

DAEHAN HWAHAK HWOJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 20, No. 3, 1976
Printed in Republic of Korea

超音波를 이용한 Dodecyl Pyridinium Chloride 水溶液中의 미셀과
반대이온 사이의 解離—再結合反應의 反應速度論的 研究

李 根 茂

서울大學校 師範大學 化學科

(1976. 2. 19 接受)

Kinetic Study using Ultrasonic Technique on the Dissociation-
Recombination Reaction between Micelle and Counter-ion in
Dodecyl Pyridinium Chloride Solution

Kun Moo Lee

Department of Chemistry, Education College, Seoul National University
Seoul, Korea

(Received Feb. 19, 1976)

要 約. 界面活性剤 dodecyl pyridinium chloride 水溶液에서의 超音波吸收를 20 °C, 振動數 0.1~90 Mc에서 測定하였다.

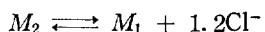
超過吸收는 cmc 以上의 濃度에서만 觀測되었다. 超音波超過吸收의 메카니즘은



反應에 基因됨을 알았다. 여기서 M_2 , M_1 은 다른型의 미셀이다. 正, 逆反應速度常數는 각각 $6.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$, $2.7 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ mole}^{-1.2}$ 임이 觀測되었다. 自由에너지, 엔탈피, 엔트로피등 몇가지 反應速度論的性質を 算出하였다.

ABSTRACT. The ultrasonic absorption has been measured in aqueous solution of dodecyl pyridinium chloride(DPC) at 20 °C over the frequency range of 0.1~90 Mc. The excess absorption was observed only in solutions in which the concentration was higher than the critical micellar concentration(cmc).

The mechanism for this feature was attributed to the reaction



Where M_2 and M_1 are two types of micelle. The rate constants of the forward and the reverse reactions were $6.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ and $2.7 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1.2}$ respectively. Some kinetic characteristics including the free energy, enthalpy and entropy were calculated.

緒論

界面活性剤의 미셀화에 대한 반응速度論的研究는 드물다. 그것은 이 반응速度가 대단히 크기 때문에普通方法으로서는 测定困難하기 때문이다.

超音波吸收法은 界面活性剤의 水溶液에서의 平衡에 대한 反應速度論的研究에 가장適合한 方法의 하나이다. 最近著者가 이 方法을 사용하여 dodecyl pyridinium bromide(DPB)水溶液에 대하여 100 Kc 근방의 超音波吸收를 求하고 超過吸收가 미셀과 counter ion 사이의 解離-再結合反應에 관련된 부피 relaxation에 起因된다 생각하였다. 때 실험과 理論이 잘一致됨을 보였다. 그리고 DPB의 反應速度의 特性을 계산하였다. 따라서 이 결과를 재확인하기 위하여 counter ion의 種類를 달리하는 DPB型의 活性剤水溶液에 이 방법을 적용하여 보는 것은 價値 있는 일이 될 것이다.

本研究에 界面活性剤로서 dodecyl pyridinium chloride(DPC)를 選擇한 것은 이것의 物理的化學的性質이 最近著者에 의하여^{2~4} 비교적 많이 알려져 있기 때문이다. 이 研究의 目的是 界面活性剤水溶液에서의 counter ion의 種類에 따라 反應速度 parameter가 어떻게 달라지나를 討議하고 超音波超過吸收mechanism을 결정하는데 있다.

實驗 및 結果

超音波吸收測定은 DPB水溶液의 경우에서와 같이 0.1~0.9 Mc에서는 干涉法으로 1 Mc~90 Mc에서는 pulse法으로 测定하였다. 여기서 사용한 水晶板(X cut)振動子의 振動數 및 檢波回路의 振動數指示板의 振動數는 國立電波研究所에서 標定하였다.

Fig. 1은 觀測된 數值를 도시한 吸收스펙트럼의 일부를 보인다. 이 모양으로부터 관측치가 single relaxation에 適用할 수 있는 다음과 같은 式에 따름을 알 수 있다.

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + (f/fr)^2} + B \quad (1)$$

여기서 α 는 吸收係數, f 는 振動數, fr 은 relaxation振動數, A 는 超過吸收, B 는 古典的吸收를 나타낸다.

