

카르복시베타인誘導體의 미셀形成에 대한 熱力學的 研究

金容仁·金裕玉*

弘益大學校 工科大學 化工科
*東洋工業專門大學 工業化學科

The Thermodynamic Study on the Micellization of Carboxybetaine Derivatives

Kim, Yong-In · Kim, Yu-Ok*

Dept. of Chemical Engineering, Hongik University
**Dept. of Industrial Chemistry, Tong Yang Technical Junior College*

(Received May 1, 1989)

ABSTRACT

The adsorptions of 2-(dimethylalkylammonio)propanoates with straight chain alkyl group having from 12 to 16 carbon atoms on the liquid-air interface were decreased while lowering the surface tensions at critical micelle concentrations.

In micellization, the standard free energy changes per methylene in alkyl group were found to make same contribution to the micelle formation of corresponding C-alkylcarboxybetaines, and the standard enthalpy and entropy changes were studied within the range of temperature from 30 to 50°C.

I. 緒 論

界面活性劑 水溶液은 低濃度側에서는 分子狀 또는 이온狀態의 單量體로 存在하나 이것의 臨界미셀濃度에서는 急速하게 會合되어 分子 및 이것들의 集合體인 미셀이 形成되는 特性이 있다.

最近 酵素反應과 類似的한 系를 미셀系에서 얻어보고자 하는 새로운 有機合成 化學反應에 대한 研究는 오늘날 化學에서 많은 關心을 갖게 된 資源의 節約 및 公害없는 工程의 開發이라는 觀點에서 이른바 synz-

yme, interphase reaction 및 life science 等과 關聯된 興味로운 分野이며 이에 관하여 몇가지 總說이 알려져 있다.¹⁾

界面活性劑의 미셀形成에 대한 熱力學的 取扱은 미셀形成을 單量體의 會合反應이라 看做하고 그 平衡에 質量作用의 法則을 適用한 mass action model, 미셀을 相 또는 準相이라 생각하는 phase separation model, 그리고 Hill 에 의하여 開拓된 small system thermodynamics 等의 方法²⁾이 있으나 現在 phase separation model과 mass action model을 結合시켜 一般性있는 理論이라 생각하고 있다. 界面

活性劑의 미셀形成에 대하여는 많은 研究³⁾가 있으나 兩性 界面活性劑에 대하여 考察한 文獻은 別로 없고 더구나 이것의 同族列에 대하여 系統的으로 考察을 試圖한 文獻은 아직 찾아볼 수 없다. 따라서 本 研究에서는 長鎖 炭素原子數 12~16 範圍의 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類 3種에 대하여 미셀形成 過程을 熱力學的으로 考察하였다.

II. 材料 및 方法

前報³⁾에서 合成한 다음 3種의 化合物을 잘 精製하고 眞空乾燥하여 使用하였다.

- 2-(dimethyldodecylammonio) propanoate (DDOP)
- 2-(dimethyltetradecylammonio) propanoate (DTEP)
- 2-(dimethylhexadecylammonio) propanoate (DHEP)

表面張力은 JIS K3362 로 規定된 Stalagmometer 를 使用하여 30~50℃ 溫度範圍에서 各 濃度 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類 水溶液에 대하여 測定하였다.

III. 結果 및 考察

一定溫度, 一定壓力에서 界面活性劑의 一定濃度 水溶液의 濃도와 吸着量과의 關係는 Gibbs의 吸着式⁴⁾에 의하여 다음과 같이 定量的으로 表現할 수 있다.

$$\Gamma = \frac{1}{4.606RT} \times \frac{d\gamma}{d(\log C)} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 Γ 는 表面單位面積當 吸着 mole 數 (mole/cm²), γ 는 表面張力 그리고 C는 界面活性劑 單量體의 molarity이다. 따라서 表面張力-濃度曲線으로 부터 界面活性劑의 表面吸着量을 決定할 수 있을 뿐 아니라 變曲點으로 부터 臨界미셀濃度도 구할 수 있다. 또한 水溶液 表面에 吸着된 界面活性劑 한 分子가 占有하는 面積 A는 다음과 같이 計算할 수 있다.

$$A = \frac{1}{N_0 \Gamma} \times 10^{16} (A^\circ)^2 \dots\dots\dots (2)$$

여기서 N_0 는 Avogadro 數이다. Gibbs 吸着式은 $d\gamma/d(\log C)$ 기울기가 거의 直線인 飽和吸着狀態에서 有用하고 臨界미셀濃度 以上の 濃度領域에서는 기울기가 零이 되므로 利用할 수 없다.

本 研究에서 合成한 carboxybetaine 誘導體 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類의 여러 濃度 水溶液에 대하여 表面張力을 測定하여 이것의 變曲點으로 부터 臨界미셀濃도와 이 濃度에서의 表面張力 γ_{cmc} 를 구하고 (1)式을 利用하여 吸着量 Γ 와 (2)式으로 부터 吸着된 界面活性劑 한 分子의 占有面積 A를 구하여 Table 1에 一括하여 表示하였다.

