

보조계면활성제가 NP7 계면활성제 시스템의 마이크로에멀전 형성에 미치는 영향에 관한 연구

임흥균 · 이 슬 · 모다희 · 임중주[†]

동국대학교-서울 공과대학 화공생물공학과
(2011년 5월 6일 접수, 2011년 5월 19일 심사, 2011년 5월 25일 채택)

Effect of Cosurfactant on Microemulsion Phase Behavior in NP7 Surfactant System

HeungKyoon Lim, Seul Lee, DaHee Mo, and JongChoo Lim[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 100-715, Korea
(Received May 6, 2011; Revised May 19, 2011; Accepted May 25, 2011)

본 연구에서는 보조계면활성제 첨가가 NP7 비이온 계면활성제, 물, 탄화수소 오일의 3성분으로 이루어진 시스템의 평형 및 동적 거동에 미치는 영향을 살펴보았다. 실험에서 사용한 n-pentanol, n-octanol, n-decanol 등의 보조계면활성제는 모두 소수성 첨가제로 작용하여, 알코올 첨가에 따라 oil in water (O/W) microemulsion (μE)이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase μE 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐서 water in oil (W/O) μE 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상으로 전이되었다. 또한 알코올의 사슬 길이 증가 및 첨가량 증가에 따라 상전이 온도는 감소하였다. O/W μE 이 존재하는 조건에서는 비극성 오일의 종류와 상관없이 오일이 계면활성제 마이셀에 의하여 가용화되어 시간에 따라 오일의 크기가 감소하였다. 한편 middle-phase μE 를 포함한 3상이 형성되는 조건에서는 매우 낮은 계면장력으로 인하여 오일이 수용액 상에 빠른 속도로 가용화되었고 작은 drop 형태로 유화되었다. 반면에 W/O μE 의 2상을 형성하는 조건에서는 과포화로 인하여 일어나는 자발적 유화 현상과 물과 계면활성제의 오일상으로의 확산으로 인한 오일의 크기 증가가 관찰되었다. 비극성 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력 측정 결과는 동적 거동 실험결과와 일치하는 경향을 나타내었다.

In this study, the effect of cosurfactant on the phase equilibrium and dynamic behavior was studied in systems containing NP7 nonionic surfactant solutions and nonpolar hydrocarbon oils. All cosurfactants used during this study such as n-pentanol, n-octanol and n-decanol acted as a hydrophobic additive and thus promoted the transition from an oil in water (O/W) microemulsion (μE) in equilibrium with an excess oil phase to a three-phase region containing excess water, excess oil, and a middle-phase microemulsion and further to a water in oil (W/O) μE in equilibrium with the excess water phase. The transition temperature was found to decrease with both increases in the chain length and amount of addition of a cosurfactant. Dynamic behavior studies under O/W μE conditions showed that an oil drop size decreased with time due to the solubilization into micelles. On the other hand, both the spontaneous emulsification of water into the oil phase and the expansion of oil drop were observed under W/O μE conditions because of the diffusion of surfactant and water into the oil phase. Under conditions of a three-phase region including a middle-phase μE , both the rapid solubilization and emulsification of the oil into aqueous solutions were found mainly due to the existence of ultra-low interfacial tension. Dynamic interfacial tension measurements have been found to be in a good agreement with dynamic behavior results.

Keywords: NP7 surfactant, cosurfactant, microemulsion phase behavior, dynamic behavior, dynamic interfacial tension

1. 서 론

비이온 계면활성제는 이온 계면활성제에 비하여 낮은 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)와 큰 회합수(aggregation number), 높은 가용화력(solubilization capacity), 특정 온도에서 마이셀 용액이 surfactant-rich phase와 surfactant-lean phase로 분리되는 운점(cloud point) 현상, 낮은 기포력(foaming ability) 및 비교적 경도(hardness)와

전해질(electrolyte) 농도에 덜 민감한 성질 등의 장점들을 갖고 있어서 섬유, 제지, 사진, 도료, 생활용품, 화장품, 의약품, 농약, 금속, 토목·건축, 윤활유, 식품, 전자 등의 산업 분야에서 다양한 용도로 널리 사용되고 있다[1-16]. 특히 비이온 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 따라 비이온 계면활성제의 중요성이 더해 가고 있다[15,16].

최근의 연구결과들에 의하면 가용화-유화(solubilization-emulsifica-

[†] 교신저자 (e-mail: jongchoo@dongguk.edu)

tion)가 세계 산업에서의 중요한 detergency 메커니즘으로 제안되었으며, 가용화-유화 메커니즘의 이해를 위해서는 계면활성제 시스템의 상평형 및 동적 거동 실험이 필요하다[17-21]. 비이온 계면활성제, 물, 탄화수소와 같은 비극성 오일의 3성분으로 이루어진 시스템의 온도에 따른 상거동은 낮은 온도에서는 lower phase 마이크로에멀전(microemulsion, μE) 혹은 oil-in-water (O/W) μE 이 excess 오일의 2상이 평형을 이루며, 높은 온도에서는 upper phase μE 혹은 water-in-oil (W/O) μE 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재한다. 또한 이러한 2상이 존재하는 중간온도 영역에서는 middle-phase μE 이 excess 물상, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상이 존재하며, 특히 middle-phase μE 이 같은 부피의 물과 오일을 포함하는 온도를 PIT (phase inversion temperature) 혹은 hydrophile-lipophile balance (HLB) temperature라고 한다. 즉, PIT는 계면활성제 시스템의 친수성 및 소수성이 평형을 이루고 있는 온도를 의미하며, PIT 조건에서는 일반적으로 $10^2 \sim 10^4$ dyne/cm 정도의 매우 낮은 계면장력이 존재함으로써 인하여 오일이 middle-phase μE 에 빠른 속도로 가용화될 수 있다고 알려져 있다[3-21].

