

양이온 계면활성제인 DPC와 TTAB의 혼합마이셀화에 대한 열역학적 고찰

李炳煥

한국기술교육대학교 응용화학공학과

(1999. 7. 22 접수)

Thermodynamic Study on the Mixed Micellization of Cationic Surfactants DPC and TTAB

Byung-Hwan Lee

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology &
Education, Chonan 333-860, Korea

(Received July 22, 1999)

요약. 양이온 계면활성제인 Dodecylpyridinium chloride(DPC)와 Tetradecyltrimethylammonium bromide(TTAB)로 구성된 혼합계면활성제의 임계마이셀농도(CMC)와 반대이온의 결합상수(β)를 4 °C에서 36 °C까지 전도도법으로 측정하였다. CMC와 β 값의 온도에 따른 변화로부터 DPC/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 여러 가지 열역학 함수값(ΔC_p , ΔG_m^o , ΔH_m^o 및 ΔS_m^o)을 계산하였다. ΔC_p 와 ΔG_m^o 은 측정한 온도 범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며, ΔS_m^o 은 모두 양의 값을 나타내었다. 한편 ΔH_m^o 은 낮은 온도에서 양의 값을 그리고 높은 온도에서는 음의 값을 띠었다. 또한 이러한 열역학 함수값은 온도와 몰분율 조성(α_{DPC})에 따라 큰 변화를 보였다.

ABSTRACT. The critical micelle concentration (CMC) and the counterion binding constant (β) at the CMC of the mixtures of Dodecylpyridinium chloride (DPC) and Tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) have been determined from the concentration dependence of electrical conductance at various temperatures from 4 °C to 36 °C. Thermodynamic parameters (ΔC_p , ΔG_m^o , ΔH_m^o and ΔS_m^o), associated with the micelle formation of DPC/TTAB mixtures, have been estimated from the temperature dependence of CMC and β values. The measured values of ΔC_p and ΔG_m^o are negative but the values of ΔS_m^o are positive in the whole measured temperature region. The values of ΔH_m^o are positive at low temperature region and negative at high temperature region. The results show that all of the thermodynamic parameters are dependent on temperature and mole fraction of DPC(α_{DPC}).

서 론

계면활성제는 다양한 산업과 실생활에 널리 이용되고 있다. 대부분 계면활성제는 세탁, 가용화, 광산, 석유산업, 의약품, 화학 및 생화학적 연구 등에 이용되고 있다.¹⁻⁴ 상업적으로 계면활성제를 이용할 때에는 여러 가지 장점 혹은 꾀할 수 없는 이유 때문에 여러 성분이 섞인 혼합계면활성제를 많이 이용한다. 혼합계면활성제의 특성에 관한 물리적 및 화학적 연구는 혼합

계면활성제가 갖는 특성을 최적화하기 위해서도 필요하며 또한 이론적인 측면에서도 매우 유용하다. 일반적으로 혼합계면활성제는 단일 성분의 계면활성제와는 아주 다른 특성을 보인다. 즉 마이셀상에서 두 성분 사이의 상호작용으로 인하여 상승작용이 생기거나 혹은 반대의 현상이 생긴다. 두 성분이 잘 섞이지 않는 상황에서는 각기 한 성분만으로 이루어진 두 종류의 마이셀이 형성되거나 조성이 서로 다른 두 종류의 마이셀이 형성

되기도 한다.^{5~7}

마이셀의 여러 가지 특성은 pH, 온도, 첨가제, 압력 등의 조건에 매우 민감하다. 단일 성분의 계면활성제에 대한 열역학적 연구는 많이 진행되었으며, 대부분 열역학 함수값을 계산하기 위하여 Clausius-Clapeyron식을 많이 이용하였다.^{8,9} 또한 열량계를 이용하여 직접 열역학 함수값을 측정하기도 하였으며,^{10~13} Mesa와 Muller 등은 최소값의 임계마이셀농도(CMC*)와 그 때의 온도(T^*)를 이용하여 여러 가지 열역학 함수값을 계산하였다.^{14,15} 지금까지 혼합계면활성제에 대한 연구는 제한적으로 진행되었으며, 특히 혼합계면활성제에 대한 열역학적 연구는 많이 진행되지 않았다. 본 실험 실에서 이미 SDS/DBS 혼합계면활성제에 대하여 열역학적 연구를 한 바 있다.¹⁰ 이것과 비교하기 위하여 양전하를 띠며 머리부분의 구조와 탄소사슬의 길이가 서로 다른 두 종류의 양이온 계면활성제인 Dodecyl-pyridinium chloride(DPC)와 Tetradecyltrimethylammonium bromide(TTAB)의 혼합계면활성제를 선정하였으며, CMC*와 T^* 를 이용하여 여러 가지 열역학 함수값을 계산하였다. 그리고 온도와 물분율 조성을 따른 열역학 함수값의 변화를 조사함으로써 DPC/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화 현상을 자세히 규명하고자 한다.

