

## Lauryl Sulfobetaine과 혼합계면활성제에 의한 4-클로로벤조산의 가용화에 대한 연구

이남민<sup>†</sup> · 이병환

한국기술교육대학교 응용화학공학과  
(2014년 10월 27일 접수; 2014년 12월 15일 수정; 2014년 12월 15일 채택)

### Study on the Solubilization of 4-Chlorobenzoic Acid by Lauryl Sulfobetaine and 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 October 27, 2014; Revised December 15, 2014; Accepted December 15, 2014)

**요약** : 본 연구에서는 양쪽성 계면활성제인 lauryl sulfobetaine(LSB)과 혼합계면활성제를 이용하여 광범위한 온도변화에서 4-클로로벤조산의 가용화현상을 알아보고자 한다. 이런 가용화현상에 미치는 온도효과와 계면활성제분자에서 알킬기의 길이에 대한 효과를 조사하였다. 가용화상수값( $K_s$ )은 UV/Vis 법에서 용액의 전체 흡광도를 측정하여 계면활성제의 농도에 대해 도시하여 그 기울기로부터 구하였다. 모든 계면활성제용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값은 측정범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며, 온도가 증가할수록 감소하였다. 그리고  $\Delta H_s^\circ$  값과  $\Delta S_s^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었으며, 온도가 증가할수록 증가하였다. 즉, 계면활성제의 종류와 온도의 변화에 따라  $K_s$  값과 열역학적 함수값이 큰 폭으로 변화하였으며, 그런 결과로부터 4-클로로벤조산이 미셀의 어느 부분에 가용화되는지를 예측할 수 있었다.

**주제어** : 양쪽성 계면활성제, 4-클로로벤조산, 가용화상수, 흡광도, 열역학함수

**Abstract** : In this study, we investigated the solubilization 4-chlorobenzoic acid in a wide range of temperature using a zwitterionic surfactant of lauryl sulfobetaine(LSB) and mixed surfactant systems. The effects of temperature and alkyl-group's length of surfactant molecule on the solubilization of 4-chlorobenzoic acid have been measured. The solubilization constants ( $K_s$ ) were taken by the UV/Vis spectrophotometric method, plotting the total absorbance of the solution versus the surfactant concentration. The results show that the values of  $\Delta G_s^\circ$  are all negative within the measured temperature range and decrease by increasing temperature, And also the measured values of  $\Delta H_s^\circ$  and  $\Delta S_s^\circ$  are all positive and increase by increasing temperature. The values of  $K_s$  and thermodynamic parameters are

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

simultaneously dependent on the temperature and the kinds of surfactant molecules. From the results we can postulate the solubilization site of 4-chlorobenzoic acid within the micelle.

*Keywords* : zwitterionic surfactant, 4-chlorobenzoic acid, solubilization constant, absorbance, thermodynamic parameters

## 1. 서론

한분자 내에서 친수성기와 소수성기를 동시에 가지고 용액 속에서 계면에 흡착하여 그 표면장력을 감소시키는 물질을 계면활성제라 부르며, 분자의 이온형태에 따라 이온성과 비이온성으로 분류 할 수 있다. 또한 이온성 계면활성제는 수용액에서 음의 하전을 띠는 음이온성과 양의 하전을 띠는 양이온성 및 음과 양의 하전을 모두 띠는 양쪽성으로 구분 할 수 있다[1-2]. 계면활성제는 일상생활에서와 광범위한 산업현장에서 다양한 목적으로 널리 사용되어지고 있으며, 그 중요성이 날로 증가하고 있다. 계면활성제분자들은 수용액에서 미셀을 이루게 되며, 유기 및 무기 난용성 물질들은 서로 상호작용에 의하여 미셀 내부 혹은 표면에 흡착하거나 용해되어진다 [3-4]. 이러한 현상을 가용화라 부르며, 유기물질들이 미셀속으로 녹아들어가는 평형반응이다. 가용화되는 정도는 미셀의 크기, 계면활성제분자의 종류, 전해질, 유기물 첨가, 온도 등에 큰 영향을 받는다. 일반적으로 미셀의 크기가 커지면 미셀내의 공간과 표면적이 증가함으로써 미셀에 의한 유기물질들의 가용화 세기는 커진다[5-6]. 소수성을 나타내는 유기성 분자들은 물과의 접촉을 피하기 위해 미셀의 내부에 가용화되고 이온성이거나 친수성 그룹을 가진 분자들은 극성을 띠는 표면 혹은 palisade층에 가용화된다[7-9]. 일반적으로 피가용화물의 미셀 내에서 위치는 가용화제와 피가용화물의 분자구조 및 친수기의 위치에 의해 결정된다. 즉, 방향족 탄화수소와 같은 비극성물질은 미셀내부에 가용화되어지며, 지방족 알콜과 같은 극성물질은 palisade층에 가용화된다 [10-12]. 지금까지 할로겐벤조산 및 알킬벤조산의 치환기종류와 위치의 변화에 따라 가용화에 미치는 영향에 대해 연구하였으며, 또한 4-클로로벤조산의 가용화현상을 미셀의 구조를 변화시키면서 연구한 바 있다[13-15]. 본 실험에서는 수용액에서 음과 양의 하전을 모두 띠는 양쪽성 계면활성제인 lauryl sulfobetaine(LSB)와 알킬기의 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 mono-oleate)의 혼합계면활성제를 사용하여 미셀의 구조와 표면전하를 변화시키면서 양쪽성 계면활성제인 LSB와 이들 혼합계면활성제가 유기물질의 가용화에 어떤 영향을 미치는지를 조사하여 양이온성 계면활성제(DTAB, TTAB, CTAB)와 TTAB/비이온성 혼합시스템이 4-클로로벤조산의 가용화에 미치는 효과와 비교하여 보고자 한다. 그리고 LSB 및 이들 혼합계면활성제 수용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 미치는 정전기적효과 및 소수성 효과에 대하여 자세히 연구하고자 하였다. 이를 위하여 가용화되는 유기물질은 전편의 연구와 비교분석하기 위하여 4-클로로벤조산으로 고정하여 사용하였으며, 온도의 변화에 따른  $K_s$  값과 혼합계면활성제분자에서 알킬기의 길이에 따라 변하는 열역학적 함수값( $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$  및  $\Delta S_s^\circ$ )들을 계산하고 분석하였다. 또한 열역학적 연구를 통하여 4-클로로벤조산이 미셀내에서 어떤 위치에 가용화되는지를 유추하였다.

