

극성 오일, 비이온성 계면활성제를 포함한 계에서의 Videomicroscopy를 이용한 동적 거동에 관한 연구

임 종 주

동국대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 2월 5일 접수, 1997년 3월 19일 채택)

Dynamic Behavior Study Using Videomicroscopy in Systems Containing Polar Oils and Nonionic Surfactant

Jong-Choo Lim

Dep. of Chem. Eng., Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
(Received February 5, 1997, Accepted March 19, 1997)

요 약 : Videomicroscopy를 이용하여 비이온성 계면활성제 수용액과 oleyl alcohol, oleic acid와 같은 극성 오일을 접촉시켰을 때 일어나는 동적 거동을 관찰하였다. Vertical-stage의 현미경을 사용하여 비이온성 계면활성제 수용액상 위에 동일한 부피의 오일 상을 주입하여 두 상을 접촉시켰을 때 일어나는 계면현상들, 특히 detergency 결과에 중요한 영향을 미치는 중간상 형성, 확산에 의한 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상 등을 관찰하였다. 극성 오일로 각각 oleyl alcohol과 oleic acid를 사용하여 1wt% $C_{12}E_5$ 수용액과의 동적 거동을 관찰한 결과는 동일한 경향을 나타내었다. 즉 운점보다 낮은 온도 조건에서는 오일상과 계면활성제 수용액상의 상호작용이 거의 없는 것을 관찰할 수 있었으며, oleyl alcohol을 사용하여 운점보다 높은 온도 조건인 35°C, 40°C, 51.7°C에서 실험한 경우 lamellar liquid crystal이 중간상으로 형성되었고 확산에 의한 과포화로 인한 자발적 유화 현상을 관찰할 수 있었다. 또한 oleyl alcohol 시스템에 대한 개략적인 상 평형도를 이용하여 각 온도 조건에서 oleyl alcohol과 계면활성제 수용액상이 접촉할 때 일어나는 중간상의 생성 및 자발적 유화 현상 등의 동적 현상들을 diffusion path를 사용하여 이해하였다.

Abstract : Enhanced videomicroscopy was used to observe the dynamic behavior which occurred when water containing pure nonionic surfactant was carefully contacted with equal volumes of polar oils such as oleyl alcohol and oleic acid at various temperatures. A key component of the system is a vertical-stage microscope which provides for stable interfaces by locating the oil above the denser aqueous phase. This arrangement allowed intermediate phases formed at the surface of contact to be clearly observed, as well as any spontaneous emulsification which developed. Contacting experiments with $C_{12}E_5$ as the surfactant and with pure oleyl alcohol and oleic acid soils showed little activity below the cloud point but vigorous activity at higher temperatures including formation of an intermediate lamellar liquid crystalline phase. Diffusion path theory, which allows prediction of spontaneous emulsification resulting from diffusion and of intermediate phase formation during contacting processes, was used to understand the dynamic behavior seen during contacting experiments. Tentative diffusion paths for the contacting experiments with pure oleyl alcohol were presented with the aid of a partial phase diagram of the oleyl alcohol-water- $C_{12}E_5$ system.

1. 서 론

계면활성제는 섬유, 제지, 사진, 도료, 화장품, 의약품, 농약, 금속, 토목·건축, 유탄유, 식품, 전자 산업 등 많

은 산업 분야에서 여러 용도로 널리 이용되고 있으며 이러한 다양한 응용분야 중에서 가장 중요한 분야가 전 세계 계면활성제 생산량의 50% 이상이 소요되고 있는 세제 산업이라고 할 수 있다. 그러나 이러한 계면활성제

의 중요한 응용분야이며 또한 많은 연구가 진행되어 왔지만 detergency 과정의 복잡성으로 인하여 아직도 detergency 메카니즘의 규명이 철저히 이루어지지 않고 있다[1, 2].

요사이 세제 산업에서 재래의 cotton fabric을 대상으로 한 비교적 고온의 washing에서, polyester와 같이 의복에 많이 사용되는 인조 직물(synthetic fabric)에 적용할 수 있으며, 또한 많은 에너지의 절약이 가능한 낮은 온도에서의 washing(low temperature detergency)이 대두됨에 따라서 비교적 낮은 온도에서도 세척력이 우수한 비이온성 계면활성제의 중요성이 더해 가고 있다. 또한 비이온성 계면활성제는 세제 산업에서 많이 쓰여 왔던 음이온성 계면활성제에 비하여 낮은 임계미셀농도(critical micelle concentration, CMC), 특정 온도에서 micellar solution이 surfactant-rich phase(L₁)와 surfactant-lean phase(W)로 분리되는 운점 현상(cloud point phenomena), low foaming 및 비교적 경도(hardness)에 덜 민감한 장점들을 갖고 있다[3].

요사이 비이온성 계면활성제의 중요성이 대두되는 인조 직물의 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 메카니즘만으로는 의복 표면에 부착되어 있는 오일의 효과적인 완전한 제거가 이루어지지 않으며 최근의 연구결과들에 의하면 solubilization-emulsification이 중요한 detergency 메카니즘으로 제안되었다[4-10].

