

계면활성제의 친수·소수성 그룹의 부분전하와 CMC 특성 (양이온 및 양쪽성 계면활성제)

하 윤 식·서 무 룡*

진주보건대학교 보건행정학과 *경상대학교 자연과학대학 화학과
(1999년 11월 20일 접수)

Partial Charge and CMC Characteristics of Hydrophilic and Hydrophobic Group of Surfactants (Cationic and Amphoteric Surfactant)

Youn-Shick Ha and Moo-Lyong Seo*

Dept. of Health & Administration, Chinju Health College, Chinju, 660-757, Korea

*Dept. of Chemistry, Gyeongsang National Univ., Chinju 660-701, Korea

(Manuscript received 20 November, 1999)

On the basis of theory of Bratsch's electronegativity equalization, the electronegativity equalization, the group electronegativities and the group partial charges for cationic and amphoteric surfactants could be calculated using Pauling's electronegativity parameters. From calculated output, we have investigated relationships between CMC(critical micelle concentration) and partial charge and group electronegativity of hydrophilic and hydrophobic groups, structural stability of micelle for cationic and amphoteric surfactants. As a result, CMC depends upon partial charge and electronegativity of hydrophilic and hydrophobic groups for surfactants. In case of cationic surfactant, as the increment of carbon number in hydrophilic group, partial charge of hydrophilic group is increased, but CMC and electronegativity of hydrophilic group is decreased. With increasing the carbon number of hydrophilic group for cationic surfactant, its partial charge is increased, but CMC and its electronegativity are decreased. With increasing the carbon number of hydrophobic group for cationic and amphoteric surfactant, its partial charge is increased, but CMC and its electronegativity are decreased

Key words : cationic surfactant, amphoteric surfactant, critical micelle concentration, partial charge, electronegativity

1. 서 론

계면활성제는 크게 이온의 형태에 따라 이온성 계면활성제(ionic surfactant)와 비이온성 계면활성제(nonionic surfactant)로 분류하고, 이온성 계면활성제는 다시 음이온, 양이온, 그리고 양쪽성이온 계면활성제로 분류한다.

먼저 양이온 계면활성제에 대해 1896년 Kraft 및 Strutz는 헥사데실아민($C_{16}H_{33}-NH_2$)의 염산염이 비누와 같은 성질을 갖고 있음은 물론 수용액은 기포력이 있음을 확인하였으며, Reychler는 1917년 고급알킬의 3차 아민 및 4차 아민에 대해 연구하여 통상의 비누와는 반대의 전하를 갖는 것 때문에 역성비누(invert soap)라고 명명하였다. Hartmann 및 Kägi는 1928년 처음으로 공업적인 이용에 관하여 보고하였고, Ciba의 Sapamin이 산성에서 비누와 같은 성질을 보이기 때문에 이것에 대하여 산성비누라 명명한 이래, 양이온 계면활성제의 주

목을 끌어 섬유, 염색, 석유, 선광 등 공업적으로 다양한 용도가 개발되었다. 양이온 계면활성제로서 공업적으로 중요한 것은 거의 질소화합물인데, 물론 이것 외에도 술포늄화합물(R_3S^-), 아르소늄화합물(R_4As), 포스포늄화합물(R_4P) 등의 소위 오늄화합물(onium compound)이 사용되고 있으나 실제 사용되는 종류가 매우 적기 때문에 양이온 계면활성제라고 하면 대부분 질소계의 1차~3차 아민염과 4차 암모늄염을 의미하고 있다.¹⁾

대부분의 계면활성제는 친수성기로서 음이온이나 양이온을 띤 원자단을 갖지만, 1940년경부터 1개의 분자내에 음과 양의 양쪽이온으로 하전할 수 있는 양쪽성이온 계면활성제가 보고되었다. 양쪽성이온 계면활성제는 크게 두가지 형태로 나누어지는데 amino acid형과 betaine형이 있다.¹⁾ Amino acid형은 알칼리 용액 존재하에서는 amino기가 염 형태로 존재하지 못하므로 계면활성제의

