

계면활성제/I-Hexanol/물 혼합물의 상태도와 전기 전도도에 관한 연구

吳聖根 · 金鍾得*

태평양화학 기술연구소

* KAIST 화공과

I. 서 론

계면 활성 물질이 포함된 혼합 용액은 공업적으로 에멀전, 액정, micelle용액, microemulsion, 액성 단 분자층 film 등의 구조를 이용하여 분산과 안정화를 주 목적으로 섬유, 식품, 정밀 화학제품, 고분자 blend, 에너지 회수 및 이용, 추출 분리, 부유선광, 윤활, 표면처리 및 박막의 안정화 등에 사용되고 있다. 그러나 이러한 광범위한 응용과 사용례에도 불구하고 이러한 용액의 안정성과 물리적 성질의 변화에 대한 연구가 미흡하지만 최근 각 제품의 시장 규모가 크게 신장되고 제품의 질에서도 고급화가 요구됨에 따라 다성분 혼합물의 혼합특성과 계면 현상의 응용에 대한 관심이 크게 증가하고 있다.

계면 활성제란 한 분자내에 소수성 부분과 친수성 부분이 동시에 존재하여 물이나 다른 액체내에서 표면 장력을 감소시키거나 표면의 성질을 크게 변화시키는 유기 화합물을 말한다. 이러한 역할을 할 수 있는 유기 화합물 중 hydrocarbon-chain 화합물에 있어서는 chain내에 (CH_2) group이 8개 이상인 화합물과 fluorocarbon 유도체에서는 (CF_2) group이 4개 이상인 화합물을 말하며 때때로 유기 실리콘도 계면 활성제로 간주된다(1)

이러한 계면 활성제와 water, alcohol (또는 oil)을 적당한 비율로 섞으면 microemulsion이라 불리우는 점도가 적고, 투명하며 열역학적으로 인정한 혼합물을 얻을 수 있다(2~4). 한편 계면 활성제의 화학적인 특성과 물, oil의 상대적인 비율에 따라 계면 활성제의 친수성 부분이 밖으로 향하고 core에 oil이 들어 있는 micelle이 분산된 oil-in-water microemulsion 또는 이와 반대로 계면 활성제의 친수성 부분이 안으로 향하고 core에 물이 들어있는 water-in-oil microemulsion과 계면 활성제분자들이 일정한 order로 배열되는 liquid crystal 등이 형성 될 수 있다(5).

이러한 구조를 갖는 용액에 대해 Winsor이래 구조적 해석 방법이 최근까지 연구의 초점이 되어 왔지만(6~9) 최근에는 열역학적 이론을 이용한 용액 모델을 사용하거나(10~13) 비균일 용액 모델을 이용한 계면 구조로부터 분석하는 등(14~16) 여러 가지 방법을 이용하고 있다. 최근 3, 4 성분계에 대한 용액 이론에 입각한 상태 분석법

이 크게 성공을 거두고 있는 가운데 용액의 구조와 성질을 동시에 이해 하려는 시도와 함께 격자 모델 (17) 혹은 보조격자 모델은 (18) 용액 구조를 열역학적 방법으로 처리하는 기틀을 마련 하였고 비정질형 용액이 (19) 고안되고 있다.

또한 계면 활성제 + 물 + alcohol (또는 oil) 의 혼합물에서와 같이 물과 oil 사이의 커다란 전기 전도도 차이를 이용하여 전도성 매질과 비전도성 매질 혼합물의 미세 구조를 연구할 수 있다. 전기 전도도를 이용하여 microemulsion 의 상 거동과 미세 구조를 설명하기 위하여 혼합물의 average property 를 사용하는 effective medium theory 와 (20) resistor network 에서 critical path 를 이용하는 percolation theory (21) 를 사용하기도 한다. 그러나 이러한 해석방법은 2 성분계 혹은 단순계에 성공적으로 적용되고 있으나 다성분 혹은 계면 활성제 + H₂O + alcohol 등의 복잡한 계에서는 물리적 현상 혹은 내부 구조 변화에 대한 표시로써 연구되어 왔다. 이 밖에도 용액의 점도 (22), 비열 (23), permittivity (24) 같은 물성을 이용하거나 Ultrasonic absorption (25), X - ray (26), light scattering 법 등을 이용하기도 한다.

본 연구에서는 계면 활성제 - 물 계에 Hexanol 같은 alcohol 혹은 oil 등의 용해시 일어나는 용해도 변화 및 상의 미세 구조에 관한 연구를 수행하기 위하여 HLB 수에 크게 차이가 있는 SDS (Sodium dodecyl sulfate) 와 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) 를 계면 활성제로 선정하여 30 °C 와 45 °C 에서 상태도를 조사하고 이를 바탕으로 용액의 구조가 oil-in-water micellar solution 에서 liquid crystal 로 연속적으로 변화되어 가면서 용액의 구조에 어떤 변화가 일어나는지 알아보기 위하여 용액의 전기 전도도를 측정하였다.

이러한 계면 활성제 + 물 + alcohol 계의 구조와 물성을 연구, 검토 함으로써 3 성분액 상경의 안정성과 용해도는 물론 그 밖의 다른 물성의 예측을 가능하게 하며 에멀 , 표면 또는 막의 안정화, 보호 피막, 추출분리 및 용액의 특이한 구조를 요하는 기술등의 개발에 기여 할 수 있다.

II. Nomenclature

k	: Boltzman constant
P ₃	: Distribution coefficient of solubilizate
P	: Favorable bond fraction
P _c	: Percolation threshold
P _(p)	: Percolation probability function
z	: Coordination number
μ ₃	: Chemical potential of solubilizate

$\sigma_{(P)}$: Conductivity
 γ_3 : Activity coefficient of solubilizate

S U B S C R I P T

c : Continuous phase
 m : Micellar phase
 θ : Standard state

Ⅲ. 이론적 배경

1. Micellar 용액내의 용해도

자연 상태에서 서로 섞이지 않는 두 물질이 계면 활성제에 의해 서로 혼합되는 현상을 solubilization이라 하는데 이때 한 물질이 계면 활성제를 포함하는 용액에 녹아 들어가는 양을 측정하면 Fig.1과 같다.

Fig.1에서와 같이 계면 활성제의 농도가 어느 값 이하 일때는 solubility가 급격히 증가하는 현상을 볼수 있는데 이는 계면 활성제 분자들이 응집되어 micelle이 형성되므로 용액의 구조에 커다란 변화가 일어나기 때문이며 (27) 이때의 농도를 cmc (critical micelle concentration)이라 한다.

이러한 solubilization 현상은 여러가지 방법으로 설명하고 있으나 열역학적으로 Mukerjee가 제안한 small systems thermodynamics를 이용하여 micelle phase와 continuous phase사이에서 용질의 평형분포 (equilibrium distribution)를 설명할 수 있다 (28). 연속상 (continuous phase)에서 용질의 chemical μ_3^c 는

$$\mu_3^c = \mu_3^{\theta c} (T, P) + kT \ln x_3^c \gamma_3^c \dots\dots\dots (1)$$

와 같이 쓸수 있다. 여기서 첨자 c는 연속상을, θ 는 표준 상태를, x_3^c 는 연속상에서 용질의 몰분율을, γ_3^c 는 활동도 계수를 나타내며 k는 Boltzman 상수이다.

또한 micellar phase에서 용질의 chemical potential μ_3^m 은

$$\mu_3^m = \mu_3^{\theta m} (T, P) + kT \ln x_3^m \gamma_3^m \dots\dots\dots (2)$$

로 쓸수 있다. 단 여기서 m은 micellar phase를 나타낸다.

평형상태에서 두 경우 화학 potential은 같으므로

$$\mu_3^c = \mu_3^m \dots\dots\dots (3)$$

이며 따라서

$$\begin{aligned}
 (\mu_3^{\theta m} - \mu_3^{\theta c}) &= -kT \ln \frac{x_3^m \gamma_3^m}{x_3^c \gamma_3^c} \\
 &= -kT \left(\ln P_3 + \ln \frac{\gamma_3^m}{\gamma_3^c} \right) \dots\dots\dots (4)
 \end{aligned}$$

여기서 P_3 는 연속상과 micellar phase에서 용질의 분배 계수이다.

$$P_3 = \frac{x_3^m \gamma_3^m}{x_3^c \gamma_3^c} \dots\dots\dots (5)$$

그러나 지금까지는 micelle 내에서 micelle을 구성하는 계면 활성제 분자와 용질 (solubilize) 사이의 상호 작용이 규명되지 않고 있으므로 (5)에서 γ_3^m 을 계산하기는 거의 불가능하다. Mukerjee는 간단한 system에서 γ_3^m 을 계산 하였으나 ideal mixing이 아닌 경우에는 실험 data와 오차가 크기 때문에 micelle에 용질이 녹아 들어가는 현상을 이해하고 그 양을 예측하기 위하여 용액의 구조와 그 변화를 연구하고 있다.

2. 용액의 구조와 상태도

(i) 용액 구조

계면 활성제를 포함하는 용액은 계면 활성제의 농도에 따라 그 구조가 Fig.2 와 같이 변화된다 (29). 이러한 구조 변화는 Hartley의 micelle 구조 제안이래 (36) 많은 학자들에 의해 규명되어 왔다.

계면 활성제의 농도가 매우 묽을 때에는 계면 활성제 분자들이 monomer 상태로 녹아 있으나 농도가 증가함에 따라 계면 활성제 분자들이 응집되어 micelle이 형성된다. 이러한 현상을 micellization 이라 하는데 이는 용액의 계면 장력, 전기 전도도, 삼투압같은 물성치를 계면 활성제의 농도에 대하여 plot 하였을 때 R.J.Williams, et. al(3)이 실험한 Fig. 3에서 처럼 나타나는 굴곡점으로 부터 찾을 수 있다.

