

계면활성제를 함유한 혼합물에서 내외부 분자회합을 위한 격자모델

신문삼*

¹청운대학교 화장품과학과

A Lattice Model for Intra-molecular and Inter-molecular Association in Mixture containing Surfactants

Moon Sam Shin^{1*}

¹Department of Cosmetic Science, Chungwoon University

요 약 분자내부 회합은 계면활성제, 특히 콜로이드와 생체물질에 있어서 수소결합 중에서 매우 중요한 역할을 나타낸다. 미셀과 마이크로에멀전을 형성하는 양친매성 계는 분자간 회합뿐만 아니라 분자내부 회합 때문에 매우 비이상적인 거동을 나타낸다. 본 연구의 목적은 계면활성제를 함유한 혼합물의 상거동을 계산하기 위하여, 내외부 분자 회합을 설명할 수 있는 수정된 베이즈만 통계역학이론과 결합된 유사화학반응 비무질도서 격자모델을 제시하는 것이다. 본 논문에서 제시된 격자모델은 알칸과 계면활성제의 실험결과를 매우 잘 설명할 수 있다.

Abstract Intra-molecular association is an important contribution to the overall hydrogen bonding in surfactant systems, especially in systems of colloidal and biological interest. Amphiphile systems, especially micelle and microemulsion systems, showed highly non-ideal behavior due to the intermolecular association and intra-molecular association. The objective of this research is to present a lattice fluid equation of state that combines the quasi-chemical nonrandom lattice fluid model with modified Veysman statistics for intra + inter molecular association to calculate phase behavior for mixture containing surfactant systems. The lattice model could describe the literature data well for alkane and surfactant systems.

Key Words : Intra-molecular Association, Inter-Molecular Association, Surfactant, Lattice Model

1. 서론

계면활성제는 분자자체에 친수성그룹과 친유성그룹을 지닌 양친매성 물질로, 화장품, 의약품, 식품 등 화학 및 신생물산업에서 매우 다양하게 응용되고 있다. 산업공정을 설계하거나 공정최적화를 위해서는 계면활성제를 함유하는 상평형실험과 함께 열역학적 모델개발이 매우 중요하다. 계면활성제를 함유하는 상평형 실험결과는 다양하게 존재하지만, 계면활성제의 거동을 설명하고 해석하려는 열역학적 모델개발에 대한 연구는 활발하게 진행되지 않았다.

화장품, 식품산업에서 가장 많이 응용되는 계면활성제인 에톡시화 알코올계(Ethoxylated alcohol) 계면활성제는 $H-(CH_2)_i-(OCH_2CH_2)_j-OH$ 또는 C_iE_j 로 표기할 수 있는데,

여기서 C와 E는 각각 친유성의 탄화수소와 친수성의 에톡시화 알코올을 의미하며, i와 j는 각각 탄화수소에서 탄소의 수와 에톡시화의 부가몰수를 나타낸다. 즉, 탄화수소에서 i가 클수록 친유성 성질이 강해지고, 에톡시화 알코올에서 j가 커지면 친수성 성질이 강해지는 것을 나타낸다.

에톡시화 알코올계 계면활성제는 동일한 분자내부에 에테르 그룹(O)과 수산화 그룹(OH)을 동시에 함유되어 있어 분자간 회합과 분자자체 회합을 동시에 나타내어 매우 비이상적인 상평형 물성을 발현한다. 이와 관련된 연구를 TOM 과제 [1-3]라는 명칭으로 오랫동안 상평형 물성을 측정하고 계산하였지만, 분자 내외부 회합이 고려되지 않은 열역학적 모델이 적용되어 계산능력이 우수하지 못했다. 계면활성제는 본질적으로 물과 오일의 계면장

*교신저자 : 신문삼(msshin@chungwoon.ac.kr)

접수일 09년 12월 18일

수정일 (1차 10년 02월 11일, 2차 10년 04월 29일)

계재확정일 10년 05월 13일

력을 낮추는 물질로, 친수성인 물과 에톡시화 알코올계 계면활성제를 함유하는 상평형 실험은 광범위하게 수행 [4-6]되었고, 친유성인 탄화수소와 에톡시화 알코올계 계면활성제는 상평형 실험[7-9]도 최근에 수행되고 있다.

