

고분자 비이온 계면활성제 수용액에 의한 탄화수소 오일의 가용화 메커니즘

배민정 · 임종주[†]

동국대학교 공과대학 화학생명공학과
100-715 서울시 중구 필동 3가 26
(2008년 7월 2일 접수, 2008년 8월 3일 채택)

Solubilization Mechanism of Hydrocarbon Oils by Polymeric Nonionic Surfactant Solution

Min Jung Bae and Jong Choo Lim[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University,
26, Pil-dong, 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 2 July 2008; accepted 3 August 2008)

요 약

본 연구에서는 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$) 마이셀에 의한 n-decane, n-undecane, n-dodecane의 가용화 실험을 수행하였다. Oil drop contacting 실험을 이용하여 탄화수소 오일을 계면활성제 마이셀 용액에 주입한 후 시간에 따른 탄화수소 오일의 크기를 측정하여 가용화 속도를 결정하였다. 가용화 속도는 초기 oil drop의 크기에 상관없이 일정하게 나타났으며, 탄화수소 오일의 탄소수(alkane carbon number, ACN)가 증가함에 따라 감소하고 계면활성제 농도에 따라 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 Pluronic L64 마이셀에 의한 n-decane, n-undecane, n-dodecane의 가용화는 diffusion-controlled 메커니즘이 아니라 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 확인할 수 있었다. 또한 turbidimeter를 이용하여 측정한 가용화도(equilibrium solubilization capacity, ESC)는 ACN에 따라 감소하나, 계면활성제 농도와 가용화 속도 증가에 따라 모두 증가하였다. Spinning drop tensiometer를 이용하여 dynamic interfacial tension을 측정한 결과, ACN이 증가함에 따라 평형에 도달하는 데 걸리는 시간과 평형에서의 장력 값이 모두 증가하였으나 계면활성제 농도에 따라서는 감소하였다.

Abstract – In this study, solubilization experiments of n-decane, n-undecane and n-dodecane oil were performed by micellar solutions of polymeric nonionic surfactant Pluronic L64($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$) at room temperature. A single spherical drop of hydrocarbon oil was injected into aqueous surfactant solution using an oil drop contacting technique and solubilization rate of hydrocarbon oil was measured by observing the size of oil drop with time. It was shown that solubilization rate decreased with the alkane carbon number(ACN) of the hydrocarbon oil. The solubilization rate was also found to be independent of initial oil drop size and almost linearly proportional to the initial surfactant concentration. These results revealed that solubilization of n-decane, n-undecane and n-dodecane oils by L64 micellar solution is controlled by interface-controlled mechanism but not by diffusion-controlled mechanism. The equilibrium solubilization capacity(ESC) was measured by a turbidimeter and the result showed that EAC decreased with an increase in ACN but increased with both increases in surfactant concentration and solubilization rate. Dynamic interfacial tension measurements showed that interfacial tension and equilibrium time increased with an increase in ACN of hydrocarbon oil but decreased with an increase in surfactant concentration.

Key words: Polymeric Nonionic Surfactant, Micelle, Hydrocarbon Oil, Solubilization Rate, Equilibrium Solubilization Capacity

1. 서 론

에멀전(emulsion)은 두 개의 서로 다른 불용성인 액체가 혼합되어 한 액체가 drop 형상으로 다른 액체에 유화(emulsification)되어 분산된 상태의 용액을 말한다. 에멀전은 분산상(dispersed phase)의 중

류에 따라 oil-in-water(O/W)와 water-in-oil(W/O)의 두 종류로 구분한다. O/W 에멀전의 경우 oil droplet이 수용액 상에 분산되어 있는 형태를 말하며, W/O 에멀전은 물의 droplet이 오일상에 분산되어 있는 형태를 말한다. 에멀전의 형태가 결정되는 것은 주로 계면활성제의 성질에 의존하게 되는데, 일반적으로 O/W 에멀전은 계면활성제가 오일보다 물에 잘 용해될 때 형성되고, W/O 에멀전은 계면활성제가 물보다 오일에 잘 용해될 때 형성된다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jongchoo@dongguk.edu

에멀전을 형성하는 경우, 분산상의 표면적이 증가하므로 계면 자유에너지(interfacial free energy)도 비례하여 증가하여 열역학적으로 불안정(thermodynamically unstable)한 상태가 된다. 따라서 에멀전을 제조할 시 계면활성제와 같은 유화제(emulsifier)를 사용하여 두 액체 사이의 계면장력을 낮추고, 입자 사이에 정전기적 반발력(electrostatic repulsion) 또는 기계적 보호막(mechanical barrier) 역할을 하여 입자가 vander Waals 인력에 의하여 서로 합치는 응집(aggregation)이나 입자 사이에 존재하는 막이 불안정하게 되어 최종적으로 깨져서 일어나는 합일(coalescence) 등과 같은 현상을 방지하여 안정한(kinetically stable) 상태로 존재할 수 있게 한다.

에멀전 상태의 drop은 침강(sedimentation), 크리밍(creaming), 응집, 합일 등과 같은 물리적 현상 뿐 아니라 두 상 사이의 물질 전달(mass transfer) 현상에 의한 일시적인 거동(transient behavior)이 일어날 수 있다. 에멀전 상태에서의 물질 전달 현상은 크게 3 가지로 나눌 수 있는데, 첫째로, 계면활성제 수용액에 불용성 물질이 그 용해도 이상으로 용해되어 피가용화물(solubilize)이 시간에 따라 크기가 감소하는 가용화(solubilization) 현상이 있다[1]. 또한 크기가 다른 불용성 물질이 수용액 상에 존재할 때 압력 차이로 인하여 시간에 따라 큰 drop은 크기가 더욱 증가하고 반면에 작은 drop은 시간에 따라 크기가 감소하는 Ostwald ripening 현상이 있다[2]. 마지막으로 2 종류 이상의 불용성 물질이 계면활성제 수용액 상에 존재할 경우, 불용성 물질 내의 조성 차이로 인한 화학적 포텐셜(chemical potential) 차이로 시간에 따라 크기가 변하는 compositional ripening 현상이 있다[3].

