

Span 20과 Tween계 계면활성제의 물/공기 계면에서의 분자면적과 계면장력 거동

김 천 희

한남대학교 응용과학부 의류학전공

Molecular Area and Interfacial Tension Behavior of Span 20 and Tween series surfactants at water/air interface

Chunhee Kim

Clothing and Textiles, Div. of Applied Science, Hannam University

(2000. 5. 8 접수)

Abstract

The molecular areas and the interfacial tension behavior of ten nonionic surfactants, i.e., Span 20 and Tween 20, 40, 60, 80, 21, 61, 81, 65, & 85 are tested to assay their effects on the wetting and liquid retention properties of hydrophilic and hydrophobic fibrous materials. The molecular areas at water/air interface are derived from Gibbs' adsorption equations. The following conclusions are drawn from the results: 1) Span 20 is efficient in lowering the interfacial tension and effective in adsorption at the water/air interface, resulting in the low interfacial tension at critical micelle concentration (γ_{CMC}) and a small molecular area(ω), 2) when the hydrophiles of the surfactants are constant, ω 's increase as hydrophobe carbon numbers of the surfactants increase, 3) when the hydrophobes are constant, γ_{CMC} 's and ω 's increase as the hydrophile ethylene oxide units increase, indicating effectiveness and efficiency is parallel in this case, 4) the ethylene oxide unit length as a hydrophile has greater influence on ω than the hydrophobe chain length.

Key words: surfactants, molecular area, interfacial tension, hydrophile, hydrophobe;

계면활성제, 분자면적, 계면장력, 친수기, 친유기

I. 서 론

섬유제품의 습윤특성(wetting behavior)은 섬유제품 내에서의 액체의 이동과 섬유제품의 흡수성 등

을 결정하는 중요한 인자이며, 제조과정, 염색·가공 등의 후처리, 최종 사용 목적 과 건·습식 세탁 등의 관리 과정에 큰 영향을 미치게 된다. 섬유제품과 같은 다공성 기질에서의 액체 전달과 흡수성은 액체의 특성, 섬유제품의 기공 구조, 액체와 섬유제품의 상호 작용 등에 의해 결정된다. 섬유제품은 계면활성제 수용액과 빈번히 접촉하게 되며, 계면활성제의 종류와 특성이 섬유제품의 습윤특성에 영향을

* 이 논문은 1999년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의해 연구되었음.

미치리라 예측할 수 있다. 따라서 계면활성제 수용액과 기질의 상호 작용을 살펴보기 앞서, 계면활성제 수용액의 특성, 계면활성제 분자의 계면에서의 거동을 고찰하여, 이것이 섬유제품의 습윤 특성에 미치는 영향을 연구하고자 한다.

물과 기름(혹은 공기)과 같이 서로 섞이지 않는 두 계가 접촉하고 있을 때, 여기에 계면활성제를 첨가하면 계면활성제 분자들은 계면으로 이동하여 이 두 계 사이의 계면장력을 저하시키게 된다. 분자면적은 계면활성제 분자의 계면에서의 흡착 밀도(packing density)와 흡착 형태 및 방향에 의해 결정되고, 계면활성제가 계면장력을 저하시키는 현상은 두 가지 관점, 즉 efficiency와 effectiveness, 으로 해석해 볼 수 있다¹⁾.

흡착 efficiency는 20 dyne/cm 계면장력 저하를 일으키는데 필요한 계면활성제 농도의 $-\log$ 로 정의된다. 따라서 이는 계면활성제 분자의 구조, 친수기와 친유기의 크기 등과 관련된다. 흡착 effectiveness는 포화흡착시의 surface excess concentration에 의해 결정되며, 분자면적은 이 surface excess concentration 과 역의 관계이다. 계면에서의 분자면적은 분자의 절대적 크기가 아니라, 그 분자가 계면에서 차지하는 면적을 나타내며, 계면활성제의 분자면적이 작을수록 계면장력을 저하시키는 능력이 effective하다.

계면에서의 분자면적은 Gibbs' 흡착방정식에 의해 구할 수 있으며¹⁾, 비이온계 계면활성제의 경우 다음의 식을 사용한다;

$$d\gamma = -RT\Gamma_2 d\ln C_2 \quad (1)$$

이때, $d\gamma$ =계면장력의 변화, R =기체상수, T =절대온도, Γ_2 =surface excess concentration, C_2 =용액의 몰농도이다.

