

보조계면활성제가 Pluronic L64 비이온 계면활성제에 의한 탄화수소 오일 가용화에 미치는 영향

배민정 · 김도원 · 조서연 · 임종주[†]

동국대학교 화공생물공학과
100-715 서울시 중구 필동 3가 26
(2013년 10월 29일 접수, 2013년 11월 25일 수정본 접수, 2013년 11월 30일 채택)

Effect of Cosurfactant on Solubilization of Hydrocarbon Oils by Pluronic L64 Nonionic Surfactant Solution

MinJung Bae, DoWon Kim, Seo-Yeon Cho and JongChoo Lim[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, 26 3-ga, Pil-dong, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 29 October 2013; Received in revised form 25 November 2013; accepted 30 November 2013)

요 약

본 연구에서는 보조계면활성제 첨가가 n-octane, n-decane, n-dodecane 등의 탄화수소 오일의 가용화에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 탄화수소의 가용화 속도는 보조계면활성제로 첨가한 알코올의 사슬 길이와 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, 특히 사슬 길이가 비교적 긴 알코올을 첨가하는 경우, 탄화수소 오일의 가용화 속도가 크게 증가하였다. 이는 1-butanol과 같이 짧은 사슬을 가진 수용성 알코올을 첨가할 경우에는 첨가한 대부분의 알코올이 수용액 상에 존재하여 탄화수소 오일의 가용화에 큰 영향을 주지 못하는 반면에, 1-hexanol이나 1-octanol과 같이 비교적 사슬 길이가 긴 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에는 첨가한 대부분의 알코올이 마이셀 상에 위치하여 마이셀을 보다 flexible한 packing을 갖게 함으로써, 가용화를 용이하게 한 것으로 생각된다. 가용화 속도 실험 결과는 spinning drop tensiometer를 사용하여 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 동적 계면장력을 측정된 결과와 동일한 경향을 나타내었다. 즉, 첨가한 알코올의 사슬 길이가 증가할수록 평형에서의 계면장력 값은 감소하며, 또한 계면장력 값이 평형에 도달하는 시간은 감소하였다.

Abstract – In this study, effect of cosurfactant on the solubilization rate of n-octane, n-decane and n-dodecane oil was performed by micellar solutions of polymeric nonionic surfactant Pluronic L64($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$) at room temperature. It has been found that the solubilization rate of a hydrocarbon oil was enhanced with an increase in both chain length and amount of alcohol added. In case of addition of a short chain alcohol such as 1-butanol, the solubilization rate of a hydrocarbon oil was slightly increased since most of alcohol molecules remained in an aqueous surfactant solution. On the other hand, the addition of a relatively long chain alcohol such as 1-hexanol and 1-octanol produced a big increase in solubilization rate of a hydrocarbon oil mainly due to incorporation of alcohol molecules into micelles and thus producing more flexible micellar packing density. Dynamic interfacial tension measurements showed the same trend found in solubilization rate measurement. Both interfacial tension value at equilibrium and time required to reach equilibrium decreased with an increase in chain length of an alcohol.

Key words: Cosurfactant, Nonionic Surfactant Micelle, Hydrocarbon Oil, Solubilization Rate, Dynamic Interfacial Tension

1. 서 론

가용화(solubilization)는 물(용매)에 대한 용해성이 아주 작은 물질이 계면활성제에 의해 그 용해도 이상으로 용해되어 등방성(isotropic)

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jongchoo@dongguk.edu

‡이 논문은 동국대학교 화공생물공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

상태의 용액을 유지하고 있는 상태를 말한다. 이는 유화와는 달리 열역학적으로 안정한 상태로서 계면활성제 용액과 유화의 중간 상태로 생각할 수 있다[1-4]. 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 관

런 산업에서도 응용될 뿐만 아니라, 생화학 분야의 enzyme action, 유기 화학 분야의 micellar catalysis, 분석화학 분야의 chelate complex 가용화 등 학술적 분야에서도 그 응용성이 두드러지고 있으며, 이외의 다른 많은 연구 분야로도 응용성이 확대되고 있다[2-8].

최근 계면활성제 수용액에 의한 단일 성분의 가용화는 계면활성제 수용액 상의 피가용화물이 계면활성제 마이셀과 수용액의 계면으로 확산되는 과정이 전체 속도를 결정짓는 rate-determining step인 diffusion-controlled 메커니즘과 오일과 계면활성제 수용액의 계면에 마이셀이 흡착 또는 탈착되는 과정이 rate-determining step인 interface-controlled 메커니즘에 관한 2가지 모델이 제시되었으며, 가용화 메커니즘은 가용화 속도(solubilization rate)와 초기 drop 크기, 계면활성제 농도의 관계를 분석함으로써 확인할 수 있다[2,3,9-12]. 예를 들면, 계면활성제 마이셀에 의한 가용화가 interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 초기 drop 크기에 관계없이 일정하며, 계면활성제 농도에 선형적으로 비례하는 것에 반하여 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기에 반비례하게 되어 가용화 속도는 시간에 따라 지수적으로(exponentially) 감소하며, 초기 계면활성제 농도의 제곱근에 비례한다[2,3,10,11].