실 험

양이온 계면활성제인 DPC와 TTAB은 순도가 98% 이상인 Aldrich 제품을 그대로 사용하였으며, 용액의 제조를 위하여 1차 중류수를 Banstead Co의 Water-I system을 통과시켜 정제한 물을 사용하였다. CMC와 β 값을 측정하기 위하여 사용한 방법과 기기는 전편의 논문^{16,17}에서 사용한 방법인 전도도법과 기기를 그대로 이용하였다. 우선 농도가 0.05M 이하인 DPC/TTAB 혼합계면활성제의 저장용액을 각 물분율 조성(α_{DPC})에서 제조하였으며, 이 저장용액을 순수 물로 묽혀서 전체 계면활성제의 농도가 서로 다른 12개의 용액을 제조하였다. 이와 같이 용액을 제조함으로써 모든 용액에서 α_{DPC} 를 모두 일정하게 유지시켰으며, 각 용액의 전도도값을 측정하여 농도에 대하여 도시하였을 때 기울기가 서로 다른 두 개의 직선이 얻어졌다. 두 직선의 교점으로부터 CMC를 그리고 두 직선의 기울기의 비로부터 β 값을 결정하였다.^{18~22} 또한 열역학적 연구를

위하여 온도를 4 °C에서 36 °C까지 8 °C 간격으로 변화시켰으며, α_{DPC} 는 순수 DPC($\alpha_{DPC}=1$)에서 순수 TTAB($\alpha_{DPC}=0$)까지 0.2씩 변화시키면서 CMC와 β 값을 측정하였다.

이 론

지금까지 알려진 바에 의하면 모든 계면활성제의 CMC는 온도의 함수로서 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보이며, 실온 근처에서 최소값을 나타내는 것으로 알려졌다. Paula와 Burrows 등에 의하면 $\ln CMC$ 는 T 의 이차함수로서 일반적으로 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.^{8,13}

$$\ln CMC = a + bT + cT^2 \quad (1)$$

CMC의 이러한 온도 의존성으로부터 여러 가지 열역학 함수값을 구하기 위하여 다음의 이론을 이용하였다. 즉 온도의 범위가 크지 않으면 ΔC_p 를 일정한 값으로 취급할 수 있으며 또한 측정한 온도가 최소값의 임계마이셀농도(CMC*)를 나타내는 온도(T^*)일 때 표준 마이셀화 엔탈피($\Delta H_{m,0}^*$)는 영이 된다.^{1,14,16} 따라서 $\Delta H_{m,0}^*$ 은 $d(\Delta H_{m,0}^*) = \Delta C_p dT$ 에 의하여 식 (2)와 같이 나타낼 수 있으며, $\Delta S_{m,0}^*$ 은 $d(\Delta S_{m,0}^*) = (\Delta C_p/T)dT$ 에 의하여 식(3)과 같이 표현된다. 여기서 $\Delta S_{m,0}^*$ 은 T^* 에서 표준 마이셀화 엔트로피를 나타내며, 그 값은 $-\Delta G_{m,0}^*/T^*$ 과 같다.

$$\Delta H_{m,0}^* = \Delta C_p (T - T^*) \quad (2)$$

$$\Delta S_{m,0}^* = \Delta S_m^* + \Delta C_p \ln(T/T^*) \quad (3)$$

따라서 $\Delta G_{m,0}^* (= \Delta H_{m,0}^* - T\Delta S_{m,0}^*)$ 은 식 (2)와 (3)에 의하여 식 (4)와 같이 나타낼 수 있으며, 이온성 계면활성제의 마이셀화에 대하여 일반적으로 $\Delta G_{m,0}^* = (1+\beta)RT \ln CMC$ 이므로 식 (4)는 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\Delta G_{m,0}^* = \Delta C_p [T - T^* - T \ln(T/T^*)] - T\Delta S_{m,0}^* \quad (4)$$

$$\ln CMC = [\Delta C_p/(1+\beta)R][(T - T^*)/T + \ln(T^*/T)] - \Delta S_{m,0}^* / (1+\beta)R \quad (5)$$

