

양이온성 계면활성제 (DTAB, TTAB 및 CTAB)에 의한 아닐린의 가용화에 대한 열역학적 고찰

이동철[†] · 이병환

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2019년 9월 3일 접수: 2019년 12월 5일 수정: 2019년 12월 17일 채택)

Thermodynamic Study on the Solubilization of Aniline by Cationic Surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB)

Dong-Cheol Lee[†] · Byung-Hwan Lee

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Tech. & Education,
Cheonan, Chungnam 338-860, Korea
(Received September 3, 2019; Revised December 5, 2019; Accepted December 17, 2019)*

요약 : 양이온성 계면활성제 (DTAB, TTAB 및 CTAB)에 의한 아닐린의 가용화현상을 연구하기 위하여 UV-Vis법을 이용하여 가용화상수(K_s)와 열역학 함수들을 계산하고 비교하였다. 그리고 이온염과 유기물의 첨가가 가용화상수에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다. 또한 온도변화에 따른 K_s 값의 변화를 계면활성제 종류별로 비교하고 분석하였으며, 가용화상수로부터 구한 여러 열역학적 함수를 비교하고 검토함으로써 아닐린의 가용화현상을 미시적으로 분석하고 해석하고자 하였다. 그 결과 양이온성 계면활성제에 의한 아닐린의 가용화현상에 대한 Gibbs 자유에너지와 엔탈피 변화 값은 모두 음의 값을 그리고 엔트로피 변화값은 모두 양의 값을 나타내었다. 가용화상수 값은 온도가 증가함에 따라 감소하고 계면활성제의 탄소사슬의 길이가 증가할수록 증가하였다. 이온염의 농도가 증가함에 따라 가용화에 대한 Gibbs 자유에너지값은 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 그리고 n-부탄올의 농도가 증가함에 따라 Gibbs 자유에너지는 계속 증가하는 경향을 보였다.

주제어 : 양이온성 계면활성제, UV-Vis법, 가용화상수(K_s), 열역학 함수, 아닐린

Abstract : In order to study the solubilization of aniline by cationic surfactants (DTAB, TTAB and CTAB), the solubilization constant (K_s) and thermodynamic functions were measured and calculated by using the UV-Vis method. The solubilization constants of aniline with the change of temperature were measured, and the effects of addition of ionic salts and organics on the solubilization constants were investigated. These effects of additives and temperature changes were

[†]Corresponding author
(E-mail: dong0019@hanmail.net)

compared and analyzed for each type of surfactant, and the solubilization of aniline was analyzed microscopically by comparing and evaluating the thermodynamic functions obtained from the solubilization constants. As a result, the Gibbs free energy and enthalpy changes were both negative and the entropy changes were positive within the measured range for the solubilization of aniline by cationic surfactants. The solubilization constant value decreased with increasing temperature and increased with increasing carbon chain length of the surfactant. As the concentration of ionic salts increased, the Gibbs free energy change increased at first and then decreased. In n-butanol solution, the Gibbs free energy change tended to increase continuously with increasing the concentration of n-butanol.

Keywords : Cationic surfactant, UV-Vis method, Solubilization constant(K_s), Thermodynamic functions, Aniline

1. 서론

계면활성제 분자들은 한 분자내에 소수성기와 친수성기를 동시에 가지는 특성으로 인하여, 수용액 상에서 친수성기는 전기 이중층을 띄는 표면을, 소수성기는 중심부를, 그리고 중심부와 표면 사이에서는 palisade층으로 나누어지는 미셀(micelle)이라는 집합체 구조를 이룸으로써 열역학적으로 안정한 상태를 이룬다[1]. 일반적으로 유기성 혹은 무기성 분자들은 미셀과 정전기적 상호작용과 소수성 상호작용에 의해 미셀의 표면 혹은 미셀의 내부로 녹아 들어간다. 이러한 현상을 가용화라고 하며, 일반적으로 비극성의 유기성 분자들은 소수성을 띄는 미셀의 중심부로 가용화되며, 지방족 알코올과 같은 극성 그룹을 가진 분자들은 미셀의 표면에서 탄소수가 3-5개 정도의 깊이에 형성되는 palisade층에 가용화된다[2,3,4,5]. 그리고 염이나 당류와 같이 물에 가용화 될 수 있는 친수성이 매우 큰 극성물은 미셀내에 공존될 수 없지만 표면에 흡착을 일으키게 된다. 이러한 가용화 현상은 일종의 평형반응으로 취급되며, 가용화되는 물질의 특성뿐만 아니라, 계면활성제에 의해서 생성되는 미셀의 크기와 특성에 의하여 큰 영향을 받는다. 가용화되는 물질과 미셀과의 상호작용의 세기와 종류에 따라서 가용화상수 값과 미셀내에서 가용화되는 위치도 크게 변하게 된다. 지금까지 유기물질들의 가용화 현상에 대한 연구는 MAC(maximum additive concentration)법, UF(ultrafiltration)법, VP(vaper pressure)법, SED(semi-equilibrium dialysis)법, UV/Vis(ultraviolet/visible)법과 같은 방법을 이용

