

Decylpyridinium Chloride 용액의 Critical Micelle Concentration 에 미치는 온도의 영향

韓 萬 運 · 李 鍾 萬

고려대학교 이공대학 화학과

(1972. 6. 25 接受)

Effect of Temperature on the Critical Micelle Concentration of Decylpyridinium Chloride

Man-Woon Han and Chong-Man Lee

Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

(Received June 25, 1972)

요약 Decylpyridinium Chloride 수용액의 $c. m. c$ 를 10°C 부터 50°C 사이의 온도에서 전기전도도법으로 결정하였던바 온도에 따른 $c. m. c.$ 변화는 15°C 근처에서 최소값을 보였다.

Clausius-Clapeyron형의 식과 $\log(c. m. c.)$ 의 온도방정식으로 부터 micelle 화 과정에 따른 ΔH_m , ΔF_m° , ΔS_m , ΔS_m° 및 ΔC_{pm} 을 얻어 dodecylpyridinium chloride와 dodecylpyridinium bromide의 값들과 비교 검토하였다.

Abstract The critical micelle concentrations of decylpyridinium chloride in aqueous solutions have been determined by the electrical conductance measurements in the range of $10^{\circ}-50^{\circ}\text{C}$.

The temperature variation of the critical micelle concentrations has shown the minimum at the vicinity of 15°C .

The Clausius-Clapeyron type equation of $\log(c. m. c.)$ versus temperature has been established.

The values ΔH_m and the other thermodynamic properties associated with micelle formation have been determined using the above equation and compared with that of dodecylpyridinium chloride and dodecylpyridinium bromide.

서 론

양이온 계면활성제의 critical micelle concentration ($c. m. c.$)에 영향을 주는요인 즉 온도를 비롯한 탄소수의 변화 및 음이온의 변화에 관하여 연구 조사하는 일련의 실험의 하나로써 저자들은 decylpyridinium chloride를 합성하여

10°C 부터 50°C 까지 5° 간격으로 수용액의 비전도도를 측정하여 각온도에서의 $c. m. c.$ 를 결정하고 이 온도 범위에 알맞는 $c. m. c.$ 의 온도방정식을 만들고 micelle 화 과정에 대한 ΔH 및 기타의 열역학 변수를 계산하여 이결과들을 이미 보고한 dodecylpyridinium chloride¹와 비교 검토하였다.

실 험

1. Dodecylpyridinium chloride의 합성 시료의 합성은 이미 보고한 방법을 적용하되 단지 반응조건만을 달리하였다. 즉 decyl chloride는 최종감압 증류 조건을 9 mmHg, 107° C로 하여 얻었으며 decylpyridinium chloride의 합성은 반응온도 140°~155° C에서 13시간 반응시켰다. 합성물질의 정성 및 정량은 플로레센을 흡착지시약으로 하는 질산은 용액에 의한 적정으로 염소를 정량하였던바 순도가 99.4%이었으며 초산 수은(II)을 첨가한 decylpyridinium chloride의 초산용액을 0.1N과염소산-디옥산으로 전위차적 정하여 얻어진 당량은 256.5이었다(이론치 256.8).

보고한 dodecylpyridinium chloride 및 여기서 얻은 decylpyridinium chloride의 수용액과 표준 물질인 dodecylpyridinium chloride (Cica Co.)

의 수용액을 ratio recording spectrophotometer (Hitachi Model EPS-3T)에 의하여 얻은 absorption spectra는 Fig. 1과 같고 두 물질이 표준 물질과 동일한 최대흡광파장을 나타냄으로 합성의 결과가 옳다는 것을 확인하였다.

2. 비전도의 측정 비전도도 측정용기 및 브릿지는 이미보고한¹⁾ 것과 동일한 것을 사용하였으며 물은 20° C에서 비전도도가 3.0×10^{-6} ohm⁻¹ cm⁻¹인 재증류수를 사용하였다.

결과와 고찰

1. 농도와 비전도도 5° 간격으로 10° C부터 50° C까지 농도 4.587×10^{-2} m 부터 1.422×10^{-1} m 범위에서 decylpyridinium chloride 수용액의 비전도도를 측정하였다. 같은도에서 비전도도의 값과 농도와의 관계를 도시하면 그 대표적인 것은 Fig. 2와 같다. 이 그림에서 적인점에 해당하는 농도가 c. m. c. 라고 인정되므로²⁾ 이들을 구하여 Table 1.을 얻었다.

