

## DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학적 연구

박인정 · 이병환\*  
한국기술교육대학교 응용화학공학과  
(2006. 2. 15 접수)

### Thermodynamic Study on the Micellar Properties of DBS/Brij 30 Mixed Surfactant Systems

In-Jung Park and Byung-Hwan Lee\*

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education,  
Chungnam 333-860, Korea  
(Received February 15, 2006)

**요 약.** 순수 물에서 음이온 계면활성제인 Sodium dodecylbenzenesulfonate(DBS)와 비이온 계면활성제인 Polyoxyethylene(4) lauryl ether(Brij 30)의 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC)와 반대이온의 결합상수( $B$ )값을 288 K에서 308 K까지의 범위에서 DBS의 겉보기 몰분율( $\alpha_1$ )의 함수로서 전도도법과 표면장력계법으로 측정하였다. 측정된 CMC의 온도의존성으로부터 DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 미셀화 현상에 대한 여러 가지 열역학적 함수값들( $\Delta S_m^\circ$ ,  $\Delta H_m^\circ$  및  $\Delta G_m^\circ$ )을 계산하고 분석하였다. 그 결과, 측정범위 내에서  $\Delta G_m^\circ$ 은 모두 음의 값을 그리고  $\Delta S_m^\circ$ 은 모두 양의 값을 나타내었다. 이에 반하여  $\Delta H_m^\circ$ 은 측정된 온도와  $\alpha_1$ 의 값에 따라 양 혹은 음의 값을 나타내었다.

**주제어:** 혼합계면활성제, DBS, Brij 30, 임계미셀농도, 반대이온결합상수, 등구조온도

**ABSTRACT.** The critical micelle concentrations (CMC) and the counter ion binding constants ( $B$ ) in a micellar state of the mixed surfactant systems of sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS) with polyoxyethylene(4) lauryl ether (Brij 30) in water were determined as a function of  $\alpha_1$  (the overall mole fraction of DBS) by the use of electric conductivity method and surface tensiometer method from 288 K to 308 K. Various thermodynamic parameters ( $\Delta S_m^\circ$ ,  $\Delta H_m^\circ$ , and  $\Delta G_m^\circ$ ) for the micellization of DBS/Brij 30 mixtures were calculated and analyzed from the temperature dependence of CMC values. The measured values of  $\Delta G_m^\circ$  are all negative but the values of  $\Delta S_m^\circ$  are positive in the whole measured temperature region. On the other hand, the values of  $\Delta H_m^\circ$  are positive or negative, depending on the measured temperature and  $\alpha_1$ .

**Keywords:** Mixed Surfactant System, DBS, Brij 30, Critical Micelle Concentration, Counter Ion Binding Constant, Iso-Structural Temperature

### 서 론

계면활성제의 생산과정에는 여러 종류의 계면활성제들이 동시에 생성되거나 미반응의 유기물질들이 다량 함유되며 또한 혼합된 계면활성제로부터 순수한

성분의 계면활성제를 분리하는 것은 특히 어렵고 경제적으로 큰 손실이기에 실생활에서는 혼합계면활성제가 널리 이용된다. 그리고 혼합계면활성제는 단일 성분의 계면활성제가 나타낼 수 없는 특수한 물리적 성질을 나타냄으로써 경제적으로나 이론적으로나 활

발한 연구의 대상이 되고 있다.<sup>1-6</sup> 이러한 혼합계면활성제들의 이상적 및 비이상적 미셀화 현상들을 고찰하기 위하여 Holland와 Clint 등은 다양한 이론들을 제안하였다.<sup>7-9</sup>

한편 계면활성제분자들의 미셀화 현상에 대한 열역학적인 고찰을 위하여 온도에 따른 임계미셀농도(CMC)의 변화를 이용하고 있다. 일반적으로 CMC 값은 온도의 함수로서 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보이며, 실온 근처에서 최소값을 나타낸다.<sup>10-12</sup> 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. 여기서 R과 T는 각각 이상기체상수와 절대온도를 나타내며, B는 미셀상에서 반대이온의 결합상수를 나타낸다. 이에 반하여 Mesa와 Muller 등은 최소값의 임계미셀농도(CMC\*) 값과 그때의 온도(T\*)를 측정하고 그 값을 이용하여 여러 가지 열역학적 함수값들을 계산할 수 있는 이론을 개발하기도 하였다.<sup>12,13</sup>

