

TTAB 용액에서 Benzenesulfonate 음이온과 유도체들의 가용화에 대한 연구

李炳煥

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2000. 10. 26 접수)

Solubilization of Benzenesulfonate anion and Its Derivatives by the Micellar System of TTAB

Byung-Hwan Lee

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and
Education, Chonan 333-860, Korea

(Received October 26, 2000)

요 약. 양이온 계면활성제인 TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide)의 수용액에서 benzenesulfonate 음이온과 유도체($C_6H_5SO_3^-$, $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 및 $p-C_2H_5C_6H_4SO_3^-$)들의 가용화 현상을 UV/Vis 분광광도법을 이용하여 연구하였다. 온도의 변화에 따른 가용화상수(K_s)의 변화를 측정하고 분석하였으며, 또한 가용화에 영향을 미치는 *n*-펜탄올과 NaBr의 효과에 대하여 조사하였다. 이러한 첨가제는 K_s 와 CMC 값을 동시에 큰 폭으로 감소시키는 경향을 나타내었으며, 측정된 $\ln K_s$ 값은 $\ln CMC$ 값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었다. 그리고 열역학적 고찰을 위하여 온도에 따른 K_s 값의 변화로부터 여러 가지 열역학 함수값(ΔG_s° , ΔH_s° 및 ΔS_s°)을 계산하고 분석하였다.

ABSTRACT. The interaction of benzenesulfonate anion and its derivatives ($C_6H_5SO_3^-$, $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$, and $p-C_2H_5C_6H_4SO_3^-$) with the micellar system of cationic surfactant TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide) was studied by UV Vis spectrophotometric method. The solubilization constants(K_s) of benzenesulfonate anions into the micellar phase of this surfactant have been measured with the change of temperature. The effects of additives(*n*-pentanol and NaBr) on the solubilization of benzenesulfonate anions by this surfactant system have been also measured. There was a great decrease on the values of K_s and CMC simultaneously with these additives so that the measured values of $\ln K_s$ were linear relationships with the values of $\ln CMC$. For the thermodynamic study, various thermodynamic parameters(ΔG_s° , ΔH_s° , and ΔS_s°) have been calculated and analyzed from the dependence of K_s values on temperature.

서 론

계면활성제분자들은 수용액상에서 임계마이셀농도(CMC)보다 높은 농도에서는 마이셀을 이루게 되며, 마이셀은 유기용매처럼 소수성을 띠는 내부와 전기적 이중 층을 이루는 표면으로 구성된다. 소수성을 띠는 유기성 분자들은 마이셀의 내부에 가용화되며, 이온성 이거나 친수성 그룹을 가진 분자들은 마이셀의 표면

가까운 곳에 가용화된다. 어떤 물질이 마이셀 속으로 가용화되는 정도와 마이셀 내부에서 가용화되는 위치는 물질과 마이셀의 상호작용의 세기에 따라 크게 변화된다.^{1,2} 즉 가용화되는 물질과 마이셀의 구조, 특성, 크기, 전하량 등에 따라 가용화는 큰 영향을 받는다. 마이셀에 의한 유기 혹은 무기물질의 가용화 현상은 산업현장이나 실생활에서 많이 이용되고 있으며, 최근에는 마이셀의 촉매반응과 단백질의 분리반응과 같은

학문적인 목적을 위하여 활발히 연구되고 있다. 지금까지 가용화 현상을 연구하기 위하여 다양한 종류의 계면활성제와 유기물질이 사용되고 있으며 또한 다양한 방법과 이론들이 개발되고 있다.^{6,12}

F. A. Quina 등¹³은 양이온 계면활성제 혹은 양이온 계이온 혼합계면활성제를 사용하여 여러 가지 유기물질의 가용화에 대하여 연구하였으며, 본 실험실에서도 phenoxide 음이온의 가용화에 미치는 마이셀의 효과에 대하여 연구하기 위하여 탄소사슬의 길이와 머리부분의 구조가 서로 다른 양이온 계면활성제들을 이용하였으며, 또한 양이온 계면활성제인 CTAB과 TTAB의 혼합계면활성제를 이용한 바 있다.^{14,15} 가용화 현상에 대하여 자세히 연구하기 위하여 일반적으로 마이셀의 특성뿐만 아니라 유기물질의 구조와 특성에 변화시킬 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 유기물질의 구조변경이 가용화의 정도와 마이셀 속에서의 위치에 어떤 영향을 미치는지를 조사하기 위하여 benzenesulfonate (BS) 음이온과 그것의 유도체, 즉 *p*-methylbenzenesulfonate (MBS)와 *p*-ethylbenzenesulfonate (EBS) 음이온들의 가용화에 대하여 조사하였다. 이러한 유기물질들은 UV 영역에서 흡수띠를 가지며 마이셀 속으로 가용화 될 때 흡수띠가 장파장 쪽으로 이동함으로써 가용화상수 (K_s) 값을 쉽게 결정할 수 있다. 양이온 계면활성제인 TTAB의 동일한 용액에서 이러한 유기물질들의 가용화를 조사함으로써 마이셀에 의한 효과를 모두 동일하게 유지하였다. 또한 열역학적 고찰을 위하여 온도에 따른 K_s 값의 변화를 조사하였으며, 첨가제인 NaBr과 *n*-헥산올의 효과에 대하여도 조사하였다.

