Journal of the Korean Chemical Society
1994, *Vol. 38, No. 8*
Printed in the Republic of Korea

Cetyltrimethylammonium Bromide의 미셀화 현상에 미치는 온도 효과 및 *n*-알코올(프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올) 효과

李 炳 煥
한국기술교육대학 교양학과
(1994. 3. 19 접수)

Effects of Temperature and *n*-Alcohols(Propanol, Butanol, Pentanol and Hexanol) on the Micellization of Cetyltrimethylammonium Bromide

Byung-Hwan Lee
Department of Liberal Arts, Korea Institute of Technology and Education, Chonan 333-860, Korea
(Received March 19, 1994)

요 약. 몇 가지 *n*-알코올들을 포함하는 수용액에서 Cetyltrimethylammonium Bromide(CTAB)의 임계미셀농도(CMC) 및 미셀 상태에서 반대이온의 결합상수(β)값을 17℃에서 41℃까지의 온도범위 내에서 전도도법으로 측정하였으며, CTAB 계면활성제의 미셀화에 대한 열역학 함수값(ΔG_m°, ΔH_m°, ΔS_m° 및 ΔC_p)들을 온도에 따른 CMC 및 β값의 변화로부터 계산하였다. 또한 CTAB 계면활성제의 미셀화에 대한 *n*-알코올(프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올)의 효과를 조사하기 위하여 *n*-알코올의 농도에 따른 CMC 및 β값의 변화를 측정하였다. *n*-알코올을 작은 양으로 첨가하였을 때 CMC값과 β값은 감소하였다. 그러나 과량의 *n*-알코올을 첨가하였을 때 CMC값은 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상들을 *n*-알코올 분자들의 미셀속으로의 가용화 및 *n*-알코올 분자들의 가용화로 인한 미셀의 표면전하값의 변화와 관련하여 설명하였다.

ABSTRACT. The critical micelle concentration(CMC) and the counterion binding constant(β) at the CMC of cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) in a series of aqueous solutions containing medium chain-length *n*-alcohols(Propanol, Butanol, Pentanol and Hexanol) have been determined from the concentration dependence of electrical conductance at serveral temperature from 17℃ to 41℃. Thermodynamic parameters (ΔG_m°, ΔH_m°, ΔS_m° and ΔC_p) associated with micelle formation of CTAB have been also estimated from the temperature dependence of CMC and β values, and the significance of these parameters and their relation to the theory of micelle formation have been considered. The results show that an enthalpy-entropy compensation effect is usually observed for the micellization of CTAB. The effects of *n*-alcohols on the micellar properties (CMC and β) of CTAB solutions have been also invesigated. The addition of *n*-alcohol to the CTAB solution in a small quantity decreases the CMC value and the counterion binding constant (β) at the CMC, but the addition of *n*-alcohol in an excessive quantity increases the CMC values on the conterary. These results have been explained in terms of the effect of the micelle-solubilized alcohol on the micellar surface charge density.

서 론

지금까지 많은 이온성 혹은 비이온성 계면활성제의 미셀화에 대하여 임계미셀농도(CMC)의 온도 의존성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며[1~5], 수용액 상태에서 계면활성제 분자들의 미셀화 현상을 규명하기 위하여 여러가지 열역학적 이론과 모델들

이 개발되고 있다[6]. 일반적으로 계면활성제 분자들의 미셀화 현상으로 인한 미셀화 표준자유에너지(ΔG_m°)는 임계미셀농도의 온도에 따른 변화로부터 계산되며, 그 값은 미셀화 표준엔탈피(ΔH_m°)와 미셀화 표준엔트로피(ΔS_m°)값으로 분리된다[1]. 그리고 대부분의 계면활성제 분자들의 미셀화에 대한 ΔG_m°값은 대체적으로 큰 음의 값을 나타내게 되며, 그것은 계면활성제 분자들의 미셀화가 자발적으로 일어남을 뜻하며 또한 계면활성제 분자들의 미셀화로 인하여 엔트로피가 크게 증가되어 ΔS_m°가 큰 양의 값을 나타내기 때문인 것으로 해석된다. 한편 많은 계면활성제 분자들의 미셀화에 대하여 열역학적으로 측정한 ΔH_m°는 가끔 양 혹은 음의 값을 나타내며, 온도를 증가시킬 수록 ΔH_m°는 대체적으로 감소하는 경향을 보인다. 이와 같이 계면활성제 분자들의 미셀화로 인하여 계의 전체 엔탈피와 엔트로피가 변하게 되며, 이들 두 열역학적 인자들이 서로 미셀화에 기여함으로써 ΔG_m°는 거의 모든 계면활성제의 경우에 음의 값을 가지게 된다[2,3].

