

양이온 계면활성제에 의한 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 연구

李炳煥

한국기술교육대학교 응용화학과
(1998. 4. 10 접수)

Study on the Solubilization of Phenoxide Anion into Aqueous Micellar Systems of Cationic Surfactants

Byung-Hwan Lee

Department of Applied Chemistry, Korea University of Technology, Chonan 333-860, Korea
(Received April 10, 1998)

요 약. 몇 가지 양이온 계면활성제(DTAB, TTAB, CTAB, CDEAB 및 CTAC)의 마이셀과 Phenoxide 음이온과의 상호작용을 연구하기 위하여 UV/Vis분광광도법을 이용하였다. Phenoxide 음이온의 용액에 양이온 계면활성제를 녹였을 때 일어나는 흡광도의 변화로부터 Phenoxide 음이온의 가용화상수(K_s)와 양이온 계면활성제의 임계마이셀농도(CMC)값을 함께 측정하였다. 각 양이온 계면활성제의 수용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화상수값(K_s)은 다음의 순서로 변하였다: $K_s(\text{CTAC}) > K_s(\text{CDEAB}) > K_s(\text{CTAB}) > K_s(\text{TTAB}) > K_s(\text{DTAB})$. 또한 Phenoxide 음이온의 가용화에 미치는 염(NaCl 및 NaBr)과 n-알코올(부탄올, 펜탄올 및 헥산올)의 효과에 대하여 조사하였으며, 그 결과 염과 n-알코올의 첨가로 K_s 와 CMC값은 크게 감소하는 경향을 보였다. 그리고 온도에 따른 K_s 값의 변화로부터 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 표준자유에너지, 엔탈피, 및 엔트로피의 변화를 계산하고 분석하였다.

ABSTRACT. The interaction of phenoxide anion with several cationic surfactant micelles (DTAB, TTAB, CTAB, CDEAB, and CTAC) was studied by UV/Vis spectrophotometric method. The solubilization constants of phenoxide anion into the cationic micellar phase and the critical micelle concentration of these surfactants in the presence of the phenoxide anion could be determined from the absorbance changes. The measured solubilization constants were changed according to the following order: $K_s(\text{CTAC}) > K_s(\text{CDEAB}) > K_s(\text{CTAB}) > K_s(\text{TTAB}) > K_s(\text{DTAB})$. Effects of salts(NaCl and NaBr) and n-alcohols(butanol, pentanol, and hexanol) on the solubilization of phenoxide anion by the TTAB system have been also measured and analyzed. There was a great decrease of solubilization constant and CMC with these additives. The standard Gibbs free energy, enthalpy, and entropy changes for the solubilization of phenoxide anion by the TTAB system were calculated from the temperature dependence of K_s values.

서 론

유기물질이 계면활성제분자로 이루어진 마이셀의 표면, palisade층, 혹은 마이셀의 내부로 녹는 현상을 가용화현상이라고 한다.¹⁻³ 가용화현상은 산업적으로나 생물학적으로 매우 유용할뿐만 아니라 화학적으로도 유용하게 이용되고 있다.⁴⁻⁶ 즉 마이셀촉매반응, 에멀전고분자화반응 및 단백질분리반응 등에 유기물질의 가용화현상이 널리 이용되고 있으며 또한

농약, 잉크, 페인트, 의약품, 식품 및 염색제 등과 같은 다양한 에멀전의 제조에도 직접 이용되고 있다. 이와같이 산업적으로나 실제 생활을 위해서 가용화현상에 대한 연구가 필요하며 또한 이론적인 측면에서도 가용화에 대한 연구는 필요하다.

지금까지 여러가지 유기물질들의 가용화에 대하여 많은 방법들이 이용되고 있으며 또한 다양한 이론들이 나오고 있다. 즉 MAC(maximum additive

