

Water-DMF 용액 중에서 DTAB, TTAB, HTAB 미셀의 형성

우 규 환
전 남 인
(서울대학교 師範大學 化學教育科)

I. 서 론

미셀 곧 “계면활성제의 회합체”에 대한 일반적인 윤곽은 오래전부터 알려져 왔으나 분자론적인 견지에서 파악하는 구조적인 면모는 비교적 최근에 이르러 활발히 연구되고 있다.⁽¹⁾ 레이저를 쓰는 광산란실험⁽²⁾을 통해서 미셀의 크기와 형태에 대한 정확한 정보를 얻을 수 있고, 반응속도론⁽³⁾에 관한 실험 및 이론적 연구를 종합하면 계면활성제의 회합 및 미셀의 해리에 수반하는 분자론적 상황을 잘 이해할 수 있게 되었다. 각종의 NMR 방법⁽⁴⁾을 쓴 결과 미셀의 내부가 액체상태와 유사하며 반대 이온의 결합이 주로 미셀의 하전밀도에 따라 좌우된다고 밝혀졌다. 중요한 이론적 연구⁽⁵⁾들은 Hydrophobic effect 나 집합체의 구조에 대한 구성분자 형태의 영향이나 미셀화 과정의 정전기적 에너지를 취급하고 있다. 미셀형성은 Stoichiometry 가 뚜렷하지 않은 느슨한 회합에 해당하며 화학착물 형성의 경우 처럼 근거리 상호작용이 지배하고 있다. 분광학적인 수단을 쓸때에 관측조건의 변화를 시도하는 것이 미셀형성을 추적하는데 매우유용하며 때로는 미셀상태에서 측정해야 할 분광학적 매개변수를 찾아내는 것이 큰 어려움이기도 하다.

HTAB의 용액에 대한 연구는 저자의 실험실에서 최희숙⁽⁶⁾, 이경이⁽⁷⁾, 전남인^(8,10), 이부원⁽⁹⁾의 석사학위 논문의 중심과제이었다. HTAB의 물리화학적인 행동에 대한 연구의 대부분은 수용액에서 이루어졌는데 그중 대표적인 것으로 Ekwall⁽¹¹⁾과 그의 공동연구자들이 0.036~26%의 광범위한 농도영역에 걸쳐 HTAB 수용액의 밀도와 점도, 광산란 세기를 측정하였다. 그러나 HTAB 미셀의 행동을 혼합용매에서 실험해본 것은 별로 없다. 최근 Tokuhira 와 그의 공동연구자들이 HTAB의 DMSO-H₂O 혼합용액에서 표면장력⁽¹²⁾과 NMR 완화법⁽¹³⁾을 써서 스핀-격자 완화시간(T_1)을 측정 한 것이 보고되었는데 DMSO의 몰 분율이 증가할수록 CMC(Critical Micelle Concentration)가 증가하며 $X_{DMSO}=0.33$ 에 이르면 미셀이 형성되지 않는 것으로 밝혀졌다. 미셀입자의 각 부분에 대한 분자의 내부운동을 T_1 으로 부터 해석하고 있다. 이러한 연구를 보다 체계적으로 수립하고 미셀화현상의 원동력이

된다고 하는 이른바 Hydrophobic effect⁽¹⁾를 정량적으로 얻기 위하여 계면활성제의 종류를 변화시켜 탄화수소 사슬의 탄소수 증감에 따른 미셀 특성의 변화와 용매의 극성 변화에 따른 미셀의 안정도 변화를 조사해 보려고 한다.

II. 이 론

미셀을 형성하게 되는 열역학적 기본원리는 개념상 매우 단순한 것으로 집합체를 이루려는 hydrophobic effect와 집합체의 크기를 한정시키게 하는 head group 간의 repulsion의 두 가지 요인으로 분석할 수 있다. 따라서 미셀상태로 있을 때의 이온성 계면활성제 (amphiphile 이라 칭함)의 chemical potential과 용액중에서 미셀을 만들지 않는 자유로운 amphiphile로 있을때의 chemical potential의 차이 곧, 미셀형성에 따른 자유에너지 변화 (ΔG_m^0)는 (1)식

$$\Delta G_m^0 = \mu_{mic, m}^0 - \mu_w^0 = U_m^0 - \mu_w^0 + W_m \quad (1)$$

으로 쓸 수 있으며 여기서 $U_m^0 - \mu_w^0$ 항은 음수로서 미셀형성에 공헌하는 hydrophobic effect를 나타내고 W_m 항은 양수로서 미셀형성을 불리하게 하는 repulsion effect를 나타낸다⁽¹⁾. 미셀화 과정의 개괄적인 열역학적 접근 과정은 전보⁽¹⁰⁾에서 살펴 보았으며 이에 따르면 미셀화에 수반되는 계의 Free energy change (ΔG_m^0), Enthalpy change (ΔH_m^0) 및 Entropy change (ΔS_m^0)는 다음의 관계식으로 요약할 수 있다.

$$\Delta G_m^0 = \left(1 + \frac{n}{N}\right) RT \ln \text{CMC} \quad (2)$$

$$\Delta H_m^0 = - \left(1 + \frac{n}{N}\right) RT^2 \frac{d \ln \text{CMC}}{dT} \quad (3)$$

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (4)$$

전기전도도나 표면장력 같은 계면활성제 용액의 물리적 성질을 측정하여 ΔG_m^0 을 구한다고 하여도 이에 공헌하는 hydrophobic effect와 electrostatic effect를 구분하기 위해서는 일단 탄화수소 사슬의 탄소수 증가에 따른 ΔG_m^0 값을 조사해야만 한다. 계면활성제 분자의 탄화수소 사슬의 탄소수의 함수로서의 CMC의 표현은 shinoda⁽¹⁵⁾와 phillips⁽³¹⁾에 의해서 이론적으로 취급되어 다음의 관계식으로 나타나 있다.

$$\text{CMC} = A \cdot \exp(W_e + n\phi_m) / kT \quad (5)$$

W_e : 분자당 electrostatic free energy

ϕ_m : 미셀형성에 따른 인접 탄화수소 사슬간의 CH_2 기 마다의 Van der Waals interaction energy

k : Boltzmann 상수

T : 절대온도

A : 상수

$$\log \text{CMC} = \log A + \frac{W_e}{2.303kT} + \frac{n\phi_m}{2.303kT} \quad (6)$$

W_e 가 사슬길이에 대해 무관하다고 생각하면,

$$\log \text{CMC} = a + bn \quad (7)$$

$$a = \log A + \frac{W_e}{2.303kT}$$

$$b = \frac{\phi_m}{2.303kT}$$

즉 $\log \text{CMC}$ 을 n 에 대하여 도시하면 기울기가 b 인 직선이 얻어지며 여기서 ϕ_m 을 구할 수 있다. 그러나 탄화수소 사슬길이에 따라 CMC 가 달라지며 반대이온의 농도 또한 CMC 에 따라 결정되기 때문에 엄격한 의미에서 W_e term은 탄소 사슬길이에 의존하는 것이다. 따라서 5식을 수정하여 8식과 같이 쓴다.

$$\text{CMC} = A \exp(W_e n^\alpha + n\phi_m)/kT \quad (8)$$

$$W_e n^\alpha = W_e$$

$$\log \text{CMC} = \log A + \frac{W_e n^\alpha}{2.303kT} + \frac{n\phi_m}{2.303kT} \quad (9)$$

$$= (\log A) + \left(\frac{n}{2.303kT} \right) (W_e \cdot n^{\alpha-1} + \phi_m)$$

$\log \text{CMC}$ 대 n 은 항상 선형관계에 있음이 실험적으로 관찰되므로 α 는 1로 생각할 수 있다.

$$\log \text{CMC} = \log A + \left(\frac{n}{2.303kT} \right) (W_e + \phi_m) \quad (10)$$

따라서 $\log \text{CMC}$ 대 n 의 plot의 기울기로 부터 구하는 값은 이온성 계면활성제에서는 ϕ_m 이 아니라 $W_e + \phi_m$ 이다. 또한 Corrin과 Harkins와 shinoda에 의하면 긴 사슬 염의 CMC 는 반대이온 농도의 함수라는 것이다.

$$\log \text{CMC} = -K_g' \log C_i - K_1 n + K'' \quad (11)$$

K_g : 미셀의 반대이온수와 긴 사슬이온수의 비로 1보다 작은 값이다.

