

## 양이온성, 비이온성 및 혼합성 계면활성제에 의한 4-클로로벤조산의 가용화에 대한 연구

이남민<sup>†</sup> · 이병환

한국기술교육대학교 응용화학공학과  
(2014년 5월 29일 접수; 2014년 6월 26일 수정; 2014년 6월 26일 채택)

### Study on the Solubilization of 4-Chlorobenzoic Acid by Aqueous Solutions of Various Cationic, Nonionic, and Mixed Surfactant Systems

Nam-Min Lee<sup>†</sup> · Byung-Hwan Lee

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Tech.  
& Education, Cheonan, Chungnam 333-860, Korea  
(Received May 29, 2014; Revised June 26, 2014; Accepted June 26, 2014)*

**요약** : 여러 종류의 양이온성, 비이온성 및 혼합성 계면활성제 수용액에서 4-클로로벤조산의 가용화 현상을 UV/Vis 분광광도법을 이용하여 연구하였다. 또한 온도의 변화에 따른 가용화상수값( $K_s$ )의 변화를 측정함으로써 열역학적 함수값들을 계산하고 분석하였다. 그 결과 모든 계면활성제의 용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값은 측정범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며,  $\Delta H_s^\circ$  값과  $\Delta S_s^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었다. 계면활성제 종류와 계면활성제분자의 알킬-그룹 길이에 따라  $K_s$  값이 큰 폭으로 변화하였으며, 그런 결과로부터 4-클로로벤조산이 미셀 내에서 가용화되는 위치와 미셀과의 상호작용의 정도를 예측할 수 있었다.

*주제어* : 혼합계면활성제, 가용화상수, 4-클로로벤조산, 임계미셀농도, 등구조온도

**Abstract** : The interactions of 4-chlorobenzoic acid with the micellar system of various cationic, nonionic, and mixed surfactant systems were studied by the UV/Vis spectrophotometric method. The solubilization constants ( $K_s$ ) of 4-chlorobenzoic acid into those micellar systems have been measured at various temperatures and various thermodynamic parameters for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid have been calculated and analyzed from those changes. The results show that the values of  $\Delta G_s^\circ$  are all negative within the measured temperature range and that the values of  $\Delta H_s^\circ$  and  $\Delta S_s^\circ$  are all positive. The effects of alkyl-group's length of surfactant molecules on the solubilization of 4-chlorobenzoic acid have been also measured. The values of  $K_s$  were dependent simultaneously on the alkyl-group's length and the kind of head-group in surfactant molecules. From

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: sjs041@naver.com)

these changes we can postulate the solubilization site and the degree of interaction of 4-chlorobenzoic acid with the micellar systems.

*Keywords* : Mixed Surfactant Systems, Solubilization Constant, 4-Chlorobenzoic Acid, Critical Micelle Concentration, Isostructural Temperature

## 1. 서 론

계면활성제는 친수성기와 소수성기를 동시에 가지고 용액 속에서 계면에 흡착하여 그 표면을 감소시키는 물질로 일상생활에 많이 사용되어지며, 광범위한 산업현장에서 다양한 목적으로 사용되고 있다. 계면활성제분자들은 수용액에서 미셀을 이루게 되며, 유기 및 무기의 난용성 물질들은 상호작용에 의하여 미셀 내부 혹은 표면에 흡착하거나 용해되어진다. 이런 현상을 가용화라 부르며, 유기물질들이 미셀 속으로 가용화되는 정도는 미셀의 크기와 구조에 큰 영향을 받는다. 일반적으로 미셀의 크기가 커지면 메셀내의 공간과 표면적이 증가함으로써 미셀에 의한 유기물질들의 가용화력은 커진다[1-3]. 미셀은 소수성을 띠는 내부, 전하를 띠는 표면과 극성을 띠는 palisade층으로 구성되어지며, 소수성을 나타내는 유기성 분자들은 물과의 접촉을 피하기 위해 미셀의 내부에 가용화되고 이온성이거나 친수성 그룹을 가진 분자들은 극성을 띠는 표면 혹은 palisade층에 가용화된다. 유기 혹은 무기물질의 가용화현상은 화장품, 농약, 섬유, 고분자, 유화중합 등과 같은 산업현장이나 실생활에서 많이 이용되어지고 있다[4-8]. 일반적으로 피가용화물의 미셀 내에서 위치는 가용화제와 피가용화물의 분자구조 및 친수기의 위치에 의해 결정된다. 즉 방향족 탄화수소와 같은 비극성물질은 미셀내부에 가용화되어지며, 지방족 알콜과 같은 극성물질은 palisade층에 가용화된다[9-13]. 지금까지 양이온성 계면활성제를 사용하여 para-할로겐벤조산 이성질체 및 4-알킬벤조산 이성질체의 가용화에 대하여 연구한 바 있다[14-15]. 본 실험에서는 알킬-그룹의 길이가 서로 다른 동일한 종류의 양이온성 계면활성제 DTAB(dodecyltrimethylammoniumbromide), TTAB(tetradecyltrimethylammoniumbromide), CTAB(cetyltrimethylammoniumbromide) 및 Sorbitan계열의 비이온성 계면활성제인 Tween-20(polyoxyethylene(20) sorbitan monola-

urate), Tween-40(polyoxyethylene(20) sorbitan monopalmitate), Tween-80(polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate) 그리고 이들 혼합성 계면활성제를 사용하여 미셀구조와 표면전하를 변화시키고자 하였으며, 이런 변화가 유기물질의 가용화에 어떤 영향을 미치는지를 조사하였다. 가용화되는 유기물질로서 4-클로로벤조산을 선정하였으며, 4-클로로벤조산의 가용화현상에 대하여 온도변화와 계면활성제분자에서 알킬-그룹의 길이에 따른  $K_s$  값의 변화를 조사함으로써 열역학적 함수값( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , 및  $\Delta S^\circ$ )들을 계산하고 분석하였다. 또한 열역학적 고찰을 통하여 미셀 내에서 가용화되는 정도와 위치에 대해 알아보고자 하였다.

