

헤드그룹이 두 개인 음이온성 계면활성제의 미셀특성

김명수 · 정환경* · 정노희 · 남기대

충북대학교 화공학부 공업화학 전공

*삼성전자 천안 반도체 AMLCD

(2001년 4월 6일 접수 ; 2001년 5월 16일 채택)

Micellar Properties of Two-Headed Anionic Surfactants

Myeong-Soo Kim · *Kwan-Kyeong Jeong · Noh-Hee Jeong · Ki-Dae Nam

School of Chem. Eng. Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763, Korea

*AMLCD Division Semiconductor Samsung Electronics Chunan 330-300, Korea

(Received April 6, 2001 ; Accepted May 16, 2001)

Abstract : Density, viscosity, conductance, dye solubility and carbon-13 nmr studies were performed in aqueous solution of three disodium 4-*n*-alkyl-3-sulfonatosuccinate anionic surfactant at 25°C. The *cmc* values were 0.14 mol/l for the disodium-4-*n*-octyl-3-sulfonatosuccinate(**R₈S**), 0.041mol/l for the disodium-4-*n*-decyl-3-sulfonatosuccinate (**R₁₀S**), and 0.018mol/l for the disodium-*n*-dodecyl-3-sulfonatosuccinate (**R₁₂S**). The aggregation numbers determined viscometrically and conductometrically were 28 for **R₈S**, 48 for **R₁₀S**, and 67 for **R₁₂S**. The volume changes upon micellization were 8.9cm³/mol for **R₈S**, 9.5cm³/mol for **R₁₀S**, and 10.1cm³/mol for **R₁₂S**. Binding constants for the dye pada to the micelles and the fractions of unbound counter-ion were also obtained. The two polar heads with their carbon linkage were likely in an aqueous environment in the **R₈S** micelles with the micelles themselves being spherical.

Keyword : disodium 4-*n*-alkyl-3-sulfonatosuccinate, micellization, dye solubility, two-headed anionic surfactant.

1. 서론

친수성부의 헤드그룹이 두 개인 이온성 계면활성제는 미셀화 개념에 대한 흥미있는 실험을 경험하고 있는데, 이는 되도록이면 한 두 개의 이온성 그룹이 수용성 주위에 제공되어 용액의 회합이 이루어는 것으로 본다. 그리고 이러한 두 개의 친수성부가 양

친매성 이온에 대해 어느정도 분리될 때, 구조적 배향 때문에 *cmc*가 증가되고 *krafft* point가 낮아지는데 이도 HLB(hydrophilic-lipophilic balance)값의 예상치와 거의 일치하는 것으로 알려져 있다[1-3]. 이와 같이 특이한 형태의 구조를 갖는 계면활성제가 물에서 갖는 미셀의 구조나 크기를 이해하기 위하여 헤드그룹이 두 개인 이온성 계면활성제에 대한 여러 가지 기초적인 용액 특

성을 연구하게 된다. disodium 4-*n*-alkyl-3-sulfonosuccinate(1)(**RnS**)는 음이온성 하전된 sulfonate와 carboxylate를 한 분자내에 갖고 있는데 이것들은 에스테르 결합을 통해 알킬기의 바로 인접된 탄소와 연결된 탄소원자 두 개로 나뉘어져 있다. 한 예로 이것들은 우리가 최근에 미셀특성을 조사한 sodium alkoxycarbonylmethane sulfonate (**RnMS**)와의 밀접한 관계가 있다[4]. (**MRnS**)의 3종에 대한 밀도, 점도, 전도성, 염료 가용화능 및 ^{13}C nmr 연구[5]를 진행시켰다.