## 2. 실험

실험방법은 전편의 논문에서 사용한 것과 같은 UV/Vis 방법을 이용하여 양쪽성 계면활성제인 LSB( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ )와 LSB/DTAB, LSB/TTAB, LSB/CTAB 및 LSB/Tween-20, LSB/Tween-40, LSB/Tween-80들과의 혼합계면활성제수용액에서 4-클로로벤조산의 가용화상수값( $K_s$ )을 측정하였다. 이를 측정하기 위하여 가용화되는 모든 용액에서 4-클로로벤조산의 농도를 0.5 mM로 일정하게 유지하였으며, 모든 계면활성제의 농도는 순수 물에서부터 임계미셀농도(CMC)보다

훨씬 큰 최대 12 mM이 될 때까지 점차로 증가시키면서 흡광도의 변화를 측정하였다. 순수 물에서 4-클로로벤조산의 최대흡수피크는 290 nm에서 일어났으며, 4-클로로벤조산이 미셀 속으로 가용화됨으로써 흡수피크는 단파장 쪽으로 이동하였다. 정확한  $K_s$  값을 측정하기 위하여 각 용액의 흡광도 측정은 가용화로 인하여 흡광도의 변화가 가장 크게 일어나는 245 nm의 파장에 고정시키고 모두 동일한 조건으로 측정하여 오차를 줄이고자 하였으며, 계면활성제의 농도에 따른 흡광도의 변화로부터  $K_s$  값을 측정하였다. 또한 열역학적 고찰을 위하여 온도를 284 K에서 312 K까지 7 K씩 변화시켰으며, 흡광도를 측정하기 전에 각 용액을 항온조에 15분 이상 담가 평형이 이루어지게 하였다. 실험에서 사용한 혼합시스템은 양쪽성 계면활성제 (LSB)와 양이온성 계면활성제(DTAB, TTAB, CTAB) 및 비이온성 계면활성제(Tween-20, Tween-40, Tween-80)들과의 혼합계면활성제이며, LSB의 겔보기 물분율( $\alpha_1$ )을 0.5로서 일정하게 고정시키고 측정하였다. 본 실험에서 사용한 모든 계면활성제와 4-클로로벤조산은 순도가 최소 98%이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

유기물질이 미셀 속으로 녹아들어가는 가용화현상은 유기물질과 미셀과의 평형반응으로 가용화의 정도를 나타내는 평형상수인  $K_s$  값의 크기로 나타낼 수 있다. 순수 용매상과 미셀상에서 환경이 서로 다르므로 인하여 유기물질이 모두 미셀상으로 가용화되었을 때의 흡광도( $A_m$ )와 유기물질이 순수 용매상에 모두 존재할 때의 흡광도( $A_0$ )는 서로 다르게 되며, 이러한 흡광도의 변화를 이용하면  $K_s$  값을 쉽게 결정할 수 있다. 일반적으로 UV/Vis 법에서  $K_s$ 는 용액의 전체 흡광도( $A$ )를 측정하여 계면활성제의 농도에 대해 도시하면 식 (1)과 같은 관계가 성립한다. 식 (1)에서 좌변을 용액의 전체 흡광도( $A$ )에 대하여 도시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로부터  $K_s$  값을 계산하고 절편의 값으로부터  $A_m$  값을 계산할 수 있다.

$$(A - A_0)/([D] - CMC) = K_s A_m - K_s A \quad (1)$$

여러 가지 순수 계면활성제와 혼합계면활성제의 수용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $K_s$  값을

