

# Tetradecyltrimethylammonium Bromide 용액에서 Para-할로겐화 벤조산 이성질체들의 가용화에 대한 연구

이남민 · 이병환<sup>†</sup>

한국기술교육대학교 응용화학공학과  
(2011년 5월 24일 접수, 2011년 6월 21일 심사, 2011년 8월 2일 채택)

## Solubilization of Para-Halogenated Benzoic Acid Isomers by the Solution of Tetradecyltrimethylammonium Bromide

Nam-Min Lee and Byung-Hwan Lee<sup>†</sup>

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education, Chungnam 333-860, Korea  
(Received May 24, 2011; Revised June 21, 2011; Accepted August 2, 2011)

양이온성 계면활성제인 TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide) 용액에서 para-할로겐화 벤조산 이성질체들의 가용화 현상을 UV/Vis 분광광도법을 이용하여 연구하였다. 온도변화에 따른 가용화상수값( $K_s$ )과 임계미셀농도값(CMC)의 변화를 측정함으로써 열역학적으로 분석하였다. 그 결과 모든 이성질체들의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값은 측정범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었고,  $\Delta H_s^\circ$ 와  $\Delta S_s^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었다. 또한 벤조산 이성질체들의 가용화 현상에 미치는 n-부탄올과 NaCl의 효과에 대하여 조사하였다. 이러한 첨가제는 CMC와  $K_s$  값을 동시에 큰 폭으로 감소시켰으며, 그 결과로부터 각 벤조산 이성질체들은 미셀의 표면 혹은 palisade 층에 가용화됨을 알 수 있었다.

The interaction of para-halogenated benzoic acid isomers with the micellar system of tetradecyltrimethylammonium bromide was studied by the UV/Vis spectrophotometric method. The solubilization constants ( $K_s$ ) of benzoic acid isomers into the micellar system of TTAB and the critical micelle concentration (CMC) of TTAB have been measured with the change of temperature. Various thermodynamic parameters have been calculated and analyzed from those measurement. The results show that the values of  $\Delta G_s^\circ$  for the solubilization of all isomers are negative and the values of  $\Delta H_s^\circ$  and  $\Delta S_s^\circ$  are all positive within the measured temperature range. The effects of additives (n-butanol and NaCl) on the solubilization of benzoic acid isomers have been also measured. There was a great decrease on the values of  $K_s$  and CMC simultaneously with these additives. From these changes we can postulate that the solubilization sites of each isomers in the TTAB micellar system are the surface or the palisade region of the micelle.

**Keywords:** tetradecyltrimethylammonium bromide, solubilization constant, benzoic acid, critical micelle concentration, isostructural temperature

### 1. 서 론

계면활성제분자들은 수용액에서 미셀을 이루게 되며, 미셀은 유기성 혹은 이온성 분자들과 상호작용을 이룸으로써 미셀 내부로 이들 분자들의 가용화가 일어나게 된다. 일반적으로 미셀은 소수성을 띠는 내부와 전하를 띠는 표면으로 구성되어서 소수성을 나타내는 유기성 분자들은 미셀의 내부에 가용화되고 이온성이거나 친수성 그룹을 가진 분자들은 미셀의 표면 혹은 표면에 가까운 palisade 층(표면에서 탄소수가 3~5개 정도의 깊은 영역)에 가용화된다. 어떤 물질이 미셀 속으로 들어가는 가용화현상은 평형반응으로서 가용화되는 물질과 미셀의 상호작용의 세기에 따라 크게 변화된다[1-5]. 이러한 유기물질들의

가용화현상에 대한 연구는 이론적인 측면뿐만 아니라 화장품, 농약, 섬유, 고분자, 유화증합 등과 같은 실제 산업 현장이나 실생활에서 많이 이용되고 있다[6-8]. 가용화현상에 대한 연구는 현재까지 여러 가지 방법을 이용하여 가용화상수값의 크기와 미셀 내에서 가용화되는 위치에 관한 연구가 많이 진행되고 있으며, 다양한 결과와 의견들이 나오고 있다[9-13].

본 실험실에서는 지금까지 양이온성 계면활성제 혹은 혼합계면활성제를 사용하여 페놀 이성질체들의 가용화에 대하여 연구한 바 있다[14,15]. 본 연구에서는 페놀보다는 약산성이며 분자전체의 이온성이 작고 소수성이 페놀보다 더욱 큰 벤조산을 가용화되는 물질로 선정하였으며 또한 para-위치에 할로겐 치환기를 붙여서 분자전체의 소수성과 이온성을 변화시킴으로써 이들 이성질체들의 가용화에 어떤 영향을 미치는지를 조사하고자 하였다. 우선 이러한 유기물질들의 가용

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: bhwanlee@kut.ac.kr)

**Table 1. Variation of the Solubilization Constants ( $K_s$ ,  $\pm 10$ ) and the Critical Micelle Concentrations (CMC,  $\pm 0.02$ ) with the Temperature for the Solubilization of 4-halogenized Benzoic Acid Isomers by the Aqueous Solution of TTAB**

