

## Dimethyldodecylamine Oxide의 물/*n*-프로판올 용매에서 혼합미셀 형성에 관한 열역학적 연구

李炳煥

한국기술교육대학  
(1993. 3. 5 접수)

## Thermodynamics on the Mixed Micellar Formation of Dimethyldodecylamine Oxide in Water/*n*-Propanol

Byung-Hwan Lee

Korea Institute of Technology and Education, Chonan 333-860, Korea  
(Received March 5, 1993)

**요약.** Dimethyldodecylamine Oxide(DDAO)의 미셀화에 대한 pH 효과와 *n*-프로판올 효과를 조사하기 위하여 유사상태분리모델(pseudophase separation model)을 이용하였다. DDAO는 양성자화된 양이온 계면활성제와 비산성화된 중성 계면활성제 두 종류로 존재할 수 있으며, 이들은 열역학적으로 이성분 혼합 미셀을 형성할 수 있다. 각 성분의 조성은 용액의 pH에 따라 달라지며, 각 종류 계면활성제들의 활동도, 미셀상태의 조성, 단량체상태의 조성 및 pH에 따른 임계미셀농도를 유사상태분리이론을 이용하여 실험적인 DDAO의 적정곡선으로부터 계산하였다. 임계미셀농도와 DDAO의 산-염기 해리평형상수( $K_a$ )는 미셀상태의 조성에 따라 변화하였으며, 이들은 pH가 5인 지점에서 최소점 현상을 보이고 있다. 그리고 *n*-프로판올을 첨가하므로써 DDAO의 임계미셀농도는 감소하였으며, *n*-프로판올의 농도가 증가할수록 임계미셀농도는 더욱 감소하였다.

**ABSTRACT.** The pseudophase separation model is used to describe the effects of pH and *n*-propanol on the mixed micellar formation of protonated and unprotonated dimethyldodecylamine oxides. Dimethyldodecylamine oxide surfactant molecules may exist in aqueous solution in either nonionic (unprotonated) or cationic (protonated) form, and they can be modeled thermodynamically as a binary mixture of cationic and nonionic surfactants. The composition of the binary mixture is varied by adjusting the solution pH. And activities, micellar compositions, and monomeric compositions of two surfactant species can be calculated directly from the experimental titration data by applying pseudophase separation model to the micellar system of DDAO in water/*n*-propanol. The critical micellar concentrations and the  $pK_a$  values of the binary mixture systems are dependent on the micellar composition of the protonated cationic surfactant (X); especially they show the minimum phenomena when they are plotted against the micellar composition of the protonated cationic surfactant (X). The critical micellar concentration of the binary mixed DDAO system is generally decreased when *n*-propanol is added to the binary mixture system, and the degree of decrease is dependent on the concentration of *n*-propanol.

### 서론

최근에 혼합미셀에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다<sup>1-7</sup>. 같은 성질 혹은 다른 성질을 가지는 두 종류의 계면활성제를 혼합하면 이들 계면활성제들은

혼합미셀을 형성하게 되며, 그러한 혼합미셀은 단량체상태로 존재하는 두 종류의 계면활성제 분자들과 평형을 이루게 된다. 이성분 계면활성제의 혼합미셀 형성에 관한 열역학적 연구를 위하여 유사상

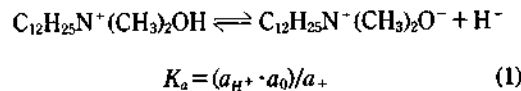
태분리모델<sup>8,10</sup>이 많이 이용되고 있으며, 지금까지 여러 종류의 이성분 혼합미셀에 대하여 연구되어 왔다. 혼합미셀 형성에 관한 연구는 계면활성제의 미셀화에 미치는 불순물의 영향에 이용할 수 있으며, 또한 계면활성제들이 가지는 특성들을 동시에 가지는 혼합미셀을 만들기 위하여서도 필요한 것이다. 예를 들면 음이온/비이온 계면활성제의 혼합체는 각각의 계면활성제들의 용해도보다 매우 큰 용해도 범위를 가지는 혼합미셀을 형성하는 것으로 밝혀졌다.<sup>9</sup>

