

# N-도데카노실-N-메틸 아미도 폴리올 카르복시 알킬 에테르/(N-도데카노실-N-알킬 글루카민) /물계에서의 상거동 관찰

강윤석 · 남기대\*

(주)LG생활과학 연구소  
\*충북대학교 공과대학 공업화학과

## Investigations of the Phase Behavior of N-dodecanocyl-N-methyl amido polyol carboxyl alkyl ether/N-dodecanocyl-N-alkyl Glucamine/Water System

Kang, Yun-Seog · Nam, Ki-Dae\*

*LG Ltd. Household & Personal Products R & D Institute, Taejon, 305-353, Korea*

*\*Dep. of Industrial Chemical Eng., Chung buk National Univ., Cheongju, 360-763, Korea*

(Received Jun., 20, 1997)

### ABSTRACT

The phase diagram for the surfactant mixture system of N-dodecanocyl-N-methyl amido polyolcarboxyl alkyl ether(DGC)/N-dodecanocyl-N-alkyl glucamine(DG)/water was studied using polarized microscopy, differential scanning calorimetry(DSC) and rheological measurements respectively.

Using polarized microscopy, the textures of liquid crystal phases obtained at various surfactant concentrations were investigated as a function of surfactant concentration and temperature, and phase transitions between anisotropic liquid crystal phases and isotropic liquid phase were examined using DSC measurements. Viscoelastic properties of surfactant solutions determined between hexagonal and lamellar liquid crystal phase by rheological measurements were approximately consistent with the results obtained by polarized microscopy and DSC. In the study for the phase of DGC/DG(5:5 mol ratio)/water system. It could be found that the hexagonal liquid crystal phase appeared at 25~60wt% of surfactant, the cubic liquid crystal phase at 50~65wt% and the lamellar crystal phase at above 70wt%.

### I. 서 론

세제의 주 계면활성제로서 linear alkyl benzene sulfonate(LAS),  $\alpha$ -olefin sulfonate(AOS) 등 석

유계 계면활성제들이 많이 사용되고는 있지만, 석유 자원의 한계와 환경, 인체 안전성 문제로 점차 사용량이 감소되고 있으며 반면에 천연자원을 이용하는 천연계 계면활성제의 사용량이 점차 증대되고 있다<sup>1)</sup>.



었다. 이들은 5:5 몰비(DGC/DG)에서 우수한 표면 장력 저하능과 기포력을 나타내었으며, 이 비율에서의 온도와 농도변화에 따른 상거동을 알아볼 필요성이 있다고 판단되었다.

상거동은 농도에 따라 크게 세 유형으로 구분되는데  $cmc$  이하에서는 용매에 용해된 계면활성제가 단량체로 존재하고,  $cmc$  이상에서는 수용성 미셀을 형성하지만, 농도를 계속 증가시키면 어느 농도에서 액정(liquid crystal)이 형성된다<sup>6)</sup>. 일반적으로 액정은 어떤 용매가 계면활성제 결정을 투과하여 분자의 일부를 액화시킴으로써 액정을 형성한다<sup>7)</sup>고 알려져 있고, 이와 같은 액정을 용매-유도 액정 혹은 이액성액정(solvent-induced liquid crystal, or lyotropic liquid crystal)이라고 하고, 크게 라멜라형, 헥사고날형, 큐빅형 등 세 종류<sup>8)</sup>로 구분된다.

그러나 액정을 형성하는 몇몇 비이온성 계면활성제 중 무수상태에서 가열되면 열방성 액정(thermotropic liquid crystal)<sup>9)</sup>이 형성되지 않고 용융하여 등방성 액체가 되는 데, 예를 들면 순수 모노글리세리드<sup>10)</sup>와 폴리옥시 에틸렌 메틸 에테르<sup>11)</sup> 등이 있다.

