

요소-수용액에서 Dodecylpyridinium Bromide의 미셀화에 미치는 압력효과

鄭僉在* · 李相旭 · 盧炳吉 · 崔峻豪

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 8. 7 접수)

The Pressure Effects on the Micellization of Dodecylpyridinium Bromide in Urea Aqueous Solutions

Jong-Jae Chung*, Sang-Wook Lee, Byung-Gil Roh, and Joon-Ho Choi

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University,

Taegu 702-701, Korea

(Received August 7, 1991)

요 약. 몇 가지 요소-수용액에서 Dodecylpyridinium bromide의 임계미셀농도 변화를 1~2000 bar 및 25°C에서 전기전도도법으로 측정하였다. 수용액에 요소가 첨가됨에 따라 전압력 범위에서 임계미셀농도가 증가하는 경향을 보였으며, 요소-수용액에서 압력의 증가에 따라 임계미셀농도가 증가하다가 어떤 압력 이상에서는 압력의 증가에 따라 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 미셀 형성에 대한 분몰부피변화(ΔV_m°)는 요소의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향성을 보였다. 이 결과로부터 단량체 상태의 계면활성제의 탄화수소사슬 주위의 물의 "iceberg" 구조가 요소에 의해 효과적으로 파괴된다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The critical micelle concentration(CMC) values of Dodecylpyridinium bromide(DoPB) were determined by an electric conductivity method at 1~2000 bars and 25°C. The CMC of DoPB increases with the addition of urea in the whole pressure region studied, and the CMC increases with an increase of the pressure in the low-pressure region, while in the high-pressure region the CMC decreases. The partial molar volume change (ΔV_m°) on micellization was also investigated in some urea aqueous solutions. The change (ΔV_m°) was reduced by the addition of urea. The results suggest that the "iceberg" structure of water around the hydrocarbon chain of the monomeric surfactant is effectively broken down by urea.

서 론

일반적으로 계면활성제의 물리적인 성질들은 임계미셀농도(Critical Micelle Concentration: CMC)¹ 근처에서 갑자기 변하므로, 이 임계미셀농도는 계면활성제의 성질을 결정짓는 가장 중요한 인자이며, 계면활성제의 알킬기의 길이, 말단기(Head Group), 반대이온(Counter ion), 용매, 온도, 압력 등에 따라 값이 변하는 것으로 알려져 있다.

상압에서 계면활성제 용액에 요소가 첨가됨으로써 임계미셀농도가 증가한다는 사실이 보고된 바 있으며^{2,3}, 수용액에서 임계미셀농도에 미치는 압력과 온도의 영향에 대해서도 이미 널리 연구되어져 왔

다^{4~7}. 그러므로 요소-수용액에서 계면활성제의 임계미셀농도에 미치는 압력의 영향을 조사한다면 물 구조에 미치는 요소의 영향을 더욱 이해할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 Shinoda 식⁸을 이용하여 미셀 표면에 반대이온이 결합(binding)하는 정도를 의미하는 β 값을 구하여, 몇 가지 농도의 요소-수용액에서 Dodecylpyridinium Bromide(DoPB)의 임계미셀농도에 대한 압력의 영향을 조사하기 위해 1~20000 bar 및 25°C에 전기전도도법으로 임계미셀농도를 측정하여 DoPB의 미셀 형성에 따른 분몰부피변화(Partial molar volume change: ΔV_m°)에 대해 고찰

하였다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에 사용한 계면활성제 (DoPB)는 합성하여 사용하였으며, 요소는 Merck계 특급시약을 그대로 사용하였고, 용매로 사용한 물은 비전도도 값이 $10^{-7} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이하인 3차 증류수를 사용하였다. 전도도 측정기로는 Jones형의 교류 전도도브릿지(Rhode Schwarz, Germany)를 사용하였으며, UV-Vis. 분광기로는 Scimadzu model 265 UV-Vis. spectrophotometer를 사용하였다.

측정장치. 전도도의 측정장치^{9,10}는 고압발생기, 압력측정기, 항온조, 전도도브릿지 및 전도도셀로 이루어져 있다. 고압발생장치는 수동식 유압펌프이고, 여기에 사용한 압력전달액은 전기전도성이 없는 파라핀유를 사용하였으며, 용기내의 압력측정은 Burdon제의 압력계를 사용하였고, 전도도셀은 Pyrex 유리에 백금극을 봉입하고 두 개의 가지를 내어 Teflon관을 연결하고 그 끝은 유리마개로 막아 압력에 따른 셀의 체적변화가 용이하도록 하였다.