가용화는 물(용매)에 대한 용해성이 아주 작은 물질이 계면활성제에 의해 그 용해도 이상으로 용해되어 등방성(isotropic) 상태의 용액을 유지하고 있는 상태를 말한다. 이는 유화와는 달리 열역학적으로 안정한 상태에서 계면활성제 용액과 유화의 중간 상태로 생각할 수 있다[4]. 즉, 가용화 현상은 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC) 이상의 농도 범위에서 계면활성제 단량체들의 회합으로 인하여 생성된 마이셀(micelle)에 의해 물에 불용성인 물질인 피가용화물(solubilize)이 자발적으로 이동하여 열역학적으로 안정한 상태를 형성하는 현상이라고 할 수 있다. 이러한 계면활성제 마이셀에 의한 가용화 현상은 생활 주변의 제약, 화장품, 페인트, 농약, 접착제, 섬유, 생활용품, 식품, enhanced oil recovery(EOR) 등의 관련 산업에서도 응용될 뿐만 아니라, 생화학 분야의 enzyme action, 유기화학 분야의 micellar catalysis, 분석화학 분야의 chelate complex 가용화 등 학술적 분야에서도 그 응용성이 두드러지고 있으며, 이외의 다른 많은 연구 분야로도 응용성이 확대되고 있다[4-8].

산업적으로 많은 응용이 되고 있는 가용화에 대해서 최근 단일 성분의 피가용화물에 대한 2가지 가용화 메커니즘이 대표적으로 제시되었다[9-12]. 즉, 오일과 계면활성제 수용액의 계면에 마이셀이 흡착 또는 탈착되는 과정이 rate-determining step인 interface-controlled 메커니즘과 계면활성제 수용액 상에 용해 혹은 유화된 오일이 계면활성제 마이셀과 수용액의 계면으로 확산되는 과정이 rate-determining step인 diffusion-controlled 메커니즘에 관한 2가지 모델이 제시되었다.

Interface-controlled 및 diffusion-controlled 등에 관한 가용화 메커니즘은 가용화 속도(solubilization rate)와 초기 drop 크기, 계면활성제 농도의 관계를 분석함으로써 확인할 수 있다[9-11]. 예를 들면, 계면활성제 마이셀에 의한 가용화가 interface-controlled 메커니즘을

따르는 경우, 가용화 속도는 초기 drop 크기에 관계없이 일정하며, 계면활성제 농도에 선형적으로 비례한다[9]. 반면에 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기에 반비례하게 되어 가용화 속도는 시간에 따라 지수적으로(exponentially) 감소하며, 계면활성제 농도의 제곱근에 비례한다[10, 11].

계면활성제 마이셀 수용액에 의한 가용화 현상에 관해서는 많은 논문들이 발표되었으나, 마이셀에 의한 불용성 물질의 가용화 속도 및 가용화도와 가용화에 영향을 주는 여러 요인 등에 관한 것이 대부분이었다[9-24]. 특히 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제와 같은 이온 계면활성제 시스템을 중심으로 한 연구가 대부분이었고, 비이온 계면활성제 시스템에 의한 가용화도 대표적인 계면활성제에 국한하여 연구가 진행되었으며, 고분자 비이온 계면활성제 시스템에 대한 연구는 매우 제한적으로 진행되었다. 이와 같이 계면활성제 시스템에 의한 가용화 속도에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으나 고분자 비이온 계면활성제 시스템에 대한 가용화 메커니즘 규명에 관한 체계적인 연구는 수행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 산업적으로 많은 사용이 검토되고 있는 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$)를 사용하여 n-decane, n-undecane, n-dodecane 탄화수소 오일에 대한 평형에서의 가용화도(equilibrium solubilization capacity)를 turbidimeter를 이용하여 측정하였으며, 가용화 속도는 oil drop contacting 실험을 이용하여 측정하였다. 가용화 속도는 초기 오일 drop의 크기를 변화시키면서 탄화수소 오일의 탄소수와 계면활성제 농도 변화에 따라 가용화 속도를 살펴봄으로써 가용화 메커니즘을 이해하고, 평형에서의 가용화도와 가용화 속도와의 상관관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에서는 가용화 실험을 위하여 독일 BASF Chemical에서 구입한 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$)를 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 상평형 실험에 의하여 확인한 1 wt% Pluronic L64 수용액의 운점(cloud point)은 58 °C이며, 표면장력 측정에 의하여 결정된 CMC는 26.31 mM(7.6 wt%)이고, HLB(hydrophilie-lipophilie balance) number는 15~18이다.

피가용화물로는 순도 99% 이상의 n-decane, n-undecane, n-dodecane 탄화수소 오일을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, 시료 제조를 위한 물은 이온 교환 시스템과 증류를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

2-2. 실험 방법

2-2-1. 가용화도 측정

평형에서의 오일의 가용화도는 계면활성제 수용액 상의 마이셀에 열역학적으로 안정한 상태를 유지하면서 최대 가용화할 수 있는 오일의 양을 측정함으로써 결정하였다. 이를 위하여 안정한 상태의 계면활성제 수용액 50 mL에 탄화수소 오일을 첨가한 시료를 magnetic stirrer에서 약 2일 동안 회전시키면서 시료가 균일상이 되도록 혼합하였다. 혼합한 시료를 교반이 없는 조건에서 약 3일 정도 방치한 후 시료를 채취하여 turbidimeter(HACH, 2100AN)를 사용하여 탁도(turbidity)를 관찰함으로써 계면활성제 수용액 상의 마

이셀에 의하여 최대 가용화된 탄화수소 오일의 농도를 결정하였다.

2-2-2. 가용화 속도 측정

고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64 수용액의 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도는 videomicroscopy를 이용한 oil drop contacting 실험을 통하여 측정하였다. 가용화 속도 측정 실험은 Pluronic L64 계면활성제의 CMC인 26.31 mM(7.6 wt%)보다 높은 농도 조건에 해당하는 8, 9, 10 wt%에서 가용화 실험을 수행하였다.