실 험

실험 방법은 전편의 논문^{11,15}에서 사용한 것과 같은 방법을 이용하였다. 즉 TTAB 용액에서 benzenesulfonate 음이온과 유도체들의 K_s 값을 측정하기 위하여 UV-Vis 방법을 이용하였으며,^{8,11,12} 계면활성제인 TTAB의 CMC 값과 반대이온의 결합상수(β)값은 전도도법으로 측정하였다.¹⁶⁻¹⁸ 모든 용액에서 가용화되는 유기물질의 농도를 2.5 mM로 일정하게 유지하였으며, TTAB의 농도는 최대 0.14 mM에서 점차로 감소시키면서 흡광도의 변화를 측정하였다. 각 용액의 흡광도 측정은 유기물질의 가용화로 인하여 흡광도의 변화가 가장 크게 일어나는 파장에 고정시키고 측정하였다. 즉

BS(benzenesulfonate)의 경우 파장을 263 nm에 그리고 MBS(*p*-methylbenzenesulfonate)와 EBS(*p*-ethylbenzenesulfonate)는 모두 261 nm에 고정하고 측정하였다. 계면활성제의 농도에 따른 흡광도의 변화로부터 K_s 값을 구하였으며, 열역학적 고찰을 위하여 온도를 최소 7°C에서 최대 37°C까지 6°C씩 변화시키면서 K_s 값의 변화를 측정하였다. 또한 첨가제인 NaBr과 *n*-헥산올은 0.025 M의 농도 간격으로 최대 0.1 M까지 농도를 변화시키면서 측정하였다. 본 실험에서 사용한 모든 물질들은 순도가 최소 98% 이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

결과 및 고찰

유기물질의 가용화 현상을 식 (1)과 같이 평형반응으로 나타내면, 가용화상수(K_s)는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 여기서 $[S_n]$ 과 $[S_m]$ 은 각각 용매상과 마이셀상에서 유기물질의 농도를 나타내며, $[D_m]$ 은 마이셀상을 이루는 계면활성제의 농도로서 전체 계면활성제의 농도($[D_t]$)에서 CMC를 뺀 값이 된다.



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

순수 용매상과 마이셀상에서 환경이 서로 다르므로 인하여 유기물질이 마이셀상으로 가용화되었을 때의 흡광도(A_m)와 유기물질이 순수 용매상에 존재할 때의 흡광도(A_n)는 서로 다르게 되며, 이러한 흡광도의 차이를 이용하면 K_s 값을 쉽게 결정할 수 있다. 일반적으로 UV-Vis 법에서 K_s 는 용액의 전체 흡광도(A)에 대하여 식 (3)과 같은 관계가 성립한다. 식 (3)에서 좌변을 용액의 전체 흡광도(A)에 대하여 도시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로부터 K_s 값을 계산할 수 있다.^{14,15}

$$(A - A_n) / ([D_t] - CMC) = K_s A_m / K_s A_n \quad (3)$$

TTAB 계면활성제 용액에서 BS와 그것의 유도체(MBS 및 EBS)들의 K_s 값을 여러 온도에서 측정하였으며, 각 유기물질의 온도에 따른 K_s 값의 변화를 측정하여 Fig. 1에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 각 그래프는 포물선을 이루며 또한 온도가 증가할수록 감소하다가 증가하는 경향을 보인다. 알킬 치환기를 가진