친수성은 주로 카르복실기가 수행하게 되고, 산용액을 첨가하면 내부염을 형성하여 침전이 생기고 산용액이 과량일 경우에는 amine 염이 형성되어 다시 친수성을 가진다. 그러나 betaine형 양쪽성 계면활성제는 계면활성제 단분자내에 (+)이온 부분과 (-)이온 부분을 모두 갖고 있기 때문에 모든 pH 영역에서 사용할 수 있을 뿐만 아니라 물에 쉽게 용해한다.¹⁾

계면활성제는 친수성과 소수성(또는 친유성)기를 갖고 있기 때문에 수용액 중에 용해되면 소수성기 부분은 물과의 접촉을 피하기 위하여 가운데로 모이고 친수성기 부분은 바깥쪽으로 배향하여 하나의 회합체를 형성하는데 임계미셀농도(critical micelle concentration, 이하 CMC) 이상에서 개개 분자가 회합하여 형성된 회합체(cluster)를 미셀(micelle)이라고 부른다. 미셀은 보통 30~300개의 단분자로 이루어진 회합체이다. 계면활성제는 용액속에 소량만 존재하더라도 용액 계면이나 표면의 성질을 바꿀 수 있으며, 수용액에서 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 세척성, 삼투압, 계면장력 및 표면장력이 크게 변화하게 되지만 CMC를 기준으로 그 이상의 농도에서는 이런 물성들이 더 이상 변화하지 않게 된다.²⁾ 따라서 CMC를 측정함으로써 계면활성제의 물리적 특성을 보다 쉽게 이해할 수 있지만 CMC를 측정하는 것도 여러 가지 요인에 의해 오차가 발생하기 때문에³⁾ 이론적 모델을 이용하여 계산할 수 있다면 보다 손쉽게 CMC를 구할 수 있어 계면활성제의 물리적 특성을 잘 이해할 수 있을 것이다.

계면활성제의 미셀에 대한 연구는 분광학적 방법⁴⁾과 모형론 방법(simulation method)⁵⁾에 의한 연구 및 수치 계산(numerical calculation)으로써 그 특성을 연구하는 방법⁶⁾ 등이 보고되었으며, 탄화수소계 계면활성제에서 탄소 사슬의 길이는 CMC를 결정하는 주요한 요소로 알려져 있다.⁷⁾ 계면활성제의 구조해석을 통하여 CMC를 추정하기 위한 여러 연구에서 탄소 사슬의 길이로서 CMC를 예측하는 방법으로 수학적 식과 실험적 방법이 제안되었다.^{8~11)}

전보¹²⁾에서는 음이온과 비이온 계면활성제에 대하여 전기음성도와 부분전하의 계산을 통해서 CMC와의 밀접한 상관성을 발견할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 양이온 및 양쪽성 계면활성제에 대해서도 미셀의 형성 과정을 계면활성제 단분자들의 상호작용으로 보아 Bratsch^{13,14)}의 전기음성도 동등화(electronegativity equalization)원리를 이용한 단분자 모델(monomolecular model)을 통해서 친수성기와 소수성기의 전기음성도 동등화 및 그룹 전기음성도(group electronegativity)와 그룹 부분전하(group partial charge)를 계산하였으며, 친수성기와 소수성기의 특성, 그리고 그룹 부분전하 및 그룹 전기음성도와 CMC와의 상호관계에 대하여 조사하였다.

2. 전기음성도의 이론적 모델

단분자내에서 원자 사이의 전기음성도는 원자가 결합할 때, '두 원자의 전기음성도는 같아질 때까지 이동한다'는 Sanderson^{15,16)}의 전기음성도 동등화 이론과 '이

렇게 동등화된 전기음성도는 원자의 부분전하에 대하여 직선적으로 비례한다'는 Huheey¹⁷⁾의 전기음성도 이론을 바탕으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X_{eq} = X_A + X_A \delta_A \quad (1)$$

여기서 X_{eq} 는 Sanderson의 이론에 의한 원자 사이의 동등화된 전기음성도, X_A 는 원자 A의 전기음성도, δ_A 는 원자 A의 부분전하이다. 식(1)을 분자내 그룹으로 확장하면 다음과 같은데, 이때 분자나 다원자와 같은 그룹의 경우에도 모든 원자는 같은 전기음성도를 이루게 된다¹⁸⁾는 Sanderson의 이론에 따라서 그룹으로 확장하였다.

$$X_{eq}^G = X_G + (X_G/N_G)\delta_G \quad (2)$$

식(2)에서 X_G 는 그룹에 대한 전기음성도, N_G 는 그룹내 원자의 수, 그리고 δ_G 는 그룹에 대한 부분전하를 나타낸다.

