

# 혼합 계면활성제를 이용한 염소화 탄화수소/물의 마이크로에멀전 연구

김 천 희

한남대학교 가정교육학과

## Microemulsification of Chlorinated Hydrocarbon/Water with Mixed Surfactant Systems

Chunhee Kim

Dept. of Home Economics Education, Hannam University

(1998. 1. 13 접수)

### Abstract

The phase behavior of chlorinated hydrocarbon/mixed surfactants/water microemulsion systems were investigated for dry cleaning solvent properties. With appropriate surfactant mixtures, Winsor type I→III→II microemulsions were generated which is the same as hydrocarbon systems. For perchloroethylene(PCE) with mixed Tween systems, the optimum salinity( $S^*$ ) decreases and the optimum solubilization parameter( $\sigma^*$ ) increases with decreasing HLB. For PCE with mixed Aerosol MA and ethoxylated alcohol systems,  $S^*$  and  $\sigma^*$  both increase with increasing ethylene oxide moles. For dichlorobenzene(DCB) with mixed Aerosol MA and ethoxylated or propoxylated sulfate systems,  $S^*$  and  $\sigma^*$  both increase with increasing ethylene oxide moles or propylene oxide moles.

**Key words:** perchloroethylene(PCE), dichlorobenzene(DCB), microemulsion, mixed surfactants; 드라이클리닝, 염소화 탄화수소, 마이크로에멀전, 혼합 계면활성제

### I. 서 론

드라이클리닝은 물을 사용하지 않고 유기용제로 오구를 제거하는 수단을 의미하며, 주로 사용되는 용제로는 석유계 (탄화수소계)와 염소화 탄화수소계인 perchloroethylene(PCE)이 있다<sup>1)</sup>.

드라이클리닝을 할 때에는 고형오구의 재침착을 방지

\*본 연구는 1996년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었음.

하고, 친수성 오구를 효과적으로 제거하기 위해 일반적으로 드라이클리닝용 세제를 사용하게 되는데, 이들 세제는 보통 계면활성제와 alcohol류를 포함한다<sup>1-3)</sup>. 드라이클리닝용 용제에 드라이클리닝용 세제와 물을 첨가하면 용제/계면활성제/보조계면활성제/물의 분산계가 형성되며, 이때 물의 가용화와 W/O 마이크로에멀전화가 일어나리라 예측할 수 있다.

Hoar와 Schulman<sup>4)</sup>이 1943년에 투명한 W/O 콜로이드 분산을 발견한 이래로 이 투명한 에멀전 (혹은 슬루션)을 정의하고 특성을 규명하는 많은 연구들이 이루

어졌으며, 이 투명한 분산계를 연구자들에 따라서 '밋셀 용액'(micellar solution)으로 부르기도 하고 '마이크로에멀전'으로 부르기도 하였다<sup>4-6)</sup>.

원칙적으로 '밋셀 용액'과 '마이크로에멀전'은 다른 것으로, 이 둘을 구분하려는 많은 연구가 행해졌다. 어떤 연구자들은 '마이크로에멀전'과 '밋셀 용액'을 분산상의 구의 지름의 크기로 구분하기도 하여, 연구자에 따라 수치의 차이는 있지만 대략 10~200 nm는 '마이크로에멀전'으로 10nm이하는 '밋셀 용액'으로 구분하기도 한다<sup>9-12)</sup>. 그러나 이 두 경우 모두 열역학적으로 안정하며 이 둘을 명확히 구분할 수 있는 방법은 없으므로, 요즘의 연구자들은 이 둘을 구분하지 않고 투명하고 열역학적으로 안정한 물/계면활성제/기름의 분산계를 '마이크로에멀전'이라 부르고 있다<sup>13)</sup>. Winsor<sup>14)</sup>가 처음으로 정의를 내린 이래로 마이크로에멀전은 Winsor type I, II, III로 구분하며 이에 대해서는 전보<sup>15)</sup>에서 상세히 설명하였다. Winsor type I과 II는 분산상이 구형(spherical model)이며, Winsor type III는 이중 연속 구조(bicontinuous structure)를 갖고 있다고 설명하나 이 Winsor type III(middle phase microemulsion)의 구조는 아직 명확히 밝혀져 있지 않다<sup>16-19)</sup>. 그러나 이 Winsor type III, 특히 최적상태(optimum middle phase microemulsion)는 동량의 물과 기름이 가용화되어 있는 상태로 낮은 계면 장력과 높은 가용화 특성을 갖고 있어서 많은 연구가 이에 집중되어 있다.

이제까지의 마이크로에멀전 연구는 주로 탄화수소/계면활성제/보조계면활성제/물의 분산계에 집중되어 왔으며, 이에 대해서는 많은 체계적 연구 결과가 보고되어 있다<sup>15, 20-23)</sup>. 그러므로 이 연구 결과들은 석유계 드라이클리닝용 용제의 마이크로에멀전화 연구에 적용될 수 있으리라 기대된다. 그러나 탄화수소 이외의 용제에 대한 마이크로에멀전화에 대한 연구는 극히 제한되어 있으며, 드라이클리닝 과정 중 일어날 수 있는 마이크로에멀전 형성에 대한 체계적 연구는 국내외에서 거의 행해진 것이 없다. 다만, 마이크로에멀전을 세척 용제로 사용하는 연구와 특허가 다음과 같이 소수 보고되어 있을 뿐이다.

