

보조계면활성제가 노닐페놀 에톡실레이트 계면활성제, 탄화수소 오일, 물로 이루어진 삼성분계의 상평형 및 동적거동에 미치는 영향

임흥균 · 이 슬 · 모다희 · 임종주[†]

동국대학교 화공생명공학과
100-715 서울특별시 중구 필동로 1길 30
(2012년 1월 27일 접수, 2012년 2월 26일 채택)

Effect of Cosurfactant on Phase Equilibrium and Dynamic Behavior in Ternary Systems Containing Nonylphenol Ethoxylate Surfactant, Water and Hydrocarbon Oil

HeungKyoon Lim, Seul Lee, DaHee Mo and JongChoo Lim[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University-Seoul, 30 Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 27 January 2012; accepted 26 February 2012)

요 약

본 연구에서는 보조계면활성제 첨가가 nonylphenol ethoxylate (NP) 계면활성제, 물, 탄화수소 오일의 3성분으로 이루어진 시스템의 평형 및 동적 거동에 미치는 영향을 살펴보았다. 실험에서 사용한 펜탄올, 옥탄올, 데칸올 등의 보조계면활성제는 모두 소수성 첨가제로 작용하였으며, 소수성 증가 효과는 알코올의 사슬 길이 증가 및 첨가량 증가에 따라 증가하였다. 계면활성제 시스템이 친수적인 조건에서는 비극성 오일의 종류에 상관없이 시간에 따라 오일의 크기가 감소하였으며, 마이셀 용액에 의한 탄화수소 오일의 가용화는 diffusion-controlled 메커니즘이 아닌, interface-controlled 메커니즘을 따름을 확인할 수 있었다. 반면에 소수성 조건에서는 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상과 물과 계면활성제의 오일상으로서의 확산으로 인한 오일의 크기 증가가 관찰되었다. 비극성 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력 측정 결과는 동적 거동 실험결과와 일치하는 경향을 나타내었다. 한편 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상이 형성되는 조건에서는 매우 낮은 계면장력으로 인하여 오일이 수용액 상에 빠른 속도로 가용화되었고 작은 방울 형태로 유화되었다.

Abstract – In this study, the effects of cosurfactant on phase equilibrium and dynamic behavior were studied in systems containing nonylphenol ethoxylate (NP) surfactant solutions and nonpolar hydrocarbon oils. All the cosurfactants used during this study such as n-pentanol, n-octanol and n-decanol acted as a hydrophobic additive and the hydrophobic effect was found to increase with both increases in chain length and amount of addition of a cosurfactant. Dynamic behavior studies under hydrophilic conditions showed that the solubilization of hydrocarbon oil by NP micellar solution is controlled by an interface-controlled mechanism rather than a diffusion-controlled mechanism. Both spontaneous emulsification of water into oil phase and expansion of oil drop were observed under lipophilic conditions because of diffusion of surfactant and water into oil phase. Under conditions of a three phase region including a middle-phase microemulsion, both rapid solubilization and emulsification of oil into aqueous solutions were found mainly due to the existence of ultralow interfacial tension.

Key words: Nonylphenol Ethoxylate Surfactant, Microemulsion, Cosurfactant, Hydrocarbon Oil, Interfacial Tension

1. 서 론

최근 수행된 비이온 계면활성제 시스템의 세척력(detergency) 응용 관련 연구 결과들에 의하면 가용화-유화(solubilization-emulsification)가 중요한 메커니즘으로 제안되었다[1-6]. 예를 들면, 비이온 계면활성제-비극성 오일-물 3성분으로 이루어진 시스템의 PIT(phase

inversion temperature) 혹은 HLB(hydrophilie lipophilie balance) 온도에서 생성되는 middle-phase 마이크로에멀전(microemulsion)에 오일이 최대 용해되어 제거되며[2,3], 트리글리세리드(triglyceride) 오일의 경우도 중간상(intermediate phase)으로 형성된 middle-phase 마이크로에멀전에 트리글리세리드 오일이 최대 용해됨이 알려졌다[4,5]. 또한 비이온 계면활성제 n-dodecyl trioxyethylene monoether (C₁₂H₂₅O(CH₂CH₂O)₃H, C₁₂E₃)와 음이온 계면활성제 Neodol 23-3S 혼합물의 경우에도 n-헥사데칸이 시스템의 PIT 조건에서 형성된

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jongchoo@dongguk.edu

middle-phase 마이크로에멀전에 최대 용해되는 것으로 보고되었다[6].

비이온 계면활성제, 물, 비극성 오일의 3성분으로 이루어진 계면활성제 시스템의 온도에 따른 상거동은 친수성의 낮은 온도 조건에서는 lower phase 마이크로에멀전과 excess 오일의 2상이 평형을 이루며, 반면에 소수성의 높은 온도에서는 upper phase 마이크로에멀전이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재한다. 또한 이러한 2상이 존재하는 중간온도 영역에서는 middle-phase 마이크로에멀전이 excess 물상, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상이 존재하며, 특히 middle-phase 마이크로에멀전이 같은 부피의 물과 오일을 포함하는 온도를 PIT라 한다. PIT 조건에서는 시스템의 소수성-친수성이 균형을 이루며 일반적으로 10^{-2} ~ 10^{-4} dyne/cm 정도의 매우 낮은 계면장력이 존재함으로 인하여 오일이 middle-phase 마이크로에멀전에 최대 용해될 수 있다[1-11].

열역학적으로 안정한 마이크로에멀전 시스템은 투명하며, 제조하기가 쉽고 혼합만으로 자발적 형성이 가능하므로 에너지 소비를 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있어서 제약, 페인트, 화장품, 세정제, 식품 산업 등에서 폭넓게 응용되어 사용되고 있다[12,13]. 이러한 마이크로에멀전을 다양한 산업체에서 적용하기 위해서는 계면활성제 시스템에 대한 상평형 실험이 필수적이다[4-11].

노닐페놀 에톡실레이트(nonylphenol ethoxylate, NP)는 세정력이 좋고 가격이 저렴하여 국내·외 다양한 산업 분야에서 세제, 유화제, 습윤제, 분산제, 가용화제 등으로 널리 사용되어 온 대표적인 비이온 계면활성제이다[14-16]. 그러나 NP 비이온 계면활성제가 생물학적으로 분해되는 과정에서 생성되는 노닐페놀(nonylphenol)이 난분해성 물질로서, 내분비계 장애물질(Endocrine disrupters, EDs), 일명 환경호르몬 물질로 밝혀지면서 생산 및 사용이 제한되기 시작하였다[15-18].

