

## 光散亂에 의한 Dodecyl Pyridinium Chloride 및 Tetradecyl Pyridinium Chloride 水溶液의 第二 CMC 에 관한 研究

鄭武一 · 卓仁子 · 李根茂

서울대학교 師範大學 化學科

(1975. 4. 22 接受)

## Light Scattering Studies on the Second CMC of the Aqueous Solution of Dodecyl Pyridinium Chloride and Tetradecyl Pyridinium Chloride

Moo Ill Chung, In Ja Tak and Kun Moo Lee

Department of Chemistry, College of Education, Seoul National University  
Seoul, Korea

(Received April 22, 1975)

**要約.** Dodecyl pyridinium chloride(DPC)와 tetradecyl pyridinium chloride(TPC) 水溶液의 0~70 mM 濃度領域에서의 光散亂研究로 각각 약 17 mM과 3.5 mM에 있는 第一 cmc 外에 第二 cmc 가 각각 약 43 mM과 8 mM에 있음을 알 수 있다.

第二 cmc 는 添加物 KCl에 依하여 크게 영향을 받고 이로 因하여 第二 cmc 는 低下된다.

第一 cmc 에서의 DPC 와 TPC 水溶液의 미셀分子량은 각각 20,800 과 15,600 이었고 그들 미셀의 이온化도는 각각 0.092 와 0.226 이었다.

**ABSTRACT.** The light scattering studies of the aqueous solution of dodecyl pyridinium chloride (DPC) and tetradecyl pyridinium chloride(TPC) over the concentration range of 0~70 mM revealed that there exists a so-called 2nd critical micelle concentration(cmc) at about 43 mM and 8 mM respectively in addition to their 1st cmc at 17 mM and 3.5 mM.

The 2nd cmc was greatly influenced by additives KCl, which lowered the 2nd cmc.

The micelle molecular weight of DPC and TPC solutions at 1st cmc were 20800 and 15600 and the degree of ionization of their micelles at 1st cmc were 0.092 and 0.226 respectively.

### 緒 論

界面活性劑水溶液의 第二 cmc 에 關해 前報文에서 電氣傳導度<sup>1</sup>, 超音波吸收<sup>2</sup>, 粘度<sup>3</sup>, 密度<sup>3</sup>, 測定으로 研究하였다. 本實驗에서는 dodecyl pyridinium chloride 및 tetradecyl pyridinium chloride에 關한 第二 cmc 및 미셀 構造가 아직

研究된 바 없으므로 이들을 究明코자 光散亂測定으로 研究하였다.

### 實 驗

**資 料.** 이 研究에 使用한 DPC 는 前報文<sup>1,3</sup>의 것과 同一한 것이다.

TPC 의 合成은 *n*-tetradecyl alcohol 을 出發物

質로 하여 DPC의 경우와 같은 방법으로 合成精製하였다. TPC는 silica gel를 吸着劑로 한 Thin layer chromatography 法으로 定性實驗한 結果 單一物質임이 確認되었으며 m. p는 162°C였다.<sup>4</sup> 또 이 TPC를 fluorescein을 吸着指示藥으로 하여 AgNO<sub>3</sub>로 Cl<sup>-</sup>를 定量한 結果 Cl<sup>-</sup>의 含有量은 11.5%이었으며 理論値와 一致하였다.<sup>5</sup>

또 TPC 水溶液의 表面張力과 濃度와의 相關曲線에서도 第二 cmc에 이르는 途中에 極少點이 나타나지 않았음에 비추어 이 TPC는 純粹한 物質임을 判斷하였다.<sup>6</sup>

런지 없는 純粹한 물은 蒸溜法으로 얻었고 TPC 水溶液은 Grabatype의 여과장치 (pore size 40~55 nm)로 5~10氣壓의 壓力下에서 溶液이 完全히 透明할때 까지 여과하여 얻었다.

測定. Light scattering은 Amincotype의 light scattering photometer (Am. Instrument co. 製)를 使用하였으며 semi-octagonal cell을 使用하였다.

45, 90, 135°에서의 reduced scattering 強度  $R_{\theta}$ 는 各各 다음式으로부터 算出하였다.

$$R_{\theta} = \phi_{\theta} \cdot I_{\theta} / I_0 \quad (1)$$

여기서  $I_{\theta}$ ,  $I_0$ 는 각각  $\theta$ 와  $0^{\circ}$ 에서의 散亂光의 세기이다.  $\phi_{\theta}$ 는 裝置의 常數이고 이것은 벤젠의 Rayleigh ratio ( $R_{90}$ )<sup>7</sup>를 使用하여 決定하였다.

