

## 순수 양이온성(DTAB, TTAB, CTAB), 비이온성(Tween-20, Tween-40, Tween-80) 및 이들 혼합 계면활성제의 미셀화에 대한 열역학적 연구

이남민<sup>†</sup> · 이병환

한국기술교육대학교 응용화학공학과  
(2013년 12월 10일 접수; 2013년 12월 30일 수정; 2013년 12월 30일 채택)

## Thermodynamics on the Micellization of Pure Cationic(DTAB, TTAB, CTAB), Nonionic(Tween-20, Tween-40, Tween-80), and Their Mixed Surfactant Systems

Nam-Min Lee<sup>†</sup> · Byung-Hwan Lee

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Tech. & Education,  
Cheonan, Chungnam 333-860, Korea  
(Received December 10, 2013 ; Revised December 30, 2013 ; Accepted December 30, 2013)*

**요약** : 4-클로로벤조산의 가용화현상을 이용하여 순수양이온성 계면활성제(DTAB, TTAB, CTAB), 비이온성 계면활성제(Tween-20, Tween-40, Tween-80) 및 이들 혼합계면활성제(TTAB/Tween-20, TTAB/Tween-40, TTAB/Tween-80)의 임계미셀농도(CMC)값과 반대이온 결합상수값(B)를 온도 284 K에서 312 K 까지 변화를 주면서 UV/Vis 분광광도법과 전도도법으로 측정하였다. 온도에 따른 CMC와 B값의 변화를 측정하여 미셀화현상에 대한 여러 가지 열역학 함수값( $\Delta G_m^\circ$ ,  $\Delta H_m^\circ$ , 및  $\Delta S_m^\circ$ )을 계산하고 분석 하였다. 그 결과 측정범위 내에서  $\Delta G_m^\circ$  값은 모두 음의 값을 나타내었다. 그러나  $\Delta H_m^\circ$ 과  $\Delta S_m^\circ$ 값은 계면활성제의 종류와 계면활성제분자에서 탄소사슬의 길이에 따라 양의 값 혹은 음의 값을 나타내었다.

**주제어** : 가용화, 미셀화, 혼합계면활성제, 4-클로로벤조산, 임계미셀농도.

**Abstract** : The critical micelle concentration (CMC) and counter-ion binding constant (B) of the pure cationic surfactants (DTAB, TTAB, CTAB), nonionic surfactants (Tween-20, Tween-40, Tween-80), and their mixed surfactants (TTAB/Tween-20, TTAB/Tween-40, TTAB/Tween-80) in aqueous solutions of 4-chlorobenzoic acid were determined by using the UV/Vis absorbance method and the conductivity method from 284 K to 312 K. Thermodynamic parameters ( $\Delta G_m^\circ$ ,  $\Delta H_m^\circ$ , and  $\Delta S_m^\circ$ ), associated with the micelle formation of those surfactant systems, have been

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: sjs041@naver.com)

estimated from the dependence of CMC and B values on the temperature and carbon length of surfactant molecules. The calculated values of  $\Delta G_m^\circ$  are all negative within the measured range but the values of  $\Delta H_m^\circ$  and  $\Delta S_m^\circ$  are positive or negative, depending on the length of the carbon chain and surfactant.

*Keywords* : Solubilization, Micellization, Mixed Surfactant Systems, 4-chlorobenzoic acid, Critical Micelle Concentration.

## 1. 서 론

계면활성제는 용액 속에서 계면에 흡착하여 그 표면을 감소시키는 물질로 일상생활에 많이 사용되어지며, 광범위한 산업현장에서 다양한 목적으로 사용되고 있다. 수용액에서 계면활성제분자들의 미셀화 현상을 설명하기 위하여 여러 가지 이론과 모델들이 개발되고 있다.[1-3] 또한 계면활성제분자들의 미셀화 현상에 열역학적인 고찰을 위하여 온도에 따른 임계미셀농도(CMC)의 변화를 이용하고 있다. 미셀화에 영향을 주는 인자로 여러 가지가 있으나, 여기에서는 계면활성제의 성질(체인길이, 소수성크기, 헤드이온)과 온도변화에 따른 열역학적인 함수값의 변화를 측정하였다.[4-7] 일반적으로 CMC값은 온도의 함수로서 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보이며, 실온 근처에서 최소값을 나타낸다. 온도에 따른 CMC의 이러한 변화로부터  $\Delta G_m^\circ$ 은 일반적으로 식 (1)에 의하여 그리고  $\Delta H_m^\circ$ 은 식 (2)에 의하여 계산하고 있다.[8-9] 여기서 R과 T는 각각 이상기체상수와 절대온도를 나타내며, B는 미셀 상에서 반대이온의 결합상수를 나타낸다. 이에 반하여 Mesa와 Muller 등은 최소값의 임계미셀농도(CMC\*)값과 그때의 온도(T\*)를 측정하고 그 값을 이용하여 여러 가지 열역학적 함수값을 계산할 수 있는 이론을 개발하기도 하였다.

