제 미셀표면에 노출된 EO(ethylene oxide) 사슬이 수용액 중에서 자유로운 배향을 갖기 때문에 크라운에테르류와는 달리 크기가 유동적인 유사크라운에테르 구조를 가질 수 있음을 지적한 바 있다. 합성세제 제조시 금속붕쇄제로 다량 첨가되는 빌더의 문제점을 상기할 때 상기의 가정은 대단히 흥미롭다.

Myers⁶의 유사크라운에테르 구조는 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 와 같은 수화반경이 큰 이온도 충분히 착물형성에 의해 은폐할 수 있으리라 예상할 수 있다. 이러한 관점에 입각하여 우리는 전고^{7,8}에서 nonylphenol-(ethylene oxide)_n[NP-*n*EO; *n*=12, 40, 100]계와 요오드와의 상호작용에 따른 흡수피크가 Ca^{2+} 존재하에서 변화되는 양상을 Myers⁶ 가정에 입각하여 고찰한 결과 좋은 일치를 보인 바 있다. Mg^{2+} 와 같이 수화반경이 큰 이온은 Ca^{2+} 와 달리 Zeolite A에 의해서도 제거되지 않는 난점이 있다. 따라서 Myers⁶의 유사크라운에테르 구조가 Mg^{2+} 에 미치는 영향을 규명하는 것은 매우 요긴하리라 본다.

본 연구에서는 전고^{7,8}의 결과를 토대로 하여 비이온성 계면활성제의 미셀표면에 노출된 EO 사슬의 틈새가 수화반경이 큰 Mg^{2+} 의 은폐여부와 은폐량에 큰 영향을 주리라 생각되어 EO unit 수 증가에 따른 틈새 부피변화와 그에 수반되는 Mg^{2+} 의 상대적인 은폐 함량변화를 고찰해 보고자 한다.

실 험

시 약. 비이온성 계면활성제, NP-*n*EO[nonylphenol-(ethylene oxide)_n, *n*=12, 40, 100]은 Aldrich 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 요오드는 Junsei 1급시약을 K1 존재하에서 2차에 걸쳐 승화정제하였으며, MgCl_2 는 Junsei 특급시약을 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 NP-*n*EO를 물에 녹여 $1.0 \times 10^{-2} M$ 의 저장용액으로 만든 후 25 ml 용량플라스크에서 희석하여 각각 $5 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4} M$ 로 제조하였다. 그리고 계면활성제-염용액은 MgCl_2 를 물에 녹여 1 M의 저장용액을 만든 후 상기 농도조건에 맞추어 놓은 계면활성제 용액에 각각 첨가하여 0.01~0.05 M이 되게 하였으며, 충분한 평형이 이루어지도록 24시간 동안 보관 후 사용하였다. 요오드 수용액은 정제한 요오드를 물에 녹여서 $3.0 \times 10^{-4} M$ 로 제조하여 1시간 이내에 사용하였다. 흡광도 측정은 Beckman model DU-70 spectrophotometer(U.S.A)를 이용하였으며, 25°C로

항온을 유지하면서 계면활성제-염용액 농도별로 각각 1 cm 수정셀에 2 ml씩 취하고 $3.0 \times 10^{-4} M$ 요오드 용액 1 ml를 첨가하여 균일하게 혼합한 후 흡수곡선을 얻었다.

결과 및 고찰

비이온성 계면활성제, NP-*n*EO(*n*=12, 40, 100)은 수용액 중에서 요오드와 상호작용에 기인한 새로운 피크를 생성한다. Kwon 등^{7,8}은 이러한 피크가 Ca^{2+} 존재하에서 변화되는 양상을 분석함으로써 NP-*n*EO 미셀생성 특성과 Ca^{2+} 의 EO 사슬과의 상호작용에 관하여 고찰한 바 있다. Mg^{2+} 가 존재하지 않을 때 NP-12EO, NP-40EO 그리고 NP-100EO의 농도변화에 따른 $3.0 \times 10^{-4} M$ 요오드와의 상호작용 피크의 변화양상은 상호간에 유사하게 나타나며, Fig. 1은 NP-12EO에 대한 것으로 25°C 수용액에서 측정된 것을 대표적으로 나타내었다.

