

Hexadecyl Pyridinium Bromide의 임계미셀농도에서 온도의 효과

김영찬*

* 중부대학교 화장품과학과

The Effect of Temperature on the Critical Micelle Concentration of Hexadecyl Pyridinium Bromide

Yeoung-Chan Kim*

* Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan 312-702, Korea

요 약 : 화장품과 유처리제 등에 응용할 수 있는 계면활성제인 hexadecyl pyridinium bromide를 사용하여 온도 40~60°C 범위에서 임계미셀농도를 적하법으로 측정한 결과를 이용하여 미셀형성에 따른 열역학적 양을 다항식으로 계산하였다.

핵심용어 : 계면활성제, 헥사데실 피리디늄 브로마이드, 임계미셀농도, 적하법, 열역학적양, 다항식

Abstract : Surfactants can be used as a cosmetics and chemical dispersants. The variation of critical micelle concentration(CMC) with temperature for hexadecyl pyridinium bromide over the range 40°C to 60°C has been measured by drop methods. Thermodynamic quantities for micellization of hexadecyl pyridinium bromide in water have been calculated by polynomial equation.

Key Words : Surfactants, Hexadecyl pyridinium bromide, Critical micelle concentration, Drop methods, Thermodynamic quantities, Polynomial equation

1. 서 론

계면활성제는 1817년 독일의 BASF에서 알킬나프탈린설펜산을 처음으로 공업화했으며, 이후 각광을 받게 되었다. 오늘날에는 화장품, 유처리제, 섬유, 의약품, 식품, 농약, 토목·건축, 광업, 종이·펄프, 피혁, 식품, 염료·안료, 도료·잉크, 고무·플라스틱 등 거의 모든 분야에 사용되어 부가가치의 향상, 제조공정의 합리화에 일익을 담당하고 있으며, 그 종류만 해도 2000여종이나 되며 최근에는 그 중요성이 더욱 부각되고 있다. 계면활성제는 화학구조상으로 한 분자 내에 친수기, 친유기를 함께 가지고 있는 구조적인 특징을 가진 물질들을 총칭한다(Kim et al., 1995). 이러한 구조적인 특징에 의해 기체, 액체, 고체와 같은 서로 다른 상 사이에서 계면작용을 함으로서 다채로운 실용성을 부여하는 물질로 각종 공업에 널리 활용되고 있다. 계면활성제는 처음에 주로 섬유조제 공정에 사용되어 왔지만 점차 섬유공업에서 비섬유공업으로 수요 구조의 변화를 보이면서 화장품, 유처리제, 고무·플라스틱, 토목·건축 등의 분야에 사용되게 되었다. 유기 계면활성제는 단일 조성 또는 성분을 가진 계면활성제 그룹을 말하고 조제 계면활성제는 각각의 계면활성제 특성을 이용해 이러한 특성을 조합한 활성제 그룹을 말한다. 이 조제 계면활성제는 적용조건(물질, 공정, 환

경, 용도 등)의 요구에 알맞게 설계·조제됨으로서 품질향상, 공정안정, 기능향상 등을 통한 노하우의 개발 및 고부가가치 부여 등 없어서는 안 될 중요한 화학제품으로 등장하고 있으며, 우리나라의 환경여건상 적합한 기술 집약적인 분야로 보인다. 계면활성제를 임의적으로 정의하기는 곤란하나 그 물질의 계면에 모이기 쉬운 성질을 가지고 그 물질간의 계면의 성질을 현저히 변화시키는 물질이라는 것이 가장 적당한 정의로 받아들여지고 있다(Ha et al., 1995). 이처럼 계면활성제는 이러한 계면에 소량 존재해 그 계면의 고유한 물성을 크게 변화 시킴으로써 용도에 적합한 작용, 즉 습윤, 유화, 분산, 발포, 세정, 운환, 소포 등의 기능을 부여하는 정밀화학제품이다. 최근에 발생한 서해안 유류오염 사고는 태양광선과 산소공급을 차단하여 해양생물에 직접 영향을 주어 생태계를 파괴한다. 따라서 해양의 유류오염사고에 대비한 새로운 유처리제 개발이 시급한 상황이다. 유처리제란 계면활성제의 유화, 분산작용을 이용하여 해상의 유출된 기름을 해수 중에 미립자로 분산시키는 화학적처리제이며, 용제와 계면활성제로 이루어져 있다. 그러므로 계면활성제는 해양에서 오염된 기름을 분산 및 유화시켜 오염을 정화하는 유처리제로 사용될 수 있다. 또한, 최근 문화생활 향상에 따라 화장품의 사용 층 및 수요량이 증가해 제품의 종류도 다품종, 다양화되고 있는데 새로운 계면활성제의 출현에 의해 종래 여러 형태의 화장품이 계속 개발되고 있으며, 화장품공업에도 응용할 수 있다. 계면활성제로는