식 (5)에서 T 가 T^* 일 때 CMC는 CMC^* 가 되므로 $\Delta S_{m,0}^*$ 은 식 (6)과 같으며, 이것을 식 (5)에 대입하면 CMC와 CMC^* 사이에는 식 (7)의 관계가 성립하게 된다.

$$\Delta S_{m,0}^* = -(1+\beta)R \ln CMC^* \quad (6)$$

$$\ln(CMC/CMC^*) = [\Delta C_p/(1+\beta)R][1 - T^*/T + \ln(T^*/T)] \quad (7)$$

식 (7)에 의하면 $\ln(CMC/CMC^*)$ 을 $[1-T^*/T + \ln(T^*/T)]$ 에 대하여 도시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기는 $\Delta C_p(1+\beta)R\alpha$ 된다. 따라서 각 α_{DPC} 에서 이렇게 도시한 직선의 기울기를 최소자승법으로 구하고, 그 직선의 기울기로부터 ΔC_p 를 먼저 계산한다. 그런 다음 ΔC_p 값과 위의 식들을 이용하면 여러 가지 열역학 합수값은 쉽게 계산된다.

결과 및 고찰

DPC/TTAB 혼합계면활성제의 CMC 를 온도와 α_{DPC} 를 변화 시키면서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 α_{DPC} 에서 CMC 는 온도의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 실온에서 최소값의 임계마이셀농도(CMC^*)를 보였다. 각 α_{DPC} 에서 측정한 CMC 의 온도에 따른 변화에 식 (1)을 적용하여 상수 a , b 및 c 를 최소자승법으로 구하였으며, 이렇게 구한 상수 값을 이용하여 각 α_{DPC} 에서 CMC^* 와 그 때의 온도(T^*)를 계산하였다. 그 결과를 RMSD(root mean square deviation)값과 함께 Table 1에 나타내었으며, Table 1에서 보듯이 CMC^* 와 T^* 는 α_{DPC} 가 증가할수록 커지는 경향을 나타내었다. 그리고 온도와 α_{DPC} 에 따른 β 값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 온도의 증가에 따라 β 값이 감소하는 경향을 보였으며, 이와 같이 β 값이 온도에 따라 감소하는 경향은 α_{DPC} 가 0.6과 0.8일 때 가장 적게

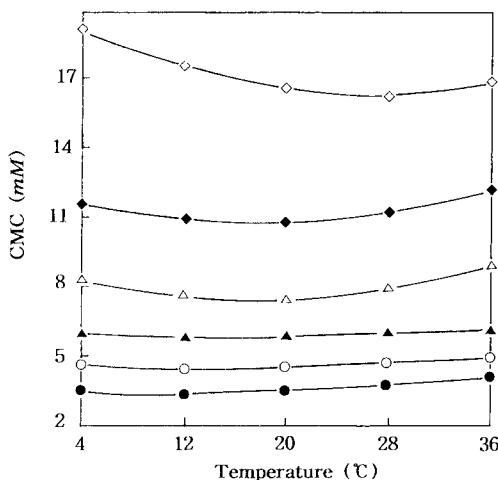


Fig. 1. Plots of critical micelle concentration (CMC) of the DPC/TTAB mixtures versus temperature: (●), $\alpha_{DPC}=0$; (○), 0.2; (▲), 0.4; (\triangle), 0.6; (◆), 0.8; (\diamond), 1.0.

