

Dodecyldimethyl(3-sulfopropyl)ammonium Hydroxide와 다른 계면활성제와의 혼합미셀화에 관한 연구

이남민[†] · 이병환

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2014년 10월 27일 접수; 2014년 12월 4일 수정; 2014년 12월 8일 채택)

Mixed Micellar Properties Dodecyldimethyl(3-sulfopropyl)ammonium Hydroxide with Other Surfactants

Nam-Min Lee[†] · Byung-Hwan Lee

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Tech.
& Education, Cheonan, Chungnam 333-860, Korea
(Received October 27, 2014; Revised December 4, 2014; Accepted December 8, 2014)*

요약 : 양쪽성 계면활성제인 dodecyldimethyl(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide(LSB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$)와 LSB/Tween-20, LSB/Tween-40, LSB/Tween-80 및 LSB/DTAB, LSB/TTAB, LSB/CTAB 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC)값을 284 K에서 312 K의 온도범위에서 UV/Vis 분광광도법으로 측정하였다. 열역학적 연구를 위해 온도의 변화가 미셀화에 어떤 영향을 미치는지를 분석 하였다. 계산한 결과 측정범위 내에서 미셀화에 따른 깁스 자유에너지값은 측정범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 한편 엔탈피값은 Tween-20에서는 양의 값을 그리고 다른 계면활성제에서는 음의 값을 나타내었다. 엔트로피값은 측정된 온도범위 내에서 모두 양의 값을 나타내었다. 또한 모든 열역학 함수값들은 온도와 알킬-그룹의 길이에 따라 큰 변화를 보였다.

주제어 : 양쪽성 계면활성제, 라우릴설포베타인, 깁스자유에너지, 엔탈피, 엔트로피

Abstract : The critical micelle concentration (CMC) of the zwitterionic surfactant of dodecyldimethyl(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide(LSB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$) and LSB/Tween-20, LSB/Tween-40, LSB/Tween-80 and LSB/DTAB, LSB/TTAB, LSB/CTAB mixed surfactant systems were determined by using the UV/Vis absorbance method from 284 K to 312 K. And the effects of temperature on the micellization have been measured for the thermodynamic study. The results show that the measured values of gibbs free energy are all negative in the whole measured. The values of enthalpy are positive Tween-20, And negative other surfactants. but the values of entropy are positive in the whole measured temperature region. The results show that all of the thermodynamic parameters are dependent on temperature and alkyl-group's length.

Keywords : zwitterionic surfactant, lauryl sulfobetaine, gibbs free energy, enthalpy, entropy

[†]Corresponding author (E-mail: sjs041@naver.com)

1. 서론

계면활성제는 서로 다른 성질을 가지고 있는 두 개의 친수성과 소수성을 동시에 가지고 용액 속에서 계면에 흡착하여 그 표면을 감소시키는 물질로 일상생활 및 광범위한 산업현장에서 다양한 목적으로 널리 사용되어지고 있으며, 최근에는 그 중요성이 더욱 증가하고 있다. 또한 친수성 부분이 이온을 띠는지에 따라 이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제로 구분되어지는데 이온성 계면활성제로는 수용액에서 음의 하전을 띠는 음이온성과 양의 하전을 띠는 양이온성 및 음과 양의 하전을 모두 띠는 양쪽성으로 구분할 수 있다. 수용액에서 계면활성제분자들의 미셀화현상을 설명하기 위하여 여러 가지 이론과 모델들이 개발되고 있다[1-3]. 또한 계면활성제분자들의 미셀화현상에 열역학적인 고찰을 위하여 온도의 변화에 따른 임계미셀농도(CMC)의 변화를 이용하고 있으며, 이러한 CMC의 온도 의존성은 미셀화의 엔탈피와 엔트로피값을 예측하는데 있어서 매우 중요한 요인이 된다. 미셀화에 영향을 주는 인자로는 계면활성제의 구조, 용액에서 전해질 추가, 유기 첨가물 및 온도 등 여러 가지가 있으나, 여기에서는 계면활성제의 구조, 온도의 변화와 알킬-그룹의 길이에 따른 열역학적인 함수값의 변화를 측정하고 분석하였다[4-7]. 일반적으로 이온성, 양쪽성 계면활성제에서 미셀화는 소수성 및 헤드부분의 상호작용이 온도와 함께 변화하면서 온도의 영향을 받아 CMC 값은 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보이며, 실온 근처에서 최소값을 나타낸다. 온도에 따른 CMC의 이러한 변화로부터 $\Delta G_m^0 = (1+B)RT \ln CMC$ 값과 $\Delta H_m^0 = -(1+B)RT^2(2aT+b)$ 값을 계산하였으며, 그리고 $\Delta S_m^0 = (\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0/T)$ 값을 계산하였다[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[10]. 전편의 논문에서 비이온성 계면활성제 (Tween-20, Tween-40, Tween-80)와 양이온성 계면활성제(DTAB, TTAB, CTAB) 그리고 혼합계면활성제(TTAB/Tween-20, TTAB/Tween-40, TTAB/Tween-80)의 혼합미셀화에 대하여 연구한 바 있다 [11]. 본 실험에서는 수용액에서 음과 양의 하전을 모두 띠는 양쪽성 계면활성제인 dodecyl dimethyl (3-sulfopropyl) ammonium hydroxide (LSB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$)

