

디글리세릴계 양이온계면활성제와 일반 음이온계면활성제 혼합물에서의 계면활성 상승효과와 상거동

최정진 · 조원구* · 랑문정**†

(주) LG생활건강 기술연구원
305-343, 대전시 유성구 장동 84
*전주대학교 대체의학대학 건강자원학부
560-759, 전주시 완산구 효자동
**배재대학교 분자과학부
302-735, 대전시 서구 연자 1길 14
(2008년 4월 11일 접수, 2008년 5월 31일 채택)

Synergistic Surface Activities and Phase Behavior in Mixtures of a Diglyceryl Cationic Surfactant and a Conventional Anionic Surfactant

Jeong-Jin Choi, Wan-Goo Cho* and Moon-Jeong Rang**†

Research Park, LG Household & Health Care Ltd., 84, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
*College of Alternative Medicine, Jeonju University, Hyoja-dong, Wansan-gu, Jeonju 560-759, Korea
**Division of Molecular Science, Pai Chai University, 14, Yeonja 1-gil, Seo-gu, Daejeon 302-735, Korea
(Received 11 April 2008; accepted 31 May 2008)

요 약

일반적으로 음이온계면활성제와 양이온계면활성제는 수용액상에서 침전하는 불용성복합물을 형성하기 때문에 상용성이 좋지 않다. 하지만 경우에 따라서 일부 음이온계면활성제와 양이온계면활성제의 1:1 molar complex (catanionic surfactant)는 물에 용해하면서 비이온 계면활성제와 같이 행동하기 때문에 유사비이온계면활성제복합물(pseudo-nonionic surfactant complex)이라고 부른다. 유사비이온계면활성제복합물은 일반적인 이온성계면활성제에 비해 보다 용이하게 계면에 배열되기 때문에 평형 및 동적 표면장력에서 우수한 계면활성효과를 나타낸다. 계면활성제의 친수성 head group에 polyhydroxyl group을 가진 디글리세릴계 양이온계면활성제인 diglyceryl dodecyl dimethyl ammonium chloride(DGDAC)과 음이온계면활성제 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 1:1 molar ratio로 수용액상에서 혼합하였을 경우 molecular interaction parameter β^M 가 -17.2로 매우 강한 positive synergism을 보였으며, 평형 상거동과 현미경에 의한 실험결과는 이 DGDAC와 SDS의 혼합수용액은 single phase의 vesicle을 형성함을 알 수 있었다.

Abstract – In general, anionic and cationic surfactants are incompatible because their mixtures form insoluble complexes and precipitate in the water. There are, however, some equimolar complexes of anionic and cationic surfactant that are soluble and behave like regular surfactants, specifically like nonionic surfactants, thus named pseudo-nonionic surfactant complexes. Pseudo-nonionic complexes are more effective and efficient in surface activities than their ionic surfactant components as shown by their equilibrium and dynamic surface tensions. They pack at the interface more than their ionic components. When a novel cationic surfactant, diglyceryl dodecyl dimethyl ammonium chloride(DGDAC), having the polyhydroxyl group at the hydrophilic head group, was mixed with a conventional anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate; SDS) at equimolar ratio, we found that the aqueous equimolar mixture showed strong positive synergism in which molecular interaction parameter β^M was very low, -17.2. According to the studies of equilibrium phase behavior and microscopy, this mixed system could form homogenous solutions containing vesicles.

Key words: Pseudo-Nonionic Surfactant, Catanionic Surfactant, Synergistic Surface Activity, Molecular Interaction Parameter

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mjrang@pcu.ac.kr

‡이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

계면활성제는 기원전부터 비누형태로 세정제로서 사용하여 왔으며 제2차 세계대전 후 새로운 화학구조를 가지는 다양한 계면활성제들이 합성되기 시작하면서 응용범위가 세제, 섬유, 화장품, 의약품, 식품, 페인트, 농약, 제지, 광업, 윤활유, 토목, 건축, 고무, 플라스틱, 석유채취 등 다양한 산업분야로 확대되어 왔으며 최근에는 nanotechnology, biotechnology의 발전에 계면활성제의 역할도 증가하고 있다[1-3].

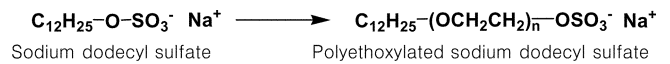
계면활성제는 친수성기와 소수성기를 동시에 가지고 있으면서 수용액 등 용액에 분자상태로 분산 용해된 상태로 존재하다가 농도가 증가하거나 용액의 조건이 변경되면 micelle을 형성하거나 표면 및 계면에 흡착 배열하여 계면활성을 나타내게 된다. 따라서 경제적 및 기능적 측면에서 계면활성제의 응용성을 높이기 위해서는 계면활성제가 가능한 한 낮은 농도에서도 micelle의 형성 및 계면에의 배열이 일어나도록 계면활성제 분자를 구성하는 소수성기 또는 친수성기의 구조를 변경하는 다양한 연구가 진행되어 왔다.

한편 서로 다른 구조의 계면활성제를 혼합하였을 때 단독계면활성제를 사용한 경우보다 계면활성이 증가하는 synergism현상이 관찰됨에 따라 혼합계면활성제시스템에 대한 연구가 활발하게 시도되었다[4-8]. 구조가 다른 계면활성제들간의 상호작용의 특성 및 강도에 따라 계면활성이 증가하는 positive synergism이, 또는 감소하는 negative synergism(antagonism)이 나타난다.

