

TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 부탄올 이성질체들의 효과

길한내 · 이병환*

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2008. 2. 27 접수)

Effects of Butanol Isomers on the Mixed Micellization 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 27, 2008)

요 약. 25 °C의 순수 물 및 부탄올 이성질체의 수용액에서 양이온 계면활성제인 trimethyltetradecylammonium bromide(TTAB)와 비이온 계면활성제인 polyoxyethylene(23) lauryl ether(Brij 35)로 이루어진 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC)와 반대이온의 결합상수값(B)을 TTAB의 겔보기-몰분율(α_1)의 함수로서 전도도법과 표면장력계법으로 측정하였다. 이와 같이 측정된 CMC 값에 비이상적 혼합미셀화 모델을 적용함으로써 여러 가지 열역학적 함수값(X_1 , γ_1 , C_1 , a_1^M , β 및 ΔH_{mix})들을 계산하고 분석하였다. TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 부탄올 이성질체의 효과는 n-부탄올>iso-부탄올>tert-부탄올>물 크기순으로 나타났다.

주제어: TTAB, Brij35, 임계미셀농도, 반대이온결합상수, 비이상적 혼합미셀모델

ABSTRACT. The critical micelle concentration (CMC) and the counter ion binding constant (B) in a mixed micellar state of the trimethyltetradecylammonium bromide (TTAB) with the polyoxyethylene (23) lauryl ether (Brij 35) at 25 °C in water and in aqueous solutions of butanol isomers 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. Various thermodynamic parameters (X_1 , γ_1 , C_1 , a_1^M , β and ΔH_{mix}) were calculated by means of the equations derived from the nonideal mixed micellar model. The results say that the effects of butanol isomers on the micellization of TTAB/Brij 35 mixtures have been in the order of n-butanol>iso-butanol>t-butanol> water.

Keywords: TTAB, Brij 35, Critical Micelle Concentration, Counter Ion Binding Constant, Non Ideal Mixed Micellar Model

서 론

계면활성제의 생산과정에는 여러 종류의 계면활성제가 동시에 생성되든지 혹은 미반응의 유기물질들이 다량 함유되어 산업 현장이나 실생활에서는 혼합된 계면활성제가 많이 이용되고 있다.^{1,2} 혼합계면활성제는 단일 성분의 계면활성제가 나타낼 수 없는 특

수한 물리적 및 화학적인 성질을 나타내므로 섬유, 고분자, 페인트, 윤활유, 화장품, 식품 등의 많은 산업분야에서 혼합계면활성제가 이용되고 있다. 특히 혼합계면활성제 중에 이온성/이온성, 이온성/비이온성 및 비이온성/비이온성 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 많은 관심과 연구가 진행되고 있다.³⁻¹³ 이러한 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학적 함

수값을 계산하기 위하여 다양한 이론이 제시되고 있으며, 특히 유사상태분리모델을 기초로 하는 이상적 및 비이상적 혼합미셀 모델이 많이 이용되고 있다.^{14,15}

지금까지 여러 종류의 혼합계면활성제에 대한 연구는 많이 진행되었지만, 그중 양이온성/비이온성 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 연구는 많지 않았으며, 특히 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 부탄올 이성질체의 효과에 대한 연구는 거의 진행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 암모늄 계열의 양이온성 계면활성제인 TTAB(trimethyltetradecylammonium bromide, $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$)과 비이온성 계면활성제인 Brij 35(polyoxyethylene(23) lauryl ether, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_3OH$)로 구성된 혼합계면활성제의 비이상적 혼합미셀화를 연구하기 위하여 농도가 0.2 M인 부탄올 이성질체의 수용액에서 이들 혼합계면활성제의 미셀화를 전도도 법과 표면장력계법을 이용하여 분석하였다. 특히 순수 물 및 부탄올 이성질체의 수용액에서 이들 혼합계면활성제의 미셀화를 서로 비교함으로써 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 부탄올 이성질체의 효과를 첨가제의 구조, 특성, 가용화 현상 등과 관련하여 분석하고자 하였다.