하여 가용화현상을 분석하고 해석하였다[6,7,9]. 최근에는 NMR을 이용하여 유기물질들이 미셀내의 어떠한 부분에 가용화되는지에 관한 연구와 실험 결과들도 보고되고 있다[8]. 이러한 가용화 현상은 촉매반응, 에멀전고분자반응 및 단백질분리공정 등에 이용되고 있으며 농약, 잉크, 도료, 의약품 등과 같이 다양한 제조업에 이용되고 있다. 특히 양이온성 계면활성제는 살균, 소독작용이 우수하여 제약 및 농약 분야에 이용되고 있고, 섬유공업에서는 유연제, 방수제, 염료 고착제로 사용되며, 광물산업에서는 많은 광물과 금속이 음전하를 띠고 있기 때문에 부유선광(floatation), 윤활, 방식(anti-corrosion)등에 이용된다[3,16]. 그 동안 본 연구실에서는 양이온계면활성제 용액에서 페놀 및 벤조산 이성질체들의 가용화에 대한 연구를 진행한 바 있다. 본 연구에서는 비교적 간편한 UV-Vis법을 이용하여 염료, 의약품, 폭약, 플라스틱, 고무화학제품 등에 많이 사용되고 있는 아닐린의 가용화 현상을 연구하였다. 특히 아닐린은 약염기로 양이온성 계면활성제들에 의한 가용화현상에 대한 열역학적 연구 분석이 거의 없었다. 본 실험에서는 양이온성 계면활성제들의 알킬기의 길이, 알코올류의 첨가, 이온성 무기염의 첨가에 따른 아닐린의 가용화실험을 통하여 열역학적 해석을 하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약과 장비

실험에 사용한 양이온성 계면활성제 DTAB

[Dodecyltrimethylammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$], TTAB [Tetradecyltrimethylammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$], CTAB [Cetyltrimethylammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$] 및 아닐린(Aniline)은 순도가 98% 이상인 Sigma-Aldrich사 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 가용화에 미치는 정전기적 영향을 실험하기 위해서 사용한 NaCl과 유기물이 가용화에 미치는 소수성 영향을 실험하기 위해서 사용한 유기 첨가제인 n-부탄올은 특급시약을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다. 용액의 제조를 위해 사용한 물은 증류수 제조기를 통과하여 전기저항값이 $18.0\text{M}\Omega/\text{cm}$ 이 되는 탈이온수를 사용하였다. 흡광도 측정기기는 Scinco Corp.사의 UV-Vis분광광도계(model S-4100)를 사용하였다. 그리고 Fisher사의 항온조(model-9101)를 사용하여 온도를 조절하였고, 모든 실험용액은 항온조내에서 30분 동안 방치하여 열적으로 평형시킨 후 용액의 흡광도를 측정하였다.

2.2. 실험방법

우선 농도가 0.2mM 의 아닐린 저장용액(1)을 만들고, 다시 저장용액(1)에 계면활성제를 녹여서 계면활성제의 농도가 진한 용액(2)을 제조하였다. 이 계면활성제의 농도가 진한 용액(2)을 앞에서 제조한 아닐린 저장용액(1)으로 계속 묽혀 아닐린의 농도는 일정하게 유지되면서 계면활성제의 농도가 서로 다른 용액들을 제조하였다. 계면활성제 농도는 임계미셀농도(CMC; critical micelle concentration) 값의 10배까지 변화시켰으며, 측정된 파장은 아닐린의 흡광도 변화가 가장 크게 일어나는 245nm 에 고정시키고 용액의 흡광도 변화를 측정하였다. 아닐린의 가용화로 인하여 용액의 흡광도는 계면활성제의 농도가 임계미셀농도 이상에서부터 변하기 시작하였다[10]. 이러한 계면활성제의 농도 변화에 따른 용액의 흡광도 변화를 이용하여 가용화상수(K_s) 값을 구하였다. NaCl과 n-부탄올 같은 무기 및 유기첨가제의 효과를 측정하기 위하여 우선 아닐린의 저장용액(1)에 이들 첨가제를 녹여서 새로운 저장용액(1-1)을 만들었으며, 이 저장용액(1-1)에 계면활성제를 녹여 용액(1-2)을 제조하고 이것을 같은 저장용액(1-1)으로 계속 묽힘으로써 모든 용액에서 첨가제와 아닐린의 농도를 일정하게 유지할 수 있었다. 그리고 계면활성제의 CMC값은 전편

의 논문에 수록된 값을 사용하였다[10].

3. 결과 및 고찰

3.1. 가용화 메커니즘

유기물질이 미셀과의 상호작용으로 인하여 미셀 속으로 녹는 현상을 가용화현상이라고 하며 식(1)과 같이 유기물질과 미셀과의 평형상태로 표현 할 수 있다[12].



