

## 임계 마이셀 농도의 온도 함수와 지수 법칙

임경희<sup>†</sup> · 김홍운\* · 강계홍\*\*

중앙대학교 화학공학과, \*효성 중앙연구소, \*\*(주)아모레퍼시픽 기술연구원  
(2006년 6월 9일 접수, 2006년 7월 31일 채택)

### Functions and Power Laws of Critical Micelle Concentration with Respect to Temperature

Kyung-Hee Lim<sup>†</sup>, Hong-Un Kim\*, and Kye-Hong Kang\*\*

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea,  
\*Hyosung R&D Center, Gyeonggi 431-080, Korea,  
\*\*Amorepacific R&D Center, Kyonggi 449-904, Korea  
(Received June 9, 2006; accepted July 31, 2006)

마이셀은 여러 방면에서 폭넓게 활용되고 있다. 그러므로 마이셀이 처음으로 형성되는 농도인 임계 마이셀 농도(임마농, CMC)가 온도에 따라 어떻게 달라지는지 이해하는 것이 중요하다. 이제까지 셀 수 없이 많은 논문에서 임마농의 온도 의존성을 온도의 다항식으로 나타내어 사용하였다. 본 논문에서는 이의 부당함을 밝혔으며, 열역학적 사실과 실험 관찰 결과에 근거하여 임마농의 온도 함수를 새롭게 구하였다. 그리고 여기에서 더 나아가 새로운 식을 이용하여 임마농의 온도에 대한 지수 법칙을 구하였다. 이 식들을 임마농 자료에 맞추므로써 이들의 정확도를 조사하였는데, 매우 정확한 것으로 판명되었으며, 특히 지수 법칙에서 지수가 계면활성제에 관계없이 2로 나타나서 모든 계면활성제에 사용될 수 있는 식으로 평가되었다.

Micelles have been used in many applications. In these applications it is of prime importance to know how the critical micelle concentration (CMC), above which the micelles are formed, depends on temperature. Up to date polynomial functions of temperature have been used to describe temperature dependence of CMC. In this article it is shown that such polynomials are inadequate tools to express thermal behavior of CMC. Hence, new equations of CMC(T) have been derived on the basis of rigorous thermodynamic equations and experimental observations on CMCs. The new equations fit CMC data excellently, and further they lead to a power law for the CMC. The exponent of the power-law expression is 2 irrespective of surfactant systems, which points to the generality of newly found equations.

**Keywords:** micellization, critical micelle concentration, temperature dependence

### 1. 서 론

계면활성제 분자가 물이나 다른 용매 속에 녹아 있을 때, 흡착에 의해 용매의 표면에 친수성은 수화하여 물 쪽으로, 소수성 사슬은 표면의 바깥으로 향해 배열하는 경향이 있다. 농도를 계속 증가시키면 용액의 표면이 계면활성제로 포화되어 표면장력은 더 이상 줄어들지 않고 용액에서 계면활성제의 친수기는 외부로, 소수기는 내부로 모여져 공 모양의 회합체가 이루어진다. 이를 마이셀(micelle)이라고 한다. 이러한 마이셀이 처음으로 등장하는 계면활성제 최소 농도가 임계 마이셀 농도(임마농; Critical Micelle Concentration, CMC)이다. 마이셀은 유동적인 탄화수소 내부를 보유하고 있으므로 수용액에서 비극성 그립들을 가용할 수 있으며, 마이셀과 물 사이의 계면이 넓어서 확산과 관련된 물질 전달을 이용한 여러 가지 활용 방법이 있다.

더욱이 농도와 온도에 따라서 마이셀의 모양과 구조가 변하기 때문에 활용폭은 더 넓어진다. 낮은 온도에서는 계면활성제의 용해도가

임마농 곡선의 연장선보다 아래에 있어서 마이셀을 형성하지 않고 수화된 결정(hydrated crystal)으로 침전되는 현상이 나타난다[1]. 온도가 증가하여 용해도가 임마농과 같아지는 지점을 Krafft 온도라 한다. 이 온도 이상에서는 용해도가 급격히 변하여 마이셀을 이루고 또 이들의 모양과 구조가 변한다[2]. 이와 같은 변화는 기하학적인 측면에서 임계 충전 변수(critical packing parameter)를 계산하고 이를 적용하여 정성적으로 예측할 수 있는 경우도 있다[3].

마이셀은 여러 가지 활용도가 있는데, 우선 나노 입자를 제조할 때에 원형(templates)으로 활용될 수 있다[4-6]. 수용액에서 형성되는 마이셀은 대부분 약 50~100개의 계면활성제 분자가 자발적으로 회합되는 것으로 크기는 약 20~50 Å이다. 마이셀 형성 과정은 마이크로초( $\mu$ s) 동안에 하나의 계면활성제가 마이셀로부터 방출되었다가 연속적으로 다시 결합되는 과정과 밀리초(ms) 동안에 분해되어 완전한 마이셀로 다시 형성되는 과정으로 이루어져서 매우 동적(dynamic)이므로 나노 입자 형성을 위한 한정 매체(compartments)로서 마이셀의 이용이 제한되는 경우도 있다[7]. 그리고 육방형 마이셀 (또는 액정)은 zeolite를 형성하는 기질로 사용되기도 한다. 이 때 원통 모양 마이셀

<sup>†</sup> 주 저자(e-mail: khlim@cau.ac.kr)

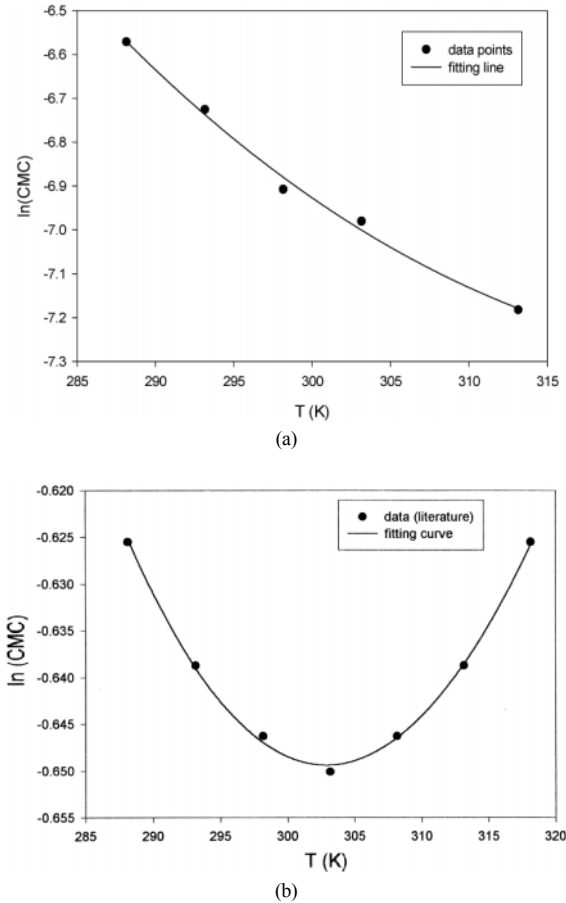


Figure 1. Changes in CMCs with temperature. (a) nonionic surfactant  $C_{10}E_8$  and (b) cationic surfactant  $C_6TAB$ .