본 연구에서는 이온성/비이온성 계면활성제들로 구성된 혼합미셀 시스템을 연구하기 위하여 Dimethyldodecylamine Oxide(DDAO) 계면활성제를 선정하였으며, DDAO의 비이상적인 혼합미셀 형성에 대하여 열역학적인 고찰을 하였다. DDAO의 친수성인 head group 부분(amine oxide group)은 다른 비이온성 계면활성제(alkylalkoxy계 화합물)의 head group과는 다르게 매우 큰 쌍극자를 이루며, 또한 약한 염기성을 띄어 용액의 산성도를 변화하면 쉽게 양성자화한 양이온 계면활성제로 된다. 양성자화한 양이온 계면활성제들은 비양성자화 한 중성 계면활성제들과 이온/비이온 혼합미셀을 형성하게 된다. 지금까지 DDAO의 이와같은 비이상적인 혼합미셀 형성에 대하여 많은 연구가 진행되고 있으며<sup>7</sup>, 특히 Hermann<sup>11,12</sup>은 빛의 산란 현상을 이용하여 DDAO의 미셀 속에 존재하는 DDAO 계면활성제의 분자수를 측정하였다. 그의 연구에 의하면 DDAO 계면활성제는 순수 물에서 보다 0.01 M HCl 용액에서 크기가 보다 큰 미셀을 형성하여, 미셀의 크기와 비대칭성은 pH 4.9에서 가장 컸다. 또한 Cl<sup>-</sup> 이온보다는 Br<sup>-</sup> 이온이 DDAO의 미셀 크기를 증가시키는데 더욱 효과적이었다. 그리고 Tokiwa와 Ohki<sup>8</sup>는 DDAO의 농도에 따른 미셀의 표면전위를 측정하여 DDAO의 겉보기 해리평형상수값을 ( $K_{app}$ ) DDAO의 산성화 정도에 따라 계산하였으며, Brackman과 Engberts<sup>13</sup>은 DDAO 계면활성제 분자와 다가음이온인 Sodium poly(styrenesulfonate)과의 상호작용을 연구하였다. 그러나 지금까지 n-프로판올 용액속에서 DDAO 계면활성제의 혼합미셀화 형성은 조사된 바 없다. 따라서 본 연구는 상당량의 n-프로판올을 함유하는 DDAO 용액을 측정하므로써 그리고 그들 용액의

임계미셀농도를 측정하므로써 DDAO 계면활성제의 혼합미셀화 현상 및 n-프로판올과 DDAO 계면활성제 분자들 사이의 상호작용을 연구하고자 한다. 측정된 적정곡선과 임계미셀농도로부터 유사상태분리 이론에 기초한 열역학적 모델을 이용하여 양성자화한 양이온 계면활성제와 비양성자화한 중성 계면활성제의 활동도를 계산하였으며, 또한 단량체상태 혹은 미셀상태로 존재하는 양이온 계면활성제의 물분율과 각 물분율에서 계면활성제의 산-염기 해리 평형상수를 계산하였다.

## 이 론

임계미셀농도보다 낮은 농도에서 DDAO 계면활성제 분자들은 단량체 형태로 존재하며 다음과 같은 양성자화한 양이온 분자와 비양성자화한 중성분자들 사이에 산-염기 해리평형이 성립된다<sup>8</sup>.



$a_{H^+}$ ,  $a_0$  및  $a_+$ 은 각각 양성자 이온, 중성 계면활성제 분자 및 양이온 계면활성제 분자의 활동도를 나타낸다. Henry의 법칙에 따라 이상적 묽은 용액을 표준상태로 정하면 각각의 활동도는 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>14</sup>.

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \approx C_i$$

$C_i$ 와  $\gamma_i$ 은 각각 단량체상태인  $i$  성분의 몰농도와 활동도계수를 나타내며,  $C_i$ 가 0에 접근할 때  $\gamma_i$ 은 1에 수렴한다. 따라서 단량체상태로 존재하는 양이온 계면활성제 분자의 물분율을  $Y$ 라 하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Y = C_+ / (C_- + C_0)$$

$C_+$ 와  $C_0$ 는 각각 단량체상태인 양이온 계면활성제 분자 및 중성 계면활성제 분자의 몰농도를 나타낸다. 식 1~3을 이용하면 DDAO 분자의 산-염기 해리평형상수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log[Y/(1-Y)]$$

계면활성제 분자들이 모두 단량체로 존재하는 경

우, 즉 계면활성제의 농도가 임계미셀농도보다 작은 경우는 이와같이 간단한 열역학적 모델을 이용하면 된다. 그러나 계면활성제의 농도가 임계미셀농도보다 큰 경우에는 계면활성제 분자들이 미셀을 형성하여 단량체상태 혹은 미셀상태로 분포되며, 미셀상태인 계면활성제 분자들의 산성화는 미셀의 정전기적 이중층 때문에 단량체상태인 계면활성제 분자들의 산성화와는 매우 다르게 된다. 즉 미셀속에 존재하는 양이온 계면활성제의 물분율과 단량체상태의 양이온 계면활성제의 물분율은 다르다. 따라서 전체 양이온 계면활성제의 물분율을  $Z$ 라 하면 물질균형식에 의하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Z \cdot C_T = Y \cdot (C_+ + C_0) + X \cdot (C_T - C_+ - C_0) \quad (5)$$

여기서  $C_T$ 는 전체 계면활성제의 물농도를 나타내며,  $X$ 와  $Y$ 는 각각 미셀상태와 단량체상태에서 양이온 계면활성제 분자의 물분율을 나타낸다. 유사상태분리이론에 의하면 미셀은 열역학적으로 분리된 상태로 취급할 수 있으며, 단량체상태인 계면활성제 분자의 활동도계수는 미셀상태인 계면활성제 분자의 활동도계수와 같다<sup>14</sup>. 순수성분상태를 미셀상태로 존재하는 계면활성제 분자의 표준상태로 하면 미셀상태인  $i$  성분의 활동도는 식 (6)으로 표현되며, 그 결과 단량체상태인  $i$  성분의 활동도는 식 (7)로 표현된다.

