

TTAB 용액에서 p-브로모페놀의 가용화와 TTAB의 미셀화와의 상관관계에 대한 연구

이병환*

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(접수 2013. 9. 3; 게재확정 2013. 9. 22)

Relationship between the Micellization of TTAB and the Solubilization of p-Bromophenol in TTAB Solution

Byung-Hwan Lee*

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education, Cheonan,
Chungnam 333-860, Korea. *E-mail: bhwanlee@kut.ac.kr
(Received September 3, 2013; Accepted September 22, 2013)

요 약. TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide)의 미셀화와 그 용액에서 p-브로모페놀의 가용화 현상을 UV-vis 분광광도법을 이용하여 동시에 연구하였다. 열역학적 연구를 위해 온도의 변화가 가용화와 미셀화에 어떤 영향을 미치는지를 분석하였다. 그 결과 p-브로모페놀의 가용화에 대한 ΔG_s° 와 ΔH_s° 값은 측정범위 내에서 모두 음의 값을 그리고 ΔS_s° 값은 양의 값을 나타내었다. 그러나 TTAB의 미셀화에 대한 ΔG_m° 값은 모두 음의 값을 그리고 ΔH_m° 와 ΔS_m° 값은 모두 양의 값을 나타내었다. 또한 p-브로모페놀의 가용화와 TTAB의 미셀화에 미치는 n-부탄올과 NaCl의 효과를 조사하였으며, 두 현상의 상관관계에 대해서 조사하였다. 이러한 결과들로부터 p-브로모페놀이 미셀의 어느 부분에 가용화되는지를 확인할 수 있었다.

주제어: TTAB, 가용화상수, p-브로모페놀, 임계미셀농도, 등구조온도

ABSTRACT. The solubilization of p-bromophenol by the micellar system of TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide) and the micellization of TTAB were studied by the UV-vis spectrophotometric method simultaneously. And the effects of temperature on these properties have been measured for the thermodynamic study. The results show that the ΔG_s° and ΔH_s° values are negative and the ΔS_s° values are positive for the solubilization of p-bromophenol within the measured range. On the other hand, the ΔG_m° values are negative and the ΔH_m° and ΔS_m° values are positive for the micellization of TTAB. The effects of additives such as n-butanol and NaCl have been studied also for both properties and the relationship between these two properties has been also studied. From the results, we can postulate the solubilization site of p-bromophenol in the micelle.

Key words: TTAB, Solubilization constant, p-Bromophenol, Critical micelle concentration, Isostructural temperature

서 론

계면활성제분자들은 수용액에서 미셀을 이루게 되며, 미셀은 전하를 띤 표면과 소수성을 띠는 중심부로 구성된다. 또한 중심부는 표면에서 가까운 palisade 층과 내부 핵심부로 나누어진다. 일반적으로 유기성 혹은 무기성 분자들은 미셀과 정전기적 혹은 소수성 상호작용에 의해 미셀의 표면 혹은 미셀의 내부로 가용화된다. 즉, 알칸과 같이 소수성을 나타내는 유기성 분자들은 소수성을 띠는 미셀의 중심부로 가용화되며, n-부탄올과 같이 친수성 그룹을 가진 분자들은 미셀의 표면 혹은 palisade 층(표면에서 탄소수가 3-5개 정도의 깊은 영역)에 가용화된다. 일반적으로 가용화현상은 평형반응으로서 가용화되는 물질의 구

조와 특성뿐만 아니라 미셀의 크기와 특성에 따라 크게 영향을 받는다. 가용화되는 물질과 미셀과의 상호작용의 세기와 종류에 따라서 가용화상수(K_s)값과 가용화되는 위치가 변하게 되며, 그 결과 계면활성제분자의 미셀화에도 큰 영향을 미쳐서 CMC(critical micelle concentration)값이 변하게 된다.¹⁻⁵ 계면활성제의 미셀화현상과 여러 가지 물질들의 가용화현상에 대한 연구는 이론적인 측면뿐만 아니라 화장품, 농약, 섬유, 고분자, 유화중합 등과 같은 산업현장에서 많이 이용되고 있다.⁶⁻⁸ 미셀화와 가용화현상에 대한 연구는 현재까지 여러 가지 방법을 이용하여 진행되고 있으며, 특히 물질들이 미셀 내의 어떤 부분에 가용화되는지에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.⁹⁻¹³

