

아세탈型 非이온性 界面活性劑의 粘彈性에 관한 研究

孫周煥 · 李承烈 · 南基大* · 金裕培*

仁荷大學校 工科大學 化學工學科

*忠北大學校 工科大學 工業化學科

Studies on the Viscoelasticities of Acetal Type Nonionic Surfactants

Shon, Joo-Hwan · Lee, Seung-Youl

Nam, Ki-Dae* · Kim, Yu-Bae*

Dept. of Chemical Engineering, Inha University

**Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University*

(Received April 15, 1988)

ABSTRACT

Properties of aqueous solution, that is, the viscosities and solubilities of benzene were observed in relation to critical micelle concentration of each alkyl aldehyde polyoxyethylene glycol acetal type surfactant.

These showed that the minimum points in specific viscosity/concentration-concentration curves were corresponded with the critical micelle concentration obtained by surface tension and appeared the remarkable increase of non-Newtonics according to the increase of the number of carbon in hydrophobic groups. The fluidity of non-Newtonics is not observed by a little increase of the degree of polymerization in polyoxyethylene glycol groups.

I. 緒 論

界面活性劑가 洗滌, 染色, 農藥, 塗料, 醫藥, 化粧品, 食用乳化劑 및 그밖의 여러 分野에서 利用되는 것은 이들의 表面張力, 起泡力, 乳化力, 浸透性, 濕潤力, 分散力 및 可溶化能 등 여러가지 作用에 基因되는 것으로 오늘에 이르러서는 많은 種類의 界面活性劑가 合成되고 있다. 界面活性劑의 化學構造上 本質的인 特徵은 極性 또는 親媒性이 다른 적어도 두개 이

상의 機能部分으로 이루어진 이른바 二重親媒構造 (amphipathic structure) 라는 點이다. 이러한 構造의 特徵은 界面活性劑가 흔히 使用되는 濃度에서 大部分 미셀(micelle)을 形成하여 溶存하게 되고 또 이것의 溶液에 接하는 다른 相과의 界面에서 機能部分의 作用으로 말미암아 選擇的인 特殊한 配向이 이루어져 吸差되어서 界面의 狀態 또는 性質을 크게 變化시키는 바와 같은 基本的 性質을 갖게 한다. 界面活性劑의 界面에서의 여러가지 作用, 可溶化, 洗滌作用 및 앞으로 많이 研究되어야 할 相間移動觸媒로서

作用 등을 이용한 多彩로운 實用性은 모두 이와같은 基本的性質과 直接的으로 크게 관련되는 것으로 界面活性劑의 作用理論에 대하여는 몇가지 文獻^{1,2,3}이 있다.

界面活性劑가 가장 重要的 要因을 갖는 것은 臨界 미셀濃度 (critical micelle concentration; CMC) 以上の 濃도에 있어서도 分子會合을 일으키어 여러가지 形狀의 미셀을 갖는다고 Hartley의 球型設을 中心으로 論議되고 있다^{4,5}. 특히 黑岩⁶은 非이온性 界面活性劑중 polyoxyethylene glycol 類에 대한 粘度特性을 研究檢討한 바 여러가지 形狀으로 미셀을 推論하였지만 polyoxyethylene의 重合도에 依存하는 것이 아니고 疎水性基인 알킬基의 重類 및 構造에 密接한 關係가 있다는 것을 밝힌 바 이는 濃度變化에 따른 겔狀의 變化와 化學構造變化에 따른 것이다^{7,8}.

非이온性界面活性劑의 濃厚水溶液은 매우 粘稠하고 겔狀에 가까운 性質을 나타내고 있어 물을 가해도 그 狀態에서는 分散하기에 저마다 각각 다르게 되고 있어 이 性質을 取級하는데 많은 問題點을 갖고 있다. 이것을 究明하기 위하여는 濃厚溶液의 動的粘彈性을 測定하여 이들에 대한 物理的 性質에 따른 構造變化에 있어 여러가지 樣狀이 研究되고 있다.

本 研究에서는 仁荷大學校 有機合成實驗室에서 合成된 alkyl acetal型 polyoxyethylene 類 12種에 대한 것을 試料로 擇하였다. 이들 각각에 대한 膠質學的 研究의 目的으로 油類나 一部染料등과 같은 물의 難溶性物質인 것에 非이온性界面活性劑의 水溶液에 대한 溶解性 및 미셀形成에 있어 流動性 및 濃厚한 水溶液에서의 粘彈性을 濃度 및 溫度變化에 따라 測定하여 이들에 대한 曇點, 臨界미셀濃度, 化學構造 및 粘性에 대한 舉動을 比較檢討하였다.

II. 材料 및 方法

本 研究에서 研究對象으로 한 試料의 化合物을 一括하여 Scheme 1에 圖示하였다.

1. 벤젠의 溶解性 測定

1) 試料의 調製

alkyl aldehyde polyoxyethylene glycol acetal 類 12種에 대한 試料를 少段數 上層完全除去型

向流分配 分離方法⁹에 의하여 되도록 純粹한 物質을 얻어 出發物質로 하였다. 이들 각각에 대하여 一定濃度の 水溶液을 25ml 씩 取하여 50ml容 플라스크에 넣고 마이크로 피펫으로 벤젠 一定量을 少量씩 加하여 常溫에서 一定時間 攪拌하여 벤젠을 溶解시켜 試料로 使用하였다.

2) 透明度의 測定

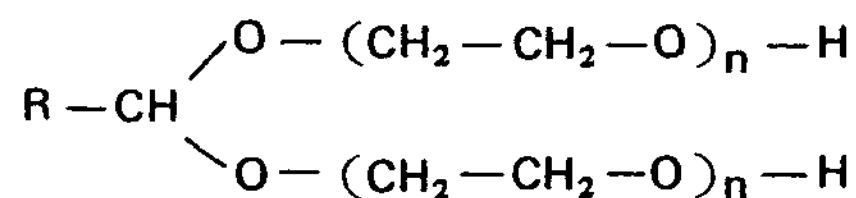
II-1-1)의 方法에 따라 調製한 試料 一定濃度の 水溶液에 有機溶媒인 벤젠을 加하여 이들에 대한 透明度를 測定하는데는 島津製作所製 A.K.A 50型 光電比色計를 使用하였고, 蒸溜水의 透過率 I_{H_2O}/I_0 에 대하여 각 試料液의 透過率 I/I_0 에 대하여 각 試料液의 透過率의 百分率을 透明度로 하였다.

$$\text{透明度} = \frac{I}{I_{H_2O}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 I 나 I_{H_2O} 는 각각 同一한 두께를 갖는 試料나 蒸溜水層을 透過한 光의 세기로 여기서 最大吸收波長(λ_{max})은 $400 m\mu$ 의 範圍內에서 行하였다.

3) 溶解量의 測定

一般的으로 界面活性劑 水溶液에 벤젠과 같은 難溶性物質을 添加하면 처음에는 잘 溶解하고 그 다음 飽和量을 넘은 溶液은 乳化狀態로 되어 急速히 混濁한다. 이때까지 加한 벤젠의 量을 溶解化量으로 하여



code address

(1);	R = C ₅ H ₁₁ ,	n=2,	C ₆ -4
(2);	R = C ₇ H ₁₅ ,	n=2,	C ₈ -4
(3);	R = C ₉ H ₁₉ ,	n=2,	C ₁₀ -4
(4);	R = C ₁₁ H ₂₃ ,	n=2,	C ₁₂ -4
(5);	R = C ₅ H ₁₁ ,	n=3,	C ₆ -6
(6);	R = C ₇ H ₁₅ ,	n=3,	C ₈ -6
(7);	R = C ₉ H ₁₉ ,	n=3,	C ₁₀ -6
(8);	R = C ₁₁ H ₂₃ ,	n=3,	C ₁₂ -6
(9);	R = C ₅ H ₁₁ ,	n=4,	C ₆ -8
(10);	R = C ₇ H ₁₅ ,	n=4,	C ₈ -8
(11);	R = C ₉ H ₁₉ ,	n=4,	C ₁₀ -8
(12);	R = C ₁₁ H ₂₃ ,	n=4,	C ₁₂ -8

Scheme 1. Various aliphatic aldehyde polyoxyethylene glycol acetals

試料의 稀薄한 透明度와 벤젠의 添加量과 關係를 Fig. 1, 2에 圖示하였고 C_6-8 인 경우만 擇하여 濃度變化에 따른 것을 Fig. 3에 圖示하였다. 그리고 濃度變化에 따른 θ 變化를 Fig. 4에 圖示하였고, 벤젠의

溶解성에 관한 것은 Fig. 5에 圖示하였다.

