

## Dodecyl Pyridinium Bromide 水溶液中의 Micell 과 Counter-Ion 間的 解離—再結合反應에 對한 超音波에 依한 反應速度論的 研究

李 根 茂

서울대학교 師範大學 化學科  
(1972, 12. 23 接受)

## Acoustic Study on the Kinetics for the Dissociation-Recombination Reaction between Micelle and Counter-ion in Dodecyl Pyridinium Bromide Solution

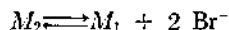
Kun Moo Lee

Department of Chemistry, Education of College, Seoul National University, Seoul, Korea  
(Received Dec. 23, 1972)

要約. 界面活性劑 dodecyl pyridinium bromide (D. P. B.) 20 °C 濃度 5~100 mM 水溶液中에서 0.1 Mc~90 Mc 超音波의 吸收係數를 測定하였다. 鹽 存在 與否에 關係없이 臨界 micelle 濃度 (c. m. c.) 以上の 濃度에서만 超音波超過吸收가 觀測되었다.

超音波吸收曲線에서 D. P. B. 水溶液 60 mM 附近에 超過吸收 및 relaxation 振動數의 不連續인 變化를 觀測하였다. 또 粘性係數, 電氣傳導度, 超音波速度들의 濃度曲線에서도 같은 濃度에서 不連續인 變化를 나타낸다. 따라서 이 濃度附近에서 D. P. B. 의 micelle 의 性質에 變化가 일어나고 있다고 結論지을 수 있다.

超音波超過吸收의 mechanism 은



反應에 基因됨을 알았다. 여기서  $M_2$ ,  $M_1$  은 다른 型의 micelle 이다. 正, 逆方向의 反應速度常數는 各各  $6.9 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ ,  $6.7 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1} \text{ mole}^{-2}$  임이 觀測되었다. 이 反應 mechanism 의 自由에너지, enthalpy, entropy 및 活性化에너지를 算出하였다.

**Abstract.** The ultrasonic absorption of Dodecyl pyridinium bromide (D. P. B.) in aqueous solution has been measured at 20 °C over a range of frequencies between 0.1 mc and 90 mc and a range of concentrations from 5 to 100 mM. The excess absorption was observed only in the solutions the concentration of which was higher than the critical micellar concentration (c. m. c.) both in the presence and absence of salt.

The excess absorption of sound and the relaxation frequencies obtained from the absorption curves show a discontinuity with the variation of the concentration of D. P. B. in the neighborhood of 60 mM. Other properties such as viscosity, conductivity and velocity of sound also exhibit such a

change near the same concentration. It is concluded that a change in the properties of the micelles of D.P.B. occurs in the neighborhood of this concentration.

The mechanism of the observed ultrasonic excess absorption is attributed to the reaction  $M_2 = M_1 + 2Br^-$  where  $M_2$  and  $M_1$  are two types of micelles. The rate constants of forward and backward reactions are found to be  $6.9 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$  and  $6.7 \times 10^{10} \text{ mole}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  respectively. Some kinetic characteristics including free energy, enthalpy, entropy and activation energy were calculated.

### 1. 序 論

界面活性劑의 物理化學的인 性質에 對하여는 廣範圍하게 研究되어 있으나 micelle 化에 對한 反應速度論的 研究는 極히 드물다. 이것은 micelle 化速度가 대단히 크기 때문에 普通方法으로서는 測定 困難하기 때문이다. 近來 高速反應速度 測定技術 向上에 따라 몇가지 方法으로 이에 關한 研究가 發表되어 있다.

Jaycock<sup>1</sup>은 flowing junction 法으로, Nakagawa<sup>2</sup>는 N. M. R. 測定으로, Mijnlief<sup>3</sup>는 pressure jump 法에 依하여, Krescheck<sup>4</sup>는 temperature jump 法으로, Yasunaga,<sup>5,6</sup> Mackella<sup>7</sup>는 超音波를 利用하여 反應速度를 測定하였다. 이들 結果에 依하면 micelle 解離反應의 一次反應速度常數는  $10^2 \sim 10^7 \text{ sec}^{-1}$  程度이다.

超音波의 速度 및 吸收係數測定은 界面活性劑의 水溶液에서의 平衡에 對한 反應速度論的 研究에 가장 適合한 方法의 하나이다.