이러한 가용화 현상에 대한 가용화 평형상수는 식(2)와 같이 K_s 값으로 나타낼 수 있으며, 여기서 $[S_a]$ 는 용매상에서 유기물의 농도, $[S_m]$ 는 미셀상에서 유기물의 농도를 나타내며, $[D_m]$ 은 미셀상을 이루는 계면활성제의 농도로서 전체 계면활성제의 농도($[D_t]$)에서 임계미셀농도(CMC)를 뺀 값이 된다.

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

미셀과 결합하고 있는 유기물질의 분율(f)은 식(3-1)과 같이 나타낼 수 있으며, 이때 전체 유기물질의 농도($[S_t]$)는 가용화된 유기물질($[S_m]$)과 가용화되지 않은 유기물질($[S_a]$)의 합이 된다.

$$f = [S_m] / [S_t] = [S_m] / ([S_a] + [S_m]) \quad (3-1)$$

$$f / (1-f) = K_s \{ [D_t] - [S_t] \} - K_s [\text{CMC}] \quad (3-2)$$

여기서 $[S_m] \ll [D_t]$ 로 놓으면 식(3-3)과 같이 된다.

$$f / (1-f) = K_s \{ [D_t] - [\text{CMC}] \} \quad (3-3)$$

그런데 L. Sepulveda와 Lee에 의하면 UV-Vis법에서는 유기물질의 분율(f)은 용액의 흡광도로부터 식(4)와 같이 측정된다.

$$f = (A - A_a) / (A_m - A_a) \quad (4)$$

여기서 A 는 계면활성제의 용액에서 가용화된 유기물질과 가용화되지 아니한 유기물질의 전체 흡

광도를 나타내고, A_a 는 모든 유기물질이 수용액 상에 존재할 때의 흡광도이며, A_m 는 모든 유기물질이 미셀상에 완전히 가용화 되었을때의 흡광도를 나타낸다. 따라서 식(2)~(4)을 이용하면, 식(5)와 같은 관계식이 얻어진다[12,14].

$$\frac{(A - A_a) / ([D_t] - CMC)}{K_s \cdot A_m - K_s \cdot A} \quad (5)$$

식(5)에서 좌변을 용액의 전체 흡광도(A)에 대하여 도식하면 Fig. 1과 같은 직선이 얻어지며, 이 직선의 기울기로부터 K_s 값을 계산할 수 있었다.

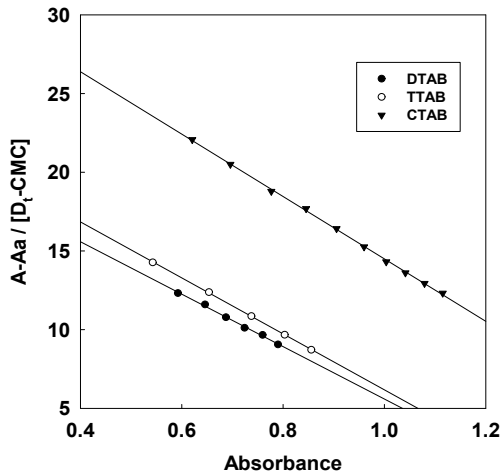


Fig. 1. Plots of left hand sides of Eq. (5), $A - A_a / [D_t - CMC]$, as a function of absorbance for the solubilization of aniline by cationic surfactants in water at 296K.

3.2. 아닐린의 가용화

수용액에서 각 양이온계면활성제에 의한 아닐린의 가용화에 대해 식(5)를 적용하여 직선의 기울기를 최소자승법으로 계산한 K_s 값을 Table 1에 나타냈었다. 일반적으로 수용액에서 계면활성제의 탄소사슬의 길이가 길수록 미셀의 크기는 증가하고 내부공간이 넓어짐으로 인하여 유기물의 가용화는 더욱 증가하게 된다. Table 1에서 보는 것과 같이 $DTAB(C_{12}) < TTAB(C_{14}) < CTAB(C_{16})$ 순으로 K_s 값은 증가하고 있다. 그러나 각 계면활성제에서 온도의 증가에 따른 K_s 값은 감소하고 있는데, 이것은 온도가 증가함에 따라 미셀의 열적 들뜸이 증가하여 CMC값이 증가하게 되고 그

에 따라 가용화 되는 유기물도 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 아닐린의 가용화상수(K_s) 값은 Table 1. 및 Fig. 2에서 보는 바와 같이 K_s 값이 낮아지는 것을 볼 수 있다.