Temp (K)	BA		4-fluoroBA		4-chloroBA		4-bromoBA		4-iodoBA	
	$K_s$ ( $M^{-1}$ )	CMC (mM)	$K_s$ ( $M^{-1}$ )	CMC (mM)	$K_s$ ( $M^{-1}$ )	CMC (mM)	$K_s$ ( $M^{-1}$ )	CMC (mM)	$K_s$ ( $M^{-1}$ )	CMC (mM)
284	410	3.15	580	3.00	890	1.70	2200	1.00	1700	0.55
291	455	3.45	632	3.25	1050	1.90	2338	1.20	1895	0.65
298	575	3.90	765	3.65	1445	2.25	2580	1.45	2093	0.77
305	760	4.45	970	4.20	1600	2.75	2930	2.05	2430	1.00
312	980	5.20	1220	4.80	1985	3.45	3340	2.55	2825	1.25

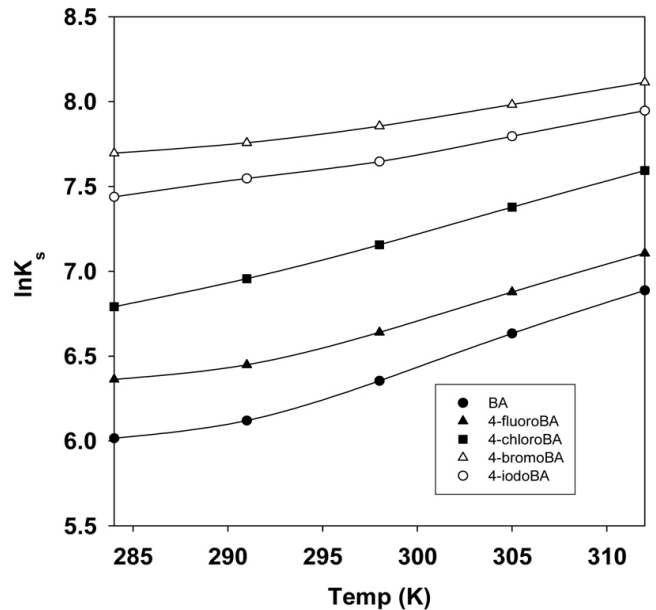
화현상에 대하여 온도에 따른  $K_s$ 와 CMC 값의 변화를 조사함으로써 열역학적 함수값( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  및  $\Delta S^\circ$ )들을 계산하고 분석하였다. 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 농도를 변화시켰을 때 CMC와  $K_s$  값이 어떻게 변하는지를 조사함으로써 이들 첨가제들의 효과뿐만 아니라 벤조산 이성질체들의 미셀 내에서 가용화되는 위치를 유추하고자 하였다.

## 2. 실험

실험 방법은 전편의 논문에서 사용한 것과 같은 UV/Vis 방법을 이용하여 TTAB 수용액에서 벤조산 이성질체들의 CMC와  $K_s$  값을 측정하였다[14,15]. 이를 위하여 가용화되는 이성질체들의 농도는 모든 용액에서 0.5 mM로 일정하게 유지하였으며, TTAB의 농도는 최대 12 mM 이 될 때까지 점차로 증가시키면서 흡광도의 변화를 측정하였다. 각 이성질체마다 최대흡수파이크는 서로 다른 파장(230 nm에서 273 nm)에서 일어났으며, 유기물질의 가용화로 인하여 최대흡수파이크는 단 파장 쪽으로 이동하였다. 각 이성질체마다 정확한 CMC와  $K_s$  값을 측정하기 위하여 흡광도 차이가 가장 크게 일어나는 파장에 고정시키고 계면활성제의 농도변화에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다. 즉, benzoic acid (BA)은 275 nm에서, 4-fluorobenzoic acid (4-FBA)는 240 nm, 4-chlorobenzoic acid (4-CIBA)는 245 nm, 4-bromobenzoic acid (4-BrBA)는 250 nm 및 4-iodobenzoic acid (4-IBA)는 260 nm로서 서로 다른 파장에서 측정하였다. 열역학적 고찰을 위하여 온도를 11 °C에서 39 °C 까지 7 °C씩 변화시키면서 CMC와  $K_s$  값을 측정하였다. 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올은 0.1 M 간격으로 최대 0.3 M까지 농도를 변화시키면서 측정하였다. 본 실험에서 사용되었던 모든 시약들은 순도가 최소 98% 이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

유기물질의 가용화현상은 식 (1)과 같이 유기물질과 미셀과의 평형 반응으로 나타낼 수 있으며,  $K_s$  값은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다 [14,15]. 여기서  $[S_a]$ 와  $[S_m]$ 은 각각 용매 상과 미셀 상에서 가용화되는 유기물질의 농도를 나타내며,  $[D_m]$ 은 미셀 상을 이루는 계면활성제의 농도로서 전체 계면활성제의 농도( $[D_t]$ )에서 CMC를 뺀 값이 된다. 순수 용매 상과 미셀 상에서 환경이 서로 다르므로 인하여 유기물질이 모두 미셀 상으로 가용화되었을 때의 흡광도( $A_m$ )와 유기물질이 순수 용매 상에 모두 존재할 때의 흡광도( $A_a$ )는 서로 다르게 되며, 이러한 흡광도의 차이를 이용하면  $K_s$  값을 쉽게 결정할 수 있다. 일반적으로 UV/Vis법에서  $K_s$ 는 용액의 전체 흡광도( $A$ )에 대하여 식 (3)과 같은 관계가 성립한다. 식 (3)에서 좌변을 용액의 전체 흡광도( $A$ )에 대하여 도