Table 1. Derived least square parameters (from eq. 1) and thermodynamic parameters (T^* & CMC^*) for the mixed micellization of DPC and TTAB

α_{DPC}	T^* (°C)	CMC^* ($\times 10^{-3} M$)	a	$-b$	c ($\times 10^{-4}$)	RMSD ($\times 10^{-3}$)
0	9.3	3.38	12.5	0.13	2.29	9.14
0.2	14.2	4.54	9.48	0.10	1.80	5.88
0.4	15.5	5.81	3.93	0.06	1.09	5.77
0.6	17.6	7.34	40.1	0.31	5.33	5.93
0.8	17.7	1.08	26.1	0.21	3.63	5.28
1.0	27.4	1.63	21.5	0.17	2.84	6.03

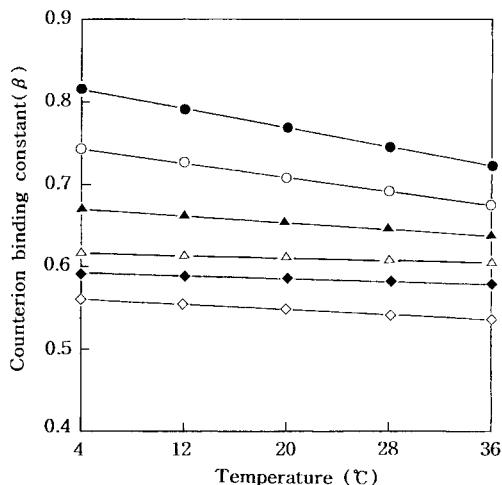


Fig. 2. Plots of counterion binding constant(β) of the DPC/TTAB mixtures versus temperature: (●), $\alpha_{DPC}=0$; (○), 0.2; (▲), 0.4; (\triangle), 0.6; (◆), 0.8; (\diamond), 1.0.

Table 2. $\Delta C_p(\text{cal/mol K})$ for the mixed micellization of DPC and TTAB at various temperatures and mole fractions of DPC (α_{DPC})

α_{DPC}	Temp. (°C)	4	12	20	28	36
0		-150	-148	-146	-145	-142
0.2		-114	-113	-112	-111	-109
0.4		-67	-67	-67	-66	-66
0.6		-302	-304	-303	-303	-302
0.8		-205	-205	-204	-204	-204
1.0		-141	-141	-140	-13	-139

나타났다. α_{DPC} 가 약 0.75일 때 탄소사슬의 길이가 서로 다른 두 성분이 거의 같은 비율로 마이셀을 이루는 것으로 이미 나타났으며,¹⁷ 그 결과 마이셀의 표면과 palisade 층에 빈 공간이 가장 많이 생기게 되며 또한 반대이온들은 palisade 층의 깊은 곳까지 흡착되

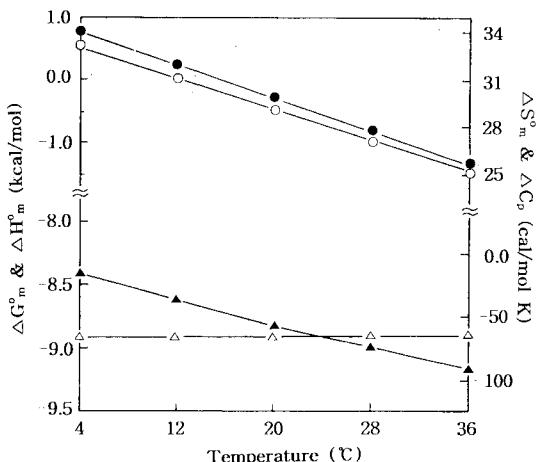


Fig. 3. Plots of thermodynamic parameters of the DPC/TTAB mixture ($\alpha_{DPC}=0.4$) versus temperature: (●), ΔH_m^o ; (○), ΔS_m^o ; (▲), ΔG_m^o ; (△), ΔC_p .

