J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 1, February 2008, 59-65

$C_{12}E_8$ 비이온 계면활성제 수용액에 의한 탄화수소 오일 혼합물의 가용화 특성에 관한 연구

임종주

동국대학교 공과대학 생명·화학공학과
(2007년 9월 27일 접수, 2007년 10월 30일 채택)

Solubilization of Mixture of Hydrocarbon Oils by $C_{12}E_8$ Nonionic Surfactant Solution

JongChoo Lim

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
(Received September 27, 2007; accepted October 30, 2007)

비이온 계면활성제 $C_{12}E_8$ 마이셀에 의한 이성분 탄화수소 오일 혼합물 시스템의 가용화도(equilibrium solubilization capacity)를 23 ℃에서 기체 크로마토그래피(GC)를 이용하여 측정하였다. 단일 성분의 탄화수소 오일 가용화도는 탄화수소 오일의 탄소수(ACN)가 증가함에 따라 거의 선형적으로 감소하였다. 한편 탄화수소 오일의 이성분 시스템은 사용한 두 탄화수소 오일의 탄소수(alkane carbon number, ACN) 차이에 따라 선택적 가용화 혹은 비선택적 가용화 경향을 나타내었다. 본 연구에서 가용화도 실험을 수행한 n-octane/n-nonane, n-nonane/n-decane과 n-decane/n-undecane 혼합물 시스템과 같이 이성분 탄화수소 혼합물의 탄소수 차이가 1인 경우에는 비선택적(non-selective) 가용화 경향을 나타내었다. 반면에 n-octane/n-decane과 n-octane/n-undecane 혼합물 시스템과 같이 탄소수 차이가 1보다 큰 경우에는 선택적(selective) 가용화 경향을 나타내었다.

The equilibrium solubilization capacity of the mixture of hydrocarbon oils by $C_{12}E_8$ nonionic surfactant micellar solution was measured at 23 ℃ by gas chromatography (GC) analysis. Experimental results indicated that the solubilization capacity for pure alkanes was found to decrease almost linearly with the alkane carbon number (ACN) of the hydrocarbon oil. For the binary mixture systems of the hydrocarbon oils both selective and nonselective solubilization behaviors were observed depending on the difference in ACN of the two hydrocarbon oils. Equilibrium solubilization tests for the hydrocarbon oil mixtures in $C_{12}E_8$ surfactant solutions such as the three n-octane/n-nonane, n-nonane/n-decane and n-decane/n-undecane mixture systems suggest almost non-selective solubilization. On the other hand, the n-octane/n-decane and n-octane/n-undecane systems, where difference in ACN of the two hydrocarbon oils is greater than 1, selective solubilization in favor of n-octane was conclusively demonstrated.

Keywords: *equilibrium solubilization capacity, $C_{12}E_8$ nonionic surfactant, micelle, hydrocarbon oil mixtures, selectivity*

1. 서 론

계면활성제 집합체(aggregate)에 의한 가용화(solubilization) 현상은 생활 주변의 제약, 페인트, 접착제, 화장품, 생활용품, 식품, enhanced oil recovery (EOR) 등의 관련 산업에서 물에 대하여 불용성인 화합물인 피가용화물(solubilizate)의 용해도를 증진시키기 위한 방법으로 폭넓게 응용되어 사용되고 있다[1-5]. 가용화란 물(용매)에 대한 용해성이 아주 작은 물질이 계면활성제 집합체에 의해 그 용해도 이상으로 용해되어 등방성(isotropic) 상태의 용액을 유지하고 있는 상태를 의미하며, 계면활성제 집합체는 마이셀(micelle), 베시클(vesicle), 단분자층(monolayer), 이중층(bilayer) 등을 포함하여 다양한 종류의 복잡한 구조를 갖고 있다. 특히 마이셀 상에 가용화된 상태의 등방성 용액은 마이셀 내부 또는 표면에 흡착·용해되어 있는 마이셀 수용액(micellar solution)으로서 L_1 phase를 말하며, 또한 가용화는 유화(emulsification)와는 달리 열역학적으로 안정한 상태를 유지한다[1].

물(혹은 용매)에 대하여 불용성인 피가용화물이 계면활성제 마이셀 내에 가용화되는 위치는 가용화제(solubilizer)와 피가용화물의 분자구조, 친수-친유 밸런스(hydrophilie-lipophilie balance) 등에 의해 결정된다. 즉 탄화수소와 같은 비극성 물질은 마이셀 내부에, 지방산이나 지방알코올 같은 물질은 내부와 표면에 걸쳐서 일어나며, 이 경우 가용화에 의하여 마이셀의 구조 자체도 바뀔 수 있다. 이러한 가용화에 영향을 미칠 수 있는 요소로는 알킬기의 길이, 관능기의 종류 및 위치, 이온 효과, 친수-친유 밸런스 등과 같은 계면활성제의 화학적 구조, 피가용화물의 종류, 농도, 온도, 첨가물의 유무 및 종류, pH, 전해질 농도, 마이셀의 packing 등을 들 수 있다[6-10].

저자 (e-mail: jongchoo@dongguk.edu)

예를 들면, 비이온 계면활성제의 가용화 능력(solubilization capacity)은 온도의 증가에 따라 증가하며, 비이온 계면활성제 수용액이 계면활성제 단분자 상태로 존재하는 surfactant-lean phase (W)와 계면활성제가 농축되어 있는 surfactant-rich phase (L_1)의 두개의 상으로 상분리(phase separation)가 일어나는 운점(cloud point) 근처에 도달하면 가용화 능력은 급격히 증가하게 된다. 일반적으로 계면활성제 수용액의 운점은 방향족 화합물이나 극성 용질을 첨가할 경우 낮아지게 되고 반면에 지방족 탄화수소를 첨가하는 경우에는 높아지게 된다. 따라서 비이온 계면활성제의 운점을 낮추는 용질에 대하여 계면활성제 마이셀에 대한 가용화 능력을 측정하는 경우, 운점에서 일어나는 상분리 현상과 구분하여 결정하여야 한다[6-8].