여러 종류의 계면활성제에 대하여 지금까지 알려진 바는 임계미셀농도의 온도에 따른 변화가 대체적으로 U자형의 곡선을 이루며, 실온 근처에서 최소값을 나타내는 것으로 알려져 있다. 반대이온의 결합상수값이 β인 이온성 계면활성제의 미셀화에 대한 열역학 함수값들을 계산하기 위하여 다음과 같은 Clausius-Clapeyron 형태의 식이 많이 이용되어 왔으며[5~7], 계면활성제 분자들의 미셀화에 따른 열용량의 변화 및 여러가지 열역학 함수값들을 측정하기 위하여 직접 열량계가 이용되기도 하였다[1]. 그리고 La Mesa[8]와 Muller 등[9]은 최소값의 임계미셀농도(CMC)값과 그 때의 온도를 이용하여 계면활성제 분자들의 미셀화로 인한 여러가지 열역학 함수값들을 계산하였다.

$$\Delta G_m^\circ = (1+\beta)RT \ln \mathrm{CMC} \qquad (1)$$

$$\Delta H_m^\circ = -(1+\beta)RT^2\, d(\ln\ \mathrm{CMC})/dT \qquad (2)$$

본 연구에서는 CTAB 계면활성제의 미셀화를 연구하기 위하여 순수 물 및 몇 가지 n-알코올의 수용액에서 CTAB 계면활성제의 임계미셀농도(CMC) 및 반대이온(Br^-)들의 미셀과의 결합상수값(β)들을 측정하였으며, 그 값들의 온도에 따른 변화를 분석하였다. 온도에 따른 CMC 및 β값의 변화로부터 여러가지 열역학 함수값(ΔG_m°, ΔH_m°, ΔS_m° 및 ΔC_p)들을 계산하였으며, 그 값들의 온도에 따른 변화도 함께 분석하였다. 그리고 최근에 계면활성제 분자들의 미셀화에 미치는 여러가지 유기첨가제의 영향이 활발히 진행되고 있으며[10~16], 특히 탄소사슬의 길이를 자유롭게 변화시킬 수 있는 유기극성물질인 n-알코올이 첨가제로서 많이 이용되고 있다[12~14]. 계면활성제 분자의 미셀화에 미치는 유기첨가제의 영향은 미셀화 현상을 더욱 자세히 설명하기 위하여 필요하며 또한 실용적인 측면에서도 매우 유용하게 이용될 수 있다. 따라서 CTAB 계면활성제의 미셀화에 대한 유기첨가제의 효과를 연구하기 위하여 탄소사슬의 길이가 중간 정도인 n-알코올(프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올)을 첨가하였을 때 CTAB 계면활성제의 CMC 및 β값들을 분석하였으며, 그 값들로부터 계산한 여러가지 열역학 함수값들의 n-알코올의 농도에 따른 변화를 분석하였다.

실 험

시약 및 기기. Cetyltrimethylammonium Bromide(CTAB)는 Aldrich제품(98%)을 아세톤 용매로 재결정하여 50℃에서 24시간 동안 건조한 후 사용하였다. 정제한 CTAB 계면활성제는 표면장력계로 임계미셀농도를 측정하였을 때 최소점을 나타내지 않았으며 문헌치와 일치하는 CMC값을 나타내었다[12]. 본 연구에서 사용한 n-알코올들은 순도가 99% 이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였으며, 용액의 제조를 위하여 1차 증류수를 이온교환수지 시스템인 Banstead Co.의 Water-I system을 통과시켜 정제한 물(전기저항값 : 18.0 $M\Omega$/cm)을 사용하였다. CTAB 계면활성제의 미셀화에 대한 CMC 및 β값들을 측정하기 위하여 전도도법[12,13,17]을 이용하였으며, 용액의 전도도값을 측정하기 위하여 0.01 μS까지 측정할 수 있는 Yellow Springs Instrument Co.의 전도도 브릿지(YSI model 34)를 Cell Constant가 1.0/cm인 전극(모델명 : YSI 3403)과 연결하여 사용하였다. CTAB 계면활성제의 미셀화에 미치는 온도효과를 조사하기 위하여 온도

범위를 17℃에서 41℃까지 5℃ 간격으로 측정하였으며, 용액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 Fischer Co.의 항온조(±0.01℃, 모델명 : Fischer Scientific 9101)를 이용하였다.

용액 제조. 농도가 각기 다른 CTAB 계면활성제의 용액을 제조하기 위하여 0.01 *M*인 CTAB 계면활성제의 저장용액을 만들었으며, 0.01 *M*인 CTAB 저장용액 일정량을 취하여 묽히는 방법으로 계면활성제의 농도범위가 임계미셀농도를 전후로 하는 12개의 CTAB 계면활성제 용액을 만들었다. 그리고 CTAB 계면활성제의 미셀화에 미치는 *n*-알코올의 영향을 연구하기 위하여 0.01 *M*의 CTAB 저장용액을 묽힐 때 *n*-알코올 일정량을 마이크로 피펫으로 취하여 각 용액에 동일하게 첨가하여 묽힘으로써 각 용액에서 *n*-알코올의 농도를 균일하게 유지시켰으며, 첨가한 *n*-알코올의 농도범위를 각 용액에서 *n*-알코올의 최대 용해도 범위까지 점차적으로 변화시켜 보았다.

