Journal of the Korean Chemical Society
2007, *Vol. 51, No. 2*
Printed in the Republic of Korea

TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학적 연구

길한내 · 이병환*
한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2007. 2. 15 접수)

Thermodynamic Study on the Micellar Properties of TTAB/Brij 35 Mixed Surfactant Systems

Han-Nae Gil and Byung-Hwan Lee*
Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education, Cheonan Chungnam 333-860, Korea
(Received February 15, 2007)

요 약. 양이온 계면활성제인 Tetradecyltrimethylammonium bromide(TTAB)와 비이온 계면활성제인 Polyoxyethylene (23) lauryl ether(Brij 35)로 구성된 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC)와 반대이온의 결합상수(B) 값을 α_1 (TTAB의 겉보기 몰분율)의 함수로서 15 ℃에서 35 ℃까지 전도도법과 표면장력계법으로 측정하였다. CMC와 B 값의 온도에 따른 변화로부터 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 여러 가지 열역학 함수(ΔG°_{m}, ΔH°_{m} 및 ΔS°_{m}) 값들을 계산하고 분석하였다. 계산한 ΔG°_{m} 값은 측정한 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 그러나 ΔH°_{m}와 ΔS°_{m} 값은 측정한 온도와 α_1의 값에 따라 양 혹은 음의 값을 나타내었다.

주제어: 혼합계면활성제, TTAB, Brij 35, 임계미셀농도, 반대이온결합상수, 등구조온도

ABSTRACT. The critical micelle concentrations (CMC) and the counter ion binding constants (B) in a micellar state of the mixed surfactant systems of Tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) with Polyoxyethylene(23) lauryl ether (Brij 35) in water were determined as a function of α_1 (the overall mole fraction of TTAB) by the use of electric conductivity method and surface tensiometer method from 15 ℃ to 35 ℃. Values of thermodynamic parameters (ΔG°_{m}, ΔH°_{m}, and ΔS°_{m}) for the micellization of TTAB/Brij 35 mixtures were calculated and analyzed from the temperature dependence of CMC values. The results say that the measured values of ΔG°_{m} are all negative at the whole measured condition but the values of ΔS°_{m} and ΔH°_{m} are positive or negative, depending on the measured temperature and α_1.

Keywords: Mixed Surfactant System, TTAB, Brij 35, Critical Micelle Concentration, Counter Ion Binding Constant, Iso-Structural Temperature

서 론

계면활성제의 생산과정에는 여러 종류의 계면활성제들이 동시에 생성되거나 미반응의 유기물질들이 다량 함유됨으로써 산업현장 혹은 실생활에서는 혼합계면활성제가 널리 이용되고 있다. 그리고 혼합계면활성제는 단일 성분의 계면활성제가 나타낼 수 없는 특수한 물리적 성질을 나타냄으로써 화장품, 의약품, 페인트 등의 산업에 널리 이용되고 있다.[1-3] 이러한 이유들로 인하여 혼합계면활성제의 미셀화 현상은 경제적으로나 이론적으로나 활발한 연구의 대상이 되고 있다.[4-6] 지금까지 혼합계면활성제들의 이상적 및 비이상적 미셀화 현상들을 고찰하기 위하여 다양한 이론들이 제안되고 있으며 또한 여러 종류의

혼합계면활성제에 대하여 실제로 분석하고 있다.[7-9] 한편 계면활성제분자들의 미셀화 현상을 자세히 연구하기 위하여 열역학적인 고찰을 또한 많이 수행하고 있으며, 이것을 위하여 온도에 따른 임계미셀농도(CMC)와 반대이온의 결합상수(B) 값의 변화를 측정하고 있다. 일반적으로 CMC 값은 온도의 함수로서 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보이며, 실온 근처에서 최소값을 나타낸다.[10-13] 온도에 따른 CMC의 이러한 변화로부터 ΔG^{o}_{m} 값은 일반적으로 식 (1)에 의하여 그리고 ΔH^{o}_{m} 값은 식 (2)에 의하여 계산하고 있다. 여기서 R과 T는 각각 이상기체상수와 절대온도를 나타내며, B는 미셀 상에서 반대이온의 결합상수를 나타낸다.