지금까지 페놀유도체를 이용하여 치환기의 종류와 위

치가 가용화에 어떤 영향을 미치는지에 대하여 조사하였다. 그 결과 할로젠-치환기는 가용화되는 분자의 소수성과 전기적 성질을 동시에 변화시킴으로써 그리고 알킬-치환기는 소수성을 증가시킴으로써 가용화에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한 치환기의 종류와 위치에 따라서 가용화의 정도가 크게 변하였으며, 미셀화에도 큰 영향을 미치게 됨을 알았다. 본 실험에서는 가용화현상과 미셀화현상과의 상관관계를 조사하기 위하여 가용화되는 물질로 소수성과 전기적 특성이 뛰어난 p-브로모페놀을 선정하였으며, 가용화제로는 양의 하전을 띠는 양이온성 계면활성제인 TTAB(tetradecyltrimethylammonium bromide, $C_{14}H_{15}N^+(CH_3)_3Cl^-$)을 선정하였다. TTAB의 미셀화현상과 그 용액에서 p-브로모페놀의 가용화현상을 동시에 조사하고 분석하였다. 우선 열역학적 연구를 위하여 온도변화에 따른 K_s 와 CMC 값의 변화를 동시에 측정하였으며, 각 현상에 대한 여러 가지 열역학 함수값들을 계산하고 차이점을 분석하였다. 또한 NaCl과 n-부탄올을 첨가하였을 때 이들 현상에 어떤 영향을 미치는지를 조사하였으며, 두 현상에 대한 Gibbs 자유에너지의 상관관계를 조사하였다.

실 험

실험 방법은 전편의 논문에서 사용한 것과 같은 UV-vis 방법을 이용하여 TTAB 수용액에서 p-브로모페놀의 가용화상수(K_s)와 임계미셀농도(CMC)값을 측정하였다.^{14,15} K_s 와 CMC 값은 측정방법에 따라 약간의 차이를 보이지만 모두 동일한 조건과 동일한 방법을 사용함으로써 상대오차를 줄였다. 모든 용액에서 가용화되는 p-브로모페놀의 농도는 0.5 mM로 일정하게 유지시켰으며, TTAB의 농도는 순수 물에서 최대 12 mM이 될 때까지 점차로 증가시키면서 흡광도의 변화를 측정하였다. 순수 물에서 p-브로모페놀의 최대 흡수피크는 280 nm에서 일어났으며, 가용화로 인하여 최대 흡수피크는 장파장 쪽으로 이동하였다. 정확한 K_s 와 CMC 값을 측정하기 위하여 흡광도 차이가 가장 크게 일어나는 파장인 293 nm에 고정시키고 계면활성제의 농도변화에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다. 계면활성제의 농도를 점차로 증가시켰을 때 CMC 근처에서 흡광도 변화가 급격하게 일어났으며, 그러한 변화로부터 CMC 값을 결정하였다. 또한 계면활성제의 농도가 CMC보다 매우 클 때에는 p-브로모페놀이 미셀 속으로 가용화됨으로써 흡광도가 변하게 되며, 그런 흡광도의 변화로부터 K_s 값을 결정할 수 있었다. 열역학적 고찰을 위하여 온도를 284 K에서 312 K까지 7 K씩 변화시키면서 K_s 와 CMC 값을 측정하였다. 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 농도는 0.1 M 간격으로 최대 0.3 M까지 변화시키면서 측정하였

다. 본 실험에서 사용되었던 모든 시약들은 순도가 최소 98% 이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

결과 및 고찰

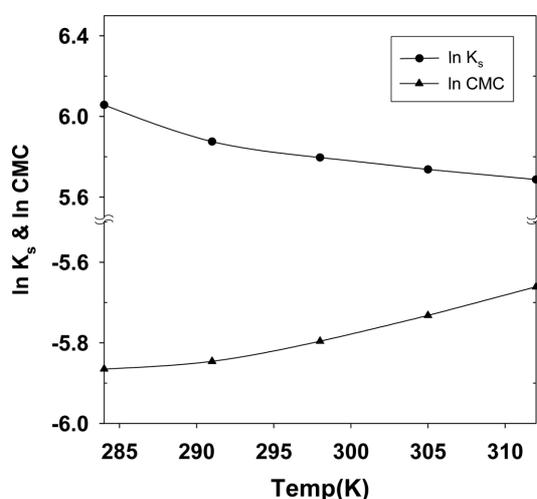
미셀화현상은 계면활성제분자들이 용액상에서 집합체를 이루는 평형반응으로 그리고 가용화현상은 유기물질이 미셀과의 상호작용에 의해 미셀속으로 녹아들어가는 평형반응으로 나타낼 수 있다. 이들 각 현상에 대한 평형상수는 CMC와 K_s 값으로 나타낼 수 있다.^{14,15} 계면활성제의 농도가 CMC 근처에서 미셀화에 의하여 용액의 흡광도가 변하게 되며, 그런 흡광도변화로부터 CMC 값을 측정할 수 있다. 또한 계면활성제의 농도가 CMC보다 더 높은 농도에서는 계면활성제분자들은 용액상에 미셀로 존재하게 되며, 미셀과의 상호작용에 의해 유기물질은 가용화되기 시작한다. 유기물질이 미셀상으로 모두 가용화되었을 때의 흡광도(A_m)와 유기물질이 순수 용매상에 모두 존재할 때의 흡광도(A_0)는 서로 다르게 된다. 유기물질이 가용화되는 정도에 따라 용액의 흡광도는 변하게 되며, 따라서 계면활성제의 농도변화에 따른 용액의 전체 흡광도변화를 측정하면 가용화의 정도를 나타내는 K_s 값을 쉽게 결정할 수 있다. 일반적으로 UV-vis 법에 의하면 용액의 전체 흡광도(A)를 측정하여 계면활성제의 농도에 대하여 도시하여 보면 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 그리고 절편으로부터 A_m 값을 계산할 수 있다.

