

임계 마이셀 농도의 온도 의존성에 대한 통계 역학적 모델

임경희[†] · 강계홍* · 이미진

중앙대학교 화학·신소재 공학부, *(주)아모레퍼시픽 기술연구원
(2006년 8월 17일 접수, 2006년 10월 20일 채택)

A Statistical-Mechanical Model on the Temperature Dependence of Critical Micelle Concentration

Kyung-Hee Lim[†], Kye-Hong Kang*, and Mi-Jin Lee

School of Chemical Engineering & Materials Science, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

*R&D Center, Amorepacific Corporation, Gyeonggi-do 449-729, Korea

(Received August 17, 2006; accepted October 20, 2006)

임계 마이셀 농도의 온도 의존성을 통계 역학적으로 고찰하였다. 본 논문에서 논의된 단순하고 소박한 모델은 임계 마이셀 농도(CMC)가 온도에 대해서 $\ln CMC = A + BT + C/T + D \ln T$ 와 같이 변함을 말해준다. 여기에서 T 는 온도이고 A, B, C, D 는 마이셀을 이루는 계면활성제 분자의 성질에 의존하는 상수이다. 모델에서 얻어진 식은, 온도에 따른 CMC 측정 자료를 잘 맞추는 것으로 평가된, 기존의 Muller와 Lim의 식을 결합한 형태이다. 그러므로 본 논문에서 제안된 CMC의 온도 의존성에 대한 모델은 Muller와 Lim의 식에 대한 이론적인 토대를 제공한다.

Dependence of the critical micelle concentration (CMC) on temperature is examined from a statistical-mechanical point of view. A simple and primitive model examined in this article yields $\ln CMC = A + BT + C/T + D \ln T$ with T being temperature and A, B, C, D being constants depending on the properties of the surfactant molecules which comprise the micelles. The resulting equation combines Muller's and Lim's equations, which have already been proven to fit well measured CMC data with temperature. The statistical-mechanical model on micellization discussed in this article provides a theoretical basis on these equations.

Keywords: micellization, critical micelle concentration (CMC), temperature dependence

1. 서 론

계면활성제 용액에서 계면활성제의 농도가 임계 마이셀 농도(임마농, CMC)보다 크면 마이셀이 생성된다. CMC는 여러 인자에 의해서 영향을 받지만 그 중에서도 온도의 영향은 괄목할 만하다. 임마농(CMC)의 온도에 따른 거동은 마이셀화(micellization)에 따른 열역학 포텐셜의 변화를 알 수 있게 해 주는 큰 장점이 있다. 예를 들면 마이셀화에 대한 질량 작용 모델(mass action law model)에 의하면 마이셀이 이루어질 때의 깃스 자유 에너지 변화 ΔG_{mic}^{θ} 는 $\Delta G_{mic}^{\theta} = (1 + \beta)RT \ln X_{CMC}$ 로 주어진다. 여기에서 β 는 반대 이온 결합도, R 은 기체 상수, X_{CMC} 는 임마농에서의 전체 계면활성제의 몰 분율이다. 특히 마이셀화에 따른 엔탈피 변화 ΔH_{mic}^{θ} 는 ΔG_{mic}^{θ} 와 깃스-헬름홀츠 식인 $\Delta H_{mic}^{\theta} = -T^2 \partial(\Delta G_{mic}^{\theta}/T)/\partial T$ 로 맺어지므로 X_{CMC} 를 온도의 함수로 얻으면 쉽게 결정될 수 있다. 그리고 마이셀화의 엔트로피 변화 ΔS_{mic}^{θ} 는 $\Delta S_{mic}^{\theta} = (\Delta H_{mic}^{\theta} - \Delta G_{mic}^{\theta})/T$ 로부터 구할 수 있으

므로 임마농의 온도 거동은 실제적으로 열역학 포텐셜을 구하는데 필수적이다. 또한 열역학 포텐셜은 마이셀화에서 분자 사이의 서로 작용을 이해하게 해줌으로 마이셀 임마농의 온도 거동은 마이셀 현상을 이해하는데 가장 중요한 요소라고 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 CMC가 온도에 따라 변하는 모델은 식 (1)과 (2)와 같이 1993년과 2003년에 비로소 Muller[1]와 Lim 등[2]에 의하여 제시되었다.

$$\text{모델 I: } \ln X_{CMC} = A + BT + D \ln T \tag{1}$$

$$\text{모델 II: } \ln X_{CMC} = A + BT + \frac{C}{T} \tag{2}$$

여기에서 A, B, C, D 는 상수이며, T 는 절대 온도이다. 두 식에서 계수를 똑같이 A 와 B 로 표시하였는데 이것은 식 (1)과 (2)에서 계수들이 같다는 사실을 말하는 것이 아니다. 이 식들에서는 계수가 맞춘 변수이므로 같은 문자로 나타내어도 무방하다.

[†] 주 저자 (e-mail: khlim@cau.ac.kr)

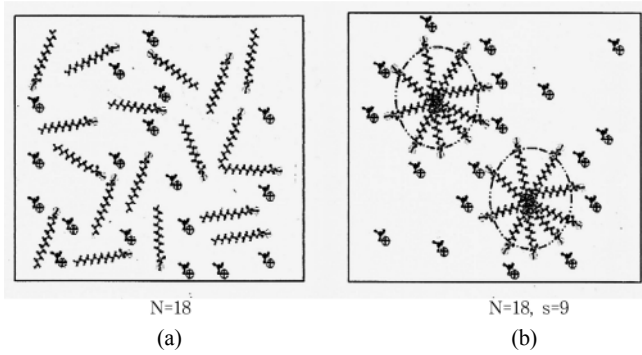


Figure 1. Schematics of an aqueous solution of surfactants with 18 aliphatic carbons (a) and micelles with the association number of 9 (b).

