

전기 전도도 및 광산란법에 의한 나트륨 도데카노에이트와 나트륨 옥타노에이트의 혼합미셀화 연구

박일현* · 장훈웅 · 백승환
금오공과대학교 고분자공학과
(접수 2015. 3. 27; 게재확정 2015. 5. 19)

Studies on Mixed Micellizations of Sodium Dodecanoate and Sodium Octanoate by Means of Electric Conductivity and Light Scattering

Il Hyun Park*, Han Woong Jang, and Seung Hwan Baek

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Kyungbuk 730-701, Korea.

*E-mail: ilhyun@kumoh.ac.kr

(Received March 27, 2015; Accepted May 19, 2015)

요 약. 음이온성 계면활성제인 sodium dodecanoate과 sodium n-octanoate의 혼합미셀 물성인 임계미셀농도(CMC), 반대이온의 결합상수(B), 및 미셀형성 응집수(N^*) 등을 여러 조성에서 전기전도도법과 광산란법으로 조사하였다. 여러 혼합조성에서의 혼합미셀 형성에 대한 실험 결과는 이상용액의 예측 거동과는 상당히 벗어났으므로, 정규용액 이론에 기반을 둔 Rubingh 모델과 Motomura 모델을 이용하여 분석하였다. 또 미셀 형성에 대한 표준 Gibbs 에너지 $\Delta G^{micel,0}$ 는 전체 조성에서 음의 값이 얻어져 혼합미셀의 안정성을 확인할 수 있었으며, 이러한 $\Delta G^{micel,0}$ 측정값은 이론적 계산치와 실험 오차 내에서 일치하였다.

주제어: 혼합 계면활성제, 임계미셀농도, Rubingh 모델, 광산란, 응집수

ABSTRACT. The critical micelle concentration (CMC), the counter ion binding constant (B) and the aggregation number (N^*) for the mixed micellization of sodium dodecanoate and sodium n-octanoate as two anionic surfactants have been investigated by means of electric conductivity and light scattering. As its experimental results are found to be deviated from ideal mixed model, thus two different kinds of regular solution models such as Rubingh and Motomura are used for interpreting our experimental data. The stability of the mixed micelles has been confirmed from the negative values of the standard Gibbs energy of mixed micellization $\Delta G^{micel,0}$ over all compositions and the measured values of $\Delta G^{micel,0}$ agreed with the theoretical ones within the experimental error.

Key words: Mixed surfactant, Critical micelle concentration, Rubingh model, Light scattering, Aggregation number

서 론

혼합계면활성제(mixed surfactants)가 최근 산업계 및 학계의 많은 관심이 집중되는 것은 다음과 같은 이유 때문일 것이다. 첫째로, 화장품, 제약, 식품, 세제와 같은 산업 분야에서 요구하는 기술적 관점에서 혼합계면활성제는 단일성분의 계면활성제보다 더 우수한 특성을 발현시킬 수 있는 장점을 지니고 있으며,¹⁻³ 둘째로 혼합계면활성제의 초분자용집체 구조가 종종 생체 막(membrane) 구조와 매우 유사하여 이 응집체 상에서 일어나는 상호 작용의 연구는 복잡계인 생체 시스템 거동에 대한 이해에 많은 도움을 줄 수 있고, 이렇게 얻어진 학술적 결과는 약물전달(drug delivery), 이온이동(ion transport)등 광범위하게 실용화 될 수 있다.^{4,5} 셋째로 계면활성제의 제조과정을 살펴보면 순수한 단일

성분만으로 얻어지는 것이 아니라, 많은 경우 혼합성분 상태로도 얻어지고, 이들의 물성이 사용자에게 의하여 충분히 받아들여질 수 있다면 이들을 구태여 분리/정제할 필요 없이 혼합상태로 사용될 수 있기 때문이다.⁶⁻¹²

일반적으로 이온성 계면활성제의 혼합방법으로는 소수성(hydrophobic) 사슬 구조는 같지만 극성 머리 부분의 구조가 다른 계면활성제들 사이의 혼합, 혹은 극성 머리 구조는 같지만 소수성 사슬 길이 또는 소수성 사슬의 화학적 구조가 다른(예: 수소 대신 불소로 치환된 분자) 계면활성제들의 혼합 등을 고려할 수 있겠다. 특히 국내에서의 이온성 계면활성제의 혼합에 관한 연구는 주로 Lee 등에 의하여⁸⁻¹² TTAB(tetradecyltrimethyl ammonium bromide), DPC(dodecylpyridium chloride), 또는 SDS(sodium dodecyl sulphate)등의 계면활성제에 비이온성 또는 반대 전하를

갖고 있는 계면활성제 등을 혼합하여 얻어지는 CMC가 조성 및 온도에 어떻게 의존하는가를 열역학적 관점에서 체계적으로 연구하고 있는 상황이다. 그러나 본 실험에서는 지방산 계열의 계면활성제 가운데 가장 작은 탄소수($n=8$)를 갖는, 즉 소수성 사슬의 응집력이 가장 작은 나트륨 옥타노에이트(sodium n-octanoate: C_8Na)를 다음과 같은 주목할 만한 특징들 때문에 선정하였다. 첫째로 C_8Na 의 임계미셀농도(critical micelle concentration: CMC)는 다른 사슬 길이가 긴 계면활성제와 비교하여 볼 때 수십 배 이상 매우 높은 값을 가지며,¹³⁻¹⁵ 둘째로 하나의 미셀(micelle) 형성에 필요한 분자수인 응집수(aggregation number: N^*)도 단지 ~10개 수준에 불과하다는 점에서 특이하고 흥미 있는 계면활성제이다.^{13,14,16} 따라서 최근에 수용액 상에서 이 분자의 동력학에도 관심이 집중되어 미셀형성 시뮬레이션(dynamic simulation) 등의 연구도 매우 활발히 진행되고 있는 상황이다.¹⁶⁻¹⁸ 본 연구에서 위의 분자와 함께 혼합시킬 성분으로는 같은 지방산 계열의 탄소수 12의 매우 전형적인 계면활성제인 나트륨 도데카노에이트(sodium dodecanoate: $C_{12}Na$)를 선정하였는데, 이 혼합 시스템에 대한 문헌자료가 의외로 없다는 사실과 아울러, 응집성이 매우 강한 분자($C_{12}Na$)와 미셀형성에 최소한도의 응집성만을 갖는 분자(C_8Na)를 다양한 조성으로 서로 혼합시켜 미셀을 만든 후, 미셀 내부조성, 미셀의 크기 및 미셀형성의 안정성 등을 조사하여 열역학적으로 분석하여 보는 것도 매우 의미가 있기 때문이다. 특히 본 연구에서는 혼합시스템의 중요한 물리량인 이온성 계면활성제의 임계미셀농도(CMC*)는 가장 널리 사용되는 전기 전도도법(electric conductivity)으로 측정하였고 응집수(N^*)는 널리 알려진 형광법¹⁹ 대신에 광산란법(light scattering)을²⁰ 이용하였으며, 측정 결과는 다음과 같은 몇 개의 이론적 모델을 통하여 분석이 행하여졌다. 이 혼합용액의 거동에서 이상성(ideality)의 존재 가능성을 조사하기 위하여 일차적으로 Clint 식을 적용하여 보았다.⁷ 그 결과 실제용액의 거동은 이상용액과는 상당한 차이를 보이므로 정규용액 이론(regular solution theory)에 기반을 둔 Rubingh 모델과^{1,7} 또 다른 형태의 열역학적 관점에서 유도된 Motomura 모델로 분석을 실시하였으며,^{7,21} 이 두 모델 사이의 차이점도 비교하여 보았다. 최종적으로, 혼합미셀에 대한 안정성은 전기 전도도 실험 결과인 반대이온의 결합상수(B)와 CMC*로부터 계산된 미셀형성 표준 Gibbs 에너지의 음의 값을 통하여 확인할 수 있었다.

