

TTAB와 다른 계면활성제(DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40 및 Tween-80)와의 혼합미셀화에 대한 연구

이남민 · 이병환*

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(접수 2012. 4. 17; 게재확정 2012. 8. 9)

Mixed Micellizations of TTAB with Other Surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80)

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 April 17, 2012; Accepted August 9, 2012)

요 약. 25 °C, 4-클로로벤조산의 묽은 수용액(0.5 mM)에서 양이온성 계면활성제인 TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide)와 다른 종류의 계면활성제들(DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40 및 Tween-80)과의 혼합미셀화 현상을 분광광도법과 전도도법으로 조사하였다. 각 혼합계면활성제에서 TTAB의 겉보기몰분율(α_1)의 변화에 따른 임계미셀농도값(CMC)과 반대이온결합상수값(B)의 변화를 측정하여 비이상적 혼합미셀모델을 적용함으로써 여러 가지 열역학적 함수값들(X_i , γ_i , C_i , α_i^M , β 및 ΔH_{mix})을 계산하고 비교분석하였다. 그 결과, TTAB/DTAB 혼합시스템은 이상적 혼합미셀화로 부터 큰 양의 벗어남을 보였으며, 다른 혼합시스템들은 모두 이상적 미셀모델로부터 큰 음의 벗어남을 보였다.

주제어: 임계미셀농도, 반대이온결합상수, 혼합미셀화, 가용화현상, 비이상적 혼합미셀모델

ABSTRACT. The critical micelle concentration (CMC) and the counter-ion binding constant (B) for the mixed micellizations of TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide) with other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80) in aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C were determined as a function of α_1 (the overall mole fraction of TTAB) by using the spectrophotometric method and the conductivity method. Various thermodynamic parameters (X_i , γ_i , C_i , α_i^M , β , and ΔH_{mix}) were calculated for each mixed surfactant system and compared with the other mixed surfactant systems by means of the equations derived from the nonideal mixed micellar model. The results show that TTAB/DTAB mixed system has a great positive deviation from the ideal mixed micellar model and the other mixed systems have great negative deviations from the ideal mixed model.

Key words: Critical micelle concentration, Counter-ion binding constant, Mixed micellization, Solubilization, Non-ideal mixed micellar model

서 론

계면활성제분자들은 수용액에서 분자들 간의 상호인력과 반발력에 의하여 미셀이라는 집합체를 이루며, 미셀은 전하를 띠는 표면, 극성을 띠는 palisade 층 및 소수성을 띠는 중심부분으로 이루어진다.^{1,2} 계면활성제는 한 성분만으로 사용되기보다는 혼합계면활성제로서 많이 이용되며 또한 여러 가지의 유기물 혹은 무기물이 첨가되어 사용된다. 그것은 두 종류이상의 혼합계면활성제를 사용하면 단일 성분의 계면활성제가 나타낼 수 없는 특수한 물리적 및 화학적인 성질을 나타낼 수 있기 때문이다.³⁻⁶ 현

재까지 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 많은 연구가 진행되고 있으며,⁶⁻⁸ 혼합계면활성제의 미셀화 현상을 연구하기 위하여 유사상태분리모델을 기초로 하는 비이상적 혼합미셀모델을 많이 이용하고 있다.⁹⁻¹² 미셀은 유기성 혹은 이온성 분자들과 상호작용에 의하여 미셀표면 혹은 미셀내부로 이들 분자들을 가용화시키게 된다. 어떤 물질이 미셀 속으로 녹아들어가는 가용화현상은 평형반응으로서 가용화되는 물질과 미셀의 상호작용의 세기에 따라 크게 변하게 된다.¹³⁻¹⁵ 본 실험실에서는 지금까지 여러 가지 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 측정하였으며,^{9,10} 또한 양이온성 계면활성제를 사용하여 벤조산 이

성질체들의 가용화에 대하여 연구한 바 있다.^{16,17} 본 논문에서는 이런 유기물질의 가용화현상으로 인하여 미셀의 구조와 표면전하가 어떤 영향을 받는지를 그리고 혼합계면활성제의 미셀화현상이 어떻게 달라지는지를 조사하기 위하여 분광광도법과 전도도법을 이용하여 측정하였다. 분광광도법을 이용하기 위하여 가용화되는 물질로서 4-클로로벤조산을 선정하였으며, 혼합계면활성제로는 TTAB와 다른 양이온성 계면활성제인 DTAB(dodecyltrimethylammonium bromide) 및 CTAB(cetyltrimethylammonium bromide)과의 혼합시스템을 그리고 TTAB과 polyoxyethylene 계열의 비이온성 계면활성제인 Tween-20(polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate), Tween-40(polyoxyethylene(20) sorbitan monopalmitate) 및 Tween-80(polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate)과의 혼합시스템을 이용하였다. 25 °C에서 각 혼합시스템에 대하여 측정한 CMC와 B값을 비이상적 혼합미셀모델에 대입함으로써 여러 가지 열역학적 함수값들을 계산하고 서로 비교분석하였다.

