

TTAB 수용액에서 4-할로겐화 페놀유도체의 가용화에 미치는 NaCl과 n-부탄올의 효과

이병환*

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(접수 2014. 8. 26; 게재확정 2014. 10. 10)

Effects of NaCl and n-Butanol on the Solubilization of 4-Halogenated Phenols in Aqueous Solution of TTAB

Byung-Hwan Lee*

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education, Cheonan, Chungnam 333-860, Korea. *E-mail: bhwanlee@kut.ac.kr
(Received August 26, 2014; Accepted October 10, 2014)

요 약. UV-Vis 분광도법을 이용하여 순수 물에서 TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide) 계면활성제분자의 미셀화와 그 용액에서 4-할로겐화 페놀유도체들의 가용화에 대해 연구하였다. 또한 이들 물질에 미치는 NaCl과 n-부탄올의 효과를 조사함으로써 미셀과 페놀유도체와의 상호작용과 미셀 내에서 가용화되는 위치를 추정하였다. 그 결과, 미셀화에 대한 ΔG_m^o 값과 가용화에 대한 ΔG_s^o 값은 모두 음의 값을 나타내었으며, 첨가제의 종류와 농도에 따라 이들 열역학적 함수값들은 각기 다른 변화를 보였다. 즉, NaCl의 농도를 증가하였을 때 ΔG_m^o 와 ΔG_s^o 값은 모두 감소하였다. 그러나 n-부탄올의 농도를 증가할수록 ΔG_m^o 값은 감소한 반면에 ΔG_s^o 값은 오히려 증가하였다.

주제어: TTAB, 페놀유도체, 임계미셀농도, 가용화상수, 미셀화

ABSTRACT. The micellization of TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide) and the solubilization of 4-halogenated phenol isomers in aqueous solution of that surfactant in water have been studied by the UV-Vis spectrophotometric method. Those properties in aqueous solutions of NaCl and n-butanol have been also measured to determine the interactions between the micelle and 4-halogenated phenols and the solubilized sites of those molecules in the micelle. The results show that the values of ΔG_m^o and ΔG_s^o are all negative and the trends of those values depend on both the kinds and the concentrations of additives. Namely, by adding NaCl both ΔG_m^o and ΔG_s^o values are all decreasing, but by adding n-butanol the ΔG_m^o value decreases and the ΔG_s^o value increases.

Key words: TTAB, Phenol isomers, Critical micelle concentration, Solubilization constant, Micellization

서 론

계면활성제분자는 친수성기와 소수성기를 동시에 가짐으로써 농도를 증가시키면 용액 속에서 단독으로 존재하기 보다는 미셀이라는 집합체를 형성하여 안정화되며, 그 때의 농도를 임계미셀농도(critical micelle concentration)라 한다. 계면활성제분자의 CMC값은 친수기와 소수기의 종류, 첨가제, 온도, pH, 농도 등에 의해 크게 영향을 받는다. 그 결과 미셀의 구조와 크기도 변하게 되며, 유기 및 무기 물질의 가용화에 큰 영향을 미치게 된다.¹⁻⁵ 미셀과의 정전기적 상호작용에 의하여 가용화되는 물질은 미셀의 표면 혹은 palisade 층에 흡착되거나, 아니면 소수성 상호작용에 의하여 미셀내부로 녹아들어가게 된다. 일반적으로

가용화현상은 평형반응으로서 가용화되는 물질의 구조와 특성뿐만 아니라 미셀의 크기와 구조에 의하여 큰 영향을 받게 되며, 미셀 내에서 그런 물질들이 가용화되는 위치도 변하게 된다. 미셀과의 상호작용의 세기를 나타내는 가용화상수(K_s)값과 미셀화의 특성을 나타내는 임계미셀농도(CMC)값은 이와 같이 여러 가지 인자에 크게 영향을 받게 되며, 서로 영향을 주게 된다.⁶⁻⁸ 이런 미셀화와 가용화에 대한 연구는 학술적으로 분자의 거동에 관한 연구를 가능하게 하며, 또한 실용적인 측면에서 세제, 화장품, 식품, 농약, 고분자, 유탄유 등의 산업전반에 바로 응용될 수 있다. 현재까지 다양한 방법을 이용하여 미셀화와 가용화에 대해 여러 가지의 연구가 진행되며, 특히 미셀의 구조와 미셀 내에서 가용되는 위치에 대한 연구

가 활발히 진행되고 있다.⁹⁻¹⁵

지금까지 본 실험실에서는 클로로- 혹은 알킬-치환기를 가진 페놀유도체의 가용화에서 치환기의 종류와 위치의 효과에 대해 연구한 바 있으며,^{6,7} 또한 열역학적인 연구를 위하여 할로겐화 페놀유도체들의 가용화에서 온도효과에 대해 연구하였다.¹⁴ 본 논문에서는 계면활성제의 미셀화와 그 용액에서 유기물질의 가용화와의 상관관계를 유도하기 위하여 계면활성제로는 친수성기가 양의 하전을 띠는 양이온성 계면활성제인 TTAB를 그리고 가용화되는 물질로는 4-할로겐화 페놀유도체를 선정하였다. 두 현상에서 물질들의 상관관계를 조사하기 위하여 첨가제인 염(NaCl)과 극성 유기물질(n-부탄올)의 농도를 변화시키면서 CMC와 K_s 값의 변화를 조사하였으며, 또한 열역학 함수값인 ΔG_m^o 와 ΔG_s^o 값을 계산하여 이들 사이의 상관관계를 유도하여 보았다.