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

$$\Delta H_m^\circ = -(1+B)RT^2 \frac{d(\ln CMC)}{dT} \quad (2)$$

이전의 논문에서 양이온성 계면활성제인 TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide)과 탄소사슬의 길이가 다른 양이온성 계면활성제인 DTAB(dodecyltrimethylammonium bromide)과

CTAB(cetyltrimethylammonium bromide) 그리고 비이온성 계면활성제인 Tween-20 (polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate), Tween-40(polyoxyethylene(20) sorbitan monopalmitate) 및 Tween-80 (polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate)과의 혼합미셀화에 대하여 연구한 바 있다.[10-12] 본 실험에서는 4-클로로벤조산 수용액에서 순수 양이온성(DTAB, TTAB, CTAB)계면활성제와 세 개의 서로 다른 지방산 에스테르(polysorbate)체인을 가진 비이온성(Tween-20, Tween-40, Tween-80)계면활성제 그리고 혼합계면활성제(TTAB/Tween-20, TTAB/Tween-40, TTAB/Tween-80)의 미셀화에 대한 열역학적인 연구를 수행하였다. 이것을 위하여 온도변화에 따른 순수 양이온성, 비이온성 및 혼합계면활성제의 CMC와 B값의 변화를 측정하고, 이들 값으로부터 계면활성제분자의 미셀화에 대한 열역학적 함수값( $\Delta G_m^\circ$ ,  $\Delta H_m^\circ$ , 및  $\Delta S_m^\circ$ )들을 계산하고 분석하였다.

## 2. 실험

실험 방법은 이전의 논문과 같이 UV/Vis 방법과 전도도법을 사용하였다. UV/Vis법을 이용하여 비이온성계면활성제(Tween-20, Tween-40, Tween-80)와 양이온성계면활성제(DTAB, TTAB, CTAB) 그리고 혼합계면활성제(TTAB/Tween-20, TTAB/Tween-40, TTAB/Tween-80)의 임계미셀농도값(CMC)을 측정하였으며, [13-14] 반대이온 결합상수(B)값은 전도도법으로 측정하였다. 이를 위하여 우선 농도가 0.5mM인 4-클로로벤조산의 저장용액을 만들었으며, 제조한 저장용액에 계면활성제를 녹여서 묽힘으로써 계면활성제의 농도가 서로 다른 13개의 용액을 제조하였다. 계면활성제의 농도는 0M에서 12M

까지 점차적으로 변화시켰으며, 각 용액의 흡광도 변화를 측정 하였다. 파장은 각 용액의 흡광도 변화가 가장 크게 일어나는 245nm로 고정시키고 측정하였으며, 용액의 흡광도 변화는 임계미셀농도(CMC)를 전후로 크게 변화하였다. 그런 흡광도 값은 전체 계면활성제의 농도에 대하여 도시하면 기울기가 서로 다른 두 직선이 얻어졌으며, 두 직선의 기울기의 변화로부터 각 계면활성제의 CMC값을 구하였다. 그리고 반대이온 결합상수(B)값은 제조한 용액의 전도도값을 측정하여 계면활성제의 농도에 대해 도시하여 구한 두 직선의 기울기의 비로부터 구하였다. 또한 열역학적 고찰을 위하여 온도를 284 K에서 312 K까지 7 K간격으로 변화시키면서 측정하였으며, 혼합시스템은 TTAB과 polyoxyethylene 계열의 비이온성 계면활성제와의 혼합계면활성제를 사용하였다. 혼합계면활성제 용액의 제조는 4-클로로벤조산의 저장용액에 두 종류의 순수 계면활성제를 녹여서 또 다른 저장용액을 제조하여 묽힘으로써 만들었다. 혼합시스템의 물분율조성은 CMC의 변화가 가장 크게 일어나는 조성으로 고정하고 측정하였다. 즉, 모든 혼합시스템의 경우에는 TTAB의 겔 보기물분율( $\alpha_1$ )을 0.5로 고정하였다. 본 실험에서 사용한 모든 계면활성제와 4-클로로벤조산은 순도가 최소 98%이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 임계미셀농도(CMC)의 실험결과

4-클로로벤조산의 가용화현상을 이용하여 탄소 사슬의 길이가 서로 다른( $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ) 동종의 계면활성제인 비이온성 시스템(Tween-20, Tween-40, Tween-80), 양이온성 시스템(DTAB, TTAB, CTAB) 및 혼합 시스템(TTAB/Tween-20, TTAB/Tween-40, TTAB/Tween-80)의 미셀화에 대한 CMC값을 284 K에서 312 K까지 온도를 변화시키면서 측정하였다. Table 1에는 사용한 계면활성제의 미셀화에 대해 측정된 CMC값을 나타내었으며, 온도의 변화에 따른  $\ln\text{CMC}$ 값의 변화를 Fig. 1에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 온도가 증가할수록 비이온성 시스템의 CMC값은 감소하는 경향을 보였으며, 이는 비이온 계면활성제는 온도가 증가할수록 계면활성제 물분자와 친수성기 사이의 수소결합