실 험

실험 방법은 전편의 논문에서 사용한 것과 같이 4-클로로벤조산의 가용화현상을 이용하여 분광광도법으로 임계미셀농도값(CMC)을 측정하였다.^{16,17} 우선 농도가 0.5 mM인 4-클로로벤조산의 저장용액을 만들었으며, 이 저장용액에 혼합계면활성제를 녹여 전체 계면활성제의 농도가 서로 다른 13개 용액을 제조하여 흡광도변화를 측정하였다. 4-클로로벤조산이 미셀 속으로 가용화됨으로써 주위환경의 변화로 용액의 흡광도는 변하게 된다. 파장은 용액의 흡광도변화가 가장 크게 일어나는 245 nm로 고정시키고 측정하였으며, 계면활성제의 농도는 0 M에서 0.01 M까지 점차적으로 증가시켰다. 용액의 흡광도변화는 임계미셀농도(CMC)를 전후로 크게 변하였으며, 그런 흡광도변화로부터 각 혼합계면활성제의 CMC값을 구하였다. 또한 계면활성제의 반대이온결합상수값(B)은 용액들의 전도도값을 측정하여 계면활성제의 농도에 대하

여 도시하였을 때 CMC값 전후로 생기는 두 직선의 기울기의 비로부터 구하였다.^{9,10} 온도를 25 °C로 일정하게 유지하였으며, 이를 위하여 모든 용액을 항온조에 15분 이상 담가서 온도평형이 이루어진 후 측정하였다. 본 실험에서 사용한 모든 물질들은 순도가 98% 이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

결과 및 고찰

TTAB와 탄소사슬의 길이가 서로 다른 양이온성 계면활성제들(DTAB 및 CTAB)과의 혼합미셀화에 대하여 그리고 TTAB와 head-그룹은 같지만 탄소사슬의 길이가 서로 다른 비이온성 계면활성제들(Tween-20, Tween-40 및 Tween-80)과의 혼합미셀화에 대하여 연구하였다. 즉, 4-클로로벤조산의 묽은 저장용액에 계면활성제를 녹이면, 4-클로로벤조산들은 미셀 속으로 가용화가 일어난다.^{17,18} 그 결과, 4-클로로벤조산의 최대 흡수피크(순수 물에서 290 nm)는 단파장 쪽으로 이동하게 되며, 특정한 파장에서 계면활성제의 농도에 따라 흡광도의 변화가 일어나게 된다. 그런 흡광도의 변화로부터 혼합계면활성제의 CMC값을 측정하였으며, 측정온도는 25 °C로 일정하게 유지하였다. TTAB의 겔보기분자량(α_1)의 변화에 따라 각 혼합계면활성제의 CMC값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Table 1-5에 각각 나타내었다. 또한 Fig. 1에는 각 혼합계면활성제의 CMC값을 α_1 에 대하여 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 TTAB/DTAB 혼합시스템은 α_1 의 증가에 따라 CMC값이 크게 감소하였으며, TTAB/CTAB 혼합시스템과 TTAB/비이온성 혼합시스템들은 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이것은 TTAB분자가 탄소사슬의 길이가 자신보다 짧은 DTAB분자와 혼합미셀을 이루기가 어렵다는 것을 나타내며, 탄소사슬의 길이가 긴 CTAB분자나 비이온성 계면활성제분자들과는 혼합미셀화를 이루기가 쉽다는 것을 의미한다.

혼합미셀 상에서 반대이온(Br)들의 결합상수(B)값을 전도도법으로 측정하였으며,²⁰⁻²³ 각 혼합시스템에 대하여

Table 1. Values of critical micelle concentrations (CMC, ± 0.02 mM) and thermodynamic parameters for the micellization of TTAB/DTAB mixed surfactant systems, measured by using a spectrophotometric method in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	C_1 (mM)	C_2 (mM)	ΔH_{mix} (cal/mol)	B	ΔG_m° (kcal/mol)
1	2.25	1	-	1	0	1	0	2.25	0	-	0.78	-10.7
0.8	2.50	0.89	-0.10	0.98	0.92	0.87	0.10	2.20	0.50	-5.80	0.74	-10.3
0.6	3.25	0.77	-0.90	0.95	0.59	0.73	0.14	2.07	1.30	-74.4	0.70	-10.0
0.4	4.50	0.67	-0.68	0.92	0.73	0.61	0.24	1.85	2.70	-72.2	0.68	-9.6
0.2	6.50	0.51	-0.37	0.91	0.90	0.46	0.44	1.30	5.20	-54.7	0.73	-9.5
0	9.50	0	-	0	1	0	1	0	9.50	-	0.75	-9.0

