

## Sodium Dodecylsulfate(SDS)와 Sodium Dodecylbenzenesulfonate(DBS)의 혼합미셀화에 미치는 *n*-Butanol의 효과

李炳煥

한국기술교육대학교 교양학과  
(1996. 10. 7 접수)

### Effect of *n*-Butanol on the Mixed Micellar Properties of Sodium Dodecylsulfate(SDS) with Sodium Dodecylbenzenesulfonate(DBS)

Byung-Hwan Lee

Department of Liberal Arts, Korea Institute of Technology & Education, Chonan 333-860, Korea  
(Received October 7, 1996)

**요약.** 순수 물 및 *n*-부탄올 수용액에서 Sodium dodecylsulfate(SDS)와 Sodium dodecylbenzenesulfonate(DBS)의 혼합계면활성제가 나타내는 임계미셀농도(CMC\*) 및 반대이온들의 결합상수값(B)을 25°C에서 전도도법으로 측정하였다. 이들 CMC\* 및 B값들의  $\alpha_1$ (SDS의 전체 물분율조성)에 따른 변화로부터 비이상적 혼합미셀모델을 적용함으로써 여러가지 열역학적 함수값들( $X_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $C_i$ ,  $a_i^M$ ,  $\beta$ ,  $\Delta H_{mix}$  및  $\Delta G_m^0$ )을 계산하였으며, 또한 SDS/DBS 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 *n*-부탄올의 효과를 조사하기 위하여 *n*-부탄올의 농도(0.1 M, 0.2 M 및 0.3 M)에 따른 이들 열역학함수값들의 변화를 측정하여 순수 물에서의 값들과 서로 비교함으로써 분석하였다.

**ABSTRACT.** The critical micelle concentrations(CMC\*) and the counterion binding constants(B) in a micellar state of the mixed surfactant systems of sodium dodecylsulfate(SDS) with sodium dodecylbenzenesulfonate(DBS) at 25°C in pure water and in aqueous solutions of *n*-butanol were determined as a function of  $\alpha_1$  (the overall mole fraction of SDS) by the use of electric conductivity method. Various thermodynamic parameters( $X_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $C_i$ ,  $a_i^M$ ,  $\beta$ ,  $\Delta H_{mix}$  and  $\Delta G_m^0$ ) for the micellization of SDS/DBS mixtures were calculated and analyzed by means of the equations derived from the nonideal mixed micelle model. The effect of *n*-butanol on the mixed micellization of SDS/DBS mixtures have been measured and analyzed by comparing the values of the thermodynamic parameters in pure water with those in aqueous solutions of *n*-butanol(0.1 M, 0.2 M, and 0.3 M).

### 서론

대체적으로 계면활성제의 생산과정에는 여러 종류의 계면활성제들이 동시에 생성되거나 미반응의 유기물질들이 다량 함유되며 또한 혼합된 계면활성제로부터 순수한 성분의 계면활성제를 분리하는 것은 특히 어렵고 경제적으로 큰 손실이기 때문에 실생활에서는 혼합계면활성제가 널리 이용된다.<sup>1-5</sup> 그리고 혼합계면활성제는 단일 성분의 계면활성제가 나타낼 수 없는 특수한 물리적 성질을 나타냄으로써 경제적으로나 이론적으로나 활발한 연구의 대상이 되고있다.<sup>6-9</sup> 일반적으로 두 종류 이상의 계면활성제들이

혼합된 용액에서 일어나는 혼합미셀화는 미셀상이나 단량체상으로 존재하는 서로 다른 종류의 분자들 사이에 인력이나 반발력이 작용함으로써 혼합계면활성제의 미셀화가 촉진되거나 방해받게 된다.<sup>10-12</sup> 이러한 혼합계면활성제들의 이상적 및 비이상적 미셀화 현상들을 고찰하기 위하여 Holland와 Clint 등<sup>13-15</sup>은 다양한 이론들을 제안하였다.