Bratsch는 전하보존(charge conservation)계에 대하여 그룹전기음성도 X_G 를 식(3)과 같이 정의하였고, 분자의 동등화된 전기음성도, X_{eq}^m 를 다음의 식(4)와 같이 표현하였다.

$$X_G = N_G / \sum(v/X_A) \quad (3)$$

$$X_{eq}^m = (N_T + q) / \sum(v/X_A) \quad (4)$$

여기서 N_T 는 단분자 전체에 대한 원자의 수이고, q 는 단분자 전체에 대한 전하, $\sum(v)$ 는 그룹에서의 원자의 수이다.

또한, 식(2)를 정리하면 다음의 식(5)와 같은 그룹 부분전하, δ_G 를 얻을 수 있다.

$$\delta_G = N_G [(X_{eq} - X_G) / X_G] \quad (5)$$

그룹 전기음성도와 그룹 부분전하의 수식 계산에서 사용된 파라미터(parameter)는 원자의 전기음성도(atomic electronegativity, X)이다. 본 연구에서는 Pauling의 전기음성도를 사용하였는데, 양이온 및 양쪽성이온 계면활성제 분자의 각 성분에 대한 Pauling 파라미터인 원자의 전기음성도는 X_C 는 2.55, X_{H1} 는 2.20, X_O 는 3.44, X_N 는 3.04, X_{Br} 는 2.96, 그리고 X_{Cl} 는 3.16 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양이온 및 양쪽성 계면활성제의 전기음성도와 부분전하 계산결과

Pauling 전기음성도를 이용하여 앞의 이론 모델식을 이용하여 양이온 계면활성제에 대하여 친수성기와 소수성기의 부분전하와 전기음성도에 대한 계산 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 양이온 계면활성제에 대한 계산 결과를 살펴보면, 양이온 계면활성제는 단분자 전체의 전하는 양의 값을 갖고 있음을 알 수 있다. 그런데 계면활성제를 친수성기와 소수성기로 나누어 계산한 결과, 친수성기는 음의 부분전하를 갖거나 또는 매우 낮은 양의 부분전하를 갖고 있다. 또한, 소수성기는 양의 부분전하를 가지고 있음을 알 수 있으며 전체적인 부분전하는 양의

Table 1. Calculation Data and Critical Micelle Concentration of Cationic Surfactants in Water at 25°C

Cationic Surfactants	Electronegativity			Partial Charge			CMC ^c (mM/L)
	$\chi_I^{a)}$	$\chi_{II}^{b)}$	$\chi_{eq}^{c)}$	$\delta_I^{d)}$	$\delta_{II}^{e)}$	$\delta_{sum}^{f)}$	
I-1 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (CH ₃)(CH ₂) ₂ Br	2.3025	2.3230	2.3178	0.2459	-0.0289	0.2170	16
I-2 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (C ₂ H ₅)(CH ₂) ₂ Br	2.3025	2.3197	2.3171	0.2348	-0.0176	0.2172	14
I-3 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (C ₄ H ₉)(CH ₂) ₂ Br	2.3025	2.3158	2.3159	0.2160	0.0016	0.2176	7.5
I-4 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (C ₆ H ₁₃)(CH ₂) ₂ Br	2.3025	2.3136	2.3150	0.2007	0.0172	0.2179	3.1
I-5 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (C ₈ H ₁₇)(CH ₂) ₂ Br	2.3025	2.3121	2.3142	0.1879	0.0303	0.2182	1.1
I-6 C ₆ H ₁₃ N ⁺ (CH ₃)Cl	2.3019	2.3230	2.3220	0.2705	-0.0013	0.2652	61
I-7 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (CH ₃)Cl	2.3025	2.3230	2.3200	0.2821	-0.0168	0.2658	20
I-8 C ₆ H ₁₃ N ⁺ (CH ₃)Cl	2.3029	2.3230	2.3185	0.2912	-0.0244	0.2663	4.5