분자간 회합과 분자자체 회합이 동시에 일어나는 에톡시화 알코올계 계면활성제를 해석하려는 연구는 격자모델의 형태로 베이츠만 통계역학(Veysman statistics)[10]을 기반으로 발전되어져 왔다. 격자모델에서 분자 내외부 회합이 모두 고려된 NRHB(Non-Random Hydrogen-Bonding with intra-molecular association) 모델[11-12]과 NLFHBi(Non-random Lattice Fluid with intra- and inter-molecular Hydrogen-Bonding) 모델[13]이 개발되었고, 실험결과를 우수하게 계산할 수 있었다. 하지만, NRHB 모델은 상평형 계산시 열역학적 부합성(Thermodynamic consistency) 문제가 발생되었고, NLFHBi 모델은 분자 매개변수의 강한 온도 의존성을 나타낸다는 단점을 지니고 있다. 최근 베이츠만 통계역학에 있어서 중복되는 배열수가 발견되었고, 중복되는 배열수를 보정한 수정된 베이츠만 통계역학이 제시되었으며, 다유체 비무질서 격자유체(Multi-fluid nonrandom Lattice Fluid, MLF) 상태방정식[14-15]에 적용하여 성공적인 결과[16]를 나타내었다.

본 연구의 목적은 분자 내외부 회합을 설명할 수 있는 중복된 배열수를 제거한 수정된 베이츠만 통계역학과, 이론적으로 엄격한 준화학 비무질서 격자유체(Qausi-chemical non-random Lattice Fluid, QLF) 상태방정식[17]을 결합하여, 열역학적 부합성과 매개변수의 온도 의존성 문제를 해결하면서도 우수한 상평형결과를 나타낼 수 있는 격자모델을 제시하는 것이다.

2. 본론

2.1 분배함수

회합을 나타내는 분배함수인 Ω_A^c 는 기존 베이츠만 통계역학[10]을 기반으로 얻을 수 있고, 이 분배함수에 중복되는 배열수를 보정한 수정된 베이츠만 통계역학[16]이 제시되었다. 계면활성제 C_iE_j 가 N_i 개 존재하고, 알칸이 N_2 개 존재하는 계를 고려해보면, C_iE_j 계면활성제에는 1개의 수산화기(OH)와 x 개의 에테르기(O)를 갖는데, 수산화기는 형태 1의 양성자 주계(Proton donor) 1개와 양성자 받계(Proton acceptor) 1개를 가지고 있고, 에테르는 형태 2의 양성자 받계를 갖고 있다. 회합을 할 수 있는 경우는 3가지 형태(분자간 OH...OH, 분자간 OH...O,

분자내부 OH...O)가 일어날 수 있다. 여기서 N_{11} 은 분자간 OH...OH, N_{12} 는 분자간 OH...O, 그리고 N_{1B} 는 분자내부 OH...O 회합수를 각각 나타낸다. 양성자 주계의 총 개수는 N_1 이고, 회합하지 않는 양성자 주계의 수는 N_{10} 이며, 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$N_{10} = N_1 - N_{11} - N_{12} - N_{1B} \quad (1)$$

활용가능한 배열의 수는 3가지 단계(양성자 주계와 양성자 받계의 선택수, 회합하는 성분사이의 배열수, 중복 배열수의 제거)로 구할 수 있다. 양성자 주계와 양성자 받계의 선택수, 회합하는 성분사이의 배열수는 기존 베이츠만 통계역학[10]으로 구할 수 있고, 중복되는 배열수의 제거는 수정된 베이츠만 통계역학[16]으로 구할 수 있으며, 결과적으로 회합을 나타내는 분배함수 Ω_A^c 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Omega_A^c = \frac{(N_1!)^2 (xN_1 - N_{1B})! \exp\left(-\frac{N_{11}}{N_1}\right) \exp\left(-\frac{xN_{12}}{xN_1 - N_{1B}}\right)}{N_{1B}! N_{11}! N_{12}! N_{10}! (N - N_{11})! (xN_1 - N_{1B} - N_{12})!} \cdot x^{N_{1B}} c^{N_{1B}} \left(\frac{\rho}{rN}\right)^{N_{11} + N_{12}} \exp\left(-\sum \beta N_{ij} A_{ij}\right) \quad (2)$$

여기서 c 는 유연성 인자(flexibility parameter)[18]로, 분자내부 회합이 서로 인접할 확률은 나타낸다.

