

界面活性劑 Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide 의 C. M. C. 의 溫度效果

서울대학교 師範大學 化學科

李 根 茂

(1968. 11. 12. 受領)

The Effect of Temperature on the Critical Micelle Concentration of Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide

by

Kun Moo Lee

Department of Chemistry, College of Education Seoul National University

(Received November, 12, 1968)

Abstract

Temperature effect on the critical micelle concentration of hexadecyl trimethyl ammonium bromide over the range of 2°—50°C has been investigated by the method of electrical conductivity.

The values obtained have been formulated as a power series in T.

Several thermodynamic parameters have been calculated for the temperature range examined and their values have been discussed in the light of current theories on the participation of solvent in micelle formation.

一. 緒 論

界面活性劑의 C. M. C. (critical micelle concentration)의 溫度效果에 관한 研究에 있어 anion 界面活性劑에 관한 것은 Brady氏 것 外 많이 있으나^{1)~5)} cation 界面活性劑에 대하여는 Adderson氏 것 外 1~2 편에 지나지 않는다^{6)~8)}

著者は 電氣傳導度 測定法에 依하여 2°~50°C 사이에서 hexadecyl trimethyl ammonium bromide(H. T. A. B.)水溶液의 C. M. C. 를 決定하고 이 溫度 範圍內에서의 C. M. C. 의 溫度方程式을 求하였다. 그리고 이 式에 따라 H. T. A. B. 의 micelle 形成에 따르는 ΔH 를 爲始한 몇가지 熱力學 parameters 를 計算하고 그 結果를 가지고 micelle 과정에 關하여 既히 發表된 여러 報文의 說明들과 比較檢討 하였다.

二. 實 驗

(1) 資 料

H. T. A. B. 는 獨逸 münchen 의 G. M. B. H. & Co 의 Dr. Theodor Schuchardt 氏에게서 提供받았다. 輸送期間에 加水分解 等 變質을 慮하여 이를 精製코자 aceton 으로 3回 反復再結晶하고 benzene 으로 5時間 抽出한 다음 ethyl ether 로 shaker 를 써서 씻어내고, P₂O₅ 를 乾燥劑로 한 데시케이터 속에서 乾燥하였다. H. T. A. B. 는 板狀結晶이고 m. p. 는 237°와 243°C 이었다. (R. S. Shelton⁹⁾의 報告와 一致)

H. T. A. B. 를 fluorescein 을 吸着指示藥으로 하여 Ag NO₃ 로 Br⁻을 定量한 結果 Br 의 含有量은 理論值의 100.1%이었다. (이때 H. T. A. B. 의 Br 의 量이 過剩으로 定量되는 것은 Allen. B. Scott¹⁰⁾의 報告와 같다)

第四級 Ammonium 鹽 水溶液은 K₃(Fe(CN)₆)에 依하여 黃色沈殿이 생긴다. 이 沈殿을 濾別하고 殘留의 K₃(Fe(CN)₆)를 KI 로 還元하여 遊離된 I₂를 Na₂S₂O₃ 로 滴定하여 cation 量을 換算한 結果 理論值의 99.8% 이었다¹¹⁾

H. T. A. B. 水溶液의 表面張力과 濃度와의 相關曲線

에서 極少值가 나타나 있지 않았다(Fig. 1) 이에 비추어 이 H. T. A. B. 는 alkyl halide 나 alcohol 이 함유되지 않은 純粹한 物質임을 判斷할 수 있다¹²⁾

電氣傳導度 測定用水는 蒸溜水를 ion 交換수지로 다 시 處理하여서 使用하였다. 그 比傳導度는 2×10^{-6} ohm⁻¹ cm⁻¹였다.