- a) Electronegativity of hydrophobic group
- b) Electronegativity of hydrophilic group
- c) Electronegativity equalization
- d) Partial charge of hydrophobic group
- e) Partial charge of hydrophilic group
- f) Sum of group partial charges

부분전하를 나타내고 있다. 그리고 친수성기와 소수성기의 전기음성도 차이가 매우 적으며 전기음성도 동등화 값은 전기음성도가 상대적으로 낮은 소수성기에 가깝게 동등화 되어짐을 알 수 있다.

이론적으로 양이온 계면활성제가 물에 용해되면 Br⁻ 이온이 해리되면서 양이온 계면활성제는 +1의 양전하를 띄게 된다. 그런데 본 계산결과에서는 이론적인 원자가 +1보다 훨씬 작은 +0.2170~0.2182의 전하를 나타내고 있다. 이와같은 결과는 양이온 계면활성제의 경우에는 전기음성도가 큰 원자가 거의 없고 대부분의 원자가 낮은 전기음성도값을 갖는 데서 기인하는 것으로 보여진다. 그리고 I-1과 I-2의 경우에는 친수성기가 음의 부분전하를 나타내고 있는데, 그것은 친수성기가 별로 크지 않은 가운데 전기음성도가 큰 N원자가 존재하는 데서 기인되는 것으로 판단된다. 그렇지만 I-1과 I-2의 전체 부분전하는 역시 큰 소수성기의 영향으로 양의 부분전하를 나타내고 있다.

이러한 전기음성도와 전하분포는 친수성기와 소수성기의 전기음성도 차이에 의한 전기음성도의 동적인 평형과 전하의 비편재화에 의해 나타나며, 이와 같은 동적인 평형상태는 미셀의 안정성을 이해하는 하나의 척도가 될 수 있을 것이다.

양쪽성 계면활성제는 단분자내에 두가지 이상의 유기 작용기와 두가지 이온 상태로 존재하는 물질이다. 이러한 양쪽성 계면활성제의 전체 전하 분포는 Table 2에 나타난 바와 같이 친수성기에는 음의 부분전하 분포, 소수성기에는 양의 부분전하 분포를 이루고 있음을 알 수 있다.

이러한 두가지 이온 상태가 존재하는 단분자에서의 전체 전하는 '0'이며, 친수성기는 전기음성도가 큰 N과 O원자의 존재에 따라 다소 큰 음의 부분전하 분포를 보이고 있으며, 소수성기는 양의 부분전하 분포를 이루는 특성을 가지고 있다. 이러한 친수성기와 소수성기의 전하분포 및 단분자 전체의 전하분포는 비이온 계면활성

Table 2. Calculation Data and Critical Micelle Concentration of Amphoteric Surfactants in Water at 23°C

Amphoteric Surfactants	Electronegativity			Partial Charge		CMC ²⁾ (mM/L)
	$\chi_I^{a)}$	$\chi_{II}^{b)}$	$\chi_{eq}^{c)}$	$\delta_I^{d)}$	$\delta_{II}^{e)}$	
II-1 C ₁₀ H ₂₁ N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ COO ⁻	2.2970	2.6884	2.3491	0.8837	-0.8837	1800
II-2 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ COO ⁻	2.2981	2.6884	2.3439	0.8970	-0.8970	180
II-3 C ₁₄ H ₂₉ N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ COO ⁻	2.2990	2.6884	2.3399	0.9075	-0.9075	18
II-4 C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ COO ⁻	2.2997	2.6884	2.3366	0.9160	-0.9160	2

- a) Electronegativity of hydrophobic group
- b) Electronegativity of hydrophilic group
- c) Electronegativity equalization
- d) Partial charge of hydrophobic group
- e) Partial charge of hydrophilic group

제와 같은 특성을 나타내었다.

