Journal of the Korean Chemical Society
2015, *Vol. 59, No. 5*
Printed in the Republic of Korea
http://dx.doi.org/10.5012/jkcs.2015.59.5.379

p-클로로벤조산의 가용화에서 계면활성제분자의 머리-그룹과 꼬리-그룹이 미치는 효과

이병환* · 이남민
한국기술교육대학교 응용화학공학과
(접수 2015. 5. 19; 게재확정 2015. 7. 22)

Effects of Surfactant Molecules' Head- and Tail-groups on the Solubilization of *p*-Chlorobenzoic Acid

Byung-Hwan Lee* and Nam-Min Lee
*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education, Cheonan, Chungnam 333-860, Korea. *E-mail: bhwanlee@kut.ac.kr*
(Received May 19, 2015; Accepted July 22, 2015)

요 약. 양이온성, 비이온성, 양쪽성 계면활성제 및 그들의 혼합 계면활성제용액에서 *p*-클로로벤조산의 가용화상수(K_s)를 UV-Vis법으로 측정하였다. 계면활성제분자에서 탄소사슬의 길이가 서로 다른 소수성 꼬리-그룹과 친수성인 머리-그룹의 변화가 가용화에 미치는 효과를 조사하였으며, 또한 온도변화에 따른 K_s 값의 변화로부터 여러 가지 열역학적 함수 값들을 계산하고 분석하였다. 그 결과, 모든 계면활성제용액에서 *p*-클로로벤조산의 가용화에 대한 ΔG^o 값은 모두 음의 값을 그리고 ΔH^o와 ΔS^o의 값은 모두 양의 값을 나타내었다.

주제어: 벤조산, 가용화상수, 임계미셀농도, 계면활성제, 미셀화

ABSTRACT. The solubilization of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solutions of pure cationic, nonionic, amphoteric, and their mixed surfactant systems have been measured by the UV-Vis spectrophotometric method. The effects of hydrophobic tail-group with different chain length and the hydrophilic head-group on the solubilization of *p*-chlorobenzoic acid have been studied and also thermodynamic parameters have been calculated from the dependence of K_s values on the temperature. The results show that the values of ΔG^o for the solubilization by all surfactant systems are negative and the values of ΔH^o and ΔS^o are all positive.

Key words: Benzoic acid, Solubilization constant, Critical micelle concentration, Surfactant, Micellization

서 론

계면활성제분자는 분자 내에 친수성인 머리-그룹과 소수성인 꼬리-그룹을 동시에 가짐으로써 보통의 물질과는 다른 물리적 특성을 나타낸다. 즉, 물에 녹였을 때 계면활성제분자는 물속에서 단독으로 존재하지 못하고 표면으로 이동하거나 미셀이라는 집합체를 형성하여 계의 에너지를 낮추게 된다. 계면활성제분자가 미셀을 형성하기 시작하는 농도를 임계미셀농도(CMC, critical micelle concentration)라 하며, 미셀은 수십에서 수백 개의 분자들이 모여서 구형, 봉상, 판상 등의 모양을 이루게 된다.[1-5] 또한 미셀의 표면은 친수성인 머리-그룹들이 모여서 물속에서 미셀을 안정화시키며, 내부는 소수성 꼬리-그룹으로 이루어져서 기름과 같은 친유성의 용매로서 작용하게 된다. 이온성 계면활성제분자로 이루어진 미셀의 표면은 전기이중층을 형성하며, 그 결과 전하를 띠거나 쌍극자를 이루는 물질과 정전기적 상호작용에 의하여 표면에 흡착하거나 미셀 속으로 녹이게 된다. 한편 미셀의 내부는 물과의 반대의 성질을 가진 꼬리-그룹으로 이루어져서 소수성의 물질들이 용해되며, 알콜과 같은 극성분자들은 표면에서 가까운 palisade 층에 가용화된다. 이러한 가용화 현상은 평형반응으로서 여러 가지 방법을 이용하여 연구되고 있다. 일반적으로 가용화상수(K_s)는 가용화시키는 미셀과 가용되는 물질의 특성에 따라 결정되며, 여러 가지의 인자들에 의해 크게 영향을 받는다. 즉, 미셀과 가용화되는 물질사이의 상호작용의 종류와 세기에 따라 가용화상수가 결정되며, 미셀 내에 가용화되는 위치도 변하게 된다.[6-12]