알킬페놀 에톡실레이트(alkylphenol ethoxylate, APEOs)는 세정력이 좋고 가격이 저렴하여 국내·외 다양한 산업 분야에서 널리 사용되어 온 대표적인 비이온 계면활성제이다. 그러나 알킬페놀 에톡실레이트 비이온 계면활성제가 생물학적으로 분해되는 과정에서 생성되는 알킬페놀류(alkylphenols, AP)가 난분해성 물질로서, 내분비계 장애물질 (Endocrine disruptors, EDs), 일명 환경호르몬 물질로 밝혀지면서 생산 및 사용이 제한되기 시작하였다[15,16,22-25]. 특히, 옥틸페놀(octylphenol)과 노닐페놀(nonylphenol)은 수계 환경에서 검출되는 대표적인 알킬페놀이며, 그 전구물질인 옥틸페놀 에톡실레이트(octylphenol ethoxylate, OP)와 노닐페놀 에톡실레이트(nonylphenol ethoxylate, NP)는 전세계적으로 상당량이 생산되어 세정제, 도료, 제초제, 살충제, 화장품에 이르기까지 다양한 산업분야에서 사용되어 왔다[15,16,26-28].

비이온 계면활성제의 중요한 원료인 옥틸페놀과 노닐페놀이 환경 호르몬 물질로 주목을 받음에 따라 환경적합성이 우수하고 우수한 생분해성과 함께 낮은 독성을 나타내는 비이온 계면활성제에 대한 연구 개발이 선진국을 중심으로 진행되어 왔다[15,16,28]. 환경친화적 계면활성제 개발을 통하여 다양한 산업에서 사용되어 온 NP 계면활성제를 대체하기 위해서는 NP 계면활성제 시스템의 특성을 파악하는 것이 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 세제, 세정제, 유화제 등의 용도로 널리 사용되어 온 NP7($C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_7OH$) 계면활성제 시스템에 대하여 마이크로에멀전 형성에 관한 체계적인 상평형 실험과 동적 거동 실험을 수행하여 향후 관련 산업에서의 NP7 계면활성제 대체를 위하여 필요한 특성 자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 계면활성제로 평균 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO) 부가 물수가 7 mol인 polyoxyethylene nonylphenol ether의 NP 7 (에이케이켄텍) 비이온 계면활성제를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 NP7 계면활성제의 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)와 운점(cloud point)은 각각 3.58 mol/L와 20.9 °C이었다.

상평형 실험에 사용한 비극성 탄화수소 오일로는 순도 99% 이상의 데칸(n-decane), 도데칸(n-dodecane), 테트라데칸(n-tetradecane), 헥사데칸(n-hexadecane) 등을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 별다른 정제 과정 없이 그대로 사용하였으며, 보조계면활성제(cosurfactant)로는 순도

99% 이상의 펜탄올(n-pentanol), 옥탄올(n-octanol), 데칸올(n-decanol) 등의 알코올을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였고 계면활성제 시료 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 실험방법

계면활성제, 물, 탄화수소 오일의 3성분 시스템에 대한 상평형 실험은 물과 오일의 비율이 부피 기준으로 1이 되도록 혼합용액을 내경이 13 mm인 flat-bottomed 시험관에 넣은 후 전체 질량 기준으로 5%의 계면활성제를 각각 첨가하여 전체 부피 10 mL의 시료를 제조하여 수행하였다. 시료는 와류 믹서(vortex mixer)에서 약 30 s간 교반한 후 시료를 0.1 °C까지 온도조절이 가능한 항온조에 넣고 25, 30, 40, 50, 60 °C의 각 온도에서 약 10일 동안 시료가 평형에 도달하도록 하였으며 해당 온도에서 시료의 상의 외관과 부피의 변화가 없을 때를 시료가 평형에 도달한 것으로 간주하고 이때의 상의 수와 형태를 관찰하였다. 또한 보조계면활성제 첨가에 따른 상거동을 알아보기 위하여 동일 부피의 물과 오일이 포함된 시료에 5% 부피의 계면활성제를 첨가한 후 알코올/계면활성제 비율(A/S)을 질량 기준으로 0부터 1까지 0.2 간격으로 첨가한 후 온도 변화에 따른 상의 변화를 관찰하였다.

비이온 계면활성제 수용액과 탄화수소 오일 사이의 동적 거동 실험은 비평형(nonequilibrium) 상태의 상들이 접촉하였을 때 두 상 사이의 확산에 의한 중간상(intermediate phase)의 생성, 자발적 유화(spontaneous emulsification) 현상 및 계면의 이동을 관찰하기에 적합한 horizontal stage microscopy를 이용하여 관찰하였다. 이를 위하여 두께(diffusion path) 400 μm 인 장방형(rectangular) glass capillary cell (W2540, Vitro-dynamics Inc. USA)에 안정화된 계면활성제 수용액을 채운 뒤, 실험실에서 glass blowing에 의하여 자체 제작한 약 50 μm 이하의 마이크로피펫(micropipette)과 microinjection 시스템인 Picospritzer III (Parker Hannifin Corp., USA)를 이용하여 약 50~100 μm 의 직경을 갖는 단일 오일 drop을 계면활성제 수용액에 주입하여 오일과 계면활성제 수용액 상의 계면에서 일어나는 현상을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하였다[11-15].

