

컴퓨터 프로그래밍에 의한 이론적 임계미셀 농도 및 미셀화 영역의 산정에 관한 연구

김태영* · 조경행** · 최성옥 · 정노희 · 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과
*한국에너지기술연구소
**한국표준과학연구소

Studies on the Estimation of Theoretical cmc and Micellization Range by Computer Programming

Kim, Tae-Young* · Cho, Gyung-Heung** · Choi, Seung-Ok
Jeong, No-Hee · Nam, Ki-Dae

Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk Nat. Univ., Cheongju 360-763, Korea
*Korea Institute of Energy Research, Taejon, 305-343, Korea
**Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon, 305-600, Korea

(Received Oct., 20, 1997)

ABSTRACT

Micellization range and cmc for the dilute aqueous solution of sucrose monoesters, that is, sucrose monolaurate, sucrose monomyristate, sucrose monopalmitate, sucrose monostearate and sucrose monooleate were investigated by computer programming. The extreme of the curvature of $\sigma(C)$ as a new suggested method to determine the cmc and the micellization range was accomplished with computer programming. The values of cmc and micellization range can be obtained by the extreme of the curve by direct processing of only a few experimental data. The values of cmc particularly was in good agreement with those deduced intuitively from the shape of experimental curves of $\sigma(C)$.

I. 서 론

물에 계면활성제가 미량 용해된 경우 이것은 계면에 잘 흡착되어 계면의 성질을 크게 변화시키고 농도가 증가되어 임계미셀농도(critical micelle concentration; 이하 cmc라 약함)에 도달하면 다수의 계면활성제 분자가 급속하게 회합하여 미셀이라는 분자집합체를 형성하게 되는데 이것은 계면활성제

분자의 양친매성 또는 이중성에 기인한다. 계면활성제가 cmc 이하에서는 단량체로 존재하고 있으나 cmc 이상의 용액에서는 단량체와 미셀이 공존하여 평형상태를 이룬다¹⁾. 따라서 여기에서 일정온도, 압력하에서 여러가지 물성을 측정하면 어느 농도에서 급격하게 변화하는 것을 관찰할 수 있다. cmc의 측정 방법으로 가장 일반적인 것은 전기전도법, 표면장력법 및 물에 용해도가 낮은 화합물의 가용화법 이외에도 여러가지 방법^{2~4)} 등이 보고되고 있다. 이

러한 방법 중 가용화법은 첨가한 화합물이 서로 상호 회합에 기여할 수 있기 때문에 오차를 일으킬 수 있고, 이로 인하여 *cmc*에 영향을 줄 수 있다. 또한 일반적으로 많이 사용하고 있는 표면장력법은 수용액에 전해질의 첨가 뿐만 아니라 농도가 낮은 *cmc*를 갖는 화합물에 이용할 수 있으나 불순물의 존재에 민감하기 때문에 측정시 세심한 주의가 필요하다. 그리고 *cmc*를 산정하기 위한 여러 실험에 소비되는 시간이 적지 않다는 단점이 있기 때문에 보다 간단하게 *cmc*를 산정하는 것이 요구되고 있고, 컴퓨터 프로그래밍에 의한 *cmc*의 산정은 Drugarin의 연구⁵⁾가 진행되고 있지만 프로그램에 대한 자세한 정보가 결여되어 있고, 값들의 정확성이 본 프로그램에 의한 값들 보다는 떨어지고 있다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 5종의 계면활성제에 대하여 농도에 따른 표면장력 실측치로 *cmc*를 산정하고 실제로 표면장력 변곡점법에 의해서 실측된 *cmc*값과 비교·검토하고 미셀화 영역을 제시하여 *cmc*가 미셀화 영역내에 존재하는가를 확인하고자 하는데 상당히 큰 의의가 있다.

즉, 희박농도의 계면활성제 수용액의 *cmc*는 실험적으로 얻어진 계면활성제 농도 변화에 따른 표면장력($\sigma(C)$ 곡선(Fig. 1)에 의한 두 개의 의사 접선방법(two tangent line methods)에 의해서 결정된

