

아닐린 수용액에서 암모늄형 양이온성계면활성제 (DTAB, TTAB, 및 CTAB)의 미셀화에 미치는 염, n-부탄올 및 온도의 효과

이동철[†] · 이병환

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2019년 5월 8일 접수: 2019년 6월 19일 수정: 2019년 6월 24일 채택)

Effect of NaCl, n-Butanol, and Temperature on the Micellization of Ammonium Cationic Surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in Aniline Solution

Dong-Cheol Lee[†] · Byung-Hwan Lee

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Tech. & Education, Cheonan, Chungnam 338-860, Korea
(Received May 8, 2019; Revised June 19, 2019; Accepted June 24, 2019)

요약 : 아닐린 수용액에서의 암모늄형 양이온성 계면활성제 (DTAB, TTAB 및 CTAB)의 미셀화에 대한 임계미셀농도(CMC)값을 UV-Vis법으로 측정하였다. 290K ~ 314K 사이에서 측정된 양이온성 계면활성제의 CMC값의 변화로부터 미셀화에 대한 Gibbs 자유에너지(ΔG^0)값을 구하고, 이 값으로부터 엔탈피(ΔH^0)와 엔트로피(ΔS^0)를 계산하고 분석하였다. 또한 n-부탄올 및 염화나트륨의 농도 변화가 미셀화에 미치는 영향을 열역학적 함수를 이용하여 비교·분석하였다. 실험한 온도 구간 및 첨가제의 농도 범위 내에서 측정된 모든 ΔG^0 값은 음의 값을 나타냈었으며, 엔탈피(ΔH^0) 변화값은 모두 음의 값을 그리고 엔트로피(ΔS^0) 변화값은 모두 양의 값을 나타내었다. 아닐린 수용액에서 양이온성 계면활성제의 미셀화는 자발적 발열반응이며, 열역학적 값들로부터 계산된 등구조온도에 의하면 이들 계면활성제의 미셀화는 엔탈피(ΔH^0)와 엔트로피(ΔS^0)가 거의 동일하게 기여하고 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 양이온성 계면활성제, 미셀화, 임계미셀농도(CMC), Gibbs 자유에너지, 아닐린

Abstract : The critical micelle concentration (CMC) was measured by using the UV-Vis method for the micellization of the ammonium type cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in the aqueous aniline solution. The enthalpy change (ΔH^0) and entropy change (ΔS^0) were calculated from the dependence of Gibbs free energy change (ΔG^0) on the temperature for micellization of the cationic surfactants between 290K and 314K. The effects of n-butanol and

[†]Corresponding author
(E-mail: dong0019@hanmail.net)

sodium chloride on the micellization of cationic surfactants were measured and compared with the other thermodynamic functions. All the free energy changes (ΔG^0) of the micellization were negative, all the enthalpy change (ΔH^0) were negative, and all the entropy change (ΔS^0) were positive values, respectively. The micelle formation of cationic surfactant in aniline solution is a spontaneous exothermic reaction, and the iso-structural temperature calculated from the thermodynamic values show that enthalpy and entropy contribution to the micellization are almost the same for the micellization of cationic surfactants.

Keywords : Cationic surfactant, Micellization, Critical micelle concentration (CMC), Gibbs free energy, Aniline

1. 서론

계면활성제의 미셀은 McBain(1913년)이 비누 수용액 중의 이온화된 콜로이드를 처음으로 미셀(micelle)이라고 명명하였고, Davies와 Bury(1926년)는 Olein산 염을 이용하여 부분물부피 대 농도곡선에서의 불연속선 현상으로부터 임계미셀농도(CMC)개념을 확정하였다. Hartely (1936년)는 미셀을 구형 형태로 해석하였고, 이후 여러 연구들을 통하여 CMC 이상에서 농도의 변화에 따라 미셀의 형태가 구형, 실린더형, 사다리형, 라메라 구조 등의 다양한 형태로 변형됨을 보고하였다 [1,2]. 계면활성제의 물리적 및 화학적인 성질들은 미셀을 형성하기 시작하는 임계미셀농도(CMC)라는 좁은 영역을 중심으로 갑자기 변하게 되며, 이러한 성질의 변화는 계면활성제의 특성을 결정하는 가장 중요한 인자가 된다. 계면활성제는 한 분자 내에 소수성기와 친수성기를 동시에 가지고 있는 특성으로 인하여 수용액상에서 단량체로 존재하지 않고 계면에 흡착하려는 성질을 가진다. 계면이 모두 포화되어 흡착할 계면이 없다면 계면활성제 분자들은 용액 속에서 서로 회합체를 이루기 시작하지만, 일정한 농도까지는 단분자 상태로 존재하게 된다. 그러나 어느 정도의 농도가 되면 단분자와는 성질이 다른 미셀이라는 집합체들이 생기기 시작한다. 이때의 농도를 임계미셀농도(CMC: critical micelle concentration)라고 한다. 계면활성제의 농도가 CMC 이상이 되면, 수용액상의 계면활성제 분자들은 친수성기를 띠게 되는 머리-그룹은 미셀의 표면에, 소수성기를 띠는 꼬리-그룹들은 내부로 배향되는 구조를 이룬다. 그리고 미셀의 구조는 물 분자들이 완전히 배제되어 소수성을 띠는 안쪽의 중심

부(micelle core)와 반대이온과 머리-그룹의 부분적인 결합으로 전기이중층을 이루는 표면(micelle surface)으로 구분 할 수 있다. 또한 이들 중심부와 표면사이에는 부분적으로 물분자들이 침투되어 극성을 띠는 palisade 층이 존재한다[2].