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

TTAB 계면활성제 수용액에서 p-브로모페놀의 가용화에 대한 K_s 와 CMC 값을 여러 온도에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 측정된 K_s 값은 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였으며, CMC 값은 오히려 증가하는 경향을 보였다. 즉, 가용화와 미셀화는 온도의 변화에 대해 서로 반대의 방향으로 작용하고 있다. 이들 값들과 온도와의 상관관계를 조사하기 위하여 $\ln K_s$ 와 $\ln CMC$ 값을 온도의 변화에 대하여 Fig. 1에 도시하였다. 각 그래프는 포물선을 이루었으며, 따라서 $\ln K_s$ 와 $\ln CMC$ 값은 온도에 대하여 식 (2)와 같이 2차 함수로 놓을 수 있다.¹⁶ K_s 값이 온도의 증가에 따라 감소하는 것은 온도의 증가에 따라 p-브로모페놀과 미셀과의 전기적 혹은 소수성 상호작용의 세기가 약해지기 때문이며, CMC 값이 증가하는 것은 미셀상에서 TTAB 분자들 사이의 상호인력이 감소하기 때문이다.

Table 1. Variation of Solubilization Constant (K_s), Critical Micelle Concentration (CMC), and Thermodynamic Parameters for the Solubilization of p-Bromophenol by TTAB Micellar System and for the Micellization of TTAB

Parameter	Temperature (K)					
	284	291	298	305	312	
Solubilization	K_s (M^{-1})	427	356	329	310	295
	ΔG_s° (kcal/mol)	-5.68	-5.72	-5.81	-5.91	-6.02
	ΔH_s° (kcal/mol)	-3.76	-3.02	-2.19	-1.26	-0.25
	ΔS_s° (cal/mol K)	6.76	9.28	12.2	15.2	18.5
Micellization	CMC (mM)	2.84	2.89	3.04	3.24	3.48
	B	0.79	0.77	0.76	0.74	0.72
	ΔG_m° (kcal/mol)	-9.98	-10.1	-10.2	-10.3	-10.3
	ΔH_m° (kcal/mol)	0.73	1.49	2.30	3.17	4.09
	ΔS_m° (cal/mol K)	37.7	39.9	42.0	44.0	46.1

**Figure 1.** Plots of $\ln K_s$ and $\ln CMC$ against temperature for the solubilization of p-bromophenol by TTAB micellar system and for the micellization of TTAB in water: (●) $\ln K_s$; (▲) $\ln CMC$.

$$\ln K_s \text{ (or } \ln CMC) = aT^2 + bT + c \quad (2)$$

298 K의 순수 물에서 전도도법으로 측정된 TTAB의 CMC 값은 3.58 mM로서 UV-vis 법으로 측정된 CMC 값인 3.04 mM과는 약간의 차이를 보였으며, 이것은 사용한 용매와 측정방법이 서로 다르므로 인하여 생기는 결과이다. 반대이온의 결합상수(B) 값은 UV-vis 법으로 측정할 수 없기에 전도도법을 사용하여 CMC 값을 전후로 하는 두 직선의 기울기의 비로부터 구하였다. 각 온도에서 측정된 B의 값을 Table 1에 CMC 값과 함께 나타내었으며, 대체적으로

