

비이온성 계면활성제의 미셀 콜로이드에 의한 Ca^{2+} 의 은폐에 대한 연구

權五潤 · 白禹鉉*

맑음 산업 주식회사

*경상대학교 자연과학대학 화학과

(1992년 6월 20일 접수)

The Study for the Sequestration of Ca^{2+} by the Micelle Colloid of Nonionic Surfactants

Oh-Yun Kwon and U-Hyon Paek*

Limpid industry Co. LTD., Pusan,

**Department of chemistry, Gyeongsang National University, Chinju, Korea*

(Manuscript received 20 June 1992)

Abstract

The effects of Ca^{2+} ion on the formation of micelle colloid of nonionic surfactants, nonylphenol-(ethylene oxide)_n [NP-(EO)_n; n=11,40,100] were investigated by the iodine solubilization method. The characteristics of spectra depended on the concentration of Ca^{2+} ion and the number of EO unit. Above CMC(critical micelle concentration), the intensity of the CT (charge transfer) band by the addition of Ca^{2+} ion for the NP-(EO)₁₁ and NP-(EO)₄₀ increased and then decreased and for the NP-(EO)₁₀₀ continuously increased. The increase in the intensity of CT band were attributed to the compactness of micelle in the presence of Ca^{2+} ion. These phenomena may be explained by the fact that the linear ethylene oxide (EO) chain, relatively free to assume various configuration in aqueous solution, could form a pseudo-crown ether structures capable of forming complexes with Ca^{2+} ion.

1. 서 론

인구의 도시 집중 현상으로 인한 생활폐수의 방류량이 산업 폐수의 방류량에 못지않은 큰 비중을 차지하게 되었으며, 이러한 생활폐수의 주범은 급속한 세탁기의 보급으로 인한 합성세제 사용량의 증가에 기인한다고 볼 수 있다. 일반적으로 가정용 합성세제는 음이온성 계면활성제인 LAS(Linear alkylbenzene sulfonate)를 세척 활성성분으로 20-30%, 세척 보조제로서 인산염 빌더 30-50%, 기타 소량의 형광 증백제, 분산

제등으로 구성되는 것으로 볼때 빌더의 비중이 계면활성제 못지않게 큼을 알 수 있다. 빌더로 사용되는 인산염은 중량의 목적도 있지만 음의 하전을 띤 오물 콜로이드 입자의 계면전하를 떨어 뜨리는 H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 같은 양이온을 착물형성에 의해 은폐시킬 뿐만 아니라, OH^- 를 공급하여 오물 콜로이드 입자를 안정화시켜 세척작용을 돕는 역할을 한다. 그러나 인산염은 수중생물의 좋은 영양소가 되므로 세제의 과다 사용으로 인한 부 영양화는 수질오염의 주 요인이 되고 있다. 결국 인산염 대체 빌더의 개발과 아울러 저 빌더

혹은 무 빌더 세제의 개발이 중요한 과제가 되고 있다.

Schick(1987)는 합성세제의 세척활성 성분으로 음이온성 계면활성제를 비이온성 계면활성제로 일부 대체할 경우, 경수에 구애됨이 없이 세척이 잘 되므로 빌더의 양을 줄일 수 있다고 보고한 바 있다. Myers(1988)는 수용액중에서 비교적 자유로운 배향을 가질 수 있는 polyoxyethylene계 비이온성 계면활성제의 선형 EO(ethylene oxide)사슬이 수화반경이 큰 양이온과 착물을 형성할 수 있는 유사 크라운 에테르 형태의 배향을 가질 수 있다는 가설을 제시한 바 있다. 이러한 가설은 합성세제 제조시 빌더의 양을 현저히 줄일 수 있는 중요한 실마리를 제공해 주기 때문에 이에 대한 확실한 메카니즘 정립이 절실히 요구된다.