실 험

계면활성제인 TTAB과 Brij 35는 순도가 95% 이상인 Aldrich사의 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였으며, 유기 첨가제인 n-부탄올, iso-부탄올 및 t-부탄올도 Aldrich 사의 고 순도 제품을 바로 사용하였다. 측정방법과 사용한 기기는 전편의 논문에서와 같은 방법을 사용하였다.^{12,19} 즉, 순수 TTAB과 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC) 및 반대이온 결합상수(B)값은 전도도법으로 측정하였으며, 순수

Brij 35의 임계미셀농도는 표면장력계로 측정하였다. 측정온도를 25 °C로 일정하게 유지시키기 위해 Fischer Co.의 항온조를 사용하여 용액들을 20분 동안 안정화 시킨 후, 용액의 전도도 값과 표면장력 값을 측정하였다. 용액 제조를 위해 농도가 각각 0.05 M인 TTAB과 Brij 35의 저장 용액을 만들었으며, 이들 저장용액들을 정해진 TTAB의 겉보기 몰분율 조성(α_1)에 따라 일정한 부피비로 혼합함으로써 조성이 고정된 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 저장용액을 만들 수 있었다. 이렇게 제조한 혼합계면활성제의 저장용액을 용매로 묽혀서 각기 농도가 다른 12개의 용액을 만들었으며, 각 용액의 전도도 값과 표면장력 값을 측정하였다. 측정된 전도도 값을 계면활성제의 농도에 대하여 도시하면 기울기가 서로 다른 두 개의 직선이 얻어지며, 두 직선의 교점과 기울기의 비로부터 각각 임계미셀농도(CMC)와 반대이온결합상수(B) 값을 결정하였다.^{19,20} 각 용액에서 첨가한 부탄올 이성질체의 농도는 첨가제의 효과가 매우 크게 나타나는 0.2 M로 일정하게 유지하였으며, 이것을 위하여 계면활성제의 저장용액을 제조할 때와 이들 저장용액을 묽힐 때 미리 제조한 농도가 0.2 M인 부탄올 이성질체의 동일한 수용액을 사용하였다.

결과 및 고찰

25 °C의 순수 물 및 농도가 0.2 M인 부탄올 이성질체의 수용액에서 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 CMC 값을 α_1 의 변화에 따라 측정하였으며, 그 결과를 Table 1-4에 나타내었다. 여기서 보면 알 수 있듯이 각 용액에서 CMC 값은 α_1 의 증가에 따라 미소하게 증가하다가 α_1 이 0.6 이상일 때 급격히 증가함을 보인다. 이러한 현상은 순수 TTAB과 Brij 35의 CMC

Table 1. Values of the measured CMC(± 0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in pure water at 25 °C

α_1	CMC (mM)	X ₁	β	γ_1	γ_2	α_1^{M}	α_2^{M}	ΔH_{mix} (cal/mol)	C ₁ (mM)	C ₂ (mM)	B	$\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ (kcal/mol)
0	0.11	0	-	0	1	0	1	-	0	0.11	0	-7.80
0.2	0.25	0.14	-3.18	0.10	0.94	0.01	0.80	-233	0.05	0.08	0.25	-9.08
0.4	0.42	0.26	-3.12	0.18	0.81	0.05	0.60	-355	0.17	0.06	0.29	-9.01
0.6	0.77	0.38	-2.91	0.33	0.65	0.13	0.40	-407	0.46	0.04	0.34	-8.88
0.8	1.66	0.57	-2.34	0.65	0.47	0.37	0.20	-337	1.33	0.02	0.41	-8.72
1	3.58	1	-	1	0	1	0	-	3.58	0	0.63	-9.32

Table 2. Values of the measured CMC(=0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solution of n-BuOH (0.2 M) at 25 °C

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	ΔH_{mix} (cal/mol)	C_1 (mM)	C_2 (mM)	B	ΔG_m° (kcal/mol)
0	0.07	0	-	0	1	0	1	-	0	0.07	0	-8.06
0.2	0.18	0.24	-5.02	0.06	0.74	0.01	0.56	-547	0.04	0.04	0.19	-8.88
0.4	0.34	0.31	-3.71	0.17	0.70	0.05	0.49	-468	0.14	0.03	0.20	-8.49
0.6	0.61	0.42	-3.29	0.34	0.56	0.14	0.32	-475	0.37	0.02	0.22	-8.25
0.8	1.13	0.59	-3.16	0.59	0.33	0.35	0.14	-452	0.91	0.01	0.26	-8.03
1	2.60	1	-	1	0	1	0	-	2.60	0	0.47	-8.67