屈折率傾斜度 ( $dn/dc$ )는 Brice-Phoenix type의 differential refractometer (Brice Phoenix 製)로 測定하였다.

모든 測定은 25°C에서 436 m $\mu$ 의 波長의 光源을 使用하였다.

### 結果 및 討論

Fig. 1a는 DPC 水溶液 및 이에 中性 電解質을 添加한 水溶液, Fig. 1b는 TPC 水溶液 및 이에 中性電解質을 添加한 水溶液의 第一 cmc 近處의 濃度에 대한  $R_{90}$ 을 圖示한 것이다. 이들 그림에서는  $R_{90}$ 이 처음 어느 濃度까지는 變化가 작으나 그 濃度以上에서는 濃度增加와 더불어 갑자기 增加함을 볼 수 있다. 이 濃度가 미셀이 形成되는 第一 cmc 이고 그 값은 Table 1과 같다.

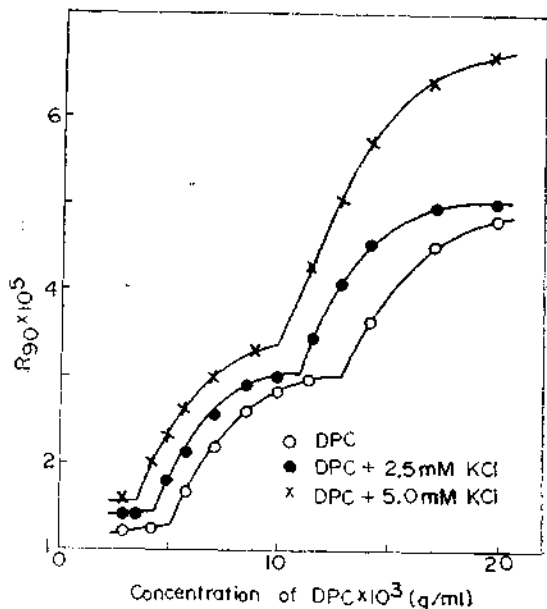


Fig. 1a. Light scattering of DPC in the neighborhood of the 1st cmc.

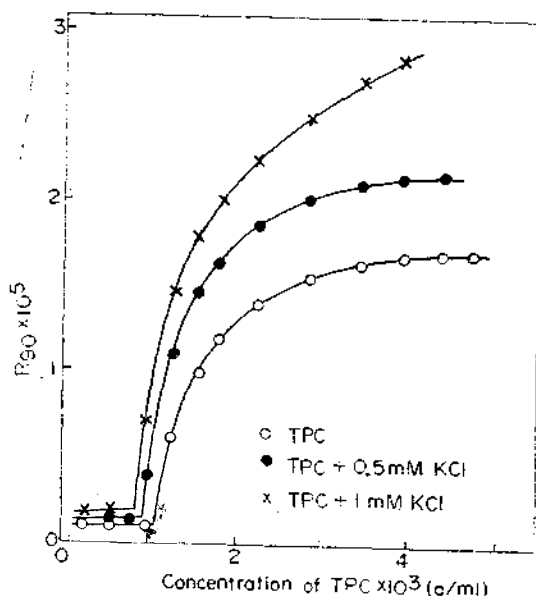


Fig. 1b. Light scattering of TPC in the neighborhood of the 1st cmc.

또 이 그림에서 中性電解質 KCl을 添加하였을 때 第一 cmc가 減少됨을 볼 수 있다(이 効果는 이미 잘 알려져 있는 事實이고 中性電解質 存在로 미셀粒子가 커지기 때문이다.<sup>8</sup>

Debye 式 (2)는 미셀의 分子量測定에 쓰이고, 미셀 分子量( $M$ )의 逆數는  $(C-C_0)$ 에 對한  $K(C-C_0)/(R_{90}-R_{90.0})$ 를 圖示하므로써 얻을 수 있다.

$$\frac{K(C-C_0)}{R_{90}-R_{90.0}} = \frac{1}{M} + 2B(C-C_0) \quad (2)$$

여기서  $R_{90.0}$ 은 第一 cmc에서의 rayleigh 比,  $B$ 는 常數,  $C$ 는 溶液의 濃度(g/ml),  $C_0$ 는 第一 cmc,  $K=2\pi^2n_0^2(\partial n/\partial C)^2/N_A\lambda^4$ ,  $n$  및  $n_0$ 은 각각 溶液과 溶媒의 屈折率,  $N_A$ 는 Avogadro 數,  $\lambda$ 는 빛의 波長이다.