계면 활성제의 농도가 더욱 증가함에 따라 실린더형 micelle이 형성된 후 "middle phase"라는 무한히 길고 서로 평행인 막대 모양의 육각형 배열구조가 나타난 후 "neat phase(액정)"는 lamellar 구조가 나타난다. 수용액 내에서 실린더형 구조는 hydrocarbon core가 hydrated polar group층에 의해 둘러 싸여져 있으며 이러한 구조를 "normal" 또는 "type I mesophase"라 한다.

한편 유기 용매내에서는 구조가 거꾸로 되어 polar group이 hydrocarbon chain에 의해 둘러 싸이게 된다. 이러한 구조를 "reverse" 혹은 "type II mesophase"라 한다. "neat phase"는 이 두 상의 중간이며 polar group이 물 분자 층으로 돌출된 계면 활성제 분자들의 double layer로 구성되어 있다(32).

그러나 이러한 구조의 변화는 계면 활성제의 종류, 농도, 물과 oil의 양 그리고 제 3의 첨가제 혹은 용질의 종류에 따라 크게 달라지므로 이들을 종합적으로 관찰 연구하기 위하여 상태도를 이용한다.

(ii) 상 태 도

앞에서 언급한 바와 같은 상의 구조와 물성 변화는 이분성계, 삼성분계 혹은 4, 5성분계에 대한 상태도를 이용하여 연구하고 있는 데 일례로 polyoxyethylated 비이온성 계면 활성제 수용액의 상태도는 Fig.4와 같으며 여기서 상 분리 및 상의 구조가 다른 영역은 A, B, C, G, F로 나타내었다(33, 34).

여기서 A-region에서는 용액이 두 상으로 분리되는데 한 상은 surfactant-rich micellar solution이며 다른 상은 micelle은 존재하지 않으나 surfactant monomer가 분산되어 있다. 또 B-region은 isotropic solution을 나타내며 넓은 농도 범위에서 clear 하나 이 용액내의 aggregate의 크기와 모양은 농도와 온도에 따라 점진적으로 변하게 된다. 한편 c는 middle phase, G는 neat phase(액정), F는 ice + crystal을 나타낸다.

또한 surfactant + H₂O + alcohol (혹은 oil)의 3성분계에 대해서는 많이 연구되어 있으며 이러한 계의 상태도는 일반적으로 Fig.5와 같다. 여기서 L₁은 계면 활성제의 polar group이 밖으로 향한 micelle이 분산되어 있는 isotropic region이며, L₂는 이와 반대로 계면 활성제의 polar group이 안으로 향한 micelle이 분산되어 있는 isotropic region이다. 그리고 LC는 계면 활성제 분자가 어느 정도의 order로 배열을 하고 있으나 분자층 사이에 많은 액체가 포함되어 있는 liquid crystal region이다.

L₁ - phase에서 LC - phase로 상 전이가 일어나는 과정에는 용액의 구조가 o/w micelle에서 micelle rod가 육각형으로 배열되는 middle phase를 거쳐 LC 구조로 연속적으로 변화되어 간다. 이 상태도에서 나타나 있듯이 계면 활성제의 농도가 적은 영역에서 계면 활성제 농도가 증가함에 따라 분리되는 상의 수가 변화되며 두 상이 공존하는 액상과 isotropic solution 사이에 임계점 C₁, C₂, C₃가 존재하게 된다.

또 일정한 온도, 압력하에 4성분계에 대한 상태도는 정사면체를 이용하여 나타낼 수 있는데 Fig. 6는 water + PNE + PFE + n-hexane계의 상태도이다(35).

그러나 4성분 이상의 계에 대하여는 상태도의 표시가 어려우므로 유사한 혹은 특정 성질을 고정하여 구성된 pseudocomponent를 이용한다. Fig.6에서 50/50의 PNE/PFE를 하나의 pseudocomponent로 생각하여 ternary diagram에 나타낼 수 있다. 그러나 이때는 tie line을 상태도에 직접 나타낼 수 없기 때문에 많은 불편이 따르게 된다.

3. 용액의 구조와 전기 전도도

P. A. Winsor 는 (36) 계면 활성제가 포함된 용액에 있어서 normal micelle 이 분산되어 있는 즉 oil continuous 한 용액 구조를 갖는 계를 Type I, inverse micelle 이 분산되어 있는 즉 water-continuous 한 용액 구조를 갖는 계를 Type II, oil과 water 가 모두 continuous 한 용액 구조를 갖는 microemulsion 을 Type III, water-continuous에서 oil-continuous로 구조 전이가 일어나는 single phase region 을 Type IV라고 용액의 구조를 분류하였다. 그러나 아직 Type III와 Type IV의 구조는 명확히 규명되지 않고 있으며 lamellar structure (37), randomly arranged polyhedra (38), bicontinuous structure (39), random curvature (40) 등 여러 모델이 제안되고 있다.

이러한 용액의 미세 구조를 연구하는 방법으로 water와 alcohol (또는 oil) 사이의 커다란 전기 전도도 차이를 이용하는 방법이 있는데 이때 측정된 전기 전도도로 용액의 미세 구조를 설명하기 위하여 혼합물의 average property를 사용하는 effective medium theory와 resistor network에서 critical path에 초점을 맞추어 제안된 percolation theory를 이용한다. 이 밖에 전자 전달 체계로 이용되는 전자 hopping 모델, 전자 scattering 모델 등에 의하여 전기 전도도 변화를 설명하기도 한다.

이중 percolation theory는 용액의 구조와 관련된 모델로서 간단히 경계에서 다른 경계로 이어진 모든 path중 favorable bond로만 이어진 path의 분율이라고 정의하자. 또 임의의 격자에서 좌표수를 z 라 하면 각 site에는 z 개의 bond가 존재한다. 그러므로 각 site에서 favorable bond가 존재할 확률이 P_c (percolation threshold) = $\frac{1}{z-1}$ 이하에서 favorable bond들로만 이어진 infinite path가 존재할 수 없다. Percolation threshold 이상에서는 percolation probability $P(p)$ 가 다음과 같이 격자들에 존재하는 bond중 favorable bond가 존재할 확률 P 의 함수로 주어진다. (42).

$$\sum_{j=0}^{z-2} \left\{ 1 - P(p) \right\}^j \frac{1}{z} = \frac{1}{P} \dots\dots\dots (1)$$

(1) 식을 여러 lattice model에서 plot하면 Fig. 8과 같다. 여기서 $P(p)$ 가 zero에서 벗어나기 시작할 때 P 값이 P_c 가 된다.

Percolation model에서 favorable bond를 conducting - bond, unfavorable bond를 non-conducting bond라 하면 bulk conductance $\sigma(p)$ 는 $P < P_c$ 일때 zero가 된다. 즉 격자들 내에서 모든 path는 non-conducting link에서 끝나게 된다.

Percolation 이론을 좀 더 쉽게 설명하면 Fig. 9에서 처럼 어떤 상자내에 cond -

ucting grains과 non-conducting grains를 넣고 잘 혼합한 후 전기 전도도를 측정하였을 때 측정된 값이 크면 conducting grains들이 non-conducting grains들에 의해 차단되지 않고 이어진 path가 많음을 의미하고, 측정된 전기 전도도 값이 적으면 conducting grains들로 이어진 path가 non-conducting grains에 의해 많이 차단되었음을 암시한다. 이와같은 원리를 percolation theory를 이용하여 전기 전도도를 측정함으로써 전기를 잘 통하는 물질과 전기를 잘 통하지 않는 혼합물의 미세 구조를 예측할 수 있다(44).

측정된 전기 전도도는 percolation threshold P_c 이상에서 percolation probability function $P(p)$ 에 비례한다고 가정할 수 있으나 실험결과 P 가 P_c 근처에서 conductance $\sigma(p)$ 는 다음 식으로 표시된다.

$$\sigma(p) \sim |P - P_c|^\beta \dots\dots\dots (2)$$

이 때 β 는 $P > P_c$ 일때 $\frac{8}{5}$ 이며 $P < P_c$ 일때 -0.7 의 값을 갖는 것으로 알려져 있다(45).

IV . 실험 방법 및 장치

1. 시약 및 Sample 제조방법

본 실험에서는 계면 활성제로 CTAB(HLB: 8.8), SDS(HLB: 40)을 Tokyo Kasei Co.에서 Alcohol로는 1-hexanol을 Merk Co.에서 구입하여 더 이상 정제하지 않고 사용하였으나 모두 99%이상의 순도를 갖고 있다. 한편, 증류수로는 수도물을 이온 교환법으로 정제한 후 증류하여 사용하였는데 이 증류수는 전기 전도도가 5.5×10^5 Mhos였다. 이 밖에 사용된 시약의 중요한 물성은 표1과 같다.

3 성분계로 선정된 CTAB + 1-Hexanol + H₂O, SDS+1-Hexanol+H₂O 계의 평형 농도를 구하기 위하여 Fig.10에서 표시된 방향을 따라가도록 SDS (또는 CTAB), 1-Hexanol, H₂O 등의 양을 각각 계산하여 buret과 ± 0.0001 g 오차로 무게를 측정할 수 있는 Metter AE166 천평을 사용하여 각각 10 g Sample을 만들어 잘 혼합할 때 발생된 기포를 제거하기 위해 Centrifuge Type HA-12 (한일산업)을 사용하여 4,000 r.p.m.으로 10분 동안 회전시켰다. 그런 다음 Sample내에서 상분리가 일어난 후 충분히 평형에 도달할 수 있도록 30°C, 45°C ($\pm 1^\circ$ C) 항온조에 약 2개월 동안 보관하였다. 이때 15 cc의 sample tube를 사용하였으며 보관 중 증발에 의한 sample의 손실을 막기 위하여 teflon으로 tape하여 사용하였으므로 2개월 후에도 sample의 부피에는 변화가 없었다.