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

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

지금까지는 단일성분의 미셀화에 대한 열역학적인 연구는 많았지만 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학적인 연구는 많지 않았다.<sup>14-16</sup> 그리고 본 실험실에서는 지금까지 음이온 계면활성제인 sodium dodecylbenzenesulfonate(DBS,  $C_{12}H_{24}C_6H_4SO_4 Na^+$ )와 비이온 계면활성제인 polyoxyethylene(4) lauryl ether(Brij 30,  $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_4OH$ )의 혼합계면활성제에 대한 연구를 진행하지 않았으며, 특히 이들 혼합계면활성제들의 미셀화에 대한 열역학적인 연구는 아직까지 진행한 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 비이상적 혼합 미셀화 현상을 분석하기 위하여 이 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 열역학적인 연구를 수행하였다. 이것을 위하여 혼합계면활성제의 겔보기 몰분율조성( $\alpha_1$ )과 온도를 변화시키면서 CMC와 B의 값을 측정하고 분석하였다.

## 실 험

계면활성제인 DBS와 Brij 30은 순도가 98%이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였

다. 순수 DBS와 혼합계면활성제의 임계미셀농도 및 반대이온결합상수(B) 값은 전편의 논문에서와 같이 전도도법을 사용하였으며, 순수 Brij 30의 임계미셀농도는 표면장력계를 이용하여 측정하였다.<sup>11,17,18</sup> 용액 제조를 위하여 우선 농도가 각각 0.05 M인 DBS와 Brij 30의 저장용액들을 만들었으며, 이들 저장용액들을 정해진 DBS의 겔보기 몰분율조성( $\alpha_1$ )에 따라 일정한 부피비로 혼합함으로써 조성이 고정된 DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 저장용액들을 만들 수 있었다. 이렇게 제조한 혼합계면활성제의 저장용액을 순수 물로 묽혀서 농도가 각기 다른 12개의 용액들을 제조하였으며, 각 용액의 전도도값과 표면장력값을 측정하였다. 측정된 전도도값을 전체 계면활성제의 농도에 대하여 도시하였을 때 기울기가 서로 다른 두 직선이 얻어졌으며, 두 직선의 교점 및 기울기의 비로부터 CMC와 B 값을 결정하였다.<sup>18-20</sup> 혼합계면활성제의 겔보기몰분율조성( $\alpha_1$ )은 1(순수 DBS), 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 및 0(순수 Brij 30)으로 하였으며, 온도는 288 K에서 308 K까지 5 K 간격으로 변화시키면서 측정하였다.

## 결과 및 고찰

순수 물에서 DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 측정된 CMC 값(오차범위:  $\pm 0.05$  mM)의 결과를 Table 1에 나타내었다. 그리고 Fig. 1에는 온도변화에 따른 CMC 값의 변화를 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 각 몰분율조성에서 DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 CMC는 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 293 K 근처에서 최소값을 보이고 있다. 그리고 각 온도에서 몰분율조성을 증가함에 따라 CMC는 완만하게 증가하다가  $\alpha_1$  이 0.8 이상일 때 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로  $\ln CMC$  값은 온도의 2차함수로서 식 (3)과 같이 나타낼 수 있으며,<sup>18,21,22</sup> 여기서 CMC는 보통 몰분율 척도로 나타낸 값을 사용한다. 또한 상수 a와 b는 각각  $K^{-2}$ 과  $K^{-1}$ 의 단위를 가지며 상수 c는 단위를 갖지 않는다. Table 1에 있는 각 몰분율조성에서 측정된 CMC 값을 식 (3)에 대입하여 최소자승법으로 a, b 및 c를 구하였으며, 그 결과를 RMSD(root mean square deviation) 값과 함께 Table 2에 나타내었다.

$$\ln CMC = aT^2 + bT + c \quad (3)$$

Table 1. values of CMC ( $\pm 0.05$ , mM) and  $\Delta G_m^\circ$  ( $\pm 0.05$ , kcal/mol) for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in water at various temperatures

