

## 혼합계면활성제의 수용액에서 4-ethylaniline의 가용화에 관한 연구

이동철<sup>1,†</sup> · 이병환<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국기술교육대학교 응용화학공학과, 대학원

<sup>2</sup>한국기술교육대학교 응용화학공학과, 교수

(2020년 5월 14일 접수; 2020년 6월 15일 수정; 2020년 6월 19일 채택)

### Study on the Solubilization of 4-ethylaniline in the aqueous solutions of mixed 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 May 14, 2020; Revised June 15, 2020; Accepted June 19, 2020)*

**요 약** : 혼합계면활성제들의 임계미셀농도(CMC)값과 그 용액에서 4-ethylaniline의 가용화상수( $K_s$ ) 값을 UV-Vis법으로 측정하고 분석하였다. 그 결과 TTAB/LSB와 TTAB/TX-100 혼합계면활성제들은 이상적 혼합 미셀화로부터 크게 벗어나지 않았다. 그러나 SDS/LSB와 SDS/TX-100 혼합시스템은 큰 음의 벗어남을 보였다. 이러한 차이는 미셀 상에서 두 성분들의 상호작용의 세기가 서로 다름으로 나타났으며, 이것들이 4-ethylaniline의 가용화에 크게 영향을 미칠 수 있었다. 순수 계면활성제 중에 음이온 계면활성제인 SDS가 다른 계면활성제보다 더 큰  $K_s$  값을 보였으며,  $K_s$  값은 SDS  $\gg$  TTAB  $\geq$  LSB  $>$  TX-100 순으로 감소하였다. 그리고 혼합계면활성제에 의한  $K_s$  값은 그것을 구성하는 순수 계면활성제의  $K_s$  값보다 더욱 큰 값을 나타내었다.

*주제어* : 혼합계면활성제계, 혼합미셀, UV-Vis법, 가용화상수, 4-에틸아닐린

**Abstract** : The critical micelle concentration (CMC) values of the mixed surfactant systems and the solubilization constant ( $K_s$ ) values of 4-ethylaniline in those solutions were measured and analyzed by the UV-Vis method. As a result, the mixed surfactant systems of TTAB/LSB and TTAB/TX-100 did not deviate significantly from ideal mixed micellization. However, the mixed systems of SDS/LSB and SDS/TX-100 showed great negative deviations from ideal mixed model. These differences showed that the intensity of the interaction between two components in the mixed micelle was different for each mixed system and that these differences greatly influenced the solubilization of 4-ethylaniline by a mixed surfactant system. Among pure surfactants, an anionic

---

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

surfactant such as SDS showed a greater  $K_s$  value than other ionic surfactants, and the  $K_s$  value by each surfactant system decreased in the order of SDS $\gg$ TTAB $\geq$ LSB $>$ TX-100. In addition, the  $K_s$  values of all the mixed surfactant systems were higher than those of the pure surfactants constituting the mixed systems.

*Keywords* : Mixed surfactant systems, Mixed micelle, UV-Vis method,  $K_s$ , 4-ethylaniline

## 1. 서론

계면활성제는 한 분자내에서 친수성과 소수성을 동시에 가지고 있는 특성으로 인하여 수용액에서 다양한 물리적 특성을 보인다. 이러한 특성으로 인하여 계면활성제는 여러 산업분야와 실생활에서 다양하게 이용되고 있다[2,3,7]. 그런데 실제로 계면활성제를 이용할 때에는 단일 성분으로 사용되기보다는 의도적 혹은 제조방법상의 이유로 인하여 여러 성분이 섞인 혼합계면활성제 상태로 많이 이용하게 된다[7,9]. 일반적으로 혼합계면활성제는 단일 성분의 계면활성제와는 아주 다른 특성을 보이는데, 가령 혼합 미셀상에서 서로 다른 두 성분사이의 상호작용으로 인하여 상승작용이 생기거나 혹은 반대의 작용이 나타나기도 한다. 두 성분이 잘 섞이지 않는 상태에서 한 성분만으로 이루어진 두 종류의 미셀만 형성되거나 또는 조성이 서로 다른 두 종류의 미셀이 형성되기도 한다[18-20]. 지금까지 알려진 바에 의하면 탄소사슬의 길이가 서로 다른 동일한 계열의 비이온성 계면활성제들의 혼합계면활성제는 이상적인 혼합미셀을 형성하며 이온성 계면활성제와 양쪽성 계면활성제의 혼합 계면활성제들은 비이상적 혼합미셀을 형성하는 것으로 알려져 있다[12,18-20]. 일반적으로 미셀의 표면에 존재하는 서로 다른 계면활성제들의 머리-그룹들 사이에 정전기적 인력이 크게 작용하면 혼합계면활성제의 미셀화는 이상적 혼합미셀화로부터 큰 음의 벗어남을 보이고, 정전기적 반발력이 크게 작용하면 양의 벗어남을 나타내게 되는 것으로 알려져 있다[16,19,20]. 이러한 혼합계면활성제의 미셀화 현상에 대한 연구를 위하여 일반적으로 유사상태 분리모델에 기초한 비이상적 혼합모델을 이용하여 많이 분석하고 있다[8,14-17]. 본 연구에서는 이온성/양쪽성 및 이온성/비이온성 계면활성제로 조성된 혼합계면활성제에서의 혼합미셀화를 서로 비교하고, 또한 그러한 혼합계에서 형성된 혼합미