을 육방형 배열을 이루도록 하고 규산염으로 덮은 후 유기 계면활성제를 연소시키면 비유기성 규산염을 얻는데, 이런 방식으로 최초로 얻은 것이 MCM-41 zeolite이다[8]. 이들의 다른 형태도 존재하는데, 입방형인 MCM-48과 층상형인 MCM-50이 그 예이다[9-13]. 마이셀이 그 자체로 촉매로 사용될 수도 있으며, 마이셀 자체가 반응물이 되는 경우, 마이셀과 반응 물질 사이의 서로 작용이 동역학(kinetics)에 영향을 주는 경우와 마이셀이 활성을 띠는 치환체를 전달하는 반응[14]에 대한 연구 등이 수행되기도 하였다. 마이셀 촉매 반응은 효소 촉매 반응과 비슷하므로 계면활성제를 잘 선택하면 공 모양의 효소와 비슷한 크기인 30~50 Å 정도의 마이셀이 형성되므로 반응 속도를 1000 배 정도 향상시킬 수 있다[15].

이와 같은 마이셀이 활용되기 위해서는 마이셀이 처음으로 형성되는 농도인 임마농(CMC)이 온도에 따라 어떻게 달라지는지 이해하는 것이 중요하다. 이제까지 셀 수 없이 많은 논문에서 임마농의 온도의 존성을 온도의 다항식으로 나타내어 사용하였다. 본 논문에서는 이의 부당함을 밝혔으며, 열역학적 사실과 실험 관찰 결과에 근거하여 임마농의 온도 함수를 새롭게 구하였다. 그리고 여기에서 더 나아가 새로운 식을 이용하여 임마농의 온도에 대한 지수 법칙을 구하였다. 이 식들을 임마농 자료에 맞추어 이들의 정확도를 조사하였는데, 매우 정확한 것으로 판명되었으며, 특히 지수 법칙에서 지수가 계면활성제에 관계없이 2로 나타나서 모든 계면활성제에 사용될 수 있는 식으로 평가되었다.

## 2. 임마농의 온도에 따른 변화

온도가 변함에 따라 마이셀화는 결합, 비열, 부피 등에 미묘한 변화를 동반하기 때문에 이들이 복합적으로 작용하여 임계 마이셀 농도(임마농)는 온도에 따라 그렇게 크게 변하지는 않는다. 그러나 임마농이 온도에 어떻게 의존하는가를 살펴보는 것은 대체로 이온 계면활성제에서 소수성 탄소 사슬과 친수성 머리의 상호작용에 대한 정보를 얻을 수 있으므로[16] 중요하지 않을 수 없다.

이온 계면활성제와 비이온 계면활성제는 온도와 압력이 변함에 따라 거의 반대로 행동한다. 이온 계면활성제는 크래프트 온도(Krafft temperature)에 의하여 특징지어진다. 크래프트 온도보다 낮은 온도에서 계면활성제의 용해도는 매우 낮고 용액에는 마이셀이 존재하지 않는다. 그러나 크래프트 온도보다 높은 온도에서 계면활성제의 용해도는 급격히 증가하고 마이셀도 생긴다. 그러므로 크래프트 온도 이하에서는 이온 계면활성제는 효과적이지 못하다.

비이온 계면활성제는 이온 계면활성제와는 달리 온도가 올라감에 따라 계면활성제 분자들의 큰 집합체가 이루어지고 결국 이것이 새로운 상으로 된다. 이렇게 되면 용액이 뿌옇게 되므로 이 때의 온도를 흐림 점(cloud point)이라고 한다. 흐림 점은 크래프트 점보다는 상대적으로 영역이 넓다.

임마농에 대한 온도의 영향은 비교적 복잡한 양상을 띤다. 온도가 올라가면 친수성 머리의 수화는 줄어들고 소수성 탄소 사슬 주위의 물의 구조는 깨뜨려진다. 수화는 마이셀이 잘 형성되도록 하고 탄소 사슬 주위의 물의 구조는 이와 반대로 마이셀이 잘 형성되지 못하게 하므로, 온도가 올라감에 따라 이 두 반대 요소의 작용에 의하여 임마농이 증가하기도 하고 감소하기도 한다.

비이온 계면활성제에서 온도가 올라가면 계면활성제의 친수성 머리와 물 분자 사이에 맺어졌던 수소 결합이 끊어져서 Figure 1(a)에 보인 바와 같이 임마농은 감소한다[17]. 그리고 비이온 계면활성제의 임마농을  $1/T$ 로 플롯하면 거의 직선이 된다. 그러나 이온 계면활성제의 CMC는 온도가 올라가면 감소하여 극소점에 이르고 이 후에는 증가하는, U자 형태의 변화를 보인다[Figure 1(b)]. 이 극소점은 소수성 상호작용의 한 특징적인 현상인, 이온 계면활성제 소수성 부분 주위의 물 분자들이 이루는 고도로 정렬된 구조에서 비롯된 것이다.

임마농-온도 플롯에서의 극소점은 극소점에서의 임마농인  $X_{CMC}^*$ (물 분율)와 그 때의 온도  $T^*$ 로 규정지을 수 있다. 이온 계면활성제에 대해서는  $T^*$ 는 대체로 25 °C 부근이다[18]. 비이온 계면활성제 임마농의 극소점은 이온 계면활성제만큼 뚜렷하지 않으며  $T^*$ 도 약 50 °C 정도로 높다[19].