Surface excess concentration(moles/cm²)은 γ vs. $\ln C_2$ plot 의 기울기로부터 다음 식 (2)에 의해 구하며, 분자면적(ω : Å²)은 다음 식 (3)에 의해 구한다¹⁾;

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_2} \right)_t \quad (2)$$

$$\omega = \frac{10^{16}}{N\Gamma_2} \quad (3)$$

이때, N =Avogadro수 이다.

계면활성제의 물/기름, 물/공기 계면에서의 분자면적에 대해서는 많은 연구 결과가 보고 되어 있다²⁻⁶⁾. 일반적으로 물/공기 계면에서는 계면활성제 친유기 탄소 사슬간에 응집 현상이 나타나므로, 물/공기 계면에서 측정된 분자면적이 물/기름 계면에서 측정된 분자면적보다 작게 나타나게 된다. 비이온계 계면활성제의 경우, 친유기는 동일하고 서로 다른 수의 에틸렌 옥사이드(EO)가 첨가된 분자를 연구한 결과가 보고되어 있다. Schott²⁾는 C₁₂(EO)₂₈OH의 물/공기 계면에서의 분자면적을 110Å²이라 보고하고, 에틸렌 옥사이드들은 상당히 변형된 형태이며 서로 뭉쳐져서 구형의 코일을 형성하고 있고, 단분자층의 포화흡착 밀도는 이 코일의 단면적에 의해 결정된다고 하였다. Elworthy 등³⁾은 C₁₆(EO)_nOH의 물/공기 계면에서의 분자면적을 측정하여 38(n=6), 44(n=7), 53(n=9), 72(n=12), 81(n=15), 120(n=21) Å²이라 보고하고, 에틸렌 옥사이드의 길이가 분자면적을 결정한다고 결론지었다. Hsiao 등⁴⁾은 nonylphenol(EO)_nOH(n=9.5-100)의 분자면적은 에틸렌 옥사이드 수가 증가할수록 증가하며, 55-173Å² 라고 보고하였다. 김천희는 에틸렌 옥사이드(EO)와 프로필렌 옥사이드(PO)가 함께 첨가된 알코올⁵⁾과 계면활성제⁶⁾의 물/옥테인 계면에서의 분자면적을 측정하여, 분자면적은 첨가된 EO와 PO의 개수와 순서에 크게 영향을 받는다고 보고하였다.

본 연구에서는 비이온계 계면활성제의 친수기인 에틸렌 옥사이드 개수 영향과 친유기의 영향을 복합적으로 살펴보고자 한다. 계면활성제로는 Span 20 과 9종류의 Tween 계 계면활성제, Tween 20, 40, 60, 80, 21, 61, 81, 65, 85를 선택하였다. 이중 Tween 21, 61, 81, 65, 85, 5종류의 계면활성제는 드라이클리닝에의 적용 가능성을 진단하기 위한 마이크로에멀전 연구 결과가 전보에 보고되었다⁷⁾. 이 10종류 계면활성제의 물/공기 계면에서의 분자면적과 계면장력 거동을 연구하여, 이것이 친수성·친유성 직물의 습윤특성에 미치는 영향을 종합적으로 살펴보고자 한다. 면직물⁸⁾과 polyester 직물에 대한 액체의 접촉각, 액체 전달 및 보유 현상등에 미치는 계면활성제 수용액의 특성과 직물의 기공 구조 등에 관한 연구

가 진행 중이며, 이 결과는 다음 보문에 보고될 예정이다. 본보에서는 계면활성제의 구조, hydrophile-lipophile-balance(HLB), 분자면적, 흡착 efficiency와 effectiveness, 한계미셀농도(CMC), 계면활성제 수용액의 물/공기 계면에서의 최저 계면장력치 (γ_{CMC}) 등을 실험적으로 연구 고찰 하고자 한다.

