

전도도법에 의한 DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 연구

길한내 · 이병환*

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2008. 7. 22 접수)

Study on the Micellization of DPC/Brij 35 Mixed Surfactant Systems by the Conductivity Method

Han-Nae Gil and Byung-Hwan Lee*

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education,
Cheonan Chungnam 333-860, Korea
(Received July 22, 2008)

요 약. DPC(1-dodecylpyridinium chloride)와 Brij 35(polyoxyethylene(23) lauryl ether)의 혼합미셀화에 대한 임계미셀농도(CMC)와 반대이온 결합상수값(B)을 298K의 순수 물에서 DPC의 겔보기몰분율(α_1)의 함수로서 전도도법으로 측정하였다. 이와 같이 측정된 CMC값에 비이상적 혼합미셀화모델을 적용함으로써 여러 가지 열역학적 함수값(X_i , γ_i , C_i , a_i^M , β 및 ΔH_{mix})을 계산하고 분석하였다. 또한 온도에 따른 CMC값의 변화로부터 DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학 함수값(ΔG_m° , ΔH_m° 및 ΔS_m°)을 계산하였다. 그 결과, ΔG_m° 값은 모두 음의 값을 나타내었지만, ΔH_m° 와 ΔS_m° 의 값은 측정된 온도와 α_1 의 값에 따라 음 혹은 양의 값을 나타내었다.

주제어: DPC, Brij 35, 임계미셀농도, 반대이온결합상수, 비이상적 혼합미셀모델, 등구조온도

ABSTRACT. The values of critical micelle concentration (CMC) and counter ion binding constants (B) in a micellar state of DPC (1-dodecylpyridinium chloride) with Brij 35 (polyoxyethylene(23) lauryl ether) at 298K in water were determined as a function of α_1 (the overall mole fraction of DPC) by the use of electric conductivity method and surface tension method. Various thermodynamic parameters (X_i , α_i , C_i , a_i^M , β , and ΔH_{mix}) were calculated by means of the equations derived from the nonideal mixed micellar model. The results show that the activities of DPC in a micellar state have great negative deviations and those of Brij 35 have great positive deviations from the ideal mixed micellar model. Various thermodynamic parameters (ΔG_m° , ΔH_m° , and ΔS_m°) for the micellization of DPC/Brij 35 mixtures were calculated also from the temperature dependence of the CMC values. The values of ΔG_m° are all negative, but the values of ΔS_m° and ΔH_m° are all positive or negative, depending on the measured temperature and α_1 .

Keywords: DPC, Brij 35, Critical Micelle Concentration, Counter Ion Binding Constant, Non-ideal Mixed Micellar Model, 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 경제적으로

나 이론적으로나 활발한 연구의 대상이 되고 있다.¹⁻⁶ 혼합계면활성제들의 이상적 및 비이상적 미셀화 현상들을 고찰하기 위하여 다양한 이론들이 제안되고 있으며 또한 여러 종류의 혼합계면활성제에 대하여 이러한 이론을 실제로 적용하여 분석하고 있다.⁶⁻⁸ 한편 계면활성제분자들의 미셀화 현상을 자세히 연구하기 위하여 열역학적인 고찰을 많이 수행하고 있으며, 이것을 위하여 온도에 따른 임계미셀농도(CMC)와 반대이온결합상수(B)값의 변화를 측정하고 있다.¹⁰⁻¹¹ 온도의 변화에 따른 CMC값의 변화로부터 ΔG_m° 은 일반적으로 식 (1)에 의하여 그리고 ΔH_m° 은 식 (2)에 의하여 계산하고 있다. 따라서 ΔS_m° 의 값은 식 (3)에 의하여 계산할 수 있으며, 여기서 R 과 T 는 각각 이상기체상수와 절대온도를 나타내며, B 는 미셀상에서 반대이온의 결합상수를 나타낸다.¹²

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

$$\Delta H_m^\circ = -(1+B)RT^2 \frac{d(\ln CMC)}{dT} \quad (2)$$

$$\Delta S_m^\circ = \frac{\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ}{T} \quad (3)$$