셀에 의한 4-ethylaniline의 가용화 현상에 대하여 비교하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약과 장비

실험에 사용한 양이온성 계면활성제인 TTAB [Tetradecyltrimethylammonium bromide], 음이온성 계면활성제인 SDS[Sodium dodecyl sulfate], 양쪽성 계면활성제 LSB[Dodecyltrimethyl(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide], 그리고 비이온성 계면활성제인 TX-100(TritonX-100)은 Sigma-Aldrich사의 98% 이상 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다. 그리고 용액의 제조를 위하여 1차 증류수를 이온교환수지 시스템을 통과한 정제수(18.0M $\Omega$ /cm)를 사용하였다. 그리고 용액내에서 임계미셀농도(CMC)와 가용화상수( $K_s$ )값을 측정하기 위하여 4-ethylaniline 저장용액(0.4 mM)을 사용하였으며, 계면활성제의 농도변화에 따른 용액의 흡광도 변화를 측정하기 위한 흡광도 측정기는 Scino Corp.사의 Uv-Vis분광광도계(model S-4100)를 사용하였다. 그리고 Fisher사의 항온조(model-9101)를 사용하여 온도를 조절하고 모든 실험용액은 항온조내에서 30분이상 방치하여 열적평형을 충분히 유지 후에 측정하였다.

### 2.2. 실험방법

본 논문에서는 UV/Vis법을 이용하여 용액내에서 유기물인 4-ethylaniline의 흡광도 변화를 측정하여 단일성분 및 혼합계면활성제 계에서의 임계미셀농도(CMC)값과 가용화상수값( $K_s$ )을 결정하였다[4,6,19,20]. 우선 용액제조를 위하여 4-ethylaniline(0.4mM)의 희석용 저장용액을 만들었다. 그리고 이 희석용 용액에 농도가 50mM 인 고농도의 계면활성제 저장용액(1)을 각각 만

들어, 이들 고농도 저장용액(1)을 미리 계산한 몰분열( $\alpha_1$ ) 조성에 따라 일정한 무게비로 혼합함으로써 물분율이 고정된 저장용액(2)을 만들었다. 이렇게 제조한 저장용액(2)을 다시 희석용 용액으로 묽혀 전체 계면활성제의 농도가 서로 다른 13개의 용액들을 만들었으며, 이들 용액을 항온조에서 30분 이상 열적평형을 충분히 유지한 후 각 용액의 흡광도를 측정하였다. 파장은 흡광도의 값이 가장 크게 변화하는 305nm에 고정시키고 측정하였으며, 이렇게 측정된 용액의 흡광도 값은 CMC를 전후로 변하기 시작하였다. 이렇게 측정된 흡광도의 값을 전체 계면활성제의 농도에 대해서 도시하면 기울기가 서로 다른 두 선이 얻어지며, 이들 두 선의 교차점으로부터 각 계면활성제의 CMC값을 구하였다. 또한 CMC값 이후에서 계면활성제의 농도 변화에 따른 흡광도 변화로부터 얻어진 선의 기울기변화들을 구하여 가용화상수값( $K$ )을 계산하였다[5,6].

### 2.3. 유사상태분리론에 의한 비이상적 혼합미셀화

일반적으로 혼합계면활성제의 미셀화에서는 동종 또는 이종간의 분자들과 서로 다른 상호작용을 이룸으로써 미셀상에서의 물분율( $X_1$ )은 전체 겉보기 물분율( $\alpha_1$ )과는 다른 차이를 보인다. 이러한 혼합계면활성제에서의 미셀화를 규명하기 위하여 유사상태분리론에 기초하는 비이상적 혼합미셀모형을 이용하여 혼합미셀상에서 여러가지 열역학 함수값들을 계산하고 분석하였다[1,7,9-13,19,20]. 이 이론에 의하면 미셀상은 열역학적으로 독립된 하나의 상태로써 단량체상의 분자들과 열적평형을 이루는 것으로 간주한다. 따라서 단일한 순수 성분상태를 표준상태로 볼 수 있고 미셀상으로 존재하는  $i$  성분의 활동도( $a_i^M$ )는  $X_1$ 의 함수로서 아래와 같이 나타낼 수 있다. 여기서  $\gamma_1$ 과  $\gamma_2$ 는 각각 성분 1과 2의 활동도 계수를 나타낸다.

$$a_1^M = \gamma_1 \times X_1 \quad (1)$$

$$a_2^M = \gamma_2 \times X_2 \quad (2)$$

또 순수한 각 단일 성분의 CMC를  $CMC_i$ 로 나타내면 단량체로 존재하는 단일 성분의 몰농도( $C_i$ )는 식(3)으로 나타낼 수 있다. 그리고 성분 1의 전체 겉보기 물분율( $\alpha_1$ )에서 측정된 혼합계

면활성제의 CMC값을  $CMC^*$ 라고 하면 단량체로 존재하는  $i$  성분의 몰농도( $C_i$ )는 식(4)로 나타낼 수 있다.

$$C_i = a_i^M \times CMC_i = \gamma_i \times X_i \times CMC_i \quad (3)$$

$$C_i = \alpha_1 \times CMC^* \quad (4)$$

또한 이성분 혼합미셀모델에 의하면 각 성분들의 활동도 계수는 식 (5)와 (6)으로 표현된다. 여기서  $\beta$  값은 혼합미셀상에서 두 계면활성제분자간의 상호작용을 나타내는 함수로 식 (7)과 같이 표시된다. 여기서  $CMC^*$ 는 혼합계면활성제에서의 CMC를 나타내며,  $CMC_1$ 과  $CMC_2$ 는 순수 성분 1과 2의 CMC를 의미한다.