마이크로에멀전 형태로 다양한 산업 분야에서 광범위하게 사용되어 오던 NP 계면활성제를 생분해성이 우수하고 낮은 독성을 나타내는 환경친화적 비이온 계면활성제로 대체하기 위해서는 우선 NP 계면활성제 시스템의 특성을 정확히 파악하는 것이 필수적이다. NP 계면활성제 시스템에 대해서는 많은 연구들이 진행되었지만[14,19-23], 마이크로에멀전 형성에 관한 체계적인 상평형 실험 결과가 보고된 적은 없다. 따라서 본 연구에서는 세제, 세정제, 유화제 등의 용도로 널리 사용되어 온 NP 계면활성제 시스템에 대하여 마이크로에멀전 형성에 관한 체계적인 상평형 실험과 동적 거동 실험을 수행하여 향후 관련 산업에서의 NP 계면활성제 대체를 위하여 필요한 특성 자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에서는 평균 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO) 부가 물수가 각각 5, 6, 7, 9, 10 몰인 노닐페놀 에톡실레이트의 NP5, NP6, NP7, NP9, NP10 비이온 계면활성제를 에이케이켄텍으로부터 제공받아 별다른 정제과정없이 실험에 그대로 사용하였다. 상평형 실험에 사용한 비극성 탄화수소 오일로는 순도 99% 이상의 데칸(n-decane), 도데칸(n-dodecane), 테트라데칸(n-tetradecane), 헥사데칸(n-hexadecane) 등을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 별다른 정제과정없이 그대로 실험에 사용하였으며, 보조계면활성제(cosurfactant)로는 순도 99% 이

상의 펜탄올(n-pentanol), 옥탄올(n-octanol), 데칸올(n-decanol) 등의 알코올을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였고 계면활성제 시료 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 계면 특성 측정

NP 계면활성제 수용액의 pH는 Mettler Toledo 사의 MP230 pH meter를 사용하여 측정하였으며, 밀도는 밀도계(WBA-505, K.E.M, Japan)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제의 운점(cloud point)은 1 wt% 수용액을 사용하여 계면활성제 수용액이 물상과 계면활성제 농축 상으로 분리되는 온도를 측정하여 결정하였다. 계면활성제 수용액의 표면장력은 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 계면활성제의 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)는 농도 변화에 따른 표면장력을 측정한 결과로부터 계면활성제 농도를 증가시킴에 따라 더 이상 표면장력이 감소하지 않는 농도로 간주하여 결정하였다.

계면활성제 수용액과 오일상 사이의 시간에 따른 동적 계면장력(dynamic interfacial tension)은 video camera가 장착된 spinning drop tensiometer(Site 04, Kruss, Germany)를 이용하여 측정하였다. 내경 3.5 mm의 원통형 모세관을 계면활성제 용액, 이온 정제수 순서로 세정한 후 다시 이온 정제수로 3회 헹군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 수용액을 모세관에 채운 후 10 μ L 주사기를 이용하여 오일을 주입하였으며, 2회 측정 후 평균한 값을 계면장력 값으로 하였다. 또한 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 평가하기 위하여 Foamscan(IFAC, Germany)을 사용하였으며, 이를 위하여 1 wt% 계면활성제 수용액의 거품을 생성시킨 후 시간에 따른 거품 부피 감소를 측정하여 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 결정하였다. 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 측정하기 위하여 1 wt%의 계면활성제 수용액을 제조한 후 해당 시료 10 mL를 투명한 유리관에 주입한 다음, 질소 가스를 이용하여 거품을 150 cm^3 형성시킨 후 시간에 따른 거품의 부피 감소를 측정하였다. 본 연구에서는 초기 거품의 부피가 1/2로 감소할 때까지의 시간인 반감기(half-life)를 측정하여 계면활성제 용액의 거품 안정성을 판단하였다.

2-2-2. 상평형 실험

계면활성제, 물, 탄화수소 오일의 3성분 시스템에 대한 상평형 실험은 물과 오일의 비율이 부피 기준으로 1이 되도록 혼합용액을 내경이 13 mm 시험관에 넣은 후 전체 질량 기준으로 5%의 계면활성제를 각각 첨가하여 전체 부피 10 mL의 시료를 제조하여 수행하였다. 시료는 와류 믹서(vortex mixer)에서 약 30초간 교반한 후 시료를 0.1 $^{\circ}$ C까지 온도조절이 가능한 항온조에 넣고 25, 30, 40, 50, 60 $^{\circ}$ C의 각 온도에서 약 10일 동안 시료가 평형에 도달하도록 하였으며, 해당 온도에서 시료의 상의 외관과 부피의 변화가 없을 때를 시료가 평형에 도달한 것으로 간주하고 이때의 상의 수와 형태를 관찰하였다[27]. 또한 보조계면활성제 첨가에 따른 상거동을 알아보기 위하여 동일 부피 비의 물과 오일이 포함된 시료에 5% 부피의 계면활성제를 첨가한 후 알코올/계면활성제 비율(A/S)을 질량 기준으로 0부터 1까지 0.2 간격으로 각각 첨가한 후 온도 변화에 따른 상의 변화를 관찰하였다. 특히 본 연구에서는 NP 계면활

성제 시스템의 마이크로에멀전 형성에 중점을 두어 상평형 실험을 수행하였다.

2-2-3. 동적 거동 실험

비이온 계면활성제 수용액과 탄화수소 오일 사이의 동적 거동 실험은 비평형(nonequilibrium) 상태의 상들이 접촉하였을 때 두 상 사이의 확산에 의한 중간상(intermediate phase)의 생성, 자발적 유화(spontaneous emulsification) 현상 및 계면의 이동을 관찰하기에 적합한 horizontal stage microscopy를 이용하여 관찰하였다. 이를 위하여 두께(diffusion path) 400 μm인 장방형(rectangular) glass capillary cell(W2540, Vitrodynamics Inc. USA)에 안정화된 계면활성제 수용액을 채운 뒤, 실험실에서 glass blowing에 의하여 자체 제작한 약 50 μm 이하의 마이크로피펫(micropipette)과 microinjection 시스템인 Picospritzer III(Parker Hannifin Corp. USA)를 이용하여 약 50~100 μm의 직경을 갖는 오일 방울(drop)을 계면활성제 수용액에 주입하여 오일과 계면활성제 수용액 상의 계면에서 일어나는 현상을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하였다[23-27].

3. 결과 및 토론

3-1. 물성 측정

NP 계면활성제의 밀도, pH, 운점, CMC, 표면장력, 거품안정성 등의 물리적 특성을 측정하여 Table 1에 요약하여 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 NP 계면활성제 시스템의 CMC는 계면활성제의 친수성이 증가할수록 그 값이 증가함을 알 수 있다. 예를 들어 NP5, NP6, NP7, NP9, NP10 계면활성제의 CMC는 각각 2.32×10^{-5} , 2.61×10^{-5} , 3.58×10^{-5} , 4.93×10^{-5} , 6.94×10^{-5} mol/L이었다. 계면활성제의 에틸렌옥사이드 사슬 길이가 증가함에 따라 CMC 값이 증가하는 현상은 일반적인 비이온 계면활성제에서 잘 알려져 있다[1]. 또한 Table 1로부터 NP 계면활성제 시스템의 CMC에서의 표면장력 값이 계면활성제의 친수성이 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 예를 들어 NP5, NP6, NP7, NP9, NP10 계면활성제의 표면장력 값은 각각 29.02, 29.15, 29.83, 30.24, 32.01 mN/m를 나타내었다. 이러한 결과는 동일한 온도와 농도 조건 하에서 계면활성제의 친수성이 증가하면 공기와 물의 계면에 존재하는 계면활성제 분자 개수가 감소하고 따라서 계면활성제 분자 당 차지하는 면적이 증가하게 되기 때문이다.