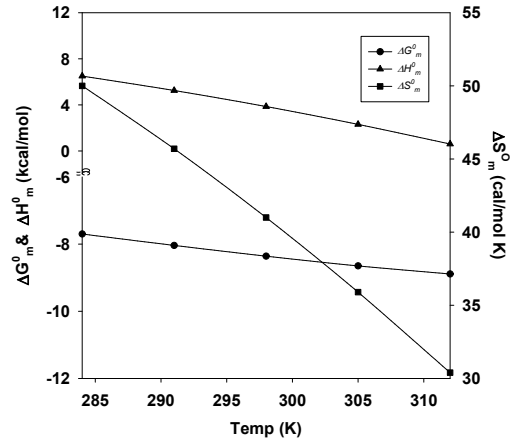


Fig. 1. plots of  $\ln\text{CMC}$  versus temperature for the micellization of pure and mixed surfactant systems in 4-chlorobenzoic acid by aqueous solutions: (●) Tween-20; (○) Tween-80; (▼) DTAB; (△) CTAB; (■) TTAB/Tween-20; (□) TTAB/Tween-80.

이 파괴되기 때문이다. 또한 양이온성 및 혼합 시스템의 CMC값은 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이는 단량체의 운동 에너지가 상승했기 때문이다. 또한 모든 종류의 시스템에서 계면활성제 분자의 소수성 알킬그룹의 길이가 길어질수록 CMC값이 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로  $\ln\text{CMC}$ 값은 온도의 이차함수로서 식 (3)과 같이 나타낼 수 있으며[15-16], 여기서 CMC는 보통 물분율 척도를 나타낸다. 또한 상수 a와 b는 각각  $K^{-2}$ 과  $K^{-1}$ 의 단위를 가지며 상수 c는 단위를 갖지 않는다. Table 1에 있는 사용한 모든 용액에서 측정된 CMC값을 식 (3)에 대입하여 최소 자승법으로 a, b 및 c를 구하였으며, 그 결과를 RMSD(root mean square deviation)값과 함께 Table 2에 나타내었다. 또한 각 계면활성제에서 최소값의 임계미셀농도( $\text{CMC}^*$ )값과 그 때의 온도( $T^*$ )를 이론적으로 계산하여 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이  $\text{CMC}^*$ 값은 동종의 시스템에서 알킬그룹의 길이가 길어질수록 감소하여 Table 1의 CMC값과 같은 경향을 보였다. 그러나  $T^*$ 값은 모든 시스템에서 알킬그룹의 길이에 따라 거의 유사한 값을 나타내었으며, 비이온성 시스템의  $T^*$ 값이 양이온성 시스템과 혼합 시스템의 값들보다 큰값을 나타내었다. 이는 비이온성

Table 1. Variation of the Critical Micelle Concentrations (CMC, mM  $\pm 0.02$ ) with the Temperature for the Micellization of Pure and Mixed Surfactant Systems in 4-chlorobenzoic acid Aqueous Solutions

Temp(K)	Nonionic systems			Cationic systems			Mixed systems		
	Tween-20	Tween-40	Tween-80	DTAB	TTAB	CTAB	TTAB/Tween-20	TTAB/Tween-40	TTAB/Tween-80
284	0.066	0.054	0.048	7.20	1.85	0.45	0.58	0.48	0.40
291	0.051	0.039	0.033	8.10	2.05	0.48	0.61	0.52	0.43
298	0.041	0.031	0.025	9.80	2.35	0.52	0.68	0.59	0.48
305	0.035	0.027	0.021	11.8	2.70	0.65	0.80	0.69	0.58
312	0.033	0.025	0.019	15.3	3.41	0.73	1.04	0.88	0.69

Table 2. Least Square Parameters of Equation(3), Minimum Temperature( $T^*$ ), Minimum Critical Micellar Concentrations (CMC $^*$ ), and Root mean Square Deviation (RMSD) for the Micellization of Pure and Mixed Surfactant Systems in 4-chlorobenzoic acid Aqueous Solutions

Parameter	Nonionic systems			Cationic systems			Mixed systems		
	Tween-20	Tween-40	Tween-80	DTAB	TTAB	CTAB	TTAB/Tween-20	TTAB/Tween-40	TTAB/Tween-80
a ( $\times 10^{-4}K^{-2}$ )	6.68	8.58	9.51	4.06	3.84	3.58	6.96	5.20	4.11
b ( $K^{-1}$ )	-0.42	-0.54	-0.60	-0.22	-0.21	-0.20	-0.39	-0.29	-0.23
c	56.7	73.9	83.7	23.4	21.7	18.9	48.4	32.4	23.6
$T^*(K)$	314.4	314.7	315.4	270.9	270.2	269.8	280.2	279.4	273.9
CMC $^*(\times 10^{-3}M)$	0.032	0.022	0.016	7.12	1.76	0.42	0.55	0.45	0.36
B	0	0	0	0.75	0.78	0.80	0.68	0.67	0.67
$\Delta G_m^*(Kcal/mol)$	-8.97	-9.22	-9.35	-8.42	-10.0	-11.4	-10.8	-10.9	-11.1
RMSD(%)	0.85	0.51	0.37	0.83	1.08	2.66	0.65	0.69	1.05