수용액상의 용해된 용질은 이러한 구조를 이루는 미셀과의 정전기적 혹은 소수성 상호 작용에 의해 미셀내에 들어가게 된다. 특히 이온성 무기물들은 전하를 띠는 미셀의 표면에 주로 흡착되고, 소수성을 띠는 유기물은 미셀 내부로 들어가게 되는데, 이를 가용화(solubilization)라고 한다. 그리고 극성기를 가진 유기화합물들은 약하게 극성을 띠는 palisade층에 가용화 되며, 극성기는 표면 쪽으로, 소수기는 중심부로 향하게 된다. 미셀에서 유기화합물이 가용화되는 위치의 차이에 의해 계면활성제 분자들간의 인력과 반발력의 변화가 일어나고, 계면활성제의 미셀화는 촉진 또는 방해로 받아서 CMC의 값도 크게 변화하게 된다. 따라서 가용화되는 물질의 종류, 첨가제의 종류, 그것들의 농도에 따라 미셀의 크기와 모양도 달라지게 된다[2,3,17,18,11]. 이러한 미셀의 물성 변화에 따라 미셀 속으로 가용화되는 용질의 농도가 변하여 흡광도의 변화를 보이게 된다 [3,7,9,15]. 이러한 현상을 이용하여 UV-Vis법으로 계면활성제들의 CMC값을 결정하고 그 값으로부터 Gibbs 자유에너지와 다른 열역학적 함수를 구하는 연구들이 보고 되었다[8,9,12,14]. 또한 가용화되는 유기물질과 첨가물들이 미셀내에서 어떠한 위치에 배향되는지 NMR 등을 이용한 자료들도 보고 되고 있다[4,16].

본 연구에서는 아닐린 수용액에서 암모늄형 머리-그룹을 가지는 양이온성 계면활성제인 DTAB, TTAB, CTAB들의 CMC값을 아닐린의 가용화현

상을 이용한 UV/Vis법으로 측정하였다. 계면활성제들의 탄소사슬 길이, 첨가제의 종류, 농도 및 온도 변화에 따른 Gibbs 자유에너지 변화값과 다른 열역학적 함수 값들을 계산하여 이들 양이온성 계면활성제들의 미셀화에 미치는 여러가지 인자들의 효과를 비교하고 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약

실험에 사용한 양이온성 계면활성제 DTAB [Dodecyltrimethylammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}^-$], TTAB [Tetradecyltrimethylammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}^-$], CTAB [Cetyltrimethylammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}^-$] 및 아닐린(Aniline)은 순도가 98% 이상인 Sigma-Aldrich사 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 첨가제인 n-부탄올과 염화나트륨은 GR급을 바로 사용하였다.

2.2. 장비

용액의 제조를 위해 사용한 물은 증류수 제조기를 통과하여 전기저항값이 $18.0\text{M}\Omega/\text{cm}$ 탈이온수를 사용하였다. 흡광도 측정기기는 Scinco Corp.사의 UV-Vis분광광도계(model S-4100)를 사용하였으며, 측정용기는 Scinco사의 Quartz 10mm 셀을 사용하였다. Fisher사의 항온조(model-9101)를 사용하여 온도를 조절하였고, 모든 실험용액은 항온조내에서 30분동안 방치하여 평형 시킨 후 용액의 흡광도를 측정하였다.

2.3. 실험방법

농도가 0.2mM의 묽은 아닐린 저장용액을 만들고 여기에 계면활성제를 녹여 서로 다른 농도의 계면활성제 용액을 제조하였다. 측정할 파장은 아닐린의 흡광도 변화가 가장 크게 일어나는 245nm에 고정시키고 아닐린의 흡광도 변화를 측정하였다. 용액중에 계면활성제의 CMC농도 이하에서는 아닐린의 흡광도 값은 거의 변하지 않았으나, CMC의 농도 이상에서는 아닐린의 가용화로 인하여 용액의 흡광도가 변하기 시작한다. Fig 1.에 계면활성제의 농도에 대해서 흡광도 변화 값을 도시하였다. 보는 바와 같이 흡광도의 변화가 급격히 변화 하는 부분이 나타난다. 이러

한 두 선의 교점은 임계미셀농도(CMC)를 나타내므로, 두 선의 교점으로부터 계면활성제들의 CMC값을 결정하였다[6,7,9,20]. NaCl과 n-부탄올 같은 첨가제의 효과를 측정하기 위하여 아닐린의 저장용액에 이들 첨가제를 먼저 녹여서 새로운 저장용액을 만들었으며, 이 저장용액에 계면활성제를 녹여 용액을 제조함으로써 첨가제의 농도를 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