격자모델에서 총 분배함수는 회합 분배함수와 물리적 분배함수의 곱으로 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\Omega^c = \Omega_p \Omega_A \quad (3)$$

본 연구에서는 물리적인 분배함수인 Ω_p^c 에 이론적으로 엄격하면서 열역학적 부합성과 매개변수의 온도 의존성 문제가 해결된 QLF 모델[17]을 적용하였다.

2.2 격자 상태방정식

(2)식으로 주어진 회합 분배함수는 열역학적인 관계식을 이용하면 열역학적 물성을 얻을 수 있다. 먼저 회합 헬름홀츠 에너지(Helmholtz energy), 상태방정식, 화학포텐셜을 다음 관계식으로 구할 수 있다.

$$\beta A_A^c = -\ln \Omega_A^c \quad (4)$$

$$P_A = - \left(\frac{\partial A_A^c}{\partial V} \right)_{T, N_i} = - \frac{1}{\beta v^*} (\nu_A - \nu_{A0}) \tilde{\rho} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \beta \mu_{A,1}^c &= N_a \left(\frac{\partial \beta A_A^c}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_j} \\ &= \ln \frac{N_{10}}{N_1^0} + x \ln \frac{(xN_1 - N_{1B} - N_{12})(xN_1 - N_{1B}^0)}{(xN_1 - N_{1B}^0 - N_{12}^0)(xN_1 - N_{1B})} \\ &\quad - \frac{N_{11} - N_{11}^0}{N_1^2} - \frac{x^2 N_{12}}{(xN_1 - N_{1B})^2} + \frac{x^2 N_{12}^0}{(xN_1 - N_{1B}^0)^2} \end{aligned} \quad (6)$$

여기서 분자간 회합의 분절당 평균수를 나타내는 ν_A , ν_{A0} 는 다음과 같이 정의되며, 하첨자 0는 물리적인 인력의 표준화(Normalization)[19]를 나타낸다.

$$\nu_A = \frac{N_A}{rN} = \frac{N_{11} + N_{12}}{rN} \quad (7)$$

$$\nu_A^0 = \frac{N_A^0}{rN} = \frac{N_{11}^0 + N_{12}^0}{rN} \quad (8)$$

본 연구에서는 물리적인 분배함수인 Ω_P^c 에 가장 최근에 개발되었고 이론적으로 엄격한 QLF 모델[17]을 적용하였다. 내외부 분자회합을 설명하는 수정된 베이즈만 통계역학과 이론적으로 엄격한 QLF 모델을 결합시킨 준화학 비무질서 내외부 분자회합 격자 (Quasi-chemical non-random inter + intra molecular Associating Lattice Fluid, QiALF) 상태방정식은 최종적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\tilde{P}}{T} = \frac{z}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right] - \ln(1 - \tilde{\rho}) - (\nu_A - \nu_{A0}) \tilde{\rho} - \frac{\theta^2}{T} \quad (9)$$

여기서 환산변수인 \tilde{T} , \tilde{P} , $\tilde{\rho}$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}, \quad \rho^* = \frac{1}{rv^*} \quad (10)$$

$$P^* v^* = kT^* = \frac{z}{2} \epsilon_M \quad (11)$$

그리고 ϵ_M 과 θ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\epsilon_M = \frac{1}{\theta} \left[\sum_{i=0}^c \sum_{j=0}^c \theta_i \theta_j \epsilon_{ij} + \frac{\beta}{2} \sum_{i=0}^c \sum_{j=0}^c \sum_{k=0}^c \sum_{l=0}^c \theta_i \theta_j \theta_k \theta_l \cdot \epsilon_{ij} (\epsilon_{ij} + 3\epsilon_{kl} - 2\epsilon_{ik} - 2\epsilon_{jk}) \right] \quad (12)$$

$$\theta = \frac{\sum_i N_i q_i}{N_q} = \frac{(q/r) \tilde{\rho}}{1 + (q/r - 1) \tilde{\rho}} = 1 - \theta_0 \quad (13)$$

$$\theta_i = \frac{N_i q_i}{N_q} \quad (14)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (15)$$