계면활성제 수용액에 의한 오일의 가용화 속도 측정은 다음과 같은 방법에 의하여 수행하였다. 두께(diffusion path) 400 μm 인 rectangular 형태의 glass capillary cell(W2540, VitroDynamics Inc. USA)에 안정화된 계면활성제 수용액을 채운 뒤 Ostwald ripening 및 compositional ripening 현상을 방지하기 위하여 단일의 구형 오일 drop을 주입(injection)하였다. 단일의 구형 오일 drop 주입은 실험실에서 glass blowing에 의하여 자체 제작한 마이크로피펫(micropipette)과 micro-injection 시스템인 Picospritzer(Parker Hannifin Corp., USA)를 이용하였으며, 약 50~100 μm 의 직경을 갖는 구형의 단일 오일 drop을 주입하였다. Videomicroscopy를 이용하여 시간에 따른 오일 drop의 크기 및 형상의 변화를 관찰하였으며, 시간에 따른 오일 drop 크기의 변화로부터 가용화 속도($-dD/dt$)를 측정하였다. 여기서 D는 초기 오일의 크기이며, t는 시간이다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64 ($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$)에 의한 n-decane, n-undecane, n-dodecane 탄화수소 오일의 가용화 속도($-dD/dt$)를 oil drop contacting 실험을 이용하여 측정하였다. Pluronic L64 계면활성제의 CMC 보다 높은 농도 조건인 8, 9, 10 wt% 계면활성제 수용액을 glass capillary cell에 각각 채운 뒤 구형의 탄화수소 오일 drop을 주입하고 videomicroscopy를 이용하여 시간에 따른 오일의 크기를 측정하였다. 본 실험에서 피가용화물로 사용한 n-decane, n-undecane, n-dodecane 탄화수소 오일 모두 동일한 경향을 나타내었으며, 대표로 계면활성제 농도에 따른 n-decane 오일의 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이, CMC 이상의 농도 조건에서 계면활성제 수용액 상에 존재하는 마이셀 회합체(aggregate)에 탄화수소 오일이 가용화됨에 따라 오일의 크기는 시간에 따라 감소하는 현상을 나타내었다. 또한 Fig. 1의 n-decane 오일 실험 결과에서 볼 수 있듯이, 오일의 크기는 시간에 따라 선형적으로 감소하며, 시간에 따른 오일 크기의 변화율, 즉 가용화 속도가 선형적으로 감소하고($-dD/dt$)는 초기 오일 크기에 관계없이 일정하였다. 이와 같이 시간에 따라 오일의 크기가 선형적으로 감소하고 가용화 속도가 초기 오일의 크기와 관계없이 일정한 결과는 n-undecane과 n-dodecane의 탄화수소 오일에서도 동일한 경향을 나타냈으며, 또한 다른 종류의 비이온 계면활성제를 사용하여 단일 성분의 오일 가용화 kinetics 연구를 수행한 결과들과 유사한 경향을 나타낸 것이다[12, 13, 16]. 각각의 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도($-dD/dt$)를 각 계면활성제 농도 조건에서의 오일 크기와 시간에 대하여 나타낸 직선으로부터 기울기의 절대값으로부터 구하고 그 결과를 Table 1에 요약하였다. 또한 가용화 속도는 초기 오일의 크기에 관계없이 일정하게 나타나므로 각각의 계면활성제 농도에서 시간에 따라 측정된 탄화수소 오일의 크기

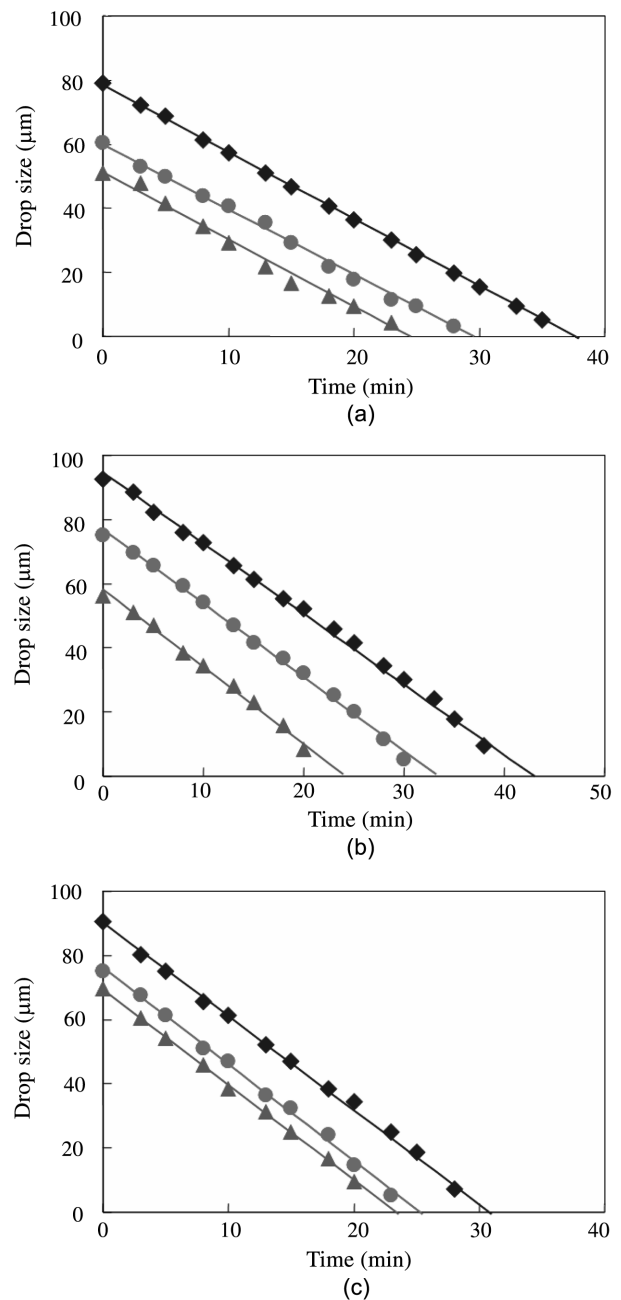


Fig. 1. Measurement of n-decane oil drop size with time at three different concentrations of Pluronic L64 surfactant; (a) 8 wt%, (b) 9 wt% and (c) 10 wt%.

