

# Surfactant 개발동향 및 전망

동국대학교 공과대학 화학공학과

임 종 주

## 1. 서론

계면활성제란 동일분자내 친수성과 소수성 부분을 동시에 갖는 양친매성 물질로 계면에 흡착되어 계면의 자유에너지를 낮추어 계면의 성질을 현저하게 변화시키는 물질을 말한다. 계면이란 서로 불용성인 상태의 경계를 의미하며, 실제로 우리가 접하는 계면은 기체-액체, 기체-고체, 액체-액체, 액체-고체, 고체-고체 등의 5종류이다. 보통 기체와 접하는 경계면을 표면 (surface)이라 부르고 그외의 경우에는 계면 (interface)이라 부른다.

계면활성제는 섬유, 제지, 사진, 도료, 화장품, 의약품, 농약, 금속, 토목건축, 윤활유, 식품, 전자 산업 등 여러 산업분야에서 유화제, 분산제, 습윤제, 기포제, 소포제, 세정제, 대전방지제, 응집제, 살균제, 보존제 등의 용도로 널리 이용되고 있다. 이러한 다양한 응용분야중에서 가장 중요한 분야가 전세계 계면활성제 생산량의 50% 이상이 소요되고 있는 세제산업이라고 할 수 있다. 그러나 이러한 계면활성제의 중요한 응용분야이며 또한 많은 연구가 진행되어 왔지만 detergency process의 복잡성으로 인하여 아직도 detergency mechanism의 규명이 철저히 이루어지지 않고 있다 [1,2].

계면활성제 친수성의 대전성에 의하여 분류되는 비이온 계면활성제 (nonionic surfactant), 음이온 계면활성제 (anionic surfactant), 양이온 계면활성제 (cationic surfactant), 양성이온 계면활성제 (zwitterionic surfactant) 중에서 특히 요사이 세제산업에서 비이온 계면활성제의 비중이 더해가고 있다. 이는 재래의 cotton fabric을 대상으로 한 비교적 고온의 washing에서, polyester와 같은 synthetic fabric에 적용할 수 있으며 또한 많은 에너지의 절약이 가능한 낮은 온도에서의 washing (low temperature detergency)이 불가피하며 이러한 면에서 온도에 민감한 비이온 계면활성제 사용의 중요성이 더해가고 있다. 또한 이외에도 비이온 계면활성제는 세제산업에서 많이 쓰이고 있는 음이온 계면활성제에 비하여 낮은 임계미셀농도 (CMC), 특정 온도에서 micellar solution이 surfactant-rich phase와 surfactant-lean phase로 분리되는 cloud point phenomena, low foaming 및 비교적 경도 (hardness)에 덜 민감한 성질 등의 장점들을 갖고 있다.

가장 잘 알려진 detergency mechanism은 Adam [3]에 의해서 1937년 제안된 rolling-up 또는 rollback mechanism으로 Figure 1에서 볼 수 있듯이 오일이 부착되어 있는 고체표면에 계면활성제가 흡착되어 오일의 고체표면에 대한 접촉각 (contact angle) 이 변화됨에 따라 오일이 표면으로부터 제거된다고 설명한 mechanism이다. 그러나 요즘 사이 의복에 많이 사용되는 synthetic fabric의 경우 오일과 fabric사이의 강한 결합력 (adhesion)으로 인하여 접촉각의 변화에 따른 rolling-up 또는 rollback mechanism이 적용되지 않음이 밝혀졌다. 최근의 연구결과들에 [4-10] 의하여 비이온 계면활성제를 포함한 계에서 solubilization-emulsification이 중요한 detergency mechanism으로 제안되었으며 따라서 비이온 계면활성제를 포함한 triglyceride 계에서의 상평형 결과를 중심으로 solubilization-emulsification에 관하여 살펴보고자 한다.

## 2. 비이온 계면활성제 시스템의 상평형 (Phase Equilibrium)

비이온 계면활성제의 CMC는  $10^{-5}$  mol/l 정도로 매우 낮아서 낮은 농도의 계면활성제를 물에 첨가하여도 계면활성제 집합체를 형성하게 된다. Figure 2에 나타낸 것처럼 이러한 집합체들은 일반적으로 수용액상에서 다른 첨가제가 존재하지 않을 경우 구형의 micelle을 형성하게 되고 계면활성제의 농도, 첨가제, 온도 등의 조건에 따라 cylinder, bilayer, vesicle 등의 구조를 이루게 된다.

순수한 n-dodecyl pentaoxyethylene monoether ( $C_{12}E_5$ )의 비이온 계면활성제와 물의 이성분계의 온도와 계면활성제의 농도에 따른 phase diagram을 살펴보면 (Figure 3 참조), 온도와 농도가 낮은 조건하에서는 계면활성제 소수성의 탄화수소 chain은 내부에 위치하고 친수성의 head group은 물을 향하고 있는 micellar solution ( $L_1$ )이 존재한다. 일정한 농도의 micellar solution ( $L_1$ )을 온도를 증가시키면 어떤 특정 온도에서 surfactant-rich phase ( $L_1$ )과 계면활성제가 monomer 상태로 존재하는 거의 순수한 물의 surfactant-lean phase ( $W$ )로 분리되는 cloud point phenomena를 나타내며 이 온도를 cloud point (운점)이라고 부른다. Cloud point phenomena는 비이온 계면활성제에서만 나타나는 독특한 현상으로, 온도의 증가에 따라 비이온 계면활성제의 친수성 head group과 물 사이의 수소결합이 깨어지고 따라서 결합되어 있던 물이 빠져나감에 따라 micelle이 더욱 close packing을 이루게 되며 micelle-micelle 간의 vander Waals 인력에 의하여 두개의 상으로 분리되게 된다.

$W+L_1$ 의 two-phase region에서 온도를 더욱 증가시키게 되면  $W+L_1+L_a$ 의 three-phase region을 거쳐  $W+L_a$ 로 전이되게 된다. 여기서  $L_a$ 는 lamellar liquid crystalline phase 또는 neat phase라고 불리우며 Figure 4에 나타낸 것처럼 물과 탄화수

소의 층이 서로 교대로 형성되어 있는 bilayer의 structure로 이루어져 있다.  $L_4$ 는 액체와 crystal의 중간적인 구조를 가진 phase로서, anisotropic한 특성으로 인하여 cross-polarizers를 이용하여 관찰하면 birefringence라는 독특한 현상을 나타내게 된다.

온도를 더욱 증가시키게 되면  $W+L_4$ 의 two-phase region은  $W+L_4+L_3$ 의 three-phase region을 거쳐  $L_3$ 가 형성된다.  $L_3$ 를 광학현미경으로 관찰하면 structureless하며 isotropic한 반면에,  $W+L_3$  two-phase region에 존재하는  $L_3$ 는 doublets, triplets 등의 독특한 집합체로 이루어져 있다.  $L_3$ 의 구조는 완전히 규명되지는 않았지만 bicontinuous structure 혹은 plate 형태의 집합체로 이루어졌다는 주장이 있으며,  $L_3$  phase는 육안으로 관찰하면 isotropic하지만 존재하는 비교적 큰 계면활성제의 집합체로 인하여 가볍게 흔들어주면 streaming birefringence 현상을 나타내게 된다.

온도의 증가에 따라  $W+L_3$ 의 two-phase region은  $W+L_3+L_2$ 의 three-phase region을 거쳐  $W+L_2$ 의 two-phase region으로 전이되게 된다. Reverse micellar solution이라 불리는  $L_2$ 의 구조는 앞의  $L_1$ 과 정반대의 형상을 한, 즉 계면활성제 친수성의 head group은 집합체 내부에 위치하고 소수성의 탄화수소 chain은 물을 향하고 있다. 이외에도 온도와 농도가 낮은 조건하에서 Figure 4에 나타낸 것처럼 liquid crystal의 일종인 hexagonal phase (H)와 cubic phase가 존재한다.

위의 비이온 계면활성제와 물에 탄화수소와 같은 오일 성분을 첨가할 시의 일정한 온도에서의 상평형은 Figure 5와 같이 ternary phase diagram에 나타낼 수 있다. (a)와 (b)에 나타낸 것처럼 낮은 온도 영역에서는 lower phase microemulsion (혹은 Oil-in-Water (O/W) Microemulsion, Winsor Type I)이 excess oil phase와 평형을 이루는 two-phase region을 형성하며, 반면에 (d)와 (e)의 높은 온도 영역에서는 upper phase microemulsion (혹은 Water-in-Oil (W/O) Microemulsion, Winsor Type II)가 excess water phase와 평형을 이루는 two-phase region을 형성한다.

Lower phase microemulsion은 Figure 6에 나타낸 것처럼 오일이 분산상 (dispersed phase, internal phase)으로서 연속상 (continuous phase, external phase)인 물에 존재하는 micelle에 용해되어 있는 상태로 micelle 내에 용해되는 위치는 주로 첨가제의 화학적 구조에 따라 결정된다. 탄화수소와 같은 nonpolar 물질은 micelle의 core 내에 위치하며, 약간 polar한 성질의 지방산, 알코올 등은 core와 head의 경계에 용해되게 된다. 이외에도 비이온 계면활성제의 경우 비교적 큰 head group으로 인하여 용해물질이 거의 대부분 micelle의 표면에 위치하는 경우도 있다. 반면에 upper phase microemulsion은 물이 분산상으로서, 연속상으로 존재하는 오일상의 reverse micelle에 용해되어 있는 것을 말한다 (Figure 6 참조).

이러한 두개의 two-phase region이 존재하는 온도영역 사이에서는 Figure 5 (c)에서 보는 것과 같이 middle phase microemulsion이 excess oil phase, excess water phase와 평형을 이루는 three-phase region을 형성한다. Figure 5 (c)에서 보는 것과 같이 middle phase microemulsion은 많은 양의 계면활성제를 포함하고 있을 뿐 아니라 동시에 많은 양의 오일과 물을 포함하고 있음을 알 수 있다. 특히 middle phase microemulsion이 같은 부피의 오일과 물을 포함하고 있을 때의 온도를 Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) Temperature 또는 Phase Inversion Temperature (PIT) 라고 부른다. PIT는 Gibbs' Phase Rule로부터 물, 비이온 계면활성제, 오일의 3 성분계에서는 system parameter로서 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있으며, 반면에 4성분계 이상에서는 PIT는 오일의 양, 계면활성제/오일의 비 등에 따라 변하게 된다 [11-12]. PIT 또는 HLB Temperature가 세제산업에서 중요한 의미를 갖는 것은 Figure 7의 물, 비이온 계면활성제, n-hexadecane ( $nC_{16}$ )의 3성분계에서 65/35 cotton/polyester fabric에 오염시킨  $nC_{16}$ 의 제거율을 온도에 따라 측정한 detergency 결과로부터 알 수 있다. 사용한 두 비이온 계면활성제 ( $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_5$ )의 경우 모두 각각의 시스템 PIT ( $C_{12}E_4$ - $nC_{16}$ -water의 경우  $30^\circ\text{C}$ ,  $C_{12}E_5$ - $nC_{16}$ -water의 경우  $52^\circ\text{C}$ )에서  $nC_{16}$ 의 제거율이 최대로 나타남을 알 수 있다.

