

Sodium n-Octanoate(SOC)와 n-Octylammonium Chloride(OAC)의 혼합마이셀화에 관한 연구

李炳煥

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2002. 8. 13 접수)

Mixed Micellar Properties of Sodium n-Octanoate(SOC) with n-Octylammonium Chloride(OAC) in Aqueous Solution

Byung-Hwan Lee

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology, Chonan 333-860, Korea
(Received August 13, 2002)

요 약. Sodium n-octanoate(SOC)와 n-Octylammonium chloride(OAC)의 혼합마이셀화에 대하여 연구하기 위하여 임계마이셀농도(CMC)와 반대이온 결합상수(B) 값을 SOC의 겉보기 몰분율(α_1)을 변화시키면서 측정하였다. SOC/OAC 혼합시스템의 마이셀화에 대한 여러 가지 열역학적 함수값(λ , γ , C , a^M 및 ΔH_{mic})을 비이상적 혼합마이셀화 모델에 의하여 계산하고 분석하였다. 그 결과 이러한 혼합계면활성제의 마이셀화는 이상적 거동으로부터 큰 음의 벗어남을 알 수 있었다. 그리고 SOC, OAC 및 그들 혼합체($\alpha_1=0.5$)의 마이셀화에 대한 열역학적 함수값(ΔG_{mic}° , ΔH_{mic}° 및 ΔS_{mic}°)을 계산하기 위하여 온도에 따른 CMC 및 B 값의 변화를 측정하였다. 이러한 변화로부터 계산한 열역학적 함수 값을 상호 비교함으로써 순수 및 혼합계면활성제의 마이셀화에 대하여 분석하였다.

주제어: 혼합계면활성제, 마이셀화, 임계마이셀농도, 반대이온 결합상수

ABSTRACT. The critical micelle concentration(CMC) and the counterion binding constant(B) for the mixed micellization of sodium n-octanoate(SOC) with n-octylammonium chloride(OAC) were determined as a function of the overall mole fraction of SOC(α_1). Various thermodynamic parameters(λ , γ , C , a^M , and ΔH_{mic}) for the mixed micellization of the SOC/OAC systems have been calculated and analyzed by means of the equations derived from the nonideal mixed micellar model. The results show that there are great deviations from the ideal behavior for the mixed micellization of these systems. And other thermodynamic parameters(ΔG_{mic}° , ΔH_{mic}° , and ΔS_{mic}°) associated with the micellization of SOC, OAC, and their mixture($\alpha_1=0.5$) have been also estimated from the temperature dependence of CMC and B values, and the significance of these parameters and their relation to the theory of the micelle formation have been considered and analyzed by comparing each other.

Key words: Mixed Surfactant System, Micellization, Critical Micelle Concentration, Counterion Binding Constant

서 론

두 종류 계면활성제의 혼합체는 단일 성분의 계면활성제가 나타낼 수 없는 특이한 물리적 현상들을 나타낼 수 있다.^{1,2} 지금까지 이러한 혼합계면활성제의 마이셀

화에 대하여 많은 연구가 진행되었으며,^{3,5} 특히 이온성과 비이온성 계면활성제의 혼합체가 나타내는 특이한 현상들에 대하여 많은 연구가 진행되었다.^{6,7} 그리고 소수성 탄소사슬의 길이가 서로 다르거나 혹은 머리부분의 구조가 서로 다른 동일 하전을 띠는 이온성 계면활

성제들의 혼합체에 대하여 활발한 연구가 진행되었다. Holland와 Clint 등은 혼합계면활성제의 이상적 및 비이상적 마이셀화 현상을 고찰하기 위하여 다양한 이론들을 제안하였으며,^{1,8} 또한 Kamrath와 Frances 등은 그들의 이론을 실제 혼합계면활성제의 마이셀화에 직접 적용하여 분석하였다.^{9,10}