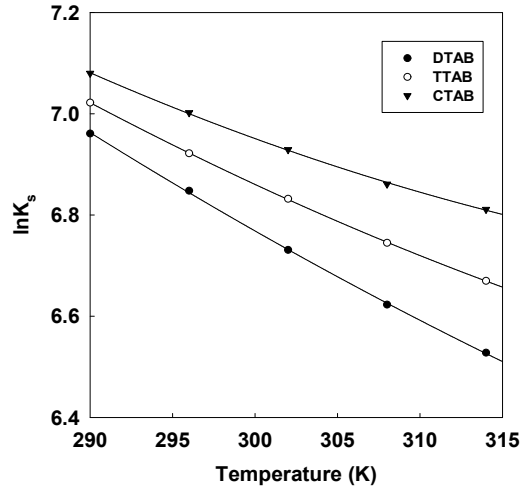


Fig. 2. Plots of the solubilization constants ($\ln K_s$) versus temperature for the solubilization of aniline by cationic surfactants in water at various temperatures.

K_s 값과 온도와의 상관관계는 일반적으로 식(6)과 같이 온도의 2차함수로 나타낼 수 있었다.

$$\ln K_s = a \cdot T^2 + b \cdot T + C \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_s = -RT(aT^2 + bT + c) \quad (7)$$

$$\Delta H^\circ = -T^2 [d(\Delta G^\circ / T) / dT]_p = RT^2(2a \cdot T + b) \quad (8)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T \quad (9)$$

각 계면활성제에 대해서 최소자승법을 적용하여 식(6)에 따라 계산한 변수들과 RMSD값을 Table 2에 나타내었다. Table 2의 각 변수값을 이용하여 아닐린 가용화에 대한 열역학 함수값(ΔG° , ΔH° 및 ΔS°)을 식(7), (8) 및 (9)에 의해서 계산 할 수 있다[3,4,5]. 이에 따라 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 결과를 보면 모든

Table 1. The solubilization constant and the Gibbs free energy changes (ΔG° kJ/mol) for the solubilization of aniline by the aqueous solution of cationic surfactants at various temperature

surfactants	parameters	Temperature(K)				
		290	296	302	308	314
DTAB	K_s	18.9	16.8	15.1	13.6	12.3
	ΔG° (kJ/mol)	-16.78	-16.84	-16.91	-16.97	-17.04
	ΔH° (kJ/mol)	-13.76	-13.74	-13.69	-13.60	-13.47
	ΔS° (J/mol)	10.42	10.47	10.66	10.94	11.37
TTAB	K_s	20.2	18.3	16.7	15.3	14.1
	ΔG° (kJ/mol)	-16.94	-17.05	-17.16	-17.28	-17.40
	ΔH° (kJ/mol)	-11.53	-11.45	-11.32	-11.16	-10.95
	ΔS° (J/mol)	18.62	18.92	19.33	19.88	20.54
CTAB	K_s	21.4	19.8	18.4	17.2	16.1
	ΔG° (kJ/mol)	-17.08	-17.24	-17.41	-17.58	-17.75
	ΔH° (kJ/mol)	-9.260	-9.140	-8.990	-8.810	-8.590
	ΔS° (J/mol)	26.95	27.34	27.85	28.46	29.16

Table 2. The least square parameters values of Eq.(6) and (11) for the solubilization of aniline by the cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB)

Surfactants	Eq. (6)				Eq. (11)		
	$a \times 10^{-5}$	$b \times 10^{-1}$	c	RMSD	p	q	RMSD
DTAB	6.746	-0.466	18.34	0.00	0.3035	-16.92	0.06
TTAB	6.548	-0.545	17.32	0.00	0.3022	-17.16	0.05
CTAB	5.754	-0.588	15.76	0.00	0.3015	-17.39	0.02

Table 3. The least square parameters values of Eq.(10) for the solubilization of aniline by the cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in water at various temperature

Temperature(K)	$a'' (\times 10^{-2})$	b''	RMSD
290.15	- 7.50	-15.88	0.15
296.15	-10.00	-15.64	0.08
302.15	-12.50	-15.41	0.00
308.15	-15.25	-15.14	0.01
314.15	-17.75	-14.91	0.01

계면활성제 용액에서 아닐린의 가용화에 대한 ΔG° 값은 모두 음의 값을 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 그리고 계면활성제의 탄소사슬의 길이가 증가함에 따라 ΔG° 값은 모두 감소함을 보여주고 있다. 특히 Fig. 3에 도시된 바와 같이 실험한 모든 온도에서 ΔG° 값은 계면활성제의 탄소사슬의 길이가 증가함에 따라 직선적으로 비례하여 감소하고 있다. 따라서 식(10)과 같이 1차 함수식을 적용할 수 있

었다. 여기서 N_c 는 계면활성제의 알킬그룹의 탄소수를 나타낸다. 식(10)의 변수들을 최소자승법으로 구하였으며, 결과를 Table 3에 나타내었다.

$$\Delta G^\circ = a'' \cdot N_c + b'' \quad (10)$$

여기서 알 수 있듯이 탄소사슬의 길이 효과는 측정 온도가 높을수록 더욱 크게 나타났다. 이러한 결과들로부터 아닐린의 가용화는 온도가 증가할

수록 그리고 계면활성제에서 탄소사슬의 길이가 증가할수록 더욱 자발적으로 진행되는 반응임을 보여주고 있으며, 온도가 6K 증가시에 ΔG° 값은 약 $2.5 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ kJ/mol씩 감소함을 보여주고 있다.

