

양이온성 계면활성제의 수용액에서 Dichlorophenol 이성질체들의 가용화에 대한 연구

이남민 · 이병환*

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(접수 2010. 4. 30; 수정 2010. 6. 1; 게재확정 2010. 6. 3)

Study on the Solubilizations of Dichlorophenol Isomers by the Cationic Surfactant Solution

Nam-Min Lee and Byung-Hwan Lee*

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

(Received April 30, 2010; Revised June 1, 2010; Accepted June 3, 2010)

요약. 양이온성 계면활성제인 TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide)의 수용액에서 dichlorophenol 이성질체들의 가용화현상을 UV/Vis 분광광도법을 이용하여 연구하였다. 온도의 변화에 따른 가용화상수값(K_s)의 변화를 측정함으로써 열역학적으로 분석하였으며, 그 결과 모든 이성질체들의 가용화에 대한 ΔG° 와 ΔH° 값은 측정된 범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 또한 dichlorophenol 이성질체들의 가용화현상에 미치는 n-부탄올과 NaCl의 효과에 대하여 조사하였다. 이러한 첨가제는 K_s 와 CMC 값을 동시에 큰 폭으로 변화하게 하였으며, 그런 결과로부터 각 dichlorophenol 이성질체들이 미셀 내에서 가용화되는 위치를 예측할 수 있었다.

주제어: TTAB, 가용화상수, 디클로로페놀, 임계미셀농도, 등구조온도

ABSTRACT. The interaction of dichlorophenol isomers with the micellar system of TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide) was studied by the UV/Vis spectrophotometric method. The solubilization constants (K_s) of dichlorophenol isomers into the micellar system have been measured with the change of temperature and the various thermodynamic parameters have been calculated and analyzed from these changes. The results show that the values of ΔG° and ΔH° are all negative within the measured temperature range. The effects of additives (n-butanol and NaCl) on the solubilization of dichlorophenol isomers have been also measured. There was a great change on the values of K_s and CMC simultaneously with these additives. From these changes we can postulate the solubilization sites of each isomers in the micellar system of TTAB.

Keywords: TTAB, Solubilization constant, Dichlorophenol, Critical micelle Concentration, Isostructural temperature

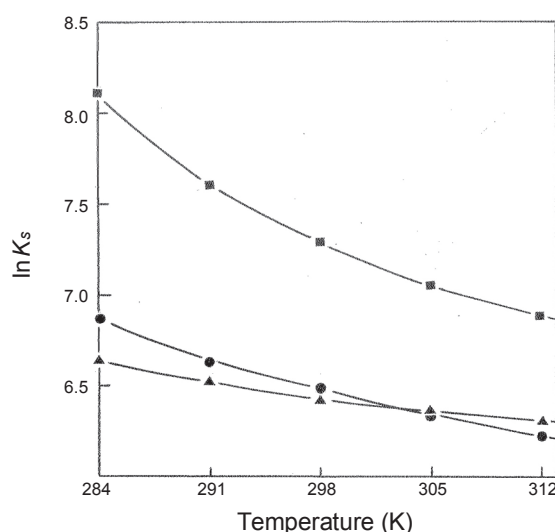
서론

계면활성제분자들은 수용액에서 임계미셀농도(CMC)보다 높은 농도에서는 미셀을 이루게 되며, 미셀은 소수성을 띠는 내부와 전하를 띠는 표면으로 구성되어서 수용액상에서 안정한 상태로 존재할 수 있게 된다. 소수성을 나타내는 유기성 분자들은 미셀의 내부에 가용화됨으로써 그리고 이온성이거나 친수성 그룹을 가진 분자들은 극성을 띠는 미셀의 표면 혹은 표면에 가까운 palisade 층에 가용화됨으로써 안정화된다. 어떤 물질이 미셀 속으로 들어가는 가용화현상은 평형반응으로서 가용화되는 물질과 미셀의 상호작용의 세기에 따라 크게 변화된다.¹⁻⁵ 유기 혹은 무기물질의 가용화현상은 화장품, 농약, 섬유, 고분자, 유화중합 등과 같은 산업 현상이나 실생활에서 많이 이용되고 있다.⁶⁻¹³

