*Journal of the Korean Chemical Society*
**2009**, *Vol. 53, No. 2*
Printed in the Republic of Korea

# 순수 물에서 CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 연구

**길한내 · 이병환***
한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2009. 2. 25 접수)

# Study on the Micellization of CPC/Brij 35 Mixed Surfactant Systems in Water

**Han-Nae Gil and Byung-Hwan Lee***
*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education, Cheonan Chungnam 333-860, Korea*
(Received February 25, 2009)

**요 약.** CPC(1-hexadecylpyridinium chloride)와 Brij 35(polyoxyethylene(23) lauryl ether)의 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 임계미셀농도(CMC)와 반대이온 결합상수값($B$)을 순수 물에서 CPC의 겉보기몰분율($\alpha_1$)의 함수로서 전도도법으로 측정하였다. 이와 같이 측정한 CMC값에 비이상적 혼합미셀 모델을 적용함으로써 여러 가지 열역학적 함수값($X_i$, $\gamma_i$, $C_i$, $\alpha_i^M$, β 및 $\Delta H_{mix}$)을 계산하고 분석하였다. 또한 온도에 따른 CMC값의 변화로부터 CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학 함수값($\Delta G^o_m$, $\Delta H^o_m$ 및 $\Delta S^o_m$)을 계산하였다. 그 결과, $\Delta G^o_m$값은 모두 음의 값을 나타내었지만, $\Delta H^o_m$와 $\Delta S^o_m$의 값은 측정한 온도와 $\alpha_1$의 값에 따라 음 혹은 양의 값을 나타내었다.

**주제어:** CPC, Brij 35, 임계미셀농도, 반대이온결합상수, 비이상적 혼합미셀 모델, 등구조온도

**ABSTRACT.** The values of critical micelle concentration (CMC) and counter ion binding constants ($B$) in a micellar state of CPC (1-hexadecylpyridinium chloride) with Brij 35 (polyoxyethylene(23) lauryl ether) in water were determined as a function of $\alpha_1$ (the overall mole fraction of CPC) by the use of electric conductivity method. Various thermodynamic parameters ($X_i$, $\gamma_i$, $C_i$, $\alpha_i^M$, β, and $\Delta H_{mix}$) were calculated and analyzed by means of the equations derived from the non-ideal mixed micellar model. And thermodynamic parameters ($\Delta G^o_m$, $\Delta H^o_m$, and $\Delta S^o_m$) for the micellization of CPC/Brij 35 mixtures were also calculated from the temperature dependence of the CMC values. The values of $\Delta G^o_m$ are all negative, but the values of $\Delta S^o_m$ and $\Delta H^o_m$ are positive or negative, depending on the measured temperature and $\alpha_1$.

**Keywords:** CPC, Brij 35, Critical Micelle Concentration, Counter Ion Binding Constant, Non-ideal Mixed Micellar Model, Iso-Structural Temperature

## 서 론

계면활성제의 생산과정에는 생성물인 계면활성제뿐만 아니라 동시에 미반응의 유기물질들이 다량 함유되어서 실생활에서는 순수 계면활성제보다는 혼합계면활성제가 널리 이용되고 있다. 혼합계면활성제는 대체적으로 단일 성분의 계면활성제가 나타낼 수 없는 특수한 물리적 특성을 나타냄으로써 경제적으로 활발한 연구의 대상이 되고 있다.[1~5] 혼합계면활성제들의 미셀화 현상을 고찰하기 위하여 다양한 이론들이 제안되고 있으며,[6~8] 또한 열역학적인 고찰을 위하여 온도에 따른 임계미셀농도(CMC)와 반대이온결합상수($B$)값의 변화를 측정하고 있다.[10~11]

섬유, 염색 및 정밀화학 산업분야에서는 기름 혹은 고분자 성분을 물에 유화시키기 위하여 다양한 종류의 혼합계면활성제가 이용되고 있다. 일반적으로 음이온/비이온 혼합계면활성제가 많이 사용되고 있으며, 특수한 경우에는 양이온/비이온 혼합계면활성제가 이용되고 있다. 양이온 계면활성제인 CPC(1-hexadecylpyridinium chloride)와 비이온계면활성제인 Brij 35(polyoxyethylene (23) lauryl ether)의 혼합계면활성제에 대한 연구는 지금까지 진행된 바 없다. 이들 두 성분의 혼합계면활성제에 대한 연구는 화장품, 페인트, 식품, 의약품과 같은 산업현장에서 안정한 에멀젼의 제조를 위하여 응용될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 비이상적 혼합 미셀화 현상을 분석하였으며 또한 이 혼합계면활성제의 미셀화 현상에 대한 열역학적인 연구를 수행하고자 한다.

