

고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64에 의한 탄화수소 오일의 가용화 메커니즘에 관한 연구

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

**Study on Solubilization Mechanism of Pure Hydrocarbon Oils
 by Pluronic L64 Polymeric Nonionic Surfactant**

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 이용하여 가용화(solubilization)에 관하여 많은 연구가 진행되었다. 가용화란 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, 여기서 등방성 용액이라 함은 마이셀 내부 또는 표면에 흡착·용해되어 있는 마이셀 수용액(micellar solution)으로서 L_1 phase를 말하며, 또한 가용화는 유화(emulsification)와는 달리 열역학적으로 안정한 상태로서 계면활성제 용액과 유화의 중간 형태로 생각할 수 있다.

이러한 가용화에 대해서 최근 단일 성분의 피가용화물에 대한 2가지 가용화 메커니즘이 제시되었다. Table 1에 나타낸 것처럼 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 제시되었

Table 1. characterization of solubilization mechanism

-dR/dt	Interface-controlled mechanism	Diffusion-controlled mechanism
Drop size	Independent	Ro^{-1}
Concentration	$\propto Cs^1$	$\propto Cs^{1/2}$

다. 이와 같은 메커니즘은 가용화 속도와 초기 drop size (Ro), 계면활성제 농도 (Cs)의 관계를 분석함으로써 확인 할 수 있다.

계면활성제 마이셀 수용액에 의한 가용화 현상은 생활 주변의 제약, 페인트, 접착제, 화장품, 생활용품, 식품, enhanced oil recovery(EOR) 등의 관련 산업에서 응용될 뿐 아니라 생화학 분야, 유기화학 분야, 분석 화학 분야 등 학술적 분야에서도 폭넓게 응용되어 사용되고 있다. 이와 같이 가용화 현상에 관해서는 많은 논문들이 발표되었으나, 한정된 범위의 연구가 대부분이었고 음이온 및 양이온 계면활성제와 같은 이온 계면활성제 시스템을 중심으로 연구가 진행되었다.

따라서 본 연구에서는 산업적으로 많은 사용이 검토되고 있는 고분자 비이온 계면활성제 중 Pluronic L64를 사용하여 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도를 측정하고 초기 oil drop의 크기를 변화시키면서 탄화수소 오일의 탄소수와 계면활성제 농도 차이에 따른 가용화 속도의 상관관계를 살펴봄으로써 가용화 메커니즘을 확인하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2-1. 실험 재료

가용화 실험에서는 BASF Chemical에서 구입한 고분자 비이온 계면활성제인 Pluronic L64($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$)를 사용하였다. 상온 25°C 에서 측정된 Pluronic L64의 임계 마이셀 농도 (critical micelle concentration, CMC)는 26.31 mM 이었고 1 wt\% Pluronic L64 수용액의 운점 (cloud point)는 58°C 이었다. 또한 가용화제로 적당한 HLB number인 15~18을 나타내었다.

피가용화물로는 n-octane, n-decane, n-dodecane의 순도 99% 이상의 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

고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64 수용액의 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도 (solubilization rate)는 videomicroscopy를 이용한 modified oil contacting 방법을 통하여 측정하였다. 두께 $400\mu\text{m}$ 인 glass capillary cell에 계면활성제 수용액을 채운 뒤 직경이 $50\sim 100\mu\text{m}$ 인 단일 구형의 oil drop을 주입하고 videomicroscopy를 이용하여 시간에 따른 drop 크기 및 형상의 변화를 관찰하였다. 시간에 따른 drop 크기 및 형상의 변화로부터 아래의 식 (1)을 이용하여 가용화 속도를 측정하였다.

$$\text{Rate} = -\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = -\frac{dR}{dt} \quad (1)$$

이 방법을 이용하여 측정된 가용화 속도는 탄화수소 오일의 탄소수와 계면활성제 농도에 따른 초기 oil drop의 크기를 변화시키면서 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64에 의한 탄화수소 오일의 가용화 속도를 이용하여 가용화 메커니즘을 규명하기 위해서는 앞에서 제시하였듯이 가용화 속도와 oil drop의 관계, 가용화 속도와 계면활성제 농도의 관계에 대한 결과들을 분석함으로써 메커니즘을 확인한다.