Table 3. Values of the measured CMC(± 0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solution of iso-BuOH (0.2 M) at 25 °C

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	ΔH_{mix} (cal/mol)	C_1 (mM)	C_2 (mM)	B	ΔG_m° (kcal/mol)
0	0.08	0	-	0	1	0	1	-	0	0.08	0	-7.95
0.2	0.21	0.21	-4.28	0.07	0.83	0.01	0.66	-416	0.04	0.05	0.20	-8.89
0.4	0.37	0.29	-3.48	0.17	0.75	0.05	0.53	-424	0.15	0.04	0.22	-8.61
0.6	0.70	0.41	-3.00	0.35	0.61	0.14	0.36	-428	0.42	0.03	0.24	-8.29
0.8	1.27	0.58	-2.99	0.59	0.36	0.34	0.15	-431	1.02	0.01	0.28	-8.10
1	2.96	1	-	1	0	1	0	-	2.96	0	0.51	-8.80

Table 4. Values of the measured CMC(± 0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solution of t-BuOH (0.2 M) at 25 °C

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	ΔH_{mix} (cal/mol)	C_1 (mM)	C_2 (mM)	B	ΔG_m° (kcal/mol)
0	0.09	0	-	0	1	0	1	-	0	0.09	0	-7.93
0.2	0.24	0.16	-3.35	0.09	0.92	0.02	0.77	-266	0.05	0.07	0.22	-8.92
0.4	0.39	0.28	-3.41	0.17	0.76	0.05	0.57	-408	0.15	0.05	0.24	-8.72
0.6	0.75	0.40	-2.83	0.36	0.64	0.14	0.39	-400	0.45	0.03	0.27	-8.43
0.8	1.47	0.58	-2.58	0.63	0.42	0.37	0.18	-372	1.18	0.02	0.34	-8.36
1	3.20	1	-	1	0	1	0	-	3.20	0	0.56	-9.02

값이 첨가한 부탄올 이성질체의 특성에 따라 각각 다르게 영향을 받기 때문이다. 즉, 양이온성 계면활성제인 TTAB의 CMC 값은 부탄올 이성질체의 첨가에 따라 크게 감소하지만, 비이온성 계면활성제인 Brij 35의 CMC 값은 부탄올 이성질체를 첨가하여도 큰 변화가 없다. 또한 CMC 값은 순수 물에서보다 유기 첨가제인 부탄올 이성질체를 첨가함으로써 감소하였으며, 각 물분율조성에서 CMC의 크기는 물>t-부탄올>iso-부탄올>n-부탄올 순서로 크게 감소함을 알 수 있다. 이것은 부탄올 이성질체들이 혼합미셀 속으로 가용화되는 정도에서 차이가 발생하기 때문이다.

임의의 α_1 에서 측정된 CMC 값과 순수 TTAB 및 순수 Brij 35의 임계미셀농도값인 CMC_1 과 CMC_2 를

비이상적 혼합미셀 모델인 식 (1)에 대입하면 혼합미셀 상에서 TTAB분자의 물분율(X_1)의 값을 계산할 수 있다. 이 식을 이용하여 임의의 α_1 에서 X_1 를 계산하여 Table 1~4에 나타내었으며, 또한 α_1 에 따른 X_1 의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 보듯이 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화는 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 서로 다른 상호작용의 결과로 미셀 상에서 물분율인 X_1 과 전체 용액에서 걸보기 물분율인 α_1 사이에는 큰 차이를 나타내게 된다. 즉, Fig. 1을 보면 그래프들은 모두 대각선(이상적 혼합미셀 모델)에서 음의 벗어남을 보이며, 물>t-부탄올>iso-부탄올>n-부탄올 순서로 대각선에서 크게 벗어나고 있다.

