J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 15-20

고분자 비이온 계면활성제 수용액에 의한 옥탄의 가용화 메커니즘에 관한 연구

배민정 · 임종주†

동국대학교 공과대학 화공생물공학과
(2008년 7월 2일 접수, 2008년 8월 7일 채택)

Solubilization Mechanism of n-Octane by Polymeric Nonionic Surfactant Solution

MinJung Bae and JongChoo Lim†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
(Received July 2, 2008; accepted August 7, 2008)

본 연구에서는 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64 ($EO_{13}PO_{30}EO_{13}$) 마이셀에 의한 옥탄의 가용화에 관한 실험을 수행하였다. Oil drop contacting 실험을 이용하여 옥탄 오일을 계면활성제 마이셀 용액에 주입한 후 시간에 따른 옥탄 오일의 크기를 측정하여 가용화 속도를 결정하였다. 가용화 속도는 초기 오일 drop의 크기에 상관없이 일정하게 나타났으며, 계면활성제 농도에 따라 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 Pluronic L64 마이셀에 의한 옥탄의 가용화는 diffusion-controlled 메커니즘이 아닌, interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 확인할 수 있었다. Spinning drop tensiometer를 이용한 dynamic interfacial tension은 계면활성제 농도를 8, 9, 10 wt%로 증가시킴에 따라 각각 2.59×10^{-2}, 2.45×10^{-2}, 2.13×10^{-2} mN/m으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 평형에 도달하는 데 걸리는 시간은 계면활성제 농도에 따라 감소하지만 그 차이가 매우 작았으며, 약 7 min 이내에 평형에 도달하는 것을 확인할 수 있었다.

In this study, solubilization experiments of n-octane oil were performed by micellar solutions of polymeric nonionic surfactant Pluronic L64 ($EO_{13}PO_{30}EO_{13}$) at room temperature. A single spherical drop of n-octane was injected into aqueous surfactant solution using an oil drop contacting technique and solubilization rate of n-octane was measured by observing the size of oil drop with time. It was found that solubilization rate was independent of initial oil drop size but inversely proportional to the initial surfactant concentration. These results revealed that solubilization of n-octane oil by L64 micellar solution is controlled by interface-controlled mechanism rather than diffusion-controlled mechanism. Dynamic interfacial tension measurements showed that interfacial tension decreases such as from 2.59×10^{-2} to 2.45×10^{-2}, and further to 2.13×10^{-2} mN/m as surfactant concentration increases from 8 to 9 and further to 10 wt% respectively. The equilibration time was also found to decrease slightly with an increase in surfactant concentration. All three systems reached an equilibrium within 7 minutes.

Keywords: *polymeric nonionic surfactant, micelle, n-octane, solubilization rate, interface-controlled mechanism*

1. 서 론

에멀젼 안정성(emulsion stability)에 대한 물질 전달 현상은 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫 번째로, 계면활성제 수용액에 불용성 물질이 그 용해도 이상으로 용해되어 물질이 시간에 따라 크기가 감소하는 가용화(solubilization) 현상이 있으며[1], 두 번째로는, Ostwald ripening 현상으로 크기가 다른 불용성 물질이 존재할 때 압력 차이로 인하여 시간에 따라 큰 drop은 크기가 더욱 증가하고 반면에 작은 drop은 시간에 따라 크기가 감소한다[2]. 마지막으로, 2가지 이상의 불용성 물질이 계면활성제 수용액 상에 존재할 경우, 시간에 따른 불용성 물질 내의 조성 차이로 인한 chemical potential 차이로 크기가 변하는 compositional ripening 현상을 들 수 있다[3].