2. 분석 및 편광실험

2개월 동안 항온조에 보관한 sample을 liquid chromatography model-440 (Waters Co.)으로 분석 하였는데 (46), 이때 column으로 μ -Porasil을, detector는 RI detector를, mobile phase로 methanol을 사용하여 mobile phase를 0.7ml/min로 보내면서 19°C에서 분석하였다.

각 상에서 0.7 μ l씩 취하여 LC로 주입하였는데 이때 주사기의 오염을 방지하기 위하여 서너 차례씩 같은 phase로 세척한 후 sample을 취하였으며 같은 phase에 대하여 세번씩 실험하여 각 값이 다를 경우 중간 값을 취하였다. Fig.11, Fig.12에 실험으로부터 얻어진 chromatogram이 예시되어 있는데 용매의 분해능이 좋은 편이 아니어서 Fig. 17에 표시된 점들의 sample을 다시 만들어서 확인하였다.

평형상의 구조를 관측하기 위하여 Fig.13과 같이 편광계를 제작하여 사용하였다. 실험하는 상이 액정이면 가시광선이 통과하여 밝게 보이거나 등방성 micellar solution이면 빛이 차단되어 어둡게 나타나므로 그 상이 액정인지 혹은 micellar solution인가를 알수 있다.

3. 용액의 구조와 전기 전도도

LC분석 자료를 이용하여 그려진 상태도를 토대로 waterrich micellar 용액을 중심으로 전기 전도도를 측정하였다. 일정 조성의 계면 활성제 수용액을 만든 후 여기에 Hexanol을 조금씩 넣어가며 Conductivity Bridge model-31 (YSI Co.)와 Cell constant가 1인 Conductivity Cell model-32 (YSI Co.)을 사용하여 Fig. 14와 같은 장치에서 전기 전도도를 측정하였다. 항온조에서 온도를 일정하게 유지하고 conductivity cell표면에 기포가 붙지 않도록 주의 하면서 반복 실험을 하였다.

V. 결과 및 고찰

1. Surfactants-1-hexanol-water 계의 상태도

Liquid chromatography 분석치를 SDS계와 CTAB계에 대하여 각각 상태도를 그리면 Fig.15, Fig.16과 같다.

Fig.15에 나타나 있듯이 온도가 증가함에 따라 상분리 영역 (heterogeneous region)이 좁아 졌는데 이는 다른 일반적인 혼합물 계에서 일어나는 현상과 일치하였으며 (47)

이 온도 범위에서 retrograde 거동은 나타나지 않았다. 또한 L_1 , LC보다 L_2 영역이 온도가 증가함에 따라 많이 축소 되었는데 이는 이 용액 이 온도에 더욱 민감한 구조를 갖고 있음을 나타낸다.(48). 이러한 현상은 CTAB계에 대한 상태도 Fig.16에서도 똑같이 찾아 볼 수 있다.

Fig. 15에서 점선으로 표시된 부분중 45℃의 상태도를 10 배 확대하면 Fig.17과 같다. Fig.17에서 ○ 표시는 liquid chromatography로 분석된 조성을 나타내며 □ 표시는 liquid chromatography 분석으로 얻은 data가 정확한지를 확인하기 위하여 새로 만든 sample의 조성을 나타낸다. 이 실험결과 상 경계선 안쪽의 점들은 모두 1-phase였으며, 2 - phase 영역의 점들에서는 2 - phase가 그리고 3 - phase 영역에서는 water-rich micellar solution, liquid crystal, hexanol-rich micellar solution 등 3 - phase가 공존하였다. 또 계면 활성제의 농도가 증가함에 따라 2 - phase→3 - phase→2 - phase→1 - phase로 변화되어 가므로 2 - phase에서 1 - phase로 변화되는 경계선 상에 임계점 C_1 이 존재하는 것을 쉽게 알 수 있다.

Fig.17에 나타나 있듯이 임계점 C_1 근처에서 상의 수에 여러가지 변화가 일어나고 있는데 특히 3 - phase 영역은 2 - phase 영역으로 둘러 싸여야 하므로(49) Fig.17에서 C_1 임계점으로 표시된 2 - phase 영역이 존재하여야 한다. 그러나 실험결과 이 영역은 아주 좁은 농도 범위에 해당되며 수 개월간의 시간이 지나야 3 - phase 영역으로 나누어지므로 다른 사람들이 행한 대부분의 용해 실험에서는 관측되지 못한 것 같다(50)

각 상의 용액구조를 거시적으로 확인하기 위하여 편 광계를 가지고 실험한 결과 Fig. 15, Fig.16에서 L_1 지역과 L_2 지역의 sample을 편광계에 넣고 빛을 쬐었을 때 빛이 차단 되었는데 이는 가시광선의 파장이 4,000 ~ 7,000 Å인데 반해 micelle의 크기는 수 백 Å에 불과하므로 빛의 산란이 일어나지 못하기 때문이다. 따라서 이 영역의 용액은 가시광선 영역에서 isotropic함을 알 수 있다. 그러나 LC 영역의 sample을 편광계에 넣고 빛을 쬐이면 용액내에서 빛의 산란이 일어나 편광계를 통과하는 빛이 있으므로 이 영역의 용액은 anisotropic함을 알 수 있다.

이 밖에 최근에는 emulsion이 형성되는 과정과 suspension의 안정화 작용을 잘 이해하기 위하여 상태도에 계면 활성제의 HLB수가 미치는 영향에 대하여 많이 연구되고 있는데 (51), 일반적으로 HLB수가 증가함에 따라 계면 활성제의 친수성 세기가 커지므로 L_1 -phase는 증가되고 L_2 -phase는 감소하게 된다. 이와같은 이유로 Fig.18에서 HLB수가 40인, 즉 친수성이 매우 강한 SDS를 계면 활성제로 사용할 때가 HLB수가 8.8인, 즉 소수성이 친수성 보다 약간 강한 CTAB를 계면 활성제로 사용할 때 보다 L_2 -phase 영역은 감소되고 L_1 -phase 영역은 증가 되었다.

2. 전기 전도도

Fig. 17에서 화살표로 경로를 따라 즉 일정한 농도의 계면 활성제 수용액에 전기 전

도도가 거의 zero 인 1 - hexanol 을 조금씩 넣어가며 전기 전도도를 측정한 결과가 Fig. 19 ~ Fig.22 와 같이 나타났다.

Fig.19 ~ Fig.20 에 나타난 바와 같이 초기 SDS 수용액에서 SDS의 농도가 높을 수록 전기 전도도 값은 높게 나타났으며 Fig.21 ~ Fig.22의 CTAB에 대한 실험에서도 같은 경향이 있음을 알 수 있다.

또한 1 - hexanol 의 양이 증가됨에 따라 전기 전도도 값은 증가되다가 감소되는 현상을 볼 수 있었다. 어떤 농도 이하의 계면 활성제 수용액에서 실험한 결과는 1-hexanol 이 증가됨에 따라 상경계선까지 isotropic 한 상태를 유지하며 전기 전도도 값이 증가되다가 최대값에 도달한 후 turbid 하여지면서 상 분리가 일어났다. 그러나 어떤 농도 이상의 계면 활성제 수용액에서 실험한 결과는 isotropic 한 상태를 유지하며 전기 전도도가 최대값에 도달한 후 상 경계와는 관계없이 매우 viscous 하며 anisotropic 한 liquid crystal 이 형성되며 감소하기 시작하였다. 이는 용액의 구조가 water-rich micellar solution에서 액정으로 연속적으로 변화되어 가면서 임계점의 영향 때문에 용액 구조가 water-rich micellar solution이나 액정 보다도 전기를 잘 통하는 중간 형태의 용액 구조 즉 percolated structure 가 형성되기 때문이다.

한편 같은 온도, 같은 조성에서 SDS 계의 전기 전도도가 CTAB계의 전기 전도도보다 높은 값을 나타내었으며 또한 온도가 증가 할 수록 두 계 모두에게 전기 전도도 값은 증가 하였다.

본 실험과 비슷한 실험을 M. Clause 등이 2 - methyl 2-butanol 에 대한 SDS의 질량비를 0.5 로 고정시키고 물, benzene 의 pseudoternary system에 행한 결과 (52) Fig.23에서도 본 실험의 경향과 같이 물의 양이 증가됨에 따라 용액 구조가 w/o microemulsion에서 o/w microemulsion으로 연속적으로 반화되어 가는 도중에 percolated structure 가 형성되므로 전기 전도도 값은 증가되거나 감소하였다.

3. 초임계 영역에서 전기 전도도와 용액 구조 변화

Fig.19 ~ Fig.22 에서 최대 전기 전도도가 나타나는 점들을 상태도 상에 그리면 Fig. 24, Fig.25 와 같다. Fig.24, Fig.25 에서와 같이 어떤 조성 이하에서는 최대 전기 전도도 점들이 상 경계선상에 존재하였으나 어떤 조성 이상에서는 최대 전기 전도도 점들이 상 경계와는 무관하였다. 이는 Fig.2에서 나타난바와 같이 용액의 구조가 water-rich micellar solution에서 액정 구조로 연속적으로 변화되어 가는 중간에 이들 보다도 전기를 잘 통하는 용액 구조 즉 percolated structure 가 임계점의 영향으로 형성되기 때문이다.

