

粘性度 및 密度測定에 의한 Dodecyl Pyridinium Chloride 水溶液의 第二 CMC 에 관한 研究

尹 榮 元 · 李 根 茂
서울대학교 師範大學 化學科
(1975. 4. 22 接受)

Viscosity and Density Studies on the Second CMC of the Aqueous Solution of Dodecyl Pyridinium Chloride

Young Won Youn and Kun Moo Lee
Department of Chemistry, College of Education Seoul National University
Seoul, Korea
(Received April 22, 1975)

要 約. Dodecyl pyridinium chloride(DPC) 水溶液의 粘性度 및 密度研究로 이 溶液에는 第一-cmc 外에 第二 cmc가 存在함을 알 수 있었다.

水化된 미셀의 부피分率 ϕ_m 은 다음 式에 따라 算出하였다. $\eta_{rm}=1+2.5\phi_m+14.1\phi_m^2$. ϕ_m-C_m 曲線에서 ϕ_m 의 增加率은 第二 cmc 近處에서 減少되고 또 密度測定으로부터 얻은 partial specific volume(\bar{v})도 第二 cmc 近處에서 급격히 減少되고 그 以上の 濃度에서는 一定值를 維持함을 알았다. 이것은 미셀의 集合型의 變化 및 미셀과 結合하고 있는 반대이온의 減少로 因한 第二 cmc에서의 미셀構造 變化에 依한 것이라고 생각된다.

ABSTRACT. According to the viscosity and density studies of an aqueous solution of dodecyl pyridinium chloride(DPC) it was shown that the 2nd critical micelle concentration(2nd cmc) existed in the solution in addition to the 1st cmc.

The volume fraction ϕ_m of the hydrated micelle was calculated by using the following equation:

$$\eta_{rm}=1+2.5\phi_m+14.1\phi_m^2$$

It has been found that the increment of ϕ_m in the ϕ_m vs. C_m curve decreased at near the 2nd cmc. And the partial specific volume(\bar{v}) of DPC obtained from the density measurement also decreased rapidly at near the 2nd cmc and remains constant value above the 2nd cmc. This may be attributed to a change in the micelle structure at the 2nd cmc caused by a variation in the type of aggregation and by a decrease in the counterion binding by the micelle.

結 論

界面活性劑水溶液에 있어서 第一臨界 미셀濃
度(cmc) 以上の 濃度에서 性質이 變化하는 곳이

또 있음이 알려져 있고 이것을 第二 cmc라고 한다.

第一 cmc 에 관한 研究는 많으나 第二 cmc 에
관한 研究는 적다. 따라서 現在로서는 第二 cmc

에서의 미셀의 모양이나 크기가 어떻게變化하는가에 關하여 아는 바 적다.

本實驗은 粘性度 및 密度測定으로 界面活性劑 dodecyl pyridinium chloride(DPC) 水溶液에서 第一 cmc 및 第二 cmc 를 決定하고 이들 미셀의 構造에 關한 많은 情報를 얻으려 한다. 이 研究가 第二 cmc 以上에서의 미셀構造를 밝히는 데 새로운 실마리를 줄 것으로 期待된다.

實 驗

本 研究에 使用한 DPC 는 前報¹에서의 것과 同一한 것이다.

粘度測定에서는 Ubbelohde 型的 毛細管粘度計를 使用하였고 表面張力效果가 極少가 되도록 操作하였다. 먼지의 存在가 流下時間에 큰 영향을 미치므로 水溶液의 먼지로부터의 汚染을 막기 위하여 특별한 注意를 기울였다. 즉 粘度計는 깨끗이 씻은 다음 유리거르개(pore size 4~5.5 Å)를 加壓下 通過시킨 蒸溜水 및 알코올을 流下시켜 內部를 清潔히 한 다음 乾燥시켰다. 實驗溶液도 유리거르개를 通過시킨 것을 使用하였다

粘度計에서의 落下時間은 다섯번씩 되풀이하여 測定하였고 Fisher 會社 electric timer 를 使用하였다. 恒溫槽는 $20.000 \pm 0.005^\circ\text{C}$ 로 調整하여 溫度平衡을 유지하였다. 純水의 流下時間은 617秒였다.

密度測定은 校正한 Ostwald 型的 pycnometer 를 使用하였으며 그 부피은 10 ml 였다.