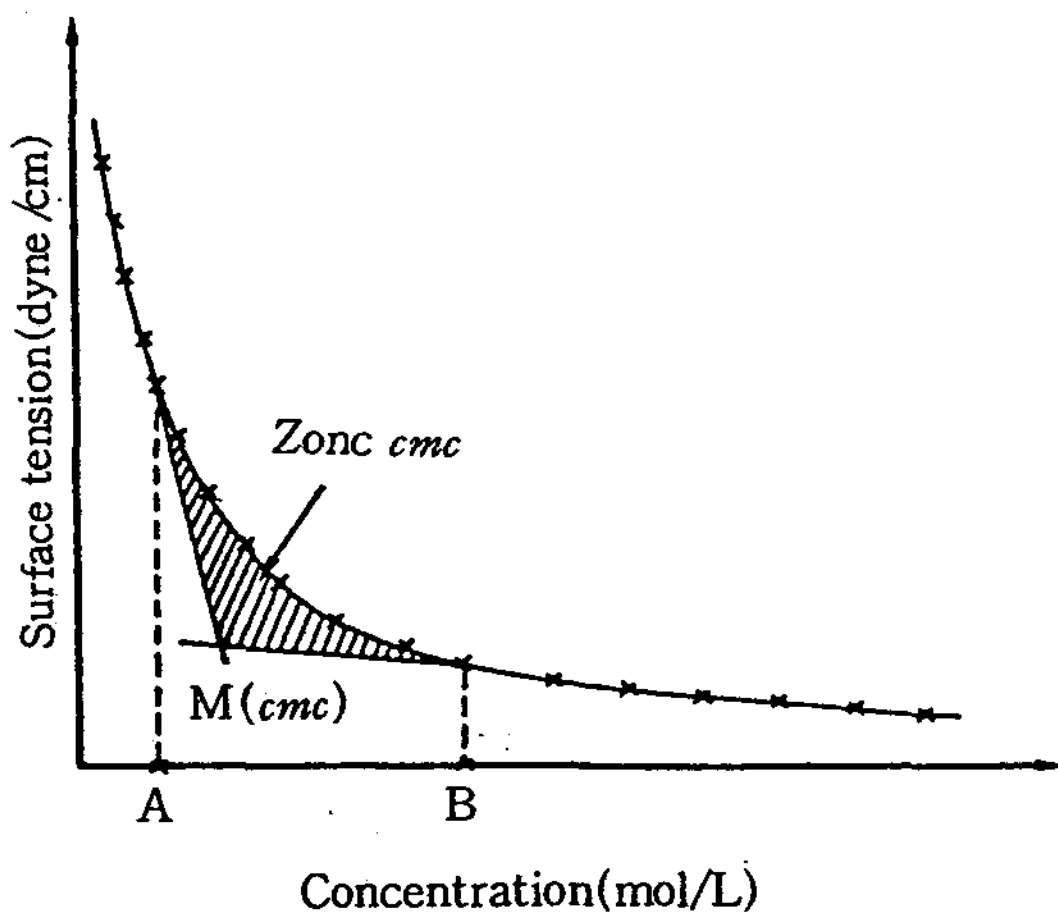


Fig. 1. Dependence of *cmc* and micellization range by two tangent line to the $\sigma=f(C)$ curve.
A : BMR(beginning micellization range)
B : EMR(ending micellization range)

다. 그러나 Fig. 2에서 나타낸 것 처럼 실험치수와 접선을 그리는 방법에 따라 *cmc*에 대한 M, M', M'' 접점들이 달라질 것이다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 *cmc*와 미셀화 영역을 컴퓨터에 의해서 결정하는 방법으로서 $\sigma(C)$ 곡선의 최대화⁶⁾를 제안하였다. Fig. 3은 x_1, x_2 를 고정한 후 임의의 x 를 증가시키면서 $(x_1, y_1)(x_2, y_2)$ 를 지나는 선과 곡선과 x 축과의 넓이를 구한다. 그런 후 x 를 5×10^{-7} 에서 0.01까지 진행시킨다. 여기서 넓이가 최대값이 되는 농도 M1(I)를 구할 수 있다. 이 값을 우리는 *cmc*라 하였다. 다시 말하면 $\sigma(C)$ 곡선과 이 곡선에 접하는 두 개의 접선 사이의 면적이 최대가 될 때의 교점 M1(I)를 *cmc*로 나타내고, 그 때의 두 접선과의 접점을 각각 A, B라 하고, A에 대한 농도를 BMR(Begin Micellization Range ; M2(I)) 그리고 B에 대한 농도를 EMR(End Micellization Range ; M3(I))로 표시하고 이 두 값(BMR, EMR) 사이를 미셀화 영역(micellization range)으로 하였다.

II. 실험방법

1. 실험재료

본 연구에서는 Cho⁶⁾가 합성하여 분리 정제한 5종의 sucrose monoester류 즉, sucrose monolaurate, sucrose monomyristate, sucrose monopalmitate, sucrose monostearate 그리고 sucrose monooleate와 같은 폴리올류 비이온성 계면

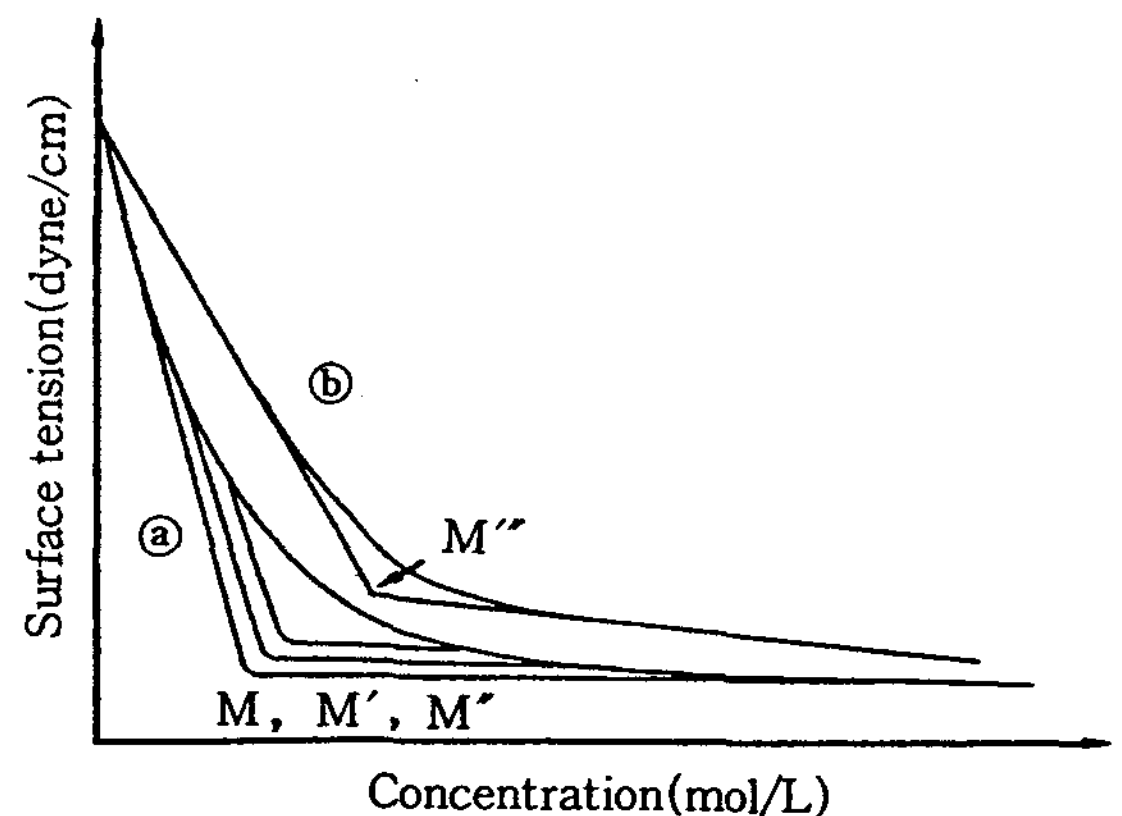


Fig. 2. Dependence of the *cmc* on the number of experimental points(M, M', M'', M''').