가용화는 물(용매)에 대한 용해성이 아주 작은 물질이 계면활성제에 의해 그 용해도 이상으로 용해되어 등방성(isotropic)상태의 용액을 유지하고 있는 상태이다. 이는 유화(emulsification)와는 달리 열역학적으로 안정한 상태로서 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(solubilizate)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 제시

† 교신저자 (e-mail: jongchoo@dongguk.edu)

되었다[9-12]. 즉, 오일과 계면활성제 수용액의 계면에 마이셀이 흡착 또는 탈착되는 과정이 속도 조절 단계(rate-determining step)인 계면 조절(interface-controlled) 메커니즘과 계면활성제 수용액 상에 용해 혹은 유화된 오일이 계면활성제 마이셀과 수용액의 계면으로 확산되는 과정이 속도 조절 단계인 확산 조절(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 들어, 계면활성제 마이셀에 의한 가용화가 interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 다음 식 (1)에 나타낸 것처럼 가용화 속도는 초기 drop 크기에 관계없이 일정하며, 계면활성제 농도에 선형적으로 비례한다[9]. 반면에 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 다음 식 (2)에 나타낸 것처럼 초기의 오일 drop 크기에 반비례하게 되어 가용화 속도는 시간에 따라 지수적으로(exponentially) 감소하며, 계면활성제 농도의 제곱근에 비례한다[10,11].

$$-\frac{dD}{dt} = k^0 v \tag{1}$$

여기서 D는 피가용화물 오일의 직경, t는 시간, v는 오일의 몰부피(molar volume), k^0는 가용화 비례상수이며, $(-dD/dt)$는 가용화 속도를 나타낸다.

$$-\frac{dD}{dt} = \frac{D_i c_{sat}^0 v}{D} \tag{2}$$

여기서 D_i는 피가용화물의 확산계수(diffusion coefficient), c_{sat}^0는 평형에서의 가용화도(equilibrium solubilization capacity)를 나타낸다.

계면활성제 마이셀 수용액에 의한 가용화 현상에 관해서는 많은 논문들이 발표되었으나, 가용화의 응용 및 계면활성제 마이셀 수용액의 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 ($EO_{13}PO_{30}EO_{13}$)를 사용하여 옥탄(n-octane) 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도를 oil drop contacting 실험을 이용하여 초기 오일 drop의 크기와 계면활성제 농도 변화에 따라 가용화 속도를 측정하였으며, 이러한 실험 결과를 바탕으로 하여 가용화 메커니즘을 이해하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

가용화 실험에서는 독일 BASF Chemical에서 구입한 고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64 ($EO_{13}PO_{30}EO_{13}$)를 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 1 wt% Pluronic L64 수용액의 운점(cloud point)은 58 ℃이었으며, HLB (hydrophilie-lipophilie balance) number는 오일의 가용화제로 적당한 15～18을 나타내었다.

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

2.2. 실험방법

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 표면장력 측정에 의하여 결정한 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 μm인 rectangular 형태의 glass capillary cell (W2540, Vitrodynamics Inc. USA)에 안정화된 계면활성제 수용액을 채운 뒤 구형의 단일 오일 drop을 주입하였다. 실험실에서 glass blowing에 의하여 자체 제작한 약 50 μm 이하의 마이크로피펫(micropipette)과 microinjection 시스템인 Picospritzer Ⅲ (Parker Hannifin Corp., USA)를 이용하여 약 50～100 μm의 직경을 갖는 단일 오일 drop을 400 μm의 두께의 glass capillary cell에 주입하였다. Videomicroscopy를 이용하여 시간에 따른 오일 drop의 크기 및 형상의 변화를 관찰하였으며, 시간에 따른 오일 drop 크기의 변화로부터 가용화 속도를 측정하였다.

2.2.2. 장력 및 마이셀 크기 측정

계면활성제 농도 변화에 따른 표면장력(surface tension)을 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)와 maximum bubble pressure tensiometer (BP2, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 더 이상 표면장력 값이 변하지 않는 농도를 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)로 하였다. 계면활성제 수용액과 오일 사이의 계면장력(interfacial tension)은 spinning drop tensiometer (Site 04, Kruss, Germany)를 이용하여 측정하였다. 내경 3.5 mm의 원통형 모세관을 이용하여 측정하였고 모세관을 계면활성제 용액, 이온 정제수 순서로 세정한 후 다시 이온 정제수로 3회 헹군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 농도 8, 9, 10 wt%의 수용액을 각각 모세관에 채운 후 10 μL 주사기를 이용하여 옥탄 오일을 주입하였으며, 3회 이상 측정한 후 평균하여 구하였다.