$$a_i(M) = Y_i \cdot X_i \quad (6)$$

$$a_i = a_i(M) \cdot CMC_i \quad (7)$$

여기서  $X_i$ 와  $Y_i$ 는 각각 미셀상태로 존재하는  $i$  성분의 물분율과 활동도계수를 나타내며  $CMC_i$ 는 용액속에서 순수  $i$  성분만 존재할 때의 임계미셀농도를 나타낸다. 식 (2)와 (7)을 이용하면 단량체상태로 존재하는 양이온 계면활성제와 중성 계면활성제의 물농도를 다음과 같이 각각 식 (8)과 (9)로 표현할 수 있다.

$$C_+ \approx a_+ = a_+(M) \cdot CMC_+ \quad (8)$$

$$C_0 \approx a_0 = a_0(M) \cdot CMC_0 \quad (9)$$

단, 여기서  $CMC_+$ 는 양이온 계면활성제의 임계미셀농도를 나타내며  $CMC_0$ 는 중성 계면활성제의 임계미셀농도를 나타낸다. 그리고 Holland와 Rubi-

ngh<sup>15</sup>의 일반화된 이성분 혼합미셀모델에 의하면 혼합미셀속에서 각 성분의 활동도는 다음과 같이 표현된다.

$$a_+(M) = \gamma_+ \cdot X = X \cdot \exp\{\beta \cdot (1-X)^2\} \quad (10)$$

$$a_0(M) = \gamma_0 \cdot (1-X) = (1-X) \cdot \exp(\beta \cdot X^2) \quad (11)$$

여기서  $\beta$ 는 각 성분 사이의 상호작용을 나타내는 변수이며,  $X$ 는 혼합미셀속에서 양이온 계면활성제의 물분율을 나타낸다. 식 (10)과 (11)을 (8)과 (9)에 대입하면 단량체상태인 각 계면활성제의 농도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$C_+ = X \cdot CMC_+ \cdot \exp\{\beta(1-X)^2\} \quad (12)$$

$$C_0 = (1-X) \cdot CMC_0 \cdot \exp(\beta X^2) \quad (13)$$

이와같이 산-염기 평형을 이루는 이성분 계면활성제의 혼합시스템에서 전체 계면활성제의 농도가 임계미셀농도보다 큰 경우에 각 성분의 활동도와 단량체로 존재하는 각 성분의 물농도는  $X$ 의 함수로서 용액의 산성도에 따라 달라진다. 그러므로 실험적으로 측정된 적정곡선으로부터 양이온 계면활성제의 전체 물분율( $Z$ )은 다음과 같은 전하균형식에 의하여 구할 수 있다.

$$Z \cdot C_T + [H^+] = Kw/[H^+] + [Cl^-] \quad (14)$$

여기서  $Z \cdot C_T$ 는 단량체상태 혹은 미셀상태로 존재하는 전체 양이온 계면활성제의 물농도를 나타낸다. 따라서 식 (12)와 (13)을 식 (5)에 대입하면 식 (5)는  $X$ 의 함수로써  $X$ 를 계산할 수 있으며, 그 결과 식 (12)와 (13)으로부터 단량체상태로 존재하는 각 성분의 물농도를 그리고 식 (10)과 (11)로부터 각 성분들의 활동도를 계산할 수 있다. 한편 단량체상태로 존재하는 계면활성제들 중에서 양이온 계면활성제의 물분율( $Y$ )은 식 (3)에 의하여 계산할 수 있으므로 식 (4)에 의하여 DDAO 계면활성제의 산-염기 해리평형상수를 계산할 수 있다.

## 실 험

**시 약.** Dimethyldodecylamine Oxide(DDAO)는 Fluka 제품(98.7%)의 것을 사용하였으며 HCl은 Aldrich제 특급시약(37%)을 정제하지 않고 사용하

었다. 그리고 *n*-프로판올은 Aldrich제 특급시약(99.5%)을 사용하였으며, 용액 제조를 위하여 1차 증류수를 이온교환수지 시스템인 Banstead Co.의 Water-I system을 통과시켜 정제한 물(전기저항값: 18.0 MΩ/cm)을 사용하였다.

**pH 측정.** 용액의 pH값은 Sontex Instruments Co.의 디지털 pH/mV meter(모델명: SP-5A)을 사용하여 측정하였으며, pH가 7인 표준용액과 pH가 4인 표준용액으로 기기를 보정한 후 사용하였다. 이 기기의 정확도는 0.01 pH 단위까지 읽을 수 있으며, 용액속의 산농도는 측정된 pH값으로부터 계산할 수 있었다. 각 성분의 농도를 정확하게 조성하기 위하여 0.05 M의 DDAO 저장용액과 1 M인 *n*-프로판올의 저장용액을 만들었다. 일정량(10 ml)의 DDAO 저장용액에 계산된 양의 *n*-프로판올의 저장용액을 첨가하여 불협으로써 적정되는 용액에서 DDAO의 초기 농도를 3 mM로 일정하게 하였으며, 첨가한 *n*-프로판올의 양을 조절하여 *n*-프로판올의 초기농도를 0.3 M 및 0.6 M로 변화시켰다. 이렇게 제조한 용액 50 ml를 온도조절을 위하여 Pyrex 유리로 제작한 용기에 넣고 마이크로 뷰렛을 이용하여 표준화한 0.02 M의 HCl 용액으로 용액의 pH가 4가 될 때까지 적정하였다. 모든 실험은 25°C에서 측정하였으며, 특수 제작한 용기를 Shimadzu제의 항온조(모델명: TB-85, ±0.1°C)와 연결하여 물을 용액 주위로 환류시켜 용액의 온도를 조절하였다.

