

음이온성 계면활성제(DBS)와 비이온성 계면활성제(Brij 30과 Brij 35) 와의 혼합미셀화에 대한 비교연구

박인정 · 이병환*

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(접수 2009. 8. 5; 수정 2009. 9. 11; 게재확정 2009. 9. 16)

Comparative Study on the Mixed Micellizations of Anionic Surfactant (DBS) with Nonionic Surfactants (Brij 30 and Brij 35)

In-Jung Park and Byung-Hwan Lee*

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education,
Cheonan, Chungnam 333-860, Korea

(Received August 5, 2009; Revised September 11, 2009; Accepted September 16, 2009)

요 약. 25 °C의 순수 물 및 n-부탄올 수용액에서 음이온성 계면활성제인 DBS (sodium dodecylbenzenesulfonate)와 비이온성 계면활성제인 Brij 30 (polyoxyethylene(4) lauryl ether)과 Brij 35 (polyoxyethylene(23) lauryl ether)의 혼합미셀화에 대한 임계미셀농도(CMC)와 반대이온의 결합상수값(B)을 DBS의 겉보기 몰분율(α_1)의 함수로서 전도도법으로 측정하였다. 이와 같이 측정한 CMC값에 비이상적 혼합미셀화 모델을 적용함으로써 여러 가지 열역학적 함수값(X_i , γ_i , C_i , a_i^M , β 및 ΔH_{mix})들을 계산하여 상호 비교분석하였다. 그 결과, DBS는 Brij 30보다는 Brij 35와 더욱 강한 결합을 이루었으며 이상적 혼합미셀화로부터 더욱 큰 음의 벗어남을 보였다.

주제어: DBS, Brij 35, Brij 30, 임계미셀농도, 반대이온 결합상수, 비이상적 혼합미셀 모델

ABSTRACT. The critical micelle concentration (CMC) and the counter ion binding constant (B) for the mixed micellizations of DBS (sodium dodecylbenzenesulfonate) with Brij 30 (polyoxyethylene(4) lauryl ether) and Brij 35 (polyoxyethylene(23) lauryl ether) at 25 °C in pure water and in aqueous solutions of n-butanol were determined as a function of α_1 (the overall mole fraction of DBS) by the use of electric conductivity method. Various thermodynamic parameters (X_i , γ_i , C_i , a_i^M , β , and ΔH_{mix}) were calculated and compared for each mixed surfactant system by means of the equations derived from the nonideal mixed micellar model. The results show that the molecules of DBS interact more strongly with Brij 35 than Brij 30 and that the DBS/Brij 35 mixed system has greater negative deviation from the ideal mixed micellar model than the DBS/Brij 30 mixed system.

Keywords: DBS, Brij 35, Brij 30, Critical micelle concentration, Counter ion binding constant, Non ideal mixed micellar model

서 론

계면활성제의 생산과정에는 여러 종류의 계면활성제가 동시에 생성되든지 혹은 미반응의 유기 물질들이 다량 함유되어 산업 현장이나 실생활에

서는 혼합된 계면활성제가 많이 이용되고 있다.^{1,2} 혼합계면활성제는 단일 성분의 계면활성제가 나타낼 수 없는 특수한 물리적 및 화학적인 성질을 나타내므로 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 많은 연구가 진행되고 있으며,³⁻¹³ 특히 이러한 혼

합계면활성제의 미셀화 현상을 연구하기 위하여 유사상태분리 모델을 기초로 하는 비이상적 혼합 미셀 모델을 많이 이용하고 있다.¹⁴⁻¹⁸

본 연구에서는 음이온성 계면활성제인 DBS ($C_{12}H_{24}O_4S_2Na^+$)와 polyoxyethylene 계열의 비이온성 계면활성제인 Brij 30($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$)과 Brij 35($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{13}OH$)와의 혼합계면활성제에 대하여 조사함으로써 비이온성 계면활성제의 머리 부분의 길이에 따라 음이온성/비이온성 혼합계면활성제의 미셀화에 어떤 영향을 미치는지를 조사하고자 한다. 지금까지 여러 종류의 혼합계면활성제에 대한 연구가 많이 진행되었지만, 이러한 음이온성/비이온성 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 연구는 많이 진행 되지 않았으며 또한 n-부탄올 수용액에서 이러한 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 연구는 활발히 진행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 순수 물 및 n-부탄올 수용액에서 DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 임계미셀농도(CMC)와 반대이온결합상수(B)값을 전도도법으로 측정하였으며, 측정된 그 값들에 비이상적 혼합미셀 모델을 적용하여 여러 열역학적 함수값들을 계산하고 DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 결과¹⁴와 서로 비교함으로써 분석하고자 한다.