계면활성제 농도 변화에 따른 마이셀 집합체의 크기를 dynamic light scattering 장치(BI-9000AT/200SM, Brookhaven Instruments Corp. USA)를 이용하여 측정하였다. 마이셀의 평균 크기는 동일 시료에 대하여 3회 이상 측정한 후 평균하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Pluronic L64 계면활성제 수용액의 농도 변화에 따라 측정한 표면장력 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 Pluronic L64 계면활성제의 CMC는 약 7.56 $\times 10^4$ mg/L (= 약 7.6 wt%)이며, CMC에서의 표면장력은 32.4 mN/m인 것을 확인할 수

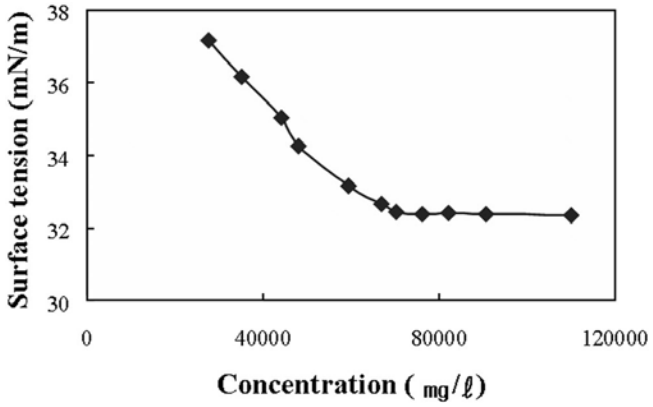


Figure 1. Measurement of surface tension of Pluronic L64 surfactant as a function of concentration.

있었다. 또한 dynamic light scattering 장치를 이용하여 고분자 비이온 계면활성제인 Pluronic L64의 CMC 이상의 농도 조건에서 마이셀 크기를 측정하였다. 본 실험에서 사용한 CMC 이상의 농도 조건인 8, 9, 10 wt%에서 마이셀의 평균 크기는 각각 215.15, 223.62, 246.54 nm로 나타났다. 따라서 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 회합하는 분자 수가 증가하여 마이셀의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64 ($EO_{13}PO_{30}EO_{13}$)를 사용하여 옥탄 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도 ($-dD/dt$)를 oil drop contacting 실험을 이용하여 측정하였다. 상온에서 Pluronic L64 계면활성제의 CMC보다 높은 농도 조건인 8, 9, 10 wt%의 계면활성제 수용액에 각각 구형의 옥탄 오일 drop을 주입하여 시간에 따른 오일의 크기를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 8, 9, 10 wt% 농도 조건 모두에서 오일이 계면활성제 수용액 상에 존재하는 마이셀에 가용화됨에 따라서 오일의 크기는 시간에 따라 감소하는 현상을 나타내었다. 또한 실험에 사용한 계면활성제의 농도와 초기 오일 크기에 관계없이 오일의 크기는 시간에 따라 선형적으로 감소하였다.