지금까지 다양한 종류의 벤조산 유도체의 가용화와 그

것에 미치는 첨가제의 효과에 대해 조사한 바 있다.[13-15] 본 연구에서는 미셀의 구조를 바꾸기 위하여 다양한 종류의 비이온성, 양이온성, 양쪽성 계면활성제와 그들의 혼합 계면활성제를 사용하여 *p*-클로로벤조산의 가용화에 대해 연구하였다. 가용화에 미치는 미셀의 역할에 대해 조사하기 위하여 비이온성 계면활성제로 sorbitan 계열인 Tween-20(polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate), Tween-40 (polyoxyethylene(20) sorbitan monopalmitate), Tween-80 (polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate)을 그리고 양이온성 계면활성제로 암모늄계열의 DTAB (dodecyltrimethylammonium bromide), TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide), CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)을 사용하였다. 또한 양쪽성 계면활성제로 sulfobetain 형의 LSB (lauryldimethyl(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide)를 선정하였으며, 혼합계면활성제로 TTAB/양이온성, TTAB/비이온성, LSB/양이온성 및 LSB/비이온성의 혼합계면활성제를 사용하여 상호비교를 하였다. 즉, 계면활성제분자의 머리-그룹의 종류와 탄소사슬의 길이에 따른 K_s 값의 변화를 측정하였으며, 혼합계면활성제를 사용함으로써 미셀의 구조변화가 가용화에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 열역학적인 고찰을 위하여 온도변화에 따른 K_s 값의 변화를 측정하여 여러 가지 열역학 함수 값들을 계산하고 분석하였다.

실 험

실험방법은 전편의 논문에서 사용한 방법과 같은 UV-Vis 방법을 이용하여 여러 종류의 계면활성제 용액에서 *p*-클로로벤조산의 가용화상수 값(K_s)을 측정하였다.[13-15] 이것을 위하여 우선 농도가 0.5 mM인 *p*-클로로벤조산의 저장용액을 제조하고, 여기에 계면활성제를 녹여 계면활성제의 농도가 서로 다른 용액들을 제조하였다. 계면활성제의 농도는 영에서 최대 12 mM까지 변화시켰으며, 파장은 250 nm에 고정시키고 용액들의 흡광도변화를 측정하였다. 계면활성제의 농도가 CMC보다 더 높은 농도에서는 *p*-클로로벤조산이 가용화됨으로 인하여 용액의 흡광도는 크게 변하게 되며, 그런 흡광도변화로부터 K_s 값을 결정하였다. 또한 혼합계면활성제인 경우에는 두 종류의 순수계면활성제를 겉보기몰분율(α_1)이 0.5가 되도록 녹여서 혼합계면활성제의 저장용액을 제조하고, 그것을 묽혀서 농도가 서로 다른 13개 이상의 용액을 제조하였다. 열역학적 고찰을 위하여 온도는 284 K에서 312 K까지 7 K씩 변화시켰으며, 용액을 항온조에 넣어 최소 15분 이상 평형시킨 후 흡광도를 측정하였다. 본 실험에 사용하였던 모든 시약은 순도가 98%이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

결과 및 고찰

계면활성제용액에 유기물질을 용해시켰을 때는 순수물에 용해시켰을 때와는 다르게 동일한 농도임에도 불구하고 물질주위의 환경이 서로 다름으로 인하여 용액의 흡광도가 변하게 된다. 이것은 물질이 미셀 속으로 가용화됨으로써 물질의 흡수 피이크가 장파장 혹은 단파장 쪽으로 이동하기 때문이다. 따라서 계면활성제의 농도변화에 따른 용액의 흡광도변화로부터 가용화의 정도를 나타내는 K_s 값을 결정할 수 있다. 일반적으로 UV-Vis 방법에 의하면 가용화현상에 대한 K_s 값과 용액의 흡광도(A) 사이에는 식 (1)의 관계가 성립한다. 여기서 A_a와 A_m은 각각 물질이 모두 순수 물속에 있을 때와 모두 미셀 상으로 가용화되었을 때의 흡광도를 나타내며, D_t는 용액속의 전체 계면활성제의 농도를 나타낸다.[16-18]

$$(A - A_a)/([D_t] - CMC) = K_s \cdot A_m - K_s \cdot A \qquad (1)$$

여러 종류의 순수 및 혼합계면활성제 용액에서 *p*-클로로벤조산의 가용화에 대하여 온도변화에 따른 K_s 값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 *Table* 1에 나타내었다. 여기서 보듯이 탄소사슬의 길이가 같은 경우에는 양쪽성<비이온성<양이온성 계면활성제 순서로 K_s 값이 증가하는 경향을 나타내었다. 각 계면활성제 시스템에서는 탄소사슬의 길이가 증가할수록 증가하는 경향을 그리고 온도를 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 또한 TTAB/비이온성과 LSB/양이온성 혼합계면활성제인 경우는 혼합되는 두 종류 계면활성제의 중간 값을 나타내었다. 그러나 LSB/비이온성 혼합계면활성제인 경우에는 혼합되는 두 종류 계면활성제보다 더욱 큰 K_s 값을 나타내고 있다. 이것은 LSB와 비이온성 계면활성제를 혼합하는 경우는 두 종류 계면활성제 머리-그룹 사이에 인력이 크게 작용함으로써 안정된 미셀이 만들어지며, 그 결과 *p*-클로로벤조산의 가용화에 큰 상승효과가 있음을 의미한다.

