

## C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 비이온 계면활성제 수용액과 비극성 탄화수소 오일 사이의 동적 거동 관찰

배민정 · 임종주<sup>†</sup>

동국대학교 공과대학 화학생물공학과  
100-715 서울시 중구 필동 3가 26  
(2008년 12월 19일 접수, 2009년 1월 5일 채택)

## Dynamic Behavior Study in Systems Containing Nonpolar Hydrocarbon Oil and C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> Nonionic Surfactant

Min Jung Bae and Jong Choo Lim<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University,  
26, Pil-dong, 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea  
(Received 19 December 2008; accepted 5 January 2009)

### 요 약

본 연구에서는 비이온 계면활성제 C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 수용액과 비극성 탄화수소 오일 시스템에 대한 상평형 및 동적 거동 실험을 수행하였다. 온도를 증가시킴에 따라 oil-in-water(O/W) microemulsion( $\mu$ E)이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase  $\mu$ E이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐서 water-in-oil(W/O)  $\mu$ E이 excess 물상과 평형을 이루는 2상으로 전이되었다. 또한 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가할수록 상전이 온도가 증가하였다. O/W  $\mu$ E이 존재하는 낮은 온도 조건에서는 비극성 오일의 종류와 상관없이 오일이 계면활성제 마이셀에 의하여 가용화되어 시간에 따라 크기가 선형적으로 감소하였다. 한편 middle-phase  $\mu$ E을 포함한 3상이 형성되는 조건에서는 매우 낮은 계면장력으로 인하여 오일이 수용액 상에 빠른 속도로 가용화되었고 작은 drop 형태로 유화되었다. 반면에 W/O  $\mu$ E의 2상을 형성하는 온도에서는 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상과 물과 계면활성제의 오일상으로의 확산으로 인한 오일의 크기가 증가하였다. 비극성 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력을 25 °C에서 측정한 결과, 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 평형에서의 계면장력 값과 평형에 도달하는데 소요되는 시간이 모두 증가하였다.

**Abstract** – Phase equilibrium and dynamic behavior studies were performed in systems containing C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> nonionic surfactant solution and nonpolar hydrocarbon oil. The phase behavior result showed an oil-in-water(O/W) microemulsion( $\mu$ E) in equilibrium with excess oil phase at low temperatures and a water-in-oil(W/O)  $\mu$ E in equilibrium with excess water phase at high temperatures. For intermediate temperatures a 3 phase region containing excess water, excess oil, and a middle-phase microemulsion was observed and the transition temperature was found to increase with an increase in the chain length of a hydrocarbon oil. Dynamic behavior at low temperatures showed that an oil drop size decreased linearly with time due to solubilization into micelles and the solubilization rate decreased with an increase in the chain length of a hydrocarbon oil. On the other hand, both spontaneous emulsification of water into oil phase and expansion of oil drop with time were observed because of diffusion of surfactant and water into oil phase. Under conditions of a 3 phase region including a middle-phase  $\mu$ E, both rapid solubilization and emulsification of oil into aqueous surfactant solution were found mainly due to the existence of ultra-low interfacial tension. Interfacial tensions were measured as a function of time for n-decane oil drops brought into contact with 1 wt% surfactant solution at 25 °C. Both equilibrium interfacial tension and equilibration time were found to increase with an increase in the chain length of a hydrocarbon oil.

Key words: Dynamic Behavior, C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> Nonionic Surfactant, Nonpolar Oil, Solubilization, Spontaneous Emulsification

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jongchoo@dongguk.edu

## 1. 서 론

계면활성제(surface active agent, surfactant)란 동일 분자 내에 친수성과 소수성의 성질을 동시에 가지고 있는 양친매성(amphiphilic) 물질로서 계면에 흡착하여 계면의 자유에너지를 낮추어 계면의 성질을 현저하게 변화시키는 물질을 말한다. 계면활성제는 친수성(hydrophilic)의 머리(head) 부분과 소수성(hydrophobic)의 꼬리(tail) 부분의 두 부분으로 이루어진 구조를 갖고 있으며, 머리 부분은 극성 또는 이온성으로 친수성을 갖으며, 꼬리 부분은 비극성(nonpolar) 탄화수소의 사슬로서 친유성(lipophilic)을 가짐에 따라 수용액 내에서 물과는 거의 상호작용을 하지 않는다. 따라서 계면활성제의 표면활성은 계면활성제의 친수성과 소수성의 균형에 따라 달라진다.

계면활성제는 친수성의 대전성 유무에 의하여 이온 계면활성제(ionic surfactant)와 비이온 계면활성제(nonionic surfactant)로 분류되며, 이온 계면활성제는 친수성이 음전하를 띠고 있는 음이온 계면활성제(anionic surfactant)와 양전하를 띠고 있는 양이온 계면활성제(cationic surfactant), 그리고 pH 조건에 따라 음전하 또는 양전하를 띠는 양쪽 계면활성제(zwitterionic surfactant)로 구별된다. 특히 비이온 계면활성제는 이온 계면활성제에 비하여 낮은 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)와 큰 회합수(aggregation number), 높은 가용화력(solubilization capacity), 특정 온도에서 마이셀 용액이 surfactant-rich phase와 surfactant-lean phase로 분리되는 운점(cloud point) 현상, 우수한 생분해성, 저독성, 낮은 기포력(foaming ability) 및 비교적 경도(hardness)와 전해질(electrolyte) 농도에 덜 민감한 성질 등의 장점들을 갖고 있어서 세제, 샴푸, 세정제 등 생활용품 제조에 널리 사용되고 있다[1-3]. 또한 비이온 계면활성제의 CMC는 10<sup>-5</sup> mol/L 정도로 매우 낮아서 낮은 농도의 계면활성제를 물에 첨가하여도 계면활성제 집합체(aggregate)를 쉽게 형성하게 된다. 예를 들면, 계면활성제의 종류와 특성에 따라 단분자층(monolayer), 이중층(double layer), 마이셀(micelle), 역마이셀(reverse micelle), 마이크로에멀전(microemulsion,  $\mu$ E), 액정(liquid crystal), 리포솜(liposome) 등과 같은 다양한 종류의 초분자적 미세 구조를 얻을 수 있다.

계면활성제는 섬유, 제지, 사진, 도료, 화장품, 의약품, 농약, 금속, 토목-건축, 유탄유, 식품, 전자 산업 등 많은 산업 분야에서 여러 용도로 널리 이용되고 있으며, 계면활성제의 다양한 응용분야 중에서 가장 중요한 분야가 전체 생산량의 50% 이상이 소요되고 있는 세제 산업이라고 할 수 있다. 최근 세계 산업에서 비이온 계면활성제의 중요성이 대두되는 합성 직물(synthetic fabric)의 경우, 오일과 직물 사이의 강한 결합력(adhesion)으로 인하여 오일이 부착되어 있는 직물 표면에 계면활성제가 흡착되어 오일의 접촉각(contact angle)을 변화시킴에 따라 오일이 표면으로부터 제거된다고 설명한 rolling-up 또는 rollback 메커니즘에 의해서는 의복 표면에 부착되어 있는 오일의 효과적인 완전한 제거가 이루어지지 않으며, 최근의 연구결과들에 의하면 가용화-유화(solubilization-emulsification)가 중요한 detergency 메커니즘의 하나로 제안되었다[4-11].

