

< 總 說 >

非이온性 界面活性劑의 轉相溫度와 Griffin의 親水性·親油性 均衡值 關係

蘇 富 永

(株) 佳 養

The Correlation Between Phase Inversion Temperature (PIT) and Griffin's HLB-Value of Nonionic Surface-Active Agents

So, Boo-Young

Ka Yang Co., Ltd.

(Received Sep. 5, 1989)

I. 序 論

界面活性劑를 構成하고 있는 親水基와 親油基의 均衡을 考慮하여 美國 Atlas Powder 社의 W. C. Griffin 은 1949年 이것을 HLB라 名命하여 非이온性 界面活性劑의 HLB를 計算하는 式을 提案하였다.^{1,2)} HLB 値는 非이온性 界面活性劑 分子의 親水性基와 親油性基에 依한 分析值 혹은 經驗的인 數值에서 얻어진 하나의 값을 그 分子의 HLB로 나타낸 것이다. 初期에는 HLB에 對해 定性的인 解析을 했으나 그 後 定量的인 것으로 表現되어 界面活性劑 選定에 利用하려는 試圖가 行하여졌다. HLB 値는 界面活性劑 分子에 對해 一定值를 付與해 주므로서 對象되는 系의 油類에 따라 界面活性劑의 親油性 크기가 變化되므로 油類의 種類에 따라 要求HLB(Required-HLB)值를 決定하여 그에 對한 補正을 할 必要가 생긴다. 또한 乳化系의 溫度가 變化되면 界面活性劑의 親水性基와 물의 親和力, 親油性基와 油類의 親和力도 變化되므로 HLB 値는 溫度에 依한 變化도 補正할 必要가 있다. 따라서 乳化 安定에 最適合한 HLB 値가 正確히 測定될 수 없다. 그 때문에 이와 같은 補正을 正確히 하는 것은 매우 어렵다. 그리고 乳化系의 安定도가 HLB 値 變化에 依해 반드시 變化되지

않으므로 本質的으로 要求 HLB 値가 正確히 要求되지 않는다.

이와 같이 HLB 値는 分子에 對한 定量的인 定數이므로 特定한 油類에 對한 親水性과 親油性 比를 나타낼 수 있지만, 油類 種類의 차이를 나타낼 수 없고 界面活性劑 濃度, 溫度, 相容積比의 關係도 考慮할 수 없다. 즉, 이러한 因子들의 效果에 對한 情報를 提供해 줄 수 없다. 이 때문에 HLB 値는 단지 界面活性劑의 HLB 概念을 定量化하는 하나의 方法이다.

반면에, 非이온性 界面活性劑의 親水性基는 溫度에 크게 左右되므로 이러한 活性劑를 含有한 乳化系의 性質은 溫度와 매우 密接한 關連性을 지니고 있다. 乳化系의 溫度가 上昇하면 乳化型이 O/W型에서 W/O型으로 變化되는 것은 乳化劑의 親水性·親油性의 均衡이 溫度와 더불어 變化되어 낮은 溫度에서는 親水性基와 물의 親和力이 强하게 作用하지만, 溫度가 增加되면서 물과의 親和力이 減少되기 때문에 HLB가 보다 작아지게 된다.³⁾ 親水性基와 물의 親和力이 크면 O/W型으로 되는 것은 吸着된 界面活性劑 單分子膜과 水相의 界面張力이 작고, 油相과 界面活性劑 單分子膜과의 界面張力이 조금 크기 때문에 吸着單分子膜이 물에 대해 凸型의 彎曲傾向을 形成한다. 그러나 親水性基와 물의 親和力이 減少하여 W/O型으로 되는 것은 親油性基와 油類의 親和力이 壓倒的

으로 커서 吸着 單分子膜이 물에 對해 凹 型의 彎曲 傾向을 形成하기 때문이다.

이처럼 非이온性 界面活性劑의 HLB는 溫度에 따라 變化되어 親水性·親油性이 均衡을 이룰때 乳化型의 轉相이 일어난다. 이러한 轉相이 일어나는 溫度에서는 乳化가 形成되지 않으며 이 보다 낮은 溫度에서는 O/W型, 보다 높은 溫度에서는 W/O型 乳化系가 形成된다. K. Shinoda는 이와 같은 轉相溫度 (Phase Inversion Temperature)系를 HLB溫度系라 일컬었다.⁴⁾

本 總說에서는 非이온性 界面活性劑의 轉相溫度 (PIT)와 Griffin의 HLB值 關係를 深度있게 比較·檢討하였다.

II. 轉相溫度 (PIT)와 HLB值

1. 轉相溫도와 HLB值 相關關係

물과 오일로 이루어진 어떤 系에 對해서 界面活性劑의 親水性·親油性 均衡이 適合하게 되면 界面活性劑는 水相과 油相의 어느 相에서도 미셀을 形成하지 않으므로 溶存되지 않고 界面活性劑相으로서 水相과 油相의 三相으로 共存하는 系를 形成한다. 이때 界面活性劑의 活性는 最大로 되어 各 相間의 界面張力은 매우 작아져 결국, 界面活性劑는 三相이 共存하는 系가 나타나는 條件에서 最高性能을 發揮한다. 또한 三相領域은 界面活性劑가 水相에서 미셀 溶解하는 狀態에서 油相에 溶解되는 狀態로의 轉相領域이 되므로 이 領域을 基準으로 界面活性劑의 HLB와 轉相溫度를 評價하는 것이 可能하다.

轉相溫度는 界面活性劑의 親水性和 親油性이 均衡

을 이루는 溫度로 實際 HLB도 溫度와 더불어 變化되기 때문에 轉相溫도와 HLB值 사이에서 어떤 相關關係를 期待할 수 있다. Fig. 1은 이와 같은 事實과 密接한 關係를 보여주고 있다.⁵⁾ 그리고 Table 1

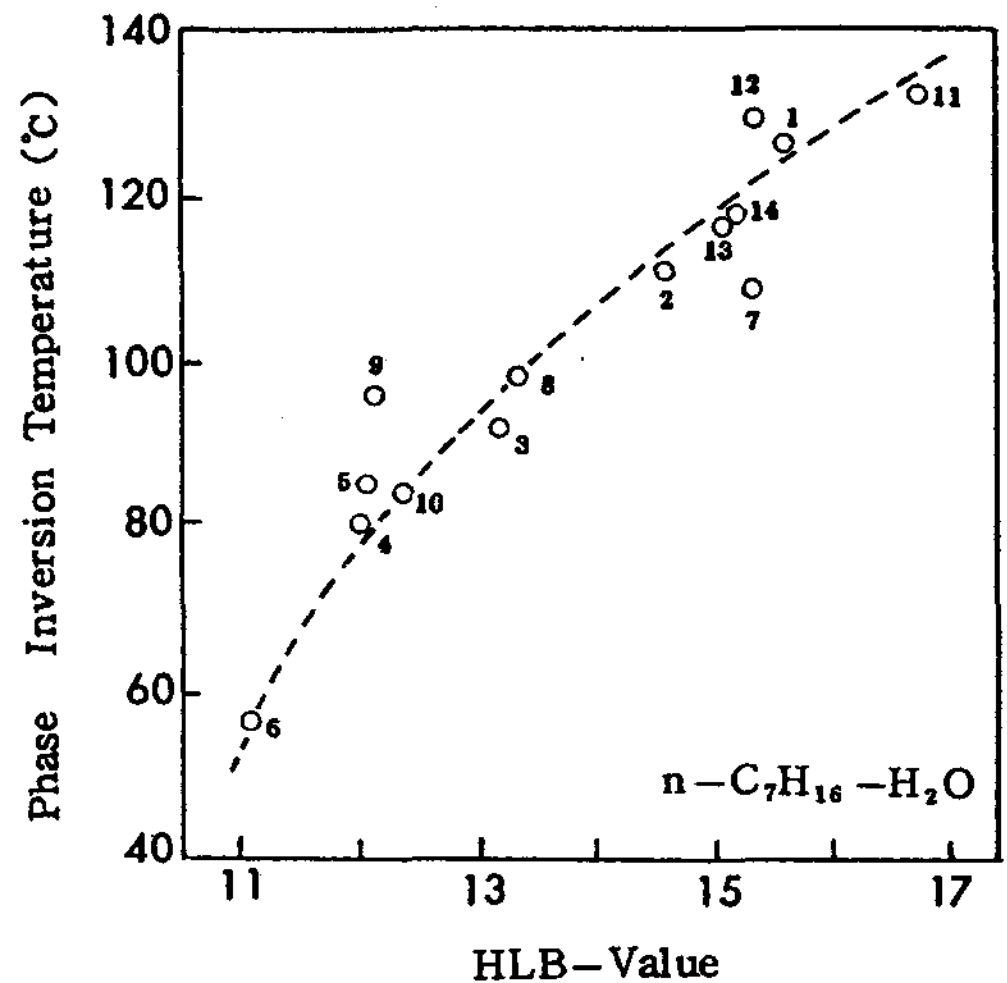


Fig. 1. The correlation between the HLB-value and the PITs of n-heptane-water emulsions stabilized with various surfactants (3 wt. % for water)

- 1) $R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{17.7}H$
- 2) $R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{14.0}H$
- 3) $R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{9.6}H$
- 4) $R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{7.4}H$
- 5) $R_{12}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{9.0}H$
- 6) $R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{6.2}H$
- 7) $R_{12}O(CH_2CH_2O)_{13.0}H$
- 8) $R_{12}O(CH_2CH_2O)_{6.5}H$
- 9) Polyoxyethylene (13.9) styrenephenylether
- 10) Polyoxyethylene (11.4) styrenephenylether
- 11) Tween 20
- 12) Tween 40
- 13) Tween 60
- 14) Tween 80

Table 1. Required-HLB representation of oils by respective methods

	HLB - values (Atlas)	HLB - values (PIT)	PIT (°C) ^{a)}
Paraffin	10	10	110
Kerosene	14	11	94
Tetrachloromethane	16	12	53
Cyclohexane	15	11.5	70
Xylene	14	13.5	46
Toluene	15	15	38
Benzene	15	16	21

※ a) PITs (°C), determined from HLB = 13.4 emulsifier.