Gillberg<sup>24)</sup>는 마이크로에멀전은 열역학적으로 안정하므로 세척 용제로 효과적으로 사용될 수 있고, 특히 O/W 마이크로에멀전은 세척력이 우수하고 용제가 적게 사용되며 연속상이 물이므로 단백질 오염의 변성에 의

한 얼룩을 감소시킬 수 있는 장점이 있는 반면, 일반 계면활성제로는 형성하기 어렵고 행구기가 어려운 단점이 있다고 설명하였다.

Belfrage<sup>25)</sup>은 O/W와 W/O 마이크로에멀전으로 30°C에서 Test Fabrics와 EMPA 기성 인공오염포를 세척한 결과 마이크로에멀전은 90°C의 습식 세탁과 동일한 세척력을 보여준다고 보고하였다.

Weiss<sup>26)</sup>는 10% 농도의 혼합계면활성제와 알코올 보조계면활성제를 사용하여 20%의 물과 할로겐화 용제나 방향족 용제의 W/O 마이크로에멀전을 형성하였고, Clementson<sup>27)</sup>은 dialkyl sulfosuccinate와 염을 이용하여 물/trichloroethylene과 물/PCE W/O 마이크로에멀전을 형성하였다.

4%의 음이온/비이온 이나 양이온/비이온 혼합계면활성제를 이용하여 10%의 물을 포함한 PCE W/O 마이크로에멀전으로 아크릴과 면의류를 세척한 결과 의류의 수축이 일어나지 않았다는 연구 결과도 보고되었다<sup>27)</sup>.

Valenta<sup>28)</sup>는 4% 계면활성제, 2% 보조계면활성제, 1~4% urea를 사용하여 물/methylene chloride W/O 마이크로에멀전을 형성하였다.

Klier<sup>29)</sup> 등은 음이온계 계면활성제와 알코올 보조계면활성제를 사용하여 물과 탄화수소비율이 1:1(vol/vol)인 마이크로에멀전을 형성하여, 석유 젤리의 가용화 실험을 한 결과 W/O 마이크로에멀전은 용제계와 유사한 가용화도를 보여준다고 보고하였다.

Baran<sup>30)</sup>은 염소화 탄화수소로 오염된 토양 및 지하수를 정화하기 위한 모델로 물/PCE/음이온계 계면활성제의 마이크로에멀전계를 연구하여, PCE는 옥탄보다 친수성이 강한 계면활성제를 사용하여야 마이크로에멀전을 형성할 수 있다고 보고하였다.

이상에서 본 바와 같이 마이크로에멀전은 전해질의 종류와 농도, 용제의 종류, 분산상의 비율, 계면활성제와 보조계면활성제의 종류와 농도 등에 따라 형성 조건이 달라지며, 모든 계에 적용할 수 있는 일반적인 방법을 도출하는 것은 불가능하다는 것을 알 수 있다.

또한, 드라이클리닝용 용제를 이용한 마이크로에멀전에 대한 체계적 연구는 이제까지 거의 이루어진 것이 없으므로, 본 연구에서는 드라이클리닝용 용제인 염소화 탄화수소의 모델로 PCE와 dichlorobenzene(DCB)을 이용하여 계면활성제의 HLB값과 ethylene oxide

(EO) 및 propylene oxide(PO) 값을 체계적으로 변화시켜 염소화 탄화수소/혼합계면활성제/물의 최적상태 마이크로에멀전계를 연구하여, 마이크로에멀전이 드라이클리닝 과정 중에 형성될 수 있는지, 또한 마이크로에멀전계를 드라이클리닝 과정에 적용할 수 있는지에 대하여 고찰하고자 한다. 그리하여 앞으로 계획 중인 드라이클리닝 용제와 이의 세척성에 대한 일련의 연구에의 출발점을 마련하는 것이 이 연구의 목적이다.

## II. 실험

### 1. 시 약

perchloroethylene(PCE):reagent grade, Aldrich Chemical Co.

dichlorobenzene(DCB):reagent grade, Aldrich Chemical Co.

- 계면활성제 : Tween 21, polyoxyethylene(4) sorbitan monolaurate:ICI Chemicals  
 Tween 61, polyoxyethylene(4) sorbitan monostearate:ICI Chemicals  
 Tween 81, polyoxyethylene(4) sorbitan monooleate:ICI Chemicals  
 Tween 65, polyoxyethylene(20) sorbitan tristearate:ICI Chemicals  
 Tween 85, polyoxyethylene(20) sorbitan trioleate:ICI Chemicals  
 $C_{12}GA(EO)_nOH^*$  n=4, 12  
 $C_{12}EX(EO)_nOH^*$  n=3, 6, 8, 10: Exxon chemicals  
 Aerosol MA\*\*, dihexyl sodium sulfosuccinate:American Cyanamid  
 $C_{16}Br(EO)_nSO_4Na^*$  n=0, 2, 4, 6, 8, 10  
 $C_{16}Br(PO)_nSO_4Na^*$  n=0, 1.8, 2.56, 4.0, 6.5

\*GA는 Guerbet alcohol, EX은 methyl branched alcohol, Br은 branched Guerbet alcohol 구조를 말하며, EO는 ethylene oxide, PO는 propylene oxide를 말한다<sup>22)</sup>.

