

음이온/비이온 계면활성제의 미셀상승 효과

권순일 · 광광수* · 남기대

충북대학교 화학공학부 공업화학전공

*충주대학교 공업화학과

(2001년 7월 19일 접수 ; 2001년 10월 22일 채택)

Synergistic Effect of Mixed Anionic/Nonionic Surfactant Micelles

Soun-Il Kwon · Kwang-Soo Kwack* · Ki-Dae Nam

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

**Department of Industry and Chemistry, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea*

(Received July 19, 2001 ; Accepted October 22, 2001)

Abstract: A proposed method of determining the composition of mixed micelles in equilibrium with monomer of known composition is described. The systems were sodium α -sulfonated dodecanoyl ethyl ester (α -SR₁₂Et) or sodium dodecyl sulfate(SDS)-polyoxyethylene 23 lauryl ether (Brij 35) in water and in 0.1M sodium chloride solution at 25°C. This technique applies the Gibbs-Duhem equation to the mixed micelles, which is treated as a pseudophase. This proposed methodology, which needs only critical micelle concentration data as a function of monomer composition, is applied to an anionic/nonionic surfactant pair. The calculated monomer-micelle equilibrium is found to be very similar to the much-used regular solution for nonideal systems.

Keywords: *Anionic/nonionic surfactant, critical micelle concentration, mixed micelle, regular solution theory.*

1. 서 론

양친매성 화합물중에 친수성 구룹이 서로 다른 혼합된 계면활성제의 미셀형성에 있어서 이론적으로나 공업적 응용에 매우 흥미있는 것으로 보고되었다[1,2]. 요즘에 이르러 계면활성제의 공업적 응용이 순수하지않은 실제적 응용에 있어 혼합된 미셀의 구조와 특성을 이해하려는 경향이 점차 고조되고 있다. 그리하여 이에

따른 응용기술은 혼합된 미셀 형성의 구조 정보를 수집하고 혼합된 미셀의 임계미셀농도(cmc)를 추정하고 있다 [3,4]. 이는 순수한 계면활성제와 두가지 이상 혼합된 계면활성제에 대한 표면장력, 밀도, 전도도 및 pH의 함수에 따라 결정된다[5,6]. 일반적으로 혼합된 계면활성제 용액으로부터 형성된 미셀들은 모노머 보다 다른 계면활성제의 미셀구조를 갖는다고 Ratman이 제안하였다[7]. 순수한 계면활성제의 모노머와 혼합된 미셀들사이의 방정식 모델링에서 미셀은

가상상태, 즉 모노머를 가진 평형상태에 있는 열역학적 상태를 고려하게 된다. 유사한 구조를 갖는 계면활성제들의 혼합물로 조성된 미셀들은 거의 이상적이다. 그 예로 이상용액 이론은 미셀이 유사상처럼 고려되어질때 미셀내에서 혼합을 열역학적으로 설명하였다[8]. 그러나 이온과 비이온 또는 음이온과 양이온 계면활성제를 가지고 있는 미셀들은 이상적으로 부터 음전하(-)를 나타내고, 한편 소수성부가 플로오르탄소화물과 탄화수소로 이루어진 계면활성제들로 조성된 혼합된 미셀들은 이상성으로부터 양전하(+)를 나타내는 것을 Rubingh 나 Mukerjee 등이 말하였다[9,10]. 이러한 혼합된 계면활성제의 모델과 이에 대한 미셀형성의 메카니즘은 여러 계통을 통하여 연구가 진행되었다. 즉 Rubingh[9]는 미셀화의 상분리 모델과 정상용액의 cmc 근사값을 이용하는 방법으로 비정상거동을 설명하였고, 이에 유도된 방정식은 혼합된 계면활성제들 사이의 상호작용에 따른 관계식을 유도하였다. Rosen과 Shinoda[11]도 비정상 용액 이론을 근거로 혼합된 계면활성제의 수용액에서 표면장력 감소효율, 혼합된 미셀형성 그리고 표면장력 감소효과 등 계면활성제의 상승작용에 대한 방정식을 유도하였다. 그리고 Nguyen[7] 등은 이미 알려진 조성의 모노머를 가진 평형상태에서 혼합된 미셀의 조성을 산출하기 위한 새로운 방법을 제안하였고, 이 방법은 유사상과 같이 다루어지는 혼합된 미셀에 Gibbs-Duhem방정식을 적용하였다. Abuin과 Lissi[12]는 음이온성 계면활성제 sodium dodecyl sulfate (SDS)와 비이온성 계면활성제인 Brij 35를 이용하여 혼합된 이온과 비이온 미셀들의 반대이온들의 경쟁적 결합을 조사하였다. 이것은 반대이온의 변환과 미셀들의 조성에 거의 의존하지 않는 미셀표면들에 결합을 위한 반대이온들의 친화력을 결정하는데 관계되는 인자들을 제안하였다. 첫번째 계면활성제를 가지고 내부작용을 하는 두번째 계면활성제의 첨가는 다양한 기본적 계면특성의 변화성을 보여주었다[13,14]. 그리고 Akbas[15] 등은 SDS와 Brij 35로 구성된 혼합된 미셀의 조성은 이온/비이온이 혼합된 미셀을 갖는 반대이온들의 회합성을 논하였다. 본 연구에서는 요즈음에 세정제로 많이 이용되는 α -SR₁₂Et 와 SDS등의 음이온성 계면활성제와 비이온 계면활성제인 Brij 35의 혼합된 계면활성제의 미셀형성에 있어 상승효과를 논하였다.