## 2. 실험

실험방법은 전편의 논문[14-15]에서 사용한 것과 같은 UV/Vis 방법을 이용하여 양이온성 계면활성제(DTAB, TTAB, CTAB), 비이온성 계면활성제(Tween-20, Tween-40, Tween-80) 및 혼합성 계면활성제(TTAB/Tween-20, TTAB/Tween-40, TTAB/Tween-80)의 수용액에서 4-클로로벤조산의 가용화상수값( $K_s$ )을 측정하였다. 이를 위하여 가용화되는 4-클로로벤조산의 저장용액(0.5 mM)을 제조하였으며, 제조한 저장용액에 계면활성제를 녹여서 계면활성제의 농도가 서로 다른 13개의 용액들을 제조하였다. 측정된 용액에서 계면활성제의 농도는 순수 물에서부터 임계미셀농도(CMC)보다 훨씬 큰 최대 12 mM이 될 때까지 점차로 증가시키면서 흡광도의 변화를 측정하였다. 순수 물에서 4-클로로벤조산의 최대흡수피크는 290 nm에서 일어났으며, 4-클로로벤조산이 미셀 속으로 가용화됨으로써 흡수피크는 단파장 쪽으로 이동하였다. 각 용액의 흡광도 측정은 가용화로 인하여 흡광도의 변화가 가장 크게 일어나는 파장(245 nm)에 고정시키고 측정하였으며, 계면활성제의 농도에 따른 흡광도의 변화로부터  $K_s$  값을 측정하고 계산하

였다. 열역학적 고찰을 위하여 온도를 284 K에서 312 K까지 7 K씩 변화시켰으며, 흡광도를 측정하기 전에 각 용액을 항온조에 15분 이상 담가 평형이 이루어지게 하였다. 사용한 혼합성 계면활성제는 양이온성 계면활성제인 TTAB과 비이온성 계면활성제 (Tween-20, Tween-40, Tween-80)들과의 혼합성 계면활성제이며, CMC값의 변화가 가장 크게 일어나는 TTAB의 겔보기 물분율( $\alpha_1$ )을 0.5로서 일정하게 고정시키고 측정하였다. 본 실험에서 사용한 모든 계면활성제와 4-클로로벤조산은 순도가 최소 98% 이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

유기물질의 가용화현상은 식 (1)과 같이 유기물질과 미셀과의 평형반응으로 나타낼 수 있으며, 가용화상수( $K_s$ )값은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 여기서  $[S_a]$ 와  $[S_m]$ 은 각각 용매상과 미셀상에서 가용화되는 유기물질의 농도를 나타내며,  $[D_m]$ 은 미셀상을 이루는 계면활성제의 농도로서 전체 계면활성제의 농도( $[D_t]$ )에서 CMC를 뺀 값이 된다. 순수 용매상과 미셀상에서 환경이 서로 다름으로 인하여 유기물질이 모두 미셀상으로 가용화되었을 때의 흡광도( $A_m$ )와 유기물질이 순수 용매상에 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 도시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로 부터  $K_s$  값을 계산할 수 있으며, 또한 절편의 값으로부터  $A_m$  값을 계산할 수 있다.

$$S_a + D_m \rightleftharpoons S_m \quad (1)$$

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

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

양이온성, 비이온성 및 혼합성 계면활성제의 수용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $K_s$  값을 284 K에서 312 K까지 온도변화를 주면서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 몇 가지 종류의 계면활성제 용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $\ln K_s$  값을 온도의 변화에 대하여 Fig. 1에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 각 그래프는 포물선을 이루며, 온도가 증가할수록  $K_s$  값은 증가하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 식 (4)와 같이  $\ln K_s$  값은 온도의 이차함수로 나타낼 수 있다[16]. Table 1의 모든 계면활성제에 대한 데이터에 최소자승법을 적용하여 식 (4)의

Table 1. Variation of the Solubilization Constants ( $K_s$ ,  $\pm 20$ ,  $M^{-1}$ ) with Temperature for the Solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by the Aqueous Solutions of Pure Cationic, Nonionic, and Mixed Surfactant Systems

Systems	Surfactant	Temperature(K)				
		284	291	298	305	312
Nonionic system	Tween-20	189	210	254	330	450
	Tween-40	280	318	380	500	670
	Tween-80	340	395	490	635	855
Cationic system	DTAB	490	540	640	800	1065
	TTAB	875	980	1170	1480	1997
	CTAB	2566	2789	3200	4000	5091
Mixed system ( $\alpha_1=0.5$ )	TTAB/Tween-20	235	258	318	402	539
	TTAB/Tween-40	314	352	428	543	730
	TTAB/Tween-80	420	478	575	740	982

상수값과 최소값의  $K_s^*$  값 그리고 그 때의 온도 ( $T^*$ )를 구하여 Table 2에 RMSD(root mean square deviation)값과 함께 나타내었다. Table 2에 의하면 사용한 계면활성제분자 머리-그룹의 종류와 알킬-그룹의 길이에 따라  $K_s^*$ 와  $T^*$ 의 값은 일정하게 변하였다. 즉, 동종의 시스템에서  $K_s^*$  값은 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 증가하는 경향을 보였으나,  $T^*$  값은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 친유성 부분인 알킬-그룹의 길이가 길어지면 미셀내부의 공간이 넓어져서 피가용화물과 미셀과의 소수성 상호작용이 증가하여 가용화력이 증가하기 때문이다. Table 1에 의하면 알킬-그룹의 길이가 같은 경우 각 시스템의 종류에 따른  $K_s$  값의 크기를 비교하여 보면, 비이온성<혼합성<양이온성의 순으로 나타났다. 이것은 계면활성제분자의 머리-그룹의 종류에 따라 피가용화물과 미셀은 소수성 상호작용뿐만 아니라 정전기적 상호작용이 일어남을 의미한다.