과거에는 X_{CMC} 의 온도 의존성을 온도의 다항식

$$\ln X_{CMC} = A + BT + CT^2 + \dots \quad (3)$$

으로 나타내었으나 다항식은 이론적인 토대가 전혀 없고 또 똑같은 실험 자료에 대하여 상당히 다른 결과를 제공하므로[3] 신뢰할 수 없다고 생각된다. 그런데 식 (1)과 (2)는 식 (3)보다 적은 수의 맞춤 변수로 실제 실험 자료를 더 잘 맞춤하였다. 그뿐만 아니라 식 (1)과 (2)는 열역학 이론과 실험 관찰에 근거하여 유도되었으므로 이론적 근거를 가지고 있다.

본 논문에서는 임마농의 온도 의존성을 통계 역학적으로 고찰하여 식 (1)과 (2)의 이론적 토대를 더욱 확고히 하고자 하였다. 통계 역학적 분석은 폴란드(Poland)와 셰라가(Scheraga)의 모델[4,5]에 기반을 두었으나 중요한 차이점이 있다. 그것은 마이셀을 이루는 계면활성제가 마이셀 안에서 운동하는 내부 운동에 대하여 폴란드/셰라가 모델에서는 외부 운동과는 달리 사슬 길이와 온도의 영향을 분리하지 않았는데 본 논문에서는 논리의 일관성을 유지하기 위해서도 이를 분리하였다. 이러한 결과 전체적으로 수식에 변화가 있었다.

이제 마이셀화의 통계 역학적 모델을 기술하고 이의 중요성을 살펴 보고자 한다. 본 모델은 식 (1)과 (2)의 이론적 근거를 제공하므로 마이셀화 현상을 이해하고 고찰하는데 도움이 된다고 생각한다.

2. 이론: 마이셀 형성의 통계 역학적 모델

2.1. 분배 함수와 자유 에너지

계면활성제가 용매와 혼합되어 용액을 이루고 있다. 용액을 이루고 있는 계면활성제 분자의 전체 숫자는 N 이고 마이셀은 크기가 s 인 한 종류만 존재하는 것으로 가정한다. 실제로 마이셀은 크기 분포를 갖지만 하나의 크기만을 가정함으로써 수학적 계산이 훨씬 수월해진다. 그리고 계면활성제는 모두 마이셀을 이루고 단분자로 남아있지 않는다고 가정한다(Figure 1). 따라서 용액 속에는 N/s 개의 마이셀이 들어 있다. 그러므로 마이셀 하나의 분배 함수(partition function)를 q_M 이라고 하면 마이셀 용액의 정준 모듬(canonical ensemble) 분배 함수 Q 는

$$Q = \frac{q_M^{N/s}}{(N/s)!} \quad (4)$$

으로 나타낼 수 있다. 이 분배 함수에 대응하는 열역학 함수는 헬름홀츠 자유 에너지 F 로서 다음과 같이 Q 와 관계된다.

$$\begin{aligned} F(N, s) &= -kT \ln Q \\ &= -\frac{NkT}{s} \ln \frac{se q_M}{N} \end{aligned} \quad (5)$$

여기에서 스티링 식(Sterling formula)

$$\ln n! = n \ln n - n = \ln(n/e)^n \quad \text{또는} \quad n! \approx (n/e)^n \quad (6)$$

이 사용되었다.

마이셀 용액에 대한 Q 가 구해지면 F 를 최소로 하는 회합수 s 의 값 s_m 을 구할 수 있으며 이로부터 마이셀의 크기와 임계 마이셀 농도를 결정할 수 있다. 그러므로 마이셀 용액에 대한 분배 함수 Q 의 구체적인 표현을 얻어야 한다. 이를 위하여 다음과 같은 5 가지 효과를 고려하였다.

- 마이셀의 병진 운동과 회전 운동에 의한 외부 자유 에너지
- 계면활성제 소수성 꼬리 주변의 용매 효과에 의한 자유 에너지
- 소수성 결합에 의한 소수성 꼬리의 내부 자유 에너지
- 정전기적 자유 에너지
- 친수성 머리의 용매화(solvation)에 의한 자유 에너지

위의 효과들을 고려함으로써 q_M 은

$$q_M = q_{ext} q_{slvt} q_{intt} q_{elec} \quad (7)$$

와 같이 나타낼 수 있다. 여기에서 두 번째와 네 번째의 용매가 관련된 효과는 q_{slvt} 로 묶어서 나타낸다. 식 (4)를 식 (5)에 대입하면 자유 에너지를 각 효과의 기여로 나타낼 수 있다.

$$\frac{-F(N, s)}{NkT} = \frac{1}{s} \ln \frac{se q_{ext}}{N} + \frac{1}{s} \ln q_{slvt} + \frac{1}{s} \ln q_{intt} + \frac{1}{s} \ln q_{elec} \quad (8)$$

이 식은 계면활성제 분자 당 자유 에너지 $F(N, s)/N$ 을 kT 의 단위로 나타낸 것이다. 이제 식 (7)과 (8)에 나타난 각각의 분배 함수와 이들의 자유 에너지에의 기여를 구하고자 한다. q_{ext} 는 마이셀의 병진(translation) 운동과 회전(rotation) 운동에 관계된다. 그러므로 q_{ext} 를

$$q_{ext} = q_{trans} q_{rot} \quad (9)$$

로 나타내고, 통계 역학에 의하여[6]

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi smkT}{h^2} \right)^{3/2} V_f = s^{3/2} \frac{V_f}{\Lambda^3} \quad (10)$$

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2}{n_{sym}} \left(\frac{2\pi I k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (11)$$

이 되므로 q_{ext} 는

$$q_{ext}(s) = \frac{q_{trans} q_{rot}}{48\pi^4 (2/5)^{3/2} v_o m^3 (kT)^3} V_f s^4 \quad (12)$$

이 된다. 여기에서 m 은 계면활성제 분자의 질량, V_f 는 자유 부피이고, n_{sym} ($=1$) 은 분자의 대칭 수(symmetry number)이며, I 는 분자의 관성 모멘트(moment of inertia)이고 v_o 는 분자의 부피이다.