**Figure 1. Plots of  $\ln K_s$  against temperature for the solubilization of 4-halogenized benzoic acid isomers by the aqueous solution of TTAB : (●) benzoic acid; (▲) 4-fluorobenzoic acid; (■) 4-chlorobenzoic acid; (○) 4-bromobenzoic acid; (△) 4-iodobenzoic acid.**

시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로부터  $K_s$  값을 계산할 수 있으며, 또한 절편의 값으로부터  $A_m$  값을 계산할 수 있다.

$$S_a + D_m \rightleftharpoons S_m \quad (1)$$

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

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

TTAB 계면활성제 수용액에서 벤조산 이성질체들의 가용화에 대한 CMC와  $K_s$  값을 여러 온도에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 그리고 각 유기물질들의 가용화에 대한  $\ln K_s$  값을 온도의 변화에 대하여 Figure 1에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 모든 이성질체에 대한 각 그래프는 포물선을 이루며, 온도가 증가할수록  $K_s$  값은 증가하는 경향을 보였다. 온도가 일정할 때  $K_s$  값은 이성질체의 종류에 따라 각기 다른 값을 나타내었으며, 그 값의 크기는 BA < 4-FBA < 4-CIBA < 4-IBA < 4-BrBA 순으로 증가하였다. 이것은 치환기에 의하여 가용화되는 분자 전체의 소수성과 정전기적 성질이 변화

**Table 2. Least Square Parameters of Equation (4), Minimum Temperature ( $T^*$ ), Minimum Solubilization Constant ( $K_s^*$ ), and Root Mean Square Deviation (RMSD) for the Solubilization of 4-halogenized Benzoic Acid Isomers by the Aqueous Solution of TTAB**

Solute	a ( $\times 10^{-4} \text{ K}^{-2}$ )	b ( $\text{K}^{-1}$ )	c	$T^*$ (K)	$K_s^*$ ( $\text{M}^{-1}$ )	RMSD (%)
BA	5.03	-0.27	41.4	266.0	311	2.18
4-fluoroBA	4.85	-0.26	41.6	270.1	525	1.60
4-chloroBA	3.73	-0.20	33.9	269.3	862	0.90
4-bromoBA	2.46	-0.13	25.2	268.3	2085	0.49
4-iodoBA	6.04	-0.34	55.0	280.6	1315	2.70

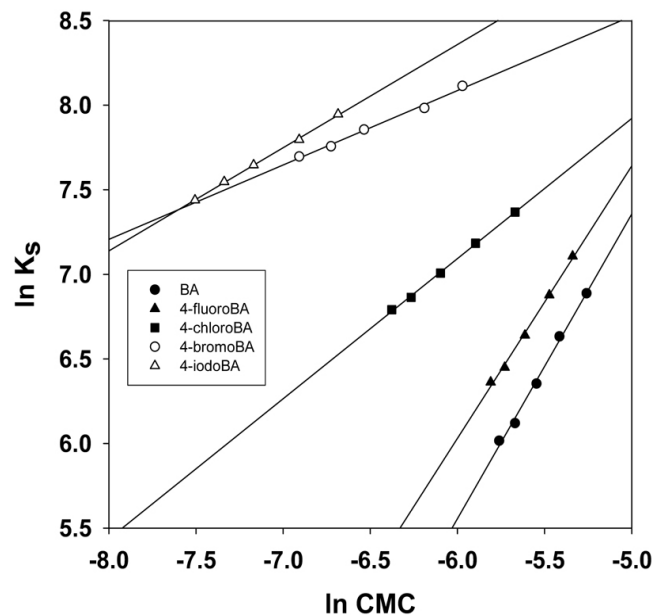
**Table 3. Variation of the Thermodynamic Parameters ( $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$ , and  $\Delta S_s^\circ$ ) with the Temperature for the Solubilization of 4-halogenized Benzoic Acid Isomers by the Aqueous Solution of TTAB. The Units of  $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$ , and  $\Delta S_s^\circ$  Values are Respectively kcal/mol, kcal/mol, and cal/(mol K)**