거품(foam)은 기체 버블이 액체 필름에 의해서 분리되어 분산되어 있는 콜로이드 시스템의 하나로서 우리 주변의 일반 생활용품으로부터 다양한 산업에서 응용되어 사용되고 있다. 예를 들면 거품은

식품(삼페인, 소다, 맥주, 휘핑크림 등), 생활용품(면도용 크림, 샴푸, 목욕용 등), 세제, 건축용품(콘크리트), 소화기, 살충제, 제초제 등과 같은 제품 외에도 광업(forth ore flotation), 환경(flotation, soil remediation), 제지(deinking), EOR(enhanced oil recovery) 등 광범위한 산업분야에 적용되어 사용되고 있다. 이러한 다양한 분야에서 고려하여 할 가장 중요한 특성 중의 하나가 거품 안정성(foam stability) 문제이다. 예를 들면 삼페인, 소다, 맥주, 휘핑크림 등의 음식물과 면도용 크림, 샴푸, 목욕용 foam, 주방세제 등과 같은 생활용품의 경우에는 각 제품마다 요구되는 기간 동안에 거품이 파괴되지 않고 안정한 상태로 유지되어야 하며, 반면에 콘크리트와 일반세제 등과 같은 경우에는 거품이 짧은 기간 동안에 파괴되어야만 한다. 또한 증류탑 내에 존재하는 거품의 경우에도 열전달 효율을 저하시키므로 가능한 한 빠른 시간 내에 거품이 소멸되어야 한다[28].

계면활성제 수용액의 거품 안정성은 표면장력 값과 밀접한 관계가 있다. 예를 들어 계면활성제의 표면장력이 큰 경우에는 공기와 수용액의 계면에 흡착하는 계면활성제의 표면에너지 저하 효과가 낮으므로 계면은 상대적으로 높은 에너지 상태를 유지하게 되어 거품이 불안정하여 쉽게 깨지게 된다. 반면에 계면활성제의 표면장력이 작은 경우에는 계면활성제가 공기와 수용액의 표면에너지를 급격히 낮추게 되므로 계면은 낮은 에너지 상태를 유지하게 되어 거품이 안정하게 유지된다. 물론 거품의 안정성은 계면에 흡착된 계면활성제의 표면장력 저하 효과 뿐 아니라 수용액으로부터 계면까지 이동하는데 소모되는 계면활성제의 이동도(mobility)에 의해서도 영향을 받는 것으로 알려져 있다[28].

Foamscan을 사용하여 1 wt% NP 계면활성제 수용액에 대한 거품 안정성을 측정된 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 NP 계면활성제의 반감기는 계면활성제의 에틸렌 옥사이드 사슬 길이가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 예를 들어 NP5, NP6, NP7, NP9, NP10 계면활성제의 반감기는 각각 1498, 1121, 1004, 983, 955초였다. 반감기 값이 클수록 더 안정한 형태의 거품을 의미하므로 NP5 계면활성제 시스템의 경우가 가장 거품 안정성이 높다고 할 수 있으며, 이 결과는 NP5 계면활성제가 다른 계면활성제에 비하여 낮은 표면장력 값을 갖는 것과 일치함을 알 수 있다.

3-2. 상평형

보조계면활성제가 탄화수소의 비극성 오일, NP 비이온 계면활성제, 물로 이루어진 3성분 시스템의 상평형에 미치는 영향을 살펴본 것으로, 이를 위하여 펜탄올, 옥탄올, 데칸올 등의 알코올을 보조계면활성제로 사용하였다. 일반적으로 비이온 계면활성제가 소수성을

Table 1. Physical properties of NP surfactant used during this study

	Molecular formular	Density ^a (g/mL)	pH ^b	HLB number	Cloud point ^c (°C)	CMC ^a (mol/L)	Surface tension at CMC ^c (mN/m)	Foam stability ^d (sec)
NP5	C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₅ OH	1.031	7.1	10.0	< 0	2.32×10^{-5}	29.02	1498
NP6	C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₆ OH	1.039	7.0	10.9	< 0	2.61×10^{-5}	29.15	1121
NP7	C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₇ OH	1.050	6.2	12.0	20.9	3.58×10^{-5}	29.83	1004
NP9	C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₉ OH	1.065	6.2	12.9	54.1	4.93×10^{-5}	30.24	983
NP10	C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH	1.068	6.1	13.2	63.2	6.94×10^{-5}	32.01	955

^aMeasured at 25 °C.

^bMeasured with 5 wt% aqueous surfactant solution.

^cMeasured with 1 wt% aqueous surfactant solution.

^dTime required to decrease initial foam volume by half at 25 °C where foam was generated with 1 wt% surfactant solution.

Table 2. Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in systems containing NP5 surfactant, water and hydrocarbon oil

	A=Pentanol	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
A/S=0	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	3	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-hexadecane	3	3	3	3	2̄
A/S=0.2	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	3	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=0.4	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	3	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=0.6	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=0.8	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=1.0	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=1.0	n-hexadecane	3	2̄	2̄	2̄	2̄
	A=Octanol					
	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=0	n-tetradecane	3	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-hexadecane	3	3	3	3	2̄
	A/S=0.2	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄
n-dodecane		2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
n-tetradecane		2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=0.4	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=0.6	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=0.8	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=1.0	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=1.0	n-hexadecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄

되는 높은 온도 조건에서는 오일상에 많은 양의 계면활성제가 partitioning할 가능성이 매우 높으므로 수용액 상의 계면활성제 농도를 질량 기준으로 5%로 정하였으며, 특히 본 연구의 주관심인 온도

Table 2. (Continued) Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in systems containing NP5 surfactant, water and hydrocarbon oil

	A=Decanol	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
A/S=0	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	3	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-hexadecane	3	3	3	3	2̄
A/S=0.2	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=0.4	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=0.6	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=0.8	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=1.0	n-decane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-dodecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
	n-tetradecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄
A/S=1.0	n-hexadecane	2̄	2̄	2̄	2̄	2̄

2̄: Lower phase or oil-in-water(O/W) microemulsion in equilibrium with excess oil phase.

3: Middle phase microemulsion in equilibrium with excess oil phase and excess water phase.

2̄: Upper phase or water-in-oil(W/O) microemulsion in equilibrium with excess water phase.

에 따른 마이크로에멀전의 상전이에 관하여 살펴보았다.

상평형 실험결과를 요약하여 나타낸 Tables 2-5에서 보는 바와 같이 보조계면활성제를 포함하지 않은 물, 탄화수소 오일, NP 계면활성제의 3성분으로 이루어진 시스템의 상거동은 비이온 계면활성제의 친수성이 큰 낮은 온도 조건에서는 lower phase 혹은 O/W 마이크로에멀전이 excess 오일과 평형을 이루는 2상 영역(2̄)이 존재하며, 반면에 비이온 계면활성제의 소수성이 큰 높은 온도 조건에서는 upper phase 혹은 W/O 마이크로에멀전이 excess 물과 평형을 이루는 2상(2̄)을 나타내었다. 그리고 (2̄)와 (2̄)의 두상이 각각 존재하는 온도의 중간 조건에서는 middle-phase 마이크로에멀전이 excess 오일과 excess 물과 각각 평형을 이루는 3상 영역(3)이 존재하였다. 또한 Tables 2-5에서 보는 것과 같이 탄화수소 오일의 탄소수가 증가함에 따라 2̄에서 3상 영역을 거쳐 2̄로의 상전이는 높은 온도에서 일어났다. 예를 들면, NP5 계면활성제 시스템에서 3상 영역에서 2̄로 전이 되는 온도는 테트라데칸과 헥사데칸 오일의 경우 각각 25~30 °C와 50~60 °C로 나타났다. 이는 탄화수소 오일의 사슬 길이 증가에 따라 계면활성제의 친수성이 증가하므로 동일한 상전이가 일어나게 하기 위해서는 온도를 증가시켜 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시켜야 하기 때문이다[1-11,22-25].

