

## 단분산 마이셀 용액의 통계 역학적 모델

강계홍\*\*\* · 임경희\*†

\*중앙대학교 화학공학과  
156-756 서울시 동작구 흑석동 221  
\*\*(주) 아모레퍼시픽 기술연구원  
449-729 경기도 용인시 기흥구 보라동 314-1  
(2008년 5월 19일 접수, 2008년 6월 9일 채택)

### A Statistical-Mechanical Model for Solutions of Monodisperse Micelles

Kye-Hong Kang\*\*\* and Kyung-Hee Lim\*†

\*Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, 221 Huksuk-dong Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea

\*\*R&D Center, Amorepacific Corporation, 314-1 Bora-dong Giheung-gu, Yongin-si Gyeonggi-do 449-729, Korea

(Received 19 May 2008; accepted 9 June 2008)

#### 요 약

용매인 물과 마이셀을 이루지 않고 있는 계면활성제 단분자를 포함한 단분산 마이셀 용액을 통계 역학적으로 고찰하였다. 본 논문에서 논의된 모델은 물, 계면활성제 단분자와 마이셀로 이루어진 계에 대한 것이며, 계면활성제 단분자의 분배 함수와 마이셀의 분배 함수는 용매인 물과의 서로 작용을 포함하고 있다. 이 모델에서 계는 용매의 유전 상수를 갖는 이상 기체로 가정하였는데 이것은 보통 유체를 연속체로 보는 관점과 일치한다. 이 모델은 임계 마이셀 농도(CMC)가 온도에 대해  $\ln CMC = A+BT+C/T+D\ln T$ 와 같이 변하는 결과를 제공하여 임계 마이셀 농도의 온도 의존성을 이론적으로 해석할 수 있는 기반을 구축하였다. 이 식에서 T는 온도이고 A, V, C, D는 마이셀을 이루는 계면활성제 분자의 성질에 의존하는 상수이다.

**Abstract** - A micellar solution which is comprised of surfactant monomers, monodisperse micelles, and solvent(water) is studied from a statistical-mechanical point of view. The model examined in this article is for the ideal mixture of monomers, micelles, and solvent with the dielectric constant identical to that of solvent, which is an assumption common to continuum models. The model also reflects interactions between monomer and solvent molecule, and also between micelle and solvent molecule. The statistical-mechanical model under consideration yields  $\ln X_{CMC} = A+BT+C/T+D\ln T$  with  $X_{CMC}$  being critical micelle concentration (in mole fraction), being temperature, and A, B, C, D being constants which depend on the properties of the surfactant molecules. The statistical-mechanical model discussed in this article provides a theoretical basis on the thermal dependence of critical micelle concentration.

**Key words:** Statistical-Mechanical Model, Micellization, Critical Micelle Concentration(CMC), Temperature Dependence, Monodisperse Micelle

#### 1. 서 론

계면활성제 용액에서 계면활성제의 농도가 임계 마이셀 농도(CMC)보다 크면 마이셀이 생성된다. 임계 마이셀 농도는 여러 인자에 의해서 영향을 받지만 그 중에서도 온도의 영향은 괄목할 만하다. 임계 마이셀 농도의 온도에 따른 거동은 마이셀화(micellization)에 따른 열역학 포텐셜의 변화를 알 수 있게 해 주는 큰 장점이 있다. 이러한 열역학 포텐셜은 마이셀화에서 분자 사이의 서로 작용을 이해하게 해줌으로 마이셀 임계 마이셀 농도의 온

도 거동은 마이셀 현상을 이해하는데 가장 중요한 요소라고 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 임계 마이셀 농도가 온도에 따라 변하는 모델은 식 (1)과 (2)와 같이 1993년과 2003년에 비로소 Muller[1]와 Lim 등[2]에 의하여 제시되었다.

$$\ln X_{CMC} = A + BT + D \ln T \quad (1)$$

$$\ln X_{CMC} = A + BT + \frac{C}{T} \quad (2)$$

여기에서 A, B, C, D는 상수이며, T는 절대 온도이다. 두 식에서 계수를 똑같이 A, B,...등으로 표시하였는데 이것은 식 (1)과 (2)에서 계수들이 같다는 사실을 말하는 것이 아니라 이 식들에서는 계

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khlim@cau.ac.kr

‡이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

수가 맞춤 변수이므로 같은 문자로 나타내어도 아무런 상관이 없음을 나타내기 위한 것이다.

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] 신뢰될 수 없다고 생각한다. 그런데 식 (1)과 (2)는 식 (3)보다 적은 수의 맞춤 변수로 실제 실험 자료를 더 잘 맞추할 뿐만 아니라 식 (1)과 (2)는 열역학 이론과 실험 관찰에 근거하여 유도되었으므로 이론적 근거를 가지고 있다.

따라서 임계 마이셀 농도의 온도 의존성에 대한 식 (1)과 (2)의 이론적 토대를 더욱 확고히 하여 신뢰성을 확보하기 위해서는 통계 역학적으로 고찰하는 것이 필요하다. 임계 마이셀 농도의 온도 의존성에 대한 이론적 토대는 계면활성제가 마이셀을 이루는 회합과정에서 비롯된다. 이러한 마이셀화(micellization)에 대하여 이론적으로 접근하는 방법은 크게 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. 먼저 회합 과정에 대한 개념적인 이해를 중요시하는 현상학적인 접근 방법으로 마이셀의 회합 과정에서 서로 다르게 기여하는 자유 에너지를 확인하는 것이다[4-8]. 이는 상당히 실제적으로 유용한 결과들을 도출하게 하나, 근본적인 문제에 대하여 맞춤 변수(fitting parameter)를 도입하여 해결하였다는 것이 단점으로서 논란의 여지가 있다.

마이셀화에 대한 통계역학적인 접근 방법은 분자 사이의 서로 작용(interaction)을 기본적인 통계 역학으로 시작하여 계면활성제가 마이셀이 되는 회합 과정의 평형 특성을 유용한 수식으로 도출하는 것으로 최근에는 컴퓨터 모사(simulation)를 통하여 상당히 실제적인 방법이 되었다. 이로부터 나온 결과는 회합 과정의 개념과 역학적인 이해를 발전시키는데 핵심적인 역할을 하였다. 그러나 이 분야의 많은 논문들은 회합 과정을 설명하는 평형 상수를 병진, 회전, 떨기 운동과 전자 기여의 분배 함수로 표현하는 것으로 정형화되어 오히려 마이셀화를 설명하는데 적합하지 않고, 맞는지 의심이 되며, 시행착오적인 결론들을 도출하였다는 지적도 있다[9]. 그러나 회합 과정에서 분자 사이의 서로작용을 정량적으로 설명하고 의미를 분석하는 데 있어서는 통계 역학적인 방법이 가장 적합하다고 여겨진다.

마이셀화에 통계 역학적인 방법을 거의 초기에 사용한 호오브(Hoeve)와 벤슨(Benson)[10]은 마이셀의 형성을 설명하기 위하여 모든 가능한 크기를 갖는 다분산 마이셀 용액에 대하여 정준 모듬(canonical ensemble) 분배 함수(partition function)를 사용하였다. 그러나 자세한 정보나 자료 없이 단지 비이온 마이셀의 크기 분포 함수와 관련된 정성적인 결과만을 얻을 수 있었으며, 임계 마이셀 농도에 대해서는 언급도 하지 않았다. 따라서 마이셀의 크기와 계면활성제 단분자 농도가 임계 마이셀 농도 이상에서 일정하지 않다는 결론을 얻게 되었다.