2. 실험

헤드그룹 두 개를 갖고 소수성부의 탄화수소의 탄소수 8~12범위인 음이온성 계면활성제 (**RnS**)는 Caryl Hoffmann법에 따라 합성하였다[6,7]. 즉 maleic anhydride와 고급지방 알코올류와 당량으로 혼합한 다음 20분간 환류시키고 NaOH로 중화한 다음 같은 당량의 NaHSO_3 를 첨가하여 얻었다. 대부분의 물은 벤젠과의 공비점 혼합물에 의하여 제거하고 잔유물은 에탄올에 재결정시켰다. 이때 수율은 65~70%이었고, 생성물의 구조는 nmr로 확인하였다. 계면활성제 용

액의 점도는 25°C에서 Hoesppler precision viscometer로 측정하였으며 전도성은 실온에서 Beckmann RC-18A conductivity bridge로 구하였다. 이들의 정밀도는 $\pm 0.1\%$ 이고, 밀도는 25°C 상대오차가 3ppm범위이고, 온도제어범위가 $\pm 0.005^\circ\text{C}$ 인 Sodev OD2 digital flow densimeter를 사용하였다[8]. 그리고 계면활성제의 수용액에 대한 ^{13}C nmr 스펙트라는 Atlantic Region Magnetic Resonance Centre의 Nicolet 360NB spectro-meter에서 얻었다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 *cmc*값은 물리화학적 특성과 농도변화와의 관계좌표에서 나타나는 변곡점에서 추정된다. 친수성부의 헤드그룹이 두 개 있고 소수성부인 알킬탄화수소의 탄소수가 8~12범위인 **RnS** 계면활성제에 대한 수용액에서의 점도, 전도성, 밀도 및 용해성에 대한 *cmc*값은 Table 1에 일괄 표시하였고 특히 가용해성은 Fig. 1에 도시하였다. 요즈음에 이르러 *cmc*값의 추정에 있어 그 변화성이 보다 좀 더 분명해진다는 이점이 있으나 미셀형성에 있어 불확실성을 갖고 있다고 Robinson등이 논하기도 하였다[9]. 전도

Table 1. Micellar Parameters for the Disodium 4-*n*-Alkyl-3-Sulfonato succinate

Parameter	R ₈ S	R ₁₀ S	R ₁₂ S	Parameter	R ₈ S	R ₁₀ S	R ₁₂ S
<i>cmc</i> ^a	0.14	0.039	0.015	$\bar{\eta}$ ^a	25	36	45
<i>cmc</i> ^b	0.15	0.040	0.014	$\bar{\eta}$ ^b	34	50	68
<i>cmc</i> ^c	0.13	0.041	0.016	<i>f</i>	0.46	0.45	0.47
η_a	0.9579	0.9320	0.9215	ΔV_M^e	9.0	9.3	9.7
l_o^d	18.6	21.0	24.7	ΔV_M^f	8.6	8.9	9.2
				K_{pada}	133	400	650

^aDetermined by viscometry, ^bDetermined by conductometry, ^cDetermined through dye solubilities, ^dCalculated radius, ^eObtained through apparent molal volumes, and ^fObtained through partial molal volumes.

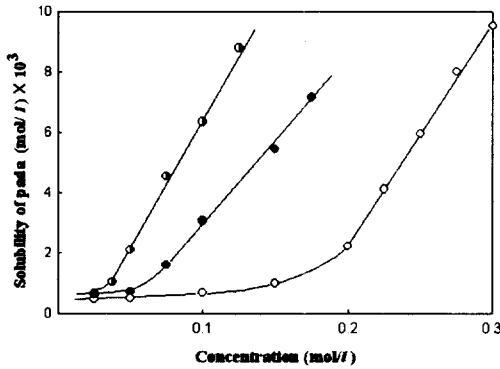


Fig. 1. Solubilities of pada in disodium 4-*n*-alkyl-3-sulfonato succinate in aqueous in aqueous solution at 25°C (○; R₈S, ●; R₁₀S and ◐; R₁₂S).

성 측정으로부터 구한 *cmc*값은 매질이 음이온성 계면활성제의 탄화수소의 탄소수 길이가 길어지는데 따라 가장 확실한 것으로 생각되나 탄화수소 사슬이 짧은 계면활성제인 경우 미셀을 형성함에 있어 전도성 변화가 그다지 크게 변화성을 갖지 아니할 것으로 예측된다. 그리하여 이들 전체의 평균값으로 결정되었다. 이러한 평균 *cmc* 값은 R₈S는 0.14cm³/mol, R₁₀S 0.040cm³/mol 그리고 R₁₂S 0.15cm³/mol이었다.

