*Journal of the Korean Chemical Society*
**2006**, *Vol. 50, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

# DBS/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 n-부탄올 효과

**박인정 · 이병환***
한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2006. 8. 1 접수)

# Effect of n-Butanol on the Micellization of DBS/Brij 35 Mixed Surfactant Systems

**In-Jung Park and Byung-Hwan Lee***
*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education, Cheonan, Chungnam 333-860, Korea*
(Received August 1, 2006)

**요 약.** 25 °C의 순수 물 및 n-부탄올 수용액(0.1 M, 0.2 M, 0.3 M)에서 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl benzenesulfonate(DBS)와 비이온 계면활성제인 dodecyl polyoxyethylene(23) lauryl ether(Brij 35)의 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC)와 반대이온의 결합상수값(B)을 DBS의 겉보기 몰분율($\alpha_1$)의 함수로서 전도도법과 표면장력계법으로 측정하였다. 이와 같이 측정한 CMC값에 비이상적 혼합미셀화모델을 적용함으로써 여러 가지 열역학적 함수값($X_i$, $\gamma_i$, $C_i$, $a_i^M$, $\beta$ 및 $\Delta H_{mix}$)들을 계산하고 분석하였다. 그리고 DBS/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 n-부탄올의 농도에 따른 열역학 함수값들의 변화를 측정하고 분석하였다.

**주제어:** DBS, Brij 35, 임계미셀농도, 반대이온 결합상수, 비이상적 혼합미셀모델

**ABSTRACT.** The critical micelle concentration (CMC) and the counterion binding constant (B) in a mixed micellar state of the sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS) with the polyoxyethylene(23) lauryl ether (Brij 35) at 25 °C in water and aqueous solutions of n-butanol (0.1 M, 0.2 M, and 0.3 M) were determined as a function of $a_1$ (the overall mole fraction of DBS) by the use of electric conductivity method and surface tensiometer method. Various thermodynamic parameters ($X_i$, $\gamma_i$, $C_i$, $a_i^M$, $\beta$, and $\Delta H_{mix}$) were calculated by means of the equations derived from the nonideal mixed micellar model. The effect of n-butanol on the micellization of the DBS/Brij 35 mixtures has been also studied by analyzing the measured and calculated thermodynamic parameters.

**Keywords:** DBS, Brij 35, Critical Micelle Concentration, Counter Ion Binding Constant, Non Ideal Mixed Micellar Model

## 서 론

계면활성제의 생산과정에는 여러 종류의 계면활성제가 동시에 생성되든지 혹은 미반응의 유기물질들이 다량 함유되어 산업 현장이나 실생활에서는 혼합된 계면활성제가 많이 이용되고 있다.[1,2] 혼합된 계면활성제로부터 순수한 성분의 계면활성제로 분리하는 것이 특히 어려우며 또한 혼합계면활성제는 단일 성분의 계면활성제가 나타낼 수 없는 특수한 물리적 및 화학적인 성질을 나타내므로, 이온성/이온성, 이온성/비이온성 및 비이온성/비이온성 혼합계면활성제의 미셀화에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다.[3-13] 이러한 혼합계면활성제의 열역학적 함수값을 계산하기 위하여 유사상태분리모델을 기초로 하는 이상적 및 비이상적 혼합미셀모델을 많이 이용하고 있다.[14-18]

지금까지 여러 종류의 혼합계면활성제에 대한 연구

가 활발히 진행되었지만, 그중 음이온성/비이온성 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 연구는 활발히 진행되지 않았으며 또한 n-부탄올 수용액에서 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 연구는 활발히 진행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 음이온성 계면활성제인 DBS (sodium dodecylbenzenesulfonate, $C_{12}H_{24}C_6H_4SO_3^- Na^+$)와 비이온성 계면활성제인 Brij 35(polyoxyethylene(23) lauryl ether, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$)로 구성된 혼합계면활성제의 비이상적 혼합미셀화 현상을 전도도법과 표면장력계법을 이용하여 분석하였으며, 특히 순수 물 및 n-부탄올 수용액에서 이들 혼합계면활성제의 미셀화를 서로 비교함으로써 혼합계면활성제의 미셀화에 미치는 n-부탄올의 효과에 대하여 연구하고자 하였다.

