

순수 물에서 Sodium Dodecylsulfate(SDS)와 Sodium Dodecylbenzenesulfonate(DBS)의 혼합미셀화에 대한 열역학적 고찰

李炳煥

한국기술교육대학교 교양학과

(1996. 3. 9 접수)

Thermodynamics on the Mixed Micellization of Sodium Dodecylsulfate(SDS) with Sodium Dodecylbenzenesulfonate(DBS) in Pure Water

Byung-Hwan Lee

Department of Liberal Arts, Korea Institute of Technology and Education, Chonan 333-860, Korea

(Received March 9, 1996)

요 약. 순수 물에서 Sodium dodecylsulfate(SDS)와 Sodium dodecylbenzenesulfonate(DBS)로 구성된 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC) 및 반대이온의 결합상수(β)값을 15 °C에서 35 °C까지의 온도범위에서 전도도법으로 측정하였으며, 측정된 CMC 및 β 값의 온도에 따른 변화로부터 SDS/DBS 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 여러가지 열역학 함수값(ΔC_p , ΔG_m° , ΔH_m° 및 ΔS_m°)들을 계산하였다. 측정된 온도범위 내에서 SDS/DBS 혼합계면활성제의 미셀화로 인한 ΔG_m° 와 ΔC_p 의 값들은 모두 음의 값을 그리고 ΔS_m° 값은 모두 양의 값을 나타내었다. 이러한 열역학 함수값들의 온도 및 물분율조성(α_{SDS})에 따른 변화를 이용하여 SDS/DBS 혼합계면활성제의 미셀화를 분석하였다.

ABSTRACT. The critical micelle concentration(CMC) and the counterion binding constant(β) at the CMC of the mixtures of Sodium dodecylsulfate(SDS) with Sodium dodecylbenzenesulfonate(DBS) in aqueous solutions have been determined from the concentration dependence of electrical conductance at several temperatures from 15 °C to 35 °C. Thermodynamic parameters(ΔG_m° , ΔH_m° , ΔS_m° and ΔC_p), associated with the micelle formation of SDS/DBS mixtures, have been estimated from the temperature dependence of CMC and β values. The measured values of ΔG_m° and ΔC_p are negative but the values of ΔS_m° are positive in the whole measured temperature region. The significance of these thermodynamic parameters and their relation to the theory of the micelle formation of SDS/DBS mixtures have been also considered.

서 론

지금까지 다양한 계면활성제분자들의 미셀화 현상을 규명하기 위하여 여러가지 열역학적 이론과 모델들이 개발되고 있다.¹⁻⁵ 일반적으로 계면활성제분자들의 미셀화로 인한 미셀화표준자유에너지(ΔG_m°)는 임계미셀농도의 온도에 따른 변화로부터 계산되며, 또한 그 값은 미셀화표준엔탈피(ΔH_m°)와

미셀화표준엔트로피값(ΔS_m°)으로 분리된다.^{1,2} 계면활성제분자들의 미셀화로 인하여 계의 전체 엔탈피와 엔트로피가 변하게 되며, 이들 두 열역학적 인자들이 상호 보완적으로 미셀화에 기여함으로써 계면활성제분자들의 미셀화를 촉진하거나 저해하게 된다.⁵ 여러 종류의 계면활성제에 대하여 지금까지 알려진 바는 임계미셀농도가 온도의 함수로서 온도에 따라

대체적으로 U자형의 곡선을 이루며, 또한 실온 근처에서 최소값을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{2,5,6} 반대이온들의 결합상수가 β 인 이온성 계면활성제들의 열역학 함수값들을 계산하기 위하여 일반적으로 Clausius-Clapeyron식이 많이 이용되어 왔으며, 또한 계면활성제분자들의 미셀화에 따른 열용량의 변화 및 여러가지 열역학 함수값들을 직접 측정하기 위하여 열량계가 이용되기도 하였다.^{7,8} 한편 Mesa와 Muller 등은 최소값의 임계미셀농도값(CMC*)과 그때의 온도(T^*)를 이용하여 계면활성제분자들의 미셀화로 인한 여러가지 열역학 함수값들을 계산할 수 있는 이론을 제시하였다.^{2,6,9}