Fig. 1에서 Pluronic L64 8 wt%의 동일한 계면활성제에 대하여 세 종류의 탄화수소 오일 (n-octane, n-decane, n-dodecane)을 피가용화물로 사용한 경우, cell에 주입한 초기 oil drop의 크기를 변화시키면서 측정된 가용화 속도는 drop의 크기에 관계없이 거의 일정한 값

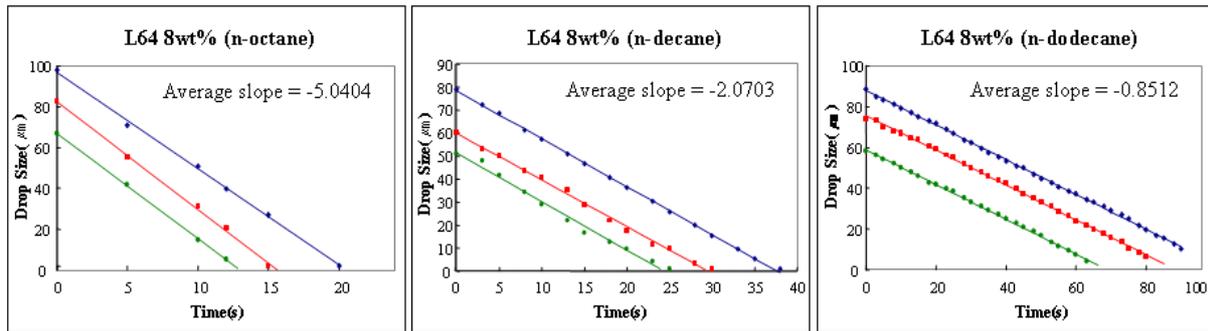


Figure 1. variation with time of drop size hydrocarbon oils injected into 8wt% Pluronic L64

을 나타내는 것을 알 수 있으며 이와 같은 결과는 9, 10 wt%에서도 동일하게 나타난다. 그러므로 가용화 속도가 oil drop의 크기와는 독립적으로 나타난다는 것을 알 수 있다.

동일한 계면활성제에 대한 단일 성분의 탄화수소 오일의 가용화 속도에 대한 실험을 탄화수소의 탄소수(ACN)를 변화시키면서 수행하였다. 그 결과는 Fig. 2에서도 볼 수 있듯이, 가용화 속도는 탄화수소 오일의 탄소수가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 탄화수소 오일의 가용화 속도가 마이셀의 packing에 의하여 영향을 받음을 나타내는 것으로, 탄화수소 오일의 사슬길이가 증가함에 따라 마이셀 집합체의 필름지역을 penetration하여 core 부분에 가용화되는 것이 어려워지는 것을 알 수 있다. 따라서 분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물보다는 분자량이 작고 간단한 구조의 피가용화물이 가용화가 더 잘 이루어지는 것을 알 수 있으며 복잡한 구조를 갖는 피가용화물의 가용화를 증진시키기 위해서는 계면활성제 필름이 보다 덜 규칙적으로 배열되어 있는, 즉 낮은 packing density를 갖도록 하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.

또한, 피가용화물로 동일한 탄화수소 오일을 사용한 경우의 가용화 속도는 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경우는 계면활성제의 CMC 이상의 농도에서 피가용화물이 계면활성제 수용액 상에 존재하고 있는 마이셀의 영향으로 용해되는데 CMC 이상의 농도로 증가시켰을 경우 수용액 상에 존재하는 마이셀의 수가 많아지므로 가용화가 더 잘 일어나는 것이라 생각된다. 그러므로 이 결과에서 볼 수 있듯이, 본 Pluronic 시스템에 대한 가용화 속도가 계면활성제 농도에 비례한다는 것을 살펴볼 수 있다.