실 험

시약 및 용매

계면활성제인 나트륨 도데카노에이트(sodium dodecanoate

또는 sodium laurate: $C_{12}H_{25}NaO_2$, Cat.# L-0016)와 나트륨 옥타노에이트(sodium n-octanoate: $C_8H_{17}NaO_2$, Cat.# O-0034)는 일본 Tokyo Chemical Industry(TCI) 회사 제품으로서 추가적인 정제 없이 실험에 사용하였다. 용액제조에 사용된 탈이온화수(deionized water)는 Human Corporation사의 순수(pure water) 제조기(모델명: Pure Power I+)로부터 얻어졌으며, 이 순수한 물의 비저항 값은 항상 $18 M\Omega cm$ 이상을 유지하였다.

측정 및 분석

전기전도도 값은 Thermo-Scientific 사(모델명: ORION #013005MI)의 전도도계를 이용하여 측정하였으며, 전도도계는 NaCl 및 KI 표준용액으로 $25^\circ C$ 에서 보정하였다. 실제 농도 변화에 따른 전도도 측정은 두 종류의 서로 다른 실험 조건에서 실시하였다. 첫 번째 조건에서는 두 계면활성제의 조성비를 일정하게 유지하면서 전체 계면활성제의 농도를 증가시키는 방법을, 두 번째 실험조건에서는 임의의 성분 하나(본 실험에서는 C_8Na)의 양을 일정하게 유지하면서, $C_{12}Na$ 성분을 계속 추가적으로 증가시키는 방법을 채택한 뒤, 두 결과를 서로 비교하여 보았다. 임계미셀농도(critical micelle concentration: CMC)의 결정은 Phillipse 정의에 의거하여 계면활성제의 농도, 즉 $[S]$ 에 대한 비전도도(specific conductivity) κ 가 가장 급격히 변하는 점으로 결정하였다. 또한 반대이온 결합상수(the counter ion binding constant: B)는 CMC 전후의 계면활성제의 농도에 대한 전도도의 농도에 대한 기울기 값을 이용하여 계산하였다.

하나의 미셀 입자를 형성하는데 필요한 계면활성제의 분자수인 응집수(aggregation number: N^*)는 광산란법으로 얻은 미셀의 분자량, M_w 를 계면활성제의 분자량으로 나누어 줌으로써 얻어졌다. 이때 사용된 광산란 기기는 광원으로 파장 $\lambda_0=514.5$ nm의 Ar 이온레이저가 사용되었으며, goniometer 및 감지기는 개조된 Brookhaven Instrument 사의 것이며, 무게평균 분자량은 아래와 같이 변형된 Zimm 관계식을 이용하여 계산하였다.²²

$$\frac{H(C-CMC)}{R_{90}} = \frac{1}{M_w P(q)} - 2A_2(C-CMC) \quad (\text{Zimm eqn.}) \quad (1)$$

여기서 C와 CMC는 단위가 g/cm^3 로서 계면활성제의 용액 농도 및 전기 전도도법으로서 이미 결정된 임계미셀농도를 각각 의미하며, $H(=4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda_0^4)$ 는 시스템의 광학상수, R_{90} 는 입사광과 산란광이 모두 수직 편광 조건에서의 산란광 세기인 Rayleigh 비, A_2 는 2차 비리알 계수로서 미셀입자와 용매간의 상호작용을 알려주는 파라미터이다. 산란벡터의 크기 q 는 산란각도 θ 에서 $4\pi n \sin(\theta/2) / \lambda_0$ 로서 계

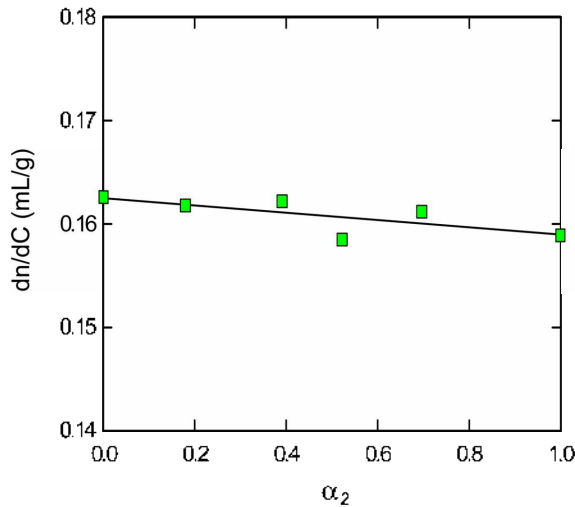


Figure 1. Plot of dn/dC as a function of the mole fraction α_2 for the mixed surfactant aqueous solution of $C_8Na(1)+C_{12}Na(2)$ at $\lambda_0=514.5$ nm and 298.15 K.

산되어지며, 여기서 미셀 입자의 형태인자(form factor)인 $P(q)$ 는 미셀입자 크기가 광원의 파장에 비해 매우 작기 때문에 모든 측정된 산란각도에서 1로 유지되어 그 효과는 무시할 수 있었다. 광학상수 II에 포함되어 있는 dn/dC 항은 '계면활성제 농도 증가에 대한 용액의 굴절률 증가율'로서 실험실에 있는 시차굴절계(differential refractometer)로 직접 측정하였으나 계면활성제의 조성에 대한 이 값은 Fig. 1에 도시하였으나, 조성에 대한 의존성은 아래와 같이 비교적 약하게 나타났다.

$$\frac{dn}{dC} = 0.1625 - 3.533 \times 10^{-3} \alpha_2$$

($\lambda_0=514.5$ nm, $T=25$ °C, 단위: cm^3/g) (2)

여기서 α_2 은 혼합조성에서 나트륨 도데카노에이트($C_{12}Na$)의 몰분율을 의미한다. 실험 용액의 산란광의 세기 측정은 우선 해당 용액을 0.2 μm PTFE 침수성 멤브레인 필터가 장착된 연속 필터시스템을 이용하여 먼지를 완전 제거시킨 뒤, 곧바로 짧은 시간 내에 산란광의 세기를 측정 완료함으로써, 서서히 발생 가능한 일부 거대한 응집성 불순물의 효과를 사전에 차단하였다.

