

계면활성제의 임계 미셀농도에 대한 열역학적 접근

김세봉 · 김영찬[†]

중부대학교 화장품과학과
(2011년 11월 12일 접수 ; 2011년 12월 10일 채택)

Thermodynamic Approach on The Critical Micelle Concentration of Surfactant

Se-Bong Kim · Yeoung-Chan Kim[†]

Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan-Gun, Chungnam 312-702, Korea
(Received November 12, 2011 ; Accepted December 10, 2011)

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

Keywords : N-Eicosyl Pyridinium Bromide, Critical Micelle Concentration, Drop Methods, Thermodynamic Quantities, Polynominal Equation.

1. 서론

오늘날 계면활성제는 화장품, 제지·펄프, 염료·안료, 도료·잉크, 섬유, 의약품, 식품, 농약, 토목·건축, 광업, 종이·펄프, 피혁, 식품, 고무·플라스틱, 유처리제 등 거의 모든 분야에 응용되고 있으며, 그 종류만 해도 2000여종이나 되며 최근에는 그 중요성이 더욱 부각되고 있다. 계면활성제는 화학구조의 특징 중 한 분자 내에 친수성기, 친유성기를 함께 가지고 있는 물질들을 통틀어 말한다[1]. 이러한 화학 구조적인 특징에 의해 기체, 액체, 고체와 같은 서로 다른 상 사이에서 계면작용을 해 다양한 용도로 화학공업에 널리 활용되고 있다. 유기 계면

활성제는 적용조건인 물질, 공정, 환경, 용도 등의 요구에 알맞게 설계·조제됨으로서 품질향상, 공정안정, 기능향상 등을 통한 고부가가치 화학제품으로서 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[2]. 이처럼 계면활성제는 계면에 소량 존재해 그 계면의 고유한 물성을 크게 변화시킴으로써 용도에 적합한 작용, 즉 습윤, 유화, 분산, 발포, 세정, 윤활, 소포 등의 기능을 부여하는 정밀화학제품이다. 또한, 최근 문화생활 향상에 따라 화장품의 사용 및 수요량이 증가해 제품의 종류도 다품종, 다양화되고 있는데 새로운 계면활성제의 출현에 의해 종래 여러 형태의 화장품이

[†]교신저자 (E-mail : yckim@joongbu.ac.kr)

계속 개발되고 있으며, 화장품 및 인쇄 산업에도 응용할 수 있다. 계면활성제의 분자구조와 성질을 보면 연속성이 있고 계면사이의 미셀로 이루어져 흡착하고 있으며, 저농도에서 계면의 성질을 현저하게 변화시키며, 농도는 물 대비 0.01~0.5% 정도이며, 유기용매보다 수용액에서 큰 효과를 나타내며, 탄소수는 8~22개가 많이 사용되고 있으며, 친수기는 카르복실기, 술포산기, 황상에스테르기, 인상에스테르기, 4급 암모늄기, 폴리옥시에틸렌기, 다가알코올 등이다. 계면활성제로는 석검이 음이온 계면활성제로서 오랫동안 화장품에 사용되어 왔고, 세정제 및 기포제로서 샴푸, 치약 등에 사용되고 있다. 알카리 황산염 및 알카리 에테르 황산염은 샴푸, 치약 등 세정제 또는 크림유화제로써 이용되고 있다. 양이온 계면활성제는 친수성기를 흡착제의 방향으로 향하여 흡착이 진행된다. 이것은 많은 물체의 표면이 수중에서 음으로 대전되기 때문이며, 양이온 계면활성제의 반응에는 이러한 흡착을 이용한 것이 많다. 양이온 계면활성제로 현재 알려져 있는 것은 긴 사슬의 알킬아민이나 그 유도체가 대부분이며, 살균제로서 작용 이외에 유연제로서 크림에 사용하거나 이것이 피부에 접촉할 경우 유화가 파괴, 성분이 즉각 퇴적해 유연성과 살균성을 나타낸다. 비이온 계면활성제는 오랜 동안 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. 양성 계면활성제도 샴푸 및 모발품 등에 현재 검토되고 있다. 세계의 세척작용은 계면활성제에 의해 이루어지는데 지방질 표면을 가진 입자나 지방질로 이루어진 오염물질은 친유성이어서 물에 젖지 않으므로 이때 흡착하려는 성질이 강한 세제를 넣으면 세제 내의 계면활성분자가 세척물 표면에 접근함으로써 오염물질의 바깥표면을 친수성으로 만들어 물에 대한 친화력을 높인다. 이때 계면활성분자는 오염물질과 세척액 사이의 표면장력을 낮추어 세척액의 습윤·침투 작용으로 오염물질을 분산·해리시킨 후 작은 입자로 분산·현탁 시킨다. 음이온 세제는 음전하를 띤 술포기($-SO_3$)가 결합되어 있는 긴 탄소사슬로 이루어져 있다. 초기에는 향고래유·고래유·트리글

