연구개발 지상강좌〈73〉

가용화 - 6

김 영 대
〈공학박사 · (주)비타코스대표〉

가용화와 첨가제의 성질

계면활성제 미셀에 가용화될 수 있는 첨가제의 양은 여러 요인에 의존한다. 첨가제의 관점에서 보면 분자의 크기와 모양, 극성, 분지성, 그리고 구성원자의 전기 음성도와 같은 것들이 모두 의미 있는 요인들이다.

첨가제의 가용화와 화학적 구조를 연관시키는 연구에서 집중적으로 연구된 인자 중의 하나는 첨가제의 몰 부피와 주어진 계면활성제 용액에서 함입될 수 있는 최대 첨가제 양이다.

Harkins 등은 탄화수소인 헥산, 옥탄 등과 방향족인 벤젠, 톨루엔, 프로필벤젠 등의 가용화를 조사해 첨가제의 분자 부피와 가용화되는 물질의 양 사이에는 반비례 관계가 존재함을 밝혀냈다.

일반적으로 첨가제의 화학적 성질은 단순한 탄화수소와 같은 비극성 물질과 장쇄알킬 또는 에스테르와 같은 극성물질로 분류될 수 있다. 그러나 계면활성제를 논할 때는 앞에서 말한 단순한 분류가 실제 계에서 적용이 분명히 되는 것은 아니다. 넓은 범위에 걸쳐서 계면활성제의 소수성이 거의 연속적으로 변할 수 있다는 것과 마찬가지로 첨가제의 극성 성질은 차라리 넓은 범위에 걸쳐서 결정될 수 있는 것이다.

예를 들면, 벤젠 환의 방향족 불포화는 충분히 편극화될 수 있어서 이것의 존재는 어떤 실제 극성 기능기가 존재하지 않는 데서도 특히 양이온 계면활성제 계에서 극성 첨가제처럼 물질이 거동하도록 해 준다.

주어진 계면활성제 계에서 첨가제의 성질과 가용화 성능 사이에는 아주 단순한 관계식이 존재하는 것 같지는 않다. 화학 구조에 기초한 양자관계의 일반화는 상당히 제한적이며 완전한 계-용매, 계면활성제 그리고 첨가제의 특성에 따라 많이 변한다.

한편, 비이온성 계면활성제 계에서 첨가제의 극성이 증가하면 그 물질을 수용할 수 있는 미셀의 능력이 증가하는데 그러한 결과는 가용화가 미셀의 벼랑층에서 일어나는 것임을 나타내고 있다.

연구개발 지상강좌〈74〉

가용화 - 7

김 영 대
〈공학박사 · (주)비타코스대표〉

가용화 현상에서 온도의 영향

가용화 과정에서 온도의 영향은 2가지를 고려해야 하는데 첫째는 주어진 계면활성제의 첨가제 가용화 능력은 미셀의 특성인 미셀의 크기, 모양, 이온성 등에 밀접하게 관계 있다는 것이다. 온도의 변화가 이들 특성에 영향을 주므로 미셀 구조의 조정으로서 계면활성제의 가용화 성질을 변화시킬 수 있다. 둘째는 온도의 변화는 용매와 용질간의 분자간 작용력(예를 들면 수소결합 등)에 영향을 미쳐서 계면활성제와 첨가제에 대한 액체의 총체적인 용매성질이 현저하게 변화될 수 있다는 것이다.

흥미 있는 현상은 낮은 온도에서 아주 낮은 초기 가용화력을 가진 계에서는 고온에서 가용화된 양의 증가가 아주 크며 반면 초기에 실온에서 높은 가용화력을 가진 경우는 고온에서 가용화된 양의 감소가 적다는 사실이다.

고정된 양의 n-데칸과 n-데칸올을 함유하는 비이온성 계면활성제 메톡시도데카옥시에틸렌데실에테르의 온도변화에 따른 가용화력 연구에서 Kuriyama는 각각의 경우 온도가 증가하면 미셀회합수가 증가하고 또한 증가된 미셀당 함입된 첨가제 분자의 수도 증가한다는 사실을 발견하였다. 그러나 각 미셀에서 계면활성제대 첨가제 분자의 비는 전체 온도 범위를 통해 일정하였으며 미셀핵에 가용화된 n-데칸에 대해서 및 벼랑영역에 가용화된 n-데칸올에 대해서 각각 10 및 2.5이었다.

이온성 계면활성제의 가용화에서 온도변화의 가용화에 미치는 영향은 복잡하다.

예를 들면 Kaminski와 Mcbain들은 자일렌으로 포화된 도데실아민하이드로클로라이드의 미셀용액은 온도가 증가함에 따라 투명한 등방성 용액에서 현탁용액으로 변화된다는 것을 발견하였다. 많은 이온성 계면활성제는 실온 부근에서 최소 CMC 점을 통과하는데 최대의 가용화력이 같은 온도영역에서 CMC가 최소일 때 얻어진다는 것은 흥미 있는 사실이다.