## 실 험

양이온성 계면활성제인 CPC와 비이온성 계면활성제인 Brij 35는 순도가 98%이상 인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였으며, 실험방법은 전편의 논문에서 사용한 방법을 이용하였다.[1~14] 즉, 용액 제조를 위하여 우선 농도가 각각 0.01 M인 CPC와 Brij 35의 저장용액들을 만들었으며, 이들 저장용액들을 정해진 CPC의 겉보기 몰분율조성($\alpha_1$)에 따라 일정한 부피비로 혼합함으로써 조성이 고정된 혼합계면활성제의 저장용액들을 만들었다. 제조한 혼합계면활성제의 저장용액을 순수 물로 묽혀서 12개의 용액들을 만들었으며, 각 용액의 전도도 값을 측정하여 CMC와 $B$값을 결정하였다.[15] 혼합계면활성제의 겉보기몰분율조성($\alpha_1$)은 1(순수 CPC), 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 및 0(순수 Brij 35)으로 하였으며, 온도는 288K에서 308K까지 5K 간격으로 변화시키면서 측정하였다.

## 결과 및 고찰

순수 물에서 CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 CMC와 $B$값을 온도와 $\alpha_1$의 변화에 따라 측정하였으며, 그 결과를 *Table* 1에 모두 나타내었다. 각 온도에서 측정한 혼합계면활성제의 CMC값은 순수 CPC와 순수 Brij 35의 CMC값보다 훨씬 큰 값을 나타내었다. 또한 각 몰분율조성에서 CMC값은 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 293K에서 최소값을 나타내었다. 한편 혼합미셀 상에서 반대이온($Cl^-$)들의 결합상수($B$)값은 $\alpha_1$의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 온도의 증가에 따라 $B$의 값은 거의 변화가 없거나 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상들은 $\alpha_1$이 증가하면 미셀 상에서 이온성 계면활성제인 CPC가 많아짐으로써 반대이온이 미셀과 더욱 많이 결합하기 때문이며, 또한 온도의 증가에 따라 반대이온의 활동도가 증가함으로써 미셀과의 결합이 감소하기 때문이다.

임의의 $\alpha_1$에서 측정한 혼합계면활성제의 CMC값과 순수 CPC와 순수 Brij 35에 대한 임계미셀농도값인 $CMC_1$과 $CMC_2$를 비이상적 혼합미셀 모델인 식 (1)에 대입하면 혼합미셀 상에서 CPC 분자의 몰분율($X_1$)의 값을 계산할 수 있다. 298K에서 CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 이와 같이 임의의 $\alpha_1$에서 $X_1$을 계산하였

*Table* 1. Values of CMC(±0.1, mM) and $B$(±0.02) for the micellization of CPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water at various temperatures

| Temp(K) | 288 | | 293 | | 298 | | 303 | | 308 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha_1$ | CMC | $B$ | CMC | $B$ | CMC | $B$ | CMC | $B$ | CMC | $B$ |
| 0 | 0.11 | 0 | 0.09 | 0 | 0.11 | 0 | 0.13 | 0 | 0.18 | 0 |
| 0.2 | 1.63 | 0.24 | 1.60 | 0.24 | 1.62 | 0.24 | 1.66 | 0.24 | 1.73 | 0.24 |
| 0.4 | 1.59 | 0.28 | 1.56 | 0.28 | 1.58 | 0.27 | 1.62 | 0.27 | 1.69 | 0.27 |
| 0.6 | 1.54 | 0.37 | 1.51 | 0.36 | 1.52 | 0.36 | 1.55 | 0.35 | 1.62 | 0.35 |
| 0.8 | 1.44 | 0.54 | 1.39 | 0.50 | 1.41 | 0.46 | 1.45 | 0.42 | 1.52 | 0.38 |
| 1 | 1.03 | 0.75 | 0.99 | 0.67 | 0.97 | 0.59 | 1.02 | 0.51 | 1.10 | 0.43 |