리세리드에서 얻은 알코올 또는 에틸렌에서 합성한 지방족 알코올을 술포화시켜 지방족 황산수소알킬을 사용했다. 제2차 세계대전 직후에는 프로필렌에서 얻은 테트라 프로필렌($C_{12}H_{24}$)을 벤젠과 반응시켜 만든 알킬벤젠을 술포화시킨 술포산알킬벤젠을 원료로 사용했으나 거품이 많이 생겨 1960년대에는 테트라 프로필렌을 원료로 쓰고 있다. 석유화학공업의 연구가 진전됨에 따라 방사성원소인 코발트를 촉매로 사용해 공기 중에서 파라핀을 이산화황으로 처리하여 직접 술포화된 파라핀 화합물을 만들어 사용한다. 비이온 세제는 소수성 분자의 작용기를 산화에틸렌 또는 산화프로필렌과 축합반응시켜 알킬페놀이나 분자 끝에 히드록시기를 가진 긴 사슬의 알코올을 만든다. 이 세제의 성질은 이 두 화합물의 구조와 사슬의 길이에 따라 달라진다. 그 밖에 지방산과 유기아민을 축합하여 만들며, 액체세제를 제조할 때 쓰는 거품안정제와 샴푸로도 쓰인다. 양이온 세제는 표면활성성을 가진 긴 사슬의 양이온을 포함하는 세제로 분말·페이스트·수용액 등으로 시판되며 습윤·거품·유화 성질이 있다. 양성 세제는 샴푸·화장품·전기도금 공업에서 특수한 용도로 쓰였으나 지금은 많이 쓰이지 않는다. 화장품에 사용되고 있는 재료의 성분을 보면 약 7000여 가지가 사용되고 있으며, 일반적으로 화장품 하나에 사용되는 재료의 성분만 해도 20~50가지의 성분을 배합하여 만들어지고 있다. 그리고 화장품의 구성 성분을 보면 수성, 유성, 계면활성제, 보습제, 방부제, 색소, 향료, 수렴제, 산화방지제, 자외선차단제, 점증제 등 첨가물질들이 많이 있다. 이처럼 계면활성제는 거의 전 산업에 걸쳐 사용되고 있어 본 연구에서도 화장품, 제지·펄프, 인쇄 잉크에 이용될 수 있는 계면활성제인 N-eicosyl pyridinium bromide를 사용하여 40°C~60°C 온도범위에서 농도에 따른 임계미셀농도(critical micelle concentration)를 측정 [3]한 결과로부터 그에 따른 열역학적 양들을 구하는 접근을 시도하였다.

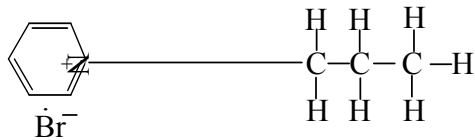
2. 실험

2.1 표면장력 및 측정방법

물질의 표면 또는 계면의 특유한 성질이나 현상을 연구하는 화학분야를 계면화학이라 한

다. 특히, 화장품은 유성과 수성 성분이 잘 혼합되게 하여 만들어지는 물질인데 계면활성제가 그 중요한 역할을 한다. 표면이란 물질이 진공 또는 공기와 접하고 있는 부분을 말하며 계면은 물질과 물질이 접하고 있는 부분을 말한다. 1 cm² 당 표면이 내부보다 더 가지고 있는 에너지를 표면에너지라 하며, 이 값을 γ (erg/cm² = dyne/cm)로 표시한다. 즉, 표면에 수직으로 작용하는 이 에너지를 표면장력이라 한다.

