

ω -Phenylalkylammonium Salt의 수용액에서 Sodium Dodecyl Sulfate의 미셀에 관한 연구

류 언 호* · 오 정 희

*신동방메디кс, 세종대학교 화학과
(1997년 9월 23일 접수, 1997년 10월 18일 채택)

A Study on the Micellization of Sodium Dodecyl Sulfate in ω -Phenylalkylammonium Salt Solution

Yeanho Ryu* and Jung Hee Oh

Department of Chemistry, Sejong University, Seoul 133-747, Korea

*Shindongbang Medix, Ansan 425-100, Korea

(Received September 23, 1997, Accepted October 18, 1997)

요 약 : ω -Phenylalkylamine salt의 존재하에서 sodium dodecyl sulfate (SDS)의 임계 미셀농도(CMC)를 전기전도도법으로 구하였다. 유기염의 alkyl기의 길이가 길어짐에 따라 CMC는 감소하는 경향을 보여주었다. 유기첨가제의 존재하에서 18°C-50°C의 온도 범위에서 SDS의 미셀화 과정에 수반되는 열역학적 파라미터를 구하였다. 이 온도 범위에서 SDS의 미셀화 자유에너지 (ΔG_m°)는 음의 값을 나타내며 미셀화 엔트로피(ΔS_m°)는 큰 양의 값을 나타내었으며 미셀화 엔탈피(ΔH_m°)는 낮은 온도(18°C)에서는 양의 값을 나타내지만 높은 온도(>25°C)에서는 음의 값을 나타내었다. 미셀화는 자발적인 상전이 현상임을 알 수 있었다. 이들 열역학적 파라미터들은 유기염의 소수성 부분의 길이가 길어짐에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 비전도도 값의 차($\Delta \kappa$)가 유기염의 mol 비가 증가할수록 큰 값을 나타내었다. 그러므로 유기염의 소수성 부분의 길이가 길어질수록 유기염들은 더 쉽게 SDS 미셀내의 palisade 층까지 깊이 침투하여 안정한 혼합 미셀을 형성함을 알 수 있었다.

Abstract : The influence of ω -phenylalkylammonium salt on the critical micelle concentration(CMC) of SDS has been examined using the electric conductivity method. CMC of SDS exhibited the tendency to decrease with the length of alkyl group of additives. The effect of temperature on CMC of SDS in additive solutions has been observed in the range of 18°C-50°C. The free energy(ΔG_m°) for the micellization of SDS is negative and the entropy(ΔS_m°) is a large positive value. The enthalpy(ΔH_m°) is positive in low temperature(18°C) and negative in high temperature(>25°C). In the presence of organic additives, the micellization of SDS was considered as a spontaneous process and to involve a phase transition. The values of ΔG_m° has shown the tendency to increase but the values of ΔS_m° and ΔH_m° to decrease with the length of alkyl group of additive salts. The changes in $\Delta \kappa$ (difference of specific conductivity) with increasing mole ratio of additives in the mixed solutions indicated the formation of mixed micelles between SDS and additives. The effect of the length of alkyl chain on the micellization of SDS demonstrated the penetration of organic additives into the palisade layer of the SDS micelle.

1. 서 론

계면 활성제의 임계 미셀 농도(CMC)는 미셀 형성 과정을 이해할 수 있는 중요한 물리적 성질이다. 계면활성제는 작은 농도의 수용액에서 단량체로 존재하며 계면의 자유 에너지를 감소시키지만, 농도가 진해지면 이들 단량체들은 모여서 미셀을 형성한다. 미셀 형성에 대한 메카니즘을 이해하고 미셀의 모양이나 크기를 규명하는 동시에 미셀내에 존재하는 소수성 결합의

성질 등을 이해하기 위하여 여러 가지 방법이 이용되고 있다 [1-3].

계면 활성제의 수용액에 여러 종류의 유기첨가제를 가할 때 일어나는 CMC의 변화를 관찰함으로써 미셀화 현상을 이해할 수 있다. 메탄올이나 에탄올과 같은 짧은 사슬의 n-알코올이나 urea, 알킬 urea 및 dioxane 등과 같은 유기 첨가제는 계면활성제의 CMC를 증가시킨다는 연구 보고가 있다[4-6]. 그러나 중간 길이의 monohydroxy n-알코올(C₃-C₆)을 계면활성제의 수

용액에 첨가하면 계면 활성제의 CMC를 감소시킨다는 결과가 보고된 바 있다[7].

4-Biphenyl acetate를 첨가한 cetyltrimethylammonium bromide의 미셀에 대한 연구와[8] phenyltrimethylammonium chloride와 benzyltrimethylammonium chloride 존재하에서 SDS의 미셀 형성 과정에 대한 연구에서[9] 보고한 바와 같이, 계면 활성제의 친수성 머리와 반대 전하를 띠고 있는 이온성 유기 첨가제는 계면 활성제의 CMC를 감소시키는 경향을 보여주고 있다. 이들 유기 첨가제는 계면활성제의 미셀내에 가용화 되며, 가용화된 이들 첨가제들의 미셀내에서의 배향과 위치를 $^1\text{H-NMR}$ 자료를 이용하여 설명한 바 있다. S. J. Bachofer 등도 양이온 계면 활성제인 tetradecyltrimethylammonium bromide의 미셀에 naphthoate 염을 첨가하여 미셀의 가용화를 $^1\text{H-NMR}$ 연구로 보고한 바 있다[10].