2. 流動性 測定

本 實驗에서 使用한 alkyl aldehyde polyoxy et-

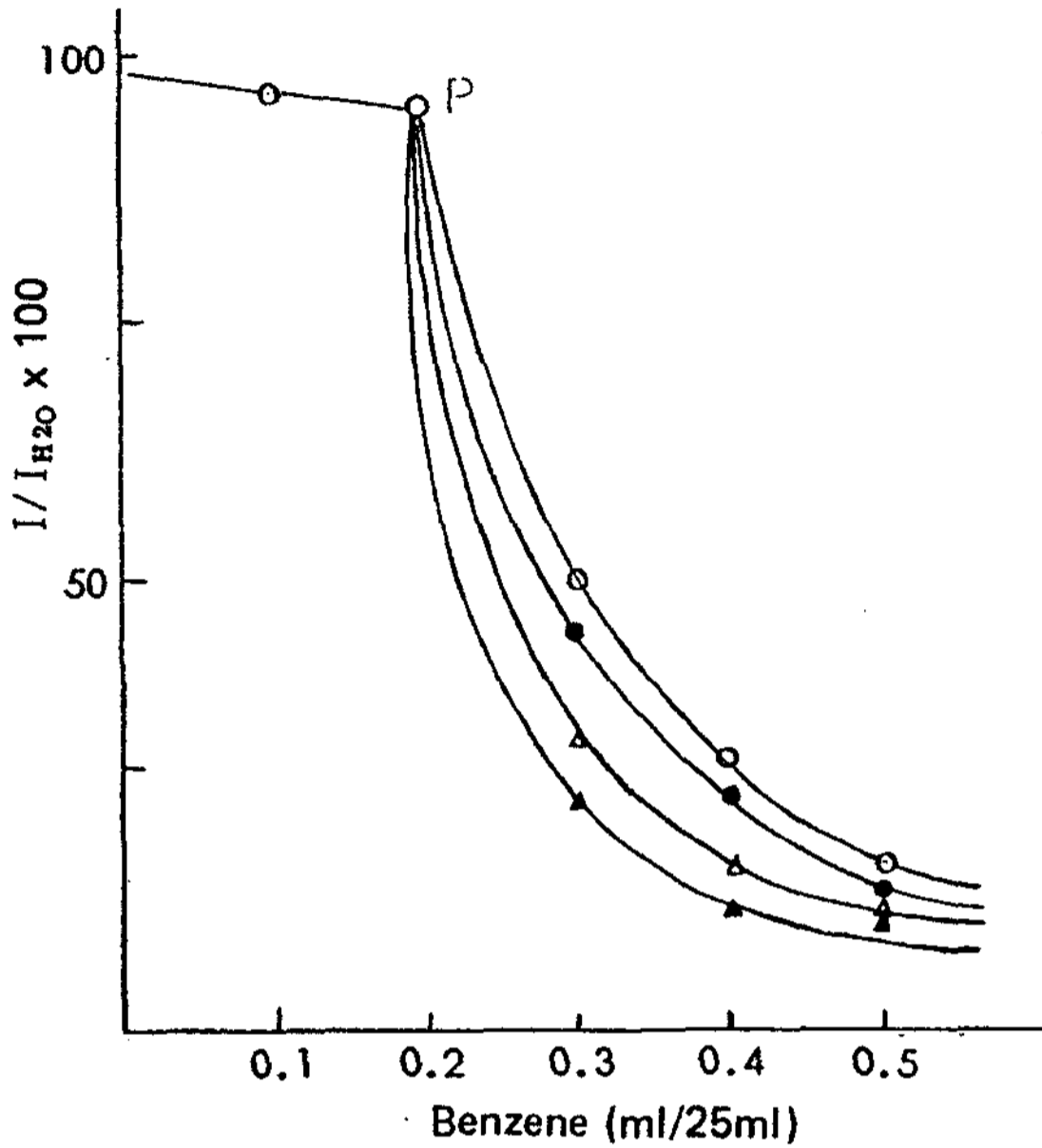


Fig. 1. Relation of the transparency and benzene at diluted solution at 25°C

○ ; C_6-4 , ● ; C_8-4 ,
△ ; $C_{10}-4$, ▲ ; $C_{12}-4$

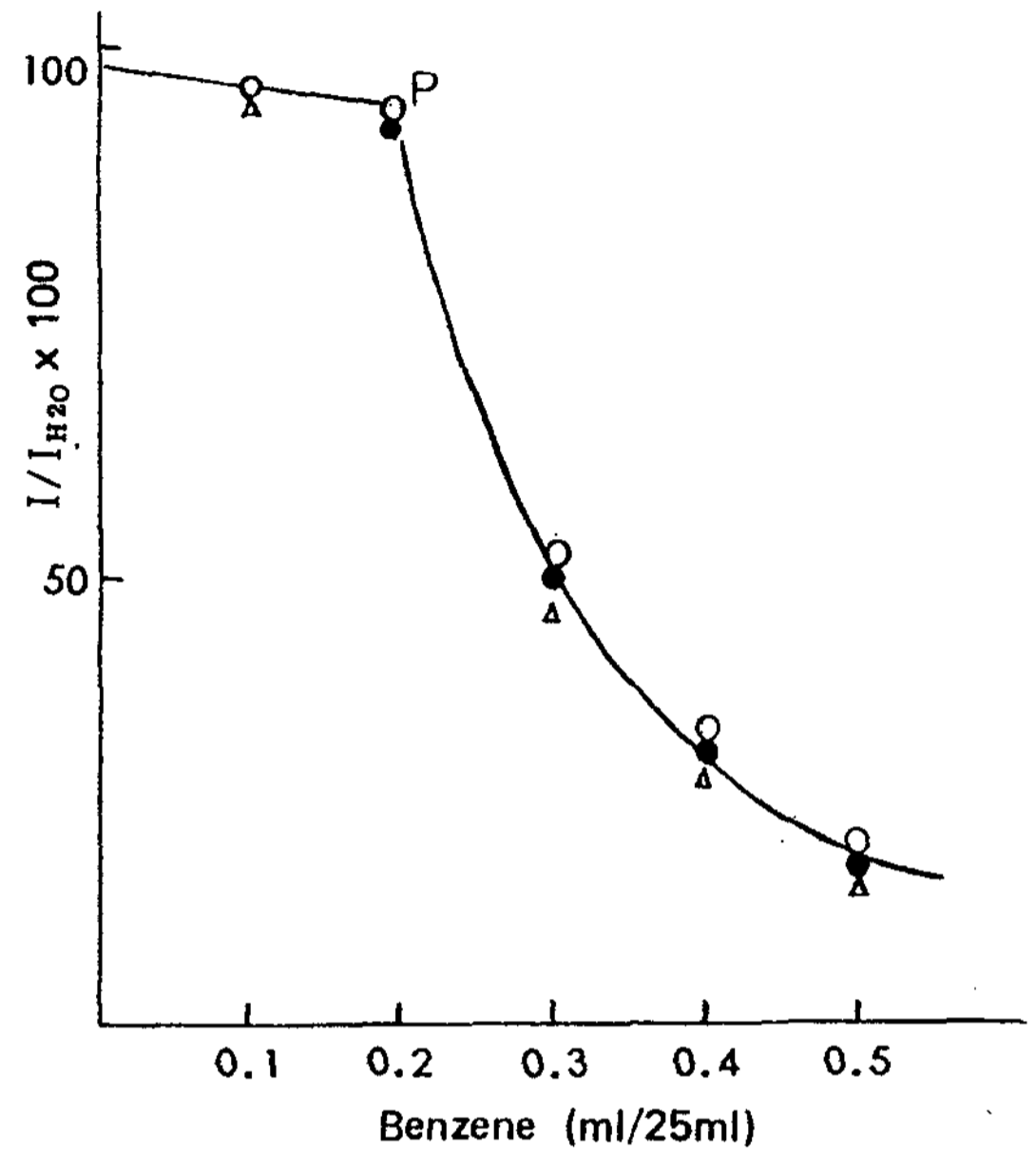


Fig. 2. Relation of the transparency and benzene at dilution solution at 25°C

○ ; C_6-4 ● ; C_6-6 △ ; C_6-8

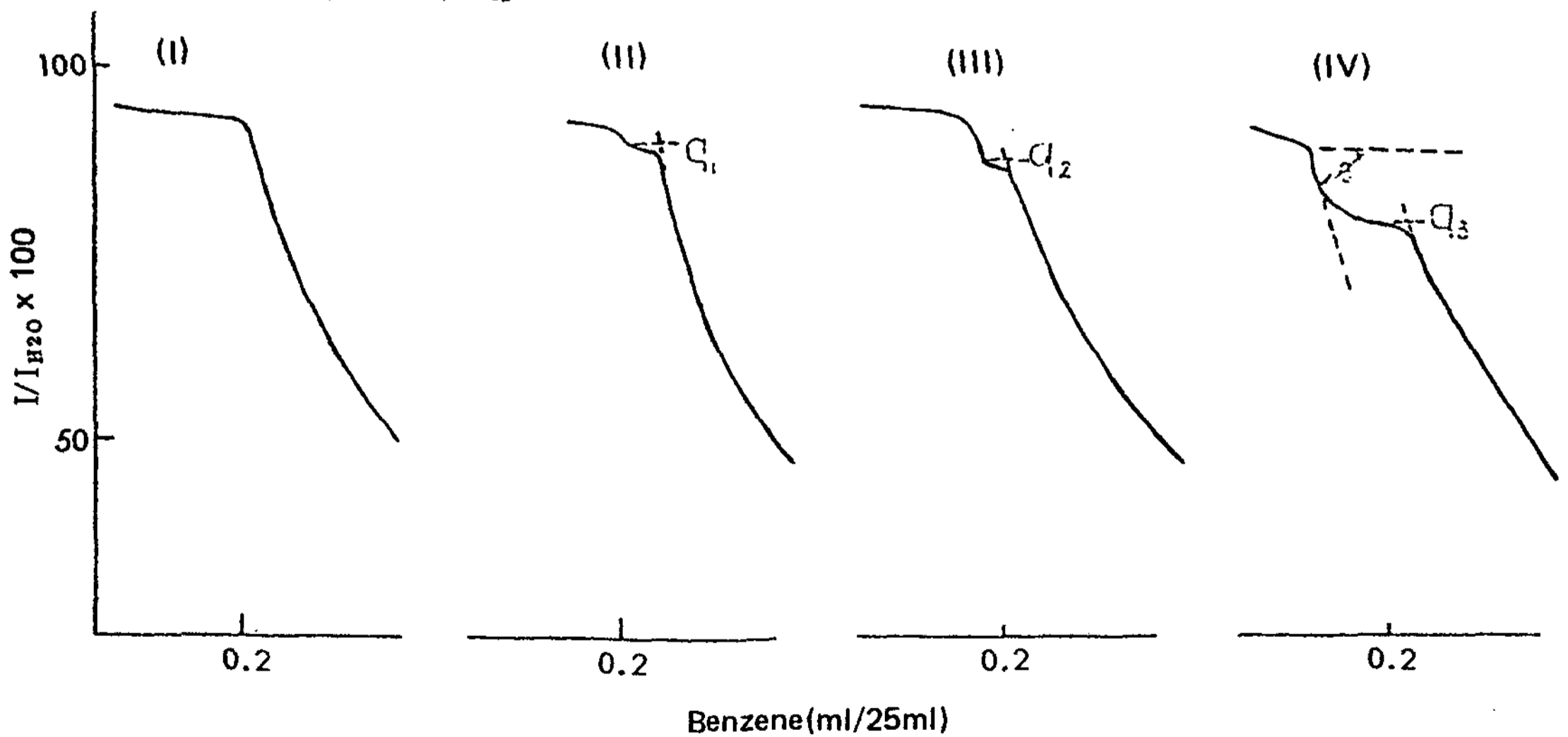


Fig. 3. Relation of transparency and benzene of caproic aldehyde tetraethylene glycol acetal by the concentration transition

(I) ; 0.8g/dl (II) ; 1.0g/dl (III) ; 2.0g/dl (IV) ; 3.0g/dl

hylene glycol系 非이온性界面活性劑類 C₆-4, C₆-4, C₁₂-4, C₆-6 및 C₆-8 5種에 대하여 각각 1% 以下の 一定濃度の 水溶液으로 하여, Oswald Viscositimeter의 傾斜型 粘度計를 使用하여 粘度를 測定하였다. 이때 實驗溫度는 40°C, 50°C, 60°C 및 70°C로 ± 0.2°C 一定溫度를 維持하기 위하여 粘度測定用 恒溫水槽內에서 行하였다.

이때 運動에너지의 誤差는 試料水溶液이 1% 以下이므로 다음 關係式이 誘導된다.

$$(\Delta \eta_{rel})_{K.E} = \frac{mg HR^4}{64 L^2} \cdot \frac{\rho_0^2}{\eta_0^2} \left(\frac{t}{t_0} - \frac{t_0}{t} \right) \quad (2)$$

(2)式에서 $(\Delta \eta_{rel})_{K.E} < 0.0006$ 이므로 이 값은 無視되어 試料의 각 水溶液에 流下되는 時間을 測定하여 相對粘度(η_{rel}) 및 比粘度(η_{sp})를 각각 구하였다. 이때 最大前斷力 13.37 dyne/cm²였다.

이 結果 각 試料의 一定濃度の 水溶液에 對하여 一定溫度에서의 相對粘度를 測定한 것은 Fig. 6에 比粘度 / 濃度對濃度 變化를 plot 한 것은 Fig. 7 그리고 濃度變化에 따라 比粘度 / 濃度對濃度變化를 plot