따라서 본 연구의 목적은 차세대 계면활성제로 주목받고 있는 DG와 그 유도체인 DGC의 혼합(5:5 몰비)상태에서 온도와 농도변화에 따라 액정상의 구조가 달라지는 상거동을 편광현미경<sup>12)</sup>으로 확인하고, 헥사고날형, 큐빅형 및 라멜라형 액정은 문헌에 제시된 구조와 비교하여 평가하였다<sup>13)</sup>. 또한 열역학적 방법인 시차주사열량 측정법(DSC)<sup>15, 16)</sup>과 역학적 방법인 Rheometry<sup>17, 18)</sup>를 이용하여 상전이, 변형 상태 및 동적 특성 등에 관한 정보를 얻고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 실험기기

N-dodecanocyl-N-methyl amido polyol carboxyl methyl ether(DGC)와 N-dodecanocyl-N-methylglucamine(DG)는 LG화학 연구소에서 제조한 시료를 사용하였고, 본 실험에 사용한 시료의 조성은 DGC:DG가 5:5의 몰비를 갖는다.

이것을 55℃에서 각각 10~90wt% 농도 범위의 수용액으로 조제하여 항온 수조에 1일 방치 후 사용

하였다. 이 때 물은 3차 이온 교환수지를 통과한 증류수를 사용하였다.

열적 전이를 결정하기 위하여 Perkin Elmer DSC-7(모델명 1020)을 사용하였고 열전이 온도와 비등방성 형태를 알아보기 위해 Mettler FP 82 hot stage와 Mettler FP 90 central processor를 장치한 Nikon opticalpolarized microscope를 사용하였다.

레올로지 특성은 Haake RS-50 레오미터(독일)를 사용하여 측정하였으며, 점탄성의 성질을 점성부분과 탄성부분으로 나누어 해석하는 storage modulus( $G^*$ )를 주요 변수로 해석하는 oscillation 실험법을 사용하였다.

### 2. 실험 방법

광학적 실험방법으로 온도 조절 기능이 있는 hot stage가 장착된 편광현미경을 이용하여 형상을 카메라로 촬영하고 기존의 문헌사진<sup>13, 14)</sup>과 비교하였다. 전이온도는 DSC의 데이터를 참고하였으며, 레올로지 측정은 oscillation 실험방법에 의하여 20℃에서 70℃까지 50Pa의 일정한 응력으로 1Hz의 주파수에서 실험하였다.

## III. 실험 결과 및 고찰

일반적으로 계면활성제의 함유량이 증가할수록 다양한 구조를 가지는 액정상이 나타났다. 본 연구에서 사용된 DGC/DG(5:5 몰비)/물의 상도는 Fig. 3과 같이 20wt% 이하에서는 액체상태로 존재하는 데, 이는 혼합시료를 편광현미경으로 관찰했을 때 복굴절된 구조가 관찰되지 않고 등방성 구조가 관찰되는 것에 의해 판단할 수 있다. Fig. 3의 상도에 의하면 25wt% 이상부터 액정상이 나타나는 데, 이는 편광현미경을 통해 복굴절 구조가 관찰되는 것에 의해 알 수 있다.

이는 Rosevear의 편광현미경 사진<sup>14)</sup>과 비교하여 각 구조에 따른 액정상을 구별할 수 있다. 25wt%와 60wt% 사이에서는 전형적인 fan-like texture을 가지는 헥사고날 액정상(Fig. 4)이 관찰되고, 50wt%와 65wt% 사이에서는 일반적으로 헥사고날과 라멜라 액정상의 중간에서 나타나는 큐빅 액정상