본 실험실에서는 이미 이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제의 혼합체인 SDS/TGME 혼합계면활성제와 CPC/HGME 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 연구한 바 있으며,<sup>2</sup> 이들 혼합계면활성제들은

비이상적 혼합미셀모델을 따르는 것으로 밝혀졌다. 이것은 polyoxyethylene계열의 비이온성 계면활성제인 TGME( $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$ )와 HGME( $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$ )의 분자들은 극성이 매우 큰 head-그룹을 가짐으로써 이온성 계면활성제인 SDS( $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$ )와 CPC( $C_{16}H_{33}Py^+Cl^-$ ) 분자들과 강한 정전기적 인력 혹은 수소결합을 이루기 때문이었다. 또한 Matura와 Healy 등에 의하면 전하를 띄지 않는 동일한 계열의 비이온성/비이온성 혼합계면활성제의 미셀화는 두 분자들의 head-그룹들 사이에 강한 정전기적 인력이나 반발력이 작용하지 않음으로써 이들의 혼합미셀화는 이상적 혼합미셀모델을 따르는 것으로 나타났다.<sup>16,17</sup>

지금까지 이온성/비이온성 및 비이온성/비이온성 혼합계면활성제들에 대하여 많은 연구가 진행되었지만<sup>4,5</sup> 이온성/이온성 혼합계면활성제에 대한 연구는 많이 진행되지 않았으며 또한 이들 혼합계면활성제들의 미셀화에 미치는 *n*-알코올의 효과에 대하여 연구가 진행된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 음이온 계면활성제인 SDS(Sodium dodecylsulfate)와 DBS(Sodium dodecylbenzenesulfonate)로 구성된 혼합계면활성제의 비이상적 혼합미셀화 현상을 분석하였으며, 특히 순수 물 및 *n*-부탄올 수용액에서 이들 혼합계면활성제의 미셀화를 서로 비교함으로써 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 *n*-부탄올의 효과에 대하여 연구하고자 하였다.

## 실 험

**시약 및 기기.** 음이온 계면활성제인 SDS와 DBS는 순도가 98% 이상인 Aldrich 제품을 재결정하여 사용하였으며, *n*-부탄올은 HPLC급(99.9%)의 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다. 용액의 제조를 위하여 1차 증류수를 이온교환수지 시스템인 Banstead Co.의 Water-I system을 통과시켜 정제한 물(전기저항값: 18.0 MΩ/cm)을 사용하였으며, SDS/DBS 혼합계면활성제의 CMC\* 및 B값을 구하기 위하여 많이 이용되는 전도도법을 사용하였다.<sup>6,18-21</sup> 용액의 전도도값을 측정하기 위하여 0.01 μS까지 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. 또한 측정온도를 25°C로 일정하게 유지하

기 위하여 Fischer Co.의 항온조(±0.01°C, 모델명: Fischer Scientific 9101)에 용액들을 20분 동안 평형시킨 후 용액의 전도도값을 측정하였다.

**용액 제조 및 CMC\* 결정.** 용액 제조를 위하여 우선 농도가 각각 0.05 M인 SDS와 DBS의 저장용액들을 만들었으며 이들 저장용액들을 정하여진 물분율조성( $\alpha_1$ )에 따라 일정한 부피비로 혼합함으로써 조성이 고정된 SDS/DBS 혼합계면활성제의 저장용액들을 만들었다. 이렇게 제조한 혼합계면활성제의 저장용액을 묽혀서 농도가 각기 다른 12개의 용액들을 제조하였으며 각 용액의 전도도값을 측정하였다. 측정된 전도도값을 전체 계면활성제의 농도값에 대하여 도시하였을 때 기울기가 다른 두 직선이 얻어졌으며, 두 직선의 교점 및 기울기의 비로부터 CMC\*와 B값을 결정하였다.<sup>18,19</sup> 그리고 각 용액에서 첨가한 *n*-부탄올의 농도(0.1 M, 0.2 M 및 0.3 M)를 일정하게 유지하기 위하여 계면활성제의 저장용액을 제조할 때와 이들 용액을 묽힐 때 동일한 농도의 *n*-부탄올 수용액을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