그러나 지금까지는 단일 성분들의 미셀화에 대하여 많은 열역학적 연구가 진행되었지만 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학적 연구는 많이 진행되지 않았다.¹⁰⁻¹² 따라서 본 연구에서는 동일한 반대이온(Na^+)을 갖는 음이온 계면활성제인 Sodium dodecylsulfate(SDS; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$)와 Sodium dodecylbenzenesulfonate(DBS; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$)의 혼합미셀화 현상을 고찰하기 위하여 온도에 따른 CMC값과 β 값의 변화를 측정하였으며 또한 온도에 따른 이들의 변화로부터 여러가지 열역학 함수값들(ΔG_m° , ΔH_m° , ΔS_m° 및 ΔC_p)을 계산하였다. 온도 및 α_{SDS} (전체 계면활성제에 대한 SDS의 몰분율조성)에 따른 다양한 열역학 함수값들의 변화를 조사함으로써 SDS/DBS 혼합계면활성제의 미셀화 현상을 더욱 자세히 규명하고자 하였다.

실 험

시약 및 기기. 음이온 계면활성제인 SDS와 DBS는 순도가 98% 이상인 Aldrich 제품을 재결정하여 사용하였으며 용액의 제조를 위하여 1차 증류수를 이온교환수지 시스템인 Banstead Co.의 Water-I system을 통과시켜 정제된 물(전기저항값: 18.0 M Ω /cm)을 사용하였다. SDS/DBS혼합계면활성제의 CMC 및 β 값을 구하기 위하여 많이 이용되는 전도도법을 사용하였다.¹³⁻¹⁷ 용액의 전도도값을 측정하기 위하여 0.01 μS 까지 측정할 수 있는 Yellow Springs Instrument Co.의 전도도 브릿지(YSI model 34)를 사용하였으며 전극은 Cell Constant가 1.0/

cm인 YSI 3403 전극을 사용하였다. 그리고 온도에 따른 CMC 및 β 값의 변화를 측정하기 위하여 Fischer Co.의 항온조($\pm 0.01^\circ\text{C}$, 모델명: Fischer Scientific 9101)를 이용하였다.

용액 제조 및 CMC 결정. 용액 제조를 위하여 우선 농도가 0.05 M인 SDS와 DBS의 저장용액들을 만들었으며 이들 저장용액들을 정하여진 몰분율조성(α_{SDS})에 따라 일정한 부피비로 혼합함으로써 조성이 일정한 SDS/DBS혼합계면활성제의 저장용액들을 만들었다. 이들 혼합계면활성제의 저장용액을 묽혀서 농도가 각기 다른 12개의 용액들을 제조함으로써 각 용액에서 몰분율조성(α_{SDS})을 동일하게 유지시켰다. 이와 같이 제조한 12개 용액들의 전도도값을 측정하여 전체 계면활성제의 농도값에 대하여 도시하였을 때 기울기가 다른 두 직선이 얻어졌으며, 두 직선의 교점 및 기울기의 비로부터 CMC와 β 값을 결정하였다.^{16,17} 또한 열역학적 고찰을 하기 위하여 동일한 12개의 혼합용액들을 온도가 15°C 에서 35°C 까지 5°C 간격으로 변화시키면서 CMC와 β 값을 측정하였다.

결과 및 고찰

순수 SDS와 DBS 및 SDS/DBS혼합계면활성제의 온도에 따른 CMC값의 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 측정된 온도범위 내에서 모든 혼합계면활성제들의 CMC값들은 온도를 증가함에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 나타내었으며 약 21°C 근처에서 최소값을 나타내었다. Paula와 Burrows 등^{18,19}에 의하면 $\ln\text{CMC}$ 는 T의 이차함수로서 식 (1)과 같이 표현할 수 있으므로 각 몰분율조성(α_{SDS})에서 최소값의 임계미셀농도값(CMC*)과 그때의 온도(T^*)를 식 (1)에 의하여 최소자승법을 적용함으로써 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 단 여기서 CMC는 몰분율 단위의 임계미셀농도값을 사용하였다.

$$\ln\text{CMC} = a + bT + cT^2 \quad (1)$$

그리고 β 값의 온도에 따른 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 순수 SDS와 DBS의 β 값들은 온도를 증가함에 따라