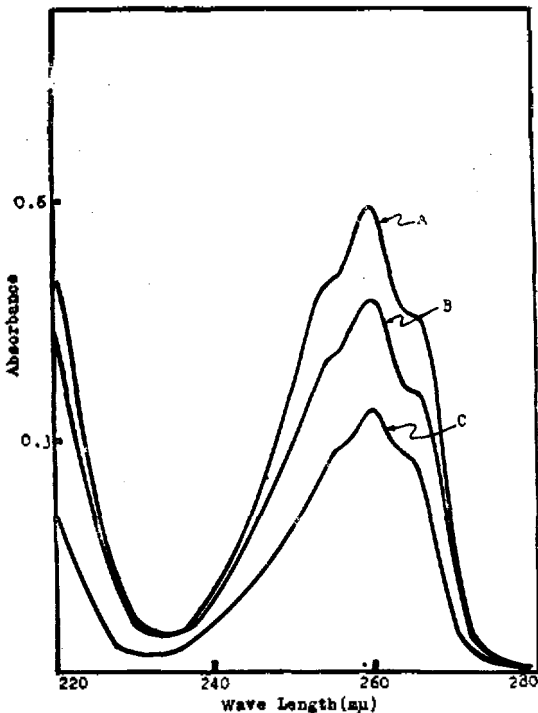


Fig. 1 The absorption spectra

Synthesized sample

A: dodecylpyridinium chloride (3.02×10^{-4} mole/l)

B: decylpyridinium chloride (2.13×10^{-4} mole/l)

Standard sample

C: dodecylpyridinium chloride (Cica Co.)

(1.64×10^{-4} mole/l)

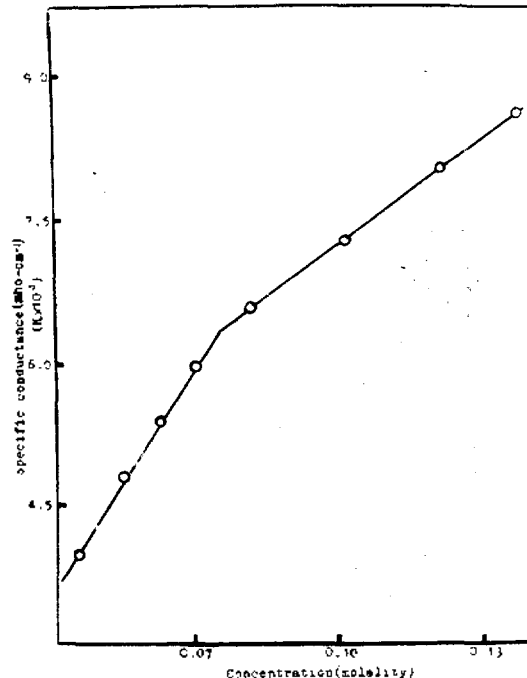


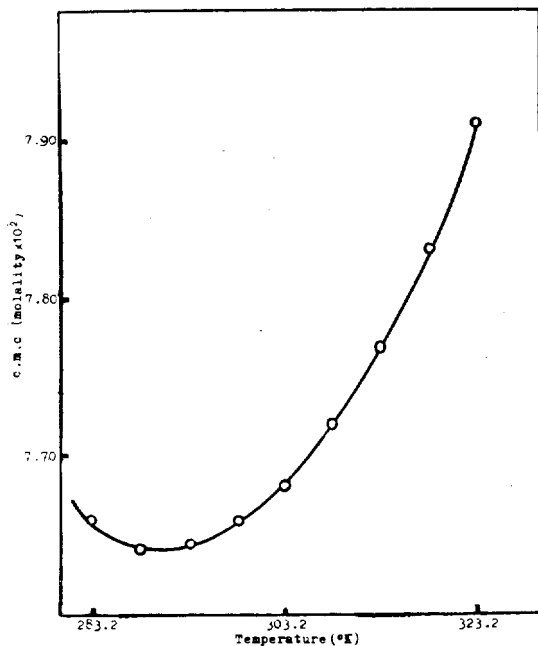
Fig. 2 Specific conductance-concentration curve for aqueous solutions of decylpyridinium chloride at 25° C.

Table 1. *c. m. c.* of decylpyridinium chloride in water at various temperature.

Temperature (°K)	283.2	288.2	293.2	298.2	303.2	308.2	313.2	318.2	323.2
<i>c. m. c.</i> (Molality $\times 10^3$)	7.66	7.64	7.65	7.66	7.68	7.72	7.77	7.83	7.91

Table 1의 *c. m. c.*의 값들은 이미 보고한 dodecylpyridinium chloride의 값들보다 각각 큰 결과를 나타내고 있는바, 이는 일반적으로 동족 계열의 계면활성제에 관하여 성립하는 식, 즉 $\log(c. m. c.) = A - BN$ (여기서 N 는 탄소수이며 A, B 는 상수)식을 따라 탄소수가 감소하면 그 값이 증가한다는 보고³와 일치한다.

2. 온도와 *c. m. c.* 10°C부터 50°C까지의 온도범위에서 decylpyridinium chloride 수용액의 *c. m. c.*와 온도의 관계를 그리면 Fig. 3과 같다. 15°C와 20°C 사이에서 *c. m. c.*의 극소점이 나타나며 그 이상의 온도에서는 온도에 따라 *c. m. c.*가 계속증가하는데, 이것은 dodecylpyridinium chloride와 일치되는 현상이며, 다른 계열의 계면활성제에 관한 보고^{4,5}와도 일치하는 경향이다.

