

超音波를 이용한 Dodecyl Pyridinium Chloride 水溶液中의 미셀과
반대이온 사이의 解離—再結合反應의 反應速度論的 研究

李 根 茂

서울대학교 師範大學 化學科

(1976. 2. 19 接受)

Kinetic Study using Ultrasonic Technique on the Dissociation-
Recombination Reaction between Micelle and Counter-ion in
Dodecyl Pyridinium Chloride Solution

Kun Moo Lee

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

(Received Feb. 19, 1976)

要 約. 界面活性劑 dodecyl pyridinium chloride 水溶液中의 超音波吸收을 20°C, 振動數 0.1~90 Mc 에서 測定하였다.

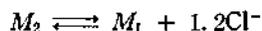
超過吸收은 cmc 以上の 濃度에서만 觀測되었다. 超音波超過吸收의 메카니즘은



反應에 基因됨을 알았다. 여기서 M_2 , M_1 은 다른型的 미셀이다. 正, 逆反應速度常數는 각각 $6.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$, $2.7 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ mole}^{-1.2}$ 임이 觀測되었다. 自由에네지, 엔탈피, 엔트로피등 몇가지 反應速度論的性質도 算出하였다.

ABSTRACT. The ultrasonic absorption has been measured in aqueous solution of dodecyl pyridinium chloride(DPC) at 20°C over the frequency range of 0.1~90 Mc. The excess absorption was observed only in solutions in which the concentration was higher than the critical micellar concentration(cmc).

The mechanism for this feature was attributed to the reaction



Where M_2 and M_1 are two types of micelle. The rate constants of the forward and the reverse reactions were $6.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ and $2.7 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1.2}$ respectively. Some kinetic characteristics including the free energy, enthalpy and entropy were calculated.

緒 論

界面活性劑의 미셀化에 대한 反應速度論의 研究는 드물다. 그것은 이 反應速度가 대단히 크기 때문에 普通方法으로서는 測定困難하기 때문이다.

超音波吸收法은 界面活性劑의 水溶液에서의 平衡에 대한 反應速度論의 研究에 가장 適合한 方法의 하나이다. 最近 著者가 이 方法을 사용하여 dodecyl pyridinium bromide(DPB)水溶液¹에 대하여 100 Kc 근방의 超音波吸收를 求하고 超過吸收가 미셀과 counter ion 사이의 解離-再結合 反應에 관련된 부피 relaxation에 起因된다 생각하였을 때 실험과 理論이 잘 一致됨을 보였다. 그리고 DPB의 反應速度의 特性을 계산하였다. 따라서 이 結果를 再확인하기 위하여 counter ion의 種類를 달리하는 DPB 型의 活性劑水溶液에 이 方法을 적용하여 보는 것은 價値있는 일이 될 것이다.

本 研究에 界面活性劑로서 dodecyl pyridinium chloride(DPC)를 選擇한 것은 이것의 物理的 化學的性質이 最近著者에 의하여²⁻⁴ 비교적 많이 알려져 있기 때문이다. 이 研究의 目的은 界面活性劑水溶液에서의 counter ion의 種類에 따라 反應速度 parameter가 어떻게 달라지나를 討論하고 超音波超過吸收메카니즘을 결정하는 데 있다.

實驗 및 結果

超音波吸收測定은 DPB 水溶液의 경우에서와 같이 0.1~0.9 Mc에서는 干涉法으로 1 Mc~90 Mc에서는 pulse 法으로 測定하였다. 여기서 사용한 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. 1은 觀測된 數值를 도시한 吸收스펙트럼의 일부를 보인다. 이 모양으로부터 관측치가 single relaxation에 適用할 수 있는 다음과 같은 式에 따름을 알 수 있다.

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

여기서 α 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 나타낸다.

Fig. 1에서 α/f^2 값을 보아 DPC 水溶液의 cmc (약 17mM)²⁻⁴ 以下濃度溶液에서는 超過吸收가 없음을 나타낸다. 즉 relaxation 現象은 cmc 以上の 濃度溶液에서만 일어나는 것으로 보아 미셀이 超音波의 超過吸收의 原因이 된다고 생각된다.