어 반대이온들이 온도의 증가에도 쉽게 떨어지지 않게 된다.²³⁻²⁶

Fig. 1과 2의 CMC와 β 값을 식(7)에 적용하여 ΔC_p 를 최소자승법으로 계산하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이렇게 계산한 ΔC_p 값과 Table 1의 CMC* 및 T^* 에 관한 데이터를 이용하면 여러 가지 열역학 함수값들을 쉽게 계산할 수 있다. 즉 DPC/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화에 대하여 식(2), (3) 및 (4)를 이용하여 ΔH_m^o , ΔS_m^o 및 ΔG_m^o 값을 계산하였으며, 그 결과를 각기 Table 3~5에 나타내었다. Table 2~5에서 보듯이 ΔC_p 와 ΔG_m^o 는 측정한 범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며, ΔS_m^o 은 모두 양의 값을 나타내었다. 그리고 ΔH_m^o 는 T^* 를 전후로 부호가 바뀌었으며, T^* 보다 낮은 온도에서는 양의 값을 그리고 T^* 보다 높은 온도에서는 음의 값을 갖는다. DPC/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화에 대하여 ΔG_m^o 가 큰 음의 값을 갖는 것은 계면활성제분자들이 자발적으로 마이셀을 이루는 것을 뜻하며, 이것은 ΔS_m^o 가 매우 큰 양의 값을 갖기 때문이다. 계면활성제 분자가 용매인 물에서 마이셀 속으로 들어갈 때 계면활성제분자의 탄소사슬을 둘러싸는 물층의 구조가 파괴되어 계의 전체 엔트로피가 크게 증가함으로써 ΔS_m^o 은 큰 양의 값을 갖게 된다.²⁷⁻²⁹

온도에 따른 열역학 함수값의 변화를 조사하기 위하여 Table 2~5에 있는 데이터 중에 α_{DPC} 가 0.4인 혼합계면활성제에 대한 열역학 함수값을 온도에 대하여

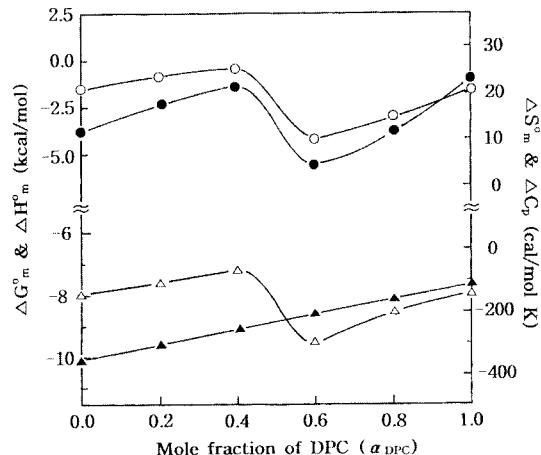


Fig. 4. Plots of thermodynamic parameters of the DPC/TTAB mixtures versus mole fraction of DPC(α_{DPC}) at 36 °C: (●), ΔH_m^o ; (○), ΔS_m^o ; (▲), ΔG_m^o ; (△), ΔC_p .

Fig. 3에 도시하였다. 온도의 증가에 따라 ΔC_p 은 거의 변동이 없거나 아주 적게 감소하였으며, ΔH_m^o , ΔS_m^o 및 ΔG_m^o 은 온도의 증가에 따라 크게 감소하는 경향을 보였다. 특히 ΔS_m^o 보다 ΔH_m^o 가 온도의 증가에 따라 더욱 큰 폭으로 감소하게 되며, 그 결과 ΔG_m^o 가 온도의 증가에 따라 더욱 크게 감소하는 경향을 보이게 된다. 다른 물분율 조성에서도 똑같은 결과가 얻어졌으며, 전편의 논문¹⁶에서 이미 측정한 SDS/DBS 혼합계면활성제에서도 같은 결과가 얻어졌다.

한편 α_{DPC} 의 변화에 따른 열역학 함수값의 변화를 조사하기 위하여 Table 2~5의 데이터 중에 36 °C에서의 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 ΔG_m^o 는 α_{DPC} 의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 ΔC_p , ΔH_m^o 및 ΔS_m^o 은 증가와 감소를 반복하는 형태를 나타내었으며, α_{DPC} 가 0.4와 0.6일 때 열역학 함수값이 최대값과 최소값을 나타내었다. 이러한 현상은 SDS/DBS 혼합계면활성제에서 관찰된 것과는 상당히 다른 결과이다. 즉 SDS/DBS 혼합시스템에서는 ΔG_m^o 의 값이 α_{DBS} 가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 그리고 다른 열역학 함수값(ΔC_p , ΔH_m^o 및 ΔS_m^o)은 α_{DBS} 의 증가에 따라 미소하게 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, α_{DBS} 가 0.2일 때 최소값을 나타내었다.¹⁶ 이와 같이 두 혼합시스템 사이에 서로 다른 차이점이 생기는 것은 DPC/TTAB의 경우에는 탄소사슬의 길이가 서로 다른 두 성분을 사용하였기 때문이다. 즉 SDS/DBS 혼합계면활성제에서는 두 성