온도의 증가에 따라 B 값은 미소하게 감소하는 경향을 보였다. Fig. 1에서 측정된 가용화와 미셀화에 대한 데이터에 최소사승법을 적용하여 식 (2)의 상수값과 최소값의 K_s^* (및 CMC^*) 값 그리고 그 때의 온도(T^*)를 각각 구하여 Table 2에 RMSD(root mean square deviation, %) 값과 함께 나타내었다. 가용화의 경우 T^* 값은 317 K를 그리고 미셀화의 경우는 277 K로서 큰 차이를 보이고 있다. Table 2에서 계산한 p-브로모페놀의 가용화에 대한 a, b 및 c의 값을 이용하면 가용화에 대한 열역학 함수값(ΔG_s° , ΔH_s° 및 ΔS_s°)을 각각 식 (3), (4) 및 (5)에 의하여 계산할 수 있으며,¹⁷ 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 TTAB의 미셀화에 대해서도 같은 방식으로 Table 2의 데이터를 이용하면 열역학 함수값들을 계산할 수 있다. 즉, 미셀화에 대해 식 (3)의 ΔG_s° 값 대신에 $\Delta G_m^\circ (= -(1+B)RT \ln CMC)$ 값을 사용하여 계산하며, ΔH_m° 와 ΔS_m° 의 값은 식 (4)와 (5)에서 ΔG_s° 대신에 ΔG_m° 값으로 바꾸어 계산한다. 미셀화에 대해 계산한 열역학 함수값들을 가용화에 대한 함수값들과 함께 Table 1에 함께 나타내었다.

$$\Delta G_s^\circ = -RT \ln K_s = -RT(aT^2 + bT + c) \quad (3)$$

$$\Delta H_s^\circ = -T^2 [d(\Delta G_s^\circ/T)/dT]_p = RT^2(2aT + b) \quad (4)$$

$$\Delta S_s^\circ = (\Delta H_s^\circ - \Delta G_s^\circ)/T = R(3aT^2 + 2bT + c) \quad (5)$$

p-브로모페놀의 가용화에 대한 ΔG_s° 와 ΔH_s° 값은 모두 음의 값을 나타내었으며, ΔS_s° 값은 모두 양의 값을 나타내었다. p-브로모페놀의 가용화에 대한 ΔG_s° 값이 큰 음의 값

Table 2. Least Square Parameters of Equation (2) for the Solubilization of p-Bromophenol by TTAB Micellar System and for the Micellization of TTAB

Parameter	a ($\times 10^4$)	b	c	T^* (K)	K_s^* or CMC*	RMSD (%)
Solubilization	3.965	-0.25	44.7	317	296 (M^{-1})	1.29
Micellization	1.749	-0.968	7.52	277	2.84 (mM)	0.36

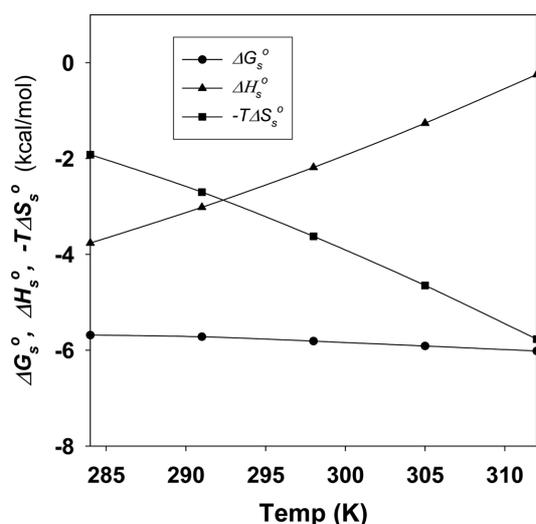


Figure 2. Plots of thermodynamic parameters against temperature for the solubilization of p-bromophenol by TTAB Micellar System in water: (●) ΔG_s° ; (▲) ΔH_s° ; (■) $-T\Delta S_s^\circ$.

을 나타내는 것은 ΔH_s° 와 ΔS_s° 값이 함께 ΔG_s° 에 기여하기 때문이다. 즉, p-브로모페놀의 가용화현상은 엔탈피와 엔트로피에 의하여 동시에 촉진되고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 2에는 Table 1의 가용화에 대한 열역학 함수값들을 온도의 변화에 대하여 도시하여 보았다. 여기서 알 수 있듯이 온도의 증가에 따라 ΔG_s° 값은 감소하였으며, ΔH_s° 와 ΔS_s° 값은 모두 증가하였다. 특히 ΔH_s° 보다 ΔS_s° 의 증가폭이 더욱 크게 나타났으며, 그것으로 인하여 ΔG_s° 값은 더욱 감소하는 경향을 보였다. 이것은 온도를 증가할수록 가용화현상은 엔탈피보다 엔트로피에 의해 더욱 지배되고 촉진됨을 의미한다. 한편 Table 1에 의하면 TTAB의 미셀화에 대한 ΔG_m° 값은 모두 음의 값을 나타내었으며, ΔH_m° 와 ΔS_m° 값은 모두 양의 값을 나타내었다. 특히 가용화의 경우와는 다르게 ΔH_m° 값이 모든 온도에서 양의 값을 보였다. 이것은 미셀상에서 계면활성제분자들의 head-그룹 사이에 정전기적 반발로 인하여 미셀화는 열적으로 가용화의 경우와 다르게 흡열반응임을 나타낸다. Fig. 3에는 Table 1의 미셀화에 대한 열역학 함수값들을 온도의 변화에 대하여 도시하여 보았다. 온도의 증가에 따라 ΔG_m° 값은 감소하는 경향을 보였으며, ΔH_m° 와 ΔS_m° 값은 오히려 증가하는 경향을 보였다. ΔH_m° 값보다 ΔS_m° 값의 증가가 더욱 큰 폭으로 이루어짐으로써 ΔG_m° 값은 더욱 감소하는 경향을 보였다. 따라서 TTAB 분자의 미셀화는 전적으로 엔트로피에 의하여 지배되며 또한 온도의 증가에 따라 엔트로피에 의하여 더욱 촉진되고 있음을 나타낸다.