Table 1에는 實驗吸收值를 式 (1)에 適用하여 求한 A 와 fr 값의 일부를 나타낸다. 이 實驗值를 보아 두 group으로 나눌 수 있다. 그 하나는

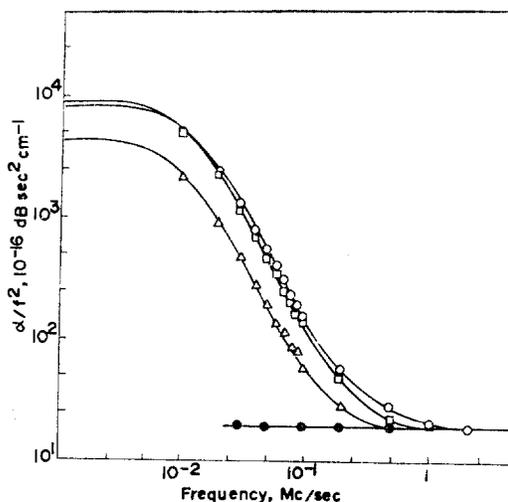


Fig. 1 Ultrasonic absorption (α/f^2) in dodecyl pyridinium chloride solution at 20°C:

● 10mM; △ 20mM; □ 40mM; ○ 60mM.

Table 1. Relaxation frequency and excess absorption in DPC solution at 20°C.

Concentration mM	fr (Kc)	A $\times 10^{-13} \text{dBsec}^2 \text{cm}^{-1}$
15	—	—
20	109	4.02
30	115.5	8.52
40	11.8	8.88
50	126	8.70
60	133	8.42
70	137.5	8.22
80	138.5	8.04
90	136	7.38

17~40 mM 領域의 水溶液이고 여기서의 f_r 은 109~118 Kc이며 超過吸收 A 는 濃度增加와 더불어 增加한다. 또 하나는 45 mM 以上の 領域이고 여기서의 f_r 은 126~136 Kc이며 A 는 濃度增加와 더불어 減少한다. 이 사실은 著者에 의한 粘性度³, 密度³, 部分부피³, 電氣傳導度², 超音波速度², 光散亂⁴ 測定結果에서도 약 42 mM 以下와 以上の 두 領域이 있고 위의 實驗結果와 잘 一致한다. 이것은 미셀이 42 mM 을 前後하여 그 形態 및 부피가 變化함을 나타낸다. 즉 第 2 cmc 가 이 附近에 있음을 나타낸다.

이 反應의 活性化에너지는 反應速度와 밀접한 관계가 있는 relaxation 振動數의 溫度效果로부터 算出할 수 있다.

35 mM 溶液의 各溫度에서의 吸收曲線을 Fig. 2 에 나타낸다. 여기서 보는 바와 같이 溫度가 높아짐에 따라 relaxation 振動數는 增加하고 超過吸收는 減少하여 간다.

考察 및 結論

DPC 水溶液의 超過吸收는 cmc 以上の 濃度에서만 나타남을 볼 수 있다. 이것은 DPB 水溶液에서의 論文¹에서 論한 바와 같이 吸收는 미셀

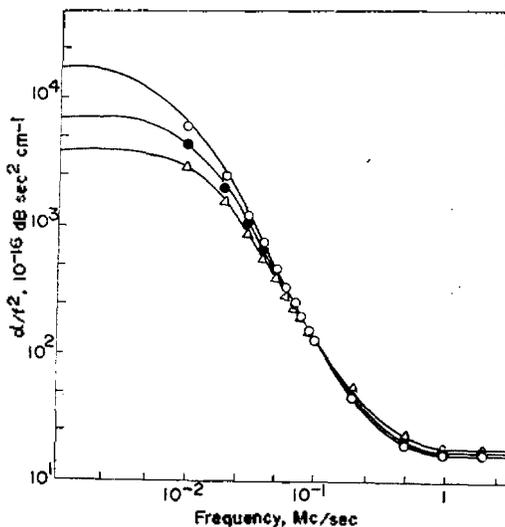
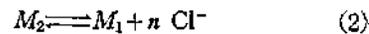


Fig. 2. Ultrasonic absorption (α/f^2) in 35 mM dodecyl pyridinium chloride solution at various temperatures ○ 15°C; ● 25°C; △ 35°C.

