

## N-Dodecanoyl, N-Methyl Glucamine (GL-12)과 음이온 계면활성제 혼합물의 가용화력에 관한 연구

안 호 정\* · 오 성 근 · 최 규 석

한양대학교 공과대학 응용화학공학부, \*LG 생활과학연구소  
(1995년 10월 16일 접수, 1997년 10월 17일 채택)

### Studies on the Solubilizing Capacity of GL-12 and Anionic Surfactant Mixtures

Ho-Jeong Ahn\*, Seong-Geun Oh, and Kyu-Suk Choi

Applied Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea  
\*LG Household & Personal Care R & D Institute, Taejon 305-343, Korea  
(Received October 16, 1995, Accepted October 17, 1997)

**요 약 :** 본 연구에서는 유용성 염료인 sudan III를 이용하여 비이온 계면활성제인 GL-12와 범용 음이온 계면활성제인 linear laurylbenzene sulfonate (LAS) 또는 sodium polyoxyethylene(3) glycol lauryl ether sulfate (SLES) 혼합 용액의 가용화력에 대하여 조사하였다. 두 계면활성제 혼합계 (GL-12/LAS, GL-12/SLES)의 가용화력은 각각 계면활성제 혼합비에 크게 영향을 받았으며 GL-12의 함량이 증가할수록 가용화력도 증가 하였다. 용액의 가용화력에 NaCl이 미치는 영향으로부터 GL-12/LAS계에서는 solubilizate인 sudan III가 가용화 후 미셀내 palisade 층 근처에 위치하고 GL-12/SLES 혼합계에서는 solubilizate가 미셀의 core부근에 위치함을 알 수 있었고 이는 LAS와 SLES의 분자구조 차이에 기인한다.

**Abstract :** The solubilizing capacity of GL-12, LAS, SLES aqueous solutions and that of mixed surfactant systems were studied using sudan III, which is oil-siluble dye. The solubilizing capacity of mixed surfactant systems was greatly influenced by the mixing ratios. Generally, the solubilizing capacity increased as the composition of GL-12 in the mixed systems increased. From the effect of NaCl on the solubilizing capacity, it was found that the solubilizate is located near the palisade layer in the GL-12/LAS system, and the solubilizate is located inside the micellar core in the GL-12/SLES mixed system. These differences in the location of solubilizate inside micelles result from the difference of molecular structure between LAS and SLES.

#### 1. 서 론

가용화란 일반적으로 용매에 녹지 않는 물질들이 계면활성제 분자들의 미셀형성에 의하여 용액내로 녹아 들어가 투명하고 열역학적으로 안정한 상태가 되는 현상을 말한다[1]. 일례로 에틸벤젠은 물에 녹지 않으나 0.3M의 potassium hexadecanoate 100 ml 수용액에 5g이 용해된 투명한 용액을 얻을 수 있다.

이러한 가용화 현상은 세정, 분리공정, 지하로부터 오일의 회수와 미셀촉매 등에서 중요한 역할을 하며 생물체내에서의 가용화 현상은 세포막과 인체에 투여된 의약품들과의 상호작용 메카니즘을 설명하는 데 이용된다[2].

용매에 녹지 않는 물질을 계면활성제 용액에 첨가하면 계면활성제의 임계미셀농도(critical micelle concentration : CMC)에

도달할 때까지는 용해도에 커다란 변화가 없으나 CMC 이상에서는 용해도가 급격히 증가된다. 이는 용매에 녹지 않는 물질이 수용액의 경우 소수성인 미셀 내부로 녹아 들어가기 때문이다.

이때 미셀 내부로 녹아 들어가는 물질을 solubilizate라 하며 가용화된 solubilizate의 micelle내 위치는 그림 1에서와 같이 다음 5곳에 위치 가능하다. (1) 미셀의 표면, (2) 친수성 부분의 head group사이, (3) palisade층 (미셀에서 계면활성제의 친수성 부분과 탄소사슬로 구성된 소수성 부분의 처음 몇 탄소원자층 즉 미셀 core의 외부 공간), (4) 미셀 내부의 palisade 층 내부 공간, (5) 미셀의 내부 core에 solubilizate가 위치하게 된다[3].