concentration)법,^{5,7} UV/Vis(ultraviolet/visible)법,⁸⁻¹¹ UF(ultrafiltration)법,¹² VP(vaper pressure)법¹³ 및 SED(semi-equilibrium dialysis)법¹⁴ 등과 같은 다양한 방법들이 가용화를 위하여 널리 이용되고 있으며, 이러한 방법들을 이용하여 여러가지 유기물질들의 가용화현상을 분석하고 해석하는 이론들이 나왔다. 일반적으로 계면활성제에 의한 유기물질의 가용화에는 여러가지 인자들이 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히 가용화되는 유기물질의 소수성과 이온성의 크기 그리고 입체적 크기와 같은 유기물질의 특성에 따라 큰 영향을 받게 되며, 또한 마이셀의 표면전하밀도와 마이셀의 크기와 같은 마이셀의 인자들에 의해서도 가용화는 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 지금까지 다양한 유기물질의 가용화에 동일한 계면활성제를 사용함으로써 가용화에 미치는 유기물질의 특성에 대하여 활발한 연구가 진행되었다.¹⁴⁻¹⁶ 그러나 가용화에 미치는 마이셀의 인자에 대하여 많은 연구가 진행되지 않았으며, 특히 마이셀의 구조와 표면전하밀도를 변화시키는 여러가지 첨가제가 함유된 계면활성제 용액에서 유기물질의 가용화에 대한 연구는 많이 되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 UV-Vis영역에서 흡수띠를 가지며 양이온 계면활성제의 용액에서 가용화로 인하여 흡광도의 변화를 나타내는 유기물질인 Phenoxide 음이온의 가용화에 대하여 연구하였다. 사용한 양이온 계면활성제는 탄소사슬의 길이가 서로 다르고 반대이온의 종류와 머리부분이 서로 다른 여러 종류의 양이온 계면활성제(DTAB, TTAB, CTAB, CDEAB 및 CTAC)를 사용함으로써 이러한 인자들이 Phenoxide 음이온의 가용화에 어떤 변화를 유발시키는지를 조사하였다. 또한 마이셀의 표면전하밀도와 구조를 변화시키는 염(NaCl 및 NaBr)과 n-알코올(부탄올, 펜탄올 및 헥산올)을 계면활성제 용액에 첨가하였을 때 이온성과 소수성을 동시에 갖고 있는 Phenoxide 음이온의 가용화가 어떤 영향을 받게 되는지를 연구하였다. 마지막으로 Phenoxide 음이온의 가용화에 미치는 온도효과를 조사함으로써 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 열역학적인 고찰을 하였다.

실 험

시약 및 기기. 사용한 양이온 계면활성제인

DTAB(dodecyltrimethylammonium bromide), TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide), CTAB(cetyltrimethylammonium bromide), CDEAB(cetyldimethylethylammonium bromide) 및 CTAC(cetyltrimethylammonium chloride)은 Aldrich제품(98%)을 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며, 또한 염(NaCl 및 NaBr), n-알코올(부탄올, 펜탄올 및 헥산올), 페놀 및 NaOH는 순도가 99%이상 인 Aldrich제품을 바로 사용하였다. 용액의 제조를 위하여 1차 증류수를 이온교환수지 시스템인 Banstead Co.의 Water-I system을 통과시켜 정제한 물(전기저항값 18.0 M Ω /cm)을 사용하였다. Phenoxide 음이온의 가용화를 위하여 UV/Vis법을 이용하였으며,⁸⁻¹⁰ 용액의 흡광도를 측정하기 위하여 Shimazu Co.의 UV/Vis Spectrophotometer(UV-1201)를 사용하였다. 또한 마이셀상에서 반대이온의 결합상수(β)값은 전도도법¹⁷⁻¹⁹으로 측정하였으며, 이것을 위하여 0.01 μ S까지 측정할 수 있는 Yellow Springs Instrument Co.의 전도도 브릿지(YSI model 34)와 전극(YSI model 3403)을 사용하였다. 그리고 용액의 흡광도와 전도도를 측정하는 동안 온도를 일정하게 유지하기 위하여 Fisher Co.의 항온조(Fisher Scientific 9101)를 악세사리와 연결하여 셀 주위로 물을 환류시켰으며 또한 측정하기 전에 용액을 항온조에 20분 동안 담구어 온도가 평행된 후에 용액의 흡광도를 측정하였다.

용액제조와 측정. 양이온 계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 연구를 위하여 모든 용액에서 Phenoxide 음이온의 농도를 일정하게 유지시킬 필요가 있으며 본 실험에서는 1 mM로 일정하게 유지하였다. 이를 위하여 먼저 NaOH의 농도가 0.01 M인 용액에 페놀(1 mM)을 녹여 저장용액을 만들었으며, 이러한 강염기상태에서 페놀분자는 모두 Phenoxide 음이온으로 존재하게 된다. 이와 같이 제조한 Phenoxide의 저장용액에 계면활성제를 녹인 후 이 용액에 동일한 Phenoxide의 저장용액을 첨가하여 묽힘으로써 모든 용액에서 Phenoxide 음이온의 농도는 1 mM로서 같지만 계면활성제의 농도가 각기 다른 용액들을 제조하였다. 모든 용액의 흡광도를 측정할 때 가장 큰 흡광도의 차이를 보이는 300 nm에서 파장을 고정하여 측정하였다. 또한 각 계면활성제의 농도는 거의 모든 Phenoxide 음이온들이 충분히 가용화될 수 있는 농도까지(즉 각 계면활

성제의 CMC값보다 10배 이상의 진한 농도까지) 변화시키면서 측정하였다. 가용화에 미치는 첨가제의 효과를 측정하기 위하여 모든 용액에서 첨가제와 Phenoxide의 농도를 일정하게 유지할 필요가 있다. 따라서 농도가 1 mM인 Phenoxide의 저장용액에 일정량의 첨가제를 녹인 후 이 용액을 사용하여 계면활성제를 녹이고 묽힘으로써 모든 용액에서 첨가제와 Phenoxide의 농도를 일정하게 유지시켰다.