상평형 물성을 계산하기 위한 퓨게시티 계수와 화학포텐셜은 열역학적 관계식을 이용하여 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\ln \phi_i = \beta \mu_i^c - \beta \mu_i^{c,id} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \beta \mu_i^c &= \gamma_i(T) + r_i \frac{\tilde{P}}{T} + Z \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i}{v^*} - 1 \right) + \ln \left(\frac{\theta_i}{q_i} \right) \\ &\quad - \beta \mu_{A,1}^c + r_i \left(1 - \frac{z}{2} \right) \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) + \frac{q_i \theta}{T} \times \\ &\quad \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^c \theta_j \epsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^c \sum_{k=0}^c \sum_{l=0}^c \theta_j \theta_k \theta_l \epsilon_{ij} (\epsilon_{ij} + 2\epsilon_{kl} - 2\epsilon_{jk} - \epsilon_{ik})}{\theta \epsilon_M} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제시된 QiALF 격자모델은 계면활성제를 함유하는 혼합물의 상평형 실험치에 대한 계산능력으로 검증될 것이며, 분자간 회합만 고려된 준화학 비무질서 회합 유체(Quasi-chemical non-random Associating Lattice Fluid, QALF) 격자모델[20]과 비교되었다.

본 연구에서 제시된 QIALF 모델에서 매개변수 c 는 0.05로 고정시키면 온도의존이 없는 3개의 분자 매개변수 (v_i^* , r_i , ϵ_{ii})를 필요로 한다. 각각의 분자 매개변수는 한국 열역학적 물성 데이터 뱅크(Korea thermophysical properties Databank, KDB)[21]의 증기압과 액체밀도 실험 자료를 이용하였고, 실험치와 계산치의 오차가 최소가 되는 조건을 이용하여 결정된 분자매개변수를 표 1에 나타내었다. 본 연구에서 고려된 에톡시화 알코올계 계면활성제에 대한 분자간 회합에너지는 각각 $U_{11}^A = -25.1$ kJ/mol[22], $S_{11}^A = -26.5$ J/(molK)[23], 그리고 $U_{12}^A = -22.0$ kJ/mol, $S_{12}^A = -52.0$ J/(molK)[24]이며, 분자내부 회합에너지는 $U_{intra}^A = -10.47$ kJ/mol, $S_{intra}^A = -16.0$ J/(molK)[11]이다.

혼합물에 대한 인력매개변수 k_{ij} 는 실험치와 계산치의 오차가 최소가 되는 지점에서 구할 수 있으며 목적함수는 압력에 대한 RMSD(Root Mean Square Deviations)을 사용하였다.

[표 1] QiALF 격자모델의 분자 매개변수

Formula	v_i^* [cm ³ /mol]	r_i	ϵ_{ii}/k [K]
C ₁ E ₁ C ₃ H ₈ O ₂	15.9	4.7	147.2
C ₂ E ₁ C ₄ H ₁₀ O ₂	16.3	5.9	140.5
C ₄ E ₁ C ₅ H ₁₂ O ₂	18.2	7.2	137.3

혼합물에 대한 인력매개변수 k_{ij} 는 실험치와 계산치의 오차가 최소가 되는 지점에서 구할 수 있으며 목적함수는 압력에 대한 RMSD(Root Mean Square Deviations)을 사용하였다.

$$RMSD = \left\{ \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_i \left[\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (18)$$

여기서 Nexis 실험치의 개수이고, P_{exp} 와 P_{cal} 는 압력에 대한 실험치와 계산치를 나타낸다.