폴란드(Poland)와 셰라가(Scheraga)[11-13]는 마이셀화에 대한 용매의 영향을 설명하기 위하여 니메시(Nemethy)와 셰라가(Scheraga)[14]의 소수성 효과(hydrophobic effect) 이론을 사용하였다. 먼저 용매 분자와 똑같은 크기를 갖는 둥근 공 모양의 비이온 마이셀로 이루어진 단분산 마이셀 용액에 대하여 정량적인 모델을 제시하였다[11]. 이 모델은 마이셀에 대한 분배 함수  $q_M$ 에서 마이셀 표현에 나와 있는 계면활성제 소수성 꼬리와 친수성 머리가 주변에 있는 용

매와 서로 작용(micelle-solvent interaction) 하는 것을  $q_{solv}$ 에 포함시켰다. 그러나 용매의 분배 함수가 전체 용액의 분배 함수에 표현되지 않아서 수식의 일관성이 결여되어 있다. 또한 마이셀에서 소수성 사슬의 운동으로 생긴 내부 자유도에서 비롯된 분배함수  $q_{int}$ 는 계면활성제 분자의 병진 운동, 회전 운동, 떨기 운동 등에 의한 효과로 이루어지나 이 모델에서  $q_{int}$ 는 계면활성제 분자가 마이셀 안에서 하나의 개체로 움직이는 병진 운동에 의한 효과만을 포함하고 있다. 그리고 안정한 마이셀을 이루기 위한 조건은 마이셀의 회합수가 매우 클 때 마이셀의 자유 에너지가 최소가 되어야 하고 또한 계면활성제 단분자의 자유 에너지보다 작아야 한다는 것이다. 이 때 임계 마이셀 농도는 마이셀의 자유 에너지와 계면활성제 단분자의 에너지가 같게 되는 농도이다. 이러한 이론을 친수성 머리 사이의 정전기적 반발이 포함되는 이온성 마이셀까지 확장하였다[13].

나가라잔(Nagarajan)과 루케슈타인(Ruckenstein)[15-17]은 용매의 분배 함수를 포함하고 계면활성제 단분자와 모든 가능한 크기를 갖는 다분산(polydisperse) 마이셀 용액에 대하여 연구하였다. 이 모델에서 용매 분자 수는  $N_s$ 이고 마이셀 크기인 회합수 즉 마이셀을 이루고 있는 계면활성제 분자 수는  $g$ 이며 마이셀의 수는  $N_g$ 로 정의하여 계면활성제 분자의 전체 숫자  $N$ 을  $\sum_{g=1}^{\infty} gN_g$ 로 나타내었다. 그리고 용매와 계면활성제 분자의 전체 수  $N_s + N$ , 즉 용액을 이루고 있는 분자의 전체 수는 따로 표현하지 않았다. 이 연구에서는 자유 에너지가 최소가 되는 평형 조건으로부터 마이셀의 크기 분포를 알 수 있으며 임계 마이셀 농도는 크기 분포 함수의 모양이 바뀌는 계면활성제의 농도로 규정하였다.

통계 역학적인 접근 방법을 이용하여 임계 마이셀 농도의 온도 의존성에 대한 가장 기초적인 통계 역학적 모델 I은 계면활성제 단분자가 없고 마이셀의 크기는 똑같은 단분산 마이셀 용액에 대한 것이다[18]. 이 모델은 폴란드(Poland)와 셰라가(Scheraga)의 모델 [11-13]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 이 모델에서는 논리의 일관성을 유지하기 위해서도 이를 분리하였다. 이러한 결과 전체적으로 수식에 변화가 있었다.

본 논문에서는 용매와 계면활성제 단분자에 대한 분배 함수를 도입하여 용매의 분배 함수, 마이셀을 이루지 않고 있는 계면활성제 단분자, 크기가 같은 마이셀 등으로 이루어진 용액에 대한 통계역학적 모델(모델 II)을 살펴보았다. 이 모델은 마이셀에서 소수성 사슬의 운동으로 생긴 내부 자유도로부터 비롯된 분배함수  $q_{int}$ 에 계면활성제 분자의 병진 운동, 회전 운동, 떨기 운동 등에 의한 효과들을 모두 포함하고 있다.

이제 용매의 분배함수를 포함하고 계면활성제 단분자와 크기가 같은 마이셀로 이루어진 단분산 마이셀 용액에 대한 통계 역학적 모델 II를 기술하고 이의 중요성을 살펴보고자 한다. 본 모델은 식 (1)과 (2)의 이론적 근거를 제공하므로 마이셀화 현상을 이해하고 고찰하는데 큰 도움이 된다고 생각한다.

## 2. 이론: 통계역학적 모델

### 2-1. 분배 함수와 자유 에너지

계면활성제가 용매와 혼합되어 용액을 이루고 있다. 이 때 용매

가 물이라고 가정하면 용매 분자 수는 물 분자 수인  $N_w$ , 마이셀 크기인 회합수 즉 마이셀을 이루고 있는 계면활성제 분자 수  $s$ , 마이셀을 이루고 있는 계면활성제 분자의 전체 숫자  $N_s$ 라고 표기함에 따라 마이셀의 수는  $N_s/s$ 가 된다. 마이셀을 형성하지 않고 남아 있는 계면활성제 단분자의 수를  $N_1$ 으로 나타내면 전체 계면활성제 분자 수  $N_{s1}$ 는  $N_s + N_1 = N_w$ 이다. 또한 설명하고자 하는 모델이 물, 단분자, 마이셀로 이루어진 이상 기체상이고 마이셀의 크기인 회합수  $s$ 와 임계 마이셀 농도를 결정하기 위하여, 용액을 이루고 있는 분자의 전체 수  $N$ 은 물과 계면활성제 분자의 전체 수  $N_w + N_{s1}$ 가 아닌 물 분자 수, 마이셀을 이루고 있지 않는 계면활성제 단분자 수와 마이셀의 수를 합한

$$N_w + N_1 + N_s/s = N \tag{4}$$

이다. 이 때 마이셀은 크기가  $s$ 인 한 종류만 존재하는 것으로 가정한다(Fig. 1). 실제로 마이셀은 크기 분포를 갖지만 하나의 크기만을 가정함으로써 수학적인 계산이 훨씬 수월해진다. 그러므로 용액의 계면활성제 균형 식은 식 (4)와 같다. 또한 마이셀 하나의 분배 함수를  $q_M$ , 용매인 물 분자의 분배 함수를  $q_w$ , 마이셀을 이루고 있지 않는 계면활성제 단분자의 분배 함수를  $q_1$ 이라고 하면, 단분산 마이셀 용액의 정준 모든 분배 함수  $Q$ 는

$$Q(N_w, N_1, N_s, s, V, T) = \frac{q_w^{N_w} q_1^{N_1} q_M^{N_s/s}}{N_w! N_1! (N_s/s)!} \tag{5}$$

과 같다. 이 분배 함수에 대응하는 열역학 함수는 헬름홀츠 자유 에너지  $F$ 로서 다음과 같이  $Q$ 와 관계된다.

$$\begin{aligned} F(N_w, N_1, N_s, s) &= -kT \ln Q \\ &= -kT \ln \frac{q_w^{N_w} q_1^{N_1} q_M^{N_s/s}}{N_w! N_1! (N_s/s)!} \\ &= -kT \left[ N_w \ln \frac{eq_w}{N_w} + N_1 \ln \frac{eq_1}{N_1} + \frac{N_s}{s} \ln \frac{seq_M}{N_s} \right] \end{aligned} \tag{6}$$

여기에서 스텔링 식(Sterling formula)

$$\ln n! = n \ln n - n = \ln(n/e)^n \text{ 또는 } n! \approx (n/e)^n \tag{7}$$

이 사용되었다.

전체 용액에 대한  $Q$ 가 구해지면  $F$ 를 최소로 하는 회합수  $s$ 의 값

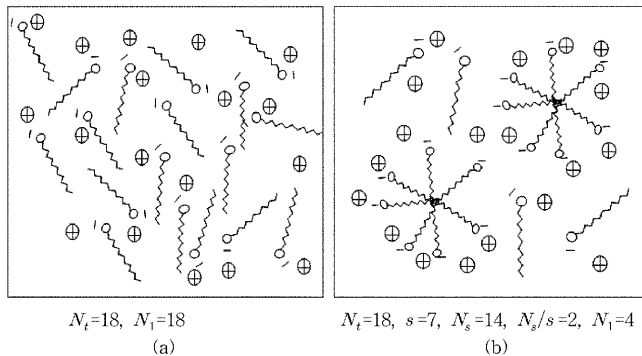


Fig. 1. Schematics of an aqueous solution of surfactants with 18 aliphatic carbons (a) and micelles with the association number of 7(b).