이 結果에서 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類는 疎水性 炭素原子數가 많을수록 臨界미셀濃度는 低濃度側으로 移行하고 表面張力도 低下되는 것을 알수 있으며 炭素原子數가 同一한 2-(dimethylalkylammonio) ethanoate 類의 臨界미셀濃度보다 작게 觀察되었다.⁵⁾ 이와 같은 現象은 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類의 아시메 炭素原子에 結合되어 있는 메틸基가 長鎖알킬基와 같은 方向으로 配向하여 分子의 疎水性이 增加하기 때문이라

Table 1. Critical Micelle Concentration, Surface Tension and Calculated Adsorption of 2-(dimethylalkylammonio) propanoate at 30°C.

Comp'd.	CMC(mole/l)	γ_{cmc} (dynes/cm)	$\Gamma \times 10^{10}$ (moles/cm ²)	A (Å ² /molecule)
DDOP	2.05×10^{-3}	36.2	3.01	54.9
DTEP	2.20×10^{-4}	34.6	2.62	63.4
DHEP	2.40×10^{-5}	32.7	2.30	72.7

DDOP: 2-(dimethyldodecylammnoio)propanoate
 DTEP: 2-(dimethyltetradecylammonio)propanoate
 DHEP: 2-(dimethylhexadecylammonio)propanoate

고 생각된다. 또한 臨界미셀濃도와 γ_{CMC} 가 작아짐에 따라 吸着量 Γ 는 減少하고 表面에서의 占有面積 A 는 커져 Molyneux⁶⁾가 主張한 알킬사슬의 斷面積 $25 A^2$ 보다 크다는 것을 알 수 있다.

界面活性劑의 미셀形成에 따른 標準自由에너지의 變化 ΔG_m° 은

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln X_f \dots\dots\dots (3)$$

이며, 여기서 $X_f = C_f/W + C_f$ 이고 C_f 는 界面活性劑 單量體의 molarity, W 는 물의 molarity, 그리고 X_f 는 界面活性劑 單量體의 mole fraction이다. X_f 는 溫도와 無關하며 $W \gg C_f$ 이므로 $X_f = C_f/W$ 이다. 따라서 (3)式은

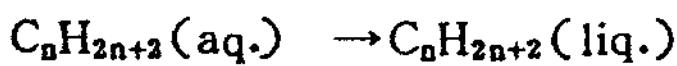
$$\Delta G_m^\circ = 2.303 RT (\log C_f - \log W) \dots\dots\dots (4)$$

이다. 미셀形成에 따른 標準自由에너지의 變化는 疎水性 알킬成分사이의 結合에 따른 標準自由에너지의 變化分 $\Delta G(R-)$ 와 親水性 ionic head사이의 凝集에 必要한 電氣的 에너지에 基因하는 標準自由에너지의 變化分 $\Delta G(W-)$ 의 合이다. 따라서 疎水性 長鎖 알킬基를 C_nH_{2n+1} 이라면,

$$\Delta G_m^\circ = \Delta G^\circ(CH_3-) + (n-1)\Delta G^\circ(-CH_2-) + \Delta G^\circ(W-)$$

이다.

液狀 直鎖 alkane의 물에 대한 溶解度⁷⁾로부터



의 경우 $\Delta G^\circ(-CH_2-) = -0.85 \text{ kcal mole}^{-1}$ 이고 $\Delta G^\circ(CH_3-) = -2.18 \text{ kcal mole}^{-1}$ 이므로 $\Delta G^\circ(CH_3-) - \Delta G^\circ(-CH_2-) = -2.18 + 0.85 = -1.33 \text{ (kcal mole}^{-1})$. 따라서

$$\Delta G_m^\circ = n\Delta G^\circ(-CH_2-) + \Delta G^\circ(W-) - 1.33 \dots\dots (5)$$

이므로 (4)式에 代入하여 整理하면

$$\log C_f = \frac{\Delta G^\circ(W-) - 1.33}{2.303 RT} + \log W + \frac{n\Delta G^\circ(-CH_2-)}{2.303 RT} \dots\dots\dots (6)$$

의 關係가 成立된다.

또한 Klevens⁸⁾에 의하면

$$\log C_f = A + Bn \dots\dots\dots (7)$$

의 關係가 이루어지므로 (6)式과 (7)式으로 부터

$$\frac{\Delta G^\circ(W-) - 1.33}{2.303 RT} + \log W = A \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{\Delta G^\circ(-CH_2-)}{2.303 RT} = B \dots\dots\dots (9)$$

이다. 따라서 $\log C_f$ 와 알킬基의 炭素原子數 n 와의 關係를 plot하여 이것의 切片으로부터 $\Delta G^\circ(W-)$ 를 구하고 기울기에서 $\Delta G^\circ(-CH_2-)$ 를 구할 수 있다.