계면활성제 수용액과 오일상 사이의 시간에 따른 동적 계면장력(dynamic interfacial tension)은 video camera가 장착된 spinning drop tensiometer (Site 04, Kruss, Germany)를 이용하여 측정하였다. 내경 3.5 mm의 원통형 모세관을 계면활성제 용액, 이온 정제수 순서로 세정한 후 다시 이온 정제수로 3회 헹군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 수용액을 모세관에 채운 후 10 μL 주사기를 이용하여 오일을 주입하였으며, 2회 측정 후 평균한 값을 계면장력 값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상평형 실험

계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 대하여 25~60 °C의 온도 조건에서 마이크로에멀전(microemulsion, μE)에 관한 상평형 실험을 수행하였다. 계면활성제 농도는 5 wt%로 하였고 물과 오일의 비율은 동일한 부피로 고정하여 상평형 실험을 진행하였으며, 계면활성제 시료를 25, 30, 40, 50, 60 °C의 항온조에 각각 넣고 약 10일 동안 시료가 평형에 도달하도록 한 후 관찰한 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 NP7 비이온 계면활성제, 물, 탄화수소와 같은 비극성 오일의 3성분으로 이루어진 시스템은 25~60 °C의

Table 1. Effect of Alcohol on Microemulsion Phase Behavior in NP7 Surfactant System Where Oil to Water Ratio is 1 on a Volume Basis with 5 wt% of Surfactant Concentration

A = Pentanol						A = Octanol						A = Decanol						
	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	
A/S=0	n-decane	2	2	2	2	2	n-decane	2	2	2	2	2	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2	n-dodecane	2	2	2	2	2	n-dodecane	2	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	2	2	2	2	n-tetradecane	2	2	2	2	2	n-tetradecane	2	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	2	2	2	2	n-hexadecane	2	2	2	2	2	n-hexadecane	2	2	2	2	2
A/S=0.2	n-decane	2	2	2	3	3	n-decane	2	2	2	3	3	n-decane	2	2	2	3	3
	n-dodecane	2	2	2	3	3	n-dodecane	2	2	2	3	3	n-dodecane	2	2	2	3	3
	n-tetradecane	2	2	2	3	3	n-tetradecane	2	2	2	3	3	n-tetradecane	2	2	2	3	3
	n-hexadecane	2	2	2	3	3	n-hexadecane	2	2	2	3	3	n-hexadecane	2	2	2	3	3
A/S=0.4	n-decane	2	2	3	3	3	n-decane	2	2	3	3	3	n-decane	2	3	3	3	3
	n-dodecane	2	2	3	3	3	n-dodecane	2	2	3	3	3	n-dodecane	2	3	3	3	3
	n-tetradecane	2	2	2	3	3	n-tetradecane	2	2	2	3	3	n-tetradecane	2	3	3	3	3
	n-hexadecane	2	2	2	3	3	n-hexadecane	2	2	2	3	3	n-hexadecane	2	3	3	3	3
A/S=0.6	n-decane	2	3	3	2	2	n-decane	2	3	3	2	2	n-decane	2	3	3	2	2
	n-dodecane	2	3	3	2	2	n-dodecane	2	3	3	2	2	n-dodecane	2	3	3	2	2
	n-tetradecane	2	3	3	3	3	n-tetradecane	2	3	3	3	3	n-tetradecane	2	3	3	3	3
	n-hexadecane	2	3	3	3	3	n-hexadecane	2	3	3	3	3	n-hexadecane	2	3	3	3	3
A/S=0.8	n-decane	2	3	3	2	2	n-decane	3	3	3	2	2	n-decane	3	3	2	2	2
	n-dodecane	2	3	3	2	2	n-dodecane	3	3	3	2	2	n-dodecane	3	3	2	2	2
	n-tetradecane	2	3	3	2	2	n-tetradecane	3	3	3	2	2	n-tetradecane	3	3	2	2	2
	n-hexadecane	2	3	3	3	3	n-hexadecane	2	3	3	3	3	n-hexadecane	2	3	3	3	2
A/S=1.0	n-decane	2	2	2	2	2	n-decane	2	2	2	2	2	n-decane	2	2	2	2	2
	n-dodecane	2	2	2	2	2	n-dodecane	3	2	2	2	2	n-dodecane	3	2	2	2	2
	n-tetradecane	2	3	2	2	2	n-tetradecane	3	2	2	2	2	n-tetradecane	3	2	2	2	2
	n-hexadecane	2	3	3	3	3	n-hexadecane	3	3	3	3	3	n-hexadecane	3	3	3	3	2

2: Lower phase or oil-in-water (O/W) microemulsion in equilibrium with excess oil phase.
 3: Middle phase microemulsion in equilibrium with excess oil phase and excess water phase.
 2̄: Upper phase or water-in-oil (W/O) microemulsion in equilibrium with excess water phase.

온도 조건에서 실험에 사용한 비극성 오일의 종류에 상관없이 lower phase μE 혹은 O/W μE 이 excess 오일과 평형을 이루는 2상만이 존재하는 것을 알 수 있었다. 이는 본 실험의 온도 조건에서 NP7 비이온 계면활성제가 비교적 친수성을 띠고 있어서 대부분의 계면활성제가 수용액 상에서 마이셀의 형태로 존재하며, 비극성 오일의 일부는 마이셀 상에 가용화되어 마이크로에멀전 상을 형성하며, 마이셀의 가용화 능력을 초과한 나머지 과잉의 비극성 오일은 excess 오일상으로 존재하기 때문이다. 본 연구의 관심사인 middle-phase μE 이 excess 물상, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역이 형성되기 위해서는 계면활성제 시스템이 보다 소수성을 가지도록 하여야 한다. 이를 위해서는 온도를 증가시켜 비이온 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시키거나 소수성을 띤 사슬 길이가 긴 알코올을 보조계면활성제로 첨가하는 방법 등이 있으며, 이는 음이온 계면활성제 시스템에서 염도 (salinity)를 증가시킴으로써 계면활성제 시스템이 보다 소수성을 갖도록 하는 효과와 유사하다[4-10,13,14,29,30]. 또한 동일한 오일에 대해서는 사용한 비이온 계면활성제의 소수기의 길이를 증가시키거나 친

수성의 길이를 짧게 함으로써 lower phase 혹은 O/W μE 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase μE 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐 upper phase 혹은 W/O μE 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 영역으로의 상전이 온도를 낮출 수 있다[4-10,13,14].

