

방향족 치환기의 소수성 사슬을 갖는 양이온 계면활성제의 합성과 이의 물리화학적 특성 연구

안범수[†]

대전대학교 자연과학대학 화학과
(2013년 7월 23일 접수; 2013년 9월 25일 수정; 2013년 9월 26일 채택)

Synthesis and Their Physical Properties of Cationic Surfactants bearing Hydrophobic Chains of Aromatic Substituents

Beom-Shu Ahn[†]

Department of Chemistry, Dae-jin University, Po-cheon 487-711, Korea
(Received July 23, 2013 ; Revised September 25, 2013 ; Accepted September 26, 2013)

Abstract : N,N,N-Trimethyl-10-nitrophenoxy decylammonium bromide (N10TAB) and N,N,N,N-Tetramethyl-bis-[10-nitrophenoxy decyl]-1,6-hexanediammonium dibromide (N10-6-10N), bearing aromatic nitrophenoxy group in the end of their hydrophobic chains have been prepared, and their properties in aqueous solutions have been studied by conductivity and H-NMR spectroscopy. Below the critical micelle concentration N10-6-10N form premicelle with two or three surfactant molecules. Beyond the critical micelle concentration two molecules have strong self-aggregation ability and form micelles of rather small size and with small aggregation numbers. H-NMR at different concentrations give the informations on the environmental changes of the surfactants on their micellization progress.

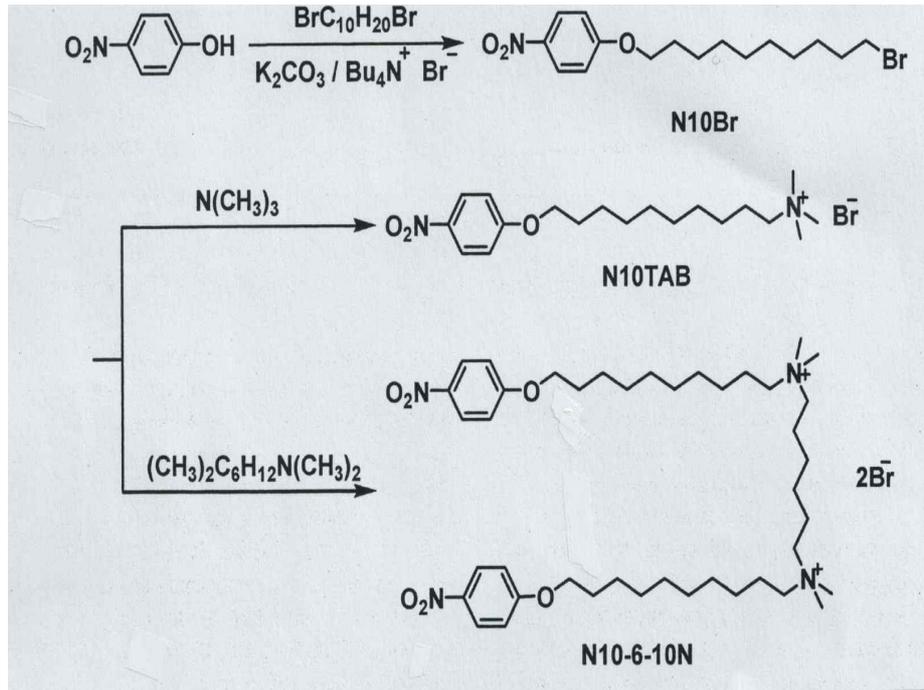
Keywords : *hydrophilic chain, critical micelle concentration, surfactants, solvent sensitive, intermolecular interactions*

1. 서론

양이온 계면활성제는 산업, 의료를 비롯한 다양한 분야에서 폭넓게 사용되어 왔다. 분자구조를 변화시켜 이들 분자들의 물리 화학적 성질을 바꾸고자하는 노력이 계속되어 왔다. 특히 머리 부

