

계면활성제의 친수·소수성 그룹의 전기음성도와 CMC 특성

하 윤 식·백 우 현*·장 윤 호

인하대학교 공과대학 화학공학과, *경상대학교 자연과학대학 화학과
(1997년 6월 9일 접수, 1997년 10월 22일 채택)

Electronegativity and CMC Characteristics of Hydrophilic and Hydrophobic Group for Surfactants

Youn-Shick Ha, U-Hyon Paek*, and Yoon-Ho Chang

Dept. of Chemical Eng., Inha Univ., Inchun 420-751, Korea

*Dept. of Chemistry, Gyeongsang National Univ., Chinju 660-070, Korea

(Received June 9, 1995, Accepted October 22, 1997)

요 약 : 본 연구에서는 Bratsch의 전기음성도 동등화 원리를 바탕으로 Pauling의 전기음성도 파라미터를 이용하여 음이온과 비이온 계면활성제의 전기음성도 동등화 및 그룹 전기음성도와 그룹 부분전하를 계산하여 계면활성제의 친수성기와 소수성기의 그룹 부분전하, 전기음성도와 CMC에 대한 특성을 조사하였다. 그 결과 계면활성제의 CMC는 친수성기와 소수성기의 그룹 부분전하와 그룹 전기음성도에 의존한다는 것을 알 수 있었다. 음이온 계면활성제인 경우 소수성기의 탄소수가 증가함에 따라 소수성기에도 음의 부분전하가 비편재화되어 전기음성도가 매우 큰 친수성 그룹의 음의 부분전하가 감소하여 친수성기간의 반발력이 상대적으로 줄어들기 때문에 CMC가 낮아짐을 알 수 있다. 비이온 계면활성제의 경우에 소수성기의 탄소수가 증가하면 소수성기에서의 부분전하가 증가하게 되며, 전기음성도의 증가가 친수성기의 전기음성도를 감소시켜 CMC가 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 친수성기의 반복단위가 증가하면 친수성기의 음의 부분전하가 증가하게 되고 따라서 수화능이 증가하기 때문에 계면활성제는 미셀로 존재하기 보다는 물속에 수화되기 때문에 CMC는 증가하게 된다.

Abstract : On the basis of theory of Bratsch's electronegativity equalization, the electronegativity equalization, the group electronegativities and the group partial charges for anionic and nonionic surfactants could be calculated by using Pauling's electronegativity parameters. From calculated results, we have investigated how CMC, hydrophilic and hydrophobic groups, group partial charge, electronegativity of hydrophilic and hydrophobic groups, structural stability of micelle for anionic and nonionic surfactants are related. It was found that CMC depends upon group partial charge and group electronegativity of hydrophilic and hydrophobic groups of surfactants. For the anionic surfactants, negative partial charge in hydrophobic group is delocalized as the carbon number in hydrophobic group increase. So negative partial charge of hydrophilic group has very large electronegativity that is decreased. And CMC decreases as hydration ability of hydrophilic groups which decreases relatively. For the nonionic surfactant, partial charge and electronegativity in hydrophobic group increases with the increment of carbon number in hydrophobic group. And CMC decreases because electronegativity of hydrophilic group is decreased with the increment of electronegativity of hydrophilic group. However, with the increase of repeating units in hydrophilic group, the negative partial charge of hydrophilic group increases. So CMC increases because surfactants hydrate rather than form micelles in aqueous solution by the increase of hydration ability.

1. 서 론

계면활성제는 단분자의 이온 형태에 따라 이온 계면활성제와 비이온 계면활성제로 분류하고, 이온 계면활성제는 다시 음이온, 양이온, 그리고 양쪽성이온 계면활성제로 분류한다. 계면활성제는 친수성기와 소수성(또는 친유성)기를 갖고 있기 때문에

수용액중에 용해되면 소수성기 부분은 물과의 접촉을 피하기 위하여 가운데로 모이고 친수성기 부분은 바깥쪽으로 배향하여 하나의 회합체를 형성하는데 임계미셀농도(critical micelle concentration, 이하CMC) 이상에서 개개 분자가 회합하여 형성된 회합체를 미셀이라고 부른다. 미셀은 보통 30~300개의 단분자로 이루어진 회합체이다. 계면활성제는 용액속에 소량만 존

Table 1. Calculation Results and Critical Micelle Concentrations of Anionic Surfactants in Water at 40°C