본 실험실에서는 미셀의 구조와 표면전하가 유기물질의 가용화에 어떤 영향을 미치는지를 조사하기 위하여 양이온성 계면활성제의 수용액 혹은 혼합계면활성제를 사용하여 유기성 음이온들의 가용화에 대하여 연구한 바 있다.^{14,15} 이번 연구에서는 유기물질의 구조변경이 가용화되는 정도와 가용화되는 위치에 어떤 영향을 미치는지를 조사하기 위하여 양이온성 계면활성제인 TTAB 수용액에서 dichlorophenol 이성질체들의 가용화에 대하여 조사하였다. 우선 이러한 유기물질들의 가용화현상에 대하여 온도에 따른 K_s 값의 변화를 조사함으로써 열역학적 함수값(ΔG° , ΔH° 및 ΔS°)들을 계산하고 분석하였다. 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 농도를 변화시켰을 때 K_s 와 CMC 값이 어떻게 변화되는지를 조사함으로써 가용화에 미치는 이들 첨가제들의 효과에 대하여 조사하고자 하였다.

Table 1. Variation of solubilization constant (K_s), critical micellar concentration (CMC), and absorbance value in a micellar state (A_m) with the temperature for the solubilization of dichlorophenol isomers by the aqueous micellar system of TTAB

Temp. (K)	2,3-dichlorophenol			2,4-dichlorophenol			2,6-dichlorophenol		
	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m
284	960	1.78	0.83	764	1.68	1.37	3263	1.00	0.82
291	760	1.91	0.83	683	1.82	1.33	2100	1.04	0.82
298	652	2.05	0.83	621	2.01	1.31	1451	1.12	0.86
305	569	2.21	0.82	576	2.25	1.30	1138	1.22	0.88
312	501	2.51	0.82	536	2.52	1.28	959	1.35	0.90

**Fig. 1.** Plots of $\ln K_s$ vs temperature for the solubilization of dichlorophenol isomers by the aqueous micellar system of TTAB; (●) 2,3-dichlorophenol, (▲) 2,4-dichlorophenol, and (■) 2,6-dichlorophenol.

실험

실험 방법은 전편의 논문에서 사용한 것과 같은 UV/Vis 방법을 이용하여 TTAB 수용액에서 dichlorophenol 이성질체들의 가용화상수값(K_s)과 임계미셀농도값(CMC)을 측정하였다.^{12,14,15} 이를 위하여 가용화되는 dichlorophenol 이성질체들의 농도는 모든 용액에서 0.6 mM로 일정하게 유지하였으며, TTAB의 농도는 최대 12 mM이 될 때까지 점차로 증가시키면서 흡광도의 변화를 측정하였다. 각 용액의 흡광도 측정은 유기물질의 가용화로 인하여 흡광도의 변화가 가장 크게 일어나는 파장에 고정시키고 측정하였으며, 계면활성제의 농도에 따른 흡광도의 변화로부터 CMC와 K_s 값을 측정하고 계산하였다. 열역학적 고찰을 위하여 온도를 11 °C에서 39 °C 까지 7 °C씩 변화시키면서 측정하였으며, 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올은 0.1 M 간격으로 최대 0.3 M까지 농도를 변화시키면서 측정하였다. 본 실험에서 사용한 모든 물질들

은 순도가 최소 98% 이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

결과 및 고찰

유기물질의 가용화현상은 식 (1)과 같이 유기물질과 미셀과의 평형반응으로 나타낼 수 있으며, 가용화상수값(K_s)은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 여기서 $[S_a]$ 와 $[S_m]$ 은 각각 용매상과 미셀 상에서 가용화되는 유기물질의 농도를 나타내며, $[D_m]$ 은 미셀 상을 이루는 계면활성제의 농도로서 전체 계면활성제의 농도($[D_t]$)에서 CMC를 뺀 값이 된다.



$$K_s = [S_m]/([S_a][D_m]) = [S_m]/\{[S_a]([D_t] - CMC)\} \quad (2)$$

순수 용매상과 미셀 상에서 환경이 서로 다르므로 인하여 유기물질이 모두 미셀 상으로 가용화되었을 때의 흡광도(A_m)와 유기물질이 순수 용매 상에 모두 존재할 때의 흡광도(A_a)는 서로 다르게 되며, 이러한 흡광도의 차이를 이용하면 K_s 값을 쉽게 결정할 수 있다. 일반적으로 UV/Vis 법에서 K_s 는 용액의 전체 흡광도(A)에 대하여 식 (3)과 같은 관계가 성립한다. 식 (3)에서 좌변을 용액의 전체 흡광도(A)에 대하여 도식하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로부터 K_s 값을 계산할 수 있으며, 절편의 값으로부터 A_m 값을 계산할 수 있다.^{14,15}

