

## 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드의 수용액에서 4-알킬벤조산 이성질체들의 가용화에 대한 연구

이남민 · 이병환\*

한국기술교육대학교 응용화학공학과  
(접수 2011. 12. 5; 게재확정 2012. 2. 6)

### Solubilization of 4-Alkylbenzoic Acid Isomers by the Aqueous Solution of Tetradecyltrimethylammonium Bromide

Nam-Min Lee and Byung-Hwan Lee\*

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Tech. & Education, Cheonan,  
Chungnam 333-860, Korea. \*E-mail: bhwanlee@kut.ac.kr  
(Received December 5, 2011; Accepted February 6, 2012)

**요 약.** 양이온성 계면활성제인 TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide) 용액에서 4-알킬벤조산 이성질체들의 가용화 현상을 UV/Vis 분광법을 이용하여 연구하였다. 온도변화에 따른 가용화상수( $K_s$ )값과 임계미셀농도(CMC)값의 변화를 측정함으로써 열역학적으로 분석하였다. 모든 이성질체들의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값은 측정범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며,  $\Delta H_s^\circ$ 와  $\Delta S_s^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었다. 또한 4-알킬벤조산 이성질체들의 가용화현상에 미치는 n-부탄올과 NaCl의 효과에 대하여도 조사하였다. 이러한 첨가제들은  $K_s$ 와 CMC 값을 동시에 큰 폭으로 변하게 하였으며, 그 결과 4-알킬벤조산 이성질체들은 미셀 속의 중심부 혹은 깊은 palisade 영역에서 가용화되는 것으로 예측할 수 있었다.

**주제어:** TTAB, 가용화상수, 4-알킬벤조산, 임계미셀농도, 등구조온도

**ABSTRACT:** The interaction of 4-alkylbenzoic acid isomers with the micellar system of TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide) was studied by the UV/Vis spectrophotometric method. The solubilization constants ( $K_s$ ) of 4-alkylbenzoic acid isomers into the TTAB micellar system 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 measurements. The results show that the values of  $\Delta G_s^\circ$  for the solubilization of all the 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 4-alkylbenzoic acid isomers have been also measured. There was a great change on the values of  $K_s$  and CMC simultaneously with these additives. From these changes we can postulate that the solubilization sites of 4-alkylbenzoic acids are the core or deep palisade region of the TTAB micelle.

**Key words:** TTAB, Solubilization constant, 4-Alkylbenzoic acid, Critical micelle concentration, Isostructural temperature

### 서 론

계면활성제분자들은 수용액 상에서 미셀을 형성하게 되며, 미셀은 각 부분의 특징에 따라 여러 층으로 분류된다. 즉, 전기이중층을 나타내는 표면과 표면으로부터 탄소수가 3~4개 깊이의 palisade 층 그리고 소수성을 나타내는 내부 층으로 이루어진다. 이온성 분자들은 미셀과의 정전기적 상호작용으로 인하여 미셀표면 혹은 표면에 가까운 palisade 층에 가용화가 되며, 소수성을 띠는 유기분자들은 미셀내부 깊은 층으로 녹아 들어간다. 이와 같이 물질이 미셀 속으로 들어가는 현상을 가용화라 부르며,

가용화 현상은 평형반응으로서 가용화되는 물질과 미셀의 상호작용의 세기에 따라 크게 변하게 된다.<sup>1-5</sup> 실생활에서는 많은 종류의 유기물질들을 수용액 속에 혼합시키기 위하여 계면활성제가 많이 사용되며, 산업현장에서도 제품생산을 위하여 가용화 현상을 많이 이용하고 있다.<sup>6-8</sup> 여러 가지 물질들의 가용화에 대한 연구는 현재까지 다양한 방법을 이용하여 측정하고 있으며 또한 물질들이 미셀내의 어느 부분에 가용화되는지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>9-13</sup>

본 실험실에서는 지금까지 할로겐화 페놀과 할로겐화 벤조산 이성질체들의 가용화에 대하여 연구한 바 있다.<sup>14,15</sup>

할로겐-치환기들은 전자-끌개 그룹으로서 분자전체의 이온성을 증가시키고 또한 소수성에 영향을 줌으로써 이들 분자들은 미셀의 표면 혹은 palisade 층에 가용화되는 것으로 나타났다. 반대로 전자-주개 그룹인 알킬-치환기를 가진 이성질체들의 가용화에 대하여 조사하여 봄으로써 가용화되는 유기물질의 구조와 소수성의 변화가 가용화에 어떤 영향을 미치는지를 자세히 연구할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 양이온성 계면활성제인 TTAB 수용액에서 4-알킬벤조산 이성질체들의 가용화에 대하여 조사하였다. 우선 이러한 유기물질들의 가용화 현상에 대하여 온도에 따른  $K_s$ 와 CMC 값의 변화를 조사함으로써 열역학적 함수값( $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$  및  $\Delta S_s^\circ$ )들을 계산하고 분석하였다. 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 농도를 변화시켰을 때  $K_s$ 와 CMC 값이 어떻게 변화되는지를 조사함으로써 가용화에 미치는 이들 첨가제들의 효과뿐만 아니라 미셀 내에서 가용화되는 위치에 대하여 조사하고자 하였다.

