

# Videomicroscopy를 이용한 C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 비이온 계면활성제 수용액과 비극성 탄화수소 오일 사이의 동적 거동에 관한 연구

배민정 · 임종주<sup>†</sup>

동국대학교 공과대학 화공생물공학과  
(2008년 12월 18일 접수, 2009년 2월 14일 채택)

## Dynamic Behavior Study Using Videomicroscopy in Systems Containing Nonpolar Hydrocarbon Oil and C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> Nonionic Surfactant Solution

Min-Jung Bae and Jong-Choo Lim<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul  
(Received December 18, 2008; accepted February 14, 2009)

본 연구에서는 C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 비이온 계면활성제 수용액과 비극성 탄화수소 오일 시스템에 대한 상평형 및 동적 거동 실험을 수행하였다. 온도를 증가시키기에 따라 oil in water (O/W) microemulsion ( $\mu$ E)이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase  $\mu$ E이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐서 water in oil (W/O)  $\mu$ E이 excess 물상과 평형을 이루는 2상으로 전이되었다. 또한 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가할수록 상전이 온도가 증가하였다. O/W  $\mu$ E이 존재하는 낮은 온도 조건에서는 비극성 오일의 종류와 상관없이 오일이 계면활성제 마이셀에 의하여 가용화되어 시간에 따라 크기가 선형적으로 감소하였고, 가용화 속도는 탄화수소 오일의 사슬 길이를 증가시키기에 따라 감소하였다. 한편 middle-phase  $\mu$ E을 포함한 3상이 형성되는 조건에서는 매우 낮은 계면장력으로 인하여 오일이 수용액 상에 빠른 속도로 가용화되었고 작은 drop 형태로 유화되었다. 반면에 W/O  $\mu$ E의 2상을 형성하는 온도에서는 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상과 물과 계면활성제의 오일상으로의 확산으로 인한 오일의 크기 증가가 관찰되었다. 비극성 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력을 25 °C에서 측정된 결과, 탄화수소 오일의 사슬 길이 증가에 따라 평형에서의 계면장력 값과 평형에 도달하는 데 소요되는 시간이 모두 증가하였다.

Phase equilibrium and dynamic behavior studies were performed on systems containing C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> nonionic surfactant solutions and nonpolar hydrocarbon oils. The phase behavior showed an oil in water (O/W) microemulsion ( $\mu$ E) in equilibrium with excess oil phase at low temperatures and a water in oil (W/O)  $\mu$ E in equilibrium with excess water phase at high temperatures. For intermediate temperatures a three-phase region containing excess water, excess oil, and a middle-phase microemulsion was observed and the transition temperature was found to increase with an increase in the chain length of a hydrocarbon oil. Dynamic behavior at low temperatures showed that an oil drop size decreased linearly with time due to solubilization into micelles and the solubilization rate decreased with an increase in the chain length of a hydrocarbon oil. On the other hand, both spontaneous emulsification of water into oil phase and expansion of oil drop were observed because of diffusion of surfactant and water into oil phase. Under conditions of a 3 phase region including a middle-phase  $\mu$ E, both rapid solubilization and emulsification of oil into aqueous solutions were found mainly due to the existence of ultra-low interfacial tension. Interfacial tensions were measured as a function of time for n-decane oil drops brought into contact with 1 wt% surfactant solution at 25 °C. Both equilibrium interfacial tension and equilibration time increased with an increase in the chain length of a hydrocarbon oil.

**Keywords:** dynamic behavior, C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> nonionic surfactant, nonpolar oil, solubilization, emulsification

### 1. 서 론

계면활성제는 섬유, 제지, 사진, 도료, 화장품, 의약품, 농약, 금속,

토목·건축, 유탄유, 식품, 전자 산업 등 많은 산업 분야에서 여러 용도로 널리 이용되고 있다. 계면활성제의 다양한 응용분야 중에서 가장 중요한 분야가 전체 생산량의 50% 이상이 소요되고 있는 세제 산업이라고 할 수 있으며, 특히 많은 에너지의 절약이 가능한 낮은 온도에서의 washing (low temperature detergency)이 중요하게 대두됨에 따

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: jongchoo@dongguk.edu)

**Table 1. Effect of Temperature on Phase Behavior for Systems Containing Equal Volumes of 5 wt% C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> Surfactant Solution and Nonpolar Oil**

	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
n-hexane	2 <sup>a</sup>	2	3 <sup>b</sup>	3	2 <sup>c</sup>
n-octane	2	2	3	3	2
n-decane	2	2	3	3	2
n-dodecane	2	2	2	2	3
n-tetradecane	2	2	2	2	3
n-hexadecane	2	2	2	2	3

<sup>a</sup>Lower phase or oil-in-water (O/W) microemulsion in equilibrium with excess oil phase

<sup>b</sup>Middle phase microemulsion in equilibrium with excess oil phase and excess water phase

<sup>c</sup>Upper phase or water-in-oil (W/O) microemulsion in equilibrium with excess water phase

라 비교적 낮은 온도에서도 세척력(detergency)이 우수한 비이온 계면활성제의 중요성이 더해 가고 있다. 또한 비이온 계면활성제는 세제 산업에서 많이 쓰여 왔던 음이온 계면활성제에 비하여 낮은 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC), 특정 온도에서 micellar solution이 surfactant-rich phase (L<sub>1</sub>)와 surfactant-lean phase (W)로 분리되는 운점 현상(cloud point phenomena), 우수한 생분해성, 저독성, low foaming 및 비교적 경도(hardness)에 덜 민감한 장점들을 갖고 있다[1-3].

