

n-부탄올 및 NaCl 수용액에서 양이온 계면활성제인 TTAB에 의한 크레졸 이성질체들의 가용화에 대한 연구

이병환[†]

한국기술교육대학교 응용화학공학과, 교수
(2021년 5월 12일 접수; 2021년 6월 29일 수정; 2021년 6월 30일 채택)

Solubilization of Cresol Isomers by the Cationic Surfactant of TTTAB in Aqueous Solution of n-Butanol and NaCl

Byung-Hwan Lee[†]

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Tech. & Education,
Cheonan, Chungnam, 333-860, Republic of Korea
(Received May 12, 2021; Revised June 29, 2021; Accepted June 30, 2021)*

요약 : 양이온 계면활성제인 tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB)에 의한 크레졸 이성질체의 가용화에 미치는 치환기, 온도 그리고 NaCl과 n-부탄올과 같은 첨가제의 효과를 UV-Vis법으로 측정하였다. 가용화상수(K_s)값은 o-크레졸<m-크레졸<p-크레졸 순으로 증가하였으며, 온도의 증가에 따라 이들 K_s 값은 감소하였다. 크레졸 이성질체들의 가용화에 대하여 계산한 ΔG° 값과 ΔH° 값은 모두 음의 값을 나타내었다. 그러나 ΔS° 값은 모두 양의 값을 나타내었다. 또한 ΔG° 값은 n-부탄올의 농도가 증가할수록 증가하는 경향을 그러나 NaCl의 농도가 증가할수록 더욱 감소하는 경향을 보였다. 이러한 사실들로부터 크레졸 이성질체들의 가용화에는 엔탈피와 엔트로피가 동시에 기여하고 있으며, 또한 크레졸분자들이 가용화되는 위치는 미셀의 표면이나 palisade층에서 주로 이루어짐을 알 수 있다.

주제어: 계면활성제, 임계미셀농도, 가용화 상수, UV-Vis 법, 열역학 함수

Abstract : We tried to investigate the effects of substituent position, temperature, and additives such as NaCl and n-butanol on the solubilizations of cresol isomers by tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB), using the UV-Vis spectrophotometric method. The measured solubilization constants (K_s) values for each cresol isomer increased in the order o-cresol<m-cresol<p-cresol and they decreased with increasing temperature for all the cresol isomers. All the calculated ΔG° and ΔH° values for the solubilizations of cresols were all negative values but the ΔS° values were all positive values within the measured ranges. The values

[†]Corresponding author
(E-mail: bhwanlee@koreatech.ac.kr)

of ΔG° increased also with increasing the concentration of n-butanol but decreased with increasing the concentration of NaCl. From these facts, we could conclude that both the enthalpy and entropy changes contribute together for the solubilizations of cresols isomers by cationic surfactant of TTAB and they are solubilized in the polar palisade region or at the surface of micelle.

Keywords : Surfactant, CMC, K_s , UV-Vis method, Thermodynamic function

1. 서론

계면활성제분자는 친수성 그룹과 소수성 그룹을 한 분자 내에 동시에 가짐으로써 물에 녹였을 때 다른 물질들과는 확연히 다른 물리적 현상을 보인다. 즉, 계면활성제를 묽은 농도로 녹였을 때 대부분의 계면활성제분자들은 표면으로 이동하게 되고, 극히 일부분의 분자들이 용액 속에 단량체 형태로 존재하게 된다. 그러나 어느 농도이상으로 녹이면 계면활성제분자들은 미셀이라는 집합체를 용액 속에서 형성하게 된다. 이런 집합체를 이루기 시작하는 계면활성제의 농도를 임계미셀농도(critical micelle concentration, CMC)라 하며, 미셀은 보통 수십에서 수백 개의 계면활성제분자들이 모여서 이루는 구형의 집합체가 된다[1-5]. 미셀의 표면은 계면활성제분자들의 친수성 그룹으로 이루어져서 전하를 띠며, 안쪽은 소수성 그룹으로 이루어져 기름과 같은 용매로 작용하게 된다. 보통 유기성 혹은 무기성을 나타내는 오염물질들은 미셀과 정전기적 인력 혹은 소수성 상호작용에 의해 미셀의 표면이나 내부로 녹아들어가게 된다. 이런 현상을 가용화라고 하며, 이것을 이용하여 계면활성제를 세정제, 유화제, 분산제, 가용화제로서 섬유, 고분자, 페인트, 의약, 화장품, 농약 등에 다양한 산업에 이용하고 있다[6,7]. 지금까지 많은 연구자들에 의해 다양한 종류의 계면활성제분자들이 합성되고 개발되었으며, 그것들의 순수 물리적 특성에 관한 연구를 위하여 다양한 방법과 이론들이 개발되었다[8-10]. 지금까지 대체적으로 계면활성제의 임계미셀농도를 측정함으로써 계면활성제분자의 물성과 특성을 분석하였다[5,6,8]. 그러나 계면활성제에 의한 유기물질의 가용화현상에 대한 연구들은 많이 진행되지 않았으며, 특히 유기물질과 미셀과의 상호작용에 대한 직접적인 분석과 연구는 많지 않았다[7,10]. 따라서 본 연구에서는 가용화현상을 연구

