

## CTAB 용액의 미세구조와 유변학적 물성에 대한 첨가제의 영향

김원종 · 양승만

한국과학기술원 화학공학과  
(1997년 1월 26일 접수)

### Effects of Solubilized Additives on the Microstructure and Its Rheological Properties of CTAB Solutions

Won-Jong Kim and Seung-Man Yang

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
Kusong-dong, Yusong-ku, Taejon 305-701, Korea  
(Received January 26, 1997)

#### 요 약

계면활성제(Cetyltrimethylammonium Bromide) 용액에 서로 다른 기능을 하는 두 종류의 첨가제를 투입하여 미셀의 미세구조 전이현상을 규명하였다. 양이온 계면활성제는 CMC 이상의 농도에서 2단계의 미세구조 전이거동을 나타낸다. 우선 구형 미셀은 첨가제의 투입에 의하여 표면에서의 친수성기 간의 반발력이 감소됨으로써 실린더형 또는 디스크형 미셀로 전이가 일어난다. 더욱 농도가 증가하면 이방성을 가지는 실린더형 미셀간의 중첩 또는 hooking 현상에 의한 두번째 전이가 일어난다. 이 때 미셀 용액은 흔히 점탄성을 나타내거나 확연한 비뉴턴성 유체거동을 나타낸다. 본 연구에서는 heptanol의 화학 구조적 차이가 물성에 나타내는 효과를 규명하고, wormlike 미셀을 형성하는 NaSal에 의한 점탄성 거동을 살펴보았다. Heptanol의 화학구조의 영향을 보면, 약친수성기인 OH기가 알킬그룹과 나란하게 존재하여 밀집된 구조를 가지기 쉬운 primary heptanol 이 가장 효과적으로 미세구조 전이를 유도함을 관찰하였다. 다른 이성질 heptanol의 경우 secondary heptanol이 tertiary heptanol에 비하여 효과적임을 보이지만 화학적 구조의 유사성으로 인하여 유변학적 물성에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 첨가제로 NaSal를 사용한 경우 실린더형 미셀이 존재할 수 있는 농도범위가 매우 좁아 대부분 영역에서 비뉴턴성 거동을 나타냄을 확인하였다. 즉, NaSal이 첨가된 용액은 선형 점탄성 거동을 보이며, 물비가 증가함에 따라 scission 과정이 관찰되었다. 또한 물농도비에 따라 항복응력과 shear thickening 특성을 보이는데, 이는 흐름장의 세기에 따라 미세구조 변화가 일어나기 때문이다.

**Abstract**—The effects of cosurfactant and NaSal additives on the evolutions of microstructure in micellar solution are investigated. The microstructure is developed via two-step shape transitions in micellar solution when the surfactant concentration exceeds a CMC. First, the initial spherical micelles undergo shape transition to rodlike or disclike micelles because the surface characteristics of micelle demand the compact packing as the surfactant concentration increases. The packing density strongly depends on the rate of decrease in the repulsions between micelle headgroups as well as on temperature. Further increment in the surfactant concentration makes the anisotropic rodlike micelles overlapped one another. Solutions in these states exhibit non-Newtonian behaviors such as shear thinning. Addition of solubilized additives enhances the transitions which are affected by the concentration and chemical structure of the additive. Presence of cosurfactants with long alkyl chains reduces the repulsion by forming surfactant-alcohol mixed micelles. In the present study, we examine the effects of chemical structure of alcoholic additives which possess a very weakly hydrophilic hydroxyl group. The primary heptanol can be easily penetrated into the micelles and aligned parallel to the surfactant molecules, and thus it enhances the two-step shape evolutions. On the other hand, the secondary and tertiary heptanols retard the shape transition since the compact packing of surfactant molecules is suppressed. NaSal added solutions have a sufficiently narrow concentration range in which rodlike micelles exist. That is, the solutions exhibit the linear viscoelastic properties in the entire range of CTAB concentration. As the molar ratio increases, the solutions possess the shear thickening behavior and the yield stress, which indicates that the microstructure is induced by the flow.

**Keywords:** surfactant solution, micelle microstructure evolution, shear viscosity, viscoelasticity, flow birefringence, yield stress, shear thickening, relaxation behavior.

#### 1. 서 론

계면활성제 분자들은 일정한 임계미셀농도(critical micelle concentration; CMC) 이상에서 스스로 모여 응집체(미셀)을 형

성하는 특징을 가진다. 임계농도 이상의 비교적 낮은 농도에서 응집체들은 일반적으로 구형의 미셀을 형성하며 농도가 증가함에 따라 복잡한 형태의 구조를 가지는 응집체가 나타난다. 응집체들의 미세구조 전이거동은 첨가제의 종류에 따라 나타

나는 실제 밀집인자(actual packing parameter)에 크게 의존하게 된다. 상대이온(counterion)이나 양쪽성첨가제(cosurfactant) 등은 용액내에서 미셀의 표면에 작용하여 친수성기간의 반발력을 감소시켜 줌으로써, 미셀이 보다 밀집된 구조를 가지는 응집체로 전이를 가능하게 한다.

많은 분야의 연구자들에 의해서 첨가제에 의한 미셀의 모양 및 크기의 변화에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 미세구조 전이거동에 대한 연구에 관심이 집중되는 것은 복잡한 구조의 응집체의 구조 변화가 나타나고 또한 용해효율과 관련되어 있는 다양한 응용이 가능하며, 고분자 용액의 흐름에서 나타나는 항력 감소현상등의 이해에 필수적이기 때문이다.

계면활성제 용액에 이온성 또는 양쪽성 첨가제를 투입하면, 미셀의 친수성기 간의 반발력을 감소시켜 보다 밀집한 형태의 미셀의 형성이 가능하도록 한다. 알콜, 페놀과 같은 양쪽성 첨가제의 투입은 알킬그룹의 길이에 따라 표면에서의 성질이나 미셀의 구조 변화 등에 다른 역할을 하게 된다[1]. 이러한 양쪽성 첨가제의 영향은 주로 첨가제의 종류, 농도, 온도 및 첨가제의 화학적 구조등에 의존하며, 이러한 첨가제의 효과에 대한 연구는 점도 및 점탄성 거동에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다[2-6]. 용액 내에서 외부적 힘이 없을 경우의 미셀의 크기 및 모양에 대한 연구는 동적 및 정적 광산란을 통해 얻어진 형상인자(shape factor)와 산란벡터들과의 관계로부터 많은 해석들이 제시되고 있으며[7-10], 2D-NMR[11]이나 SANS[12] 등을 통한 해석도 시도되고 있다.

준회박 용액은 회박 용액에서와는 달리 점탄성 거동이나 고분자 용액과 유사한 유변학적 물성을 나타내며, shear thickening과 같은 농축된 분산계에서 일어나는 거동이 비교적 낮은 회박 또는 준회박 용액에서도 나타나는 것으로 보고되고 있다. Hoffmann은 shear thickening 거동에 대한 농축 용액에서의 연구결과를 보고하였다[13]. 여기에서 shear thickening 거동에 대한 유변학적 해석을 하였으며, 상의 부피, 입자 크기 및 모양, 입자 크기분포 등 외부인자에 대하여 관찰하고, 흐름에 의한 shear thickening 현상을 규명하였다. 일반적으로 낮은 전단 변형률 속도 범위에서는 흐름방향으로 2차원 lamellae 구조를 형성하며, 전단 변형률 속도가 증가하면 높은 점도를 가지는 3차원 lamellae 구조가 형성된다. 이 경우 입자간의 반발력이 주된 힘으로 작용하여 상호간 거리를 최대로 유지하려는 3차원 lattice 구조가 나타나게 된다. 더욱 높은 전단 변형률 속도에서는 유체역학적 힘이 지배적으로 작용하여, 전단변형 방향으로 형성되는 층간의 간격이 점차 넓어져 점도가 다시 감소한다[14]. 계면활성제 용액의 점탄성 거동은 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 점탄성 거동은 농축된 계면활성제 용액에 일반적인 counterion이나 양쪽성 첨가제가 투입되었을 경우와 회박 또는 준회박 용액에서 NaSal 나 alkyl benzoate 등의 hooking agent가 투입되었을 경우에 나타나며, 주된 연구는 후자에 한하여 진행되었다[15,16]. NaSal 등이 투입된 용액의 유변학적 거동에 대한 연구는 선형 점탄성 모델인 Maxwell 모델과 Cates 모델에 근거하여 많은 연구가 진행되고 있다[17-