한편 탄화수소, NP 계면활성제, 물로 이루어진 3성분 시스템에서

Table 3. Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in systems containing NP6 surfactant, water and hydrocarbon oil

A=Pentanol		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	
A/S=0	n-decane	3	3	2	2	2	
	n-dodecane	3	3	3	2	2	
	n-tetradecane	3	3	3	3	3	
	n-hexadecane	2	2	3	3	3	
A/S=0.2	n-decane	3	3	2	2	2	
	n-dodecane	3	3	3	2	2	
	n-tetradecane	3	3	3	3	3	
A/S=0.4	n-decane	3	3	2	2	2	
	n-dodecane	3	3	2	2	2	
	n-tetradecane	3	3	3	3	3	
A/S=0.6	n-decane	3	3	2	2	2	
	n-dodecane	3	3	2	2	2	
	n-tetradecane	3	3	3	3	3	
A/S=0.8	n-decane	2	2	2	2	2	
	n-dodecane	2	2	2	2	2	
	n-tetradecane	3	3	3	2	2	
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	2	2	
	n-dodecane	2	2	2	2	2	
	n-tetradecane	3	3	2	2	2	
A/S=1.0	n-hexadecane	3	3	3	3	3	
	A=Octanol		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
	n-decane	3	3	2	2	2	
	n-dodecane	3	3	3	2	2	
A/S=0	n-tetradecane	3	3	3	3	3	
	n-hexadecane	2	2	3	3	3	
	n-decane	2	2	2	2	2	
A/S=0.2	n-dodecane	3	2	2	2	2	
	n-tetradecane	3	3	3	3	3	
	n-hexadecane	3	3	3	3	3	
A/S=0.4	n-decane	2	2	2	2	2	
	n-dodecane	2	2	2	2	2	
	n-tetradecane	2	2	2	2	2	
A/S=0.6	n-decane	2	2	2	2	2	
	n-dodecane	2	2	2	2	2	
	n-tetradecane	2	2	2	2	2	
A/S=0.8	n-decane	2	2	2	2	2	
	n-dodecane	2	2	2	2	2	
	n-tetradecane	2	2	2	2	2	
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	2	2	
	n-dodecane	2	2	2	2	2	
	n-tetradecane	2	2	2	2	2	

비이온 계면활성제 소수기의 길이를 증가시키거나 친수성의 길이를 짧게 함으로써 2에서 3상 영역을 거쳐 2로의 상전이 되는 온도를 낮출 수 있다. 이는 비이온 계면활성제의 에틸렌옥사이드 부가 물수가

Table 3. (Continued) Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in systems containing NP6 surfactant, water and hydrocarbon oil

A=Decanol		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
A/S=0	n-decane	3	3	2	2	2
	n-dodecane	3	3	3	2	2
	n-tetradecane	3	3	3	3	3
	n-hexadecane	2	2	3	3	3
A/S=0.2	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	3	2	2	2	2
	n-tetradecane	3	3	3	3	2
A/S=0.4	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.6	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.8	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=1.0	n-hexadecane	2	2	2	2	2

2: Lower phase or oil-in-water(O/W) microemulsion in equilibrium with excess oil phase.

3: Middle phase microemulsion in equilibrium with excess oil phase and excess water phase.

2̄: Upper phase or water-in-oil(W/O) microemulsion in equilibrium with excess water phase.

감소하면 계면활성제의 물에 대한 용해도가 감소하여 소수성이 증가하게 되므로 2에서 3상 영역을 거쳐 2로의 상전이 되는 온도는 감소하게 된다. 예를 들어 헥사데칸 오일의 경우, 3상 영역에서 2로 전이 되는 온도는 NP5와 NP6 계면활성제 시스템의 경우 각각 50~60 °C와 60 °C 이상인 것을 확인할 수 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 middle-phase 마이크로에멀전은 10⁻²~10⁻⁴ dyne/cm 정도의 매우 낮은 계면장력을 갖는 특성으로 인하여 다양한 산업 분야에서 적용이 가능하므로 형성되는 온도 조건을 규명하는 것은 매우 중요하다. Tables 2-5에 정리한 계면활성제, 물, 탄화수소 오일의 3성분 시스템에 대한 상거동 결과에서 볼 수 있듯이 NP9와 NP10의 친수성 계면활성제의 경우 60 °C 이상의 온도 조건에서 middle-phase 마이크로에멀전 형성이 가능하며, NP5, NP6과 같은 소수성 계면활성제의 경우에도 middle-phase 마이크로에멀전이 매우 좁은 온도 영역에서 제한적으로 형성되는 것을 알 수 있다. 따라서 middle-phase 마이크로에멀전을 포함하는 3상 영역이 낮은 온도에서 형성되기 위하여 소수성을 가진 보조계면활성제의 첨가가 필수적인 것을 알 수 있다.

보조계면활성제로서 알코올은 계면막(interfacial layer)에서 크게 두 가지 효과를 나타낸다. 첫째는 계면활성제 시스템의 친수성 및 소수성을 변화시키는 것으로 일반적으로 짧은 사슬의 알코올은 계면활

Table 4. Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in systems containing NP9 surfactant, water and hydrocarbon oil

A=Pentanol		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
A/S=0	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.2	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.4	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.6	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.8	n-decane	2	2	2	2	3
	n-dodecane	2	2	2	2	3
	n-tetradecane	2	2	2	2	3
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	3	3
	n-dodecane	2	2	2	3	3
	n-tetradecane	2	2	2	3	3
A=Octanol	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.2	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.4	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.6	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.8	n-decane	2	2	2	2	3
	n-dodecane	2	2	2	2	3
	n-tetradecane	2	2	2	2	3
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	3	3
	n-dodecane	2	2	2	3	3
	n-tetradecane	2	2	2	3	3

성제 필름의 친수성을 증가시키는 반면에 긴 사슬의 알코올은 시스템의 소수성을 증가시킨다. 두 번째는 계면활성제 필름의 탄성(elasticity)과 곡률(curvature)에 영향을 미쳐서 마이셀의 가용화 능력

Table 4. (Continued) Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in systems containing NP9 surfactant, water and hydrocarbon oil

A=Decanol		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
A/S=0	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.2	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.4	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.6	n-decane	2	2	2	2	3
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
A/S=0.8	n-decane	2	2	2	2	3
	n-dodecane	2	2	2	2	3
	n-tetradecane	2	2	2	2	3
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	3	3
	n-dodecane	2	2	2	3	3
	n-tetradecane	2	2	2	3	3
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	3	3
	n-dodecane	2	2	2	3	3
	n-tetradecane	2	2	2	3	3

2: Lower phase or oil-in-water(O/W) microemulsion in equilibrium with excess oil phase.