## 실 험

실험 방법은 전편의 논문에서 사용한 것과 같은 UV/Vis 방법을 이용하여 TTAB 수용액에서 4-알킬벤조산 이성질체들의 가용화상수( $K_s$ )값과 임계미셀농도(CMC)값의 변화를 측정하였다.<sup>14,15</sup> 우선 가용화되는 각 이성질체들의 저장용액을 만들었으며, 제조한 저장용액에 TTAB 계면활성제를 녹이고 묽힘으로써 각 용액에서 TTAB의 농도가 서로 다른 용액들을 제조하였다. 측정된 용액에서 TTAB의 농도를 최대 12 mM이 될 때까지 점차로 증가시키면서 흡광도의 변화를 측정하였다. 각 이성질체마다 최대 흡수파이크는 서로 다른 파장(230 nm에서 273 nm)에서 일어났으며, 유기물질이 미셀내부로 가용화됨으로써 최대 흡수파이크는 단파장 쪽으로 이동하였다. 각 이성질체마다 정확한 CMC와  $K_s$  값을 측정하기 위하여 흡광도 차이가 가장 크게 일어나는 파장에 고정시키고 용액의 흡광도 변화를 측정하였다. 즉, 벤조산은 275 nm, 4-메틸벤조산은 248 nm, 4-에틸벤조산은 250 nm, 4-프로필벤조산은 247 nm 그리고 4-부틸벤조산은 247 nm로서 서로 다른

파장에서 각각 측정하였다. 각 이성질체마다 파장을 고정시키고 흡광도 변화를 측정하였으며, 계면활성제의 농도에 따른 흡광도 변화를 도시한 그래프로부터 CMC와  $K_s$  값을 구할 수 있었다. 열역학적 고찰을 위하여 온도를 11 °C에서 39 °C까지 7 °C씩 변화시키면서 측정하였으며, 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올은 0.1 M 간격으로 최대 0.3 M 까지 농도를 변화시키면서 측정하였다. 본 실험에서 사용한 모든 시약들은 순도가 최소 98%이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

## 결과 및 고찰

유기물질의 가용화 현상은 식 (1)과 같이 유기물질과 미셀과의 평형반응으로 나타낼 수 있으며, 가용화상수( $K_s$ )값은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 여기서  $[S_a]$ 와  $[S_m]$ 은 각각 용매상과 미셀상에 용해된 유기물질의 농도를 나타내며,  $[D_m]$ 은 미셀상을 이루는 계면활성제의 농도로서 전체 계면활성제의 농도( $[D_t]$ )에서 CMC를 뺀 값이 된다. 순수 용매상과 미셀상의 환경이 서로 다르므로 인하여 유기물질이 모두 미셀상으로 가용화되었을 때의 흡광도( $A_m$ )와 유기물질이 순수 용매상에 모두 존재할 때의 흡광도( $A_a$ )는 서로 다르게 되며, 이러한 흡광도의 차이가 이용하면  $K_s$  값을 쉽게 결정할 수 있다. 즉, UV/Vis 법에서  $K_s$ 는 용액의 전체 흡광도( $A$ )에 대하여 식 (3)과 같은 관계가 성립한다. 식 (3)에서 좌변을 용액의 전체 흡광도( $A$ )에 대하여 도시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로부터  $K_s$  값을 계산할 수 있으며, 또한 절편 값으로부터  $A_m$  값을 계산할 수 있다.<sup>14,15</sup>

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

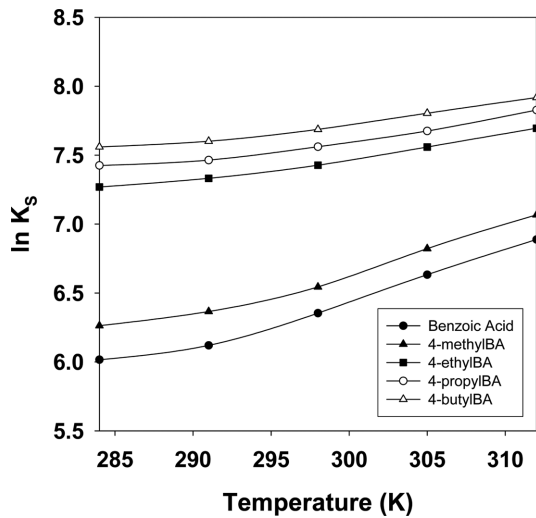
$$K_s = [S_m]/([S_a][D_m]) = [S_m]/\{[S_a]([D_t] - \text{CMC})\} \quad (2)$$

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

TTAB 계면활성제 수용액에서 4-알킬벤조산 이성질체들의 가용화에 대한  $K_s$ 와 CMC 값을 여러 온도에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 그리고 각 유기물질들의 가용화에 대한  $\ln K_s$  값을 온도의 변화에 대하