Table 2. Values of critical micelle concentrations (CMC, ± 0.02 mM) and thermodynamic parameters for the micellization of TTAB/CTAB mixed surfactant systems, measured by using a spectrophotometric method in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	C_1 (mM)	C_2 (mM)	ΔH_{mix} (cal/mol)	B	ΔG_m^o (kcal/mol)
1	2.25	1	-	1	0	1	0	2.25	0	-	0.78	-10.7
0.8	1.45	0.49	-0.19	0.95	0.96	0.47	0.49	1.16	0.29	-28.1	0.77	-11.0
0.6	0.90	0.31	-0.53	0.78	0.95	0.24	0.66	0.54	0.36	-67.1	0.74	-11.4
0.4	0.75	0.21	-0.72	0.64	0.97	0.13	0.77	0.30	0.45	-70.1	0.76	-11.7
0.2	0.65	0.12	-0.94	0.48	0.99	0.06	0.87	0.13	0.53	-58.8	0.79	-12.0
0	0.58	0	-	0	1	0	1	0	0.58	-	0.80	-12.2

Table 3. Values of critical micelle concentrations (CMC, ± 0.02 mM) and thermodynamic parameters for the micellization of TTAB/Tween-20 mixed surfactant systems, measured by using a spectrophotometric method in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	C_1 (mM)	C_2 (mM)	ΔH_{mix} (cal/mol)	B	ΔG_m^o (kcal/mol)
1	2.25	1	-	1	0	1	0	2.25	0	-	0.78	-10.7
0.8	1.15	0.42	-0.16	0.95	0.97	0.41	0.32	0.92	0.23	-23.2	0.75	-11.2
0.6	0.70	0.28	-0.78	0.67	0.94	0.19	0.49	0.42	0.28	-93.1	0.71	-11.4
0.4	0.50	0.21	-1.35	0.43	0.94	0.09	0.59	0.20	0.31	-132	0.68	-11.5
0.2	0.44	0.12	-1.45	0.33	0.98	0.04	0.76	0.09	0.35	-90.7	0.65	-11.5
0	0.41	0	-	0	1	0	1	0	0.42	-	0	-7.0

Table 4. Values of critical micelle concentrations (CMC, ± 0.02 mM) and thermodynamic parameters for the micellization of TTAB/Tween-40 mixed surfactant systems, measured by using a spectrophotometric method in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	C_1 (mM)	C_2 (mM)	ΔH_{mix} (cal/mol)	B	ΔG_m^o (kcal/mol)
1	2.25	1	-	1	0	1	0	2.25	0	-	0.78	-10.7
0.8	1.05	0.40	-0.17	0.96	0.98	0.37	0.36	0.84	0.21	-21.1	0.74	-11.2
0.6	0.60	0.27	-0.88	0.59	0.93	0.16	0.50	0.36	0.24	-114	0.70	-11.5
0.4	0.45	0.19	-1.36	0.41	0.95	0.07	0.62	0.18	0.27	-124	0.67	-11.6
0.2	0.38	0.11	-1.49	0.31	0.98	0.03	0.78	0.08	0.30	-86.4	0.65	-11.6
0	0.35	0	-	0	1	0	1	0	0.35	-	0	-7.1

Table 5. Values of critical micelle concentrations (CMC, ± 0.02 mM) and thermodynamic parameters for the micellization of TTAB/Tween-80 mixed surfactant systems, measured by using a spectrophotometric method in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	C_1 (mM)	C_2 (mM)	ΔH_{mix} (cal/mol)	B	ΔG_m^o (kcal/mol)
1	2.25	1	-	1	0	1	0	2.25	0	-	0.78	-10.7
0.8	0.95	0.39	-0.19	0.86	0.94	0.34	0.37	0.76	0.19	-26.8	0.73	-11.4
0.6	0.50	0.26	-1.22	0.51	0.92	0.13	0.51	0.30	0.20	-139	0.69	-11.8
0.4	0.38	0.18	-1.46	0.37	0.95	0.06	0.64	0.15	0.23	-127	0.67	-11.8
0.2	0.32	0.10	-1.55	0.28	0.98	0.02	0.79	0.06	0.26	-82.6	0.65	-11.9
0	0.29	0	-	0	1	0	1	0	0.29	-	0	-7.2

측정한 결과를 각 Table에 함께 나타내었다. Table 1과 2에 의하면 TTAB와 다른 양이온성 계면활성제들(DTAB 및 CTAB)과의 혼합시스템에 대한 B값은 α_1 의 증가에 따라 모두 감소하다가 다시 증가하는 현상을 보였다. 이것은

두 종류의 양이온성 계면활성제를 혼합하였을 때 탄소사슬의 길이가 서로 다르므로써 조밀하고 표면이 규칙적인 미셀을 형성하지 못하기 때문인 것으로 생기는 현상이다. 한편 Table 3-5에 의하면 TTAB와 비이온성 계면활성제

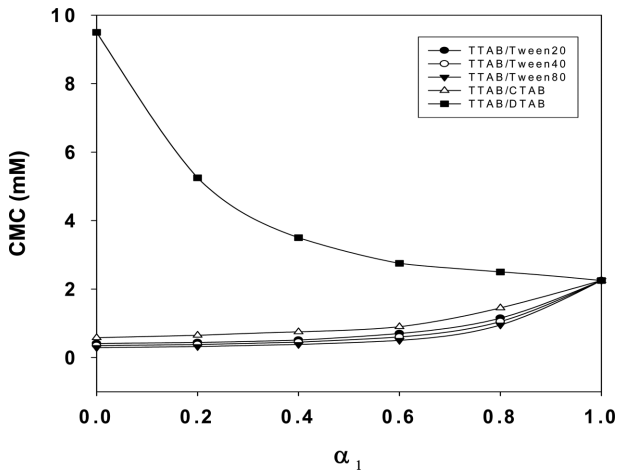


Fig. 1. Plot of CMC vs α_1 for the mixed micellizations of TTAB with the other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80) in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C: (■) TTAB/DTAB; (△) TTAB/CTAB; (●) TTAB/Tween-20; (○) TTAB/Tween-40; (▼) TTAB/Tween-80.