이와 같이 가용화와 미셀화의 경우에 엔탈피와 엔트로피는 서로 경쟁적으로 혹은 서로 반대의 방향으로 Gibbs

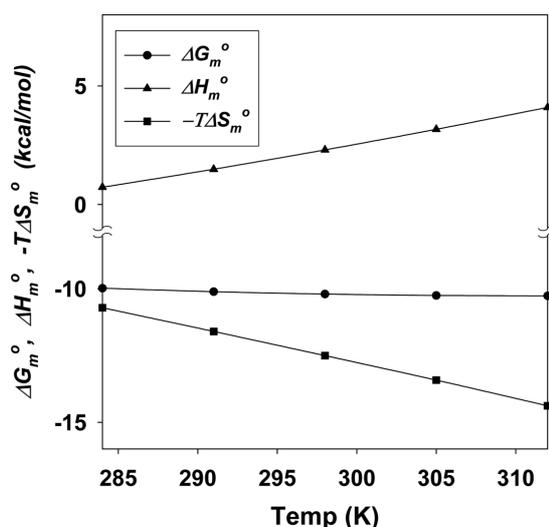


Figure 3. Plots of thermodynamic parameters against temperature for the micellization of TTAB in water: (●) ΔG_m° ; (▲) ΔH_m° ; (■) $-T\Delta S_m^\circ$.

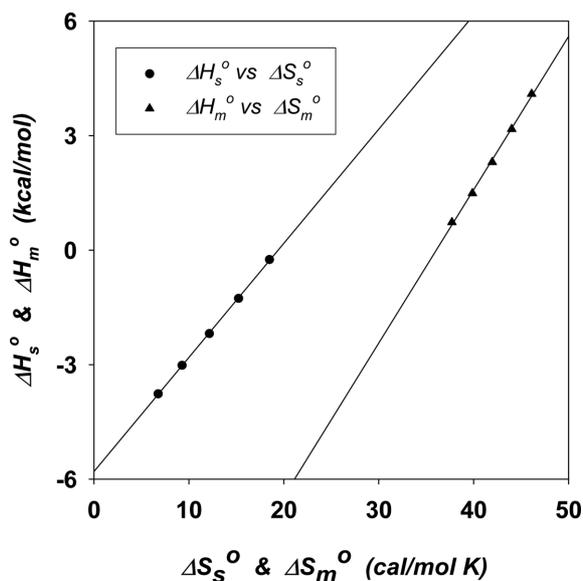


Figure 4. Plots of ΔH_s° against ΔS_s° (and ΔH_m° against ΔS_m°) for the solubilization of p-bromophenol by TTAB micellar system (and for the micellization of TTAB) in water: (●) ΔH_s° against ΔS_s° ; (▲) ΔH_m° against ΔS_m° .

자유에너지 값에 영향을 미친다. 따라서 가용화와 미셀화에서 각 열역학 함수값들의 기여도를 평가하기 위하여 엔탈피값을 엔트로피값에 대하여 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 가용화와 미셀화의 경우, 모두 식 (6)과 같이 직선을 이루고 있다. 여기서 기울기 a는 등구조온도 (isostructural temperature)로서 엔탈피와 엔트로피가 동등하게 기여하는 온도를 나타내며, 절편 b는 등구조온도에서 Gibbs 자유에너지 값을 나타낸다.^{18,19} 등구조온도는 엔트

Table 3. Least Square Parameters of Equation (6), Isostructural Temperature, and Root Mean Square Deviation (RMSD) for the Solubilization of p-Bromophenol by TTAB Micellar System and for the Micellization of TTAB