또한 단분자 모델을 미셀까지 확장하면, 미셀은 친수성기의 음 부분전하와 소수성기의 양 부분전하의 상호인력 및 반발력에 의하여 미셀이 안정한 상태를 이룰 것으로 판단된다.

3.2. 양이온 계면활성제에서 친수성기의 영향

양이온 계면활성제에 대하여 I-1, I-2, I-3, I-4, 그리고 I-5 양이온 계면활성제는 소수성기가 -C₁₂H₂₅의 알킬기이고, 친수성기는 4° 아민 구조를 가지고 있다. 친수성기인 4° 아민의 구조를 살펴보면, I-1 계면활성제는 -N⁺(CH₃)(CH₃)₂, I-2 계면활성제는 -N⁺(C₂H₅)(CH₃)₂, I-3 계면활성제는 -N⁺(C₄H₉)(CH₃)₂, I-4 계면활성제는 -N⁺(C₆H₁₃)(CH₃)₂, I-5 계면활성제는 -N⁺(C₈H₁₇)(CH₃)₂ 구조를 가진다. 이때 친수성기는 4° 아민을 구성하고 있는 알킬 가운데 하나의 알킬 사슬의 길이(-CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉, -C₆H₁₃, -C₈H₁₇)만 증가하는 구조이다. 친수성기의 변화된 구조가 CH₃, C₂H₅, C₄H₉, C₆H₁₃, C₈H₁₇으로 탄소수가 증가할 때, CMC는 16, 14, 7.5, 3.1, 1.1 mM/L로 감소하였고, 친수성기의 부분전하는 전하용량이 증가하면서 -0.0289, -0.0176, 0.0016, 0.0172, 0.303으로 증가하였으나, 소수성기의 부분전하는 상대적

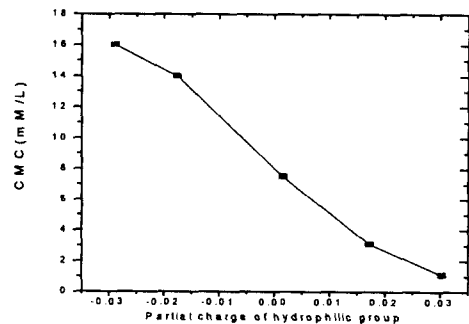


Fig. 1. The correlation between partial charge of hydrophilic group and CMC for cationic surfactant.

으로 0.2459, 0.2348, 0.2160, 0.2007, 0.1879로 감소하였다. 또한 친수성기의 전기음성도나 그룹 전기음성도 동등화 값은 보다 많은 원자들의 비편재화에 의해서 거의 변화가 없거나 미세하게 감소하는 경향을 보였다.

양이온 계면활성제에 대하여 소수성기가 일정할 때, 친수성기의 증가에 따라 Fig. 1은 친수성기의 부분전하와 CMC와의 상관성을 나타낸 것이고, Fig. 2는 친수성기의 전기음성도와 CMC의 상관성을 나타낸 것이다. Fig. 1은 양이온 계면활성제에서 친수성기의 부분전하가 증가하면 CMC는 감소하는 양상을 나타내고 있으며, Fig. 2는 친수성기의 전기음성도가 증가하면 CMC도 증가하는 현상을 나타내고 있다. 즉, Fig. 1과 2의 결과는 양이온 계면활성제에서 증가된 친수성기의 부분전하의 영향으로 전체 전기음성도는 감소하게 되어 친수성기의 수화능이 감소하기 때문에 보다 쉽게 미셀을 형성하므로써 CMC는 감소하게 된다.

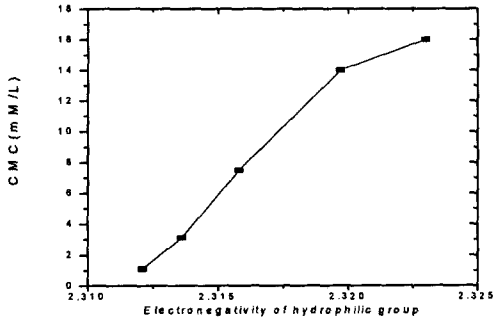


Fig. 2. The correlation between electronegativity of hydrophilic group and CMC for cationic surfactant.