**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-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution

Temp (K)	BA		4-methylBA		4-ethylBA		4-propylBA		4-butylBA	
	$K_s$ ( $M^{-1}$ )	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	525	2.10	1435	1.65	1677	0.30	1920	0.15
291	455	3.45	582	2.35	1528	1.85	1744	0.40	2000	0.20
298	575	3.90	716	2.65	1680	2.05	1922	0.48	2180	0.28
305	760	4.45	918	3.15	1917	2.45	2153	0.65	2450	0.40
312	980	5.20	1173	3.75	2197	2.90	2508	0.90	2745	0.65

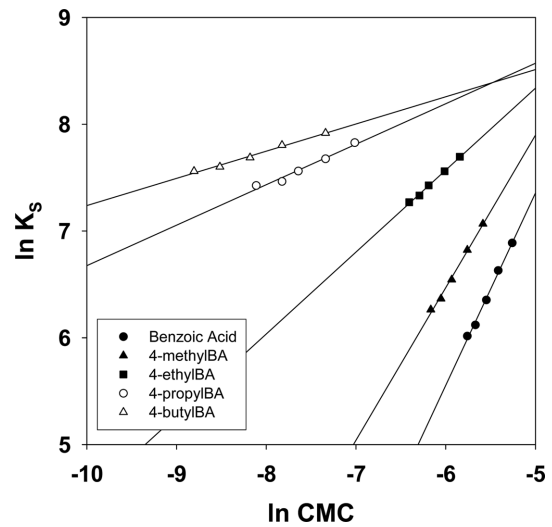


**Fig. 1.** Plots of  $\ln K_s$  versus temperature for the solubilization of 4-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution: (●) benzoic acid; (▲) 4-methylbenzoic acid; (■) 4-ethylbenzoic acid; (○) 4-propylbenzoic acid; (△) 4-butylbenzoic acid.

여 Fig. 1에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 각 그래프는 포물선을 이루며, 온도가 증가할수록  $K_s$  값은 증가하는 경향을 보였다. Fig. 1에 의하면  $\ln K_s$  값은 식 (4)와 같이 온도의 2차 함수로 나타낼 수 있다<sup>16</sup>. Fig. 1의 데이터에 최소자승법을 적용하여 식 (4)의 각 상수 값과 최소의 가용화상수( $K_s^*$ )값을 그리고 그 때의 온도( $T^*$ )를 구하여 Table 2에 RMSD(root mean square deviation)값과 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 알킬-치환기의 길이에 따라  $K_s^*$ 와  $T^*$  값은 규칙적으로 변화하였으며, 알킬-그룹의 길이가 길수록 이들 값은 증가하는 경향을 보였다. 즉, 4-부틸벤조산의  $K_s^*$ 와  $T^*$  값이 가장 큰 값을 그리고 알킬-치환기를 갖지 않는 벤조산의  $K_s^*$ 와  $T^*$  값이 가장 작은 값을 나타내었다.

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

Table 1에 의하면 모든 온도에서 알킬-치환기의 길이가 길수록  $K_s$  값은 큰 값을 나타내었으며, CMC 값은 작은 값을 나타내었다. Table 1의 CMC 값은 각 이성질체들이 일정한 농도로 존재 할 때에 측정된 CMC 값으로서 온도의



**Fig. 2.** Plots of  $\ln K_s$  versus  $\ln \text{CMC}$  for the solubilization of 4-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution: (●) benzoic acid; (▲) 4-methylbenzoic acid; (■) 4-ethylbenzoic acid; (○) 4-propylbenzoic acid; (△) 4-butylbenzoic acid.

증가에 따라 계속 증가하는 경향을 보였으며 또한 가용화가 많이 되는 이성질체일수록 CMC 값은 더욱 감소하였다. 알킬-그룹은 보통 전자-주게 그룹으로서 가용화되는 분자 전체의 소수성을 증가시킨다. 그 결과, 각 이성질체들은 미셀내로 가용화되는 정도가 서로 다르게 되어서 TTAB 계면활성제분자가 미셀을 형성하는 능력은 가용화되는 물질에 따라 변하게 된다. Fig. 2에서 측정된  $K_s$ 와 CMC 값과의 상관관계를 유도하기 위하여 각 이성질체의 가용화에 대한  $\ln K_s$  값을  $\ln \text{CMC}$  값에 대하여 도시하여 보았다. 그 결과, 모든 이성질체들에 대한 그래프는 모두 직선을 이루었으며, 각 이성질체에 대한 그래프의 기울기는 알킬-치환기의 길이가 길수록 감소하는 경향을 보였다. 가용화가 잘 이루어지는 이성질체일수록 미셀 속으로 많이 가용화되며, 그 결과 미셀 내에서 TTAB 계면활성제분자들 간의 정전기적 반발력을 줄여줌으로써 CMC 값을 낮추게 된다. Fig. 2에 의하면 4-부틸벤조산의 그래프가 다른 이성질체의 그래프보다 더욱 작은 기울기를 나타내고 있다. Table 2에서 계산한 a, b 및 c의 값을 이용하면 각 유기물질들의 가용화에 대한 열역학 함수값( $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$ ,