분이 모두 동일한 길이의 탄소사슬을 가짐으로써 두 성분의 소수성이 비슷하게 된다. 따라서 두 성분은 거의 같은 비율로 마이셀 속으로 들어가서 이상적으로 혼합된 마이셀을 이루게 되며 또한 마이셀의 여러 가지 특성들이 물분을 조성에 따라 크게 변하지 않는다. 그러나 DPC/TTAB의 경우에는 두 성분이 서로 다른 길이의 탄소사슬을 가짐으로써 두 성분의 소수성은 크게 차이를 보이게 되며 그 결과 두 성분은 서로 다른 비율로 마이셀 속으로 들어가게 된다. 이러한 이유로 인하여 DPC/TTAB 혼합시스템의 경우에는 마이셀의 구조, 밀도, 표면적 등이 물분을 조성에 따라 크게 변하게 된다.

DPC/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화에 대하여 더욱 자세히 열역학적으로 고찰하기 위하여 등구조온도(isostructural temperature)를 구하였다. 즉 Table 3의 ΔH_m° 값을 Table 4의 ΔS_m° 값에 대하여 도시하였으며, 각 α_{DPC} 에서의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 직선의 기울기(B)와 절편(A)을 최소자승법으로 구하였으며, 그 값을 RMSD 값을 함께 Table 6에 나타내었다. 각 α_{DPC} 에서 ΔH_m° 값은 ΔS_m° 값에 대하여 식(8)과 같이 일차함수의 관계로 나타낼 수 있으며,

Table 3. ΔS_m° (cal/mol K) for the mixed micellization of DPC and TTAB at various temperatures and mole fractions of DPC (α_{DPC})

α_{DPC}	Temp. (°C)	4	12	20	28	36
0	37.9	33.1	28.7	24.4	20.3	
0.2	36.7	33.1	29.7	26.4	23.4	
0.4	33.2	31.0	29.1	27.1	25.3	
0.6	43.2	34.5	26.0	17.9	9.9	
0.8	37.0	31.0	25.3	19.7	14.4	
1.0	36.7	32.5	28.5	24.6	20.9	

Table 4. ΔH_m° (kcal/mol K) for the mixed micellization of DPC and TTAB at various temperatures and mole fractions of DPC (α_{DPC})

α_{DPC}	Temp. (°C)	4	12	20	28	36
0	0.80	-0.40	-1.57	-2.70	-3.81	
0.2	1.16	0.25	-0.65	-1.53	-2.37	
0.4	0.78	0.23	-0.30	-0.83	-1.35	
0.6	4.10	1.69	-0.74	-3.16	-5.57	
0.8	2.82	1.17	-0.46	-2.09	-3.72	
1.0	3.30	2.16	1.03	-0.09	-1.20	

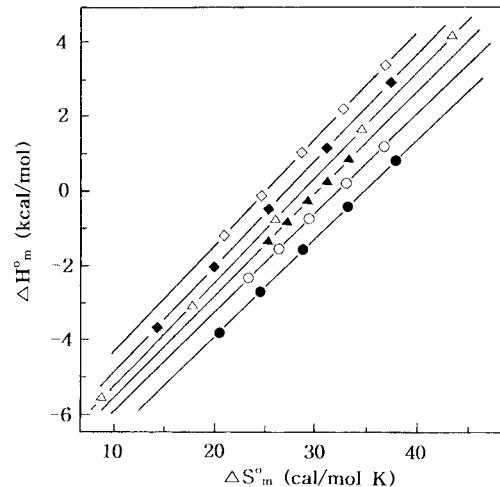


Fig. 5. Plots of ΔH_m° versus ΔS_m° of the DPC/TTAB mixtures: (●), $\alpha_{DPC}=0$; (○), 0.2; (▲), 0.4; (△), 0.6; (◆), 0.8; (◇), 1.0.