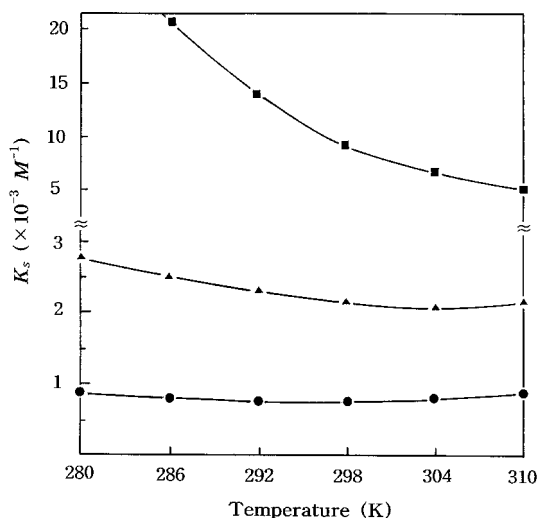


Fig. 1. Plots of K_s vs. temperature for the solubilization of benzenesulfonate anion and its derivatives by the micellar system of TTAB: (●) BS, (▲) MBS, and (■) EBS.

MBS와 EBS의 K_s 값이 알킬 치환기를 갖지 않는 BS의 K_s 값보다 온도에 따른 변화가 크게 나타났으며, 또한 알킬 치환기가 길수록 이러한 K_s 값의 변화는 더욱 크게 나타났다. 일반적으로 식 (4)와 같이 $\ln K_s$ 값은 온도의 이차함수로 나타낼 수 있다. 따라서 Fig. 1의 데이터에 최소자승법을 적용하여 식 (4)의 상수값과

최소값의 K_s^* 값 그리고 그 때의 온도(T^*)를 구하여 Table 1에 RMSD(root mean square deviation)값과 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 유기물질의 알킬 치환기가 길수록 K_s^* 와 T^* 의 값은 커지는 경향을 보였으며, 이것은 알킬 치환기가 긴 유기물질은 소수성이 더욱 증가함으로써 마이셀의 깊은 곳에 가용화되기 때문이다.¹⁹

$$\ln K_s = aT^2 - bT + c \quad (4)$$

Fig. 1에서 측정된 K_s 값의 온도에 따른 변화율 이용하여 각 유기물질의 가용화에 대한 열역학 함수값 (ΔG_s° , ΔH_s° 및 ΔS_s°)을 식 (5), (6) 및 (7)에 의하여 각각 계산하였으며,^{20,21} 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 모든 유기물질의 가용화에 대한 ΔG_s° 값은 모두 음의 값을 나타내었으며, 알킬 치환기가 길수록 ΔG_s° 값은 더욱 작은 값을 나타내었다. 그리고 Fig. 2에는 각 유기물질의 가용화에 대한 ΔG_s° 값의 온도에 따른 변화를 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 BS와 MBS의 경우는 온도의 증가에 따라 ΔG_s° 값이 거의 같은 폭으로 감소하는 경향을 보였으며, EBS의 경우는 오히려 미소하게 증가하거나 거의 변동이 없었다.

$$\Delta G_s^\circ = RT \ln K_s = RT(aT^2 - bT + c) \quad (5)$$

$$\Delta H_s^\circ = -T^2 [d(\Delta G_s^\circ/T)/dT]_p = RT^2(2aT + b) \quad (6)$$

Table 1. Least square parameters of the equation (4) for the solubilization of benzenesulfonate(BS), *p*-methylbenzenesulfonate(MBS), and *p*-ethylbenzenesulfonate(EBS) by the micellar system of TTAB

| Solute | a ($10^4 K^{-2}$) | b (K^{-1}) | c | T^* ($^\circ C$) | K_s^* (M^{-1}) | RMSD (%) |
|--------|--------------------------|---------------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------|
| BS | 5.05 | -0.30 | 50.7 | 22.4 | 759 | 0.01 |
| MBS | 3.74 | -0.23 | 43.0 | 34.5 | 2082 | 1.34 |
| EBS | 8.15 | -0.55 | 99.2 | 61.4 | 3153 | 1.24 |

Table 2. Variation of thermodynamic parameters with temperature for the solubilization of benzenesulfonate(BS), *p*-methylbenzenesulfonate(MBS), and *p*-ethylbenzenesulfonate(EBS) by the micellar system of TTAB. The units of ΔG_s° , ΔH_s° , and ΔS_s° are respectively kcal/mol, kcal/mol, and cal/mol K

| Temp.(K) | BS | | | MBS | | | EBS | | |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | ΔG_s° | ΔH_s° | ΔS_s° | ΔG_s° | ΔH_s° | ΔS_s° | ΔG_s° | ΔH_s° | ΔS_s° |
| 280 | -5.99 | -2.42 | 12.8 | -6.64 | -3.20 | 12.3 | - | - | - |
| 286 | -6.09 | -1.55 | 15.9 | -6.74 | -2.61 | 14.4 | -7.94 | -12.8 | -17.0 |
| 292 | -6.19 | -0.58 | 19.2 | -6.83 | -1.96 | 16.7 | -7.86 | -11.7 | -13.2 |
| 298 | -6.31 | 0.46 | 22.7 | -6.93 | -1.25 | 19.1 | -7.78 | -10.5 | -9.13 |
| 304 | -6.46 | 1.59 | 26.5 | -7.04 | -0.48 | 21.6 | -7.74 | -9.10 | -4.47 |
| 310 | -6.63 | 2.81 | 30.5 | -7.19 | 0.36 | 24.4 | -7.73 | -7.59 | 0.45 |