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

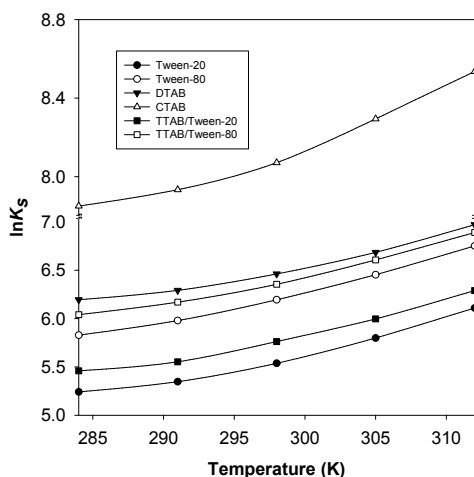


Fig. 1. Plots of  $\ln K_s$  against temperature for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by aqueous solutions of pure cationic, nonionic, and mixed surfactant systems: (●) Tween-20; (○) Tween-80; (▼) DTAB; (△) CTAB; (■) TTAB/Tween-20; (□) TTAB/Tween-80.

Table 2에서 계산한 a, b 및 c의 값을 이용하면 사용한 각 계면활성제용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한 열역학 함수값( $\Delta G_s^*$ ,  $\Delta H_s^*$  및  $\Delta S_s^*$ )들을

전편의 논문에서와 같이 각각 식 (5), (6) 및 (7)에 의하여 계산할 수 있으며[17-18], 계산한 결과를 Table 3~5에 나타내었다. Table 3~5에 의하면 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $\Delta G_s^*$  값들은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며, 온도의 증가에 따라  $\Delta G_s^*$  값은 감소하는 경향을 보였다. 그리고  $\Delta H_s^*$ 와  $\Delta S_s^*$  값은 측정된 온도범위 내에서 모두 양의 값을 보였으며, 온도의 증가에 따라 이들 열역학 함수값들은 모두 증가하는 경향을 보였다. 또한 각 종류의 시스템에서 알킬-그룹의 길이가 길어질수록  $\Delta G_s^*$  값은 감소하였으며,  $\Delta H_s^*$ 와  $\Delta S_s^*$  값은 증가하였다. 이와 같이 모든 계면활성제 용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $\Delta G_s^*$  값이 매우 큰 음의 값을 나타내는 것은  $\Delta H_s^*$  값과 비교하여 더욱 큰 양의 값을 나타내는  $\Delta S_s^*$  값 때문이다. 즉 4-클로로벤조산의 가용화현상은 엔탈피 보다는 엔트로피 지배 반응이며, Table 3~5에 의하면 사용된 계면활성제의 종류에 관계없이 온도의 변화와 알킬-그룹의 길이에 따른 이들 열역학적 함수값들의 변화는 모두 동일한 경향을 보였다.

$$\Delta G_s^* = -RT \ln K_s = -RT(aT^2 + bT + c) \quad (5)$$

$$\Delta H_s^* = RT^2(2aT + b) \quad (6)$$

$$\Delta S_s^* = (\Delta H_s^* - \Delta G_s^*)/T = R(3aT^2 + 2bT + c) \quad (7)$$

Fig. 2에는 사용한 계면활성제 중에서 알킬-그룹의 길이가 모두 동일한 Tween-40, TTAB 및 TTAB/Tween-40 시스템( $\alpha_1=0.5$ )에 의한 4-클로로벤조산의 가용화에 대하여 계산한 열역학적 함수값( $\Delta G_s^*$ )을 온도에 대하여 도시하여 보았다. 여기서 알 수 있듯이 모든 계면활성제 용액에서  $\Delta G_s^*$  값은 온도의 증가에 따라 모두 감소하였으며, 이것은 사용한 계면활성제의 종류와 관계없이 모두 온도의 증가에 따라 4-클로로벤조산의 가용화가 더욱 잘 이루어짐을 나타낸다. 또한 Fig. 2에 의하면 양이온성 계면활성제에 대한  $\Delta G_s^*$  값이 비이온성이나 혼합성 계면활성제에 대한 값들보다 훨씬 작음을 알 수 있다. Fig. 3에는 비이온성 계면활성제인 Tween-20 계면활성제에 의한 4-클로로벤조산의 가용화에 대한 열역학 함수값들을 온도변화에 따라 도시하였다.  $\Delta H_s^*$ 와  $\Delta S_s^*$ 의 값들은 온도의 증가에 따라 거의 직선으로 비례하여 증가하는 경향을 보였으며,  $\Delta H_s^*$  값보다  $\Delta S_s^*$  값의 증가폭이 훨씬 크게 나타났다.