Tem. (K)	BA			4-fluoroBA			4-chloroBA			4-bromoBA			4-iodoBA		
	$\Delta G_s^\circ$	$\Delta H_s^\circ$	$\Delta S_s^\circ$	$\Delta G_s^\circ$	$\Delta H_s^\circ$	$\Delta S_s^\circ$	$\Delta G_s^\circ$	$\Delta H_s^\circ$	$\Delta S_s^\circ$	$\Delta G_s^\circ$	$\Delta H_s^\circ$	$\Delta S_s^\circ$	$\Delta G_s^\circ$	$\Delta H_s^\circ$	$\Delta S_s^\circ$
284	-5.66	2.84	29.9	-5.86	2.16	28.2	-6.10	1.74	27.6	-6.61	1.24	27.4	-6.46	0.65	25.0
291	-5.86	4.16	34.4	-6.05	3.41	32.5	-6.31	2.87	31.5	-6.81	1.88	29.9	-6.69	2.11	30.2
298	-6.14	5.61	39.4	-6.31	4.77	37.2	-6.64	3.94	35.5	-7.03	2.58	32.2	-6.91	3.70	35.6
305	-6.45	6.85	43.6	-6.60	6.26	42.2	-6.87	5.09	39.2	-7.27	3.34	34.8	-7.14	5.44	41.2
312	-6.76	8.09	47.6	-6.90	7.86	47.3	-7.16	6.33	43.2	-7.52	4.16	37.4	-7.50	7.33	47.5

기 때문이다. 즉, 할로젠 치환기는 electron-attracting group으로서 분자전체에 정전기적 효과를 부여하지만 또한 치환기마다 분극성과 크기가 서로 다름으로 인하여 분자전체의 소수성에 크게 영향을 미침으로써 가용화상수값이 큰 차이를 보이게 된다. 또한 Table 1에 의하면 각 이성질체들의 존재 하에서 측정된 CMC 값도 온도의 증가에 따라 계속 증가하는 경향을 보였으며, 이성질체의 종류에 따라서 변화하였다. 25 °C, 순수 물에서 전도도법으로 측정된 TTAB 계면활성제의 CMC 값은 3.58 mM로서 여기서 측정된 CMC 값과는 약간의 차이를 보인다. Figure 2에 측정된  $K_s$ 와 CMC 값과의 상관관계를 유도하기 위하여 각 이성질체의 가용화에 대한  $\ln K_s$  값을  $\ln \text{CMC}$  값에 대하여 도시하여 보았다. 모든 이성질체들에 대한 그래프는 모두 직선을 이루었으며, 각 그래프의 기울기는  $\text{BA} > 4\text{-FBA} > 4\text{-CIBA} > 4\text{-IBA} > 4\text{-BrBA}$  순으로 나타났다. 이것은 가용화가 잘 이루어지는 이성질체일수록 미셀 속으로 많이 가용화되어서 TTAB 계면활성제분자들의 head-그룹들 간의 정전기적 반발력을 줄여줌으로써 CMC를 크게 낮추어 주기 때문이다. 일반적으로 식 (4)와 같이  $\ln K_s$  값은 온도의 이차함수로 나타낼 수 있다[16]. 따라서 Figure 1의 데이터에 최소자승법을 적용하여 식 (4)의 상수값과 최소값의  $K_s^*$  값 그리고 그 때의 온도( $T^*$ )를 구하여 Table 2에 RMSD (root mean square deviation)값과 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 할로젠 치환기의 종류에 따라  $K_s^*$ 와  $T^*$ 의 값은 변화하였다. 즉, 4-BrBA의  $K_s^*$ 값이 가장 큰 값을 나타내었으며 또한 4-IBA의  $T^*$ 값이 가장 큰 값을 나타내고 있다.

$$\ln K_s = a T^2 + b T + c \quad (4)$$

Table 2에서 계산한 a, b 및 c의 값을 이용하면 각 유기물질들의 가용화에 대한 열역학 함수값( $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$  및  $\Delta S_s^\circ$ )들을 각각 식 (5), (6) 및 (7)에 의하여 계산할 수 있으며[16,17], 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 모든 벤조산 이성질체들의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값은 모두 음의 값을 나타내었으며,  $\Delta H_s^\circ$ 와  $\Delta S_s^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었다. 벤조산 유도체들의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값이 큰 음의 값을 나타내는 것은  $\Delta H_s^\circ$ 와 비교하여 큰 양의 값을 나타내는  $\Delta S_s^\circ$  값 때

**Figure 2. Plots of  $\ln K_s$  against  $\ln \text{CMC}$  for the solubilization of 4-halogenized benzoic acid isomers by the aqueous solution of TTAB : (●) benzoic acid; (▲) 4-fluorobenzoic acid; (■) 4-chlorobenzoic acid; (○) 4-bromobenzoic acid; (△) 4-iodobenzoic acid.**

문이다. 즉, 벤조산 유도체들의 가용화현상은 엔탈피보다는 엔트로피에 의하여 지배됨을 알 수 있다.