20]. 이러한 계면활성제 용액속의 미셀의 기본적인 정적 및 동적 거동은 Candau *et al.*에 의해 온도, 첨가제의 종류, 농도의 범위에 따라 해석하였으며, 미셀의 유연도(flexibility)를 회박, 준회박 농도로 구분하여 논의하였다. 또한 동적유변물성 측정으로부터 얻어진 점탄성 거동에 대하여 Cates model과 실험 결과를 비교 제시하였다[21].

광학적 특성을 이용하여 유변학적 물성을 측정하는 방법중의 하나인 Phase Modulated Flow Birefringence(PMFB)는 실험적으로 측정된 굴절률 텐서를 유변학적 물성과 관련시켜 주는 유용한 방법이다. 굴절률 텐서는 용액내의 입자들이 흐름에 따라 응집 또는 흐름 방향으로 배향되는 정도를 직접적으로 나타내준다. PMFB를 통하여 흐름장이나 전기장과 같은 외부장에 의한 복굴절과 배향각을 시간에 따라 측정하여 용액 내에서의 유변학적 거동을 규명하게 된다. 광유변학적 방법을 이용한 물성 측정은 측정된 물성이 분자의 배향을 직접 반영하고 짧은 실험반응시간을 가지는 장점을 가진다. 이러한 PMFB법은 최근에 고분자 용액, 분산액과 같은 콜로이드 계와 농축된 계면활성제 용액의 유변학적 거동 분석에 널리 응용되어지고 있다[22-24]. Schellman과 Jensen은 배향 가능한 분자에 대한 광학적 방법의 다양한 이론을 제시하였고[25], PMFB법은 Fuller에 의하여 콜로이드 계 및 고분자 용액에까지 확장되어 적용되고 있다[26]. Hu *et al.*은 광학적 방법과 기계적 방법에 의하여 측정된 계면활성제 용액의 유변학적 거동을 관찰하고, 기계적 방법에 의하여 측정된 물성을 광학적 특성과 관련하여 해석하였으며, 회박 및 준회박 계면활성제 용액에서 shear thickening 현상이 관찰됨을 확인하였다[27,28].

본 연구에서는 긴 소수성기 알킬그룹을 가진 heptanol의 화학구조적 차이에 따른 유변학적 물성 거동과 NaSal가 첨가된 용액의 유변학적 물성을 규명하였다. 미셀의 크기 분포, 모양을 확인하기 위하여 동적 광산란을 이용하였고, 기본 물성의 조사를 위하여 동적유변물성 측정과 더불어 점도 측정을 시행하였다. 용액속에서 콜로이드 분산계의 미세구조 전이거동을 규명하기 위하여 흐름장에서 배향과 이방성을 직접적으로 나타낼수 있는 PMFB를 이용하여 광유변학적 거동을 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 용액의 준비

실험에 사용된 계면활성제 hexadecyltrimethylammonium bromide(CTAB)는 Sigma사에서 구입하였다. 첨가제로 사용된 세 종류의 heptanol(즉, primary heptanol, secondary heptanol 및 tertiary heptanol)과 NaSal은 Aldrich사에서 NaBr은 Sigma사에서 각각 구입하였다. 실험에 사용한 CTAB의 농도는 0.5 mM에서 60 mM까지 변화시키며 시행하였고, 첨가제로 사용한 NaBr은 0.4 M, heptanol은 2 mM로 고정시켜 사용하였다. NaSal은 몰농도비로 0.1에서 10까지 변화하도록 시료를 준비하였다. 준비한 시료는 실험에 사용하기 전에 평형상태로 도달

시킴을 위하여 항온조에서 30시간 이상 유지하였다.

**2.2. 표면장력의 측정**

표면장력은 CTAB의 기본 물성을 측정하기 위하여 표면장력계(surface tensionmeter)를 이용하여 27°C에서 측정하였다. 표면장력은 계면활성제의 농도와 첨가제의 종류에 따라 측정하였으며, Pd-plate법을 이용하였고, 시료는 측정하기 전에 0.45 μm pore 크기를 가지는 필터를 이용하여 여과시켰다.

**2.3. 전단유동과 동적유동의 실험**

전단 유동장에서 미셀의 미세구조 거동을 규명하기 위하여 Haake사의 Haake Roto Viscometer(RV 20)와 Rheometrics사의 ARES를 사용하였다. Haake 점도계의 경우 Couette 모드에서 MV와 NV cell을 사용하였으며, 전단변형을 속도의 범위는 3~1620 sec<sup>-1</sup>였다. 온도는 25~50°C 사이에서 실험을 진행하였다. 낮은 전단변형을 속도에서의 거동을 자세히 관찰하기 위하여 ARES를 사용하였다. ARES는 cone-and-plate 모드(0.05 rad, 50 mm diameter)에서 frequency sweep test를 수행하고, Couette 모드를 이용하여 rate sweep test를 행하였다. 각각의 전단변형률 속도 및 주파수 범위는 각각 0.02~1000 sec<sup>-1</sup>과 0.03~300 rad/sec였다. 동적유동의 실험은 NaSal가 첨가된 용액에 한해서 수행되었으며, 용액의 점탄성 거동을 조사하였다.

**2.4. 동적 광산란 실험**

계면활성제 용액의 거동 규명에 있어서, 미셀의 크기 및 크기분포의 측정이 매우 중요하다. 이를 위해서 Brookhaven사의 동적 광산란 장치를 이용하여 측정하였다. 사용된 광원은 633.2 nm 파장의 He-Ne 레이저였으며, 산란각은 90°로 고정시켰다. 온도범위는 25~50°C이고, 먼지 제거를 위하여 0.45 μm 크기의 수용액용 필터를 이용하여 정화시켰다.

**2.5. PMFB를 이용한 흐름장 효과 실험**

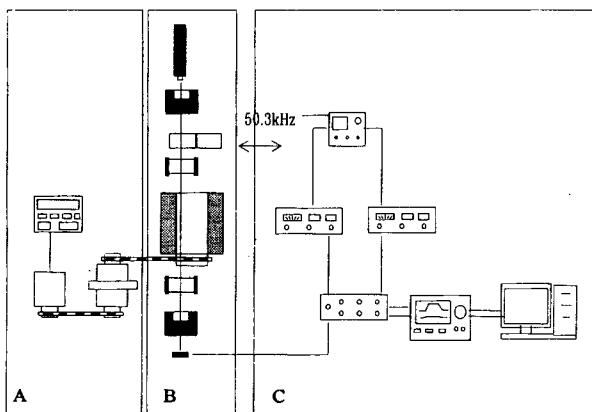


Fig. 1. Schematic diagram of Phase Modulated Flow Birefringence (PMFB) device. A: flow-generation part, B: optical alignment part, C: data analyzing part.