$s_m$ 을 구할 수 있으며 이로부터 마이셀의 크기와 임계 마이셀 농도를 결정할 수 있다. 그러므로 전체 용액에 대한 분배 함수  $Q$ 의 구체적인 표현을 얻는 것이 중요하다.

먼저 물 분자의 분배 함수  $q_w$ 는 다원자 분자로서 병진 운동, 회전 운동, 떨기 운동, 전자에 의한 기여도를 고려하여

$$q_w = q_{tr,w} q_{rot,w} q_{vib,w} q_{el,w} \tag{8}$$

와 같이 나타낼 수 있다.

마이셀을 이루고 있지 않는 계면활성제 단분자는 병진 운동  $q_{1,tr}$ , 회전 운동  $q_{1,rot}$ , 떨기 운동  $q_{1,vib}$ , 배열에 의한 분배 함수  $q_{1,conf}$ , 친수성 머리와 용매의 서로 작용  $q_{1,hd}$ , 소수성 꼬리와 용매의 서로 작용  $q_{1,tl}$ , 소수성 꼬리 안에서  $CH_2$  그룹 사이의 반 데어 발스 서로 작용  $q_{1,vw}$  등을 하고 있다. 따라서 분배 함수  $q_1$ 을 이루는 기여 부분들은

$$q_1 = q_{1,tr} q_{1,rot} q_{1,vib} q_{1,hd} q_{1,tl} q_{1,vw} \tag{9}$$

와 같이 나타낼 수 있다.

그리고 마지막으로 마이셀에 대해서는 다음과 같은 5 가지 효과를 고려하여 마이셀의 분배 함수  $q_M$ 을 결정하였다.

- 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

$$q_M = q_{ext} q_{stvm} q_{int} q_{elec} \tag{10}$$

와 같이 나타낼 수 있다. 여기에서 두 번째와 다섯 번째의 용매가 관련된 효과는  $q_{stvm}$ 로 묶어서 나타낸다. 그리고  $q_{elec}$ 은 정전기적인 효과에 의한 분배 함수이다.

이제 식 (8), (9)와 (10)을 식 (6)에 대입하면 자유 에너지를 각 효과의 기여로 나타낼 수 있다. 따라서 식 (8), (9)와 (10)에 나타난 각각의 분배 함수와 이들의 자유 에너지에의 기여를 구하고자 한다.

먼저 식 (8)에 나타난 물의 분배 함수를 구하면 다음과 같다[19].

$$q_{tr,w} = \left( \frac{2\pi m_{H_2O} kT}{h^2} \right)^{3/2} V_f \tag{11}$$

$$\begin{aligned} q_{rot,w} &= \frac{\sqrt{\pi}}{n_{sym,H_2O}} \left( \frac{T^3}{\Theta_{A,H_2O} \Theta_{B,H_2O} \Theta_{C,H_2O}} \right)^{1/2} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{T^3}{\Theta_{A,H_2O} \Theta_{B,H_2O} \Theta_{C,H_2O}} \right)^{1/2} \end{aligned} \tag{12}$$

$$q_{vib,w} = \frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/kT}} \tag{13}$$

$$q_{el,w} = g_{e1} e^{D_e/kT} \tag{14}$$

이 식들에서  $m_{H_2O}$ 는 물 분자의 질량,  $V_f$ 는 자유 부피이고,  $n_{sym}$ 은 분자의 대칭 수(symmetry number)로서 이 경우에는 2이다. 그리고  $\Theta_i$ 는 세 개의 주 축(principal axis)에 대한 회전 특성 온도를 말하고,  $\nu$ 는 떨기 운동의 진동수이며,  $g_{e1}$ 은 전자의 첫 번째 들뜬 상태(excited state)의 겹침(degeneracy)이고  $D_e$ 는 서로 작용 포텐셜 우

물의 최소 값이다.

식 (9)에 나타난 마이셀을 이루고 있지 않는 계면활성제 단분자에 대한 분배 함수를 구하면 계면활성제 단분자의 병진 운동,  $q_{1,tr}$  과 회전 운동,  $q_{1,rot}$ 은 통계 역학에 의하여

$$q_{1,tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V_f = \left(\frac{2\pi m_{CH_2} k}{h^2}\right)^{3/2} n_{CH_2}^{3/2} T^{3/2} V_f = c_1^{tr} n_{CH_2}^{3/2} T^{3/2} V_f \quad (15)$$

$$\begin{aligned} q_{1,rot} &= \frac{8\pi^2 (2\pi I_1 kT)^{3/2}}{n_{sym} h^2} = \frac{8\pi^2 [2\pi kT \left(\frac{1}{32}\right)^{1/3} \frac{m v_o}{\pi I}]^{3/2}}{n_{sym} h^2} \\ &= \frac{8\pi^2 [2\pi kT \left(\frac{1}{32}\right)^{1/3} \frac{m_{CH_2} v_{CH_2}}{\pi I_{CH_2}}]^{3/2}}{n_{sym} h^2} n_{CH_2}^{3/2} T^{3/2} \\ &= \frac{c_1^{rot}}{n_{sym}} n_{CH_2}^{3/2} T^{3/2} = c_1^{rot} n_{CH_2}^{3/2} T^{3/2} \end{aligned} \quad (16)$$

과 같다. 여기에서  $m$ 은 계면활성제 분자의 질량이고,  $n_{sym} = 1$ 이며,  $I_1$ 은 계면활성제 분자의 관성 모멘트(moment of inertia)이고,  $v_o$ 는 분자의 부피이다. 계면활성제 분자가 막대 모양이므로  $I_1$ 은

$$I_1 = \left(\frac{1}{32}\right)^{1/3} \frac{m v_o}{\pi I} = \left(\frac{1}{32}\right)^{1/3} \frac{m_{CH_2} v_{CH_2}}{\pi I_{CH_2}} n_{CH_2} \quad (17)$$

이고, 계면활성제 분자의 길이  $l$ , 부피  $v_o$ , 질량  $m$ 이 소수성 사슬의  $CH_2$ 의 숫자  $n_{CH_2}$ 에 비례한다고 가정한다. 탠포오드(Tanford)[5]에 의해서  $l$ 과  $v_o$ 는

$$l = 1.5 + 1.265(n_C - 1) = 1.265n_C + 0.245 \approx 1.265n_C = l_{CH_2} n_{CH_2} \text{ (\AA)} \quad (18)$$

$$v_o = 27.4 + 26.9(n_C - 1) = 26.9n_C + 0.5 \approx 26.9n_C = v_{CH_2} n_{CH_2} \text{ (\AA}^3) \quad (19)$$

이고( $l_{CH_2}$ 과  $v_{CH_2}$ 는 각각 메틸렌기  $CH_2$ 의 길이와 부피)  $CH_2$ 의 분자량은 14이므로

$$m = 14n_{CH_2} = m_{CH_2} n_{CH_2} \quad (20)$$

로 나타낼 수 있다. 그러므로 식 (18), (19)와 (20)을 식 (15)와 (16)에 대입하고 로그를 취하면

$$\ln q_{1,tr} = \frac{3}{2} \ln n_{CH_2} + \frac{3}{2} \ln T + \ln V_f + \ln c_1^{tr} \quad (21)$$

$$\ln q_{1,rot} = \frac{3}{2} \ln n_{CH_2} + \frac{3}{2} \ln T + \ln c_1^{rot} \quad (22)$$

가 된다. 여기에서 상수  $c_1^{tr}$ 과  $c_1^{rot}$ 은

$$c_1^{tr} = \left[\frac{2\pi m_{CH_2} k}{h^2}\right]^{3/2} \quad (23)$$

$$c_1^{rot} = 8\pi^2 \left[\frac{2\pi k \left(\frac{1}{32}\right)^{1/3} m_{CH_2} v_{CH_2}}{\pi I_{CH_2}}\right]^{3/2} \quad (24)$$

으로 주어지는데,  $k$ 와  $h$ 는 각각 볼츠만 상수와 플랑크 상수이다.