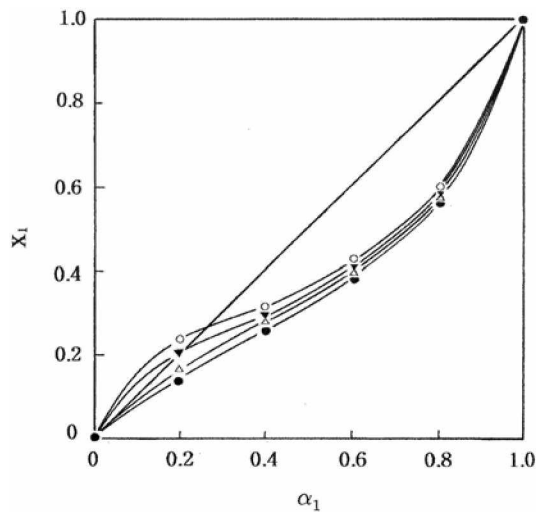


Fig. 1. Plots of X_1 versus α_1 for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of butanol isomers (0.2 M) at 25 °C: pure water, (●); n-butanol, (○); iso-butanol, (▼); t-butanol, (△).

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

이러한 현상은 순수 물에서는 TTAB분자의 이온성 head-그룹들 사이에 정전기적 반발력으로 인해 Brij 35분자 보다 TTAB분자가 혼합미셀 상에 덜 존재하게 됨으로써 생기는 현상이다. 그러나 부탄올 이성질체의 수용액에서는 부탄올 이성질체분자가 계면활성제들의 head-그룹들이 존재하는 미셀의 걸쭉질 부분인 palisade층에 가용화되어서 TTAB분자들의 head-그룹 간에 정전기적 반발력이 줄어들게 된다. 그 결과, 혼합미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들은 서로 구분이 없어지게 되며 또한 이상적 혼합미셀화에 더욱 접근하게 된다. 부탄올 이성질체가 가지를

갖지 않을수록 소수성이 증가하게 되어서 혼합미셀 속으로 더욱 많이 가용화되며, 그러한 이성질체일수록 혼합미셀 상에서 두 성분 head-그룹간의 정전기적 반발력을 감소시키는 효과가 더욱 크게 나타나게 된다.

계면활성제분자들이 혼합미셀을 이룰 때 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 소수성 인력 혹은 정전기적 반발력이 생기게 되며, 이러한 상호작용의 세기를 나타내는 상호인력상수(β)값은 X_1 과 CMC 값의 함수로서 식 (2)와 같이 표현된다.^{21,22} Table 1-4의 X_1 과 CMC 값들을 이용하여 임의의 α_1 에서 β 값들을 계산하였으며, 그 결과를 Table 1-4에 함께 나타내었다. 이들 β 값들은 모두 음의 값을 나타내었으며, α_1 의 값과 부탄올 이성질체의 종류에 따라 β 값은 작은 변화를 보였다. 각 용매에서 α_1 의 증가에 따라 β 값은 미소하게 증가하였으며, 용매의 종류에 따른 β 값을 상호 비교하기 위하여 각 용매에서 β 값들의 평균값을 계산하여 Table 5에 나타내었다. 또한 Table 5에는 비교를 위하여 전편의 논문에서 측정된 n-부탄올의 농도에 따른 β 값의 변화도 함께 나타내었다.^{19,21} TTAB/Brij 35 혼합시스템에서는 n-부탄올의 농도를 증가할수록 β 값이 더욱 감소하는 경향을 보였으며, 부탄올 이성질체의 종류에 따라 물 < t-부탄올 < iso-부탄올 < n-부탄올 순으로 β 값은 감소하였다.

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

혼합미셀 속에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이의 상호작용의 세기를 나타내는 β 값이 0으로부터의 편차는 그 혼합계면활성제의 비이상성의 정도를 나타내는 것이다. 만약 β 값이 양의 값을 나타내면 두 성분 사이의 정전기적 반발력이 작용하고 있음을 그리고 β 값이 음의 값을 나타내면 두 성분들 사이

Table 5. Mean values of β and ΔH_{mix} for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of butanol isomers at 25 °C.