Figure 2의 결과에서 볼 수 있듯이 계면활성제 마이셀에 의한 옥탄 오일의 가용화 속도 ($-dD/dt$)는 초기 오일의 크기에 관계없이 일정하므로 Figure 2에 나타낸 각 농도 조건에서의 시간에 따른 오일 크기의 측정 결과를 초기의 오일 직경 D_0으로 각각 나눈 (D/D_0) 표시하여 시간에 따른 변화를 Figure 3에 나타내었다. 또한 Figure 2에 나타낸 각각의 계면활성제 농도 조건에서 해당 직선 기울기의 절대값으로부터 가용화 속도를 구하여 계면활성제 농도에 대하여 표시하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 3과 4의 결과로부터 가용화 속도는 계면활성제 농도에 거의 선형적으로 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 2와 4의 결과로부터 Pluronic L64 계면활성제의 마이셀에 의한 옥탄 오일의 가용화는 diffusion-controlled 메커니즘이 아닌 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 알 수 있다. 즉, 계면활성제 마이셀에 의한 오일의 가용화 속도는 식 (1)에 나타낸 것과 같이 초기 오일의 크기에 영향을 받지 않으며, 구형의 오일 크기는 시간에 따라 선형적으로 감소한다. 반면에 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우에는 식 (2)에서 보는 것처럼 가용화 속도는 초기 오일의 크기에 반비례하며, 오일의 크기는 시간에 따라 지수적으로 감소하게 된다. 이는 diffusion-controlled 메커니즘의 경우, 오일의 가용화는 계면활성제 수용액에 용해 또는 유화된 오일이 bulk 수용액으로부터 마

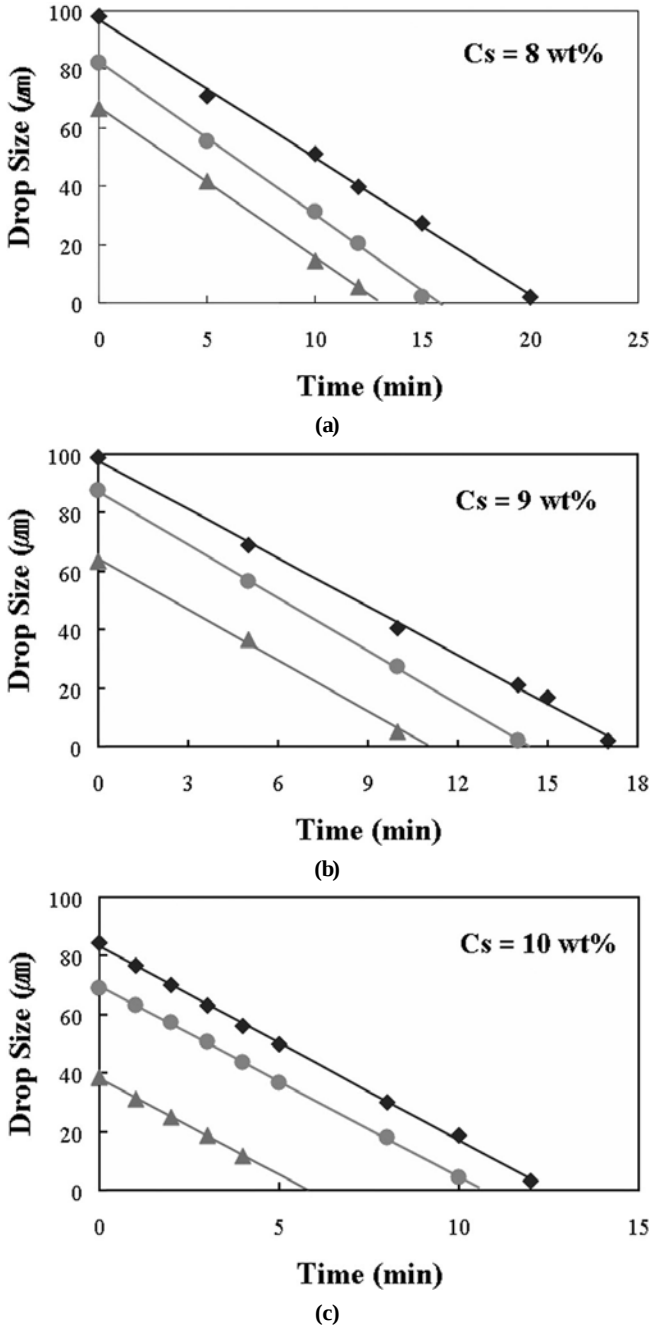


Figure 2. Measurement of oil drop size with time in aqueous surfactant solution of Pluronic L64 ; (a) 8 wt%, (b) 9 wt%, (c) 10 wt%.