예를 들면 hydrocarbon 오일의 경우 비이온성 계면활성제-hydrocarbon 오일-물 삼성분 계의 PIT(phase inversion temperature) 혹은 HLB(hydrophilic-lipophilic balance) temperature에서 생성되는 middle-phase microemulsion에 hydrocarbon 오일이 최대 용해되어 제거되며[4-6], triglyceride 오일의 경우도 중간상(intermediate phase)으로 형성된 middle-phase microemulsion에 triglyceride 오일이 최대 용해됨이 알려졌다[7, 8]. 또한 비이온성 계면활성제 n-dodecyl trioxyethylene monoether(C₁₂H₂₅O(CH₂CH₂O)₃H, C₁₂E₃)와 음이온성 계면활성제 Neodol 23-3S 혼합물의 경우에도 n-hexadecane이 시스템의 PIT 조건에서 형성된 middle-phase microemulsion에 최대 용해되는 것이 알려졌다[9]. 한편 sodium octanoate, potassium octanoate와 같은 음이온성 계면활성제 시스템의 경우에도 n-decanol이 lamellar liquid crystalline phase가 중간상으로 형성되는 조건하

에서만 많은 양의 n-decanol이 제거될 수 있는 것으로 밝혀졌다[10, 11].

많은 양의 오일을 용해하여 제거할 수 있는 middle-phase microemulsion 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 interdiffusion에 의하여 생성되며 이러한 surfactant-rich 중간상의 생성 여부를 예측하는 것은 바로 해당되는 시스템의 detergency 결과를 예측할 수 있는 중요한 관건이 된다[7-11].

이러한 중간상의 형성을 예측할 수 있는 방법의 하나로 제안된 것이 diffusion path analysis이다. Diffusion path analysis는 semi-infinite한 비평형(non-equilibrium) 상태의 두 상(phase)이 접촉되었을 때 등은 상태에서의 두 상 사이에 일어나는 확산과정을 나타낼 수 있는 방법으로 금속이나 세라믹 시스템에서 널리 사용되어 왔으며[12, 13], 본 연구에서 관심의 대상인 계면활성제를 포함한 액상 시스템에서도 적용될 수 있음이 밝혀졌다[14, 15].

두 개의 semi-infinite한 비평형 상들이 접촉하였을 때 일어나는 두 상 사이의 확산에 관해서는 이미 많은 연구결과들이 발표되었다[12, 16-18]. 특히 액상 시스템에서 비평형 상태의 두 상 사이의 확산현상을 diffusion path analysis를 이용하여 해석하기 위한 중요한 가정은 두 상 사이에서 일어나는 확산이 계면에서의 흡착(adsorption)이나 탈착(desorption)에 비하여 속도가 가장 느리다는 것이다. 이는 계면에서 국부 열역학적 평형(local thermodynamic equilibrium)이 성립하며, 또한 확산이 전체 속도를 지배하는(diffusion-limited) 조건을 뜻하는 것으로 실제 계면활성제를 포함한 액상 시스템의 경우에 이러한 조건들이 만족되는 것으로 밝혀졌다[14, 15, 19]. 또한 계면활성제, 오일, 물로 이루어진 삼성분계에서 오일상(1)과 계면활성제 수용액상(2)의 밀도 ρ 는 동일하고(즉 $\rho_1 = \rho_2$), 성분 i 의 각 상에서의 확산계수 D^i 는 일정한 값을 가지며 오일상과 계면활성제 수용액상에서 동일하다고(즉 $D^i_1 = D^i_2$) 가정하면 계면에서의 조성은 시간에 관계없이 일정한 값을 가지며 두 상 사이의 일정한 온도와 압력하에서의 확산 현상은 삼상 선도(ternary phase diagram)에 직선 segment의 형태로 나타낼 수 있다[7, 14, 15, 19].

따라서 본 연구에서는 detergency 과정에서 제거해야 할 중요한 오일 중의 하나인 long-chain alcohol과 long-chain acid 시스템에 대하여 videomicroscopy를 이

용하여 관찰한 동적 현상을 diffusion path analysis를 이용하여 해석함으로써 detergency 결과에 중요한 영향을 미치는 중간상 형성, 확산에 의한 과포화(supersaturation)로 인하여 일어나는 자발적 유화(spontaneous emulsification) 현상 등에 관하여 이해하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에서 극성 오일로 사용한 oleyl alcohol과 oleic acid는 Aldrich의 순도 98% 실험실용 제품을 별다른 정제과정없이 그대로 사용하였다. 계면활성제는 일본 Nikko Chemical에서 구입한 순도 99% 이상의 순수 비이온성 계면활성제 n-dodecyl pentaoxyethylene monoether($C_{12}E_5$)를 사용하였으며, 계면장력 측정에 의한 임계미셀농도는 6.5×10^{-5} mol/L, 상평형 실험에 의한 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액의 운점은 31°C이었다. 시료 제조를 위한 물은 이온교환 시스템과 이중 증류를 거친 초순수 증류수를 사용하였으며 oleic acid 실험에 사용한 NaCl은 Aldrich의 실험실용 제품을 그대로 사용하였다.

2.2. 실험방법

극성 오일의 첨가에 따른 $C_{12}E_5$ 계면활성제 수용액의 온도에 따른 상변화 실험은 온도가 0.1°C까지 정확히 조절이 가능한 항온조를 이용하여 실험하였다. 농도 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액 10 ml를 넣은 13 mm 직경의 시험관에 극성 오일을 각각 중량 기준으로 각각 0, 0.038, 0.072, 0.10% 첨가한 후 와류믹서(vortex mixer)에서 시료가 균일상이 될 때까지 혼합하고 test tube rotator에서 1일 동안 회전시킨 후 항온조에서 온도를 1°C 증가시키면서 해당되는 온도 조건에서 각 시료가 평형에 도달할 때 존재하는 상의 종류 및 수를 관찰하였다. 이때 존재하는 각 상의 부피 및 외관(appearance)의 변화가 없을 때 평형에 도달한 것으로 간주하였으며, lamellar liquid crystalline phase(L_a)는 cross polarizers를 사용하여 확인하였다.