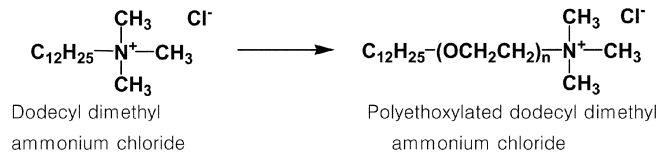
특히 음이온계면활성제와 양이온계면활성제의 혼합시스템에서는 음이온계면활성제의 (-)전하와 양이온계면활성제의 (+)전하 사이에 강한 electrostatic interaction에 의해 1:1 복합물(equimolar complex)을 형성하게 되는 데, catanionic surfactant라고 불리우는 이 1:1 complex는 친수성인 양이온그룹과 음이온그룹의 강한 상호작용으로 전하가 상쇄되면서 친수성이 없어지고 소수성만 증가하게 된다[9-12]. 따라서의 통상 catanionic surfactant는 친수성은 없고 소수성만 높기 때문에 물에 녹지 않고 침전하여 계면활성제로서의 기능을 상실하게 되는 negative synergism이 나타난다. 대표적인 예는 음이온계면활성제인 sodium dodecyl sulfate와 양이온계면활성제인 dodecyl pyridinium chloride로부터 형성된 catanionic surfactant는 수용액상에서 침전이 형성함을 보여준다[13, 14].

따라서 혼합계면활성제시스템에서 친수성 양이온그룹과 음이온그룹의 강한 상호작용으로 형성된 catanionic surfactant가 물에 용해되면서 높은 계면활성을 나타내는 시스템에 대한 연구가 다양한 시도되었다[9, 10]. 대표적인 방법은 음이온계면활성제와 양이온계면활성제의 equimolar mixture system이 아닌 어느 한쪽의 계면활성제를 과량 함유하는 방법이다. 즉, 물불용성 equimolar complex가 과량의 계면활성제 micelle 및 aggregate에 용해되면서 전체적으로 homogeneous solution을 형성하게 되는 데 이 경우에는 계면활성제혼합에 따른 계면활성의 상승효과가 크지 않다.

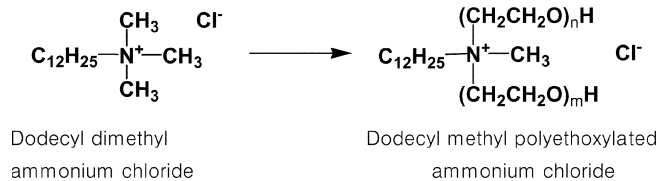
또 다른 방법은 계면활성제분자에 electrostatic interaction과 상관없는 비이온성 친수성기를 추가하는 것이다. 예를 들면 음이온계면활성제인 sodium dodecyl sulfate의 소수성기에 ethylene oxide를 부가함으로써 친수성이 강화된 ethoxylated sodium dodecyl sulfate를 (Scheme 1) 일반 양이온계면활성제와 혼합하는 것이다. 또는 양이온계면활성제인 dodecyl quaternary ammonium chloride의 소수성기 또는 4급암모늄기에 ethylene oxide를 부가하여 polyethoxylated



Scheme 1.



Scheme 2.



Scheme 3.

dodecyl quaternary ammonium chloride를(Scheme 2, 3) 일반 음이온계면활성제와 혼합하는 것이다.

계면활성제의 소수성기 또는 친수성기에 ethylene oxide기를 도입하는 방법은 이미 오래 전부터 상업적으로 개발되어 다양한 분야에 응용되고 있으나 ethoxylation공정의 특성상 ethylene oxide의 부가 mole수가 일정하지 않고 ethylene oxide가 전혀 부가되지 않는 것과 과량 부가되는 것이 혼합되어 제조되므로 ethylene oxide부가 mole수가 폭넓은 분포를 가지게 된다[15]. 이와 같은 이유로 이들 polyethoxylated surfactant와 반대전하를 가진 일반계면활성제와 혼합한 경우 소수성이 지나치게 강한 complex와 친수성이 지나치게 강한 complex가 동시에 생성되어 전체적인 계면활성의 상승효과가 크지 않은 현상을 나타낸다. 또한 일반적인 공업적 응용에서는 혼합계면활성제의 상용성(compatibility)이 중요하기 때문에 ethylene oxide의 부가 mole수가 적어도 2~4 또는 5이상이어야 한다 [16-19]. 이 경우 polyethoxylated cationic surfactant의 친수성이 지나치게 크기 때문에 계면활성의 상승효과가 크지 않고 대부분 음이온계면활성제를 과잉으로 혼합하고 있다. 양이온계면활성제에 ethylene oxide 대신에 propylene oxide를 부가하는 경우도 있으나 마찬가지로 음이온계면활성제의 혼합비율이 높다[20].

최근에 4급암모늄염 양이온성 계면활성제를 기본구조로 하여 음이온계면활성제와의 electrostatic interaction후에도 친수성을 유지하도록 4급암모늄의 head group에 결합된 한 개의 methyl기를 glyceryl type의 polyhydroxyl group로 대체한 새로운 양이온계면활성제를 합성하여 이를 음이온계면활성제와 혼합시 계면활성상승효과가 있음이 보고되었다[21, 22]. Monoglyceryl계 양이온계면활성제와 음이온계면활성제(sodium octyl sulfate)의 equimolar mixture는 침전을 형성하였으나[21], diglyceryl계 양이온계면활성제와 음이온계면활성제(sodium dodecyl sulfate; SDS)의 equimolar mixture는 침전을 형성하지 않고 반투명성상을 보였으며, 기포안정성 및 static surface tension 등에서 계면활성상승효과를 보였다[22].

본 연구에서는 diglyceryl계 4급암모늄염 양이온성 계면활성제와 음이온계면활성제 SDS의 혼합계면활성제수용액에 대하여 상용성 및 molecular interaction parameter, dynamic surface tension 등을 실험하여 상용성 및 계면활성의 상승효과를 확인하였다. 또한 광학현

미경과 투과전자현미경을 이용하여 혼합계면활성제수용액에서의 surfactant aggregate의 형태를 확인하였고 상온에서의 equilibrium phase behavior를 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 재료

시약들은 Sigma, Wako Pure Chem., Fisher 등으로부터 구입하여 추가적인 처리없이 사용하였다[22]. 물은 증류수를 Millipore-Q를 이용하여 정제하여 사용하였다.