본 실험실에서도 여러 종류의 혼합계면활성제에 대하여 연구하였으며,¹¹⁻¹³ 특히 혼합계면활성제의 마이셀화에 미치는 여러 가지 유기 및 무기 첨가제의 효과에 대하여 활발한 연구를 진행한 바 있다.^{14,15} 지금까지 친수성 머리부분의 하전이 서로 다른 두 종류 계면활성제의 혼합체는 거의 대부분이 수용액에서 침전을 이루기 때문에 측정하기가 어려웠으며 많은 연구가 진행되지 않았다. 그러나 소수성 탄소사슬의 길이가 짧은 양이온 계면활성제와 음이온 계면활성제의 혼합체는 측정하기에 충분한 용해성을 가지며 또한 여러 가지 특이한 현상들을 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 양이온 계면활성제와 음이온 계면활성제로 각각 n-octylammonium chloride(OAC)와 sodium n-octanoate(SOC)를 선정하였으며, 이들 혼합계면활성제의 마이셀화에 대하여 연구하였다. 이들 혼합계면활성제는 탄소사슬의 길이가 짧아서 순수 물에서 CMC와 B 값을 측정하기에 충분한 용해성을 나타내었다. 음이온 계면활성제인 SOC의 길보기 몰분율(α_1)에 따른 CMC와 B 값의 변화를 측정하였으며, 이러한 값들의 변화에 비이상적 혼합마이셀화 모델을 적용하여 여러 가지 열역학 함수값을 계산하고 분석하였다.¹⁶⁻¹⁸ 또한 열역학적 고찰을 위하여 순수 SOC와 OAC 및 이들 혼합체($\alpha_1=0.5$)의 마이셀화에 대한 여러 가지 열역학 함수값들을 계산하고 분석하였다.

실 험

양이온 계면활성제인 OAC는 n-octylamine을 HCl로

중화시켰으며 또한 음이온 계면활성제인 SOC는 n-octanoic acid를 NaOH로 중화시켜서 제조하였다. 계면활성제를 제조하기 위한 원료물질들은 순도가 98% 이상인 Aldrich 사의 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다. 인계마이셀농도(CMC)와 반대이온의 결합상수(B) 값은 전편의 논문에서와 같이 전도도법으로 측정하였다.^{11,12,15} 우선 두 종류의 계면활성제를 일정한 비율로 혼합한 저장용액을 제조하고, 이것을 물로 연속적으로 묽혀서 전체 계면활성제의 농도가 CMC를 전후로 하는 용액을 10개 이상 제조하여 각 용액의 전도도값을 측정하였다. 계면활성제의 농도에 따른 전도도값을 도시하면 기울기가 서로 다른 두 개의 직선이 얻어지며, 두 직선의 교차점으로부터 CMC 값을 그리고 두 직선의 기울기의 비로부터 B 값을 결정하였다.^{19,21} 두 종류 계면활성제의 길보기 몰분율조성을 나타내는 α_1 을 0(순수 OAC)에서 1(순수 SOC)까지 점차적으로 변화시키면서 CMC와 B 값을 측정하였으며, 또한 열역학적 함수값을 계산하기 위하여 온도를 15 °C에서 35 °C까지 5 °C 간격으로 변화시키면서 측정하였다.

결과 및 고찰

수용액에서 SOC/OAC 혼합계면활성제가 나타내는 마이셀화 현상에 대한 CMC와 B 값을 α_1 의 변화에 따라 25 °C에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 순수 SOC와 OAC의 값과 비교하여 이들 혼합체의 CMC와 B 값은 매우 작은 값을 나타낸다. 정전기적 인력에 의하여 두 종류 계면활성제의 머리부분이 서로 결합함으로써 전체적으로 소수성이 증가하게 되어서 CMC 값이 크게 감소하였으며, 또한 마이셀상에서 반대 하전을 띠는 두 성분의 머리부분이 서로 결합함으로써 계면활성제분자와 반대이온이 서로 결합을 이루지 못하게 된다. 마이셀상에서 SOC의

Table 1. Thermodynamic parameters for the micellization of SOC/OAC mixtures in water at 25 °C, derived by the nonideal mixed micellar model

