

# Cetylpyridinium Chloride와 Triton X-100의 혼합 미셀화에 미치는 염 및 부탄올 이성질체들의 효과

정 종 재<sup>†</sup> · 이 상 학 · 김 영 철<sup>\*\*</sup> · 이 병 환<sup>\*</sup>

경북대학교 자연과학대학 화학과, \*한국기술교육대학교 응용화학공학과, \*\*대구광역시 보건환경연구원  
(1998년 4월 9일 접수, 1998년 9월 2일 채택)

## Effects of Salts and Isomeric Butanols on the Mixed Micellar Properties of Cetylpyridinium Chloride with Triton X-100

Jong-Jae Chung<sup>†</sup>, Sang-Hak Lee, Yung-Cheol Kim<sup>\*\*</sup>, and Byung-Hwan Lee<sup>\*</sup>

Department of Chemical, College of National Sciences, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

<sup>\*</sup>Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Chonan 333-860, Korea

<sup>\*\*</sup>Health and Environmental Research Institute, Taegu 706-090, Korea

(Received April 9, 1998; accepted September 2, 1998)

**요 약:** 양이온성 계면활성제인 cetylpyridinium chloride(CPC)와 비이온성 계면활성제인 Triton X-100(TX-100)의 혼합계면활성제에 염(KCl과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 부탄올 이성질체(tert-부탄올, iso-부탄올과 n-부탄올)를 첨가하였을 때 변화되는 임계미셀농도(CMC\*)를 UV 분광광도법으로 측정하였다. 이들 CMC\*값들로부터 여러 가지 열역학적 함수값들을 유사상태분리모델(pseudo-phase separation model)을 이용한 식에 의해 계산하였으며 그 값들을 상호 비교하였다. 그 결과 염 및 부탄올 이성질체들을 첨가하였을 때 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화는 순수 물에서의 경우보다 열역학적 함수값( $X_1$ ,  $\beta$ ,  $\gamma_i$ ,  $a_i^M$ ,  $C_i$  및  $\Delta H_{mix}$ )들이 큰 차이를 보였으며, 또한 모두 비이상적 혼합미셀모델에 잘 일치하였으며 이상적 혼합미셀모델과는 음방향으로 크게 벗어남을 보였다.

**Abstract:** The critical micelle concentrations(CMC\*) of the mixed surfactant systems of cationic surfactant cetylpyridinium chloride(CPC) and nonionic surfactant Triton X-100(TX-100) in aqueous solutions of salts(KCl and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) and isomeric butanols(tert-butanol, iso-butanol and n-butanol) were determined by UV spectroscopy method. The various thermodynamic values in aqueous solutions of salts and isomeric butanols were compared with the values in pure water, calculated by means of the equation derived from the pseudo-phase separation model. Thermodynamic parameters( $X_1$ ,  $\beta$ ,  $\gamma_i$ ,  $a_i^M$ ,  $C_i$  and  $\Delta H_{mix}$ ) were found to have great effects of salts and isomeric butanols on the mixed micellization of CPC/TX-100 mixtures, and also in good agreements with the nonideal mixed micelle model. They showed all negative deviations from the ideal mixed micellar behavior.

**Key words:** CPC, Triton X-100, Salt, Isomeric Butanol

### 1. 서 론

최근에 이온성/이온성, 이온성/비이온성 및 비이온성/비이온성 혼합계면활성제들의 미셀화에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다 [1-5]. 이러한 혼합계면활성제들의 미셀화 현상을 규명하기 위하여 유사상태분리모델을 많이 이용하고 있으며 [6-12], 또한 실제로 여러 가지 실험 방법들을 이용하여 다양한 종류의 혼합계면활성제들의 미셀화 현상에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 이들 혼합계면활성제의 미셀화는 매우 복잡한 현상을 나타내기에 아직까지 완전히 규명되지 않았으며, 또한 다양한 종류의 염과 유기 첨가제들의 효과에 대하여는 많은 연구가 진행되지 않았다. 특히 첨가제들의 구조적인 변화와 전하량의 차이점들이 혼합미셀화에 미치는 영향에 대하여는 자세히 연구된 바 없다.

본 연구에서는 비이온성 계면활성제인 Triton X-100과 양이온성 계면활성제인 CPC가 혼합된 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 염과 유기 첨가제의 효과에 대하여 조사함으로써 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 더욱 자세히 연구하고자 하였다. 즉 염의 효과를 조사하기 위하여 반대 이온들의 전하량이 서로 다른 KCl과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 선정하였으며, 그리고 유기 첨가제로는 분자량이 같으나 구조적으로 서로 다른 부탄올 이성질체(tert-부탄올, iso-부탄올과 n-부탄올)를 선택하였다. 또한 CPC의 물분율조성( $\alpha_1$ )에 따른 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC\*)값을 분광광도법으로 측정하였으며,  $\alpha_1$ 에 따른 이들 값의 변화로부터 유사상태분리모델을 적용함으로써 여러 가지 열역학적 함수값을 계산하였다. 순수 물에서의 열역학적 함수값과 염 및 이성질체 부탄올들의 수용액에서 이들 값들을 서로 비교 분석함으로써 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화 현상을 더욱 자세히 규명하고자 하였다.