結果 및 討議

粘性度. DPC 水溶液의 相對粘性度(relative viscosity) η_r 를 濃度에 대하여 圖示하면 Fig. 1a 와 같고 이 Fig. 1a 에서 不連續點이 약 0.017 mol/l와 0.043mol/l에 있음을 볼 수 있다. 처음 것이 第一 cmc 이고 나중 것이 第二 cmc 에 該當하고 다른 方法으로 얻은 結果와 잘 一致한다¹

還元粘性度(reduced viscosity) η_{sp}/C 를 濃度에 대하여 圖示하면 1b 와 같다. 還元粘性度는 第一 cmc에서 最少를 가라키고 第一 cmc 以上의 濃度에서는 急激히 增加한다. 그리고 第二 cmc에서 不連續點을 다시 나타낸다. 이런 모양

은 다른 界面活性劑水溶液에 대한 Tyuzyo² 등의 報文에서도 볼 수 있다.

Tyuzyo 등은 第一 cmc 以上에서 溶液中의 미셀과 平衡에 있는 活性劑의 monomer의 濃度는 一定하다고 假定하였다. 그에 따라 다음 式들을 생각하자.

$$C_m = C - C_{cmc(1)} \quad (1)$$

$$C_m^0 = C_{cmc(1)} - C_{cmc(2)} \quad (2)$$

$$\eta_{sp,m}/C_m = (\eta_{rm} - 1)/C_m = (\eta_{r,cmc(1)} - 1)/C_m \quad (3)$$

$$(\eta_I)_m = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp,m}/C_m) \quad (4)$$

$$(\eta_{II})_m = \lim_{C \rightarrow C_m^0} (\eta_{sp,m}/C_m) \quad (5)$$

여기서 C 는 全濃度, C_m 은 미셀 濃度, $C_{cmc(1)}$ 과 $C_{cmc(2)}$ 는 각각 粘性度測定에서 얻은 第一, 第二 cmc 이고 C_m^0 은 第一 cmc와 第二 cmc 사이의 濃度 差이다. $\eta_{r,cmc(1)}$ 은 第一 cmc에서의 溶液의 물에 대한 相對粘性度이다. η_{rm} 과 $\eta_{sp,m}/C_m$ 은 각각 미셀 相對粘性度和 還元粘性度이다. $(\eta_I)_m$, $(\eta_{II})_m$ 은 각각 第一 cmc와 第二 cmc에서의 미셀의

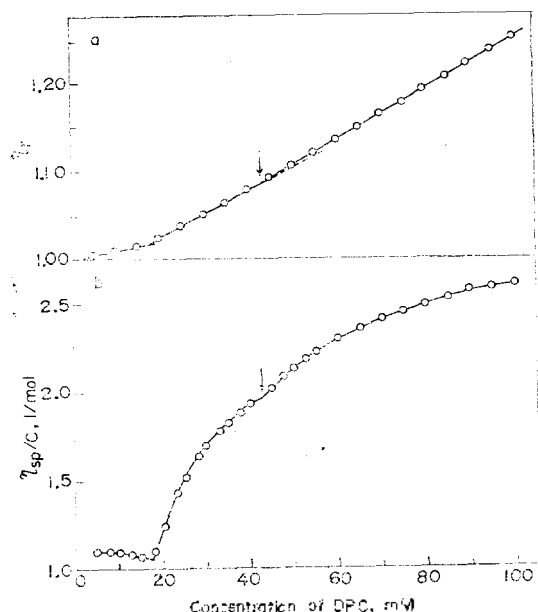


Fig. 1. Relative and reduced viscosities of DPC solution. The arrow in the figure indicates the 2nd cmc. a: Relative viscosity, b: reduced viscosity.

intrinsic viscosity이다.

(3)式으로부터 얻어지는 미셀濃도에 대한還元粘性도는 Fig. 2와 같다. 여기에서도 Tyuzyo 등이 行한 實驗에서와 같이 第二 cmc의 近似値가 나타나 있다.

式 (4), (5)에 따라 Fig. 2에서 얻은 $[\eta]_m$, $[\eta]_{II}$ 값은 각각 1, 325, 2.53 mol/l이다.

부피分率(volume fraction)을 求하기 위하여 이 경우보다 高濃도에 대하여 擴張된 Einstein式의 하나인 다음과 같은 Guth와 Simha式³을 使用하였다.

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2$$

여기서 ϕ 는 粒子가 차지하는 부피分率이다.

미셀系에 대한 (6)式의 適用에 있어서는 미셀物質로 規約되지 않는 活性物質의 單量體는 除外할 必要가 있다. 따라서 單量體 濃도가 第一 cmc 以上에서는 一定하게 유지된다는 假定下에서는 球狀 미셀을 가진 濃厚溶液에 대하여 다음과 같은 式이 얻어질 것이다.

$$\eta_{rm} = 1 + 2.5\phi_m + 14.1\phi_m^2 \quad (7)$$

여기서 ϕ_m 은 水化된 미셀의 부피分率이다.