$$(A - A_a)/([D_t] - CMC) = K_s A_m - K_s A \quad (3)$$

TTAB 계면활성제 수용액에서 dichlorophenol 이성질체들의 가용화에 대한 K_s , A_m 및 CMC 값을 여러 온도에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 그리고 각 유기물질들의 가용화에 대한 $\ln K_s$ 값을 온도의 변화에 대하여 Fig. 1에 도식하였다. 여기서 알 수 있듯이 각 그래프는 포물선을 이루며, 온도가 증가할수록 K_s 값은 감소하는 경향을 그러나

CMC 값은 오히려 증가하는 경향을 보였다. Table 1과 Fig. 1에 의하면 온도의 증가에 따른 K_s 값의 감소폭은 2,4-dichlorophenol < 2,3-dichlorophenol < 2,6-dichlorophenol의 순으로 나타났다. 이와 같이 페놀분자 내에서 두개의 클로르(Cl-) 치환기의 위치에 따라 분자의 전체 소수성과 이온성이 크게 변하게 되며, 그 결과 K_s 값도 함께 변하게 된다. 일반적으로 식 (4)와 같이 $\ln K_s$ 값은 온도의 이차함수로 나타낼 수 있다. 따라서 Fig. 1의 데이터에 최소자승법을 적용하여 식 (4)의 상수값과 최소값의 K_s^* 값 그리고 그 때의 온도(T^*)를 구하여 Table 2에 RMSD(root mean square deviation)값과 함께 나타내었다. 여기서도 알 수 있듯이 유기물질 내에서 클로르 치환기의 위치에 따라 K_s^* 와 T^* 의 값은 변하였다.

$$\ln K_s = a T^2 + b T + c \quad (4)$$

Table 2에서 계산한 a, b, 및 c의 값을 이용하면 각 유기물질들의 가용화에 대한 열역학 함수값(ΔG_s° , ΔH_s° 및 ΔS_s°)들을 전편의 논문에서와 같이 각각 계산할 수 있으며,^{16,17} 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 모든 dichlorophenol 이성질체들의 가용화에 대한 ΔG_s° 와 ΔH_s° 값들은 모두 음의 값을 나타내었으며, 특히 2,6-dichlorophenol에 대한 ΔG_s° 와 ΔH_s° 값은 다른 두 이성질체의 가용화에 대한 값들보다 더욱 작은 값을 보였다. 이에 반하여 ΔS_s° 값은 측정된 이성질체의 종류와 온도에 따라 다른 값을 보였다. 특히 2,6-dichlorophenol의 ΔS_s° 값은 온도에 따라 부호가 변하였으며, 다른 두 이성질체에 대한 ΔS_s° 값보다 더욱 작은 값을 나타내고 있다. 이것은 2,6-dichlorophenol의 가용화는 다른 두 이성질체들과는 다

Table 2. Least square parameters of the equation (4) for the solubilization of dichlorophenol isomers by the aqueous micellar system of TTAB.

solute	a ($\times 10^4 \text{ K}^{-2}$)	b (K^{-1})	c	T^* (K)	K_s^* (M^{-1})
2,3-dichlorophenol	3.50	-0.222	42.99	331.9	442
2,4-dichlorophenol	1.46	-0.100	23.15	341.0	473
2,6-dichlorophenol	9.71	-0.622	106.5	320.5	883

Table 3. Variation of thermodynamic parameters with the temperature for the solubilization of dichlorophenol isomers by the aqueous micellar system of TTAB. The units of ΔG_s° , ΔH_s° , and ΔS_s° are respectively kcal/mol, kcal/mol, and cal/mol K.