실 험

실험방법은 전편의 논문에서 사용한 것과 같은 UV-Vis 방법을 이용하여 25 °C에서 TTAB 계면활성제의 임계미셀농도값(CMC)과 그 용액에서 4-할로겐화 페놀유도체들의 가용화상수값(K_s)을 측정하였다.^{14,15} 우선 순수 물에서 이들 함수값들을 측정하였으며, 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 농도를 0, 0.1, 0.2 및 0.3 M로 변화시키면서 이들 함수값의 변화를 측정하였다. 4-할로겐화 페놀유도체의 최대 흡수피이크는 모두 280 nm 근처에서 일어났으며, 이들이 미셀 속으로 가용화됨으로써 최대 흡수피이크는 장파장 쪽으로 이동하였다. 정확한 CMC와 K_s 값을 측정하기 위하여 모든 용액에서 4-할로겐화 페놀유도체의 농도는 0.5 mM로 일정하게 유지하였으며, 계면활성제의 농도는 0 M에서 12 mM까지 점차적으로 증가시키면서 흡

광도의 변화를 측정하였다. 이를 위하여 우선 페놀유도체의 저장용액을 만들고, 여기에 첨가제인 NaCl과 n-부탄올을 녹여 첨가제의 농도를 일정하게 유지시켰다. 그렇게 제조한 용액에 TTAB를 녹여 계면활성제의 농도를 점차로 증가시키면서 13개 이상의 용액을 제조하여 흡광도를 측정하였다. TTAB의 농도가 CMC값보다 묽은 용액에서는 흡광도의 변화가 없다가 CMC값 이후에는 가용화로 인하여 흡광도가 크게 변하였으며, 그런 흡광도변화로부터 CMC값을 결정하였다. 또한 CMC값보다 5배 정도 큰 농도까지 계면활성제의 농도를 계속 변화시키면서 흡광도의 변화를 측정하였으며, 그런 흡광도의 변화로부터 K_s 값을 구하였다. 본 실험에서 사용한 모든 시약들은 순도가 최소 98% 이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

결과 및 고찰

미셀화는 용액에서 계면활성제분자들이 단량체보다는 미셀을 이루어 안정화되려는 반응으로서 평형반응으로 취급된다. 이때 미셀은 수십 혹은 수백 개의 계면활성제분자들이 소수성기는 안쪽으로 그리고 친수성기는 바깥으로 향하여 이루는 구형의 집합체를 말한다. 미셀화현상은 계면활성제의 CMC값을 측정함으로써 연구할 수 있으며, 이것을 위하여 지금까지 다양한 측정방법들이 사용되고 있다.^{14,15} 양이온성 계면활성제인 TTAB분자는 자외선과 가시광선의 영역에서 빛을 흡수할 수 없기에 페놀유도체의 가용화현상을 이용하여 CMC값을 측정하고 미셀화를 연구할 수 있다. 4-할로겐화 페놀유도체가 미셀 속으로 가용화됨으로써 순수 물과는 다른 환경으로 인하여 최대 흡수피이크는 장파장 쪽으로 이동한다. 따라서 각 이성질체마다 흡광도의 변화가 가장 크게 일어나는 파장에

Table 1. Variation of CMC (± 0.02 , mM) and ΔG_m^o (kcal/mol) Values with the Concentration of NaCl and n-Butanol for the Micellization of TTAB in Aqueous Solutions of 4-Halogenated Phenols (0.5mM) at 298 K

Additive	Concentration (M)	None		NaCl		n-Butanol		
		0	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3
Phenol	CMC	3.68	0.75	0.42	0.32	3.08	2.48	2.05
	ΔG_m^o	-10.0	-11.7	-12.3	-12.6	-10.2	-10.4	-10.6
4-F-Phenol	CMC	3.61	0.84	0.49	0.38	3.02	2.48	2.10
	ΔG_m^o	-10.0	-11.5	-12.1	-12.4	-10.2	-10.4	-10.6
4-Cl-Phenol	CMC	2.95	0.58	0.30	0.19	2.45	1.95	1.55
	ΔG_m^o	-10.2	-11.9	-12.6	-13.1	-10.4	-10.7	-10.9
4-Br-Phenol ^a	CMC	3.04	0.56	0.32	0.24	2.53	2.13	1.81
	ΔG_m^o	-10.2	-12.0	-12.5	-12.8	-10.4	-10.6	-10.7
4-I-Phenol	CMC	2.81	0.51	0.26	0.17	2.35	2.00	1.73
	ΔG_m^o	-10.3	-12.1	-12.8	-13.2	-10.5	-10.6	-10.8

^aThe data for 4-Br-phenol are the literature values given in reference 15.

