

## 음이온 계면활성제 시스템에서의 Soap 형성이 Foam Stability에 미치는 영향

최선영, 임종주\*

동국대학교 공과대학 생명·화학공학과

(jongchoo@dongguk.edu\*)

## Effect of Soap Formation on Foam Stability in Anionic Surfactant System

SunYoung Choi, JongChoo Lim\*

Department of Chemical and Biochemical Eng, Dongguk Univ,

(jongchoo@dongguk.edu\*)

## 1. 서론

Foam은 gas bubble이 liquid film에 의해서 분리되어 분산되어 있는 콜로이드 시스템의 하나로써 우리 주변의 일반 생활용품으로부터 다양한 산업에서 응용되어 사용되고 있다. 다양한 분야에서 foam이 적용되기 위한 가장 중요한 특성 중의 하나가 stability(안정성) 문제이다. 이러한 foam stability는 대부분의 콜로이드 시스템과 마찬가지로 열역학적으로 불안정하나 전기적, 기계적, 입체적 barrier를 제공할 경우 kinematically 안정한 혹은 metastable 상태를 유지할 수 있다.

Foam stability에 관해서는 film thinning 및 drainage를 중심으로 집중적으로 연구가 수행되었고 위에 소개한 이론적인 연구 외에도 많은 실험적인 연구가 수행되었다. 특히 antifoaming agent로 널리 사용되고 있는 비극성의 실리콘 oil, 소수성 고체 입자 (주로 실리콘 혹은 고분자), 그리고 실리콘 oil과 소수성 고체 입자의 혼합물을 대상으로 하여 많은 실험적 연구가 집중적으로 수행되었으며, 이를 위하여 Scheludko cell을 사용하여 film drainage되는 과정을 관찰하는 방법이 널리 사용되고 있다. 이와 더불어 air-water 사이의 계면장력  $\gamma_{AW}$ , oil-water 사이의 계면장력  $\gamma_{OW}$ 와 air-oil 사이의 계면장력  $\gamma_{AO}$ 를 측정하여 entry coefficient E, spreading coefficient S, 그리고 bridging coefficient B를 산출하여 ESB (entry, spreading and bridging) analysis에 의하여 해석하는 방법이 사용되고 있다.

본 연구에서는 triglyceride oil 또는 fatty acid의 화학적 반응에 의하여 생성된 soap 및 calcium carbonate 등이 foam stability에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 이를 위하여 우선 soap 및 calcium carbonate 형성 조건을 규명하고 각각의 생성물이 foam stability에 미치는 영향에 관하여 살펴보려고 하며, 이 결과를 바탕으로 하여 soap와 calcium carbonate 모두 형성되는 조건에서 이들이 foam stability에 미치는 역할을 이해하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

## 2.1 실험재료

본 실험에서 계면활성제로는 foam film surface에 흡착되어 electrostatic repulsion을 부여함으로써 foam stability를 부여할 수 있는 commercial type의 음이온 계면활성제를 주로 사용하되, 비교를 위하여 음이온 계면활성제와 동일한 소수성 사슬을 갖는 비이온 계면활성제에 대해서도 실험을 수행하였다. 기존의 antifoaming agent에 많이 사용되는 실리콘 oil 대신에 탄화수소 oil (n-hexadecane)을 비극성의 oil로 사용하였으며, 탄화수소 oil에 첨가되는 triglyceride와 fatty acid

로는 triolein과 oleic acid를 각각 모델로 선정하여 실험을 진행하였다. 수용액의 pH 조절을 위하여 0.1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 사용하였으며, 경도 성분으로는 CaCl<sub>2</sub>를 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 Optical Observation of Horizontal Foam Films

Figure 1에 나타낸 Scheludko capillary cell을 이용하여 foam film drainage 과정을 관찰하였다.

### 2.2.2 Optical Observation of Asymmetric Oil-Water-Air films (Pseudoemulsion Films)

Pseudoemulsion film 실험은 Figure 2에 나타낸 장치를 이용하여 air와 계면활성제 수용액 계면 사이와 계면사이로 접근하는 oil 사이에 생성된 asymmetric oil-water-air film 즉 pseudoemulsion film의 형성과 thinning 과정을 optical microscope를 사용하여 관찰하였다.