계면활성제 용액의 전단 변형률 속도와 농도에 따른 거동을 광학적 방법인 Phase Modulated Flow Birefringence(PMFB)를 이용하여 측정하였다. Fig. 1에 장치의 구성도를 나타내었다. 장치는 크게 3가지 부분으로 나뉘어 있는데 광학적 요소들이 배열되어 있는 광학장치부와 흐름을 만들어 주는 모터-클러치부, 그리고 photodiode로 받아들인 신호를 처리하는 데이터 처리부로 나뉘어져 있다. 이 중 광학 요소부는 He-Ne 레이저로부터 나온 빛이 편광판(0°), photoelastic modulator(PEM, 45°), quarter wave plate(QWP, 0°), 시료, QWP(0°), 해석판(-45°)의 순으로 이루어져 있다. 실험은 셀의 외경과 내경이 각각 36 mm, 33.8 mm인 Couette 모드에서 수행되었다. 이 때 용액내의 미셀의 배향과 굴절률 텐서는 Jones 계산법을 이용하여 계산되며, (1)식과 (2)식에 결과를 나타내었다.

$$\chi = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{I_{2\omega}/J_2}{I_{1\omega}/J_1} \right) \tag{1}$$

$$\delta = \sin^{-1} \left( \sqrt{\left( \frac{I_{1\omega}}{2I_{dc}J_1} \right)^2 + \left( \frac{I_{2\omega}}{2I_{dc}J_2} \right)^2} \right) \tag{2}$$

$$\Delta n = \frac{\delta \lambda}{2\pi d} \tag{3}$$

여기서  $\chi$ 는 흐름방향으로의 배향각(orientation angle),  $I_{dc}$ ,  $I_{1\omega}$ ,  $I_{2\omega}$ 는 각각 광학요소를 통과되어 나오는 신호를 Fourier transform한 결과 중 상수항과  $\sin\omega t$ ,  $\cos 2\omega t$ 의 계수항이다.  $J_1$ ,  $J_2$ 는 calibration constant이며,  $\lambda$ 는 레이저의 파장,  $d$ 는 mean path length이다. 흐름장은 5초간 흐름을 주고 흐름을 끊은 후 5초간 완화 경향을 살펴는 방법과 5초의 초기단계를 주고 20초의 흐름을 준후 흐름을 끊고 25초의 완화경향을 살펴는 2가지 방법을 이용하였다. PMFB 실험에서 가해진 전단변형률 속도의 범위는 0.2~113.2 sec<sup>-1</sup>이다.

**3. 실험결과 및 토의**

**3.1. 표면장력 측정결과**

표면장력을 이용하여 계면활성제 용액의 CMC를 측정하였다. Fig. 2는 CTAB농도에 따른 표면장력의 크기를 도시하였다. 표면장력은 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내며, 낮은 농도에서 급격하게 감소하다 특정 농도이후에 감소속도가 급격히 느려지는데 이 점을 CMC로 한다. CTAB에 0.4 M NaBr이 첨가된 경우의 CMC는 0.01874 mM이며, 순수한 CTAB의 CMC는 0.92 mM이다.

**3.2. 전단유동 실험결과**

**3.2.1. 알코올 첨가제의 영향**

알코올과 NaSal를 첨가한 계면활성제 용액의 물성을 규명하기 위하여 전단유동장 하에서 전단응력과 전단점도를 측정하였다. 알코올과 NaSal은 미셀 표면에서 접하는 양식이 다르기

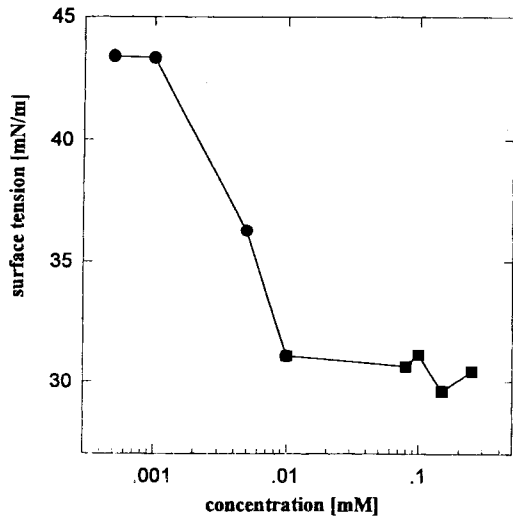


Fig. 2. Surface tension versus CTAB concentration at 27°C.

때문에 전단유동장에서의 결과도 뚜렷한 차이를 보인다. 알코올이 투입된 용액에서는 동일한 알킬 그룹 길이를 가지는 heptanol의 화학적 구조의 차이에 의한 유변학적 물성을 관찰하였고, 계면활성제 용액의 농도가 증가함에 따른 미셀의 미세구조 전이를 살펴보았다.

Fig. 3은 30°C에서 tertiary heptanol이 투입된 계면활성제 용액의 전단점도 거동을 CTAB 농도를 변화시키며 살펴보았다. CTAB 농도가 낮은 경우, 전단점도는 전단 변형률 속도에 관계없이 일정한 값을 가지는 뉴턴성 유체 거동을 따르고 있으나, CTAB 농도가 높아질수록 전단변형률 속도에 따라 전단점도가 감소하는 전단담화(shear thinning)를 나타낸다. 이러한 전단담화 현상은 계면활성제 용액내의 미세구조의 변화에 기인한다. 구형 또는 실린더 형으로 전이된 미셀이 CTAB 농도가 증가함에 따라 중첩된 실린더 형 미셀 또는 wormlike 미셀을 형성함으로써 전단담화 현상을 나타내게 된다[29]. 이를 전단응력

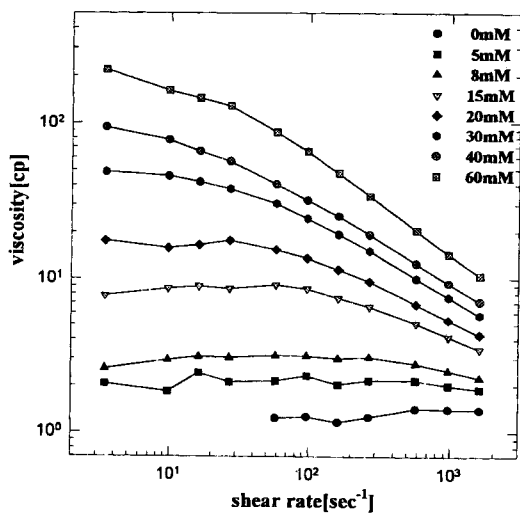


Fig. 3. Viscosity versus shear rate as a function of CTAB concentration in the presence of 2 mM tertiary heptanol at 30°C.

과 전단변형률 속도의 log-log로 도시하여 power-law model을 적용하면

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

이 된다. 여기서  $K$ 는 consistency factor이고,  $n$ 은 power-law index이다. Fig. 4에 power-law index  $n$ 을 CTAB 농도에 대하여 나타내었다. power-law index가 1이라는 것은 뉴턴성 유체의 거동을 의미하며  $n$ 이 감소하는 것은 비뉴턴성 유체 거동이 나타남을 말한다. Fig. 4의 30°C에서 측정된 결과에서  $n$ 값이 감소하는 것으로 미세구조의 변화가 나타나고 있음을 알 수 있다. 50°C에서의 거동을 살펴보면  $n$ 이 일정한 값으로 유지되고 있으며, 이는 온도가 높아짐에 따라 브라운 운동 효과에 의해 CTAB 농도가 높아져도 미세구조 전이가 일어나지 않음을 의미한다. heptanol의 화학구조 차이에 따른 거동은 Fig. 4에서 볼 수 있다. 이 중 primary heptanol은 OH기가 알킬 그룹과 나란하게 위치하므로 계면활성제 분자들이 좀 더 밀집한 구조를 가지게 된다. 반면에 secondary heptanol 또는 tertiary heptanol의 경우 알킬그룹의 옆면에 OH기가 위치하여, primary heptanol과 비교할 때, 밀집된 구조의 미셀의 형성을 지연시키게 되며, 이러한 화학구조의 영향은 30°C에서 관찰하였다. 밀집된 미셀의 형성 여부는 미세구조 전이의 중요한 요인이 되며, PMFB 결과에서 다시 설명하겠다.