수용액내에서 계면활성제의 농도가 CMC값보다 높은 농도에서는 계면활성제의 분자들은 미셀을 이루게 되고, 용질에 해당되는 아닐린은 계면활성제 분자들이 형성한 미셀 내부로 가용화된다. 가용화된 아닐린의 흡광도 값이 변함으로써 계면활성제(DTAB, TTAB, CTAB)들의 CMC값과 그들의 미셀화에 대한 자유에너지(ΔG^0)변화값을 계산할 수 있다. 또한 계면활성제의 미셀화에 미치는 n-부탄올과 염화나트륨의 효과를 측정하기 위하여 용액에 이들 첨가제를 일정한 농도로 첨가한 상태에서 CMC값을 측정하였다. 각 용액에서 측정된 CMC 값으로부터 식(1)에 의해서 각각의 ΔG^0 값을 계산하였다[13,15,17,19]. 여기서 X_{cmc} 는 CMC에서 계면활성제의 몰분율로 CMC값을 물의 농도인 55.5 mole/l로 나눔으로서 얻어진다. 그리고 β 는 미셀상에서 반대이온의 결합상수를 뜻하며, 본 연구에서는 β 값이 일정하다고 가정하고서 ΔG^0 값을 계산하였다. 즉 DTAB의 β 값은 0.70, TTAB는 0.73 그리고 CTAB은 0.76로 고정된 값을 적용하였다[13].

$$\Delta G^0 = (1 + \beta)RT \cdot \ln X_{cmc} \quad (1)$$

Table 1에 각 용액의 조건에 따른 CMC 및 ΔG^0 값을 나타내었다. 양이온성 계면활성제의 탄소사슬 길이에 따른 ΔG^0 값의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면 모든 수용액에서 양이온성 계면활성제는 탄소사슬들의 길이가 증가 할수록 CMC값은 감소하는 경향을 보였으며, 그 결과 ΔG^0 값은 탄소사슬의 길이(N_c)에 대해 식(2)와 같이 1차 함수의 관계식으로 나타내었다. Fig. 2의 각 그래프에 대해 최소자승법을 적용하여 기울기(a')와 절편(b)을 구하여 보았으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 순수물에

Table 1. The values of the critical micelle concentration(CMC) and free energy change (ΔG^0) for the micellization of cationic surfactants in aqueous solution of aniline containing n-butanol and NaCl at 302K

Sufactant		DTAB		TTAB		CTAB	
Solvent		CMC (mM)	ΔG^0 (kJ/mol)	CMC (mM)	ΔG^0 (kJ/mol)	CMC (mM)	ΔG^0 (kJ/mol)
Water		16.200	-34.76	3.800	-41.67	1.000	-48.30
n-BuOH	0.05 M	14.370	-35.27	3.380	-42.18	0.804	-49.26
	0.10 M	13.300	-35.60	2.955	-42.77	0.670	-49.75
	0.20 M	11.180	-36.24	2.360	-43.74	0.580	-50.71
	0.30 M	8.750	-37.39	2.141	-44.17	-	-
	0.40M	7.980	-37.78	1.925	-44.63	-	-
NaCl	0.05 M	9.670	-36.96	1.330	-46.24	0.197	-55.48
	0.10 M	8.000	-37.77	0.710	-48.96	0.129	-57.35
	0.20 M	5.587	-39.30	0.543	-50.13	0.106	-58.22
	0.30 M	4.470	-40.26	0.453	-50.92	0.086	-59.15
	0.40 M	3.750	-41.06	0.355	-51.98	-	-

Table 2. Parameters of the equation (2) for the micellization of cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in aqueous solution of aniline at 302K

Parameters	a'	b'	RMSD
Water	-3.38	5.81	0.01
0.05 M n-BuOH	-3.50	6.73	0.00
0.10 M n-BuOH	-3.54	6.82	0.00
0.20 M n-BuOH	-3.59	6.70	0.03
0.05 M NaCl	-4.63	18.59	0.00
0.10 M NaCl	-4.90	20.50	0.68
0.20 M NaCl	-4.73	17.00	0.69
0.30 M NaCl	-4.72	16.01	0.56

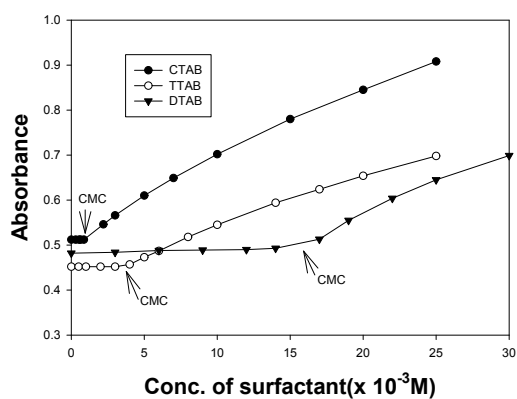


Fig. 1. Plots of the absorbance values versus the concentration of surfactants in the 0.2mM aqueous solution of aniline at 302K.