이러한 취지에 입각하여 본 연구에서는 Ross와 Oliver(1959)에 의해 제시되고, Chang et al(1988, 1989)이 발전 시킨 iodine solubilization method를 이용하여 비이온성 계면활성제의 미셀 콜로이드형성에 따른 분광학적 성질이 Ca^{2+} 이온 존재하에서 변화하는 양상을 다각도로 분석 검토함으로써 Ca^{2+} 이온의 비이온성 계면활성제 미셀에 의한 은폐 여부를 규명해 보고자 한 것으로서, 전고(Kwon and Paek, 1992, Kwon et al., 1992)에서 후속 과제로 제시한 EO 단위수의 영향을 본 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

비이온성 계면활성제인 NP-(EO)_n [nonylphenol-(ethylene oxide)_n, 4-(C₉H₁₉)C₆H₄O(CH₂CH₂O)_n; n = 11, 40, 100] 은 Aldrich 특급 시약을 정제하지않고 사용하였다. 요오드는 Junsei 특급 시약을 KI 존재하에서 2차에 걸쳐 승화정제 하였으며, CaCl₂는 Junsei 특급 시약을 이용하였다. 용매로 사용한 물은 G.S 100 System(Toyo, Japan)을 통과시켜 정제하였으며, 전도도가 $1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이하인 값을 나타내었다.

2.2 실험방법

계면활성제 용액은 NP-(EO)_n (n = 11, 40, 100) 을 물에 녹여 일정농도의 저장용액으로 만든후 25ml volumetric flask에서 희석하여 각각 $5 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4} \text{M}$ 농

도로 제조하였다. 그리고 계면활성제 - 염 용액은 CaCl₂ 를 물에 녹여 제조한 저장 용액을 상기용액에 각각 첨가함으로써 다양한 농도로 제조하였다. 요오드 수용액은 정제한 요오드를 물에 녹여서 $3.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 로 제조하여 1시간 이내에 사용하였다. 흡광도 측정은 Beckmann Model DU-70 분광 광도계(U.S.A)를 이용하여 25°C로 항온을 유지하면서 모든 실험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

비이온성 계면활성제, NP-(EO)_n (nonylphenol-(ethylene oxide)_n, 4-(C₉H₁₉)C₆H₄O(CH₂CH₂O)_n; n = 11, 40, 100)은 수용액 중에서 요오드와 전하이동 착물형성에 기인한 새로운 피크를 생성한다. Ca^{2+} 이온의 존재하에서 이러한 피크는 변화를 나타내는데, 이것은 NP-(EO)_n의 미셀 생성 특성과 Ca^{2+} 이온의 EO(ethylene oxide)사슬과의 상호작용에 관한 중요한 정보를 제공해 준다.

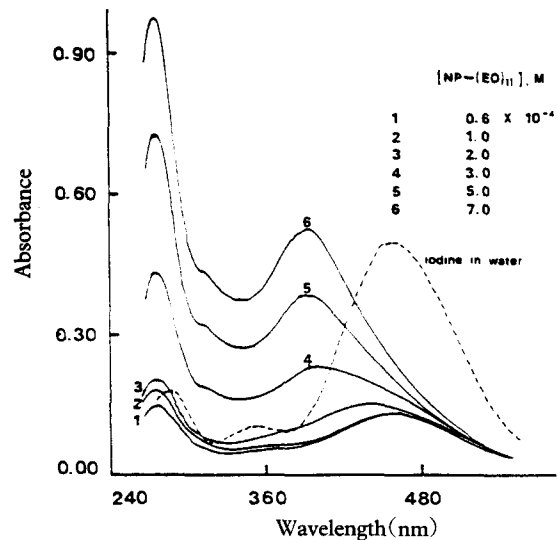


Fig. 1. The absorption spectra to the CT interaction of NP-(EO)₁₁ With iodine in water at 25°C.

Ca^{2+} 이온을 첨가하지 않았을때, NP-(EO)_n의 농도 변화에 따른 $3.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 요오드와의 전하이동 착물형성에 따른 흡수곡선의 변화양상은 대단히 유사하게 나타나며, Fig.1은 NP-(EO)₁₁에 대한 것으로서 25°C

수용액에서 측정된 것을 대표적으로 나타내었다. 450 nm에서 나타나는 요오드의 최대 흡수 피크가 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 농도 까지는 거의 일정하게 나타나다가 $3 \times 10^{-4} \text{M}$ 이 되면 390nm영역으로 이동될 뿐만 아니라 흡수강도도 크게 증가함을 볼 수 있다.

