

계면활성제 수용액에서 몇가지 용질의 확산거동 특성

안범수[†]

대진대학교 자연과학대학 화학과
(2007년 1월 16일 접수 ; 2007년 3월 2일 채택)

Diffusion Behavior Characteristics of Some Solutes in Surfactant Aqueous Solutions

Beom-Shu Ahn[†]

Department of Chemistry, Dae Jin University, Pocheon 487-711, Korea
(Received Jan. 16, 2007 ; Accepted Mar. 2, 2007)

Abstracts : The diffusion behavior of phenol, toluene and benzoic acid in aqueous SDS solution was examined. It showed a similar experimental results for phenol and toluene. The diffusion coefficients of the solutes were characterized by the presence of two distinct regions : below the cmc and above the cmc. For phenol and toluene, it remained approximately unchanged when the SDS concentration was below the cmc. Above the cmc there was an apparent decrease in the diffusion coefficients of the two solutes with increasing SDS concentration. However, for benzoic acid the diffusion behavior was different from that of phenol and toluene. The diffusion coefficient of benzoic acid decreased slightly with increasing SDS concentration, however the diffusion coefficient was almost constant above the cmc. For benzoic acid the diffusion behavior was dependent on the joint contribution of benzoic acid molecules as well as the benzoate ions.

Keywords : diffusion, surfactant, CMC, solute, solubilization.

1. 서론

계면활성제에 바탕을 둔 분리방법들이 양쪽성 분자들의 고유한 특성과 그들의 회합체 구성 성질, 다양한 응용성 등으로 인해서 많은 관심을 끌고 있다. 분석기술에 계면활성제를 다양하게 이용할 수 있는데 추출을 활용한 유기오염물질의 제거, 계면활성제를 포함하는 액상막 기술, 계면활성제를 이용하여 분석코자하는 물질의 성질, 반응성 등을 변화시켜 새로운 환경을 만들

어 분리에 응용하는 기술들이 널리 연구되고 있다 [1-4]. 미셀 수용액을 이용하여 적절한 조건에서 효과적인 분리를 할 수 있는데 이것을 이용하면 비싸고 위험한 유기용매들을 사용하지 않아도 되므로 유용하게 활용할 수 있을 것이다. 유기오염물질을 제거 또는 유용한 물질을 회수하기 위한 계면활성제 이용은 공업적으로나 환경 생태학적으로 매우 중요한 분야중의 하나이다. 임계농도 이상의 수용액에서 계면활성제 분자들은 비극성 꼬리는 안쪽으로, 극성의 머리 부분은 바깥쪽으로 향하는 미셀구조를 만든다. 미셀의 중요한 특성은 물에 거의 녹지 않는 소

[†]주저자 (e-mail : bsahn@daejin.ac.kr)

수성 물질들을 용해시키는 능력인데, 미셀계의 평형문제에 대해 많은 연구들이 이루어지고 있다 [5-7]. 용질들이 용해될 때 수반하는 전이 현상은 여전히 중요한데 이때 전이속도는 단일 분자나 미셀의 확산에 부분적으로 의존한다. 계면활성제 용액에서의 확산은 용매-용질, 용질-미셀 사이의 상호작용에 관해 유용한 정보를 제공해준다 [8-10].

용액 상에서 계면활성제의 존재는 여러 용질들의 확산거동에 큰 영향을 미칠 수 있다. 미셀의 구조 형태는 용질 보다 훨씬 크므로 용질의 유동성은 미셀이 없을 때와 비교하면 감소할 것이다. 수용액에서 확산 거동은 NMR, 빛의 산란, 농도 감소를 이용한 실험 등에 의해 연구되어 왔다 [11-15]. NMR은 균일한 조성을 갖는 계에서 각 성분들의 불규칙한 열운동에 대해 확산계수 정보를 알려주는 반면, 빛의 산란은 미셀의 확산계수를 측정하는데 이용되어 왔다. 미셀 용액에서 용질의 확산 계수(D)는 보통 아래와 같이 나타내진다 [16].