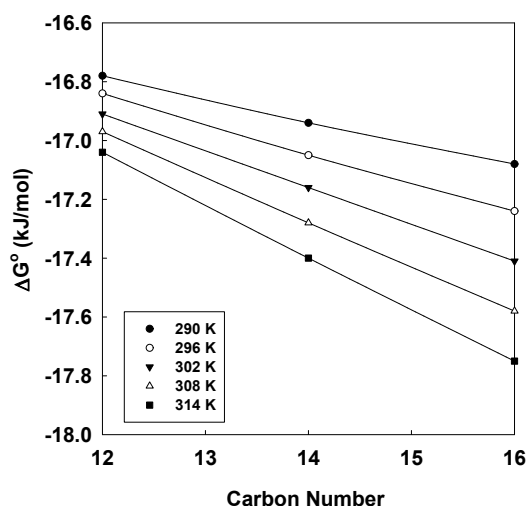


Fig. 3. Plots of ΔG° values against the carbon numbers at the alkyl groups of surfactants for the solubilization of aniline by the cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in water at various temperature.

엔탈피 변화값 ΔH° 는 측정된 범위 내에서 Table 1에서 보는 바와 같이 모두 음의 값을 나타냈었고, ΔH° 값은 온도가 증가할수록 그리고 탄소사슬의 길이가 길어질수록 더욱 증가하는 경향을 보였다. 이것은 실험한 양이온 계면활성제 용액에서 아닐린의 가용화는 발열반응이며, 계면활성제의 탄소사슬의 길이가 길어질수록 쉽게 가용화가 됨을 알 수 있다.

한편 엔트로피 변화값 ΔS° 는 모두 양의 값을 보였고, 온도가 증가할수록 그리고 탄소사슬의 길이가 증가할수록 더욱 증가하는 경향을 보였다. 아닐린의 경우, 약염기로 인하여 수용액에서 부분적으로 양의 하전을 띠게 되어 미셀과의 수소성 상호작용뿐만 아니라 양의 전하를 띠는 미셀과 정전기적 반발력이 작용하게 되며, 그 결과 미셀의 palisade층과 중심부에 가까운 부분에 가용화될 것이다. 아닐린의 가용화에 대한 열역학 함수값들과 온도와의 관계를 조사하기 위하여 Fig. 4

에 TTAB 용액에서의 열역학 함수값 (ΔG° , ΔH° , 및 $-T\Delta S^\circ$)을 온도에 대하여 도시하여 보았다. 이 그림에서 알 수 있듯이 온도의 증가에 따라 ΔG° 값 및 ΔH° 값의 기울기는 비교적 완만하게 감소 및 증가하고, $-T\Delta S^\circ$ 값은 상대적으로 크게 감소하고 있다. 이것은 온도가 증가함에 따라 ΔG° 값에 대한 엔탈피(ΔH°)의 기여도는 감소하는데 비하여 엔트로피(ΔS°)의 기여도는 더욱 커지고 있음을 의미한다. 이러한 현상은 다른 계면활성제(DTAB 및 CTAB)에서도 동일하게 나타났다.

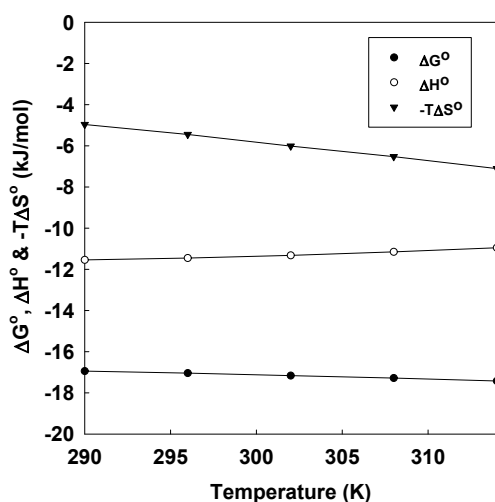


Fig. 4. Plots of thermodynamic function values against temperature for the solubilization of aniline by TTAB in water at various temperature.

각 계면활성제 용액에서 아닐린의 가용화에 대한 ΔS° 와 ΔH° 값의 관계를 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 각 계면활성제에 대한 그래프는 모두 직선을 이루고 있으며 ΔH° 는 식(11)과 같은 일차함수로 표현될 수 있다. 따라서 ΔG° 는 식(11-1)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 p는 등구조온도를 절편인 q는 ΔS° 가 0일 때에 ΔH° 의 값이 된다. 식(11-1)에 의하면 측정된 온도(T)가 등구조온도와 같으면 q는 ΔG° 값이 된다. 따라서 등구조온도는 ΔG° 에 대한 ΔS° 의 기여도가 0이 되는 온도를 의미하며, 측정된 온도가 등구조온도와 크게 차이를 보이면 ΔG° 는 ΔS° 의 값에 크게 영향을 받는다.

