

N-Alkyl Pyridinium Bromide류의 계면활성에 대한 열역학적 특성

김영찬* · 김동식* · 정순옥** · 손병청***

* 홍익대학교 공과대학 화학공학과(박사과정)

** 금오공과대학 재료공학과

*** 홍익대학교 공과대학 교수

Thermodynamic Characteristics of Surface Activities of N-Alkyl Pyridinium Bromide

Kim, Yeoung-Chan · Kim, Dong-Sik · Jeong, Soon-Wook · Shon, Byoung-Chung

*, *** Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

** Dept. of Material Engineering, Kum Oh National Institute of Technology

(Received Sept., 20, 1991)

ABSTRACT

In relation to the preparation of Langmuir-Blodgett thin film, four kinds of N-alkylpyridinium bromide were synthesized. The values of surface tensions of these materials, measured with a Traube stalagmometer, gave the relationship between the critical micells hydrophobic radical and between CMC and temperature. Values of thermodynamic properties(ΔH_m^0 , ΔS_m^0 , ΔG_m^0) for the formatoin of micelle were also obtained.

Experiments gave the following results; at the temperature range between 40 and 60°C, CMC of Hexadecyl-, Octadecyl-, Eicosyl-, and Docosyl-Pyridinium Bromide were $7.64 \times 10^{-4} \sim 9.13 \times 10^{-4}$, $3.85 \times 10^{-4} \sim 4.60 \times 10^{-4}$, $2.00 \times 10^{-4} \sim 2.39 \times 10^{-4}$, and $1.07 \times 10^{-4} \sim 1.28 \times 10^{-4}$ mol/l, respectively. Surface tension, γ_{CMC} , of those were 33.49~36.00, 34.78~37.61, 35.49~37.61 and 38.76~55.80 dyne/cm, respectively. The relationship between CMC and the number of carbon atoms in the hydrophobic radical, N was expressed as follows :

$$\text{Log}(\text{CMC}) = A - BN$$

where A and B are constants.

At the temperature range between 40 and 60°C, the change of Gibbs energy(ΔG_m) for one methylene group ($-\text{CH}_2-$) were $-0.65RT$, respectively. The minus values of enthalpy change (ΔH_m) suggest that the formation of micelle is exothermic. Additionally, the overall increase in the entropy change (ΔS_m) with respect to the temperature increase suggests that the formation of micelle is attained by a exothermic enthalpy directed process.

I. 서 론

계면활성제는 한 분자내에 소수성 원자단과 친수성 원자단이 균형있게 서로 공존한 물질로서 이 양성분의 종류와 크기 및 결합위치와 결합의 균형상태 등 여러 가지 요인에 따라 그 특성이 결정된다. 이와 같은 구조적 특징에 의해 이상간 계면에서 기능부의 작용으로 선택적 배향에 따라 흡착되어 계면의 상태 또는 성상을 크게 변화시키고 미셀을 형성하게 된다.

미셀 형성에 대한 상변화 모델은 Clausius-Clapeyron 식(1)로부터 유도할 수 있으며, 미셀화에 따른 열역학적 특성을 계산할 수 있다. Shinoda와 Hutchinson²⁾은 1가의 전해질 계면활성제인 Sodium Dodecyl Sulfate에 대해서 Sodium Chloride를 첨가시켰을 경우와 첨가하지 않았을 경우의 상분리모델을 연구하였고, 또한 Matijevic과 Pethica³⁾도 동일물질에 대해서 미셀 표면에서 이온교환이 일어나는 경우와 일어나지 않는 경우에 관한 조사를 하였으며, Adderson J. E.와 Taylor H.⁴⁾는 Dodecyl Pyridinium Bromide의 임계 미셀농도에서 온도에 대한 영향을 열역학적으로 고찰한 결과, 4차 다항식이 적용되었다. Corkill J. M. 등은 비이온성 계면활성제인 n-alkyl hexaoxyethylene glycol monoether류의 미셀 형성에 따른 열역학적 특성에 관하여 조사한 결과 온도 상승에 따라 ΔH_m^0 로 감소하며, methylene group 1개당 Gibbs energy변화는 일정하며, alkyl기의 탄소수 증가에 따른 엔트로피 변화는 적는데 반해 엔탈피변화는 큰 경향을 나타낸다고 보고하였다.⁵⁾ 또한, Beckett⁶⁾ 등은 N-dodecyl betaine의 미셀형성에 따른 표준엔탈피변화를 조사한 결과 발열과정의 enthalpy directed process에 의해 이루어진다고 제안하였다. 그리고 수용액에서 alkyl trimethyl ammonium bromide류의 열역학적 특성치는 큰 온도 변화에도 불구하고 임계미셀농도변화가 미소하기 때문에 다항식으로는 적용할 수 없었다고 보고하였으며 그 이유로 alkyl기의 탄소수 증가로 인해 이상적 거동으로부터 편차를 일으키기 때문인 것으로 알려졌다. 본 연구에서는 Langmuir-Blodgett초박막을 제작하여 새로운 기능과 용도를 개발한 목적의 일환으로 탄소수 16~22개의 alkyl bromide를 pyridine과 반응시켜 N-alkyl pyridinium bromide를 합성하였고, 이들의 미셀 형성에 따르는 열학적 특성을 검토하고자 하였다.

II. 이 론

본 연구에서는 미셀형성 과정에 phase separation theory를 적용하였다.

단량체와 미셀이 상평형을 이루고 있다면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\mu_{2\pm}^a = \mu_{2\pm}^b \dots\dots\dots (1)$$

여기서, $\mu_{2\pm}^a$ = 미셀에서 계면활성제의 화학포텐셜
 $\mu_{2\pm}^b$ = 수용액상에서 계면활성제의 화학포텐셜

어떤 단독적인 상태 변화에 있어서는 미분식으로 나타낼 수 있다.

$$d\mu_{2\pm}^a = d\mu_{2\pm}^b \dots\dots\dots (2)$$

또한, 상태변화식에 알맞은 독립시강변수의 식이 P, T, X_2 에 의해 주어진다(P: 압력, T: 절대온도, X_2 : 단량체 세제의 양론적 몰분률) a상인 미셀은 T와 P에 의해 단독적으로 결정되는 시강함수이다.

$$\mu_{2\pm}^a = \mu_{2\pm}^a(T, P)$$

그러나, b상인 수용액에서는 단량체의 몰분율을 고려해야 한다.

$$\mu_{2\pm}^b = \mu_{2\pm}^b(T, P, X_2)$$

그러므로 식(2)에서부터 a상과 b상에 관련된 함수를 미분하면

$$\begin{aligned} (\partial\mu_{2\pm}^a/\partial T)_P dT + (\partial\mu_{2\pm}^a/\partial P)_T dP = \\ (\partial\mu_{2\pm}^b/\partial T)_{P, X_2} dT + (\partial\mu_{2\pm}^b/\partial P)_{T, X_2} dP + \\ (\partial\mu_{2\pm}^b/\partial X_2)_{P, T} dX_2 \end{aligned}$$

가 된다. 위의 미분식들을 정리하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\begin{aligned} \{(\partial\mu_{2\pm}^a/\partial T)_P - (\partial\mu_{2\pm}^b/\partial T)_{P, X_2}\} dT = \\ \{(\partial\mu_{2\pm}^b/\partial P)_{T, X_2} - (\partial\mu_{2\pm}^a/\partial P)_T\} dP + \\ (\partial\mu_{2\pm}^b/\partial X_2)_{P, T} dX_2 \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

a상과 b상에서 성분2의 부분몰엔탈피와 부분몰부피를 적용시켜 다시 정리하면

$$-\{(H_{2\pm}^a - H_{2\pm}^b/T)\} dT = (V_{2\pm}^b - V_{2\pm}^a) dP +$$

$$(\partial\mu_{2\pm}^b/\partial X_2)_{p,T}dX_2 \dots\dots\dots (4)$$

가 된다. 그러므로 $\Delta H_m = (H_{2\pm}^a - H_{2\pm}^b)$ 로 나타낼 수 있고 이 때 압력이 일정하다고 한정하면 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.⁷⁾

$$-(\Delta H_m/T) = (\partial\mu_{2\pm}^b/\partial X_2)_{p,T}(\partial X_2/\partial T)_p \dots\dots (5)$$

성분 2가 양이온 계면활성제이므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} X_{2+} &= X_2, X_{2-} = X_2 \\ X_{2\pm}^2 &= X_2^2 \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

그리고, 이들 전해질이 이상적 거동을 한다고 가정하면

$$\begin{aligned} \mu_{2\pm}^b &= \mu_{2\pm}^0 + RT \ln (X_{2\pm}^2) \\ &= \mu_{2\pm}^0 + RT \ln (X_2^2) \dots\dots\dots (7) \\ (\partial\mu_{2\pm}^b/\partial X_2)_{p,T} &= RT (2X_2)/(X_2^2) \\ &= 2RT/X_2 \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

따라서, 식(5)에 식(8)을 대입시키면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} -(\Delta H_m/RT^2) &= (2/X_2)(\partial X_2/\partial T)_p \\ &= 2(\partial \ln X_2/\partial T)_p \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

이 때 X_2 를 CMC로 나타낸다면 다음과 같이 표현된다.

$$-(\Delta H_m/RT^2) = 2(\partial \ln CMC/\partial T)_p = \{\partial(\Delta G_m/T)/\partial(1/T)\}_p \dots\dots\dots (10)$$