C_i : 반대이온의 전체 농도(moles/l)

K'' : empirical constant

$$K_1: \frac{\phi_m'}{2.303kT}$$

ϕ_m' 은 W_e 항을 제외한 순수한 hydrophobic term으로서 용액으로부터 미셀이 생성될 때 CH_2 기 당 transfer energy를 나타낸다. Barry⁽¹⁷⁾에 의하면 alkyltrimethylammonium

bromides 에 대한 Kg 값은 0.65이다. 무기염 첨가가 없을 때는 C_i 는 CMC 와 동일하므로

$$\log \text{CMC} = -Kg \log \text{CMC} - K_1 n + K''$$

$$\log \text{CMC}(1 + Kg) = \frac{-n\phi'_m}{2.303kT} + K'' \quad (12)$$

$$\log \text{CMC} = \frac{-n\phi'_m}{2.303(1 + Kg)kT} + K'' \quad (13)$$

$$b = \frac{\phi'_m}{2.303(1 + Kg)kT}$$

실험적으로 구한 b 값과 Barry 가 구한 $Kg=0.65$ 값으로 부터 ϕ'_m 값을 구할수 있다.

III. 실험

(1) 재 료

DTAB(Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide), TTAB(Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide) 및 HTAB(Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide)은 Sigma Chemical Co. 제품을 더 이상 정제하지 않고, P_2O_5 를 건조제로한 데시케이터 속에서 이틀간 방치 후 사용하였다. DMF는 Kanto chemical Co. 제 Extra pure 급을 activated molecular sieve (aldrich 4\AA type)와 함께 수시간 흔들어준뒤 하루동안 방치한 후 분별진공 증류하여 사용하였다.⁽¹⁸⁾

Conductivity water 는 소량의 alkaline $KMnO_4$ 첨가후 2회 증류하여 specific conductance 가 25°C 에서 2.3×10^{-6} mho cm^{-1} 이하인 것을 사용하였다.

(2) 시료용액의 조제

DMF 와 물을 혼합하여 DMF 의 몰분율(X_{DMF})이 0.00, 0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200인 2성분계 혼합용매를 우선 조제한 후 DTAB, TTAB, HTAB 를 평량하여 각 solvent system 마다 stock solution 을 조제하였다. 이렇게 하여 얻은 각 DTAB, TTAB, HTAB stock solution 을 그 용액을 조제한 X_{DMF} 조성의 혼합용매로 희석하여 원하는 농도의 용액을 조제하였다. 본 실험에서 조제한 Alkyltrimethylammonium Bromide sample solution 을 편의상 (Table 1)과 같이 분류한다.

(3) 전기전도도 측정

전기전도도 측정에 사용한 conductivity bridge 는 industrial instrument INC. 제 Model 16 B₂이며 conductivity cell 은 Fisher scientific Co. 제로 platinumblack coating 된 것으로 25°C 에서 0.020 N KCl 용액으로 측정하며 cell constant 가 1.024로 나타났다. 이때 사

Table 1. Classification of Alkyltrimethylammonium Bromide solns prepared for the present work.

Hexadecyl-

System	Solvent Composition(molefraction of DMF)	Concentration (mM)	Number of Samples
I	0.000	0.1~ 10	15
II	0.050	0.5~ 14	15
III	0.100	3~ 20	14
IV	0.150	4~ 28	14
V	0.200	4~ 30	14

Tetradecyl-

I	0.000	0.1~ 10	17
II	0.025	0.1~ 20	16
III	0.050	1.0~ 30	16
IV	0.100	1.0~ 50	16
V	0.150	10.0~100	15

Dodecyl-

I	0.000	1.0~ 30	18
II	0.050	1.0~ 60	16
III	0.100	15~180	12
IV	0.150	15~250	15

용한 frequency 는 1kHz 였다. 모든 측정은 0.1°C 로 유지되는 항온조에서 시료를 넣은 cell 이 평형에 도달하기 까지 최소한 30분 이상 담가둔 후 그 저항값을 결정하여 이것으로부터 비전도도 값을 산출하였다. 측정은 한 온도 각 시료마다 최소 3회 실시하여 평균 값을 취하였다.

(4) 표면장력 측정

본 실험에서 사용한 표면장력 측정기기는 du Noüy tensiometer 의 일종인 Fisher Tensiometer Model 20 이었으며 둘레가 6 cm, wire 의 반경이 0.007 inches 인 platinum-iridium ring 을 사용하였다. 시료를 담은 용기는 0.1°C 까지 유지되는 항온조 속의 물을 circulating pump(Manostat valistaltic pump)로 cell 을 통과하게 하여 일정한 온도를 유지하게 하였으며 3회 이상 측정한 걸보기 표면장력 값의 평균을 취한후 correction factor chart⁽¹⁹⁾를 사용하여 얻은 값을 “참” 표면장력 값으로 취하였다.

IV. 결과 및 논의

수용액에서 TTAB의 비전도도 값을 TTAB 농도와 여러 온도의 함수로 나타낸 그래프

를 (Fig. 1)에 제시하였다. TTAB 농도가 증가할수록 비전도도 값도 일정한 값까지 현저히 증가하다가 갑자기 기울기가 완만해 진다. 온도를 증가시키에 따라 전도도 기울기는 더욱 증가되나 이때도 두 직선은 TTAB 농도 4 mM 근처에서 교차한다. 각 온도에서 TTAB의 농도 대 시료의 비전도도 값, 그래프로 부터 교차하는 두 개의 직선의 방정식을 최소자승 방법으로 구하고 그 교차점의 농도를 CMC로 취했으며 상관계수는 대부분 절대값이 0.99 이상이였다.

혼합용매계에 대해서도 그래프의 일반적인 경향은(Fig. 1)과 유사하나, DMF 물분율이 증가함에 따라서 불연속점(CMC)이 현저히 증가한다. 즉, 수용액에서의 약 4 mM에서 부터 $X_{DMF}=0.025-0.150$ 인 혼합용매계에서는 약 7~33mM로 증가한다. (Fig. 2~5)

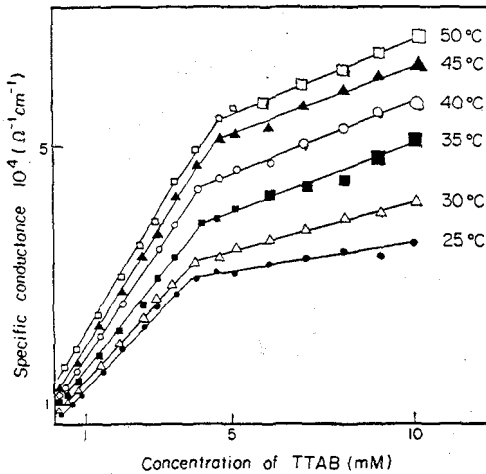


Fig. 1. Specific conductance of TTAB Solns, when $X_{DMF}=0.000$

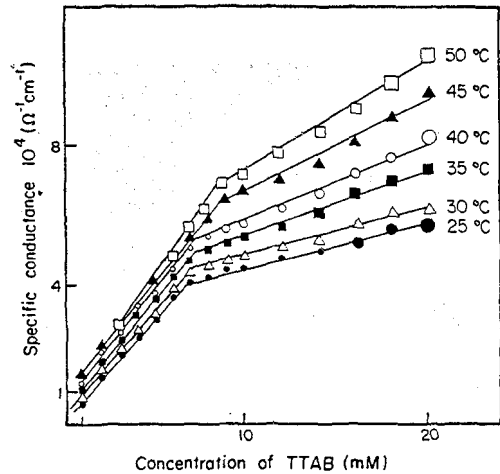


Fig. 2. Specific conductance of TTAB solns, when $X_{DMF}=0.025$

수용액 및 여러 X_{DMF} 의 혼합용매계 속에서 HTAB와 DTAB에 대한 CMC도 25°C~50°C 온도 범위에서 같은 방법으로 결정하였다. $X_{DMF}=0.00\sim 0.150$ 에 대해서 HTAB의 CMC는 25°C에서 0.87 mM—16.29 mM인 반면, TTAB에서는 3.67 mM—33.34 mM, DTAB는 15.47 mM—95.70 mM에서 CMC가 나타났다. 실험적으로 결정된 CMC 값이 (Table 2)에 제시되어 있다.