탄화수소가 짧은 사슬의 이온성 계면활성제의 응집에 있어 회합수는 용액의 전단점도를 통하여 산출할 수 있는데 이는 미셀 영역에서 용액의 높은 이온성 세기가 전기점성 효과를 무시할 수 있는 원인이 되고 미셀이 구형으로 가정할 수 있기 때문이다 [10]. Guth-Simha의 관계식[11]에서 구형 입자의 부피분율(ϕ)이 다음과 같이 산출된다.

$$\eta = \eta_0 (1 + 5\phi/2 + 109\phi^2/14) \quad (1)$$

여기서 η 는 시료 용액에 대한 용액의 전단점도이고 η_0 는 수용액에 대한 그때 온도에서 전단 점도이다. 부피분율은 다음 방정식에 의하여 응집된 회합수 \bar{n} 와 다음과 같은 관계식에 의하여 산출된다.

$$\phi = 4\pi l^3 N_a (C_T - cmc) / 3000 \bar{n} \quad (2)$$

여기서 l 은 수화된 미셀의 반경이고, N_a 는 아보가드로수, C_T 는 전체 계면활성제의 농도이다. 그러므로 $C_T - cmc$ 는 미셀의 계면활성제의 농도이다. 탄화수소 사슬이 짧은 이온성 계면활성제에 있어서 l 의 계면활성제 모노머를 펼친 길이와 비슷하다면 이론적으로 문헌치와 일치되는 응집 회합수가 구해진다. 일단 l 이 정해지면 $C_T - cmc$ 에 대한 ϕ 와의 선형 좌표에서 \bar{n} 값을 얻을 수 있다. 이에 대한 것은 Fig. 2에 나타내었다. 이와 같이 펼쳐진 길이는 Traford's 식으로부터 탄화수소 사슬의 길이에서 구하였다[12].

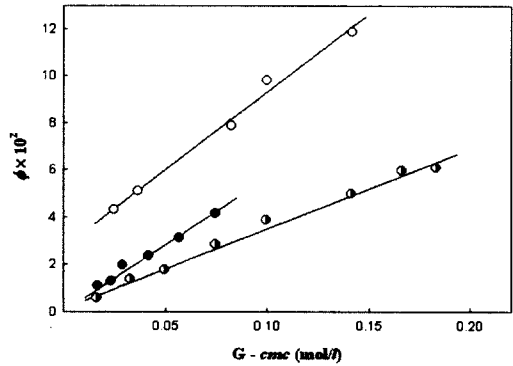


Fig. 2. Dependence of volume traction ϕ upon micellar surfactant concentration ($G-cmc$) (○; R₈S, ●; R₁₀S and ◐; R₁₂S).

부가된 7Å은 카르복시염 헤드에서 산소를 연결하는 길이는 탄소로부터 말단 산소까지 계면활성제의 나머지 길이에 해당한다. 7Å 길이는 결정성 결합길이와 각으로 구하였다. R_nS 계면활성제에 대한 \bar{n} 값은 *cmc* 값에서 읽히는 l 값 점도와 함께 Table 1에 나타내었다. Evans식에 의한 전도성 측정을 통하여 미셀크기를 또 달리 계산할 수 있다. 미셀용액의 같은량 전도성에 대한 기여는 용액에서 이온성의 종족 Λ_{Na} , Λ_s , Λ_m 의 전도성으로 가정되는데 여기서 아래

첨자 Na , S , m 은 소듐 이온, 계면활성제 이온 및 미셀에 해당한다.

$$1000K = cmc \times (\Lambda_{Na} + \Lambda_S) + (C_T - cmc) \Lambda_m / \bar{n} + (C_T - cmc)(\bar{n} - g) \Lambda_{Na} / \bar{n} \quad (3)$$

각 미셀과 관련하여 K 는 비전도성, g 는 반대이온의 수이다. Stokes 법칙과 cmc 조건 즉 $\Lambda_{Na} + \Lambda_S = 1000 K_0 / cmc$ (이에 K_0 는 cmc 에서 비전도성)이 적용되면 이중으로 하전된 계면활성제 이온에 대하여 다음과 같은 관계식이 이루어진다.