와 알킬-그룹의 길이가 서로 다른 동일한 종류의 양이온성 계면활성제인 DTAB(dodecyltrimethylammoniumbromide), TTAB(tetradecyltrimethylammoniumbromide), CTAB(cetyltrimethylammoniumbromide) 및 sorbitan 계열의 비이온성 계면활성제인 Tween-20 (polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate), Tween-40(polyoxyethylene(20) sorbitan monopalmitate), Tween-80(polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate)들과의 혼합계면활성제에 의한 미셀화의 열역학적인 연구를 수행하였다. 이것을 위하여 온도의 변화와 알킬-그룹의 길이에 따른 순수 및 혼합계면활성제의 CMC 값의 변화를 측정하였다. 반대이온상수값(B)은 열역학 함수값의 계산에 큰 영향을 미치지 않으므로 이전의 실험에서 계산한 양이온성과 음이온성의 중간 값인 0.65를 일정한 값으로 사용하여 계산하였다. 이들 값으로부터 계면활성제분자의 미셀화에 대한 여러 가지 열역학적 함수값 (ΔG_m^0 , ΔH_m^0 및 ΔS_m^0)들을 계산하고 그 차이점을 분석하였으며, 또한 순수 LSB와 혼합계면활성제의 미셀화현상을 순수 양이온성 (DTAB, TTAB, CTAB), 비이온성(Tween-20, Tween-40, Tween-80) 및 TTAB/비이온성 혼합시스템의 미셀화와 비교하여 분석하였다.

2. 실험

실험방법은 전편의 논문에서 사용한 것과 같이 UV/Vis 방법을 이용하였으며, UV/Vis법을 이용하여 순수 LSB와 혼합계면활성제의 임계미셀농도값(CMC)을 측정하였다[12-14]. CMC 값은 측정 방법에 따라 미세한 차이를 나타내지만 모두 같은 조건과 동일한 방법으로 실험하여 상대오차를 줄이고자 하였다. 이를 위하여 모든 용액에서 농도가 0.5 mM인 4-클로로벤조산의 저장용액을 만들었으며, 제조한 저장용액에 계면활성제를 녹여서 묽힘으로써 계면활성제의 농도가 서로 다른 13개의 용액을 제조하였다. 계면활성제의 농도는 0에서 12 mM까지 점차적으로 변화시켰으며, 이를 이용해서 각 용액의 흡광도 변화를 측정하였다. 파장은 각 용액의 흡광도 변화가 가장 크게 일어나는 245 nm로 고정시키고 측정하였으며, 용액의 흡광도 변화는 임계미셀농도(CMC)를 전후로 크게 변화였다. 그런 흡광도 값을 전체 계면활성제의 농도에 대하여 도시하면 기울기가 서로 다른 두 직선이 얻어졌으며, 이들 두 직선의 교차점으로부터 각 계면활성제의 CMC 값을 구하였다. 또한 열역학적 고찰을

위하여 온도를 284 K에서 312 K까지 7 K간격으로 변화시키면서 측정하였으며, 혼합시스템은 LSB와 sorbitan계열의 비이온성 계면활성제(Tween-20, Tween-40, Tween-80) 및 양이온성 계면활성제(DTAB, TTAB, CTAB)와의 혼합시스템을 사용하였다. 혼합계면활성제용액의 제조는 4-클로로벤조산의 저장용액에 두 종류의 순수 계면활성제를 녹여서 또 다른 저장용액을 제조하여 혼합함으로써 만들었다. 혼합시스템의 물분율조성은 CMC의 변화가 가장 크게 일어나는 조성으로 고정하고 측정하였다. 즉, 모든 혼합시스템의 경우에는 LSB의 겔보기 물분율(α_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

미셀화현상은 계면활성제분자들이 용액에서 집합을 이루는 평형반응으로 평형상수 CMC 값으로 나타내며, CMC 근처에서 계면활성제의 농도가 미셀화에 의하여 용액의 흡광도가 변하게 되는데 이런 흡광도의 변화를 이용하여 CMC 값을 측정할 수 있다. 즉, 계면활성제의 농도와 흡광도를 도시하여 보면 서로 다른

기울기가 나타나는데 두 개의 직선사이의 교차점이 CMC 값이다. 4-클로로벤조산의 가용화현상을 이용하여 양쪽성 계면활성제인 LSB와 LSB와의 혼합계면활성제인 LSB/Tween-20, LSB/Tween-40, LSB/Tween-80 및 LSB/DTAB, LSB/TTAB, LSB/CTAB의 미셀화에 대한 CMC 값을 열역학적 함수값의 계산을 위해 온도를 284 K에서 312 K까지 변화시키면서 측정하였다. 298 K에서 양쪽성 계면활성제인 dodecyldimethyl (3-sulfopropyl) ammonium hydroxide의 문헌에서 CMC 값은 2-4 mM로 본 실험에서 계산한 CMC 값은 2.90 mM의 값을 나타내었다. 사용한 모든 계면활성제의 미셀화에 대해 측정한 CMC 값을 Table 1에 나타내었다. 그리고 알킬-그룹의 길이가 동일하고 이온성이 서로 다른 순수 계면활성제인 LSB와 비교하기 위하여 DTAB와 Tween-20의 데이터는 전편의 논문에서 측정한 CMC 값을 사용하였다[11]. 측정한 결과로부터 CMC 값과 온도와의 상관관계를 조사하기 위해 $\ln CMC$ 값의 변화를 온도의 변화에 대하여 Fig. 1에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 온도가 증가할수록 순수 LSB, 양이온성 및 혼합시스템의 CMC 값은 단량체의 운동에너지가 상승하고 미셀사이의 상호반발력이 증가하여 CMC의 크기가 증가하는 경향을 보였다. 그러나 Tween-20의 비이온성 계면활성제는 온도가 증가함에 따라 물분자와 계면활성제친수성기 사이의 수소결합이 파괴되고 계면활성제분자들의 소수성이