† 주 저자 (e-mail: kjd8790@PPP.kornet21.net)

**Table 1.** Values of CMC\* and Thermodynamic Parameters for Micellization of CPC/TX-100 Mixtures in Pure Water at 25 °C

$\alpha_1$	CMC* $\times 10^{-4}$ M	$X_1$	$\beta$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$C_1$ $\times 10^{-4}$ M	$C_2$ $\times 10^{-4}$ M	$\Delta H_{mix}$ (cal/mol)
1.0	10.20	1.00	-	1.00	0.00	10.20	0.00	-
0.8	5.24	0.51	-0.93	0.80	0.78	4.19	1.05	-138
0.6	3.52	0.37	-1.48	0.56	0.82	2.11	1.41	-205
0.4	2.33	0.32	-2.75	0.28	0.75	0.93	1.40	-357
0.2	1.86	0.28	-3.86	0.13	0.75	0.37	1.48	-456
0.0	2.75	0.00	-	0.00	1.00	0.00	2.75	-

**Table 2.** Values of CMC\* and Thermodynamic Parameters for Micellization of CPC/TX-100 Mixtures in 0.1 M tert-BuOH at 25 °C

$\alpha_1$	CMC* $\times 10^{-4}$ M	$X_1$	$\beta$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$C_1$ $\times 10^{-4}$ M	$C_2$ $\times 10^{-4}$ M	$\Delta H_{mix}$ (cal/mol)
1.0	9.56	1.00	-	1.00	0.00	9.56	0.00	-
0.8	4.81	0.52	-1.06	0.78	0.75	3.85	0.96	-157
0.6	3.20	0.38	-1.67	0.53	0.79	1.92	1.28	-232
0.4	2.11	0.33	-2.96	0.27	0.72	0.85	1.27	-389
0.2	1.72	0.28	-4.00	0.13	0.73	0.34	1.37	-480
0.0	2.63	0.00	-	0.00	1.00	0.00	2.63	-

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

양이온성 계면활성제인 cetylpyridinium chloride(CPC)와 비이온성 계면활성제인 Triton X-100(TX-100)은 SIGMA 및 ALDRICH 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다. 또한 염(KCl과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )과 유기 첨가제(tert-부탄올, iso-부탄올과 n-부탄올)는 순도가 99% 이상인 Merck제품을 그대로 사용하였다. 또한 용액의 제조를 위하여 1차 증류수를 이온교환수지시스템인 PERMA-RO 제품 HI-PURE을 통과시켜 정제한 전기전도도값이  $0.062 \mu\text{s}/\text{cm}$  이하인 탈이온수를 사용하였으며, 계면활성제들의 미셀화에 대한 임계미셀농도를 측정하기 위하여 KONTRON제품의 UV 분광광도계(모델명: UVIKON 930)를 이용하였다. 모든 측정은 최소 20분 동안 항온한 후 25 °C에서 이루어졌으며 용액의 흡광도를 측정하는 동안 온도를 25 °C로 일정하게 유지하기 위하여 LAUDA제품(모델명: MT LAUND)의 항온조를 사용하였다.

### 2.2. 용액제조 및 CMC\*결정

각 용액들의 임계미셀농도를 측정하기 위하여 CPC와 TX-100의 저장용액(각각 농도가 0.01 M)을 만들었으며, 이렇게 만든 저장용액을 물분율에 따라 일정한 부피비로 마이크로피펫으로 취하여 혼합함으로써 조성이 일정한 혼합계면활성제의 저장용액을 만들었다. 이와 같이 제조한 혼합계면활성제의 저장용액을 점차 묽혀서 전체 계면활성제의 농도가  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  사이에 오도록 한 후 각 용액의 흡광도를 UV분광광도계로 측정하였다. 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 부탄올의 이성질체(n-부탄올, iso-부탄올, tert-부탄올)들은 농도를 0.1 M, 또한 염(KCl,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )들은 농도를 2 mM로 일정하게 고정하였다. 이것은 CPC와 TX-100의 저장용액을 만들 때나 이들 저장용액을 묽힐 때 동일한 농도(0.1 M, 2 mM)의 용액들을 사용하였다. 이들 혼합계면활성제의 저장용액을

**Table 3.** Values of CMC\* and Thermodynamic Parameters for Micellization of CPC/TX-100 Mixtures in 0.1 M iso-BuOH at 25 °C

$\alpha_1$	CMC* $\times 10^{-4}$ M	$X_1$	$\beta$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$C_1$ $\times 10^{-4}$ M	$C_2$ $\times 10^{-4}$ M	$\Delta H_{mix}$ (cal/mol)
1.0	8.56	1.00	-	1.00	0.00	8.56	0.00	-
0.8	4.12	0.52	-1.28	0.74	0.71	3.30	0.82	-190
0.6	2.68	0.39	-2.02	0.48	0.73	1.61	1.07	-285
0.4	1.74	0.35	-3.41	0.23	0.66	0.70	1.04	-458
0.2	1.49	0.29	-4.23	0.12	0.70	0.30	1.19	-518
0.0	2.41	0.00	-	0.00	1.00	0.0	2.41	-

**Table 4.** Values of CMC\* and Thermodynamic Parameters for Micellization of CPC/TX-100 Mixtures in 0.1 M n-BuOH at 25 °C