$$\Delta H^\circ = p \cdot \Delta S^\circ + q \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = q + (p-T)\Delta S^\circ \quad (11-1)$$

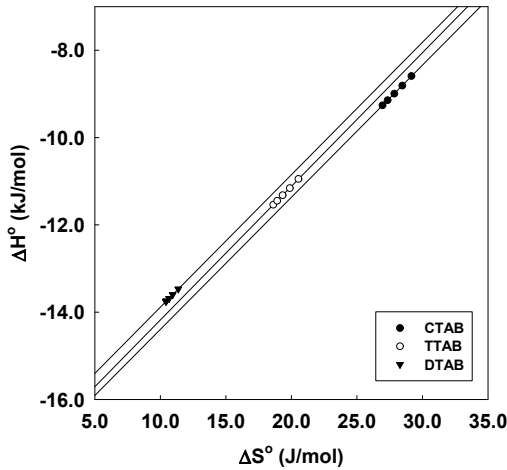


Fig. 5. Plots of the free energy changes (ΔH°) against the entropy changes (ΔS°) for the solubilization of aniline by the cationic surfactants in water.

Table 2에 있는 Eq.(11)의 변수들에서 보는 바와 같이 등구조온도는 DTAB에서 303K, TTAB에서 302K, CTAB에서 301K로 탄소사슬의 길이가 길어질수록 조금씩 낮은 경향을 보였다.

3.3. 이온염 첨가의 영향

계면활성제 용액에서 가용화 정도를 나타내는 K_s 값은 가용화되는 물질의 특성뿐만 아니라 미셀의 특성에도 많은 영향을 받는다. 즉 미셀의 크기, 표면의 전하량 등에 의하여 가용화되는 유기물질의 양이 결정되고 또한 미셀내에서의 가용화되는 위치도 변하게 된다. 이러한 미셀의 구조와 표면 전하량을 변화시키는 이온형 첨가제인 NaCl의 농도를 변화 시키면서 양이온 계면활성제에서 아닐린의 가용화에 대한 K_s 값과 각 열역학 함수들을 구하여 보았고, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. NaCl의 첨가로 수용액에서 양이온 계면활성제의 머리-그룹들은 첨가제의 반대이온(Cl^-)들과의 강한 정전기적 결합으로 인하여 계면활성제 분자들 사이에 정전기적 반발력이 급격히 줄어들게 되어 CMC값도 급격히 작아지고 미셀의 크기는 증가한다.[10].

수용액에서 약한 염기인 아닐린($pK_b=9.37$)은 부분적 양의 하전을 띠는 특성으로 인하여 NaCl의 농도가 0.1M 부근까지는 아닐린의 K_s 값이 순수 물에서의 K_s 값 보다 크게 감소하는 경향을 보인다. 그러나 0.2M 이상의 농도에서는 정전기적 상호작용 보다는, 소수성 상호작용에 의해 아닐린의 K_s 값이 조금씩 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다. NaCl의 농도에 따른 ΔG° 값의 변화는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 NaCl의 농도가 0.0M ~ 0.1M 구간에서는 증가하지만 0.2M ~ 0.3M 구간에서는 조금씩 감소하는 경향을 보이고 있다. 염의 농도에 따른 ΔG° 값은 식(12)과 같이 3차함수로 나타낼 수 있었고, Table 5에 계면활성제에 따른 변수 값들을 최소자승법으로 구하여 그 결과를 나타내었다.

$$\Delta G^\circ = A \cdot C_{NaCl}^3 + B \cdot C_{NaCl}^2 + C \cdot C_{NaCl} + D \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = a' \cdot C_{BuOH}^3 + b' \cdot C_{BuOH}^2 + c' \cdot C_{BuOH} + d' \quad (13)$$

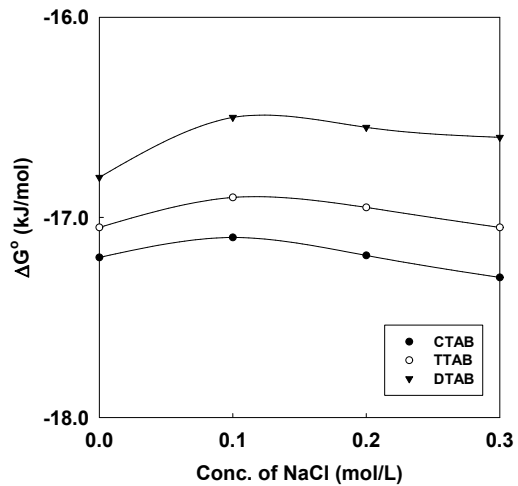


Fig. 6. Plots of the Gibbs free energy changes (ΔG°) against the concentration of NaCl for the solubilization of aniline by the cationic surfactants at 296K.