고정시키고 TTAB의 농도변화에 따른 용액의 흡광도변화를 측정하면 CMC값을 구할 수 있다. 즉, 페놀은 280 nm, F-페놀은 290 nm, Cl-페놀은 292 nm, Br-페놀은 293 nm 그리고 I-페놀은 297 nm에 파장을 고정시키고 흡광도의 변화를 측정하였다. 각 페놀유도체의 용액에서 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 농도를 변화시키면서 TTAB의 CMC값도 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 미셀화에 대한 Gibbs 자유에너지변화($\Delta G_m^0 = (1 + \beta)RT \ln CMC$) 값을 계산하여 Table 1에 함께 나타내었다. 여기서 β 값은 미셀 상에서 반대이온의 결합상수를 나타내며, TTAB의 β 값은 용액의 조건에 따라 큰 변화가 없기에 모든 용액에서 동일한 값인 0.76을 사용하여 ΔG_m^0 값을 계산하였다.^{6,15} Table 1에서 알 수 있듯이 가용화되는 페놀유도체에서 치환기의 소수성이 클수록 CMC값은 작은 값을 나타내었다. 즉, 모든 용액에서 CMC값은 I-페놀 < Br-페놀 < Cl-페놀 < F-페놀 < 페놀 순서로 증가하였다. 또한 첨가제의 종류와 농도에 따라 CMC값은 큰 변화를 보였으며, 이를 위하여 Fig. 1에 NaCl의 농도변화에 따른 $\ln CMC$ 값의 변화를 그리고 Fig. 2에는 n-부탄올의 농도변화에 따른 $\ln CMC$ 값의 변화를 도시하여 보았다. 이온성 물질인 NaCl을 첨가하였을 때 그래프는 모두 곡선을 이루면서 급격히 감소하였지만, 극성물질인 n-부탄올을 첨가하였을 때에는 그래프가 모두 거의 직선을 이루면서 감소하는 경향을 보였다. 염인 NaCl의 경우에는 반대이온(Cl⁻)이 미셀과 정전기적 상호작용에 의해 결합함으로써 미셀 상에서 계면활성제 분자들의 친수기사이 반발력이 줄어들게 된다. 그러나 첨

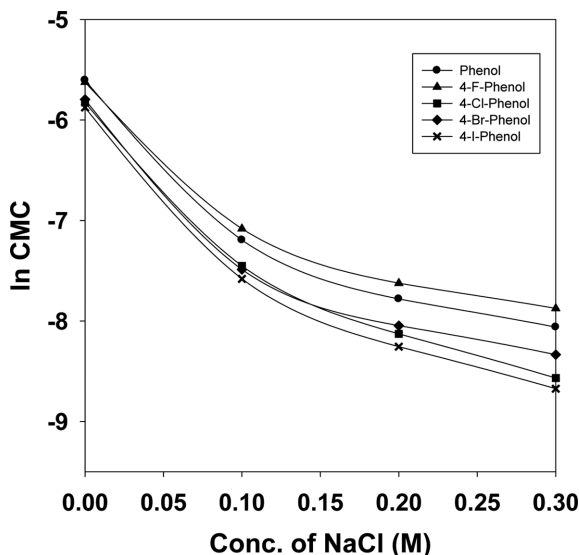


Figure 1. Plots of $\ln CMC$ against the concentration of NaCl as an additive for the micellization of TTAB in aqueous solutions of 4-halogenated phenols (0.5 mM) at 298 K: (●) phenol; (▲) 4-F-phenol; (■) 4-Cl-phenol; (◆) 4-Br-phenol; (×) 4-I-phenol.

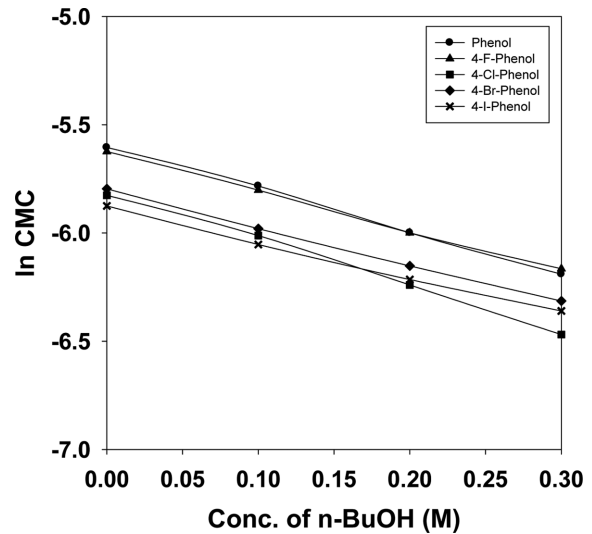


Figure 2. Plots of $\ln CMC$ against the concentration of n-butanol as an additive for the micellization of TTAB in aqueous solutions of 4-halogenated phenols (0.5 mM) at 298 K: (●) phenol; (▲) 4-F-phenol; (■) 4-Cl-phenol; (◆) 4-Br-phenol; (×) 4-I-phenol.

가제인 n-부탄올의 경우에는 페놀유도체와 서로 경쟁적으로 미셀의 palisade 층에 가용화되어 미셀 상에서 계면활성제 분자의 친수기와 수소결합을 이룸으로써 친수기들 사이의 정전기적 반발력을 줄여주게 된다.⁶ 이와 같이 각 첨가제는 서로 다른 메카니즘으로 미셀과 상호작용함으로써 $\ln CMC$ 값을 동시에 낮추게 된다. 이런 효과는 이온성 물질인 NaCl이 극성물질인 n-부탄올보다 더욱 크게 나타났다.