Table 1. Variation of Critical Micelle Concentrations (CMC, mM ± 0.02) with Temperature for the Micellization of Pure and Mixed Surfactant Systems in Aqueous Solutions of 4-chlorobenzoic Acid (0.5 mM).

Systems	Surfactant	Temperature(K)				
		284	291	298	305	312
Pure system	LSB	2.28	2.53	2.90	3.33	4.19
	DTAB ^a	7.20	8.10	9.80	11.8	15.3
	Tween-20 ^a	0.066	0.051	0.041	0.035	0.033
LSB/Cationic system ($\alpha_1=0.5$)	LSB/DTAB	2.98	3.35	3.81	4.39	5.46
	LSB/TTAB	1.98	2.20	2.52	2.90	3.65
	LSB/CTAB	1.07	1.26	1.47	1.83	2.28
LSB/Nonionic system ($\alpha_1=0.5$)	LSB/Tween-20	0.49	0.52	0.58	0.68	0.88
	LSB/Tween-40	0.32	0.35	0.40	0.47	0.60
	LSB/Tween-80	0.21	0.23	0.28	0.32	0.41

^aThe data for the micellization of DTAB and Tween-20 are the literature values given in reference 11.

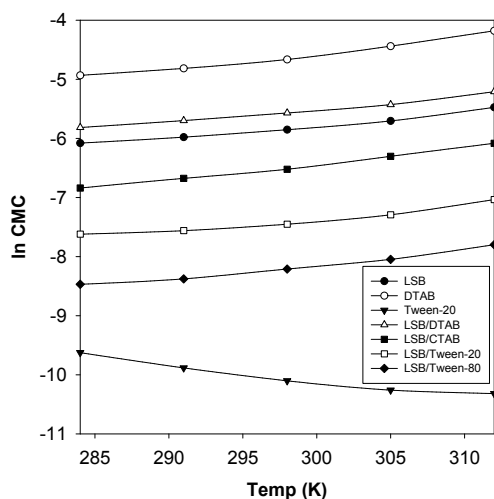


Fig. 1. Plots of $\ln CMC$ versus temperature for the micellization of pure and mixed surfactant systems in aqueous solutions of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM): (●) LSB; (○) DTAB; (▼) Tween-20; (△) LSB/DTAB; (■) LSB/CTAB; (□) LSB/Tween-20; (◆) LSB/Tween-80.

더욱 증가하며, 그로 인해 표면장력이 감소하여 CMC의 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 혼합시스템에

서 계면활성제분자의 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 CMC 값이 감소하는 경향을 보였다. 즉, 수용액에서 계면활성제의 소수성이 증가하면 집합횟수가 증가하게 되어 CMC 값은 감소하게 된다. 일반적으로 $\ln CMC$ 값은 온도의 이차함수로서 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[15-16]. 여기서 CMC는 보통 물분율 척도를 나타낸다. 또한 상수 a 와 b 는 각각 K^{-2} 과 K^{-1} 의 단위를 가지며 상수 c 는 단위를 갖지 않는다. Table 1에 있는 모든 용액에서 측정된 CMC 값을 식 (1)에 대입하여 최소자승법으로 a , b 및 c 를 구하였으며, 그 결과를 RMSD(root mean square deviation)값과 함께 Table 2에 나타내었다. 또한 각 계면활성제에서 최소값의 임계미셀농도(CMC^*)값과 그 때의 온도(T^*)를 이론적으로 계산하여 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 CMC^* 값은 동종의 시스템에서 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 감소하였으며, Table 1의 CMC 값과 유사한 경향을 보였다. 그리고 T^* 값은 LSB와 DTAB는 비슷한 값을 나타내었으나 Tween-20의 값은 다른 값들보다 큰 값을 나타내었다. 또한 혼합시스템에서 알킬-그룹의 길이에 따라 감소하였으며, LSB/비이온성 혼합시스템의 T^* 값이 LSB/양이온성 혼합시스템의 값들보다 큰 값을 나타내었다.

$$\ln CMC = a T^2 + b T + c \quad (1)$$

Table 2에서 계산한 a , b , 및 c 의 값을 이용하여

Table 2. Least Square Parameters of Equation (1), Minimum Temperature (T^*), Minimum Critical Micellar Concentrations (CMC^*), and Root Mean Square Deviation (RMSD) for the Micellization of Pure and Mixed Surfactant Systems in Aqueous Solutions of 4-chlorobenzoic Acid (0.5 mM).