시스템은 온도가 증가함에 따라 CMC값이 감소하기 때문이다.

$$\ln CMC = a T^2 + b T + c \quad (3)$$

### 3.2. 열역학 함수값의 고찰

가용화현상을 이용하여 양이온성 계면활성제와 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 반대이온결합상

수(B)값은 이전의 논문에서 측정된 값을 사용하였다. B값은 온도의 증가에 따라 미세하게 감소하는 경향을 보였으며, 동종의 양이온성 계면활성제는 알킬그룹의 길이가 길어질수록 큰값을 나타내었다. 그러나 혼합계면활성제는 작은 값을 나타내었다. Table 2에서 계산한 a, b, 및 c의 값을 이용하면 비이온성, 양이온성 및 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 식 (1), (4) 및 (5)를 이용하

여 열역학 함수값( $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$  및  $\Delta S_m^0$ )들을 각각 계산할 수 있으며,[17]계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 의하면 사용한 계면활성제의 미셀화에 대한  $\Delta G_m^0$ 값들은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라 모든 시스템에서 감소하는 경향을 보였다. 한편 알킬그룹의 길이가 길어질수록 모든 시스템에서  $\Delta G_m^0$ 값은 감소하는 경향을 나타냈다. 비이온성, 양이온성 및 혼합 시스템에서  $\Delta G_m^0$ 값이 큰 음의 값을 갖는 것은 계면활성제 분자들이 자발적으로 마이셀을 이루는 것을 뜻하며, 엔트로피값이 큰 양의 값을 갖기 때문이다. 일반적으로  $\Delta G_m^0$ 의 값은  $\Delta H_m^0$ 와  $\Delta S_m^0$  값의 크기와 부호에 따라 결정되며, 이들 값의 크기와 기여도에 따라 미셀화 현상이 엔탈피 지배반응 혹은 엔트로피 지배반응으로 나누어진다[18-21]. 또한 Table 3에 의하면  $\Delta H_m^0$ 값은 사용 되어진 계면활성제에 따라 양의 값 혹은 음의 값을 나타내었다. 즉 비이온성 시스템은 흡열반응( $\Delta H_m^0 > 0$ )으로 양의 값을 보였으며, 양이온성 시스템과 혼합 시스템은 음의 값을 나타내었다. 또한 온도의 증가에 따라  $\Delta H_m^0$ 값은 모든 시스템에서 감소하는 경향을 나타내었으며, 탄소사슬의 길이가 길어질수록 측정된 모든 시스템에서  $\Delta H_m^0$ 값은 증가하는 경향을 나타내었다. Table 3에 의하면  $\Delta S_m^0$ 값은 DTAB, TTAB/Tween-20 계면활성제의 312K를 제외한 모든 시스템에서 양의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라  $\Delta S_m^0$ 값은 모든 시스템에서 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 탄소사슬의 길이가 길어질수록 모든 시스템에서 증가하였다.

$$\Delta H_m^0 = -T^2 \left[ \frac{d(\Delta G_m^0/T)}{dT} \right]_p = -(1+\beta)RT^2(2aT+b) \quad (4)$$

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (5)$$

Fig. 2에는 여러 가지 계면활성제 시스템 중에서 TTAB/Tween-20( $\alpha_1=0.5$ )시스템의 미셀화에 대하여 계산한 열역학적 함수값들을 온도에 대하여 도시하여 보았다. 여기에서 알 수 있듯이 온도의 증가에 따라 모든 열역학 함수값들은 거의 직선으로 비례하여 감소하는 경향을 보였다.  $\Delta H_m^0$ 값보다  $\Delta S_m^0$ 의 값의 감소폭이 훨씬 크게 나

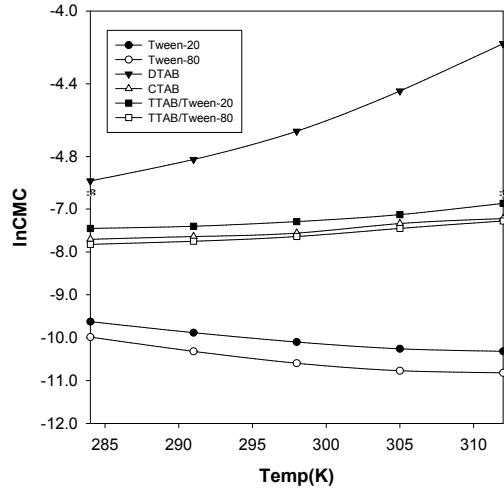


Fig. 2. Plots of thermodynamic parameters ( $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$ , and  $\Delta S_m^0$ ) versus temperature for the micellization of Tween-20 surfactant system ( $\alpha_1=0.5$ ) in 4-chlorobenzoic acid aqueous solutions; (●)  $\Delta G_m^0$ ; (▲)  $\Delta H_m^0$ ; (■)  $\Delta S_m^0$ .