에는 Atlas Chem. Ind.에서 測定한 오일의 要求 HLB (Required-HLB) 値와 轉相溫度에서 測定한 要求 HLB 値를 比較·檢討했다.¹⁾

또한 轉相溫度方式에서 各種의 界面活性劑 및 各種의 오일에 對한 PIT를 測定해 두면 매우 便利하다. Fig. 2는 各種의 界面活性劑를 水相과 油相 1:1 混合物에 添加시킨 系의 轉相溫도를 圖示했다.²⁾

Fig. 2를 살펴보면 乳化的 轉相溫度 즉, 주어진 系에 있어서 界面活性劑의 親水性·親油性 均衡溫度 測定에 依한 乳化系의 研究 및 乳化劑 選定の 利點을 確實히 認識할 수 있다.

2. 乳化系의 轉相溫度 (PIT)와 非이온性 界面活性劑 水溶液에서의 曇點 關係

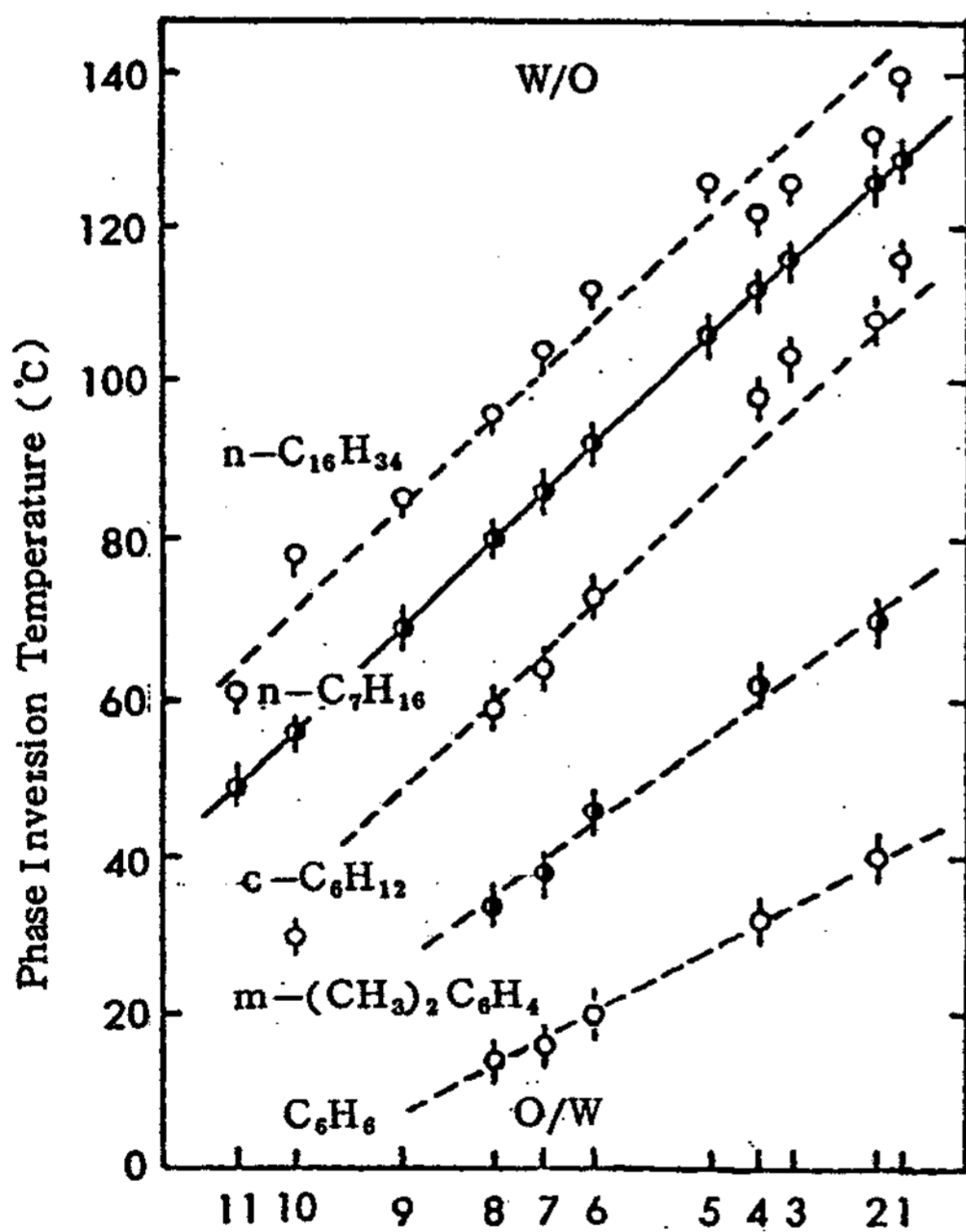


Fig. 2. The correlation between the phase inversion temperatures in emulsions composed of different hydrocarbons;

1. Tween 40; 2. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{17.7}\text{H}$;
3. Tween 60; 4. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{14.0}\text{H}$;
5. $\text{R}_{12}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$;
6. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9.6}\text{H}$;
7. $i\text{-R}_{12}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9.0}\text{H}$;
8. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7.4}\text{H}$;
9. Pluronic L-64; 10. $i\text{-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6.2}\text{H}$;
11. Pluronic L-62

1) 轉相溫度에 對한 炭化水素의 影響

여러 種類의 炭化水素에 對한 轉相溫도와 界面活性劑 濃度曲線 關係를 Fig. 3에 圖示했다.

轉相溫度는 炭化水素의 種類에 따라 廣範圍하게 變化된다. 벤젠은 檢討된 炭化水素 中 가장 낮은 약 20 °C의 轉相溫도를 나타내고 있다. 이러한 現狀은 POE (9.6) nonylphenylether가 이 溫度에서 벤젠에 잘 溶解되기 때문이다. 反面에 같은 界面活性劑에 對해 가장 溶解성이 나쁜 hexadecane의 轉相溫度는 약 110 °C를 나타낸다. 즉, 一定한 非이온性 界面活性劑가 油相인 炭化水素에 잘 溶解될수록 轉相溫度는 低下된다. 이러한 結果로 보아 溫度는 乳化系에 커다란 影響을 미치고 있음을 알 수 있다.

2) 轉相溫도와 曇點(Cloud Point)의 關係

Fig. 4에는 여러 種類의 非이온性 界面活性劑로 安定化된 hexadecane-water 乳化系의 曇點과 轉相溫度 關係를 圖示했다. Fig. 4와 같은 現狀은 다른 種類의 炭化水素를 含有한 溶液에서도 비슷한 結