비이온 계면활성제, 물, 탄화수소와 같은 비극성 오일의 3성분으로 이루어진 시스템의 온도에 따른 상거동은 낮은 온도에서는 lower phase  $\mu$ E 혹은 oil-in-water(O/W)  $\mu$ E이 excess 오일의 2상이 평형을 이루며, 높은 온도에서는 upper phase  $\mu$ E 혹은 water-in-oil(W/O)  $\mu$ E이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재한다. 또한 이러한 2

상이 존재하는 중간온도 영역에서는 middle-phase  $\mu$ E이 excess 물상, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상이 존재하며, 특히 middle-phase  $\mu$ E이 같은 부피의 물과 오일을 포함하는 온도를 PIT(phase inversion temperature) 혹은 hydrophile-lipophilie balance (HLB) temperature라고 한다. 즉, PIT는 계면활성제 시스템의 친수성 및 소수성이 평형을 이루고 있는 온도를 의미하며, PIT 조건에서는 일반적으로 10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-4</sup> dyne/cm 정도의 매우 낮은 계면장력이 존재함으로 인하여 오일이 middle-phase  $\mu$ E에 빠른 속도로 가용화될 수 있다고 알려져 있다[5, 7, 9, 12, 13].

많은 양의 오일을 용해하여 제거할 수 있는 middle-phase  $\mu$ E 혹은 lamellar liquid crystalline phase 같은 surfactant-rich phase들은 초기의 계면활성제 수용액 상에 존재하는 것이 아니라 대부분 오일상(oil phase)과 계면활성제 수용액상(aqueous surfactant solution phase)과의 inter-diffusion에 의하여 생성되며, 이러한 surfactant-rich 중간상의 생성 여부를 예측하는 것은 바로 해당되는 시스템의 detergency 결과를 예측할 수 있는 중요한 관건이 된다[4-10, 14-21]. 따라서 본 연구에서는 detergency 과정에서 제거해야 할 중요한 오일 중의 하나인 탄화수소의 비극성 오일에 대하여 상평형 실험, videomicroscopy를 이용한 동적 거동 관찰 및 계면장력 측정 등을 수행함으로써 detergency 결과에 중요한 영향을 미치는 가용화, 중간상(intermediate phase) 형성, 확산(diffusion)에 의한 과포화(supersaturation)로 인하여 일어나는 자발적 유화(spontaneous emulsification) 현상 등에 관하여 이해하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2-1. 실험재료

본 실험에서는 이온 계면활성제에 비하여 CMC는 매우 낮고 경도 및 pH에는 그다지 민감하지 않은 반면에 온도에는 매우 민감한 비이온 계면활성제를 사용하였다. 사용한 계면활성제는 일본 Nikko Chemical에서 구입한 순도 98% 이상의 n-dodecyl pentaoxyethylene monoether(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>H, C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>)로서 계면장력 측정에 의한 CMC는 6.5×10<sup>-5</sup> mol/L, 상평형 실험에 의한 1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 수용액의 운점은 31임을 확인하였으며, 이는 문헌에 발표된 측정치와 매우 근사한 값을 나타내었다[22]. 본 실험에서 사용한 비극성 탄화수소 오일(n-hexane, n-octane, n-decane, n-dodecane, n-tetradecane, n-hexadecane)은 Sigma-Aldrich의 순도 98% 실험실용 제품을 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 시료 제조를 위한 물은 이온교환 시스템과 증류를 거친 3차 초순수 증류수를 사용하였다.

### 2-2. 실험방법

비극성 오일을 첨가한 C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 계면활성제 수용액의 온도에 따른 상변화 실험은 온도가 0.1까지 정확히 조절이 가능한 항온조를 이용하여 실험하였다. 농도 5 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 수용액과 비극성 오일을 동일한 부피만큼 13 mm 직경의 시험관에 각각 첨가한 후 와류 믹서(vortex mixer)에서 시료가 균일상이 될 때까지 혼합하고 test tube rotator에서 1일 동안 회전시킨 후 항온조에서 온도를 변화시키면서 해당되는 온도 조건에서 각 시료가 평형에 도달하였을 때 존재하는 상의 종류 및 수를 관찰하였다. 이 때 존재하는 각 상의 부피 및 외관(appearance)의 변화가 없을 때 평형에 도달한 것으로 간주하였으며, lamellar liquid crystalline phase(L<sub>v</sub>)는 cross polarizers를 사용하

여 확인하였다.

동적 거동 실험은 비평형(nonequilibrium) 상들이 접촉하였을 때 두 상 사이의 확산에 의한 중간상의 생성, 자발적 유화 현상 및 계면의 이동을 관찰하기에 적합한 horizontal stage microscopy를 이용하여 관찰하였다. 계면활성제 수용액을 길이 50 mm, 폭 4 mm, 두께 400  $\mu\text{m}$ 의 장방형(rectangular) glass capillary(W2540, Vitrodynamics Inc., USA)에 채운 다음 현미경의 heating stage에 장착한 후 비극성 오일을 특별히 고안된 glass syringe를 사용하여 계면활성제 수용액 상에 주입한 다음, 오일상과 계면활성제 수용액 상의 계면에서 일어나는 현상을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하였다[8, 9].

농도 1 wt%의  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  비이온 계면활성제 수용액과 비극성 오일과의 계면장력을 spinning drop tensiometer(Kruss, Site 04, Germany)를 사용하여 상온에서 측정하였으며, n-decane 오일에 대해서는 온도를 변화시키면서 측정하였다. 계면장력 측정은 내경 3.5 mm의 cylindrical capillary tube를 이용하였고 tube는 계면활성제 용액, 이온 정제수 순서로 세정 후 다시 이온 정제수로 3회 헹군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 수용액을 tube에 채운 후 10  $\mu\text{L}$  syringe를 이용하여 오일을 주입하였으며, 계면장력은 다음 식에 의해 2회 이상 측정된 값을 평균하여 산출하였다[16, 17].

$$\gamma = \frac{1}{4}d^3 \cdot \omega^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2)$$

여기서  $\gamma$ 는 계면장력(mN/m),  $d$ 는 오일 액적의 직경(m),  $\omega$ 는 회전 각속도(m·sec/rev.),  $\rho_1$ 는 계면활성제 수용액의 밀도( $\text{kg}/\text{m}^3$ ), 그리고  $\rho_2$ 는 오일의 밀도( $\text{kg}/\text{m}^3$ )이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 상거동(phase behavior)