등근 모양 마이셀에서 I 는

$$I = \frac{2}{5} M R_M^2, \quad (M = s \cdot m) \quad (13)$$

이고, M 은 회합수 s 인 마이셀의 질량이며, R_M 은 마이셀의 반지름이다. R_M 은 분자의 부피 v_o 와 회합수 s 로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$R_M = \left(\frac{3v_o}{4\pi} \right)^{1/3} s^{1/3} \quad (14)$$

이 결과를 식 (13)에 대입하면 관성 모멘트 I 를

$$I = \frac{2}{5} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} m v_o^{2/3} s^{5/3} \quad (15)$$

와 같이 얻을 수 있다.

이 시점에서 계면활성제 분자의 부피 v_o 와 질량 m 이 소수성 사슬의 CH_2 의 숫자 n_{CH_2} 에 비례한다고 가정한다. 탠포드(Tanford)에 의해서 $v_o = 27.4 + 26.9(n_C - 1)$ 로 주어지므로[7]

$$v_o = 27.4 + 26.9(n_C - 1) = 26.9 n_C + 0.5 \approx 26.9 n_C = v_{CH_2} n_{CH_2} (\text{\AA}^3) \quad (16)$$

이고 (v_{CH_2} 는 메틸렌기 CH_2 의 부피) CH_2 의 분자량은 14이므로

$$m = 14 n_{CH_2} = m_{CH_2} n_{CH_2} \quad (17)$$

로 나타낼 수 있다. 그러므로 식 (16)과 (17)을 식 (12)에 대입하고 로 그를 취하면

$$\ln q_{ext} = 4 \ln n_{CH_2} + 3 \ln T + 4 \ln s + \ln V_f + c_{ext} \quad (18)$$

가 된다. 여기에서 상수 c_{ext} 는

$$c_{ext} \equiv \ln \frac{48\pi^4 (2/5)^{3/2} v_{CH_2} m_{CH_2}^3 k^3}{h^6} \quad (19)$$

로 주어지는데, k 와 h 는 볼츠만 상수와 플랑크 상수이다.

q_{slvnt} 는 마이셀과 용매 사이의 서로 작용에 기인한다. 셰라가(Scheraga) 등의 연구에 의하면[8] q_{slvnt} 는

$$q_{slvnt} = e^{-s \Delta F_{hpb} \theta_{hpb} / RT} \quad (20)$$

가 된다. 여기에서 ΔF_{hpb} 는 계면활성제 분자 당 소수성 결합 에너지(hydrophobic bonding energy)이고, θ_{hpb} 는 반지름이 R_M 인 마이셀 표면에서 물과 접촉하고 있는 소수성 부분의 분율을 말한다. 폴란드/셰라가에 의하면[4] θ_{hpb} 는

$$\theta_{hpb} = 1 - \frac{1}{s^{1/3}} \quad (21)$$

이므로 이를 식 (20)에 대입하고 정리하면

$$\ln q_{slvnt} = -s \frac{\Delta F_{hpb}}{RT} \theta_{hpb} = -\frac{\Delta F_{hpb}}{RT} (s - s^{2/3}) = c_{hpb} (s - s^{2/3}) \quad (22)$$

와 같이 고쳐 쓸 수 있다. 이 때 c_{hpb} 는

$$c_{hpb} \equiv -\frac{\Delta F_{hpb}}{RT} \quad (23)$$

로 정의된다.

분배 함수 q_{intt} 는 마이셀에서 소수성 사슬의 운동에 관계된 내부 자유도에서 비롯된다. 마이셀을 이루는 계면활성제 분자 각각은 두 가지 방법으로 내부 자유도에 기여한다. 그 중의 하나는 (가) 계면활성제 분자가 마이셀 안에서 하나의 개체로 움직이는 것에 의하여 기여되며, 다른 하나는 (나) 비틀림, 복잡한 떨기(vibration) 등에 의한 내부 운동에서 기여된다. (나)는 비극성 그룹 사이의 반 테어 발스 서로 작용과 더불어 ΔF_{hpb} 에 포함되므로 여기에서는 (가)의 효과만을 고려하기로 한다.

등근 모양의 마이셀을, Figure 1(b)와 같이, 친수성 머리 그룹은 마이셀 표면에 위치하고 소수성 꼬리는 꼬여 있거나 뒤엉켜있다고 생각할 수 있다. 이런 사실을 반영하여 내부 운동을 (1) 자유 부피 방법으로 접근하여 계면활성제 분자가 마이셀 내부에서 병진 운동을 한다고 보거나 (2) 마이셀을 격자로 간주하고 계면활성제 분자가 격자 위치에 배열하는 경우로 생각할 수 있다. 어떤 방법을 택하든지 결과는 마찬가지이다.