Table 1의 結果를 利用하여 疎水生 알킬基의 炭素原子數 12~16範圍인 2-(dimethylalkylammonio) propanoate類의 $\log C_f$ 와 炭素原子數 n 와의 關係를 plot하여 Fig. 1에 圖示하였다. 또한 (8) 및 (9)式의 關係로부터 $A, B, -\Delta G^\circ(-CH_2-)$ 및 $\Delta G^\circ(W-)$ 를 각각 구하여 Table 2에 表示하였다. Table 1의 臨界미셀濃도를 보면 對應하는 陰이온 또는 陽이온性 界面活性劑 水溶液의 臨界미셀濃度보다

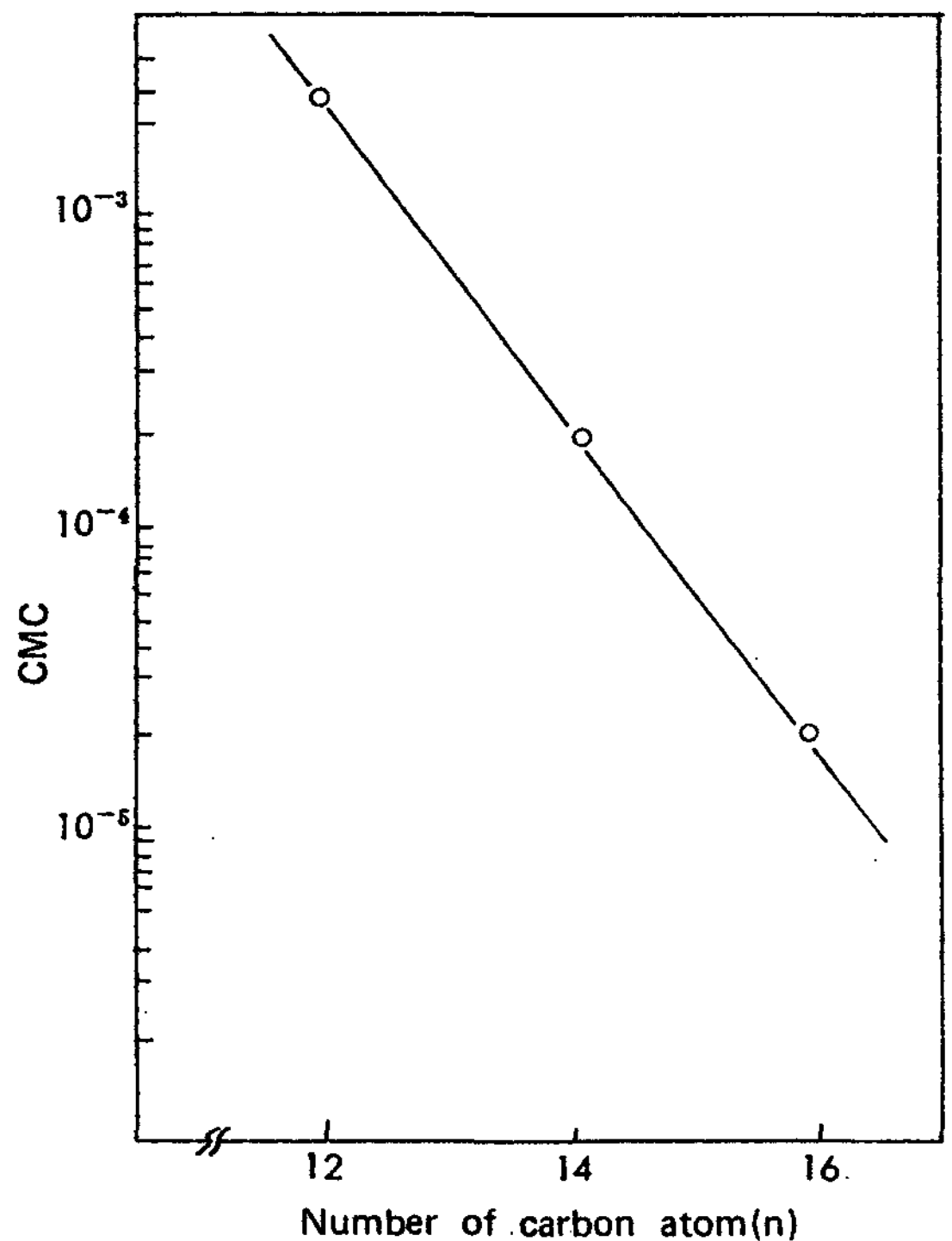


Fig. 1. Plot of log cmc versus n, the number of carbon atoms in the alkyl chain of 2-(dimethylalkylammonio) propanoates at 30°C.