1	CMC(mM)	B	β	α_1^{37}	α_2^{37}	C_1 (mM)	C_2 (mM)	ΔH_{mic} (kcal/mol)	ΔG° (kcal/mol)
0	161	0.53	-	0	1	0	161	-	-5.28
0.15	4.36	0.08	-13.8	0.01	0.02	0.58	3.38	-2.04	-6.04
0.34	3.43	0.07	-13.7	0.02	0.01	1.24	2.37	-2.02	-6.14
0.50	3.33	0.07	-13.0	0.03	0.01	1.94	1.50	-1.92	-6.16
0.66	4.25	0.07	-12.6	0.05	0.01	2.70	1.43	-1.84	-6.02
0.83	4.52	0.07	-13.1	0.06	0.01	3.91	0.67	-1.88	-5.94
1	60.7	0.28	-	1	0	60.7	0	-	-5.17

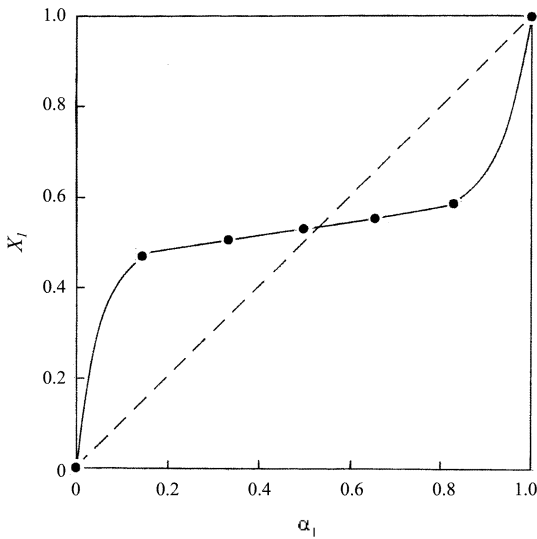


Fig. 1. Plot of X_1 vs. α_1 for the micellization of SOC/OAC mixtures in water at 25 °C.

물분율조성(X_1)은 비이상적 혼합마이셀화 모델에 기초한 식 (1)에 의하여 계산할 수 있다.¹¹⁻¹⁵ 여기서 CMC₁과 CMC₂는 각각 SOC와 OAC의 임계마이셀농도를 그리고 X_1^* 와 α_1^* 는 OAC의 마이셀상에서 물분율조성과 겉보기 물분율조성을 각각 나타낸다. 각 α_1 에서 측정된 혼합계면활성제의 CMC 값을 식 (1)에 대입함으로써 X_1 을 계산하였으며, α_1 에 따른 X_1 의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 의하면 측정된 α_1 의 범위 내에서 X_1 의 값은 약 0.4에서 0.6의 범위 내에서 미소하게 증가하였다. 이러한 현상은 마이셀상에서 각 성분의 물분율조성이 혼합계면활성제의 겉보기 물분율조성에 크게 영향을 받지 않고 일정함을 나타내며, 또한 두 성분이 거의 같은 비율로 서로 마이셀상을 이룸을 나타낸다.

$$\ln CMC = \frac{X_2^2}{(X_1^2 - X_2^2)} \ln \left[\frac{\alpha_2}{(X_2 CMC_2)} \right] + \frac{X_1^2}{(X_1^2 - X_2^2)} \ln \left[\frac{\alpha_1}{(X_1 CMC_1)} \right] \quad (1)$$