II. 실험

1. 계면활성제

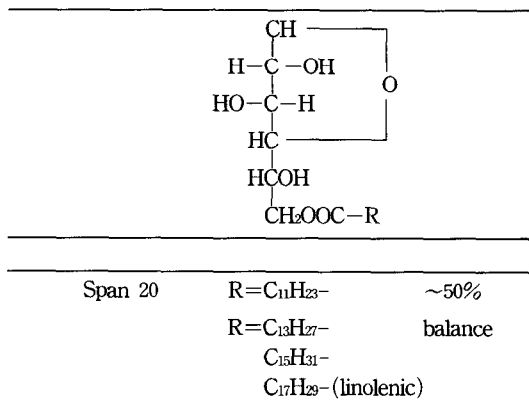
비이온계 계면활성제로는 Span 20, Tween 20, 40, 60, 80, 21, 61, 81, 65, 85(Sigma: biochemicals and reagents for life science research)를 사용한다. HLB 값⁹⁾은 Table 1과 같으며, 각 계면활성제의 구조와 조성¹⁰⁾은 Scheme 1, 2, 3과 같다. 각각의 계면활성제는 구조적으로 순수한 물질이 아니라, 친유기의 경우 탄소수가 다른 몇 가지 지방산이 혼합된 상태이고, 친수기의 경우 에틸렌 옥사이드가 정상분포 형태로 분산 첨가된 경우이다. 계면활성제는 정제과정을 거치지 않고 사용되었다. 물은 Millipore Mill-Q water system에 의해 순수화 시켰고 이때의 표면장력은 72.6 dyne/cm, pH=6.2 였다.

2. 실험방법

계면활성제 수용액의 계면장력은 tensiometer (K14, KRUSS)를 사용하여, Wilhelmy plate method로 21°C에서 측정하였다. 계면활성제의 분자면적 측정은 전보에서 상세히 설명하였다^{5,6)}. 물/공

기 계면에서의 분자면적은 최대흡착 밀도를 나타내며, Gibbs plot에서 CMC 직전의 직선 부분의 기울기를 구하여 Gibbs 흡착방정식을 사용하여 계산한다. 비이온계 계면활성제는 크라프트 포인트가 낮으므로 21°C에서의 CMC와 계면장력 측정이 가능하다. 각각의 계면활성제는 대략 10^{-2} moles/L- 10^{-8} moles/L 농도범위에서 체계적으로 농도를 변화시키며 계면장력을 측정하였다. 비이온계 계면활성제의 분자면적은 NaCl과 같은 전해질의 영향을 받지 않으므로 NaCl의 첨가는 불필요하다.

HLB가 낮은 계면활성제의 경우, 0.1 g/dl 수용액이 반투명한 것을 볼 수 있었다. 투명한 수용액을 만들려면 계면활성제의 HLB 값이 13 이상이어야 한다고 알려져 있으며, 용액이 완전히 투명하지 않더라도 안정한 균일한 분산계를 형성한다면 계면장



Scheme 1. Structure and composition of Span 20.

Table 1. HLB Values of Span and Tween Surfactants.

commercial name	chemical name	HLB
Span 20	Sorbitan monolaurate	8.6
Tween 20	Polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate	16.7
Tween 40	Polyoxyethylene(20) sorbitan monopalmitate	15.6
Tween 60	Polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate	14.9
Tween 80	Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate	15.0
Tween 21	Polyoxyethylene(4) sorbitan monolaurate	13.3
Tween 61	Polyoxyethylene(4) sorbitan monostearate	9.6
Tween 81	Polyoxyethylene(4) sorbitan monooleate	10.0
Tween 65	Polyoxyethylene (20) sorbitan tristearate	10.5
Tween 85	Polyoxyethylene (20) sorbitan trioleate	11.0

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x\text{H} \\
 | \\
 \text{H}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_y\text{O}-\text{C}-\text{H} \\
 | \\
 \text{HC} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_z\text{H} \\
 | \\
 \text{CH}_2-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_w\text{OC}-\text{R}
 \end{array}$$

