

Tetradecyltrimethylammonium bromide 수용액에서 Monochlorophenol 이성질체들의 가용화에 대한 연구

이병환

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2010년 2월 19일 접수, 2010년 3월 17일 채택)

Solubilization of Monochlorophenol Isomers by the Aqueous Solution of Tetradecyltrimethylammonium bromide

Byung-Hwan Lee

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Chungnam 333-860, Korea
(Received February 19, 2010; Accepted March 17, 2010)

양이온 계면활성제인 TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide)의 수용액에서 monochlorophenol 이성질체들의 가용화현상을 UV/Vis 분광광도법을 이용하여 연구하였다. 온도의 변화에 따른 가용화상수값(K_s)의 변화를 측정함으로써 열역학적 함수값(ΔG° , ΔH° , 및 ΔS°)들을 계산하고 분석하였으며, 그 결과 모든 이성질체들의 가용화에 대한 ΔG° 와 ΔH° 값은 측정된 범위 내에서 음의 값을 그리고 ΔS° 값은 모두 양의 값을 나타내었다. 또한 monochlorophenol 이성질체들의 가용화현상에 영향을 미치는 n-부탄올과 NaCl의 효과에 대하여 조사하였다. 이러한 첨가제는 K_s 와 CMC 값을 동시에 큰 폭으로 변화하게 하였으며, 이러한 변화로부터 각 이성질체들이 미셀 내에서 가용화되는 위치를 예측할 수 있었다.

The interaction of monochlorophenol isomers with the micellar system of TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide) was studied by the UV/Vis spectrophotometric method. The solubilization constants (K_s) of monochlorophenol isomers into this micellar system have been measured with the change of temperature. Various thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , and ΔS°) have been calculated and analyzed from the dependence of K_s values on the temperature. The results show that the values of ΔG° and ΔH° are all negative but the values of ΔS° are all positive for the solubilizations of all isomers within the measured temperature range. The effects of additives (n-butanol and NaCl) on the solubilization of monochlorophenol isomers by the same surfactant system have been also measured. There was a great change on the values of K_s and CMC simultaneously with these additives. From these changes we can postulate the solubilization sites of each isomer in the micellar system of TTAB.

Keywords: TTAB, solubilization constant, monochlorophenols, critical micelle concentration, isostructural temperature

1. 서 론

계면활성제분자들은 수용액상에서 임계마이셀농도(CMC)보다 높은 농도에서는 마이셀을 이루게 되며, 마이셀은 유기용매처럼 소수성을 띠는 내부와 전하를 띠는 표면으로 구성된다. 소수성을 나타내는 유기성 분자들은 마이셀의 내부에 가용화되며, 이온성이거나 친수성 그룹을 가진 분자들은 극성을 띠는 마이셀의 표면 혹은 표면에 가까운 palisade 층에 가용화된다. 어떤 물질이 마이셀 속으로 가용화되는 정도와 마이셀 내부에서 가용화되는 위치는 물질과 마이셀의 상호작용의 세기에 따라 크게 변화된다[1-5]. 마이셀에 의한 유기 혹은 무기 물질의 가용화현상은 화장품, 농약, 섬유, 고분자, 유화중합 등과 같은

산업 현장이나 실생활에서 많이 이용되고 있다. 지금까지 가용화 현상을 연구하기 위하여 다양한 종류의 계면활성제와 유기물질이 사용되고 있으며 또한 다양한 방법과 이론들이 개발되고 있다[6-13].

본 실험실에서도 구조가 서로 다른 양이온 계면활성제의 수용액 혹은 혼합계면활성제를 사용하여 phenoxide 음이온과 benzensulfonate 음이온들의 가용화에 대하여 연구한 바 있다[14,15]. 가용화현상에 대하여 자세히 연구하기 위하여 일반적으로 마이셀의 특성뿐만 아니라 유기물질의 구조와 특성도 변화시킬 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 유기물질의 구조변경이 가용화의 정도와 가용화되는 위치에 어떤 영향을 미치는지를 조사하기 위하여 양이온성 계면활성제인 TTAB 수용액에서 monochlorophenol 이성질체들의 가용화에 대하여 조사하였다. 이러한 유기물질들은 UV 영역에서 흡수 띠를 가지며, 마이셀 속으로 가용화될 때 흡수 띠가 장파장 쪽으로 이동한다. 따라서 계면

활성제의 농도에 따라서 흡광도의 변화가 생기며, 그것으로부터 가용화상수값(K_s)을 쉽게 결정할 수 있다. TTAB의 동일한 수용액에서 이러한 유기물질들의 가용화를 조사함으로써 마이셀에 의한 효과를 모두 동일하게 유지하였으며, 온도에 따른 K_s 값의 변화를 조사함으로써 여러 가지 열역학적 함수값(ΔG° , ΔH° , 및 ΔS°)들을 계산하고 분석하였다. 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 농도를 변화시킴으로써 마이셀의 구조와 크기를 변화시켰으며, 이들 첨가제의 농도변화가 K_s 와 CMC 값의 변화에 어떻게 영향을 미치는지를 조사함으로써 가용화에 미치는 이들 첨가제들의 효과에 대하여 조사하였다.