本 研究에 界面活性劑로서 Dodecyl pyridinium bromide (D. P. B.)를 選擇한 것은 이것의 物理 및 化學的 性質이 比較的 많이 알려져 있기 때문이다.

D. P. B. 水溶液에서 여러가지 反應의 豫想된다. 즉 加水分解反應, cation 과 anion 間의 分解再結合反應, micell 生成反應등이다.

本 研究는 D. P. B. 水溶液에서 各振動數의 超音波의 吸收係數 및 音速을 測定하여 이 溶液에서 超音波 超過吸收의 原因을 糾明하고 그들 사이의 反應速度論的 parameta 를 求하는데 있다.

### 2. 實驗 및 結果

D. P. B. 水溶液의 各濃度에서 超音波 吸收係數 및 速度는 0.1 mc~0.9 mc 에서는 Wada<sup>8</sup>의 干

涉法으로 1 Mc~90 Mc 에서는 Tatsumoto<sup>9</sup>의 pulse 法으로 測定하였다. 여기에 使用한 水晶板 (X cut) 振動子의 振動數 및 檢波回路의 振動數 指示板의 振動數는 國立電波研究所에서 標定하였다.

Fig. 1 은 觀測된 數值를 plot 한 吸收 spectrum 의 一部를 가리킨다. 이 모양에서 觀測值가 single relaxation 임을 알 수 있고 따라서 여기에 適用할 수 있는 다음식에 잘 따름을 알 수 있다.

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + (f/fr)^2} + B \dots\dots\dots (1)$$

여기서  $\alpha$ 는 吸收係數,  $f$ 는 振動數,  $fr$ 은 relaxation 振動數,  $A$ 는 超過吸收,  $B$ 는 古典的 吸收를 가리킨다.

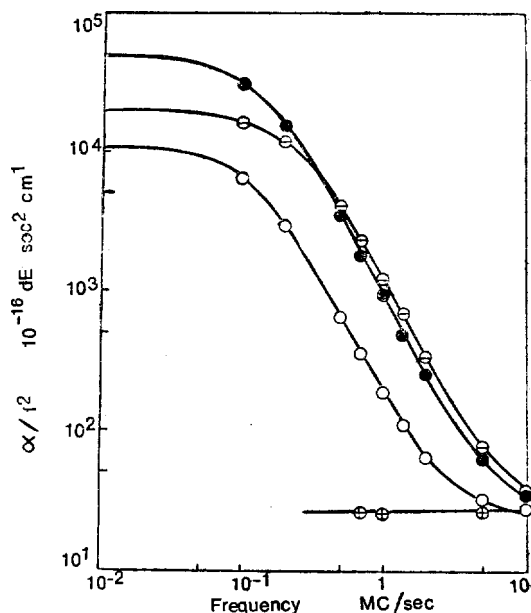


Fig. 1. Ultrasonic absorption ( $\alpha/f^2$ ) in dodecyl pyridinium bromide solution at 20°C;  $\oplus$  7mM.,  $\circ$  15 mM (5 mM+0.08 M),  $\ominus$  50 mM,  $\bullet$  80mM.

Table I, Relaxation frequency and excess absorption in D. P. B. solution at 20 °C.

Concentration (mM)	$f_r$ (Kc)	$A$ ( $10^{-12}$ dB sec <sup>2</sup> cm <sup>-1</sup> )
5	—	—
5 (0.08 M KBr)	125	1.06
15	125	1.06
20	132	2.87
30	139	4.10
40	140	4.68
50	141	4.74
60	145	4.76
70	165	3.94
80	260	1.91
90	350	0.92
100	400	0.63

表 1 에는 吸收曲線值를 式 (1) 에 適用하여 구한  $A$ ,  $f_r$  값을 가리킨다.

Fig. 1 에서  $\alpha/f^2$  값을 보아 D. P. B. 水溶液의 c. m. c. (11.2 mM)<sup>10</sup> 以下濃度溶液에서는 超過吸收가 없음을 가리킨다. 또 0.08 M 부름화칼륨을 含有한 5 mM D. P. B. 水溶液의 超過吸收가 電解質을 含有하지 않은 15 mM 의 D. P. B. 水溶液에 示의 값과 같음을 가리킨다. 이 事實은 電解質 添加로 ion 性界面活性劑의 c. m. c. 가 내려간다는 實驗 事實에 비추어 이 두溶液에서의 micelle 의 濃度가 같기 때문일 것이라고 생각된다.