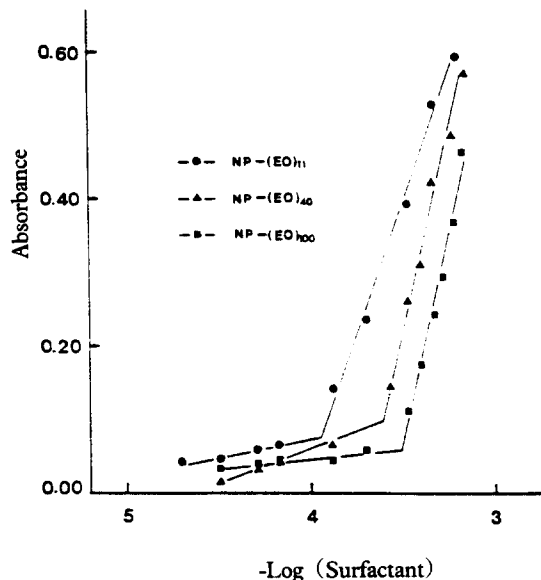


Fig. 2. The change in maximum absorption wavelength of iodine by the addition of nonionic surfactant in water at 25°C.

Fig.2은 요오드와 NP-(EO)_n 간의 전하이동 착물형성에 따른 최대 흡수파장에서의 흡광도 변화를 NP-(EO)_n의 농도의 함수로 도시한 그림으로써, 흡광도 변화폭이 CMC(critical micelle concentration)를 기점으로 하여 크게 달라짐을 볼 수 있다. 이러한 현상은 NP-(EO)_n이 초기에는 용매표면 혹은 용기의 벽에 흡착되거나 용매 내부에 단량체 상태로 소량 분산되다가 특정농도 이상이 되면 회합체를 형성하여 용매중에 다량 확산 될 수 있음을 암시한다.

EO사슬을 구성하는 산소원자가 전자 받게인 요오드와 전하이동 착물을 형성할 수 있는 전자 주게임을 상기할 때, 회합체 즉 미셀 형성에 따른 전자 주게와 전자 받게간 케도함수 결합의 증가가 흡광도의 큰 증가를 초래한다고 볼 수 있다. 또한 Fig.2에서 CMC는 NP-(EO)₁₁, NP-(EO)₄₀ 그리고 NP-(EO)₁₀₀의 순으로 증가하

여 EO 단위수에 뚜렷이 의존함을 알 수 있는데, 이것은 NP-(EO)_n분자의 EO 단위수가 증가하면 물 분자와의 수소결합 능력이 커지게되어 단량체 상태로 수화되는 것이 상대적으로 용이해져서 회합체 형성이 어려워지는 것으로 해석할 수 있다.

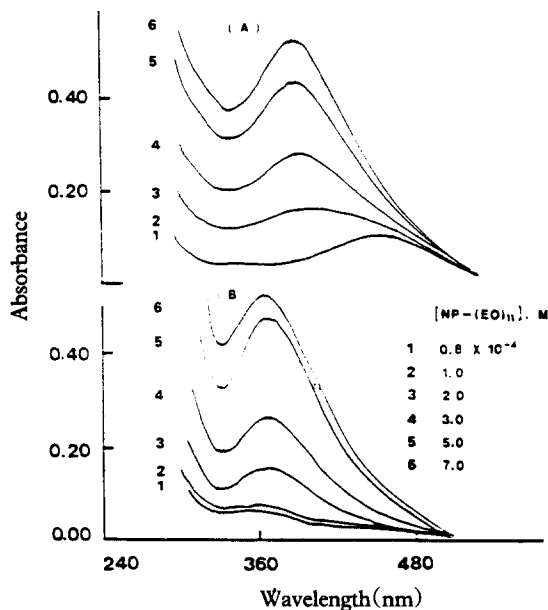


Fig. 3. The absorption spectra to the CT interaction of NP-(EO)₁₁ with iodine in the presence of CaCl_2 in water at 25°C.

CaCl_2 concentration : (A) 0.1M (B) 0.4M

Fig. 3과 4는 Ca^{2+} 이온 존재시 NP-(EO)_n 농도변화에 따른 요오드와의 전하이동 상호작용을 25°C 수용액 중에서 측정된 것이다. NP-(EO)₁₁와 NP-(EO)₄₀은 유사하므로 그 중 NP-(EO)₁₁을 대표적으로 Fig. 3에 나타내었다. (A)와 (B)는 각각 Ca^{2+} 이온 농도가 0.1M과 0.4M인 조건에서 측정된 것으로서 Ca^{2+} 이온의 농도가 저농도인 (A)에서는 새로운 피크의 생성이 요오드 피크를 기점으로한 단파장 쪽으로의 이동을 보여 Ca^{2+} 이온 부재시 측정된 Fig.1과 유사하지만, 고농도인 (B)에서는 요오드 피크 대신 350nm에서 I_3^- 피크가 생성되면서 이를 기점으로 장파장 쪽으로 이동되어 375nm 영역에서 나타남을 볼 수 있다. 이것은 Ca^{2+} 가 고농도에 이르면 요오드가 I_3^- 로 가수분해 될 수 있음을 보여