* 대표저자 : 정희원, yckim@joongbu.ac.kr, 041-750-6757

Anion계면활성제로서 오랫동안 화장품에 사용되고 있는 것은 석검이다. 석검은 세정제 및 기포제로서 샴푸, 치약 등에 사용되고 있지만 Vanishing cream 및 콜드크림 같은 화장품의 유성성분으로 스테아릭산 및 밀랍을 가해 유화할 때 알칼리를 가해서 겔화해 석검을 만들어 이것을 유화제로 한 방법이 종래에 행해지고 있다. 알칼리는 NaOH, 가성카리 그 외 알칸올 아민류가 사용된다. 알칼리황산염 및 알칼리에테르황산염은 샴푸, 치약 등 세정제 또는 크림유화제로써 이용되고 있다. 그 밖에 인산에스테르형 계면활성제 등도 사용되고 있다. 카치온 계면활성제는 살균제로서 작용 이외에 유연제로서 크림에 사용하거나 이것이 피부에 접촉할 경우 유화가 파괴, 성분이 즉각 퇴적해 유연성과 살균성을 나타낸다. 비이온 계면활성제는 오랫동안 Monoglyceride 등이 사용되었지만 Span류 및 Tween류를 개발, HLB 이론을 발표해 비이온 계면활성제 사용방법의 척도로 화장품의 유화연구가 용이해졌다. 일반적으로 비이온 계면활성제는 피부에 대해 자극이 적고 전해질에 대해 안정하고 액도 중성으로 사용하기 쉽다. 그러나 제3물결에 의한 벨런스의 파괴에 대해 약하고, 또 POE지방산 에스테르 및 Tween류는 P-hydroxy 안식향산의 에스테르 같은 방부제와 결합해 방부력을 저하시키기 때문에 곰팡이가 발생되어 이로 인해 유화제가 가수분해 되어 지방산을 해리, 유화가 파괴된다. 양성 계면활성제도 샴푸 및 모발품 등에 현재 검토되고 있다. 이처럼 계면활성제는 거의 전 산업에 걸쳐 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 화장품 및 유처리제에 이용될 수 있는 계면활성제인 hexadecyl pyridinium bromide를 사용하여 40°C~60°C 온도범위에서 농도에 따른 임계미셀농도를 측정(Kim et al, 1991)한 결과로부터 그에 따른 열역학적 양을 조사하였다.

2. 연구내용

2.1 미셀 형성에 따른 Gibbs 자유 에너지 변화식

계면활성제 단량체는 수용액내에서 미셀을 형성함에 따라 에너지가 변한다. 일반적으로 미셀 형성 과정은 phase separation theory 또는 mass action theory 형성되고 있는데 본 연구에서는 phase separation theory를 통용하였다(Kim et al., 1991).

단량체와 미셀이 상 평형을 이루고 있다면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\mu_{2\pm}^a = \mu_{2\pm}^b \dots \dots \dots (2-1-1)$$

여기서, $\mu_{2\pm}^a$: 미셀에서 계면활성제의 화학포텐셜

$\mu_{2\pm}^b$: 수용액상에서 계면활성제의 화학포텐셜

어떤 단독적인 상태변화에 있어서는 미분식으로 나타낼 수 있다.

$$d\mu_{2\pm}^a = d\mu_{2\pm}^b \dots \dots \dots (2-1-2)$$

또한, 상태변화식에 알맞은 독립시강변수의 식이 P, T, X_2 에 의해 주어진다.