Table 1. Solubilization rate ($-dD/dt$) for hydrocarbon oil by Pluronic L64 surfactant solution

Surfactant concentration (wt%)	Solubilization rate ($-dD/dt$) ($\mu\text{m}/\text{min}$)		
	n-Decane	n-Undecane	n-Dodecane
8	2.0703	1.2679	0.8512
9	2.3086	1.4574	0.9173
10	2.9727	1.9057	1.0120

D를 초기 오일 직경 D_0 으로 나눈(D/D_0)로 표시하여, 시간에 따른 변화를 Fig. 2에 나타내었으며, Table 1에 나타낸 각 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도($-dD/dt$)를 계면활성제 농도에 대하여 표시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

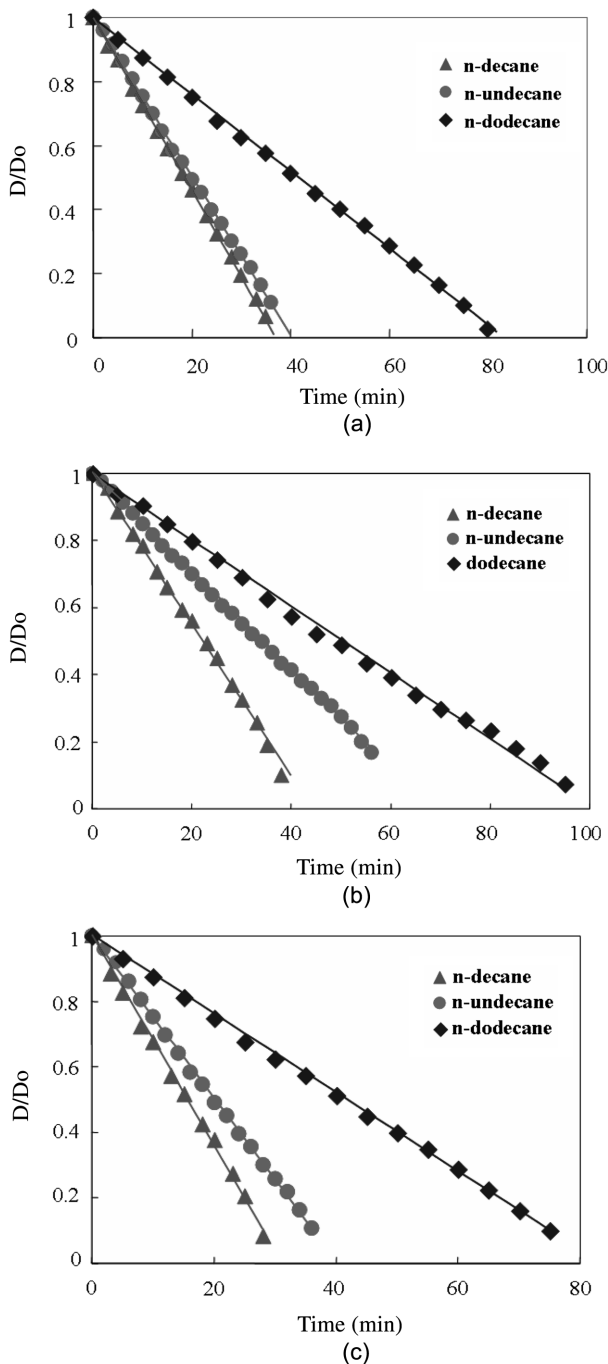


Fig. 2. Effect of surfactant concentration on solubilization rate of hydrocarbon oil in Pluronic L64 surfactant solution; (a) 8 wt%, (b) 9 wt% and (c) 10 wt%.

결과에서 볼 수 있듯이 탄화수소 오일의 가용화 속도는 계면활성제 농도에 따라 증가하며, 일정한 농도 조건에서 탄화수소 오일의 탄소 개수(alkane carbon number, ACN)가 증가할수록 가용화 속도는 감소하였다. 예를 들어, 8 wt% Pluronic L64 계면활성제 수용액에 대하여 피가용화물로 n-decane을 사용한 경우, 가용화 속도는 $2.0703 \mu\text{m}/\text{min}$ 로 나타났으며, 동일한 농도에서 n-undecane과 n-dodecane 오일에 대한 가용화 속도는 각각 $1.2679 \mu\text{m}/\text{min}$, $0.8512 \mu\text{m}/\text{min}$ 으로서 n-decane 오일을 사용한 경우와 비교하여 매우 작은 값을 나타내었다. 피가용화물로 n-decane을 사용한 경우, 계면활성제 수용

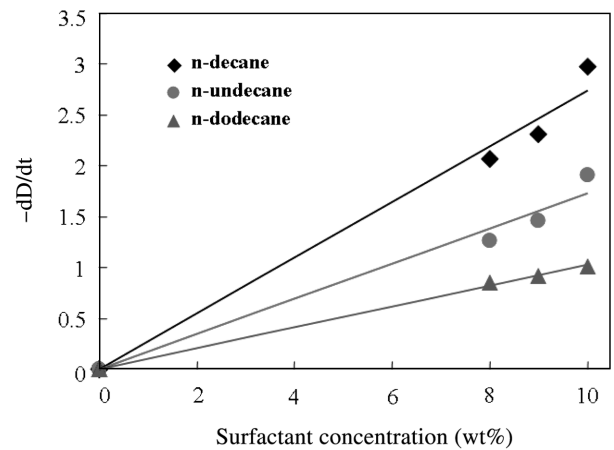


Fig. 3. Solubilization rate ($-dD/dt$) of hydrocarbon oil as a function of surfactant concentration of Pluronic L64.