**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-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution

	$a (\times 10^{-4} \text{K}^{-2})$	$b (\text{K}^{-1})$	$c$	$T^* (\text{K})$	$K_s^* (\text{M}^{-1})$	RMSD (%)
BA	5.03	-0.27	42.1	268.4	344	2.10
4-methylBA	4.74	-0.26	41.8	274.3	487	1.52
4-ethylBA	2.69	-0.15	28.2	278.8	1362	0.45
4-propylBA	2.48	-0.14	27.1	282.3	1578	0.44
4-butylBA	2.29	-0.13	26.0	283.8	1873	0.69

**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-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution. 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)

Temp (K)	BA			4-methylBA			4-ethylBA			4-propylBA			4-butylBA		
	$\Delta G_s^\circ$	$\Delta H_s^\circ$	$\Delta S_s^\circ$	$\Delta G_s^\circ$	$\Delta H_s^\circ$	$\Delta S_s^\circ$	$\Delta G_s^\circ$	$\Delta H_s^\circ$	$\Delta S_s^\circ$	$\Delta G_s^\circ$	$\Delta H_s^\circ$	$\Delta S_s^\circ$	$\Delta G_s^\circ$	$\Delta H_s^\circ$	$\Delta S_s^\circ$
284	-5.66	2.84	29.9	-5.80	2.60	29.6	-6.37	1.25	26.8	-6.46	1.10	26.6	-6.51	0.66	25.2
291	-5.86	4.16	34.4	-6.00	3.85	33.8	-6.56	1.94	29.2	-6.64	1.74	28.8	-6.70	1.61	28.6
298	-6.14	5.61	39.4	-6.27	5.01	37.9	-6.78	2.64	31.6	-6.86	2.44	31.2	-6.91	2.23	30.7
305	-6.45	6.85	43.6	-6.57	6.68	43.4	-7.01	3.53	34.6	-7.09	3.19	33.7	-7.14	3.08	33.5
312	-6.76	8.09	47.6	-6.87	7.82	47.1	-7.26	4.42	37.4	-7.34	4.01	36.4	-7.38	3.82	35.9

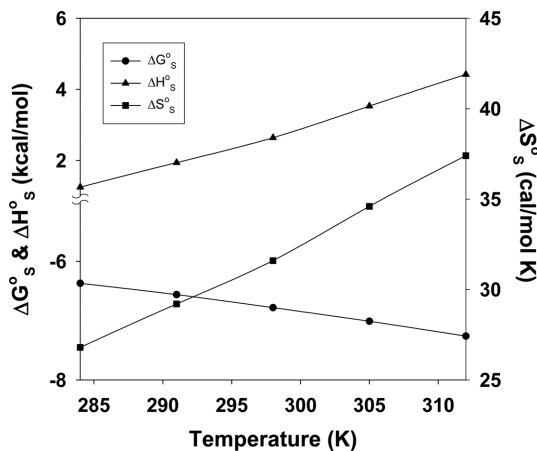
및  $\Delta S_s^\circ$ 들을 각각 식 (5), (6) 및 (7)에 의하여 계산할 수 있으며,<sup>16,17</sup> 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 모든 알킬벤조산 이성질체들의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값들은 모두 음의 값을 나타내었으며,  $\Delta H_s^\circ$ 와  $\Delta S_s^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었다. 알킬벤조산 유도체들의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값이 매우 큰 음의 값을 나타내는 것은  $\Delta H_s^\circ$  값과 비교하여 더욱 큰 양의 값을 나타내는  $\Delta S_s^\circ$  값 때문이다. 즉 알킬벤조산 유도체들의 가용화 현상은 엔트로피 지배반응임을 알 수 있다. Table 3에 의하면 4-부틸벤조산에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값이 다른 이성질체의 가용화에 대한 값들보다 더욱 작은 값을 보였다.

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

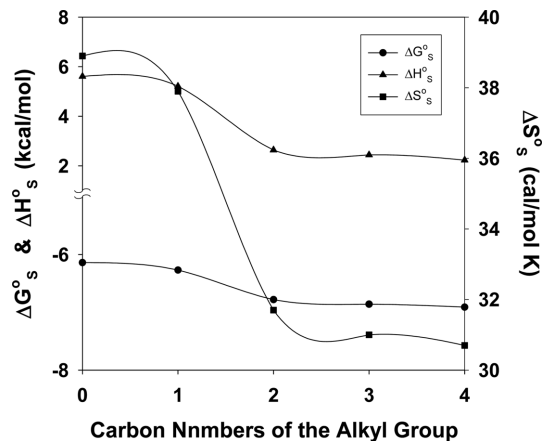
$$\Delta H_s^\circ = -T^2 [d(\Delta G_s^\circ/T)/dT]_p = RT^2(2aT + b) \quad (6)$$