계면활성제 마이셀 수용액의 평형 상태에서의 가용화도(equilibrium solubilization capacity)에 관해서는 많은 연구들이 수행되었으나 단일 성분의 불용성 물질에 대한 가용화도 연구가 대부분이며, 불용성 물질의 혼합물 시스템에 대한 가용화 연구는 비교적 많이 수행되지 않았다[11-28]. 또한 수행된 대부분의 혼합물 시스템에 대한 가용화도 연구도 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제와 같은 이온 계면활성제 시스템을 중심으로 연구가 진행되었으며[13,29], 비이온 계면활성제 시스템에 의한 가용화도 측정도 commercial type의 계면활성제에 국한하여 연구가 진행되었다[28]. 따라서 본 연구에서는 기체 크로마토그래피(gas chromatography, GC)를 사용하여 비이온 계면활성제 마이셀에 의한 탄화수소 오일의 가용화도를 측정하였다. 특히 우선 단일 성분의 탄화수소 오일에 대한 가용화도 실험을 수행함으로써 탄화수소 오일의 탄소수(alkane carbon number, ACN) 변화에 따른 가용화도 변화를 확인하였다. 또한 단일 성분에 대한 가용화도 실험결과를 바탕으로 탄화수소 오일의 이성분 혼합물 시스템에 적용하여 두 탄화수소의 탄소수 차이에 의한 가용화도 선택성을 살펴보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 탄화수소 혼합물의 가용화 실험에서는 일본 Nikko Chemical에서 구입한 순도 99% 이상의 순수 비이온 계면활성제 octaethyleneglycol mono n-dodecyl ether $C_{12}H_{25}O((CH_2CH_2O)_8H$, $C_{12}E_8$)를 사용하였다. 23 ℃의 온도에서 $C_{12}E_8$ 비이온 계면활성제의 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)를 표면장력(surface tension) 측정에 의하여 결정한 결과, 7.3×10^{-5} mol/L이었고 CMC에서의 표면장력은 34.6 dyne/cm이었다. 한편 상평형 실험에 의하여 측정한 1 wt% $C_{12}E_8$ 수용액의 운점(cloud point)은 77 ℃이었다. 따라서 23 ℃의 온도에서 $C_{12}E_8$ 비이온 계면활성제 수용액은 마이셀 수용액 L_1 phase의 상태로 존재함을 알 수 있다.

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

2.2. 실험 방법

비이온 계면활성제 $C_{12}E_8$ 수용액의 탄화수소 오일에 대한 가용화도를 GC를 이용하여 측정하였다. $C_{12}E_8$ 계면활성제의 CMC인 7.3×10^{-5} mol/L 보다 높은 농도 조건에 해당하는 2.5 wt%로 계면활성제 농도를 고정시킨 상태에서, 0.1 ℃까지 온도 조절이 가능한 항온실 안의 온도를 23 ℃로 유지하며 가용화 실험을 수행하였다.

계면활성제 수용액에 의해서 가용화된 오일의 측정은 다음과 같은 방법에 의하여 수행하였다[29,33]. 3차 증류수를 사용하여 계면활성제 수용액을 제조한 후 충분히 상온에서 안정화시켰다. 안정화된 계면활성제 수용액 10 g에 탄화수소 오일을 0.5 g 첨가한 시료를 vortex mixer 상에서 약 1 min 동안 교반한 후 23 ℃의 항온실 안에 보관 중인 test tube rotator에서 1일 동안 회전시키면서 시료가 균일상이 되도록 혼합하였다. 균일상의 시료는 교반이 없는 조건에서 23 ℃의 항온실 안에 오일 상과 계면활성제 수용액 상이 서로 평형에 도달하였을 때까지 방치한 후 수용액 상을 샘플링한 후 계면활성제 수용액/메탄올 부피 비율이 1/40이 되도록 희석시켜 FID (flame ionization detector)가 구비된 GC (Hewlett-Packard 5890)를 사용하여 마이셀에 의하여 가용화된 탄화수소 오일의 농도를 측정하였다[28]. GC 분석에는 capillary 칼럼 AT^{TM}-5를 AllTech으로부터 구입하여 사용하였으며, 주입부, 오븐, 검출기 온도는 200, 250, 275 ℃로 각각 설정하였다. Carrier gas로는 질소(4×10^{-6} m^3/min)를 사용하였고 injection 시료 부피는 15 μL를 사용하였다. 계면활성제 수용액과 오일 상이 평형에 도달한 것은 dynamic light scattering (Brookhaven, BI-9000AT/200SM) 장치를 이용하여 확인하였으며, 평형에 도달하는 데에는 약 10일 정도가 소요되었다. 계면활성제 마이셀에 가용화된 탄화수소 오일의 양은 GC를 사용하여 측정한 값에서 순수한 물에 용해된 오일의 양을 보정하여 결정하였으며, 결정된 값을 탄화수소 오일의 실험에 사용한 계면활성제의 농도로 나눈 molar solubilization ratio (MSR) 값으로 표시하였다. MSR은 마이셀에 가용화된 피가용화물의 분자 개수를 마이셀에 존재하는 계면활성제 분자 개수로 나눈 값으로서 계면활성제의 CMC보다 높은 농도 조건에서는 수용액 상에 존재하는 계면활성제 단분자 개수가 존재하는 마이셀 상에 존재하는 계면활성제 분자 개수와 비교하여 매우 작으므로 무시할 수 있다[28,29].