결과 및 고찰

유기물질이 마이셀과의 상호작용으로 인하여 마이셀속으로 녹는 현상을 가용화현상이라 하며 식 (1)과 같이 유기물질과 마이셀과의 평형상태로 볼 수 있다. 이때 가용화평형상수(K_s)는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있으며, $[S_a]$ 와 $[S_m]$ 은 각각 수용액상과 마이셀상에서 유기물질의 몰농도를 나타낸다. 또한 $[D_m]$ 는 마이셀상으로 존재하는 계면활성제의 농도로서 전체 계면활성제의 농도($[D]$)에서 임계마이셀농도(CMC)를 뺀 값이 된다.

$$S_a + D_m \rightleftharpoons S_m \quad (1)$$

$$K_s = [S_m] / ([S_a][D_m]) = [S_m] / \{[S_a]([D] - CMC)\} \quad (2)$$

전체 유기물질의 농도($[S_t]$)는 가용화된 유기물질($[S_m]$)과 가용화되지 않은 유기물질($[S_a]$)의 합이 되므로 마이셀과 결합하고 있는 유기물질의 분율(f)은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$f = [S_m] / ([S_a] + [S_m]) \quad (3)$$

만약 이러한 조건에서 실험적인 방법으로 f 가 측정될 수 있다면 K_s 는 쉽게 계산될 수 있다. 여러가지 방법에 의하여 f 가 측정될 수 있지만 UV/Vis법에서 f 는 식 (4)와 같이 용액의 흡광도로부터 측정된다. 여기서 A 은 계면활성제의 용액에서 가용화된 유기물질과 가용화되지 않은 유기물질의 전체 흡광도를 나타내며, A_a 와 A_m 는 각각 모든 유기물질이 수용액상에 존재할 때의 흡광도와 모든 유기물질이 마이셀상에 완전히 가용화되었을 때의 흡광도를 나타낸다.

$$f = (A - A_a) / (A_m - A_a) \quad (4)$$

따라서 식 (2)-(4)를 이용하면 식 (5)의 관계가 유

도된다. 식 (5)에서 좌변을 용액의 흡광도(A)에 대하여 도시하면 직선이 얻어지며 그 직선의 기울기로부터 K_s 값을 계산할 수 있다.

$$(A - A_a) / ([D] - CMC) = K_s A_m - K_s A \quad (5)$$

순수 물 및 여러 종류의 양이온 계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 흡수띠를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 Phenoxide 음이온은 가용화에 의하여 흡수띠가 장파장쪽으로 이동하였으며, 흡수띠가 이동한 정도는 사용한 계면활성제의 종류와 계면활성제의 농도에 따라서 변화하였다. 이와같이 Phenoxide 음이온은 가용화에 의하여 흡광도의 차이를 나타내게 되며 이러한 흡광도의 차이는 300 nm에서 가장 크게 나타났다. 이 파장에서 동일한 농도의 Phenoxide 음이온 용액의 흡광도를 측정함으로써 각 계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 K_s 값을 계산할 수 있다. Fig. 2에는 양이온 계면활성제(TTAB)의 농도에 따른 Phenoxide 음이온(1 mM)의 흡광도를 도시한 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 계면활성제의 농도가 아주 묽을 때에는 흡광도의 변화가 거의 없지만 점차 농도를 증가하였을 때 Phenoxide 음이온의 흡광도는 갑자기 증가하게 되는데, 이것은 계면활성제분자들이 마이셀을 형성하여

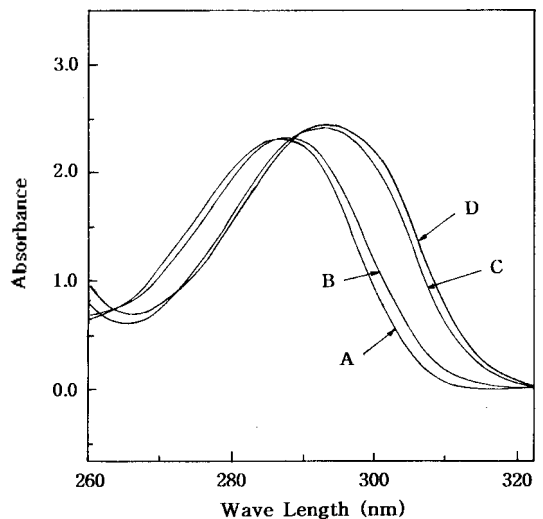


Fig. 1. Absorbance spectra of phenoxide anion ([Phenol] = 1 mM and [NaOH]=0.01 M) in aqueous solutions of cationic surfactants (0.015 M): A (none), B (DTAB), C (TTAB), D (CTAB).