여러 온도에서 온도변화를 주면서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 알킬기의 길이가 동일하고 이온성이 서로 다른 순수 계면활성제인 LSB와 비교하기 위하여 DTAB와 Tween-20의 데이터는 전편의 논문에서 측정된 값을 사용하였다[13]. 여러 종류의 계면활성제용액에서  $K_s$  값과 온도와의 상관관계를 알아보기 위하여  $\ln K_s$  값을 온도의 변화에 대하여 Fig. 1에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 각 그래프는 포물선을 이루며, 모든 시스템에서 온도가 증가할수록  $K_s$  값이 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 알킬기의 길이가 동일한 순수 계면활성제에서  $K_s$  값은 LSB < Tween-20 < DTAB 순으로 증가하였으며, 혼합계면활성제의 경우에는 알킬기의 길이가 길어질수록  $K_s$  값은 증가하였다. 즉, 미셀의 크기가 커지면서 미셀 내부의 공간과 표면적이 증가함으로써 미셀에 의한 유기물질들의 가용화의 세기가 커지고 4-클로로벤조산은 미셀과 정전기적 또는 소수성상호작용이 일어남을 의미한다. 일반적으로 식 (2)와 같이  $\ln K_s$  값은 온도의 이차함수로 나타낼 수 있다[16]. Table 1의 모든 계면활성제에 대한 데이터에 최소자승법을 적용하여 식 (2)의 상수값과 최소값의  $K_s^*$  값 그리고 그때의 온도( $T^*$ )를 구하여 Table 2에 RMSD(root mean square deviation)값과 함께 나타내었다. Table 2에 의하면 사용한 계면활성제에 따라  $K_s^*$ 와  $T^*$ 의 값은 일정하게 변화하였다. 즉, 동일 알킬기에서  $K_s^*$  값은 순수 양쪽성 계면활성제인 LSB 값보다 혼합하여 사용했을 때 증가하였으며, 혼합계면활성제는 알킬기의 길이가 길어질수록 증가하는 경향을 보였다. 그러나  $T^*$  값은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 친유성 부분인 알킬기의 길이가 길어지면 미셀내부의 크기가 커짐으로 인하여 피가용화물과 미셀과의 소수성상호작용이 증가하여 가용화의 세기가 증가하기 때문이다. Table 1에서  $K_s$  값의 크기를 비교하여 보면, 순수시스템 < LSB/비이온성 혼합시스템 < LSB/양이온성 혼합시스템의 순으로 나타났다. 이것은 피가용화물과 미셀은 소수성상호작용뿐만 아니라 정전기적 상호작용도 함께 일어남을 의미한다.

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

Table 2에서 계산한 a, b 및 c의 값을 이용하여 사용한 각 계면활성제용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한 열역학 함수값인  $\Delta G_s^* (= -RT \ln K_s)$  값과  $\Delta H_s^* (= RT^2(2aT+b))$  값을 계산하였으며, 그리고

Table 1. Variation of the Solubilization Constants ( $K_s$ ,  $\pm 20$ ,  $M^{-1}$ ) with Temperature for the Solubilization of 4-chlorobenzoic Acid (0.5 mM) by the Aqueous Solutions of Pure and Mixed Surfactant Systems

Systems	Surfactant	Temperature(K)				
		284	291	298	305	312
Pure system	LSB	118	130	160	202	270
	DTAB <sup>a</sup>	490	540	640	800	1065
	Tween-20 <sup>a</sup>	189	210	254	330	450
LSB/Cationic system ( $\alpha_1=0.5$ )	LSB/DTAB	240	265	316	393	524
	LSB/TTAB	897	1005	1200	1518	2028
	LSB/CTAB	1340	1468	1680	2105	2680
LSB/Nonionic system ( $\alpha_1=0.5$ )	LSB/Tween-20	219	240	293	373	500
	LSB/Tween-40	820	920	1120	1420	1909
	LSB/Tween-80	1130	1285	1538	1894	2513

<sup>a</sup> The data for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid are the literature values given in reference 13.

Table 2. Least Square Parameters of Equation (2), Minimum Temperature ( $T^*$ ), Minimum Solubilization Constants ( $K_s^*$ ), and Root Mean Square Deviation (RMSD) for the Solubilization of 4-chlorobenzoic Acid (0.5 mM) by the Aqueous Solutions of Pure and Mixed Surfactant Systems

Parameters		a ( $\times 10^{-4}K^{-2}$ )	b (K)	c	$T^*$ (K)	$K_s^*$ ( $k^{-1}$ )	RMSD (%)
Pure system	LSB	6.00	-0.33	49.5	275	112	0.99
	DTAB <sup>a</sup>	6.28	-0.35	58.0	279	458	0.21
	Tween-20 <sup>a</sup>	7.01	-0.39	58.5	278	179	0.52
LSB/Cationic system ( $\alpha_1=0.5$ )	LSB/DTAB	6.11	-0.34	51.7	278	233	0.35
	LSB/TTAB	5.97	-0.33	51.4	276	882	0.13
	LSB/CTAB	5.70	-0.31	50.6	272	1308	0.76
LSB/Nonionic system ( $\alpha_1=0.5$ )	LSB/Tween-20	6.48	-0.36	54.3	278	212	0.90
	LSB/Tween-40	5.86	-0.32	50.0	273	789	0.45
	LSB/Tween-80	4.92	-0.26	42.5	264	1083	0.50

<sup>a</sup> The data for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid are the literature values given in reference 13.