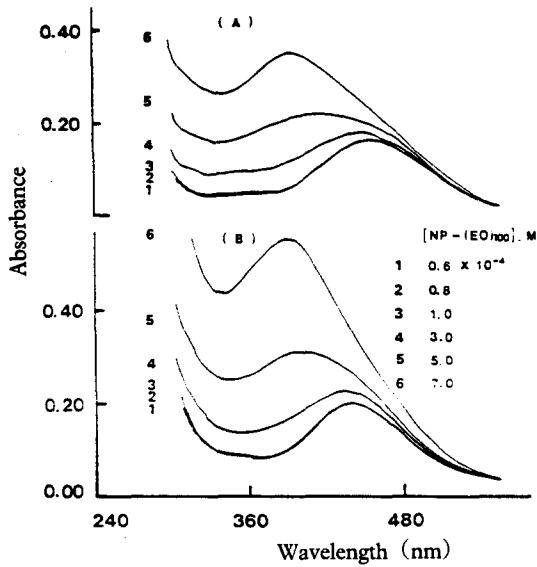


Fig. 4. The absorption spectra to the CT interaction of NP-(EO)₁₀₀ with iodine in the presene of CaCl₂ in water at 25°C.

CaCl₂ concentration : (A) 0.1M (B) 0.4M

주지만, 이러한 사례에 대한 보고가 없으므로 차후에 규명해볼 가치가 있으리라 본다.

Chang et al(1988, 1989)은 KI수용액 중에서 요오드와 비이온성 계면활성제간의 상호작용에 대한 연구에서 I₃⁻이온과 EO사슬간의 전하이동 상호작용에 따른 흡수피크를 370nm 영역에서 관찰한 바 있다. 이러한 사실에 비추어 볼 때 (B)그림은 NP-(EO)₄₀과 요오드와의 상호작용에 기인한 것이라기 보다 I₃와의 상호작용으로 보는 것이 타당하며, 결국 요오드가 수용액 중에서 다소 가수분해 되어 I₃이온으로 존재할지라도 회합체 형성에 관한 정보를 얻는 데에는 전혀 문제가 되지 않는다고 볼 수 있다. Fig. 4는 NP-(EO)₁₀₀에 대한 것으로 흡수곡선 (A)는 Fig. 3과 유사하지만 (B)는 크게 다른 양상을 보여주고 있다. 즉 Ca²⁺가 고농도인 (B) 그림에서 I₃ 피크가 관찰되지 않으며 저농도인 (A)와 유사한 요오드 피크를 기점으로한 단과장 이동을 보여주고 있다. 이것은 매우 흥미있는 현상으로서 EO 사슬이 요오드와 마찬가지로 양이온에 대해서도 전자주개 역할을 할 수 있다는 점을 감안할때 Ca²⁺ 이온의 EO사슬과의 착물형성에 의한 은폐 가능성을 시사해

준다. NP-(EO)₁₁ 혹은 NP-(EO)₄₀ 과는 달리 EO 단위수가 압도적으로 많은 NP-(EO)₁₀₀은 Ca²⁺에 대해 더욱 효과적인 킬레이트제로 작용할 수 있으므로, (B)그림에서 I₃⁻ 피크가 나타나지 않은 요인은 Ca²⁺이온이 EO사슬과 착물형성에 의해 은폐됨으로 인하여 수용액중에 유리된 Ca²⁺이온농도의 감소에 따른 요오드의 가수분해 억제현상으로 설명될 수 있다.

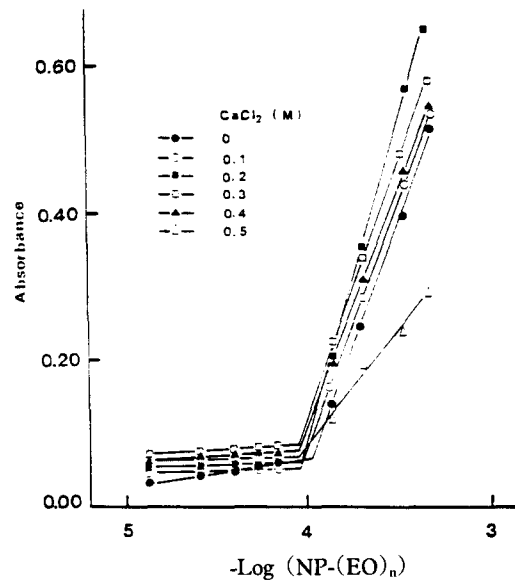


Fig. 5. The absorbance at maximum absorption wavelength plotted against log C of NP-(EO)₁₁ in the the presence of various concentration of CaCl₂ in water at 25°C.