## 실 험

계면활성제인 DBS와 Brij 35는 순도가 95% 이상인 Aldrich사의 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였으며, 측정방법과 사용한 기기는 전편의 논문에서와 같은 방법을 사용하였다.[17,19] 즉, 순수 DBS와 혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC) 및 반대이온결합상수(B)값은 전도도법으로 측정하였으며, 순수 Brij 35의 임계미셀농도는 표면장력계로 측정하였다. 측정온도를 25 °C로 일정하게 유지시키기 위해 Fischer Co. 항온조를 사용하여 용액들을 20분 동안 안정화 시킨 후, 용액의 전도도값과 표면장력값을 측정하였다. 용액 제조를 위해 농도가 각각 0.05M인 DBS와 Brij 35의 저장 용액을 만들었으며, 이들 저장용액들을 정해진 DBS의 겉보기몰분율조성($\alpha_1$)에 따라 일정한 부피비로 혼합함으로써 조성이 고정된 DBS/Brij 35 혼합계면활성제의 저장용액을 만들 수 있었다. 이렇게 제조한 혼합계면활성제의 저장용액을 용매로 묽혀서 각기 농도가 다른 12개의 용액을 만들었으며, 각 용액의 전도도 값과 표면장력 값을 측정하였다. 측정한 전도도값과 표면장력값을 계면활성제의 농도에 대하여 도시하면 기울기가 다른 두 개의 직선이 얻어지며, 두 직선의 교점과 기울기의 비로부터 각각 임계미셀농도(CMC)와 반대이온결합상수(B)값을 결정하였다.[19,20] 각 용액에서 첨가한 n-부탄올의 농도(0.1 M, 0.2 M 및 0.3 M)를 일정하게 유지하기 위하여 계면활성제의 저장용액을 제조할 때와 이들 저장용액을 묽힐 때 동일한 농도의 n-부탄올 수용액을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

25 °C의 순수 물 및 n-부탄올 수용액(0.1 M, 0.2 M 및 0.3 M)에서 DBS/Brij 35 혼합계면활성제의 CMC값을 $\alpha_1$의 변화에 따라 측정하였으며, 그 결과를 *Table* 1~4에 나타내었다. 또한 $\alpha_1$에 대한 이들 CMC값의 변화를 도시하였으며, 그 결과를 *Fig*. 1에 나타내었다. 여기서 보면 알 수 있듯이 $\alpha_1$의 증가에 따라 CMC값은 미소하게 증가하다가 $\alpha_1$이 0.6 이상일 때 급격히 증가함을 보인다. 또한 이러한 CMC의 증가현상은 n-부탄올의 농도가 높을수록 둔화됨을 알 수 있다. 이것은 순수 DBS와 Brij 35의 CMC값이 첨가한 n-부탄올의 농도에 따라 각각 다르게 영향을 받기 때문이다. 즉 순수 물에서 DBS의 CMC값은 n-부탄올의 농도를 증가할수록 크게 감소하지만, Brij 35의 CMC값은 n-부탄올의 농도에 따라 큰 변화가 없다. 한편 혼합미셀 상에서 반대이온($Na^+$)들의 결합상수(B)값을 측정하였으며, 이 값들은 *Table* 1~4에 함께 나타내었다. 측정한 B의 값은 $\alpha_1$의 증가에 따라 미소하게 증가하는 현상을 그리고 n-부탄올의 농도를 증가할수록 미소하게 감소하는 경향을 보였다.

*Table* 1. Values of the measured CMC(±0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in pure water at 25 °C

| $\alpha_1$ | CMC (mM) | $X_1$ | $\beta$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $a_1^M$ | $a_2^M$ | $\Delta H_{mix}$ (cal/mol) | $C_1$ (mM) | $C_2$ (mM) | B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1.28 | 0 | - | 0 | 1 | 0 | 1 | - | 0 | 1.28 | 0 |
| 0.2 | 1.32 | 0.15 | -1.35 | 0.38 | 0.97 | 0.06 | 0.83 | -102 | 0.26 | 1.06 | 0.25 |
| 0.4 | 1.41 | 0.27 | -1.47 | 0.45 | 0.90 | 0.12 | 0.66 | -170 | 0.56 | 0.85 | 0.26 |
| 0.6 | 1.60 | 0.38 | -1.56 | 0.55 | 0.80 | 0.21 | 0.50 | -217 | 0.96 | 0.64 | 0.27 |
| 0.8 | 2.23 | 0.51 | -1.26 | 0.74 | 0.72 | 0.38 | 0.35 | -187 | 1.78 | 0.45 | 0.29 |
| 1 | 4.68 | 1 | - | 1 | 0 | 1 | 0 | - | 4.68 | 0 | 0.30 |