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

Fig. 3에는 4-에틸벤조산의 가용화에 대한 열역학 함수 값들의 온도에 따른 변화를 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 4-에틸벤조산의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값은 온도의 증가에 따라 감소하고 있으며,  $\Delta H_s^\circ$ 와  $\Delta S_s^\circ$  값은 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 다른 이성질체들의

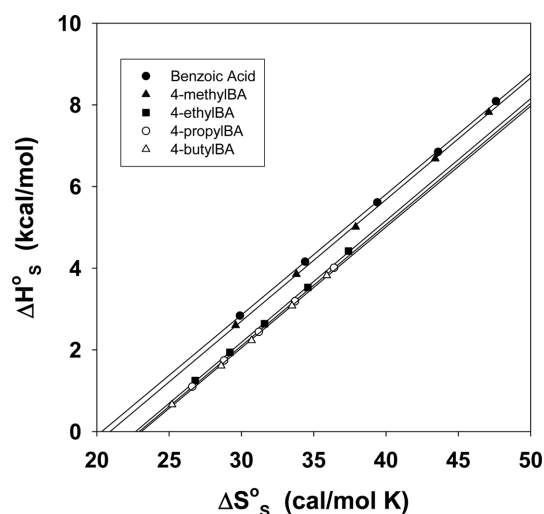


**Fig. 3.** Plots of thermodynamic parameters ( $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$ , and  $\Delta S_s^\circ$ ) versus temperature for the solubilization of 4-ethylbenzoic acid by the TTAB solution: ●,  $\Delta G_s^\circ$ ; ▲,  $\Delta H_s^\circ$ ; ■,  $\Delta S_s^\circ$ .



**Fig. 4.** Plots of thermodynamic parameters ( $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$ , and  $\Delta S_s^\circ$ ) versus carbon numbers of the alkyl substituent for the solubilization of 4-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution at 298K: ●,  $\Delta G_s^\circ$ ; ▲,  $\Delta H_s^\circ$ ; ■,  $\Delta S_s^\circ$ .

경우에서도 Fig. 3과 거의 동일한 경향을 나타내고 있으며, 특히 모든 이성질체들의 가용화에 대한  $\Delta H_s^\circ$  값보다는  $\Delta S_s^\circ$  값의 증가가 더욱 크게 나타나고 있다. Fig. 4에는 Table 3의 각 열역학 함수값을 알킬-치환기의 길이에 대하여 도시하여 보았다. 여기서 보듯이 모든 열역학 함수 값들은 알킬기가 길어질수록 감소하는 경향을 보였으며, 특히 알킬기의 탄소수가 2 이상일 때(즉, 에틸기 이상으로 길어질 때) 이들 열역학 함수값들은 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이것은 알킬기가 에틸기 이상으로 긴 경우에는 분자 전체의 소수성이 증가하여 미셀 속으로 가용화가 많이 이루어지게 되며, 또한 미셀의 깊은 중심부분으로 가용화되기 때문이다. 각 이성질체들의 가용화에 대하여 Table 3의  $\Delta H_s^\circ$  값을  $\Delta S_s^\circ$  값에 대하여 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 각 이성질체들에 대한  $\Delta H_s^\circ$  값은  $\Delta S_s^\circ$  값에 대하여 식 (8)과 같이 직선을 이루고 있다. 여기서 기울기(a)는 등구조온도(isostructural temperature)를 그리고 절편(b)은  $\Delta S_s^\circ$ 가 영일 때의  $\Delta H_s^\circ$  값을 나타낸다. 등구조온도는  $\Delta G_s^\circ$ 에 대한  $\Delta S_s^\circ$ 의 기여도를 판단하는 기준온도를 뜻한다. 만약 실제로 측정된 온도가 등구조온도와 크게 차이를 나타내게 되면,  $\Delta G_s^\circ$  값은  $\Delta H_s^\circ$  값보다



**Fig. 5.** Plots of  $\Delta H^{\circ}_s$  versus  $\Delta S^{\circ}_s$  for the solubilization of 4-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution: (●) benzoic acid; (▲) 4-methylbenzoic acid; (■) 4-ethylbenzoic acid; (○) 4-propylbenzoic acid; (△) 4-butylbenzoic acid.

$\Delta S^{\circ}_s$  값에 더욱 크게 영향을 받게 된다. 식 (8)에 의하여 Fig. 5에 있는 각 이성질체들에 대한 그래프의 기울기와 절편을 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 RMSD 값 및 등구조온도 값과 함께 Table 4에 나타내었다. Fig. 5와 Table 4에서 알 수 있듯이 각 이성질체의 가용화에 대한 직선의 기울기와 절편은 이성질체의 종류에 따라 약간의 차이를 보이고 있다. 즉, 4-에틸벤조산의 등구조온도는 25.3 °C로서 가장 큰 값을 그리고 벤조산(BA)에 대한 것