하기 위하여 계면활성제로서 양전하를 띠는 양이온성 계면활성제인 tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB)를 그리고 유기물질로서 벤젠고리에 히드록시(HO-)기와 메틸(CH₃-)기를 동시에 가지는 크레졸 이성질체들을 선정하였다. TTAB에 의한 크레졸분자의 가용화현상에 미치는 치환기의 위치, 온도 및 첨가제의 효과에 대해 연구하기 위하여 UV-Vis법으로 K_s 값을 측정하고[9-11], 여러 열역학 함수값들을 계산하고 조사하였다[13,14]. 크레졸 이성질체들의 가용화현상을 분석함으로써 유기물질과 미셀사이에 이루어지는 상호작용에 대해 연구하고자 하였으며, 또한 미셀 내에서 그러한 유기물질들이 가용화되는 위치를 조사하고자 하였다.

2. 실험

실험에 사용한 계면활성제인 TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide)과 유기물인 o-크레졸, m-크레졸 및 p-크레졸 그리고 첨가제인 n-부탄올과 NaCl (sodium chloride)은 Aldrich사의 순도가 98%이상인 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다. 용액제조를 위하여 1차 증류수를 이온교환수지시스템을 통과한 정제수(18.0M Ω /cm)를 사용하였다. 그리고 가용화상수(K_s)값을 측정하기 위하여 우선 크레졸의 저장용액(0.5mM)을 만들었으며, 일정량의 이 용액에 계면활성제(TTAB)를 녹여 TTAB의 농도가 0.01M인 두 번째 저장용액을 만든다. 그런 후, 두 번째 용액을 첫 번째 저장용액으로 묽힘으로써 크레졸의 농도는 일정하지만 TTAB의 농도가 서로 다른 용액들을 제조하였다. 미셀 속으로 크레졸이 가용화됨으로 인하여 용액의 흡광도는 변하게 되며, 흡광도가 가장 크게 일어나는 파장(282nm)에 고정하고서 용액의 흡광도를 측정하

였다. 측정된 용액의 흡광도를 TTAB의 농도에 대하여 도시함으로써 CMC와 K_s 값을 측정하였다[10,15]. 그리고 첨가제인 n-부탄올과 염화나트륨의 효과를 측정하기 위해서는 미리 일정 농도의 첨가제 용액을 만들었으며, 이 용액에 크레졸을 녹여 저장용액을 만들었다. 이 저장용액 일부분에 TTAB을 녹이고, 이 용액을 앞에서 만든 저장용액으로 계속 묽힘으로써 모든 용액에서 첨가제와 크레졸의 농도를 일정하게 유지하면서 TTAB의 농도만 변하는 용액들을 만들었다. 앞의 경우처럼 이들 용액의 흡광도를 측정하여 TTAB의 농도에 대하여 흡광도를 도시하여 K_s 값을 구하였다. 용액의 흡광도를 측정하기 위하여 Sinco사의 UV-Vis 분광광도계(model S-4100)를 사용하였으며, 또한 온도조절을 위하여 Fisher사의 항온조(model-9101)를 사용하였다. 모든 용액은 항온조 내에서 30분 이상 열적으로 평형을 시킨 후에 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