동적 거동 실험은 비평형 상태가 접촉하였을 때 두 상 사이의 확산에 의한 중간상의 생성, 자발적 유화 현상 및 계면의 이동을 관찰하기에 적합한 vertical stage microscopy를 이용하여 관찰하였다. 이 방법은 50 mm 길이, 4 mm 폭, 400 μ m 두께를 가진 장방형 glass capillary(Vitrodynamics Inc.)의 1/2을 계면활성제 수용액으로 채운 후 microscopy의 heating stage에 장착한 후 실험 온도 조건에서 동일한 부피의 오일상을 특별히

고안된 모세관 주사기를 사용하여 조심스럽게 주입한 다음 오일상과 계면활성제 수용액상의 계면에서 일어나는 계면현상을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하는 것으로 diffusion path analysis를 이용하여 중간상의 생성 여부를 판단할 수 있는 유용한 방법으로 알려져 있다[4-7, 10, 15].

3. 결과 및 고찰

3.1. 상 거동 (Phase Behavior)

극성 오일 첨가의 $C_{12}E_5$ 비이온성 계면활성제 수용액 상 거동에 미치는 영향을 알아보기 위하여 10 ml의 1 wt% $C_{12}E_5$ 비이온성 계면활성제 수용액에 극성 오일인 oleyl alcohol을 중량 기준으로 각각 0, 0.038, 0.072, 0.10%를 첨가한 시료들의 온도에 따른 상 거동을 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 oleyl alcohol을 첨가하지 않은 경우에는 L_1 phase가 surfactant-rich phase(L_1)와 surfactant-lean phase(W)로 분리되는 운점은 30.9°C이고 또한 $W+L_1$ 으로부터 $W+L_a$ 로 전이되는 온도, 즉 $W+L_1+L_a$ 의 삼상(three-phase)으로 존재하는 온도는 52.9°C인 것을 알 수 있다. 이 결과는 문헌상에 보고되어 있는 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액의 운점 31.5°C와 $W+L_1+L_a$ 의 삼상으로 존재하는 온도인 53.0°C와 거의 일치하는 것을 알 수 있다[20, 21].

Fig. 1로부터 온도를 증가시키에 따라, 즉 비이온성 계면활성제 시스템을 더욱 소수성(hydrophobic)을 갖게 함에 따라, 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액이 $L_1 \rightarrow W+L_1 \rightarrow W+L_1+L_a \rightarrow W+L_a$ 으로 각각 상 전이(phase transition)되는 온도가 극성 오일인 oleyl alcohol을 첨가함에 따라 감소하며 또한 첨가한 oleyl alcohol의 양을 증가시키에 따라 감소폭도 증가함을 알 수 있다. 예를 들면 0.038%의 oleyl alcohol을 첨가하면 운점은 30.9°C에서 23.6°C로 감소하며, 0.10%의 oleyl alcohol을 첨가하면 운점은 9.3°C로 감소하였다. 이는 소수성의 oleyl alcohol을 첨가함에 따라 시스템은 보다 소수성이 되므로 oleyl alcohol을 첨가하지 않은 경우에 일어나는 $C_{12}E_5$ 수용액의 $L_1 \rightarrow W+L_1 \rightarrow W+L_1+L_a \rightarrow W+L_a$ 로의 상 전이가 일어나기 위해서는 온도를 감소시켜서 시스템을 보다 친수성(hydrophilic)을 갖게 하여야 하기 때문이다. 이러한 소수성의 long-chain alcohol의 첨가 효과는 비이온성 계면활성제 시스템에서 온도를 증가시키거나 음이온성 계면활성제 시스템에서 염도(salinity)를 증가시키으로써 계면활성제 시스템이 보다 소수성을 갖도록 하는 효과와 유사한 것으로 알려져 있다[22-24].

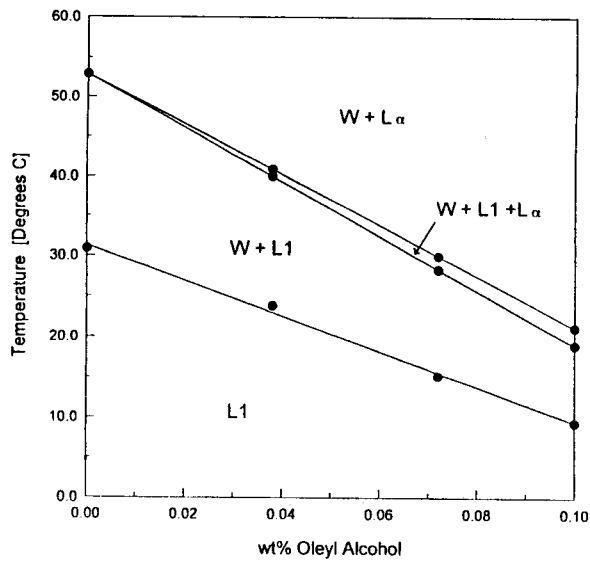


Fig. 1. Partial phase diagram of $C_{12}E_5$ -water-oleyl alcohol mixtures where total surfactant concentration is 1 wt%.

또한 Fig. 1의 결과로부터 oleyl alcohol을 첨가하지 않은 경우 $W+L_1+L_\alpha$ 의 삼상이 일정 온도 52.9°C에서 존재하는 것에 비하여 oleyl alcohol을 첨가한 경우는 삼상이 어떤 온도 범위 내에서 존재하는 것을 알 수 있다. 예를 들면 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 0.038 wt%의 oleyl alcohol을 첨가한 경우에는 $W+L_1+L_\alpha$ 의 삼상이 40.9°C에서 40.9°C의 온도 범위에서 존재하였으며, 0.10 wt%를 첨가한 경우에는 18.9°C에서 21.1°C의 온도 범위에서 존재하였다. 이 결과는 oleyl alcohol을 첨가하지 않은 $C_{12}E_5$ -물로 이루어진 이성분 계의 경우 Gibbs' 상률(phase rule)에 의하면 일정한 압력(1atm) 하에서 삼상이 존재하는 경우의 자유도(degree of freedom)는 0인 것에 반하여 oleyl alcohol을 첨가한 경우는 자유도가 1이 되기 때문이며, 이 결과는 본 실험에서 사용한 $C_{12}E_5$ 가 거의 순도 100%에 가까운 비이온성 계면활성제라는 것을 나타내는 것이다.