\*\*Aerosol MA는 80% 순도로 판매되며, 사염화탄소법으로 불순물을 제거하고 two phase titration

으로 순도를 측정하여 100±2%의 것을 사용하였다.

보조계면활성제 : 50HB100<sup>31)</sup>,  $C_4(EO)_{6.1}(PO)_{3.65}OH$ : Union Carbide, EO는 ethylene oxide, PO는 propylene oxide를 말한다.

### 2. 실험방법

#### 1) phase behavior

Phase behavior에 대한 실험방법은 전보<sup>15,22,23)</sup>와 같다. S\*는 최적상태(optimum middle phase microemulsion)에서의 NaCl 농도를 말하며,  $\sigma^*$ 는 이때의 가용화 계수를 말한다.

액정의 존재는 마이크로에멀전이 들어 있는 시험관을 두 장의 직교하는 편광판 사이에 장치하고 육안으로 정성적으로 평가하였다.

혼합 계면활성제의 HLB는 무게비에 따라 다음에 의하여 계산하였으며<sup>22)</sup>, Table 1은 계면활성제의 혼합 비율에 따른 HLB 값을 보여주고 있다.

$$HLB = \sum_i X_i (HLB)_i$$

$X_i$  : i 성분의 weight fraction

$HLB_i$  : i 성분의 HLB

#### 2) 계면활성제의 불순물 제거방법(사염화탄소 법)

이 방법은 본인이 개발한 방법으로 순도가 낮은 계면활성제를 순도가 매우 높게 정화할 수 있으나 yield는 낮은 편이며, 방법은 다음과 같다.

IPA : 물의 비율이 1 : 2인 혼합액 600 ml에 정화하고자 하는 계면활성제 50 g을 녹여서 2-liter 크기의 분액 깔때기에 붓는다. 여기에 300 ml의  $CCl_4$ 를 넣고 세계 혼든 후, 2층으로 분리될 때까지 기다린다. IPA+물 층을 분리하고 이 방법을 2~3회 반복한다.

IPA+물 층을 분리한 후 200 ml의 IPA를 첨가한다. 여기에 200 ml의 hexane을 첨가한 후 세계 혼든다. 2층으로 분리될 때까지 기다려서 IPA+물 층을 분리하고 이 방법을 3~5회 반복한다.

위에서 분리된 IPA+물에 무수탄산나트륨을 첨가하여 계속 저으면서 60°C 까지 가열하여 2층으로 분리시킨다. IPA층을 분리한 후 200 ml의 물을 첨가하고 이 방법을 3~5회 반복 한다. IPA층을 분리한 후 저른다.

60°C에서 Rotovap을 사용하여 IPA를 제거한다. 여

Table 1. HLB values for systems as noted.

	100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40	55 : 45	50 : 50	45 : 55	.....	0 : 100
Tween 21 : Tween 61	13.3	12.9	12.6	12.2	11.8	11.6			.....	9.6
Tween 21 : Tween 81	13.3	13.0	12.6	12.3	12.0		11.7	11.5	.....	10.0

기에 50 ml의 absolute ethanol을 첨가한 후 Rotovap을 사용하여 용제를 제거한다. 이 방법을 2~3회 반복한다.

2일 동안 진공 하에서 용제를 휘발시킨다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Perchloroethylene /혼합 계면활성제/물의 마이크로에멀전계

비이온계 계면활성제인 Tween 21/Tween 61, Tween 21/Tween 81, Tween 21/Tween 65, Tween 21/Tween 85의 혼합 계면활성제계를 이용하여 25°C에서 보조계면활성제 없이 perchloroethylene

(PCE)와 물의 마이크로에멀전을 형성하였다. Tween 21만이 단독으로 마이크로에멀전을 형성할 수 있었으며, 탄화수소의 경우와 마찬가지로 NaCl의 농도를 변화시키기에 따라 Winsor type I→III→II로 이행하는 전형적인 마이크로에멀전계를 형성하였다.

Fig. 1은 계면활성제의 혼합 비율을 달리하여 HLB 값을 변화시켰을 때의 S\*(최적 상태의 NaCl 농도)의 변화를 보여주고 있다. 두 경우 모두 HLB가 감소함에 따라 S\*가 직선적으로 감소하고 있다. Tween 21/Tween 61의 경우 결과치들은  $y=8.6038-0.18499x$ 의 직선식에 근접해 있으며, 이 식으로부터 계산해 보면 Tween 21/Tween 61의 비율이 53.5/46.5일 때 S\*가 0이 되는 것을 알 수 있다. 이 때의 HLB 값은 11.37이

