

## CTAB/TTAB 혼합계면활성제에 의한 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 연구

李炳煥

한국기술교육대학교 응용화학공학과  
(2000. 2. 2 접수)

### Study on the Solubilization of Phenoxide Anion by Mixed Surfactant Systems of CTAB and TTAB

Byung-Hwan Lee

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Chonan 333-860, Korea  
(Received February 2, 2000)

**요 약.** CTAB/TTAB 혼합계면활성제 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화를 UV/Vis 분광광도법을 이용하여 연구하였으며, 혼합계면활성제의 몰분율조성( $\alpha_{CTAB}$ )에 따른 가용화상수( $K_s$ )와 임계마이셀농도(CMC)의 변화를 측정하고 분석하였다. 또한 Phenoxide 음이온의 가용화에 영향을 미치는 n-펜탄올과 NaBr의 효과에 대하여 조사하였으며, 이러한 첨가제는  $K_s$ 와 CMC 값을 큰 폭으로 감소시키는 경향을 나타내었다. 열역학적 고찰을 위하여  $K_s$  값의 온도에 따른 변화를 측정하였으며, 온도에 따른  $K_s$  값의 변화로부터 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 열역학 함수값( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , 및  $\Delta S^\circ$ )을 계산하였다. 그 결과  $\Delta G^\circ$ 와  $\Delta H^\circ$ 은 측정된 범위 내에서 모두 음의 값을 그리고  $\Delta S^\circ$ 은 모두 양의 값을 나타내었다.

**ABSTRACT.** The interaction of phenoxide anion with the mixed micelles of CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide) and TTAB(Tetradecyltrimethylammonium bromide) was studied by UV/Vis spectrophotometric method. The solubilization constants( $K_s$ ) of phenoxide anion into the mixed micellar phase and the critical micellar concentrations(CMC) of those mixed surfactant systems have been measured and analyzed with the change of overall mole fraction of CTAB( $\alpha_{CTAB}$ ). The effects of additives(n-pentanol and NaBr) on the solubilization of phenoxide anion by those mixed surfactant systems have been also measured. There was a great decrease on the values of solubilization constant and CMC with these additives. For the thermodynamic study, the dependence of  $K_s$  values on temperature has been measured and various thermodynamic parameters( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$ ) have been also calculated. The results show that all the values of  $\Delta G^\circ$ , and  $\Delta H^\circ$  are negative within the measured temperature region but the values of  $\Delta S^\circ$  are positive.

### 서 론

마이셀에 의한 유기 혹은 무기물질의 가용화 현상은 산업현장이나 실생활에서 많이 이용되고 있다.<sup>1-5</sup> 즉 계면활성제에 의한 세탁과정 그리고 다양한 종류의 에멀전의 제조과정은 가용화 현상을 이용한 것이다. 최근에는 마이셀의 촉매반응과 단백질의 분리반응과 같은 화

학 혹은 생화학적 분야에 활발히 이용된다. 지금까지 가용화 현상을 연구하기 위하여 다양한 종류의 계면활성제와 유기물질이 사용되고 있으며 또한 다양한 방법과 이론들이 개발되고 있다.<sup>6-12</sup> 일반적으로 가용화 현상은 가용화되는 물질과 마이셀과의 수소성 혹은 정전기적 상호작용으로 인하여 물질들이 마이셀의 표면 혹은 내부로 들어가는 현상을 말한다. 따라서 어떤 물질

이 마이셀 속으로 가용화되는 정도와 마이셀 내부에서 가용화되는 위치는 물질과 마이셀의 구조, 특성, 크기, 전하량 등에 따라 크게 영향을 받는다.

L. Sepulveda 등<sup>11</sup>은 탄소사슬의 길이가 서로 다른 알킬 치환기를 가지는 페놀 혹은 벤조산을 사용함으로써 유기물질에서 소수성의 변화가 가용화에 어떤 영향을 미치는가에 대하여 연구하였으며, F. A. Quina 등<sup>13</sup>은 양이온 계면활성제 혹은 양이온/음이온 혼합계면활성제를 사용하여 여러 가지 유기물질의 가용화에 대하여 연구하였다. 유기물질의 가용화에 대하여 더욱 자세히 연구하기 위하여 일반적으로 유기물질의 물질뿐만 아니라 마이셀의 구조와 크기 및 표면적을 변화시킬 필요가 있다. 마이셀의 크기, 구조, 표면적, 전하 등과 같은 마이셀에 관한 인자를 변화시키기 위하여 계면활성제 용액에 유기 또는 무기 첨가제를 넣거나 또는 서로 다른 종류의 혼합계면활성제를 이용한다.<sup>14-16</sup>