작은 것을 알 수 있다. 이러한 差異는 兩이온性 分子의 ionic head 사이의 電荷가 desaturation 되어 分子會合度가 增加하여 미셀形成이 容易하기 때문이라 생각된다.⁹⁾

Table 2의 結果를 보면 A로부터 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類의 臨界미셀濃度가 對應하는 이온性 界面活性劑의 臨界미셀濃度¹⁰⁾와 다를 뿐 아니라, B로부터 疎水性 알킬基의 길이에 따른 臨界미셀濃度の 變化도 다르다는 것을 알 수 있다. 大部分의 이온性 界面活性劑의 경우에 B는 約 log 2 에 該當하는 常數이지만 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類와 2-(dimethylalkylammonio) ethanoate 類의 B는 log 3 程度이므로 이온性 界面活性劑에 比하여 이들 alkylcarboxybetaine 類의 알킬基의 길이가 臨界미셀濃도에 더 큰 影響을 주고 있음을 알 수 있다. 또한 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類와 2-(dimethylalkylammonio) ethanoate 類의 미셀形成에 따른 methylene 基當의 自由에너지의 變化 $\Delta G^\circ(-CH_2-)$ 를 比較하여 보면 大體로 近似하다는 것을 알 수 있다. 이것은 이들 alkylcarboxybetaine 類는 미셀을 形成할 때 미셀의 內部構造가 類似하다는 것을 示唆한다. 만약 미셀의 內部構造가 液狀 alkane 의 構造라면 $\Delta G^\circ(-CH_2-)$ 가 水溶液에서 液狀 alkane 으로 轉移될때의 $\Delta G^\circ(-CH_2-)$ 와 거의 비슷한 값을 가져야 할 것이다. 그러나 實際로 直鎖 alkane 이 水溶液에서 O/W型 吸着일 때의 $\Delta G^\circ(-CH_2-)$ 는 20°C 에서 $-0.85 \text{ kcal mole}^{-1}$ 이고 air/water 界面에 吸着될 때의 $\Delta G^\circ(-CH_2-)$ 는 $-0.62 \text{ kcal mole}^{-1}$ 이므로¹¹⁾ 實驗結果로 보아 alkylcarboxybetaine 類의 $\Delta G^\circ(-CH_2-)$ 는 $-0.62 \text{ kcal mole}^{-1}$ 에 가까우므로 비록 미셀의 內部構造는 液狀 alkane 과 같다고 볼 수 있으나 미셀이 形成됨에 따

라 水相에 露出되어 있는 炭化水素의 表面이 完全히 除去되는 것이 아니고 단지 減少한다고 하는 Philips 의 理論²⁾과 一致한다. 그리고 $\Delta G^\circ(W-)$ 는 正의 符號를 갖는다. 따라서 alkylcarboxybetaine 類의 경우 ionic head에 의하여 미셀形成이 억제되고 미셀形成의 推進力은 疎水性 結合이라고 하는 것을 알 수 있다. 그러나 $\Delta G^\circ(-CH_2-)$ 와 $\Delta G^\circ(W-)$ 를 比較하는 것만으로는 疎水性 結合의 미셀形成에 대한 寄與를 評價할 수 없다. 그 理由는

$$\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ \dots\dots\dots (10)$$

의 關係에 있으므로 ΔH_m° 와 ΔS_m° 의 效果가 重要하기 때문이다. (10)式을 (3)式에 代入하여 整理하면

$$\log C_f = \Delta H_m^\circ / 2.303RT - \Delta S_m^\circ / 2.303R + \log W \dots\dots\dots (11)$$

의 關係가 成立한다. 따라서 $\log C_f$ 와 $1/T$ 을 plot 하여 이것의 기울기와 切片으로부터 ΔH_m° 와 ΔS_m° 을 각각 구할 수 있다.

本 研究에서 疎水性 部分의 알킬基의 炭素原子數 12, 14 및 16 에 該當하는 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類 3種에 대하여 30~50°C 溫度範圍에서 表面張力を 測定하여 變曲點에서 구한 臨界미셀濃度로부터 $\log CMC$ 對 $1/T$ 을 plot 하여 Fig. 2, 3 및 4에 圖示하였다. 또한 이 그림으로부터 ΔH_m° 와 ΔS_m° 을 각각 구하여 Table 3에 一括하여 表示하였다. 이 結果로 보아 30~50°C 溫度範圍에서 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類는 疎水性 成分의 알킬基 炭素原子數의 增加로 ΔH_m° 는 減少하고 ΔS_m° 는 增加하는 것으로 觀察되었다. Oshika¹³⁾와 Reich¹⁴⁾ 등은 미셀形成 過程을 界面效果 (interfacial effect)로 說明하였다. 즉 臨界미셀濃度 以下の 濃度에서는 界面活性劑 單量體의 알킬基

Table 2. Free Energy Contributions to Micellization in Aqueous Solutions of Carboxybetaines