분에 두개의 친수성기, 꼬리에 두개의 소수성기를 갖는 양이온 계면활성제는 큰 계면활성, 낮은 CMC 농도, 갖가지의 집합구조, 그리고 비정상적인 점성 행태 등으로 인하여 많은 관심을 끌어들였다 [1-5]. 계면활성제 용액의 물리적, 화학적 성질을 조사하기 위하여 많은 실험적 방법들이 사용되어 왔다. 예를 들면 NMR은 유기집합체의 형성과 성질을 연구하는데 있어 유용한 수단이다. H-NMR에서 계면활성제의 화학적 이동은 용액의 극성과 분자형태에 의해 영향을 받는다고 알

[†]Corresponding author
(E-mail : bsahn@daejin.ac.kr)



Scheme 1. Synthetic Procedure of N10TAB and N10-6-10N

려져 있다. 계면활성제 농도가 변하면서 화학적 이동값이 어떻게 달라지는가를 살펴보면 CMC 농도, 회합 분자수, 분자내 상호작용 등에 대하여 많은 사실을 알 수 있을 것이다 [6,7]. 방향족 기의 고리 전류는 가까이 있는 수소의 화학적 이동에 영향을 끼쳐 미셀에서의 위치를 확인하는데 좋은 정보를 말해줄 것이다 [8]. 4-Nitrophenoxy 기는 용매의 극성에 민감한 성질을 띠기 때문에 용질 분자 주위의 비전하적 환경이 계면을 통하여 어떻게 달라지는지 조사하는데 적절하다고 볼 수 있다.

이들 종류에 대한 계면활성제의 집합성질을 알아보기 위하여 양이온 분자 모델로써 Trimethyl-10-nitrophenoxy decylammonium bromide (N10TAB)와 Tetramethyl-bis-[10-nitrophenoxy decyl]-1,6-hexanediammonium dibromide (N-10-6-10N)을 합성하고, 이들의 전기 전도도와 여러 농도에서의 H-NMR spectrum을 분석하여 용액에서의 집합 성질을 조사하였다. 이들 두 계면활성제의 구조는 Fig.1에 있는 것과 같이 하나의 Nitrophenoxy 기가 분자의 소수성 꼬리

끝부분에 있다는 것을 알 수 있다. 미셀에서 Nitrophenoxy 기의 위치는 NMR 분석으로부터 알 수 있었으며 두 분자 모두 길게 늘린 분자길이와 비교하였을 때 상대적으로 작은 미셀이 만들어지고, 방향족 기는 집합화를 용이하게 해준다는 것을 알 수 있었다.

2. 실험

Tetramethyl-1,6-diaminohexane, 1,10-dibromodecane, 4-nitrophenol은 모두 Aldrich로 부터 구입했으며 유기용매는 증류하여 사용하였다. 화합물 N10TAB와 N10-6-10N은 Scheme 1에 나와 있는 방법으로 합성하였다. 10-(4-Nitrophenoxy) decyl bromide(N10Br)는 4-Nitrophenol(10 mmol), 1,10-Dibromodecane (12 mmol), Tetrabutyl ammoniumbromide(0.3 mmol)을 25ml의 증류수에 넣고, 90°C에서 3시간 교반시킨 후 냉각하여 클로르포름으로 추출하였다. 추출물은 건조시킨 후, Hexane/Dichloromethane을 2:1의 비율로 섞은 용매를 이