자유 부피 방법에서는 마이셀 안에서 계면활성제 분자의 병진 운동에 의한 분배 함수 q_{intt} 는

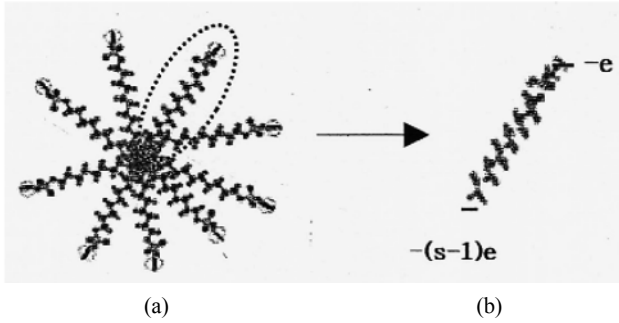


Figure 2. (a) Electrostatic repulsion between the head groups in the micelle and (b) an equivalent electrostatic model between the head group of interest and the other head groups in the micelle.

$$q_{intt} = \frac{1}{s!} \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V_{f,intt} \right]^s \quad (24)$$

가 된다. 여기에서 $V_{f,intt} (= s v_o f_{intt})$ 는 마이셀 안에서의 자유 부피이다. 식 (24)를 식 (8)의 셋째 항에 대입하고 정리하면

$$\ln q_{intt} = (s-1) \left(\frac{5}{2} \ln n_{CH_2} + \frac{3}{2} \ln T + \ln f_{intt} + \ln c_{intt}^{tr} \right) - \ln s + s \quad (25)$$

가 된다. 이 때 상수 c_{intt}^{tr} 는

$$c_{intt}^{tr} \equiv \left[\frac{2\pi m_{CH_2} k}{h^2} \right]^{3/2} v_{CH_2} \quad (26)$$

로 주어진다.

q_{elec} 를 위하여 편의상 음이온 계면활성제를 생각하면, 우리가 고찰하는 마이셀 용액은 일반적으로 긴 탄소 사슬을 갖는 계면활성제 음이온 R^- 와 반대 이온 M^+ 그리고 마이셀로 이루어져 있다[Figure 1(a)와 (b)]. 회합수 s 인 마이셀의 전기적 효과에 의한 자유 에너지를 구하는 것이 목적인데 이를 위하여 여기에서는 전기적 서로 작용이 쿨롱 서로 작용에 의한 것이라고 가정한다. 그러면 정전기적 서로 작용은

- 이온성 마이셀과 반대 이온 사이의 끌어당기는 작용과
- 친수성 머리 그룹 사이의 밀어내는 작용

으로 되어 있다고 생각할 수 있다. 따라서 정전기적 효과에 의한 분배 함수 q_{elec} 을

$$\ln q_{elec} = \ln q_{attr} + \ln q_{repul} \quad (27)$$

과 같이 두 성분으로 나누어 나타낸다. 여기에서 아래 첨자 $attr$ 과 $repul$ 은 끌어당기는 작용과 밀어내는 작용을 말한다.

마이셀이 생기기 시작하는 농도인 임계 마이셀 농도는 매우 작으므로 이온 세기는 일반적으로 작다. 이런 조건에서는 마이셀과 반대 이온 사이의 거리보다는 친수성 머리 그룹 사이의 거리가 훨씬 짧아서 밀어내는 작용이 끌어당기는 작용보다 훨씬 세다고 가정할 수 있다.

따라서 q_{elec} 이 밀어내는 작용에 의하여 기여된다고 볼 수 있으므로 q_{elec} 을 q_{repul} 로 대표시킨다($\ln q_{elec} = \ln q_{repul}$).

Figure 2는 공 모양(spherical) 마이셀의 친수성 머리 그룹에 의한 정전기적 서로 작용 에너지를 생각하기 위한 것이다. 마이셀의 머리 그룹 사이의 정전기 서로 작용은 점선으로 표시한 주목하는 분자의 머리 그룹이 $(s-1)$ 개의 다른 머리 그룹들과 서로 작용하는 것을 보여주고 있다. 머리 그룹의 전하 분포가 공 모양 대칭(spherical symmetry)을 이루므로 주목하는 머리 그룹 이외의 머리 그룹들이 마이셀 중심에 $-(s-1)e$ 의 전하가 놓여 있다고 가정할 수 있다 [Figure 2(b)]. 그러므로 주목하는 머리 그룹과 나머지 머리 그룹 사이의 정전기적 에너지 \hat{E}_{elec} 는

$$\hat{E}_{elec} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r} \frac{se^2}{R_M} = \frac{1}{8\pi\epsilon_o\epsilon_r} \frac{se^2}{R_M} \quad (28)$$

이 된다. 여기에서 배수 $1/2$ 은 각 머리 그룹이 두 번씩 계산되므로 이를 반영한 것이며, ϵ_o 는 진공에서의 유전율, ϵ_r 은 상대 유전율 또는 유전 상수이다. 그런데 R_M 은 식 (14)로 주어지므로 이를 위 식에 대입하면 \hat{E}_{elec} 는

$$\hat{E}_{elec} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o\epsilon_r} \left(\frac{3v_o}{4\pi} \right)^{-1/3} s^{2/3} = c_{elec} s^{2/3} \quad (29)$$

과 같이 된다. 이것은 머리 그룹 하나에 대한 결과이므로 s 개의 계면활성제 분자로 이루어진 마이셀에 대한 전기적 서로 작용 에너지 (밀어내는 작용 에너지) E_{elec} 은

$$E_{elec} = s \hat{E}_{elec} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o\epsilon_r} \left(\frac{3v_{CH_2}}{4\pi} \right)^{-1/3} n_{CH_2}^{-1/3} s^{5/3} = \tilde{c}_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} s^{5/3} \quad (30)$$

이 되고 상수 \tilde{c}_{elec} 은

$$\tilde{c}_{elec} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o\epsilon_r} \left(\frac{3v_{CH_2}}{4\pi} \right)^{-1/3} \quad (31)$$

로 주어진다. q_{elec} 은 $q_{elec} = e^{E_{elec}/kT}$ 이므로 이의 양변에 로그를 취하면

$$\frac{1}{s} \ln q_{elec} = \frac{1}{kT} E_{elec} = c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} s^{2/3} \quad (32)$$

을 얻는데 이 결과가 식 (8)의 네 번째 항의 구체적인 표현이다. 여기에서

$$c_{elec} = \frac{\tilde{c}_{elec}}{k} \quad (33)$$

이다.