은 21.7 °C로서 가장 작은 값을 나타내고 있다. 한편 절편인  $b$ 의 값은 298 K에서 측정된 각 이성질체들의  $\Delta G^{\circ}_s$  값과 유사한 값을 나타내며 또한 알킬-치환기의 길이가 길수록 더욱 작은 값을 나타내고 있다. 이것은 알킬-치환기의 길이가 길수록 분자전체의 소수성이 증가하여 미셀 속으로 가용화가 더욱 많이 이루어짐을 나타낸다.

$$\Delta H^{\circ}_s = a \Delta S^{\circ}_s + b \quad (8)$$

미셀 속으로 유기물질의 가용화 현상에 대한  $K_s$  값은 유기물질의 특성뿐만 아니라 미셀의 특성에도 상당한 영향을 받는다. 즉, 미셀의 모양, 크기, 조밀도, 표면의 전하량 등에 의해서 가용화되는 유기물질의 양이 결정되며 또한 미셀 내에서 가용화되는 위치도 변하게 된다.<sup>18-21</sup> 이러한 미셀의 효과에 대하여 조사하기 위하여 미셀의 구조와 표면전하량을 변화시키는 이온성 첨가제인 NaCl의 농도를 변화시키면서 4-알킬벤조산 이성질체들의 가용화에 대한  $K_s$  및 CMC 값을 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 일반적으로 NaCl의 첨가로 미셀의 표면에 있는 TTAB 양이온성 계면활성제의 head-그룹들은 반대이온(Cl<sup>-</sup>)들과의 결합으로 인하여 계면활성제분자들 사이에 정전기적 반발력이 줄어들게 되어서 CMC 값은 감소하게 되며, 미셀의 내부는 더욱 조밀하게 된다. 또한 염의 첨가로 미셀의 크기는 증가되며, 미셀의 구조도 구형에서 다른 모양으로 변하게 되어서 가용화 현상에 영향을 주게 된다. Table 5에서 보듯이 모든 4-알킬벤조산 이성질체들은 NaCl의 농도를 증가할수록  $K_s$ 와

**Table 4.** Least square parameters of equation (8), isostructural temperature, and root mean square deviation (RMSD) for the solubilization of 4-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution

Solute	a (K)	b (kcal/mol)	Isostructural Temperature (°C)	RMSD (%)
BA	294.7	-6.07	21.7	1.90
4-methylBA	297.6	-6.22	24.6	2.59
4-ethylBA	298.3	-6.77	25.3	2.19
4-propylBA	296.8	-6.81	23.8	1.02
4-butylBA	295.9	-6.83	22.6	1.88

**Table 5.** Variation of the solubilization constant ( $K_s$ ,  $\pm 10$ ) and the critical micellar concentration (CMC,  $\pm 0.02$ ) with the concentration of additives (NaCl and n-butanol) for the solubilization of 4-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution at 298 K

Additive	Conc. (M)	BA		4-methylBA		4-ethylBA		4-propylBA		4-butylBA	
		$K_s$ (M <sup>-1</sup> )	CMC (mM)	$K_s$ (M <sup>-1</sup> )	CMC (mM)	$K_s$ (M <sup>-1</sup> )	CMC (mM)	$K_s$ (M <sup>-1</sup> )	CMC (mM)	$K_s$ (M <sup>-1</sup> )	CMC (mM)
water	0	575	3.90	716	2.65	1680	2.05	1922	0.48	2180	0.28
	0.1	408	1.80	561	1.40	1093	0.95	1225	0.35	1435	0.22
NaCl	0.2	232	1.10	332	0.80	692	0.45	791	0.25	955	0.18
	0.3	102	0.80	161	0.60	384	0.25	455	0.15	575	0.10
n-BuOH	0.1	538	2.65	1220	2.25	2552	1.60	3652	0.45	3960	0.25
	0.2	473	2.10	1165	1.70	2487	1.20	3492	0.40	3775	0.20
	0.3	448	1.80	1035	1.50	2377	1.05	3285	0.30	3580	0.15

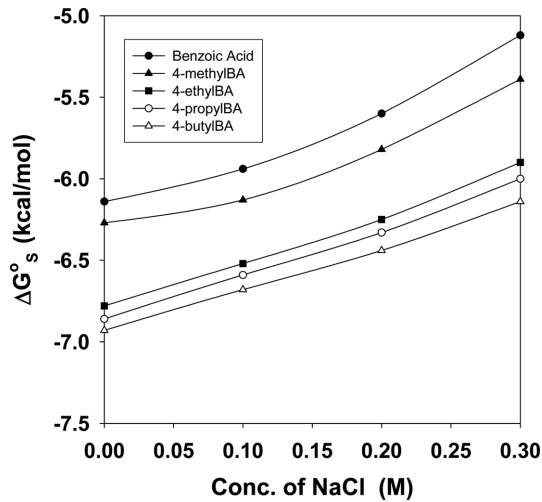


Fig. 6. Plots of  $\Delta G_s^\circ$  versus the concentration of NaCl for the solubilization of 4-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution at 298K: (●) benzoic acid; (▲) 4-methylbenzoic acid; (■) 4-ethylbenzoic acid; (○) 4-propylbenzoic acid; (△) 4-butylbenzoic acid.