위의 Figure 7의 결과에서 보는 바와 같이 PIT에서 제거율이 최고가 되는 것은 Figure 8의 middle phase microemulsion이 excess oil phase, excess water phase와 평형을 이루는 three-phase region내에서 온도의 변화에 따른 가용화지수 (Solubilization Parameter)와 계면장력 (Interfacial Tension)을 측정한 결과로부터 알 수 있다. 오일과 물의 solubilization parameter는 각각  $V_o/V_s$ ,  $V_w/V_s$ 로 나타내며 여기서  $V_o$ 와  $V_w$ 는 middle phase microemulsion에 용해된 오일과 물의 부피를 각각 나타내며,  $V_s$ 는 middle phase microemulsion의 부피를 나타낸다. 한편  $\gamma_{mo}$ ,  $\gamma_{mw}$ 는 각각 middle phase microemulsion과 excess oil phase, middle phase microemulsion과 excess water phase 사이의 평형에서의 계면장력을 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 오일의 solubilization parameter,  $V_o/V_s$ 는 증가하며 반면에 물의 solubilization parameter,  $V_w/V_s$ 는 감소함을 알 수 있다. 한편 온도의 증가에 따라  $\gamma_{mo}$ 는 감소하며  $\gamma_{mw}$ 는 증가함을 알 수 있다. PIT는 오일 solubilization parameter,  $V_o/V_s$ 와 물의 solubilization parameter,  $V_w/V_s$ 가 서로 교차하는 온도이며, 이 온도는  $\gamma_{mo}$ 와  $\gamma_{mw}$  두개의 계면장력 curve가 서로 교차하는 온도와 거의 일치하며 그때의 계면장력이  $10^{-3}\text{dyne/cm}$  정도로 매우 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 PIT에서 오일의 제거율이 최대로 나타나는 것은  $10^{-3}\text{dyne/cm}$  정도의 매우 낮은 계면장력과 시스템의 친수성-소수성이 균형을 이룸에 따라 solubilization

속도 또한 매우 빠르기 때문이라는 것을 알 수 있다.

### 3. 결과

실제 washing 과정에서 존재하는 오일은 그 종류가 매우 다양하므로 detergency mechanism을 연구하기 위해서는 주요 성분을 중심으로 한 모델 시스템이 필요하며, Table 1은 Shell Development Co.에서 detergency 연구를 위하여 자체 개발한 sebum soil의 조성을 나타낸 것으로 중량비로 25%의 mineral oil, 30%의 triglycerides, 30%의 fatty acids, 15%의 fatty alcohols로 구성되어 있다. 특히 detergency 관점에서 살펴볼 때 제거하기 어렵다고 알려져 있는 triglycerides에 관하여 상평형 결과를 중심으로 solubilization -emulsification mechanism에 관하여 살펴보고자 한다. Liquid triglyceride로는 triolein을 실험에서 사용하였고, mineral oil로는 n-hexadecane을 그리고 계면활성제로는 n-dodecyl polyoxyethylene monoether ( $C_{12}E_n$ )의 97% 이상 순도의 비이온 계면활성제를 사용하였다.

#### 3-1. Triolein System

$C_{12}E_3$ -triolein-water 계에서의  $W+D'(L_3)+O$  three-phase region에서의 각 phase의 조성을 각각의 온도에서 phase volume 측정을 통하여 구한 결과를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9에서 볼 수 있듯이 30-40°C의 온도영역에서 W는 거의 순수한 물로 이루어져 있으며, 비이온 계면활성제의 O에 대한 용해도가 부피기준으로 10% 이상으로 온도가 증가함에 따라 증가하다가 41.4°C의 온도에서 급격한 조성변화가 있음을 알 수 있다. 이러한 급격한 조성변화는 41.4°C의 온도조건이  $W+D'(L_3)+O$  three-phase region에서 upper phase microemulsion이 excess water phase와 평형을 이루는 two-phase region으로 전이되는 온도 근처에 있다는 것을 뜻한다. 한편 surfactant-rich의  $D'(L_3)$  조성을 살펴보면 많은 물과 약 3-4%의 triolein만이 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 동일한 경향이 51-55°C 온도영역에서  $C_{12}E_3$ 보다 친수성기 ethylene oxide를 하나 더 포함하고 있는  $C_{12}E_4$ 를 계면활성제로 사용하였을 경우에도 나타나는 것을 Figure 10(A)에서 볼 수 있다. 한편 낮은 온도영역에서는  $L_4+D'(L_3)+O$  three-phase region이 존재하는 것을 Figure 10(B)에서 살펴볼 수 있다. Figure 11에는  $C_{12}E_5$ -triolein-water 계에서의 three-phase region의 조성을 나타낸 것으로 64°C의 온도에서는 위의  $C_{12}E_3$ ,  $C_{12}E_4$ 에서와 동일한 경향을 보이다가 (Figure 9, 10(A) 참조), 64.55°C로 0.55°C 온도를 증가시키면 surfactant-rich phase에 대한 triolein의 용해도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 한편 비이온 계면활성제의 O phase에 대한 용해도가 부피기준으로 10% 이상으로 온도가

증가함에 따라 증가하나 Figure 9에서 본 바와 같은 급격한 조성변화는 일어나지는 않음을 알 수 있다. 이는  $C_{12}E_5$  시스템의 경우 앞의 비이온 계면활성제의 상평형에서 설명했듯이 middle phase microemulsion (D)가 excess oil phase (O), excess water phase (W)와 평형을 이루는 three-phase region이 존재하는 것을 알 수 있고 Figure 11로부터  $C_{12}E_5$ -triolein-water 계에서의 PIT는 약  $68^\circ\text{C}$ 가 되는 것을 알 수 있다.

Figure 12는  $C_{12}E_3$ ,  $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_5$  시스템에서의 triolein 제거율을 온도에 따라 각각 측정한 결과로서  $C_{12}E_5$ 의 경우 PIT를 전후하여 middle phase microemulsion (D)가 형성되는 조건에서 D phase가 형성되지 않는  $C_{12}E_3$ ,  $C_{12}E_4$ 에 비하여 triolein이 훨씬 많이 제거됨을 알 수 있다.

### 3-2. Triolein-n-Hexadecane Mixture System

Figure 13의  $C_{12}E_3$ ,  $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_5$  시스템에서의 triolein 및  $nC_{16}$  제거율을 온도에 따라 각각 측정한 detergency 결과를 살펴보면 n-hexadecane을 50% 첨가시  $C_{12}E_3$ ,  $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_5$  시스템에서의 triolein 제거율은  $nC_{16}$  첨가하지 않은 경우와 (Figure 12 참조) 비교하여 증가함을 알 수 있고 또한  $nC_{16}$  제거율이 triolein 제거율보다 큰 것을 알 수 있으며 이 detergency 결과는  $C_{12}E_4$ -triolein-water 시스템에  $nC_{16}$ 을 첨가시의 상평형 실험결과 (Figure 14)로부터 이해할 수 있다. Figure 14에서 triolein/(triolein+ $nC_{16}$ )이 0인 조건에서는 즉  $C_{12}E_4$ - $nC_{16}$ -water 시스템은 온도의 증가에 따라 lower phase microemulsion이 excess oil phase와 평형을 이루는 two-phase region에서 middle phase microemulsion이 excess oil phase, excess water phase와 평형을 이루는 three-phase region을 거쳐 upper phase microemulsion이 excess water phase와 평형을 이루는 two-phase region으로 즉  $W_m+O \rightarrow W+D+O \rightarrow W+O_m$ 의 상전이가 일어나는 것을 알 수 있다. 반면에 triolein/(triolein+ $nC_{16}$ )이 1인 경우에는 즉  $C_{12}E_4$ -triolein-water의 3성분으로 이루어진 시스템은 온도의 증가에 따라  $L_4+D'(L_3)+O \rightarrow D'+O \rightarrow W+D'+O$ 로 상전이가 일어난다. 위의 두 영역사이에는 즉  $C_{12}E_4$ -triolein-water 시스템에  $nC_{16}$ 을 첨가시에는 온도의 증가에 따라  $W+D'+O$ 의 three-phase region에서  $W+D'+D+O$ 의 four-phase region을 거쳐  $W+D+O$ 의 three-phase region으로 전이되는 것을 Figure 14의 결과를 확대한 Figure 15에서 알 수 있다. 따라서  $C_{12}E_4$ -triolein-water 시스템에  $nC_{16}$ 을 첨가하면 middle phase microemulsion (D)가 형성되게 되어 triolein의 제거율이 증가됨을 알 수 있다. 즉  $nC_{16}$ 을 첨가시 triolein 제거율이  $nC_{16}$  첨가하지 않은 경우와 비교하여 증가하고  $nC_{16}$  제거율이 triolein 제거율보다 큰 이유는 triolein은  $nC_{16}$ 에 비하여 분자량이 큰, bulky한 성분이기 때문에  $nC_{16}$ 에 비하여 microemulsion의 surfactant film 지역으로 penetration하

는 것이 어려우며  $nC_{16}$ 을 첨가하면  $nC_{16}$ 이 우선적으로 surfactant film 지역으로 penetration하면서 surfactant film을 flexible하게 만듦에 따라 triolein이  $nC_{16}$  첨가하지 않은 경우와 비교하여 용이하게 surfactant film에 용해되기 때문이다.

이러한 경향은  $C_{12}E_4$ -triolein-water 시스템에  $nC_{16}$ 을 첨가한 경우의 계면장력 측정 결과 (Figure 16) 및 Table 2의 W+D'+D+O의 four-phase region의 각 상의 조성을 phase volume 측정에 의하여 결정한 결과에 잘 나타나 있다. 즉  $C_{12}E_4$ -triolein-water 시스템에  $nC_{16}$ 을 첨가함에 따라 계면장력은 급격히 감소함을 알 수 있고 50 wt%의  $nC_{16}$ 이 존재할 경우 약 0.01 dyne/cm의 낮은 값을 갖는 것을 알 수 있다. Table 2의 결과에서 D phase와 D' phase의 조성을 비교해 보면 triolein과  $nC_{16}$ 이 D phase에 각각 약 60 배, 약 10배 정도 더 포함되어 있음을 알 수 있으며, 또한  $nC_{16}$ 이 triolein보다 D phase와 D' phase에 모두 더 쉽게 용해됨을 알 수 있다.