2. 실험

실험 방법은 전편의 논문[14,15]에서 사용한 것과 같은 방법을 이용하였다. 즉 TTAB 수용액에서 monochlorophenol 이성질체들의 가용화상수값(K_s)과 임계마이셀농도값(CMC)을 측정하기 위하여 UV/Vis 방법을 이용하였다[12,14]. 이를 위하여 모든 용액에서 가용화되는 monochlorophenol 이성질체들의 농도를 1.5 mM로 일정하게 유지하였으며, TTAB의 농도는 최대 12 mM이 될 때까지 점차로 증가시키면서 흡광도의 변화를 측정하였다. 각 용액의 흡광도 측정은 유기물질의 가용화로 인하여 흡광도의 변화가 가장 크게 일어나는 파장에 고정시키고 측정하였다. 즉, 2-chlorophenol과 3-chlorophenol의 경우에는 285 nm에 그리고 4-chlorophenol은 290 nm에 파장을 고정시키고 흡광도의 변화를 측정하였다. 계면활성제의 농도에 따른 흡광도의 변화로부터 CMC, K_s 및 A_m 값을 계산하였으며, 열역학적 고찰을 위하여 온도를 11 °C에서 39 °C까지 7 °C씩 변화시키면서 이들 함수 값들의 변화를 측정하였다. 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올은 0.1 M 간격으로 최대 0.3 M까지 농도를 변화시키면서 측정하였다. 본 실험에서 사용한 모든 물질들은 순도가 최소 98% 이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

유기물질의 가용화현상을 식 (1)과 같이 유기물질과 마이셀과의 평형반응으로 나타내면, 가용화상수값(K_s)은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 여기서 $[S_a]$ 와 $[S_m]$ 은 각각 용매상과 마이셀상에서 가용화되는 유기물질의 농도를 나타내며, $[D_m]$ 은 마이셀상을 이루는 계면활성제의 농도로서 전체 계면활성제의 농도($[D]$)에서 CMC를 뺀 값이 된다.



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

순수 용매상과 마이셀상에서 환경이 서로 다르므로 인하여 유기물질이 모두 마이셀상으로 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 기울기로부터 K_s 값을 계산할 수 있으며, 절편의 값으로부터 A_m 값을 계산할 수 있다[14,15].

$$(A - A_a)/([D] - CMC) = K_s A_m - K_s A \quad (3)$$

Table 1. Variation of Solubilization Constant (K_s), Critical Micellar Concentration (CMC), and Absorbance Value in a Micellar State (A_m) with the Temperature for the Solubilization of Monochlorophenol Isomers by the Aqueous Micellar System of TTAB

Temp. (K)	2-chlorophenol			3-chlorophenol			4-chlorophenol		
	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m
284	257	2.75	2.57	219	2.59	2.50	307	2.66	2.42
291	209	2.78	2.54	185	2.63	2.46	263	2.75	1.94
298	180	2.88	2.52	162	2.68	2.43	232	2.88	1.92
305	166	3.05	2.50	145	2.75	2.42	214	3.05	1.91
312	154	3.28	2.46	131	2.87	2.39	198	3.40	1.86