*Table* 2. Values of the measured CMC(±0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in 0.1 M n-BuOH at 25 °C

| $\alpha_1$ | CMC (mM) | $X_1$ | $\beta$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $a_1^M$ | $a_2^M$ | $\Delta H_{mix}$ (cal/mol) | $C_1$ (mM) | $C_2$ (mM) | B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1.16 | 0 | - | 0 | 1 | 0 | 1 | - | 0 | 1.16 | 0 |
| 0.2 | 1.20 | 0.15 | -1.17 | 0.43 | 0.97 | 0.06 | 0.83 | -89 | 0.24 | 0.96 | 0.20 |
| 0.4 | 1.28 | 0.27 | -1.29 | 0.51 | 0.91 | 0.14 | 0.66 | -151 | 0.51 | 0.77 | 0.22 |
| 0.6 | 1.44 | 0.39 | -1.38 | 0.60 | 0.81 | 0.23 | 0.50 | -194 | 0.86 | 0.58 | 0.23 |
| 0.8 | 1.92 | 0.53 | -1.20 | 0.77 | 0.71 | 0.41 | 0.33 | -177 | 1.54 | 0.38 | 0.24 |
| 1 | 3.73 | 1 | - | 1 | 0 | 1 | 0 | - | 3.73 | 0 | 0.26 |

*Table* 3. Values of the measured CMC(±0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in 0.2 M n-BuOH at 25 °C

| $\alpha_1$ | CMC (mM) | $X_1$ | $\beta$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $a_1^M$ | $a_2^M$ | $\Delta H_{mix}$ (cal/mol) | $C_1$ (mM) | $C_2$ (mM) | B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1.06 | 0 | - | 0 | 1 | 0 | 1 | - | 0 | 1.06 | 0 |
| 0.2 | 1.10 | 0.15 | -0.89 | 0.53 | 0.98 | 0.08 | 0.83 | -68 | 0.22 | 0.88 | 0.19 |
| 0.4 | 1.14 | 0.29 | -1.11 | 0.57 | 0.91 | 0.17 | 0.65 | -135 | 0.46 | 0.68 | 0.19 |
| 0.6 | 1.29 | 0.41 | -1.09 | 0.69 | 0.83 | 0.28 | 0.49 | -157 | 0.77 | 0.52 | 0.20 |
| 0.8 | 1.60 | 0.57 | -1.08 | 0.82 | 0.70 | 0.47 | 0.30 | -156 | 1.28 | 0.32 | 0.20 |
| 1 | 2.73 | 1 | - | 1 | 0 | 1 | 0 | - | 2.73 | 0 | 0.22 |

*Table* 4. Values of the measured CMC(±0.01 mM) and calculated thermodynamic parameters from the nonideal mixed micellar model for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in 0.3 M n-BuOH at 25 °C

| $\alpha_1$ | CMC (mM) | $X_1$ | $\beta$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $a_1^M$ | $a_2^M$ | $\Delta H_{mix}$ (cal/mol) | $C_1$ (mM) | $C_2$ (mM) | B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.84 | 0 | - | 0 | 1 | 0 | 1 | - | 0 | 0.84 | 0 |
| 0.2 | 0.87 | 0.16 | -0.80 | 0.56 | 0.98 | 0.09 | 0.83 | -62 | 0.17 | 0.70 | 0.18 |
| 0.4 | 0.91 | 0.29 | -0.95 | 0.62 | 0.92 | 0.18 | 0.65 | -117 | 0.36 | 0.55 | 0.18 |
| 0.6 | 1.01 | 0.42 | -1.00 | 0.72 | 0.84 | 0.30 | 0.48 | -145 | 0.61 | 0.40 | 0.19 |
| 0.8 | 1.28 | 0.59 | -0.84 | 0.87 | 0.75 | 0.51 | 0.30 | -120 | 1.02 | 0.26 | 0.20 |
| 1 | 1.99 | 1 | - | 1 | 0 | 1 | 0 | - | 1.99 | 0 | 0.20 |

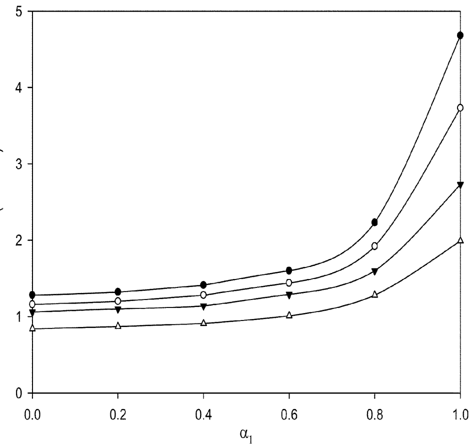


*Fig.* 1. Plots of CMC versus $\alpha_1$ for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of n-butanol at 25 °C: pure water, ( ● ); 0.1 M n-butanol, ( ○ ); 0.2 M n-butanol, ( ▼ ); 0.3M n-butanol, ( △ ).