유기물질은 미셀과 여러 가지 상호작용에 의하여 순수 물에서 미셀 속으로 가용화가 이루어지며, 이런 가용화현상을 일반적으로 열적인 평형반

응으로 나타낼 수 있다. 유기물질이 미셀 속으로 가용화되면 유기분자주위의 환경이 변함으로 인하여 유기물질의 흡수스펙트럼은 장파장 쪽으로 이동하게 되며, 그 결과 특정한 파장에서 용액의 흡광도는 유기물이 미셀 속으로 가용화되는 정도에 따라 변하게 된다. 용액의 흡광도(A)와 가용화상수(K_s)값과의 관계는 일반적으로 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[10]. 여기서 A_s 는 유기물질이 모두 순수 물속에 있을 때의 흡광도를 그리고 A_m 은 모두 가용화되었을 때의 흡광도를 나타낸다. 또한 $[D_t]$ 는 계면활성제의 전체농도를 나타낸다. CMC보다 더 큰 농도에서 식 (1)의 왼편을 구하여 용액의 흡광도(A)에 대하여 도시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로부터 K_s 값을 구할 수 있다[15].

$$(A - A_s) / [D_t] = K_s \cdot A_m - K_s \cdot A \tag{1}$$

순수 물에서 크레졸 이성질체들의 K_s 값을 여러 온도에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Fig. 1은 $\ln K_s$ 값을 절대온도(T)에 대하여 도시한 것이다. 여기서 보듯이 모든 그래프는 곡선을 이루기에 $\ln K_s$ 값을 식 (2)에서처럼 T의 이차함수로 나타낼 수 있었다[9,13, 14]. Fig.

Table 1. The values of solubilization constants (K_s) and thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , and ΔS°) for the solubilization of cresol isomers by the tetradecyltrimethylammonium bromide in pure water at several temperatures

Isomers	Parameters	Temperature (K)				
		284	291	298	305	312
o-Cresol	K_s	154	132	115	101	91
	ΔG° (kJ/mole)	-21.38	-21.53	-21.71	-21.89	-22.12
	ΔH° (kJ/mole)	-15.27	-14.44	-13.49	-12.39	-11.14
	ΔS° (J/mole·K)	21.51	24.35	27.59	31.15	35.19
m-Cresol	K_s	170	143	123	107	95
	ΔG° (kJ/mole)	-21.61	-21.72	-21.87	-22.04	-22.23
	ΔH° (kJ/mole)	-17.58	-16.87	-16.02	-15.03	-13.90
	ΔS° (J/mole·K)	14.18	16.68	19.64	22.97	26.70
p-Cresol	K_s	184	154	131	113	100
	ΔG° (kJ/mole)	-21.80	-21.90	-22.03	-22.18	-22.36
	ΔH° (kJ/mole)	-18.05	-17.31	-16.44	-15.42	-14.25
	ΔS° (J/mole·K)	13.19	15.78	18.77	22.18	26.02

1의 각 그래프에 최소자승법을 적용하여 식 (2)의 변수들을 구하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 변수들을 이용하면 크레졸의 가용화에 대한 여러 열역학함수(ΔG° , ΔH° 및 ΔS°)값들을 아래의 식 (3), (4), (5)에 의하여 각각 계산할 수 있으며[15,16], 그 결과를 K_s 값과 함께 Table 1에 나타내었다.

$$\ln K_s = aT^2 + bT + c \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_s = -RT(aT^2 + bT + c) \quad (3)$$

$$\Delta H^\circ = -T^2 \left[d(\Delta G^\circ / T) / dT \right]_p = RT^2(2aT + b) \quad (4)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = R(3aT^2 + 2bT + c) \quad (5)$$