지금까지 다양한 산업현장에서는 기름성분을 물에 원활하게 유화시키기 위하여 음이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제의 혼합계면활성제가 많이 이용되고 있다. 그러나 양이온성 계면활성제인 DPC(1-dodecylpyridinium chloride)와 비이온계면활성제인 Brij 35(polyoxyethylene(23) lauryl ether)의 혼합계면활성제에 대한 연구가 진행된 바 없으며, 특히 이들 혼합계면활성제들의 미셀화에 대한 열역학적 연구는 전혀 진행되지 않았다. 이들 두 성분의 혼합미셀화에 대한 연구는 화장품, 페인트, 유화중합과 같은 산업 등에서 양이온성/비이온성 혼합계면활성제를 이

용하고 개발하는데 필요하다. 따라서 본 연구에서는 DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 비이상적 혼합 미셀화 현상을 분석하였으며 또한 이 혼합계면활성제의 미셀화 현상에 대한 열역학적인 연구를 수행하였다. 이것을 위하여 DPC의 겔보기 물분율조성(α_1)과 온도를 변화시키면서 혼합계면활성제의 CMC와 B 의 값을 측정하고 분석하였다.

실 험

양이온성 계면활성제인 DPC와 비이온성 계면활성제인 Brij 35는 순도가 98%이상 인 Aldrich 제품을 더이상 정제하지 않고 바로 사용하였다. 순수 DPC와 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC) 및 반대이온결합상수(B)값은 전도도법을 사용하였으며, 순수 Brij 35의 임계미셀농도는 표면장력계를 이용하여 측정하였다.¹¹⁻¹⁴ 용액 계조를 위하여 우선 농도가 각각 0.05 M인 DPC와 Brij 35의 저장용액들을 만들었으며, 이들 저장용액들을 정해진 DPC의 겔보기 물분율조성(α_1)에 따라 일정한 부피비로 혼합함으로써 조성이 고정된 DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 저장용액들을 만들 수 있다. 제조한 혼합계면활성제의 저장용액을 순수 물로 묽혀서 농도가 각기 다르고 조성이 일정한 12개의 용액들을 제조하였으며, 각 용액의 전기 전도도와 표면장력값을 측정하였다. 측정된 전기 전도도값을 전체 계면활성제의 농도에 대하여 도시하였을 때 기울기가 서로 다른 두 직선이 얻어졌으며, 두 직선의 교점 및 기울기의 비로부터 CMC와 B 값을 결정하였다.¹⁵ 혼합계면활성제의 겔보기물분율조성(α_1)은 1(순수 DPC), 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 및 0(순수 Brij 35)으로 하였으며, 온도는 288 K에서 308 K까지 5 K 간격으로 변화시키면서 측정하였다.

Table 1. Values of CMC(=0.1, mM) and B (± 0.02) for the micellization of DPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water at various temperatures

Temp(K)	288		293		298		303		308	
	CMC	B	CMC	B	CMC	B	CMC	B	CMC	B
0	0.11	0	0.09	0	0.11	0	0.13	0	0.18	0
0.2	0.40	0.18	0.38	0.17	0.39	0.17	0.41	0.16	0.43	0.15
0.4	0.64	0.29	0.63	0.27	0.64	0.27	0.65	0.26	0.70	0.25
0.6	3.18	0.34	3.05	0.32	3.15	0.30	3.25	0.29	3.40	0.28
0.8	6.60	0.43	6.40	0.41	6.51	0.40	6.72	0.38	6.90	0.37
1	15.9	0.55	15.3	0.52	14.8	0.50	14.9	0.49	15.2	0.47

결과 및 고찰

순수 물에서 DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 CMC와 B 값을 온도와 α_1 의 변화에 따라 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 각 온도에서 CMC값은 α_1 의 증가에 따라 미소하게 증가하다가 α_1 이 0.6 이상일 때 급격히 증가함을 보인다. 그리고 각 조성에서 CMC값은 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 한편 혼합미셀 상에서 반대이온(CI)들의 결합상수(B)값은 CMC를 측정하는 과정에서 얻을 수 있으며,^{16,18} 측정된 B 값들을 Table 1에 CMC값과 함께 나타내었다. 여기서 B 의 값은 α_1 의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상들은 α_1 이 증가하면 미셀 상에서 이온성 계면활성제인 DPC가 많아짐으로써 반대이온이 미셀과 더욱 많이 결합하기 때문이며, 또한 온도의 증가에 따라 반대이온의 활동도가 증가함으로써 미셀과의 결합이 감소하기 때문이다.