피가용화물이 계면활성제 마이셀 내에 가용화되는 위치는 가용화제(solubilizer)인 계면활성제와 피가용화 물질의 분자구조, 친수-친유 밸런스 등에 의해 결정되며, 이러한 가용화 속도 및 평형에서의 가용화도에 영향을 미치는 요소로는 알킬기의 길이, 관능기의 종류 및 위치, 이온 효과, 친수-친유 밸런스 등과 같은 계면활성제의 화학적 구조, 피가용화 물질의 종류, 농도, 온도, 첨가물의 유무 및 종류, pH, 전해질 농도, 마이셀의 packing density 등을 들 수 있다[2,3,9-25]. 가용화 속도 및 평형에서의 가용화도는 마이셀 집합체의 기하학적 구조(geometrical structure)에 의하여 크게 좌우되며, 일반적으로 효과적인 가용화를 위해서는 계면활성제 집합체 속으로 피가용화물이 침투해 들어가기에 용이한 packing을 갖도록 하는 것이 중요하다고 밝혀져 있다[2,3,21-23]. 또한 이러한 방안으로 측쇄를 갖는 탄화수소로 이루어진 계면활성제를 사용하거나[21-23] 알코올과 같은 보조 계면활성제(cosurfactant)를 첨가하여 마이셀의 packing density를 조절하는 방법들이[21-23,26] 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 요사이 산업적으로 많이 사용되고 있는 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64에 의한 탄화수소 오일의 가용화 속도에 미치는 보조계면활성제의 영향에 관하여 살펴보았다. 이를 위하여 oil drop contacting 실험을 이용하여 시간에 따른 오일 drop의 크기를 측정함으로써 가용화 속도를 결정하였으며, 가용화 속도를 동적 계면장력 측정결과와 비교하여 첨가한 보조계면활성제의 영향을 이해하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에서는 가용화 실험을 위하여 독일 BASF Chemical에서 공급한 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$)를 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. Pluronic L64의 HLB(hydrophilic-lipophilic balance) number는 15~18이며, L64에서 L은 상온에서 액체(liquid) 상태를 의미한다. 또한 64에서 앞의 숫자 6은 hydrophobe($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, propyleneoxide(PO))의 분자량으로서 $6 \times 300 = 1800$ g를 의미하고, 뒷자리 숫자 4는 전체 분자량 중에서 hydrophilic

($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, ethyleneoxide(EO))이 차지하는 분자량 퍼센트를 나타내는 것으로서 전체의 $4 \times 10 = 40$ wt%를 차지함을 의미한다. 상평형 실험에 의하여 확인한 1 wt% Pluronic L64 수용액의 운점(cloud point)은 58°C 이었으며, 표면장력 측정에 의하여 결정된 CMC는 26.31 mM (7.6 wt%)이었다[2,3].

피가용화물로는 순도 99% 이상의 n-octane, n-decane, n-dodecane 등의 탄화수소 오일을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 별다른 정제 과정 없이 그대로 사용하였으며, 시료 제조를 위한 물은 이온 교환 시스템과 증류를 거친 3차 증류수를 사용하였다. 보조계면활성제로는 순도 99% 이상의 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 별다른 정제과정 없이 가용화 실험에 사용하였다.

2-2. 실험 방법

2-2-1. 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) $400\ \mu\text{m}$ 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 microinjection 시스템인 Picospritzer III(Parker Hannifin Corp., USA)를 이용하였으며, 약 $30\sim90\ \mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 구형의 단일 오일 drop을 계면활성제 수용액에 주입하였다. Videomicroscopy를 이용하여 시간에 따른 오일 drop의 크기 및 형상의 변화를 관찰하였으며, 시간에 따른 오일 drop 크기를 측정하여 가용화 속도($-dD/dt$)를 측정하였으며, 여기서 D는 오일의 직경이며, t는 시간이다.

2-2-2. 동적 계면장력 측정

계면활성제 수용액과 오일 사이의 시간에 따른 동적 계면장력(dynamic interfacial tension)은 spinning drop tensiometer(Site 04, Kruss, Germany)를 이용하여 측정하였다. 내경 3.5 mm의 원통형 모세관(cylindrical capillary tube)을 이용하여 측정하였고 모세관을 계면활성제 용액, 이온 정제수 순서로 세정한 후 다시 이온 정제수로 3회 행군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 농도 8 wt%의 수용액을 모세관에 채운 후 $10\ \mu\text{L}$ 주사기를 이용하여 오일을 주입하였으며, 계면장력은 다음 식을 이용하여 산출하였다.

$$\gamma = -\frac{1}{4}d^3 \cdot \omega^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2)$$