$$1000 S_1 = f^2 \bar{n}^{2/3} \\ (1000 S_2 - \Lambda_{Na}) / 4 + F \Lambda_{Na} \quad (4)$$

S_1 은 cmc 이하에서 비전도성 곡선의 기울기이다. S_2 는 cmc 이상에 대응하는 기울기이고 f 는 자유 반대이온의 분율 즉, $f = (\bar{n} - g) / \bar{n}$ 이다. 가장 적합한 \bar{n} 와 f 는 컴퓨터에 의하여 검색하여 Table 1에 나타내었다. 밀도는 계면활성제의 미셀화에 대한 몰랄부피의 변화량(ΔV_n)에 대한 정보를 제공하는데, 미셀화에 요구되는 어떠한 메카니즘도 일관된 형태를 갖게 됨이 틀림없다. 하나의 헤드그룹에 탄화수소의 사슬을 갖는 이온성 계면활성제에 있어서 모노머는 물에서 미셀상으로의 전이상태에서 몰랄부피가 증가되는 것을 경험하게 되는데 이는 탄화수소와 물과의 접촉이 감소되기 때문이다. ΔV_M 의 값은 1:2 계면활성제의 몰농도(m)와 $\phi_v - 9.706m^{1/2}$ 의 상관 관계를 좌표화하고 cmc 에서 좌표상 단계의 높이를 주목하므로써 몰랄부피(ϕ_v)로부터 구할 수 있다[13]. 좀 더 열역학적으로 보완된 방법으로는 부분 몰랄부피를 이용하는 것과 평균 몰농도와 $\Delta(m\phi_v) / \Delta m$ 과의 관계를 좌표화하는 것이다[14]. 본 연구에서는 두 방법을 사용하였으며 ΔV_M 값은 Table 1에 나타내었다. 상대오차는 $\pm 0.5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ 이었다.

계면활성제에 pada의 가용화능은 미셀에

대한 결합상수를 결정하는데 사용되었다. 이러한 데이터는 계면활성제와 더불어 미셀형성의 매개물 연구에 필요로 하였으나 염료인 유기물에 대한 가용화능이 비교측정으로서도 유용할 뿐만 아니라 미셀의 크기와 구조를 밝히는데도 이용된다. 미셀에 대한 결합상수는 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$K_{pada} = (S - S_0 / S_0) (C_T - cmc) \quad (5)$$

여기서 S 와 S_0 는 미셀과 전미셀(pre-micellar)수용액에서 계면활성제 가용화성이고 이는 cmc 에 도달하기 전에 용해성에 약간의 변화성이 수반된다[15]. 이와 같이 계산된 K_{pada} 값도 Table 1에 표시하였다.

^{13}C nmr 스펙트라는 0.08 mol/cm^3 pre- cmc 와 0.04 mol/cm^3 post- cmc 용액에 대하여 행하였고 상대오차는 $\pm 0.02 \text{ ppm}$ 이다. 두 용액 사이에서는 어떠한 분명한 화학적 이동을 알 수는 없었으나 R_8S 의 pre- cmc 0.08 mol/cm^3 용액에 대한 스펙트라를 Table 2에 기록된 이동과 함께 Fig. 3에 나타내었다.

헤드그룹이 두 개인 계면활성제 R_nS 와 헤드그룹이 하나이고 소수성부의 탄소수가 같은 R_nMS 와 비교하면 R_nS 의 cmc 값이 거의 두배이다. 이것은 HLB 변화가 여분의 활성기 즉 친수성기인 헤드그룹인 카르복시염류가 존재하므로 일어나는 것으로 본다. Fig. 4는 R_nS , R_nMS 및 n -alkyl이나 n -alkyl 계면활성제와 cmc 관계를 나타낸다. 헤드그룹 하나인 계면활성제들은 대수화한 좌표에서 기울기가 동일하다. R_nS 의 기울기는 두 개의 헤드그룹을 갖는 dipotassium alkylmalonate와 일치한다[1]. R_nS 의 cmc 값은 소수성부의 탄소수 같은 sulfate나 sulfonate의 cmc 값의 두배이다. 이는 다시 말해 R_nS 의 두 개 헤드그룹으로부터 미셀화에 이르게 하는 힘에 대한 정전기적 기여는 거의 비슷하다. 점도와 전도도를 통해 구하여진 응집 회합수는 논리적으로 일치한다. 각 방법에 대한 \bar{n} 의 오차는 약 10~15%이며 $R_{10}S$ 나 $R_{12}S$ 의 \bar{n} 의 점도가 낮게 평가된 것은 전기점성 효과가 미셀용액과 같이 이온세기가 낮은 용액에서 무시할 수 없다는