### 3.2.2. NaSal의 영향

NaSal가 첨가된 용액의 유변학적 거동은 알코올이 첨가된 용액의 결과와는 뚜렷하게 구분된다. 이는 NaSal가 미셀간을 연결시켜 wormlike 미셀을 형성하는 hooking agent 역할을 하는 반면에 알코올의 경우 미셀의 표면 또는 속에 존재하여 모양이나 크기를 변화시키는 역할만을 하기 때문이다.

Fig. 5 (a)와 (b)에는 CTAB 50 mM에 대한 NaSal의 물농도를 변화시키면서 전단점도와 전단응력을 측정 한 결과를 수록

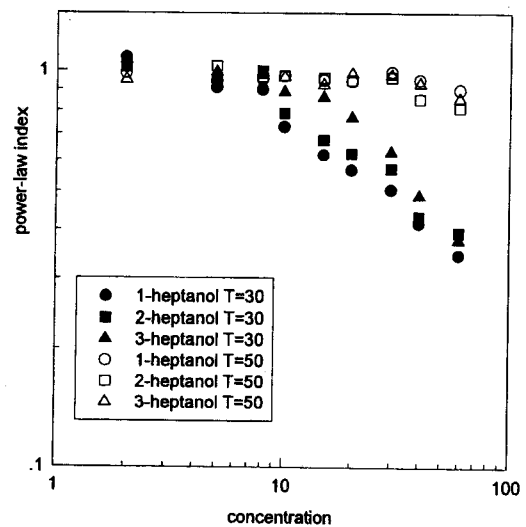


Fig. 4. Power law index  $n$  versus CTAB concentration at different heptanols and temperatures.

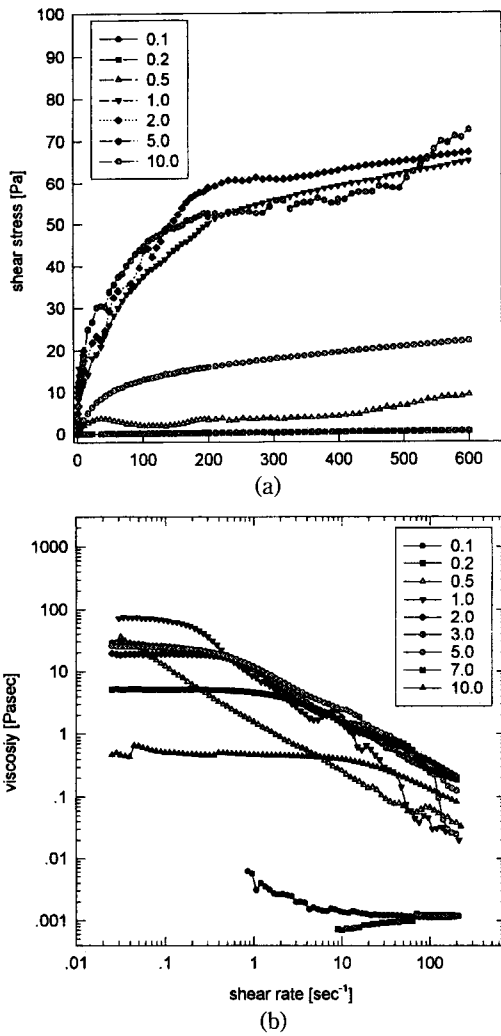


Fig. 5. Shear stress (a) and shear viscosity (b) versus shear rate as a function of molar concentration ratio, [NaSal]/[CTAB], at 25°C.

하였다. Fig. 5 (a)에서와 같이 몰비가 0.1과 0.2의 경우 뉴턴성 유체거동을 보이지만 0.5 이상의 용액에서는 비뉴턴성 유체거동이 나타남을 알 수 있다. 몰비가 증가함에 따라 유도되는 유변학적 거동의 변화를 몰비가 1.0~5.0과 10.0인 경우를 비교하면 뚜렷하게 구분됨을 알 수 있다. 즉, 1.0~5.0에서 나타났던 항복응력(yield stress)이 몰비가 10.0인 경우에는 나타나지 않는다. 이는 몰비가 1 : 1 이상인 용액의 경우 과량으로 존재하는 Sal<sup>-</sup> 이온이 미셀과 미셀 사이를 연결하고 있는 Sal<sup>-</sup> 이온의 hooking 효과를 방해하기 때문이다[30]. 즉, 이러한 과량의 Sal<sup>-</sup> 이온과 미셀을 연결하고 있는 Sal<sup>-</sup> 이온 사이에 인력이 작용하여 결합을 끊어내는 scission 과정이 일어난다. 이러한 scission 과정은 Sal<sup>-</sup> 이온의 양이 많을수록 유변학적 물성에 미치는 영향도 크게 나타나며, 그 대표적인 예로 전단 변형률 속도가 0.8 sec<sup>-1</sup>인 경우 각 몰비에 따른 전단점도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 따르면, 몰비가 1.0인 경우에 가장 큰 전단점도를 가지며 몰비가 증가함에 따라 전단점도가

유변학, 제 9권, 제 1호, 1997

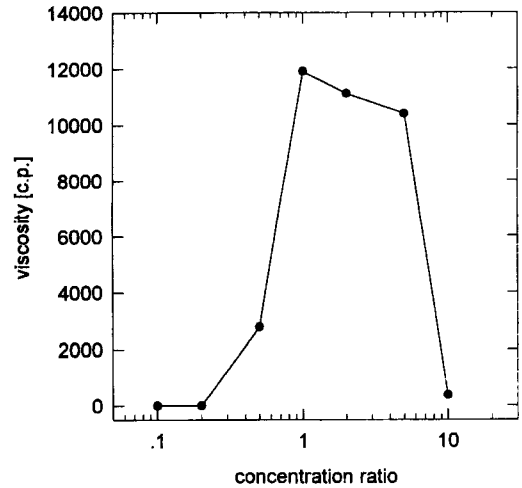


Fig. 6. Shear viscosity versus molar concentration ratio on applying 0.8 sec<sup>-1</sup> at 25°C.

감소함을 알 수 있다. 이것은 scission 과정이 일어나고 있음을 보여준다.

Fig. 5 (a)에 나타난 것과 같이 몰비가 0.5~5.0 사이에서는 항복응력이 나타난다. 항복응력은 몰비가 0.5인 경우 2 Pa, 1.0~5.0인 경우 10 Pa 정도의 크기를 가지며, 이는 계면활성제 용액이 gel을 형성하기 때문이다. 이러한 항복응력을 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 전단응력과 전단변형률 속도를 log-log 좌표계를 써서 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 전단변형률 속도가 1 sec<sup>-1</sup> 부근에서 전단응력의 기울기가 뚜렷이 변화하는 것을 볼 수 있으며, 이 때 전단응력의 크기는 10 Pa을 가진다. 낮은 전단변형률 속도 부근에서의 전단응력의 기울기가 좀 더 급하게 나타나는 데 이 영역의 전단응력을 의사항복응력(apparent yield stress)이라 한다[5]. 이러한 항복응력은 몰비가 7.0인 경우에도 10 Pa 정도의 크기를 가진다.