비극성 오일,  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  비이온 계면활성제, 물로 이루어진 3성분 시스템에 대하여 온도에 따른 상평형 실험을 수행하였다. 비이온 계면활성제가 소수성(hydrophobicity)을 갖게 되는 높은 온도 조건에서는 비이온 계면활성제가 큰 부피의 오일상에 많은 양이 partitioning할 가능성이 있으므로 이를 고려하여 수용액 상의 계면활성제 농도를 질량 기준으로 5%로 정하였다. 상평형 실험을 위한 시료는 농도 5 wt%의  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  수용액과 비극성 오일을 동일한 부피만큼 첨가하여 전체 부피가 10 mL 되도록 준비한 후 해당되는 온도 조건에서 시료가 평형에 도달하였을 때 존재하는 상의 종류 및 수를 관찰하였다. 이 때 존재하는 각 상의 부피 및 외관의 변화가 없을 때 평형에 도달한 것으로 간주하였으며, 특히 본 연구의 주관심인 온도에 따른  $\mu\text{E}$ 의 상전이(phase transition)에 관하여 살펴보고, 그 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 실험에 사용한 비극성 탄화수소 오일의 사슬 길이(chain length)가 증가할수록  $\mu\text{E}$ 의 상전이 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 예를 들면, lower phase 혹은 O/W  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역으로의 상전이는 n-hexane의 경우는 25 °C와 30 °C 사이에서 일어나는 것에 비하여 n-hexadecane의 경우는 40 °C와 50 °C 사이에서 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 탄화수소 오일의 사슬 길이 증가에 따라 계면활성제의 친수성이 증가하므로 동일한 형태의 상

**Table 1. Effect of temperature on phase behavior for systems containing equal volumes of 5 wt%  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  surfactant solution and nonpolar oil**

|               | 25 °C          | 30 °C          | 40 °C          | 50 °C | 60 °C |
|---------------|----------------|----------------|----------------|-------|-------|
| n-hexane      | 2 <sup>a</sup> | 2 <sup>c</sup> | 2              | 2     | 2     |
| n-octane      | 2              | 2              | 2              | 2     | 2     |
| n-decane      | 2              | 2              | 3 <sup>b</sup> | 2     | 2     |
| n-dodecane    | 2              | 2              | 2              | 2     | 2     |
| n-tetradecane | 2              | 2              | 2              | 3     | 2     |
| n-hexadecane  | 2              | 2              | 2              | 3     | 3     |

<sup>a</sup>Lower phase or oil-in-water(O/W) microemulsion in equilibrium with excess oil phase.

<sup>b</sup>Middle phase microemulsion in equilibrium with excess oil phase and excess water phase.

<sup>c</sup>Upper phase or water-in-oil(W/O) microemulsion in equilibrium with excess water phase

전이가 일어나게 하기 위해서는 온도를 증가시켜 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시켜야 하기 때문이다. 비이온 계면활성제 시스템에서 계면활성제의 소수성을 증가시키기 위해서는 온도를 증가시키거나 소수성을 띤 사슬 길이가 긴 알코올을 보조계면활성제(cosurfactant)로 첨가하는 방법 등이 있다. 또한 동일한 오일에 대해서는 사용한 비이온 계면활성제의 소수기의 길이를 증가시키거나 친수성의 길이를 짧게 함으로써 lower phase 혹은 O/W  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐 upper phase 혹은 W/O  $\mu\text{E}$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 영역으로의 상전이 온도를 낮출 수 있다. 비이온 계면활성제 시스템에서의 온도 증가는 음이온 계면활성제 시스템에서 염도(salinity)를 증가시킴으로써 계면활성제 시스템이 보다 소수성을 갖도록 하는 효과와 유사한 것으로 알려져 있다[22, 23].

Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 온도를 증가시킴에 따라 비이온 계면활성제, 비극성 탄화수소 오일, 물로 이루어진 3성분 시스템은 lower phase 혹은 O/W  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐 높은 온도에서는 upper phase 혹은 W/O  $\mu\text{E}$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 것을 알 수 있다. 예를 들면, n-hexane의 경우, 25 °C에서는 O/W  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역이 존재하며, 30~60 °C에서는 W/O  $\mu\text{E}$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재한다. 반면에, n-hexadecane의 경우에는 25~40 °C에서는 O/W  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역이 존재하며, 50~60 °C에서는 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역이 존재한다. 낮은 온도 조건에서는 비이온 계면활성제의 친수성이 크므로 대부분의 계면활성제는 물에 위치하여 CMC 이상의 농도에서 마이셀을 형성하게 되고 탄화수소 오일이 마이셀의 소수성 core 부분에 가용화되어 lower phase 혹은 O/W  $\mu\text{E}$ 을 형성한다. 그리고 마이셀의 가용화 능력을 초과하는 여분의 오일은 excess 오일상으로 존재하여 2상이 평형을 이루게 된다. 반면에 온도를 증가시킴에 따라 비이온 계면활성제의 소수성이 증가하여 높은 온도 조건에서는 물상에 존재하던 계면활성제의 대부분이 오일상에 위치하며, 첨가한 물은 역마이셀에 용해되어 upper phase 혹은 W/O  $\mu\text{E}$ 을 형성한다. 그리고 역마이셀의 가용화 능력을 초과한 여

분의 물은 excess 물상으로 존재하는 2상 영역을 형성하게 된다. O/W  $\mu E$ 를 포함한 2상이 존재하는 온도 영역과 W/O  $\mu E$ 를 포함한 2상이 존재하는 온도 영역의 중간 온도 조건에서는 비이온 계면활성제의 소수성과 친수성이 어느 정도 균형을 이루므로 물과 오일이 모두  $\mu E$  상에 존재하며,  $\mu E$ 의 가용화 능력을 초과하는 여분의 오일과 물은 excess 오일상과 excess 물상으로 각각 존재하여 middle-phase  $\mu E$ 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상이 형성된다.

3-2. 동적 거동(dynamic behavior)

비이온 계면활성제 수용액과 비극성 오일 사이에 일어나는 동적 거동을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하였으며, 비극성 오일로는 탄화수소 오일을 모델 오일로 사용하였다. 동적 거동 실험은 1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 수용액의 운점인 31 °C보다 낮은 조건인 25 °C와 운점보다 높은 온도 조건인 30 °C, 40 °C, 50 °C에서 각각 수행하였으며, 운점보다 낮은 25 °C에서는 초기 1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 수용액은 마이셀 수용액의 L<sub>1</sub>상이 존재하였다. 한편 운점보다 높은 온도 조건에서의 초기 1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 수용액은 W+L<sub>1</sub>의 두 상으로 존재하였으며, 이러한 초기 수용액의 상평형 결과는 문헌에 보고된 결과와 일치한다[22].