Table 4. The solubilization constant (K_s , mol/L) and the Gibbs free energy changes (ΔG° , kJ/mol) for the solubilization of aniline by the solution of cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) containing the additives (n-butanol and NaCl) at 296K

Solvent	Conc. (mol/L)	DTAB		TTAB		CTAB	
		K_s	ΔG°	K_s	ΔG°	K_s	ΔG°
water	0	16.8	-16.84	18.3	-17.05	19.8	-17.24
	0.1	9.6	-15.47	13.1	-16.23	12.5	-16.10
n-butanol	0.2	8.2	-15.06	11.0	-15.86	9.7	-15.49
	0.3	7.4	-14.80	9.1	-15.32	9.3	-15.43
NaCl	0.1	13.6	-16.48	17.5	-16.94	18.3	-17.05
	0.2	14.5	-16.48	18.6	-17.09	18.6	-17.08
	0.3	15.2	-16.59	19.8	-17.24	20.5	-17.32

Table 5. The least square parameters values of Eq. (12) and (13) representing the effects of additives (NaCl and n-butanol) on the solubilization of aniline by the cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) at various temperatures

Surfactants	Eq. (12)					Eq. (13)				
	A	B	C	D	RMSD	a'	b'	c'	d'	RMSD
DTAB	121.70	-70.50	11.03	-16.84	0.00	133.33	-85.00	20.17	-16.80	0.00
TTAB	43.33	-26.00	3.27	-17.05	0.00	91.66	-69.00	15.58	-17.05	0.00
CTAB	1.67	-11.50	3.03	-17.24	0.00	71.66	-51.50	14.43	-17.20	0.00

3.4. 유기첨가제 첨가의 영향

비이온성 유기첨가제인 n-부탄올이 가용화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 n-부탄올의 농도를 변화시키면서 K_s 및 여러 열역학함수 값들을 계산하여 보았다. n-부탄올의 경우는 이온성염처럼 미셀 표면에 작용하여 계면활성제의 헤드그룹 간의 정전기적 반발력을 줄여주는 것이 아니라 미셀의 palisade층에 가용화되어 아닐린과 서로 경쟁적으로 가용화되어 K_s 값을 감소시키는 경향이 있다. 따라서 Table 4에서 보는 바와 같이 n-부탄올의 농도가 증가할수록 아닐린의 K_s 값은 지속적으로 감소함을 보여주고 있다. n-부탄올 농도의 변화에 따른 자유에너지 값의 변화를 도시한 Fig. 7을 보면 부탄올의 농도가 증가함에 따라 ΔG° 값은 증가하고 있음을 보여주고 있으며, 그 변화는 농도에 대하여 식(13)과 같이 3차 함수로 나타낼 수 있고, 변수 값을 최소자승법으로 구하여 Table 5에 나타내었다. 따라서 부탄올의 농도가 증가함에 따라 아닐린과 n-부탄올이 서로 경쟁적으로 가용화 됨으로 인하여 아닐린의 가용화가 점차 어려워지며 따라서 ΔG° 값도 더욱 증가하는 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다.

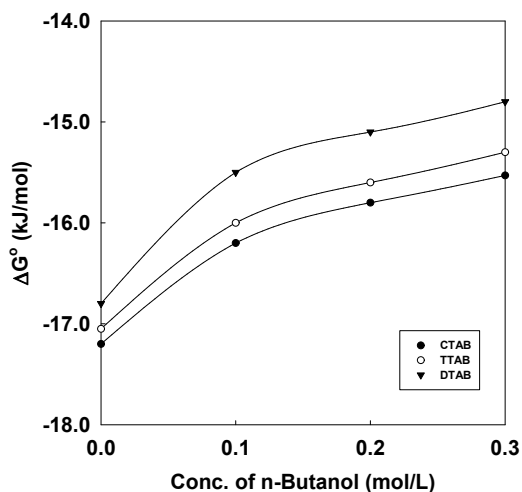


Fig. 7. Plots of the Gibbs free energy changes (ΔG°) against the concentration of n-butanol for the solubilization of aniline by the cationic surfactants at 296K.

4. 결론

아닐린 수용액에서 양이온 계면활성제들($C_{12} \sim C_{16}$)의 농도를 변화시키면서 UV/Vis 법을 이용하여 아닐린의 가용화 현상을 측정 분석하였다. K_s 값은 계면활성제의 알킬그룹의 탄소사슬 길이가 길수록 증가하였고, 온도가 증가 할수록 감소하는 경향을 보였으며, 온도에 따른 K_s 값은 2차 함수의 관계를 나타내었다. ΔG° 값은 계면활성제의 길이가 길수록, 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 측정된 온도 범위내에서 ΔG° 와 ΔH° 값은 모두 음의 값을 그리고 ΔS° 값은 모두 양의 값을 나타냈었다. 계면활성제의 탄소사슬 길이가 길수록 그리고 온도가 증가함에 따라 ΔH° 와 ΔS° 값은 모두 증가하는 경향을 보였다. 각 계면활성제에서의 아닐린의 가용화에 대한 ΔH° 값은 ΔS° 값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었으며, 이러한 관계로부터 구한 등구조온도는 303K~301K 사이에서 이루어졌다. 이온성염인 NaCl 의 첨가에 의한 K_s 값은 0M~0.1M 까지는 급격히 감소하는 경향을 보였으나, 0.2M 이상의 농도에서는 완만하게 증가하는 경향을 보였다. 유기첨가제 n-부탄올은 농도가 증가 할수록 아닐린과 n-부탄올이 서로 경쟁적으로 가용화 됨으로 인하여 K_s 값은 감소하였고, ΔG° 값은 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 한국기술교육대학교의 2019 년도 교수연구지원비에 의해 수행된 결과이며, 연구지원에 감사드립니다.