또한 계면활성제의 CMC에 미치는 온도의 영향으로부터 미셀화 과정에 대한 열역학적 정보뿐만 아니라 온도 상승에 따른 용매 구조의 변화 및 용매-용질간의 상호 작용에 대한 정보를 얻을 수 있다. 유기 첨가제의 존재하에서 계면활성제의 미셀화 과정에 미치는 온도의 영향을 여러 가지 현상으로 설명한 연구가 보고 되고 있다[11-14].

본 연구에서는 음이온 계면활성제인 SDS(sodium dodecyl sulfate) 수용액에 alkyl group의 길이가 다른 몇 가지 종류의 ω -phenylalkylamine hydrochloride(C_1 - C_4)를 첨가하여 전기 전도도법으로 CMC 및 상대 이온(counterion)의 결합상수(β)값을 구하였다. 이들 값을 분석하여 첨가제들이 미셀 형성 과정에서 용매 구조에 미치는 영향, 미셀과 유기 첨가제와의 상호 작용, SDS 단량체와 첨가제 사이의 상호작용 및 미셀내에서의 첨가물의 배향 및 침투 정도를 설명하고자 하였다. 또한 첨가제의 alkyl group의 사슬의 길이가 이들 현상에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 본 실험에 사용한 유기 첨가제들은 PAHC(phenylamine hydrochloride), BAHC(benzylamine hydrochloride), PEAHC(phenethylamine hydrochloride), PPAHC(Phenylpropylamine hydrochloride) 및 PBAHC(phenylbutylamine hydrochloride) 들이다.

뿐만 아니라 유기 첨가제가 존재하는 SDS 계면활성제의 미셀화 과정에 미치는 온도의 영향을 연구하기 위하여 18°C - 50°C 의 온도 범위에서 CMC를 구하였다. 이들 CMC와 상대이온(Na^+)의 결합상수(β)값들의 온도 의존성으로부터 미셀화 과정에 수반되는 열역학적 파라미터를 구한 다음 이들 값들로부터 유기 첨가제의 alkyl group의 탄소 사슬의 길이가 열역학적 파라미터에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 실험에 사용된 SDS는 Junsei 사제를 absolute ethanol로 재결정한 후, 5°C 이하의 3차 증류수로 씻어서 거른 후 감압 건조하는 과정을 2회 반복하였다. 첨가물 중 benzylamin hydrochloride(BAHC), phenethylamin hydrochloride(PEAHC)는 Aldrich 사제를 ethyl ether로 씻은 후 감압 건조하였다. Phenylamin hydrochloride(PAHC), phenylpropylamin hydrochloride(PPAHC)

및 phenylbutylamin hydrochloride(PBAHC)는 Aldrich 사제의 amine에 HCl을 같은 양을 가하여 염을 얻었다. 얻은 염을 ethyl ether로 씻은 후 감압 건조 하였다. 전도도 측정에 사용한 conductivity meter는 Orion Instrument Model 160이었다.

2.2. 비전도도 측정

비전도도 측정은 cell constant가 $0.609/\text{cm}$ 인 cell과 지름이 3.0 cm인 원형 시험관을 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 물은 1차 증류수를 초순수 증류장치(Elgastate UHQ II)를 통과하여 비전도도가 0.5 - $1.0 \mu\text{S}$ 이하인 물을 사용하였으며, 측정할 때마다 바탕값을 구하여 비전도도 값에서 빼준 후 계산에 이용하였다.

SDS는 0.1000 M 용액을 만들고 이 용액을 10배 묽히고 $1.000 \times 10^{-2} \text{ M}$ 로 만들었으며 $1.000 \times 10^{-3} \text{ M}$ 에서 $2.200 \times 10^{-2} \text{ M}$ 까지의 농도 범위에서 실험하였다. 유기 첨가제인 PAHC, BAHC, PEAHC, PPAHC 및 PBAHC는 $1.000 \times 10^{-2} \text{ M}$ 을 저장 용액으로 만들어 $5.000 \times 10^{-5} \text{ M}$ 에서 $7.000 \times 10^{-4} \text{ M}$ 사이의 농도에 해당하는 양을 취해서 SDS 용액에 첨가하여 실험하였다.

첨가물 분자들과 계면활성제 분자들 간의 상호작용을 연구하기 위하여 CMC 이상의 진한 농도(20 mM)의 SDS 수용액과 유기 첨가제의 수용액을 혼합하여 농도비를 3:1, 6:1, 8:1 및 10:1로 혼합 용액을 만들어서 이 혼합 용액을 물로 묽힌 다음 비전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미셀 형성에 미치는 유기 첨가제의 영향