2. 실험

독일 Henkel사에서 구입한 α -sulfonated dodecanoyl ethyl ester (α -SR₁₂Et)와 Merck사에서 구입한 sodium dodecyl sulfate(SDS)등 음이온 계면활성제는 에탄올에서 결정화 방법에 의하여 재결정된 것을 진공하의 감압조건으로 되도록 순수한 것을 사용하였다. 이때 순도는 종이크로마토그래피로 확인하였다. polyoxyethylene 23 lauryl ether (Brij 35)는 Sigma의 (St. Louis, MO) 특급시약을 사용하였다. sodium chloride는 Merck제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 증류수는 이온교환관을 통과한 후 과망간산칼륨용액에서 끓인 후 재증류하여 순수한 것을 사용하였다. 정제된 증류수의 전도도는 $1.10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이고, 표면장력은 25°C에서 71-72 dyne/cm 였다. 단일 또는 혼합된 계면활성제 수용액의 표면 장력은 25°C에서 BuNouy 링 방법으로 측정하였다. 전해질과의 혼합된 계면활성제도 표면장력 측정을 실시하기 전 25°C의 온도를 조절하였다. 혼합된 계면활성제의 농도를 변경한 후에는 평형에 도달하도록 10분간 교반하고, perspex cape에서 평형이 유지되도록하여 표면장력을 측정하여야 한다. 혼합된 계면활성제의 표면장력측정은 농도변화, 여기에서는 혼합비에 따른 변곡점과 여러 물분율에 따른 변화성이 대수에 의하여 추정되어야 한다.

3. 결과 및 고찰

표면장력 측정방법에 따른 혼합된 계면활성제 cmc결과는 순수한 계면활성제의 cmc자료와 함께 이용되었다. 전해질이 없는 경우와 0.1M NaCl을 가진 SDS/Brij 35계와 α -SR₁₂Et/Brij 35계의 물분율에대한 cmc 변화성은 Fig. 1, 2에 도시되었다. 단일상내에서 각계면활성제들의 화학적 전위는 미셀내에 조성된 혼합계면활성제의 화학적 전위와 같다. 만일 Gibbs-Duhem방정식이 일정한 압력과 온도에서 이 유사상에 적용시킨면 방정식 (1)과 같다.

$$d \ln(CMC_M) / d Y_A = Y_A - X_A / Y_A X_A \quad (1)$$

여기서 Y_A 는 모노머로서의 Brij 35의 물분율이며, cmc_m 은 혼합물의 cmc 이다, 또한 X_A 는 미셀 내에서 Brij 35의 물분율이다. 방정식(1)에 따르면 $\ln(cmc_m)$ 대 Y_A 의 기울기는 주어진 Y_A 에서 X_A 의 값을 계산하는데 이용된다. 그것은 임계 미셀농도에서 미셀조성은 cmc_m 값으로 어느 모노머 조성에서도 산출될 수 있다. 혼합된 계면활성제 cmc 결과와 순수한 계면활성제의 cmc 값과 방정식(1)을 이용하여 이루어지는 모노머-미셀 평형 조성들은 Fig. 3~4에 일괄 도시하였다. Fig. 3~4는 미셀내에서 Brij 35의 물이 증

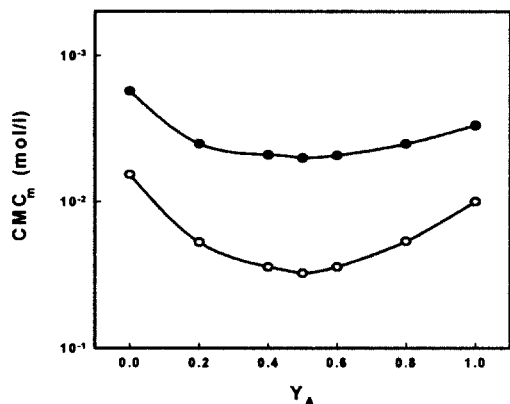


Fig. 1. Mixed critical micelle concentration (cmc_m) data for the SDS/Brij 35 (●; without electrolyte, ○; with NaCl).