CMC 값이 모두 감소하는 경향을 보였다. 측정된  $K_s$  값으로부터 계산한  $\Delta G_s^\circ$  값을 NaCl의 농도에 대하여 Fig. 6에 도시하여 보았다. 여기서도 알 수 있듯이 모든 이성질체의 그래프는 NaCl의 농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 벤조산과 4-메틸벤조산의 그래프는 포물선을 이루고 있으며, 다른 이성질체들의 그래프는 거의 직선을 이루고 있다.

이온성인 NaCl 이외에 비이온성 유기첨가제인 n-부탄올이 4-알킬벤조산 이성질체들의 가용화에 미치는 효과를 조사하기 위하여 n-부탄올의 농도를 변화시키면서  $K_s$ 와 CMC 값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 함께 나타내었다. 5종류 모든 이성질체의 경우에 n-부탄올의 농도를 증가할수록 CMC 값은 모두 감소하는 경향을 보였다. 그러나  $K_s$  값은 이성질체의 종류에 따라 서로 다른 경향을 보였다. 즉, 벤조산은 n-부탄올의 농도를 증가할수록  $K_s$  값이 감소하는 경향을 보였지만, 다른 이성질체들의 경우는  $K_s$  값이 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 벤조산을 제외한 다른 이성질체들의 그래프는 모두 n-부탄올의 농도가 0.1 M일 때  $K_s$  값이 최대를 나타내고 있다. 일반적으로 n-부탄올분자들은 미셀의 palisade 층에 가용화되어서 같은 palisade 층에 가용화되는 다른 유기물질의  $K_s$  값을 감소시키지만 미셀의 내부 깊은 곳에 가용화되는 물질의  $K_s$  값을 증가시켜 주는 효과가 있다.<sup>15,22</sup> 이러한 결과를 종합하여 보면 알킬-치환기를 갖지 않는 벤조산은 분자 전체의 이온성 혹은 친수성 때문에 미셀의 표면 혹은 palisade 층에 가용화가 일어나며, 다른 알킬벤조산 이성질체들은 알킬-치환기의 소수성으로 인하여

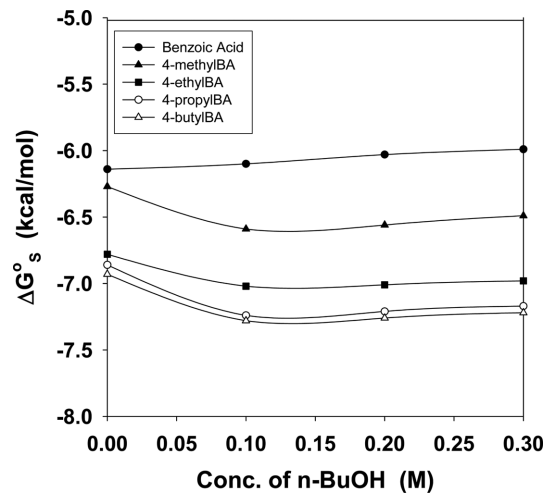


Fig. 7. Plots of  $\Delta G_s^\circ$  versus the concentration of n-BuOH for the solubilization of 4-alkylbenzoic acid isomers by the TTAB solution at 298K: (●) benzoic acid; (▲) 4-methylbenzoic acid; (■) 4-ethylbenzoic acid; (○) 4-propylbenzoic acid; (△) 4-butylbenzoic acid.

미셀내부 혹은 palisade 층 깊은 곳에 가용화가 일어남을 알 수 있다. 이것을 확인하기 위하여 Table 5의  $K_s$  값을 이용하여 계산한  $\Delta G_s^\circ$  값을 n-부탄올의 농도에 대하여 Fig. 7에 도시하였다. 여기서도 알 수 있듯이 n-부탄올 수용액에서 4-알킬벤조산의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값은 순수 물에서의 값보다 더욱 작은 값을 나타내었다. 그러나 벤조산의 경우는 반대로 순수 물에서  $\Delta G_s^\circ$  값이 n-부탄올에서의 값보다 더욱 작은 값을 나타내었다. n-부탄올을 첨가함으로써 4-알킬벤조산의 가용화는 더욱 촉진되고 있지만 벤조산의 경우는 오히려 방해받고 있다. 따라서 벤조산은 n-부탄올이 가용화되는 미셀의 표면 혹은 얇은 palisade 층에 가용화되며, 4-알킬벤조산 이성질체들은 n-부탄올보다 더욱 깊은 palisade 층이나 미셀의 중심부에 가용화됨을 알 수 있다.

## 결론

TTAB 수용액에서 4-알킬벤조산 유도체의 가용화에 대한  $K_s$  값은 알킬-치환기의 길이가 길수록 증가하였다. 그리고 온도의 증가에 따라  $K_s$ 와 CMC 값은 증가하는 경향을 나타내었으며,  $\ln K_s$  값은  $\ln CMC$  값에 대하여 일차 함수의 관계를 보였다. 모든 이성질체들의 가용화에서 온도의 변화에 따른  $K_s$  값의 변화로부터 계산한  $\Delta G_s^\circ$  값은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 그러나  $\Delta H_s^\circ$ 와  $\Delta S_s^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었으며, 이들 열역학 함수값은 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다.

