

계면활성제의 구조특성의 해석에 의한 cmc치의 추정

노승호*·이선주·남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과, *(주) 럭키 생활용품 연구소
(1991년 5월 14일 접수)

The Estimation of cmc Values by Analysis of the Structural Character of the Surfactants.

Seung-Ho No*, Sun-Ju Lee and Ki-Dae Nam

Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk Nat. Univ. Cheong-ju Korea.

*Lucky Ltd. Household Goods Reesearch Institute.

(Received May 14, 1991)

요 약

임의의 계면활성제의 cmc 값을 각 구조단위에 따른 수량의 선형결합에 의한 표를 작성한다는 가정하에 구조단위에 수량을 부여하여 컴퓨터의 여러가지 해석방법에 의해 추정하였다. cmc 값은 각각의 수량의 선형결합에 의하여 테이블에 표시하였다. 실측치와 추정치의 상관계수는 약 1에 가까운 수치로 나타났으며 간단한 분자구조의 계면활성제는 비교적 정확한 값을 얻을 수 있었다.

Abstract: The cmc values of the arbitrary surfactants were estimated by the method of the multivarial explanation by the computer that put in the suitable score of the various kinds of the structural unit. The results showed the correlation coefficient between the estimated value and the observed value is close to 1.00 in the total. We can obtain reasonably accurate cmc values for the surfactant with the simple molecular structure.

1. 서 론

계면활성제는 잘 알려진 바와 같이 수용액 중 어느 농도의 영역에서 미셀이란 하나의 집합체를 형성한다. 이의 농도는 임계미셀농도(cmc)라는 명칭으로 부르고 있다. 요즘은 cmc에 관한 연구는 적지 않지만 cmc는 계면활성제의 수용액 중에 있어 물리적 성질에 관계하는 이상 이는 계면활성제의 물성을 검토하는 데 제일 간단한 것으로 중요한 값인 것이다. 일반적으로

cmc는 계면활성제 모너머의 계면장력저하능 및 표면흡착능등과 상관성이 있다. 여기서 모너머란 미셀을 형성하지 않고 용액내에 단분자로 용해되어 있는 계면활성제분자를 말한다. 모너머의 표면활성이 클수록 미셀형성능이 크게 되므로 cmc의 값은 적은 것이다. 다시 말해서 모너머의 표면활성은 그의 cmc에 잘 반영되고 있다. 모너머와는 대조적으로 미셀이 형성되는 cmc 이상에서는 용액의 표면장력은 정히 일정치가 된다. 결국 cmc는 표면장력이 최저값에 이르는

농도를 말하는 것이다. 다시 말하면 cmc 는 미셀형성에 관련하고 물에 불용성인 성질이 가용화되는 농도에 관계하는 것이다. 또한 수용액 중에 모너-미셀평형의 열역학적인 연구에 있어서도 cmc 는 지극히 중요한 의미를 갖고 있는 것이다. 때로는 비이온계에 대하여는 cmc 그 자신이 미셀형성의 표준에너지를 알리는 정량적인 척도를 이루고 있는 것이다[1].

일반적으로 cmc 값은 소량의 불순물, 첨가물 등의 영향을 받는다. 물론 온도, 측정방법 등에 의해서도 계면활성제의 콜로이드나 계면화학적 거동이 다르게 된다. 또한 계면활성제를 공업적인 입장에서 이용하는 것에서도 기포, 유화, 가용화 등의 현상과 밀접한 관계가 있는 것으로 cmc 는 그 응용성이 큰 것이다. 그리고 계면활성제를 구조적으로 살펴 보면 cmc 를 지배하는 인자라고 하는 소수기와 친수기의 구조 또는 이온의 종류가 분명히 나타내어진다. 계면활성제의 구조와 cmc 와의 관계에 있어서는 이것 이외에 몇 개의 보고가 있지만 대개 특정한 구성구조에 기인하고 있다. 다시 말해서 동족계열의 계면활성제에 있어서는 친수성부분을 일정하게 갖고 소수성부분의 탄화수소 장쇄를 변화시키므로써 cmc 는 장쇄와의 규칙적인 변화를 한다[2~4]. 그리하여 분자구조가 cmc 에 반영되는 것을 생각하게 될 때 특정의 구조계열만이 아니고 계면활성제 전체에 있어 구조와 cmc 와의 관계성을 보게 되는 것이다.