$\Delta S_s^{\circ} (= \Delta H_s^{\circ} - \Delta G_s^{\circ} / T)$  값을 계산하였다[17-19]. 이들 식으로부터 계산한 열역학 함수값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에 의하면 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $\Delta G_s^{\circ}$  값들은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라  $\Delta G_s^{\circ}$  값은 감소하는 경향을 보였다. 즉, 4-클로로벤조산의 가용화 현상은 흡열반응으로 반응이 자발적으로 일어나며, 온도의 증가에 따라 반응이 더욱 자발적으로 잘 이루어짐을 나타낸다. 그리고  $\Delta H_s^{\circ}$ 와  $\Delta S_s^{\circ}$  값은 측정된 온도범위 내에서 모두 양의 값을 보였으며, 아울러 온도의 증가에 따라 이들 열역학 함수값들은 모두 증가하는 경향을 보였다. 또한 각 종류의 혼합시스템에서 알킬기의 길이가 길어질수록  $\Delta G_s^{\circ}$  값은 감소하였으며,  $\Delta H_s^{\circ}$ 와  $\Delta S_s^{\circ}$  값은 증가하였다. 이와 같이 모든 계면활성제용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $\Delta G_s^{\circ}$  값이 매우 큰 음의 값을 나타내는 것은  $\Delta H_s^{\circ}$  값과 비교하여 더욱 큰 양의 값을 나타내는  $\Delta S_s^{\circ}$  값 때문이다. 따라서 4-클로로벤조산의 가용화에서  $\Delta H_s^{\circ}$  값의 증가폭보다  $\Delta S_s^{\circ}$  값의 증가가 더욱 크게 나타났으며, 엔탈피와 엔트로피반응이 동시에 미침을 보여준다. Table 3에 의하면 사용된 계면활성제의 종류에 관계없이 온도변화와 알킬기의 길이에 따른 이들 열역학적 함수값들의 변화는 모두 동일한 경향을 보였다. 실험에 사용되어진 계면활성제 중에서 알킬기의 길이가 모두 동일한 순수 및 혼합시스템에서 알킬기의 길이에 따른 4-클로로벤조산의 가용화에 대하여 계산한  $\Delta G_s^{\circ}$  값을 온도에 대하여 도시하여 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 모든 계면활성제에서  $\Delta G_s^{\circ}$  값은 온도의 증가에 따라 모두 감소하였으며, 이것은 실험한 모든 종류의 계면활성제에서 온도의 증가에 따라 4-클로로벤조산의 가용화가 더욱 잘 이루어짐을 나타낸다. 순수 계면활성제의  $\Delta G_s^{\circ}$  값을 비교하여보면 DTAB의  $\Delta G_s^{\circ}$  값이 Tween-20, LSB보다 작은 값을 나타내었다. 즉, 실험에서 사용한 계면활성제에서 비이온성(Tween-20)과 양쪽성(LSB)보다 양이온성 계면활성제(DTAB)가 가용화가 잘 이루어짐을 나타낸다. 한편 알킬기의 길이가 같은 경우  $\Delta G_s^{\circ}$  값의 크기는 DTAB < LSB/DTAB < LSB/Tween-20 < Tween-20 < LSB 순으로 나타났다. 또한 Fig. 2에 의하면 LSB계면활성제에 대한  $\Delta G_s^{\circ}$  값이 LSB/양이온성 혼합시스템, LSB/비이온성 혼합시스템에 대한 값들보다 훨씬 큰 값을 나타내며, 이는 양쪽성 계면활성제인 LSB를 단독으로 사용하는 것보다 양이온성, 비이온성 계면활성제와 혼합하여 사용하였을 때 가용화가 잘 이루어짐을 나타낸다. Table 3의 혼합시스템에서  $\Delta G_s^{\circ}$  값을 알킬기의 길이에 따라

비교하여 보면 알킬기의 길이가 길어질수록 감소하였으며, LSB/비이온성 혼합시스템보다 LSB/양이온성 혼합시스템에서  $\Delta G_s^{\circ}$  값이 작게 나타났다. 즉, LSB/양이온성 혼합시스템에서 가용화가 더욱 잘 일어남을 나타내며, 4-클로로벤조산은 약산으로 수용액에서 부분적으로 음의하전을 띠으로써 양쪽성 계면활성제인 LSB의 양의하전과 정전기적 상호작용과 소수성 상호작용을 동시에 함으로써 palisade층과 미셀표면에 가용화 된다. Table 3에 있는 열역학 함수값( $\Delta G_s^{\circ}$ ,  $\Delta H_s^{\circ}$ , 및  $\Delta S_s^{\circ}$ )들의 온도의존성을 조사하기 위하여 순수 LSB에서의 열역학 함수값들을 온도에 대해 도시하여 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 열역학 함수값들은 온도의 증가에 따라  $\Delta G_s^{\circ}$  값은 직선으로 완만하게 감소하였지만,  $\Delta H_s^{\circ}$ 와  $\Delta S_s^{\circ}$ 의 값은 큰 기울기를 가지고 증가하는 경향을 나타내었다. 이런 현상들은 다른 계면활성제에서도 동일하게 나타났으며, 이것은 온도가 증가함에 Gibbs 자유에너지에 대한 엔탈피의 기여도는 점차 감소하고 엔트로피의 기여도는 점차 증가하고 있음을 알 수 있다. 이처럼  $\Delta S_s^{\circ}$  값이 큰 값을 나타내는 것은 첫째, 계면활성제분자를 둘러싸고 있는 물분자의 무질서도를 증가시켜 수성매체로부터 미셀내 계면활성제분자를 분열시킴으로 엔트로피가 커진다. 둘째, 미셀의 무극성내부에 존재하는 계면활성제분자내 소수성체인의 자유도가 커지게 되어 엔트로피값이 증가한다. 즉, 계면활성제분자의 소수성체인의 엔트로피는 계면활성제분자가 수성매체에서 미셀로 전이할때 엔트로피는 커지는 것으로 사료된다[18]. 따라서 4-클로로벤조산의 가용화가 소수성상호작용을 이룸을 의미한다. 각 시스템에 대한 알킬기의 길이에 대한  $\Delta G_s^{\circ}$  값을 비교하기 위하여 전편의 논문[13]에서 측정된 양이온성 시스템, 비이온성 시스템의  $\Delta G_s^{\circ}$  값과 Table 3의 298 K에서 측정된 LSB/양이온성, LSB/비이온성 시스템의  $\Delta G_s^{\circ}$  값을 알킬기의 길이에 대하여 도시하였으며, Fig. 4에 나타내었다. 또한 그래프에 나타내어진 각 시스템의 기울기를 식 (3)을 적용하여 최소자승법으로 구하였다. 그 결과 LSB/양이온성 혼합시스템 -24.5kcal/탄소수, 양이온성 시스템 -23.8 kcal/탄소수, LSB/비이온성 혼합시스템 -14.7kcal/탄소수 및 비이온성 시스템 -9.70kcal/탄소수의 값을 보였다. 그래프에서 비이온성 시스템의 기울기가 다른 종류의 시스템보다 작은 크기를 나타내고 있다. 즉, 비이온성 시스템에서는 피가용화물과 소수성상호작용을 이루며, 기울기가 큰 다른 종류의 여러 시스템에서는 강한 정전기적 상호작용을 이룸을 의미한다. 즉, 4-클로로벤조산의 가용화에 있어서 순수 비이온성 계면활성제를 단독 사용하는