$$D = (1-s) \cdot D_w + s \cdot D_m$$

여기서 D_w 는 수용액 상에서 자유 용질의 확산 계수이고 D_m 는 미셀을 갖는 용액에서 용질의 확산계수, s 는 미셀 상에서 용해된 용질의 분율인데 이것은 미셀과 용질 분자 사이의 상호 작용을 나타낸다. 앞의 식에서 모든 확산 계수들을 알 수 있으므로 분율 s 를 얻을 수 있고 따라서 확산에 대한 연구는 미셀과 용질 사이의 상호 작용을 조사하는데 있어 중요한 수단이 된다. 계면활성제의 사용이 점점 증가하는 추세이므로 미셀의 확산 현상에 대해 보다 정확하게 이해하는 것이 필요하다고 본다. 여기서는 sodium dodecyl sulfate의 수용액에서 phenol, toluene, benzoic acid의 확산계수를 알아보고자 한다. 확산의 측정은 sodium dodecyl sulfate 수용액에서 임계 미셀농도의 전, 후에서 이루어졌다. 여러 유기용질의 확산 거동에 대한 미셀 형성의 영향이 어떠한지 조사하였으며, 아울러 비교를 위하여 순수 수용액에서 페놀과 벤조산의 확산 계수도 조사하였다.

2. 실험

분산실험에서 용액이나 순수 용매를 펌프를 이용하여 긴 확산 칼럼을 통하여 천천히 흘러 보낸다. 조금씩 조성이 다른 시료 용액을 튜브로 주입시킨다. 분자 확산과 용액의 흐름이 결합되면서 주입 부근에서의 농도 차이는 점차 Gaussian 분포를 하게 되며 확산계수는 응답 곡선으로부터 얻을 수 있다. 용액의 흐름 속에서 용질의 분포는 분포 계수 K_d 에 의해 다음과 같이 나타낸다 [17].

$$K_D = D + \frac{R^2 u^2}{48D} \quad (1)$$

여기서 D 는 확산계수, R 은 확산 튜브의 내부반지름, u 는 평균 속도를 나타낸다. 확산계수는 아래의 t 와 δ 를 측정함으로써 얻을 수 있다.

$$t = \frac{L}{u}(1+2\xi) \quad (2)$$

$$\delta^2 = \left(\frac{L}{u}\right)^2 (8\xi^2 + 2\xi) \quad (3)$$

파라미터 ξ 는 아래 4식으로 주어진다.

$$\xi = \frac{K_D}{uL} \quad (4)$$

기기는 Pekin Elmer Model 350 pump, Rheodyne 6120 liquid injection valve, UV 흡광검출기, 2.8×10^{-3} m의 반지름을 갖는 polyethylene ether ketone 튜브으로 이루어졌다. Polyethylene ether ketone는 기존의 스테인레스 스틸보다 반응성이 더 작으며, 용질의 튜브벽에 대한 흡수 효과도 줄여준다. 여기서 논의된 용질들은 매우 묽기 때문에 확산계수에 대한 이성분 용매의 짝지움 효과는 무시해도 된다. 일반적인 확산 실험에서 계면활성제의 수용액은 헬륨을 이용하여 용액내의 산소, 질소 등을 제거하였고, 농도에 비례하여 검출기가 대응하도록 조치하였다. 실험조건은 Taylor 분산 조건을 만족하도록 맞추었으며 주입하는 용질의 농도($c+\Delta c$)와 용액의 농도(c)의 농도차가 10^{-2} M 보다 적을 때는 계면활성제에 대한 농도의 영향이 관찰되지 않았다. 시료의 용질농도는 10^{-4} 와 10^{-5} mole 사이가 되도록 하였다. 계면활