순수 TTAB과 LSB 그리고 그것들의 혼합시스템에서 온도에 따른 $\ln K_s$ 값의 변화를 *Fig.* 1에 도시하여 보았다. 모든 그래프가 포물선을 이루므로 식 (2)와 같이 $\ln K_s$ 값을 온도의 2차 함수로 나타낼 수 있다.[19-21] 각 계면활성제에 대하여 최소자승법을 적용하여 식 (2)의 변수들과 RMSD (root mean square deviation) 값 그리고 각 시스템에서 최소값의 가용화상수(K_s^*)와 그 때의 온도(T^*)를 함께 계산하여 *Table* 2에 나타내었다. *Table* 2의 각 시스템에 대한 변수 값들을 이용하면, 각 온도에서 p-클로로벤조산의 가용화에 대한 여러 가지 열역학 함수 값들을 식 (3), (4) 및 (5)에 의하여 각각 계산할 수 있다.[22] ΔG^o에 대한 결과는 *Table* 1에 K_s 값과 함께 그리고 ΔH^o와 ΔS^o 값은 *Table* 3에 각각 나타

***Table* 1.** Variation of K_s (±10, M^{-1}) and ΔG^o (±0.02, kcal/mol) values against temperature for the solubilization of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solutions of various pure and mixed surfactants

Surfactant System		Parameter	Temperature (K)				
			284	291	298	305	312
Nonionic System[a]	Tween-20	K_s	189	210	254	330	450
		ΔG^o	−5.21	−5.40	−5.66	−5.95	−6.28
	Tween-40	K_s	280	318	380	500	670
		ΔG^o	−5.45	−5.64	−5.90	−6.21	−6.52
	Tween-80	K_s	340	395	490	635	855
		ΔG^o	−5.54	−5.78	−6.05	−6.33	−6.67
Cationic System[a]	DTAB	K_s	490	540	640	800	1065
		ΔG^o	−5.76	−5.97	−6.21	−6.50	−6.81
	TTAB	K_s	875	980	1.170	1.480	1,997
		ΔG^o	−6.09	−6.31	−6.67	−6.86	−7.19
	CTAB	K_s	2,566	2,789	3.200	4.000	5,091
		ΔG^o	−6.69	−6.91	−7.17	−7.46	−7.79
Amphoteric System[b]	LSB	K_s	118	130	160	202	270
		ΔG^o	−4.96	−5.14	−5.38	−5.65	−5.96
Mixed System	TTAB/DTAB	K_s	635	708	828	1.058	1,416
		ΔG^o	−5.91	−6.12	−6.36	−6.66	−6.99
	TTAB/CTAB	K_s	1,315	1,423	1,655	2,050	2,762
		ΔG^o	−6.32	−6.52	−6.77	−7.06	−7.40
	TTAB/Tween-20	K_s	235	263	310	390	520
		ΔG^o	−5.35	−5.54	−5.78	−6.05	−6.37
	TTAB/Tween-40	K_s	314	360	433	543	730
		ΔG^o	−5.52	−5.73	−5.97	−6.25	−6.58
	TTAB/Tween-80	K_s	435	488	565	720	982
		ΔG^o	−5.70	−5.90	−6.13	−6.40	−6.71
	LSB/DTAB	K_s	240	265	316	393	524
		ΔG^o	−5.36	−5.55	−5.79	−6.05	−6.37
	LSB/TTAB	K_s	897	1,005	1.200	1.518	2,028
		ΔG^o	−6.10	−6.32	−6.58	−6.87	−7.21
	LSB/CTAB	K_s	1,340	1,468	1.680	2.105	2,680
		ΔG^o	−6.33	−6.54	−6.77	−7.07	−7.38
	LSB/Tween-20	K_s	219	240	293	373	500
		ΔG^o	−5.31	−5.49	−5.74	−6.02	−6.34
	LSB/Tween-40	K_s	820	920	1.120	1.420	1,909
		ΔG^o	−6.05	−6.27	−6.53	−6.83	−7.17
	LSB/Tween-80	K_s	1,130	1,285	1.538	1.894	2,513
		ΔG^o	−6.23	−6.46	−6.72	−7.01	−7.34

[a]The data for cationic and nonionic systems are from reference 19, and [b]the data for amphoteric systems are from reference 20.

내었다. 몇 가지 계면활성제 시스템에 대한 ΔG^o 값을 온도에 대해 *Fig*. 2에 도시하여 보았다. *Table* 1과 *Fig*. 2에 대한 결과를 보면 모든 종류의 계면활성제에 대한 ΔG^o 값은 모두 음의 값을 나타내며 또한 온도의 증가에 따라 더욱 감소하는 경향을 보였다. 이것은 모든 순수 및 혼합 계면활성제용액에서 온도의 증가에 따라 *p*-클로로벤조산의 가용화가 더욱 증가함을 나타낸다.

$$\ln K_s = aT^2 - bT + c \tag{2}$$

$$\Delta G^o = -RT\ln K_s = -RT(aT^2 - bT + c) \tag{3}$$

$$\Delta H^o = -T^2[d(\Delta G^o/T)dT]_p = RT^2(2aT - b) \tag{4}$$

$$\Delta S^o = (\Delta H^o - \Delta G^o)/T = R(3aT^2 + 2bT - c) \tag{5}$$

또한 머리-그룹이 같은 계면활성제 시스템에서는 탄소사슬의 길이가 길수록 ΔG^o 값은 더욱 감소하는 경향을 보였다. 탄소사슬의 길이변화에 따른 ΔG^o 값의 변화를 *Fig*. 3에