타났다. 열역학 함수값들의 이러한 경향은 다른 종류의 계면활성제에서도 동일한 경향을 보였다. Table 3의 함수값들을 이용하여 계면활성제 시스템에 대한  $\Delta H_m^0$ 값과  $\Delta S_m^0$ 값의 상관성을 조사하기 위하여 Fig. 3에  $\Delta H_m^0$ 를  $\Delta S_m^0$ 에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 모든 계면활성제 시스템에 대한  $\Delta H_m^0$ 를  $\Delta S_m^0$ 에 대하여 식(6)과 같이 일차함수의 식으로 나타낼 수 있으며,  $\Delta G_m^0$ 의 값은 식(7)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 직선의 기울기( $p$ )는 등구조온도(iso-structural temperature)로서 식(7)에 의하면  $\Delta G_m^0$ 에 대한  $\Delta S_m^0$ 의 기여도가 0이 되는 온도를 나타낸다[22]. 즉 측정온도( $T$ )가  $p$ 와 같으면 식 (7)의 둘째 항은 0이 되며, 그 때의  $\Delta G_m^0$  값은  $q$ 가 된다. 만약  $T > p$  이고 측정된  $\Delta S_m^0$ 의 값이 양의 값이면 식 (7)의 둘째 항은 음의 값이 되며, 그 결과  $\Delta G_m^0$ 값은 더욱 감소하게 된다. 그러나 만약  $T < p$  이면, 식 (7)의 둘째 항은 양의 값을 나타내게 되며, 그 결과  $\Delta G_m^0$ 값은 더욱 증가하게 된다. 이것을 다른 말로 표현하면 등구조온도( $p$ ) 보다 높은 온도에서는  $\Delta S_m^0$ 에 의하여 미셀화가 더욱 촉진되지만, 반대로 등구조온도 보다 낮은 온도에서

Table 3. Variation of the Thermodynamic Parameters ( $\Delta G_m^\circ$ ,  $\Delta H_m^\circ$ , and  $\Delta S_m^\circ$ ) with the Temperature for the Micellization of 4-chlorobenzoic acid by Aqueous Solutions of Pure and Mixed Surfactant Systems. The units of  $\Delta G_m^\circ$ ,  $\Delta H_m^\circ$ , and  $\Delta S_m^\circ$  Values are Respectively kcal/mol, kcal/mol, and cal/(mol K)

Temp(K)		Nonionic systems			Cationic systems			Mixed systems		
		Tween-20	Tween-40	Tween-80	DTAB	TTAB	CTAB	TTAB/Tween-20	TTAB/Tween-40	TTAB/Tween-80
284	$\Delta G_m^\circ$	-7.70	-7.81	-7.88	-8.84	-10.3	-11.9	-10.9	-11.0	-11.2
	$\Delta H_m^\circ$	6.50	8.44	9.59	-2.97	-2.31	-0.96	-1.43	-1.43	-0.92
	$\Delta S_m^\circ$	50.0	57.2	61.5	20.7	28.0	38.5	33.3	33.7	36.2
291	$\Delta G_m^\circ$	-8.04	-8.19	-8.29	-8.94	-10.5	-12.1	-11.1	-11.2	-11.4
	$\Delta H_m^\circ$	5.25	6.84	7.87	-4.80	-4.04	-2.53	-4.26	-3.55	-2.58
	$\Delta S_m^\circ$	45.7	51.6	55.4	14.2	22.2	32.9	23.5	26.3	30.3
298	$\Delta G_m^\circ$	-8.36	-8.53	-8.65	-8.95	-10.6	-12.3	-11.2	-11.3	-11.5
	$\Delta H_m^\circ$	3.86	5.05	5.86	-6.79	-5.92	-4.24	-7.36	-5.87	-4.41
	$\Delta S_m^\circ$	41.0	45.6	48.7	7.25	15.7	27.0	12.9	18.2	23.8
305	$\Delta G_m^\circ$	-8.65	-8.81	-8.96	-8.97	-10.5	-12.4	-11.3	-11.4	-11.6
	$\Delta H_m^\circ$	2.31	3.07	3.68	-8.95	-7.97	-6.11	-10.7	-8.40	-6.39
	$\Delta S_m^\circ$	35.9	38.9	41.4	0.06	8.95	20.6	1.97	9.84	17.1
312	$\Delta G_m^\circ$	-8.89	-9.06	-9.23	-8.89	-10.7	-12.5	-11.3	-11.4	-11.7
	$\Delta H_m^\circ$	0.61	0.89	1.27	-11.3	-10.2	-8.14	-14.4	-11.1	-8.55
	$\Delta S_m^\circ$	30.4	31.9	33.6	-7.72	1.60	14.0	-9.93	0.96	10.1