Table 2. Least Square Parameters of Equation (4), Minimum Temperature ( $T^*$ ), Minimum Solubilization Constants ( $K_s^*$ ), and Root mean Square Deviation (RMSD) for the Solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by the Aqueous Solutions of Pure Cationic, Nonionic, and Mixed Surfactant Systems

Systems	Surfactant	Parameter					
		$a(\times 10^{-4}K^{-2})$	$b(K)$	$c$	$T^*(K)$	$K_s^*(M^{-1})$	RMSD (%)
Nonionic system	Tween-20	7.01	-0.39	58.5	278.2	179.5	0.52
	Tween-40	6.23	-0.34	51.9	272.9	264.3	0.82
	Tween-80	4.94	-0.26	40.2	263.0	328.5	0.40
Cationic system	DTAB	6.28	-0.35	58.0	278.7	458.5	0.21
	TTAB	5.98	-0.33	55.5	275.9	820.6	0.13
	CTAB	5.85	-0.32	52.7	273.9	2326	0.73
Mixed system ( $\alpha_1=0.5$ )	TTAB/Tween-20	6.20	-0.34	51.8	274.2	219.5	1.04
	TTAB/Tween-40	5.92	-0.32	49.6	270.3	305.8	0.44
	TTAB/Tween-80	5.46	-0.29	45.6	265.5	403.2	0.43

Table 3. Variation of the Thermodynamic Parameters ( $\Delta G_s^0$ ) with Temperature for the Solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by the Aqueous Solutions of Pure Cationic, Nonionic, and mixed Surfactant Systems. The Units of  $\Delta G_s^0$  Values are Respectively kJ/mol

Systems	Surfactant	Temperature(K)				
		284	291	298	305	312
Nonionic system	Tween-20	-21.8	-22.6	-23.7	-24.9	-26.3
	Tween-40	-22.8	-23.6	-24.7	-26.0	-27.3
	Tween-80	-23.2	-24.2	-25.3	-26.5	-27.9
Cationic system	DTAB	-24.1	-25.0	-26.0	-27.2	-28.5
	TTAB	-25.5	-26.4	-27.9	-28.7	-30.1
	CTAB	-28.0	-28.9	-30.0	-31.2	-32.6
Mixed system ( $\alpha_1=0.5$ )	TTAB/Tween-20	-22.4	-23.1	-24.2	-25.4	-26.7
	TTAB/Tween-40	-23.1	-23.9	-25.0	-26.2	-27.5
	TTAB/Tween-80	-23.8	-24.7	-25.7	-27.0	-28.3

Table 4. Variation of the Thermodynamic Parameters ( $\Delta H^{\circ}_S$ ) with Temperature for the Solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by the Aqueous Solutions of Pure Cationic, Nonionic, and mixed Surfactant Systems. The units of  $\Delta H^{\circ}_S$  Values are Respectively kJ/mol

Systems	Surfactant	Temperature(K)				
		284	291	298	305	312
Nonionic system	Tween-20	5.48	12.6	20.5	29.1	38.4
	Tween-40	9.29	15.9	23.1	31.0	39.5
	Tween-80	13.8	19.4	25.4	32.0	39.7
Cationic system	DTAB	4.48	10.9	17.9	25.6	33.9
	TTAB	6.49	12.7	19.5	26.9	34.9
	CTAB	8.25	14.4	21.2	28.5	36.5
Mixed system ( $\alpha_1=0.5$ )	TTAB/Tween-20	8.16	14.7	21.8	29.5	38.0
	TTAB/Tween-40	10.9	17.3	24.2	31.8	40.0
	TTAB/Tween-80	13.5	19.5	26.2	33.3	41.1

Table 5. Variation of the Thermodynamic Parameters ( $\Delta S^{\circ}_S$ ) with the Temperature for the Solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by the Aqueous Solutions of Pure Cationic, Nonionic, and mixed Surfactant Systems. The units of  $\Delta S^{\circ}_S$  Values are Respectively J/mol K

Systems	Surfactant	Temperature(K)				
		284	291	298	305	312
Nonionic system	Tween-20	96.3	121.4	148.2	177.1	207.2
	Tween-40	113.0	136.1	159.9	186.3	213.9
	Tween-80	130.6	149.9	170.8	191.7	214.9
Cationic system	DTAB	100.5	123.1	147.4	172.9	200.1
	TTAB	112.6	134.4	158.7	182.5	208.5
	CTAB	127.7	149.0	171.6	195.9	221.1
Mixed system ( $\alpha_1=0.5$ )	TTAB/Tween-20	107.6	130.2	154.5	180.0	207.7
	TTAB/Tween-40	119.7	141.5	165.4	190.1	216.4
	TTAB/Tween-80	131.5	152.0	174.2	197.6	222.3

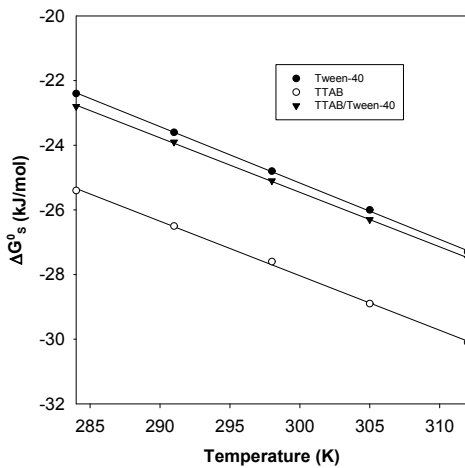


Fig. 2. Plots of  $\Delta G_s^\circ$  against temperature for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by aqueous solutions of pure cationic, nonionic, and mixed surfactant systems: (●) Tween-40; (○) TTAB; (▼) TTAB/Tween-40.