이제 식 (8)에 의하여 마이셀의 분배 함수 q_M 은

$$\begin{aligned} \ln q_M = & \frac{(5s+3)}{2} \ln n_{CH_2} + \frac{3(s+1)}{2} \ln T + \ln V_f + c_{ext} \\ & + 3 \ln s + s + c_{hpb} (s - s^{2/3}) - c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} s^{5/3} \\ & + (s-1)(\ln f_{intt} + \ln c_{intt}^r) \end{aligned} \quad (34)$$

와 같이 얻고 자유 에너지 $F(N, s)$ 는

$$\begin{aligned} \frac{F(N, s)}{NkT} = & \frac{1}{s} (\ln N - \ln s - 1 - \ln q_s) \\ = & \frac{1}{s} \ln \frac{N}{V_f} - \frac{(5+3/s)}{2} \ln n_{CH_2} - \frac{3(1+1/s)}{2} \ln T \\ & - \frac{1}{s} c_{ext1} - \frac{4}{s} \ln s - c_{hpb} (1 - s^{-1/3}) + c_{elec} \frac{n_{CH_2}^{-1/3}}{T} s^{2/3} \\ & - (1-1/s)(\ln f_{intt} + \ln c_{intt}^r) \end{aligned} \quad (35)$$

이 된다. 여기에서 $c_{ext1} = c_{ext} + 1$ 이다.

2.2. 임계 마이셀 농도의 온도 의존성

마이셀화에 따른 자유 에너지에 대한 표현인 식 (35)로부터 마이셀의 평형 회합수 s_m , CMC 그리고 이의 온도 의존성 등을 구할 수 있다. 마이셀이 이루어지기 위해서는 자유 에너지 $F(N, s)$ 가 최소가 되어야 하므로 $s = s_m$ 에서

$$\left[\frac{\partial F(N, s)}{\partial s} \right]_{s=s_m} = 0 \quad (36)$$

$$\left[\frac{\partial^2 F(N, s)}{\partial s^2} \right]_{s=s_m} > 0 \quad (37)$$

이 만족되어야 한다. 그러므로 식 (35)와 (36)으로부터

$$\begin{aligned} c_{hpb} = & \frac{1}{s_m^{2/3}} \left[-3 \ln \frac{N}{V_f} + \frac{9}{2} (\ln n_{CH_2} + \ln T) \right] \\ & + \frac{1}{s_m^{2/3}} \left[12 \ln s_m + 2 c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} s_m^{5/3} + 3 c_{dF} \right] \end{aligned} \quad (38)$$

를 얻는다. 여기에서

$$c_{dF} \equiv c_{ext1} - 4 - \ln f_{intt} - \ln c_{intt}^r \quad (39)$$

이다.

계면활성제의 농도 C 는 일반적으로 몰 농도 즉 용액 리터 당 용질의 몰 수이다. N/V_f 를 C 로 변환하면

$$\frac{N}{V_f} = \frac{C \cdot N_{AV} \cdot 10^{-3}}{f_V} \quad (40)$$

이 된다. 여기에서 자유 부피 V_f 는 전체 부피 V 의 작은 분율($f_V = 0.01$ 정도)이므로 $V_f = f_V V$ 가 사용되었다. 이 결과를 식 (38)에 대입하고 정리하면

$$\begin{aligned} c_{hpb} = & -\frac{3}{s_m^{2/3}} \ln C + \frac{9}{2 s_m^{2/3}} (\ln n_{CH_2} + \ln T) + \frac{12 \ln s_m}{s_m^{2/3}} \\ & + 2 c_{elec} \frac{n_{CH_2}^{-1/3}}{T} s_m + \frac{c_{dF}}{s_m^{2/3}} \end{aligned} \quad (41)$$

이 된다. 여기에서 c_{dF} 는

$$c_{dF} = 3 [c_{dF} - \ln N_{AV} - \ln(10^{-3}) + \ln f_V] \quad (42)$$

로 주어지는 상수이다.

마이셀이 이루어지기 위한 또 하나의 조건은 계면활성제 단분자 상태보다 마이셀 상태가 에너지가 작다는 사실이다. 이를 수식으로 나타내면

$$F(N, 1) > F(N, s) \quad (43)$$

이고 임계 마이셀 농도에서는 ($s = s_m$)

$$F(N, 1) = F(N, s_m) \quad (44)$$

이 된다. 식 (35)에서 $F(N, 1)$ 은

$$F(N, 1) = \ln \frac{N}{V_f} - 4 \ln n_{CH_2} - 3 \ln T - c_{ext1} + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1}$$

와 같이 되므로 이 식과 식 (35)를 이용하여 식 (44)의 조건을 구하면

$$\begin{aligned} c_{hpb} = & \left(1 - \frac{1}{s_m^{1/3}}\right)^{-1} \left[\left(\frac{1}{s_m} - 1\right) \ln \frac{N}{V_f} + \frac{3-3/s_m}{2} (\ln n_{CH_2} + \ln T) \right] \\ & + \left(1 - \frac{1}{s_m^{1/3}}\right)^{-1} \left[-4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} (s_m^{2/3} - 1) \right] \\ & + \left(1 - \frac{1}{s_m^{1/3}}\right)^{-1} \left(1 - \frac{1}{s_m}\right) (c_{ext1} - \ln f_{intt} - c_{intt}) \end{aligned} \quad (45)$$

이 된다.