$$\Delta G^{o}_{m} = (1-B)RT\ln CMC \tag{1}$$

$$\Delta H^{o}_{m} = -(1+B)RT^{2}\frac{d(\ln CMC)}{dT} \tag{2}$$

지금까지는 단일성분의 미셀화에 대한 열역학적인 연구를 많이 진행하였지만 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학적인 연구는 많지 않았다.[14-16] 본 실험실에서는 양이온계면활성제인 Tetradecyltrimethylammonium bromide(TTAB, $C_{14}H_{29}N^{+}(CH_3)_3Br^{-}$)와 비이온 계면활성제인 Polyoxyethylene(23) lauryl ether(Brij 35, $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{23}OH$)의 혼합계면활성제에 대한 연구를 진행하지 않았으며, 특히 이들 혼합계면활성제에 대한 열역학적인 연구는 아직까지 진행한 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 비이상적 혼합미셀화 현상을 분석하기 위하여 이 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학적인 연구를 수행하였다. 이것을 위하여 TTAB의 겉보기 몰분율조성(α_1)과 온도를 변화시키면서 혼합계면활성제의 CMC와 B의 값을 측정하고 분석하였다.

실 험

계면활성제인 TTAB과 Brij 35는 순도가 98%이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다. 순수 TTAB과 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC) 및 반대이온의 결합상수(B) 값은 전편의 논문에서와 같이 전도도법을 사용하였으며, 순수 Brij 35의 임계미셀농도는 표면장력계법을 이용하여 측정하였다.[11,17,18] 용액 제조를 위하여 우선 농도가 각각 0.05 M인 TTAB과 Brij 35의 저장용액들을 만들었으며, 이들 저장용액들을 정해진 TTAB의 겉보기 몰분율조성(α_1)에 따라 일정한 부피비로 혼합함으로써 조성이 고정된 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 저장용액들을 만들 수 있었다. 이렇게 제조한 혼합계면활성제의 저장용액을 순수 물로 묽혀서 계면활성제의 농도가 각기 다른 12개의 용액들을 제조하였으며, 각 용액의 전도도 값과 표면장력 값을 측정하였다. 측정한 전도도 값을 전체 계면활성제의 농도에 대하여 도시하였을 때 기울기가 서로 다른 두개의 직선이 얻어졌으며, 두 직선의 교점 및 기울기의 비로부터 CMC와 B 값을 결정하였다.[18-20] 혼합계면활성제의 겉보기 몰분율조성(α_1)은 1(순수 CPC), 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 및 0(순수 Brij 35)으로 변화시켰으며, 측정온도는 15 ℃에서 35 ℃까지 5 ℃ 간격으로 변화시키면서 측정하였다.

결과 및 고찰

순수 물에서 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 측정한 CMC 값(오차범위: ±0.001 mM)을 *Table* 1에 나타내었으며, *Fig.* 1에는 순수 TTAB과 순

Table 1. values of CMC (±0.01×10^{-4}mol/L) and ΔG^{o}_{m} (±0.05 kcal/mol) for the micelli- zation of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in water at various temperatures

Temp(K)	288		293		298		303		308	
α_1	CMC	ΔG^{o}_{m}	CMC	ΔG^{o}_{m}	CMC	ΔG^{o}_{m}	CMC	ΔG^{o}_{m}	CMC	ΔG^{o}_{m}
0	1.12	-7.51	0.93	-7.74	1.05	-7.80	1.26	-7.83	1.78	-7.84
0.2	2.54	-8.81	2.51	-8.96	2.52	-9.90	2.56	-9.19	2.61	-9.28
0.4	4.22	-8.80	4.19	-8.90	4.20	-9.01	4.23	-9.14	4.29	-9.23
0.6	7.67	-8.77	7.64	-8.81	7.65	-8.88	7.66	-8.95	7.74	-8.98
0.8	16.7	-8.76	16.5	-8.79	16.6	-8.78	16.8	-8.75	17.3	-8.69
1	36.3	-9.42	35.9	-9.38	35.8	-9.32	26.0	-9.24	36.5	-9.17