Parameters		a ($\times 10^{-4}K^{-2}$)	b (K)	c	T^* (K)	CMC^* (mM)	RMSD (%)
Pure system	LSB	3.69	-0.20	20.6	271	2.21	1.06
	DTAB ^a	4.06	-0.22	23.4	271	7.12	0.83
	Tween-20 ^a	6.68	-0.42	56.7	314	0.032	0.85
LSB/Cationic system ($\alpha_1=0.5$)	LSB/DTAB	3.13	-0.17	16.0	271	2.86	0.97
	LSB/TTAB	3.70	-0.20	20.5	270	1.91	1.02
	LSB/CTAB	2.59	-0.13	8.45	251	0.98	0.75
LSB/Nonionic system ($\alpha_1=0.5$)	LSB/Tween-20	6.51	-0.37	44.2	284	0.48	0.74
	LSB/Tween-40	4.91	-0.27	29.2	275	0.30	0.67
	LSB/Tween-80	3.65	-0.19	17.1	260	0.19	1.19

^aThe data for the micellization of DTAB and Tween-20 are the literature values given in reference 11.

각 계면활성제의 미셀화에 대한 열역학 함수값 (ΔG_m , ΔH_m 및 ΔS_m)들을 각각 계산하여 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 의하면 사용한 계면활성제의 미셀화에 대한 ΔG_m 과 ΔH_m 값은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라 모두 감소하는 경향을 보였다. 즉, 미셀화에서 ΔG_m 값은 큰 ΔS_m 값의 영향으로 음수 값이 되어 자발적으로 미셀을 이루며, 온도의 증가함에 따라 더욱더 자발적으로 미셀을 이룬다. 그러나 ΔS_m 값은 모두 양의 값을 나타내며, 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. ΔS_m 값이 큰 양의 값을 갖는 것은 미셀화가 주로 계면활성제의 소수성부분과 소수성상호작용을 하기 때문이다. 한편 혼합시스템에서 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 ΔG_m , ΔH_m 및 ΔS_m 값은 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, CMC 값은 소수성이 증가함에 따라 소수성효과를 나타낸다. 일반적으로 미셀화는 고온에서 엔탈피 혹은 엔트로피 지배반응인 반면 낮은 온도에서는 엔트로피의 영향을 많이 받는다[19-20]. 모든 시스템에서 온도와 알킬-그룹의 길이에 따라 동일한 경향을 나타내었다. Fig. 2에는 계면활성제분자에서 온도의 변화에 따라 미셀의 구조와 크기가 변하므로 이것을 확인하기 위하여 Table 3의 ΔG_m 값을 계면활성제분자에서 온도의 변화에 대하여 도시하였다. 그 결과 모든 시스템에서 온도가 증가할수록 ΔG_m 값은 모두 감소하여 온도가 증가함에 따라 미셀화가 잘 이루어지며, 모든 시스템에서 그래프는 직선에 근접한 포물선을 이루고 있다. 그리고 Tween-20계면활성제의 ΔG_m 값이 다른 계면활성제에 대한 값들보다 큰 값을 보이며, 큰 기울기를 나타내고 있다. Table 3에 있는 열역학 함수값(ΔG_m , ΔH_m 및 ΔS_m)들의 온도의존성을 조사하기 위하여 순수 LSB에서의 열역학 함수값들을 온도에 대해 도시하여 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 열역학 함수값은 온도의 증가에 따라 직선으로 감소하였으며, ΔG_m 의 값은 ΔH_m 및 ΔS_m 값보다 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이런 현상들은 다른 계면활성제에서도 동일하게 나타났으며, 온도가 증가함에 따라 엔트로피 효과는 줄어들고 엔탈피에 의한 영향을 많이 받음을 알 수 있다. 각 시스템에 대한 알킬-그룹의 길이에 대한 ΔG_m 값을 비교하기 위하여 전편의 논문[11]에서 측정된 양이온성 시스템, 비이온성 시스템의 ΔG_m 값과 Table 3의 298 K에서 측정된 혼합계면활성제의 ΔG_m 값을 알킬-그룹의 길이에 따라 도시하여 Fig. 4에 나타내었으며, 그래프에 나타내어진 각 시스템에 대한 그래프의 기울기를 식 (2)를 이용하여 최소화승

법으로 구하였다. 그 결과 모든 시스템에서 알킬-그룹의 길이에 따라 ΔG_m 값은 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 감소하였으며, 이는 소수성상호작용으로 인하여 미셀화가 이루어짐을 의미한다. 기울기의 값은 양이온성 시스템의 기울기가 다른 시스템보다 감소폭이 매우 크게 나타났다. 기울기의 크기는 양이온성 시스템(-33.1kcal/탄소수) < LSB/양이온성 혼합시스템 (-23.7kcal /탄소수) < LSB/비이온성 혼합시스템 (-12.5kcal/탄소수) < 비이온성 시스템(-6.75kcal/탄소수) 순으로 증가하였다.