한편 계면활성제의 농도가 CMC보다 더 진한 농도에서는 계면활성제 분자들이 용액 속에서 미셀이라는 집합체를 이루며, 미셀과 상호작용에 의하여 유기물질이 미셀 속으로 가용화되기 시작한다. 유기물질이 미셀 속으로 가용화되었을 때의 흡광도(A_m)와 순수 용매 상에 존재할 때의 흡광도(A_0)는 주위 분위기의 차이로 인하여 서로 다르게 되며, 그 결과 용액속의 유기물질이 가용화되는 정도에 따라 용액의 전체 흡광도는 변하게 된다. 역으로 계면활성제의 농도변화에 따른 용액의 전체 흡광도를 측정하면 유기물질의 가용화정도를 나타내는 가용화수값(K_s)을 쉽게 구할 수 있다. 일반적으로 UV-Vis법에 의하면 용액의 전체 흡광도(A)를 측정하여 계면활성제의 농도에 대하여 도시하면, 식 (1)과 같은 관계가 성립한다.^{6,15} 즉, 식 (1)의 좌변을 계산하여 용액의 전체 흡광도(A)에 대해 도시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로부터 K_s 값을 그리고 절편으로부터 A_m 값을 계산할 수 있다.^{7,14} 순수 물 및 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 용액에서 페놀유도체들의 가용화에 대한 K_s 값을 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한 각 페놀유도체의 가용화로 인하여 발생

Table 2. Variation of K_s ($\pm 10, M^{-1}$) and ΔG_s° (kcal/mol) Values with the Concentration of NaCl and n-Butanol for the Solubilization of 4-Halogenated Phenols in TTAB Solutions at 298 K

Additive		None ^b		NaCl		n-Butanol		
Conc. (M)		0	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3
Phenol	K_s	59	70	78	79	51	44	36
	ΔG_s°	-4.79	-4.89	-4.96	-4.97	-4.71	-4.62	-4.50
4-F-Phenol	K_s	74	111	125	137	65	56	50
	ΔG_s°	-4.93	-5.17	-5.24	-5.27	-4.85	-4.76	-4.69
4-Cl-Phenol	K_s	232	356	412	469	202	174	146
	ΔG_s°	-5.60	-5.86	-5.94	-6.02	-5.52	-5.43	-5.33
4-Br-Phenol ^a	K_s	329	631	683	715	290	256	235
	ΔG_s°	-5.81	-6.20	-6.24	-6.27	-5.74	-5.66	-5.61
4-I-Phenol	K_s	713	1223	1292	1357	618	541	480
	ΔG_s°	-6.27	-6.59	-6.62	-6.65	-6.18	-6.10	-6.03

^aThe data for 4-Br-phenol are the literature values given in reference 15.

^bThe data for 4-halogenated phenols in water are the literature values given in reference 6.

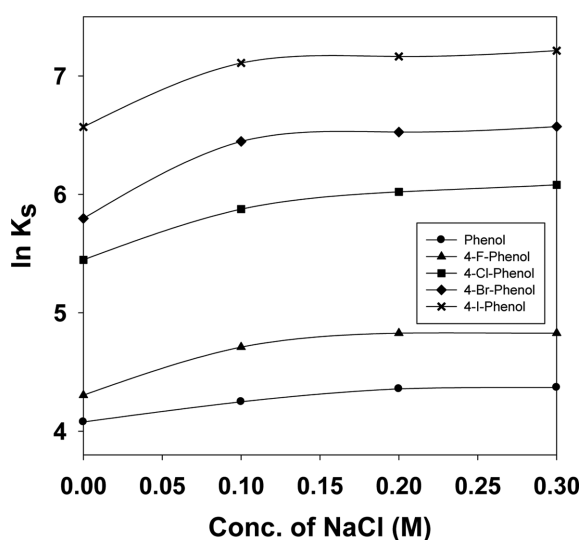


Figure 3. Plots of $\ln K_s$ against the concentration of NaCl as an additive for the solubilization of 4-halogenated phenols in TTAB solutions at 298K: (●) phenol; (▲) 4-F-phenol; (■) 4-Cl-phenol; (◆) 4-Br-phenol; (×) 4-I-phenol.

되는 Gibbs 자유에너지변화($\Delta G_s^\circ = -RT \ln K_s$)값을 계산하여 Table 2에 함께 나타내었다. Fig. 3에는 NaCl의 농도변화에 따른 $\ln K_s$ 값의 변화를 그리고 Fig. 4에는 n-부탄올의 농도변화에 따른 $\ln K_s$ 값의 변화를 도시하여 보았다. $\ln CMC$ 값의 경우와는 다르게 NaCl을 첨가하였을 때 $\ln K_s$ 값의 그래프들은 모두 곡선을 이루면서 증가하였으며, n-부탄올을 첨가하였을 때에는 그래프들은 모두 직선을 이루면서 감소하였다.