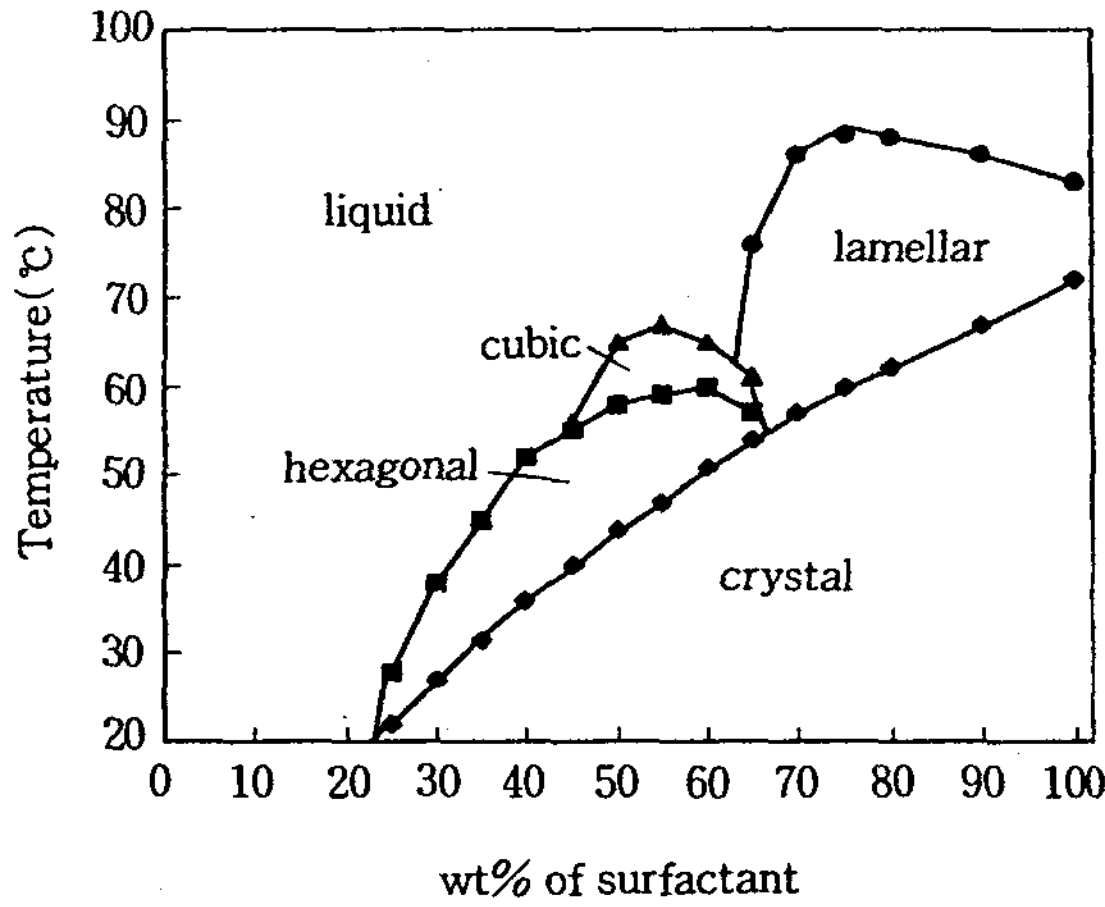


Fig. 3. Phase diagram of the DGC/DG(5:5mole ratio)/Water system.

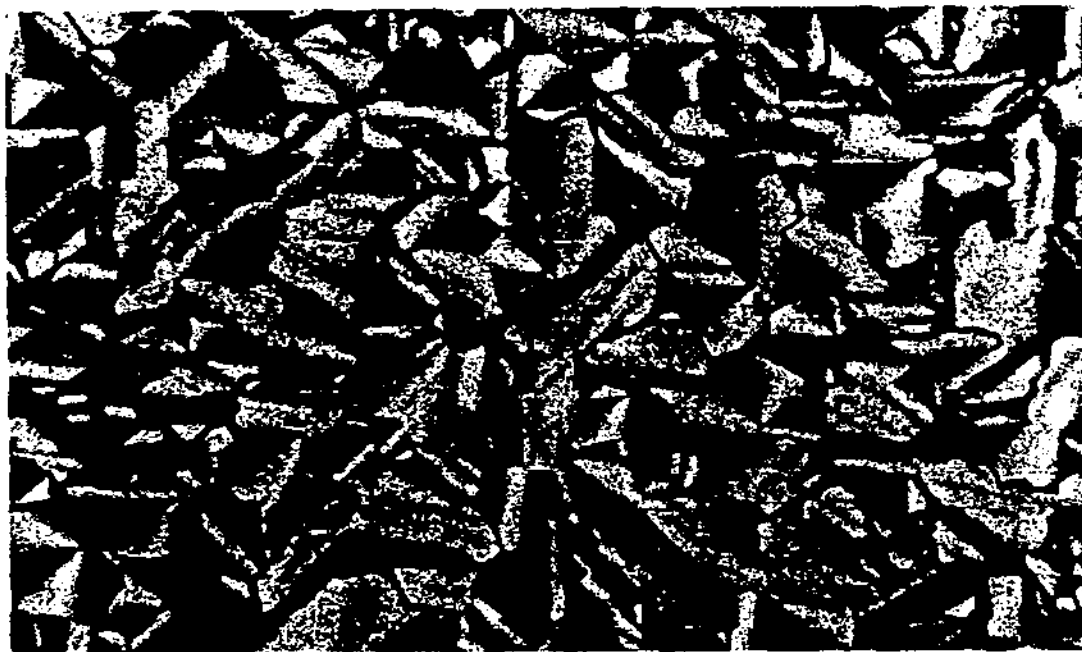


Fig. 4. Hexagonal texture of DGC/DG(5:5mole ratio)/Water system(4:6 w/w)in polarized micrograph at 45°C (100X).