물에 N-eicosylpyridinium bromide를 소량가 하면 물의 표면장력은 크게 저하된다. 이는 N-eicosyl pyridinium bromide가 긴사슬 모양의 친유성기와 친수성기가 결합한 물질로 이것을 물에 녹이면 친유성기는 물과 수소결합을 할 수 없기 때문에 물 표면으로 밀려 나오게 되며, 친수성기는 물과 결합하여 물속으로 들어가게 된다. 즉, 친유성기로 물 표면에 모이게 되므로 친유성기의 농도는 용액 내부보다 표면 쪽이 높게 된다. 이와 같은 흡착을 정흡착이라 하며 정흡착을 하는 물질을 통틀어 계면활성제라 한다. 그리고 N-alkyl pyridinium bromidedml 분자구조를 Scheme 1에 나타내었다.



Hydrophilic Part Hydrophobic Part

Scheme 1. Structure of N-alkyl pyridinium bromide[4].

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[5], jet method 등의 방법이 있는데 일반적으로 ring method 또는 drop method를 많이 사용하고 있으며, 본 측정에서는 JIS K 3362로 규정된 계면활성제 시험법에 따라 Traube[6]의 Stalagmometer를 이용하여 10⁻³ - 10⁻⁵ mol/L 농도 범위의 용액에 대하여 drop method(적하법)로 측정[3,7]하였으며,

측정장치는 Fig. 1에 나타내었다.

$$\delta = \delta_0 \cdot n_0 / n \dots\dots\dots (2-1-1)$$

δ : 측정온도에서 시험액의 표면장력(dyne/cm)

δ_0 : 측정온도에서 순수한 물의 표면장력 (dyne/cm)

n_0 : 순수한 물의 적수

n : 시험액적수

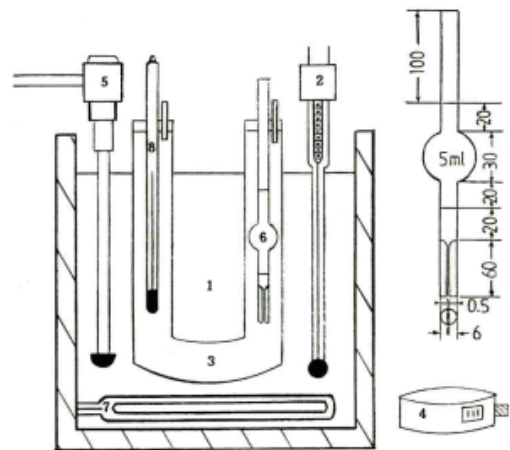


Fig. 1. Stalagmometer for the determination of the surface tension[3].

- 1. Water bath 2. Thermoregulator 3. U자관 4. Counter 5. Stirring motor
- 6. Stalagmometer(mm) 7. Heater 8. Thermometer

2.2 임계미셀농도 추정

계면활성제는 수용액의 농도가 묽을 때는 표면에 단분자막으로 흡착되지만 어떤 농도 이상으로 되면 계면활성제 분자들의 집합체가 형성되어 미셀을 이룬다[8]. 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 도달하면 변곡점이 나타나 농도의 증가로 인한 표면장력, 유흥력, 세정력, 분산력이 저하하지 않기 때문에 표면장력과 농도와의 관계로부터 임계미셀농도를 구할 수 있고, 이러한 변곡점은 계면활성제 분자

가 단량체와 미셀로 공존하는 평형상태이다. 그리고 일반적으로 임계미셀농도를 지배하는 큰 요인으로는 계면활성제 분자내 소수성기의 탄소원자수이며, 이것이 클수록 CMC는 작아진다. 본 연구에서는 계면활성제인 N-alkyl pyridinium bromide[9] 중에서 N-eicosyl기를 도입한 pyridinium bromide를 사용하여 40°C ~ 60°C 온도범위에서 농도에 따른 임계미셀농도를 추정[3]한 결과를 통해 J. E. Adderson과 H. Taylor[10]가 고안한 4차 다항식을 적용하여 그에 따른 열역학적 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 임계 미셀농도 추정 결과에 따른 열역학적 접근

임계미셀농도는 아래의 Table 1에 나타내었다.