Comp'd	temp(°C)	A	B	$\Delta G_m^\circ(-CH_2-)$ (Kcal·mole ⁻¹)	$-\Delta G_m^\circ(W-)$ (Kcal·mole ⁻¹)
2-(dimethylalkylammonio) propanoate	30	1.75	0.48	0.67	2.95
2-(dimethylalkylammonio) ethanoate ⁹⁾	20	3.23	0.50	0.68	3.34

사슬이 물에 露出됨으로서 큰 炭化水素-물界面이 存在하게 되므로 알킬基를 가진 單量體가 熱含量이 큰 에너지 狀態로 된다. 따라서 만약 미셀形成이 全적으로 界面效果에 基因한다면 單量體의 會合에 의한 미셀形成은 溫度와는 關係없이 반드시 發熱過程이어야 할 것이다. 實際로 2-(dimethyldodecylammonio)propanoate의 경우 10~57°C 溫度區間에서의 미셀形成과 P-t-octylphenoxyethanol의 15~85°C 溫度區間에서의 미셀形成은 發熱過程^{6,15)}이다. 그러나 溫度가 올라감에 따라 吸熱過程에서 發熱過程으로 變하는 경우도 많다.¹⁶⁾

一般的으로 全溫度區間에서 界面效果를 期待할 수 있으며, 따라서 發熱過程이라고 생각할 수 있으나 ΔH_m° 의 符號는 엔트로피에 基因하는 構造效果(Structural effect)와 界面效果 중에 어느 것이 優勢한가에 따라 決定된다. 그러나 疎水性 成分의 알킬基가 길어질수록 界面效果는 더욱 顯著하게 나타나며, 미셀이 形成될 때 發熱量이 더욱 커진다는 것을 Table 3으로 부터 알 수 있다.

構造效果와 界面效果가 相殺되는 ΔH_m° 가 零인 溫度, T_{min} 즉 臨界미셀濃度の 最小點이 存在하는 경우 T_{min} 以下の 溫度에서는 吸熱過程으로 그리고 T_{min} 以上の 溫度에서는 發熱過程으로 미셀이 形成되며 全溫度 範圍에서 溫度가 올라갈 수록 엔트로피는 增加하나 그 增加分은 減少한다. 이러한 現象은 非이온性 또는 이온性 界面活性劑의 경우에서 흔히 볼 수 있으나^{17,18)} Table 3에서 보는 바와 같이 炭素原

一般的으로 全溫度區間에서 界面效果를 期待할 수 있으며, 따라서 發熱過程이라고 생각할 수 있으나 ΔH_m° 의 符號는 엔트로피에 基因하는 構造效果(Structural effect)와 界面效果 중에 어느 것이 優勢한가에 따라 決定된다. 그러나 疎水性 成分의 알킬基가 길어질수록 界面效果는 더욱 顯著하게 나타나며, 미셀이 形成될 때 發熱量이 더욱 커진다는 것을 Table 3으로 부터 알 수 있다.