	Anionic Surfactants	Electronegativity			Partial Charge			CMC(mM) ^{g)}
		$\chi_I^{a)}$	$\chi_{II}^{b)}$	$\chi_{eq}^{c)}$	$\delta_I^{d)}$	$\delta_{II}^{e)}$	$\delta_{sum}^{f)}$	
I-1	C ₈ H ₁₇ OSO ₃ ⁻ Na ⁺	2.3011	3.2250	2.2980	-0.0336	-1.4373	-1.4709	140
I-2	C ₁₀ H ₂₁ OSO ₃ ⁻ Na ⁺	2.3019	"	2.2992	-0.0368	-1.4354	-1.4722	33
I-3	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ ⁻ Na ⁺	2.3025	"	2.3001	-0.0392	-1.4340	-1.4732	8.60
I-4	C ₁₃ H ₂₇ OSO ₃ ⁻ Na ⁺	2.3027	"	2.3004	-0.0401	-1.4335	-1.4736	4.30
I-5	C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ ⁻ Na ⁺	2.3029	"	2.3007	-0.0409	-1.4330	-1.4739	2.20
I-6	C ₁₅ H ₃₁ OSO ₃ ⁻ Na ⁺	2.3031	"	2.3010	-0.0416	-1.4326	-1.4742	1.20
I-7	C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ ⁻ Na ⁺	2.3032	"	2.3012	-0.0423	-1.4322	-1.4745	0.58

a) Electronegativity of hydrophobic group
 c) Electronegativity equalization
 e) Partial charge of hydrophilic group
 g) Reference 15

b) Electronegativity of hydrophilic group
 d) Partial charge of hydrophobic group
 f) Sum of group partial charges

재하더라도 용액 계면이나 표면의 성질을 바꿀 수 있으며, 수용액에서 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 세척성, 삼투압, 계면장력 및 표면장력이 크게 변화하게 되지만 CMC를 기준으로 그 이상의 농도에서는 이런 물성들이 더이상 변화하지 않게 된다.

계면활성제 및 미셀에 대한 연구는 분광학적 방법[1]과 모형론 방법[2]에 의한 연구 및 수치 계산으로써 그 특성을 연구하는 방법[3] 등이 보고된 바 있으며, 탄화수소계 계면활성제에서 탄소 사슬의 길이는 CMC를 결정하는 주요한 요소로 알려져있다[4]. 계면활성제의 구조해석을 통하여 CMC를 추정하기 위한 여러 연구에서, 탄소 사슬의 길이로써 CMC를 예측하는 방법으로 수학적 식과 실험적 방법이 제안되었다[5~9].

본 연구에서는 미셀 형성과정을 계면활성제단분자들의 상호작용으로 보아 Bratsch[10, 11]의 전기음성도 동등화(electronegativity equalization)원리를 이용한 단분자 모델을 통해서 친수성기와 소수성기의 전기음성도 동등화 및 그룹 전기음성도(group electronegativity)와 그룹 부분전하(group partial charge)를 계산하였으며, 친수성기와 소수성기의 특성, 그리고 그룹 부분전하 및 그룹 전기음성도와 CMC와의 상호관계에 대하여 조사하였다.

2. 전기음성도의 이론모델

단분자내에서 원자사이의 전기음성도는 원자가 결합할 때, '두 원자의 전기음성도는 같아질 때까지 이동한다'는 Sanderson[12, 13]의 전기음성도 동등화 이론과 '이렇게 동등화된 전기음성도는 원자의 부분전하에 대하여 직선적으로 비례한다'는 Huheey[14]의 전기음성도 이론을 바탕으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\chi_{eq} = \chi_A + \chi_A \delta_A \quad (1)$$

여기서 χ_{eq} 는 Sanderson의 이론에 의한 원자사이의 동등화된 전기음성도이고, χ_A 는 원자 A의 전기음성도, δ_A 는 원자 A의 부분전하이다. 식(1)을 분자내 그룹으로 확장하면 다음과 같다.

$$\chi_{eq}^G = \chi_G + (\chi_G/N_G)\delta_G \quad (2)$$

식에서 χ_G 는 그룹에 대한 전기음성도, N_G 는 그룹내 원자의 수, 그리고 δ_G 는 그룹에 대한 부분전하를 나타낸다.