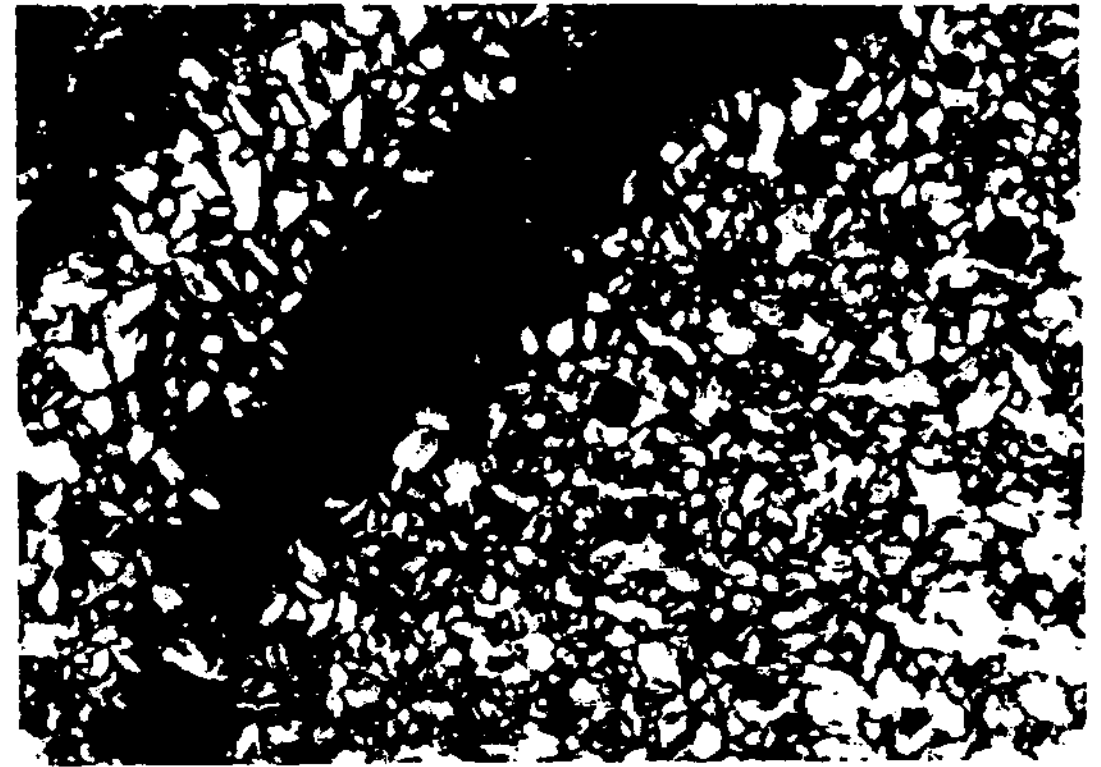


Fig. 5. Cubic texture of DGC/DG(5:5mole ratio)/Water system(4:6 w/w)in polarized micrograph at 60°C (100X).