System	Concentration	Solvent	β	ΔH_{mix} (cal/mol)
TTAB/Brij 35		water	-2.89	-333
	0.2 M	n-BuOH	-3.79	-486
	0.2 M	iso-BuOH	-3.44	-425
	0.2 M	t-BuOH	-3.04	-361
	0.1 M	n-BuOH	-3.39	-417
	0.3 M	n-BuOH	-4.27	-563

에 인력이 생김을 나타낸다. Table 5에서 보듯이 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 β 값은 n-부탄올의 농도가 증가할수록 더욱 감소하였으며, 첨가한 부탄올 이성질체의 효과에서는 물 < n-부탄올 < iso-부탄올 < t-부탄올 순으로 β 값이 감소하였다. 따라서 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에서는 두 성분의 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호인력이 강하게 작용하고 있으며, 또한 첨가한 부탄올 이성질체에 의하여 이러한 인력은 더욱 증가함을 알 수 있다. 첨가제인 n-부탄올의 농도를 증가할수록 그리고 부탄올 이성질체가 가지를 갖지 않을수록 이러한 인력은 더욱 증가된다.

비이상적 혼합미셀 모델에 의하면 혼합미셀 상에서 TTAB분자와 Brij 35분자들의 활동도계수를 나타내는 γ_1 과 γ_2 는 X_1 과 β 값을 알면 계산할 수 있다.^{19,20} Table 1-4의 X_1 과 β 값을 이용하여 γ_1 과 γ_2 를 계산하였으며, 그 결과를 Table 1-4에 함께 나타내었다. 그리고 γ_1 의 변화에 따른 이들 활동도계수 값들의 변화를 각각 Fig. 2와 3에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 γ_1 의 값은 모두 대각선(이상적 혼합미셀화)에서 음의 벗어남을 보였으며, 또한 부탄올 이성질체의 종류에는 크게 영향을 받지 않았다. 그러나 γ_2 의 값은 그래프가 모두 양의 벗어남을 보였으며, 첨가제인 부탄올 이성질체의 종류에 따라 크게 변화하였다.

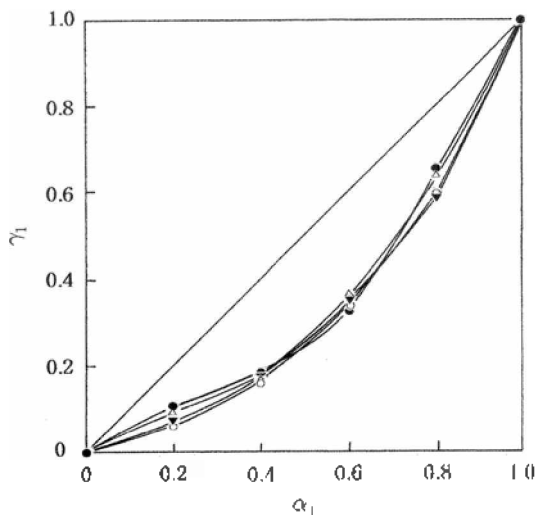


Fig. 2. Plots of γ_1 versus α_1 for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of butanol isomers (0.2 M) at 25 °C: pure water, (●); n-butanol, (○); iso-butanol, (▼); t-butanol, (△).

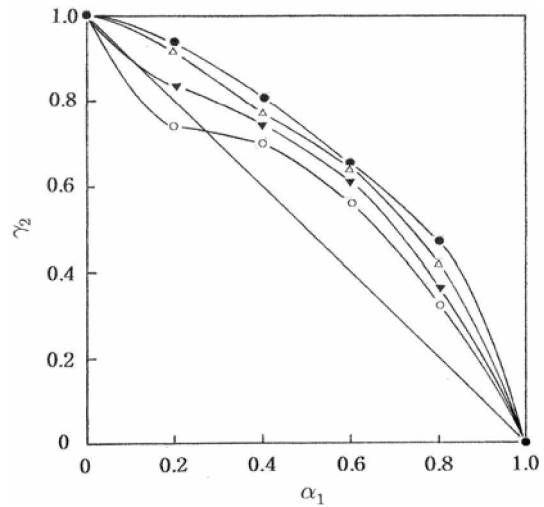


Fig. 3. Plots of γ_2 versus α_1 for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of butanol isomers (0.2 M) at 25 °C: pure water, (●); n-butanol, (○); iso-butanol, (▼); t-butanol, (△).