대체적으로 크게 감소하는 경향을 보이지만 혼합계면활성제들의 β 값들은 약간 감소하거나 거의 변화하지 않는다. 특히 두 성분들의 전체 몰분율조성이 같을 때 β 값은 거의 변화를 보이지 않는다. 이것은 반대이온(Na^+)들이 하나의 성분으로 이루어진 미셀상보다는 두 성분들로 이루어진 혼합미셀상에서 더욱 단단한 결합을 하고 있음을 의미하며 반대이온들이 혼합미셀상의 깊은 곳까지 흡착됨을 뜻한다.^{10,20-22} 이와 같이 온도에 따른 CMC 및 β 값들의 변화로부터 여러가지 열역학 함수값들을 계산하기 위하여 최소값의 임계미셀농도값(CMC*)과 그 때의 온도(T^*)를 이용하였다.^{2,5,6} 즉 측정된 온도범위 내에서 열용량의 변화값(ΔC_p)이 일정하다면 미셀화엔

탈피값(ΔH_m°)은 식 (2)와 같으며 미셀화엔트로피값(ΔS_m°)은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.²⁵ 단 여기서 R 과 T 는 각각 기체상수값과 측정된 온도(절대온도)를 나타낸다.

$$\Delta H_m^\circ = \Delta C_p(T - T^*) \quad (2)$$

$$\Delta S_m^\circ = -(1 + \beta)R \ln \text{CMC}^* + \Delta C_p \ln(T/T^*) \quad (3)$$

또한 미셀화자유에너지값($\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ$)은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있으며 일반적으로 이온성 계면활성제의 미셀화자유에너지는 $\Delta G_m^\circ = (1 + \beta)RT \ln \text{CMC}$ 이므로 CMC와 CMC* 사이에는 식 (5)의 관계가 성립하게 된다.⁶

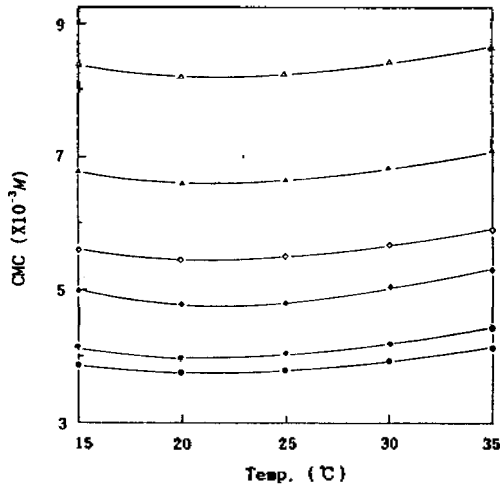


Fig. 1. Plots of CMC against temperature for the micellization of SDS/DBS mixtures in water: (●), $\alpha_{\text{SDS}} = 0.0$ (DBS); (⊙), 0.2; (◆), 0.4; (◇), 0.6; (▲), 0.8; (△), 1.0(SDS).

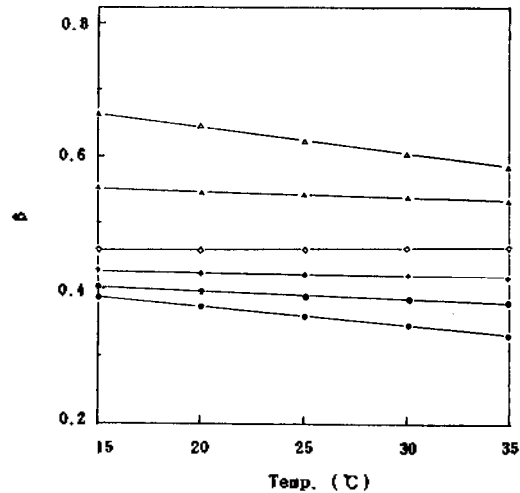


Fig. 2. Plots of β against temperature for the micellization of SDS/DBS mixtures in water: (●), $\alpha_{\text{SDS}} = 0.0$ (DBS); (⊙), 0.2; (◆), 0.4; (◇), 0.6; (▲), 0.8; (△), 1.0 (SDS).

Table 1. Derived least square parameters(from eq. 1) and thermodynamic parameters for the micellization of SDS/DBS mixtures in pure water

α_{SDS}	T^* (°C)	CMC* ($\times 10^{-3}$ M)	ΔC_p (cal/molK)	ΔS_m^* (cal/molK)	ΔG_m^* (kcal/mol)	RMSD (%)
0.0(DBS)	21.3	3.82	-167	26.2	-7.71	0.34
0.2	21.2	3.99	-234	26.5	-7.78	0.36
0.4	21.3	4.87	-202	26.5	-7.79	0.42
0.6	21.4	5.44	-198	26.8	-7.89	0.61
0.8	21.7	6.57	-205	27.8	-8.19	0.64
1.0(SDS)	21.4	8.18	-131	28.8	-8.46	0.27

$$\Delta G_m^\circ = \Delta C_p [(T - T^* - T \ln(T/T^*)) + (1 + \beta)RT \ln CMC^*] \quad (4)$$

$$\ln(CMC/CMC^*) = [\Delta C_p / (1 + \beta)R] [1 - T^*/T + \ln(T^*/T)] \quad (5)$$