여기서 γ 는 계면장력, d는 오일 액적의 직경, ω 는 회전 각속도, ρ_1 은 계면활성제 수용액의 밀도, 그리고 ρ_2 는 오일의 밀도를 각각 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 비이온 계면활성제 Pluronic L64에 의한 n-octane,

n-decane, n-dodecane 등의 가용화 속도를 oil drop contacting 실험을 이용하여 측정하였다. 이를 위하여 Pluronic L64 계면활성제의 CMC 보다 높은 농도 조건인 8, 9, 10 wt%의 계면활성제 수용액을 glass capillary cell에 각각 채운 뒤 약 30~90 μm 의 직경을 갖는 구형의 탄화수소 오일 drop을 주입하고 videomicroscopy를 이용하여 시간에 따른 오일의 크기를 측정하였다. 특히 본 실험에서는 보조계면활성제로 사용한 알코올 첨가가 Pluronic L64 비이온 계면활성제 마이셀의 packing density와 탄화수소 오일의 가용화 속도에 미치는 영향에 관하여 살펴보았으며, 그 결과를 Tables 1과 2에 정리하여 나타내었다.

Tables 1과 2에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우, Pluronic L64에 의한 n-octane, n-decane, n-dodecane 등의 가용화 속도는 모두 증가하는 것을 알 수 있다. 예를 들어, Table 1과 Figs. 1과 2(a)에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 Pluronic L64 8 wt% 계면활성제 수용액에 1-octanol을 계면활성제 물 기준으로(A/S) 1/300, 1/200, 1/50 만큼 각각 첨가할 경우, n-octane 오일의 가용화 속도는 각각 6.0124, 7.0212, 7.2245 $\mu\text{m}/\text{min}$ 을 나타내었다. 즉, 알코올 첨가량 증가에 따라 가용화 속도는 증가하며, 보조계면활성제 첨가 시의 가용화 속도는 알코올을 첨가하지 않은 경우의 가용화 속도인 5.0404 $\mu\text{m}/\text{min}$ 과 비교하여 크게 증가하였다. 또한 Table에 요약하여 나타난 결과에서 알 수 있듯이 보조계면활성제

Table 1. Solubilization rate (-dD/dt) for hydrocarbon oil by Pluronic L64 surfactant solution with addition of 1-octanol

Hydrocarbon oil	A/S molar ratio	Solubilization rate [$\mu\text{m}/\text{min}$]		
		8 wt%	9 wt%	10 wt%
n-Octane	1/50	7.2245	9.0283	10.4600
	1/200	7.0212	7.5554	9.8988
	1/300	6.0124	6.4997	8.2134
	no alcohol	5.0404	5.6925	6.5877
n-Decane	1/50	2.6928	3.5620	4.8914
	1/200	2.3333	2.4087	4.4224
	1/300	2.1651	2.3625	3.7521
	no alcohol	2.0703	2.3086	2.9727
n-Dodecane	1/50	0.9802	1.1059	1.4480
	1/200	0.9034	1.1048	1.2103
	1/300	0.8782	1.0118	1.1273
	no alcohol	0.8512	0.9173	1.0120

Table 2. Solubilization rate (-dD/dt) for hydrocarbon oil by Pluronic L64 surfactant solution with addition of alcohol where molar ratio of alcohol to surfactant (A/S) was 1/200

Hydrocarbon oil	Alcohol	Solubilization rate [$\mu\text{m}/\text{min}$]		
		8 wt%	9 wt%	10 wt%
n-Octane	1-Octanol	7.0212	7.5554	9.8988
	1-Hexanol	6.3431	6.5993	8.0321
	1-Butanol	5.5162	5.9449	7.5481
	No alcohol	5.0404	5.6925	6.5877
n-Decane	1-Octanol	2.3333	2.4087	4.4224
	1-Hexanol	2.1936	2.3330	3.6254
	1-Butanol	2.1198	2.2919	3.0408
	No alcohol	2.0703	2.3086	2.9727
n-Dodecane	1-Octanol	0.9034	1.1048	1.2103
	1-Hexanol	0.8712	1.0147	1.0819
	1-Butanol	0.8564	0.9555	1.0757
	No alcohol	0.8512	0.9173	1.0120

