

## 고분자 비이온 계면활성제 수용액에 의한 탄화수소 오일의 가용화 메커니즘에 관한 연구

배민정, 임종주\*  
 동국대학교 화학공학과  
 (jongchoo@dongguk.edu\*)

**Solubilization Mechanism of Pure Hydrocarbon Oils  
 by Polymeric Nonionic Surfactant Solution**

MinJung Bae, JongChoo Lim\*  
 Department of Chemical Engineering, Dongguk University  
 (jongchoo@dongguk.edu\*)

### 1. 서론

물에 대하여 불용성인 화합물의 용해도를 증진시키기 위한 방법으로 계면활성제 마이셀(micelle)을 이용한 가용화(solubilization)에 관해 많은 연구가 진행되었다. 이러한 가용화는 물(용매)에 대한 용해성이 아주 적은 물질이 계면활성제(또는 가용화제)에 의해 그 용해도 이상으로 용해되어 등방성(isotropic)상태의 용액을 유지하고 있는 상태를 의미하며 유화(emulsification)와는 달리 열역학적으로 안정한 상태로서 계면활성제 용액과 유화의 중간 형태로 생각할 수 있다. 이렇듯 마이셀에 의한 가용화 현상은 생활주변의 제약, 화장품, 페인트, 접착제, 생활용품, 식품, enhanced oil recovery(EOR) 등의 관련 산업 분야에서 응용이 확대되고 있다.

산업적으로 많은 응용이 되고 있는 가용화에 대해서 최근 단일 성분의 피가용화물에 대한 가용화 메커니즘에는 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 메커니즘이 제시되었다.

가용화 메커니즘은 몇 가지 실험 결과를 분석함으로써 확인할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제 마이셀에 의한 가용화가 interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 다음 식 (1)에 나타낸 것처럼 가용화 속도는 초기 오일 drop 크기에 관계없이 일정하며, 계면활성제 농도에 선형적으로 비례한다. 반면에 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 다음 식 (2)에 나타낸 것처럼 초기의 오일 drop 크기에 반비례하여 시간에 따라 지수적으로(exponentially) 감소하며, 계면활성제 농도의 제곱근에 비례한다.

$$-\frac{dD}{dt} = k^0 v \quad \text{-----(1)} \qquad -\frac{dD}{dt} = \frac{D_i c_{sat}^0 v}{D} \quad \text{-----(2)}$$

여기서  $D$ 는 오일의 직경,  $t$ 는 시간,  $(-dD/dt)$ 는 가용화 속도,  $v$ 는 오일의 몰부피(molar volume),  $k^0$ 는 가용화 비례상수이며,  $D_i$ 는 피가용화물의 확산계수(diffusion coefficient),  $c_{sat}^0$ 는 평형에서의 가용화도를 나타낸다.

이와 같이 가용화 현상에 관해서는 많은 논문들이 발표되었으나, 한정된 범위의 연구가 대부분이었고 고분자 비이온 계면활성제 시스템에 대한 가용화 메커니즘 규명에 관한 체

계적인 연구는 수행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 산업적으로 많은 사용이 검토되고 있는 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64를 사용하여 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도를 초기 오일 drop의 크기와 계면활성제 농도 변화, 탄화수소 오일의 ACN에 따라 측정하였고 가용화도와 계면장력을 측정하였으며, 이러한 실험 결과를 바탕으로 가용화 메커니즘을 이해하고자 하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2-1. 실험 재료

가용화 실험에서는 독일 BASF Chemical에서 구입한 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64( $\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$ )를 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 상온 25°C에서 측정된 Pluronic L64의 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)는 26.31 mM이었고 1 wt% Pluronic L64 수용액의 운점(cloud point)는 58°C이었으며 HLB(hydrophilie-lipophilie balance) number는 오일의 가용화제로 적당한 15~18을 나타내었다.