2-2. 디글리세릴계 4급암모늄염 양이온계면활성제의 합성

디글리세릴계 4급암모늄염 양이온계면활성제를 이미 발표된 논문에서 제시된 방법대로 합성하고 구조를 확인하였다[22]. 간단하게 요약하면 glyceryl기가 2개 부가된 diglyceryl dodecyl dimethyl ammonium chloride(DGDAC)는 2단계로 합성되는 데, 먼저 glycerol과 epichlorohydrin을 반응시켜 diglyceryl chloride를 합성한 다음, 이를 *N,N*-dimethyldodecylamine과 반응시켜 4급화시킨다(Scheme 4).

2-3. 혼합계면활성제수용액의 상용성 확인

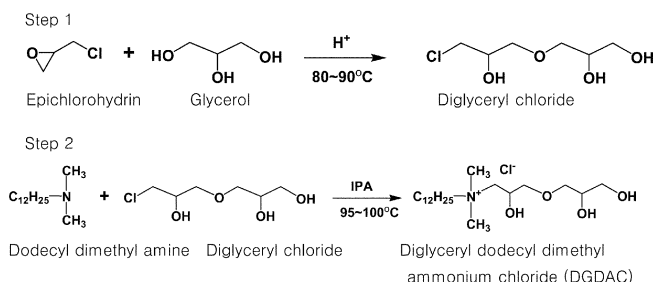
DGDAC(분자량; 398.02)과 SDS(분자량; 288.38)를 1:1 molar ratio로 총 계면활성제 함량이 각각 1.0, 3.0, 5.0 wt%이 되도록 정제수에 혼합한 후 45 °C까지 가온하였다. 가온된 용액을 상온에서 magnetic stirrer를 이용하여 아주 서서히 교반하면서 상온까지 자연 냉각시키고 25에서 보관하였다. 1주일이상 경과후 평형상태에 도달한 용액들에 대해 육안으로 관찰하였고 1, 2, 3개월 경과 후에도 관찰하였다.

2-4. Dynamic surface tension 측정

1.0 wt% 계면활성제수용액의 dynamic surface tension은 25 °C에서 bubble pressure tensiometer (KRÜSS Model BP2, Hamburg, Germany)를 이용하여 측정하였다. Capillary의 내경은 약 0.2 mm이고 time range는 30 millisecond에서 10 second 이었다.

2-5. Microcopy

1.0, 3.0, 5.0 wt%의 혼합계면활성제수용액에 대해 광학현미경(Nikon E200 Pol, Japan)으로 관찰하였다. 1.0 wt%의 계면활성제수용액에 대해서는 transmission electron microscope(Hitachi High-Technologies H-7650), cryo transfer system(Oxford Instruments CT-3500), cryo fixation system(LEICA EM-CPC)을 이용하여 미세구조를 확인하였다.



Scheme 4.

2-6. Equilibrium phase behavior

양이온계면활성제와 음이온계면활성제의 중량비율을 다양하게 변화시킨 혼합계면활성제수용액의 시료들을 제조한 후 25 °C 항온조에 1개월 이상 보관하였다. 평형상태에 도달한 시료들의 phase는 육안으로 투명, 불투명여부를 판단하고, 2장의 polarized sheet를 이용하여 optical birefringence를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 혼합계면활성제시스템의 상용성

디글리세릴계 양이온계면활성제인 DGDAC가 음이온계면활성제인 SDS와의 상용성(compatibility)이 있는 지 확인하기 위해 DGDAC와 SDS를 1:1 molar ratio로 계면활성제의 총함량이 각각 1.0, 3.0, 5.0 wt%이 되도록 혼합수용액을 제조한 결과, 25°C에서 나타낸 수용액의 성상은 Fig. 1에서 보여 준다. SDS와 DGDAC의 equimolar mixture는 1.0 wt% 수용액에서 약한 청색의 약한 반투명한 성상을 나타내었으며 계면활성제의 함량이 증가함에 따라 불투명한 성상을 보였다. 각각의 혼합수용액은 상온에서 3개월이상 경과하여도 색상의 변화 및 침전의 발생이 없이 안정한 성상을 유지하였다.

통상의 colloid 분산계는 분산입자의 크기가 50 nm이하인 경우에는 육안으로 보기에 투명하고, 50~100 nm인 경우는 약한 청색의 반투명성상을 나타내며 크기가 증가함에 따라 불투명 정도가 강해진다[23]. 반투명성상의 1.0 wt% 혼합계면활성제수용액의 경우, SDS와 DGDAC가 equimolar complex를 형성하고 이 complex들이 다시 50 nm이상 크기의 집합체를 형성함을 나타낸다. 집합체의 크기가 계속 증가하여 1 μm이상 되면 수용액의 성상은 불투명이 되면서 결국 물불용성침전이 발생하게 되는 데, 5.0 wt% 혼합계면활성제수용액은 이러한 현상이 발생하지 않았다. 따라서 SDS와 DGDAC의 equimolar complex는 50 nm부터 1 μm사이의 안정한 집합체를 형성한다고 생각된다(집합체의 자세한 구조에 대해서는 나중에 3-4에서 설명한다). 음이온계면활성제인 SDS와 일반적인 양이온계면활성제(예: dodecyl trimethyl ammonium chloride; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$)의 equimolar mixture는 물불용성침전을 형성하는 데, SDS/DGDAC의 equimolar mixture가 안정한 집합체를 형성하는 것은 SDS와 DGDAC의 equimolar complex에 존재하는 diglyceryl기의 친수성 성

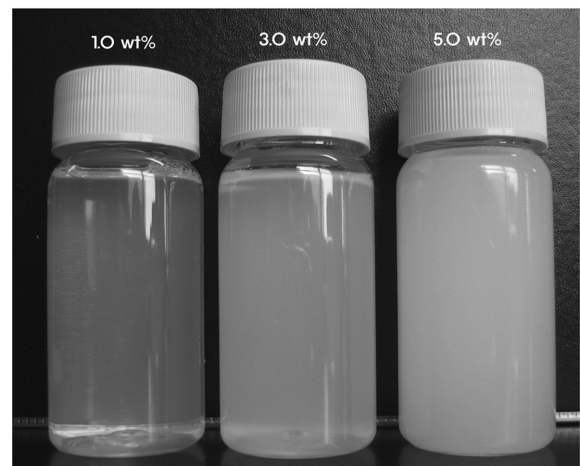


Fig. 1. Appearance of aqueous equimolar mixture of DGDAC and SDS at 25 °C.