이 식을 Matijevic과 Pethica에 의해 얻어진 결과와 같다.³⁾

식(3)에서 a상과 b상에서 성분2의 부분몰엔탈피와 부분몰부피를 적용시켜 다시 정리하면

$$\begin{aligned} -(S_{2\pm}^a - S_{2\pm}^b)dT &= \{(\partial\mu_{2\pm}^b/\partial P)\}_{T, X_2} \\ -(\partial\mu_{2\pm}^a/\partial P)_T dP &+ \{(\partial\mu_{2\pm}^b/\partial X_2)_{p,T}dX_2 \dots (11) \end{aligned}$$

이 된다. 그러므로 $\Delta S_m = (S_{2\pm}^a - S_{2\pm}^b)$ 로 나타낼 수 있고 이 때 압력이 일정하다고 한정하면 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$-\Delta S_m = (\partial\mu_{2\pm}^b/\partial X_2)_{p,T}(\partial X_2/\partial T)_p \dots\dots\dots (12)$$

여기서, 식(12)에 식(8)을 대입시키면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} -\Delta S_m &= (2RT/X_2)(\partial X_2/\partial T)_p \\ &= 2RT(\partial \ln X_2/\partial T)_p \\ &= 2RT(\partial \ln CMC/\partial T)_p \\ &= \Delta H_m/T = -(\partial\Delta G_m/\partial T)_p \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

식(3)을 Gibbs 자유 에너지항으로 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \{(\partial G_{2\pm}^a/\partial T)_p - (\partial G_{2\pm}^b/\partial T)_{p, X_2}\}dT &= \\ \{(\partial\mu_{2\pm}^b/\partial P)_{T, X_2} - (\partial\mu_{2\pm}^a/\partial P)_T\}dP &+ \\ (\partial\mu_{2\pm}^b/\partial X_2)_{p,T}dX_2 \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

그리고 $\Delta G_m = (G_{2\pm}^a - G_{2\pm}^b)$ 로 나타낼 수 있고 이 때 압력이 일정하다고 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(\partial\Delta G_m/\partial T)_p = (\partial\mu_{2\pm}^b/\partial X_2)_{p,T}(\partial X_2/\partial T)_p \dots (15)$$

또한 식(1)에 식(8)을 대입시키면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} (\partial\Delta G_m/\partial T)_p &= (2RT/X_2)(\partial X_2/\partial T)_p \\ &= 2RT(\partial \ln X_2/\partial T)_p \\ &= 2RT(\partial \ln CMC/\partial T)_p \dots\dots (16) \end{aligned}$$

따라서, 미셀 형성에 따른 Gibbs 자유에너지 변화식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{8,9)}

$$\Delta G_m = 2RT \ln CMC \dots\dots\dots (17)$$

이 온도변화에 따라 크게 변화하지 않는다고 하면 식(10)을 부정적분하면 다음과 같다.

$$\log CMC = C - D(1/T) \dots\dots\dots (18)$$

이온성 계면활성제의 임계미셀농도(CMC)는 일반적으로 온도의 상승으로 인해 상승하는 경향이 있다.¹⁰⁾

임계미셀농도는 이온성 계면 활성제에서는 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ mole/l 범위이고, 비이온성 계면활성제에서는 10^{-4} mole/l 이하로 알려져 있다. 그리고 임계미셀농도는 여러가지 인자의 영향을 받으며 계면활성제분자의 표면활성이 클수록 미셀은 쉽게 생성되고 임계미셀농도는 작아진다.

임계미셀농도를 지배하는 가장 큰 인자는 분자내 소수기 탄소원자수(N)인데, 정온정압하에서 계면활성제 소수기의 길이와 log CMC 사이에는 다음과 같은 상관관계가 있다는 것을 Shinoda¹¹⁾와 Molyneux¹²⁾ 등의 연구에 의해 알려져 있다.

$$\log \text{CMC} = A - BN \quad \dots\dots\dots (19)$$

여기서 A는 절편, B는 기울기, N은 장쇄탄소수인데, 정수A와 B는 계면활성제의 종류 및 친수성기의 구조에 의존하며, 이온성 계면활성제에서는 A=1.25~1.92, B=0.265~0.296이고, 비이온성 계면활성제에서는 A=1.81~3.30, B=0.438~0.554로 알려져 있다.

N-alkyl pyridinium bromide의 경우 미셀형성에 따른 표준 에너지의 변화식은 $\Delta G_m^\circ = 2RT \ln(\text{CMC})$ 이므로 (19)식을 대입시키면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\Delta G_m^\circ = 4.606RT(A - BN) \quad \dots\dots\dots (20)$$

그리고 (20)식으로부터 메틸기의 수가 하나 증가할 때 미셀형성에 따른 표준자유에너지의 증가분식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\Delta G_m^\circ / \Delta N = -4.606RTB \quad \dots\dots\dots (21)$$

미셀형성에 따른 표준자유에너지의 변화는 $\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ$ 의 관계식에서 보면 탄소수 (methylene기의 수) 증가에 따라서는 ΔH_m° 의 영향이 크며 큰 온도변화에서는 ΔS_m° 의 효과가 중요하므로 N-alkyl pyridinium bromide에 대한 열역학적 특성은 결과 및 고찰에서 논한다.

III. 실험

1. 시 약

본 연구에서는 N-alkyl pyridinium bromide류를 합성¹³⁾하기 위하여 pyridine은 Shinyo pure Chemical의 특급시약을 사용하였으며, N-alkyl pyridinium bromide류는 Tokyo kasei organic chemicals사의 특급시약을 사용하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 N-alkyl pyridinium bromide류의 표면장력 측정을 JIS K3362로 규정된 Fig. 1의 표면장력 측정법에 따른 Traube의 stalagmometer를 사용하여 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ mole/l 범위의 용액에 대하여 적하법으로 40 °C, 45 °C, 50 °C, 55 °C, 60 °C에서 행하였으며 순수한 물의 표면장력은 문헌치를 이용하였다. 즉, 시험액의 온도를 디지털 온도계로 측정한 다음 시험액으로

stalagmometer를 3회 잘 씻고, 시험액을 완전히 채워 각각의 온도 범위에서 ± 0.2 °C로 조절할 수 있는 항온조에 장치한 U자관에 수직으로 세우고 시험액의 액면이 stalagmometer의 규정된 상표선에서 하표선까지(5ml)를 매분 12 ± 2 방울 정도로 낙하되도록 조절하면서 낙하적수를 측정하였으며, 증류수에 대해서도 같은 방법으로 측정하여 다음식으로 표면장력을 구하여, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

$$\delta = (n_0/n) \times \delta_0$$

여기서, n_0 = 증류수의 낙하적수

n = 시험액의 낙하적수

δ_0 = 측정온도에서의 순수한 물의 표면장력 (dyne/cm)

δ = 시험액의 표면장력 (dyne/cm)

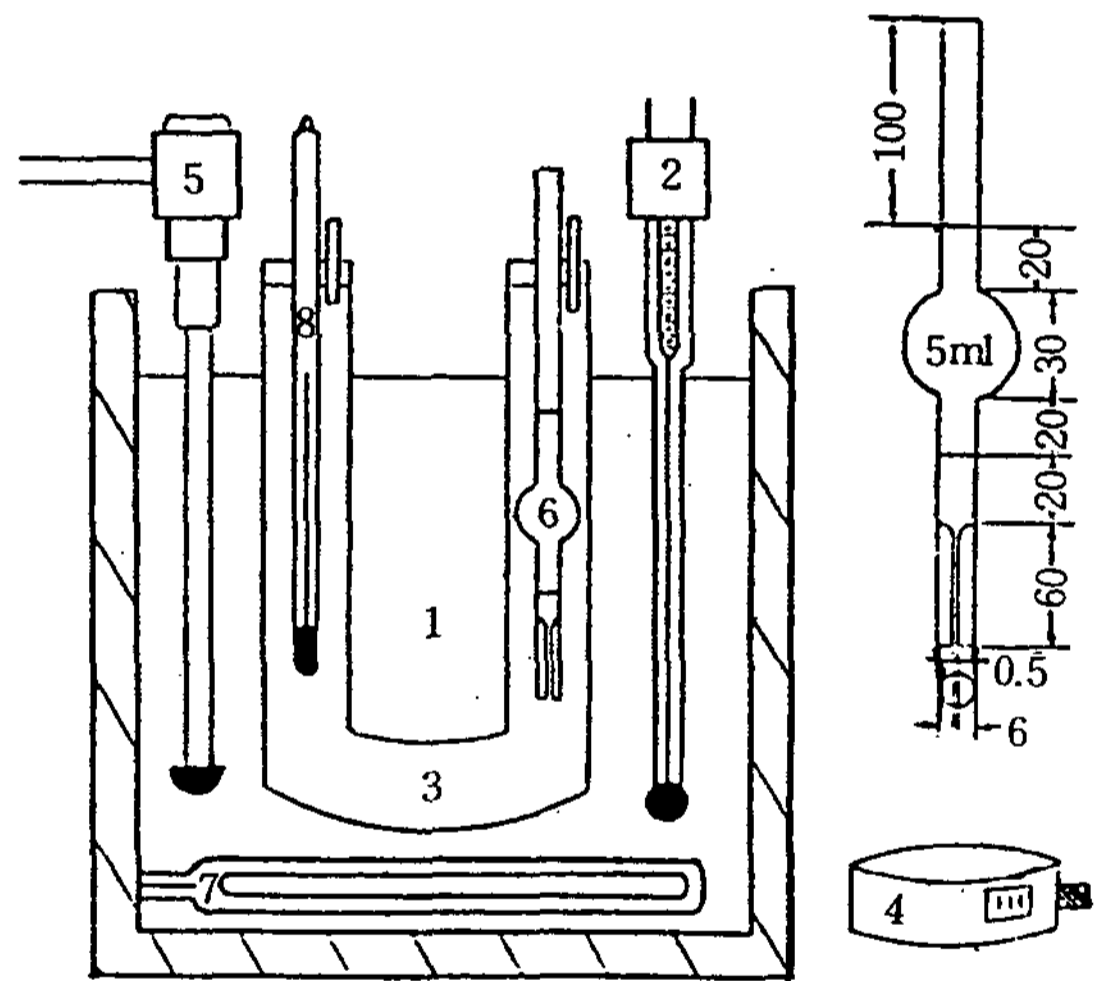


Fig. 1. Stalagmometer for the determination of the surface tension.