Parameter	a (K)	b (kcal/mol)	Isostructural Temperature (K)	RMSD (%)
Solubilization	0.299	-5.798	299	1.83
Micellization	0.402	-14.5	402	5.32

로피의 기여도를 판단하는 기준온도로서 측정된 온도가 등구조온도와 크게 차이를 나타내게 되면, 엔탈피보다 엔트로피에 의하여 크게 영향을 받게 된다. Fig. 4의 각 그래프에 최소자승법을 적용하여 기울기와 절편을 구하여 RMSD(%)값과 함께 Table 3에 나타내었다. 가용화에 대한 등구조온도는 299 K로서 측정된 온도와 비슷하였지만, 미셀화의 경우는 402 K로서 측정된 온도보다 매우 큰 값을 나타내었다. 이것은 가용화현상보다 미셀화현상이 엔트로피에 의해 더 크게 지배되고 있음을 나타낸다.

$$\Delta H^{\circ} = a \Delta S^{\circ} + b \quad (6)$$

p-브로모페놀의 가용화현상으로 인하여 TTAB분자의 미셀화도 큰 영향을 받게 된다. 즉, p-브로모페놀이 미셀의 palisade 층에 가용화된면 TTAB분자의 head-그룹간의 정전기적 반발력을 줄여주며, 그 결과 CMC 값은 감소하게 된다. 이와 같이 유기물질의 가용화현상과 계면활성제의 미셀화현상은 서로 영향을 미치게 된다.¹⁹⁻²¹ 따라서 미셀의 크기, 구조 및 표면전하량을 변화시키기 위하여 이온성 첨가제인 NaCl과 비이온성인 n-부탄올의 농도를 변화시키면서 298 K에서 K_s 와 CMC 값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 일반적으로 NaCl의 첨가로 미셀의 표면에 있는 양의 하전을 띠는 TTAB분자의 head-그룹들은 반대이온(Cl^-)들과 강한 결합으로 인하여 정전기적 반발력이 줄어들게 되며, 그 결과 CMC 값은 감소하게 된다. 따라서 미셀의 수는 증가하고 내부공간은 넓어지게 됨으로써 미셀 내부로 가용화되는 유기물질의 K_s 값은 오히려 증가하게 된다. Table 4에서 보듯이 NaCl의 농도를 증가할수록 미셀화와 가용화는 모두 촉진되는 경향을 보였다. 가용화와 미셀화에 대하여 계산한 ΔG_s° 와 ΔG_m° 값을

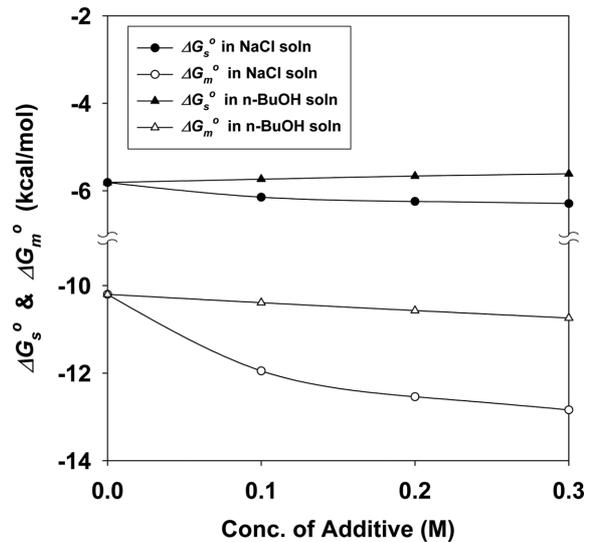


Figure 5. Plots of ΔG_s° (and ΔG_m°) against concentration of additive for the solubilization of p-bromophenol by TTAB micellar system (and for the micellization of TTAB); (●) ΔG_s° in NaCl; (▲) ΔG_s° in n-BuOH; (○) ΔG_m° in NaCl; (△) ΔG_m° in n-BuOH.

Table 4에 나타내었으며, Fig. 5에는 이들 ΔG_s° 와 ΔG_m° 값을 NaCl의 농도에 대하여 도시하여 보았다. 여기서 알 수 있듯이 두개의 함수값들은 서로 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 즉, NaCl의 농도를 증가할수록 ΔG_s° 와 ΔG_m° 값들은 모두 감소하였으며 또한 NaCl의 농도가 0.1 M까지는 이들 함수값들이 모두 급격하게 감소하다가 그 이상일 때에는 완만하게 감소하는 경향을 보였다.