3: Middle phase microemulsion in equilibrium with excess oil phase and excess water phase.

2̄: Upper phase or water-in-oil(W/O) microemulsion in equilibrium with excess water phase.

을 변화시키는 것이다. 일반적으로 알코올의 사슬 길이가 길수록 계면활성제와 보조계면활성제 필름의 탄성 굽힘 강도(elastic bending modulus)가 증가하며, 가용화력 또한 증가한다[36-38]. 보조계면활성제의 효과는 마이셀 집합체와 유기용매 사이의 알코올 partitioning의 영향을 받으며, 알코올의 partitioning은 농도와 소수성에 따라 변화한다[29-32].

NP 계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일의 3성분으로 이루어진 시스템에 보조계면활성제로서 펜탄올, 옥탄올, 데칸올 등을 각각 첨가할 경우의 상거동에 관하여 살펴보았으며, 특히 보조계면활성제 첨가에 따른 middle-phase 마이크로에멀전 형성에 중점을 두어 실험을 수행하였다. Tables 2-5에 요약한 결과에서 볼 수 있듯이 펜탄올을 NP 계면활성제 시스템에 보조계면활성제로 첨가한 경우, 알코올/계면활성제의 비율 A/S를 증가시킴에 따라 2̄으로부터 3상 영역을 거쳐 2̄로 상전이(transition)가 일어났다. 예를 들면, NP6 계면활성제 시스템의 경우, 25 °C의 온도 조건에서 헥사데칸을 오일로 사용한 경우, A/S=0.2인 조건까지는 이 존재하나, A/S=0.2 이상의 조건에서는 3상 영역이 존재하였다. 이 결과로부터 펜탄올은 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시키는 보조계면활성제로 작용함을 알 수 있다. 또한 온도 증가 혹은 탄화수소 오일의 사슬 길이 감소에 따라 2̄으로부터 3상 영역을 거쳐 2̄로 전이하는데 필요한 보조계면활성제 펜탄올 첨가량이 감

Table 5. Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in systems containing NP10 surfactant, water and hydrocarbon oil

A=Pentanol		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
A/S=0	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.2	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.4	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.6	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.8	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A=Octanol		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
A/S=0	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.2	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.4	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.6	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.8	n-decane	2	2	2	2	3
	n-dodecane	2	2	2	2	3
	n-tetradecane	2	2	2	2	3
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	3	3
	n-dodecane	2	2	2	3	3
	n-tetradecane	2	2	2	3	3
	n-hexadecane	2	2	2	2	2

소함을 알 수 있는데 이는 온도 증가 혹은 탄화수소 오일의 사슬 길 이 감소에 따라 비이온 계면활성제의 소수성이 증가하기 때문이다.

Tables 2-5의 결과로부터 옥탄올과 데칸올을 보조계면활성제로 각

Table 5. (Continued) Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in systems containing NP10 surfactant, water and hydrocarbon oil

A=Decanol		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
A/S=0	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.2	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.4	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.6	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.8	n-decane	2	2	2	2	3
	n-dodecane	2	2	2	2	3
	n-tetradecane	2	2	2	2	3
	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	3	3
	n-dodecane	2	2	2	3	3
	n-tetradecane	2	2	2	3	3
	n-hexadecane	2	2	2	2	2

2: Lower phase or oil-in-water(O/W) microemulsion in equilibrium with excess oil phase.

3: Middle phase microemulsion in equilibrium with excess oil phase and excess water phase.

2̄: Upper phase or water-in-oil(W/O) microemulsion in equilibrium with excess water phase.

각 사용한 경우에도 펜탄올을 첨가한 경우와 동일한 경향을 나타내 었는데, 이는 옥탄올과 데칸올이 모두 소수성을 증가시키는 보조계 면활성제로 작용함을 의미한다. 또한 펜탄올로부터 옥탄올, 데칸올 의 순으로 알코올의 사슬 길이를 증가시키에 따라서 동일한 조건에 서 계면활성제 시스템의 소수성이 증가함을 알 수 있다. 즉, 일정한 온도와 특정 탄화수소 오일에 대하여 2̄으로부터 3상 영역을 거쳐 2 으로 전이하는데 필요한 보조계면활성제 첨가량은 펜탄올로부터 옥 탄올, 데칸올의 순으로 감소함을 알 수 있는데 이는 알코올의 사슬 길이를 증가시키에 따라 보조계면활성제가 보다 소수성의 첨가제로 작용하기 때문이다. 본 실험에서 첨가한 펜탄올, 옥탄올, 데칸올 등 의 보조계면활성제는 NP 계면활성제 시스템에 소수적으로 작용하 며, NP5와 NP6 계면활성제 시스템의 경우에는 25 °C에서 middle-phase 마이크로에멀전을 형성하기 위해서는 소수성의 보조계면활성 제 첨가가 필수적임을 알 수 있다.

3-3. 동적 거동

Tables 2-5에 요약하여 나타낸 상평형 실험 결과를 바탕으로 비이온 계면활성제 수용액과 비극성 오일 사이에 일어나는 동적 거동을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하였다. 25 °C 조건에서 1 wt% 계 면활성제 수용액에 데칸 오일 방울을 수용액 상에 주입하여 동적 거

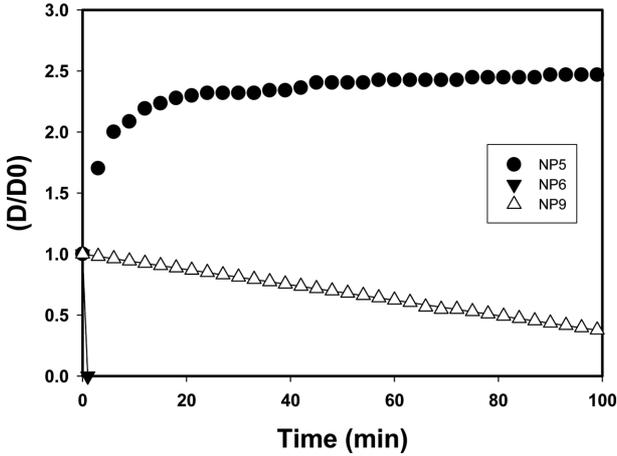


Fig. 1. Measurement of oil drop size with time when a single drop of n-decane oil was injected into 1 wt% surfactant solution at 25 °C.

동 실험을 수행하였다. 시간에 따라 측정된 오일 방울 크기로부터 오일 직경 D 를 초기 오일의 직경 D_0 로 나눈 값인 (D/D_0) 로 표시하여 Fig. 1에 나타내었다. Tables 2-4와 Fig. 1의 결과에서 볼 수 있듯이, 2 조건에 해당하는 NP9 계면활성제 시스템에서는 오일 방울의 크기가 시간에 따라 감소하며, middle-phase 마이크로에멀전이 존재하는 NP6 시스템의 경우에는 대칸 오일 방울이 약 2분 만에 마이크로에멀전에 완전히 가용화되었다. 반면에 2 조건에 해당하는 NP5 시스템에서는 시간에 따라 오일 방울의 크기가 급격하게 증가하였다.