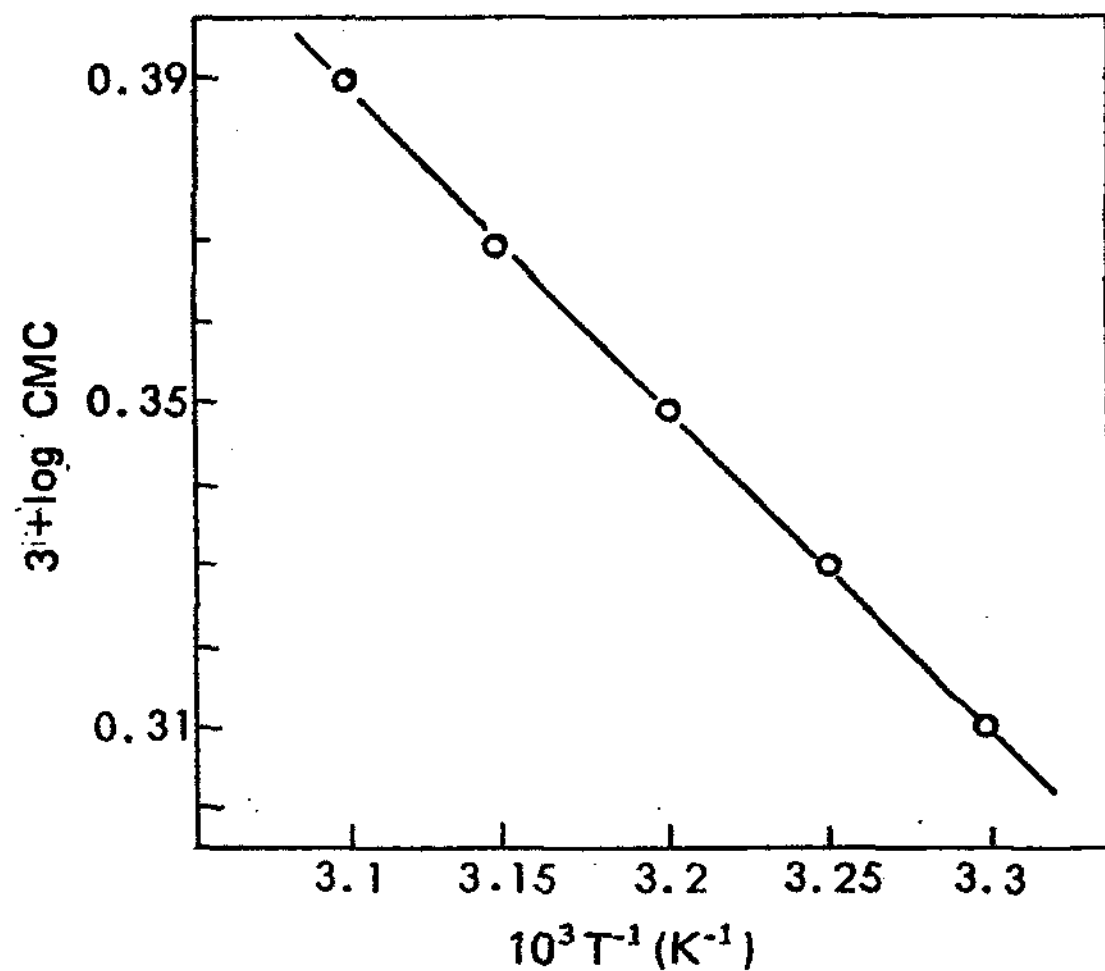


Fig. 2. Plot of log cmc versus T^{-1} for 2-(dimethyldodecylammonio) propanoate.

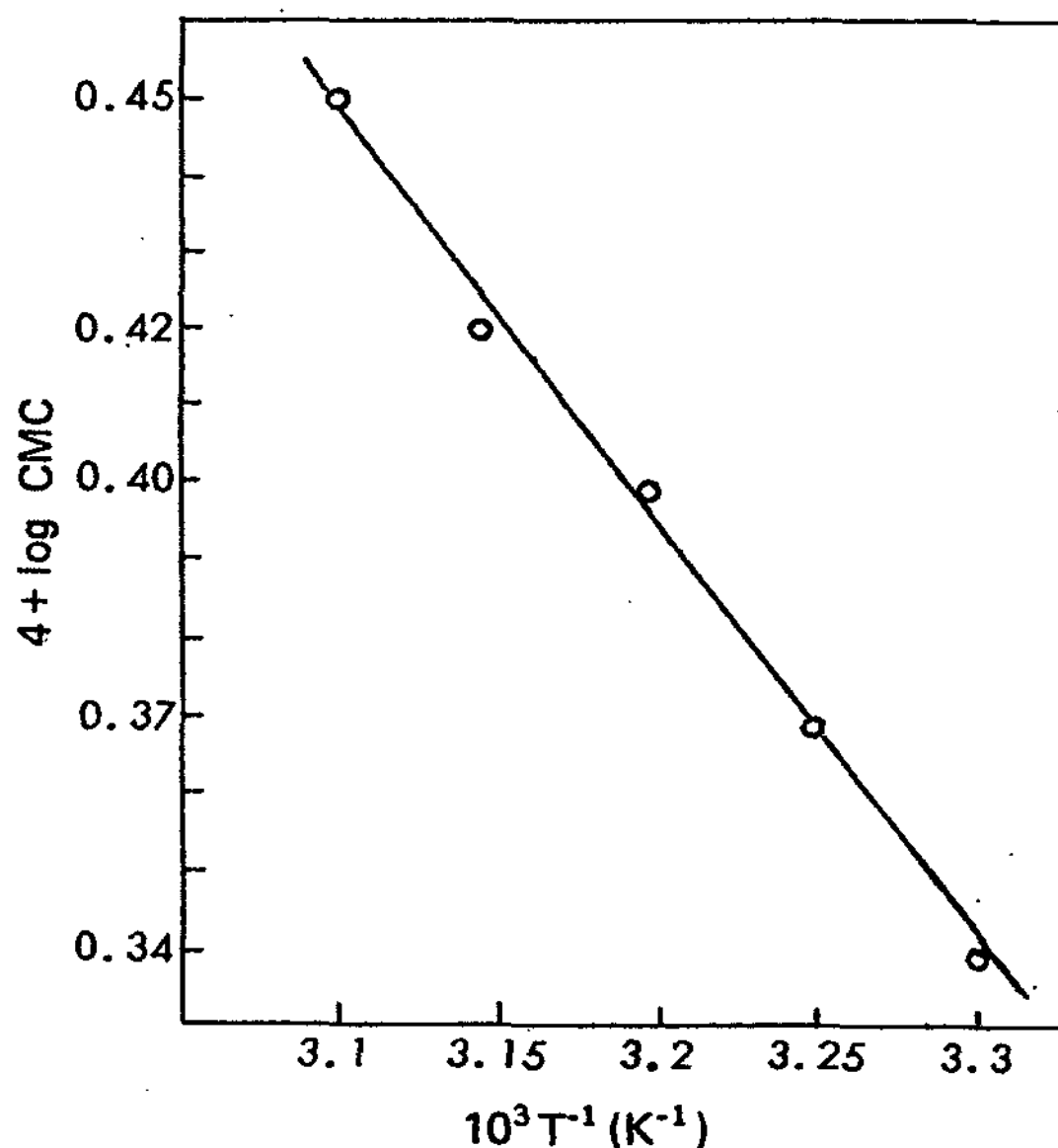


Fig. 3. Plot of log cmc versus T^{-1} for 2-(dimethyltetradecylammonio) propanoate.