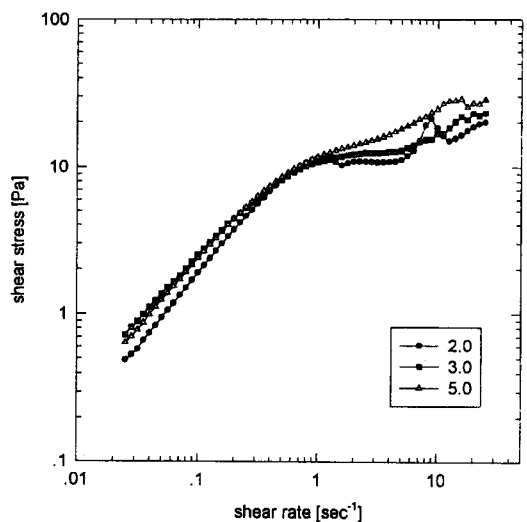


Fig. 7. Log-log plot of shear stress versus shear rate as a function of molar concentration ratio at 25°C.

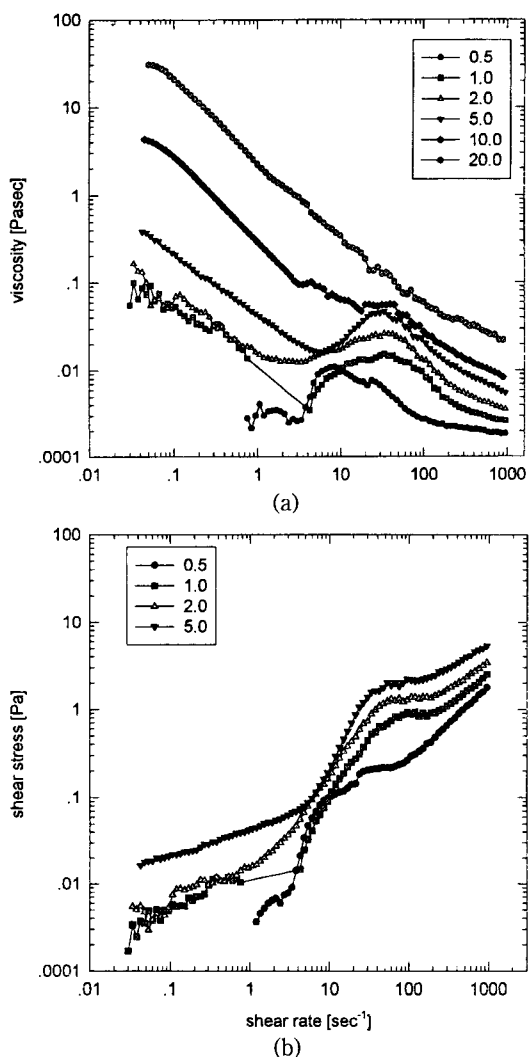


Fig. 8. Log-log plots of shear viscosity (a) and shear stress (b) versus shear rate as a function of molar concentration ratio at 25°C.

Fig. 8(a)와 (b)는 몰비를 1.0으로 고정시키고 CTAB와 NaSal의 농도를 변화시키며 전단점도와 전단응력을 측정 한 결과이다. Hu 등[27]은 몰비를 1.0으로 고정시키고 0.5 mM에서 2 mM까지 몰농도를 변화시키며 온도에 따른 전단점도를 측정하여 shear thickening 현상이 나타남을 보고하였다. 이러한 shear thickening 현상은 흐름이 가해지기 전 정적 상태 (quiescence condition)의 sol 상태를 유지하던 미셀이 전단변형률 속도가 서서히 증가함에 따라 wormlike 미셀이 흐름에 의하여 유도된 gel과 같은 응집체 (shear-induced gel-like self-assembly)인 비평형상태의 거대미셀 (supra molecule) 구조로 전이되기 때문이다. 이러한 결과는 Rehage 등[24]이 kinetic coagulation mechanism으로 묽은 용액에서 거동을 규명하였다. 흐름이 가해짐에 의해 용액속의 미셀은 서로 충돌하게 되는데 이때 미셀간의 반발력과 흐름의 세기가 미셀의 미세구조의 형성의 주요 요인이 된다. 동적응집기 (kinetic coagulation mechanism)는 흐름장 하에서 미셀간의 충돌에 의한 거

대구조를 형성하고, 이러한 거대구조는 흐름방향으로 성장하게 되며, 전단변형률 속도가 증가함에 따라 용액 속에서 충돌에 의한 거대구조 형성과 흐름에 의한 파괴가 동시에 나타난다. 그러나, 흐름이 멈추면 다시 정지 상태로 회복된다는 것이다. 이러한 shear thickening 현상은 높은 복굴절 및 흐름 시간 속도 (flow time scale)보다 긴 완화시간을 나타낸다. Fig. 8로부터 몰농도가 5.0 mM까지는 뚜렷한 shear thickening 거동을 나타냄을 볼 수 있다. 이는 일정한 전단변형률 속도의 범위에서 wormlike 미셀이 거대분자 구조를 형성하며, 더욱 전단변형률 속도가 증가하면 거대구조가 파괴되기 때문이다. 몰농도가 10.0 mM 이상이 되면 shear thickening 거동은 나타나지 않는다. 이러한 거동은 광학적 방법에 의해서도 유사하게 나타나는 데 완화시간 거동은 PMFB와 관련하여 설명하겠다.

### 3.3. 동적유동 실험결과

동적유동 실험은 wormlike 미셀이 형성되어 network이 이루어지는 NaSal가 첨가된 용액에 대하여 수행하였다. 몰비가 1.0 이상의 경우 나타나는 scission 과정의 영향을 동적유동을 통하여 규명하였다.

Fig. 9(a)와 (b)는 몰비가 1.0과 10.0인 경우의 저장탄성계수 (storage modulus)와 손실탄성계수 (loss modulus)를 실험 진동수에 대하여 도시한 것이다. 미셀 용액의 점탄성 거동에 대한 해석은 선형 점탄성 모델인 Maxwell 모델로써 설명된다. Maxwell 모델의 저장탄성계수와 손실탄성계수의 주파수 의존식은

$$G' = \frac{G_0 \omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (5)$$

$$G'' = \frac{G_0 \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (6)$$

과 같으며, 여기서  $G'$ ,  $G''$ 는 각각 저장탄성계수와 손실탄성계수이며  $\omega$ 는 주파수,  $\lambda$ 는 완화시간 (relaxation time)이다. 본 연구에서는 1개의 시간상수와  $G_0$ 를 실험결과와 비교하여 계산하였다.

Fig. 9의 실선은 Maxwell 모델에 적용한 결과이다. 몰비 1.0에 대한 Fig. 9(a)의 손실탄성계수 거동은 낮은 주파수 영역에서 선형 점탄성 이론을 따른다. 높은 주파수 영역에서 손실탄성계수가 다시 증가하는 경향을 보이는 것은 1개 이상의 시간상수를 가지기 때문이다. 반면에 몰비가 10.0인 경우에 대한 Fig. 9(b)는 높은 주파수 영역에서 선형 점탄성 모델로부터 크게 벗어나는 것을 알 수 있는데, 이는 계면활성제 용액속의 미셀이 미세구조의 변화를 일으킨 것을 의미한다.