액의 농도를 각각 8, 9, 10 wt%로 증가시키기에 따라서 가용화 속도는 각각 2.0703 , 2.3086 , $2.9727 \mu\text{m}/\text{min}$ 로서, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 선형적으로 증가하였다. 계면활성제 농도에 따라 가용화 속도가 증가하는 것은 계면활성제 농도가 증가함에 따라 수용액 상의 마이셀 개수가 증가하고, 마이셀을 회합하는 분자 수인 회합체수(aggregation number)도 증가하여 마이셀의 크기가 커지기 때문이다. 이 결과는 dynamic light scattering 장치를 이용하여 계면활성제 농도에 따라 마이셀의 평균 크기를 측정한 결과, 계면활성제 수용액의 농도를 각각 8, 9, 10 wt%로 증가시키기에 따라 마이셀의 평균 크기는 각각 215.15 , 223.62 , 246.54 nm 로 증가하는 것으로부터 확인할 수 있었다. 반면에 ACN이 증가하면 가용화 속도는 감소하는데, 이는 탄화수소 오일의 가용화는 마이셀의 packing에 의하여 영향을 받음을 나타내는 것으로, 탄화수소 오일의 분자 크기가 증가하면 마이셀의 film region을 penetration하여 core 부분에 가용화되기 어려워지기 때문이다.

Fig. 1과 3에 나타난 초기 오일 drop의 크기와 계면활성제 농도에 따른 가용화 속도 결과로부터 Pluronic L64 계면활성제 마이셀에 의한 탄화수소 오일의 가용화는 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 알 수 있다. 즉, 계면활성제 마이셀에 의한 오일의 가용화 속도는 초기 오일의 크기에 관계없이 일정하고, 계면활성제 농도에 대해서 거의 선형적으로 비례하여 증가하였는데 이러한 경향은 다른 비이온 계면활성제 시스템에서도 알려진 바 있다[9]. Interface-controlled의 경우, 가용화 속도가 마이셀이 오일과 수용액의 계면에 흡-탈착되는 속도에 의하여 결정되므로 초기 수용액 상에 존재하는 오일의 크기와는 무관하며, 계면에 흡착되는 마이셀의 개수에 의해 결정되므로 계면활성제 농도가 큰 영향을 끼치는 것이라고 생각된다.

반면에 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우에는 가용화 속도가 초기 오일의 크기에 반비례하고 계면활성제 농도의 제곱근에 비례하는 것으로 알려져 있다[10, 11]. 이는 diffusion-controlled 메커니즘의 경우, 오일의 가용화는 계면활성제 수용액에 용해 또는 유화된 오일이 bulk 수용액으로부터 마이셀 상으로 확산되는 과정에 의하여 일어나게 되므로 가용화 속도는 오일의 크기에 따라 영향을 받으며, interface-controlled인 경우와 비교하여 수용액 상에 존재하는 마이셀의 개수의 영향을 덜 받기 때문인 것으로 생

각된다.

Interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도($-dD/dt$)를 피가용화물의 몰부피(molar volume)로 나눈 값을 물질 전달 계수(mass transfer coefficient) 혹은 특정 가용화 속도 상수(specific solubilization rate constant) k^0 로 정의하여 사용하였다[9, 12]. 따라서 일정한 계면활성제 농도 조건 하에서 가용화 속도($-dD/dt$)를 실험에 사용한 탄화수소 오일의 몰부피에 대하여 나타낸 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 결과에서 볼 수 있듯이 가용화 속도는 몰부피 증가에 따라 거의 선형적으로 감소함을 알 수 있다. Fig. 4의 기울기 절대 값으로부터 특정 가용화 속도 상수 k^0 을 구하여 그 값을 Table 2에 요약하여 나타내었고, 가용화 상수 k^0 을 탄화수소 오일의 ACN에 대하여 Fig. 5에 나타내었다. 가용화 상수인 k^0 은 탄화수소의 ACN이 증가함에 따라 감소하며, 계면활성제 농도 증가에 따라서는 증가하는 것을 Fig. 5와 Table 2의 결과로부터 알 수 있다.

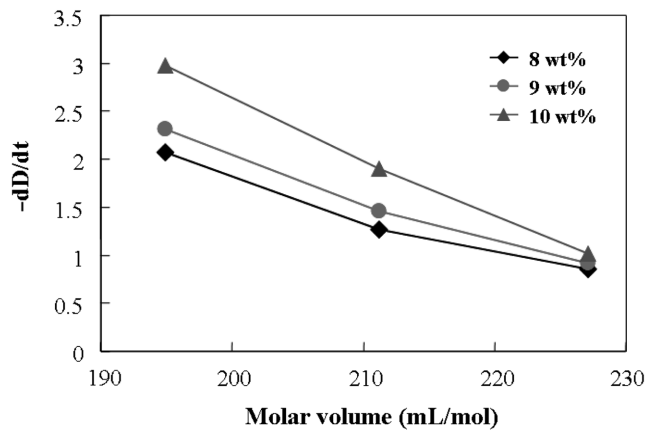


Fig. 4. Solubilization rate ($-dD/dt$) as a function of molar volume of hydrocarbon oil in Pluronic L64 surfactant solution.

Table 2. Specific solubilization rate constant k^0 for hydrocarbon oil by Pluronic L64 surfactant solution

Surfactant concentration (wt%)	Specific solubilization rate constant k^0 ($\times 10^4$) (mol/m ² ·s)		
	n-Decane	n-undecane	n-dodecane
8	1.7702	1.0005	0.6246
9	1.9740	1.1499	0.6731
10	2.5418	1.5037	0.7426

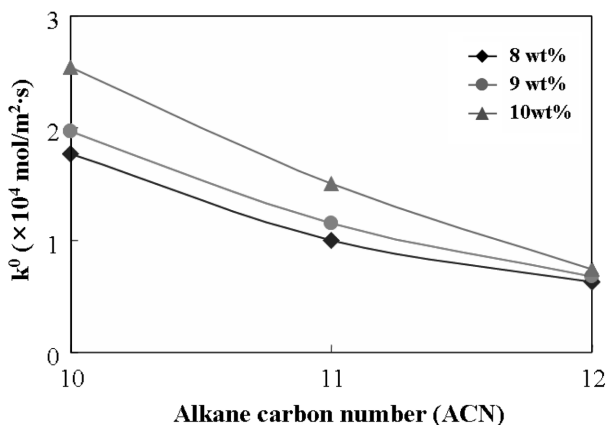


Fig. 5. Solubilization rate coefficient k^0 with alkane carbon number of hydrocarbon oil in Pluronic L64 surfactant solution.