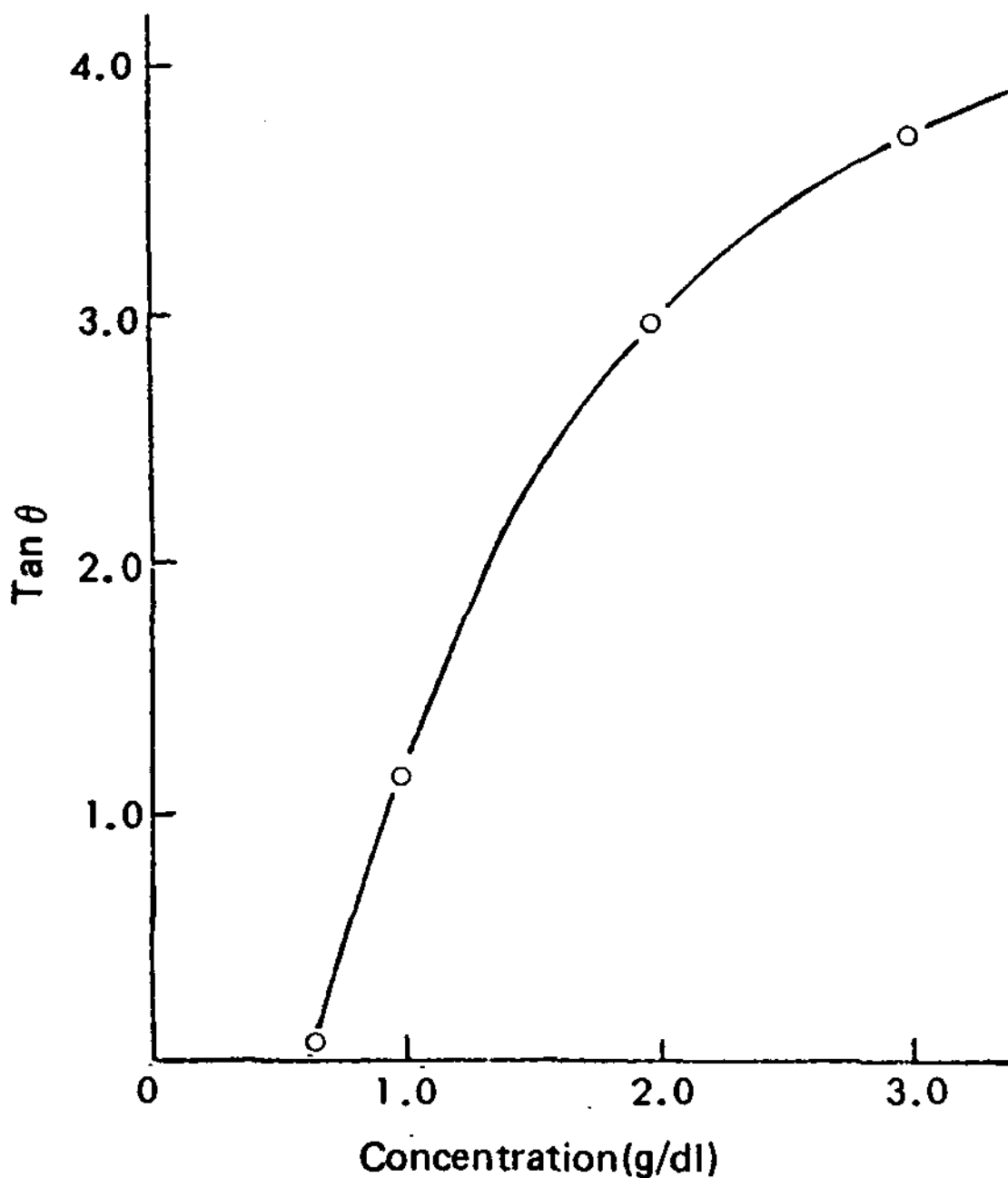


Fig. 4. Tangent angles of caproic aldehyde tetraethylene glycol acetal by the concentration transition

한 것이 Fig. 8, 9, 10 이고, 이들의 還元粘度와 濃度變化를 plot 한 것이 Fig. 11, 12, 13에 圖示하였다.

3. 濃厚溶液의 粘彈性 測定

1) 試料의 調製

alkyl aldehyde polyoxyethylene glycol acetal型 非이온性界面活性劑 12種의 試料溶液의 調製는 우선 濃厚溶液 80%溶液을 調製한 후 必要量의 蒸溜水를 加하여 70%, 60%, 50%, 40% 및 30% 溶液으로 連續적으로 稀釋調製하였다. 어느 경우이고 約 60°C의 蒸溜水를 使用하였고 하루밤 이상 放置한 후 試驗하였다.

2) 粘彈性 測定方法

II-3-1의 方法으로 調製된 試料 12種에 對하여 動的 粘性率과 剛性率를 測定하는데는 Oscillational ratiometer로 行하였고 Hatschek Schwedoff 式⁹⁾

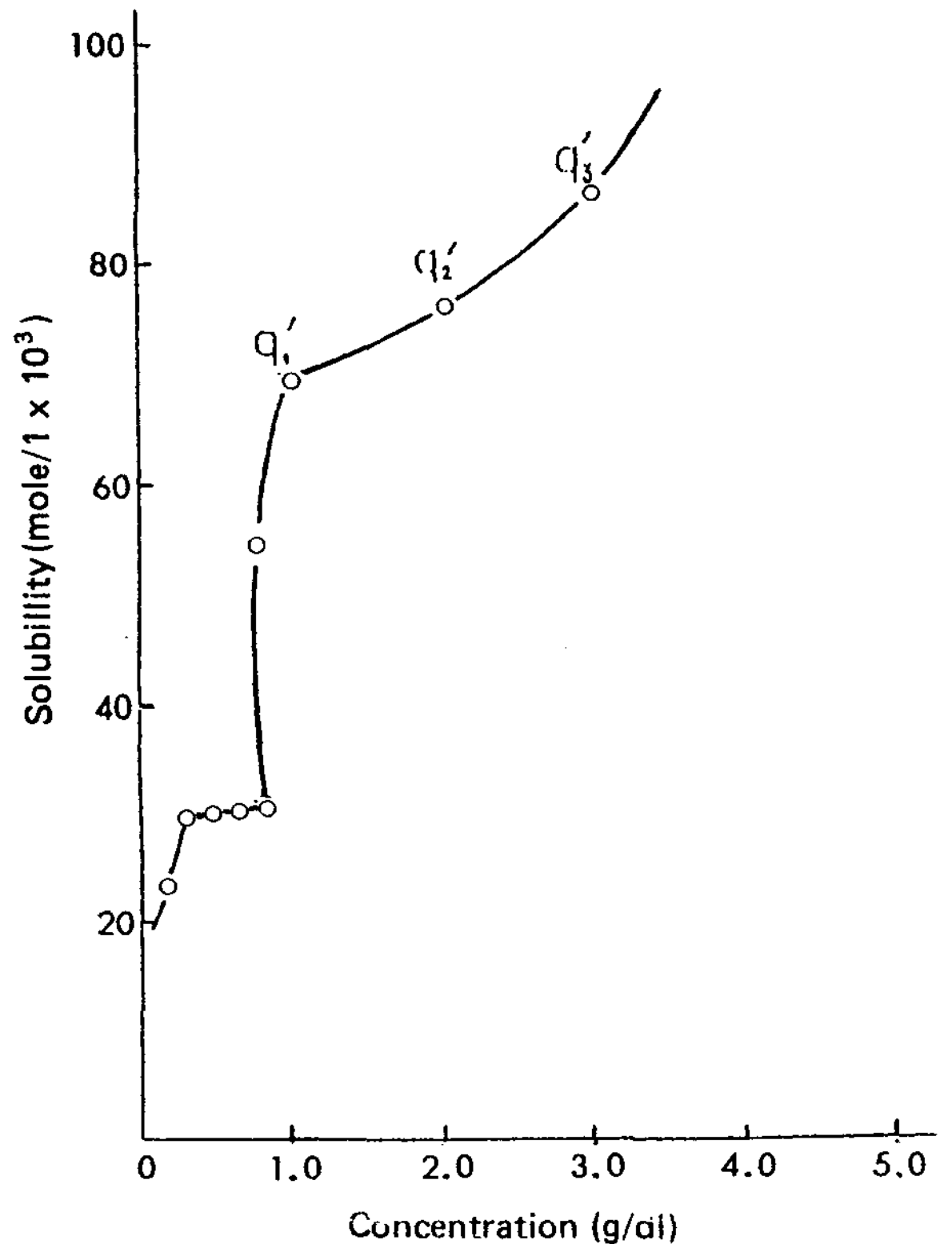


Fig. 5. Solubility curve of benzene and caproic aldehyde tetraethylene glycol acetal by the concentration transition

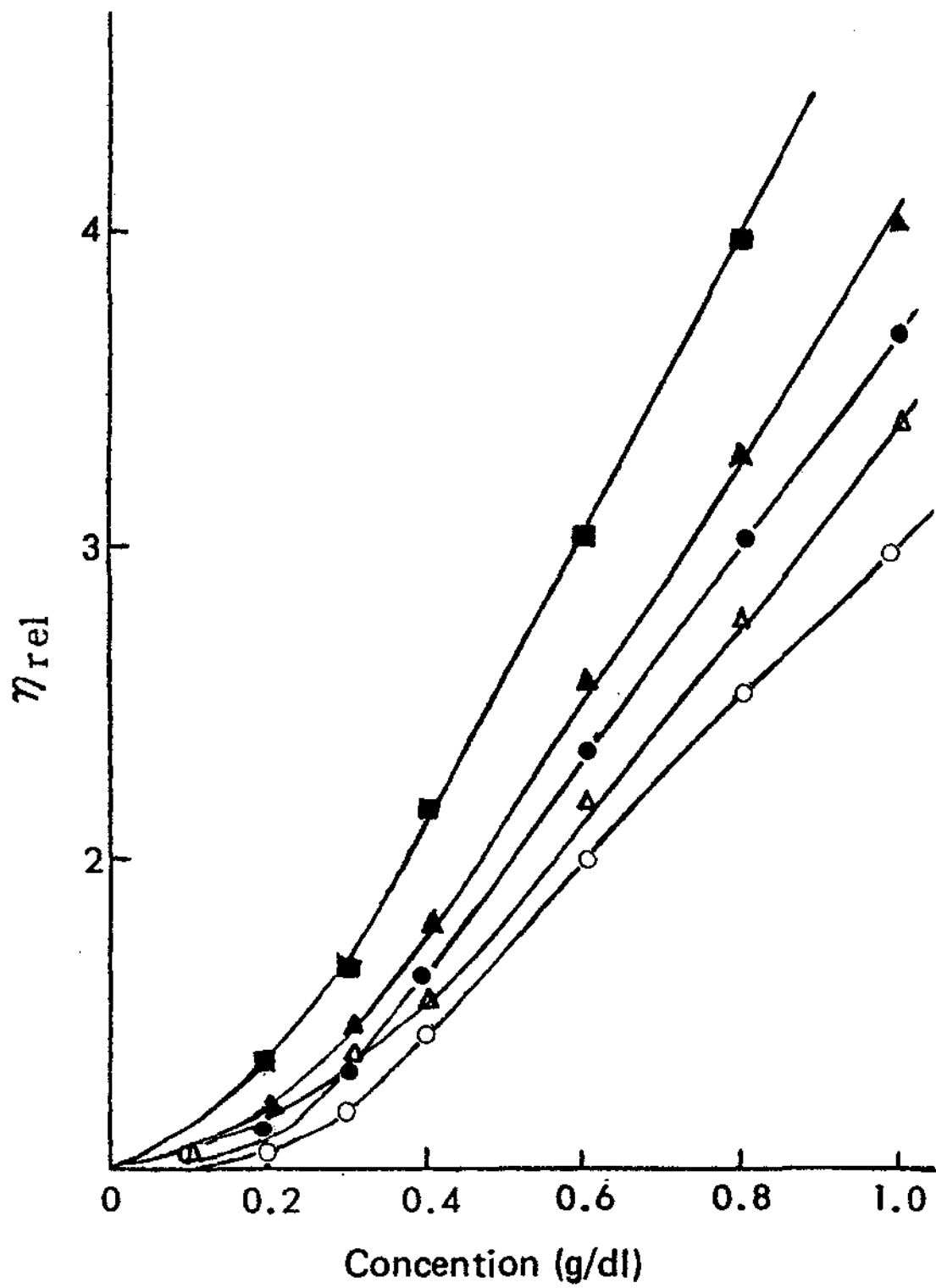


Fig. 6. Relative viscosity of alkyl poly ethylene acetals
 ○ ; C₆-4, ● ; C₈-4, ▲ ; C₁₀-4,
 △ ; C₆-6, ■ ; C₆-8