본 연구에서는 마이셀에 관한 인자들이 유기물질의 가용화에 어떤 효과를 미치는지를 연구하기 위하여 계면활성제는 탄소사슬의 길이가 서로 다른 두 종류의 양이온 계면활성제인 Tetradecyltrimethylammonium bromide(TTAB:  $C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Br^-$ )와 Cetyltrimethylammonium bromide(CTAB:  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ )로 구성된 혼합계면활성제를 선정하였으며, 유기물질은 UV 영역에서 흡수띠를 가지며 가용화로 인하여 이 흡수띠가 장파장 쪽으로 이동함으로써 가용화의 정도를 측정할 수 있는 Phenoxide 음이온을 선정하였다. CTAB/TTAB 혼합계면활성제의 물분율조성과 첨가제인 염(NaBr)과 알코올(*n*-펜탄올)의 농도를 변화시킴으로써 마이셀의 구조변화를 유도하였으며, 이러한 인자들이 Phenoxide 음이온의 가용화에 어떤 영향을 미치는지를 조사하였다. 그리고 온도변화에 따른 가용화상수의 변화를 측정함으로써 혼합계면활성제의 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 열역학적 고찰을 하였다.

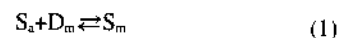
## 실험

실험 방법은 전편의 논문<sup>17</sup>에서 사용한 것과 같은 방법을 이용하였다. 즉 Phenoxide 음이온의 가용화상수( $K_s$ )와 임계마이셀농도(CMC)를 측정하기 위하여 UV/Vis 방법<sup>8,11-13</sup>을 이용하였으며, 마이셀상에서 반대이온의 결합상수( $\beta$ )는 전도도법<sup>18,20</sup>으로 측정하였다. 모

든 용액에서 Phenoxide 음이온의 농도를 1 mM로 일정하게 유지하였으며, 이를 위하여 우선 0.01 M NaOH 용액에 Phenol을 녹여 농도가 1 mM인 저장용액을 제조하였다. 이 저장용액을 이용하여 혼합계면활성제를 녹이고 묽힘으로써 각 용액에서 Phenoxide 음이온의 농도는 일정하지만 계면활성제의 농도가 각기 다른 용액들을 제조하였다. 각 용액의 흡광도 측정은 Phenoxide 음이온의 가용화로 인하여 흡광도의 변화가 가장 크게 나타나는 300 nm에서 이루어졌으며, 계면활성제의 농도변화에 따른 흡광도의 변화로부터 가용화상수와 임계마이셀농도를 결정하였다. 사용한 양이온 계면활성제인 TTAB과 CTAB은 순도가 98% 이상인 Aldrich 제품을 그리고 첨가제인 NaBr과 *n*-펜탄올은 순도가 99% 이상인 Aldrich 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

## 결과 및 고찰

유기물질의 가용화 현상을 식 (1)과 같은 평형반응으로 나타내면, 평형상수인 가용화상수( $K_s$ )는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.



$$K_s = [S_m] / ([S_0][D_m]) = [S_m] / ([S_0]([D_0] - CMC)) \quad (2)$$

여기서  $[S_0]$ 와  $[S_m]$ 은 각각 용매상과 마이셀상에서 유기물질의 농도를 나타내며,  $[D_m]$ 은 마이셀상을 이루는 계면활성제의 농도로서 전체 계면활성제의 농도( $[D_0]$ )에서 CMC를 뺀 값이 된다. 유기물질이 순수 용매상과 마이셀상에서 환경이 서로 다르므로 인하여 유기물질이 마이셀상으로 가용화되었을 때의 흡광도( $A_m$ )와 유기물질이 순수 용매상에 존재할 때의 흡광도( $A_0$ )는 서로 다르게 된다. 일반적으로 UV/Vis 법에서  $K_s$ 는 용액의 전체 흡광도( $A$ )에 대하여 식(3)과 같은 관계가 성립한다.<sup>11,14</sup>

$$(A - A_0) / ([D_0] - CMC) = K_s A_m - K_s A \quad (3)$$

식 (3)에서 좌변을 용액의 전체 흡광도( $A$ )에 대하여 도시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로부터  $K_s$  값을 계산할 수 있다.