실 험

계면활성제인 DBS, Brij 30 및 Brij 35는 순도가 95% 이상인 Aldrich사의 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였으며, 측정방법과 사용한 기기는 전편의 논문에서와 같은 방법을 사용하였다.^{14,17,19} 즉, 순수 DBS와 혼합계면활성제의 임계

미셀농도(CMC) 및 반대이온결합상수(B)값은 전도도법으로 측정하였으며, 순수 Brij 30과 Brij 35의 임계미셀농도는 표면장력계로 측정하였다. 용액 제조를 위해 각 계면활성제를 농도가 0.05 M인 저장용액을 만들었으며, 이들 저장용액들을 일정한 부피비로 혼합함으로써 조성이 고정된 혼합계면활성제의 저장용액을 만들 수 있었다. 제조한 혼합계면활성제의 저장용액을 용매로 묽혀서 계면활성제의 농도가 서로 다른 12개의 혼합계면활성제 용액을 만들어 측정함으로써 각 용액에서 DBS의 겔보기 물분율(α_1)을 일정하게 유지하였다. 측정된 전도도값을 계면활성제의 농도에 대하여 도시함으로써 임계미셀농도(CMC)와 반대이온결합상수(B)값을 결정하였으며,^{19,20} 각 용액에서 첨가한 n-부탄올의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 계면활성제의 저장용액을 제조할 때와 저장용액을 묽힐 때 동일한 농도의 n-부탄올 수용액을 사용하였다.

결과 및 고찰

25 °C의 순수 물에서 DBS/Brij 30과 DBS/Brij 35 혼합시스템의 CMC값을 α_1 의 변화에 따라 측정하였으며, 그 결과를 Table 1과 2에 각각 나타내었다. 여기서 보면 알 수 있듯이 두 혼합계면활성제들은 모두 α_1 의 증가에 따라 CMC값이 점차적으로 증가함을 보였으며, DBS/Brij 30 보다는 DBS/Brij 35의 CMC값이 더욱 작은 값을 나타내었다. 이것은 Brij 30보다는 Brij 35가 DBS와 혼합미셀을 형성하기 쉬움을 나타낸다. 한편 혼합미셀 상에서 반대이온(Na^+)들의 결합상수(B)값을 각 혼합계면활성제에 대하여 측정하였으며, 그 값들

Table 1. Values of the measured CMC (± 0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in pure water at 25 °C.

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	ΔH_{mix} (cal/mol)	C_1 (mM)	C_2 (mM)	B	ΔG_m° (kcal/mol)
0	2.42	0	-	0	1	0	1	-	0	2.42	0	-5.95
0.2	2.44	0.17	-0.76	0.59	0.98	0.10	0.81	-65	0.49	1.95	0.14	-6.77
0.4	2.46	0.33	-0.96	0.65	0.90	0.21	0.61	-124	0.98	1.48	0.20	-7.12
0.6	2.53	0.46	-1.20	0.70	0.78	0.32	0.42	-177	1.52	1.01	0.25	-7.41
0.8	3.10	0.62	-1.50	0.81	0.56	0.53	0.26	-147	2.48	0.62	0.28	-7.40
1	4.68	1	-	1	0	1	0	-	4.68	0	0.30	-7.19

Table 2. Values of the measured CMC (± 0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in pure water at 25 °C.

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	ΔH_{mix} (cal/mol)	C_1 (mM)	C_2 (mM)	B	ΔG_m° (kcal/mol)
0	1.28	0	-	0	1	0	1	-	0	1.28	0	-6.32
0.2	1.32	0.15	-1.35	0.38	0.97	0.06	0.83	-102	0.26	1.06	0.25	-7.88
0.4	1.41	0.27	-1.47	0.46	0.90	0.12	0.66	-170	0.56	0.85	0.26	-7.89
0.6	1.60	0.38	-1.56	0.55	0.80	0.21	0.50	-217	0.96	0.64	0.27	-7.86
0.8	2.23	0.51	-1.66	0.67	0.65	0.34	0.32	-187	1.60	0.41	0.29	-7.61
1	4.68	1	-	1	0	1	0	-	4.68	0	0.30	-7.22