활성제들을 실험재료로 사용하였다. 이들 비이온성 계면활성제에 대해서 일정농도의 묽은 수용액에 대한 표면장력을 KRÜSS K-8 surface tensiometer를 이용하여 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ mol/L 농도범위 내에서 측정하였다. 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

그리고 *cmc*를 추정해서 Table 1에 D(observed *cmc*)로 나타내었다. 한편 observed *cmc*값들을 본

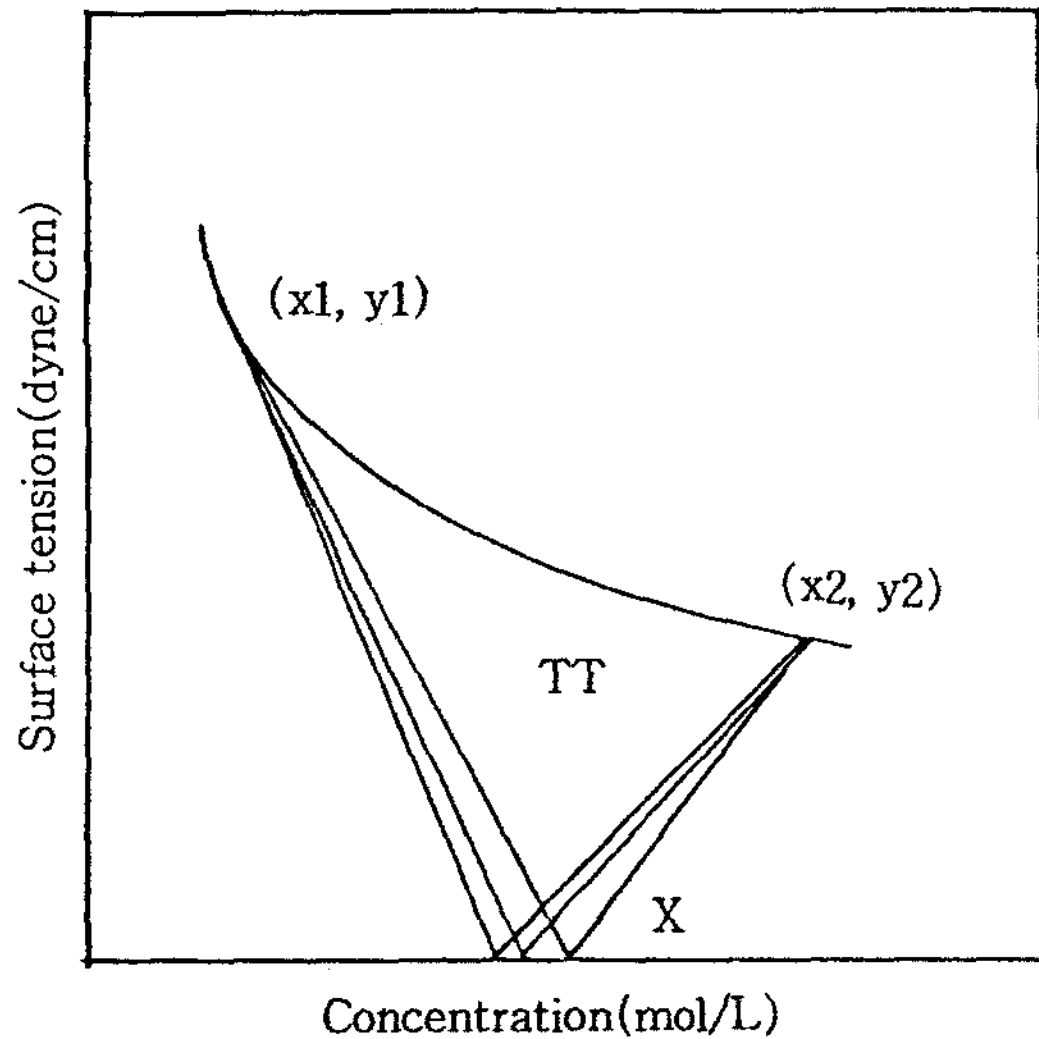


Fig. 3. Dependence on concentration of BMR, EMR and *cmc*.