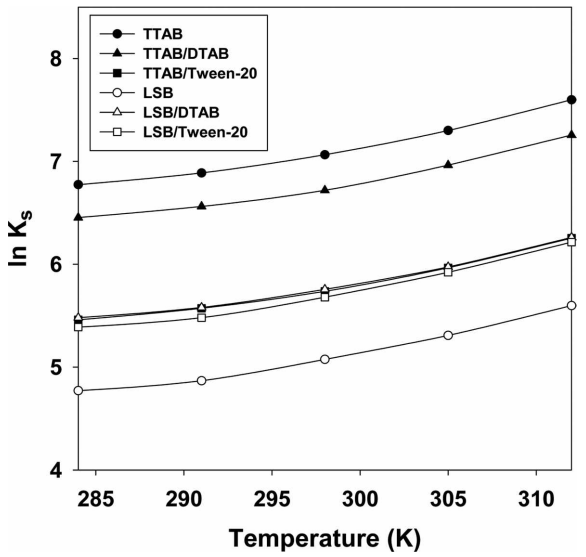

***Figure* 1.** Plots of the lnK_s values vs temperature for the solubilizations of *p*-chlorobenzoic acid by pure and mixed surfactants; (●) TTAB, (▲) TTAB/DTAB, (■) TTAB/Tween-20, (○) LSB, (△) LSB/DTAB, (□) LSB/Tween-20.

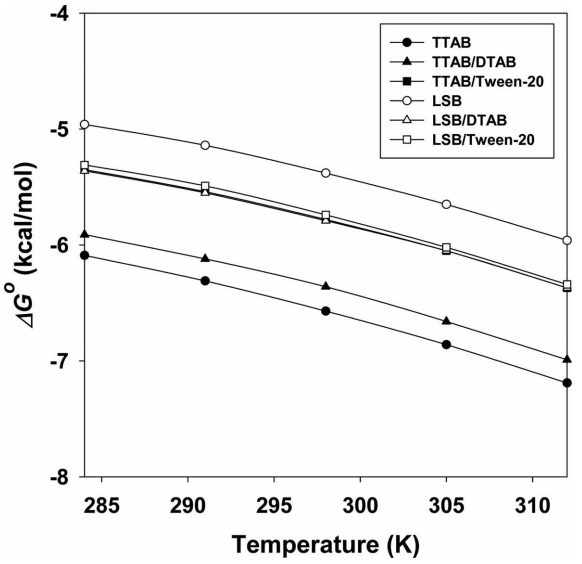

***Figure* 2.** Plots of the ΔG^o values vs temperature for the solubilizations of *p*-chlorobenzoic acid by pure and mixed surfactants: (●) TTAB, (▲) TTAB/DTAB, (■) TTAB/Tween-20, (○) LSB, (△) LSB/DTAB, (□) LSB/Tween-20.

나타내었다. 일반적으로 탄소사슬의 길이가 길수록 미셀의 크기는 증가하고 내부공간이 넓어짐으로 가용화현상은 더욱 증가하게 된다. *Fig.* 3에 의하면 순수 양이온성, 비이온성 및 TTAB/비이온성 혼합시스템에 대한 그래프는 모두 직선을 이루며, 특히 순수 양이온성 시스템에 대한 기울기는 0.24 kcal/탄소수로서 비이온성 시스템에 대한 기울기인 0.10kcal/탄소수보다 더 작은 값을 나타내었다. 양이온성 계면활성제는 비이온성 계면활성제와 다르게 음의 하전을 띠는 *p*-클로로벤조산과 소수성 상호작용뿐만 아니라 정전기적 상호작용을 이룸으로써 ΔG^o 값이 더욱 큰 폭으로 감소하게 된 것이다. *Fig.* 3에 의하면 양쪽성 계면활성제인 LSB와 다른 계면활성제와의 혼합시스템에 대한

***Table* 2.** Least square parameters of equation (2), minimum solubilization constant (K_s^*), and root mean square deviation (RMSD) for the solubilizations of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solutions of pure and mixed surfactants.

System	Surfactant	Parameter					
		a ($\times 10^{-4}$ K^2)	b (K)	c	T^* (K)	K_s^* (M^{-1})	RMSD (%)
Nonionic System	Tween-20	7.01	−0.39	58.5	278	180	0.52
	Tween-40	6.23	−0.34	51.9	273	264	0.82
	Tween-80	4.94	−0.26	40.2	263	329	0.40
Cationic System	DTAB	6.28	−0.35	58.0	279	459	0.21
	TTAB	5.98	0.33	55.5	276	821	0.13
	CTAB	5.85	−0.32	52.7	274	2326	0.73
Amphoteric System	LSB	6.00	0.33	49.5	275	112	0.99
Mixed System	TTAB/DTAB	6.62	0.37	56.9	276	611	0.44
	TTAB/CTAB	7.31	−0.41	64.4	280	1306	0.23
	TTAB/Tween-20	6.20	0.34	51.8	274	220	1.04
	TTAB/Tween-40	5.92	0.32	49.6	270	306	0.44
	TTAB/Tween-80	5.46	−0.29	45.6	266	403	0.43
	LSB/DTAB	6.11	0.34	51.7	278	233	0.35
	LSB/TTAB	5.97	−0.33	51.4	276	882	0.13
	LSB/CTAB	5.70	−0.31	50.6	272	1308	0.76
	LSB/Tween-20	6.48	−0.36	54.3	278	212	0.90
	LSB/Tween-40	5.86	−0.32	50.0	273	789	0.45
	LSB/Tween-80	4.92	−0.26	42.5	264	1083	0.50