450 nm에서 나타나는 요오드의 흡수피크가 $1.0 \times 10^{-4} M$ 까지는 변화를 보이지 않지만 $3.0 \times 10^{-4} M$ 이 되면 390 nm 영역으로 이동될 뿐만 아니라 흡광도의 큰 증가를 보여준다. 이러한 현상은 NP-*n*EO가 저농도에서는 용매표면 혹은 용기의 벽에 흡착되거나 용매내부에 단량체 형태로 소량 분산되다가 특정농도 이상이 되면 회합체를 형성하여 용매 중에 다량

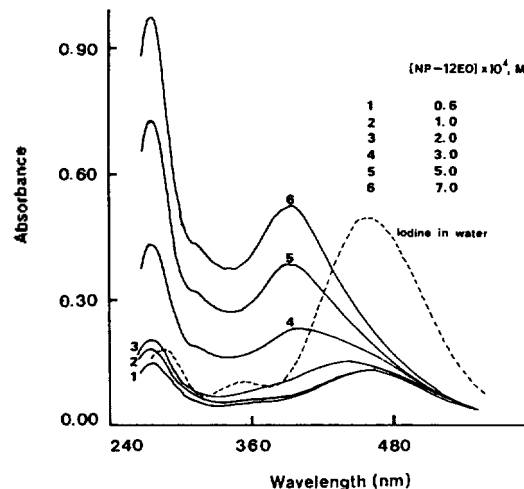


Fig. 1. Absorption spectra of NP-12EO- $3.0 \times 10^{-4} M$ iodine system in water at 25°C.

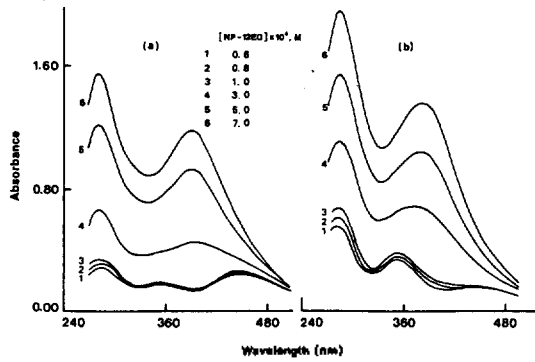


Fig. 2. Absorption spectra of NP-12EO- $3.0 \times 10^{-4} M$ iodine system in the presence of $MgCl_2$ in water at $25^\circ C$. $MgCl_2$ concentration; (a) $0.01 M$, (b) $0.04 M$.

확산될 수 있음을 암시한다. EO 사슬을 구성하는 산소원자가 전자받개인 요오드와 상호작용할 수 있는 전자주개임을 상기할 때, 회합체 즉 미셀형성에 따른 전자주개-받개 점침중가가 흡광도의 큰 증가를 초래한다고 볼 수 있다. Fig. 2는 Mg^{2+} 존재시 NP- n EO 농도변화에 따른 요오드와의 상호작용을 $25^\circ C$ 수용액 중에서 측정된 것으로서 NP-12EO에 대한 것을 대표적으로 나타내었다.

(a)와 (b)는 각각 Mg^{2+} 농도가 $0.01 M$ 과 $0.04 M$ 인 조건에서 측정된 것으로 Mg^{2+} 농도가 저농도인 (a)에서는 새로운 피크의 생성이 요오드 피크를 기점으로한 단파장 이동을 보여 Mg^{2+} 가 존재하지 않을 때의 흡수곡선(Fig. 1)과 유사하지만 상대적으로 고농도조건인 (b)에서는 $350 nm$ 에서 I_3^- 피크가 뚜렷해지면서 이를 기점으로 장파장 이동을 보여주며 $375 nm$ 부근에서 나타남을 볼 수 있다. 이것은 Mg^{2+} 존재하에서 요오드가 I_3^- 로 분해될 수 있음을 보여 준다. Fig. 3은 $3.0 \times 10^{-4} M$ 요오드 용액에 여러 농도의 Mg^{2+} 첨가에 따른 흡수곡선의 변화를 나타낸 그림으로서 $25^\circ C$ 수용액 중에서 측정된 것이다. 요오드는 순수 중에서 소량의 I_3^- 로 해리되며, Mg^{2+} 가 첨가되지 않은 1번 곡선의 $350 nm$ 부근에 나타나는 작은 피크는 I_3^- 에 대한 것으로서, $450 nm$ 영역에서 나타나는 요오드 피크에 비해서 무시할 만큼 작다. 그러나 Mg^{2+} 첨가량이 증가하면 요오드 피크가 I_3^- 피크로 변화되는 현상이 뚜렷이 나타나고 있다.