용하여 column chromatogram으로 분리하였다. 이렇게 얻은 N10Br(2 mmol)을 Trimethyl amine(10 ml)에 넣고 50 °C에서 48시간 교반, 반응시킨 후 용매는 진공에서 제거하고 acetone/methanol(9:1) 용액으로 재결정하여 노란색의 생성물 N10TAB 결정을 얻을 수 있었다. N10-6-10N은 Tetramethyl-1,6-diaminohexane (1.5 mmol)을 Methanol 10ml에 넣고 40°C에서 72시간 교반 가열한 후 용매를 진공에서 제거하고, acetone/methanol(8:2) 용액으로 재결정하여 흰색 결정 형태의 생성물 N10-6-10N을 얻을 수 있었다. CMC 농도와 미셀의 이온화도를 알아 보기 위하여 두 용액의 전기전도도를 측정하였다. 농도를 변화시키면서 계면활성제 용액의 전도도를 측정하였으며 기기로는 Jenwat 430 conductivity meter를 사용하였다. 농도가 바뀔 때 충분한 시간을 주어 용액이 평형에 도달토록 하고나서 측정하였으며 온도는 $25 \pm 0.10^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. H-NMR은 Bruker AV300 NMR spectrometer를 이용하였으며 D₂O(99.0%)는 Aldrich 시약회사 것을 사용하였고, 용액 1ml를 5ml NMR 관에 넣고 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

전기전도도 ; 계면활성제의 농도가 변함에 따

라 두 화합물 N10TAB와 N10-6-10N의 전기전도도(k)가 어떻게 달라지는지 Fig. 1에 나타나 있다. 각각의 그림에서 기울기가 다른 두개의 직선이 만나는데 이것은 미셀이 만들어 지면서 나타나는 CMC 농도를 말해준다. Nitrophenoxy 기는 Pyrene의 형광을 없애 주기 때문에 여기서는 계면활성제의 미셀 집합체의 수를 결정하는데 시간분해형광소거법(Time resolved fluorescence quenching method)을 이용할 수 없다 [9]. 그러므로 여기서는 H-NMR을 이용하여 N10TAB와 N10-6-10N의 집합체 수를 얻을 수 있었다. CMC 값을 보면 N10-6-10N의 값이 N10TAB의 것보다 1/10 정도 밖에 안 되는 것을 알 수 있는데 이는 양이성 계면활성제의 특성중 하나이다 [10-13]. 중간 길이의 양이성 계면활성제에서 머리기 수가 증가하면 계면활성제 분자의 용해도와 수화가 커지는데, 아울러 머리의 수화 증가는 이온화도를 용이하게 만들 것이다. 미셀-물 계면에서 반대 이온의 축합은 미셀의 크기에 의존하므로 큰 미셀이 작은 것보다 반대 이온을 더 세게 끌어 당기는 경향을 보인다. 머리의 수화 증가와 미셀 크기의 감소로 인해서 N10-6-10N의 이온화도가 N10TAB의 것보다 큰 값을 갖게 될 것이다.

Fig. 1은 H-NMR 스펙트럼 상에서 여러 탄소에 있는 서로 다른 종류의 수소 원자들을 나타내고 있다. 그리고 Fig. 3과 Fig. 4는 N10TAB와

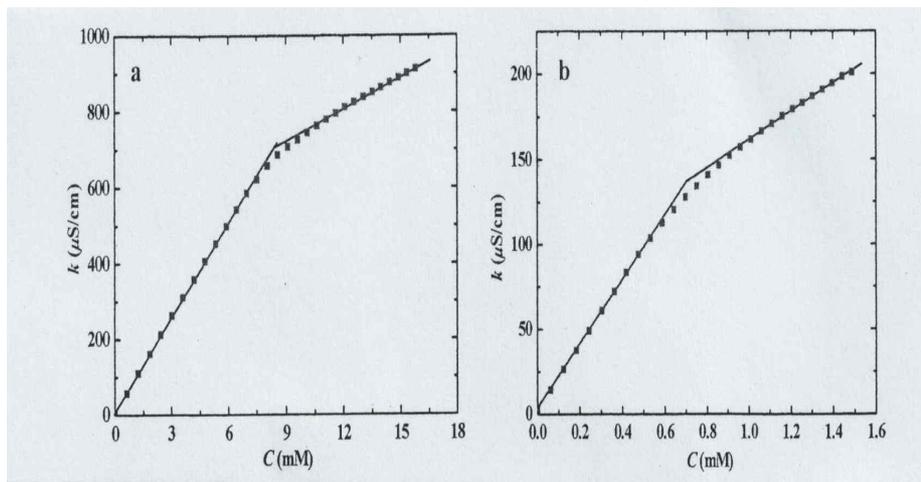


Fig. 1. Variation of the electrical conductivity(k) with the surfactant concentration for (a) N10TAB and (b) N10-6-10N.