동적유동 실험결과를 선형 점탄성 모델에 적용시켜 가장 큰 시간상수  $\tau_1$ 과  $G_0$ 를 계산하였으며 Fig. 10에  $G_0$ 를 몰비를 변화시키면서 나타내었다. 고분자 용액에서  $G_0$ 는 network 상태의 고분자 용액에서 entanglement point 사이의 평균길이 (mesh size)와 관련이 있는 물성이다. 즉,  $G_0$ 값이 감소한다는 의미는 평균길이 증가하여 network의 밀도가 감소된다는 의미이다

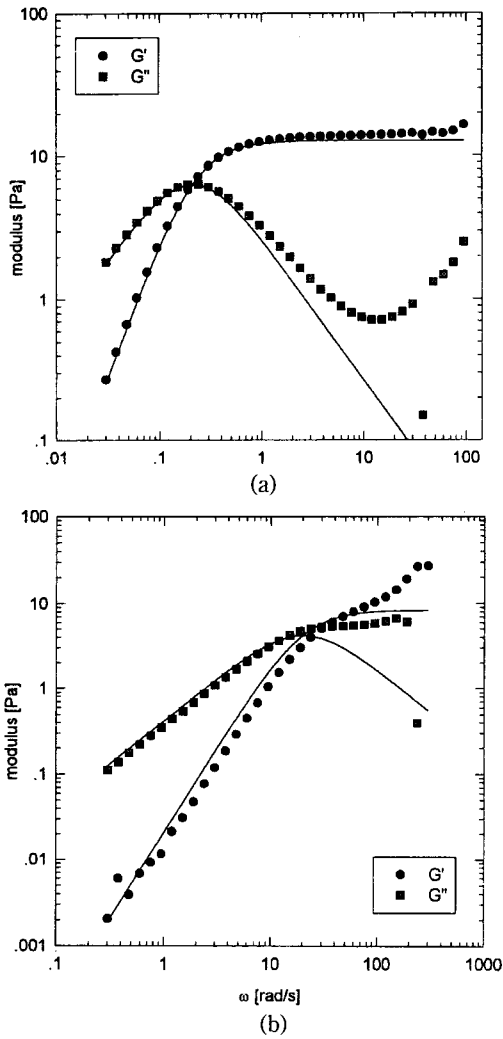


Fig. 9. Storage and loss modulus behavior as a function of applied frequency at molar concentration ratio 1.0 (a) and 10.0 (b) at 25°C.

[31]. Fig. 10에서 보면 물비가 1.0이상에서 물비가 증가함에 따라  $G_0$ 값이 감소하고 있다. 이는 wormlike 미셀의 entanglement 정도가 과량으로 투입된  $Sal^-$ 에 의해 약화되었음을 말한다.

Fig. 11(a)와 (b)에는 동적유동 실험결과를 물비에 따라 나타내었다. Fig. 11(b)는 손실탄성계수를 저장탄성계수에 대하여 도시한 것으로 선형 Maxwell 모델의 경우 완전한 반원을 나타낸다. Fig. 11(b)에서 높은 저장탄성계수를 가지는 영역에서 반원에서 벗어남을 알 수 있는데, 이는 계면활성제 용액이 1개 이상의 완화시간상수를 가지기 때문이다.

3.4. 동적 광산란 실험결과

CTAB 분자들에 의한 미셀의 미세구조 전이 및 유변학적 물성을 전단유동 및 동적유동 실험으로 규명하였다. 동적 광산란은 용액속의 미셀의 크기 및  $Sal^-$  이온의 역할을 살펴보기 위하여 미셀의 평균크기를 측정하였으며, Fig. 12에 물비에 따라

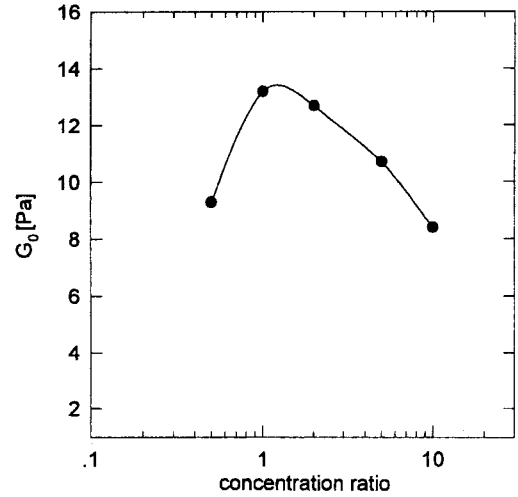


Fig. 10.  $G_0$  in Maxwell model versus molar concentration ratio.

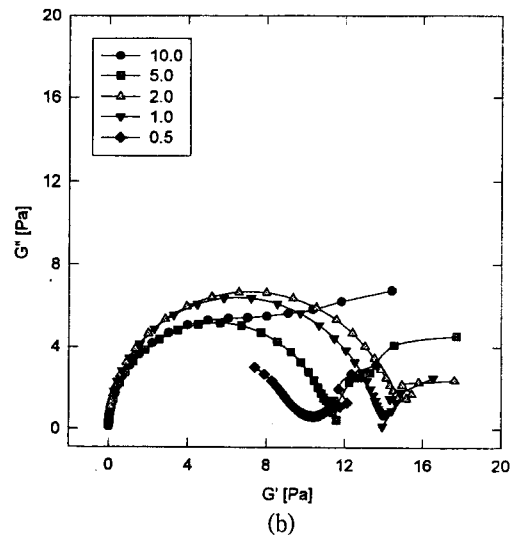
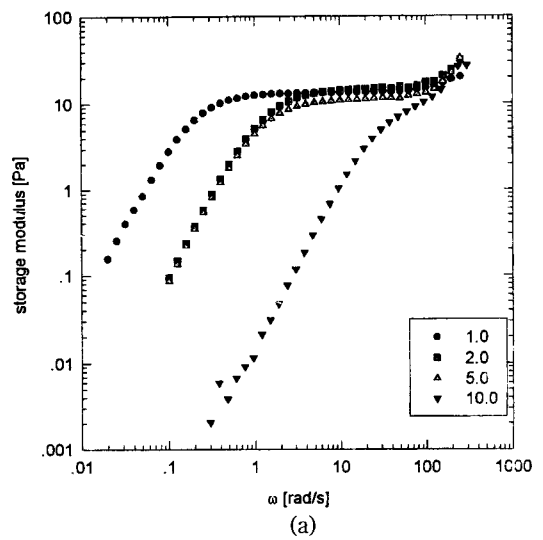


Fig. 11. (a) Storage modulus versus applied frequency as a function of molar concentration ratio at 25°C. (b) Cole-Cole plot as a function of molar concentration ratio at 25°C.

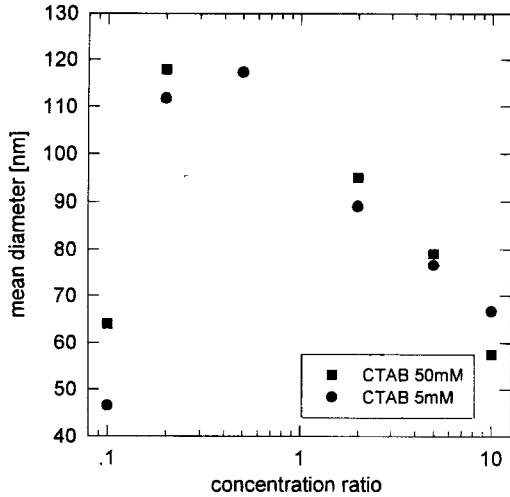


Fig. 12. Mean particle diameter versus molar concentration ratio in the basis of 5 mM (rectangle) and 50 mM (circle) CTAB concentration at 25°C.

측정된 평균크기를 도시하였다. CTAB의 기본 농도가 5 mM 과 50 mM인 경우에 대하여 실험하였다. Fig. 12에 의하면, 평균크기는 물비에 크게 의존하지만 CTAB의 농도에는 무관함을 알 수 있다. 이는 CTAB의 기본 농도가 5 mM 이상이면 이미 wormlike 미셀이 형성되어 평균크기는 크게 변하지 않으며, 평균크기는 단지 과량의  $Sal^-$  이온의 역할에 의하여 변화함을 알 수 있다.