以上에서 relaxation 現象은 c. m. c. 以上の 濃度溶液에서만 일어남에 비추어 micelle 이 超音波의 超過吸收의 原因이 된다고 생각된다.

Table 1 의 實驗值를 보아 두 group 으로 나눌 수 있다. 그 하나는 15~60 mM 領域의 水溶液이고 여기서의  $f_r$  은 125~145 kc 이며 超過吸收  $A$  는 濃度增加와 더불어 增加한다. 또 하나는 70 mM 以上の 領域이고 여기서의  $f_r$  은 165~400 Kc 이며  $A$  는 濃度增加와 더불어 減少한다. 그 위에 Fig. 2 에 가리킴과 같이 粘性係數, 電氣傳導度, 音速測定結果에서도 63 mM 以下와 以上の 두 領域이 있고 위의 實驗事實과 잘 一致한다. 이 事實은 micelle 이 63 mM 을 前後하여 그 形態 및 體積이 變化함을 가리킨다. 즉 第二 c. m. c. 가 이 附近임을 가리킨다.

이 反應의 活性化 energy 는 relaxation 振動數

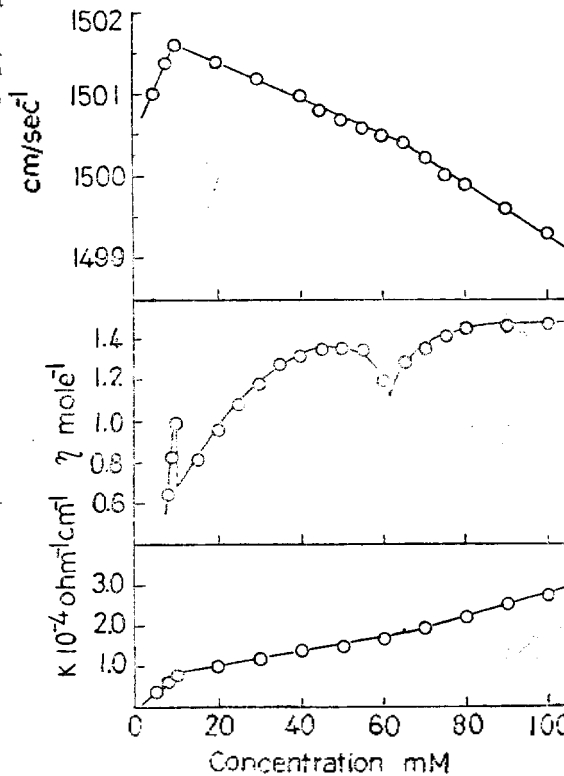
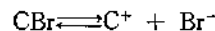


Fig. 2. Velocity of sound, viscosity, and conductivity at various concentrations of dodecyl pyridinium bromide aqueous solution at 20 °C.

가 反應速度에 比例하므로 그 溫度效果에서 算出할 수 있다. 50 mM 溶液의 各 溫度에서의 吸收曲線을 Fig. 3 에 가리킨다. 여기서 보는 바와 같이 溫度上昇에 따라 relaxation 振動數는 增加하고 超過吸收는 減少하여 간다.

### 3. 考察 및 結論

界面活性劑 水溶液에서는 여러가지 平衡系가 생각된다. 우선 다음과 같은 cation 과 anion 間의 解離-再結合反應이 생각된다.



여기서  $C^+$  는 活性劑 cation,  $Br^-$  은 그 counter-ion 그리고  $CBr$  은 活性劑分子이다. 그러나 D. P. B. 水溶液에서 超音波의 超過吸收가 c. m. c. 以上에서만 일어남에 비추어 이 反應은 超過吸收와는 無關할 것이다.