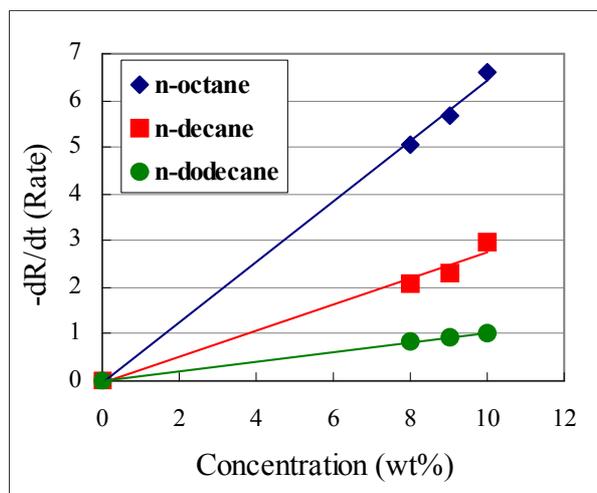


Figure 2. variation with surfactant concentration of solubilization rate of hydrocarbon oils

4. 결론

고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64 수용액에 의한 탄화수소 오일의 가용화 속도는 videomicroscopy를 이용한 modified oil contacting 방법을 통해 측정하였고, 가용화 속도에 대한 결과는 oil drop 크기와 관계, 계면활성제 농도와 관계에 대해서 나타내었다. 계면활성제의 각 농도에 대해 동일한 탄화수소 오일을 피가용화물로 사용한 경우, 초기의 3가지 oil drop 크기에 대한 가용화 속도는 drop 크기에 관계없이 거의 일정하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 drop의 크기가 가용화 속도와 독립적으로 나타남을 알 수 있다.

각 농도에서 단일 성분의 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도는 탄화수소 오일의 탄소수 (ACN)가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다. 이러한 경우는 탄화수소 오일의 가용화 속도가 마이셀의 packing에 의해 영향을 받아, 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 마이셀 집합체의 필름지역을 penetration하여 core 부분에 가용화되는 것이 어려워지는 것을 알 수 있다. 따라서 분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물보다는 분자량이 작고 간단한 구조의 피가용화물이 가용화가 더 잘 이루어지는 것을 알 수 있다. 또한, 동일한 탄화수소 오일의 경우 가용화 속도의 측정은 계면활성제 농도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 계면활성제를 CMC 이상의 농도로 증가시켰을 경우 수용액 상에 존재하는 마이셀의 수가 많아지므로 가용화가 더 잘 일어나는 것을 알 수 있다. 이 결과는 본 시스템에 대한 가용화 속도가 계면활성제 농도에 비례한다는 것을 말하는 것이다.

그러므로 본 연구에서 Pluronic 시스템에 의한 탄화수소 오일의 가용화 메커니즘은 위의 실험 결과들을 살펴본 결과 interface-controlled 메커니즘을 따른다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Lim, J. C., "C₁₂E₈ 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)
4. Chen, B. H. and Miller, C. A., "Rates of Solubilization of Triolein into Nonionic Surfactant Solutions", Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp., 128(1-3), 129-143(1997)
5. Chaiko, M. A., Nagarajan, R. and Ruchenstein, E., "Solubilization of Single-component and Binary Mixtures of Hydrocarbons in Aqueous Micellar Solutions", J. Colloid Interface Sci., 99(1), 168-182(1984)
6. Pena, A., "Dynamic Aspects of Emulsion Stability", Doctor of Philosophy (2003)
7. 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(1), 45-53(1992)
8. Prak, D. J., Abriola, L. M., Weber, W. J. and Boesky, K. A., "Solubilization Rates of n-alkanes in Micellar Solutions of Nonionic Surfactant", Environ. Sci. Technol., 34(3), 476-482(2000)