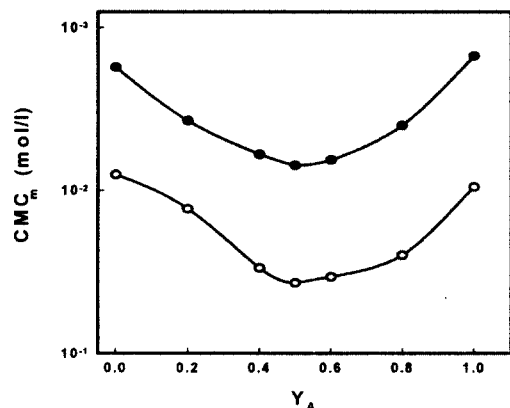


Fig. 2. Mixed critical micelle concentration (cmc_m) data for the α -SR₁₂Et/Brij 35 (●; without electrolyte, ○; with NaCl).

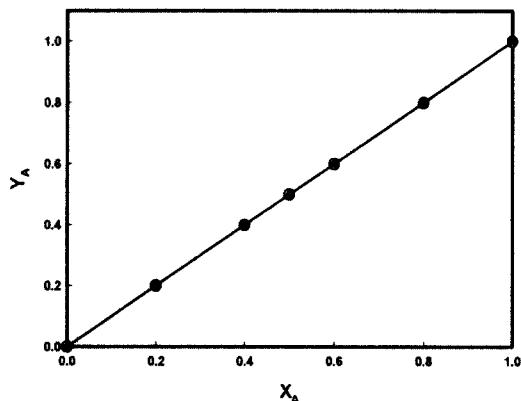


Fig. 3. Monomer/micelle equilibrium compositions for SDS/Brij 35 system (○; without electrolyte, ▲; with NaCl).

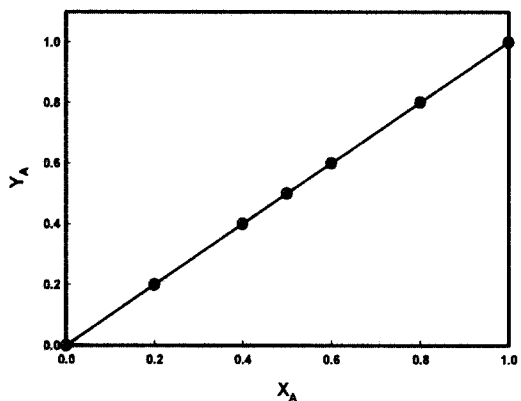


Fig. 4. Monomer/micelle equilibrium compositions for α -SR₁₂Et/Brij 35 system (○; without electrolyte, ▲; with NaCl).

가하는 모노머 변화들과 같이 Brij 35의 물분율이 얼마인가를 나타내는 것이다. 다시 말하면 두 분율이 같다는것으로 $X_A=Y_A$ 이다. 즉 이상용액 이론으로부터 부터의 예측은 Rubingh이론[9] 으로부터 유도된다. 유사하지 않은 계면활성제들을 가진 두 계인 SDS/Brij 35계와 α -SR₁₂Et/Brij 35계로부터 이들은 이상성으로 커다란 음(-)의 오차를 가져오고, Rubingh에 따라 계면활성제들이 혼합된 혼합된 $cmc_m(C^*)$ 는 방정식(2)에 주어진다.

$$1/C^* = \alpha_1/f_1 C_1 + (1-\alpha_1)/f_2 C_2 \quad (2)$$

여기서 α 는 전체의 혼합계면활성제 용액에서 계면활성제 1의 몰분율이다. f_1 과 f_2 는 각각 계면활성제 1 과 2의 계수들이다 그리고 C_1 과 C_2 는 각각 계면활성제 1과 2의 cmc이다. 이상적 거동의 경우 $f_1=f_2=1$ 이다. 따라서 방정식(2)는 방정식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$1/C^* = \alpha_1/C_1 + (1-\alpha_1)/C_2 \quad (3)$$

이상거동에 대하여 방정식(3)을 이용하여 계산된 혼합된 cmc_m(C*) 값들은 Fig. 1~2의 Brij 35의 몰분율에 따라 플롯한 것으로 부터 구하여진다. 이는 실험적으로 cmc_m값들이 가정된 이상거동에 의하여 얻어진 값보다 대부분 낮게 나타난다. Rubingh는 이러한 비이상거동을 설명하기 위하여 미셀화의 상분리 모델과 정규용액가정을 이용하였다 그리고 방정식(4)를 유도하였다.