- | | |
|--------------------|-----------------------------------|
| 1. Water bath | 6. Stalagmometer (dimension : mm) |
| 2. Thermoregulator | 7. Heater |
| 3. U 字管 | 8. Thermometer |
| 4. Counter | |
| 5. Stirring motor | |

Fig. 2~6에서 보는 바와 같이 4종의 화합물들은 대체로 우수한 표면장력의 저하능을 나타내고 있다. 소수성 성분인 alkyl chain의 탄소수에 따라 약간의 차를 보이나, 이들 화합물은 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ mol/l 농도에서 33.49~55.80 dyne/cm까지 표면 장력을 저하시켰다.

IV. 결과 및 고찰

1. 임계 미셀 농도와 탄소수와의 관계

각각의 온도에서 농도변화에 따른 표면장력변화를 Fig. 2~6에 나타내었으며, 이들 각각의 변곡점에서 임계미셀 농도를 구하여 Table 1에 나타내었다. 이들 화합물은 전반적으로 표면장력 저하능이 비교적 우수한 경향으로 나타났으며, 10^{-4} mole/l 농도 범위에서 33~55 dyne/cm까지 표면장력을 저하시켰다.

N-alkyl pyridinium bromide 류 중에서 탄소원자수 16을 기점으로 해서 탄소원자수 증가에 따라 표면장력 저하능이 떨어지는 것을 알 수 있으며, 탄소원자수 22에서는 표면장력 저하능이 더욱 떨어지는 것을 알 수 있었다. 특히 온도증가에 따른 표면장력 저하능은 탄소원자수가 16~20까지는 3 dyne/cm 정도로 최소한 저하능을 보였으나 탄소원자수 22에서는 온도증가에

Table 1. Critical micelle concentration and surface tension of N-alkyl pyridinium bromides at 40~60 °C

Degree	Compound	CMC(mole/l)	γ_{cmc} (dyne/cm)
40 °C	H. P. B	7.64×10^{-4}	36.00
	O. P. B	3.85×10^{-4}	37.61
	E. P. B	2.00×10^{-4}	38.83
	D. P. B	1.07×10^{-4}	55.80
45 °C	H. P. B	8.00×10^{-4}	34.75
	O. P. B	4.03×10^{-4}	36.61
	E. P. B	2.09×10^{-4}	37.83
	D. P. B	1.12×10^{-4}	50.50
50 °C	H. P. B	8.36×10^{-4}	34.18
	O. P. B	4.22×10^{-4}	36.30
	E. P. B	2.19×10^{-4}	36.70
	D. P. B	1.17×10^{-4}	45.00
55 °C	H. P. B	8.73×10^{-4}	33.84
	O. P. B	4.40×10^{-4}	35.50
	E. P. B	2.29×10^{-4}	36.00
	D. P. B	1.22×10^{-4}	41.25
60 °C	H. P. B	9.13×10^{-4}	33.49
	O. P. B	4.60×10^{-4}	34.78
	E. P. B	2.39×10^{-4}	35.49
	D. P. B	1.28×10^{-4}	38.76

H. P. B = Hexadecyl pyridinium bromide
 O. P. B = Octadecyl pyridinium bromide
 E. P. B = Eicosyl pyridinium bromide
 D. P. B = Docosyl pyridinium bromide

따른 표면장력 저하능이 17 dyne/cm 정도로 激激한 저하능을 보였다.

계면활성제에는 친수성 부분과 친유성 부분이 있는데 특히 친수성 부분은 흔히 이온기이며 이들 이온은 물의 쌍극자에 대한 정전기적 인력으로 말미암아 물에 대하여 강한 친화력을 가지며 또한 이온들과 함께 용

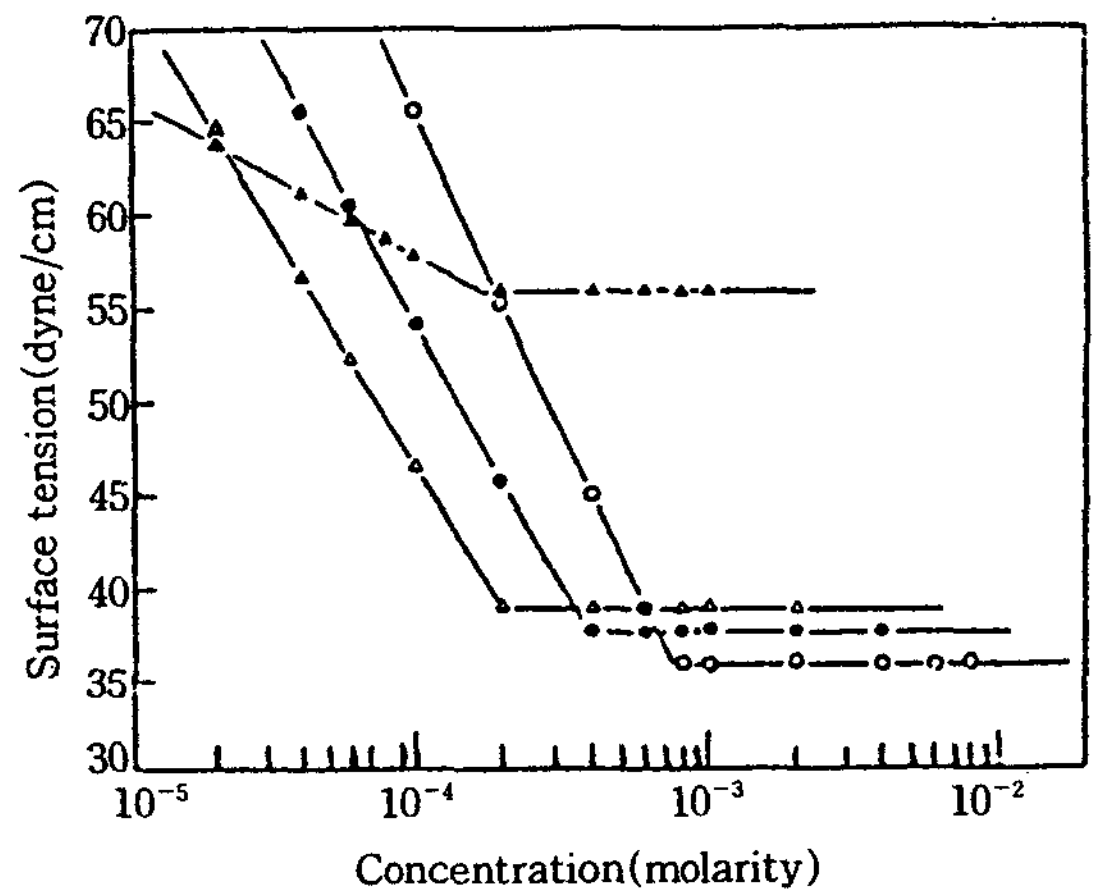


Fig. 2. Surface tension versus concentration curves of N-alkyl pyridinium bromides at 40 °C.

○ : Hexadecyl pyridinium bromide
 ● : Octadecyl pyridinium bromide
 △ : Eicosyl pyridinium bromide
 ▲ : Docosyl pyridinium bromide