혼합마이셀상에서 두 성분들 사이의 상호작용의 세기를 나타내는 β 값은 식 (2)에 의하여 계산할 수 있으며, 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 α_1 의 변화에 따라 β 값은 큰 변화가 없으며 측정된 β 값의 평균값은 -13.3을 나타낸다. 이 값은 매우 큰 음의 β 값으로서 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 매우 강한 인력이 작용함을 의미한다. 전편의 연구에서 이온성/비이온성 혼합계면활성제의 경우는 β 값이 약 -2.2를 그리고 하전이 동일한 이온성/이온성 혼합계면활성제의 경우는 β 값이 -1.4 이하의 매우 작은 음의 값을 나타내었다.¹¹⁻¹⁵ 두 종류 계면활성제분자들 사이에 인력이 크게 작용할수록 β 값이 큰 음의 값을 나타낼 수 있었다. 따라서 SOC/OAC 혼합계면활성제의 경우는 하전이 서로 다른 머리부분들 사이에 정전기적 인력과 탄소사슬의 꼬리부분들 사이에 소수성 인력이 함께 작용함으로써 β 값이 매우 큰 음의 값을 나타내게 된 것이다. 한편 Table 2에 있는 두 성분 사이의 상호작용의 세기를 나타내는 β 값을 이용하면 마이셀상에서 두 성분의 혼합으로 인한 전체 엔탈피 변화량인 ΔH_{mix} 를 식 (3)에 의하여 계산할 수 있다. 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. β 값처럼 각 α_1 에서 측정된 ΔH_{mix} 의 값은 큰 차이를 보이지 않았으며, 측정된 ΔH_{mix} 값의 평균값은 약 -1.94 kcal/mol로서 큰 음의 값을 나타낸다. 마이셀상에서 두 성분들 사이에 강한 상호인력에 의하여 서로 결합하고 혼합됨으로써 계는 더욱 안정화되며, 그 결과 ΔH_{mix} 값은 큰 음의 값을 갖게 된다.

$$\beta = \frac{1}{(1 - X_1)^2} \ln \left[\frac{\alpha_1 CMC}{X_1 CMC_1} \right] \quad (2)$$

$$\Delta H_{mix} = X_1(1 - X_1)\beta RT \quad (3)$$

두 성분의 서로 다른 소수성과 정전기적 상호작용의 결과로 마이셀상과 용매상에서 각 성분의 물분율조성은 서로 다르게 나타났다. Fig. 1의 X_1 에 대한 데이터를 이용하면 식 (4)에 의하여 각 성분의 활동도계수(γ)를

Table 2. Derived least square parameters of equation (8) and equation (12) for the micellization of SOC($\alpha_1=1$), OAC($\alpha_1=0$), and their mixture($\alpha_1=0.5$) in water

α	Eq. (8)					Eq. (12)			
	$a(\times 10^4 K^{-2})$	$b(K^{-1})$	c	$T^*(K)$	CMC*(mM)	RMSD(%)	A(K)	B(kcal/mol)	RMSD(%)
0 (OAC)	4.09	-0.24	33.8	295.4	161	0.20	323.5	-5.65	1.03
0.5 (mix.)	5.23	-0.32	41.5	297.4	3.72	0.50	305.3	-6.29	1.94
1 (SOC)	8.30	-0.49	70.4	297.0	60.5	0.86	306.6	-5.31	2.93

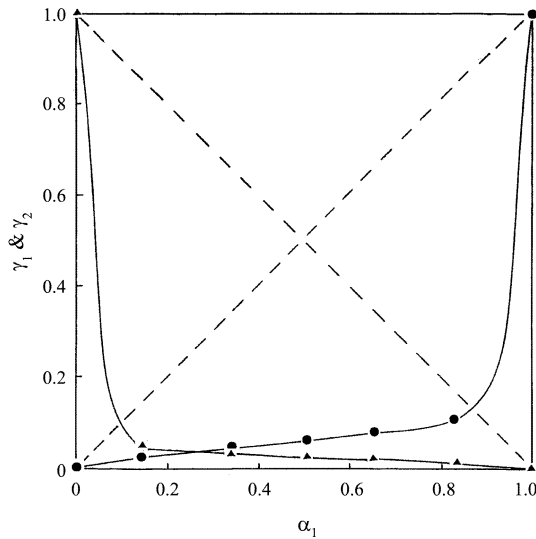


Fig. 2. Plots of γ_1 (●) and γ_2 (▲) vs. α_1 for the micellization of SOC/OAC mixtures in water at 25 °C.