그런데 일반적으로 $s_m \gg 1$ 이므로

$$1 - 1/s_m^{1/3} \simeq 1, \quad s_m^{2/3} \gg 1 \quad \text{그리고} \quad s_m^{-1} \ll 1$$

이어서 식 (45)는 근사적으로

$$\begin{aligned} c_{hpb} = & -\ln \frac{N}{V_f} + \frac{3}{2} (\ln n_{CH_2} + \ln T) - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} \\ & + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} s_m^{2/3} + [c_{ext1} - \ln f_{intt} - c_{intt}] \end{aligned} \quad (46)$$

Table 1. Measured CMC's and Aggregation Numbers of Polyoxyethoxylates C_8E_6 , $C_{10}E_8$, and $C_{12}E_6$ along with Calculated CMC's and Estimated Hydrophobic Parameter c_{hpb}

T (°C)	Experimental		Calculated		c_{hpb} (kJ/mol)
	CMC (mM)	Aggregation Number	CMC (mM)		
C_8E_6	15	11.9	29	11.9	33.61
	20	11.3	30	9.3	33.89
	25	9.9	32	8.8	34.00
	30	8.9	41	9.1	34.06
$C_{10}E_8$	15	1.20	46	1.20	36.37
	20	1.00	53	0.94	36.67
	25	0.97	59	0.88	36.79
	30	0.92	56	0.83	36.86
$C_{12}E_6$	15	0.0989	140	0.0989	39.33
	20	0.0751	186	0.0755	39.65
	25	0.0699	400	0.0719	39.78
	30	0.0669	710	0.0700	39.86

와 같이 더 간단히 나타낼 수 있다.

이제 식 (40)을 식 (46)에 대입하고 정리하면 임마농($C = CMC$)은

$$\ln CMC = \frac{3}{2}(\ln n_{CH_2} + \ln T) - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{elec} \frac{n_{CH_2}^{-1/3}}{T} s_m^{2/3} - c_{hpb} + c_{mc} \quad (47)$$

가 된다. 여기에서 상수 c_{mc} 는

$$c_{mc} = c_{ext1} - c_{intt} - \ln f_{intt} + \ln f_V - \ln N_{AV} - \ln(10^{-3})$$

이다.

소수성 결합을 나타내는 c_{hpb} 는 $c_{hpb} = -\Delta F_{hpb}/RT$ 로 주어진다. 그런데 웨라가 등[8]의 연구에 의하면 ΔF_{hpb} 은 온도에 따라

$$\Delta F_{hpb} = A_{hpb} + B_{hpb} T + C_{hpb} T^2 \quad (48)$$

와 같이 변한다. 이것은 c_{hpb} 가

$$c_{hpb} = -\frac{\Delta F_{hpb}}{RT} = -\frac{A_{hpb}}{R} \frac{1}{T} + \frac{-B_{hpb}}{R} - \frac{C_{hpb}}{R} T = -A' - B' T - \frac{C'}{T} \quad (49)$$

와 같이 변함을 의미한다. 여기에서 $A' = B_{hpb}/R$, $B' = C_{hpb}/R$, $C' = A_{hpb}/R$ 이다. 이제 식 (49)를 식 (47)에 대입하고 정리하면 임계 마이셀 농도는

$$\begin{aligned} \ln CMC &= \left[\frac{3}{2} \ln n_{CH_2} - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{mc} + A' \right] + B' T \\ &+ \frac{C' + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} s_m^{2/3}}{T} + \frac{3}{2} \ln T \\ &= A + BT + \frac{C}{T} + D \ln T \end{aligned} \quad (50)$$

와 같이 표현된다. 여기에서

$$A = \frac{3}{2} \ln n_{CH_2} - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{mc} + A' \quad (51)$$

$$B = B' \quad (52)$$

$$C = C' + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} s_m^{2/3} \quad (53)$$

$$D = 3/2 \quad (54)$$

으로 주어진다.

식 (50)은 식 (1)과 (2)를 결합한 결과와 같음을 보여주므로 식 (1)과 (2)의 통계역학적인 바탕을 제공한다. 본 논문에서 소개된 마이셀화의 통계역학적 모델은 저자의 연구실에서 수정되고 있으므로 더욱 정확한 모델로 발전될 것으로 기대한다.

3. 결과 및 고찰

본 논문에서 제안된 CMC 모델인 식 (47)의 타당성을 조사하기 위하여 비이온 계면활성제 폴리옥시에톡실레이트 C_8E_6 , $C_{10}E_8$, $C_{12}E_6$ 의 CMC 실험 자료와 비교하였다. 비이온 계면활성제 마이셀에서는 정전기적 서로 작용이 없으므로 식 (47)에서 $c_{elec} = 0$ 으로 두고 계산하였다. 식 (47)에서 소수성 효과를 반영한 c_{hpb} 를 제외하고는 나머지 항들은 주목하는 계면활성제 분자의 성질이나 실험 조건과 자료로부터 모두 구해진다.

식 (47)에 의하여 이론적인 CMC 값을 정확히 계산하기 위해서는 소수성 효과에 대한 정확한 모델이 선행되어야 한다. 그러나 이것은 아직 확립되지 않았으므로 c_{hpb} 를 다음 방식으로 확정하였다. 주어진 계면활성제에 대해서 어느 한 온도에서의 CMC 값을 식 (47)에 대입하고 이로부터 c_{hpb} 를 계산한다. 이렇게 구한 c_{hpb} 를 부탄과 같은 기준이 되는 탄화수소의 소수성 결합 에너지와 비교하여 온도에 따른 비율을 구하고 이로부터 각 온도에서 c_{hpb} 를 구하였다. 그러면 이제 주어진 계면활성제에 대하여 식(47)의 모든 항이 확정되어 CMC 값을 결정할 수 있다.

15 °C에서의 CMC 자료를 이용하여 c_{hpb} 를 구하고 이를 이용하여 20 °C, 25 °C, 30 °C에서 식(47)에 의하여 계산한 CMC 값을 실험값 [9-13]과 더불어 Table 1과 Figure 3에서 비교하였다. 계산 값과 실험 값이 잘 일치함을 알 수 있는데, 이것은 본 논문에서 제안된 통계 역학적인 모델이 타당함을 의미한다.