Bratsch는 전하 보존(charge conservation)계에 대하여 그룹 전기음성도 χ_G 를 식 (3)와 같이 정의하였고, 분자의 동등화된 전기음성도, χ_{eq}^m 를 다음의 식(4)[15]와 같이 표현하였다.

$$\chi_G = N_G / \Sigma(\nu/\lambda_A) \quad (3)$$

$$\chi_{eq}^m = (N_T + q) / \Sigma(\nu/\lambda_A) \quad (4)$$

여기서 N_T 는 단분자 전체에 대한 원자의 수이고, q 는 단분자 전체에 대한 전하, $\Sigma(\nu)$ 는 그룹에서의 원자의 수이다.

또한, 식 (2)를 정리하면 다음의 식 (5)와 같은 그룹 부분전하, δ_G 을 얻을 수 있다.

$$\delta_G = N_G [(\chi_{eq}^G - \chi_G) / \chi_G] \quad (5)$$

그룹 전기음성도와 그룹 부분전하의 수식 계산에서 사용된 파라미터(parameter)는 원자의 전기음성도(atomic electronegativity, χ)이다. 본 연구에서는 Pauling의 전기음성도를 사용하였는데, 음이온 및 비이온 계면활성제 분자의 각 성분에 대한 Pauling 파라미터인 원자의 전기음성도는 $\chi_C = 2.55$, $\chi_H = 2.20$, $\chi_O = 3.44$, $\chi_S = 2.58$, 그리고 $\chi_{Na} = 0.93$ 이다.

3. 결과 및 고찰

Pauling 전기음성도를 이용하여 음이온계면활성제에 대하여 친수성기와 소수성기의 그룹전하와 그룹 전기음성도에 대한 계산 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 음이온 계면활성제는 C₈H₁₇~C₁₆H₃₃의 소수성기와 술페이트(sulfate: OSO₃)형의 친수성기를 가진 화합물이다.

음이온 계면활성제의 -OSO₃⁻의 친수성그룹 및 C_nH_{2n-1}의 소수성 그룹의 전기음성도는 전기음성도가 큰 산소원자의 영향으로 친수성그룹의 전기음성도가 소수성그룹보다 월등하게 높으며 전기음성도 동등화 값은 전기음성도가 낮은 소수성 그룹에 가깝게 동등화 되어짐을 알 수 있다.

이론적으로는 음이온 계면활성제가 물에 용해되면 Na⁺음이

Table 2. Calculation Results and Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants in Water at 25°C

	Nonionic Surfactants	Electronegativity			Partial Charge		CMC(mM) ^{d)}
		$\chi_1^{a)}$	$\chi_H^{b)}$	$\chi_{eq}^{c)}$	$\delta_1^{d)}$	$\delta_H^{e)}$	
II- 1	C ₁₀ H ₂₁ O(C ₂ H ₄ O) ₈ H	2.3019	2.4277	2.3824	1.0834	-1.0834	1
II- 2	C ₁₁ H ₂₃ O(C ₂ H ₄ O) ₈ H	2.3022	2.4277	2.3798	1.1452	-1.1452	0.3
II- 3	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₈ H	2.3025	2.4277	2.3774	1.2030	-1.2030	0.109
II- 4	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₇ H	2.3025	2.4288	2.3741	1.1502	-1.1502	0.082
II- 5	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₅ H	2.3025	2.4324	2.3657	1.0152	-1.0152	0.074
II- 6	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₄ H	2.3025	2.4355	2.3602	0.9271	-0.9271	0.064
II- 7	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₃ H	2.3025	2.4404	2.3535	0.8190	-0.8190	0.052
II- 8	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₂ H	2.3025	2.4496	2.3450	0.6823	-0.6823	0.033
II- 9	C ₁₃ H ₂₇ O(C ₂ H ₄ O) ₈ H	2.3027	2.4277	2.3751	1.2522	-1.2522	0.027
II-10	C ₁₄ H ₂₉ O(C ₂ H ₄ O) ₈ H	2.3029	2.4277	2.3730	1.3080	-1.3080	0.009
II-11	C ₁₅ H ₃₁ O(C ₂ H ₄ O) ₈ H	2.3031	2.4277	2.3710	1.3558	-1.3558	0.0035

a) Electronegativity of hydrophobic group
 c) Electronegativity equalization
 e) Partial charge of hydrophilic group

b) Electronegativity of hydrophilic group
 d) Partial charge of hydrophobic group
 f) Reference 15

해리되면서 -1의 음전하를 띄게 된다. 그런데 본 계산에서는 이론적인 원자가 -1보다 더 큰 음전하로서 약 -1.47을 가진다. 또한 이렇게 해리된 음이온 계면활성제는 전체적으로 음의 부분전하가 비편재화되어 친수성기는 물론 소수성기도 음의 부분전하를 띄게 된다. 대부분의 경우에 전체 전하가 음전하인 음이온 계면활성제의 전하분포는 친수성기에 더 많은 음의 전하분포(negative charge distribution)를 하고 있음을 알 수 있다.