질 때문에 판단된다. DGDAC와 유사한 구조로 monoglyceryl기가 head group에 결합된 monoglyceryl cetyl ammonium chloride와 sodium octyl sulfate의 equimolar mixture는 불용성 침전을 형성한다고 보고된 결과를 보면[21], monoglyceryl기 보다는 diglyceryl가 친수성이 크기 때문에 안정한 집합체를 형성한 것으로 판단 된다.

3-2. 혼합계면활성제시스템의 molecular interaction parameter

적절하게 선택된 혼합계면활성제수용액은 단독계면활성제수용액에 비해 critical micelle concentration(CMC)가 수십~백배 정도로 낮아지고 계면장력도 상당히 낮아지는 전형적인 계면활성의 synergism을 보인다[8-10]. 계면활성제는 CMC이상의 농도에서 micelle을 형성하는 데 서로 다른 종류의 계면활성제를 혼합한 경우에는 다른 종류의 계면활성제분자들로 혼합구성된 mixed micelle을 형성한다. 서로 다른 계면활성제들 사이에 attractive interaction이 강하면 이들 계면활성제분자들은 결합하여 한 개의 분자처럼 행동하고 함께 mixed micelle을 형성한다. 따라서 mixed micelle을 구성하고 있는 서로 다른 계면활성제의 분자들의 개수의 비율(molar ratio)은 1:1에 가깝게 된다. Attractive interaction이 약하거나 오히려 repulsive interaction이 존재하면 서로 다른 계면활성제분자들은 독립적으로 행동하기 때문에 mixed micelle을 구성하고 있는 서로 다른 계면활성제의 분자들의 개수의 비율은 1:1이 아니게 된다.

2종의 혼합계면활성제시스템의 경우 Rubingh은 regular solution theory를 기본으로 하여 mixed micelle에 존재하는 2종 계면활성제의 비율을 구하고 이를 이용하여 2종 계면활성제간의 molecular interaction parameter β^M 를 산출하는 식들을 유도하였다[24].

$$\frac{(X_1^M)^2 \ln(\alpha C_{12}^M / X_1^M C_1^M)}{(1-X_1^M)^2 \ln[(1-\alpha)C_{12}^M / (1-X_1^M)C_2^M]} = 1 \quad (1)$$

$$\frac{\ln(\alpha C_{12}^M / X_1^M C_1^M)}{(1-X_1^M)^2} = \beta^M \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서 X_1^M 은 micelle중 계면활성제 1의 mole fraction, α 는 수용액 중 계면활성제 1의 mole fraction, C_1^M, C_2^M, C_{12}^M 는 각각 계면활성제 1, 2 혼합물들의 CMC이다. β^M 의 절대값이 클수록 interaction이 크다는 의미이고, β^M 값이 음(negative)인 경우는 2종의 계면활성제분자들간의 attractive interaction이 작용하고, 양(positive)인 경우는 repulsive interaction이 작용하고 그리고 영(zero)인 경우는 interaction이 없다는 것을 의미한다.

식 (1)에서 $\alpha, C_1^M, C_2^M, C_{12}^M$ 는 실험데이터를, 그리고 X_1^M 은 0.5로 가정하여 식 (1)의 값이 1이 될 때까지 X_1^M 의 값을 변화시켜 최종 X_1^M 을 계산한 후, 식 (2)에서 β^M 값을 구할 수 있다. 이전의 연구 결과[22]에서 결과에서 $\alpha=0.5, C_1^M=7.3 \times 10^{-3}, C_2^M=6.9 \times 10^{-3}, C_{12}^M=9.6 \times 10^{-5}$ 을 이용하여 계산한 결과, mixed micelle중 DGDAC의 mole fraction (X_1^M)은 0.4865로서, SDS와 DGDAC 분자사이에 attractive interaction으로 인해 equimolar complex를 형성하고 따라서 mixed micelle중의 DGDAC와 SDS 분자가 거의 1:1 비율로 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 molecular interaction parameter β^M 는 -17.2가 되어 강한 attractive interaction이 존재함을 알 수 있다. DGDAC분자에서 diglyceryl기 대신에 methyl기로 대체되고 음이온이 bromide인 dodecyl trimethyl ammonium bromide($C_{12}H_{25}-N^+(CH_3)_3Br^-$)는

SDS와 혼합시 β^M 는 -25.5로 보고되었으나 이 혼합시스템은 쉽게 물 불용성 침전을 형성한다[10]. 따라서 SDS와 DGDAC의 equimolar mixture는 물불용성 침전을 형성하지 않으면서도 attractive interaction이 매우 큰 경우라고 판단 된다.

3-3. 혼합계면활성제시스템의 dynamic surface tension

SDS 또는 DGDAC의 단독수용액과 SDS와 DGDAC의 1:1 molar ratio의 혼합수용액에 대해 bubble pressure tensiometer에 의한 dynamic surface tension을 측정하였다(Fig. 2). 수용액중의 총 계면활성제함량은 모두 1.0 wt%로 고정하였다. Fig. 2에서 시간에 따른 표면장력의 변화를 보면, SDS 또는 DGDAC 단독수용액들은 측정을 시작한 즉시 신속하게 평형상태의 표면장력에 도달하지만 SDS/DGDAC의 혼합계면활성제수용액은 서서히 평형상태에 도달하는 것을 알 수 있다. 그리고 평형상태에 도달한 후 표면장력을 비교하면 혼합계면활성제수용액은 단독계면활성제수용액들보다 표면장력이 10 mN/m정도 낮다는 것을 보여준다. Static surface tension 측정결과도 혼합계면활성제수용액의 표면장력이 단독계면활성제수용액들 보다 10 mN/m정도 낮게 나타났다[22].