소수성이 큰 폴리옥시에톡실레이트 $C_{10}E_8$ 와 $C_{12}E_6$ 에 대해서는 측정값과 계산 값이 조사한 온도 범위에서 잘 맞는다. 그러나 C_8E_6 의 CMC가 20 °C와 25 °C에서 실험 값과 계산 값이 차이가 있다. 이것은 아마도 추산된 c_{hpb} 가 정확하지 않기 때문이며 이런 점을 잠작

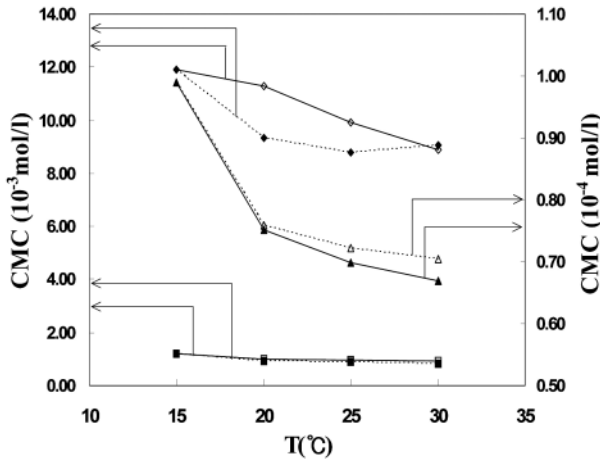


Figure 3. Comparisons of measured (solid lines) critical micelle concentrations of polyoxyethoxylates C_8E_6 , $C_{10}E_8$, and $C_{12}E_6$ to those calculated (broken lines) by eq. (45). CMC of C_8E_6 : experimental (\diamond) and calculated (\blacklozenge); of $C_{10}E_8$: experimental (\square) and calculated (\blacksquare); and of $C_{12}E_6$: experimental (\triangle) and calculated (\blacktriangle).

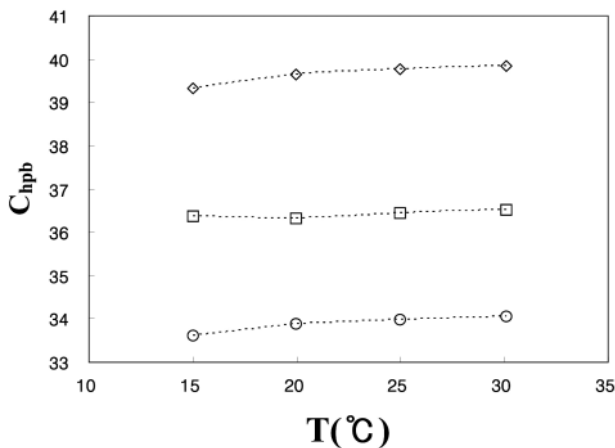


Figure 4. Contribution of c_{hpb} to the CMC in eq. (47). [C_8E_6 (\circ), $C_{10}E_8$ (\square), $C_{12}E_6$ (\diamond)].

하면 두 값은 그래도 상당히 잘 맞다고 여겨진다.

Figure 4, 5, 6과 7은 식 (47)의 각 항들이 CMC에 어떻게 기여하는가를 도해한 것이다. 소수성 사슬 길이와 온도는 양(+)으로 기여하므로 소수성 사슬이 길어지고 온도가 올라가면 CMC는 커진다고 예측된다. 실제로는 온도가 올라가면 비이온 계면활성제에서 CMC가 줄어드는 것을 관찰하므로 식(47)이 예측하는 경향과 일치하지 않는다. 또한 실험에서는 소수성 사슬이 길어지면 CMC가 감소하는데 식(47)은 이와 반대로 예측하고 있다. 이것은 식(47)이 타당하지 않다고 얼핏 생각할 수 있으나 사실은 그렇지 않다. 소수성 사슬이 길어지면 c_{hpb} 에 영향을 미치지 때문이다. Figure 4에서 c_{hpb} 는 음으로 작용하기 때문에 소수성 길이에 따른 CMC 감소는 c_{hpb} 에 의해서 이루어짐을 알 수 있다. Figure 6에서 회합수도 적은 양이지만 음으로 기여한다. Figure 7의 $C_{12}E_6$ 에서 보인 바와 같이 식(47)에서 탄소 사슬 길이, 온도, 상수항(분자 성질 변수)은 모두 양으로 기여하고 회합수는 미미하게 음으로 기여하며 c_{hpb} 는 뚜렷하게 음으로 기여함을 알 수

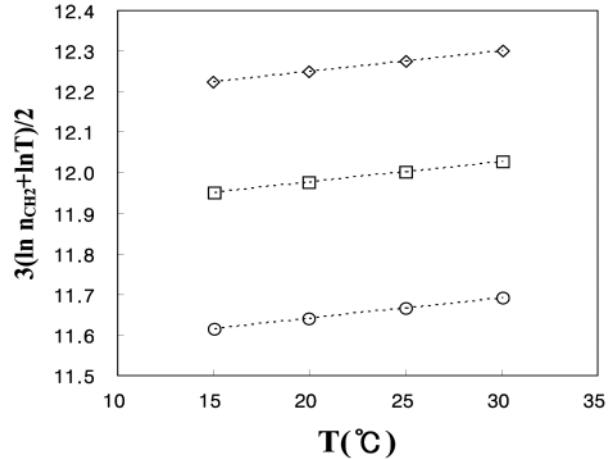


Figure 5. Contribution of $3(\ln n_{CB_2} + \ln T)/2$ to the CMC in eq. (47). [C_8E_6 (\circ), $C_{10}E_8$ (\square), $C_{12}E_6$ (\diamond)].