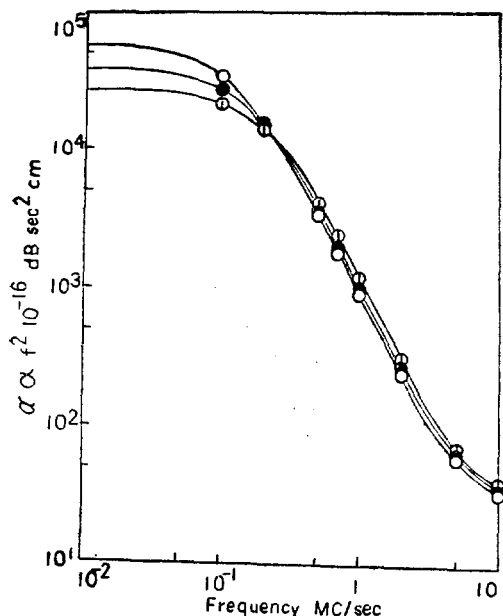
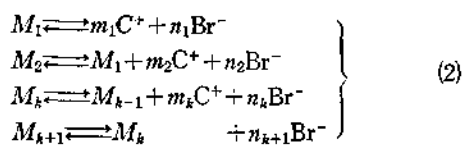


Fig. 3 Ultrasonic absorption ( $\alpha/f^2$ ) in 50 mM dodecyl pyridinium bromide solution at various temperatures;  $\circ$  15°C,  $\bullet$  25°C,  $\square$  35°C

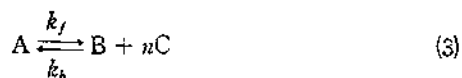
다음은 micelle 生成反應이 생각된다. D. P. B. 의 水溶液에 있어서 cation 과 anion 은 micelle 의 解離에 의하여 생길 것이다. 그러나 이때 entropy 變化는 작을 것이다. 왜냐하면 paraffin chain 과 末端基間의 물에 對한 親和力差가 크기 때문이다. 卽 paraffin chain 와의 親和力는 작고 末端基와는 크다.

micelle 은 集合에 있어 paraffin chain 間의 會合과 末端基間의 反對現象間에는 delicate 한 balance 가 維持되어 있을 것이다. 따라서 micelle 과 counter-ion 間의 衝突은 micelle 를 安定化시키고 다음과 같은 多段階反應을 통하여 體積은 減少하여 갈 것이다.



여기서  $M$  는 micelle,  $m$  과  $n$  는 反應 order 다. 이들 反應에 의하여 最後의 反應에서 가장 安定한 micelle  $M_{k+1}$  이 생길 것이다. 따라서 이들

反應은 다음과 같은 一般式으로 表示된다.



여기서  $A$  와  $B$  는 micelle 또는 cation 이고  $C$  는  $Br^-$  ion 이다. 만일 D. P. B. 溶液에서의 超過吸收가 이 型의 反應에 의하여 일어난다면 吸收는 一般으로 濃度增加에 따라 單調로이 增加할 것이다. 만일 counter-ion 이 音波에 의하여 攪亂되는 동안 自己의 濃度を 一定히 維持하면서 充分한 速度로 緩衝平衡 (buffer equilibrium) 에 到達한다고 하면 超音波吸收와 濃度間의 關係는 다음과 같은 理論으로 連結지을 수 있을 것이다

(3)의 反應에 質量作用의 法則을 適用하면 그 平衡常數  $K$  는 다음과 같이 된다.

$$K = \frac{C_B C_C^n}{C_A} = \frac{k_f}{k_b} = \exp(-\Delta F/RT) \quad (4)$$

여기서  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  는 各 反應物의 濃度이고  $k_f$ ,  $k_b$  는 正反應 및 逆反應의 反應速度常數이고,  $\Delta F$  는 이 反應의 free energy 差이다.

反應의 反應速度常數, relaxation time, 濃度間에는 다음 關係式이 成立된다.

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = k_f C_B - k_b C_B C_C^n = (C_A - \bar{C}_A) / \tau \quad (5)$$

여기서  $\tau$  는 超音波에 의하여 攪亂된 뒤 濃度  $C$  가 平衡值  $\bar{C}$  에 되돌아 가는데 關聯된 relaxation time 이다. Yasunaga<sup>5</sup>에 依하면 이런型 反應에 對하여

$$\frac{1}{\tau} = K_f + K_b C_c^n \quad (6)$$

이고 relaxational compressibility  $\beta_r$  은 平衡常數와 反應物의 濃度項으로 다음과 같이 表示된다.

$$\beta_r = \frac{(\Delta V^0)^2}{RT} \cdot \frac{\bar{C}_A + \bar{C}_B}{\bar{C}_C^M / K + K / \bar{C}_C^{M+2}} \quad (7)$$

여기서  $\Delta V^0$  는 反應에 依한 partial molal volume 變化이다.