본보에서는 우선 보고되어 있는 각종 계면활성제의 cmc 값을 이용하여 희망하는 임의의 계면활성제의 cmc 치를 추정 예측하는 방법을 검토하였다. 다시 말해서 "cmc 치는 계면활성제의 각 구조단위에 따른 수량(score)의 선형결합에 의하여 표시된다."라는 가정에서 우선 분자를 몇 개의 구조단위로 분할하고 급변량해석의 방법에 의하여 각 구조 단위에 적당한 수치를 넣는다. 수치에서 임의의 계면활성제의 cmc 값을 추정한다. 또한 계산에 있어서는 복잡한 연립방정식이 해답할 것을 컴퓨터에 의하여 행하였다.

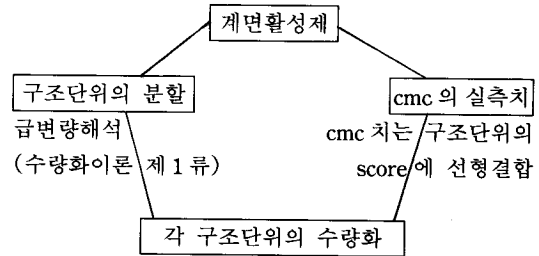
2. 계면활성제의 각 구조단위의 수량화

2. 1. 수량화 방법의 개요

우선 실측한 cmc 의 문헌치를 조사하고 아래에 적은 과정에 따라서 계면활성제의 구조단위의 수량화를 행한다. 다시 말해서 각 구조단위에 적당한 수량

(Score)에 따른다.

cmc 의 실측치는 Mukerjee 와 Mysel[5]이 수록한 데이터집 "Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems"에서 어느 신뢰성이 높은 것과 예상치를 넓게 나타내고 있어 그의 최근의 문헌에서 잡아낸 데이터를 택하였다.



본 연구에서는 약 300(이온형 190, 비이온형 110) 종류의 계면활성제의 cmc 값을 사용하였다. 두 개 이상의 치가 보고되어 있을 때에는 이것 중에서 타당하다고 생각되는 값을 취했다. 또한 cmc 는 첨가물이 존재하지 않을 때의 수용액 중에서 값을 택하였다. 농도단위는 mol/l 이고 유효숫자는 소수점 이하 둘째자리로 한계를 정하였다. 온도는 물론 Kraft point 이상인 것이다. 주로 25±5 °C 범위내의 값으로 하였지만 Kraft point 가 높은 계면활성제에 대하여서는 이 온도를 넘는 경우도 있다. 구조단위의 수량화는 수량화이론에 따라서 Computer Univac 1106을 사용하여 행하였지만 본 연구에 적용한 때의 구체적인 것에 대해서는 다음에 설명하겠다.

2. 2. 구조단위의 분할

계면활성제의 분자구조를 우선 큰 알킬주쇄, 분기쇄와 그의 위치, 친수기와 그 위치 대 이온 등으로 분할하고 다시한번 그의 판능기, 이중결합 등의 수정항을 설정한다. 이것을 item j(j=1, 2, 3...)라 부르고 각 item 을 다시 적은 category 로 분할한다. 다시 말해서 알킬주쇄(item-1)을 탄소수 C₈, C₉, C₁₀... 등으로 분배 각각을 category-K(k=1, 2, 3...)라 부른다. 이와같이 하여 각 구조단위 μ 를 item 과 category 와의 조 μ_{jk}에 의하여 표시하게 되는 것이다. 이론을 용이하게 하기 위하여 구체적인 예를 Table 1에 표시하였다. 또한 계면활성제 이온이 1 가이고, 상대이온이 2 가인 경우 예를 들면(C_nH_{2n+1}OSO₂)₂Mg 와 같은 경