온도 증가에 따라 모든 경우 CMC가 약간씩 증가했으나 X_{DMF} 가 증가함에 따른 CMC 증가는 HTAB, TTAB, DTAB에서 모두 현저하게 나타나 있다. (Table 2)에서 또 알 수 있는 것은 X_{DMF} 가 0에서 0.150으로 증가할때 DTAB→TTAB→HTAB으로 갈수록 CMC 변화가 현저하다는 것이다. 즉 $X_{DMF}=0.00-0.150$ 일 때 25°C에서 CMC는 DTAB이 약 6배, TTAB이 약 9배, HTAB이 대략 19배로 증가하였다. 온도 및 DMF 물분율. 변화에 대한 TTAB의 CMC 변화를 (Fig. 6)에 나타냈다. DTAB과 HTAB에 대해서도 이와 유

Table 2. Critical Micellar Concentration of Alkylammonium Bromide in aqueous solns containing different mole fractions of N,N-Dimethylformamide. ($M \times 10^3$)

Alkyltrimethyl-ammonium bromide	Temp. (K)	X_{DMF}					
		0.00	0.025	0.050	0.100	0.150	0.200
Dodecyl-	298.2	15.47		35.21	62.26	95.70	
	303.2	15.74		38.69	65.18	106.84	
	308.2	16.51		40.36	67.82	112.97	
	313.2	16.81		44.72	80.64	128.95	
	318.2	17.71		46.09	85.78	137.45	
	323.2	18.32		50.40	97.98	142.07	
Tetradecyl-	298.2	3.67	6.86	10.60	20.53	33.34	
	303.2	3.74	7.31	12.05	22.30	38.17	
	308.2	3.82	7.92	13.29	22.61	45.63	
	313.2	4.03	7.93	14.59	23.69	46.84	
	318.2	4.33	8.53	14.77	25.52	50.09	
	323.2	4.37	8.96	14.94	27.18	53.63	
Hexadecyl	298.2	0.87		3.59	6.49	16.29	15.83
	303.2	0.92		3.64	7.71	17.23	16.50
	308.2	0.94		3.66	8.79	18.84	18.88
	313.2	1.00		3.83	11.05	19.42	19.94
	318.2	1.00		4.18	9.82	19.50	21.04

사한 형태의 경향을 나타내며 DMF의 몰분율이 증가할수록 CMC 값이 현저하게 증가한다. 전도도 그래프(Fig. 1-5)로부터 알 수 있는 또 하나의 중요한 특징⁽²⁰⁾은 CMC 전과 CMC 후의 직선의 기울기(S_1, S_2)가 X_{DMF} 가 증가함에 따라서 값이 점점 작아진다는 것이다.

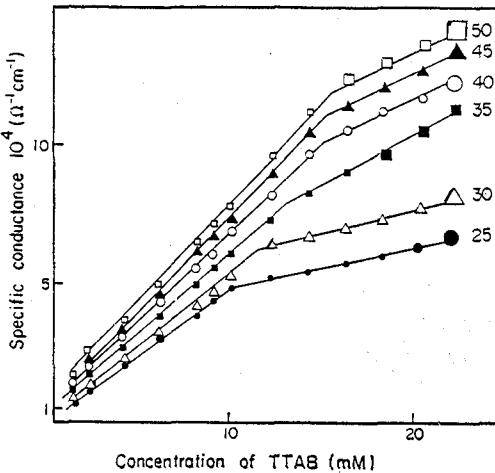


Fig. 3. Specific conductance of TTAB solns, when $X_{DMF}=0.050$

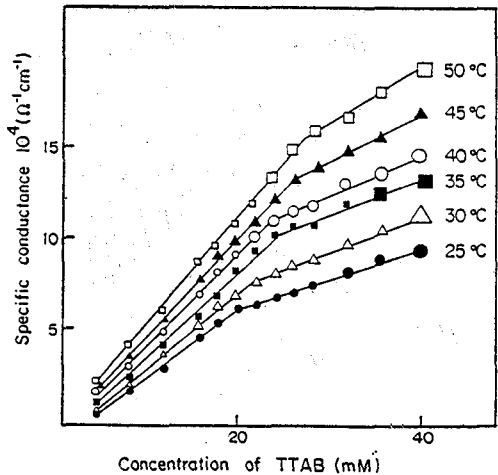


Fig. 4. Specific conductance of TTAB solns, when $X_{DMF}=0.100$

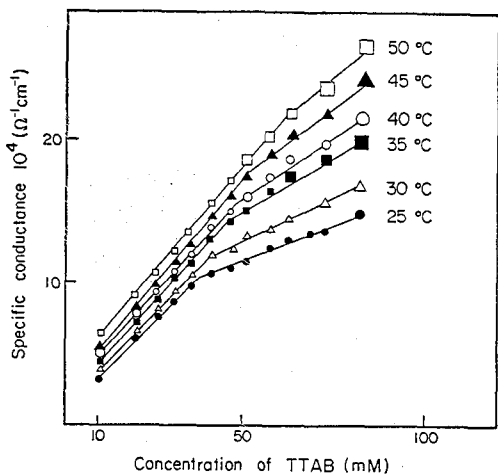


Fig. 5. Specific conductance of TTAB solns, when $X_{DMF}=0.150$

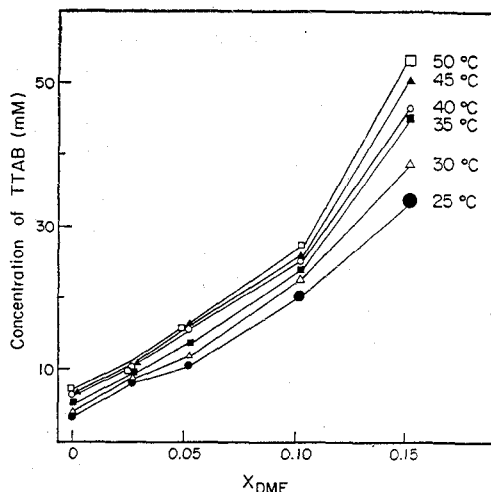


Fig. 6. Plot of CMC of TTAB solns as a function of mole fraction of DMF & Temperature

(Table 3, 4)에 CMC를 전후한 TTAB, DTAB의 농도 대 비전도도 그래프의 기울기 (S_1, S_2)가 X_{DMF} 및 온도변화에 대하여 정리되어 있다. 여기서도 온도에 의한 효과보다는 X_{DMF} 증가와 함께 나타나는 기울기(S_1)의 감소가 현저한 것을 보여준다. 예로서 50°C TTAB 수용액에서의 $S_1(0.1098)$ 은 $X_{DMF}=0.150$ 에서 0.0344(69% 감소)으로 떨어진 반면, 같은 수용액을 25°C로 했을 때는 0.0763(31% 감소)로 떨어졌다. 또한 25°C에서 0.150일 때 $S_1(0.0245)$ 이 수용액에서는 0.0763(211% 증가)으로 증가한 반면 같은 X_{DMF} 조성의 계의 50°C에서는 0.0344(40% 증가)으로 증가했다. 이러한 것은 HTAB⁽¹⁰⁾이나 DTAB에서도 거의 비슷하게 관찰된다. DMF를 DTAB, TTAB, HTAB 용액에 첨가함으로써 용액의 전기전도도의 현저한 감소를 가져온다. 그러나 일단 미셀이 생성되면 기울기 S_2 는 X_{DMF} 변

Table 3. Gradients of the specific conductance vs. TTAB concentrations plot, Before (s_1) and After (s_2) the CMC when the temperature as well as X_{DMF} changes. (slope $\times 10$)