결과 및 고찰

혼합계면활성제의 임계미셀농도(CMC^{*})

먼저 나트륨 옥타노에이트(C_8Na)와 나트륨 도데카노에이트($C_{12}Na$)의 혼합조성 비율 일정하게 유지시키면서 전체 계면활성제의 농도[S]에 대한 비전도도 κ 를 측정함으로써 혼합계면활성제의 CMC^{*}를 결정하였고, 이들의 실

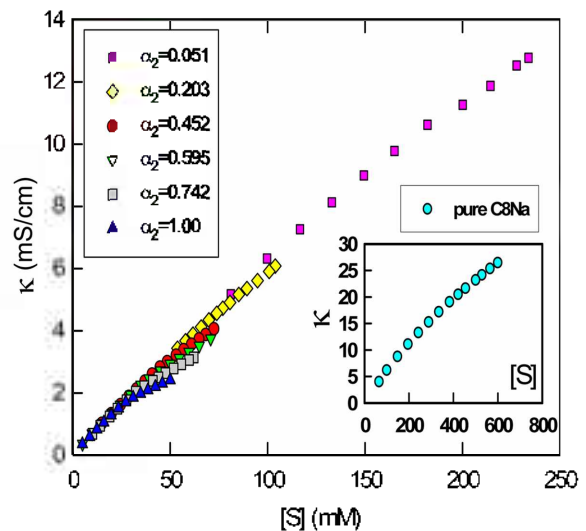


Figure 2. Plots of specific conductivity as a function of total surfactant concentration $[S]$ at the various fixed values of the molar fraction, α_2 for the mixed system of $C_8Na(1)-C_{12}Na(2)$. The inset is the same plot of the pure C_8Na .

Table 1. Values of the critical micelle concentration, CMC^{*}, the counter ion binding constant, B, the standard Gibbs energy of micellization, $\Delta G_{exp}^{micel,0}$ obtained from the experimental data of the mixed system $C_8Na+C_{12}Na$ at the fixed α_2 condition

α_2	CMC [*] (mM)	B	$\Delta G_{exp}^{micel,0}$ (kJ/mol)
0	314	0.664	-21.35
0.051	175	0.778	-25.38
0.203	71.7	0.743	-28.75
0.452	43.7	0.674	-29.66
0.595	36.1	0.573	-28.62
0.742	33.5	0.539	-28.43
1.000	27.2	0.458	-27.55

Relative uncertainties in CMC^{} are estimated to be about +0.5%.

제 측정치들을 Fig. 2에서 보여 주었다. 특히 미셀 형성이 용이하지 않은 C_8Na 의 경우 정확한 CMC^{*}를 얻기 위하여 최대농도 ~600 mM까지 측정하였음을 Fig. 2의 삽입그림에서 보여주고 있다. 위의 그래프로부터 결정된 여러 혼합조성에서의 임계미셀농도 값들은 Table 1에 기록되었다. 실제로 C_8Na 와 $C_{12}Na$ 는 탄소수에 있어서 비교적 큰 차이(즉, $\Delta n_c=4$)때문에 본 실험에서는 C_8Na 의 CMC^{*}는 314 mM, $C_{12}Na$ 의 경우 27.2 mM로서 약 ~11.5배 차이가 있는 것으로 관찰되었다. 특히 최소 탄소수로 구성된 계면활성제인 C_8Na 의 CMC^{*}에 대한 문헌에 보고된 값은 Lee 의⁸ 25 °C에서 60.7 mM의 비교적 낮은 값부터, Campbell 등¹³ 25 °C에서 345 mM, Ruso 그룹에서는²³ 27 °C에서 378 mM, Zcmb 등¹⁴ 28 °C에서 400 mM로서, 매우 폭넓게 분포되어 있으며, 본 실험의 측정값은 대체로 중간에 헤

당되었다. 그러나 $C_{12}Na$ 의 경우, Campbell 등은¹³ 23.7 mM, Ruso 그룹에서는²³ 25 °C에서 27.2 mM, Aicart 그룹에서는⁷ 25.7 mM로 보고되었으며, 본 실험의 측정치는 Ruso 그룹의 값과 좋은 일치율을 보여 주고 있다.

앞에서 언급한 일정조성 조건에서의 실험에 덧붙여, 초기에 일정량(CMC보다 작은 양)의 C_8Na 가 존재하는 조건에서, 추가로 $C_{12}Na$ 을 계속 첨가하면서 얻어진 혼합계면활성제의 CMC^* 의 결과는 Table 2에 기록하였다. 이렇게 서로 다른 실험조건에 따라 얻어진 모든 CMC^* 결과들을 겹보기 혼합조성의 몰분율인 α_2 에 대하여 도시한 것이 Fig. 3이며, 서로 다른 실험조건에서 측정된 CMC^* 값들이 모두 하나의 곡선 위에 놓이므로 적어도 CMC^* 결정에서는 두 실험조건이 실질적 차이가 없다는 것을 확인할 수 있었다. 만약 이 혼합용액이 이상용액(ideal solution)처럼 거동한다고 가정할 경우의 CMC_{id}^* 는 아래와 같은 Clint 식

Table 2. Values of the added $[C_{12}Na]$, the mixed critical micelle concentration CMC^* , and the molar fraction of $C_{12}Na$, α_2 obtained from the experimental data under the fixed $[C_8Na]$ condition

$[C_8Na]$ (mM)	$[C_{12}Na]^a$ (mM)	CMC^* (mM)	α_2
5.0	24.7	29.7	0.832
10.0	22.6	32.6	0.693
19.8	21.2	41.0	0.517
29.8	17.5	47.3	0.370
44.6	15.9	60.5	0.263
109.8	11.8	121.6	0.097

^aThe concentration of $C_{12}Na$ at which mixed micellization occurs for a given constant $[C_8Na]$.

^bRelative uncertainties in CMC^* are estimated to be about +0.5%.

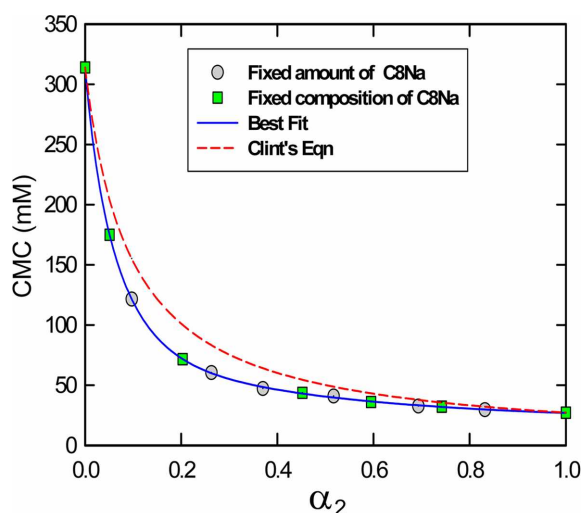


Figure 3. Plot of the critical micelle concentration CMC^* , as a function of the mole fraction α_2 for the mixed system of $C_8Na(1) + C_{12}Na(2)$. The solid line is the best fit to the experimental data whose equation is given as Eqn. (4).