Tween 20	R=C ₁₁ H ₂₃ - R=C ₁₃ H ₂₇ - C ₁₅ H ₃₁ - C ₁₇ H ₃₅ -	~50% balance	Tween 21	R=C ₁₁ H ₂₃ - R=C ₁₃ H ₂₇ - C ₁₅ H ₃₁ - x+y+z+w=4(distribution)	~50% balance
x+y+z+w=20(distribution)					
Tween 40					
	R=C ₁₅ H ₃₁ - R=C ₁₇ H ₃₅ -	~90% balance			
x+y+z+w=20(distribution)					
Tween 60					
	R=C ₁₇ H ₃₅ - R=C ₁₅ H ₃₁ -	~50% balance	Tween 61		
			R=C ₁₇ H ₃₅ - R=C ₁₅ H ₃₁ -	~50% balance	
x+y+z+w=20(distribution)					
Tween 80					
	R=C ₁₇ H ₃₃ - (oleic) R=C ₁₇ H ₃₁ - (linolenic) C ₁₅ H ₃₁ - C ₁₇ H ₃₅ -	~70% balance	Tween 81		
			R=C ₁₇ H ₃₃ - (oleic) R=C ₁₇ H ₃₁ - (linolenic) C ₁₅ H ₃₁ -	~70% balance	
x+y+z+w=20(distribution)					

Scheme 2. Structures and composition of Tween Series.

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x\text{H} \\
 | \\
 \text{R}-\text{CO}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_y\text{O}-\text{C}-\text{H} \\
 | \\
 \text{HC} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_z\text{OC}-\text{R} \\
 | \\
 \text{CH}_2-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_w\text{OC}-\text{R}
 \end{array}$$

Tween 65	R=C ₁₇ H ₃₅ - R=C ₁₅ H ₃₁ -	~50% balance			
x+y+z+w=20(distribution)					
Tween 85					
	R=C ₁₇ H ₃₃ - (oleic) R=C ₁₇ H ₃₃ - (elaidic) C ₁₇ H ₂₉ - (linolenic) C ₁₅ H ₃₁ -	~70% balance			
x+y+z+w=20(distribution)					

Scheme 3. Structures and composition of Tween 65 & 85.

력 측정과 계면에서의 흡착 능력 분석에 문제가 없다.

III. 결과 및 고찰

1. 친수기인 에틸렌 옥사이드의 수는 일정하고 친유기가 변하는 경우

1) Tween 20, 40, 60, 80

Fig. 1 은 Tween 20, 40, 60, 80 계면활성제에 대한 Gibbs plot과 각 계면활성제에 있어서 CMC 이전 농도에서의 직선식을 보여주며, 이로부터 구한 분자면적 (ω)은 Table 2에 표시되었다. 계면활성제의 친수기는 에틸렌 옥사이드 20 몰로 일정하고 친유기 탄소수가 변하는 경우이다.

Tween 20 계면활성제의 친유기에 평균 4개의 탄소가 증가하여 Tween 40이 되고, 여기에 다시 2개의 탄소가 증가하여 Tween 60 된다. Tween 80의

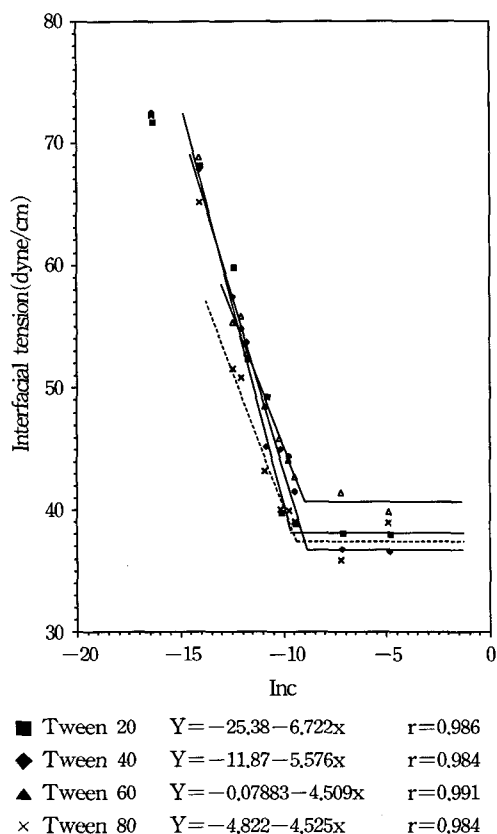


Fig. 1. The Interfacial tension vs. lnC plot for Tween 20, 40, 60 & 80 at water/air interface at 21°C.