피가용화물로는 순도 99% 이상의 n-octane, n-decane, 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. 가용화 속도 측정

고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64 수용액의 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도는 videomicroscopy를 이용한 oil drop contacting 실험을 통하여 측정하였다. 두께 400 $\mu\text{m}$ 인 glass capillary cell(W2540, Vitrodynamics Inc., USA)에 안정화된 계면활성제 수용액을 채운 뒤 마이크로피펫(micropipette)과 microinjection 시스템인 Picospritzer III(Parker Hannifin Corp., USA)를 이용하여 약 50~100 $\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 단일 구형의 오일 drop을 주입하고 videomicroscopy를 이용하여 시간에 따른 오일 drop의 크기 및 형상의 변화를 관찰하였으며, 시간에 따른 오일 drop 크기의 변화로부터 가용화 속도를 측정하였다.

#### 2-2-2. 가용화도와 계면장력 측정

평형에서의 오일의 가용화도는 계면활성제 수용액 상의 마이셀에 열역학적으로 안정한 상태를 유지하면서 최대 가용화할 수 있는 양을 측정함으로써 결정하였다. 균일상이 되도록 혼합한 시료를 Turbidimeter(HACH, 2100AN)를 사용하여 탁도(turbidity)를 관찰함으로써 마이셀에 의하여 최대 가용화된 탄화수소 오일의 농도를 측정하였다.

계면활성제 수용액과 오일 사이의 계면장력은 spinning drop tensiometer(Site 04, Kruss, Germany)를 이용하여 측정하였다. 계면활성제 수용액을 모세관에 채운 후 10  $\mu\text{L}$  주사기를 이용하여 탄화수소 오일을 주입하였으며, 3회 이상 측정 후 평균하여 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64의 CMC보다 높은 농도 조건인 8, 9, 10 wt% 수용액에 탄화수소 오일 drop을 주입하여 시간에 따른 오일의 크기를 측정함으로써 가용화 속도를 구하였다. 각각의 농도 조건에서 동일한 탄화수소 오일을 사용한 경우, 오일의 크기는 시간에 따라 감소하는 경향을 나타냈고 초기 오일 크기에 관계없이 오일의 크기는 시간에 따라 선형적으로 감소하였으므로 가용화 속도는 오일의 크기와 무관함을 알 수 있었다. 또한, 계면활성제 농도와 탄화수소의 ACN을 변화시키면서 측정한 가용화 속도의 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서도 나타나듯이 가용화 속도는 계면활성제 농도가 증가함에 따라 수용액 상에 존재하는 마이셀 수가 많아지므로 증가하는 반면, 탄화수소의

ACN이 증가함에 따라 마이셀의 packing에 영향을 주어 마이셀의 필름지역을 penetration 하여 core 부분에 가용화되는 것이 어려워지므로 가용화 속도는 감소함을 알 수 있었다.

앞에 나타난 실험 결과를 바탕으로 가용화 메커니즘이 각각 diffusion-controlled인 경우 (점선)과 interface-controlled인 경우(실선)로 가정하여 대표적으로 시간에 따른 옥탄 (n-octane) 오일의 예측된 크기를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 diffusion-controlled 경우의 결과 값을 예측하기 위하여 확산계수  $D_i$ 값으로 일반적인 고분자 계면활성제의 확산계수에 해당하는  $9 \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 사용하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 Pluronic L64 계면활성제의 마이셀에 의한 옥탄 오일의 가용화는 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 알 수 있으며, 다른 탄화수소 오일에 대해서도 동일한 결과를 나타내었다.