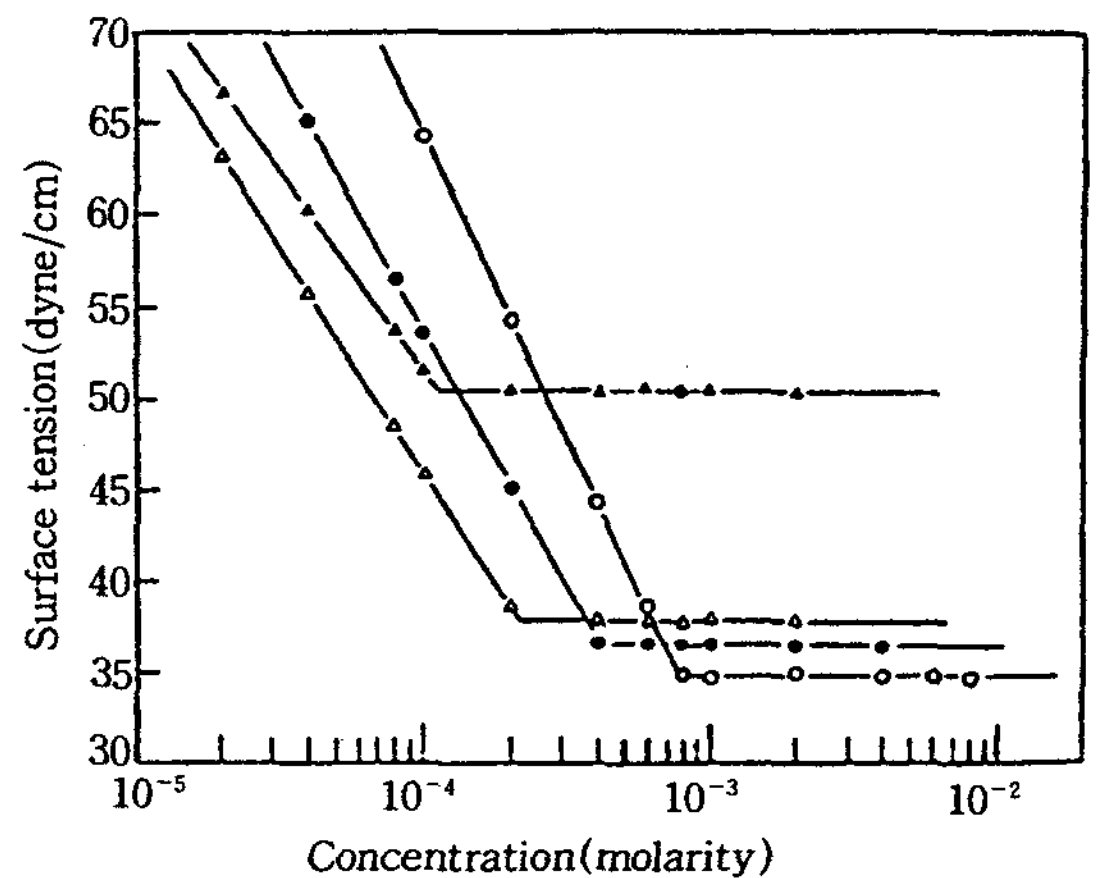


Fig. 3. Surface tension versus concentration curves of N-alkyl pyridinium bromides at 45 °C.

○ : Hexadecyl pyridinium bromide
 ● : Octadecyl pyridinium bromide
 △ : Eicosyl pyridinium bromide
 ▲ : Docosyl pyridinium bromide

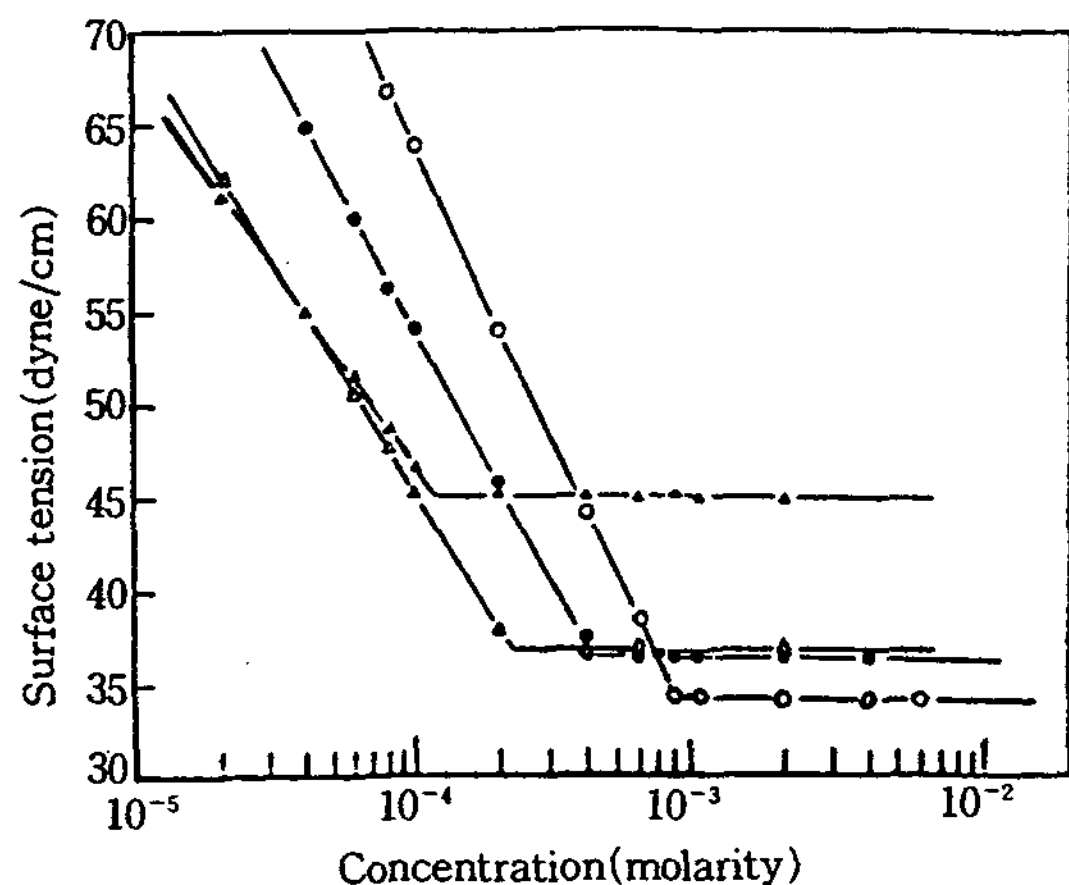


Fig. 4. Surface tension versus concentration curves of N-alkyl pyridinium bromides at 50 °C.

- : Hexadecyl pyridinium bromide
- : Octadecyl pyridinium bromide
- △ : Eicosyl pyridinium bromide
- ▲ : Docosyl pyridinium bromide

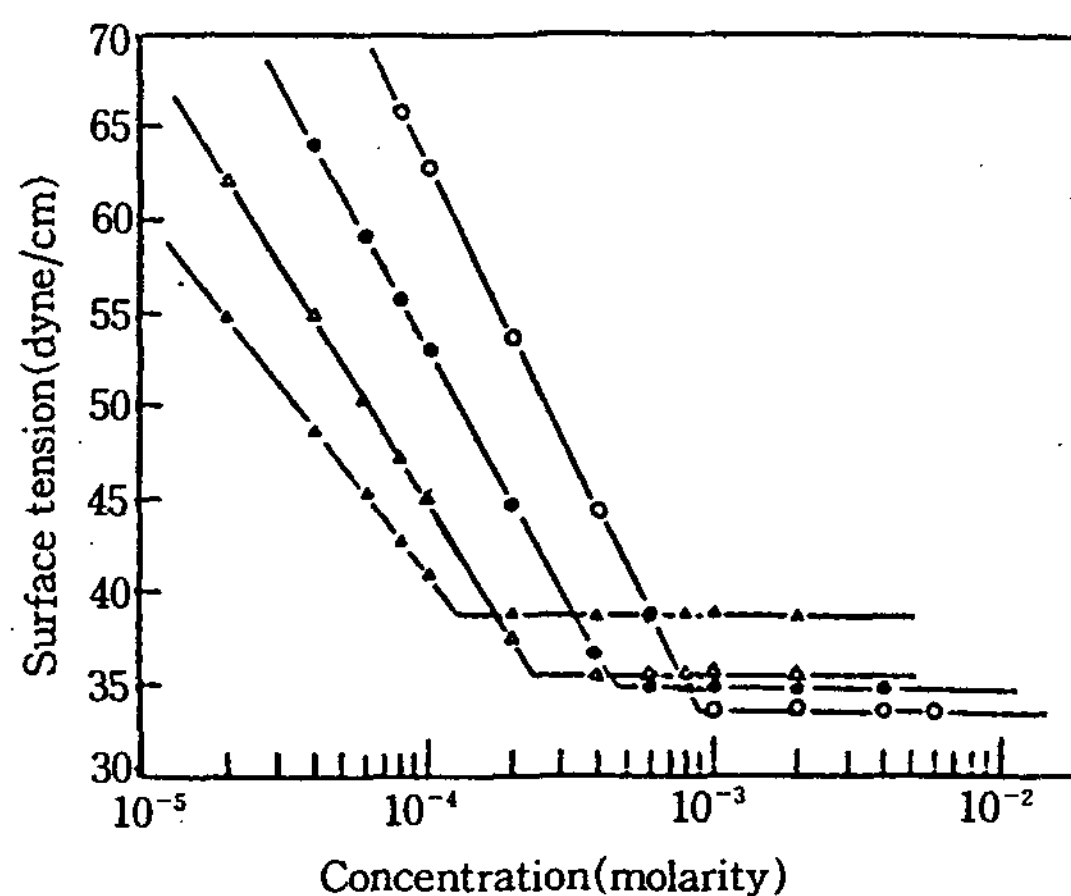


Fig. 6. Surface tension versus concentration curves of N-alkyl pyridinium bromides at 60 °C.

