

불소계 계면활성제 첨가가 탄화수소계 계면활성제에 의한 n-헥산의 가용화에 미치는 영향에 관한 연구

신희동 · 박기호 · 임종주[†]

동국대학교 화공생물공학과
(2023년 4월 30일 접수, 2023년 5월 16일 수정, 2023년 5월 16일 채택)

Effect of the Addition of Fluorinated Surfactant on the Solubilization of n-Hexane by Hydrocarbon Surfactant

Hee Dong Shin, Ki Ho Park and Jong Choo Lim[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea
(Received April 30, 2023; Revised May 16, 2023; Accepted May 16, 2023)

초 록

본 연구에서는 불소계 계면활성제 FS-606 첨가가 탄화수소계 계면활성제 CDP-W에 의한 n-헥산 가용화에 미치는 영향에 관한 실험을 수행하였다. 오일 방울 접촉 실험방법을 사용하여 측정된 가용화 속도는 초기 n-헥산 오일 방울 크기에 상관없이 일정하게 나타났으며, 계면활성제 농도에 따라 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 FS-606과 CDP-W의 혼합 계면활성제에 의한 n-헥산 오일의 가용화는 계면 조절 메커니즘을 따르는 것을 확인할 수 있었다. 또한 FS-606과 CDP-W의 혼합 계면활성제 시스템에서의 FS-606 조성 증가에 따라 가용화 속도는 증가하여 최대를 나타낸 후 다시 감소하였다. 반면에 FS-606 조성 증가에 따라 계면활성제 수용액과 n-헥산 오일 사이의 계면장력은 감소하여 최소를 나타낸 후 다시 증가하였다.

Abstract

In this study, the effect of the addition of fluorinated surfactant FS-606 on the solubilization of n-hexane by hydrocarbon surfactant CDP-W was investigated. Oil drop contacting experiments revealed that solubilization rate is independent of initial oil drop size and proportional to the initial surfactant concentration, suggesting that solubilization of n-hexane oil by the surfactant mixture of FS-606 and CDP-W is controlled by an interface-controlled mechanism. In addition, the solubilization rate has been shown to increase with an increase in FS-606 composition, reach a maximum, and then decrease with a further increase in FS-606 composition. On the other hand, the interfacial tension between micellar solution and n-hexane oil has been found to decrease with an increase in FS-606 composition, reach a minimum, and then increase with a further increase in FS-606 composition.

Keywords: Fluorinated surfactant, Hydrocarbon surfactant, Solubilization rate, Interfacial tension

1. 서 론

불소계 계면활성제(fluorinated surfactant 혹은 fluorosurfactant)는 극성을 띠고 있는 친수성(hydrophilic) 머리(head)와 소수성(hydrophobic)이 매우 큰 탄화플루오르(fluorocarbon) 꼬리(tail)로 이루어진 화합물로, 탄화수소계 계면활성제(hydrocarbon surfactant) 혹은 실리콘 계면활성제(silicone surfactant)와 비교하여 적은 양으로도 매우 낮은 표면장력을 나타내며, 우수한 내열성, 내약품성, 윤활성, 발수발유성 및 전

기 특성을 나타낸다[1-5]. 이러한 불소계 계면활성제의 우수한 물리-화학적(physico-chemical) 특성은 유기 화합물중 수소를 모두 불소로 치환한 퍼플루오르알킬(perfluoroalkyl) 분자의 외측이 불소에 의해 완전하게 싸여 있는 형태로 되어 있어 화학 반응성이 낮기 때문이다 [1-5]. 불소계 계면활성제는 도료의 평활성(levelling) 개량, 반도체 및 디스플레이용 포토레지스트 박리액(photoresist stripper) 첨가제, 도료 및 필름 방오제(antifouling agent), 왁스 개질제(modifier)와 섬유, 의류 포장지, 종이, 식품 등의 소수성화 방유제(oil repellent)로 사용되고 있으며, 또한 분체, 분리막의 안티블록제(antiblock agent), 자기기록 재료용 윤활제(lubricant), 플라스틱 이형제(releasing agent) 및 대전방지제(antistatic agent), 사진용 윤활제, 침투제(penetrating agent), 세정제(cleaning agent), 접착제 및 접착제의 개질제, 복사기 토너의 물성 개질제, 금속 표면의 부식방지제(anticorrosive agent), 도금액의 첨가제,

[†] Corresponding Author: Dongguk University
Department of Chemical and Biochemical Engineering, Seoul 04620, Korea
Tel: +82-2-2260-3707 e-mail: jongchoo@dongguk.edu

에칭 개량제(improving agent) 등으로 사용되고 있다[1-5].