Ca^{2+} 존재하에서도 이러한 현상이 나타남을 전고^{7,8}에서도 이미 지적한 바 있지만 차후에 규명해 볼

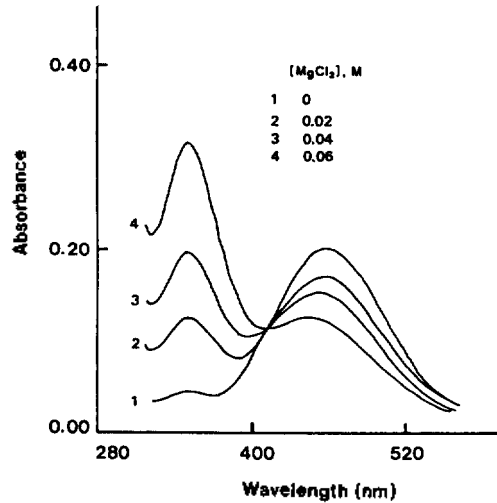


Fig. 3. Change of iodine spectra in the presence of $MgCl_2$ in water at $25^\circ C$.

가치가 있으리라 본다. Chang 등³⁴은 KI 수용액 중에서 요오드와 비이온성 계면활성제간의 상호작용에 대한 연구에서 I_3^- 과 EO 사슬간의 상호작용 피크를 $370 nm$ 영역에서 관찰한 바 있으며, 그러한 방법으로 측정된 CMC가 계면장력 측정치와 잘 일치함을 보였다. 이러한 사실로 볼 때 Fig. 2의 (b) 그림은 NP-12EO와 요오드의 상호작용에 기인한 것이라기 보다 I_3^- 와의 상호작용으로 보는 것이 타당하며, 결국 요오드가 수용액 중에서 가수분해되어 I_3^- 으로 존재할지라도 회합체 형성에 관한 정보를 얻는데에는 전혀 문제가 되지 않는다고 볼 수 있다.

Fig. 4는 다양한 농도의 Mg^{2+} 존재하에서 요오드와 NP- n EO간 상호작용에 따른 최대 흡수파장에서 흡광도 변화를 NP- n EO 농도의 함수로서 도시한 그림으로서 NP-12EO에 대한 것을 대표적으로 나타내었다. Breaking point를 기점으로 하여 흡광도의 변화폭이 크게 달라지는 현상은 회합체 형성에 의한 요오드와 상호작용할 수 있는 EO 수의 증가로 인한 전자주개-받개 점침중가로 볼 수 있다. Table 1은 다양한 농도의 Mg^{2+} 존재하에서 이러한 breaking point로부터 측정된 CMC값을 종합적으로 나타내었다. Mg^{2+} 가 존재할 때와 존재하지 않을 때의 CMC를 비교해 보면 NP-12EO, NP-40EO, NP-100EO의 순서로 변화폭이 커짐을 볼 수 있다. 이것은 EO unit 수가 많을수록 미셀형성에 따른 Mg^{2+} 의 영향이 커