또한 이 경우에 마이셀 안에 있는 계면활성제 분자는 배향되어 있고 기하학적으로 방해받지 자유롭게 회전하지 못한다. 그러나 수용액에 있는 계면활성제 단분자는 회전이 가능한 배열(configuration)이 마이셀 안에 있는 계면활성제 단분자보다 훨씬 많

다는 사실을 고려해야 한다. 따라서 이러한 차이를 계면활성제 단분자 당 배열 엔트로피 변화로 나타낸 분배 함수  $q_{1,conf}$ 로서 다음과 같이 반영시킨다[14, 17].

$$\begin{aligned} \ln q_{1,conf} &= \Delta S_{conf} / k = 0.6(n_C - 4) / k \\ &= \frac{(0.6 \times 4.184) / (6.023 \times 10^{23})}{1.3806 \times 10^{-23}} (n_C - 4) = 0.3(n_C - 4) \\ &= 0.3n_{CH_2} - 1.2 \end{aligned} \quad (25)$$

여기에서  $\Delta S_{conf} = 0.6(n_C - 4) \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ 를 대입하였다[14].

마이셀을 이루지 않고 수용액에 있는 계면활성제 단분자의 떨기 운동에 대한 분배 함수,  $q_{1,vib}$ 은

$$q_{1,vib} = \frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/2kT}} \quad (26)$$

와 같이 나타낼 수 있다. 그러나 그리 높지 않은 온도에서는  $hv \gg kT$ 이므로 매우 작은 값이 되어  $q_{1,vib} \approx 1$ 로 대체로 어렵한다. 따라서 계면활성제 단분자에서 떨기 운동은 분배 함수에 기여하지 않는다고 간주한다.

수용액에 있는 계면활성제 단분자의 친수성 머리와 용매의 서로 작용 에너지에 의한 분배 함수  $q_{1,hd}$ 는 마이셀 안에 있는 계면활성제 단분자의 친수성 머리와 용매의 서로 작용 에너지  $q_{s/vmt}^{hd}$ 와 같으므로

$$q_{s/vmt}^{hd} = (q_{1,hd})^s \quad (27)$$

로 나타낼 수 있다. 그러나 이것은 상쇄되어 마이셀의 크기 분포에 대한 최종 식에서는 사라지게 된다.

계면활성제 단분자의 소수성 꼬리와 용매 사이의 서로 작용은 소수성 꼬리 주변에 있는 물의 구조 변화와 소수성 꼬리와 용매의 반 데어 발스 서로 작용에 의한 것이다. 옥탄의 경우 소수성 꼬리와 용매의 서로 작용 에너지는

$$\begin{aligned} &\text{소수성 꼬리와 용매와 서로 작용 에너지(octane)} \\ &= \text{물의 구조변화} + \text{반 데어 발스 서로 작용} \\ &= 3400 \text{ cal/mol} + (-870 \text{ cal/mol}) \\ &= 2500 \text{ cal/mol} \end{aligned} \quad (28)$$

에 의하여 값을 구할 수 있다[14, 20]. 따라서  $CH_2$  그룹당 소수성 꼬리와 용매의 서로 작용 에너지  $\epsilon_{ll}$ 을

$$\begin{aligned} \epsilon_{ll} &= \frac{2500}{8} \text{ cal/mol} = (315 \times 4.184) / (6.023 \times 10^{23}) \text{ J} \\ &= 2.20 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned} \quad (29)$$

과 같이 구한다. 그러므로 계면활성제 단분자의 소수성 꼬리와 용매의 서로 작용에 대한 분배 함수  $q_{1,il}$ 은

$$\ln q_{1,il} = -\left(\frac{\epsilon_{ll}}{kT}\right) n_C = -\left(\frac{\epsilon_{ll}}{k}\right) n_{CH_2} T^{-1} = -c_1^{il} n_{CH_2} T^{-1} \quad (30)$$

과 같이 된다. 여기에서  $c_1^{il}$ 은 상수로서 그 값은

$$c_1^{il} = \frac{\epsilon_{ll}}{k} = \frac{2.20 \times 10^{-21}}{1.3806 \times 10^{-23}} = 1.59 \times 10^2 \quad (31)$$

이다.

수용액에 있는 계면활성제 단분자의 소수성 꼬리는 직선 모양이 아니라 감겨져 있는(coiled) 모양이기 때문에 소수성 꼬리를 이루고 있는  $CH_2$  그룹 당 분자 사이의 반 데어 발스 서로 작용이 존재한다 [14]. 탄화수소 사슬이 육각형이 되는 경우  $CH_2$  그룹 당 분자 안에서 반 데어 발스 서로 작용 에너지는  $-900 \text{ cal/mol}$ 이다. 그러나 수용액에 있는 계면활성제 단분자의  $CH_2$  그룹 당 분자 안에서 반 데어 발스 서로 작용 에너지  $\epsilon_{vW}$ 는 물과 가깝게 접촉하고 있어 탄화수소 사슬이 육각형인 경우의 절반이라는 가정으로부터

$$\epsilon_{vW} = 0.5 \times \frac{900 \times 4.184}{6.023 \times 10^{23}} = 3.13 \times 10^{-21} \text{ J} \quad (32)$$

와 같이 구할 수 있다. 또한 분자 안에서 반 데어 발스 서로 작용에 참여하는  $CH_2$  그룹의 수  $n^{vW}$ 는 전체 소수성 꼬리의  $CH_2$  그룹에서 20~30% 정도가 참여한다는 가정으로부터

$$n^{vW} = 0.25n_c = 0.25n_{CH_2} \quad (33)$$

가 된다. 따라서 소수성 꼬리 안에서  $CH_2$  그룹간 분자내 반 데어 발스 서로 작용 에너지에 대한 분배 함수  $q_{1,vW}$ 는

$$\ln q_{1,vW} = -\left(\frac{\epsilon_{vW}}{kT}\right)n^{vW} = -\left(\frac{\epsilon_{vW}}{k}\right)0.25n_c T^{-1} = -c_1^{vW} n_{CH_2} T^{-1} \quad (34)$$

이 된다. 여기에서  $c_1^{vW}$ 는 상수로서

$$c_1^{vW} = 0.25 \left(\frac{\epsilon_{vW}}{k}\right) = \frac{0.25 \times 3.13 \times 10^{-21}}{1.3806 \times 10^{-23}} = 56.68 \quad (35)$$

이다. 그러므로 식 (9)에 의하여 계면활성제 단분자의 분배 함수  $q_1$ 은

$$\begin{aligned} \ln q_1 &= \ln q_{1,tr} q_{1,rot} q_{1,conf} q_{1,vib} q_{1,hd} q_{1,tl} q_{1,vW} \\ &= \ln q_{1,tr} + \ln q_{1,rot} + \ln q_{1,conf} + \ln q_{1,vib} + \ln q_{1,hd} + \ln q_{1,tl} + \ln q_{1,vW} \\ &= \frac{3}{2} \ln n_{CH_2} + \frac{3}{2} \ln T + \ln V_f + \ln c_1^{tr} + \frac{3}{2} \ln n_{CH_2} + \frac{3}{2} \ln T + \ln c_1^{rot} \\ &\quad + 0.3 n_{CH_2} - 1.2 - c_1^{tl} n_{CH_2} T^{-1} - c_1^{vW} n_{CH_2} T^{-1} \\ &= 3 \ln n_{CH_2} + 3 \ln T + 0.3 n_{CH_2} - c_1^{tlvW} n_{CH_2} T^{-1} + \ln V_f + c_1 \end{aligned} \quad (36)$$

과 같이 얻고,  $c_1^{tlvW}$ 와  $c_1$ 은 상수로서

$$c_1^{tlvW} = c_1^{tl} + c_1^{vW} = 1.59 \times 10^2 + 56.68 = 216.68 \quad (37)$$

$$c_1 = \ln c_1^{tr} + \ln c_1^{rot} - 1.2 = 64.4673 + 0.8921 - 1.2 = 64.1594 \quad (38)$$

와 같이 계산된다.