으로 계산할 수 있다.

$$\frac{1}{CMC_{id}^*} = \sum_i \frac{\alpha_i}{CMC_i} \quad (\text{Clint eqn. for } CMC^*) \quad (3)$$

여기서 α_i 와 CMC_i 는 혼합조성에서 성분 i 의 몰분율과 성분 i 의 순수한 CMC 값을 각각 의미하며 위의 식으로 계산된 CMC_{id}^* 값들은 Fig. 3에서 직선으로 표시하였다. 그림에서 보듯이 전체 조성에서 실제 실험값들은 이상용액의 예측치인 CMC_{id}^* 보다 항상 작은 값으로 나왔다. 이러한 음의 편차는 대부분의 혼합계면활성제 시스템에서 나타나는 현상으로서, 같은 지방산 계열 계면활성제의 $C_{10}Na$ (sodium decanoate)- $C_{12}Na$ 시스템에서도 이와 비슷한 음의 편차를 보여주고 있다.⁷ 특히 Fig. 3에서 x축으로서 α_2 를 사용하면 이는 측정된 CMC^* 가 α_2 의 단조감소 함수로 표시할 수 있기 때문이다. 이 실험식은 아래와 같이 3개의 지수함수들의 합으로 용이하게 분석할 수 있었고, Fig. 3에서는 직선으로 보여 주었다.

$$CMC^*(\alpha_2) = 20.88 \cdot 43.66 \exp(-42.61\alpha_2) \cdot 187.0 \exp(-13.56\alpha_2) - 62.49 \exp(-2.328\alpha_2) \quad (4)$$

미셀조성(micellar composition)

다음 단계는 혼합 계면활성제로부터 형성된 미셀들의 구성 성분에 관한 것으로서 미셀 내부에서의 실제 조성(간단히 '미셀조성'이라 명명함) X_1 은 혼합용액 제조에 사용된 혼합조성 α_1 와 서로 다른 것으로 예상되며, 이러한 미셀조성 X_1 을 계산하는 방법들은 (i) 이상용액의 Clint 모델과, 비이상성이 도입된 (ii) Rubingh 모델^{1,24} 또는 (iii) Motomura 모델²¹ 등이 주로 사용된다. 먼저 아래와 같은 Clint 모델식에서는 이상용액을 가정하여 계산하였으므로 X_2 에 'id'라는 아래첨자를 붙여 표기하였다.^{7,24}

$$X_{2,id} = \frac{\alpha_2 CMC_1}{CMC_2 + \alpha_2(CMC_1 - CMC_2)} \quad (\text{Clint eqn. for } X_2) \quad (5)$$

이 결과를 Fig. 4에 도시하여 보았더니 미셀 내부에서의 $C_{12}Na$ 의 조성인 $X_{2,id}$ 는 전 영역대에 걸쳐 분배의 혼합조성 α_2 보다 항상 크게 나왔다. 이러한 사실은 CMC 값이 매우 높은 C_8Na 보다는 11배 이상 낮은 CMC 를 갖는 $C_{12}Na$ 가 당연히 미셀 구성에 주도적인 역할을 하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 위의 계산에서는 두 성분 간의 상호작용 즉 비이상성은 전혀 고려되지 않았으므로 다음 단계에서는 정규용액 이론(regular solution theory)에 기반을 둔 Rubingh 모델은 적용하여 보았다. 이 모델에서는 혼합계면활성제의 CMC^* 를 예측하는 Clint 식인 식 (3)의 CMC_i 항에 각 성분의 활동도계수(activity coefficient) f_i 를 통하여 비이상성(non-

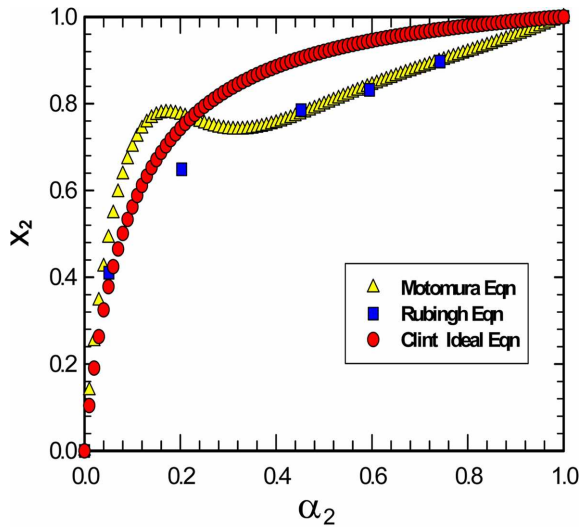


Figure 4. Micelle composition, X_2 of $C_{12}Na$ as a function of the mole fraction α_2 for the mixed system of $C_8Na(1)-C_{12}Na(2)$. Here the values of X_2 are calculated by using three different models such as Clint, Rubingh and Motomura equation.

ideality)를 해결하는 방법이다.²⁴

$$\frac{1}{CMC_R^*} = \sum_i^2 \frac{\alpha_i}{f_i CMC_i} \quad (6)$$

위 식의 CMC_R^* 는 Rubingh 모델에 의거하여 계산된 CMC^* 를 의미하며, 특히 활동도계수 f_i 의 미셀조성 X_i 에 대한 의존성은 다음과 같은 식으로 주어진다.²⁴

$$f_1 = \exp[\beta_{12}(X_{2,R})^2], \text{ and } f_2 = \exp[\beta_{12}(X_{1,R})^2] \quad (7)$$

여기서 β_{12} 는 혼합에 따른 과잉 Gibbs 자유에너지(excess Gibbs free energy)를 나타내는 에너지 파라미터이다. 그러나 β_{12} 의 실제 계산에서는 아래와 같은 Rubingh의 β_{12} 관계식에서 두 번째와 세 번째 항의 값이 동일하다는 사실을 근거로 하여 순수조성의 CMC_i 및 혼합조성의 실제 실험치 CMC^* 로부터 되풀이 계산법(iterative method)을 통하여 Rubingh의 혼합미셀조성 $X_{i,R}$ 를 얻을 수 있고, 또한 각 조성에서의 β_{12} 도 함께 계산되어진다.²⁴

$$\beta_{12} = \frac{\ln\left(\frac{\alpha_1 CMC^*}{X_{1,R} CMC_1}\right)}{(X_{2,R})^2} = \frac{\ln\left(\frac{\alpha_2 CMC^*}{X_{2,R} CMC_2}\right)}{(X_{1,R})^2} \quad (\text{Rubingh eqn. for } \beta_{12}) \quad (8)$$

위의 Rubingh 방법으로 계산된 $X_{2,R}$ 값은 이상용액 이론인 Clint 식 (5)의 $X_{2,ic}$ 보다 전반적으로 작게 나온 것을 Fig. 4에서 볼 수 있었다. 이러한 사실은 Fig. 3에서 이미 언급하였듯이 혼합계면활성제의 실험치 CMC^* 도 이상용액을 근거로 한 Clint 식의 CMC_{ic}^* 보다 작은 것과 서로 같은 경향을 보여주고 있다.