과 counter ion 사이의 反應에서의 volume relaxation 에서 일어난다고 結論지을 수 있고 이 溶液에서도 다음과 같은 미셀과 counter ion 사이의 解離-再結合反應이 超過吸收의 메카니즘이 된다고 생각된다.



여기서 M_2 와 M_1 은 두가지 다른 型의 micelle 이다.

音壓에 의하여 攪亂되는 동안 counter ion 이 어느 一定濃度를 유지하면서 充分한 速度로 緩衝平衡에 도달한다고 하면 超音波吸收와 濃度사이의 관계는 다음과 같은 式으로 된다.

$$\beta_r = \frac{(\Delta V^\circ)^2}{RT} \frac{C_{M_2} + C_{M_1}}{C_{Cl^-} \cdot n / K + K / C_{Cl^-} \cdot n + 2} \quad (3)$$

여기서 β_r 은 relaxational compressibility, ΔV° 는 反應에 의한 partial mole volume 變化이다.

Relaxational compressibility 는 다음 式으로부터 求할 수 있다.

$$\beta_r = \frac{2(\alpha\lambda)_{\max}}{\pi\rho v^2} \quad (4)$$

여기서 $(\alpha\lambda)_{\max}$ 는 relaxation 振動數에서의 波長마다의 吸收係數, ρ 는 溶液의 密度, v 는 音速이다.

式 (4)에서 보는 바와 같이 β_r 은 超音波吸收測定值로부터 求할 수 있다. 또 式 (3)은 $(C_{M_2} + C_{M_1})/\beta_r$ 과 $C_{Cl^-} \cdot n$ 와의 關係曲線에서 $C_{Cl^-} \cdot n / K = 1$ 일때 極少值를 가짐을 뜻한다. 活性劑의 양이 은이 완전히 미셀에 會合되어 있다고 하면 $C_{M_2} + C_{M_1}$ 은 미셀濃度 C_M 과 같고 集合數를 써서 계산할 수 있다.

$$C_{M_2} + C_{M_1} = C_M / m = (C - C_0) / m \quad (5)$$

여기서 C 는 界面活性劑의 濃度이고 C_0 는 cmc 이다.

著者の 實驗⁽⁴⁾에 의하면 DPC의 集合數 m 은 74 이고 counter ion 濃度 C_{Cl^-} 은 活性劑 micelle 濃度에 比例하고 그 比는 0.092 이다.

實驗值를 式 (4)에 代入하여 얻은 C_M/β_r 값을 도시하면 Fig. 3 과 같이 된다. Fig. 3 曲線의 極

少値에 대해 垂直値는 式 (3)에서 $4(\Delta V^\circ)^2/RT$ 에 해당하고 水平値 C에서 C_{Cl}^{-n} 가 얻어지고 $K=(C_{Cl}^{-})^n$ 이다.

이들 實驗値로 부터 $n=1, 2, 3, \dots, n$ 개의 K 및 ΔV° 값을 算出하고 이것을 式 (3)에 代入 各濃度에서의 C_M/β_r 을 算出 C_M/β_r 과 C사이의 理論曲線을 그리면 Fig. 3과 같이 된다. 이 그림에서 實驗値가 $n=1.2$ 曲線과 42mM 以下에서는 잘 一致함을 나타낸다. 따라서 이 범위에서는 反應 (2)에서 다음과 같은 反應에 의하여 일어난다고 결론지을 수 있다.

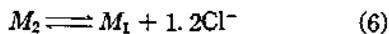


Fig. 3에서 제2cmc 以上에서는 實驗値와 잘 一致되지 않는다. 이것은 이 범위에서의 미셀의 性質이 그 以下濃度에서의 미셀의 性質과 다르기 때문이라고 생각된다.