임의의 α_1 에서 측정된 CMC값과 순수 DPC 및 순수 Brij 35의 임계미셀농도값인 CMC_1 과 CMC_2 를 비이상적 혼합미셀모델인 식 (4)에 대입하면 혼합미셀 상에서 DPC분자의 몰분율(X_1)의 값을 계산할 수 있다. 298 K에서 DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 측정된 CMC값을 이 식에 대입함으로써 임의의 α_1 에서 X_1 를 계산하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기서 보듯이 DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화는 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 서로 다른 상호작용의 결과로 미셀 상에서 몰분율인 X_1 과 전체 용액에서 겉보기 몰분율인 α_1 사이에는 큰 차이를 나타내게 된다. 즉, X_1 의 값은 α_1 의 값과 비교하여 훨씬 작은 값을 나타내었으며, 이것

은 양이온성 계면활성제인 DPC분자의 이온성 head-그룹들 사이의 정전기적 반발력으로 인하여 비이온성 계면활성제인 Brij 35분자가 혼합미셀 속으로 더욱 많이 들어감으로써 생기는 현상이다.

$$\ln CMC = \{X_2^2/(X_1^2-X_2^2)\} \ln[\alpha_2/(X_2CMC_2)] - \{X_1^2/(X_1^2-X_2^2)\} \ln[\alpha_1/(X_1CMC_1)] \quad (4)$$

계면활성제분자들이 혼합 미셀을 이룰 때 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 소수성 인력 혹은 정전기적 반발력이 생기게 되며, 이러한 상호작용의 세기를 나타내는 상호인력상수(β)값은 X_1 과 CMC값의 함수로서 식 (5)와 같이 표현된다.^{16,17} Table 2의 X_1 과 CMC값들을 이용하여 임의의 α_1 에서 β 값들을 계산하였으며, 그 결과를 Table 2에 함께 나타내었다. 이들 β 값들은 모두 음의 값을 나타내었으며, α_1 의 증가에 따라 β 값은 약간 증가하는 경향을 보였다.

$$\beta = \{1/(1-X_1)^2\} \ln[(\alpha_1CMC)/(X_1CMC_1)] \quad (5)$$

혼합미셀 속에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이의 상호작용의 세기를 나타내는 β 값이 0 으로부터의 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 사이에 인력이 생김을 나타낸다.^{16,17} 따라서 DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에서는 두 성분의 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호인력이 강하게 작용하고 있으며, 그 결과 이 혼합계면활성제의 미셀화는 이상적인 미셀화에서 크게 음의 벗어남을 보이게 된다.

비이상적 혼합미셀모델에 의하면 혼합미셀 상에서 DPC분자와 Brij 35분자들의 활동도계수를 나타내는

Table 2. Values of the measured CMC(± 0.01) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of DPC/Brij 35 mixed surfactant systems in pure water at 298 K

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	0.11	0	-	0	1	0	1	-	0	0.11	0	-7.80
0.2	0.39	0.13	-4.33	0.04	0.93	0.01	0.80	-299	0.08	0.08	0.17	-8.22
0.4	0.64	0.23	-4.45	0.07	0.79	0.02	0.60	-473	0.25	0.06	0.27	-8.56
0.6	3.15	0.38	-2.91	0.33	0.66	0.13	0.40	-408	1.89	0.04	0.30	-7.53
0.8	6.51	0.56	-2.46	0.62	0.46	0.35	0.20	-359	5.21	0.02	0.40	-7.50
1	14.8	1	-	1	0	1	0	-	14.8	0	0.50	-7.31