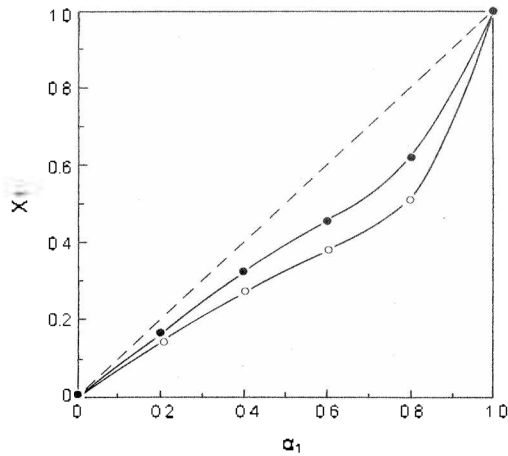


Fig. 1. Plots of X_1 versus α_1 for the micellization of DBS/Brij 30 (●) and DBS/Brij 35 (○) mixed surfactant systems in pure water at 25 °C.

을 Table 1과 2에 함께 나타내었다. 측정된 B의 값도 두 혼합계면활성제 시스템 모두 α_1 의 증가에 따라 미소하게 증가하는 현상을 보였으며, DBS/Brij 30 혼합시스템보다 DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 B값이 약간 더 큰 값을 나타내고 있다. 각 혼합시스템에 대하여 측정된 CMC와 B값을 이용하면 각 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 Gibbs 자유에너지의 변화량(ΔG_m°)을 식 (1)에 의하여 계산할 수 있다. 각 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 계산한 ΔG_m° 값들은 모두 음의 값을 나타내었으며, 그 결과를 각 Table에 함께 나타내었다. Table 1과 2를 비교하여 보면 ΔG_m° 값은 두 혼합시스템의 경우 모두 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, α_1 이 0.4와 0.6일 때 최소값을 보였다. 그리고 DBS/Brij 30 혼합시스템에 대한 값보다 DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 ΔG_m° 값이 더욱

작은 값을 나타내고 있다.

$$\Delta G_m^\circ = (1+B)RT \ln \text{CMC} \quad (1)$$

임의의 α_1 에서 측정된 혼합계면활성제의 CMC 값과 순수 DBS의 임계미셀농도인 CMC_1 과 비이온성 계면활성제의 임계미셀농도인 CMC_2 를 비이상적 혼합미셀 모델인 식 (2)에 대입하면 미셀 상에서 DBS분자의 몰분율(X_1)의 값을 계산할 수 있다. 이 식을 이용하여 각 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 임의의 α_1 에서 X_1 을 계산하여 각각 Table 1과 2에 함께 나타내었으며, 또한 α_1 에 따른 X_1 의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 보듯이 두 혼합계면활성제의 미셀화는 모두 음이온성 계면활성제(DBS)와 비이온성 계면활성제(Brij 30과 Brij 35)와의 서로 다른 상호작용의 결과로서 X_1 과 α_1 사이에는 큰 차이를 나타내게 된다. 즉, Fig. 1을 보면 두 혼합계면활성제 시스템에 대한 그래프들은 모두 대각선(이상적 혼합미셀 모델)에서 음의 벗어남을 보였으며, 특히 DBS/Brij 30 보다는 DBS/Brij 35 시스템의 그래프가 더욱 큰 음의 벗어남을 보였다. 이것은 혼합미셀 상에서 DBS분자가 Brij 30분자 보다는 Brij 35분자와 더욱 강한 이온-쌍극자 상호작용을 이루기 때문인 것이다.

$$\ln \text{CMC} = \{X_2^2/(X_1^2 - X_2^2)\} \ln[\alpha_2/(X_2 \text{CMC}_2)] - \{X_1^2/(X_1^2 - X_2^2)\} \ln[(\alpha_1)/(X_1 \text{CMC}_1)] \quad (2)$$

