

## 음이온/비이온 혼합 계면활성제 시스템에서의 Soap 형성이 Foam Stability에 미치는 영향

박준석, 임중주\*

동국대학교 공과대학 생명·화학공학과

(jongchoo@dongguk.edu\*)

## Effect of Soap Formation on Foam Stability in Mixtures of Anionic and Nonionic Surfactant Systems

JoonSeok Park, JongChoo Lim\*

Department of Chemical and Biochemical Eng, Dongguk Univ

(jongchoo@dongguk.edu\*)

### 1. 서론

다양한 분야에서 foam이 적용되기 위한 가장 중요한 특성 중의 하나가 안정성(stability) 문제이다. 예를 들면 샴페인, 소다, 맥주, whipping 크림 등의 음식물과 면도용 크림, 샴푸, 목욕용 foam, 주방세제 등과 같은 생활용품의 경우에는 각 제품마다 요구되는 기간 동안에 foam이 파괴되지 않고 안정한 상태로 유지되어야 하며, 반면에 콘크리트와 일반세제 등과 같은 경우에는 foam이 짧은 기간 동안에 파괴되어야만 한다. 또한 증류탑 내에 존재하는 foam의 경우에도 열전달 효율을 저하시키므로 가능한 한 빠른 시간 내에 foam이 소멸되어야 한다.

Foam stability에 관한 대부분의 연구들은 음이온 계면활성제 시스템을 중심으로 antifoaming agent의 가장 중요한 성분인 화학적으로 inert한 실리콘 oil의 역할에 관하여 집중적으로 수행되었으며, triglyceride와 같은 fatty oil 혹은 fatty acid 등이 존재할 경우에 있어서의 foam stability에 관한 연구는 매우 제한되어 있는 실정이다. Triglyceride와 같은 fatty oil은 동물 지방과 식물 지방의 주요한 성분으로서 생활용품과 식품산업에서 널리 사용되는 성분 중의 하나이며, 또한 비누와 생활용품 제조에 널리 사용되고 있고 detergency 또는 cleaning 과정에서 제거하여 할 중요한 성분 중의 하나로 알려져 있다.

Triglyceride는 수용액의 pH가 알칼리인 조건 하에서 hydrolysis 반응에 의하여 fatty acid를 형성하며, fatty acid는 수용액 상에 존재하는 경도 성분  $Ca^{+2}$  (혹은  $Mg^{+2}$ )와 반응하여 calcium soap (혹은 magnesium soap)를 생성한다. 본 연구에서는 sodium carbonate ( $Na_2CO_3$ )를 pH 조절을 위하여 음이온 및 비이온의 혼합 계면활성제 시스템에 첨가한 경우에 있어서 비극성 oil, fatty oil 및 fatty acid 등이 foam stability에 미치는 영향에 관하여 살펴보고자 하였다.

### 2. 실험재료 및 방법

#### 2.1 실험재료

본 연구에서 계면활성제로는 주방세제와 샴푸 제조에 널리 사용되고 있는 alkyl ethoxy sulfate sodium salt의 음이온 계면활성제 Neodol 25-3S와 linear alcohol ethoxylate의 비이온 계면활성제 Neodol 25-7 (Shell Chemical Co. Houston, Texas, USA)을 사용하였다. Neodol 25-3S와 Neodol 25-7 모두 소수기는 선형의 탄소수가 12~15인 탄화수소로 이루어져 있으며, Neodol 25-3S와

Neodol 25-7의 친수기는 각각 평균 3개와 7개의 ethylene oxide (EO) 그룹으로 이루어져 있다. 비극성의 oil로는 순도 99%의 n-hexadecane (Humphrey Chemical Co.)을 사용하였으며, triglyceride와 fatty acid로는 triolein (순도 99%, Fluka Chemical Co.)과 oleic acid (순도 95%, Fisher Scientific Co.)를 각각 모델로 선정하여 실험을 진행하였다. 수용액의 pH 조절을 위하여 0.1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (순도 99%, Sigma-Aldrich Co.)을 사용하였으며, 경도 성분으로는 CaCl<sub>2</sub> (순도 99%, Fisher Scientific Co.)를 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 Optical Observation of Horizontal Foam Films

Scheludko capillary cell을 이용하여 foam film drainage 과정을 관찰하였다.

### 2.2.2 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.

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

따라서 bridging coefficient  $B > 0$ 의 조건이란  $\theta_{ow} > 90$ . (혹은  $\cos \theta_{ow} < 0$ )의 조건을 의미한다. Bridging coefficient  $B > 0$ 인 혹은  $\theta_{ow} > 90$ . 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.

Figures 1~2에 나타낸 foam stability 측정 결과에 의하면 혼합 계면활성제 시스템의 조성에 상관없이 수용액에 oil을 첨가할 경우 foam stability는 oil을 첨가하지 않은 경우와 비교하여 감소함을 알 수 있으며, 단일 성분의 oil을 첨가한 경우에 있어서 triolein은 foam 안정성에 큰 영향을 미치는 못하는 것에 비하여 n-hexadecane은 foam 안정성을 크게 감소시키는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 triolein/oleic acid 및 n-hexadecane/oleic acid 혼합물 시스템의 경우에도 동일하게 나타났으며, 따라서 oil이 foam stability에 미치는 영향을 고려할 때 n-hexadecane 혹은 n-hexadecane/oleic acid를 oil로 첨가할 경우가 foam stability를 가장 많이 감소시킴을 알 수 있었다.