구할 수 있으며 또한 각 성분의 활동도(a_i^M)는 식 (5)에 의하여 계산할 수 있다.^{22,23} 이와 같이 계산한 γ 를 α_i 에 대하여 Fig. 2에 도시하였으며 또한 각 α_i 에서 계산한 a_i^M 의 값을 Table 1에 나타내었다. Fig. 2와 Table 1에서 보듯이 γ_1 과 γ_2 는 대각선(이상적 혼합마이셀화 모델)으로부터 큰 음의 벗어남을 보였으며, a_i^M 도 α_i 에 비하여 매우 작은 값을 나타내게 된다. 이러한 현상들은 두 성분의 머리부분들 사이에 강한 정전기적 인력으로 인하여 두 성분들이 서로 크게 영향을 미침으로써 일어나는 현상들이다. 그리고 용매상에서 단량체로 존재하는 각 성분의 몰농도(C_i)는 Fig. 1과 Fig. 2에 있는 X_i 와 γ_i 의 데이터를 식 (6)에 대입하여 계산할 수 있으며,⁹ 각 α_i 에서 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 여기서 CMC는 순수 i 성분의 임계마이셀농도를 나타내며, Table 1에서 알 수 있듯이 C_i 는 γ_i 의 경우처럼 α_i 의 증가에 따라 미소하게 증가하다가 α_i 가 1에 접근할 때 급격히 증가함을 보인다.

$$\gamma_i = \exp[\beta(1 - X_i)^2] \quad (4)$$

$$a_i^M = \gamma_i X_i \quad (5)$$

$$C_i = \gamma_i X_i CMC_i \quad (6)$$

SOC/OAC 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 자유 에너지의 변화량(ΔG_m°)은 반대이온의 결합상수와 임계

마이셀농도의 값을 이용하면 식 (7)에 의하여 계산할 수 있다.²⁴ 각 α_i 에서 측정된 B 와 CMC의 값을 대입함으로써 ΔG_m° 의 값을 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 ΔG_m° 의 값은 α_i 의 증가에 따라 미소하게 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, α_i 의 값이 0.5일 때 최소값을 보였다. 반대 하전을 때는 두 성분이 마이셀상에서 서로 혼합됨으로써 계는 더욱 안정화되며, 특히 두 성분의 길보기 분분율조성이 같을 때 두 성분이 서로 같은 비율로 결합을 이용함으로써 계는 가장 안정하게 된다. 일반적으로 $\ln CMC$ 는 온도의 이차함수로서 식 (8)과 같이 나타낼 수 있으므로 ΔG_m° 은 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.²⁵

$$\Delta G_m^\circ = (1+B)RT \ln CMC \quad (7)$$

$$\ln CMC = aT^2 - bT + c \quad (8)$$

$$\Delta G_m^\circ = (1-B)R(aT^3 - bT^2 - cT) \quad (9)$$

순수 SOC와 OAC 및 이들 혼합체($\alpha_i=0.5$)의 마이셀화에 대한 열역학적 고찰을 위하여 각 시스템에 대하여 온도에 따른 CMC 및 B 값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 각각 Fig. 3와 4에 나타내었다. Fig. 3와 4에서 보듯이 $\ln CMC$ 는 식 (8)과 같이 온도의 이차함수로 나타났으며 B 는 온도의 일차함수로 미소하게 증가하는 경향을 보였다. 따라서 계면활성제분자의 마이셀화에 대

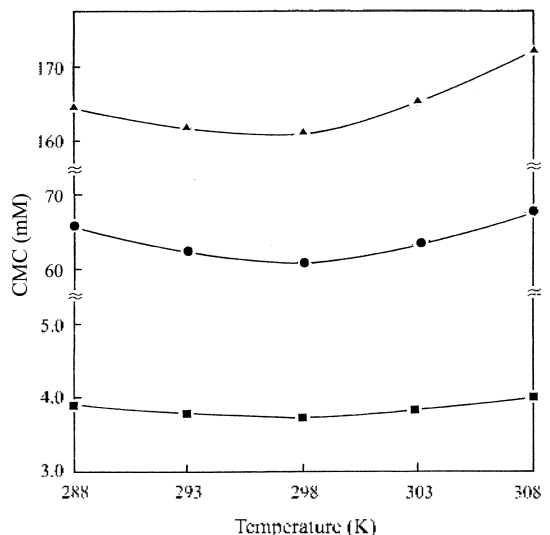


Fig. 3. Plots of CMC vs. temperature for the micellization of SOC (●), OAC (▲), and their mixture (■) at $\alpha_1=0.5$ in water.