다른 혼합계면활성제시스템에 대한 bubble pressure tensiometer

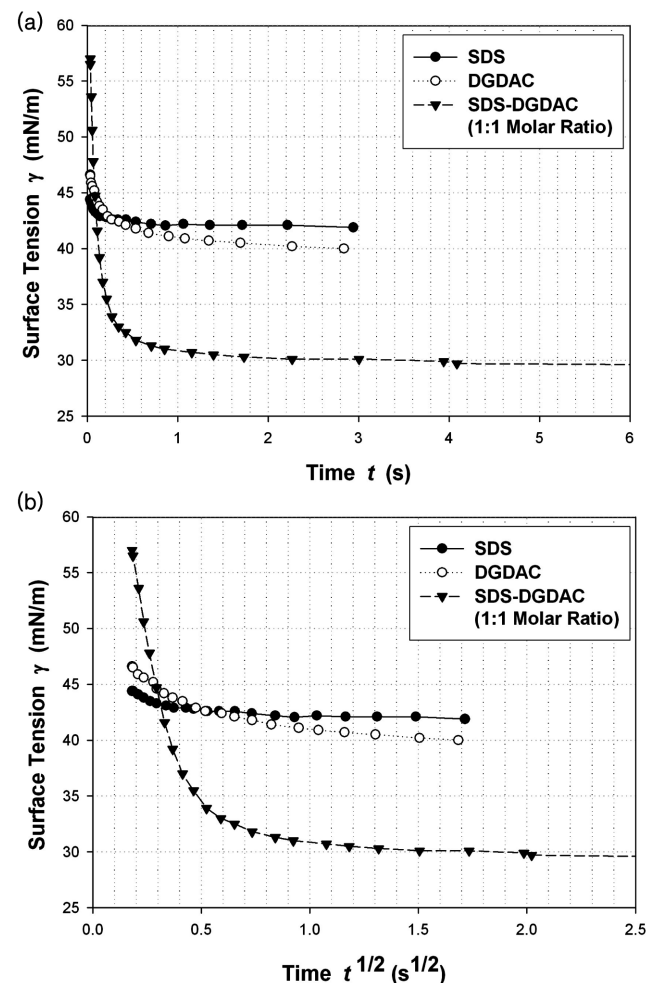


Fig. 2. Dynamic surface tensions of aqueous surfactant solutions at 25 °C.

Total surfactant concentration; 1.0 wt%, (a) surface tension with time, (b) surface tension with square root of time.

를 이용한 dynamic surface tension 연구결과에서도 표면장력이 서서히 평형상태에 도달하는 유사한 결과들을 보여 주고 있으며 이러한 현상에 대한 해석이 제시되었다[25-30]. Bubble pressure tensiometer에 의한 표면장력측정에서는 수용액상의 계면활성제가 새로 만들어진 bubble의 계면으로 얼마나 신속하게 이동하여 표면장력을 낮추는가를 보여준다. 측정된 1.0 wt%의 계면활성제수용액들은 모두 각각의 CMC보다 높기 때문에 수용액에서 계면활성제분자들은 free monomer와 micelle형태로 존재하고 있다. 따라서 free monomer 또는 micelle로부터 떨어져 나온 monomer들이 용액으로부터 확산하여 계면으로 이동하여 흡착함으로써 표면장력을 낮추게 된다. 따라서 계면으로의 흡착과정은 free monomer의 용액내 확산속도와 micelle로부터 monomer가 분리되는 해리속도에 의해 결정된다. 측정초기의 dynamic surface tension($\gamma_{t \rightarrow 0}$)은 계면활성제분자의 확산을 고려한 Ward and Tordai 식으로 설명할 수 있다[31].

$$\gamma_{t \rightarrow 0} = \gamma_0 - 2nRTC \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3)$$

식 (3)에서 t , C , D , R , T 은 각각 측정시작 후 경과시간, 계면활성제농도, 계면활성제의 확산계수, 기체상수, 절대온도이다. γ_0 는 순수한 물의 표면장력 그리고 n 은 수용액의 이온강도가 일정하면 1이다. 식 (3)에 의한 dynamic surface tension의 시간에 따른 변화는 Fig. 2의 (b)에서 볼 수 있다. 측정시작부터 평형상태에 도달하기 전까지의 계면장력은 측정경과시간의 제곱근에 일차함수로 비례하여 감소한다. 따라서 계면활성제의 농도 및 온도가 동일한 조건에서는 계면활성제의 확산계수(D)가 dynamic surface tension의 특성을 결정한다. Stokes-Einstein식은 구형의 입자(A)가 용체(B)내에서 확산할 때, 구형입자의 확산계수(D_{AB})는 구형입자의 반지름(r_A)에 반비례함을 나타낸다(η_B : 용체의 점도)[32].

$$D_{AB} = \frac{RT}{6\pi\eta_B r_A} \quad (4)$$

식 (3)과 (4)에서 알 수 있듯이 계면활성제분자가 클수록 확산속도가 느려지고 따라서 계면장력은 시간이 경과함에 따라 서서히 감소한다. SDS/DGDAC의 혼합계면활성제수용액이 보여주는 이러한 현상은 DGDAC의 head group에 부피가 큰 diglycerol기가 결합되어 있어도 DGDAC의 양이온성 N^+ 와 SDS의 음이온성 SO_4^- 사이에 강한 정전기적 인력이 작용하여 SDS와 DGDAC분자의 equimolar complex(catanionic surfactant)를 형성하고 이 complex는 하나의 큰 분자처럼 행동하기 때문이다.