Fig. 5와 6 그리고 7은 다양한 농도의 Ca²⁺이온 존재하에서 NP-(EO)_n (n=11,40,100)과 요오드와의 CT 상호작용에 따른 최대흡수 파장에서 흡광도 변화를 NP-(EO)_n의 농도의 함수로서 도시한 그림이다. 꺾이는 점에서의 NP-(EO)_n의 농도를 CMC로 결정하였으며, Table 1에 나타내었다.

Ca²⁺이온 존재 유무에 따른 CMC 변화폭을 비교해 보면 NP-(EO)₁₁, NP-(EO)₄₀, 그리고 NP-(EO)₁₀₀의 순서로 나타남을 알 수 있다. 이것은 EO 단위수가 많을 수록 미셀형성에 미치는 Ca²⁺의 영향이 커짐을 의미하며, 앞서 언급한 바 있듯이 EO사슬과 Ca²⁺와의 상호작용에 대한 중요한 실마리를 제공해 준다고 볼 수 있다.

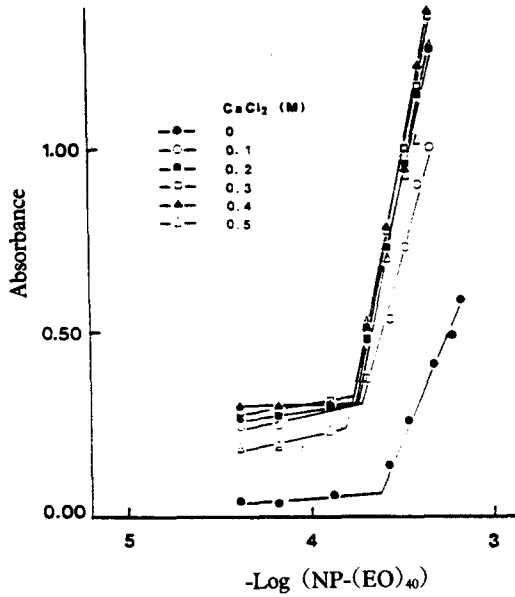


Fig. 6. The absorbance at maximum absorption wavelength plotted against log C of NP-(EO)₄₀ in the presence of various concentration of CaCl₂ in water at 25°C.

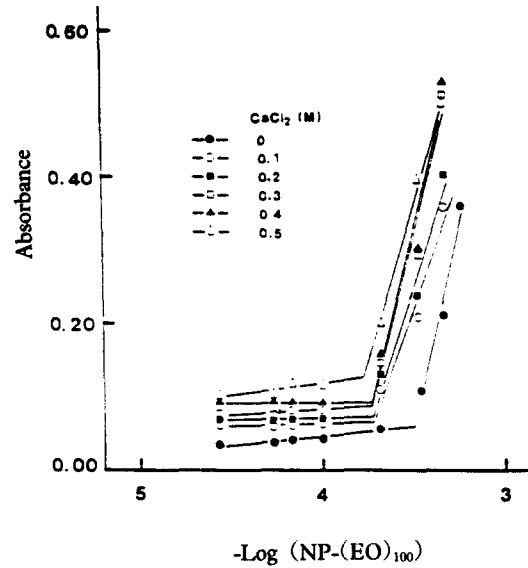


Fig. 7. The absorbance at maximum absorption wavelength plotted against log C of NP-(EO)₁₀₀ in the presence of various concentration of CaCl₂ in water at 25°C.

Table. 1 Values of the CMC of the nonionic surfactant by iodine solubilization method in the presence of the various concentration of CaCl₂ in water at 25°C.