Fig. 2a는 DPC 水溶液, Fig. 2b는 TPC 水溶液의 Debye plot 인데 낮은 濃度에서는 直線을 나타낸다. Debye 式은 無荷電 colloid 粒子에 對하여서만 正確히 成立하므로 미셀의 荷電效果를 감안하여야 한다. 따라서 aggregation 數와 미셀의 分子量은 미셀의 荷電效果에 對한 補正式<sup>9</sup>을 써서 計算되어야 한다.

Micelle charge ( $P$ )는 다음 式<sup>10</sup>으로부터 計算 된다.

$$P = M\sqrt{2B(X+C_0)} \quad (3)$$

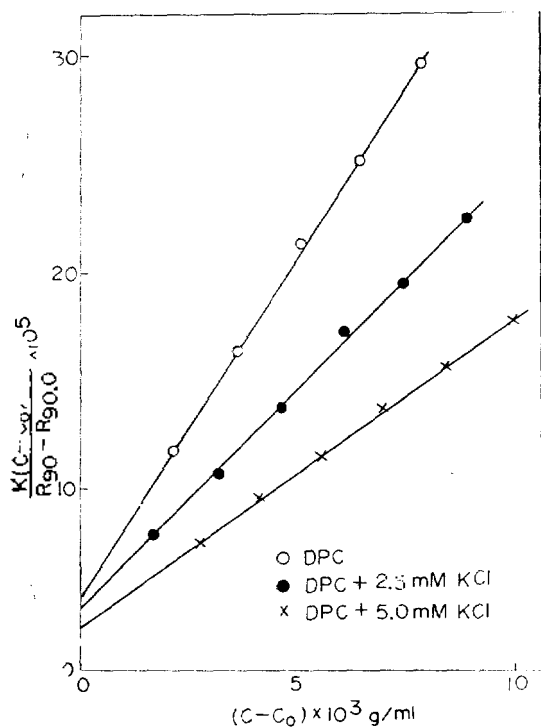


Fig. 2a. Debye plot of DPC solution.

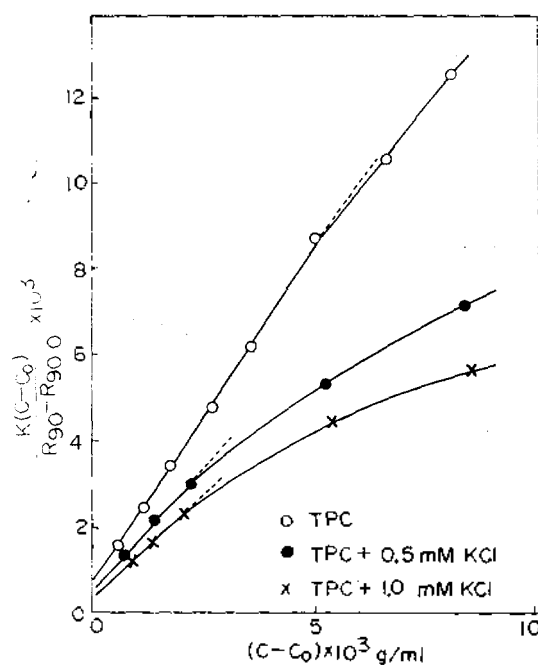


Fig. 2b. Debye plot of TPC solution.

Table 1. Light scattering data for DPC and TPC solution; 25°C,  $\lambda=436 \text{ m}\mu$ .

	Solvent	1st cmc (mol/l) $\times 10^3$	$M$	$P$	$n$	$\alpha$
DPC	water	17.2	20,800	6.81	74	0.092
	2.5 mM KCl aq.	14.8	25,000	6.46	88	0.073
	5.0 mM KCl aq.	12.1	28,600	5.95	101	0.059
TPC	Water	3.5	15,600	11.29	50	0.226
	0.5 mM KCl aq	3.1	17,900	11.26	57	0.198
	1.0 mM KCl aq	2.8	19,200	11.20	62	0.181