Temp.(K)	288		293		298		303		308		
	$\alpha_1$	CMC	$\Delta G_m^\circ$	CMC	$\Delta G_m^\circ$	CMC	$\Delta G_m^\circ$	CMC	$\Delta G_m^\circ$	CMC	$\Delta G_m^\circ$
0		2.38	-5.76	2.26	-5.89	2.35	-5.96	2.53	-6.02	2.73	-6.07
0.2		2.40	-6.56	2.30	-6.70	2.40	-6.78	2.59	-6.85	2.83	-6.90
0.4		2.46	-6.88	2.36	-7.03	2.46	-7.12	2.60	-7.20	2.88	-7.25
0.6		2.51	-7.16	2.43	-7.30	2.53	-7.40	2.68	-7.48	3.00	-7.52
0.8		3.40	-7.11	3.33	-7.24	3.40	-7.35	3.57	-7.44	3.90	-7.49
1		4.22	-7.06	4.16	-7.19	4.30	-7.29	4.52	-7.37	4.90	-7.43

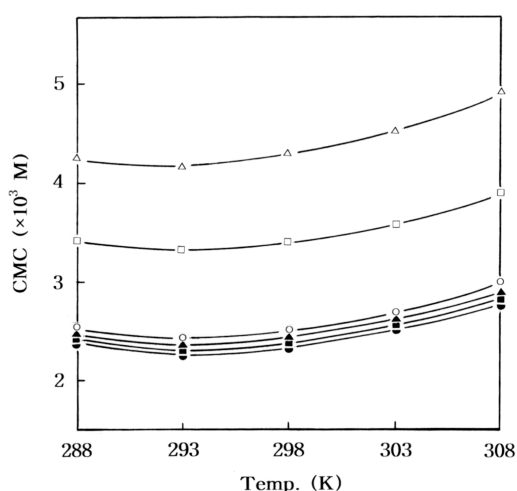


Fig. 1. Plots of CMC versus temperature for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in pure water: (●),  $\alpha_1=0$ ; (■),  $\alpha_1=0.2$ ; (▲),  $\alpha_1=0.4$ ; (○),  $\alpha_1=0.6$ ; (□),  $\alpha_1=0.8$ ; (△),  $\alpha_1=1$ .

한편 각 물분율조성에서 측정된 반대이온의 결합상수( $B$ )값은 온도의 변화에 관계없이 거의 일정한 값을 보였다.<sup>17,18</sup> DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 각 물분율조성에서 측정된  $B$ 의 값을 Table 2에 나타내었다. 순수 DBS의  $B$ 가 가장 큰 값을 나타

내고 있으며,  $\alpha_1$ 의 증가에 따라  $B$ 의 값은 미소하게 증가하는 경향을 보였다. 그리고 각  $\alpha_1$ 에서 온도의 변화에 따른 CMC의 변화로부터 최소값의 임계미셀농도(CMC\*)와 그 때의 온도( $T^*$ ) 및 자유에너지의 변화값( $\Delta G_m^\circ$ )을 최소자승법에 의하여 이론적으로 계산하여 Table 2에 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 각  $\alpha_1$ 에서 계산한  $T^*$ 는 모두 293 K 근처의 값을 나타내었다. CMC\*는  $\alpha_1$ 의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 그 결과  $\Delta G_m^\circ$ 값도  $\alpha_1$ 의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보이고 있다.

Table 1에서 측정된 CMC 값과 Table 2에서 측정된  $B$  값을 이용하여  $\Delta G_m^\circ$  값을 식 (1)에 의하여 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에 함께 나타내었다. 이렇게 계산한  $\Delta G_m^\circ$  값(오차범위:  $\pm 0.05$  Kcal/mol)은 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 이것은 온도가 올라갈수록 DBS/Brij 30 혼합계면활성제가 더욱 미셀을 잘 이룸을 의미한다. 또한  $\alpha_1$ 이 증가할수록  $\Delta G_m^\circ$ 의 값은 감소하다가 증가하는 경향을 보이며,  $\alpha_1$ 이 0.6일 때  $\Delta G_m^\circ$  값은 최소값을 나타낸다. 이러한 현상은 음이온 계면활성제인 DBS와 비이온 계면활성제인 Brij 30의 친수성 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호작용에 의하여 서로 인력이 작용함으로써 두 성분들이 미셀 상에서 더욱 안정된 미셀을 이루게