### 3.5. PMFB 실험결과

PMFB를 이용한 광유변학적 물성 측정은 전기장이나 흐름장 등의 외부장에 의한 계면활성제 용액내의 미셀의 거동을 규명하는 데 유용한 방법이다. 복굴절은 주로 광학적 고유 비등방성(optical intrinsic anisotropy), 형태 복굴절(form birefringence) 그리고 전단변형률 속도 및 입자의 차원(dimension)에 따라 변화하는 배향인자와 같은 3가지 독립요소에 지배적으로 의존한다. 실험적으로 배향각을 측정함으로써 흐름과 입자 크기(dimension)에 지배받는 배향인자는 계산이 가능하지만 고유 비등방성 및 형태 복굴절에 의한 영향은 계산이 불가능하다. 배향인자는 흐름이 주어졌을 때 입자간의 충돌에 의한 결합(coalescence)이 가장 주된 요인이 된다.

흐름장이 주어지면 용액내의 비등방적 입자는 흐름방향으로 배향하며 흐름장의 세기가 좀 더 강해지면 미셀간의 충돌에 의해 복굴절과 흐름방향으로의 배향이 나타난다. Fig. 13(a)와 (b)에는 heptanol이 첨가된 계면활성제 용액의 물성을 도시하였다. 흐름은 5초간 일정한 steady 전단변형률 속도를 가한 후 흐름을 끊고 5초간 완화거동을 살펴보았다. Heptanol이 첨가된 CTAB 용액의 경우 흐름이 멈춰진 순간에서부터 바로 초기 상태로 회복되며, 별다른 완화 거동을 나타내지 않았다. Fig. 13(a)와 (b)에는 정상상태 흐름이 가해지고 있을 때, 계면활성제 용액이 나타낸 복굴절 및 배향각을 적용한 전단변형률 속도의 크기에 따라 표현하였다. Fig. 13(a)의 배향각을 보면, 초

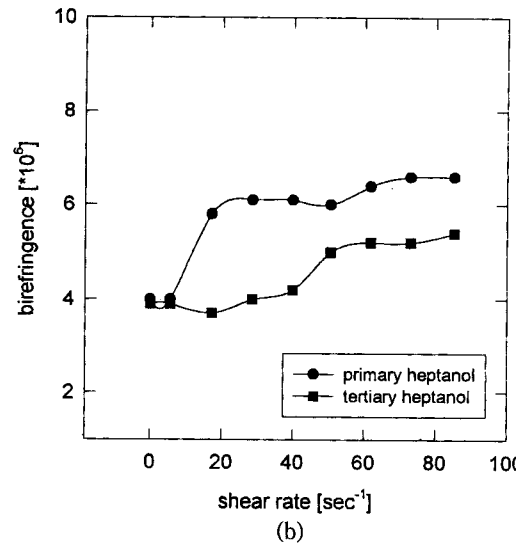
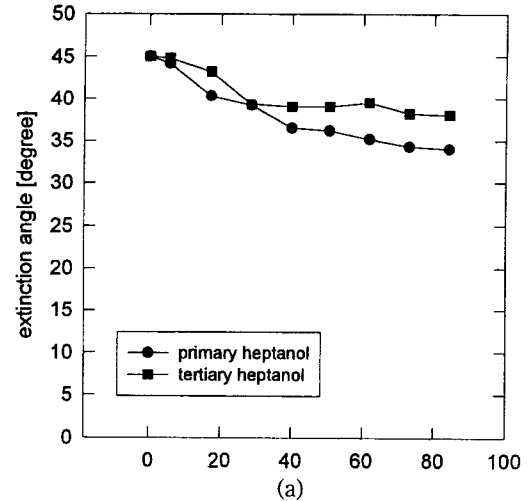


Fig. 13. Orientation angle (a) and flow birefringence (b) behaviors as a function of applied shear rate in the presence of heptanol at 25°C in PMFB study.

기상태와 흐름이 끊어진 후 45°의 값을 보였으며, 흐름이 있는 경우 흐름의 크기에 따라 그 크기가 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig. 13(b)의 복굴절도 전단변형률 속도가 증가함에 따라 그 값이 변화됨을 알 수 있다. 첨가제의 화학적 구조의 영향은 전단유동 실험결과에서 설명한 바와같이 primary heptanol의 배향 및 복굴절의 값이 secondary heptanol이나 tertiary heptanol보다 먼저 변화되고, 보다 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

NaSal이 첨가된 CTAB 용액의 광유변학적 거동은 heptanol의 거동과는 달리 긴 완화시간이 나타남을 관찰하였다. NaSal에 대한 실험은 5초의 초기단계, 20초의 일정한 전단변형률 속도를 가한 단계 그리고 20초의 완화단계로 실험하였다. Fig. 14(a)와 (b)에는 물농도비가 1.0이고 CTAB의 기본농도가 5 mM인 계면활성제 용액의  $I_{100}/I_{dc}$ 의 거동을 전단 변형률 속도를 변화시키며 경과시간에 따라 도시하였다. Fig. 14(a)에서 전단 변형률 속도가 증가함에 따라  $I_{100}/I_{dc}$ 의 크기가 증가함을 볼 수 있다. 전단변형률 속도가 2.5 sec<sup>-1</sup>의 경우 흐름이 가해진 후에



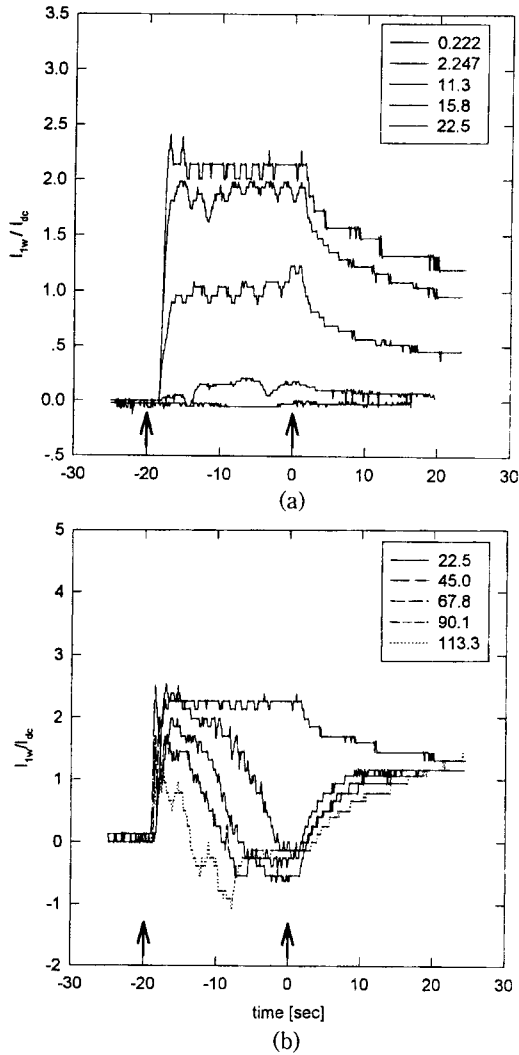


Fig 14.  $I_{1w}/I_{dc}$  versus experiment time as a function of applied shear rate at the molar concentration ratio 1.0. (a) low shear rate range (b) high shear rate range.