***Table* 3.** Variation of ΔH^o (±0.02, kcal/mol) and ΔS^o (±0.5, cal/mol·K) values against temperature for the solubilization of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solutions of various pure and mixed surfactants

Surfactant System		Parameter	Temperature (K)				
			284	291	298	305	312
Nonionic System	Tween-20	ΔH^o	1.31	3.10	4.90	6.95	9.18
		ΔS^o	23.0	29.0	35.4	42.3	49.5
	Tween-40	ΔH^o	2.22	3.80	5.52	7.41	9.44
		ΔS^o	27.0	32.5	38.2	44.5	51.1
	Tween-80	ΔH^o	3.30	4.64	6.07	7.65	9.49
		ΔS^o	31.2	35.8	40.8	45.8	51.4
Cationic System	DTAB	ΔH^o	1.07	2.60	4.28	6.12	8.10
		ΔS^o	24.0	29.4	35.2	41.3	47.8
	TTAB	ΔH^o	1.55	3.04	4.66	6.43	8.34
		ΔS^o	26.9	32.1	37.9	43.6	49.8
	CTAB	ΔH^o	1.97	3.44	5.07	6.81	8.72
		ΔS^o	30.5	35.6	41.0	46.8	52.8
Amphoteric System	LSB	ΔH^o	1.73	3.23	4.87	6.65	8.59
		ΔS^o	23.6	28.8	34.4	40.3	46.6
Mixed System	TTAB/DTAB	ΔH^o	1.62	3.26	5.05	7.01	9.13
		ΔS^o	26.5	32.2	38.3	44.8	51.6
	TTAB/CTAB	ΔH^o	0.96	2.73	4.66	6.78	9.07
		ΔS^o	25.6	31.8	38.4	45.4	52.8
	TTAB/Tween-20	ΔH^o	1.95	3.51	5.21	7.05	9.08
		ΔS^o	25.7	31.1	36.9	43.0	49.6
	TTAB/Tween-40	ΔH^o	2.61	4.13	5.78	7.60	9.56
		ΔS^o	28.6	33.8	39.5	45.4	51.7
	TTAB/Tween-80	ΔH^o	3.23	4.66	6.26	7.96	9.82
		ΔS^o	31.4	36.3	41.6	47.2	53.1
	LSB/DTAB	ΔH^o	1.13	2.62	4.26	6.05	7.98
		ΔS^o	22.8	28.1	33.7	39.7	46.0
	LSB/TTAB	ΔH^o	1.46	2.94	4.55	6.32	8.22
		ΔS^o	26.6	31.8	37.3	43.2	49.4
	LSB/CTAB	ΔH^o	2.21	3.66	5.24	6.97	8.84
		ΔS^o	30.1	35.1	40.3	46.0	52.0
	LSB/Tween-20	ΔH^o	1.29	2.88	4.62	6.52	8.58
		ΔS^o	23.2	28.8	34.8	41.1	47.8
	LSB/Tween-40	ΔH^o	2.06	3.54	5.16	6.92	8.83
		ΔS^o	28.5	33.7	39.2	45.1	51.3
	LSB/Tween-80	ΔH^o	3.12	4.43	5.86	7.41	9.09
		ΔS^o	32.9	37.4	42.2	47.3	52.7

그래프는 모두 포물선을 이루며, 이것은 LSB가 탄소사슬의 길이에 따라 혼합 미셀을 이루는 정도가 크게 달라지기 때문이다.

한편 *Table* 3의 모든 계면활성제에 대한 ΔH^o와 ΔS^o 값은 모두 양의 값을 나타내었으며, 온도증가에 따라 모두 증가하는 경향을 보였다. 몇 가지 계면활성제에 대하여 온도에 따른 ΔH^o와 ΔS^o 값의 변화를 각각 *Fig.* 4와 5에 각각 나타내었다. p-클로로벤조산의 가용화현상은 양의 값을 나타내는 ΔH^o 값보다는 더욱 큰 양의 값을 나타내는 ΔS^o 값에 의하여 음의 ΔG^o 값을 가지게 된다. 또한 온도의 증가에 따라 ΔH^o 값보다는 ΔS^o 값의 증가폭이 더욱 증가함으로써 ΔG^o 값은 더욱 감소하게 된 것이다. 따라서 *p*-클로로벤조산의 가용화현상은 엔탈피보다는 엔트로피 지배반응임을 알 수 있다. 그리고 *Table* 3에서 탄소사슬의 길이가 같은 순수 계면활성제들을 비교하여 보면, 양이온성<비이온성<양쪽성 순서로 ΔH^o 값이 증가하는 경향을 보였다. 이에 반하여 ΔS^o 값은 비이온성<양쪽성<양이온성 순으로 증가하는 경향을 보였다. 그 결과 머리-그룹에 따른 변화에서