(P : 압력, T : 절대온도, X_2 : 단량체 세제의 양론적 몰 분율)

a상인 미셀은 T와 P에 의해 단독적으로 결정되는 시강함수이다.

$$\mu_{2\pm}^a = \mu_{2\pm}^a (P, T)$$

그러나 b상인 수용액에서는 단량체의 몰 분율을 고려해야 한다.

$$\mu_{2\pm}^b = \mu_{2\pm}^b (P, T, X_2)$$

그러므로 (2-9)식으로부터 a상과 b상에 관련된 함수를 미분하면

$$\begin{aligned} &(\partial \mu_{2\pm}^a / \partial T)_p dT + (\partial \mu_{2\pm}^a / \partial P)_T dP = \\ &(\partial \mu_{2\pm}^b / \partial T)_{p, X_2} dT + (\partial \mu_{2\pm}^b / \partial P)_{p, X_2} dP + \\ &(\partial \mu_{2\pm}^b / \partial X_2)_{p, X_2} dX_2 \end{aligned}$$

가 된다. 위의 미분식들을 정리하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\begin{aligned} &\{(\partial \mu_{2\pm}^a / \partial T)_p - (\partial \mu_{2\pm}^b / \partial T)_{p, X_2}\} dT = \\ &\{(\partial \mu_{2\pm}^b / \partial P)_{p, X_2} - (\partial \mu_{2\pm}^a / \partial P)_T\} dP + \\ &(\partial \mu_{2\pm}^b / \partial X_2)_{p, T} dX_2 \dots \dots \dots (2-1-3) \end{aligned}$$

a상과 b상에서 성분2의 부분몰엔탈피와 부분몰부피를 적용시켜 다시 정리하면

$$\begin{aligned} &- \{ (H_{2\pm}^a - H_{2\pm}^b) / T \} dT = (V_{2\pm}^b - V_{2\pm}^a) dP + \\ &(\partial \mu_{2\pm}^b / \partial X_2)_{p, T} dX_2 \dots \dots \dots (2-1-4) \end{aligned}$$

가 된다. 그러므로 $\Delta H_m = (H_{2\pm}^a - H_{2\pm}^b)$ 로 나타낼 수 있고, 이 때 압력이 일정하다고 한정하면 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} &-(\Delta H_m / T) = (\partial \mu_{2\pm}^b / \partial X_2)_{p, T} (\partial X_2 / \partial T)_p \dots \dots \dots (2-1-5) \end{aligned}$$

성분 2가 양이온 계면활성제이므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} &X_{2+} = X_2, X_{2-} = X_2 \\ &X_{2\pm}^2 = X_2^2 \dots \dots \dots (2-1-6) \end{aligned}$$

그리고 이들 전해질이 이상적인 거동을 한다고 가정하면

$$\begin{aligned} &\mu_{2\pm}^b = \mu_{2\pm}^0 + RT \ln (X_2^2) \\ &= \mu_{2\pm}^0 + RT \ln (X_2^2) \dots \dots \dots (2-1-7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &(\partial \mu_{2\pm}^b / \partial X_2)_{p, T} = RT (2X_2) / (X_2^2) \\ &= 2RT / X_2 \dots \dots \dots (2-1-8) \end{aligned}$$

따라서, 식 (2-1-5)에 식 (2-1-8)을 대입시키면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} &-(\Delta H_m / RT^2) = (2 / X_2) (\partial X_2 / \partial T)_p \\ &= 2(\partial \ln X_2 / \partial T)_p \dots \dots \dots (2-1-9) \end{aligned}$$

이 때 X_2 를 CMC로 나타내면 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} &-(\Delta H_m / RT^2) = 2(\partial \ln CMC / \partial T)_p \\ &= \{ \partial (\Delta G_m / T) / \partial (1/T) \}_p \dots \dots \dots (2-1-10) \end{aligned}$$

이 식은 Matijevic과 Pethica에 의해 얻어진 결과와 같다.