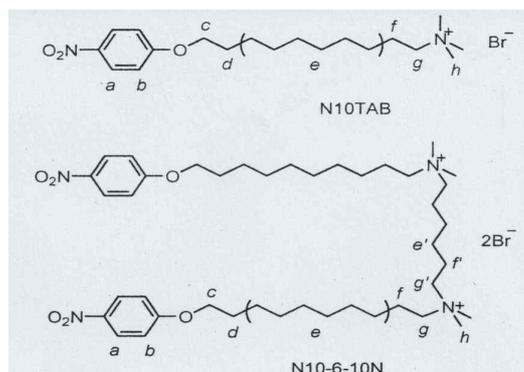


Fig. 2. Chemical structures and H-NMR signal assignments of the studied materials.

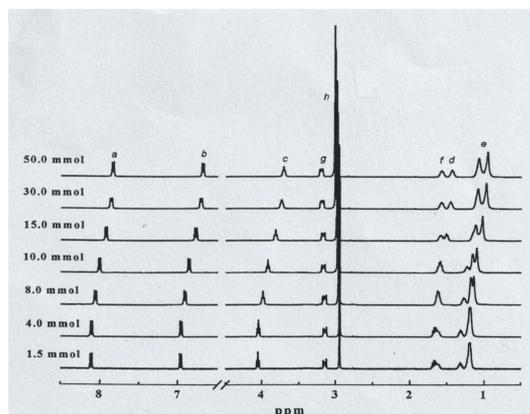


Fig. 3. H-NMR spectra and proton assignments of N10TAB in D₂O at different concentrations.

N10-6-10N의 농도가 변화할 때 NMR 스펙트럼이 어떻게 달라지는지를 각각 보여주고 있다. CMC 농도 이하에서 N10TAB는 화학적 이동이 거의 없는 반면에 N10-6-10N은 농도가 증가하면서 점차 변화하는 것을 볼 수 있다. CMC 농도 이상에서는 미셀의 형성과 함께 두 계면활성제 모두 비교적 큰 화학적 이동을 나타내고, 점차 일정한 값을 보여준다. CMC 이하에서 부터 시작하여 점차 농도를 증가시켜, CMC의 10배 까지 하였을 때 N10TAB와 N10-6-10N 모두에서 몇 가지 특징을 나타내는데 -NO₂ 기에 ortho, meta 위치에 있는 방향족 양성자들의 값은 각각 8.1ppm(H_a), 6.9ppm(H_b)으로 크게 upfield 이동하였음(0.3ppm)을 보여 주고 있다.

4.0ppm(H_c)은 -OCH₂의 메틸렌 기를 나타내는데 점차 삼중항 구조가 사라지고 있음을 볼 수 있다. 3.1ppm은 4차 암모늄기에 이웃한 메틸렌 기의 양성자로 부터(H_d) 나오는데 CMC 이하에서 오중 피크를 보이다가 미셀의 형성과 더불어 특색이 없는 형태로 바뀌었다. 크고 좁은 N-Methyl 기(머리기, H_h)는 크고 좁은 형태로 2.9ppm에서 단일 피크로 나타나 점차 넓어지면서 조금씩 아래쪽으로 옮겨감을 볼 수 있다.

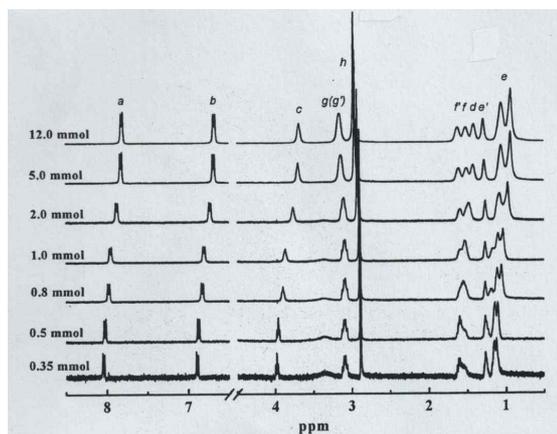


Fig. 4. H-NMR spectra and proton assignments of N10-6-10N in D₂O at different concentrations.