혼합미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 소수성 인력 혹은 정전기적 반발력과 같

은 상호작용의 세기를 나타내는 상호인력상수(β) 값은 X_1 과 CMC값의 함수로서 식 (3)과 같이 표현된다.^{16,17,22} Table 1과 2의 X_1 과 CMC값들을 이용하여 임의의 α_1 에서 β 값들을 계산하였으며, 그 결과를 각 Table에 나타내었다. 두 혼합계면활성제에 대한 β 값들은 모두 음의 값을 나타내었으며, α_1 의 증가에 따라 β 값들은 모두 감소하는 경향을 보였다. 그리고 각 α_1 에서 DBS/Brij 30보다는 DBS/Brij 35의 β 값이 더욱 작은 값을 나타내었으며, 이것은 DBS분자가 Brij 30보다는 Brij 35분자와 더욱 강한 상호작용을 이룸을 나타낸다. 즉, 머리 부분의 길이가 긴 Brij 35분자가 음이온성인 DBS분자의 머리 부분과 더욱 강하게 이온-쌍극자 상호작용을 이루게 됨을 나타낸다. DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 β 값의 평균값은 -1.41이고 DBS/Brij 30 혼합시스템에 대한 평균값은 -0.99를 나타내었다.

$$\beta = \{1/(1 - X_1)^2\} \ln[(\alpha_1 \text{CMC}) / (X_1 \text{CMC}_1)] \quad (3)$$

혼합미셀상에서 각 성분들이 서로 혼합됨으로써 생기는 엔탈피 변화값(ΔH_{mix})은 X_1 과 β 값의 함수로서 식 (4)와 같이 계산할 수 있다.²² 각 혼합시스템의 미셀화에 대하여 ΔH_{mix} 값을 계산하였으며, 그 값들을 각 Table에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 각 혼합시스템에 대한 ΔH_{mix} 값들은 β 값처럼 모두 음의 값을 나타내었다. 이것은 혼합미셀 상에서 두 성분들이 서로 혼합됨으로써 열역학적으로 더욱 안정화됨을 의미한다. 또한 각 Table을 보면 α_1 의 증가에 따라 ΔH_{mix} 값은 미소하게 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 특히 α_1 의 값이 0.6일 때 최소값을 보였다. 각 α_1 에서 DBS/Brij 30의 ΔH_{mix} 값보다는 DBS/Brij 35의 값이 더욱 작은 값을 나타내었으며, 이것은 β 값과 마찬가지로 DBS분자가 미셀상에서 Brij 30보다는 Brij 35분자와 더욱 강한 상호작용의 이루기 때문이다. DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 ΔH_{mix} 값의 평균값은 -169 cal/mol을 그리고 DBS/Brij 30 혼합시스템에 대한 평균값은 -128 cal/mol을 나타내었다.

$$\Delta H_{\text{mix}} = X_1(1 - X_1)\beta RT \quad (4)$$

비이상적 혼합미셀 모델에 의하면 혼합미셀 상

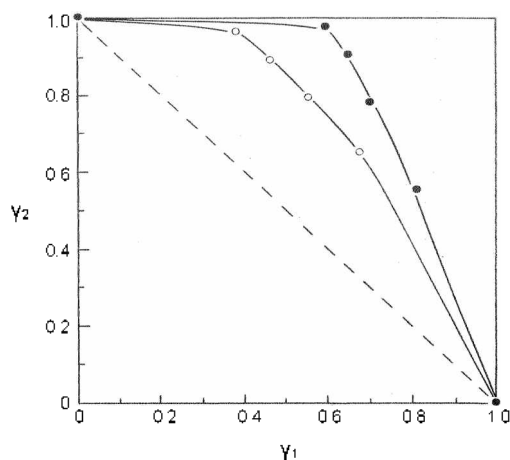


Fig. 2. Plots of γ_2 versus γ_1 for the micellization of DBS/Brij 30 (●) and DBS/Brij 35 (○) mixed surfactant systems in pure water at 25 °C.

에서 각 성분들의 활동도계수($\gamma_i = \exp\{\beta(1 - X_i)^2\}$)는 X_i 과 β 값의 함수로서 계산할 수 있다.^{19,22} Table 1과 2의 X_i 과 β 값을 대입함으로써 각 혼합계면활성제의 미셀화에서 DBS분자의 활동도계수(γ_1)와 비이온성 계면활성제의 활동도계수(γ_2)를 계산하였으며, 그 결과를 Table 1과 2에 나타내었다. 두 혼합시스템에 대한 γ_1 과 γ_2 의 값을 상호 비교하여 보면 γ_2 의 값은 큰 변화가 없지만 γ_1 의 값은 큰 차이를 보이고 있다. 즉, DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 γ_1 의 값이 DBS/Brij 30 혼합시스템에 대한 γ_1 의 값보다 더욱 작은 것을 알 수 있다. 이것을 동일한 조건에서 비교하기 위하여 각 혼합시스템의 미셀화에서 γ_1 에 대한 γ_2 의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 DBS/Brij 30 혼합시스템에 대한 γ_2 의 값이 DBS/Brij 35 시스템에 대한 γ_2 값보다 더욱 큰 값을 나타내었다. 이것은 DBS분자가 Brij 35분자보다 Brij 30분자와 더욱 약한 상호작용을 이룸을 나타낸다. 또한 비이상적 혼합미셀 모델에 의하면 혼합미셀을 이루지 않고 단량체 상으로 존재하는 각 성분들의 몰농도($C_i = \gamma_i X_i \text{CMC}_i$)는 γ_i 의 값을 이용하면 쉽게 계산할 수 있다. 각 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 이와 같이 계산한 C_1 (DBS의 단량체상 몰농도)과 C_2 (비이온성 계면활성제의 단량체상 몰농도)의 값을 Table 1과 2에 함께 나타내었다. Table 1과 2를 비교하여 보면 DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 C_1 과