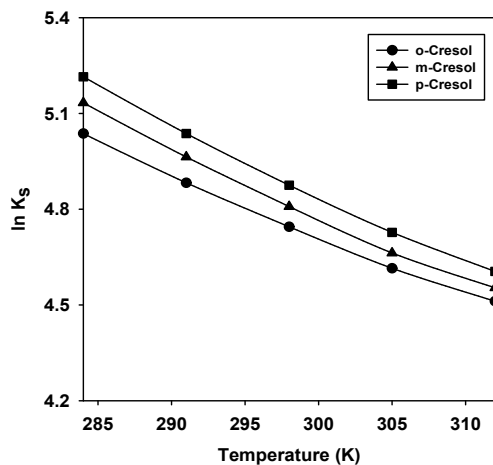


Fig. 1. Plots of the $\ln K_s$ values against temperature for the solubilizations of cresol isomers by tetradecyltrimethylammonium bromide in pure water.

Table 1에 의하면 K_s 값과 열역학 함수값들은 이성질체의 종류와 온도에 따라 변하고 있다. 즉, o-크레졸<m-크레졸<p-크레졸 순으로 K_s 값이 증가하였으며, 온도의 증가에 따라 K_s 값은 감소하는 경향을 보였다. 이것은 메틸기가 히드록시기와 서로 멀어질수록 가용화가 잘 이루어지며, 온도의 증가에 따라 가용화가 감소함을 나타낸다. 한편 ΔG° 와 ΔH° 값은 측정된 범위 내에서 모두 음의 값을 그리고 ΔS° 값은 모두 양의 값을 나타내었다. 따라서 크레졸의 가용화는 발열반응이며 자발적이다. 또한 엔탈피와 엔트로피가 모두 공동으로 가용화에 기여하고 있음을 알 수 있다 [13]. 모든 열역학 함수값들은 p-크레졸<m-크레졸<o-크레졸 순으로 증가하고 있으며, 온도의 증가에 따라 ΔG° 값은 감소하지만 ΔH° 와 ΔS° 값은 모두 증가하는 경향을 보였다. Fig. 2에는 온도에 따른 ΔG° 값의 변화를 도시하여 보았다. 여기서 보듯이 모든 크레졸 이성질체들의 ΔG° 값은 온도의 증가에 따라 거의 직선을 이루며 감소하고 있다. 이에 반하여 Table 1에 의하면 모든 크레졸의 ΔH° 와 ΔS° 값은 온도의 증가에 따라 모두 증가하였다. 따라서 온도의 증가에 따라 크레졸의 가용화현상은 더욱 자발적이 되며, 엔탈피의 기여도는 감소하지만 엔트로피의 기여도는 더욱 증가하고 있다. Fig. 3은 Table 1의 ΔH° 값을 ΔS° 값에 대하여 도시한 결과이다. 여기서 알 수 있듯이 모든 이성질체들은 직선을 나타내므로 식 (6)과 같이 일차함수의 식을 적용할 수 있다[13,14]. 최소자승법을 이용하여 모든 이성질체들에 대해 식 (6)의 변수들을 구하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기서 변수 p는 등구조 온도로서 엔탈피와 엔트로피의 기여도가 동일한 온도를 나타내며, 변수 q는 그 때의 ΔG° 값을 나타낸다. Table 2에 의하면 모든 이성질체들의 등구조 온도는 미소한 차이를 보이며,

Table 2. Least square parameters of Eq. (2) and (6) for the solubilization of cresol isomers by the tetradecyltrimethylammonium bromide in pure water

Parameters	Eq. (2)				Eq. (6)		
	a ($\times 10^{-4}$)	b	c	RMSD (%)	p	q	RMSD (%)
o-Cresol	1.608	-0.1141	24.47	0.0035	0.2992	-21.72	0.0221
m-Cresol	1.615	-0.1180	25.63	0.0075	0.2992	-21.90	0.0248
p-Cresol	1.663	-0.1214	26.28	0.0032	0.2993	-22.02	0.0195

모두 실온근처의 값인 299K을 나타내고 있다. 변수 q 값은 이성질체의 종류에 따라 약간의 차이를 보였으며, p-크레졸의 경우가 가장 작은 q 값을 나타내었다.