N10TAB에서 CMC 농도 이하의 경우 1.6ppm 부근의 다중 피크가 점차 두 개의 이중 피크로 나누어짐을 볼 수 있고 이중 더 많이 이동한 것이 H_d에 해당되고 적게 움직인 것은 H_f라고 볼 수 있다. 나머지 Methylene 피크들은 1.2ppm 부근에서 작은 다중피크(낮은 농도)로 함께 나타났으나 농도가 증가하면서 미셀의 형성과 더불어 upfield로의 이동과 함께 두 개의 피크로 바뀌고 있음을 알 수 있다. N10-6-10N의 경우는 Fig. 4에서 보는 것과 같이 좀 더 복잡하다. 미셀의 생성과 함께 1.6ppm에서 다중 피크들이 세 개의 피크들로 분명하게 나뉘어지는데 각각 H_f, H_e, H_d에 해당된다고 볼 수 있다. 흥미로운 것은 1.3ppm 부근의 피크가 여러개로 나뉘어지는데 그 중의 하나가 중앙에 있는 두 개의 Methylene H_c이고 나머지 upfield의 큰 피크들은 가지 사슬에 있는 H_e Methylene으로부터 온 것으로 볼 수 있다. 이 모든 화학적 이동은 계면활성제의 구조와 집합체의 용매화를 반영한다고 볼 수 있

다. 미셀 생성에 따르는 화학적 이동의 변화는 단일 계면활성제가 미셀로 바뀌면서 소수성 부분과 물에 의해 용매화된 친수성 머리 부분으로 나뉘어지면서 나타나게 된다. 용매화에 따른 극성의 감소는 알킬기의 피크를 upfield 쪽으로 이동시키는데 머리의 H_g , H_h 등이 여기에서 비롯되었다고 할 수 있다. 양성 계면활성제인 N10-6-10N에서는 중간의 H_c , H_g 가 해당된다. 구조 형태와 관련하여 미셀 형성은 언제나 알킬 사슬이 gauche 형태에서 trans 형태로 변화하는 것을 수반하는데, 일반적으로 이와 같은 변화는 더 높은 ppm으로의 이동을 가져오며 특히 중간의 소수성 사슬에 있는 수소에서 현저하다. 그러나 소수성 사슬에서 반대의 경우도 나타나는데 π 전자체가 주변 원자들의 화학적 이동을 일으키는 경우이다. 알킬 사슬에 있는 두 양성자 H_e , H_f 의 upfield 이동은 Nitrophenoxy 기가 있는 방향족 링 전류의 차폐 영향을 받아 생겼다고 볼 수 있다. 링 전류 효과가 나타나기 위해서는 구조적으로 조건이 맞아야 하는데 링의 영향 안에 있는 양성자들이 실질적으로 이동한다고 볼 수 있다 [14,15].