NP7 비이온 계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일의 3성분으로 이루어진 시스템에 보조계면활성제로서 펜탄올, 옥탄올, 데칸올 등을 각각 첨가할 경우의 상거동에 관하여 살펴보았다. 특히 보조계면활성제 첨가에 따른 μE 의 상전이에 초점을 맞추어 실험을 수행하였다. 비이온 계면활성제, 물, 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 알코올과 같은 보조계면활성제를 첨가할 경우, 상거동은 첨가한 알코올의 친수·소수적 성질에 의해 변화하게 되는데, 일반적으로 동일 계열의 보조계면활성제인 경우에는 사슬 길이에 따라 크게 영향을 받는다. 예를 들면, 보조계면활성제로서 사슬 길이가 짧은 알코올을 첨가하는 경우에는 시스템의 친수성을 증가시키며, 반면에 사슬 길이가 긴 알코올을 첨가하는 경우에는 시스템의 소수성을 증가시키는 것으로 알려져 있다

[4,5,7-10]. 따라서 3성분의 계면활성제 시스템이 소수성을 띠어 W/O μE 를 생성한 경우는 친수성의 보조계면활성제를 첨가하여 물과 오일이 각각 독립된 형태의 연속상으로 존재하는 bicontinuous middle-phase μE 를 생성할 수 있으며, 초기에 O/W μE 를 생성한 경우는 소수성의 보조계면활성제를 첨가하여 bicontinuous μE 를 생성할 수 있다.

Table 1에 요약한 결과에서 볼 수 있듯이 펜탄올을 NP7 비이온 계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일의 3성분으로 이루어진 시스템에 보조계면활성제로 첨가한 경우, 알코올/계면활성제의 비율 A/S를 증가시키에 따라 lower phase 혹은 O/W μE 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역(2)으로부터 middle-phase μE 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역(3)을 거쳐 upper phase 혹은 W/O μE 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 영역(2)으로 상전이가 일어났다. 예를 들면, 40 °C의 온도 조건에서 데칸을 오일로 사용한 경우, A/S=0.4인 조건까지는 2이 존재하나, A/S=0.6과 0.8인 조건에서는 3상 영역이 존재하며, A/S=1.0인 조건에서는 2이 존재하였다. 이 결과로부터 펜탄올은 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시키는 보조계면활성제로 작용함을 알 수 있다. 또한 온도 증가 혹은 탄화수소 오일의 사슬 길이 감소에 따라 2으로부터 3상 영역을 거쳐 2으로 전이하는데 필요한 보조계면활성제 펜탄올 첨가량이 감소함을 알 수 있는데 이는 온도 증가 혹은 탄화수소 오일의 사슬 길이 감소에 따라 비이온 계면활성제의 소수성이 증가하기 때문이다.

Table 1의 결과로부터 옥탄올과 데칸올을 보조계면활성제로 각각 사용한 경우에도 펜탄올을 첨가한 경우와 동일한 경향을 나타내었는데, 이는 옥탄올과 데칸올이 모두 소수성을 증가시키는 보조계면활성제로 작용함을 의미한다. 또한 펜탄올로부터 옥탄올, 데칸올의 순으로 알코올의 사슬 길이를 증가시키에 따라서 동일한 조건에서 계면활성제 시스템의 소수성이 증가함을 알 수 있다. 즉, 일정한 온도와 특정 탄화수소 오일에 대하여 2으로부터 3상 영역을 거쳐 2으로 전이하는데 필요한 보조계면활성제 첨가량은 펜탄올로부터 옥탄올, 데칸올의 순으로 감소함을 알 수 있는데 이는 알코올의 사슬 길이를 증가시키에 따라 보조계면활성제가 보다 소수성의 첨가제로 작용하기 때문이다. 본 실험에서 첨가한 펜탄올, 옥탄올, 데칸올 등의 보조계면활성제는 NP7 계면활성제 시스템에 소수적으로 작용하며, 25~60 °C의 온도 조건에서 middle-phase μE 를 포함한 3상 영역을 형성하기 위해서는 소수성의 보조계면활성제 첨가가 필수적임을 확인할 수 있었다.

3.2. 동적 거동

Table 1에 요약하여 나타난 상평형 실험 결과를 바탕으로 비이온 계면활성제 수용액과 비극성 오일 사이에 일어나는 동적 거동을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하였다. Table 1에 요약한 NP 비이온 계면활성제, 물, 탄화수소 오일, 보조계면활성제의 4성분 시스템이 lower phase μE 혹은 O/W μE 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 2 조건에서는 비극성 오일의 종류와 상관없이 오일 drop은 계면활성제 마이셀 상에 가용화되어 시간이 지남에 따라 크기가 감소하는 동적 거동을 관찰할 수 있었다. 반면에 upper-phase μE 혹은 W/O μE 이 excess 물상과 평형을 이루는 2 조건에서는 오일상 내에서의 물의 자발적 유화(spontaneous emulsification)와 오일 drop의 크기가 시간에 따라 증가하는 현상이 관찰되었다. 이는 lower phase μE 혹은 O/W μE 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 2 조건에서는 오일이 수용액 상에 존재하는 계면활성제 마이셀에 의하여 가용화되어 시간에 따라 오일 drop의 크기가 감소하는 반면에 계면활성제