비이온성 유기첨가제인 n-부탄올의 효과도 조사하였으며, n-부탄올의 농도를 변화시키면서 K_s 와 CMC 값의 변화를 측정하였다. 그 결과를 Table 4에 나타내었으며, 이온성인 NaCl과 다르게 비이온성인 n-부탄올 첨가제는 K_s 와 CMC 값을 모두 감소시켰다. 즉, n-부탄올은 미셀화는 촉진시켰지만, 가용화는 오히려 억제하였다. 일반적으로 극성물질인 n-부탄올분자들은 미셀의 palisade 층에 가용화되어서 양전하를 띠는 TTAB분자들의 head-그룹간 정전기적 반발력을 줄여줌으로써 CMC 값을 감소시키게 된다. 그러나 n-부탄올은 극성인 p-브로모페놀과 같이 palisade 층에 서로 경쟁적으로 가용화됨으로써 K_s 값을 오히려 감소시키게

Table 4. Variation of K_s , CMC, ΔG_s° , and ΔG_m° Values with the Concentration of Additives (NaCl and n-Butanol) for the Solubilization of p-Bromophenol by TTAB Micellar System and for the Micellization of TTAB at 298 K

Conc. (M)	NaCl				n-BuOH			
	K_s (M^{-1})	ΔG_s° (kcal/mol)	CMC (mM)	ΔG_m° (kcal/mol)	K_s (M^{-1})	ΔG_s° (kcal/mol)	CMC (mM)	ΔG_m° (kcal/mol)
0	329	-5.81	3.04	-10.2	329	-5.81	3.04	-10.2
0.1	631	-6.20	0.56	-12.0	290	-5.74	2.53	-10.4
0.2	683	-6.24	0.32	-12.5	256	-5.66	2.13	-10.6
0.3	715	-6.27	0.24	-12.8	235	-5.61	1.81	-10.7

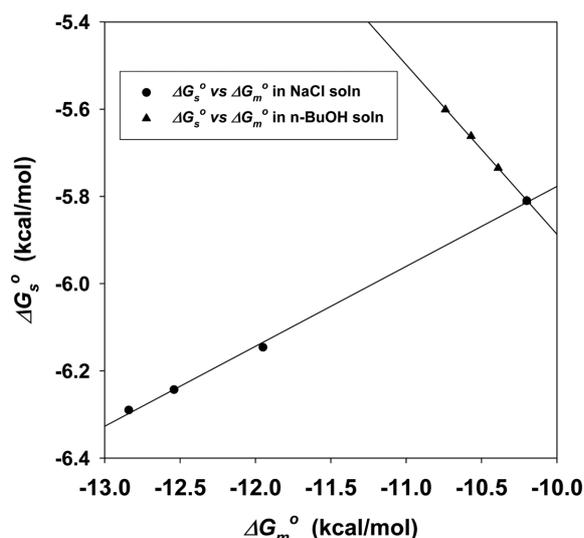


Figure 6. Plots of ΔG_s° against ΔG_m° for the solubilization of p-bromophenol by TTAB micellar system and for the micellization of TTAB in aqueous solutions of additives (NaCl and n-butanol): (●) ΔG_s° vs ΔG_m° in NaCl; (▲) ΔG_s° vs ΔG_m° in n-BuOH.

된다.²² n-부탄올의 농도변화에 따른 ΔG_s° 와 ΔG_m° 값들의 변화를 Fig. 5에 NaCl의 경우와 함께 나타내었다. n-부탄올을 첨가할수록 ΔG_s° 값은 미소하게 증가하였지만, ΔG_m° 값은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이들 그래프들은 측정된 n-부탄올의 농도범위(0.3 M)까지는 모두 직선으로 비례하여 증가하거나 감소하였다. 또한 Fig. 5에 의하면 NaCl은 n-부탄올보다 가용화와 미셀화에 더 큰 변화를 유발시켰으며, 또한 두 첨가제의 경우 모두 가용화보다 미셀화에서 더 큰 변화가 유발되었다. Fig. 6에는 가용화와 미셀화의 상관관계를 조사하기 위하여 각 첨가제의 용액에서 ΔG_s° 값을 ΔG_m° 값에 대하여 도시하여 보았다. 그 결과 NaCl 첨가제는 양의 기울기를 그리고 n-부탄올은 음의 기울기를 갖는 직선을 나타내었다. 이것은 NaCl과 n-부탄올이 서로 다르게 미셀화와 가용화에 영향을 미침을 알 수 있다. 또한 p-브로모페놀과 같이 극성이 강한 유기물질들은 TTAB과 같은 양이온성 미셀과 소수성 상호작용뿐만 아니라 전기적 상호작용에 의하여 가용화가 이루어짐으로써 미셀의 표면 혹은 표면과 가까운 palisade 층에 가용화 됨을 유추할 수 있다.