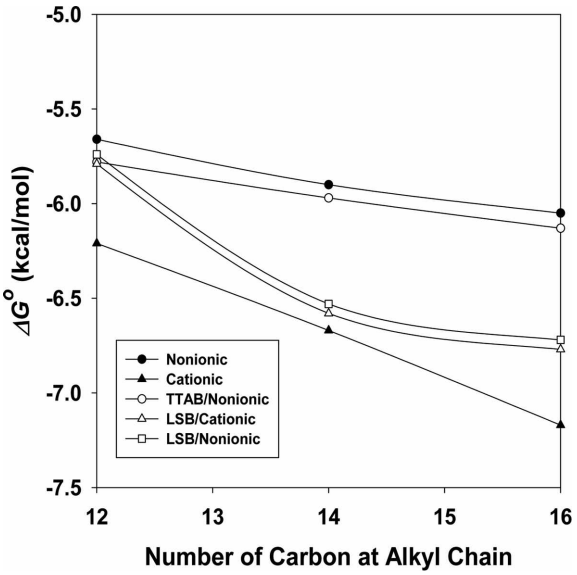

***Figure* 3.** Plots of the ΔG^{o} values vs carbon number on the alkyl group for the solubilizations of *p*-chlorobenzoic acid by pure and mixed surfactants at 298K; (●) Nonionic, (▲) Cationic, (○) TTAB/Nonionic, (△) LSB/Cationic, (□) LSB/Nonionic.

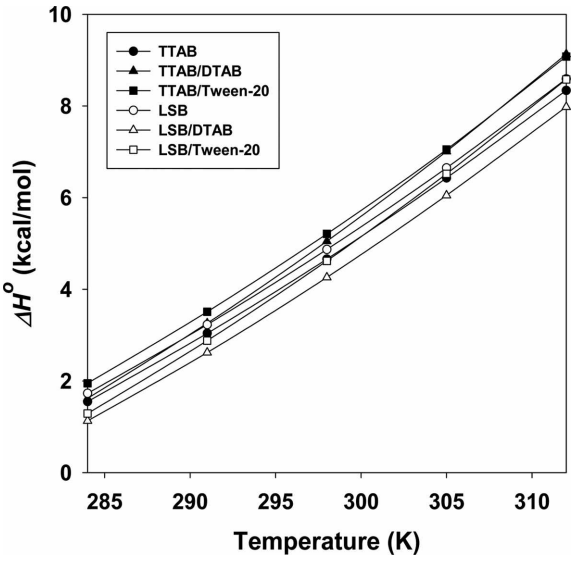

***Figure* 4.** Plots of the ΔH^{o} values vs temperature for the solubilizations of p-chlorobenzoic acid by pure and mixed surfactants; (●) TTAB, (▲) /TTAB/DTAB, (■) TTAB/Tween-20, (○) LSB, (△) LSB/DTAB, (□) LSB/Tween-20.

양이온성 계면활성제가 *p*-클로로벤조산의 가용화에 가장 효과적이며, 그 다음은 비이온성 이고, 마지막으로 양쪽성 계면활성제가 가장 효과가 적었다. *Table* 3에 의하면 TTAB 시스템과 LSB 시스템에 대한 ΔH^{o} 값은 큰 차이를 보이지 않는다. 그러나 ΔS^{o}의 값은 두 시스템에서 큰 차이를 나타내고 있으며, 특히 TTAB 시스템이 LSB 시스템보다 더욱 큰 ΔS^{o} 값을 나타낸다.

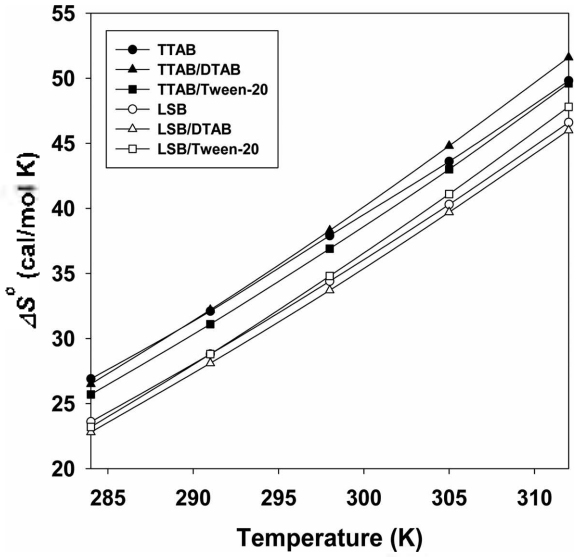

***Figure* 5.** Plots of the ΔS^{o} values vs temperature for the solubilizations of *p*-chlorobenzoic acid by pure and mixed surfactants: (●) TTAB, (▲) TTAB/DTAB, (■) TTAB/Tween-20, (○) LSB, (△) LSB/DTAB, (□) LSB/Tween-20.