위의 결과들을 종합하면 비이온 계면활성제에 의한 triolein의 nonpolar 오일의 경우 middle phase microemulsion과 같은 surfactant-rich intermediate phase 형성으로 인한 solubilization과 그때 존재하는 매우 낮은 계면장력으로 인하여 emulsification이 용이하게 진행될 수 있는, 즉 solubilization-emulsification이 주요 detergency mechanism이라고 할 수 있다.

### 3-3. Effect of Short Chain Alcohol

$C_{12}E_4$ -triolein-water,  $C_{12}E_4$ -triolein-water- $nC_{16}$  결과에 의하면 triolein의 효과적인 제거를 위해서는 middle phase microemulsion (D)의 형성이 관건이라고 할 수 있다. 따라서 수용성의 short-chain alcohol인 tertiary amyl alcohol (TAA)를 cosurfactant로 첨가하였을 시의 D phase 형성에 관한 상평형 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 17, 18에 나타내었다.

Figure 17과 18은  $C_{12}E_4$ -triolein-water- $nC_{16}$  시스템에서 triolein/ $nC_{16}$ 의 비율이 각각 50/50, 70/30인 경우들로 TAA를 첨가했을 시의 온도에 따른 상평형 실험결과를 살펴보면 TAA를 첨가함에 따라 W+D'+O의 three-phase region에서 W+D'+D+O의 four-phase region을 거쳐 W+D+O의 three-phase region으로 전이되는 것을 알 수 있다. 특히 Figure 18에서 볼 수 있듯이 TAA를 첨가하지 않은 조건에서는 존재하지 않던 W+D+O의 three-phase region이 TAA/ $C_{12}E_4$ =0.02 되게 TAA를 첨가하면 형성되기 시작하는 것을 알 수 있으며, 또한 TAA의 양을 증가시키에 따라 W+D+O의 three-phase region이 존재하는 온도범위가 크게 증가함을 알 수 있다.

Table 3은  $C_{12}E_4$ -triolein-water-TAA 시스템의 45℃에서 생성되는 W+D'+D+O의

D', D, O phase 조성을 HPLC에 의하여 측정한 결과이며, Table 4는 C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>-triolein-water-nC<sub>16</sub> 시스템에서 TAA를 첨가할 시 생성되는 D phase와 TAA를 첨가하지 않을 경우 생성되는 D' phase의 조성을 HPLC에 의하여 측정한 결과이다. Table 3과 4의 결과로부터 D phase와 D' phase의 조성을 비교해 보면 TAA를 첨가함에 따라 생성되는 D phase가 triolein과 nC<sub>16</sub>을 훨씬 많이 용해할 수 있음을 알 수 있다.



#### 4. 참고문헌

- (1) W.G. Cutler and E. Kissa, "Detergency : Theory and Technology", Vol.20, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York(1987).
- (2) A.M. Schwartz, "The Physical Chemistry of Detergency" ed. E. Matijevic, p.195, Surface Colloid Sci., Wiley, New York(1972).
- (3) N.K. Adam, J. Soc. Dyers Colour, 53, 121(1937).
- (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) J.C. Lim and C.A. Miller, Langmuir, 7, 2021(1991).
- (7) J.C. Lim and C.A. Miller, "Surfactant in Solution" eds. K.L. Mittal and D.O. Shah, Plenum Press 11, 491(1991).
- (8) K.H. Raney and C.A. Miller, J. Colloid Interface Sci., 119, 539(1987).
- (9) F. Mori, J.C. Lim, and C.A. Miller, Prog. Colloid Polym. Sci., 82, 114(1990).
- (10) K. Shinoda and S. Friberg, Adv. Colloid Interface Sci., 4, 281(1975).
- (11) H. Kunieda and K. Shinoda, J. Colloid Interface Sci., 107, 107(1985).
- (12) H. Kunieda and N. Ishikawa, J. Colloid Interface Sci., 107, 122(1985).

Table 1. Composition of synthetic sebum.

Component	wt%
Mineral Oil	25
Triglycerides	30
Fatty Acids	30
Fatty Alcohols	15

Table 2. Compositions in volume fractions of four coexisting phases of the  $C_{12}E_4$ -water-triolein-n-hexadecane system at 39.2°C.

Phase	Components			
	Triolein	nC <sub>16</sub>	C <sub>12</sub> E <sub>4</sub>	Water
O	0.4526	0.4921	0.0560	-0.0006
D	0.1602	0.2405	0.2354	0.3639
D'	0.0025	0.0260	0.1480	0.8236
W	-0.0113	-0.0108	-0.0043	1.0264

Table 3. Compositions in weight fractions of four coexisting phases of the  $C_{12}E_4$ -water-triolein-TAA system at 45°C.

TAA/ $C_{12}E_4$ =0.1603 (wt)

Phase	Components			
	Triolein	TAA	$C_{12}E_4$	Water
O	0.8788	0.0075	0.1136	0.0000
D	0.1478	0.0116	0.2725	0.5681
D'	0.0677	0.0038	0.1429	0.7857

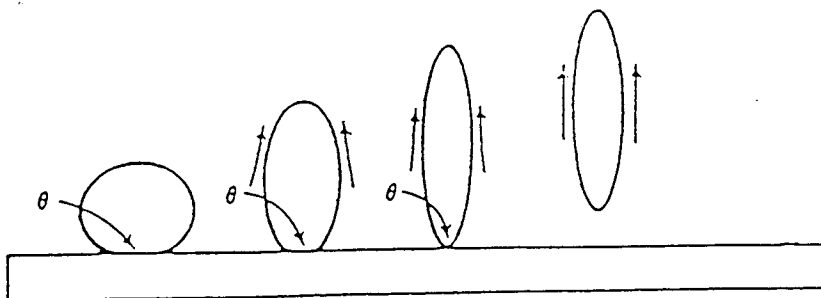
Table 4. Compositions in weight fractions of three coexisting phases of the  $C_{12}E_4$ -water-triolein-n- $C_{16}$ -TAA system at 45°C.

TAA/ $C_{12}E_4$  = 0.0 (wt)

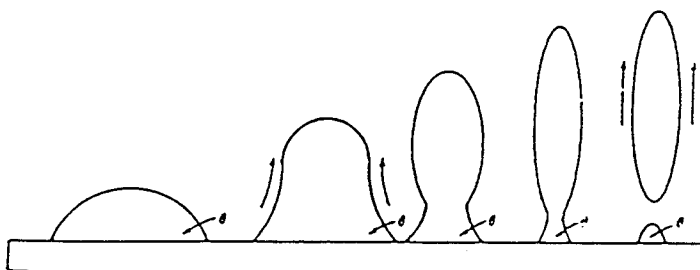
Phase	Components				
	Triolein	n $C_{16}$	TAA	$C_{12}E_4$	Water
O	0.6310	0.2178	0.0000	0.0844	0.0668
D'	0.0164	0.0217	0.0000	0.1095	0.8524

TAA/ $C_{12}E_4$  = 0.2 (wt)

Phase	Components				
	Triolein	n $C_{16}$	TAA	$C_{12}E_4$	Water
O	0.5949	0.1825	0.0138	0.1353	0.0735
D	0.5143	0.1951	0.0195	0.1254	0.1457

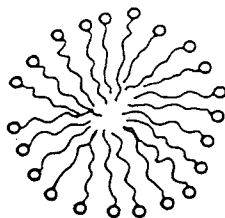


(a) Complete removal of oil droplet by hydraulic currents for contact angles greater than  $90^\circ$ .

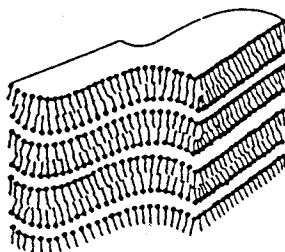


(b) Rupture and incomplete removal of oil droplet by hydraulic currents for contact angles less than  $90^\circ$ .

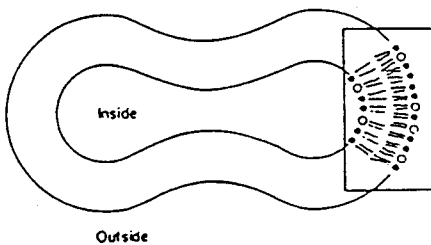
Fig. 1. Rolling-up mechanism of detergency.



Micelle



Bilayer



Vesicle

Fig. 2. Schematic representation of surfactant aggregates.

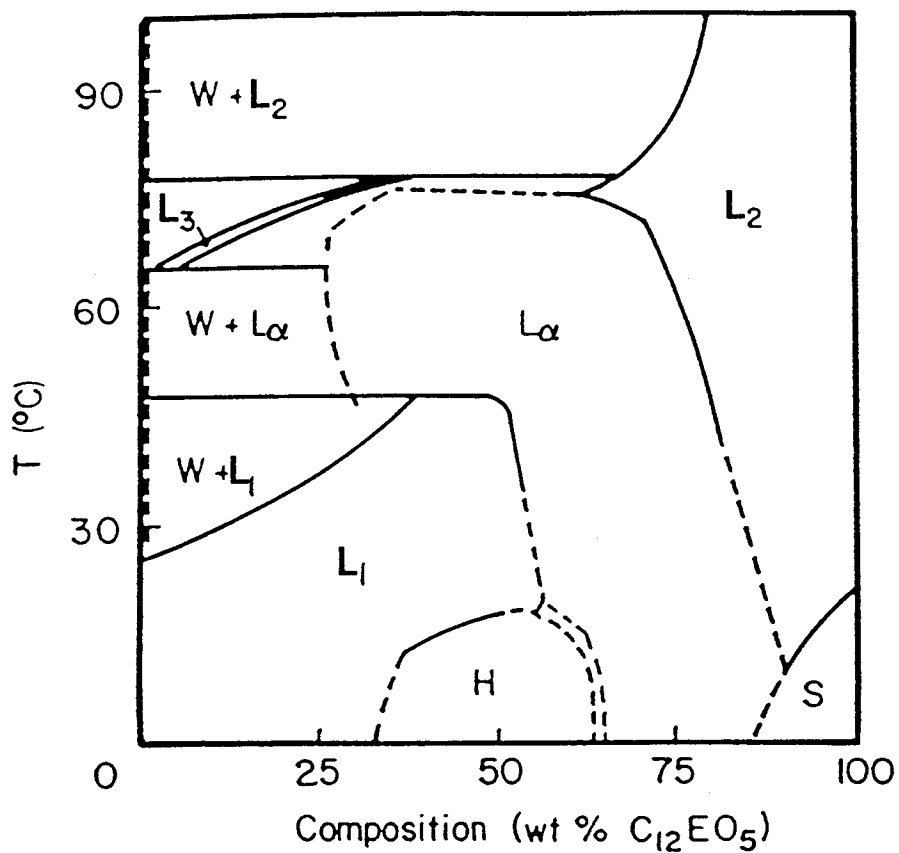
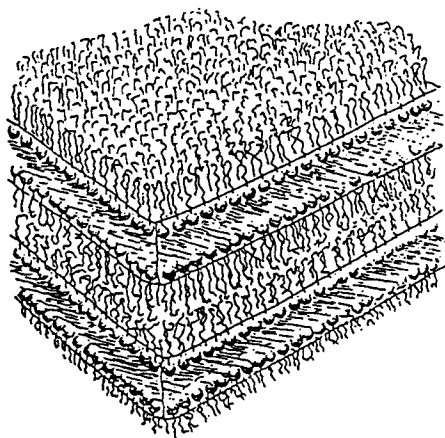
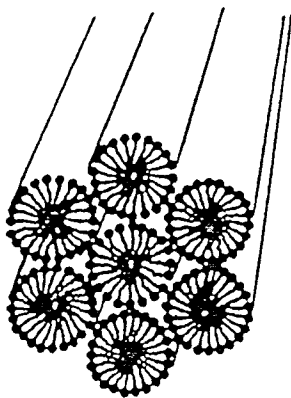