X_{DMF}	Temp. Slope	298.2		303.2		308.2		313.2		318.2		323.2	
		s_1	s_2	s_1	s_2	s_1	s_2	s_1	s_2	s_1	s_2	s_1	s_2
0.000	s_1	0.763		0.857		0.904		0.971		1.013		1.098	
	s_2		0.161		0.178		0.306		0.238		0.242		0.278
0.025	s_1	0.573		0.664		0.728		0.827		0.921		0.817	
	s_2		0.132		0.186		0.272		0.322		0.372		0.222
0.050	s_1	0.433		0.545		0.598		0.683		0.739		0.799	
	s_2		0.143		0.234		0.271		0.335		0.442		0.560
0.100	s_1	0.301		0.355		0.390		0.441		0.475		0.527	
	s_2		0.101		0.198		0.248		0.254		0.268		0.318
0.150	s_1	0.245		0.258		0.272		0.295		0.302		0.344	
	s_2		0.123		0.149		0.152		0.168		0.220		0.198

Table 4. Gradients of the specific conductances vs. DTAB concentrations plot, Before (s_1) and After (s_2) the CMC when the temperature as well as X_{DMF} changes. (slope $\times 10$)

X_{DMF}	Temp. slope	298.2		303.2		308.2		313.2		318.2		323.2	
		s_1	s_2	s_1	s_2	s_1	s_2	s_1	s_2	s_1	s_2	s_1	s_2
		0.000	s_1	0.86		0.93		1.01	0.34	1.11	0.33	1.20	0.38
	s_2		0.26		0.25								
0.050	s_1	0.53		0.59		0.65	0.34	0.70	0.38	0.76	0.45	0.82	0.50
	s_2		0.22		0.28								
0.100	s_1	0.34		0.38		0.44	0.31	0.46	0.32	0.53	0.33	0.56	0.42
	s_2		0.21		0.27								
0.150	s_1	0.26		0.30		0.33	0.23	0.37	0.28	0.41	0.32	0.45	0.35
	s_2		0.18		0.21								

Table 5. Summary of Thermodynamic Parameters for HTAB micellization in HTAB-H₂O-DMF solutions. ⁽¹⁰⁾System I $X_{DMF}=0.00$

$^{\circ}K$	ΔH_m° (kcal/mole)	ΔG_m° (kcal/mole)	ΔS_m° (cal/d $^{\circ}g$)
298.2	-1.27	-4.17	9.73
303.2		-4.21	9.70
308.2		-4.27	9.73
313.2		-4.30	9.67
318.2		-4.37	9.94

System II $X_{DMF}=0.050$

298.2	-1.33	-3.34	6.74
303.2		-3.38	6.76
308.2		-3.44	6.85
313.2		-3.46	6.80
318.2		-3.46	6.69

System III $X_{DMF}=0.100$

298.2	-1.28(-1.50*)	-2.98	2.68(4.53*)
303.2		-2.93	2.47(4.55*)
308.2		-2.90	2.34(4.54*)
313.2		-2.80	1.99(4.53*)
318.2		-2.90	2.33(4.53*)

*calculated values

System IV $X_{DMF}=0.150$

298.2	-1.82	-2.44	2.08
303.2		-2.45	2.08
308.2		-2.43	1.98
313.2		-2.45	2.01
318.2		-2.49	2.11

System V $X_{DMF}=0.200$

298.2	-2.86	-2.46	-1.34
303.2		-2.47	-1.29
308.2		-2.43	-1.40
313.2		-2.44	-1.34
318.2		-2.44	-1.32

Table 6. Summary of Thermodynamic Parameters for TTAB micellization in TTAB-H₂O-DMF solutions.

System I $X_{DMF}=0.00$			
°K	ΔH_m^0 (kcal/mole)	ΔG_m^0 (kcal/mole)	ΔS_m^0 (cal/deg)
298.2	-1.53	-3.32	6.00
303.2		-3.37	6.07
308.2		-3.41	6.10
313.2		-3.43	6.07
318.2		-3.44	6.00
323.2		-3.49	6.06
System II $X_{DMF}=0.025$			
298.2	-1.99	-2.95	3.22
303.2		-2.96	3.22
308.2		-2.96	3.15
313.2		-3.01	3.26
318.2		-3.01	3.21
323.2		-3.03	3.22
System III $X_{DMF}=0.050$			
298.2	-2.67	-2.69	0.07
303.2		-2.66	-0.03
308.2		-2.65	-0.06
313.2		-2.63	-0.13
318.2		-2.67	0.00
323.2		-2.70	0.09
System IV $X_{DMF}=0.100$			
298.2	-1.99	-2.30	1.04
303.2		-2.29	0.99
308.2		-2.32	1.07
313.2		-2.33	1.09
318.2		-2.32	1.04
323.2		-2.32	1.02
System V $X_{DMF}=0.150$			
298.2	-3.52	-2.02	-5.05
303.2		-1.97	-5.12
308.2		-1.89	-5.29
313.2		-1.91	-5.16
318.2		-1.89	-5.11
323.2		-1.88	-5.08

하나 온도 변화 모두에 대하여 그렇게 현저한 변화를 나타내지는 않는다. 이것은 이들 용액속에서 전하를 운반하고 있는 하전체가 주로 계면활성제 단위체와 반대이온이라는 사실을 고려하면 잘 설명된다. 미셀 자체도 전하를 띄고 있으며 전기전도도에 기여한다. 그러나 미셀이 형성되면 많은 반대이온이 미셀의 한부분으로 되어 전하를 운반할 수 있는 이온의 수가 줄게 되고 미셀의 알짜 전하 또한 감소하게 되므로 전체적으로 용액내의 전기전도도가 감소하게 된다.

X_{DMF} 가 0.33에 접근할수록 CMC가 급격히 증가한다. 즉, 미셀형성이 점점 힘들게 된다⁽¹³⁾.

Table 7. Summary of Thermodynamic Parameters for DTAB micellization in DTAB-H₂O-DMF solutions.

System I $X_{\text{DMF}}=0.00$			
Temp. K	ΔH_m° (kcal/mole)	ΔG_m° (kcal/mole)	ΔS_m° (cal/deg)
298.2	-1.34	-2.47	3.79
303.2		-2.50	3.83
308.2		-2.51	3.80
313.2		-2.54	3.83
318.2		-2.55	3.80
323.2		-2.57	3.81
System II $X_{\text{DMF}}=0.050$			
298.2	-2.59	-1.98	-2.05
303.2		-1.96	-2.08
308.2		-1.97	-2.01
313.2		-1.93	-2.11
318.2		-1.95	-2.01
323.2		-1.92	-2.07
System III $X_{\text{DMF}}=0.100$			
298.2	-3.23	-1.65	-5.30
303.2		-1.65	-5.21
308.2		-1.65	-5.13
313.2		-1.57	-5.30
318.2		-1.55	-5.28
323.2		-1.53	-5.26
System IV $X_{\text{DMF}}=0.150$			
298.2	-3.16	-1.39	-5.94
303.2		-1.35	-6.00
308.2		-1.34	-5.91
313.2		-1.27	-6.03
318.2		-1.25	-6.00
323.2		-1.25	-5.91

이 물분을 값은 화학양론적 착물 DMF·2H₂O의 형성에 해당한다. DMF-H₂O의 굳어진 액체 구조가 계면활성제 분자를 고립시켜 이온의 전하운반 상태를 저지시킬 뿐만 아니라, 단량체 상태에서 안정성을 갖게 해 준다고 설명할 수 있다.⁽²¹⁾ 또한 본 연구의 온도범위 25°C~50°C에서는 aggregation number와 이온화도는 일정하다고 생각했다. 그러면 미셀화 표준 enthalpy(ΔH_m°)와 entropy(ΔS_m°)는 CMC의 온도의존도 및 Gibbs-Helmholtz 관계식으로 부터 계산될 수 있다. 미셀형성에 관한 열역학적 함수를 구하는 과정은 저자의 이전보문⁽¹⁰⁾에서 취급한 것과 같으며 Table 5-7에 그 결과를 요약하였다.