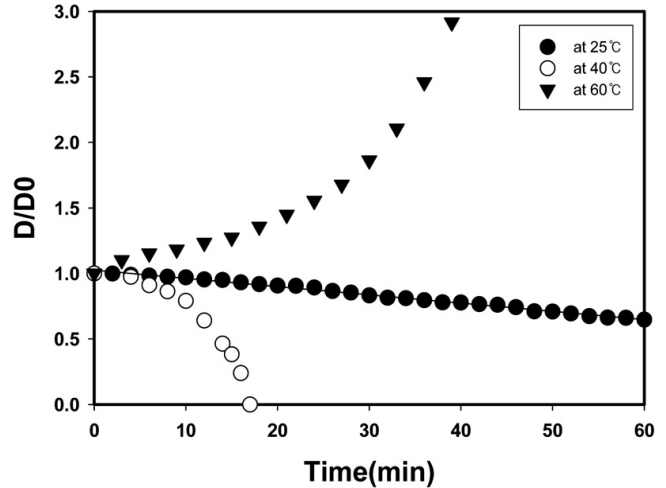


Figure 1. Measurement of oil drop size with time when a single drop of n-decane oil was injected into 1 wt% NP7 surfactant solution at three different temperatures where n-pentanol to surfactant ratio was 0.6 by weight.

시스템이 소수성을 띠고 있는 2 조건에서는 계면활성제가 오일상 내로 확산하게 되며, 이 확산 과정에서 동반하는 물로 인하여 오일상 내에서의 자발적 유화가 일어나게 된다. 한편 bicontinuous middle-phase μE 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역에서는 오일이 수용액 상에 빠른 속도로 가용화되며, 오일이 작은 drop 형태로 유화되는 현상이 관찰되었는데 이는 middle-phase μE 를 포함한 3상 형성 조건에서는 계면활성제 시스템의 친수성 및 소수성이 평형을 이룸에 따라 일반적으로 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ dyne/cm 정도의 매우 낮은 계면장력이 존재하여 오일이 middle-phase μE 에 빠른 속도로 가용화되는 것으로 알려져 있다[3-21].

1 wt% NP7 계면활성제 수용액에 펜탄올을 보조계면활성제로서 A/S=0.6 만큼 첨가한 후, 데칸 오일 drop을 수용액 상에 주입하여 동적 거동 실험을 수행하였다. 시간에 따라 측정된 오일 drop 크기로부터 오일 직경 D를 초기 오일의 직경 D_0 로 나눈 값인 (D/D₀)로 표시하여 Figure 1에 나타내었다. Table 1과 Figure 1의 결과에서 볼 수 있듯이, lower-phase μE 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상의 2 영역에 해당하는 25 °C에서는 오일 drop의 크기가 시간에 따라 감소하며, middle-phase μE 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상 형성 조건에 해당하는 40 °C에서는 오일 drop이 약 17 min 만에 완전히 제거되었다. 반면에 upper-phase 혹은 W/O μE 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상의 2 조건에 해당하는 60 °C에서는 시간에 따라 오일 drop의 크기가 급격하게 증가하였다.

40 °C의 온도 조건에서 보조계면활성제 펜탄올 첨가량을 변화시키면서 시간에 따라 데칸 오일의 크기를 측정된 결과를 Figure 2에 나타내었으며, 결과에서 볼 수 있듯이 Figure 1과 동일한 경향을 나타낼 수 있다. 즉, Table 1과 Figure 2의 결과로부터 A/S=0.0의 2 조건과 A/S=0.6의 3상 형성 조건에서는 오일 drop이 시간에 따라 감소하지만 3상 영역에서 오일 drop 크기가 더 빠른 속도로 감소하였다. 또한 A/S=1.0의 2 조건에서는 계면활성제와 물의 오일상으로의 확산에 의하여 오일 drop의 크기가 증가하였다.

25 °C에서 보조계면활성제 펜탄올을 A/S=0.6만큼 1 wt% NP7 계면활성제 수용액에 첨가한 후 데칸 오일 drop을 계면활성제 수용액 상에

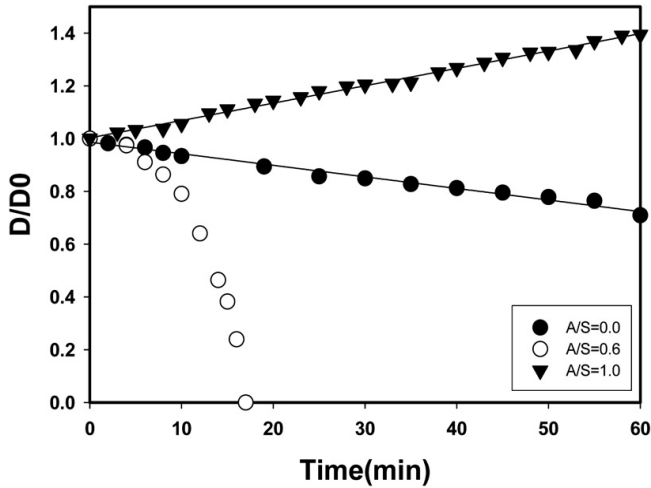


Figure 2. Measurement of oil drop size with time when a single drop of n-decane oil was injected into 1 wt% NP7 surfactant solution at 40 °C with three different weight ratios of n-pentanol to surfactant.