이셀 상으로 확산되는 과정에 의하여 일어나게 되는데 구형을 띤 오일의 확산 속도는 오일의 크기에 반비례하기 때문이다. 반면에 가용화가 interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 마이셀이 오일과 수용액의 계면에 흡·탈착되는 속도에 의하여 결정되므로 초기 수용액 상에 존재하는 오일의 크기와는 무관하다. 또한 속도 조절 단계가 interface-controlled인 경우에는 가용화 속도가 계면활성제 농도에 선형적으로 비례하는 것에 비하여 diffusion- controlled의 경우에는 계면활성제 농도의 제곱근에 비례하는데, 이는 interface-controlled의 경우 가용화는 계면에 흡착되는 마이셀의 개수에 의해 결

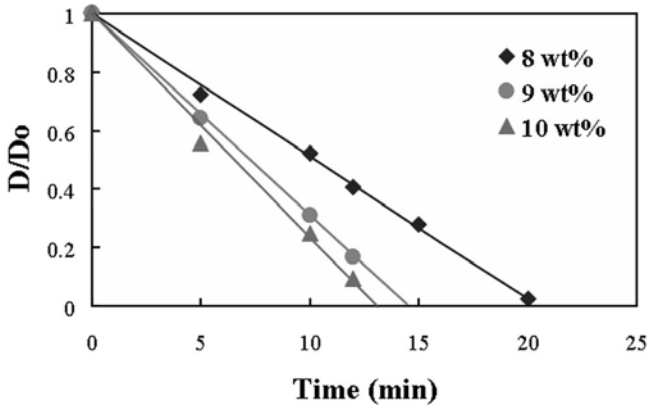


Figure 3. Effect of surfactant concentration on solubilization rate of n-octane oil in Pluronic L64 surfactant solution.

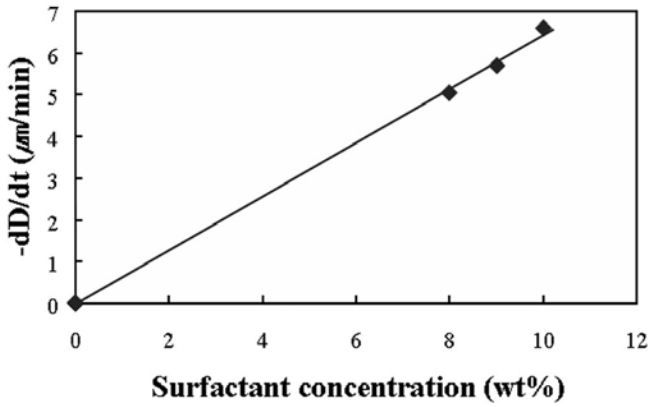


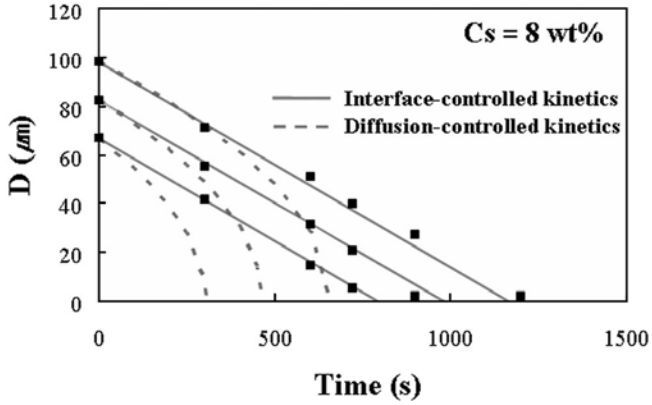
Figure 4. Solubilizarion rate (-dD/dt) of n-octane oil with surfactant concentration of Pluronic L64.

정되므로 diffusion-controlled의 경우보다 계면활성제 농도의 영향을 더 받는 것으로 생각된다.

