

Micelle 형성에 관한 현상학적 고찰

金 明 壽
한국표준연구소
(1989. 4. 18 접수)

A Phenomenological Study on Micellization and Solubilization

Myungsoo Kim

Korea Standards Research Institute, Taejon 302-340, Korea

(Received April 18, 1989)

요 약. 계면활성제가 수용액 중에 용해되면 용액내에서 micelle이라는 응집체를 형성하며, micelle은 그 내부에 oil를 용해시켜 swollen micelle을 형성하게 된다. 실제로 물-oil-계면활성제계의 상평형도상에서 micelle과 swollen micelle은 동일영역에 존재하게 되나 일반적으로 micelle과 swollen micelle의 형성에 관해서는 서로 다른 관점으로 취급되어 왔다. 본 연구에서는 이러한 계면활성제 응집체의 형성에 관한 일관된 열역학적 모델을 제시하고자 한다. 모든 경우에 저농도 영역에서 이상용액 이론을 적용하였으며, micelle형성에너지는 소수성 작용에너지와 계면에서의 표면에너지의 합으로 표시하였다. 이론식으로부터 임계마이셀농도, 평균응집분자수, 용해비 등을 예측하였으며 실험관측치와 비교하였다.

ABSTRACT. When the surfactants are dissolved in water, they associate to form micelles and solubilize oil inside the micelle to form swollen micelles. Although spherical aggregates like micelles and swollen micelles occupy the same regions in the phase diagram of water-oil-surfactant systems, they are treated in different viewpoint for the formation of such aggregates. Hence a unified thermodynamic formalism for the formation of such structure is presented in this study. In all cases, the ideal solution theory is applied for dilute system and the energy of formation is expressed as the sum of hydrophobic interaction energy and surface energy due to surfactant film. From the model, critical micelle concentration (CMC), average aggregation number, and solubilization ratio are predicted and compared with the known experimental observation.

서 론

계면활성제는 오랫동안 비누라는 형태로 우리에게 잘 알려져 왔다. 일반적으로 계면활성제는 친수성을 갖고 있는 머리부분과 친유성(또는 소수성)을 갖고 있는 꼬리부분으로 구성되어 있다. 따라서 계면활성제가 수용액 중에 용해되면 소수성의 꼬리부분은 물과의 접촉을 피하기 위하여 가운데로 집중되고, 머리부분은 외부로 향하여 전체적으로 구형의 응집체를 형성하게 된다. 이와 같은 응집체를 "micelle"이라고 하며, micelle이 형성

되기 시작하는 농도를 임계마이셀농도(critical micelle concentration, CMC)라고 한다. 계면활성제는 극히 소량만 존재하여도 용액의 계면의 성질을 바꿀 수 있는 흥미있는 특징을 갖고 있다. CMC를 전후하여 용액의 본체성질이 변하게 되는데 예를 들면 표면장력, 전기전도도, 용해도, 삼투압, 확산계수, 활동도 등에 급격한 변화가 일어난다^{1,2}.

Micelle은 제 3의 물질을 그 내부에 용해할 수 있는 중요한 성질을 갖고 있다. 따라서 물과 oil과 같이 서로 불용성인 물질도 계면활성제가 존재

하면 균일상을 형성할 수 있다. 이와 같이 그 내부에 용해된 물질을 갖는 micelle을 "swollen micelle"이라고 한다. 이러한 구형의 응집체는 실험에 의한 상평형도 상에서는 같은 영역내에 존재하나, 서로 다른 성질을 갖고 있으므로 일반적으로 응집체의 형성이론에 관하여 다른 관점으로 취급되어 왔다. Micelle의 경우 친유성의 꼬리부분이 물과의 접촉을 피하기 위한 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이 응집체 형성에너지의 주된 요인으로 고려되었으며³⁻⁵, swollen micelle의 경우 응집체의 크기가 증대되므로 주된 관심은 표면에너지를 어떻게 산출하는가 하는 문제이었다⁶⁻⁹.

본 연구에서는 소수성 작용에너지와 계면의 곡률효과에 의한 표면에너지를 동시에 고려하여 micelle과 swollen micelle에 대한 일관적인 열역학적 모델을 제시하고, 이에 따른 주된 결과들이 이미 알려진 실험치와 비교하여 모델의 적합성을 검토하고자 한다.