성제를 갖고 있는 용액에 용질이 녹을 때 주위 환경의 변화를 관찰하기 위하여 다양한 종류의 물/SDS/용질 혼합체에 대하여 조사하였고 계면활성제 용액의 점도는 298K에서 Cannon-Fenske 점도계를 사용하여 측정하였다. Sodium dodecyl sulfate, toluene, benzoic acid 를 비롯한 시약들은 Aldrich Co.로부터 구입하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

순수한 물에서 phenol의 확산계수는 298K에서 $9.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 으로 나왔다. 이 값은 Taylor 분산법을 이용해 얻은 다른 실험값들과 큰 차이가 없음을 보여 주었다. 용액의 확산을 다루는데 있어서는 유체역학적 이론과 강체구 이론 두 종류의 접근법이 일반적으로 이용된다 [18,19]. 유체역학적 이론에서는 용질이 연속적으로 움직인다고 보고 확산계수는 온도에 비례하고, 용매의 점도, 용액의 점도 등에는 반비례한다고 본다. 확산에 관한 아래의 Stokes-Einstein 관계식을 보면 $D\eta/kT$ 는 일정해야한다.

$$D = \frac{kT}{f\pi\eta r} \quad (5)$$

D:확산계수, r:용질의 유효반경, η :용매의 점도, f:4와 6사이의 상수.

phenol의 경우 $D\eta/kT$ 값이 온도가 올라가면 조금씩 감소한다는 것을 알 수 있는데 이것은 물에서 Phenol의 확산계수가 Stokes-Einstein 식을 그대로 따르지 않는다는 것을 의미한다. 이와 같은 차이가 생기는 것은 용매화로 인해 확산분자의 유효 크기가 커지기 때문으로 믿어진다. 이는 용매와 용질의 크기가 비슷하면 Stokes-Einstein 식이 잘 맞지 않는다는 기존의 연구를 고려하면 이해가 가능할 것이다. 강체구 이론에 따르면 확산 계수는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$D/\sqrt{T} = \beta(V - V_D) \quad (6)$$

여기서 V는 유체의 몰 부피, β 는 용매와 용질 사이의 상호작용에 의존하는 상수, V_D 는 확산

계수가 영으로 접근할 때의 용매의 몰부피를 나타낸다. Phenol은 매우 묽은 수용액에서 강체구 이론을 이용하면 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다. 약 전해질인 benzoic acid는 물에서 benzoate 이온과 수소이온으로 일부 해리하므로 Benzoic acid의 확산 계수는 benzoic acid 분자와 benzoate 이온이 함께 기여하여 이루어진 값이다.

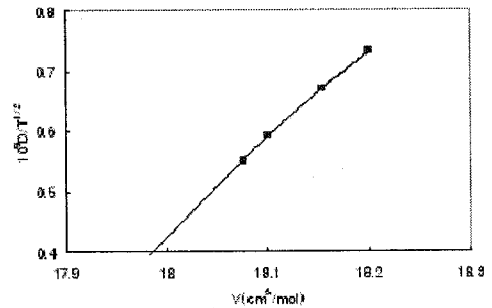


Fig. 1. Diffusion coefficients for phenol in water plotted according to rough hard sphere theory

$$D = \frac{2(1-\alpha)D_{BH} + \alpha D_{\pm}}{2-\alpha} \left(1 + \alpha C_{BH,t} \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial C} \right) \quad (7)$$

D_{BH} 와 D_{\pm} 는 각각 완전한 분자형태와 완전한 이온형태의 한계 확산계수이고 α 는 해리상수로부터 얻을 수 있는 해리도, γ_{\pm} 는 활동도 계수를 나타낸다. $C_{BH,t}$ 는 용액에 있는 benzoic acid의 총 농도로 여기서는 $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 을 나타낸다. D_{BH} 의 값은 benzoic acid의 겉보기 확산 계수 (D)를 알면 (7)식으로 부터 계산 할 수 있다.