CTAB/TTAB 혼합계면활성제에서 CTAB분자의 물분율조성( $\alpha_{CTAB}$ )에 따른  $K_s$  값의 변화를 측정하였으며, 또한  $\alpha_{CTAB}$ 의 변화에 따른 CMC 값과  $\beta$ 값의 변화도

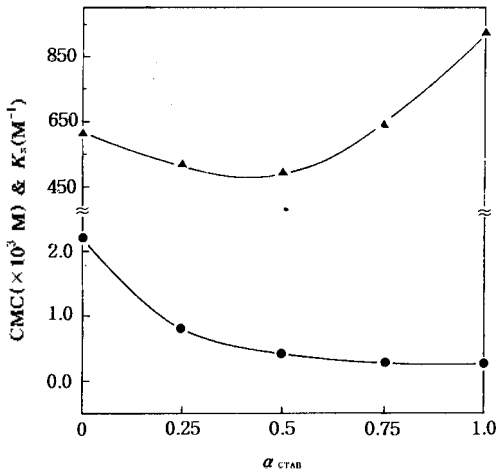


Fig. 1. Plots of CMC(●) and  $K_s$ (▲) vs overall mole fraction of CTAB( $\alpha_{CTAB}$ ) for the solubilization of phenoxide anion by the mixed micellar systems of CTAB and TTAB.

측정하여 Table 1에 함께 나타내었다. Fig. 1에는 측정된 CMC 값과  $K_s$  값의  $\alpha_{CTAB}$ 에 따른 변화를 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이  $\alpha_{CTAB}$ 의 증가에 따라  $\beta$  값은 미소하게 증가하는 경향을 그리고 CMC 값은 급격히 감소하다가 완만하게 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나  $K_s$  값은  $\alpha_{CTAB}$ 의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 특히  $\alpha_{CTAB}$ 가 0.5일 때 최소값을 나타내었다. 이러한 CMC와  $K_s$  값을 이용하여 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 표준자유에너지( $\Delta G_m^\circ$ )와 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 표준자유에너지( $\Delta G_s^\circ$ )의 변화량을 각각 식 (4)와 (5)에 의하여 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

$$\Delta G_m^\circ = (1+\beta)RT \ln CMC \quad (4)$$

$$\Delta G_s^\circ = -RT \ln K_s \quad (5)$$

Table 1의 CMC 값에 대하여 비이상적 혼합마이셀 모델<sup>21-25</sup>을 적용함으로써 마이셀상에서 CTAB분자의 몰분

율( $X_{CTAB}$ )을 계산하였으며, 그 값을 이용하여 CTAB분자의 활동도( $a_{CTAB}$ )와 용매상에서 단량체로 존재하는 CTAB분자의 몰농도( $C_{CTAB}$ )를 계산하여 Table 1에 함께 나타내었다.  $X_{CTAB}$ 와  $a_{CTAB}$ 은  $\alpha_{CTAB}$ 에 비하여 훨씬 큰 값을 나타내었으며, 이것은 TTAB분자보다 CTAB분자의 소수성이 더욱 크기 때문에 CTAB분자가 마이셀상으로 더욱 많이 들어감을 나타낸다. 이와 같이 탄소사슬의 길이가 서로 다른 두 종류의 계면활성제분자들로 이루어진 혼합마이셀은 단일 성분의 마이셀과는 다르게 표면이 균일하지 않게 되며 또한 마이셀의 구조와 크기도  $\alpha_{CTAB}$ 에 따라 변하게 된다. 이러한 인자들이 Phenoxide 음이온의 가용화에 영향을 미침으로써  $K_s$ 가  $\alpha_{CTAB}$ 에 따라 변하게 된다.

CTAB/TTAB 혼합계면활성제에 n-펜탄올과 NaBr을 일정량 첨가한 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화 현상을 조사하였다. 즉  $\alpha_{CTAB}$ 가 0.5인 CTAB/TTAB 혼합계면활성제의 용액에 n-펜탄올과 NaBr의 농도를 0에서 0.1 M까지 변화시키면서  $K_s$ 와 CMC 값을 측정하였다. 또한 측정된  $K_s$  값으로부터  $\Delta G_s^\circ$  값을 계산하였으며, 그 결과를 Table 2에 함께 나타내었다. 첨가제인 n-펜탄올과 NaBr의 농도를 증가할수록  $K_s$ 와 CMC 값은 감소하는 경향을 그리고  $\Delta G_s^\circ$  값은 증가하는 경향을 나타내었으며, 이러한 첨가제의 효과는 n-펜탄올보다 NaBr에서 더욱 크게 나타났다. NaBr의 경우는 반대이온인  $Br^-$  이온이 혼합마이셀의 표면에 결합된 Phenoxide 음이온을 직접적으로 대체하지만, n-펜탄올은 마이셀의 palisade층에 가용화되어 마이셀의 크기와 표면적을 변화시킴으로써 간접적으로 CMC와  $K_s$  값에 영향을 미치게 된다.  $K_s$ 와 CMC 값의 관계를 조사하기 위하여 Table 2의  $\ln K_s$  값을  $\ln CMC$  값에 대하여 Fig. 2에 도시하였다. n-펜탄올에 대한 그래프는 거의 직선을 이루었으며 NaBr의 경우는 곡선을 나타내었다. n-펜탄올은  $K_s$ 와 CMC 값을 거의 같은 폭