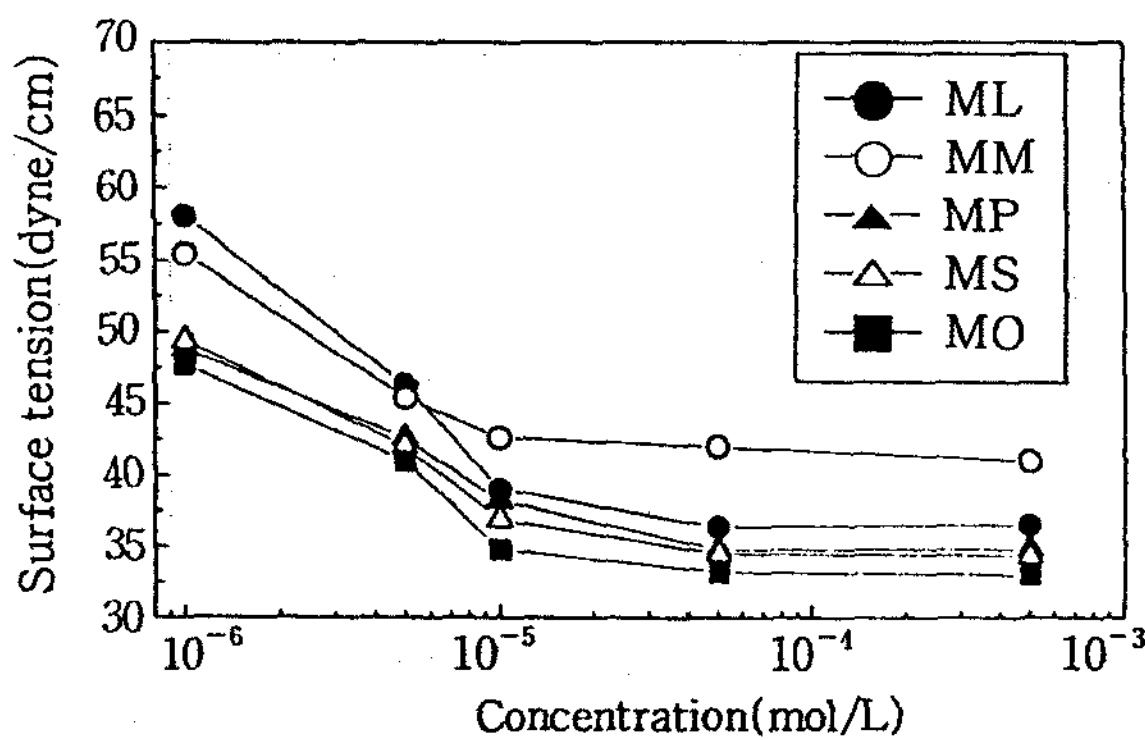


Fig. 4. Surface tension of sucrose monoesters at 25°C.

- ML : sucrose monolaurate
- MM : sucrose monomyristate
- MP : sucrose monopalmitate
- MS : sucrose monostearate
- MO : sucrose monooleate

연구에서 작성된 프로그램에 의해서 산출된 C (calculated *cmc*)값과 비교해서 Table 1에 나타내었다.

2. 이론적 임계미셀 농도 및 미셀화 영역의 산정에 필요한 컴퓨터 프로그램의 작성

이론적인 *cmc*값을 산정하기 위한 프로그램은 BASIC으로 작성하였고, 첫번째로 입력 자료의 디멘션을 정하고, 계면활성제 농도에 대한 각각의 표면장력값들을 입력시킨다. 그리고 최대면적을 구하기 위한 초기치 MX를 -100으로 지정하고, 몇몇 제한된 자료를 가지고 곡선의 식을 구한 후 미세구간으로 세분하여 컴퓨터에 의해서 실행, x_2 를 초기치로써 5×10^{-7} 로 지정하고, x_1 을 5×10^{-5} 간격으로 감소시키고, x_2 는 5×10^{-5} 만큼씩 증가시키면 서로 만난다. Data를 이용한 곡선에서 x_1 일 때 y_1 , x_2 일 때 y_2 를 구해서 두 접선이 만나는 최대면적과 그때 그때의 3점을 구한다⁷⁾ 이때 입력된 표면장력과 농도로 구성되는 곡선의 y_1, y_2 는 대략 $(A/x) + B$ 의 형태로 설정한다^{8, 9)}. 이때 A, B는 각각 조건에서의 직선의 기울기 및 절편이다. 그리고 sub routine 370으로

Table 1. BMR, EMR, calculated *cmc* and observed *cmc* of sucrose monoesters derivatives