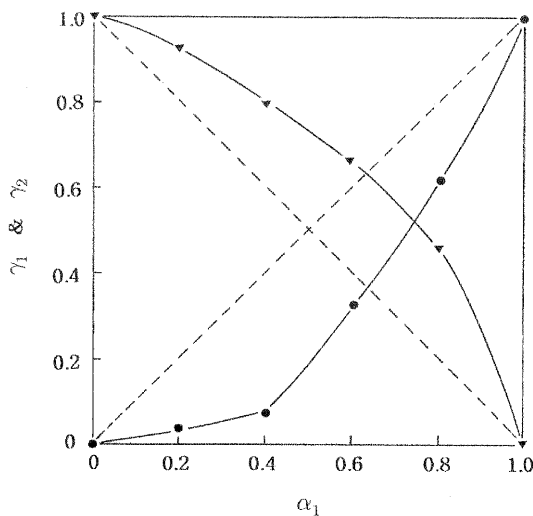


Fig. 1. Plots of γ_1 (\bullet) and γ_2 (\blacktriangledown) versus α_1 for the micellization of DPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water at 298 K.

γ_1 과 γ_2 는 X_1 과 β 값을 알면 계산할 수 있다.^{14,16} Table 2의 X_1 과 β 값을 이용하여 γ_1 과 γ_2 를 계산하였으며, 그 결과를 Table 2에 함께 나타내었다. 그리고 α 의 변화에 따른 이들 활동도계수값들의 변화를 각각 Fig. 1에 나타내었다. γ_1 의 값은 대각선(이상적 혼합미셀화)에서 음의 벗어남을 보였으며, 이에 반하여 γ_2 의 값은 그래프가 대각선으로부터 양의 벗어남을 나타내었다. 또한 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.^{14,15} 각 용액에 대하여 이와 같이 계산한 C_1 과 C_2 의 값을 Table 2에 함께 나타내었다. 그리고 계산한 C_2 의 값을 C_1 에 대하여 도시하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 그래프의 위쪽은 혼합 미셀을 형성하는 영역이며 그래프의 아래쪽 영역은 두 성분의 농도가 매우 묽기 때문에 계면활성제분자들이 단량체, 이합체, 삼합체 등의 미셀보다 작은 상태로 존재하는 영역을 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 몰분율로부터 계산할 수 있으며,⁶ 계산한 결과를 Table 2에 함께 나타내었다. 미셀 상에서 DPC분자의 활동도를 나타내는 a_1^m 은 α_1 에 비하여 작은 값을 나타내었으

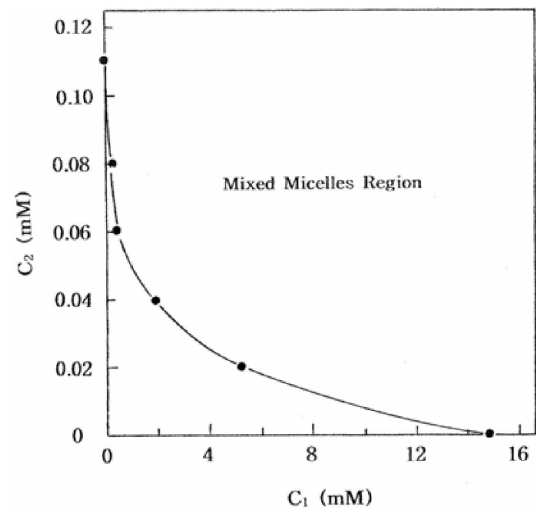


Fig. 2. Plots of C_2 versus C_1 for the micellization of DPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water at 298 K.