도 5초간의 induction 구간이 나타남을 관찰할 수 있으며, 전단 변형률 속도가 더욱 증가하면 이러한 induction 구간은 관찰되지 않았다. 또한 흐름이 0~10 sec<sup>-1</sup>사이의  $I_{1w}/I_{dc}$  신호는 흐름이 끊김과 동시에 초기 상태로 회복되지만, 전단 변형률 속도가 증가하면,  $I_{1w}/I_{dc}$ 은 매우 증가하며 흐름이 끊긴 후에도 계속 값을 가지면서 서서히 감소하는 완화경향을 보인다. 즉, NaSal이 첨가된 용액은 상대적으로 긴 완화시간을 가진다. 예를 들면 15.8 sec<sup>-1</sup>와 22.5 sec<sup>-1</sup>의 전단 변형률 속도를 갖는 흐름하에서는  $I_{1w}/I_{dc}$ 가 일정한 크기를 가지며, 지수적 완화 경향을 보인다. 이러한 완화 경향은 용액의 점탄성 성질에 의해서 나타나며 완전히 초기상태로 회복되기까지는 300초 정도의 긴 시간이 필요하다. 보다 높은 전단 변형률 속도가 가해질 경우 용액의 현탁도(turbidity)가 흐름시간에 따라 변화됨을 Fig. 14(b)에서 알 수 있다. Fig. 14(b)에 나타낸 바와 같이 22.5 sec<sup>-1</sup>보다 큰 전단 변형률 속도에서는  $I_{1w}/I_{dc}$  신호가 흐름이 가해지고 있는 동안

유변학, 제 9권, 제 1호, 1997

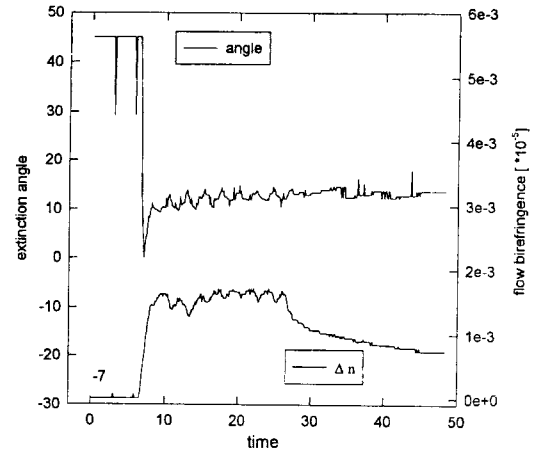


Fig. 15. Orientation angle and flow birefringence behaviors versus experiment time at 15.8 sec<sup>-1</sup> at the molar concentration ratio 1.0.

안 감소하다 흐름이 끊기면 다시 증가한후 낮은 전단 변형률 속도일 경우와 유사한 완화경향을 보임을 관찰하였다. 이는 강한 흐름장에 의하여 용액내의 미세구조의 변화에 의하여 현탁도에 변화가 생겼음을 나타내며, 이러한 구조변화는 흐름이 끊어짐과 동시에 다시 회복됨을 신호의 증가로부터 알 수 있다. 또 전단 변형률 속도가 증가할수록 신호가 감소하는 시간은 점점 빠른 시간에 일어나며, 신호가 다시 증가하는 시간은 흐름을 끊는 단계와 모두 일치한다. Fig. 15는 전단 변형률 속도가 15.8 sec<sup>-1</sup>인 경우 복굴절과 배향각을 도시하였다. 복굴절은 초기 상태에 10<sup>-7</sup>의 차수를 가지며, 흐름이 가해지면 큰 차수의 값으로 증가하며 흐름이 멈춘후 서서히 감소하는 완화경향을 보인다. 반면에 배향각의 경우는 초기 상태에 45°를 유지하다가 흐름이 주어지면 급격하게 감소하여 10°까지 감소하며, 흐름이 멈춘후에도 다시 회복되지 않고 일정한 값을 유지하고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

NaSal과 heptanol이 첨가된 계면활성제 CTAB 용액의 미세 구조 변화에 따라 나타나는 다양한 유변학적 물성거동을 전단/동적 유동실험, 동적광산란 및 PMFB를 통하여 관찰하였다. NaSal과 heptanol이 첨가된 용액의 유변학적 물성은 뚜렷한 차이를 나타내었다. heptanol이 투입된 용액의 경우 미셀 속으로 heptanol 분자가 침투하여 mixed micelle을 형성하며, 미세구조 전이를 일으키게 된다. 이때 heptanol 침투에 따른 계면활성제 및 heptanol 분자들이 형성된 미셀의 밀집된 정도가 구조전이에 가장 중요한 요인이 된다. 화학구조의 영향은 이러한 밀집된 구조의 형성을 용이하게 하는 primary heptanol이 secondary 또는 tertiary heptanol보다 현저한 구조전이 거동을 유도함을 확인하였다. NaSal가 첨가된 용액의 경우 미셀이 wormlike 미셀을 형성함에 따라 점탄성 거동을 보이고 이에 따라 독특한 유변학적 물성을 나타남을 관찰하였다. 전단유동 거동에서

의사항복응력이 나타남을 관찰하였고 물농도비가 1.0 이상의 경우 과량의  $\text{Sal}^-$  이온에 의해 scission process가 나타남을 규명하였다. 동적 유동실험에서는 실험 결과가 선형 점탄성 모델과 일치하며, 이러한 점탄성 거동에 의해 긴 완화시간을 갖는 완화거동을 PMFB를 통하여 확인하였다.

### 참고문헌

- H. Hoffmann, G. Platz, H. Rehage and W. Schorr, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **17**, 275 (1982).
- I. Vikholm, G. Douheret, S. Backlund and H. Høiland, *J. Colloid Interface Sci.*, **116**, 582 (1987).
- T. Imae and S. Ikeda, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5216 (1986).
- Z. Lin, J.J. Cai, L.E. Scriven and H.T. Davis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5984 (1994).
- Z. Lin, *Langmuir*, **12**, 1729 (1996).
- G.M. F{0f8}rland, J. Samseth, G. Høiland and K. Mortensen, *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 163 (1994).
- N. Nemoto and M. Kuwahara, *Langmuir*, **9**, 419 (1993).
- S.C. Ng, L.M. Gan and C.H. Chew, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 64 (1992).
- T. Imae, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5953 (1990).
- S.J. Candau, E. Hirsch and R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 521 (1985).
- K.F. Morris and C.S. Jr. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **98**, 603 (1994).
- V.K. Jindal, J. Kalus, H. Pilsl, H. Hoffman and P. Lindner, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3129 (1990).
- R.L. Hoffmann, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **17**, 161 (1982).
- H.A. Barnes, *J. Rheol.*, **33**, 329 (1989).
- U.R.K. Rao, C. Manohar, B.S. Valaulikar and R.M. Iyer, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3286 (1987).
- A. Heindl, J. Strnad and H.H. Kohler, *J. Phys. Chem.*, **97**, 742 (1993).
- H. Rehage and H. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4712 (1988).
- F. Kern, R. Zana and S.J. Candau, *Langmuir*, **7**, 1344 (1991).
- J.F. Berret, *J. Appell and G. Porte, Langmuir*, **9**, 2851 (1993).
- J.F.A. Soltero and J.E. Puig, *Langmuir*, **12**, 2654 (1996).
- M.E. Cates and S.J. Candau, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 6869 (1990).
- J.K. Backus and H.A. Scheraga, *J. Colloid Interface Sci.*, **6**, 508 (1951).
- T. Shikata, S.J. Dahman and D.S. Pearson, *Langmuir*, **10**, 3470 (1994).
- H. Rehage, I. Wunderlich and H. Hoffmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **72**, 51 (1986).
- J. Schellman and H.P. Jensen, *Chemical Review*, **87**, 1359 (1987).
- G.G. Fuller, *J. Rheol.*, **28**, 61 (1984).
- Y. Hu, S.Q. Wang and A.M. Jamieson, *J. Rheol.*, **37**, 531 (1993).
- Y. Hu, S.Q. Wang and A.M. Jamieson, *J. Colloid Interface Sci.*, **156**, 31 (1993).
- T. Imae, A. Abe and S. Ikeda, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1548 (1988).
- Y. Hu, C.V. Rajaram and A.M. Jamieson, *Langmuir*, **10**, 80 (1994).
- T.M. Clausen, P.K. Vinson, J.R. Minter, H.T. Davis, Y. Talmon and W.G. Miller, *J. Phys. Chem.*, **96**, 474 (1992).