3.3. 양이온 계면활성제에서 소수성기의 영향

I-6, I-7, I-8 양이온 계면활성제는 소수성기가 알킬기이고 친수성기는 4° 아민 구조를 가진 양이온 계면활성제이다. 이러한 양이온 계면활성제는 I-1, I-2, I-3, I-4, I-5의 양이온 계면활성제와 반대로 친수성기가 일정하고 소수성기가 변화된 계면활성제들이다. 일정한 친수성기는 $-N^+(CH_3)_3$ 작용기이고, I-6 계면활성제의 소수성기는 $-C_{10}H_{21}$, I-7 계면활성제는 $-C_{12}H_{25}$, I-8 계면활성제는 $-C_{14}H_{29}$ 이다. 소수성기가 $C_{10}H_{22}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$ 로 탄소수가 증가할 때, CMC는 61, 20, 4.5 mM/L로 감소하였다. 즉 소수성기 전하용량의 증가에 따라 소수성기의 부분전하는 0.2705, 0.2821, 0.2912로 증가하였으나, 친수성기의 부분전하는 상대적으로 -0.0013, -0.0168, -0.0244로 감소하였다. 또한 소수성기의 전기음성도는 보다 많은 원자들의 비편재화에 의해서 거의 변화가 없거나 미세하게 증가하는 경향을 보였다.

양이온 계면활성제에 대하여 친수성기가 일정할 때, 소수성기의 증가에 따라 Fig. 3은 소수성기의 부분전하와 CMC의 상관성을 나타낸 것이고, Fig. 4는 소수성기의 전기음성도와 CMC의 상관성을 나타낸 것이다. 먼저

양이온 계면활성제는 일정한 친수성기에서 소수성기의 증가에 따라 Fig. 3을 Fig. 4바탕으로 양이온 계면활성제에서 소수성기의 부분전하가 증가하면 친수성이 감소하기 때문에 쉽게 회합체를 형성할 수 있어 CMC가 감소하게 되며, 소수성기의 전기음성도가 증가하면 상대적으로 친수성기의 전기음성도가 작아지기 때문에 역시 수화능이 감소하여 CMC도 감소하게 된다.

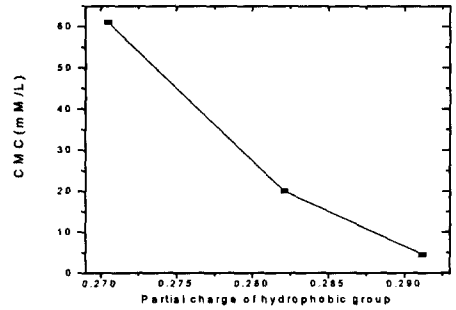


Fig. 3. The correlation between partial charge of hydrophobic group and CMC for cationic surfactant.

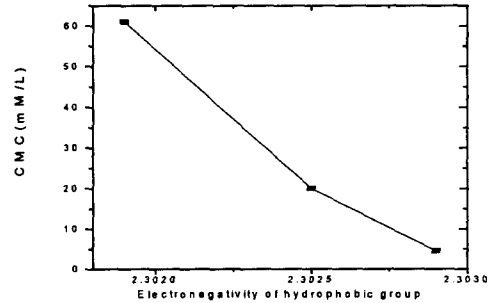


Fig. 4. The correlation between electronegativity of hydrophobic group and CMC for cationic surfactant.