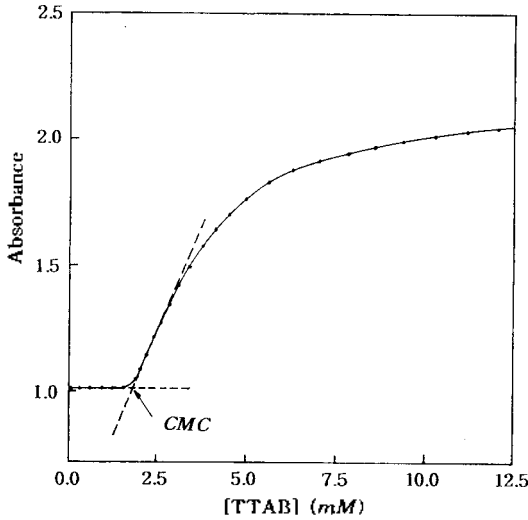


Fig. 2. Plot of Absorbance changes of phenoxide anion ([Phenol]=1 mM and [NaOH]=0.01 M) at 300 nm vs TTAB concentration.

Phenoxide 음이온을 마이셀속으로 가용화시키기 때문이다. 이와같이 흡광도가 갑자기 변하는 점으로부터 각 계면활성제의 임계마이셀농도(CMC)를 측정할 수 있다. 또한 각 계면활성제의 농도가 CMC보다 높은 농도에서는 Phenoxide 음이온들이 마이셀속으로 더욱 가용화됨으로써 흡광도가 계속 증가하다가 점차 둔화되어 마침내 흡광도의 변화가 더 이상 보이지 않게 된다. 이것은 거의 모든 Phenoxide 음이온들이 마이셀속으로 가용화됨으로써 생기는 현상이다.

TTAB계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화로 인한 흡광도의 변화를 나타내는 Fig. 2에 대하여 식 (5)를 적용하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 직선이 얻어졌으며 그 직선의 기울기를 최소자승법으로 계산하여 K_s 값을 결정하였다. 이러한 방법으로 양이온 계면활성제인 DTAB, TTAB, CTAB, CDEAB 및 CTAC 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 K_s 값과 각 계면활성제의 CMC값을 측정하여 Table 1에 함께 나타내었다. 또한 각 계면활성제에 대하여 전도도법으로 측정된 마이셀상에서 반대이온의 결합상수(β)값, Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 표준가용화자유에너지($\Delta G_s^\circ = -RT \ln K_s$)값^{20,21} 및 표준마이셀화자유에너지($\Delta G_m^\circ = -(1+\beta)RT \ln CMC$)값²²을 Table 1에 함께 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯

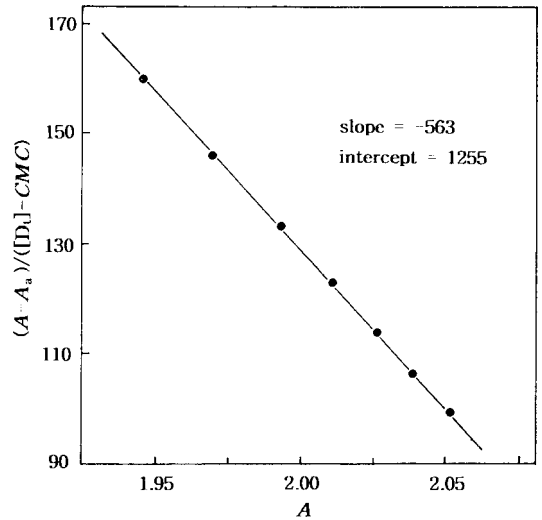


Fig. 3. Plot of equation 5, $(A - A_0)/(D_1 - CMC)$ as a function of A , for the solubilization of phenoxide anion by TTAB system.

이 사용한 양이온 계면활성제의 종류에 따라서 K_s 값의 변화는 $K_s(\text{CTAC}) > K_s(\text{CDEAB}) > K_s(\text{CTAB}) > K_s(\text{TTAB}) > K_s(\text{DTAB})$ 의 순서를 나타내었다. 동일 계열의 계면활성제들 중에서 계면활성제분자의 탄소사슬의 길이가 긴 계면활성제일수록 그리고 머리부분의 구조가 복잡한 계면활성제일수록 큰 K_s 값을 나타내었다. 이것은 계면활성제분자의 탄소사슬의 길이가 길고 머리부분의 구조가 복잡한 계면활성제일수록 마이셀의 크기와 표면적이 증가하게 되며 또한 마이셀의 표면구조가 덜 조밀하고 무질서해 짐으로써 Phenoxide 음이온이 가용화될 수 있는 공간이 더욱 증가하기 때문이다. 그리고 계면활성제분자의 반대이온이 Cl^- 인 경우가 Br^- 인 경우보다 더욱 큰 K_s