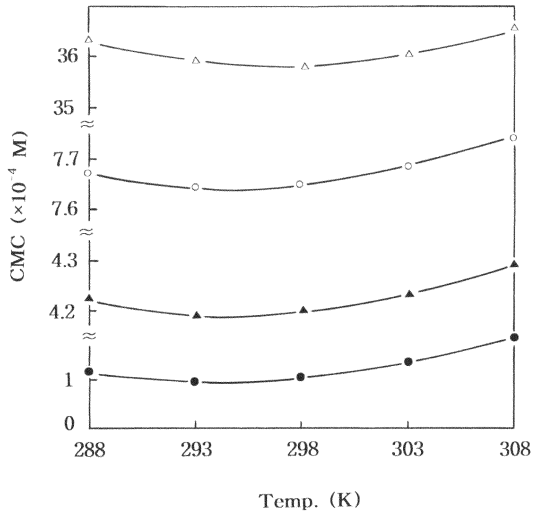

Fig. 1. Plots of CMC versus temperature for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in water: (●), α_1=0; (▲), α_1=0.4; (○), α_1=0.6; (△), α_1=1.

수 Brij 35 그리고 이들 혼합계면활성제(α_1의 값이 0.4와 0.6인 경우)들에 대하여 온도변화에 따른 CMC 값의 변화를 도시하여 보았다. 여기서 알 수 있듯이 각 몰분율조성에서 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 CMC 값은 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 최소값을 나타내는 온도는 몰분율조성에 따라 약간 다르게 나타났다. 즉, 순수 TTAB은 298 K 근처에서 최소값을 나타내었으며, 순수 Brij 35와 혼합계면활성제들은 293 K 근처에서 최소값을 보이고 있다. 또한 각 온도에서 몰분율조성을 증가함에 따라 CMC의 값은 미소하게 증가하다가 α_1이 0.8이상 일 때부터 급격히 증가하고 있다. 측정한 모든 온도에서 각 혼합계면활성제의 CMC는 순수 Brij 35보다는 큰 값을 그리고 순수 TTAB의 CMC 값보다 훨씬 작은 값을 나타내고 있다.

Fig. 1에서 보듯이 일반적으로 ln CMC 값은 온도의 2차 함수($\ln CMC = aT^2 + bT + c$)로서 나타낼 수 있다.[18,21,22] 여기서 CMC는 보통 몰분율 척도로 나타낸 값을 사용하며, 상수 a와 b는 각각 K^{-2}과 K^{-1}의 단위를 가지며 상수 c는 단위를 갖지 않는다. *Table* 1에 있는 각 몰분율조성에서 측정한 CMC 값에 대하여 최소자승법으로 a, b 및 c를 구하였으며, 그 결과를 RMSD(root mean square deviation) 값과 함께 *Table* 2에 나타내었다. 또한 이 값들을 이용하여 각 몰분율조성에서 최소값의 임계미셀농도(CMC^*) 값과 그 때의 온도(T^*)를 이론적으로 계산하여 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 각 몰분율조성에서 계산한 T^*는 최저 294.0 K을 그리고 최고 297.2 K의 값을 나타내었으며, α_1의 증가에 따라 T^*의 값도 증가하고 있다. 그리고 CMC^*의 값은 α_1의 증가에 따라 계속 증가하는 경향을 보이고 있다.