또 다른 접근법으로서 Motomura 모델에서는 미셀을 하나의 기시 상(macroscopic bulk phase)으로 가정할 뒤 미셀화 과정을 열역학적 과잉불성(excess thermodynamic quantities)을 통하여 해석한 결과 얻어진 식으로서 본 실험의 경우와 같이 동일 계열의 탄소수만 다른 두 개의 계면활성제들로 이루어진 혼합미셀의 조성 $X_{2,M}$ 은 다음과 같다고 보고하였다.²¹

$$X_{2,M} = \alpha_2 \frac{\alpha_1 \alpha_2 \left[\frac{\partial CMC^*}{\partial \alpha_2} \right]_{T,P}}{CMC^*} \quad (\text{Motomura eqn. for } X_2) \quad (9)$$

위 식의 오른쪽에 존재하는 미분항인 $(\partial CMC^* / \partial \alpha_2)_{T,P}$ 의 계산에 필요한 $CMC^*(\alpha_2)$ 실험식은 이미 식 (4)로 주어졌기 때문에 $X_{2,M}$ 은 용이하게 계산할 수 있었고, 그 결과를 Fig. 4에 함께 도시하였다. 이 Motomura 결과와 Rubingh 모델 결과를 상호 비교해 볼 때 $0.05 < \alpha_2 < 0.3$ 영역대를 제외하고는 두 모델은 전반적으로 좋은 일치율을 보여 주었으나, Motomura 모델의 의외의 모습은 혼합조성 $\alpha_{2,max} = 0.15$ 부근에서 미셀 조성 X_2 가 극대값(≈ 0.8)을 갖는다는 것이다. 그 영향 때문에 α_2 가 $\alpha_{2,max}(\approx 0.15)$ 에서부터 ~ 0.25 로 증가하지만 오히려 혼합미셀 내부조성 $X_{2,M}$ 은 감소하는 결과가 얻어졌다. 여기서 주목할 것은 이와 같은 현상이 발생하는 영역대와 Fig. 3의 CMC^* 가 매우 가파르게 증가하는 영역(즉 $0 < \alpha_2 < 0.25$)이 서로 겹친다는 사실이다. 그러므로 이 부근에서 CMC^* 의 접선 기울기(즉 식 (9)의 오른쪽 미분항의 값) 계산 과정에서 발생한 오차가 최종 결과인 $X_{2,M}$ 에 크게 증폭이 된 것으로 추

Table 3. Values of the $C_{12}Na$ composition inside the mixed micelle, $X_{2,Rubingh}$ and some thermodynamic parameters for the mixed micellization of $C_8Na/C_{12}Na$, calculated by Rubingh model at the various apparent mixing composition at 298.15 K

α_2	$X_{2,Rubingh}$	f_1	f_2	β_{12}	$\Delta G_{micell}^{ideal}$	ΔG_{micell}^{flex}	ΔG_{cal}^{micell}
0	0	1	-	-	-21.35	0	-21.35
0.051	0.410	0.897	0.799	-0.65	-25.57	-0.39	-25.96
0.203	0.649	0.518	0.825	-1.56	-26.98	-0.88	-27.86
0.452	0.785	0.354	0.925	-1.68	-27.50	-0.70	-28.20
0.595	0.832	0.277	0.949	-1.85	-27.63	-0.64	-28.27
0.742	0.897	0.257	0.982	-1.68	-27.73	-0.39	-28.12
1.00	1.00	-	1	-	-27.55	0	-27.55

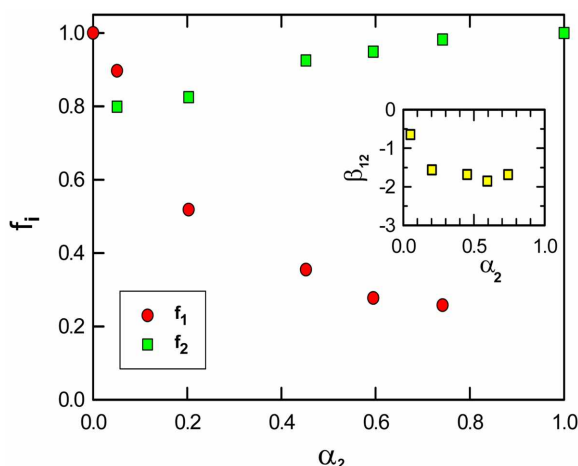


Figure 5. Activity coefficient, f_i of each component for the mixed system of $C_8Na(1)-C_{12}Na(2)$ obtained with the Rubingh model as a function of molar fraction, α_2 . The inset shows a plot of the energy parameter, β_{12} as a function of mole fraction, α_2 .

측된다.

다음은 식 (7)로부터 계산된 각 성분의 활동도계수 f_i 가 혼합조성 α_2 에 어떻게 의존하는가를 Table 3와 Fig. 5에서 보여 주었다. 성분 2(즉 $C_{12}Na$)의 활동도계수 f_2 는 혼합조성 α_2 가 작아질수록 1에서 0.8로 감소되었는데, 성분 1(즉 C_8Na)의 활동도계수 f_1 의 경우에는 1에서 -0.26으로 비교적 큰 감소가 발생하였다. 이미 논문에서 보고된 $C_{10}Na-C_{12}Na$ 시스템과 비교해보면⁷ 성분 2($C_{12}Na$)의 경우 f_2 는 1에서 0.9로 감소하는 동안 성분 1($C_{10}Na$)의 활동도계수 f_1 의 경우에는 1에서 0.5로의 감소가 발생하였다. 따라서 이 혼합시스템과 본 실험과 비교해볼 때 경향은 거의 일치하였으며, 감소비율도 본 시스템이 2배 정도 더 크게 나타났다. 그 이유는 우리의 $C_{12}Na-C_8Na$ 시스템의 탄소수 차이 Δn_c 가 당연히 $C_{12}Na-C_{10}Na$ 시스템의 경우보다 2배 더 크기 때문인 것으로 해석된다. 또한 함께 얻어진 β_{12} 상호작용 파라미터의 조성에 대한 의존성은 Table 3와 Fig. 5의 삽입그림에서 보여주었다. 현재의 $C_{12}Na-C_8Na$ 시스템에서는 단지 $\alpha_2=0.05$ 부근에서만 비교적 큰 편차를 보일 뿐 나머지 모든 영역에서 $\beta_{12} \approx -1.7$ 정도로써 거의 일정하게 얻어졌다. Rosen의 보고에 의하면²⁵ Rubingh 모델을 기반으로 β_{12} 에너지 파라미터의 효과를 조사한 결과, (i) β_{12} 는 음수로 얻어지며, (ii) 특히 두 계면활성제 사이의 시너지 효과(synergism)가 매우 클 경우에는, 혼합조성의 CMC^* 는 각각의 CMC 보다 오히려 더 낮은 값으로 얻어지며, 이 경우 $|\beta_{12}| > \left| \ln \left(\frac{CMC}{CMC_2} \right) \right|$ 관계가 성립된다고 발표하였다. 그러나 본 시스템의 β_{12} 는 예측대로 음수로 얻어졌으나, 그 절대값은 오히려 $|\beta_{12}| \sim 1.7$ 로서 $\left| \ln \left(\frac{CMC}{CMC_2} \right) \right| \sim 2.45$ 보다 작게 얻어졌다. 이러한 경향은 본 실험의 모든 혼합조성의 CMC^* 값들이 순수한 두 CMC