요사이 세제 산업에서 비이온 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 메커니즘에 의해서는 의복 표면에 부착되어 있는 오일의 효과적인 완전한 제거가 이루어지지 않으며, 가용화-유화(solubilization-emulsification)가 중요한 detergency 메커니즘의 하나로 제안되었다[4-10]. 예를 들면, 비이온 계면활성제-비극성 오일-물 3성분으로 이루어진 시스템의 PIT (phase inversion temperature) 혹은 HLB (hydrophilic lipophilic balance) temperature에서 생성되는 middle-phase microemulsion ( $\mu$ E)에 오일이 최대 용해되어 제거되며[4-6], triglyceride 오일의 경우도 중간상(intermediate phase)으로 형성된 middle-phase  $\mu$ E에 triglyceride 오일이 최대 용해됨이 알려졌다[7,8]. 또한 비이온 계면활성제 n-dodecyl trioxyethylene monoether (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>H, C<sub>12</sub>E<sub>3</sub>)와 음이온 계면활성제 Neodol 23-3S 혼합물의 경우에도 n-hexadecane이 시스템의 PIT 조건에서 형성된 middle-phase  $\mu$ E에 최대 용해되는 것이 알려졌다[9]. 한편 sodium octanoate, potassium octanoate와 같은 음이온 계면활성제 시스템의 경우에도 n-decanol이 lamellar liquid crystalline phase가 중간상으로 형성되는 조건하에서만 많은 양의 n-decanol이 제거되는 것으로 밝혀졌다[10,11].

비이온 계면활성제, 물, 탄화수소와 같은 비극성 오일의 3성분으로 이루어진 시스템의 온도에 따른 상거동은 낮은 온도에서는 lower phase  $\mu$ E과 excess 오일의 2상이 평형을 이루며, 높은 온도에서는 upper phase  $\mu$ E이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재한다. 또한 이러한 2상이 존재하는 중간온도 영역에서는 middle-phase  $\mu$ E이 excess 물상, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상이 존재하며, 특히 middle-phase  $\mu$ E이 같은 부피의 물과 오일을 포함하는 온도를 PIT라

한다. PIT 조건에서는 시스템의 소수성-친수성이 균형을 이루며 일반적으로  $10^{-2} \sim 10^{-4}$  dyne/cm 정도의 매우 낮은 계면장력이 존재함으로써 인하여 오일이 middle-phase  $\mu$ E에 최대 용해될 수 있다고 알려져 있다[5,7,9,12,13]. Gibbs의 상규칙(phase rule)에 의하면, 비이온 계면활성제-오일-물 3성분 시스템의 PIT 혹은 HLB temperature 조건에서는 자유도(degree of freedom)가 0이므로 조성에 상관없이 일정한 값을 갖는 시스템 매개변수(parameter)이다.

많은 양의 오일을 용해하여 제거할 수 있는 middle-phase  $\mu$ E 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 inter-diffusion에 의하여 생성되며, 이러한 surfactant-rich 중간상의 생성 여부를 예측하는 것은 바로 해당되는 시스템의 detergency 결과를 예측할 수 있는 중요한 관건이 된다[4-10,14-21]. 따라서 본 연구에서는 detergency 과정에서 제거해야 할 중요한 오일 중의 하나인 비극성 오일에 대하여 videomicroscopy를 이용하여 동적 거동을 관찰함으로써 detergency 결과에 중요한 영향을 미치는 가용화, 중간상 형성, 확산(diffusion)에 의한 과포화(supersaturation)로 인하여 일어나는 자발적 유화(spontaneous emulsification) 현상 등에 관하여 이해하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 실험에서 사용한 비극성 탄화수소 오일(n-hexane, n-octane, n-decane, n-dodecane, n-tetradecane, n-hexadecane)은 Sigma-Aldrich의 순도 98% 실험실용 제품을 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 계면활성제는 일본 Nikko Chemical에서 구입한 순도 99% 이상의 순수 비이온 계면활성제 n-decyl pentaoxyethylene monoether (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>H, C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>)를 사용하였으며, 표면장력 측정에 의한 임계 마이셀 농도는  $9.0 \times 10^{-5}$  mol/L이었다. 상평형 실험에 의한 1 wt% C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 수용액의 운점은 45.4 °C임을 확인하였으며, 이는 문헌에 발표된 측정치와 매우 근사한 값을 나타내었다[22]. 시료 제조를 위한 물은 이온교환 시스템과 증류를 거친 3차 초순수 증류수를 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

비극성 오일을 첨가한 C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 계면활성제 수용액의 온도에 따른 상변화 실험은 온도가 0.1 °C까지 정확히 조절이 가능한 항온조를 이용하여 실험하였다. 농도 5 wt% C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 수용액과 비극성 오일을 동일한 부피만큼 13 mm 직경의 시험관에 각각 첨가한 후 와류믹서(vortex mixer)에서 시료가 균일상이 될 때까지 혼합하고 test tube rotator에서 1일 동안 회전시킨 후 항온조에서 온도를 변화시키면서 해당되는 온도 조건에서 각 시료가 평형에 도달하였을 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<sub>c</sub>)는 cross polarizers를 사용하여 확인하였다.