마이셀의 분배 함수  $q_M$ 은 식 (10)에서와 같이 4 가지 기여로 이루어진다. 이 중에서  $q_{ext}$ ,  $q_{slvnt}$ 와  $q_{elec}$ 은 이전의 연구 [18]에서 제시한 식과 마찬가지로,  $q_{int}$ 는 이 논문에서 새로운 요소가 더해져서 달리 표현된다. 먼저  $q_{ext}$ ,  $q_{slvnt}$ 와  $q_{elec}$ 을 간단히 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} q_{ext}(s) &= q_{tr} q_{rot} \\ &= \left(\frac{2\pi s m k T}{h^2}\right)^{3/2} V_f \cdot \frac{8\pi^2}{n_{sym}} \left(\frac{2\pi I_M k T}{h^2}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

$$= \frac{48\pi^4 (2/5)^{3/2} v_o m^3 (kT)^3}{h^6} V_f s^4 \quad (39)$$

$$\ln q_{ext} = 4 \ln n_{CH_2} + 3 \ln T + 4 \ln s + \ln V_f + c_{ext} \quad (40)$$

이다. 이 식에서 마이셀의 관성 모멘트  $I_M$ 은

$$\begin{aligned} I_M &= \frac{2}{5} M R_M^2 = \frac{2}{5} (sm) \left[ \left(\frac{3v_o}{4\pi}\right) s^{1/3} \right]^2 \\ &= \frac{2}{5} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} m v_o^{2/3} s^{5/3} \end{aligned} \quad (41)$$

으로 주어지고, 상수  $c_{ext}$ 는

$$c_{ext} = \ln \frac{48\pi^4 (2/5)^{3/2} v_{CH_2} m_{CH_2}^3 k^3}{h^6} \quad (42)$$

로 주어진다.

마이셀과 용매 사이의 서로 작용을 반영하는  $q_{slvnt}$ 는 니메시(Nemethy)와 셰라가(Scheraga)의 연구에 의하여 [14]

$$q_{slvnt} = e^{-s \Delta F_{hpb} \theta_{hpb} / RT} \quad (43)$$

가 된다. 여기에서  $\Delta F_{hpb}$ 는 계면활성제 분자 당 소수성 결합 에너지(hydrophobic bonding energy)이고,  $\theta_{hpb}$ 는 반지름이  $R_M$ 인 마이셀 표면에서 물과 접촉하고 있는 소수성 부분의 분율을 말한다. 폴란드/셰라가에 의하면 [11]  $\theta_{hpb}$ 는

$$\theta_{hpb} = 1 - \frac{1}{s^{1/3}} \quad (44)$$

이므로 이를 식 (43)에 대입하고 정리하면

$$\ln q_{slvnt} = -s \frac{\Delta F_{hpb} \theta_{hpb}}{RT} = -\frac{\Delta F_{hpb}}{RT} (s - s^{2/3}) = c_{hpb} (s - s^{2/3}) \quad (45)$$

와 같이 고쳐 쓸 수 있다. 이 때  $c_{hpb}$ 는

$$c_{hpb} \equiv -\frac{\Delta F_{hpb}}{RT} \quad (46)$$

로 정의된다.

그리고 정전기적인 현상에 의한 분배 함수  $q_{elec}$ 는

$$\begin{aligned} \ln q_{elec} &= -\frac{1}{kT} E_{elec} \\ &= -\frac{1}{kT} \cdot \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o\epsilon_r} \left(\frac{3v_{CH_2}}{4\pi}\right)^{-1/3} n_{CH_2}^{-1/3} s^{5/3} \\ &= -c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} s^{5/3} \end{aligned} \quad (47)$$

로 주어지고 [18], 상수  $c_{elec}$ 은

$$c_{elec} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o\epsilon_r k} \left(\frac{3v_{CH_2}}{4\pi}\right)^{-1/3} \quad (48)$$

과 같다.

마이셀의 내부 자유도와 관계된 분배 함수  $q_{int}$ 는 병진 운동만 나타낸 이전의 연구에서와는 달리 회전 운동과 떨기 운동에 의한 기

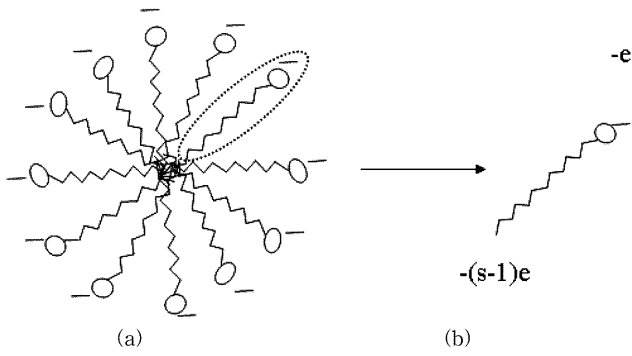


Fig. 2. (a) Electrostatic repulsion between the head groups in the micelle and (b) an equivalent electrostatic model between the head group of interest and the other head groups in the micelle.

여를 반영한다. 따라서  $q_{int}$ 는

$$q_{int} = \frac{1}{s!} q_{int}^{tr} q_{int}^{rot} q_{int}^{vib} \quad (49)$$

와 같이 나타낼 수 있다. 둥근 공 모양의 마이셀을, Fig. 1(b)와 같이, 친수성 머리 그룹은 마이셀 표면에 위치하고 소수성 꼬리는 꼬여 있거나 뒤켜있다고 생각할 수 있다. 이런 사실을 반영하여 내부 운동을 (1) 자유 부피 방법으로 접근하여 계면 활성제 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. 예를 들면 자유 부피 방법에서는 마이셀 안에서 계면활성제 분자의 병진 운동에 의한 분배 함수  $q_{int}^{tr}$  은

$$q_{int}^{tr} = \left(\frac{V_{f,int}}{\Lambda^3}\right)^{s-1} = \left(\frac{sv_o f_{int}}{\Lambda^3}\right)^{s-1} = \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} sv_o f_{int}\right]^{s-1} \quad (50)$$

가 된다. 여기에서  $V_{f,int}(=sv_o f_{int})$ 는 마이셀 안에서의 자유 부피이고  $f_{int}$ 는 벌크 계면활성제 상의 전체 부피에 대한 자유 부피의 비율이다. 식 (50)에서 지수가  $s$ 가 아니고  $s-1$ 인 것은 마이셀 전체로서 병진 운동을 이미 고려하였기 때문이다. 친수성 머리 그룹은 마이셀 표면에서 움직이도록 제한되어 있으며, 기하학적으로 방해받기도 하고, 또 다른 머리 그룹과 서로 작용을 하므로 마이셀 안에서 계면 활성제 분자가 병진 운동을 하는 공간인 자유 부피는  $sv_o f_{int}$  보다 작다. 제한 조건 아래에서 병진 운동을 하는 경우와 아무런 제한 조건이 없이 병진 운동을 하는 경우의 자유 부피의 비는  $(A_s - sa_p)/A_s$  이므로 식 (50)은 다음과 같이 수정된다.

$$q_{int}^{tr} = \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} sv_o f_{int} \left(\frac{A_s - sa_p}{A_s}\right)\right]^{s-1} = c_{int}^{tr} n_{CH_2}^{5/2} T^{3/2} sf_{int} \left(\frac{A_s - sa_p}{A_s}\right) \quad (51)$$

여기에서

$$c_{int}^{tr} = \left[\frac{2\pi m_{CH_2} k}{h^2}\right]^{3/2} v_{CH_2} \quad (52)$$

이다.