**임계미셀농도 측정.** 임계미셀농도 측정을 위하여 0.1 dyne/cm까지 읽을 수 있는 Dunouy type인 Shimadzu제의 표면장력계(모델명: D-300)를 사용하였으며, 백금 ring의 세척을 위하여 끓는 cleaning soln에 1분 담근 후 3차 증류수로 세척하여 사용하였다. 0.1 M의 DDAO 저장용액을 4 mM에서 0.2 mM까지 묽혀 각기 농도가 다른 10개의 용액을 만들었으며, 각 용액에 일정량의 *n*-프로판올을 첨가하여 *n*-프로판올의 농도를 0.3 M과 0.6 M로 고정시켰다. 또한 CMC<sub>-</sub>를 측정하기 위하여 이들 용액에 일정량의 HCl 저장용액(농도: 2 M)을 첨가하여 HCl의 농도를 0.2 M로 하였으며 HCl의 농도가 0.2 M이면 용액속의 모든 DDAO 계면활성제 분자들은 양이온 계면활성제로 변한다. 각 실험에서 측정된 용액들의 표면장력값을 계면활성제의 농도에 대하여

도시하여 임계미셀농도를 결정하였다.

### 결과 및 고찰

용액속에 *n*-프로판올의 농도가 0.3 M이었을 때 DDAO의 임계미셀농도는 pH에 따라 변화하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 중성 계면활성제(DDAO)의 임계미셀농도(CMC<sub>0</sub>)와 양이온 계면활성제(DDAOH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)의 임계미셀농도(CMC<sub>+</sub>)는 직접 측정된 값으로써 각각 1.20 mM과 1.07 mM 이었다. 이 값들은 문헌치<sup>11,13</sup>와 일치하며, 또한 순수물에서 DDAO의 임계미셀농도(1.28 mM)보다 작은 값으로써 일반적인 경향과 일치한다. 즉 계면활성제 용액에 *n*-프로판올을 넣으면 임계미셀농도가 감소하며 첨가한 *n*-프로판올의 양을 증가할수록 감소하는 폭도 증가한다<sup>16,17</sup>. 0.6 M *n*-프로판올일 때도 비슷한 경향을 나타내었으며(Table 2), 용액속의 *n*-프로판올이 0.6 M일 때 CMC<sub>0</sub>는 각각 1.13 mM과 1.10 mM 이었다. Rathman과 Christian<sup>14</sup>에 의하면 DDAO 계면활성제의 농도에 따라 적정곡선이 다르며, 그 이유는 DDAO 계면활성제의 미셀화에 의하여 단량체 상태 및 미셀상태에서 양이온 계면활성제의 물분율(X와 Y)이 DDAO의 농도에 따라 다르기 때문이다.

Table 1. Critical micelle concentration, mole fraction of DDAOH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> in a micellar form (X), and pK<sub>a</sub> of DDAO in 0.3 M *n*-propanol

pH	X	CMC(mM)	pK <sub>a</sub>
7.46	0	1.20(CMC <sub>0</sub> )	5.41
6.35	0.10	1.06	5.22
5.86	0.19	0.92	5.06
5.59	0.26	0.80	5.00
5.41	0.32	0.71	4.99
5.27	0.38	0.64	4.98
5.15	0.43	0.59	4.99
5.04	0.49	0.57	5.00
4.95	0.54	0.57	5.03
4.86	0.59	0.58	5.06
4.78	0.65	0.62	5.11
4.69	0.71	0.69	5.17
4.58	0.77	0.77	5.23
4.43	0.84	0.87	5.30
4.24	0.91	0.97	5.45
4.05	1.00	1.07(CMC <sub>-</sub> )	5.58

Table 2. Critical micelle concentration, mole fraction of DDAOH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> in a micellar form (*X*), and p*K*<sub>a</sub> of DDAO in 0.3*M* *n*-propanol

pH	<i>X</i>	CMC(mM)	p <i>K</i> <sub>a</sub>
8.28	0	1.13(CMC <sub>0</sub> )	5.72
6.48	0.10	1.01	5.35
5.85	0.18	0.88	5.05
5.54	0.25	0.77	4.95
5.35	0.32	0.68	4.93
5.18	0.38	0.62	4.90
5.06	0.43	0.57	4.90
4.95	0.48	0.56	4.91
4.86	0.54	0.56	4.94
4.77	0.59	0.58	4.97
4.69	0.65	0.63	5.02
4.61	0.71	0.69	5.09
4.52	0.77	0.78	5.17
4.38	0.84	0.89	5.25
4.20	0.91	1.00	5.42
3.99	1.00	1.10(CMC <sub>-</sub> )	5.56