phenyl기에 ammonium salt가 붙어 있는 PAHC와 phenyl기와 amine기 사이에 $(-\text{CH}_2)_n$ ($n=1, 2, 3, 4$)기를 가진 첨가물을 계면활성제 수용액에 첨가하여 SDS의 CMC에 미치는 영향을 관찰하였다. 25°C 에서 $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 로부터 $7.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 의 농도 범위의 유기염을 포함하는 SDS 수용액의 비전도도를 μS 단위로 측정하였다. 이렇게 구한 각 용액의 비전도도 값을 SDS 농도에 대해서 도시한 그래프에서 CMC 이전의 직선의 기울기(S_1)와 CMC이후의 직선의 기울기(S_2)의 비(S_2/S_1)는 미셀 상태에서의 상대이온의 해리상수(α)를 나타낸다. 이 값으로부터 결합상수($\beta=1-\alpha$)를 구하였다. 이렇게 구한 CMC값과 상대이온의 결합상수(β)값을 Table 1에 나타내었다. 이 결과에서 보여주는 바와 같이 유기염을 첨가하게 되면 SDS의 CMC와 β 는 감소함을 알 수 있다. 유기 첨가제의 농도가 전해질수록 CMC와 β 는 더욱 감소하며 유기염 분자내에 alkyl 기인, $(-\text{CH}_2)_n$ 의 길이가 길어질수록 이들 값은 더욱 크게 감소하는 경향을 보여주고 있다.

이러한 현상은 이온성 계면활성제인 SDS의 친수성기의 전하와 반대 전하를 띠고 있는 유기 첨가제가 SDS 미셀 내부의 palisade 층으로 가용화되기 때문이다. 가용화된 유기염들은 미셀을 형성하는 SDS 계면활성제 분자들의 음 이온을 띤 친수성기(sulfate) 사이에 정전기적 반발력을 감소시켜서 미셀의 안정도를 증가시킨다고 생각된다. 또한 이들 유기염들의 친수성기는 SDS의 친수성기의 전하와 반대되는 전하를 띠고 있기 때문에 유기염의 소수성 부분이 미셀 내부에 위치하는 반면 양전하를 띤 친수성기는 계면활성제의 미셀의 전기 이중층에 놓이게

Table 1. Critical Micelle Concentration(CMC) and Counterion Binding Constant(β) of SDS in Pure Water and Solutions of Various Concentrations of Additives at 25°C, respectively

Additives	concentration of additive ($\times 10^4$ mol/L)	CMC ($\times 10^3$ M)	β
water		8.19	0.662
PAHC	0.7	8.07	0.624
	2.0	8.02	0.614
BAHC	5.0	7.90	0.586
BAHC	0.7	8.04	0.598
	2.0	7.96	0.582
	5.0	7.88	0.481
PEAHC	0.7	8.04	0.593
	2.0	7.82	0.558
	5.0	7.80	0.466
PPAHC	0.7	8.00	0.588
	2.0	7.65	0.557
	5.0	7.52	0.481
PBAHC	0.7	7.46	0.484
	2.0	7.20	0.468
	5.0	7.07	0.432

된다. 이러한 배향으로 인하여 혼합 미셀의 전기 이중층의 전하 밀도는 정전기적 상쇄 효과로 인하여 감소하게 된다. 따라서 미셀의 안정도를 증가 시키게 되어 CMC와 β 는 감소 한다고 생각한다. $(-CH_2)_n$ 의 길이가 길어질수록 SDS의 미셀 내부의 소수 성기와 유기염의 소수성 부분과의 상호 작용이 커지게 되어 미셀 내부로 더욱 깊숙이 가용화되어 이러한 효과를 증대시키게 된다.

3.2. 미셀 형성에 미치는 온도의 영향

SDS 수용액에 유기염을 첨가하여 혼합 용액의 비전도도를 $18.0 \pm 0.1^\circ\text{C} \sim 50.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 범위에서 측정하였다. 여러 온도에서 구한 CMC 값을 Fig. 1에 나타내었다. 이들 CMC값은 25°C까지는 감소하다가 온도가 증가할수록 다시 증가하는 경향을 보여 주고 있다. 이와 같은 결과는 Matinez와 Flores의 연구 결과와 좋은 일치를 보여 주고 있다. 그들은 온도에 대한 CMC의 변화가 0°C로부터 25°C까지는 감소하다가 25°C이상에서 증가한다고 보고한 바 있다[15]. 이런 CMC의 변화의 경향은 유기염의 종류에 따라 약간의 차이를 나타내고 있는데, $(-CH_2)_n$ 의 길이가 길어짐에 따라 최소의 CMC를 나타내는 온도가 낮아지는 경향을 보여주고 있다.

같은 온도 범위 및 1.0×10^{-4} M 농도의 유기염 수용액 내에서 SDS에 대한 β 값의 온도 의존성을 Fig. 2에 나타내었다. 유기 첨가제의 $(-CH_2)_n$ 의 길이가 길어질수록 β 값이 감소함을 알 수 있다. 한편, 온도가 상승하면 모든 유기염 수용액에서 SDS에 대한 β 값은 같은 경향으로 감소하게 됨을 알 수 있다.