M. Lagues 등은 전기 전도도 차이가 큰 물질들의 혼합물에서만 percolated structure 가 형성될 수 있다고 하였으나 (53) 본 실험에서는 M. Clause 가 발견한 바와

같이 (52) 전기 전도도가 적은 물질들의 혼합물에서도 percolated structure가 존재함을 알 수 있다.

4. 실험 data 와 percolation 이론과의 비교

45 °C, 3 % SDS 수용액에서 실험한 결과를 Percol theory와 비교한 것이 Fig. 26에 나타나 있다. 최대 전기 전도도가 나타나는 물의 조성 이하에서는

$$\sigma (p) = \{ 45.45 (\chi - 0.865)^{1.6} \} \times 10^4$$

식을 따른다. 단 여기서 χ 는 물의 부피 분율이며 $\sigma(p)$ 는 전기 전도도(μMhos)이다. 또한 최대 전기 전도도가 나타나는 물의 조성 이상에서는

$$\sigma (p) = \{ 31.64 (1.05 - \chi)^{1.6} \} \times 10^4$$

식을 따른다. 여기서 비례상수 43.55와 31.64는 Marquardt regression (54) 으로 구하였으며 Percolation threshold 0.865와 1.05는 $\{ \sigma (p) \}^{1.6}$ vs χ 를 plot 하였을 때 나타나는 직선의 χ 절편으로부터 구하였다.

VI. 결 론

1. 상 거동

a) 계면 활성제의 농도가 높은 영역에서 water-rich micellar solution, liquid crystal, hexanol-rich micellar solution 등 3-phase가 공존하는 영역이 존재하였다.

b) water-rich micellar solution과 liquid crystal 사이에 지금까지 다른 사람들에 의해 많이 보고되었던 임계점 C_2 이외에 또 다른 임계점 C_1 이 존재하였다.

c) 임계점 C_1 근처에서 계면 활성제들에 의해 hexanol이 H_2O 에 solubilization 되는 양이 급격히 증가하였다.

d) 친수성이 강한 SDS계에서는 친수성이 적은 CTAB제 보다 water-in-oil micellar solution의 영역이 상당히 축소되었다.

2. 전기 전도도

a) water-rich micellar solution에서 liquid crystal로 용액 구조가 변화되는 가운데 최대 전기 전도도 값이 존재하였다.

b) 앞 항의 최대 전기 전도도 값은 두 임계점 C_1 과 C_2 를 잇는 line 위에 존재하였다.

c) 전기 전도도 값은 온도가 증가함에 따라 증가되었으며 같은 온도, 같은 조성에서 SDS계의 전기 전도도 값이 CTAB계의 전기 전도도 값 보다 높게 나타났다.

3. 용액의 미세구조

a) SDS, CTAB 두 계 모두에게 임계점 근처에서 water-rich micellar solution과 liquid crystal 사이에 전기를 잘 통하는 즉, percolated structure가 존재하였다.

Table.1. Physical properties of reagent used in the experiment.

	CTAB	S D S	WATER	1-HEXANOL
Molecular formula	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	H_2O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$
HLB	8.8	40		
Class of surfactant	cationic	anionic		
CMC (10^{-3} mol/l)	0.92	8.08		
Density (g/cc , 25°C)	1.154	1.193	0.9975	0.8153
Conductivity (Mhos)			5.5×10^5	≈ 0

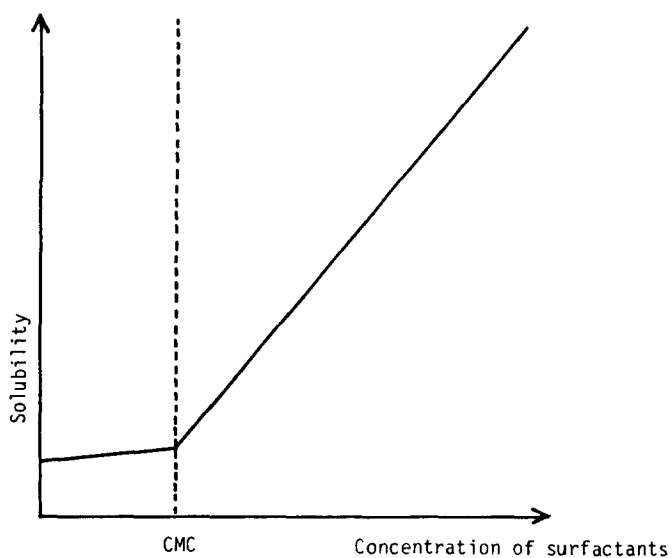


Fig.1 Solubility change in surfactant solution by concentration change.

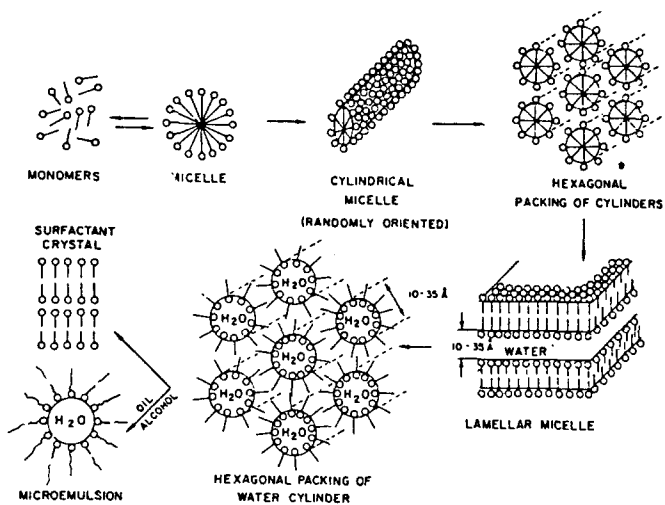


Fig.2 Structure formation in surfactant solution on increase of the surfactant concentration.

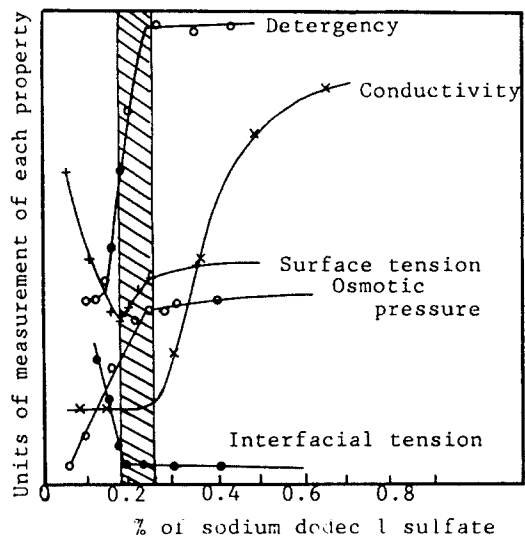


Fig.3 Properties change of surfactant solution near critical micelle concentration.

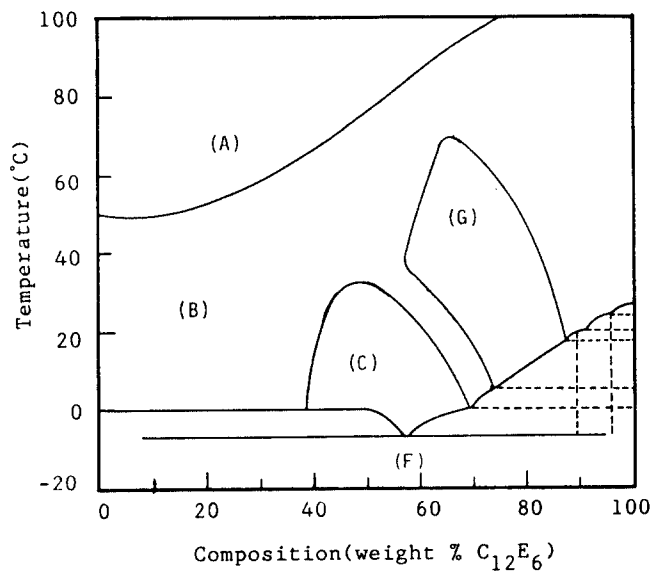


Fig.4 Binary phase diagram for C₁₂E₆/H₂O
 A, two isotropic liquids;
 B, one isotropic liquid;
 C, middle phase; F, ice+crystals;
 G, neat phase.

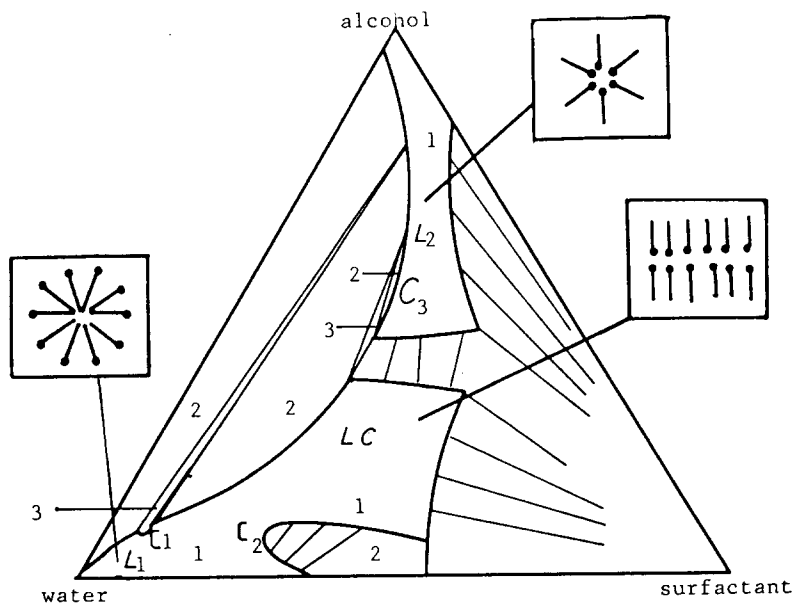


Fig.5 Phase diagram for the 3-component system surfactant/alcohol/water. The solid line are phase boundaries and the lines between the boundaries are tie lines. The numbers indicate the number of equilibrated phase. The possible microstructure of L_1 , L_2 and LC phase are shown.