Table 1. Dividing of a Surfactant Molecule into Structural Units.(Expression by item · Categories)

Item	1			2			j			R		
	Main alkyl chain			Hydrophilic group			Counter-ion					
Category	1	2	···k···K ₁	1	2	···k···K ₂	1	2	···k···K _j	1	2	···k···K _R
	C ₈	C ₉		SO ₄	CO ₂		Na	K				
Sample												
1	C ₈ H ₁₇ SO ₄ Na	0		0			0					
2	C ₉ H ₁₇ CO ₂ K		0		0			0				
3	C ₈ H ₁₇ SO ₄ K	0		0				0				
⋮												
n												

The symbol 0 indicates the item · category number corresponding to each structural units.

우는 구조단위분할에 있어서 2 개의 계면활성제 이온 부분의 하나로 보는 것이 좋다.

2. 3. 구조단위의 수량화

구조단위 μ_{jk} 을 수량화하는데 있어서 계면활성제 시료 i 의 cmc_i 는 각 시료의 μ_{jk} 에 따른 수량 X_{jk} 의 선형결합에 표시된 것을 가정한다. 다시 말해서

$$cmc_i = \sum_j \sum_k X_{jk} \dots\dots\dots (1)$$

시료 i 의 cmc 실측치 A_i , 추정치 α_i 라 하는것과 α_i 도 X_{jk} 의 선형결합($\alpha_i = \sum_j \sum_k X_{jk}$)으로 나타나게 되는 것이다.

어느 정도의 정확한 α_i 을 얻기 위해서는 다음 식에 표시된 A_i 와 α_i 의 상관계수 $\rho_{A\alpha}$ 을 최대라 하게 하는 것과 같은 α_i 즉 X_{jk} 을 구하면 되는 것이다.

$$\rho_{A\alpha} = \frac{(1/n) \sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})(\alpha_i - \bar{\alpha})}{\delta_A \cdot \delta_\alpha} \dots\dots\dots (2)$$

여기에서 $\bar{A} = (1/n) \sum_{i=1}^n A_i$, $\bar{\alpha} = (1/n) \sum_{i=1}^n \alpha_i$

$$\delta_A^2 = (1/n) \sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2, \delta_\alpha^2 = (1/n) \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \bar{\alpha})^2 \dots\dots\dots (3)$$

로 되고 n 는 시료의 총수 $\rho_{A\alpha}$ 를 최대라 하기 위해서는 $\partial \rho_{A\alpha} / \partial X_{pq} = 0$ 으로 될 때의 X_{pq} 를 구하는 것이다. 여기에서 X_{pq} 는 X_{jk} 의 임의의 변수 (2)식을 X_{pq} 로 미분하면

$$(1/n) \sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A}) \frac{\partial \alpha_i}{\partial X_{pq}} = \partial_A \rho_{A\alpha} \frac{\partial \rho_{A\alpha}}{\partial X_{pq}} + \partial_A \rho_{A\alpha} \frac{\partial \delta_\alpha}{\partial X_{pq}} \dots (4)$$

$$\frac{\partial \rho_{A\alpha}}{\partial X_{pq}} = 0 \text{ 의 조건에서는}$$

$$(1/n) \sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A}) \frac{\partial \alpha_i}{\partial X_{pq}} = \partial_A \rho_{A\alpha} \frac{\partial \delta_\alpha}{\partial X_{pq}} \dots\dots\dots (5)$$

한편 (3)에서는

$$\frac{\partial \delta_\alpha}{\partial X_{pq}} = \frac{1}{n \delta_\alpha} \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \bar{\alpha}) \frac{\partial \alpha_i}{\partial X_{pq}} \dots\dots\dots (6)$$