3. 결과 및 고찰

비이온 계면활성제 $C_{12}E_8$에 의한 단일 성분의 탄화수소 오일 가용화도를 GC를 사용하여 23 ℃의 온도 조건에서 측정한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 마이셀에 가용화된 탄화수소 오일의 양은 GC를 사용하여 측정한 값에서 순수한 물에 용해된 오일의 양을 보정하여 결정하였으며, 결정된 값을 탄화수소 오일의 실험에 사용한 계면활성제의 농도로 나눈 MSR 값으로 표시하여 나타내었다. 단일성분의 탄화수소 오일 가용화도는 Figure 1에서 볼 수 있듯이 탄화수소 오일의 탄소수 ACN이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 실험에서 사용한 탄화수소 오일 중에서 사슬 길이가 가장 짧은 n-octane의 경우 MSR은 0.6195이며, n-nonane, n-decane, n-undecane으로 사슬 길이를 각각 증가시킴에 따라서 MSR은 각각 0.4078, 0.2329, 0.0706으로 감소하였다. 이는 탄화수소 오일의 가용화도는 마이셀의 packing에 의하여 영향을 받음을 나타내는 것으로, 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 마이셀 집합체의 필름 지역을 penetration하여 core 부분에 가용화되는 것이 어려워지는 것을 알 수 있다[33].

분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물의 가용화를 증진시키기 위해서는 계면활성제 필름이 보다 덜 규칙적으로 배열되어 있는, 즉 낮은 packing density를 갖도록 하는 것이 중요하다고 알려져 있다[6-8,17,29,33]. 이러한 방법으로 측쇄를 갖는 탄화수소로 이루어진 계면활성제를 사용하거나[6-8,17,33], 알코올과 같은 보조계면활성제(cosurfactant)를 사용하여 계면활성제 집합체의 packing을 보다 flexible하게 할 경우[29], 분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피

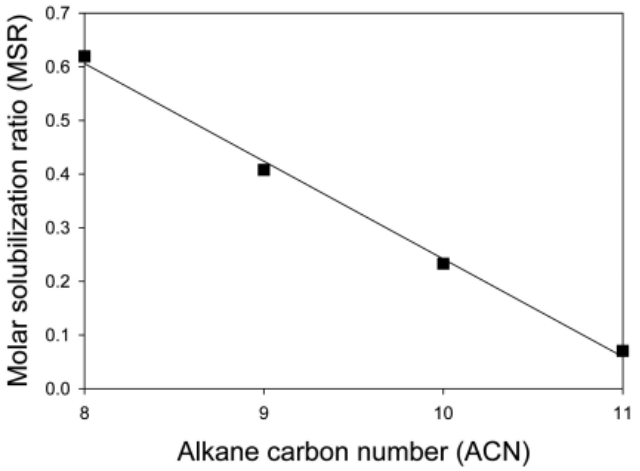

Figure 1. Effect of alkane chain length (ACN) of hydrocarbon oil on molar solubilization ratio (MSR) in 2.5 wt% $C_{12}E_8$ nonionic surfactant solution at 23 ℃.

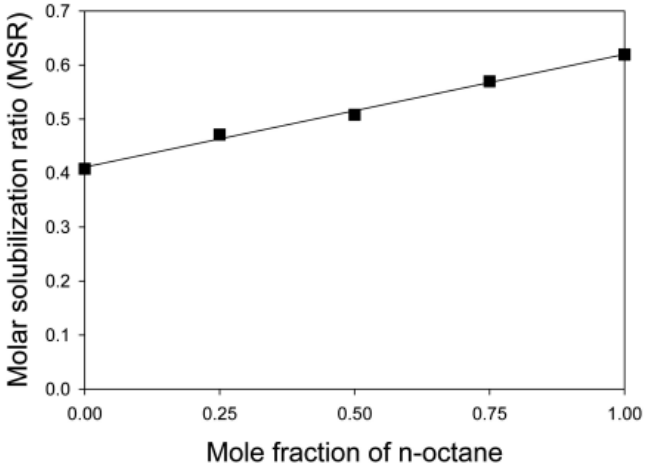

Figure 2. Molar solubilization ratio (MSR) as a function of mole fraction of n-octane in the initial oil mixture of n-octane and n-nonane at 23 ℃.

가용화물의 계면활성제 수용액에 대한 가용화가 증가한다[33].

예를 들면, 벙커-C 혹은 디젤 오일 중에 포함되어 있는 분자량이 크고 복잡한 구조를 갖고 있는 황화합물들을 유사한 HLB (hydrophilie-lipophilie balance) number를 갖는 비이온 계면활성제를 사용하여 가용화 시킬 경우, Tergitol 계열 계면활성제가 Neodol 계열의 계면활성제와 비교하여 보다 더 효과적인 것으로 밝혀졌다[6-8,33]. 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 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 가용화시키는 데 용이하게 한 것으로 알려졌다. 이러한 마이셀의 packing density가 가용화에 미치는 영향에 관해서는 음이온 계면활성제 시스템에도 알려진 바 있다. 음이온 계면활성제에 염을 첨가하면 계면활성제의 친수성 head group 사이의 정전기적 반발력을 감소시켜 마이셀의 packing density는 감소하게 되며, 따라서 CMC는 감소되고, 회합체수(aggregation number)가 증가되어 가용화도는 증가되는 것으로 보고되었다[30,33]. 또한 보조계면활성제를 첨가할 경우에도 마이셀의 packing density를 flexible하게 함으로써 가용화도를 증가시키는 것으로 알려졌다[33].