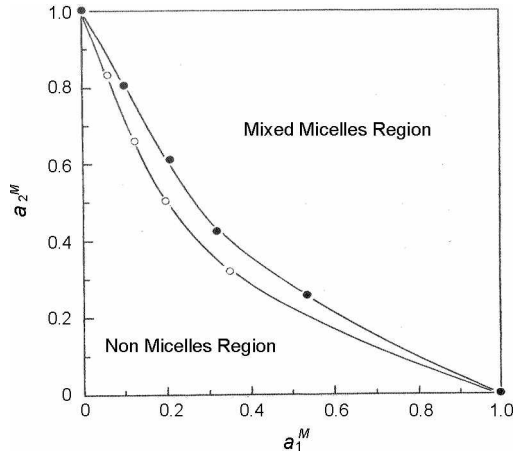


Fig. 3. Plots of a_2^M versus a_1^M for the micellization of DBS/Brij 30 (●) and DBS/Brij 35 (○) mixed surfactant systems in pure water at 25 °C.

C_2 의 값이 DBS/Brij 30 혼합시스템에 대한 값들보다 작은 값을 나타내었다. 이것은 DBS가 Brij 30 보다는 Brij 35와 훨씬 잘 혼합미셀을 이룸을 나타낸다. 즉, DBS/Brij 35 혼합시스템이 혼합미셀을 이루는 농도범위가 DBS/Brij 30 혼합시스템보다 더욱 넓은을 나타낸다.

한편 미셀 상을 열역학적으로 분리된 하나의 상으로 취급하고 순수 성분 상태를 미셀상의 표준상태로 정하면 미셀상에서 각 성분들의 활동도 ($a_i^M = \gamma_i X_i$)는 γ_i 와 X_i 의 함수로서 계산할 수 있으며, Table 1과 2의 γ_i 와 X_i 의 값을 이용하여 각 혼합시스템에 대한 a_1^M (DBS분자의 활동도)과 a_2^M (비이온성 계면활성제분자의 활동도)의 값을 계산하였으며, 그 결과를 Table 1과 2에 함께 나타내었다. 또한 각 혼합시스템에서 a_1^M 에 대하여 a_2^M 의 값을 Fig. 3에 도시하였다. Table 1과 2를 비교하여 보면 두 혼합시스템의 미셀화에서 a_1^M 은 모두 a_1 에 비하여 작은 값을 나타내었으며 또한 a_2^M 은 a_2 에 비하여 오히려 큰 값을 나타내었다. 그리고 a_1^M 의 값은 DBS/Brij 30 혼합시스템이 DBS/Brij 35 혼합시스템보다 큰 값을 나타내었으며, a_2^M 의 값은 DBS/Brij 35 혼합시스템이 오히려 DBS/Brij 30 혼합시스템보다 큰 값을 나타내었다. Fig. 3에 의하면 DBS/Brij 30 혼합시스템이 DBS/Brij 35 혼합시스템보다 혼합미셀을 이루는 영역이 좁게 나타나고 있다. 이러한 현상은 다른 열역학적 함수값들

과 마찬가지로 DBS분자가 Brij 30분자보다는 Brij 35분자와 혼합미셀을 더욱 잘 이룸을 의미한다.