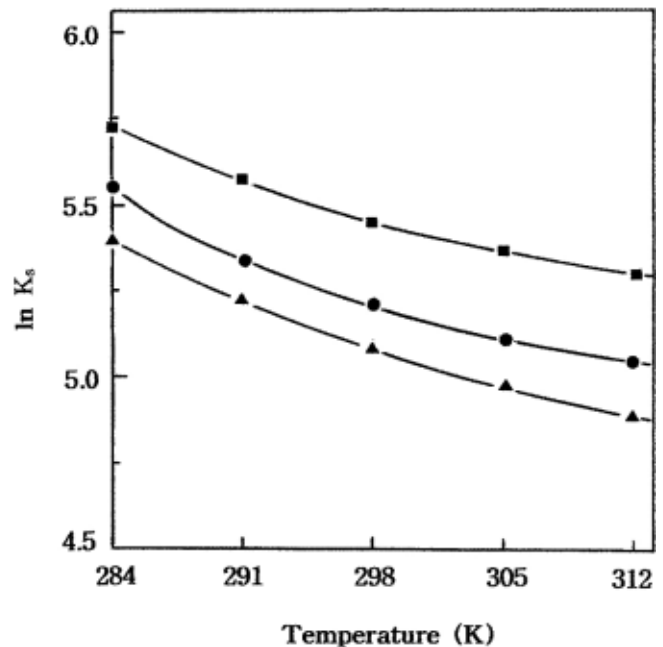


Figure 1. Plots of $\ln K_s$ vs temperature for the solubilization of monochlorophenol isomers by the aqueous micellar system of TTAB; (●) 2-chlorophenol, (▲) 3-chlorophenol, and (■) 4-chlorophenol.

TTAB 계면활성제 수용액에서 monochlorophenol 이성질체들의 가용화에 대한 K_s , A_m 및 CMC 값을 여러 온도에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 그리고 각 유기물질들의 가용화에 대한 $\ln K_s$ 값을 온도의 변화에 대하여 Figure 1에 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 각 그래프는 포물선을 이루며, 온도가 증가할수록 K_s 값은 감소하는 경향을 그러나 CMC 값은 오히려 증가하는 경향을 보였다. Table 1에 의하면 모든 온도에서 K_s 값은 3-chlorophenol < 2-chlorophenol < 4-chlorophenol 순으로 증가하였다. 이와 같이 분자 내에서 클로르(Cl) 치환기의 위치에 따라 분자의 전체 소수성과 이온성이 변하게 되며, 그 결과 K_s 값이 크게 변하게 된 것이다. 일반적으로 식 (4)와 같이 $\ln K_s$ 값은 온도의 이차함수로 나타낼 수 있다. 따라서 Figure 1의 데이터에 최소자승법을 적용하여 식 (4)의 상수값과 최소값의 K_s^* 값 그리고 그 때의 온도(T^*)를 구하여 Table 2에 RMSD (root mean square deviation) 값과 함께 나타내었다. 여기서도 알 수 있듯이 유기물질 내에서 클로르 치환기의 위치에 따라서 K_s^* 와 T^* 의 값은 변하였다.

Table 2. Least Square Parameters of the Equation (4) for the Solubilization of Monochlorophenol Isomers by the Aqueous Micellar System of TTAB

solute	a ($\times 10^4 \text{ K}^{-2}$)	b (K^{-1})	c	T^* (K)	K_s^* (M^{-1})	RMSD (%)
2-chlorophenol	4.84	-0.31	53.5	316.5	153	0.82
3-chlorophenol	2.28	-0.15	30.7	337.9	113	0.37
4-chlorophenol	2.90	-0.19	35.8	324.7	190	0.48

Table 3. Variation of Thermodynamic Parameters with the Temperature for the Solubilization of Monochlorophenol Isomers by the Aqueous Micellar System of TTAB. The Units of ΔG_s° , ΔH_s° , and ΔS_s° are Respectively kcal/mol, kcal/mol, and cal/mol K

Temp. (K)	2-chlorophenol			3-chlorophenol			4-chlorophenol		
	ΔG_s°	ΔH_s°	ΔS_s°	ΔG_s°	ΔH_s°	ΔS_s°	ΔG_s°	ΔH_s°	ΔS_s°
284	-5.40	-5.04	1.25	-5.31	-3.93	4.84	-5.50	-3.78	6.05
291	-5.41	-4.16	4.32	-5.34	-3.59	6.01	-5.54	-3.29	7.76
298	-5.45	-3.16	7.69	-5.39	-3.21	7.33	-5.60	-2.73	9.64
305	-5.53	-2.06	11.4	-5.45	-2.77	8.79	-5.69	-2.11	11.7
312	-5.61	-0.85	15.3	-5.51	-2.28	10.4	-5.77	-1.43	13.9