이러한 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 상온에서 안정하던 iceberg의 물구조가 온도가 높아짐에 따라 그 구조가 파괴되면서 미셀 형성에 불안정한 영향을 미치기 때문이다. 유기

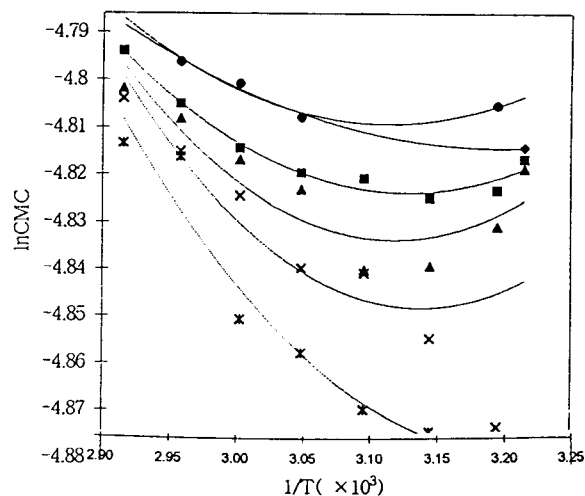


Fig. 1. Dependence of ln CMC on 1/T for micellization of SDS in 1.0×10^{-4} M additive solutions. (●) in water; (◆) in PAHC; (■) in BAHC; (▲) in PEAHC; (×) in PPAHC; (*) in PBAHC

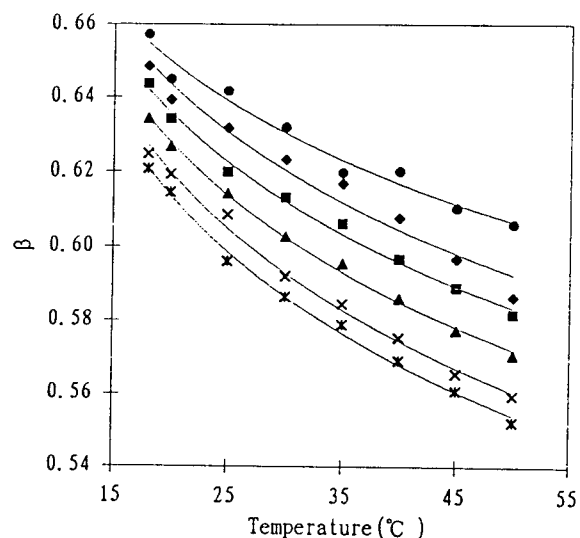


Fig. 2. Variation of counterion binding constant(β) with temperature for micellization of SDS in water and 1.0×10^{-4} M additive solutions, respectively. (●) in water; (◆) in PAHC; (■) in BAHC; (▲) in PEAHC; (×) in PPAHC; (*) in PBAHC

첨가제는 SDS 계면활성제의 미셀내에 palisade 층에 가용화되고, 이들 유기염의 소수성 부분이 길어질수록 미셀 내부에 가용화가 더 쉽게 일어나고 미셀의 표면전하 밀도는 감소하게 되어 안정한 혼합 미셀을 형성하게 된다. 이와 같은 혼합 미셀은 온도가 상승함에 따라 그 안정도에 영향을 받게 된다. 즉 온도가 상승함에 따라 물의 삼차원적 구조가 이완되고 계면활성제의 소수성기 부분의 수화 정도가 감소하게 된다고 생각된다[12]. 다시 말해서 단량체 상태의 계면활성제와 유기염들의 소수성 부분과 결합하고 있던 물분자의 수가 감소함으로써 이들 분자

Table 2. Thermodynamic Parameters for Micellization of SDS in Various Concentrations of Additives at Several Temperatures

Additives	T(°C)	ΔG_m° (kJ/mol)			ΔS_m° (J/mol K)			ΔH_m° (kJ/mol)		
		$(\times 10^4 M)$			$(\times 10^4 M)$			$(\times 10^4 M)$		
		0.7	2.0	5.0	0.7	2.0	5.0	0.7	2.0	5.0
water	18		-17.8			69.1		2.31		
	25		-18.1			61.4		-0.19		
	35		-18.8			53.3		-2.40		
	45		-19.2			45.9		-4.62		
PAHC	18	-20.9	-19.7	-19.6	102.0	96.7	94.3	8.79	8.49	7.87
	25	-21.2	-20.6	-19.6	56.7	56.4	50.2	-3.77	-4.31	-4.64
	35	-21.5	-21.1	-20.1	33.7	36.6	28.7	-9.79	-11.1	-11.2
	45	-21.9	-21.6	-20.7	18.1	10.7	12.2	-18.2	-16.8	-16.2
BAHC	18	-20.4	-19.4	-17.9	95.4	95.2	89.1	8.28	7.99	7.36
	25	-20.5	-20.1	-19.0	52.5	53.1	46.5	-4.27	-4.81	-5.15
	35	-20.8	-20.5	-20.5	34.1	28.9	28.6	-10.3	-11.6	-11.7
	45	-21.0	-20.6	-21.1	7.36	10.4	13.9	-18.7	-17.3	-16.7
PEAHC	18	-18.9	-18.2	-17.3	91.7	88.3	83.0	7.78	7.49	6.86
	25	-19.3	-18.4	-18.1	48.8	43.8	41.7	-4.77	-5.31	-5.65
	35	-19.7	-18.7	-18.5	29.0	21.3	20.4	-10.8	-12.1	-12.2
	45	-20.0	-18.9	-19.1	2.72	3.5	6.0	-19.2	-17.8	-17.2
PPAHC	18	-18.3	-18.0	-17.0	88.1	85.9	80.2	7.28	6.99	6.36
	25	-18.9	-18.2	-17.8	45.8	41.6	39.1	-5.27	-5.82	-6.15
	35	-19.5	-19.2	-18.5	26.8	21.4	18.9	-11.3	-12.6	-12.7
	45	-19.7	-19.5	-18.9	0.2	3.8	3.8	-19.7	-18.3	-17.7
PBAHC	18	-17.7	-17.4	-16.3	84.2	81.9	76.3	6.78	6.49	5.86
	25	-18.2	-17.8	-16.6	41.7	38.4	33.5	-5.77	-6.32	-6.65
	35	-19.3	-19.1	-18.5	24.2	19.6	17.1	-11.8	-13.1	-13.2
	45	-19.9	-19.6	-19.0	-0.77	2.4	2.5	-20.2	-18.8	-18.2

C_a: Concentration of additives

들의 소수성 부분과 물 분자 사이의 경계면이 줄어들기 때문에 온도 상승에 따라 CMC가 증가하게 된다고 생각된다.