계면활성제수용액으로부터 free monomer가 계면으로 이동하게 되면 수용액내의 monomer농도가 감소하게 되고 따라서 micelle의 해리가 시작되어 monomer를 보충하게 된다. 해리속도가 빠를수록 monomer가 신속하게 계면으로 공급되어 표면장력을 빠르게 감소시킨다. Miller 등[27]은 SDS단독수용액과 SDS/DTAB(dodecyl trimethyl ammonium bromide) equimolar mixture수용액에 대한 micelle의 해리상수 k_{mic} 를 비교한 결과, SDS단독수용액에 대한 k_{mic} 의 값은 SDS/DTAB혼합수용액에 비해 약 1,000배정도 높았다. 따라서 mixed micelle은 SDS단독으로 구성된 micelle보다 매우 안정하다고 판단되는 데, 그 이유는 mixed micelle을 구성하고 있는 equimolar complex는 전하를 띠고 있지 않아 계면활성제분자들 사이의 반발력이 없기 때문이다. 반면에 이온성계면활성제 단독으로만 구성된

micelle은 같은 전하를 가진 친수성그룹간의 정전기적인 반발력 때문에 비교적 불안정한 것이다[33].

Dynamic surface tension측정 결과를 통해 SDS와 DGDAC분자들간에 강한 인력에 의해 생성된 equimolar complex들이 안정된 mixed micelle을 형성하고 equimolar complex는 계면에 효과적으로 배열하여 표면장력을 현저하게 낮출 수 있었다.

3-4. 혼합계면활성제시스템의 microscopy

DGDAC와 SDS를 1:1 molar ratio로 계면활성제의 총합량이 각각 1.0, 3.0, 5.0 wt%이 되도록 혼합수용액을 광학현미경으로 관찰하였다. 1.0과 3.0 wt%의 용액은 육안으로 반투명상인 데(Fig. 1) 분산입자가 매우 작아 광학현미경으로 1000배 확대하여도 입자를 관찰할 수 없었다. 하지만 5.0 wt%의 용액은 육안으로 불투명상으로(Fig. 1) 1000배 확대의 광학현미경에서 크기가 1~2 μm 인 입자들이 일부, 1 μm 이하인 입자들이 다수 관찰되었다(Fig. 3). 특히 1 μm 이하인 입자들은 Brownian motion을 보여 주었다. 입자 크기 및 현상은 상온에서 3개월이상 경시 후에도 동일하였다.

SDS와 DGDAC의 1:1 molar ratio의 1.0 wt% 혼합수용액에 대해 TEM을 이용하여 미세 구조를 확인하였다(Fig. 4). Fig. 4(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이, 직경 100~200 nm 크기의 vesicle 형태의 surfactant aggregate들이 확인된다. 음이온계면활성제와 양이온계면활성제의

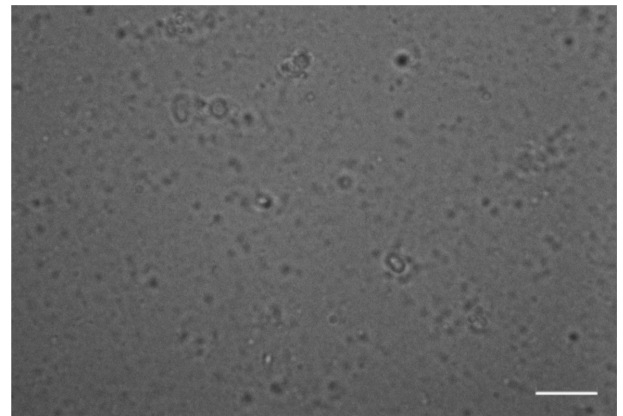


Fig. 3. Optical micrograph for aqueous equimolar mixture of DGDAC and SDS.

Total surfactant concentration; 5.0 wt%. Magnification X1000, bar = 10 μm .

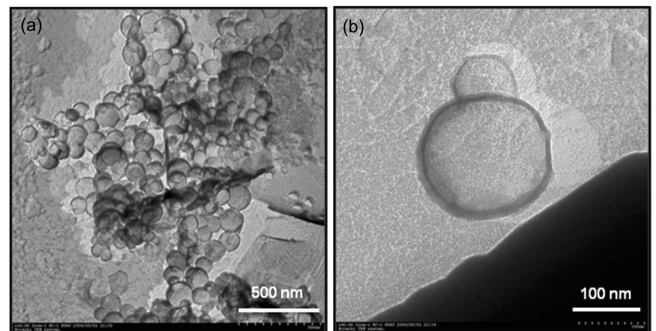


Fig. 4. TEM micrograph for aqueous equimolar mixture of DGDAC and SDS.

Total surfactant concentration; 1.0 wt%, (a) $\times 10$ k, bar = 500 nm, (b) $\times 40$ k, bar = 100 nm.

혼합수용액에서 열역학적으로 안정한 vesicle이 형성됨은 Kaler 등 [34]에 의해 처음으로 보고된 후에 다른 음이온계면활성제와 양이온계면활성제의 혼합시스템들에서도 보고되었다. 계면활성제의 입체적 구조특성에 따른 계면활성제집합체의 구조는 packing parameter(v/a_0l_c)에 의해 결정되는 데, head group의 단면적(a_0)이 작고 tail group의 부피(v)가 크고 길이(l_c)가 짧으면 계면활성제들은 bilayer를 형성하고 특히 packing parameter가 1/2~1인 경우에는 flexible bilayer를 형성하여 결국은 vesicle을 형성한다고 알려져 있다[35]. 양이온계면활성제와 음이온계면활성제의 equimolar complex인 catanionic surfactant는 음이온그룹과 양이온그룹이 결합하면서 전하가 상쇄되어 물과의 hydration이 없어짐에 따라 단독으로 존재할 때 보다 상대적으로 head group의 단면적은 작아지고 tail group이 2개가 되면서 소수성그룹의 부피(v)가 증가한다. 따라서 equimolar complex의 packing parameter는 단독계면활성제의 경우(통상 <1/3)보다 커지기 때문에 bilayer를 형성할 수 있다. 하지만 통상의 음이온계면활성제와 양이온계면활성제의 혼합시스템에서 equimolar complex는 침전을 형성하고 어느 한쪽 이온성 계면활성제의 비율이 약간 높은 경우에만 vesicle을 형성한다[9, 21]. 이는 equimolar complex가 소수성이 강하고 친수성이 없어 hydrophobic interaction에 의해 결국은 물불용성 침전이 되지만, 어느 한쪽 이온성 계면활성제의 양이 많은 경우에는 전하를 띠지 않은 equimolar complex와 전하를 띤 계면활성제분자로 복합구성된 bilayer가 형성되는 데 이때 전하를 띤 계면활성제분자에 의해 bilayer의 친수성이 증가하고 head group의 단면적이 증가하여 packing parameter가 감소함에 따라 flexible bilayer인 vesicle을 형성한다. 음이온계면활성제와 양이온계면활성제의 혼합비율이 어느 한쪽으로 상당히 치우치게 되면 packing parameter는 더욱 감소하여 단순히 micelle을 형성하게 된다.