25°C의 순수 물 및 *n*-부탄올 수용액(0.1 M, 0.2 M 및 0.3 M)에서 SDS/DBS 혼합계면활성제의 CMC\*를  $\alpha_1$ 의 변화에 따라 측정하였으며, 각 용매에 대한 결과를 각각 Table 1~4에 나타내었다. 또한 Fig. 1에는  $\alpha_1$ 에 대한 이들 CMC\*값들의 변화를 도시하였으며, Fig. 1에서 알 수 있듯이 용매가 순수 물일 때와 *n*-부탄올의 농도가 묽을 때(즉 0.1 M일 때)에는  $\alpha_1$ 의 증가에 따라 CMC\*값은 크게 증가하는 경향을 보였지만 *n*-부탄올의 농도가 클 때(즉 0.2 M과 0.3 M일 때)에는 CMC\*값은 큰 변화를 보이지 않았다. 이것은 순수 SDS와 DBS의 임계미셀농도값이 첨가한 *n*-부탄올의 농도에 따라 다르게 영향을 받기 때문이다. 즉 SDS의 임계미셀농도값은 *n*-부탄올의 농도를 증가할수록 크게 감소하다가 *n*-부탄올의 농도가 0.2 M 이상일 때에는 오히려 증가하였다. 그러나 DBS의 경우에는 *n*-부탄올의 농도가 0.1 M일 때까지 미소하게 감소하다가 그 이후에는 약간 증가하는 경향을 보이기 때문이다. 한편 혼합미셀상에서 반대이온( $Na^+$ )들의 결합상수값(B)을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 SDS/DBS 혼합계면활성제의 B값은  $\alpha_1$ 의 증가에 따라 증가하는

Table 1. Values of CMC\* and thermodynamic parameters for the micellization of SDS/DBS mixtures in pure water at 25°C

$\alpha_1$	CMC* ( $\times 10^{-3}$ M)	$C_1$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$C_2$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$a_1^M$	$a_2^M$	$\Delta G_m^\circ$ (kcal/ mol)
1.0	8.26	8.26	0.00	1.00	0.00	-8.47
0.8	6.66	5.32	1.33	0.65	0.35	-8.23
0.6	5.52	3.31	2.21	0.40	0.58	-7.98
0.4	4.80	1.92	2.88	0.23	0.76	-7.89
0.2	4.08	0.82	3.27	0.10	0.86	-7.83
0.0	3.80	0.00	3.80	0.00	1.00	-7.72

Table 2. Values of CMC\* and thermodynamic parameters for the micellization of SDS/DBS mixtures in 0.1 M *n*-Butanol at 25°C

$\alpha_1$	CMC* ( $\times 10^{-3}$ M)	$C_1$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$C_2$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$a_1^M$	$a_2^M$	$\Delta G_m^\circ$ (kcal/ mol)
1.0	6.27	6.27	0.00	1.00	0.00	-8.20
0.8	4.80	3.84	0.96	0.65	0.29	-7.93
0.6	4.28	2.57	1.71	0.41	0.51	-7.63
0.4	3.87	1.55	2.32	0.25	0.70	-7.45
0.2	3.51	0.70	2.80	0.11	0.84	-7.35
0.0	3.33	0.00	3.33	0.00	1.00	-7.26

Table 3. Values of CMC\* and thermodynamic parameters for the micellization of SDS/DBS mixtures in 0.2 M *n*-Butanol at 25°C

$\alpha_1$	CMC* ( $\times 10^{-3}$ M)	$C_1$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$C_2$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$a_1^M$	$a_2^M$	$\Delta G_m^\circ$ (kcal/ mol)
1.0	4.44	4.44	0.00	1.00	0.00	-8.02
0.8	4.02	3.21	0.80	0.72	0.22	-7.58
0.6	3.79	2.27	1.52	0.51	0.42	-7.19
0.4	3.60	1.44	2.16	0.33	0.60	-7.01
0.2	3.55	0.71	2.84	0.16	0.79	-6.90
0.0	3.59	0.00	3.59	0.00	1.00	-6.91

경향을 보였으며 또한 *n*-부탄올을 첨가할수록 감소하는 경향을 보인다.