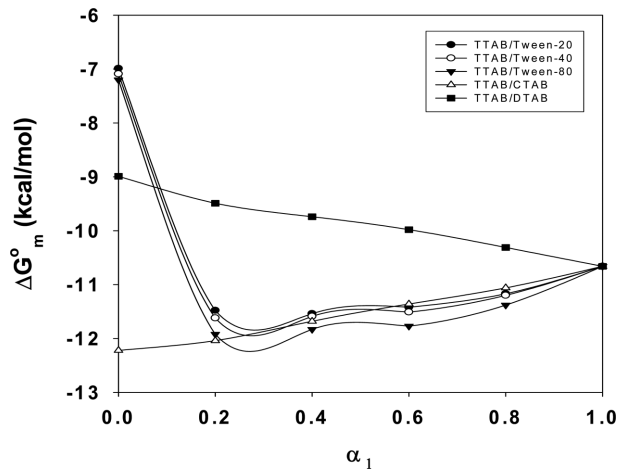


Fig. 2. Plots of ΔG_m^0 vs α_1 for the mixed micellizations of TTAB with the other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80) in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C: (■) TTAB/DTAB; (△) TTAB/CTAB; (●) TTAB/Tween-20; (○) TTAB/Tween-40; (▼) TTAB/Tween-80.

들(Tween-20, Tween-40 및 Tween-80)과의 혼합시스템에 대하여 측정된 B값들은 서로 비슷한 값을 보였으며, 이들 세 혼합시스템의 B값은 모두 α_1 의 증가에 따라 증가하는 현상을 보였다. 각 혼합시스템에 대하여 측정된 CMC와 B 값을 이용하면 각 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 Gibbs 자유에너지의 변화량(ΔG_m^0)을 식 (1)에 의하여 계산할 수 있다.^{9,10} 각 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 계산한 ΔG_m^0 값들은 모두 음의 값을 나타내었으며, 그 결과를 각 Table에 나타내었다. Fig. 2에는 각 혼합시스템에 대한 ΔG_m^0 값을 α_1 에 대하여 도시하였다. Fig. 2를 보면 TTAB/

DTAB 시스템에 대한 ΔG_m^0 값은 α_1 의 증가에 따라 감소하는 경향을 그리고 TTAB/CTAB 시스템에 대한 ΔG_m^0 값은 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이에 반하여 TTAB/비이온성 혼합시스템에 대한 ΔG_m^0 값은 모두 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, α_1 이 0.3 근처에서 ΔG_m^0 값들은 모두 최소값을 나타내었다. 이것은 TTAB/비이온성 혼합시스템이 단일 종류의 계면활성제보다 열역학적으로 더욱 안정함을 나타낸다. 또한 ΔG_m^0 값의 크기는 혼합미셀을 이루는 비이온성 계면활성제의 탄소사슬길이 길수록 더욱 작은 값을 나타내었으며, 이것은 탄소사슬의 길이가 긴 비이온성 계면활성제일수록 TTAB분자와 소수성 인력이 더욱 증가함으로써 혼합미셀을 더 잘 이루기 때문이다.

$$\Delta G_m^0 = (1+B)RT \ln \text{CMC} \quad (1)$$

임의의 α_1 에서 측정된 혼합시스템의 CMC 값을 비이상적 혼합미셀모델인 식 (2)에 대입하면 미셀상에서 TTAB 분자의 몰분율(X_1)의 값을 계산할 수 있다.^{9,11} 이 식을 이용하여 각 혼합시스템에 대하여 임의의 α_1 에서 X_1 를 계산하여 각 Table에 나타내었으며, 또한 α_1 에 따른 X_1 의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 보듯이 TTAB/DTAB 혼합시스템은 이상적 혼합미셀화(대각선)로부터 양의 벗어남을 보였으며, 다른 혼합시스템은 모두 음의 벗어남을 보였다. 이것은 TTAB분자가 탄소사슬의 길이가 자신보다 짧은 DTAB분자보다 혼합미셀 속으로 더 많이 들어감을 그리고 탄소사슬의 길이가 긴 CTAB분자 혹은 전하를 띠지 않는 비이온성 계면활성제분자들보다는 혼합미셀 속으