가용화(solubilization)는 물(용매)에 대한 용해성이 작은 물질이 계면활성제 마이셀에 의해 용해도 이상으로 용해되어 등방성(isotropic)의 용액 상태를 만드는 현상으로 유화(emulsification)와는 달리 열역학적으로 안정한 상태이다[6-8]. 계면활성제 마이셀에 의한 가용화 현상은 생활 주변의 제약, 화장품, 페인트, 농약, 접착제, 섬유, 생활용품, 식품, 석유 회수 증진법(enhanced oil recovery, EOR) 등의 관련 산업에서도 응용될 뿐만 아니라, 생화학 분야의 효소 작용(enzyme action), 유기화학 분야의 마이셀 촉매(micellar catalysis), 분석 화학 분야의 킬레이트 복합체(chelate complex) 가용화 등 학술적 분야에서도 그 응용성이 두드러지고 있으며, 이외의 다른 많은 연구 분야로도 응용성이 확대되고 있다[6-12].

최근 단일 성분의 피가용화물(solubilizate)에 대한 2가지 가용화 메커니즘이 대표적으로 제시되었다[13-16]. 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[7,8,13-16].

계면 조절 및 확산 조절 등에 관한 가용화 메커니즘은 가용화 속도(solubilization rate)와 초기 방울 크기, 계면활성제 농도의 관계를 분석함으로써 확인할 수 있다[7,8,13-15]. 예를 들어, 계면활성제 마이셀에 의한 가용화가 계면 조절 메커니즘을 따르는 경우, 다음 식 (1)에 나타난 것처럼 가용화 속도는 초기 방울 크기에 관계없이 일정하며, 계면활성제 농도에 선형적으로 비례한다[7,8,13]. 반면에 가용화가 확산 조절 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 다음 식 (2)에 나타난 것처럼 초기의 오일 방울 크기에 반비례하므로 가용화 속도는 시간에 따라 지수적으로(exponentially) 감소하며, 계면활성제 농도의 제곱근에 비례한다[7,8,14,15].

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

여기서 D 는 피가용화물 오일의 직경, t 는 시간, v 는 오일의 몰부피(molar volume), k^0 는 가용화 상수(solubilization constant)이며, $(-dD/dt)$

는 가용화 속도를 나타낸다.

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

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

계면활성제 마이셀 수용액에 의한 가용화 현상에 관해서는 많은 연구들이 진행되었으나, 대부분 탄화수소계 계면활성제 시스템을 중심으로 한 연구가 대부분이었고, 불소계 계면활성제에 의한 가용화 연구는 매우 제한적으로 진행되었다. 특히 불소계 계면활성제와 탄화수소계 계면활성제로 이루어진 혼합 계면활성제 시스템에 대한 가용화 연구는 전무한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 탄화수소계 계면활성제 CDP-W와 불소계 계면활성제 FS-606로 이루어진 혼합 계면활성제에 의한 n-헥산 가용화에 관한 실험을 수행하였으며, 특히 FS-606 조성이 가용화 속도에 미치는 영향에 관하여 살펴보고 가용화 속도와 계면장력과의 상관관계를 이해하고자 하였다.

2. 실험

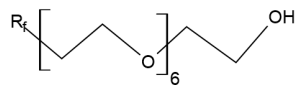
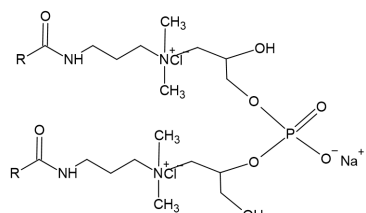
2.1. 실험재료

가용화 실험에 사용한 불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W는 애경케미칼(주)에서 합성하여 제공하였으며, 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W의 분자 구조 및 분자식 등을 Table 1에 정리하여 나타내었다. 피가용화물로 사용한 순도 99%의 n-헥산 오일은 시그마 알드리치(주)로부터 구입하여 사용하였으며, 계면활성제 수용액 시료는 증류 및 이온교환 장치를 거친 초순수 증류수를 사용하여 제조하였다.