$\alpha_1$	CMC* $\times 10^{-4}$ M	$X_1$	$\beta$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$C_1$ $\times 10^{-4}$ M	$C_2$ $\times 10^{-4}$ M	$\Delta H_{mix}$ (cal/mol)
1.0	7.79	1.00	-	1.00	0.00	7.79	0.00	-
0.8	3.72	0.52	-1.34	0.73	0.70	2.98	0.74	-199
0.6	2.31	0.40	-2.27	0.44	0.69	1.39	0.93	-324
0.4	1.47	0.36	-3.80	0.21	0.61	0.59	0.88	-517
0.2	1.29	0.30	-4.52	0.11	0.66	0.26	1.03	-564
0.0	2.23	0.00	-	0.00	1.00	0.00	2.23	-

묽혀서 농도가 각기 다른 12개의 용액들을 제조하여 흡광도값을 측정한 뒤 전체 계면활성제의 농도값에 대하여 도시하였을 때 기울기가 다른 두 직선이 서로 교차하게 된다. Shanks 및 Zana 등 [13-17]에 의하면 두직선의 교점은 임계미셀농도를 나타내므로 두 직선의 기울기와 절편을 최소자승법으로 구하여 두직선의 교점으로부터 CMC<sub>1</sub>, CMC<sub>2</sub> 및 CMC\*를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

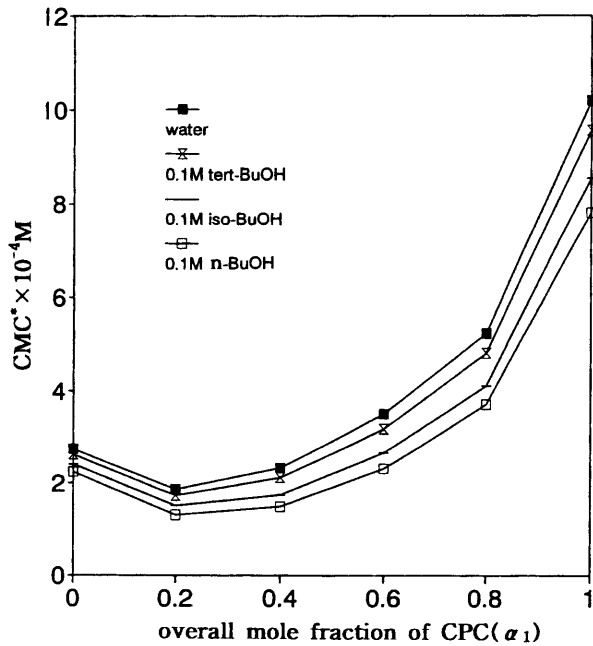
순수 물, 부탄올 이성질체(tert-부탄올, iso-부탄올과 n-부탄올)와 염(KCl과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )을 함유하는 수용액에서 CPC/TX-100혼합계면활성제의 미셀화를 측정하기 위하여 CPC의 전체 물분율조성( $\alpha_1$ )에 따른 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC\*)를 측정하였으며, 비이상적 혼합미셀모델에 의하여 계산한 여러 가지 열역학적 함수 값들과 함께 각각 Table 1~6에 나타내었다. 그리고 Figure 1과 2에는  $\alpha_1$ 에 대한 이들 CMC\*값의 변화를 도시하였다. Figure 1에서 보듯이 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 CMC\*값은  $\alpha_1$ 이 증가함에 따라 모두 감소하다가 증가하는 경향을 나타내었으며,  $\alpha_1$ 이 약 0.2일 때 최소값을 나타내었다.  $\alpha_1$ 이 0.2에서 최소값을 나타내는 것은 CPC와 TX-100의 혼합과정에서 synergistic effect 작용인 것으로 해석할 수 있다. 또한  $\alpha_1$ 이 0.2이상에서 CMC\*값이 증가하는 것은 양이온성인 CPC의 비율이 많아짐에 따라 head groups부분의 반발력이 더욱 증가함으로 미셀의 형성을 방해하는 것으로 작용함을 알 수 있다. 또한 순수 물의 경우에 비하여 부탄올 이성질체들을 첨가하였을 때 더욱 작은 값을 나타내었으며 이러한 감소효과는 tert-부탄올 < iso-부탄올 < n-부탄올 순으로 더욱 커짐을 알 수 있다. 이것은 첨가한 부탄올 이성질체들의 소수성이 증가하는 순서와 일치하는 것으로써 소수성이 매우 크며 탄소사슬에 가치를 갖지 않는 n-부탄올 분자들은 다른 부탄올 이성질체(tert-부탄올, iso-부탄올과 n-부탄올)에 비하여 혼합미셀속으로 더욱 많이 가용화되기 때문인 것이다. Figure 2에 의하면 염들을 첨가하였을 때 CMC\*값은 순수 물에서의 값과 비교하여 모든  $\alpha_1$ 에서 감소하는