경우, 친유기 대표 탄소수는 Tween 60과 같으나 이 중결합이 1개 존재하는 불포화 지방산인 oleic acid

가 결합된 경우이다. Table 2를 보면, Tween 20, 40, 60 으로 탄소수가 증가함에 따라 ω 는 서서히 증가하는 것을 볼 수 있다. Tween 40과 Tween 60은 조성이 상당히 비슷하며(Scheme 2), Gibbs plot 역시 유사함을 보이고 있다. Tween 80의 경우, 주 친유기는 oleic 으로 cis 형태이므로 ω 에 큰 영향을 미치지 않아 Tween 60의 ω 와 거의 유사하나 약간 작다.

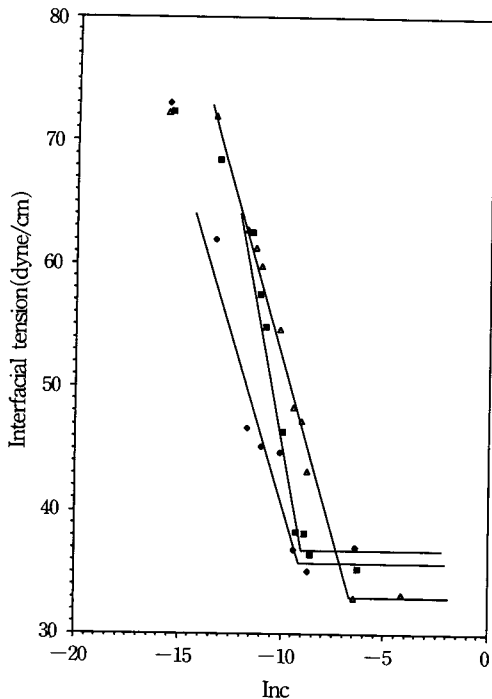
γ_{CMC} 는 36.6-40.6 dyne/cm, CMC는 8.0×10^{-5} - 16.8×10^{-5} moles/L의 범위로 큰 변화나 경향성은 보이지 않고 있다. 일반적으로 CMC는 계면활성제의 친유성이 증가함에 따라 감소하고, 친유기의 가지나 불포화도가 증가하면 증가한다고 알려져 있으나, 이 경우 친유기와 친수기가 순수한 형태가 아니라 매우 복잡하게 섞여 있으므로 이러한 일반적 경향은 볼 수 없었다고 생각된다. 비이온계 계면활성제의 CMC는 음이온계 계면활성제의 CMC인 10^{-3} moles/L보다 낮아, 대략 10^{-5} moles/L의 범위에 있다고 알려져 있다. 일반적으로 계면활성제의 계면장력 저하 능력은 계면 흡착에 의해서도 좌우되지만, 계면활성제의 구조에 의해서도 영향을 받아 경우에 따라서는 계면활성제의 탄소수가 증가하면 계면흡착이 낮더라도 (ω 가 커짐) 계면장력은 낮은 경우도 많이 볼 수 있다. 따라서 ω 와 γ_{CMC} 는 반드시 모든 경우에 평행하다고 볼 수는 없다.

2) Tween 21, 61, 81

Tween 21, 61, 81 의 Gibbs plot은 Fig. 2에, 분자면적 · CMC · γ_{CMC} 는 Table 2에 나와있다. Tween

Table 2. Characteristics of Surfactants and Surfactant Solutions.

surfactant	average molecular weight	molecular area (Å ² /molecule)	CMC (10 ⁻⁵ moles/L)	γ_{CMC} (dyne/cm)
Span 20	346	19.4	6.1	27.3
Tween 20	1226	60.3	8.0	38.0
Tween 40	1283	72.8	16.8	36.6
Tween 60	1311	90.0	12.1	40.6
Tween 80	1309	89.7	8.9	37.4
Tween 21	522	39.6	11.6	36.7
Tween 61	607	70.7	9.7	36.4
Tween 81	649	69.4	126.6	33.1
Tween 65	2046	104.2	3.7	36.9
Tween 85	2040	106.2	9.8	40.6