Table 3. Variation of the Thermodynamic Parameters ( $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$ , and  $\Delta S_s^\circ$ ) with Temperature for the Solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by the Aqueous Solutions of Pure and Mixed Surfactant Systems. The Units of  $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$ , and  $\Delta S_s^\circ$  Values are Respectively kcal/mol, kcal/mol, and cal/(mol K)

Systems	Surfactant	Parameters	Temperature(K)				
			284	291	298	305	312
Pure system	LSB	$\Delta G_s^\circ$	-4.96	-5.14	-5.38	-5.65	-5.96
		$\Delta H_s^\circ$	1.73	3.23	4.87	6.65	8.59
		$\Delta S_s^\circ$	23.6	28.8	34.4	40.3	46.6
	DTAB <sup>a</sup>	$\Delta G_s^\circ$	-5.76	-5.97	-6.21	-6.50	-6.81
		$\Delta H_s^\circ$	1.07	2.60	4.28	6.12	8.10
		$\Delta S_s^\circ$	24.0	29.4	35.2	41.3	47.8
	Tween-20 <sup>a</sup>	$\Delta G_s^\circ$	-5.21	-5.40	-5.66	-5.95	-6.28
		$\Delta H_s^\circ$	1.31	3.01	4.90	6.95	9.18
		$\Delta S_s^\circ$	23.0	29.0	35.4	42.3	49.5
LSB/Cationic system ( $\alpha_1=0.5$ )	LSB/DTAB	$\Delta G_s^\circ$	-5.36	-5.55	-5.79	-6.05	-6.37
		$\Delta H_s^\circ$	1.13	2.62	4.26	6.05	7.98
		$\Delta S_s^\circ$	22.8	28.1	33.7	39.7	46.0
	LSB/TTAB	$\Delta G_s^\circ$	-6.10	-6.32	-6.58	-6.87	-7.21
		$\Delta H_s^\circ$	1.46	2.94	4.55	6.32	8.22
		$\Delta S_s^\circ$	26.6	31.8	37.3	43.2	49.4
	LSB/CTAB	$\Delta G_s^\circ$	-6.33	-6.54	-6.77	-7.07	-7.38
		$\Delta H_s^\circ$	2.21	3.66	5.24	6.97	8.84
		$\Delta S_s^\circ$	30.1	35.1	40.3	46.0	52.0
LSB/Nonionic system ( $\alpha_1=0.5$ )	LSB/Tween-20	$\Delta G_s^\circ$	-5.31	-5.49	-5.74	-6.02	-6.34
		$\Delta H_s^\circ$	1.29	2.88	4.62	6.52	8.58
		$\Delta S_s^\circ$	23.2	28.8	34.8	41.1	47.8
	LSB/Tween-40	$\Delta G_s^\circ$	-6.05	-6.27	-6.53	-6.83	-7.17
		$\Delta H_s^\circ$	2.06	3.54	5.16	6.92	8.83
		$\Delta S_s^\circ$	28.5	33.7	39.2	45.1	51.3
	LSB/Tween-80	$\Delta G_s^\circ$	-6.23	-6.46	-6.72	-7.01	-7.34
		$\Delta H_s^\circ$	3.12	4.43	5.86	7.41	9.09
		$\Delta S_s^\circ$	32.9	37.4	42.2	47.3	52.7

<sup>a</sup> The data for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid are the literature values given in reference 13.

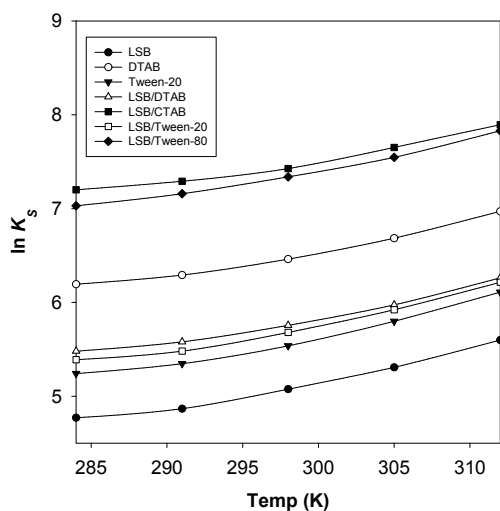


Fig. 1. Plots of  $\ln K_s$  against temperature for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by aqueous solutions of pure and mixed surfactant systems: (●) LSB; (○) DTAB; (▼) Tween-20; (△) LSB/DTAB; (■) LSB/CTAB; (□) LSB/Tween-20; (◆) LSB/Tween-80.