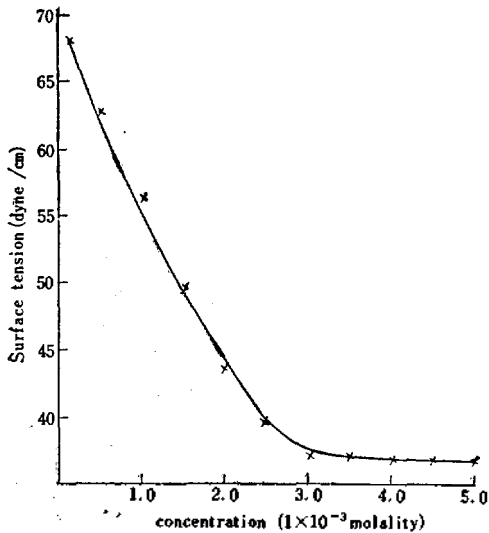


Fig. 1. Surface tension-concentration curve for aqueous solution of H. T. A. B.

(2) 電氣傳導度の 測定

溶液調製는 20°C 에서 0.1 molal 용액을 만들고 極히 微量殘留하였을런지도 모를 高級 alcohol 成分을 完全除去키 爲하여 12時間 맹렬히 N₂ gas 를 通過시키고 그 위의 氣泡를 除去하였다¹³⁾

Few¹⁴⁾氏에 依하면 cation 活性劑와 反對 ion 을 가지는 orange II 色素間에는 定量的으로 鎳鹽을 만들므로 이것을 有機溶媒 chloroform 로 抽出하여 光電比色法으로 活性劑의 濃度를 定量的으로 調査할 수 있다¹⁴⁾

이 方法에 依하여 0.1 molal H. T. A. B. 水溶液에 N₂ gas 를 通過시키기 前과 後의 濃度를 調査한 結果 濃度變化 없음을 確認하였다(이때 最大 吸收波長으로 485m μ 을 使用하였다) 이 水溶液에 計算量의 물을 넣어 各濃度의 溶液을 만들어 電導液으로 使用하였다.

電氣傳導度 測定에 使用한 conductivity bridge 는 Industrial Instrument Inc 製 Model. R. C 16 B 이며 conductivity cell 로서는 Fischer Sci. Co. 제이다. 이것의 cell constant 는 0.148 이었다. 測定法은 cell 을 誤差 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 로 維持된 恒溫槽에서 平衡에 到達하기까지 약 2 시간 잠그고 그 동안 cell 에 繼續하여 N₂ gas

를 通한 다음 전기 傳導度를 測定하고 比傳導度를 算出하였다.

三. 實驗結果 및 考察

(1) 實驗結果

各 溫度(2~50°C)에서 H. T. A. B. 의 各 molal 濃도의 比傳導度和 濃度와의 關係를 plot 하여 Fig. 2 와 같이 交點에서 C. M. C. 를 求하였더니 Table I 과 같이 되었다. H. T. A. B. 의 25°C 에서의 C. M. C. 는 Allen, B. Scott¹⁰⁾의 報告와 잘 一致하였다.

Table I. C. M. C. of H. T. A. B. in Water

Temperature °K	275.2	278.2	283.2	288.2	293.2	298.2
C. M. C. $\times 10^3$ molality	3.66	3.60	3.57	3.55	3.57	3.59
Temperature °K	303.2	308.2	313.2	318.2	323.2	
C. M. C. $\times 10^3$ molality	3.64	3.69	3.79	3.90	4.11	

위 表를 plot 하면 Fig 3 과 같이 된다. 여기서 보던 15°C 에서 C. M. C. 의 極少點이 存在함을 볼 수 있다.

既히 發表된 몇개의 界面活性劑의 C. M. C. 의 溫度變化를 調査한 報告^{7), 8), 15), 16)} 들에서도 大體로 15~45°C 사이에 極少點이 있다.

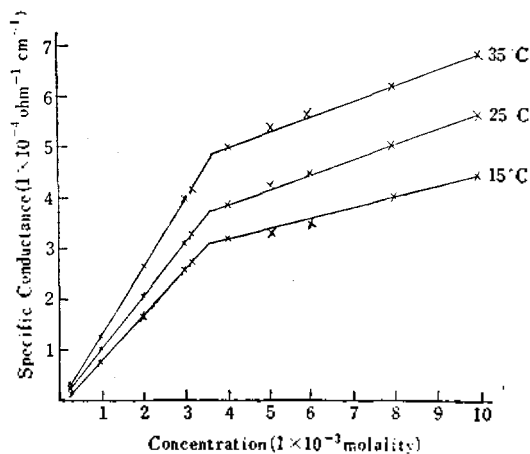


Fig. 2 plot of specific conductance VS concentration of H. T. A. B. in water at 25°C