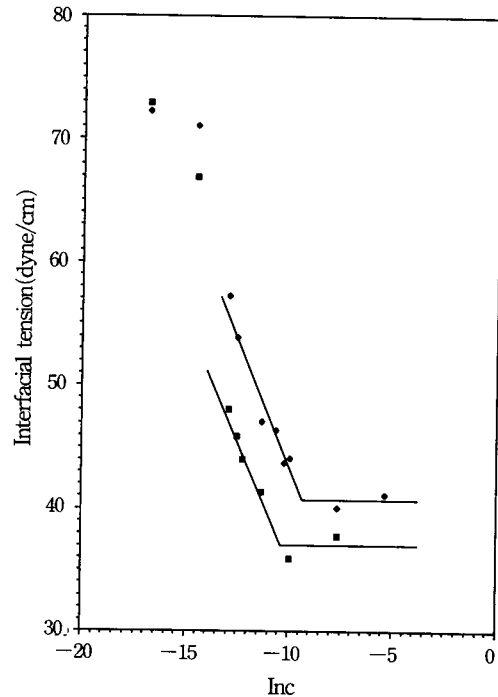


■ Tween 21	$Y = -56.12 - 10.24x$	$r = 0.998$
◆ Tween 61	$Y = -16.65 - 5.738x$	$r = 0.949$
▲ Tween 81	$Y = -5.903 - 5.846x$	$r = 0.995$

Fig. 2. The Interfacial tension vs. lnC plot for Tween 21, 61 & 81 at water/air interface at 21°C.

21, 61, 81의 경우는 계면활성제의 친수기가 에틸렌 옥사이드 4~5 몰로 일정하고, 친유기가 변하는 경우이다. Tween 21에서 6개의 탄소수가 증가하여 Tween 61이 되면, Tween 20과 Tween 60의 경우에서와 마찬가지로, ω 가 약 30\AA^2 증가하는 것을 볼 수 있다. 불포화 지방산이 첨가된 Tween 81의 경우 ω 는 약 70\AA^2 으로 Tween 61의 ω 와 유사하나 Tween 81이 약간 작은 것을 볼 수 있다. 이는 Tween 60과 80의 ω 가 약 90\AA^2 으로 유사하나 Tween 80이 약간 작은 것과 같은 현상이다.

r_{CMC} 는 33.1~36.7 dyne/cm의 범위로 위 1)의 경우보다 약간 낮다. CMC는 Tween 81의 경우 수차례의 반복 확인 실험에도 불구하고, 특별한 이유 없이 매우 높게 났다. 이는 이 계면활성제의 복합성과 불균일성에 기인한다고 예측되나, 이에 대한 후속연구가 필요하다고 생각된다.



■ Tween 65	$Y = -2.828 - 3.895x$	$r = 0.994$
◆ Tween 85	$Y = 5.339 - 3.820x$	$r = 0.967$

Fig. 3. The Interfacial tension vs. lnC plot for Tween 65 & 85 at water/air interface at 21°C.

3) Tween 65, 85

Fig. 3과 Table 2에서 Tween 65와 Tween 85의 결과를 볼 수 있다. Tween 65는 Tween 60과 친수기 에틸렌 옥사이드의 수는 같으나, 지방산이 분자내 3곳에 결합되어 있는 경우이다. 따라서 평균 분자량이 매우 크며, ω 역시 큰 것을 볼 수 있다. 그러나 친유기의 탄소수 증가에 따른 분자량 증가를 고려할 때, ω 증가는 그다지 크지 않은 것을 볼 수 있다. 즉, 계면활성제의 ω 에 영향을 크게 미치는 것은 친유기의 탄소수보다는 친수기인 에틸렌 옥사이드라는 것을 보여준다.

Tween 80과 85를 비교하면, Tween 85의 평균 분자량이 매우 크고 ω 또한 큰 것을 알 수 있다. Tween 85의 경우 Tween 65와 ω 가 유사하나, 위의 Tween 60과 80, 또한 Tween 61과 81의 경우와는 다르게 Tween 85의 ω 가 약간 큰 것을 볼 수 있다. 이는 Tween 85의 경우, 주 친유기는 cis형의 oleic이

지만 Tween 80이나 Tween 81과는 다르게 trans형의 elaidic이 섞여 있기 때문으로 생각된다. Harkins 등¹³⁾은 oleic acid(cis 형)의 ω 는 51.5\AA^2 , elaidic acid(trans 형)의 ω 는 61\AA^2 으로 보고하였다. 그러나 Tween 85의 경우 elaidic acid가 소량 ($\ll 30\%$) 섞인 경우이므로 Harkins 등의 결과와 같은 큰 차이는 볼 수 없었다.