Foam stability는 n-hexadecane/oleic acid 혹은 triolein/oleic acid의 oleic acid를 포함한 혼합 oil을 첨가한 경우에 가장 감소하는 것이 아니라 n-hexadecane 혹은 n-hexadecane/oleic acid의 비극성 oil을 첨가할 경우에 가장 감소함을 알 수 있다. 이 결과는 최근에 발표된 결과와는 달리 실제 detergency와 관련된 조건(계면활성제와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  농도가 각각 0.1 wt%와 0.0027M, 경도는 같은 당량을 갖는  $\text{CaCO}_3$  기준으로 300 ppm)에서는 foam stability를 감소시키는 중요한 역할을 하는 calcium oleate가 형성되지 않음을 시사한다. 이를 확인하기 위하여 계면활성제와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  농도가 각각 0.1 wt%와 0.0027M이고 경도 농도가  $\text{CaCO}_3$  기준으로 300 ppm인 계면활성제 수용액에 oleic acid가 질량 기준으로 10%가 함유된 n-hexadecane/oleic acid 및 triolein/oleic acid 혼합 oil을 각각 첨가하여 1시간 동안 상온에서 방치하였다. 수용액 상에 생성된 고형 침전물을 여과지로 분리한 후 오븐에서 건조하여 수분을 제거한 고형물에 대하여 FT-IR 분석을 한 결과, 두 시료 모두 calcium oleate는 형성되지 않고  $\text{CaCO}_3$  고형물만 형성됨을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 foam stability 측정 결과는 Scheludko capillary cell을 이용한 horizontal foam film 형성 및 film thinning 실험에서도 확인하였으며, foam stability 실험 결과를 ESB analysis를 적용하여 해석할 수 있었다.

#### 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. Kocz, J. K. Kocz, 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).

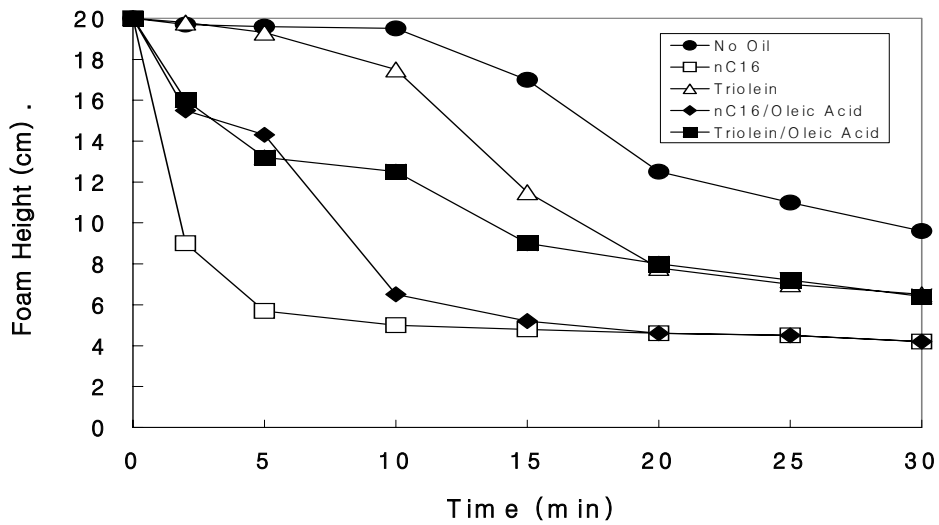


Figure 1. Effect of oil on foam stability in a system containing 75% Neodol 25-7 and 25% Neodol 25-3S where the weight ratio of oil to surfactant is 1 and hardness and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration are 300ppm and 0.0027M respectively.

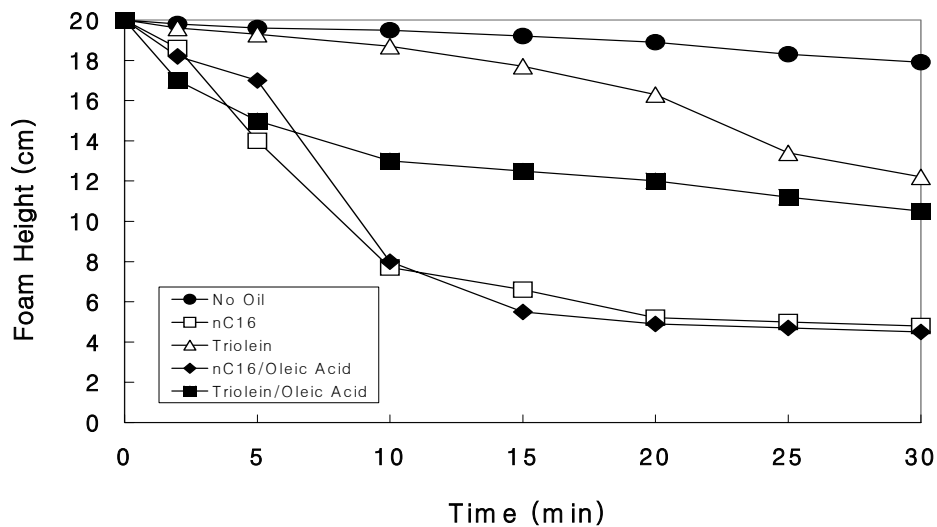


Figure 2. Effect of oil on foam stability in a system containing 50% Neodol 25-7 and 50% Neodol 25-3S where the weight ratio of oil to surfactant is 1 and hardness and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration are 300ppm and 0.0027M respectively.