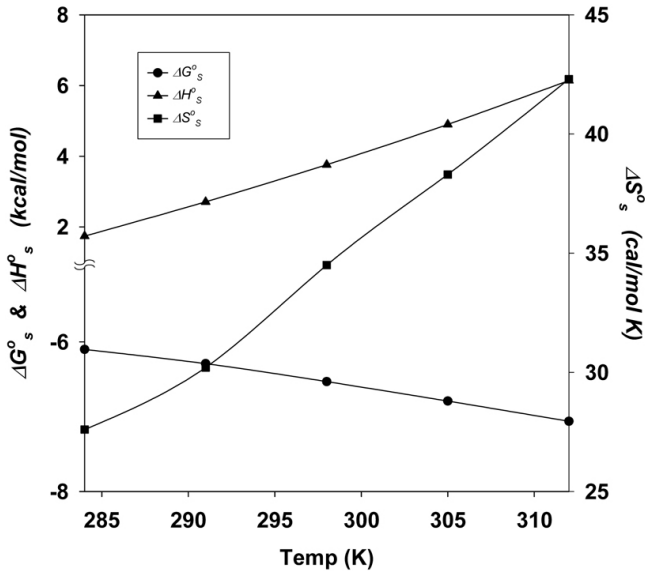
$$\Delta G_s^\circ = -RT \ln K_s = -RT(aT^2 + bT + c) \quad (5)$$

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

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

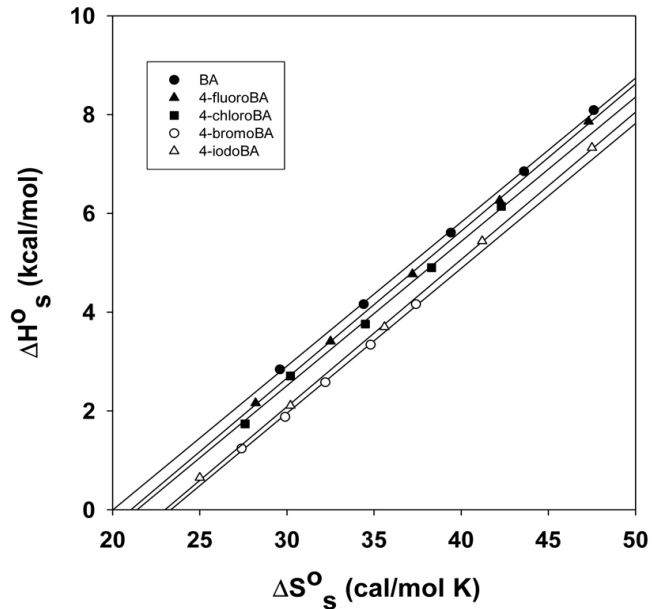
**Table 4. Least Square Parameters of Equation (8), Isostructural Temperature, and Root Mean Square Deviation (RMSD) for the Solubilization of 4-halogenized Benzoic Acid Isomers by the Aqueous Solution of TTAB**

Solute	a (K)	b (kcal/mol)	Isostructural Temperature (°C)	RMSD (%)
BA	294.7	-6.07	21.7	1.90
4-fluoroBA	297.6	-6.26	24.6	3.41
4-chloroBA	292.3	-6.28	19.3	7.93
4-bromoBA	293.3	-6.85	20.3	3.60
4-iodoBA	298.2	-6.86	25.2	4.07



**Figure 3. Plots of thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ_s$ ,  $\Delta H^\circ_s$ , and  $\Delta S^\circ_s$ ) against temperature for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid by the aqueous solution of TTAB: (●) for  $\Delta G^\circ_s$ ; (▲) for  $\Delta H^\circ_s$ ; (■) for  $\Delta S^\circ_s$ .**

Table 3에 의하면 모든 온도에서 4-BrBA에 대한  $\Delta G^\circ_s$  값이 다른 이성질체의 가용화에 대한 값들보다 더욱 작은 음의 값을 보였으며, 이것은 4-BrBA의 가용화에 대한  $\Delta H^\circ_s$  값이 다른 이성질체들의  $\Delta H^\circ_s$  값보다 더욱 작은 값을 나타내기 때문이다. Figure 3에는 4-CIBA의 가용화에 대한 열역학 함수값들의 온도에 따른 변화를 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 4-CIBA의 가용화에 대한  $\Delta G^\circ_s$  값은 온도의 증가에 따라 감소하고 있으며,  $\Delta H^\circ_s$ 와  $\Delta S^\circ_s$ 의 값은 온도의 증가에 따라 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 다른 모든 이성질체들의 경우에서도 동일한 현상이 나타나고 있으며, 특히 모든 이성질체들의 가용화에서 온도의 증가에 따라  $\Delta H^\circ_s$  값보다는  $\Delta S^\circ_s$  값의 증가가 더욱 큼으로써 온도의 증가에 따라서  $\Delta G^\circ_s$  값이 더욱 감소하게 되는 것이다. 각 이성질체들의 가용화에 대하여 Table 3의  $\Delta H^\circ_s$  값을  $\Delta S^\circ_s$  값에 대하여 Figure 4에 도시하였다. Figure 4에서 알 수 있듯이 각 이성질체들에 대한  $\Delta H^\circ_s$  값은  $\Delta S^\circ_s$  값에 대하여 식 (8)과 같이 직선을 이루고 있다. 여기서 기울기 a는 등구조온도(isostructural temperature)를 그리고 절편 b는  $\Delta S^\circ_s$ 가 영일 때의  $\Delta H^\circ_s$  값을 나타낸다[18,19]. 즉, 등구조온도는  $\Delta G^\circ_s$ 에 대한  $\Delta S^\circ_s$ 의 기여도를 판단하는 기준온도를 뜻하며, 만약 실제로 측정된 온도가 등구조온도와 크게 차이를 나타내게 되면  $\Delta G^\circ_s$  값은  $\Delta H^\circ_s$  보다  $\Delta S^\circ_s$  값에 크게 영향을 받게 된다.