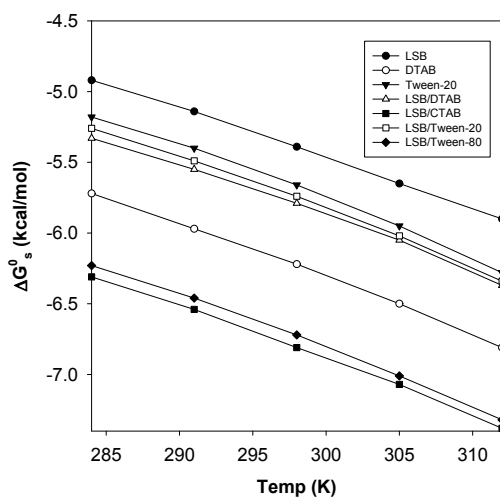


Fig. 2. Plots of  $\Delta G_s^o$  against temperature for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by aqueous solutions of pure and mixed surfactant systems: (●) LSB; (○) DTAB; (▼) Tween-20; (△) LSB/DTAB; (■) LSB/CTAB; (□) LSB/Tween-20; (◆) LSB/Tween-80.

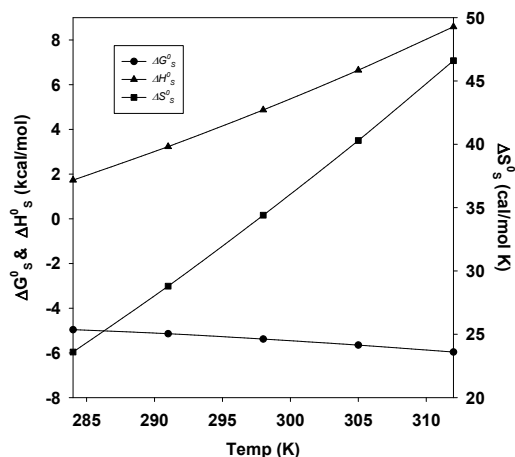


Fig. 3. Plots of thermodynamic parameters ( $\Delta G_s^o$ ,  $\Delta H_s^o$ , and  $\Delta S_s^o$ ) against temperature for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by aqueous solutions of LSB surfactant system: (●)  $\Delta G_s^o$ ; (▲)  $\Delta H_s^o$ ; (■)  $\Delta S_s^o$ .

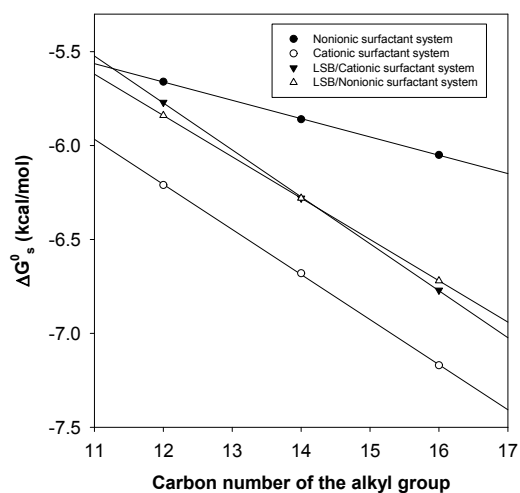


Fig. 4. Plots of  $\Delta G_s^o$  against carbon numbers of the alkyl-group for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by each surfactant system at 298 K: (●) nonionic surfactant system; (○) cationic surfactant system; (▼) LSB/Cationic surfactant system; (△) LSB/Nonionic surfactant system.

것보다 양쪽성, 양이온성 계면활성제와 혼합해서 사용할 때 가용화가 잘 이루어짐을 나타낸다.

$$\Delta G_s^0 = a \cdot N_c + b \quad (3)$$

Table 3에 있는 열역학 함수값( $\Delta G_s^0$ ,  $\Delta H_s^0$  및  $\Delta S_s^0$ ) 들을 알킬기의 길이에 대하여 조사하기 위하여 298 K에서 측정된 LSB/양이온성 혼합시스템에서의 열역학 함수값들을 알킬기의 길이에 대해 Fig. 5에 나타내었다. 이런 현상들은 LSB/비이온성 혼합시스템에서도 동일하게 나타났으며, 그림에서 나타난 열역학 함수값들은 알킬기의 길이가 길어질수록  $\Delta G_s^0$ 의 값은 직선으로 비례하여 감소하였다. 그러나  $\Delta H_s^0$ 와  $\Delta S_s^0$ 의 값은 증가하였으며,  $\Delta S_s^0$ 의 값의 기울기가 크게 나타내었다. 즉, 계면활성제분자의 소수성이 증가하여 알킬기의 길이가 커질수록 소수성상호작용의 효과가 증가하여 미셀의 깊은 중심부까지 가용화됨을 알 수 있다. 4-클로로벤조산의 가용화현상에 대한 열역학 함수값들의 엔탈피와 엔트로피의 기여도를 상호비교 하기 위하여 Table 3의 계면활성제에 대한  $\Delta H_s^0$  값을  $\Delta S_s^0$  값에 대하여 도시하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 모든 계면활성제에 대한  $\Delta H_s^0$  값은  $\Delta S_s^0$  값에 대하여 식 (4)와 같이 직선을 이루고 있다. 여기서 기울기(a)는 등구조온도(isostructural temperature)를 나타내며, 절편(b)은  $\Delta S_s^0$ 가 영일 때의  $\Delta H_s^0$  값을 나타낸다[21-23]. 등구조온도는  $\Delta G_s^0$ 에 대한  $\Delta S_s^0$ 의 기여도를 판단하는