DoPB의 합성. HBr 70 g에 진한 황산 22 g과 Dodecyl alcohol 40 g을 250 cc의 둥근 플라스크에 넣고 120°C에서 5~6시간 정도 환류시킨다. 이 반응 혼합물을 증류수로 세척한 후, 진한 황산으로 남아 있는 수분을 제거하고, 탄산 나트륨 수용액으로 다시 세척하면 물층과 물에 불용성인 층으로 분리된다. 이 불용성의 분리층 용액을 하룻 동안 염화칼슘으로 건조시킨 뒤 여과하여 감압증류하면 Dodecyl bromide를 얻는다¹¹. 이것을 다시 2번 더 감압증류하여 정제한다. 이 Dodecyl bromide에 당량의 피리딘을 가한 후 그 용액에다 약 2.5배 부피의 에테르를 넣어 2시간 동안 환류시킨 후, 두 층으로 분리시키고 아래

층 용액에 남아 있는 에테르를 휘발시키면 Dodecylpyridinium bromide가 얻어진다.

결과 및 고찰

β의 결정. β는 계면활성제가 미셀을 형성했을 때에 미셀 표면에 반대이온이 결합된 정도를 나타내는 파라미터인데, (1)식과 같은 염효과에 대한 Shinoda 식⁸을 이용하여 구할 수 있다. 즉 $\log \text{CMC}$ 와 $\log(\text{CMC} + [\text{KBr}])$ 를 도시하여 그 기울기로부터 β를 구한다. 25°C의 DoPB 수용액에서 β값은 0.7537이었다.

$$\log \text{CMC} = A - \beta \log(\text{CMC} + [\text{KBr}]) \quad (1)$$

(1)식에서 25°C에서의 KBr 농도 증가에 따른 DoPB의 임계미셀농도(CMC) 변화는 UV 분광광도법으로 구했으며, 그 값들을 Table 1에 나타내었다. 여기서 구한 임계미셀농도($11.73 \times 10^{-3} M$)는 Table 2에서 전기전도도법으로 구한 값($12.14 \times 10^{-3} M$)보다 약간 작았다. 임계미셀농도를 측정하는 방법에 따라 그 값이 약간의 차이가 있을 수 있으므로¹², 여기에서는 분광광도법으로 구한 Table 1의 값을 그대로 사용하여 β값을 구하였다.

Table 1에서 보듯이, 첨가된 KBr의 농도가 증가함에 따라 DoPB의 임계미셀농도는 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 염(KBr)이 첨가됨에 따라 계면활성제의 반대이온이 증가하게 되어, 미셀의 표면당 전하밀도가 감소하여 계면활성제의 말단기(head group) 끼리의 쿨롱 반발력이 줄어들기 때문인 것으로 생각된다.

압력의 영향. 수용액과 몇가지 요소-수용액에서 25°C 및 1~2000 bar 범위에서 DoPB의 여러 농도의 비전도도 값을 측정하여 Fig. 1과 같은 방법으로 임

Table 1. The CMC values of DoPB in various KBr aqueous solutions at 25°C

[KBr] (M)	CMC (M × 10 ³)
0	11.73
0.004	9.53
0.006	9.26
0.008	8.88
0.010	8.38

Table 2. The CMC values of DoPB in some urea solutions at 25°C and various pressures

[Urea] (M)	CMC (M × 10 ³)				
	1 (bar)	500	1000	1500	2000
0	12.14	12.71	12.55	12.13	11.72
2	14.62	14.99	14.89	14.51	14.21
3	16.35	16.87	16.82	16.41	16.15
4	18.03	18.40	18.36	18.14	17.91

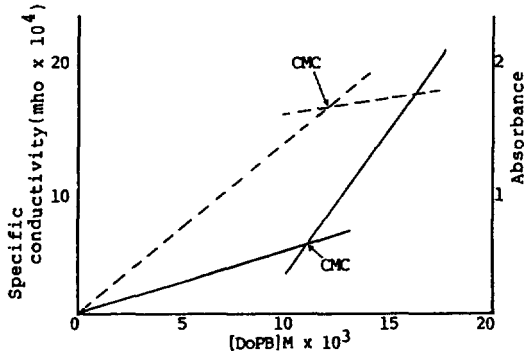


Fig. 1. The CMC determination of DoPB by specific conductivity (-----) and absorbance (——).