J.E. Adderson과 H. Taylor는 온도와 임계미셀농도의 상관관계를 4차 다항식인 $\log \text{CMC} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$ [10]을 적용하여 각각 A, B, C, D, E 값을 구하였다. 따라서 본 연구에서도 온도와 임계미셀농도와의 관계식에 적용하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있었다.

$$\text{Log CMC} = -1623.062218 + 19.90597177T - 9.1754095 \times 10^{-2}T^2$$

$$+ 1.8795855 \times 10^{-4}T^3 - 1.4435226 \times 10^{-7}T^4 \dots (3-1-1)$$

계면활성제 단량체는 수용액내에서 미셀을 형성함에 따라 에너지가 변한다. 일반적으로 미셀 형성 과정은 phase separation theory 또는 mass action theory를 적용하고 있는데 본 연구에서는 phase separation theory를 통용하였다[3]. 따라서, 미셀 형성에 따른 Gibbs 자유 에너지 변화식[11]은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

상변화 모델로 Clausius-Clapeyron[12] 식을 도입하여 적용하면 $-\Delta H_m/RT^2 = n(\partial \ln \text{CMC}/\partial T)_p$ 인데 일반적으로 n값은 1로 취해 왔으나 Shinoda와 Hutchinson[13]은 첨가된 염이 없고, 1가의 전해질에서 n=2를 적용하였고, 이에 Matijevic과 Pethica[14]도 미셀표면에서 일어나는 이온교환이 없을 경우 n=2를 적용시켰다. 따라서 열역학적 양들을 다음 식에 적용하여 나타낼 수 있었다.

$$-\Delta H_m = -\Delta H_m^\circ = 2RT^2(\partial \ln \text{CMC}/\partial T)_p \dots (3-1-3)$$

$$-\Delta C_{p,m} = -(\partial \Delta H_m/\partial T)_p \dots (3-1-4)$$

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

$$-\Delta S_m^\circ = (\Delta G_m^\circ - \Delta H_m^\circ)/T = (\partial \Delta G_m^\circ/\partial T)_p \dots (3-1-6)$$

상변화 모델로 Clausius-Clapeyron 식을 도입하여 적용하면 열역학적 양들을 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

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

$$-\Delta H_m = -\Delta H_m^\circ = 2RT^2(\partial \ln \text{CMC}/\partial T)_p \dots (3-1-3)$$

$$= 9.152(19.90597177T^2 - 1.8350819 \times 10^{-1}T^3 + 5.6387565 \times 10^{-4}T^4 - 5.7740904 \times 10^{-7}T^5) \dots (3-1-7)$$

$$-\Delta C_{p,m} = -(\partial \Delta H_m/\partial T)_p \dots (3-1-4)$$

$$= -9.152(-39.81194354T + 5.5052457 \times 10^{-1}T^2 - 2.2555026 \times 10^{-3}T^3 + 2.8870452 \times 10^{-6}T^4) \dots (3-1-8)$$

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

$$-\Delta S_m^\circ = (\Delta G_m^\circ - \Delta H_m^\circ)/T = (\partial \Delta G_m^\circ/\partial T)_p \dots (3-1-6)$$

$$= 9.152(-1623.062218 + 39.81194354T - 2.75262285 \times 10^{-1}T^2 + 7.518342 \times 10^{-4}T^3 - 7.217613 \times 10^{-7}T^4) \dots (3-1-9)$$

또한, 그 값을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Critical Micelle Concentration of N-Eicosyl Pyridinium Bromide in Water[3]

Temperature	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
CMC(mol/L)	2.00×10^{-4}	2.09×10^{-4}	2.19×10^{-4}	2.29×10^{-4}	2.39×10^{-4}

Table 2. Thermodynamic Quantities for Micellization of N-Eicosyl Pyridinium Bromide in Water