Fig. 1에서 α/f^2 값을 보아 DPC水溶液의 cmc(약 17mM)^{2~4}以下濃度溶液에서는 超過吸收가 없음을 나타낸다. 즉 relaxation現象은 cmc以上의濃度溶液에서만 일어나는 것으로 보아 미셀이 超音波의 超過吸收의 原因이 된다고 생각된다.

Table 1에는 實驗吸收值를 式 (1)에 適用하여 求한 A 와 fr 값의 일부를 나타낸다. 이 實驗值를 보아 두 group으로 나눌 수 있다. 그 하나는

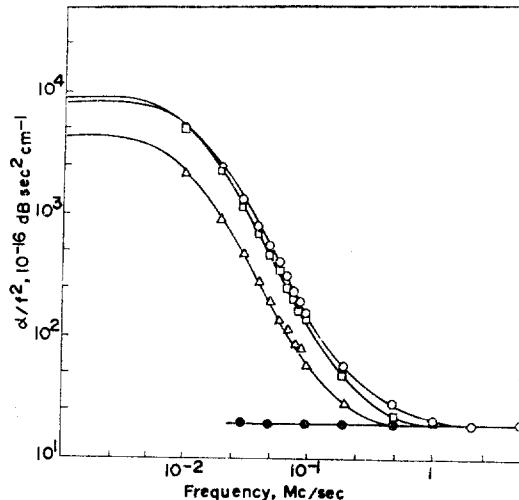


Fig. 1 Ultrasonic absorption(α/f^2) in dodecyl pyridinium chloride solution at 20 °C:
● 10 mM; △ 20 mM; □ 40 mM; ○ 60 mM.

Table 1. Relaxation frequency and excess absorption in DPC solution at 20 °C.

Concentration mM	fr (Kc)	A $\times 10^{-13} \text{dB sec}^2 \text{cm}^{-1}$
15	—	—
20	109	4.02
30	115.5	8.52
40	11.8	8.88
50	126	8.70
60	133	8.42
70	137.5	8.22
80	138.5	8.04
90	136	7.38

17~40 mM 領域의 水溶液이고 여기서의 f_r 은 109~118 Kc이며 超過吸收 A 는 濃度增加와 더불어 增加한다. 또 하나는 45 mM 以上의 領域이고 여기서의 f_r 은 126~136 Kc이며 A 는 濃度增加와 더불어 減少한다. 이 사실은 著者에 의한 粘性度³, 密度³, 部分부피³, 電氣傳導度², 超音波速度², 光散亂⁴ 測定結果에서도 約 42 mM 以下와 以上의 두 領域이 있고 위의 實驗結果와 잘一致한다. 이것은 미셀이 42 mM 을 前後하여 그 形態 및 부피가 변화함을 나타낸다. 즉 第 2 cmc 가 이 附近에 있음을 나타낸다.

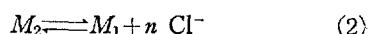
이 反應의 活性化에너지는 反應速度와 밀접한 관계가 있는 relaxation 振動數의 溫度效果로부터 算出할 수 있다.

35 mM 溶液의 各溫度에서의 吸收曲線을 Fig. 2 에 나타낸다. 여기서 보는 바와 같이 溫度가 높아짐에 따라 relaxation 振動數는 增加하고 超過吸收는 減少하여 간다.

考 察 및 結 論

DPC 水溶液의 超過吸收는 cmc 以上의 濃度에서만 나타남을 볼 수 있다. 이것은 DPB 水溶液에 서의 論文¹에서 論한 바와 같이 吸收는 미셀

과 counter ion 사이의 反應에서의 volume relaxation에서 일어난다고 結論지을 수 있고 이 溶液에서도 다음과 같은 미셀과 counter ion 사이의 解離-再結合反應이 超過吸收의 mekanism이 된다고 생각된다.



여기서 M_2 와 M_1 은 두가지 다른型의 micelle 이다.