Table 1. Critical micelle concentration ($\times 10^{-4}$ *M*) of CTAB in pure water and in *n*-alcoholic solutions at several temperature

Tem. (℃) / Conc. (*M*) / Comp.		17	23	29	35	41	CMC*
Pure water		9.37	9.18	9.74	10.4	10.9	9.05
n-Propanol	0.1	8.98	8.77	9.33	9.95	10.5	8.70
	0.2	8.59	8.42	8.95	9.54	10.2	8.40
	0.3	8.20	8.05	8.54	9.11	9.75	8.00
	0.4	7.80	7.66	8.14	8.70	9.35	7.55
n-Butanol	0.10	7.86	7.60	8.20	8.80	9.55	7.55
	0.15	7.15	6.84	7.50	8.10	8.85	6.78
	0.20	7.06	6.80	7.49	8.00	8.64	6.90
n-Pentanol	0.025	7.85	7.65	8.12	8.66	9.18	7.50
	0.050	6.45	6.27	6.69	7.18	7.63	6.20
	0.075	7.01	6.94	7.24	7.85	8.41	6.80
n-Hexanol	0.008	7.58	7.36	7.78	8.30	8.85	7.30
	0.015	6.10	5.91	6.25	6.73	7.25	5.85
	0.020	6.40	6.23	6.51	7.00	7.53	6.15

The CMC* in the last column represents a minimal value of the critical micelle concentration for each solvent system, usually occuring at 20℃ for the micellization of CTAB.

CMC 및 β값의 측정. 위와 같이 제조한 CTAB 계면활성제 용액들의 전도도값을 측정하여 계면활성제의 농도에 대하여 도시하였을 때 기울기가 다른 두 직선이 얻어졌으며[5], 두 직선의 기울기 및 절편을 최소자승법으로 구하였다. Shanks[17] 및 Zana 등[12,13,18]에 의하면 두 직선의 교점은 임계미셀농도를 나타내며 두 직선의 기울기의 비는 미셀 상태에서 반대이온들의 해리상수(α)를 나타내므로 측정한 두 직선의 식으로부터 CTAB 계면활성제의 미셀화에 대한 임계미셀농도 및 미셀 상태에서 반대이온의 결합상수값($\beta = 1 - \alpha$)을 계산하였다.

결과 및 고찰

순수 물 및 *n*-알코올(프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올)을 함유하는 수용액에서 CTAB 계면활성제의 미셀화에 대하여 전도도법으로 측정한 CMC값을 *Table* 1에 나타내었으며, 온도의 변화에 따른 CMC값의 변화를 조사하기 위하여 순수 물 및 *n*-프로판올 수용액에서 측정한 CMC값들을 온도에 대하여 *Fig.* 1에 나타내었다. *Table* 1과 *Fig.* 1에서 알 수 있듯이 측정한 온도범위 내에서 모든 용매 시스

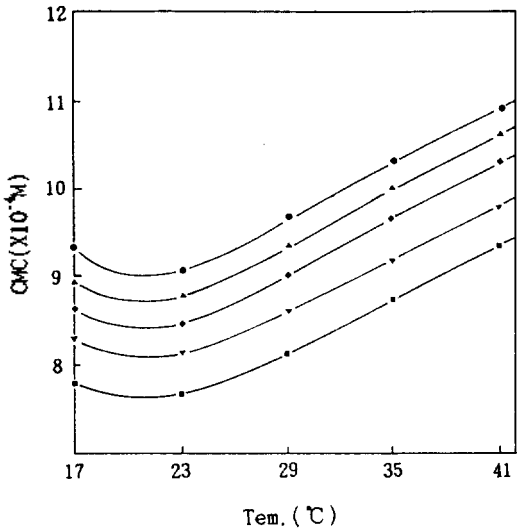

Fig. 1. Variation of critical micelle concentration (CMC) with temperature for micellization of CTAB: (●) in pure water; (▲) in 0.1 *M* *n*-propanol; (◆) in 0.2 *M* *n*-propanol; (▼) in 0.3 *M* *n*-propanol; (■) in 0.4 *M* *n*-propanol.