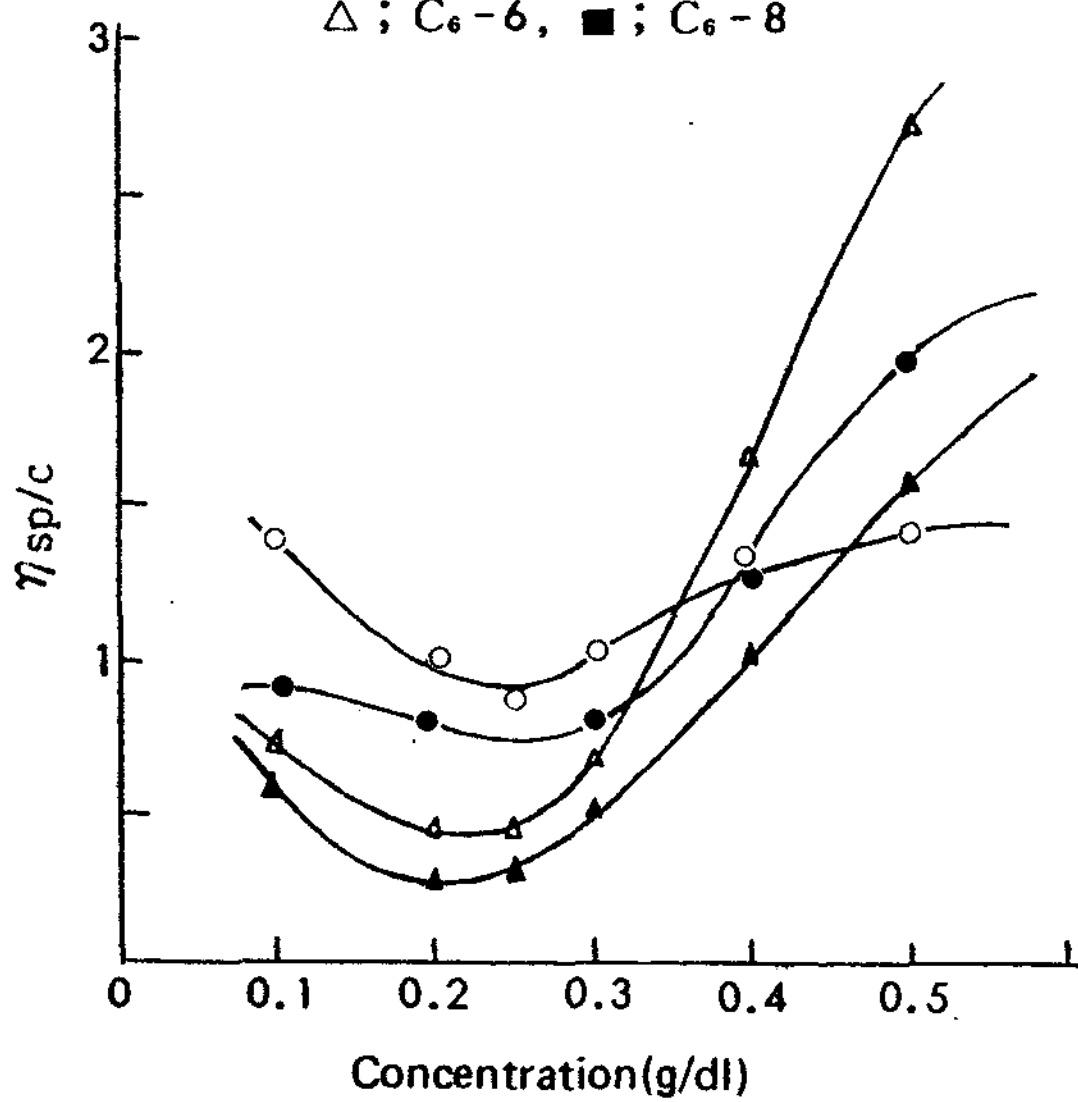


Fig. 8. Specific viscosity of various temperature of caproic aldehyde diethylene glycol acetal
 ○ ; 40°C, ● ; 50°C,
 △ ; 60°C, ▲ ; 70°C

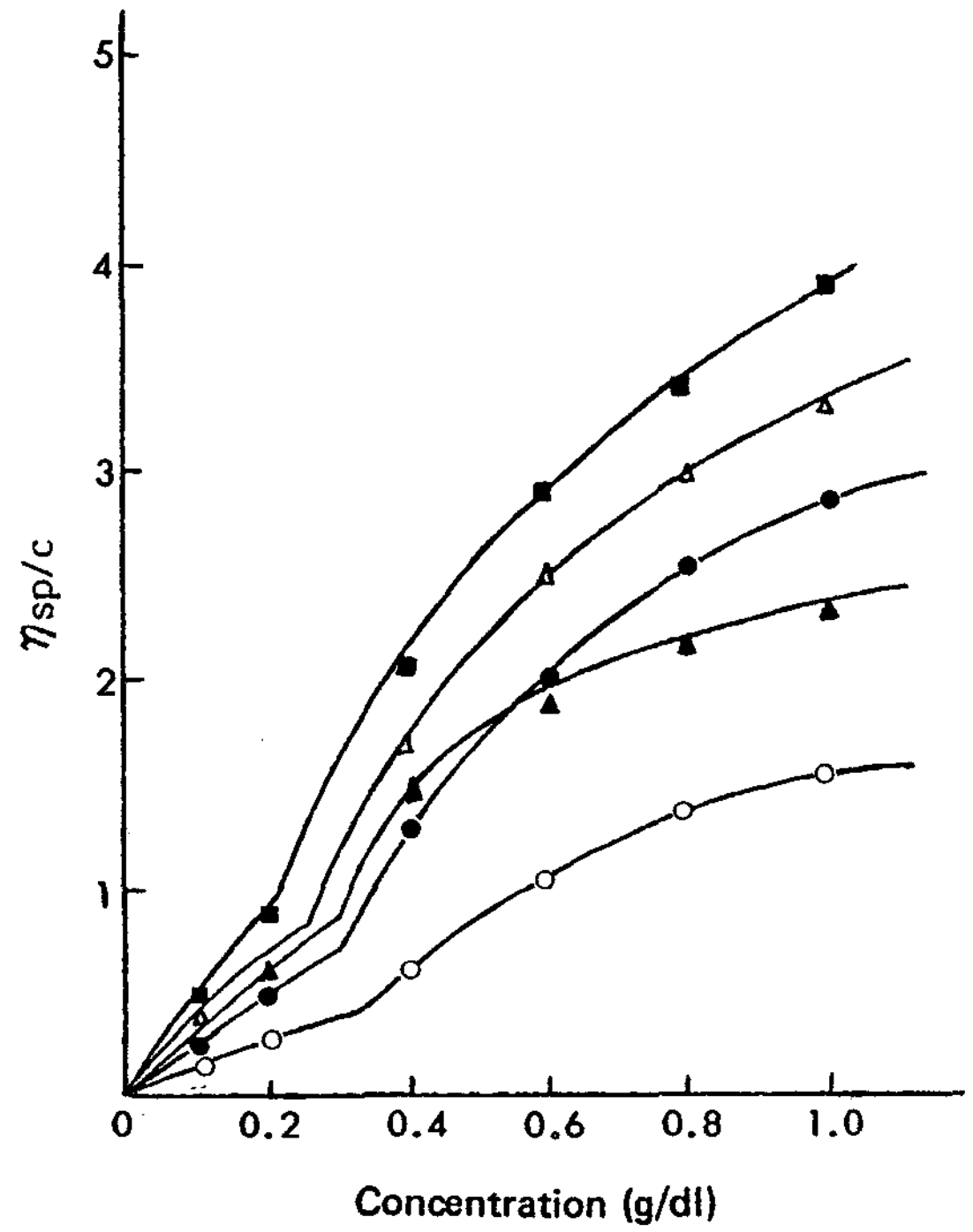


Fig. 7. Specific viscosity of alkyl poly ethylene glycol acetals
 ○ ; C₆-4, ● ; C₈-4, △ ; C₁₀-4,
 ▲ ; C₆-6, ■ ; C₆-8

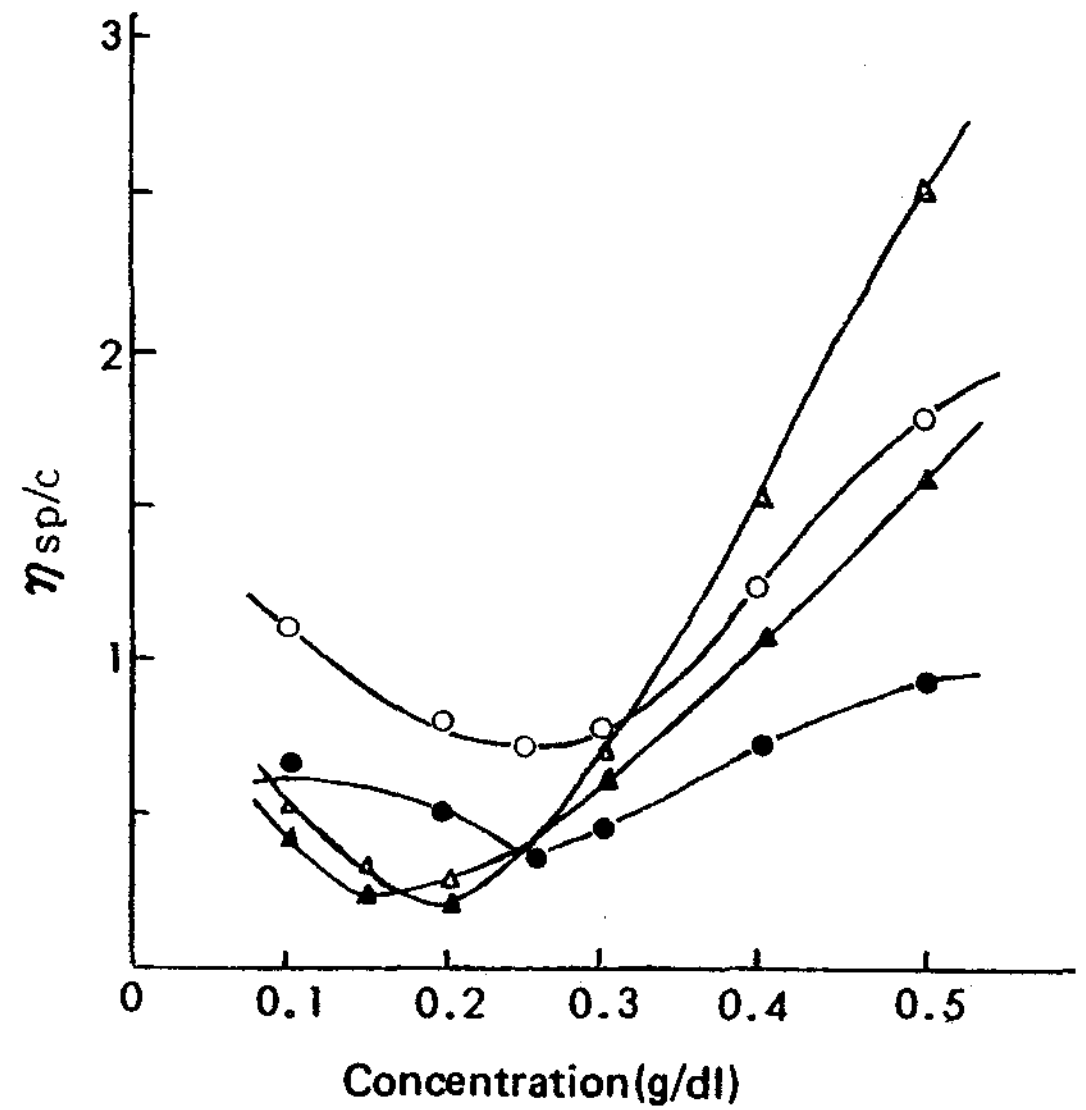


Fig. 9. Specific viscosity of various temperature of capryl aldehyde diethylene glycol acetal
 ○ ; 40°C, ● ; 50°C,
 △ ; 60°C, ▲ ; 70°C