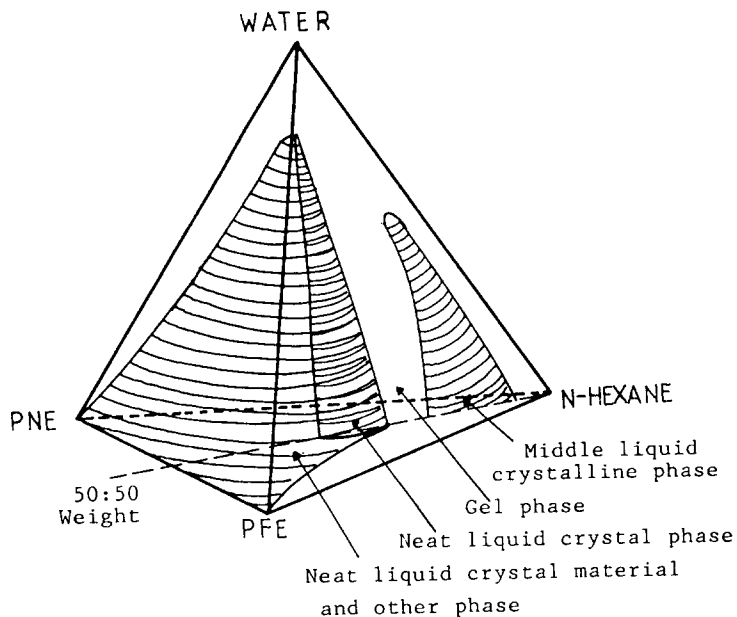


Fig.6 Diagrammatic quaternary phase diagram for the system PNE-PFE-water-N-hexane at 25°C.

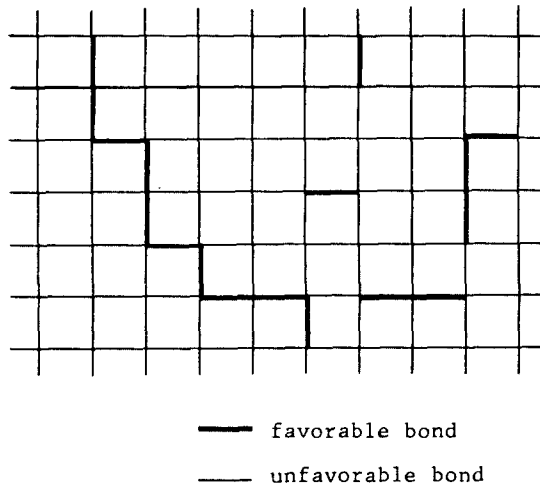


Fig.7 2-Dimensional square lattice model.

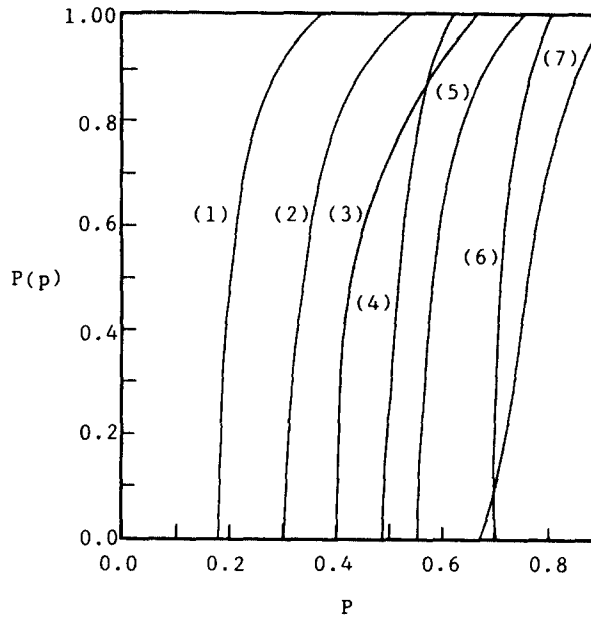


Fig.8 Site percolation probability function for various lattice type.

- (1),f.c.c and c.p.h; (2),cubic;
 (3),tetrahedral; (4),triangular;
 (5),square; (6),hexagonal;
 (7),oriented square lattice.

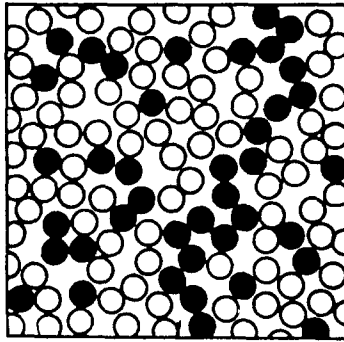


Fig.9 Mixture of conducting and non-conducting grains. The filled circles represent the conducting grains.

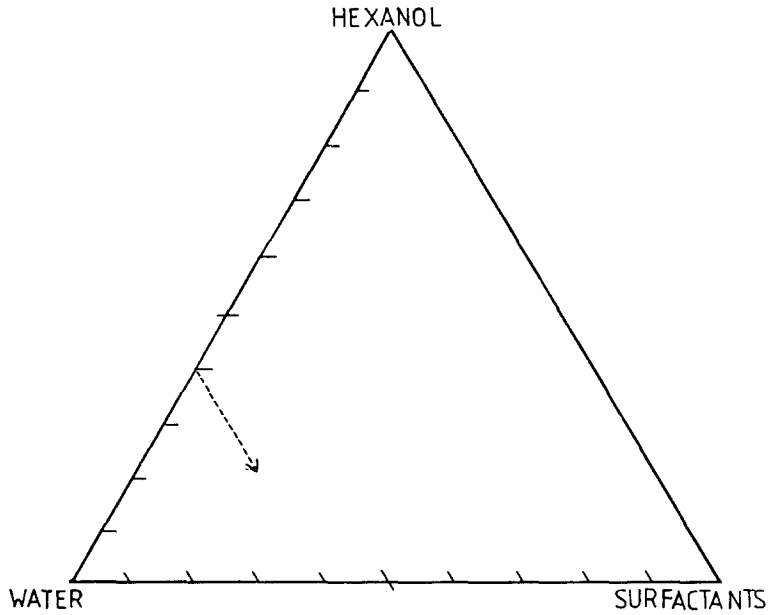


Fig.10 The concentration path of sample made.

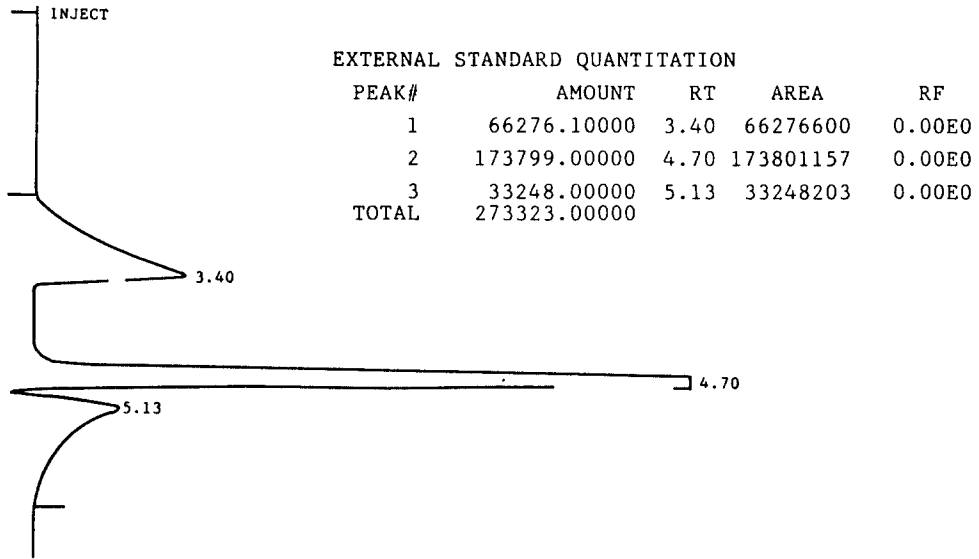


Fig.11 The chromatogram of SDS/l-hexanol/water mixture, the first peak is SDS, the second peak is l-hexanol, the third peak is water.

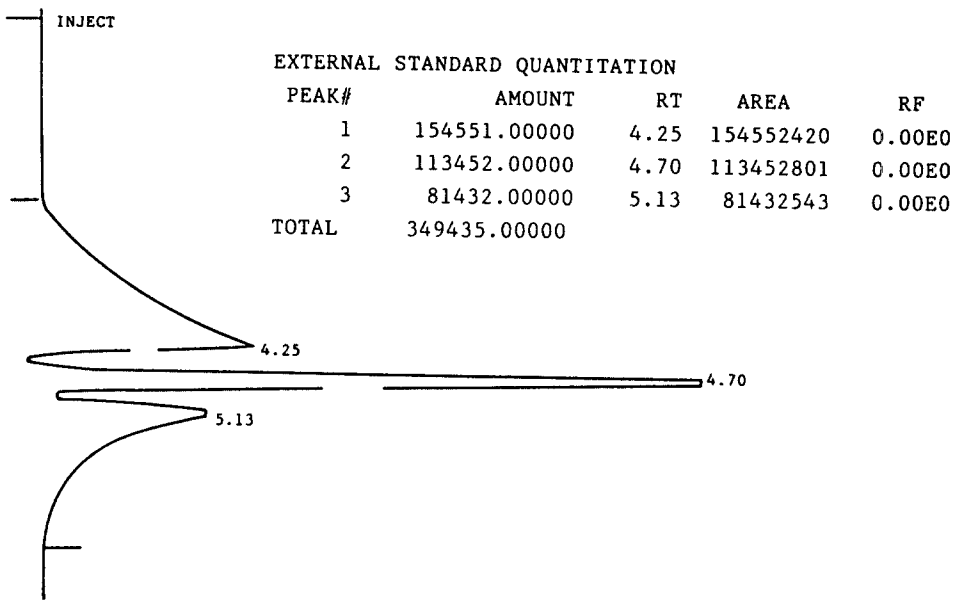


Fig.12 The chromatogram of CTAB/l-hexanol/water mixture, the first peak is CTAB, the second peak is l-hexanol, the third peak is water.