25 °C에서 비극성 오일 drop을 초기 L<sub>1</sub> 상으로 존재하는 0.1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 수용액에 주입하여 접촉시켰을 경우 나타나는 동적 거동은 n-hexane을 제외하고는 비극성 오일의 종류에 상관없이 동일한 경향을 나타내었다. 즉, 오일 drop은 마이셀 상에 가용화되어 시간이 지남에 따라 크기가 감소하는 가용화 현상을 보인 것을 제외하고는 오일상과 계면활성제 수용액상의 상호작용이 거의 없는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 본 연구에서의 주요 관심사인 중간상 형성이나 오일상과 계면활성제 수용액상의 확산에 의한 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상 등을 관찰할 수 없었다. 이는 Table 1에 요약하여 놓은 C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 비이온 계면활성제, 물, 그리고 탄화수소 오일의 3성분 시스템에 대한 상평형 실험 결과에서 볼 수 있듯이 25°C에서는 비극성 오일의 종류와 상관없이 lower phase  $\mu E$  혹은 O/W  $\mu E$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 실험 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 25 °C에서 n-hexane 오일을 0.1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 수용액에 주입한 경우에는 시간에 따라 다른 동적 거동을 나타내었다. 25 °C에서 계면활성제 용액과 접촉한 초기 1분 동안에는 나머지 비극성 오일과 동일하게 n-hexane 오일 drop이 마이셀 상에 가용화되어 시간이 지남에 따라 크기가 감소하는 가용화 현상을 나타내었으나 시간이 경과함에 따라 오일 drop이 계면활성제 수용액 상에 작은 drop의 형태로 유화되는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, n-hexane 오일 drop을 계면활성제 수용액 상에 접촉시킨 후 1분 이내에 오일 drop이 터지면서 작은 drop으로 쪼개져 짧은 시간 내에 용해되었다. 이러한 현상은 Table 1에 나타난 상평형 실험 결과에 나타난 것처럼 n-hexane 시스템의 경우, middle-phase  $\mu E$ 를 포함한 3상 영역이 25 °C와 30 °C 사이에 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

비극성 오일의 종류와 상관없이 lower phase  $\mu E$  혹은 O/W  $\mu E$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 조건에서는 오일 drop이 계면활성제 마이셀에 의하여 가용화되어 시간에 따라 감소하는 현상이 관찰되었다. 예를 들면, 25 °C에서 0.1 wt% 계면활성제 수용액에 n-decane을 주입하여 접촉시켰을 때의 동적 거동 관찰 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 초기 직경이 85  $\mu m$ 인 n-decane 오일 drop의 모습을 나타낸 것이며, Fig. 2(b)는 2 hr이 지

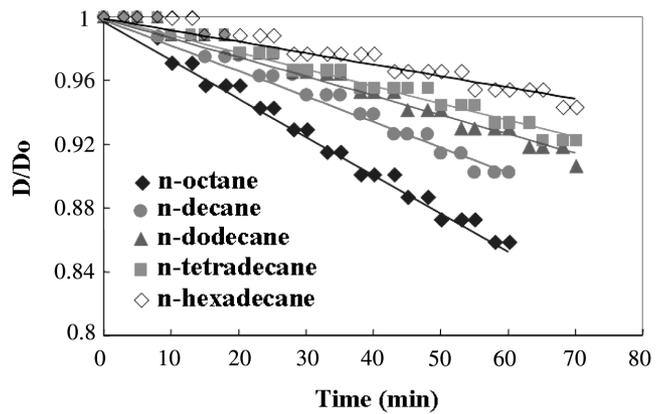


Fig. 1. Solubilization rate measured when a single drop of nonpolar hydrocarbon was injected into 0.1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> nonionic surfactant solution at 25 °C.

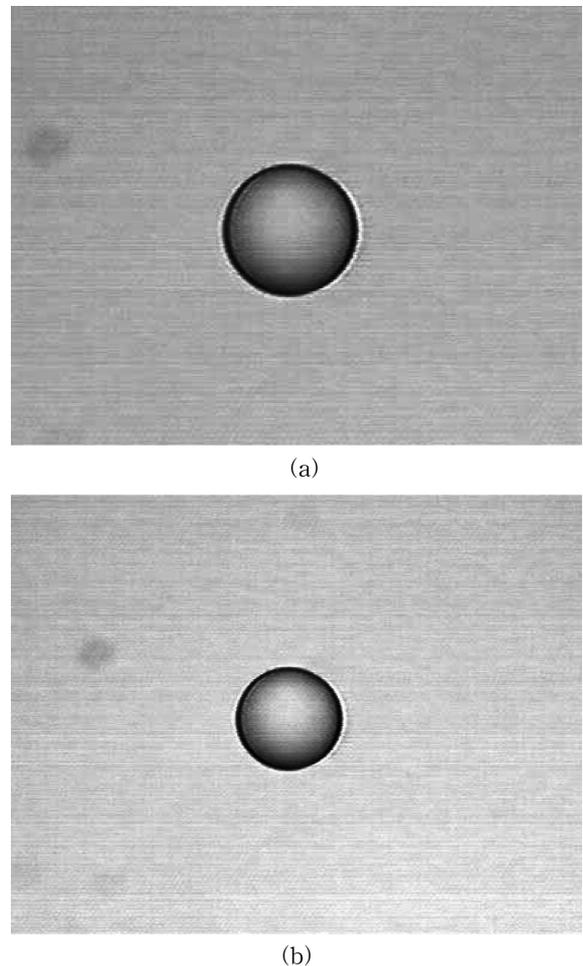


Fig. 2. Dynamic behavior of 0.1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> surfactant solution contacting an oil drop of pure n-decane at 25 °C; (a) initial oil drop with diameter of 85  $\mu m$ , (b) an oil drop with diameter of 68  $\mu m$  after 2 hours.

난 후 계면활성제 수용액에 가용화되어 직경이 68  $\mu m$ 으로 감소한 오일 drop의 모습을 나타낸 것이다.