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

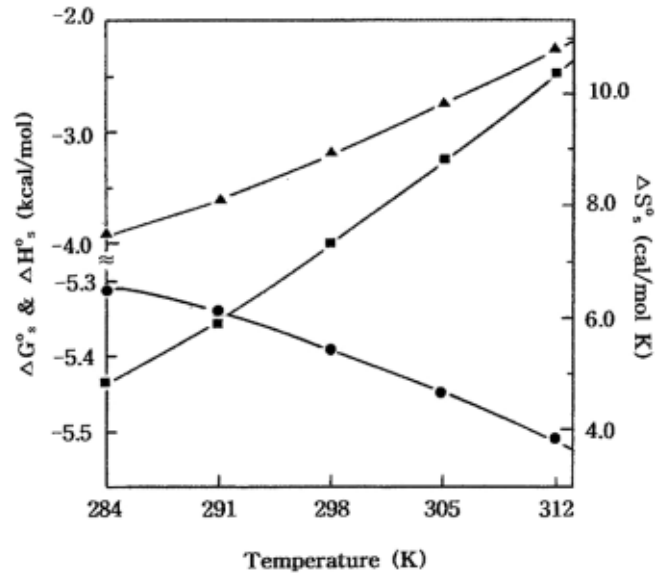
Table 2에서 계산한 a, b, 및 c의 값을 이용하면 각 유기물질들의 가용화에 대한 열역학 함수값(ΔG_s° , ΔH_s° 및 ΔS_s°)들을 식 (5), (6) 및 (7)에 의하여 각각 계산할 수 있으며[16,17], 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 모든 monochlorophenol 이성질체들의 가용화에 대한 ΔG_s° 값은 모두 음의 값을 나타내었으며, 또한 측정된 모든 온도에서 ΔG_s° 값은 4-chlorophenol < 2-chlorophenol < 3-chlorophenol 크기순서로 나타났다. 그리고 Figure 2에는 3-chlorophenol의 가용화에 대한 열역학 함수값들의 온도에 따른 변화를 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 ΔG_s° 값은 온도의 증가에 따라 감소하였지만, ΔH_s° 와 ΔS_s° 의 값들은 온도의 증가에 따라 오히려 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보였다. 이것은 온도의 증가에 따라 ΔG_s° 에 대한 ΔH_s° 의 기여도는 점차 감소하고 ΔS_s° 의 기여도는 점차 증가하고 있음을 나타낸다. 열역학 함수 값들의 이러한 경향은 다른 이성질체들의 가용화에서도 동일한 경향을 보였으며, 이것은 모든 이성질체들의 가용화가 측정된 온도범위 내에서 모두 자발적으로 이루어지며 또한 온도의 증가에 따라 더욱 자발적으로 이루어짐을 나타낸다.

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

$$\Delta H_s^\circ = -T^2 [d(\Delta G_s^\circ/T)/dT]_p = RT^2(2aT + b) \quad (6)$$

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

Table 3에 의하면 모든 monochlorophenol 이성질체들의 가용화에 대한 ΔH_s° 값은 측정된 범위 내에서 모두 음의 값을 그리고 ΔS_s° 값은 모두 양의 값을 나타내었다. 이와 같이 ΔH_s° 와 ΔS_s° 값들이 모두 ΔG_s° 값에 긍정적으로 기여함으로써 ΔG_s° 값은 더욱 음의 값을 나타내게 되며, 그 결과 monochlorophenol 이성질체들의 가용화는 온도의 증가에 따라 더욱 자발적으로 이루어지게 된다. 각 이성질체들의

**Figure 2. Plots of thermodynamic parameters vs temperature for the solubilization of 3-chlorophenol by the micellar system of TTAB; (●) ΔG_s° , (▲) ΔH_s° , and (■) ΔS_s° .****Table 4. Least Square Parameters of Equation (8), Isostructural Temperature, and Root Mean Square Deviation (RMSD) for the Solubilization of Monochlorophenol Isomers by the Aqueous Micellar System of TTAB**

Solute	a (K)	b (kcal/mol)	Isostructural temperature (°C)	RMSD (%)
2-chlorophenol	298.83	-5.44	25.8	1.93
3-chlorophenol	299.00	-5.39	26.0	0.78
4-chlorophenol	298.87	-5.60	25.9	1.09

가용화에 대하여 Table 3의 ΔH_s° 값을 ΔS_s° 값에 대하여 Figure 3에 도시하였다. Figure 3에서 보듯이 각 유기물질에 대한 ΔH_s° 값은 ΔS_s° 값에 대하여 식 (8)과 같이 직선을 이루고 있다. 여기서 기울기 a는 등구조온도(isostructural temperature)를 그리고 절편 b는 ΔS_s° 가 영일 때의 ΔH_s° 값을 나타낸다[15]. 즉, 등구조온도는 ΔG_s° 에 대한 ΔS_s° 의 기여도를 판단하는 기준온도를 뜻하며, 만약 측정된 온도가 등구조온도와 크게 차이를 나타내게 되면 ΔG_s° 값은 ΔH_s° 보다 ΔS_s° 값에 크게 영향을 받게 된다.