며, Brij 35의 활동도를 나타내는 a_2^m 은 α_1 와 거의 비슷한 값을 나타내었다. 혼합미셀 상에서 각 성분들이 서로 혼합됨으로써 생기는 엔탈피 변화값(ΔH_{mix})은 비이상적 혼합미셀 모델에 의하면 X_1 과 β 값의 함수로서 주어지며,¹⁷ 계산한 ΔH_{mix} 값들을 Table 2에 함께 나타내었다. 여기서 ΔH_{mix} 값은 β 값처럼 모두 음의 값이었으며, α_1 값이 0.4일 때 최소값을 나타내었다. 이것은 혼합미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 상호인력이 발생했음을 의미하며 또한 미셀 상에서 두 성분들이 서로 혼합됨으로써 열역학적으로 더욱 안정화됨을 의미한다.

일반적으로 이온성 계면활성제분자들이 단량체 상에서 미셀을 이룸으로써 발생하는 Gibbs 자유에너지의 변화량(ΔG_m^0)은 식 (1)에 의하여 B 와 CMC 값을 측정하면 쉽게 계산할 수 있다.¹¹ DPC/Brij 35 혼합 계면활성제의 미셀화에 대하여 Table 1의 데이터를 이용하여 ΔG_m^0 값을 계산하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 각 온도에서 측정된 ΔG_m^0 의 값은 α_1 의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보이며, 특히 α_1 이 0.4일 때 최소값을 나타낸다. 단량체 상태의 계면활성제 분자는 자체적으로 회합하여 계의 전체 자유에너지가 감소하는데, 이것은 계면활성제가 어떤 농도 이상에서 미셀화가 자발적으로 형성하게 하는 이유라고 할 수 있다. ΔG_m^0 의 값은 ΔH_m^0 와 ΔS_m^0 값의 크기와 부호에 따라 결정되며, 이들 값의

Table 3. Values of ΔG_m° (± 0.05 , kcal/mol), ΔH_m° (± 0.05 , kcal/mol), and ΔS_m° (± 0.5 , cal/mol K) for the micellization of DPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water at various temperatures

Temp (K)	288			293			298			303			308		
α	ΔG_m°	ΔH_m°	ΔS_m°	ΔG_m°	ΔH_m°	ΔS_m°	ΔG_m°	ΔH_m°	ΔS_m°	ΔG_m°	ΔH_m°	ΔS_m°	ΔG_m°	ΔH_m°	ΔS_m°
0	-7.5	6.2	47	-7.7	1.1	30	-7.8	-4.4	11	-7.8	-11	-8.0	-7.8	-17	-28
0.2	-8.0	1.6	34	-8.1	0.4	29	-8.2	-1.0	24	-8.3	-2.4	20	-8.3	-3.8	15
0.4	-8.4	1.2	33	-8.4	0.2	30	-8.6	-0.9	26	-8.6	-2.0	22	-8.6	-3.2	18
0.6	-7.5	1.2	30	-7.5	0.1	26	-7.5	-0.9	22	-7.6	-2.1	18	-7.6	-3.3	14
0.8	-7.4	1.1	30	-7.4	0.2	26	-7.5	-0.7	23	-7.5	-1.6	19	-7.5	-2.6	16
1	-7.2	2.9	35	-7.3	1.8	31	-7.3	-0.6	27	-7.4	-0.6	22	-7.4	-1.8	18

크기와 기여도에 따라 미셀화 현상이 엔탈피 지배반응 혹은 엔트로피 지배반응으로 나누어진다.¹⁹ DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 ΔH_m° 와 ΔS_m° 의 값은 각각 식 (2)와 (3)에 의하여 계산할 수 있으며, 계산한 결과를 Table 3에 함께 나타내었다. 순수 Brij 35를 제외한 순수 DPC와 모든 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 계산한 ΔS_m° 값은 측정할 모든 온도에서 양의 값을 나타내었다. 그러나 순수 Brij 35의 경우에는 낮은 온도에서는 ΔS_m° 가 양의 값을 나타내었지만 높은 온도에서는 음의 값을 나타낸다. 또한 ΔH_m° 값은 측정할 온도에 따라 부호가 변하였으며, 특히 온도가 293 K를 전후로 하여 ΔH_m° 값의 부호는 양의 값에서 음의 값으로 부호가 바뀌었다. 그 결과 293 K 이하의 낮은 온도에서는 ΔG_m° 값이 양의 값을 나타내는 ΔH_m° 보다 양의 값인 ΔS_m° 에 의하여 음의 값을 나타내게 되며, 298K이상의 높은 온도에서는 음의 값인 ΔH_m° 와 양의 값인 ΔS_m° 가 공동으로 기여함으로써 ΔG_m° 의 값이 더욱 음의 값을 나타내게 된다.