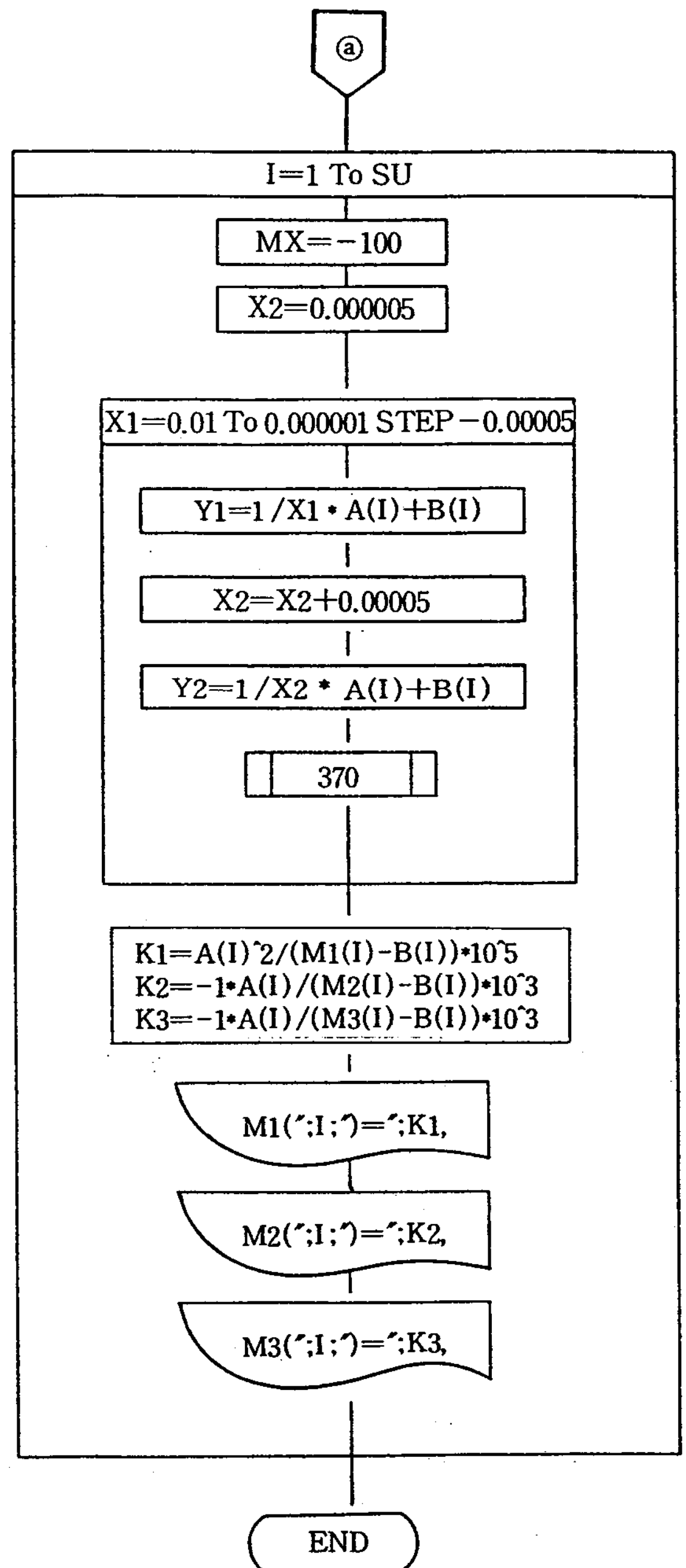
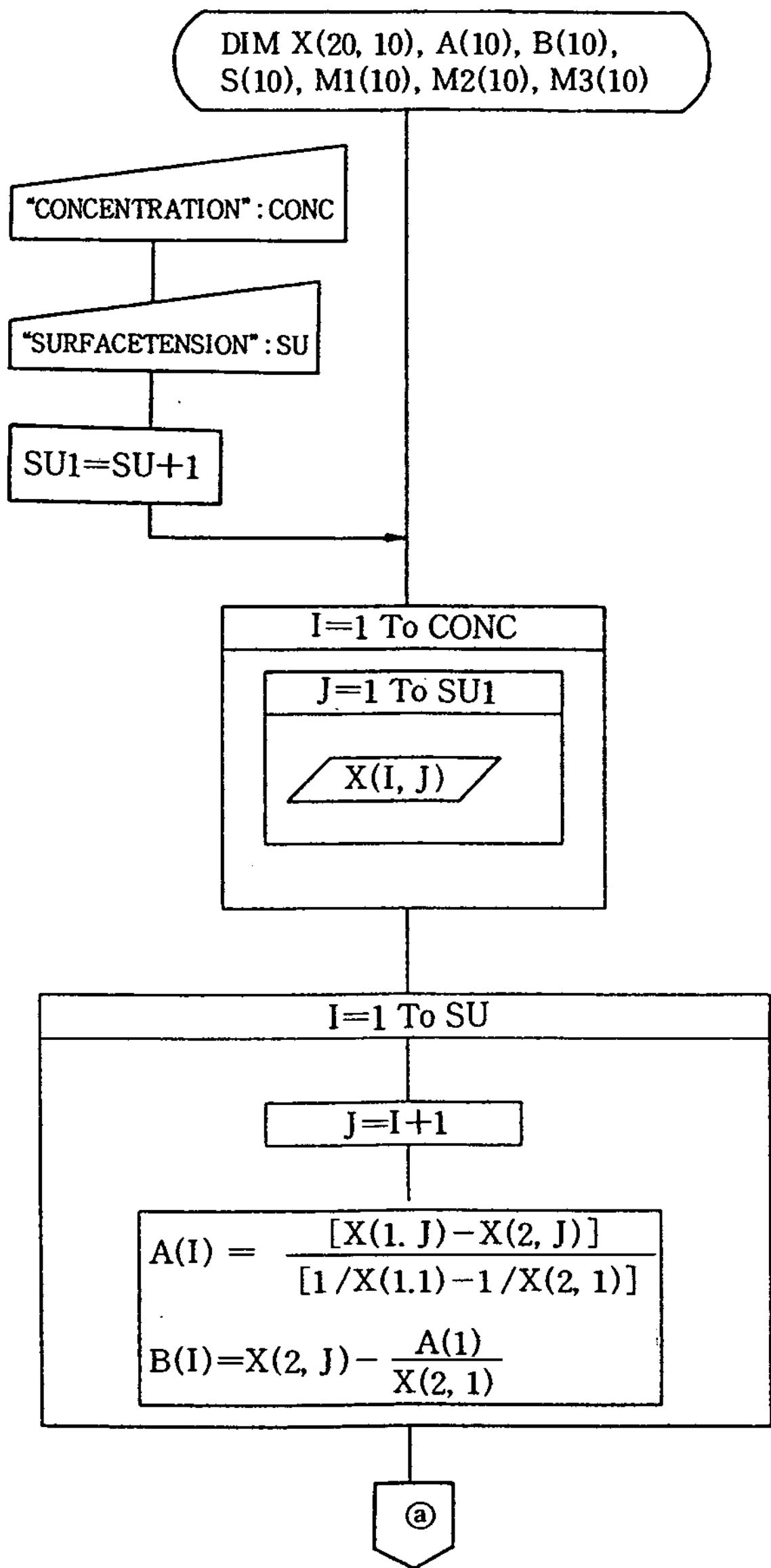
Comp'd.	A (mol/L × 10 ⁵)	B (mol/L × 10 ⁵)	C (mol/L × 10 ⁵)	D (mol/L × 10 ⁵)
ML	14.5	34.0	22.0	24.5
MM	9.3	21.0	14.6	15.8
MP	7.8	15.1	9.6	10.3
MS	4.3	7.2	6.1	6.3
MO	4.9	8.6	7.0	7.2

where :