한편 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 반대이온의 결합상수(B) 값을 각 몰분율조성에서 측정하였으며, 그 결과를 *Fig.* 2에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 각 온도에서 α_1의 증가에 따라 B의 값은 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 혼합미셀 상에서 양이온 계면활성제인 TTAB의 head-그룹들이 비이온 계면활성제인 Brij 35분자의 head-그룹인 polyoxyethylene 그룹과 이온-쌍극자 상호작용을 이룸으로써 반대이온인 Br^- 이온들과 결합을 이루기 어렵기 때문이다. 이러한 경향은 혼합미셀 속에서 Brij 35분자들이 많을수록 더욱 커지게 되며, 그 결과 α_1의 감소에 따라 B의 값은 현저하게 감소하게 된다. 그리고 *Fig.* 2에 의하면 온도의 증가에 따라 B의 값은 몰분율조성에 따라 계속하여 감소하거나 혹은 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 즉, 순수 TTAB의 B 값은 온도의 증가에 따라 가장 크게 감소하고 있으며, 그 다음은 α_1이 0.8일 때 온도의 효과가 크

Table 2. Derived least square parameters (in the equation of $\ln CMC = aT^2 - bT + c$), thermodynamic parameters, and root mean square deviation (RMSD) for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in water

α_1	a ($\times 10^{-4} K^{-2}$)	b (K^{-1})	c	T^* (K)	CMC^* ($\times 10^{-3}$ M)	B^*	ΔG^*_m (kcal/mol)	RMSD (%)
0	31.2	-1.83	260	294.0	0.10	0	-7.74	1.3
0.2	2.12	-0.12	6.06	294.5	0.25	0.25	-8.99	0.17
0.4	1.35	-0.08	-0.07	294.9	0.42	0.29	-8.93	0.15
0.6	0.82	-0.05	-4.05	295.5	0.76	0.35	-8.87	0.09
0.8	2.84	-0.17	14.5	296.2	1.65	0.44	-8.81	0.72
1	1.66	-0.10	5.04	297.2	3.58	0.65	-9.37	0.01

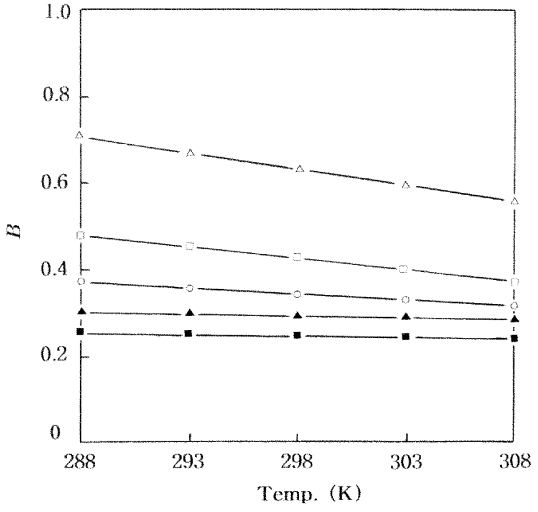

Fig. 2. Plots of counter ion binding constant (B) versus temperature for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in water; (■), α_1=0.2; (▲), α_1=0.4; (○), α_1=0.6; (▽), α_1=0.8; (△), α_1=1.

게 나타나고 있다. 그 이외의 다른 몰분율조성에서는 B의 값이 작은 값을 나타내었을 뿐만 아니라 온도의 변화에 따라 큰 변화를 보이지 못하고 있다.[17,18] 이와 같이 B 값은 몰분율조성뿐만 아니라 온도의 변화에 따라 크게 변화하고 있다. 따라서 각 몰분율조성에서 온도가 T°일 때의 반대이온 결합상수(B^*) 값을 *Fig.* 2로부터 구하였으며, 그 결과를 *Table* 2에 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 순수 TTAB의 B^* 값이 가장 큰 값을 나타내고 있으며, 또한 α_1의 감소에 따라 B^* 값도 감소하는 경향을 보였다. *Table* 2의 CMC*와 B^*의 값을 식 (1)에 대입함으로써 온도가 T° 일 때의 자유에너지 변화값(ΔG^*_m)을 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 2에 함께 나타내었다. *Table* 2에 의하면 순수 Brij 35보다는 순수 TTAB에 대한 ΔG^* 값이 작은 값을 나타내었으며, 또한 혼합계면활성제들에 대한 ΔG^* 값은 이들 사이의 값을 나타내고 있다.