또 한가지 주목할 만한 것은 삼상이 존재하는 온도 영역이 oleyl alcohol 첨가량을 증가시킴에 따라 증가하는 것으로 예를 들어 0.038 wt%의 oleyl alcohol을 첨가한 경우에는 $W+L_1+L_\alpha$ 의 삼상이 0.9°C의 온도 영역에서 존재하는 것에 반하여 0.10 wt%를 첨가한 경우에는 2.2°C의 온도 영역에서 존재하는 것을 알 수 있으며, 이러한 경향은 long-chain alcohol을 첨가제로 사용한 다른 계면활성제 시스템에서도 찾아볼 수 있다[8, 22].

3.2. 동적 거동 (Dynamic Behavior)

비이온성 계면활성제 수용액과 극성 오일 사이에 일어나는 동적 거동을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하였으며, 극성 오일로는 oleyl alcohol과 oleic acid를 long-chain alcohol 및 acid의 모델 오일로 각각 사용하였다. Oleyl alcohol을 사용한 실험은 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액의 운점 30.9°C 보다 낮은 27°C와 운점보다 높은 온도 조건인 35°C, 40°C, 51.7°C에서 각각 수행하였으며, Fig. 1에서 볼 수 있듯이 운점보다 높은 온도 조건에서의 초기 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액은 $W+L_1$ 의 두 상으로 존재하였다.

극성 오일로 oleic acid를 사용한 실험도 oleyl alcohol의 경우와 유사한 방법으로 수행하였다. 운점보다 낮은 26.7°C와 운점보다 높은 온도 조건인 35°C, 40°C, 60°C에서 각각 실험을 수행하였으며, 초기 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 35°C와 40°C에서는 $W+L_1$ 의 두 상으로 존재하였으며, 60°C에서는 $W+L_\alpha$ 의 두 상으로 이루어져 있었다.

극성 오일로 각각 oleyl alcohol과 oleic acid를 사용하여 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액과의 동적 거동을 관찰한 결과는 동일한 경향을 나타내었다. 따라서 oleyl alcohol을 사용하여 운점보다 낮은 27°C와 운점보다 높은 온도 조건인 35°C, 40°C, 51.7°C에서 각각 실험한 결과와 oleic acid의 60°C에서의 실험 결과에 관해서만 논하였으며, diffusion path analysis를 적용하여 실험 결과를 해석하였다. 앞에서 언급했듯이 diffusion path analysis는 semi-infinite한 비평형 상태의 오일상과 계면활성제 수용액상이 접촉할 때 일어나는 확산에 의한 중간상의 생성, 자발적 유화 현상 등을 이해하는 데 유용하며, 본 연구에서는 oleyl alcohol 시스템에 대한 개략적인 상 평형도(phase equilibrium diagram)를 이용하여 가능한 diffusion path를 나타내었다.

3.2.1. Oleyl alcohol 실험 결과

운점보다 낮은 27°C의 온도 조건에서 L_1 으로 존재하는 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액을 oleyl alcohol과 접촉시켰을 경우, 오일상과 계면활성제 수용액상의 상호작용이 거의 없는 것을 관찰할 수 있었다. 즉 본 연구에서의 주요 관심사인 중간상 형성이나 오일상과 계면활성제 수용액상과의 확산에 의한 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상 등을 관찰할 수 없었으며, Fig. 1을 기초로 하여 작성한 개략적인 상 평형도(phase equilibrium diagram)를 이용하여 가능한 diffusion path를 나타내었다. Fig. 2에 점선으로 나타낸 바와 같이 27°C에서의 diffusion path는 $W+L_2$ 의 두 상으로 존재하는 지역의 대응선(tie

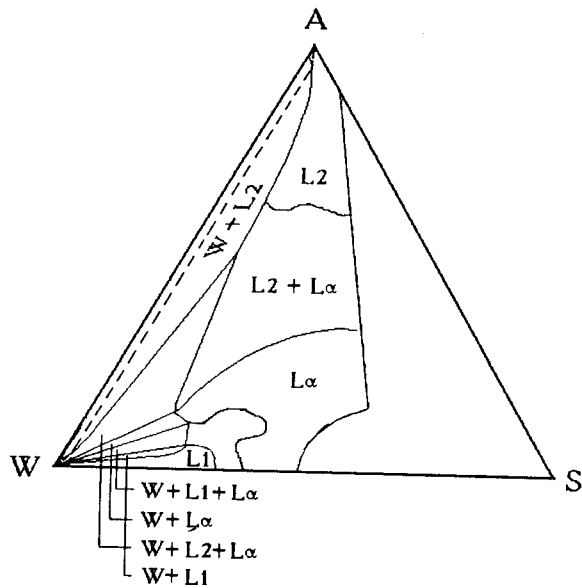


Fig. 2. Schematic diffusion path in $C_{12}E_5$ -water-oleyl alcohol system at 27°C . Initial surfactant solution has L_1 phase.

line)을 따라 진행하는 형태로 나타낼 수 있다.