3.4. 양쪽성이온 계면활성제에서 소수성기의 영향

II-1, II-2, II-3, 그리고 II-4의 양쪽성 계면활성제는 소수성기가 $C_{10}H_{21} \sim C_{16}H_{33}$ 으로 탄소수가 변하지만, 친수성기는 $-N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ 로서 일정한 구조이다. 일정한 친수성기는 $-N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ 구조이고, II-1 계면활성제의 소수성기는 $-C_{10}H_{21}$, II-2 계면활성제는 $-C_{12}H_{25}$, II-3 계면활성제는 $-C_{14}H_{29}$, 그리고 II-4 계면활성제는 $-C_{16}H_{33}$ 이다. 이러한 소수성기가 $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, 그리고 $C_{16}H_{33}$ 으로 증가할 때, CMC는 1800, 180, 18, 2mM/L로, 친수성기 부분전하는 -0.8837, -0.8970, -0.9075, -0.9160으로 감소하였고, 소수성기 부분전하는 0.8837, 0.8970, 0.9075, 0.9160으로 증가하였다. 또한 소수성기의 전기음성도와 그룹 전기음성도 동등화 값은 크게 변화되지 않고 미세한 증감을 나타내었다.

양쪽성이온 계면활성제에 대하여 친수성기가 일정할

때, 소수성기의 증가에 따라 Fig. 5는 소수성기의 부분 전하와 CMC의 상관성을 나타낸 것이고, Fig. 6은 소수성기의 전기음성도와 CMC의 상관성을 나타낸 것이다.

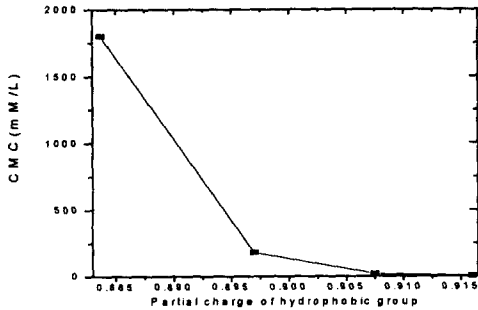


Fig. 5. The correlation between partial charge of hydrophobic group and CMC for amphoteric surfactant.

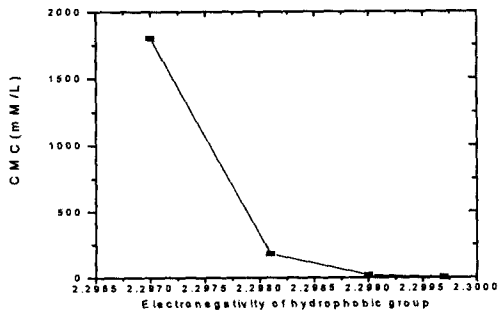


Fig. 6. The correlation between electronegativity of hydrophobic group and CMC for amphoteric surfactant.

먼저 Fig. 5를 살펴보면, 양쪽성이온 계면활성제는 소수성기의 부분전하가 증가하면 소수성이 증기함으로서 물과의 친화성이 낮아져 회합체의 형성이 쉽게되어 CMC가 감소하였다. 반면 Fig. 6은 소수성기의 전기음성도가 증가하면 상대적으로 친수성기의 전기음성도가 감소하기 때문에 수화능이 낮아져서 CMC는 감소하는 경향을 나타내게 된다. 양이온 계면활성제의 경우와 마찬가지로 소수성기의 증가는 비편재화를 증가시켜 실제 부분전하나 전기음성도의 증가를 가져오게 되나, 상대적으로 친수성기의 전기음성도를 감소시키기 때문에 양쪽성이온 계면활성제의 수화능을 감소되고 이것은 보다 쉽게 미셀을 형성할 수 있으므로 CMC는 감소하게 된다.

따라서 CMC는 친수성기와 소수성기의 그룹 부분전하와 그룹 전기음성도 및 전기음성도 동등화에 밀접한 관련이 있다는 사실을 알 수 있다.

4. 결론

양이온 및 양쪽성이온 계면활성제에 대하여 전기음성도 수식 모델로써 구한 친수성그룹과 소수성 그룹의 전

기음성도 및 부분전하, 그리고 전기음성도 동등화를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 양이온 계면활성제에 대하여 소수성기가 일정할 때, 친수성기의 증가에 따라 친수성기의 부분전하가 증가하며, CMC는 감소하고, 친수성기의 전기음성도도 감소한다. 즉, 양이온 계면활성제에서 친수성기의 부분전하가 증가하면 친수성기의 수화능이 감소하기 때문에 보다 쉽게 미셀을 형성할 수 있기 때문에 CMC는 감소하게 되며, 전기음성도가 증가하면 수화능이 증가하여 미셀형성을 방해하기 때문에 CMC는 증가하게 된다.