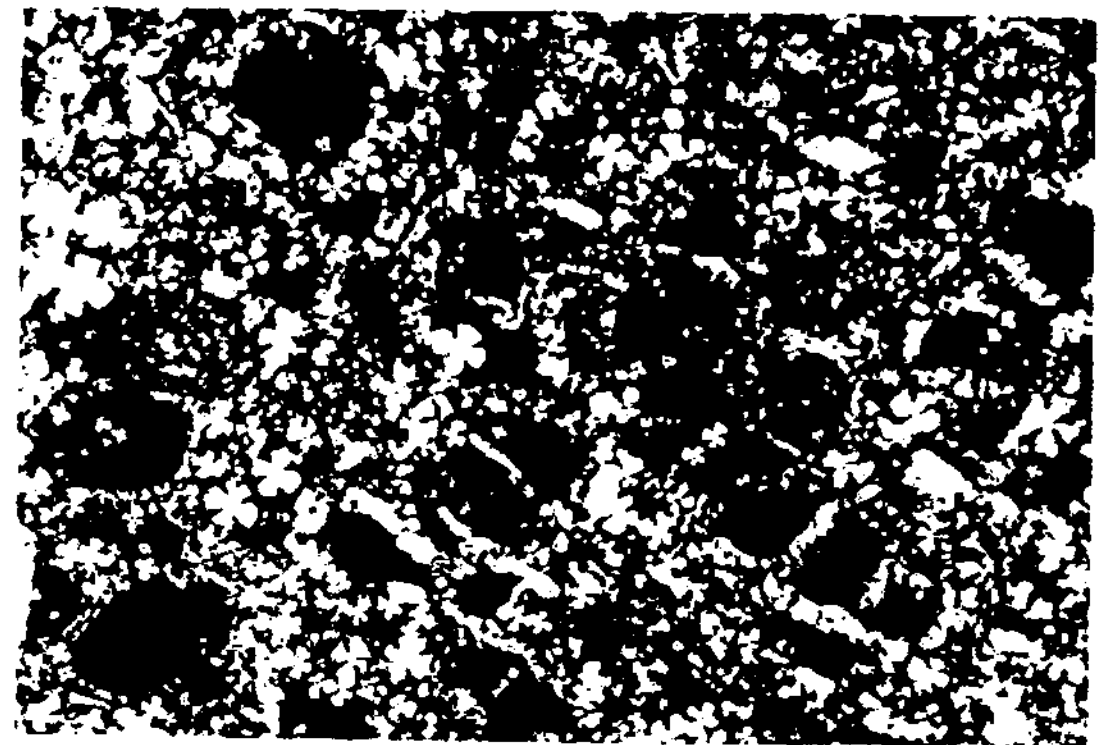


Fig. 6. Lamellar texture of DGC/DG(5:5mole ratio)/Water system(4:6 w/w)in polarized micrograph at 65°C (100X).

(Fig. 5)이 관찰되었으며, 70wt% 이상의 농도에서는 전형적인 모자이크 구조를 가지며 물 층에 의해 분리되어 이중층으로 배열된 라멜라 액정상(Fig. 6)이 관찰되었다. 이와 같이 편광현미경의 사진을 통해 25wt% 이상에서는 액정상을 가진다는 것을 알 수 있었다. 또한 이것은 DSC 측정에 의해 확인할 수 있었고, 결과는 Fig. 7에서 보여 주고 있다.

그러나 광학적 방법으로는 상전이 영역을 어떤 경계로 명확히 나타내어 해석하기 어렵기 때문에 정확히 상전이를 결정할 수는 없다. 따라서 다음과 같이 레오미터를 이용하여 DGC/DG(5:5 몰비)/물 계의 레올로지를 oscillation 실험방법에 의해 실험하였

다. 이 실험방법에 따라 얻을 수 있는 결과는 변형된 에너지를 보유하는 정도, 즉 탄성을 나타내는  $G^*$ 에 대한 온도의 변화와 상관관계를 가지고 설명하고 있다.

우선 여러가지 응력 중에서 상의 변화를 가장 잘 설명할 수 있는 응력인 50Pa과 1Hz의 주파수로 결정하여 실험하였다. 탄성과 온도의 상관관계는 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 농도가 증가할수록 출발점인 20°C에서  $G^*$ 값이 증가한다. 이것은 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 탄성이 증가한다는 것을 나타낸다. 또한 그래프의 형태를 살펴보면 편광현미