그러나 가용화 후 미셀내 solubilizate의 정확한 위치는 계면활성제와 solubilizate의 분자구조, 용액의 온도, 염의 존재유무 등 여러 인자들에 의하여 복합적으로 결정된다. 미셀내부에서

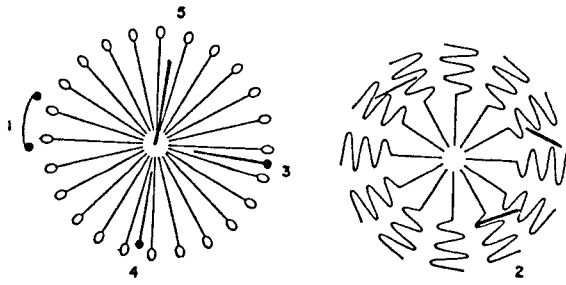


Fig. 1. The possible loci of solubilize in the surfactant micelle after solubilization.

solubilize의 위치는 X-선 회절, 흡수 스펙트럼, NMR, fluorescence depolarization, 전자공명 이용법 등 여러 방법에 의하여 알 수 있으며 이 위치가 solubilize의 가용화량 등에 커다란 영향을 주며 미셀내 계면활성제 분자와 solubilize 사이의 상호작용을 이해하는 데 중요함으로 많이 연구되어 왔다[4].

가용화된 solubilize는 미셀내 한 위치에 영원히 고정되어 있는 것이 아니라 가용화된 위치에 따라 어느 정도 움직일 수 있다. solubilize는 미셀내에서 어느 정도 자유로이 움직일 수 있을 뿐만 아니라 bulk phase와 동적평형상태로 존재하게 된다. Solubilize 분자가 미셀내부로 들어가는 속도와 미셀을 빠져 나오는 속도 측정에 관한 연구에 의하면 SDS내 가용화된 벤젠의 체류시간은  $10^{-4}$ 초 이하인 것으로 알려졌다[5].

또한 solubilize를 가용화 시킨 미셀을 형성하는 계면활성제 분자들도 bulk상의 계면활성제 분자들과 상호이동 운동을 하며 동적인 평형상태를 이룬다. 미셀내에 solubilize가 존재하게 되면 일종의 응집제 같은 역할을 하여 용액내 미셀의 안정도를 증가시킨다[6].

계면활성제 용액내로 가용화될 수 있는 solubilize의 양은 계면활성제의 분자구조, solubilize의 분자 구조, 염의 존재 유무, 용액의 온도와 pH 등에 영향을 받게된다. 일반적으로 친수성 부분이 같은 동족계통 계면활성제의 탄소길이가 증가할수록 가용화 되는 양은 증가한다. 비이온 계면활성제는 소수성 부분의 길이가 같은 경우 이온성 계면활성제보다 CMC가 낮으므로 가용화력이 이온성 계면활성제보다 우수하다.

Solubilize 분자구조에 따른 영향은 분자크기가 클수록, 불포화도가 높을 수록 가용화되는 양은 감소하며 계면활성제 용액내로 전해질을 첨가하면 미셀의 구조가 변하게 되어 가용화 현상에도 영향을 미친다. 이온성 계면활성제용액에 염을 첨가하면 계면활성제 head group사이의 정전기적 반발력을 감소시켜 CMC는 감소되고, aggregation number가 증가되어 미셀의 크기가 증가되므로 가용화력은 증가된다[7].

본 연구에서는 최근에 생분해도와 인체안전성이 우수한 것으로 보고된 glucamide중 탄소수가 12인 비이온성 계면활성제 n-dodecanoyl, n-methyl glucamine(GL-12)이 세제 등에 많이 쓰이는 음이온성 계면활성제인 linear laurylbenzene sulfonate (LAS) 또는 sodium polyoxyethylene(3) glycol lauryl ether sulfate (SLES)와 혼합하여 혼합비 별로 용액의 가용화력을 측정하였다. 또한 이들 혼합계의 가용화력에 염(NaCl)이 미치는 영향에 대하여도 연구하였다.