Table 4. Least Square Parameters of Equation (6) and Root mean Square Deviation (RMSD) for the Micellization of Pure and Mixed Surfactant Systems in 4-chlorobenzoic acid by Aqueous Solutions

Parameter	Nonionic systems			Cationic systems			Mixed systems		
	Tween-20	Tween-40	Tween-80	DTAB	TTAB	CTAB	TTAB/Tween-20	TTAB/Tween-40	TTAB/Tween-80
p(K)	300.6	297.8	298.0	297.4	297.6	292.8	300.0	295.5	291.8
q(kcal/mol)	-8.50	-8.55	-8.70	-8.99	-10.6	-12.2	-11.3	-11.3	-11.4
RMSD(%)	2.62	4.64	3.83	4.70	3.04	4.27	7.51	5.33	5.57

는  $\Delta S_m^\circ$ 에 의하여 미셀화는 더욱 억제됨을 나타낸다.

$$\Delta H_m = p\Delta S_m^\circ + q \quad (6)$$

$$\Delta G_m^\circ = \Delta H_m - T\Delta S_m^\circ = q + (p-T)\Delta S_m^\circ \quad (7)$$

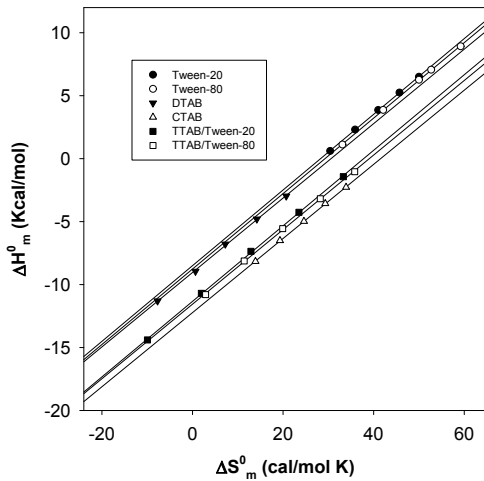


Fig. 3. Plots of  $\Delta H_m$  versus  $\Delta S_m$  for the micellization of pure and mixed surfactant systems in 4-chlorobenzoic acid aqueous solutions: (●) Tween-20; (○) Tween-80; (▼) DTAB; (△) CTAB; (■) TTAB/Tween-20; (□) TTAB/Tween-80.

Table 3에 있는 각 계면활성제시스템에 대해 식 (6)을 적용하여 기울기(p)와 절편(q)을 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 RMSD값과 함께 Table 4에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 기울기(p)는 사용한 계면활성제와 시스템에서 약간의 차이를 보이지만 대체적으로 상온근처의 값을 나타내었다. 그리고 q의 값은 혼합시스템(-11.3 Kcal/mol~-11.4 Kcal/mol) <양이온성 시스템(-8.99 Kcal/mol~-12.2 Kcal/mol) <비이온성 시스템(-8.50 Kcal/mol~-8.70 Kcal/mol) 순으로 증가하였으며, Table 2에 있는 T\*에서의 자유에너지 변화값( $\Delta G_m^\circ$ )과 거의 동일한 경향을 나타내고 있다. 또한 탄소사슬의 길이가 길어질수록 감소하는 경향을 보인다. 계면활성제분자에서

탄소사슬의 길이에 따라 미셀의 구조와 크기가 변하므로 이것을 확인하기 위하여 Table 3의  $\Delta G_m^\circ$ 값을 계면활성제분자에서 알킬-그룹의 길이에 대하여 Fig. 4에 도시하였다. 각 시스템에서 탄소사슬의 길이가 길어질수록  $\Delta G_m^\circ$ 값은 감소하였으며, 각 시스템마다 그래프는 모두 직선을 이루고 있다. 이는 탄소사슬의 길이가 길수록 더욱 자발적임을 보여준다. 그리고  $\Delta G_m^\circ$ 값은 양이온성시스템 <혼합시스템 <비이온성시스템 순으로 증가하였다. 이것은 비이온성 계면활성제보다 양이온성 계면활성제의 미셀화가 더욱 잘 이루어짐을 뜻하며, 혼합계면활성제는 이들 두 종류 계면활성제 중간에 위치함을 나타낸다. Fig. 4에서 각 시스템에 대한 그래프의 기울기를 최소자승법으로