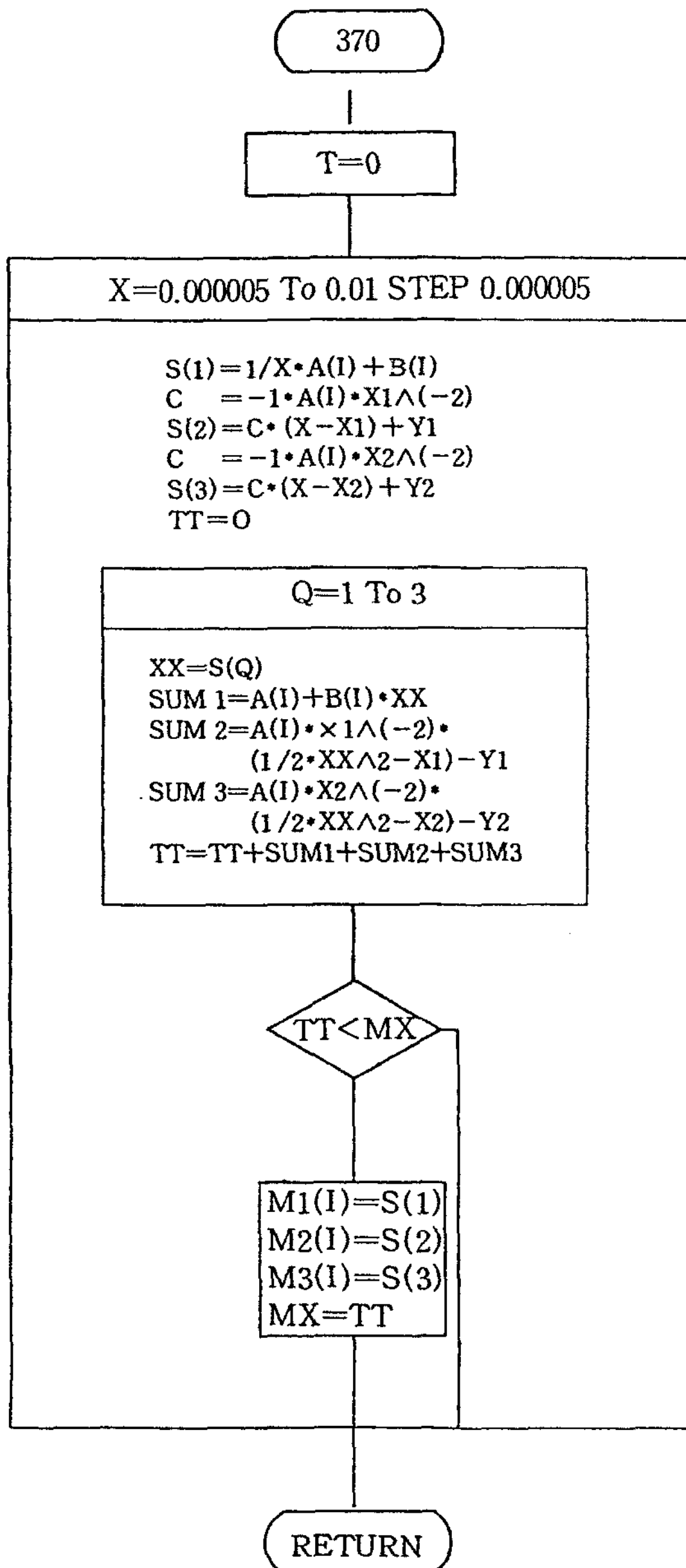
- A : BMR (Beginning of micellization range, mol/L)
- B : EMR (End of micellization range, mol/L)
- C : Calculated critical micelle concentration, mol/L
- D : Observed critical micelle concentration, mol/L
- ML : sucrose monolaurate
- MM : sucrose monomyristate
- MP : sucrose monopalmitate
- MS : sucrose monostearate
- MO : sucrose monooleate

가서 x값들을 변화시킬 때마다 x_1 과 x_2 값에 해당하는 y_1 과 y_2 값들을 S(1), S(2)라 한다. 그리고 그때 그때 마다의 두 접선과 곡선이 이루는 면적을 다시 계산해서 초기치 MX와 비교하기 위하여 $TT=0$ 으로 놓고 계산하였다. 즉, MX가 TT보다 클 때 그때의 3점의 좌표 M1(I), M2(I), M3(I)를 이용한 x 좌표 K1, K2, K3를 각각 프린트하는 프로그램이다. x_1 과 x_2 를 값을 하나씩 주고 고정시킨 후, sub routine으로 가서 x값을 5×10^{-7} 에서 0.01까지 5×10^{-5}

만큼씩 증가시키면서 $(x_1, y_1)(x_2, y_2)$ 를 x라는 점에서 지나가는 직선을 그린 후 그 직선과 곡선과의 면적을 구한다. 그리고 그 면적을 일단 TT에 기억한다. 즉, TT라는 것은 x_1, x_3 를 고정시키고 x를 증가시키면서 $(x_1, y_1)(x_2, y_3)$ 를 지나는 선과 곡선과 x축과의 넓이를 구한 후 x를 5×10^{-7} 에서 0.01까지 진



행시켜서 구한 면적이다. 그리고 다시 x_1, x_2 를 변화 시키면서 면적을 구한다. 이렇게 면적을 계산한 후 가장 큰 TT가 MX가 될 때의 BMR, EMR 그리고 cmc 를 그대로 프린트하게 한 프로그램이다. 이러한 순서도를 Scheme 1에 나타내었다.



Schem 1. A program of estimative critical micelle concentration.