일반적으로 비이상적 혼합계면활성제의 미셀화에서 각 계면활성제분자들은 동종 혹은 이종의 분자들과 서로 다른 상호작용을 이룸으로써 미셀상에서의 물분율조성은 전체 물분율조성과는 큰 차이를 보이게 된다.<sup>2,14</sup> SDS/DBS 혼합계면활성제의 미셀화 현상을 규명하기 위하여 유사상태분리론에<sup>16,21</sup> 기초하는

Table 4. Values of CMC\* and thermodynamic parameters for the micellization of SDS/DBS mixtures in 0.3 M *n*-Butanol at 25°C

$\alpha_1$	CMC* ( $\times 10^{-3}$ M)	$C_1$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$C_2$ ( $\times 10^{-3}$ M)	$a_1^M$	$a_2^M$	$\Delta G_m^\circ$ (kcal/ mol)
1.0	4.92	4.92	0.00	1.00	0.00	-7.23
0.8	4.56	3.65	0.91	0.74	0.22	-7.01
0.6	4.25	2.55	1.70	0.52	0.40	-6.87
0.4	4.19	1.68	2.51	0.34	0.59	-6.77
0.2	4.15	0.83	3.32	0.17	0.79	-6.67
0.0	4.24	0.00	3.24	0.00	1.00	-6.70

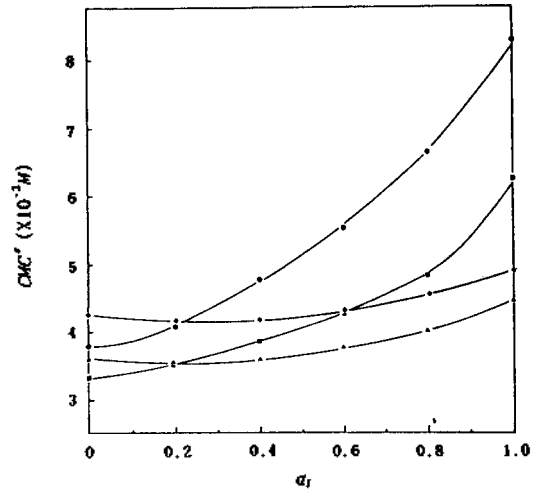


Fig. 1. CMC\* against  $\alpha_1$  for the micellization of SDS/DBS mixtures in aqueous solutions of *n*-butanol at 25°C: (●) in water, (■) 0.1 M *n*-BuOH, (▲) 0.2 M *n*-BuOH, and (◆) 0.3 M *n*-BuOH.

비이상적 혼합미셀모델을<sup>2,10,13</sup> 이용함으로써 미셀상에서 SDS분자의 물분율조성( $X_1$ )을 계산하였다. 즉 이 모델에 의하면 CMC\*값은  $X_1$ 의 함수로서 식 (1)의 관계가 성립하게 된다.

$$\ln \text{CMC}^* = \{X_2^2/(X_1^2 - X_2^2)\} \ln[\alpha_2/(X_2 \text{CMC}_2)] - \{X_1^2/(X_1^2 - X_2^2)\} \ln[(\alpha_1/(X_1 \text{CMC}_1))] \quad (1)$$

임의의  $\alpha_1$ 에서 측정된 CMC\*와 순수 SDS와 DBS의 임계미셀농도값인  $\text{CMC}_1$ 과  $\text{CMC}_2$ 를 식 (1)에 대입하면 식 (1)은  $X_1$ 의 함수로서 임의의  $\alpha_1$ 에 대한  $X_1$ 의 값을 계산할 수 있다. 단 여기서  $\alpha_2$ 와  $X_2$ 는 각각 DBS의 전체 물분율조성과 미셀상에서의 물분율조성을 나타낸다. 각 용매에 대하여 이와 같이  $X_1$ 의 값들을

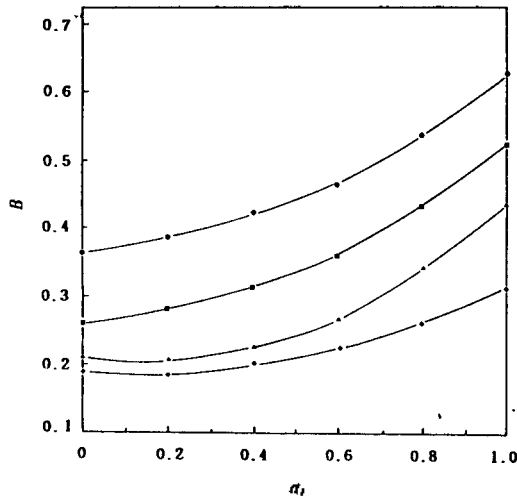


Fig. 2. Plots of  $B$  against  $\alpha_1$  for the micellization of SDS/DBS mixtures in aqueous solutions of *n*-butanol at 25°C: (●) in water, (■) 0.1 M *n*-BuOH, (▲) 0.2 M *n*-BuOH, and (◆) 0.3 M *n*-BuOH.