**Figure 4. Plots of  $\Delta H^\circ_s$  against  $\Delta S^\circ_s$  for the solubilization of 4-halogenized benzoic acid isomers by the aqueous solution of TTAB: (●) benzoic acid; (▲) 4-fluorobenzoic acid; (■) 4-chlorobenzoic acid; (○) 4-bromobenzoic acid; (△) 4-iodobenzoic acid.**

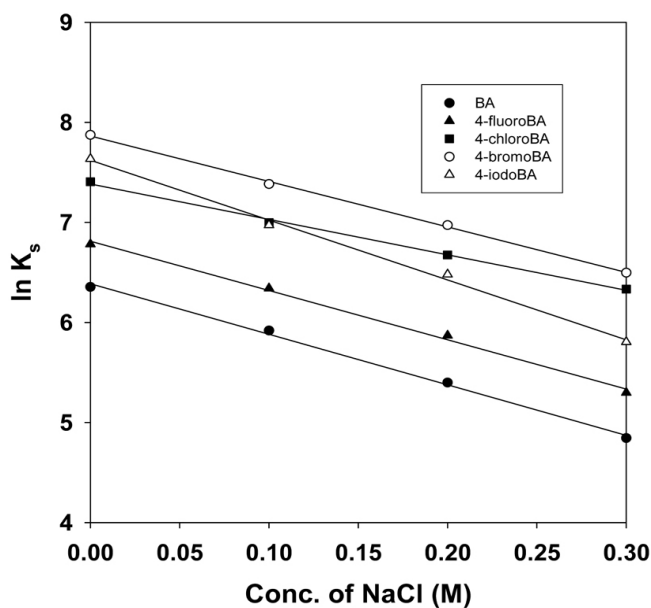
$$\Delta H^\circ_s = a \Delta S^\circ_s + b \tag{8}$$

식 (8)에 의하여 Figure 4에 있는 각 직선의 기울기(a)와 절편(b)을 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 RMSD값 및 등구조온도값과 함께 Table 4에 나타내었다. Figure 4와 Table 4에서 알 수 있듯이 각 이성질체의 가용화에 대한 직선의 기울기와 절편은 가용화되는 이성질체의 종류에 따라 차이를 보이고 있다. 즉, 4-IBA의 등구조온도는 25.2 °C로서 다른 이성질체들에 대한 값보다 큰 값을 그리고 4-CIBA는 19.3 °C로서 가장 작은 값을 나타내고 있다.

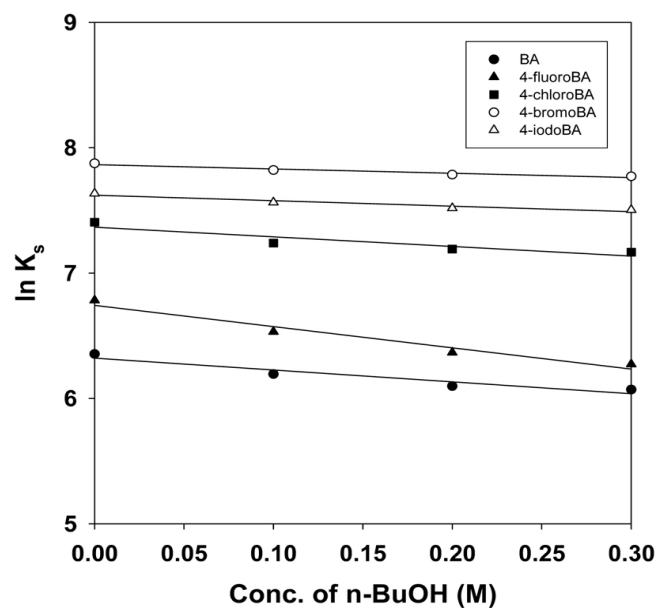
계면활성제 용액에서 유기물질의 가용화현상에 대한  $K_s$  값은 유기물질의 특성뿐만 아니라 미셀의 특성에도 상당한 영향을 받는다. 즉, 유기물질의 소수성과 정전기적 특성뿐만 아니라 미셀의 크기와 표면의 전하량 등에 의해서 가용화되는 유기물질의 양이 결정되며 또한 미셀 내에서 가용화되는 위치도 변하게 된다[18-21]. 이러한 미셀의 효과에 대하여 조사하기 위하여 미셀의 구조와 표면전하량을 변화시키는 이온성 첨가제인 NaCl의 농도를 변화시키면서 벤조산 이성질체들의 가용화에 대한 CMC와  $K_s$  값을 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 일반적으로 NaCl의 첨가로 미셀의 표면에 있는 TTAB 양이온성 계면활성제의 head-그룹들은 반대이온(Cl-)들과의 결합으로