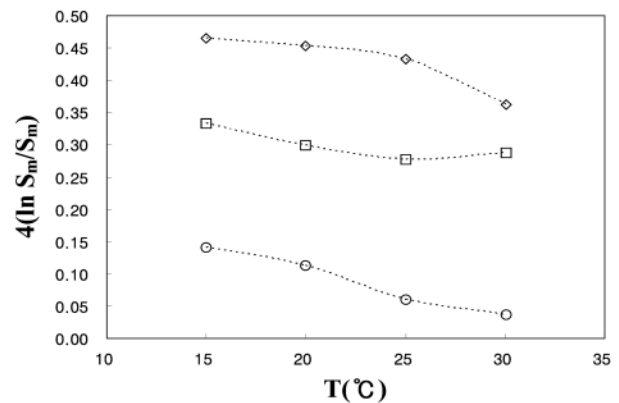


Figure 6. Contribution of $4\ln s_m/s_m$ to the CMC in eq. (47). [C_8E_6 (\circ), $C_{10}E_8$ (\square), $C_{12}E_6$ (\diamond)].

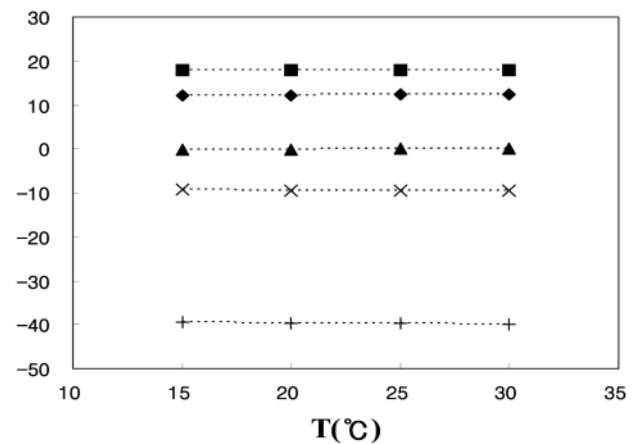


Figure 7. Various contributions to the CMC for $C_{12}E_6$ in eq. (47). [c_{mc} (\blacksquare), $3(\ln n_{CB_2} + \ln T)/2$ (\blacklozenge), $-4\ln s_m/s_m$ (\blacktriangle), $\ln CMC$ (\times), $-c_{hpb}$ ($+$)].

있다. 비이온계면활성제에서 $\ln CMC < 0$ 인 것은 c_{hpb} 에 의한 것임을 Figure 7은 명백하게 보여준다.

본 논문에서 소개한 CMC의 통계 역학적 모델은 CMC의 온도 의존

성을 밝히는데 있다. 그러므로 본 통계 역학적 모델의 중요한 결과의 하나는 식(50)이다. 비이온 계면활성제의 CMC와 비교한 결과를 토대로 하여 식(47)이 타당하므로 이에서 비롯된 식(50)도 타당하다고 믿어진다. 이것은 온도에 대한 CMC의 측정 자료를 식(50)에 의하여 계산된 CMC와 비교함으로써 확립될 수 있다. 그런데 식(51)에서 (53)으로 주어지는 매개 변수 A, B, C 가 소수성 효과의 온도 의존성을 설명하는 $A_{hpb}, B_{hpb}, C_{hpb}$ 를 포함하고 있어서 아직은 식(50)을 시험할 수가 없다. 현재까지는 $A_{hpb}, B_{hpb}, C_{hpb}$ 자체가 소수성 효과를 설명하는 맞춤 변수이기 때문이다. 소수성 효과에 대한 정확한 이론이 있게 되면 식(50)에 의한 CMC의 온도 의존성은 잘 설명될 수 있을 것이다.

4. 결 론

계면활성제 분자의 벌크 용액에서의 병진 운동과 회전 운동, 마이셀 내부에서의 회전 운동, 소수성 서로 작용, 정전기적 서로 작용을 고려하여 임계 마이셀 농도 CMC의 통계 역학적인 모델인 식 (47)과 식(50)을 유도하였다. 비이온 계면활성제 C_8E_6 , $C_{10}E_8$ 과 $C_{12}E_6$ 의 온도에 따른 CMC를 비교하였는데 실험값과 모델에 의한 계산값이 일치하였다. 이것은 모델이 타당함을 의미한다.

CMC의 온도 의존성을 설명하는 식(50)은 이미 발표된 CMC의 온도 의존성에 대한 식 (1)과 식(2)를 종합한 것으로서 이 식들의 이론적인 토대를 제공한다.

감 사

이 연구는 과학기술부 및 한국과학기술기획평가원의 지원을 받아 2005년도 원자력 연구개발 사업을 통해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Muller, *Lagmuir*, **9**, 96 (1993).
2. H.-U. Kim and K.-H. Lim, *Colloids Surf. A*, **235**, 121 (2004).
3. K.-H. Kang, H.-U. Kim, and K.-H. Lim, *Colloids Surf. A*, **189**, 113 (2001).
4. D. C. Poland and H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2431 (1965); *ibid*, **69**, 4425 (1965).
5. D. C. Poland and H. A. Scheraga, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 273 (1966).
6. K.-H. Lim, *Statistical Thermodynamics*, in preparation (2006).
7. C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2nd ed., Krieger, Malabar (1980).
8. G. Nemethy and H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1773 (1962).
9. J. M. Corkill, J. F. Goodman, and S. P. Harrold, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 202 (1964).
10. P. Becher, *Nonionic Surfactants*, ed. M. J. Schick, *Surfactant Science Series Vol. 1*, Marcel Dekker, New York, 1966.
11. M. S. Bakshi, A. Kaura, and R. K. Mahajan, *Colloids Surf. A*, **262**, 168 (2004).
12. A. Goto, M. Takemoto, and F. Endo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, 247 (1985).
13. R. R. Balmбра, J. S. Clunie, and J. M. Corkill, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 979 (1964).