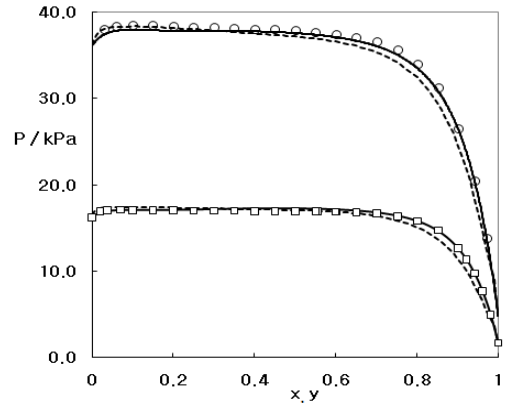
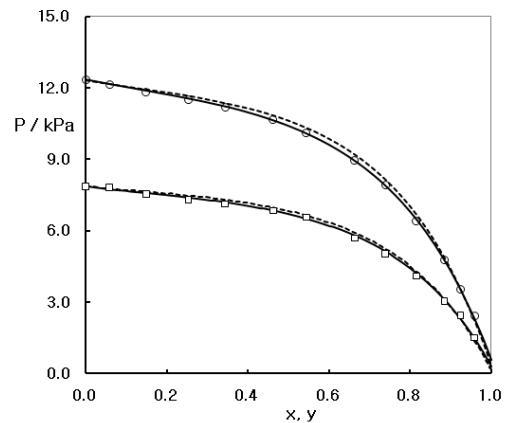
303.2K에서 323.2K의 온도범위에서 계면활성제인 에톡시화 알코올과 알칸의 상평형 실험자료[7-9]를 대상으로 하여, 본 연구의 QiALF 모델은 QALF 모델과 비교하여 계산결과를 표 2에 나타내었다. 그림 1, 2에서 나타낸 바와 같이, C₁E₁+헥산, C₄E₁+헥탄의 혼합계에서 본 연구의 QiALF 격자모델은 QALF 모델보다 더 우수한 계산결과를 나타내었는데, 이것은 중복배열의 보정과 내외부 분자회합의 효과로 설명될 수 있다.

[표 2] 계면활성제를 함유한 혼합물에서 QALF, QiALF 격자모델의 상평형 계산결과

System	QALF 모델		QiALF 모델	
	k_{ij}	RMSD	k_{ij}	RMSD
C ₁ E ₁ + n-hexane	0.009	0.057	0.043	0.045
C ₁ E ₁ + cyclohexane	0.020	0.037	0.048	0.016
C ₂ E ₁ + n-hexane	0.013	0.028	0.031	0.010
C ₂ E ₁ + cyclohexane	0.014	0.026	0.029	0.019
C ₂ E ₁ + n-heptane	0.014	0.019	0.032	0.013
C ₄ E ₁ + n-hexane	-0.001	0.022	0.019	0.010
C ₄ E ₁ + n-heptane	0.002	0.027	0.022	0.012

4. 결론

본 연구에서는 내외부 분자회합에서 중복배열이 보정된 수정된 베이즈만 통계역학 이론과 상평형계산시 열역학적 부합성, 분자 매개변수의 온도 의존 문제가 해결된 엄격한 준화학 비무질서 격자유체, QLF 상태방정식을 결합시킨 QiALF 격자모델을 제시하였다. 또한, 본 연구의 QiALF 격자모델은 계면활성제를 함유한 혼합물의 상평형 실험치를 우수하게 계산할 수 있었다.

[그림 1] 온도 303.2K(□), 323.2K(O)에서 C₁E₁ (1)+헥산 (2) 혼합계에서 압력(P)과 조성(x,y)에 대한 QALF(점선), QiALF(실선) 모델의 계산결과[그림 2] 온도 303.2K(□), 313.2K(O)에서 C₄E₁ (1)+헥탄 (2) 혼합계에서 압력(P)과 조성(x,y)에 대한 QALF(점선), QiALF(실선) 모델의 계산결과