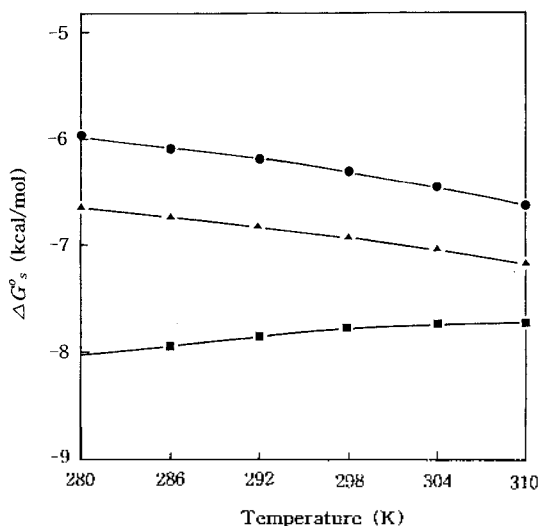


Fig. 2. Plots of ΔG_s^0 vs. temperature for the solubilization of benzenesulfonate anion and its derivatives by the micellar system of TTAB: (●) BS, (▲) MBS, and (■) EBS.

$$\Delta S_s^0 - (\Delta H_s^0 - \Delta G_s^0)/T - R(3aT^2 - 2bT + c) \quad (7)$$

한편 Table 2에 의하면 BS와 MBS의 가용화에 대한 ΔH_s^0 값은 각각 22°C와 35°C를 전후하여 부호가 음에서 양의 값으로 바뀌었으며, MBS의 ΔH_s^0 값은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 그리고 BS와 MBS의 가용화에 대한 ΔS_s^0 값은 모두 양의 값을 나타내었으며, EBS의 가용화에 대한 ΔS_s^0 값은 31°C를 전후하여 부호가 음에서 양의 값으로 변화하였다. 이와 같이 ΔH_s^0 와 ΔS_s^0 가 상호 보완적으로 ΔG_s^0 값에 기여함으로써 각 유기물질의 가용화에 대한 ΔG_s^0 값은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 또한 BS와 MBS의 가용화에서는 ΔH_s^0 보다 양의 값인 ΔS_s^0 가 ΔG_s^0 값에 크게 기여함을 알 수 있으며, MBS의 경우에는 ΔS_s^0 보다 음의 값인 ΔH_s^0 가 크게 기여함을 알 수 있다. 즉 유기물질의 알킬 치환기가 길수록 ΔS_s^0 보다 ΔH_s^0 가 가용화에 더욱 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 그리고 Table 2에 의하면 각 유기물질의 가용화에 대한 ΔH_s^0 와 ΔS_s^0 값은 온도의 증가에 따라 모두 증가하는 경향을 보였으며, 또한 동일한 온도에서는 이러한 열역학 함수값들은 알킬 치환기가 길수록 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 알킬 치환기가 유기물질의 가용화에 미치는 효과를 더욱 자세히 조사하기 위하여 Table 2에 있는

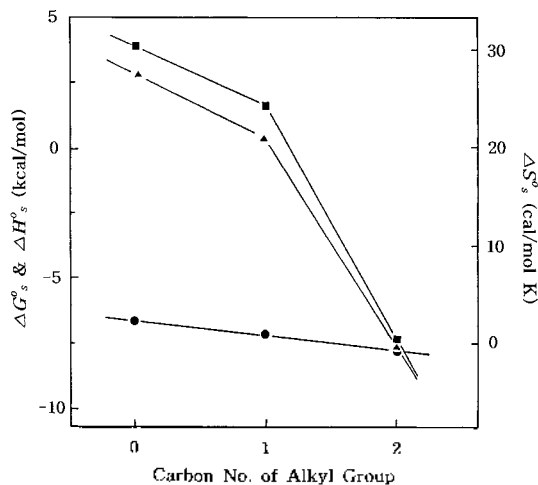


Fig. 3. Plots of thermodynamic parameters vs. carbon number of alkyl substituent for the solubilization of benzenesulfonate anion and its derivatives by the micellar system of TTAB at 37°C: (●) ΔG_s^0 , (▲) ΔH_s^0 , and (■) ΔS_s^0 .