이러한 전하 분포는 친수성 및 소수성 그룹의 전기음성도 차이에 의한 전기음성도의 동적인 평형에 의하여 나타나며, 동적인 평형(dynamic equilibrium) 상태는 형성된 미셀의 안정도와 전기 이중층(electrical double layer)현상을 이해하는 하나의 척도가 될 것으로 판단된다.

Table 2는 Pauling 전기음성도를 이용하여 비이온계면활성제에 대하여 친수성 및 소수성기의 그룹전하와 그룹 전기음성도에 대한 계산 결과를 나타낸 것이다. 비이온 계면활성제의 친수성기는 폴리옥시에틸렌글리콜(polyethyleneglycol: -O(C₂H₄O)_nH)형이고, 소수성기는 직선 알킬(C_nH_{2n-1}-)이며, C₁₀H₂₁O(C₂H₄O)_nH에서 C₁₅H₂₁O(C₂H₄O)_nH이다.

비이온 계면활성제는 물에 용해되어도 전체 전하는 '0'이다. 이러한 비이온 계면활성제를 친수성기와 소수성기로 나누어 계산한 결과 전기음성도가 큰 산소원자가 결합된 폴리옥시에틸렌형 친수성기의 전기음성도가 약 2.4로 직선 탄화수소형 소수성기의 전기음성도 약 2.3보다 큰 전기음성도를 가진다. 또한 친수성기는 큰 전기음성도의 영향으로 음의 부분전하가 분포하고 있으며, 탄화수소로 이루어진 소수성기에는 양의 부분전하가 분포하고 있다.

음이온 및 비이온 계면활성제 단분자를 전체 덩어리인 미셀까지 확장하면, 미셀의 구조적 안정성을 예측할 수 있을 것이다. 미셀을 형성하고 있는 계면활성제의 전체 전하분포는 친수성기는 음의 부분전하 분포를 이루고 있으며 소수성기는 양의 부분전하 분포를 이루고 있다는 것을 본 계산의 결과로서도 예측할 수 있다. 즉, 음이온 및 비이온 계면활성제로부터 형성된

미셀은 친수성기의 음의 부분전하와 소수성기의 양의 부분전하의 상호인력 및 반발력에 의하여 동적인 평형이 이루어지고, 음의 부분전하를 이루는 친수성기의 주위는 양의 부분전하를 가지는 물 분자의 수소 원자로써 둘러 싸여진 전기 이중층을 이루어 용액 내에서 안정한 미셀 구조를 이루게 된다.

음이온 계면활성제에 대하여 Fig. 1은 소수성기의 부분전하와 CMC의 상관성을 나타낸 그림이고, Fig. 2는 소수성기의 전기음성도와 CMC의 상관성을 나타낸 그림이다. 음이온 계면활성제는 C₈H₁₇OSO₃⁻Na⁺, C₁₀H₂₁OSO₃⁻Na⁺, C₁₂H₂₅OSO₃⁻Na⁺, C₁₃H₂₇OSO₃⁻Na⁺, C₁₄H₂₉OSO₃⁻Na⁺, C₁₅H₃₁OSO₃⁻Na⁺, 그리고 C₁₆H₃₃OSO₃⁻Na⁺와 같이 소수성기가 알킬기(C_nH_{2n-1}-)이고, 친수성기는 술페이트(sulfate:-OSO₃⁻)기를 가지고 있다. 이들 음이온 계면활성제는 친수성기가 일정할 때, 소수성기의 알킬 사슬의 길이가 증가함에 따라 CMC는 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 경향은 소수성기의 알킬 사슬의 길이가 증가함으로써 전체 전하용량이 증가하게 되고 전체 전하용량의 증가는 전체 음전하가 매우 큰 음이온 계면활성제의 전기음성도 동등과 값을 증가시켰을 뿐만 아니라 소수성기에도 음의 부분전하가 비편재화되어져 전기음성도가 매우 큰 친수성 그룹의 음의 부분전하가 다소 감소하여 수화능이 상대적으로 줄어들기 때문에 CMC가 낮아져 보다 쉽게 미셀을 형성한다고 판단된다.