Manes<sup>11</sup>에 依하면 平衡狀態 附近의 反應에 對한 relaxational compressibility 는 다음과 같이 된다.

$$\beta_r = \frac{2\mu'_{max}}{\pi\rho v^2} \quad (8)$$

여기서  $\rho$ 는 溶液의 密度,  $v$ 는 音速, 그리고  $\mu'_{max}$ 는 relaxation frequency 에서의 波長當 吸收係數이다.

(8) 式에서 보는 바와 같이  $\beta_r$ 은 超音波吸收測定值에서 구할 수 있다. 또 (7) 式은  $(\bar{C}_A + \bar{C}_B) / \beta_r$ 과  $C_c^n$ 와의 關係曲線에서  $\bar{C}_c^n / K = 1$  일때 極少值를 가짐을 意味한다. 活性劑의 cation 이 完全히 micelle 에 會合되고 있다고 하면  $\bar{C}_A + \bar{C}_B$ 은 micelle 濃度  $C_M$ 과 같고 集合數를 써서 計算할 수 있다.

$$\bar{C}_A + \bar{C}_B = C_M / m = (C - C_0) / m \quad (9)$$

여기서  $C$ 는 界面活性劑 濃度이고  $C_0$ 는 c. m. c. 이다. Raymond<sup>12</sup>에 依하면 D. P. B.의 集合數  $m$ 는 55.25이고 counter-ion 濃度  $\bar{C}_c$ 는 活性劑濃度에 比例하고 그 比는 0.166이다.

따라서  $C_M / \beta_r$ 은 (8) 式을 써서 實驗에 依하여 구하여지고 이 값을 活性劑濃度에 對하여 plot 하면 Fig. 4와 같이 된다.

Fig. 4 曲線의 極少值에 對해 垂直值는 (7) 式

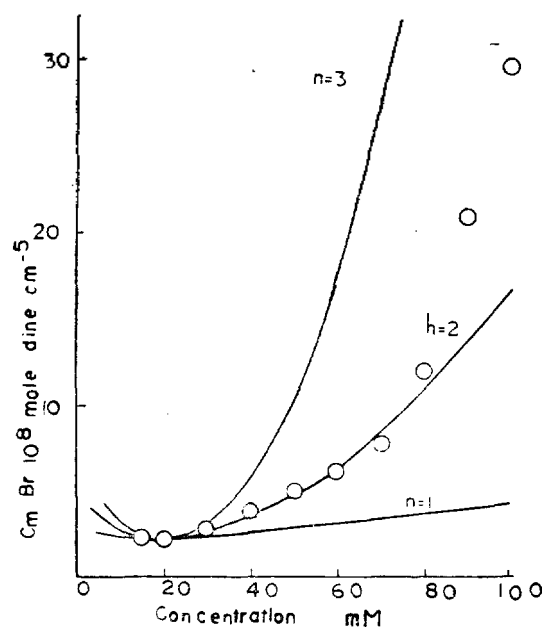


Fig. 4. The relation of relaxational compressibility to the concentration.

에서  $4(\Delta V^0)^2 / RT$ 에 該當하고 水平值  $C$ 에서  $\bar{C}_c^n$ 가 얻어지고  $K = (\bar{C}_c)^n$ 이다.

이들 實驗值에서  $n=1, 2, 3, \dots$ 때의  $K$  및  $\Delta V^0$  값을 算出하고 이것을 (7) 式에 代入 各濃度에서의  $C_M / \beta_r$ 를 算出,  $C_M / \beta_r$ 과  $C$  間의 理論曲線을 그리면 Fig. 4와 같아진다. 이 그림에서 實驗值가  $n=2$  曲線과 60 mM 以下에서는 잘 一致함을 가리킨다. 따라서 이 範圍에서는 反應 (3)에서 다음 式과 같은 反應에 依하여 일어난다고 結論지을 수 있다.



여기서  $M_2, M_1$ 은 다른 型의 micelle 이다. Fig. 4에서 제 2 c. m. c 以上에서는 實驗值와 잘 一致되지 않는다. 이것은 이 範圍에서의 micelle 의 性質이 그 以下 濃度에서의 micelle 의 性質과 다르기 때문이라고 생각된다.