2.2. 실험방법

계면활성제 시스템의 표면장력은 PGMEA (propylene glycol ethyl ether acetate) 용매에 0.1 wt% 농도로 계면활성제를 첨가한 후 ASTM D1331 방법으로 Du Noüy 장력측정계(Kruss Sigma 702, 독일)를 사용하여 측정하였으며, 0.1 wt% 계면활성제 수용액과 헥산 사이의 계면장력은 ASTM D971 방법으로 Du Noüy 장력측정계(Kruss Sigma 702,

Table 1. Summary of Physical Properties of Surfactants Used During This Study

Surfactant	Molecular Structure	Type	Molecular Weight (g/mol)	pH
FS-606	 <p>where R_f = perfluorohexyl</p>	Nonionic	514.0	3.04
CDP-W		Amphoteric	826.1	6.36

독일)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제의 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)는 계면활성제 농도 변화에 따른 표면장력 측정으로부터 표면장력이 더 이상 감소하지 않은 농도를 CMC로 결정하였다.

계면활성제의 유효력을 확인하기 위하여 1 wt% 계면활성제 수용액 7.5 mL와 헥사데칸 7.5 mL를 15 mL 부피의 유리 시험관에 넣은 후 와류 믹서를 이용해 교반하여 에멀전을 제조하였다. 제조한 에멀전을 30 °C 항온조에서 24 h 동안 유지한 후, 전체 높이와 에멀전 부분의 높이를 측정하여 유효화지수 EI₂₄ (emulsification index)를 다음 식 (3)을 사용하여 구하였다.

$$EI_{24} = [(24 \text{ h 후 유효화된 오일 높이}) / (\text{시료의 전체 높이})] \times 100 \quad (3)$$

계면활성제 수용액의 기포 생성력과 기포 안정성을 평가하기 위하여 FoamScan (IFAC, 독일)을 사용하였다. 1 wt% 계면활성제 수용액 8 mL를 기기와 연결되어 있는 유리관에 주입한 후, 질소 가스를 이용하여 160 cm³까지 거품을 생성시키는 데 소요한 시간으로부터 기포 생성력을 측정하였으며, 생성된 기포가 1,500 s 동안 소멸한 기포 부피 감소율로부터 기포 안정성을 평가하였다. 25°C에서의 계면활성제 수용액 안정성은 5 wt% 계면활성제 수용액을 시험관에 넣고 100 h 후에 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기전도도를 각각 측정하여 평가하였다.

계면활성제 시스템에 의한 n-헥산의 가용화 실험은 오일 방울 접촉 (oil drop contacting) 실험방법을 사용하여 진행하였으며[7,8,16], 가용화 속도(solubilization rate)는 시간에 따른 오일 방울의 크기를 측정하여 결정하였다[7,8,16]. 불소계 계면활성제 FS-606 및 탄화수소계 계면활성제 CDP-W의 CMC보다 높은 농도인 1, 5, 10 wt% 농도 조건에서 각각 실험을 진행하였으며, FS-606과 CDP-W 중의 FS-606 질량 함량비가 각각 0, 55.56, 58.82, 62.50, 71.42, 83.33, 90.90, 99.01, 100 wt%의 시료들을 제조하여 24 h 이상 교반한 후에 가용화 실험에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면 물성 측정

불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W의 계면 물성 (CMC, CMC에서의 표면장력, 0.1 wt% 계면활성제 수용액과 헥산 사이의 계면장력, 유효지수 EI, 기포 생성력, 기포 안정성 및 계면활성제 수용액 안정성 등)을 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 정리하여 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 탄화수소계 계면활성제

CDP-W와 불소계 계면활성제 FS-606의 CMC는 각각 1.39×10^{-2} wt% 와 1.19×10^{-2} wt%로서 FS-606가 CDP-W와 비교하여 CMC가 낮은 것을 알 수 있으며, 또한 탄화수소계 계면활성제 CDP-W와 불소계 계면활성제 FS-606의 CMC에서의 표면장력 γ_{CMC} 은 31.83 mN/m와 18.28 mN/m으로 FS-606가 CDP-W와 비교하여 CMC에서의 표면장력 γ_{CMC} 이 매우 낮은 것을 알 수 있다. 불소계 계면활성제가 탄화수소계 계면활성제와 비교하여 CMC가 낮고 표면장력이 낮은 이유는 불소계 계면활성제가 낮은 농도 조건에서도 높은 계면 활성을 나타내며, 우수한 발수발유성을 나타내는 특성 때문이다[1-5].