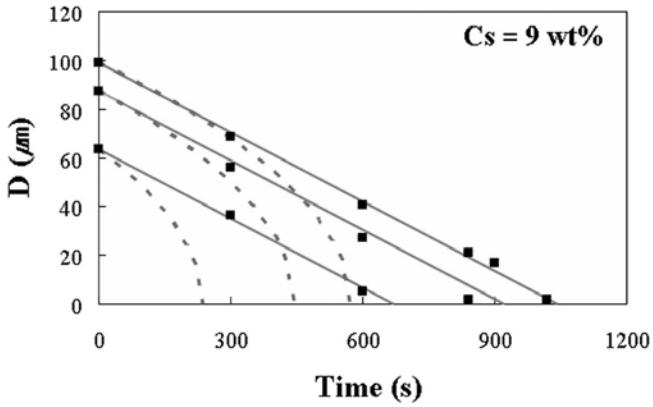
Figure 2에 나타낸 실험 결과를 바탕으로 가용화 메커니즘이 각각 diffusion-controlled인 경우와 interface-controlled인 경우로 가정하여 시간에 따른 오일의 크기를 예측한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure에서 점선과 실선으로 나타낸 경우는 각각 diffusion-controlled 경우와 interface-controlled 경우의 예측 결과이며, 여기서 diffusion-controlled 경우의 시간에 따른 오일 크기를 예측하기 위하여 확산계수 D_i 값으로 일반적인 고분자 계면활성제의 확산계수에 해당하는 9×10^{-10} m^2/s를 사용하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 Pluronic L64 고분자 계면활성제의 마이셀에 의한 옥탄 오일의 가용화는 diffusion-controlled 메커니즘이 아닌 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 알 수 있다.

가용화가 interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우의 가용화 속도는 식 (1)에 의해 나타낼 수 있으며, Figure 2의 결과로부터 각 계면활성제 농도에서의 가용화 비례상수 k^0을 구할 수 있으며, 그 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다. Table 1에 나타낸 결과로부터 가용화 비례상수 k^0은 계면활성제 농도가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 계면활성제 농도를 8, 9, 10 wt%로 각각 증가시킴에 따라 가용화 비례상수는 5.17×10^{-4}, 5.84×10^{-4}, 6.76×10^{-4} $mol/m^2 \cdot s$로 증가하였다.

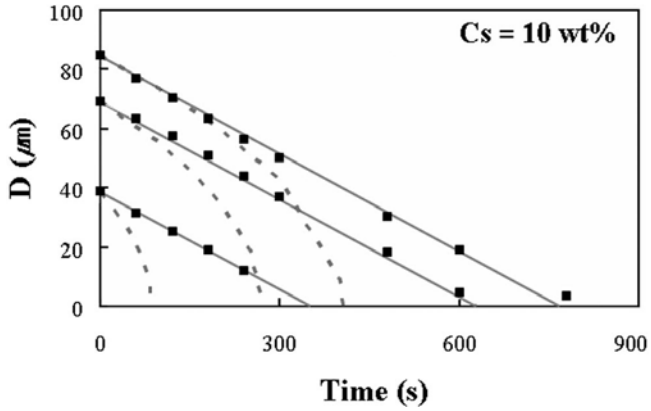
가용화를 증진시키기 위해서는 계면활성제의 농도를 증가시키는



(a)



(b)



(c)

Figure 5. Solubilization of n-octane oil in Pluronic L64. Solid lines: interface-controlled kinetics. Dashed line: diffusion-controlled kinetics. ■: Experimental data ; (a) 8 wt%, (b) 9 wt%, (c) 10 wt%.