**Table 5. Variation of the Solubilization Constant ( $K_S, \pm 10$ ) and the Critical Micellar Concentration (CMC,  $\pm 0.02$ ) with the Concentration of NaCl and n-butanol for the Solubilization of 4-halogenized Benzoic Acid Isomers by the Aqueous Solution of TTAB Containing Additives (NaCl or n-butanol) at 298 K**

Additive	Conc. (M)	BA		4-fluoroBA		4-chloroBA		4-bromoBA		4-iodoBA	
		$K_S$ ( $M^{-1}$ )	CMC (mM)	$K_S$ ( $M^{-1}$ )	CMC (mM)	$K_S$ ( $M^{-1}$ )	CMC (mM)	$K_S$ ( $M^{-1}$ )	CMC (mM)	$K_S$ ( $M^{-1}$ )	CMC (mM)
Water	0	575	3.90	765	3.65	1445	2.25	2580	1.45	2093	0.77
	0.1	372	1.95	567	1.75	1094	1.15	1608	0.75	1067	0.45
NaCl	0.2	221	1.20	354	0.90	791	0.60	1067	0.35	652	0.15
	0.3	127	0.85	200	0.40	563	0.30	663	0.20	332	0.10
n-BuOH	0.1	490	2.70	687	2.15	1393	1.45	2494	0.95	1928	0.70
	0.2	445	2.20	582	1.40	1328	1.10	2405	0.65	1842	0.45
	0.3	433	2.00	530	1.05	1295	0.78	2372	0.60	1817	0.30

**Figure 5. Plots of  $\ln K_S$  against the concentration of salt additive (NaCl) for the solubilization of 4-halogenized benzoic acid isomers by the aqueous solution of TTAB at 298 K : (●) benzoic acid; (▲) 4-fluorobenzoic acid; (■) 4-chlorobenzoic acid; (○) 4-bromobenzoic acid; (△) 4-iodobenzoic acid.**

인하여 계면활성제분자들 사이에 정전기적 반발력이 줄어들게 되어서 CMC 값은 감소하게 되며, 그 결과 미셀의 표면과 표면에 가까운 palisade 층에 가용화되는 물질의  $K_S$  값은 NaCl의 첨가로 오히려 감소하게 된다. Table 5에서 보듯이 NaCl의 농도를 증가할수록 모든 벤조산 이성질체들의 가용화에 대한 CMC와  $K_S$  값은 모두 감소하는 경향을 보였다. 측정된  $\ln K_S$  값을 NaCl의 농도에 대하여 Figure 5에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 모든 이성질체의 경우,  $\ln K_S$  값은 NaCl의 농도에 대하여 거의 직선 관계를 보이고 있으며, 각 이성질체에 대한 그래프의 기울기가 모두 음의 값을 나타내었다. 모든 벤조산 이성질체들의 가용화에 대한 그래프가 음의 기울기를 갖는다는 것은 이들 이성질체들은 반대이온이 존재하는 미셀표면 혹은 표면에 가까운 미셀의 걸 부분인 얇은 palisade 층에 가용화됨을 의미한다. 또한 Figure 5에 의하면 각 그래프의 기울기와 절편이 서로 다르게 나타났으며, 이것은 각 이성질체에서 할로겐 치환기로 인하여 분자 전체의 소수성과 이온성이 변하기 때문인 것으로 사료된다.

**Figure 6. Plots of  $\ln K_S$  against the concentration of organic additive (n-butanol) for the solubilization of 4-halogenized benzoic acid isomers by the aqueous solution of TTAB at 298 K : (●) benzoic acid; (▲) 4-fluorobenzoic acid; (■) 4-chlorobenzoic acid; (○) 4-bromobenzoic acid; (△) 4-iodobenzoic acid.**

이온성인 NaCl 이외에 비이온성 유기첨가제인 n-부탄올이 벤조산 이성질체들의 가용화에 미치는 효과를 조사하기 위하여 n-부탄올의 농도를 변화시키면서 CMC와  $K_S$  값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 모든 이성질체의 가용화에서 n-부탄올 첨가제의 농도를 증가할수록 CMC와  $K_S$  값은 모두 감소하였다. 일반적으로 NaCl의 경우와는 다르게 n-부탄올분자들은 미셀의 palisade 층에 가용화되어서 양이온성 계면활성제인 TTAB 분자들의 head-그룹간 정전기적 반발력을 줄이게 됨으로써 CMC 값을 감소시키게 된다. 또한 n-부탄올과 같은 극성분자들은 미셀의 palisade 층에 가용화됨으로써 같은 층에 가용화되는 다른 유기물질의  $K_S$  값을 감소시키는 경향이 있다[22]. Table 5의  $\ln K_S$  값을 n-부탄올의 농도에 대하여 Figure 6에 도시하여 보았다. para-할로겐화 벤조산 이성질체들은 n-부탄올의 농도를 증가할수록  $K_S$  값은 감소하는 경향을 보였는데, 이것은 n-부탄올의 농도를 증가할수록 이들 이성질체들의 가용화현상이 점차 어려워짐을 나타낸다. 이러한 사실들을 종합하여 보면