$$\gamma_1 = \exp\{\beta(1-X_1)^2\} \quad (5)$$

$$\gamma_2 = \exp\{\beta X_1^2\} \quad (6)$$

$$\beta = (1/(1-X_1)^2) \times \ln[(\alpha_1 \cdot CMC^*) / (X_1 \cdot CMC_1)] \quad (7)$$

또 식 (5)와 (6)의 관계식을 식 (3)에 대입하면 단량체상으로 존재하는 각 성분의 몰농도( $C_1, C_2$ )는  $X_1$ 과  $\beta$  값의 함수로 식 (8)과 (9)로 나타낼 수 있다.

$$C_1 = X_1 \cdot CMC_1 \cdot \exp\{\beta(1-X_1)^2\} \quad (8)$$

$$C_2 = X_2 \cdot CMC_2 \cdot \exp\{\beta X_1^2\} \quad (9)$$

그리고 다시 식 (4) ~ (8)로부터 최종적으로 식 (10)의 관계식이 성립하게 된다. 여기서  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 는 순수한 성분 1과 2의 전체 겉보기 물분율을 의미한다.

$$X_1^2 \times \ln[(\alpha_1 \cdot CMC^*) / (X_1 \cdot CMC_1)] = X_2^2 \times \ln[(\alpha_2 \cdot CMC^*) / (X_2 \cdot CMC_2)] \quad (10)$$

따라서 위의 유사상태분리모델에 의하여 유도된 식 (10)을 혼합계면활성제의 미셀화에 적용하여 측정된 CMC 값들을 대입하면  $X_1$  값과 여러 함수 값을 계산할 수 있다. 더불어 혼합미셀상에서 각 성분들이 혼합됨으로써 생기는 엔탈피의 변화값은  $X_1$ 과  $\beta$  값의 함수로 식 (11)과 같이 표현된다.

$$\Delta H_{mix} = X_1(1-X_1)\beta RT \quad (11)$$

### 3. 결과 및 고찰

TTAB/LSB, TTAB/TX-100, SDS/LSB 그리고 SDS/TX-100의 혼합계면활성제에서  $\alpha_1$ 의 변화에 따른 CMC값을 측정하여 Table 1~4에 나타내었으며, Fig. 1에는 각 혼합계에서  $\alpha_1$ 의 변화에 따른 CMC값의 변화를 도시하였다. 여기서 보면 대부분의 혼합계에서  $\alpha_1$ 이 증가함에 따라 CMC값은 감소하다가 다시 증가하거나 아니면 계속증가하는 경향을 보였다. 즉, TTAB/LSB와 SDS/LSB 혼합계에서는 CMC값이  $\alpha_1=0.25$  부근에서 극소점을 나타냈으며, TTAB/TX-100과 SDS/TX-100 혼합계에서는  $\alpha_1=0.75$ 까지는 CMC값이 완만하게 증가하다가 그 이후에는 급격하게 증가하였다.

일반적으로 두 종류 이상의 계면활성제가 혼합된 용액에서 일어나는 혼합미셀화는 분자들 사이에 인력이나 반발력이 작용하여 미셀화가 촉진되거나 방해받게 되는데, 양쪽성(LSB) 계면활성제가 들어간 혼합계에서는  $\alpha_1=0.25$  부근에서 이온성 계면활성제들의 친수성 머리-그룹들간의 정전기적 반발력을 최대한 감소시켜서 CMC값이 최소값을 나타내는 것으로 판단된다. 그러나 TX-100 계면활성제는 미셀을 이루고 있는 이온성 계면활성제 분자 사이에 위치하여 머리-그룹간의 거리를 멀어지게 함으로써, 즉 배열구조를 느슨하게 함으로써 그와같은 CMC값의 큰 변화를 나타내지 않은 것으로 판단된다.

혼합계에서는 서로 다른 계면활성제의 물성 차이로 인하여 전체 겉보기 몰분율 조성( $\alpha_1$ )과 미셀 상에서의 몰분율( $X_1$ )과는 큰 차이를 보인다. 미셀

상에서의 성분 1 계면활성제의 몰분율( $X_1$ )을 식 (10)을 이용하여 계산한 값들을 Table 1~4에 나타내었으며, Fig. 2에 그것을  $\alpha_1$ 에 대해서 도시하였다. 그림에서 보는 것과 같이 TTAB/LSB와 TTAB/TX-100 혼합계는 이상적 혼합미셀화(대각선)로부터 큰 벗어남을 나타내지 않았으나, SDS/LSB와 SDS/TX-100 혼합계는 상대적으로 이상계에서 크게 음의 벗어남을 보이고 있다. 특히 SDS/TX-100 혼합계가 SDS/LSB 혼합계 보다 더 큰 음의 벗어남을 보였다.