## 2. 실험

문헌에 보고된 방법에 의하여 GL-12를 합성한 후 아세톤으로 2회 재결정하여 미반응물들을 제거하고 TLC를 통하여 순도를 확인하였다[8]. GL-12/LAS와 GL-12/SLES의 혼합계에서 GL-12의 몰 분율이 1.0, 0.8, 0.5, 0.2, 0.0이 되도록 하였고 전체 계면활성제의 농도는 5, 10, 15 mM로 고정하였다. 각각의 혼합 용액 10ml에 유용성 염료인 sudan III를 0.5g 첨가한 후 vortex mixer로 잘 교반 하였다. 염료를 첨가한 후 평형상태에 도달할 수 있도록 24시간 방치 후 가용화되지 않은 cluster를 제거하기 위하여  $0.45 \mu\text{m}$ 의 여과지로 여과한 후 sudan III의 UV 흡수능이 최대인 507 nm의 빛과장에서 UV/VIS spectrometer (Model Lambda 16, Perkin Elmer사)를 이용하여 용액의 흡수능을 측정하였다. 이러한 방법에 의하여 가용화된 sudan III의 양을 구할 수 있다.

또한 염의 영향을 조사하기 위하여 NaCl(Junsei Chemical, 99.5%)를 10 mM 첨가한 후 같은 실험을 반복하였다. 모든 실험은 25°C에서 행하였으며 Milli Q unit를 이용하여 제조된 증류수를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

계면활성제 용액에서 일어나는 가용화 현상을 열역학적으로 다루는 모델에는 상분리 이론을 도입하여 미셀 자체를 하나의 독립된 상으로 간주한다. 이런 경우 solubilize의 미셀상과 수용액상 사이의 분배계수 ( $P_m$ )는

$$P_m = \frac{C_3^m}{C_3^a} \quad (1)$$

으로 정의된다. 여기서  $C_3^a$ 는 수용액내에서 가용화되지 않은 free solubilize의 농도,  $C_3^m$ 은 단위 micellar surfactant mole 당 가용화된 solubilize의 몰수이다.

또 다른 이론으로는 Mukerjee 등이 small system 열역학을 이용하여 미셀과 수용액상에서 solubilize의 평형분포를 설명하는 것으로서 수용액내에서 solubilize의 chemical potential 은[9]

$$\mu_3^a = \mu_3^{oa}(T, P) + kT \ln(x_3^a \gamma_3^a) \quad (2)$$

로 주어진다. 여기서 a는 수용액상을 o는 표준상태를 나타낸다. 또한  $x_3^a$ 는 solubilize의 몰 분율,  $\gamma_3^a$ 는 활동도 계수  $\kappa$ 는 Boltzmann 상수이다.

같은 방법으로 미셀내부에 있는 solubilize에 대하여도

$$\mu_3^m = \mu_3^{om}(T, P, \epsilon_m) + kT \ln(x_3^m \gamma_3^m) \quad (3)$$

으로 chemical potential을 표현할 수 있다. 여기서 m은 미셀상을 의미하며  $\epsilon_m$ 은 다음 식으로 정의되는 small system의 subdivision potential이다.

$$\epsilon_m = -kT \ln x_m \quad (4)$$

여기서  $x_m$  은 미셀의 물 분율이다.

평형상태에서는

$$\mu_3^m = \mu_3^a \tag{5}$$

이므로 식 (2)와 (3)으로부터

$$\begin{aligned} (\mu_3^{cm} - \mu_3^{ca}) &= -kT \ln \left( \frac{x_3^m \gamma_3^m}{x_3^a \gamma_3^a} \right) \\ &= -kT \ln P_3 \end{aligned} \tag{6}$$

가 얻어지며 분배계수  $P_3$ 는

$$P_3 = \frac{x_3^m \gamma_3^m}{x_3^a \gamma_3^a} \tag{7}$$

으로 정의된다.