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

식 (8)에 의하여 Figure 3에 있는 각 직선의 기울기(a)와 절편(b)을 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 RMSD 값 및 등구조온도값과 함께 Table 4에 나타내었다. Figure 3과 Table 4에서 알 수 있듯이 각 이성질체의 가용화에 대한 직선의 기울기와 절편은 가용화되는 이성질체의 종류에 따라 미소한 차이를 보이고 있다. 즉, 각 직선의 기울기로부터 구한 등구조온도는 대체적으로 26 °C 근처에서 미소한 차이를 보이고 있으며, 절편인 b의 값은 4-chlorophenol < 2-chlorophenol < 3-chlorophenol 순으로 나타났다. 이것은 Table 3의 각 이성질체의 가용화에 대한 ΔG_s° 값의 크기순서와 일치한다.

계면활성제 용액에서 유기물질의 가용화현상에 대한 K_s 값은 유기물질의 특성뿐만 아니라 마이셀의 특성에도 상당한 영향을 받는다. 즉, 유기물질의 소수성과 정전기적 특성뿐만 아니라 마이셀의 크기와

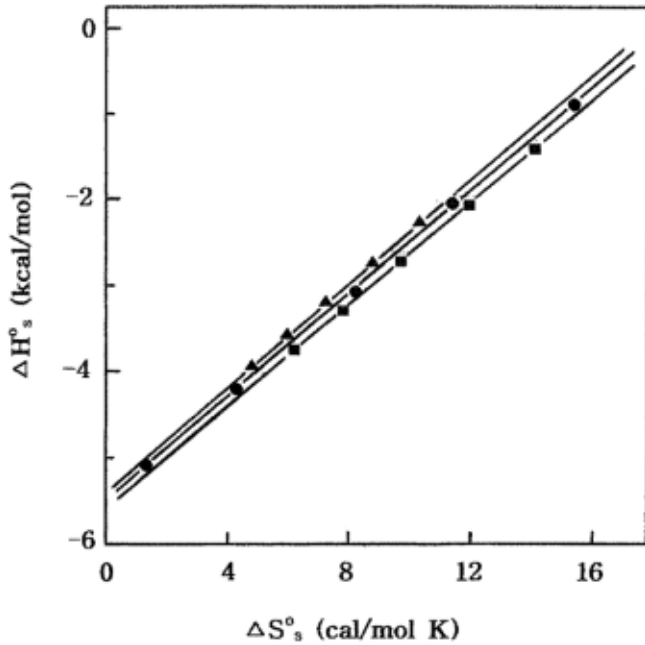


Figure 3. Plots of ΔH_s° vs ΔS_s° for the solubilization of monochlorophenol isomers by the aqueous micellar system of TTAB; (●) 2-chlorophenol, (▲) 3-chlorophenol, and (■) 4-chlorophenol.

Table 5. Variation of Solubilization Constant (K_s), Critical Micellar Concentration (CMC), and Absorbance Value in a Micellar state (A_m) with the Concentration of NaCl for the Solubilization of Monochlorophenol Isomers by the Micellar System of TTAB at 298 K

[NaCl] (M)	2-chlorophenol			3-chlorophenol			4-chlorophenol		
	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m
0	180	2.88	2.52	162	2.68	2.43	232	2.95	1.92
0.1	417	0.60	2.48	403	0.45	2.33	356	0.58	1.91
0.2	452	0.36	2.28	415	0.24	2.22	404	0.31	1.89
0.3	492	0.22	2.25	429	0.19	2.06	444	0.19	1.89

표면의 전하량 등에 의해서 가용화되는 유기물질의 양이 결정되며 또한 마이셀 내에서 가용화되는 위치도 변하게 된다[18-21]. 이러한 마이셀의 효과에 대하여 조사하기 위하여 마이셀의 구조와 표면전하량을 변화시키는 이온성 첨가제인 NaCl의 농도를 변화시키면서 monochlorophenol 이성질체들의 가용화에 대한 K_s , A_m 및 CMC 값을 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 여기서 보듯이 3종류 이성질체의 경우 모두 NaCl의 농도를 증가할수록 K_s 값은 증가하는 반면에 CMC 값은 오히려 감소하는 경향을 보였다. NaCl의 첨가로 마이셀의 표면에 있는 TTAB 양이온 계면활성제의 head-그룹들은 반대이온(Cl-)들과의 결합으로 인하여 계면활성제분자들 사이에 정전기적 반발력이 줄어들게 되어서 CMC 값은 감소하게 되며, 따라서 NaCl의 첨가에 의하여 마이셀의 크기는 증가하게 되고 유기물질이 가용화될 수 있는 마이셀 내부의 공간은 더욱 넓어지게 된다. 측정된 K_s 값으로부터 식 (5)에 의하여 계산한 ΔG_s° 값을 NaCl의 농도에 대하여 Figure 4에 나타내었다. 여기서 보면 알 수 있듯이 모든 이성질체의 경우 ΔG_s° 값이 NaCl의 농도증가에 따라 급격히 감소하는 경향을 보였으며, 특히 NaCl의 농도에 따라 3종류 이성질체의 가용화에 대한 ΔG_s° 값의