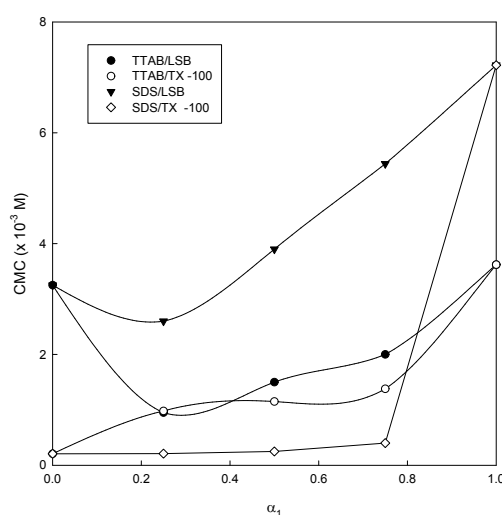


Fig. 1. Plots of the CMC values versus the  $\alpha_1$  values for the micellization of mixed surfactants in aqueous solution of 4-ethylaniline(0.4 mM) at 302 K.

Table 1. The values of the measured CMC and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of TTAB/LSB mixed surfactant systems in aqueous solution of 4-ethylaniline(0.4 mM) at 302K

| $\alpha_1$ | CMC<br>( $\times 10^{-3}M$ ) | $X_1$  | $\beta$      | $\alpha_1^M$ | $\Delta H_{mix}$<br>(kJ/mol) | $\Delta G_m^\circ$<br>(kJ/mol) |
|------------|------------------------------|--------|--------------|--------------|------------------------------|--------------------------------|
| 0.00       | 3.25                         | 0.0000 | -            | 0.000        | -                            | -41.62                         |
| 0.25       | 0.95                         | 0.4200 | -5.52        | 0.066        | -3.38                        | -47.49                         |
| 0.50       | 1.50                         | 0.4898 | -3.31        | 0.207        | -2.08                        | -45.52                         |
| 0.75       | 2.00                         | 0.6089 | -2.52        | 0.414        | -1.51                        | -44.27                         |
| 1.00       | 3.62                         | 1.0000 | (mean=-3.78) | 1.000        | (mean=-2.32)                 | -41.88                         |

Table 2. The values of the measured CMC and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of TTAB/TX-100 mixed surfactant systems in aqueous solution of 4-ethylaniline(0.4 mM) at 302K

| $\alpha_1$ | CMC<br>( $\times 10^{-3}M$ ) | $X_1$  | $\beta$      | $\alpha_1^M$ | $\Delta H_{mix}$<br>(kJ/mol) | $\Delta G_m^\circ$<br>(kJ/mol) |
|------------|------------------------------|--------|--------------|--------------|------------------------------|--------------------------------|
| 0.00       | 0.21                         | 0.0000 | -            | 0.000        | -                            | -31.39                         |
| 0.25       | 0.98                         | 0.3690 | -4.26        | 0.068        | -2.49                        | -47.36                         |
| 0.50       | 1.15                         | 0.4490 | -3.42        | 0.159        | -2.13                        | -46.67                         |
| 0.75       | 1.38                         | 0.5516 | -3.27        | 0.286        | -2.03                        | -45.88                         |
| 1.00       | 3.62                         | 1.0000 | (mean=-3.65) | 1            | (mean=-2.22)                 | -41.88                         |

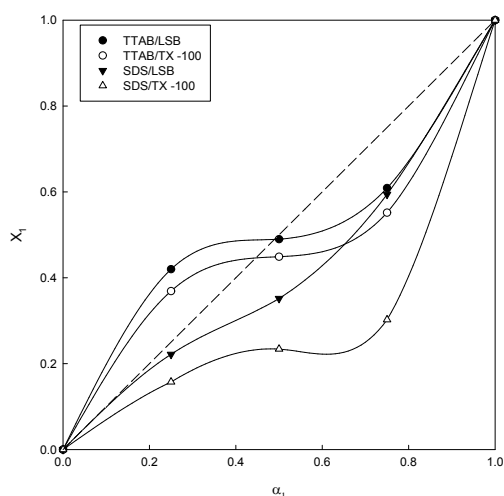


Fig. 2. Plots of the  $X_1$  values versus the  $\alpha_1$  values for the micellization of mixed surfactant systems in aqueous solution of 4-ethylaniline(0.4 mM) at 302K.

혼합미셀상에서 두 종류의 계면활성제 분자들 사이에는 소수성 혹은 정전기적 인력과 반발력이 생기게 되는데 이러한 상호작용의 세기를 나타내는  $\beta$  값은  $X_1$ 과 CMC값의 함수로 식(7)에 의해서 계산하였다. 일반적으로  $\beta$ 가 0이면 ideal system을 의미하며,  $\beta$ 가 음의 값을 나타내면 인력이 그리고  $\beta$ 값이 양의 값을 나타내면 반발력이 작용한다고 판단한다. Table 1~4에서 보듯이 모든 혼합계의  $\beta$  값은 모두 음의 값을 나타내어 미셀을 이루는 분자간에 상호인력이 작용하고 있음을 보여주고 있으며, 모든 혼합계에서 대체적으로  $\alpha_1$  값이 증가함에 따라  $\beta$  값도 증가하고 있다.

이것은  $\alpha_1$ 이 증가함에 따라 성분 2인 LSB와 TX-100 계면활성제에 의해서 성분 1인 TTAB와 SDS 계면활성제의 머리-그룹간의 정전기적 반발력을 완화시키던 효과들이 점차로 약해짐을 의미한다.