이론 및 고찰

Micelle과 swollen micelle의 구조 및 계산에 사용된 기하학적 치수를 Fig. 1에 표시하였다. Swollen micelle의 경우 용해된 oil은 micelle 내부에만 존재하고 계면활성제가 그 주위를 둘러싸고 있다고 가정하였다. Fig. 1에서 micelle의 경우 오직 하나의 계면을 가지며, swollen micelle의 경우에는 두개의 계면을 갖게 된다. 기준계면의 선정에 있어서는 다음과 같은 가정을 하였다. 일반적으로 계면활성제의 머리부분인 극성 고리는 그 구조가 잘 알려져 있지 않으며, micelle의 내부는 순수한 oil과 비슷한 성질을 갖고 있는 것으로 보고되었다¹⁰. 따라서 기준계면을 특성이 잘 알려진 계면활성제층의 중간부분으로 선정하였으며 그 반경을 r 로써 표시하였다. Micelle의 경우 물-계면활성제의 계면은 $(r+\delta/2)$ 에 위치하며, 그 계면에서의 장력을 γ_w 로 나타내었으며 여기서 δ 는 계면활성제층의 두께를 나타낸다. 마찬가지로 swollen micelle의 경우 물-계면활성제의 계면은 $(r+\delta/2)$, oil-계면활성제의 계면은 $(r-\delta/2)$ 에 위치하며 장력은 γ_o 로 표시

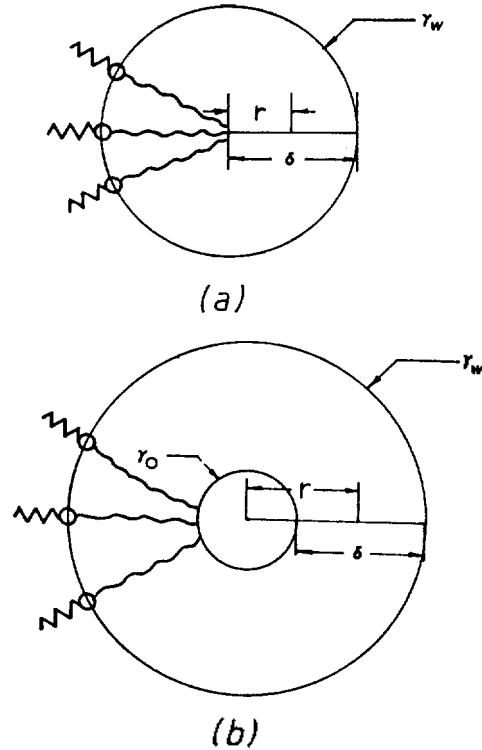


Fig. 1. Schematic and geometric dimensions used in the calculations for (a) micelle, (b) swollen micelle.

하였다. 실제로 약간의 oil은 계면활성제층에 침투되므로 실험적으로 같은 계면활성제를 사용했을 경우 계면활성제층의 두께는 순수한 micelle 형성 시가 oil을 용해시켰을 경우보다 커지게 된다. 따라서 본 연구에서는 계면활성제층의 두께를 실험으로부터 얻어진 수치로부터 산출하였다. 모델의 복잡성을 피하기 위하여 계면활성제의 저농도 영역에 대하여 이상용액이론을 적용하였으며 또한 전기적으로 중성인 비이온성 계면활성제제를 선정함으로써 소수성 효과와 계면의 곡률에 의한 표면에너지 영향을 중점적으로 분석하였다.

Micellization. 수용액내에서 micelle 형성시 Gibbs 자유에너지, G 의 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=2}^{\infty} \mu_i dn_i + \mu_1 dn_1 + \mu_w dn_w \quad (1)$$

여기서 S =엔트로피, T =절대온도, V =부피, p =압력, μ_i =계면활성제 i -mer 응집체의 화학포텐셜

μ_1 = 단독분산된 계면활성제의 화학포텐셜
 μ_w = 용매 (여기서는 물)의 화학포텐셜
 n_i = 계면활성제 *i*-mer 응집체의 몰수
 n_1 = 단독분산된 계면활성제의 몰수
 n_w = 용매의 몰수

정온, 정압하에서 계면활성제 및 용매의 전체 몰수가 일정하고 평형을 이루었을 때

$$dG=0 = \sum_{i=1}^{\infty} (\mu_i - \mu_1) dn_i \quad (2)$$

따라서 평형시에는 용액내에서 계면활성제의 응집체와 단독 분산체의 화학포텐셜은 같게 된다 ($\mu_i = \mu_1$).

저농도 용액의 경우 이상용액이론을 적용하면 *i*-mer 응집체의 화학포텐셜은

$$i\mu_i = i\mu_1^0 + RT \ln X_i \quad (3)$$

로 표시되며, 식 (3)에서 μ_1^0 는 표준상태의 화학포텐셜이고, X_i 는 *i*-mer 응집체의 몰분율, R 은 기체상수이다. 마찬가지로 단독분산된 계면활성제의 경우

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1 \quad (4)$$

로 표시되며, μ_1^0 는 단위체의 표준상태의 화학포텐셜, X_1 은 단위체의 몰분율이다. 식 (3)과 (4)로부터 다음과 같은 식 (5)를 유도할 수 있다.

$$X_i = (X_1)^i \exp\left\{\frac{i}{RT} (\mu_1^0 - \mu_i^0)\right\} \quad (5)$$

식 (5)의 $(\mu_1^0 - \mu_i^0)$ 는 응집체 형성에너지로서 소수성 작용에너지와 표면에너지의 두가지로 나누어 고려할 수 있다. 몰당 소수성 에너지, w 는 동일한 계면활성제계에서는 일정하다고 가정할 수 있으며, 표면에너지는 계면에서의 표면 면적과 평균 곡률의 함수로서 볼록한 계면에서는 장력 (tension)이 작용되고 오목한 계면에서는 응력 (compression)이 작용된다. 따라서 물-계면활성제의 볼록한 계면에서의 표면장력, γ_w 은 다음과 같이 유도된다¹¹.