동일한 계면활성제에 대하여 단일 성분의 탄화수소 오일을 피가용화물로 사용한 경우, MSR은 ACN이 증가함에 따라 거의 선형적으로 감소함을 Figure 1에서 볼 수 있다. 이러한 결과는 동일한 비이온 계면활성제에 대하여 단일 성분의 탄화수소 오일 가용화 속도(kinetics)에 관한 연구를 수행한 결과들과 유사한 경향을 나타낸 것이다. 동일한 계면활성제에 대한 단일 성분의 탄화수소 오일 가용화 실험을 비가용화물의 ACN을 증가시키면서 수행한 결과, 평형에서의 가용화도는 가용화 속도에 비례하며, 피가용화물의 몰부피(molar volume)에는 반비례하는 것으로 발표되었다[14-16,33]. 또한 가용화 속도와 가용화

Table 1. Molar Solubilization Ratio (MSR) for n-Decane and n-Undecane System at 23 ℃

Mole fraction of n-decane in the initial oil mixture	n-decane (M)	n-undecane (M)	Mole fraction of n-decane in the micelle	MSR
0	-	3.2807×10^{-3}	0	0.0706
0.25	1.4476×10^{-3}	4.1504×10^{-3}	0.2586	0.1205
0.5	3.8300×10^{-3}	3.5269×10^{-3}	0.5206	0.1583
0.75	6.8441×10^{-3}	2.1247×10^{-3}	0.7631	0.1930
1	1.0823×10^{-2}	-	1	0.2329

도 사이에 관련된 비례 상수는 온도에 의해 영향을 받는 인자로서 주어진 시스템에 의하여 결정된다고 설명하였다.

탄화수소 오일 혼합 시스템(n-octane/n-nonane, n-nonane/n-decane, n-decane/n-undecane n-octane/n-decane, n-octane/n-undecane)에 대하여 GC를 사용하여 각각의 성분에 대한 가용화도를 측정하였으며, 측정한 결과를 단일성분의 경우와 마찬가지로 탄화수소 오일의 실험에 사용한 계면활성제의 농도로 나눈 MSR 값으로 표시하여 Tables 1～5에 각각 나타내었다. Table 1에 나타낸 n-octane/n-nonane 이성분 혼합 시스템의 가용화도 결과를 사용하여 오일 상의 초기 n-octane 조성에 따른 MSR 값을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 오일 상의 초기 n-octane 조성이 증가함에 따라 MSR 값은 비례하여 증가함을 알 수 있다. 이는 단일 성분의 탄화수소 오일에 대한 가용화도 실험 결과로부터 알 수 있듯이 ACN이 작을수록 탄화수소 오일의 가용화도는 증가하며, 따라서 혼합 오일 시스템에서 ACN이 작은 오일의 조성이 증가함에 따라서 오일 혼합물의 가용화도는 비례하여 증가하는 것으로 생각할 수 있다[33].

실험부분에서 언급하였듯이 GC를 사용하여 2.5 wt% $C_{12}E_8$ 비이온 계면활성제의 마이셀 상에 가용화된 n-octane과 n-nonane의 가용화도를 각각 측정할 수 있으며, 각각의 값을 사용하여 마이셀 상에 가용화된 오일의 조성을 계산한 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에 나타낸 초기 오일 혼합물 상의 n-octane 조성 변화에 따른 마이셀 상의 n-octane 조성 결과로부터 알 수 있듯이 마이셀 상의 n-octane 조성

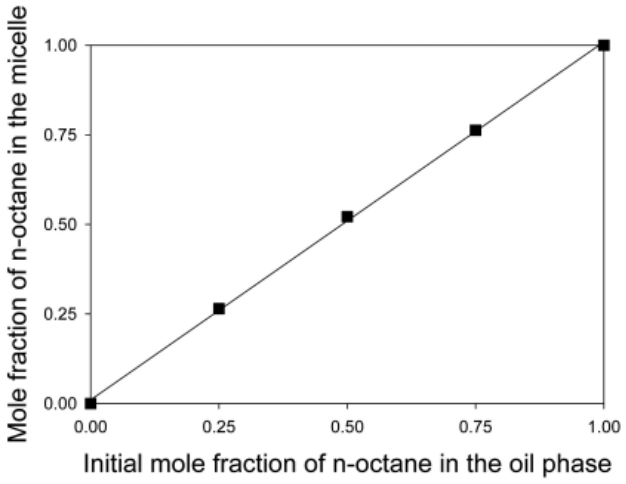

Figure 3. Composition in the micellar phase as a function of mole fraction of n-octane in the initial oil mixture of n-octane and n-nonane at 23 ℃.

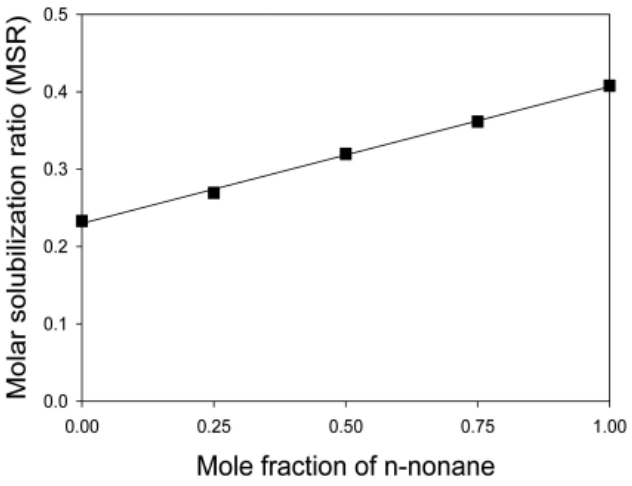

Figure 4. Molar solubilization ratio (MSR) as a function of mole fraction of n-nonane in the initial oil mixture of n-nonane and n-decane at 23 ℃.

Table 2. Molar Solubilization Ratio (MSR) for n-Octane and n-Undecane System at 23 ℃

Mole fraction of n-octane in the initial oil mixture	n-octane (M)	n-undecane (M)	Mole fraction of n-octane in the micelle	MSR
0	-	3.2807×10^{-3}	0	0.0706
0.25	3.5586×10^{-3}	5.9488×10^{-3}	0.3743	0.2046
0.5	1.0914×10^{-2}	6.3680×10^{-3}	0.6315	0.3719
0.75	2.3218×10^{-2}	3.1900×10^{-3}	0.8792	0.5683
1	2.8787×10^{-2}	-	1	0.6195

Table 3. Molar Solubilization Ratio (MSR) for n-Octane and n-Decane System at 23 ℃

Mole fraction of n-octane in the initial oil mixture	n-octane (M)	n-decane (M)	Mole fraction of n-octane in the micelle	MSR
0	-	1.0823×10^{-2}	0	0.2329
0.25	4.4368×10^{-3}	9.1272×10^{-3}	0.3271	0.2919
0.5	1.0854×10^{-2}	7.6080×10^{-3}	0.5879	0.3973
0.75	2.1853×10^{-2}	4.8850×10^{-3}	0.8173	0.5754
1	2.8787×10^{-2}	-	1	0.6195

은 초기 오일 상에서의 n-octane 조성과 거의 정확히 일치하였다.