Table 1. Critical micelle concentrations, solubilization constants, counterion binding constants, and standard free energy changes for the micellization of cationic surfactants and for the solubilization of phenoxide anion by such cationic surfactant systems at 25 °C

surfactant	DTAB	TTAB	CTAB	CDEAB	CTAC
CMC(mM)	9.95	1.85	0.19	0.20	0.20
$K_s(\text{M}^{-1})$	260	563	1000	1225	1650
β	0.76	0.73	0.70	0.72	0.50
ΔG_m° (kcal/mol)	-8.99	-10.6	-12.7	-12.7	-11.1
ΔG_s° (kcal/mol)	-5.67	-6.13	-6.47	-6.59	-6.77

값을 나타내었으며, 이것은 반대이온인 Br 이 Cl⁻보다 마이셀의 머리부분과 강한 정전기적 결합을 하고 있음으로써 Phenoxide 음이온이 마이셀 표면에 흡착되기 어려워지기 때문이다.

계면활성제분자의 마이셀화에 미치는 여러가지 첨가제들의 영향에 대하여 상당한 연구가 진행되었지만 유기물질의 가용화에 미치는 여러가지 유기 혹은 무기첨가제의 영향에 대하여 많은 연구가 진행되지 않았다. TTAB계면활성제의 CMC값에 미치는 염(NaCl 및 NaBr)과 n-알코올(부탄올, 펜탄올 및 헥산올)의 효과에 대하여 측정하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 의하면 염과 n-알코올을 TTAB계면활성제의 용액에 첨가하였을 때 CMC값은 급격하게 감소하였다. 이러한 감소효과는 NaCl보다 NaBr이 더욱 크게 나타났으며 또한 n-알코올분자의 탄소사슬의 길이가 길수록 더욱 크게 나타났다. 이것은 Br 이 Cl⁻보다 양이온 계면활성제로 이루어진 마이셀에 흡착이 잘 일어남을 의미하며 또한 n-알코올분자의 탄소사슬의 길이가 길수록 n-알코올분자가 마이셀속으로 더욱 많이 가용화됨을 의미한다. 그리고 TTAB계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 미치는 염(NaCl 및 NaBr)과 n-알코올(부탄올, 펜탄올 및 헥산올)의 효과에 대하여 조사하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Fig. 4에는 이들 첨가제의 농도변화에 따른 K_s값의 변화를 도시하였다. Table 3과 Fig. 4에서 알 수 있듯이 염이나 n-알코올을 첨가하였을 때 K_s값은 CMC값처럼 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 n-알코올보다 염들이 더욱 큰 K_s값의 감소를 보였으며, NaCl보다 NaBr이 그리고 n-알코올의 탄소사슬의 길이가 길수록 더욱 크게 K_s값의 감소효과를 나타내었다. 이와 같이 염과 n-알코올에 의하여 K_s값이 감소하는 것은

Table 2. Effects of additives on the critical micelle concentrations (mM) of TTAB in aqueous solution of phenoxide anion ([phenol]=1 mM and [NaOH]=0.01 M) at 25 °C

conc.(M)	0.025	0.05	0.075	0.1
NaCl	1.24	1.03	0.85	0.72
NaBr	0.77	0.57	0.45	0.42
n-BuOH	1.73	1.61	1.48	1.36
n-PenOH	1.42	1.09	0.80	0.60
n-HexOH	0.79	0.35	-	-

Table 3. Effects of additives on the solubilization constants (K_s) of phenoxide anion by aqueous systems of TTAB at 25 °C

conc.(M)	0.025	0.05	0.075	0.1
NaCl	288	217	160	120
NaBr	146	88	58	47
n-BuOH	494	476	473	467
n-PenOH	511	476	430	377
n-HexOH	388	286	-	-

Phenoxide 음이온이 염 혹은 n-알코올분자들과 서로 경쟁적으로 마이셀의 표면 혹은 얇은 palisade층에 가용화되기 때문이다.

Table 3과 4에서 보는 바와 같이 염과 n-알코올의 첨가제는 TTAB계면활성제의 마이셀화와 그 계면활성제에 의한 Phenoxide 음이온의 가용화에 함께 영향을 미치게 된다. 따라서 Fig. 5에 lnK_s의 값을 lnCMC의 값에 대하여 도시하여 보았다. Fig. 5에서 보듯이 염과 n-알코올은 각기 기울기가 서로 다른 두 개의 직선을 이루었으며, 각 직선의 기울기와 절편을 최소사승법으로 계산한 결과 각각 식 (6) 및 (7)과 같았다.