Table 2. Counterion binding constants (β) of CTAB in pure water and in *n*-alcoholic solutions at several temperature

Comp. \ Conc. (*M*) \ Tem. (℃)		17	23	29	35	41
Pure water		0.81	0.78	0.74	0.71	0.68
n-Propanol	0.1	0.78	0.75	0.71	0.68	0.64
	0.2	0.75	0.71	0.67	0.64	0.60
	0.3	0.71	0.67	0.63	0.60	0.56
	0.4	0.68	0.64	0.60	0.55	0.51
n-Butanol	0.10	0.71	0.67	0.64	0.60	0.56
	0.15	0.66	0.62	0.58	0.54	0.50
	0.20	0.60	0.56	0.52	0.48	0.44
n-Pentanol	0.025	0.71	0.68	0.65	0.62	0.59
	0.050	0.66	0.62	0.59	0.56	0.52
	0.075	0.56	0.53	0.49	0.46	0.42
n-Hexanol	0.008	0.73	0.70	0.67	0.64	0.60
	0.015	0.68	0.65	0.62	0.58	0.55
	0.020	0.64	0.60	0.57	0.53	0.50

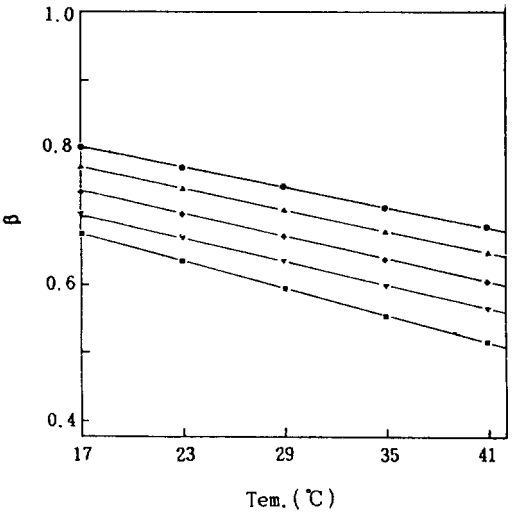

Fig. 2. Variation of counterion binding constant (β) with temperature for micellization of CTAB: (●) in pure water; (▲) in 0.1 *M* *n*-propanol; (◆) in 0.2 *M* *n*-propanol; (▼) in 0.3 *M* *n*-propanol; (■) in 0.4 *M* *n*-propanol.

템에 대한 CTAB 계면활성제의 CMC값은 온도를 증가함에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 나타내었으며, 약 20℃ 에서 최소값을 나타내었다. 각 용매 시스템에 대하여 최소값의 임계미셀농도(CMC*)값을 최소자승법으로 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 1에 함께 나타내었다. 그리고 CTAB 계면활성제의 미셀 상태에서 반대이온(Br^-)들의 결합상수(β)값을 *Table* 2에 나타내었으며, 순수 물 및 *n*-프로판올 수용액에서 이들 β값들의 온도에 따른 변화를 *Fig*. 2에 나타내었다. 이와 같이 전도도법으로 측정한 CMC값들은 표면장력계로 측정한 값들과 거의 일치하였으며, 또한 β값들은 Shinoda 식[5]에 의하여 구한 값과 오차범위 내에서 일치하였다.

온도의 변화에 따른 CMC 및 β값의 변화로부터 여러가지 열역학 함수값들을 계산하기 위하여 최소값의 임계미셀농도(CMC*)와 그 때의 온도(T^*)를 이용하였다. 즉 온도의 변화가 크지 않을 때 계면활성제 분자의 미셀화로 인한 열용량의 변화값(ΔC_p)은 거의 일정하게 될 것이며[8], 또한 식 (2)에 의하면 임계미셀농도가 최소값을 나타내는 온도(T^*)에서 ΔH_m°값은 영이 되므로 T^* 이외의 다른 온도(T)에서 ΔH_m°은 식 (3)과 같이 표현할 수 있다. 그리고 ΔS_m°은 식 (4)와 같이 표현할 수 있으며[8,9], 여기서 ΔS_m^*은 T^*에서 미셀화 표준엔트로피를 나타낸다.

$$\Delta H_m^\circ = \Delta C_p(T - T^*) \quad (3)$$

$$\Delta S_m^\circ = \Delta S_m^* + \Delta C_p \ \ln(T/T^*) \quad (4)$$

따라서 식 (3)과 (4)를 이용하면 ΔG_m°는 식 (5)와 같이 표현할 수 있으며, $T = T^*$일 때 CMC는 CMC*가 되므로 식 (1) 및 (5)로부터 ΔS_m^*은 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_m^* = \Delta C_p[(T - T^* - T \ \ln(T/T^*)] - T\Delta S_m^* \quad (5)$$

$$\Delta S_m^* = -(1+\beta)R \ \ln\mathrm{CMC}^* \quad (6)$$

그 결과 식 (1), (5) 및 (6)에 의하면 CMC와 CMC* 사이에는 식 (7)과 같은 관계식이 성립하게 된다.

$$\ln(\mathrm{CMC}/\mathrm{CMC}^*) = [\Delta C_p/(1+\beta)R][1 - T^*/T + \ln(T^*/T)] \quad (7)$$

위의 열역학 이론에 의하여 CTAB 계면활성제 분자들의 미셀화로 인한 여러가지 열역학 함수값들을 측정된 CMC 및 β값 그리고 각 용매 시스템에

Table 3. Thermodynamic parameters for micellization of CTAB in pure water at several temperature