*Table* 2. Values of the measured CMC(±0.01) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of CPC/Brij 35 mixed surfactant systems in pure water at 298K

| $\alpha_1$ | CMC (mM) | $X_1$ | $\beta$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $a_1^M$ | $a_2^M$ | $\Delta H_{mix}$ (cal/mol) | $C_1$ (mM) | $C_2$ (mM) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.11 | 0 | - | 0 | 1 | 0 | 1 | - | 0 | 0.11 |
| 0.2 | 1.62 | 0.48 | -1.30 | 0.702 | 0.743 | 0.336 | 0.388 | -192 | 0.324 | 0.020 |
| 0.4 | 1.58 | 0.73 | -1.41 | 0.901 | 0.474 | 0.655 | 0.129 | -166 | 0.632 | 0.004 |
| 0.6 | 1.52 | 0.95 | -3.48 | 0.992 | 0.043 | 0.945 | 0.002 | -93.2 | 0.911 | 0.001 |
| 0.8 | 1.41 | 0.97 | -3.40 | 0.998 | 0.028 | 0.973 | 0.001 | -49.5 | 0.939 | $3\times10^{-5}$ |
| 1 | 0.97 | 1 | - | 1 | 0 | 1 | 0 | - | 0.970 | 0 |

으며, 그 결과를 *Table* 2에 나타내었다. 여기서 보듯이 CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에서는 $X_1$값이 $\alpha_1$값보다 훨씬 큰 값을 나타내었으며, 이것은 CMC값에서 유추할 수 있듯이 $X_1$값이 이상적 미셀화로부터 큰 양의 벗어남을 나타낸다.

$$\ln CMC = \{X_2^2/(X_1^2-X_2^2)\}\ln[\alpha_2/(X_2CMC_2)] - \{X_1^2/(X_1^2-X_2^2)\}\ln[\alpha_1/(X_1CMC_1)] \quad (1)$$

계면활성제분자들이 혼합미셀을 이룰 때 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 소수성 인력 혹은 정전기적 반발력이 생기게 되며, 이러한 상호작용의 세기를 나타내는 상호인력상수(β)값은 $X_1$과 CMC값에 의하여 계산할 수 있다.[16,17] Table 2의 $X_1$과 CMC값들을 이용하여 임의의 $\alpha_1$에서 β값들을 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 2에 함께 나타내었다. 이들 β값들은 모두 음의 값을 나타내었으며, $\alpha_1$의 값이 0.6일 때 β값은 최소값을 나타내었다. 이와 같이 CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 β값이 음의 값을 나타내는 것은 두 성분들 사이에 강한 인력이 작용함을 나타내며, 특히 두 성분의 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호인력으로 인하여 혼합계면활성제의 미셀화가 이상적인 미셀화로부터 크게 벗어나게 된다.

비이상적 혼합미셀 모델에 의하여 혼합미셀 상에서 CPC분자와 Brij 35분자들의 활동도계수를 나타내는 $\gamma_1$과 $\gamma_2$의 값을 *Table* 2의 $X_1$과 β값을 이용하여 계산하였으며,[14~16] 그 결과를 *Table* 2에 함께 나타내었다. 그리고 $\alpha_1$의 변화에 따른 이들 활동도계수 값들의 변화를 *Fig.* 1에 함께 나타내었다. $\gamma_1$의 값은 대각선(이상적 혼합미셀화)으로부터 큰 양의 벗어남을 보였으며, $\gamma_2$의 값은 그래프가 대각선으로부터 큰 음의 벗어남을 나타내었다. 또한 $\gamma_1$과 $\gamma_2$의 값을 이용하면 단량체 상으로 존재하는 각 성분들의 몰농도를 나타내는 $C_1$과 $C_2$의 값을 계산할 수 있다.[14,15] 각 용액에 대하여 이와 같이 계산한 $C_1$과 $C_2$의 값을 *Table* 2에 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 $C_1$과 $C_2$의 값은 $\gamma_1$과 $\gamma_2$의 값처럼 각각 이상적 혼합미셀화로부터 양의 벗어남과 음의 벗어남을 보였다.