$$\gamma_w = \gamma^* + K_w \left(\frac{A-A^*}{A^*}\right) + \frac{K_w \delta}{1 + \frac{\delta}{r^*}} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^*}\right) \quad (6)$$

여기서 γ^* = 기준 표면장력

K_w = 용매계면의 신축계수
 A = 계면에서의 분자당 차지하는 표면 면적
 A^* = 계면에 응력작용이 없을 때의 분자당의 표면 면적 ($A^* < A$)

r^* = 계면에 굽힘경향이 없을 때의 자연 곡률 반경 ($1/r^* < 1/r$)

식 (6)의 우변의 두번째 항은 계면의 신축 (stretching)에 의한 영향이며, 세번째 항은 계면의 굽힘 (bending) 경향에 의한 영향을 나타낸 것이다.

앞에서 설명한 바와 같이 표면에너지 산출의 기준계면을 계면활성제층의 중간부분으로 정했으므로, γ_w 은 $(r + \delta/2)$ 에서의 표면장력이며 기준계면 r 에서의 전체 표면장력, γ 은 곡면효과를 고려하게 되면¹² micelle의 경우

$$\gamma = \gamma_w \left(1 + \frac{\delta}{r}\right) = 3\gamma_w \quad (7)$$

계면활성제 분자당 차지하는 면적은 $A = 4\pi r^2/i$ 이므로 식 (5)의 $(\mu_1^0 - \mu_i^0)$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} \mu_i^0 - \mu_1^0 &= w - \frac{4\pi r^2}{i} \gamma \\ &= w - \frac{12\pi r^2}{i} \left[\gamma^* + K_w \left(\frac{A-A^*}{A^*}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{2K_w r}{1 + \frac{2r}{r^*}} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^*}\right) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

여기서 반경 r 은 실험으로부터 얻어진 응집분자수로부터 구할 수 있다.

$$N_{exp} V_N = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 \quad (9)$$

식 (9)의 N_{exp} 는 실험평균 응집분자수이고 V_N 는 계면활성제 소수성 부분의 부피로서 Tanford⁸에 의하면

$$V_N = 27.4 + 26.9 n_c (\text{\AA}^3) \quad (10)$$

로 표시되며 n_c 는 소수성 부분의 탄소원자 숫자이다.

또한 최대응집분자수 i_{max} 는 구형응집체의 표면면적으로부터 구할 수 있다.

$$i_{max} A^* = 4\pi r^2 \quad (11)$$

한편 계면에서의 분자당 표면적의 상한치는 $N_{exp} < i_{max}$ 이므로 식 (9)를 식 (11)에 대입하면 다음과 같이 얻어진다.

$$A^* < \left(\frac{9\pi V_u^2}{16N_{exp}} \right)^{1/3} \quad (12)$$

일반적으로 용액내에서 계면활성제의 농도 C (mol/l)를 증가시키면 단위체의 농도 C_1 는 CMC에 도달할 때까지는 전체농도 C 와 같으나 CMC를 지나서는 일정한 농도를 유지하게 된다. 용액내에서 단위체와 전체농도를 mol/l로 표시하면

$$C_1 = \frac{1000}{f} X_1 \quad (13)$$

$$C = \frac{1000}{f} \sum_{i=1}^{i_{max}} iX_i \quad (14)$$

식 (13)과 (14)에 사용된 계수 f 는

$$f = M_s \left(\sum_{i=1}^{i_{max}} iX_i \right) + M_w \left(1 - \sum_{i=1}^{i_{max}} iX_i \right) \quad (15)$$

로 표시되는데, M_s 와 M_w 는 각각 계면활성제와 물의 분자량을 나타낸다. 밀도가 1g/cm^3 인 묽은 용액의 경우 $f \approx M_w = 18$ 로 사용하였으며, 몰평균 응집분자수는

$$N = \frac{\sum_{i=2}^{i_{max}} iX_i}{\sum_{i=2}^{i_{max}} X_i} \quad (16)$$

로부터 산출할 수 있다.