음이온성/비이온성 혼합계면활성제의 미셀화 현상들을 더욱 자세히 조사하기 위하여 n-부탄올 수용액(0.1 M과 0.2 M)에서 DBS/Brij 30 혼합시스템의 미셀화에 대하여 조사하였으며, 측정된 CMC와 B의 값을 Table 3과 4에 각각 나타내었다. Table 1, 3 및 4를 상호 비교하여 보면 유기첨가제인 n-부탄올의 농도를 증가할수록 CMC와 B의 값들은 모두 감소하고 있다. 순수 물에서는 DBS분자의 이온성 head-그룹 사이에 정전기적 반발력으로 인해 비이온성 계면활성제분자들이 DBS분자들보다 미셀 상에 훨씬 더 많이 존재하게 된다. 그러나 n-부탄올과 같은 첨가제를 넣으면 n-부탄올분자가 계면활성제들의 head-그룹들이 존재하는 미셀의 걸쭉질 부분인 palisade층에 가용화되어 DBS분자의 head-그룹과 수소결합을 이룸으로써 계면활성제분자의 head-그룹 간에 정전기적 반발력이 줄어들게 된다. 그 결과 미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들은 서로 구분이 없어지게 되며 또한 이상적으로 혼합미셀화에 더욱 접근하게 된다. 측정된 CMC와 B의 값을 식 (1)에 대입하여 ΔG_m° 값을 계산하였으며, 그 결과를 각 Table에 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 ΔG_m° 값은 모든 용매에서 음의 값을 나타내었으며, n-부탄올을 첨가할수록 ΔG_m° 값은 변화가 없거나 증가하는 경향을 보였다.

n-부탄올 수용액에서 DBS/Brij 30 혼합시스템의 미셀화에 대한 다른 열역학적 함수값들도 위의 식들을 이용하여 계산하였으며, 그 결과들을 Table 3과 4에 나타내었다. DBS/Brij 30 혼합시스템의 미셀화에 대한 n-부탄올의 효과를 조사하기 위하여 Table 1, 3 및 4의 열역학적 함수값들을 서로 비교하여 보았다. 즉, Table 1, 3 및 4의 X_1 값을 비교하여 보면 n-부탄올의 농도를 증가할수록 X_1 의 값은 점차적으로 증가하여 a_1 값과 거의 같아지게 된다. 이것은 n-부탄올분자가 혼합미셀의 palisade층에 가용화되어서 음전하를 띠는 DBS분자의 head-그룹들 간의 반발력이 줄어들게 됨을 나타낸다. 따라서 DBS분자들이 Brij 30분자와 거의 같은 비율로 혼합미셀을 이루게 되며, n-부탄올의 농도를 증가할수록 DBS/Brij 30 혼합계면활성제는 이상

Table 3. Values of the measured CMC (± 0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in 0.1 M n-BuOH at 25 °C.

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	ΔH_{mix} (cal/mol)	C_1 (mM)	C_2 (mM)	B	ΔG_m° (kcal/mol)
0	2.41	0	-	0	1	0	1	-	0	2.41	0	-5.95
0.2	2.43	0.18	-0.44	0.74	0.99	0.13	0.81	-39	0.49	1.95	0.09	-6.48
0.4	2.47	0.34	-0.55	0.79	0.94	0.27	0.61	-73	0.99	1.48	0.16	-6.86
0.6	2.53	0.50	-0.71	0.84	0.84	0.42	0.42	-105	1.52	1.01	0.22	-7.20
0.8	2.73	0.66	-0.77	0.91	0.72	0.62	0.23	-101	2.24	0.56	0.24	-7.31
1	3.73	1	-	1	0	1	0	-	3.63	0	0.26	-7.19

Table 4. Values of the measured CMC (± 0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in 0.2 M n-BuOH at 25 °C.

α_1	CMC (mM)	X_1	β	γ_1	γ_2	a_1^M	a_2^M	ΔH_{mix} (cal/mol)	C_1 (mM)	C_2 (mM)	B	ΔG_m° (kcal/mol)
0	2.38	0	-	0	1	0	1	-	0	2.38	0	-5.96
0.2	2.40	0.19	-0.12	0.92	0.99	0.18	0.81	-11	0.48	1.92	0.06	-6.20
0.4	2.43	0.38	-0.15	0.94	0.97	0.35	0.61	-21	0.97	1.46	0.12	-6.66
0.6	2.48	0.56	-0.19	0.96	0.94	0.54	0.41	-28	1.48	0.98	0.17	-6.93
0.8	2.53	0.75	-0.40	0.98	0.80	0.74	0.20	-44	2.01	0.47	0.19	-7.06
1	2.73	1	-	1	0	1	0	-	2.73	0	0.22	-7.14