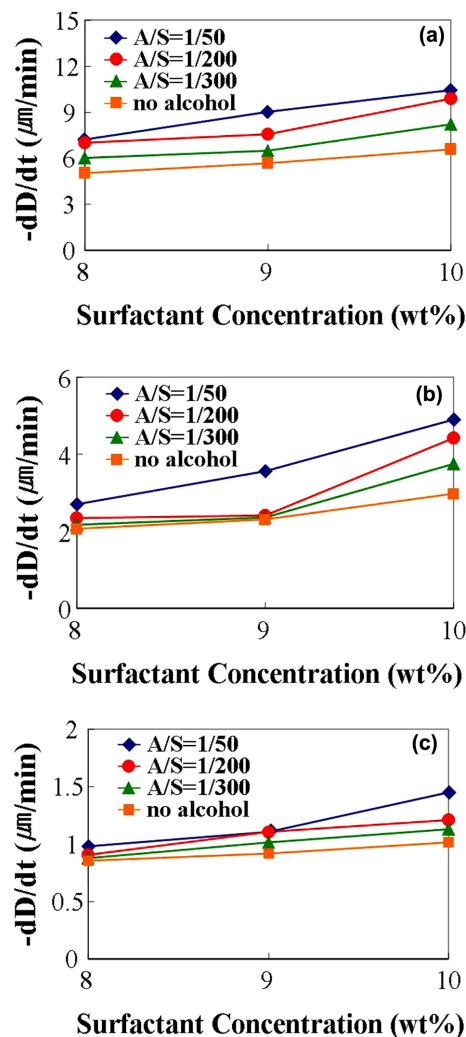


Fig. 1. Effect of 1-octanol on solubilization rate of hydrocarbon oil by Pluronic L64 surfactant solution; (a) n-octane, (b) n-decane, (c) n-dodecane.

첨가에 따른 가용화 속도 증가 효과는 첨가한 알코올의 사슬 길이가 증가함에 따라 증가하였다. 예를 들어, Table 2와 Fig. 3(a)에 나타난 Pluronic L64 8 wt% 계면활성제 수용액에 의한 n-octane 오일의 가용화에 있어서 보조계면활성제로 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol을 A/S 기준 1/200만큼 각각 첨가할 경우, 가용화 속도는 각각 5.5162, 6.3431, 7.0212 $\mu\text{m}/\text{min}$ 으로서 보조계면활성제로 첨가한 알코올의 사슬 길이가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 1-butanol과 같이 짧은 사슬을 가진 수용성 알코올을 첨가할 경우에는 첨가한 대부분의 알코올이 수용액 상에 존재하여 탄화수소 오일의 가용화에 큰 영향을 주지 못하는 반면에, 1-hexanol이나 1-octanol과 같이 비교적 사슬 길이가 긴 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에는 첨가한 대부분의 알코올이 마이셀 상에 위치하여 마이셀을 보다 flexible한 packing을 갖게 함으로써, 가용화를 용이하게 한 것으로 생각된다. 특히, 1-hexanol과 1-octanol을 첨가할 경우, 가용화 속도가 첨가한 알코올 양에 따라 증가하고 첨가한 알코올의 탄화수소 사슬 길이를 길게 할수록 가용화 속도의 증진효과는 증가하지만 알코올 사슬 길이가 증가함에 따라 물에 대한 알코올의 용해도가 감소하므로 과량으로 첨가할 경우에는 상전이가 일어날 수 있다[21-23].

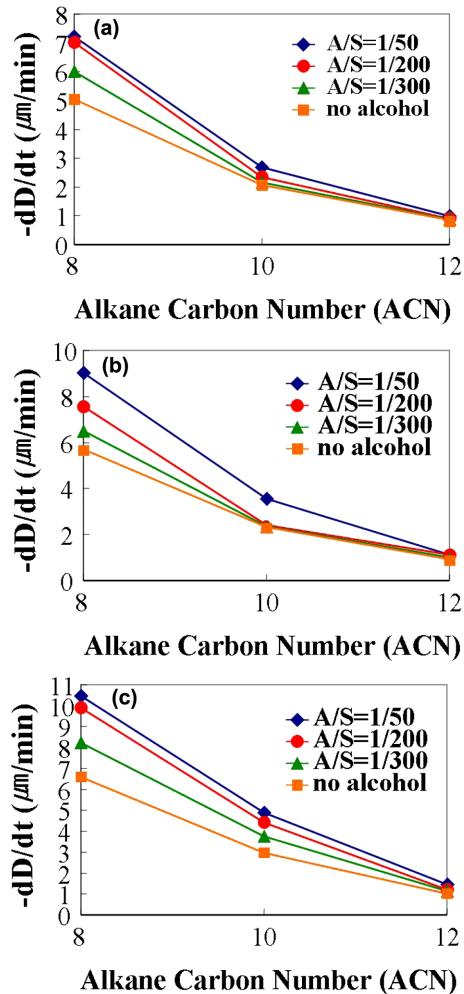


Fig. 2. Effect of 1-octanol on solubilization rate of hydrocarbon oil by Pluronic L64 surfactant solution; (a) 8 wt%, (b) 9 wt%, (c) 10 wt%.