Conc. of CaCl ₂ (M)	CMC of the Nonionic Surfactant(M)		
	NP-(EO) ₁₁	NP-(EO) ₄₀	NP-(EO) ₁₀₀
0	1.05×10^{-4}	2.45×10^{-4}	3.09×10^{-4}
0.1	3.98×10^{-5}	1.91×10^{-4}	1.90×10^{-4}
0.2	3.89×10^{-5}	1.78×10^{-4}	1.86×10^{-4}
0.3	1.78×10^{-5}	1.76×10^{-4}	1.82×10^{-4}
0.4	1.77×10^{-5}	1.74×10^{-4}	1.81×10^{-4}
0.5	1.76×10^{-5}	1.58×10^{-4}	1.66×10^{-4}

Fig. 8과 9 그리고 10은 NP-(EO)_n의 농도를 CMC 이하와 이상의 특정농도로 고정시켰을때, 요오드와 CT 상호작용에 따른 최대 흡수파장에서의 흡광도가 Ca²⁺ 이온농도에 의존하는 현상을 도시한 그림이다. Fig. 8에서 (A)는 Fig. 1에서 보는 바와같이 새로운 피크가

생성되기 직전인 흡수곡선 4의 농도조건인 $3 \times 10^{-4} \text{M}$ 에 대한 것이며, (B)는 새로운 피크가 완전히 생성된 흡수곡선 6의 농도조건인 $7.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 에서 측정된 것이다. 그리고 Fig. 9와 10의 (A)와 (B)농도조건도 동일한 방법으로 결정하였다. 여기서 요오드와 EO사슬간의

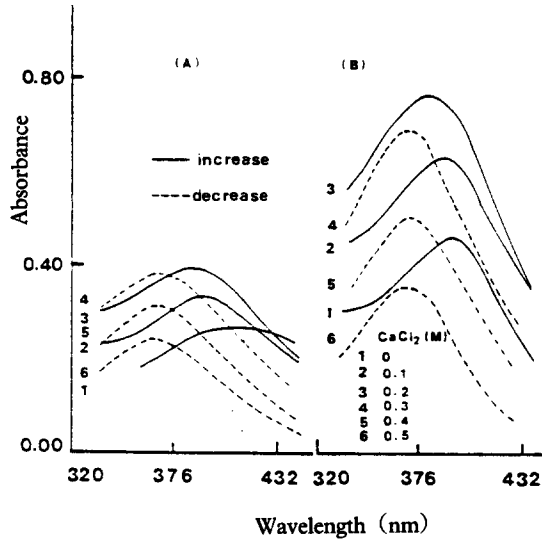


Fig. 8. The change of absorbance at maximum absorption wavelength as a function of the concentration of CaCl_2 in water at 25°C . NP-(EO)₁₁ concentration : (A) $3 \times 10^{-4}\text{M}$ (B) $7 \times 10^{-4}\text{M}$

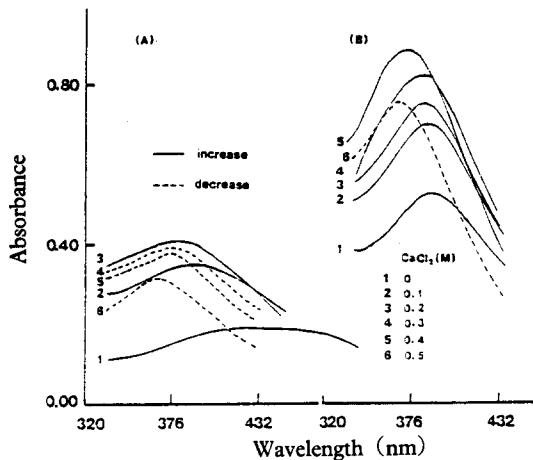


Fig. 9. The change of absorbance at maximum absorption wavelength as a function of the concentration of CaCl_2 in water at 25°C . NP-(EO)₄₀ concentration : (A) $4 \times 10^{-4}\text{M}$ (B) $7 \times 10^{-4}\text{M}$

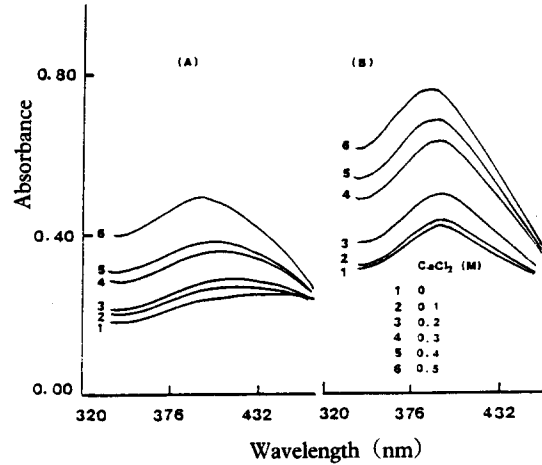


Fig. 10. The change of absorbance at maximum absorption wavelength as a function of the concentration of CaCl_2 in water at 25°C . NP-(EO)₁₀₀ concentration : (A) $5 \times 10^{-4}\text{M}$ (B) $7 \times 10^{-4}\text{M}$