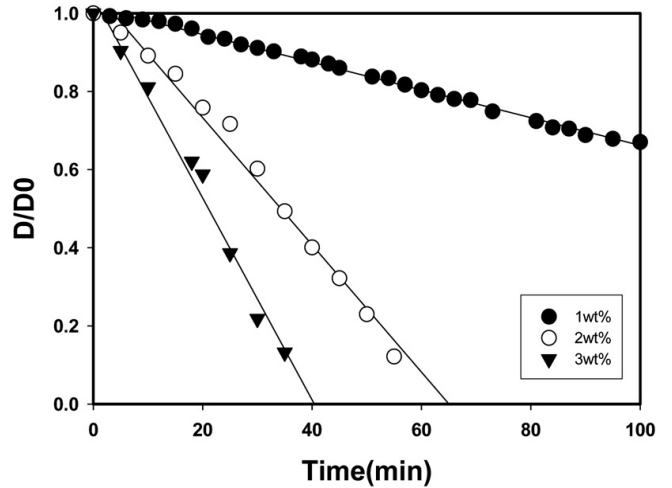


Figure 4. Effect of surfactant concentration on oil drop size when a single drop of n-decane was injected into NP7 surfactant solution at 25 °C where n-pentanol to surfactant ratio was 0.6 by weight.

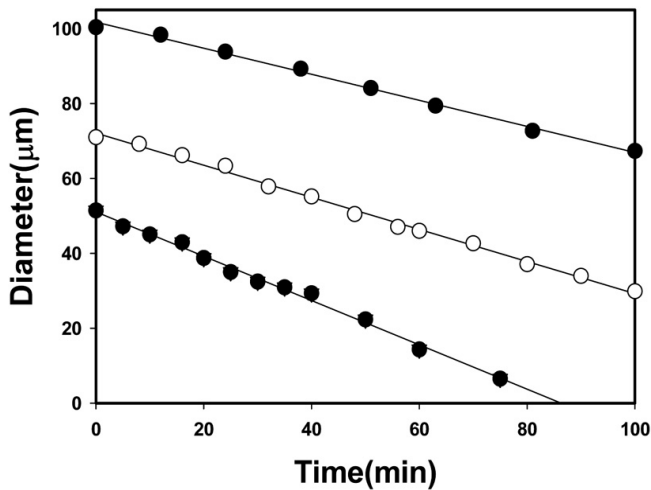


Figure 3. Measurement of oil drop size with time when a single drop of n-decane oil was injected into 1 wt% NP7 surfactant solution at 25 °C where n-pentanol to surfactant ratio was 0.6 by weight.

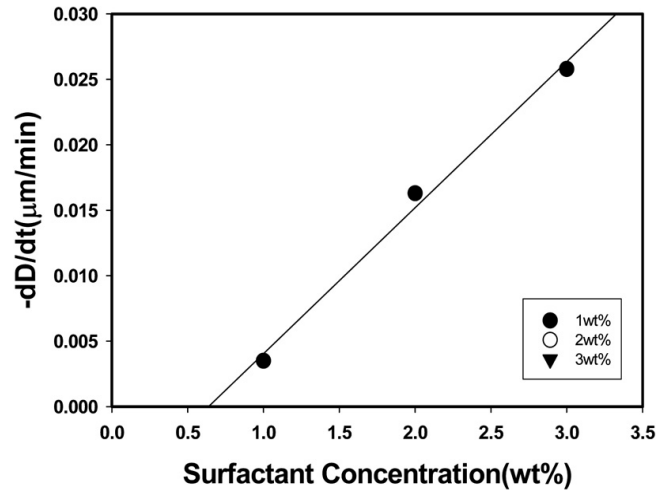


Figure 5. Measurement of solubilization rate (-dD/dt) with surfactant concentration when a single drop of n-decane oil was injected into 1 wt% NP7 surfactant solution at 25 °C where n-pentanol to surfactant ratio was 0.6 by weight.

주입하여 크기를 측정 한 실험 결과를 Figure 3에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 데칸 오일의 가용화 속도를 나타내는 시간에 따른 오일의 크기 변화 (-dD/dt)는 오일의 초기 크기와 상관없이 거의 일정하였다. 또한 동일한 조건에서 계면활성제 농도만을 1, 2, 3 wt%로 각각 변화 시키면서 오일 크기를 측정 한 실험 결과를 Figure 4에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 각 계면활성제 농도에서 오일 drops은 선형적으로 감소하며, Figure 4의 기울기로부터 구한 1, 2, 3 wt%에서의 가용화 속도 (-dD/dt)는 각각 $3.50 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{min}$, $1.63 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{min}$, $2.58 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{min}$ 로서 수용액 상의 초기 계면활성제 농도 증가에 따라 증가하였다. 또한 Figure 4의 결과로부터 계면활성제 농도 변화에 따른 가용화 속도(-dD/dt)를 표시한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5의 결과에서 볼 수 있듯이 가용화 속도(-dD/dt)는 초기 수용액 상의 계면활성제 농도에 비례하였다.

계면활성제 마이셀에 의한 단일 성분의 피가용화물(solubilize) 가용화에 관한 연구들에 의하면 가용화는 interface-controlled와 dif-

fusion-controlled의 2가지 메커니즘에 의하여 일어난다고 제시되었다 [11,12,31]. 오일과 계면활성제 수용액의 계면에 마이셀이 흡착 또는 탈착되는 과정이 rate-determining step인 interface-controlled 메커니즘의 경우, 계면활성제 마이셀에 의한 단일 성분의 피가용화물 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기와 무관하게 시간에 따라 선형적으로 감소한다. 반면에 계면활성제 수용액 상에 용해 혹은 유화된 오일이 계면활성제 마이셀과 수용액의 계면으로 확산되는 과정이 rate-determining step인 diffusion-controlled 메커니즘의 경우에는 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기에 반비례하며, 따라서 가용화 속도는 시간에 따라 지수적으로 감소한다[11,12,31-35]. 또한 가용화가 interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우의 가용화 속도는 비이온 계면활성제의 농도에 비례하며, 반면에 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우의 가용화 속도는 비이온 계면활성제 농도의 제곱근에 비례한다고 알려져 있다[11,12,34,35]. Figures 3~5에 나타난 결