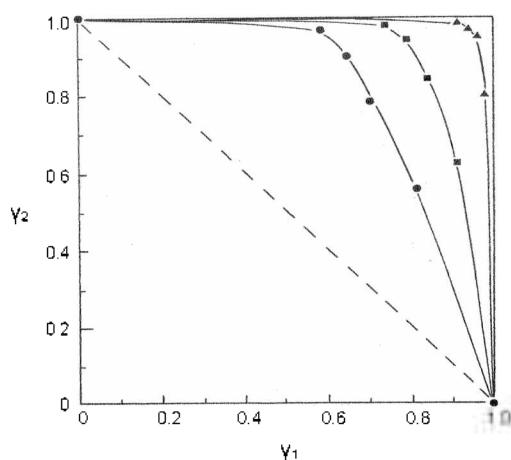


Fig. 4. Plots of γ_2 versus γ_1 for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in aqueous solutions of n-butanol at 25 °C: (●) pure water; (■) 0.1M n-BuOH; (▲) 0.2M n-BuOH.

적 혼합미셀화에 더욱 접근하게 된다. 이러한 현상은 n-부탄올의 농도를 증가할수록 반대이온의 결합상수인 B값이 감소하는 현상과 일치한다.

Table 1, 3 및 4를 비교하여 보면 DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 미셀화에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이의 상호작용의 세기를 나타내는 β

값은 모두 음의 값을 나타내었으며, n-부탄올의 농도를 증가할수록 β 값도 증가하고 있다. 즉, 순수 물에서 β 값의 평균값은 -0.99, 0.1 M n-부탄올 수용액에서는 -0.62 그리고 0.2M n-부탄올 수용액에서는 -0.22를 나타내었다. 이것은 n-부탄올의 농도를 증가할수록 혼합미셀상에서 두 성분들의 상호작용의 세기가 감소함을 의미한다. 또한 ΔH_{mix} 값도 모두 음의 값을 나타내었으며, n-부탄올의 농도를 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 즉, 순수 물에서 ΔH_{mix} 값의 평균값은 -128 cal/mol, 0.1 M n-부탄올 수용액에서는 -79 cal/mol 그리고 0.2 M n-부탄올 수용액에서는 -26 cal/mol을 나타내었다. 이것은 n-부탄올을 첨가할수록 n-부탄올분자들이 혼합미셀상에 가용화되어 DBS분자와 Brij 30 분자 사이의 상호작용이 감소하기 때문이다.

한편 Table 1, 3 및 4를 비교하여 보면 DBS/Brij 30 혼합시스템의 미셀화에서 n-부탄올의 농도증가에 따른 γ_1 과 γ_2 의 값은 모두 증가하는 경향을 보였으며, γ_2 의 값보다 γ_1 의 값이 더욱 크게 증가하였다. γ_1 에 대한 γ_2 의 값을 도식하여 보았으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 n-부탄올의 농도를 증가할수록 그래프가 점차적으로 대각선에서 크게 벗어나게 된다. 그리고 γ_1

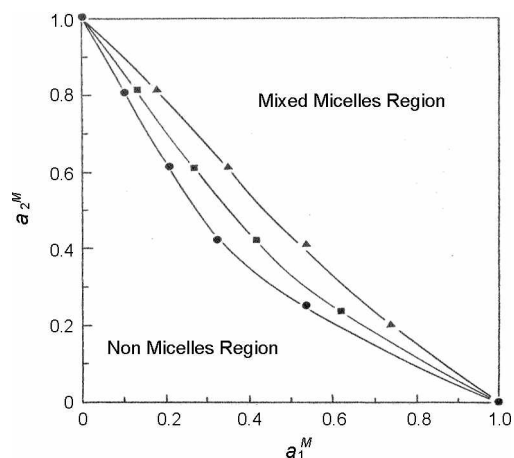


Fig. 5. Plots of a_2^M versus a_1^M for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in aqueous solutions of n-BuOH at 25 °C: (●) pure water, (■) 0.1M n-BuOH, (▲) 0.2M n-BuOH.