미셀상에서의 각 성분의 활동도는 각각 식 (1)과 (2)에 의해서 계산할 수 있다. Table 1~4에 각 혼합계에서  $\alpha_1$ 에 따른 각 성분의 활동도( $a_1^M$ )를 나타내었고, Fig. 3과 4에는  $\alpha_1$ 의 변화에 따른  $\alpha_2^M$ 과  $\alpha_2^M$  값을 각각 도시하였다. Fig. 3의 그래프에서 보듯이 모든 혼합계에서  $\alpha_1^M$  값은 모두 음의 벗어남을 보여주고 있으며, 특히 이온성 계면활성제에 양쪽성인 LSB 보다는 비이온성인 TX-100을 혼합했을 경우에 더 큰 음의 벗어남을 보여주고 있다. Fig. 4에서 보듯이  $\alpha_2^M$  값은 TTAB가 들어간 혼합계는 큰 음의 벗어남을 보였으며, SDS가 들어간 혼합계는 이상적 혼합미셀화(대각선)에 매우 근접 하였다.

서로 다른 계면활성제가 혼합됨으로 인하여 생기는  $\Delta H_{mix}$ 의 변화값은  $X_1$ 과  $\beta$  값의 함수로 식 (11)에 의해서 계산할 수 있다. 여기서 R은 기체 상수이며 T는 절대온도를 나타낸다. Table 1~4에 나타난  $\Delta H_{mix}$  값에서 보듯이 각 혼합계에서  $\Delta H_{mix}$  값은 모두 음의 값을 나타내었고,  $\alpha_1$ 의 증가에 따라 모두 증가하는 경향을 보였다. Table 1~4에 나타난 순수 및 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 Gibbs-자유에너지( $\Delta G_m^\circ$ ) 값을 비교하여 보면, 모든  $\alpha_1$  값 영역에서 혼합계면활성제가 단일 성분에 대한  $\Delta G_m^\circ$  값 보다 현저히 낮은 값을 나타냈다. 이와같이  $\Delta H_{mix}$ ,  $\beta$  및  $\Delta G_m^\circ$  값이 모두 음의 값을 나타내는 것은 혼합미셀상에서 계면활성제 분자들 사이에 상호인력이 생김을 의미

Table 3. The values of the measured CMC and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of SDS/LSB mixed surfactant systems in aqueous solution of 4-ethylaniline(0.4 mM) at 302K

| $\alpha_1$ | CMC<br>( $\times 10^{-3}M$ ) | $X_1$  | $\beta$      | $\alpha_1^M$ | $\Delta H_{mix}$<br>(kJ/mol) | $\Delta G_m^\circ$<br>(kJ/mol) |
|------------|------------------------------|--------|--------------|--------------|------------------------------|--------------------------------|
| 0.00       | 3.25                         | 0.0000 | -            | 0.000        | -                            | -41.62                         |
| 0.25       | 2.60                         | 0.2217 | -1.49        | 0.090        | -0.64                        | -43.14                         |
| 0.50       | 3.90                         | 0.3516 | -0.63        | 0.270        | -0.36                        | -41.38                         |
| 0.75       | 5.44                         | 0.5942 | -0.31        | 0.565        | -0.19                        | -39.94                         |
| 1.00       | 7.22                         | 1.0000 | (mean=-0.81) | 1.000        | (mean=-0.40)                 | -38.21                         |

Table 4. The values of the measured CMC and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of SDS/TX-100 mixed surfactant systems in aqueous solution of 4-ethylaniline(0.4 mM) at 302K

| $\alpha_1$ | CMC<br>( $\times 10^{-3}M$ ) | $X_1$  | $\beta$      | $\alpha_1^M$ | $\Delta H_{mix}$<br>(kJ/mol) | $\Delta G_m^\circ$<br>(kJ/mol) |
|------------|------------------------------|--------|--------------|--------------|------------------------------|--------------------------------|
| 0.00       | 0.21                         | 0.0000 | -            | 0            | -                            | -31.39                         |
| 0.25       | 0.21                         | 0.1573 | -4.33        | 0.007        | -1.44                        | -54.02                         |
| 0.50       | 0.25                         | 0.2339 | -4.44        | 0.017        | -2.00                        | -53.27                         |
| 0.75       | 0.40                         | 0.3023 | -4.08        | 0.042        | -2.16                        | -51.23                         |
| 1.00       | 7.22                         | 1.000  | (mean=-4.28) | 1.000        | (mean=-1.87)                 | -38.21                         |

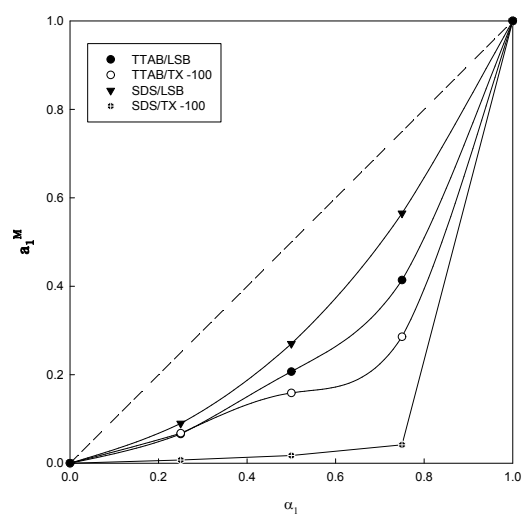


Fig. 3. Plots of the  $\alpha_1^M$  values versus the  $\alpha_1$  values for the micellization of mixed surfactant systems in aqueous solution of 4-ethylaniline(0.4 mM) at 302K.