이러한 경향은 Tables 2와 3에 나타낸 n-nonane/n-decane과 n-decane/n-undecane의 혼합 오일 시스템에서도 살펴 볼 수 있다. 즉, 오일 상의 n-nonane과 n-decane 각각의 초기 조성에 따른 MSR 값을 각각 나타낸 Figures 4와 6에서 볼 수 있듯이 오일 상의 초기 조성이 증가함에 따라 MSR 값은 비례하여 증가하였다. 또한 2.5 wt% $C_{12}E_8$ 비이온 계면활성제의 마이셀 상에 가용화된 오일의 조성을 계산한 결과를 나타낸 Figures 5와 7에서 볼 수 있듯이 초기 오일 혼합물 상의 조성과 마이셀 상의 조성은 거의 정확히 일치하였다. 이러한 결과들은 n-octane/n-nonane 시스템의 경우와 동일한 경향을 나타내는 것으로

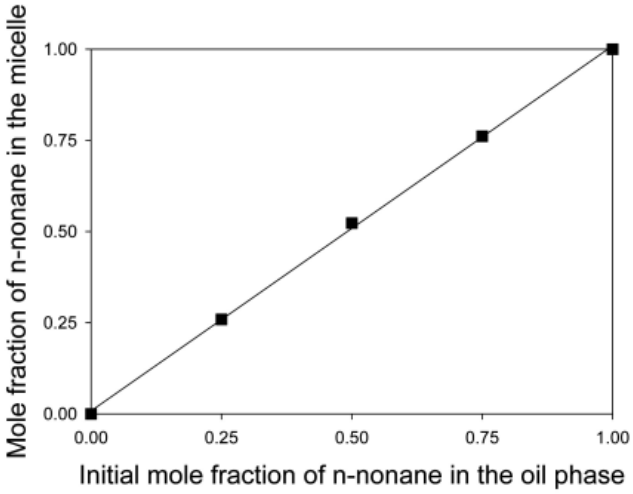

Figure 5. Composition in the micellar phase as a function of mole fraction of n-nonane in the initial oil mixture of n-nonane and n-decane at 23 ℃.

서, 혼합물 시스템에서의 각 성분의 가용화도는 서로 영향을 받지 않고 초기 조성에 비례하여 마이셀 상에 각각 가용화되며, 오일 혼합물을 단일 성분의 pseudo-component로 가정할 수 있음을 의미한다[33].

일반적으로 탄소수 ACN이 다른 탄화수소 오일 혼합물의 경우, ACN이 작은 탄화수소 오일이 마이셀 집합체의 필름 지역을 penetration하여 core 부분에 가용화되는 것이 용이하므로 우선적으로 마이셀 상에 가용화가 일어나는 선택적 가용화(selective solubilization)가 일어날 것으로 예상할 수 있다. 따라서 마이셀 상에서의 ACN이 작은 탄화수소 오일의 조성은 초기 오일 상의 조성에 비하여 증가하며, 이러한 마이셀 상에서의 ACN이 작은 탄화수소 오일의 조성의 증가폭은 초기 오일 상의 ACN이 작은 탄화수소 오일의 조성이 증가할수록 커질 것으로 예상할 수 있다[33].

이러한 예상과는 달리 n-octane/n-nonane, n-nonane/n-decane과 n-decane/n-undecane의 이성분 혼합 시스템의 경우, 비이온 계면활성제 $C_{12}E_8$에 대한 각 성분의 가용화도는 서로 영향을 받지 않고 오일 상에

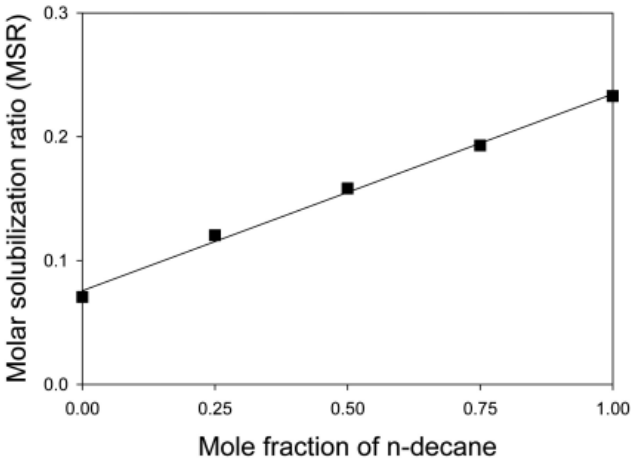

Figure 6. Molar solubilization ratio (MSR) as a function of mole fraction of n-decane in the initial oil mixture of n-decane and n-undecane at 23 ℃.

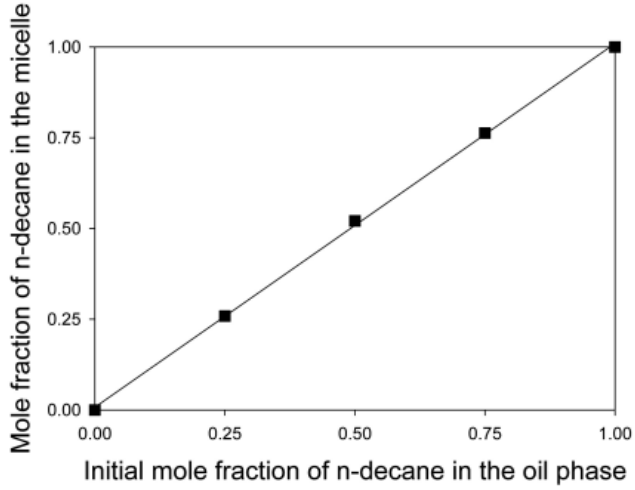

Figure 7. Composition in the micellar phase as a function of mole fraction of n-decane in the initial oil mixture of n-decane and n-undecane at 23 ℃.