한편 미셀 상을 열역학적으로 분리된 하나의 상으로 취급하고 순수 성분 상태를 미셀 상의 표준 상태로 정하면 혼합미셀 상에서 각 성분들의 활동도를 나타내는 $a_1^M$과 $a_2^M$는 각 성분의 활동도계수와 몰분율로부터 계산할 수 있으며,[16] 계산한 결과를 *Table* 2에 함께 나타내었다. 미셀 상에서 CPC분자의 활동도를 나타내는 $a_1^M$은 $\alpha_1$에 비하여 훨씬 큰 양의 벗어남을 나타내었으며, Brij

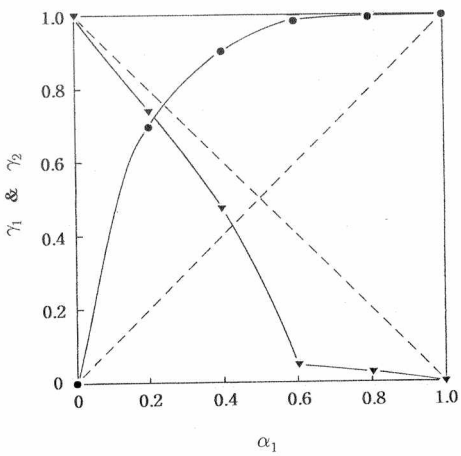


*Fig.* 1. Plots of $\gamma_1$(●) and $\gamma_2$(▼) versus $\alpha_1$ for the micellization of CPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water at 298K.

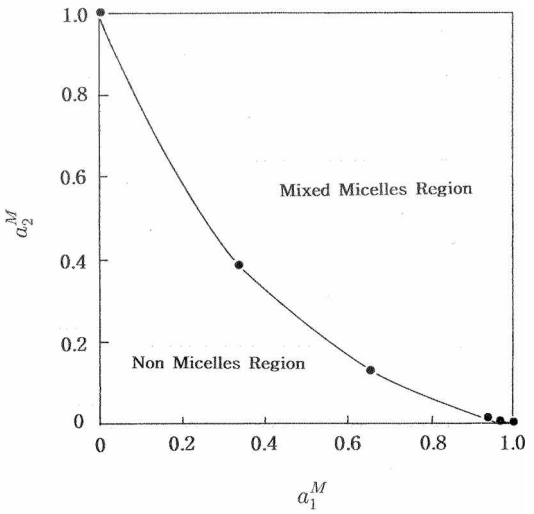


*Fig.* 2. Plots of $\alpha_2^M$ versus $\alpha_1^M$ for the micellization of CPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water at 298K.

35의 활동도를 나타내는 $\alpha_2^M$은 $\alpha_2$보다 훨씬 작은 음의 벗어남을 나타내었다. 계산한 $\alpha_2^M$의 값을 $\alpha_1^M$에 대하여 도시하였으며, 그 결과를 *Fig.* 2에 나타내었다. 여기서 그래프의 위쪽은 혼합 미셀을 형성하는 영역이며 그래프의 아래쪽 영역은 두 성분의 농도가 매우 묽기 때문에 계면활성제 분자들이 미셀을 이루지 못한 상태의 영역을 나타낸다. 이 그래프에서 알 수 있듯이 CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에서는 미셀을 이루는 영역이 미셀을 이루지 않는 영역보다 훨씬 넓음을 알 수 있다.

혼합미셀 상에서 각 성분들이 서로 혼합됨으로써 생기는 엔탈피 변화값($\Delta H_{mix}$)은 비이상적 혼합미셀 모델에 의하면 $X_1$과 β값의 함수로서 주어지며,[17] 계산한 $\Delta H_{mix}$ 값들을 *Table* 2에 함께 나타내었다. 여기서 $\Delta H_{mix}$ 값은 β값처럼 모두 음의 값이었으며, $\alpha_1$값이 0.2일 때 최소값을 나타내었다. 이것은 혼합미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 상호인력이 발생했음을 의미하며 또한 미셀 상에서 두 성분들이 서로 혼합됨으로써 열역학적으로 더욱 안정화됨을 의미한다.

CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 *Table* 1의 CMC와 *B*에 대한 데이터를 식 (2)에 대입하여 $\Delta G^o_m$ 값을 계산하였으며,[18] 그 결과를 *Table* 3에 나타내었다. 각 온도에서 측정한 $\Delta G^o_m$의 값은 모두 큰 음의 값을 나타내었으며, 측정한 온도와 $\alpha_1$의 값에 따라 서로 다른 값을 나타내었다. 계면활성제분자들이 회합하여 미셀을 이룸으로써 계의 전체 자유에너지가 감소하게 되며, 그 결과 $\Delta G^o_m$의 값은 음의 값을 나타내게 된다. 이것은 계면활성제분자가 어떤 농도 이상에서는 미셀화가 자발적으로 형성하게 하는 이유라고 할 수 있다. $\Delta G^o_m$의 값은 $\Delta H^o_m$와 $\Delta S^o_m$ 값의 크기와 부호에 따라 결정되며, 이들 값의 크기와 기여도에 따라 미셀화 현상이 엔탈피 지배반응 혹은 엔트로피 지배반응으로 나누어진다.[19]