Table 1에 있는 열역학 함수값(ΔG_m° , ΔH_m° 및 ΔS_m°)들과 온도와의 관계를 조사하기 위하여 α 이 0.4일 때 계산한 열역학 함수값들을 온도에 대하여 Fig. 3에 도시하였다. 온도의 증가에 따라 모든 열역학 함수값들은 거의 직선적으로 정미례하면서 감소하는 경향을 보였으며, 이러한 열역학 함수값들의 온도의존성은 모든 물분율조성에서도 동일하게 나타났다. Table 3과 Fig. 3에 의하면 온도의 증가에 따라 엔트로피의 기여도는 점차적으로 줄어들고 오히려 음의 값인 엔탈피의 기여도가 점차적으로 증가하고 있음을 알 수 있다.^{19,20} 한편 α 의 증가에 따른 열역학 함수값들의 변화를 조사하기 위하여 298 K에서 측정된 열역학 함수값들을 α 에 대하여 도시하여 보았으며,

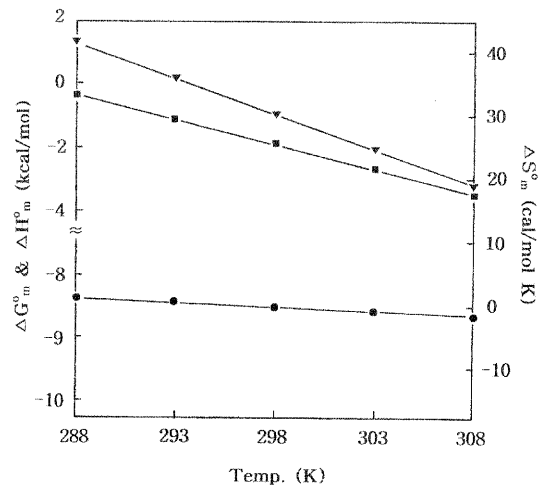


Fig. 3. Plots of thermodynamic parameters versus temperature for the micellization of DPC/Brij 35 mixed surfactant system ($\alpha = 0.4$) in water: ΔH_m° (\blacktriangledown); ΔS_m° (\blacksquare); ΔG_m° (\bullet).

그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. α 의 증가에 따라 ΔG_m° 의 값은 감소하다가 증가하였으며, α 이 0.4일 때 최소값을 나타낸다. 이것은 두 성분이 서로 비슷한 비율로 미셀 상에서 혼합될 때 두 성분의 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호인력이 가장 강하게 작용함으로써 미셀화가 더욱 촉진되기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 ΔH_m° 와 ΔS_m° 은 α 의 증가에 따라 증가와 감소를 반복하는 경향을 보였으며, 이러한 경향은 측정할 온도에 따라 약간 다르게 나타나고 있다.

DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 ΔH_m° 와 ΔS_m° 의 상관성을 조사하기 위하여 Fig. 5에 ΔH_m° 을 ΔS_m° 에 대하여 도시하였다. 그 결과, 모든 물분율조성에서 직선을 이루었다. 따라서 ΔH_m° 와 ΔS_m° 사이에는 식 (6)과 같이 일차함수의 식으로 나타낼 수 있으며, ΔG_m° 의 값은 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