비이온계면활성제에서 Fig. 3은 친수성기는 일정하고 소수성기가 변할 때, 소수성기의 부분전하와 CMC의 상관성을 나타낸 그림이고, Fig. 4는 전기음성도에 대한 CMC의 상관성을 나타낸 그림이다. 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르(C_nH_{2n-1}-O(C₂H₄O)₈-H)에서 친수성기인 에틸렌 옥사이드의 반복단위는 8개로 일정하지만 소수성기인 알킬 사슬의 길이가 C₁₀에서 C₁₅까지 증가하는 비이온 계면활성제들로서 C₁₀H₂₁O(C₂H₄O)₈H, C₁₁H₂₃O(C₂H₄O)₈H, C₁₂H₂₅O(C₂H₄O)₈H, C₁₃H₂₇O(C₂H₄O)₈H, C₁₄H₂₉O(C₂H₄O)₈H, 그리고 C₁₅H₃₁O(C₂H₄O)₈H이다. 6종류의 비이온 계면활성제에서, 친수성기는 일정한 -O(C₂H₄O)₈H 작용기이고, 소수성기의 알킬기는 C₁₀H₂₁⁻, C₁₁H₂₃⁻, C₁₂H₂₅⁻, C₁₃H₂₇⁻, C₁₄H₂₉⁻, 그리고 C₁₅H₃₁⁻

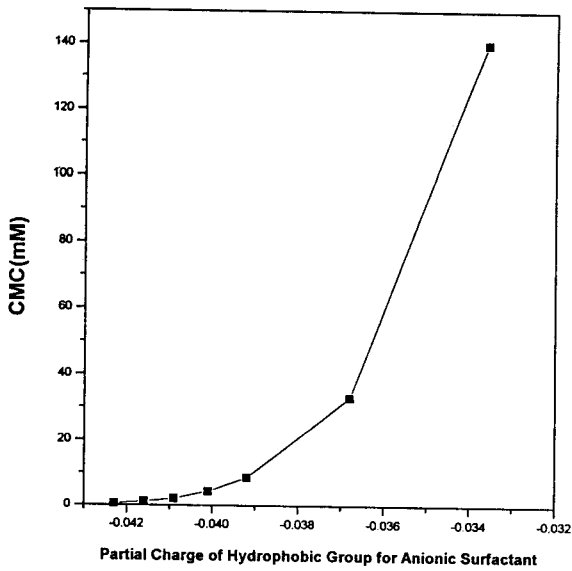


Fig. 1. Correlation with partial charge of hydrophobic group and CMC(mM) for anionic surfactant.

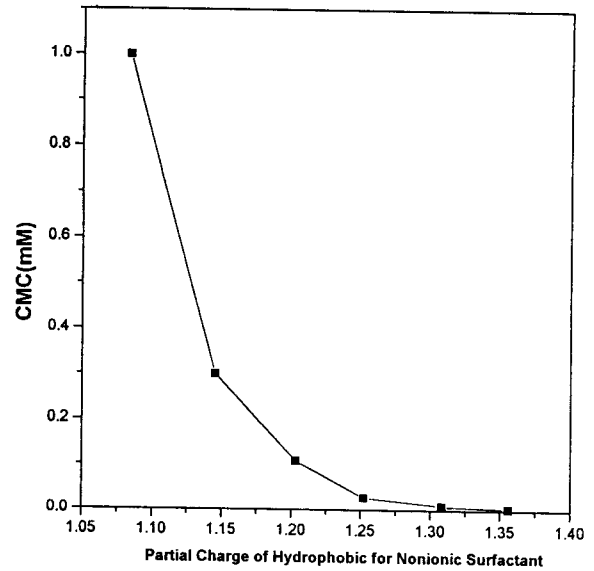


Fig. 3. Correlation with partial charge of hydrophobic group and CMC(mM) for nonionic surfactant.