Table 6. Variation of Solubilization Constant (K_s), Critical Micellar Concentration (CMC), and Absorbance Value in a Micellar State (A_m) with the Concentration of N-butanol for the Solubilization of Monochlorophenol Isomers by the Micellar System of TTAB at 298 K

[BuOH] (M)	2-chlorophenol			3-chlorophenol			4-chlorophenol		
	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m	K_s (M^{-1})	CMC (mM)	A_m
0	180	2.88	2.52	162	2.68	2.43	232	2.88	1.92
0.1	160	2.40	2.41	181	2.20	2.13	202	2.45	1.89
0.2	145	2.01	2.37	191	1.87	2.01	174	1.95	1.85
0.3	135	1.75	2.26	166	1.59	1.97	144	1.46	1.78

크기순서가 바뀌었다. 이것은 3종류 이성질체의 가용화현상은 가용화되는 물질의 이온성 뿐만 아니라 소수성도 가용화에 큰 영향을 미칠 수 있다. 즉, 클로르 치환기의 위치에 따라 분자전체의 소수성과 이온성이 크게 변하게 되며, 그 결과 NaCl의 농도에 따라 이들 이성질체들의 ΔG_s° 값의 크기순서가 변하게 된 것이다.

이온성인 NaCl 이외에 유기첨가제인 n-부탄올이 monochlorophenol의 가용화에 미치는 효과를 조사하기 위하여 n-부탄올의 농도를 변화시키면서 K_s , A_m 및 CMC 값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 3종류 모든 이성질체의 가용화에서 n-부탄올 첨가제의 농도를 증가할수록 CMC 값은 모두 감소하였지만 K_s 값은 이성질체의 종류에 따라 서로 다르게 나타났다. 즉, 2-chlorophenol과 4-chlorophenol의 K_s 값은 n-부탄올의 농도를 증가할수록 감소하였으며, 3-chlorophenol의 경우는 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. NaCl의 경우와는 다르게 n-부탄올분자들은 마이셀의 palisade 층에 가용화되어서 양이온성 계면활성제인 TTAB분자들의 head-그룹간 정전기적 반발을 줄이게 됨으로써 CMC 값을 감소하게 된다. 또한 n-부탄올과 같은 극성분자들은 마이셀의 palisade 층에 가용화됨으로써 같은 층에 서로 경쟁적으로 가용화되는 다른 유기물질의 K_s 값은 감소하지만 마이셀의 내부공간을 넓혀줌으로써 내부에 가용화되는 물질의 K_s 값은 오히려 증가하는 경향이 있다. 따라서 2-chlorophenol과 4-chlorophenol은 n-부탄올과 같은 palisade 층에 가용화가 일어나며 3-chlorophenol은 이들보다 마이셀의 더욱 깊은 내부공간에서 가용화됨을 알 수 있다. 이것을 확인하기 위하여 Table 6의 K_s 값을 식 (4)에 대입하여 ΔG_s° 값을 계산하였으며, ΔG_s° 값을 n-부탄올의 농도에 대하여 Figure 6에 도시하였다. 여기서도 알 수 있듯이 n-부탄올의 농도를 증가할수록 2-chlorophenol과 4-chlorophenol의 가용화에 대한 ΔG_s° 값은 증가하는 경향을 보였으며, 이것은 n-부탄올의 농도를 증가할수록 이들 이성질체들의 가용화현상이 점차 어려워짐을 나타낸다. 그러나 3-chlorophenol의 경우는 n-부탄올의 농도를 증가할수록 ΔG_s° 값이 감소하다가 증가하였으며 n-부탄올의 농도가 0.2 M일 때 ΔG_s° 값은 최소값을 나타내었다. 이것은 n-부탄올의 농도가 0.2 M일 때 가용화현상이 가장 잘 이루어짐을 의미한다.