Table 2. Derived least square parameters (from equation 3), thermodynamic parameters, and root mean square deviation (RMSD) for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in water

$\alpha_1$	$a$ ( $\times 10^{-4}$ K <sup>-2</sup> )	$b$ (K <sup>-1</sup> )	$c$	$T^*$ (K)	CMC* ( $\times 10^{-3}$ M)	$B$	$\Delta G_m^\circ$ (kcal/mol)	RMSD (%)
0	8.02	-0.47	58.8	293.0	2.50	0	-5.83	1.9
0.2	8.27	-0.48	60.8	292.5	2.41	0.14	-6.66	1.7
0.4	7.55	-0.44	54.5	292.8	2.13	0.20	-7.10	1.4
0.6	7.11	-0.42	50.5	291.8	2.30	0.25	-7.31	1.5
0.8	6.82	-0.40	48.8	293.1	3.11	0.28	-7.30	0.3
1	6.11	-0.36	42.5	291.4	4.74	0.30	-7.05	0.6

Table 3. Values of  $\Delta H_m^\circ$  ( $\pm 0.05$ , kcal/mol) and  $\Delta S_m^\circ$  ( $\pm 0.5$ , cal/mol K) for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in water at various temperatures

Temp.(K)	288		293		298		303		308	
	$\Delta H_m^\circ$	$\Delta S_m^\circ$	$\Delta H_m^\circ$	$\Delta S_m^\circ$	$\Delta H_m^\circ$	$\Delta S_m^\circ$	$\Delta H_m^\circ$	$\Delta S_m^\circ$	$\Delta H_m^\circ$	$\Delta S_m^\circ$
0	1.32	24.6	-0.01	20.1	-1.42	15.2	-2.93	10.2	-4.54	5.0
0.2	1.40	27.6	-0.16	22.3	-1.83	16.6	-3.61	10.7	-5.51	4.5
0.4	1.43	28.9	-0.06	23.8	-1.66	18.3	-3.37	12.6	-5.19	6.7
0.6	1.10	28.7	-0.38	23.7	-1.96	18.3	-3.65	12.7	-5.44	6.7
0.8	1.48	29.8	0.04	24.6	-1.50	19.6	-3.15	14.2	-4.90	8.4
1	0.90	27.6	-0.43	23.1	-1.84	18.3	-3.35	13.3	-4.96	8.0

됨을 나타낸다.  $\Delta G_m^\circ$ 의 값은  $\Delta H_m^\circ$ 와  $\Delta S_m^\circ$  값의 크기와 부호에 따라 결정되며, 이들 값의 크기와 기여도에 따라 미셀화 현상이 엔탈피 지배반응 혹은 엔트로피 지배반응으로 나누어진다. 계면활성제분자들의 미셀화에 대한  $\Delta H_m^\circ$  값은 식 (1)과 (3)에 의하여 식 (4)와 같이 나타낼 수 있으며, 또한  $\Delta S_m^\circ$  값은 식 (1)과 (4)에 의하여 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.<sup>2,11</sup>

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

$$\Delta S_m^\circ = \frac{\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ}{T} = -(1+B)R(3aT+2bT+c) \quad (5)$$

최소자승법으로 구한 Table 2의 변수( $a$ ,  $b$  및  $c$ )값과 식 (4)와 (5)를 이용하여  $\Delta H_m^\circ$ 와  $\Delta S_m^\circ$ 를 각각 계산하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.  $\Delta S_m^\circ$  값(오차범위:  $\pm 0.5$  cal/K mol)은 측정된 모든 온도에서 양의 값을 나타내었으며,  $\Delta H_m^\circ$  값(오차범위:  $\pm 0.05$  kcal/mol)은 293 K를 전후로 하여 양의 값에서 음의 값으로 바뀌었다. 그 결과 293 K보다 낮은 온도에서는  $\Delta G_m^\circ$  값이 양의 값을 나타내는  $\Delta H_m^\circ$ 보다 양의 값인  $\Delta S_m^\circ$ 에 의하여 음의 값을 나타내게 되며, 293 K 보다 높은 온도에서는 음의 값인  $\Delta H_m^\circ$ 와 양의 값인  $\Delta S_m^\circ$ 가 공동으로 기여함으로써  $\Delta G_m^\circ$ 의 값이 더욱 음의 값을 나타내게 된다. Table 1과 3에 있는 열역학 함수값( $\Delta G_m^\circ$ ,  $\Delta H_m^\circ$  및  $\Delta S_m^\circ$ )들의 온도의존성을 조사하기 위하여  $\alpha_1$ 이 0.6일 때 계산한 열역학 함수값들을 온도에 대하여 Fig. 2에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 온도의 증가에 따라 모든 열역학 함수값들은 감소하는 경향을 보였으며, 특히  $\Delta H_m^\circ$ 와  $\Delta S_m^\circ$ 의 값은 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상들은 모든 물분율조성에서도 동일하게 나타났다. Table 3과 Fig. 2에 의하면 온도의 증가에 따라 엔트로피의 기여도는