여기에서 α_i 의 조건 ($\bar{A} = \bar{\alpha}$, $\sum_{i=1}^n \alpha_i^2 = \sum_{i=1}^n \alpha_i A_i$) 을 세우고 (6) 을 (5) 에 대입하고 정리하면

$$\sum_{i=1}^n A_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial X_{pq}} = \frac{\delta_A}{\delta_\alpha} \rho_{A\alpha} \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial X_{pq}} \dots\dots\dots (7)$$

또한 상기의 조건에서 (2) 는 $\rho_{A\alpha} = \delta_\alpha^2 / \delta_A \delta_\alpha$ 로 이는 $\rho_{A\alpha} = \delta_\alpha / \delta_A$ 가 되어 (7) 은

$$\sum_{i=1}^n A_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial X_{pq}} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial X_{pq}} \dots\dots\dots (8)$$

이 된다.

그래서 다음의 시료 i 를 각 item 으로 잡으면 하나의 category 에 반응하기 때문에 이것을 표현하기 위해서 $\delta_{i(jk)}$ 을 아래와 같이 정의한다.

$$\delta_{i(jk)} \begin{cases} = 1 \dots \text{시료 } i \text{ 가 item category } jk \text{ 로 반응한다.} \\ = 0 \dots \text{시료 } i \text{ 가 item category } jk \text{ 로 반응하지} \end{cases}$$

않는다.

이 정의에 가까운 item category 수를 K_j 라 하면 다음 식이 성립한다.

$$\sum_{j=1}^{K_j} \delta_{i(jk)} = 1 \quad \dots\dots\dots (9)$$

또한 상기의 기호를 사용하는 것과 (1) 식은 다음과 같이 표시된다.

$$a_i = \sum_{j=1}^R \sum_{k=1}^{K_j} \delta_{i(jk)} X_{jk} \quad \dots\dots\dots (10)$$

여기에서 R은 전 item 의 수이고 (10) 을 (8) 에 대입하여 정리하면

$$\frac{\sum_{i=1}^n A_i \frac{\partial \sum_{j=1}^R \sum_{k=1}^{K_j} \delta_{i(jk)} X_{jk}}{\partial X_{pq}}}{\sum_{i=1}^n A_i \delta_{i(pq)} X_{pq}} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^R \sum_{k=1}^{K_j} \delta_{i(jk)} X_{jk} \frac{\partial \sum_{j=1}^R \sum_{k=1}^{K_j} \delta_{i(jk)} X_{jk}}{\partial X_{pq}}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^R \sum_{k=1}^{K_j} \delta_{i(jk)} X_{jk} \frac{\partial \sum_{j=1}^R \sum_{k=1}^{K_j} \delta_{i(jk)} X_{jk}}{\partial X_{pq}}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

을 얻는다. (11) 의 미분항은

$$\frac{\partial \sum_{j=1}^R \sum_{k=1}^{K_j} \delta_{i(jk)} X_{jk}}{\partial X_{pq}} = \delta_{i(pq)}$$

로 되기 때문에 (11) 식은

$$\sum_{i=1}^n A_i \delta_{i(pq)} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^R \sum_{k=1}^{K_j} \delta_{i(jk)} \cdot \delta_{i(pq)} \cdot X_{jk} \quad \dots\dots\dots (12)$$

로 된다. 여기에서 $f(jk, pq)$ 을 다음과 같이 정의한다.

$$f(jk \cdot pq) = \sum_{i=1}^n \delta_{i(jk)} \delta_{i(pq)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

이것은 item category 즉 jk 와 pq 에 동시에 반응하는 시료수를 표시하는 것이다. (13) 의 표현을 이용하면 식 (12) 는

$$\sum_{i=1}^n A_i \delta_{i(pq)} = \sum_{j=1}^R \sum_{k=1}^{K_j} f(jk \cdot pq) X_{jk} \quad \dots\dots\dots (14)$$

