

## 양이온계면활성제에 의한 4-알킬아닐린 유도체의 가용화에서 알킬치환기, 계면활성제 및 온도의 효과

이동철<sup>1,†</sup> · 이병환<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국기술교육대학교 응용화학공학과, 대학원

<sup>2</sup>한국기술교육대학교 응용화학공학과, 교수

(2020년 4월 2일 접수: 2020년 4월 20일 수정: 2020년 4월 24일 채택)

### Effect of Alkyl Substituents, Surfactants, and Temperature on the Solubilization of 4-alkylaniline Derivatives by Cationic Surfactants

Dong-Cheol Lee<sup>1,\*</sup> · Byung-Hwan Lee<sup>2</sup>

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Tech. & Education,  
Cheonan, Chungnam 338-860, Korea*

*(Received April 2, 2020; Revised April 20, 2020; Accepted April 24, 2020)*

**요약** : 가용화현상에 있어서 유기물(피가용화물)과 계면활성제와의 상호관계를 조사하고자 UV-Vis 방법을 이용하여 가용화상수( $K_s$ )값을 구하였다. 유기물의 *para*-위치에 알킬치환기가 도입된 4-alkylanilines 과 양이온계면활성제인 소수기 길이가 서로 다른 DTAB, TTAB, CTAB를 이용하여 유기물과 계면활성제 간의 소수성 상호작용에 따른 가용화 상수값과 그에 따른 열역학함수들을 다양한 온도에서 구하여 서로 비교하였다. 그 결과 유기물에서 알킬치환기에 의한 소수성효과는 탄소사슬의 길이가 증가할수록 일정한 비율로 증가하였고, 또한 계면활성제에서 소수기의 길이효과도 일정한 비율로 증가하였다. 그런데 이러한 소수성 효과는 유기물에서 알킬치환기에 의한 효과가 계면활성제에서 소수기의 효과 보다 더 크게 나타났다. 또한 계산된 열역학 함수값들의 결과들로부터 유기물의 소수성이 증가할수록 그리고 계면활성제의 소수성이 증가할수록 유기물은 미셀내부의 더 깊은 곳으로 가용화됨을 알 수 있었다. 등구조온도는 실험 조건 범위 내에서 큰 차이를 보이지 않았으며, 최대값과 최소값의 차이가 1K미만으로 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

**주제어** : 4-알킬아닐린, 알킬치환기, UV-Vis법, 가용화상수( $K_s$ ), 열역학 함수

**Abstract** : The solubilization constant ( $K_s$ ) was determined by the UV-Vis method to investigate the interaction between organic matter (solubilized substance) and surfactant in solubilization. Solubilization constants and thermodynamic functions, according to the hydrophobic interaction between organic mater (4-alkylanilines with different alkyl substituent length) and cationic surfactants

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: dong0019@hanmail.net)

(DTAB, TTAB, and CTAB, having different hydrophobic lengths), were measured and calculated at various temperatures and compared with each other. As a result, the hydrophobic interactions between organic matters and cationic micelles increased with increasing the chain length of solute's substituent as well as surfactant's hydrophobe. However, the hydrophobic effect by the alkyl substituent of organic matter was greater than the hydrophobic effect by the surfactant. In addition, the results of the calculated thermodynamic functions showed that 4-alkylaniline was solubilized at the deep place in the micelle and its solubilization was greatly dependent on both the hydrophobic effects of organic matter and surfactant. At the calculated iso-structural temperature, the difference between the maximum and minimum values was less than 1K within the experimental conditions.

*Keywords : 4-alkylanilines, Alkyl-substituents, UV-Vis method, Solubilization constant( $K_s$ ), Thermodynamic functions*

## 1. 서론

계면활성제는 한 분자내에 소수성기(hydrophobic group)와 친수성기(hydrophilic group)의 서로 상반되는 작용기를 동시에 가지는 특성으로 인하여 표면장력의 저하, 유화, 분산성, 습윤성, 기포성, 가용화 등 여러가지 물리적 현상을 나타나게 된다. 계면활성제의 이러한 서로 다른 친수성과 소수성 그룹사이의 상호작용에 의해 수용액상에서 계면활성제가 일정한 농도 이상에서는 미셀(micelle)이라는 집합체를 이룬다. 친수성기는 표면을 그리고 소수성기는 중심부를 향하며 중심부와 표면사이에는 palisade층으로 나누어지는 미셀이라는 구조를 이룸으로써 열역학적으로 안정한 상태를 이루게 된다. 이렇게 형성된 미셀과 유기물은 정전기적 상호작용과 소수성 상호작용 등에 의해 미셀의 표면, palisade층 혹은 미셀의 내부로 유기물이 들어가며 이러한 현상을 가용화라고 한다[1-6]. 가용화 현상은 일종의 평형반응으로 가용화되는 유기물의 특성뿐만 아니라, 계면활성제에 의해서 생성되는 미셀의 크기와 특성 그리고 유기물과 미셀과의 상호작용의 세기에 따라 크게 영향을 받는다[7,8]. 일반적으로 계면활성제는 친수성기의 대전성에 따라 이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제로 분류되며, 이온성의 종류에 따라 다시 양쪽성, 음이온, 양이온 계면활성제로 구별된다. 특히 양이온 계면활성제는 독일의 도마크(Domagk)에 의해서 살균성이 있다는 연구 결과가 발표된 뒤로 크게 주목받기 시작했다. 이후 양이온 계면활성제는 살균제 및 진균제, 세척