- : Hexadecyl pyridinium bromide
- : Octadecyl pyridinium bromide
- △ : Eicosyl pyridinium bromide
- ▲ : Docosyl pyridinium bromide

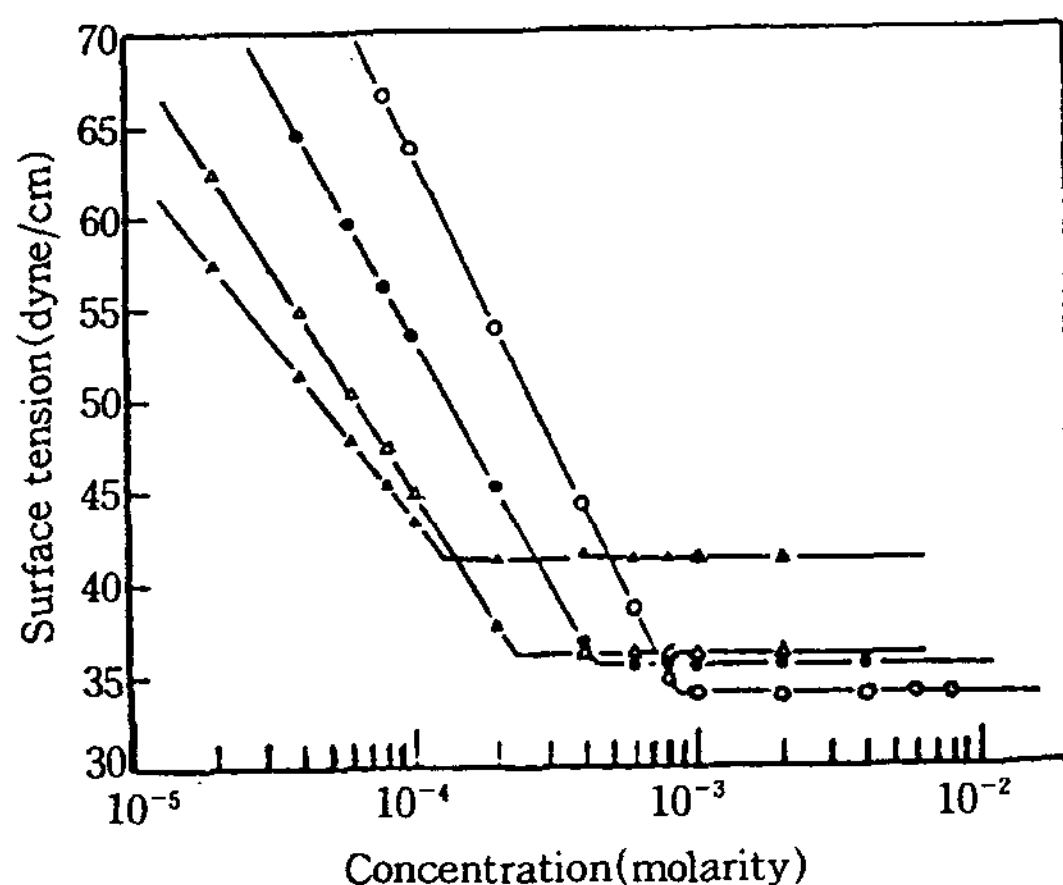


Fig. 5. Surface tension versus concentration curves of N-alkyl pyridinium bromides at 55 °C.

- : Hexadecyl pyridinium bromide
- : Octadecyl pyridinium bromide
- △ : Eicosyl pyridinium bromide
- ▲ : Docosyl pyridinium bromide

액속으로 상당히 긴 탄화수소 사슬을 끌어당기는 능력이 있는데 바로 이 능력으로 표면장력 저하능이 더욱 커진 것으로 생각된다.

그리고 소수성 부분의 탄소원자수가 22인 경우 물에 대한 친화력이 약해 40°C에서는 급격한 저하능이 보이지 못하다가 60°C가 되면 급격한 저하능을 보임을 알

수 있었는데, 이것은 탄소원자수에 따른 용해도차에 기인한 것으로 생각된다.

위의 여러 결과는 양이온성 계면활성제에 속하는 dodecyl benzene sulfonate의 표면장력 저하능 보다는 다소 떨어지나 Span계, Tween계, Sucrose ester 등 비이온성 계면활성제 및 Cetyltrimethylammonium bromide와 같은 양이온성 계면활성제에 필적할 정도의 표면장력 저하능을 나타낸다고 할 수 있다.^{17,18)}

또한 소수성기인 알킬 사슬의 탄소 원자수(N)와 log CMC관계를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에 나타낸 바와같이 탄소수변화에 따라 log CMC가 직선적으로 변하고 있어 본 실험도 Shinoda와 Molyneux 등의 식에 일치함을 알 수 있었으며, 따라서 Fig. 7로부터 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$40\text{ }^\circ\text{C} : \log \text{CMC} = -0.847 - 0.142N \dots\dots\dots (22)$$

$$45\text{ }^\circ\text{C} : \log \text{CMC} = -0.826 - 0.142N \dots\dots\dots (23)$$

$$50\text{ }^\circ\text{C} : \log \text{CMC} = -0.806 - 0.142N \dots\dots\dots (24)$$

$$55\text{ }^\circ\text{C} : \log \text{CMC} = -0.787 - 0.142N \dots\dots\dots (25)$$

$$60\text{ }^\circ\text{C} : \log \text{CMC} = -0.771 - 0.142N \dots\dots\dots (26)$$

Klevens¹⁹⁾와 Beckett²⁰⁾에 의하면 (19)식의 B값이 대부분의 계면활성제에 대하여 log 2와 같다고 보고하였으나, K. Meguro, Y. Takasawa²¹⁾ 등의 논문에서

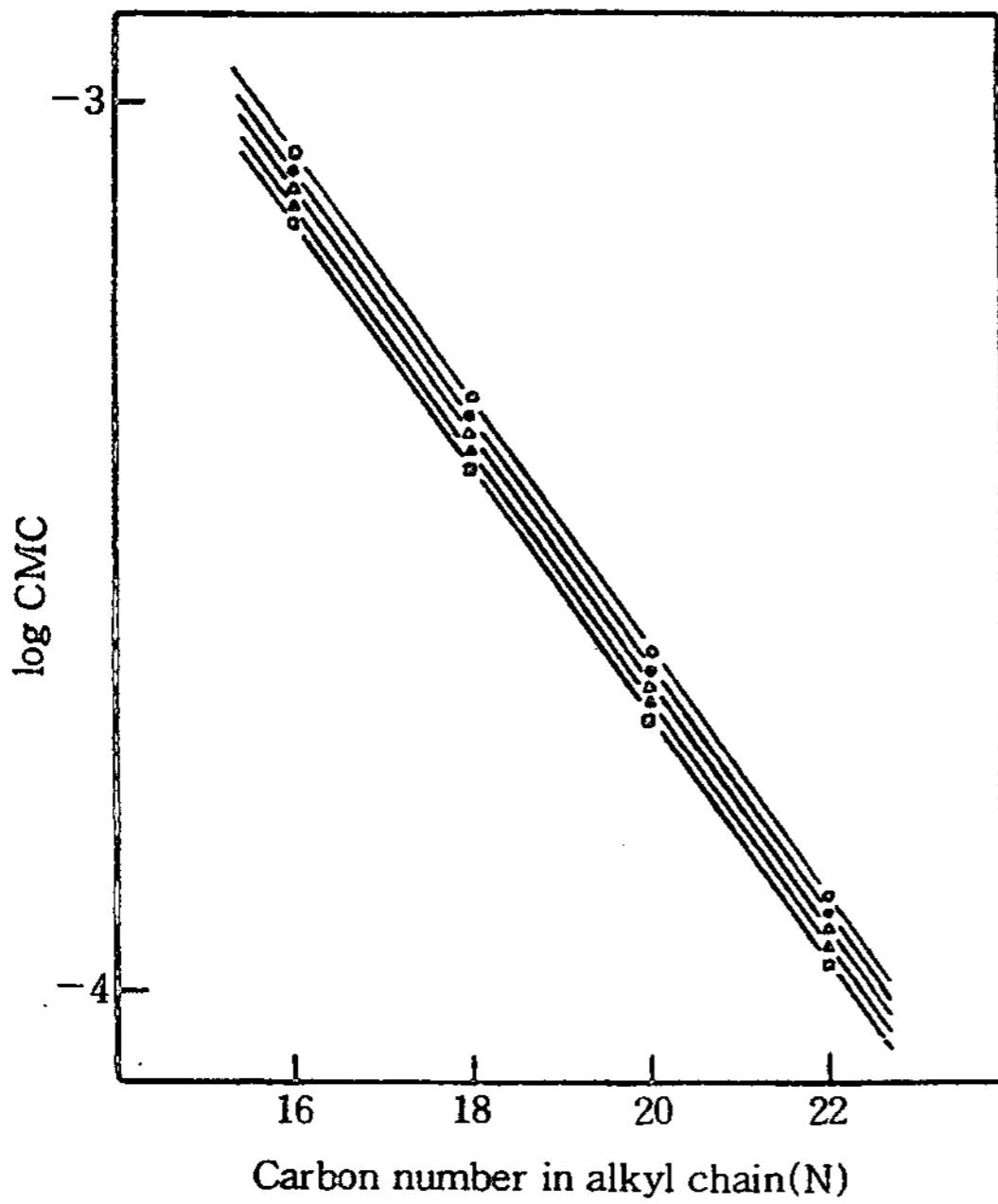


Fig. 7. Plot of log CMC at 40~60°C against the number of carbon atoms in the alkyl chain of N-alkyl pyridinium bromide.

(□ : 40°C ▲ : 45°C △ : 50°C ● : 55°C ○ : 60°C)

는 B값이 약 0.5였으며, 본 연구에서는 40~60°C에서 0.142로 나타났으며, 이 값은 Beckett가 제시한 값의 약 1/2에 해당하며, 이는 친수성기인 피리디늄 브로마이드로 인하여 소수기의 Micellization에 대한 기여가 이온이나 비이온성 계면 활성제의 경우보다 더 작게 나타나고 있는 것이라 생각된다.⁹⁾

2. 미셀형성에 대한 열역학적 고찰

이론에서 논하였던 N-alkyl pyridinium bromide의 경우, 미셀 형성에 따른 표준 자유 에너지의 변화식은 $\Delta G_m^\circ = 2RT \ln CMC$ 로 나타낼 수 있다.⁸⁾

따라서 식(22)~(26)을 위식에 대입하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

40°C : $\Delta G_m^\circ = -2.428 - 0.4070N$ (27)

45°C : $\Delta G_m^\circ = -2.405 - 0.4135N$ (28)

50°C : $\Delta G_m^\circ = -2.834 - 0.4200N$ (29)

55°C : $\Delta G_m^\circ = -2.364 - 0.4265N$ (30)

60°C : $\Delta G_m^\circ = -2.351 - 0.4330N$ (31)

이들 여러 온도(40°C~60°C)에서 탄소수 증가에 따른 자유 에너지 변화를 Fig. 8에 나타내었으며, 탄소수 증가에 따라 자유 에너지 변화는 감소하고 있음을 알 수 있다.