방법 외에도 계면활성제 필름이 보다 덜 규칙적으로 배열되어 있는, 즉 낮은 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(co-surfactant)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, 벙커-C 혹은 디젤 오일 중에 포함되어 있는 분자량이 크

Table 1. Solubilization Rate Coefficient k^0 (mol/m^2 · s) for n-octane in Pluronic L64 Solution

Concentration	k^0 (mol/m^2 · s)
8 wt%	5.17×10^{-4}
9 wt%	5.84×10^{-4}
10 wt%	6.76×10^{-4}

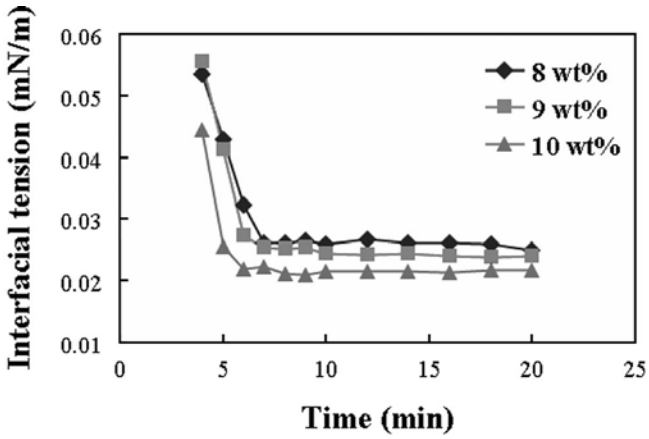


Figure 6. Interfacial tension measurement between n-octane and Pluronic L64 solution with three different surfactant concentrations of 8, 9, and 10 wt%.

고 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 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 염(salt)을 첨가하면 계면활성제의 친수성 head group 사이의 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 감소시켜 마이셀의 packing density는 감소하게 되며, 따라서 CMC는 감소되고, 회합체수(aggregation number)가 증가되어 가용화도는 증가되는 것으로 보고되었다. 또한 보조계면활성제를 첨가할 경우에도 마이셀의 packing density를 flexible하게 함으로써 가용화 속도를 증가시키는 것으로 알려졌다[29,30].

Spinning drop tensiometer를 사용하여 계면활성제 농도에 따라 피가용화물 옥탄 오일과 계면활성제 수용액 사이의 계면장력을 측정한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 계면장력이 감소하였으며, 비교적 짧은 시간 내에 계면장력 값이 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 초기 계면활성제 농도가 8 wt%인 경우에 있어서 평형에서의 계면장력은 2.59×10^{-2} mN/m이며, 평형에 도달하는 시간은 약 7 min 정도로 비교적 빨리 평형에 도달하였다. 또한 계면활성제 농도 9, 10 wt%의 조건에서는 평형에서의 계면장력 값이 각각 2.45×10^{-2}, 2.13×10^{-2} mN/m으로서 계면활성제 농도 8 wt%의 경우와 비교하여 작은 값을 나타내었고, 또한 빠른 시간 내에 평형에 도달하였다.

4. 결 론

고분자 비이온 계면활성제 Pluronic L64 ($EO_{13}PO_{30}EO_{13}$) 마이셀 수용액에 의한 옥탄 오일의 가용화 속도를 videomicroscopy를 이용한 oil drop contacting 실험을 통해 측정하였고, 오일 drop 크기와 계면활성제 농도가 가용화 속도에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 이를 위하여 우선 Pluronic L64 계면활성제 수용액의 농도 변화에 따라 표면장력을 측정한 결과, Pluronic L64 계면활성제의 CMC는 약 7.56×10^4 mg/L (= 약 7.6 wt%)이며, CMC에서의 표면장력은 32.4 mN/m인 것을 확인하였다. 또한 dynamic light scattering 장치를 이용하여 고분자 비이온 계면활성제인 Pluronic L64의 CMC 이상의 농도에 따른 마이셀 크기를 측정하였다. 본 실험에서 사용한 CMC 이상의 농도 조건인 8, 9, 10 wt%에서 마이셀의 평균 크기는 각각 215.15, 223.62, 246.54 nm로 나타났다. 따라서 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 회합하는 분자 수가 증가하여 마이셀의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

각각의 계면활성제 농도에 대하여 가용화 실험을 수행한 결과, 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기와 관계없이 거의 일정하게 나타났으며, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. 따라서 Pluronic L64 계면활성제 마이셀에 의한 옥탄의 가용화는 diffusion-controlled 메커니즘이 아닌, 마이셀이 오일과 수용액의 계면에 흡·탈착되는 과정이 속도 조절 단계인 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 일반적인 비이온 계면활성제 시스템에서도 관찰된 결과이다.