**Table 5.** Values of CMC\* and Thermodynamic Parameters for Micellization of CPC/TX-100 Mixtures in 2 mM KCl at 25 °C

$\alpha_1$	CMC* $\times 10^{-4}M$	$X_1$	$\beta$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$C_1$ $\times 10^{-4}M$	$C_2$ $\times 10^{-4}M$	$\Delta H_{mix}$ (cal/mol)
1.0	5.22	1.00	-	1.00	0.00	5.22	0.00	-
0.8	3.23	0.60	-1.27	0.82	0.63	2.58	0.65	-180
0.6	2.26	0.46	-2.01	0.56	0.65	1.36	0.91	-296
0.4	1.92	0.38	-2.41	0.39	0.71	0.77	1.15	-335
0.2	1.81	0.29	-2.81	0.24	0.79	0.36	1.47	-341
0.0	2.60	0.00	-	0.00	1.00	0.00	2.60	-

**Table 6.** Values of CMC\* and Thermodynamic Parameters for Micellization of CPC/TX-100 Mixtures in 2 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 25 °C

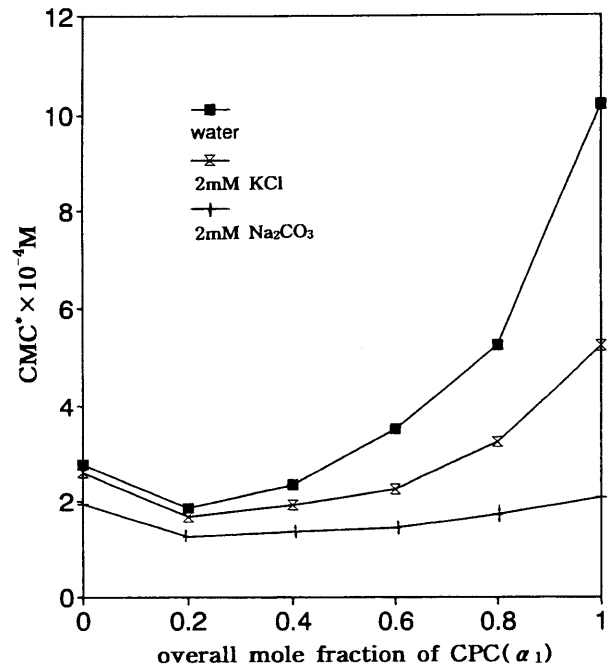
$\alpha_1$	CMC* $\times 10^{-4}M$	$X_1$	$\beta$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$C_1$ $\times 10^{-4}M$	$C_2$ $\times 10^{-4}M$	$\Delta H_{mix}$ (cal/mol)
1.0	2.07	1.00	-	1.00	0.00	2.07	0.00	-
0.8	1.72	0.72	-0.92	0.93	0.62	1.38	0.34	-111
0.6	1.43	0.55	-1.40	0.75	0.66	0.86	0.57	-205
0.4	1.35	0.43	-1.60	0.60	0.74	0.54	0.81	-233
0.2	1.26	0.33	-2.26	0.37	0.78	0.25	1.01	-297
0.0	1.94	0.00	-	0.00	1.00	0.00	1.94	-



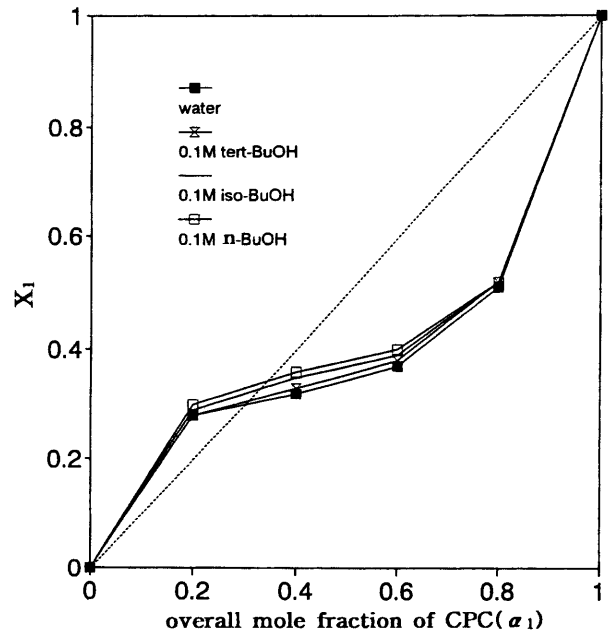
**Figure 1.** The effect of isomeric butanols on the CMC\* of CPC/TX-100 mixtures as 25 °C.

경향을 나타내었다. 그리고 이러한 감소현상은 KCl보다는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 더욱 크게 나타났으며 또한  $\alpha_1$ 이 증가할수록 더욱 크게 나타나는 경향을 보였다. 이것은 염들을 첨가하였을 때 반대이온(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)이 혼합미셀의 표면에 흡착됨으로써 혼합미셀의 표면전하밀도를 더욱 감소시키기 때문인 것이다.

CPC/TX-100혼합계면활성제의 혼합미셀화를 더욱 자세히 규명



**Figure 2.** The effect of salts on the CMC\* of CPC/TX-100 mixtures at 25 °C.



**Figure 3.**  $X_1$  plotted against  $\alpha_1$  for micellization of CPC/TX-100 mixtures in aqueous solutions of isomeric butanols at 25 °C. The dotted line is the prediction in the case of ideal mixing.

하기 위하여 유사상태분리모델에 기초하는 비이상적 혼합미셀모델 [18-20]을 이용함으로써 미셀상에서 CPC분자의 물분율조성( $X_1$ )을 식 (1)에 의해 계산하였다.