音壓에 의하여 擾亂되는 동안 counter ion 이 어느 一定濃度를 유지하면서 충분한 速度로 緩衝平衡에 도달한다고 하면 超音波吸收와 濃度사이의 관계는 다음과 같은 式으로 된다.

$$\beta_r = \frac{(\Delta V^\circ)^2}{RT} \frac{C_{M2} + C_{M1}}{C_{Cl^-}^{-n}/K + K/C_{Cl^-}^{-n} + 2} \quad (3)$$

여기서 β_r 은 relaxational compressibility, ΔV° 는 反應에 의한 partial mole volume 變化이다.

Relaxational compressibility는 다음 式으로부터 求할 수 있다.

$$\beta_r = \frac{2(\alpha\lambda)_{max}}{\pi\rho v^2} \quad (4)$$

여기서 $(\alpha\lambda)_{max}$ 는 relaxation 振動數에서의 波長마다의 吸收係數, ρ 는 溶液의 密度, v 는 音速이다.

式 (4)에서 보는 바와 같이 β_r 은 超音波吸收測定值로부터 求할 수 있다. 또 式 (3)은 $(C_{M2} + C_{M1})/\beta_r$ 과 $C_{Cl^-}^{-n}$ 의 關係曲線에서 $C_{Cl^-}^{-n}/K = 1$ 일때 極少值를 가짐을 뜻한다. 活性劑의 양이 운이 완전히 미셀에 會合되어 있다고 하면 $C_{M2} + C_{M1}$ 은 미셀濃度 C_M 과 같고 集合數를 써서 계산할 수 있다.

$$C_{M2} + C_{M1} = C_M/m = (C - C_0)/m \quad (5)$$

여기서 C 는 界面活性劑의 濃度이고 C_0 는 cmc 이다.

著者の 實驗⁴에 의하면 DPC 的 集合數 m 은 74 이고 counter ion 濃度 C_{Cl^-} 은活性劑 micelle濃度에 比例하고 그 比는 0.092 이다.

實驗値를 式 (4)에 代入하여 얻은 C_M/β_r 値을 도시하면 Fig. 3 과 같이 된다. Fig. 3 曲線의 極

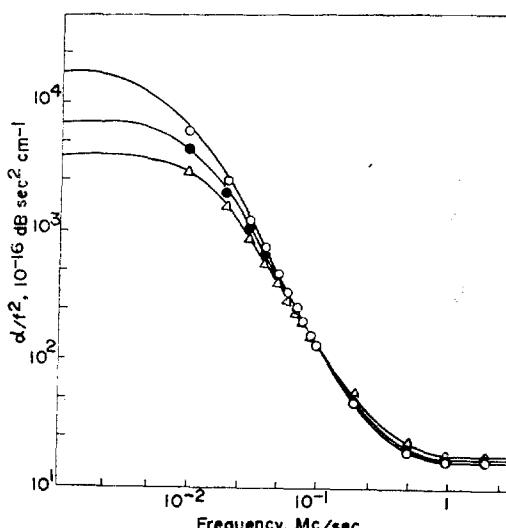


Fig. 2. Ultrasonic absorption (α/f^2) in 35 mM dodecyl pyridinium chloride solution at various temperatures
○ 15°C; ● 25°C; △ 35°C.

少值에 대해 垂直值는 式 (3)에서 $4(\Delta V^\circ)^2/RT$ 에 해당하고 水平值 C 에서 $C_{\text{Cl}^-}^{-n}$ 가 얻어지고 $K=(C_{\text{Cl}^-})^n$ 이다.

이들 實驗值로 부터 $n=1, 2, 3, \dots, n$ 때의 K 및 ΔV° 값을 算出하고 이것을 式 (3)에 代入 각濃度에서의 C_M/β_r 을 算出 C_M/β_r 과 C 사이의 理論曲線을 그리면 Fig. 3과 같이 된다. 이 그림에서 實驗值가 $n=1.2$ 曲線과 42 mM 以下에서는 잘一致함을 나타낸다. 따라서 이 범위에서는 反應 (2)에서 다음과 같은 反應에 의하여 일어난다고 결론지을 수 있다.

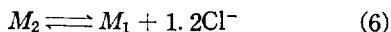


Fig. 3에서 제2cmc 以上에서는 實驗值와 잘一致되지 않는다. 이것은 이 범위에서의 미셀의 性質이 그 以下濃度에서의 미셀의 性質과 다르기 때문이라고 생각된다.