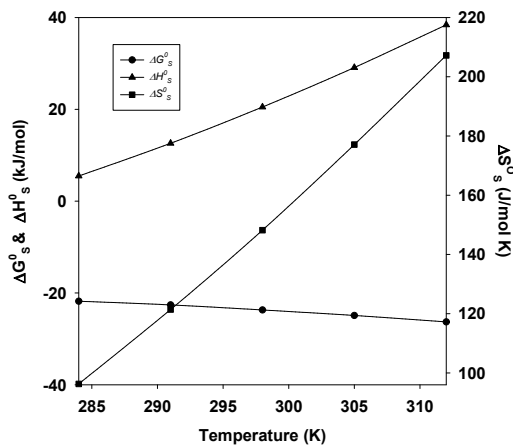


Fig. 3. Plots of thermodynamic parameters ( $\Delta G_s^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$ , and  $\Delta S_s^\circ$ ) against temperature for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by aqueous solutions of Tween-20: (●)  $\Delta G_s^\circ$ ; (▲)  $\Delta H_s^\circ$ ; (■)  $\Delta S_s^\circ$ .

이것은 온도의 증가에 따라  $\Delta G_s^\circ$ 에 대한  $\Delta H_s^\circ$ 의 기여도는 점차 감소하고 있으며,  $\Delta S_s^\circ$ 의 기여도는 점차 증가하고 있음을 나타낸다. 열역학 함수값들의 이런 경향은 다른 종류의 계면활성제 경우에서도 동일한 경향을 보였다.  $\Delta G_s^\circ$ 에 대한  $\Delta H_s^\circ$ 와  $\Delta S_s^\circ$ 의

기여도를 상호비교 하기 위하여 Table 4와 Table 5의 몇 가지 계면활성제에 대한  $\Delta H_s^\circ$  값을  $\Delta S_s^\circ$  값에 대하여 도시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 모든 계면활성제에 대한  $\Delta H_s^\circ$  값은  $\Delta S_s^\circ$  값에 대하여 식 (8)과 같이 직선을 이루고 있다. 여기서 기울기(a)는 등구조온도(isostructural temperature)를 나타내며, 절편(b)은  $\Delta S_s^\circ$ 가 영일 때의  $\Delta H_s^\circ$  값을 나타낸다[19-20]. 등구조온도는  $\Delta G_s^\circ$ 에 대한  $\Delta S_s^\circ$ 의 기여도를 판단하는 기준온도를 뜻하며, 측정된 온도가 등구조온도와 크게 차이를 나타내게 되면,  $\Delta G_s^\circ$  값은  $\Delta H_s^\circ$  보다  $\Delta S_s^\circ$  값에 크게 영향을 받게 됨을 뜻한다. Table 4와 Table 5에 있는 각 계면활성제에 대해 식 (8)을 적용하여 기울기(a)와 절편(b)을 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 RMSD값과 함께 Table 6에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 각 계면활성제에 대한 직선의 기울기는 사용된 계면활성제의 종류에 따라 약간 다르게 나타났다. 즉, 동일한 시스템에서 알킬-그룹의 길이에 따라 등구조온도는 미세하게 증가함을 보이고 있으며, 대체적으로 모든 시스템에서의 등구조온도는 실온근처의 값을 나타내었다. 한편 절편인 b의 값은 Table 3의 298 K에서 측정된  $\Delta G_s^\circ$  값과 유사한 값을 나타내며, 각 시스템에서  $\Delta G_s^\circ$  값은 알킬-그룹의 길이가 길수록 더욱 작은 값을 나타내고 있다. 이것은 동일한 시스템 내에서 알킬-그룹의 길이가 길수록 분자전체의 소수성이 증가하여 미셀의 크기와 내부공간이 증가하기 때문이다. 그 결과 미셀 속으로 더욱 가용화가 잘 이루어지며, 미셀의 깊은 곳까지 가용화가 많이 이루어짐을 나타낸다. 또한 시스템의 종류에 따른 b 값의 크기는 양이온성 <혼합성 < 비이온성 순으로 증가하는 경향을 보였다.

$$\Delta H_s^\circ = a\Delta S_s^\circ + b \quad (8)$$

계면활성제분자에서 알킬-그룹의 길이에 따라 미셀의 구조와 크기가 변하게 되며, 그 결과 유기물질의 가용화에 큰 영향을 미치게 된다. 이것을 확인하기 위하여 Table 3에 있는 각 종류의 시스템에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값을 알킬-그룹의 길이에 대하여 Fig. 5에 도시하여 보았다. 각 시스템에서 알킬-그룹의 길이가 길어질수록  $\Delta G_s^\circ$  값은 비례하여 감소하는 경향을 보였으며, 각 시스템마다 그래프는 모두 직선을 이루고 있다. 그리고 양이온성 시스템에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값의 감소폭은 비이온성이나 혼합성에 대한  $\Delta G_s^\circ$  값의 감소폭보다 더욱 크게 나타났다. 이것은 비이온성 계면활성제

Table 6. Least Square Parameters of Equation (8) and Root mean Square Deviation (RMSD) for the Solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by the Aqueous Solutions of Pure Cationic, Nonionic, and mixed Surfactant Systems

Systems	Surfactant	Parameter		
		a(K)	b(kJ/mol)	RMSD(%)
Nonionic system	Tween-20	296.5	-23.3	3.99
	Tween-40	299.4	-24.7	2.83
	Tween-80	300.3	-25.6	4.04
Cationic system	DTAB	295.3	-25.4	3.90
	TTAB	296.8	-27.1	4.05
	CTAB	302.1	-30.5	3.97
Mixed system ( $\alpha_1=0.5$ )	TTAB/Tween-20	298.1	-24.1	2.97
	TTAB/Tween-40	300.7	-25.2	3.82
	TTAB/Tween-80	303.1	-26.5	3.05