Temperature	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
ΔG_m° (Kcal/mol)	-9.787	-9.886	-9.986	-10.083	-10.176
ΔH_m° (Kcal/mol)	-3.910	-3.453	-3.568	-3.883	-3.976
$\Delta C_{p,m}$ (Cal/mol · °K)	170.732	22.654	-56.144	-55.725	34.247
ΔS_m° (Cal/mol · °K)	-12.484	-10.852	-11.040	-11.831	-11.933
ΔS_m° (Cal/mol · °K)	18.766	20.215	19.860	18.893	18.609

4. 결론

본 연구에서 N-eicosyl pyridinium bromide 를 사용하여 온도와 임계미셀농도의 상관관계 [15]를 4차 다항식에 적용 각각 40~60°C 온도 범위에서 자유에너지의 값을 계산한 결과 온도가 증가할수록 그 값이 감소하고 있어 미셀형성은 자발적으로 일어나고 있음을 알 수 있었다. 또한, 미셀형성에 따른 엔탈피 및 엔트로피 변화는 40~45°C까지는 온도가 증가함에 따라 증가하여 발열과정이며, enthalpy directed process라고 할 수 있다. 그러나 50~60°C에서는 그와 반대현상이 나타났다. 그리고 J.E. Adderson과 H. Taylor가 주장한 온도와 임계 미셀농도의 상관관계를 4차 다항식으로 하여 A, B, C, D, E 값을 구하여 식 3-1-1에 표현하였고 이로부터 다양한 열역학적 양들을 구할 수 있었다.

참고문헌

1. J. H. Kim, J. H. Ha, N. H. Jeong and K. D. Nam, Studies on Destructible Surfactants(2), *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **Vol. 12**, No. 1, pp. 101-107, (1995).
2. J. W. Ha, N. H. Jeong, J. H. Kim and K. D. Nam, Studies on Destructible Surfactants(1), *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **Vol. 12**, No. 1, pp. 101-107, (1995).
3. Y. C. Kim, D. S. Kim, S. W. Jeong and B. C. Sohn, Thermodynamic Characteristics of Surface Activities of N-Alkyl Pyridinium Bromide, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **Vol. 8**, No. 2, pp. 105-114, (1991).
4. Y. C. Kim, The Effect of Temperature on the Critical Micelle Concentration of Cationic Surfactant for Chemical Dispersants, *J. of the Kor. Soc. of Marine Environment & Safety*, **Vol. 14**, No. 2, pp. 145-148, (2008).
5. Arthur W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, A Wiley-Interscience Publication, p. 29, (1982).
6. Ruth H. Aranow and Louis Witten, Theoretical Derivation of Traube's Rule, *J. Chem. Phys.*, **Vol. 28**, No. 3, pp. 405-409, (1958).
7. Y. C. Kim and I. C. Kim, Properties and Surface Adsorptions of Surfactant, *The Journal of Information Technology*, **Vol. 3**, No. 4, pp. 33-39, (2000).
8. Daniel P. Jackson and B. M. Fung, Liquid Crystalline and Surfactant Properties of Alkyl Pyridinium Salts, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **Vol. 303**, pp. 73 - 78, (1997).
9. Ashoka Ray, Effects of Temperature and Solvent Polarity on the Interionic Charge-Transfer Interactions in Alkylpyridinium Bromide, *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol. 93**, pp. 7146-7149, (1971).

10. J. E. Adderson and H. Taylor, The Effect of Temperature on The Critical Micelle Concentration of Dodecyl Pyridinium Bromide, *J. Coll. Sci.*, **Vol. 19**, pp. 495-500, (1964).
11. Kenjiro Meguro, Yosuke Takasawa, Nobuo Kawahashi, Yujin Tabata and Minoru Ueno, 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, (1981).
12. K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **Vol. 60**, p. 1439, (1956).
13. K. Shinoda, and E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **Vol. 66**, p. 577, (1962).
14. Matijevic E. and Pethica B. A., *Trans. Faraday Soc.*, **Vol. 54**, p. 587, (1958).
15. B. D. Flockhart, The Effect of Temperature on The Critical Micelle Concentration of Some Paraffin-Chain Salts, *J. Coll. Sci.*, **Vol. 16**, pp. 484-492, (1981).