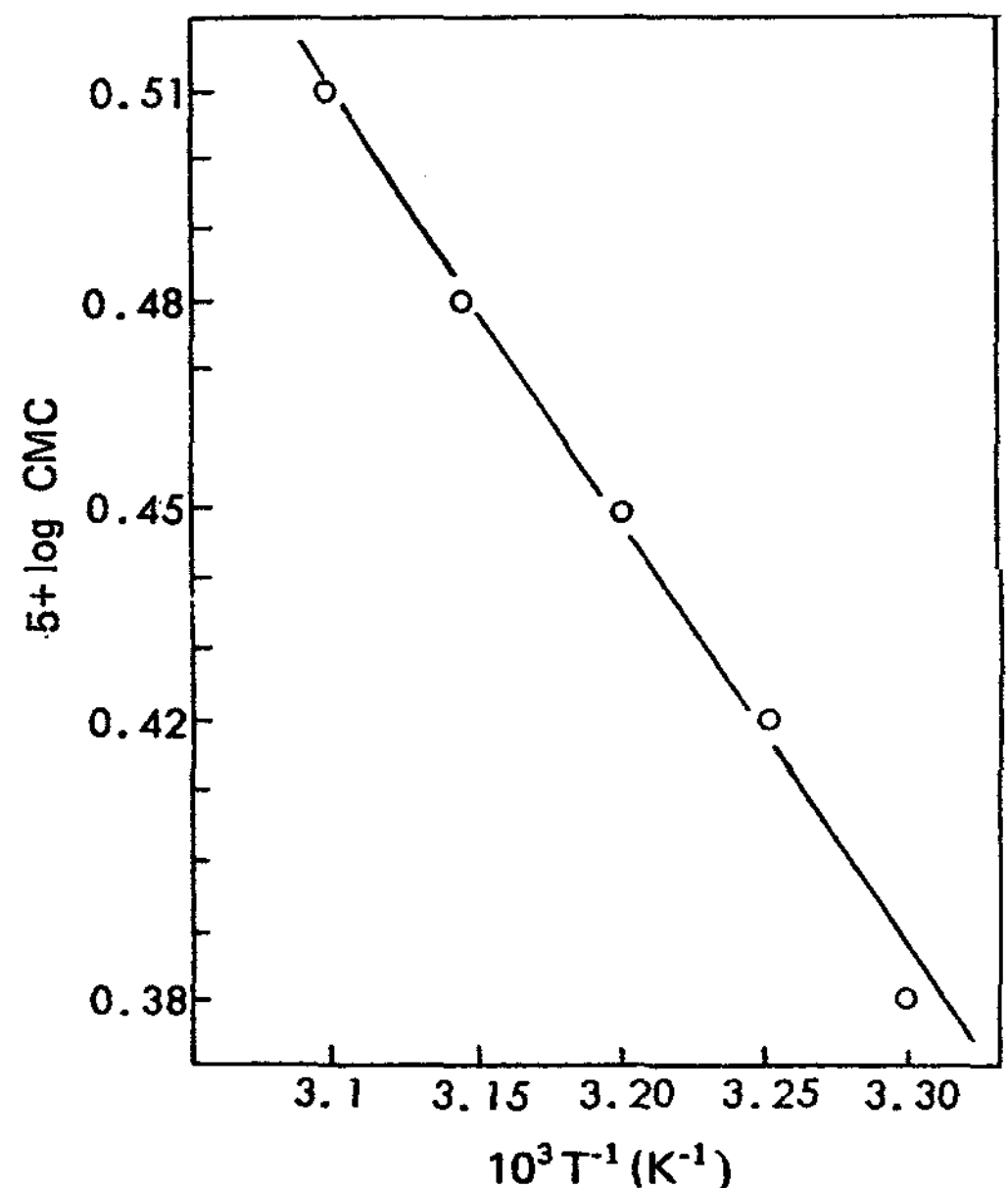


Fig. 4. Plot of log cmc versus T^{-1} for 2-(dimethylhexadecylammonio) propanoate.