Table 2. Carbon-13 Chemical Shifts for R₈S Before the *cmc* (δ mon) and the Change in Shift upon Micellization in Water ($\Delta\delta$) All Shift are in ppm

Carbon	δ mon	$\Delta\delta$	Carbon	δ mon	$\Delta\delta$
1	174.30	-0.21	3'	25.81	+0.35
2	35.18	-0.19	4'	29.10	+0.48
3	65.32	-0.14	5'	29.10	+0.48
4	173.53	+0.10	6'	31.87	+0.38
1'	66.83	-0.34	7'	22.80	+0.26
2'	28.47	+0.27	8'	14.24	+0.16

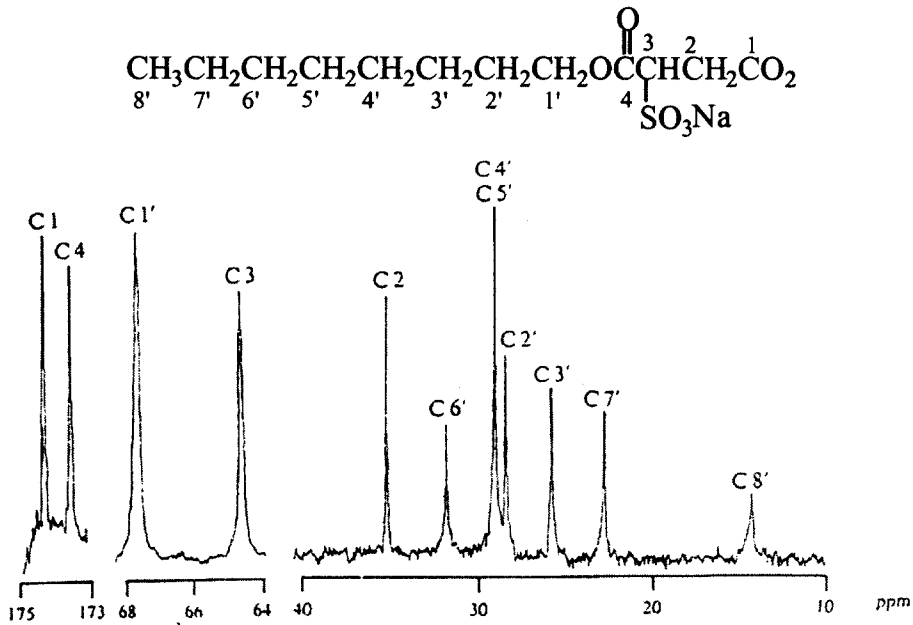


Fig. 3. ¹³C nmr spectrum of 0.080 mol/l disodium 4-*n*-octyl-3-sulfonato succinate solution at 25°C.

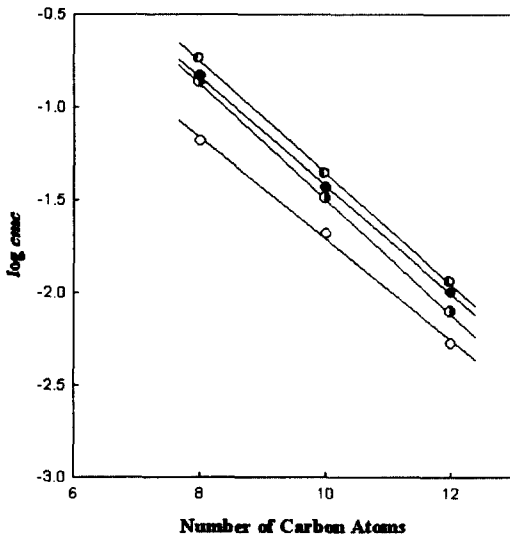


Fig. 4. Dependence of the *cmc* of various surfactants upon carbon chain length (●; R_nS, ○; R_nMS, ■; *n*-alkyl sulfate and ○; sodium *n*-alkyl sulfonate).