25 °C에서 0.1 wt%의 계면활성제 수용액 상에 주입한 비극성 오일 drop 직경을 시간에 따라 측정하였으며, 오일 drop의 직경 D를 초기 오일의 직경 D<sub>0</sub>로 나눈 값인(D/D<sub>0</sub>)로 표시하여 Fig. 1에 나타

**Table 2. Summary of solubilization rate and interfacial tension measurement results**

|               | Solubilization rate <sup>a</sup><br>(-dD/dt, $\mu\text{m}/\text{min}$ ) | Equilibrium interfacial tension <sup>b</sup><br>(mN/m) |
|---------------|---|--|
| n-hexane      | 0.2048  | 0.0140   |
| n-octane      | 0.1734  | 0.0215   |
| n-decane      | 0.1493  | 0.0374   |
| n-dodecane    | 0.1200  | 0.0447   |
| n-tetradecane | 0.1099  | 0.0630   |
| n-hexadecane  | 0.0767  | 0.0716   |

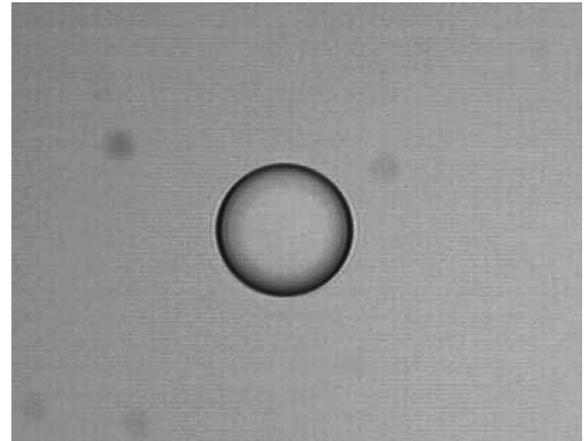
<sup>a</sup>Measured when a single drop of nonpolar hydrocarbon oil was injected into 0.1 wt%  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  nonionic surfactant solution at 25 °C.

<sup>b</sup>Measured between 1 wt%  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  nonionic surfactant solution and nonpolar hydrocarbon oil at 25 °C.

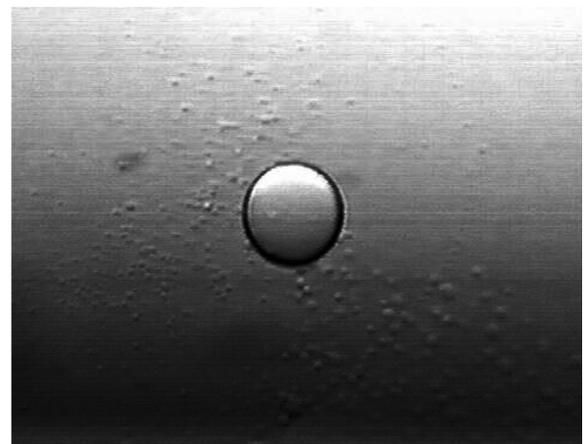
내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 사용한 오일의 사슬 길이와 상관없이 오일은 마이셀 상에 가용화되어 시간에 따라 크기가 선형적으로 감소하였다. 시간에 따른 탄화수소 오일의 가용화 속도를 나타내는 시간에 따른 오일의 크기 변화(-dD/dt)를 Table 2에 요약하여 나타내었다. Table 2에 나타난 n-hexane에 대한 가용화 속도는 오일 drop이 작은 drop 형태로 유화되기 전까지 측정된 오일 크기로부터 구한 결과이다. Table 2의 결과에서 볼 수 있듯이 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도(-dD/dt)는 오일의 사슬 길이를 증가시킴에 따라서 감소하는 것을 알 수 있다. 예를 들면, 비극성 탄화수소 오일의 사슬 길이를 n-hexane, n-octane, n-decane, n-dodecane, n-tetradecane, n-hexadecane의 순으로 증가시킴에 따라 가용화 속도(-dD/dt)는 0.2048, 0.1734, 0.1493, 0.1200, 0.1099, 0.0767  $\mu\text{m}/\text{min}$ 로 점차 감소하였다. 이는 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 오일의 몰부피(molar volume)가 증가하여 수용액 상에 존재하는 마이셀 집합체의 필름 지역을 penetration하여 core 부분에 penetration하여 가용화되기 어려워지기 때문이며, 동일한 비이온 계면활성제에 대하여 단일 성분의 탄화수소 오일 가용화 속도(kinetics)와 평형에서의 가용화도(equilibrium solubilization capacity)에 관한 연구를 수행한 결과들과 유사한 경향을 나타낸 것이다[21, 24-28].

계면활성제 마이셀에 의한 단일 성분의 피가용화물(solubilizate) 가용화에 관한 연구들에 의하면 가용화는 크게 2가지 메커니즘에 의하여 일어난다고 제시되었다. 즉, 오일과 계면활성제 수용액의 계면에 마이셀이 흡착 또는 탈착되는 과정이 rate-determining step인 interface-controlled 메커니즘과 계면활성제 수용액 상에 용해 혹은 유화된 오일이 계면활성제 마이셀과 수용액의 계면으로 확산되는 과정이 rate-determining step인 diffusion-controlled 메커니즘에 관한 2가지 모델이 각각 제시되었다[28]. 계면활성제 수용액 상에 존재하는 마이셀에 의한 단일 성분의 피가용화물 가용화가 interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기와 무관하게 시간에 따라 선형적으로 감소하는 반면에 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우에는 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기에 반비례하며, 따라서 가용화 속도는 시간에 따라 지수적으로(exponentially) 감소한다[24-28]. 따라서 Fig. 1에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 시간에 따라 오일의 크기가 선형적으로 감소하는 경향으로부터 25 °C에서  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  비이온 계면활성제 마이셀에 의한 비극성 탄화수소 오일의 가용화는 interface-controlled 메커니즘을 따른다고 할 수 있다.

Table 1에 나타난 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상 및 excess 물



(a)



(b)

**Fig. 3. Dynamic behavior of 0.1 wt%  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  surfactant solution contacting an oil drop of pure n-decane at 40 °C; (a) initial oil drop with diameter of 87  $\mu\text{m}$ , (b) an oil drop with diameter of 56  $\mu\text{m}$  after 70 minutes.**

상과 평형을 이루는 3상이 형성되는 조건에서는 오일이 수용액 상에 비교적 빠른 속도로 가용화되며, 오일이 작은 drop 형태로 유화되어 수용액 상에 용해되는 현상과 오일 drop의 convection 현상이 관찰되었다. 예를 들어, 40 °C에서 0.1 wt%  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  계면활성제 수용액에 n-decane 오일을 접촉시켰을 때 관찰된 현상을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 계면활성제 수용액 상에 주입된 n-decane 오일의 초기 모습을 나타낸 것으로, 초기 직경은 87  $\mu\text{m}$ 이며, Fig. 3(b)는 오일과 계면활성제 수용액 상이 접촉한 지 약 70 min 지난 후의 직경이 약 56  $\mu\text{m}$ 인 오일 drop의 모습을 나타낸 것이다. Fig. 2에 나타난 동일 시스템에 대한 실험 결과와 비교하여 40 °C에서는 0.1 wt%  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  계면활성제 수용액을 사용했음에도 불구하고 오일의 크기 감소 속도는 25 °C의 경우와 비교하여 매우 빠른 것을 알 수 있다. 이는 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess 물상, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상이 존재하는 조건에서는 middle-phase  $\mu\text{E}$ 과 오일상과의 낮은 계면장력으로 오일이 middle-phase  $\mu\text{E}$ 에 빠른 속도로 가용화되기 때문이다[5, 7, 9, 12, 13]. 또한 오일 drop의 표면에 흡착되어 있는 계면활성제의 농도 차이(gradient)에 기인한 Marangoni effect로 인하여 오일 drop의 convection 현상이 발생하여 오일의 가용화 속도를 증진시킨 것으로 생각된다[29].