세제에 살균용 첨가제, 섬유 유연제 등에 주원료 및 첨가제 원료로 많이 사용되고 있다. 최근에는 양이온 계면활성제가 물체의 표면과 계면의 하전을 중화시키면서 표면과 계면의 물성을 변화시키는 효과 때문에 금속, 섬유, 전자산업 및 나노입자 등의 물질 제조에도 유용하게 사용되기도 한다[9-13]. 본 연구에서는 일반적인 화학산업, 의약품, 화장품들에서 기초/중간체 원료로 많이 사용되고 있는 아닐린의 *para*-위치에 알킬기가 도입된 4-alkylanilines을 이용하여 암모늄염형의 양이온 계면활성제 용액속에서의 가용화현상을 연구하였다. 즉 유기물의 소수성 알킬치환기의 탄소수에 따른 가용화상수의 변화와 계면활성제에서 소수기의 길이가 가용화에 미치는 특성을 서로 비교 검토하고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 비교적 간편한 UV-Vis법을 이용하여 온도의 변화, 유기물에서 알킬치환기의 변화, 계면활성제에서 소수기 길이 변화에 따른 가용화 상수값과 열역학적 함수값들을 계산하고 비교하고 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약과 장비

본 실험에서 사용한 양이온성 계면활성제인 DTAB [Dodecyltrimethylammonium bromide,  $C_{12}$ ], TTAB [Tetradecyl trimethylammonium bromide,  $C_{14}$ ], CTAB [Cetyltrimethylammonium bromide,  $C_{16}$ ] 그리고 유기물인 4-alkylanilines

(aniline, 4-methylaniline, 4-ethylaniline, 4-propyl aniline)은 순도가 98% 이상인 Sigma-Aldrich사 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 수용액의 제조를 위해 사용한 물은 증류수 제조기를 통과하여 전기저항값이 18.0MΩ/cm이 되는 탈이온수를 사용하였다. 흡광도 측정기기는 Scinco Corp.사의 UV-Vis분광광도계(model S-4100)를 사용하였다. 그리고 Fisher사의 항온조(model-9101)를 사용하여 온도를 조절하였고, 모든 실험 용액은 항온조내에서 30분 동안 방치하여 열적으로 평형시킨 후 용액의 흡광도를 측정하였다.

## 2.2. 실험방법

우선 농도가 0.4mM인 4-alkylaniline의 저장 용액(1)을 만든다. 이 저장용액(1)에 계면활성제를 녹여서 계면활성제의 농도가 진한 용액(2)을 제조하였다. 이러한 계면활성제의 농도가 진한 용액(2)을 앞에서 제조한 저장용액(1)으로 계속 묽히면서 4-alkylaniline농도는 일정하게 유지되면서 계면활성제의 농도가 서로 다른 용액들을 제조하였다. 여기서 계면활성제 농도는 영에서 임계 미셀농도(CMC; critical micelle concentration)값의 약 10배까지 점차적으로 변화시켰으며, 측정 한 파장은 4-alkylaniline의 흡광도의 변화가 최대로 일어나는 파장에 고정시키고 용액들의 흡광도변화를 측정하였다. 즉 aniline은 245nm, 다른 4-alkylanilines는 305nm에 파장을 고정시키고 계면활성제의 농도변화 및 온도변화에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다. 용액중에 계면활성제의 CMC농도 이하에서는 4-alkylaniline의 흡광도 변화는 거의 변하지 않으나, CMC의 농도 이상에서는 흡광도가 변하게 된다. 이러한 흡광도의 변화로부터 CMC값을 결정하고  $K_s$ 값을 계산하였다[11,13,19]

## 2.3. 가용화상수 및 열역학 함수의 계산

계면활성제에 의해서 유기물의 가용화 현상은 식(1)과 같이 유기물과 미셀과의 평형반응으로 나타낼 수 있으며, 이때의 가용화상수값( $K_s$ )는 식(2)와 같이 나타낼 수 있다[14-17].



$$K_s = \frac{[S_m]}{([S_a][D_m])} = \frac{[S_m]}{[S_a] \cdot ([D_i] - CMC)} \quad (2)$$

여기서  $[S_a]$ 는 용매상에서 유기물의 농도,  $[S_m]$ 는 미셀속으로 가용화된 유기물의 농도를 나타내고,  $[D_m]$ 은 미셀상을 이루는 계면활성제의 농도로서 전체 계면활성제의 농도( $[D_i]$ )에서 임계미셀농도(CMC)를 뺀 값이 된다. L. Sepulveda와 Lee에 의하면 UV-Vis법에서는 순수한 수용액상과 미셀상으로 가용화되었을 때의 유기물의 흡광도는 서로 다르게 되며, 그 결과 용액에서 이러한 흡광도의 차이를 이용하면 식(3)과 같이  $K_s$ 값을 계산할 수 있다[4,8,9,14].