37°C에서의 열역학 함수값들을 탄소사슬의 길이에 대하여 Fig. 3에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 탄소사슬의 길이가 길수록 모든 열역학 함수값은 감소하였으며, 특히 ΔG_s^0 의 그래프는 알킬기의 길이에 대하여 일차함수의 관계를 나타내고 있다. 그 직선의 기울기는 약 -0.55를 나타내며, 이것은 유기물질의 가용화에서 알킬 치환기의 탄소수가 하나씩 증가할 때 마다 ΔG_s^0 가 0.55 kcal/mol씩 감소함을 의미한다.

각 유기물질의 가용화에 대하여 Table 2의 ΔH_s^0 값을 ΔS_s^0 값에 대하여 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 보듯이 각 유기물질에 대한 ΔH_s^0 값은 ΔS_s^0 값에 대하여 식 (8)과 같이 직선을 이루므로 ΔG_s^0 은 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다. 여기서 기울기 a 는 등구조온도(isostructural temperature)를 그리고 절편 b 는 ΔS_s^0 가 영일 때의 ΔH_s^0 값을 나타낸다.²² 식 (9)에 의하면 측정된 온도(T)가 등구조온도와 같으면 식 (9)의 둘째 항은 영이 되며, ΔG_s^0 값은 b 가 된다. 즉 등구조온도는 ΔG_s^0 에 대한 ΔS_s^0 의 기여도가 영이 되는 온도를 뜻하며, 만약 측정된 온도가 등구조온도와 크게 차이를 보이면 ΔG_s^0 값은 ΔS_s^0 의 값에 크게 영향을 받게 된다.

$$\Delta H_s^0 = a\Delta S_s^0 + b \quad (8)$$

$$\Delta G_s^0 = \Delta H_s^0 - T\Delta S_s^0 = b - (a - T)\Delta S_s^0 \quad (9)$$

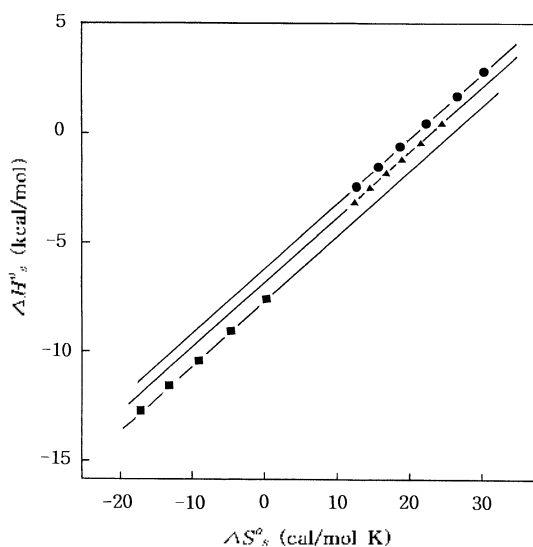


Fig. 4. Plots of ΔH° vs. ΔS° for the solubilization of benzenesulfonate anion and its derivatives by the micellar system of TTAB: (●) BS, (▲) MBS, and (■) EBS.

Table 3. Least square parameters of equation (8) and isostructural temperature for the solubilization of benzenesulfonate (BS), *p*-methylbenzenesulfonate(MBS), and *p*-ethylbenzenesulfonate(EBS) by the micellar system of TTAB

| Solute | <i>a</i> ($\times 10$ K) | <i>b</i> (kcal/mol) | Isostructural temperature ($^\circ\text{C}$) | RMSD (%) |
|--------|------------------------------|------------------------|---|-------------|
| BS | 2.96 | -6.24 | 23 | 2.63 |
| MBS | 2.95 | -6.86 | 22 | 2.66 |
| EBS | 2.99 | -7.75 | 26 | 2.71 |

식 (8)에 의하여 Fig. 4에 있는 각 직선의 기울기(*a*)와 절편(*b*)을 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 RMSD 및 등구조온도의 값과 함께 Table 3에 나타내었다. Fig. 4와 Table 3에서 알 수 있듯이 각 유기물질의 가용화에 대한 직선의 기울기와 절편은 가용화되

는 유기물질의 종류에 따라 약간의 차이를 보이고 있다. 각 직선의 기울기로부터 구한 등구조온도: 22 $^\circ\text{C}$ 에서 26 $^\circ\text{C}$ 사이의 실온범위 내에 있으며, EBS에 대한 값이 BS 혹은 MBS에 대한 값보다 3~4 $^\circ\text{C}$ 정도 더 높게 나타났다.