III. 실험결과 및 고찰

일반적으로 혼합미셀내에서 계면활성제들의 상호 작용에 대한 논문¹⁰⁻¹⁵⁾들은 많이 있다. 그리고 비이온성 계면활성제들에 대해서 Holland¹⁶⁾는 혼합미셀에 대한 상호작용을 일괄 정리하였다. 그러나 상대적으로 이온성 계면활성제들의 미셀화 영역에 대한 연구는 그리 많지 않다. 그리고 Szleifer 등¹⁷⁾은 혼합미셀에서 분자구조의 열역학적인 배향적 특징들을 통계학적으로 분석하였고, Dill 등¹⁸⁾은 계면활성제 화합체들의 통계열역학을 검토하였다. 최근에는 Drugarin 및 Balint 등⁵⁾은 계면활성제 농도에 따른 전기전도도 및 표면장력 곡선에 의해서 cmc 및 미셀화 영역을 검토하는 새로운 방법을 연구하고 있다. 이들은 각각 실험적인 계면활성제 수용액과 표면장력($\sigma(C)$), 계면활성제 수용액과 전기전도도($\gamma(C)$) 곡선의 다항식계수가 k인 다항식 및 곡선의 최대화에 의한 內插(interpolation) 및 실험적인 $\sigma(C), \gamma(C)$ 곡선의 Gibbs 함수와 곡선의 최대화에 의한 內插을 취급하고 있는데, 이것은 다항식 $\sigma(C), \gamma(C)$ 곡선의 內插 프로그램에서 다항식계수가 2~6 정도인 것을 결정하는 것이 가능하게 되었다. 이것들 중 가장 적합한 것을 선택하는 기준은 각각에 대해서 계산된 표준편차가 최소값이 될 경우이다. 그리고 최적다항식 곡선이 계산되고, 이때 cmc 는 최대값에 해당한다. Gibbs 함수에 따라서 실험 측정치를 內插함에 의해서 계산된 곡선을 얻을 수 있다. 위에서 언급된 두 가지 방법에 의한 실험 데이터를 內插함에 의해서 얻어진 결과는 실험곡선 $\sigma(C)$ 에서의 실측치 cmc 값과는 잘 일치하지 않는다고 보고⁷⁾되어 있다. 그래서 본 연구에서는 실험 측정치의 직접 적용에 의한 곡선의 최대화에 의해서 결과를 얻고자 컴퓨터 프로그래밍을 BASIC으로 작성하여 부록에 나타내었고 Table 1에서 5종의 화합물에 대한 결과를 실험 측정치의 직접 적용시 cmc 값과 미셀화 영역을 제시하였다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 폴리올류 비이온성 계면활성제인 sucrose monolaurate, sucrose monomyristate, sucrose monopalmitate, sucrose monostearate 그리고 sucrose monooleate와 같은 5종의 sucrose monoester 유도체들

에 대한 실측된 cmc 값들이 각각 $24.5(\text{mol/L} \times 10^5)$, $15.8(\text{mol/L} \times 10^5)$, $10.3(\text{mol/L} \times 10^5)$, $6.3(\text{mol/L} \times 10^5)$, $7.2(\text{mol/L} \times 10^5)$ 이었다. 또한 이론적으로 산정된 값들은 각각 $22.0(\text{mol/L} \times 10^5)$, $14.6(\text{mol/L} \times 10^5)$, $9.6(\text{mol/L} \times 10^5)$, $6.1(\text{mol/L} \times 10^5)$, $7.0(\text{mol/L} \times 10^5)$ 이었다. 따라서 $\sigma(C)$ 실험 곡선의 형태에서 유도한 값들과 두 접선방식(two tangent line method)에 의해서 구한 값이 근사함을 알 수 있었다. 그리고 다항식 뿐만 아니라 Gibbs 함수는 정확하게 실험 측정치를 內插 할 수 없고 또한 표준 편차가 높다¹⁹⁾는 단점이 있지만 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 실험치의 직접 적용에 의한 곡선의 최대화는 이러한 불편함을 배제하고, cmc 와 미셀 영역에 대한 적절한 값을 제공해 주는 것을 알 수 있었다. 결론적으로 임계미셀 농도 산정에 대한 통계학적인 고찰을 행하여 실험치의 직접 적용에 의한 곡선의 최대화 결과 이론치와 실측치 cmc 값들이 거의 일치함을 알 수 있었고, cmc 값들이 각각의 미셀화