K. W. Herrmann과 Overbeek's는 Dimethyldodecylamine oxide와 Sodium dodecyle sulfate에서 methylene group 당 표준 자유에너지 변화는 약 -1.10RT였다고 보고하였으며, K. Meguro와 Y. Takasawa²¹⁾ 등의 연구에 의하면 Octaethylene glycol-n-alkyl ether의 methylene group당 미셀 형성에 따른 자유 에너지 변화는 15°C에서 -0.67Kcal/mole, 20°C와 25°C에서 -0.68Kcal/mole, 30°C와 40°C에서 -0.69 Kcal/mole이었으나, 본 연구에서는 약 -0.65RT로 계산되었다.

미셀 형성에 따른 표준 자유 에너지의 변화는 $\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ$ 의 관계식에서 ΔH_m° 와 ΔS_m° 의 효과가 16~22의 4종의 N-alkyl pyridinium bromide류의 여러 농도 수용액에 대하여 40~60°C에서 표면 장력을 측정하여 얻은 CMC를 각 온도에 대하여 plot하여

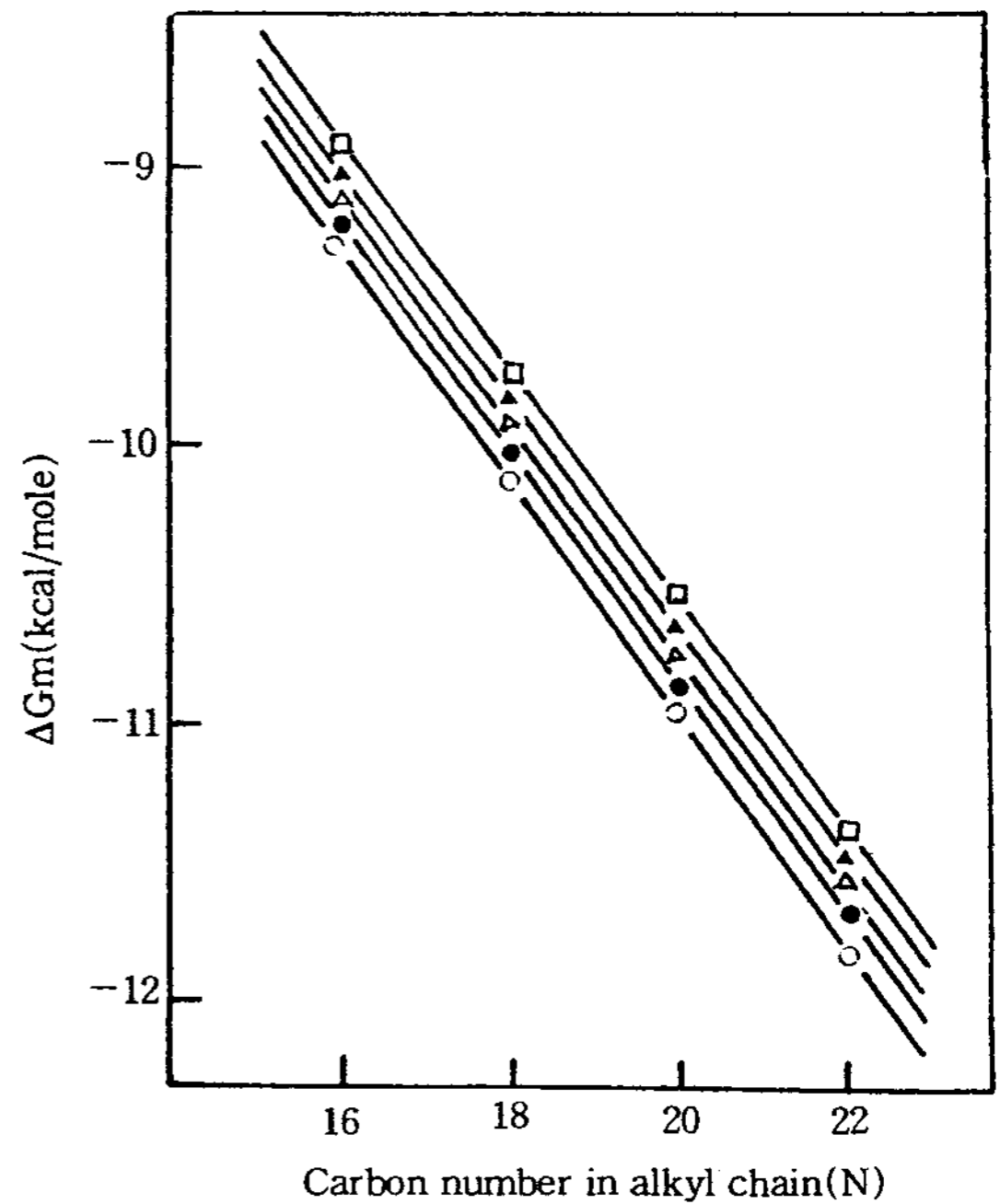


Fig. 8. Free energy changes of micellization as a function of alkyl chain length for N-alkyl pyridinium bromide.

(□ : 40°C ▲ : 45°C △ : 50°C ● : 55°C ○ : 60°C)

Fig. 9에 나타냈으며, Fig. 9의 기울기와 절편으로부터 구한 표준 엔탈피, 표준 자유 에너지 값은 Table 2에 각각 나타내었으며, 탄소수 증가에 따른 표준 열역학적 에너지 변화는 Fig. 10에 나타냈다.

또한 (17)식으로 부터 ΔG_m° 를 구하여 (10)식에 따라 $\Delta G_m/T$ 와 $1/T$ 의 관계를 plot하여 Fig. 11에 나타냈고, Table 2에서 알 수 있듯이 탄소수 증가에 따른 n-

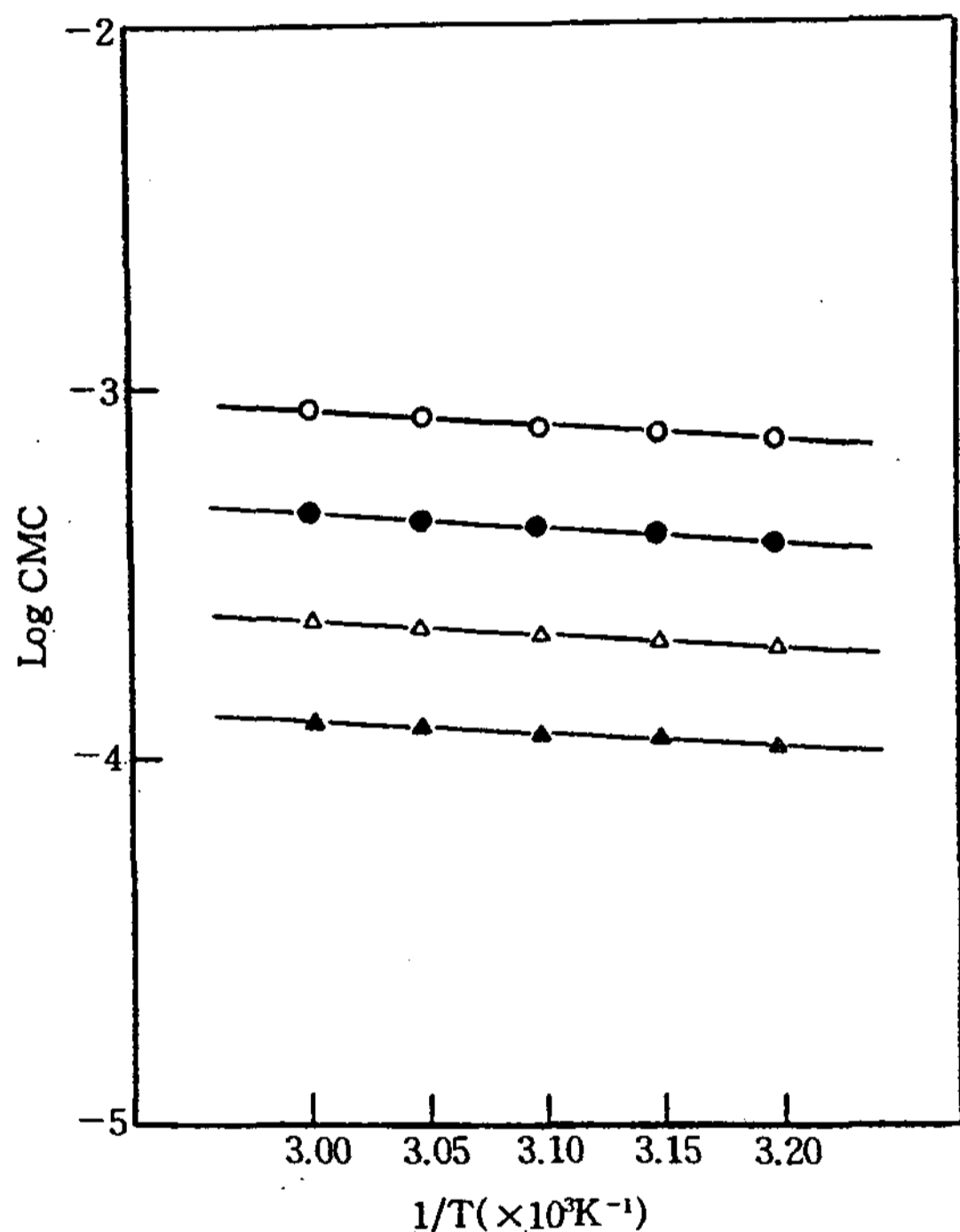


Fig. 9. Plot of log CMC against the reciprocal of temperature(1/T).