보조계면활성제 첨가가 NP 계면활성제 시스템의 동적 거동에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Fig. 1에 나타난 동일한 계면활성제 시스템에 펜탄올을 $A/S=0.6$ 만큼 각각 첨가한 후 30 °C에서 시간에 따라 대칸 오일의 크기를 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Tables 2-4에서 볼 수 있듯이 각각의 계면활성제 시스템에서 펜탄올을 첨가한 경우의 상평형 결과는 펜탄올을 첨가하지 않은 경우와 동일함을 알 수 있으며, 또한 Fig. 2의 결과에서 볼 수 있듯이 펜탄올을 첨가한 경우의 동적 거동은 Fig. 1과 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있다. 즉, Tables 3-4와 Fig. 2의 결과로부터 2 조건과 3상 영역에 해당하

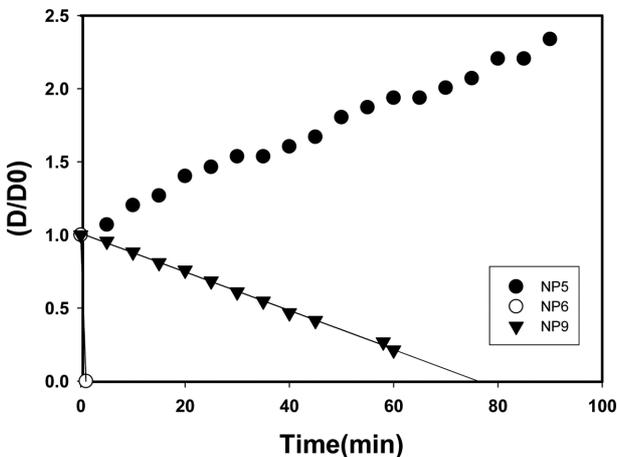


Fig. 2. Measurement of oil drop size with time when a single drop of n-decane oil was injected into 1 wt% surfactant solution at 30 °C where n-pentanol to surfactant ratio was 0.6 by weight.

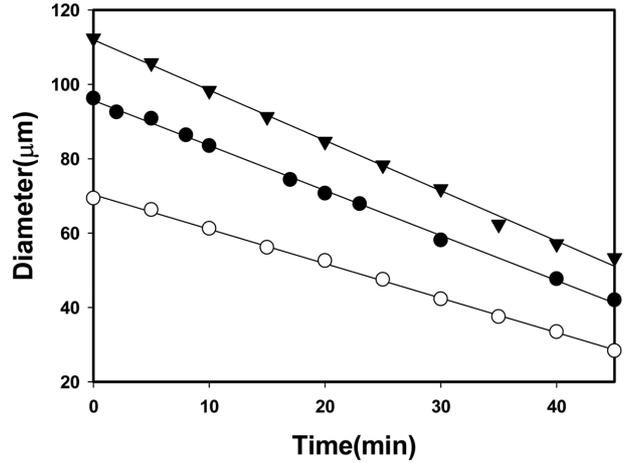


Fig. 3. Measurement of oil drop size with time when a single drop of n-decane oil was injected into 1 wt% NP9 surfactant solution at 25 °C where n-pentanol to surfactant ratio was 1.0 by weight.

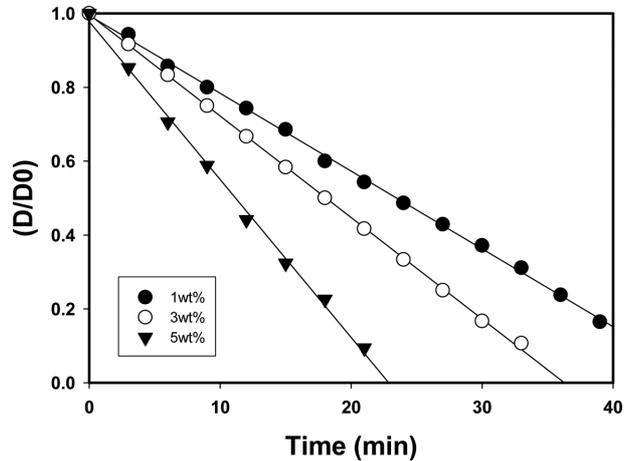


Fig. 4. Effect of surfactant concentration on oil drop size with time when a single drop of n-decane oil was injected into NP9 surfactant solution at 25 °C where n-pentanol to surfactant ratio was 1.0 by weight.

는 조건에서는 오일 방울이 시간에 따라 감소하지만 NP6 시스템에 해당하는 3상 영역에서 오일 방울 크기가 더 빠른 속도로 감소하였다. Figs. 1과 2에 각각 나타낸 NP9 시스템의 2 조건에서의 펜탄올을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 $-d(D/D_0)/dt$ 값은 각각 $1.324 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 과 $6.312 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로서 펜탄올을 보조계면활성제로 첨가한 경우가 2배 이상 큰 것을 알 수 있다. 이는 보조계면활성제가 계면활성제 필름 지역의 packing density를 느슨하게 (flexible) 하여 오일이 계면활성제 집합체 속에 가용화하는 속도를 빠르게 하는 것을 알 수 있다[9,22,23,29].

25 °C에서 보조계면활성제 펜탄올을 $A/S=1.0$ 만큼 1 wt% NP9 계면활성제 수용액에 첨가한 후 대칸 오일 방울을 계면활성제 수용액 상에 주입하여 시간에 따른 오일 크기를 측정된 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 해당 동적 거동 실험 조건은 영역에 해당함을 알 수 있다. 결과에서 볼 수 있듯이 대칸 오일의 가용화 속도를 나타내는 시간에 따른 오일의 크기 변화($-dD/dt$)는 오일의 초기 크기와 상관없이 거의 일정하였다. 또한 Fig. 4에 나타낸

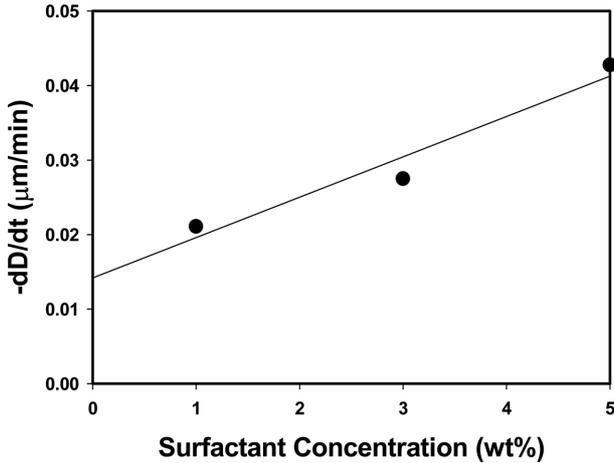


Fig. 5. Effect of surfactant concentration on solubilization rate (-dD/dt) of n-decane oil when a single oil drop was injected into NP9 surfactant solution at 25 °C where n-pentanol to surfactant ratio was 1.0 by weight.

바와 같이 동일한 조건에서 계면활성제 농도를 1, 2, 3 wt%로 각각 변화시키면서 오일 크기를 측정 한 실험 결과에서 볼 수 있듯이 각 계면활성제 농도에서 오일 방울은 시간에 따라 선형적으로 감소하며, Fig. 4의 기울기로부터 구한 1, 2, 3 wt%에서의 가용화 속도(-dD/dt)는 각각 3.50×10^{-3} , 1.63×10^{-2} , 2.58×10^{-2} μm/min로서 수용액 상의 초기 계면활성제 농도 증가에 따라 증가하였다. 또한 Fig. 4의 결과로부터 계면활성제 농도 변화에 따른 가용화 속도 (-dD/dt)를 표시한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 결과에서 볼 수 있듯이 가용화 속도(-dD/dt)는 초기 수용액 상의 계면활성제 농도에 비례하였다.