로 된다. (14) 식을 matrix(행렬) 식으로 표시하면 다음과 같이 된다.

$$\begin{pmatrix} \sum A_i \delta_i(11) \\ \sum A_i \delta_i(12) \\ \vdots \\ \sum A_i \delta_i(jk) \\ \vdots \\ \sum A_i \delta_i(Rk_R) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(11,11) & f(11,12) & \cdots & f(11,Rk_R) \\ f(12,11) & f(12,12) & \cdots & f(12,Rk_R) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ f(jk,11) & f(jk,12) & \cdots & f(jk,Rk_R) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ f(Rk_R,11) & f(Rk_R,12) & \cdots & f(Rk_R,Rk_R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{11} \\ X_{12} \\ \vdots \\ X_{jk} \\ \vdots \\ X_{Rk_R} \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots (15)$$

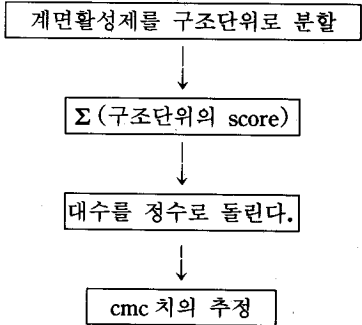
그렇지 않으면 $f(jk, jk) = \sum_{i=1}^n \delta_{i(jk)}^2$ 이는 item category jk 에 반응시킨 총수이다.

위의 연립방정식을 푸는 것에 의하면 상관계수 ρ_{Aa} 을 최대로 하는 것과 $X = \{X_{jk}\}$ 을 구하는 것과 같다. 실측의 cmc 치 A_i 의 총수는 약 300 이 되지만 이것에서 (15) 에 따라서 얻어진 각 구조단위의 score X_{jk} 을 Table 2 에 기록하였다. 이 표에서 정의 수치는 cmc 를 크게하는 방향으로 움직이고 부의 수치는 cmc 를 적게하는 방향으로 움직이게 하는 구조단위가 된다.

또한 (15) 식의 계산에 있어서 cmc 치는 대수에 변환한 값을 사용한다. 그 이유는 다음과 같은 상태에 있기 때문이다. 예를 들면 cmc $5.00 \times 10^{-2} (\text{mol/l})$ 와 $4.5 \times 10^{-2} (\text{mol/l})$ 와의 차 ΔX_1 과 $5.00 \times 10^{-3} (\text{mol})$ 과 $5.00 \times 10^{-4} (\text{mol/l})$ 와의 차 ΔX_2 을 비교할 때 $\Delta X_1 = 5.00 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$, $\Delta X_2 = 4.5 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$ 에서 ΔX_1 편이 ΔX_2 보다 크지만 실제적인 입장에서는 ΔX_2 편이 차가 중요한 의미를 갖고 있다. 한편 상기의 cmc 치의 대수를 잡은 그의 차 $\Delta x'$ 을 보면 $\Delta x'_1 = 0.046$, $\Delta x'_2 = 1.00$ 로 되어 후자의 차를 크게 평가하게 된다.

3. cmc 치의 추정

어떤 임의의 계면활성제의 cmc 치는 Table 2 에 있는 구조단위의 score 을 사용하고 다음의 process 에 의하여 추정하게 된다.



구체적인 예를 2, 3 개로 나누어 Table 3 에 표시하였다.

이 표에서 보는 바와 같이 추정치는 실측치와 반드시 일치하지 않지만 대체로 실측치에 비슷한 값을 갖는다. 또한 구조단위 $-(EO)_{20}$ 같이 Table 2 에 기재하지 않은 것의 score 는 $-(EO)_{15}$ 와 $-(EO)_{25}$ 의 score 에서 내삽에 의해서 구할 수 있다.

Table 3. Some Examples of Estimation of cmc Values.