서 a' 값은 -3.38kJ/mol 로서 계면활성제 분자의 알킬기에서 탄소수당 ΔG^0 값이 -3.38kJ 씩 감소함을 의미한다. n-부탄올의 용액에서는 0.05M에서 -3.50kJ 로 순수물에서의 값과 비슷하다. 그러나 염화나트륨의 용액에서의 기울기(a')값이 0.05M에서 -4.63kJ 로 순수물에서의 값보다 훨씬 적은 값을 나타내었다.

$$\Delta G^0 = a' \cdot Nc + b' \quad (2)$$

Table 1에 의하면 n-부탄올과 염화나트륨의 첨가로 인한 CMC값과 ΔG^0 값은 모두 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 n-부탄올 보다 염화나트륨의 첨가로 인한 효과가 더 크게 나타나는데, 이것은 양이온성 계면활성제의 미셀화에 서로 다르게 작용함을 의미 한다고 할 수 있다. n-부탄올은 형성된 미셀들의 내부 및 palisad층에 침투되어 n-부탄올과 계면활성제 분자들 사이에 수소성 인력의 작용이 생기게 된다. 이러한 수소성 상호효과에 의한 정전기적 반발력의 감소로 인하여 미셀의 CMC값을 낮게 하는 것으로 판단된다. 반면에 염화나트륨은 양이온성 계면활성제의 분자들의 머리-그룹간의 정전기적 반발력을 직접적으로 줄여 미셀화를 더욱 촉진하는 결과로 판단된다. 즉 전기이중층을 이루는 미셀의 표면에 정전기적으로 결합되어 미셀화를 촉진시키는 결과로 판단된다. 각 용액에서의 첨가제의 농도에 따른 ΔG^0 값을 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3의 n-부탄올의 농도 증가에 따른 ΔG^0 는 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 이에 반해 Fig. 4의 염화나트륨의 농도 증가에 따른 ΔG^0 값은 0.1M까지 기울기가 급격히 감소하다가 그 이후에는 완만하게 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 이유는 전기이중층을 이루는 미셀의 표면에 반대이온(Cl^-)이 흡착됨으로써 미셀의 표면전하밀도를 감소시키며, 또한 반대이온의 농도가 0.1M 부근에서 전기이중층의 Stern효과가 나타나는 것으로 판단된다. 이러한 효과는 계면활성제의 탄소 사슬의 길이가 증가 할수록 더 크게 나타남을 보여주고 있다. 첨가제의 농도에 따른 계면활성제의 ΔG^0 값의 변화는 n-부탄올에 대해서는 식(3)인 2차함수로 그리고 염화나트륨의 경우는 식(4)인 3차 함수로 표현하여 보았다. Fig. 3와 4의 각 그래프에 최소자승법을 적용하여 각 식의 변수를 구하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. n-부탄올에서는 탄소사슬의 길이가 증가 할수록

영향을 많이 받으며, 탄소사슬의 길이와 정비례가 가까운 현상이 있음을 보여주고 있다. 이것은 n-부탄올의 수소성효과가 계면활성제의 미셀화에 일정한 비례로 영향을 주고 있음을 보여주고 있다.

$$\Delta G^0 = A \cdot C_{n\text{-BuOH}}^2 + B \cdot C_{n\text{-BuOH}} + C \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = A' \cdot C_{\text{NaCl}}^3 + B' \cdot C_{\text{NaCl}}^2 + C' \cdot C_{\text{NaCl}} + D' \quad (4)$$

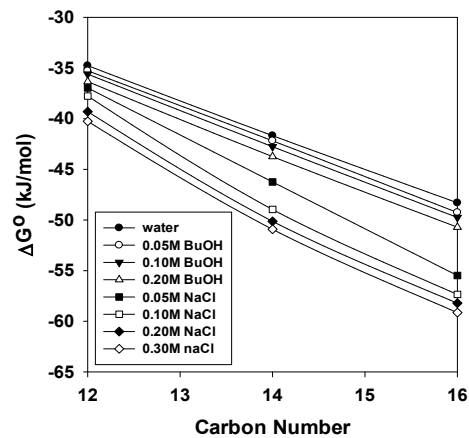


Fig. 2. Plots of ΔG^0 values against the carbon numbers at the alkyl groups of surfactants for the micellization of cationic surfactants(DTAB, TTAB and CTAB) at 302K.

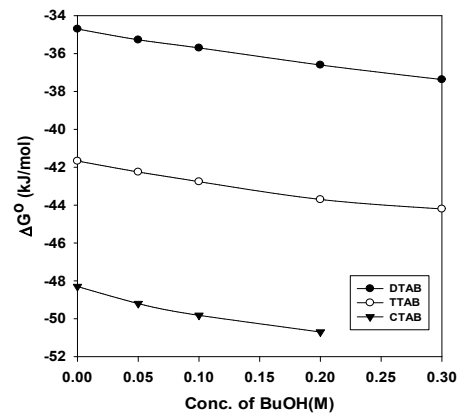


Fig. 3. Plots of ΔG^0 values against the concentration of n-butanol for micellization of cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) at 302K.