동적 거동 실험은 비평형(non-equilibrium) 상태의 상들이 접촉하였을 때 두 상 사이의 확산에 의한 중간상의 생성, 자발적 유화 현상 및 계면의 이동을 관찰하기에 적합한 horizontal stage microscopy를 이용하여 관찰하였다. 계면활성제 수용액을 길이 50 mm, 폭 4 mm, 두께 400  $\mu$ m의 장방형(rectangular) glass capillary (W2540, Vitrodynamics Inc., USA)에 채운 다음 현미경의 heating stage에 장착한 후 비극성

오일을 특별히 고안된 glass syringe를 사용하여 0.1 wt% 비이온 계면활성제 수용액 상에 주입한 다음, 오일상과 계면활성제 수용액 상의 계면에서 일어나는 현상을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하였다 [8,9].

농도 1 wt%의 C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 비이온 계면활성제 수용액과 비극성 오일과의 계면장력을 spinning drop tensiometer (Kruss, Site 04)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 동일 시료에 대하여 측정을 2회 반복하여 평균값을 취하여 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 상거동

비극성 오일, C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 비이온 계면활성제, 물로 이루어진 3성분 시스템에 대하여 온도에 따른 상평형 실험을 수행하였다. 높은 온도 조건에서는 비이온 계면활성제가 소수성(hydrophobicity)을 띠게 되어 큰 부피를 가진 오일상에 많은 양이 partitioning할 가능성이 있으므로 수용액 상의 계면활성제 농도를 질량 기준으로 5%로 정하였다. 상평형 실험을 위한 시료는 농도 5 wt%의 C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 수용액과 비극성 오일을 동일한 부피만큼 첨가하여 전체 부피가 10 mL 되도록 준비한 후 해당되는 온도 조건에서 시료가 평형에 도달하였을 때 존재하는 상의 종류 및 수를 관찰하였다. 특히 본 연구의 주 관심인 온도에 따른  $\mu E$ 의 상전이(phase transition)에 관하여 살펴보았으며, 그 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 온도를 증가시키에 따라 3성분 시스템은 lower phase 혹은 oil in water (O/W)  $\mu E$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase  $\mu E$ 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐 높은 온도에서는 upper phase 혹은 water in oil (W/O)  $\mu E$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 것을 알 수 있다. 낮은 온도 조건에서 비이온 계면활성제는 친수성이 크므로 대부분의 계면활성제는 물에 위치하여 CMC 이상의 농도에서 마이셀을 형성하게 되고 탄화수소 오일이 마이셀의 소수성 core 부분에 가용화되어 lower phase 혹은 O/W  $\mu E$ 을 형성한다. 그리고 마이셀의 가용화 능력을 초과하는 여분의 오일은 excess 오일상으로 존재하여 2상이 평형을 이루게 된다. 반면에 온도를 증가시키에 따라 비이온 계면활성제의 소수성이 증가하여 높은 온도 조건에서는 물상에 존재하던 계면활성제의 대부분이 오일상에 위치하며, 첨가한 물은 역마이셀(reverse micelle)에 용해되어 upper phase 혹은 W/O  $\mu E$ 을 형성한다. 그리고 역마이셀의 가용화 능력을 초과한 여분의 물은 excess 물상으로 존재하는 2상 영역을 형성하게 된다.

Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 실험에 사용한 탄화수소 오일의 사슬 길이(chain length)가 증가할수록 상전이 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 탄화수소 오일의 사슬 길이 증가에 따라 계면활성제의 친수성이 증가하므로 동일한 상전이가 일어나게 하기 위해서는 온도를 증가시켜 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시켜야 하기 때문이다. 비이온 계면활성제 시스템에서 소수성을 증가시키기 위해서는 온도를 증가시키거나 소수성을 띤 사슬 길이가 긴 알코올을 보조계면활성제(cosurfactant)로 첨가하는 방법 등이 있으며, 이는 음이온 계면활성제 시스템에서 염도(salinity)를 증가시킴으로써 계면활성제 시스템이 보다 소수성을 갖도록 하는 효과와 유사한 것으로 알려져 있다 [22,23]. 또한 동일한 오일에 대해서는 사용한 비이온 계면활성제의 소수기의 길이를 증가시키거나 친수성의 길이를 짧게 함으로써 lower phase 혹은 oil in water (O/W)  $\mu E$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는

**Table 2. Summary of Solubilization Rate and Interfacial Tension Measurement Results**

	Solubilization rate <sup>a</sup> (-dD/dt, $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Equilibrium interfacial tension <sup>b</sup> (mN/m)
n-hexane	0.3904	0.0140
n-octane	0.3884	0.0215
n-decane	0.1811	0.0374
n-dodecane	0.1195	0.0447
n-tetradecane	0.0838	0.0630
n-hexadecane	0.0767	0.0716

<sup>a</sup>Measured when a single drop of nonpolar hydrocarbon was injected into 0.1 wt% C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> nonionic surfactant solution at 25 °C.