Sample	Estimated Value(=ΣX _{jk})	Observed Value	ρ _{Na}
C ₁₅ H ₃₁ :COO:K -2.62: 0 : -0.11	1.9×10 ⁻³ (-2.73)	1.8×10 ⁻³	0.95
C ₁₀ H ₂₁ C*HC ₃ H ₇ : OSO ₃ : Na:4*ptn -2.37: -0.35 : -0.02: 0.44	5.0×10 ⁻³ (-2.30)	5.1×10 ⁻³	1.02
C ₁₂ H ₂₅ :N ⁺ (Me) ₃ :Br ⁻ -1.79: 0.05 : -0.11	1.4×10 ⁻² (-1.85)	1.4×10 ⁻²	1.00
C ₁₂ H ₂₅ :O(EO) ₂₀ H# -4.07: 0.43	2.3×10 ⁻⁴ (-3.64)	2.1×10 ⁻⁴	0.91
C ₈ H ₁₇ CH=CHC ₇ H ₁₅ :COO ⁻ :K ⁺ -3.11 : 0 : -0.11 *elaidoyl 0.34	1.3×10 ⁻³ (-2.88)	1.5×10 ⁻³	1.15
(C ₁₀ H ₂₁ :SO ₃) ₂ :Mg -1.17 : -0.23 : -0.54	1.1×10 ⁻² (-1.94)	1.0×10 ⁻²	0.91

: The score for -O(EO)₂₀H was interpolated from those for -O(EO)₁₅H and -O(EO)₂₅H.

4. 고 찰

계면활성제의 분자를 몇 개의 구조단위로 구분할 때 그의 cmc 값이 각 구조단위에 따라 score의 선형결합에 의하여 표와 같이 말하는 가정은 어느 정도 위에서 설명한 바와 같이 실제적인 것에서는 타당한 것도 있다. 사실 식 (2)에서 구한 실측치와 추정치와의 상관계수 ρ_{Na}는 1에 가까운 값이다.

Table 2에 있어서 소수성부분의 탄소수 score를 이온성과 비이온성계면활성제로 나누지만 이것은 일반적으로 이온성의 경우 cmc의 탄화수소장쇄 의존성이 비이온성의 경우에 비하여 적기 때문에 이 사실을 고려한다[6].

각 탄소수에 양자를 하나의 score로 취급하는 것도 가능하지만 이와 같이 하는 경우 탄소수가 비교적 적을 때와 클때의 예측의 정도가 나쁘게 된다. 이를 참고하기 위하여 이온성과 비이온성의 계면활성의 알킬주쇄에서 그의 score와 탄소수와의 관계를 Fig. 1에 표시하였다. 양자 사이에서는 score의 대소를 잡고 직선의 구배에 있어서도 많은 차를 보게된다. 구조단위분할에 있어서 예를 들면 ethoxy 황산기 -(EO)_nSO₃⁻을 본 연구에 있어서는 하나의 단위로 보게되지만 -O(EO)_nH와 OSO₃⁻와의 두 개의 단위로 나

누어 생각하게 된다. 그러나 두개로 나눌 때 부도합이 생기게 된다. 다시 말해서 -O(EO)_nSO₃⁻에는 n이 증가할 때 Table 2에 표시한 바와 같이 score는 적지않게 되지만 cmc는 감소하게 된다. 한편 -O(EO)_nHSO₃⁻에서는 n과 함께 score는 겨우 좀 크게 되어 cmc는 증대되지만 이와 같은 이유에 의하여 -O(EO)_nSO₃⁻를 하나의 단위로 취급한다. 데이터 수는 약간 있지만 -O(PO)_nSO₃⁻의 경우도 똑같은 결과이다.

또한 벤젠핵에 있어서는 이것을 소수기의 일부의 수정항에 들어갈 때 n-alkylbenzene sulfonic acid에서 보는 바와 같이 벤젠핵의 위치가 cmc에 큰 영향을 주기 때문에 복잡성이 있게 된다.