Table 3. Least square parameters and root mean square deviation (RMSD) of equation (3) and equation (4) relating the ΔG^0 values with the concentration of n-butanol and NaCl on the micellization of cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in aqueous solution of aniline at 302K

Solutes	Eq.(3)				Eq.(4)				
	A	B	C	RMSD	A'	B'	C'	D'	RMSD
DTAB	5.98	-10.63	-34.72	0.05	-147.2	117.9	-40.45	-37.76	0.00
TTAB	14.68	-12.96	-41.65	0.10	-956.7	592.9	-122.6	-41.67	0.00
CTAB	34.18	-18.75	-48.31	0.07	-1373	821.4	-159.9	-48.30	0.00

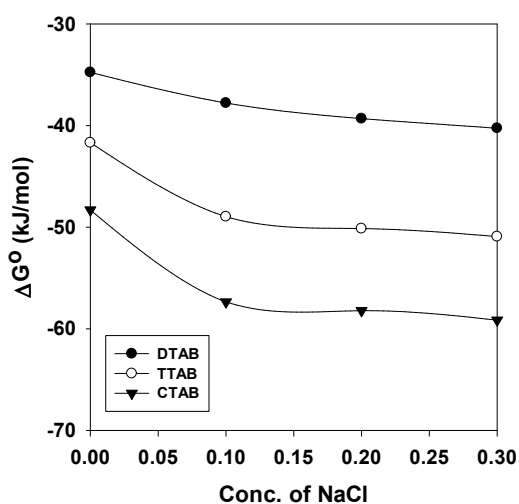


Fig. 4. Plots of ΔG^0 values against the concentration of NaCl for the micellization of cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) at 302K.

Table 3에 의하면 염화나트륨은 Fig. 4에서 보는 것과 같이 0.1M까지 기울기가 크지만, 이후의 농도에서는 기울기의 변화가 일정한 경향을 보이고 있다. 각 계면활성제들에 대한 첨가제들의 농도의 변화에 따른 ΔG^0 값의 변화를 각 그래프에 최소자승법을 적용하여 식(3)과 식(4)의 함수로 표현하여 보았다. 그 결과 n-부탄올은 2차 함수, 염화나트륨은 3차 함수로 나타낼 수 있었다. n-부탄올의 경우 CTAB에서 가장 큰 A값과 가장 작은 B와 C값을 나타냈었다. 이것은 CTAB에서는 n-부탄올이 계면활성제의 palisade층에 가용화 되어 계면활성제의 미셀의 내부 공간을 확장하여 아닐린의 가용화를 촉진시키고, 이에 비하여 CTAB보다 짧은 알킬기를 가진 계면활성제들은

미셀의 표면 부근에 가용화 되어 n-부탄올의 효과가 상대적으로 적어짐으로 인한 영향으로 판단된다. 그리고 염화나트륨의 농도가 증가함에 따라 0.1M일때 까지는 ΔG^0 의 기울기가 급격히 감소하다가 이후의 농도에서는 서서히 감소함을 보여주고 있다. 이는 0.1M까지는 반대이온들이 미셀 표면의 머리-그룹들에 강한 결합을 한다는 것을 보여주고 있다.

$$\ln X_{cmc} = aT^2 + bT + c \quad (5)$$

$$\Delta H^0 = -T^2 d(\Delta G^0/T)/dT_p = RT^2(2aT+b) \quad (6)$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T = R(3aT^2 + 2bT + c) \quad (7)$$

온도가 증가하면 미셀의 열적 들뜸이 증가하여 CMC가 증가한다는 실험 결과들이 보고되어 왔다[2,20]. 아닐린 수용액에서의 양이온성 계면활성제들의 온도의 변화에 따른 CMC 및 ΔG^0 값들을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 또한 온도에 따른 각 계면활성제들의 $\ln X_{cmc}$ 값들을 식(5)와 같이 온도에 대한 2차함수를 적용하여 그 변수를 Table 5에 나타내었다. Table 5의 변수값을 이용하여 양이온성계면활성제에 대한 ΔH^0 및 ΔS^0 값을 각각 식 (6)과 (7)에 의하여 계산하였다. 이와 같이 계산한 값들을 Table 4에 나타내었다. 계산된 ΔS^0 는 측정된 모든 온도 구간에서 모두 양의 값을 ΔH^0 와 ΔG^0 값은 모두 음의 값을 나타냈었고 Fig. 5, 6, 7에 온도에 따른 이들 열역학적 함수 값들의 변화를 각각 도시하였다. 온도가 증가함에 따라 각 열역학 함수들은 모두 감소하는 경향을 보였다. 이 결과 실험한 각 조건(온도구간, 첨가제의 농도구간, 아닐린 수용액)에서의 양이온성계면활성제의 미셀화는 자발적