$$\Delta G_m = a' \cdot Nc + b' \quad (2)$$

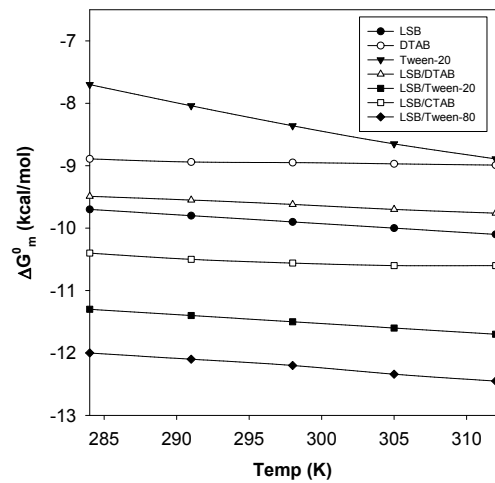


Fig. 2. Plots of ΔG_m versus temperature for the micellization of pure and mixed surfactant system in aqueous solutions of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) : (●) LSB; (○) DTAB; (▼) Tween-20; (△) LSB/DTAB; (■) LSB/Tween-20; (□) LSB/CTAB; (◆) LSB/Tween-80.

Table 3에 있는 열역학 함수값(ΔG_m , ΔH_m 및 ΔS_m)들을 알킬-그룹의 길이에 대하여 조사하기 위하여 298 K에서 측정된 LSB/양이온성 혼합시스템에서의 열역학 함수값들을 알킬-그룹의 길이에 대해 Fig. 5에 나타내었다. 이런 현상들은 LSB/비이온성 혼합시스템에서도 동일하게 나타났으며, 그림에서 나타난 열역학 함수값들은 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 모두 직선으로 비례하여 감소하였다. 즉, 계면활

Table 3. Variation of Thermodynamic Parameters (ΔG_m^o , ΔH_m^o , and ΔS_m^o) with Temperature for the Micellization of Pure and Mixed Surfactant Systems in Aqueous Solutions of 4-chlorobenzoic Acid (0.5 mM). The Units of ΔG_m^o , ΔH_m^o , and ΔS_m^o Values are Respectively kcal/mol, kcal/mol, and cal/(mol K).

Systems	Surfactant	Parameters	Temperature(K)				
			284	291	298	305	312
Pure system	LSB	ΔG_m^o	-9.69	-9.82	-9.92	-10.0	-10.0
		ΔH_m^o	-2.61	-4.22	-5.98	-7.88	-9.95
		ΔS_m^o	24.9	19.2	13.2	6.95	0.16
	DTAB ^a	ΔG_m^o	-8.84	-8.94	-8.95	-8.97	-8.89
		ΔH_m^o	-2.97	-4.80	-6.79	-8.95	-11.3
		ΔS_m^o	20.7	14.2	7.25	0.06	-7.72
	Tween-20 ^a	ΔG_m^o	-7.70	-8.04	-8.36	-8.65	-8.89
		ΔH_m^o	6.50	5.25	3.86	2.31	0.61
		ΔS_m^o	50.0	45.7	41.0	35.9	30.4
LSB/Cationic system ($\alpha_1=0.5$)	LSB/DTAB	ΔG_m^o	-9.43	-9.55	-9.65	-9.73	-9.73
		ΔH_m^o	-2.27	-3.65	-5.14	-6.77	-8.53
		ΔS_m^o	25.2	20.3	15.1	9.71	3.81
	LSB/TTAB	ΔG_m^o	-9.82	-9.96	-10.0	-10.1	-10.2
		ΔH_m^o	-2.77	-4.39	-6.15	-8.07	-10.1
		ΔS_m^o	24.8	19.1	12.9	6.66	0.32
	LSB/CTAB	ΔG_m^o	-10.4	-10.5	-10.6	-10.6	-10.6
		ΔH_m^o	-4.66	-5.60	-7.31	-8.79	-10.4
		ΔS_m^o	20.2	16.8	11.1	5.93	0.06
LSB/Nonionic system ($\alpha_1=0.5$)	LSB/Tween-20	ΔG_m^o	-11.2	-11.4	-11.5	-11.6	-11.6
		ΔH_m^o	-0.09	-2.72	-5.61	-8.76	-10.9
		ΔS_m^o	39.1	29.8	19.8	9.31	0.92
	LSB/Tween-40	ΔG_m^o	-11.7	-11.9	-12.0	-12.1	-12.1
		ΔH_m^o	-2.42	-4.51	-6.79	-9.27	-11.9
		ΔS_m^o	32.7	25.4	17.5	9.28	0.64
	LSB/Tween-80	ΔG_m^o	-12.0	-12.2	-12.3	-12.4	-12.5
		ΔH_m^o	-4.72	-6.41	-8.26	-10.2	-12.4
		ΔS_m^o	25.6	19.9	13.6	7.21	0.32

^aThe data for the micellization of DTAB and Tween-20 are the literature values given in reference 11.