- : Hexadecyl pyridinium bromide
- : Octadecyl pyridinium bromide
- △ : Eicosyl pyridinium bromide
- ▲ : Docosyl pyridinium bromide

Table 2. Thermodynamic values of micellization at 25 °C as a function of alkyl chain length for N-alkyl pyridinium bromide

Compound	ΔH_m° (cal/mole)	ΔS_m° (cal/mole K)	ΔG_m° (cal/mole)
H.P.B	-3680	16.78	-8682
O.P.B	-3688	19.48	-9495
E.P.B	-3691	22.07	-10271
D.P.B	-3711	24.50	-11016

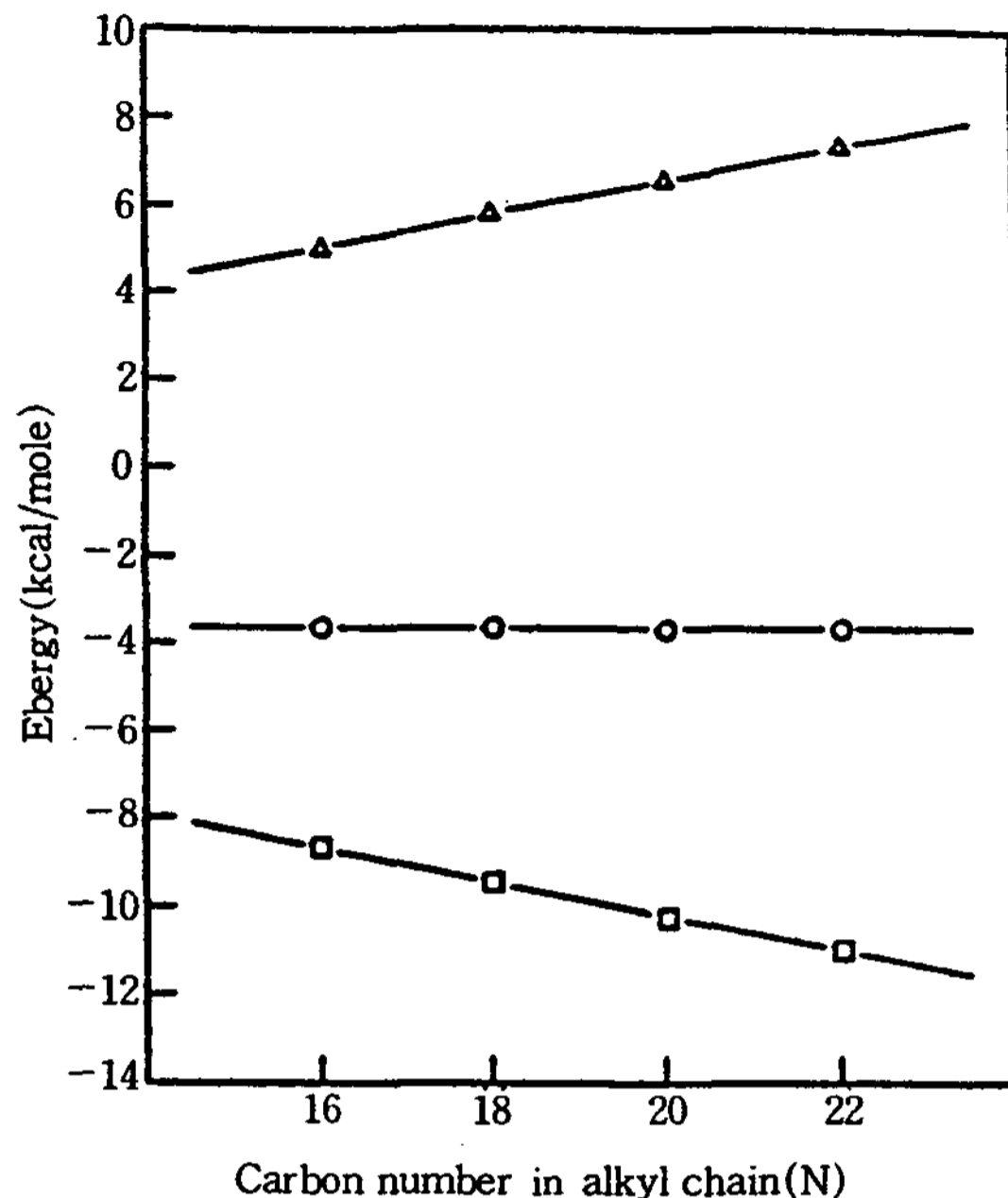


Fig. 10. Thermodynamic parameters of micellization at 25 °C as a function of alkyl chain length for N-alkyl pyridinium bromide.

- : ΔH_m°
- △ : $T\Delta S_m^\circ$
- : ΔG_m°

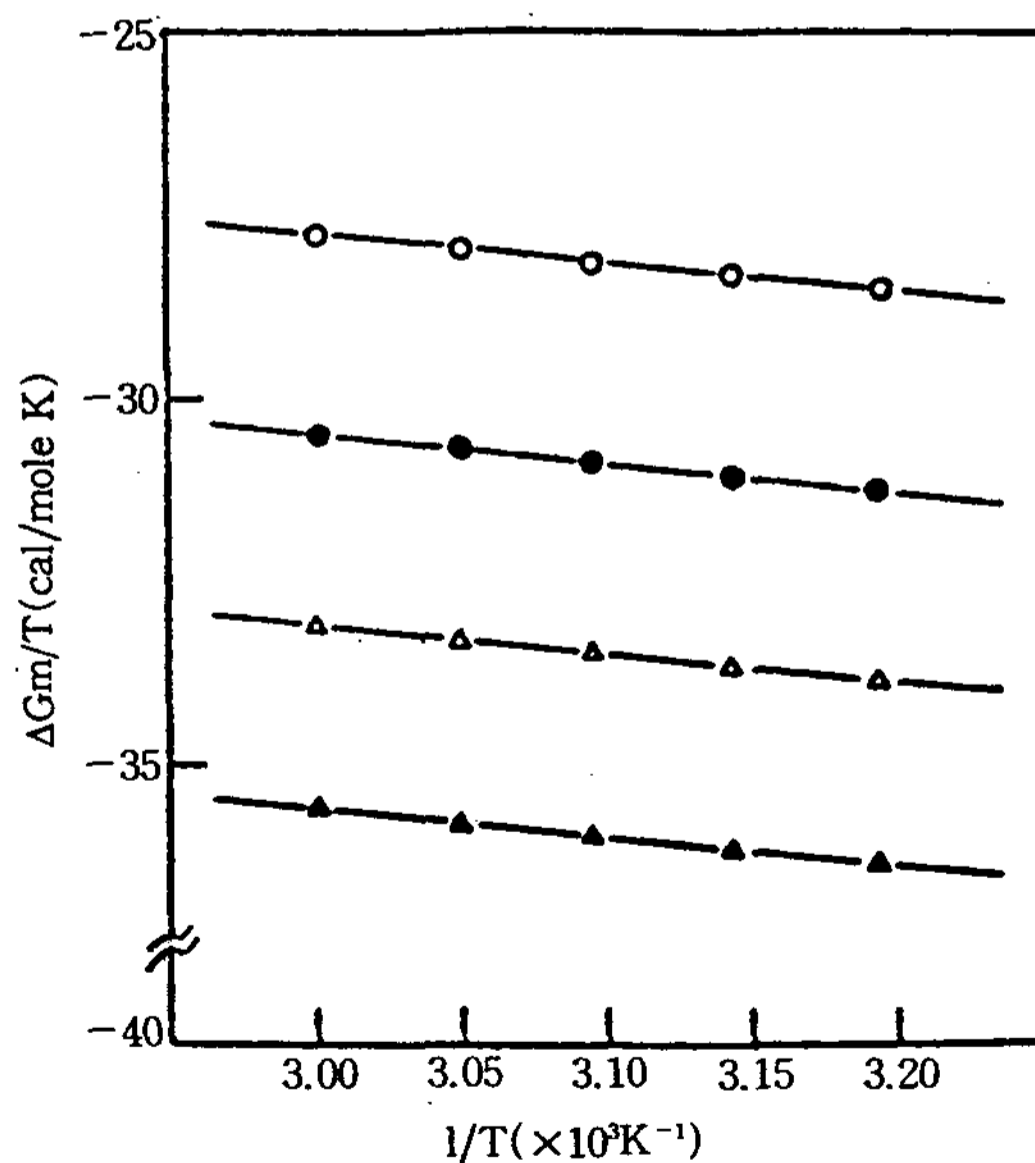


Fig. 11. Enthalpy change variation of N-alkyl pyridinium bromides.

- : Hexadecyl pyridinium bromide
- : Octadecyl pyridinium bromide
- △ : Eicosyl pyridinium bromide
- ▲ : Docosyl pyridinium bromide

alkyl pyridinium bromide류의 표준 엔탈피와 표준 자유에너지의 값이 감소하고 있어 미셀 형성반응은 자발적임을 알 수 있다.