SDS 용액의 밀도는 다음 8식으로 부터 알 수 있다.

$$\rho = \sum_{i=0}^4 A_i C_i^s \quad (8)$$

ρ : 밀도(g/cm³), C_j : 수용액에서 SDS의 몰 농도, A_j : 농도에 따른 계수

이 밀도 값을 이용하여 용액의 몰 부피(V_m)를 구하고, 수용액중의 SDS 몰부피 V_s 는 아래 식을 이용하여 구할 수 있다. x : SDS의 몰 분율

$$V_s = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T,P} \quad (9)$$

298K에서 이렇게 구한 SDS의 몰 부피는 250.6 mL/mol 로 온도에 따라 큰 차이가 없었다. SDS의 점도가 농도 변화에 따라 어떻게 달라지는지 살펴보면 농도에 따라 차이가 별로 없음을 알 수 있다 (Fig. 2).

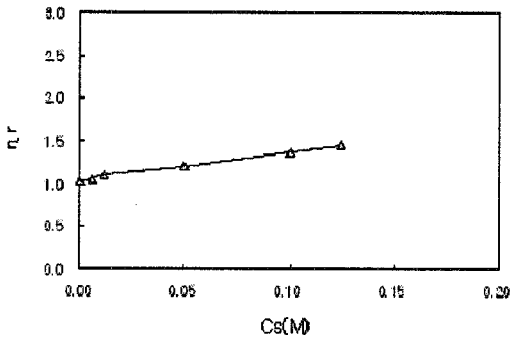


Fig. 2. Relative viscosity of SDS aqueous solution at 298K

Fig. 3과 Fig. 4는 서로 다른 SDS 농도를 갖고 있는 수용액에서 phenol과 toluene의 확산 계수를 나타내고 있다. 그림을 보면 용질의 확산 계수는 CMC 농도를 전후로 하여 구분되어 있다는 사실을 알 수 있다. 제3의 전해질 성분이 없을 때 SDS의 CMC 농도는 25°C에서 0.008M 인데 여기서는 용질의 농도를 묽게 하여 CMC 농도에 대한 용질의 영향을 최소화하였다. phenol과 toluene 모두 SDS의 농도가 CMC 농도 이하일 때 확산 계수의 변화는 별로 없는 것처럼 보인다. 그러나 CMC 농도 이상에서 SDS의 농도가 증가할수록 이들의 확산 계수는 서서히 감소하고 있음을 분명히 보여주고 있다. 유체역학 이론에 따르면 용질의 확산계수와 용매의 점도는 서로 반비례 관계를 지니는 것으로 알려져 있다. SDS의 농도가 증가하면서 확산 매개체는 순수한 물에서보다 점도가 더 커지게 되고 이는 결국 용액에서 용질의 확산 계수를 실질적으로 낮추게 한다. 그러나 여기 결과에서 보면 용질의 확산 계수는 용액의 점도로 인하여 예상했던 것 보다 빠르게 감소함을 알 수 있다. 이것은 수용액에서 미셀의 형성이 phenol이나 toluene 같은 용질의 확산에 큰 영

향을 미친다는 사실을 확인해준다. 용질의 확산 거동에 있어서의 변화는 몇몇 요인들에 의해 영향을 받는데 예를 들면 계면활성제의 농도를 비롯하여 용질이 계면활성제와 회합을 이루는지 여부 등에 따라 달라진다.