$$(A-A)/([D_i]-CMC) = K_s \cdot A_m - K_s \cdot A \quad (1)$$

모든 페놀유도체의 가용화에 대해 측정된 K_s 값은 치환

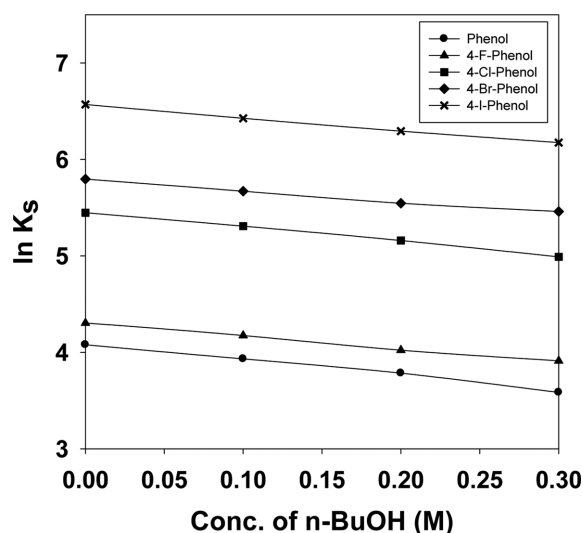


Figure 4. Plots of $\ln K_s$ against the concentration of n-butanol as an additive for the solubilization of 4-halogenated phenols in TTAB solutions at 298K: (●) phenol; (▲) 4-F-phenol; (■) 4-Cl-phenol; (◆) 4-Br-phenol; (×) 4-I-phenol.

기의 종류, 첨가제의 종류 및 첨가제의 농도에 따라 각기 다른 값을 나타내었다. 즉, 모든 용액에서 K_s 값은 CMC값과는 반대로 페놀 < F-페놀 < Cl-페놀 < Br-페놀 < I-페놀 순으로 증가하였다. 또한 Fig. 3에 의하면 무기성 염인 NaCl을 첨가할수록 K_s 값은 증가하였으며, 각 그래프는 포물선을 이루면서 증가하고 있다. 염인 NaCl을 첨가하면 반대이온(Cl⁻)들이 미셀표면에 강하게 정전기적 결합을 함으로써 미셀화는 촉진되고 미셀의 크기는 더욱 커지게 된다. 그 결과 미셀내부의 공간은 더욱 넓어져서 페놀유도체들의 가용화가 더욱 증가하게 된다.¹⁶⁻¹⁸ 그러나 Fig. 4에 의하면 극성 유기물질인 n-부탄올을 첨가할수록 K_s 값은 오히려

Table 3. Least Square Parameters of Equation (2), Root Mean Square Deviation (RMSD), and $d\Delta G_m^{\circ}/dC_{NaCl}$ and $d\Delta G_s^{\circ}/dC_{NaCl}$ Values for the Plots of Fig. 1 and 3, Relating $\ln CMC$ (or $\ln K_s$) Values Against the Concentration of NaCl as an Additive

Parameter	Compound	Phenol	4-F-Ph	4-Cl-Ph	4-Br-Ph	4-I-Ph
$\ln CMC$	a	32.2	30.1	29.3	35.1	32.0
	b	-17.7	-16.3	-17.7	-18.7	-18.7
	c	-5.64	-5.65	-5.86	-5.84	-5.91
	RMSD	7.34	6.34	7.62	8.62	7.83
	$d\Delta G_m^{\circ}/dC_{NaCl}$	-18.4	-17.0	-18.4	-19.5	-19.4
$\ln K_s$	a	-3.63	-7.85	-7.45	-14.2	-8.15
	b	2.06	4.32	4.49	6.89	4.80
	c	4.08	4.32	5.46	5.82	6.58
	RMSD	0.03	2.62	2.66	5.20	2.22
	$d\Delta G_s^{\circ}/dC_{NaCl}$	-1.22	-2.56	-2.66	-4.08	-2.84

감소하는 경향을 보였으며, 특히 그래프는 모두 직선을 이루고 있다. n-부탄올분자들이 페놀유도체들처럼 미셀의 palisade 층에 서로 경쟁적으로 가용화됨으로써 첨가제인 n-부탄올의 농도를 증가할수록 페놀유도체의 K_s 값은 비례하여 감소하게 된다.¹⁹ 이처럼 첨가제의 종류와 농도에 따라 TTAB의 미셀화와 페놀유도체의 가용화에 서로 다른 영향을 미침으로써 CMC와 K_s 값은 동시에 크게 변하게 된다. Fig. 1과 3에 의하면 NaCl 용액에서 측정된 $\ln CMC$ 와 $\ln K_s$ 값의 그래프는 모두 NaCl의 농도(C_{NaCl})에 대하여 포물선을 이루므로 식 (2)와 같이 2차함수로 나타낼 수 있다. 각 그래프에 대해 최소자승법을 적용하여 식 (2)의 변수와 RMSD(root mean square deviation)값을 구하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 또한 각 그래프에서 첨가제인 염의 농도가 제로인 지점에서의 기울기($d\Delta G^{\circ}/dC_{NaCl}$)값을 구하여 Table 3에 함께 나타내었다. NaCl 용액에서 페놀유도체들의 가용화에 대한 $d\Delta G_s^{\circ}/dC_{NaCl}$ 값보다는 미셀화에 대한 $d\Delta G_m^{\circ}/dC_{NaCl}$ 값이 더욱 작은 값을 나타내었으며, 페놀유도체 중에서 4-Br-페놀에 대한 그래프들의 기울기가 가장 큰 음의 값을 나타내었다. 이것은 NaCl의 첨가에 의해 4-Br-페놀이 다른 페놀유도체들보다 $\ln CMC$ 와 $\ln K_s$ 값