Temp. (K)	2,3-dichlorophenol			2,4-dichlorophenol			2,6-dichlorophenol		
	ΔG_s°	ΔH_s°	ΔS_s°	ΔG_s°	ΔH_s°	ΔS_s°	ΔG_s°	ΔH_s°	ΔS_s°
284	-6.14	-3.78	8.11	-6.01	-2.67	11.8	-6.83	-11.4	-16.0
291	-6.16	-3.15	10.4	-6.10	-2.46	12.5	-6.75	-9.65	-9.99
298	-6.22	-2.44	12.7	-6.19	-2.21	13.3	-6.69	-7.73	-3.48
305	-6.28	-1.65	15.2	-6.29	-1.94	14.2	-6.70	-5.58	3.67
312	-6.34	-0.77	17.9	-6.39	-1.64	15.2	-6.75	-3.21	11.3

르게 엔트로피보다는 엔탈피에 의하여 크게 영향을 받고 있음을 의미한다. Fig. 2에는 2,4-dichlorophenol의 가용화에 대한 열역학 함수값들의 온도에 따른 변화를 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 ΔG_s° 값은 온도의 증가에 따라 감소하였지만, ΔH_s° 와 ΔS_s° 의 값들은 온도의 증가에 따라 오히려 거의 직선으로 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 이것은 온도의 증가에 따라 ΔG_s° 에 대한 ΔH_s° 의 기여도는 점차 감소하고 ΔS_s° 의 기여도는 점차 증가하고 있음을 나타낸다. 열역학 함수값들의 이러한 경향은 다른 이성질체들의 가용화에서도 거의 동일한 경향을 보였다. 각 이성질체들의 가용화에 대하여 Table 3의 ΔH_s° 값을 ΔS_s° 값에 대하여 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 각 이성질체들에 대한 ΔH_s° 값은 ΔS_s° 값에 대하여 식 (5)와 같이 직선을 이루고 있다. 여기서 기울기 a는 등구조온도(isostructural temperature)를 그리고 절편 b는 ΔS_s° 가 영일 때의 ΔH_s° 값을 나타낸다.²² 즉, 등구조온도는 ΔG_s° 에 대한 ΔS_s° 의 기여도를 판단하는 기준온도를 뜻하며, 만약 실제로 측정된 온도가 등구조온도와 크게 차이를 나타내게 되면 ΔG_s° 값은 ΔH_s° 보다 ΔS_s° 값에 크게 영향을 받게 된다.

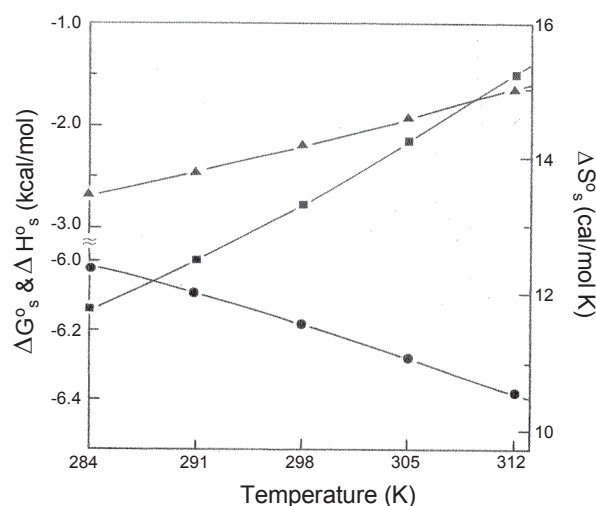


Fig. 2. Plots of thermodynamic parameters vs temperature for the solubilization of 2,4-dichlorophenol by the aqueous micellar system of TTAB; (●) ΔG_s° , (▲) ΔH_s° , and (■) ΔS_s° .

$$\Delta H_s^\circ = a \Delta S_s^\circ + b \quad (5)$$

식 (5)에 의하여 Fig. 3에 있는 각 직선의 기울기(a)와 절편(b)을 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 RMSD값 및 등구조온도값과 함께 Table 4에 나타내었다. Fig. 3과 Table 4에서 알 수 있듯이 각 이성질체들의 가용화에 대한 직선의 기울기와 절편은 가용화되는 이성질체의 종류에 따라 차이를 보이고 있다. 즉, 2,3-dichlorophenol의 등구조온도는 약 36 °C로서 다른 두 이성질체들에 대한 값(약 26 °C)보다 10 °C 정도의 차이를 보이고 있다. 이것은 2,3-dichlorophenol의 가용화가 다른 두 이성질체의 경우보다 엔트로피의 효과가 더욱 크게 작용하고 있음을 의미한다. 한편 절편인 b의 값은 2,6-dichlorophenol < 2,3-dichlorophenol < 2,4-dichlorophenol 순으로 나타났다. 이것은 Table 3에서 보듯이 낮은 온도에서 각 이성질체들의 가용화에 대한 ΔG_s° 값의 크기순서와 일치하는 것으로서 2,6-dichlorophenol이 다른 두 이성질체들보다 가용화가 잘 이루어짐을 의미한다.