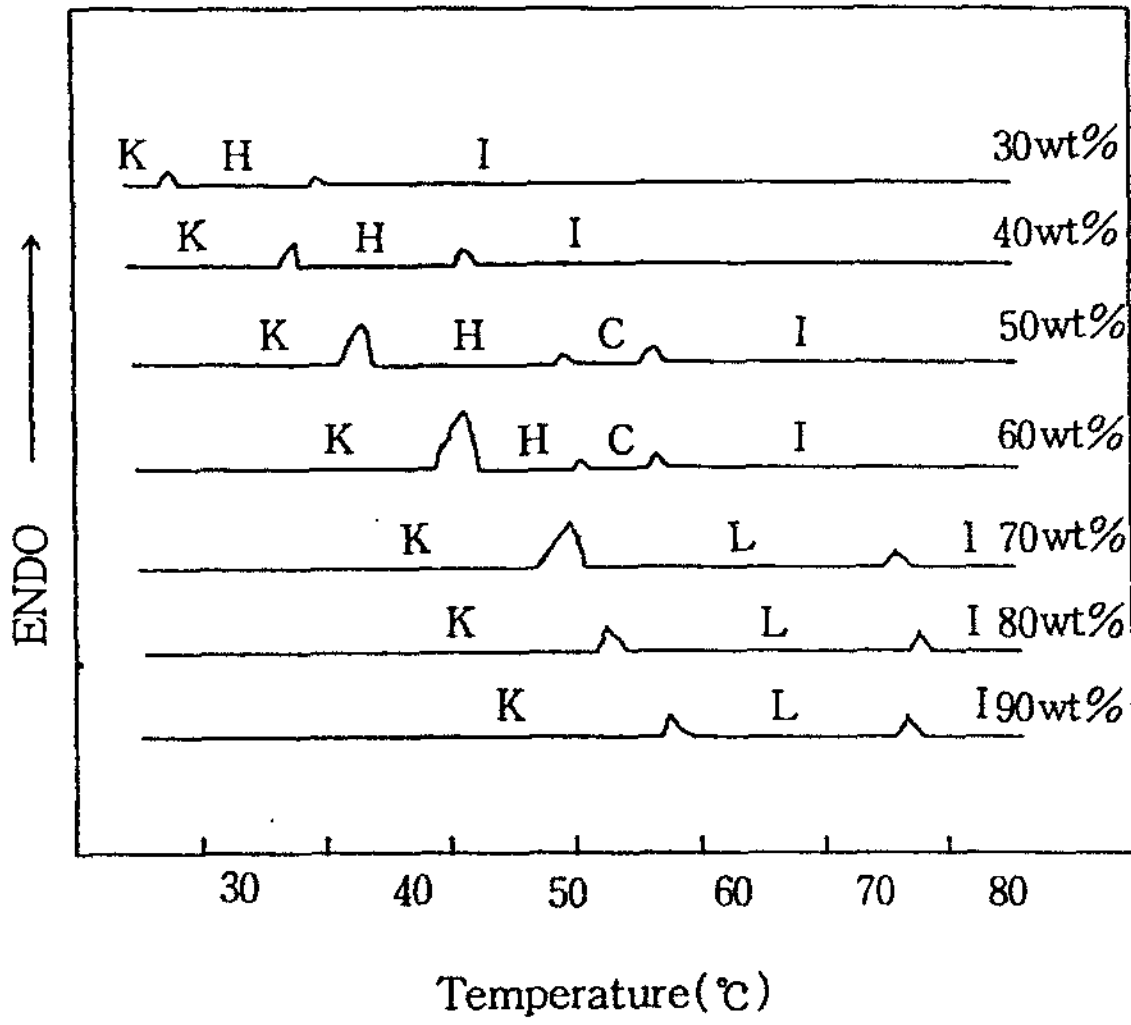


Fig. 7. DSC Curve for the DGC/DG(5:5mole ratio) /Water system.  
 Concentration : 30, 40, 50, 60, 70, 80 and 90 wt%. (k:crystal, H:hexagonal, C:cubic, L:lamellar, i:liquid)