분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물의 가용화를 증진시키기 위해서는 보조계면활성제를 첨가하는 방법 외에도 계면활성제 필름이 보다 덜 규칙적으로 배열되어 있는, 즉 낮은 packing density를 갖도록 하는 것이 중요하다고 알려져 있으며, 이러한 방법으로 측쇄를 갖는 탄화수소로 이루어진 계면활성제를 사용할 수 있다[2,3,21-27]. 예를 들면, 벙커-C 혹은 디젤 오일 중에 포함되어 있는 분자량이 크고 복잡한 구조를 갖고 있는 황화합물들을 유사한 HLB number를 갖는 비이온 계면활성제를 사용하여 가용화시킬 경우, 2차 알코올과 EO(ethylene oxide)와의 중합 반응에 의하여 생성된, 이중 사슬을 가진 2차 알코올 ethoxylate의 Tergitol 계열 계면활성제가 선형 chain의 1차 알코올과 EO와의 중합 반응에 의하여 생성된 1차 알코올 ethoxylate인 Neodol 계면활성제와 비교하여 보다 더 효과적인 것으로 밝혀졌다[2,3,21-23]. 이는 Tergitol 계열 계면활성제는 마이셀 형성 시, 소수성기 탄화수소 분자들 사이의 반발력으로 인하여 Neodol 계열 계면활성제와 비교하여 덜 충진된 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 가용화시

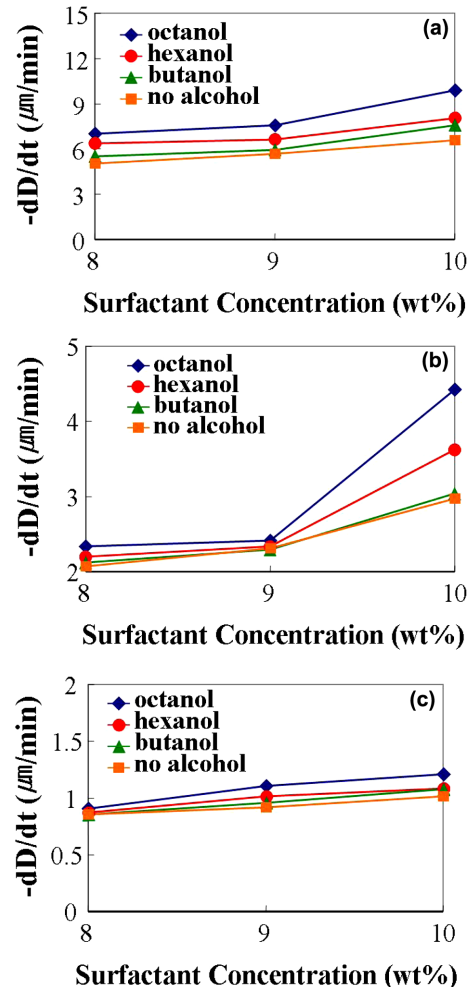


Fig. 3. Effect of alcohol chain length on solubilization rate of hydrocarbon oil by Pluronic L64 surfactant solution; (a) n-octane, (b) n-decane, (c) n-dodecane.

키는 데 용이한 것으로 알려졌다[2,3,24,25].

또한 Tables 1과 2에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 계면활성제 농도를 증가시키에 따라 마이셀에 의한 탄화수소 오일의 가용화 속도는 증가하였다. 예를 들어, Fig. 1에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 보조 계면활성제로 1-octanol을 A/S 기준으로 1/50 만큼 8, 9, 10 wt% Pluronic L64 계면활성제 수용액에 각각 첨가한 경우에 있어서의 n-octane 오일 가용화 속도는 각각 7.2245, 9.0283, 10.4600 $\mu\text{m}/\text{min}$ 으로서 계면활성제 농도 증가에 따라 가용화 속도는 증가하였다. 계면활성제 농도 증가에 따라 가용화 속도가 증가하는 것은 계면활성제 농도가 증가함에 따라 마이셀 상에 존재하는 계면활성제 단분자 개수인 회합체수(aggregation number)가 증가하여 마이셀의 크기가 커지고 또한 수용액 상에 존재하는 마이셀 개수도 증가하기 때문이며, 이 결과는 dynamic light scattering 장치를 이용하여 계면활성제 농도에 따라 마이셀의 평균 크기를 측정된 결과, 계면활성제 수용액의 농도를 각각 8, 9, 10 wt%로 증가시키에 따라 마이셀의 평균 크기는 각각 215.15, 223.62, 246.54 nm로 증가하는 것으로부터 확인할 수 있었다[2,3].

Fig. 4에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 일정한 계면활성제 농도와 같은 종류의 알코올을 동일량만큼 첨가한 조건 하에서 탄화수소 오일의 탄소 개수(alkane carbon number, ACN)가 증가할수록 가용화