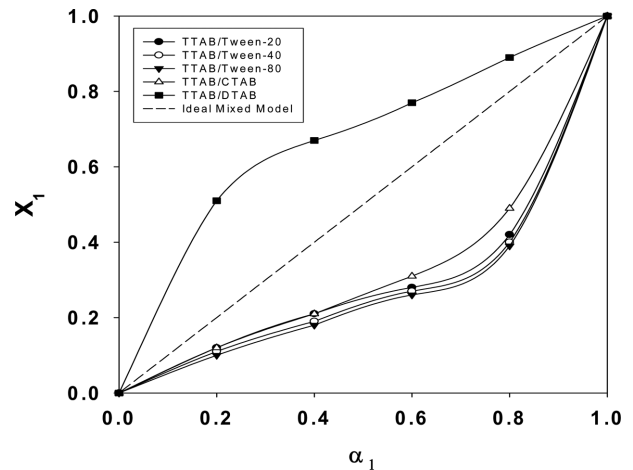


Fig. 3. Plot of X_1 vs α_1 for the mixed micellizations of TTAB with the other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80) in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C: (■) TTAB/DTAB; (△) TTAB/CTAB; (●) TTAB/Tween-20; (○) TTAB/Tween-40; (▼) TTAB/Tween-80.

로 덜 들어감을 나타낸다. 계면활성제분자의 head-그룹들 사이에는 정전기적 반발력이 작용하거나 이온-쌍극자 상호작용을 일으키며 또한 tail-그룹들 사이에는 강한 소수성 상호인력이 작용함으로써 계면활성제분자들은 혼합미셀을 이루게 된다. 이와 같이 TTAB분자와 다른 종류의 계면활성제들 사이에 이루어지는 상호인력작용의 세기는 DTAB<CTAB<Tween-20<Tween-40<Tween-80 순서임을 알 수 있다.

$\ln\text{CMC} =$

$$\frac{X_2^2}{(X_1^2 - X_2^2)} \ln \left[\frac{\alpha_2}{(X_2 \text{CMC}_2)} \right] - \frac{X_1^2}{(X_1^2 - X_2^2)} \ln \left[\frac{\alpha_1}{(X_1 \text{CMC}_1)} \right] \quad (2)$$

혼합미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 소수성 인력 혹은 정전기적 반발력과 같은 상호작용의 세기를 나타내는 상호인력상수(β)값은 X_1 과 CMC값의 함수로서 식 (3)과 같이 표현된다.⁹⁻¹¹ 각 혼합시스템에 대해 임의의 α_1 에서 β 값들을 계산하였으며, 그 결과를 각 Table에 나타내었다. 모든 혼합시스템에 대한 β 값들은 모두 음의 값을 나타내었으며, TTAB/DTAB 혼합시스템을 제외한 다른 시스템들은 모두 α_1 의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 보였다. 각 혼합시스템의 β 값을 평균하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에 의하면 TTAB/양이온성 혼합시스템에 대한 β 값은 TTAB/비이온성 혼합시스템에 대한 β 값보다 더 큰 값을 나타내었으며, 탄소사슬의 길이가 긴 계면활성제일수록 더 작은 β 값을 나타내었다. TTAB분자와 다른 양이온성 계면활성제(DTAB와 CTAB)분자의 head-그룹들 사이에는 같은 양의 하전을 띠므로써 정전기적 반발력이 서로 작용하게 되며, 그 결과 이들 분자들의 혼합미셀화는 방해받게 된다. 그러나 TTAB분자와 전하를 띠지 않는 polyoxyethylene 계열의 비이온성 계면활성제분자의 head-그룹들 사이에는 이온-쌍극자 상호인력이 작용하게 됨으로써 혼합미셀화는 촉진된다. 또한 계면활성제분자의 소수성 tail-그룹들 사이에는 소수성 상호인력이 작용함으로써 혼합미셀화가 더욱 촉진하게 되며, 그런 상호인력의 세기는 소수성 탄소사슬의

길이가 길수록 더욱 강하게 작용한다.

$$\beta = \frac{1}{(1-X_1)^2} \ln \left[\frac{(\alpha_1 \text{CMC})}{(X_1 \text{CMC}_1)} \right] \quad (3)$$

혼합미셀 상에서 각 성분들이 서로 혼합됨으로써 생기는 엔탈피 변화값(ΔH_{mix})은 X_1 과 β 값의 함수로서 식 (4)와 같이 계산할 수 있다.¹¹ 각 혼합시스템의 미셀화에 대하여 ΔH_{mix} 값을 계산하였으며, 그 값들을 각 Table에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 각 혼합시스템에 대한 ΔH_{mix} 값들은 β 값처럼 모두 음의 값을 나타내었다. 이것은 혼합미셀상에서 두 성분들이 서로 혼합됨으로써 열역학적으로 더욱 안정화됨을 의미한다. 또한 각 Table을 보면 α_1 의 증가에 따라 ΔH_{mix} 값은 미소하게 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 특히 α_1 의 값이 0.4 혹은 0.6일 때 최소값을 보였다.

$$\Delta H_{mix} = X_1(1-X_1)\beta RT \quad (4)$$

각 혼합시스템에 대한 ΔH_{mix} 값의 평균값을 구하여 β 값과 함께 Table 6에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 TTAB분자는 양이온성 계면활성제보다는 비이온성 계면활성제와 혼합될 때 더욱 열역학적으로 안정화되며, 또한 탄소사슬의 길이가 긴 계면활성제분자와 혼합될 때 더욱 열역학적으로 안정화됨을 알 수 있다. 이것은 β 값과 마찬가지로 TTAB분자가 미셀 상에서 양이온성 계면활성제보다는 비이온성 계면활성제와 강한 결합을 이루며 또한 탄소사슬의 길이가 긴 계면활성제와 더욱 강한 상호인력 작용을 이루기 때문이다.