Table 1. Variation of CMC,  $\beta$ ,  $K_s$ , and other thermodynamic parameters with  $\alpha_{CTAB}$  for the solubilization of phenoxide anion by the mixed micellar systems of CTAB and TTAB

| $\alpha_{CTAB}$ | CMC ( $\times 10^3 M$ ) | $\beta$ | $X_{CTAB}$ | $a_{CTAB}$ | $C_{CTAB}$ ( $\times 10^4 M$ ) | $K_s (M^{-1})$ | $\Delta G_m^\circ$ (kcal/mol) | $G_s^\circ$ (kcal/mol) |
|-----------------|-------------------------|---------|------------|------------|--------------------------------|----------------|-------------------------------|------------------------|
| 0               | 21.8                    | 0.70    | 0          | 0          | 0                              | 559            | -10.2                         | -6.12                  |
| 0.25            | 7.90                    | 0.71    | 0.73       | 0.73       | 1.98                           | 515            | -11.3                         | -6.08                  |
| 0.5             | 4.18                    | 0.72    | 0.82       | 0.80       | 2.14                           | 488            | -12.0                         | -6.04                  |
| 0.75            | 3.17                    | 0.72    | 0.89       | 0.88       | 2.38                           | 633            | -12.3                         | -6.02                  |
| 1               | 2.69                    | 0.73    | 1          | 1          | 2.69                           | 929            | -12.5                         | -6.42                  |

Table 2. Variation of CMC,  $K_s$ , and  $\Delta G_s^\circ$  with the concentration of additives (*n*-Pentanol & NaBr) for the solubilization of phenoxide anion by the mixed micellar system ( $\alpha_{CTAB}=0.5$ ) of CTAB and TTAB

| Additive<br>Conc.(M) | <i>n</i> -Pentanol         |                       |                                  | NaBr                       |                       |                                  |
|----------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------------|
|                      | CMC<br>( $\times 10^4 M$ ) | $K_s$<br>( $M^{-1}$ ) | $\Delta G_s^\circ$<br>(kcal/mol) | CMC<br>( $\times 10^4 M$ ) | $K_s$<br>( $M^{-1}$ ) | $\Delta G_s^\circ$<br>(kcal/mol) |
| 0                    | 4.28                       | 488                   | -6.04                            | 4.28                       | 488                   | -6.04                            |
| 0.025                | 3.38                       | 461                   | -6.01                            | 1.88                       | 155                   | -5.36                            |
| 0.05                 | 2.50                       | 432                   | -5.97                            | 1.55                       | 89                    | -5.04                            |
| 0.075                | 1.95                       | 400                   | -5.93                            | 1.40                       | 54                    | -4.74                            |
| 0.1                  | 1.55                       | 373                   | -5.88                            | 1.35                       | 16                    | -4.02                            |

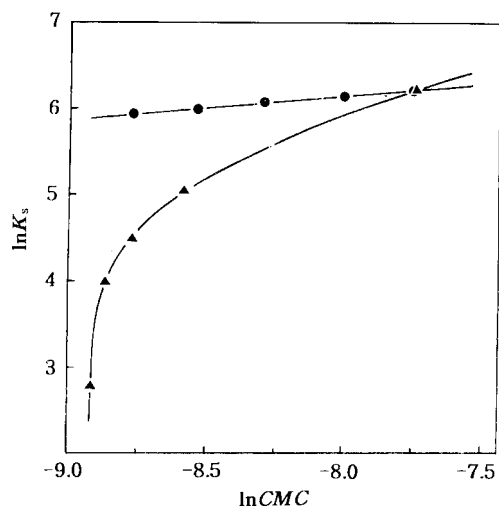


Fig. 2. Plots of  $\ln K_s$  vs  $\ln CMC$  for the solubilization of phenoxide anion by the mixed surfactant system ( $\alpha_{CTAB}=0.5$ ) of CTAB and TTAB in aqueous solutions of *n*-pentanol (●) and NaBr (▲).