<sup>b</sup>Measured between 1 wt% C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> nonionic surfactant solution and nonpolar hydrocarbon oil at 25 °C.

2상 영역으로부터 middle-phase  $\mu E$ 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐 upper phase 혹은 water in oil (W/O)  $\mu E$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 영역으로의 상전이 온도를 낮출 수 있다.

#### 3.2. 동적 거동

비이온 계면활성제 수용액과 비극성 오일 사이에 일어나는 동적 거동을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하였으며, 비극성 오일로는 탄화수소 오일을 모델 오일로 사용하였다. 동적 거동 실험은 0.1 wt% C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 수용액의 운점인 45.4 °C보다 낮은 조건인 25 °C, 30 °C, 40 °C와 운점보다 높은 온도 조건인 50 °C, 60 °C에서 각각 수행하였으며, 운점보다 낮은 온도에서는 초기 0.1 wt% C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 수용액은 마이셀 수용액의 L<sub>1</sub>상이 존재하였다. 한편 운점보다 높은 온도 조건에서의 초기 0.1 wt% C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 수용액은 W+L<sub>1</sub>의 두 상으로 존재하였으며, 이러한 초기 수용액의 상평형 결과는 문헌에 보고된 결과와 일치한다[22].

25 °C에서 비극성 오일 drop을 L<sub>1</sub>으로 존재하는 0.1 wt% C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 수용액에 주입하여 접촉시켰을 경우, 동적 거동은 비극성 오일의 종류와 상관없이 동일한 경향을 나타내었다. 오일 drop은 마이셀 상에 가용화되어 시간이 지남에 따라 크기가 감소하는 가용화 현상을 보인 것을 제외하고는 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 없었다. 이는 Table 1에 요약하여 놓은 C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> 비이온 계면활성제, 물, 그리고 탄화수소 오일의 3성분 시스템에 대한 상평형 실험 결과에서 볼 수 있듯이 25 °C에서는 비극성 오일의 종류와 상관없이 lower phase  $\mu E$  혹은 O/W  $\mu E$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 실험 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

25 °C에서 0.1 wt%의 계면활성제 수용액 상에 주입한 비극성 오일 drop 직경을 시간에 따라 측정하였으며, 오일 drop의 직경 D를 초기 오일의 직경 D<sub>0</sub>로 나눈 값인 (D/D<sub>0</sub>)로 표시하여 Figure 1에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 사용한 오일의 사슬 길이와 상관없이 오일은 마이셀 상에 가용화되어 시간에 따라 크기가 선형적으로 감소하였다. 시간에 따른 탄화수소 오일의 가용화 속도를 나타내는 시간에 따른 오일의 크기 변화 (-dD/dt)를 Table 2에 요약하여 나타내었다. Table 2의 결과에서 볼 수 있듯이 가용화 속도 (-dD/dt)는 탄화수소 오일의 사슬 길이를 증가시키에 따라서 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 오일의 몰부피(molar

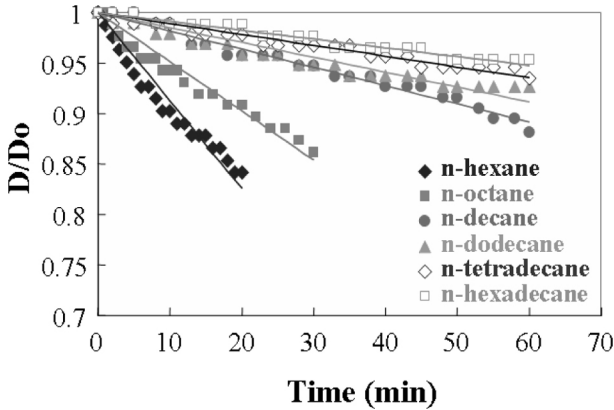


Figure 1. Solubilization rate measured when a single drop of nonpolar hydrocarbon was injected into 0.1 wt%  $C_{10}E_5$  nonionic surfactant solution at 25 °C.

volume)가 증가하여 수용액 상에 존재하는 마이셀 집합체의 필름 지역을 penetration하여 core 부분에 penetration하여 가용화되기 어려워지기 때문이며, 동일한 비이온 계면활성제에 대하여 단일 성분의 탄화수소 오일 가용화 속도(kinetics)와 평형에서의 가용화도(equilibrium solubilization capacity)에 관한 연구를 수행한 결과들과 유사한 경향을 나타낸 것이다[21,24-28]. 따라서 분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물의 가용화를 증진시키기 위해서는 계면활성제 필름이 보다 덜 규칙적으로 배열되어 있는, 즉 낮은 packing density를 갖도록 하는 것이 중요하다. 이러한 방법으로 측쇄를 갖는 탄화수소로 이루어진 계면활성제를 사용하거나, 알코올과 같은 보조계면활성제를 사용하여 계면활성제 집합체의 packing을 보다 flexible하게 하는 방법 등이 시도되었다[8,17-21,27]. 동일한 계면활성제에 대한 단일 성분의 탄화수소 오일 가용화 실험을 비가용화물의 탄소수(alkane carbon number, ACN)를 증가시키면서 수행한 결과, 평형에서의 가용화도는 가용화 속도에 비례하며, 피가용화물의 물부피에는 반비례하는 것으로 발표되었다. 또한 가용화 속도와 평형에서의 가용화도 사이에 관련된 비례 상수는 온도에 의해 영향을 받는 인자로서 주어진 시스템에 의하여 결정된다.