그리고 DDAO의 농도가 임계미셀농도보다 약 2배일 때 각 상태에서 양이온 계면활성제의 몰분율(*X*와 *Y*)이 전체 양이온 계면활성제의 몰분율(*Z*)과 가장 큰 차이를 보이므로 본 연구에서도 DDAO의 초기 농도를 3mM로 하였다. 적정 결과를 Fig. 1에 나타내었으며, 여기서 *n*-프로판올의 농도가 0.6*M*일 때 적정곡선의 기울기는 *n*-프로판올의 농도가 0.3*M*일 때 적정곡선의 기울기보다 큰 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 첨가한 *n*-프로판올과 중성 계면활성제 분자(DDAO) 사이에 수소결합이 일어나기 때문이다. 즉 *n*-프로판올의 농도를 증가할수록 이와같은 수소결합은 커지게 되며, 그 결과 DDAO 계면활성제 분자의 산성화는 더욱 일어나기 어렵게 되므로 적정곡선의 기울기는 커지게 된다.

Fig. 2와 3은 각각 *n*-프로판올의 농도가 0.3*M*과 0.6*M*일 때 DDAO 용액의 pH에 따른 각 상태의 양성자화한 정도를 나타내는 그림들로서 *Z*는 식 (14)에 의하여 *Y*는 식 (3)에 의하여 그리고 *X*는 식 (5)에 의하여 각각 계산하여 용액의 pH에 대하여 도시하였다. 예상된 바와 같이 농도가 3mM인 DDAO 용액에서는 DDAO 분자의 상당한 부분이 단량체상태로 존재하므로 *Z*와 *X* 그리고 *Y*는 각기 매우 다르며, pH가 5 근처일 때 *Z*, *X* 및 *Y*는 모두 0.5가 된다.

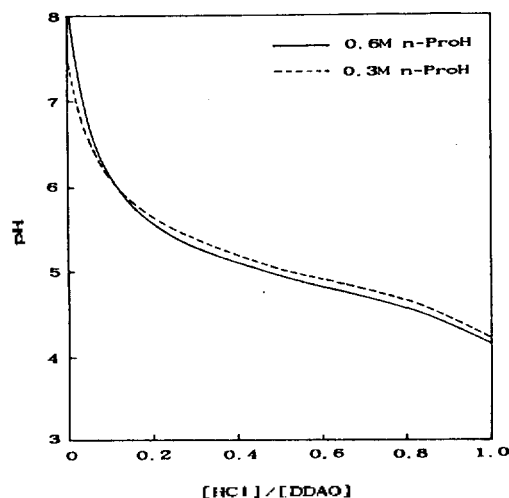


Fig. 1. Experimental data for the titration of DDAO solutions in 0.3*M* and in 0.6*M* *n*-propanol with HCl at 25°C.

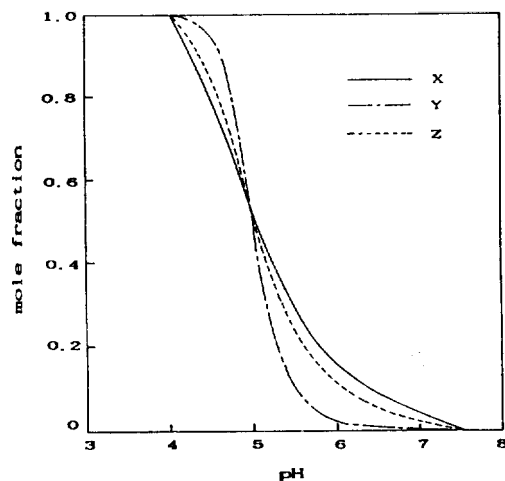


Fig. 2. Overall, micellar, and monomer compositions for the titration of 3mM DDAO in 0.3*M* *n*-propanol.

그리고 pH가 5 이상일 때 *X*는 *Z*보다 크며 *Y*는 *Z*보다 작은 값을 나타내고, pH가 5 이하일 때 반대의 현상이 나타난다. 이것은 용액속에 존재하는 전체 계면활성제 분자의 반이 산성화될 때까지는 미셀상태의 계면활성제 분자들이 단량체상태의 계면활성제 분자들보다 산성화가 잘 되며, 반이 산성화된 후에는 단량체상태의 분자들이 미셀상태의 분자들보다 산성화가 잘 됨을 뜻한다. *n*-프로판올의 농도가 0.3

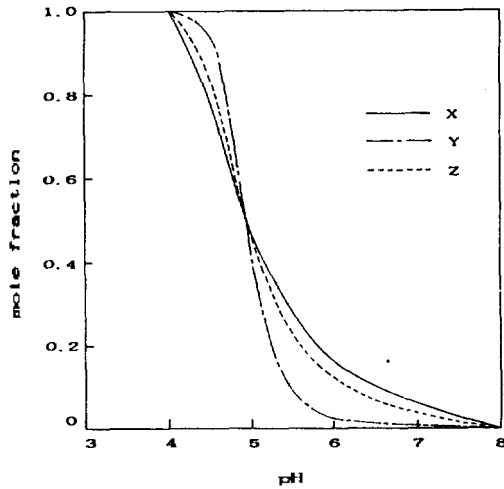


Fig. 3. Overall, micellar and monomer compositions for the titration of 3 mM DDAO in 0.6 M *n*-propanol.