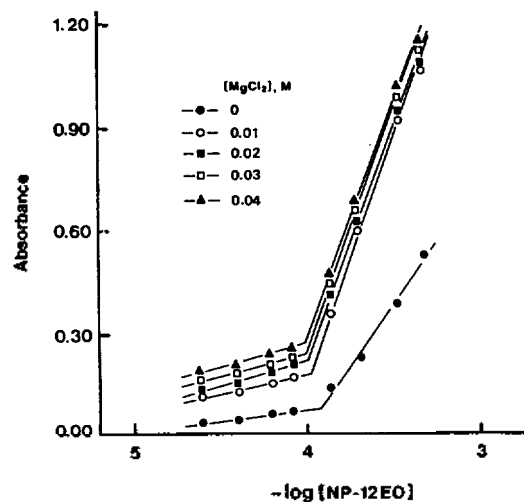


Fig. 4. Change of absorbance at maximum wavelength plotted as a function of NP-12EO concentration in the presence of $MgCl_2$ in water at $25^\circ C$.

Table 1. CMC of the nonionic surfactants by iodine solubilization method in the presence of various concentration of $MgCl_2$ in water at $25^\circ C$

Conc. of $MgCl_2$ (M)	CMC (M) of nonionic surfactants $\times 10^4$		
	NP-12EO	NP-40EO	NP-100EO
0.00	1.15	2.40	3.09
0.01	1.05	1.78	2.00
0.02	1.02	1.70	1.95
0.03	0.98	1.58	1.86
0.04	0.95	1.48	1.82

짐을 의미하여 EO 사슬과 Mg^{2+} 와의 상호작용 가능성을 시사해 준다. Fig. 5와 6 그리고 7은 NP-*n*EO 농도를 CMC 이하와 이상의 특정농도로 고정시켰을 때, 요오드와의 상호작용 피크가 Mg^{2+} 농도에 의존하는 현상을 도식한 그림이다.

Fig. 5에서 (a)는 Fig. 1에서 새로운 피크가 생성되기 직전인 Fig. 1에서의 흡수곡선 3의 농도조건인 $2.0 \times 10^{-4} M$ 에 대한 것이며, (b)는 새로운 피크가 생성된 흡수곡선 6의 농도조건인 $7.0 \times 10^{-4} M$ 에서 측정된 것이다. Fig. 6과 7의 (a)와 (b) 농도조건도 동일한 방법으로 결정하였다. (a)그림을 보면 Mg^{2+} 가 첨가되지 않은 흡수곡선은 요오드 피크가 NP-*n*EO 미셀과의 상호작용에 따른 새로운 피크로 발

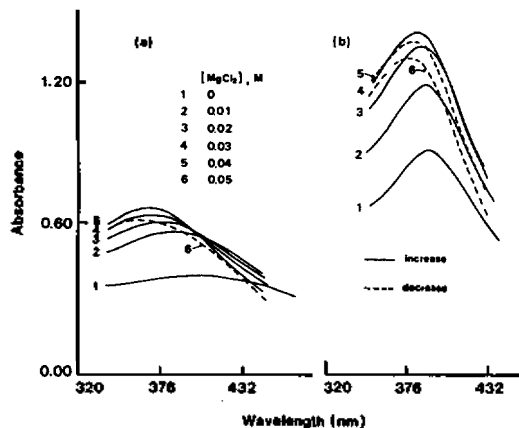


Fig. 5. Change of NP-12EO- $3.0 \times 10^{-4} M$ iodine spectra by the addition of $MgCl_2$ in water at $25^\circ C$. NP-12EO concentration; (a) $2.0 \times 10^{-4} M$, (b) $7.0 \times 10^{-4} M$.

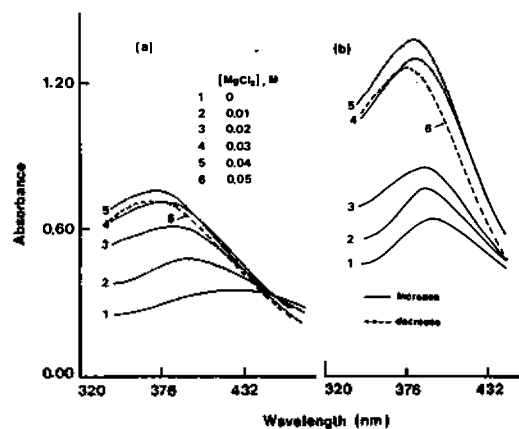


Fig. 6. Change of NP-40EO- $3.0 \times 10^{-4} M$ iodine spectra by the addition of $MgCl_2$ in water at $25^\circ C$. NP-40EO concentration; (a) $5.0 \times 10^{-4} M$, (b) $7.0 \times 10^{-4} M$.