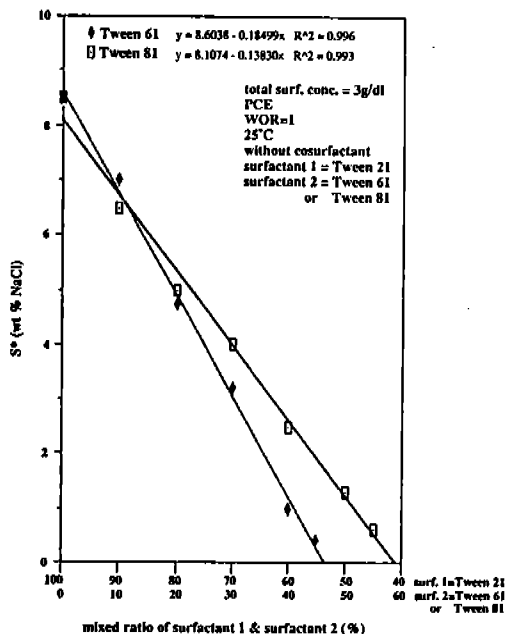


Fig. 1. Optimum salinity vs. mixed ratio of Tween 21 and Tween 61(or Tween 81) for systems as noted.

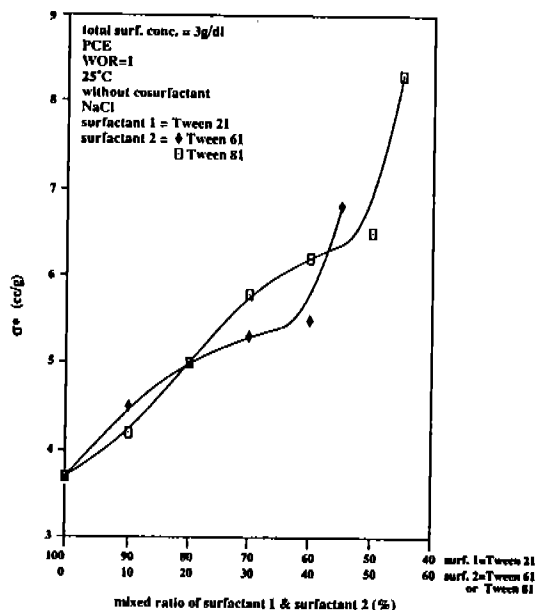


Fig. 2. Optimum solubilization parameter vs. mixed ratio of Tween 21 and Tween 61(or Tween 81) for systems as noted.

며, 이 한계점보다 Tween 61의 비율이 높아져서 HLB 값이 낮아지면 마이크로에멀전의 형성이 불가능해지리라 예측할 수 있다. 실험적으로도 55/45 까지만 실험이 가능하였다. Tween 21/Tween 81의 경우는  $y = 8.1074 - 0.13830x$ 에 결과치들이 근접해 있고 Tween 21/Tween 81의 비율이 41.4/58.6일 때  $S^*$ 가 0이 되었다. 이 때의 HLB 값은 11.58이고 역시 이 한계점보다 Tween 81의 비율이 높아지면 마이크로에멀전의 형성은 불가능해 질 것이다. 실험적으로도 45/55까지만 실험이 가능하였다. Baran등<sup>30)</sup>도 지적했듯이 PCE는 탄화수소에 비해서 마이크로에멀전을 형성하기 위해서는 보다 친수성이 강한 계면활성제를 요구하는 것을 알 수 있다. Tween 81을 혼합했을 때가 Tween 61을 혼합했을 때 보다 동일한 혼합 비율에서 HLB값이 크며  $S^*$  또한 큰것을 알 수 있다.

Fig. 2는 같은 조건하에서  $\sigma^*$ (최적 가용화 계수)의 변화를 보여주고 있다. 이 때에는 HLB가 감소함에 따라  $\sigma^*$ 가 증가한다. 즉, Tween 61이나 Tween 81의 비율이 커질수록 PCE의 가용화 정도는 커진다. 이는 Tween 21에 비하여 Tween 61이나 Tween 81은 계면활성제 친유기의 탄소수가 증가하므로 Traube의 법칙<sup>33)</sup>(구조가 같은 계면활성제에서는 친유기의 탄소수가 1개 증가하면 같은 정도의 계면장력 저하에 요구되는 계면활성제의 몰 농도는 1/3로 감소된다)에 따라  $\gamma^*$ 가 감소되고  $\sigma^*$ 는 증가한 것이라 생각된다. 또한, 여러 연구자들<sup>14,34)</sup>에 의해 증명된 식  $\sigma^{*2}\gamma^* = \text{constant}$ 에 따라,  $\gamma^*$ 가 감소하면  $\sigma^*$ 가 증가함을 알 수 있다. 반면, Tween 61과 Tween 81 사이에는 유의한 차이가 보이지 않는데 이는 이 두 계면활성제의 친유기 탄소수가 같아 구조적 길이가 같기 때문으로 생각된다.

Table 2는 Tween 21/Tween 65, Tween 21/Tween 85 혼합 계면활성제계를 보여준다.

HLB가 감소함에 따라  $S^*$ 는 감소하고  $\sigma^*$ 는 증가하고 있다. Tween 21에 Tween 65나 Tween 85를 혼합했을 경우는 Tween 21에 Tween 61이나 Tween 81을 혼합했을 때와 비교하여 HLB 값은 큰 차이를 보이지 않는데 비해 phase behavior 는 큰 차이를 보이고 있다. Tween 21/Tween 65와 Tween 21/Tween 85의 경우 HLB값이 더 큰 데도 마이크로에멀전의 형성은 HLB가 약 12.5인 경우까지만 가능하였다. 따라서 마이크로에멀전 형성에는 계면활성제의 구조가 매우 중요

Table 2. HLB,  $S^*$  and  $\sigma^*$  values for systems as noted.