식 (5)에 의하면 $\ln(CMC/CMC^*)$ 를 $[1 - T^*/T + \ln(T^*/T)]$ 에 대하여 도시하였을 때 직선이 얻어지며 그 직선의 기울기는 $\Delta C_p(1 + \beta)R$ 가 된다. 각 혼합 계면활성제들에 대하여 식 (5)의 관계를 적용하면 ΔC_p 의 값들을 기울기로부터 쉽게 구할 수 있다. SDS/DBS 혼합시스템들에 대하여 최소자승법으로 ΔC_p 를 계산하였으며, 특히 온도가 T^* 일 때의 ΔC_p 값과 그 때의 RMSD(root mean square deviation) 값을 계산하여 Table 1에 함께 나타내었다. Table 1에 의하면 SDS/DBS 혼합계면활성제의 ΔC_p 값은 순수 SDS와 DBS의 ΔC_p 값보다 작으며, 특히 α_{SDS} 가 0.2일 때 가장 작은 값인 -234 cal/molK 를 나타내었다. 그리고 온도가 T^* 일 때의 미셀화엔트로피값 (ΔS_m°)과 미셀화자유에너지값(ΔG_m°)은 CMC^* 값의 함수로서 각각 식 (3)과 (4)에서 T 대신에 T^* 를 대입함으로써 계산할 수 있다. 각 혼합시스템들에 대

하여 이렇게 계산한 ΔS_m° 와 ΔG_m° 의 값들을 Table 1에 함께 나타내었다. Table 1에서 보듯이 CMC^* 값은 α_{SDS} 값이 증가할수록 증가하는 경향을 보이며, ΔS_m° 값과 ΔG_m° 값은 각각 증가하는 경향과 감소하는 경향을 나타낸다.

식 (2)에 의하여 SDS/DBS 혼합계면활성제들의 미셀화에 대한 ΔH_m° 값들을 계산하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한 식 (3)과 (4)에 의하여 ΔS_m° 와 ΔG_m° 의 값들을 계산하여 각각 Table 3과 4에 나타내었다. 이들 열역학 함수값들의 온도에 따른 변화를 조사하기 위하여 Fig. 3에 α_{SDS} 가 0.4인 혼합 계면활성제에 대한 열역학 함수값들을 온도에 대하여 도시하였다. 순수 SDS와 DBS 그리고 다른 물 분율조성(α_{SDS})의 혼합계면활성제도 동일한 현상을 나타내었으며, Fig. 3에서 보듯이 온도를 증가할수록

Table 2. ΔH_m° (kcal/mol) for the micellization of SDS/DBS mixtures in pure water at several temperatures

α_{SDS}	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Temp.(°C)	(DBS)					(SDS)
15	1.07	1.47	1.27	1.26	1.37	0.84
20	0.22	0.29	0.26	0.27	0.35	0.18
25	-0.61	-0.88	-0.75	-0.72	-0.67	-0.47
30	-1.42	-2.03	-1.75	-1.71	-1.69	-1.11
35	-2.22	-3.18	-2.75	-2.71	-2.70	-1.73

Table 3. ΔS_m° (cal/molK) for the micellization of SDS/DBS mixtures in pure water at several temperatures

α_{SDS}	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Temp.(°C)	(DBS)					(SDS)
15	29.9	31.5	30.8	31.1	32.5	31.6
20	26.9	27.4	27.4	27.7	29.0	29.4
25	24.1	23.5	23.9	24.4	25.5	27.2
30	21.4	19.6	20.6	21.1	22.1	25.0
35	18.8	15.9	17.3	17.8	18.8	23.0

Table 4. ΔG_m° (kcal/mol) for the micellization of SDS/DBS mixtures in pure water at several temperatures

α_{SDS}	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Temp.(°C)	(DBS)					(SDS)
15	-7.53	-7.60	-7.61	-7.70	-7.98	-8.27
20	-7.67	-7.75	-7.75	-7.85	-8.14	-8.42
25	-7.80	-7.88	-7.88	-7.98	-8.27	-8.56
30	-7.91	-7.98	-7.99	-8.09	-8.39	-8.70
35	-8.01	-8.07	-8.09	-8.19	-8.49	-8.82