전해기는 중간단계임을 보아 미셀 형성이 초기단계에 있음을 암시한다. 반면 Mg^{2+} 가 0.01 M 첨가되면 290 nm 영역에서 나타나는 NP-*n*EO 미셀과 요오드간의 상호작용 피크와 동일해짐을 볼 때, 염첨가에 의해 미셀 형성이 촉진될 수 있음을 보여준다. 또한 Mg^{2+} 첨가량이 많아지면 (a)와 (b)그림에서 공히 상호작용 피크의 강도가 증가하는 것(실선)은 요오드와 NP-*n*EO간의 전자주개-받개 결합이 증대된 결과로 볼 수 있다. 이러한 원인은 회합재수가 증가하여 미셀크기가 커진 경우보다는 미셀구조가 느슨한 상태에서 수축되어 조밀해짐으로 인한 미셀의

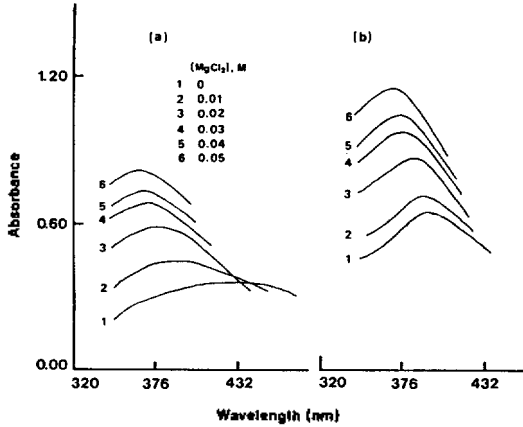


Fig. 7. Change of NP-100EO- 3.0×10^{-4} M iodine spectra by the addition of $MgCl_2$ in water at $25^\circ C$. NP-100EO concentration: (a) 5.0×10^{-4} M, (b) 7.0×10^{-4} M.

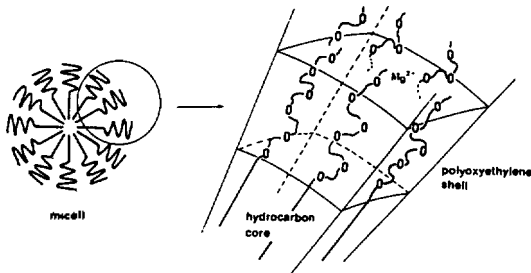


Fig. 8. Sequestration model of Mg^{2+} by the nonionic surfactant micelle.

단위 표면적당 요오드와 상호작용할 수 있는 EO unit 수가 증가한 것으로 보는 것이 더 타당하다. 이러한 해석은 Myers⁶와 Deguchi 등⁵의 관점과도 잘 일치한다. 즉 크라운에테르가 양이온과 host-guest형 착물을 형성할 수 있듯이, NP-*n*EO 미셀 표면에 노출된 EO 사슬이 수용액 중에서 상대적으로 자유로운 배양을 가질 수 있어서 그 틈새들이 Fig. 8에서 보는 바와 같이 유사크라운에테르 구조를 형성하여 수화반경이 큰 Mg^{2+} 와 착물을 형성함으로써 미셀을 조여들게 하는 효과를 나타낸다고 볼 수 있다.