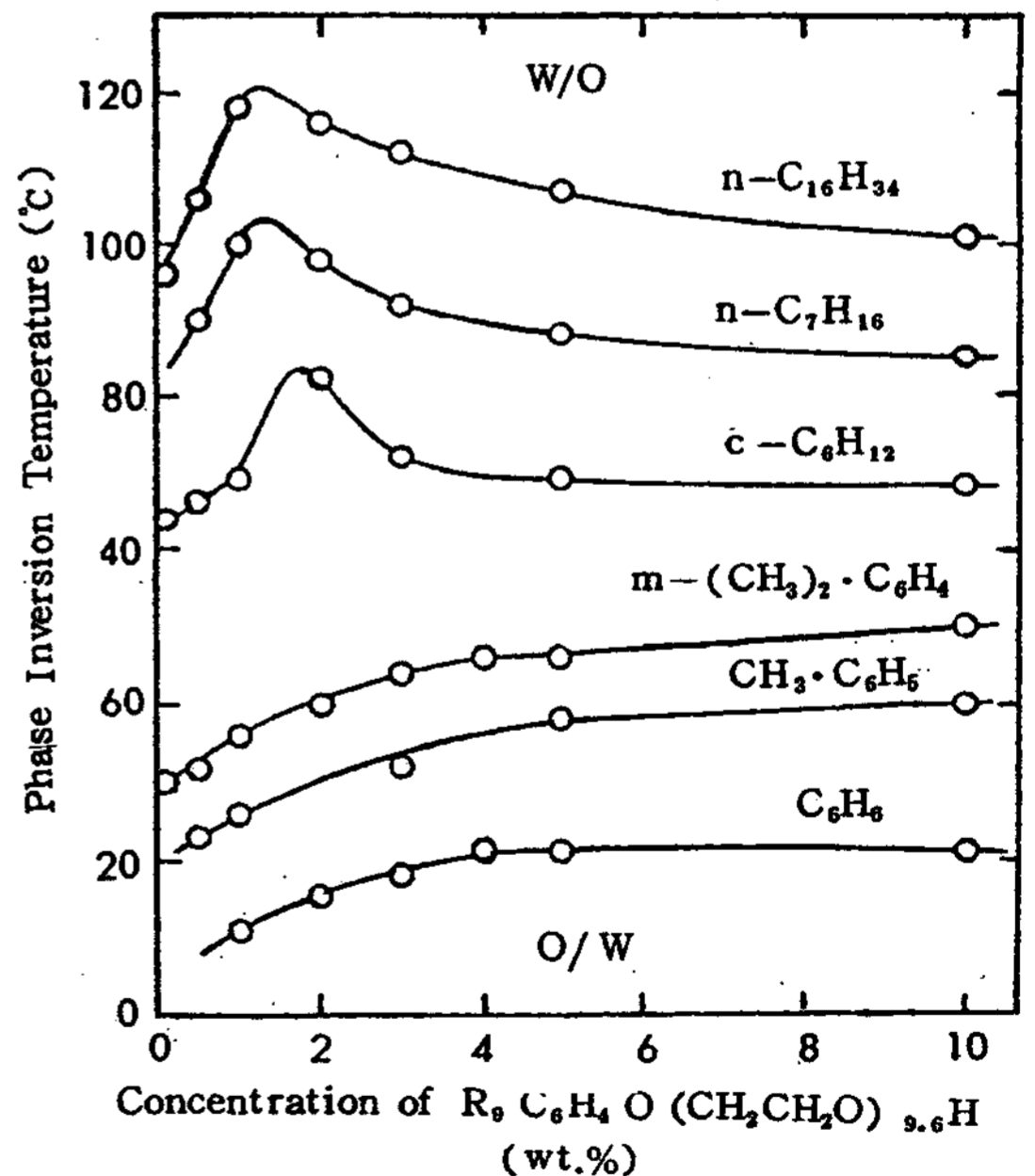


Fig. 3. The effect of different hydrocarbons on the phase inversion temperature of emulsions (volume ratio = 1) vs. the concentration of polyoxyethylene (9.6) nonylphenylether (wt. % in water)

果를 보여준다. 이러한 相關關係는 炭化水素가 存在하지 않는 경우에 曇點과 잘 一致하지 않지만, 오일로 飽和되어 있을 경우 非이온性 界面活性劑의 形態에 無關係하게 아주 좋은 直線關係를 보여준다.⁶⁾ 특히 oxyethylene 型의 非이온性 界面活性劑 경우 曇點과 轉相溫度 變化는 一定한 關係를 나타낸다.⁷⁾ 이와 같은 關係를 炭化水素가 存在하지 않은 非이온性 界面活性劑 水溶液의 曇點으로부터 轉相溫度를 評價하는데 利用하면 매우 有用하다.^{8,9)}

3. 非이온性 界面活性劑 水溶液에 對한 無機物 添加의 影響

非이온性 界面活性劑의 salt-in과 salt-out은 曇點에 커다란 影響을 미친다. 그러므로 電解質에 의한 非이온性 界面活性劑의 曇點 變化를 比較함으로써 各 이온의 曇點 變化率을 나타낼 수 있다. 즉, H⁺, Ag⁺, Li⁺ 과 모든 二·三價 陽이온들은 非이온性 界面活性劑의 에테르基와 複合體를 形成하여 salt-in 效果를 나타낸다. 그러나 Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺ 과 같은 이온들은 非이온性 界面活性劑의 에테르基와 複合體를 形成하지 않으므로 salt-out 效果를 나타낸다. 한편, 陰이온들은 Hofmeister series를 따른다. 즉, hard bases(OH⁻, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻)인 이온들은 물 分子를 structure-making 하므로 水溶液으로부터 界面活性劑를 salt-out시키는 結果를 나타내는 반면, soft bases(I⁻, [Fe(CN)₆NO]²⁻, SCN⁻)인 이온들은 물 分子를 structure-breaking하여 물 分子 中の 水素結合 部分을 減少시켜 界面活性劑 에테르基와의 水素結合에 의해 水和結合이 增加되므로 salt-in 效果를 나타낸다.^{10,11)}

다음의 Table 2 에는 같은 몰랄強度(W)에서 여러 電解質로부터 얻어진 POE(10) octylphenylether의 이온性 曇點 變化率을 나타내고 있다.¹⁰⁾

Fig. 5 에는 水相에 POE(9.7) nonylphenylether 3.0 wt.% 含有한 heptane-water 乳化系(1/1 volume)의 轉相溫度에 미치는 各種 鹽類의 添加 效果를 나타내고 있다.¹²⁾

縱軸은 轉相溫度, 橫軸은 水溶液에 添加된 鹽類의 重量퍼센트이다. 鹽의 種類에 따라 效果는 다르지만, 特히 黃酸나트륨, 炭酸나트륨 같은 鹽은 轉相溫度를 급격히 低下시킨다.¹³⁾ 따라서 鹽類가 存在하는 경우

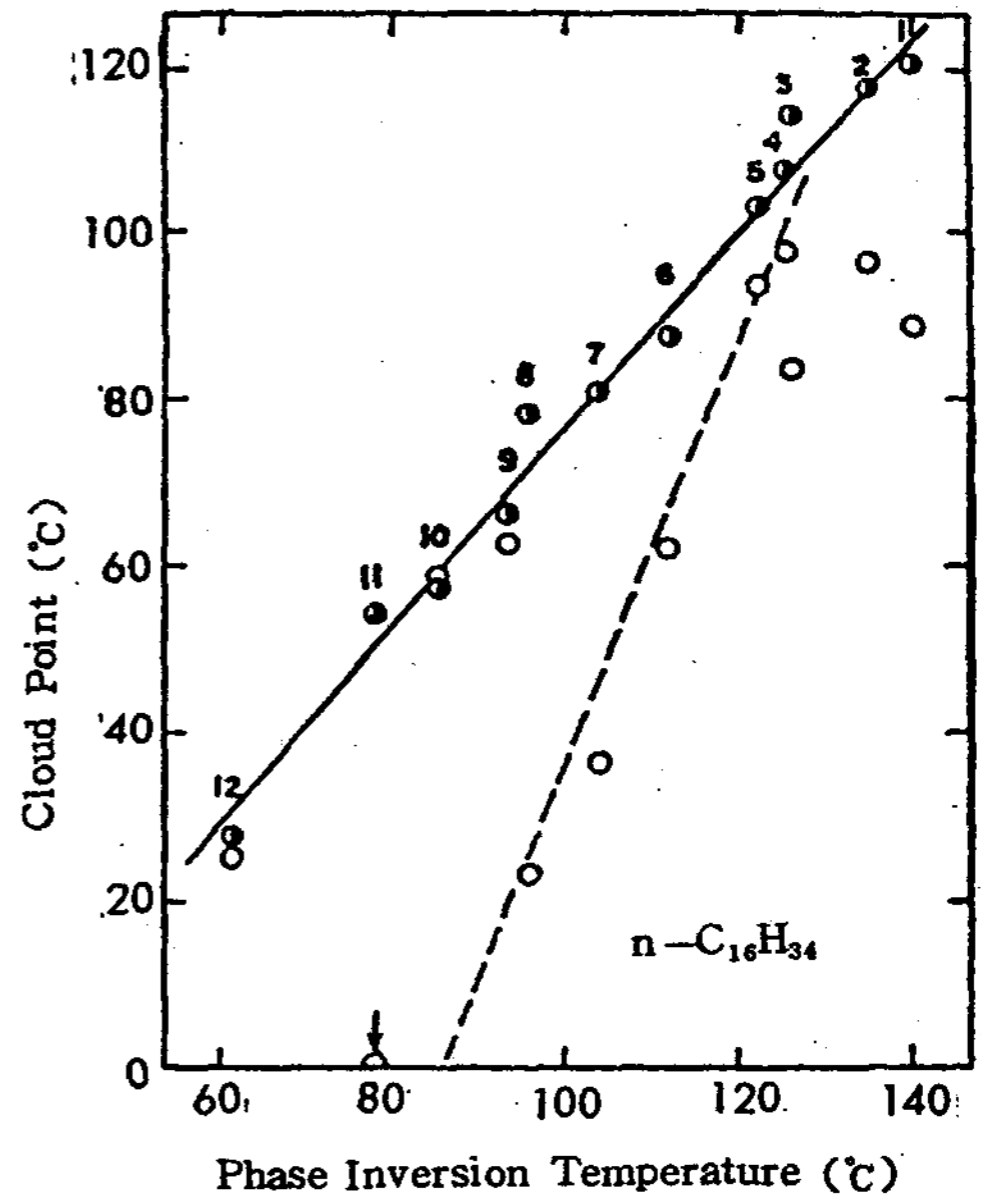


Fig. 4. The correlation between the phase inversion temperatures in emulsion and the cloud points of emulsifiers in the absence of, O, or saturated with hexadecane, ●;