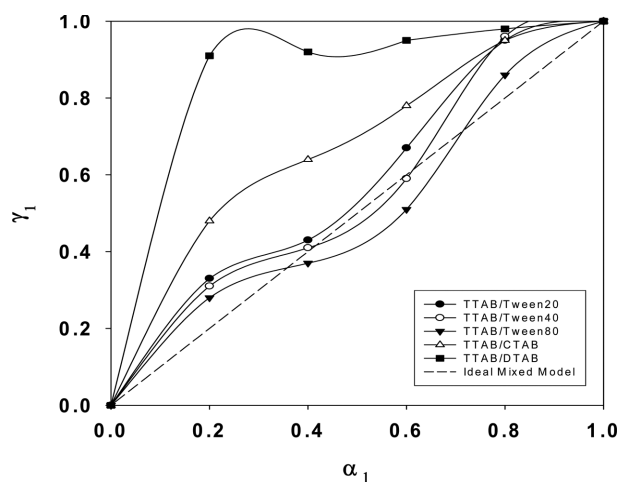


Fig. 4. Plot of γ_1 vs α_1 for the mixed micellizations of TTAB with the other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80) in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C: (■) TTAB/DTAB; (△) TTAB/CTAB; (●) TTAB/Tween-20; (○) TTAB/Tween-40; (▼) TTAB/Tween-80.

Table 6. Mean values of β and ΔH_{mix} , calculated for the mixed micellizations of TTAB with the other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80) in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C

Mixed systems	β	ΔH_{mix} (cal/mol)
TTAB/DTAB	-0.51	-51.8
TTAB/CTAB	-0.59	-56.2
TTAB/Tween-20	-0.93	-84.7
TTAB/Tween-40	-0.98	-86.4
TTAB/Tween-80	-1.10	-93.7

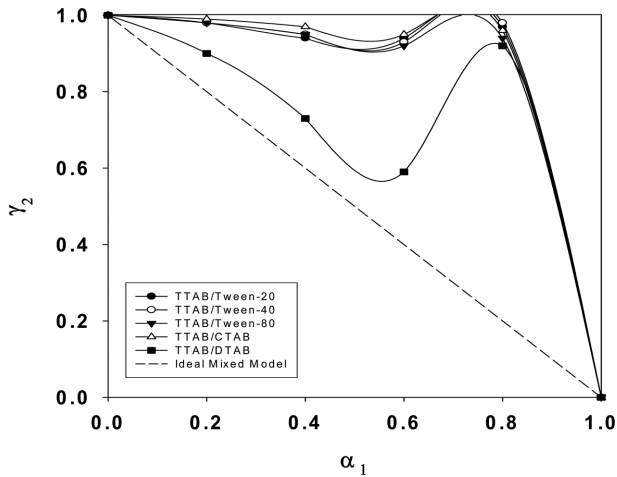


Fig. 5. Plot of γ_2 vs α_1 for the mixed micellizations of TTAB with the other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80) in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C: (■) TTAB/DTAB; (△) TTAB/CTAB; (●) TTAB/Tween-20; (○) TTAB/Tween-40; (▼) TTAB/Tween-80.

비이상적 혼합미셀모델에 의하면 혼합미셀 상에서 각 성분들의 활동도계수($\gamma_i = \exp\{\beta(1-X_i)^2\}$)를 X_i 와 β 값의 함수로서 계산할 수 있으며,⁹⁻¹¹ 각 혼합시스템에 대한 결과를 각 Table에 나타내었다. 여기서 γ_1 은 TTAB분자의 활동도계수를 그리고 γ_2 는 상대분자의 활동도계수를 나타낸다. Fig. 4에는 α_1 에 따른 γ_1 의 변화를 그리고 Fig. 5에는 α_1 에 따른 γ_2 의 변화를 도시하였다. Fig. 4에 의하면 TTAB/비이온성 혼합시스템은 이상적 혼합미셀화(대각선)로부터 크게 벗어나지 않았지만, TTAB/양이온성 혼합시스템은 이상적 혼합미셀화로부터 큰 양의 벗어남을 보였다. 한편 Fig. 5에 의하면 γ_2 값은 모든 혼합시스템에 대하여 크게 양의 벗어남을 보였으며, 특히 TTAB/DTAB 혼합시스템은 다른 혼합시스템과는 다르게 α_1 의 증가에 따라 γ_2 값이 크게 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 각 혼합시스템에 대한 γ_1 과 γ_2 의 값을 서로 비교하여 보면 γ_2 값보다는 γ_1 값이 혼합시스템의 종류에 따라 더욱 큰 차이를 보이고 있다. 비이상적 혼합미셀모델에 의하면 혼합미셀을 이루지 않고 단량체 상으로 존재하는 각 성분들의 몰농도($C_i = \gamma_i X_i CMC_i$)는 γ_i 의 값을 이용하면 쉽게 계산할 수 있다.¹¹ 각 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 C_1 (TTAB분자의 단량체상 몰농도)과 C_2 (상대분자의 단량체상 몰농도)의 값을 계산하여 Table 1~5에 각각 함께 나타내었다. Fig. 6에는 각 혼합시스템의 미셀화를 상호 비교하기 위하여 C_2 값을 C_1 값에 대하여 도시하였다. 그래프의 위쪽은 혼합미셀을 이루는 영역을 나타내며, 그래프의 아래쪽은 단량체로 존재하는 영역을 나타낸다. 따라서 TTAB/DTAB 혼합시스템은 다른 혼합시스템들보다 혼합