임의의 $\alpha_1$에서 측정한 CMC값과 순수 DBS와 Brij 35의 임계미셀농도값인 $CMC_1$과 $CMC_2$를 비이상적 혼합미셀 모델인 식 (1)에 대입하면 미셀상에서 DBS 분자의 몰분율($X_1$)의 값을 계산할 수 있다. 이 식을 이용하여 임의의 $\alpha_1$에서 $X_1$을 계산한 후, $\alpha_1$에 따른 $X_1$의 변화를 *Fig*. 2에 나타내었다. 여기서 보듯이 DBS/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화는 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 서로 다른 상호작용의 결과로 $X_1$과 $\alpha_1$ 사이에는 큰 차이를 나타내게 된다. 즉, *Fig*. 2를 보면 순수 물과 n-부탄올 수용액에 대한 모든 그래프들은 대각선(이상적 혼합미셀 모델)에서 음의 벗어남을 보인다. 또한 n-부탄올 수용액의 농도를 증가할수록 그래프가 대각선에 더욱 접근함을 알 수 있다.

$$\ln CMC=\{X_2^2/(X_1^2-X_2^2)\}\ln[\alpha_2/(X_2CMC_2)]-\{X_1^2/(X_1^2-X_2^2)\}\ln[(\alpha_1/(X_1CMC_1)] \quad (1)$$

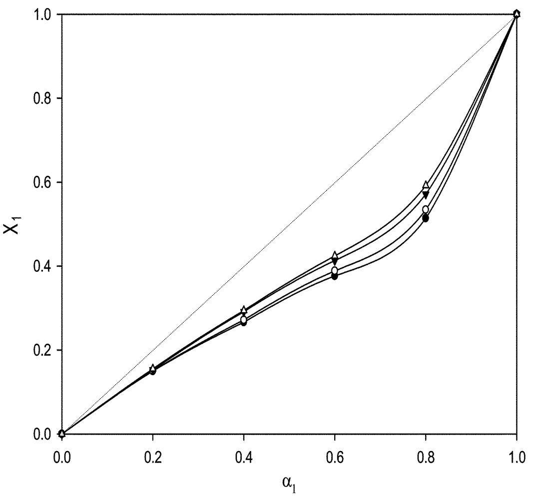


*Fig.* 2. Plots of $X_1$ versus $\alpha_1$ for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of n-butanol at 25 °C: pure water, ( ● ); 0.1 M n-butanol, ( ○ ); 0.2 M n-butanol, ( ▼ ); 0.3M n-butanol, ( △ ).

이것은 순수 물에서는 DBS분자의 이온성 head-그룹 사이에 정전기적 반발력으로 인해 Brij 35분자 보다 미셀 상에 덜 존재하게 된다. 그러나 n-부탄올 수용액에서는 n-부탄올 분자가 계면활성제들의 head-그룹들이 존재하는 미셀의 겉껍질 부분인 palisade층에 가용화되어 head-그룹 간에 정전기적 반발력이 줄어들게 된다. 그 결과 미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들은 서로 구분이 없어지게 되며 또한 이상적으로 혼합미셀화에 더욱 접근하게 된다.

혼합미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 소수성 인력 혹은 정전기적 반발력이 생기게 되며, 이러한 상호작용의 세기를 나타내는 상호인력상수(β) 값[22]은 $X_1$과 CMC값의 함수로서 식 (2)와 같이 표현된다.[21,22] *Table* 1~4의 $X_1$과 CMC값들을 이용하여 임의의 $\alpha_1$에서 β값들을 계산하였으며, 그 결과를 각 *Table*에 함께 나타내었다. 이들 β값들은 모두 음의 값을 나타내었으며, $\alpha_1$의 값과 n-부탄올의 농도에 따라 β의 값은 작은 변화를 보였다. 즉, 각 용매에서 $\alpha_1$의 증가에 따라 β값은 미소하게 감소하다가 증가하였으며, $\alpha_1$의 값이 0.4와 0.6일 때 가장 작은 값을 나타내었다. 그리고 n-부탄올의 농도를 증가할수록 β값은 약간 증가하는 경향을 보였다. 이것을 객관적으로 상호 비교하기 위하여 각 용매에서 계산한 β값들의 평균값을 구하여 *Table* 5에 나타내었다. 또한 *Table* 5에는 비교를 위하여 전편의 논문에서 측정한 다른 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 β값들의 평균값도 함께 나타내었다.[19,21] 여기서 Brij 30은 polyoxyethylene(4) lauryl ether($C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_4OH$)를 그리고 SDS는 sodium dodecylsulfate($C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$)를 나타낸다. *Table* 5에 의하면 DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 β값은 DBS/Brij 30 시스템이나 SDS/DBS 시스템보다는 작은 값을 나타낸다. 그러나 SDS/Brij 30 혼합시스템보다는 큰 값을 나타내고 있다. 그리고 n-부탄올의 농도를 증가할수록 β값은 증가하는 경향을 보인다.