SDS와 DGDAC의 1:1 molar ratio의 혼합수용액에서 vesicle이 관찰된 것은 equimolar complex를 형성한 후에도 DGDAC분자의 head group에 있는 친수성diglyceril기가 head group의 단면적을 증가시켜 flexible bilayer를 형성하기에 적당하게 packing parameter를 감소시킨 때문으로 판단된다.

일반적인 vesicle은 한 개의 bilayer로 구성된 single lamellar vesicle 또는 여러 개의 bilayer로 구성된 multi lamellar vesicle이 있다. Fig. 5의 TEM사진에서 볼 수 있듯이 vesicle의 형태가 관찰되거나 single lamellar인지 multi lamellar인지 확인되지 않았다. 하지만 Cetyl trimethyl ammonium bromide/sodium octyl sulfonate의 mixture에서[31], 그리고 monoglyceril계 양이온계면활성제과 sodium octyl sulfate의 equimolar mixture에서는 unilamellar vesicle을 형성한 것을 보면[21], DGDAC/SDS equimolar mixture에서 보여지는 vesicle도 unilamellar structure로 추정된다.

3-5. 혼합계면활성제시스템의 equilibrium phase behavior

Fig. 5는 물의 함량이 80 wt%이상인 SDS/DGDAC의 혼합수용액에 대한 equilibrium phase diagram으로, 혼합비율에 따라 한 개 또는 두 개 이상의 phase로 구성된 복잡한 phase behavior를 보여준다. 물의 함량이 96 wt%이상인 경우 SDS와 DGDAC의 equimolar mixture영역근처에서 single phase의 vesicle phase(V)가 나타나며, 계면활성제 함량이 증가하면서 vesicle phase의 영역이 equimolar line을 중심으로 넓어지는 경향을 보이고 또한 lamellar phase(D) 또는 불투명한 surfactant aggregate들이 vesicle phase와 공존하는 현

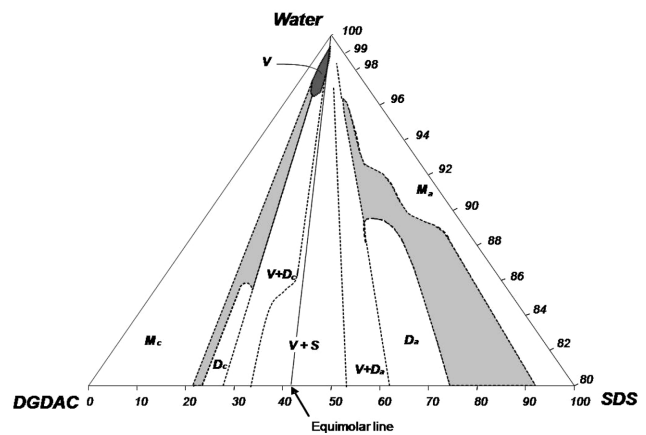


Fig. 5. Ternary phase diagram for DGDAC/SDS/Water systems at 25 °C.

One-phase regions are containing micelles (M), vesicles (V), or lamellar phase (D). Two-phase regions are consisting of lamellar phase (D), vesicles (V) or precipitated aggregates (S). And shaded regions are consisting of multi-phases. Subscript *a* and *c* denote anionic-rich and cationic-rich phase, respectively.

상이 나타난다.

음이온계면활성제인 SDS 또는 양이온계면활성제인 DGDAC의 혼합비율이 1:1이 아닌 경우에도 vesicle이 형성되는 것은 3-4에서 설명하였듯이 이온성 계면활성제와 pseudo-nonionic catanionic surfactant가 함께 flexible bilayer를 형성하기 때문이다. 특히 물의 함량이 96 wt%이상을 함유하면서 DGDAC 혼합비율이 SDS보다 큰 영역에서 single vesicular phase를 보여 주고 있다. 이에 비해 통상의 음이온계면활성제/양이온계면활성제/물의 ternary phase diagram은 equimolar mixture는 침전을 형성하고 어느 한쪽 이온성 계면활성제가 많은 경우에 vesicle phase를 보여 주며 특히 음이온계면활성제함량이 높은 영역에서 넓은 single vesicular phase를 보여 주고 있다[9, 21, 36-37].

4. 결 론

양이온성 4급암모늄계 계면활성제인 dodecyl trimethyl ammonium chloride분자에서 한 개의 methyl기를 diglyceril기로 치환한 분자구조를 가지는 양이온계면활성제인 diglyceril quaternary ammonium chloride(DGDAC)가 음이온계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 equimolar ratio로 혼합시 나타나는 계면활성의 synergism과 phase behavior현상을 연구하였다. 디글리세릴계 양이온계면활성제 DGDAC는 일반 음이온계면활성제 SDS와 수용액상에서 1:1 molar ratio로 혼합시 물불용성침전을 형성하지 않고, 계면활성이 상승하는 positive synergism을 나타내는 데 synergism의 정도를 나타내는 molecular interaction parameter는 -17.2로 매우 낮은 수치를 보였다. 계면활성제의 총 함량이 1.0 wt%인 equimolar mixture system은 single phase의 안정한 vesicle을 형성하였다. DGDAC의 head group에 결합된 친수성 diglyceril에 의해 SDS/DGDAC equimolar complex의 물에 대한 용해성을 증가시키고 positive synergism을 유도하고 vesicle형성함을 알 수 있었다. 따라서 DGDAC는 일반 음이온계면활성제와 혼합사용시 다양한 분야에 응용가능성이 높다고 판단된다.