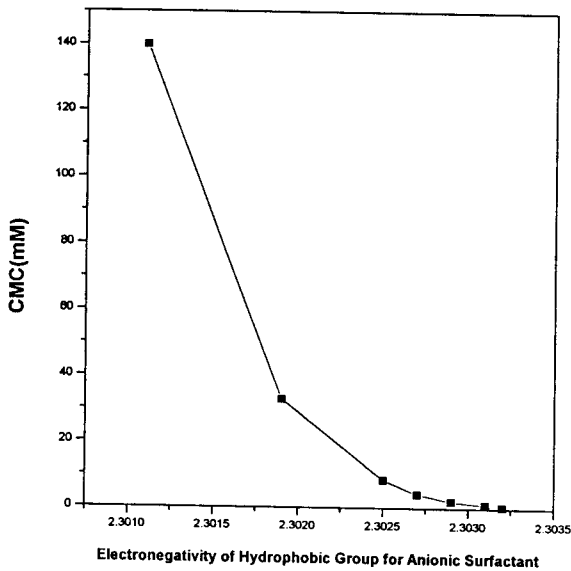


Fig. 2. Correlation with electronegativity of hydrophobic group and CMC(mM) for anionic surfactant.

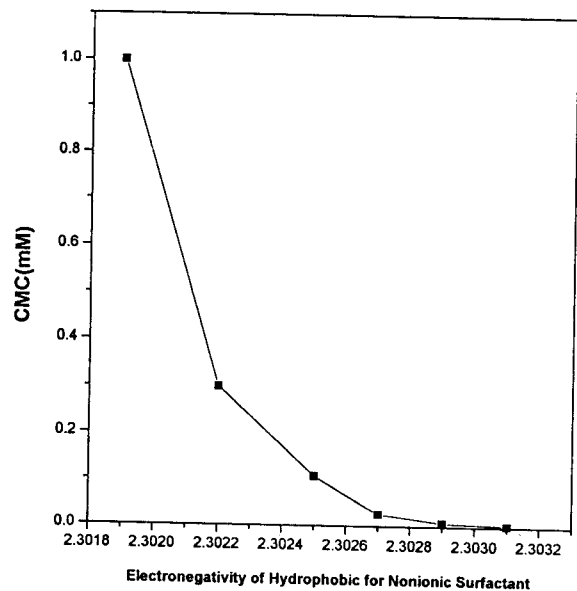


Fig. 4. Correlation electronegativity of hydrophobic group and CMC(mM) for nonionic surfactant.

이다. 알킬 그룹의 탄소의 수가 $C_{10}H_{21}$ -에서 $C_{15}H_{31}$ -로 증가 할 때 CMC는 감소한다. 음이온 계면활성제와 마찬가지로 비이온 계면활성제도 소수성기인 알킬사슬의 길이가 길어지면 전체 전하용량은 증가하게 된다. 그러나 비이온 계면활성제는 음이온 계면활성제에 비하여 친수성기의 전기음성도가 현저히 낮아 결국 전기음성도 동등화 값은 음이온 계면활성제의 경우와 반대로 감소하는 경향을 보이게 된다. 또한 비이온계면활성제는 음이온 계면활성제와는 달리 전체 전하가 0인 상태에서 소수성기의 알킬 사슬의 길이의 증가함에 따라 소수성 그룹의 부분전하와 전기음성도가 증가하게 되고 소수성기의 전기음성도의 증가는 상대적으로 친수성기의 전기음성도를 감소시켜 수용액속에

서 쉽게 미셀을 형성할 수 있기 때문에 CMC는 낮아질 것으로 판단된다.

비이온계면활성제에서 소수성기는 일정하고 친수성기가 변할 때, Fig. 3은 친수성기의 부분전하와 CMC의 상관성을 나타낸 그림이고, Fig. 4는 전기음성도와 CMC의 상관성을 나타낸 그림이다. 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르(polyoxyethylene lauryl ether: $C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_n-OH$)에서 친수성기인 옥시에틸렌($-C_2H_4O_n$)의 반복단위가 증가하는 비이온 계면활성제로서 이들은 $C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_2-OH$, $C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_3-OH$, $C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_4-OH$, $C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_5-OH$, $C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_7-OH$, 그리고 $C_{12}H_{25}-$

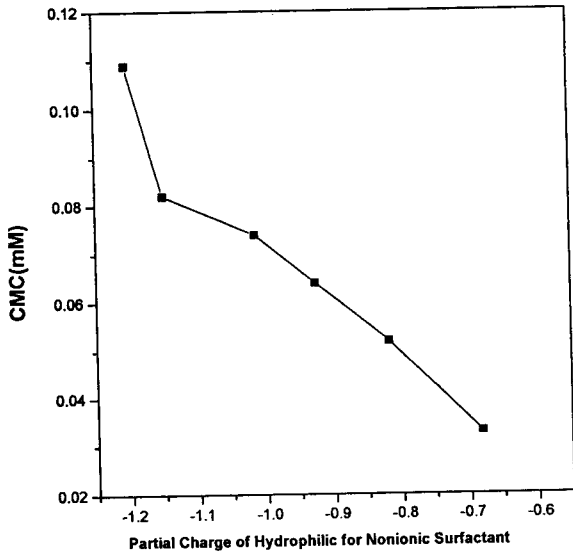


Fig. 5. Correlation with partial charge of hydrophilic group and CMC(mM) for nonionic surfactant.