以上으로 42 mM 以下濃度溶液에서의 윗反應의 平衡常數는 $2.38 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-2}$ 이고 自由에너지差는 $3.28 \text{ kcal}/\text{mole}$ 이다.

이 反應에서 relaxation 振動數와 反應度常數 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

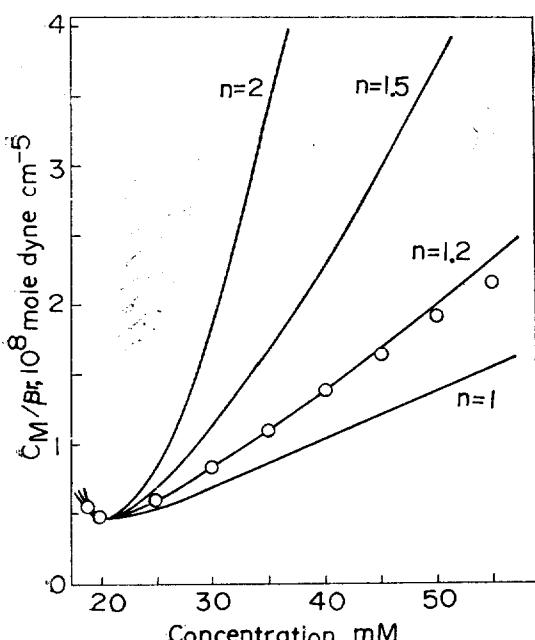


Fig. 3 The relation of relaxational compressibility to the concentration.

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi f r = k_f + k_b C_{\text{Cl}^-}^{-1.2} \quad (7)$$

여기서 k_f 는 正方向의 速度常數, k_b 는 逆方向의 速度常數이다. 이 式은 $f r$ 의 $C_{\text{Cl}^-}^{-1.2}$ 에 비례함을 나타내고 있으나 實驗值는 Fig. 4와 같이 直線이 되지 않는다. 그러나 式 (7)은 이 曲線의 $C_{\text{Cl}^-}^{-1.2}=0$ 으로의 外延長값 $f r^\circ$ 의 2π 倍가 k_f 로 될을 나타낸다. 따라서 이 外延長값으로부터 k_f 값을 또 이 k_f 값과 平衡常數 K 값으로부터 k_b 를 求하면 다음과 같다.

$$k_f = 6.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}, \quad k_b = 2.7 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ mole}^{-1.2}$$

지금 $K << C_{\text{Cl}^-}^{-1.2}$ 라고 가정하면 $\Delta F = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K$ 관계식으로 부터 式 (3)은 다음과 같은 近似式으로 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\ln \frac{\beta_r T}{C_M} = \ln \left(\frac{\Delta V^\circ}{R} \right)^2 \frac{1}{C_{\text{Cl}^-}^{-n}} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RJ} \quad (8)$$

ΔV° 는 溫度에 無關係한 常數라 하고 式 (8)를 도시하면 Fig. 5와 같이 된다. 이 曲線의 傾斜度로부터 ΔH 와 ΔS 를 求하면 $\Delta H = -1.2 \text{ kcal}/\text{mole}$, $\Delta S = -18.6 \text{ e. u.}$ 이다.

$\ln 2\pi f r / T - 1/T$ 曲線을 그리면 Fig. 5와 같이 된다. 이 曲線의 傾斜度로부터 다음과 같은 Davies 式⁵

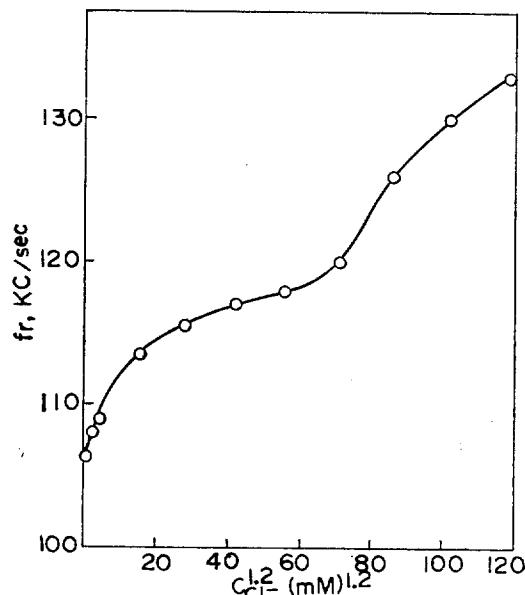


Fig. 4. Relaxation frequency at various concentration of dodecyl pyridinium chloride solution at 20°C .