Solubilization. 물-oil-계면활성제계에서는 순수한 micelle과 oil이 용해된 swollen micelle이 공존하게 되므로 Gibbs 자유에너지 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{\infty} \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (\mu_{ij} dn_{ij} + \mu_{oij} dn_{oij}) + \mu_w dn_w + \mu_{o1} dn_{o1} \quad (17)$$

여기서 μ_{ij} 와 μ_{oij} 는 i 개의 계면활성제와 j 개의 oil로 구성된 응집체 중에서 각각 계면활성제와 oil의 화학포텐셜을 나타내며, μ_{o1} 는 수용액 중에 일부 용해된 oil의 화학포텐셜이다. 또한 n_{ij} , n_{oij} , n_{o1} 는 각각 계면활성제, oil, 용액 중에 용해된 oil의 몰수를 나타낸다. 정온, 정압하에서 용매

및 전체 계면활성제와 oil의 농도가 일정하고 평형시에는

$$dG=0 = \sum_{i=1}^{\infty} (\mu_i - \mu_i) dn_i + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \{ (\mu_{ij} - \mu_i) dn_{ij} + (\mu_{oij} - \mu_{o1}) dn_{oij} \} \quad (18)$$

따라서 다음과 같은 결과가 얻어진다.

$$\mu_i = \mu_i \quad (19)$$

$$\mu_{ij} = \mu_i \quad (20)$$

$$\mu_{oij} = \mu_{o1} \quad (21)$$

식 (19)는 oil이 용해되지 않은 순수한 micelle을 형성하는 경우로서 전항에서 설명한 바와 같고, 식 (20), (21)로부터 swollen micelle의 경우에도 평형시에는 응집체와 단위체의 화학포텐셜이 같게 됨을 알 수 있다. 식 (21)의 용액 중에 용해된 oil의 화학포텐셜은 이상용액이론으로부터

$$\mu_{o1} = \mu_{o1}^{\circ} + RT \ln X_{o1} \quad (22)$$

로 표시되고, μ_{o1}° 는 표준상태의 화학포텐셜, X_{o1} 는 용해된 oil의 몰분율이다. 만일 순수한 oil이 용액과 평형을 이루고 있을 때 oil의 화학포텐셜 μ_o 는

$$\mu_o = \mu_{o1}^{\circ} + RT \ln X_{o1} \quad (23)$$

여기서 X_{o1} 는 용액내에 포화상태에서의 oil의 몰분율을 나타낸다. 따라서 식 (22)와 (23)으로부터

$$\mu_{o1} = \mu_o + RT \ln \frac{X_{o1}}{X_{o1}^{\circ}} \quad (24)$$

식 (20)과 (21)에 각각 i 와 j 를 곱한 후 두 식을 합하면

$$i\mu_{ij} + j\mu_{oij} = i\mu_i + j\mu_{o1} \quad (25)$$

따라서 식 (25)의 좌변은 j 개의 oil이 용해된 swollen micelle의 화학포텐셜을 나타낸다. Micelle의 내부는 순수한 oil과 비슷한 성질을 갖고 있으므로 응집체내에 용해된 oil의 화학포텐셜은 순수 oil의 화학포텐셜과 같다 ($\mu_{oij} = \mu_o$)고 가정할 수 있으며, 전항에서와 같이 이상용액이론을 적용하여 식 (25)에 대입하여 정리하면

$$X_{ij} = (X_i)^i \left(\frac{X_o}{X_{o1}^{\circ}} \right)^j \exp \left\{ \frac{j}{RT} (\mu_i^{\circ} - \mu_i) \right\} \quad (26)$$

식 (26)은 micelle 에 관한 식 (5)의 일반화된 형태이다.

Swollen micelle 의 경우 계면활성제는 두개의 계면을 갖게 되므로 전체 표면장력은

$$\gamma = \gamma_w(1 + \frac{\delta}{r}) + \gamma_o(1 - \frac{\delta}{r}) \quad (27)$$

로 표시되며, 기준계면에 대하여 오목한 계면인 oil-계면활성제 계면에는 응력이 작용되므로 γ_o 는 다음 식으로 표시될 수 있다.

$$\gamma_o = \gamma^* + K_o \left(\frac{A - A^*}{A^*} \right) - \frac{K_o \delta}{1 - \frac{\delta}{r^*}} \left(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r^*} \right) \quad (28)$$

여기서 K_o 는 oil 계면의 신축계수로서 $K_o = K_w$ 로 가정하면 식 (26)의 $(\mu_i^* - \mu_i)$ 항은 식 (8)에서와 마찬가지로 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} \mu_i^* - \mu_i = w - \frac{8\pi r_j^2}{i} \left(\gamma^* + K_w \left(\frac{A - A^*}{A^*} \right) \right. \\ \left. + \frac{K_w \delta^2}{1 - \left(\frac{\delta}{r^*} \right)^2} \left(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r^*} \right)^2 \right) \quad (29) \end{aligned}$$

식 (28)과 (29)에서 반경 r 에 첨자 j 를 표시한 것은 swollen micelle 의 경우 oil 의 용해도에 따라 반경이 변화되므로, r 이 용해된 oil 분자수 j 이 함수임을 나타낸 것이다. 실험에 의한 평균응집분자수는 응집체내의 계면활성제와 용해된 oil 분자수의 합으로 표시된다.

$$N_{exp} = I_{exp} + J_{exp} \quad (30)$$

따라서 실험에 의한 반경 r_j 과 계면활성제층의 두께 δ 는 Fig. 1으로부터

$$I_{exp} V_n + J_{exp} V_o = \frac{4}{3} \pi \left(r_j + \frac{\delta}{2} \right)^3 \quad (31)$$

$$J_{exp} V_o = \frac{4}{3} \pi \left(r_j - \frac{\delta}{2} \right)^3 \quad (32)$$