에서 더욱 큰 영향을 받고 있음을 나타내며, 또한 미셀화와 가용화는 정전기적 상호작용뿐만 아니라 소수성 상호작용에 의해서 동시에 영향을 받음을 나타낸다.²⁰⁻²²

$$\ln CMC(\text{or } \ln K_s) = a \cdot C_{NaCl}^2 + b \cdot C_{NaCl} + c \quad (2)$$

무기염인 NaCl의 효과와는 다르게 극성 유기물질인 n-부탄올을 첨가하였을 때에는 Fig. 2와 4에 의하면 그래프들이 모두 직선을 이루고 있다. 따라서 이 경우에는 $\ln CMC$ 와 $\ln K_s$ 값을 n-부탄올의 농도(C_{BuOH})에 대해 식 (3)과 같이 일차함수로 나타낼 수 있다. Fig. 2와 4의 각 그래프들에 대해 최소자승법을 적용하여 식 (3)의 변수와 RMSD 값을 구하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 또한 각 그래프의 기울기를 이용하여 $d\Delta G^{\circ}/dC_{BuOH}$ 값을 구하여 Table 4에 함께 나타내었다. 여기서도 미셀화에 대한 $d\Delta G_m^{\circ}/dC_{BuOH}$ 값은 가용화에 대한 $d\Delta G_s^{\circ}/dC_{BuOH}$ 값보다 더 작은 값을 나타내었으며, 특히 4-Cl-페놀에 대한 값들이 다른 페놀유도체에 대한 값들보다 더욱 큰 음의 값을 나타내고 있다. 이것은 4-Cl-페놀이 미셀 내에서 n-부탄올과 거의 동일한 위치에 가용화되기 때문에 나타나는 현상으로 추정된다.

Table 4. Least Square Parameters of Equation (3), Root Mean Square Deviation (RMSD), and $d\Delta G_m^{\circ}/dC_{BuOH}$ and $d\Delta G_s^{\circ}/dC_{NaCl}$ Values for the Plots of Fig. 2 and 4, Relating $\ln CMC$ (or $\ln K_s$) Values Against the Concentration of n-Butanol as an Additive

Parameter	Compound	Phenol	4-F-Ph	4-Cl-Ph	4-Br-Ph	4-I-Ph
$\ln CMC$	a'	-1.97	-1.82	-2.16	-1.73	-1.62
	b'	-5.60	-5.62	-5.81	-5.80	-5.88
	RMSD	0.69	0.55	1.06	0.49	0.74
	$d\Delta G_m^{\circ}/dC_{BuOH}$	-2.05	-1.90	-2.25	-1.80	-1.68
$\ln K_s$	a'	-1.63	-1.33	-1.58	-1.13	-0.98
	b'	4.09	4.30	5.46	5.79	6.47
	RMSD	1.31	0.78	1.16	1.00	1.27
	$d\Delta G_s^{\circ}/dC_{BuOH}$	-0.97	-0.79	-0.94	-0.67	-0.58

즉, 4-F-페놀은 강한 정전기적 상호작용의 결과로 4-Cl-페놀보다 미셀내의 더 얇은 지역에 그리고 4-Br-페놀이나 4-I-페놀의 경우는 강한 소수성 상호작용에 의해 미셀내의 더욱 깊은 곳으로 가용화됨으로써 n-부탄올의 효과가 4-Cl-페놀의 경우보다 더욱 작아지게 된 것이다.

$$\ln CMC(\text{or } \ln K_s) = a' \cdot C_{BuOH} + b' \quad (3)$$

이와 같이 첨가제인 NaCl과 n-부탄올은 모두 서로 다른 메커니즘으로 양이온성인 TTAB 계면활성제분자의 미셀화와 페놀유도체들의 가용화에 동시에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 따라서 미셀화와 가용화의 상관관계를 유도하기 위하여 Table 2의 가용화에 대한 ΔG_s^0 값을 Table 1의 미셀화에 대한 ΔG_m^0 값에 대하여 도시하여 보았다. NaCl 용액에서의 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, n-부탄올 용액에서의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 두 경우 모두 그래프들이 직선을 이루었으며, 서로 비례하는 관계를 보였다. 따라서 TTAB 용액에서 페놀유도체들의 가용화에 대해 식 (4)와 같이 일차함수의 관계가 성립함을 알 수 있다. 각

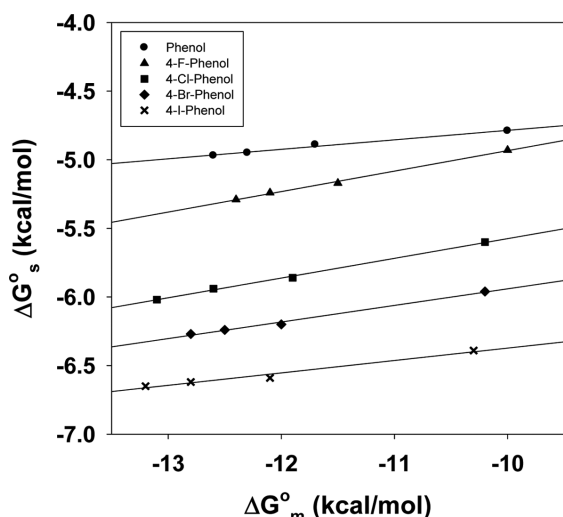


Figure 5. Plots of ΔG_s^0 values for the solubilization of 4-halogenated phenols by TTAB system against ΔG_m^0 values for the micellization of TTAB in aqueous solution of NaCl: (●) phenol; (▲) 4-F-phenol; (■) 4-Cl-phenol; (◆) 4-Br-phenol; (×) 4-I-phenol.