Table 4. The values of critical micelle concentration (CMC/mM) and thermodynamic functions (ΔG^0 , ΔH^0 , and ΔS^0) for the micellization of cationic surfactant (CTAB, TTAB, and DTAB) in aqueous solutions of aniline

Surfactant	Thermodynamic functions	Temperature (K)				
		290	296	302	308	314
DTAB	CMC(mM)	15.850	16.000	16.200	16.450	16.750
	ΔG^0 (kJ/mole)	-33.47	-34.12	-34.76	-35.38	-35.99
	ΔH^0 (kJ/mole)	-0.417	-1.025	-1.682	-2.389	-3.148
	ΔS^0 (J/mole·K)	113.9	111.8	109.5	107.1	104.5
TTAB	CMC(mM)	3.648	3.714	3.800	3.920	4.072
	ΔG^0 (kJ/mole)	-40.19	-40.94	-41.67	-42.36	-43.02
	ΔH^0 (kJ/mole)	-2.755	-4.314	-5.995	-7.799	-9.732
	ΔS^0 (J/mole·K)	129.0	123.7	118.1	112.2	106.0
CTAB	CMC(mM)	0.950	0.970	1.000	1.040	1.090
	ΔG^0 (kJ/mole)	-46.60	-47.47	-48.30	-49.08	-49.82
	ΔH^0 (kJ/mole)	-3.498	-5.505	-7.668	-9.990	-12.475
	ΔS^0 (J/mole·K)	148.5	141.7	134.5	126.9	118.9

Table 5. Least square parameters and root square deviations (RMSD) of equation (5) relating $\ln X_{cmc}$ values with the temperature for the micellization of cationic surfactant in 0.2mM solutions of aniline

Surfactants	Eq.(5)				Eq.(8)		
	a ($/10^{-5}$)	b ($/10^{-2}$)	c	RMSD	p	q	RMSD
DTAB	3.97	-2.17	-5.21	0.000	0.3026	-48.40	0.013
TTAB	9.54	-5.31	-2.26	0.009	0.3028	-41.78	0.014
CTAB	12.8	-6.73	-1.63	0.003	0.3028	-37.77	0.111

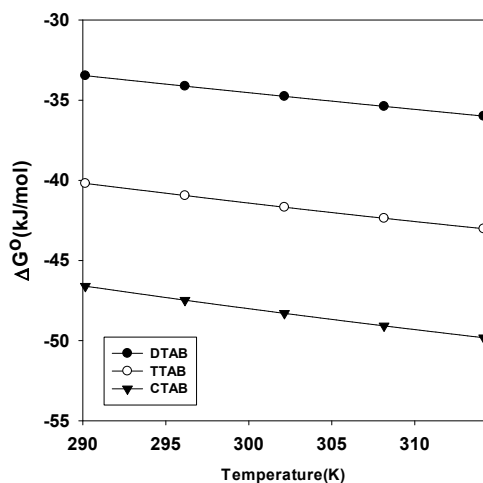


Fig. 5. Plots of ΔG^0 values against temperature for the micellization of cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in pure water.

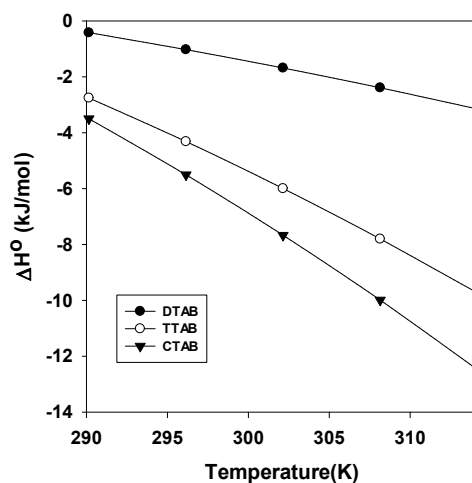


Fig. 6. Plots of ΔH^0 values against temperature for the micellization of cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in pure water.

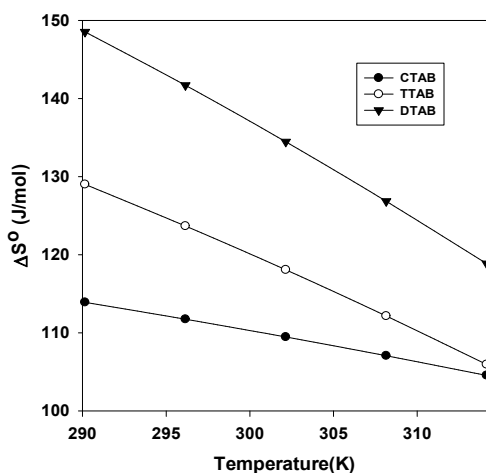


Fig 7. Plots of ΔS^0 values against temperature for the micellization of cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in pure water.

발열반응임을 알 수 있다.