Parameters \ Tem. (℃)	17	23	29	35	41
$-\Delta C_p$ (Kcal/mol K)	2.35	0.97	0.56	0.38	0.27
ΔH_m° (Kcal/mol)	7.04	−2.92	−5.05	−5.71	−5.65
$-\Delta G_m^\circ$ (Kcal/mol)	11.3	11.6	11.8	11.9	12.1
ΔS_m° (cal/mol K)	63.4	29.3	22.2	20.2	20.6

대한 최소값의 임계미셀농도(CMC*)값과 그 때의 온도($T^*=20$℃)로부터 계산하였다. 우선 식 (6)에 의하여 ΔS_m^*을(이 때 CMC*값은 몰분율 단위의 값을 사용하였음), 식 (7)에 의하여 ΔC_p을 그리고 식 (3), (4) 및 (5)에 의하여 각각 ΔH_m°, ΔS_m° 및 ΔG_m°을 계산하였다.

순수 물에서 CTAB 계면활성제의 미셀화에 미치는 온도효과를 조사하기 위하여 여러가지 열역학 함수값들을 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 3에 나타내었다. 그리고 이들 열역학 함수값들의 온도에 따른 변화를 *Fig.* 3에 도시하였다. *Table* 3과 *Fig.* 3에 의하면 ΔH_m°은 20℃ 보다 낮은 온도범위에서는 양의 값을 그리고 20℃ 보다 높은 온도범위에서는 음의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라 ΔH_m°은 감소하는 경향을 보였다. ΔS_m°은 측정된 온도범위 내에서 큰 양의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 ΔC_p는 측정된 온도범위 내에서 작은 음의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 보였다. 다른 n-알코올의 수용액에서도 CTAB 계면활성제의 미셀화는 동일한 경향을 보였으며, 이와 같이 온도의 변화에 따라 열역학 함수값들이 변한 것은 단량체 상태의 계면활성제 분자와 결합하고 있는 물분자의 수가 온도의 증가에 따라 감소함으로써 계면활성제 분자의 소수성 부분과 물분자 사이의 경계면이 줄어들었기 때문으로 생각된다.

CTAB 계면활성제의 미셀화로 인한 두 열역학 함수값(ΔH_m°와 ΔS_m°)들이 상호 보완적으로 미셀화 자유에너지에 기여함으로써 ΔG_m°은 측정된 온도범위 내에서 음의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라 약간 감소하는 경향을 보였다. 높은 온도범위에서 CTAB 계면활성제의 미셀화는 음의 값을 나타내는

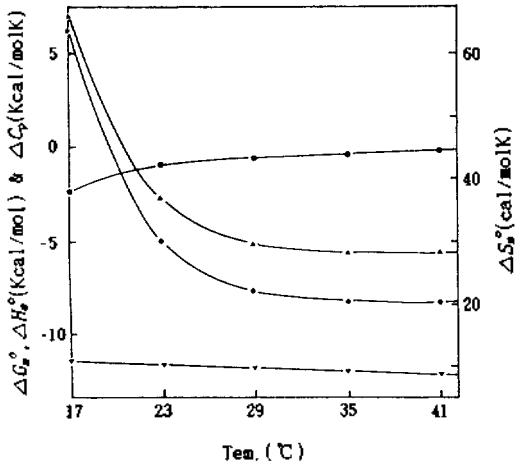

Fig. 3. Plots of thermodynamic parameters against temperature for micellization of CTAB in pure water: (●), ΔC_p; (▲), ΔH_m°; (◆), ΔS_m°; (▼), ΔG_m°.

ΔH_m°에 의한 기여도가 크게 나타났으며, 낮은 온도 범위에서는 큰 양의 값을 나타내는 ΔS_m°의 기여도가 크게 나타났다. 25℃ 의 순수 물에서 CTAB 계면활성제의 미셀화에 대한 ΔG_m°는 *Fig.* 3에 의하면 −11.6 kcal/mol로서 동일한 계열의 계면활성제인 Dodecyltrimethylammonium Bromide의 미셀화에 대한 −8.8 kcal/mol보다 작으며 그리고 Decyltrimethylammonium Bromide의 −6.8 kcal/mol보다 매우 작은 값을 나타낸다[7]. 이것은 동일한 계열의 계면활성제에 대하여 $-CH_2-$ 그룹 하나가 계면활성제 분자의 소수성 부분인 탄소사슬에 첨가될 때 ΔG_m°가 약 0.7 kcal/mol 정도 감소하는 것을 의미하며, 이러한 현상은 계면활성제 분자의 탄소사슬의 길이가 길수록 미셀 내부의 비극성화가 증대되어 미셀화가 더욱 자발적으로 일어나기 때문이다.