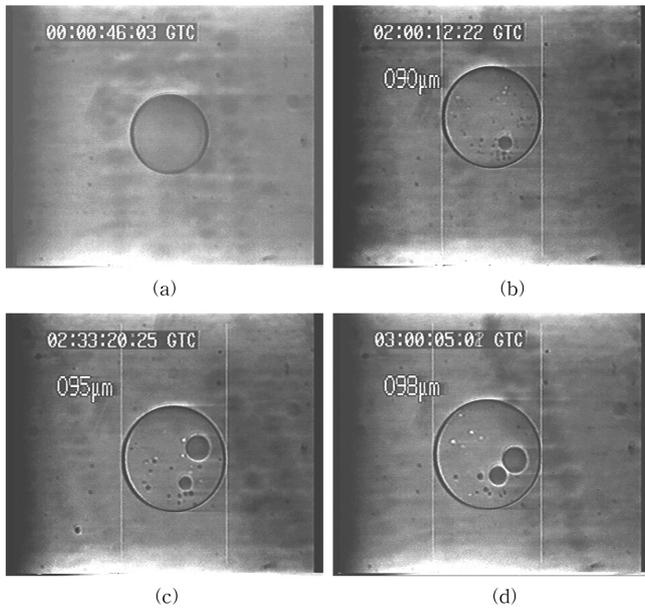


Fig. 4. Dynamic behavior of 1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> surfactant solution contacting an oil drop of pure n-hexane at 50°C; (a) initial oil drop with diameter of 72 μm, (b) spontaneous emulsification of water in the oil phase after 2 hours, (c) further spontaneous emulsification of water in the oil phase and expansion of oil drop after 2 hours and 33 minutes, (d) further expansion of oil drop after 3 hours.

Table 1에 나타난 upper-phase μE 혹은 W/O μE이 excess 물상과 평형을 이루는 2상을 형성하는 조건에 해당하는 온도에서의 오일과 수용액상 사이에 일어나는 동적 현상은 동일한 경향을 나타내었다. 예를 들어, n-hexane drop을 1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 수용액에 주입하여 50°C에서 접촉시켰을 경우에 videomicroscopy를 이용하여 관찰한 동적 거동을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 계면활성제 수용액 L<sub>1</sub> 상에 주입한 초기, 직경이 72 μm인 n-hexane 오일 drop을 나타낸 것이다. Fig. 3(b)는 오일과 계면활성제 수용액상이 접촉한 지 약 2 hr 지난 후의 오일 drop의 모습을 나타낸 것으로서 확산에 의한 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상이 관찰되었으며, 또한 초기의 오일 크기 72 μm에 비하여 크기가 90 μm로 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 높은 온도 조건에서 비이온 계면활성제는 보다 소수성을 갖게 되므로 수용액 상에 존재하던 계면활성제가 오일상 내로 확산하게 되며, 이 과정에서 확산에 동반되는 물로 인하여 오일상 내에서의 물의 자발적 유화가 일어난 것이다. 또한 물과 계면활성제가 오일 drop으로 확산함으로 인하여 오일의 크기는 증가하게 된다. 시간이 지남에 따라 오일상 내에서의 물의 자발적 유화와 오일의 크기가 증가하는 현상이 계속 일어나는 것을 Fig. 4(c)와 (d)에서 볼 수 있다. Fig. 4(c)와 (d)의 결과에서 볼 수 있듯이 실험 시작 후 약 2.5 hr와 3 hr이 지나자 오일의 크기는 각각 95 μm로 98 μm로 증가하였으며, 또한 시간에 따라 자발적 유화에 의해 생성된 오일상 내의 물방울 크기가 계속 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 확산에 의해 나타나는 자발적 유화는 오일상과 계면활성제 수용액상과의 inter-diffusion 현상에 의하여 발생하며, 이러한 자발적 유화를 예측할 수 있는 방법의 하나로 제안된 것이 diffusion path analysis이다. Diffusion path analysis는 semi-infinite한 비평형 상태의 상들이 등은 상태에서 접촉되었을 때 두 상 사이에 일어나는 확산과정

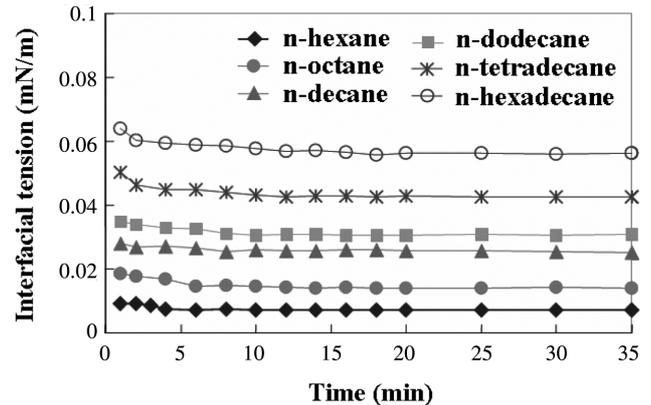


Fig. 5. Dynamic interfacial measurement between 1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> non-ionic surfactant solution and nonpolar hydrocarbon oil at 25°C.

을 나타낼 수 있는 방법으로 금속이나 세라믹 시스템에서 널리 사용되어 왔으며, 본 연구에서 관심의 대상인 계면활성제를 포함한 액상 시스템에서도 적용될 수 있음이 밝혀졌다[4, 5, 7, 9, 10].

### 3-3. 계면장력 측정

Spinning drop tensiometer를 사용하여 비극성 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력을 25°C에서 측정 한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 평형에 도달하였을 때의 계면장력 값을 정리하여 Table 2에 나타내었다. 25°C의 온도 조건에서는 비극성 오일의 종류와 관계없이 lower phase 혹은 O/W μE이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역이 존재하는 것을 Table 1의 상평형 결과로부터 알 수 있다. Fig. 5의 계면장력 측정 결과에서 볼 수 있듯이 탄화수소 오일의 사슬 길이를 증가시키에 따라 평형에서의 계면장력 값은 증가하였다. 예를 들어, Table 2의 결과에 나타난 것처럼 계면장력 측정에 사용한 오일의 사슬 길이를 n-hexane, n-octane, n-decane, n-dodecane, n-tetradecane, n-hexadecane의 순으로 증가시키에 따라 평형에서의 계면장력은 각각 0.0140, 0.0215, 0.0374, 0.0447, 0.0630, 0.0716 mN/m로 증가함을 알 수 있다. 또한 Fig. 5의 결과에서 볼 수 있듯이 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 계면장력이 평형에 도달하는 데 소요되는 시간도 증가함을 알 수 있다. 예를 들면, n-hexane의 경우에는 평형3 도달하는 데 약 6 min이 소요되는 데 반하여, n-decane과 n-hexadecane의 경우에는 각각 약 7 min과 약 10 min이 소요되었다.