마이셀 중심부는 액체 탄화수소와 같다. 그러므로 마이셀 안에서 계면활성제 단분자의 떨기 분배 함수는 벌크에서와 같다고 여길 수

있으며, 따라서

$$q_{int}^{vib} = (q_1^{vib})^s = \left(\frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/2kT}}\right)^s \quad (53)$$

이다. 그러나 계면활성제 분자가 마이셀 안에서는 배향되어 있으므로 자유롭게 회전하지 못하고 장축을 따라서 회전하여야 한다. 그러므로 회전 운동에 의한 분배 함수는

$$q_{int}^{rot} = (q_1^{rot})^{s-1} = \left[\frac{2\pi}{n_{sym}\Lambda} \sqrt{\frac{2\pi I_{1z} kT}{h^2}}\right]^{s-1} = \left[\frac{c_{int}^{rot}}{n_{sym}} (n_{CH_2})^{1/2} T^{1/2}\right] \quad (54)$$

이다. 계면활성제 분자는 막대 모양으로 생겼으므로 이의 관성 모멘트  $I_{1z}$ 는

$$I_{1z} = mv_o/2\pi l \quad (55)$$

이고, 소수성 꼬리의 길이  $l$ 은 식 (18)로 주어지며, 단면적의 반지름  $r$ 은

$$r = \sqrt{v_o/\pi l} \quad (56)$$

이다. 그리고  $c_{int}^{rot}$  는

$$c_{int}^{rot} = 2\pi \left[\frac{m_{CH_2} v_{CH_2} k}{h^2 l}\right]^{1/2} \quad (57)$$

이다. 그러므로 마이셀의 내부 자유도에 의한 분배 함수  $q_{int}$ 는 식 (49)부터 식 (57)까지에서

$$q_{int} = \frac{1}{s!} q_{int}^{tr} q_{int}^{rot} q_{int}^{vib} = \frac{1}{s!} \left[ c_{int}^{tr} n_{CH_2}^{5/2} T^{3/2} sf_{int} \left(\frac{A_s - sa_p}{A_s}\right) \right]^{s-1} \left[ \frac{c_{int}^{rot}}{n_{sym}} n_{CH_2}^{1/2} T^{1/2} \right]^{s-1} \left( \frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/2kT}} \right)^s = \frac{1}{s!} \left[ \tilde{c}_{int} n_{CH_2}^3 T^2 sf_{int} \left(\frac{A_s - sa_p}{A_s}\right) \right]^{s-1} \left( \frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/2kT}} \right)^s \quad (58)$$

와 같이 얻는다. 여기에서

$$\tilde{c}_{int} = c_{int}^{tr} c_{int}^{rot} \quad (59)$$

이다. 그러나 실온뿐만 아니라 그리 높지 않은 온도에서는  $hv \gg kT$  이므로  $q_{int}^{vib}$  는  $q_{int}$ 에 거의 기여를 하지 않으므로 이를 무시하고 식 (58)을 전개하면

$$\ln q_{int} = (s-1)(3 \ln n_{CH_2} + 2 \ln T + \ln s + \ln \tilde{f}_{int} + \ln \tilde{c}_{int}) - s \ln s + s \quad (60)$$

이 된다. 여기서  $\tilde{f}_{int} \equiv f_{int}(A_s - sa_p)/A_s$  이다.

분배 함수들  $q_{ext}$ ,  $q_{slmp}$ ,  $q_{elec}$  과  $q_{int}$ 가 구해졌으므로 마이셀의 분배 함수  $q_M$ 은 식 (10)에 의하여

$$\ln q_M = 3(s-1) \ln n_{CH_2} + (2s+1) \ln T + \ln V_f + c_{ext} + 3 \ln s + s + c_{hpb}(s-s^{2/3}) - c_{ext} n_{CH_2}^{-1/3} s^{5/3} + (s-1)(\ln \tilde{f}_{int} + \ln \tilde{c}_{int}) \quad (61)$$

이 된다. 이로부터 우리는 바로 마이셀화에 따른 헬름홀츠 자유 에너지  $F(N_w, N_1, N_s, s)$  를

$$\begin{aligned} \frac{F(N_w, N_1, N_s, s)}{kT} &= N_w(\ln N_w - 1 - \ln q_w) + N_1(\ln N_1 - 1 - \ln q_1) \\ &+ \frac{N_s}{s}(\ln N_s - \ln s - 1 - \ln q_s) = N_w(\ln N_w - 1 - \ln q_w) \\ &+ N_1 \left( \ln \frac{N_1}{V_f} - 3 \ln n_{CH_2} - 3 \ln T - 0.3 n_{CH_2} + c_1^{lww} n_{CH_2} T^{-1} - c_1 - 1 \right) \\ &+ N_s \left[ \frac{1}{s} \ln \frac{N_s}{V_f} - 3(1 + 1/s) \ln n_{CH_2} - (2 + 1/s) \ln T - \frac{1}{s} c_{ext1} \right. \\ &\left. - \frac{4}{s} \ln s - c_{hpb}(1 - s^{-1/3}) + c_{elec} \frac{n_{CH_2}^{-1/3}}{T} s^{2/3} - (1 - 1/s)(\ln \tilde{c}_{int} + \ln \tilde{c}_{int}) - 1 \right] \end{aligned} \quad (62)$$

와 같이 얻는다. 여기에서  $c_{ext1} = c_{ext} + 1$  이다.

## 2-2. 임계 마이셀 농도의 온도 의존성

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

$$F(N_w, N_1, N_s, 1) > F(N_w, N_1, N_s, s_m) \quad (63)$$

이고 임계 마이셀 농도에서는 ( $s = s_m$ )

$$F(N_w, N_1, N_s, 1) = F(N_w, N_1, N_s, s_m) \quad (64)$$

이 된다. 식 (62)에서  $F(N_w, N_1, N_s, 1)/kT$  는

$$\begin{aligned} \frac{F(N_w, N_1, N_s, 1)}{kT} &= N_w(\ln N_w - 1 - \ln q_w) \\ &+ N_1 \left( \ln \frac{N_1}{V_f} - 3 \ln n_{CH_2} - 3 \ln T - 0.3 n_{CH_2} + c_1^{lww} n_{CH_2} T^{-1} - c_1 - 1 \right) \\ &+ N_s \left[ \ln \frac{N_s}{V_f} - 6 \ln n_{CH_2} - 3 \ln T - c_{ext1} + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} - 1 \right] \end{aligned} \quad (65)$$

와 같이 되므로 이 식과 식 (62)를 이용하여 식 (64)의 조건을 구하면

$$\begin{aligned} c_{hpb} &= \left(1 - \frac{1}{s_m^{1/3}}\right)^{-1} \left[ \left(\frac{1}{s_m} - 1\right) \ln \frac{N_s}{V_f} + 3 \left(1 - \frac{1}{s_m}\right) \ln n_{CH_2} + \left(1 - \frac{1}{s_m}\right) \ln T \right] \\ &+ \left(1 - \frac{1}{s_m^{1/3}}\right)^{-1} \left[ -\frac{4}{s_m} \ln s_m + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} (s_m^{2/3} - 1) \right] \\ &+ \left(1 - \frac{1}{s_m^{1/3}}\right)^{-1} \left(1 - \frac{1}{s_m}\right) (c_{ext1} - \ln \tilde{c}_{int} - \ln \tilde{c}_{int}) \end{aligned} \quad (66)$$

이 된다. 그런데 일반적으로  $s_m \gg 1$  이므로

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

이어서 식 (66)은 근사적으로

$$c_{hpb} = -\ln \frac{N_s}{V_f} + 3 \ln n_{CH_2} + \ln T - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} + s_m^{2/3} \quad (67)$$

와 같이 더욱 간단히 나타낼 수 있다.