식(2-1-3)에서 a상과 b상에서 성분2의 부분몰엔탈피와 부분몰부피를 적용시켜 다시 정리하면

$$-(S_{2\pm}^a - S_{2\pm}^b) dT = \{ (\partial \mu_{2\pm}^b / \partial P)_{T, X_2} -$$

$$(\partial \mu_{2\pm}^a / \partial P)_T dP + (\partial \mu_{2\pm}^b / \partial X_2)_p, T dX_2 \dots \dots \dots (2-1-11)$$

이 된다. 그러므로 $\Delta S_m = (S_{2\pm}^a - S_{2\pm}^b)$ 로 나타낼 수 있고, 이 때 압력이 일정하다고 한정하면 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$-\Delta S_m = (\partial \mu_{2\pm}^b / \partial X_2)_p, T (\partial X_2 / \partial T)_p \dots \dots (2-1-12)$$

여기서, 식 (2-1-12)에 식 (2-1-8)을 대입시키면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} -\Delta S_m &= (2RT / X_2) (\partial X_2 / \partial T)_p = 2RT(\partial X_2 / \partial T)_p \\ &= 2RT(\partial \ln CMC / \partial T)_p \\ &= \Delta H_m / T = -(\partial \Delta G_m / \partial T)_p \dots \dots (2-1-13) \end{aligned}$$

식 (2-1-3)을 Gibbs 자유 에너지항으로 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \{(\partial G_{2\pm}^a / \partial T)_p - (\partial G_{2\pm}^b / \partial T)_p, X_2\} dT = \\ & \{(\partial \mu_{2\pm}^b / \partial P)_T, X_2 - (\partial \mu_{2\pm}^a / \partial P)_T\} dP + \\ & (\partial \mu_{2\pm}^b / \partial X_2)_p, T dX_2 \dots \dots \dots (2-1-14) \end{aligned}$$

그리고 $\Delta G_m = (G_{2\pm}^a - G_{2\pm}^b)$ 로 나타낼 수 있고, 이 때 압력이 일정하다고 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(\partial \Delta G_m / \partial T)_p = (\partial \mu_{2\pm}^b / \partial X_2)_p, T (\partial X_2 / \partial T)_p \dots \dots (2-1-15)$$

또한, 식 (2-1-1)에 식 (2-1-8)을 대입시키면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} (\Delta G_m / \partial T)_p &= (2RT / X_2) (\partial X_2 / \partial T)_p = \\ & 2RT(\partial \ln X_2 / \partial T)_p = 2RT(\partial \ln CMC / \partial T)_p \dots \dots \dots (2-1-16) \end{aligned}$$

따라서, 미셀 형성에 따른 Gibbs 자유 에너지 변화식(Meguro et al, 1981)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_m = 2RT \ln CMC \dots \dots \dots (2-1-17)$$

2.2 표면장력측정에 따른 임계미셀농도 추정

계면활성물질의 표면장력측정을 어떤 방법으로 할 것인가를 추정해보면 capillary rise method, capillary manometric method, bubble pressure method, vertical plate method, pendant drop method, sessile-drop method, sessile-bubble method(Adamson, 1982), jet method 등의 방법이 있는데 일반적으로 ring method 또는 drop method를 많이 사용하고 있으며, 본 측정에서는 JIS K 3362로 규정된 계면활성제 시험법에 따라 Traube(Aranow and Witten, 1958)의 Stalagmometer를 이용하여 $10^{-3} - 10^{-5}$ mol/L 농도 범위의 용액에 대하여 drop method(적하법)로 측정하였다(Kim et al, 2000). 그리고 계면활성제는 수용액의 농도가 묽을 때는 표면에 단분자막으로 흡착되지만 어떤 농도 이상으로 되면 계면활성제 분자들의 집합체가 형성되어 미셀을 이룬다. 이러한 미셀을 형성하는 농도를 임계미셀농도(CMC)라고 하며 이 농도 부근에서는 표면장력, 전기전도도, 삼투압, 빙점강하, 증기압, 점도, 밀도, 용해도, 가용화능, 광산란 및 색소의 변화 등 여러 가지 성질이 급변한다. 일반적으로 계면활성제 수용액의 표면장력은 묽은 용액에서 농도가 증가함에 따라 저하하나 어느 농도에 도달하