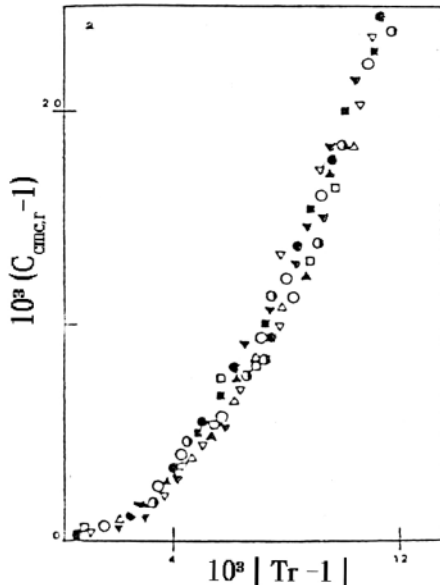
임마농의 온도에 따른 변화를 아래와 같은 지수 법칙으로 나타낼 수도 있다.

$$\left| \frac{X_{CMC} - X_{CMC}^*}{X_{CMC}^*} \right| = A_{mp} \left| \frac{T - T^*}{T^*} \right|^\lambda \quad (1)$$

이 때  $A_{mp}$ 는 진폭(amplitude)이라고 불리는 상수이며  $\lambda$ 는 지수(exponent)를 가리킨다. 그리고  $X_{CMC}$ 는 임마농에서의 계면활성제의 물 분율,  $T$ 는 온도를 나타낸다. 임마농에 대한 온도의 영향을 지수 법칙으로 나타낼 수 있는 것은 매우 큰 장점이 있는데, 이 방법을 처음으로 시도한 사람은 라 메사(La Mesa)이었다[20-23]. 이제까지는 어떤 특정한 온도에서 임마농이 필요하면 측정하여야 했으나, 식 (1)은 최소

**Table 1. Values of  $\lambda$ ,  $C_{CMC}^*$ , and  $T^*$  Found by Polynomial Fits for the Cationic Surfactant OTAC (Octadecyl Trimethyl Ammonium Chloride)**

Order of polynomial	Correlation coefficient	$C_{CMC}^*$ (mM)	$T^*$ (C)	$\lambda$
4th	0.9918	0.327	23.6	1.48
5th	0.9964	0.322	23.6	1.56
6th	0.9990	0.323	24.7	1.12

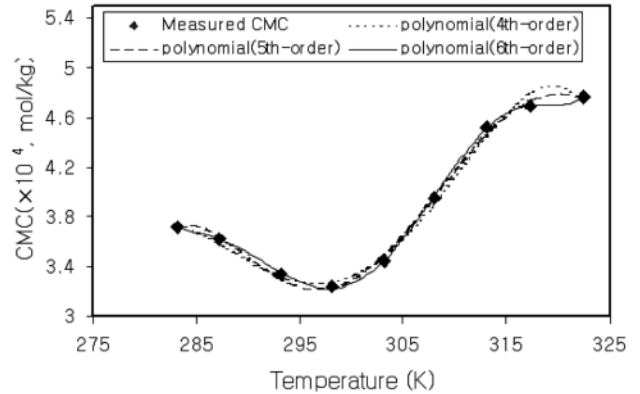


**Figure 2. A power-law plot for nine ionic surfactants of sodium octylsulfate (○), sodium decylsulfate (●), sodium dodecylsulfate (●), dodecyl-4-methoxypyridiniumbromide (▽) and chloride (▼), dedecyltrimethylammonium bromide (□),  $C_{16}TAB$  (■), potassium-perfluorooctanoate (△), lithiumperfluoromonate (▲).  $\lambda = 1.732 \pm 0.003$  was found from the plot[23].**

의 실험 즉 네 온도에서의 임마농을 측정하여  $A_{mp}$ ,  $\lambda$ ,  $T^*$ ,  $X_{CMC}^*$ 를 얻으면 원하는 온도에서의 임마농을 구할 수 있게 해준다. 그러나 물질에 관계없이 똑같은 값을 갖는 임계 축척 지수(critical-scaling exponent)와는 달리  $\lambda$ 는 계면활성제에 따라서 다른 값을 나타내는 것으로 관찰되었다. 예를 들면 라 메시는, Figure 2에 보인 바와 같이, 9개의 이온 계면활성제에 대하여  $\lambda=1.73 \pm 0.03$ 임을 보고하였고[23], 스타시우크와 쉬람(Stasiuk and Schramm)은 3 가지의 상업용 이온 계면활성제에 대하여  $\lambda = 3.54 = 3.54$ , 2 가지의 상업용 양쪽성 계면활성제에 대하여  $\lambda = 5.80$  이라고 보고하였다[24]. 이들과는 대조적으로 본 저자의 연구실에서는 양이온 계면활성제 옥타데실트리메틸암모늄클로라이드(OTAC)에 대해서는  $\lambda = 1.12$ , 음이온 계면활성제 암모늄도데실설페이트(ADS)에 대해서는  $\lambda = 1.05$ 를 얻었으므로[25], 지수  $\lambda$ 가 계면활성제에 따라서 달라지는 것처럼 보인다. 그러나 이것은 임마농의 온도 함수로 다항식

$$\ln X_{CMC}(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \dots \quad (2)$$

을 사용한 결과임이 밝혀졌으며[26], 열역학포텐셜 사이의 관계식과  $\Delta \bar{H}_{mic}^0$ 가 온도에 직선적으로 변하는 실험 결과 그리고 보상 현상을 이용하여 얻은 함수식



**Figure 3. Thermal changes in critical micelle concentration of cationic surfactant OTAC[25] and fits to polynomial functions of Eq. 2.**

$$\ln X_{CMC}(T) = A + B \ln T + \frac{C}{T} \quad (3)$$

$$\ln X_{CMC}(T) = A + B T + \frac{C}{T} \quad (4)$$

을 사용하면  $\lambda$ 는 계면활성제에 관계없이

$$\lambda = 2 \quad (5)$$

가 됨을 규명하였다[26,27]. 이 결과는 두 가지의 매우 중대한 의미를 갖는다.

- (가) 지수 값  $\lambda = 2$ 는 임계 축척 법칙(critical-scaling law)에서와 같이 계면활성제에 의존하지 않는 보편 상수(universal constant)이므로 계면활성제마다 실험을 하여  $\lambda$ 를 구할 필요가 없으며,
- (나) 세 온도에서만 임마농을 측정하여도 식 (1)로부터  $A_{mp}$ ,  $T^*$ ,  $X_{CMC}^*$ 를 구하면 우리가 원하는 어떤 온도에서도 임마농을 얻을 수 있다.

이제 이 결과에 이르는 사항들을 논의하고자 한다.

### 3. 임마농의 온도 함수, $X_{CMC}(T)$

#### 3.1. 기존 다항식의 문제점

Figure 1이 보여 주는 바와 같이 임마농은 온도에 영향을 받는다는 것이 잘 알려져 있지만 임마농과 온도 사이의 정확한 함수 관계는 최근에 본 저자가 논문을 발표할 때까지 알려지지 않았다[13]. 그러므로 이제까지는 임마농을 온도의 다항식(식 (2))으로 나타내어 실험 자료에 맞추어서  $X_{CMC}^*$ 와  $T^*$ 를 구하고 이로부터 식 (1)의  $A_{mp}$ 와  $\lambda$ 를 얻었다. 그러나 다항식은 아무런 이론적 근거를 가지지 않으며, 더욱이 같은 계면활성제에 대해서도 차수가 다른 다항식을 사용하면 다른  $\lambda$  값을 얻으므로 일관성이 없는 방법이라고 할 수 있다.