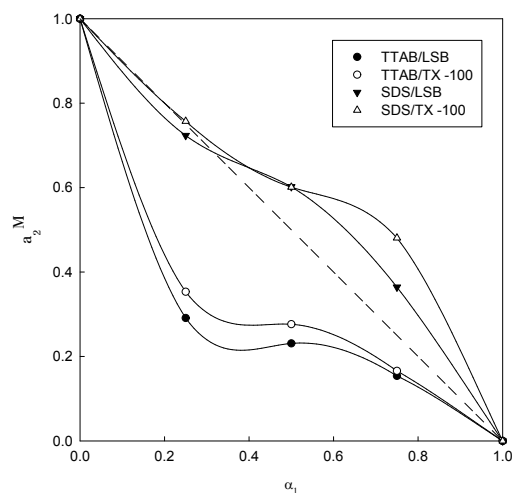


Fig. 4. Plots of the  $\alpha_2^M$  values versus the  $\alpha_1$  values for the micellization of mixed surfactant systems in aqueous solution of 4-ethylaniline(0.4 mM) at 302K.

Table 5. The values of  $K_s$  and  $\Delta G_s^\circ$  (kJ/mol) for the solubilization of 4-ethylaniline by the aqueous solutions of the mixed surfactant systems at 302K

| $\alpha_1$ | TTAB / LSB |                    | TTAB / TX-100 |                    | SDS / LSB |                    | SDS / TX-100 |                    |
|------------|------------|--------------------|---------------|--------------------|-----------|--------------------|--------------|--------------------|
|            | $K_s$      | $\Delta G_s^\circ$ | $K_s$         | $\Delta G_s^\circ$ | $K_s$     | $\Delta G_s^\circ$ | $K_s$        | $\Delta G_s^\circ$ |
| 0.00       | 84.49      | -21.24             | 24.70         | -18.15             | 84.49     | -21.24             | 24.70        | -18.15             |
| 0.25       | 364.66     | -24.91             | 204.72        | -23.46             | 444.14    | -25.40             | -            | -                  |
| 0.50       | 177.53     | -23.10             | 67.10         | -20.66             | 551.44    | -25.95             | 158.27       | -22.81             |
| 0.75       | 81.65      | -21.15             | 60.05         | -20.40             | 425.62    | -25.30             | 301.78       | -24.43             |
| 1.00       | 87.88      | -21.34             | 87.88         | -21.34             | 238.02    | -23.85             | 238.02       | -23.85             |

하며 또한 미셀 상에서 두 분자들이 서로 혼합됨으로서 열역학적으로 더 안정화됨을 의미한다. 즉 양쪽성 및 비이온성 계면활성제들은 혼합미셀상에서 이온성 계면활성제 분자의 머리-그룹들 사이에 발생하는 정전기적 반발력을 감소시키고 소수기에 의한 소수성 상호작용을 증가시켜 미셀화를 더욱 촉진시키는 역할을 한다.

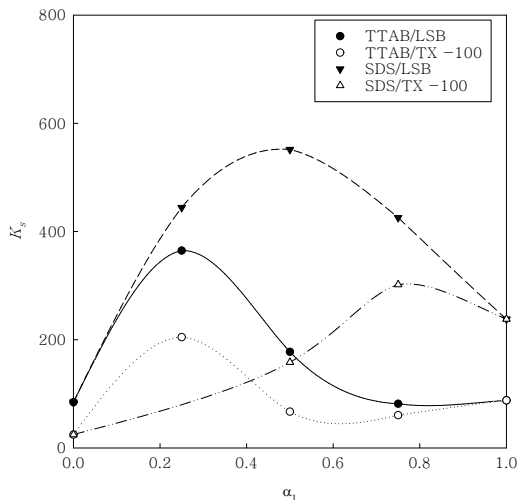


Fig. 5. Plots of the  $K_s$  values against the  $\alpha_1$  values for the solubilization of 4-ethylaniline by the aqueous solutions of the mixed surfactant systems at 302 K.

한편 이러한 혼합계에서 유기물의 가용화를 알아보기 위하여 이온성/양쪽성 혹은 이온성/비이온성 각 혼합계에서 4-ethylaniline의 가용화상수값( $K_s$ )과 가용화에 대한 Gibbs-자유에너지( $\Delta G_s^\circ$ )를 구하여 Table 5에 나타내었다. 순수 성분의 계면활성제에서  $K_s$ 값은  $\text{TX-100} < \text{LSB} \approx \text{TTAB} <$

SDS 순으로 증가하는 경향을 보였다. 혼합계면활성제의 경우는  $\alpha_1$ 의 값에 따라 약간의 차이를 보이지만 대체적으로 SDS의 혼합계가 TTAB의 혼합계보다 더 큰  $K_s$ 값을 나타내었다. Fig. 5 그래프를 보면 TTAB/TX-100와 TTAB/LSB 혼합계의 경우  $\alpha_1=0.25$  부근에서 최대  $K_s$ 값을 보였고, 반면에 SDS/LSB 혼합계에서는  $\alpha_1=0.5$ 에서 그리고 SDS/TX-100 혼합계에서는  $\alpha_1=0.75$ 에서 각각 최대  $K_s$ 값을 보였다. 또한 Table 1~5에서  $\beta$  값과  $K_s$ 값을 서로 비교하여 보면  $\beta$ 의 절대값이 높을수록 계면활성제 분자간의 상호인력이 강하게 작용하여 분자의 활동도는 저하되고 4-ethylaniline의 가용화는 감소됨을 알 수 있다. Fig. 3과 Fig. 5를 비교하여 보면  $\alpha_1^M$ 의 활동도가 이상계(대각선)에 근접할수록 혼합계는 높은 가용화값을 보여준다. 따라서 혼합미셀상에서 두 종류의 계면활성제 사이에 상호인력이 강할수록 미셀화에는 유리하지만, 유기물의 가용화에는 불리함을 보여주는 결과로 해석된다.