Table 3. Variation of thermodynamic parameters with temperature for the micellization of SOC($\alpha_1=1$), OAC($\alpha_1=0$), and their mixture($\alpha_1=0.5$) in water; the units of ΔG_m^o and ΔH_m^o are kcal/mol and that of ΔS_m^o is cal/mol K

α_1	0(OAC)			0.5 (mixture)			1 (SOC)		
	Temp.(K)	ΔH_m^o	ΔS_m^o	ΔG_m^o	ΔH_m^o	ΔS_m^o	ΔG_m^o	ΔH_m^o	ΔS_m^o
288	1.07	20.8	-4.92	2.28	28.1	-5.82	2.48	25.5	-4.86
293	0.08	17.7	-5.09	1.40	25.2	-5.98	0.79	19.8	-5.03
298	-1.01	14.3	-5.28	0.44	22.0	-6.11	-1.06	13.8	-5.17
303	-2.22	10.6	-5.43	-0.59	18.6	-6.23	-3.06	7.29	-5.26
308	-3.54	6.54	-5.55	-1.70	15.1	-6.34	-5.21	0.39	-5.33

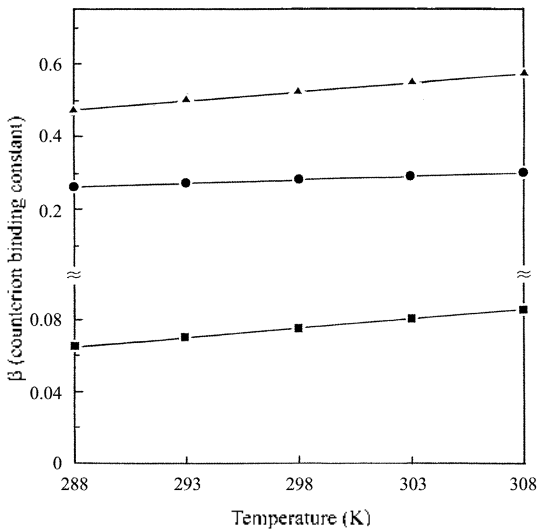


Fig. 4. Plots of β (counterion binding constant) vs. temperature for the micellization of SOC(●), OAC(▲), and their mixture(■) at $\alpha_1=0.5$ in water.

한 ΔG_m^o 는 식 (9)에 의해서 그리고 ΔH_m^o 와 ΔS_m^o 은 각각 식 (10)과 (11)에 의하여 계산할 수 있다.²⁶ 우선 Fig. 3에 있는 각 시스템의 CMC 값에 대하여 식 (8)을 적용하여 최소자승법으로 상수 a , b 및 c 를 구하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 그리고 Table 2에는 또한 각 시스템의 마이셀화에 대한 최소값의 임계마이셀농도(CMC*)와 그 때의 온도(T^*) 및 RMSD(root mean square deviation) 값을 계산하여 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 순수 OAC의 T^* 값이 순수 SOC와 혼합계면활성제($\alpha_1=0.5$)에 대한 T^* 값보다 약 2 °C 정도 작게 나타났다. Table 2에 있는 a , b 및 c 값을 이용하여 각 시스템의 마이셀화에 대한 열역학 함수값인 ΔG_m^o , ΔH_m^o 및 ΔS_m^o 을 각각 식 (9), (10) 및 (11)에 의하여 계산하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

$$\Delta H_m^o = -T^2 \left[\frac{d(\Delta G_m^o/T)}{dT} \right]_p = (1+B)R(2aT^3 + bT^2) \quad (10)$$

$$\Delta S_m^o = \frac{\Delta H_m^o - \Delta G_m^o}{T} = -(1+B)R(3aT^2 + 2bT - c) \quad (11)$$