이와 같이 온도가 상승하면 상대이온 (Na⁻)의 활동도와 열운동 에너지가 증가하여[16] 미셀의 전기 이중층에 머무르는 시간이 짧아지게 되어 상대 이온들이 미셀과의 결합이 약해짐에 따라 β 값이 감소하게 된다고 생각된다.

3.3. 미셀 형성에 대한 열역학적 Parameter의 계산

유기염이 첨가된 SDS 수용액의 CMC와 β 값의 온도 의존성으로부터 미셀 형성 과정에 수반되는 열역학적 파라미터를 계산하였다. 미셀 형성에 대한 열역학적 함수를 계산하는데 Clausius-Clapeyron 식을 이용하였다[16].

미셀 형성을 반응식으로 나타내면 다음과 같이 표현할 수 있다.



위의 식에서 S⁻는 계면활성제의 단량체, G⁻는 상대이온, M은 미셀을 나타낸다.

미셀 형성에 대한 Gibbs Free Energy(ΔG_m^o) 변화는 다음과 같이 표현할 수가 있다.

$$\Delta G_m^\circ = RT(1+\beta) \ln CMC \tag{2}$$

미셀 형성 엔탈피(ΔH_m^o)는 Gibbs-Helmholtz 식을 이용하여 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\Delta H_m^\circ = -T^2 [\partial(\Delta G_m^\circ/T) / \partial T]_p \tag{3}$$

식 (3)에 식 (2)를 대입하면 다음과 같은 식이 주어진다.

$$\Delta H_m^\circ = - (1+\beta)RT^2 [\partial \ln CMC / \partial T]_p \tag{4}$$

미셀화 엔트로피(ΔS_m^o)는 식 (2)와 식 (4)를 이용하여 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta S_m^\circ = (\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ) / T \tag{5}$$

위의 식들을 이용하여 구한 열역학적 값들을 Table 2에 나타내었다. ΔH_m^o를 구하기 위하여 T에 대하여 ln CMC 값들을 도시하여 얻어진 곡선에서 각 온도에서의 접선의 기울기의 값 (dlnCMC/dT)을 Limiting Secant Method[17]를 사용하여 구하였다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 유기 첨가제가 존재하는 수용액에서 SDS의 미셀화 과정에 대한 ΔG_m^o는 음수의 값을 보여 주고 있다. 또한 순수한 SDS 수용액의 미셀화 자유에너지에 비해서 ΔG_m^o는 감소하며, ΔS_m^o와 ΔH_m^o는 18°C에서는 더 큰 값을

보여주지만 그 이상의 온도에서는 감소한 값을 나타내고 있다. 이러한 경향은 유기염이 첨가되었을 때 SDS 계면활성제의 미셀화 과정이 열역학적으로 자발적임을 뜻하고 있다. ΔS_m° 는 큰 양의 값을 보여주고 ΔH_m° 는 낮은 온도에서는 양의 값을 가지며 25°C 이상에서는 음의 값을 나타낸다.

P. Delord 등은 미셀화 과정 동안에 계면활성제의 소수성기 근처에 있는 물 분자들의 구조가 이완되어서 무질서하게 되어 물의 엔트로피는 크게 증가하며 계면활성제가 미셀을 형성하면 작은 양의 엔트로피가 감소하게 된다고 설명하였다. 따라서 미셀 형성 과정에 대한 전체 엔트로피는 증가하게 되어 ΔS_m° 는 양의 값을 갖게 된다고 하였다[18]. A. K. Rakshit 등은 미셀화 과정에서 상의 변화를 수반할 때는 ΔS_m° 는 큰 양의 값을 나타낸다고 보고하였다[13, 14].

유기첨가제의 소수성 부분의 길이가 열역학적 파라미터에 미치는 영향을 Fig. 3에 보여주고 있다.

SDS 수용액에 반대 전하를 띠는 유기 첨가제를 가했을 때 ΔG_m° 는 감소하는데 이것은 SDS 미셀내에 유기염이 가용화 되어 미셀이 안정화됨을 알 수 있다. 즉 이들 유기염들이 SDS 미셀내에 가용화됨으로써 계면활성제와 유기염의 소수성 부분 사이에 생긴 소수성 상호작용과 미셀의 전기 이중층에서의 전하의 상쇄 효과로 인하여 미셀이 안정화되기 때문에 ΔG_m° 는 감소하는 것으로 생각된다. 유기 첨가제의 $(-CH_2)_n$ 의 길이가 길어짐에 따라 또한 농도가 증가함에 따라 ΔG_m° 가 증가하는 경향을 보이는 것은 엔트로피의 효과가 엔탈피의 효과보다 우세하기 때문으로 생각된다. 순수한 물에서나 유기염이 첨가되었을 때나 낮은 온도 (18°C)에서는 ΔH_m° 는 양의 값을 보여줌으로써 흡열 과정임을 알 수 있다. 이것은 낮은 온도에서 미셀 상태의 엔탈피는 같은 양의 단량체 상태의 계면활성제의 엔탈피보다 큰 것으로 알려져 있다[19]. 높은 온도에서는 ΔH_m° 는 음의 값을 보여 발열 과정임을 알 수 있다. 25°C 이상에서는 미셀 계에 존재하는 물의 ice-berg 구조가 느슨해져서 미셀 상태의 엔탈피 증가가 단량체 상태의 계면활성제의 엔탈피 증가보다 작아지기 때문에 음의 값을 갖는다고 생각한다.