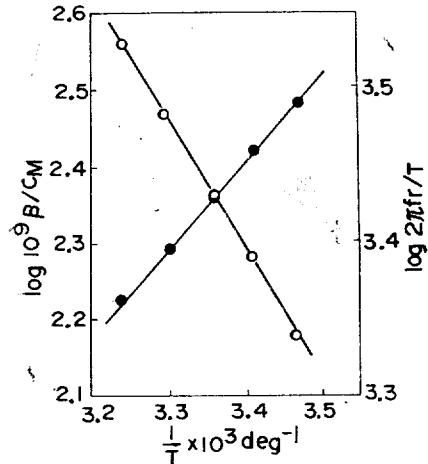


Fig. 5. Plot of $\log 2\pi f_r/T$ and $\log \beta_r T/C_M$ vs. $1/T$ for 35 mM dodecyl pyridinium chloride solution; ○ $\log 2\pi f_r/T$; ● $\log 10^9 \beta_r T/C_M$.

$$fr = \frac{f_b}{2\pi} = \frac{F_b}{2\pi} \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_b^+}{RT}\right) \quad (9)$$

$$F_b = \exp \frac{\Delta S_0^+}{R}$$

에 의하여 逆反應의 活性化에너지 ΔH_b^+ 를 求하면 1.3 kcal/mole이다.

以上으로 DPC 水溶液의 第1cmc 와 第2cmc 사이의 超音波의 超過吸收는 미셀과 counter ion 사이의 解離再結合反應에 따른 부피 relaxation에 基因된다고 結論지을 수 있다.

DPB 와 DPC 水溶液의 미셀과 counter ion 사이의 解離再結合反應의 热力學的 反應速度論의 parameter를 比較하면 Table 2와 같다. 이 表에서 counter ion의 種類에 따라 미셀의 構造에 현저한 변화를 가져온다는 것을 곧 알 수 있다.

Table 2. Characteristics of the kinetics for the dissociation-recombination reaction between micelle and counter ion.

	Dodecyl pyridinium bromide (20 °C)	Dodecyl pyridinium chloride (28 °C)
n	2	1.2
K, M^n	1.0×10^{-5}	2.38×10^{-6}
$\Delta F, \text{ kcal/mole}$	6.7	3.28
$\Delta H, \text{ kcal/mole}$	-1.4	-2.2
$\Delta S, \text{ e.u}$	-27.7	-18.6
$k_f, \text{ sec}^{-1}$	6.9×10^5	6.6×10^5
$k_b, M^{-n} \text{ sec}^{-1}$	6.7×10^{10}	2.7×10^{11}
$\Delta H_b^+, \text{ kcal/mole}$	3.3	1.3

그러나 이를 결과만으로서는 각 parameter 사이의 어느 規則性을 찾아 내기는 곤난하다. 장차 counter ion을 달리하는 여러種類의 이 系列의 界面活性劑에 대하여 上과 같은 data를 많이 얻음으로써 이들 관계가 규명될 것이 기대된다.

이 실험에 있어 電磁裝置에 대하여 많은 도움을 주신 서울대학교 신희명 교수께 사의를 표한다. 이 연구는 產學財團의 研究助成費에 의하여 이루어졌기에 사의를 표한다.

引用文獻

1. 이근무, 본지, 17, 73 (1973).
2. 이근무, 정규철, 유태방, 신희명, 연구논총(서울 대사대), 1, 265 (1971).
3. 이근무, 윤명원, 본지, 19, 289 (1975).
4. 이근무, 정무일, 탁인자, 본지, 19, 398 (1975).
5. R. O. Davies and J. Lamb, *Quarterly Reviews* (London), 11, 134 (1957).