화학공학 제46권 제4호 2008년 8월

계면활성제의 농도  $c_s$ 는 일반적으로 몰 농도 즉 용액 리터 당 용질의 몰 수이다.  $N_s/V_f$ 를  $c_s$ 로 변환하면

$$\frac{N_s}{V_f} = \frac{c_s \cdot N_{AV} \cdot 10^{-3}}{f_V} \quad (68)$$

이 된다. 여기에서 자유 부피  $V_f$ 는 전체 부피  $V$ 의 작은 분율 ( $f_V = 0.01$  정도)이므로  $V_f = f_V V$ 로 나타내었다. 이 결과를 식 (67)에 대입하고 정리하면

$$\begin{aligned} c_{hpb} &= -\ln c_s + 3 \ln n_{CH_2} + \ln T - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} + s_m^{2/3} \\ &+ (c_{ext1} - \ln \tilde{c}_{int} - \ln \tilde{c}_{int} + \ln f_V - \ln N_{AV} - \ln(10^{-3})) \end{aligned} \quad (69)$$

이 된다.

이제 임계 마이셀 농도는  $s = s_m$ 에서의  $c_s$ 이므로 즉  $CMC = c_s(s = s_m)$ 이므로 식 (69)를 CMC에 대해서 바꾸어 표현하면

$$\ln CMC = 3 \ln n_{CH_2} + \ln T - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{elec} \frac{n_{CH_2}^{-1/3}}{T} s_m^{2/3} - c_{hpb} + c_{mc} \quad (70)$$

가 된다. 여기에서 상수  $c_{mc}$ 는

$$c_{mc} \equiv c_{ext1} - \ln \tilde{c}_{int} - \ln \tilde{c}_{int} + \ln f_V - \ln N_{AV} - \ln(10^{-3}) \quad (71)$$

이다.

소수성 결함을 나타내는  $c_{hpb}$ 는  $c_{hpb} = -\Delta F_{hpb}/RT$ 로 주어진다. 그런데 니메시(Nemethy)와 슈라가(Scheraga)[14]의 연구에 의하면  $\Delta F_{hpb}$ 은 온도에 따라

$$\Delta F_{hpb} = A_{hpb} + B_{hpb} T + C_{hpb} T^2 \quad (72)$$

와 같이 변한다. 이것은  $c_{hpb}$ 가

$$c_{hpb} = -\frac{\Delta F_{hpb}}{RT} = -\frac{A_{hpb}}{R} \frac{1}{T} + \frac{B_{hpb}}{R} - \frac{C_{hpb}}{R} T = -A' - B'T - \frac{C'}{T} \quad (73)$$

와 같이 변함을 의미한다. 여기에서  $A' = B_{hpb}/R$ ,  $B' = C_{hpb}/R$ ,  $C' = A_{hpb}/R$ 이다. 이제 식 (73)을 식 (70)에 대입하고 정리하면 임계 마이셀 농도는

$$\begin{aligned} \ln CMC &= \left[ 3 \ln n_{CH_2} - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{mc} + A' \right] + B'T \\ &+ \frac{C' + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} s_m^{2/3}}{T} + \ln T \end{aligned} \quad (74)$$

와 같이 표현된다. 여기에서

$$A = 3 \ln n_{CH_2} - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{mc} + A' \quad (75)$$

$$B = B' \quad (76)$$

$$C = C' + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} s_m^{2/3} \quad (77)$$

$$D = 1 \quad (78)$$

로 주어진다.

식 (70)과 식 (74)는 계면활성제 분자가 용매인 물과 섞여 있는

용액에서 물 분자의 병진 운동, 회전 운동, 떨기 운동, 전자에 의한 기여도와 계면활성제 분자의 병진 운동과 회전 운동, 마이셀 내부에서의 병진 운동, 회전 운동, 소수성 서로 작용, 정전기적 서로 작용을 고려한 임계 마이셀 농도의 통계 역학적인 표현이다.

### 3. 결과 및 고찰

이 논문에서 얻어진 통계 역학적 임계 마이셀 농도의 표현인 식 (74)는 임계 마이셀 농도의 온도 의존성을 설명하는 기존의 모델들인 식 (1)과 (2)를 장 대변한다. 식 (74)는 식 (1)과 (2)를 결합한 모양으로 나타나며, 후자의 두 식에서 결여된 이론적으로 부족한 점을 잘 메꾸어 주고 있다고 생각한다.

본 모델을 기존의 통계 역학적 모델인 쉐라가 모델 그리고 모델 I과 비교하였으며, 이를 Table 1에 정리하였다. 모델 I은 계면활성제 단분자가 없고 마이셀이 하나의 크기만을 갖는 단분산 마이셀 용액에 대한 가장 기초적인 통계 역학적 모델[18]로서 폴란드(Poland)와 쉐라가(Scheraga)의 모델[11-13]에 기반을 두었다. 그러나 마이셀을 이루는 계면활성제의 마이셀 안에서의 내부 운동을 사슬 길이와 온도의 영향을 분리하여 고찰함으로써 논리의 일관성을 유지한 점이 쉐라가의 모델과 다르다. 이러한 결과 쉐라가(Scheraga)의 모델과 비교할 때 전체적으로 수식에 변화가 있었다.

본 논문에서 고찰된 모델 II는 용매의 분배 함수를 포함하고 마이셀을 이루지 않는 계면활성제 단분자 그리고 하나의 크기만을 갖는 마이셀 용액에 대한 통계 역학적 모델이다. 이고 모델은 쉐라가(Scheraga) 모델과 모델 I에서 소수성 사슬의 내부 자유도에서 비롯된 계면활성제 분자 각각의 분배 함수  $q_{int}$ 에 계면활성제 분자의 병진 운동만을 포함한 것과는 달리 병진 운동, 회전 운동, 떨기 운동에 의한 효과들을 모두 포함하였다. 따라서 임계 마이셀 농도를 표현하는 수식에서 소수성 사슬 길이와 온도에 대한 항의 계수가 달라진 것을 알 수 있다. 임계 마이셀 농도를 표현하는 수식의 각 항

의 계수는 이로부터 임계 마이셀 농도의 온도 의존성을 도출할 수 있을 뿐만 아니라 각 항에 해당되는 소수성 사슬 길이, 온도, 회합수, 그리고  $c_{hpb}$ 로 대표되는 소수성 효과가 임계 마이셀 농도에 어떻게 기여하는가를 알 수 있게 해준다.

본 논문의 모델 II는 모델 I과는 달리 분배 함수  $q_{int}$ 에 회전 운동, 떨기 운동이 첨가되면서 임계 마이셀 농도를 표현하는 수식에서 소수성 사슬 길이 항의 계수가 3/2에서 3으로 변화하였다. 이는 소수성 사슬의 내부 자유도에서 비롯된 계면활성제 분자 각각에 대한 분배 함수  $q_{int}$ 에 회전 운동이 첨가되어 소수성 사슬 길이가 임계 마이셀 농도에 대하여 기여하는 정도가 2배 정도 증가되었기 때문이다.

온도에 대한 계수가 3/2에서 1로 줄어든 것은 마이셀을 이루는 계면활성제 분자가 자유롭게 병진 운동( $\sim T^{3/2}$ )과 회전 운동( $\sim T^{3/2}$ )을 하는 경우와는 달리 마이셀 안에서의 병진 운동( $\sim T^{3/2}$ )과 한쪽 방향으로의 제한된 회전 운동( $\sim T^{1/2}$ )에 의한 기여의 차이 때문이다. 이러한 이유로 두 경우의 지수의 차이는  $3-2=1$  이므로 계수가 1이 되었다.