$$\frac{(A - A_a)}{K_s \cdot A_m - K_s \cdot A} = \quad (3)$$

여기서 A는 계면활성제의 용액에서 가용화된 유기물질과 가용화되지 아니한 유기물질의 전체 흡광도를 나타내고,  $A_a$ 는 모든 유기물질이 수용액상에 존재할 때의 흡광도이며,  $A_m$ 는 모든 유기물질이 미셀상에 완전히 가용화 되었을때의 흡광도를 나타낸다. 따라서 식(3)에서 좌변을 전체 흡광도(A)에 대해서 도시하면 직선이 얻어지며 이 직선의 기울기로부터  $K_s$ 값을 계산할 수 있고, 절편의 값으로부터  $A_m$ 값을 계산할 수 있다. Table 1에는 수용액에서 각 양이온 계면활성제에 의한 4-alkylaniline의 가용화에 대해 식(3)를 적용하여 직선의 기울기를 최소자승법으로 계산한  $K_s$ 값을 나타내었다. Fig. 1은 온도변화에 따른 이들  $K_s$ 값을 그래프로 나타냈었다.  $K_s$ 값과 온도와의 상관관계는 일반적으로 식(4)과 같이 온도의 2차 함수로 나타낼 수 있으며, 그 변수값들은 최소자승법으로 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2의 변수값들을 이용하면 각 온도에서 4-alkylaniline의 가용화에 관한 여러가지 열역학 함수값( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  및  $\Delta S^\circ$ )들은 각각 식(5)~(7)에 의해 계산할 수 있다[18-20].

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

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_s = -R(a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T) \quad (5)$$

$$\Delta H^\circ = -T^2 [d(\Delta G^\circ/T) / dT]_p = R(2a \cdot T^3 + b \cdot T^2) \quad (6)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T = R(3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c) \quad (7)$$

각 계면활성제에서 가용화에 대한 등구조온도 (isostructural temperature)을 계산하기 위하여  $\Delta H^\circ$ 를  $\Delta S^\circ$ 에 대하여 도정한 결과 식(8)과 같은 직선의 식이 얻어졌다. 또 식(8)과 식(7)과의 관계로부터 식(9)와 같은 관계식을 얻을 수 있으며, 여기서  $p$ 는 등구조온도로 엔탈피와 엔트로피가  $\Delta G^\circ$ 값에 동등하게 기여하는 온도를 나타내고, 절편  $q$ 는  $\Delta S^\circ$ 가 0일때의  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta G^\circ$ 값을 나타낸다.

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

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

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유기물에서 치환기의 길이효과

유기물의 소수성이 가용화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 아닐린의 *para*-위치에 알킬치환기가 도입된 4-alkylanilines (aniline: C<sub>0</sub>, 4-methyl: C<sub>1</sub>, 4-ethyl: C<sub>2</sub>, 4-propyl: C<sub>3</sub>)으로 실험하였다. Table 1의 데이터값들을 비교하면 아닐린에 도입된 알킬치환기의 길이가 증가함에 따라  $K_s$ 값은 증가하고 있으며, 온도가 증가함에 따라  $K_s$ 값은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 계면활성제의 소수기 길이가 증가할수록  $K_s$ 값이 더욱 크게 변하는 경향을 보였다. 일반적으로 알킬 그룹은 전자-주게 그룹으로 가용화되는 4-alkylanilines의 소수성을 증가시킨다. 따라서 유기물에서 알킬치환기의 길이가 길어짐에 따라 유기물과 미셀사이의 소수성 상호작용이 더욱 증가하여  $K_s$ 값이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 유기물뿐만 아니라 계면활성제의 소수기길이가 증가하면 이러한 소수성 상호작용도 더욱 크게 나타나게 된다. 구체적으로 Table 1의 302K에서 알킬치환기 변화에 따른  $K_s$ 값을 비교해보면, 알킬치환기에서 탄소수가 1개 증가할 때 마다  $K_s$ 값

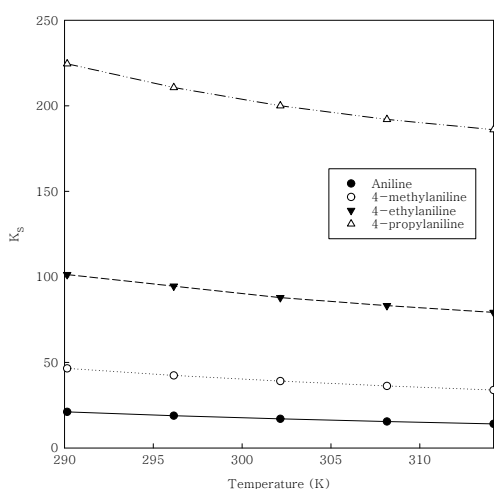


Fig. 1. Plots of  $K_s$  versus temperature for the solubilization of 4-alkylanilines by TTAB in water at various temperatures.