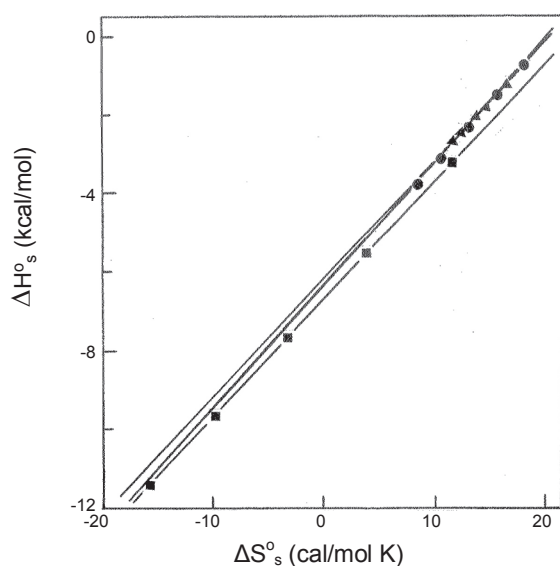


Fig. 3. Plots of ΔH_s° vs ΔS_s° for the solubilization of dichlorophenol isomers by the aqueous micellar system of TTAB; (●) 2,3-dichlorophenol, (▲) 2,4-dichlorophenol, and (■) 2,6-dichlorophenol.

계면활성제 용액에서 유기물질의 가용화현상에 대한 K_s 값은 유기물질의 특성뿐만 아니라 미셀의 특성에도 상당한 영향을 받는다. 즉, 유기물질의 소수성과 정전기적 특성뿐만 아니라 미셀의 크기와 표면의 전하량 등에 의해서 가용화되는 유기물질의 양이 결정되며 또한 미셀 내에서 가용화되는 위치도 변하게 된다.¹⁸⁻²¹ 이러한 미셀의 효과에 대하여 조사하기 위하여 미셀의 구조와 표면전하량을 변화시키는 이온성 첨가제인 NaCl의 농도를 변화시키면서 dichlorophenol 이성질체들의 가용화에 대한 K_s , A_m 및 CMC 값을 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 일반적으로 NaCl의 첨가로 미셀의 표면에 있는 TTAB 양이온성 계면활성제의 head-그룹들은 반대이온(Cl^-)들과의 결합으로 인하여 계면활성제분자들 사이에 정전기적 반발력이 줄어들게 되어서 CMC 값은 감소하게 되며 또한 미셀의 크기는 증가되어서 미셀내부로의 가용화현상은 늘어나게 된다. Table 5에서 보듯이 2,3-dichlorophenol과 2,4-dichlorophenol 이성질체의 경우는 모두 NaCl의 농도를 증가할수록 K_s 값은 계속하여 증가하는 반면에 CMC 값은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 그러나 2,6-dichlorophenol의 경우는 NaCl의 농도를 증가할수록 K_s 값이 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며, 특히 NaCl의 농도가 0.1 M일 때 K_s 값은 최대값을 보였다. 측정한 K_s 값으로부터 계산한 ΔG_s° 값을 NaCl의 농도에 대하여 Fig. 4에 나타내었다. 여기서도 알 수 있듯이 2,3-dichlorophenol과 2,4-dichlorophenol 이성질체의 경우 모두 ΔG_s° 값이 NaCl의 농도증가에 따라 급격히 감소하는 경향을 보였다. 그러나 2,6-dichlorophenol의 경우는 NaCl의 농도가 증가할수록 ΔG_s° 값은 감소하다가 증가하였으며, NaCl의 농도가 0.1 M일 때

Table 4. Least square parameters of equation (5), isostructural temperature, and root mean square deviation (RMSD) for the solubilization of dichlorophenol isomers by the aqueous micellar system of TTAB.

solute	a (K)	b (kcal/mol)	isostructural temperature (°C)	RMSD (%)
2,3-dichlorophenol	309.27	-6.33	36.3	2.75
2,4-dichlorophenol	299.11	-6.20	26.1	0.46
2,6-dichlorophenol	298.86	-6.64	25.9	3.80

Table 5. Variation of solubilization constant (K_s), critical micellar concentration (CMC), and absorbance value in a micellar state (A_m) with the concentration of NaCl for the solubilization of dichlorophenol isomers by the micellar system of TTAB at 298K.