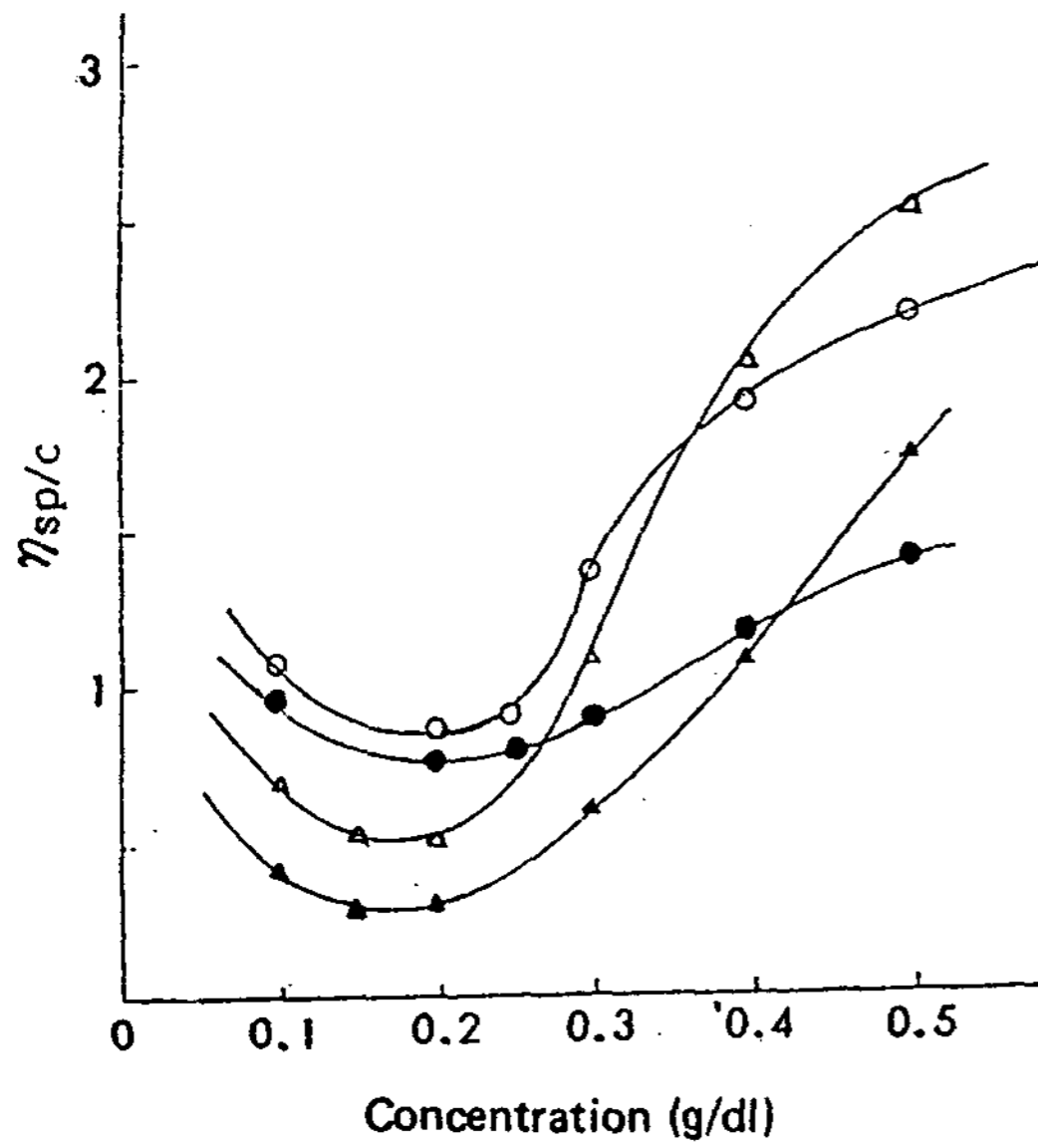


Fig. 10. Specific viscosity of various temperature of capryl aldehyde tetraethylene glycol acetal

○; 40°C ●; 50°C △; 60°C ▲; 70°C

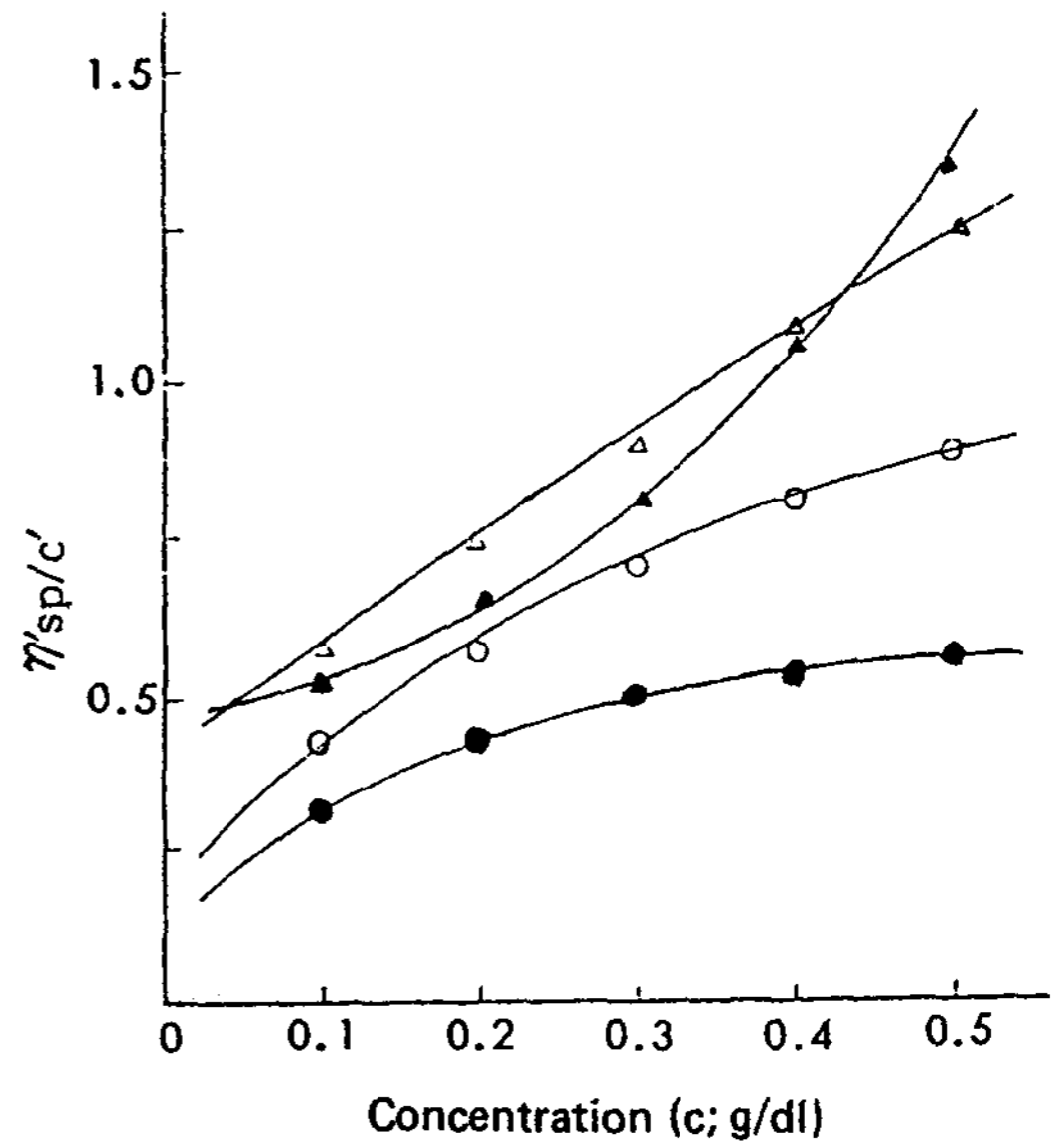


Fig. 11. Reduced viscosity of caproic aldehyde diethylene glycol at various temperatures

○; 40°C ●; 50°C △; 60°C ▲; 70°C

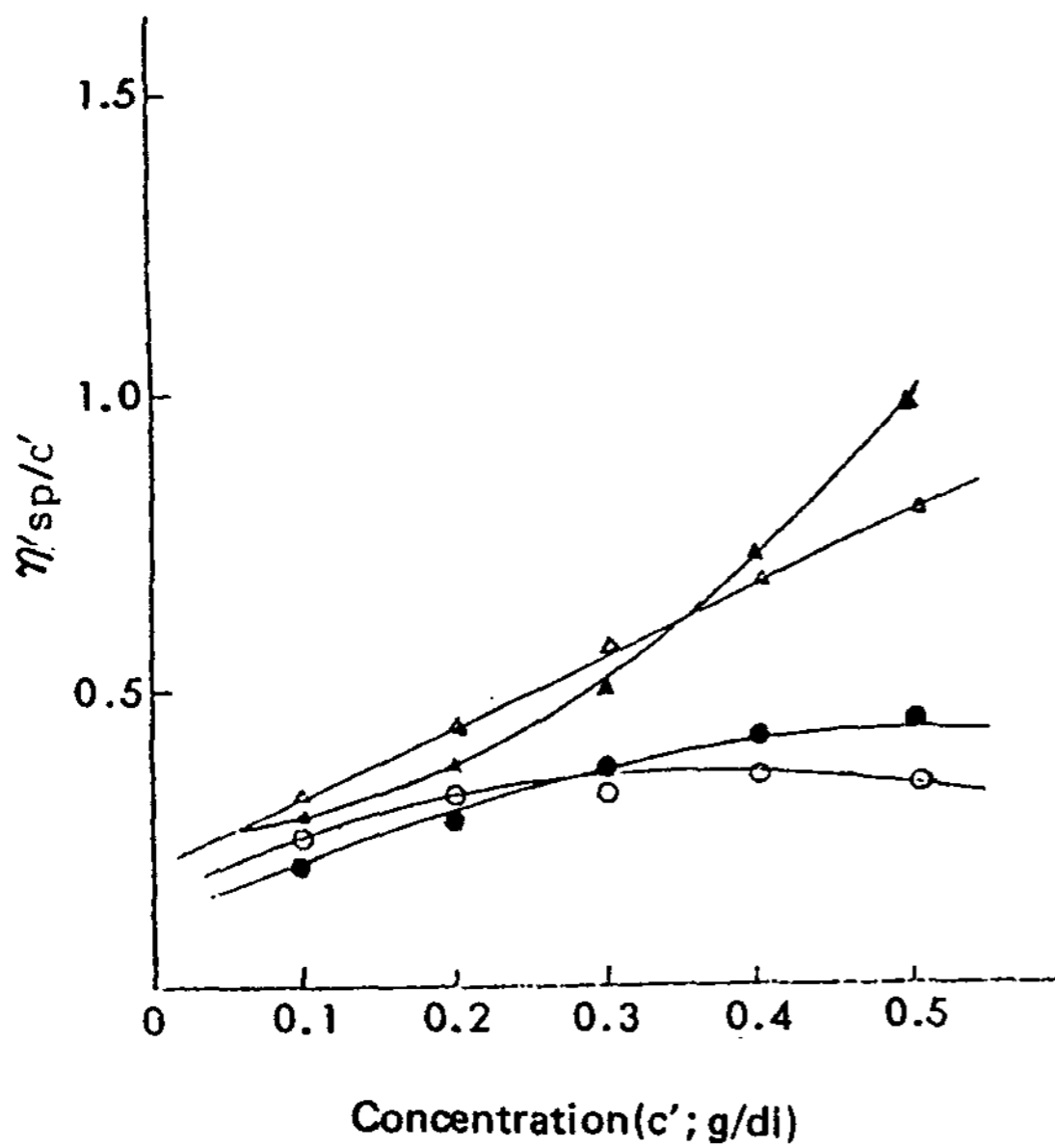


Fig. 12. Reduced viscosity of capryl aldehyde diethylene glycol at various temperatures