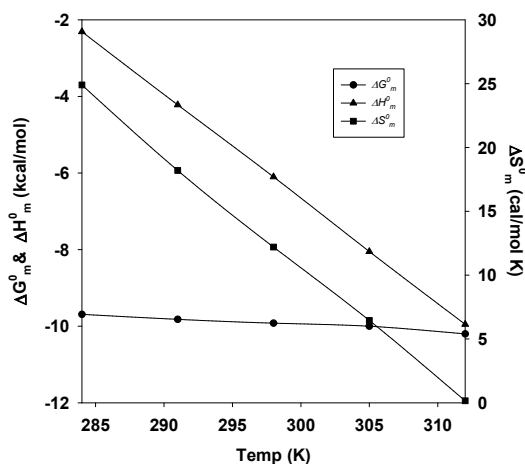


Fig. 3. Plots of thermodynamic parameters (ΔG_m^0 , ΔH_m^0 , and ΔS_m^0) versus temperature for the micellization of LSB surfactant system in aqueous solutions of 4-chlorobenzoic acid (0.5mM): (●) ΔG_m^0 ; (▲) ΔH_m^0 ; (■) ΔS_m^0 .

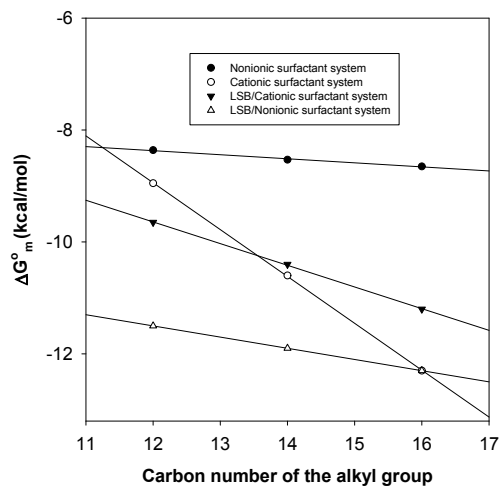


Fig. 4. Plots of ΔG_m^0 versus carbon number of alkyl-groups for the micellization of each surfactant system in aqueous solutions of 4-chlorobenzoic acid (0.5mM) at 298 K: (●) nonionic surfactant system; (○) cationic surfactant system; (▼) LSB/cationic surfactant system; (△) LSB/nonionic surfactant system.

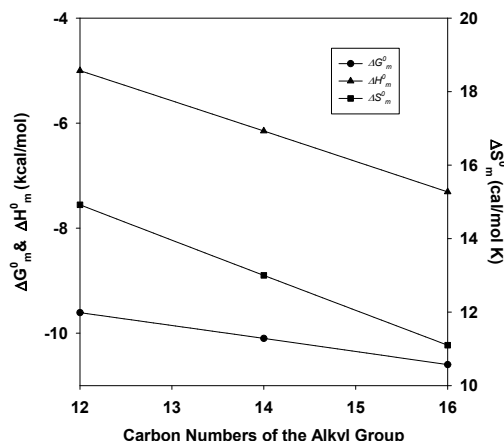


Fig. 5. Plots of thermodynamic parameters (ΔG_m^0 , ΔH_m^0 , and ΔS_m^0) versus carbon number of alkyl-groups for the micellization of LSB/Cationic surfactant system in aqueous solutions of 4-chlorobenzoic acid (0.5mM) at 298 K: (●) ΔG_m^0 ; (▲) ΔH_m^0 ; (■) ΔS_m^0 .

성제분자의 소수성이 증가하여 알킬-그룹의 길이가 커질수록 소수성상호작용의 효과가 커짐을 의미한다. 또한 미셀화에 대한 엔탈피와 엔트로피의 기여도를 상호비교 하기 위하여 Table 3의 계면활성제에 대한 ΔH_m^0 값을 ΔS_m^0 값에 대하여 도시하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타내어진 각 시스템에서 미셀화가 물분자와 계면활성제구조의 상호작용으로 인하여 기울기의 크기를 나타내는데 여기서 알 수 있듯이 모든 계면활성제에 대한 ΔH_m^0 값은 ΔS_m^0 값에 대하여 식(3)과 같이 일차함수의 식으로 나타낼 수 있으며, ΔG_m^0 의 값은 식(4)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 직선의 기울기(p)는 등구조온도(isostructural temperature)로서 식(4)에 의하면 ΔG_m^0 에 대한 ΔS_m^0 의 기여도가 0이 되는 온도를 나타낸다[21]. 즉, 측정온도(T)가 p 와 같으면 식 (4)의 둘째 항은 0이 되며, 그 때의 ΔG_m^0 값은 q 가 된다. 만약 $T > p$ 이고 측정된 ΔS_m^0 의 값이 양의 값이면 식 (4)의 둘째 항은 음의 값이 되며, 그 결과 ΔG_m^0 값은 더욱 감소하게 된다. 그러나 만약 $T < p$ 이면, 식 (4)의 둘째 항은 양의 값을 나타내게 되며, 그 결과 ΔG_m^0 값은 더욱 증가하게 된다. 이것을 다른 말로 표현하면 등구조온도(p)보다 높은 온도에서는 ΔS_m^0 에 의하여 미셀화가 더욱 촉진되지만, 반대로 등구조온도보다 낮은 온도에서는 ΔS_m^0 에 의하여 미셀화는 더욱 억제됨을 나타낸다[22].