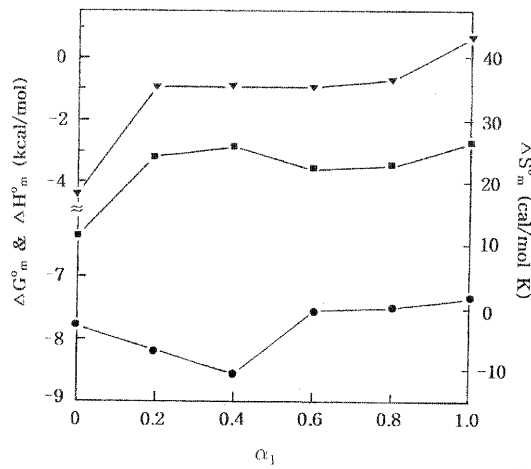


Fig. 4. Plots of thermodynamic parameters versus α_1 for the micellization of DPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water at 298 K; ΔH_m^0 (∇); ΔS_m^0 (\blacksquare); ΔG_m^0 (\bullet).

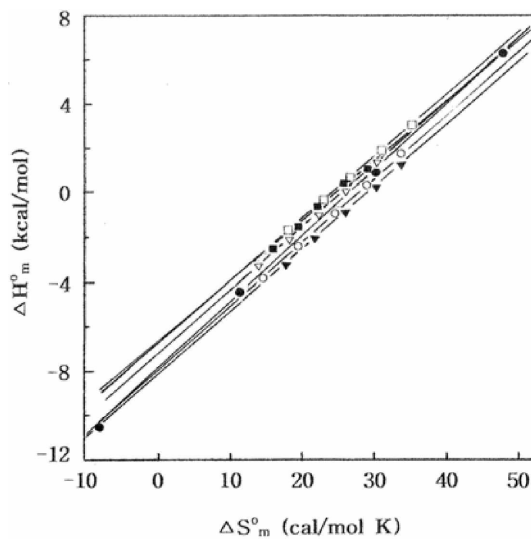


Fig. 5. Plots of ΔH_m^0 versus ΔS_m^0 for the micellization of DPC/Brij 35 mixed surfactant systems in pure water: α_1 : 0 (\bullet); α_1 : 0.2 (\circ); α_1 : 0.4 (\blacktriangledown); α_1 : 0.6 (\triangledown); α_1 : 0.8 (\blacksquare); α_1 : 1 (\square).

여기서 직선의 기울기(p)는 등구조온도(iso-structural temperature)로서 식 (7)에 의하면 ΔG_m^0 에 대한 ΔS_m^0 의 기여도가 0이 되는 온도를 나타낸다.^{20,22} 즉, 측정온도(T)가 p 와 같으면 식 (7)의 둘째 항은 0이 되며, 그 때의 ΔG_m^0 값은 q 가 된다. 만약 $T > p$ 이고 측정된 ΔS_m^0 의 값이 양의 값이면 식 (7)의 둘째 항은 음의 값이 되며, 그 결과 ΔG_m^0 값은 더욱 감소하게 된다. 그러

Table 4. Derived least square parameters (from equation 6) and root mean square deviation (RMSD) for the micellization of DPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water

α_1	p (K)	q (kcal/mol)	RMSD (%)
0	299.4	-7.95	10.4
0.2	287.4	-7.96	2.35
0.4	283.3	-8.18	2.56
0.6	277.6	-7.12	3.53
0.8	274.4	-6.97	3.01
1	275.7	-6.76	4.39

나 만약 $T < p$ 이면, 식 (7)의 둘째 항은 양의 값을 나타내게 되며, 그 결과 ΔG_m^0 값은 더욱 증가하게 된다. 이것을 다른 말로 표현하면 등구조온도(p) 보다 높은 온도에서는 ΔS_m^0 에 의하여 미셀화가 더욱 촉진되지만, 반대로 등구조온도 보다 낮은 온도에서는 ΔS_m^0 에 의하여 미셀화는 더욱 억제됨을 나타낸다.

$$\Delta H_m^0 = p\Delta S_m^0 + q \quad (6)$$

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0 = q + (p - T)\Delta S_m^0 \quad (7)$$

Fig. 5에 나타낸 각 물분율조성에 대한 직선의 기울기(p)와 절편(q)의 값을 최소자승법으로 계산하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Fig. 5와 Table 4에서 알 수 있듯이 각 물분율조성에 대하여 계산한 p 의 값은 α_1 의 증가에 따라 감소하다가 증가하였으며, 특히 α_1 이 0.8일 때 최소값을 나타낸다. 이것은 순수 Brij 35의 경우보다 순수 DPC와 혼합계면활성제의 미셀화에서 엔트로피 효과가 더욱 크게 작용하고 있음을 나타낸다. 그리고 Table 4에 의하면 q 의 값은 ΔG_m^0 값처럼 α_1 의 증가에 따라 감소하다가 증가하였으며, α_1 이 0.4일 때 최소값인 -8.18 kcal/mol을 나타내었다.