서의 각 오일의 조성에 비례하여 마이셀 상에 가용화되었으며, ACN이 작은 오일이 우선적으로 마이셀 상에 가용화되는 선택적 가용화가 일어나는 것이 아니라 비선택적 가용화(non-selective solubilization)가 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 비선택적 가용화는 이온 계면활성제 시스템에서도 알려진 바 있다. 예를 들어, cetyl trimethylammonium bromide와 sodium dodecyl sulfate와 같은 이온 계면활성제의 마이셀에 의한 n-heptane/n-hexane 혼합물 시스템의 가용화[32]와 sodium dioxycholate 마이셀에 의한 benzene/cyclohexane 혼합물 시스템의 가용화[31] 등의 연구 결과에서도 알려진 바 있으며, 비선택적 가용화는 피가용화물들의 화학적 구조가 매우 유사하고 이상성(ideality)을 나타내는 혼합시스템 경우에만 제한되어 일어나는 것으로 밝혀졌다.

비이온 계면활성제 마이셀에 의한 n-octane/n-decane 혼합 시스템의 가용화도 측정 실험 결과를 Table 4에 요약하여 나타냈으며, 이 결과로부터 오일 상의 초기 n-octane 조성에 따른 MSR 값을 Figure 8에 나타내었다. Figures 2, 4와 6에 각각 나타낸 이성분 혼합 시스템의 실험 결과와 마찬가지로 오일 상의 초기 조성이 증가함에 따라 측정한

Table 4. Molar Solubilization Ratio (MSR) for n-Octane and n-Nonane System at 23 ℃

Mole fraction of n-octane in the initial oil mixture	n-octane (M)	n-nonane (M)	Mole fraction of n-octane in the micelle	MSR
0	-	1.8950×10^{-2}	0	0.4078
0.25	5.8004×10^{-3}	1.6105×10^{-2}	0.2648	0.4714
0.5	1.2303×10^{-2}	1.1298×10^{-2}	0.5213	0.5079
0.75	2.0195×10^{-2}	6.2834×10^{-2}	0.7627	0.5698
1	2.8787×10^{-2}	-	1	0.6195

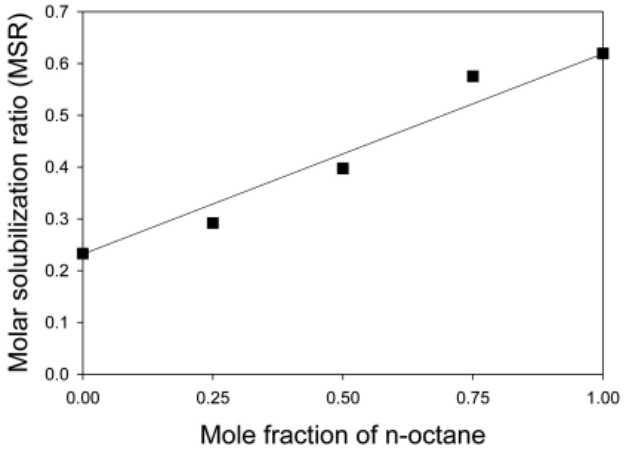

Figure 8. Molar solubilization ratio (MSR) as a function of mole fraction of n-octane in the initial oil mixture of n-octane and n-decane at 23 ℃.

MSR 값은 증가하지만 Figures 2, 4와 6의 결과와는 달리 선형적으로 비례하여 증가하지는 않는 것을 알 수 있다. Table 4에 나타낸 마이셀 상에 가용화된 n-octane과 n-decane의 가용화도 측정값을 사용하여 마이셀 상에 가용화된 오일의 조성을 계산한 결과를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9에 나타낸 초기 오일 혼합물 상의 n-octane 조성 변화에 따른 마이셀 상의 n-octane 조성 결과로부터 알 수 있듯이 마이셀 상의 n-octane 조성은 초기 오일 상에서의 n-octane 조성에 비하여 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 Figures 3, 5와 7에 각각 나타낸 비선택적 가용화 경향을 보인 이성분 혼합 시스템의 실험 결과와 달리 n-octane/n-decane 혼합 시스템은 선택적 가용화 경향을 나타내는 것을 의미한다. 즉, n-octane/n-decane 혼합물에서 ACN이 작은 n-octane이 마이셀 집합체의 필름 지역을 penetration하여 core 부분에 가용화되는 것이 용이하므로 우선적으로 마이셀 상에 가용화가 일어나고 따라서 마이셀 상에서의 n-octane의 조성은 초기 오일 상의 n-octane 조성에 비하여 증가하게 된다. 선택적 가용화 경향은 피가용화물들의 비이상성(nonideality)에 기안하는 것으로서 많은 혼합 시스템에서 보고된 바 있다[13-17,31,32].