계면활성제 마이셀에 의한 단일 성분의 피가용화물(solubilize) 가용화가 interface-controlled 메커니즘에 의하여 일어나는 경우, 가용화 속도는 비이온 계면활성제의 농도에 비례하며, 또한 초기의 오일 방울 크기와 무관하게 시간에 따라 선형적으로 감소한다 [26,27,33,34]. 따라서 Figs. 3-5에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 데칸의 가용화 속도(-dD/dt)는 초기의 오일 방울 크기와 무관하게 거의 일정하며, 또한 가용화 속도는 비이온 계면활성제의 농도에 비례하는 경향으로부터 해당 조건에서의 NP 비이온 계면활성제 마이셀에 의한 데칸 오일의 가용화는 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 알 수 있다.

3-4. 계면장력 측정

Spinning drop tensiometer를 사용하여 비극성 탄화수소 오일 데칸과 1 wt% 계면활성제(NP5, NP6, NP9) 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력을 25 °C에서 측정하였다. Tables 2-4에 나타난 것처럼 보조계면활성제를 첨가하지 않은 조건에서의 NP5, NP6, 및 NP9 시스템의 상평형 결과는 각각 2, 3상 영역, 2를 나타냄을 알 수 있다. Fig. 6에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이, NP9 시스템은 평형에 도달하는 데 약 30분이 소요되었으며, 평형에서의 계면장력은 0.154 mN/m의 값을 나타내었다. 반면에 NP5 시스템의 평형에서의 계면장력은 NP6과 NP9 시스템에 비하여 높은 값을 나타내었는데, 이는 오일이 마이셀이나 middle-phase 마이크로에멀전과 같은 계면활성제 집합체에 가용화되는 것이 아니라 계면활성제와 물이 오일상으로 확산하기 때문에 비극성 오일의 제거가 급격하게 감소하는 것으로 알려져 있다

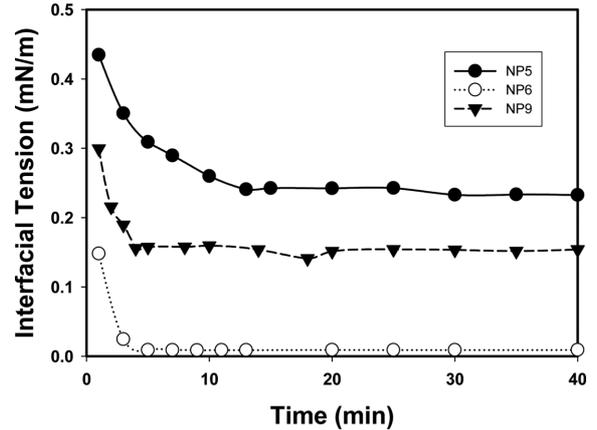


Fig. 6. Dynamic interfacial tension measurement between 1 wt% surfactant solution and n-decane at 25 °C.

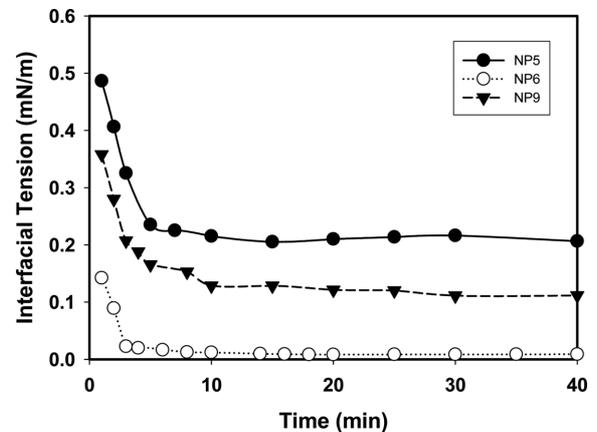


Fig. 7. Dynamic interfacial tension measurement between 1 wt% surfactant solution and n-decane at 30 °C where n-pentanol to surfactant ratio was 0.6 by weight.

[2-11,22-25]. 한편 3상 영역이 존재한 NP6 시스템의 경우에는 평형에서 9.02×10^{-3} mN/m의 매우 낮은 계면장력 값을 나타내었으며, 5분 이내에 평형에 도달하였다. 일반적으로 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ dyne/cm 정도의 매우 낮은 계면장력이 존재함으로써 많은 양의 오일이 middle-phase 마이크로에멀전에 빠른 속도로 가용화될 수 있으며, 특히 계면활성제 시스템의 친수성 및 소수성이 평형을 이루고 있는 PIT 조건에서는 최대의 오일이 제거될 수 있다고 알려져 있다[1-11,22-25].

Fig. 6에 나타난 NP6, NP6, 그리고 NP9 계면활성제 시스템에 보조계면활성제인 펜탄올을 질량 기준으로 A/S=0.6 만큼 각각 첨가한 경우, 30 °C에서 측정한 계면장력 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Tables 2-4에 나타난 것처럼 보조계면활성제를 첨가한 조건에서의 NP5, NP6, 및 NP9 시스템의 상평형 결과는 각각 2, 3상 영역, 2를 나타냄을 알 수 있다. Fig. 7에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 3상 형성 조건에 해당하는 NP6 시스템에서 계면장력이 평형에 도달하는 시간과 평형에서의 계면장력 값은 약 3분과 2.27×10^{-3} mN/m를 각각 나타내었고, NP5 시스템의 2 조건에서는 평형에 도달하는 시간과 계면장력 값이 각각 약 10분과 0.1537 mN/m를 나타내었다. 또한 NP9 시스템의 2 조건에서는 계면장력이 약 10분 이내에 평형에 도달하였고 평형에서의 계면장력 값은 0.0227 mN/m으로서 3상 영역

과 2 조건에서의 측정 결과들의 중간 값을 나타내었다. 펜탄올을 첨가한 경우의 계면장력 측정 결과는 보조계면활성제를 첨가하지 않은 경우와 동일한 경향을 나타내었으나 보조계면활성제를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 평형에 도달하는 시간이 단축되고 평형에서의 계면장력 값도 현저히 낮아짐을 알 수 있다. 이는 첨가한 보조계면활성제가 계면활성제 필름 지역의 packing density를 flexible하게 하여 오일이 쉽게 계면활성제 집합체 속에 가용화할 수 있게 작용함을 의미한다[9,22,23,29].

4. 결 론

본 연구에서는 세제, 세정제, 유화제 등의 용도로 제약, 페인트, 화장품, 세정제, 식품 산업 등에서 널리 사용되어 온 NP 계면활성제 시스템의 마이크로에멀전 형성에 관한 상평형 및 동적 거동 실험을 수행하였다. 실험에서 사용한 펜탄올, 옥탄올, 데칸올 등의 보조계면활성제는 모두 소수성 첨가제로 작용하였으며, 소수성 증가 효과는 첨가제로 사용한 알코올의 사슬 길이 및 첨가량 증가에 따라 증가하였다. 또한 온도 증가 혹은 탄화수소 오일의 사슬 길이 감소에 따라 2로부터 3상 영역을 거쳐 2으로 전이하는데 필요한 보조계면활성제 첨가량이 감소하였는데, 이는 온도 증가 혹은 탄화수소 오일의 사슬 길이 감소에 따라 비이온 계면활성제 시스템의 소수성이 증가하기 때문이다.