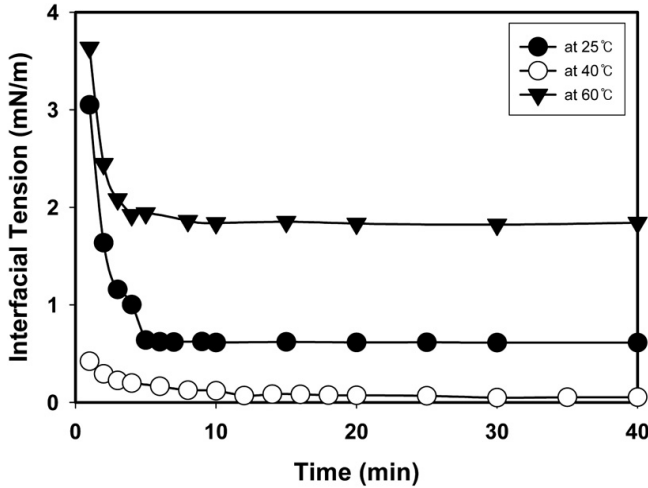


Figure 6. Dynamic interfacial measurement between 1 wt% NP7 surfactant solution and n-decane oil at three different temperatures where n-pentanol to surfactant ratio was 0.6 by weight.

과에서 볼 수 있듯이 데칸의 가용화 속도(-dD/dt)는 초기의 오일 drop 크기와 무관하게 거의 일정하며, 또한 가용화 속도는 비이온 계면활성제의 농도에 비례하는 경향으로부터 해당 조건에서의 NP 비이온 계면활성제 마이셀에 의한 데칸 오일의 가용화는 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 알 수 있다.

3.3. 계면장력 측정

Spinning drop tensiometer를 사용하여 비극성 탄화수소 오일 데칸과 1 wt% 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력을 측정하였으며, 그 결과를 Figures 6과 7에 나타내었다. NP7 계면활성제 시스템에 펜탄올을 보조계면활성제로서 A/S=0.6 만큼 첨가한 경우의 온도에 따른 계면장력 측정 결과를 나타낸 Figure 6의 결과에서 볼 수 있듯이 평형에서의 계면장력 값은 40 °C에서 0.0528 mN/m로 가장 낮으며, 25 °C에서는 0.6120 mN/m로 약간 값이 증가하다가 60 °C에서는 1.8413 mN/m로 가장 높은 값을 나타내었다. 또한 계면장력이 평형에 도달하는 시간을 비교해보면 40 °C에서는 1~2 min 안에 계면장력이 평형에 도달하는 것에 비하여 25와 60 °C에서는 평형에 도달하는데 각각 약 5 min과 10 min이 소요되었다. 이는 Table 1에 나타난 상평형 실험 결과에서 볼 수 있듯이 데칸 시스템의 경우, 25 °C는 lower-phase μE 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상의 2 영역에 해당되며, 40 °C는 middle-phase μE 이 excess 오일상 및 excess 물상과 평형을 이루는 3상 형성 조건에 해당하고 반면에 60 °C는 upper-phase 혹은 W/O μE 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상의 2 조건에 해당된다.

Middle-phase μE 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 μE 혹은 W/O μE 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[4-10,13,14]. 또한 계면장력 측정 결과는 Figures 1과 2에 나타난 동적 거동 실험 결과와도 일치함을 알 수 있다. 즉, 2과 3상 영역 조건에서는 오일 drop 크기가 시간에 따라 감소하나, 3상 영역 조건에서 2 조건에 비하여 오일 drop 크기가 급속하게 감소

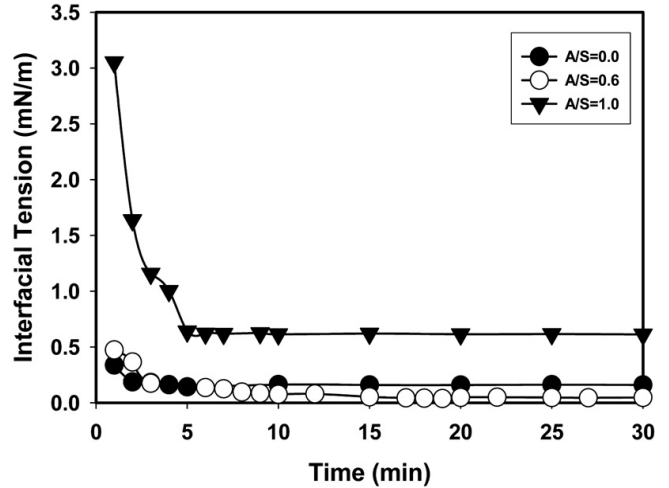


Figure 7. Effect of weight ratio of n-pentanol to NP7 surfactant on dynamic interfacial tension between 1 wt% surfactant solution and n-decane oil at 40 °C.

하였다. 반면에 upper-phase 혹은 W/O μE 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상의 2 조건에서는 시간에 따라 오일 drop의 크기가 감소하는 것이 아니라 계면활성제와 물이 오일상으로의 확산됨에 따라서 오일 drop의 크기가 시간에 따라 증가하였다.