으로 감소시키지만 NaBr은 CMC보다  $K_s$  값을 더욱 큰 쪽으로 감소시킨다. *n*-펜탄올에 대한 그래프의 기울기와 절편을 최소자승법으로 구한 결과, 각각 0.26과

8.23이 얻어졌다.

$\alpha_{CTAB}$ 가 0.5인 CTAB/TTAB 혼합계면활성제 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 열역학적 고찰을 위하여 온도를 4 °C에서 36 °C까지 변화시키면서 CMC와  $K_s$  값을 측정하여 Table 3에 나타내었으며, Fig. 3에는 온도에 따른 CMC와  $K_s$  값의 변화를 도시하였다. CMC와  $K_s$  값은 온도의 함수로서 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보이며, 실온 근처에서 최소값을 나타낸다. 일반적으로  $\ln CMC$ 와  $\ln K_s$  값은 온도의 2차 함수로서 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.<sup>26</sup>

$$\ln K_s(\text{or } \ln CMC) = aT^2 + bT + c \quad (6)$$

Table 3의 CMC와  $K_s$  값에 대하여 식 (6)을 적용하여 상수  $a$ ,  $b$ ,  $c$  및 RMSD(root mean square deviation)값을 최소자승법으로 구하였으며, 이들 상수값을 이용하여 최소값의 CMC와  $K_s$  값을 나타내는 온도( $T^*$ )를 계산하여 Table 4에 함께 나타내었다. CMC는 22.2 °C에서 최소값을 그리고  $K_s$ 는 46.7 °C에서 최소값을 나타내었다. Table 3의  $K_s$  값과 Table 4에서 나타낸 상수  $a$ ,  $b$  및  $c$ 의 값을 이용하면  $\alpha_{CTAB}$ 가 0.5

Table 3. Variation of CMC,  $K_s$ , and other thermodynamic parameters with temperature for the mixed micellization of CTAB/TTAB mixture ( $\alpha_{CTAB}=0.5$ ) and for the solubilization of phenoxide anion by that mixed surfactant system

| Temp.<br>(K) | micellization              |                                  |                                  |                                  | solubilization        |                                  |                                  |                                  |  |
|--------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
|              | CMC<br>( $\times 10^4 M$ ) | $\Delta G_m^\circ$<br>(kcal/mol) | $\Delta H_m^\circ$<br>(kcal/mol) | $\Delta S_m^\circ$<br>(cal/molK) | $K_s$<br>( $M^{-1}$ ) | $\Delta G_s^\circ$<br>(kcal/mol) | $\Delta H_s^\circ$<br>(kcal/mol) | $\Delta S_s^\circ$<br>(cal/molK) |  |
| 277          | 4.83                       | -11.0                            | 3.70                             | 53.2                             | 593                   | -5.73                            | -1.89                            | 13.9                             |  |
| 285          | 4.43                       | -11.4                            | 2.15                             | 47.6                             | 547                   | -5.85                            | -1.62                            | 14.8                             |  |
| 293          | 4.27                       | -11.8                            | 0.40                             | 41.6                             | 506                   | -5.96                            | -1.31                            | 15.9                             |  |
| 298          | 4.28                       | -12.0                            | -0.80                            | 37.6                             | 488                   | -6.04                            | -1.09                            | 16.6                             |  |
| 301          | 4.33                       | -12.1                            | -1.55                            | 35.0                             | 479                   | -6.10                            | -0.96                            | 17.1                             |  |
| 309          | 4.63                       | -12.3                            | -3.72                            | 27.9                             | 466                   | -6.28                            | -0.56                            | 18.5                             |  |

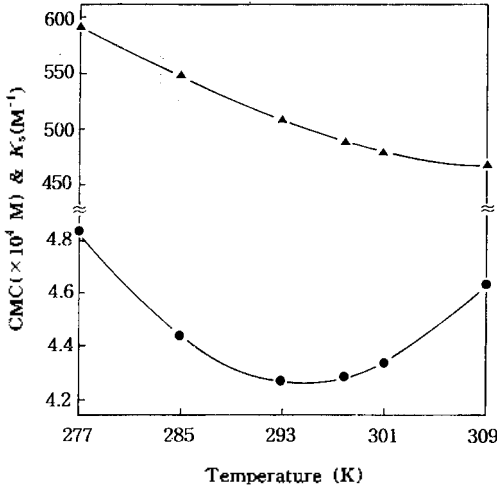


Fig. 3. Plots of CMC(●) and  $K_s$ (▲) vs temperature for the solubilization of phenoxide anion by the mixed surfactant system ( $\alpha_{CTAB}=0.5$ ) of CTAB and TTAB.