Table 1에 의하면 TTAB/양이온성, TTAB/비이온성 및 LSB/양이온성 혼합시스템의 ΔG^{o} 값은 혼합되는 두 종류의 순수 계면활성제의 중간 값을 나타낸다. 그러나 LSB/비이온성 혼합시스템은 두 종류의 계면활성제보다 더욱 작은 ΔG^{o} 값을 보였다. 즉, 이들 혼합시스템은 *p*-클로로벤조산의 가용화현상에서 크게 상승작용을 일으킴을 알 수 있다. 이것은 양쪽성 계면활성제인 LSB와 비이온성 계면활성제를 혼합하였을 때에는 두 계면활성제의 머리-그룹 사이에 정전기적 인력이 강하게 작용함을 의미한다. LSB의 머리-그룹에서 음의 하전을 띠는 부분이 비이온성 머리-그룹과 강한 결합을 이룸으로써 음의 전하는 분산되고 양의 전하만 남게 된다. 그 결과 음의 하전을 띠는 *p*-클로로벤조산은 혼합 미셀과 강한 정전기적 인력에 의하여 가용화는 더욱 촉진하게 된다. 또한 *Table* 3에 의하면 LSB/비이온성 혼합시스템의 ΔH^{o} 값은 혼합되는 두 종류 순수 계면활성제의 중간 값을 보였지만, ΔS^{o} 값은 오히려 더욱 큰 값을 나타내었다. *Fig.* 6은 각 계면활성제용액에 대한 ΔH^{o} 값을 ΔS^{o} 값에 대하여 도시하였다. 모든 종류의 계면활성제용액에 대한 그래프는 모두 직선을 나타내었다. 따라서 식 (6)을 적용하여 각 계면활성제에 대한 그래프의 기울기, 절편 그리고 RMSD 값을 최소자승법으로 계산하여 *Table* 4에 나타내었다. 여기서 기울기(a')는 등구조온도(iso-structural temperature)로서 엔탈피와 엔트로피의 기여도가 동일한 온도를 나타내며, 절편(b')은 그 때의 Gibbs 자유에너지 값을 나타낸다. *Table* 4에 의하면 탄소사슬의 길이가 동일한 경우의 a' 값은 머리-그룹의 종류에 상관없이 거의 동일한 실온근처의

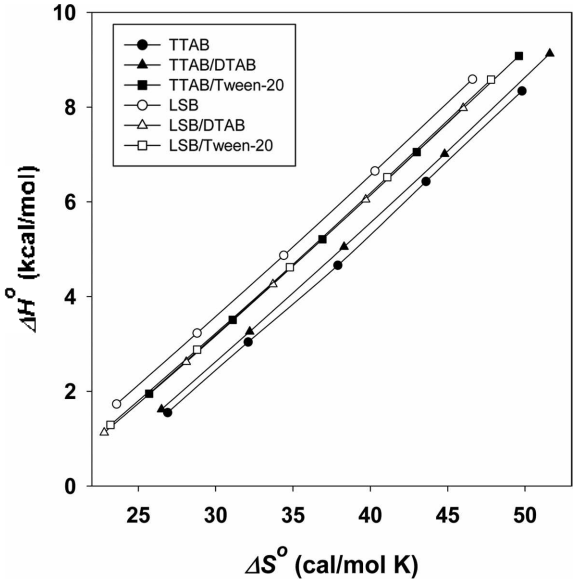

***Figure* 6.** Plots of the ΔH^o values vs the ΔS^o values for the solubilizations of *p*-chlorobenzoic acid by pure and mixed surfactants: (●) TTAB, (▲) TTAB/DTAB, (■) TTAB/Tween-20, (○) LSB, (△) LSB/DTAB, (□) LSB/Tween-20.

***Table* 4.** Least square parameters of equation (6) and root mean square deviation (RMSD) for the solubilization of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solutions of pure and mixeds

System	Surfactant	Parameters		
		a'(K)	b'(kcal/mol)	RMSD (%)
Nonionic System	Tween-20	297	5.57	4.0
	Tween-40	299	−5.90	2.8
	Tween-80	300	−6.12	4.0
Cationic System	DTAB	295	−6.07	3.9
	TTAB	297	−6.48	4.1
	CTAB	302	−7.29	4.0
Amphoteric System	LSB	298	5.35	3.3
Mixed System	TTAB/DTAB	299	−6.34	3.8
	TTAB/CTAB	299	−6.74	3.9
	TTAB/Tween-20	299	−5.76	3.4
	TTAB/Tween-40	299	−5.95	3.2
	TTAB/Tween-80	299	−6.12	2.9
	LSB/DTAB	295	−5.63	5.1
	LSB/TTAB	297	−6.47	3.4
	LSB/CTAB	303	−6.95	2.9
	LSB/Tween-20	296	−5.64	4.3
	LSB/Tween-40	297	−6.45	3.5
	LSB/Tween-80	302	6.84	2.6