Figure 3은 양이온 계면활성제 OTAC (octadecyl trimethyl ammonium chloride) 수용액에서의 임마농을 온도에 따라 나타낸 것이다. 측정된 임마농을 4차, 5차, 6차의 다항식으로 맞추었을 때 어느 차수를 사용하든지 측정값을 잘 맞출 수 있다. Table 1에서 이 맞춤들에 대한 상관 계수가 모두 0.99 이상인 사실이 이를 뒷받침한다. 이 다항식들을 이용하여 임마농 최소값에서의 좌표  $C_{CMC}^*$  (계면활성제 농도)와  $T^*$ 를

Table 2. Equations Used for the Derivations of  $X_{CMC}(T)$ 

Equations used	Eq. #	Model 1	Model 2
Change in free energy of micellization:			
$\frac{\Delta G_{mic}^o}{RT} = (1 + \beta) \ln X_{CMC} + f(m, n)$	(6)	✓	✓
Gibbs-Helmholtz equation:			
$\Delta H_{mic}^o = -T^2 \left[ \frac{\partial (\Delta G_{mic}^o / T)}{\partial T} \right]_P$	(7)	✓	-
Compensation phenomena:			
$\Delta \bar{H}_{mic}^o = T_{com} \Delta \bar{S}_{mic}^o + I_{com}$	(8)	-	✓
Linear thermal behavior of $\Delta \bar{H}_{mic}^o$ :			
$\Delta \bar{H}_{mic}^o = \Delta \bar{C}_{P,mic}^o (T - T_{H=0})$	(9)	✓	✓
Relations among thermodynamic potentials:			
$\Delta G_{mic}^o = \Delta H_{mic}^o - T \Delta S_{mic}^o$	(10)	✓	✓

구하면 Table 1에 보인 결과와 같다. 여기에서  $X_{CMC}^* = C_{CMC}^* / C_W$ 임을 기억해 둘 필요가 있다( $C_W$ 는 물의 농도임)[28]. 4차, 5차, 6차 다항식에 의한  $C_{CMC}^*$ 는 각각 0.327, 0.322, 0.323 mM (평균 0.324 mM)이므로 이들은 1.9%의 오차 범위에서 모두 같다. 또한  $T^*$ 에 대해서는 4차와 5차 다항식은 같은 값( $T^* = 23.6$  °C)을 제공하고 6차 다항식은 24.7 °C로서 약 4%의 오차 범위에서 이들은 모두 같다. 그러므로 다항식을 사용하여  $C_{CMC}^*$ 와  $T^*$ 를 수 %의 오차 범위에서 정확하게 구할 수는 있다.

그러나 지수  $\lambda$ 로 눈을 돌려보자. 세 다항식은 각각 1.48, 1.56, 1.12의 상당히 다른 결과를 낳음을 알 수 있다. 4차와 5차 다항식을 사용하면  $T^*$ 가 같고  $C_{CMC}^*$ 는 불과 1.5%밖에 다르지 않지만  $\lambda$ 는 5% 정도의 차이를 보인다. 아마 이 정도의 오차는 받아들일 수 있으며 다항식을 사용하는 것이 무리라고는 생각하기 어려울 것이다. 그러나 5차와 6차의 다항식을 사용한 경우에는  $C_{CMC}^*$ 는 거의 같고 (0.322와 0.323 mM)  $T^*$ 는 4.6%밖에 다르지 않은데  $\lambda$ 는 무려 32%가 다르다. 이 결과는 상당히 중요한 의미를 갖는다. 임마농의 온도에 따른 변화를 지수 법칙으로 나타낼 때에는 식 (2)와 같은 다항식을 사용할 수 없음을 확실하게 보여주고 있기 때문이다.

### 3.2. 임마농의 새로운 온도 함수식 $X_{CMC}(T)$ 의 유도

임마농의 온도에 대한 함수식  $X_{CMC}$ 는 네 개의 식을 사용하여 구할 수 있다. Table 2에 나타낸 바와 같이 모델 1은 마이셀화에 따른 자유 에너지의 변화에 대한 식, 깁스-헬름홀츠 식, 엔탈피가 온도에 직선적으로 변한다는 실험 관찰 결과[29-32], 그리고 열역학 포텐셜 사이의 관계식  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 를 사용하여 얻은 식 (3)이다. 이것은 이미 멀러(Muller)[33]가 실험 자료 분석에 사용하였으므로 새로운 것이 아니지만, 모델이 갖는 의미와 계수  $A$ ,  $B$ ,  $C$ 들이 갖는 물리적인 양과의 관계 등을 살펴 볼 필요가 있다[27].

모델 2 즉 식 (4)는 깁스-헬름홀츠 식 대신에 보상 현상[34-40] 즉 마이셀 형성에 따른 엔탈피와 엔트로피의 변화  $\Delta \bar{H}_{mic}^o$ 와  $\Delta \bar{S}_{mic}^o$ 가 서로 직선 관계에 있다는 실험 결과가 사용되었다. 엔탈피의 온도에 대한 직선성[식 (9)]과 보상 현상[식 (8)]은 엔트로피가 온도에 직선적으로 변한다는 식

$$\Delta S_{mic}^o = \frac{\Delta \bar{C}_{P,mic}^o}{T_{com}} (T - T_{S=0}) \quad (11)$$

을 제공해준다. 여기에서  $T_{com}$  보상 온도  $307 \pm 7$  K이고  $T_{S=0}$  은  $\Delta \bar{S}_{mic}^o = 0$  이 되는 온도를 말한다. 식 (9)와 (11)을 식 (10)에 대입하면

$$\begin{aligned} \Delta G_{mic}^o &= \Delta H_{mic}^o - T \Delta S_{mic}^o \\ &= \Delta \bar{C}_{P,mic}^o (T - T_{H=0}) - T \frac{\Delta \bar{C}_{P,mic}^o}{T_{com}} (T - T_{S=0}) \\ &= \frac{-\Delta \bar{C}_{P,mic}^o}{T_{com}} T^2 + \Delta \bar{C}_{P,mic}^o \left( 1 + \frac{T_{S=0}}{T_{com}} \right) T - \Delta \bar{C}_{P,mic}^o T_{H=0} \end{aligned} \quad (12)$$

을 얻는다. 여기에서  $T_{H=0}$  은  $\Delta \bar{H}_{mic}^o = 0$  이 되는 온도이다. 그런데  $\Delta G_{mic}^o$ 과 질량 작용 모델로부터 다음을 얻는다[41].

$$\begin{aligned} \ln X_{CMC}(T) &= A + BT + \frac{C}{T} \\ &\quad - \frac{1}{(1+\beta)n} \ln [2n^2(1+\beta)] - (1+\beta) \ln \frac{2}{\nu} \end{aligned} \quad (13)$$