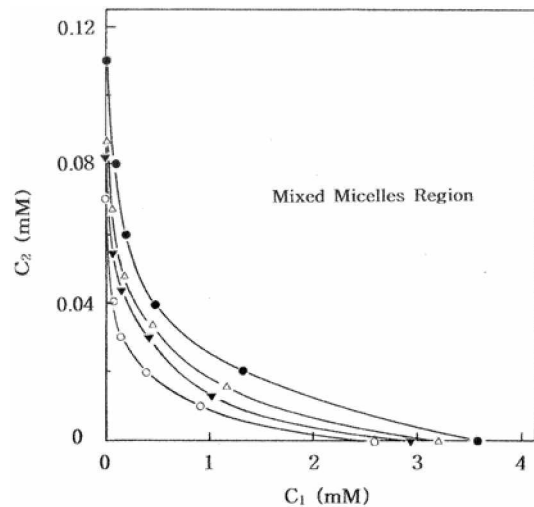


Fig. 4. Plots of C_2 versus C_1 for the micellization of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of butanol isomers (0.2 M) at 25 °C: pure water, (●); n-butanol, (○); iso-butanol, (▼); t-butanol, (△).

각 용액에서 γ_1 과 γ_2 의 값을 이용하면 단량체 상으로 존재하는 각 성분들의 몰농도를 나타내는 C_1 과 C_2 의 값을 계산할 수 있다.^{19,21} 각 용액에 대하여 이와 같이 계산한 C_1 과 C_2 의 값을 Table 1-4에 함께 나타내었다. 그리고 이렇게 해서 얻은 C_2 의 값을 C_1 에 대하여 도시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었

다. 여기서 각 그래프의 위쪽은 혼합미셀을 형성하는 영역이며 그래프의 아래쪽 영역은 단량체 상으로 존재하는 영역을 나타낸다. Fig. 4에 의하면 부탄올 이성질체를 첨가하였을 때의 경우가 순수 물의 경우보다 혼합미셀의 영역은 증가하였으며, 물<t-부탄올<iso-부탄올<n-부탄올 순으로 단량체 상의 영역은 점차 감소하고 혼합미셀 영역은 점차 증가하고 있다. 이것은 가용화된 부탄올 이성질체분자들에 의하여 두 성분의 혼합미셀화가 더욱 촉진되며, 또한 부탄올 이성질체가 가지를 갖지 않을수록 이러한 혼합미셀화는 더욱 촉진됨을 나타낸다.

한편 미셀 상을 열역학적으로 분리된 하나의 상으로 취급하고 순수 성분 상태를 미셀 상의 표준 상태로 정하면 혼합미셀 상에서 각 성분들의 활동도를 나타내는 a_1^M 과 a_2^M 는 각 성분의 활동도계수와 몰분율을 알면 계산할 수 있다.^{19,21} 이렇게 a_1^M 과 a_2^M 의 값을 계산하였으며, 그 결과를 Table 1~4에 함께 나타내었다. 미셀 상에서 TTAB분자의 활동도를 나타내는 a_1^M 은 α_1 에 비하여 작은 값을 나타내었으며 또한 용액 속에 부탄올 이성질체들을 첨가하여도 거의 변화를 보이지 않았다. 이에 반하여 Brij 35의 활동도를 나타내는 a_2^M 은 α_2 와 거의 비슷한 값을 나타내었으며 또한 첨가한 부탄올 이성질체의 종류에 따라 a_2^M 값은 큰 변화를 보였다. 즉, n-부탄올<iso-부탄올<t-부탄올<물 순으로 a_2^M 값은 감소하는 경향을 보였다. 이것은 순수 물에서는 TTAB분자들보다 Brij 35분자들이 혼합미셀 상에 더욱 많이 존재함을 나타내며, 부탄올 이성질체를 첨가하였을 때에는 혼합미셀 상에서 Brij 35분자들이 줄어들고 TTAB분자들이 늘어남을 나타낸다.