벤조산 이성질체들은 미셀의 표면 혹은 표면에 가까운 palisade 층에 가용화됨을 알 수 있었다. 앞으로 다른 치환기를 가진 더 많은 종류의 벤조산 유도체와 다른 종류의 유기물질들에 대하여 조사하여 봄으로써 유기물질의 가용화에 대한 더욱 정확한 치환기효과뿐만 아니라 유기물질의 가용화에 대한 그룹기여도와 같은 일반적인 관계식을 유도할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

25 °C의 TTAB수용액에서  $K_s$  값은  $BA < 4-FBA < 4-CIBA < 4-IBA < 4-BrBA$  순으로 증가하였다. 그리고 각 이성질체들의 가용화에서 온도의 증가에 따라  $K_s$  값은 증가하는 경향을 나타내었으며, CMC 값도 계속 증가하는 경향을 보였다. 그 결과, 각 이성질체마다  $\ln K_s$  값은  $\ln CMC$  값과 서로 비례(일차함수)하는 관계를 보였다. 모든 이성질체들의 가용화에 대한  $\Delta G^\circ$  값은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 그러나  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었다. 그 결과 para-할로젠화 벤조산 이성질체들의 가용화는 엔탈피보다는 엔트로피 값들에 의하여 더욱 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 그리고 각 이성질체들의 가용화에 대한  $\Delta H^\circ$  값은  $\Delta S^\circ$  값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었으며, 그러한 관계로부터 구한 등구조온도는 대체적으로 실온근처에서 이성질체의 종류에 따라 서로 다르게 나타났다. 즉, 4-IBA의 등구조온도가 25.2 °C로서 가장 큰 값을 그리고 4-CIBA는 가장 작은 19.3 °C를 나타내고 있다. 한편 n-부탄올과 NaCl을 첨가하였을 때 CMC와  $K_s$  값은 모두 크게 감소하는 경향을 보였으며, 특히  $\ln K_s$  값은 NaCl과 n-butanol의 농도에 직선적으로 비례하여 감소하였다. 이러한 사실들로부터 약한 유기산인 para-할로젠화 벤조산 이성질체들의 가용화현상은 양이온성 전하를 띠는 TTAB 미셀의 표면 혹은 표면에 가까운 palisade 층에 가용화 됨을 알 수 있었다. 또한 치환기의 종류에 따라서 벤조산분자 전체의 소수성과 이온성이 변함으로써 각 이성질체마다 가용화 정도가 서로 다르게 나타났으며, CMC 값도 함께 변하게 되었다.

#### 참 고 문 헌

1. B. H. Lee, S. D. Christian, E. E. Tucker, and J. F. Scamehorn, *Langmuir*, **7**, 1332 (1991).

2. S. K. Mehta, S. Chaudhary, R. Kumar, and K. K. Bhasin, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 7188 (2009).

3. T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. P. Moulik, and S. Ghosh, *Langmuir*, **25**, 3062 (2009).

4. R. Chaghi, L. C. de Menorval, C. Charnay, G. Derrin, and J. Zajac, *Langmuir*, **25**, 4868 (2009).

5. Y. Moroi, K. Mitsunobu, T. Morisue, Y. Kadobayashi, and M. Sakai, *J. Phys. Chem.*, **9**, 2372 (1995).

6. S. Lu and P. Somasundaran, *Langmuir*, **23**, 9960 (2007).

7. M. Takeuchi and Y. Moroi, *Langmuir*, **11**, 4719 (1995).

8. K. J. Rao and S. Paria, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 474 (2009).

9. S. K. Mehta, S. Chaudhary, R. Kumar, and K. K. Bhasin, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 7188 (2009).

10. A. Mahata, D. Sarkar, D. Bose, D. Ghosh, A. Girigoswami, P. Das, and N. Chattopadhyay, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 7517 (2009).

11. S. Nakamura, L. Kobayashi, R. Tanaka, T. I. Yamashita, K. Motomura, and Y. Moroi, *Langmuir*, **24**, 15 (2008).

12. M. Ali, M. Jha, S. K. Das, and S. K. Saha, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15563 (2009).

13. T. S. Banipal, A. K. Sood, and K. Singh, *J. Surfact. Deterg.*, **14**, 235 (2011).

14. B. H. Lee and N. M. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **54**, 374 (2010).

15. B. H. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 337 (2010).

16. K. Behera, H. Om, and S. Pandey, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 786 (2009).

17. M. Sammalkorpi, M. Karttunen, and M. Haatoja, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5863 (2009).

18. L. D. Leclercq, S. Giroux, B. Henry, and P. Rubini, *Langmuir*, **23**, 10463 (2007).

19. S. Rozner, A. Kogan, S. Mehta, P. Somasundaran, A. Aserin, N. Garti, and M. F. Ottaviani, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 700 (2009).

20. J. Penfold, T. A. Green, G. C. Jones, G. Ford, C. Roberts, J. Hubbard, J. Petkov, R. K. Thomas, and I. Grillo, *Langmuir*, **24**, 12209 (2008).

21. A. Jusufi, A. P. Hynninen, M. Haataja, and A. Z. Panagiotopoulos, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6314 (2009).

22. M. N. Khan and H. R. Azri, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 8089 (2010).