한편 이온성 계면활성제로 이루어진 미셀의 표면은 전하밀도를 갖는 구형의 전기적 이중층을 형성하게 됨으로써 미셀 상태에서 반대이온들의 결합정도를 나타내는 β값은 여러가지 인자들에 의하여 영향을 받게 된다[19,20]. 즉 β값은 온도, 계면활성제 분자의 친수성 부분의 특성 및 소수성 부분의 길이 그리고 반대 이온의 특성 등에 의하여 영향을 받게 된다. 동일한 종류의 계면활성제에 대하여 대체적으로 이온의 극성과 하전수가 큰 반대이온일 수록 그리고 미셀의 표면전하값이 클 수록 미셀과 반대이

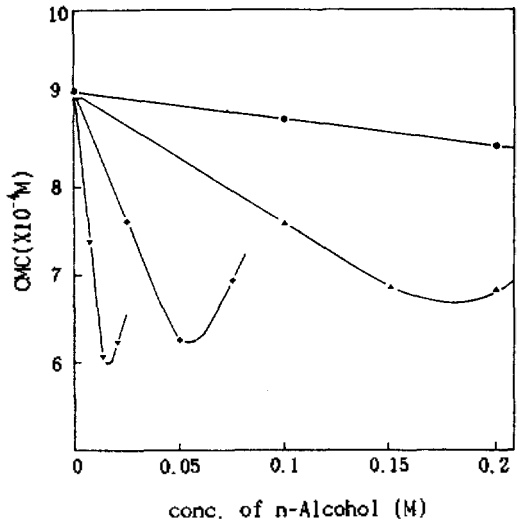

Fig. 4. Variation of critical micelle concentration (CMC) with concentration of *n*-alcohol for micellization of CTAB at 23℃ : (●) in *n*-propanol; (▲) in *n*-butanol; (◆) in *n*-pentanol; (▼) in *n*-hexanol.

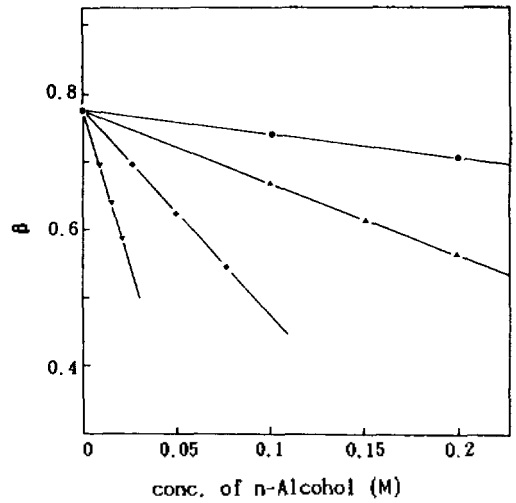

Fig. 5. Variation of counterion binding constant (β) with concentration of *n*-alcohol for micellization of CTAB at 23℃ : (●) in *n*-propanol; (▲) in *n*-butanol; (◆) in *n*-pentanol; (▼) in *n*-hexanol.

온들은 단단한 결합을 이룸으로써 β값은 크게 나타나며, 소수성 부분의 길이가 긴 계면활성제일 수록 미셀 내부의 비극성화가 증대됨으로써 큰 β값을 가지게 된다. *Table* 2와 *Fig.* 2에서 알 수 있듯이 순수물 및 모든 *n*-알코올 수용액에서 CTAB 계면활성제의 미셀화에 대한 β값은 온도의 증가에 따라 규칙적으로 감소하였다. 이것은 온도의 증가에 따른 반대이온(Br^-)들의 증가된 활동도와 에너지로 인하여 미셀과의 결합이 감소하였음을 나타낸다.

CTAB 계면활성제의 미셀화에 미치는 *n*-알코올의 효과를 조사하기 위하여 23℃ 의 *n*-알코올 수용액에서 CTAB 계면활성제의 CMC값(*Table* 1)들을 *n*-알코올의 농도에 대하여 *Fig.* 4에 도시하였다. *Fig.* 4의 결과에 의하면 CTAB 계면활성제의 CMC값은 *n*-알코올의 농도에 따라 감소하는 경향을 보이다가 *n*-알코올의 양을 점차 증가하였을 때 CMC값은 오히려 증가하였다. 다른 몇 가지 양이온 계면활성제의 미셀화에서도 이것과 비슷한 결과가 얻어졌으며[14], 이와 같이 *n*-알코올의 농도에 대한 CMC값의 반전현상이 일어나는 것은 *n*-알코올 분자들이 미셀속으로 가용화되기 때문으로 생각된다. 즉 작은 양의 *n*-알코올이 첨가되었을 때 첨가한 *n*-알코올 분자들은 대부분 미셀 내부로 가용화되며, 그 결과 가용화된 *n*-알코올 분자들은 미셀을 형성하는 계면활성제 분자들의 이온성 head-group(ammonium cation) 사이에 정전기적 반발력을 줄임으로써 CMC값은 첨가한 *n*-알코올의 농도에 비례하여 감소하게 된다. 그러나 *n*-알코올을 과량으로 첨가하였을 때 미셀 내부에는 가용화된 *n*-알코올 분자들의 수가 증가함으로써 미셀의 구조와 크기가 변하게 되며, 또한 미셀 내부로 가용화되지 못한 과량의 *n*-알코올 분자들은 물분자와의 상호작용으로 혼합용매를 이루게 된다. 따라서 혼합용매속에 존재하는 단량체 상태의 계면활성제 분자들이 더욱 안정화됨으로써 CMC값은 오히려 증가하게 된다. *Fig.* 4에 의하면 첨가한 *n*-알코올이 소수성이 큰 고급 알코올일 수록 CMC값의 감소폭도 크게 나타났으며, 또한 낮은 *n*-알코올의 농도에서 CMC값의 반전현상이 나타났다. 이것은 탄소사슬의 길이가 긴 고급 알코올일 수록 소수성이 증가함으로써 미셀 내부로 가용화가 더욱 잘 일어나기 때문인 것으로 해석된다.