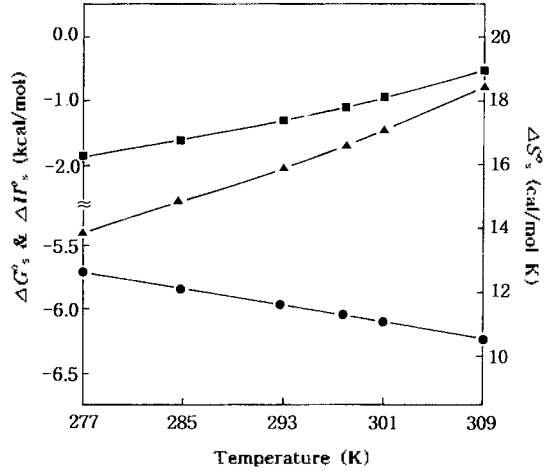


Fig. 4. Plots of thermodynamic parameters vs temperature for the solubilization of phenoxide anion by the mixed surfactant system ( $\alpha_{CTAB}=0.5$ ) of CTAB and TTAB: (●)  $\Delta G_s^0$ ; (■)  $\Delta H_s^0$ ; (▲)  $\Delta S_s^0$ .

인 CTAB/TTAB 혼합계면활성제 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 열역학 함수값( $\Delta G_s^0$ ,  $\Delta H_s^0$  및  $\Delta S_s^0$ )을 계산할 수 있다. 즉  $\Delta G_s^0$ 은 식 (5)와 (6)에 의하여 식 (7)과 같이 나타낼 수 있으며,  $\Delta H_s^0$ 와  $\Delta S_s^0$ 은 각각 식 (8) 및 (9)에 의하여 구할 수 있다. 이렇게 구한 열역학 함수값을 온도에 대하여 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에 의하면 온도의 증가에 따라  $\Delta G_s^0$ 은 감소하는 경향을 그리고  $\Delta H_s^0$ 와  $\Delta S_s^0$ 은 증가하는 경향을 나타낸다. 또한  $\Delta G_s^0$ 과  $\Delta H_s^0$ 은 측정 한 온도범위 내에서 모두 음의 값을 그리고  $\Delta S_s^0$ 은 모두 양의 값을 나타내었다.

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln K_s = -RT(aT^2 + bT + c) \quad (7)$$

$$\Delta H_s^0 = -T^2 [d(\Delta G_s^0 / T) / dT]_p = RT^2(2aT + b) \quad (8)$$

$$\Delta S_s^0 = (\Delta G_s^0 - \Delta H_s^0) / T = -R(3aT^2 + 2bT + c) \quad (9)$$

CTAB/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 열역학 함수값( $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$  및  $\Delta S_m^0$ )도 가용화에 대한 경우처럼 Table 3의 CMC 값과 Table 4의 a, b 및 c의 값을 이용하면 구할 수 있다. 즉  $\Delta G_m^0$ 은 식 (4)와

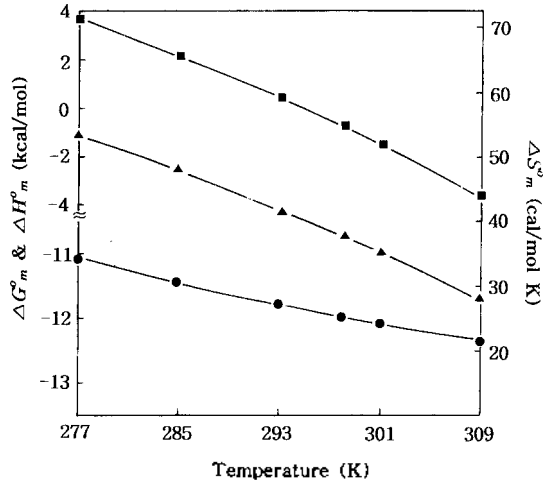


Fig. 5. Plots of thermodynamic parameters vs temperature for the micellization of the mixed surfactant system ( $\alpha_{CTAB}=0.5$ ) of CTAB and TTAB: (●)  $\Delta G_m^0$ ; (■)  $\Delta H_m^0$ ; (▲)  $\Delta S_m^0$ .