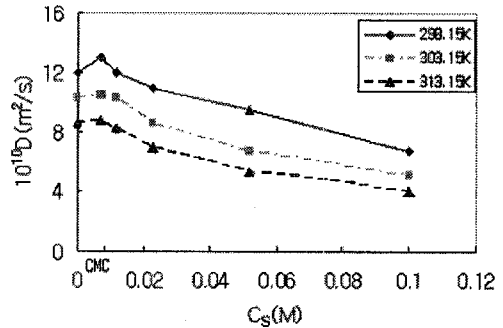


Fig. 3. Diffusion coefficients of phenol in aqueous SDS micellar solution

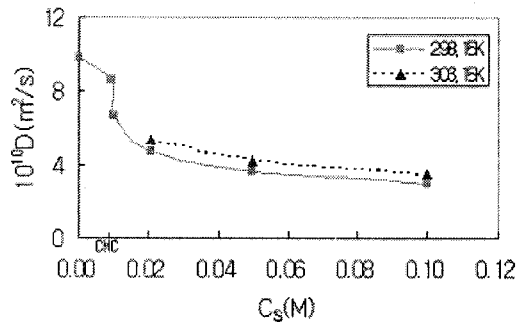


Fig. 4. Diffusion coefficients of toluene in aqueous solutions

Phenol, toluene 같은 중성의 분자들은 액상과 미셀 상에서 확산이 서로 다를 수 있으므로 CMC농도 아래에서 용질은 용액 상에서 자유 확산계수로 확산하지만 CMC농도 이상에서는 미셀 상에 있는 용질 분자들은 미셀의 확산계수로 확산할 것이다. 이 미셀 확산 계수는 훨씬 작다. 그러므로 CMC 농도 이상에서 용질의 확산은 두 상에서의 평균값으로 볼 수 있다. 수용액중의 미셀 농도가 점차 증가하면서 미셀 상에 있는 용질의 분율도 증가하게 되는데 이것은 용질 확산 계수의 감소를 초래한다고 볼 수 있다. CMC 농도 부근에서 phenol과 toluene의 확산 계수를 살펴보면 phenol은 약간의 감소를 보이

는데 비해 toluene은 훨씬 많이 감소하고 있음을 볼 수 있는데 이는 toluene 확산에 대해 미셀 형성 영향이 크게 작용하고 있음을 의미한다.

$$D_w \nabla^2 C_{i,w} - R_w = \frac{\partial C_{i,w}}{\partial t} \quad (10)$$

$$D_m \nabla^2 C_{i,m} + R_m = \frac{\partial C_{i,m}}{\partial t} \quad (11)$$

미셀 수용액에서 용질의 전이는 위의 확산식 (10, 11식)에 따르는 것으로 알려져 있다 [20]. $C_{i,w}$, $C_{i,m}$ 은 각각 용액상과, 미셀 상에서 용질의 농도를, R_w , R_m 은 각각 용액 상에서 미셀로, 미셀 상에서 용액 상으로의 용질의 전이속도를 가리킨다. 용질의 평형 분포가 미셀과 용액사이에서 이루어지므로 $C_{i,m} = K_c \cdot C_{i,w}$ 로 표현된다. SDS 용액에서 관찰되는 확산계수는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{D_w [1 - (C_s - cmc) V_s] + D_m (C_s - cmc) V_s K_c}{1 - (C_s - cmc) V_s + (C_s - cmc) V_s K_c} \quad (12)$$

SDS 미셀의 확산 계수(D_m)는 25°C에서 $1.09 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ 로 알려져 있다. 평형 분배 상수에 log를 취하고 1/T에 대해서 도시하면 직선을 얻을 수 있는데 기울기로부터 페놀 분자가 수용액 상으로부터 미셀 상으로 들어 갈 때의 $\Delta H = 2.0 \text{ kcal/mol}$ 을 얻을 수 있다. 또한 미셀과 용액 사이의 용질의 물전이 자유에너지($\Delta \mu_i^\circ$)도 아래 식으로부터 얻는다.

$$\Delta \mu_i^\circ = -RT \ln \left(K_c \frac{V_s}{V_w} \right) \quad (13)$$

용매에 용해되거나 미셀과 회합을 이루고 있는 전체 용질의 분율은 다음 식과 같이 나타낼 수 있는데 여기서 K_c 는 평형분배 함수이고 ψ 는 미셀의 부피 분율을 뜻한다.