$$\Delta H^{\circ} = p \cdot \Delta S^{\circ} + q \quad (6)$$

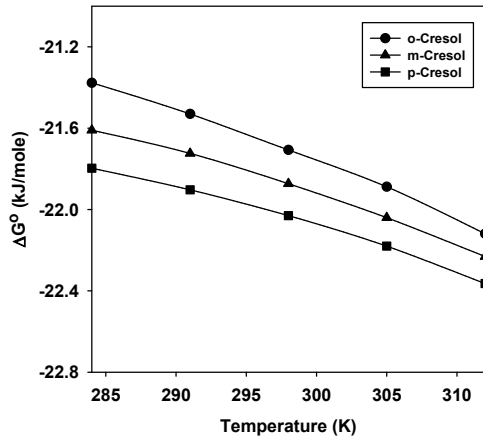


Fig. 2. Plots of the ΔG° values against temperature for the solubilizations of cresol isomers by tetradecyltrimethylammonium bromide in pure water.

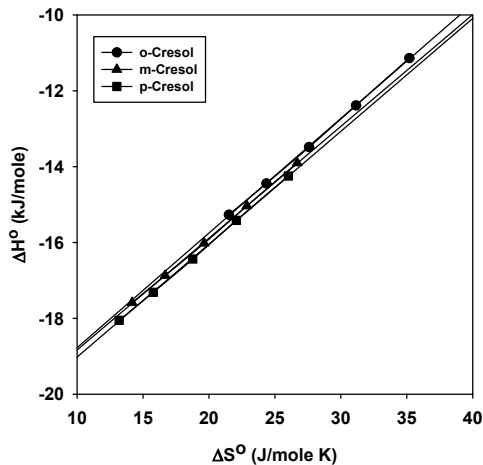


Fig. 3. Plots of the ΔH° values (kJ/mol) against the ΔS° values (J/mol·K) for the solubilizations of cresol isomers by tetradecyltrimethylammonium bromide in pure water.

이런 열역학적 함수값들의 결과로부터 크레졸은 극성기인 히드록시기가 양의 하전을 띠는 TTAB의 미셀표면과 강한 정전기적 상호작용 혹은 수소결합이 이루어짐을 알 수 있다. 또한 크레졸분자에서 메틸기와 히드록시기가 서로 가까이 있을수록 이런 정전기적 상호작용이 감소하고 오히려 소수성 상호작용이 증가하여 미셀 표면에서 내부 쪽으로 가용화위치가 이동함을 알 수 있다. 즉, o-크레졸분자의 경우는 메틸기가 입체적 장애로 인하여 크레졸분자와 미셀표면과의 결합을 방해하여 p-크레졸분자보다 덜 가용화된다. 그 결과, o-크레졸분자는 이온성이 매우 큰 미셀 표면보다는 소수성이 더 큰 미셀 내부 쪽으로 가용화된다. 이런 현상을 확인하기 위하여 유기극성 물질인 n-부탄올과 전해질인 염화나트륨을 첨가하였을 때 K_s 값과 열역학 함수값들이 어떻게 변하는지를 비교하여 보았다[17-21]. 이런 첨가제를 넣었을 때 그리고 이들 첨가제의 농도를 증가하였을 때 K_s 값과 ΔG° 값을 측정하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Fig. 4에는 극성을 나타내는 첨가제인 n-부탄올의 농도를 증가하였을 때 ΔG° 값을 도시하였다. 여기서 각 이성질체들의 그래프는 모두 곡선을 이루며 증가하는 경향을 보였다. 한편 Fig. 5에는 강전해질인 염화나트륨을 첨가하였을 때 ΔG° 값의 변화를 나타내었으며, 그 결과 n-부탄올의 경우와는 다르게 각 이성질체들의 그래프는 곡선을 이루며 감소하는 경향을 보였다. 따라서 ΔG° 값은 각 첨가제의 농도에 대해 식 (7) 및 (8)과 같이 이차함수로 나타낼 수 있으며, 각 식의 변수를 최소자승법을 적용하여 구하여 Table 4에 나타내었다.