Table 3. Critical Micelle Concentrations, Standard Enthalpy and Entropy Changes in Micellization of 2-(dimethylalkylammonio) propanoate

Comp'd	CMC(mole/l)					ΔH_m° (Kcal mole ⁻¹)	ΔS_m° (e.u)
	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C		
DDOP	2.05×10^{-3}	2.15×10^{-3}	2.25×10^{-3}	2.34×10^{-3}	2.64×10^{-3}	-1.72	16.7
DTEP	2.20×10^{-4}	2.34×10^{-4}	2.49×10^{-4}	2.64×10^{-4}	2.80×10^{-4}	-2.33	19.24
DHEP	2.40×10^{-5}	2.60×10^{-5}	2.80×10^{-5}	3.02×10^{-5}	3.23×10^{-5}	-2.91	21.75

DDOP: 2-(dimethyldodecylammonio)propanoate

DTEP: 2-(dimethyltetradecylammonio)propanoate

DHEP: 2-(dimethylhexadecylammonio)propanoate

子數 12~16 範圍의 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類는 30~50°C 溫度區間에서 이러한 傾向이 나타나지 않고 炭素原子數의 增加에 따라 엔트로피가 增加하는 것을 觀察할 수 있고 n-alkylhexaoxyethyleneglycol monoether¹⁷⁾의 경우에도 이러한 現象을 볼 수 있다.

IV. 結 論

本 研究의 結果를 要約하면 다음과 같다. 炭素原子數 12~16 範圍의 長鎖알킬基가 導入된 alkylcarboxybetaine 誘導體 2-(dimethylalkylammonio) propanoate 類에 대하여

1. 疎水性 成分의 炭素原子數 增加로 臨界미셀濃度는 低濃度側으로 移行되며 臨界미셀濃度에서의 表面張力이 작아짐에 따라 液-氣 界面에서의 吸着量이 減少한다. 그리고 界面에서의 한 分子의 占有面積은 增加한다.

2. 疎水性 成分의 알킬基는 이온性 界面活性劑의 알킬基보다 臨界미셀濃度에 더욱 큰 影響을 끼친다. 그러나 미셀形成에서의 알킬基의 methylene 部の 標準 自由에너지의 變化에 대한 寄與는 大體적으로 C-alkylcarboxybetaine 類의 경우와 비슷하다.

3. 미셀形成 過程은 30~50°C의 溫度範圍 內에서 發熱過程으로 進行되며 엔트로피는 增加하고 炭素原子數 增加에 따라 ΔH_m° 은 減少하고 ΔS_m° 는 增加한다.

文 獻

- R.K. Kaiser and E.J. Kezdy, Progress in Bioorganic Chemistry, Vol. 2, 2 (1973); C.A. Bunton, Catal. Rev. Sci. Eng., 20, 1 (1979)
- M.J. Shick, Nonionic Surfactant, D.G. Hall and B.A. Pethica, Thermodynamics of Micelle Formation, p. 517, Marcel Dekker, New York, U.S.A., 1966; T.L. Hill, Thermodynamics of Small Systems, Vol. 1. 2, Benjamin, New York, U.S.A., 1963, 1964; D.G. Hall, Kolloid Z. und Z. polymers, 250, 895 (1972)
- 孫周煥, 金裕玉, 本誌, 4, 49 (1987)
- A.P. Brady, J. Phys. Chem., 53, 56 (1949)
- A.H. Beckett, G. Kirk and A.S. Uirji, J. Pharm. Pharmac., 19, 715 (1967)
- P. Molyneux, C.T. Rhodes and J. Swarbrik, Trans. Faraday Soc., 61, 1043 (1965)
- C. McAliffe, Nature, 200, 1092 (1963)
- H.B. Klevens, Chem. Rev., 47, 1 (1950)
- M. McCulcheon, Premere Congress Mondial de la Detergence, 3, 1319 (1954)
- B.A. Pethica and K. Shinoda, J. Phys. Chem., 60, 1439(1956); Trans. Faraday Soc., 54, 587 (1959)
- A.H. Beckett and R.J. Woodwark, J. pharm. Pharmac., 15, 422 (1963)
- J.N. Philips, Trans. Faraday Soc., 51, 561 (1955)
- Y. Oshika, J. Colloid Sci., 9, 254 (1954)
- I. Reich, J. Phys. Chem., 60, 257 (1956)
- E.H. Crook, G.F. Trebbi and D.B. Fordyce, J. Phys. Chem., 68, 3592 (1964)
- E.D. Goldhard and G.C. Benson, Can. J. Chem. 35, 986 (1957); B.D. Flockhart, J. Colloid Sci., 16, 484 (1961)

1. R.K. Kaiser and E.J. Kezdy, Progress in Bioorga-

17. J.M. Corkill, J.F. Goodman and J.R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 996 (1964)

18. M.F. Emerson and A. Holtzer, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3320 (1967)

後 記

本 研究를 遂行하는데 많은 助言을 주셨으며 停年退職을 맞이하신 仁荷大學校 化工科 孫 周煥 博士님
께 感謝의 말씀을 드립니다.