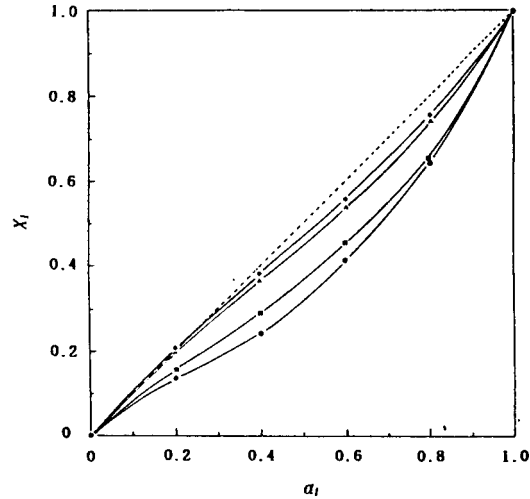


Fig. 3. Plots of  $X_1$  against  $\alpha_1$  for the micellization of SDS/DBS mixtures in aqueous solutions of *n*-butanol at 25°C: (●) in water, (■) 0.1 M *n*-BuOH, (▲) 0.2 M *n*-BuOH, and (◆) 0.3 M *n*-BuOH.

계산하였으며,  $\alpha_1$ 에 따른  $X_1$ 의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 보듯이 순수 물 및 *n*-부탄올 수용액에 대한  $X_1$ 의 그래프는 대각선(이상적 혼합미셀모델)으로부터 음의 벗어남을 나타내었으며, 또한 용액속에 *n*-부탄올의 농도를 증가할수록 그래프가 대각선에 더욱 접근함을 알 수 있다. DBS분자는 SDS분자와 다르게 분자내에 벤젠링을 가짐으로써 분자 전체의 소수성이 증가하게 되어서 순수 물에서는 SDS분자들보다 DBS분자들이 미셀상에 더욱 많이 존재하게 된다. 그러나 *n*-부탄올 수용액에서는 첨가한 *n*-부탄올분자들이 미셀의 표면에 가까운 palisade층에 가용화됨으로써<sup>9</sup> 계면활성제분자들의 head-그룹들 사이에는 정전기적 반발력이 줄어들게 되며, 그 결과 미셀상에서 두 종류의 계면활성제분자들은 서로 구분이 없어지게 되며 이들은 점차적으로 이상적 혼합미셀화에 접근하게 된다.

혼합미셀상에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이에는 소수성 인력 혹은 정전기적 반발력이 생기게 되며 이러한 상호작용의 세기를 나타내는  $\beta$ 값은  $X_1$ 과 CMC\*의 함수로서 식 (2)와 같이 표현된다.<sup>2,13</sup> Fig. 3의  $X_1$ 과 Table 1~4의 CMC\* 및 CMC<sub>1</sub>값들을 이용하여 임의의  $\alpha_1$ 에서  $\beta$ 값들을 계산하였다. 이들  $\beta$ 값들은  $\alpha_1$ 의 변화에 따라 크게 변하지 않았으며 각 용매에 대하여 이와 같이 계산한  $\beta$ 값들의 평균값을

Table 5. Mean values of  $\beta$  and  $\Delta H_{mix}$  for the micellization of SDS/DBS mixtures in aqueous solution of *n*-butanol at 25°C

Solvent	$\beta$	$\Delta H_{mix}$ (cal/mol)
Pure water	-0.14	-12.3
0.1 M BuOH	-0.37	-44.3
0.2 M BuOH	-0.31	-37.7
0.3 M BuOH	-0.29	-36.4
SDS/TGME system	-2.11	-57.5
CPC/HGME system	-2.06	-203

Table 5에 나타내었다.