### 2.2.3 Foam Stability and Tension Measurement

Foam stability는 foam tester(SEN, Inc)를 사용하여 측정하였으며, 계면활성제 수용액과 오일 사이의 interfacial tension은 spinning drop tensiometer (Krüss, Site 04)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제 수용액과 oil의 dynamic surface tension은 maximum bubble pressure tensiometer (SITA Messtechnik GmbH, Germany)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

비극성 오일의 antifoaming action은 entry coefficient, spreading coefficient, 그리고 bridging coefficient의 ESB (entry, spreading and bridging) analysis를 사용하여 설명되고 있다. Oil이 foam stability를 감소시키기 위해서는 우선 oil이 air와 water의 계면으로 진입하여야 하며, 이를 위한 척도로 entry coefficient E가 사용되며, 다음 식으로 주어진다.

$$E = \gamma_{AW} + \gamma_{OW} - \gamma_{AO} \quad (1)$$

위의 식에서  $\gamma_{AW}$ ,  $\gamma_{OW}$ 와  $\gamma_{AO}$ 는 air-water, oil-water, 그리고 air-oil 사이의 interfacial tension을 각각 나타내며, (-E)는 water의 oil에 대한 spreading coefficient를 나타낸다. 따라서 oil이 air와 water 계면으로 진입하기 위해서는 entry coefficient  $E > 0$ 의 조건을 만족하여야 한다.

일단 oil이 air와 water 계면으로 진입한 경우 (즉  $E > 0$ 인 경우) oil이 foam stability에 미치는 영향은 oil의 water에 대한 spreading coefficient S에 의해서 결정되며, S는 다음 식으로 주어진다.

$$S = \gamma_{AW} - \gamma_{OW} - \gamma_{AO} \quad (2)$$

위의 식에 의하면 oil의 water에 대한 spreading coefficient  $S \geq 0$ 의 조건을 만족하면 oil은 water 위에 spreading되며, 따라서 foam film의 thinning이 일어나고 궁극적으로는 foam film의 rupture가 일어나게 된다.

최근 Garrett의 연구에 의하면 oil의 water에 대한 spreading coefficient  $S < 0$ 인 경우에도 bridging coefficient  $B > 0$ 의 조건을 만족하면 foam film stability가 감소하는 것으로 발표되었으며, bridging coefficient B는 다음 식으로 정의된다.

$$B = \gamma_{AW}^2 + \gamma_{OW}^2 - \gamma_{AO}^2 \quad (3)$$

Air, water와 oil의 삼상(three phase)이 만나는 접촉점(contact point)에서  $\gamma_{AW}$ ,  $\gamma_{OW}$ ,  $\gamma_{AO}$ 에 대한 force balance를 세우면 air-water surface와 oil-water surface 사이의 접촉각  $\theta_{ow}$ 는 다음 식 (4)에 의하여 주어진다.

$$\cos \theta_{ow} = (\nu_{AO}^2 - \nu_{AW}^2 - \nu_{OW}^2) / (2 \nu_{AW} \nu_{OW}) \quad (4)$$

따라서 bridging coefficient  $B > 0$ 의 조건이란  $\theta_{ow} > 90^\circ$ . (혹은  $\cos \theta_{ow} < 0$ )의 조건을 의미한다. Bridging coefficient  $B > 0$ 인 혹은  $\theta_{ow} > 90^\circ$ 인 조건을 만족하는 경우에 있어서 air와 water 계면으로 진입한 oil은 water film을 연결하는 oil bridge를 형성하며, capillary force에 의해서 oil lens로부터 water film의 thinning이 일어나며, 궁극적으로는 foam film의 rupture가 일어나게 된다.