또한 DMF의 첨가는 미셀형성에 대해 방해작용이 매우 크게 나타남을 보여 준다. 즉, 용매속에 DMF가 점점 더 많아질수록 HTAB, TTAB, DTAB 분자들의 미셀형성이 점점 어려워짐을 보인다. (Table 5)에서 볼 수 있듯이 HTAB 미셀형성에 대하여 구한 ΔG_m° 값이 DMF 농도 증가에 따라 -4.37 kcal/mole에서 -2.44 kcal/mole로 변화되며 TTAB의 경우는 -3.49 kcal/mole에서 -1.88 kcal/mole로 변화되고 수용액에서의 값들 보다는

항상 비자발적임을 보여 준다. 계면활성제분자의 미셀형성은 계면적으로 볼때는 Free energy 의 감소를 수반하는 과정이다. 중요한 사실은 DTAB→TTAB→HTAB 으로 갈수록 미셀화 반응이 점점 자발적이라는 것이다. $1/T$ 에 대한 $\log CMC$ 의 도표의 기울기로 부터 결정된 미셀화의 standard enthalpy change (ΔH_m°) 값을 보자. (Table 5-7의 첫번째 칼럼) 여기서 알 수 있는 것은 DMF-H₂O 혼합용액 어느 조성에서도 미셀화 과정은 발열(exothermic)이라는 사실이다. 또한 이들 값의 크기에서 알 수 있는 것은 계내의 DMF 분율이 증가할수록 더 많은 열이 방출한다는 것이다. 미셀화에 따른 Entropy 값 ΔS_m° 은 용매의 DMF 조성이 증가할수록 거의 직선적으로 감소한다. 즉 DMF의 농도가 낮은 DMF-H₂O 혼합용액 속에서는 미셀화 과정의 자발성이 주로 Entropy term 으로 부터의 기여라는 것을 설명해 준다. 그러나 DMF의 농도가 높아질수록 미셀 형성에 대한 Entropy term 으로 부터의 기여는 점점 감소한다. 이렇게 해서 $X_{DMF}=0.200$ 인 용매 계에서의 HTAB에 대한 $\Delta S_m^\circ = -1.32$ 의 음수 값은 미셀화 과정이 entropy 적으로는 불리해 짐을 보여주는 것이다. 그러나 DTAB의 경우는 $X_{DMF}=0.05$ 일 때 이미 ΔS_m° 값이 음수로 나타났으며 반응의 자발성은 주로 Enthalpy term 으로 부터의 기여임을 나타내 준다.

위의 사실들은 수용액에서는 계면활성제 분자 주위로 형성되는 규칙적인 물의 구조 즉, iceberg 또는 "Franck Evans microcrystals"이 미셀 형성 과정에서 붕괴되어 전체적으로 Entropy 증대에 큰 기여를 하나 X_{DMF} 가 커질수록 DMF와 H₂O와의 혼합용매의 액체구조가 굳어짐에 따라 iceberg 붕괴에 의한 Entropy 증대가 큰 기여를 하지 못하기 때문이라 설명할 수 있다.^(22,23) 이것은 물과 DMF 간의 수소결합 같은 strong interaction이 있어서 DMF·2H₂O와 같은 화학양론적 착물의 존재 가능성을 시사해 주고 있다.

본 실험에서는 전기전도도 방법으로 시행한 TTAB의 동일한 시료에 대해서 표면장력을 측정하였다. TTAB 농도 대 표면장력의 그래프는 대부분이 처음에는 표면장력 값이 점점 작아지다가 어느 점에 이르러서 부터 거의 일정한 값을 유지하는 특징을 보여준다. 이러한

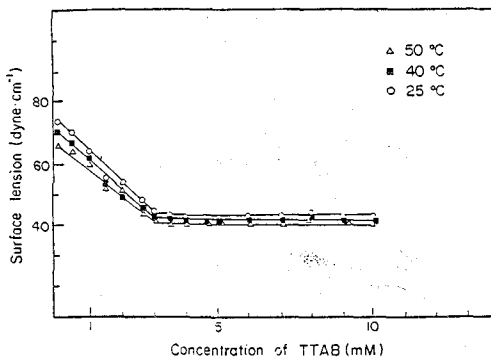


Fig. 7. Surface tension of TTAB solns, when $X_{DMF}=0.000$

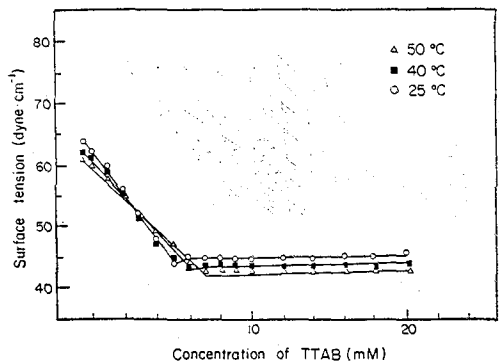


Fig. 8. Surface tension of TTAB solns, when $X_{DMF}=0.025$

Table 8. Gradients of the surface Tension vs. TTAB concentrations plot Before (S_1) and After(S_2) the CMC when the temperature as well as X_{DMF} changes.

X_{DMF}	°K	298.2		303.2		308.2		313.2		318.2		323.2	
		S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2
0.000	S_1	-10.31	—	—	—	—	—	-8.71	—	—	—	-8.27	—
	S_2	-0.002	—	—	—	—	-0.023	—	—	—	—	—	0.100
0.025	S_1	-4.21	—	—	—	—	—	-3.55	—	—	—	-2.96	—
	S_2	-0.004	—	—	—	—	0.066	—	—	—	—	—	0.066
0.050	S_1	-2.39	—	—	—	—	—	-2.09	—	—	—	-1.61	—
	S_2	0.153	—	—	—	—	0.205	—	—	—	—	—	0.150
0.100	S_1	-0.60	—	—	—	—	—	-0.47	—	—	—	-0.33	—
	S_2	0.025	—	—	—	—	0.012	—	—	—	—	—	0.058
0.150	S_1	-0.31	-0.23	-0.23	-0.23	-0.23	-0.18	-0.14	-0.14	-0.14	-0.14	-0.13	-0.13
	S_2	-0.010	-0.23	-0.23	-0.23	-0.012	-0.037	-0.025	-0.025	-0.025	-0.025	-0.025	0.023

물리적 성질의 현저한 변화점을 미셀형성의 징후로 간주했으며 이를 전후하여 두개의 직선을 최소자승법으로 정하고 그 교차점을 CMC로 간주하였다. 실험결과가(Fig. 7, 8)에 나타나 있으며 CMC에 관한 일반적인 경향은 앞에서의 전기전도도 방법에서 얻었던 결과와 잘 일치한다. 표면장력 그래프에서도 CMC 전후 농도 변화대 표면장력 변화 그래프의 기울기를 (Table 8)로 나타낼 수 있는데 여기서 알 수 있는 것은 S_1 이 온도 변화에 대해서는 약간씩 감소했으나, X_{DMF} 가 증가함에 따른 기울기 변화는 급격히 나타난다는 것이다.

이렇게 얻은 CMC 값으로 부터 앞에서와 같은 관계식을 이용하여 열역학적인 parameters를 구할수 있으며 그 결과가 (Table 9)에 제시되어 있다.