계면활성제 용액에서 유기물질의 가용화: 유기물질의 특성뿐만 아니라 마이셀의 특성에도 상당한 영향을 받는다. 즉 마이셀의 크기와 표면의 전하량 등에 의하여 마이셀 속 혹은 표면에 가용화되는 유기물질의 양은 변화된다.^{23,26} 이러한 마이셀의 효과에 대하여 조사하기 위하여 마이셀의 구조와 표면전하량을 변화시키는 첨가제인 NaBr의 농도를 변화시키면서 *K*와 CMC 값을 측정하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 또한 측정된 *K* 값으로부터 계산한 ΔG° 값을 함께 나타내었다. *K*와 CMC 값은 NaBr의 첨가로 인하여 동시에 크게 감소하는 경향을 보였으며, NaBr의 농도가 증가할수록 이러한 값의 감소 폭은 더욱 크게 나타났다. Table 4의 각 유기물질에 대하여 $\ln K$ 값을 $\ln \text{CMC}$ 값에 대하여 Fig. 5에 도시하였다. 각 유기물질의 가용화에 대하여 그래프는 모두 직선을 이루었으며, 그 결과 $\ln K$ 은 $\ln \text{CMC}$ 에 대하여 식 (10)과 같이 일차함수로 나타낼 수 있다.^{14,15} 각 직선의 기울기와 절편을 최소자승법으로 구하여 Table 6에 나타내었으며, 여기서 알 수 있듯이 전환기인 알킬기가 길수록 기울기와 절편 값은 더욱 증가하는 경향을 보였다.

$$\ln K = a \ln \text{CMC} + b \quad (10)$$

또한 첨가제인 *n*-펜탄올의 효과에 대하여 조사하기 위하여 *n*-펜탄올의 농도를 변화시키면서 *K*와 CMC 값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5의 $\ln K$ 값을 $\ln \text{CMC}$ 값에 대하여 Fig. 6에 도시하였으며, 여기서 알 수 있듯이 *n*-펜탄올을 첨

Table 4. Variation of *K*, and ΔG° with the concentration of NaBr for the solubilization of benzenesulfonate(BS), *p*-methylbenzenesulfonate(MBS), and *p*-ethylbenzenesulfonate(EBS) by the micellar system of TTAB at 25 $^\circ\text{C}$

| Solute | BS | | MBS | | EBS | | CMC ($\times 10^3$ M) |
|----------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| | <i>K</i> , (M^{-1}) | ΔG° , (kcal/mol) | <i>K</i> , (M^{-1}) | ΔG° , (kcal/mol) | <i>K</i> , (M^{-1}) | ΔG° , (kcal/mol) | |
| Conc.(M) | | | | | | | |
| 0 | 764 | -6.31 | 2165 | -6.93 | 9080 | -7.77 | 2.73 |
| 0.025 | 156 | -5.37 | 362 | -5.87 | 752 | -6.30 | 0.77 |
| 0.05 | 102 | -5.12 | 225 | -5.59 | 402 | -5.93 | 0.57 |
| 0.075 | 75 | -4.93 | 170 | -5.42 | 250 | -5.65 | 0.45 |
| 0.1 | 70 | -4.89 | 148 | -5.34 | 212 | -5.55 | 0.42 |

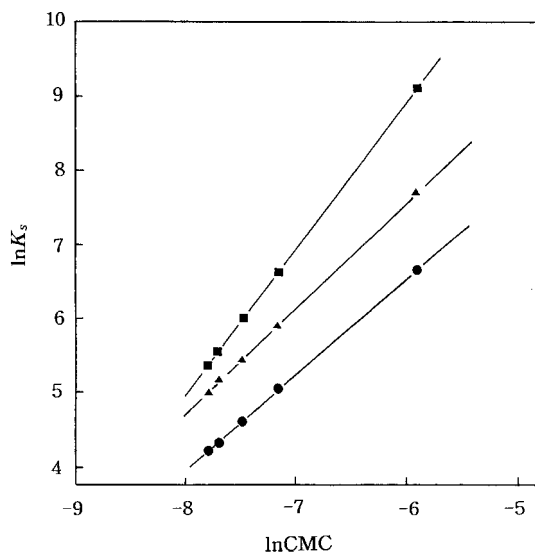


Fig. 5. Plots of $\ln K_s$ vs. $\ln CMC$ for the solubilization of benzenesulfonate anion and its derivatives by the micellar system of TTAB in aqueous solution of NaBr at 25°C: (●) BS, (▲) MBS, and (■) EBS.