$$\beta = \{1/(1-X_1)^2\}\ln[(\alpha_1 CMC)/(X_1 CMC_1)] \quad (2)$$

혼합미셀 속에 존재하는 두 종류의 계면활성제분자들 사이의 상호작용의 세기를 나타내는 β값이 0인 경

*Table* 5. Mean values of β and $\Delta H_{mix}$ for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems and other systems in aqueous solution of n-butanol at 25 °C

| System | Solvent | β | $\Delta H_{mix}$ (cal/mol) |
|---|---|---|---|
| DBS/Brij 35 | water | -1.41 | -169 |
| | 0.1M n-BuOH | -1.26 | -153 |
| | 0.2M n-BuOH | -1.04 | -129 |
| | 0.3M n-BuOH | -0.90 | -111 |
| DBS/Brij 30 | water | -0.99 | -128 |
| | 0.1M n-BuOH | -0.62 | -79 |
| | 0.2M n-BuOH | -0.22 | -26 |
| SDS/DBS | water | -0.14 | -12 |
| | 0.1M n-BuOH | -0.37 | -44 |
| | 0.2M n-BuOH | -0.31 | -38 |
| | 0.3M n-BuOH | -0.29 | -36 |
| SDS/Brij 30 | water | -2.11 | -58 |

우에는 일반적으로 두 성분들 사이에 상호 인력이나 반발력이 작용하지 않는 이상적 혼합미셀 시스템을 나타내며, β값이 0으로부터의 편차는 그 혼합계면활성제의 비이상성의 정도를 나타내는 것이다. 여기서 만약 β값이 양의 값을 나타내면 두 성분 사이의 정전기적 반발력이 작용하고 있음을 그리고 β값이 음의 값을 나타내면 두 성분들 사이에 인력이 생김을 나타낸다. *Table* 1~4와 5에서 보듯이 DBS/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 β값은 모두 음의 값을 나타내었고, n-부탄올의 농도가 증가할수록 β값은 더욱 증가함을 보인다. 따라서 DBS/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에서는 두 성분의 head-그룹들 사이에 약하게 이온-쌍극자 상호인력이 작용함을 알 수 있으며, n-부탄올의 농도가 증가할수록 이러한 인력이 감소함을 알 수 있었다.

비이상적 혼합미셀 모델에 의하면 혼합미셀 상에서 DBS분자와 Brij 35분자들의 활동도계수($\gamma_1$과 $\gamma_2$)는 $X_1$과 β의 함수로서 각각 식 (3)과 (4)로 표현된다.[19,22] *Table* 1~4의 $X_1$과 β값을 각 식에 대입함으로써 $\gamma_1$과 $\gamma_2$를 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 1~4에 함께 나타내었다. 그리고 $\alpha_1$의 변화에 따른 이들 활동도계수값들의 변화를 각각 *Fig*. 3과 4에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 $\gamma_1$의 값은 n-부탄올의 농도에 따라 크게 영향을 받지만, $\gamma_2$의 값은 n-부탄올의 농도에 따라 크게 영향을 받지 않는다. 그리고 $\gamma_2$는 $\gamma_1$과 비교하여 대각선(이상적 혼합미셀화)에서 더욱 크게 양의 벗어남을 보이고 있다. 이러한 현상들로부터 음이온성인 DBS분자들이 비이온성인 Brij 35분자들보다 n-부탄올의 영향이 크게 미침을 알 수 있으며 또한 DBS분자들보다 Brij 35분자들이 혼합미셀을 더욱 잘 이룸을 알 수 있다.

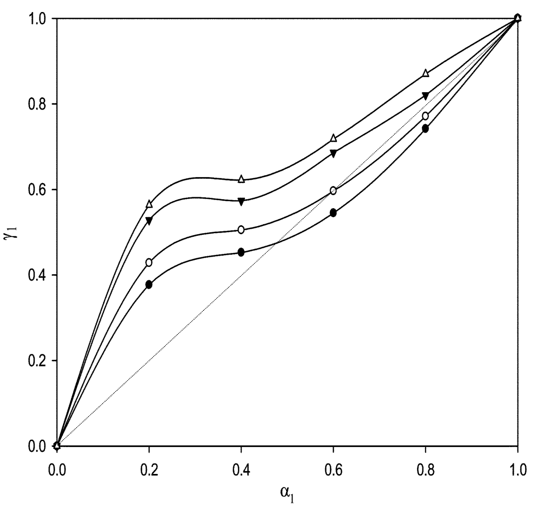


*Fig*. 3. Plots of $\gamma_1$ versus $\alpha_1$ for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of n-butanol at 25 °C: pure water, ( ● ); 0.1 M n-butanol, ( ○ ); 0.2 M n-butanol, ( ▼ ); 0.3M n-butanol, ( △ ).