$$\ln K_s (\text{salt}) = 1.61 \ln \text{CMC} + 16.44 \quad (6)$$

$$\ln K_s (\text{alcohol}) = 0.26 \ln \text{CMC} + 67.89 \quad (7)$$

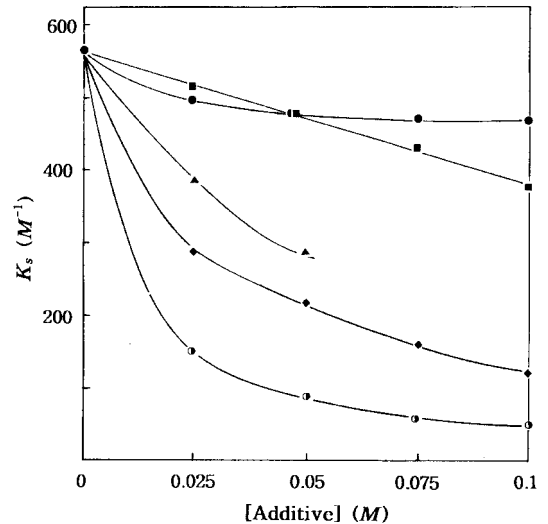


Fig. 4. Plots of K_s vs conc. of additives for the solubilization of phenoxide anion by TTAB systems with additives: (●) Butanol, (■) Pentanol, (▲) Hexanol, (◆) NaCl, (⊙) NaBr.

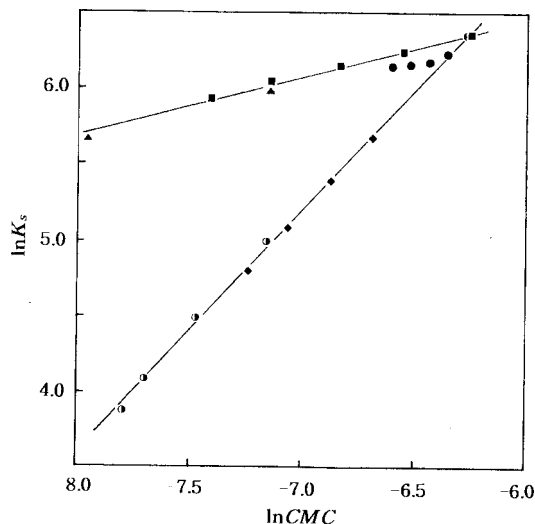


Fig. 5. Plots of $\ln K_s$ vs $\ln CMC$ for the solubilization of phenoxide anion by TTAB systems with additives: (●) Butanol, (■) Pentanol, (▲) Hexanol, (◆) NaCl, (○) NaBr.

염에 대한 직선의 기울기 값이 n-알코올에 대한 값보다 크게 나타났으며, 이것은 n-알코올분자보다 염이 TTAB계면활성제의 마이셀화와 Phenoxide 음이온의 가용화에 직접적으로 영향을 미치고 있음을 의미한다. 염의 경우에는 염으로부터 해리되어 나오는 반대이온들이 마이셀의 표면에 존재하는 양이온 계면활성제분자의 머리부분과 강한 정전기적 결합을 이룸으로써 마이셀의 표면전하량을 직접적으로 감소시키지만 n-알코올분자는 마이셀의 palisade층에 가용화되어 마이셀의 표면적을 증가시킴으로써 마이셀의 표면전하밀도를 간접적으로 감소시키게 된다. 이와같이 염과 n-알코올분자는 TTAB계면활성제의 마이셀화에 직접적 혹은 간접적으로 영향을 미쳐서 마이셀의 구조, 크기 및 전하량을 변화시키게 되며 그 결과 Phenoxide 음이온의 가용화에도 큰 영향을 미치게 된다.

TTAB계면활성제의 마이셀화와 그 계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 열역학적 고찰을 위하여 온도에 따른 CMC 값과 K_s 값의 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 $\ln CMC$ 값과 $\ln K_s$ 값은 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 나타내었으며 또한 각각은 온도가 약 $25^\circ C$ 와 $10^\circ C$ 일 때 최소값을 나타내었다. 따라서 $\ln CMC$ 와 $\ln K_s$ 는 각각

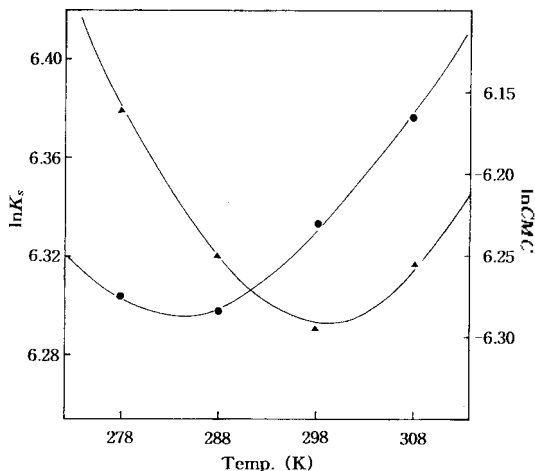


Fig. 6. Plots of $\ln K_s$ (●) and $\ln CMC$ (▲) vs temperature for the solubilization of phenoxide anion by TTAB system.