여기서 sudan III가 수용액내 free solubilize의 양이 매우 작은 경우는 1.0으로 간주되어 (7)식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$P_3 = \frac{x\gamma}{C} \tag{8}$$

여기서  $x$ 는 미셀내 solubilize의 몰 분율,  $C$ 는 수용액내 solubilize의 몰 농도이며  $\gamma$ 는 미셀내부에서 solubilize와 계면활성제간의 혼합이 이상적하면 그 값은 1.0이 된다.

그림 2는 GL-12와 LAS의 혼합계에서 혼합비에 따른 sudan III의 가용화량을 나타낸다. 일반적으로 GL-12의 양이 증가할수록 가용화력은 증가하나 특히 GL-12와 LAS의 혼합비가 8:2 일때 가용화력이 최대가 되었다. 이는 비이온성과 음이온성 혼합계면활성제계에서 비이온성의 비율이 증가됨에 따라 미셀의 크기가 증가되고 혼합비가 8:2일 때 미셀의 크기가 최대가 되기 때문인 것으로 추정된다. GL-12/SLES와 GL-12/LAS 혼합물에서 혼합비별로 기포력을 측정하면 GL-12와 SLES 또는 LAS의 비율이 8:2일 때 최대가 되었으며 이는 계면에서 계면활성제 분자들간의 거리가 최소가 되기 때문이다[10].

가용화에 미치는 NaCl의 영향은 가용화 후 solubilize의 위치에 좌우된다. 이온성 미셀용액에 NaCl을 첨가하게 되면 이온성 계면활성제 head group들 사이의 정전기력을 감소시키므로 CMC는 감소, aggregation 수는 증가되어 미셀의 부피가 커진다. 따라서 가용화되는 solubilize가 미셀핵에 위치하면 NaCl에 의하여 계면활성제 용액에 가용화되는 양은 증가되나 solubilize가 palisade층 근처에 위치하면 NaCl에 의하여 이 부분의 계면활성제 배열이 치밀하게 되므로 가용화되는 양이 감소한다[11]. 이와 관련하여 문헌에 보고된 바에 의하면 sodium dodecyl sulfate 미셀 수용액에 유용성인 알킬파라벤을 가용화시킬 때 미셀용액에 염을 첨가하면 가용화되는 알킬벤젠의 양이 감소하였으며 이는 알킬파라벤이 미셀의 palisade층에 위치하기 때문임이 밝혀졌다[12].

식 (8)을 이용하여 미셀상과 수용액 상에서 sudan III의 분배계수를 구하면 표 1과 같이 나타난다. 즉 NaCl에 의하여 GL-12/LAS 혼합계에서는 염에 의하여 분배계수가 감소하나 GL-12/

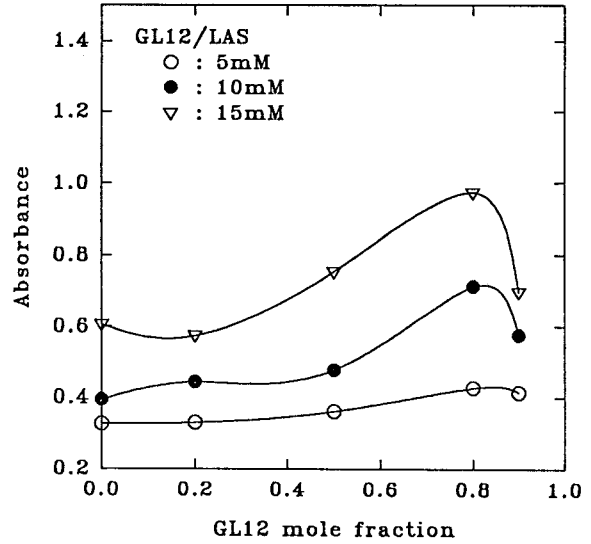


Fig. 2. The absorbance of micellar solutions after the solubilization of sudan III at various surfactant concentrations (GL-12/LAS mixture).

Table 1. Partition Coefficients ( $P_3$ ) of Sudan III between Micellar Phase and Aqueous Phase When the Surfactant Concentration is 10 mM

Surfactant (1)	Surfactant (2)	Mixed ratio	$P_3$	
			without NaCl	with NaCl
GL-12	LAS	0:10	2.76	2.09
		2:8	2.79	2.15
		5:5	3.05	2.75
		8:2	4.02	3.61
		9:1	3.56	3.50
GL-12	SLES	0:10	2.56	2.83
		2:8	3.82	4.54
		5:5	4.66	5.05
		8:2	5.22	5.68
		9:1	5.00	5.46

SLES 혼합계에서는 염에 의하여 분배계수가 증가됨을 알 수 있다.