Table 1. The solubilization constant ( $K_s$ ) for the solubilization of 4-alkylanilines by the aqueous solution of cationic surfactants(DTAB, TTAB, and CTAB) at various temperatures

Surfactants	Alkylanilines	Temperature(K)				
		290	296	302	308	314
DTAB	aniline	18.77	16.80	15.12	13.68	12.47
	4-methyl	33.53	30.41	27.84	25.58	23.67
	4-ethyl	59.69	54.95	51.18	47.92	45.12
	4-propyl	106.35	100.23	94.55	90.58	87.84
TTAB	aniline	21.10	18.85	17.04	15.46	14.10
	4-methyl	46.50	42.38	39.11	36.23	33.87
	4-ethyl	101.32	94.55	87.88	83.18	79.21
	4-propyl	224.52	210.63	199.98	192.03	186.02
CTAB	aniline	23.32	20.89	18.91	17.21	15.81
	4-methyl	64.91	59.61	54.94	51.32	48.26
	4-ethyl	174.55	163.42	155.35	148.81	143.44
	4-propyl	506.85	480.10	458.77	442.82	433.34

Table 2. The values of least square parameters of Eq.(4) and RMSD (root mean square deviation) for the solubilization of 4-alkylanilines by cationic surfactants(DTAB, TTAB, and CTAB)

Surfactants	Alkylanilines	Parameters of Eq.(4)			RMSD
		$a(\times 10^{-4})$	$b(\times 10^{-1})$	c	
DTAB	aniline	0.8730	-0.6982	19.8588	0.01
	4-methyl	0.9325	-0.7084	20.2312	0.01
	4-ethyl	1.0119	-0.7277	20.6943	0.03
	4-propyl	1.4087	-0.9318	23.8607	0.02
TTAB	aniline	0.9127	-0.7189	20.2396	0.01
	4-methyl	1.0913	-0.7913	21.6276	0.00
	4-ethyl	1.1706	-0.8112	22.3198	0.05
	4-propyl	1.4683	-0.9653	25.0760	0.02
CTAB	aniline	1.1111	-0.8334	21.9941	0.03
	4-methyl	1.1905	-0.8431	22.6290	0.01
	4-ethyl	1.3016	-0.8678	23.3998	0.01
	4-propyl	1.5079	-0.9770	25.8855	0.01

은 DTAB용액에서는 약 1.8배, TTAB에서는 약 2.3배, CTAB에서는 약 2.9배 정도로 증가하는 경향을 보였다. Table 3에는 302K에서 유기물의 알킬치환기 변화( $C_0 \sim C_3$ )에 따른 각 계면활성제 용액에서  $K_s$ 값과 열역학함수들을 측정하고 계산하여 나타내었고, Fig. 2에는 이러한 알킬치환기의 길이변화에 따른  $\Delta G^\circ$ 값의 변화를 각 계면활성제 용액에 대해 도시하였다. 각 그래프에서 알킬치환기 길이변화에 따른  $\Delta G^\circ$ 값의 변화는 모두 직선으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 계면활성제의 길이가 길수록 알킬치환기의 소수성 효과는 더 크게 나타남을 알 수 있다. 이것은 유기물에서 알킬 치환기의 길이와 계면활성제에서 소수기의 길이가 모두 유기물의 가용화에 크게 영향을 미침을 보여주고 있다. 또한 Table 3의 열역학적 함수값들을 비교하면, 모든 계면활성제에서 4-alkylaniline의 가용화에 대한  $\Delta H^\circ$ 값은 모두 음의 값을 보이고 있으며, 알킬치환기의 길이가 증가함에 따라 약 2~3 kJ/mol씩 증가하고 있다. 한편  $\Delta S^\circ$ 의 값은 모두 양의 값을 나타내고 치환기의 길이가 증가함에 따라 10~20 J/mol씩 증가함을 보여주고 있다. 이것은 유기물에서 알킬 치환기의 길이가 길어질수록 그것의 가용화 위치도 미셀의 표면에서 중심부로 상대적으로 이동됨을 보여주고 있다. 또한 알킬치환기에서 탄소수 한 개가 증가할 때 마다  $\Delta G^\circ$ 값에 미치는 영향은 DTAB 수용액에서는 약 1.54 kJ/mol, TTAB 수용액에서는 약 2.06 kJ/mol, CTAB 수용액에서

는 약 2.06kJ/mol씩 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉, 계면활성제의 소수기 길이가 증가할수록 알킬치환기의 효과는 더욱 증가하고 있음을 알 수 있었다.

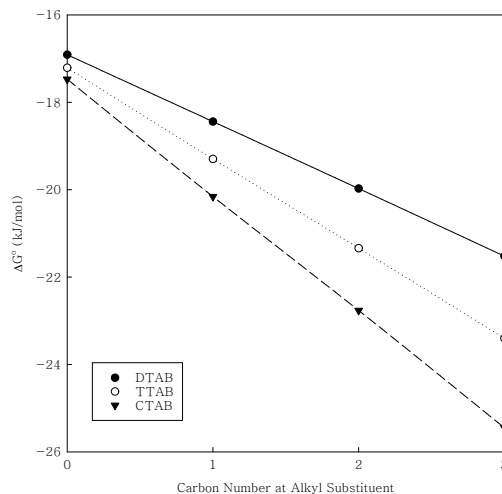


Fig. 2. Plots of  $\Delta G^\circ$  values against the carbon numbers at the substituent of 4-alkylanilines for the solubilization by cationic surfactants in water at 302 K (the slope for DTAB is  $-1.54$ , TTAB  $-2.06$ , and CTAB  $-2.65$ ).