본 논문의 모델 II가 이전의 모델 I과는 달리 용매의 분배 함수  $q_w$ 와 계면활성제 단분자 분배 함수  $q_1$ 을 포함하고 있다. 따라서 임계 마이셀 농도를 표현하는 수식에서 내부 분배 함수  $q_{int}$ 에 회전 운동, 떨기 운동이 첨가되면서 나타난 효과인 소수성 사슬 길이와 온도에 대한 항의 계수만이 달라지고 나머지 항은 같음을 Table 1에서 알 수 있다. 이는 마이셀 용액을 용매, 계면활성제 단분자, 단분산 마이셀로 이루어진 이상 기체상으로 가정하여 계면활성제 단분자와 마이셀 사이의 서로 작용이 수식에 나타나지 않았기 때문이다. 따라서 계면활성제 단분자와 마이셀 사이의 서로 작용이 고려된 통계 역학적 모델을 고찰할 필요가 있다.

### 4. 결론

용매, 계면활성제 단분자와 크기가 같은 마이셀로 이루어진 계면활성제 용액에서 임계 마이셀 농도의 통계 역학적인 모델인 식 (70)

**Table 1. Model-Dependent Statistical-Mechanical Expressions of CMC, System Partition Function Q, Monomer Partition Function  $q_1$ , and Micelle Partition Function  $q_M$**

	Scheraga Model [11-13]	Model I [18]	Model II
Q	$\frac{q_M^{N/s}}{(N/s)!}$	$\frac{q_M^{N/s}}{(N/s)!}$	$\frac{q_w^{N_w} q_1^{N_1} q_M^{N/s}}{N_w! N_1! (N/s)!}$
$\ln q_M$	$4 \ln n_{CH_2} + 3 \ln T + 4 \ln s + \ln V_f + c_{exl} + c_{hpb}(s-s^{2/3}) + \left[ c_{int}^{lr} s - \frac{1}{3} s \ln s \right] - c_{elec} s^{5/3}$	$\frac{(5s+3)}{2} \ln n_{CH_2} + \frac{3(s+1)}{2} \ln T + \ln V_f + c_{exl} + 3 \ln s + s + c_{hpb}(s-s^{2/3}) + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} s^{5/3} + (s-1) (\ln f_{int} + \ln c_{int}^{lr})$	$3(s+1) \ln n_{CH_2} + (2s+1) \ln T + \ln V_f + c_{exl} + 3ns + s + c_{hpb}(s-s^{2/3}) - c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} T^{-1} s^{5/3} + (s-1) (\ln \tilde{f}_{int} + \ln \tilde{c}_{int}^{lr})$
$\ln q_1$	-	-	$3 \ln n_{CH_2} + 3 \ln T + 0.3 n_{CH_2} - c_1^{lvw} n_{CH_2} T + \ln V_f + c_1$
$\ln CMC$	$4 \ln n_{CH_2} + 3 \ln T + \frac{\ln s_m}{3} - c_{hpb} + c_{elec} s_m^{2/3} + c_{mc}$	$\frac{3}{2} (\ln n_{CH_2} + \ln T) - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{elec} \frac{n_{CH_2}^{-1/3}}{T} s_m^{2/3} - c_{hpb} + c_{mc}$	$\frac{3}{2} (\ln n_{CH_2} + \ln T) - 4 \frac{\ln s_m}{s_m} + c_{elec} \frac{n_{CH_2}^{-1/3}}{T} s_m^{2/3} - c_{hpb} + c_{mc}$
$\ln CMC$	$\left[ 4 \ln n_{CH_2} + \frac{\ln s_m}{3} + A' + c_{elec} s_m^{2/3} + c_{mc} \right] + B' + T + \frac{C'}{T} + 3 \ln T$	$\left[ 3 \ln n_{CH_2} - 4 \frac{\ln s_m}{3} + c_{mc} + A' \right] + B' + T + \frac{C' + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} s_m^{2/3}}{T} + \frac{3}{2} \ln T$	$\left[ 3 \ln n_{CH_2} - 4 \frac{\ln s_m}{3} + c_{mc} + A' \right] + B' + T + \frac{C' + c_{elec} n_{CH_2}^{-1/3} s_m^{2/3}}{T} + \ln T$



과 식 (74)를 유도하였다. 식 (74)는 특히 임계 마이셀 농도의 온도 의존성에 대한 식 (1)과 식 (2)를 종합한 것으로서, 분자적인 관점에서 이 식들의 이론적인 토대를 제공한다.

### 참고문헌

- Muller, N., "Temperature Dependence of Critical Micelle Concentrations and Heat Capacities of Micellization for Ionic Surfactants," *Lagmuir*, **9**, 96-100(1993).
- Kim, H.-U. and Lim, K.-H., "A Model on the Temperature Dependence of Critical Micelle Concentration," *Colloids Surf. A*, **235**, 121-128.(2004).
- Kang, K.-H., Kim, H.-U. and Lim, K.-H., "Effect of Temperature on Critical Micelle Concentration and Thermodynamic Potentials of Micellization of Anionic Ammonium Dodecyl Sulfate and Cationic Octadecyl Trimethyl Ammonium Chloride," *Colloids Surf. A*, **189**, 113-121(2001).
- Shinoda, K, in Shinoda., Nakagawa, T., Tamamushi, B. I. and Isemura, T., (Eds.), *Colloidal Surfactants: Some Physicochemical Properties*, Academic Press, New York(1963).
- Tanford, C., *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2nd ed., Krieger, Malabar(1980).
- Israelachvili, J. N., Mitchel, D. J. I. and Ninham, B. N., "Theory of Self-assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **72**, 1525-1568(1976).
- Gunnarsson, G, Jnsson, B. and Wennerstrm, H., "Surfactant Association into Micelles. An Electrostatic Approach," *J. Phys. Chem.*, **84**(23), 3114-3121(1980).
- Jnsson, B. and Wennerstrm, H., "Phase Equilibria in a Three-component Water-soap-alcohol System. A Thermodynamic Model," *J. Phys. Chem.*, **91**(2), 338-352(1987).
- Wennerstrm, H., in Friberg, S. E. and B. Lindman, (Ed.), *Organized Solutions*, Surfactant Science Series Vol. 44, Marcel Dekker, New York(1992).
- Hoeve, C. A. J. and Benson, G. C., "On the Statistical Mechanical Theory of Micelle Formation in Detergent Solutions," *J. Phys. Chem.*, **61**(9), 1149-1158(1957).
- Poland, D. C. and Scheraga, H. A., "Hydrophobic Bonding and Micelle Stability," *J. Phys. Chem.*, **69**(7), 2431-2442(1965).
- Poland, D. C. and Scheraga, H. A., "Hydrophobic Bonding and Micelle Stability - Correction," *J. Phys. Chem.*, **69**(12), 4425-4426 (1965).
- Poland, D. C. and Scheraga, H. A., "Hydrophobic Bonding and Micelle Stability; the Influence of Ionic Head Groups," *J. Colloid Interface Sci.*, **21**(3), 273-283(1966).
- Nemethy, G. and Scheraga, H. A., "The Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. III. The Thermodynamic Properties of Hydrophobic Bonds in proteins," *J. Phys. Chem.*, **66**(10), 1773-1789(1962).
- Ruckenstein, E. and Nagarajan, R., "Critical Micelle Concentration, Transition Point for Micellar Size Distribution," *J. Phys. Chem.*, **79**(24), 2622-2626(1975).
- Ruckenstein, E. and Nagarajan, R., "On Critical Concentrations in Micellar Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, **57**(2), 388-390 (1976).
- Ruckenstein, E. and Nagarajan, R., "Critical Micelle Concentration: A Transition Point for Micellar Size Distribution: A Statistical Thermodynamical Approach," *J. Colloid Interface Sci.*, **60**(2), 221-231(1977).
- Lim, K.-H., Kang, K.-H. and Lee, M.-J., "A Statistical-Mechanical Model on the Temperature Dependence of Critical Micelle Concentration," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(6), 625-632(2006).
- Lim, K.-H., *Statistical Thermodynamics*, Hantee Media, Seoul (2008).
- Nemethy, G. and Scheraga, H. A., "Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water," *J. Chem. Phys.*, **36**(12), 3382-3400(1962).