*M*일 때 (Fig. 2)와 0.6 *M*일 때 (Fig. 3)를 비교하면, 전체적인 그래프의 형태는 비슷하지만 첨가한 *n*-프로판올의 농도가 증가할수록 그래프는 낮은 pH 쪽으로 약간 이동하고 있음을 알 수 있다.

DDAO 계면활성제의 산-염기 해리평형상수( $K_a$ )는 *Y*와 pH의 함수로써 식 (4)에 의하여 계산되어지고, 이렇게 계산한 해리평형상수는 또한 *X*의 함수가 된다. Fig. 4에 *n*-프로판올이 0.3 *M*과 0.6 *M*일 때 식 (4)에 의하여 계산한 DDAO 계면활성제의 해리평형상수 값을 *X*에 대하여 도시하였다. *n*-프로판올의 농도가 0.3 *M*일 때와 0.6 *M*일 때 모두 DDAO 분자의 산성화가 진행될수록  $pK_a$  값은 감소하다가 증가하였으며, 이와같은 현상은 양이온 계면활성제(DDAOH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)의 head group과 중성 계면활성제(DDAO)의 head group 사이에 강한 수소결합의 결과이다<sup>16</sup>. Table 1과 2로부터 용액속에 *n*-프로판올의 농도가 0.3 *M*일 때  $pK_a$ 의 최소값은 4.98이었으며, *n*-프로판올의 농도가 0.6 *M*이었을 때  $pK_a$ 의 최소값은 4.90이었다. 이 값들은 순수물에서 DDAO의 산-염기 해리평형상수값인 5.0보다 작은 값이 되며<sup>14</sup>, Fig. 4와 같이 용액속에 *n*-프로판올의 농도를 증가할수록  $pK_a$  값은 거의 모든 *X* 범위에서 작아진다. 용액속의 *n*-프로판올도 양이온 계면활성제처럼 중성 계면활성제와 수소결합을 이룰 수 있으며, *n*-프로판올의 이와같은 수소결합 능력 때문에 *n*-프로판올을 첨가

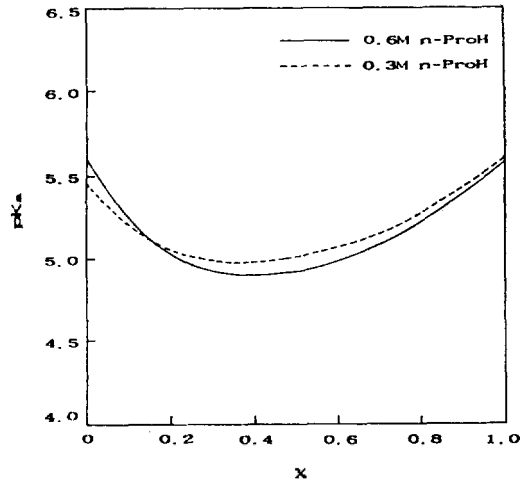


Fig. 4. Plots of equilibrium constant ( $pK_a$ ) of DDAO against micellar composition of protonated surfactant (*X*).

하므로써 DDAO의 해리평형상수값은 커지게 되며 *n*-프로판올의 농도가 증가할수록 증가하는 폭도 커지게 된다.

계면활성제 분자들이 산성화되지 않았을 때는 DDAO 분자의 head group인 amino oxide group이 수화되어 head group이 미셀 표면에서 넓은 면적을 차지하게 되며, 그 결과 구형의 미셀을 형성할 것이다. 그러나 산성화가 진행됨으로써 혹은 *n*-프로판올을 첨가할수록 수소결합에 의한 이합체를 형성하여 큰 미셀을 형성할 것이며, 산성화가 더욱 진행되어 양이온 계면활성제가 많아지면 head group들 사이에 정전기적 반발력이 증가하여 head group의 유효표면적이 증가하게 된다<sup>9</sup>. 그 결과 계면활성제의 이합체는 존재할 수 없게 되어 미셀의 크기는 오히려 줄어들게 된다. Tokiwa의 X-ray 측정 결과<sup>19</sup>와 Imae의 빛의 산란 실험<sup>20</sup>에서도 DDAO와 같은 alkylamine oxide 종류의 계면활성제는 반이산성화되었을 때 즉 *X*가 0.5일 때 최대 크기의 미셀을 형성하였다.

용액속에 존재하는 전체적인 단량체의 농도( $C_0 + C_0$ )를 식 (12)와 (13)에 의하여 각 용액의 *X*에 대하여 계산하여 실험적으로 측정된  $CMC_+$  및  $CMC_0$ 와 함께 Table 1과 2에 나타내었으며 또한 Fig. 5에 그 결과를 각 용액의 *X*에 대하여 도시하였다.