온도의 이차함수로서 식 (8)과 같이 나타낼 수 있으며,²²⁻²⁴ 각 경우에 대하여 식 (8)을 적용하여 최소자승법으로 a, b, c 및 RMSD(root mean square deviation) 값을 계산하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

$$\ln K_s \text{ (or } \ln CMC) = aT^2 + bT + c \quad (8)$$

Fig. 6의 $\ln K_s$ 에 대한 결과와 식 (8)의 관계를 이용하면 TTAB계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 열역학적 함수값(ΔG_s° , ΔH_s° 및 ΔS_s°)들을 계산할 수 있다. 즉 표준가용화자유에너지(ΔG_s°)는 식 (9)에 의하여 그리고 표준가용화엔탈피(ΔH_s°)와 표준가용화엔트로피(ΔS_s°)는 각각 식 (10)과 (11)에 의하여 계산될 수 있다.

$$\Delta G_s^\circ = -RT \ln K_s = -RT(aT^2 + bT + c) \quad (9)$$

$$\Delta H_s^\circ = -T^2 [d(\Delta G_s^\circ / T) / dT]_p = R(2aT + b)T^2 \quad (10)$$

$$\Delta S_s^\circ = (\Delta H_s^\circ - \Delta G_s^\circ) / T = R(3aT^2 + 2bT + c) \quad (11)$$

또한 Fig. 6의 $\ln CMC$ 에 대한 결과와 마이셀상에서 반대이온의 결합상수(β) 값 그리고 위의 관계식들을

Table 4. Least square parameters for the equations of (8): $\ln K_s$ (or $\ln CMC$) = $aT^2 + bT + c$

parameter	a ($\times 10^4$)	b ($\times 10^3$)	c	RMSD(%)
$\ln K_s$	1.23	-6.95	16.12	0.83
$\ln CMC$	3.17	-18.94	21.95	0.79

Table 5. Thermodynamic parameters for the micellization of TTAB and for the solubilization of phenoxide anion by aqueous systems of TTAB at several temperatures

Temp. (K)	ΔG_m° (kcal/mol)	ΔH_m° (kcal/mol)	ΔS_m° (cal/molK)	ΔG_s° (kcal/mol)	ΔH_s° (kcal/mol)	ΔS_s° (cal/molK)
278	- 9.74	3.40	47.3	- 5.70	- 0.18	19.8
288	- 10.2	1.84	41.7	- 5.90	0.21	21.2
298	- 10.6	0.02	35.6	- 6.13	0.66	22.8
308	- 10.9	- 2.05	28.7	- 6.36	1.16	24.4

이용하면 TTAB계면활성제의 마이셀화로 인한 열역학적 함수값(ΔG_m° , ΔH_m° 및 ΔS_m°)들도 쉽게 계산할 수 있다.²² 이와같이 TTAB계면활성제의 마이셀화에 대한 열역학적 함수값들과 TTAB계면활성제 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 열역학적 함수값들을 함께 계산하였다. 서로 비교를 위하여 그 결과들을 Table 5에 함께 나타내었으며, Table 5에서 알 수 있듯이 TTAB계면활성제의 마이셀화에 대한 모든 열역학적 함수값(ΔG_m° , ΔH_m° 및 ΔS_m°)은 온도가 올라감에 따라 모두 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 ΔG_s° 는 온도가 올라감에 따라 감소하는 경향을 보였지만 ΔH_s° 와 ΔS_s° 는 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. 측정된 온도범위 내에서 ΔG_m° 와 ΔG_s° 값은 모두 음의 값을 그리고 ΔS_m° 와 ΔS_s° 값은 모두 양의 값을 나타내었으며, ΔH_m° 와 ΔH_s° 값은 각각 25°C와 10°C를

전후로 부호가 바뀌었다. 한편 TTAB계면활성제의 마이셀화에 대한 등구조온도(isostructural temperature)^{24,25}를 계산하기 위하여 ΔH_m° 를 ΔS_m° 에 대하여 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 직선이 얻어졌으며 그 직선의 기울기(등구조온도)는 22.4°C를 나타내었다. 또한 TTAB계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 대하여서도 같은 방법으로 ΔH_s° 를 ΔS_s° 에 대하여 Fig. 7에 도시하였을 때 직선이 얻어졌으며, 그 직선의 기울기로부터 구한 등구조온도는 18.6°C로서 TTAB계면활성제의 마이셀화에 대한 등구조온도보다 낮은 온도를 나타내었다.