미셀화 과정에서 계면활성제의 소수성 탄소사슬 가까이 있는 물분자들은 구조가 이완되어 무질서하게 되고 계의 전체 엔트로피는 증가하게 된다. 그래서 계면활성제의 미셀화에 대한 엔트로피 변화 값은 양의 부호를 갖는다고 설명하였다 [2,11,18]. 한편 온도가 상승하면 계면활성제 단량체 주변에 질서있게 형성된 물의 iceberg구조가 이완되어 미셀화 과정에 수반되는 엔트로피의 감소폭은 줄어들게 된다. 그러나 전체적으로 엔트로피는 증가하는 방향을 가진다[2,9,10,15].

양이온성 계면활성제들의 미셀화에 미치는 엔탈피와 엔트로피의 효과를 조사하기 위하여 ΔH^0 값을 ΔS^0 값에 대하여 Fig. 8에 도시하여 보았다. 그 결과 직선의 그래프를 나타내었고 식 (8)과 같은 일차 함수를 적용할 수 있었다. 여기서 기울기(p)는 등구조온도(isostructural temperature)로서 미셀화에 미치는 엔탈피와 엔트로피의 기여도를 판단하는 기준이 될 수 있다. 식 (9)에 의하여 p 의 값이 측정된 온도(T)보다 큰 값이면 엔트로피의 기여도는 작아지며 엔탈피의 기여도는 더욱 증가하게 된다. 식 (8)에 의해 구해진 등구조온도는 302K로 측정된 온도와 거의 유사한 값으로, 아닐린 수용액에서 암모늄형 양이온 계면활성제의 미셀화에 미치는 엔탈피와 엔트로피의 영향은 거의 동일하게 모두 기여함을 알 수

있다.

$$\Delta H^0 = p \cdot \Delta S^0 + q \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = (p-T) \cdot \Delta S^0 + q \quad (9)$$

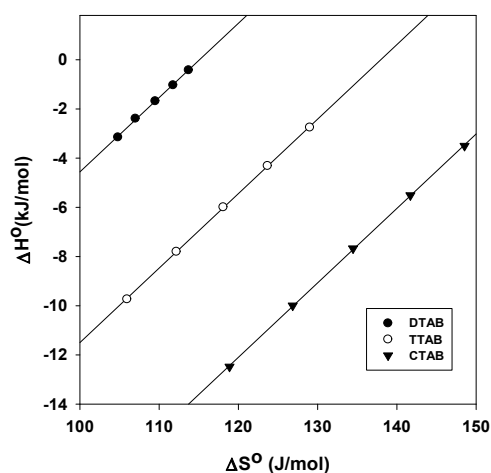


Fig. 8. Plots of the ΔH^0 values against the ΔS^0 values for the micellization of cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in pure water.

4. 결론

아닐린 수용액에서 암모늄형 양이온성계면활성제의 알킬기의 길이가 길수록 CMC 값을 감소하는 경향을 보였다. 이것은 알킬기의 길이가 길수록 미셀의 크기가 커져 미셀의 내부로 더 많이 가용화 되어서 생기는 현상이다. 아닐린은 주로 미셀의 표면과 palisade 층에 가용화되어 양이온 계면활성제의 머리-그룹간의 정전기적 반발력은 크게 감소시켜 미셀화를 더욱 촉진하게 된다. 첨가제인 n -부탄올과 염화나트륨의 첨가는 모두 CMC 값을 크게 감소시켰으며 n -부탄올에 비해 염화나트륨의 첨가가 CMC 값을 더욱 감소시켰다. 이것은 소수성효과와 정전기적 인력에 의한 효과의 차이로 설명 될 수 있다. 계면활성제의 미셀화에 대한 ΔG^0 값은 n -부탄올의 농도 (C_{n-BuOH})에 대해서 2 차함수, NaCl 농도(C_{NaCl})에 대해서는 3 차함수의 관계식으로 표현되어 졌다. 이것은 n -부탄올은 계면활성제의 사이에 가용화되나 염화나트륨은 계면활성제의 머리-그룹에 직

접적으로 정전기결합을 형성하여 분자간의 정전기적 반발력을 직접적으로 줄여 줌으로써 가용화를 더 촉진하여 생긴 현상이다. 계면활성제의 미셀화에 있어서 온도가 증가함에 따라 CMC 값은 증가하는 경향이고, ΔG^0 와 ΔH^0 값은 측정된 온도 구간 내에서 모두 음의 값을 나타내었고, ΔS^0 값은 모두 양의 값을 보였다. 그리고 이들 열역학 함수 값들은 온도가 증가함에 따라 모두 감소하는 경향을 보였다. ΔS^0 와 ΔH^0 에 대한 관계를 보기 위하여 도시한 결과 직선이 얻어졌으며 그 직선의 기울기로부터 구한 등구조온도는 302K 부근의 값이 얻어졌다. 따라서 본 실험에서 얻어진 등구조온도의 값과 거의 동일하므로 아닐린 수용액에서 암모늄형 양이온성 계면활성제의 미셀화에 기여하는 엔탈피와 엔트로피의 영향은 동일하다고 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국기술교육대학교의 2019년도 교육연구진흥비에 의해 수행된 결과이며, 연구지원에 감사드립니다.