Antifoaming agent에 포함되어 있는 소수성 고체 입자의 주요 용도는 oil-water-air film의 stability를 감소시킴으로써 oil이 air와 water 계면으로 쉽게 진입하도록 하는 것이다. 또한 oil lens의 penetration length를 증가시킴으로써 oil bridge 형성을 용이하게 하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 화학적 반응에 의하여 생성된 soap 및 calcium carbonate가 각각 foam stability에 미치는 영향에 관하여 실험을 수행하였다. Calcium oleate soap의 경우, 기존의 antifoaming agent에 사용되는 소수성의 고형물처럼 oil-water-air film의 stability를 감소시켜서 oil이 air와 water 계면으로 쉽게 진입하도록 하거나 oil lens의 penetration length를 증가시켜서 oil bridge 형성을 용이하게 함으로써 foam stability를 감소시키는 것을 알 수 있었다. 반면에 계면활성제 수용액 상의 경도성분  $Ca^{+2}$ 와 sodium carbonate  $CO_3^{-2}$ 의 반응에 의하여 생성된 calcium carbonate는 비교적 친수성을 띠고 있으므로 foam의 stability를 약간 증가시키는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향은 Scheludko capillary cell을 이용한 horizontal foam film 실험, pseudoemulsion film 실험, videomicroscopy contacting 실험 및 foam stability test를 통하여 확인할 수 있었다. 기존의 ESB analysis는 oil이 air와 water 계면으로의 진입할 경우에 극복하여 할 energy barrier를 고려하지 못할 뿐 아니라 평형 상태가 아닌 foam film drainage 과정에 대해서 oil이 air와 water 계면으로 진입할 수 있는 지를 예측할 수 없는 문제점을 갖고 있으므로 film thinning 및 drainage, 즉 foam stability 현상을 해석할 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 dynamic interfacial tension과 dynamic surface tension 측정을 통하여 time-dependent ESB analysis를 적용하여 해석하였다.

#### 4. 참고문헌

1. P. R. Garrett, *Defoaming: Theory and Industrial Application*, Chapter 1, Edited by P. R. Garrett, Surfactant Science Series Vol. 45, Marcel Dekker: New York, 1993.
2. P. R. Garrett, P. R. Moore, *J. Colloid and Interface Sci.* 159, 214(1993).
3. K. Koczko, J. K. Koczko, D. T. Wason, *J. Colloid Interface Sci.* 166, 225(1994).
4. R. Aveyard, B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, *Adv. Colloid Interface Sci.* 48, 93(1994).
5. G. Singh, G. J. Hirasaki, C. A. Miller, *J. Colloid and Interface Sci.* 184, 92(1996).
6. N. D. Denkov, P. Cooper, J. Y. Martin, *Langmuir* 15, 8514(1999).
7. N. D. Denkov, *Langmuir* 15, 8530(1999).
8. K. G. Marinova, N. D. Denkov, *Langmuir* 17, 2426(2001).
9. A. Hadjiiski, S. Tcholakova, N. D. Denkov, P. Durbut, G. Broze, A. Mehreteab, *Langmuir* 17, 7011(2001).
10. N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. G. Marinova, A. Hadjiiski, *Langmuir* 18, 5810(2002).
11. K. G. Marinova, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Deruelle, *Langmuir* 18, 8761(2002).

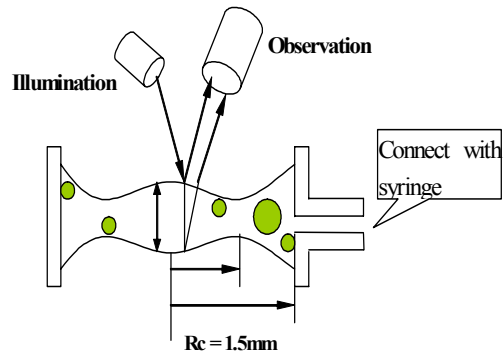


Figure 1. Schematic profile of Scheludko capillary cell.

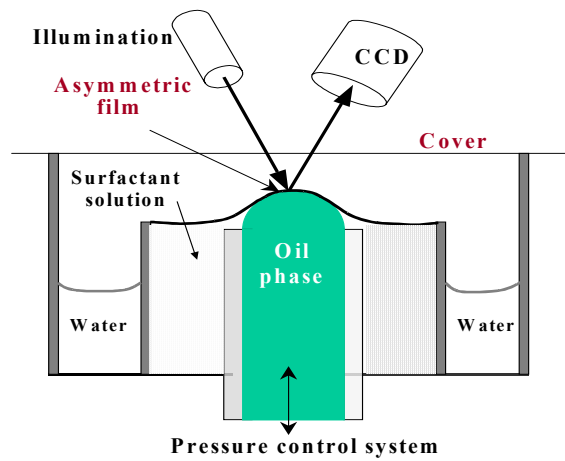


Figure 2. Schematic presentation of the observation of pseudoemulsion films.