값보다 더 작게 얻어지는 것이 아니라, 두 값 사이에 위치하는(즉, $CMC_2 < CMC^* < CMC_1$) 실험적 사실과 일치하고 그 결과 $C_{12}Na-C_8Na$ 두 계면활성제간에는 시너지 효과가 거의 없는 것으로 판명되었다. 이러한 비슷한 현상은 이미 동일 계열의 $C_{12}Na-C_{10}Na$ 시스템에서도 관찰되었음을 밝혀준다.⁷ 또한 Schulz 등에 의하면²⁶ 동일 계열의 계면활성제들 사이의 β_{12} 값은 탄소수의 차이인 Δn_c 에 선형비례하는 것으로 알려졌으므로 $C_{12}Na-C_{10}Na$ (즉 $\Delta n_c=2$) 경우의 보고된 $\beta_{12}=-0.8$ 값과 본 실험($\Delta n_c=4$ 에 해당)의 값인 -1.7을 서로 비교하면 이들 사이에는 비례 특성이 존재함을 확인할 수 있었다.

응집수(aggregation number, N^*)

혼합미셀의 실제 성분조성은 앞의 분석을 통해 밝혀졌으나, 하나의 미셀을 구성하는데 필요한 계면활성제 분자수 즉 응집수(aggregation number, N^*)를 알기 위하여 광산란 실험을 실시하였다. 해당 혼합조성하에서 계면활성제의 전체농도 C 에서 CMC^* 농도를 뺀 즉 순수한 미셀만의 농도에 대하여 산란광 세기의 역수로부터 계산된 불리량을 도시한 그림이 Fig. 6이다. 특히 순수 C_8Na 의 경우 미셀의 분자량이 매우 작기 때문에 별도의 그림으로 삽입시켰다. 각 조성에서의 선형 회귀분석의 y 축 절편의 역수 값으로부터 미셀의 평균분자량 M_w 과, 미셀조성 X_2 에서의 혼합 계면활성제의 가상적 분자량인 $M_0^* (=X_2 M_{0,2} + X_1 M_{0,1})$ 을 이용하여 계산된 응집수 값들은 Table 4에 실었다. 여기서 $M_{0,i}$ 는 성분 i 의 계면활성제 분자량을 의미하며, 위의 분석에서 사용된 미셀조성 X_2 의 값은 Fig. 4의 Rubingh 모델로부터 계산된 값을 밝혀준다. 최종 결과로써 순수 $C_{12}Na$ 의 응집수는 94개로써 분원치인 89개와 거의 일치하였고,

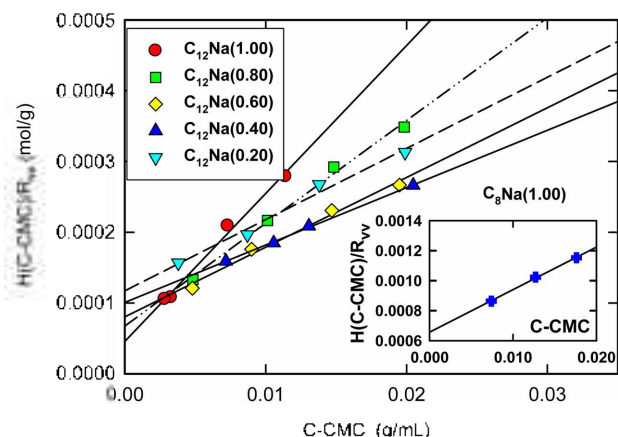


Figure 6. Zimm plots of the scattered intensity as a function of mixed surfactant concentration. C-CMC at the various composition condition of the mixed system of $C_8Na+C_{12}Na$. Here the same type of plot for pure C_8Na is used in the inset.

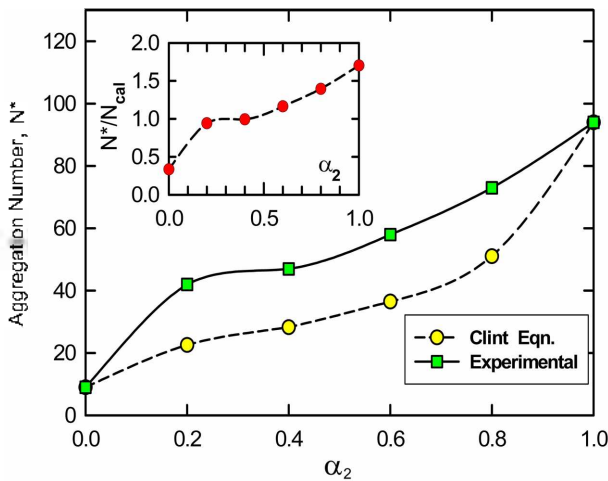


Figure 7. Aggregation number, N^* as a function of mole fraction, α_2 for the mixed system of $C_8Na(1)+C_{12}Na(2)$. The ratio of the measured N^* to the theoretically calculated N_{cal} is shown in the inset. Each solid or dotted line is a guide only for the eyes.

순수 C_8Na 의 응집수는 9개로서 얻어졌다. 참고로 문헌에 보고된 순수 C_8Na 의 응집수는 최소 7개에서 최대 15개 정도로 매우 폭이 넓게 나타났으며^{13,14,16,27} 그 주된 원인은 측정된 CMC 값의 차이 때문인 것으로 볼 수 있겠다. 즉 Berr 등의 소각중성자산란(SANS) 실험 결과, 순수 C_8Na 의 응집수는 농도 C (단위:M)에 의존하며, 그 관계식은 $N^* = 24.9\sqrt{C} - 4.5$ (for $C \geq CMC$)로 보고하였으며²⁷ 저자들의 CMC (=0.4M) 값에서는 N^* 가 약 11개로 얻어지나, 우리 실험의 CMC(=0.314M) 값을 식에 대입하면 $N^* \approx 9.4$ 로서 본 실험의 측정치 $N^* = 9$ 개와 좋은 일치율을 보여준다. 이러한 응집수란 혼합조성 α_2 에 대하여 도시한 것이 Fig. 7이며, 이 때 식 (10)으로 계산되는 이상적 거동(ideal behavior)의 응집수인 N_{id} 도 함께 도시하여 비교하였다.⁷

$$\frac{1}{N_{id}} = \sum_{i=1}^2 \frac{X_i}{iN_i} \quad (\text{for the ideal behavior}) \quad (10)$$

여기서 N_i 는 순수한 계면활성제 i 의 응집수이며, X_i 는 미셀에서의 성분 i 의 조성이다. Fig. 7로부터 볼 수 있듯이 혼합

조성 α_2 가 증가할수록 실제 측정된 응집수도 증가하는 추세를 보였으며, 모든 조성범위에서 실제 응집수는 이상적 거동의 예측치 보다 대략 약 20개 정도 더 큰 것으로 나타났다.