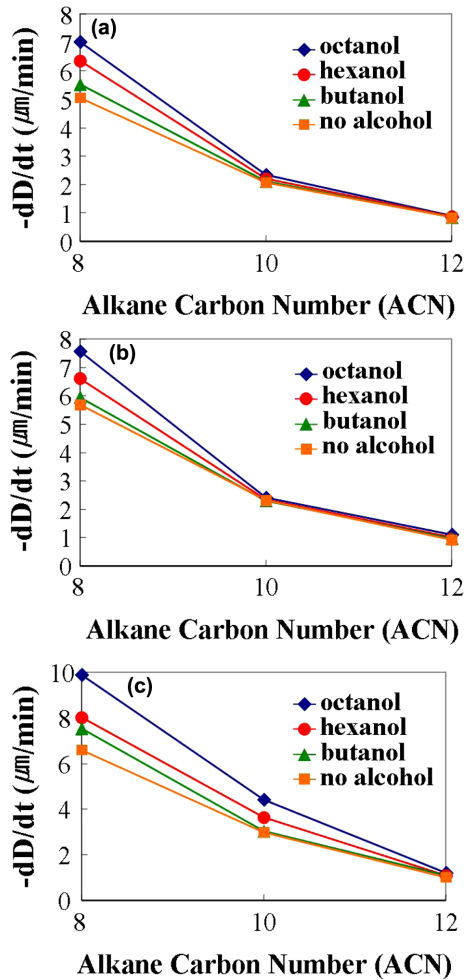


Fig. 4. Effect of alcohol chain length on solubilization rate of hydrocarbon oil by Pluronic L64 surfactant solution; (a) 8 wt%, (b) 9 wt%, (c) 10 wt%.

속도는 감소하였다. Table 1과 Fig. 4에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 Pluronic L64 8 wt% 계면활성제 수용액에 1-octanol을 계면활성제 물 기준으로(A/S) 1/50 만큼 첨가한 경우, n-octane 오일의 가용화 속도는 $7.2245 \mu\text{m}/\text{min}$ 로 나타났으며, 동일한 조건에서의 n-decane과 n-dodecane 오일에 대한 가용화 속도는 각각 2.6928 과 $0.9802 \mu\text{m}/\text{min}$ 으로서 n-decane 오일을 사용한 경우와 비교하여 가용화 속도가 급격하게 감소하였다. 이와 같이 탄화수소 오일의 ACN이 증가함에 따라 가용화 속도가 감소하는 것은 탄화수소 오일의 가용화가 마이셀의 packing에 의하여 크게 영향을 받음을 의미하는 것으로, 탄화수소 오일의 분자 크기가 증가하면 마이셀의 film region을 penetration하여 core 부분에 가용화되기 어려워지기 때문이다[2,3].

Fig. 5에 나타난 계면활성제 농도에 따른 가용화 속도 측정 결과로부터 Pluronic L64 계면활성제 수용액에 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에 있어서의 가용화 속도는 계면활성제 농도에 대해서 거의 선형적으로 비례하여 증가하며, 이는 단일 성분의 탄화수소 오일 가용화는 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 의미한다. Interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우에 있어서의 가용화 속도는 오일과 수용액의 계면에 마이셀이 흡착되는 속도에 의하여 결정되며, 이는 계면에 흡착되는 마이셀의 개수, 즉 수용액 상의

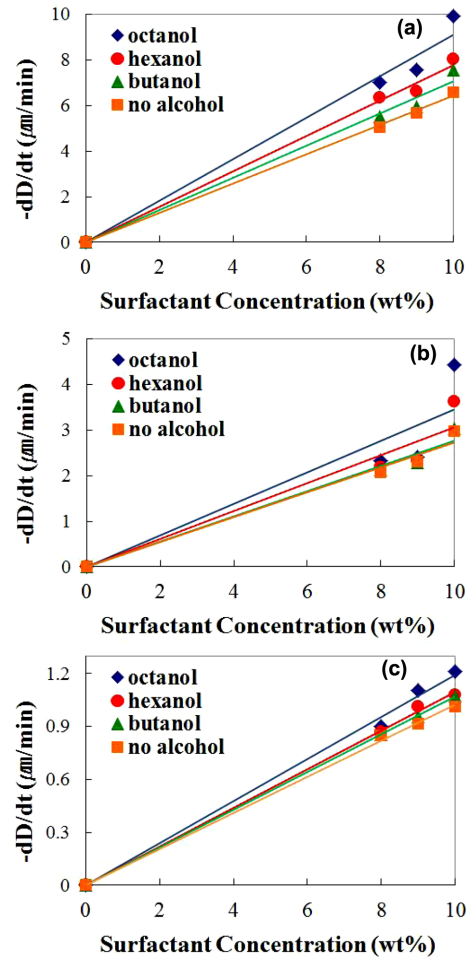


Fig. 5. Solubilization rate ($-dD/dt$) of hydrocarbon oil as a function of surfactant concentration of Pluronic L64 surfactant solution; (a) n-octane, (b) n-decane, (c) n-dodecane.

계면활성제 농도에 의하여 크게 영향을 받기 때문이다[2,3,9]. 반면에 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우에는 계면활성제 농도의 제곱근에 비례하는 것으로 알려져 있는데 이는 diffusion-controlled 메커니즘의 경우, 오일의 가용화는 계면활성제 수용액에 용해 또는 유화된 오일이 bulk 수용액으로부터 마이셀 상으로 확산되는 과정에 의하여 일어나게 되므로 가용화 속도는 interface-controlled인 경우와 비교하여 수용액 상에 존재하는 마이셀의 개수의 영향을 비교적 덜 받기 때문이다[2,3,10,11].