- 1. Tween 40; 2. Tween 20; 3. Tween 60;
- 4. R₁₂O(CH₂CH₂O)₁₀H;
- 5. *i*-R₉C₆H₄O(CH₂CH₂O)₁₄H;
- 6. *i*-R₉C₆H₄O(CH₂CH₂O)_{9.6}H;
- 7. *i*-R₁₂C₆H₄O(CH₂CH₂O)_{9.0}H;
- 8. *i*-R₉C₆H₄O(CH₂CH₂O)_{7.4}H;
- 9. Pluronic L-44; 10. Pluronic L-64;
- 11. *i*-R₉C₆H₄O(CH₂CH₂O)_{6.2}H;
- 12. Pluronic L-62.

最適 乳化劑로서 oxyethylene 基의 길이가 0.2~2.0 몰 만큼 긴 것을 選擇하면 같은 轉相溫度를 나타낸다. 이 값은 HLB值가 0.1~1.0 만큼 큰 乳化劑에 相當한다.

4. 乳化系의 轉相溫度(PIT)에 對한 오일과 非이온성 界面活性劑 混合의 影響

1) 오일을 混合한 경우의 轉相溫度

두 種類 以上の 오일이 混合되어 있을 경우 混合油의 性質은 各 오일의 性質과 다르다. 實用에 있어 오일은 混合油의 경우가 많으므로 混合油의 轉相溫度는 各各의 오일에 對한 轉相溫度를 求하여 利用하면 매우 便利하다.¹⁴⁾ 混合油에 對한 乳化系의 轉相溫度 變化를 Fig. 6에 圖示했다.⁵⁾

Table 2. Ionic cloud point shift values for POE(10) octylphenylether from various electrolytes at molal strength (W=2.0).

Ion	Ionic cloud point shift, °C, determined from				
	H ⁺ (acid)	Na ⁺ salt	NH ₄ ⁺ salt	Li ⁺ salt	Mg ²⁺ salt
Cl ⁻	-	-10.5	-9.5	-10.7	-
Br ⁻	-	0	-1	-	-
I ⁻	-	17	17.5	-	-
SCN ⁻	-	27	26	-	-
SO ₄ ²⁻	-29	-25	-26	-34	-34
(H citrate) ²⁻	-	-17.5	-	-	-17
	No ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻
Li ⁺	4	4	-	-	4
H ⁺	15	15.5	-	-	13.5
Na ⁺	-6	-6.5	-	-	-5
NH ₄ ⁺	-1	-0.5	-2	-	1
(CH ₃) ₄ N ⁺	-	-9.1	-9	8.5	-
(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	-	3	2	-2	-

$$\ast W = \sum mz \begin{cases} W : \text{molal strength} \\ m : \text{molality} \\ z : \text{valence of the ions} \end{cases}$$

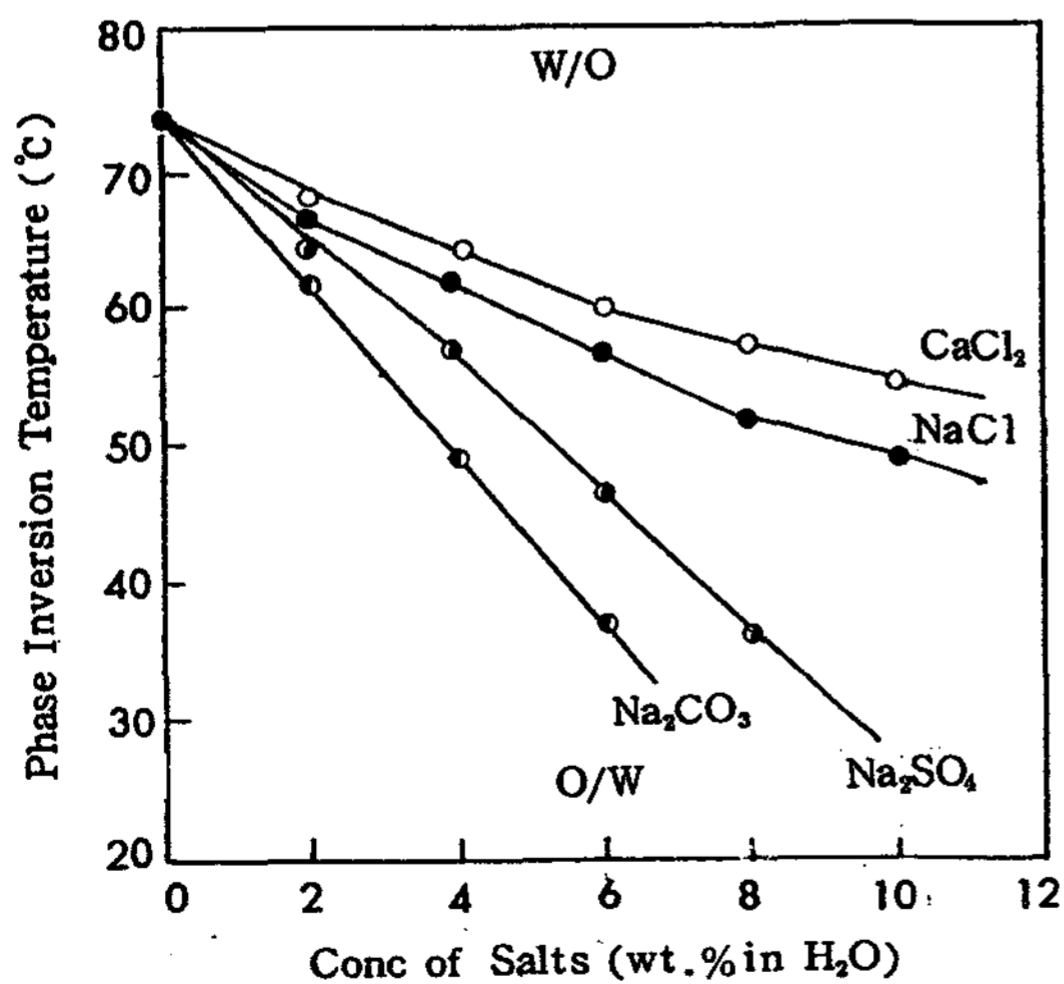


Fig. 5. The effect of added salts on the temperature of a heptane-water emulsion (1/1 volume) containing 3 wt.% of POE(9.7) nonylphenylether in water