Table 3. The values of thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$ ) for the solubilization of 4-alkylanilines by cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) at 302K

Surfactants	Parameters	Solutes			
		aniline	4-methyl	4-ethyl	4-propyl
DTAB	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-16.91	-18.44	-19.97	-21.52
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	-12.95	-10.99	- 8.82	- 6.11
	$\Delta S^\circ$ (J/mol · K)	13.09	24.64	36.92	51.00
TTAB	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-17.21	-19.30	-21.34	-23.40
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	-12.70	-10.01	- 7.88	- 5.92
	$\Delta S^\circ$ (J/mol · K)	14.93	30.75	44.54	57.86
CTAB	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-17.47	-20.16	-22.76	-25.45
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	-12.30	- 9.38	- 6.17	- 4.99
	$\Delta S^\circ$ (J/mol · K)	17.13	35.65	54.93	67.71

### 3.2. 계면활성제에서 소수기의 길이효과

계면활성제 분자 내에서 소수기의 길이가 증가함에 따라 가용화상수값도 일반적으로 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서도 동일한 경향을 나타내고 있는데, 구체적으로 Table 1에 의하면 302K에서 4-alkylaniline들의  $K_s$ 값은 계면활성제의 소수기길이가 더 길수록 증가하고 있으며 또한 일정한 비율로 증가하는 경향성을 보여주고 있다. Fig. 3에는 계면활성제에서 소수기길이에 따른  $\Delta G^\circ$ 값의 변화를 각 4-alkylaniline에 대해 도시하였다. 여기서 보면 모든 그래프들은 계면활성제의 소수기길이에 따라  $\Delta G^\circ$ 값은 일정하게 직선으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 사용한 유기물의 종류에 따라  $\Delta G^\circ$ 값의 감소폭은 변하였다. 즉, Fig. 3에서 알킬치환기가 없는 aniline은 기울기가 0.14 kJ/mol이고, 가장 긴 치환기를 갖고 있는 4-propylaniline의 경우는 0.98 kJ/mol을 보였다. 여기서 알 수 있듯이 계면활성제에서 탄소수가 한 개 증가 할 때마다  $\Delta G^\circ$ 값의 변화는 0.14 kJ/mol ~ 0.98 kJ/mol로서 사용한 유기물의 종류에 따라 약간 달랐다. 이것과 비교하여 Fig. 2에 의하면 유기물의 알킬치환기에 탄소수가 한 개가 증가 할 때마다  $\Delta G^\circ$ 값은 1.54 kJ/mol ~ 2.65 kJ/mol씩 더 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 계면활성제에서 소수기와 유기물에서 알킬치환기의 길이에 따라  $K_s$ 값과  $\Delta G^\circ$ 값은 일정한 경향성을 띄면서 변하고 있음을 알 수 있다. 한편 Table 3에 의하면  $\Delta H^\circ$ 값은 계면활성제에서 소수기길이가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여 주었으며, 특히 aniline과 비교해서 치환기가 있는 4-alkylaniline들의  $\Delta H^\circ$ 값은

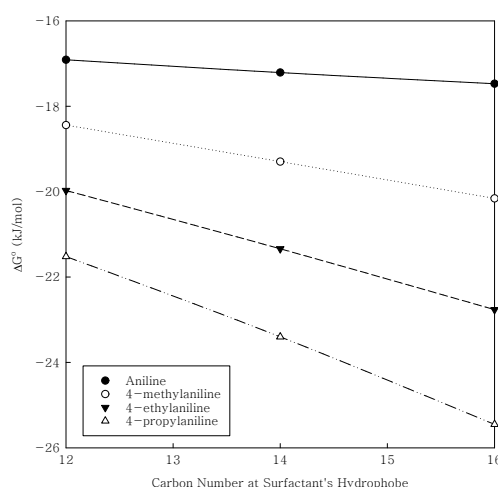


Fig. 3. Plots of  $\Delta G^\circ$  values against the carbon numbers at the alkyl groups of surfactants for the solubilization of 4-alkylanilines by the cationic surfactants in water at 302 K (the slope for aniline is  $-0.14$ , 4-methylaniline;  $-0.43$ , 4-ethylaniline;  $-0.71$ , and 4-propylaniline;  $-0.98$ ).

더 큰 값을 보였다. 그리고  $\Delta S^\circ$ 값도 유기물의 알킬치환기가 있는 유기물의 경우 더 크게 증가하는 경향을 보였다. 이러한 이유는 계면활성제의 소수기길이에 따라 만들어지는 미셀의 환경(예; 크기, 표면의 이온성, 내부의 소수성)이 변하게 되며, 더불어 유기물과 미셀과의 둘 사이에 소수성 상호작용이 더욱 증가하는 영향 때문인 것으

로 판단된다. 따라서 계면활성제에서 소수기의 길이가 증가할수록 미셀의 크기도 증가하고, 미셀의 소수성 영역인 중심부도 커지고, 미셀과 유기물과의 소수성 상호작용도 증가하게 된다. 그 결과 유기물이 가용화되는 위치도 더욱 더 미셀내의 중심부로 조금씩 이동하게 되며, 가용화에 대한 엔트로피의 값은 더욱 증가하는 경향을 보여주었던 것으로 판단된다.