$$\Delta G^{\circ} = A \cdot m_{BuOH}^2 + B \cdot m_{BuOH} + C \quad (7)$$

$$\Delta G^{\circ} = A' \cdot m_{NaCl}^2 + B' \cdot m_{NaCl} + C' \quad (8)$$

Table 4에 의하면 n-부탄올의 경우에는 모든 이성질체에 대한 A값이 음의 값을 그리고 B값은 양의 값을 나타내었으며, NaCl의 경우에는 반대로 A'값은 양의 값을 그리고 B'값은 음의 값을 나타내었다. 또한 두 첨가제의 경우, 크레졸 이성질체의 종류에 따라 이들 변수값들은 약간의 차이를 보였다. 따라서 크레졸분자들은 n-부탄올분자들과 서로 경쟁적으로 palisade층에 가용화되기 때문에 n-부탄올을 첨가할수록 K_s 값은 감소하였

Table 3. The values of solubilization constants (K_s) and Gibbs free energy changes (ΔG° , kJ/mol) for the solubilization of cresol isomers by the tetradecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions of n-BuOH and NaCl at 298K

Additives	Conc. (M)	o-Cresol		m-Cresol		p-Cresol	
		K_s	ΔG°	K_s	ΔG°	K_s	ΔG°
None	Water	115	-21.71	123	-21.87	131	-22.03
n-BuOH	0.1	91	-21.13	99	-21.34	105	-21.48
	0.2	75	-20.65	82	-20.87	88	-21.04
	0.3	67	-20.44	74	-20.62	80	-20.81
NaCl	0.1	165	-22.60	174	-22.73	180	-22.82
	0.2	181	-22.83	190	-22.95	200	-23.08
	0.3	189	-22.94	200	-23.08	213	-23.23

Table 4. Least square parameters of Eq. (7) and (8) for the solubilization of cresol isomers by the tetradecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions of n-BuOH and NaCl at 298K

Parameter	Eq. (7)				Eq. (8)			
	A	B	C	RMSD	A'	B'	C'	RMSD
o-Cresol	-6.350	6.190	-21.68	0.0110	18.30	-9.710	-21.72	0.0716
m-Cresol	-8.075	6.784	-21.92	0.0115	15.83	-8.617	-21.95	0.0730
p-Cresol	-11.56	7.122	-22.04	0.0269	15.78	-8.606	-22.05	0.0471

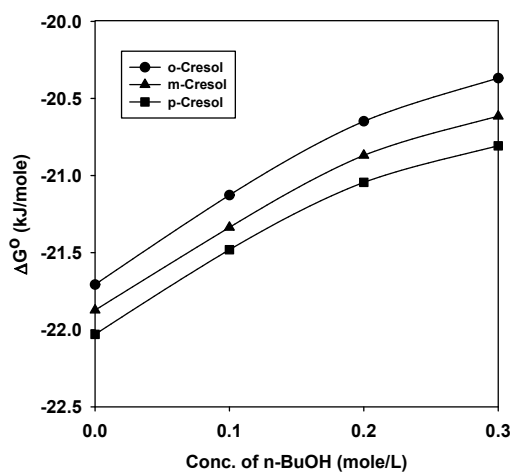


Fig. 4. Plots of the ΔG° values (kJ/mol) against the concentration of n-butanol (mol/L) for the solubilizations of cresol isomers by tetradecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions of n-BuOH at 298K.

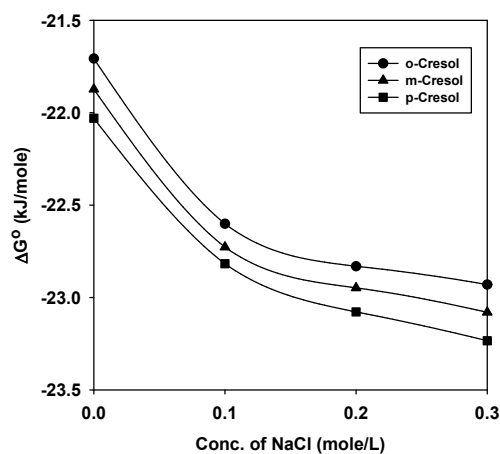


Fig. 5. Plots of the ΔG° values (kJ/mol) against the concentration of sodium chloride (mol/L) for the solubilizations of cresol isomers by tetradecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions of NaCl at 298K.