계면활성제 마이셀에 의한 단일 성분의 피가용화물(solubilize) 가용화에 관한 연구들에 의하면 가용화는 크게 2가지 메커니즘에 의하여 일어난다고 제시되었다. 즉, 오일과 계면활성제 수용액의 계면에 마이셀이 흡착 또는 탈착되는 과정이 rate-determining step인 interface-controlled 메커니즘과 계면활성제 수용액 상에 용해 혹은 유화된 오일이 계면활성제 마이셀과 수용액의 계면으로 확산되는 과정이 rate-determining step인 diffusion-controlled 메커니즘에 관한 2가지 모델이 각각 제시되었다[28]. 계면활성제 마이셀에 의한 단일 성분의 피가용화물 가용화가 interface-controlled 메커니즘의 경우, 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기와 무관하게 시간에 따라 선형적으로 감소한다. 반면에 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우에는 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기에 반비례하며, 따라서 가용화 속도는 시간에 따라 지수적으로(exponentially) 감소한다[24-28]. 또한 interface-controlled 메커니즘의 경우, 가용화 속도는 비이온 계면활성제의 농도에 비례하며, 반면에 가용화가 diffusion-controlled인 경우에는 가용화 속도는 비이온 계면활성제 농도의 제곱근에 비례한다고 알려져 있다[27,28]. Figure 1에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 시간에 따라 오일의 크기가 선형적으로 감소하는 경향으로부터 25 °C에

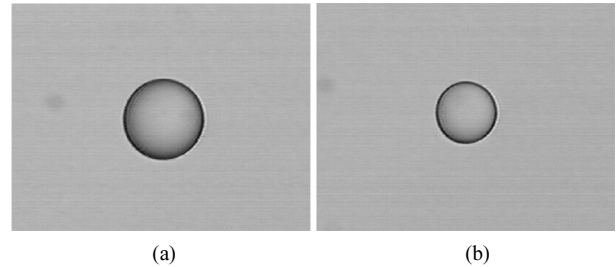


Figure 2. Dynamic behavior of 0.1 wt%  $C_{10}E_5$  surfactant solution contacting an oil drop of pure n-decane at 25 °C; (a) initial oil drop with diameter of 95  $\mu\text{m}$ , (b) an oil drop with diameter of 85  $\mu\text{m}$  after 1 hour.

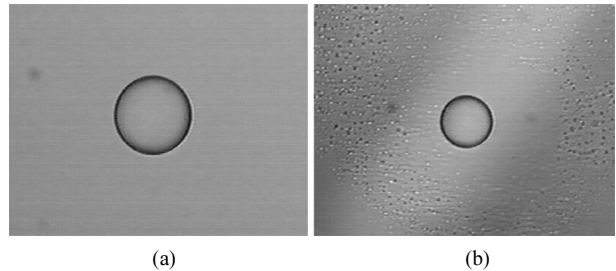


Figure 3. Dynamic behavior of 0.1 wt%  $C_{10}E_5$  surfactant solution contacting an oil drop of pure n-decane at 40 °C; (a) initial oil drop with diameter of 95  $\mu\text{m}$ , (b) solubilization and emulsification of oil drop into aqueous surfactant solution after 70 minutes.

서  $C_{10}E_5$  비이온 계면활성제 마이셀에 의한 탄화수소 오일의 가용화는 interface-controlled 메커니즘을 따른다고 할 수 있다.

비극성 오일의 종류와 상관없이 lower phase  $\mu\text{E}$  혹은 O/W  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 조건에서는 오일 drop이 계면활성제 마이셀에 의하여 가용화되어 시간에 따라 감소하는 현상이 관찰되었다. 예를 들면, 25 °C에서 0.1 wt% 계면활성제 수용액에 n-decane을 주입하여 접촉시켰을 때의 동적 거동 관찰 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)는 초기 직경이 95  $\mu\text{m}$ 인 n-decane 오일 drop의 모습을 나타낸 것이며, Figure 2(b)는 1 h이 지난 후 계면활성제 수용액에 가용화되어 직경이 85  $\mu\text{m}$ 으로 감소한 오일 drop의 모습을 나타낸 것이다. 또한 온도 증가에 따라 오일의 가용화 속도는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 온도를 25 °C에서 30 °C로 증가시키기에 따라 n-decane의 가용화 속도 ( $-dD/dt$ )는 0.1811  $\mu\text{m}/\text{min}$ 에서 0.2238  $\mu\text{m}/\text{min}$ 로 증가하였다.