$$\Delta G^o_m = (1 + B)\, R\, T \ln CMC \qquad (2)$$

CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 $\Delta H^o_m$와 $\Delta S^o_m$의 값은 각각 식 (3)과 (4)에 의하여 계산할 수 있으며, 계산한 결과를 *Table* 3에 함께 나타내었다. 순수 Brij 35를 제외한 순수 CPC와

*Table* 3. Values of $\Delta G^o_m$ (±0.05, kcal/mol), $\Delta H^o_m$ (±0.05, kcal/mol), and $\Delta S^o_m$ (±0.5, cal/mol K) for the micellization of CPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water at various temperatures

| Temp (K) | 288 | | | 293 | | | 298 | | | 303 | | | 308 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha_1$ | $\Delta G^o_m$ | $\Delta H^o_m$ | $\Delta S^o_m$ | $\Delta G^o_m$ | $\Delta H^o_m$ | $\Delta S^o_m$ | $\Delta G^o_m$ | $\Delta H^o_m$ | $\Delta S^o_m$ | $\Delta G^o_m$ | $\Delta H^o_m$ | $\Delta S^o_m$ | $\Delta G^o_m$ | $\Delta H^o_m$ | $\Delta S^o_m$ |
| 0 | -7.5 | 5.7 | 47 | -7.7 | 0.5 | 28 | -7.8 | -5.1 | 9 | -7.8 | -11 | -11 | -7.8 | -12 | -12 |
| 0.2 | -7.4 | 0.9 | 29 | -7.6 | 0.2 | 26 | -7.7 | -0.7 | 24 | -7.8 | -1.6 | 21 | -7.9 | -2.5 | 18 |
| 0.4 | -7.7 | 1.1 | 31 | -7.8 | 0.2 | 27 | -7.9 | -0.7 | 24 | -8.0 | -1.7 | 21 | -8.1 | -2.7 | 18 |
| 0.6 | -8.2 | 1.4 | 34 | -8.3 | 0.4 | 30 | -8.4 | -0.7 | 26 | -8.5 | -1.9 | 22 | -8.7 | -3.2 | 18 |
| 0.8 | -9.3 | 2.4 | 41 | -9.3 | 0.7 | 34 | -9.2 | -1.0 | 28 | -9.0 | -2.6 | 21 | -8.9 | -4.3 | 15 |
| 1 | -11 | 4.1 | 52 | -11 | 1.6 | 42 | -10 | -0.9 | 32 | -9.9 | -3.3 | 22 | -9.5 | -5.6 | 13 |

모든 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 계산한 $\Delta S^{o}_{m}$ 값은 측정한 모든 영역에서 양의 값을 나타내었다. 또한 $\Delta H^{o}_{m}$ 값은 측정한 온도가 293K이하일 때에는 양의 값을 그리고 온도가 298K이상일 때에는 음의 값을 나타내었다. 그 결과 293K이하의 낮은 온도에서는 $\Delta G^{o}_{m}$ 값이 양의 값을 나타내는 $\Delta H^{o}_{m}$보다 양의 값인 $\Delta S^{o}_{m}$에 의하여 음의 값을 나타내게 되며, 298K이상의 높은 온도에서는 음의 값인 $\Delta H^{o}_{m}$와 양의 값인 $\Delta S^{o}_{m}$가 공동으로 기여함으로써 $\Delta G^{o}_{m}$의 값이 더욱 음의 값을 나타내게 된다.