수용액에서 이온성 계면활성제의 CMC는 CH_2 기가 하나씩 증가함에 따라 대략 절반이 되는 것이 일반적이다.⁽²⁴⁾ 미셀 형성에 관한 이론적 취급에서 유도된 식을 보면 CMC 값이 계면활성제의 탄화수소 사슬의 탄소수(n)의 함수로 표시된다.

$$\log CMC = a + bn \quad (7 \text{ 식 참조})$$

본 실험결과로부터 얻은 Alkyltrimethylammonium bromides 동족 계열에 대한 CMC와 탄소사슬수의 관계를 X_{DMF} 와 온도 변화에 대해 정리하여 (Table 10)에 제시하였다. 여기에서도 온도 변화에 대한 b 값의 변화는 큰 것이 아니나 X_{DMF} 가 증가함에 따라서 b 값의 절대값이 현저히 작아지는 것을 볼 수 있다. b 값은 미셀형성에 따른 인접된 CH_2 group 상호간의 Van der Waals energy gain에 해당하는데 b 값을 환산하여 보면 수용액에서 계면활성제가 단량체 상태로 있다가 미셀이 되면서 수익이 되는 에너지가 CH_2 group 당 0.7 kT 임에 비하여 DMF 성분이 증가할수록 점점 감소하여 $X_{DMF}=0.15$ 성분계에서는 0.4 kT 밖에 안된다. 이것을 연장해 보면 $X_{DMF}=0.35$ 에서 CH_2 group 당 Van der Waals energy 수익은 제로가 되며 이는 곧 미셀형성의 한계 영역임을 시사한다. 바꾸어 말하면

Table 9. Summary of Thermodynamic Parameters for TTAB micellization in TTAB-H₂O-DMF solutions. (Surface Tension method)

System I $X_{\text{DMF}}=0.000$

°K	$\Delta H_m^\circ \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \right)$	$\Delta G_m^\circ \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \right)$	$\Delta S_m^\circ \left(\frac{\text{cal}}{\text{deg}} \right)$
298.2	} -0.66	-3.43	9.29
313.2		-3.58	9.32
323.2		-3.66	9.28

System II $X_{\text{DMF}}=0.025$

°K	$\Delta H_m^\circ \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \right)$	$\Delta G_m^\circ \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \right)$	$\Delta S_m^\circ \left(\frac{\text{cal}}{\text{deg}} \right)$
298.2	} -1.98	-3.05	3.59
313.2		-3.12	3.64
323.2		-3.15	3.62

System III $X_{\text{DMF}}=0.050$

°K	$\Delta H_m^\circ \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \right)$	$\Delta G_m^\circ \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \right)$	$\Delta S_m^\circ \left(\frac{\text{cal}}{\text{deg}} \right)$
298.2	} -2.40	-2.74	1.14
313.2		-2.74	1.09
323.2		-2.77	1.14

System IV $X_{\text{DMF}}=0.100$

°K	$\Delta H_m^\circ \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \right)$	$\Delta G_m^\circ \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \right)$	$\Delta S_m^\circ \left(\frac{\text{cal}}{\text{deg}} \right)$
298.2	} -2.51	-2.37	-0.47
313.2		-2.37	-0.45
323.2		-2.36	-0.46

System V $X_{\text{DMF}}=0.150$

°K	$\Delta H_m^\circ \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \right)$	$\Delta G_m^\circ \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \right)$	$\Delta S_m^\circ \left(\frac{\text{cal}}{\text{deg}} \right)$
298.2	} -4.34	-2.04	-7.71
303.2		-2.00	-7.72
308.2		-1.94	-7.79
313.2		-1.95	-7.63
318.2		-1.87	-7.76
323.2		-1.85	-7.70

Table 10. Values of a and b for homologous series of Alkyltrimethylammonium bromides as a function of X_{DMF} and Temperature.

°K	$X_{\text{DMF}}=0.00$		$X_{\text{DMF}}=0.05$		$X_{\text{DMF}}=0.10$		$X_{\text{DMF}}=0.15$	
	a	b	a	b	a	b	a	b
298.2	1.94	-0.312	1.51	-0.248	1.74	-0.246	1.26	-0.192
303.2	1.89	-0.308	1.67	-0.257	1.59	-0.231	1.39	-0.198
308.2	1.95	-0.311	1.75	-0.261	1.49	-0.223	1.39	-0.195
313.2	1.90	-0.307	1.87	-0.267	1.47	-0.216	1.57	-0.206
318.2	2.00	-0.312	1.802	-0.261	1.74	-0.235	1.68	-0.212
323.2	(2.02)	(-0.31)	(1.86)	(-0.26)	(2.17)	(-0.267)	(1.70)	(-0.212)

() values are obtained from two points.

DMF 용매가 첨가될수록 미셀형성이 불리해져서 $X_{\text{DMF}}=0.35$ 에서는 미셀이 형성되지 못함을 의미한다.

용매가 단순히 물뿐인 순수용액에서의 값 -0.7 kT 는 각종의 이온성 계면활성제⁽¹⁶⁾의 경우 ($-0.61 \sim -0.69 \text{ kT}$)와 상당히 근사한 값이며 문헌에 보고된 값 -1.39 kT^* 에 비하면 결반밖에 안되는 값이다.^(25,26) 여기의 외삽치 a 값은 미셀의 head group 사이의 전기적 반발력을 나타내는 term 으로 수용액에서 보다 DMF가 첨가된 용매계 일수록 점차로 감소되는 경향($2.0 \rightarrow 1.7 \rightarrow 1.5 \rightarrow 1.4$)을 보이는 것은 특기할 일이다. DMF가 첨가될수록 용매계의 투전상수가 감소하여 전기적 상호작용은 그 값이 커질것으로 예상되는데 예상과 반대의 경향을 보이는 것은 미셀의 크기가 작아져서 반발력의 범위를 벗어난 곳에 head group이 위치하거나 혹은 미셀의 head group의 solvation이 단량체 상태로 있던 때와 비슷한 solvation 상태에 놓임으로써 구조적 상황의 변화가 없는 가운데 전기적 반발력이 무색해 짐을 의미한다.

위와 같은 식의 이론적 취급에선 Kinetic Micelle에서 문제가 되는 반대이온의 존재를 무시하였고 정전기적 반발력 term이 계면활성제의 탄화수소 사슬길이에 무관하다고 보았는데 이를 수정한 이론을 보면 b 값 속에 미셀형성에 따른 인접된 CH_2 group 상호간의 hydrophobic interaction energy gain과 정전기적 반발력 W_e 을 포함하고 있다. Shinoda,⁽²⁷⁾ Corrin & Harkins⁽²⁸⁾와 Barry⁽¹⁷⁾의 보완방법을 적용하여 b 값에서 정전기적 반발력 W_e 을 제외시킨 순수한 hydrophobic term(ϕ_m')만을 산출하여 Table 11에 제시하였다. 순수용액에서 미셀이 생성될때 CH_2 group당 약 1.19 kT 의 transfer energy의 이득을 보는데 비하여 DMF가 많이 첨가된 용액일수록 그 이득이 감소하여 0.75 kT 가 됨을 알수 있다.

DMF가 첨가된 용액에서 ϕ_m' 값이 작은 것을 두가지 원인으로 해석해 볼 수 있겠다. 첫째는 Model A (Fig. 9)에서 도시한 바와 같이 계면활성제가 단량체 상태로 있을때 그 용액중에서 이미 상당히 gain된 energy 상태로 존재하리라는 것이다. 두째는 Model B (Fig. 9)

Table 11. Values obtained for ϕ_m' using known K_e (0.65) for Alkyltrimethylammonium bromides as a function of X_{DMF} and Temperature. (in units of kT).

°K	X_{DMF}	ϕ_m'			
		0.00	0.05	0.10	0.15
298.2		-1.186	-0.942	-0.935	-0.730
303.2		-1.170	-0.977	-0.878	-0.752
308.2		-1.182	-0.992	-0.847	-0.741
313.2		-1.167	-1.015	-0.821	-0.783
318.2		-1.186	-0.992	-0.893	-0.806
323.2		(-1.189)	(-0.999)	(-1.015)	(-0.806)

() values are obtained from two points.

*Change in free energy ϕ_0 per CH_2 group on complete transfer of aliphatic chains from aqueous to oleophilic surroundings.

에서 도기한 것처럼 용액에서 생성된 미셀이 불안정해서 단량체 상태때와 대차없는 solvation micelle로 존재하리라는 것이다. Model A와 Model B의 가정적 속성을 도기한 Model C (Fig. 9)의 상황도 물론 배제할수는 없다.