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-Octane	n-Decane	n-Dodecane
8	5.0404	2.0703	0.8512
9	5.6925	2.3086	0.9173
10	6.5877	2.9727	1.0120

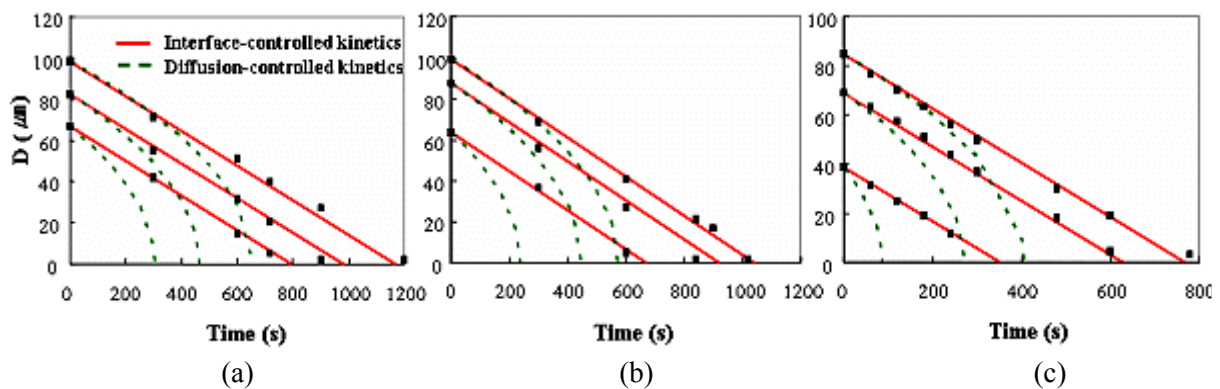


Fig. 1. Solubilization of n-octane oil in Pluronic L64. ■ : Experimental data  
; (a) 8 wt%, (b) 9 wt%, (c) 10 wt%

Turbidimeter를 사용하여 Pluronic L64 계면활성제 마이셀 상에 가용화된 탄화수소 오일의 가용화도 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 결과에 의하면 가용화도는 탄화수소 오일의 ACN이 증가함에 따라 감소하고, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 볼 수 있으며, 다른 연구 결과에서도 알려진 바 있다.

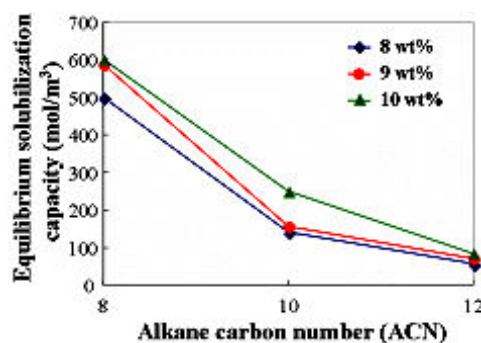


Fig. 2. Equilibrium solubilization capacity of Pluronic L64 surfactant solution with alkane

carbon number of hydrocarbon oil at three different surfactant concentration of 8, 9, 10 wt%.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 계면장력을 측정한 결과 탄화수소 오일의 ACN이 증가함에 따라 증가하였으며, 평형에 도달하는 시간도 증가하는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64를 사용하여 n-octane, n-decane, n-dodecane 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도를 oil drop contacting 실험을 이용하여 측정하였다. 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 마이셀이 오일과 계면활성제 수용액의 계면에 흡탈착되는 과정이 rate-determining step인 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 확인할 수 있었다.

Turbidimeter를 사용하여 Pluronic L64 계면활성제의 마이셀 상에 가용화된 탄화수소 오일의 가용화도를 측정한 결과, 탄화수소 오일의 탄소수 ACN이 증가함에 따라 감소하였으며, 계면활성제 농도 증가에 따라 증가하였다. 또한, Spinning drop tensiometer를 사용하여 탄화수소 오일과 계면활성제 수용액 사이의 계면장력을 측정한 결과, 탄화수소 오일의 탄소수 ACN이 증가함에 따라 증가하였고 평형에 도달하는 시간도 증가하는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Lim, J. C., "C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> 비이온 계면활성제 수용액에 의한 탄화수소 오일의 가용화에 관한 연구", Korean Chem. Eng. Res., 45(3), 219-225(2007)
2. Carroll, B. J., "The Kinetics of Solubilization of Non-polar Oils by Nonionic Surfactant Solutions", J. Colloid Interface Sci., 79(1), 126-135(1981)
3. 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)