1 wt% $C_{12}E_5$ 의 운점 30.9°C 보다 높은 온도 35°C 에서는 초기 계면활성제 수용액은 $W+L_1$ 의 두 상으로 존재하며, 따라서 계면에 존재하는 surfactant-rich L_1 상이 오일상과 접촉하였다. 계면활성제 수용액과 동일한 부피의 oleyl alcohol을 L_1 상과 계면에서 접촉시키자 L_1 내에서의 오일의 자발적 유화 현상과 lamellar liquid crystal L_α 가 중간상으로 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 계면에 존재하는 L_1 이 중간상 L_α 의 형태로 바뀌는 것이 연속적으로 일어나지 않고 간헐적으로 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 중간상으로 물(W)이 또한 형성되어 L_1 상과 오일상과의 접촉을 둔화시켰기 때문이며, 중간상으로 계면에 형성된 L_α 가 어두운 형태를 띠고 있는 것으로부터도 확인할 수 있었다. 즉 L_α 가 어두운 형태로 존재하는 것은 L_α 의 myelins가 물과 섞여 있다는 것을 의미하는 것으로 다른 실험에서도 확인된 바 있다[7, 15, 19].

온도 35°C 에서 1 wt% $C_{12}E_5$ 와 oleyl alcohol을 접촉시켰을 때 일어나는 L_1 내에서의 오일의 자발적 유화 현상과 중간상으로 형성된 L_α 와 W 상들을 Fig. 3에 나타내었으며, 이 조건에서의 가능한 diffusion path를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 점선으로 나타낸 것과 같이 diffusion path는 확산에 의하여 중간상으로 L_α 와 W 상들이 형성되는 것을 예측하며, 또한 L_1 내에서 오일이

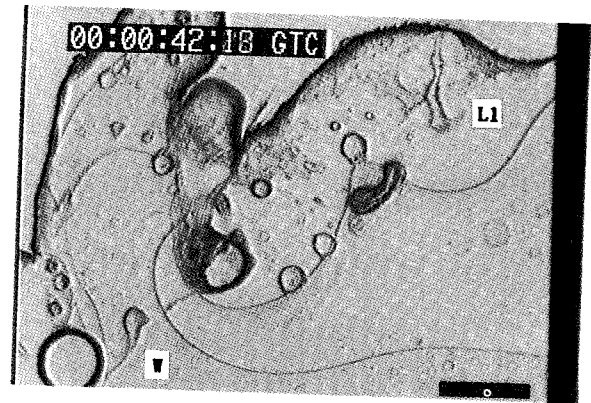


Fig. 3. Dynamic behavior for $C_{12}E_5$ /oleyl alcohol system at 35°C showing spontaneous emulsification of oil in the aqueous phase and formation of intermediate liquid crystalline(L_α) and water(W) phases(Bar on the video frame corresponds to 0.1 mm).

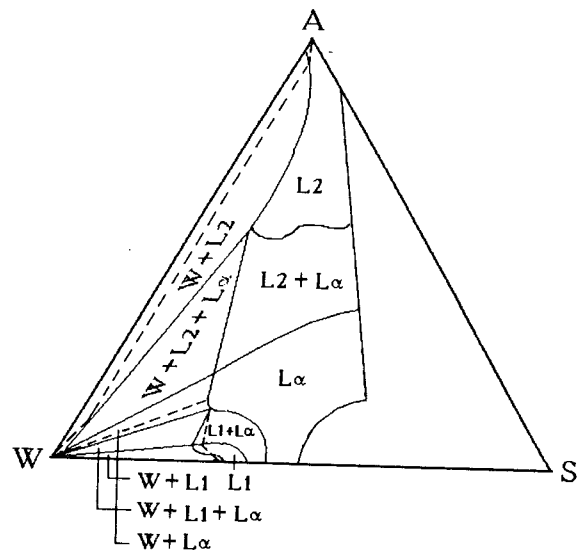


Fig. 4. Schematic diffusion path for $C_{12}E_5$ -water-oleyl alcohol system at 35°C .

과포화되는 영역, 즉 L_1 내에서의 오일의 자발적 유화 현상을 나타내고 있다.

온도를 40°C 로 하여 실험한 경우는 계면에 존재하는 L_1 이 중간상 L_α 의 형태로 바뀌는 것이 연속적으로 일어나는 것을 제외하고는 35°C 의 결과와 거의 유사하였다. 이는 35°C 에서 중간상으로 L_α 와 W 상들이 모두 형성된 것에 비하여 중간상으로 L_α 상만이 형성되는 것을 의미하며, 40°C 에서의 가능한 diffusion path를 Fig. 5에 점선

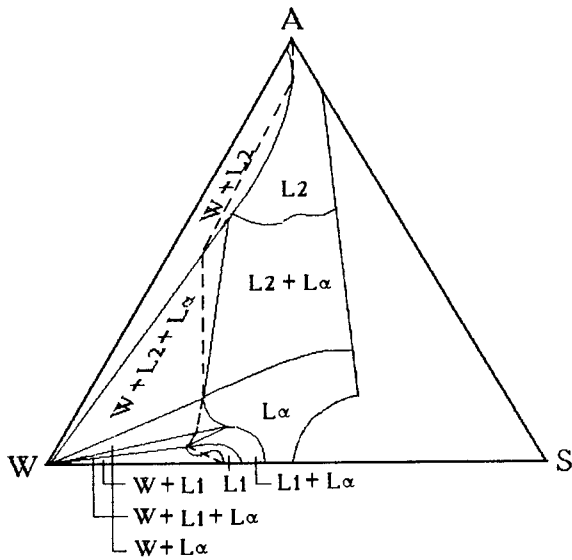
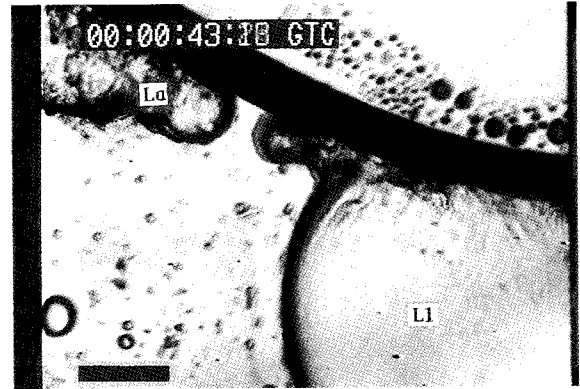