한편 마이셀 상에 유기물질이 완전히 가용화되었을 때의 흡광도를 나타내는 A_m 값은 Tables 1, 5 및 6에 의하면 온도를 올렸을 때 그리고 첨가제인 n-부탄올과 NaCl의 농도를 증가시켰을 때 모두 감소하는 경향을 나타내었으며, 이것은 온도를 올리거나 이러한 첨가제의 농도를 증가할수록 마이셀 내에 가용화되는 유기물질 주위의 환경이 더욱 소수성으로 변하기 때문이다. 즉, 온도를 올리면 마이셀 내의 계면활성제분자들이 물분자와 더욱 분리되며 또한 n-부탄올이나 NaCl과 같은 첨가제들이 마이셀의 표면과 palisade 층에서 계면활성제분자들과

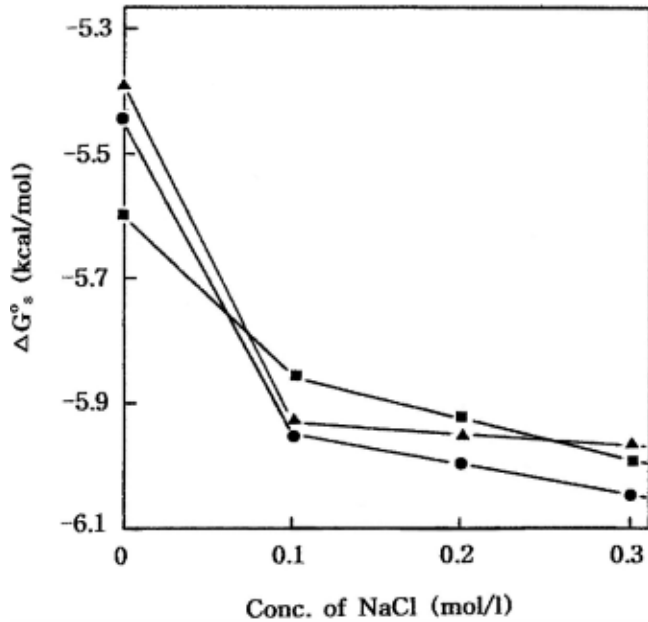


Figure 4. Plots of ΔG° vs the concentration of NaCl for the solubilization of monochlorophenol isomers by the micellar system of TTAB in aqueous solution of NaCl at 298 K; (●) 2-chlorophenol, (▲) 3-chlorophenol, and (■) 4-chlorophenol.

결합함으로써 물분자들이 마이셀 밖으로 밀려나오기 때문이다. 또한 순수 물 및 각 첨가제의 용액에서 3종류 이성질체의 가용화에 대한 A_m 값들을 서로 비교하여 보면 4-chlorophenol < 3-chlorophenol < 2-chlorophenol 순서로 증가함을 알 수 있다. 이것은 클로르 치환기가 하이드록시 기에 가까울수록 분자전체의 이온성이 커지며 소수성은 감소하기 때문에 나타나는 현상이다.

4. 결 론

TTAB 계면활성제 용액에서 monochlorophenol 이성질체들의 가용화현상은 가용화되는 분자의 이온성과 소수성의 크기에 따라 K_s 값과 ΔG° 값이 변하는 경향을 보였다. 즉, 순수 물에서 3-chlorophenol < 2-chlorophenol < 4-chlorophenol 순으로 K_s 값은 증가하였으며 ΔG° 값은 감소하는 경향을 보였다. 각 이성질체들의 가용화에서 온도의 증가에 따라 K_s 값은 감소하는 경향을 그리고 CMC 값은 증가하는 경향을 보였다. 그 결과 모든 이성질체들의 가용화에 대한 ΔG° 값은 모두 음의 값을 나타내었으며 온도의 증가에 따라 계속 감소하는 경향을 보였다. 한편 ΔH° 값은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 그리고 ΔS° 값은 모두 양의 값을 나타냄으로써 이들 두 열역학 함수값들은 ΔG° 값이 음의 값을 나타내는데 공동으로 기여한다. 또한 온도의 증가에 따라 ΔH° 와 ΔS° 값들은 모두 증가하는 경향을 보였으며, 이것은 온도의 증가에 따라 엔탈피에 의한 기여보다는 엔트로피에 의한 기여도가 증가함을 뜻한다. 각 이성질체들의 가용화에 대한 ΔH° 값은 ΔS° 값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었으며, 그러한 관계로부터 구한 등구조온도는 대체적으로 26 °C의 실온근처에서 근소한 차이를 보였다. 한편 NaCl을 첨가하였을 때 K_s 값은 증가하는 경향을 그리고 CMC 값은 감소하는 경향을 보였다. 또한 n-부탄올을 첨가하였을 때 CMC 값은 3종류의 이성질체의 경우 모두가 감소하였지만, K_s 값은 이성질체의 종류에 따라 서로 다른 결과가 나왔다.