Table 1에 나타낸 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상이 형성되는 조건에서는 오일이 수용액 상에 빠른 속도로 가용화되는 것과 오일이 작은 drop 형태로 유화되는 현상이 관찰되었다. 40 °C에서 0.1 wt%  $C_{10}E_5$  계면활성제 수용액에 n-decane 오일을 접촉시켰을 때 관찰된 현상을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)는 계면활성제 수용액 상에 주입한 초기, 직경이 95  $\mu\text{m}$ 인 n-decane 오일 drop을 나타낸 것이며, Figure 3(b)는 오일과 계면활성제 수용액상이 접촉한 지 약 70 min이 지난 후의 직경이 약 60  $\mu\text{m}$ 인 오일 drop의 모습을 나타낸 것으로서 확산에 의한 파괴로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상을 관찰할 수 있다. 또한 40 °C에서의 가용화 속도 ( $-dD/dt$ )는 -0.5283  $\mu\text{m}/\text{min}$ 로서 25 °C와 30 °C의 경우와 비교하여 매우 빠른 것을 알 수 있었으며, 오일 drop의 convection 현상이 관찰되었다. 이는 오일 drop의 표면에 흡착되어 있는 계면활성제의

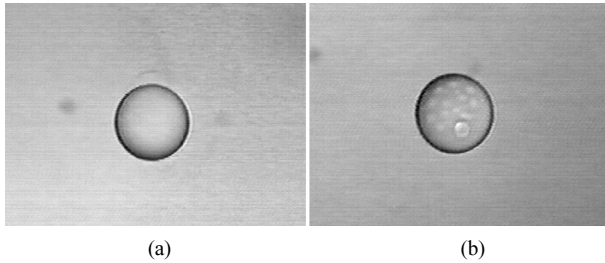


Figure 4. Dynamic behavior of 0.1 wt%  $C_{10}E_5$  surfactant solution contacting an oil drop of pure n-decane at 60 °C; (a) initial oil drop with diameter of 80  $\mu\text{m}$ , (b) spontaneous emulsification of water in the oil phase and growth of oil drop after 10 minutes.

농도 차이(gradient)로 인하여 계면장력 차이가 발생하고 따라서 계면장력이 높은 지역으로부터 계면장력이 낮은 지역으로 흐름이 발생하는 Marangoni effect에 기인하는 것으로 생각할 수 있다[29].

Table 1에 보는 바와 같이, upper-phase  $\mu\text{E}$  혹은 W/O  $\mu\text{E}$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상을 형성하는 온도에서의 오일과 수용액상 사이에 일어나는 동적 현상은 동일한 경향을 나타내었다. 예를 들어, n-decane drop을 0.1 wt%  $C_{10}E_5$  수용액에 주입하여 60 °C에서 접촉시켰을 경우에 videomicroscopy를 이용하여 관찰한 동적 거동을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 계면활성제 수용액 상에 주입한 초기, 직경이 80  $\mu\text{m}$ 인 n-decane 오일 drop을 나타낸 것이다. Figure 4(b)는 오일과 계면활성제 수용액상이 접촉한 지 약 10 min이 지난 후의 오일 drop의 모습을 나타낸 것으로서 확산에 의한 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상이 관찰되었으며, 또한 초기의 오일 크기 80  $\mu\text{m}$ 에 비하여 크기가 약 85  $\mu\text{m}$ 로 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 높은 온도 조건에서 비이온 계면활성제는 보다 소수성을 갖게 되므로 수용액 상에 존재하던 계면활성제가 오일상 내로 확산하게 되며, 이 과정에서 확산에 동반되는 물로 인하여 오일상 내에서의 물의 자발적 유화가 일어난 것이다. 또한 물과 계면활성제의 오일상으로의 확산으로 인하여 오일의 크기는 증가하게 된다. 시간이 지남에 따라 오일상 내에서의 물의 자발적 유화와 오일의 크기가 증가하는 현상이 계속 일어났으며, 실험 시작 후 약 20 min과 30 min이 지나자 오일의 크기는 각각 약 97  $\mu\text{m}$ 와 105  $\mu\text{m}$ 로 증가하였고 또한 시간에 따라 자발적 유화에 의해 생성된 오일상 내의 물방울 크기가 계속 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.3. 계면장력 측정

비극성 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력을 25 °C에서 측정한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 계면장력 측정 결과에서 볼 수 있듯이 실험에 사용한 탄화수소 오일의 사슬 길이를 증가시키기에 따라 평형에서의 계면장력 값은 증가하였다. 예를 들어, Figure 5의 결과로부터 평형에 도달하였을 때의 계면장력 값을 정리한 Table 2의 결과에 나타난 것처럼 오일의 사슬 길이를 n-hexane, n-octane, n-decane, n-dodecane, n-tetradecane, n-hexadecane의 순으로 증가시키기에 따라 평형에서의 계면장력은 각각 0.0140, 0.0215, 0.0374, 0.0447, 0.0630, 0.0716 mN/m로 증가함을 알 수 있다. 또한 Figure 5의 결과에서 볼 수 있듯이 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 계면장력이 평형에 도달하는 데 소요되는 시간도 증가함을 알 수 있다. 예를 들면, n-octane의 경우에는 평형에 도달하는 데 약 10 min이 소요되는 데 반하여, n-decane과 n-hexadecane의 경우에는 각각 약 20 min과 약 40 min이 소요되었다.