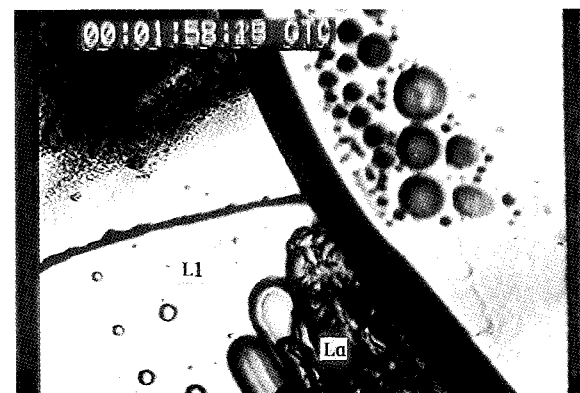
Fig. 5. Schematic diffusion path for $C_{12}E_5$ -water-oleyl alcohol system at $40^\circ C$.

으로 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 것과 같이 diffusion path는 확산에 의하여 중간상으로 L_α 상이 형성되는 것과 L_1 내에서의 오일의 자발적 유화 현상을 나타내고 있다.

$C_{12}E_5$ 수용액을 oleyl alcohol과 $51.7^\circ C$ 에서 접촉시켰을 경우에 videomicroscopy를 이용하여 관찰한 동적 거동을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6 (A)에서 볼 수 있듯이 초기에 계면활성제 수용액상에 존재하는 L_1 이 중간상 L_α 의 형태로 바뀌는 것을 알 수 있으며, 계면활성제 수용액의 오일상으로의 확산에 의하여 일어나는 물의 자발적 유화 현상과 이로 인하여 생성된 물방울을 오일상 내에서 관찰할 수 있었다. Fig. 6 (B)에서는 L_1 이 중간상 L_α 의 형태로 완전히 변환된 것과 확산에 의한 오일상 내에서의 물의 자발적 유화와 L_1 내에서의 오일의 자발적 유화 현상이 동시에 일어난 것을 볼 수 있다. 이는 $35^\circ C$ 와 $40^\circ C$ 에서의 경우 L_1 내에서의 오일의 자발적 유화 현상만을 관찰한 결과와 대조되는 흥미로운 결과로서, 비이온성 계면활성제 시스템의 경우 온도를 증가시키면 계면활성제가 보다 소수성을 갖게 되며 따라서 계면활성제의 오일상 내로의 확산에 동반되는 물로 인한 오일상 내에서의 물의 자발적 유화만이 존재할 것이라는 예측과 다른 것이다. 이는 많은 양의 오일을 용해할 수 있는 middle-phase microemulsion 혹은 lamellar liquid crystalline phase 같은 surfactant-rich phase들과 오일상 사이에 존재하는 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ dyne/cm의 매우 낮



(A)



(B)

Fig. 6. Video frames showing dynamic behavior after the contact of 1 wt% $C_{12}E_5$ with oleyl alcohol at $51.7^\circ C$ (A) rapid transformation of L_1 drops into liquid crystal(L_α) accompanied by spontaneous emulsification of water in the oil phase ; (B) intermediate lamellar liquid crystal(L_α) beneath the interface(Bar on the video frame corresponds to 0.1 mm).

은 계면장력으로 인하여 L_1 내에서의 오일의 자발적 유화 현상이 동시에 일어난 것으로 생각할 수 있다[4-10]. Fig. 7은 $51.7^\circ C$ 에서의 diffusion path를 나타낸 것으로, 중간상으로 L_α 상이 형성되며, 또한 L_1 내에서의 오일의 자발적 유화와 오일상 내에서의 물의 자발적 유화 현상이 동시에 일어나는 것을 나타내고 있다.

3.2.2. Oleic acid 실험 결과

비이온성 계면활성제 $C_{12}E_5$ 수용액과 oleic acid와의 동적 거동을 관찰한 실험에서는 초기의 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액에 0.1 N NaCl를 첨가한 것을 제외하고는 oleyl

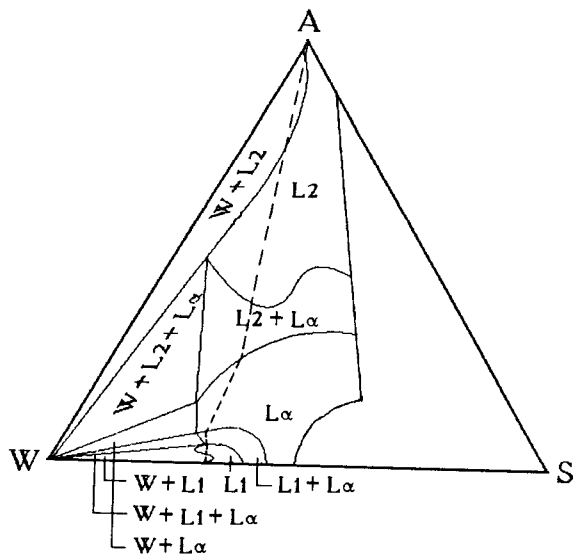


Fig. 7. Schematic diffusion path for oleyl alcohol system at 51.7°C.

alcohol 시스템과 동일한 방법으로 수행하였다. 염(salt)을 계면활성제 수용액에 첨가한 이유는 oleic acid 분자의 해리로 인하여 존재할지도 모르는 전기 이중층(electrical double layer) 효과를 억제하기 위한 것이다.