CT상호작용에 따른 최대 흡수 피크의 강도가 Ca^{2+} 이온 농도에 따라 증가하다가 특정농도 이상에서 감소하게 되는데, 이때 증가하는 곡선들은 실선으로 감소하는 곡선들은 점선으로 나타내었다. (A)그림을 보면 Ca^{2+} 가 첨가되지 않은 흡수곡선 1은 요오드 피크가 NP-(EO)_n 미셀과 전하이동 착물형성에 따른 새로운 피크로 발현하는 중간단계에 있으며, 이것은 용액중의 미셀형성이 초기단계에 있음을 암시한다. 그러나 Ca^{2+} 가 0.1M첨가되면 흡수곡선은 NP-(EO)_n 미셀과 요오드와의 전하이동 상호작용에 따른 피크와 동일해져서 한정된 계면활성제 농도에도 불구하고 염첨가에 의해 미셀형성이 촉진되고 있음을 잘 보여준다. 실선으로 나타낸 상승곡선의 변화 양상은 (A)와 (B)그림에서 공히 Ca^{2+} 이온 농도에 따라 증가하고 있으며, 이와같이 Ca^{2+} 이온 존재하에서 NP-(EO)_n 미셀과 요오드와의 전하이동 상호작용에 따른 흡수곡선의 강도가 증가하는 것은 요오드와 EO사슬간의 전자 주개와 받게간 궤도 겹침이 증대된 것으로 볼 수 있다. 그러나 이러한 궤도겹침 증대의 요인은 회합체수가 늘어나서 미셀크기가 커진 경우 보다는 미셀구조가 느슨한 형태에서

수축되어 조밀해짐으로 인한 미셀의 단위 부피당 요오드와 상호작용할 수 있는 EO 단위수가 증가한 것으로 보는 것이 더 타당하다. 이러한 해석은 Myers (1988) 그리고 Deguchi와 Meguro(1975)의 관점과도 잘 일치한다. 즉 크라운 에테르류가 양이온과 착물을 형성할 수 있듯이, NP-(EO)_n 미셀 표면에 노출된 EO사슬이 수용액 중에서 상대적으로 자유로이 여러가지 배향을 가질 수 있어서 그 틈새들이 유사 크라운에테르 구조를 형성하여 비교적 수화반경이 큰 Ca^{2+} 와 같은 양이온과 착물을 형성함으로써 미셀을 조여들게하는 효과를 나타낸다고 볼 수 있다. 그러나 NP-(EO)_n 미셀의 착물 형성에 의한 Ca^{2+} 이온의 은폐능력에는 한계가 있어서, 한계농도 이상 첨가된 Ca^{2+} 이온은 용액중에 유리되고, 이러한 유리된 Ca^{2+} 이온의 농도가 증가하게 되면 요오드를 I_3^- 이온으로 가수분해 시키는 요인으로 작용될 수 있다. 점선으로 나타난 하강 곡선은 은폐되지 않고 유리된 Ca^{2+} 가 요오드를 I_3^- 로 가수분해 시킴으로 인한 NP-(EO)_n 미셀과 I_3^- 이온과의 전하이동 상호작용 피크로 볼 수 있다. Fig. 8과 9 그리고 10을 상호 비교해보면 EO 단위수가 11, 40, 100으로 증가함에 따라 하강곡선이 나타나기 시작하는 한계 Ca^{2+} 이온 농도가

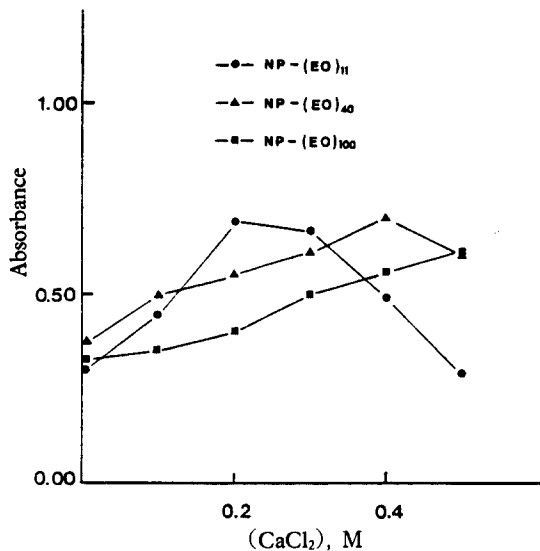


Fig. 11. The absorbance at maximum absorption wavelength to the CT interaction of nonionic surfactant with iodine as a function of the concentration of CaCl_2 in water at 25°C.