동일한 비선택적 가용화 경향을 n-octane/n-undecane 혼합 시스템의 가용화도 측정 결과를 나타낸 Table 5와 Figures 10과 11에서도 확인할 수 있다. Figure 11에 나타낸 초기 n-octane/n-undecane 오일 혼합물 상의 n-octane 조성 변화에 따른 마이셀 상의 n-octane 조성 결과로부터 볼 수 있듯이 마이셀 상의 n-octane 조성은 초기 오일 상에서의 n-octane 조성에 비하여 증가하며, 또한 n-octane/n-decane 시스템과

Table 5. Molar Solubilization Ratio (MSR) for n-Nonane and n-Decane System at 23℃

Mole fraction of n-nonane in the initial oil mixture	n-nonane (M)	n-decane (M)	Mole fraction of n-nonane in the micelle	MSR
0	-	1.0823×10^{-2}	0	0.2329
0.25	1.2787×10^{-2}	9.2704×10^{-3}	0.2589	0.2692
0.5	7.7711×10^{-3}	7.0849×10^{-3}	0.5231	0.3197
0.75	3.2386×10^{-3}	4.0111×10^{-3}	0.7612	0.3615
1	1.8850×10^{-2}	-	1	0.4078

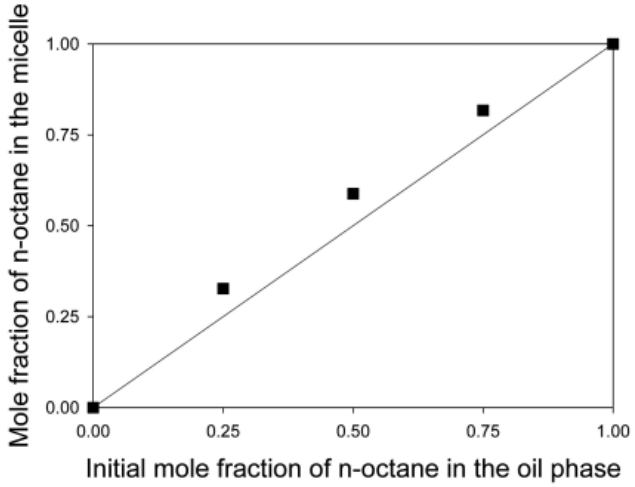

Figure 9. Composition in the micellar phase as a function of mole fraction of n-octane in the initial oil mixture of n-octane and n-decane at 23 ℃.

비교하여 초기 오일 혼합물 상의 동일한 n-octane 조성에서 마이셀 상에서의 n-octane 조성이 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 동일한 계열의 이성분 탄화수소 오일 혼합 시스템에서 두 성분의 탄소수 차이가 증가할수록 선택적 가용화가 더욱 두드러지게 나타내는 것을 의미한다. 특히 본 연구에서 이성분 탄화수소 오일 혼합물 시스템의 가용화도 실험을 GC 분석을 통하여 수행한 결과, 탄화수소 오일의 탄소수 ACN 차이가 1인 n-octane/n-nonane, n-nonane/n-decane과 n-decane/n-undecane 혼합물 시스템은 모두 비선택적 가용화 경향을 나타내었다. 이에 반하여 n-octane/n-decane과 n-octane/n-undecane 혼합물 시스템의 경우, 사슬 길이가 짧은 n-octane이 우선적으로 마이셀 상에 가용화되는 선택적 가용화 경향을 나타내었으며, 선택적 가용화 경향은 이성분 탄화수소 혼합물의 탄소수 차이가 보다 큰 n-octane/n-undecane 혼합물 시스템에서 더욱 두드러지게 나타났다.

4. 결 론

2.5 wt% 비이온 계면활성제 $C_{12}E_8$ 마이셀 수용액에 의한 탄화수소 오일 혼합물 시스템의 가용화도를 GC를 이용하여 23 ℃에서 측정하였다. 계면활성제 마이셀에 가용화된 탄화수소 오일의 농도를 실험에 사용한 계면활성제의 농도로 나눈 값인 MSR 값으로 표시한 결과, 단일 성분의 탄화수소 오일에 대한 MSR은 사용한 탄화수소 오일의 탄소수 ACN이 증가함에 따라 거의 선형적으로 감소함을 알 수 있었다.

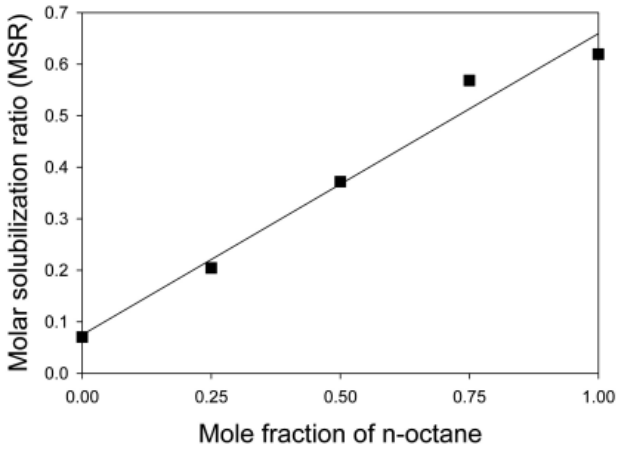

Figure 10. Molar solubilization ratio (MSR) as a function of mole fraction of n-octane in the initial oil mixture of n-octane and n-undecane at 23 ℃.

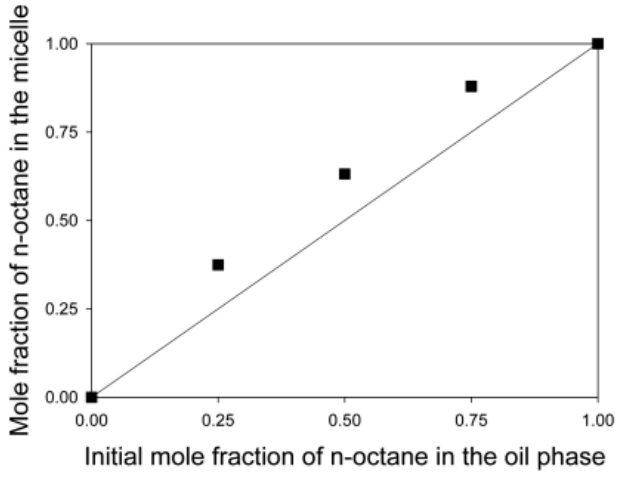

Figure 11. Composition in the micellar phase as a function of mole fraction of n-octane in the initial oil mixture of n-octane and n-undecane at 23 ℃.