결론

TTAB 수용액에서 p-브로모페놀의 가용화에 대한 K_s 값은 온도의 증가에 따라 감소하였으며, 미셀화에 대한 CMC 값은 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이러한 변화로부터 가용화와 미셀화에 대하여 계산한 ΔG_s° 와 ΔG_m° 값은 측정

한 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며, ΔS_s° 와 ΔS_m° 값은 모두 양의 값을 나타내었다. 이에 반하여 가용화와 미셀화에 대한 ΔH_s° 와 ΔH_m° 값은 서로 다른 부호를 나타내었다. 즉, 가용화에 대한 ΔH_s° 값은 모두 음의 값을 나타낸 반면에, 미셀화에 대한 ΔH_m° 값은 모두 양의 값을 나타내었다. 따라서 가용화현상은 엔탈피와 엔트로피에 의하여 동시에 촉진되는 경향을 보였지만, 미셀화현상의 경우는 엔탈피에 의하여 저해되고 오직 엔트로피에 의하여 더욱 촉진되었다. 가용화와 미셀화에 대하여 계산한 ΔH_s° 와 ΔH_m° 값은 각각 ΔS_s° 와 ΔS_m° 값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었으며, 가용화에 대한 등구조온도는 299 K 그리고 미셀화에 대한 등구조온도는 402 K로서 큰 차이를 보였다. 따라서 미셀화가 가용화보다 더욱 크게 엔트로피에 의해 지배됨을 알 수 있다. 한편 NaCl과 n-부탄올을 첨가하였을 때 CMC 값은 모두 크게 감소하였다. 그러나 K_s 값은 NaCl을 첨가하였을 때는 증가하는 그리고 n-부탄올을 첨가하였을 때에는 오히려 감소하는 경향을 보였다. NaCl과 같은 이온성 물질은 계면활성제분자의 head-그룹과 강하게 결합하여 정전기적 반발력을 감소시킴으로써 미셀화와 가용화를 동시에 촉진시켰다. 이에 반하여 n-부탄올과 같은 극성물질은 미셀내의 palisade 층에 가용화됨으로써 계면활성제분자의 head-그룹들 사이의 반발력을 감소시켜서 미셀화를 촉진시켰지만, 같은 palisade 층에 가용화되는 p-브로모페놀의 가용화를 오히려 감소시켰다.

REFERENCES

- Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *Langmuir* **1991**, *7*, 1332.
- Luczak, J.; Jungnickel, C.; Markiewicz, M.; Hupka, J. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5653.
- Bradbury, R.; Penfold, J.; Thomas, R. K.; Tucker, I. M.; Petkov, J. T.; Jones, C. *Langmuir* **2013**, *29*, 33361.
- Sakai, K.; Normura, K.; Shrestha, R. G.; Endo, T.; Sakamoto, K.; Sakai, H.; Abe, M. *Langmuir* **2012**, *28*, 17617.
- Moroi, Y.; Mitsunobu, K.; Morisue, T.; Kadobayashi, Y.; Sakai, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *9*, 2372.
- Lee, N. M.; Lee, B. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2012**, *56*, 1.
- Lee, N. M.; Lee, B. H. *Appl. Chem. Eng.* **2011**, *22*, 473.
- Rao, K. J.; Paria, S. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 474.
- Samiey, B.; Dalvand, Z. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34*, 1145.
- Muller, W.; Dejugnat, C.; Zemb, T.; Dufreche, J.; Diat, O. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 1345.
- Nakamura, S.; Kobayashi, L.; Tanaka, R.; Yamashita, T. I.; Motomura, K.; Moroi, Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 15.
- Jha, M. A. M.; Das, S. K.; Saha, S. K. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15563.
- Banipal, T. S.; Sood, A. K.; Singh, K. *J. Surfact Deterg*

- 2011, 14, 235.
14. Lee, N. M.; Lee, B. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2012**, 56, 188.
15. Lee, B. H. *Appl. Chem. Eng.* **2010**, 21, 337.
16. Khimani, M.; Ganguly, R.; Aswal, V. K.; Bahadur, P. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 14943.
17. Sammalkorpi, M.; Karttunen, M.; Haatoja, M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 5863.
18. Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Surfact. Deterg.* **2012**, 15, 41.
19. Gharanjig, K.; Kiakhani, M. S.; Bagha, A. R. T.; Khosravi, A.; Menger, F. M. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, 14, 381.
20. Mahajan, S.; Sharma, R.; Mahajan, R. K. *Langmuir* **2012**, 28, 17238.
21. Su, T. L.; Lai, C. C.; Tsai, P. C. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, 14, 363.
22. Khan, M. N.; Azri, H. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 8089.
-