그림 3에 나타난 바와 같이 GL-12/LAS 혼합계는 NaCl에 의하여 가용화력이 감소되었다. 이로부터 sudan III가 GL-12/LAS 혼합 미셀에서 solubilize의 위치가 palisade층 부근으로 추정된다.

GL-12/SLES 혼합계에서도 GL-12의 양이 증가할수록 sudan III의 가용화량은 증가하였다(그림 4). 반면 NaCl에 의하여는 GL-12/LAS계와는 반대 현상이 나타났으며, 이는 sudan III의 가용화 후 혼합 미셀내 위치가 미셀핵부근임을 암시한다(그림 5).

LAS의 분자구조는 탄소사슬-벤젠고리-sulfonate기 순으로 되어있어 유용성 염료 sudan III가 친수성 부분(sulfonate기)과 바로 인접한 벤젠고리 부분에 가용화 될 수 있으나 SLES의 경

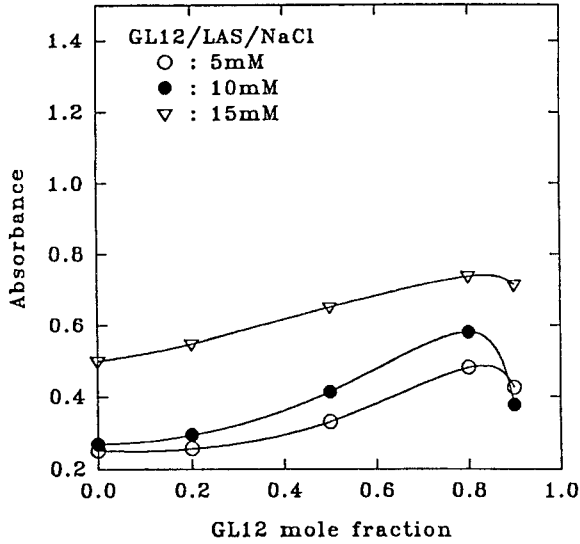


Fig. 3. The absorbance of micellar solution after the solubilization of sudan III at various surfactant concentrations (GL-12/LAS mixture in the presence of NaCl).

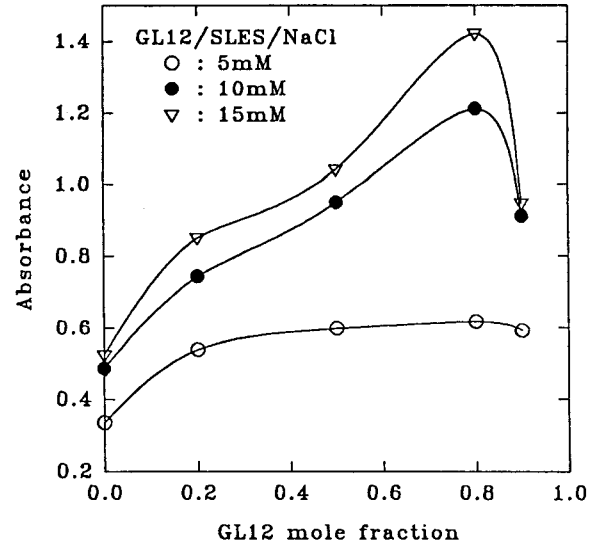


Fig. 5. The absorbance of micellar solution after the solubilization of sudan III at various surfactant concentrations (GL-12/SLES mixture in the presence of NaCl).