보다 양이온성 계면활성제를 사용하였을 때 가용화가 더욱 잘 이루어짐을 뜻하며, 또한 양이온성 계면활성제는 4-클로로벤조산과 소수성 상호작용 뿐만 아니라 정전기적 상호작용도 이들을 나타낸다. 4-클로로벤조산은 약산으로서 수용액에서 부분적으로 음의 하전을 띠므로써 양이온성 계면활성제들과 강한 정전기적 상호작용을 이루게 되며, 그 결과 4-클로로벤조산은 양이온성 계면활성제로 이루어진 미셀표면 혹은 palisade층에 가용화된다[21]. Fig. 5에서 각 시스템에 대한 그래프의 기울기를 최소사승법으로 구하였으며, 양이온성 계면활성제는  $-99.6\text{kJ/탄소수}$ 로 가장 작은 값을 그리고 비이온성 계면활성제는  $-40.6\text{kJ/탄소수}$ 로 가장 큰 값을 나타내었다. 한편 혼합성 계면활성제는  $-41.0\text{kJ/탄소수}$ 로서 비이온성 계면활성제와 거의 비슷한 값을 나타내었다. 이러한 현상들은 4-클로로벤조산이 양의 하전을 띠는 미셀과 강한 정전기적 상호작용을 이루며, 하전을 띠지 않는 비이온성 계면활성제로 이루어진 미셀과는 소수성 상호작용에 의하여 가용화됨을 의미한다. 혼합성 계면활성제의 미셀에서는 두 종류 계면활성제의 머리-그룹들 간에 쌍극자-이온 상호작용으로 인하여 미셀의 표면은 양의 하전이 분산되어 약해짐에 따라 4-클로로벤조산은 혼합성 미셀과 정전기적 인력 대신에 약한 소수성 인력에 의하여 가용화된다. Table 4에 있는 각 종류의 시스템에 대한  $\Delta H_s$  값을 알킬-그룹의 길이에 대하여 Fig. 6에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 탄소사

슬의 길이가 길어질수록 모든 시스템에서  $\Delta H_s$  값은 증가하였으며, 양이온성 시스템의 경우 비이온성이나 혼합성 시스템의 값들보다  $\Delta H_s$  값의 증가폭은 작게 나타났다. 그리고 각 시스템에 대한  $\Delta S_s$  값을 알킬-그룹의 길이에 대하여 Fig. 7에 도시하였으며, 모든 시스템에서  $\Delta H_s$  값처럼  $\Delta S_s$  값도 모두 증가하였다. 그러나 양이온성 시스템에 대한  $\Delta S_s$ 의 증가폭은 다른 두 시스템에 대한 증가폭보다 크게 나타났다. 알킬-그룹의 길이에 따른 열역학 함수값들의 변화를 상호 비교하기 위하여 Table 3~5에 있는 양이온성 시스템에 대한 열역학 함수값들을 알킬-그룹의 길이에 대하여 Fig. 8에 도시 하였다. 여기서 알 수 있듯이 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 각 열역학 함수값의 그래프는 직선을 이루고 감소하거나 증가하였으며, 특히  $\Delta S_s$ 의 그래프는  $\Delta H_s$ 의 그래프보다 급격히 증가하는 경향을 보였다. 그 결과  $\Delta G_s$ 의 그래프는 미세하게 감소하였다. 이런 경향은 다른 종류의 시스템에서도 동일한 경향을 나타내었으며, 이것들은 계면활성제분자에서 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 미셀의 크기가 증가하고 피가용화물 미셀의 깊은 곳으로 가용화됨으로써  $\Delta S_s$ 의 값이  $\Delta H_s$  값보다 더욱 크게 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 즉 미셀의 크기가 커질수록 미셀의 표면, palisade층 및 중심부는 증가하게 된다. 따라서 4-클로로벤조산과 미셀과의 정전기적 상호작용과 소수성 상호작용은 모두 증가하여 4-클로로벤조산의 가용화력은 더



욱 커지게 된다.

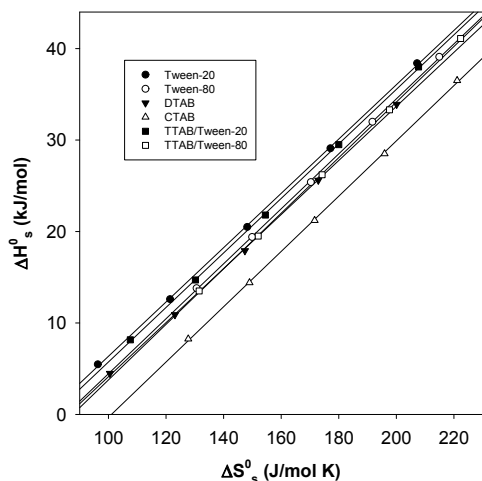


Fig. 4. Plots of  $\Delta H^{\circ}_s$  against  $\Delta S^{\circ}_s$  for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by aqueous solutions of pure cationic, nonionic, and mixed surfactant systems: (●) Tween-20; (○) Tween-80; (▼) DTAB; (△) CTAB; (■); TTAB/ Tween-20; (□); TTAB/Tween-80.

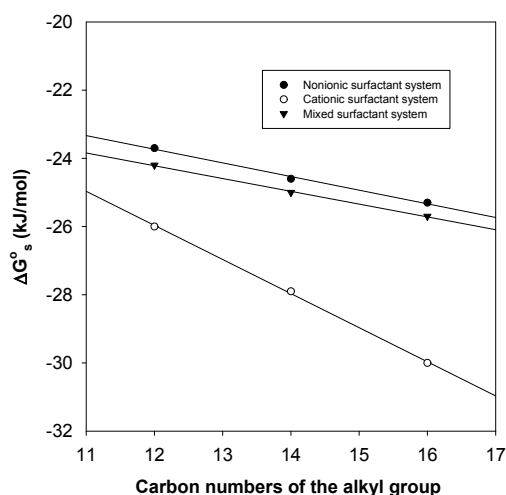


Fig. 5. Plots of  $\Delta G^{\circ}_s$  against carbon numbers of the alkyl-group for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by each surfactant system at 298 K: (●) nonionic surfactant system; (○) cationic surfactant system; (▼) mixed surfactant system.