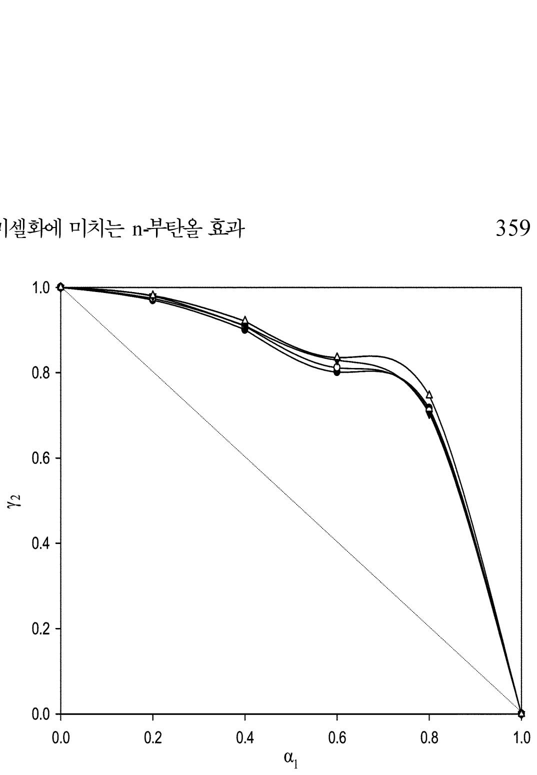


*Fig*. 4. Plots of $\gamma_2$ versus $\alpha_1$ for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of n-butanol at 25 °C: pure water, ( ● ); 0.1 M n-butanol, ( ○ ); 0.2 M n-butanol, ( ▼ ); 0.3M n-butanol, ( △ ).

$$\gamma_1 = \exp\{\beta(1-X_1)^2\} \quad (3)$$

$$\gamma_2 = \exp\{\beta X_1^2\} \quad (4)$$

각 용액에서 $\gamma_1$과 $\gamma_2$의 값을 이용하면 단량체 상으로 존재하는 각 성분들의 몰농도는 비이상적 혼합미셀 모델에 의하여 각각 식 (5)와 (6)에 의하여 계산할 수 있다. 각 용액에 대하여 이와 같이 계산한 $C_1$(DBS의 단량체상 몰농도)과 $C_2$(Brij 35의 단량체상 몰농도)의 값을 *Table* 1~4에 함께 나타내었다. 그리고 이렇게 해서 얻은 $C_2$의 값을 $C_1$에 대하여 도시하였으며, 그 결과를 *Fig*. 5에 나타내었다. 여기서 각 그래프의 위쪽은 혼합미셀을 형성하는 영역이며 그래프의 아래쪽 영역은 단량체 상으로 존재하는 영역을 나타낸다. *Fig*. 5에 의하면 n-부탄올의 농도를 증가할수록 혼합미셀의 영역은 증가하는 반면에 단량체 상의 영역은 점차 감소함을 알 수 있다. 이것은 가용화된 n-부탄올

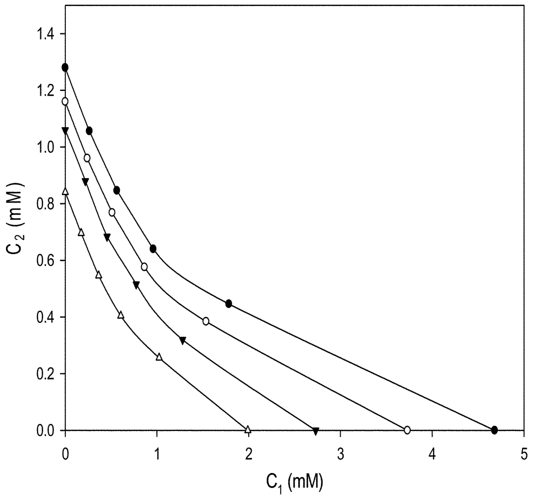


*Fig*. 5. Plots of $C_2$ versus $C_1$ for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of n-butanol at 25 °C: pure water, ( ● ); 0.1 M n-butanol, ( ○ ); 0.2M n-butanol, ( ▼ ); 0.3 M n-butanol, ( △ ).

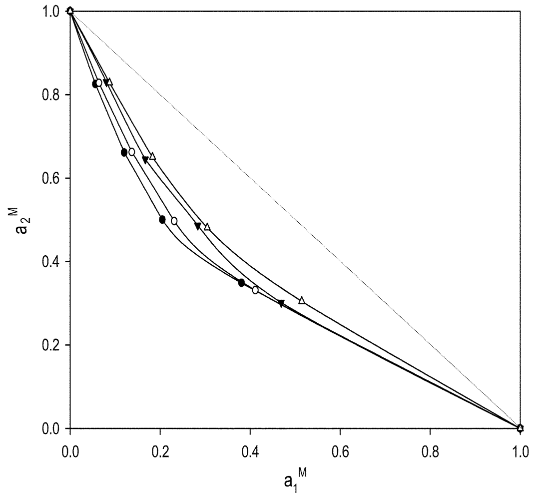


*Fig*. 6. Plots of $a_2^M$ against $a_1^M$ for the micellization of DBS/Brij 35 mixed surfactant systems in aqueous solutions of n-butanol at 25 °C: pure water, ( ● ); 0.1 M n-butanol, ( ○ ); 0.2 M n-butanol, ( ▼ ); 0.3 M n-butanol, ( △ ).