여기에서 반대 이온 결합도  $\beta$ 와 회합수  $n$ 으로 주어진 항은 식 (6)의  $f(m, n)$ 과 같다[41]. 그리고 식 (13)의 계수  $A$ ,  $B$ ,  $C$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$A \equiv \frac{\Delta \bar{C}_{P,mic}^o}{(1+\beta)R} \left( 1 + \frac{T_{S=0}}{T_{com}} \right) \quad (<0) \quad (14)$$

$$B \equiv \frac{\Delta \bar{C}_{P,mic}^o}{(1+\beta)RT_{com}} \quad (>0) \quad (15)$$

$$C \equiv \frac{\Delta \bar{C}_{P,mic}^o T_{H=0}}{(1+\beta)R} \quad (>0) \quad (16)$$

마이셀 형성에서 비열의 변화  $\Delta \bar{C}_{P,mic}^o$ 는 음수이므로, 계수  $A$ 는 음수이고  $B$ 와  $C$ 는 양수이다.  $T_{com} = 307 \pm 7$  K이고,  $T_{S=0}$ 는 액체 탄화수소의 용해 엔트로피가 0이 되는 온도와 비슷한  $383 \sim 413$  K이다[42]. 식 (13)에서 오른쪽 넷째 항과 다섯째 항은 처음의 세 항과 비교하여 매우 작으므로 이를 무시하면 식 (4)를 얻는다.

### 3.3. 온도에 따른 임마농(CMC) 변화에 대한 지수 법칙

식 (4)로부터 지수 법칙[식 (1)]을 구하기 위해서는 임마농이 최소가 되는 점의 좌표  $X_{CMC}^*$ 와 그 때의 온도  $T^*$ 를 먼저 찾아야 한다.

식 (4)를  $T$ 로 미분하면

$$\frac{X'_{CMC}}{X_{CMC}} = B - \frac{C}{T^2}$$

을 얻는다. 그런데 임마농이 최소일 때  $X'_{CMC} = 0$  이고 또  $T > 0$  이므로 위 식으로부터

$$T^* = \sqrt{\frac{C}{B}} = \sqrt{T_{H=0} T_{com}} \quad (17)$$

를 얻는다. 이 식에서 두 번째 등호는  $B$ 와  $C$  대신에 식 (15)와 (16)을 대입한 결과이다. 식 (17)은 극값이 하나만 존재함을 말해주며,  $T^*$ 에서의 임마농인  $X_{CMC}^*$ 는

$$X_{CMC}^* = X_{CMC} \left( B - \frac{C}{T^2} \right) + X_{CMC} \left( \frac{2C}{T^3} \right) = X_{CMC} \left( \frac{2C}{T^3} \right)$$

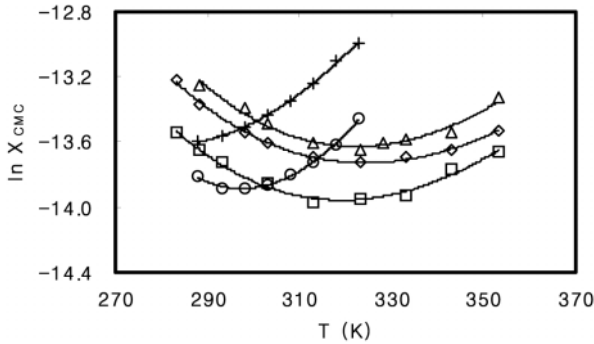


Figure 4. Fits of Eq. (4) to CMCs of nonionic surfactants.  $C_{12}E_4$  ( $\square$ ),  $C_{12}E_6$  ( $\diamond$ ),  $C_{12}E_8$  ( $\triangle$ ),  $\alpha$ -sulfonatomyristicmethyl ester ( $\circ$ ),  $\alpha$ -sulfonatomyristicethyl ester ( $+$ ). The correlation coefficients are 0.9934, 0.9984, 0.9899, 0.9980, and 0.9994, respectively.

이므로  $C$ 의 부호에 따라서 극소와 극대로 정해진다. 즉  $C > 0$ 이면 극소값을,  $C < 0$ 이면 극대값을 갖는다. 그런데 식 (15)에 의하면  $C$ 는 언제나 양수이므로  $X_{CMC}^*$ 는 극소값이다. 그리고 극소값은 식 (4)와 (17)로부터

$$\begin{aligned} \ln X_{CMC}^* &= A + BT^* + \frac{C}{(T^*)^2} = A + 2\sqrt{BC} \\ &= \frac{\Delta \bar{C}_{P,mic}^o}{(1+\beta)R} \left( 1 + \frac{T_{S=0}}{T_{com}} + 2\sqrt{\frac{T_{H=0}}{T_{com}}} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

된다.

이제 환산 변수(reduced variable)  $\eta$ 와  $\xi$ 를 다음과 같이 정의하자.

$$\eta \equiv \frac{X_{CMC} - X_{CMC}^*}{X_{CMC}^*} = X_{CMC,r} - 1 \quad (19)$$

$$\xi \equiv \frac{T - T^*}{T^*} = T_r - 1. \quad (20)$$

여기에서  $X_{CMC,r} = X_{CMC} / X_{CMC}^*$ 와  $T_r = T / T^*$ 로 정의되는 환산 변수이다. 그러면  $\eta$ 는

$$\eta = \frac{X_{CMC} - X_{CMC}^*}{X_{CMC}^*} = \exp\left(BT + \frac{C}{T} - 2\sqrt{BC}\right) - 1 \quad (21)$$

로 나타낼 수 있다. 그런데 식 (20)으로부터  $T = T^*(\xi + 1)$ 이므로 이를 위 식에 대입하고 정리하면

$$\eta = -1 + \exp\left[\sqrt{B_2 C_2} \left(\xi - 1 + \frac{1}{\xi + 1}\right)\right] \quad (22)$$

을 얻는다. 또한  $|\xi| \ll 1$ 이므로  $(\xi + 1)^{-1}$ 을 무한 급수로 전개하면

$$\frac{1}{1 + \xi} = 1 - \xi + \xi^2 - \xi^3 + \xi^4 - \dots \quad (23)$$

이 되어서 이를 식 (22)에 대입하고 대괄호 안을 정리하면

$$\xi - 1 + \frac{1}{\xi + 1} = \xi^2 - \xi^3 + \xi^4 - \dots \quad (24)$$

와 같이 나타낼 수 있다. 이를 식 (22)에 대입하여

$$\eta = -1 + \exp[\sqrt{BC}(\xi^2 - \xi^3 + \xi^4 - \dots)] \quad (25)$$

를 얻는다. 이제

$$\sqrt{BC} \xi^2 \ll 1 \quad (26)$$

이라면 식 (27)의 exp 함수를 무한 급수로 전개할 수 있으므로

$$\exp[\sqrt{BC}(\xi^2 - \xi^3 + \xi^4 - \dots)] \approx 1 + \sqrt{BC} \xi^2 \quad (27)$$