가하였을 때, NaBr의 경우와 같이 각 유기물질의 가용화에 대하여 그래프는 직선을 이루었다. 그 직선들의 기울기와 절편을 최소자승법으로 구하여 Table 6에 NaBr에 대한 값과 함께 나타내었다. Table 6에서 보듯이 *n*-펜탄올의 경우는 NaBr의 경우와 비교하였을

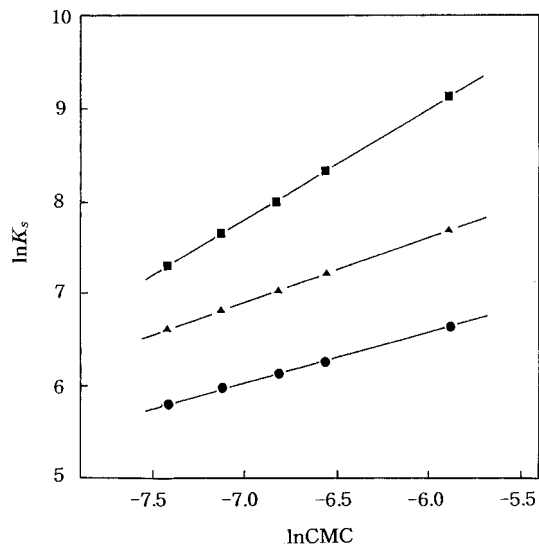


Fig. 6. Plots of $\ln K_s$ vs. $\ln CMC$ for the solubilization of benzenesulfonate anion and its derivatives by the micellar system of TTAB in aqueous solution of *n*-pentanol at 25°C: (●) BS, (▲) MBS, and (■) EBS.

때 훨씬 작은 값의 기울기와 절편을 가지는 것으로 나타났다. 이것은 *n*-펜탄올이 NaBr보다 가용화에 훨씬 덜 영향을 미치는 것을 의미한다. 즉 NaBr의 경우는 마이셀의 표면에 반대이온인 Br⁻ 이온이 결합함으로써 마이셀의 표면전하량과 구조를 직접적으로 변형시킨다.

Table 5. Variation of K_s and ΔG° , with the concentration of *n*-pentanol for the solubilization of benzenesulfonate(BS), *p*-methylbenzenesulfonate(MBS), and *p*-ethylbenzenesulfonate(EBS) by the micellar system of TTAB at 25°C

| Solute | BS | | MBS | | EBS | | CMC (10^3 M) |
|--------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------|
| | K_s (M^{-1}) | ΔG° (kcal/mol) | K_s (M^{-1}) | ΔG° (kcal/mol) | K_s (M^{-1}) | ΔG° (kcal/mol) | |
| 0 | 764 | -6.31 | 2165 | -6.93 | 9080 | -7.77 | 2.73 |
| 0.025 | 514 | -6.07 | 1328 | -6.64 | 4024 | -7.29 | 1.42 |
| 0.05 | 451 | -6.00 | 1108 | -6.53 | 2864 | -7.09 | 1.09 |
| 0.075 | 395 | -5.92 | 909 | -6.41 | 2039 | -6.89 | 0.80 |
| 0.1 | 334 | -5.82 | 744 | -6.29 | 1451 | -6.69 | 0.60 |

Table 6. Least square parameters of the equation (10) for the solubilization of benzenesulfonate(BS), *p*-methylbenzenesulfonate(MBS), and *p*-ethylbenzenesulfonate(EBS) by the micellar system of TTAB with additives(NaBr and *n*-pentanol)

| Additive | NaBr | | | <i>n</i> -Pentanol | | |
|----------|------|------|---------|--------------------|------|---------|
| | a | b | RMSD(%) | a | b | RMSD(%) |
| BS | 1.28 | 14.2 | 2.12 | 0.54 | 9.80 | 2.42 |
| MBS | 1.42 | 16.1 | 2.67 | 0.70 | 11.8 | 1.44 |
| EBS | 1.99 | 20.9 | 2.01 | 1.21 | 16.2 | 2.01 |

로써 유기물질인 BS, MBS 및 EBS 음이온들의 가용화에 큰 영향을 미친다. 이에 반하여 *n*-펜탄올의 경우는 *n*-펜탄올이 마이셀의 palisade 층에 가용화되어 마이셀의 표면전하량을 변화시킴으로써 가용화에 간접적으로 영향을 미친다.