Spinning drop tensiometer를 사용하여 탄화수소 오일과 8 wt% 계면활성제 용액에 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 수용액 사이의 시간에 따른 동적 계면장력을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 첨가한 알코올의 사슬 길이가 증가할수록 평형에서의 계면장력 값은 감소함을 알 수 있다. 예를 들어 8 wt% 계면활성제 수용액에 보조계면활성제로 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol을 A/S 기준으로 1/200 만큼 각각 첨가할 경우, 계면활성제 수용액과 n-octane 오일 사이의 평형 조건에서의 계면장력은 각각 0.0168 , 0.0207 , $0.0221 \text{ mN}/\text{m}$ 로서 알코올을 첨가하지 않은 경우의 계면장력 $0.0253 \text{ mN}/\text{m}$ 과 비교하여 감소하며, 또한 알코올 사슬 길이가 증가함에 따라 계면장력은 감소함을 알 수 있다. 이는 가용화 속도 측정 결과와 동일한 경향을 나타낸 것으로 보조계면활성제로 첨가한 알코

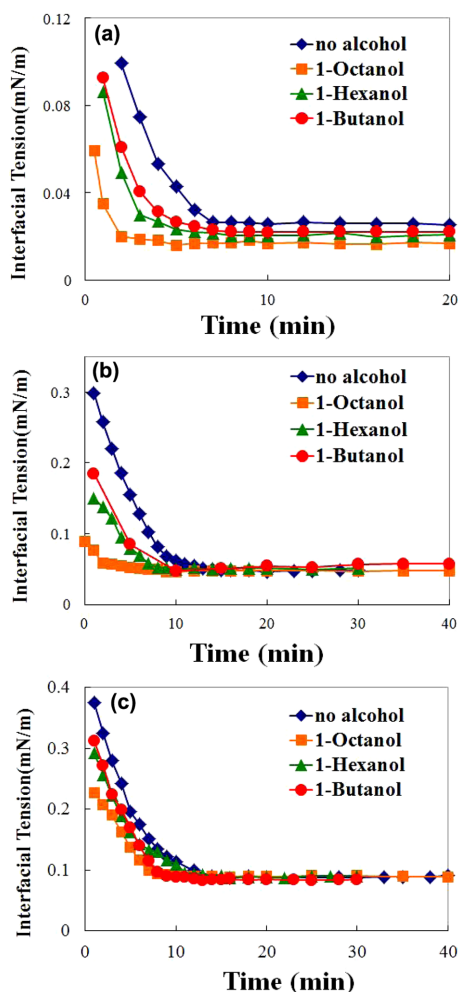


Fig. 6. Effect of alcohol chain length on interfacial tension of hydrocarbon oil by 8wt% Pluronic L64 surfactant solution; (a) n-octane, (b) n-decane, (c) n-dodecane.

올은 마이셀 상에 위치하여 마이셀을 보다 flexible한 packing을 갖게 함으로써, 가용화를 용이하게 한 것으로 생각된다. 또한 첨가한 알코올의 사슬 길이가 증가함에 따라 계면장력 값이 감소하는 것은 1-hexanol이나 1-octanol과 같이 비교적 사슬 길이가 긴 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에는 첨가한 대부분의 알코올이 마이셀 상에 위치하여 마이셀의 packing을 보다 flexible하게 한 것으로 생각된다. 반면에 1-butanol과 같이 짧은 사슬을 가진 수용성 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에는 대부분의 알코올이 수용액 상에 존재하여 1-hexanol이나 1-octanol과 같이 사슬 길이가 긴 알코올과 비교하여 packing density를 변화시키는 효과가 적은 것으로 생각된다. 또한 Fig. 6의 결과에서 볼 수 있듯이 첨가한 알코올의 사슬 길이가 증가할수록 계면장력이 평형에 도달하는 시간은 감소하며, 이러한 경향은 다른 연구에서도 보고된 바 있다[26].

또한 알코올 첨가에 따른 계면장력 측정 결과로부터 탄화수소 오일의 ACN이 증가함에 따라 계면장력은 증가함을 알 수 있다. 예를 들어, 8 wt% 계면활성제 수용액에 보조계면활성제로 1-octanol을 A/S 기준으로 1/200 만큼 각각 첨가할 경우, 계면활성제 수용액과 n-octane 오일 사이의 평형 조건에서의 계면장력은 0.0168 mN/m이었다. 반면에, 피가용화물로 각각 n-decane과 n-dodecane을 사용한 경

우에는 평형에서의 계면장력 값이 각각 0.0477 mN/m, 0.0887 mN/m 으로서 n-octane을 사용한 경우와 비교하여 높은 값을 나타내었다. 이러한 경향은 Fig. 2에 나타난 가용화 속도 측정 결과와 일치하는 경향을 나타낼 수 있다. 즉, 탄화수소 오일의 ACN이 증가함에 따라 가용화 속도가 감소한 것은 분자 크기가 큰 탄화수소 오일은 상대적으로 마이셀의 film region을 penetration하여 core 부분에 가용화되기 어렵기 때문이다[2,3].