그래서 벤젠핵을 Table 2에 의한 -SO₃ 또는 -O(EO)_nH의 형태로 소수기의 일부로 보게된다. 친수기(또는 관능기)를 두개가진 계면활성제에 있어서 적당한 데이터가 충분히 없기 때문에 α-위치에 에스테르기를 가진 것으로 -COOK를 가진 K-carboxylate, -SO₃Na, -PO₃Na를 가진 Na-carboxylate와 같은 것만 표시하였다. 이 경우 친수기라 하는 -COO⁻기에 주목하고 하나의 친수기를 수정항으로 취급하였다. 또한 양성계면활성제는 분자내 염을 형성하기 때문에 두 개의 친수기를 하나로 통합해서 생각한다. 이와 같이 복잡한 구조를 가진 계면활성제를 분할하는 방

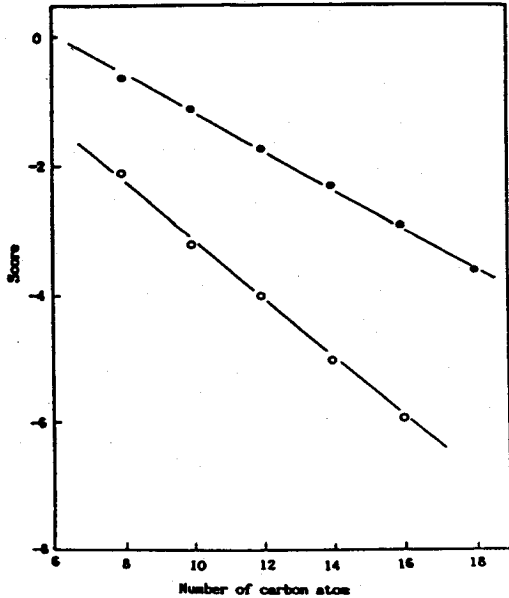


Fig. 1. Score for main alkyl chains of ionics(○) and nonionics (●) surfactants against number of carbon atoms.

법에 있어서는 복잡한 문제로 많은 검토를 요한다.

본 방법에 의하여 cmc 값을 예측하는 데는 다소의 문제점이 남아 있지만 비교적 간단한 분자구조를 갖고 있는 계면활성제에 대해서 본 방법은 그의 cmc 에 유용한 값을 추정하는 데 충분한다.

5. 결 론

우선 이미 보고된 300 여의 계면활성제의 cmc 값을

이용하고 이것의 구조와 cmc 값을 관련시켰다. 희망하는 임의의 계면활성제의 cmc 값을 추정할 것을 보여준다. 우선 계면활성제 분자를 소수기 친수기 대 이온등의 구조단위로 분할하고 그리고 "cmc 값은 각 구조단위에 따른 수량(score)의 선형결합에 의한 표를 작성한다."라는 가정에 급변량해석의 방법에 의한 각 구조단위에 적당한 score 를 넣는 것이다. 구조단위의 수량화에 있어서는 복잡한 연립방정식을 해석하지 않으면 안되지만 이것은 전자계산기에 의하여 행한다. 상기의 가정한 것에 임의의 계면활성제 cmc 값을 추정한다. 추정치와 실측치와의 상관계수 ρ_{Aa} 는 대부분 1 에 가깝다.

본 방법은 비교적 간단한 분자구조를 가진 계면활성제에 대하여 cmc 값을 추정하므로써 실용성이 있다.

참 고 문 헌

1. K. Shinoda, E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 577(1962).
2. K. W. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1540(1964).
3. H. B. Klevens, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **30**, 74 (1953).
4. A. E. Bailey, "Industrial Oil and Fat Products" Interscience Publishers, New York(1951), p. 359.
5. P. Mukerjee, K. J. Mysels, "Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant System" NS-RDS-NBS **36**, U.S. Government Printing Office, Washington D.C.(1971).
6. P. Becher, "Micelle Formation in Aqueous and Nonaqueous Solution", M. Schick, Marcel Dekker, New York(1967), p. 478.