감 사

본 논문은 LG생활건강의 협력과 배재대학교의 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- Holmberg, K. (Ed.), *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, NY(2002).
- Meyer, D., *Surfactant Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ(2006).
- Rang, M. J. (Ed.), *Recent Trend on Colloid and Surface Chemistry*, Korean Federation of Science and Technology Societies and Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry(2007).
- Scamehorn, J. F. (Ed.), *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington, DC(1986).
- Holland, P. M. and Rubingh, D. M., *Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series 501, American Chemical Society, Washington, DC(1992).
- Ogino, K. and Abe, M., *Mixed Surfactant Systems*, Surfactant Science Series Vol. 46, Marcel Dekker, New York, NY(1993).
- Khan, A. and Marques, E., "Catanionic Surfactants," In *Specialist Surfactants*, Robb, I.D.(Ed.), Blackies Academic and Professional, London, 37-80(1997).
- Abe, M. and Scamehorn, J. F., *Mixed Surfactant Systems*, 2nd ed., Surfactant Science Series Vol. 124, Marcel Dekker, New York, NY(2004).
- Dixit, S. G. and Naik, P., "Cationic and Anionic Surfactant Interaction," in P. Somasundaran(Ed.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2nd ed., Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 1190-1198(2006).
- Rosen, M. J., "Molecular Interactions and Synergism in Mixtures of Two Surfactants," *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 379-414(2004).
- Frese, C., Ruppart, S., Schmidt-Lewerkuhne, H., Wittern, K. P., Eggers, R., Fainerman, V. B. and Miller, R., *J. Colloid and Inter. Sci.*, **267**(2), 475-482(2003).
- Fainerman, V. B. and Lucassen-Reynolds, E. H., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **96**(1-3), 295-323(2002).
- Stellner, K. L., Amante, J. C. and Harwell, J. H., "Precipitation Phenomenon in Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants in aqueous Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, **123**(1), 186-200(1988).
- Amante, J. C., Scamehorn, J. F. and Harwell, J. H., "Precipitation of Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants," *J. Colloid Interface Sci.*, **144**(1), 243-253(1991).
- Hreczuch, W., G. Bekierz, and J. Szymanowski, "Homologue Distribution of Alcohol Ethoxylates," *Tenside, Surfactants, Detergents*, **32**(1), 55-60(1995).
- Mehreteab, A. and Lorest, F., "Anionic/Cationic Surfactant Mixtures," US patent No. 5472455(1995).
- Mehreteab, A. and Lorest, F., "Anionic/Cationic Surfactant Mixtures," US patent No. 5441541(1995).
- Singh, A. P., "Detergent Compositions," US patent No. 6555513(2003).
- Singh, A. P., "Detergent Compositions," US patent No. 6608016(2003).
- Levitt, M. D., Los, T. J., Besse, M. E., Hei, R. D., Hoyt, J. D., O'Connor, C. and Man, V. F., "Composition and Method for Road-Film Removal," US Patent 6864220(2005).
- Tsuchiya, K., Ishikake, J., Kim, T. S., Ohkubo, T., Sakai, H. and Abe, M., "Phase Behavior of Mixed Solution of a Glycerin-modified Cationic Surfactant and an Anionic Surfactant," *J. Colloid Interface Sci.*, **312**(1), 139-145(2007).
- Cho, W. G. and Choi, J. J., "Synthesis and Evaluation of N-(2,3-dihydroxypropyl)-N,N-dimethyldodecane-1-amine Chloride," *J. Korean Oil Chemists Society*, **25**(1), 23-31(2008).
- Mekuro, K., *Progress and Practice in Colloid Science*, Nikko Chemical, 100(1987).
- Rubingh, D. N., in K. L. Mittal (Ed.), *Solution Chemistry of Surfactants*, Vol.1, Plenum, New York, NY, 337-354(1979).
- Jiang, R., Zhao, J. and Ma, Y., *Colloids Surf. A*, **289**(1-3), 233-236(2006).
- Jiang, R., Zhao, J. and Ma, Y., *J. Colloid and Inter. Sci.*, **297**(2), 412-418(2006).
- Frese, C., Ruppart, S., Schmidt-Lewerkuhne, H., Wittern, K. P., Eggers, R., Fainerman, V. B. and Miller, R., *Colloids and Surfaces A*, **239**(1-3), 33-40(2004).
- Frese, C., Ruppart, S., Schmidt-Lewerkuhne, H., Wittern, K. P., Eggers, R., Fainerman, V. B. and Miller, R., *J. Colloid and Inter. Sci.*, **267**(2), 475-482(2003).
- Kumar, A., Alami, E., Homberg, K., Seredyuk, V. and Menger, F. M., *Colloids and Surfaces A*, **228**(1-3), 197-207(2003).
- Rosen, M. J. and Gao, T., "Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, **173**(1), 42-48(1995).
- Fainerman, V. D., Makievski, A. V. and Miller, R., "The Analysis of Dynamic Surface Tension of Sodium Alkyl Sulphate Solutions, Based on Asymptotic Equations of Adsorption Kinetic Theory," *Colloids and Surfaces A*, **87**(1), 61-75(1994).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY, 597(1987).
- Patist, A., Chhabra, V., Pagidipati, R., Shah, R. and Shah, D. O., *Langmuir*, **13**(3), 432-434(1997).
- Kaler, E. W., Murthy, A. K., Rodriguez, B. E. and Zasadzinski, J. A. N., "Spontaneous Vesicle Formation in Aqueous Mixtures of Single-tailed Surfactants," *Science*, **245**(4924), 1371-1374(1989).
- Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 380-382(1992).
- Jung, H. T., Coldren, B., Zasadzinski, J. A., Lampietro, J. and Kaler, E. W., "The Origins of Stability of Spontaneous Vesicles," *PNAS*, **98**(4), 1353-1357(2001).
- Kaler, E. W., Herrington, K. L., Murthy, A. K. and Zasadzinski, J. A. N., "Phase Behavior and Structures of Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants," *J. Phys. Chem.*, **96**(16), 6698-6707(1992).