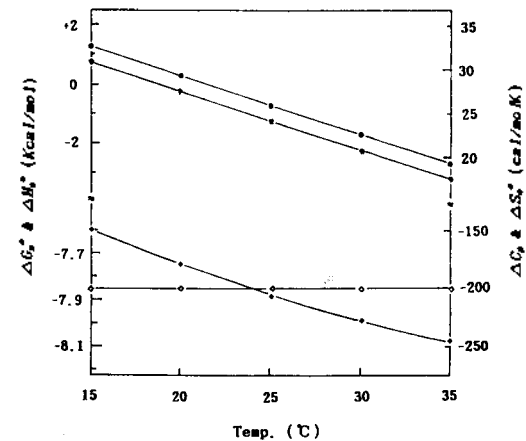


Fig. 3. Plots of thermodynamic parameters against temperature for the micellization of SDS/DBS mixtures ($\alpha_{SDS}=0.4$) in water: (●), ΔH_m° ; (●), ΔS_m° ; (◆), ΔG_m° ; (◇), ΔC_p .

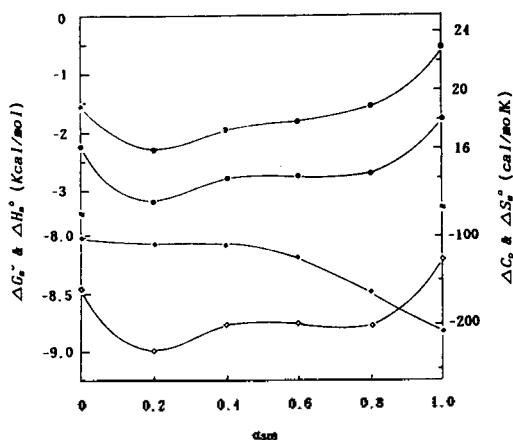


Fig. 4. Plots of thermodynamic parameters against α_{SDS} for the micellization of SDS/DBS mixtures in water at 35 °C: (●), ΔH_m^0 ; (●), ΔS_m^0 ; (◆), ΔG_m^0 ; (◇), ΔC_p .

ΔC_p 값은 거의 변화가 없거나 미소하게 증가하는 경향을 그리고 ΔH_m^0 , ΔS_m^0 및 ΔG_m^0 의 값들은 온도를 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이와 같이 온도의 증가에 따라 이들 열역학 함수값들이 감소하는 것은 단량체상의 계면활성제분자와 결합하고 있는 물분자의 수가 온도의 증가에 따라 감소하였기 때문이며 또한 온도가 증가할수록 미셀상의 깊은 곳까지 물분자가 침투하기 때문인 것이다.^{21,23-25}

혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학 함수값들의 물분율조성(α_{SDS})에 따른 변화를 조사하기 위하여 Fig. 4에 35 °C에서의 열역학 함수값들을 α_{SDS} 에 대하여 도시하였다. Fig. 4에서 보듯이 온도가 35 °C일 때(즉 측정온도가 T^* 보다 클 때) ΔH_m^0 와 ΔS_m^0 의 값들은 ΔC_p 처럼 α_{SDS} 가 증가할수록 감소하다가 증가하는 현상을 보이며 α_{SDS} 가 0.2일 때 최소값을 보인다. 그러나 Table 2와 3에서 보듯이 측정온도가 T^* 보다 작을 때에는 ΔH_m^0 와 ΔS_m^0 의 값들은 반대로 증가하다가 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상으로 인하여 혼합계면활성제들의 ΔH_m^0 와 ΔS_m^0 의 값들은 순수 SDS나 DBS에 비하여 온도의 증가에 따른 감소 폭이 더욱 크게 나타났으며, 특히 α_{SDS} 가 0.2일 때 이들 함수값들의 감소폭이 가장 큰 것으로 나타났다. 이것은 분자의 길이가 서로 다른 SDS와 DBS 분자들로 이루어진 혼합미셀이 단일 성분으로 이루어진 순수 미셀보다 큰 표면적을 가지며 또한 더욱