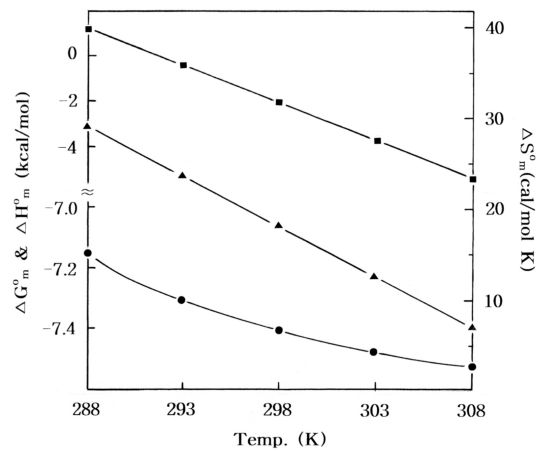


Fig. 2. Plots of thermodynamic parameters versus temperature for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant system ( $\alpha_1=0.6$ ) in water: (●),  $\Delta G_m^\circ$ ; (■),  $\Delta H_m^\circ$ ; (▲),  $\Delta S_m^\circ$ .

점차적으로 줄어들고 오히려 음의 값인 엔탈피의 기여도가 점차적으로 증가하고 있음을 알 수 있다.<sup>18,23</sup> 한편  $\alpha_1$ 의 증가에 따른 열역학 함수값들의 변화를 조사하기 위하여 298 K에서 측정된 열역학 함수값들을  $\alpha_1$ 에 대하여 도시하여 보았으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이  $\alpha_1$ 의 증가에 따라  $\Delta G_m^\circ$ 의 값은 감소하다가 증가하며,  $\alpha_1$ 이 0.6일 때 최소값을 나타내고 있다. 그러나  $\Delta H_m^\circ$ 와  $\Delta S_m^\circ$ 의 값은  $\alpha_1$ 의 증가에 따라 증가와 감소를 반복하고 있을 뿐 일반적인 경향을 보이지 못하고 있다. 다른 온도에서의 결과도 동일한 경향을 보이고 있다.

DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 미셀화에 대한  $\Delta H_m^\circ$ 와  $\Delta S_m^\circ$ 의 상관성을 조사하기 위하여 Fig. 4에  $\Delta H_m^\circ$ 를  $\Delta S_m^\circ$ 에 대하여 도시하였다. 그 결과, 모든 물분율조성에서 직선을 이루었다. 따라서  $\Delta H_m^\circ$ 와  $\Delta S_m^\circ$ 사이에는 식 (6)과 같이 일차함수의 식으로 나타낼 수 있으며,

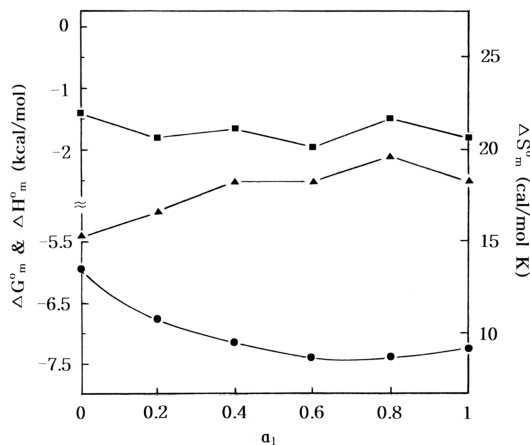


Fig. 3. Plots of thermodynamic parameters versus  $\alpha_1$  for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in water at 298 K; (●),  $\Delta G_m^o$ ; (■),  $\Delta H_m^o$ ; (▲),  $\Delta S_m^o$ .