References

1. R. Mallikarjun, D. B. Dadyburjor, "Thermodynamics of Solubilization", *J. colloid Interface Sci.*, Vol. 84, No.1, pp.73-90, (1981).
2. L. Sepulveda, "Absorbances of Solution of Cationic Micelles and Organic Anions" *J. colloid Interface Sci.*, Vol.46, No.3, pp. 372-379, (1974).
3. N. M. Lee, B. H. Lee, "Study on the Solubilization of 4-Chlorobenzoic Acid by Lauryl Sulfobetaine Mixed Surfactant Systems", *J. Korean Oil chem. Soc.*, Vol.31, No.4, pp. 612-622, (2014).
4. C. A. Bunton, L. Sepulveda, "Hydrophobic and Coulombic Interactions in the Micellar Binding of Phenols and Phenoxide Ions", *J. Phys. Chem.*, Vol.83, No.6, pp. 680-683, (1979).
5. B. H. Lee, "Effects of Substituent, n-Butanol, and Sodium Chloride on the Solubilization of 4-Alkylphenols in TTAB Solutions", *Colloid Interface Sci Commun*, Vol.25, pp. 12-15, (2018).
6. P. D. Burgo, E. Junquera, E. Aicart, "Mixed Micellization of a Nonionic-Cationic Surfactant System Constituted By n-Octyl- β -D-Glucopyranoside/Dodecyltrimethylammonium Bromide/H₂O. An Electrochemical, Thermodynamic, and Spectroscopic Study", *Langmuir*, Vol.20, No.5, pp. 1587-1596, (2004).
7. S. J. Bachofer, U. Simonis, "Determination of the Ion Exchange Constants of Four Aromatic Organic Anions Competing for a Cationic Micellar Interface", *Langmuir*, Vol.12, No.7, pp. 1744-1754, (1996).
8. B. J. Kim, S. S. Im, S. G. Oh, "Investigation on the Solubilization Locus of Aniline-HCl Salt in SDS Micelles with ¹H NMR Spectroscopy" *Langmuir*, Vol.17, No.2, pp. 565-566, (2001).
9. G. C. Kresheck, "Comparison of the Calorimetric and van't Hoff Enthalpy of Micelle Formation for a Nonionic Surfactant in H₂O and D₂O Solutions from 15 to 40°C", *J. Phys. Chem. B*, Vol.102, No.34, pp. 6596-6600, (1998).
10. D. C. Lee, B. H. Lee, "Effect of NaCl, n-Butanol, and Temperature on the Micellization of Ammonium Cationic Surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) in Aniline Solution", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.36, No.2, pp. 407-416, (2019).
11. Y. Moroi, R. Matuura, "Thermodynamics

- of Solubilization into Surfactant Micelles: Effect of Hydrophobicity Both Solubilize Surfactant Molecules”, *J. colloid Interface Sci.*, Vol.125, No.2, pp.,456–462, (1988).
12. C. Hirose, L. Sepulveda, “Transfer Free Energies of *p*-Alkyl-Substituted Benzene Derivatives, Benzene, and Toluene from Water to Cationic and Anionic Micelles and to *n*-Heptane” *J. Phys.Chem.*, Vol.85, pp. 3689–3694, (1981).
 13. C. A. McMahon, B. Hawrylak, D. G. Marangoni, R. Palepu, “Calorimetric and NMR Investigations of the Micellar Properties of Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Mixtures of Isomeric Butanediols”, *Langmuir*, Vol.15, No.2, pp. 429–436, (1999).
 14. N. M. Lee, B. H. Lee, “Effects of Temperature and surfactant structure on the solubilisation of 4-chlorobenzoic acid by various surfctants”, *J. Chem. Thermodynamics*, Vol.101, pp.1–6, (2016).
 15. B. H. Lee, “Study on the micellization of tetradecyltrimethylammonium bromide by using the solubilization of 4-alkyphenol”, *Colloids and Surfaces A*, Vol.578, pp. 123599, (2019).
 16. B. H. Lee, “Realtionship between the Micellization of TTAB and the Solubilization of *p*-Bromophenol TTAB Solution”, *J. Korean Chem. Soc.*, Vol.57, No.6, pp. 665–671, (2013).