	100 : 0	90 : 10	70 : 30	50 : 50
Tween 21 : Tween 65	HLB=13.3 $S^*=8.5$ $\sigma^*=3.7$	HLB=13.0 $S^*=7.5$ $\sigma^*=4.8$	HLB=12.5 $S^*=7.3$ $\sigma^*=5.5$	HLB=11.9 no middle phase
Tween 21 : Tween 85	HLB=13.3 $S^*=8.5$ $\sigma^*=3.7$	HLB=13.1 $S^*=7.5$ $\sigma^*=4.8$	HLB=12.6 $S^*=7.3$ $\sigma^*=5.7$	HLB=13.3 no middle phase

하다는 것을 알 수 있다<sup>15,20-23)</sup>. Tween 65와 Tween 85는 분자량이 매우 크고 구조적으로 부피가 크다. Tween 61의 분자량은 605이고 Tween 65의 분자량은 1841이므로 Tween 65의 분자량이 Tween 61의 대략 3배가 되며, 동일 농도(g/dl) 하에서 분자 개수는 1/3이 되리라 예측할 수 있다. Tween 81의 분자량은 647이고 Tween 85의 분자량은 1835이다.

Table 3은 음이온계 계면활성제인 Aerosol MA와 탄화수소가 12인 비이온계 계면활성제를 혼합하여 PCE/물의 마이크로에멀전을 형성했을 때의  $\sigma^*$ 와  $S^*$  값을 보여주고 있다. Aerosol MA/ $C_{12}GA(EO)_nOH$ ( $n=4, 12$ )와 Aerosol MA/ $C_{12}EX(EO)_nOH$ ( $n=3, 6, 8, 10$ ) 두 경우 모두 ethylene oxide의 몰수가 증가할수록  $S^*$ 와  $\sigma^*$  모두 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, ethylene oxide의 몰수가 증가하면 계면활성제의 HLB가 증가하므로 자연히  $S^*$ 는 증가하며, 이때 계면활성제의 구조적 길이가 동시에 증가하기 때문에  $\sigma^*$ 도 증가하게 된다.

2. Dichlorobenzene/혼합 계면활성제/물의 마이크로에멀전계

음이온계 계면활성제인 Aerosol MA/ $C_{16}Br(EO)_nSO_4Na$ ( $n=0, 2, 4, 6, 8, 10$ )와 Aerosol MA/ $C_{16}Br(PO)_nSO_4Na$ ( $n=0, 1.8, 2.56, 4, 6.5$ )의 혼합 비율을 달리하여 25°C에서 dichlorobenzene(DCB)과 물의 마이크로에멀전을 형성하였다. 이 경우는 액정의 형성을 방지하고 평형상태에 빨리 도달하도록 하기 위해서 보조계면활성제인 50HB100를 첨가하였다. DCB의 경우도 탄화수소와 마찬가지로 NaCl의 농도를 변화시킴에 따라 Winsor type I→III→II로 변화되었다. 그러나 탄화수소나 PCE와 비교할 때 평형상태에 도달하는 시간이 길었다.

Fig. 3은 계면활성제의 혼합 비율이 80/20와 60/40인

**Table 3.**  $S^*$  and  $\sigma^*$  values for systems as noted.

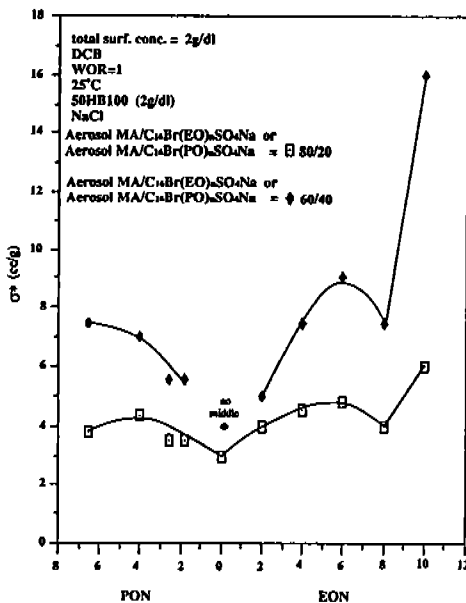
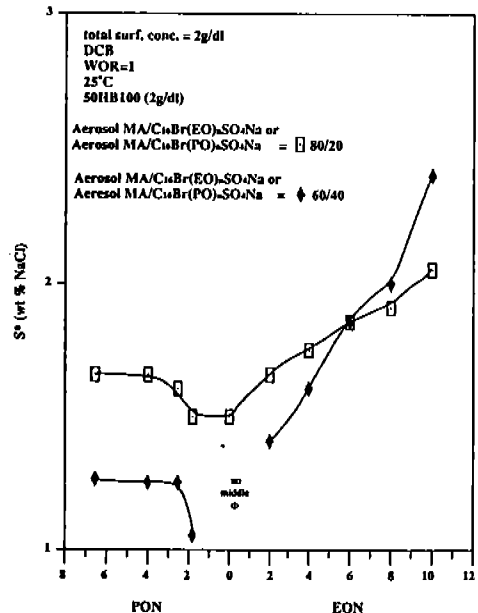
surfactant 2	$S^*/\sigma^*$
$C_{12}GA(EO)_4OH$	2.4/2.0
$C_{12}GA(EO)_{12}OH$	4.0/2.6
$C_{12}EX(EO)_3OH$	2.5/2.6
$C_{12}EX(EO)_6OH$	3.5/3.8
$C_{12}EX(EO)_9OH$	4.0/3.8
$C_{12}EX(EO)_{10}OH$	5.5/3.8