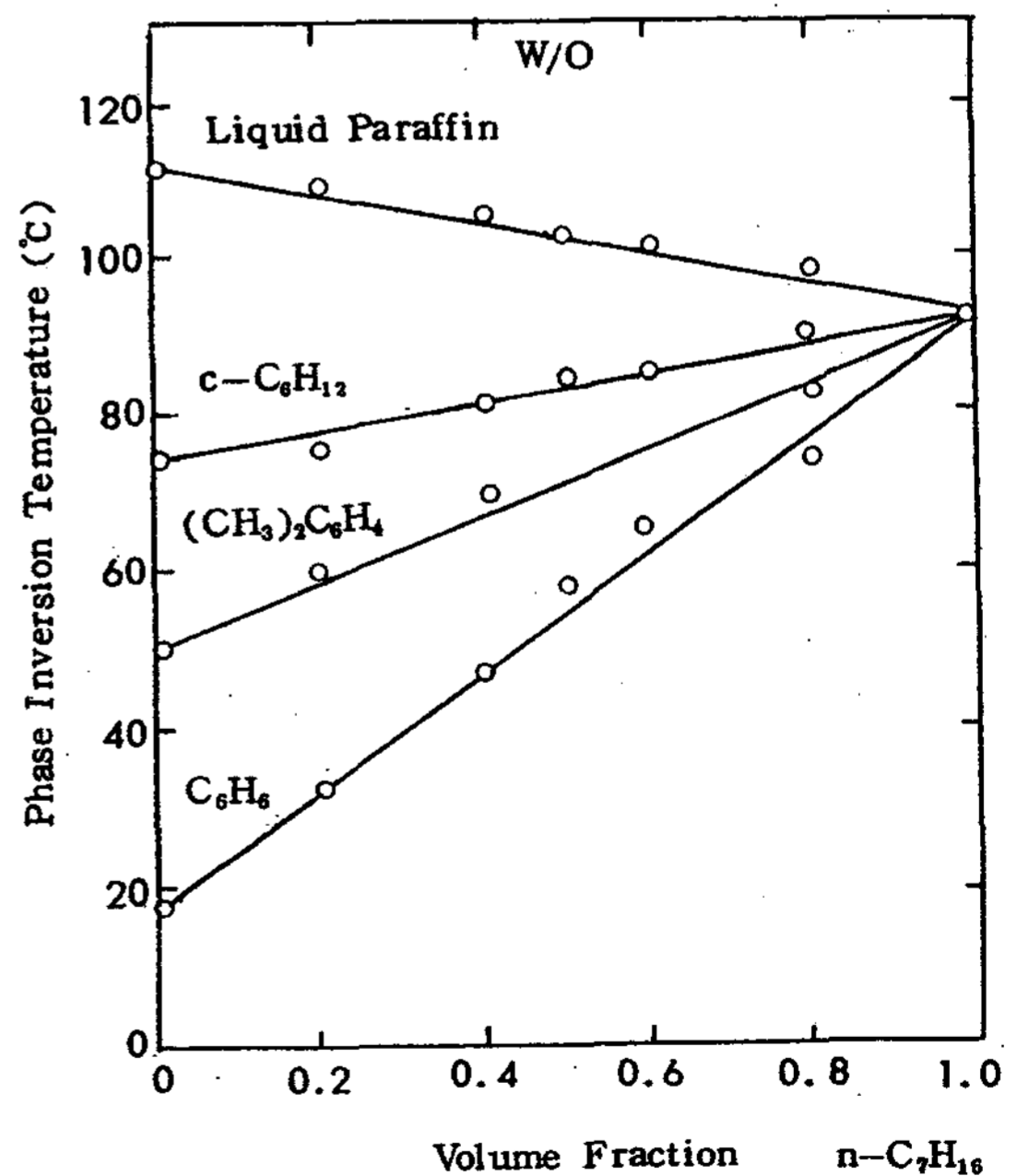


Fig. 6. The effect of the mixture of n-heptane with various oils on the PITs of emulsions stabilized with POE(9.6) nonylphenylether (3.0 wt.% for water)

混合油를 利用한 乳化系의 轉相溫度는 各 오일의 轉相溫度에 各 오일의 容積分率를 곱한 容積平均値로 나타낼 수 있다. 즉;

$$(PIT)_{mix} = (PIT)_A \cdot \phi_A + (PIT)_B \cdot \phi_B$$

여기서 ϕ_A, ϕ_B 는 오일 A 및 B의 容積分率(PIT)_{mix}는 混合油를 利用한 系의 轉相溫度를 나타낸다. 따라서 混合油의 乳化系 轉相溫度는 各 轉相溫度의 容積平均에 依해 正確히 주어질 수 있다. 이러한 結論은 混合油의 要求HLB(Required-HLB)值가 各 오일의 要求HLB의 算術的 平均値로 計算되는 實驗的 關係와 잘 一致한다.

또한, 混合油로 飽和된 界面活性劑의 曇點과 乳化系의 轉相溫度 關係가 直線關係임을 Fig. 7에서 보여주고 있다.

2) 界面活性劑를 混合한 경우의 轉相溫度.

오일 混合系와 같이 界面活性劑 混合系의 轉相溫度를 混合前의 各 轉相溫度에서 求하면 有用하다. 界面活性劑 混合物의 HLB는 各各의 界面活性劑 HLB 值 分率를 곱한 平均에서 求해지며, 混合重量의 比率와 더불어 거의 直線的으로 變化된다. 그러나 實際에는 親水性이 강한 界面活性劑의 效果가 强하게 作用함을 알 수 있다. Fig. 8에는 界面活性劑를 混合한 경우의 轉相溫度를 檢討한 結果이다.⁵⁾

Fig. 8에서 밝혀진 것처럼 轉相溫度는 親水性이 강한 界面活性劑 쪽의 效果가 强하게 作用하고 있음을 나타내고 있다. 또한 界面活性劑 混合으로 安定化된 乳化系의 轉相溫度와 各各의 界面活性劑 轉相溫度 사이에서 단조롭게 變化되고 있다. 界面活性劑 混合系에서 轉相溫度는 各 界面活性劑 轉相溫度의 重量平均으로부터 豫見된 것보다 항상 높다.^{15,16)} 이러한 結果는 混合界面活性劑의 HLB值가 重量平均的 算術方式을 반드시 따르지 않고 있음을 보여주고 있다.^{17,18)}

5. 轉相溫度에 미치는 相容積의 影響.

相容積의 變化에 따른 轉相溫度 關係를 檢討해 보면 無極性油인 heptane, cyclohexane, halocarbons 등의 경우 Fig. 9에 圖示한 것처럼 相容積이 廣範圍하게 變化되어도 轉相溫度는 거의 變化되지 않는다.¹⁹⁾

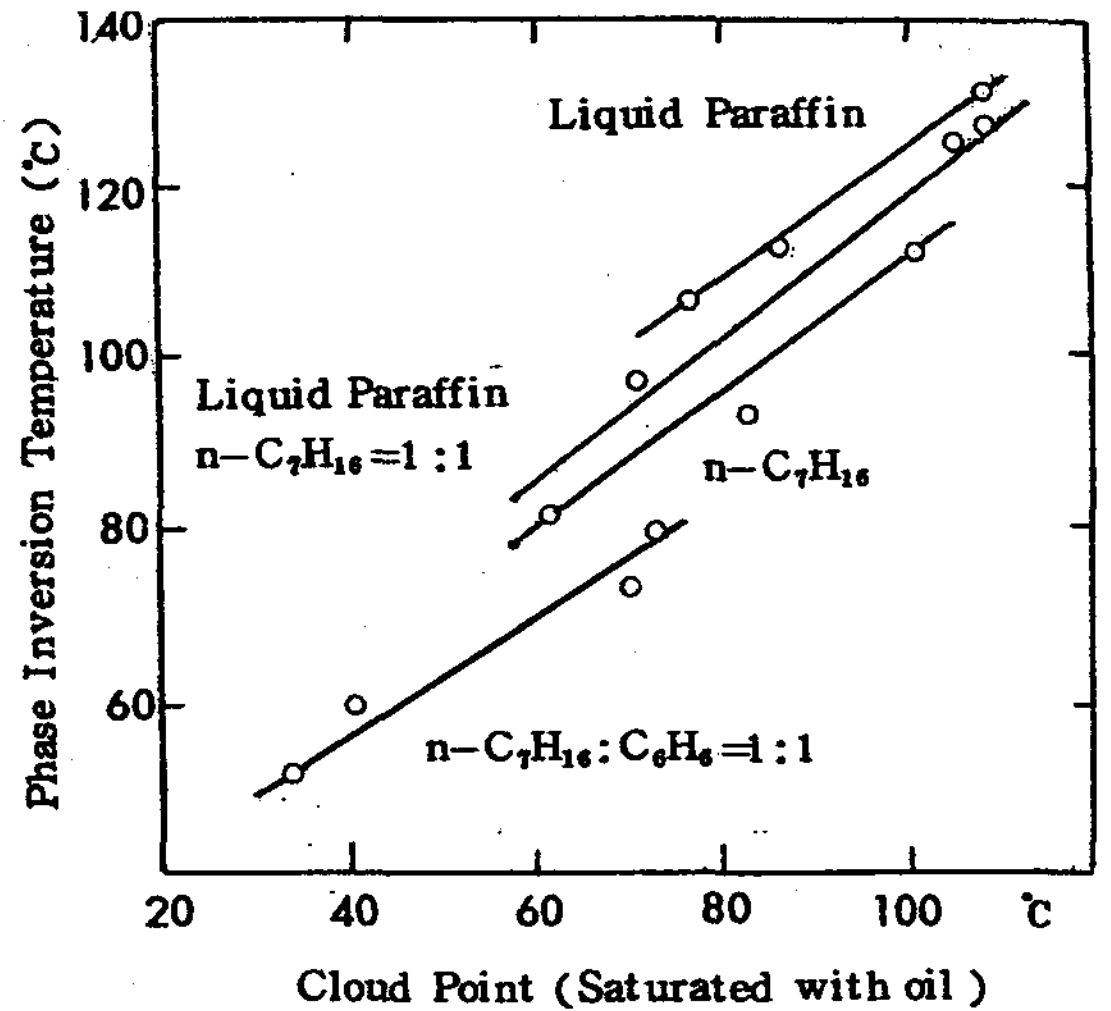


Fig. 7. The correlation between the PITs of emulsions and cloud points of aqueous solutions of POE(n) nonylphenyl-ether (3.0 wt.% with water) saturated with oils