여기서 V_o 는 응집체내에서 oil 이 차지하는 부피를 나타내며 계면활성제의 경우와 마찬가지로 식 (10)으로부터 산출한다. 식 (31)과 (32)로부터 δ 를 구할 수 있고, 반경 r_j 와 oil 분자수 j 와의 관계는 식 (32)로부터

$$r_j = \frac{\delta}{2} + \left(\frac{3jV_o}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (33)$$

마찬가지로 swollen micelle 내의 계면활성제수 i 와 oil 분자수 j 의 관계식은 식 (31)로부터

$$i = \frac{1}{V_n} \left[\frac{4}{3} \pi \left(r_j + \frac{\delta}{2} \right)^3 - j V_o \right] \quad (34)$$

따라서 주어진 j 에 대해 r_j 와 i 를 구할 수 있다. 또한 최대 응집분자수는 micelle 의 경우와 마찬가지로

$$i_{max} A^* = 4\pi r_j^2 \quad (35)$$

여기서 A^* 는 micelle 의 경우와 같은 값을 가지므로 r_j 가 결정되면 i_{max} 값도 구해진다. 따라서 묶은 용액에서 응집체의 전체 농도는 다음과 같이 표시된다.

$$C = \frac{1000}{18} \left(\sum_{i=1}^{i_{max}} i X_i + \sum_{j=1}^{\infty} i X_{ij} \right) \quad (36)$$

식 (36)의 우변 괄호안의 첫번째 항은 순수한 micelle 형성에 관한 것이고 두번째 항은 oil 이 용해된 swollen micelle 형성이 고려된 것이다. Swollen micelle 내의 oil 과 계면활성제의 용해비 Q 는

$$Q = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j X_{ij}}{\sum_{i=1}^{i_{max}} i X_i + \sum_{j=1}^{\infty} i X_{ij}} \quad (37)$$

전체 평균 응집분자수는

$$N = \frac{\sum_{i=1}^{i_{max}} i X_i + \sum_{j=1}^{\infty} (i+j) X_{ij}}{\sum_{i=1}^{i_{max}} X_i + \sum_{j=1}^{\infty} X_{ij}} \quad (38)$$

결과 및 고찰

평균응집분자수 N_{exp} 는 Nakagawa 등¹³⁻¹⁶에 의하여 실험으로 보고된 비이온성 계면활성제인 $C_{10}(EO)_8$ 계의 결과를 이용하였으며, micelle 의 경우 식 (9)로부터 반경 r 을 산출하고 표면 면적 A^* 의 상한치를 식 (12)로부터 산출하였다. Nakagawa 등^{13,14}이 보고한 실험수치와 그로부터 계산된 변수를 Table 1에 표시하였다. 계면활성제층의 두께 δ 는 oil 용해도의 증가에 따라 감소됨을 볼 수 있는데, 이는 용해된 oil 이 계면활성제

층으로 침투되기 때문이다. 또한 임계마이셀농도 (CMC)도 용해도에 따라 감소됨을 알 수 있다. 식 (8)에 사용된 변수 중 소수성 작용에너지 w 는 Tanford⁹와 Shinoda 등¹⁶의 결과로부터 구하였고, 계면의 신축계수 K_w 와 자연곡률반경 r^* 는 Miller와 Neogi⁸의 수치를 이용하였다. 실제 계산에 사용된 각 변수의 수치는 그림 중에 명시하였다.

앞에서도 설명한 바와 같이 계면활성제 단위체의 농도는 CMC에 도달할 때까지는 전체농도와 일치하나 CMC를 지난 후에는 일정한 농도를 유지하게 된다. 따라서 단위체의 농도 C_1 와 전체농도 C 의 관계의 그림으로부터 CMC를 구할 수 있으며, 단위체의 물분율 X_1 과 i -mer 응집체의 물분율 X_i 는 식 (5)와 같은 관계를 가지므로, 계면활성제 전체농도는 식 (5) 및 (8)을 식 (14)에 대입한 후 주어진 X_1 값에 따라 i 에 대하여 summation하여 구할 수 있다. 이 때 식 (8)에 사용된 변수들인 w , γ^* , K_w 의 값을 변화시켜 micelle 형성시 작용되는 에너지와 CMC의 관계로부터 각각의 작용에너지의 효과를 예측할 수 있다. 마찬가지로 swollen micelle의 경우, 응집체의 물분율 X_i 와 단위체의 물분율 X_1 과의 관계는 식 (26)과 같고 식 (29)의 응집에너지항을 대입하여 식 (36)으로부터 주어진 X_1 값에 따라 전체농도를 구할 수 있다. 식 (36)에 표시된 swollen micelle 응집체 농도의 계산시 j 에 대하여 summation 한 것은 응집체 중 계면활성제의 분자수 i 는 식 (34)에 나타낸 것과 같이 oil 분자수 j 의 함수로 표시되기 때문이다.