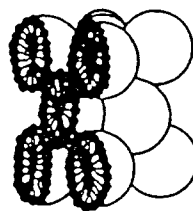
Fig. 3. Phase diagram of C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>-water system. W=water-rich phase; L<sub>1</sub>=micellar solution; L<sub>α</sub>=lamellar liquid crystalline phase; L<sub>3</sub>=isotropic phase showing streaming birefringence; L<sub>2</sub>=reversed micellar solution.



Lamellar



Hexagonal



Cubic

Fig. 4. Schematic representation of common lyotropic liquid crystals.

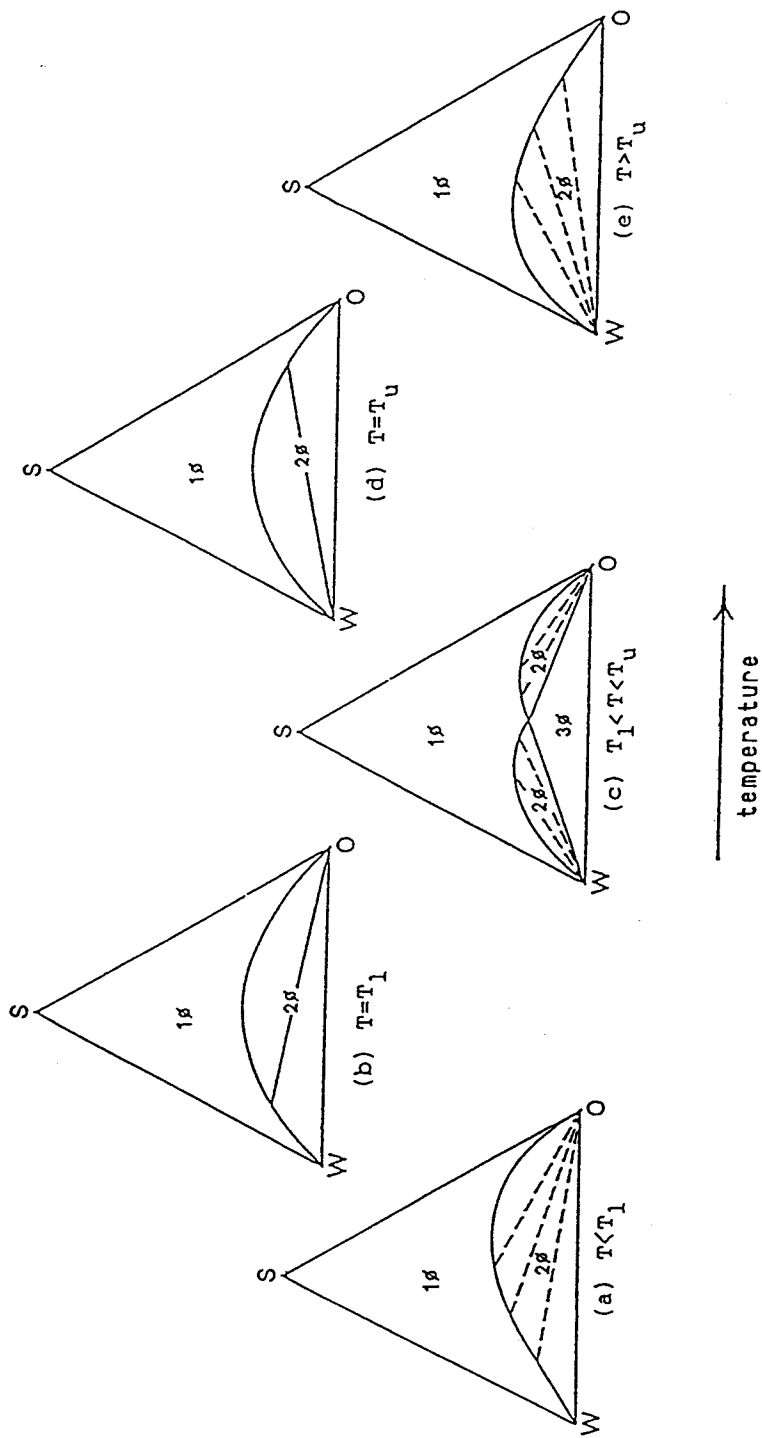


Fig. 5. Schematic illustration of simple microemulsion phase behavior as a function of temperature in a ternary system consisting of water, nonionic surfactant, and oil.



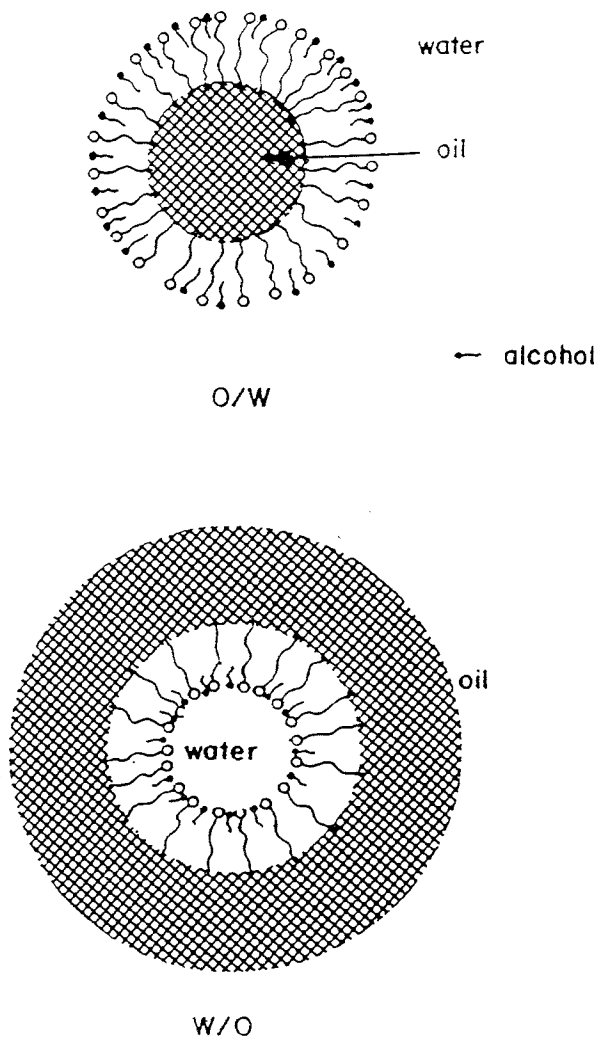


Fig. 6. Schematic diagram of oil-in-water (O/W) and water-in-oil (W/O) microemulsions.

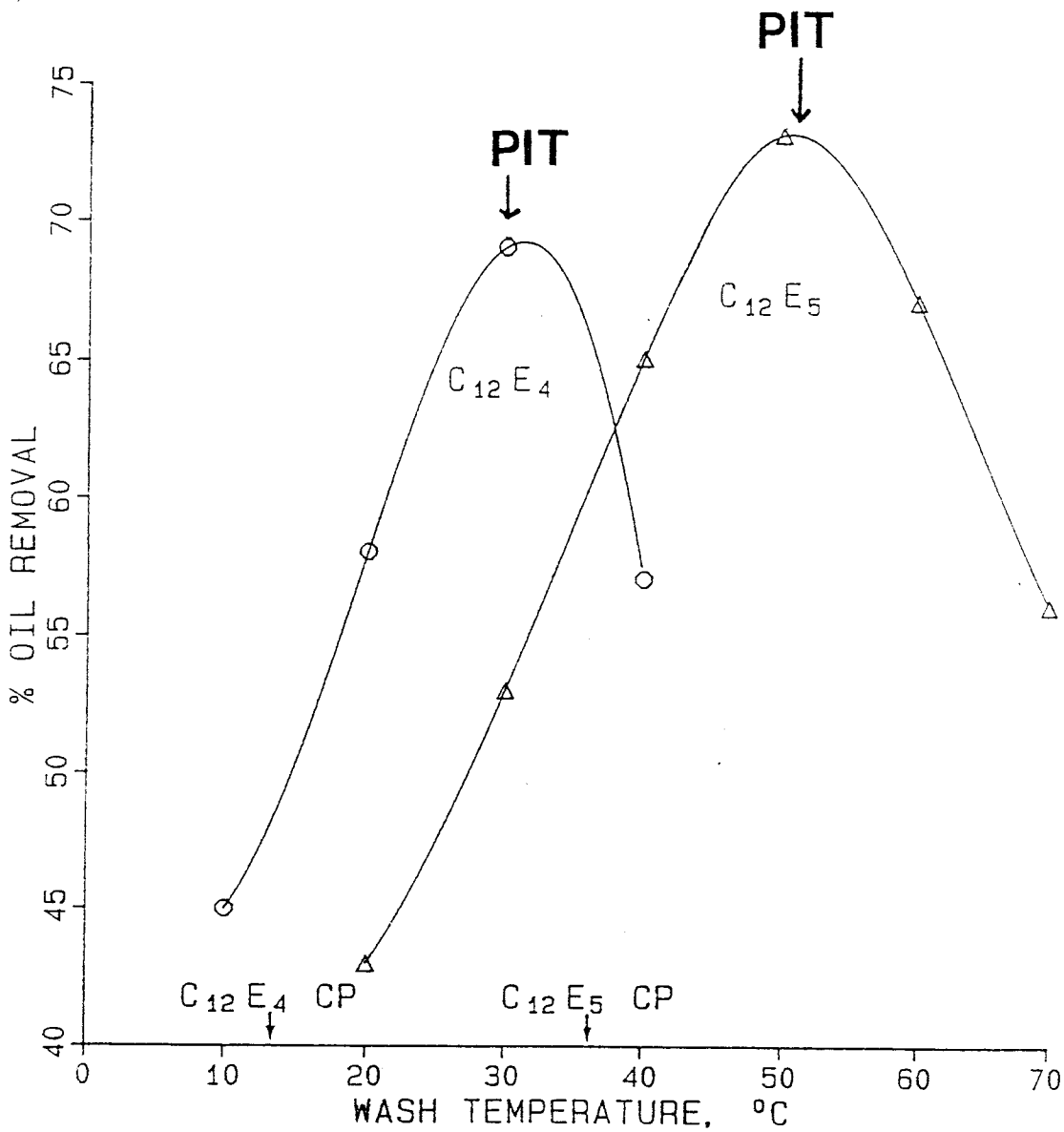


Fig. 7. Removal of n-hexadecane as a function of temperature in nonionic surfactant-water-nC<sub>16</sub> system.