로 근사시킬 수 있다. 그러므로 식 (25)와 식 (27)을 결합하면 우리는

$$\eta \approx \sqrt{BC} \xi^2 \quad (28a)$$

즉

$$\left| \frac{X_{CMC} - X_{CMC}^*}{X_{CMC}^*} \right| = \frac{B}{2} \left| \frac{T - T^*}{T^*} \right|^2 \quad (28b)$$

을 얻는다. 이 식은 식 (1)과 같으므로 우리는

$$\lambda = 2 \quad (29)$$

$$A_{mp} = \sqrt{BC} = \frac{\Delta \bar{C}_{P,mic}^o}{(1+\beta)R} \sqrt{\frac{T_{H=0}}{T_{com}}} \quad (30)$$

를 얻는다. 식 (29)는 온도에 따라 변하는 임마농을 지수 법칙으로 나타낼 때 지수  $\lambda$ 는 계면활성제에 관계없이 언제나 2임을 말해준다. 이것은 이제까지  $\lambda$ 가 계면활성제에 따라 달랐던 것은 임마농의 온도 의존성을 다항식으로 사용하였기 때문이다.

지수 법칙에서의 계수  $A_{mp}$ 는 식 (30)으로 표현되는데 두 번째 등호는 식 (15)와 (16)을 이용하여 정리한 결과이다.  $\sqrt{T_{H=0}/T_{com}} \approx 1$ 이므로

$$A_{mp} \approx \frac{\Delta \bar{C}_{P,mic}^o}{(1+\beta)R} \quad (31)$$

이어서  $A_{mp}$ 는  $\Delta \bar{C}_{P,mic}^o$ 와  $\beta$ 에 주로 의존함을 알 수 있다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. $X_{CMC}(T)$ 에 의한 실험 자료의 맞춤

식 (3)과 (4)는 세 개의 맞춤 변수를 가지고 있다. 그러므로 변수 수자의 관점에서 2차의 다항식  $\ln X_{CMC} = a + bT + cT^2$ 에 상당한다. 이들을 실험 자료에 맞춘 결과를 비교해 보자. 우선 결론부터 말하면 식 (3)과 (4)가 2차 다항식보다는 낫다. 예를 들면 양이온 계면활성제

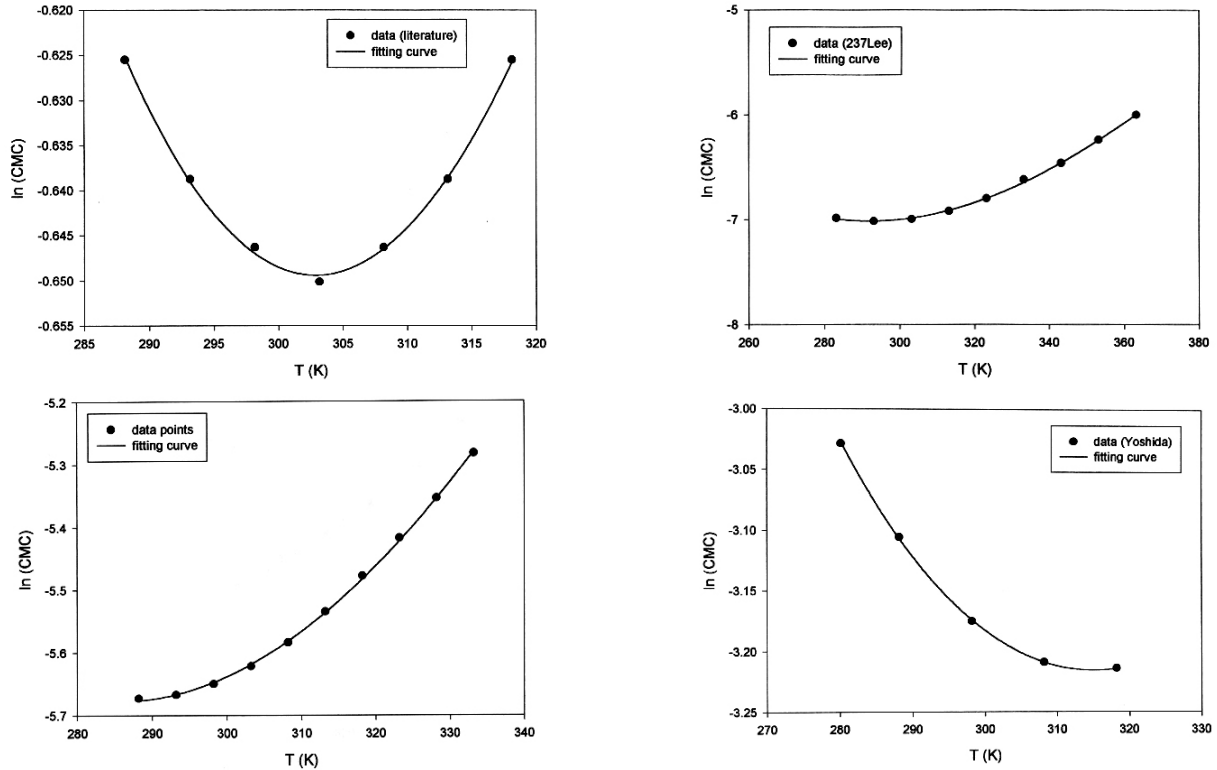


Figure 5. Fits of Eq. (4) to the CMCs of cationic surfactant  $C_6TAB$  (upper left),  $C_{16}TAB$  (upper right), N-methyl-4-dodecylpyridinium bromide (lower left), and decyltrimethylammonium perfluoroammonium (lower right)[48]. The correlation coefficients are over 0.99.

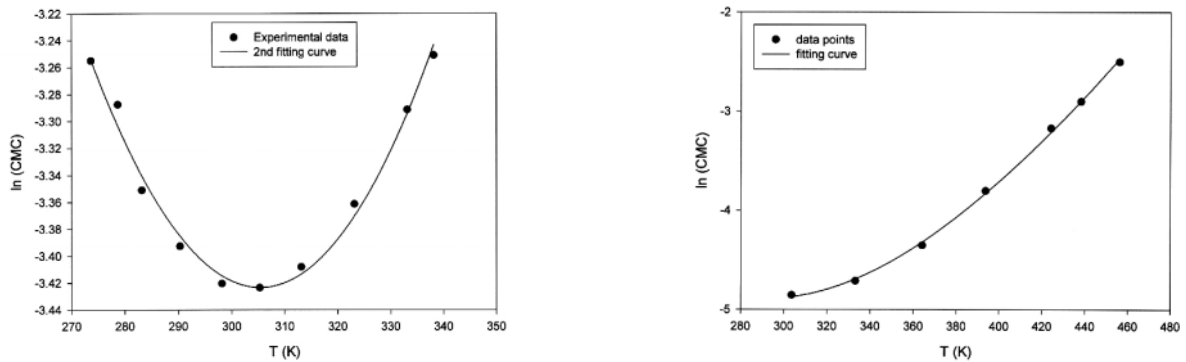


Figure 6. Fits of Eq. (4) to CMCs of anionic surfactants: sodium decyl sulfate (left) and  $C_8F_{17}SO_3Li$ [48]. The correlation coefficients are 0.9984 and 0.9992.