$$X_1^2 \ln[C^* \alpha_1 / C_1 X_1] / (1 - X_1)^2 \quad (4)$$

$$\ln[C^* (1 - \alpha_1) / (1 - X_1)] = 1$$

여기서 X_1 은 혼합된 미셀에서 계면활성제 1의 몰 분율이다. 방정식(4)는 방정식(5)를 이용하여 평가될 수 있는 내부작용 함수 β 로부터 X_1 의 값을 얻기위하여 반복적으로 해결할 수 있다.

$$\beta = \ln[C^* \alpha_1 / C_1 X_1] / (1 - X_1)^2 \quad (5)$$

β 는 두 계면활성제 사이의 내부작용도의 지표이다. 이것은 SDS/Brij 35 계와 α -SR₁₂Et/Brij 35의 계에 대하여 각각 산출되며 β 값은 거의 상수로 남는 다양한 몰 분율에서 얻어지며, SDS/Brij 35계의 $\beta = -9.72$ 이며 α -SR₁₂Et/Brij 35계의 $\beta = -8.14$ 이다. 이 두개의 계면활성제계에서 음(-)의 β 값은 두 계면활성제 사이에서 존재하는 강한 인력 내부작용을 제안하게 된다. 혼합된 미셀 내에서 음이온/비이온 상호작용과 달리 순수 미셀들 내에서의 상호작용처럼 우세하다.

4. 결론

SDS/Brij 35계와 α -SR₁₂Et/Brij 35계는 위에서 언급한 바와같이 유사한 음(-)의 β 값을 가진다. 또한 Fig. 1~2에서 보는바와 같이 SDS/Brij 35계와 α -SR₁₂Et/Brij 35계인 각각의 두 혼합계들은 동일하게 전해질을 가진 경우 이상성으로부터 음(-)의 값이 큰 편차를 보여준다. 일반적으로 수용액상의 전해질 농도증가는 β 의 음(-)값이 감소된다. 이는 이들 사이의 상호작용이 제안된 유사한 두계인 SDS/Brij 35계와 α -SR₁₂Et/Brij 35계에서 뚜렷이 나타난 결과로 이는 다소의 정전기적인 영향으로 본다. 이러한 이유로 β 의 음(-)의 값들은 Na⁺와 polyoxyethylene사슬의 에테르 산소들 사이의 복잡한 회합에 기인 된다고 볼 수 있다. 결과적으로 β 값은 양(+)값을 얻게되며 이것은 음이온 계면활성제를 가진 혼합된 계면활성제들의 상호작용의 강도를 증가시킨다.

참고문헌

1. D. Attwood, V. Mosquera, M. Garcia, J. Rodriguez, and M. J. Suarez, *J. Colloid Inter. Sci.*, **157**, 168 (1993).
2. D. G. Marangoni, J. M. Rodenhiser, J. M. Thomas, and Kwak, *Langmuir*, **9**, 438 (1993).
3. Y. Hu, S.Q. Wang, and A. H. Jamieson, *J. Colloid Inter. Sci.*, **56**, 31 (1993).
4. J. F. Ratman, and J. F. Scamehorn, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984).
5. R. D. Varma and R. Dayal, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **53**, 39 (1975).
6. Z. J. Yu and G. X. Zhao, *J. Colloid Inter. Sci.*, **130**(2), 414 (1988).
7. C. M. Nguyen, J. F. Rathman, and J. F. Scamehorn, *J. Colloid Inter. Sci.*, **112**(2), 438 (1986).
8. N. Funasaki, *J. Colloid Inter. Sci.*, **67**, 384 (1979).
9. D. N. Rubingh, "in *Solution Chemistry of Surfactants*", edited by K. L. Mittal, p 337, Plenum Press, New York (1979).

10. P. Mukerjee and Y. S. Yang, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1388 (1976).
11. M. J. Rosen and K. Shinoda, in *Colloid Surfactants*, edited by K. Shinoda, B. Tamamushi, and T. Nakagawa, p. 144, Academic Press, New York (1963).
12. E. Abuin and E. Lissi, *J. Colloid Inter. Sci.*, **151**, 597 (1992).
13. T. P. Matson and M. F. Cox, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1272 (1984).
14. M. F. Cox, N. F. Borys, and T. P. Matson, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1139 (1985).
15. H. Akbas, M. Iscan, and T. Sidin, *J. Surf. and Deter.*, **3(1)**, 77 (2000).