以上으로 42mM 以下濃度溶液에서의 平衡常數는 $2.38 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-2}$ 이고 自由에너지차는 3.28 kcal/mole이다.

이 反應에서 relaxation 振動數와 反應度常數 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

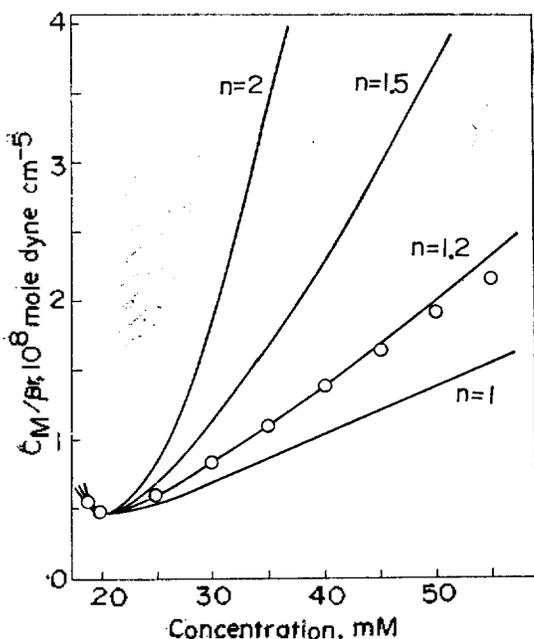


Fig. 3 The relation of relaxation compressibility to the concentration.

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi fr = k_f + k_b C_{Cl}^{-1.2} \quad (7)$$

여기서 k_f 는 正方向의 速度常數, k_b 는 逆方向의 速度常數이다. 이 式은 fr 의 $C_{Cl}^{-1.2}$ 에 비례함을 나타내고 있으나 實驗値는 Fig. 4와 같이 直線이 되지 않는다. 그러나 式 (7)은 이 曲線의 $C_{Cl}^{-1.2}=0$ 으로의 外延長값 fr° 의 2π 배가 k_f 로 됨을 나타낸다. 따라서 이 外延長값으로부터 k_f 값을 또 이 k_f 값과 平衡常數 K값으로부터 k_b 를 求하면 다음과 같다.

$k_f = 6.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$, $k_b = 2.7 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ mole}^{-1.2}$
 지금 $K \ll C_{Cl}^{-1.2}$ 라고 가정하면 $\Delta F = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K$ 관계식으로부터 式 (3)은 다음과 같은 近似式으로 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\ln \frac{\beta_r T}{C_M} = \ln \left(\frac{\Delta V^\circ}{R} \right)^2 \frac{1}{C_{Cl}^{-n}} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RJ} \quad (8)$$

ΔV° 는 溫度에 無關係한 常數라 하고 式 (8)을 도식하면 Fig. 5와 같이 된다. 이 曲線의 傾斜度로부터 ΔH 와 ΔS 를 求하면 $\Delta H = -1.2 \text{ kcal/mole}$, $\Delta S = -18.6 \text{ e. u.}$ 이다.

$\ln 2\pi fr/T - 1/T$ 曲線을 그리면 Fig. 5와 같이 된다. 이 曲線의 傾斜度로부터 다음과 같은 Davies 式⁵

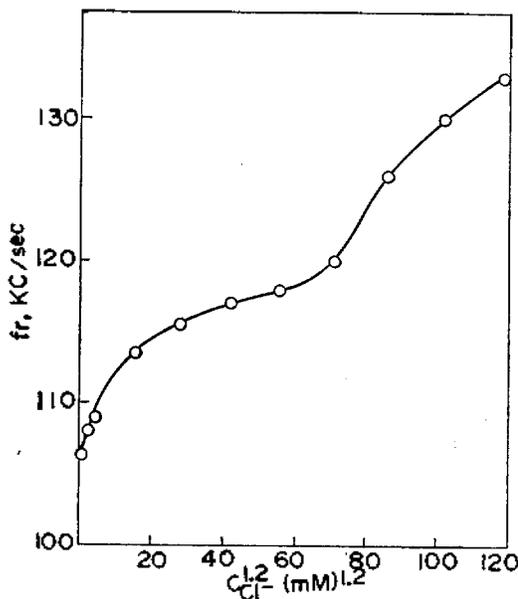


Fig. 4. Relaxation frequency at various concentration of dodecyl pyridinium chloride solution at 20°C.