도데실-4-메톡시피리디니움클로라이드의 임마농 자료[43]에 맞추어 있을 때 상관계수는 2차 다항식에 대하여 0.9883이지만 식 (3)과 (4)에 대해서는 0.9958이었다[26]. 모델 1[식 (3)]과 모델 2[식 (4)]는 맞춤 정확도에서 거의 같았다.

이제 새롭게 구한  $X_{CMC}(T)$  즉 식 (3)과 (4)를 이용하여 여러 종류의 계면활성제에 대한 맞춤 결과를 살펴보고자 한다. Figure 4는 비이온 계면활성제  $C_iE_j$  [44,45],  $\alpha$ -술포나토미리스틴산메틸에스테르[46]와 에틸에스테르[47]에 대한 맞춤 결과를 보여주고 있다. 이 식들은 비이온 계면활성제 임마농의 온도 거동을 아주 잘 맞추고 있음을 알 수 있다.

이뿐만 아니라 양이온 계면활성제(Figure 5)[48], 음이온 계면활성제(Figure 6)[48], 그리고 양친매성 약물(Figure 7)[49,50]의 임마농도 식 (3)과 (4)는 모두 잘 맞추는 것을 알 수 있다. 이 결과는 식 (3)과

(4)가 온도에 따른 임마농의 거동을 올바르게 설명한다는 것을 의미한다.

#### 4.2. 지수 법칙에의 맞춤

Figure 8은 문헌[51]에 보고된 여러 종류의 계면활성제에 대한 임마농을 이용하여 지수법칙[식 (1) 또는 (28)]에 적합한 결과를 보여주고 있다. 식 (28)의 양변에  $\log$ 를 취하면  $\ln \eta$ 는  $\ln \xi$ 와 직선 관계를 이루어야 하고 이 때 기울기는  $\lambda$ , 절편은  $\ln A_{mp}$ 가 된다. 많은 임마농 자료에 대한 가장 최선의 맞춤에서 구한  $\lambda$ 는 1.989인데 이는 이론적으로 구한  $\lambda = 2$ 에 매우 근접한 값이다. 이 결과는 식 (28)로 나타낸 지수 법칙은 임마농의 온도 의존성을 정확하게 기술하고 있으며, 이 식에 이르는 과정에서 가정된 조건식 (20)은 타당함을 입증하는 것이다.

식 (4)를 사용하여 얻은 지수법칙에 관련된 이제까지의 결과는 식 (3)을 사용하여도 얻어진다. 전 과정에 걸쳐서 거의 같으며  $A_{mp}$ 가 달

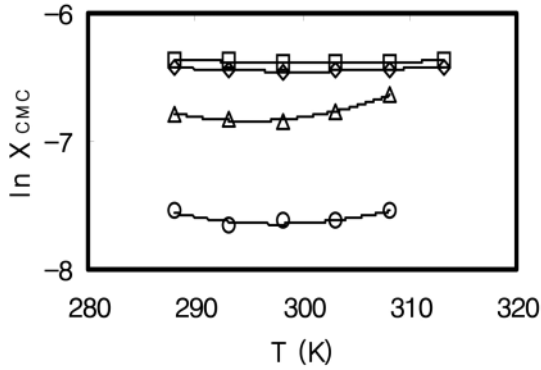


Figure 7. Fits of Eq. (4) to amphiphilic drugs: cloxacillin (□)[49], dicloxacillin (◇)[49], imipramine (△)[50], clomipramine (○)[50]. The correlation coefficients are 0.9725, 0.9765, 0.9913, and 0.9733, respectively.

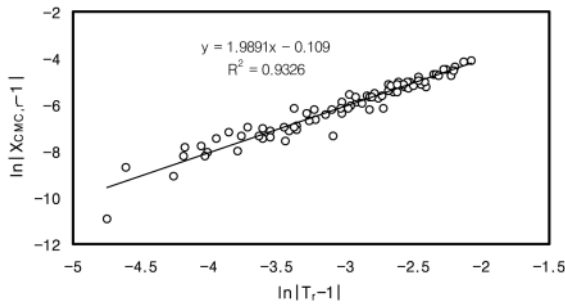


Figure 8. Fits of Eq. (1) or (28) to CMCs of various kinds of surfactants.  $R^2$  is the square of the correlation coefficient of the fit.

리 표현될 뿐이다.

### 4.3. 모델 2 [식 (4)]와 깁스-헬름홀츠 식

식 (3)과 (4)는 함수 형태로는 약간 차이가 있지만 지수법칙에 대해서는 같은 결과를 제공한다. 모델 2는 보상 현상과  $\Delta\bar{H}_{mic}^o$ 의 온도 선형식을 이용하여 유도하였으므로 제시된 식이 깁스-헬름홀츠 식을 만족하는지를 살펴보아야 한다. 이를 위해 식 (4)를 식 (6)에 대입한 후 식 (7)을 적용하면 우리는

$$\Delta\bar{H}_{mic}^o = -R(B_2 T^2 - C_2) \quad (32)$$

를 얻는다. 즉  $\Delta\bar{H}_{mic}^o$ 는 온도의 2차 함수이다. 이것은 식 (4)를 유도하는데 사용된  $\Delta\bar{H}_{mic}^o$ 의 선형성(Table 2)에 위배되는 것처럼 보인다. 그러나 온도가 적어도 273 K 이상이 되어야 하는데  $T > 273$  K에서는 식 (32)도 거의 직선이 되어서 문제가 되지 않는다.

Figure 9는 음이온 계면활성제 SDS의 경우[11]에 0 K 이상의 온도에서 식 (32)로 계산한  $\Delta\bar{H}_{mic}^o$ 을 보여준다.  $T > 0$  K에서는  $\Delta\bar{H}_{mic}^o$ 가 온도의 2차 함수이지만  $T > 273$  K에서는 상관계수가 0.999인 직선으로 나타낼 수 있다. 그러므로 식 (4)는 깁스-헬름홀츠 식을 만족시키고 또  $\Delta\bar{H}_{mic}^o$ 의 선형성도 위반하지 않는다.