온도가 상승함에 따라 미셀화 과정에 수반되는 ΔG_m° , ΔS_m° 및 ΔH_m° 는 모두 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 이것은 온도가 상승하면 물의 삼차원적 matrix 구조가 이완되고[13], 계면활성제의 주위의 물의 ice-berg 구조가 파괴되어 미셀의 안정도가 감소하고 미셀로의 상전이(phase transition)가 어렵게 되기 때문이라고 생각된다. 이와 같은 온도에 대한 열역학적 파라미터의 감소 경향은 유기 첨가제의 소수성 부분의 길이, $(-CH_2)_n$ 가 길어질수록 더욱 두드러지게 나타나고 있다.

3.4. 유기 첨가제와 계면활성제 분자들간의 상호작용

수용액에서 계면활성제와 유기염이 첨가된 3성분계에서 계면활성제와 유기염의 상호작용에 대한 연구들이 보고되고 있다 [20, 21]. 앞 부분에서 SDS 계면활성제의 수용액에 유기 첨가제를 가해 주면 계면활성제의 미셀 내부에 끼어 들어 유기 첨가제의 소수성 부분은 미셀의 중심을 향하여 배향하며, 유기염의 친수성 부분은 미셀의 표면의 이중층에 놓이게 된다고 밝힌 바 있다. 이 부분에서는 첨가제와 계면활성제 분자들간의 상호작용의 특성 및 크기 정도를 알아 보고자 한다.

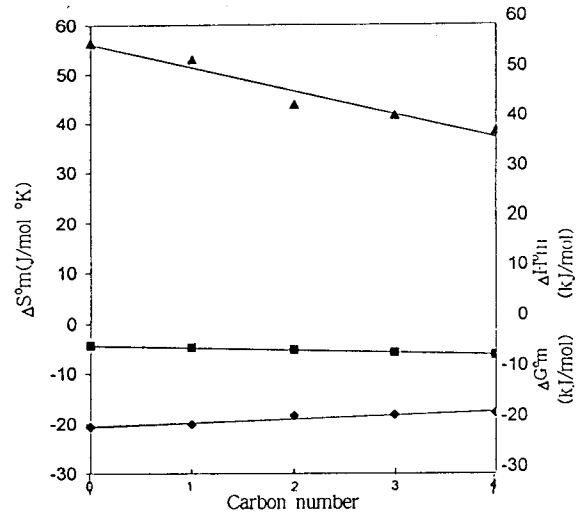


Fig. 3. Thermodynamic parameters vs. the carbon number of additives for micellization of SDS in $1.0 \times 10^{-4}M$ additive solutions at 25°C.

(◆) ΔG_m° ; (■) ΔH_m° ; (▲) ΔS_m°

물은 수용액에서 SDS와 유기 첨가제들은 모두 잘 녹아서 침전이나 부유물을 형성하지 않았다. 그러나 유기염의 상대적 농도비가 증가하고(SDS : Additive $\geq 3:1$) 사슬의 길이가 길어지면 침전이 형성된다는 것을 알 수 있었다. Barry와 Gray 등은 dihydroxy bile salt들이 분자간 상호작용에 의하여 1:1 성분으로 회합한다는 연구 결과를 발표하였다[22, 23]. 본 실험에서는 SDS의 농도는 CMC 이상으로 유지하고 계면활성제와 첨가물의 비율을 3:1, 6:1, 8:1 및 10:1로 만들어서 이들 혼합 용액을 끓히면서 비전도도를 측정하였다. SDS와 유기염들의 혼합 용액의 비전도도를 측정하여 이 값을 κ_{obs} 라고 하였다. 계면활성제와 유기염 사이에 상호작용이 없는 것으로 간주하여, 각 성분들의 비전도도의 합을 κ_{calc} 로 하였다. 각각의 첨가물들이 SDS 미셀계에 미치는 영향을 $\Delta\kappa$ ($=\kappa_{calc}-\kappa_{obs}$)의 크기로 나타내하고자 하였다. Fig. 4와 Fig. 5에서는 SDS의 농도에 따른 $\Delta\kappa$ 의 변화를 보여주고 있다. 결과에서 보는 바와 같이 SDS의 CMC 근처에서 $\Delta\kappa$ 의 값이 크게 변하고 있다. 특히 미셀을 형성하기 이전의 묽은 농도에서는 $\Delta\kappa$ 의 값은 SDS 농도에 대해서 정비례하여 증가함을 보여주고 있다. 이것은 미셀을 형성하기 전에는 음이온의 SDS와 상대이온인 Na^+ 및 양이온을 띠는 유기 첨가제 사이에 이온쌍으로 존재하고 있다고 생각된다. SDS의 CMC 이상의 농도에서는 Na^+ 이 미셀의 전기 이중층에 결합하게 되어 유리 상태의 Na^+ 의 농도가 줄어들게 되며, 유기 첨가제가 SDS 미셀 내부의 palisade 층까지 끼어들어 첨가제의 양이온들이 미셀의 표면 전하를 상쇄하게 되어 전기전도도가 감소하게 되고, 따라서 $\Delta\kappa$ 의 값이 현저하게 감소함을 알 수 있다. 이러한 경향은 SDS와 유기염의 혼합용액 중에서 유기염의 농도비가 증가할 수록 $\Delta\kappa$ 의 값은 증가함을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 현상은 유기염이 미셀 내부에 침투하게 되어 혼합 미셀을 만들지만, 유기염의 상대적 농도가 증가함에 따라 상당량의 유기염들은 미셀에 가용화 되지 않고 용액 중에 남아있음을 보여주는 것이다. 뿐만 아니라 이러한 경향은 유기염의