단량체 상태에 주안점을 둔 Model A를 살펴보자. 수용액에서의 이온성 계면활성제 분자는 물 용매에 수화가 잘 이루어진 상태로 자유도가 매우 떨어진 상태로 있지만 DMF 용액에서의 분자는 이성분 액체용매에서 상당히 소외된 상태로 존재할 것을 예상케 한다. 반면 형성된 미셀에 주안점을 둔 Model B를 살펴보면 수용액 미셀이 구조적으로 DMF 용액 미셀보다 더 안정할 것은 명백하다. CH₂ group의 자유도를 급증시킬뿐만 아니라(complete transfer) 큰 유전상수 때문에 하전체로서의 미셀의 전기적 효과의 불이익이 cover되어 DMF 용액 미셀보다 반발이 작아져 실제로 이득을 보게 된다.

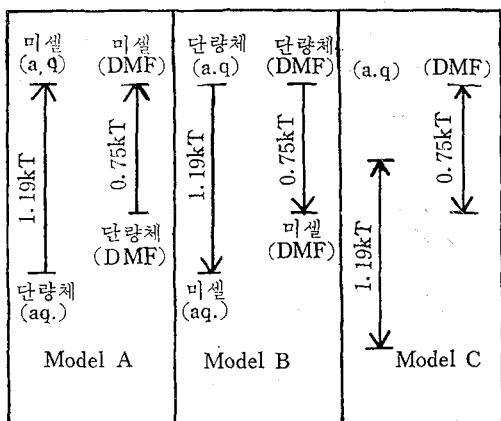


Fig. 9. Transfer energy(ϕ'_m) per CH₂ group from monomer environment to micelle in aqueous Solution (aq.) vs. DMF solution ($X_{DMF}=0.15$)

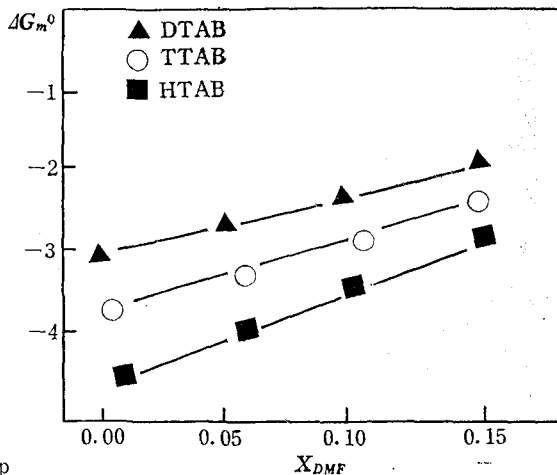


Fig. 10. Plot of ΔG_m^0 as a function of X_{DMF} for a given Alkyltrimethylammonium Bromide.

한편 (Fig. 10)로부터 HTAB→TTAB→DTAB으로 갈수록 X_{DMF} 의 증가에 따른 ΔG_m^0 값의 변화가 점점 작아짐을 관찰할 수 있다. 또한 Fig. 11을 보면 $X_{DMF}=0.00 \rightarrow 0.15$ 로 증가함에 따라 계면활성제 탄소사슬 길이에 따른 ΔG_m^0 값의 변화가 점점 작아짐을 알 수 있다. 한가지 실험 데이터(ΔG_m^0)을 X_{DMF} 의 함수로 보는 입장(Fig. 10)과 탄소사슬의 길이(n)의 함수로 보는 입장(Fig. 11)이다. 그림 10에서 보면 DMF의 용매효과에 가장 민감한 것이 HTAB으로써 사슬길이가 짧아질수록 DMF 용매효과에 둔감한 경향을 나타내며 이는 미셀형성에 주역을 하는 탄소사슬의 hydrophobic interaction이 이성분계 액체의 상호작용 때문에 가속적인 방해작용을 받는 것으로 해석할 수 있다.

$G_m^0 - X_{DMF}$ 의 직선관계를 외삽하여 ΔG_m^0 이 zero가 될때를 찾아보면 $X_{DMF}=0.34 \sim 0.38$ 임을 알 수 있다. 용매의 조성이 이 범위에 이르르면 미셀형성이 열역학적으로 불가능하다는

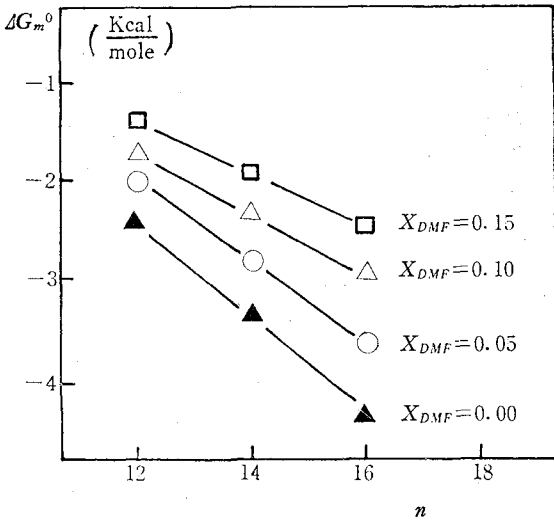


Fig. 11. Plot of ΔG_m^0 as a function of The number of Carbon of n -Alkyltrimethylammoniumcation at various X_{DMF} .

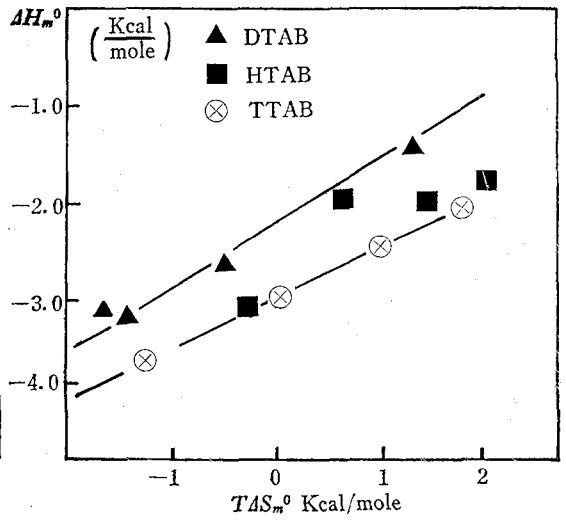


Fig. 12. Relationship between standard heat of micellization and Standard entropies of micellization.

것은 이전에 논의한 바와 일치한다. Fig. 11에서 보면 탄소사슬길이(n)에 가장 민감한 것이 순수용액에서이고 DMF가 첨가될수록 둔감한 경향을 보이는데 이는 또한 탄소사슬의 hydrophobic interaction이 수용액에서는 두드러지게 나타나서 미셀형성에 큰 역할을 하지만 DMF가 많이 첨가될수록 그 위력이 발휘되지 못함을 의미한다.

$\Delta G_m^0 - n$ 의 직선관계를 의심하여 ΔG_m^0 이 제로인때를 찾아보면 탄화수소사슬의 탄소수가 6~7이 되며 이보다 짧은 탄소사슬의 계면활성제는 미셀이 형성되지 않음을 말해 준다. Table (5~7)에 요약된 미셀형성의 열역학적 파라메터 ΔH_m^0 과 $T\Delta S_m^0$ term의 상관관계를 따져 보면 Fig. 12에 도시한 바와 같이 DTAB, TTAB, HTAB들은 모두 상당한 직선관계가 성립함을 보이며 수용액에서는 주로 entropy(ΔS_m^0) 효과가 지배적이며 enthalpy(ΔH_m^0) 효과는 극소이나 DMF 성분이 큰 용액일수록 entropy(ΔS_m^0) 효과가 극소이고 enthalpy(ΔH_m^0) 효과가 지배적임을 알 수 있다.