제미셀농도를 결정하여, 그 값들을 Table 2에 나타내었고, 이것을 압력과 \ln CMC를 도시하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 DoPB의 임계미셀농도는 전체 압력 범위에서 요소의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였는데, 이는 단량체 상태의 계면활성제의 탄화수소 사슬 둘레에 단단히 결합되어 있는 물의 "iceberg" 구조가 요소에 의해 깨어져 단량체 자체의 자유에너지가 낮아져서 더욱 더 높은 농도에서 미셀을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 압력이 증가함에 따라 임계미셀농도가 증가하다가 어떤 압력 이상이 되면 압력이 증가함에 따라 다시 감소하는 경향을 보였으며, 500~1000 bar 사이에서 최대값을 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 임계미셀농도가 증가하는 이유는 압력을 받게 되면 미셀 표면에 결합하는 반대이온에 의해 미셀의 전하가 부분적으로 중화될 때에 전하를 띠고 있는 말단기(계면활성제의 head group)에 용매화된 용매화 겹질의 물 구조가 깨어져 미셀 표면에 말단기의 양이온끼리의 반발력이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 반면에 어떤 압력 이상에서는 압력 증가에 따라 임계미셀농도가 감소하는 이유는 높은 압력이 걸리면 미셀의 내부(탄화수소 사슬 부분)가 부분적으로 응고되어, 소수성 인력(hydrophobic attraction)을 증대시키고, 또한 탄화수소 사슬 주위에 "iceberg"의 형성을 증진시키기 때문인 것으로 생각된다.

ΔG_m° 의 결정. 미셀이 단분산되고 미셀화가 가역

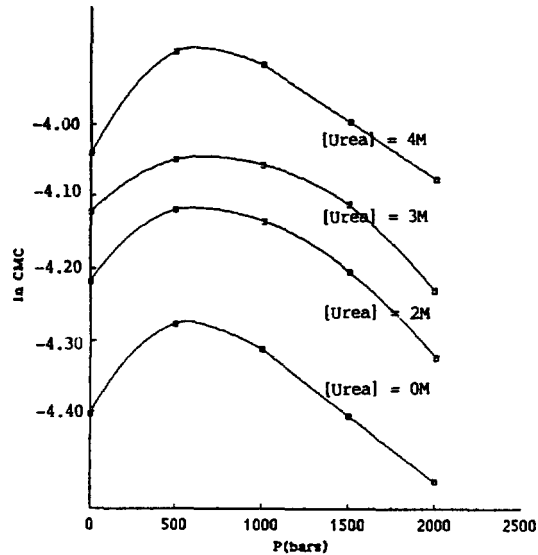
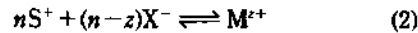


Fig. 2. The effect of pressure on the CMC in urea aqueous solutions at 25°C.

평형이라고 가정한다면, 다음과 같이 예상할 수 있다.



여기서 S^+ , X^- 및 M^{z+} 는 각각 단량체, 반대이온, 및 양이온 미셀이다. 그리고 n 은 미셀을 형성했을 때의 단량체의 회합수이고, z 는 미셀의 알짜전하이다. 만약 활동도 계수가 1이라고 가정한다면¹³, 단량체당 미셀화 표준자유에너지변화(ΔG_m°)는 다음과 같이 된다¹⁴.

$$\Delta G_m^\circ = RT \left\{ \ln[S^+] + \frac{n-z}{n} \ln[X^-] - \frac{1}{n} \ln[M^{z+}] \right\} \quad (3)$$

n 값이 매우 크고, 임계미셀농도(CMC) 이상의 계면활성제 농도를 사용하고, 또한 첨가된 전해질이 없다면, " $[S^+] = [X^-] = \text{CMC}$ "라 볼 수 있으므로, (3)식의 $(1/n) \ln[M^{z+}]$ 항을 무시할 수 있다. 따라서 (3)식을 다음과 같이 간단히 할 수 있다.

$$\Delta G_m^\circ = (1+\beta)RT \ln \text{CMC} \quad (4)$$

여기서 β 는 계면활성제가 미셀을 형성했을 때에 미셀 표면에 반대이온이 결합된 정도를 나타내는 상수이며, 미셀 형성에 대한 압력의 영향을 조사하기 위하여 열역학의 기본 관계식인 " $(\partial \Delta G^\circ / \partial P)_T$

Table 3. ΔV_m° values on the micellization of DoPB in water and urea aqueous solutions at 25°C

[Urea] (M)	β	ΔV_m° (cc/mol)
0	0.7537	14.56
2	0.7617	14.40
3	0.7657	14.13

$=\Delta V_m^\circ$ 에 (4)식을 대입하고, β 값이 압력에 무관하다고 가정하면, 미셀화에 따른 분몰부피변화(ΔV_m°)는 다음과 같이 된다.

$$\Delta V_m^\circ = (1 + \beta)RT \left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial P} \right)_T \quad (5)$$

이 식에서 R 은 기체상수이고, T 는 절대온도이며 $\ln CMC$ 는 (6)식과 같이 압력 P 의 이차함수로 주어진다.

$$\ln CMC = A + BP + CP^2 \quad (6)$$

여기서 A , B 및 C 는 상수를 나타낸다. 식 (6)을 일정한 온도에서 압력에 대해 미분하여 식 (7)을 얻고, 식 (5)와 (7)로부터 식 (8)을 얻는다.

$$\left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial P} \right)_T = B + 2CP \quad (7)$$

$$\Delta V_m^\circ = (1 + \beta)RT(B + 2CP) \quad (8)$$

식 (6)으로부터 2차 최소자승법에 의해 상수 A , B , 및 C 를 구하여 식 (8)에 대입하여 분몰부피변화(ΔV_m°)를 계산하였다.