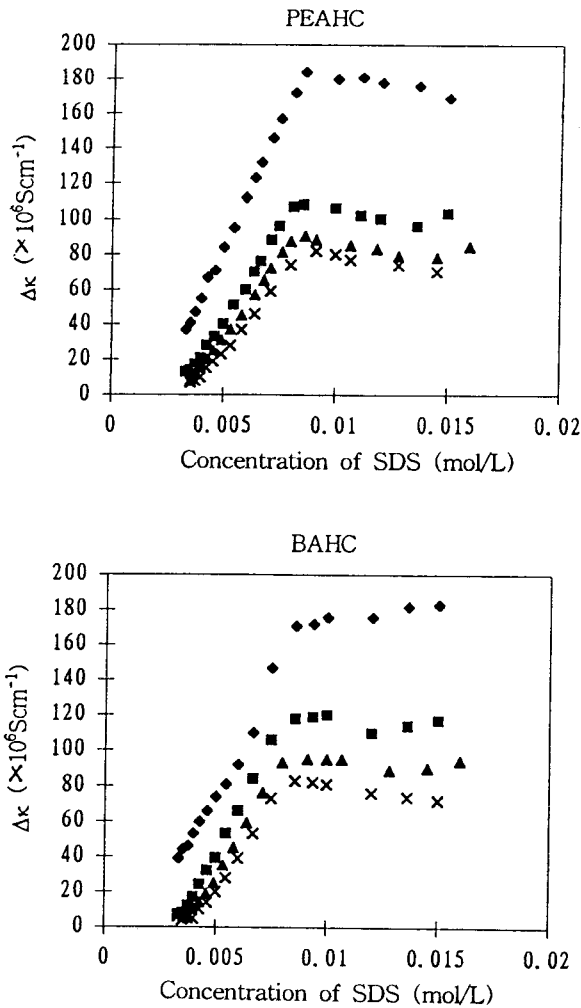


Fig. 4. Difference of specific conductivity($\Delta \kappa$) vs. concentration of SDS in the mixed solutions at various [SDS] / [BAHC] and [SDS] / [PEAHC] stoichiometric ratio at 25°C. (◆) 3:1 ; (■) 6:1 ; (▲) 8:1 ; (×) 10:1

소수성 부분의 길이가 길어질수록 더 명확하게 나타나고 있다. 따라서 유기염들은 어느 한계 이상은 미셀 내부에 가용화되지 않는 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

비교적 많은 연구가 진행되고 있는 이온성 계면활성제인 SDS의 미셀 형성 과정에 미치는 유기첨가제의 영향을 고찰하였다. 특히 첨가제의 소수성 부분의 길이가 미셀 형성에 미치는 영향과 미셀내부에 이들 첨가제가 어떻게 배향하는지를 알아보려고 하였다. SDS의 친수성기의 전하와 반대되는 양전하를 띠고 있으며 소수성 부분의 길이를 달리하는 유기염인 ω -phenylalkylamine hydrochloride(C_6-C_4)를 사용하였다. 이들 유기첨가제는 SDS의 CMC와 SDS의 상대이온의 결합상수(β)를 감소시키는 경향을 보여주고 있다. 이러한 경향은 유기염의 농도가 진행될수록, 또 유기염의 소수성 부분의 길이가 길어질수