조사된 혼합계에서 이온성/비이온성 보다는 이온성/양쪽성 혼합계에서 더 높은 가용화 상수값을 보였다. 이것은 이온성 계면활성제의 머리-그룹들 간의 정전기적 반발력을 양쪽성 계면활성제의 소수기가 미셀상의 소수성을 풍부하게 한 결과로 판단된다. 반면에 비이온성 계면활성제는 이온성 계면활성제의 분자 사이에 들어가 머리-그룹간의 정전기적 반발력을 줄이는 효과가 있으나 4-ethylaniline의 가용화에는 효과가 크지 않았다. TX-100의 polyethylene glycol 친수기는 물에 녹아 물 분자와 수소결합을 이룸으로써 수용액에서 약한 양이온성을 띄게 되며, 또한 유기물인 4-ethylaniline의 아닐린 분자도 염기로서 가수분해반응 결과 약한 양이온성을 띄게 된다. 따라서 두 분자 사이에는 약한 정전기적 반발력

이 생기며, 이러한 이유로 인하여 TX-100이 들어간 혼합계에서의 4-ethylaniline의  $K_s$  값은 LSB가 들어간 혼합계에 비하여 낮은  $K_s$  값을 보이는 것으로 해석된다. Table 5에 있는  $\Delta G_s^\circ$  값의 변화를 보면 단일 계면활성제에서 보다 혼합계에서 더 낮은  $\Delta G_s^\circ$  값을 보이고 있다. 그리고 양쪽성 계면활성제인 LSB가 들어간 혼합계가 비이온 계면활성제인 TX-100이 들어간 혼합계 보다 더 낮은  $\Delta G_s^\circ$  값을 나타내었다. 더욱이 LSB의 몰분율이 높을수록  $\Delta G_s^\circ$  값은 더 낮은 경향을 보이고 있다. 따라서 단일 성분 계면활성제보다는 혼합계면활성제가 4-ethylaniline의 가용화에 더 효과적이며, 또한 LSB가 TX-100보다 4-ethylaniline의 가용화에 더 효과적임을 알 수 있다. 그리고 음이온 계면활성제인 SDS가 양이온 계면활성제인 TTAB보다 4-ethylaniline 가용화에 더 효과적임을 보였다.

#### 4. 결론

측정된 혼합계의 CMC 값은 겉보기몰분율( $\alpha_1$ )의 증가에 따라 감소하다가 증가하거나 혹은 계속 증가하는 경향을 보였다. 비이상적 혼합미셀화 이론을 적용하여 구한  $X_1$ 의 값은 SDS/LSB와 SDS/TX-100 혼합계가 TTAB/LSB와 TTAB/TX-100 혼합계 보다 이상적 모델에서 더욱 큰 음의 벗어남을 보였다. 그리고  $\beta$  값은 모두 음의 값을 보였으며, 혼합계의 종류에 따라 그리고  $\alpha_1$ 의 값에 따라 약간의 차이를 보이고 있다. 즉,  $\beta$  값의 평균값은 혼합계에 따라 -0.81에서 -4.28 사이의 값을 나타내었으며, SDS/LSB 혼합계가 가장 큰 값(-0.81)을 SDS/TX-100 혼합계가 가장 작은 값(-4.28)을 보였다.  $\Delta H_{mix}$  값도  $\beta$  값처럼 모두 음의 값을 보였으며, 혼합계의 종류에 따라 그리고  $\alpha_1$ 의 값에 따라 약간 차이를 나타내었다.  $\Delta H_{mix}$ 의 평균값은 -0.40에서 -2.32 kJ/mol의 값을 나타내었다. 혼합계면활성제의 미셀화에 대한  $\Delta G_m^\circ$  값은 모두 음의 값으로서 그 계를 이루는 순수 계면활성제들보다 더욱 큰 음의 값을 나타내었다. 이와 같이 혼합 미셀상에서 두 계면활성제분자들 간의 상호인력의 세기에 따라 미셀의 구조와 크기가 변하며, 그결과 유기물인 4-ethylaniline의 가용화에 영향을 미쳤다. 순수 계면활성제 중에서는 음이온성 계면활성제인

SDS가 양이온성 계면활성제인 TTAB보다 더욱 큰  $K_s$  값을 보였으며,  $K_s$  값은 SDS>TTAB $\approx$ LSB>TX-100 순서로 감소하였다. 또한 순수 계면활성제보다는 혼합계면활성제가 4-ethylaniline의 가용화에 더욱 효과적이며, 특히 LSB가 들어간 혼합계가 TX-100이 들어간 혼합계보다 더욱 더 큰  $K_s$  값을 나타냄을 알 수 있었다. TTAB/LSB와 TTAB/TX-100 혼합계는  $\alpha_1$ 이 0.25일 때 가장 큰  $K_s$  값을 나타내었다. 그러나 SDS/LSB 혼합계는  $\alpha_1$ 이 0.5일 때 그리고 SDS/TX-100 혼합계는  $\alpha_1$ 이 0.75일 때 최대의  $K_s$  값을 보였다. 각 혼합계면활성제에 의한 4-ethylaniline의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값은 -18.15~-25.95 kJ/mol로서 혼합계의 종류와  $\alpha_1$ 의 값에 따라 차이를 보였다. 단일 성분의 계면활성제 보다는 혼합계에서의  $K_s$  값이 2~4 배 이상의 증가를 보였으며, 특히 이온성/비이온성 혼합계 보다는 이온성/양쪽성 혼합계에서 더 높은 값을 보였다. 즉, LSB가 들어간 혼합계에서는 단일 성분에서 보다 최소 2 배에서 최대 4 배가 높았고, TX-100이 들어간 혼합계는 최대 2 배를 나타내어 이온성/양쪽성 혼합계가 가용화에 더 큰  $K_s$  값을 나타냄을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### References