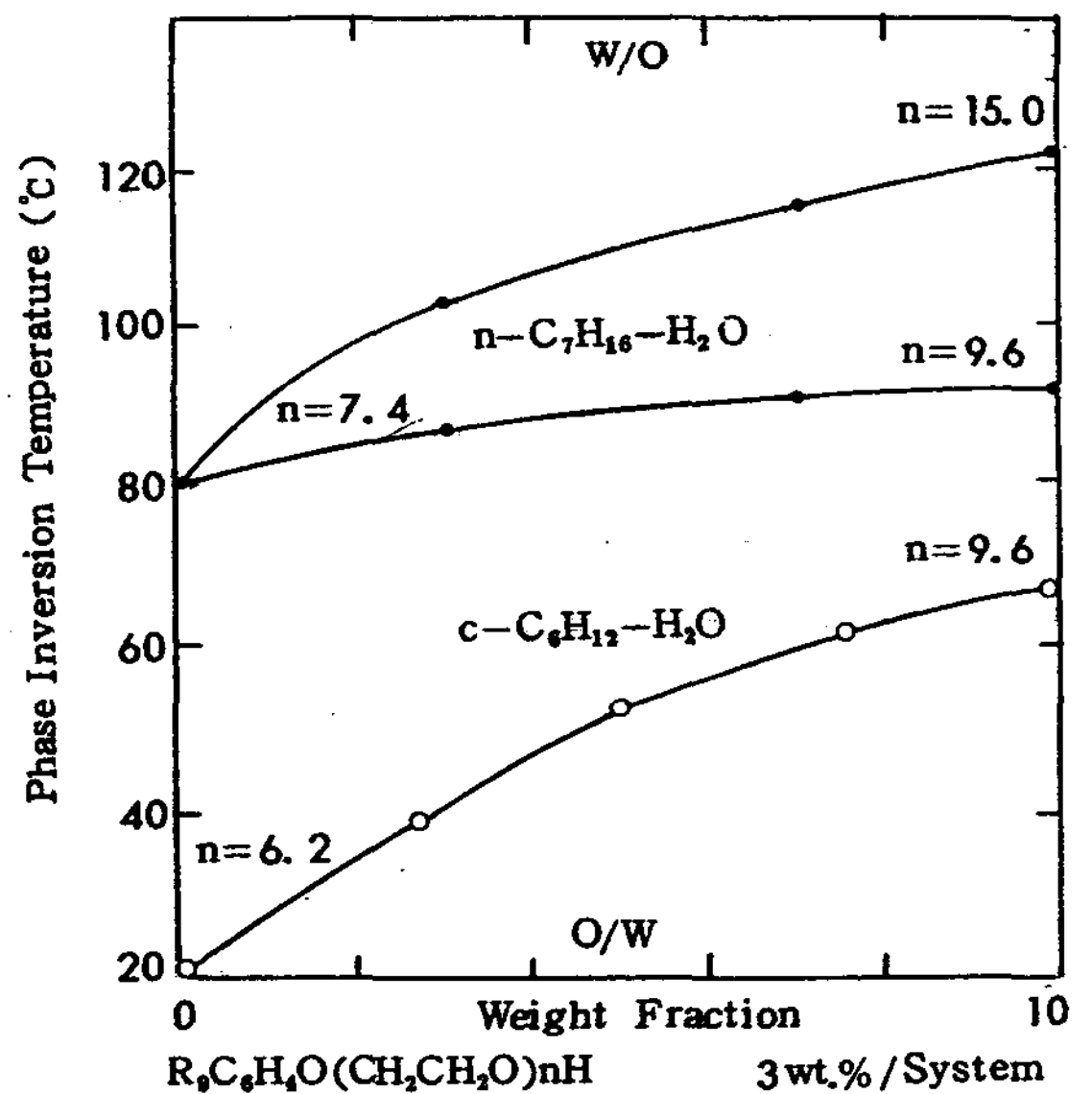


Fig. 8. The effect of the mixing of surfactants on the PITs of n-heptane-water and cyclohexane-water emulsions

이러한 結果는 非이온性 界面活性劑에 依한 乳化系가 溫度에 따라 乳化型이 決定됨을 나타낸다. 반면,

이온性 界面活性劑에서는 相容積의 效果가 强하게 作用하지만 溫度의 效果는 매우 작다.²⁰⁾

한편, benzene, xylene, dodecene, bromobenzene 등을 油相으로 利用한 경우 相容積 變化에 따른 轉相溫度의 變化는 크다. Fig. 10에 이러한 結果를 圖示했다.¹⁹⁾

Fig. 9와 Fig. 10의 結果로 보아 乳化系의 舉動이 油의 極性度에 따라 變化되므로 모든 油를 系統적으로 取扱할 수 없음을 나타내 주고 있다.

6. 可溶化의 最適溫度와 乳化 轉相溫度 (PIT)의 相平衡圖.

縱軸에 溫度, 橫軸에 물과 油의 容積分率를 圖示하고 系에 對해서 一定量의 界面活性劑를 含有한 三成分 溶液의 相平衡圖를 Fig. 11에, 또 同一系의 分散型과 乳化의 轉相溫度曲線을 Fig. 12에 圖示했다.²¹⁾

Fig. 11의 左端에 있는 I_w 領域은 非이온性 界面活性劑 水溶液 中에 cyclohexane의 可溶化 領域이며, 이 領域보다 低溫側에서는 過剩의 油일이 O/W型 乳化滴으로 되고, 高溫側에서는 非이온性 界面活性劑相이 水相에서 分離된다. 즉 曇點에 該當된다.

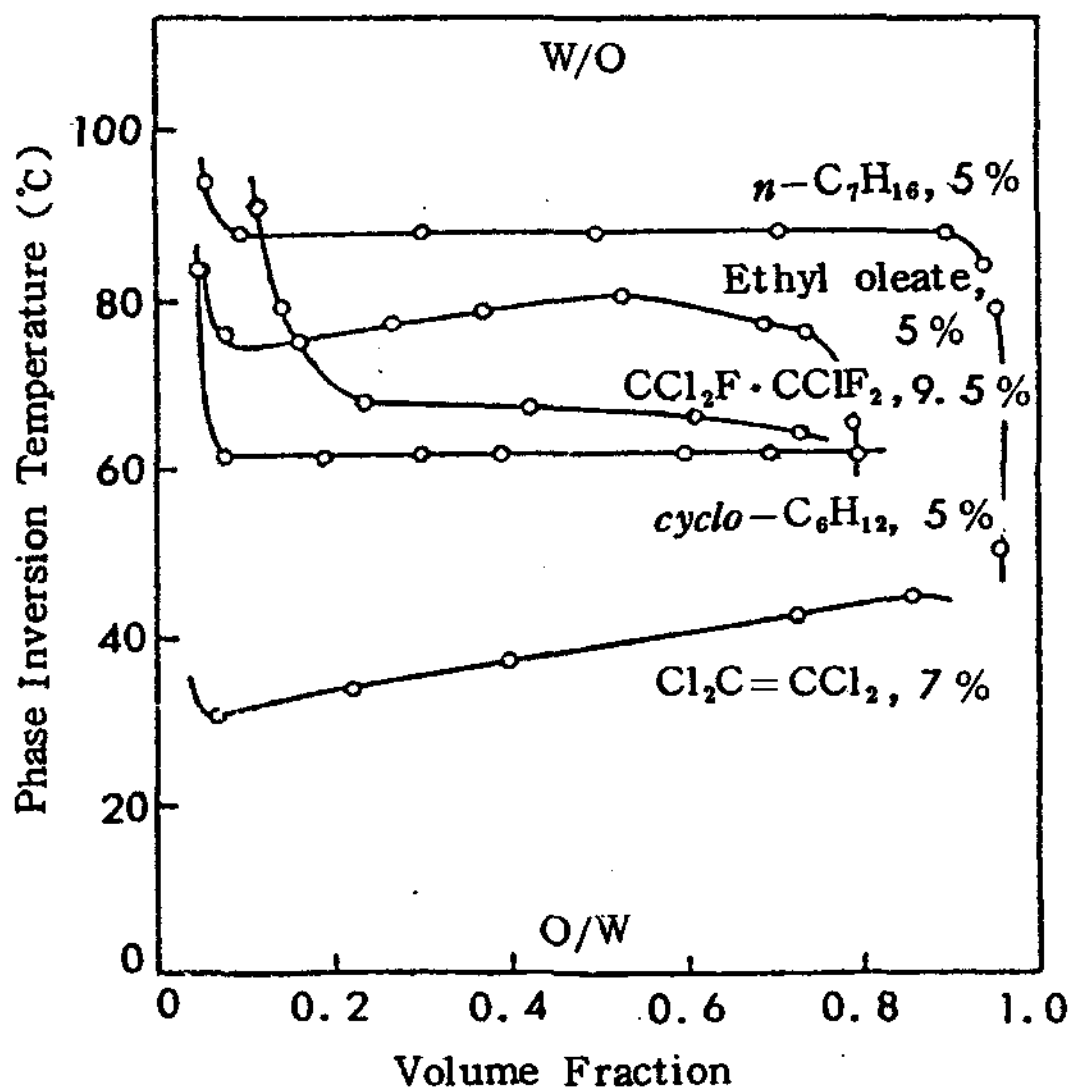


Fig. 9. The effect of phase volume on the PITs of emulsions stabilized with POE(9.6) nonylphenylether