○; 40°C ●; 50°C △; 60°C ▲; 70°C

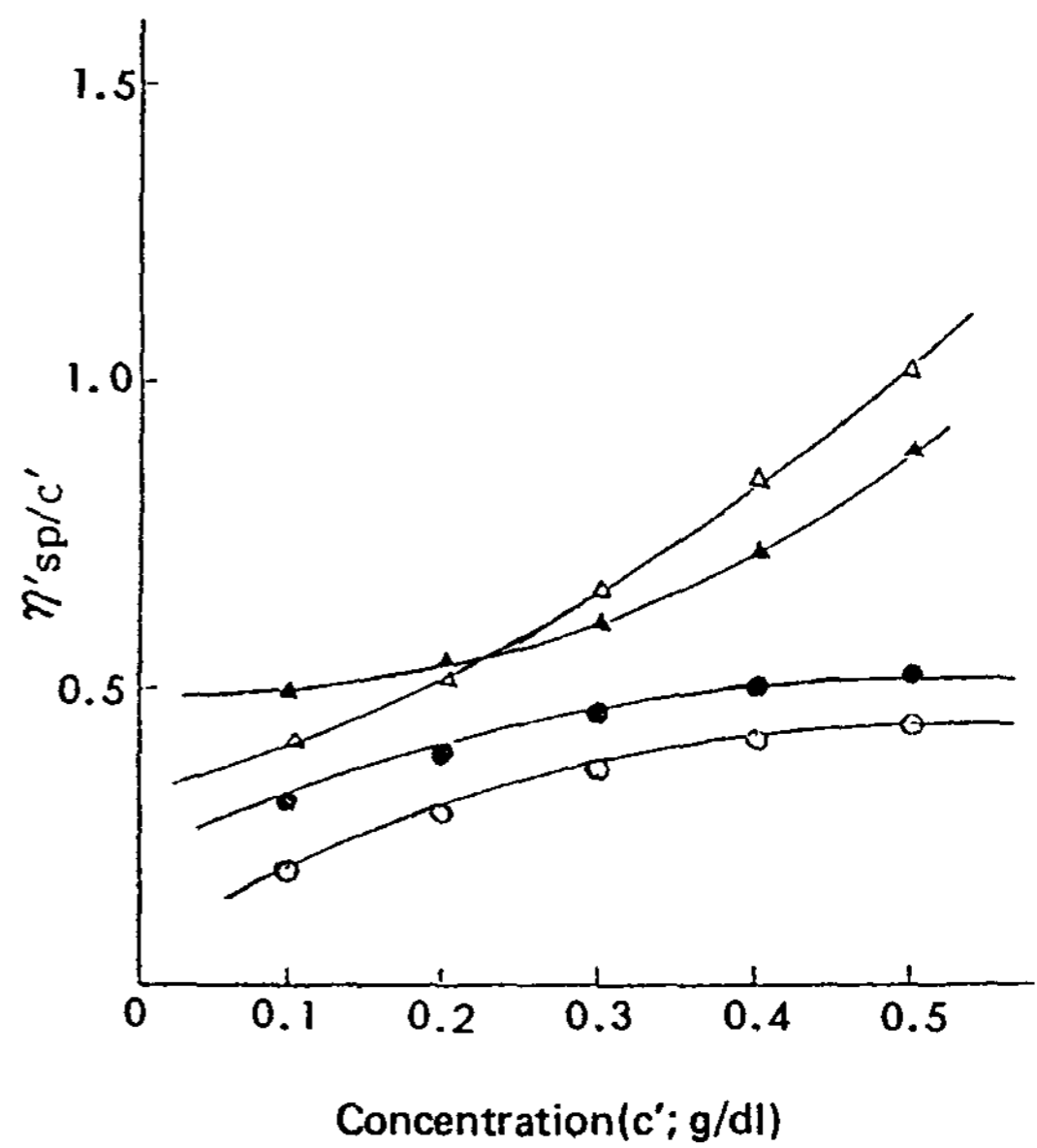


Fig. 13. Reduced viscosity of caproic aldehyde tetraethylene glycol acetal at various temperatures.

○; 40°C ●; 50°C △; 60°C ▲; 70°C

을 誘導하여 使用하였다.

$$\eta = \frac{R}{2\pi l} \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \quad (3)$$

$$G = \frac{E}{2\pi l} \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \quad (4)$$

여기서 η 은 動的粘性率이고 G 는 그의 剛性率이다. R 와 E 는 각 試料水溶液의 粘性抵抗係數와 彈性抵抗係數로 Lissajusu Figure 法^{10,11)} 에 의하여 算出된다. r_1 과 r_2 는 각각 內筒과 外筒의 半徑, l 는 內筒의 試料에 浸漬된 部分의 길이이다. 특히 動的 粘彈性的의 測定은 全 試料 粘溶液의 慣性抵抗을 無視한 運動方程式에서 出發한 것이기 때문에 實驗은 될 수 있는한 極低週波領域에서 行하였다. Lissajusu Figure 法에 따라 R 및 E 의 測定은 試料의 粘彈성이 線型으로 있는 것이지만 실제로 얻어진 것은 Lissajusu 橢圓으로 어느 경우이고 비뚜러지게 된다. 그러나 어느 경우이고 理想的인 圖型으로 그려지기 때문에 이의 條件이 모두 만족스러운 것으로 본다.

本 實驗은 濃厚溶液의 濃度變化에 따라 粘性率 또는 彈性率의 變化에 대한 傾向을 잡는 것이 그의 目的이기 때문에 그다지 地장은 없는 것이다. 內筒을 매달은 針金은 直徑이 0.12~1.58mm 몇개의 燒入 鋼鐵線을 使用하였다. 試料溶液이 들어가는 外筒 끝

에 jacket 을 달고 一定溫度 25°C ± 0.2 을 調節하는 恒溫水槽에 기아펌프에 의하여 一定溫度의 溫水를 넣도록 장치하여 測定溶液의 溫度를 一定하게 維持하도록 하였다. 이 結果 試料 각각을 30~80%의 濃厚水溶液의 粘彈성을 測定한 것은 Fig. 14, 15, 16, 17 및 18 에 圖示하였다.

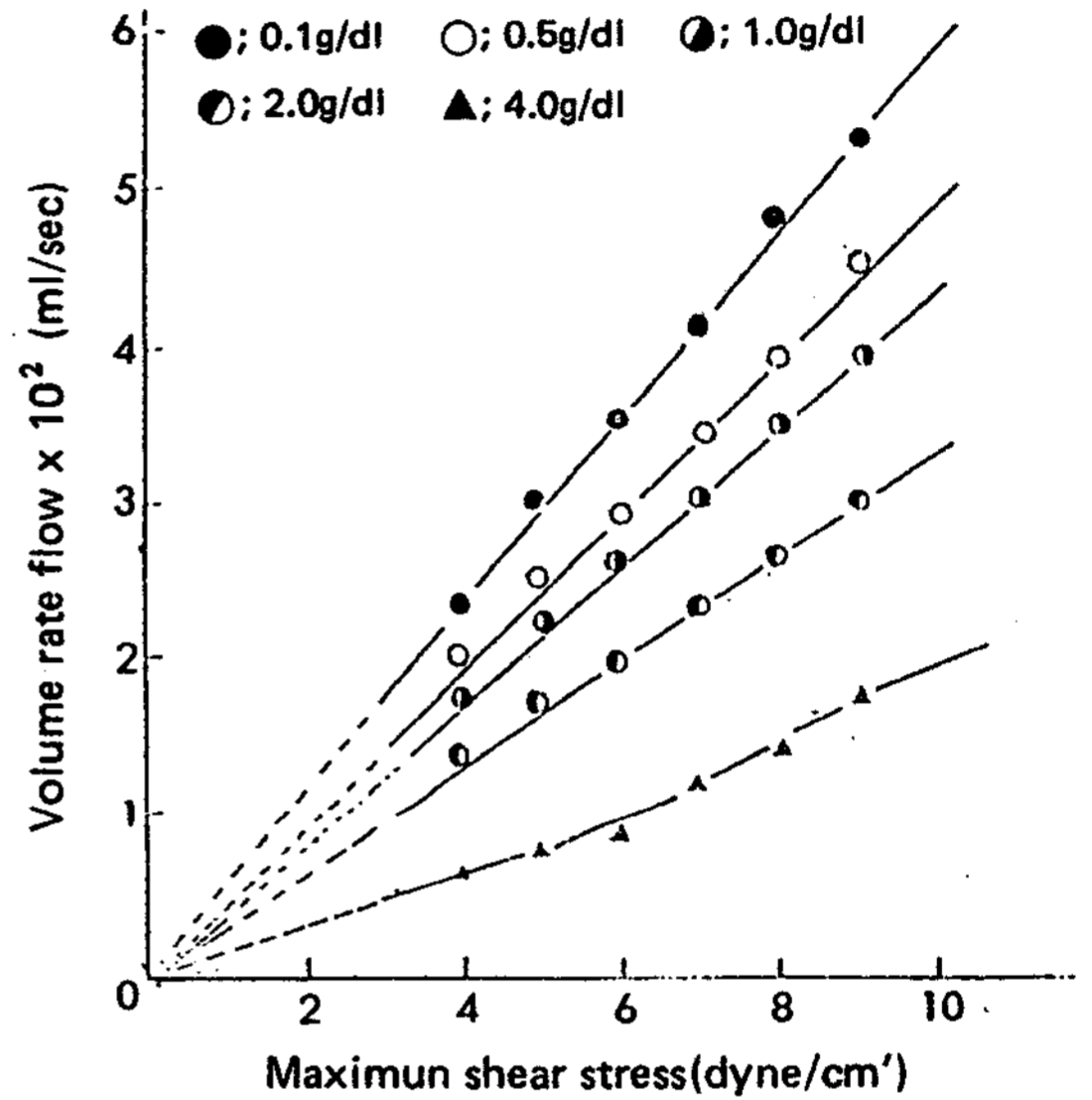


Fig. 14. Relation of maximum shear stress vis volume rate of flow for the caproic diethylene glycol acetal

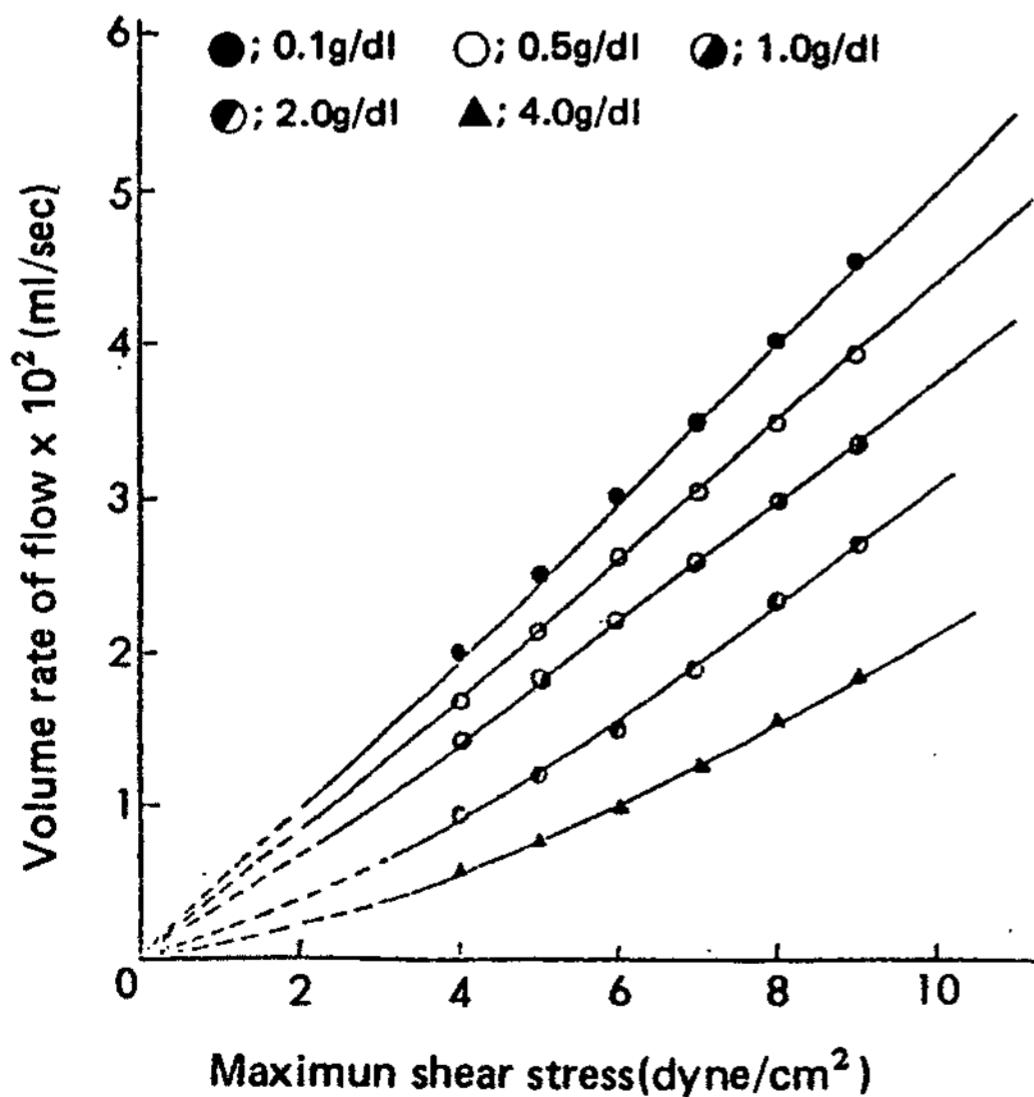


Fig. 15. Relation of maximum shear stress vis volume rate of flow for the capryl diethylene glycol acetal