Fig. 2에는 소수성 작용에너지 변화에 따른 단위체 농도와 전체농도와의 관계를 도시하였다. 각 경우의 CMC를 점으로 표시하였으며, CMC를 결정하는 데는 Tanford⁹의 기준에 따라 단위체의 농도가 전체농도의 0.965에 도달하는 점을 선택하였다. 그림에서 보는 바와 같이 단위체의 농도는 CMC를 지난 후 일정하게 유지되었으며 산출된 CMC값은 Table 1에 표시된 실험치와 같은 범위 내에 있는 것을 알 수 있다. Fig. 2에서 소수성 작용에너지가 증가함에 따라 CMC가 감소되는 것을 보여주는데 이것은 micelle 형성이 소수성 효

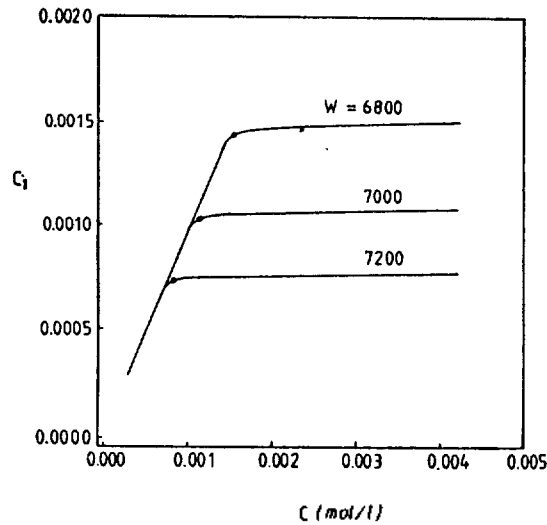


Fig. 2. Monomer (C_1) versus total concentration (C) in micellization for different values of w in cal/mol. The values of $r^* = 5$ mN/m, $K_w = 3$ mN/m, $\bar{A}^* = 12.4$ Å/molecule, $r^* = 1000$ Å, $r = 9$ Å. The black circle shows the CMC determined from Tanford's criterion.

Table 1. Solubilization of n -decane in nonionic surfactant, $C_{10}H_{21}(OC_2H_4O)_8CH_3$, at 30°C

$Q \times 10^{2a}$ (mole ratio)	$CMC \times 10^{3a}$ (mol/l)	N^a (Å)	δ (Å ²)	A^* (Å ²)
0.0	1.143	82	17.97	12.4
4.87	1.086	90	11.97	
8.59	1.029	97	10.73	
11.65	0.991	104	10.25	
13.94	0.972	108	10.03	
18.18	0.915	123	9.53	
29.50 ^b				

^aExperimental values from ref. 13. ^bSolubility ratio at saturation.

과가 클수록 저농도에서 이루어진다는 것을 나타낸다.

표면에너지 변화에 따른 CMC의 변화를 Fig. 3에 도시하였으며, 계면의 신축계수 K_w 가 증가함에 따라 CMC도 커지는 것을 볼 수 있다. 이는 계면활성제층이 신장되거나 굽힘되기가 어려울수록 micelle 형성이 어려워지는 것을 의미한다. Fig. 4에는 평균 응집분자수 N 와 전체농도와의 관계를 나타내었는데, CMC 근처에서는 N 의 값이 급격히 증가되며 그 후 일정하게 유지됨을 볼

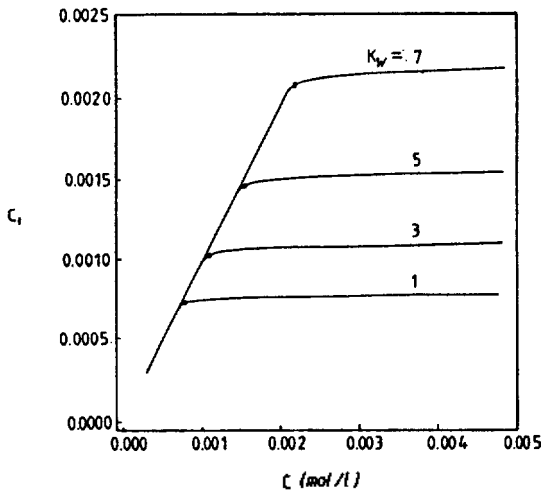


Fig. 3. Monomer (C_1) versus total concentration (C) in micellization for different values of K_w in mN/m. The values of $w = 7000$ cal/mol, $\gamma^* = 5$ mN/m, $A^* = 12.4$ Å²/molecule, $r^* = 1000$ Å, $r = 9$ Å. The black circle shows the CMC determined from Tanford's criterion.