그러나 NP-*n*EO 미셀에 의한 Mg^{2+} 의 은폐 능력에는 한계가 있어서 한계농도 이상 첨가된 Mg^{2+} 의 용액 중에 유리되고, Fig. 3에서 본 바와 같이 유리된 Mg^{2+} 농도가 증가하면 요오드를 I_3^- 로 분해시키는

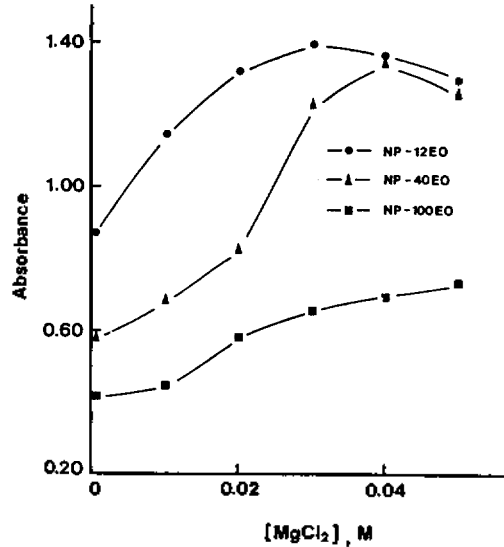


Fig. 9. Relationship between absorbance at maximum wavelength of nonionic surfactant-iodine systems and additive concentration in water at $25^\circ C$.

요인으로 작용될 수 있다. Chang 등³⁴의 연구 결과를 고려할 때 점선으로 나타낸 하강곡선은 이러한 I_3^- 와 NP-*n*EO 미셀의 상호작용으로 인한 피크로 볼 수 있다. Fig. 5와 6 그리고 7을 상호 비교해 보면 EO unit 수가 12, 40, 100으로 증가하면 하강곡선이 나타나는 한계 Mg^{2+} 농도가 상승하는 현상을 보여 주고 있으며, 특히 NP-100EO에 대한 Fig. 7은 Mg^{2+} 의 전실험영역에서 하강곡선이 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이것은 EO unit 수가 급격히 증가함으로 인하여 미셀의 단위 표면적당 착물형성에 의해 은폐될 수 있는 Mg^{2+} 의 함량이 증가하게 되고, 수용액 중에 유리된 Mg^{2+} 의 감소와 그에 수반되는 요오드의 가수분해 억제현상으로 설명될 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 5와 6 그리고 7의 (b) 스펙트라만을 취하여 NP-*n*EO와 요오드간의 상호작용에 따른 최대 흡수파장에서 흡광도를 Mg^{2+} 농도의 함수로서 종합적으로 나타낸 것이다. EO unit 수가 증가하면 하강곡선이 나타나기 시작하는 한계 Mg^{2+} 농도가 증가하는 현상이 잘 나타나고 있으며 미셀과 착물형성에 의해 은폐될 수 있는 Mg^{2+} 의 양이 EO unit 수에 크게 의존하고 있음을 잘 보여준다. 합성세제의 세척활성 성분을 음이온 대신 비이온성 계면활성제로 일부 대체할 경우 경수에 구애됨이 없이 세척이

잘 되므로 빌더의 양을 줄일 수 있다는 Cox 등의 연구결과를 고려할 때, 상기의 실험결과에 대한 해석에서 일관되게 적용된 비이온성 계면활성제의 미셀표면에 노출된 EO 사슬 틈새에 의한 Mg^{2+} 의 은폐 메커니즘은 매우 흥미롭다. 특히 음이온성-비이온성 혼합미셀에 의한 Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 영향에 대한 상기와 같은 관점에서의 규명은 차후에 연구해 볼 가치가 있으리라 본다.

인 용 문 헌

1. S. Ross and J. Oliver, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1671 (1959).
2. P. Becker, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1675 (1959).
3. J. H. Chang, M. Ohno, K. Esumi, and K. Meguro, *J. Colloid and Surface*, **40**, 219 (1989).
4. J. H. Chang, M. Ohno, K. Esumi, and K. Meguro, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1664 (1988).
5. K. Deguchi and K. Meguro, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **50**, 223 (1975).
6. D. Myers, "Surfactant Science and Technology", VCH Publishers, Inc., New York, p. 124, 1988.
7. O. Y. Kwon and U. H. Paek, *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 621 (1992).
8. J. S. Park, O. Y. Kwon, and U. H. Paek, *J. Korean Chem. Soc.*, **37**, 36 (1993).
9. M. F. Cox, N. F. Borys, and T. P. Matson, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **62**, 1139 (1985).