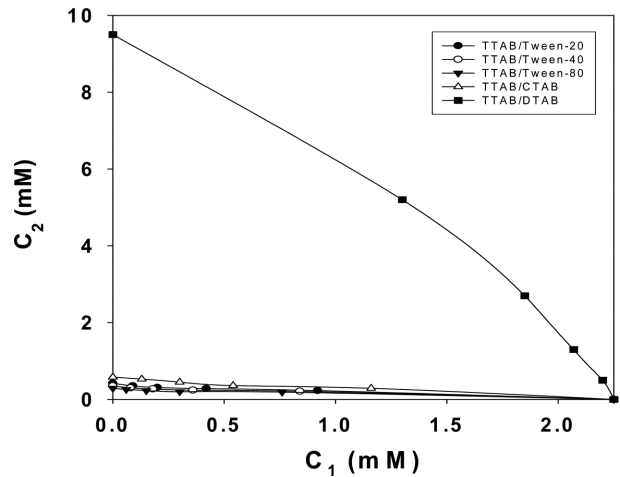


Fig. 6. Plot of C_2 vs C_1 for the mixed micellizations of TTAB with the other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80) in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C: (■) TTAB/DTAB; (△) TTAB/CTAB; (●) TTAB/Tween-20; (○) TTAB/Tween-40; (▼) TTAB/Tween-80.

미셀을 이루는 영역이 매우 비좁으며, 단량체로 존재하는 영역이 매우 넓음을 알 수 있다. 각 Table을 비교하여 보면 C_1 과 C_2 의 값은 모두 TTAB/양이온성 혼합시스템이 TTAB/비이온성 혼합시스템보다 큰 값을 나타내었으며 또한 TTAB과 혼합미셀을 이루는 계면활성제분자의 탄소사슬길이가 길수록 이들 값들은 더욱 작은 값을 나타내었다.

미셀 상을 열역학적으로 분리된 하나의 상으로 취급하고 순수 성분 상태를 미셀상의 표준 상태로 정하면 미셀 상에서 각 성분들의 활동도($a_i^M = \gamma_i X_i$)는 γ_i 와 X_i 의 함수로

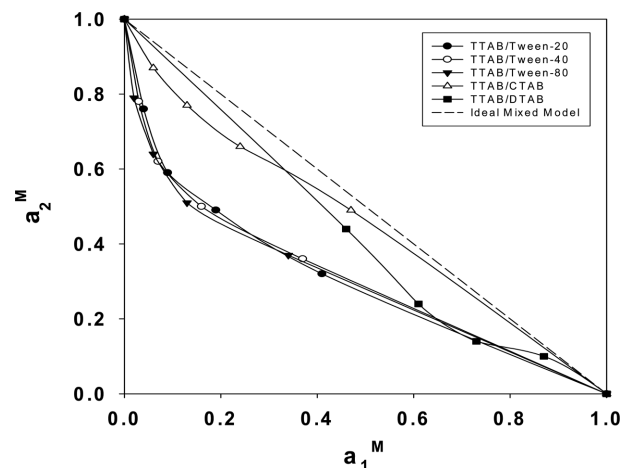


Fig. 7. Plot of a_2^M vs a_1^M for the mixed micellizations of TTAB with the other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80) in an aqueous solution of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) at 25 °C: (■) TTAB/DTAB; (△) TTAB/CTAB; (●) TTAB/Tween-20; (○) TTAB/Tween-40; (▼) TTAB/Tween-80.

서 계산할 수 있다.^{10,11} 각 혼합시스템에 대한 a_1^M (TTAB분자의 활동도)과 a_2^M (상대분자의 활동도)값을 계산하였으며, 그 결과를 Table 1~5에 함께 나타내었다. Table 1에 의하면 TTAB/DTAB 혼합시스템에 대한 a_1^M 값은 α_1 보다 큰 값을 나타내었으며, a_2^M 값은 α_2 보다 작은 값을 나타내었다. 그러나 다른 혼합시스템의 a_1^M 과 a_2^M 값(Table 2~4)은 모두 TTAB/DTAB 혼합시스템의 경우와는 다른 경향들을 보였다. 각 혼합시스템에서 a_1^M 에 대하여 a_2^M 의 값을 Fig. 7에 도시하였다. 여기서 보듯이 모든 혼합시스템들은 이상적 혼합미셀화(대각선)로부터 음의 벗어남을 보였으며, 특히 TTAB/양이온성 혼합시스템에 대한 그래프가 TTAB/비이온성 혼합시스템들보다 대각선에서 덜 벗어남을 보였다.