면 변곡점이 나타나 농도의 증가로 인한 표면장력이 저하하지 않기 때문에 표면장력과 농도와의 관계로부터 임계미셀농도를 구할 수 있고, 이러한 변곡점은 계면활성제 분자가 단량체와 미셀로 공존하는 평형상태이다. 그리고 일반적으로 임계미셀 농도를 지배하는 큰 요인으로는 계면활성제 분자내 소수성기의 탄소원자수이며, 이것이 클수록 CMC는 작아진다. 본 연구에서는 계면활성제인 hexadecyl pyridinium bromide(Ray, 1971)를 사용하여 40℃ ~ 60℃ 온도범위에서 농도에 따른 임계미셀농도를 추정(Kim et al, 1991)하여 J. E. Adderson과 H. Taylor가 고안한 4차 다항식을 적용하여 그에 따른 열역학적 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 임계미셀농도에 따른 열역학적 접근

임계미셀농도는 아래의 Table 1(Kim et al, 1991)에 나타내었다.

Table 1. Critical Micelle Concentration of Hexadecyl Pyridinium Bromide in Water

Temperature	40℃	45℃	50℃	55℃	60℃
CMC(mol/L)	7.64×10^{-4}	8.00×10^{-4}	8.36×10^{-4}	8.73×10^{-4}	9.13×10^{-4}

J.E. Adderson과 H. Taylor는 온도와 임계미셀농도의 상관관계를 4차 다항식인 $\log CMC = A+BT+CT^2+DT^3+ET^4$ (Adderson and Taylor, 1964)을 적용하였는데 본 연구에서도 이식을 적용하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있었다.

$$\begin{aligned} \log CMC &= 9342.954604 - 32.19970992T + 1.508448 \times 10^{-2} T^2 \\ & - 3.214822 \times 10^{-5} T^3 + 2.5655603 \times 10^{-8} T^4 \dots \dots (3-1-1) \end{aligned}$$

상변화 모델로 Clausius-Clapeyron 식을 도입하여 적용하면 $-\Delta H_m / RT^2 = n(\partial \ln CMC / \partial T)_p$ 인데 여기서 Shinoda와 Hutchinson은 n=2를 적용하였고, 이에 Matijevic과 Pethica도 동의를 하였다. 따라서 열역학적 양들을 다음 식에 적용하여 나타낼 수 있었다.

$$-\Delta G_m^\circ = -2RT \ln CMC \dots \dots \dots (3-1-2)$$

$$\begin{aligned} -\Delta H_m &= -\Delta H_m^\circ = 2RT^2 (\partial \ln CMC / \partial T)_p \\ &= 9.152(-32.19970992T^2 + 3.016896 \times 10^{-2} T^3 \\ & - 9.644466 \times 10^{-5} T^4 + 1.02622412 \times 10^{-7} T^5) \dots \dots (3-1-3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\Delta C_{Dm} &= -(\partial \Delta H_m / \partial T)_p \\ &= -9.152(64.39941984T - 9.050688 \times 10^{-2} T^2 \\ & + 3.8577864 \times 10^{-4} T^3 - 5.1311206 \times 10^{-7} T^4) \dots \dots (3-1-4) \end{aligned}$$

$$-\Delta S_m = -\Delta H_m / T \dots \dots \dots (3-1-5)$$

$$\begin{aligned} -\Delta S_m^\circ &= (\Delta G_m^\circ - \Delta H_m^\circ) / T = (\partial \Delta G_m^\circ / \partial T)_p \\ &= 9342.954604 - 64.39941984T + 4.525344 \times 10^{-2} T^2 \\ & - 1.2859288 \times 10^{-4} T^3 + 1.2827801 \times 10^{-7} T^4 \dots \dots (3-1-6) \end{aligned}$$

또한, 그 값을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Thermodynamic Quantities for Micellization of Hexadecyl Pyridinium Bromide in Water