계면활성제의 유효력을 평가하기 위하여 동일 부피의 1 wt% 계면활성제 수용액과 헥사데칸 오일을 시험관에 넣은 후 와류 믹서를 이용해 교반하여 에멀전을 제조한 후 제조한 에멀전을 30 °C 항온조에서 24 h 동안 유지한 후, 전체 높이와 에멀전 부분의 높이를 측정하여 유효지수 EI를 산출하였다. Table 2에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 CDP-W와 불소계 FS-606의 유효지수 EI는 각각 54.54%와 59.09%로서 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

기포 생성력은 25 °C에서 160 cm³의 기포를 생성하는데 소요되는 시간을 측정하여 평가하였으며, Table 2에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 기포가 생성 되는 데까지 소요되는 시간은 탄화수소계 계면활성제 CDP-W는 137 s이며, 불소계 계면활성제 FS-606은 168 s로서 CDP-W가 FS-606과 비교하여 기포 생성력이 우수하였다. 한편 Table 2에 나타난 기포 안정성 결과에서 볼 수 있듯이 CDP-W와 FS-606 모두 우수한 기포 안정성을 나타내었다. 또한 5 wt% 계면활성제 수용액의 전기전도도를 측정하여 평가한 계면활성제 수용액의 상안정성은 불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W 모두 비교적 안정한 상태를 갖는 것을 Table 2의 결과로부터 알 수 있다.

0.1 wt% 농도의 혼합 계면활성제 수용액과 헥산 사이의 계면장력을 ASTM D971 방법으로 Du Nouüy 장력측정계를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 Table 3에 정리하여 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 계면장력은 불소계 계면활성제 FS-606 조성이 증가함에 따라 감소하여 FS-606 조성이 질량 기준으로 71.42% 되는 조건에서 최소를 나타내고 이후 FS-606 조성 증가에 따라 증가하였다. 예를 들면, 0.1 wt% 농도의 CDP-W 탄화수소계 계면활성제 수용액과 헥산 사이의 계면장력은 11.64 mN/m이며, FS-606 조성을 질량 기준으로 55.56, 58.82, 62.50, 71.42 wt%로 각각 증가시킴에 따라 계면장력 값은 5.77, 3.57, 2.38, 0.91 mN/m로 감소하고 FS-606 조성을 83.33, 90.90, 99.01, 100 wt%로 각각 증가시킴에 따라 계면장력은 1.67, 1.91, 1.97, 2.06 mN/m로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 불소계 계면활성제를 단독으로 사용하는 경우에 비하여 적절한 비율의 탄화수소계 계면활성제와 불소계 계면활성제 혼합 계면활성제를 사용하는 것이 계면장

Table 2. Summary of Interfacial Properties of Surfactants

Surfactant	CMC (wt%)	γ_{CMC}^a (mN/m)	Emulsification index ^b (%)	Foaming ability ^c (s)	Foam stability ^d (%)	Solution stability ^e ($\mu\text{S/cm}$)	
						Top	Bottom
CDP-W	1.39×10^{-2}	31.83	54.54	137	0.00	2820	2810
FS-606	1.19×10^{-2}	18.28	59.09	168	0.88	430	435

a Surface tension measured at CMC

b Percentage of emulsion height with 1 wt% surfactant solution and n-hexadecane after 24 h

c Time for foam volume to increase up to 160 cm³ where initial foam was generated with 1 wt% surfactant solution

d Percentage of foam volume decrease during 1500 s, initially generated with 1 wt% surfactant concentration

e Stability of 5wt% surfactant solution determined by measuring the conductivity at upper fill height and at the bottom of the sample 100h after preparation of the sample

Table 3. Comparison of Interfacial Tension and Solubilization Constant k_0

Composition of FS-606 (wt%)	Interfacial tension (mN/m)	Solubilization rate (-dD/dt) ($\mu\text{m/s}$)			Solubilization constant k_0^0 ($\times 10^3$) ($\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$)		
		1 wt%	5 wt%	10 wt%	1 wt%	5 wt%	10 wt%
0	11.64	0.1244	0.2261	0.3310	0.0954	0.1733	0.2537
55.56	5.77	0.1385	0.2304	0.4310	0.1062	0.1766	0.3304
58.82	3.57	0.1444	0.2350	0.4907	0.1107	0.1801	0.3762
62.50	2.38	0.1970	0.4507	0.9155	0.1510	0.3455	0.8373
71.42	0.91	0.4500	1.3684	2.4286	0.3450	1.0490	1.8617
83.33	1.67	0.3295	1.0760	2.2000	0.2526	0.8248	1.6864
90.90	1.91	0.3077	1.0500	2.1786	0.2379	0.8049	1.6700
99.01	1.97	0.2842	1.0400	2.1000	0.2179	0.7972	1.6098
100	2.06	0.2746	0.9434	2.0870	0.2105	0.7232	1.5998

력 감소 효과 면에서 바람직함을 알 수 있다. 이러한 경향은 불소계 계면활성제와 탄화수소계 계면활성제의 혼합물 시스템에 관한 다른 연구 결과에서도 확인된 바 있으며, 불소계 계면활성제와 탄화수소계 계면활성제의 구조적 차이, 이온을 띠고 있는 계면활성제 친수기 그룹 사이의 전기적 반발력(electrical repulsion), 계면활성제 소수기 사이에 작용하는 소수상호작용(hydrophobic interaction) 등에 기인하는 것으로 알려져 있다[17-21].