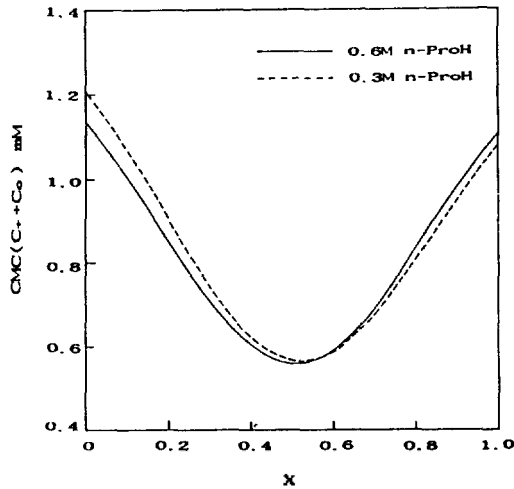


Fig. 5. Plots of critical micelle concentration (mM) against  $X$ , calculated from titration curves for DDAO in  $0.6M$  and in  $0.3M$   $n$ -propanol.

단량체상태로 존재하는 각 계면활성제들의 농도합은 그 용액의 임계미셀농도를 나타내므로, Fig. 5에서 용액의 산성도를 변화하였을 때 임계미셀농도는 감소하다가 증가하였다. 용액의 pH가 5일 때 즉  $X$ 가 0.5일 때 가장 작은 임계미셀농도를 나타내었으며, 이러한 현상은 위의 설명과 일치하는 것으로서 전체 계면활성제의 반이 산성화되었을 때 모든 양이온 계면활성제와 중성 계면활성제가 이합체를 형성하여 가장 큰 미셀을 만들기 때문에 가장 작은 임계미셀농도를 나타낸다. 일반적으로  $n$ -프로판올은 미셀의 표면에 가까운 극성인 부분에 용해되어 미셀을 형성하여 계면활성제 분자의 head group 사이에 발생하는 정전기적 반발력을 소멸시키므로 미셀의 크기를 증가시키며 또한 그 결과 임계미셀농도를 감소시키게 된다<sup>21,22</sup>. Fig. 5에서  $X$ 가 0에서 0.5일 때 같은  $X$ 값이면 용액속에  $n$ -프로판올의 농도가 증가할수록 임계미셀농도는 작아지며  $X$ 가 0.5 이상일 때는 오히려  $n$ -프로판올의 농도를 증가함으로써 임계미셀농도는 커지게 되었다. 이러한 현상은  $n$ -프로판올 분자와 중성 계면활성제의 head group 사이에 수소결합을 하여 이합체를 형성하기 때문으로 판단된다.

단량체의 농도와 활동도 계산에 사용된  $\beta$ 값은 Holland 등<sup>15</sup>에 의하면 이성분 계면활성제의 혼합

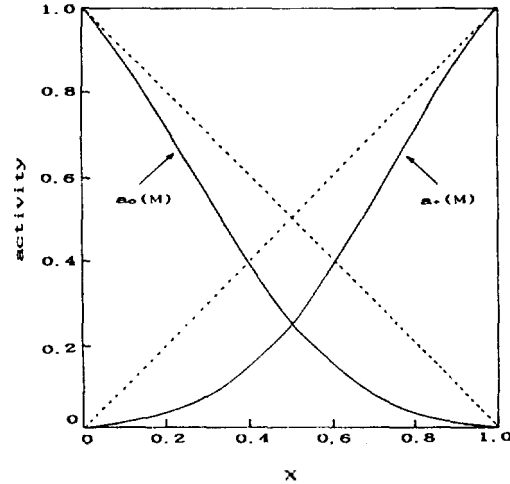


Fig. 6. Comparison of the micellar phase activities of cationic and nonionic DDAO in  $0.3M$   $n$ -propanol.

시스템에서 각 종류의 계면활성제 분자들 사이의 상호작용을 나타내는 함수로서 혼합된 계면활성제 및 순수 계면활성제의 임계미셀농도와 미셀상태에서 각 성분의 물분율을 알면 쉽게 계산할 수 있다. 이온/비이온 계면활성제로 이루어진 혼합미셀 시스템에 대하여  $\beta$ 값은  $-2.2$ 에서  $-3.0$ 인 것으로 알려져 있으며, 계면활성제의 농도가 임계미셀농도보다 큰 농도에서는  $\beta$ 값이 일정하다. 농도가  $3mM$ 인 DDAO 용액에서 양이온 계면활성제( $DDAOH^+Cl^-$ )와 중성 계면활성제(DDAO) 사이의 상호작용을 나타내는  $\beta$ 값은  $-2.8$ 이며<sup>14</sup>, 이  $\beta$ 값과  $X$ 값을 이용하여  $n$ -프로판올의 존재하에서 각 성분의 활동도를 식 (10)과 (11)로부터 계산하였다. 그 결과를  $X$ 에 대하여 Fig. 6에 도시하였다. 양이온 계면활성제의 활동도는 0에서 출발하여 1에 수렴하여 중성 계면활성제의 활동도는 1에서 출발하여 0에 수렴한다. 만약 DDAO의 혼합미셀 시스템이 이상적 혼합체이라면 각 성분의 활동도는 점선과 같이 될 것이다. 그러나 양이온 계면활성제와 중성 계면활성제는 구조적으로 같으며, 각 계면활성제 사이의 정전기적 반발력과 수소결합에 의한 이합체 형성으로 DDAO의 혼합시스템은 Fig. 6과 같이 비이상 용액의 성질을 따른다.  $X$ 가 0.5일 때 두 계면활성제들의 활동도가 같으며, 이것은 용액속에 존재하는 전체 계면활성제 분자의 반이 산성화되었을 때 각 종류의 계면활성제들은 똑같은