과 γ_2 의 값과 X_1 의 값을 이용하여 계산한 각 성분들의 활동도(a_i^M)값을 Table 1, 3 및 4에 나타내었으며, 이 Table들을 비교하여 보면 n-부탄올의 농도를 증가할수록 a_2^M 의 값은 거의 변하지 않거나 감소하고 있다. 이에 반하여 a_1^M 의 값은 오히려 증가하는 경향을 보이고 있다. Fig. 5에는 a_1^M 에 대한 a_2^M 의 값을 도식하였다. 여기서 보듯이 n-부탄올의 농도를 증가할수록 혼합미셀을 이루는 영역은 감소하고 단량체로 존재하는 영역은 증가하고 있다. 또한 혼합미셀을 이루지 않는 DBS분자와 Brij 30분자의 농도(C_i)를 Table 1, 3 및 4를 이용하여 비교하여 보면 n-부탄올의 농도를 증가할수록 C_1 과 C_2 의 값은 감소하는 경향을 보였다. 특히 n-부탄올의 농도를 증가할수록 C_2 보다 C_1 의 값이 크게 감소하고 있다.

결론

DBS/Brij 30과 DBS/Brij 35 혼합시스템의 미셀화에 대한 CMC값을 측정하여 비이상적 혼합미셀 모델을 적용함으로써 혼합미셀 상에서 두 성분들의 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호작용으로 인하여 두 혼합시스템 모두 이상적 혼합미셀 화로부터 크게 음의 벗어남을 보였다. 혼합미셀 상에서 음이온성인 DBS분자보다 비이온성인 Brij

30과 Brij 35분자가 더욱 많이 존재하게 되며, 그 결과 여러 가지 열역학 함수값들이 비이상적 혼합미셀화 현상을 보였다. 즉, 순수 물에서 X_1 은 α_1 의 값과 비교하여 큰 음의 벗어남을 보였으며, 그 결과 a_1^M 과 γ_1 의 값은 α_1 과 비교하여 이상적 혼합미셀 모델로부터 크게 벗어남을 보였다. 특히 DBS분자는 Brij 30분자보다 Brij 35분자와 더욱 강한 결합을 이룸으로써 DBS/Brij 35 혼합시스템이 DBS/Brij 30 시스템보다 더욱 큰 음의 벗어남을 보였다. 이것은 DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 β 값의 평균값인 -1.41와 DBS/Brij 30 혼합시스템에 대한 평균값인 -0.99를 서로 비교하면 알 수 있다.

n-부탄올 수용액에서 DBS/Brij 30 혼합시스템의 미셀화에 대한 조사로부터 n-부탄올의 농도를 증가할수록 두 성분들 사이에 차이가 없어지게 되며, 그 결과 DBS/Brij 30 혼합시스템은 이상적 혼합미셀 모델에 더욱 접근하게 된다. 즉, n-부탄올의 농도를 증가할수록 X_1 , a_1^M 및 γ_1 의 값은 점차 증가함을 알 수 있었다. 또한 β 값과 ΔH_{mix} 값은 모두 음의 값을 보였으며, n-부탄올의 농도를 증가할수록 이들 값들은 점차 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상들은 모두 첨가한 n-부탄올분자들이 혼합미셀상의 palisade 층에 가용화되어 DBS분자와 강한 수소결합을 이룸으로써 혼합미셀상에서 두 성분들 사이의 상호인력을 감소시키고 두 성분들이 거의 동등한 비율로 혼합미셀을 이루게 됨을 나타낸다.

감사의 글. 본 연구는 한국기술교육대학교의 2009년도 교육연구진흥비에 의하여 수행한 결과이며, 연구지원에 감사드립니다.

REFERENCES

- Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C.; Junguera, E.; Aicart, E. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11692.
- Shang, B. Z.; Wang, Z.; Larson, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2888.
- Tsamaloukas, A. S.; Beck, A.; Heerklotz, H. *Langmuir* **2009**, *25*, 4393.
- Dong, S.; Xu, G.; Hoffmann, H. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9371.
- 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. Szymczyk, K.; Janczuk, B. *Langmuir* **2009**, *25*, 4377.
 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. Tucker, I.; Penfold, J.; Thomas, R. K.; Grillo, I.; Mildner, D. F. R.; Barker, J. G. *Langmuir* **2008**, *24*, 10089.
 14. Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2006**, *50*, 355.
 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.* **2008**, *52*, 461.
 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. Jiang, L.; Deng, M.; Wang, Y.; Liang, D.; Yan, Y.; Huang, J. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7498.
 20. Denkova, P. S.; Lokeren, L. V.; Willem, R. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6703.
 21. Khatua, D.; Ghosh, S.; Dey, J.; Ghosh, G.; Aswal, V. K. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5374.
 22. Gil, H. N.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*, 118.
-