이와 같은 사실로부터 Nitrophenoxy 기는 미셀의 내부에 위치에 있는 것이 유리하고 C10 사슬의 여러 Methylene 기에 영향을 준다고 볼 수 있다. 뿐만 아니라 방향족 수소들의 화학적 이동의 변화는 미셀 내에서 Nitrophenoxy 기의 평균 위치에 영향을 준다. 방향족 수소들은 덜 극성인 매질에서 낮은 ppm으로 움직이는데 이는 낮은 극성 매질이 양성자에 대한 가리움 효과를 증가시키고, 미셀에서도 같은 효과를 가져 오기 때문에 생긴다. 그러므로 $-OCH_2$ 기와 연결된 방향족 H_a , H_b , H_c 피크들이 낮은 ppm으로 움직인 것은 낮은 극성 환경 때문이라고 할 수 있다. 이것은 또한 미셀 내부에서 C10 사슬과 소수성 사슬의 끝에 있는 Nitrophenoxy 기가 어느 정도 겹친다는 것을 암시한다. H-NMR의 화학적 이동값을 이용하여 계면활성제의 CMC 농도를 결정할 수 있다고 알려져 있다 [16]. 양성자의 관측된 화학적 이동값 δ_{obs} 은 단량체의 화학적 이동값 δ_{mon} 과 회합체의 화학적 이동값 δ_{mic} 의 합 형태로 아래와 같이 나타낼 수 있다. 여기서 C_{mon} , C_{mic} 는 계면활성제가 각각 단량체, 미셀 형태로 있을 때의 농도, C_T 는 용액에서의 총 농도를 나타낸다.

$$\delta_{obs} = \delta_{mon} \left(\frac{C_{mon}}{C_T} \right) + \delta_{mic} \left(\frac{C_{mic}}{C_T} \right)$$

CMC 이상에서는 단량체의 농도가 일정하다고 생각할 수 있고, 따라서 δ_{obs} 와 $1/C_T$ 의 관계를 그리면 직선이 얻어지며, CMC 농도를 전후로 하여 두 직선의 기울기가 다르기 때문에 교차하는 지점이 CMC에 해당한다고 볼 수 있다.

$$\delta_{obs} = \delta_{mic} - \left(\frac{CMC}{C_T} \right) (\delta_{mic} - \delta_{mon})$$

δ_{mon} 와 δ_{mic} 는 각각 δ_{obs} 와 C_T , δ_{obs} 와 $1/C_T$ 의 그래프를 외삽하면 얻을 수 있다.

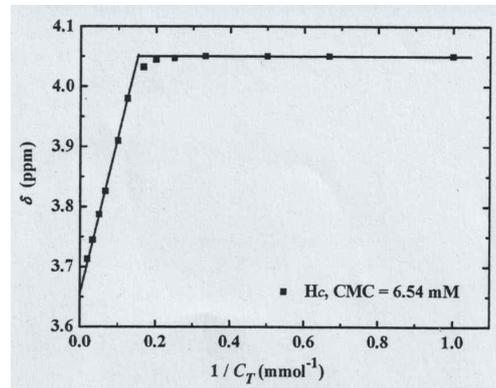
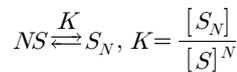


Fig. 5. Variation of δ_{obs} versus $1/C_T$ for the H_c signal of N10TAB in D_2O .

Fig. 5는 N10TAB의 농도를 달리하면서 H_c 양성자의 $\log [C_T(I \delta_{obs} - \delta_{mon} I)]$ 값 변화를 그래프로 보여주고 있다. H-NMR 데이터는 미셀의 구성 입자수 N 을 구하는데 이용될 수 있는데 [17], 계면활성제가 단량체나 N 개로 이루어진 미셀로 존재한다고 보면 이들 사이에는 다음과 같은 평형관계가 이루어질 것이다.



여기서 S , S_N , K 는 각각 단량체, 미셀 형태, 평형상수를 나타낸다. K 와 δ , C_T 사이에는 다음의 관계가 이루어진다 [18].

$$\begin{aligned} \log [C_T(I \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mon}} I)] = \\ N \log [C_T(I \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{obs}} I)] \\ + \log NK + (1-n) \log(I \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}} I) \end{aligned}$$