비율로 혼합미셀을 형성하며 또한 단량체상태에서도 같은 비율로 존재하기 때문이다. 0.6M의 *n*-프로판올이 존재할 때에도 같은 경향을 나타내었으며, 각 계면활성제들의 활동도는 *n*-프로판올의 존재에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

결 론

계면활성제의 농도가 임계미셀농도보다 작은 경우에는 계면활성제들의 활동도는 전체 계면활성제의 농도와 같지만, 임계미셀농도보다 큰 농도에서는 계면활성제의 활동도는 계면활성제의 미셀화에 의하여 전체 계면활성제의 농도보다 작으며 실제로는 단량체상태의 농도와 같게 된다. 따라서 본 연구에서는 전체 계면활성제의 농도에 기초한 Tokiwa의 겔보기 해리평형상수 대신에 식 (4)에 의하여  $pK_a$  값을 계산하였으며, 이렇게 계산한  $pK_a$  값은 DDAO의 실제적인 산-염기 해리평형을 나타내게 된다. 그리고 본 연구의 열역학적 모델을 이용하면 두 종류의 계면활성제가 이루는 혼합미셀 시스템에서 각 성분의 활동도, 조성에 따른 임계미셀농도, 및 여러가지 열역학적 함수들을 이론적으로 계산할 수 있다. 본 모델을 이용하여 조사한 *n*-프로판올 존재 하에서 DDAO의 혼합미셀 시스템은 특이한 현상을 나타내었으며, 그러한 현상은 양이온 계면활성제와 중성 계면활성제의 head group 사이에 강한 수소 결합이 일어나기 때문이며, 또한 head group 사이에 정전기적 반발력이 발생하기 때문이다. 이와같은 인력과 반발력으로 인하여 pH가 5일 때  $pK_a$  값과 임계미셀농도가 가장 작은 값이 되었으며, *n*-프로판올을 용액속에 첨가하므로써 *n*-프로판올 분자 또한 양이온 계면활성제처럼 중성 계면활성제와 수소 결합을 이루게 되어  $pK_a$  값과 임계미셀농도는 더욱 감소하게 되었다.

인 용 문 헌

1. Y. J. Nikas, S. Puvvada, and D. Blankschtein, *La-*

*ngmuir*, **8**, 2680 (1992).  
 2. J. H. Clint, *J. C. S. Faraday I*, **71**, 1327 (1975).  
 3. K. Meguro, Y. Tabata, N. Fujimoto, and K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 627 (1983).  
 4. N. Funasaki and S. Hada, *J. Phys. Chem.*, **84**, 736 (1980).  
 5. S. Miyagishi, M. Higashide, T. Asakawa, and M. Nishida, *Langmuir*, **7**, 51 (1991).  
 6. W. Guo, E. K. Guzman, S. D. Heavin, Z. Li, B. M. Fung, and S. D. Christian, *Langmuir*, **8**, 2368 (1992).  
 7. C. Samoria, S. Puvvada, and D. Blankschtein, *Langmuir*, **8**, 2690 (1992).  
 8. F. Tokiwa and K. Ohki, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3437 (1966).  
 9. H. Zhang, P. L. Dubin, and J. I. Kaplan, *Langmuir*, **7**, 2103 (1991).  
 10. M. A. Hamdiyyah and K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **71**, 418 (1967).  
 11. K. W. Herman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 295 (1962).  
 12. K. W. Herman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1540 (1964).  
 13. J. C. Brackman and J. B. N. Engberts, *Langmuir*, **8**, 424 (1992).  
 14. J. F. Rathamn and D. S. Christian, *Langmuir*, **6**, 391 (1990).  
 15. P. M. Holland and D. N. Rubingh, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1984 (1983).  
 16. M. Valiente and E. Rodenas, *Langmuir*, **6**, 775 (1990).  
 17. D. G. Marangoni and J. C. T. Kwak, *Langmuir*, **7**, 2083 (1991).  
 18. M. J. Mille, *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 169 (1981).  
 19. F. Tokiwa and K. Ohki, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1824 (1967).  
 20. T. Imae and S. Ikeda, "Surfactants in Solution", p. 443, K. L. Mittal, Ed., Plenum, New York, 1989.  
 21. C. Bravo, J. R. Leis, and M. E. Pena, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1957 (1992).  
 22. J. Kibblewhite, C. J. Drummond, F. Grieser, and T. W. Healy, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4658 (1987).