$$\beta = \{1/(1 - X_1)_2\} \ln[(\alpha_1 CMC^*) / (X_1 CMC_1)] \quad (2)$$

Table 5에 의하면 SDS/DBS혼합계면활성제의 미셀화에 대한  $\beta$ 값은 모두 음의 값을 나타내었으며 순수 물에서보다는 *n*-부탄올 수용액에서의  $\beta$ 값이 2배 이상으로 작게 나타났다. 일반적으로  $\beta$ 값이 음이면 두 성분들 사이에 인력이 그리고 양의 값이면 오히려 반발력이 생기게 된다.<sup>15</sup> 따라서 SDS/DBS혼합계면활성제의 미셀화에서는 두 성분들 사이에 매우 약하게 상호인력이 작용함을 알 수 있으며, 또한 용액속에 *n*-부탄올을 첨가하였을 때에는 순수 물에서의 경우보다 혼합미셀상의 두 성분들 사이에 더욱 인력이 증가함을 알 수 있다.

비이상적 혼합미셀모델에 의하면 미셀상의 SDS와 DBS분자들의 활동도계수인  $\gamma_1$ 과  $\gamma_2$ 는  $X_1$ 과  $\beta$ 의 함수로서 각각 식 (3) 및 (4)로 표현된다.<sup>2,5</sup> Fig. 3의  $X_1$ 과 식 (2)에 의하여 계산한  $\beta$ 값을 이용함으로써  $\gamma_1$ 과  $\gamma_2$ 를 계산하였으며, 그 결과를 각각 Fig. 4 및 5에 나타내었다.

$$\gamma_1 = \exp\{\beta(1 - X_1)^2\} \quad (3)$$

$$\gamma_2 = \exp\{\beta X_1^2\} \quad (4)$$

Fig. 4와 5에 의하면  $\gamma_1$ 과  $\gamma_2$ 는 이상적 혼합미셀화(대각선)로부터 크게 양의 벗어남을 보였으며, 용액속에  $n$ -부탄올을 첨가하였을 때에는 순수 물의 경우에 비하여 약간 덜 벗어남을 보였다. Fig. 3의  $X_1$ 과 Fig. 4 및 5의  $\gamma$ 값들을 이용하면 단량체상으로 존재하는 각 성분들의 몰농도는 식 (5)에 의하여 계산할 수 있다. 각 용매에 대하여 이렇게 계산한  $C_1$ (SDS의 농도)과  $C_2$ (DBS의 농도)의 값들을 Table 1~4에 나타내었다. 그리고 미셀상을 열역학적으로 분리된 하나의 상으로 취급하고 순수 성분상태를 미셀상의 표준상으로 정하면 미셀상에서 각 성분들의 활동도는 식 (6)에 의하여 계산할 수 있다.<sup>2,12,15</sup>

$$C_i = \gamma_i X_i \text{CMC}_i \quad (5)$$

$$a_i^M = \gamma_i X_i \quad (6)$$

각 용매에서  $a_1^M$ 과  $a_2^M$ 의 값들을 각각 계산하였으며

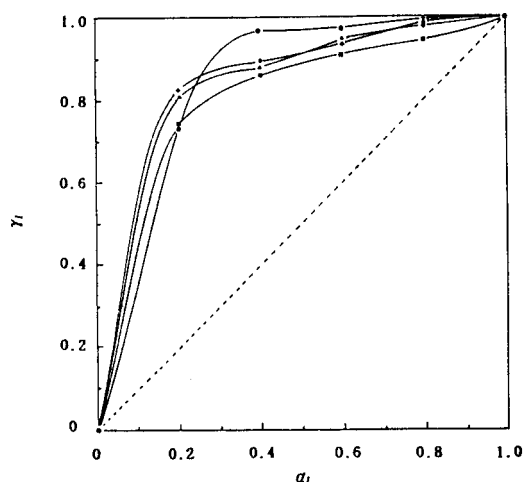


Fig. 4. Plots of  $\gamma_1$  against  $\alpha_1$  for the micellization of SDS/DBS mixtures in aqueous solutions of  $n$ -butanol at 25°C: (●) in water, (■) 0.1 M  $n$ -BuOH, (▲) 0.2 M  $n$ -BuOH, and (◆) 0.3 M  $n$ -BuOH.