C. M. C. 와 溫度와의 關係式을 求하기 爲하여 log (C. M. C.)를 溫度의 4次 polynomial 로 展開하면 다음과 같은 실험식이 된다.

$$\log(\text{C. M. C.}) = 2.516065 \times 10^{-2} - 3.454941T + 1.764985 \times 10^{-2}T^2 - 4.014615 \times 10^{-5}T^3 + 3.430769 \times 10^{-8}T^4 \dots (1)$$

이 式에 依한 計算値는 實驗誤差 범위내에서 實驗値

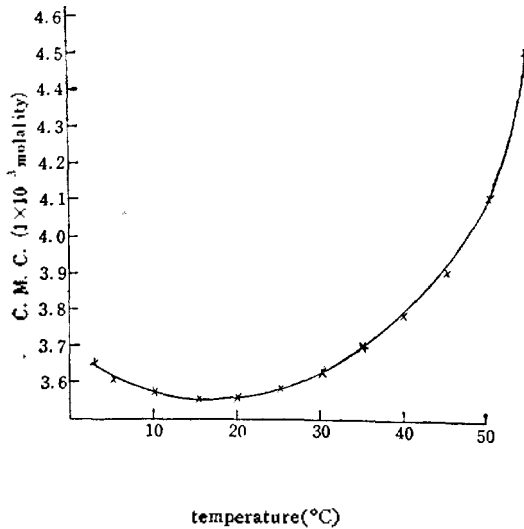


Figure 3. Effect of temperature on the C. M. C. of H. T. A. B. in water

와 一致한다.

(2) 考 察

界面活性劑의 micelle 化의 熱力學 取扱에는 化學平衡論的 取扱^{17),18)}과 相變化的 取扱이 있는데^{9),19),20)} 前者는 micelle 에 있어서의 長鏈 ion 數 및 荷電數의 知識을 要한다. 그러나 H. T. A. B. 의 溫度變化에 對한 이 에 關한 知識은 아직 없다. 따라서 여기서는 相變化的 取扱에 따라 해석하기로 한다.

이에 따르면 micelle 化열 (ΔH_m)에 對하여 Clausius Clapeyron 型式으로 誘導된다.

$$-\Delta H_m / RT^2 = n(\partial / \partial n(c. m. c.)) / \partial T)_P$$

이 式에 있어서 n 값은 Matijevic²¹⁾, Shinoda²²⁾ Aderson²³⁾은 界面活性劑와 共通 ion 을 지니는 中性鹽이 같이 存在하지 않는 限 1 價 -1 價 ion 性 界面活性劑 용액에서는 n=2 로 하여야 한다고 提案하였다. 따라서 여기에서도 n=2 로 擇하는 것이 적합하다고 생각된다.

Herman¹⁶⁾에 依하면 假想的인 1 molal 의 이상용액을 標準狀態로 擇하고 標準狀態에서 C. M. C. 의 溶液까지의 稀釋熱을 zero 라고 假定하고 다음과 같이 各 熱力學的 parameter 를 算出하였다. H. T. A. B. 에 對하여 이에 따라 計算하던 다음과 같다.

$$-\Delta G_m^\circ = -2RT \ln(C. M. C.)$$

$$= -9.152(2.516065 \times 10^2 T - 3.4554941 T^2 + 1.764985 \times 10^{-2} T^3 - 4.014615 \times 10^{-5} T^4 + 3.430769 \times 10^{-8} T^5) \dots \dots \dots (2)$$

$$-\Delta H_m = -\Delta H_m^\circ = 2RT^2 \left\{ \frac{\partial \ln(C. M. C.)}{\partial T} \right\}_P$$

$$= 9.152(-3.454941 T^2 + 3.529970 \times 10^{-2} T^3 - 1.204385 \times 10^{-4} T^4 + 1.372308 \times 10^{-7} T^5) \dots \dots \dots (3)$$