것을 말해준다. \bar{n} 에 대한 유리된 값은 R₈S인 경우 29, R₁₀S은 43, 그리고 R₁₂S는 57이다. 이러한 값은 이와 상응한 sodium *n*-alkyl sulfate나 sodium *n*-alkyl sulfonate 등과 같이 헤드그룹이 하나인 다른 계면활성제의 회합수와 거의 비슷하다. 탄화수소 사슬의 길이와 헤드그룹의 수는 \bar{n} 를 결정하는 중요요인이 된다. 다시 말하면 \bar{n} 는 공간 충전 필요물을 통해서 주로 결정된다. 또한 여기에 알려진 다른 미셀의 특성은 헤드그룹이 하나인 계면활성제의 특성이다. ΔV_M 값은 거의 같으며 다른 계면활성제와 같이 일반적인 상태에서 탄소길이에 따라 증가한다.[16]. 이것은 미셀화에 있어서의 부피 변화와 일치하는데 알킬탄소의 탄화수소-물 접촉이 탄화수소-탄화수소 접촉에 의해 치환되므로써 일어나는 것으로 본다. 미셀용액에서 R_nS에 대한 계면활성제의 가용해화는 K_{pada} 값에서 보듯이 sodium *n*-alkyl sulfate[17]와 sodium *n*-alkyl sulfonate[18]

의 중간 값이다. nmr 스펙트라의 화학적 이동에 대한 연구는 이러한 관점을 보충해 주지만 또한 부가적인 견해를 설명하여 주기도 한다. 비록 계면활성제 용액에서 이러한 이동에 대한 이론적인 기반이 구체화되지는 아니하였다 하더라도 미셀화에 있어 이러한 변화의 크기와 경향은 두가지의 주된 효과 즉, 환경적인 변화와 배열적인 변화로부터 비롯된다고 생각된다. 미셀화는 몇몇의 경우에 알파탄소를 제외한 모든 탄소에서 낮은 쪽으로 이동의 원인이 된다[19]. 더욱이 이러한 이동은 미셀화에 있어서 sodium *n*-octyl sulfate와 sodium *n*-octyl sulfonate의 이동과 매우 비슷한데 미셀화에는 말단 메틸기 탄소에 의한 최소한의 이동과 사슬 중간에 있는 탄소에 의해 감지되는 가장 큰 이동이 수반된다. 그러므로 두 헤드그룹을 갖는 계면활성제의 이러한 부분은 단순 계면활성제 모노머와 비슷한 환경에서는 유사한 결과를 가져온다. 알파탄소의 높은 이동은 에테르 결합에서 고립 전자쌍을 통한 배열에 기인하며 이 효과는 어떤 형태적 또는 주위의 환경적인 변화도 지배된다. 낮은 쪽 이동은 C₄로 되돌아오지만 작다. 극성기 사이의 두 탄소(C₃와 C₂)와 말단 카르복시염 헤드그룹의 C₁은 알킬사슬 탄소들에 대한 이동의 반대 방향에서 작은 이동을 나타낸다. C₁, C₂, C₃ 탄소가 미셀을 형성함에 있어서 R₈S의 미셀에서 구조 또는 주위 환경의 변화를 거의 경험하지 아니한다는 사실을 예측하는 것은 다소 논리적이다. 이와 같이 계면활성제 모노머의 반 정도는 아마도 미셀의 표면영역에서 물과 접촉하는 것으로 본다.