ϕ_m 의 값은 (7)式을 適用하므로써 計算되고 水化미셀의 mole 부피(V_m)은 $V_m = \phi_m / C_m$ 式으로부터 얻을 수 있다. ϕ_m 과 V_m 값은 각각 Fig. 3에서 C_m 에 대하여 圖示하였다.

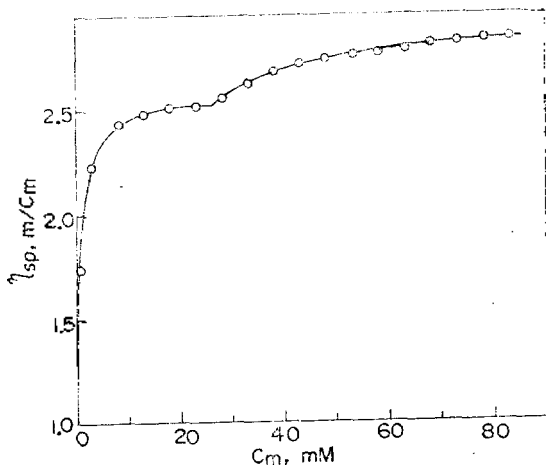


Fig. 2. Reduced viscosity DPC micelle.

이 Fig. 3에서 C_m 에 대한 ϕ_m 은 第二 cmc까지는 直線的으로 增加하나 第二 cmc 以上の 領域에서는 曲線이 C_m 軸을 向하여 구부러지는 것을 볼 수 있다. 이것은 V_m 對 C_m 曲線에서도 反響되어 있다. V_m 은 第二 cmc까지는 거의 一定値를 유지한 다음 차차 減少한다.

Fig. 3b에서 (I) (II)部分의 V_m 값은 각각 0.93 mol/l, 0.83 mol/l이다.

이들 結果는 Ekwall⁴⁻⁶ 등이 推論한 다음과 같은 見解 즉, 第一 cmc와 第二 cmc 사이의 濃度 領域에서는 거의 一定한 부피(V_{mI})을 가진 球狀의 미셀이고 第二 cmc 以上の 濃度에서는 球狀으로부터 變形하여 非對稱性的의 것이 되고 mole 부피(V_{mII})로의 減少를 가져온다는 것을 支持하는 것으로 생각된다.

密度. DPC의 partial specific volume(\bar{v})은 다음式^{7,8}에 의하여 算出하였다.

$$\bar{v} = v + (1-x)dv/dx \quad (8)$$

여기서 v 는 溶液의 比容, x 는 溶液 1g 마다의 溶質濃度이다. dv/dx 값은 v 對 x 曲線에서 圖式으로 求하여진다.

DPC 水溶液의 密度 및 比容의 曲線은 Fig. 4와 같다.

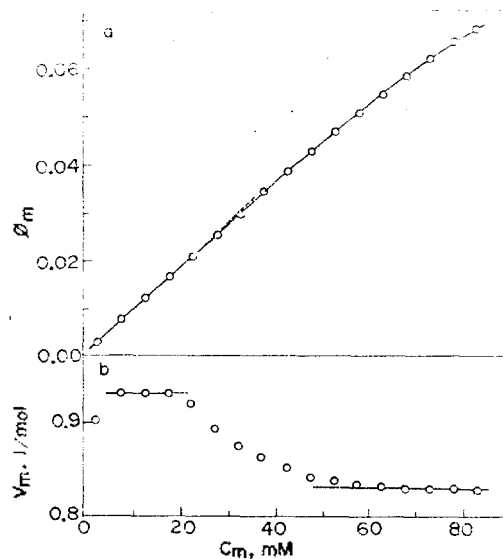


Fig. 3. a: Volume fraction of DPC micelle, b: Molar volume of the hydrated micelle of DPC.

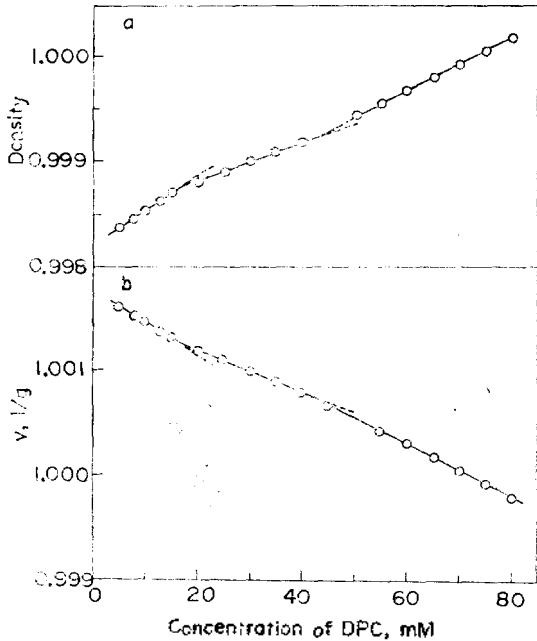


Fig. 4. a: Density of DPC solution, b: specific volume of DPC solution.