상승하는 흥미로운 현상을 보여주고 있다. 특히 NP-(EO)₁₀₀에 대한 Fig. 10은 Ca^{2+} 의 전농도 영역에서 하강곡선이 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이것은 앞서 Fig. 4에서도 설명한 바 있듯이, EO 단위수 증가에 따른 Ca^{2+} 이온에 대한 착물형성에 의한 은폐능력이 증대된 결과로 볼 수 있다. Fig. 11은 이러한 현상을 보다 분명히 볼 수 있도록 Fig. 8과 9 그리고 10의 (B) 흡수 곡선만을 취하여 NP-(EO)_n 미셀과 요오드와의 전하이동 상호작용에 따른 최대흡수 파장에서의 흡광도를 Ca^{2+} 이온 농도의 함수로서 종합적으로 나타낸 것이다.

EO 단위수가 증가하면 하강곡선이 나타나기 시작하는 한계 Ca^{2+} 이온농도가 증가하는 현상이 잘 나타나고 있으며, 미셀과의 착물형성에 의해 은폐될 수 있는 Ca^{2+} 이온의 양이 EO 단위수에 크게 의존하고 있음을 잘 보여준다.

4. 결론

결론적으로 NP-(EO)_n(n=11, 40, 100)의 미셀형성에 미치는 Ca^{2+} 의 영향은 Ca^{2+} 이온이 EO사슬이 형성하는 유사크라운 에테르구조와 착물 형성에 의해 NP-(EO)_n 미셀내부로 은폐되는 메카니즘으로 해석하는 것이 타당하다고 보여지며, 이와 아울러 합성세제의 세척활성성분을 비이온성 계면활성제로 일부 대체할 경우 경우에 구애됨 없이 세척이 잘 되므로 증량제(builder)의 양을 줄일 수 있다는 연구 결과(Schick et al., 1987)에 비추어 볼 때, 음이온과 비이온성 계면활성제의 혼합 미셀형성과 미셀표면에 상대적으로 길게 노출된 EO 사슬에 대한 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온의 착물 형성에 의한 은폐효과라는 메카니즘설정은 대단히 흥미롭다. 특히 수화반경이 Ca^{2+} 에 비해 큰 Mg^{2+} 이온에 대한 연구와 혼합미셀에 대한 상기와 같은 관점에서의 규명은 차후에 연구해볼 가치가 있으리라 본다.

참고 문헌

- Chang, J. H., Ohno, M., Esumi, K. and Meguro, K., 1989, Interaction of tri-iodide ion with anionic surfactant micelles in aqueous solution, *J. Colloid and Surface*, 40, 219.

- Chang, J. H., Ohno, M., Esumi, K. and Meguro, K., 1988, Interaction of iodine with nonionic surfactant and polyethylene glycol in aqueous potassium iodide solution, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, 1664
- Deguchi, K. and Meguro, K., 1975, The effects of inorganic salts and urea on the micellar structure of nonionic surfactant, *J. Colloid Interface Sci.*, 50, 223.
- Kwon, O. Y. and Paek, U. H., 1992, The effects of Ca^{2+} on the interaction of nonionic surfactant with iodine in aqueous solution, *J. Korean Chem. Soc.*, 36, 5.
- Myers, D., 1988, *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers, Inc., New York, 124p.
- Park, J. S., Kwon, O. Y. and Paek, U. H., 1992, The interaction of nonionic surfactant with iodine in the presence of Ca^{2+} , Submitted to *J. Korean Chem. Soc.*, for publication.
- Ross, S and Oliver, J. P., 1959, A new method for the determination of critical micelle concentration of un-ionized association colloids in aqueous or in non-aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 63, 1671.
- Schick, M. J., 1987, *Nonionic surfactant*, Surfactant Science Ser., Vol. 23, Marcel dekker, Inc., New York, 809p.