40 °C의 온도 조건에서 보조계면활성제 펜탄올 첨가량을 변화시키면서 시간에 따른 계면장력을 측정한 결과를 Figure 7에 나타내었으며, 이 결과는 Figure 6과 동일한 경향을 보였다. 즉, Figure 7에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 A/S=0.6의 3상 형성 조건에서 평형에 도달하는 시간과 평형에서의 계면장력 값이 약 1 min과 0.0472 mN/m를 나타내었으며, A/S=1.0의 2 조건에서는 평형에 도달하는 시간과 계면장력 값이 약 5 min과 0.6119 mN/m를 나타내었다. 또한 A/S=0.0의 2 조건에서는 평형에 도달하는 시간과 계면장력 값이 약 3 min과 0.1595 mN/m으로서 3상과 2에서의 측정 결과들의 중간 값을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 세제, 세정제, 유화제 등의 용도로 널리 사용되어 온 NP7 계면활성제 시스템에 대하여 마이크로에멀전 형성에 관한 체계적인 상평형 실험과 동적 거동 실험을 수행하였다. NP7 비이온 계면활성제, 물, 탄화수소와 같은 비극성 오일의 3성분으로 이루어진 시스템은 25~60 °C의 온도 조건에서 lower phase μE 혹은 O/W μE 이 excess 오일과 평형을 이루는 2상만이 존재하였다. 따라서 보조계면활성제로서 펜탄올, 옥탄올, 데칸올 등을 각각 첨가하여 보조계면활성제 첨가에 따른 μE 의 상전이에 초점을 맞추어 실험을 수행한 결과, 첨가한 펜탄올, 옥탄올, 그리고 데칸올 등은 모두 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시키는 보조계면활성제로 작용하며, 25~60 °C의 온도 조건에서 middle-phase μE 를 포함한 3상 영역을 형성하기 위해서는 소수성의 보조계면활성제 첨가가 필수적임을 알 수 있었다.

상평형 실험 결과를 바탕으로 비이온 계면활성제 수용액과 비극성 오일 사이에 일어나는 동적 거동과 계면장력 측정 실험을 수행한 결과, videomicroscopy를 사용하여 관찰한 동적 거동 결과는 계면장력 측정 결과와 동일한 경향을 나타내었다. 상평형 결과에 의하여 lower phase μE 혹은 O/W μE 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상이 존재하는

2 조건에서는 비극성 오일의 종류와 상관없이 오일 drop은 계면활성제 마이셀 상에 가용화되어 시간이 지남에 따라 크기가 감소하였다. 또한 비극성 탄화수소 오일의 가용화 속도(-dD/dt)는 초기의 오일 drop 크기와 상관없이 거의 일정하며, 비이온 계면활성제의 농도에 비례하는 경향으로부터 NP 비이온 계면활성제 마이셀에 의한 탄화수소 오일의 가용화는 interface-controlled 메커니즘을 따름을 확인하였다. 반면에 upper-phase μE 혹은 W/O μE 이 excess 물상과 평형을 이루는 2 조건에서는 오일상 내에서의 물의 자발적 유화(spontaneous emulsification)와 오일의 크기가 시간에 따라 증가하는 현상이 관찰되었다.

한편 bicontinuous middle-phase μE 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역에서는 오일이 수용액 상에 빠른 속도로 가용화되며, 오일이 작은 drop 형태로 유화되는 현상이 관찰되었다. 이는 middle-phase μE 를 포함한 3상 형성 조건에서는 계면활성제 시스템의 친수성 및 소수성이 평형을 이룸에 따라 매우 낮은 계면장력이 존재함으로 인하여 오일이 빠른 속도로 가용화되기 때문이다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0021117).

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 Serie, 17, 150, Marcel Dekker, New York, (1985).
4. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 610 (1995).
5. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 473 (1997).
6. S. K. Lee, J. W. Han, B. H. Kim, P. G. Shin S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 537 (1999).
7. H. K. Ko, B. D. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 679 (2000).
8. 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).
9. 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).
10. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 778 (2005).
11. M. J. Bae and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 15 (2009).
12. M. J. Bae and J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 24 (2009).
13. M. J. Bae and J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 46 (2009).
14. M. J. Bae and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 473 (2009).
15. S. Lee, B. J. Kim, J. G. Lee, and J. C. Lim, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 37 (2011).
16. J. C. Lim, B. J. Kim, J. G. Lee, and G. Y. Choi, *Submitted to Appl. Chem. Eng.* (2011).
17. K. H. Raney, W. J. Benton, and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 363 (1986).
18. K. H. Raney, W. J. Benton, and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 282 (1987).
19. K. H. Raney and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 539 (1987).
20. K. H. Raney and H. Benson., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 722 (1990).
21. C. A. Miller and K. H. Raney, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **74**, 169 (1993).
22. M. Franska, R. Franski, A. Szymanski, and Z. Lukaszewski, *Water Res.*, **37**, 1005 (2003).
23. P. F. X. Corvini, A. Schaffer, and D. Schlosser, *App. Microbiol. Biotechnol.*, **72**, 223 (2006).
24. C. A. Staples, C. G. Naylor, J. B. Williams, and W. E. Gledhill, *Environ. Toxicol. Chem.*, **20**, 2450 (2001).
25. A. Soares, B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell, and J. N. Lester, *Environ. Int.*, **34**, 1033 (2008).
26. M. S. Holt, E. H. McKerrell, J. Perry, and R. J. Watkinson, *J. Chromatogr.*, **362**, 419 (1986).
27. M. Antonio and G. Walter, *Anal. Chem.*, **59**, 1709 (1987).
28. S. H. Im, H. S. Bak, S. H. Noh, S. K. Han, M. J. Rang, and Y. K. Yoon, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 371 (2003).
29. D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, and M. P. Macdonald, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**, 975 (1983).
30. O. Ghosh and C. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4528 (1987).
31. B. J. Carroll and P. J. Doyle, *J. Pharm. Pharmacol.*, **40**, 229 (1988).
32. A. C. Donegan and A. J. I. Ward, *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 45 (1987).
33. B. G. C. O'Rourke, A. J. I. Ward, and B. J. Carroll, *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 865 (1987).
34. J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 219 (2007).
35. A. A. Pena and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 154 (2001).