결 론

TTAB 계면활성제 용액에서 benzenesulfonate 음이온과 유도체들의 가용화는 여러 가지 인자들에 의하여 크게 변하였다. 즉 알킬 치환기의 길이가 긴 유기물질일수록 *K*_s 값은 증가하였으며, 그 결과 ΔG_s° 값은 알킬 치환기가 길수록 감소하는 경향을 보였다. 알킬 치환기가 길수록 소수성이 증가하여 마이셀 속으로 더욱 가용화가 잘 이루어지며 마이셀의 깊은 곳까지 가용화가 이루어지기 때문이다. 각 유기물질의 가용화에서 온도의 증가에 따라 *K*_s 값은 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, BS와 MBS의 가용화에 대한 ΔG_s° 값은 온도의 증가에 따라 계속 감소하는 경향을 그리고 EBS에 대한 ΔG_s° 값은 약간 증가하거나 거의 변동이 없었다. 이에 반하여 ΔH_s° 와 ΔS_s° 값은 유기물질의 종류와 측정된 온도범위에 따라 크기와 부호가 변하였으며, 또한 ΔH_s° 와 ΔS_s° 값은 온도의 증가에 따라 모두 증가하는 경향을 보였다. 이와 같이 ΔH_s° 와 ΔS_s° 가 상호 보완적으로 ΔG_s° 값에 기여함으로써 가용화를 촉진시켰으며, 알킬 치환기가 길수록 ΔS_s° 보다 ΔH_s° 에 의한 기여도가 더욱 증가하는 경향을 보였다. 각 유기물질의 가용화에 대한 ΔH_s° 값은 ΔS_s° 값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었으며, 이러한 관계로부터 구한 등극온도는 대체적으로 22~26 °C의 실온근처에서 이루어졌다. 한편 NaBr과 *n*-펜탄올을 첨가하였을 때 *K*_s와 CMC 값은 동시에 감소하는 경향을 보였으며, 측정된 ln*K*_s 값은 lnCMC 값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었다. 이러한 첨가체에 의한 *K*_s와 CMC 값의 감소효과는 *n*-펜탄올보다 NaBr을 첨가하였을 때 그리고 알킬 치환기가 길수록 더욱 크게 나타났다.

인 용 문 헌

1. Christian, S. D.; Scamehom, J. F. In *Solubilization in*

Surfactant Aggregates; Marcel Dekker Inc.: New York, 1993.

2. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehom, J. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 360.
3. Blasko, A.; Bunton, C. A.; Wright, S. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5435.
4. Fendler, J. H.; Ilmze, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5439.
5. Moroi, Y.; Mitsunobu, K.; Morisue, T.; Kadobayashi, Y.; Sakai, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *9*, 2372.
6. McBain, M. E. L.; Hutchinson, E. In *Solubilization and Related Phenomena*; Academic Press: New York, 1995.
7. Takeuchi, M.; Moroi, Y. *Langmuir* **1995**, *11*, 4719.
8. Bunton, C. A.; Sepulveda, L. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 680.
9. Dougherty, S. J.; Berg, J. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *48*, 110.
10. Nugara, N.; Prapaitrakul, W.; King, Jr. A. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *120*, 118.
11. Hirose, C.; Sepulveda, L. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3689.
12. Takeuchi, M.; Moroi, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *197*, 230.
13. Rodrigues, M. A.; Alonso, E. O.; Yihwa, C.; Farah, J. P. S.; Quina, F. H. *Langmuir* **1999**, *15*, 6770.
14. Lee, B. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, *42*, 383.
15. Lee, B. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2000**, *44*, 177.
16. Bachofer, S. J.; Simonis, U. *Langmuir* **1996**, *12*, 1744.
17. Shanks, P. C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1794.
18. Zana, R.; Picot, C.; Duplessix, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *93*, 43.
19. Burrows, J. C.; Flynn, J.; Kutay, S. M.; Leriche, T. G.; Marangoni, D. G. *Langmuir* **1995**, *11*, 3388.
20. Moroi, Y.; Matuura, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *125*, 456.
21. Makayssi, A.; Bury, R.; Treiner, C. *Langmuir* **1994**, *10*, 1359.
22. Sharma, B.; Rakshit, A. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *129*, 139.
23. Bertolotti, S. G.; Garcia, N. A.; Gaponer, H. F. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *129*, 406.
24. Lopez, B. E. W.; Gonzalez, J. V.; Gamboa, C. *Langmuir* **1996**, *12*, 4324.
25. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehom, J. F. *Langmuir* **1990**, *6*, 230.
26. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehom, J. F. *Langmuir* **1991**, *7*, 1332.