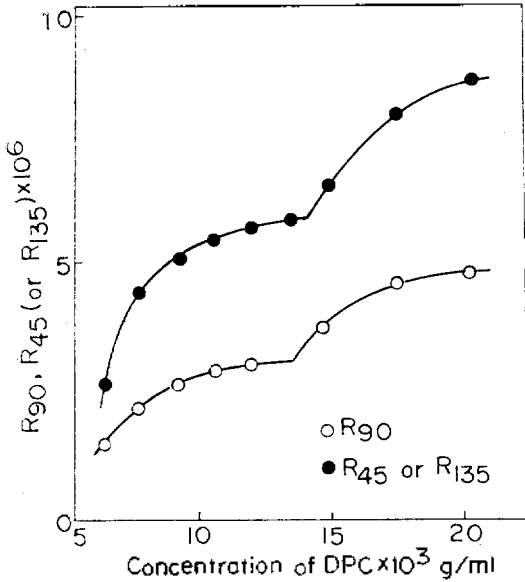


Fig. 3a. Light scattering of DPC solution in the neighborhood of the 2nd cmc.

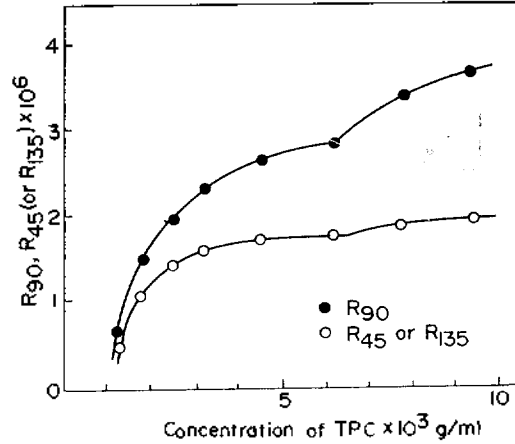


Fig. 3b. Light scattering of TPC solution in the neighborhood of the 2nd cmc.

여기서  $X$ 는 電解質의 濃度(이 경우 KCl의 濃度)이고 (3)式에서의  $X, C_0$ 는 mol/ml 單位이다.

또 미셀의 이온化度( $\alpha$ )는 다음 式으로부터 計算된다.

$$\alpha = \frac{P}{n}$$

여기서  $n$ 는 aggregation number 이다.

DPC 水溶液 및 TPC 水溶液의 aggregation number, 미셀 分子量,  $P$  및  $\alpha$ 의 값은 각각 Table 1 과 같다.

DPC 및 TPC의 高濃度水溶液 領域에서의 濃度에 대한  $R_{90}, R_{45}$ (또는  $R_{135}$ ) 값은 각각 Fig. 3a와 Fig. 3b와 같다.

이 그림에서  $R_{90}$  値는 第一 cmc의 경우와 같이 濃度增加와 더불어 第二 cmc에서 또 다시 갑자기 增加하고 있음을 볼 수 있다. 또  $R_{45}$ (또는  $R_{135}$ )값도  $R_{90}$ 과 같은 行動을 나타내고 있다.

Ekwall과 그의 協力者<sup>11</sup>, Robins와 Thomas<sup>12</sup>도 자기 다른 界面活性劑水溶液에서 이와 같은 光散亂行動이 있음을 指摘하고 있다.

이와 같은 事實들에 비추어볼 때 DPC 및 TPC의 第二 cmc는 각각 약 43 mM, 8 mM임을

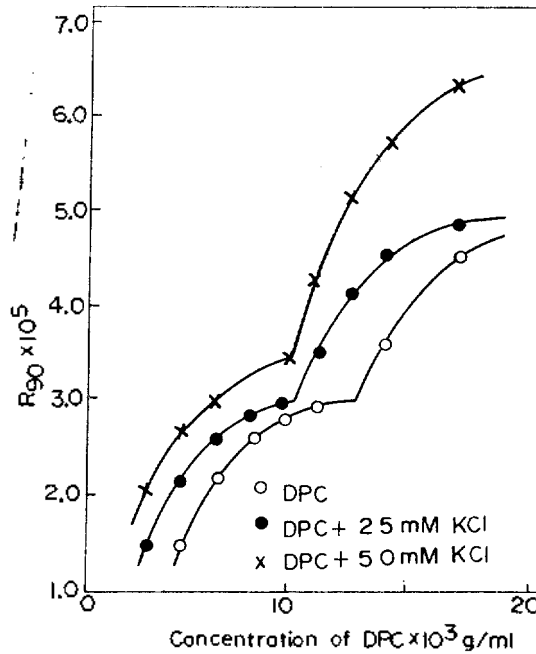


Fig. 4a. Light scattering of DPC solution in the presence of KCl in the neighborhood of the 2nd cmc.