Gruen이 보고한²⁸ 25 °C에서의 CH_3 와 CH_2 부피인 $V_{C13} = 0.0543 \text{ nm}^3$, $V_{C12} = 0.0271 \text{ nm}^3$ 로부터, 소수성 사슬부피를 계산하면 C_8Na 의 경우 $V_{c,1} = 0.244 \text{ nm}^3$, $C_{12}Na$ 은 $V_{c,2} = 0.352 \text{ nm}^3$ 로 얻어진다. 또 Tanford의 보고에 의하면,²⁹ 탄소수 n_c 를 갖고 있는 소수성 사슬의 최대 길이(즉 100% trans 형태로 펼쳐진 길이)는 $l_{max} = 0.15 + 0.01265n_c$ (단위:nm)로 주어지므로, C_8Na 의 사슬길이는 $l_{c,1} = 1.162 \text{ nm}$, $C_{12}Na$ 은 $l_{c,2} = 1.668 \text{ nm}$ 로 각각 얻어진다. 그러나 $C_{12}Na$ 의 경우 소각중성자산란 등으로 실제 형성된 미셀 구조를 조사한 결과, 상당량의 계면활성제 분자들이 구형 미셀로부터 사신의 길이의 20% 정도 돌출(또는 용기: protrusion)되어 있음을 보고하였다.³⁰ 이러한 조건하에서 예상 미셀 반지름은 대략 $R_2 = 1.668 \text{ nm} \times 1.2 = 2.00 \text{ nm}$ 이며, 미셀의 구형 부피(spherical volume)는 $\sim 33.5 \text{ nm}^3$ 로서 이 부피를 해당 계면활성제로 채우려면 약 95개의 $C_{12}Na$ 분자수가 필요하고 이 값은 우리의 실험치와 일치한다. 그러나 C_8Na 의 미셀형성 경우, 앞에서 언급한 돌출현상을 전혀 고려하지 않아도(즉 $R_1 = l_{c,1}$), 구형 미셀형성에 필요한 이론적 응집수 N_{cal} 은 27개이지만 실제 실험치는 단지 $N^* \sim 9$ 개이므로(즉, $N^*/N_{cal} = 1/3$ 수준에 불과함) C_8Na 의 미셀 구조는 매우 성글게 형성됨을 알 수 있었다. 참고로 만약 순수한 $C_{12}Na$ 에서 돌출 현상이 전혀 없을 경우 응집수는 55개로 계산되며, 이 값들은 상호비교를 위하여 Table 4에 함께 기록하였다. 이와 같은 계산을 혼합계면활성제의 경우에도 적용하면, 혼합미셀 조성 X_i 에서의 평균 사슬길이 l_{mix} 와 평균 사슬부피 V_{mix} 는 아래와 같이 주어지며, 이때 입자의 미셀조성에서 돌출현상이 없는 경우, 이론적 응집수 N_{cal} 은 반지름 l_{mix} 의 구형부피를 V_{mix} 로 나누어 줌으로서 손쉽게 계산된다.

$$l_{mix} = \sum_{i=1}^2 X_i l_{c,i} \quad (11)$$

$$V_{mix} = \sum_{i=1}^2 X_i V_{c,i} \quad (12)$$

Table 4. Values of the molecular weight M_w and the aggregation number N^* for the mixed micelle of $C_8Na/C_{12}Na$ system measured by light scattering at 298.15 K. Here N_{cal} is calculated by dividing the ideal volume of spherical micelle ($=4\pi l_{mix}^3/3$) with each hydrophobic tail's volume of V_{mix} .

α_2	$X_{2,Rubingh}$	M_w (g/mol)	N^*	l_{mix} (nm)	V_{mix} (nm ³)	N_{cal}
1.00	1.00	21,000	94	1.668	0.352	55
0.80	0.91	15,800	73	1.622	0.342	52
0.60	0.83	12,400	58	1.582	0.334	50
0.40	0.75	9,900	47	1.542	0.325	47
0.20	0.67	8,600	42	1.500	0.316	45
0.	0.	1,500	9	1.162	0.244	27

위와 같은 방법으로 계산된 N_{cal} 과 실제 측정치인 N^* 와의 비 값을 도시한 것이 Fig. 7의 삽입그림이다. 앞에서 이미 언급한 바와 같이 순수 C_8Na 에서는 $N^*/N_{cal} \sim 1/3$ 수준에 불과하지만 조성 $\alpha_2 \sim 0.2$ (미셀 내부 조성 $X_2 \sim 0.67$ 해당)에서 벌써 $N^*/N_{cal} \sim 0.93$ 에 도달한다. 그러나 $\alpha_2 > 0.4$ 되면(미셀 내부 조성 $X_2 > 0.75$) 미셀 구조에서는 $C_{12}Na$ 분자들의 돌출 현상이 발생되어 측정치 N^* 가 계산치인 N_{cal} 보다 큰 값을 갖기 시작하며 이러한 현상은 순수한 $C_{12}Na$ 에서 최대가 되는 것으로 예측된다.

혼합미셀의 열역학적 안정성(stability)

일반적으로 순수미셀 또는 혼합미셀(mixed micelle)의 안정성(stability)은 미셀형성에 따른 표준 Gibbs 에너지 $\Delta G^{micel,0}$ 으로 분석할 수 있고, 이 Gibbs 에너지는 실험적으로 아래와 같이 CMC*의 몰분율 값인 X_{cmc} 와 반대 이온결합 상수 $B(<1)$ 로부터 계산된다.^{12,15,30}

$$\Delta G_{exp}^{micel,0} = (1-B)RT \ln X_{CMC} \quad (13)$$

한편 이론적 관점에서 혼합미셀 형성의 Gibbs 에너지는 이상성과 비이상성의 기여의 합으로 볼 수 있고, 이 때 이상 용액에서의 혼합미셀 형성 Gibbs 에너지 $\Delta G^{micel,0,ideal}$ 는 다음과 같은 식으로 기술할 수 있다.^{31,32}

$$\Delta G^{micel,0,ideal} = \sum_{i=1}^2 X_i \Delta G_i^{micel,0} + RT \sum_{i=1}^2 X_i \ln X_i \quad (14)$$

(for ideal solution)

여기서 $\Delta G_i^{micel,0}$ 는 순수 성분 i 의 미셀형성 Gibbs 에너지로서, 이 값은 실험적으로 식 (13)으로부터 결정되며, X_i 는 미셀 조성 값으로 혼합미셀 내부에서의 성분 i 의 몰분율을 의미한다. 한편 비이상성의 과잉(excess) Gibbs 에너지는 Rubingh 모델의 β_{12} 상호작용 파라미터를 이용하면 다음과 같이 간단하게 기술할 수 있다.¹²⁴

$$\Delta G_R^{micel,0,ex} = \beta_{12} X_1 X_2 RT \quad (15)$$

따라서 혼합미셀 형성의 Gibbs 에너지에 대한 최종적인 이론식은 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta G_{cal}^{micel,0} = \Delta G^{micel,0,ideal} + \Delta G_R^{micel,0,ex} \\ = \sum_{i=1}^2 X_i \Delta G_i^{micel,0} + RT \sum_{i=1}^2 X_i \ln X_i + \beta_{12} X_1 X_2 RT \quad (16)$$