$$\Delta H^{o}_{m} = -(1+B)\,R\,T^{2}\,\frac{d(\ln CMC)}{dT} \qquad (3)$$

$$\Delta S^{o}_{m} = \frac{\Delta H^{o}_{m} - \Delta G^{o}_{m}}{T} \qquad (4)$$

*Table* 3에 있는 열역학 함수값($\Delta G^{o}_{m}$, $\Delta H^{o}_{m}$ 및 $\Delta S^{o}_{m}$)과 온도와의 관계를 조사하기 위하여 $\alpha_1$이 0.4일 때 계산한 열역학 함수값들을 온도에 대하여 *Fig*. 3에 도시하였다. 여기서 보듯이 온도의 증가에 따라 모든 열역학 함수값들은 거의 직선적으로 정비례하면서 감소하는 경향을 보였다. *Table* 3에 의하면 $\Delta H^{o}_{m}$와 $\Delta S^{o}_{m}$의 값은 측정한 모든 몰분율조성에서 온도의 증가에 따라 감소하였지만, $\Delta G^{o}_{m}$의 경우는 측정한 $\alpha_1$의 값에 따라 서로 다른 경향을 보였다. 즉, $\alpha_1$이 0.8 미만일 때 $\Delta G^{o}_{m}$의 값은 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였지만, $\alpha_1$이 0.8 이상일 때에는 오히려 약간 증가하는 경향을 보였다. 이것은 순수 CPC의 미셀화에서는 온도의 증가에 따라 엔탈피와 엔트로피의 감소가 작은데 반하여 순수 Brij 35의 미셀화에서는 온도변화에 따른 이들 열역학 함수값들이 크게 감소하기 때문에 나타나는 현상이다. Brij 35의 경우는 CPC와는 다르게 부피가 매우 큰 머리-그룹(polyoxyethylene)이 물 분자와 약하게 수소결합을 이룸으로써 친수성을 띠게 된다. 온도가 올라감에 따라 이 친수성 그룹과 결합하고 있는 물 분자들이 떨어져 나오기 때문에 Brij 35의 경우 온도의 변화에 따른 엔트로피와 엔탈피가 크게 변하게 된다.

한편 $\alpha_1$의 증가에 따른 열역학 함수값들의 변화를 조사하기 위하여 293K에서 측정한 열역학 함수값들을 $\alpha_1$에 대하여 도시하여 보았으며, 그 결과를 *Fig*. 4에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 $\alpha_1$의 증가에 따라 $\Delta G^{o}_{m}$의 값은 증가하다가 감소하였으며, $\alpha_1$이 0.2일 때 최대값을 나타낸다. 그러나 $\Delta H^{o}_{m}$와 $\Delta S^{o}_{m}$의 값은 $\alpha_1$의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, $\alpha_1$의 값이 0.2일 때 최소값을 나타내었다. *Table* 3에

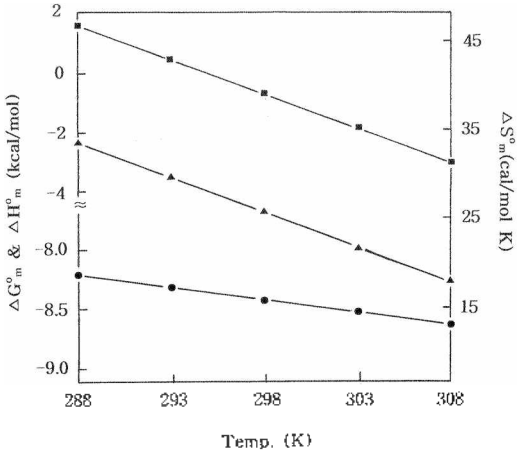


*Fig*. 3. Plots of thermodynamic parameters versus temperature for the micellization of CPC/Brij 35 mixed surfactant system ($\alpha_1$=0.4) in water: $\triangle H^{o}_{m}$(■); $\triangle S^{o}_{m}$ (▲); $\triangle G^{o}_{m}$(●).

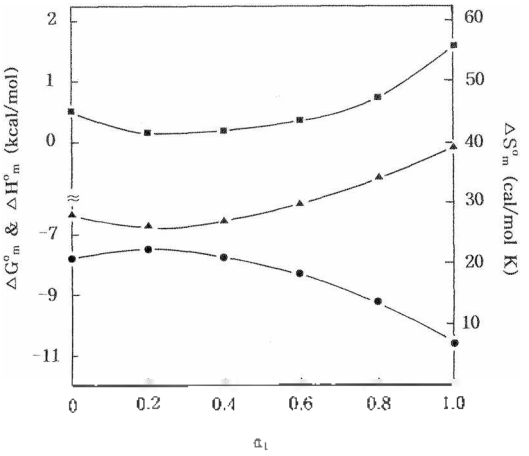


*Fig*. 4. Plots of thermodynamic parameters versus $\alpha_1$ for the micellization of CPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water at 293K: $\triangle H^{o}_{m}$(■); $\triangle S^{o}_{m}$(▲); $\triangle G^{o}_{m}$ (●).