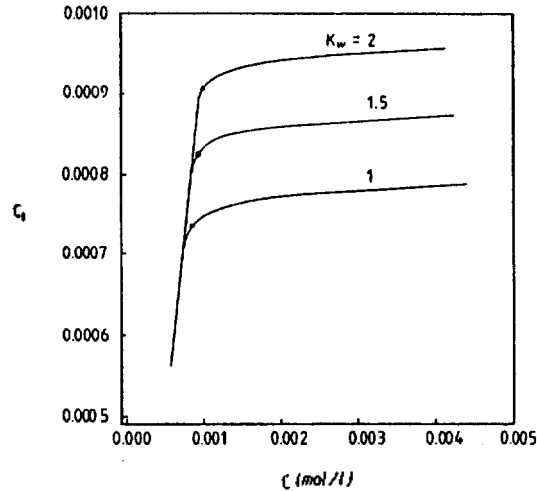


Fig. 5. Monomer (C_1) versus total concentration (C) in solubilization for different values of K_w in mN/m. The values of $w = 6700$ cal/mol, $\gamma^* = 0$ mN/m, $A^* = 12.4$ Å²/molecule, $r^* = 1000$ Å, $\delta = 10.25$ Å. The black circle shows the CMC determined from Tanford's criterion.

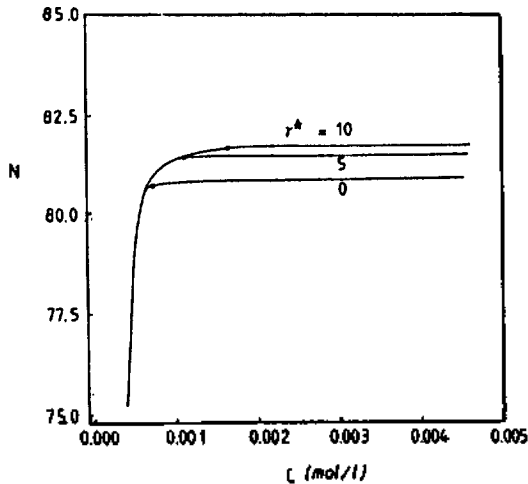


Fig. 4. Aggregation number (N) versus total concentration (C) in micellization for different values of γ^* in mN/m. The values of $w = 7000$ cal/mol, $K_w = 3$ mN/m, $A^* = 12.4$ Å²/molecule, $r^* = 1000$ Å, $r = 9$ Å. The black circle shows the CMC determined from the separate plot of C_1 vs. C .

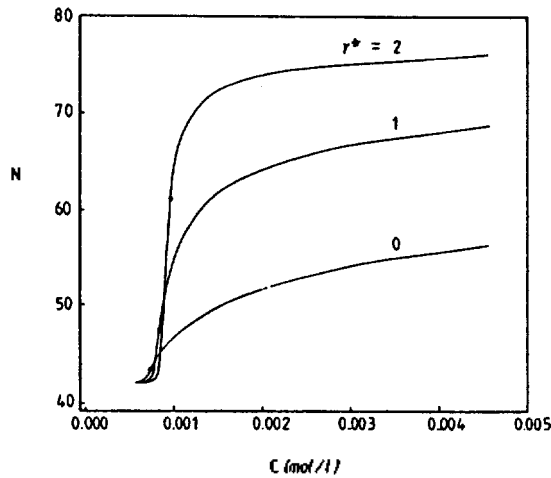


Fig. 6. Aggregation number (N) versus total concentration (C) in solubilization for different values of γ^* in mN/m. The values of $w = 6700$ cal/mol, $K_w = 1$ mN/m, $A^* = 12.4$ Å²/molecule, $r^* = 1000$ Å, $\delta = 10.25$ Å. The black circle shows the CMC determined from the separate plot of C_1 vs. C .

수 있다. 이것은 micelle 형성시 본 모델에서는 응집분자수가 N 에 가까운 것만 ($i=N$) 형성되고 그 외의 다른 비현실적인 구조는 선택되지 않음을 나타내며, 이 현상은 계면의 신장효과가 크기 때

문에 응집체의 수가 N 보다 작은 것은 ($i < N$) 그 형성이 억제됨을 뜻한다. 또한 표면에너지가 증가됨에 따라 단위분자당의 표면에너지를 일정하게 유지하기 위하여 큰 응집체가 형성됨을 알 수 있다.

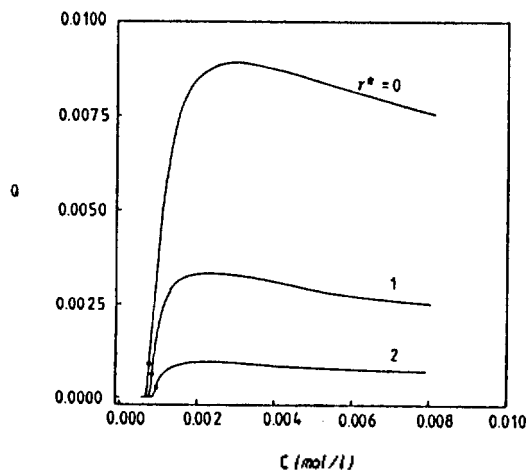


Fig. 7. Hydrocarbon/surfactant ratio(Q) versus total concentration (C) in solubilization for different values of r^* in mN/m. The values of $w=5700$ cal/mol, $K_w=1$ mN/m, $A^*=12.4$ Å²/molecule, $r^*=1000$ Å, $\delta=10.25$ Å. The black circle shows the CMC determined from the separate plot of C_1 vs. C .