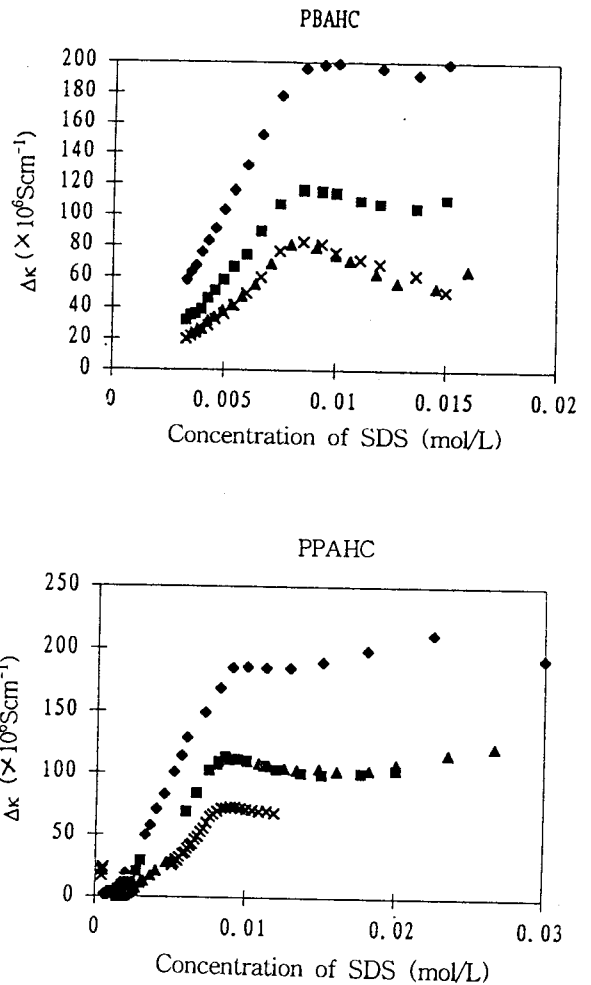


Fig. 5. Difference of specific conductivity($\Delta \kappa$) vs. concentration of SDS in the mixed solutions at various [SDS] / [PPAHC] and [SDS] / [PBAHC] stoichiometric ratio at 25°C. (◆) 3:1 ; (■) 6:1 ; (▲) 8:1 ; (×) 10:1

록 더 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 유기 첨가제의 소수성 부분들이 계면활성제의 미셀의 palisade 층까지 가용화되고, 양전하를 띠고 있는 부분이 미셀의 전기 이중층에 놓이게 되어 미셀 표면의 전하를 감소시킴으로써 미셀 표면의 전하 밀도가 감소되고 미셀을 안정화시키기 때문이라고 생각된다. 또한 이들 첨가제의 존재하에서 SDS의 미셀 형성에 미치는 온도의 효과로부터 열역학적 파라미터의 변화를 고찰하였다. 유기첨가제의 존재하에서 SDS의 미셀 형성에 대한 ΔG_m^0 는 음의 값을 나타내고 그리고 미셀화 엔트로피, ΔS_m^0 는 큰 양의 값을 나타냄으로써 미셀화 과정은 자발적인 상전이(phase transition)임을 알 수 있었다. SDS 계면활성제의 CMC 값은 온도가 증가함에 따라 감소하다가 약 25°C에서 최소값을 나타내며 25°C 이상에서는 증가하는 경향을 보였다. 이런 CMC 변화의 경향은 유기염의 $(-CH_2)_n$ 의 길이가 길어짐에 따라 최소의 CMC를 나타내는 온도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 25°C 이하에서는 계면활성제의 소수성 부분이 안정화되어 미셀화가 쉽게 이루어지

는 반면 25°C 이상에서는 ice-berg의 물 구조가 파괴되어 미셀 형성에 불안정한 영향을 미치기 때문이다.

SDS 미셀의 palisade 층에 가용화되어 있는 유기 첨가제는 혼합미셀을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 혼합 미셀은 온도가 상승함에 따라 안정도에 영향을 받게 됨을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. R. Varadaraj, J. Bock, S. Zushma, N. Brons and T. Colletti, *J. Colloid Interface Sci.*, **147**, 387(1991).
2. S. J. Bachofer and R. M. Turbitt, *J. Colloid Interface Sci.*, **135**, 325(1990).
3. C. Treiner, *J. Colloid Interface Sci.*, **90** 444(1982).
4. H. N. Singh and S. Swarup, *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 256(1983).
5. R. Zana, C. Picot and R. Duplessix, *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 43(1983).
6. V. Rao and E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 375(1986).
7. M. Manabe, H. Kawamura, A. Yamashita and S. Tokunaga, *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 147(1987).
8. J. H. Oh, *J. Kor. Soc. of Analytical Sci.*, **8**, 107(1995).
9. J. H. Park and J. H. Oh, *J. Natural Sci., Sejong Univ.*, **1**, 29(1994).
10. S. H. Bachofer, U. Simonis and T. A. Nowiski, *J. Phys. Chem.*, **95**, 480(1991).
11. H. B. Klevens, *J. Phys. Chem.* **58**, 1012(1995) and *J. Phys. Chem.*, **52**, 130(1989).
12. B. H. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **38**, 539(1994).
13. B. Sharma and A. K. Rakshit, *J. Colloid Interface Sci.*, **129**, 139(1989).
14. A. K. Rakshit and S. Narayan, *Ind., J. Chem. A25*, 95 (1986).
15. E. Martinez de la Ossa and V. Flores, *Tenside Surfactants Detergents*, **24**, 38(1987).
16. J. H. Clint and T. Walker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **7**, 946(1975).
17. J. Lipka, "Graphical and Mechanical Computation", Wiley, New York, p. 30-32 (1918).
18. J. Marnignau, P. Basseraua and P. Delord, *J. Phys. Chem.*, **90**, 645(1986).
19. M. Tanaka and S. Kaneshina, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 525(1973).
20. W. O. Parker, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5329(1991).
21. A. L. Unerwood and E. W. Anacker, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2390(1984).
22. B. W. Barry and G. H. T. Gray, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 314(1975).
23. B. W. Barry and G. H. T. Gray, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 327(1975).