따라서 ΔG_m° 은 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.^{2,16}

$$\Delta H_m^\circ = A + B \Delta S_m^\circ \quad (8)$$

$$\Delta G_m^\circ = A + (B - T) \Delta S_m^\circ \quad (9)$$

식 (9)에서 측정한 온도(T)가 B와 같으면 식 (9)의 둘째 항은 영이 되며, 그 때의 ΔG_m° 은 A가 된다. 즉 등구조온도(B)는 계의 ΔG_m° 에 대한 ΔS_m° 의 기여도가 영이 되는 온도를 말하며, 만약 $T=B$ 이면 ΔG_m° 은 오직 ΔH_m° 에 속하는 A에 의하여 크기와 부호가 결정된다. 또한 $T>B$ 이면 ΔS_m° 가 측정한 온도범위에서 양의 값이므로 ΔG_m° 은 더욱 작은 값을 갖게 되며, 반대로 $T<B$ 이면 식 (9)의 둘째 항이 양의 값이므로 ΔG_m° 은 더욱 큰 값을 갖게 된다. 이와 같이 어떤 계에서 등구조온도인 B의 크기에 따라 ΔG_m° 에 대한 ΔS_m° 의 기

Table 5. ΔG_m° (kcal/mol K) for the mixed micellization of DPC and TTAB at various temperatures and mole fractions of DPC (α_{DPC})

α_{DPC}	Temp. (°C)	4	12	20	28	36
0	-9.70	-9.84	-9.96	-10.1	-10.1	
0.2	-8.99	-9.19	-9.34	-9.48	-9.59	
0.4	-8.42	-8.61	-8.83	-9.00	-9.17	
0.6	-7.86	-8.15	-8.36	-8.54	-8.63	
0.8	-7.43	-7.67	-7.87	-8.03	-8.17	
1.0	-6.86	-7.10	-7.33	-7.49	-7.65	

Table 6. Derived least square parameters (from eq. 8) for the mixed mixed micellization of DPC and TTAB in water

α_{DPC}	A (kcal/mol)	B (°C)	RMSD ($\times 10^{-2}$)
0	-9.13	-10.0	2.95
0.2	-8.55	-7.5	2.56
0.4	-8.17	-2.9	1.95
0.6	-8.38	17.6	7.72
0.8	-7.83	16.3	5.84
1.0	-7.09	11.0	3.38

여도가 결정된다.

Table 6에서 보듯이 DPC/TTAB의 혼합시스템에 대한 B의 값은 α_{DPC} 의 변화에 따라 -10 °C에서 +17.6 °C까지 큰 폭으로 변하였으며, α_{DPC} 가 0.4 이하일 때에는 B가 음의 값을 그리고 α_{DPC} 가 0.6 이상일 때에는 양의 값을 나타내었다. α_{DPC} 의 증가에 따라 B의 값은 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며, α_{DPC} 가 0.6일 때 최대값을 나타내었다. 한편 전편의 논문¹⁶에서 측정한 SDS/DBS 혼합계면활성제에 대한 B 값은 몰분율 조성의 변화에 따라 거의 변동(±0.1 °C)을 보이지 않았으며, 몰분율 조성이 0.4와 0.6일 때 최대값인 24.9 °C를 나타내었다. 이와 같이 DPC/TTAB 혼합시스템의 B 값이 몰분율 조성에 따라 크게 영향을 받는 것은 DPC/TTAB 혼합시스템의 경우에는 마이셀의 특성이 몰분율 조성에 따라 큰 영향을 받기 때문이다. 그리고 DPC/TTAB 혼합시스템의 B 값이 SDS/DBS 혼합시스템의 B 값보다 작은 것은 DPC/TTAB 혼합시스템에서 ΔG^o_m 에 대한 ΔS^o_m 의 기여도가 SDS/DBS 혼합시스템의 경우보다 훨씬 큼을 뜻한다. 이것은 DPC/TTAB의 경우에는 소수성이 더욱 큰 TTAB이 사용되었으며 또한 크기와 소수성에서 훨씬 큰 반대이온(Cl⁻와 Br⁻)들이 마이셀과 강한 결합을 이룸으로써 ΔS^o_m 의 기여도가 더욱 증가하기 때문이다.