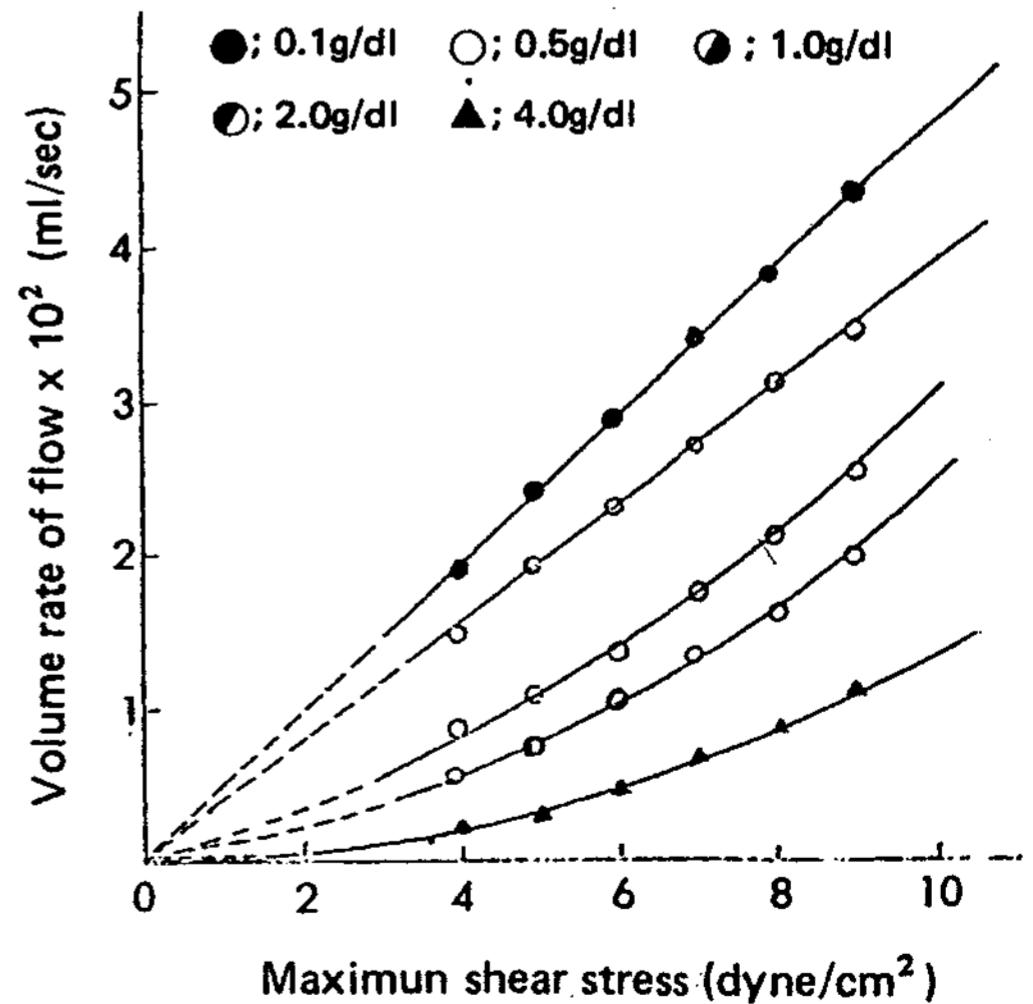


Fig. 16. Relation of maximum shear stress vis volume rate of flow for the caproic diethylene glycol acetal

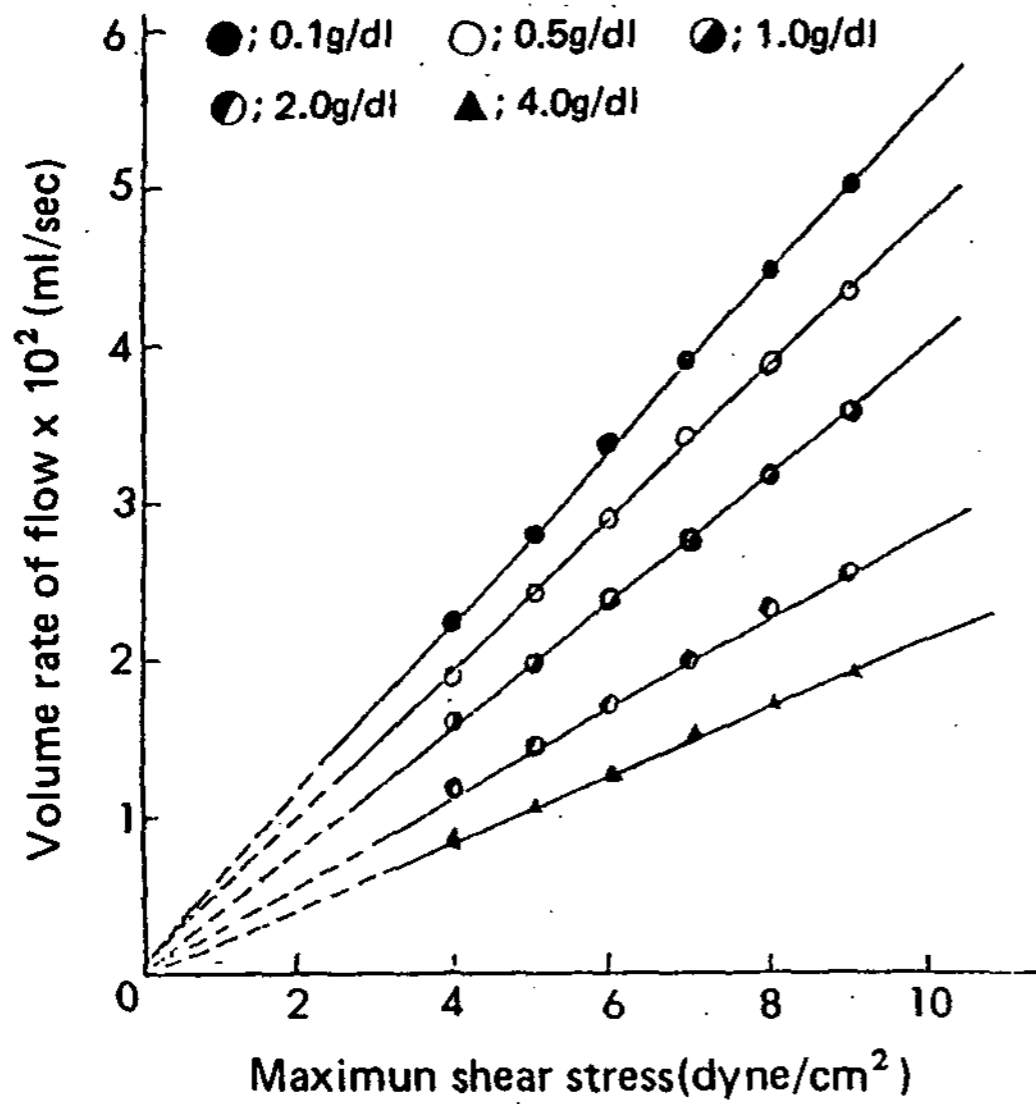


Fig. 17. Relation of maximum shear stress vis volume rate of flow for the caproic triethylene glycol acetal

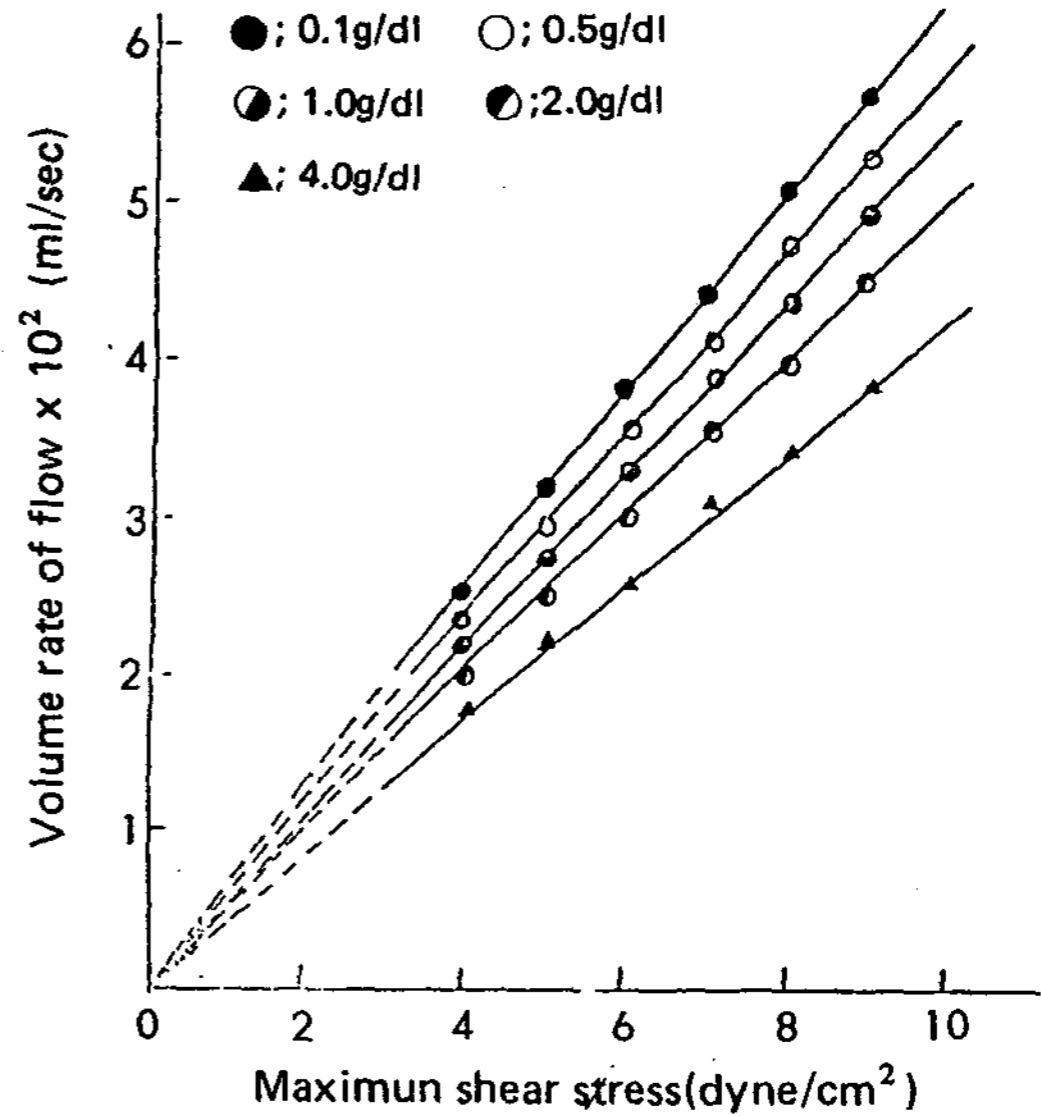


Fig. 18. Relation of maximum shear stress vis volume rate of flow for the caproic tetraethylene glycol acetal

III. 結果 및 考察

1. 미셀 形成과 벤젠 溶解化

II-1)의 방법으로 alkyl aldehyde polyoxyethylene glycol acetal 型類인 C₆-4, C₈-4, C₁₀-4, C₆-6 및 C₆-8 등 6種에 대한 稀薄한 水溶液에 벤젠과 같은 非極性溶媒를 添加할 때의 透明度를 測定한 結果는 Fig. 1, 2이다. Fig. 1, 2에서 보는 바와 같이 어느 경우이고 아세탈型 非이온性界面活性劑는 稀薄한 水溶液에 벤젠의 添加量이 增加함에 따라 어느程度 變하지 않다가 P點을 지나 急激히 低下하는 傾向을 가져왔다. 특히 Fig. 1에서는 polyoxyethylene의 重合度는 같고 疎水性部分의 炭素數增加에 따라 더욱이 透明度가 低下되었지만 Fig. 2에서 보는 바 polyoxyethylene의 平均重合度가 增加함에는 同一한 結果를 가져왔다. 그러나 Fig. 3에서는 濃度增加에 따라 벤젠 添加量과 透明度와의 關係는 特異한 現象을 나타내었다. 즉 透明度는 벤젠의 添加에 따라 最初에는 서서히 低下하고 점점 벤젠의 添加量이 增加함에도 불구하고 一定한 領域을 지나서야 急激히 低下한다. 이 領域에서 透明度 最初의 濃도에 平行하다가 急激히 低下한 傾向으로 이런 現象