Fig. 11의 결과로부터 40~60°C 온도 구간에서 미셀 형성에 따른 엔탈피의 변화(ΔH_m°)를 보면 곡선의 기울기가 부의 부호를 갖고 있으므로 발열과정으로 미셀이 형성된다는 것을 알 수 있다.

또한 Fig. 12의 결과로부터 40~60°C 온도구간에서 미셀형성에 따른 엔탈피의 변화(ΔH_m°)는 온도가 증가함에 따라 전반적으로 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

따라서, 40~60°C 온도 범위에서의 미셀 형성은 발열과정의 enthalpy directed process²³⁾라고 생각할 수 있다.

V. 결 과

N-alkyl pyridinium bromide류 중에서 알킬 탄소원자수가 16~22인 4종류의 화합물에 대해서 표면장력을

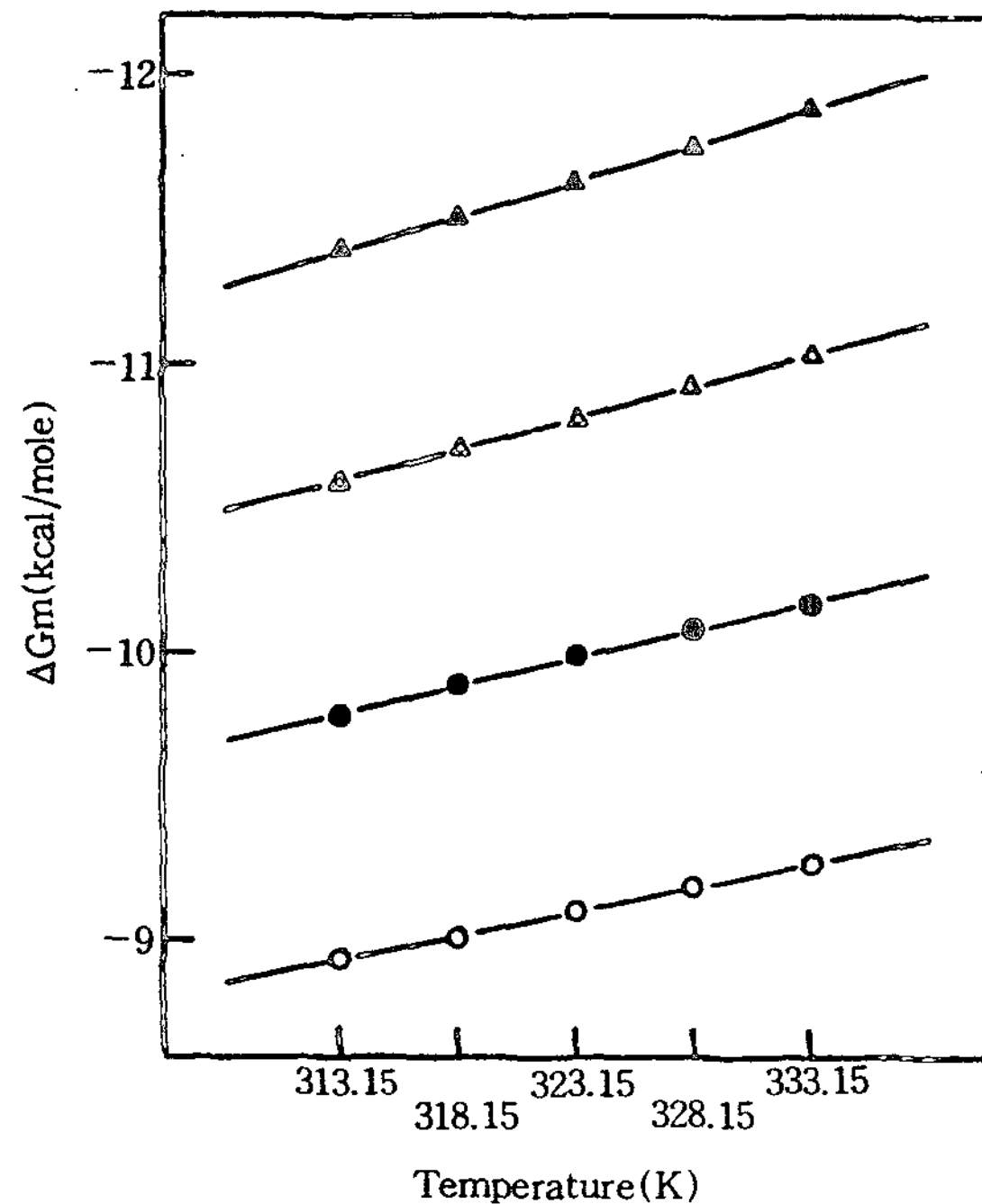


Fig. 12. Entropy change variation of N-alkyl pyridinium bromide.

- : Hexadecyl pyridinium bromide
- : Octadecyl pyridinium bromide
- △ : Eicosyl pyridinium bromide
- ▲ : Docosyl pyridinium bromide

측정하고 이로부터 임계 미셀 농도를 측정하여 각각의 화합물에 대해서 열역학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) N-alkyl pyridinium bromide중 C₁₆~C₂₂ 범위에서 수용액의 표면장력을 측정한 결과 임계미셀농도에서의 표면장력(γ_{CMC})은

C₁₆ : 33.49~36.00 dyne/cm

C₁₈ : 34.78~37.61 dyne/cm

C₂₀ : 35.49~38.83 dyne/cm

C₂₂ : 38.76~55.80 dyne/cm

였다.

(2) 표면장력 측정으로부터 임계미셀농도를 추정된 결과는

hexadecyl pyridinium bromide :

$7.64 \times 10^{-4} \sim 9.13 \times 10^{-4}$ mole/l

octadecyl pyridinium bromide :

$3.85 \times 10^{-4} \sim 4.60 \times 10^{-4}$ mole/l

eicosyl pyridinium bromide :

$2.00 \times 10^{-4} \sim 2.39 \times 10^{-4}$ mole/l

decosyl pyridinium bromide :

$1.07 \times 10^{-4} \sim 1.28 \times 10^{-4}$ mole/l

로 나타났다.

(3) 임계미셀농도(CMC)와 소수성기의 탄소원자수(N)을 plot한 결과 $\log CMC = A - BN$ 과 같은 관계가 나타났다.

(4) $\log CMC$ 와 $(1/T)$ 를 plot한 결과 직선관계를 나타내었다. 40°C~60°C에서는 methylene group (-CH₂-)당 미셀 형성에 따른 자유에너지 변화는 $-0.65RT$ 였다.

문 헌

1. K. Shinoda, J. Phys. Chem., **60**, 1439(1956); H. W. Hoyer, *ibid*, **61**, 1283(1957); G. C. Benson, *ibid*, **61**, 593(1957); P. White and G. C. Benson, *ibid*, **55**, 1025(1959); J. M. Corkill, J. F. Goodman and S. P. Harrald, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 202(1964); P. Mukerjee, J. Phys. Chem., **69**, 4038(1965); D. C. Polland and H. A. Scheraga, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **21**, 273(1966); L. Benzamin, *ibid*, **22**, 386(1966)
2. Shinoda, K., and Hutchinson, E., J. Phys.

- Chem., **66**, 577(1962)
3. Matijevic, E., and Pethica, B. A., Trans. Faraday Soc., **54**, 587(1958)
 4. J. E. Adderson and H. Taylor, J. Colloid Sci., **19**, 497(1964)
 5. J. M. Corkill, J. F. Goodman and J. R. Tate, Trans. Faraday Soc., **60**, 966(1965)
 6. A. H. Beckett, R. J. Woodward, J. Pharm. Pharmacol., **15**, 422(1963)
 7. Eric Hutchinson and Carol S. Mosher, J. Colloid Sci., **11**, 352(1956)
 8. Shinoda, K., and Hutchison, E., J. Phys. Chem., **66**, 577(1962)
 9. Hermann, K. W., J. Phys. Chem., **66**, 295(1962)
 10. 堀口博, “新世界活性劑” 三共出版社, 第1章 1~6 (1965)
 11. K. Shinoda, Bull. Chem. Soc. Jpn., **34**, 237 (1961)
 12. P. Maoyneux, C. T. Rhodes and J. Swarbrick, Trans. Faraday Soc., **61**, 1043(1965)
 13. R. S. Shelton, M. G. Van Campan, C. H. Tilford, H. C. Lang, L. Nisonger, F. J. Bandelin, H. L. Rubenkoenig, J. Am. Chem. Soc., **68**, 757 (1946)
 14. 高松武一部, “化學工學便覽(化學工學協會編)” 丸善株式會社, 第1章 81(昭和63年)
 15. S. M. Moon, Physics Chemistry Experimental Dictionary, 1665(1990)
 16. International Critical Tables, Vol. 4, 432(1928)
 17. N. K. Adam, H. L. Shute, Trans. Faraday Soc., **34**, 758(1938)
 18. L. Osipow, F. D. Smell and A. Pinethler, Ind. Eng. Chem., **84**, 1454(1956)
 19. H. B. Klevens, J. Amer. Oil Chem. Soc., **30**, 74(1953)
 20. H. S. Frank and M. W. Evans, J. Chem. Phys., **13**, 507(1945)
 21. Kenjiro Meguro, Yosuke Takasawa, Nobuo Kawahashi, Yujin Tabata and Minoro Uero, J. Coll. and Interface Sci., **83**, 50(1981)
 22. J. Th. G. Overbeek, Chem. Weekblad., **54**, 687 (1958)
 23. Robert D. Vold and Marjorie J. Vold, “Collid and Interface Chemistry” ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC, 608(1983)