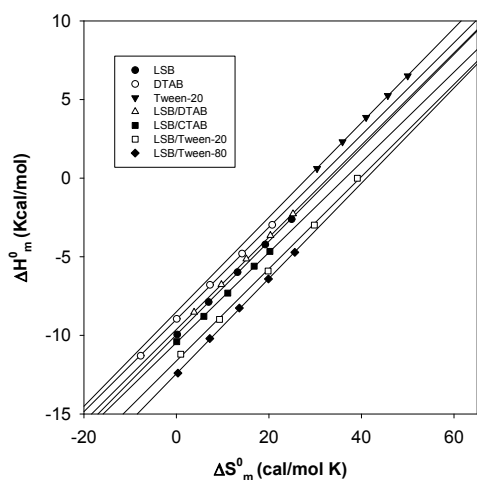


Fig. 6. Plots of ΔH_m^0 versus ΔS_m^0 for the micellization of pure and mixed surfactant systems in aqueous solutions of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM): (●) LSB; (○) DTAB; (▼) Tween-20; (△) LSB/DTAB; (■) LSB/CTAB; (□) LSB/Tween-20; (◆) LSB/Tween-80.

$$\Delta H_m^0 = p\Delta S_m^0 + q \quad (3)$$

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0 = q + (p - T)\Delta S_m^0 \quad (4)$$

Table 3에 있는 각 여러 종류의 시스템에 대해 식 (3)을 적용하여 기울기(p)와 절편(q)을 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 RMSD(%)값과 함께 Table 4에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 기울기(p)는 사용되어진 시스템과 계면활성제의 종류에 따라 약간의 차이를 보이지만 대체적으로 실온근처의 값을 나타내었다. 그리고 LSB/Tween-80에 대한 등구조온도가 다른 계면활성제의 값들보다 큰 값을 보여 엔트로피의 영향을 많이 받음을 알 수 있다. 그리고 절편(q)의 값은 대체적으로 LSB/비이온성<LSB/양이온성<LSB 순으로 증가하였으며, 이들 값은 Table 2에 있는 T^* 에서의 gibbs 자유에너지 변화값(ΔG_m^*)과 거의 동일한 경향을 나타내고 있다.

4. 결론

LSB와 DTAB 및 LSB/양이온성, LSB/비이온성 혼합 계면활성제의 CMC 값은 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 그러나 Tween-20 계면활성제의 경우에는 감소하였다. 또한 혼합계면활성제에서도 알킬-그룹의 길이가 증가할수록 감소하였다. 알킬-그룹의 길이가 동일한 경우에 있어서도 CMC 값은 Tween-20<LSB/Tween-20<LSB<LSB/DTAB<DTAB 순으로 증가하였다. 이런 변화로부터 미셀화에 대해 계산한 ΔG_m^0 값은 측정한 모든 온도범위 내에서 음의 값을 나타내었다. ΔH_m^0 값은 순수 비이온성

Table 4. Least Square Parameters of Equation (3) and Root Mean Square Deviation (RMSD) for the Micellization of Pure and Mixed Surfactant Systems in Aqueous Solutions of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM).

Parameters		p(K)	q(kcal/mol)	RMSD(%)
Pure system	LSB	297.2	-9.96	4.11
	DTAB ^a	297.4	-8.99	4.70
	Tween-20 ^a	300.6	-8.50	2.62
LSB/Cationic system ($\alpha_1=0.5$)	LSB/DTAB	293.2	-9.62	3.26
	LSB/TTAB	295.7	-10.0	5.08
	LSB/CTAB	296.8	-10.5	2.48
LSB/Nonionic system ($\alpha_1=0.5$)	LSB/Tween-20	295.3	-11.5	9.41
	LSB/Tween-40	295.7	-12.0	4.79
	LSB/Tween-80	302.9	-12.4	4.71

^aThe data for the micellization of DTAB and Tween-20 are the literature values given in reference 11.

계면활성제인 Tween-20은 양의 값을 나타내었으며, 다른 계면활성제에 대해서는 음의 값을 나타내었다. 알킬-그룹의 길이에 따른 혼합계면활성제에서도 길이가 길어질수록 직선으로 비례하여 감소하였다. 그러나 ΔS_m 값은 측정된 모든 계면활성제에서 양의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 감소하였다. 그 결과 순수 및 혼합계면활성제의 가용화를 이용한 미셀화는 엔탈피와 엔트로피에 의하여 반응이 촉진되는 경향을 보였다. 모든 계면활성제에서 ΔH_m 값은 ΔS_m 값에 대하여 일차함수를 나타내었으며, 그러한 관계로부터 구한 등구조온도는 실온근처의 값을 나타내었다. 그리고 사용되어진 계면활성제에 따라 약간의 차이를 나타내었다. 순수 LSB 계면활성제와 혼합계면활성제의 미셀화현상에 대해 계산한 열역학 함수값 ΔG_m , ΔH_m 및 ΔS_m 값과 CMC 값을 온도의 변화와 혼합계면활성제의 알킬-그룹의 길이에 대하여 양이온성 계면활성제(DTAB)와 비교하여 본 결과 DTAB의 CMC 값이 LSB값보다 큰 값을 보였으며, ΔG_m 값은 LSB가 작은 값을 나타내었다. ΔH_m 값과 ΔS_m 값은 양쪽성 계면활성제인 LSB가 양이온성 계면활성제인 DTAB보다 큰 값을 나타내었다. 또한 LSB/비이온성 혼합시스템에서의 CMC 값이 TTAB/비이온성 혼합시스템의 값들보다 작은 값을 나타내었으며, 알킬-그룹의 길이에 대하여도 동일하게 감소하는 경향을 보였다.