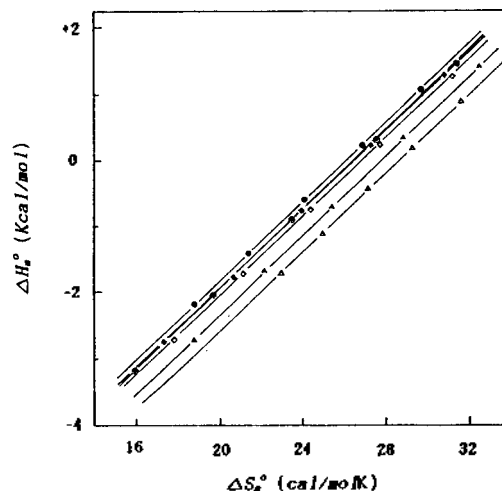


Fig. 5. Plots of ΔH_m^0 against ΔS_m^0 for the micellization of SDS/DBS mixtures in water: (●), $\alpha_{\text{SDS}}=0.0$ (DBS); (●), 0.2; (◆), 0.4; (◇), 0.6; (▲), 0.8; (△), 1.0(SDS).

조밀한 미셀을 이루기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4와 Table 4에서 보듯이 SDS/DBS 혼합계면활성제의 ΔG_m^0 값은 α_{SDS} 가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 또한 SDS의 ΔG_m^0 값이 DBS의 ΔG_m^0 값보다 모든 온도에서 더욱 작은 값을 나타내었다. 일반적으로 계면활성제분자들의 미셀화에서는 ΔH_m^0 와 ΔS_m^0 의 값들이 상호 보완적으로 ΔG_m^0 값에 기여하는데 SDS/DBS 혼합계면활성제의 경우도 α_{SDS} 가 작을 때에는 ΔH_m^0 와 ΔS_m^0 의 값들이 서로 상쇄되어 ΔG_m^0 값은 큰 변화를 보이지 않거나 미소하게 감소하는 경향을 보인다. 그러나 α_{SDS} 가 큰 값일 때에는 혼합미셀속에 SDS분자들이 많이 존재하게 됨으로써 ΔS_m^0 에 의한 기여도가 더욱 증가하게 되어서 ΔG_m^0 값이 크게 감소하게 된다. 또한 SDS분자의 전하밀도는 DBS분자의 전하밀도에 비하여 높기 때문에 미셀상에서 반대이온(Na^+)들과 더욱 강한 결합을 이루게 됨으로써 SDS분자의 ΔG_m^0 값이 훨씬 작은 값을 나타내게 된다.

SDS/DBS 혼합계면활성제의 ΔH_m^0 값을 ΔS_m^0 값에 대하여 도시하였을 때 Fig. 5와 같이 직선이 얻어졌으며 각 α_{SDS} 에서 기울기(B)와 절편(A)을 최소자승법으로 계산하여 그 결과를 RMSD 값과 함께 Table 5에 나타내었다. 모든 α_{SDS} 에서 ΔH_m^0 값은 ΔS_m^0 값에 대하여 식 (6)과 같이 일차함수의 관계가 성립하며,

Table 5. Derived least square parameters from eq. 6 for the micellization of SDS/DBS mixtures in pure water

α_{SDS}	A(kcal/mol)	B(°C)	RMSD(%)
0.0(DBS)	-7.81	24.8	1.50
0.2	-7.89	24.8	2.12
0.4	-7.90	24.9	1.83
0.6	-7.99	24.9	1.80
0.8	-8.29	24.8	1.82
1.0(SDS)	-8.57	24.8	1.17

그 결과 ΔG_m° 의 값은 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.³

$$\Delta H_m^\circ = A + B\Delta S_m^\circ \quad (6)$$

$$\Delta G_m^\circ = A + (B - T)\Delta S_m^\circ \quad (7)$$

따라서 측정된 온도가 B와 같으면(즉 $T=B$ 이면) 식 (7)의 둘째 항은 영이 될 것이며 그 때의 ΔG_m° 값은 A가 될 것이다. 그러나 $B > T$ 이면 ΔS_m° 의 값이 측정된 온도범위 내에서 양의 값이기에 ΔG_m° 의 값은 더욱 커지게 되며 반대로 $B < T$ 이면 ΔG_m° 의 값은 더욱 작은 값을 나타내게 된다. 즉 측정된 온도가 B보다 높을 때에는 ΔS_m° 에 의하여 미셀화가 더욱 촉진되지만 반대로 B보다 낮을 때에는 ΔS_m° 에 의하여 미셀화가 오히려 어렵게 된다. Table 5에서 보듯이 각 α_{SDS} 에서 B값들은 거의 일치하며 약 24.8 °C를 나타낸다. 그러나 A의 값들은 Table 4의 ΔG_m° 값들처럼 α_{SDS} 가 증가할수록 감소하는 경향을 보이며 25 °C에서의 ΔG_m° 값들과 거의 일치한다.