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

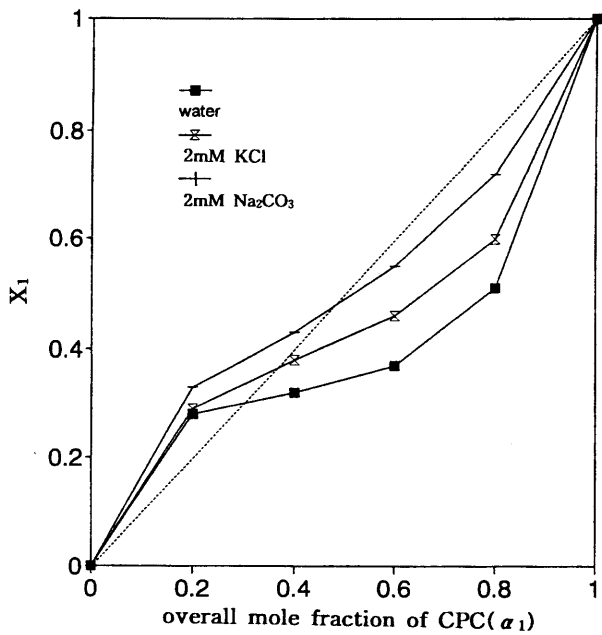


Figure 4.  $X_1$  plotted against  $\alpha_1$  for micellization of CPC/TX-100 mixtures in aqueous solutions of salts at 25 °C. The dotted line is the prediction in the case of ideal mixing.

각 부탄올 이성질체와 염의 수용액에 대하여  $X_1$ 의 값을 계산하였으며,  $\alpha_1$ 에 따른  $X_1$ 의 변화를 Figure 3과 4에 나타내었다. Figure 3에서 보듯이 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화는 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 서로 다른 상호작용의 결과로  $X_1$ 과  $\alpha_1$ 과는 큰 차이를 나타내게 되며 또한 부탄올 이성질체를 첨가한 경우는 순수 물의 경우에 비하여 그래프가 대각선(이상적 혼합미셀 모델)에 접근하고 있다. 이것은 첨가한 부탄올 이성질체가 혼합미셀의 palisade층으로 가용화됨으로써 CPC분자들의 head-그룹들 사이의 정전기적 반발력을 감소시켜주기 때문인 것으로 해석된다. Figure 4에 의하면 염을 첨가한 경우는 순수 물의 경우에 비하여 그래프가 대각선에 더욱 접근하고 있으며 또한 이러한 효과는 KCl 보다는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 더욱 크게 나타났다. 이것은  $\text{NO}_3^-$  이온이  $\text{Cl}^-$  이온보다 양전하를 띠는 혼합미셀표면에 더욱 잘 흡착됨을 의미한다.

혼합미셀속에 존재하는 두 종류의 계면활성제분자들 사이의 상호작용의 세기를 나타내는  $\beta$  값은  $\beta=0$ 의 경우는 ideal system을 의미하며,  $\beta=0$ 부터의 편차는 nonideality 정도를 나타내는 것으로 양의 경우는 repulsive interaction, 음의 경우는 attractive interaction을 나타낸다. 비이상적 혼합을 나타내는  $\beta$  값[18,21]은 식(2)에 의하면  $X_1$ 과  $\alpha_1$ 의 함수로서 임의의  $\alpha_1$ 에서 측정된  $\text{CMC}^*$ 와  $\text{CMC}_1$ 의 값을 이용하여 계산할 수 있다.

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

각 용액에서 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화에 대한  $\beta$  값을 계산하였으며, 그 결과를 각각 Table 1~6에 나타내었다. Table 1~6에 의하면 순수 물, 부탄올 이성질체와 염의 수용액에서  $\beta$  값은 모두 음의 값으로 나타내었으며  $\alpha_1$ 의 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 따라서 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화에서는 CPC분자들과 TX-100분자들 사이에 수소결합 혹은 이온-쌍극자 상호작용과 같은 강한 인력이 작용함을 알 수 있으며 혼합미셀상에 CPC분자들이 증가할수록 두 성분들 사이의 정전기적 반발력이 점차 증가함을 알 수 있다. 또한 Table 1~6에 의하면 tert-부

Table 7. Mean Values of  $\beta$  and  $\Delta H_{\text{mix}}$  for the Micellization of CPC/TX-100 Mixtures in Aqueous Solution of Salt and Organic Additives at 25 °C

	$\beta$	$\Delta H_{\text{mix}}(\text{cal/mol})$
Pure water	-2.26	-289
0.1 M tert-BuOH	-2.42	-315
0.1 M iso-BuOH	-2.74	-363
0.1 M 1-BuOH	-2.98	-401
2 mM KCl	-2.12	-288
2 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$	-1.54	-211

탄올, iso-부탄올 및 n-부탄올을 첨가하였을 때의  $\beta$  값은 순수 물인 경우에 비하여 절대값은 증가하였으며, KCl의 경우는  $\alpha_1$ 이 0.6 이상일 때 절대값이 증가하다가  $\alpha_1$ 이 0.6 이하일 때 절대값이 감소하였으며,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 경우는 절대값이 모두 감소하였다. 1가 염인 KCl과 2가 염인  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가  $\text{CMC}^*$ 에서 양이온성인 CPC의 물분율이 증가함에 따라 각각 다르게  $\text{CMC}^*$ 에 작용하기 때문일 것이다. 각 용액에서의  $\beta$  값들의 평균한 값을 순수 물에서의 값과 함께 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 보듯이 탄소사슬에 가지를 갖지 않는 부탄올 이성질체일수록  $\beta$  값은 점차 절대값이 큰 값을 그리고 1가 염인 KCl보다 2가 염인  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 절대값이 작은 값을 나타내었다.