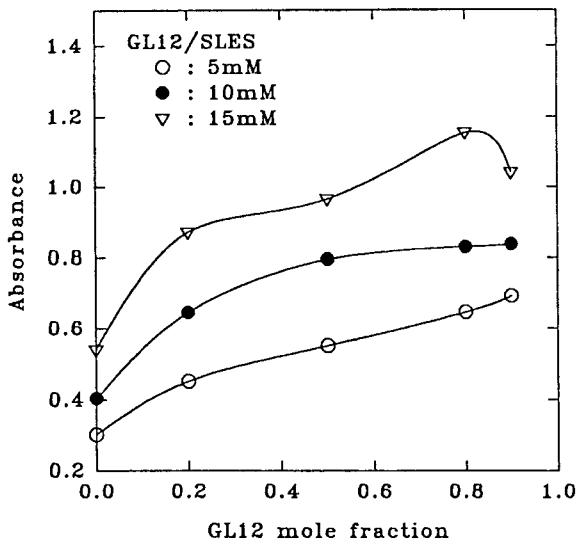


Fig. 4. The absorbance of micellar solution after the solubilization of sudan III at various surfactant concentrations (GL-12/SLES mixture).

우 분자구조가 탄소사슬-에틸렌옥사이드(3몰)-sulfate순으로 되어있는 데 친수성 부분(sulfate기)과 인접한 에틸렌옥사이드기가 친수성이므로 sudan III가 미셀내에 가용화 되면 모든 분자들이 탄소사슬 부분 즉 미셀핵 부근에 위치하여야 하기 때문으로 추정된다.

4. 결 론

N-Dodecanoyl-N-methyl glucamine(GL-12)과 범용 계면활성제인 LAS와 SLES의 혼합 계면활성제 계에서 유용성 염료인

sudan III의 가용화에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) GL-12/LAS, GL-12/SLES 두 혼합계에서 비이온성인 GL-12의 양이 증가 할 수록 미셀에 의하여 가용화되는 sudan III의 양이 증가되며 GL-12와 LAS 또는 SLES의 혼합비율이 8:2일 때 최대가 되었다.
- 2) GL-12/LAS 혼합계에서는 NaCl에 의하여 분배계수가 감소하는 데 이로부터 가용화 후 미셀내 solubilizate (sudan III)의 위치는 palisade 층 부근임을 알 수 있다.
- 3) GL-12/SLES 혼합계에서는 NaCl에 의하여 반대 현상이 나타나므로 가용화 후 solubilizate의 위치가 미셀내 core임을 알 수 있다.
- 4) 비이온성과 음이온성 혼합물의 미셀내부에 solubilizate의 위치는 계면활성제 분자구조에 따라 결정되며 비이온성의 분자구조가 고정되었을 때 음이온성 계면활성제의 분자구조가 탄소사슬-벤젠-친수성 그룹이면 solubilizate가 미셀의 palisade층에 위치 할 수 있으나 분자구조가 탄소사슬-친수성 그룹(에틸렌옥사이드 등)-친수성 그룹 순이면 solubilizate는 가용화 후 미셀의 탄소사슬 부분 즉 미셀핵 부근에 위치 하여야 한다.

참 고 문 헌

1. M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1989).
2. T. Yamashita, M. Yamasaki, T. Sano, S. Harada and H. Yano, *Langmuir* 11, 1477(1995).
3. A. T. Florence and C. B. MacFarlane, "Solubilization by Surface-Active Agents", Chapman & Hall, London (1968).
4. P. Mukerjee and J.R. Cardinal, *J. Phys. Chem.* 82, 1620 (1978).

5. T. Nakagawa and K. Tori, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **194**, 143(1964).
6. S. G. Oh, "The Importance of Lifetime of Micelles in Relation to Various Technological Processes", Ph. D. Thesis, University of Florida (1993).
7. D. Attwood and A. T. Florence, "Surfactant Systems: Their chemistry, pharmacy and biology", Chapman & Hall, London (1983).
8. G. Sugihara, M. Hagio and M. Tanaka, *J. Colloid Interface Sci.* **123**, 544(1988).
9. P. Mukerjee, "Solution Chemistry of Surfactants", (ed.K. L. Mittal), Plenum, New York (1979).
10. 안호경 · 최규석, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry* **6**, 930(1995).
11. J. H. Fendler and E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press Inc., New York (1975).
12. A. Goto, R. Sakura and F. Endo, *Chem. Pharm. Bull.* **28**, 14(1980).