Table 3의 데이터에 의하면 측정된 모든 온도에서 순수 SOC와 OAC보다 두 성분의 혼합제($\alpha_1=0.5$)에 대한 ΔG_m^o 값이 훨씬 큰 음의 값을 나타내었으며, 또한 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 ΔS_m^o 의 값이 순수 성분에 대한 값보다 훨씬 큰 양의 값을 나타내었다. 하전이 서로 다른 두 성분을 혼합하면 정전기적 인력과 소수성 인력에 의하여 두 성분이 서로 결합함으로써 주위의 물분자와 반대이온이 떨어져 나오게 되며, 그 결과 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 ΔS_m^o 은 큰 양의 값을 그리고 ΔG_m^o 은 큰 음의 값을 나타낸다. 한편 Table 3에 의하면 온도의 증가에 따른 열역학 함수값의 변화는: 순수 성분이나 혼합계면활성제의 경우 모두 감소하는 경향을 보였다. 각 시스템의 마이셀화에 대하여 계산한 ΔH_m^o 의 값을 ΔS_m^o 의 값에 대하여 Fig. 5에 도시하였으며, 그 결과 모두 직선을 이루었다. 따라서 ΔH_m^o 와 ΔS_m^o 사이에는 식 (12)와 같이 일차함수가 성립하므로 $\Delta G_m^o (= \Delta H_m^o - T\Delta S_m^o)$ 은 식 (13)과 나타낼 수 있다. 여기서 기울기 A는 등구조온도(isostructural temperature)로서 만약 측정된 온도(T)가 A와 같으면 식 (13)의 둘째항은 영이 된다. 즉, ΔG_m^o 에 대한 ΔS_m^o 의 기여도가 영이 되는 온도가 등구조온도이며 절편 B는 그 때의 ΔG_m^o 의 값을 나타낸다.^{25,26} 최소자승법으로 Fig. 5의 각 시스템에 대하여 식 (12)의 기울기(A)와 절편(B)을 구하였으며 RMSD 값과 함께 Table 2에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 OAC의 등구조온도는 323.5 K로서 순수 SOC와 혼합계면활성제($\alpha_1=0.5$)의 값보다 약 17 °C 정도 큰 값을 나타내었다. 식 (13)에 의하면 A의 값이

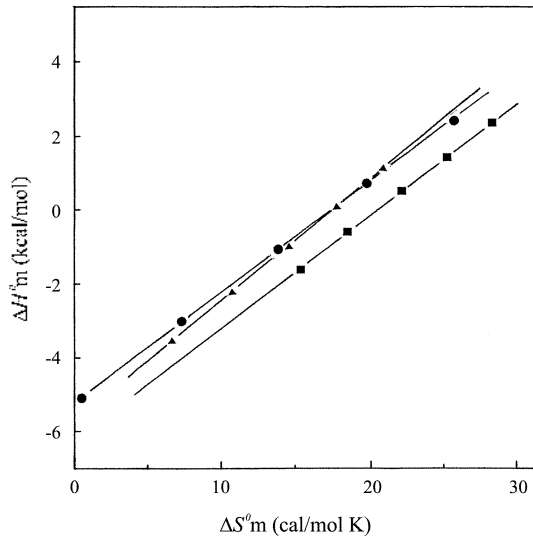


Fig. 5. Plots of $\Delta H_m''$ vs. $\Delta S_m''$ for the micellization of SOC (●), OAC (▲), and their mixture (■) at $\alpha_1=0.5$ in water.

작을수록 $\Delta S_m''$ 의 값이 모두 양의 값이므로 $\Delta G_m''$ 의 값은 더욱 큰 음의 값을 갖게된다. 따라서 OCA의 경우보다 SOC와 혼합계면활성제의 마이셀화에서 $\Delta S_m''$ 에 의한 기여도가 더욱 크게 작용하게 된다.