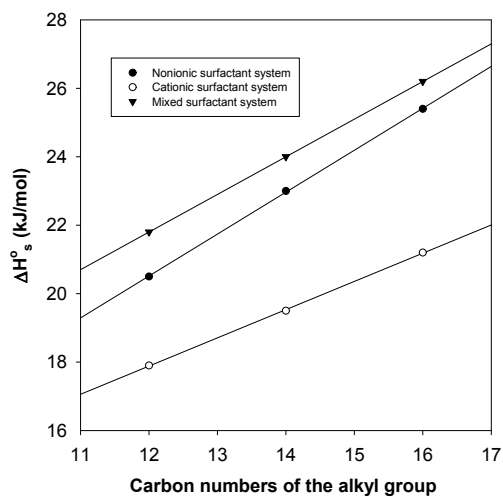


Fig. 6. Plots of  $\Delta H^{\circ}_s$  against carbon numbers of the alkyl-group for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by each surfactant system at 298 K: (●) nonionic surfactant system; (○) cationic surfactant system; (▼) mixed surfactant system.

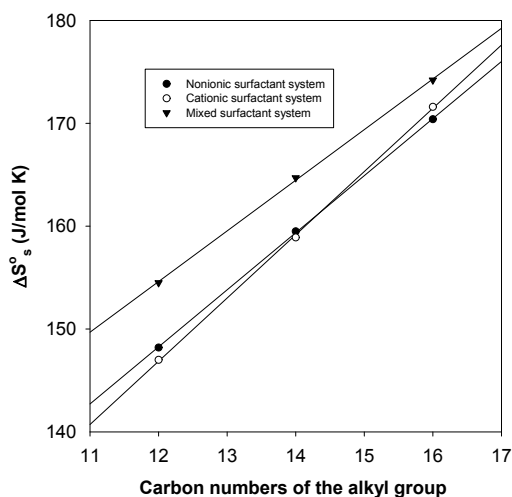


Fig. 7. Plots of  $\Delta S^{\circ}_s$  against carbon numbers of the alkyl-group for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by each surfactant system at 298 K: (●) nonionic surfactant system; (○) cationic surfactant system; (▼) mixed surfactant system.

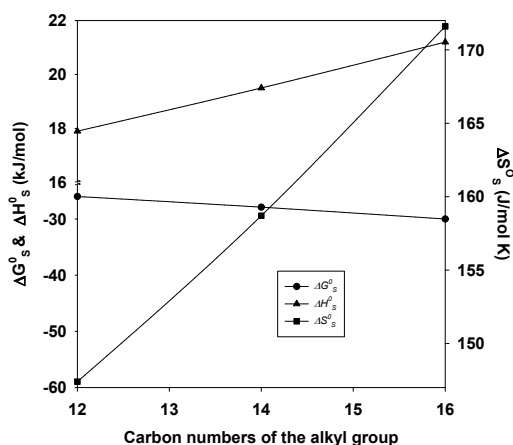


Fig. 8. Plots of thermodynamic parameters ( $\Delta G_s^0$ ,  $\Delta H_s^0$ , and  $\Delta S_s^0$ ) against carbon numbers of the alkyl-group for the solubilization of 4-chlorobenzoic acid (0.5 mM) by the cationic surfactant system at 298 K: (●)  $\Delta G_s^0$ ; (▲)  $\Delta H_s^0$ ; (■)  $\Delta S_s^0$ .

#### 4. 결론

여러 종류의 계면활성제 수용액에서 4-클로로벤조산의 가용화에 대한  $K_s$  값은 온도변화뿐만 아니라 계면활성제의 종류에 따라서 큰 변화를 보였으며,  $K_s$  값의 크기는 비이온성<혼합성<양이온성 순으로 증가하였다. 또한 동일한 종류의 각 시스템에서는 알킬-그룹의 길이가 긴 계면활성제일수록  $K_s$  값은 증가하였으며, 온도의 증가에 따라  $K_s$  값은 모두 증가하는 경향을 보였다. 모든 시스템에서 온도에 따른  $K_s$  값의 변화로부터 계산한  $\Delta G_s^0$  값들은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었다. 동종의 계면활성제에서는 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 그리고 온도가 증가할수록  $\Delta G_s^0$  값은 감소하는 경향을 보였다. 그리고  $\Delta G_s^0$  값은 양이온성<혼합성<비이온성 순으로 증가하였으며, 이것은 4-클로로벤조산과 양이온성 미셀과의 소수성 상호작용뿐만 아니라 정전기적 상호작용에 의하여 가용화가 더욱 잘 이루어짐을 의미한다.  $\Delta H_s^0$ 와  $\Delta S_s^0$ 의 값들은 온도의 증가에 따라 거의 직선으로 비례하여 증가하는 경향을 보였으며,  $\Delta H_s^0$  보다는  $\Delta S_s^0$ 의 증가 폭이 더욱 크게 나타났다. 이것은 온도의 증가에 따라 엔탈피 보다는 엔트로피의 기여도가 점차

증가하고 있음을 나타낸다. 사용한 모든 계면활성제 수용액에서  $\Delta H_s^0$  값은  $\Delta S_s^0$  값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었으며, 그러한 관계로부터 구한 등구조온도는 실온근처(295.3 K에서 303.1 K)의 값으로서 사용한 계면활성제의 종류에 따라 근소한 차이를 보이고 있다. 한편 양이온성 시스템에 대한  $\Delta G_s^0$  그래프의 기울기가 비이온성이나 혼합성 시스템의 경우보다 큰 폭으로 감소하였다. 또한 알킬-그룹의 길이에 따른  $\Delta H_s^0$  및  $\Delta S_s^0$  값의 변화는 사용한 모든 시스템에서 직선을 이루고 있으며, 각 시스템에서 알킬-그룹의 길이가 길어질수록 증가하는 경향을 보였다. 그러나 양이온성 시스템에 대한  $\Delta H_s^0$  그래프의 기울기는 다른 두 시스템보다 더욱 작은 값을 나타내었으며,  $\Delta S_s^0$  그래프의 기울기는 다른 두 시스템보다 오히려 더 큰 값을 나타내었다.