예를 들어, 계면활성제 농도가 8 wt%인 경우, 탄화수소 오일을 n-decane, n-undecane, n-dodecane으로 ACN이 증가함에 따라 k^0 은 1.7702×10^{-4} , 1.0005×10^{-4} , 0.6246×10^{-4} mol/m²·s로 감소하였으며, 또한 피가용화물로 n-decane 오일을 사용한 경우에는 계면활성제 농도를 8, 9, 10 wt%로 증가시킴에 따라 k^0 이 1.7702×10^{-4} , 1.9740×10^{-4} , 2.5418×10^{-4} mol/m²·s로 증가하였다.

Turbidimeter를 사용하여 Pluronic L64 계면활성제의 마이셀 상에 가용화된 탄화수소 오일의 가용화도를 측정하였다. 각 탄화수소 오일에 대하여 계면활성제 농도 8, 9, 10 wt%에서 각각 가용화도를 상온에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 가용화도 측정 결과에 의하면 가용화도는 탄화수소 오일의 탄소수 ACN이 증가함에 따라 감소하고, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 각각의 탄화수소 오일에 대하여 평형에서의 가용화도 측정 결과와 가용화 속도 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과에서도 볼 수 있듯이 가용화 속도가 증가함에 따라 가용화도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이러한 경향은 다른 연구 결과에서도 알려진 바 있다[9, 10, 12, 13, 16].

분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물의 가용화를 증진시키기 위해서는 계면활성제의 농도를 증가시키는 방법 외에도 계면활성제 필름이 보다 덜 규칙적으로 배열되어 있는, 즉 낮은

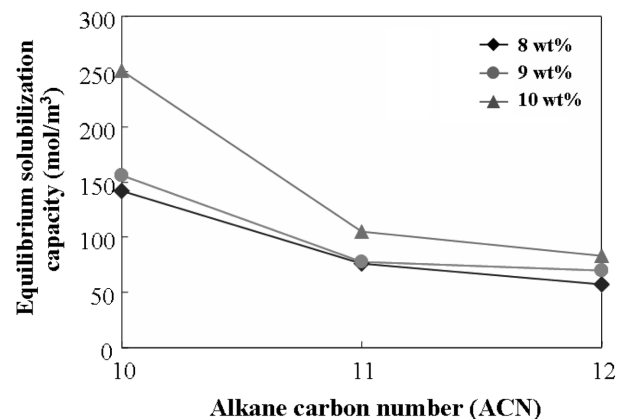


Fig. 6. Equilibrium solubilization capacity of Pluronic L64 surfactant solution with alkane carbon number of hydrocarbon oil at three different surfactant concentrations of 8, 9 and 10 wt%.

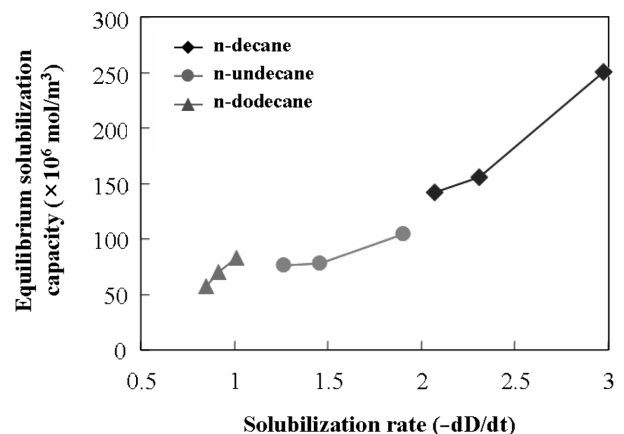


Fig. 7. Plot of equilibrium solubilization capacity of Pluronic L64 versus solubilization rate for hydrocarbon oil.

packing density를 갖도록 하는 것이 중요하다고 알려져 있다[18, 25-28]. 이러한 방법으로 측쇄를 갖는 탄화수소로 이루어진 계면활성제를 사용하거나[18, 26-28], 알코올과 같은 보조계면활성제(cosurfactant)를 사용하여 계면활성제 집합체의 packing을 보다 flexible하게 할 경우[25], 특히 분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물의 계면활성제 수용액에 대한 가용화가 증가되는 것으로 알려졌다.

예를 들면, 벵커-C 혹은 디젤 오일 중에 포함되어 있는 분자량이 크고 복잡한 구조를 갖고 있는 황화합물들을 유사한 HLB number를 갖는 비이온 계면활성제를 사용하여 가용화 시킬 경우, Tergitol 계열 계면활성제가 Neodol 계열의 계면활성제와 비교하여 보다 더 효과적인 것으로 밝혀졌다[26-28]. 여기서, Neodol 계열의 계면활성제는 선형 chain의 1차 알코올과 EO(ethylene oxide)와의 중합 반응에 의하여 생성된 1차 알코올 ethoxylate인 것에 반하여 Tergitol 계열의 계면활성제는 2차 알코올과 EO와의 중합 반응에 의하여 생성된, 이중 사슬을 가진 2차 알코올 ethoxylate이다. 따라서 Tergitol 계열 계면활성제는 마이셀 형성 시, 소수성기 탄화수소 분자들 사이의 반발력으로 인하여 Neodol 계열 계면활성제와 비교하여 덜 충전된 형태의 마이셀 packing을 가질 것으로 예상할 수 있으며, Neodol 계열의 계면활성제와 비교하여 낮은 마이셀 packing density를 갖는 Tergitol 계열의 계면활성제가 비교적 분자량이 크고 복잡한 분자 구조를 갖고 있는 황화합물들을 마이셀의 palisade layer나 core 영역에 가용화시키는 데 용이하게 한 것으로 알려졌다. 이러한 마이셀의 packing density가 가용화에 미치는 영향에 관해서는 음이온 계면활성제 시스템에도 알려진 바 있다. 음이온 계면활성제에 염(salt)을 첨가하면 계면활성제의 친수성 head group 사이의 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 감소시켜 마이셀의 packing density는 감소하게 되며, 따라서 CMC는 감소되고, 회합체수가 증가되어 가용화도는 증가되는 것으로 보고되었다. 또한 보조계면활성제를 첨가할 경우에도 마이셀의 packing density를 flexible하게 함으로써 가용화 속도와 가용화도를 증가시키는 것으로 알려졌다[29, 30].