(6)에 의하여 계산하며, 그 값과 식 (8) 및 (9)의 관계를 응용함으로써  $\Delta H_m^0$ 과  $\Delta S_m^0$ 을 구한다. 이와 같이 구

Table 4. Least square parameters for the equation (6):  $\ln K_s$  (or  $\ln CMC$ ) =  $aT^2 + bT + c$

| parameter | a<br>( $\times 10^4 K^{-2}$ ) | b<br>( $\times 10 K^{-1}$ ) | c    | $T^*$<br>( $^{\circ}C$ ) | RMSD<br>( $\times 10^3$ ) |
|-----------|-------------------------------|-----------------------------|------|--------------------------|---------------------------|
| $\ln K_s$ | 1.47                          | -0.94                       | 21.1 | 46.7                     | 4.80                      |
| $\ln CMC$ | 3.98                          | -2.35                       | 26.8 | 22.2                     | 0.81                      |

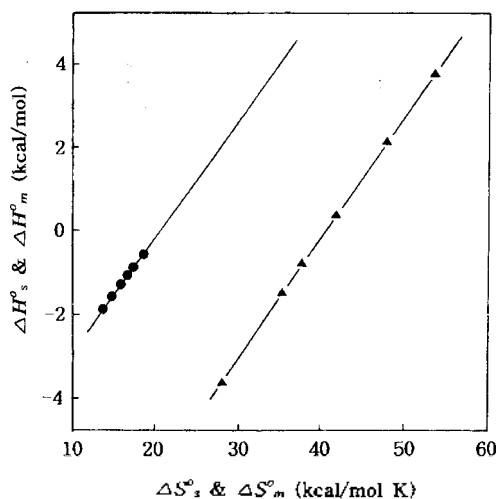


Fig. 6. Plots of  $\Delta H_s^o$  vs  $\Delta S_s^o$  (●) and  $\Delta H_m^o$  vs  $\Delta S_m^o$  (▲) for the solubilization of phenoxide anion by the mixed surfactant system ( $\alpha_{CTAB}=0.5$ ) of CTAB and TTAB.

한 열역학 함수값을 Table 3에 나타내었으며, Fig. 5에는 온도에 따른 이러한 열역학 함수값의 변화를 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 CTAB/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 열역학 함수값은 모두 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.  $\Delta G_m^o$ 은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 그리고  $\Delta S_m^o$ 은 모두 양의 값을 나타내며,  $\Delta H_m^o$ 은 22°C를 전후하여 양의 값에서 음의 값으로 변한다. Table 3에서  $\Delta G_m^o$ 은  $\Delta G_s^o$ 보다 작은 값을 그리고  $\Delta S_m^o$ 은  $\Delta S_s^o$ 보다 큰 값을 나타냄을 알 수 있다. 계면활성제 분자의 긴 탄소사슬로 인하여 계면활성제분자의 소수성이 Phenoxide 음이온보다 훨씬 크며, 그 결과 계면활성제분자가 마이셀 안으로 들어가는 것이 Phenoxide 음이온이 들어가는 것보다 엔트로피가 더욱 증가하게 되며 열역학적으로 더욱 안정하게 된다. 한편  $\Delta H_m^o$ 은 낮은 온도에서는 양의 값을 그리고 높은 온도에서는 음의 값을 나타내었으며,  $\Delta H_s^o$ 은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 이것은 혼합계면활성제의 마이셀화는 엔트로피에 의하여 큰 영향을 받게 되며, Phenoxide 음이온의 가용화는 엔탈피와 엔트로피에 의하여 동시에 영향을 받음을 의미한다.

$\alpha_{CTAB}$ 가 0.5인 CTAB/TTAB 혼합계면활성제 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화에 대한 등구조온도(isostructural temperature)<sup>27</sup>를 구하기 위하여 Table 4의  $\Delta H_s^o$ 을  $\Delta S_s^o$ 에 대하여 Fig. 6에 도시하였다. Fig.