$$\Delta H_m'' = A\Delta S_m'' + B \quad (12)$$

$$\Delta G_m'' = B + (A-T)\Delta S_m'' \quad (13)$$

결 론

SOC/OAC 혼합계면활성제의 마이셀화에서 대부분의 하전이 서로 다름으로 인하여 두 성분이 정전기적 인력과 소수성 인력에 의하여 서로 결합을 이루게 되며, 그 결과 마이셀상에서는 거의 같은 비율로 두 성분이 서로 혼합된다. 또한 마이셀상에서 각 성분의 활동도계수의 값은 두 성분들 사이에 강한 인력으로 인하여 매우 작은 값을 나타내었으며 이상적 혼합마이셀화 현상에서 크게 음의 벗어남을 보였다. 두 성분들 사이에 강한 인력으로 인하여 β 의 평균값은 -13.2를 그리고 $\Delta H_m''$ 의 평균값은 -1.94 kcal/mol로서 매우 큰 음의 값을 나타내었으며, 이러한 값은 다른 종류의 혼합계면활성제에 대한 값보다 훨씬 작은 값을 나타내었다. $\Delta G_m''$ 값은 -5.2~-6.2 kcal/mol이므로 음의 값을 나타내었으며, α_1 이 증가할수록 $\Delta G_m''$ 값은 감소하다가 증

가하는 경향을 보였다. 특히 α_1 이 0.5일 때 $\Delta G_m''$ 은 가장 작은 값을 나타내었으며, 이것은 마이셀상에서 두 성분의 결합으로 인하여 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 $\Delta S_m''$ 값이 더욱 증가하였기 때문이다. 온도의 증가에 따라 $\Delta H_m''$, $\Delta S_m''$ 및 $\Delta G_m''$ 값은 모두 감소하는 경향을 보였으며, $\Delta H_m''$ 을 $\Delta S_m''$ 에 대하여 도시하여 얻은 등구조온도는: 순수 OAC의 경우가 순수 SOC 및 혼합계면활성제($\alpha_1=0.5$)에 대한 경우보다 매우 큰 값을 나타내었다.

인 용 문 헌

- Holland, P. M. In *Mixed Surfactant Systems*; Holland, P. M.; Rubingh, D. D., Ed.; ACS Symposium Series; Washington DC., U. S. A., 1992; p. 31.
- Park, J. W.; Chung, M. A.; Choi, K. M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1989**, *10*, 437.
- Bergstrom, M.; Eriksson, J. C. *Langmuir* **2000**, *16*, 7173.
- Matsubara, H.; Muroi, S.; Kameda, M.; Ikeda, N.; Ohta, A.; Aratono, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 7752.
- Bai, G.; Wang, J.; Yan, H.; Li, Z.; Thomas, R. K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9576.
- Kreshcek, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4380.
- Matsubara, H.; Ohta, A.; Kameda, M.; Ikeda, N.; Aratono, M. *Langmuir* **2000**, *16*, 7589.
- Clint, J. H. In *Surfactant Aggregation*; Chapman and Hall: New York, 1992; p. 130.
- Kamrath, D. F.; Franses, E. I. In *Surfactants in Solution*; Mittal, K. L. Ed.; Plenum Press: New York, U. S. A., 1984; p. 129.
- Kamrath, D. F.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1642.
- Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1999**, *43*, 614.
- Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1998**, *42*, 519.
- Chung, J. J.; Kim, Y. C.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1997**, *41*, 284.
- Chung, J. J.; Lee, S. H.; Kim, Y. C.; Lee, B. H. *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry* **1998**, *9*, 968.
- Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1997**, *41*, 12.
- De Lisi, R.; Inglese, A.; Milioto, S.; Pellerito, A. *J. Colloid & Interface Sci.* **1996**, *180*, 174.
- Semchyschyn, D. J.; Carbone, M. A.; MacDonald, P. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 253.
- Kamenka, N.; Burgaud, I.; Zana, R.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6785.
- Zana, R.; Levy, H. *Langmuir* **1997**, *13*, 402.
- Chatterjee, A.; Moulik, S. P.; Sanyal, S. K.; Mishra, B.

- K.; Puri, P. M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12823.
21. Shanks, P. C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1794.
22. Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1984.
23. Rathman, J. F.; Christian, S. D. *Langmuir* **1990**, *6*, 391.
24. Zana, R.; Levy, H.; Papoutsi, D.; Beinert, G. *Langmuir* **1995**, *11*, 3694.
25. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2000**, *44*, 177.
26. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2001**, *45*, 7.
-