Spinning drop tensiometer를 사용하여 탄화수소 오일과 8 wt% 계면활성제 수용액 사이의 계면장력을 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 탄화수소 오일의 탄소수가 증가함에 따라 계면장력은 증가하였으며, 계면장력 값이 평형에 도달하는 시간도 증가하는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 초기에 피가용화물로 n-decane을 사용한 경우, 평형에서의 계면장력은 4.82×10^{-2}

mN/m이며, 평형에 도달하는 시간은 약 11분 정도로 비교적 빨리 평형에 도달하였다. 반면, 피가용화물로 n-undecane, n-dodecane을 사용한 경우에는 평형에서의 계면장력 값이 각각 6.99×10^{-2} mN/m, 8.85×10^{-2} mN/m으로서 n-decane을 사용한 경우와 비교하여 높은 값을 나타내었고, 또한 평형에 도달하는 시간도 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 산업적으로 많은 사용이 검토되고 있는 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$)를 사용하여 n-decane, n-undecane, n-dodecane 탄화수소 오일에 대한 평형에서의 가용화도(equilibrium solubilization capacity)와 가용화 속도를 각각 측정하였다. 가용화 속도는 초기 오일 drop의 크기를 변화시키면서 탄화수소 오일의 탄소수와 계면활성제 농도 변화에 따라 가용화 속도를 살펴봄으로써 가용화 메커니즘을 이해하고, 평형에서의 가용화도와 가용화 속도의 상관관계를 규명하고자 하였다.

일정한 계면활성제 농도 조건에서 가용화 속도는 탄화수소 오일의 탄소수 ACN이 증가함에 따라 감소하였는데, 이는 탄화수소 오일의 가용화가 마이셀의 packing에 의하여 영향을 받는 것을 의미한다. 즉, 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 마이셀의 필름 지역을 penetration하여 core 부분에 가용화되는 것이 어려워지는 것을 알 수 있다. 또한 동일한 탄화수소 오일을 사용한 경우, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 계면활성제의 농도를 CMC 이상으로 증가시켰을 경우 수용액 상에 존재하는 마이셀의 수가 증가할 뿐 아니라 마이셀 크기와 aggregation number도 증가하기 때문이다.

각각의 계면활성제 농도와 탄화수소 오일에 대하여 가용화 실험을 수행한 결과, 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기와 관계없이 거의 일정하며, 계면활성제 농도에 선형적으로 비례하였다. 따라서 이러한 가용화 속도에 대한 오일 drop 크기와 계면활성제 농도의 상관관계를 살펴본 결과 Pluronic L64 계면활성제 마이셀에 의한 탄화수소 오일의 가용화는 diffusion-controlled 메커니즘이 아닌, 마이셀이 오일과 계면활성제 수용액의 계면에 흡-탈착되는 과정이 rate-determining step인 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 확인할 수 있었다.

Turbidimeter를 사용하여 Pluronic L64 계면활성제의 마이셀 상에 가용화된 탄화수소 오일의 가용화도를 측정한 결과에 의하면, 가용화도는 탄화수소 오일의 탄소수 ACN이 증가함에 따라 감소하며, 계면활성제 농도 증가에 따라 증가하였다. 또한 가용화 속도가 증가함에 따라 평형에서의 가용화도가 증가함을 알 수 있었다.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 탄화수소 오일과 8 wt% 계면활성제 수용액 사이의 계면장력을 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 탄화수소 오일의 탄소수가 증가함에 따라 계면장력은 증가하였으며, 계면장력 값이 평형에 도달하는 시간도 증가하는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 초기에 피가용화물로 n-decane을 사용한 경우, 평형에서의 계면장력은 4.82×10^{-2} mN/m이며, 평형에 도달하는 시간은 약 11분 정도로 비교적 빨리 평형에 도달하였다. 반면, 피가용화물로 n-undecane, n-dodecane을 사용한 경우에는 평형에서의 계면장력 값이 각각 6.99×10^{-2} mN/m, 8.85×10^{-2} mN/m으로서 n-decane을 사용한 경우와 비교하여 높은 값을 나타내었고, 또한 평형에 도달하는 시간도 증가하였다.

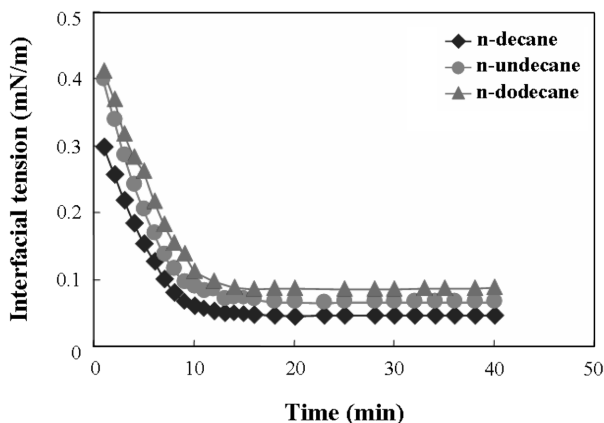


Fig. 8. Dynamic interfacial tension measurement between Pluronic L64 solution and hydrocarbon oil at 25 °C.