## 5. 결 론

임마농의 온도 의존성을 온도의 다항식으로 나타내면 지수 법칙을

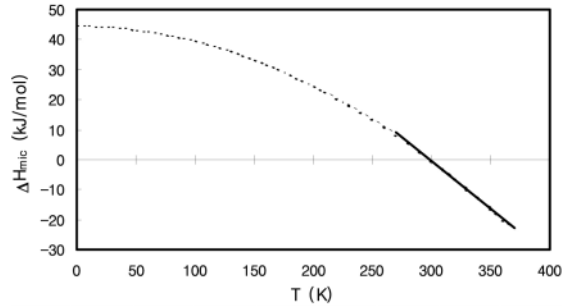


Figure 9.  $\Delta\bar{H}_{mic}^o$  calculated by Eq. (22).  $\Delta\bar{H}_{mic}^o$  is almost linear at  $T > 273$  K.

표현하는데 있어서 일관되지 않은 결과를 낳는다. 이것은 온도의 다항식이 임마농이 온도에 따라 변하는 경향을 설명하지 못함을 의미한다. 그러므로 본 논문에서는 열역학 관계식과 임마농에 대한 실험 관찰 결과(보상 효과와 엔탈피 변화의 온도에 대한 직선성)를 이용하여 새로운 식 (3)과 (4)를 유도하였다. 이 식들은 맞춤 매개 변수가 3개이므로 다항식으로는 2차에 해당하는 간단한 식이다.

그럼에도 불구하고 이 식들은 계면활성제 종류에 관계없이 임마농 실험 자료를 훌륭하게 맞춤하였으며 또한 지수 법칙으로 나타내었을 때 계면활성제에 관계없이 지수가 2이었다. 이 결과는 세 온도에서 임마농을 측정하면 임의의 원하는 온도에서 임마농을 결정할 수 있음을 의미하므로 마이셀을 이용하는 연구와 응용에서 상당한 기여를 할 것으로 기대된다.

## 감 사

본 연구는 과학기술부 및 한국과학기술기획평가원의 지원을 받아 2005년도 원자력연구개발사업을 통해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. B. Lindman and H. Wennerström, Topics in Current Chemistry, vol. 87, Springer-Verlag, Berlin (1980).
2. B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, and B. Kronberg, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, John Wiley and Sons, New York (1997), p. 84.
3. J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, 2nd ed., Academic Press, San Diego (1992), p. 381.
4. J. H. Fendler, Membrane Mimetic Chemistry, Characterizations and Applications of Micelles, Microemulsion, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host-Guest Systems and Polyions, John Wiley, New York (1982).
5. J. H. Fendler, Membrane Mimetic Approach to Advanced Materials, Springer-Verlag, Berlin (1992).
6. M. A. Fox, Res. Chem. Intermed., **15**, 153 (1991).
7. M. P. Pileni, Langmuir, **13**, 3266 (1997).
8. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, Nature, **359**, 710 (1992).
9. <http://akunger1.chemie.uni-maiz.de/Allan/Welcome.html>
10. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Hresge, K. D. Smith, T.-W. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schenker, J. Am. Chem. Soc., **114**, 10834 (1992).

11. T. Sun and J. Y. Ying, *Nature*, **389**, 704 (1997).
12. Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, and J. I. Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997).
13. S. A. Bragshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
14. H. Morawetz, *Adv. Catal.*, **20**, 341 (1969).
15. Y. Moroi, *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*, Chapter 11, Plenum, New York (1992).
16. D. D. Miller, L. J. Magid, and D. F. Evans, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5921 (1990).
17. P. Becher, in M. J. Schick (Ed.), *Nonionic Surfactants*, Marcel Dekker, New York (1967).
18. B. D. Flockhart, *J. Colloid Sci.*, **16**, 484 (1961).
19. E. H. Crook, D. B. Fordyce, and G. F. Trebbi, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1987 (1963).
20. La Mesa, C., *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 959 (1990).
21. La Mesa, C., *Colloid Surf.*, **3**, 329 (1989).
22. La Mesa, C., Z. A. Ranieri, and M. Terenzi, *J. Surface Sci. Tech.*, **6**, 151 (1990).
23. C. La Mesa, *J. Phys. Chem.*, **94**, 323 (1990).
24. N. B. Stasiuk and L. L. Schramm, *J. Colloid Interface Sci.*, **324**, 178 (1996).
25. K.-H. Kang, H.-U. Kim, Lim, K.-H., *Colloid Surface A*, **189**, 113 (2001).
26. H.-U. Kim and K.-H. Lim, *Colloid Surface A*, **235**, 121 (2004).
27. H.-U. Kim and K.-H. Lim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 1449 (2003).
28. H.-U. Kim and K.-H. Lim, *Kor. J. Oil Chem. Soc.*, **18**, 325 (2001).
29. G. C. Kresheck and W. A. Hargraves, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 481 (1974).
30. V. Tomic, A. Chittofrati, and N. Kallay, *Colloid Surf. A*, **104**, 95 (1995).
31. A. Kiraly and I. Dekany, *J. Colloid Interface Sci.*, **242**, 214 (2002).
32. S. Paula, W. Sus, J. Tuchtenhagen, and A. Blume, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11742 (1995).
33. N. Muller, *Langmuir*, **9**, 96 (1993).
34. P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, and P. A. Borea, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1515 (1993).
35. B. Madan and B. Lee, *Biophys. Chem.*, **51**, 279 (1994).
36. R. Lumry and S. Rajender, *Biopolym.*, **9**, 1125 (1970).
37. C. Jolicœur and R. P. Philip, *Can. J. Chem.*, **52**, 1834 (1974).
38. V. C. Krishnan and L. H. Friedman, *J. Solution Chem.*, **2**, 37 (1974).
39. G. Sugihara and M. Hisatomi, *J. Colloid Interface Sci.*, **219**, 31 (1999).
40. K.-H. Lim, manuscript in preparation.
41. K.-H. Lim, *Colloids, Interfaces, and Polymers* (Lecture Note) (2005).
42. S. J. Gill, N. F. Nichols, and I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics*, **8**, 445 (1976).
43. J. A. Stead and H. J. Taylor, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 482 (1969).
44. L.-J. Chen, S.-Y. Lin, C.-C. Huang, and E.-M. Chen, *Colloid Surf. A*, **135**, 175 (1998).
45. V. Mosquera, J. M. del Rip, D. Attwood, M. Garcia, M. N. Jones, G. Prieto, M. J. Suarez, and F. Sarmiento, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 66 (1998).
46. M. Fugiwara, T. Okano, T.-H. Nakashima, A. A. Nakamura, and H. Sugihara, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 474 (1977).
47. G. Sugihara and M. Hisatomi, *J. Colloid Interface Sci.*, **219**, 31 (1999).
48. H.-U. Kim, Ph. D. Dissertation, Chung-Ang University (2002).
49. P. Taboada, D. Attwood, M. Garcia, M. N. Jones, J. M. Ruso, V. Mosquera, and F. Sarmiento, *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 242 (2000).
50. D. Attwood, E. Boitard, J.-P. Dubes, and H. Tachoire, *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 356 (2000).
51. D. Mukerjee and K. J. Mysels, Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, NSRDS-NBS 36 (1971).