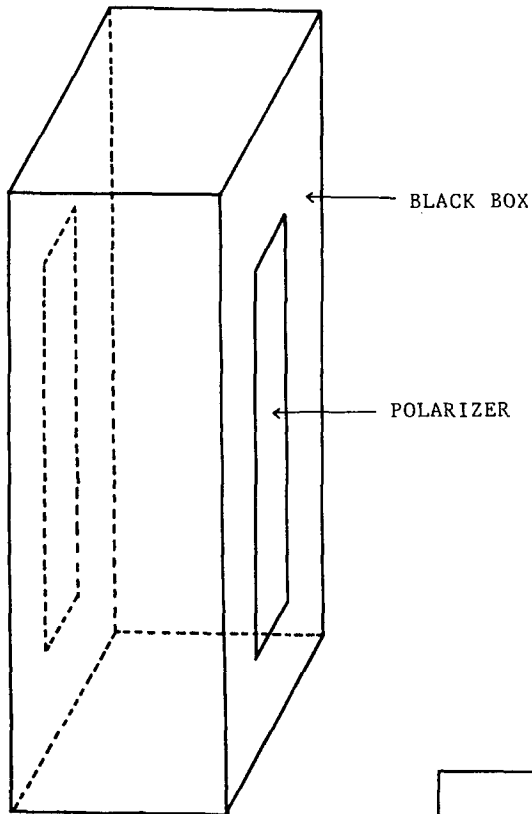


Fig.13 Cross polarizer.

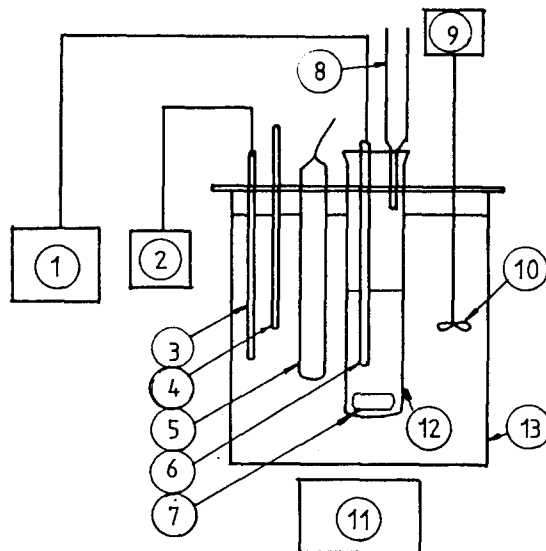


Fig.14 Schematic diagram of experimental apparatus
 (1) : conductivity bridge, (2) : temperature controller, (3) : thermocouple, (4) : thermometer, (5) : immersion heater, (6) : conductivity cell, (7) : magnetic bar, (8) : buret, (9) : motor, (10) : impeller, (11) : hot plate, (12) : tube, (13) : thermostate.

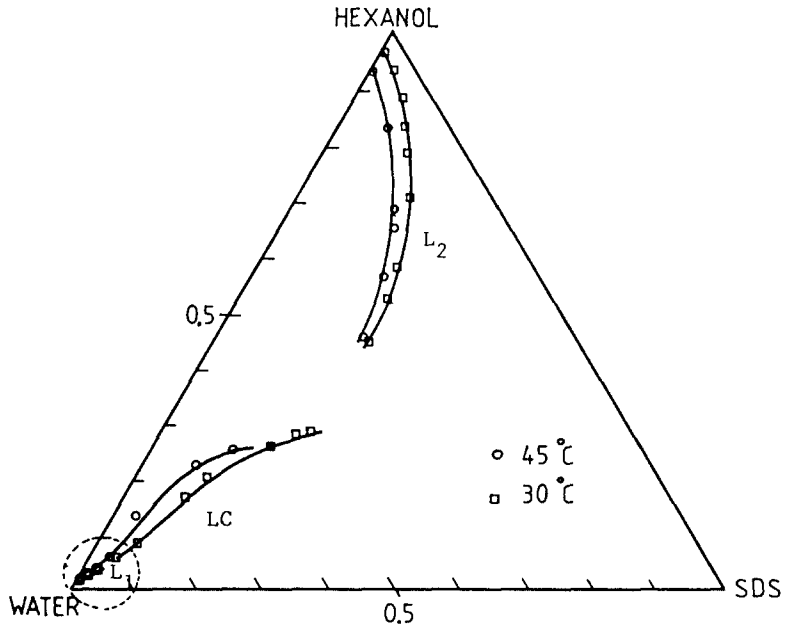


Fig.15 Phase diagram for the system SDS/1-hexanol/water at 30°C and 45°C

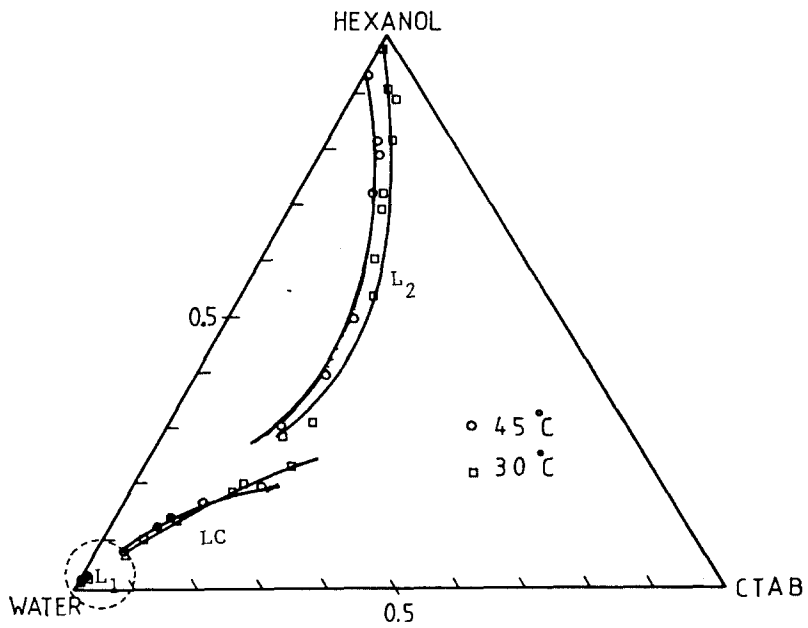
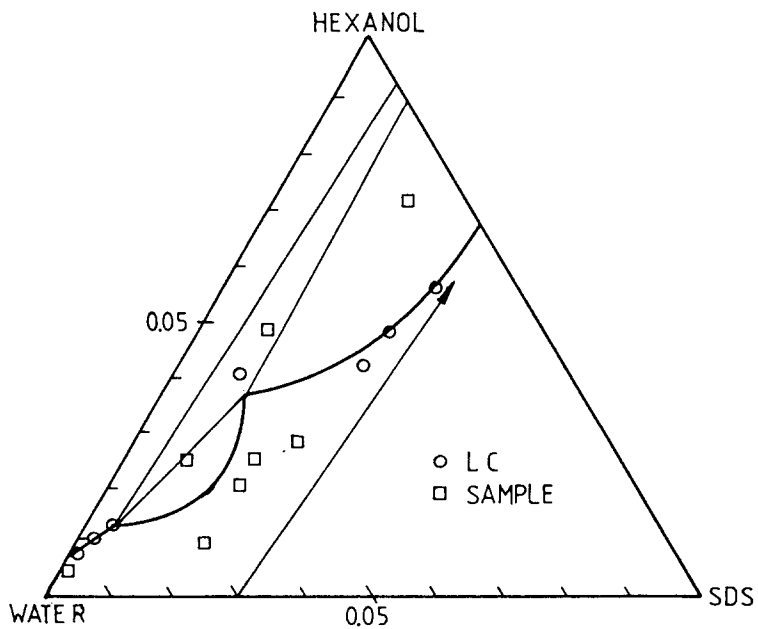


Fig.16 Phase diagram for the system CTAB/1-hexanol/water at 30°C and 45°C.



ig.17 Expanded phase diagram for the system SDS/1-hexanol/water at 45°C. The arrow indicates the path of conductivity measurement.