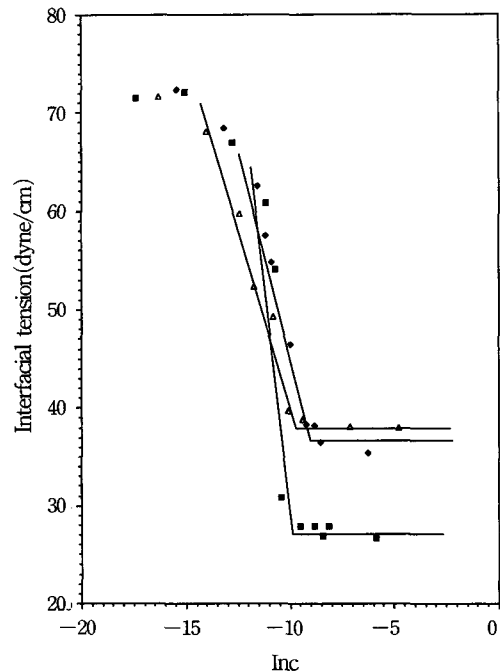
Tween 65는 Tween 60에 비해 분자면적이 커서 흡착 효율은 좋지 않으나, CMC에서의 표면장력은 오히려 감소하여, effectiveness와 efficiency가 평행하지 않은 경우이다.

2. 친유기는 일정하고, 친수기인 에틸렌 옥사이드의 수가 변하는 경우

1) Span 20, Tween 21, 20

계면활성제의 친유기는 lauric으로 일정하고, 에틸렌 옥사이드가 첨가되지 않은 경우는 Span 20, 이에 4 몰의 에틸렌 옥사이드가 첨가되면 Tween 21, 20 몰의 에틸렌 옥사이드가 첨가되면 Tween 20이 된다. Span 20의 ω 는 약 20\AA^2 , Tween 21의 ω 는 약 40\AA^2 으로 Span 20의 ω 의 2배가 되며, Tween 20의 ω 는 약 60\AA^2 으로 Span 20의 ω 의 3배가 되는 것을 볼 수 있다. 보통 에틸렌 옥사이드들은 계면에서 코일 형태로 존재하며 이 코일의 단면적이 분자의 ω 를 결정한다고 알려져 있으나²⁾, Tween 계의 경우는 에틸렌 옥사이드들이 한 탄소에 모두 결합되어 있는 것이 아니라 4개의 탄소에 임의적으로 분산되어 있으므로, ω 증가는 에틸렌 옥사이드의 단독 효과라기 보다는 에틸렌 옥사이드 효과와 탄소수 증가에 따른 효과가 복합적으로 나타난다고 볼 수 있다(Table 2).

Span 20은 분자면적이 가장 작으며 동시에 γ_{CMC} 값 또한 가장 작다. 따라서 Span 20은 표면장력 저하에 매우 효과적(efficient)인 동시에 계면에서의 흡착 또한 우수(effective)하여 흡착 밀도가 높은 것을 알 수 있다. Span 20과 Tween 20의 γ_{CMC} 값을 비교하면 Tween 20이 월등히 높게 나타나는데 이는 Tween 20의 ω 가 크기 때문으로 생각된다. 또한 Tween 20과 Tween 21을 비교하면 같은 이유로 Tween 20의 γ_{CMC} 값이 큰 것을 알 수 있다. 이는 effectiveness와 efficiency가 평행한 경우이다(Fig. 4,



■ Span	$Y = -175.9 - 20.95x$	$r = 0.869$
◆ Tween 21	$Y = -56.12 - 10.24x$	$r = 0.998$
▲ Tween 20	$Y = -25.38 - 6.722x$	$r = 0.986$

Fig. 4. The interfacial tension vs. lnC plot for Span 20, Tween 21 & 20 for water/air interface at 21°C.

Table 2).