결 론

양이온 계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화는 사용한 계면활성제의 종류에 따라 변하였다. 즉 동일 계열의 계면활성제에서는 소수성 탄소사슬의 길이가 길수록 그리고 반대이온의 분극성(polarity)이 클수록 K_s 값은 큰 값을 나타내었다. 또한 계면활성제분자의 머리부분의 기하학적 구조도 유기물질의 가용화현상에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. TTAB계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에는 염(NaCl 및 NaBr)과 n-알코올(부탄올, 펜탄올 및 헥산올)과 같은 첨가제들이 큰 영향을 미쳤다. 즉 이러한 첨가제들은 CMC값과 K_s 값의 감소를 동시에 가져왔으며 또한 이러한 첨가제의 농도를 증가시킬수록 CMC값과 K_s 값의 감소폭은 더욱 크게 나타났다. 마이셀 표면 혹은 palisade층에 가용화되는 이러한 첨가제는 Phenoxide 음이온의 가용화현상과 계면활성제분자의 마이셀화현상에 동시에 영향을 미치게 되며, 그 결과 측정된 $\ln K_s$ 값은 $\ln CMC$ 값과 서로 비례하는 관계를 나타내게 되었다. TTAB계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의

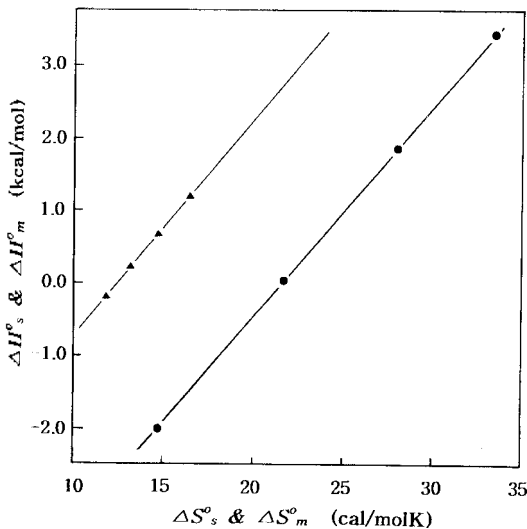


Fig. 7. Plots of ΔH_s° vs ΔS_s° (●) for the solubilization of phenoxide anion by TTAB system and ΔH_m° vs ΔS_m° (▲) for micellization of TTAB.

가용화에 대한 ΔG_s° 값은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 그리고 ΔS_s° 값은 모두 양의 값을 나타내었으며, ΔH_s° 값은 10°C 를 전후로 음에서 양의 값으로 부호가 변화였다. 그리고 ΔG_s° 값은 온도가 올라감에 따라 감소하는 경향을 나타내었지만 ΔH_s° 와 ΔS_s° 는 오히려 증가하는 경향을 보였다.

인 용 문 헌

- Christian, S. D.; Scamehorn, J. F. In *Solubilization in Surfactant Aggregates*; Marcel Dekker Inc.: New York, 1993.
- McBain, M. E. L.; Hutchinson, E. In *Solubilization and Related Phenomena*; Academic Press: New York, 1955.
- Fendler, J. H.; Fendler, E. J. In *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*; Academic Press: New York, 1975.
- Blasko, A.; Bunton, C. A.; Wright, S. J. *Phys. Chem.* 1993, 97, 5435.
- Takeuchi, M.; Moroi, Y. *Langmuir* 1995, 11, 4719.
- Fendler, J. H.; Hinze, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5439.
- Moroi, Y.; Mitsunobu, K.; Morisue, T.; Kadobayashi, Y.; Sakai, M. *J. Phys. Chem.* 1995, 9, 2372.
- Bartet, D.; Gamboa, C.; Sepulveda, L. *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 272.
- Bunton, C. A.; Sepulveda, L. *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 680.
- Hirose, C.; Sepulveda, L. *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 3689.
- Park, J. W.; Cho, H. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1990, 11, 54.
- Dougherty, S. J.; Berg, J. C. *J. Colloid Interface Sci.* 1974, 48, 110.
- Nugara, N.; Prapaitrakul, W.; King, Jr. A. D. *J. Colloid Interface Sci.* 1987, 120, 118.
- Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 360.
- Bertolotti, S. G.; Garcia, N. A.; Gsponer, H. E. *J. Colloid Interface Sci.* 1989, 129, 406.
- Lopez, B. E. W.; Gonzalez, J. V.; Gamboa, C. *Langmuir* 1996, 12, 4324.
- Bachofer, S. J.; Simonis, U. *Langmuir* 1996, 12, 1744.
- Shanks, P. C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 1794.
- Zana, R.; Picot, C.; Duplessix, R. *J. Colloid Interface Sci.* 1983, 93, 43.
- Moroi, Y.; Matuura, R. *J. Colloid Interface Sci.* 1988, 125, 456.
- Makayssi, A.; Bury, R.; Treiner, C. *Langmuir* 1994, 10, 1359.
- Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* 1994, 38, 539.
- Burrows, J. C.; Flynn, J.; Kutay, S. M.; Leriche, T. G.; Marangoni, D. G. *Langmuir* 1995, 11, 3388.
- Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* 1996, 40, 420.
- Sharma, B.; Rakshit, A. K. *J. Colloid Interface Sci.* 1989, 129, 139.