의하면 $\alpha_1$에 따른 이러한 열역학 함수값들이 변하는 경향은 측정한 온도에 따라 약간 다르게 나타나고 있다. 즉, 298K 이하의 낮은 온도에서는 이들 열역학 함수값들이 모두 *Fig.* 4와 같은 경향을 나타내었지만, 303K 이상의 높은 온도에서는 *Fig.* 4와는 다른 경향을 보였다.

CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 $\Delta H^o_m$와 $\Delta S^o_m$의 상관성을 조사하기 위하여 *Fig.* 5에 $\Delta H^o_m$을 $\Delta S^o_m$에 대하여 도시하였다. 그 결과, 모든 몰분율조성에서 직선을 이루었다. 따라서 $\Delta H^o_m$와 $\Delta S^o_m$ 사이에는 식 (5)와 같이 일차함수의 식으로 나타낼 수 있으며, $\Delta G^o_m$의 값은 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 직선의 기울기($p$)는 등구조온도(iso-structural temperature)로서 식 (6)에 의하면 $\Delta G^o_m$에 대한 $\Delta S^o_m$의 기여도가 0이 되는 온도를 나타낸다.[20~22] 즉, 측정한 온도가 등구조온도($p$)보다 높을 때에는 $\Delta S^o_m$에 의하여 미셀화가 더욱 촉진되지만, 반대로 등구조온도 보다 낮을 때에는 $\Delta S^o_m$에 의하여 미셀화는 더욱 억제된다.

$$\Delta H^o_m = p\,\Delta S^o_m + q \tag{5}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^o_m &= \Delta H^o_m - T\Delta S^o_m \\ &= q + (p - T)\Delta S^o_m\end{aligned} \tag{6}$$

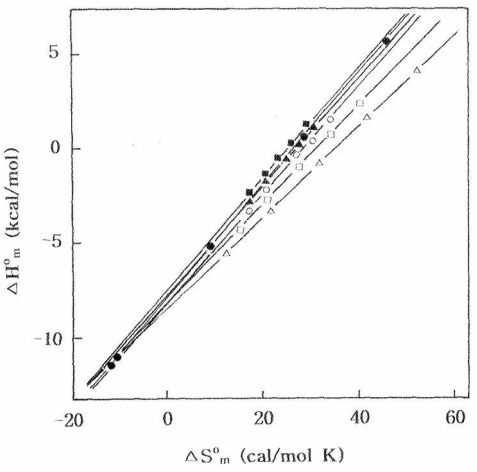


*Fig.* 5. Plots of $\triangle H^o_m$ versus $\triangle S^o_m$ for the micellization of CPC/Brij 35 mixed surfactant systems in pure water: $\alpha_1$=0(●); $\alpha_1$=0.2(■); $\alpha_1$=0.4(▲); $\alpha_1$=0.6(○); $\alpha_1$=0.8(□); $\alpha_1$=1(△).

*Table* 4. Derived least square parameters (from equation 5) and root mean square deviation (RMSD) for the micellization of CPC/Brij 35 mixed surfactant systems in water

| $\alpha_1$ | $p$ (K) | $q$ (kcal/mol) | RMSD (%) |
|---|---|---|---|
| 0 | 295.7 | -7.84 | 3.22 |
| 0.2 | 294.3 | -7.60 | 1.10 |
| 0.4 | 293.5 | -7.81 | 2.15 |
| 0.6 | 293.0 | -8.34 | 3.05 |
| 0.8 | 259.7 | -8.13 | 2.68 |
| 1 | 244.9 | -8.65 | 1.75 |

*Fig.* 5에 나타낸 각 몰분율조성에 대한 직선의 기울기($p$)와 절편($q$)의 값을 최소자승법으로 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 4에 나타내었다. *Fig.* 5와 *Table* 4에서 알 수 있듯이 각 몰분율조성에 대하여 계산한 $p$의 값은 $\alpha_1$의 증가에 따라 감소하였으며, 특히 $\alpha_1$이 1(순수 CPC)일 때 최소값을 나타낸다. 이것은 순수 Brij 35의 경우보다 순수 CPC의 미셀화에서 엔트로피 효과가 더욱 크게 작용하고 있음을 나타낸다. Table 4에 의하면 $q$의 값은 $\triangle G^o_m$값처럼 $\alpha_1$의 증가에 따라 변화하는 경향을 보였으며, $\alpha_1$이 1 일 때 최소값인 -8.65 kcal/mol을 나타내었다.