CTAB 계면활성제의 β값에 대한 *n*-알코올의 효과를 조사하기 위하여 23℃ 에서의 β값(*Table* 2)들을 *n*-알코올의 농도에 대하여 *Fig.* 5에 도시하였다. *Table* 2와 *Fig.* 5의 결과에 의하면 CTAB 계면활성제의 β값은 *n*-알코올의 농도에 비례하여 감소하였으며,

Table 4. Thermodynamic parameters for micellization of CTAB in *n*-alcoholic solutions at 23℃

Parameter / Conc. (*M*) / Comp.		$-\Delta C_p$ (Kcal/mol K)	$-\Delta H_m^\circ$ (Kcal/mol)	$-\Delta G_m^\circ$ (Kcal/mol)	ΔS_m° (cal/mol K)
Pure water		0.97	2.92	11.6	29.3
n-Propanol	0.1	0.54	1.61	11.5	33.3
	0.2	0.16	0.47	11.3	36.5
	0.3	0.40	1.20	11.1	33.4
	0.4	0.91	2.73	10.9	27.7
n-Butanol	0.10	0.42	1.27	11.1	33.3
	0.15	0.55	1.64	10.9	31.2
	0.20	0.61	1.81	10.5	29.3
n-Pentanol	0.025	0.51	1.54	11.2	32.5
	0.050	0.70	2.10	11.0	30.1
	0.075	0.86	2.57	10.3	26.0
n-Hexanol	0.008	0.53	1.60	11.3	32.9
	0.015	0.65	1.94	11.2	31.3
	0.020	0.79	2.38	10.8	28.6

첨가한 *n*-알코올의 양을 증가할 수록 그리고 *n*-알코올 분자의 소수성이 증가할 수록 β값의 감소 폭도 커진다. *n*-알코올 분자들은 미셀의 palisade 층에 가용화되어 소수성 알킬기는 미셀의 중심을 향하며 친수성 하이드록시기는 미셀의 표면을 향하게 된다[21~24]. 그 결과 미셀의 표면에 존재하는 *n*-알코올 분자들의 하이드록시기와 양전하를 띄는 CTAB 계면활성제의 head-group(ammonium cation) 사이의 상호작용으로 인하여 반대이온(Br^-)들은 미셀과의 결합을 이루지 못함으로써 β값은 *n*-알코올의 농도를 증가할 수록 비례하여 계속 감소하게 된다.

n-알코올 수용액에서 CTAB 계면활성제의 미셀화에 대한 여러가지 열역학 함수값들을 계산하였으며, 23℃에서 그 결과를 *Table* 4에 나타내었다. 그리고 *n*-알코올의 농도에 따른 이들 열역학 함수값들의 변화를 조사하기 위하여 *Fig.* 6에 *n*-프로판올의 농도에 따른 열역학 함수값들을 도시하였다. *Table* 4에서 알 수 있듯이 *n*-알코올을 첨가하였을 때 CTAB 계면활성제의 미셀화에 대한 열역학 함수값(ΔH_m°, ΔS_m°, ΔG_m° 및 ΔC_p)들은 순수 물에서의 열역학 함수값들보다 대체적으로 큰 값을 나타내었으며, 또한 첨가한 *n*-알코올이 고급 알코올일수록 이들

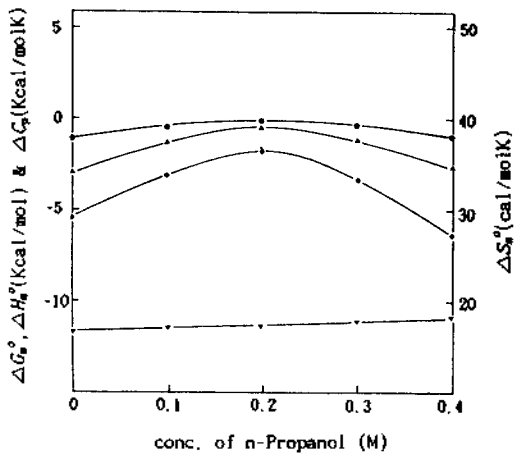

Fig. 6. Plots of thermodynamic parameters against concentration of *n*-propanol for micellization of CTAB in *n*-porpanol/water mixtures at 23℃ : (●), ΔC_p; (▲), ΔH_m°; (◆), ΔS_m°; (▼), ΔG_m°.