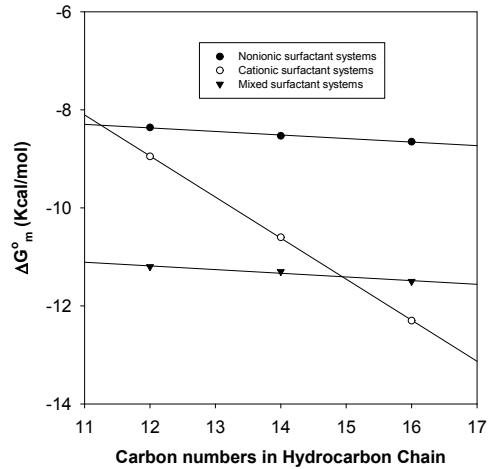


Fig. 4. Plots of  $\Delta G_m^\circ$  versus carbon number of alkyl-group for the micellization of pure and mixed surfactant systems in 4-chlorobenzoic acid aqueous solutions at 298 K: (●) nonionic surfactant systems(Tween-20, Tween-40, Tween-80); (○) cationic surfactant systems (DTAB, TTAB, CTAB); (▼) mixed surfactant systems(TTAB/Tween-20, TTAB/Tween-40, TTAB/Tween-80).

로 구하였으며, 그 결과 양이온성 계면활성제는 -33.1kcal/mol로 가장 작은 값을 그리고 비이온성 계면활성제는 -6.75kcal/mol로 가장 큰 값을 나타내었다. 한편 혼합 계면활성제는 -7.50kcal/mol로서 비이온성 계면활성제보다 조금 더 작은 기울기 값을 나타내었다. 또한 Table 3에서 계산

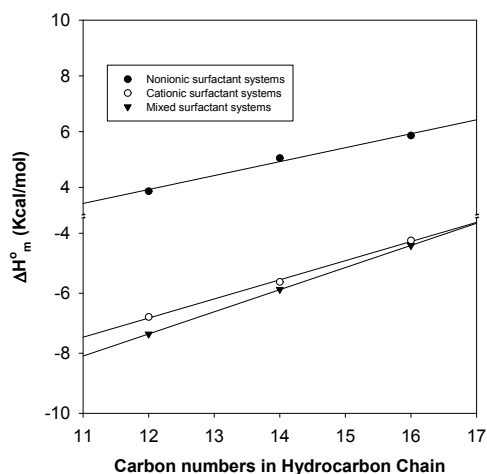


Fig. 5. Plots of  $\Delta H_m$  versus carbon number of alkyl-group for the micellization of pure and mixed surfactant systems in 4-chlorobenzoic acid aqueous solutions at 298 K: (●) nonionic surfactant systems(Tween-20, Tween-40, Tween-80); (○) cationic surfactant systems (DTAB, TTAB, CTAB); (▼) mixed surfactant systems(TTAB/Tween-20, TTAB/Tween-40, TTAB/Tween-80).

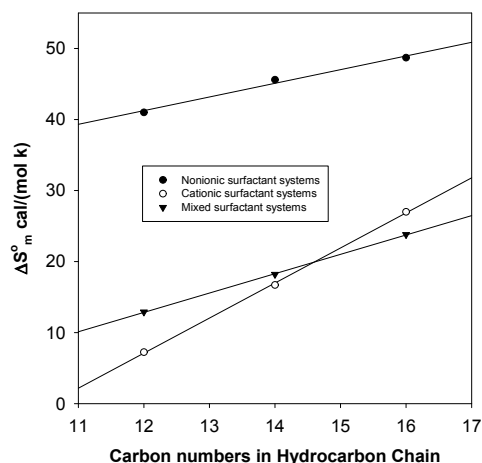


Fig. 6. Plots of  $\Delta S_m$  versus carbon number of alkyl-group for the micellization of pure and mixed surfactant systems in 4-chlorobenzoic acid aqueous solutions at 298 K: (●) nonionic surfactant systems(Tween-20, Tween-40, Tween-80); (○) cationic surfactant systems (DTAB, TTAB, CTAB); (▼) mixed surfactant systems(TTAB/Tween-20, TTAB/Tween-40, TTAB/Tween-80).

한 각 시스템에 대한  $\Delta H_m$  값을 탄소사슬의 길이에 대하여 Fig. 5에 도시 하였다. 여기서 알 수 있듯이 탄소사슬의 길이가 길어질수록 모든 시스템에서 증가하였다. 그리고 Table 3에서 계산한 각 시스템에 대한  $\Delta S_m$  값을 탄소사슬의 길이에 대하여 Fig. 6에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 모든 시스템에서 탄소사슬의 길이가 길어질수록 증가하였다.