[NaCl] (M)	2,3-dichlorophenol			2,4-dichlorophenol			2,6-dichlorophenol		
	K_s (M ⁻¹)	CMC (mM)	A_m	K_s (M ⁻¹)	CMC (mM)	A_m	K_s (M ⁻¹)	CMC (mM)	A_m
0	652	2.05	0.83	631	2.01	1.31	1381	1.12	0.86
0.1	1163	0.36	0.96	1153	0.29	1.30	2042	0.40	1.12
0.2	1643	0.26	0.97	1586	0.22	1.27	1697	0.17	1.55
0.3	2203	0.21	0.98	1717	0.18	1.26	1405	0.10	1.56

가장 작은 값을 나타내었다. 이런 현상들은 3종류 이성질체들의 가용화되는 위치가 미셀내에서 서로 다름으로 인해서 생겨나는 현상이다.

이온성인 NaCl 이외에 비이온성 유기첨가제인 n-부탄올이 dichlorophenol의 가용화에 미치는 효과를 조사하기 위하여 n-부탄올의 농도를 변화시키면서 K_s , A_m 및 CMC 값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 3종류 모든 이성질체들의 가용화에서 n-부탄올 첨가제의 농도를 증가할수록 CMC 값은 모두 감소하였지만, K_s 값은 이성질체의 종류에 따라 서로 다르게 나타났다. 즉, 2,3-dichlorophenol과 2,4-dichlorophenol의 K_s 값은 n-부탄올의 농도를 증가할수록 감소하였지만, 2,6-dichlorophenol의 경우는 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 NaCl의 경우와는 다르게 n-부탄올분자들은 미셀의 palisade 층에 가용화되어서 양이온성 계면활성제인 TTAB분자들의 head-그룹간 정전기적 반발을 줄이게 됨으로써 CMC 값을 감소시키게 된다. 또한 n-부탄올과 같은 극성분자들은 미셀의 palisade 층에 가용화됨으로써 같은 층에 서로 경쟁적으로

가용화되는 다른 유기물질의 K_s 값은 감소하지만 미셀의 내부공간을 넓혀줌으로써 내부에 가용화되는 물질의 K_s 값은 오히려 증가하는 경향이 있다. 따라서 2,3-dichlorophenol과 2,4-dichlorophenol 이성질체들은 n-부탄올과 같은 palisade 층에 가용화가 일어나며, 2,6-dichlorophenol은 이들보다 미셀의 더욱 깊은 내부공간에서 가용화됨을 알 수 있다. 이것을 확인하기 위하여 Table 6의 K_s 값을 이용하여 ΔG°_s 값을 계산하였으며, ΔG°_s 값을 n-부탄올의 농도에 대하여 Fig. 5에 도시하였다. 여기서도 알 수 있듯이 n-부탄올의 농도를 증가할수록 2,3-dichlorophenol과 2,4-dichlorophenol의 가용화에 대한 ΔG°_s 값은 증가하는 경향을 보였으며, 이것은 n-부탄올의 농도를 증가할수록 이들 이성질체들의 가용화현상이 점차 어려워짐을 나타낸다. 그러나 2,6-dichlorophenol의 경우는 n-부탄올의 농도를 증가할수록 ΔG°_s 값이 미소하게 증가하다가 감소하였으며, 다른 두 이성질체에 대한 ΔG°_s 값보다 더욱 작은 값을 나타내었다. 이러한 현상들은 n-부탄올의 농도를 증가할수록 2,6-dichlorophenol의 가용화현상이 다른 이성질체들보다 더욱 잘 이루어짐을 의미한다.