계면장력 측정 결과는 가용화 속도를 측정 한 Fig. 1의 동적 거동 실험 결과와 동일한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. Table 2에 정리한 결과를 살펴보면 비극성 탄화수소 오일의 사슬 길이를 증가시키에 따라서 가용화 속도(-dD/dt)는 감소하는 반면에 평형에서의 계면장력 값은 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 비극성 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 오일의 몰부피(molar volume)가 증가하여 수용액 상에 존재하는 마이셀의 packing을 penetration하여 가용화되기 어렵고 또한 계면활성제 수용액 사이의 계면장력도 증가하여 수용액 상에 작은 drop 형태로 유화되는 것도 어려워지기 때문이며, 이러한 경향은 다른 연구 결과에서도 알려진 바 있다 [7, 9, 14, 15, 20, 21].

Spinning drop tensiometer를 사용하여 1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 계면활성제 수용액과 n-decane 사이의 계면장력을 온도에 따라 측정 한 결과를

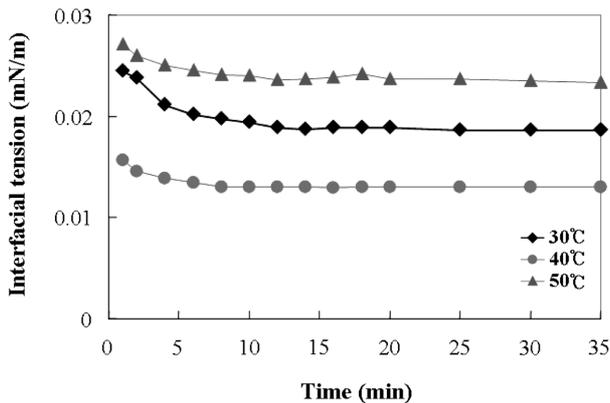


Fig. 6. Dynamic interfacial measurement between 1 wt%  $C_{12}E_5$  non-ionic surfactant solution and n-decane as a function of temperature.

Fig. 6에 표시하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 평형에서의 계면장력은 40 °C에서 약 0.012 mN/m로 가장 낮으며, 50 °C에서는 약 0.024 mN/m로 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 Table 1에 나타낸 상평형 실험 결과에서 볼 수 있듯이 n-decane 시스템의 경우, 30 °C에서는 lower-phase  $\mu E$  혹은 O/W  $\mu E$ 이 excess 오일상과 평형을 이루며, 40 °C에서는 middle-phase  $\mu E$ 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상을 형성하고, 50 °C에서는 upper-phase  $\mu E$  혹은 W/O  $\mu E$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상을 형성한다. O/W  $\mu E$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 조건에서는 오일이 계면활성제 수용액 상에 존재하는 마이셀에 가용화되며, middle-phase  $\mu E$ 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상이 형성되는 조건에서는 매우 낮은 계면장력으로 인하여 가용화 및 유화에 의하여 많은 양의 오일이 제거된다. 반면에 upper-phase  $\mu E$  혹은 W/O  $\mu E$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상을 형성하는 조건에서는 오일이 수용액 상으로 가용화되는 것이 아니라 계면활성제와 물이 오일상으로 확산하기 때문에 오일의 제거가 급격하게 감소하는 것으로 알려져 있다[9, 13, 14, 20].

#### 4. 결 론

계면활성제 시스템에서 일어나는 가용화, 중간상 형성, 확산에 의한 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상 등은 해당되는 시스템의 detergency 결과를 예측할 수 있는 중요한 관건이 된다. 따라서 본 연구에서는 비극성 오일에 대한 detergency 결과를 이해하기 위하여  $C_{12}E_5$  비이온 계면활성제를 사용하여 상평형 및 동적 거동 실험을 수행하였으며, 또한 해당 시스템에 대한 계면장력을 측정하였다.

동일한 부피의 비극성 오일과 5 wt%  $C_{10}E_5$  비이온 계면활성제 수용액으로 이루어진 시스템에 대하여 온도에 따른 상평형 실험을 수행한 결과, 비극성 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가할수록 계면활성제의 친수성이 증가하므로 lower phase 혹은 O/W  $\mu E$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase  $\mu E$ 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐 upper phase 혹은 W/O  $\mu E$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 영역으로의 상전이 온도가 증가하였다. 또한 동일한 탄화수소 오일에 대하여 온도에 따른 상평형 실험을 수행한 결과,

온도를 증가시키에 따라  $\mu E$  상전이 온도는 증가하였다.

Lower-phase  $\mu E$  혹은 O/W  $\mu E$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상을 형성하는 25 °C에서 비극성 오일 drop을 초기  $L_1$  상으로 존재하는 0.1 wt%  $C_{12}E_5$  수용액에 주입하여 접촉시켰을 경우의 동적 거동은 n-hexane을 제외하고는 비극성 오일의 종류에 상관없이 동일한 경향을 나타내었다. 즉, n-hexane을 제외하고는 비극성 오일은 마이셀 상에 가용화되어 시간에 따라 크기가 선형적으로 감소하였고, 가용화 속도(-dD/dt)는 탄화수소 오일의 사슬 길이를 증가시키에 따라서 감소하였다. 반면에 n-hexane 오일의 경우, 계면활성제 용액과 접촉한 초기 1분 동안에는 나머지 비극성 오일과 동일하게 n-hexane 오일 drop이 마이셀 상에 가용화되어 시간이 지남에 따라 크기가 감소하는 가용화 현상을 나타내었으나 시간이 경과함에 따라 오일 drop이 계면활성제 수용액 상에 작은 drop의 형태로 유화되면서 짧은 시간 내에 수용액상에 용해되었다.