혼합미셀 상에서 각 성분들이 서로 혼합됨으로써 생기는 엔탈피 변화값(ΔH_{mix} ; the excessive enthalpy change of mixing)은 비이상적 혼합미셀 모델에 의하면 X_1 과 β 값의 함수로서 식 (3)과 같이 표현된다.²² 여기서 R과 T는 각각 기체상수와 절대온도를 나타낸다. ΔH_{mix} 값을 식 (3)에 의하여 계산하였으며, 계산한 ΔH_{mix} 값들을 각각 Table 1~4에 나타내었다. 각 용매에서 ΔH_{mix} 값은 α_1 값과 부탄올 이성질체의 종류에 따라 변화하는 경향을 보였으며, 특히 물<t-부탄올<iso-부탄올<n-부탄올 순으로 ΔH_{mix} 값은 감소하는 경향을 보였다. 각 용매에서 계산한 ΔH_{mix} 값들을 산술평균하였으며, 그 결과를 Table 5에 β 값과

함께 나타내었다.

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

Table 5에서 보듯이 TTAB/Brij 35 혼합시스템에 대한 ΔH_{mix} 값들은 β 값처럼 모두 음의 값을 나타내었으며, 이것은 혼합미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 상호인력이 발생했음을 의미하며 또한 미셀 상에서 두 성분들이 서로 혼합됨으로써 열역학적으로 더욱 안정화됨을 의미한다. 순수 물에서 ΔH_{mix} 값은 β 값처럼 부탄올 이성질체 수용액에서 ΔH_{mix} 값들보다 큰 값을 나타내었으며, 이러한 현상은 TTAB분자와 Brij 35분자 사이의 인력이 첨가한 부탄올 이성질체분자의 가용화로 인하여 더욱 증가하고 계가 열역학적으로 더욱 안정화됨을 나타낸다. 일반적으로 부탄올 이성질체에 가지를 갖지 않을수록 소수성이 증가하게 되며, 그 결과 혼합미셀 속으로 더욱 가용화가 잘 이루어지게 되어서 ΔH_{mix} 값은 더욱 음의 값을 나타내게 된다.

한편 혼합미셀 상에서 반대이온(Br⁻)들의 결합상수(B) 값은 CMC를 측정하는 과정에서 얻을 수 있으며,^{20,21} 이렇게 측정된 B 값들을 Table 1~4에 함께 나타내었다. 여기서 보면 알 수 있듯이 측정된 B의 값은 모든 종류의 용매에서 α_1 의 증가에 따라 증가하는 현상을 보였으며, 부탄올 이성질체를 첨가하였을 때는 순수 물의 경우보다 B의 값이 감소하는 경향을 보였다. 그리고 부탄올 이성질체가 가지를 갖지 않을수록 B의 값은 작은 값을 나타내었다. 이러한 현상들은 첨가한 부탄올 이성질체분자들은 혼합미셀 상에서 TTAB분자의 head-그룹들과 이온-쌍극자 결합을 이루므로써 반대이온들이 미셀과의 결합을 이루기 어렵게 하기 때문에 생기는 현상이다. 일반적으로 이온성 계면활성제분자들이 단량체 상에서 미셀을 이루므로써 발생하는 Gibbs 자유에너지의 변화량(ΔG_m^0)은 식 (4)에 의하여 B와 CMC 값을 측정하면 쉽게 계산할 수 있다.

$$\Delta G_m^0 = (1-B)RT \ln CMC \quad (4)$$

TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 각 용매에서 ΔG_m^0 값을 계산하였으며, 그 결과를 Table 1~4에 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 각 용매에서 ΔG_m^0 의 값은 α_1 의 증가에 따라 감소와

증가를 반복하는 경향을 보이고 있다. 비이온성 계면활성제인 순수 Brij 35($\alpha_1=0$ 인 경우)의 미셀화에 대한 ΔG_m^0 값은 순수 물에서보다 부탄올 이성질체를 첨가한 경우가 더욱 작은 값을 나타내었으며, n-부탄올<iso-부탄올<t-부탄올<물 순서로 증가하는 경향을 보였다. 그러나 이온성 계면활성제인 순수 TTAB($\alpha_1=1$ 인 경우)과 혼합계면활성제들의 미셀화에 대한 ΔG_m^0 의 값은 반대의 현상을 보였다. 즉, 순수 TTAB과 혼합계면활성제들은 부탄올 이성질체를 첨가하였을 때가 순수 물에서의 경우보다 ΔG_m^0 의 값은 오히려 큰 값을 나타내었으며, 물<t-부탄올<iso-부탄올<n-부탄올 순으로 증가하는 경향을 보였다. 이것은 유기첨가제인 부탄올 이성질체들이 혼합미셀 속으로 가용화되어 이온성 계면활성제인 TTAB분자의 head-그룹사이의 반발력을 줄여주지만 비이온 계면활성제인 Brij 35분자의 head-그룹 사이에는 정전기적 영향을 미치지 못하고 오히려 입체적 장애현상을 미치기 때문인 것으로 판단된다.