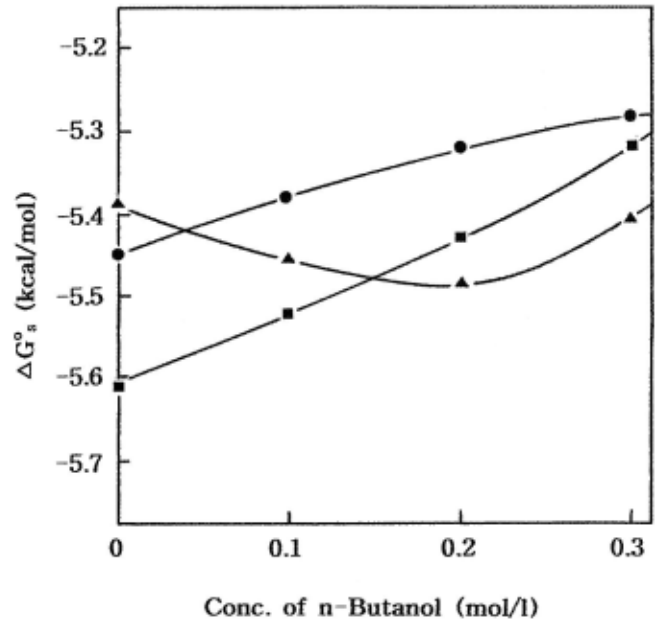


Figure 5. Plots of ΔG° vs the concentration of n-butanol for the solubilization of monochlorophenol isomers by the micellar system of TTAB in aqueous solution of n-butanol at 298 K; (●) 2-chlorophenol, (▲) 3-chlorophenol, and (■) 4-chlorophenol.

이러한 현상들은 클로르 치환기의 위치에 따라 분자의 이온성과 소수성이 변함으로써 이온성 계면활성제의 마이셀과 서로 다른 상호작용을 이루게 되며 또한 마이셀 내에서 가용화되는 위치가 변하기 때문인 것이다.

감 사

본 연구는 한국기술교육대학교의 2009년도 교수연구년간제에 의한 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. H. Lee, S. D. Christian, E. E. Tucker, and J. F. Scamehorn, *Langmuir*, **7**, 1332 (1991).
2. B. H. Lee, S. D. Christian, E. E. Tucker, and J. F. Scamehorn, *J. Phys. Chem.*, **95**, 360 (1991).
3. T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. P. Moulik, and S. Ghosh, *Langmuir*, **25**, 3062 (2009).
4. R. Chaghi, L. C. de Menorval, C. Charnay, G. Derrin, and J. Zajac, *Langmuir*, **25**, 4868 (2009).
5. Y. Moroi, K. Mitsunobu, T. Morisue, Y. Kadobayashi, and M. Sakai, *J. Phys. Chem.*, **9**, 2372 (1995).
6. S. Lu and P. Somasundaran, *Langmuir*, **23**, 9960 (2007).
7. M. Takeuchi and Y. Moroi, *Langmuir*, **11**, 4719 (1995).
8. K. J. Rao and S. Paria, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 474 (2009).
9. S. K. Mehta, S. Chaudhary, R. Kumar, and K. K. Bhasin, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 7188 (2009).
10. A. Mahata, D. Sarkar, D. Bose, D. Ghosh, A. Girigoswami, P. Das, and N. Chattopadhyay, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 7517 (2009).
11. S. Nakamura, L. Kobayashi, R. Tanaka, T. I. Yamashita, K. Motomura, and Y. Moroi, *Langmuir*, **24**, 15 (2008).

12. M. Takeuchi and Y. Moroi, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 230 (1998).
13. M. A. Rodrigues, E. O. Alonso, C. Yihwa, J. P. S. Farah, and F. H. Quina, *Langmuir*, **15**, 6770 (1999).
14. B. H. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **44**, 177 (2000).
15. B. H. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **45**, 7 (2001).
16. S. J. Bachofer and U. Simonis, *Langmuir*, **12**, 1744 (1996).
17. M. Sammalkorpi, M. Karttunen, and M. Haatoja, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5863 (2009).
18. L. D. Leclercq, S. Giroux, B. Henry, and P. Rubini, *Langmuir*, **23**, 10463 (2007).
19. J. C. Burrows, J. Flynn, S. M. Kutay, T. G. Leriche, and D. G. Marangoni, *Langmuir*, **11**, 3388 (1995).
20. J. Penfold, T. A. Green, G. C. Jones, G. Ford, C. Roberts, J. Hubbard, J. Petkov, R. K. Thomas, and I. Grillo, *Langmuir*, **24**, 12209 (2008).
21. A. Jusufi, A. P. Hynninen, M. Haataja, and A. Z. Panagiotopoulos, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6314 (2009).