右端에 있는 I_o 領域은 非이온性 界面活性劑 油溶液 中의 물 可溶化 領域이며²²⁾, 이 領域보다 高溫側에서는 過剩의 물이 W/O型 乳化滴으로 되고, 低溫側에서는 非이온性 界面活性劑相이 油相에서 分離된다. 이 溫度를 霞點(Haze Point)라 부른다.⁴⁾ 全系는 點對稱的인 相平衡圖를 나타낸다. 過量의 물과 cyclohexane이 界面活性劑에 溶解되면 二相(水相-界面

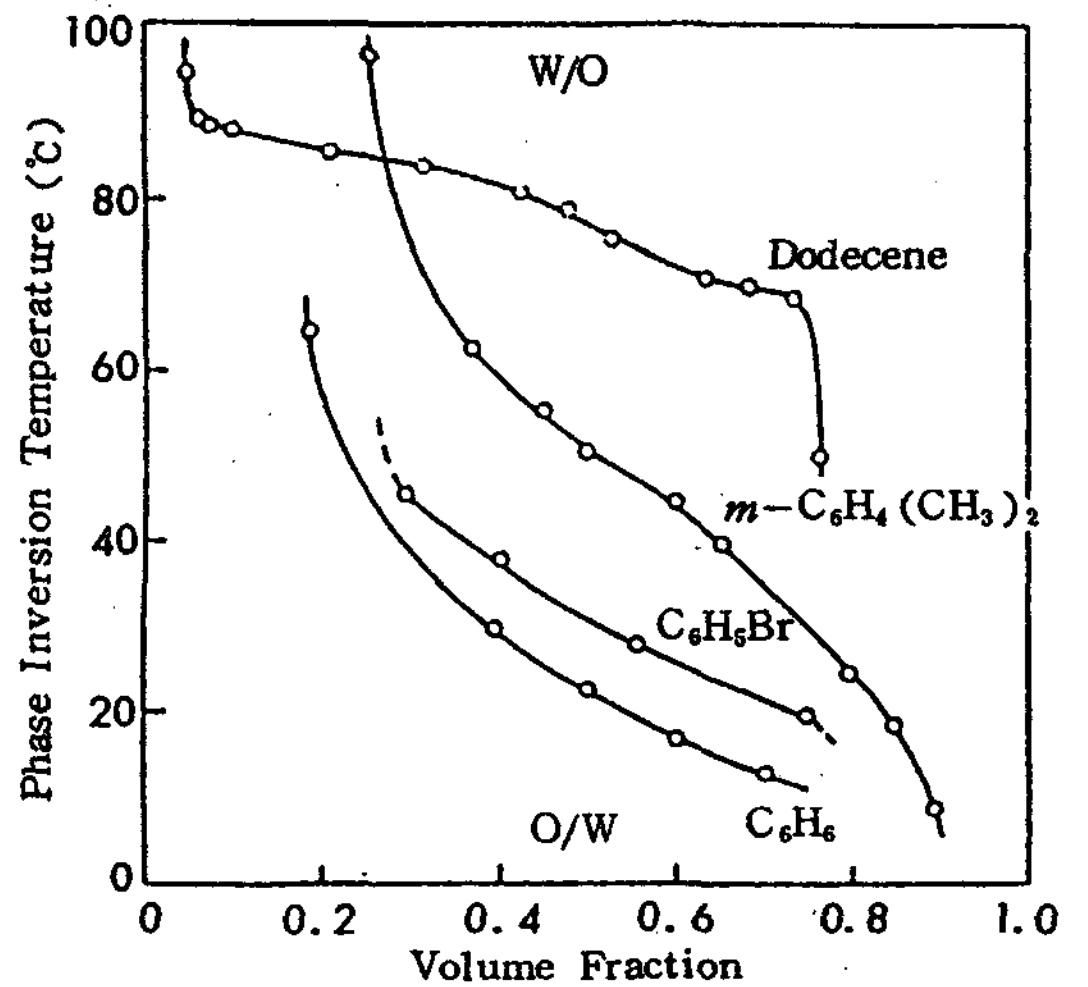


Fig. 10. The effect of phase volume on the PITs of emulsions stabilized with POE (9.6) nonylphenylether

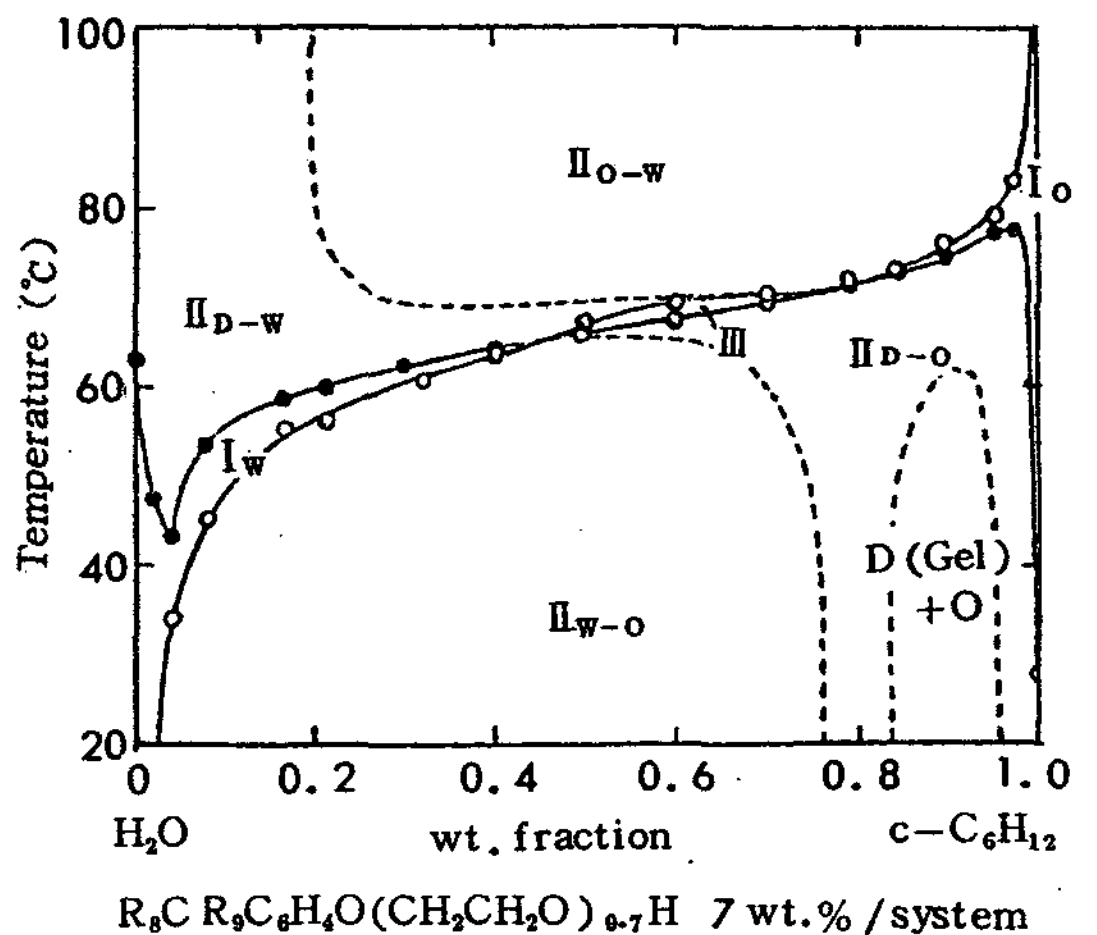


Fig. 11. The phase diagram of the water+cyclohexane system containing 7.0 wt.% of POE(9.7) nonylphenylether as a function of temperature.

活性劑相)이 疊點曲線보다 高溫側에서 共存한다(II_{D-W}). 만일, 이 溫度에서 系의 油量이 增加되면 油相이 나타난다(Fig. 12의 $\frac{W}{D(O)}$).