결론

DPC/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. 혼합미셀 상에서는 이온성인 DPC분자보다 비이온성인 Brij 35 분자가 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 α_1 과 γ_1 값은 α_1 과 비교하여 이상적 혼합미셀 모델로부터 크게 음의 벗어남을 보였다. 미셀 상에서 두 성분들 사이의 상호작용의 세기를 나타내는 β 값은 모두 음의 값을 나타내었으며, 그 결과 ΔH_{mix} 값도 음의 값을 나타내었다. 이것은 미셀 상에서 두 성분의 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호작용이 미치고 있음을 나타낸다.

한편 DPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 CMC값은 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 변화로부터 계산한 ΔG_m° 값은 -7.24 kcal/mol에서 -8.64 kcal/mol까지 모두 음의 값을 나타내었다. 또한 ΔS_m° 값은 순수 Brij 35의 경우를 제외한 모든 혼합계면활성제와 순수 DPC의 경우에 모두 양의 값을 나타내었다. 이에 반하여 ΔH_m° 값은 -16.47 kcal/mol에서 6.147 kcal/mol까지 변화하였으며, 측정된 온도에 따라 부호가 변화하였다. 즉, 293 K이하의 온도에서는 양의 값을 그리고 298 K 이상의 온도에서는 모두 음의 값을 나타내었다. 이들 열역학 함수값들은 온도의 증가에 따라 모두 정비례하여 감소하는 경향을 보였지만, α_1 의 값의 변화에 따라 이들 열역학 함수값들은 증가와 감소를 반복하는 경향을 보였다. ΔH_m° 을 ΔS_m° 에 대하여 도시한 결과 직선이 얻어졌으며, 그 직선의 기울기(p)로부터 구한 등구조온도는 274.4 K에서 299.4 K까지 변화하였다. α_1 의 증가에 따라 p 의 값은 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, α_1 이 0.8일 때 최소값인 274.4 K를 나타내었다.

인용문헌

- Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C.; Junguera, E.; Aicart, E. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11692.
- Shang, B. Z.; Wang, Z.; Larson, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2888.
- 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.
- Zhang, G.; Chen, X.; Zhao, Y.; Xie, Y.; Qiu, H. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11708.
- Deb, N.; Shannigrahi, M.; Bagchi, S. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2868.
- Garcia-Rio, L.; Mendez, M.; Paleo, M. R.; Sardina, F. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12756.
- Imanishi, K.; Einaga, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 62.
- Hildebrand, A.; Garidel, P.; Neubert, R.; Blume, A. *Langmuir* **2004**, *20*, 320.
- Lu, S.; Somasundaran, P. *Langmuir* **2008**, *24*, 3874.
- Kim, H. U.; Lee, J. K.; Lim, K. H. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2005**, *16*, 231.
- Szymczyk, K.; Janczuk, B. *Langmuir* **2007**, *23*, 8740.
- Gil, H. N.; Lee, B. H. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2007**, *18*, 267.
- Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2006**, *50*, 190.
- Gil, H. N.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 111.
- 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.
- Singh, J.; Unlu, Z.; Ranganathan, R.; Griffiths, P. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3997.
- Lim, K. H.; Kang, K. H.; Lee, M. J. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2006**, *17*, 625.
- Kim, Y. C.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2005**, *49*, 435.
- Khatua, D.; Ghosh, S.; Dey, J.; Ghosh, G.; Aswal, V. K. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5374.
- Miyake, M.; Einaga, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 535.