$$\Delta C_{PM} = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial T} \right)_P = -9.152(6.909882 T - 1.058791 \times 10^{-1} T^2 + 4.817540 \times 10^{-4} T^3 - 6.861540 \times 10^{-7} T^4) \dots \dots \dots (4)$$

$$-\Delta S_m = -\frac{\Delta H_m}{T} \dots \dots \dots (5)$$

$$-\Delta S_m^\circ = (\Delta G_m^\circ - \Delta H_m^\circ) / T = \left(\frac{\partial \Delta G_m^\circ}{\partial T} \right)_P$$

$$= 9.152(2.516065 \times 10^2 - 6.909882 T + 5.294955 \times 10^{-2} T^2 - 1.605846 \times 10^{-4} T^3 + 1.715385 \times 10^{-7} T^4) \dots \dots \dots (6)$$

위 式들로 부터 計算한 熱力學 parameters 값들은 Table II 와 같다.

이제 言及한 바와 같이 H. T. A. B. 에서도 다른 系列의 界面活性劑의 境遇와 마찬가지로 溫度에 對한 C. M. C. 의 變化에 極少點이 있고 그 溫度는 15°C 이다

Table II. Thermodynamic quantities for micellization of H. T. A. B.

Temp. °K	$-\Delta G_m^\circ$ (Kcal/mole)	$-\Delta H_m$ Kcal/mole	$-\Delta C_{pm}$ cal/deg/mole	$-\Delta S_m$ cal/deg/mole	$-\Delta S_m^\circ$ cal/deg/mole
275.2	6.13	-1.15	123	-4.2	-26.6
278.2	6.21	-0.81	101	-2.9	-25.4
283.2	6.33	-0.37	72	-1.3	-23.9
288.2	6.45	-0.08	55	-0.3	-22.7
293.2	6.56	0.19	53	0.7	-21.8
298.2	6.67	0.48	18	1.6	-20.8
303.2	6.78	0.87	101	2.9	-19.3
308.2	6.86	1.53	155	4.9	-17.4
313.2	6.94	2.47	233	7.9	-14.2
318.2	7.00	3.90	337	12.3	-9.8
323.2	7.02	5.92	469	18.3	-3.7

위 表를 보면 $-\Delta H_m$ 의 溫度變化에서도 이 溫度以下에서는 負이고 이 溫度以上에서는 正이고 또 溫度에 比例하지 않는다.

이 事實은 dodecyl pyridinium bromide,²⁴⁾ dodecyl pyridinium chloride²⁵⁾에 對한 研究의 경우와 같다.

따라서 ΔC_{pm} 의 溫度變化도 直線的이 아님을 가리킨다. 또 表에서 보는 바와 같이 micelle 化의 entropy 變化도 enthalpy 의 變化와 對應하여 15°C 를 前後하여

正負符號가 바뀐다. 이것은 Adderson⁷⁾이 說明하듯이 單位體 ion 과 micelle 둘레를 包圍하고 있는 물의 構造效果에 起因한다고 說明할 수 있다. 지금 單位體 ion 들이 micelle 化하는 과정을 생각하면 이는 規則性의 增加 즉 entropy 의 減少가 될 것이다. 즉 이것이 entropy 의 負의 效果를 나타낸다.

entropy 의 正의 效果로는 低溫에서는 單位體 溶質의 長鎖炭化水素의 ion head 에 隣接한 물 分子가 큰 order 의 어름 構造²¹⁾를 가지고 있는데 이 單位體가 micelle 化 함에 따라 單位體의 移動으로 이들 물 分子에 混亂이 생기고 disorder 가 일어나기 때문이라고 說明된다.

溫度가 上昇함에 따라 上記의 물의 구조의 order 는 減少하여²²⁾ 간다. 따라서 高溫에서는 entropy 의 正의 效果는 작아지고 集會에 同伴하는 entropy 의 負의 效果가 優勢하다.