비이상적 혼합미셀모델에 의하면 혼합미셀상의 CPC와 TX-100 분자들의 활동도계수인  $\gamma_1$ 과  $\gamma_2$ 는  $X_1$ 과  $\beta$ 의 함수로서 각각 식(3)과 (4)로 표현된다[18,19,21].

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

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

각 용액에서 CPC분자와 TX-100분자들의 활동도 계수값을 계산하였으며, 그 결과를 각각 Table 1~6에 나타내었다. 활동도 계수값을 이용하면 단량체상으로 존재하는 각 성분들의 몰농도는 식(5)와 (6)에 의하여 계산할 수 있다[19]. 각 용액에 대하여 이와 같이 계산한  $C_1$ (CPC의 몰농도)과  $C_2$ (TX-100의 몰농도)의 값을 Table 1~6에 나타내었다. 그리고 미셀상에서 각 성분들의 활동도는  $\gamma_1$ 와  $X_1$ 의 함수로서 식(7)에 의하여 계산할 수 있다[19,22,23].

$$C_1 = X_1 \text{CMC}_1 \exp(\beta(1-X_1)^2) \quad (5)$$

$$C_2 = X_2 \text{CMC}_2 \exp(\beta X_1^2) \quad (6)$$

$$a_i^M = \gamma_i \cdot X_i \quad (7)$$

각 용액에서  $a_1^M$ 과  $a_2^M$ 의 값을 각각 계산하였으며  $\alpha_1$ 에 따른 이들  $a_1^M$ 과  $a_2^M$ 의 값의 변화를 Figure 5~8에 나타내었다. Figure 5와 6에서 보듯이 염과 부탄올 이성질체들의 용액에서  $a_1^M$ 은  $\alpha_1$ 에 비하여 매우 작은 값을 나타내었으며 이것은 CPC분자들보다 TX-100분자들이 혼합미셀속에 더욱 많이 들어감을 의미한다. 또한 부탄올 이성질체를 첨가하였을 때(Figure 5)  $a_1^M$ 의 값은 순수 물에서의 값과 비교하여 큰 차이를 보이지 않지만 염을 첨가하였을 때는(Figure 6) 큰 차이를 보인다. 즉 KCl과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하였을 때  $a_1^M$ 의 그래프는 순수 물의 경우에 비하여 대각선(이상적 혼합미셀 모델)에 더욱 접근하게 되며, 이런 효과는 KCl보다  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 에서 더욱 크게 나타났다. 또한 Figure 7과 8에서 보듯이 모든 물분율 조성( $\alpha_1$ )에서 부탄올 이성질체와 염을 첨가하였을 때는 순수 물의 경우에 비교하여  $a_2^M$  값이 더욱 작은 값을 나타냄을 알 수 있다. 그리고 이러한 감소 효과는 KCl보다  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 에서 더욱 크게 나타났으며, 부탄올 이성질체에서는 tert-부탄올 < iso-부탄올 < n-부탄올

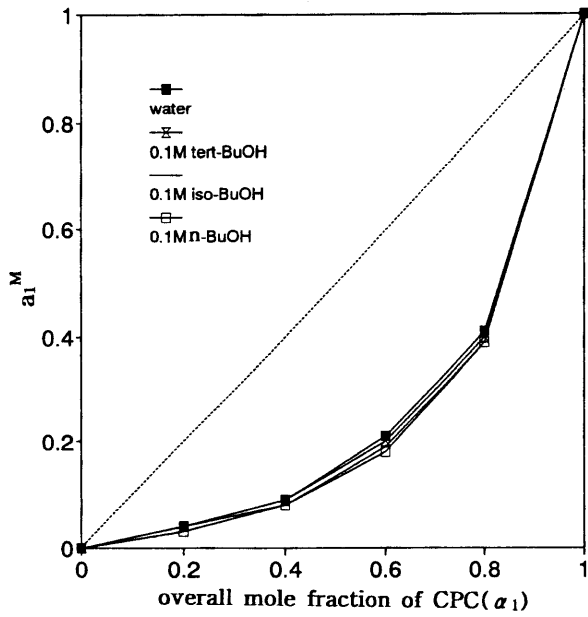


Figure 5.  $a_1^M$  plotted against  $\alpha_1$  for micellization of CPC/TX-100 mixtures in aqueous solutions of isomeric butanols at 25 °C. The dotted line is the activity values in the case of ideal mixing.