#### 4. 결론

여러 종류 계면활성제의 가용화를 이용하여 미셀화에 대한 CMC 값은 온도와 계면활성제의 종류에 따라서 큰 변화를 보였으며, CMC 값의 크기는 비이온성 시스템 < 혼합 시스템 < 양이온성 시스템 순으로 증가하였다. 또한 온도의 증가에 따

라 비이온성 시스템은 감소 하였으나, 양이온성 시스템 및 혼합 시스템에서는 증가하는 경향을 보였다. 그리고 동종의 시스템에서는 탄소사슬의 길이가 길어질수록 CMC 값은 감소하였다. 사용되어진 모든 시스템에서 온도에 따른 CMC 값의 변화로부터 계산한  $\Delta G_m$  값들은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 온도의 증가에 따라  $\Delta G_m$  값은 모든 시스템에서 감소하였으며, 동종의 계면활성제에서는 탄소사슬의 길이가 길어질수록  $\Delta G_m$  값은 감소하는 경향을 보였다.  $\Delta G_m$  값은 혼합 시스템 < 양이온성 시스템 < 비이온성 시스템 순으로 증가하였다.  $\Delta G_m$  와  $\Delta H_m$  및  $\Delta S_m$ 의 값들은 온도의 증가에 따라 거의 직선으로 비례하여 감소하는 경향을 보였으며,  $\Delta G_m$  와  $\Delta H_m$  보다는  $\Delta S_m$ 의 감소폭이 더욱 크게 나타났다. 이것은 온도의 증가에 따라 엔탈피의 기여도는 점차 감소하고 엔트로피의 기여도는



점차 증가하고 있음을 나타낸다. 사용한 모든 계면활성제에서  $\Delta H_m^\circ$  값은  $\Delta S_m^\circ$  값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었으며, 그러한 관계로부터 구한 등구조온도는 사용한 계면활성제의 종류에 따라 대체적으로 서로 유사한 값을 나타내었다. 비이온성 시스템에 대한 등구조온도 값들은 양이온성 시스템이나 혼합시스템에 대한 값들보다 약간 큰 값을 나타내었으며, 이것은 비이온성 시스템의 경우에는 다른 시스템의 경우보다 엔트로피 효과가 더 크음을 의미한다. 한편  $\Delta H_m^\circ$  값은 모든 시스템에서 온도의 증가에 따라 감소하였으며, 탄소사슬이 길어질수록 모든 시스템에서 증가하였다. 탄소사슬의 길이에 따른  $\Delta G_m^\circ$  값의 그래프는 모두 직선을 이루었다. 또한  $\Delta S_m^\circ$  값은 모든 시스템에서 온도의 증가에 따라 감소하였으며, 탄소사슬의 길이가 길어질수록 증가하였다.

References

1. B. H. Lee, S. D. Christian, E. E. Tucker, and J. F. Scamehorn, *Langmuir*, 7, 1332 (1991).
2. S. K. Mehta, S. Chaudhary, R. Kumar, and K. K. Bhasin, *J. Phys. Chem. B*, 113, 7188 (2009).
3. T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. P. Moulik, and S. Ghosh, *Langmuir*, 25, 3062 (2009).
4. M. Ehsan and D. N. E. Gholamreza, *E. Chem*, 9, 2268 (2012).
5. S. K. Sar and N. Rathod, *Res. J. Chem. Sci*, 1, 22 (2011).
6. O. SE, O. NA, O. IA, A. CO and O. MO, *Chem. Sci. J. CSJ*-52(2012).
7. C. C. Ruiz, *Col. Polym. Sci.* 277, 701 (1999).
8. C. Mesa, *Langmuir* 9, 96 (1990).
9. C. R. A. Bertancini, M. de F. Neves and F. Nome, *Langmuir* 9, 1274 (1993).
10. B. H. Lee and N. M. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 56, 556 (2012).
11. B. H. Lee and N. M. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 56, 1 (2012).
12. B. H. Lee and N. M. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, 22, 473 (2011).
13. P. C. Shanks and E. I. Franses, *J. Phys. Chem*, 96, 1794 (1992).
14. R. Zana, H. Levy, D. Papouts and G. Beinert, *Langmuir*, 11, 3694 (1995).
15. S. Paula, W. Susi, J. Tuchtenhagen and A. Blume, *J. Phys. Chem*, 99, 11742 (1995).
16. J. C. Burrows, J. Flynn, S. M. Kutay, T. G. Leriche and D. G. Marangoni, *Langmuir*, 11, 3388 (1995).
17. K. J. Rao and S. Paria, *J. Phys. Chem. B*, 113, 474 (2009).
18. S. K. Mehta, S. Chaudhary, R. Kumar, and K. K. Bhasin, *J. Phys. Chem. B*, 113, 7188 (2009).
19. A. Mahata, D. Sarkar, D. Bose, D. Ghosh, A. Girigoswami, P. Das, and N. Chattopadhyay, *J. Phys. Chem. B*, 113, 7517 (2009).
20. S. Nakamura, L. Kobayashi, R. Tanaka, T. I. Yamashita, K. Motomura, and Y. Moroi, *Langmuir*, 24, 15 (2008).
21. Ali. M. Jha, S. K. Das, and S. K. Saha, *J. Phys. Chem. B*, 113, 15563 (2009).
22. B. H. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 37, 562 (1993).