中央의 III 領域은 水相-界面活性劑相-油相으로 構成된 三相領域이다. III 領域에서 界面活性劑相의 容積分率は 매우 커서(7.0 wt.%에서 약 80%) 水相과 油相은 消滅된다. 그리고 三相領域은 組成과 溫度에 따른 變化폭이 매우 좁아 그들 變化에 敏感하다. II_{D-O} 領域은 界面活性劑相-油相으로 構成된 二相領域이다. 界面活性劑相에서 물의 溶解도가 減少되기 때문에 溫度 增加와 더불어 油의 溶解도가 增加된다. 그 結果 水相의 容積分率が 增加되는 반면 界面活性劑相과 油相의 容積分率は 減少한다.²³⁾

兩親媒性物質, 添加劑, 炭化水素와 組成의 變化에 따라 P. A. Winsor는 安定한 可溶化系와 다른 相과 可溶化相이 平衡共存할 수 있는 限界를 定義했다.^{24, 25)} 즉, Type I(稀薄 炭化水素와 可溶化相의 平衡狀態), Type II(稀薄 水溶液相과 可溶化相의 平衡狀態), Type III(稀薄 炭化水素, 稀薄 水溶液相과 可溶化相의 平衡狀態), Type IV(可溶化相) 등이다. 특히 Type IV 系는 여러가지 等方性 渣과 複屈折 靛相으로 分類된다. 漸進적으로 組成을 變化시키면 한 系에서 다른 系로의 轉換을 가져온다. 相平衡圖를 Winsor 分類와 關連시켜 보면 I_w와 I_o 領域은 Type IV, III 領域은 Type III, II_{w-o} 領域은 Type I, II_{o-w} 領域은 Type II에 相當한다. 또한 J. H. Schulman의 研究에 依하면 III 領域에 隣接한 界面活性劑相, I_w 相, I_o 相은 所爲 microemulsion 과 關連이 있는 것 같다.^{26, 27)}

그러므로 相平衡圖에서 轉相溫度를 알면; ① 界面活性劑 水溶液 中에 油의 可溶化 最適溫度 또한 溫度가 決定되어 있을 경우는 最適界面活性劑를 推定하는 것이 可能하다. ② 界面活性劑 油溶液 中에 水의 可溶化 最適溫度 또한 溫度가 決定되어 있을 경우는 最適界面活性劑를 推定하는 것이 可能하다.¹⁹⁾

III. 結 論

非이온性 界面活性劑 分子는 親水性·親油性 均衡이 溫度에 따라서 크게 變化되어 乳化型이 溫度 上

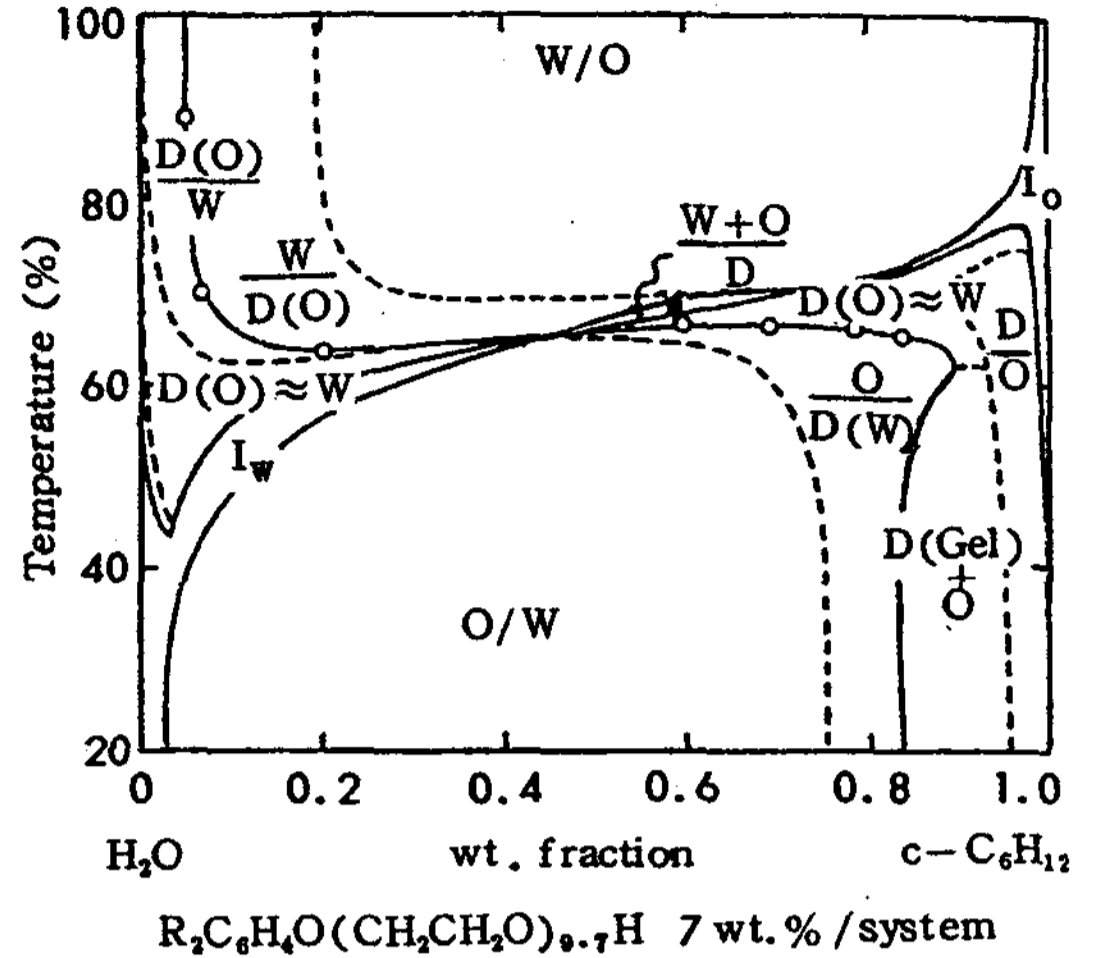


Fig. 12. The effect of temperature and composition on the dispersion types of the system composed of water, cyclohexane, and POE(9.7) nonylphenyl-ether

昇에 따라 反轉(O/W→W/O)되므로 非이온性 界面活性劑 分子에 對해 定量的으로 表示된 HLB 值에 비해 轉相溫度 方式은 乳化系의 特性值에 있어 油相의 種類, 界面活性劑의 濃度, 相容積分率, 溫度 등의 影響에 關한 情報를 提供해 주기 때문에 轉相溫度를 研究함으로써 界面化學的 諸性質과의 關係를 理解하는데 많은 知見을 提示해 준다. 또한 轉相溫度를 研究하면 非이온性 界面活性劑 水溶液 中에서 油의 可溶化, 洗淨作用 또는 非이온性 界面活性劑 油溶液 中에서 水의 可溶化·洗淨作用 等과의 關連性을 알 수 있을뿐만 아니라, 固體의 分散性²⁸⁾ 이나 界面活性劑 溶液의 起泡性, 泡沫安全性 等に 미치는 界面活性劑 親水性基 鎖長의 影響이나 溫度 變化의 效果 等도 轉相現狀과 關連시켜 研究·檢討하면 理解하기 쉽다.^{29, 30)}

以上과 같이 HLB 方式은 非이온性 界面活性劑의 HLB 值를 正確히 算出하기 어렵고 不正確하여 界面活性劑 選擇時 參考적으로 밖에 使用되지 않는 理由 中의 하나이다. 그러므로 非이온性 界面活性劑의 應用面에서 轉相溫度方式(PIT 혹은 HLB 溫度)과 HLB 值 方式에는 決定的인 將來性의 차이가 있음을 알 수 있다.

文 獻

1. W. C. Griffin: *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949).
2. W. C. Griffin: *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **5**, 249 (1954).
3. K. Shinoda and H. Arai: *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964).
4. K. Shinoda: *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4 (1967).
5. H. Arai and K. Shinoda: *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 396 (1967).
6. H. Schott: *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 150 (1973).
7. K. Shinoda and E. Hutchinson: *J. Phys. Chem.*, **66**, 577 (1962).
8. K. Shinoda: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1213 (1962).
9. K. Nagase and K. Sakaguchi: *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **64**, 635 (1961).
10. H. Schott, A. E. Royce and S. K. Han: *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 196 (1984).
11. H. Schott and S. K. Han: *J. Pharm. Sci.*, **65**, 979 (1976).
12. K. Shinoda and H. Takeda: *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 642 (1970).
13. H. Schott: *J. Pharm. Sci.*, **58**, 1443 (1969).
14. K. Shinoda and T. Ogawa: *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 56 (1967).
15. O. Harva, P. Kivalo and A. Keltakallio: *Suomen Kemistilehti*, **32B**, 52 (1959).
16. N. Ohba: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1016 (1962).
17. V. R. Huebner: *Anal. Chem.*, **34**, 488 (1962).
18. P. Becher and R. L. Birkmeier: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 169 (1964).
19. K. Shinoda and H. Arai: *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 429 (1967).
20. P. Becher: "Emulsions", 2nd ed., 158-164. Rheinhold, New York (1966).
21. K. Shinoda and H. Saito: *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968).
22. H. Saito and K. Shinoda: *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 10 (1967).
23. H. Saito and K. Shinoda: *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647 (1970).
24. P. A. Winsor: *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 376 (1948).
25. P. A. Winsor: "Solvent Properties of Amphiphilic Compunds", Butterworths, London (1954).
26. J. H. Schulman and J. A. Friend: *J. Colloid Sci.*, **4**, 497 (1949).
27. J. H. Schulman and J. B. Montagne: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **92**, 366 (1961).
28. 服部健一, 森山 登, 篠田耕三: *日化*, **88**, 1030 (1967).
29. T. Mitsui, Y. Machida and F. Harusawa: *Amer. Cosmet. Perfum.*, **87**, 33 (1972).
30. H. Kunieda: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 625 (1983).