### 3.3. 열역학적 고찰

온도의 변화가 가용화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 209K ~ 314K 사이에서 6K 간격으로 조사하였다. 온도가 증가할수록  $K_s$  값의 변화는 감소하는 경향을 나타내었다. 유기물의 알킬치환기 길이가 길어질수록 또한 계면활성제의 소수기 길이가 길수록 이러한  $K_s$  값의 감소폭은 더욱 크게 나타났다. 이것은 온도가 증가함에 따라 미셀을 이루고 있는 분자의 운동성도 증가하여 분자 상호간의 결합이 약해지고, 또한 유기물과 미셀과의 소수성 상호작용의 세기도 약해짐을 의미하는 것으로 판단된다. Fig. 1과 Fig. 4에서 온도에 따른  $K_s$  값과  $\Delta G^\circ$  값의 변화를 보면 온도의 영향은 유기물에서 치환기의 길이가 더 길수록 그리고 계면활성제에서 소수기 길이가 길어질수록 더 크게 영향을 받고 있음을 보여주고 있다. 특히 Fig. 4에서 보면  $\Delta G^\circ$ 의 감소율은 사용한 계면활성제 종류에 따라 미소한 차이를 보였다. 즉  $\Delta G^\circ$  값은 온도 1K 증가할 때 0.21 ~ 0.34 kJ/mol씩 감소하였다. Fig. 5에는 TTAB 용액에서 4-ethylaniline의 가용화에 대하여 온도의 변

화에 따른 열역학 함수들의 변화를 도시하였다. 이 그래프에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라  $\Delta G^\circ$ 와  $-T\Delta S^\circ$  값은 음의 값으로 감소하고 있으며  $\Delta H^\circ$  값은 크게 증가하는 경향을 보여준다. 이것은  $\Delta G^\circ$  값이  $\Delta H^\circ$  값 보다  $\Delta S^\circ$  값에 더 크게 영향을 받고 있음을 나타낸다. 이러한 경향은 다른 유기물과 계면활성제를 사용하였을 때에도 거의 동일한 경향을 나타내었다. 따라서 양이온계면활성제(DTAB, TTAB, and CTAB) 용액에서 4-alkylaniline의 가용화현상은 엔탈피와 엔트로피가 모두 기여하고 있으며, 또한 엔탈피보다는 엔트로피가 더욱 크게 기여하고 있음을 알 수 있다. 각 계면활성제에서 4-alkylanilines의 등구조온도를 구하기 위하여  $\Delta H^\circ$  값을  $\Delta S^\circ$ 에 대해서 도시하여 보았다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 TTAB의 수용액에서 4-alkylaniline들의 가용화에 대하여 도시하여 본 결과 모두 직선을 나타내었고, 식(8)을 이용하여 각 유기물의 가용화에 대한 등구조온도를 최소자승법으로 구하여 Table 5에 나타내었다. 그 결과 302.78 K ~ 303.78 K 사이에 등구조온도값을 나타내었고, 그 차이는 1K 이하의 미소한 차이를 보였다. Table 5에 의하면 유기물에서 알킬치환기의 길이가 길어질수록 그리고 계면활성제에서 소수기의 길이가 길어질수록 등구조온도는 아주 미소하게 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 4. The values of solubilization thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$ ) for the solubilization of 4-ethylaniline by cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) at various temperatures

Surfactants	Parameters	Temperature(K)				
		290	296	302	308	314
DTAB	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-19.55	-19.758	-19.974	-20.202	-20.441
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	-9.831	-9.356	-8.818	-8.213	-7.539
	$\Delta S^\circ$ (J/mol · K)	33.505	35.124	36.924	38.906	41.070
TTAB	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-20.833	-21.080	-21.340	-21.615	-21.906
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	-9.236	-8.597	-7.883	-7.090	-6.217
	$\Delta S^\circ$ (J/mol · K)	39.972	42.150	44.537	47.135	49.943
CTAB	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-22.140	-22.443	-22.764	-23.103	-23.462
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	-7.874	-7.064	-6.168	-5.182	-4.104
	$\Delta S^\circ$ (J/mol · K)	49.168	51.930	54.926	58.156	61.620

Table 5. The values of least square parameters of Eq.(8), RMSD, and iso-structural temperatures for the solubilization of 4-alkylanilines by cationic surfactants

Surfactants	Alkylanilines	Temperature(K)			
		p	q	RMSD	iso-structural temp. (K)
DTAB	aniline	0.3037	-16.926	0.01	303.7
	4-methyl	0.3033	-18.461	0.01	303.3
	4-ethyl	0.3030	-19.995	0.01	303.0
	4-propyl	0.3028	-21.533	0.01	302.8
TTAB	aniline	0.3035	-17.224	0.01	303.5
	4-methyl	0.3029	-19.310	0.01	302.9
	4-ethyl	0.3028	-21.357	0.01	302.9
	4-propyl	0.3028	-23.416	0.01	302.8
CTAB	aniline	0.3032	-17.480	0.01	303.2
	4-methyl	0.3029	-20.169	0.01	302.9
	4-ethyl	0.3028	-22.782	0.01	302.8
	4-propyl	0.3028	-25.470	0.01	302.8