Table 1에서 측정한 CMC 값과 *Fig.* 2에서 측정한 B 값을 식 (1)에 대입하여 ΔG°_m값(오차범위: ±0.05 kcal/mol)을 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 1에 함께 나타내었다. 계산한 ΔG°_m 값은 ΔG^* 값처럼 모든 온도에서 α_1의 증가에 따라 감소와 증가를 반복하는 경향을 보였으며, 특히 혼합계면활성제에 대한 ΔG° 값은 순수 Brij 35보다는 작지만 순수 TTAB에 대한 값보다 큰 값을 나타내고 있다. 한편 온도의 증가에 따라 ΔG°_m의 값은 계속 감소하거나 혹은 계속 증가하는 경향을 보였다. 즉, 순수 TTAB 혹은 α_1이 0.8인 혼합계면활성제는 온도의 증가에 따라 ΔG°_m값이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 이것과는 반대로 순수 Brij 35와 다른 조성의 혼합계면활성제들은 온도의 증가에 따라 ΔG°_m 값이 계속 감소하는 경향을 보였다.

일반적으로 ΔG°_m의 값은 ΔH°_m와 ΔS°_m 값의 크기와 부호에 따라 결정되며, 이들 값의 크기와 기여도에 따라 미셀화 현상이 엔탈피 지배반응 혹은 엔트로피 지배반응으로 나누어진다. 전편의 논문에서 제시된 이론에 의하여 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 ΔH°_m와 ΔS°_m 값을 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 3에 나타내었다.[2,11] 여기서 ΔH°_m 값의 오차범위는 ±0.05 kcal/mol이었으며 또한 ΔS°_m 값의 오차범위는 ±0.5 cal/mol·K이었다. 순수 Brij 35를 제외한 순수 TTAB과 모든 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 계산한 ΔS°_m 값은 측정한 온도 내에서 모두 양의 값을 나타내었다. 순수 Brij 35의 경우에는 298 K 이하의 낮은 온도에서는 ΔS°_m가 양의 값을 나타내었지만 303 K 이상의 높은 온도에서는 음의 값을 나타

Table 3. Values of ΔH°_m(±0.05 kcal/mol) and ΔS°_m(±0.5 cal/mol K) for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in water at various temperatures

Temp(K)	288		293		298		303		308	
	ΔH°_m	ΔS°_m	ΔH°_m	ΔS°_m	ΔH°_m	ΔS°_m	ΔH°_m	ΔS°_m	ΔH°_m	ΔS°_m
0	5.42	44.9	0.29	27.4	-5.21	8.70	-11.1	-10.7	-17.3	-30.8
0.2	0.57	32.6	0.14	31.0	-0.33	29.4	-0.82	27.6	-1.33	25.8
0.4	0.40	31.9	0.11	30.8	-0.19	29.6	-0.52	28.5	-0.86	27.2
0.6	0.28	31.4	0.09	30.4	-0.10	29.5	-0.30	28.5	-0.51	27.5
0.8	1.12	34.3	0.44	31.6	-0.26	28.6	-0.98	25.6	-1.73	22.6
1	0.86	35.7	0.39	33.4	-0.08	31.0	-0.57	28.6	-1.06	26.3

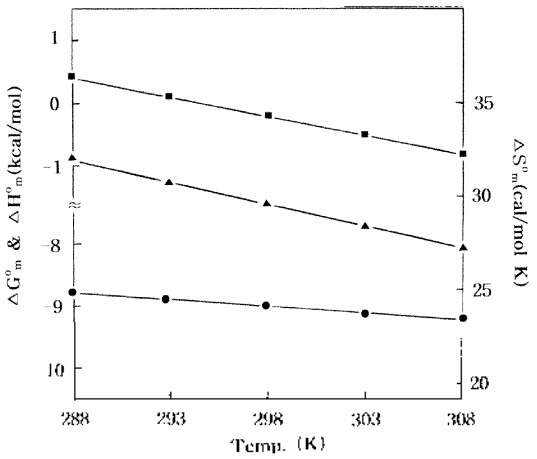

Fig. 3. Plots of the thermodynamic parameters versus temperature for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant system (α_1=0.6) in water: (●), ΔG°_m; (■), ΔH°_m; (▲), ΔS°_m.