상평형 실험 결과를 바탕으로 계면활성제 시스템에 대한 동적 거동 및 계면장력 측정 실험을 수행한 결과, 계면활성제 시스템이 친수적인 조건에서는 비극성 오일의 종류에 상관없이 오일 방울은 계면활성제 마이셀 상에 가용화되어 시간이 지남에 따라 크기가 감소하였다. 또한 비극성 탄화수소 오일의 가용화 속도는 초기의 오일 방울 크기와 상관없이 거의 일정하며, 비이온 계면활성제의 농도에 비례하는 결과로부터 NP 비이온 계면활성제 마이셀에 의한 탄화수소 오일의 가용화는 diffusion-controlled 메커니즘이 아닌, interface-controlled 메커니즘을 따름을 확인하였다. Middle-phase 마이크로에멀전이 존재하는 3상 영역에서는 오일이 수용액 상에 빠른 속도로 가용화되며, 오일이 작은 방울 형태로 유화되는 현상이 관찰되었다. 반면에 계면활성제 시스템이 소수적인 조건에서는 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상과 물과 계면활성제의 오일상으로의 확산으로 인한 오일의 크기 증가가 관찰되었다.

비극성 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력 측정 결과는 동적 거동 실험결과와 일치하는 경향을 나타내었으며, 알코올을 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우와 비교하여 평형에서의 계면장력 값이 감소하였고 또한 평형에 도달하는 시간이 단축되었다. 이는 첨가한 알코올이 계면활성제 집합체 필름의 패킹 밀도를 느슨하게 하여 탄화수소 오일이 쉽게 계면활성제 필름 지역으로 관통할 수 있기 때문인 것으로 이해할 수 있다.

감 사

이 논문은 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(Np. 2010-0021117).

참고문헌

1. Miller, C. A. and Neogi, P., "Interfacial Phenomena : Equilib-

rium and Dynamic Effects," *Surfactant Sci. Ser.*, Marcel Dekker, New York, **17**, 150(1985).

- 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).
- 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).
- 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," *Colloids Surf.*, **40**, 323-345(1989).
- Raney, K. H. and Miller, C. A., "Optimum Detergency Conditions with Nonionic Surfactants: II. Effect of Hydrophobic Additives," *J. Colloid Interface Sci.*, **119**(2), 539-549(1987).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- Shinoda, K. and Friberg, S., "Microemulsions: Colloidal Aspects," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **4**(4), 281-300(1975).
- Solans, C., Pons, R. and Kunieda, H., "Industrial Applications of Microemulsions," Solans, C., Kunieda, H., Eds. *Marcel Dekker Inc.*, New York, **66**, 6(1997).
- Calvo, E., Bravo, R., Amigo, A. and Fadrique, J. G., "Dynamic Surface Tension, Critical Micelle Concentration, and Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Nonyl Phenol Ethoxylates," *Fluid Phase Equilib.*, **282**(1), 14-19(2009).
- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E. and Lester, J. N., "Nonylphenol in the Environment: A Critical Review on Occurrence, Fate, Toxicity and Treatment in Wastewaters," *Environ. Int.*, **34**(7), 1033-1049(2008).
- Ying, G. G., Williams, B. and Kookana, R., "Environmental Fate of Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates - A Review," *Environ.*, **28**(3), 215-226(2002).
- Ahel, M., Giger, W. and Koch, M., "Behavior of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment. I. Occurrence and Transformation in Sewage Treatment," *Water Res.*,

- 28(5), 1131-1142(1994).
18. Servos, M. R., "Review of the Aquatic Toxicity, Estrogenic Responses and Bioaccumulation of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates," *Water Qual. Res. J. Can.*, **34**(1), 123-177 (1999).
19. Fernandez, A. M., Held, U., Willing, A. and Breuer, W. H., "New Green Surfactants for Emulsion Polymerization," *Prog. Org. Coat.*, **53**, 246-255(2005).
20. Shinoda, K. and Takeda, H., "The Effect of Added Salts in Water on the Hydrophile-Lipophile Balance of Nonionic Surfactants: The Effect of Added Salts on the Phase Inversion Temperature of Emulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, **32**(4), 642-646(1970).
21. Smith, D. H., "The Role of Critical Points and Binodal Surfaces in Emulsion Type, HLB, and the Phase Inversion Temperature: Evidence from the Cyclohexane/Water/ i -C₉H₁₉C₆H₄(OC₂H₄)₂OH/Temperature Diagram," *J. Colloid Interface Sci.*, **108**(2), 471-483(1985).
22. 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).
23. Lim, H. K., Lee, S., Mo, D. H. and Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Microemulsion Phase Behavior in NP7 Surfactant System," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(4), 416-422(2011).
24. Bae, M. J. and Lim, J. C., "Dynamic Behavior Study in Systems Containing Nonpolar Hydrocarbon Oil and C₁₂E₅ Nonionic Surfactant," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 46-53(2009).
25. Bae, M. J. and Lim, J. C., "Dynamic Behavior Study Using Videomicroscopy in Systems Containing Nonpolar Hydrocarbon Oil and C₁₀E₅ Nonionic Surfactant Solution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 473-478(2009).
26. Bae, M. J. and Lim, J. C., "Solubilization Mechanism of Hydrocarbon Oils by Polymeric Nonionic Surfactant Solution," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 24-30(2009).
27. Bae, M. J. and Lim, J. C., "Solubilization Mechanism of n-Octane by Polymeric Nonionic Surfactant Solution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(1), 15-20(2009).
28. Lim, J. C., "Effect of Formation of Calcium Soap or Calcium Carbonate on Foam Stability in Aqueous Surfactant Systems," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(8), 929-935(2004).
29. Lim, J. C., Miller, C. A. and Yang, C. H., "Effect of Alcohol on Equilibrium and Dynamic Behavior of a System Containing a Non-ionic Surfactant and Triolein," *Colloids Surf.*, **66**(1), 45-53 (1992).
30. Plucinski, P. and Reitmeir, J., "The Influence of Cosurfactants on the Solubilization of Phenylalanine in Water-in-Oil Microemulsion," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **97**(2), 157-167(1995).
31. Chai, J. L., Li, G. Z., Zhang, G. Y., Lu, J. J. and Wang, Z. N., "Studies on the Phase Behavior of the System APG/Alcohol/Alkane/H₂O with Fishlike Diagrams," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **231**(1-3), 173-180(2003).
32. Bayrak, Y. and Iscan, M., "Studies on the Phase Behavior of the System Non-ionic Surfactant/Alcohol/Alkane/H₂O," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **268**(1-3), 99-103(2005).
33. Lim, J. C., "Solubilization of Hydrocarbon Oils by C₁₂E₈ Nonionic Surfactant Solution," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**(3), 219-225(2007).
34. Lim, J. C., "Solubilization of Mixture of Hydrocarbon Oils by C₁₂E₈ Nonionic Surfactant Solution," *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**(1), 59-65(2008).