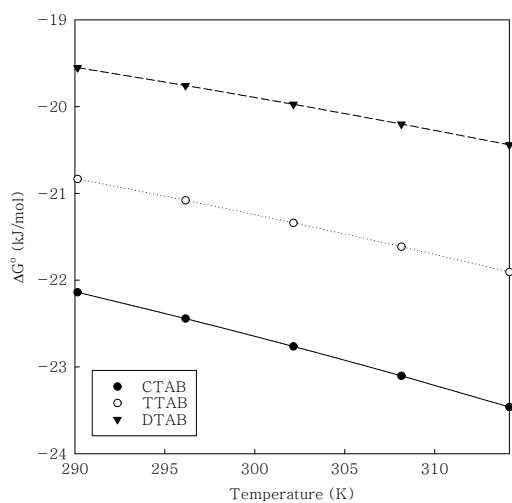
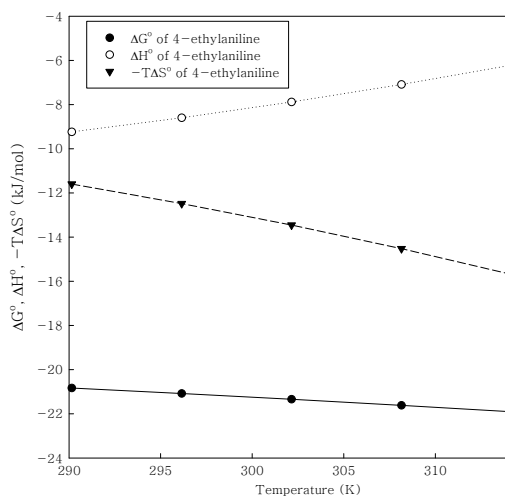
Fig. 4. Plots of  $\Delta G^\circ$  values against temperature for the solubilization of 4-ethylaniline by cationic surfactants in water (the slope for DTAB is  $-0.21$ , TTAB:  $-0.27$ , and CTAB:  $-0.34$ ).

Fig. 5. Plots of the thermodynamic function values against temperature for the solubilization of 4-ethylaniline by TTAB in water at various temperatures.



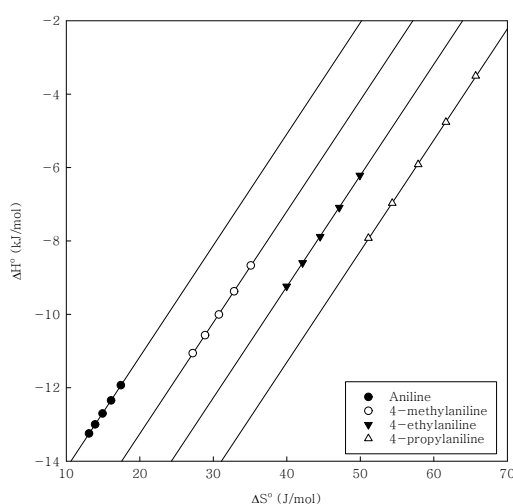


Fig. 6. Plots of the enthalpy changes ( $\Delta H^\circ$ ) against the entropy changes ( $\Delta S^\circ$ ) for the solubilization of 4-alkylanilines by the TTAB system to determine the iso-structured temperatures for each system.

#### 4. 결론

소수기 길이가 서로 다른 양이온 계면활성제 ( $C_{12} \sim C_{16}$ ) 용액에서 알킬치환기 길이가 서로 다른 유기물의 가용화상수값을 구하고 열역학 함수값들을 계산하였다. 그 결과, 유기물에서 알킬치환기의 길이변화에 따른 가용화상수값의 변화는 DTAB < TTAB < CTAB 순으로 크게 증가하는 경향을 나타내었다.  $\Delta G^\circ$  값 또한 유기물에서 알킬치환기 길이와 계면활성제에서 소수기 길이가 증가함에 따라 일정한 비율로 감소하였다. 이것은 가용화에 있어서 유기물과 계면활성제가 서로 일정한 비례관계로 영향을 미쳤으며, 또한 계면활성제에서 소수기의 길이를 변화 시켰을 경우 보다 유기물에서 알킬치환기의 길이를 변화 시켰을 때 가용화에 더 큰 영향을 미칠 수 있었다. 즉, 계면활성제의 길이 변화에 따른  $\Delta G^\circ$  값의 변화를 보면  $-0.14 \sim -0.98$  kJ/mol의 작은 감소폭을 보였다. 그러나 유기물에서 알킬치환기 길이에 따른  $\Delta G^\circ$  값의 변화는  $-1.54 \sim -2.65$  kJ/mol의 값으로 더욱 크게 감소하였다. 또한 4-alkylaniline 들이 가용화되는 위치는 알킬치환