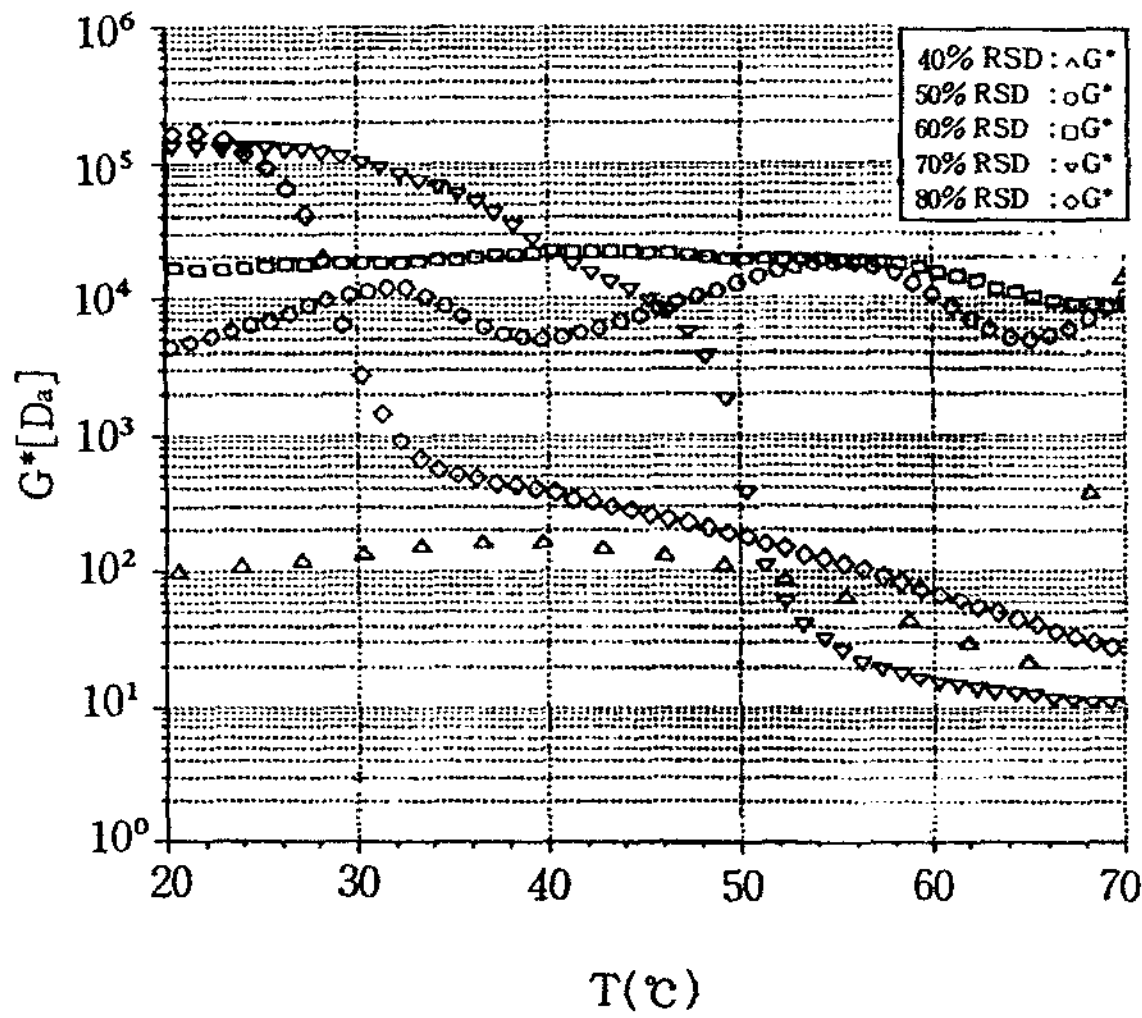


Fig. 8. Storage( $G^*$ )vs. Temperature for various aqueous DGC/DG(5:5mole ratio)concentration. (40, 50, 60, 70 and 80wt%)

경에 의해 헥사고날 액정상이 관찰된 40wt%, 50wt%와 60wt%에서는 온도의 변화에 큰 영향이 없는 형태인 것을 알 수 있으며, 라멜라 액정상이 관찰된 70wt%와 80wt%에서는 온도의 변화에 따라  $G^*$

값이 영향을 받는 것을 알 수 있다.

이는 액정상에 따라 다른 탄성을 가진다는 것을 설명해 주는 것이다. 또한 온도에 대한  $G^*$ 의 그래프를 관찰하면 편광현미경과 DSC에서 확인한 것과 같은 전이온도에서  $G^*$ 값의 변화가 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 레올로지 측정결과가 편광현미경의 관찰과 DSC의 측정값과 별 차이가 없음을 말해 주는 것이다.