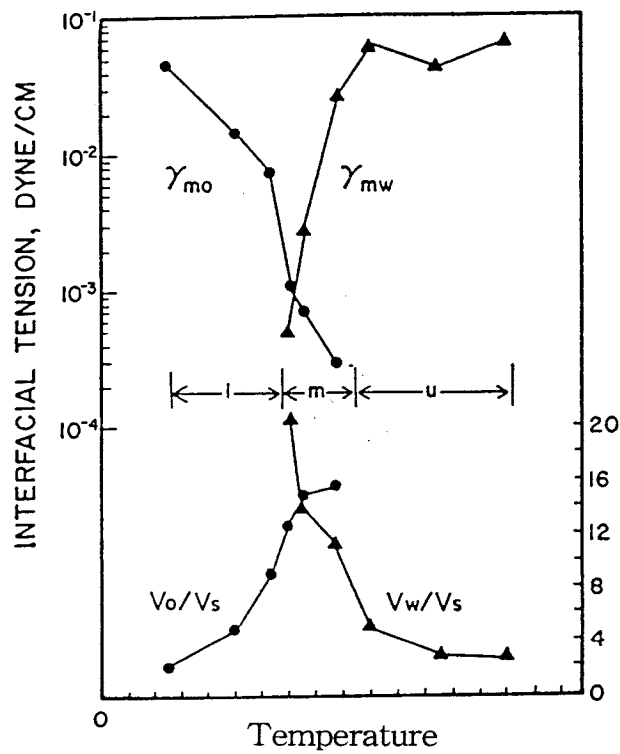


Fig. 8. Interfacial tensions and solubilization parameters as a function of temperature for a nonionic surfactant system.

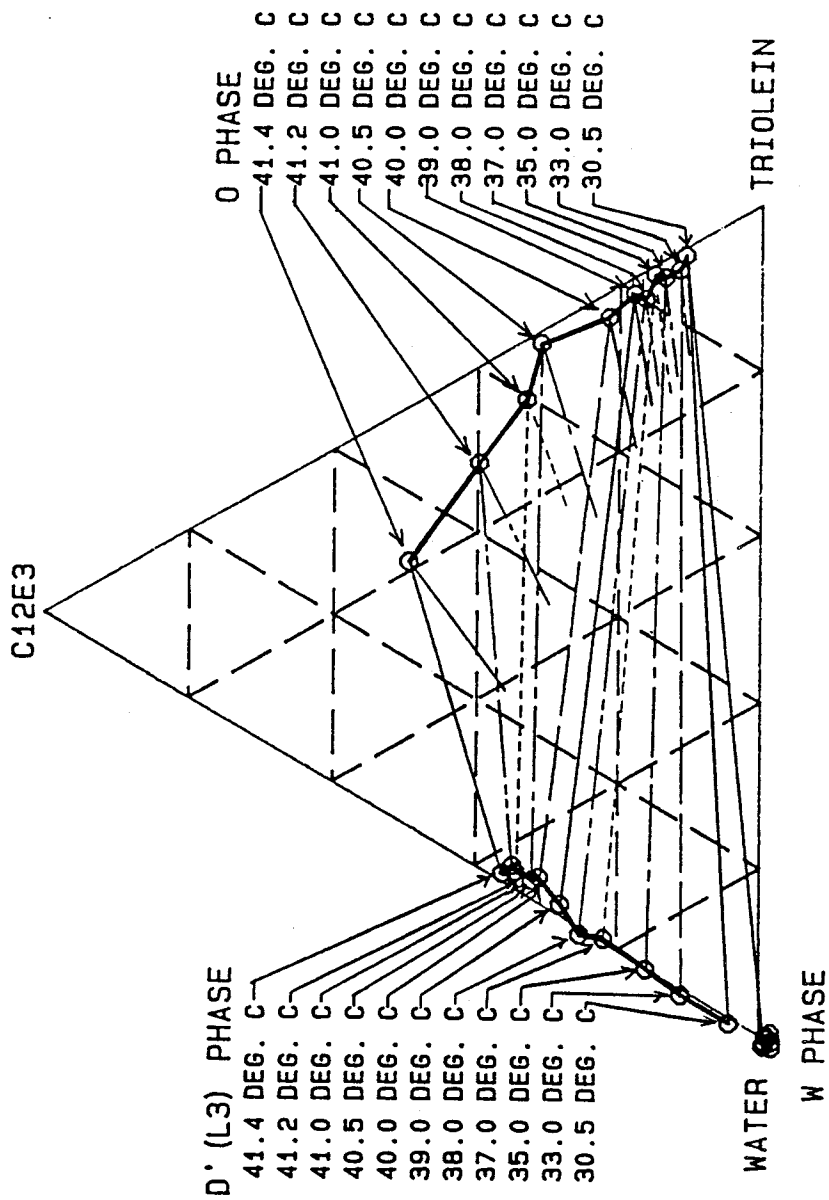


Fig. 9. The W+D'(L<sub>3</sub>)+O region at several temperatures in the C<sub>12</sub>E<sub>3</sub>-water-triolein system.

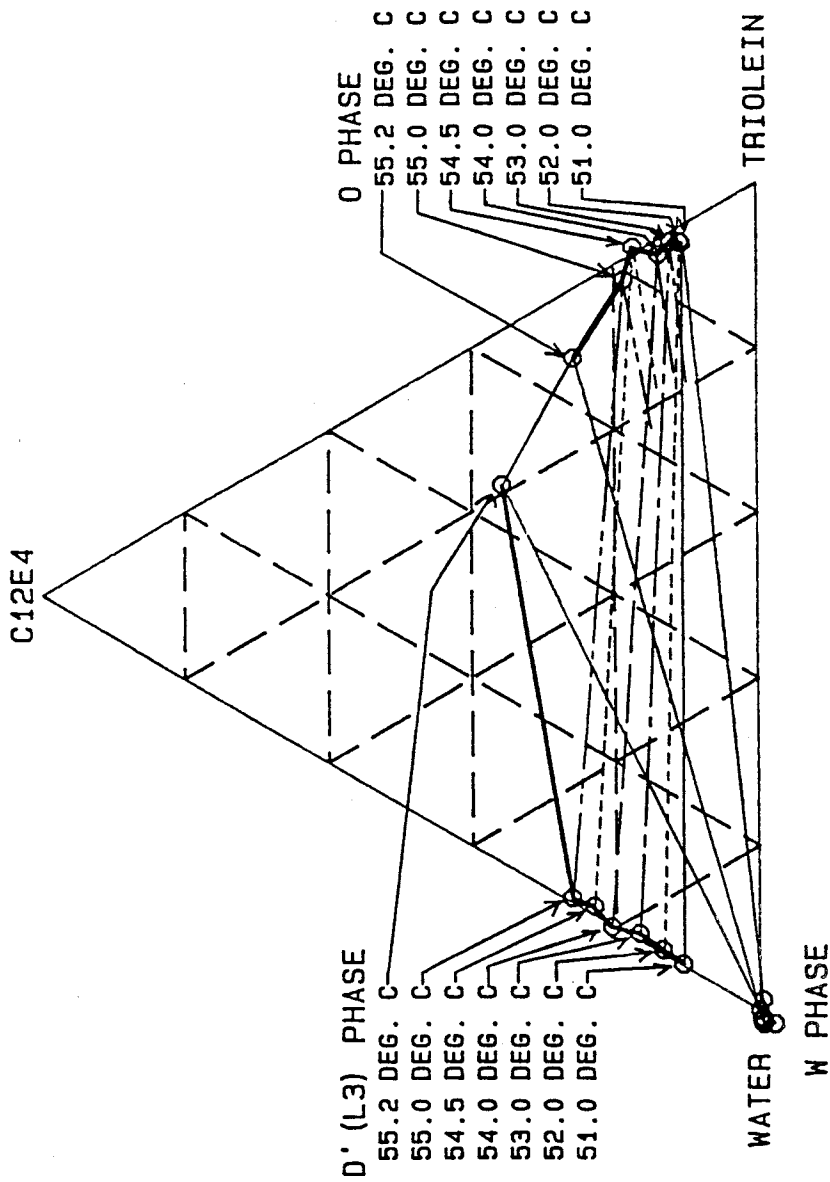
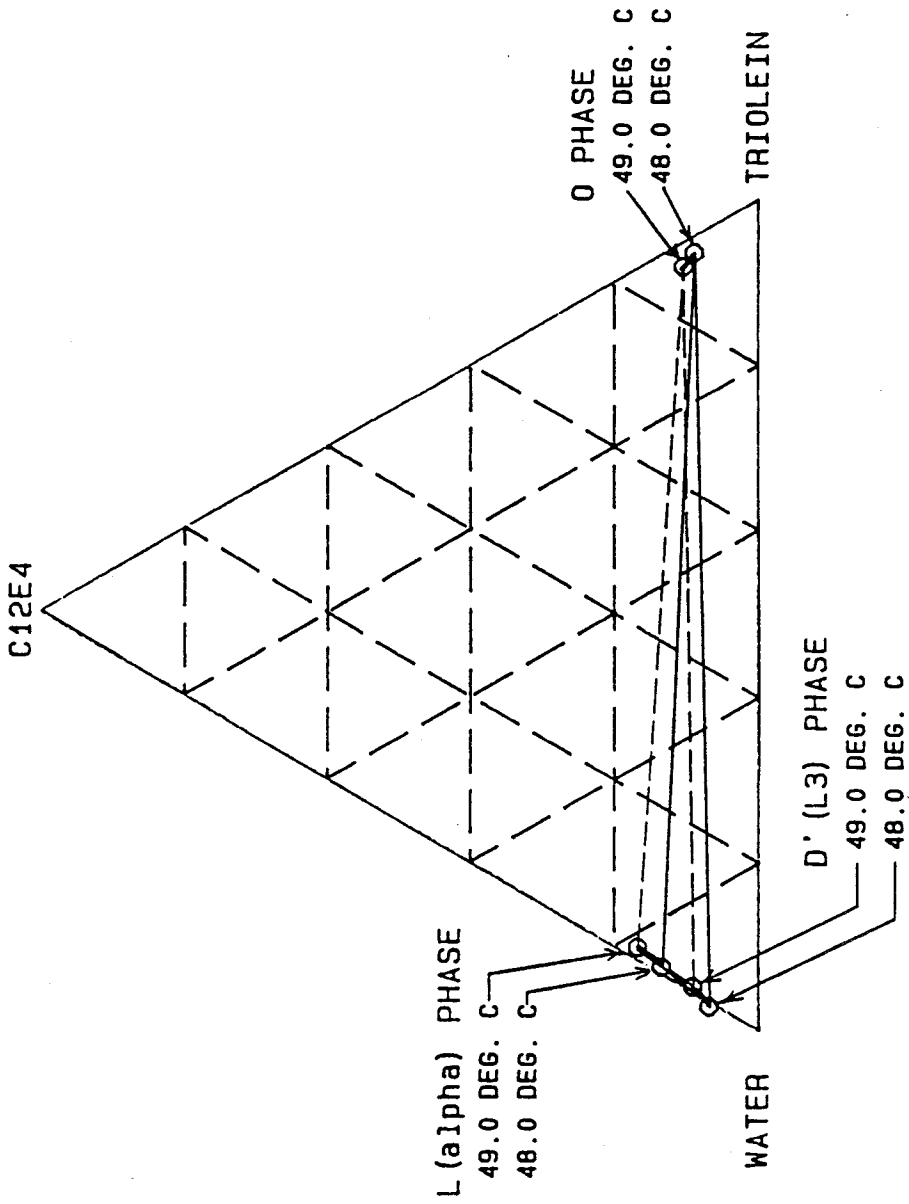