2) Tween 61과 60, Tween 81과 80

Tween 61에서 16 몰의 에틸렌 옥사이드 수가 증가하여 Tween 60이 되면, Tween 21 과 Tween 20의 경우에서와 마찬가지로, ω 가 약 20\AA^2 증가하며. 또한 Tween 81에서 Tween 80으로 15 몰의 에틸렌 옥사이드 수가 증가하면, ω 가 역시 약 20\AA^2 증가하는 것을 볼 수 있다(Table 2).

Tween 60과 Tween 61의 γ_{CMC} 값을 비교해 보면, Tween 60이 큰데 이는 Tween 60의 ω 가 크기 때문이라 생각된다. 이는 Tween 80과 Tween 81의 경우에서도 마찬가지이다(Table 2).

IV. 결 론

Span 20과 Tween 20, 40, 60, 80, 21, 61, 81, 65, 85

등 10개의 비이온계 계면활성제의 물/공기 계면에서의 분자면적과 계면장력 거동을 실험적으로 고찰한 결과로부터 다음의 결론을 얻었다.

1. Span 20은 계면장력 저하에 효과적인 동시에 계면 흡착력도 우수하여, 분자면적이 작고 CMC에서의 계면장력치 또한 가장 낮았다.
2. 계면활성제 친수기가 에틸렌 옥사이드 20 몰로 동일하고 친유기 탄소수가 변하는 경우: 분자면적은 Tween 20 < Tween 40 < Tween 60 ≈ Tween 80 순으로 증가한다.
3. 계면활성제 친수기가 에틸렌 옥사이드 4~5 몰로 동일하고 친유기가 변하는 경우: 분자면적은 탄소수에 따라 증가하여 Tween 21 < Tween 61 ≈ Tween 81 순이다.
4. 계면활성제 친수기가 에틸렌 옥사이드 20 몰로 동일하고 친유기 지방산이 3배로 결합된 경우: Tween 65와 Tween 85의 분자면적은 비슷하다. Tween 65는 Tween 60에 비해, Tween 85는 Tween 80에 비해 분자면적이 크다. Tween 65는 Tween 60에 비해 분자면적은 크나 CMC에서의 계면장력은 오히려 감소하여, 친유기 탄소수가 계면장력 저하에 미치는 효과가 큰 것을 보여준다. 즉, efficiency와 effectiveness가 평행하지 않은 경우이다.
5. 계면활성제 친유기가 동일하고 친수기인 에틸렌 옥사이드의 수가 변하는 경우: 분자면적과 CMC에서의 계면장력은 Span 20 < Tween 21 < Tween 20; Tween 61 < Tween 60; Tween 81 < Tween 80 순이어서, 이 경우에는 efficiency와 effectiveness가 평행함을 보여준다.

참 고 문 헌

- 1) Rosen, M. J., "Surfactants and Interfacial Phenomena", John Wiley & Sons, New York, 1978, 56-76.
- 2) Schott, H., *J. Pharm. Sci.*, **58**, 1521(1969).
- 3) Elworthy, P. H. and Macfarlane, C. B., *J. Pharm. Pharmacol.*, **14**, 100T(1962).
- 4) Hsiao L., Dunning, H. N., and Lorenz, P. B., *J. Phys. Chem.*, **60**, 657(1956).
- 5) 김천희, 대한화학회지, **40**(1), 1(1996).
- 6) 김천희, 생활과학 제2집, 한남대학교 생활과학 연구소, 51(1996).
- 7) 김천희, 한국의류학회지, **22**(3), 365(1998).
- 8) Kim, C. and Hsieh, Y.-L., The Second International TRI/Princeton Workshop "Characterization of Porous Materials: from Angstroms to Millimeters", Princeton, NJ, USA, June 19-21, 2000.
- 9) Attwood, D. and Florence, A. T., "Surfactant Systems: Their chemistry, pharmacy, and biology", Chapman and Hall Ltd, London, 1983, 6-7.
- 10) Certificate of Analysis, Cigma, Saint Louis, Missouri, USA.
- 11) Rosen, M. J., "Surfactants and Interfacial Phenomena" John Wiley & Sons, New York, 93-109(1978).
- 12) Harkins, W. D. and Florence, R. T., *J. Chem. Phys.*, **6**, 847(1938).
- 13) Florence, R. T. and Harkins, W. D., *J. Chem. Phys.*, **6**, 856(1938).