던 것이고, ΔG° 값은 증가하였던 것이다. 이에 반하여 NaCl을 첨가할수록 미셀의 크기는 증가하며 미셀 내부의 공간은 넓어짐으로써 K_s 값은 증가하였고, ΔG° 값은 감소하였던 것이다[22].

4. 결론

양이온 계면활성제인 TTAB 용액에서 크레졸 이성질체들의 가용화에 미치는 치환기효과, 첨가제효과 및 온도효과를 조사함으로써 크레졸분자들과 미셀사이에는 어떤 상호작용과 인력이 작용하며, 그 결과들로부터 크레졸분자들이 미셀내의 어느 부분에 가용화되는지를 알 수 있었다. 치환기인 메틸기와 히드록시기가 서로 멀어질수록 (즉, o-크레졸 < m-크레졸 < p-크레졸 순서로) K_s 값은 증가하였으며, 또한 온도의 증가에 따라 K_s 값은 감소하였다. 그 결과, ΔG° 값은 측정된 온도와 이성질체의 종류에 따라서 -21.38 kJ/mol에서 -22.36 kJ/mol 사이의 음의 값을 그리고 ΔH° 값은 -11.14 kJ/mol에서 -18.05 kJ/mol 사이의 음의 값을 나타내었다. 이에 반하여 ΔS° 값은 13.19 J/mol·K에서 35.19 J/mol·K 사이의 양의 값을 나타내었다. 이런 열역학 함수값들의 변화로부터 크레졸 이성질체들이 TTAB의 미셀 속으로 가용화될 때에는 엔탈피와 엔트로피가 공동으로 기여하고 있음을 알 수 있다. 또한 온도의 증가에 따라 ΔG° 값은 감소하는 경향을 보인 반면에, ΔH° 와 ΔS° 값은 모두 온도증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이것으로부터 온도증가에 따라 엔탈피의 효과는 감소하지만 엔트로피의 효과는 증가하는 것을 알 수 있었다. ΔH° 값을 ΔS° 값에 대하여 도시한 결과, 모두 직선을 얻어졌으며, 그 직선의 기울기로부터 구한 등구조 온도는 실온근처인 299K의 값을 나타내었다. 한편 n-부탄올을 첨가하였을 때 K_s 값은 감소하였지만, NaCl을 첨가하였을 때에는 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이런 첨가제의 용액에서 구한 ΔG° 값은 모두 첨가제의 농도에 대해 2차 함수의 관계를 보였다. 이런 결과들로부터 크레졸 이성질체들은 주로 미셀의 극성을 나타내는 표면이나 palisade층에 가용화되며, 크레졸분자의 극성도가 감소할수록 미셀과 정전기적 인력이 감소하고 소수성 인력이 증가하여 미셀의 표면에서 더

깊은 내부 쪽으로 가용화됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국기술교육대학교의 2021년도 교육연구진흥비에 의해 수행된 것이며, 연구지원에 감사드립니다.

References

1. A. Patra, N. Samanta, D.K. Das, R.K. Mitra, "Enhanced catalytic activity of α -chymotrypsin in cationic surfactant solutions: the component specificity revisited", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.121, pp.1457-1465, (2017).
2. V. Wintgens, J.G. Harangozo, Z. Miskolczy, J.-M. Guigner, C. Amiel, L. Biczok, "Effect of headgroup variation on the self-assembly of cationic surfactants with sulfonatocalix[6]arene", *Langmuir*, Vol.33, pp.8052-8061, (2017).
3. B.H. Lee, "Effects of various alcohols and salts on the mixed micellization of cationic surfactant (CPC) with nonionic surfactant (TX-100)", *Colloid and Interface Science Communications*, Vol.19, pp.1-4, (2017).
4. Y. Li, T. Sato, "Complexation of a globular protein, β -lactoglobulin, with an anionic surfactant in aqueous solution", *Langmuir*, Vol.33, pp.5491-5498, (2017).
5. Z. Wang, R.G. Larson, "Molecular dynamics simulations of threadlike cetyltrimethylammonium chloride micelles: effects of sodium chloride and sodium salicylate salts", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.113, pp.13697-13710, (2009).
6. W. Muller, C. Dejugnat, T. Zemb, J.F. Dufreche, O. Diat, "How do anions affect self-assembly and solubility of cetylpyridinium surfactants in water", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.117, pp.1345-1356, (2013).