열역학 함수값들의 변화폭도 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 특히 *Fig.* 6에 의하면 *n*-프로판올의 농도를 증가하였을 때 ΔC_p와 ΔH_m° 및 ΔS_m°는 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며, ΔG_m°는 미소하지만 약간 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상들 역시 *n*-알코올 분자들이 미셀 내부로 가용화되기 때문인 것으로 생각된다. 즉 *n*-알코올의 농도를 점차 증가시켰을 때 *n*-알코올 분자들은 단량체 상태의 계면활성제 분자들과 함께 미셀 내부로 가용화되어 계의 전체 엔트로피가 더욱 증가하게 됨으로써 *n*-알코올 수용액에서 ΔS_m°는 순수 물에서의 ΔS_m°보다 큰 양의 값을 나타내게 된다. 그러나 *n*-알코올의 농도를 점차 증가할 수록 미셀은 가용화된 *n*-알코올 분자들로 포화 상태를 이루게 되어서 ΔS_m°는 더 이상 증가하지 않게 되며, 또한 가용화되지 못한 과량의 *n*-알코올 분자들에 의하여 CMC가 오히려 증가하게 됨으로써 ΔS_m°는 감소하게 된다.

결 론

CTAB 계면활성제의 미셀화에 대하여 측정된 CMC 및 β값들로부터 계산한 ΔH_m°은 20℃를 전후하여 양의 값에서 음의 값으로 변하였으며, ΔS_m°는 측정한 온도범위 내에서 양의 값을 그리고 ΔG_m°는 음의 값을 나타내었다. 한편 탄소사슬의 길이가 중간

정도인 n-알코올을 첨가하였을 때 CTAB 계면활성제의 CMC값은 감소하다가 증가하였으며, β값은 n-알코올의 농도에 따라 비례하여 감소하였다. n-알코올 수용액에서 CTAB 계면활성제의 미셀화에 대한 여러가지 열역학 함수값들은 순수 물에서의 열역학 함수값들보다 큰 값을 나타내었으며, n-알코올의 농도에 따라 열역학 함수값들도 변하였다. n-알코올의 농도를 증가할 수록 ΔC_p, ΔH_m^o 및 ΔS_m^o는 증가하다가 감소하였으며, ΔG_m^o는 미소한 변화이지만 증가하였다. 또한 이들 열역학 함수값들과 CMC 및 β값의 변화폭은 첨가한 n-알코올의 양이 증가할 수록 그리고 n-알코올이 탄소사슬의 길이가 긴 고급 알코올일 수록 크게 나타났으며, 이것은 n-알코올 분자들이 CTAB 계면활성제의 미셀 내부로 가용화되어 미셀의 표면전하값과 구조를 변화시켰기 때문이다.

인 용 문 헌

1. Flockhart, B. D. *J. Colloid Sci.* **1961**, *16*, 484.
2. Schick, M. J. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 1796.
3. Sharma, B.; Rakshit, A. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *129*, 139.
4. Molyneux, P.; Rhodes, C. T.; Swarbrick, J. *Trans. Frarday Soc.* **1964**, *60*, 1043.
5. Chung, J. J.; Lee, S. W.; Choi, J. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 49.
6. Bertancini, C. R. A.; Neves, M. de F.; Nome, F. *Langmuir* **1993**, *9*, 1274.
7. Clint, J. H.; Walker, T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1975**, *71*, 946.
8. Mesa, C. La *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 323.
9. Muller, N. *Langmuir* **1993**, *9*, 96.
10. Reekmans, S.; Luo, H.; Auweraer, M. V. der; Schryver, F. C. D. *Langmuir* **1990**, *6*, 628.
11. Almgren, M.; Swarup, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *91*, 256.
12. Zana, R.; Yiv, S.; Strazielle, C.; Lianos, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *80*, 208.
13. Zana, R.; Picot, C.; Duplessix, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *93*, 43.
14. Rao, V.; Ruckenstein, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *113*, 375.
15. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 562.
16. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *Langmuir* **1991**, *7*, 1332.
17. Shanks, P. C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1794.
18. Bacalogue, R.; Bunton, C. A.; Ortega, F. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1497.
19. Manabe, M.; Kawamura, H.; Yamashita, A.; Tokunaga, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *115*, 147.
20. Manabe, M.; Koda, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *77*, 189.
21. Hayase, K.; Hayano, S. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1977**, *50*, 83.
22. Singh, H.; Swarup, S. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1978**, *51*, 1534.
23. McGreevy, R. J.; Schechter, R. S. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *127*, 209.
24. Treiner, C.; Chattopadhyay, A. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *98*, 447.