결 론

TTAB/양이온성 혼합시스템과 TTAB/비이온성 혼합시스템에 대한 CMC 및 B값을 측정하여 비이상적 혼합미셀 모델을 적용하여 여러 가지 열역학적 함수값들을 계산하고 비교하였다. 혼합미셀상에서 TTAB분자와 비이온성 계면활성제분자들의 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호인력작용으로 인하여 이들 혼합시스템들은 모두 이상적 혼합미셀화로부터 크게 음의 벗어남을 보였다. 이런 벗어남은 비이온성 계면활성제에서 탄소사슬의 길이가 길수록 더욱 크게 나타났으며 또한 TTAB분자와 더욱 강하게 상호인력으로 결합하고 있음을 나타낸다. 한편 TTAB분자와 다른 양이온성 계면활성제분자의 head-그룹 간에는 정전기적 반발력이 작용함으로써 이들 혼합시스템은 이상적 미셀화로부터 덜 음의 벗어남을 보였으며, 특히 TTAB/DTAB 혼합시스템은 오히려 양의 벗어남을 보였다. 이런 양이온성 계면활성제분자들은 tail-그룹들 사이에 소수성 인력으로 인하여 혼합미셀을 이루게 됨으로써 TTAB분자들은 DTAB분자보다 CTAB분자와 더욱 안정된 혼합미셀을 이루게 된다. 이러한 사실들은 다른 열역학적 함수값들과 마찬가지로 각 혼합시스템에 대한 β 값과 ΔH_{mix} 값으로부터 확인할 수 있었다. 즉, TTAB/Tween-80 혼합시스템이 가장 작은 β 값과 ΔH_{mix} 값인 -1.10과 -93.7 cal/mol을 나타내었으며, TTAB/DTAB 혼합시스템이 가장 큰 값인 -0.51과 -51.8 cal/mol을 나타내었다. DTAB < CTAB < Tween-20 < Tween-40 < Tween-80 순서로 TTAB분자와 강하게 상호인력작용을 이루며 또한 혼합미셀을 더욱 잘 이루었다.

Acknowledgments. 본 연구는 한국기술교육대학교의 2012년도 교육연구진흥비에 의하여 수행한 결과이며, 연구지원에 감사드립니다.

REFERENCES

- Ghosh, S.; Burman, A. D.; De, G. C.; Das, A. R. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 11098.
- Das, A. K.; Mondal, T.; Mojumdar, S. S.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 4680.
- Jiang, Y.; Chen, H.; Mao, S.; Luo, P.; Du, Y.; Liu, M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1986.
- Shi, L.; Yan, H.; Gao, Y.; Zheng, L. *Langmuir* **2011**, *27*, 1618.
- Din, K.; Rub, M. A.; Naqvi, A. Z. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 6354.
- Sakai, K.; Matsuhashi, K.; Honya, A.; Oguchi, T.; Sakai, H.; Abe, M. *Langmuir* **2010**, *26*, 17119.
- Almgren, M.; Garamus, V. M.; Nordstierna, L.; Blin, J. L.; Stebe, M. J. *Langmuir* **2010**, *26*, 5355.
- Bejarpasi, N. P.; Hashemianzadeh, M.; Khoshdel, M. M.; Sohrabi, B. *Langmuir* **2010**, *26*, 13786.
- Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Surfact. Deterg.* **2012**, *15*, 41.
- Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, *55*, 379.
- Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1984.
- Banipal, T. S.; Sood, A. K.; Singh, K. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 235.
- Su, T. L.; Lai, C. C.; Tsai, P. C. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 363.
- Alehyen, S.; Bensejjay, F.; Achouri, M. E.; Perez, L.; Infante, M. R. *J. Surfact. Deterg.* **2010**, *13*, 225.
- Gharanjig, K.; Kiakhani, M. S.; Bagha, A. R. T.; Khosravi, A.; Menger, F. M. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 381.
- Lee, N. M.; Lee, B. H. *Appl. Chem. Eng.* **2011**, *22*, 473.
- Lee, N. M.; Lee, B. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2012**, *56*, 188.
- Nazar, M. F.; Shah, S. S.; Khosa, M. A. *J. Surfact. Deterg.* **2010**, *13*, 529.
- Tah, B.; Pal, P.; Mahato, M.; Talapatra, G. B. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8493.
- Miraglia, D. B.; Rodriguez, J. L.; Minardi, R. M.; Schulz, P. C. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 401.
- Werts, K. M.; Grady, B. P. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 77.
- Ghosh, S.; Khatua, D.; Dey, J. *Langmuir* **2011**, *27*, 5184.
- Anghel, D. F.; Saite, S.; Iovescu, A.; Baran, A.; Stinga, G. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 91.