4. 결 론

본 연구에서는 보조계면활성제 첨가가 Pluronic L64 수용액에 의한 n-octane, n-decane, n-dodecane 등의 탄화수소 오일에 대한 가용화에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 탄화수소의 가용화 속도는 보조계면활성제로 첨가한 알코올의 사슬 길이와 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, 특히 사슬 길이가 긴 알코올을 첨가하는 경우, 탄화수소 오일의 가용화 속도가 크게 증가하였다. 이는 1-butanol과 같이 짧은 사슬을 가진 수용성 알코올을 첨가할 경우에는 첨가한 대부분의 알코올이 수용액 상에 존재하여 탄화수소 오일의 가용화에 큰 영향을 주지 못하는 반면에, 1-hexanol이나 1-octanol과 같이 비교적 사슬 길이가 긴 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에는 첨가한 대부분의 알코올이 마이셀 상에 위치하여 마이셀을 보다 flexible한 packing을 갖게 함으로써, 가용화를 용이하게 한 것으로 생각된다.

가용화 속도 실험 결과는 spinning drop tensiometer를 사용하여 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 동적 계면장력을 측정한 결과와 동일한 경향을 나타내었다. 즉, 첨가한 알코올의 사슬 길이가 증가할수록 평형에서의 계면장력 값은 감소하며, 또한 계면장력 값이 평형에 도달하는 시간은 감소하였다. 이는 탄화수소 오일의 가용화는 마이셀의 packing에 의하여 큰 영향을 받음을 의미하는 것으로, 사슬 길이가 비교적 긴 소수성 알코올은 계면활성제 마이셀의 packing density를 flexible하게 만들어 가용화가 용이하게 일어나도록 하는데 효과적임을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No. 2010-0021117).

References

- McClements, D. J. and Dungan, S. R., "Light Scattering Study of Solubilization of Emulsion Droplets by Non-ionic Surfactant Solutions," *Colloids Surf. A*, **104**, 127-135(1995).
- Bae, M. J. and Lim, J. C., "Solubilization Mechanism of n-Octane by Polymeric Nonionic Surfactant Solution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 15-20(2009).
- Bae, M. J. and Lim, J. C., "Solubilization Mechanism of Hydrocarbon Oils by Polymeric Nonionic Surfactant Solution," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**, 24-30(2009).
- C. S. Dunaway, S. D. Christian and J. F. Scamehorn, *Solubilization in Surfactant Aggregates*, ed. S. D. Christian and J. F. Scamehorn, Surfactant Science Series 55, 1, Marcel Dekker, Inc., New York

- (1995).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. Oh, J. H., "Study on the Micellization of Cetyltrimethylammonium Bromide in Diol Solution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 80-86(2000).
9. Carroll, B. J., "The Kinetics of Solubilization of Non-polar Oils by Nonionic Surfactant Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 126-135(1981).
10. 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).
11. Kabalnov, A. S. and Weers, J., "Kinetics of Mass Transfer in Micellar Systems: Surfactant Adsorption, Solubilization Kinetics, and Ripening," *Langmuir*, **12**, 3442-3448(1996).
12. 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).
13. 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).
14. Carroll, B. J., "Solubilization of Two-Component Oil Mixtures by Micellar Surfactant Solutions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **82**, 3205-3214(1986).
15. 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).
16. 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).
17. 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).
18. 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).
19. 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).
20. Prak, D. J., Abriola, L. M., Weber W. J. and Boeskey, K. A., "Solubilization Rates of n-Alkanes in Micellar Solutions of Non-ionic Surfactants," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 476-482(2000).
21. Lee, S. K., Han, J. W., Kim, B. H., Shin, P. G., Park, S. K. and Lim, J. C., "Solubilization of Sulfur Compounds in the Diesel Oil by Nonionic Surfactants," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 537-542(1999).
22. Lee, S. K., Han, J. W., Kim, B. H., Shin, P. G., Park, S. K. and Lim, J. C., "Solubilization of Sulfur Compounds in the Crude Oil by Nonionic Surfactants," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **38**, 179-185(2000).
23. Han, J. W. and Lim, J. C., "Effect of Additives on Solubilization of Sulfur Compounds in the Crude Oil by Tergitol Series Nonionic Surfactant," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**, 226-233(2007).
24. Lim, J. C., "Solubilization of Hydrocarbon Oils by C₁₂E₈ Nonionic Surfactant Solution," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**, 219-225(2007).
25. Lim, J. C., "Solubilization of Mixture of Hydrocarbon Oils by C₁₂E₈ Nonionic Surfactant Solution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 59-62(2008).
26. 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 Surf.*, **66**, 45-43(1992).
27. Chen, B. H. and Miller, C. A., "Rates of Solubilization of Triolein into Nonionic Surfactant Solutions," *Colloids Surf. A*, **128**, 129-143(1997).