surfactant 1 = Aerosol MA  
 surf. 1 : surf. 2 = 1 : 1 by weight  
 total surf. conc. = 4 g/dl  
 PCE WOR=1 25°C

경우에 ethylene oxide 수(EON)와 propylene oxide 수(PON)의 증가에 따른  $\sigma^*$ 의 변화를 보여주고 있다. 80/20의 경우 EON이 증가할수록  $\sigma^*$ 가 증가하나 EON=8에서 최소점을 보인다. EON이 증가하면 계면활성제의 구조적 길이가 증가하므로  $\sigma^*$ 가 증가하리라 쉽게 예측할 수 있다<sup>22,30</sup>. EON=8에서 최소점을 보이는 것은 명확하게 설명하기가 힘들나 Baran등<sup>30</sup>도 PCE를 이용한 유사한 실험에서 동일한 결과를 보이고 있다. 또한 PON이 증가할수록  $\sigma^*$ 가 서서히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것 역시 PON이 증가할수록 계면활성제

의 구조적 길이가 증가하기 때문이라 생각된다. 60/40의 경우도 80/20의 경우와 동일한 경향을 보여주나 EON=PON=0인 경우에는 middle phase 마이크로에멀전을 만들 수 없었다. 60/40의 경우가 80/20의 경우보다 높은  $\sigma^*$  값을 나타낸다. 이것 역시  $C_{16}Br(EO)_nSO_4Na$ 와  $C_{16}Br(PO)_nSO_4Na$ 의 구조적 길이가 Aerosol MA보다 긴 때문이다.

Fig. 4는 동일한 조건에서의  $S^*$ 의 변화를 보여주고 있다. 80/20의 경우 EON이 증가하면 계면활성제의 수용성이 증가하므로  $S^*$ 가 증가하게 된다. PON이 증가할 경우 탄화수소는 일반적으로  $S^*$ 가 감소하나 DCB는  $S^*$ 가 약간 증가하는 것을 보여준다. 60/40의 경우도 유사한 경향을 보여주며 EON=PON=0인 경우 middle phase 마이크로에멀전의 형성이 불가능하였다. 80/20의 경우와 60/40의 경우를 비교하면 EON=6을 기점으로 하여 EON<6와 PON의 경우는 80/20의  $S^*$ 가 크고, EON>6의 경우는 60/40의  $S^*$ 가 크다. 이는 EON=6인 계면활성제의 HLB가 Aerosol MA의 HLB와 유사하다고 가정할 때 다음과 같은 설명이 가능해진다. 즉, EON<6와 PON의 경우는 Aerosol MA보다 HLB가 작기 때문에 많이 혼합될수록  $S^*$ 가 감소하고, EON>6의 경우는 Aerosol MA보다 HLB가 크기 때

**Fig. 3.** Optimum solubilization parameter vs. EON, PON for systems as noted.**Fig. 4.** Optimum salinity vs. EON, PON for systems as noted.

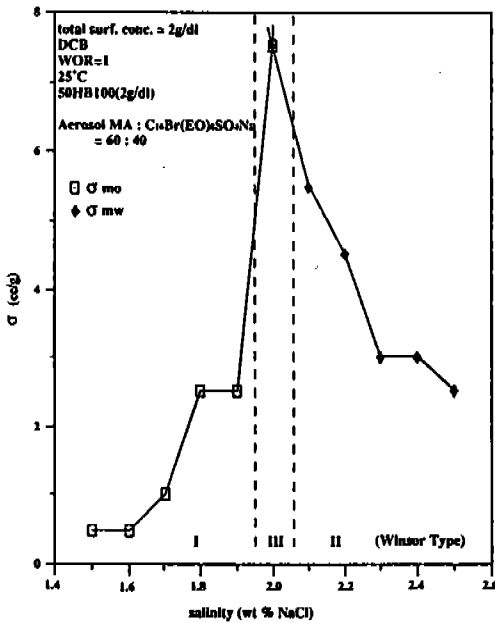


Fig. 5. Solubilization parameter vs. salinity for the system as noted.

문에 많이 혼합될수록 S\*가 증가한다. Baran등<sup>30)</sup>도 PCE를 이용한 유사한 실험에서 같은 가정을 하고 있다.