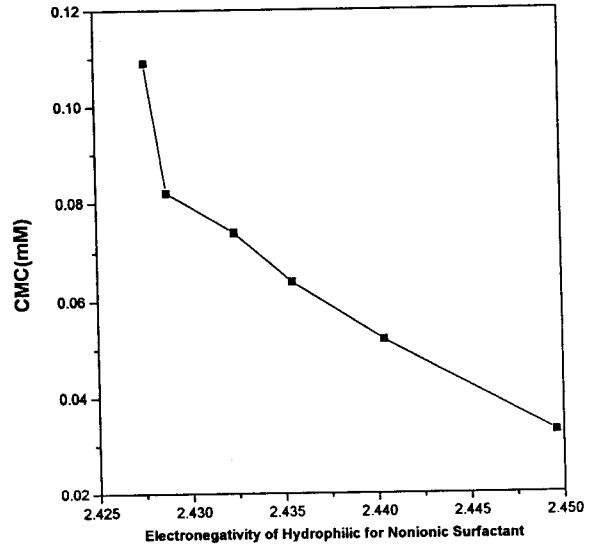


Fig. 6. Correlation with electronegativity of hydrophilic group and CMC(mM) for nonionic surfactant.

$(OC_2H_4)_n-OH$ 들이다.

친수성기인 에틸렌옥사이드($-(OC_2H_4)_n$)의 반복단위 n 이 2에서 8까지 증가하면 CMC는 증가한다. 이러한 현상은 친수성기의 반복단위가 증가함에 따라 친수성그룹의 그룹전기음성도는 감소하지만 친수성그룹의 전하용량은 증가한다. 이것은 소수성기의 전하용량이 줄어드는 효과를 나타냄으로써 전체 전기음성도 동등화 값이 증가하게 된다. 또한 친수성기인 에틸렌옥사이드중에서 전기음성도가 큰 산소원자의 증가에 따라 음의 부분전하는 증가하게 된다. 이때 증가된 친수성기의 음의 부분전하는 물분자와 수소결합력이 증가하므로 미셀을 형성하기 보다는 단분자상태로 물속에서 쉽게 용해하기 때문에 CMC는 높아지게 된다.

음이온 및 비이온 계면활성제에 대하여 친수성기와 소수성기에 대한 특성을 수치 계산한 결과, 일정한 친수성기에서, 소수성기의 길이가 길어지면 소수성기의 전기음성도가 증가하고 CMC는 감소함을 알 수 있었다. 또한 일정한 소수성기를 가지는 비이온 계면활성제에서, 친수성기의 반복 단위가 증가하면 친수성기의 전기음성도는 감소하지만 친수성기의 음의 부분전하는 증가하고 전기음성도 동등화 값이 증가함으로써 CMC도 증가함을 알 수 있다. 따라서 CMC는 친수성기와 소수성기의 그룹 부분전하와 그룹 전기음성도 및 전기음성도 동등화에 밀접한 관련이 있다는 사실을 알 수 있다.

수용성 용매에서 음이온 계면활성제 및 비이온 계면활성제가 각각 미셀을 형성할 때, 미셀 표면은 친수성기의 음전하로 이루어지고 그 주위에 물분자의 수소원자가 양전하의 전하분포로써 전기이중층을 형성함으로써 구조적 안정성을 갖게 된다. 또한 비이온 계면활성제와 음이온 계면활성제를 섞었을 경우에는 혼합 미셀 구조를 형성할 것이다. 혼합 미셀 구조도 또한 같은 전하 분포의 형태로 존재할 것으로 판단된다. 최근, 이러한 비이온 계면활성제에 부 계면활성제로 음이온 계면활성제를 섞은 혼합 미셀에 대한 연구[16, 17]가 활발히 진행되어지고 있으며,