Fig. 10. (A) The W+D'(L<sub>3</sub>)+O region at several temperatures in the C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>-water-triolein system.



(B) The  $L_{\alpha}+D'(L_3)+O$  region at several temperatures in the same system.

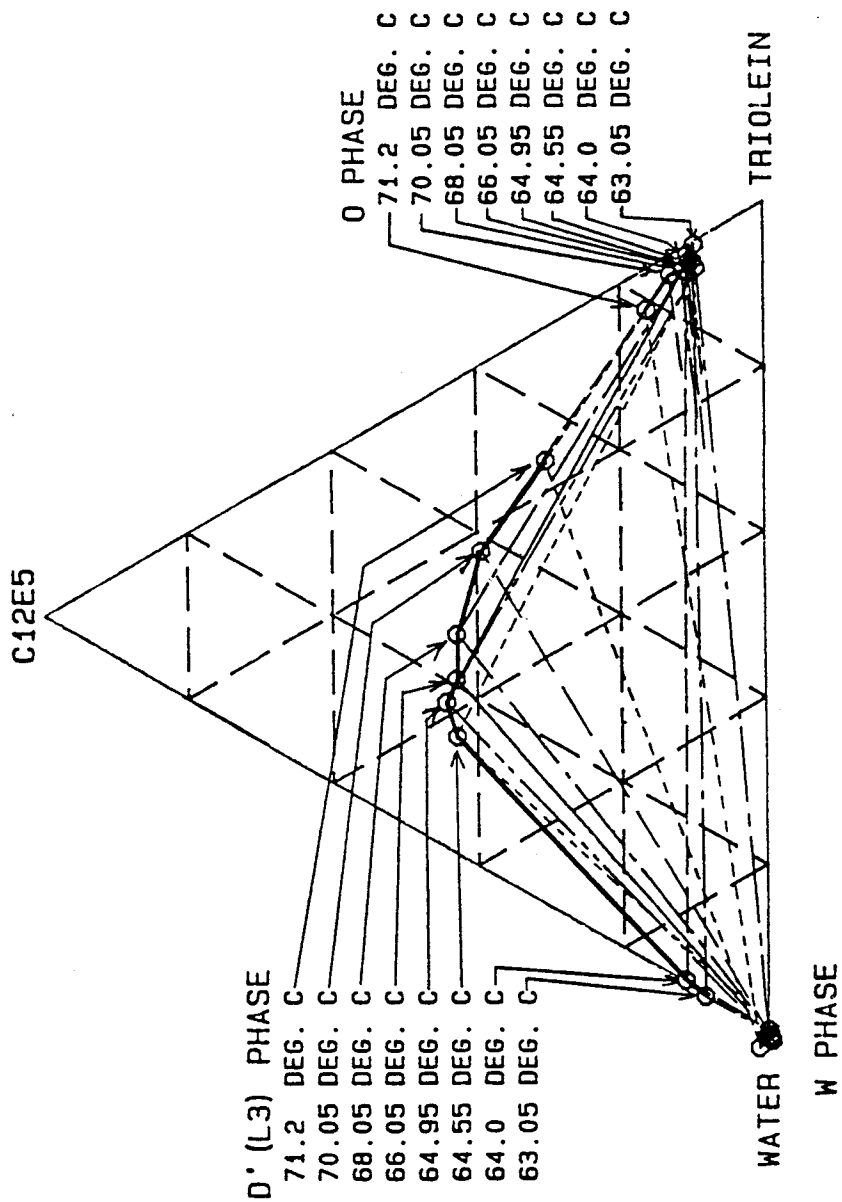


Fig. 11. The W+D'(L<sub>3</sub>)+O region at several temperatures in the C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>-water-triolein system.

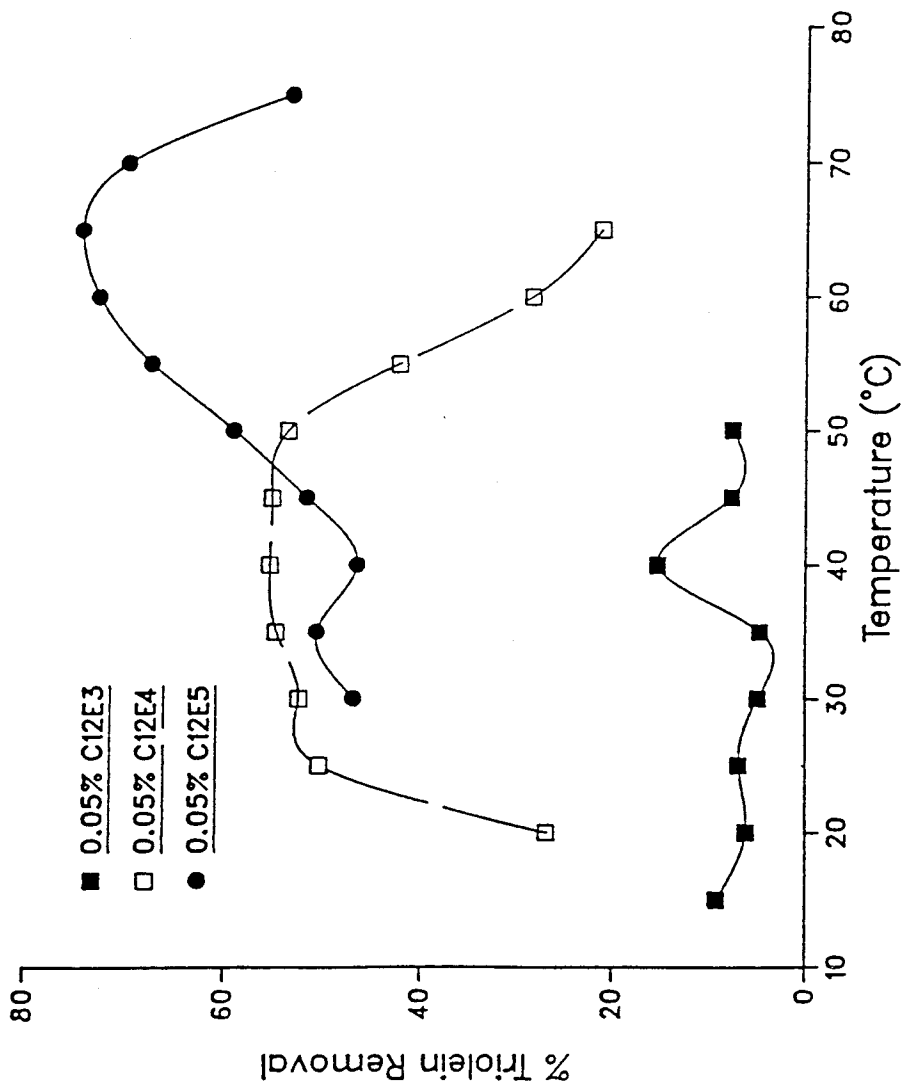


Fig. 12. Removal of triolein from polyester/cotton fabric as a function of temperature in  $C_{12}E_3$ ,  $C_{12}E_4$ , and  $C_{12}E_5$  systems.