60 °C의 온도 조건에서 W+L_α의 두 상으로 존재하는 1 wt% C₁₂E₅ 수용액 위에 동일 부피의 oleic acid를 조심스럽게 주입하여 오일상과 수용액상을 접촉시키자 계면활성제 수용액의 오일상으로의 확산에 의한 물의 자발적 유화 현상과 이로 인하여 생성된 물방울이 오일상 내에서 관찰되었다. 물의 자발적 유화 현상에 의하여 오일상과 계면활성제 수용액상의 계면에 물(water phase)이 중간상으로 형성되었으며, 생성된 물은 계면활성제 수용액에 비하여 낮은 계면활성제 농도를 가짐으로 인하여 계면활성제의 오일상으로의 확산 현상을 더디게 하였으며 따라서 liquid crystal이 오일상으로 용해되는 것을 방해함으로써 오일상 내에서의 물의 자발적 유화 현상과 같은 오일상과 계면활성제 수용액상의 상호작용(interaction)을 둔화시켰다.

그러나 중간상으로 계면에 생성된 수막(water film)은 계면활성제 수용액의 밀도보다 크므로 잘 알려진 Rayleigh-Taylor 형태의 계면 불안정성(interfacial instability)을 일으키게 되고, 궁극적으로는 계면에 생성된 수막이 파괴되었다[25]. 수막의 파괴로 인하여 수용액상의 liquid crystal은 오일상과 다시 접촉하게 되며 계면활성제의 오일상으로의 확산 현상에 의하여 물의 자발적 유화 현상이 다시 일어났다. 이러한 현상은 오일상과 계면

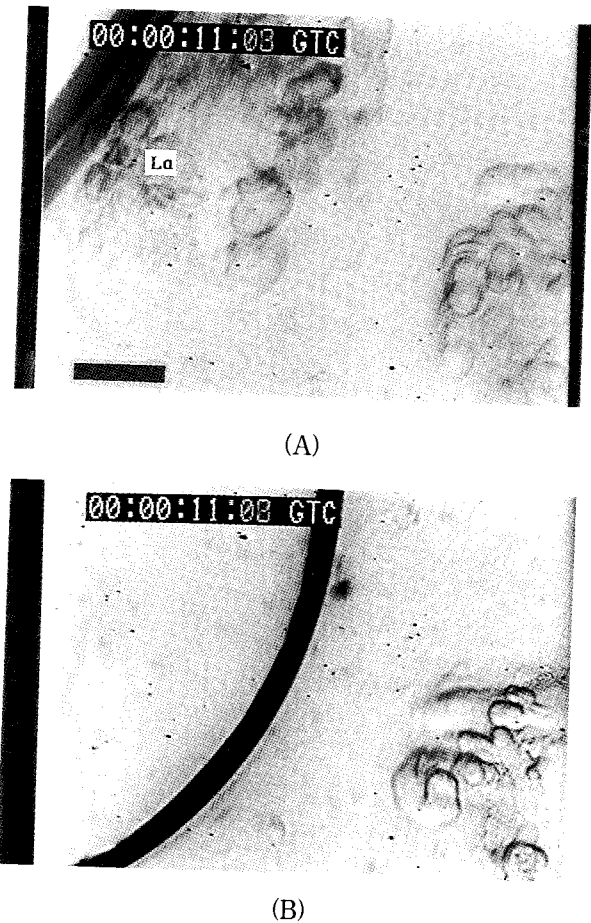


Fig. 8. Dynamic behavior for C₁₂E₅/oleic acid system at 60 °C (A) before the interaction between liquid crystal and oil phase ; (B) 5 seconds later, after the interaction(Bar on the video frame corresponds to 0.1 mm).

활성제 수용액상의 계면에 물이 중간상으로 형성되어 오일상과 liquid crystal의 접촉을 방해할 때까지 계속되다가 형성된 수막이 계면 불안정성에 의하여 파괴되면 다시 반복되었으며, 계면활성제 수용액상의 모든 liquid crystal이 오일상으로 용해될 때까지 관찰되었다.

Fig. 8 (A)에서 물의 자발적 유화 현상에 의하여 생성된 오일상 내의 물방울 및 liquid crystal과 오일상 사이에 생성된 수막이 Rayleigh-Taylor 형태의 계면 불안정성에 의하여 파괴되면서 liquid crystal이 오일상으로 용해되기 직전의 모습을 관찰할 수 있으며, Fig. 8 (B)에는 liquid crystal이 오일상으로 용해된 바로 후의 모습을 나타낸 것으로 계면 근처에 존재하는 liquid crystal이 없음으로 인하여 오일상과 계면활성제 수용액상의 상호작용이 거의 둔화된 상태를 볼 수 있다.

60 °C에서의 동적 거동을 초기 C₁₂E₅ 수용액이 W+L₁

의 두 상으로 존재하는 온점보다 높은 온도 조건에서의 결과들과 비교해 보면, 계면 근처에 liquid crystal이 존재할 경우 liquid crystal과 오일상과의 상호작용이 매우 빠르게 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 비이온성 계면활성제 시스템의 경우 온도를 증가시키면 시스템이 보다 소수성을 갖게 되기 때문이며, 음이온성 계면활성제 시스템에서 염도(salinity)를 증가시키는 효과와 유사한 것으로 알려져 있다[22-24].