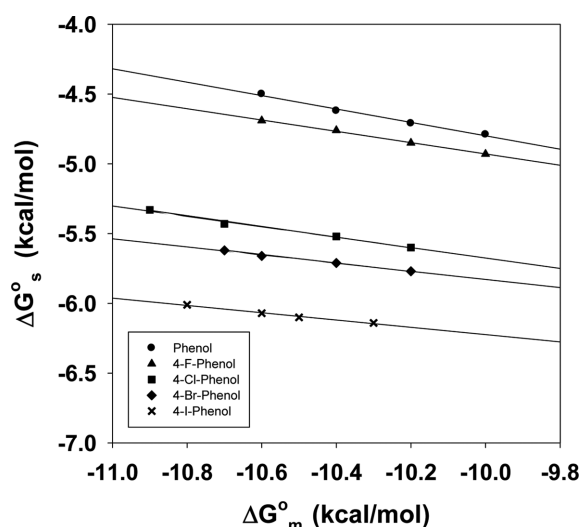


Figure 6. Plots of ΔG_s^0 values for the solubilization of 4-halogenated phenols by TTAB system against ΔG_m^0 values for the micellization of TTAB in aqueous solution of n-butanol: (●) phenol; (▲) 4-F-phenol; (■) 4-Cl-phenol; (◆) 4-Br-phenol; (×) 4-I-phenol.

그래프에 대해 최소자승법을 적용하여 식 (4)의 변수와 RMSD 값을 구하였으며, 그 결과를 Table 5에 함께 나타내었다. Fig. 5에 의하면 NaCl 용액에서 그래프들은 모두 증가하는 경향을 보였으며, 양의 기울기를 나타내었다. 이것은 NaCl을 첨가할수록 TTAB의 미셀화와 페놀유도체들의 가용화는 동시에 촉진됨을 나타낸다. 또한 Table 5에 의하면 4-F-페놀의 그래프가 다른 페놀유도체들보다 더 큰 기울기($a''=0.144$)를 가지며, 페놀유도체의 소수성이 증가할수록 a'' 값은 더욱 감소하는 경향을 보였다. 한편 n-부탄올의 효과를 나타낸 Fig. 6에 의하면 NaCl의 경우처럼 n-부탄올을 첨가하였을 때 그래프들은 모두 직선을 이루었다. 그러나 모든 그래프들은 음의 기울기를 가지며, 감소하는 경향을 보였다. 이것은 n-부탄올을 첨가할수록 미셀화는 촉진되지만, 가용화는 오히려 감소하기 때문에 나타나는 현상이다. Table 5에 의하면 n-부탄올 용액에서 4-F-페놀에 대한 그래프가 가장 큰 음의 기울기($a''=-0.405$)를 나타내었으며, 또한 페놀유도체의 소수성이 증가할수록

Table 5. Least Square Parameters of Equation (4) and Root Mean Square Deviation (RMSD) for the plots of Fig. 5 and 6, Relating ΔG_s^0 Values Against ΔG_m^0 Values in Aqueous Solutions of NaCl and n-Butanol as Additives

Additive	NaCl			n-BuOH		
	a''	b''	RMSD	a''	b''	RMSD
Phenol	0.071	-4.078	0.90	-0.480	-9.599	0.92
4-F-Phenol	0.144	-3.498	0.99	-0.405	-8.979	0.37
4-Cl-Phenol	0.143	-4.138	0.68	-0.372	-9.399	0.87
4-Br-Phenol	0.137	-4.551	0.32	-0.292	-8.744	0.36
4-I-Phenol	0.136	-4.897	0.72	-0.262	-8.839	0.46

a'' 값은 더욱 증가하는(즉, 그래프의 기울기가 더욱 감소하는) 경향을 보였다. 이것은 가용화되는 페놀유도체의 소수성이 증가할수록 미셀의 깊은 곳에 가용화되어 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 영향이 적어지며, 반대로 친수성이 증가할수록 미셀의 표면 가까운 곳에 가용화되어 첨가제의 영향이 더욱 크게 작용하기 때문이다.