이 그림에서도 第一 cmc 와 第二 cmc 가 있음을 알 수 있다.

DPC의 partial 比容을 Fig. 5에 나타냈다. 이 Fig. 5에서 partial 比容은 다음과 같이 變化함을 볼 수 있다. 즉 partial 比容은 第一 cmc 以下の 領域에서 一定值 I를 가지고 있고 第一 cmc 에서 갑자기 增加하여 第二 cmc 에 이르기까지의 넓은 濃度領域에서 一定值 II를 유지한다. 그리고 第二 cmc 附近에서 줄고 또 다시 第二 cmc 以上の 濃度領域에서 一定值(III)을 유지한다. (II) (III) 部分에서의 \bar{v} 값은 0.79 ml/g 과 0.77 ml/g이다.

Partial 比容의 行動은 Fig. 3b의 粘度測定에서 얻은 水化 미셀의 mole 부피와 거의 같다. 즉 partial 比容과 水化 미셀의 mole 부피는 다 같이 第一 cmc 와 第二 cmc 間的 領域에서 一定기를 유지한다. 이것은 미셀構造 즉, 미셀의 크기와 모양은 이 濃度領域에서 變化하지 않음을 뜻한다⁹.

第二 cmc에서 partial 比容 및 水化 mole 부피가 甚하게 減少하는 것은 미셀의 構造에 變化가

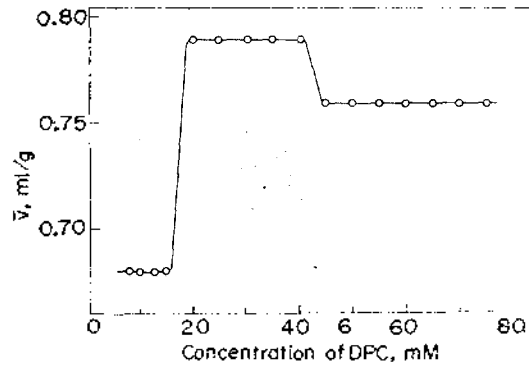


Fig. 5. Partial specific volume of DPC.

있기 때문이다. 미셀을 構成하고 있는 DPC 分子의 부피가 第二 cmc 以上에서 以下에서 보다 작은 空間을 차지하고 있는 것은 集合의 型이 變化된 結果라고 생각된다.

이것은 dodecyl pyridinium bromide 水溶液에 關한 著者の 超音波의 研究結果¹⁰와 같이 미셀에 의하여 結合되었던 반대이온이 減少된 結果로써 自由탄대이온 Cl^- 이 增加하였다고 假定하면 水化 mole 부피 또는 partial 比容의 第二 cmc에서의 減少는 說明된다. 즉 水化 mole 부피 減少는 미셀의 結合 반대이온의 減少의 結果로 미셀에 脫水가 일어났기 때문이고 partial 比容의 減少는 물과 自由 반대이온間的 相互作用으로 因하여 DPC 水溶液의 體積이 減少되었기 때문일 것이다. 이 결론은 今後 DPC 水溶液의 第二 cmc에 關한 보다 깊은 研究로 究明될 것이 기대된다.

引用文獻

1. 丁奎哲, 李根茂, 서울大學校師範大學 研究論叢, I, 265(1971).
2. N. Sata and K. Tyuzyo, *Bull. of the Chem. Soc. Japan*, **26**, 177(1953).
3. E. Guth and R. Simha, *Kolloid-z.*, **74**, 266 (1936).
4. D.C. Robins and I.L. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 415(1968).
5. P. Ekwall and P. Holmberg, *Acta Chem. Scand.*

- 19, 455, 573(1965).
6. P. Ekwall, L. Mandell and P. Solyon, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 519(1971).
7. H. Lal, *J. Colloid Sci.*, **8**, 414(1953).
8. Makerjee, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1733(1962).
9. P. Ekwall, H. Eikrem and L. Mandell, *Acta. Chem. Scand.*, **7**, 111(1963).
10. 李根茂, 本誌, **17**, 73(1973).