References

1. M. Fujiwara, J. S. Ko, G. Sugihara, "A Historical Overview on Development in Producing as well as Using Detergents/Surfactants and Related Colloid-and-Surface Chemistry and Perspective for Further", *Innovation, Prospect. Ind. Chem.*, Vol.6, No.1 pp. 32-49, (2003).
2. M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", John Wiley & Sons, U.S.A, pp. 125-134, (1978).
3. L. Sepulveda, "Absorbances of Solution of Cationic Micelles and Organic anions", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.46, No.3 pp. 372-379, (1974).
4. B. J. Kim, S. S. Im, S. G. Oh, "Investigation on the Solubilization Locus of Aniline-HCl Salt in SDS Micelles with ^1H NMR Spectroscopy", *Langmuir*, Vol.17, No.2 pp. 565-566 (2001).
5. S. K. Mehta, K. K. Bhasin, R. Chayhan, S. Dham, "Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic behavior of dodecyltrimethylammonium bromide and dodecyltrimethyl-ammonium chloride in aqueous media", *Colloids and surfaces A*, 255, pp. 153-157, (2005).
6. B. H. Lee, "Thermodynamic Study on the Solubilization of p-Halogenated Phenol Derivatives in TTAB solution", *Appl. Chem. Eng.*, Vol.25, No.1 pp. 20-26, (2015).
7. C. A. Bunton, L. Sepulveda, "Hydrophobic and Coulombic Interactions in the Micellar Binding of Phenols and Phenoxide Ions", *J. Phys. Chem.*, Vol.83, No.6 pp. 580-683, (1979).
8. S. C. Yu, H. S. Choi, G. Sugihara, "Thermodynamic Review of Micelle Formation in Surfactant Solution", *Prospect. Ind. Chem.*, Vol.4, No.4 pp. 67-79, (2001).
9. C. Hirose, L. Sepulveda, "Transfer Free Energies of p-Alkyl-Substituted Benzene Derivatives, Benzene, and Toluene from Water to cationic and Anionic Micelles and to n-Heptane", *J. Phys. Chem.*, Vol.85, No.24 pp. 3689-3694, (1981).
10. S. M. Alawi, M. S. Akhter, "Effect N-Methyl Actatamide on Critical Micelle Concentration of Aqueous Solution of Some Surfactant", *J. Kor. Chem. Soc.*, Vol.55, No.2 pp. 163-168, (2011).
11. H. Hoiland, E. Ljosland, S. Backlund, "Solubilization of alcohols and Alkanes in Aqueous Solution of Sodium Dodecyl Sulfate", *J. Colloid Interface. Sci.*, Vol.101, No.2 pp. 467-471, (1984).
12. N. M. Lee, B. H. Lee, "Study on the Solubilization of Dichlorophenol Isomers by the Cationic Surfactant Solution", *J. Kor. Chem. Soc.*, Vol.45, No.4 pp. 374-379, (2001).
13. M. J. Suarez, J. L. Lopez-Fontan, F.

- Sarmiento, V. Mosquera, "Thermodynamic Study of the Aggregation Behavior of Sodium n-Hexyl Sulfate in Aqueous Solution", *Langmuir*, Vol.15, No.16 pp. 5265-5270, (1999).
14. T. Okano, T. Tamura, T. Y. Nakano, C. I. Ueda, S. Lee, G. Sugihara, "Effect of Side Chain Length and Degree of Counterion Binding on Micellization of Sodium salts of α -Myristic Acid Alkyl Esters in Water: A Thermodynamic Study", *Langmuir*, Vol.16, No.8 pp. 3777-3783, (2000).
 15. B. H. Lee, "Study on the Solubilization of Phenoxide Anion into Aqueous Micellar Systems of Cationic Surfactants", *J. kor. Chem. Soc.*, Vol.42, No.4 pp. 383-390, (1998).
 16. J. L. lemyre, A. M. Riticey, "Characterization of a Reverse Micellar System by ^1H NMR", *Langmuir*, 26(9), pp. 6250-6255, (2010).
 17. S. Ghosh, A. D. Burman, G. C. De, A. R. Das, "Interfacial and Self-Aggregation of Binary Mixtures of Anionic and Nonionic Amphiphiles in Aqueous Medium", *J. phys. Chem. B*, 115, pp. 11098-11112, (2011).
 18. Y. Eda, N. Takisawa, K. Shirrahama, "Solubilization of Isomeric Alkanols in Inonic Micelles", *Langmuir*, Vol.13, No.9 pp. 2432-2435 (1997).
 19. B. H. Lee, "Mixed Micellar Properties of Sodium n-Octanoate(SOC) with n-Octylammonium Chloride (OAC) in Aqueous Solution", *J. kor. Chem. Soc.*, Vol.46, No.6 pp.495-501, (2002).
 20. J. H. Oh, "Study on the Micellization of Cetyltrimethylammoniumbromide in 4-biphenyl Acetate Solution", *Anal. Sci. Technol.*, Vol.8, No.2 pp. 107-116, (1995).