Fig. 3 Effect of temperature on the *c. m. c.* of decylpyridinium chloride in water.

*c. m. c.*에 관한 온도관계식 $\log(c. m. c.)$ 는 온도의 4차 polynomial로 전개하여 얻어지는데, 그결과와 다음과 같다.

$$\log(c. m. c.) = 1799.25577 - 2.376600 \times T + 1.175078 \times 10^{-2} \times T^2 - 2.584299 \times 10^{-5} \times T^3 + 2.133333 \times 10^{-8} \times T^4 \quad (1)$$

micelle이라는 일종의 중합상태인 새로운 상은 하전된 중합체 이온과 그것에 인접하고 있는 대립이온의 확산이 중층으로 이루어진 것이며 열역학적으로 가역적이고 안정한 상으로 생각⁶하면 micelle화 과정의 엔탈피 변화 ΔH_m 과 *c. m. c.*의 온도계수와와의 관계는 Clausius-Clapeyron형의 방정식으로 다음과 같이 쓸수 있다.

$$-\frac{\Delta H_m}{RT^2} = n \left\{ \frac{\partial \ln(c. m. c.)}{\partial T} \right\}_p$$

이미 보고³한 바와같이 여기서도 $n=2$ 로 취하면 (1)식으로 부터 micelle화에 따르는 여러 가지 열역학 변수들을 얻을 수 있는데 그때 쓰이는 식들을 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta F_m^\circ &= 2RT \ln(c. m. c.) \\ &= 9.152 \times (179.25577 \times T - 2.376600 \times T^2 \\ &\quad + 1.175078 \times 10^{-2} \times T^3 - 2.584299 \times 10^{-5} \\ &\quad \times T^4 + 2.133333 \times 10^{-8} \times T^5) \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= -2RT^2 \left\{ \frac{\partial \ln(c. m. c.)}{\partial T} \right\}_p \\ &= 9.152 \times (2.376900 \times T^2 - 2.35016 \times 10^{-2} \\ &\quad \times T^3 + 7.7529 \times 10^{-5} \times T^4 - 8.5333 \times 10^{-8} \\ &\quad \times T^5) \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{pm} &= \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial T} \right)_p \\ &= 9.152 \times (4.7532 \times T - 7.0505 \times 10^{-2} \\ &\quad \times T^2 + 3.1012 \times 10^{-4} \times T^3 - 4.2667 \\ &\quad \times 10^{-7} \times T^4) \quad (4) \end{aligned}$$

$$\Delta Sm = \frac{\Delta Hm}{T} \quad (5)$$

윗식들로 부터 계산한 열역학적 변수들의 값은 Table 2와 같다.

$$\Delta Sm^{\circ} = -(\Delta Fm^{\circ} - \Delta Hm)/T \quad (6)$$

Table 2. Thermodynamic parameters for micellization of decylpyridinium chloride in water.

Temperature (K°)	ΔFm° (Kcal/mole)	ΔHm (Kcal/mole)	ΔSm (cal/deg/mole)	ΔSm° (cal/deg/mole)	ΔC_{pm} (cal/deg/mole)
283.2	-2.88	0.56	2.0	12.2	-85
288.2	-2.94	0.20	0.7	11.1	-57
293.2	-2.99	-0.03	-0.1	10.1	-36
298.2	-3.04	-0.17	-0.6	9.6	-24
303.2	-3.09	-0.28	-0.9	9.3	-20
308.2	-3.14	-0.40	-1.3	8.9	-28
313.2	-3.18	-0.58	-1.9	8.3	-48
318.2	-3.22	-0.90	-2.8	7.3	-82
323.2	-3.25	-1.42	-4.4	5.6	-131

Table 2에 수록된 모든 열역학적 변수들의 경향, 즉 ΔHm 의 값이 5°C와 20°C 사이에서 부호가 반전된다는 사실과 ΔSm 과 ΔHm 값의 부호가 15°C 이하에서 모두 양이라는 사실등등을 미루어 볼때 decylpyridinium chloride가 나타내는 열역학적인 함수의 모든 경향성이 이미 보코¹한 dodecylpyridinium chloride 및 dodecylpyridinium bromide⁷의 경향과 잘 일치함을 알수 있다.

References

1. M. W. Han, *J. Korean Chem. Soc.*, **10**, 103

(1966).

2. M. E. McBain and W. B. Dye and S. A. Johnstone, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 3210 (1939).
3. M. B. Klevens, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **30**, 74 (1953).
4. B. D. Flockhart, *J. Colloid Sci.*, **16**, 484 (1961).
5. K. W. Herrmann, *J. phys. Chem.*, **60**, 295 (1962).
6. G. D. Stainsby and A. E. Alexander, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 587 (1950).
7. J. E. Adderson and H. Taylor, *J. Colloid Sci.*, **18**, 495 (1964).