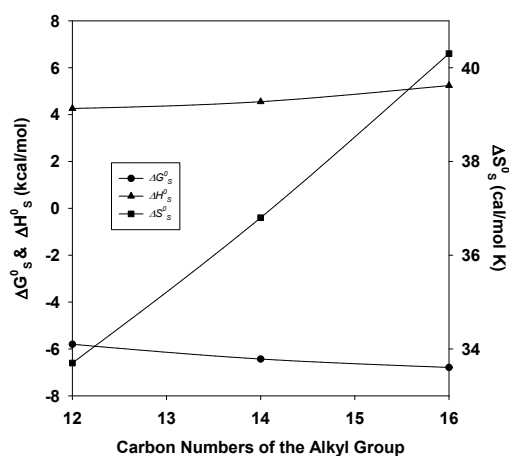


Fig. 5. Plots of thermodynamic parameters ( $\Delta G_s^0$ ,  $\Delta H_s^0$ , and  $\Delta S_s^0$ ) against carbon numbers of the alkyl-group for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by aqueous solutions of LSB/Cationic surfactant system at 298 K : (●)  $\Delta G_s^0$ ; (▲)  $\Delta H_s^0$ ; (■)  $\Delta S_s^0$ .

기준온도를 뜻하며, 측정된 온도가 등구조온도와 크게 차이를 나타내게 되면,  $\Delta G_s^0$  값은  $\Delta H_s^0$  보다  $\Delta S_s^0$  값에 크게 영향을 받게 됨을 뜻한다. Fig. 6에 있는 그래프에 대해 식 (4)를 적용하여 기울기(a)와 절편(b)을 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 RMSD(%) 값과 함께 Table 4에 나타내었다. 대체적으로 모든

Table 4. Least Square Parameters of Equation (4) and Root Mean Square Deviation (RMSD) for the Solubilization of 4-chlorobenzoic Acid (0.5 mM) by the Aqueous Solutions of Pure and Mixed Surfactant Systems

Parameters		a(K)	b(kcal/mol)	RMSD(%)
Pure system	LSB	298.2	-5.35	3.30
	DTAB <sup>a</sup>	295.3	-6.07	3.90
	Tween-20 <sup>a</sup>	296.5	-5.57	3.99
LSB/Cationic system ( $\alpha_1=0.5$ )	LSB/DTAB	294.5	-5.63	5.05
	LSB/TTAB	296.6	-6.47	3.44
	LSB/CTAB	303.1	-6.95	2.87
LSB/Nonionic system ( $\alpha_1=0.5$ )	LSB/Tween-20	296.4	-5.64	4.31
	LSB/Tween-40	297.0	-6.45	3.46
	LSB/Tween-80	301.7	-6.84	2.60

<sup>a</sup> The data for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid are the literature values given in reference 13.



시스템에서의 등구조온도는 실온인 298 K 근처의 값을 나타내었으며, 또한 알킬기의 길이가 매우 긴 LSB/CTAB와 LSB/Tween-80 혼합계면활성제의 등구조온도가 다른 계면활성제 보다 높은 온도를 보여 엔트로피에 의해 더욱 가용화됨을 알 수 있다. 혼합시스템의 경우 알킬기의 길이가 길어질수록 더욱 커지는 경향을 보였다. 한편 절편인 b의 값은 Table 3의 298 K에서 측정된  $\Delta G_s^\circ$  값과 유사한 값을 나타내었으며, 혼합시스템에서  $\Delta G_s^\circ$  값은 알킬기의 길이가 길어질수록 더욱 작은 값을 나타내고 있다. 또한 혼합계면활성제에 있어서는 순수 LSB 보다 작은 값을 나타내었으며, 알킬기의 길이가 길어질수록 작아지는 경향이 비슷하게 나타났다. 이것은 동일한 혼합시스템 내에서 알킬기의 길이가 길어질수록 분자전체의 소수성이 증가하여 미셀의 크기와 내부공간이 커지게 되며, 그 결과 미셀 속으로 더욱 가용화가 잘 이루어지고 미셀의 깊은 곳까지 가용화가 많이 이루어짐을 나타낸다.

$$\Delta H_s^\circ = a'' \cdot \Delta S_s^\circ + b'' \quad (4)$$

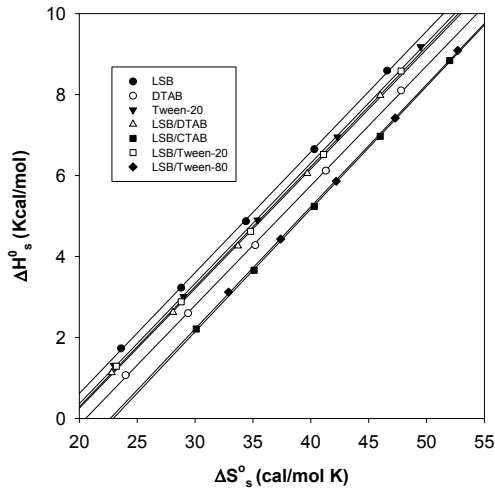


Fig. 6. Plots of  $\Delta H_s^\circ$  against  $\Delta S_s^\circ$  for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by aqueous solutions of pure and mixed surfactant systems: (●) LSB; (○) DTAB; (▼) Tween-20; (△) LSB/DTAB; (■) LSB/CTAB; (□) LSB/Tween-20; (◆) LSB/Tween-80.