을 나타내는 것은 이 아세탈型 非이온性界面活性劑의 臨界미셀濃度(CMC)에서 나타나는 것으로 生覺된다. 그리하여 Fig. 3에서 圖示된 角(θ)를 測定하여 $\tan \theta$ 와 濃度變化의 關係를 plot한 바 Fig. 4이다. 여기서 $\tan \theta = 0$ 인 경우가 臨界미셀濃度로 C₆-8인 경우 0.67g/dl이다. 한편 아세탈型 非이온性界面活性劑중 C₆-8인 경우 濃度變化에 따라 벤젠의 溶解度(mole/l $\times 10^3$)를 plot한 結果 Fig. 5이다. Fig. 5에서 보는 바 이는 溶解度 曲線이 最初에는 變하지 않고 어느 程度 濃度の 增加에 따라 急上昇하는 結果를 나타내었다. 처음 0.8g/dl까지는 非이온性界面活性劑가 飽和濃度로 미셀을 形成하는 것이고 漸次 벤젠의 溶解度 曲線이 急上昇하는 것은 그 이상의 濃도에서는 미셀이 破壞되어 다시 形成함에 溶解化量이 濃度增加에 따라 漸增하는 것이라 生覺된다. Fig. 5에서 q_1, q_2, q_3 는 Fig. 3에서 q_1, q_2, q_3 에 對應하는 것으로 第2의 急上昇點이 나타나는 것은 Fig. 3에서 나타난 臨界미셀濃도와 잘 一致하는 것은 매우 興味있는 일이다. 이와 같은 獨特한 溶解度 曲線을 갖는 것은 非이온性界面活性劑의 미셀 形成에 많은 影響을 주는 것으로 親水性部分을 갖는 polyoxyethylene의 重合度에 따른 것으로 본다.

2. 流動性

1) 稀薄水溶液의 流動性

II-2)의 方法에 따라 alkyl aldehyde polyoxyethylene glycol acetal 型類 C₆-4, C₈-4, C₁₂-4, C₆-6 및 C₆-8 等 5種에 대한 一定水溶液의 濃度變化에 따라 一定溫度에서 相對粘度(η_{rel})을 測定한 것이 Fig. 6이고, 比粘度對濃度(η_{sp}/c)에 따른 것을 plot 한 것이 Fig. 7에 圖示된 것이다. Fig. 6, 7에서 보는 바 이들은 모두 0.2~0.3g/dl 濃度에서 急上昇點 및 變曲點을 나타내고 있는 것으로 陳, 孫의 CMC 값¹²⁾ 과 거의 一致됨을 알았다. 이는 Sata¹³⁾가 이온性界面活性劑의 粘度測定에서 CMC를 測定한 것과 後藤⁴⁾는 polyoxyethylene glycol alkylether 類의 粘度測定法에 의한 CMC 決定과 一致한 것으로 보아 이것은 필연 이온因子가 일어나는 現象이 아닌가 본다. 이로써 非이온性界面活性劑의 미셀形成은 이온性界面活性劑에 비하여 아주 複雜한 경로를 거쳐 이루어지는 것으로 疎水性成分의 炭素數 增加로 CMC는 低濃度側으로 移行되고 ethylene oxide 單位 增加로 低濃度側으로 移行됨을 알 수 있다.

2) 非뉴턴性 流動과 그의 溫度의 影響

II-3)의 方法으로 各 一定溫度에서 濃度變化에 따른 還元粘度(η_{sp}/c)의 關係를 plot 한 結果는 Fig. 8, 9, 10이다. 이때 最大剪斷力은 2~7 dyne/cm² 範圍에 있어 平均値를 擇하였다. 이들은 모두 同一하게 水溶液의 η_{sp}/c 가 있는 濃度에서 極小를 갖는 曲線이 이루어졌다. 이 極小點은 後藤^{4), 9)}이 말한 바와 같이 그 濃度에서 CMC를 가르키는 것으로 이것은 非이온性界面活性劑의 分子量의 分布에 起因하는 現象으로 있다.¹⁴⁾

非이온性界面活性劑인 alkyl aldehyde polyoxyethylene glycol acetal 類는 稀薄한 水溶液에서 粘度(η)와 相對粘度(η_{rel})는 極小點을 이룬 點度(η_{min})와 相對粘度($(\eta_{rel})_{min}$)의 關係는 다음과 같다.

$$C - C_{min} = C' \tag{5}$$

$$\frac{\eta}{\eta_{min}} - 1 = \frac{\eta/\eta_0}{\eta_{min}/\eta_0} - 1 = \frac{\eta_{rel}}{(\eta_{rel})_{min}} - 1 = \eta^{1sp} \tag{6}$$

여기서 η_0 은 溶媒인 물의 粘度, C_{min} 은 極小點을 이룬 各 試料의 濃度이다. 各 一定溫度에 따른 濃度變化에서 求한 粘度 및 相對粘度에서 計算된 η^{1sp}/C' 을 C' 에 對하여 plot 한 것이 Fig. 11, 12, 13에 圖示되었다. 還元粘度가 濃度變化에 따라 直線的 變化라면 아무런 變動이 없는 것이지만 直線에 違背되는 것은 高分子溶液에서 종종 나타난바 있는 것으로 分子量의 分布에 起人되는 現象이라 생각된다. 그리하여 이와같은 것을 考慮해 보면 Fig. 11, 12, 13에서 直線이 되지 않는 것은 非이온性界面活性劑의 親水基에 重合度가 있는 것이 由未되고 그 水溶液이 多分散系에 있는 것으로 본다. Fig. 8에서 보면 η_{sp}/c 와 濃度變化에 대한 曲線은 測定溫度에 따라 다르지만 이 變化의 傾向은 η_{sp} 을 η^{1sp} 에 C 를 C' 로 變接하여 plot 한 것이 아주 明瞭하게 나타난다. 즉, Fig. 11, 12, 13에서 보는 바와 같이 50~60 °C 前後에 있어서는 오히려 逆으로 나타난 現象은 注目할 일이다.

非이온性界面活性劑는 一般的으로 稀薄한 水溶液에 있어서는 cloud point 近處에서 溫度가 上昇됨에 따라 水溶液의 粘度性은 非뉴턴性이 된다. 이는 水溶液의 溫度를 높이면 脫水和가 되어 다음 水溶液의 미셀形成을 잃는 結果로 水溶液의 粘度는 cloud point 部近에서 顯著하게 增大하고 極大를 이루다 서서히 低下하는 것이 밝혀졌다. 이는 中川¹⁵⁾가 말했듯이 極大를 나타내는 溫度에서는 一般的으로 cloud point 보다 幾分低되고 그 이후의 粘度低下가 일어나는 것은 使用된 試料의 親水基에 어느 程度 重合 分布에 따른 것이다. 分布가 없는 單一分散에 있어서는 cloud point 前後에 있어 粘度의 低下가 急激히 이루어진 것이다.

3) 流動性和 化學構造

alkyl aldehyde polyoxyethylene glycol acetal 類의 各 水溶液의 流動性을 몇몇 剪斷力에서 試料溶液 流出速度 Q ml/sec를 測定하여 다음과 같은 關係式 (7)에서 誘導하여 水溶液의 試料溶液을 流下시킬때 粘度計의 傾斜位置에 따른 最大剪斷力(τ_{max})을 求하였다.

$$(\tau_{max})_i = (\eta_{rel})_i \eta_0 (qu)_i = \frac{4Q'_0}{\pi R^3_i} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \tag{7}$$

이때 $(q\mu)_i$ 는 粘度計의 傾斜位置을 나타낸다. 각종의 아세탈型 試料에 있어 流動性的 流出速度와 最大 剪斷力의 變化를 檢討하기 위한 것으로 τ_{max} 에 대한 것을 plot 한 結果 Fig. 14, 15, 16, 17, 18 이다. 이 關係는 어느 경우이고 原點을 지나 直線이나 曲線을 나타낸다. 直線인 경우는 이 濃度範圍內에서 뉴턴性を 나타내는 것이고 曲線인 경우는 非뉴턴性的 流動性을 나타내는 것으로 Fig. 14에서 보는 바 이 는 어느 경우이고 直線으로 뉴턴性 流動性이나 4.0g/dl에 있어서는 僅少한 直線으로 幾分 非뉴턴性이 되는 傾向이나 Fig. 15, 16에서 보는 바로는 polyoxy ethylene glycol의 重合度는 같고 疎水性 部分의 炭素數 增加에 따라 非뉴턴性이 더욱 增加하는 傾向을 가져왔고, 또한 Fig. 17, 18에서 보는 바 疎水性 部分의 炭素數는 같고 polyoxyethylene glycol의 重合度가 다소 增加함에는 非뉴턴性的 流動性을 찾아 볼 수 없다.

IV. 結 論

1. alkyl aldehyde polyoxyethylene glycol acetal 型的 非이온性界面活性劑에 대하여 벤젠의 溶解化를 透明度法을 適用하여 檢討한 結果 벤젠 溶解度曲線은 特異한 現象을 나타냈고, 이 結果를界面活性劑 水溶液의 相對粘度와 濃度曲線 및 比粘度/濃度와 濃度曲線 等を 比較檢討하면 미셀形成때카니즘探索에 좋은 情報의 하나가 될 수 있다. 즉 一定溫度에서 여러 濃度變化에 대한 粘度를 測定하여 相對粘度와 濃度の 關係 그리고 比粘度/濃도와 濃度の 關係를 檢討한 結果 相對粘度가 急激하게 增大되는 點과 比粘度/濃도와 濃度の 關係曲線이 極少를 나타내는 點은 이들 試料의 CMC에 該當한다.

2. acetal 型 polyoxyethylene glycol 類는 疎水性 部分이 갖는 炭素數增加에 따라 非뉴턴性이 더욱 增加되는 傾向을 가져왔고, polyoxyethylene glyc-

ol의 重合度가 다소 增加함에는 非뉴턴性的 流動性을 찾아 볼 수 없다.

文 獻

1. Schwarg, A.M. and Perry, J.W.: Surface Active Agents, Vol. 2, Interscience Pub. Inc., (1957)
2. Schick, M.J. and Fowkes, F.K.: Surfactant Science Series, Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A., (1966-1970)
3. Barry, B.W. Eini, D.I.D.: *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 339 (1976)
4. a) Harkins, W.D.: *J. Chem. Phys.*, **16**, 156 (1948)
b) Gonick, E., McBain, J.W.: *Amer J. Chem. Soc.*, **69**, 334(1947)
c) 後藤, 管野, 小泉, **75**, 73(1954)
5. a) Debye, P.: *J. Phys. Chem.*, **53**, 1(1949)
J. Colloid Sci., **3**, 407(1948)
b) Scheraga, H.A., Backus, J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5108 (1951).
c) McBain, J.W., Marsden S. S.: Jr., *J. Chem. Phys.*, **52**, 10(1948)
6. 黑岩, 清水, 矢野, 工化, **58**(1), 859 (1955)
7. 黑岩, 工化, **60**(3), 256(1957)
8. 黑岩, 工化, **63**(8), 1384(1960)
9. Kwamura, T. and Takhasaki H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 617(1972)
10. Wada, E.: *J. Sci Research Inst*, **47**, 159(1953)
11. Lidstone F.M.: *Phi. Mag.*, **43**, 354(1922)
12. Sohn, J.H. and Jin, M.J.: *Inha University, I.R.I.*, **11**, 163(1983).
13. Sata, N., Tyuzyo, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 177(1953), **79**, 1194(1958), **64**, 635 (1961).
14. 長瀬, 坂口, 工化, **64**, 635(1961)
15. 中川, 井上, 票山, 日化, **79**, 1194(1958)