기가 길어질수록 미셀의 내부 깊은 곳을 알 수 있었다. 마지막으로 온도의 영향을 보면 온도가 증가함에 따라 가용화상수값과  $\Delta G^\circ$  값은 감소하고,  $\Delta H^\circ$  와  $\Delta S^\circ$  값은 증가하였다. 이러한 경향은 계면활성제와 유기물에서 소수기의 길이가 길어질수록 더 크게 나타났다. 이것은 온도가 증가함에 따라 유기물과 미셀간의 결합력이 약해지는 결과인 것으로 판단된다. 각 계면활성제 및 4-alkylanilines 에서 등구조온도를 보면  $302.78 \sim 303.78$  K 사이의 값을 보였다. 사용한 유기물의 종류와 계면활성제의 종류에 따라 등구조온도는 미소한 차이를 보이고 있으나, 그 차이는 전체 실험 조건에서 1K 미만의 값으로 매우 작은 차이를 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국기술교육대학교의 2020년도 교육연구진흥비에 의해 수행된 결과이며, 연구지원에 감사드립니다.

#### References

1. J. Luczak, C. Jungnickel, M. Markiewicz, J. HupKa, "Solubilization of benzene, toluene, and xylene (BTX) in aqueous micellar solutions of amphiphilic imidazolium ionic liquids", *J. phys. Chem. B*, Vol. 117, pp. 5653-5658, (2013)
2. R. Mallikarjun, D. B. Dadyburjor, "Thermodynamics of Solubilization", *J. colloid Interface Sci.*, Vol. 84, No.1, pp. 73-90, (1981)
3. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, pp. 125-134, John Wiley & Sons, U.S.A, (1978)
4. N. M. Lee, B. H. Lee, "Study on the Solubilization of 4-Chlorobenzoic Acid by Lauryl Sulfobetaine Mixed Surfactant Systems", *J. Korean Oil chem. Soc.*, Vol. 31, No. 4, pp. 612-622, (2014)
5. M. J. Bae, J. Ch. Lim, "Solubilization Mechanism of Hydrocarbon Oils by

- Polymeric Nonionic Surfactant Solution”, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 47, No. 1, pp. 24–30, (2009)
6. Y. Moroi, R. Matuura, “Thermodynamics of Solubilization into Surfactant Micelles: Effect of Hydrophobicity Both Solubilizate Surfactant Molecules”, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 125, No. 2, pp. 456–462, (1988)
  7. P. D. Burgo, E. Junquera, E. Aicart, “Mixed Micellization of a Nonionic-Cationic Surfactant System Constituted By *n*-Octyl- $\beta$ -D-Glucopyranoside/Dodecyltrimethylammonium Bromide/H<sub>2</sub>O. An Electrochemical, Thermodynamic, and Spectroscopic Study”, *Langmuir*, Vol. 20, No. 5, pp. 1587–1596, (2004)
  8. 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, pp. 3689–3694, (1981)
  9. B. M. Lee, J. H. Kim, S.S. Kim, “Synthesis and Characterization of Interfacial Properties of a Cationic Surfactant Having Three Hydroxyl Groups”, *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 23, No. 5, pp. 433–439, (2012)
  10. J. S. Kim, J. Ch. Lim, “Effect of pH on Physical Properties of Triethanolamine-Ester Quaternary Ammonium Salt Cationic Surfactant System”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 20, No. 5, pp. 479–485, (2009)
  11. B. H. Lee, “Effects of Substituent, *n*-Butanol, and Sodium Chloride on the Solubilization of 4-Alkylphenols in TTAB Solutions”, *Colloid Interface Sci Commun*, Vol. 25, pp. 12–15, (2018)
  13. N. M. Lee, B. H. Lee, “Effects of Temperature and surfactant structure on the solubilisation of 4-chlorobenzoic acid by various surfactants”, *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 101, pp. 1–6, (2016)
  14. 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. 680–683, (1979)
  15. L. Sepulveda, “Absorbances of Solution of Cationic Micelles and Organic Anions” *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 46, No. 3, pp. 372–379, (1974)
  16. B. H. Lee, “Study on the micellization of tetradecyltrimethylammonium bromide by using the solubilization of 4-alkylphenol”, *Colloids and Surfaces A*, Vol. 578, pp. 123599, (2019)
  17. B. H. Lee, “Relationship between the Micellization of TTAB and the Solubilization of *p*-Bromophenol TTAB Solution”, *J. Korean Chem. Soc.*, Vol. 57, No. 6, pp. 665–671, (2013)
  18. B. H. Lee, “Effects of Substituent, *n*-Butanol, and Sodium Chloride on the Solubilization of 4-Alkylphenols in TTAB Solutions”, *Colloid Interface Sci Commun*, Vol. 25, pp. 12–15, (2018)
  19. D. C. Lee, B. H. Lee, “Effect of NaCl, *n*-Butanol, and Temperature on the Micellization of Ammonium Cationic Surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in Aniline Solution”, *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol. 36, No. 2, pp. 407–416, (2019)
  20. B. H. Lee, “Study on the micellization of tetradecyltrimethylammonium bromide by using the solubilization of 4-alkylphenol”, *Colloids and Surfaces A*, Vol. 578, pp. 123599, (2019)