예를 들어, 실험에서 사용한 탄화수소 오일 중에서 사슬 길이가 가장 짧은 n-octane의 경우 MSR은 0.6195이며, n-nonane, n-decane, n-undecane으로 사슬 길이를 각각 증가시킴에 따라서 MSR은 각각 0.4078, 0.2329, 0.0706으로 감소하였다. 이 결과는 단일 성분의 탄화수소 오일의 가용화도는 마이셀의 packing에 의하여 영향을 받음을 나타내는 것으로, 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가함에 따라 마이셀 집합체의 필름 지역을 penetration하여 core 부분에 가용화되는 것이 어려워짐을 알 수 있다.

한편 이성분 탄화수소 오일 혼합물의 가용화도는 실험에 사용한 두 탄화수소 오일의 탄소수(alkane carbon number, ACN) 차이에 따라 선택적 가용화 혹은 비선택적 가용화 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 가용화도 실험을 수행한 n-octane/n-nonane, n-nonane/n-decane과 n-decane/n-undecane 혼합물 시스템과 같이 이성분 탄화수소 혼합물의 탄소수 차이가 1인 경우에는 단일 성분의 오일 가용화도 실험 결과와 동일한 경향을 나타내는 비선택적 가용화 경향을 나타내었다. 즉, n-octane/n-nonane, n-nonane/n-decane과 n-decane/n-undecane 혼합물 시스템에서의 각각의 오일 성분의 가용화도는 서로 영향을 받지

않고 초기 조성에 비례하여 마이셀 상에 각각 가용화되었으며, 오일 혼합물을 pseudo-component로 가정할 수 있다.

본 연구에서 가용화도 실험을 수행한 n-octane/n-decane과 n-octane/n-undecane 혼합물 시스템의 경우, ACN 차이가 1인 탄화수소 오일 혼합물 시스템이 모두 비선택적 가용화 경향을 나타내는 것에 반하여 사슬 길이가 짧은 n-octane이 우선적으로 마이셀 상에 가용화되는 선택적 가용화 경향을 나타내었다. 즉, n-octane/n-decane 혼합물 시스템에서 초기 오일 상의 n-octane 조성이 증가함에 따라 마이셀 상에서의 n-octane 조성은 초기 오일 상에서의 조성에 비하여 증가하였다. 초기 오일 상의 n-octane 조성 증가에 따라 마이셀 상에서의 n-octane 조성이 증가하는 선택적 가용화 경향은 이성분 탄화수소 혼합물의 탄소수 차이가 보다 큰 n-octane/n-undecane 혼합물 시스템에서 더욱 두드러지게 나타났다.

참 고 문 헌

1. 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).
2. G. J. Cho and D. T. Glatzhofer, *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 29 (1997).
3. S. G. Rho and C. H. Kang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 247 (2004).
4. H. Y. Cheon, M. S. Kim, and N. H. Jeong, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 10 (2005).
5. J. H. Oh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 80 (2000).
6. S. K. Lee, J. W. Han, B. H. Kim, P. G. Shin, S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 537 (1999).
7. S. K. Lee, J. W. Han, B. H. Kim, P. G. Shin, S. K. Park, and J. C. Lim, *Korean J. Chem. Eng.*, **38**, 179 (2000).
8. J. W. Han, H. S. Park, B. H. Kim, P. G. Shin, S. K. Park, and J. C. Lim, *Energy Fuels*, **15**, 189 (2001).
9. J. Weiss, J. Coupland, and D. J. McClements, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1066 (1996).
10. J. Weiss, J. Coupland D. Brathwaite, and D. J. McClements, *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **121**, 53 (1997).
11. B. J. Carroll, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 126 (1981).
12. B. J. Carroll, B. G. C. O'Rourke, and A. J. I. Ward, *J. Pharm. Pharmacol.*, **34**, 287 (1982).
13. B. J. Carroll, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **82**, 3205 (1986).
14. B. J. Carroll and P. J. Doyle, *J. Pharm. Pharmacol.*, **40**, 229 (1988).
15. A. C. Donegan and A. J. I. Ward, *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 45 (1987).
16. B. G. C. O'Rourke, A. J. I. Ward, and B. J. Carroll, *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 865 (1987)
17. B. H. Chen and C. A. Miller, *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **128**, 129 (1997).
18. B. H. Chen, C. A. Miller, and P. R. Garrett, *Langmuir*, **14**, 31 (1998).
19. P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, P. D. Todorov, G. S. Marinov, G. Broze, and A. Mehreteab, *Langmuir*, **18**, 7887 (2002).
20. P. D. Todorov, G. S. Marinov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, P. Durbut, G. Broze, and A. Mehreteab, *Langmuir*, **18**, 7896 (2002).
21. N. C. Christov, N. D. Denkov, P. A. Kralchevsky, G. Broze, and A. Mehreteab, *Langmuir*, **18**, 7880 (2002).
22. S. R. Dungan, B. H. Tai, and N. I. Gerhardt, *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **216**, 149 (2003).
23. P. D. Todorov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, G. Broze, and A. Mehreteab, *J. Colloid Interface Sci.*, **245**, 371 (2002).
24. C. L. Williams, A. R. Bhakta, and P. Neogi, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3242 (1999).
25. O. Lopez, M. Cocera, R. Pons, N. Azemar, C. Lopez-Iglesias, E. Wehrli, J. L. Parra, and A. Maza, *Langmuir*, **15**, 4678 (1999).
26. B. J. Kim, S. S. Im, and S. G. Oh, *Langmuir*, **17**, 565 (2001).
27. K. C. Hoang and S. Mecozzi, *Langmuir*, **20**, 7347 (2004).
28. D. J. Prak, L. M. Abriola, W. J. Weber, and K. A. Bocskay, *Environ. Sci. Technol.*, **34** 476 (2000).
29. J. C. Lim, C. A. Miller, and C. H. Yang, *Colloids and Surfaces* **66**, 45 (1992).
30. H. J. Ahn, S. G. Oh, and K. S. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 881 (1997).
31. T. Caceres and E. A. Lissi, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 298 (1984).
32. M. A. Chaiko, R. Nagarajan, and E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **99**, 168 (1984).
33. J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 219 (2007).