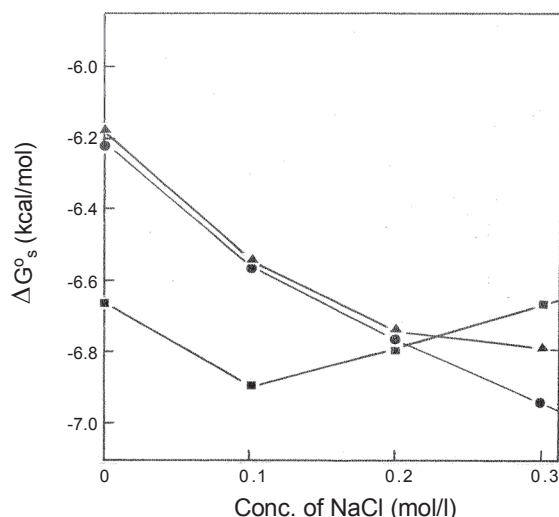


Fig. 4. Plots of ΔG°_s vs the concentration of NaCl for the solubilization of dichlorophenol isomers by the micellar system of TTAB in aqueous solution of NaCl at 298K; (●) 2,3-dichlorophenol, (▲) 2,4-dichlorophenol, and (■) 2,6-dichlorophenol.

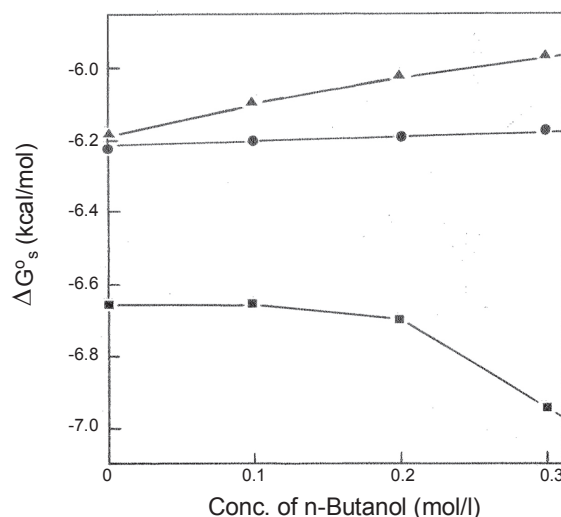


Fig. 5. Plots of ΔG°_s vs the concentration of n-butanol for the solubilization of dichlorophenol isomers by the micellar system of TTAB in aqueous solution of n-butanol at 298K; (●) 2,3-dichlorophenol, (▲) 2,4-dichlorophenol, and (■) 2,6-dichlorophenol.

Table 6. Variation of solubilization constant (K_s), critical micellar concentration (CMC), and absorbance value in a micellar state (A_m) with the concentration of n-butanol for the solubilization of dichlorophenol isomers by the micellar system of TTAB at 298K.

[BuOH] (M)	2,3-dichlorophenol			2,4-dichlorophenol			2,6-dichlorophenol		
	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m
0	652	2.05	0.83	631	2.01	1.31	1381	1.12	0.86
0.1	641	1.28	0.94	538	1.67	1.28	1379	0.74	1.02
0.2	629	0.89	0.95	478	1.40	1.27	1491	0.53	1.08
0.3	606	0.64	0.95	438	1.18	1.25	2231	0.42	1.09

한편 미셀 상에 유기물질이 완전히 가용화되었을 때의 흡광도를 나타내는 A_m 값은 Table 1에 의하면 온도를 올렸을 때 2,3-dichlorophenol과 2,4-dichlorophenol의 가용화에 대한 A_m 값은 계속 감소하는 경향을 보였다. 그러나 2,6-dichlorophenol의 경우는 A_m 값이 계속 증가하는 경향을 보였다. 그리고 Table 5와 6에 의하면 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 농도를 증가시켰을 때 2,4-dichlorophenol의 가용화에 대한 A_m 값은 계속 감소하는 경향을 보였으며, 2,3-dichlorophenol과 2,6-dichlorophenol의 A_m 값은 모두 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 이런 현상들은 클로르 치환기의 위치에 따라서 dichlorophenol 이성질체분자의 미셀 내에서 가용화되는 위치가 서로 달라지게 되며, 그 결과 미셀 내에서 각 이성질체들 주위의 환경이 서로 변하기 때문에 나타나는 현상들로 사료된다.