결 론

SDS/DBS혼합계면활성제의 CMC와 β 값의 온도에 따른 변화로부터 여러가지 열역학 함수값들을 계산하였다. 그 결과 모든 물분율조성에서 ΔC_p 값은 음의 값(-131에서 -234 cal/molK)을 나타내었으며 온도의 증가에 따라 거의 변화가 없었다. 또한 혼합계면활성제의 ΔC_p 값이 순수 SDS나 DBS의 ΔC_p 값보다 작게 나타났으며, SDS가 약 0.2일 때 가장 작은 값을 나타내었다. ΔH_m° 의 값은 T^* (약 21 °C)를 전후하여 양의 값에서 음의 값(1.47에서 -3.18 kcal/mol)으로 변하였으며, ΔS_m° 의 값은 측정된 전범위 내에서 양의 값(32.5에서 15.9 cal/molK)을 나타내었다. ΔH_m° 와

ΔS_m° 값들은 온도의 증가에 따라 비례하여 감소하는 경향을 보였으며 α_{SDS} 에 따른 변화에서는 측정된 온도에 따라 다르게 나타났다. 즉 측정된 온도가 T^* 보다 클 때에는 이들 함수값들이 감소하다가 증가 하였지만 온도가 T^* 보다 작을 때에는 반대로 증가하다가 감소하는 현상을 보였다. SDS/DBS혼합계면활성제의 미셀화에 대한 ΔG_m° 값은 측정된 온도 범위 내에서 음의 값(-7.53에서 -8.82 kcal/mol)을 나타내었으며, 온도와 α_{SDS} 의 값이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.

인 용 문 헌

1. Flockhart, B. D. *J. Colloid Sci.* **1961**, *16*, 484.
2. Muller, N. *Langmuir* **1994**, *10*, 2202.
3. Sharma, B.; Rakshit, A. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *129*, 139.
4. Molyneux, P.; Rhodes, C. T.; Swarbrick, J. *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 1043.
5. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *38*, 539.
6. Muller, N. *Langmuir* **1993**, *9*, 96.
7. Bertancini, C. R. A.; Neves, M. de F.; Nome, F. *Langmuir* **1993**, *9*, 1274.
8. Clint, J. H.; Walker, T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1975**, *71*, 946.
9. Mesa, C. La *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 323.
10. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 896.
11. Graciaa, A. P.; Lachaise, J.; Schechter, R. S. In *Mixed Surfactant Systems*; Ogino, K.; Abe, M., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, U. S. A., 1993; p 65.
12. Hall, D. G.; Mearns, P.; Davidson, C.; Jones, E. W.; Taylor, J. In *Mixed Surfactant Systems*; Holland, P. M.; Rubingh, D. N., Ed.; ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, DC, U. S. A., 1992; p 128.
13. Furuya, H.; Moroi, Y.; Sugihara, G. *Langmuir* **1995**, *11*, 774.
14. Zana, R.; Picot, C.; Duplessix, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *93*, 43.
15. Shanks, P. C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1794.
16. Zana, R.; Levy, H.; Papoutsis, D.; Beinert, G. *Langmuir* **1995**, *11*, 3694.
17. Kamenka, N.; Burgaud, I.; Zana, R.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6785.

18. Paula, S.; Sus, W.; Tuchtenhagen, J.; Blume, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11742.
19. Burrows, J. C.; Flynn, J.; Kutay, S. M.; Leriche, T. G.; Marangoni, D. G. *Langmuir* **1995**, *11*, 3388.
20. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 562.
21. Gorski, N.; Gradzielski, M.; Hoffmann, H. *Langmuir* **1994**, *10*, 2594.
22. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 360.
23. Douglas, C. B.; Kaler, E. W. *Langmuir* **1994**, *10*, 1075.
24. Kamenka, N.; Chorro, M.; Chevalier, Y.; Levy, H.; Zana, R. *Langmuir* **1995**, *11*, 4234.
25. Lusvardi, K. M.; Full, A. P.; Kalen, E. W. *Langmuir* **1995**, *11*, 487.