결 론

DPC/TTAB 혼합계면활성제의 마이셀화에 대한 CMC 값은 온도의 변화에 따라 최소값(CMC*)을 나타내었으며, 그 때의 온도(T^*)는 α_{DPC} 의 증가에 따라 점차 커지는 경향을 보였다. CMC*와 T^* 의 값을 이용하여 계산한 여러 가지 열역학 함수값을 온도와 α_{DPC} 의 변화에 대하여 분석하였다. 그 결과 ΔC_p 와 ΔG^o_m 은 측정한 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었

으며, ΔS^o_m 은 모두 양의 값을 나타내었다. 그러나 ΔH^o_m 은 T^* 를 전후로 양에서 음의 값으로 부호가 변하였다. 이러한 열역학 함수값은 온도의 증가에 따라 모두 감소하는 경향을 보였으며, α_{DPC} 의 증가에 따라 특이한 현상을 보였다. 즉 ΔG^o_m 은 α_{DPC} 의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었지만, ΔC_p , ΔH^o_m 및 ΔS^o_m 은 α_{DPC} 가 커질수록 증가와 감소를 반복하는 경향을 보였다. 이것은 마이셀의 크기, 구조, 밀도, 표면적, 반대이온의 결합상수 등이 α_{DPC} 에 따라 변하기 때문이다. 한편 ΔH^o_m 은 ΔS^o_m 에 대하여 도시하여 구한 등구조온도는 α_{DPC} 의 값에 따라 -10 °C에서 +17.6 °C까지 변하였으며, α_{DPC} 가 0.6일 때 최대값을 나타내었다. 이러한 현상들은 DPC/TTAB 혼합시스템이 탄소사슬의 길이가 서로 다른 두 성분으로 이루어졌기 때문이다. 즉 DPC와 TTAB은 소수성의 차이와 서로 다른 머리부분의 구조로 인하여 비이상적 혼합마이셀을 이루게 되며, 마이셀상의 조성과 전체 몰분율 조성을 서로 다르게 된다. 그 결과 DPC/TTAB 혼합시스템의 경우는 SDS/DBS의 경우와는 다르게 마이셀의 특성들이 몰분율 조성에 따라 변하게 되며 또한 열역학적으로 특이한 현상들을 나타내었다.

인 용 문 헌

- Muller, N. *Langmuir* **1994**, *10*, 2202.
- Sharma, B.; Rakshit, A. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *129*, 139.
- Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *38*, 539.
- Song, J. H.; Park, S. J.; Park, S. K.; Lee, M. C.; Lim, J. C. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **1999**, *10*, 523.
- Sulthana, S. B.; Rao, P. V. C.; Bhat, S. G. T.; Rakshit, A. K. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9653.
- Hines, J. D.; Thomas, R. K.; Garrett, P. R.; Rennie, G. K.; Penford, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8834.
- Lisi, R. De; Inglese, A.; Milioto, S.; Pellerito, A. *Langmuir* **1997**, *13*, 192.
- Burrows, J. C.; Flynn, J.; Kutay, S. M.; Leriche, T. G.; Marangoni, D. G. *Langmuir* **1995**, *11*, 3388.
- Chen, L. J.; Lin, S. Y.; Huang, C. C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4350.
- Bertancini, C. R. A.; Neves, M. de F.; Nome, F. *Langmuir* **1993**, *9*, 1274.
- Clint, J. H.; Walker, T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1975**, *71*, 946.
- Benjamin, L. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3575.
- Paula, S.; Sus, W.; Tuchtenhagen, J.; Blume, A. *J.*

- Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11742.
14. Muller, N. *Langmuir* **1993**, *9*, 96.
15. Mesa, C. La *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 323.
16. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1996**, *40*, 420.
17. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1998**, *42*, 519.
18. Furuya, H.; Moroi, Y.; Sugihara, G. *Langmuir* **1995**, *11*, 774.
19. Shanks, P. C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1794.
20. Zana, R.; Levy, H. *Langmuir* **1997**, *13*, 402.
21. Kamenka, N.; Burgaud, I.; Zana, R.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6785.
22. Chang, H. C.; Lin, Y. Y.; Chern, C. S.; Lin, S. Y. *Langmuir* **1998**, *14*, 6632.
23. Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 562.
24. Gorski, N.; Gradzielski, M.; Hoffmann, H. *Langmuir* **1994**, *10*, 2594.
25. Lee, B. H.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Scamehorn, J. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 360.
26. Bijma, K.; Engberts, Jan B. F. N. *Langmuir* **1997**, *13*, 4843.
27. Douglas, C. B.; Kaler, E. W. *Langmuir* **1994**, *10*, 1075.
28. Kamenka, N.; Chorro, M.; Chevalier, Y.; Levy, H.; Zana, R. *Langmuir* **1995**, *11*, 4234.
29. Lusvardi, K. M.; Full, A. P.; Kalen, E. W. *Langmuir* **1995**, *11*, 487.