이런 열역학 함수값들을 분석한 결과, 4-알킬벤조산 이성질체들의 가용화는  $\Delta H^\circ$  값보다는  $\Delta S^\circ$  값에 더욱 많은 영향을 받고 있는 것으로 나타났다. 또한 이들 열역학 함수값들은 알킬-치환기의 길이가 증가함에 따라 모두 감소하는 경향을 보였으며, 특히 알킬-치환기가 에틸기 이상으로 긴 탄소사슬일 때 열역학 함수값들은 더욱 급격히 감소하였다. 그리고 각 이성질체들의 가용화에 대한  $\Delta H^\circ$  값과  $\Delta S^\circ$  값의 관계는 일차 함수의 관계를 나타내었으며, 그러한 관계로부터 구한 등구조온도는 대체적으로 실온 근처(21.7 °C에서 25.3 °C)에서 이성질체의 종류에 따라 약간 차이를 보였다. 4-에틸벤조산의 등구조온도는 약 25.8 °C로서 가장 큰 값을 나타내었으며, 벤조산의 등구조온도는 21.7 °C로서 가장 작은 값을 나타내었다. 한편 NaCl을 첨가하였을 때 모든 이성질체들에 대한  $K_s$ 와 CMC 값은 순수 물에서의 경우보다 감소하는 경향을 보였으며, NaCl의 농도를 증가할수록 이들 값은 더욱 감소하였다. 그러나 n-부탄올을 첨가하였을 때 벤조산과 다른 알킬벤조산 이성질체들은 서로 다른 경향을 보였다. 즉, n-부탄올의 농도를 증가하였을 때 벤조산의  $K_s$  값은 계속하여 감소하였지만, 다른 이성질체들의  $K_s$  값은 증가하다가 감소하였다. 이러한 사실들로부터 알킬-치환기를 갖지 않는 벤조산은 미셀의 표면 가까운 곳에 가용화되며, 다른 4-알킬벤조산 이성질체들은 미셀의 내부 깊은 곳에 가용화됨을 알 수 있다. 이것은 알킬-치환기에 의하여 벤조산분자 전체의 소수성이 증가하였기 때문이다.

**Acknowledgements.** 본 연구는 한국기술교육대학교의 2011년도 교육연구진흥비에 의하여 수행된 결과이며, 연구지원에 감사드립니다.

## REFERENCES

- Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *Langmuir* **1991**, *7*, 1332.
- Mehta, S. K.; Chaudhary, S.; Kumar, R.; Bhasin, K. K. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7188.
- Chakraborty, T.; Chakraborty, I.; Moulik, S. P.; Ghosh, S. *Langmuir* **2009**, *25*, 3062.
- Chaghi, R.; Menorval, L. C.; Charnay, C.; Derrin, G.; Zajac, J. *Langmuir* **2009**, *25*, 4868.
- Su, T. L.; Lai, C. C.; Tsai, P. C. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 363.
- Gharanjig, K.; Sadeghi-Kiakhani, M.; Tehrani-Bagha, A. R.; Khosravi, A.; Menger F. M. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 381.
- Nazar, M. F.; Shah, S. S.; Khosa, M. A. *J. Surfact. Deterg.* **2010**, *13*, 529.
- Rao, K. J.; Paria, S. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 474.
- Mehta, S. K.; Chaudhary, S.; Kumar, R.; Bhasin, K. K. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7188.
- Mahata, A.; Sarkar, D.; Bose, D.; Ghosh, D.; Girigoswami, A.; Das, P.; Chattopadhyay, N. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7517.
- Nakamura, S.; Kobayashi, L.; Tanaka, R.; Yamashita, T. I.; Motomura, K.; Moroi, Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 15.
- Ali, M.; Jha, M.; Das, S. K.; Saha, S. K. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15563.
- Banipal, T. S.; Sood, A. K.; Singh, K. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 235.
- Lee, B. H.; Lee, N. M. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54*, 374.
- Lee, B. H. *Appl. Chem. Eng.* **2011**, *22*, 473.
- Behera, K.; Om, H.; Pandey, S. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 786.
- Sammalkorpi, M.; Karttunen, M.; Haatoja, M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5863.
- Lee, B. H.; Park, I. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **2011**, *55*, 1.
- Rozner, S.; Kogan, A.; Mehta, S.; Somasundaran, P.; Aserin, A.; Garti, N.; Ottaviani, M. F. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 700.
- Penfold, J.; Green, T. A.; Jones, G. C.; Ford, G.; Roberts, C.; Hubbard, J.; Petkov, J.; Thomas, R. K.; Grillo, I. *Langmuir* **2008**, *24*, 12209.
- Jusufi, A.; Hynninen, A. P.; Haataja, M.; Panagiotopoulos, A. Z. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6314.
- Khan, M. N.; Azri, H. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8089.