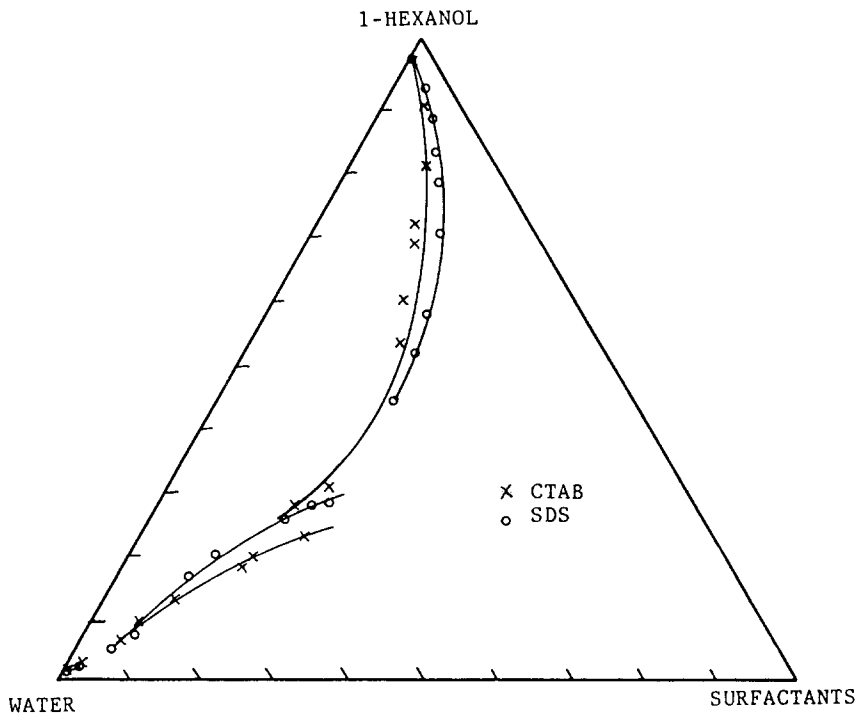


Fig.18 Comparison of phase diagrams for the system SDS/1-hexanol/water and CTAB/1-hexanol/water at 30°C.

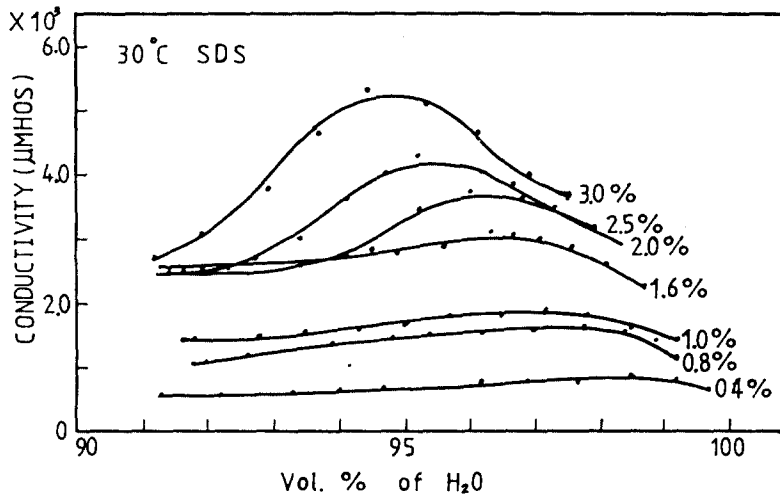


Fig.19 Conductivities of SDS system at 30°C.

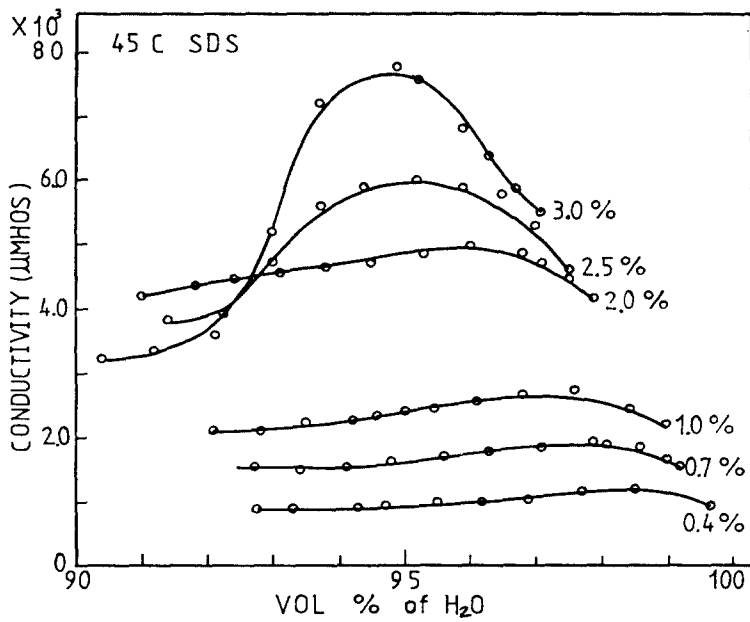


Fig.20 Conductivities of SDS system at 45°C.

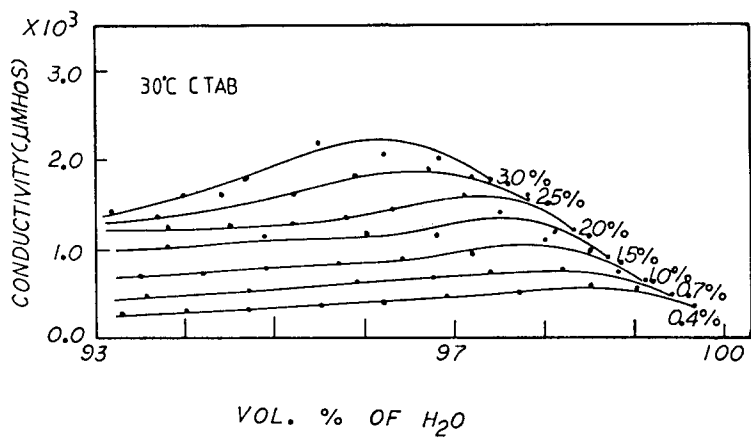


Fig.21 Conductivities of CTAB system at 30°C.

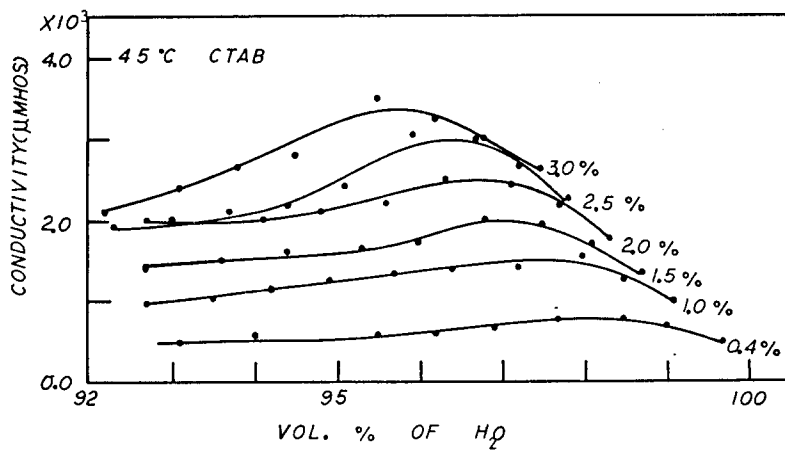
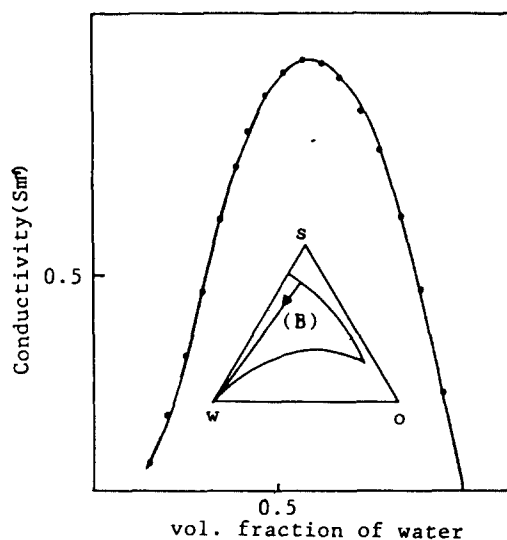


Fig.22 Conductivities of CTAB system at 45°C.



(B) : The path of measurement

Fig.23. Variation of conductivity with water fraction for the system 2-methyl 2-butanol/water/benzene/SDS.

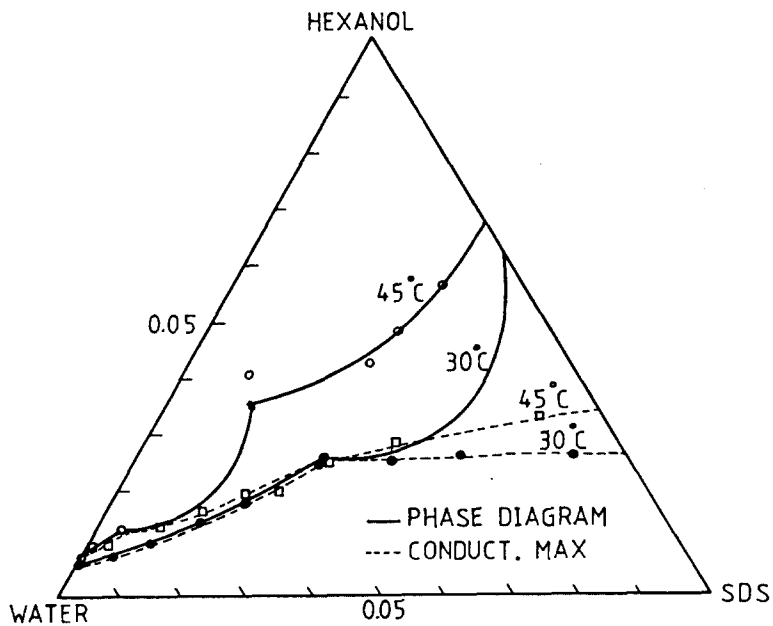


Fig.24 Expanded phase diagram and maximum conductivities points in SDS system.