그 구조 및 특성이 밝혀지고 있는 실정이다. 본 연구의 수치 계산에 의한 정량적인 모델은 혼합 미셀 연구에도 상당히 근접적인 접근방법으로 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

음이온 및 비이온 계면활성제에 대하여 전기음성도 수치 모델로써 구한 친수성그룹과 소수성 그룹의 전기음성도 및 부분전하, 그리고 전기음성도 동등화를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 음이온 계면활성제에서 친수성기가 일정할 경우에는, 소수성기의 알킬 사슬의 길이가 증가함에 따라 전체 전하용량이 증가하게 된다. 전체 전하용량의 증가는 전체 음전하가 매우 큰 음이온 계면활성제의 전기음성도 동등화 값을 증가시켰고, 소수성기에도 음의 부분전하가 비편재화되어 전기음성도가 매우 큰 친수성 그룹의 음의 부분전하가 감소하여 수화능이 줄어들기 때문에 CMC가 낮아진다고 생각된다.

2) 비이온 계면활성제의 경우에 친수성기는 일정하고 소수성기의 알킬길이가 증가하면 소수성기의 양의 부분전하 및 친수성기의 음의 부분전하가 각각 증가하게 된다. 그런데 소수성기에서의 부분전하의 증가와 전기음성도의 증가는 상대적으로 친수성기의 전기음성도를 감소시키는 결과를 초래하고 수용액속에서 상대적인 수화능이 떨어지게 되므로 CMC는 낮아질 것으로 판단된다.

3) 비이온 계면활성제의 경우에 소수성기는 일정하고 친수성기의 반복단위가 증가하면 친수성기의 그룹 전기음성도는 감소하지만 친수성기의 전하용량이 증가하고 아울러 소수성기의 전하용량이 줄어드는 효과를 나타냄으로써 전체 전기음성도 동등화 값이 증가하게 된다. 또한 친수성기의 증가는 전기음성도가 큰 산소원자의 증가에 따라 음의 부분전하도 증가하게 된다. 이

때 증가된 친수성기의 음의 부분전하는 물분자와 수소결합력이 증가하므로 미셀을 형성하기 보다는 단분자상태로 물속에서 쉽게 용해하기 때문에 CMC는 증가하게 된다.

참 고 문 헌

1. H. G. Nadeau and S. Siggia, Surfactant Science Series, 23, 860(1987).
2. C. R. A. Catlow, NATO ASI Series, 293, 1(1990).
3. Y. S. Ha, M. S. Son, and U. H. Peak, *J. Korea Env. Sci. Soc.*, 3, 57(1994)
4. C. Tanford, The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes, John Wiley and Sons, 1980.
5. H. D. Klebens, Structure and Aggregation in Dilute Solutions of Surface Active Agents, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 30, 74(1953).
6. F. Tokiwa and T. Sasaki, The Estimation of cmc Values by Analysis of Structural Character of Surfactants, *J. Japan Chem. Soc.*, 11, 1863(1975).
7. A. E. Bailey, Industrail Oil and Fat Products, Interscience Publishers, New York, p. 359, 1953.
8. K. Shinoda, The Critical Micelle Concentration in Aqueous Solutions of Potassium Alkyl Malonates, *J. Phys. Chem.*, 59, 432(1955).
9. L. Hsiao, H. N. Dunning, and P. B. Lorenz, Critical Micelle Concentrations of Polyoxyethylated Non-ionic Detergents, *J. Phys. Chem.*, 60, 657(1956).
10. S. G. Bratsch, A Group Electronegativity Method with Pauling Units, *J. Chem. Edu.*, 61, 588(1984).
11. S. G. Bratsch, Electronegativity Equalization with Pauling Units, *J. Chem. Edu.*, 62, 101(1985).
12. R. T. Sanderson, Partial Charges on Atoms in Organic Compounds, *J. Chem. Edu.*, 31, 2(1954).
13. R. T. Sanderson, An Interpretation of Bond Lengths and a Classification of Bonds, *Science*, 114, 670(1951).
14. J. E. Huheey, The Electronegativity of Group, *J. Phys. Chem.*, 69, 3284(1965).
15. M. J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley and Sons, New York, p. 122, 1989.
16. K. Ogino and M. Abe(Ed., J. F. Scamehorn), ACS Symposium Series #311, 68(1986).
17. T-C. Jao and K. L. Kreuz(Ed. J. F. Scamehorn), ACS Symposium Series #311, 90(1986).