$\Delta G_m^o$ 의 값은 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 직선의 기울기( $p$ )는 등구조온도(iso-structural temperature)로서 식 (7)에 의하면  $\Delta G_m^o$ 에 대한  $\Delta S_m^o$ 의 기여도가 0이 되는 온도를 나타낸다.<sup>10,18</sup> 즉 측정온도( $T$ )가  $p$ 와 같으면 식 (7)의 둘째 항은 0이 되며, 그 때의  $\Delta G_m^o$  값은  $q$ 가 된다. 만약  $T > p$ 이면 측정온도  $\Delta S_m^o$ 의 값이 양의 값이므로 식 (7)의 둘째 항은 음의 값이 되며, 그 결과  $\Delta G_m^o$  값은 더욱 감소하게 된다. 그러나 만약  $T < p$  이면, 식 (7)의 둘째 항은 양의 값을 나타내게 되며, 그 결과  $\Delta G_m^o$  값은 더욱 증가하게 된다. 이것을 다른 말로 표현하면 등구조온도( $p$ ) 보다 높은 온도에서는  $\Delta S_m^o$ 에 의하여 미셀화가 더욱 촉진되지만, 반대로 등구조온도 보다 낮은 온도에서는  $\Delta S_m^o$ 에 의하여 미셀화는 더욱 억제됨을 나타낸다.

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

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

Fig. 4에 나타난 각 물분율조성에 대한 직선의 기울기( $p$ )와 절편( $q$ )의 값을 최소자승법으로 계산하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 알 수 있듯이 각 물분율조성에 대하여 계산한  $p$ 의 값은  $\alpha_1$ 의 값에 따라 약간의 차이를 보이지만 대체적으로 상온(298 K)근처의 값을 나타내었다.  $q$ 의 값은 -6.0에서 -7.4 kcal/mol까지 변하였으며,  $\alpha_1$ 의 값이 증가할수록  $q$ 의 값은 점차적으로 감소하다가 증가하는 경향을 보

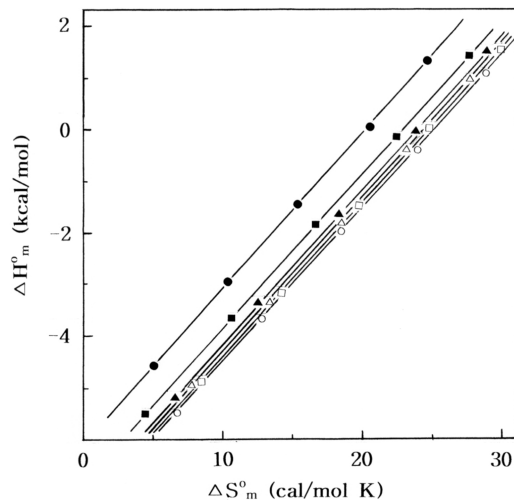


Fig. 4. Plots of  $\Delta H_m^o$  versus  $\Delta S_m^o$  for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in pure water: (●),  $\alpha_1=0$ ; (■),  $\alpha_1=0.2$ ; (▲),  $\alpha_1=0.4$ ; (○),  $\alpha_1=0.6$ ; (□),  $\alpha_1=0.8$ ; (△),  $\alpha_1=1$ .

Table 4. Derived least square parameters (from equation 7) and root mean square deviation (RMSD) for the micellization of DBS/Brij 30 mixed surfactant systems in water

$\alpha_1$	$p$ (K)	$q$ (kcal/mol)	RMSD (%)
0	298.4	-5.99	2.79
0.2	298.5	-6.82	3.22
0.4	298.2	-7.16	2.70
0.6	298.2	-7.43	2.28
0.8	299.6	-7.40	5.28
1	298.6	-7.33	2.81

였다. 또한 각 물분율조성에서 계산한  $q$ 의 값은 Table 2에 있는  $T^*$ 에서의 자유에너지 변화값( $\Delta G_m^*$ )과 거의 동일한 값을 나타내고 있으며,  $\alpha_1$ 이 0.6일 때 최소값을 나타내었다.