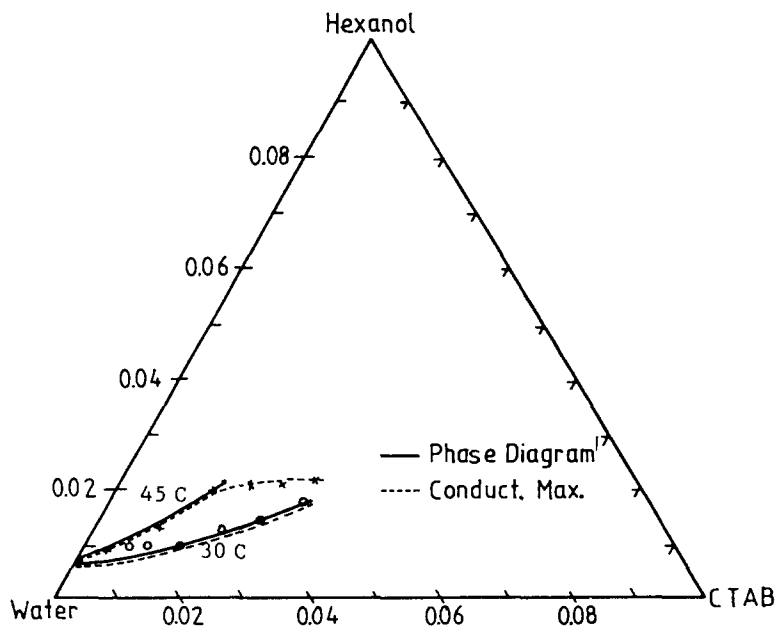


Fig.25 Expanded phase diagram and maximum conductivities points in CTAB system.

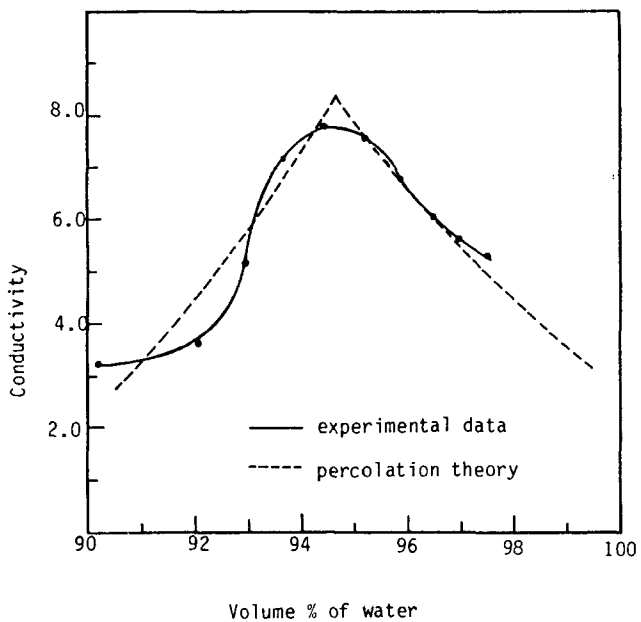


Fig.26 Comparison of experimental data with percolation theory of 3% SDS solution at 45°C.

REFERENCE

1. L.I. Osipow, "Surface Chemistry (theory and industrial application)", chapter 8, Robert E. Kriger Publishing Co., N.Y. (1977).
2. T.P. Hoar and J.H. Schulman, *Nature* 152, 102 (1943).
3. L.M. Prince, "Emulsion and Emulsion Technology", Dekker, N.Y. (1974).
4. K.L. Mittal, "Micellization, Solubilization and Microemulsion", Plenum Co., N.Y. (1977).
5. P. Ekwall, L. Mandell and K. Fontell, *J. Colloid and Interf. Sci.* 33, 215 (1970).
6. P.A. Winsor, *Trans. Faraday soc.* 44, 376 (1948).
7. P.A. Winsor, *Trans. Faraday soc.* 46, 762 (1950).
8. P.A. Winsor, *Chem. Rev.* 68, 1 (1968).
9. P.D. De Gennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* 87, 2294 (1982).
10. P.J. Debye, *J. Phys. Chem.* 53, 1 (1949).
11. E. Ruckenstein and R. Nagarajan, *J. Phys. Chem.* 79, 2622 (1975).
12. A.W. Adamson, *J. Colloid and interface Sci.* 29, 261 (1969).
13. C.A. Millar and P. Neogi, *AIChE J.* 26, 212 (1980).
14. J.W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28, 258 (1958).
15. R. Becarman and J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 28, 136 (1958).
16. H. T. Davis and L.W. Scriven, *Adv. Chem. Phys. Vol. XLIX*, ed., Prigogin I. and P. Rice, 357 (1982).
17. R.S. Goldstein and V.S. Walker, *J. Chem. Phys.* 78, 1492 (1983).
18. G.R. Anderson and J.C. Wheeler, *J. Chem. Phys.* 69, 3403 (1978).
19. J. M. Ziman, "Models of Disorder", Cambridge U. Press, p. 67, Cambridge (1979).
20. D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24, 636 (1935).
21. S. Kirkpatrick, *Phys. Review Lett.* 27 (25), 1722 (1971).
22. P.M. Gammel and C.A. Angell, *J. Chem. Phys.* 60 (2), 584 (1974).
23. Genevieve R. D., Alain H.R., J.P.E. Grolier and A Viallard, *J. Coll. and Interf. Sci.* 84 (2), 536 (1981).
24. C. Boned, M. Clause, B. Lagourette and J. Peyrelasse, *Amer. Chem. Soc.* 84, 1520 (1980).
25. J. Lang, A. Djavanbakht and M. Zana, *J. Phys. Chem.* 84, 1541 (1980).
26. R. Friman and I. Danielsson, *J. Coll. and Interf. Sci.* 86 (2), 501 (1982).

27. A.S.C. Lawrence, *Trans. Faraday Soc.* 33, 325 (1937).
28. P. Mukerjee, *J. Pharm. Sci.* 60, 1531 (1971).
29. K.L. Mittal and E.J. Fendler, "Solution behavior of surfactant", Vol. 1, p. 462, Plenum Press, N.Y. (1982).
30. G.S. Hargley, *J. Chem. Soc.* 1968 (1938).
31. R.J. Williams, J.N. Phillips and K.J. Mysels, *Trans. Faraday Soc.* 51, 728 (1955).
32. D. Attwood and A.T. Florence, "Surfactant Systems (their chemistry, pharmacy and biology)", chapter 2, Chapman and Hall (1983).
33. J.S. Clunie, J.M. Corkill, J.F. Goodman, P.C. Symons and J.R. Tate, *Trans. Faraday Soc.* 63, 2839 (1967).
34. J.M. Corkill and J.F. Goodman, *Proc. Roy. Soc. (London)* A285, 520 (1969).
35. M.J. Groves, R.M.A. Mustafa and J.E. Carless, *J. Pharm. Pharmac.* 26, 616 (1974).
36. P.A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.* 44, 376 (1948).
37. K. Shinoda and H. Saito, *J. Coll. and Interf. Sci.* 26, 70 (1968).
38. Y. Talmon and S. Prager, *J. Chem. Phys.* 69, 517 (1978).
39. L.E. Scriven, *Nature* 263, 123 (1976).
40. S. Friberg, I. Lapczynaska and G. Gillberg, *J. Coll. and Interf. Sci.* 56, 19 (1976).
41. J.M. Ziman, *Fras, "Models of Disorder"*, p. 370-386, Cambridge U. Press, Cambridge (1979).
42. J.M. Ziman, *Fras, "Models of Disorder"*, p. 372, Cambridge U. Press, Cambridge (1979).
43. J.M. Ziman, *Fras, "Models of Disorder"*, p. 378, Cambridge U. Press, Cambridge (1979).
44. J.W. Essam, "Percolation theory", *Rep. Prog. Phys.* Vol. 43, Printed in Great Britain (1980).
45. B. Lagourette, J. Peyrelasse, C. Boned and M. Clause, *Nature* 281, 60 (1979).
46. N. Hadden, F. Baumann, et. al., "Basic Liquid Chromatography", 1-8 and 4-8, Varian Aerograph, USA (1971).
47. M.A. Mustafa, M.A. Hassan and H.T. Fikrat, *Canadian J. of Pharm. Sci.* 14 (2), 43 (1979).
48. S. Friberg and I. Lapczynaska, *Progr. colloid Polymer Sci.* 56, 16 (1975).

49. A.W. Francis, "Liquid-Liquid Equilibriums", p. 72, John-Wiley & Sons, N.Y. (1963).
50. M.A. Mustafa, M.A. Hassan and H.T. Fikrat, Canadian J. of Pharmac. Soc. 14 (2), 43 (1979).
51. I. Lo, V.T. Florence, J.P. Treguier, M. Seiller and F. Puisieux, J. coll. and Interf. Sci. 59, 319 (1977).
52. M. Clause, J. Peyrelasse, J. Heil, C. Boned and B. Lagourette, Macmolan J. Lta, 1981.
53. M. Lagues and C. Sauterey, J. Phys. Chem. 84, 3503 (1980).
54. J. L. Kuester and J. H. Mize, "Optimization Technique with Fortran", McGraw-Hill Book Co., N. Y. (1973).

ABSTRACT

The microstructural transitions of aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium bromide and sodiumdodecyl sulfate by adding 1-hexanol were investigated, measuring the concentrations of equilibrated phases and the electrical conductivities at the low concentrations of surfactants, where the solubilities of 1-hexanol varied significantly, at 30°C and 45°C.

Ternary phase diagrams of multiphase regions, constructed by liquid chromatography analysis and by counting the number of phase of samples, consisted of one three-phase region and three two-phase regions. One of the two-phase regions was found to equilibrate an aqueous micellar solution and a liquid crystal, and had a critical point between them. Near this region, the solubility curve varied abruptly, and the isotropic solution turned birefringent.

The conductivities of the single phase regions above the critical point increased up to a certain point as 1-hexanol added, and then decreased, representing the microstructural transition at the supercritical region.

Further, the solubility of 1-hexanol in aqueous micellar solution was found to increase as temperature and the number of hydrophilelipophile balance of surfactants increase.