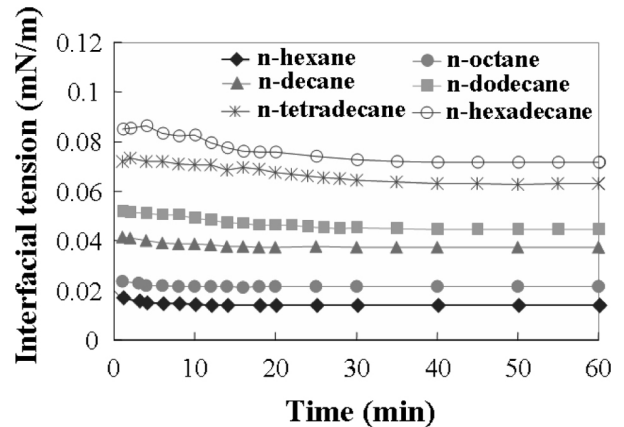


Figure 5. Dynamic interfacial measurement between 1 wt%  $C_{10}E_5$  nonionic surfactant solution and nonpolar hydrocarbon oil at 25 °C.

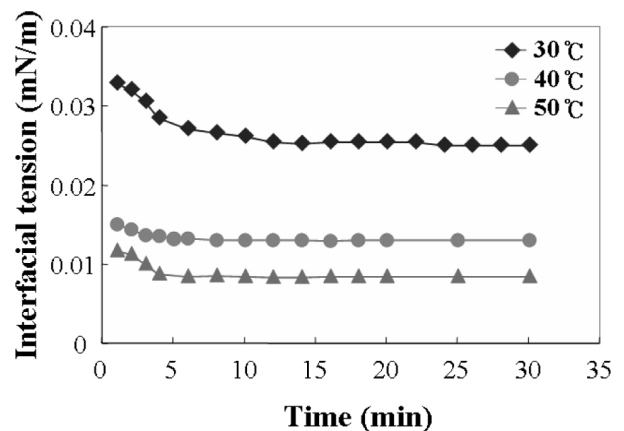


Figure 6. Dynamic interfacial measurement between 1 wt%  $C_{10}E_5$  nonionic surfactant solution and n-decane as a function of temperature.

계면장력 측정 결과는 가용화 속도를 측정한 Figure 1의 결과와 동일한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. Table 2에 정리한 결과를 살펴보면 탄화수소 오일의 사슬 길이를 증가시키기에 따라 가용화 속도 (-dR/dt)는 감소하는 반면에 평형에서의 계면장력 값은 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 오일의 몰부피 (molar volume)가 증가하여 수용액 상에 존재하는 마이셀의 packing을 penetration하여 가용화되기 어려워 뿐 아니라 계면활성제 수용액 사이의 계면장력도 증가하여 수용액 상에 유화되는 것도 어려워지기 때문이며, 이러한 경향은 다른 연구 결과에서도 알려진 바 있다[7,9,14,15,20,21].

1 wt%  $C_{10}E_5$  계면활성제 수용액과 n-decane 사이의 계면장력을 온도에 따라 측정한 결과를 Figure 6에 표시하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 평형에서의 계면장력은 50 °C에서 가장 낮으며, 30 °C에서 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 Table 1에서 볼 수 있듯이 n-decane 시스템의 경우, 40 °C와 50 °C에서는 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상이 형성되며, 반면에 30 °C에서는 lower-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 조건에 해당한다. 60 °C에서는 1 wt%  $C_{10}E_5$  계면활성제 수용액이 매우 혼합해져서 오일을 수용액 상에 주입할 경우 2상을 구별할 수 없으므로 0.1 wt%  $C_{10}E_5$  계면활성제 수용액을 사용하여 계면장력을 측정하였다. 계면장력은 비교적 짧은 시간에 평형에 도달하였으며, 평형에서의 계면장력은

0.05 mN/m의 값을 나타내었다. Middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상이 형성되는 조건에서는 매우 낮은 계면장력으로 인하여 가용화 및 유화에 의하여 많은 양의 오일이 제거되는 것에 반하여 upper-phase  $\mu\text{E}$  혹은 W/O  $\mu\text{E}$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상을 형성하는 조건에서는 오일이 수용액 상으로 가용화되는 것이 아니라 계면활성제와 물이 오일상으로 확산하기 때문에 오일의 제거가 급격하게 감소하는 것으로 알려져 있다[9,13,14,20].

#### 4. 결 론

많은 양의 오일을 용해하여 제거할 수 있는 middle-phase  $\mu\text{E}$  혹은 lamellar liquid crystalline phase 같은 surfactant-rich phase들은 초기의 계면활성제 수용액 상에 존재하는 것이 아니라 대부분 오일상과 계면활성제 수용액상의 inter-diffusion에 의하여 생성되며, 이러한 surfactant-rich 중간상의 생성 여부를 예측하는 것은 바로 해당되는 시스템의 detergency 결과를 이해할 수 있는 중요한 관건이 된다. 따라서 본 연구에서는  $\text{C}_{10}\text{E}_5$  비이온 계면활성제를 사용하여 detergency 과정에서 제거해야 할 중요한 오일 중의 하나인 비극성 오일에 대한 상평형 및 동적 거동 실험을 수행함으로써 detergency 결과에 중요한 영향을 미치는 가용화, 중간상 형성, 확산에 의한 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상 등에 관하여 이해하고자 하였다.