Fig. 5는 전형적인 Winsor type I → III → II 마이크로에멀전을 보여주고 있다. NaCl의 농도가 증가함에 따라  $\sigma_{mo}$ (o/w 마이크로에멀전과 oil phase가 동시에 존재할 경우 oil의 가용화 계수)는 증가하며,  $\sigma_{mw}$ (w/o 마이크로에멀전과 water phase가 동시에 존재할 경우 water의 가용화 계수)는 감소한다. Winsor type III 중앙에서  $\sigma_{mo}$ 와  $\sigma_{mw}$ 는 동일한 값을 가지며 동시에 최고치이다. 바로 이값이  $\sigma^*$ 가 된다<sup>15)</sup>.

#### IV. 결 론

비이온계, 음이온계 계면활성제를 혼합하여 perchloroethylene (PCE) / 물과 dichlorobenzene (DCB) / 물의 마이크로에멀전을 연구하여, 드라이클리닝 과정 중 일어날 수 있는 염소화 탄화수소 드라이클리닝 용제 / 물의 마이크로에멀전 연구 및 이의 드라이클리닝 과정에서의 적용 가능성을 고찰하였다. 탄화수소의 경우와 마찬가지로 염소화 탄화수소도 적절한 계면

활성제의 사용에 의해 효과적으로 마이크로에멀전화 할 수 있음을 알았다. 결론은 다음과 같다.

1. PCE의 경우, Tween 21/Tween61과 Tween 21/Tween 81 혼합 계면활성제의 혼합비율을 달리하여 HLB를 변화시키면 HLB가 낮아질수록 S\*는 감소하고  $\sigma^*$ 는 증가한다.

S\*가 0인 점은 Tween 21/Tween 61은 HLB가 11.58인 경우이고, Tween21/Tween 81은 HLB가 11.37인 경우이다. 따라서 이 이상의 HLB 조건에서는 최적상태의 마이크로에멀전 형성이 가능하고 이를 드라이클리닝에 응용할 수 있다.

2. PCE의 경우, Tween 21/Tween65와 Tween 21/Tween 85 혼합 계면활성제는 HLB가 약 12.5인 경우까지만 마이크로에멀전의 형성이 가능하였다. 즉, 제 2의 계면활성제로 Tween 61이나 Tween 81을 사용하였을 때에 비하여 마이크로에멀전을 형성하기 어려워진다는 것을 알 수 있다. 따라서 최적상태의 마이크로에멀전을 형성하기 위해서는 실험 조건에 따라 계면활성제의 구조를 고려하여 적절히 선택하는 것이 필수적이다.

3. PCE의 경우, Aerosol MA/C<sub>12</sub>GA(EO)<sub>n</sub>OH와 Aerosol MA/C<sub>12</sub>EX(EO)<sub>n</sub>OH 혼합 계면활성제는 ethylene oxide의 물수가 증가할수록 HLB가 증가하여 S\*가 증가하는 동시에, 계면활성제의 구조적 길이가 증가하여  $\sigma^*$ 가 증가하는 것을 알 수 있다.

4. DCB의 경우, Aerosol MA/C<sub>16</sub>Br(EO)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>Na와 Aerosol MA/C<sub>16</sub>Br(PO)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>Na 혼합 계면활성제는 ethylene oxide 수(EON)와 propylene oxide 수(PON)가 증가함에 따라 계면활성제의 구조적 길이가 증가하여  $\sigma^*$ 가 증가하나 EON=8에서 최소점을 보인다. 60/40의 경우가 80/20의 경우 보다 높은  $\sigma^*$  값을 나타낸다.

5. DCB의 경우, Aerosol MA/C<sub>16</sub>Br(EO)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>Na와 Aerosol MA/C<sub>16</sub>Br(PO)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>Na 혼합 계면활성제는 EON이 증가할수록 계면활성제의 수용성이 증가하므로 S\*가 증가하게 된다. PON이 증가하면 S\*가 약간 증가한다. 80/20의 경우와 60/40의 경우를 비교하면 EON=6을 기점으로 하여 EON<6와 PON의 경우는 60/40의 S\*가 작고, EON>6의 경우는 60/40의 S\*크다. 따라서 EON=6인 계면활성제의 HLB가 Aerosol MA의 HLB와 유사하다고 가정할 수 있다.

DCB의 경우도 PCE의 경우와 마찬가지로 계면활성제의 종류에 따라 마이크로에멀전의 상태가 달라지므로 각 실험 조건에 따라 적절한 계면활성제를 선택하여야 한다.