분자들에 의하여 두 성분의 혼합미셀화가 더욱 촉진됨을 나타낸다.

$$C_1 = \gamma_1 X_1 CMC_1 = X_1 CMC_1 \exp\{\beta(1-X_1)^2\} \quad (5)$$

$$C_2 = \gamma_2 X_2 CMC_2 = X_2 CMC_2 \exp\{\beta X_1^2\} \quad (6)$$

한편 미셀 상을 열역학적으로 분리된 하나의 상으로 취급하고 순수 성분 상태를 미셀상의 표준 상태로 정하면 미셀 상에서 각 성분들의 활동도($a_1^M$와 $a_1^M$)는 $\gamma_1$와 $X_1$의 함수로서 각각 식 (7)과 (8)에 의하여 계산할 수 있다. 식 (7)과 (8)을 이용하여 $a_1^M$(미셀상에서 DBS분자의 활동도)과 $a_2^M$(미셀상에서 Brij 35분자의 활동도)의 값을 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 1~4에 함께 나타내었다. 또한 각 용매에서 $a_1^M$에 대한 $a_2^M$의 결과를 *Fig*. 6에 도시하였다. 미셀 상에서 DBS의 활동도를 나타내는 $a_1^M$은 $\alpha_1$에 비하여 작은 값을 나타내었으며 또한 용액 속에 n-부탄올을 첨가할수록 점차 증가하는 경향을 보였다. 이에 반하여 Brij 35의 활동도를 나타내는 $a_2^M$은 $\alpha_2$에 비하여 오히려 큰 값을 나타내었으며, n-부탄올을 첨가하더라도 큰 변화를 보이지 않는 경향을 보였다. 이것은 순수 물에서는 DBS 분자들보다 Brij 35분자들이 혼합미셀 상에 더욱 많이 존재함을 나타낸다. 그러나 용액 속에 n-부탄올을 첨가할수록 DBS분자들의 head-그룹들 간의 반발력을 n-부탄올분자들이 줄여줌으로써 두 성분들이 거의 동등한 비율로 혼합미셀을 이루게 된다. *Fig*. 6에 의하면 n-부탄올의 농도를 증가할수록 그래프는 점차 대각선(이상적 혼합미셀)에 접근하였으며, 이러한 현상들이 위의 설명을 더욱 확실하게 하여준다.

$$a_1^M = \gamma_1 X_1 \quad (7)$$

$$a_2^M = \gamma_2 X_2 \quad (8)$$

혼합미셀 상에서 각 성분들이 서로 혼합됨으로써 생기는 엔탈피 변화값($\Delta H_{mix}$; the excessive enthalpy change of mixing)은 $X_1$과 β값의 함수로서 식 (9)와 같이 표현된다.[22] 여기서 R과 T는 각각 기체상수와 절대온도를 나타낸다. 각 용매에서 혼합미셀화에 대하여 식 (9)에 의해 $\Delta H_{mix}$값을 계산하였으며, 그 값들을 각각 *Table* 1~4에 나타내었다. 각 용매에서 $\Delta H_{mix}$값은 $\alpha_1$의 증가에 따라 미소하게 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 특히 $\alpha_1$의 값이 0.6일 때 최소값을 보였다. 그리고 n-부탄올의 농도를 증가할수록 $\Delta H_{mix}$값은 약간 증가하는 경향을 보였다. 각 용매에서 계산한 $\Delta H_{mix}$값들을 산술평균하였으며, 그 결과를 *Table* 5에 β값과 함께 나타내었다. 또한 비교를 위하여 전편에서 연구한 다른 혼합계면활성제 시스템들에 대한 $\Delta H_{mix}$의 값들도 함께 나타내었다.[19,21]

$$\Delta H_{mix} = X_1(1-X_1)\beta RT \quad (9)$$

*Table* 5에서 보듯이 DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 $\Delta H_{mix}$값들은 β값처럼 모두 음의 값을 나타내었으며, 이것은 혼합미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들 사이에 상호인력이 발생했음을 의미하며 또한 미셀 상에서 두 성분들이 서로 혼합됨으로써 열역학적으로 더욱 안정화됨을 의미한다. 순수 물에서 DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 $\Delta H_{mix}$값들은 β값처럼 SDS/Brij 30 혼합시스템에 대한 값들보다 큰 값을 그리고 DBS/Brij 30 혼합시스템과 SDS/DBS 혼합시스템에 대한 값들보다 작은 값을 나타내었다. 이것은 DBS분자와 Brij 35분자 사이의 인력이 DBS 분자와 Brij 30분자들 사이의 인력 혹은 SDS분자와 DBS분자들 사이의 인력 보다 크며 SDS분자와 Brij 30분자 사이의 인력보다 작음을 나타낸다.