표기법

A	Helmholtz free energy [J/mol]
c	flexibility parameter
N	number of molecule
N_{ij}	the number of associating pair
Q	canonical partition function
q	surface area parameter
r	number of segments per molecule
T	temperature [K]
V	volume [cm ³]
v	molar volume [cm ³ /mol]
v^*	close packed volume of a mer [cm ³ /mol]
x	liquid mole fraction
z	lattice coordination number
Z	compressibility factor
β	reciprocal temperature (1/kT)
ϵ_{ij}	molecular interaction energy [J/mol]
ϵ_M	defined by eq(12) [J/mol]
φ	fugacity coefficient
μ	chemical potential
ρ	molar density [mol/cm ³]
ρ^*	close packed molar density [mol/cm ³]
θ	surface area fraction

참고문헌

- [1] H. V. Kehiaian, *Fluid Phase Equilib.*, 13, pp. 243-252, 1983.
- [2] H. V. Kehiaian, *Pure Appl. Chem.*, 57, 15, 1985.
- [3] J. A. Gonzalez, J. C. Cobos, F. J. Carmona, I. Garcia de la Fuente, V. R. Bhethanabolta, S. W. Campbell, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 3, pp. 2856-2865, 2001.
- [4] S. G. Oh, J. G. Kim, J. D. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, 4, pp. 53-57, 1987.
- [5] M. I. Davis, *Thermochim. Acta* 190, pp. 259-265, 1991.
- [6] H. H. Lai, L. J. Chen, *J. Chem. Eng. Data*, 44, pp. 251-253, 1996
- [7] F. J. Carmona, V. R. Bhethanabolta, S. C. Campbell, J. A. Gonzalez, I. Garcia de la Fuente, J. C. Cobos, *J. Chem. Thermodyn.*, 33, pp. 47-59, 2001
- [8] F. J. Carmona, J. A. Gonzalez, I. Garcia de la Fuente, J. C. Cobos, V. R. Bhethanabolta, S. C. Campbell, *J. Chem. Eng. Data*, 45, pp. 699-703, 2000

- [9] M. S. Shin, H. Kim, *J. Chem. Thermodyn.*, 40, pp. 1110-1115, 2008.
- [10] B. A. Veytsman, *J. Phys. Chem*, 94, p. 8499, 1990
- [11] D. Missopolinou, K. Ioannou, I. Prinos, C. Panayiotou, *Z. Phys. Chem.*, 216, pp. 905-918, 2002.
- [12] D. Missopolinou, I. Tsivintzelis, C. Panayiotou C, *Fluid Phase Equilib*, 238, pp. 204-209, 2005.
- [13] J. H. Lee, C. S. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 1817-1821, 2006.
- [14] M. S. Shin, K. Yoo, C. S. Lee, H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, 23, pp. 469-475, 2006.
- [15] M. S. Shin, K. Yoo, C. S. Lee, H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, 23, pp. 476-481, 2006.
J. H. Lee, C. S. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 1817-1821, 2006.
- [16] S. Jang, M. S. Shin, H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, 26, pp. 225-229, 2009.
- [17] M. S. Shin, H. Kim, *Fluid Phase Equilib.*, 246, pp. 79-88, 2006.
- [18] R. L. Brinkey, R. B. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp. 4823-4827, 1998.
- [19] C. S. Lee, K. P. Yoo, B. H. Park, J. W. Kang, *Fluid Phase Equilib.*, 187-188, pp. 433-441, 2001.
- [20] M. S. Shin, H. Kim, *Fluid Phase Equilib.*, 256, pp. 27-33, 2007.
- [21] J. Kang, K. Yoo, H. Kim, J. Lee, D. Yang, C. Lee, *Int. J. Thermophys.*, 22, 487, 2001.
- [22] H. Renon, J.M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.*, 22, pp. 299-307, 1967.
- [23] C. G. Panayiotou, *J. Phys. Chem.*, 92, pp. 2960-2970, 1988.
- [24] I. Nagata, K. Tamura, *Thermochimica Acta*, 57, pp. 331-349, 1982.

신문삼(Moon Sam Shin)

[중심회원]



- 1992년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학사)
- 1994년 2월 : 서강대학교 화공생명공학과 (공학석사)
- 2008년 2월 : 서울대학교 화학생명공학부 (공학박사)
- 1994년 1월 ~ 2003년 3월 : 태평양기술연구원 책임연구원
- 2009년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 화장품과학과 교수

<관심분야>
화학공학, 열역학, 계면화학