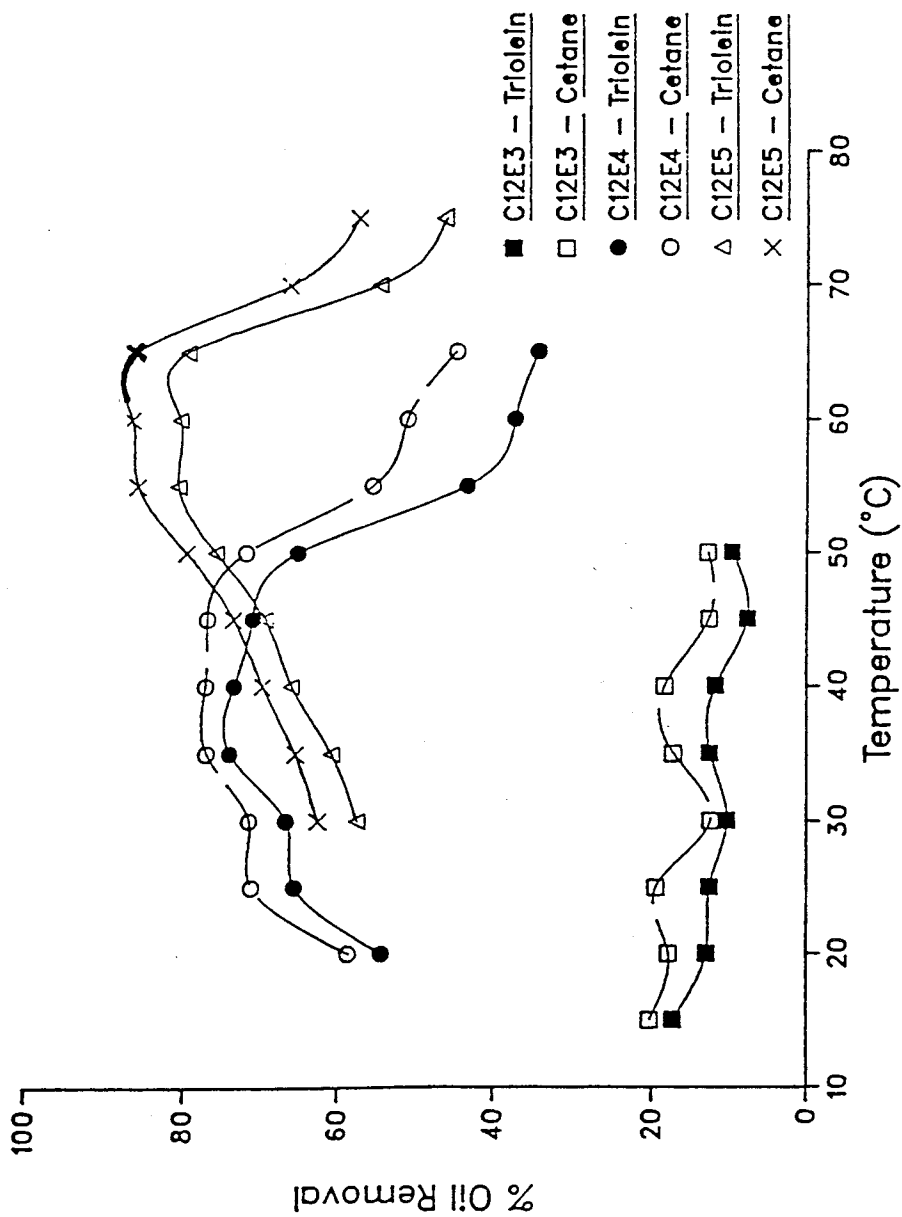


Fig. 13. Removal of triolein and n-hexadecane from polyester/cotton fabric as a function of temperature in C<sub>12</sub>E<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>, and C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> systems. Soil contains 50 wt% triolein.

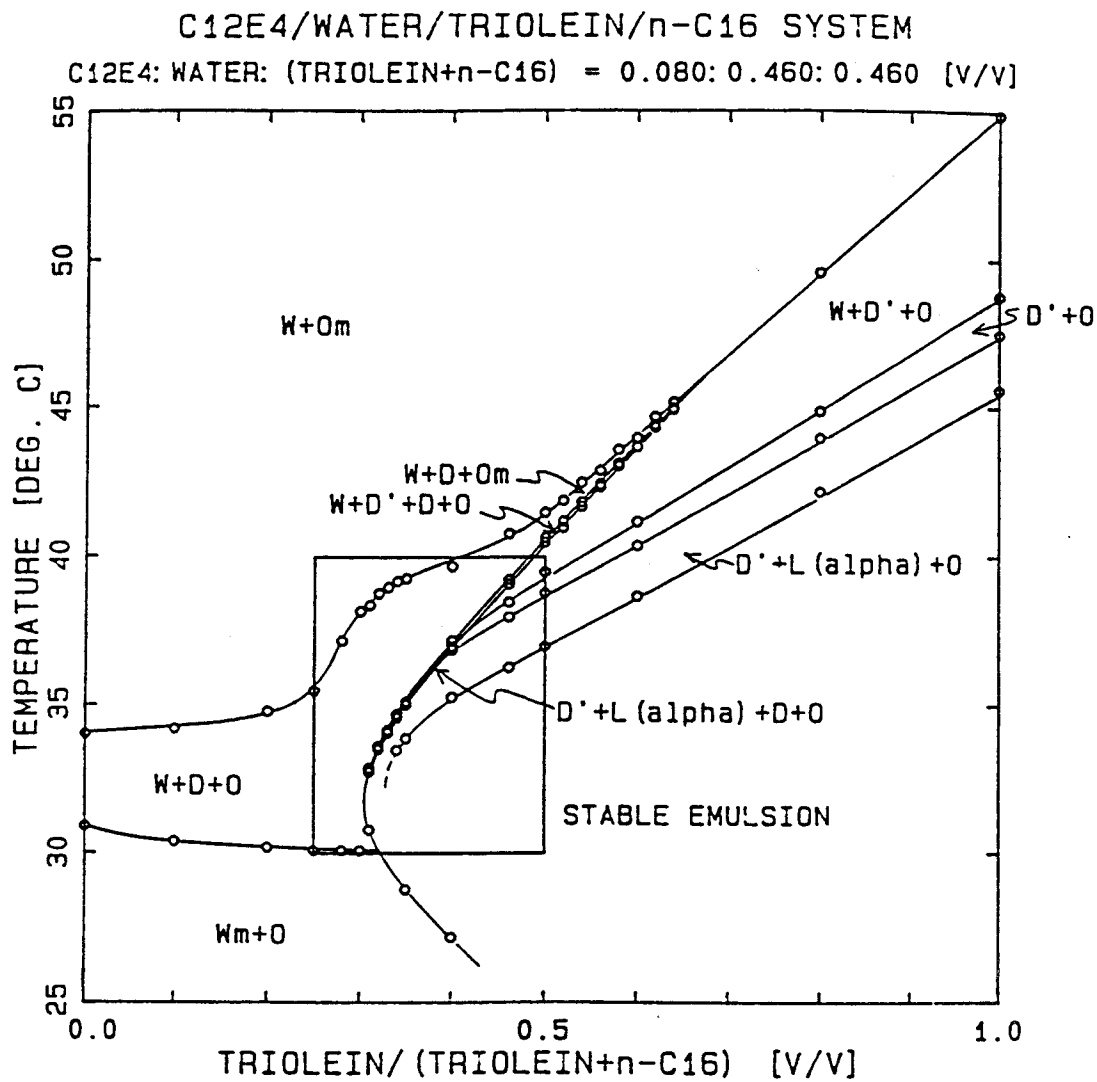


Fig. 14. Partial phase diagram for C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>-water-triolein-n-hexadecane system.

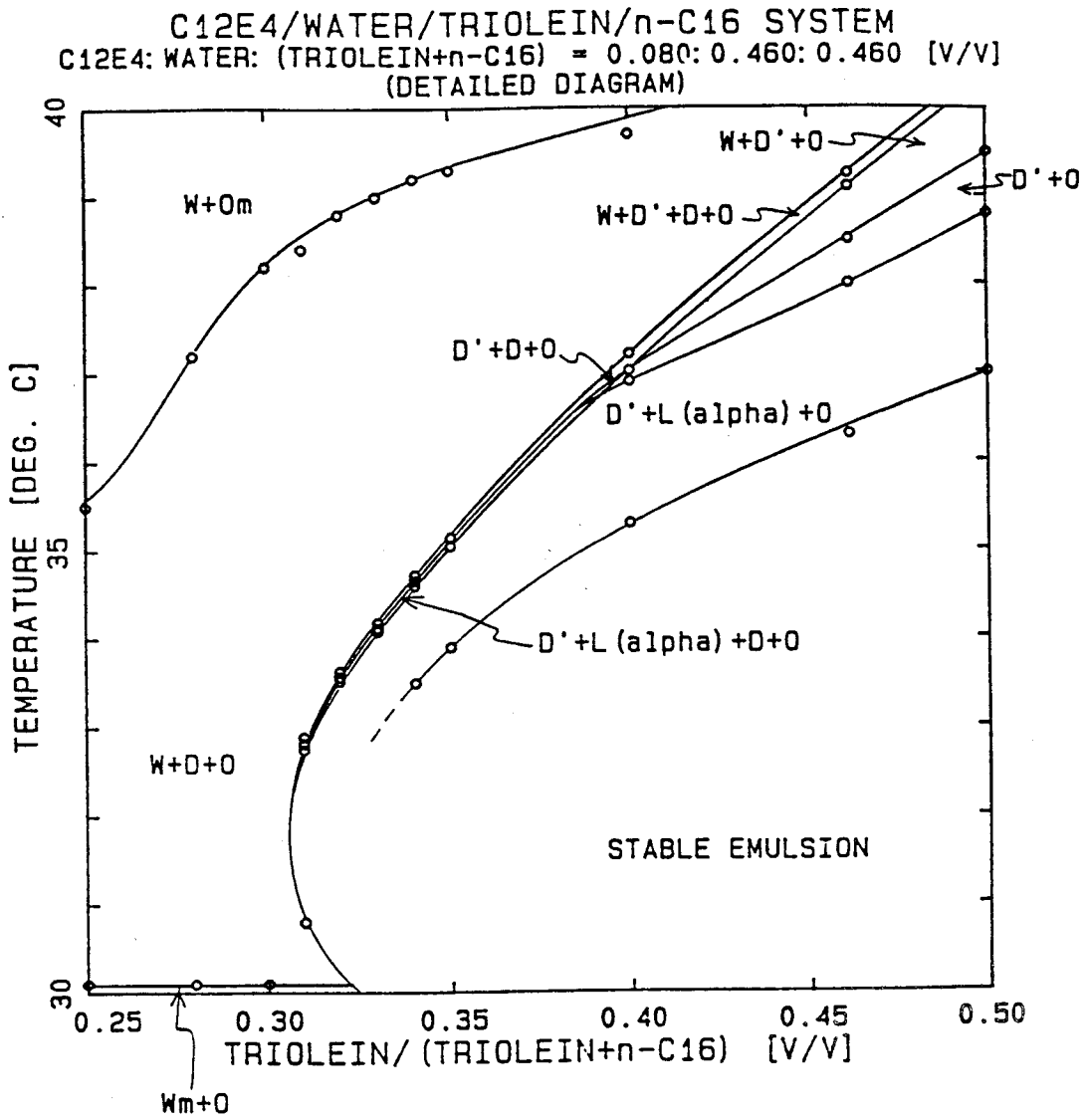


Fig. 15. Expanded view of portion of Figure 14 showing details of multiphase regions.