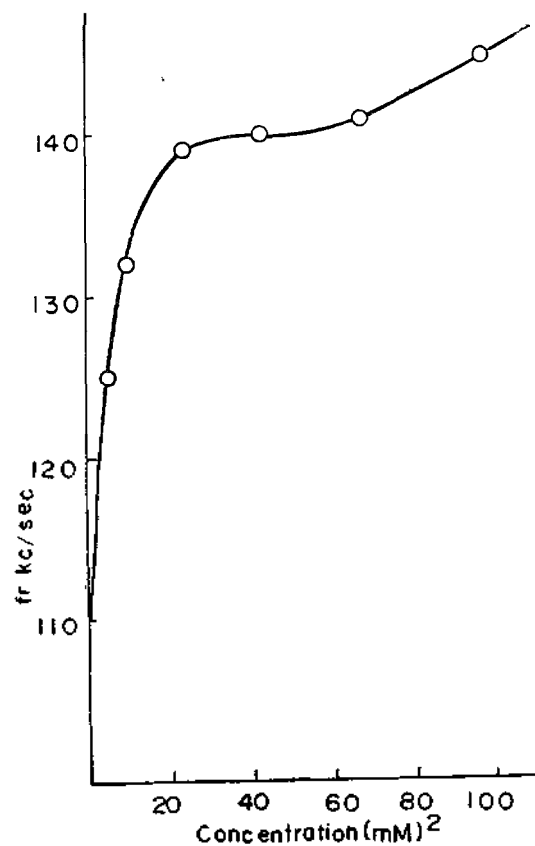


Fig. 5. Relaxation frequency at various concentration of dodecyl pyridinium bromide solution at 20°C.

以上으로 60 mM 以下 濃度溶液에서의 平衡常數는  $1.0 \times 10^{-5}$  mole<sup>-2</sup>, Free energy 差는 6.7 Kcal/mole 이다.

이 反應에서 relaxation frequency 와 反應速度 常數間에는 다음과 같은 關係가 成立한다.

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi f_r = k_f + k_b C_{Br}^2 \quad (11)$$

이 式은  $f_r$  이  $C_{Br}^2$  에 比例함을 가르키고 있다. 그러나 實驗値는 Fig. 5 와 같이 直線이 되지 않는다. 그러나 式 (11)는 이 曲線이  $C_{Br}^2=0$  에의 外延長값  $f_r^0$  가  $k_f$  로 됨을 가르킨다. 따라서 이 外延長값에서  $k_f$  값을 또 이  $k_f$  값과 平衡常數  $K$  값에서  $k_b$  를 求하면 다음과 같다.

$$k_f = 6.9 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}, \quad k_b = 6.7 \times 10^{10} \text{ mole}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

지금  $K \ll C_{Br}^2$  라고 假定하면

$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$  關係式에서 式 (7) 은 다음과 같은 近似式으로 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\ln \frac{B_r T}{C_M} = \ln \frac{(\Delta V^0)^2}{\delta R} \cdot \frac{1}{C_{Br}^2} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

$\Delta V^0$ ,  $\delta$  를 溫度에 無關係한 常數라고 假定하고 (12) 式을 plot 하면 Fig. 6 과 같이 된다. 이 曲線의 傾斜度에서  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  값을 求하면  $\Delta H = -1.4$  Kcal/mole,  $\Delta S = -27.7$  e. u. 이다.

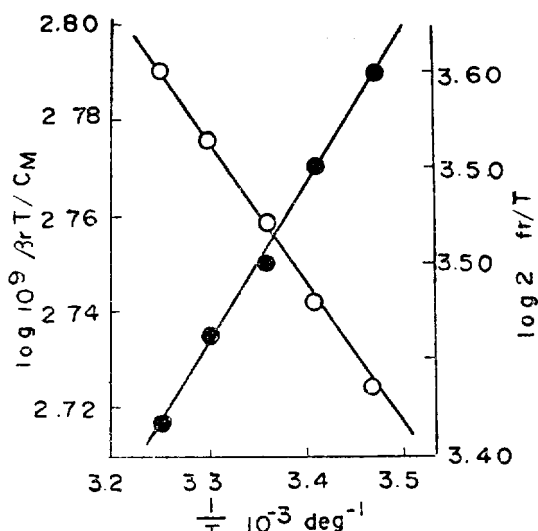


Fig. 6. Plot of  $\log 2\pi f_r/T$  and  $\log \beta_r T/C_M$  vs  $1/T$  for 50 mM dodecyl pyridinium bromide solution; ○,  $\log 2\pi f_r/T$  ●  $\log 10^9 \beta_r T/C_M$