IV. 결 론

차세대 계면활성제로 주목받고 있는 DGC/DG(5:5 몰비)의 혼합계에서 온도와 농도변화에 따른 상거동 특성을 편광현미경, 시차주사열량 측정법과 레올로지를 이용하여 상전이, 변형상태 및 동적 특성 등에 대해 알아본 결과는 다음과 같다.

액정상 구조를 나타내는 편광현미경 사진의 분석에 의하면 DGC/DG(5:5 몰비)/물 계는 25~60wt%에서는 헥사고날 액정상을 갖고, 50~65wt% 사이에서는 큐빅 액정상을, 그리고 70wt% 이상에서는 라멜라 액정상을 가짐을 확인하였다. 이는 시차주사열량계의 측정에 의해 농도가 증가할수록 고체상(crystal phase)에서 액정상(liquid crystal phase)으로의 상전이 온도가 일정하게 증가하고 편광현미경에 의해 관찰된 액정상의 상전이 온도와 일치됨을 확인할 수 있었으며, 또한 레올로지 측정에 의해 편광현미경에서 확인된 헥사고날 액정상인 40wt%, 50wt%와 60wt% 농도에서 온도변화에 대한 탄성그래프의 형태가 온도에 대한 탄성변화가 적으며, 라멜라 액정상이 관찰된 70wt%와 80wt%농도에서는 온도의 변화에 큰 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 온도 변화에 대한 탄성그래프의 변화가 큰 부분이 편광현미경과 시차주사열량 측정법에 의해 측정된 상전이 온도와 거의 일치함을 확인할 수 있었다.

V. 요 약

N-도데카노실-N-메틸 아미도 폴리올 카르복시 알킬 에테르(DGC)/N-도데카노실-N-알킬글루카민(DG)/물 혼합계에서의 상도를 편광현미경, 시차



주사열량계(DSC) 및 레올로지를 이용하여 관찰하였다. 편광현미경으로 계면활성제 농도와 온도의 함수로써 얻어지는 액정상의 형태를 관찰할 수 있었고, DSC 측정에 의해서는 비등방성 액정과 등방성 액체 사이의 상전이를 관찰할 수 있었다. 헥사고날과 라멜라 액정상 사이에서 레올로지에 의해 측정된 계면활성제 수용액의 점탄성은 편광현미경과 시차주사열량계에서 얻은 결과와 일치됨을 확인할 수 있었다. DGC/DG(5:5 몰비)/물계의 상에 대하여 조사한 결과, 25~60wt%에서 헥사고날 액정상을 갖고, 50~65wt% 사이에서는 큐빅 액정상, 70wt% 이상에서는 라멜라 액정상이 나타남을 알 수 있었다.

### 문헌

1. S. I. Hwang, "The Technical Trend & Application of Surfactants" p.105(1993).
2. H. B. Hass, "ugar Esters" Noyes Devel, Corp., New Jergy(1968).
3. D. Nichel, W. Kirchhoff and G. Platz, *Colloids and Surfaces.*, 88, 113(1994).
4. B. Pfannemuller, W. Welte and E. Chin, *Liquid Crystals*, 1(4), 357(1986).
5. H. J. Ahn "Synthesis and Interfacial Properties of N-dodecanocyl-N-methyl Glucamine" Han Yang Univ.(1997).
6. G. J. T. Tiddy, *Phys. Rep.*, 57, 1(1980).
7. J. W. McBain, *J. Chem. Soc.*, 127, 852 (1925).
8. F. Husson, H. Mustachi and V. Luzzati, *Acta. Cryst.*, 6, 668(1960).
9. M. Lee and N. K. Oh., *Macromolecules*, 29, 5567(1996).
10. E. S. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42, 1068(1965).
11. D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock and M. P. McDonald, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79, 975(1983).
12. P. A. Winsor, *Chem. Rev.*, 68, 1(1968).
13. F. B. Rosevear, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, 31, 628(1954).
14. F. B. Rosevear, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 19, 581(1968).
15. D. Chapman and B. D. Ladbroke, *Chem. Phys. Lip.*, 1, 445(1967).
16. C. G. Madelmont and R. Perron, *J. Colloid Interface Sci.*, 95, 471(1983).
17. H. Thern, M. Lobl and H. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 89, 517(1985).
18. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymer." pp.123~141, John wiley & Sons, New York(1980).