1. P. M. Holland, D. N. Rublngh, "Nonideal Multicomponent Mixed Micell Model", *J. Phys. Chem.*, Vol. 87, pp. 1984-1990, (1983).
2. S. Gerber, V. M. Garamus, G. Milkereit, V. Vill, "Mixed micelles Formed by SDS and a Bola-amphiphile with Carbohydrate Headgroups", *Langmuir*, Vol. 21, pp. 6707-6711, (2005).
3. J. Penfold, I. Tucker, R. K. Thomas, E. Staples, R. Schuermann, "Structure of



- Mixed Anionic/Nonionic Surfactant Micelles: Experimental Observations Relating to the Role of Headgroup Electrostatic and Steric Effects and the Effects of Added Electrolyte”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, pp. 10760–10770, (2005).
4. L. Sepulveda, “Absorbances of solution of Cationic Micelles and Organic Anions”, *J. Colloid Sci.*, Vol. 46, No. 3, pp. 372–379, (1974).
  5. 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).
  6. 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).
  7. S. P. Moulik, Md. E. Haque, P.K. Jana, A. R. Das “Micellar Properties of Cationic Surfactants in Pure and Mixed States”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, No. 2, pp. 701–708, (1996).
  8. A. makayssi, R. Bury, C. Treiner, “Thermodynamics of Micellar Solubilization for 1-Pentanol in Weakly Interacting Binary Cationic Surfactant Mixtures at 25°C”, *Langmuir*, Vol. 19, No. 5, pp. 1359–1365, (1994).
  9. A. A. Dar, G. M. Rather, A. R. Das, “Mixed Micelle Formation and Solubilization Behavior toward Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Binary and Ternary Cationic–Nonionic Surfactant Mixtures”, *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 111, No. 12, pp. 3122–3132, (2007).
  10. J. M. Hierrezuelo, J. Aguiar, C. C. Ruiz, “Stability, Interaction, Size, and Microenvironmental Properties of Mixed Micelles of Decanoyl-*N*-methylglucamide and Sodium Dodecyl Sulfate”, *Langmuir*, Vol. 20, No. 24, pp. 10419–10426, (2004).
  11. H. Y. Cheon, M. S. Kim, N. H. Jeong, “Experimental and Theoretical Studies of Cationic Gemini Surfactant and Anionic Sodium Lauryl Ether Sulfate”, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 11, No. 1, pp. 10–19, (2005).
  12. L. Huang, P. Somasundaran, “Theoretical Model and Phase Behavior for Binary Surfactant Mixtures”, *Langmuir*, Vol. 13, No. 25, pp. 6683–6688, (1997).
  13. T. Iwasaki, M. Ogawa, K. Esumi, K. Meguro, “Interactions between Betaine-Type Zwitterionic and Anionic Surfactants in Mixed Micelles”, *Langmuir*, Vol. 7, No. 1, pp. 30–35, (1991).
  14. T. S. banipal, A. K. Sood, K. Singh, “Micellization Behavior of the 14-2-14 Gemini Surfactant with Some Conventional Surfactant at Different Temperatures”, *J. Surfactant. Deterg.*, Vol. 14, pp. 235–244, (2011).
  15. M. Bergstrom, P. Jonsson, M. Persson, J. C. Eriksson, “A Model-Independent Evaluation of Experimental Data, and Comparison with Theory, of Synergistic Effects in Mixtures of an Ionic and Nonionic Surfactant”, *Langmuir*, Vol. 19, No. 26, pp. 10719–10725, (2003).
  16. M. Bergstrom, J. C. Eriksson, “A Theoretical Analysis of Synergistic Effects in Mixed Surfactant Systems”, *Langmuir*, Vol. 16, No. 18, pp. 7173–7181, (2000).
  17. Y. Jiang, H. Chen, S. Mao, P. Luo, Y. Du, M. Liu, “Dynamics of Mixed Surfactants in Aqueous Solutions”, *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 115, pp. 1986–1990, (2011).
  18. Herrington et al, “Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Dodecyltrimethylammonium Bromide (DTAB) and Sodium Dodecyl sulfate (SDS)”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 91, No. 51, pp. 13792–13802, (1993).
  19. H. N. Gil, B. H. Lee, “Study on the Micellization of TTAB/Brij 35 Mixed

- Systems in Aqueous Solutions of n-Butanol” *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 18, No. 3, pp. 267-272, (2007).
20. N. M. Lee, B. H. Lee, “Mixed Micellizations TTAB with Other surfactants(DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80)”, *J. Kor. Chem Soc*, Vol. 56, No. 5, pp. 556-562, (2012).