\bar{n} 의 점도결정에 있어서 회합체는 구형으로 간주한다. 이러한 가정은 모노머와 미셀이 스톡시안(stokesian)흐름으로 간주된다는 점에서 직접적으로 \bar{n} 의 전도성 측정의 근원이 이해된다. 이러한 \bar{n} 값들 간의 일치와 구형 회합체를 갖는 계면활성제에 대한 \bar{n} 값의 유사성은 구형 형태에 대한 가정이 실제로 옳다는 사실을 암시한다.

4. 결론

두 개의 헤드그룹을 갖고 소수성부의 탄화수소에 있어 탄소수가 8~12범위인 disodium 4-*n*-alkyl-3-sulfonatosuccinate 음이온성 계면활성제의 수용액에 대하여 밀도, 점도, 전도성, 염료의 가용화능 및 ^{13}C -nmr 스펙트라를 비교검토한 결과 다음과 같다. cmc값은 R_8S 인 경우 $0.14\text{mol}/\ell$, R_{10}S 인 경우 $0.041\text{mol}/\ell$ 그리고 R_{12}S 인 경우 $0.05\text{mol}/\ell$ 였고, 응집회합수는 $\text{R}_8\text{S}=28$, $\text{R}_{10}\text{S}=48$ 및 $\text{R}_{12}\text{S}=67$ 이다. 그리고 미셀형성에 있어 부피의 변화는 $\text{R}_8\text{S}=8.8\text{cm}^3/\text{mol}$, $\text{R}_{10}\text{S}=9.1\text{cm}^3/\text{mol}$ 및 $\text{R}_{12}\text{S}=9.5\text{cm}^3/\text{mol}$ 또한 염료 pada에 대한 결합상수와 결합되지 아니한 반대이온의 분율을 얻었다. 탄소와 탄소로 연결된 두 개의 극성 헤드그룹을 갖는 것은 미셀자체가 구형인 미셀에 있어서 수용성 미소환경에 친화적인 성질을 갖는다.

참고문헌

1. K. Shimoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, and T. Isemura, "Collidal Surfactants" p. 44, Academic, New York (1963).
2. E. K. Comeau, E. J. Beck, J. F. Caplan, C. V. Howley, and D. G. Masangoni, *Can. J. Chem.*, **73**, 1741 (1995).
3. J. A. Macinnics, G. D. Boucher, R. Palepu, and D. G. Marangoni, *Can. J. Chem.*, **77**, 340 (1999).
4. D. J. Jobe and V. C. Reinsborough, *Aust. J. Chem.*, **37**, 303 (1984).
5. G. D. Boucher, A. C. MacDonald, B. E. Hawrylak, and D. G. Marangoni, *Can. J. Chem.*, **76**, 1266 (1998).
6. C. R. Caryl, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 731 (1941).
7. H. Hoffmann, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, p. 591 (1963).
8. P. Picker, E. Trambly, and C. Jolicoeur, *J. Sol. Chem.*, **3**, 377 (1963).
9. B. H. Robinson, N. C. White, and C. Matro, *Adv. Mol. Relaxation Processes*, **7**, 321 (1975).
10. D. A. W. Adair, J. R. Hicks, D. J. Jobe, and V. C. Reinborough, *Aust. J. Chem.*, **36**, 1021 (1983).
11. E. Gruth and R. Simha, *Kolloid-Z.*, **74**, 266 (1936).
12. C. Tangord, "The Hydrophobic Effect" 2nd Ed., p. 52, John Wiley, New York (1980).
13. T. S. Brun, H. Heiland, and E. Vikingstad, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 39 (1978).
14. J. E. Desnoyers, R. Delisi, and G. Perron, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 433 (1980).
15. V. C. Reinsborough and B. H. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **75**, 2395 (1979).
16. G. M. Musbally, G. Perron, and J. E. Desnoyers, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 494 (1974).
17. P. D. I. Fletcher and V. C. Reinsborough, *Can. J. Chem.*, **59**, 1361 (1981).
18. J. R. Hick and V. C. Reinsborough, *Aust. J. Chem.*, **35**, 15 (1982).
19. H. Okabayash, T. Yoshida, K. Matsushita, and Y. Tereida, *Chem. Sci.*, **20**, 117 (1982).