Temperature	40℃	45℃	50℃	55℃	60℃
-ΔG _m ^o (Kcal/mol)	8.9	432.2	868.8	1318.6	1781.8
-ΔH _m (Kcal/mol)	-26087.6	-26927.4	-27780.4	-28646.5	-29525.8
-ΔC _{p,m} (Kcal/mol · °K)	-166.6	-169.3	-171.9	-174.5	-177.1
-ΔS _m (Kcal/mol · °K)	-83.3	-84.6	-86.0	-87.3	-88.6
-ΔS _m ^o (Kcal/mol · °K)	-83.3	-86.0	-88.6	-91.3	-94.0

4. 결론

본 연구에서 hexadecyl pyridinium bromide를 사용하여 온도와 임계미셀농도의 상관관계를 4차 다항식에 적용 각각 40~60℃ 온도범위에서 엔탈피와 자유에너지의 값을 계산한 결과 온도가 증가할수록 그 값이 감소하고 있어 미셀형성은 자발적으로 일어나고 있음을 알 수 있었다. 또한, 엔탈피 변화는 온도가 증가함에 따라 전반적으로 증가하고 있는 것으로 나타나고 있어 발열과정이며, enthalpy directed process라고 할 수 있다. 그리고 온도와 임계미셀농도의 상관관계를 4차 다항식인 $\log \text{CMC} = A+BT+CT^2+DT^3+ET^4$ 을 적용하는 것이 적합하였다.

참고 문헌

[1] Arthur W. Adamson(1982), Physical Chemistry of Surfaces, A Wiley-Interscience Publication, p. 29.
 [2] Ashoka Ray(1971), Effects of Temperature and Solvent Polarity on the Interionic Charge-Transfer Interactions in Alkylpyridinium Bromide, J. Am. Chem. Soc., Vol. 93, pp. 7146-7149.
 [3] B. D. Flockhart(1981), The Effect of Temperature on The Critical Micelle Concentration of Some Paraffin-Chain Salts, J. Coll. Sci., Vol. 16, pp. 484-492.
 [4] J. E. Adderson and H. Taylor(1964), The Effect of Temperature on The Critical Micelle Concentration of Dodecyl Pyridinium Bromide, J. Coll. Sci., Vol. 19, pp. 495-500.
 [5] J. H. Kim, J. H. Ha, N. H. Jeong and K. D. Nam(1995), Studies on Destructible Surfactants(2), J. of Korean Oil Chemists' Soc., Vol. 12, No. 1, pp. 101-107.
 [6] J. W. Ha, N. H. Jeong, J. H. Kim and K. D. Nam(1995), Studies on Destructible Surfactants(1), J.

of Korean Oil Chemists' Soc., Vol. 12, No. 1, pp. 101-107.
 [7] Kenjiro Meguro, Yosuke Takasawa, Nobuo Kawahashi, Yujin Tabata and Minoru Ueno(1981), Micellar Properties of a Series of Octaethyleneglycol-n-alkyl Ethers with Homogeneous Ethylene Oxide Chain and Their Temperature Dependence, J. Coll. and Interface Sci., Vol. 83, pp. 50-56.
 [8] Matijevic E. and Pethica B. A.(1958), Trans. Faraday Soc., Vol. 54, p. 587.
 [9] Ruth H. Aranow and Louis Witten(1958), Theoretical Derivation of Traube's Rule, J. Chem. Phys., Vol. 28, No. 3, pp. 405-409.
 [10] Shinoda K., and Hutchinson E.(1962), J. Phys. Chem., Vol. 66, p. 577.
 [11] Y. C. Kim and I. C. Kim(2000), Properties and Surface Adsorptions of Surfactant, The Journal of Information Technology, Vol. 3, No. 4, pp. 33-39.
 [12] Y. C. Kim, D. S. Kim, S. W. Jeong and B. C. Sohn(1991), Thermodynamic Characteristics of Surface Activities of N-Alkyl Pyridinium Bromide, J. Kor. Oil Chem. Soc., Vol. 8, No. 2, pp. 105-114.

원고접수일 : 2007 년 11월 27일

원고채택일 : 2007 년 12월 27일