6에서 보듯이  $\Delta H_s^o$ 은  $\Delta S_s^o$ 에 대하여 식 (10)과 같이 일차 함수의 관계이므로  $\Delta G_s^o$ 은 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다. 만약 측정된 온도( $T$ )가 등구조온도( $a$ )와 같으면 식 (11)의 둘째 항은 영이 된다. 즉 등구조온도에서는  $\Delta G_s^o$ 에 대한  $\Delta S_s^o$ 의 기여도가 영이 되며, 측정된 온도가 등구조온도보다 높을수록  $\Delta S_s^o$ 의 기여도가 더욱 커지게 된다.

$$\Delta H_s^o = a\Delta S_s^o + b \quad (10)$$

$$\Delta G_s^o = b + (a - T)\Delta S_s^o \quad (11)$$

CTAB/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 등구조온도도 동일한 방법으로 구할 수 있으며,  $\Delta H_m^o$ 을  $\Delta S_m^o$ 에 대하여 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에 있는 그래프들의 기울기로부터 등구조온도를 최소자승법으로 구한 결과, Phenoxide 음이온의 가용화는 16.1°C를 그리고 CTAB/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화는 20.5°C를 나타내었다. 이것은 Phenoxide 음이온의 가용화가 CTAB/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화보다 실온에서 엔트로피에 의한 기여도가 높음을 뜻한다.

## 결 론

CTAB/TTAB 혼합계면활성제 용액에서 Phenoxide 음이온의 가용화는 여러 가지 인자들에 의하여 크게 변하였다. 즉  $K_s$  값은  $\alpha_{CTAB}$ 의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며,  $\alpha_{CTAB}$ 가 0.5일 때 최소 값을 보였다. 이것은 혼합마이셀의 표면과 구조 그리고 크기가  $\alpha_{CTAB}$ 에 따라 변하기 때문이다. 또한 첨가제인 n-펜탄올과 NaBr은 CMC와  $K_s$  값을 크게 감소시켰으며, 첨가제의 농도를 증가시킬수록 이러한 감소효과는 더욱 크게 나타났다. NaBr의 경우는 반대이온인 Br<sup>-</sup>이온이 혼합마이셀의 표면에 강하게 결합을 이룸으로써 그리고 n-펜탄올의 경우는 palisade층에 가용화되어 마이셀의 표면적과 전하량을 변화시킴으로써 CMC와  $K_s$  값에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 온도의 증가에 따라 CMC는 감소하다가 증가하는 경향을 그리고  $K_s$ 는 측정된 온도범위 내에서 계속 감소하는 경향을 보였다. Phenoxide 음이온의 가용화에 대한  $\Delta G_s^o$ 와  $\Delta H_s^o$ 은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 그리고  $\Delta S_s^o$ 은 모두 양의 값을 나타내었다. 온도의 증가에 따라  $\Delta G_s^o$ 은 감소하는 경향을 보였으며,  $\Delta H_s^o$ 와  $\Delta S_s^o$ 은 오히려 증가하는 경향을 보였다. 한

편 CTAB/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한  $\Delta G_m^0$  은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 그리고  $\Delta S_m^0$  은 모두 양의 값을 나타내었으며,  $\Delta H_m^0$  은 22°C를 전후로 부호가 양에서 음으로 변하였다. 또한 온도의 증가에 따라 이들 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 열역학 함수값은 모두 감소하는 경향을 보였다.

## 인 용 문 헌

- Christian, S. D.; Scamehorn, J. F. In *Solubilization in Surfactant Aggregates*; Marcel Dekker Inc.: New York, 1993.
- 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.
- 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.
- McBain, M. E. L.; Hutchinson, E. In *Solubilization and Related Phenomena*; Academic Press: New York, 1995.
- Takeuchi, M.; Moroi, Y. *Langmuir* **1995**, *11*, 4719.
- Bunton, C. A.; Sepulveda, L. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 680.
- 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.
- Hirose, C.; Sepulveda, L. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3689.
- Takeuchi, M.; Moroi, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *197*, 230.
- Rodrigues, M. A.; Alonso, E. O.; Yihwa, C.; Farah, J. P. S.; Quina, F. H. *Langmuir* **1999**, *15*, 6770.
- Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 360.
- Bertolotti, S. G.; Garcia, N. A.; Gaponer, H. E. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *129*, 406.
- Lopez, B. E. W.; Gonzalez, J. V.; Gamboa, C. *Langmuir* **1996**, *12*, 4324.
- Lee, B. H. *J. Korean. Chem. Soc.* **1998**, *42*, 383.
- 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. Korean. Chem. Soc.* **1999**, *43*, 614.
- Park, J. W.; Cho, H. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 54.
- Lee, B. H. *J. Korean. Chem. Soc.* **1998**, *42*, 519.
- Burrows, J. C.; Flynn, J.; Kutay, S. M.; Leriche, T. G.; Marangoni, D. G. *Langmuir* **1995**, *11*, 3388.
- Sharma, B.; Rakshit, A. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *129*, 139.