### 참 고 문 헌

- 1) 김성련, "세제와 세탁의 과학", 교문사, 1992, pp 219.
- 2) Gillberg, G., Practical Uses of Microemulsions, in "Emulsions and Emulsion Technology" part III, K. J. Lissant, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1984.
- 3) Dry Cleaning 용제와 Soap의 적절한 사용방법, 세탁 기술정보지, 8 (1997.11).
- 4) Hoar, T.P. and Schulman, J.H., Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle, *Nature*, **152**, 102 (1943).
- 5) Schulman, J.H. and McRoberts, T.S., On the Structure of Transparent Water and Oil Dispersions (Solubilised Oils), *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 165 (1946).
- 6) Schulman, J.H. and Riley, D.P., X-ray Investigation of the Structure of Transparent Oil-Water Disperse Systems. I, *J. Colloid Sci.*, **3**, 383 (1948).
- 7) Schulman, J.H. and Friend, J.A., Light Scattering Investigation of the Structure of Transparent Oil-Water Disperse Systems. II, *J. Colloid Sci.*, **4**, 497 (1949).
- 8) Bowcott, J.E. and Schulman, J.H., Emulsions: Control of droplet size and phase continuity in transparent oil-water dispersions stabilized with soap and alcohol, *Elektrochem.*, **59**, 283 (1955).
- 9) Shinoda, K. and Friberg, S., Microemulsions: Colloidal Aspects, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **4**, 281 (1975).
- 10) Prince, L.M., Microemulsions Versus Micelles, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 182 (1975).
- 11) Prince, L.M., Schulman's Microemulsions, in "Microemulsions - Theory and Practice-", L.M. Prince, Ed., Academic Press, New York, 1977.
- 12) Friberg, S., Microemulsions and Micellar Solutions, in "Microemulsions - Theory and Practice-", L.M. Prince, Ed., Academic Press, New York, 1977.
- 13) Bourrel, M. and Schechter, R.S., "Microemulsions and Related Systems", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1988, pp 25.
- 14) Winsor, P.A., "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds", Butterworths, London, 1954.
- 15) 김천희, 계면활성제의 구조가 Microemulsion 형성에 미치는 영향 (제 II 보) - 친유기 Dialkylbenzene과 Dialkylphenol -, *한국의류학회지*, **18(3)**, 419 (1994).
- 16) Healy, R.N., Reed, R.L., and Stenmark, D.G., Multiphase Microemulsion Systems, *Soc. Pet. Eng. J.*, 147 (Jun. 1976).
- 17) Scriven, L.E., Equilibrium Bicontinuous Structures, in "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", vol 2, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, 1977.
- 18) Bourrel, M. and Chambu, C., The Rules for Achieving High Solubilization of Brine and Oil by Amphiphilic Molecules, *Soc. Pet. Eng. J.*, 327 (Apr. 1983).
- 19) Huh, C., Interfacial Tensions and Solubilizing Ability of a Microemulsion Phase that Coexists with Oil and Brine, *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 408 (1979).
- 20) Graciaa, A., Barakat, Y., El-Emary, M., Fortney, L., Schechter, R., Yiv, S., and Wade, W. H., HLB, CMC, and Phase Behavior as Related to Hydrophobe Branching, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 209 (1982).
- 21) Graciaa, A., Barakat, Y., Schechter, R.S., Wade, W. H., and Yiv, S., Emulsion Stability and Phase Behavior for Ethoxylated Nonyl Phenol Surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 217 (1982).
- 22) Sunwoo, C.K. and Wade, W.H., Optimal Surfactant Structures for Cosurfactant-Free Microemulsion Systems I. C<sub>16</sub> and C<sub>14</sub> Guerbet Alcohol Hydrophobes, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **13(5)**, 491 (1992).
- 23) 김천희, 계면활성제의 구조가 Microemulsion 형성에 미치는 영향 (제 III 보) - 친유기 Nonylphenol과 Tridecyl alcohol -, *한국의류학회지*, **18(4)**, 473 (1994).
- 24) Belfrage, A.M., Levin, B. and Wahl, K. Eds., "Framsteg inom Forskning och Teknik", Stockholm, 1979, pp 107.
- 25) Weiss, D., Fr. Patent 2,119,274 (1972)
- 26) Clementson, J.J. and Johnson, P.G., U.S. Patent 3, 730,904 (1973).
- 27) Tsuji, T., Katsumi, M., and Wakamiya, K., Jpn Kokai 7,347,903 (1973) and 7,347,904 (1973).
- 28) Valenta, J.C. and Steinhauer, A.F., U.S. Patent 3, 634,272 (1972).
- 29) Klier, J., Suarez, R.S., Green, D.P., Kumar, A.M., Hoffman, M., Tucker, C.J., Landes, B., and Red-



- wine, D., Cleaning Properties of Single Phase Hydrocarbon Based Microemulsion Systems, *JAOCS*, **74**(7), 861 (1997).
- 30) Baran, J.R.Jr., Pope, G.A., Wade, W.H., and Weerasooriya, V., Phase Behavior of Water/Perchloroethylene/Anionic Surfactant Systems, *Langmuir*, **10**, 1146 (1994).
- 31) Asgharian, N., Otken, P., Sunwoo, C., and Wade, W. H., Synthesis and Performance of High Efficiency Cosurfactants; 2. Commercial Variants, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **13**(5), 515 (1992).
- 32) Graciaa, A., Fortney, L.N., Schechter, R.S., Wade, W.H., and Yiv, S., Criteria for Structuring Surfactants to Maximize Solubilization of Oil and Water I: Commercial Non-Ionics, *SPE/DOE* 9815.
- 33) Attwood, D. and Florence, A.T., "Surfactant Systems: their chemistry, pharmacy, and biology", Chapman and Hall Ltd., London, 1983.
- 34) Robbins, M.L., Theory for the Phase Behavior of Microemulsions, SPE paper 5839 prepared for the Improved Oil Recovery Symposium of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Tulsa, OK, Mar. 22-24, 1976.