그 결과를 Table 1~4에 나타내었다. 미셀상에서 SDS의 활동도를 나타내는  $a_1^M$ 은  $\alpha_1$ 에 비하여 작은 값을 나타내었으며 또한 용액속에  $n$ -부탄올을 첨가할수록 점차 증가하여  $\alpha_1$ 에 접근하는 경향을 보인다. 한편 DBS의 활동도를 나타내는  $a_2^M$ 은  $\alpha_2(=1 - \alpha_1)$ 에 비하여 오히려 큰 값을 나타내었으며,  $n$ -부탄올을 첨가할수록 감소하여 점차적으로  $\alpha_2$ 의 값에 접근하였다. 이것은 순수 물에서는 SDS분자들보다 DBS분자들이 혼합미셀상에 더욱 많이 존재하지만 용액속에  $n$ -부탄올을 첨가할수록 두 성분들이 거의 동등한 비율로 혼합미셀상을 이룸을 의미한다.

미셀상에서 두 성분들이 혼합됨으로써 생기는 엔탈피변화값( $\Delta H_{\text{mix}}$ : the excessive enthalpy change of mixing)은  $X_1$ 과  $\beta$ 값의 함수로서 식 (7)과 같이 표현할 수 있으며,<sup>2,13</sup> 여기서  $R$ 과  $T$ 는 각각 기체상수와 절대온도를 나타낸다. 각 용매에서 SDS/DBS시스템에 대한  $\Delta H_{\text{mix}}$ 의 평균값을 Table 5에 나타내었으며 또한 비교를 위하여 순수 물에서 SDS/TGME혼합시스템과 CPC/HGME혼합시스템들에 대한  $\Delta H_{\text{mix}}$ 의 값들도 함께 나타내었다. Table 5에서 보듯이 모든 용매에서  $\beta$ 와  $\Delta H_{\text{mix}}$ 값들은 음의 값을 나타내었으며 용액속에  $n$ -부탄올을 첨가하였을 때에는 순수 물의 경우보다 이들 값들이 훨씬 작은 값을 나타내었다. 특히  $n$ -부탄올의 농도가 0.1 M일 때 가장 작은 값을 나타내었으며  $n$ -부탄올의 농도를 증가할수록 이들 값

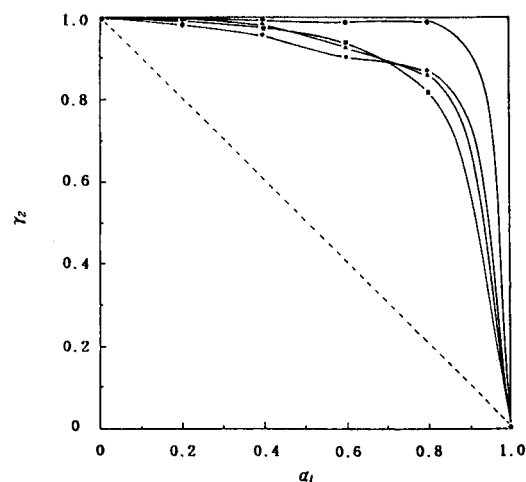


Fig. 5. Plots of  $\gamma_2$  against  $\alpha_1$  for the micellization of SDS/DBS mixtures in aqueous solutions of  $n$ -butanol at 25°C: (●) in water, (■) 0.1 M  $n$ -BuOH, (▲) 0.2 M  $n$ -BuOH, and (◆) 0.3 M  $n$ -BuOH.

들도 약간 증가함을 나타내었다. 그리고 순수 물에서 SDS/DBS혼합시스템에 대한 이들 값들은 SDS/TGME혼합시스템과 CPC/HGME혼합시스템에 대한 값들보다 큰 것으로 나타났는데 이것은 같은 전하를 띠는 SDS분자들과 DBS분자들의 head-그룹들 사이에 정전기적 반발력이 생기기 때문이다.