表에 依하면 $-\Delta C_{p,m}$ 도 20°C 때 極少點을 가지고 있음을 가리키고 있다. 이 現象도 ΔS_m 의 경우와 같은 基礎에서 說明할 수 있다. 卽 低溫에서는 單位體 ion 系의 Cp 에 있어 單位體 自體의 Cp 外에 單位體 둘레의 高 order 로 會合된 물 構造를 깨는데 要하는 Cp 가 加算되고 이 現象은 單位體 ion 의 集會으로 micelle 化에 따르는 $\Delta C_{p,m}$ 에 負效果를 준다. 그리고 이 效果는 溫度上昇과 더불어 작아지고 $\Delta C_{p,m}$ 은 커진다고 생각하면 說明된다.

그런데 $\Delta C_{p,m}$ 의 極大値는 20°C 附近에 있고 ΔS_m 의 符號가 바뀌는 溫度보다 높아 이러한 現象은 dodecyl pyridinium bromide⁷⁾의 變遇나 dodecyl pyridinium chlorid⁸⁾의 變遇에서도 나타나 있고 그 理由로서 위에서 說明한 溶媒效果 外에 Adderson⁷⁾은 micelle 의 內部構造 變化에 起因한다고 說明하고 있다. 그러나 $\Delta C_{p,m}$ 의 값은 實驗值에서 2 단계로 유도하여 얻은 것이므로 誤差가 클 것으로 생각된다. 따라서 이 問題는 今後 더 많은 本論文과 같은 熱力學的 parameter 가 算出되고 縮當한 檢討가 있는 後에 結論 지을 수 있다.

ΔS_m 는 單位體 ion 의 標準理想溶液狀態로 부터 C. M. C. 까지의 최적의 entropy 와 C. M. C. 에서 부터의 micelle 化 entropy ΔS_m 의 和인데 ΔS_m 가 실험 溫度 範圍에서 正임은 최적 entropy 쪽이 ΔS_m 보다 더 큰 貢獻을 하기 때문이라고 생각된다.

ΔG_m° 의 溫度變化는 아주 작고 거의 直線적이다. 이것은 앞에서 論議한 enthalpy 와 entropy 의 效果가 서로 相殺되고 있음을 나타낸다.

References

- 1) A. P. Brady & H. Uff, *J. Colloid Sci.* **3**, 511 (1948)
- 2) B. D. Flockhart & A. R. Ubbelohder, *J. Colloid Sci.* **8** 428 (1953)
- 3) E. Hatijevic & B. A. Pethica *Trans. Faraday Soc.* **54** 587 (1958)
- 4) P. White & G. C. Benson, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1025 (1959)
- 5) B. E. Flockhart, *J. Colloid Sci.* **16**, 484 (1961)
- 6) D. N. Eggenberger & H. Horwood *J. Am. Chem. Soc.* **73** 3353 (1951)
- 7) J. E. Adderson & H. Taylor, *J. Colloid Sci.* **19** 495-500 (1964)
- 8) 한만운 *J. Korean Chem. Soc.* **10-2**, 103 (1966)
- 9) R. S. Shelton, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 753 (1946)
- 10) Allen. B. Scott & H. V. Tartar; *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 692 (1943)
- 11) *The Pharmacopeia of U. S. A.* **84** (1955)
- 12) L. Schedlovsky, J. Ross & C. W. Jakob; *J. Colloid Sci.* **4**, 25 (1949)
- 13) A. P. Brady; *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 56 (1949)
- 14) A. V. Few & R. H. Ottewill; *J. Colloid Sci.* **11**, 34 (1956)
- 15) B. D. Flockhart; *J. Colloid Sci.* **19**, 484 (1961)
- 16) K. W. Herrmann; *J. Phys. Chem.* **66**, 295 (1962)
- 17) J. K. Philips; *Trans. Faraday Soc.* **51**, 561 (1955)
- 18) P. Murerjee; *J. Phys. Chem.* **66**, 1375 (1962)
- 19) G. Stainsby & A. E. Alexander; *Trans. Faraday Soc.* **46**, 587 (1950)
- 20) K. Shinoda & E. Hutthinson; *J. Phys. Chem.* **66**, 577 (1962)
- 21) H. S. Frank & W. W. Evans; *J. Chem. Phys.* **13**, 507 (1945)
- 22) G. Nemeth & H. A. Scherga; *J. Chem. Phys.* **36**, 3401 (1962)