## 결 론

CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 CMC와 $B$값을 측정하여 여러 가지 열역학 함수값을 계산하여 분석하였으며, 그 결과 혼합미셀 상에서 Brij 35분자보다 CPC분자가 더욱 많이 존재하며 또한 여러 가지 열역학 함수값들이 비이상적 혼합미셀화 현상을 나타냄을 알 수 있었다. 즉, 계산한 $X_1$의 값은 $\alpha_1$값과 비교하여 큰 양의 벗어남을 보였으며, $a_1^M$, $\gamma_1$ 및 $C_1$의 값도 이상적 혼합미셀 모델로부터 크게 양의 벗어남을 보였다. 이에 반하여 $a_2^M$, $\gamma_2$ 및 $C_2$의 값은 큰 음의 벗어남을 보였다. 미셀 상에서 두 성분들 사이의 상호작용의 세기를 나타내는 β값은 모두 음의 값을 나타내었으며, 그 결과 $\Delta H_{mix}$값도 음의 값을 나타내었다. 이것은 미셀 상에서 두 성분의 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호작용이 미치고 있음을 나타낸다.

한편 CPC/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 CMC값은 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 변화로부터 계산한 $\Delta G^{\circ}_{m}$ 값은 -7.5 kcal/mol에서 -11 kcal/mol까지 모두 음의 값을 나타내었다. 또한 $\Delta S^{\circ}_{m}$ 값은 순수 Brij 35의 경우를 제외한 모든 혼합계면활성제와 순수 CPC의 경우에 모두 양의 값을 나타내었다. $\Delta H^{\circ}_{m}$ 값은 -12 kcal/mol에서 5.7 kcal/mol까지 변하였으며, 측정한 온도에 따라 부호가 변화하였다. 즉, 293K 이하의 온도에서는 양의 값을 그리고 298K 이상의 온도에서는 모두 음의 값을 나타내었다. $\Delta H^{\circ}_{m}$을 $\Delta S^{\circ}_{m}$에 대하여 도시한 결과 직선이 얻어졌으며, 그 직선의 기울기($p$)로부터 구한 등구조온도는 244.9K에서 295.7K까지 변하였다. $\alpha_1$의 증가에 따라 $p$의 값은 감소하는 경향을 보였으며, $\alpha_1$이 1 일 때 최소값을 나타내었다.

## 인 용 문 헌


1. Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C.; Junguera, E.; Aicart, E. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11692.
2. Shang, B. Z.; Wang, Z.; Larson, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2888.
3. Kim, H. U.; Lee, J. K.; Lim, K. H. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **2005**, *16*, 231.
4. Peyre, V.; Patil, S.; Durand, G.; Pucci, B. *Langmuir* **2007**, *23*, 11465.
5. Zhang, G.; Chen, X.; Zhao, Y.; Xie, Y.; Qiu, H. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11708.
6. Deb, N.; Shannigrahi, M.; Bagchi, S. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2868.
7. Garcia-Rio, L.; Mendez, M.; Paleo, M. R.; Sardina, F. J. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12756.
8. Imanishi, K.; Einaga, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 62.
9. Hildebrand, A.; Garidel, P.; Neubert, R.; Blume, A. *Langmuir* **2004**, *20*, 320.
10. Lu, S.; Somasundaran, P. *Langmuir* **2008**, *24*, 3874.
11. Kim, H. U.; Lee, J. K.; Lim, K. H. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2005**, *16*, 231.
12. Szymczyk, K.; Janczuk, B. *Langmuir* **2007**, *23*, 8740.
13. Gil, H. N.; Lee, B. H. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2007**, *18*, 267.
14. Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2006**, *50*, 190.
15. Gil. H. N.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 111.
16. Gil, H. N.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc*, **2007**, *51*, 129.
17. Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1984.
18. Singh, J.; Unlu, Z.; Ranganathan, R.; Griffiths, P. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3997.
19. Lim, K. H.; Kang, K. H.; Lee, M. J. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2006**, *17*, 625.
20. Gil, H. N.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 461.
21. Khatua, D.; Ghosh, S.; Dey, J.; Ghosh, G.; Aswal, V. K. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5374.
22. Miyake, M.; Einaga, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 535.