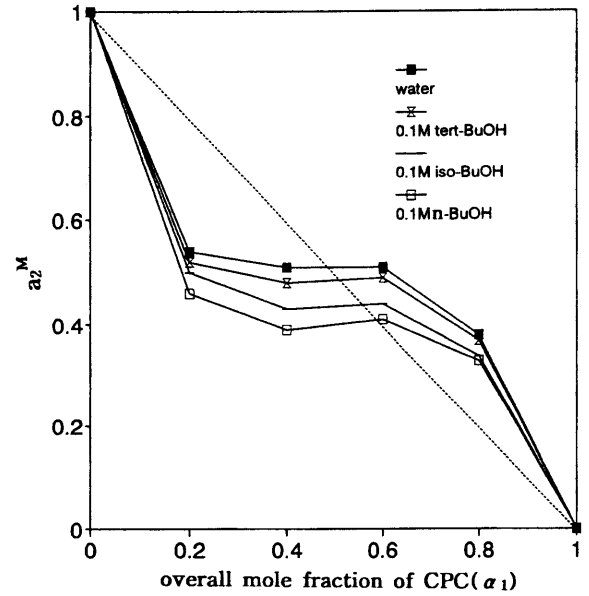


Figure 7.  $a_2^M$  plotted against  $\alpha_1$  for micellization of CPC/TX-100 mixtures in aqueous solutions of isomeric butanols at 25 °C. The dotted line is the activity values in the case of ideal mixing.

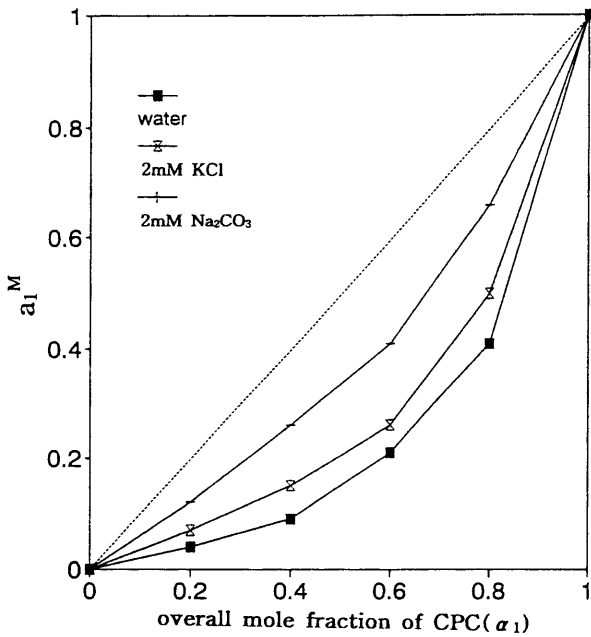


Figure 6.  $a_1^M$  plotted against  $\alpha_1$  for micellization of CPC/TX-100 mixtures in aqueous solutions of salts at 25 °C. The dotted line is the activity values in the case of ideal mixing.

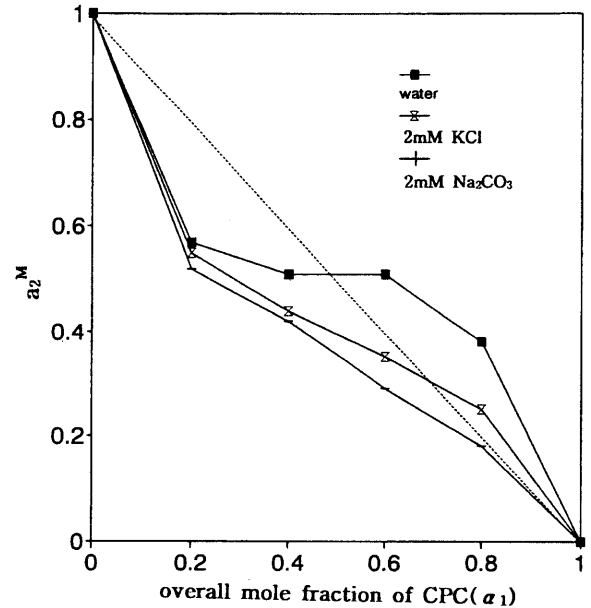


Figure 8.  $a_2^M$  plotted against  $\alpha_1$  for micellization of CPC/TX-100 mixtures in aqueous solutions of salts at 25 °C. The dotted line is the activity values in the case of ideal mixing.

순으로 크게 나타났다.

혼합미셀상에서 각 성분들이 서로 혼합됨으로써 생기는 엔탈피 변화값( $\Delta H_{mix}$ ; the excessive enthalpy change of mixing)은  $X_1$ 과  $\beta$ 값의 함수로서 식 (8)과 같이 표현된다[22]. 여기서 R과 T는 각각 기체상수와 절대온도를 나타낸다.

$$\Delta H_{mix} = X_1(1-X_1)\beta RT \quad (8)$$

식 (8)에 의해 각 용액에서 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화에 대한  $\Delta H_{mix}$ 값을 계산하였으며, 그 결과를 각각 Table 1~6에 나타내었다. Table 1~6의  $\Delta H_{mix}$ 값은 모두 음의 값을 나타내었으며, 각 물질에서  $\Delta H_{mix}$ 값은  $\alpha_1$ 의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 또한 첨가한 부탄올 이성질체들이 tert-부탄올 < iso-부탄