그래서 식 (8)에 의해 계산한 요소-수용액에서의 미셀화에 따른 상압하에서의 ΔV_m° 의 값들을 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 상압하에서의 ΔV_m° 의 값은 양의 값을 나타내고 있다. 이는 단량체 상태의 계면활성제의 탄화수소사슬이 탄화수소와 물간의 높은 계면에너지를 가지고 있으므로 높은 압력하에서는 탄화수소와 물간의 접촉면적을 감소시키는 경향을 띠게 된다. 그래서 탄화수소와 물과의 접촉면적이 거의 완전히 없어지게 되는 응집상태(미셀상태)에서는 탄화수소 사슬들이 더욱 자유로워져서 팽창하게 되므로 ΔV_m° 이 양의 값을 가지는 것으로 생각된다. 반면에, 더욱 더 높은 압력을 가하게 되면 Fig. 2에서 보듯이

더욱 높은 압력 범위에서 CMC와 압력을 도시한 기울기가 음의 값을 가진다. 즉 이는 ΔV_m° 이 음의 값을 가진다는 것을 의미하는데, 이는 단량체 상태의 계면활성제보다 미셀 상태일 때 압축율이 더욱 더 높아지기 때문이며, 또한 물의 유전 상수 증가로 인해 더욱 더 낮은 농도에서 미셀을 형성하기 때문인데, 주로 후자의 영향에 의해 더욱 높은 압력 범위에서는 ΔV_m° 이 음의 값을 가지는 것으로 생각된다. 여기서 압력이 증가함에 따라 유전상수가 증가한다는 것은 계면활성제의 말단기(head group)간의 쿨롱 반발력이 감소한다는 것을 의미한다¹⁵.

Table 3에서 알 수 있듯이 ΔV_m° 값은 요소의 농도가 증가할수록 감소되었다. 이는 첨가된 요소의 활동에 의해 단지 좀 더 진한 농도에서 미셀을 형성하도록 하는 것이기 때문에 미셀이 형성되었을 때에 미셀자체의 분몰부피(V_m°)는 근사적으로 거의 일정하게 유지되고, 반면에 요소가 첨가됨으로써 단량체 주위에서 수소결합으로 이루어진 물의 단단한 iceberg 구조가 파괴되어 단량체의 분몰부피(V_m°)가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

결 론

몇 가지 요소-수용액에서 압력에 따른 임계미셀농도의 변화를 조사해 본 결과로, 압력이 증가함에 따라 임계미셀농도가 증가하다가 어떤 압력 이상이 되면 압력 증가에 따라 감소하는 경향을 띠며, 약 500~1000 bar 부근에서 최대값이 나타남을 알 수 있었다. 그리고 단량체 상태의 계면활성제의 탄화수소 사슬 주위에 단단히 결합되어 있는 물의 "iceberg" 구조가 첨가된 요소에 의해 효과적으로 파괴되어, 요소의 농도가 증가함에 따라 미셀이 형성될 때의 분몰부피변화(ΔV_m°)가 감소되어짐을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. J. H. Fendler and E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, N. Y., 1975.
2. M. L. Corrin and W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 683 (1947).
3. M. J. Schick, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3585 (1964).

4. S. D. Hamann, *ibid.*, **66**, 1359 (1962).
5. J. Osugi, M. Sato, and N. Ifuka, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **38**, 58 (1968).
6. S. Kaneshina, O. Shibata, and K. Motomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 951 (1982).
7. M. Yamanaka, M. Aramoto, and K. Motomura, *ibid.*, **59**, 2695 (1986).
8. K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **26**, 101 (1953).
9. J. U. Hwang, S. D. Yoh, and J. G. Jee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **24**, 150 (1980).
10. S. D. Yoh and J. H. Park, *ibid.*, **30**, 383 (1986).
11. E. E. Reid, J. R. Ruhoff, and R. E. Burnett, "Organic Synthesis", Vol. II, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1943.
12. P. Mukerjee and A. Ray, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2150 (1966).
13. S. Rodriguez and H. Offen, *J. Phys. Chem.*, **81**, 47 (1977).
14. E. Jungermann, "Cationic Surfactants", Marcel Dekker, New York, N. Y. 1969.
15. R. F. Tuddenham and A. E. Alexander, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1839 (1962).