알 수 있고 또 이들  $R_{45}, R_{90}, R_{135}$  값이 第二 cmc에서 갑자기 增加함은 第二 cmc에서 미셀의 構造에 어떤 變化가 일어났기 때문이고 아마도 미셀의 크기가 增加하였기 때문일 것이다.

한편 非對稱度  $Z_{45}$ ( $Z_{45} = R_{45}/R_{135}$ ) 값은 미셀의 모양을 알아낼 수 있는 有用한 情報를 提供할

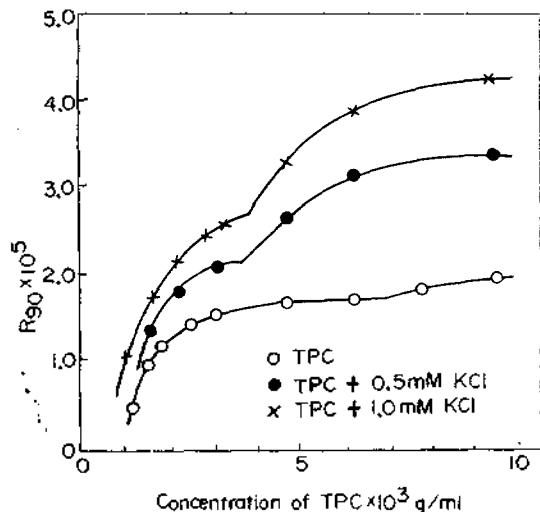


Fig. 4b. Light scattering of TPC solution in the presence of KCl in the neighborhood of 2nd cmc.

것이다. 그러나  $Z_{45}$  값은 연구된 DPC 및 TPC 용액 전 영역에 걸쳐 1.00~1.02 사이에 있다. 따라서 고농도 영역일지라도 DPC 및 TPC 미셀의 크기는 너무 작아서 광산란에 대하여 이렇다 할 비대칭성을 나타내지 못한다고 볼 수 있다.<sup>13</sup>

일반으로 同族列의 界面活性水溶液의 第一 cmc는 活性劑의 알킬기의 炭素數( $N$ ) 增加와 더불어  $\log(\text{cmc}) = A - BN$  식<sup>14</sup>(여기서  $A$ ,  $B$ 는 各 活性劑에 特有한 常數)에 따라 急激히 減少됨을 잘 알려진 事實인데 本實驗에서 第一 cmc 뿐만 아니라 第二 cmc도 同族列活性劑의 알킬기의 炭素數增加에 따라 急激히 減少됨을 볼 수 있다.

Fig. 4a 및 4b에 DPC 및 TPC 水溶液에 中性電解質 KCl을 添加하였을 때의 그들 第二 cmc 附近의 光散亂實驗結果를 圖示한 것이다. 이들 그림에서 보듯이 第二 cmc에서도 第一 cmc의

경우와 같이 中性電解質의 存在로 因하여 第二 cmc가 減少한다. 第二 cmc의 경우도 第一 cmc의 경우와 同一한 現象이고 中性電解質의 存在로 미셀粒자가 커지기 때문일 것이다.

이 實驗에 있어 많은 便宜를 提供해주신 韓國科學技術研究所 金殷永博士에게 感謝를 드립니다.

#### 引用文獻

1. 丁奎哲, 李根茂, 서울大學校師範大學研究論叢, 1, 265(1971).
2. 李根茂, 本誌, 17, 73(1973).
3. 尹榮元, 李根茂, 本誌 19, 289(1975).
4. J. E. Edderson and H. Talyer, *J. Colloid Sci.*, 19, 495(1964).
5. A. B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 692(1943).
6. L. Schedlovsky, J. Ross and W. Jako., *J. Colloid Sci.*, 11, 34(1956).
7. G. I. Carr and B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 18, 1616(1950).
8. S. H. Herzfeld, M. L. Corrin, W. D. Harkins, *J. Phys. & Colloid Chem.*, 54, 271(1950).
9. K. J. Mysels & L. H. Princen, *J. Phys. Chem.*, 63, 1696(1959).
10. J. N. Phillips & K. J. Mysell, *J. Phys. Chem.*, 59, 325(1955).
11. P. Ekwall, L. Mandell & P. Solyom, *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 519(1971).
12. D. C. Rabins & I. L. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 415(1968).
13. P. Debye and E. W. Anacher, *J. Phys. Colloid Chem.*, 55, 644(1951).
14. S. H. Herzfeld, *J. Phys. Chem.*, 56, 958(1952).