$$s = \frac{K_c \psi}{1 + K_c \psi - \psi} \quad (14)$$

Fig. 5는 계면활성제 농도와 s의 관계를 나타

내고 있다. 그림을 보면 미셀에 용해되는 toluene의 양이 phenol보다 많을 뿐 아니라 toluene의 농도 증가 비율이 phenol의 증가 속도 보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 예를 들면 SDS가 0.02M 일 때 단지 10%의 phenol이 미셀에 용해되는데 비하여 toluene은 약 60% 정도가 용해되었음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 toluene이 보다 약한 극성을 갖고 있으며 phenol보다 훨씬 더 소수성이라는 사실과 잘 맞는다.

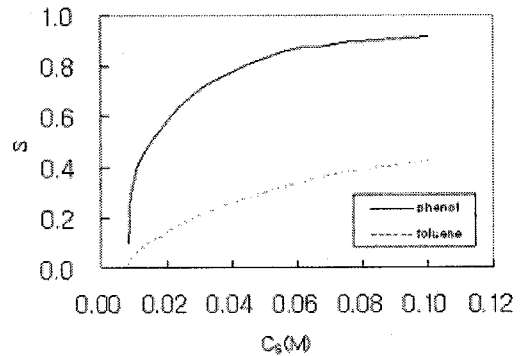


Fig. 5. Fraction coefficients of solutes solubilized in aqueous SDS micelles at 298K

Benzoic acid는 phenol, toluene과 비교할 때 많은 차이를 보이고 있다. Fig. 6에서 보듯이 벤조산의 확산 계수는 SDS 농도가 증가하더라도 아주 조금씩 감소하는 것은 알 수 있다. 그리고 약 0.02M 정도의 CMC 농도 이상에서는 거의 변하지 않고 일정하였다. Benzoic acid는 수용액에서 약한 산을 띄는 전해질이므로 SDS 용액에 녹으면 양성자 전이가 일어날 것이다.



HB : Benzoic acid, B⁻ : Benzoate ion, DS⁻ : Dodecylsulfate ion, HDS : Dodecyl sulfuric acid.

SDS 용액에서 benzoic acid 분자뿐 아니라 benzoate 이온(B⁻)도 미셀에 일부 용해되거나 회합체를 이루고 있다. 그러나 benzoate 이온들은 같은 전하를 띄는 SDS 미셀에 의해 반발을 받게 되어 미셀 내의 비수성 그룹들에 의해 잘

용해되지 못할 것이다. 초기 미셀이 형성되는 시점에서 벤조산의 확산계수는 벤조산 이온, 자유 벤조산 분자, 미셀과 회합하고 있는 벤조산 등 여러 요인 요인들에 의해 정해진다. 그러므로 확산 계수에 대한 미셀의 영향은 낮은 SDS 농도에서는 무시할 수 없다. 그러나 SDS의 농도가 증가하면서 벤조산의 대부분은 수소원자의 전이로 벤조산 이온으로 바뀐다. 이렇게 되면 측정된 값은 미셀의 영향을 적게 받는 벤조산 이온의 확산 거동을 나타낸다고 볼 수 있다. 여러 성분이 존재하는 전해질 용액에서는 서로 반대 전하사이의 정전기적 효과 때문에 확산 메카니즘은 훨씬 복잡해진다고 볼 수 있다.