#### 4. 결론

양쪽성 계면활성제인 LSB와 혼합계면활성제의 수용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $K_s$  값은 온도의 변화, 미셀의 크기 및 계면활성제의 종류에 따라서 큰 변화를 나타내었다.  $K_s$  값의 크기를 비교하여 보면 순수 계면활성제의 경우 LSB < Tween-20 < DTAB 순으로 증가하였으며, 혼합시스템의 경우 LSB/비이온성 혼합시스템보다 LSB/양이온성 혼합시스템의 값이 큰 값을 나타내었다. 또한 동일한 종류의 혼합계면활성제에서는 알킬기의 길이가 길어질수록  $K_s$  값은 증가하였으며, 온도의 증가에 따라 모든 계면활성제에 대한  $K_s$  값은 모두 증가하는 경향을 보였다. 모든 계면활성제에서 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값들은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 혼합계면활성제에서  $\Delta G_s^\circ$  값은 알킬기의 길이가 길어질수록 그리고 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 그러나  $\Delta H_s^\circ$ 와  $\Delta S_s^\circ$ 의 값들은 온도의 증가에 따라 거의 직선으로 비례하여 증가하는 경향을 보였으며, 양의 값을 나타내었다. 즉, 4-클로로벤조산의 가용화는 엔탈피보다는 엔트로피 값들의 영향을 크게 받기 때문이다. 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $\Delta H_s^\circ$  값은  $\Delta S_s^\circ$  값의 상관관계에서 일차함수의 관계를 나타내었으며, 등구조온도는 실온근처 298 K 값을 나타내었다. 또한 사용한 모든 계면활성제의 종류에 따라 근소한 차이를 보이고 있다. 4-클로로벤조산의 가용화에 대하여 계산한 열역학 함수값  $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$  및  $\Delta S_s^\circ$  값을 온도의 변화와 혼합계면활성제에서 알킬기의 길이의 변화에 대해 연구한 결과 실험에서 사용한 양쪽성 계면활성제인 LSB와 LSB와의 혼합계면활성제는 4-클로로벤조산이 약산으로 수용액에서 부분적으로 음의하전을 띠므로써 LSB계면활성제의 양의하전과 정전기적 상호작용과 소수성상호작용을 동시에 함으로써 palisade층과 미셀표면에 가용화된다. 그 결과 4-클로로벤조산의 가용화에 있어서 LSB는 양이온성 계면활성제(TTAB)와 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

#### 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. A. Patist, S. S. Bhagwat, K. W. Penfold, P. Aikens, and D. O. Shah, on the Measurement of Critical Micelle Concentrations of Pure and Technical-grade Nonionic Surfactants, *J. Surfact, Deterg.*, **3**, 53 (2000).
  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. A. Makayssi, R. Bury, and C. Treiner, Thermodynamics of Micellar Solubilization for 1-Pentanol in Weakly Interacting Binary Cationic Surfactant Mixtures of 25°C, *Langmuir* **10**, 1359 (1994).
  5. J. Weiss, and D. J. McClements, Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles, *Langmuir* **16**, 5879 (2000).
  6. I. Toshihiko, O. Masatake, E. Kunio, and M. Kenjiro, Interactions Between Betaine-Type Zwitterionic and Anionic Surfactants in Mixed Micelles, *Langmuir* **7**, 30 (1991).
  7. Y. Eda, N. Takisawa, and K. Shirahama, Solubilization of Isomeric Alkanols in Ionic Micelles, *Langmuir* **13**, 2432 (1997).
  8. M. Takeuchi and Y. Moroi, Solubilization of n-Alkylbenzenes into 1-Dodecanesulfonic Acid Micelles, *Langmuir* **11**, 4719 (1995).
  9. K. Singh, D. G. Marangoni, Synergistic Interactions in the Mixed Micelles of Cationic Gemini with Zwitterionic Surfactants: The pH and Spacer Effect, *J. Colloids Interface Sci.*, **315**, 620 (2007).
  10. N. Nishikido, Thermodynamic Equations Expressing the Synergistic Solubilization Effect by Surfactant Mixtures. Further information, *Langmuir* **8**, 1718 (1992).
  11. 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).
  12. H. Hoffmann, S. Hoffmann, J. C. Illner, Phase Behavior and Properties of Micellar Solutions of Mixed Zwitterionic and Ionic Surfactants, *J. Colloid & Polym Science* **97**, 103 (1994).
  13. 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).
  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. 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).
  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. Cheng-jie Cheng, Guang-miao Qu, Ji-jun Wei, Tao Yu, Wei Ding, Thermodynamics of Micellization of Sulfobetaine Surfactants in Aqueous Solution, *J. Surfact Deterg.*, **15**, 757 (2012).
  18. C. C. Ruiz, Thermodynamics of Micellization of Tetradecyltrimethylammonium Bromide in Ethylene Glycol–Water Binary Mixtures, *J. Colloids Polym Sci.*, **277**, 701 (1999).
  19. B. H. Lee, Relationship Between the Micellization of TTAB and the Solubilization of p-Bromophenol in TTAB Solution, *J. Kor. Chem. Soc.*, **57**, 665 (2013)
  20. 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).
  21. T. S. Banipal, A. K. Sood, and K. Singh, Micellization Behavior of the 14-2-14 Gemini Surfactant with Some Conventional Surfactants at Different Temperatures, *J. Surfact Deterg.*, **14**, 235 (2011).

22. B. H. Lee, Thermodynamic Study on the Solubilization of p-Halogenated Phenol Derivatives in TTAB Solution, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 20 (2014).
23. Fang Li, G. Z. Li, J. B. Chen, Synergism in Mixed Zwitterionic-Anionic Surfactant Solutions and the Aggregation Numbers of the Mixed Micelles, *J. Colloids and Surface A* **145**, 167 (1998).