따라서 $\log [C_T(I \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mon}} I)]$ 와 $\log [C_T(I \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{obs}} I)]$ 의 그래프를 그리면 기울기가 N인 직선을 얻을 수 있게 된다. Fig. 6(N10TAB)과 Fig. 7(N10-6-10N)은 여러 구별 가능한 양성자들에 대한 화학적 이동 값을 앞 식에 맞추어 얻은 직선들이다. Fig. 7의 N10-6-10N을 보면 두 종류의 직선을 볼 수 있는데 두 선이 CMC에서 꺾이는 특징을 나타내고 있다. 이 형태는 서로 다른 평형으로부터 생겼다고 볼 수 있는데 CMC 이하에서는 N 값이 2-3을 나타내고 있다. 미셀이 형성되기 전 과정에 해당되고, 보다 높은 농도에서 훨씬 큰 N값은 미셀 형성에 관계된다고 볼 수 있다. 단일 사슬 계면활성제인 N10TAB는 CMC 이상에서 30 정도의 큰 N값을 나타내고 있다.

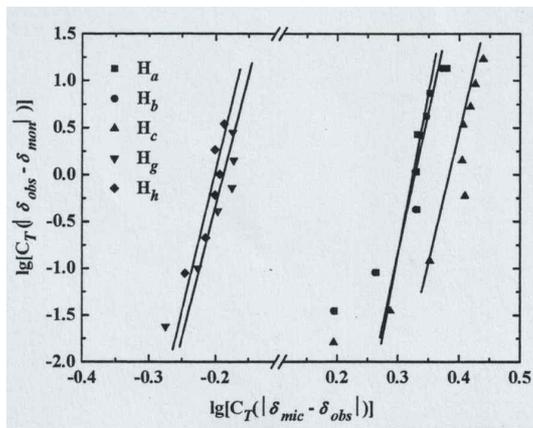


Fig. 6. Variation of $\log [C_T(I \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mon}} I)]$ versus $N \log [C_T(I \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{obs}} I)]$ for N10TAB.

NMR 스펙트럼의 분석으로부터 Nitrophenoxy 꼬리를 갖는 계면활성제의 회합 모양을 예상할 수 있다. Nitrophenoxy 기는 미셀의 중심부와 표면 사이를 침투하여 사슬 중간의 Methylene과 중첩을 이루고 이런 쌓임 형태가 직선의 분자 상태에서 보다 미셀의 반경을 훨씬 작게 만들 것이다. N10-6-10N의 미셀에 소수성 사슬이 더 많이 있다는 사실을 고려하면 N10-6-10N에서 미셀의 쌓임이 N10TAB에서 보다 더 촘촘할 것이

다. 이것은 양쪽성 계면활성제에서 나타나는 일반적인 현상이고 더 쉽게 회합체를 만들려는 경향과 관련이 있다.

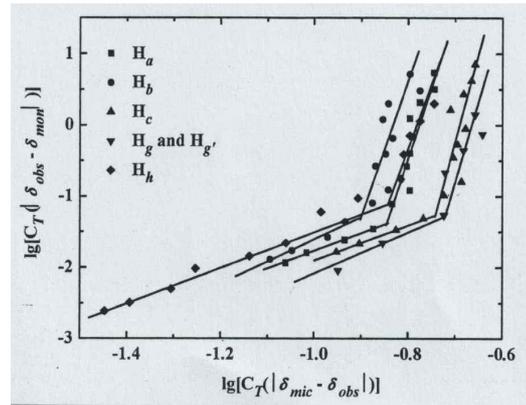


Fig. 7. Variation of $\log [C_T(I \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mon}} I)]$ versus $N \log [C_T(I \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{obs}} I)]$ for N10-6-10N.