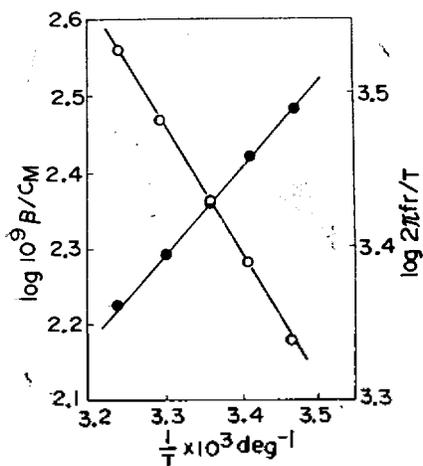


Fig. 5. Plot of $\log 2\pi fr/T$ and $\log \beta T/C_M$ vs. $1/T$ for 35mM dodecyl pyridinium chloride solution: \circ $\log 2\pi fr/T$; \bullet $\log 10^9 \beta T/C_M$.

$$fr = \frac{f_b}{2\pi} = \frac{F_b}{2\pi} \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_b^*}{RT}\right) \quad (9)$$

$$F_b = \exp\left(-\frac{\Delta S_0^*}{R}\right)$$

에 의하여 逆反應의 活性化에너지 ΔH_b^* 를 求하면 1.3 kcal/mole 이다.

以上으로 DPC 水溶液의 第1 cmc와 第2 cmc 사이의 超音波의 超過吸收은 미셀과 counter ion 사이의 解離再結合反應에 따른 부피 relaxation에 基因된다고 結論지을 수 있다.

DPB와 DPC 水溶液의 미셀과 counter ion 사이의 解離-再結合反應의 熱力學的 反應速度論的 parameter를 比較하면 Table 2와 같다. 이 表에서 counter ion의 種類에 따라 미셀의 構造에 顯저한 變化를 가져온다는 것을 弄 알 수 있다.

Table 2. Characteristics of the kinetics for the dissociation-recombination reaction between micelle and counter ion.

		Dodecyl pyridinium bromide (20 °C)	Dodecyl pyridinium chloride (28 °C)
n		2	1.2
K	M^n	1.0×10^{-5}	2.38×10^{-6}
ΔF	kcal/mole	6.7	3.28
ΔH	kcal/mole	-1.4	-2.2
ΔS	e. u	-27.7	-18.6
k_f	sec ⁻¹	6.9×10^5	6.6×10^5
k_b	$M^{-n} \text{sec}^{-1}$	6.7×10^{10}	2.7×10^{11}
ΔH_b^*	kcal/mole	3.3	1.3

그러나 이들 結果만으로서는 각 parameter 사이의 어느 規則性을 찾아 내기는 곤란하다. 장차 counter ion을 달리하는 여러 種類의 이 系列의 界面活性劑에 대하여 以上과 같은 data를 많이 얻을 음으로써 이들 關係가 규명될 것이 기대된다.

이 실험에 있어 電磁裝置에 대하여 많은 도움을 주신 서울대학교 신희명교수께 사의를 표한다. 이 연구는 產學財團의 研究助成費에 의하여 이루어졌기에 사의를 표한다.

引用 文 獻

1. 이근무, 본 지, 17, 73 (1973).
2. 이근무, 정규철, 유태방, 신희명, 연구논총(서울대 사대), 1, 265 (1971).
3. 이근무, 윤명원, 본 지, 19, 289 (1975).
4. 이근무, 정무일, 탁인자, 본 지, 19, 398 (1975).
5. R. O. Davies and J. Lamb, Quarterly Reviews (London), 11, 134 (1957).