## 결 론

DBS/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화에 대한 CMC 값을 측정하여 비이상적 혼합미셀모델에 적용함으로써 미셀 상으로 존재하는 두 성분들의 head-그룹들 사이에 이온-쌍극자 상호작용과 탄소사슬로 이루어진 tail-그룹들 사이에 소수성 인력으로 인하여 DBS/Brij 35 혼합계면활성제의 미셀화는 이상적 혼합미셀 모델로부터 크게 벗어남을 보였다. 혼합미셀 상에서 이온성인 DBS분자보다 비이온성인 Brij 35분자가 더욱 많이 존재하게 되며, 그 결과 여러 가지 열역학 함수값들이 비이상적 혼합미셀화 현상을 보이게 되었다. 즉, 순수 물에서 $X_1$은 $\alpha_1$의 값과 비교하여 큰 음의 벗어남을 보였으며, 그 결과 $a_1^M$과 $\gamma_1$의 값은 $\alpha_1$과 비교하여 이상적 혼합미셀 모델로부터 크게 벗어남을 보였다. n-부탄올의 농도를 증가할수록 두 성분들 사이에 차이가 없어지게 되며, 그 결과 DBS/Brij 35 혼합계면활성제는 이상적 혼합미셀 모델에 더욱 접근하게 된다. 또한 DBS/Brij 35 혼합시스템에 대한 β값은 -0.80에서 -1.56까지 그리고 $\Delta H_{mix}$값은 -62 cal/mol에서 -217 cal/mol 까지 모두 음의 값을 나타내었으며, 이러한 현상들은 혼합미셀 상에서 두 성분들 사이에 상호인력이 작용하고 있음을 보여준다. 그리고 n-부탄올의 농도를 증가할수록 이들 값들은 더욱 증가하였으며, 이것은 첨가한 n-부탄올분자들이 혼합미셀 상의 palisade층에 가용화되어 미셀 상에서 두 종류의 계면활성제분자들 간의 상호인력을 점차 감소시킴을 나타낸다.

## 인 용 문 헌


1. Myers, D. In *Surfactants Science and Technology*; VCH Publishers Inc.: New York, U.S.A., **1998**.
2. Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K.; Staples, E.; Schuermann, R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10770.
3. Kim, H. U.; Lee, J. K.; Lim, K. H. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2005**, *16*, 231.
4. Muto, Y.; Asada, M.; Takasawa, A.; Esumi, K.; and Meguro, K. *J. Colloid Interface Sci*. **1988**, *124*, 632.
5. Treiner, C.; Nortz, M.; Vaution, C.; Puisieux, F. *J. Colloid Interface Sci* **1988**, *125*, 261.
6. Clint, J. H. In *Surfactant aggregation*, Chapman and Hall: New York, U.S.A., **1992**; p.130.
7. Kumbhakar, M.; Goel, T.; Mukerjee, T.; Pal, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14168.
8. Sharma, K. S.; Patil, S. R.; Rakshit, A. K. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 12804.
9. Esumi, K.; Ogawa, M. *Langmuir*, **1993**, *9*, 358.
10. Hassan, P. A.; Bhagwat, S. S.; Manohar, C. *Langmuir*, **1995**, *11*, 470.
11. Gorski, N.; Gradzielski, M.; Hoffmann, H. *Langmuir*, **1994**, *10*, 2594.
12. Warr, G. G.; Greiser, F.; Healy, T. W. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *87*, 1220.
13. Park, J. W.; Chung, M. A.; Choi, K. M. *Bull. Korean Chem., Soc*. **1989**, *10*, 437.
14. Holland, P. M. In *Mixed Surfactant System*; Holland, P. M.; Rubingh, D. N. Ed.; ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington DC, U.S.A., **1992**; p.31.
15. Bastiat, G.; Gras, B.; Khoukh, A.; Francois, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 5759.
16. Gerber, S.; Garamas, V. M.; Milkereit, G.; Vill, V. *Langmuir* **2005**, *21*, 6707.
17. Kim, Y. C.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2005**, *49*, 435.
18. Shanks, P. C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem*, **1992**, *96*, 1794.
19. Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2006**, *50*, 190.
20. Zana, R.; Picot, C.; Duplessix, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *93*, 43.
21. Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Kor. Univ. of Tech. & Edu.* **2006**, *12*, 259.
22. Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1984.