Swollen micelle의 경우, 용해된 oil은 *n*-decane이었으며^{13,14}, 계산에 사용된 변수는 micelle의 경우와 같은 범위내에서 고려하였다. Fig. 5의 계면활성제 단위체와 전체농도로부터 CMC를 구할 수 있으며 계면의 신축계수의 변화에 따른 CMC의 변화를 볼 수 있다. 또한 표면장력의 변화에 따른 평균 응집분자수를 Fig. 6에 도시하였는데 정성적으로 그 경향은 micelle 형성시와 같은 것을 알 수 있다. Fig. 7에는 oil과 계면활성제의 비율 즉, 용해비 Q 를 전체 계면활성제 농도와와의 함수로 표시하였으며, 표면에너지 변화에 따른 효과도 고찰하였다. Oil의 용해도는 CMC 근처에서 급격히 증가되기 시작하여 고농도에서는 일정한 값에 접근되었으며, 표면에너지가 증가함에 따라 용해도가 감소됨을 알 수 있다. 이는 주목할 만한 현상으로서 표면에너지 즉, 표면장력이 클 경우에는 응집체의 크기는 커지나 순수한 micelle 형성이 선호되어 oil의 용해도가 감소됨을 나타낸다. 이와 반대경우로 표면장력이 작을 경우에는 oil의 용해도가 증가되어 swollen micelle이 형성된다. 이 현상은 swollen micelle의 경우 두개의 계면을 가지므로 한개의 계면을 갖는 micelle보다 표면에너지의 변화에 대하여 민감

하기 때문이다. 따라서 표면에너지가 작은 경우 용해현상이 일어나게 되고, 본 연구에서는 oil-계면활성제의 용해비가 0.01까지 도달함을 보여주는 데 (Fig. 7), 그 이상의 경우는 비이상 용액 이론을 적용하여야 하기 때문이다.

본 연구의 주된 결과는 물-oil-계면활성제에서 응집체의 표면에너지가 작은 경우에 oil의 용해도가 증가되어 궁극적으로는 microemulsion을 형성하게 되고, 이에 반하여 표면에너지가 큰 경우에 계면활성제를 계속 첨가하게 되면 구형의 응집체가 아닌 층상의 결정구조를 갖는 액정(liquid crystal)을 형성하게 된다.

결론

본 연구에서는 일관된 열역학적 모델로부터 micelle과 swollen micelle의 형성을 현상학적으로 설명하였다. 계면활성제 응집체의 형성에너지는 소수성 작용에너지와 표면에너지를 동시에 고려하여야 하며, 소수성 효과가 증가할수록 CMC는 감소되며, 표면에너지가 커지면 CMC는 증대되나 oil의 용해도는 감소된다. 또한 표면에너지가 증가함에 따라 응집체의 크기도 커지게 된다. 본 연구에서는 저농도 영역에서 이상 용액이론을 적용하였으므로 그 적용범위가 한정되었으나 용액의 분산엔트로피 효과를 고려한 비이상용액이론을 적용하게 되면 그 적용범위가 확대될 것으로 기대된다.

인용문헌

1. W. C. Preston, *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 84 (1948).
2. B. Lindman and H. Wennerstrom, "Micelles", p.6, Springer-Verlag, New York, U.S.A., 1980.
3. C. Tanford, "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes", 2nd Ed., p.52, John Wiley, New York, U.S.A. 1980.
4. M. M. Stecker and G. B. Benedek, *J. Phys. Chem.*, **88**, 6519 (1984).
5. D. G. Hall and B. A. Pethica, "Nonionic Surfactant", p. 516, M. J. Schick Ed., Marcel Dekker, New York, U.S.A., 1967.
6. E. Ruckenstein and J. C. Chi, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **71**, 1690 (1975).

7. R. Nagarajan and E. Ruckenstein, *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 1429 (1981).
8. C. A. Miller and P. Neogi, *AIChE J.*, **26**, 212 (1980).
9. R. Mallikarjun and D. B. Dadyburjor, *J. Coll. Int. Sci.*, **84**, 73 (1981).
10. F. Reiss-Husson and V. Luzzati, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3504 (1964).
11. M. Kim, Ph. D. Dissertation, Univ. of Missouri-Rolla, U.S.A., 1986.
12. C. L. Murphy, Ph. D. Dissertation, Univ. of Minnesota, U.S.A., 1966.
13. T. Nakagawa, K. Kuriyama, and H. Inoue, *J. Coll. Sci.*, **15**, 268 (1960).
14. K. Kuriyama, *Kolloid-Z.*, **180**, 55 (1962).
15. T. Nakagawa, "Nonionic Surfactants", p.553, M. J. Schick Ed., Marcel Dekker, New York, U.S.A., 1967.
16. K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, and T. Isemura, "Colloidal Surfactants", p.42, Academic Press, New York, U.S.A., 1963.