Table II. Characteristics of the kinetics for the dissociation-recombination reaction between micelle and counterion

	Dodecyl Pyridinium Bromide (20°C)	Sodium Caprylate (30°C)	Sodium Caprate (30°C)	Sodium Dodecyl Sulfate (30°C)
$n$	2	3	2.5	2
$K, M^n$	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-5}$
$\Delta F, \text{Kcal/mole}$	6.7	2.7	3.3	6.6
$\Delta H, \text{Kcal/mole}$	-1.4	-3.0	-1.5	—
$\Delta S, \text{E. U.}$	-27.7	-19.3	-15.9	—
$k_f, \text{sec}^{-1}$	$6.9 \times 10^5$	$3.8 \times 10^7$	$1.1 \times 10^7$	$1.5 \times 10^5$
$k_b, M^{-n} \text{sec}^{-1}$	$6.7 \times 10^{10}$	$3.3 \times 10^9$	$2.8 \times 10^9$	$8.4 \times 10^9$
$\Delta H_b^*, \text{Kcal/mole}$	3.3	6.3	5.8	4.6

$\ln 2\pi f_r/T - \frac{1}{T}$  곡선을 그리면 Fig. 6 과 같이

된다. 이 曲線의 傾斜度에서 Davies<sup>13</sup> 式

$$f_r = \frac{k_b}{2\pi} = \frac{F_b}{2\pi} \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_b^*}{RT}\right) F_b = \exp \frac{\Delta S_0^*}{R} \quad (13)$$

에 依하여 逆反應의 活性化 energy  $\Delta H_b^*$  를 求하면 3.3 Kcal/mole 이다.

몇가지 anion 界面活性劑 水溶液의 micelle 과 counter-ion 間의 解離—再結合反應의 熱力學的, 反應速度論的 parameter 와를 比較하면 Table 2 와 같다.

以上으로 D. P. B. 水溶液 第一 c. m. c. 에서 第二 c. m. c. 間의 超音波超過吸收은 micell 과 counter-ion 間의 解離 再結合反應에 다른 體積 relaxation 에 基因한다고 結論지을 수 있다. 그러나 第二 c. m. c. 以上의 溶液에 對하여는 이 實驗 結果만으로서는 糾明하기 困難하나 今後 이 方向의 研究가 期待되는 바이다.

#### 감 사

本 實驗에 있어 電磁裝置에 對하여 많은 도움을 주신 서울大學校 申熙明教授에 深深한 謝意를 表하는 바입니다.

### Reference

1. M. T. Jaycock and R. H. Ottewill; Proc. Intern. Congr. Surface Active Substances 4th Brussels, Section B. Paper 8,
2. T. Nakagawa and H. Inoue, Proc. Intern. Congr. Surface Active Substances 4th Brussel, Section B. Paper 11, (1964.)
3. P. F. Mijnlief and R. Pitmarsch, *Nature* 208 889 (1965).
4. G. C. Kresheck, E. Hamore, G. Davenport and H. A. Scheraga, *J. Amer. chem. soc.*, 88 246 (1966).
5. T. Yasunaga, H. Oguri and M. J. Miura, *colloid. and Interface sci.*, 23 352 (1967).
6. T. Yasunaga, S. Fujii and M. J. Miura, *J. colloid and Interface Sci.*, 30 399 (1969).
7. J. F. Mackella and J. H. Andreae, *Nature* 195 778 865 (1962).
8. Y. Wada and S. Shinbo, *J. phys. Japan*, 9 78 (1954).
9. N. Tatsumoto, *J. chem. Phys.* 47 4561 (1967).
10. J. E. Adderson and H. Tayler, *J. coll. sci.*, 19 495 (1964).
11. M. Manes; *J. Chem. phys.*, 21 1791 (1953).
12. L. V. Raymend. R. V Nauman; *J. phys. chem.*, 68 3498 (1964).
13. R. O. Davies and J. Lamb, *Quarterly Reviews* (London), 11 134 (1957).