결론

25 °C, TTAB 수용액에서 K_s 값은 2,4-dichlorophenol < 2,3-dichlorophenol < 2,6-dichlorophenol 순으로 증가하였다. 그리고 각 이성질체들의 가용화에서 온도의 증가에 따라 K_s 값은 감소하는 경향을 나타내었으며, CMC 값은 계속 증가하는 경향을 보였다. 모든 이성질체들의 가용화에 대한 ΔG° 와 ΔH° 값은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 그러나 ΔS° 값은 측정된 이성질체의 종류에 따라서 서로 다른 경향을 보였다. 그 결과 2,3-dichlorophenol과 2,4-dichlorophenol의 경우에는 엔탈피와 엔트로피 값들이 모두 ΔG° 값이 음의 값을 나타내는데 공동으로 기여하였다. 그러나 2,6-dichlorophenol의 경우는 엔트로피보다는 엔탈피에 의한 기여도가 크게 나타나고 있다. 또한 온도의 증가에 따라 ΔH° 와 ΔS° 값들은 모두 증가하는 경향을 보였으며, 이것은 온도의 증가에 따라 엔탈피에 의한 기여보다는 엔트로피에 의한 기여도가 증가함을 뜻한다. 각 이성질체들의 가용화에 대한 ΔH° 값은 ΔS° 값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었으며, 그러한 관계로부터 구한 등구조온도는 대체적으로 실온근처 (26 °C에서 36 °C)에서 이성질체의 종류에 따라 서로 다르게 나타났다. 한편 n-부탄올과 NaCl을 첨가하였을 때 CMC 값은 모두 크게 감소하는 경향을 보였다. 그러나 K_s 값은 이성질체의 종류와 첨가제의 종류에 따라 서로 다른 경향을 보였다. 즉, 2,3-dichlorophenol과 2,4-dichlorophenol의 경우 NaCl을

첨가하였을 때 K_s 값은 크게 증가하였지만, n-부탄올을 첨가하였을 때에는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이에 반하여 2,6-dichlorophenol의 경우는 NaCl을 첨가하였을 때에는 K_s 값이 증가하다가 감소하였으며, n-부탄올을 첨가하였을 때에는 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. dichlorophenol 이성질체들의 가용화 현상에 대한 이런 결과들을 이용하면 폐수 속에 포함된 유기성 오염물질들을 제거하거나 화장품의 제조과정에서 방향성 유기물질들의 첨가를 용이하게 할 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *Langmuir* **1991**, 7, 1332.
2. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 360.
3. Chakraborty, T.; Chakraborty, I.; Moulik, S. P.; Ghosh, S. *Langmuir* **2009**, 25, 3062.
4. Chaghi, R.; Menorval, L. C. de; Charnay, C.; Derrin, G.; Zajac, J. *Langmuir* **2009**, 25, 4868.
5. Moroi, Y.; Mitsunobu, K.; Morisue, T.; Kadobayashi, Y.; Sakai, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 9, 2372.
6. Lu, S.; Somasundaran, P. *Langmuir* **2007**, 23, 9960.
7. Takeuchi, M.; Moroi, Y. *Langmuir* **1995**, 11, 4719.
8. Rao, K. J.; Paria, S. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 474.
9. Mehta, S. K.; Chaudhary, S.; Kumar, R.; Bhasin, K. K. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 7188.
10. Mahata, A.; Sarkar, D.; Bose, D.; Ghosh, D.; Girigoswami, A.; Das, P.; Chattopadhyay, N. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 7517.
11. Nakamura, S.; Kobayashi, L.; Tanaka, R.; Yamashita, T. I.; Motomura, K.; Moroi, Y. *Langmuir* **2008**, 24, 15.
12. Takeuchi, M.; Moroi, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 197, 230.
13. Rodrigues, M. A.; Alonso, E. O.; Yihwa, C.; Farah, J. P. S.; Quina, F. H. *Langmuir* **1999**, 15, 6770.
14. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2000**, 44, 177.
15. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2001**, 45, 7.
16. Bachofer, S. J.; Simonis, U. *Langmuir* **1996**, 12, 1744.
17. Sammalkorpi, M.; Karttunen, M.; Haatoja, M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 5863.
18. Leclercq, L. D.; Giroux, S.; Henry, B.; Rubini, P. *Langmuir* **2007**, 23, 10463.
19. Burrows, J. C.; Flynn, J.; Kutay, S. M.; Leriche, T. G.; Marangoni, D. G. *Langmuir* **1995**, 11, 3388.
20. Penfold, J.; Green, T. A.; Jones, G. C.; Ford, G.; Roberts, C.; Hubbard, J.; Petkov, J.; Thomas, R. K.; Grillo, I. *Langmuir* **2008**, 24, 12209.
21. Jusufi, A.; Hynninen, A. P.; Haataja, M.; Panagiotopoulos, A. Z. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6314.