4. 결론

꼬리에 Nitrophenoxy 기를 갖는 4차 암모늄 계면활성제 N10TAB와 N10-6-10N을 합성하고 수용액에서 이들의 회합 성질을 조사하였다. N10-6-10N의 CMC는 N10TAB에서 보다 훨씬 낮았으며 Nitrophenoxy 기는 회합과정을 용이하게 하는 것으로 나타났다. 계면활성제의 농도가 증가하면서 H-NMR의 화학적 이동이 점차 바뀌는 것은 미셀 형성 과정에서 양성자들을 이용하여 주변 환경 변화를 알아 볼 수 있게 만들어 준다. NMR 데이터로부터 중간의 Methylene 양성자들이 방향족 Nitrophenoxy 기의 강한 영향을 받는다는 사실을 알 수 있었다. 이것은 소수성 기의 끝에 있는 방향족 기와 지방족 사슬이 부분적으로 중첩된다는 사실을 의미한다. CMC 이상에서 회합체를 이루는 구성체의 수에서 N10TAB는 약 20, N10-6-10N은 약 30 정도를 나타내었으며, 양이온 계면활성제인 N10-6-10N은 CMC 이하에서 전구체 형태의 미셀 형성을 보여 주었다. N10TAB와 N10-6-10N 모두 중첩에 의한 쌓임 형태로 인하여 상대적으로 작은 미셀을 형성하였다.

감사의 글

본 연구는 2013년 대전대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F. M. Menger and C. A. Littau, Gemini-surfactants : Synthesis and Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1452 (1991).
2. T. A. Camesano and R. Nagarajan, Micelle formation and CMC of gemini surfactants : A thermodynamic model, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Eng. Aspects*, **167**, 165 (2000).
3. L. Luchetti and G. Mancini, Structural effects of hydrophilic substituents in anionic surfactants, *Langmuir*, **16**, 161 (2000).
4. C. Qibin, L. Xiaodong, W. Shaolei and H. Ying, Cationic gemini surfactants at the air/water interfaces, *J. Colloid and Interface Science*, **314**, 651 (2007).
5. D. T. Lee, H. Kim and H. S. Cho, Gemini surfactants, *J. Kor. Oil Chemist Soc.*, **11**, 1 (1994).
6. Y. C. Kim and I. C. Kim, Properties and surface adsorptions of surfactants, *J. Information Technology*, **3(4)**, 33 (2000).
7. T. Tadros, P. Izquierdo, and C Solans, Formation and stability of nanoemulsions, *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, **108-109**, 303 (2004).
8. B. K. Ku and S. W. Jung, Effects of curing conditions on the chemical compositions of positive plates, *J. Kor. Oil Chemist Soc.*, **23**, 347 (2006).
9. H. J. Yoo, D. J. Jeong, and M. S. Kim, Preparation and optimization of softener for PP finisf, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **21(3)**, 191 (2004).
10. S. Sajadi, M. Jefra, and B. Brooks, Dynamic behaviour of drops in water/oil dispersions, *Chemical Eng. Sci.*, **57**, 663 (2002).
11. N. S. Kim, D. S. Kim, and K. H. Park, A study on the synthesis and characteristics of acrylic composite particles, *J. Kor. Chem Soc.*, **20(3)**, 259 (2003).
12. S. Park and J. S. Choi, Kinetics of the formation of polyethylene telephthalate oligomer by various catalysts, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **42(3)** 326 (2004).
13. K. H. Park and D. S. Kim, Effects of monobutyl tinoxide catalyst in esterification reaction between succinic acid and butanediol, *J. Kor. Oil Chemist. Soc.*, **26(3)**, 362 (2009).
14. S. Kappan, S. Elder, and K. Meriter, Chromophore prepared from main chain Fluorine- Iridium complex, *J. Mater. Chem.*, **16**, 4389 (2006).
15. C. J. Giankopolis, Transport process and separation process principles, 4th ed., *Pentice Hall*, 166 (2003).
16. D. S. Seo, J. C. Kim, and H. Y. Lee, Two dimensional parking parameters of aminoacid surfactants and higher alcohols in an aqueous phase, *J. Colloid and Interface Sci.*, **273**, 596 (2004).
17. J. Narapanich, T. Barametsantpet, S. Suksamranchit, A. Sirivit, and M. Jamison, Rheological properties and structures of cationic surfactants and effect of surfactant chain length, *Colloid Polymer Sci.*, **279**, 671 (2001).
18. D. Peiffer, S. Jochusch, and N. Turro, Interactions between hydrophobically modified polymers and surfactants, *Langmuir*, **18**, 3860, (2002).