References

1. B. H. Lee, S. D. Christian, E. E. Tucker, and J. F. Scamehorn, Effects of an Anionic Polyelectrolyte on the Solubilization of Mono and Dichlorophenols by Aqueous Solutions of n-Hexadecylpyridinium Chloride, *Langmuir* **7**, 1332 (1991).
2. K. D. Danov, S. D. Kralchevska, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips, Mixed Solutions of Anionic and Zwitterionic Surfactant (Betaine): Surface-Tension Isotherms, Adsorption, and Relaxation Kinetics, *Langmuir* **20**, 5445 (2004)
3. S. K. Mehta, S. Chaudhary, R. Kumar, and K. K. Bhasin, Facile Solubilization of Organochalcogen Compounds in Mixed Micelle Formation of Binary and Ternary Cationic-Nonionic Surfactant Mixtures, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 7188 (2009).
4. H. J. Ding, B. Tion and G. X. Zhao, Interaction Between Cationic-Anionic and Zwitterionic Surfactant in Mixed Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.* **7**, 413 (1991).
5. J. Weiss, and D. J. McClements, Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles, *Langmuir* **16**, 5879 (2000).
6. K. J. Rao and S. Paria, Solubilization of Naphthalene in the Presence of Plant-Synthetic Mixed Surfactant Systems, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 474 (2009).
7. M. K. Maria, D. M. Gerrard, Micellar Properties of Zwitterionic Surfactant-Alkoxyethanol Mixed Micelles, *J. Canadian Sci.*, **82**, 1223 (2004).
8. M. Takeuchi and Y. Moroi, Solubilization of n-Alkylbenzenes into 1-Dodecanesulfonic Acid Micelles, *Langmuir* **11**, 4719 (1995).
9. G. Cerichelli, Role of Counterions in the Solubilization of Benzene by Cetyltrimethylammonium Aggregates. A Multinuclear NMR Investigation, *Langmuir* **16**, 182 (2000).
10. N. Lanping, X. Chengliang, and Z. Zhensheng, Physicochemical Properties of Novel Phosphobetaine Zwitterionic Surfactants and Mixed Systems with an Anionic Surfactant, *J. Surfact. Deterg.*, **14**, 433 (2011).
11. B. H. Lee and N. M. Lee, Thermodynamics on the Micellization of Pure Cationic (DTAB, TTAB, CTAB), Nonionic(Tween-20, Tween-40, Tween-80), and Their Mixed Surfactant Systems, *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **30**, 679 (2013).
12. R. Chaghi, L. C. de Menorval, C. Charnay, G. Derrin, and M. Sakai, Solubilization of Benzene, Naphthalene, Anthracene, and Pyrene in 1-Dodecanesulfonic Acid Micelle, *J. Phys. Chem.* **99**, 2372 (1995).
13. B. H. Lee and N. M. Lee, Solubilization of 4-Alkylbenzoic Acid Isomers by the Aqueous Solution of Tetradecyltrimethylammonium Bromide, *J. Kor. Chem. Soc.*, **56**, 1 (2012).

14. B. H. Lee and N. M. Lee, Solubilization of Para-Halogenated Benzoic Acid Isomers by the Solution of Tetradecyltrimethylammonium Bromide, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 473 (2011).
15. S. E. Olaseni, N. A. Oladoja, I. A. Ololade, C. O. Aboluwoye, M. O. Osundiya, Micellisation of Cetyltrimethyl Ammonium Bromide in Aqueous-Organic Media, *J. Chem Sci.*, **52**, 1 (2012).
16. M. Khimani, R. Ganguly, V. K. Aseal and P. Bahadur, Solubilization of Parabens in Aqueous Pluronic Solutions: Investigating the Micellar Growth and Interaction as, a Function of Paraben Composition, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 14943 (2012).
17. M. Ehsan, and D. N. Gholamreza, Effect of Temperature on the Critical Micelle Concentration and Micellization Thermodynamic of Nonionic Surfactants: Polyoxy ethylene Sorbitan Fatty Acid Esters, *E. J. Chemistry.*, **9**, 2268 (2012).
18. T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. P. Moulik, and S. Ghosh, Physicochemical and Conformational Studies on BSA-Surfactant Interaction in Aqueous Medium, *Langmuir* **25**, 3062 (2009).
19. B. H. Lee and N. M. Lee, Study on the Solubilization of 4-Chlorobenzoic Acid by Aqueous Solutions of Various Cationic, Nonionic, and Mixed Surfactant Systems, *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **31**, 244 (2014).
20. S. K. Sar and N. Rathod, Micellar Properties of Alkyltrimethyl Ammonium Bromide in Aquo-organic Solvent Media, *Res. J. Chem. Sci.*, **1**, 22 (2011).
21. B. H. Lee and N. M. Lee, Mixed Micellization of TTAB with other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80), *J. Kor. Chem. Soc.*, **56**, 556 (2012).
22. N. Singh and K. K. Ghosh, Micellar Characteristics and Surface Properties of Some Sulfobetaine Surfactants, *J. Surfact. Deterg.*, **48**, 160 (2011).