Spinning drop tensiometer를 이용하여 계면활성제 농도 변화에 따라 옥탄 오일과 계면활성제 수용액 사이의 계면장력을 측정한 결과, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 계면장력이 감소하였다. 계면활성제 농도가 8 wt%인 경우의 계면장력은 2.59×10^{-2} mN/m이며, 평형에 도달하는 시간은 약 7 min 정도로 비교적 빨리 평형에 도달하였다. 또한 9, 10 wt%의 농도에서의 계면장력 값은 각각 2.45×10^{-2}, 2.13×10^{-2} mN/m으로서 계면활성제 농도 8 wt%의 경우와 비교하여 작은 값을 나타내었고, 또한 빠른 시간 내에 평형에 도달하였다.

참 고 문 헌

1. D. J. McClements and S. R. Dungan, *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects*, **104**, 127 (1995).
2. J. Weiss, J. Coupland, and D. J. McClements, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1066 (1996).
3. J. Weiss and D. J. McClements, *Langmuir*, **16**, 5879 (2000).
4. 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. G. J. Cho and D. T. Glatzhofer, *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 29 (1997).
6. S. G. Rho and C. H. Kang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 247 (2004).

7. H. Y. Cheon, M. S. Kim, and N. H. Jeong, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 10 (2005).
8. J. H. Oh, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 80 (2000).
9. B. J. Carroll, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 126 (1981).
10. S. R. Dungan, B. H. Tai, and N. I. Gerhardt, *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **216**, 149 (2003).
11. A. S. Kabalnov and J. Weers, *Langmuir*, **12**, 3442 (1996).
12. A. A. Pena and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **123**, 241 (2006).
13. B. J. Carroll, B. G. C. O'Rourke, and A. J. I. Ward, *J. Pharm. Pharmacol.*, **34**, 287 (1982).
14. B. J. Carroll, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **82**, 3205 (1986).
15. B. J. Carroll and P. J. Doyle, *J. Pharm. Pharmacol.*, **40**, 229 (1988).
16. A. C. Donegan and A. J. I. Ward, *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 45 (1987).
17. B. G. C. O'Rourke, A. J. I. Ward, and B. J. Carroll, *J. Pharm. Pharmacol.*, **39**, 865 (1987).
18. B. H. Chen and C. A. Miller, *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **128**, 129 (1997).
19. B. H. Chen, C. A. Miller, and P. R. Garrett, *Langmuir*, **14**, 31 (1998).
20. P. D. Todorov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, G. Broze, and A. Mehreteab, *J. Colloid Interface Sci.*, **245**, 371 (2002).
21. C. L. Williams, A. R. Bhakta, and P. Neogi, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3242 (1999).
22. B. J. Kim, S. S. Im, and S. G. Oh, *Langmuir*, **17**, 565 (2001).
23. K. C. Hoang and S. Mecozzi, *Langmuir*, **20**, 7347 (2004).
24. D. J. Prak, L. M. Abriola, W. J. Weber, and K. A. Bocskay, *Environ. Sci. Technol.*, **34** 476 (2000).
25. J. C. Lim, C. A. Miller, and C. H. Yang, *Colloids Surf.*, **66**, 45 (1992).
26. S. K. Lee, J. W. Han, B. H. Kim, P. G. Shin, S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 537 (1999).
27. S. K. Lee, J. W. Han, B. H. Kim, P. G. Shin, S. K. Park, and J. C. Lim, *Hwahak Gonghak*, **38**, 179 (2000).
28. J. W. Han and J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 226 (2007).
29. J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 219 (2007).
30. J. C. Lim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 59 (2008).