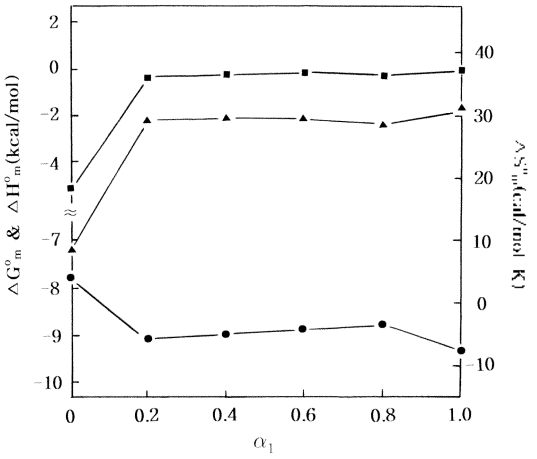

Fig. 4. Plots of the thermodynamic parameters versus for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in pure water at 298 K; (●), ΔG°_m; (■), ΔH°_m; (▲), ΔS°_m.

내고 있다. 한편 모든 몰분율조성에서 계산한 ΔH°_m 값은 측정한 온도에 따라 부호가 변하였다. 즉, 293 K를 전후로 하여 ΔH°_m 값이 양의 값에서 음의 값으로 바뀌었다. 그 결과 293 K이하의 낮은 온도에서는 ΔG°_m 값이 양의 값을 나타내는 ΔH°_m보다 양의 값인 ΔS°_m에 의하여 음의 값을 나타내게 되며, 298 K이상의 높은 온도에서는 음의 값인 ΔH°_m와 양의 값인 ΔS°_m가 공동으로 기여함으로써 ΔG°_m의 값이 더욱 음의 값을 나타내게 된다.

Table 1과 3에 있는 열역학 함수값(ΔG°_m, ΔH°_m 및 ΔS°_m)들과 온도와의 관계를 조사하기 위하여 α_1이 0.4일 때 계산한 열역학 함수값들을 온도에 대하여 *Fig.* 3에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 온도의 증가에 따라 모든 열역학 함수값들은 거의 직선적으로 정비례하면서 감소하는 경향을 보였다. 이러한 열역학 함수값들의 온도의존성은 모든 몰분율조성에서 거의 동일하게 나타났다. *Table* 3과 *Fig.* 2에 의하면 온도의 증가에 따라 엔트로피의 기여도는 점차적으로 줄어들고 오히려 음의 값인 엔탈피의 기여도가 점차적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 순수 Brij 35의 경우에 더욱 크게 나타나고 있으며, 그것은 순수 Brij 35의 미셀화에 대한 ΔH°_m와 ΔS°_m 값들이 온도의 증가에 따라 크게 감소함으로써 생기는 현상이다. 이에 반하여 순수 TTAB과 혼합계면활성제들에 대한 ΔH°_m와 ΔS°_m 값들은 순수 Brij 35과 비교하여 온도의 변화에 따라 훨씬 작은 변화를 보이고 있다.

한편 α_1의 증가에 따른 열역학 함수값들의 변화를 조사하기 위하여 298 K에서 측정한 열역학 함수값들을 α_1에 대하여 도시하여 보았으며, 그 결과를 *Fig.* 4에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 α_1의 증가에 따라 ΔG°_m의 값은 감소와 증가를 반복하고 있으며, 순수 Brij 35가 최대값을 그리고 순수 TTAB이 최소값을 나타내고 있다. ΔH°_m와 ΔS°_m의 값도 α_1의 증가에 따라 증가와 감소를 반복하는 경향을 보이며, 순수 Brij 35와 비교하여 순수 TTAB과 혼합계면활성제들에 대한 ΔH°_m와 ΔS°_m의 값들이 훨씬 큰 값을 나타내고 있다. 이러한 경향은 측정한 온도에 따라 약간 다른 경향을 보이고 있다. 즉, 온도가 298 K이상의 높은 온도일 때에는 ΔH°_m와 ΔS°_m의 값이 위와 같은 경향을 보였지만 온도가 293 K이하의 낮은 온도에서는 위의 경우와 반대의 경향을 보이고 있다.

TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 ΔH°_m와 ΔS°_m의 상관성을 조사하기 위하여 *Fig.* 5에 순수 TTAB 및 다른 혼합계면활성제들에 대한 ΔH°_m 값을 ΔS°_m 값에 대하여 도시하여 보았다. 그 결과 모든 몰분율조성에서 직선을 이루었으며, 각 직선의 기울기와 절편이 크게 차이를 보이고 있다. 따라서 ΔH°_m와 ΔS°_m 사이에는 일차함수의 식($\Delta H^{\circ}_m = p\Delta S^{\circ}_m + q$)으로 나타낼 수 있으며, 이 때 직선의 기울기(p)는 등구조온도(iso-structural temperature)로서 측정한 온도(T)

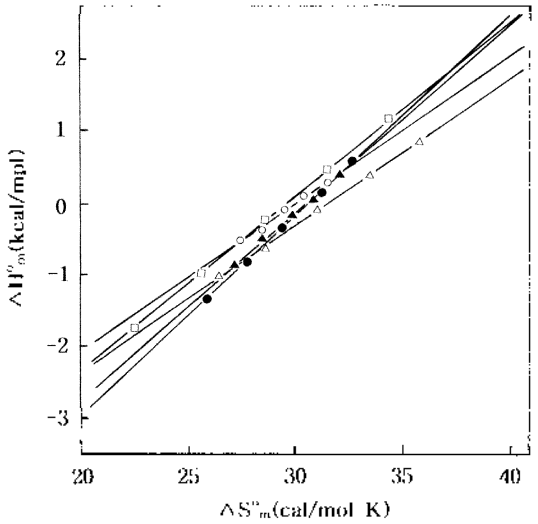

Fig. 5. Plots of H°_{m} versus S°_{m} for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in pure water: (●), α_1=0.2; (▲), α_1=0.4; (○), α_1=0.6; (□), α_1=0.8; (△), α_1=1.

Table 4. Derived least square parameters in the equation of $\Delta H^{\circ}_{m} = p\Delta S^{\circ}_{m}+q$ and root mean square deviation (RMSD) for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in water

	p (K)	q (kcal/mol)	RMSD (%)
0	298.5	-7.92	7.78
0.2	281.1	-8.59	0.26
0.4	267.2	-8.12	1.23
0.6	202.4	-6.07	0.95
0.8	243.1	-7.22	0.29
1	204.8	-6.44	0.86

가 p와 같으면 ΔG°_{m} 값이 영이 되는 온도를 나타낸다.[10,18] *Fig.* 5에 나타낸 각 몰분율조성에 대한 직선의 기울기(p)와 절편(q)의 값을 최소자승법으로 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 4에 RMSD 값과 함께 나타내었다. *Fig.* 5와 *Table* 4에서 알 수 있듯이 각 몰분율조성에 대하여 계산한 p와 q의 값은 α_1의 값에 따라 크게 변화하고 있다. 즉, α_1이 0에서 0.6까지 증가할수록 p의 값은 감소하는 경향을 보였으며, α_1이 0.6일 때 p의 값은 가장 작은 값인 202.4 K를 나타내고 있다. 또한 *Table* 4에 의하면 순수 Brij 35보다는 순수 TTAB의 경우가 훨씬 작은 p 값을 나타내고 있으며, 이것은 순수 Brij 35보다는 순수 TTAB의 미셀화에서 엔트로피의 효과가 더욱 크게 작용함을 의미한다. 한편 *Table* 4에 의하면 q 의 값은 -6.4 kcal/mol에서 -8.6 kcal/mol까지 변하였으며, 각 몰분율조성에서 계산한 q의 값은 *Table* 2에 있는 T^{*}에서의 자유에너지 변화값(ΔG^{*}_{m})과 거의 동일한 경향을 나타내고 있다. 특히 α_1이 0.2일 때 q는 최소값인 -8.6 kcal/mol을 나타내고 있다.