값을 보였다. 그러나 각 시스템에서 탄소사슬의 길이가 길수록 a' 값은 증가하고 b' 값은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 탄소사슬의 길이가 길어질수록 미셀의 소수성 내부의 공간은 넓어지며, *p*-클로로벤조산은 내부 깊은 곳으로 가용화된다. 따라서 계면활성제분자에서 탄소사슬길이가 길수록 *p*-클로로벤조산의 가용화에 대한 엔트로피의 효과는 더욱 커지게 되며, 자유에너지 값은 더욱 감소하게 된다.

$$\Delta H^o = a'\Delta S^o - b' \quad (6)$$

결 론

다양한 종류의 순수 및 혼합 계면활성제용액에서 *p*-클로로벤조산의 가용화에 대해 조사하였다. 그 결과, *p*-클로로벤조산의 가용화에는 계면활성제의 머리-그룹과 꼬리-그룹이 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 즉, 순수 계면활성제인 경우는 양이온성>비이온성>양쪽성의 순서로 K_s 값이 감소하였으며, 모든 시스템에서 탄소사슬의 길이가 길수록 K_s 값은 더욱 증가하는 경향을 보였다. 이것은 가용화되는 *p*-클로로벤조산과 미셀이 소수성 상호작용뿐만 아니라 정전기적 상호작용에 의해 가용화됨을 알 수 있다. 대부분의 혼합 계면활성제의 K_s 값은 혼합되는 두 종류 순수 계면활성제의 중간 값을 가졌다. 그러나 LSB/비이온성 혼합시스템은 혼합되는 두 종류 계면활성제보다 더욱 큰 K_s 값을 나타내었으며, 가용화에서 큰 상승작용을 보였다. 이것은 두 계면활성제의 머리-그룹 간 강한 결합으로 미셀표면이 정전기적으로 변하기 때문이다. 또한 열역학적 연구를 위하여 온도효과도 측정하였으며, 열역학 함수 값들도 계산하였다. 모든 계면활성제 용액에서 *p*-클로로벤조산의 가용화에 대한 ΔG^o 값은 모두 음의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 ΔH^o와 ΔS^o 값은 모두 양의 값으로서 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 모든 계면활성제용액에 대해 구한 등구조온도(a')는 295K에서 302 K 사이로 실온근처의 값을 보였으며, 각 시스템에서 탄소사슬의 길이가 증가할수록 a' 값은 증가하고 b' 값은 감소하는 경향을 보였다. 따라서 *p*-클로로벤조산의 가용화현상은 엔트로피 지배반응이며, 온도의 증가에 따라 엔트로피의 기여도가 더욱 증가함을 알 수 있었다.

Acknowledgments. 본 연구는 한국기술교육대학교의 2015년도 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. Patist, A.; Bhagwaat, S. S.; Penfild, K. W.; Aikens, P.; Shah, D. O. *J. Surfact. Deterg.* **2000**, *3*, 53.
3. Mehta, S. K.; Chaudhary, S.; Kumar, R.; Bhasin, K. K. *J.*

Phys. Chem. B **2009**, *113*, 7188.
4. Makayssi, A.; Bury, R.; Treiner, C. *Langmuir* **1994**, *10*, 1359.
5. Weiss, J.; McClements, D. J. *Langmuir* **2000**, *16*, 5879.
6. Toshihiko, I.; Masatake, O.; Kunio, E.; Kenjiro, M. *Langmuir* **1991**, *7*, 30.
7. Eda, Y.; Takisawa, N.; Shirahama, K. *Langmuir* **1997**, *13*, 2432.
8. Takeuchi, M.; Moroi, Y. *Langmuir* **1995**, *11*, 4719.
9. Singh, K.; Marangoni, D. G. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *315*, 620.
10. Nishikido, N. *Langmuir* **1992**, *8*, 1718.
11. Chakraborty, T.; Chakraborty, I.; Moulik, S. P.; Ghosh, S. *Langmuir* **2009**, *25*, 3062.
12. Hoffamnn, H.; Hoffmann, S.; Illner, J. C. *J. Colloid. Polym. Science* **1994**, *97*, 103.
13. Lee, B. H.; Lee, N. M. *J. Korean Chem. Soc.* **2014**, *31*, 244.
14. Lee, B. H.; Lee, N. M. *Appl. Chem. Eng.* **2011**, *22*, 473.
15. Lee, B. H.; Lee, N. M. *J. Korean Chem. Soc.* **2012**, *56*, 1.
16. Khimani, M.; Ganguly, R.; Aseal, V. K.; Bahadur, P. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 14943.
17. Cheng, C. J.; Qu, G. M.; Wei, J. J.; Yu, T.; Ding, W. *J. Surfact. Deterg.* **2012**, *15*, 757.
18. Ruiz, C. C. *J. Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 701.
19. Lee, B. H.; Lee, N. M. *J. Korean Oil Chem. Soc.* **2014**, *31*, 244.
20. Lee, B. H.; Lee, N. M. *J. Korean Oil Chem. Soc.* **2014**, *31*, 612.
21. Lee, B. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2013**, *57*, 665.
22. Banipal, T. S.; Sood, A. K.; Singh, K. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 235.