4. 결 론

비이온성 계면활성제 $C_{12}E_5$ 수용액과 long-chain alcohol 및 acid의 모델 오일로 각각 사용한 oleyl alcohol과 oleic acid의 극성 오일 사이에 일어나는 동적 거동을 videomicroscopy를 이용하여 관찰한 결과는 동일한 경향을 나타내었다. 즉 온점보다 낮은 온도 조건에서 1 wt% $C_{12}E_5$ 비이온성 계면활성제 수용액과 극성 오일을 접촉시킨 경우 계면활성제 수용액상의 상호작용이 거의 없는 것을 관찰할 수 있었으며, 온점보다 높은 온도 조건인 35 °C, 40 °C, 51.7 °C에서 실험한 경우에는 lamellar liquid crystal이 중간상으로 형성되었고 확산에 의한 과포화로 인한 자발적 유화 현상을 관찰할 수 있었다.

온도 35 °C에서 oleyl alcohol을 L_1 상과 계면에서 접촉시키자 L_1 내에서의 오일의 자발적 유화 현상과 lamellar liquid crystal L_a 와 W 상들이 중간상으로 형성되는 것을 알 수 있었다. 온도를 40 °C로 하여 실험한 경우는 확산에 중간상으로 L_a 상이 형성되는 것과 L_1 내에서의 오일의 자발적 유화 현상을 관찰할 수 있었으나 35 °C의 결과와 달리 계면에 존재하는 L_1 이 중간상 L_a 의 형태로 바뀌는 것이 연속적으로 일어났다. 이로부터 35 °C에서 중간상으로 L_a 와 W 상들이 모두 형성된 것에 비하여 40 °C의 온도 조건에서는 중간상으로 L_a 상만이 형성되는 것을 알 수 있었다.

$C_{12}E_5$ 수용액을 oleyl alcohol과 51.7 °C에서 접촉시켰을 경우에는 중간상으로 L_a 상이 형성되며, L_1 내에서의 오일의 자발적 유화와 오일상 내에서의 물의 자발적 유화 현상이 동시에 일어나는 것을 알 수 있었다. 반면에 60 °C의 온도 조건에서 $W+L_a$ 의 두 상으로 존재하는 1 wt% $C_{12}E_5$ 수용액 위에 동일 부피의 oleic acid를 조심스럽게 주입하여 오일상과 수용액상을 접촉시키자 계면활성제 수용액의 오일상으로의 확산에 의한 물의 자발적 유화 현상과 이로 인하여 생성된 물방울이 오일상 내에서 관찰되었다. 물의 자발적 유화 현상에 의하여 오

일상과 계면활성제 수용액상의 계면에 물이 중간상으로 형성되었으며, 생성된 물은 계면활성제 수용액에 비하여 낮은 계면활성제 농도를 가짐으로 인하여 계면활성제의 오일상으로의 확산 현상을 더디게 하였으며 따라서 liquid crystal이 오일상으로 용해되는 것을 방해함으로써 오일상 내에서의 물의 자발적 유화 현상과 같은 오일상과 계면활성제 수용액상의 상호작용을 둔화시켰다.

Videomicroscopy를 이용하여 각 실험 온도 조건에서 관찰한 비이온성 계면활성제 $C_{12}E_5$ 수용액과 극성 오일 사이에 일어나는 중간상의 생성 및 자발적 유화 현상 등과 같은 동적 거동은 개략적인 상 평형도를 이용한 diffusion path를 사용하여 이해할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W. G. Cutler and E. Kissa, "Detergency : Theory and Technology", 20, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York(1987).
2. A. M. Schwartz, "The Physical Chemistry of Detergency" ed. E. Matijevic, 195, Surface Colloid Sci., Wiley, New York(1972).
3. C. A. Miller and P. Neogi, "Interfacial Phenomena : Equilibrium and Dynamic Effects", Marcel Dekker, New York(1985).
4. K. H. Raney, W. J. Benton, and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 363(1986).
5. K. H. Raney, W. J. Benton, and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 282(1987).
6. K. H. Raney and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 539(1987).
7. F. Mori, J. C. Lim, O. G. Raney, C. M. Elsik, and C. A. Miller, *Colloids and Surfaces* **40**, 323(1989).
8. J. C. Lim, C. A. Miller, and C. H. Yang, *Colloids and Surfaces* **66**, 45(1992).
9. F. Mori, J. C. Lim, and C. A. Miller, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **82**, 114 (1990).
10. J. C. Lim and C. A. Miller, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **83**, 29 (1990).
11. H. S. Kielman and P. H. F. van Steen, "Surface Active Agents", *Society Chemical Industry*, 191, London, 1979.
12. J. S. Kirkirby and L. C. Brown, *Can. Met. Quart.*, **2**, 89 (1963).
13. N. H. Christenson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60**, 54

- (1977).
14. K. J. Ruschak and C. A. Miller, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 534(1972).
 15. K. H. Raney, W. J. Benton, and C. A. Miller, "Macro-and Microemulsions", D.O. Shah Ed., ACS Symp. Ser. #272, American Chemical Society, Washington D. C., 1985.
 16. J. S. Kirkirdy, *Can. J. Phys.*, **36**, 917(1958).
 17. P. V. Danckwerts, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 701 (1950).
 18. W. Jost, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", Academic Press, New York, N. Y., 1952.
 19. K. H. Raney, Ph. D Thesis, Rice University, Houston, Texas, USA, 1985.
 20. D. J. Mitchell et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**, 1, 975(1983).
 21. K. Meguro et al., "Micelle Formation in Aqueous Media", M.J. Schick Ed., "Nonionic Surfactants : Physical Chemistry" Marcel Dekker, New York (1987).
 22. W. J. Benton, O. Ghosh, and C. A. Miller, *Colloids and Surfaces*, **19**, 297(1986).
 22. O. Ghosh, and C.A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4528(1987).
 24. W. J. Benton and C. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4981(1983).
 25. S. Chandrasekhar, "Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability", Clarendon Press, Oxford, 1961.