동일한 부피의 비극성 오일과 5 wt%  $\text{C}_{10}\text{E}_5$  비이온 계면활성제 수용액으로 이루어진 시스템에 대하여 온도에 따른 상평형 실험을 수행한 결과, 온도를 증가시키에 따라 3성분 시스템은 lower phase 혹은 oil in water (O/W)  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐 높은 온도에서는 upper phase 혹은 water in oil (W/O)  $\mu\text{E}$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재하였다. 또한 실험에 사용한 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가할수록 계면활성제의 친수성이 증가하므로 상전이 온도가 증가하였다.

비극성 오일의 종류와 상관없이 lower phase  $\mu\text{E}$  혹은 O/W  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 조건에서는 오일 drop이 계면활성제 마이셀에 의하여 가용화되어 시간에 따라 감소하는 현상이 관찰된 것을 제외하고는 오일상과 계면활성제 수용액상의 상호작용이 거의 없었다. 또한 사용한 오일의 사슬 길이와 상관없이 오일은 마이셀 상에 가용화되어 시간에 따라 크기가 선형적으로 감소하였고, 가용화 속도 ( $-\text{dD}/\text{dt}$ )는 탄화수소 오일의 사슬 길이를 증가시키에 따라서 감소하였다. 온도 증가에 따라 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상이 형성되는 조건에서는 오일이 수용액 상에 빠른 속도로 가용화되는 것과 오일이 작은 drop 형태로 유화되는 현상이 관찰되었다. 또한 오일 drop의 계면에 흡착되어 있는 계면활성제의 농도 차이(gradient)로 인하여 기인하는 Marangoni effect에 의하여 오일 drop의 convection 현상이 관찰되었다. 반면에 upper-phase  $\mu\text{E}$  혹은 W/O  $\mu\text{E}$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상을 형성하는 온도에서는 확산에 의한 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상이 관찰되었으며, 물과 계면활성제의 오일상으로의 확산으로 인하여 오일의 크기는 증가하였다.

비극성 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력을 25 °C에서 측정된 결과, 실험에 사용한 탄화수소 오일의 사슬 길이를 증가시키에 따라 평형에서의 계면장력 값과 평형에 도달하는 데 소요되는 시간이 모두 증가하였다. 또한 1 wt%  $\text{C}_{10}\text{E}_5$  계면활성제 수용액과 n-decane 사이의 계면장력을 온도에 따라 측정된 결과,

middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상이 형성되는 40 °C와 50 °C에서 계면장력 값이 각각 0.013 mN/m와 0.009 mN/m로서 매우 낮은 값을 나타내었으며, 온도를 증가시키에 따라 계면장력은 증가하는 경향을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. W. G. Cutler and E. Kissa, Detergency : Theory and Technology, Surfactant Science Series, **20**, 1, Marcel Dekker, New York (1987).
2. A. M. Schwartz, The Physical Chemistry of Detergency ed. E. Matijevic, Surface Colloid Sci., 195, Wiley, New York (1972).
3. C. A. Miller and P. Neogi, Interfacial Phenomena : Equilibrium and Dynamic Effects, Surfactant Science Series, **17**, 150, 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, *Colloid Surf.*, **40**, 323 (1989).
8. J. C. Lim, C. A. Miller, and C. H. Yang, *Colloid Surf.*, **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. K. H. Raney and H. Benson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 722 (1990).
13. C. A. Miller and K. H. Raney, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **74**, 169 (1993).
14. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 610 (1995).
15. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 473 (1997).
16. H. K. Ko, B. D. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 679 (2000).
17. H. K. Ko, J. K. Lee, S. J. Park, B. D. Park, J. K. Hong, S. K. Park, and J. C. Lim, *Hwahak Gonghak*, **40**, 316 (2002).
18. J. G. Lee, S. S. Bae, I. S. Cho, S. J. Park, B. D. Park, S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 664 (2005).
19. J. G. Lee, S. S. Bae, I. S. Cho, S. J. Park, B. D. Park, S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 677 (2005).
20. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 778 (2005).
21. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 59 (2008).
22. D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, and M. P. Macdonald, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**, 975 (1983).
23. O. Ghosh and C. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4528 (1987).
24. B. J. Carroll and P. J. Doyle, *J. Pharm. Pharmacol.*, **40**, 229 (1988).
25. A. C. Donegan and A. J. I. Ward, *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 45 (1987).
26. B. G. C. O'Rourke, A. J. I. Ward, and B. J. Carroll, *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 865 (1987).
27. J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 219 (2007).
28. A. A. Pena and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 154 (2001).
29. S. Chandrasekhar, Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability, 437, Clarendon Press, Oxford (1961).