결 론

농도가 0.2 M인 부탄올 이성질체의 용액에서 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 CMC와 B 값을 측정하여 여러 가지 열역학적 함수값을 계산하여 분석한 결과, 이 혼합계면활성제는 비이상적 혼합미셀 모델을 잘 따름을 알 수 있었다. 또한 혼합미셀 상으로 존재하는 두 성분들의 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호작용이 존재함을 알 수 있었다. 혼합미셀 상에서는 이온성인 TTAB분자보다 비이온성인 Brij 35분자가 더욱 많이 존재하게 되며, 그 결과 여러 가지 열역학 함수값들이 비이상적 혼합미셀화 현상을 보이게 되었다. 즉, 계산한 X_1 의 값은 α_1 값과 비교하여 큰 음의 벗어남을 보였으며, 또한 a_1^M 과 γ_1 값은 α_1 과 비교하여 이상적 혼합미셀 모델로부터 크게 음의 벗어남을 보였다. 그리고 순수 물의 경우보다는 부탄올 이성질체를 첨가한 경우가 TTAB/Brij 35 혼합계면활성제는 이상적 혼합미셀 모델에 더욱 접근하게 되었으며, 첨가한 부탄올 이성질체가 가치를 갖지 않을수록 혼합계면활성제는 이상적 혼합미셀 모델에 더욱 접근하게 되었다. TTAB/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 부탄올 이성질체

의 효과는 물<t-부탄올<iso-부탄올<n-부탄올 순으로 증가하였으며, 이것은 첨가한 부탄올 이성질체분자들의 소수성이 증가할수록 혼합미셀 상의 palisade층에 더욱 많이 가용화되어 미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이의 상호인력을 더욱 증가시키기 때문이다.

인 용 문 헌

- Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C.; Junguera, E.; Aicart, E. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11692.
- Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K.; Staples, E.; Schuermann, R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10770.
- Kim, H. U.; Lee, J. K.; Lim, K. H. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **2005**, *16*, 231.
- Peyre, V.; Patil, S.; Durand, G.; Pucci, B. *Langmuir* **2007**, *23*, 11465.
- Treiner, C.; Nortz, M.; Vaution, C.; Puisieux, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *125*, 261.
- Zhang, G.; Chen, X.; Zhao, Y.; Xie, Y.; Qiu, H. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11708.
- Kumbhakar, M.; Goel, T.; Mukerjee, T.; Pal, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14168.
- Sharma, K. S.; Patil, S. R.; Rakshit, A. K. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12804.
- Imanishi, K.; Einaga, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 62.
- Hassan, P. A.; Bhagwat, S. S.; Manohar, C. *Langmuir* **1995**, *11*, 470.
- Szymczyk, K.; Janczuk, B. *Langmuir* **2007**, *23*, 8740.
- Feitosa, E.; Bonassi, N. M.; Loh, W. *Langmuir* **2006**, *22*, 4512.
- Miyake, M.; Einaga, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 535.
- Lim, K. H.; Kang, K. H.; Lee, M. J. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2006**, *17*, 625.
- Bastiat, G.; Gras, B.; Khoukh, A.; Francois, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 5759.
- Gerber, S.; Garamas, V. M.; Milkereit, G.; Vill, V. *Langmuir* **2005**, *21*, 6707.
- Gil, H. N.; Lee, B. H. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2007**, *18*, 267.
- Garcia-Rio, L.; Mendez, M.; Paleo, M. R.; Sardina, F. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12756.
- Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2006**, *50*, 190.
- Zana, R.; Picot, C.; Duplessix, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *93*, 43.
- Gil, H. N.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2007**, *51*, 129.
- Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1984.