식 (13) 및 식 (16)로 얻어진 표준 Gibbs 에너지 값들은 Table 1과 Table 3에 각각 기록하였고, Fig. 8에서 도시하였다. 그림에서 보듯이 각각 두 식으로부터 얻은 실험치와 이론적 계산치는 모두 음의 값으로 이는 혼합미셀 형성이 열역학적으로 안정하다는 것을 의미하며, 이 값들을 상호 비교할 때

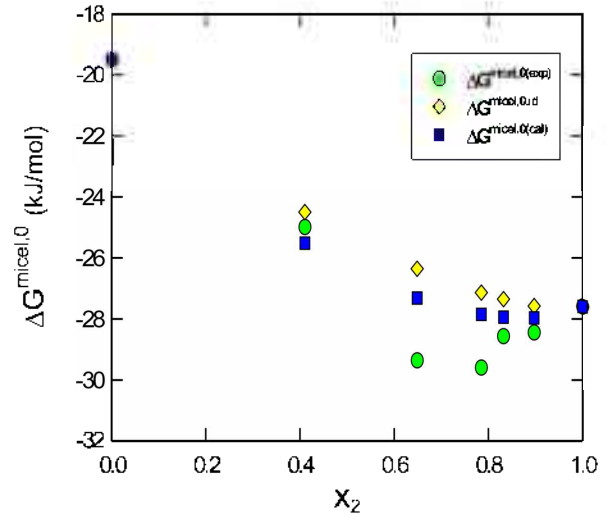


Figure 8. Plots of the experimental and theoretical values of the standard Gibbs energy of micellization $\Delta G^{micel,0}$ as a function of micelle composition X_2 . Here $\Delta G^{micel,0,exp}$ and $\Delta G^{micel,0,cal}$ in this graph stand for $\Delta G_{exp}^{micel,0}$ and $\Delta G_{cal}^{micel,0}$, respectively.

2%~7%의 오차를 보였지만, 이러한 차이는 실험적 오차 수준으로 여길 수 있었다.

결론

본 연구에서는 미셀을 형성할 수 있는 최소의 탄소수를 갖고 있는 음이온 계면활성제 C_8Na 과 전형적인 계면활성제 $C_{12}Na$ 사이에서 일어나는 혼합미셀화 과정을 전기전도도 및 광산란 실험을 통하여 조사한 뒤 여러 이론적 모델을 사용하여 분석하여 보았다. 그 결과, (i) 혼합계면활성제의 CMC*는 전 혼합조성에서 이상용액 이론의 계산치보다 작은, 즉 음의 편차를 보여 주었다. (ii) 또한 혼합미셀 내에서의 조성을 이상용액의 Clint 모델과 정규용액(regular solution) 이론에 기반을 둔 Rubingh 모델과 Motomura 모델 등을 사용하여 분석한 결과, 미셀 내에서 $C_{12}Na$ 성분은 모든 조성에서 걸보기 혼합조성보다 항상 크게 나왔으며(즉 $X_2 > \alpha_2$), 특히 혼합조성 $0.3 \leq \alpha_2 < 1$ 영역에서는 정규용액 이론의 두 모델들이 서로 좋은 일치를 보여 주었으나, $0 < \alpha_2 < 0.3$ 영역에서는 서로 다른 모습을 보여주었다. 그 원인은 Motomura 모델식에 포함된 기울기 즉 $(\partial CMC^*/\partial \alpha_2)$ 의 계산에서 유발된 오차 때문인 것으로 생각된다. (iii) 하나의 미셀입자 형성에 필요한 분자수인 응집수는 모든 혼합조성에서 이상용액 이론의 예측보다 항상 크게 나왔으며, 특히 혼합미셀 구성과정에서 $C_{12}Na$ 분자들의 돌출 현상은 $\alpha_2 > 0.4$ 이상에서 나타나기 시작하는 것으로 밝혀졌다. (iv) 혼합미셀 형성의 안정성(stabilization)을 보여주는 표준상태 Gibbs 에너지는 이상성과 비이상성의 기여분의

합으로부터 계산할 수 있었고, 이 계산치는 실제 실험치와 오차 내에서 일치하는 것으로 판단할 수 있었다.

Acknowledgements. 본 연구는 2013년 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

- Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *Mixed Surfactant Systems (ACS Symposium Series 501)*; ACS: Washington, DC, 1992.
- Abe, M.; Scamehorn, J. F. *Mixed Surfactant Systems*; CRC Press: New York, 2004.
- Scamehorn, J. F. *Phenomena in Mixed Surfactant Systems (ACS Symposium Series 311)*; ACS: Washington, DC, 1985.
- Yoshikawa, H. *Adv. Drug Delivery Rev.* **1997**, *28*, 239.
- Morigaki, K.; Walde, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, *12*, 75.
- Junquera, E.; Aicart, E. *Langmuir* **2002**, *18*, 9250.
- Rodriguez-Pulido, A.; Casado, A.; Munoz-Ubeda, M.; Junquera, E.; Aicart, E. *Langmuir* **2010**, *26*, 9378.
- Lee, B. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2002**, *46*, 495.
- Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Korea Chem. Soc.* **2006**, *50*, 190.
- Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Korea Chem. Soc.* **2009**, *53*, 491.
- Park, I. J.; Lee, B. H. *J. Korea Chem. Soc.* **2011**, *55*, 379.
- Lee, N. M.; Lee, B. H. *J. Korea Chem. Soc.* **2012**, *56*, 556.
- Campbell, A. N.; Lakshminarayanan, G. R. *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 1729.
- Zemb, T.; Drifford, M.; Hayoun, M.; Jehanno, A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4524.
- Medoš, Ž.; Bešter-Rogač, M. *J. Chem. Thermodynamics* **2015**, *83*, 117.
- de Moura, A. F.; Freitas, L. C. G. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 474.
- Shelly, J.; Watanabe, K.; Klein, M. L. *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 1729.
- Laaksonen, L.; Rosenholm, J. B. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 429.
- Tummino, P. J.; Gafni, A. *Biophys. J.* **1993**, *64*, 1580.
- Martinez-Landera, P.; Prieto, G.; Ruso, J. M.; Sarmiento, F. *Colloids Surf. A* **2002**, *203*, 67.
- Motomura, K.; Yamanaka, M.; Aratono, M. *Colloid Polym. Sci.* **1984**, *262*, 948.
- Huglin M. B. *Light Scattering from Polymer Solutions*; Academic Press: New York, 1972.
- Blanco, E.; Gonzalez-Perez, A.; Ruso, J. M.; Perido, R.; Prieto, G.; Sarmiento, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 247.
- Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1984.
- Rosen, M. J. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1994**, *95*, 39.
- Schulz, P. C.; Rodriguez, J. L.; Minardi, R. M.; Sierra, M. B.; Morini, M. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *303*, 264.
- Berr, S. S.; Jones, R. R. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2555.
- Gruen, D. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 146.
- Tanford, C. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 2469.
- Shanks, P.C.; Franses, E. I. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1794.
- Puvvada, S.; Blankschtein, D. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5567.
- Puvvada, S.; Blankschtein, D. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5579.