$$\Delta G_s^o = a'' \cdot \Delta G_m^o + b'' \quad (4)$$

결론

순수 물에서 페놀유도체들의 가용화현상을 이용하여 TTAB분자의 임계미셀농도(CMC)값과 페놀유도체들의 가용화상수(K_s)값을 측정하였다. 페놀유도체의 소수성이 증가할수록 CMC값은 감소하였으며, K_s 값은 증가하는 경향을 보였다. 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 농도를 변화시키면서 CMC와 K_s 값을 측정하였다. 염인 NaCl을 첨가하였을 때 CMC값은 크게 감소하였으며, K_s 값은 오히려 증가하는 경향을 보였다. 그 결과, $\ln CMC$ 와 $\ln K_s$ 값은 염의 농도(C_{NaCl})에 대해 이차함수의 관계를 보였다. 용액 속에 NaCl을 첨가하였을 때에는 반대이온(Cl^-)이 미셀표면에 정전기적 결합하여 친수기들 사이에 반발력을 줄이고 미셀화를 촉진시킨다. 그 결과, NaCl의 첨가로 CMC값은 감소하게 되며 또한 미셀의 크기와 내부공간이 증가하여 유기물질의 가용화가 증가하게 된다. 한편 첨가제인 n-부탄올은 미셀화와 가용화에 서로 반대방향으로 작용하여 CMC와 K_s 값을 동시에 감소시키는 경향을 보였으며, $\ln CMC$ 와 $\ln K_s$ 값은 n-부탄올의 농도(C_{BuOH})에 대해 일차함수의 관계를 보였다. 즉, 극성 유기물질인 n-부탄올을 첨가하면 이들은 미셀의 palisade 층에 들어가서 TTAB 분자의 친수기 사이의 반발력을 줄임으로써 CMC값을 감소하게 한다. 그러나 첨가된 n-부탄올분자들은 극성 유기물질인 페놀유도체와 서로 경쟁적으로 미셀의 palisade 층에 가용화됨으로써 페놀유도체의 가용화를 오히려 억제하게 된다. NaCl과 n-부탄올 용액에서 측정된 ΔG_s^o 값을 ΔG_m^o 값에 대해 도시하였을 때 일차함수의 관계가 얻어졌으며, NaCl 용액에서 그래프들은 모두 양의 기울기를 그리고 n-부탄올 용액에서 그래프는 모두 음의 기울기를 나타내었다. 또한 4-F-페놀에 대한 그래프의 기울기가 다른 페놀유도체들보다 더욱 큰 기울기를 나타내었으며, 페놀유도체의 소수성이 증가할수록 기울기는 점차 감소하는 경향을 보였다. 이것은 각 페놀유도체의 미셀 내에서 가용화되는 위치와 상관관계가 있는 것으로 판단된다. 즉, 친수성이 강한 페놀유도체일수록 미셀의 표면에 가까운 곳에 가용화되어

첨가제의 영향이 커지며, 소수성이 큰 페놀유도체일수록 미셀의 깊은 곳에 가용화되어 첨가제의 효과가 줄어들기 때문이다.

Acknowledgments. 본 연구는 한국기술교육대학교의 2014년도 교육연구진흥비에 의해 수행된 결과이며, 연구 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *Langmuir* **1991**, *7*, 1332.
2. Luczak, J.; Jungnickel, C.; Markiewicz, M.; Hupka, J. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5653.
3. Bradbury, R.; Penfold, J.; Thomas, R. K.; Tucker, I. M.; Petkov, J. T.; Jones C. *Langmuir* **2013**, *29*, 33361.
4. Sakai, K.; Normura, K.; Shrestha, R. G.; Endo, T.; Sakamoto, K.; Sakai, H.; Abe, M. *Langmuir* **2012**, *28*, 17617.
5. Storm, S.; Jakobtorweihen, S.; Smirnova, I. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3593.
6. Lee, B. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2013**, *57*, 1.
7. Lee, N. M.; Lee, B. H. *Appl. Chem. Eng.* **2011**, *22*, 473.
8. Hoiland, H.; Alagic, E.; Forland, G. M. *Langmuir* **2014**, *30*, 7962.
9. Samiey, B.; Dalvand, Z. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34*, 1145.
10. Muller, W.; Dejgnat, C.; Zemb, T.; Dufreche, J.; Diat, O. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 1345.
11. Nakamura, S.; Kobayashi, L.; Tanaka, R.; Yamashita, T. I.; Motomura, K.; Moroi, Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 15.
12. Vukovic, L.; Madriaga, A.; Kuzmis, A.; Banerjee, A.; Tang, A.; Tao, K.; Shah, N.; Kral, P.; Onyuksel, H. *Langmuir* **2013**, *29*, 15747.
13. Banipal, T. S.; Sood, A. K.; Singh, K. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 235.
14. Lee, N. M.; Lee, B. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2012**, *56*, 188.
15. Lee, B. H. *Appl. Chem. Eng.* **2014**, *25*, 20.
16. Khimani M.; Ganguly, R.; Aswal, V. K.; Bahadur, P. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 14943.
17. Sammalkorpi, M.; Karttunen, M.; Haatoja, M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5863.
18. Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Surfact. Deterg.* **2012**, *15*, 41.
19. Gharanjig, K.; Kiakhani, M. S.; Bagha, A. R. T.; Khosravi, A.; Menger, F. M. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 381.
20. Mahajan, S.; Sharma, R.; Mahajan, R. K. *Langmuir* **2012**, *28*, 17238.
21. Svanedal, I.; Persson, G.; Norgren, M.; Edlund, H. *Langmuir* **2014**, *30*, 1250.
22. Du, C.; Cai, D.; Qin, M.; Zheng, P.; Hao, Z.; Yin, T.; Zhao, J.; Shen, W. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1168.