7. J. Luczak, C. Jungnickel, M. Markiewicz, J. Hupka, "Solubilization of benzene, toluene, and xylene (BTX) in aqueous micellar solutions of amphiphilic imidazolium ionic liquids", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.117, pp.5653-5658, (2013).
8. S.P. Moulik, M.E. Haque, P.K. Jana, A.R. Das, "Micellar properties of cationic surfactants in pure and mixed states", *Journal of Physical Chemistry*, Vol.100, pp.701-708, (1996).
9. N.M. Lee, B.H. Lee, "Effects of temperature and surfactant structure on the solubilization of 4-chlorobenzoic acid by various surfactants", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol.101, pp.1-6, (2016).
10. C.A. Bunton, L. Sepulveda, "Hydrophobic and coulombic interactions in the micellar binding of phenols and phenoxide ions", *Journal of Physical Chemistry*, Vol.83, pp. 680-683, (1979).
11. T. Mehling, L. Kloss, T. Ingram, I. Smirnova, "Partition coefficients of ionizable solutes in mixed nonionic/ionic micellar systems", *Langmuir*, Vol.29, pp.1035-1044, (2013).
12. J.C. Bozelli Jr, Y.H. Hou, R.M. Epan, "Thermodynamics of methyl- β -cyclodextrin induced lipid vesicle solubilization: effect of lipid headgroup and backbone", *Langmuir*, Vol.33, pp.13882-13891, (2017).
13. B.H. Lee, S.D. Christian, E.E. Tucker, J.F. Scamehorn, "Solubilization of mono- and dichlorophenols by hexadecylpyridinium chloride micelle. Effects of substituent groups", *Langmuir*, Vol.6, pp.230-235, (1990).
14. I.J. Park, B.H. Lee, "Mixed micellization of sodium dodecylbenzene sulfonate with polyoxyethylene lauryl ether surfactants (POLE 4 and POLE 23) in n-butanol aqueous solution", *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol.15, pp.41-46, (2012).
15. 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", *Journal of Physical Chemistry*, Vol.85, pp.3689-3694, (1981).
16. A. Makayssi, R. Bury, C. Treiner, "Thermodynamics of micellar solubilization for 1-pentanol in weakly interacting binary cationic surfactant mixtures", *Langmuir*, Vol.10, pp.1359-1365, (1994).
17. H. Hoiland, E. Ljosland, S. Baklund, "Solubilization of alcohols and alkanes in aqueous solution of sodium dodecyl sulfate", *Journal of Colloid & Interface Science*, Vol.101, pp.467-471, (1984).
18. D. Yordanova, E. Ritter, I. Smirnova, S. Jakobtorweihen, "Micellization and partition equilibria in mixed nonionic/ionic micellar systems: predictions with molecular models", *Langmuir*, Vol.33, pp.12306-12316, (2017).
19. Y. Eda, N. Takisawa, K. Shirahama, "Solubilization of isomeric alkanols in ionic micelles", *Langmuir*, Vol.13, pp.2432-2435, (1997).
20. G. Cerichelli, "Role of counterions in the solubilization of benzene by cetyltrimethylammonium aggregates. A multinuclear NMR investigation", *Langmuir*, Vol.16, pp.182-187, (2000).
21. L. Nong, C. Xiao, Z. Zhong, "Physicochemical properties of novel phosphobetaine zwitterionic surfactants and mixed systems with an anionic surfactant", *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol.14, pp.433-438, (2011).
22. S. Friesen, T. Buchecker, A. Cognigni, K. Bica, R. Buchner, "Hydration and counterion binding of [C₁₂MIN] micelles", *Langmuir*, Vol.33, pp.9844-9856, (2017).