#### References

1. B. H. Lee, S. D. Christian, E. E. Tucker, and J. F. Scamehorn, Effects of an Anionic Polyelectrolyte on the Solubilization of Mono and Dichlorophenols by Aqueous Solutions of n-Hexadecylpyridinium Chloride, *Langmuir* **7**, 1332 (1991).
2. A. Patist, S. S. Bhagwat, K. W. Penfold, P. Aikens, and D. O. Shah, on the Measurement of Critical Micelle Concentrations of Pure and Technical-grade Nonionic Surfactants, *J. Surfact. Deterg.*, **3**, 53 (2000).
3. S. K. Mehta, S. Chaudhary, R. Kumar, and K. K. Bhasin, Facile Solubilization of Organochalcogen Compounds in Mixed Micelle Formation of Binary and Ternary Cationic-Nonionic Surfactant Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 7188 (2009).
4. A. Makayssi, R. Bury, and C. Treiner, Thermodynamics of Micellar Solubilization for 1-Pentanol in Weakly Interacting Binary Cationic Surfactant Mixtures of 25°C, *Langmuir* **10**, 1359 (1994).
5. J. Weiss, and D. J. McClements, Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles, *Langmuir* **16**, 5879 (2000).

6. K. J. Rao and S. Paria, Solubilization of Naphthalene in the Presence of Plant-Synthetic Mixed Surfactant Systems, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 474 (2009).
7. Y. Eda, N. Takisawa, and K. Shirahama, Solubilization of Isomeric Alkanols in Ionic Micelles, *Langmuir* **13**, 2432 (1997).
8. M. Takeuchi and Y. Moroi, Solubilization of n-Alkylbenzenes into 1-Dodecanesulfonic Acid Micelles, *Langmuir* **11**, 4719 (1995).
9. G. Cerichelli, Role of Counterions in the Solubilization of Benzene by Cetyltrimethylammonium Aggregates. A Multinuclear NMR Investigation, *Langmuir*, **16**, 182 (2000).
10. N. Nishikido, Thermodynamic Equations Expressing the Synergistic Solubilization Effect by Surfactant Mixtures. Further information, *Langmuir* **8**, 1718 (1992).
11. T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. P. Moulik, and S. Ghosh, Physicochemical and Conformational Studies on BSA-Surfactant Interaction in Aqueous Medium, *Langmuir* **25**, 3062 (2009).
12. R. Chaghi, L. C. de Menorval, C. Charnay, G. Derrin, and M. Sakai, Solubilization of Benzene, Naphthalene, Anthracene, and Pyrene in 1-Dodecanesulfonic Acid Micelle, *J. Phys. Chem.* **99**, 2372 (1995).
13. T. S. Banipal, A. K. Sood, and K. Singh, Micellization Behavior of the 14-2-14 Gemini Surfactant with Some Conventional Surfactants at Different Temperatures, *J. Surfact Deterg.* **14**, 235 (2011).
14. B. H. Lee and N. M. Lee, Solubilization of Para-Halogenated Benzoic Acid Isomers by the Solution of Tetradecyltrimethylammonium Bromide, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 473 (2011).
15. B. H. Lee and N. M. Lee, Solubilization of 4-Alkylbenzoic Acid Isomers by the Aqueous Solution of Tetradecyltrimethylammonium Bromide, *J. Kor. Chem. Soc.*, **56**, 1 (2012).
16. M. Khimani, R. Ganguly, V. K. Aseal and P. Bahadur, Solubilization of Parabens in Aqueous Pluronic Solutions: Investigating the Micellar Growth and Interaction as, a Function of Paraben Composition, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 14943 (2012).
17. M. Sammalkorpi, M. Karttunen, and M. Haatoja, Ionic Surfactant Aggregates in Saline Solutions: Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in the Presence of Excess Sodium Chloride (NaCl) or Calcium Chloride (CaCl<sub>2</sub>), *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5863 (2009).
18. B. H. Lee, Study on the Solubilizations of Dichlorophenol Isomers by the Cationic Surfactant Solution, *J. Kor. Chem. Soc.*, **54**, 374 (2010).
19. B. H. Lee and N. M. Lee, Thermodynamics on the Micellization of Pure Cationic (DTAB, TTAB, CTAB), Nonionic (Tween-20, Tween-40, Tween-80), and Their Mixed Surfactant Systems, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **30**, 679 (2013).
20. S. Yukiko, N. Hiromichi, M. Yoshikiyo and S. Osamu, Solubilization of N-Alkylbenzenes into Octaethylene Glycol Mono-n-Tetradecyl Ether (C<sub>14</sub>E<sub>8</sub>) Micelles, *Langmuir* **23**, 7505 (2007).
21. M. N. Khan and H. R. Azri, Effects of [NaBr] on the Rate of Intramolecular General Base-assisted Hydrolysis of N-(2'-hydroxyphenyl)phthalimide in the Presence of Cationic Micelles: Kinetic Evidence for the Probable Micellar Structural Transition, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 8089 (2010).