$$\Delta H_{\text{mic}} = X_1(1 - X_1)\beta RT \quad (7)$$

SDS/DBS혼합계면활성제의 미셀화로 인한 계의 전체 자유에너지의 변화량( $\Delta G_m^\circ$ )은 일반적인 Clausius-Clapeyron식에 의하면 혼합미셀상에서 반대이온들의 결합상수인 *B*와 혼합계면활성제의 임계미셀농도인 CMC\*의 함수로서 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.<sup>18,19</sup> Fig. 2의 *B*와 Table 1~4의 CMC\*값들을 이용함으로써 각 용매에서 SDS/DBS혼합계면활성제의 미셀화에 대한  $\Delta G_m^\circ$ 값들을 계산하였으며(단 CMC\*값은 물분율 단위의 값임), 그 결과를 각각 Table 1~4에 나타내었다. Table 1~4에서 보듯이 모든 용매에서  $\Delta G_m^\circ$ 값은 큰 음의 값을 나타내었으며  $\alpha_1$ 의 증가에 따라 감소하는 경향을 그리고 *n*-부탄올의 농도를 증가할수록 증가하는 경향을 보인다.

$$\Delta G_m^\circ = (1+B)RT \ln \text{CMC}^* \quad (8)$$

## 결 론

음전하를 띠는 SDS와 DBS분자들 사이에 발생하는 정전기적 반발력과 소수성 인력으로 인하여 그리고 두 분자들의 서로 다른 특성으로 인하여 SDS/DBS혼합계면활성제의 미셀화는 이상적 혼합미셀 모델로부터 벗어남을 보였다. DBS분자는 SDS분자보다 소수성이 큼으로써 혼합미셀상에는 SDS분자보다 DBS분자들이 더욱 많이 존재하게 되며 또한 여러가지 열역학적 함수값들이 비이상적 혼합미셀화 현상을 보이게 된 것이다. 순수 물에서 SDS/DBS혼합시스템에 대한  $\beta$ 와  $\Delta H_{\text{mic}}$ 값들은 모두 음의 값을 나타내었으며, 용액속에 *n*-부탄올을 첨가하였을 때는 이들 값들이 더욱 음의 값으로 되었다. 이것은 첨가한 *n*-부탄올분자들이 혼합미셀상의 palisade층에 가용화됨으로써 두 종류의 계면활성제분자들의 head-그룹들 사이에 반발력을 줄여주기 때문이다. 한편 SDS/DBS 혼합계면활성제들의 미셀화로 인한  $\Delta G_m^\circ$ 값은 모두 음의 값을 나타내었으며  $\alpha_1$ 의 증가에 따

라 감소하는 경향을 그리고 *n*-부탄올의 농도를 증가할수록 증가하는 경향을 보였다.

## 인 용 문 헌

1. Treiner, C.; Nortz, M.; Vaution, C.; Puisieux, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *125*, 261.
2. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 896.
3. Clint, J. H. In *Surfactant Aggregation*; Chapman and Hall: New York, 1992; p 130.
4. Ueno, M.; Asano, H. In *Mixed Surfactant Systems*; Ogino, K.; Abe, M., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, U. S. A., 1993; p 258.
5. Holland, P. M. In *Mixed Surfactant Systems*; Holland, P. M.; Rubingh, D. N., Ed.; ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, DC, U. S. A., 1992; p 31.
6. Moulik, S. P.; Haque, Md. E.; Jana, P. K.; Das, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 701.
7. Semchyschyn, D. J.; Carbone, M. A.; MacDonald, P. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 253.
8. Inglese, A.; Lisi, R. De; Milioto, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2260.
9. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *Langmuir* **1991**, *7*, 1332.
10. Esumi, K.; Ogawa, M. *Langmuir* **1993**, *9*, 358.
11. Guo, W.; Guzman, E. K.; Heavin, S. D.; Li, Z.; Fung, B. M.; Christian, S. D. *Langmuir* **1992**, *8*, 2368.
12. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 562.
13. Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1984.
14. Kamrath, D. F.; Franses, E. I. In *Surfactants in Solution*; Mittal K. L., Ed.; Plenum Press: New York, 1984; p 129.
15. Rathman, J. F.; Christian, S. D. *Langmuir* **1990**, *6*, 391.
16. Nishikido, N.; Moroi, Y.; Matuura, R. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1975**, *5*, 1387.
17. Warr, G. G.; Greiser, F.; Healy, T. W. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1220.
18. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *38*, 539.
19. Zana, R.; Picot, C.; Duplessix, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *93*, 43.
20. Shanks, P. C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1794.
21. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 360.