참고문헌

- McClements, D. J. and Dungan, S. R., "Light Scattering Study of Solubilization of Emulsion Droplets by Non-ionic Surfactant Solutions," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **104**, 127-135 (1995).
- Weiss, J., Coupland, J. and McClements, D. J., "Solubilization of Hydrocarbon Emulsion Droplets Suspended in Nonionic Surfactant Micelle Solutions," *J. Phys. Chem.*, **100**, 1066-1071(1996).
- Weiss, J. and McClements, D. J., "Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles: Solubilization," *Langmuir*, **16**, 5879-5883(2000).
- Christian, D. and Scamehorn, J. F., *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, Inc., New York, **55**, 1(1995).
- Cho, G. J. and Glatzhofer, D. T., "Investigation of Solubilization Behavior for m-Chlorophenol by Polymeric and Copolymeric Surfactants in the Aqueous Phase," *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 29-36(1997).
- Rho, S. G. and Kand, C. H., "Solubilization of BSA into AOT Reverse Micelles Using the Phase-Transfer Method: Effects of pH and Salts," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 247-251(2004).
- Cheon, H. Y., Kim, M. S. and Jeong, N. H., "Experimental and Theoretical Studies of Cationic Gemini Surfactant and Anionic Sodium Lauryl Ether Sulfate," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 10-19(2005).
- Oh, J. H., "Study on the Micellization of Cetyltrimethylammonium Bromide in Diol Solution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 80-86(2000).
- Carroll, B. J., "The Kinetics of Solubilization of Non-polar Oils by Nonionic Surfactant Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 126-135(1981).
- Dungan, S. R., Tai, B. H. and Gerhardt, N. I., "Transport Mechanism in the Micellar Solubilization of Alkanes in Oil-in-Water Emulsions," *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **216**, 149-166(2003).
- Kabalinov, A. S. and Weers, J., "Kinetics of Mass Transfer in Micellar Systems: Surfactant Adsorption, Solubilization Kinetics, and Ripening," *Langmuir*, **12**, 3442-3448(1996).
- Pena, A. A. and Miller, C. A., "Solubilization Rates of Oils in Surfactant Solutions and Their Relationship to Mass Transport in Emulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, **123-126**, 241-126(2006).
- Carroll, B. J., O'Rourke, B. G. C. and Ward, A. J. I., "The Kinetics of Solubilization of Single Component Non-polar Oils by a Non-ionic Surfactant," *J. Pharm. Pharmacol.*, **34**, 287-292(1982).
- Carroll, B. J., "Solubilization of Two-Component Oil Mixtures by Micellar Surfactant Solutions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **82**(1), 3205-3214(1986).
- Carroll, B. J. and Doyle, P. J., "Solubilization Kinetics of a Triglyceride/n-Alkane Mixture in a Non-ionic Surfactant Solution," *J. Pharm. Pharmacol.*, **40**, 229-232(1988).
- Donegan, A. C. and Ward, A. J. I., "Solubilization Kinetics of n-Alkanes by a Non-ionic Surfactant," *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 45-47(1987).
- O'Rourke, B. G. C., Ward, A. J. I. and Carroll, B. J., "Investigation of the Solubilization Kinetics of Binary Mixtures of Non-polar Oils by a Non-ionic Surfactants," *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 865-870(1987).
- Chen, B. H. and Miller, C. A., "Rates of Solubilization of Triolein into Nonionic Surfactant Solutions," *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **128**, 129-143(1997).
- Chen, B. H., Miller, C. A. and Garrett, P. R., "Rates of Solubilization of Triolein/Fatty Acid Mixtures by Nonionic Surfactant Solutions," *Langmuir*, **14**, 31-41(1998).
- Todorov, P. D., Kralchevsky, P. A., Denkov, N. D., Broze, G. and Mehreteab, A., "Kinetics of Triglyceride Solubilization of n-Decane and Benzene by Micellar Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate," *J. Colloid Interface Sci.*, **245**, 371-382(2002).
- Williams, C. L., Bhakta, A. R. and Neogi, P., "Mass Transfer of a Solubilize in a Micellar Solution and across an Interface," *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3242-3249(1999).
- Kim, B. J., Im, S. S. and Oh, S. G., "Investigation on the Solubilization Locus of Aniline-HCl Salt in SDS Micelles with H-NMR Spectroscopy," *Langmuir*, **17**, 565-566(2001).
- Hoang, K. C. and Mecozzi, S., "Aqueous Solubilization of Highly Fluorinated Molecules by Semifluorinated Surfactants," *Langmuir*, **20**, 7347-4350(2004).
- Prak, D. J., Abriola, L. M., Weber, W. J. and Bocskay, K. A., "Solubilization Rates of n-Alkanes in Micellar Solutions of Non-ionic Surfactants," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 476-482(2000).
- Lim, J. C., Miller, C. A. and Yang, C. H., "Effect of Alcohol on Equilibrium and Dynamic Behavior of a System Containing a Nonionic Surfactant and Triolein," *Colloids and Surfaces*, **66**, 45-43(1992).
- Lee, S. K., Han, J. W., Kim, B. H., Shin, P. G., Park, S. K. and Lim, J. C., "Solubilization of Sulfate Compounds in the Diesel Oil by Nonionic Surfactants," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 537-542(1999).
- Lee, S. K., Han, J. W., Kim, B. H., Shin, P. G., Park, S. K. and Lim, J. C., "Solubilization Sulfur Compounds in the Crude Oil by Nonionic Surfactants," *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 179-185(2000).
- Han, J. W. and Lim, J. C., "Effect of Additives on Solubilization of Sulfur Compounds in the Crude Oil by Tergitol Series Non-ionic Surfactant," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 226-233(2007).
- Lim, J. C., "Solubilization of Hydrocarbon Oils by C₁₂E₈ Non-ionic Surfactant Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 219-225(2007).
- Lim, J. C., "Solubilization of Mixture of Hydrocarbon Oils by C₁₂E₈ Nonionic Surfactant Solution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 59-62(2008).