2. 양이온 계면활성제에 대하여 친수성기가 일정할 때, 소수성기의 증가에 따라 소수성기의 부분전하가 증가하고 CMC는 감소하지만, 소수성기의 전기음성도는 증가한다. 즉, 소수성기의 증가는 상대적으로 친수성기의 전기음성도를 감소시켜 양이온 계면활성제의 수화능이 줄어들기 때문에 보다 쉽게 미셀을 형성할 수 있어 CMC는 감소하게 된다.

3. 양쪽성이온 계면활성제에 대하여 친수성기가 일정할 때, 소수성기가 증가에 따라 소수성기의 부분전하가 증가하고 CMC가 감소하지만, 소수성기의 전기음성도가 증가한다. 양이온 계면활성제의 경우와 마찬가지로 소수성기의 증가는 상대적으로 친수성기의 전기음성도를 감소시켜 양쪽성이온 계면활성제의 수화능이 줄어들기 때문에 보다 쉽게 미셀을 형성할 수 있어 CMC는 감소하게 된다.

참고 문헌

- 1) 堀口 博, 1975, 新界面活性劑, 三共出版 株式會社, 東京, pp. 493~534.
- 2) Rosen, M. J., 1989, Surfactants and interfacial phenomena, John Wiley and Sons, New York, pp. 109~132.
- 3) Tokiwa, F. and T. Sasaki, 1975, Estimation of CMC values by analysis of structural characteristics of surfactants, J. Japan Chem. Soc., (11), 1863~1867.
- 4) Catlow, C. R. A., 1990, NATO ASI Series, 293, 1~10.
- 5) Ha, Y. S., M. S. Son and U. H. Peak, 1994, J. Korea Env. Sci. Soc., 3(1), 57~64.
- 6) Tanford, C., 1980, The Hydrophobic Effect Formation of micelles and biological membranes, John Wiley and Sons.
- 7) Klebens, H. D., 1953, Structure and aggregation in dilute solutions of surface activeagents, J. Am. Oil Chem. Soc., 30, 74~78.
- 8) Tokiwa, F. and T. Sasaki, 1975, The estimation of CMC values by analysis of structural character of surfactants, J. Japan Chem.Soc., 11, 1863~1869.
- 9) Bailey, A. E., 1953, Industrial oil and fat products, Interscience Publishers, Ney York, pp. 359~365.
- 10) Shinoda, K., 1955, The critical micelle concentration in aqueous solutions of potassium alkyl

- malonates, *J. Phys. Chem.*, 59, 432~435.
- 11) Hsiao, A., H. N. Dunning and P. B. Lorenz, 1956, Critical micelle concentrations of polyoxyethylated nonionic detergents, *J. Phys. Chem.*, 60, 657~660.
 - 12) HA, Y. S., U. H Paek and Y. H. Chang, 1997, Electronegativity and CMC characteristics of hydrophilic and hydrophobic group for surfactants, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, 8(6), 914~919.
 - 13) Bratsch, S. G., 1984, A group electronegativity method with Pauling units, *J. Chem. Edu.*, 61, 588~589.
 - 14) Bratsch, S. G., 1985, Electronegativity equalization with Pauling units, *J. Chem. Edu.*, 62, 101~103.
 - 15) Sanderson, R. T., 1955, Partial charges on atoms in organic compounds, *J. Chem. Edu.*, 31, 207~208.
 - 16) Sanderson, R. T., 1951, An interpretation of bond lengths and a classification of bonds, *Science*, 144, 670~672.
 - 17) Huheey, J. E., 1956, The electronegativity of group, *J. Phys. Chem.*, 69, 3284~3291.
 - 18) Sanderson, R. T., 1983, Polar covalence, Academic Press, New York, pp. 37~40.