을 <n-부탄올 순으로  $\Delta H_{mix}$  값은 더욱 작은 값을 나타내었다. 각 첨가제들의 수용액에서  $\Delta H_{mix}$  값을 평균하였으며 그 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 보듯이  $\Delta H_{mix}$ 와  $\beta$  값이 모두 음의 값을 나타내는 것은 혼합미셀상에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 상호인력이 생김을 의미하며 또한 미셀상에서 두 성분들이 서로 혼합됨으로써 열역학적으로 오히려 안정화됨을 의미한다. 혼합미셀상에 가용화되어 CPC분자들의 head-그룹들 사이에 정전기적 반발력을 감소시키는 부탄올 이성질체들은 소수성이 증가하는 순서인 tert-부탄올 < iso-부탄올 < n-부탄올 순으로  $\Delta H_{mix}$  값을 감소시키는 경향을 보였다. 또한 혼합미셀의 표면에 흡착됨으로써 혼합미셀화에 영향을 미치는 염들은 흡착이 더 잘되는 2가 염인  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 1가 염인 KCl보다  $\Delta H_{mix}$  값을 증가시키는 경향을 보였다.

#### 4. 결 론

CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화에서 0.1 M의 부탄올 이성질체들을 첨가하였을 때는 CMC\* 값이 순수 물에서의 값보다 모두 작은 값을 나타내었으며, tert-부탄올 < iso-부탄올 < n-부탄올 순으로 감소하는 경향을 보였다. 또한 2 mM의 KCl과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 을 각각 첨가하였을 때는 순수 물의 경우에 비하여 CMC\* 값이 크게 감소하였으며, 이런 감소효과는 KCl보다  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 에서 더욱 크게 크게 나타났다. 그리고 비이상적 혼합미셀모델에 의하여 계산한 여러 가지 열역학적 함수값은  $\alpha_1$ 의 변화와 첨가한 부탄올의 종류와 염에 따라 크게 변화하였다. 즉 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화에 대한  $\beta$  값과  $\Delta H_{mix}$  값은 순수 물, 그리고 첨가한 부탄올 이성질체와 염의 수용액에서 모두 음의 값을 나타내게 되었으며, 이것은 양전하를 띠는 CPC분자의 head-그룹과 매우 극성인 polyoxyethylene 그룹을 가진 TX-100 분자의 head-그룹들 사이에 수소결합 혹은 이온-쌍극자 상호작용이 강하게 작용하고 있음을 의미한다. 또한 tert-부탄올과 iso-부탄올은 탄화수소그룹의 구조가 복잡하고 분자 전체의 소수성이 작기 때문에 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 혼합미셀속으로 가용화되기 어렵지만, n-부탄올은 구조가 단순하며 소수성이 크기 때문에 혼합미셀의 palisade층 깊은 곳까지 가용화되어 혼합미셀의 구조와 표면전하밀도를 크게 변화시키게 된다. 그 결과 가지를 갖지 않는 부탄올 이성질체일수록 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화를 촉진하는 것으로 나타났으며, 여러 가지 열역학 함수값들을 크게 변화시키는 것으로 나타났다. 또한 혼합미셀의 표면전하밀도를 많이 감소시키는 염의 효과에 있어서는 KCl보다  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 CPC/TX-100 혼합계면활성제의 미셀화에 더욱 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. P. A. Hassan, S. S. Bhagwat, and C. Manohar, *Langmuir*, **11**, 470(1995).
2. N. Gorski, M. Gradzielski, and H. Hoffmann, *Langmuir*, **10**, 2594(1994).
3. G. G. Warr, F. Greiser, and T. W. Healy, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1220(1983).
4. J. F. Rathman and J. F. Scamehorn, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5807(1984).
5. J. W. Park, M. A. Chung, and K. M. Choi, *Bull. Chem. Soc.*, **10**, 437(1989).
6. M. Ueno and H. Asano, "Mixed Surfactant Systems" K. Ogino, M. Abe, Ed., Marcel Dekker Inc., New York(1993).
7. P. M. Holland, "Mixed Surfactant Systems" P. M. Holland, D. N. Rubingh, Ed., ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC(1992).
8. D. N. Rubingh, "Solution Chemistry of Surfactants" K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York(1979).
9. N. Nishikido, Y. Moroi, and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **5**, 1387(1975).
10. D. F. Kamrayh and E. I. Franses, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1642(1984).
11. J. F. Rathman and S. D. Christian, *Langmuir*, **6**, 391(1990).
12. P. C. Shanks and E. I. Franses, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1794(1992).
13. P. C. Shanks and E. I. Franses, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1794(1992).
14. R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, and P. Lianos, *J. Colloid interface Sci.*, **80**, 208(1981).
15. R. Zana, C. Picot, and R. Duplessix, *J. Colloid interface Sci.*, **93**, 43(1983).
16. R. Zana, H. Levy, D. Papoutsis, and G. Beinert, *Langmuir*, **11**, 3694(1995).
17. N. Kamenka, I. Burgaud, R. Zana, and B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6785(1994).
18. P. M. Holland and D. N. Rubingh, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1984(1983).
19. B. H. Lee, *J. Kor. Soc.*, **39**, 896(1995).
20. K. Esumi and M. Ogawa, *Langmuir*, **9**, 358(1993).
21. W. Guo, E. K. Guzman, S. D. Heavin, Z. Li, B. M. Fung, and S. D. Christian, *Langmuir*, **8**, 2368(1992).
22. J. G. Rathman and S. D. Christian, *Langmuir*, **6**, 391(1990).
23. B. H. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **37**, 562(1993).