온도 증가에 따라 middle-phase  $\mu E$ 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상이 형성되는 조건에서는 오일이 수용액 상에 빠른 속도로 가용화되는 것과 오일이 작은 drop 형태로 유화되는 현상이 관찰되었다. 또한 오일 drop의 계면에 흡착되어 있는 계면활성제의 농도 차이로 인하여 기인하는 Marangoni effect에 의하여 오일 drop의 convection 현상이 관찰되었다. 반면에 upper-phase  $\mu E$  혹은 W/O  $\mu E$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상을 형성하는 온도에서는 확산에 의한 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상이 관찰되었으며, 물과 계면활성제의 오일상으로의 확산으로 인하여 오일의 크기는 증가하였다.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 1 wt%  $C_{12}E_5$  계면활성제 수용액과 n-decane 사이의 계면장력을 온도에 따라 측정한 결과, middle-phase  $\mu E$ 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상이 형성되는 40 °C에서 계면장력이 약 0.012 mN/m로 가장 낮으며, 50 °C에서는 약 0.024 mN/m로 가장 높은 값을 나타내었다. 또한 비극성 탄화수소 오일과 1 wt% 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력을 25에서 측정한 결과, 실험에 사용한 탄화수소 오일의 사슬 길이를 증가시키에 따라 평형에서의 계면장력 값과 평형에 도달하는 데 소요되는 시간이 모두 증가하였다.

#### 참고문헌

1. Cutler, W. G. and Kissa, E., *Detergency: Theory and Technology, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, New York, **20**, 1 (1987).
2. Schwartz, A. M., *The Physical Chemistry of Detergency*, ed. Matijevic, E., *Surface Colloid Sci.*, Wiley, New York, 195(1972).
3. Miller, C. A., Neogi, P., *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, New York, **17**, 150(1985).
4. Raney, K. H., Benton, W. J. and Miller, C. A., "Enhanced Videomicroscopy of Phase Transitions and Diffusional Phenomena in Oil-Water-Nonionic Surfactant Systems," *J. Colloid Interface Sci.*, **110**(2), 363-388(1986).
5. Raney, K. H., Benton, W. J. and Miller, C. A., "Optimum Detergency Conditions with Nonionic Surfactants: I. Ternary Water-Surfactant-Hydrocarbon Systems," *J. Colloid Interface Sci.*, **117**(1), 282-290(1987).
6. Raney, K. H. and Miller, C. A., "Optimum Detergency Condi-

- tions with Nonionic Surfactants: II. Effect of Hydrophobic Additives;" *J. Colloid Interface Sci.*, **119**(2), 539-549(1987).
7. Mori, F., Lim, J. C., Raney, O. G., Elsik, C. M. and Miller, C. A., "Phase Behavior, Dynamic Contacting and Detergency in Systems Containing Triolein and Nonionic Surfactants;" *Colloid Surf.*, **40**, 323-345(1989).
  8. Lim, J. C., Miller, C. A. and Yang, C. H., "Effect of Alcohol on Equilibrium and Dynamic Behavior of a System Containing a Nonionic Surfactant and Triolein;" *Colloid Surf.*, **66**(1), 45-53(1992).
  9. Mori, F., Lim, J. C. and Miller, C. A., "Equilibrium and Dynamic Behavior of a System Containing a Mixture of Anionic and Nonionic Surfactants;" *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **82**, 114-121(1990).
  10. Lim, J. C. and Miller, C. A., "Predicting Conditions for Intermediate Phase Formation in Surfactant Systems;" *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **83**, 29-35(1990).
  11. Kielman, H. S. and van Steen, P. H. F., *Surface Active Agents*, Society Chemical Industry, London, 191(1979).
  12. Raney, K. H. and Benson, H., "The Effect of Polar Soil Components on the Phase Inversion Temperature and Optimum Detergency Conditions;" *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**(11), 722-729(1990).
  13. Miller, C. A. and Raney, K. H., "Solubilization-Emulsification Mechanisms of Detergency;" *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **74**(2-3), 169-215(1993).
  14. Lim, J. C., "Phase Equilibrium, Dynamic Behavior and Detergency in Systems Containing Hard Surface Soils and Nonionic Surfactant;" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**(4), 610-617(1995).
  15. Lim, J. C., "Dynamic Behavior Study Using Videomicroscopy in Systems Containing Polar Oils and Nonionic Surfactant;" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**(3), 473-481(1997).
  16. Ko, H. K., Park, B. D. and Lim, J. C., "Studies on Phase Behavior in Systems Containing NP Series Nonionic Surfactant, Water, and D-Limonene;" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 679-686(2000).
  17. Ko, H. K., Lee, J. K., Park, S. J., Park, B. D., Hong, J. K., Park, S. K. and Lim, J. C., "Phase Behavior Study in Systems Containing AEO Nonionic Surfactant, Cosurfactant, Water, and Oil;" *HWA-HAK KONGHAK*, **40**(3), 316-323(2002).
  18. Lee, J. G., Bae, S. S., Cho, I. S., Park, S. J., Park, B. D., Park, S. K. and Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Microemulsion Formation and Cleaning Efficiency in Systems Containing Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant, D-Limonene and Water;" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 664-671(2005).
  19. Lee, J. G., Bae, S. S., Cho, I. S., Park, S. J., Park, B. D., Park, S. K. and Lim, J. C., "Effect of Solvents on Phase Behavior and Flux Removal Efficiency in Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant Based Cleaners;" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 677-683(2005).
  20. Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Intermediate Phase Formation in Systems Containing Alkyl Ethoxylate Nonionic Surfactant, Water and Lubricant;" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(6), 778-784(2005).
  21. Lim, J. C., "Solubilization of Mixture of Hydrocarbon Oils by C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> Nonionic Surfactant Solution;" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(1), 59-62(2008).
  22. Mitchell, D. J., Tiddy, G. J. T., Waring, L., Bostock, T. and Macdonald, M. P., "Phase Behavior of Polyoxyethylene Surfactants with Water. Mesophase Structures and Partial Miscibility (Cloud Points);" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**(4), 975-1000(1983).
  23. Ghosh, O. and Miller, C. A., "Liquid-Crystalline and Microemulsion Phase Behavior in Alcohol-Free Aerosol-OT/Oil/Brine Systems;" *J. Phys. Chem.*, **91**(17), 4528-4535(1987).
  24. Carroll, B. J. and Doyle, P. J., "Solubilization Kinetics of a Triglyceride/n-Alkane Mixture in a Non-ionic Surfactant Solution;" *J. Pharm. Pharmacol.*, **40**, 229-232(1988).
  25. Donegan, A. C. and Ward, A. J. I., "Solubilization Kinetics of a Triglyceride/n-Alkane Mixture in a Non-ionic Surfactant Solution;" *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 45-47(1987).
  26. O'Rourke, B. G. C., Ward, A. J. I. and Carroll, B. J., "Investigation of the Solubilization Kinetics of Binary Mixtures of Non-polar Oils by a Non-ionic Surfactants;" *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 865-870(1987).
  27. Lim, J. C., "Solubilization of Hydrocarbon Oils by C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> Nonionic Surfactant Solution;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(3), 219-225(2007).
  28. Pena, A. A. and Miller, C. A., "Kinetics of Compositional Ripening in Emulsions Stabilized with Nonionic Surfactants;" *J. Colloid Interface Sci.*, **244**(1), 154-163(2001).
  29. Chandrasekhar, S., *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Clarendon Press, Oxford(1961).