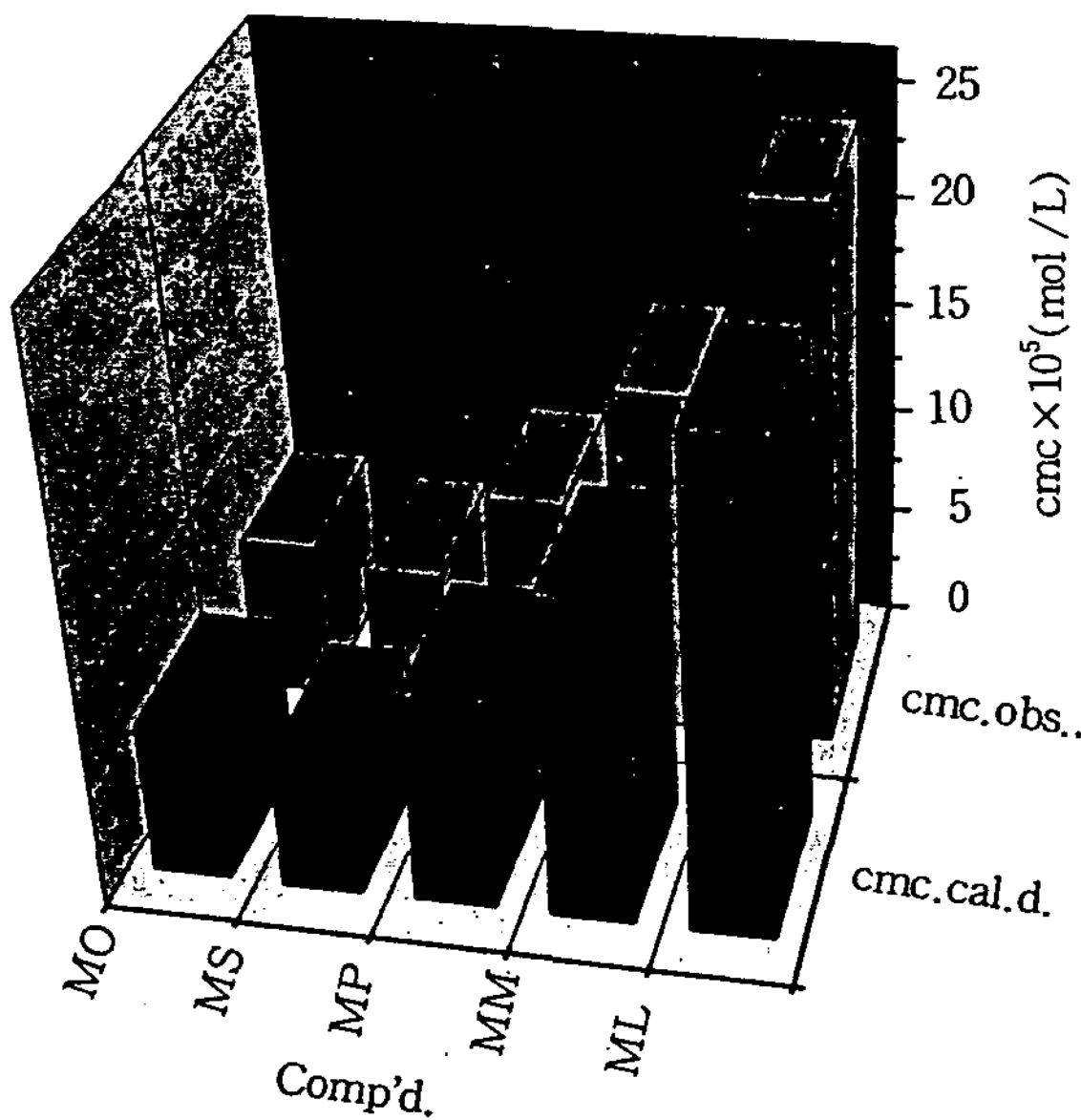


Fig. 5. Calculated and observed cmc of sucrose mono esters.

ML : sucrose monolaurate
 MM : sucrose monomyristate
 MP : sucrose monopalmitate
 MS : sucrose monostearate
 MO : sucrose monooleate

영역내에 존재하는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 작성한 프로그램은 계면활성제들에 대한 간편한 cmc 산정에 상당한 기여를 할 것이라 판단된다.

IV. 결 론

물은 수용액내에서 실측된 몇몇 실험치를 작성한 프로그램에 직접 대입함으로써 곡선의 최대화에 의해서 임계미셀 농도와 미셀화 영역을 결정하는 방법으로서 컴퓨터 프로그래밍에 의한 표면장력 곡선의 최대화를 행한 결과는 다음과 같다.

1. Sucrose monolaurate, sucrose monomyristate, sucrose monopalmitate, sucrose monostearate 그리고 sucrose monooleate와 같은 5종의 sucrose monoester 유도체들에 대한 실측된 cmc 값들은 각각 $24.5(\text{mol/L} \times 10^5)$, $15.8(\text{mol/L} \times 10^5)$, $10.3(\text{mol/L} \times 10^5)$, $6.3(\text{mol/L} \times 10^5)$, $7.2(\text{mol/L} \times 10^5)$ 이었다. 그리고 작성된 컴퓨터 프로그램에 의해서 이론적으로 산정된 값들은 각각 $22.0(\text{mol/L} \times 10^5)$, $14.6(\text{mol/L} \times 10^5)$, $9.6(\text{mol/L} \times 10^5)$, $6.1(\text{mol/L} \times 10^5)$, $7.0(\text{mol/L} \times 10^5)$ 이었다.

2. 표면장력 실험 곡선의 형태에서 실측된 cmc 값들과 컴퓨터 프로그래밍에 의한 표면장력 곡선의 최대화에 의해서 얻어진 이론적 cmc 값들이 비슷하였고, cmc 값들이 각각의 미셀화 영역내에 존재하는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 작성한 프로그램은 계면활성제들에 대한 간편한 cmc 산정에 상당한 기여를 할 것이라 판단된다.

요 약

폴리올류 비이온성 계면활성제인 sucrose monolaurate, sucrose monomyristate, sucrose monopalmitate, sucrose monostearate 그리고 sucrose monooleate와 같은 5종의 sucrose monoester 유도체들을 선택하여 물은 수용액내에서 임계미셀 농도와 미셀화 영역을 결정하는 방법으로서 컴퓨터 프로그래밍에 의한 표면장력 곡선의 최대화를 제안하였다. 임계미셀 농도와 미셀화 영역은 몇몇 실험치를 직접 프로그램에 대입함으로써 곡선의 최

대화에 의해서 이론적으로 산정할 수 있다. 이론적으로 구한 임계미셀 농도값들은 실측치와 거의 일치함을 알 수 있다.

문 헌

1. Surfactant Science Series, Anionic Surfactants, Marcel Dekker Inc. 7, 470, New York(1976).
2. J. H. Herjfiel, *J. Phys. Chem.*, 56, 953(1952).
3. K. Jerrmann, *J. Colloid and Interface Sci.*, 22, 352(1960).
4. A. P. Bardy, *J. Phys. Chem.*, 53, 56(1949).
5. C. Drugarin, A. Balint and St. Balint, *Tenside Surf. Det.* 28, 57~61(1991).
6. 조경행, 공학박사학위논문, 충북대학교(1995).
7. S. D. Conte, Cari de Boor, Elementary Numerical Analysis, 3rd edition, Mc Graw-Hill, New York(1980).
8. L. Shampine, R. Allen, Numerical Computing, Saunders, Philadelphia(1973).
9. S. R. Robinson, Quadratic Interpolation, *J. Numer. Analysis*, 16, 1971(1979).
10. N. Nishikido., *J. Colloid Interface Sci.*, 60, 242 (1977).
11. J. F. Scamehorn and Schechter, W. H. Wade., *J. Dispersion Sci. Technol.*, 3, 261 (1982).
12. M. J. Rosen and X. Y. Hua., *J. Colloid Interface Sci.*, 86, 164(1982).
13. R. F. Kamrath and E. I. Franses., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 230(1983).
14. D. F. Kamrath and E. I. Franses., *J. Phys. Chem.*, 88, 1642(1984).
15. R. F. Kamrath and E. I. Franses., "Surfactants in solution", p.129, Plenum Press., New York.,(1984).
16. P. M. Holland and D. N. Rubingh, *J. Phys. Chem.*, 7, 1984(1983).
17. I. Szleifer and A. BenShaul, *J. Phys. Chem.*, 86(12), 7094(1987).
18. K. A. Dill and R. S. Cantor, "Proc. INT. SCH. PHSY. ENRICO FERMI", 90, 376~393(1981).
19. J. M. Piercy, N. Jones and G. Ibbotson, *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 165(1971).