HTAB-DMSO-H₂O 용액의 광산란 실험에서 밝혀진 DMSO의 효과와 마찬가지로 본 연구에서 DMF의 효과도 CMC를 크게 하였으며 미셀의 분자량(및 크기)를 작게 할 것이라 생각되는 바 이는 전해질염의 첨가효과와 반대효과를 가지는 것이다.^(9,29) 일반적으로 증성염을 가하여 이온세기를 증가시키면 CMC는 감소하고 미셀의 크기는 커진다.⁽¹⁾ 염을 가하면 반대이온 농도가 증가하여 미셀의 해리를 감소시키는 결과 미셀의 stern layer(전기이중층)의 전기적 인력은 커지고 head group의 반발은 작아지므로 미셀 생성이 유리하게 된다. DMF의 용매효과가 증성염 첨가와 반대의 효과를 가지는 의미는 곧 DMF를 첨가할 때 미셀의 해리를 증가시키고⁽⁹⁾ 따라서 전기적 인력은 작아지고 head group의 반발은 커

질 것이다. 그런데 ΔH_m^0 의 실험결과는 DMF가 들어갈수록 enthalpy directed process라는 점에서 유리해지므로 다음식으로 표현되는 ΔH_m^0 의 구성요소중에서⁽³⁰⁾

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_h^0 + \Delta H_e^0 + \Delta H_r^0$$

ΔH_r^0 (positive term)의 증가로 보아서는 설명할수가 없다. 여기서는 미셀의 stern layer의 solvation이 head group의 반발이 큰 상황에서 잘 유지되며 순수용액에서 만들어진 미셀의 head group의 desolvation 상태에 비하여 ΔH_m^0 의 exothermic contribution에 기여하는 것으로 해석할 수 있다. Solvation된 반대이온이 미셀표면에 흡수되어 ΔH_m^0 값에 얼마나 큰 역할을 하는가는 이온세기를 control factor로 체계적인 실험을 계속한 후에 분명하게 논의할 수 있을 것이다.⁽³⁰⁾

참 고 문 헌

1. C. Tanford, "The Hydrophobic Effect-Formation of Micelles and Biological Membranes", 2nd ed. John Wiley & Sons, N.Y. 1980.
2. N. Mazer, "Dynamic Laser Scattering," plenum press, N. Y.
3. E.A.G. Aniansson et. al., J. Phys. Chem., **80**, 905(1979).
4. H. Wennerström et. al., "Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science," Reidel, 1980.
5. B. Lindman et. al., "Micellies," Spring-Verlag, Heidelberg, 1980.
6. 최희숙, "CTAB Micelle에 대한 용매효과", 이화여자대학교 대학원 석사학위 논문(1980), 대한화학회 44회 총회에서 발표(1979.10.20)
7. 이경이, "Light Scattering Experiments of CTAB Micelle," 이화여자대학교 대학원 석사학위 논문(1980), 대한화학회 45회 총회에서 발표(1980.4.20)
8. 전남인, "Water-DMF 용액중의 DTAB, TTAB, HTAB의 micellization에 관한 연구", 서울대학교 대학원 석사학위 논문(1984), 대한화학회 49회, 51회 총회에서 발표(1982.4.24), 초록 133 및 (1983.4.), 초록 p.~03
9. 이부원, "물 DMSO 용액에서 CTAB의 미셀화현상", 서울대학교 대학원 석사학위 논문(1984), 대한화학회 50회 총회에서 발표(1982.10.), 초록 161.
10. K. W. Woo, T.Y. Lee, N.I. Chun, D. S. Kwon, J. of Sci. Education Vol.7, No.1, 79~89(1982).
11. P. Ekwall et. al., J. Colloid & Interface Sci., **35**, 519(1971).
12. L. G. Ionescu et. al., "Solution Chemistry of Surfactant," Vol.1, edited by K.L. Mittal, Plenum Press 1979.

13. T. Tokuhira et. al., J. Chem. Soc. Far. Trans. II, 75, 975(1979).
14. K. W. Woo, H. S. Choi and K.Y. Lee, J.K.R.I.B.L., 26, 47(1980).
15. Shinoda, K., Bull. Chem. Soc. Jap. 26, 101(1953); J. Phys. Chem. 58, 1136(1954).
16. I. J. Lin, P. Somasundaran, J. of Colloid Interface Sci., Vol. 37, 731(1971).
17. Barry, B.W., Morrison, J.C. and Russell, G.F.J., J. Colloid Interface Sci., 33, 554 (1970).
18. J. A. Riddick, W. B. Bunger, "Organic Solvents," 3rd. ed. Techniques of Chemistry Vol. II, (A. Weissberger editor), 836~840, Wiley-Interscience, New York(1970).
19. Instruction manual, Fisher surface Tensiometer model 20, 174(1972).
20. B. W. Barry, G. F. J. Russel, J. Colloid Interface Sci., 40, 174(1972).
21. R. Ekwall, I. Danielsson, P. Stenius, In MTP Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser., one, Vol. 7, "Surface Chemistry and Colloid"(M. Kerker Editor," 97, London Butterworths, 1972.
22. H. S. Frank, Science, 169, 635(1970).
23. F. Frank, In Hydrogen Bonded Solvent System, Vol.31, London, Taylor and Francis, 1968.
24. D. J. Shaw, Introduction to Colloids and Surface Chemistry, 3rd. ed. Butterworths, London(1980).
25. Mukerjee, P., Advan. Colloid. Interface Sci., 1, 241(1967).
26. Mukerjee, P., J. Phys. Chem., 69, 2821(1965).
27. Shinoda, K., J. Phys. Chem., 58, 541(1954).
28. Corrin, M.L. and Harkins, W.D., J. Amer. Chem. Soc., 69, 683(1947).
29. M. I. Chung, I. J. Tak and K. M. Lee, Daehan Hwahak Hwoejee, 6, 34(1975).
30. S. Paredes, M. Tribout and L. Sepulveda, J. Phys. Chem., 88, 1871(1984).
31. Phillips, J. N., Trans. Faraday Soc., 51, 561(1955).

Micellization of DTAB, TTAB, HTAB in Water-DMF Solution

by Kyu Whan Woo

Assistant Professor of Chemistry

College of Education

Seoul National University

and Nam-In John*

M.S.,

Department of Chemistry Education

Abstract

The CMC of long chain Alkyltrimethylammonium Bromides (homologous series, HTAB(CTAB), TTAB, DTAB) have been determined by means of electrical conductivity and surface tension measurements as a function of DMF molefractions ($X_{\text{DMF}}=0.00\sim 0.30$) at various temperatures ($25^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$).

Thermodynamic parameters evaluated from experimental CMC values indicate that:

1) The micelle formation of these quaternary ammonium salts are relatively indifferent to the temperature change.

2) DMF solvent effect is remarkably large; i.e. when the solvent composition changes $X_{\text{DMF}}=0.00\rightarrow 0.150$ at 30°C , the corresponding changes of micellization parameters are

$$\Delta G_m^{\circ} = -4.21 \rightarrow -2.45 \text{ kcal/mole}, \quad \Delta H_m^{\circ} = -1.27 \rightarrow -1.82 \text{ kcal/mole},$$

$$\Delta S_m^{\circ} = 9.7 \rightarrow 2.08 \text{ cal/deg for HTAB,}$$

$$\Delta G_m^{\circ} = -3.37 \rightarrow -1.97 \text{ kcal/mole}, \quad \Delta H_m^{\circ} = -1.53 \rightarrow -3.12 \text{ kcal/mole,}$$

$$\Delta S_m^{\circ} = 6.07 \rightarrow -5.12 \text{ cal/deg for TTAB,}$$

$$\Delta G_m^{\circ} = -2.50 \rightarrow -1.35 \text{ kcal/mole}, \quad \Delta H_m^{\circ} = -1.34 \rightarrow -3.17 \text{ kcal/mole,}$$

$$\Delta S_m^{\circ} = 3.84 \rightarrow -6.00 \text{ cal/deg for DTAB.}$$

3) As the chain length of cation monomer of the surfactant increases, the solvent effect on the micelle formation is increasingly observed; i.e. when the solvent

* Present address

Department of Chemistry

University of California Davis

Davis, CA 95616

composition changes $X_{\text{DMF}}=0.00 \rightarrow 0.150$ at 25°C , the CMC value increases sixfold for DTAB, ninefold for TTAB, nineteenfold for HTAB. This shows the quaternary ammonium salts micelle formation is inhibited in the Water-DMF solution as a result of cooperatively reduced hydrophobic interaction as the DMF content is increased.

The inhibitory effect of DMF can be explained due to the rigidified Water-DMF liquid structure which will lead to the critically reduced entropy contribution, the main driving force on the micelle formation.