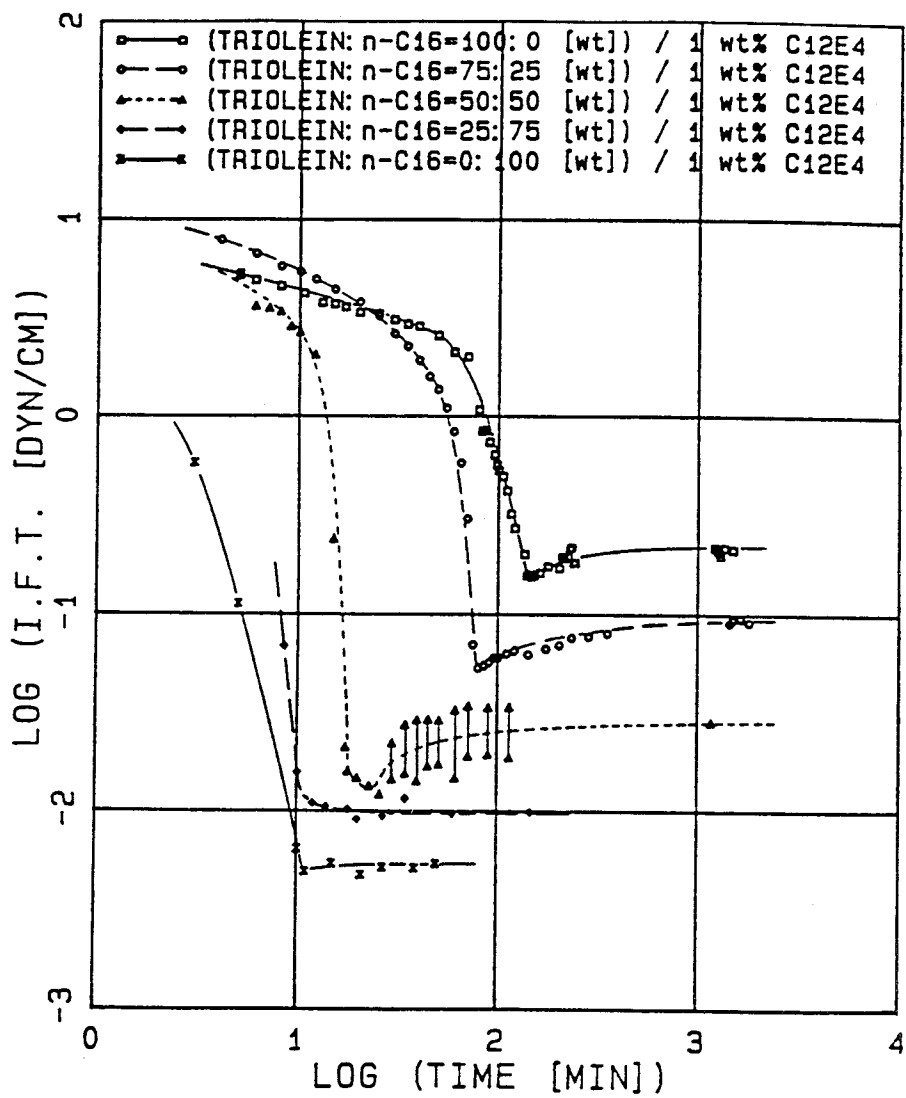


Fig. 16. Interfacial tensions at 30°C for 1 wt% C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> with various mixtures of triolein and n-hexadecane.

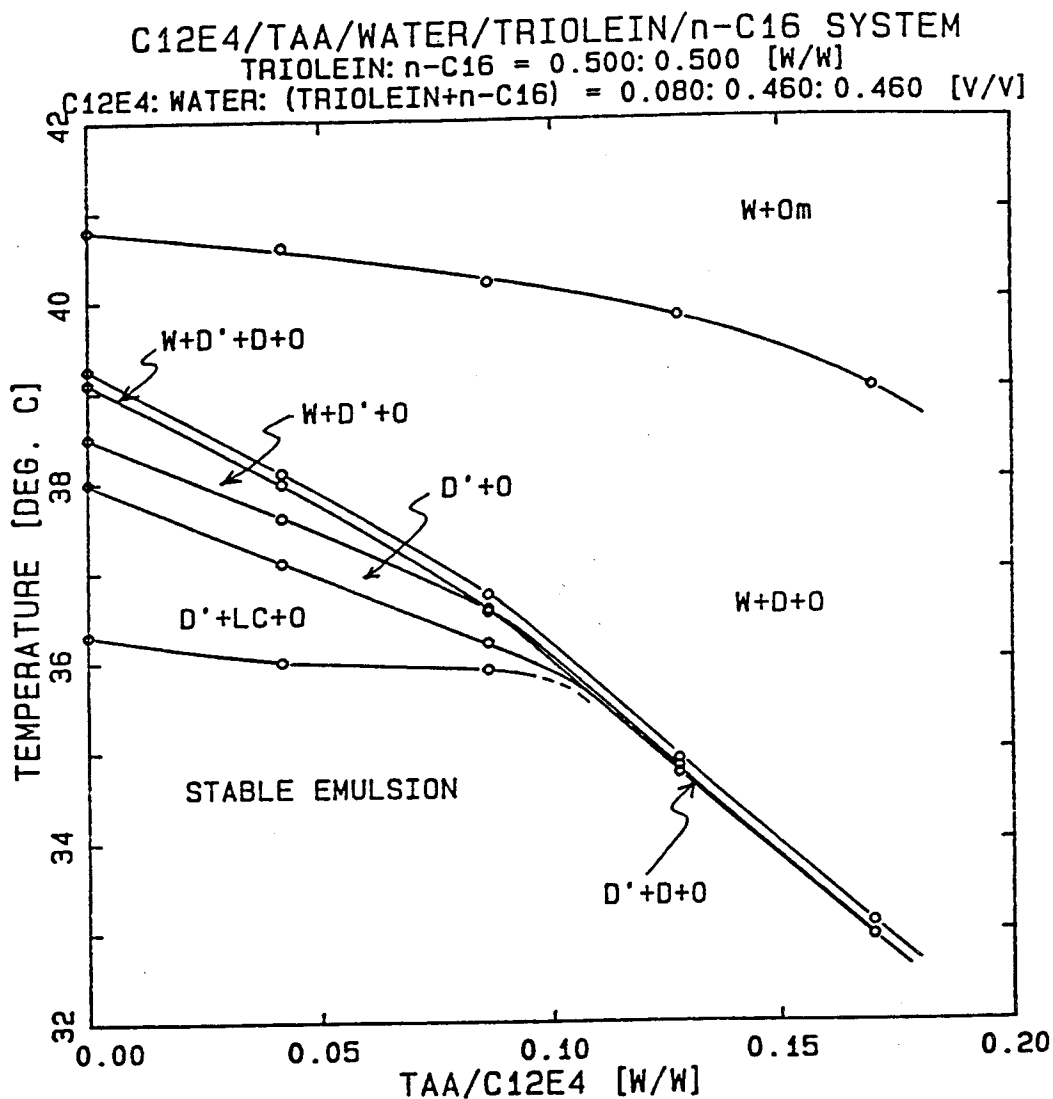


Fig. 17. Partial phase diagram for C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>-TAA-water-triolein-n-hexadecane system with total surfactant concentration fixed at 8 wt%. The oil phase contains equal weights of triolein and n-hexadecane and water to oil ratio is one.

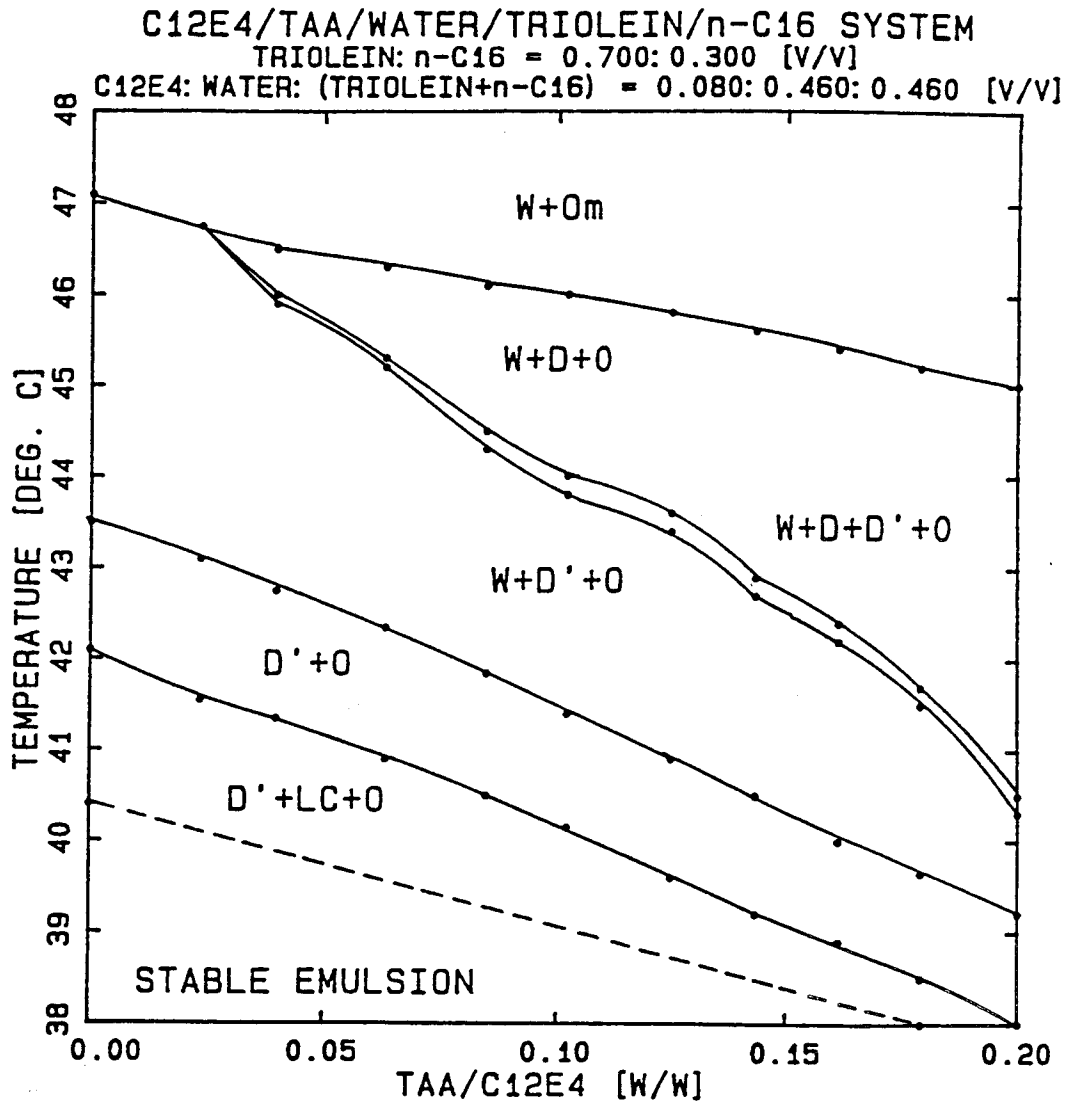


Fig. 18. Partial phase diagram for C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>-TAA-water-triolein-n-hexadecane system with total surfactant concentration fixed at 8 wt%. The oil phase contains 70/30 triolein/n-hexadecane by volume and water to oil ratio is one.