결 론

TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 CMC 값은 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 변화로부터 계산한 ΔG°_{m} 값은 -7.51 kcal/mol에서 -9.42 kcal/mol까지 변화하였으며, 측정한 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 또한 ΔS°_{m} 값은 -30.8 cal/mol K에서 44.9 cal/mol K까지 변화하였으며, 순수 Brij 35의 경우를 제외한 순수 TTAB과 모든 혼합계면활성제의 경우에 양의 값을 나타내었다. 이에 반하여 ΔH°_{m} 값은 5.42 kcal/mol에서 -17.3 kcal/mol까지 변하였으며, 측정한 온도에 따라 양 혹은 음의 값을 나타내었다. 즉, 293 K 이하의 온도에서는 ΔH°_{m}의 값은 양의 값을 그리고 298 K이상의 온도에서는 모두 음의 값을 나타내었다. 또한 이들 열역학 함수값들은 온도의 증가에 따라 모두 정비례하여 감소하는 경향을 보였다. 한편 α_1의 값이 증가할수록 CMC 값은 증가하는 경향을 보였으며, 특히 α_1이 0.8이상 일 때 CMC는 더욱 크게 증가하였다. 그 결과 모든 열역학 함수값(ΔG°_{m}, ΔH°_{m}, 및 ΔS°_{m})들은 α_1값에 따라 증가와 감소를 반복하는 경향을 보였다. ΔH°_{m}을 ΔS°_{m}에 대하여 도시하여 얻은 직선의 기울기(p)로부터 구한 등구조온도는 298.5 K에서 202.4 K까지 변하였으며, α_1의 값이 0.6일 때 p의 값은 가장 작은 값인 202.4 K를 나타내었다.

인 용 문 헌

1. Hildebrand, A.; Garidel, P.; Neubert, R.; Blume, A. *Langmuir* **2004**, *20*, 320.
2. Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K.; Staples, E.; Schuermann, R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10770.
3. Kim, H. U.; Lee, J. K.; Lim, K. H. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2005**, *16*, 231.
4. Junquera, E.; Aicart, E. *Langmuir* **2002**, *18*, 9250.
5. Inglese, A.; Lisi, R. De; Milioto, S. *J. Phys. Chem.* **1996**,

100, 2260.
6. Ueno, M.; Asano, H. In *Mixed Surfactant Systems*; Ogino, K.; Abe, M., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, U.S.A., **1993**; p 258.
7. Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1984.
8. Clint, J. H. In *Surfactant Aggregation*; Chapman and Hall: New York, **1992**, p 130.
9. Kumbhakar, M.; Goel, T.; Mukerjee, T.; Pal, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14168.
10. Sharma, K. S.; Patil, S. R.; Rakshit, A. K. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12804.
11. Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2006**, *50*, 190.
12. Muller, N. *Langmuir* **1993**, *9*, 96.
13. Mesa, C. La *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 323.
14. Burgo, P. del; Junquera, E.; Aicart, E. *Langmuir* **2004**, *20*, 1587.
15. Bastiat, G.; Gras, B.; Khoukh, A.; Francois, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 5759.
16. Gerber, S.; Garamas, V. M.; Milkereit, G; Vill, V. *Langmuir* **2005**, *21*, 6707.
17. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2004**, *48*, 236.
18. Kim, Y. C.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2005**, *49*, 435.
19. Shanks, P. C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1794.
20. Zana, R.; Levy, H.; Papoutsi, D.; Beinert, G. *Langmuir* **1995**, *11*, 3694.
21. Garamus, V. M. *Langmuir* **2003**, *19*, 7214.
22. Lim, K. H; Kang, K. H; Lee, M. J. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **2006**, *17*, 625.