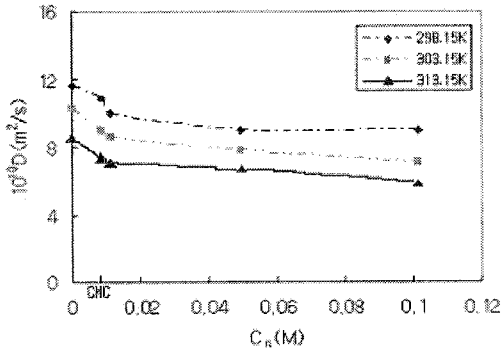


Fig. 6. Diffusion coefficients of benzoic acid in aqueous SDS micellar solutions

4. 결론

Sodium dodecyl sulfate 수용액과 순수한 물에서 phenol, toluene, benzoic acid의 확산 계수를 측정하였다. SDS의 농도가 CMC 농도 보다 낮을 때는 phenol과 toluene의 경우 확산 계수가 SDS의 농도에 거의 무관하였다. 그러나 CMC 농도 이상에서는 확산 계수의 감소가 두드러졌다. Phenol, toluene 두 용질의 확산 계수는 자유 용질 확산과 미셀 확산의 평균이라고 볼 수 있다. 미셀에 용해되는 toluene의 양이 phenol보다 많을 뿐 아니라 toluene의 농도 증가 비율이 phenol의 증가 속도 보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 toluene이 보다 약한 극성을 갖고 있으며 phenol보다 훨씬 더 소수성이라는 사실과 잘 맞는다. Toluene과 SDS 미셀 사이의 상호작용은

phenol과의 상호 작용보다 컸다. 약한 산을 띠는 benzoic acid의 경우 확산 거동은 미셀에 부분적으로 용해되는 benzoic acid 분자뿐 아니라 양성자가 떨어져 나간 benzoate 이온이 함께 나타내는 것이다. SDS의 농도가 증가하면서 benzoic acid의 대부분은 수소원자의 전이로 benzoate 이온으로 바뀐다. 이렇게 되면 측정된 값은 미셀의 영향을 적게 받는 benzoate 이온의 확산 거동을 나타낸다고 볼 수 있다. SDS 미셀의 영향은 phenol과 toluene에서 처럼 크게 나타나지 않음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. Pramauro and E. Pelezetti, *Surfactants in Analytical Chemistry Applications*, p. 236-265, Elsevier, New York (1996).
2. M. McBain and E. Hutchinson, *Solubilization and Related Phenomena*, p. 183-208, Academic Press, New York (1998).
3. J. Draxer, W. Furst and R. Marr, *J. Membr. Sci.*, **38**, 281 (1998).
4. D. Armstrong and F. Nome, *Anal. Chem.*, **53**, 1662 (1981).
5. D. Leaist, *J. Solution Chem.*, **20**, 175 (1991).
6. R. Bongiovanni, McHairle and J. Pelizzetti, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **14**, 255 (1983).
7. G. Chen, B. Ha and H. Yan, *J. Colloid Interface Sci.*, **201**, 158 (1998).
8. D. Bitting and J. Harwell, *Langmuir*, **3**, 500 (1987).
9. H. Kim and K. Lim, *J. Kor Oil Chem. Soc.*, **20**, 183 (2003).
10. M. Bohmer and L. Koopal, *Langmuir*, **8**, 2649 (1992).
11. M. Borgerding, R. Williams, and W. Hinze, *J. Liq. Chromatogr.*, **12**, 1367

- (1989).
12. R. Jones, *Materials*, **18**, 399 (1983).
 13. H. Kim, Y. Bang, and K. Lim, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**, 290 (2006).
 14. E. Hackett, E. Manias, and E. P. Giannelis, *J. Chem. Phys.*, **109**, 7410 (1998).
 15. J. Nagy, Solution behavior of Surfactants, p.127-152, Plenum Press, New York (1996).
 16. S. Christian and J. Scamehorn, Solubilization in Surfactant Aggregates, p.235-242, Dekker, New York (1997).
 17. H. Eicke, Topics in Current Chemistry, **Vol. 87**, p.328-353, Spring-Verlag, New York (1992).
 18. H. Tylle and R. Kalia, Diffusion in Liquids, p.115-134, Butterworths, London (1994).
 19. J. Daymond J. Millat and C. de Castro, Transport Properties of Fluids, p.188-217, Cambridge Univ. Press, New York (2000).
 20. L. Cussler, Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems, p.92-118, Cambridge Univ. Press, New York (1998).