## 결 론

DBS/Brij 30 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 CMC 값은 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 또한  $\alpha_1$ 의 값이 증가할수록 CMC 값은 계속하여 증가하는 경향을 보였다. 이러한 변화로부터 계산한  $\Delta G_m^o$  값은 -5.76 kcal/mol에서 -7.52 kcal/mol까지 변화하였으며, 측정된 모든 범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 이것은 계면활성제분자들의 미

셀화현상이 측정된 모든 범위 내에서 자발적임을 뜻한다. 그리고  $\Delta S_m^\circ$  값은 4.52 cal/mol K에서 29.8 cal/mol K까지 변화하였으며, 측정된 범위 내에서 모두 양의 값을 나타내었다. 이에 반하여  $\Delta H_m^\circ$  값은 1.48 kcal/mol에서 -5.51 kcal/mol까지 변화하였으며, 측정된 온도에 따라 양 혹은 음의 값을 나타내었다. 또한 온도의 증가에 따라 이들 열역학 함수값들은 모두 감소하는 경향을 보였다. 이러한 사실들로부터 측정된  $\Delta G_m^\circ$ 가 음의 값을 나타내는 것은  $\Delta H_m^\circ$ 에 의한 기여보다  $\Delta S_m^\circ$ 에 의한 기여도가 크게 작용함을 알 수 있었다. 그리고  $\alpha_1$ 의 값이 증가할수록  $\Delta G_m^\circ$ 의 값은 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며,  $\alpha_1$ 이 0.6일 때 최소값을 나타내었다. 이것은 음이온 계면활성제인 DBS가 비이온 계면활성제인 Brij 30과 혼합 미셀을 이룸으로써 더욱 안정화됨을 의미하며 또한 미셀상에서 두 성분의 머리부분들 사이에 서로 이온-쌍극자 상호작용으로 인력이 작용함을 나타낸다. 이에 반하여  $\alpha_1$ 의 증가에 따라  $\Delta H_m^\circ$ 와  $\Delta S_m^\circ$ 의 값은 증가와 감소를 반복하며 일관적인 변화를 보이지 않았다.  $\Delta H_m^\circ$ 을  $\Delta S_m^\circ$ 에 대하여 도시한 결과, 직선이 얻어졌으며 그 직선의 기울기( $p$ )로부터 구한 등구조온도는 모두 실온(298 K) 근처의 값을 나타내었다.

### 인 용 문 헌

- Hildebrand, A.; Garidel, P.; Neubert, R.; Blume, A. *Langmuir* **2004**, *20*, 320.
- Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K.; Staples, E.; Schuermann, R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10770.
- Kim, H. U.; Lee, J. K.; Lim, K. H. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2005**, *16*, 231.
- Junquera, E.; Aicart, E. *Langmuir* **2002**, *18*, 9250.
- Inglese, A.; Lisi, R. De; Milioto, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2260.
- Ueno, M.; Asano, H. In *Mixed Surfactant Systems*; Ogino, K.; Abe, M., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, U.S.A., **1993**; p 258.
- Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1984.
- Clint, J. H. In *Surfactant Aggregation*; Chapman and Hall: New York, **1992**, p 130.
- Kumbhakar, M.; Goel, T.; Mukerjee, T.; Pal, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14168.
- Sharma, K. S.; Patil, S. R.; Rakshit, A. K. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12804.
- Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *38*, 539.
- Muller, N. *Langmuir* **1993**, *9*, 96.
- Mesa, C. La *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 323.
- Burgo, P. del; Junquera, E.; Aicart, E. *Langmuir* **2004**, *20*, 1587.
- Bastiat, G.; Gras, B.; Khoukh, A.; Francois, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 5759.
- Gerber, S.; Garamas, V. M.; Milkereit, G.; Vill, V. *Langmuir* **2005**, *21*, 6707.
- Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2004**, *48*, 236.
- Kim, Y. C.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2005**, *49*, 435.
- Shanks, P. C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1794.
- Zana, R.; Levy, H.; Papoutsis, D.; Beinert, G. *Langmuir* **1995**, *11*, 3694.
- Paula, S.; Sus, W.; Tuchtenhagen, J.; Blume, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11742.
- Burrows, J. C.; Flynn, J.; Kutay, S. M.; Leriche, T. G.; Marangoni, D. G. *Langmuir* **1995**, *11*, 3388.
- Garamus, V. M. *Langmuir* **2003**, *19*, 7214.