3.2. 가용화 속도 측정

불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W로 이루어진 혼합 계면활성제 시스템에 의한 헥산 탄화수소 오일의 가용화 속도 (-dD/dt)를 시간에 따른 구형의 헥산 오일 크기 변화 측정으로부터 결정하였다. 이를 위하여 다양한 조성을 갖는 1, 5, 10 wt% 혼합 계면활성제 수용액에 각각 오일 크기를 변화시키면서 주입하여 시간에 따른 오일의 크기를 측정하였으며, 그 결과를 Figures 1~3에 각각 나타내었다. 또한 Figures 1~3의 결과로부터 결정된 가용화 속도 (-dD/dt)를 Table 3의 요약하여 나타내었다. Figures 1~3에 나타난 결과로부터 계면활성제에 주입한 오일의 크기는 계면활성제 수용액의 농도와 초기 오일 크기에 관계없이 시간에 따라 모두 선형적으로 감소하며, Table 3에 정리하여 나타난 결과로부터 계면활성제 농도가

증가함에 따라 가용화 속도(-dD/dt)는 증가하였다. 예를 들면, 계면활성제 혼합물 중의 FS-606의 조성비 기준을 55.56%인 계면활성제 수용액의 농도를 1, 5, 10 wt%로 각각 증가시키기에 따라 가용화 속도는 0.1385, 0.2304, 0.4310 $\mu\text{m/s}$ 로 각각 증가하였다. 또한 다양한 조성의 계면활성제 혼합물에 대하여 계면활성제 초기 농도를 변화시키면서 측정된 가용화 속도를 Figure 4에 나타내었으며, 결과에서 볼 수 있듯이 혼합 계면활성제 시스템에 의한 헥산 오일의 가용화 속도는 계면활성제 농도 증가에 따라 선형적으로 증가하였다.

Figures 1~4의 결과로부터 불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W로 이루어진 혼합 계면활성제 시스템에 의한 헥산 오일의 가용화는 확산 조절 메커니즘이 아닌 계면 조절 메커니즘을 따르는 것을 알 수 있다. 즉, 계면활성제 마이셀에 의한 오일의 가용화 속도는 식 (1)에 나타난 것과 같이 초기 오일의 크기에 영향을 받지 않으며, 구형의 오일 크기는 시간에 따라 선형적으로 감소한다. 반면에 가용화가 확산 조절 메커니즘을 따르는 경우에는 식 (2)에서 보는 것처럼 가용화 속도는 초기 오일의 크기에 반비례하며, 오일의 크기는 시간에 따라 지수적으로 감소하게 된다. 이는 확산 조절 메커니즘의 경우, 오일의 가용화는 계면활성제 수용액에 용해 또는 유화된 오일이 벌크 수용액으로부터 마이셀 상으로 확산되는 과정에 의하여 일어나게 되는데 구형을 띤 오일의 확산 속도는 오일의 크기에 반비

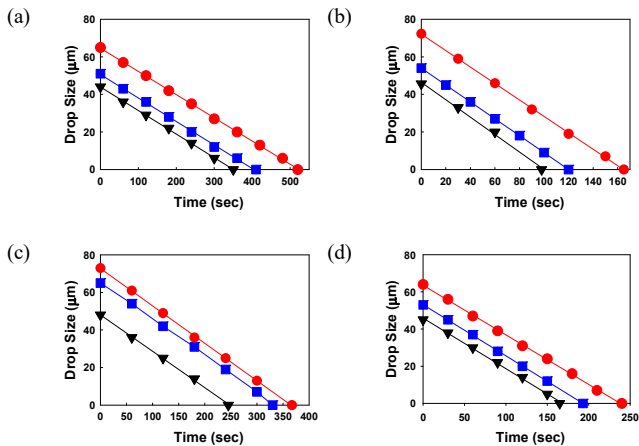


Figure 1. Measurement of n-hexane oil drop size with time in 1 wt% aqueous surfactant solutions; (a) FS-606 0.00 wt%, (b) FS-606 62.50 wt%, (c) FS-606 71.42 wt%, (d) FS-606 100.00 wt%.

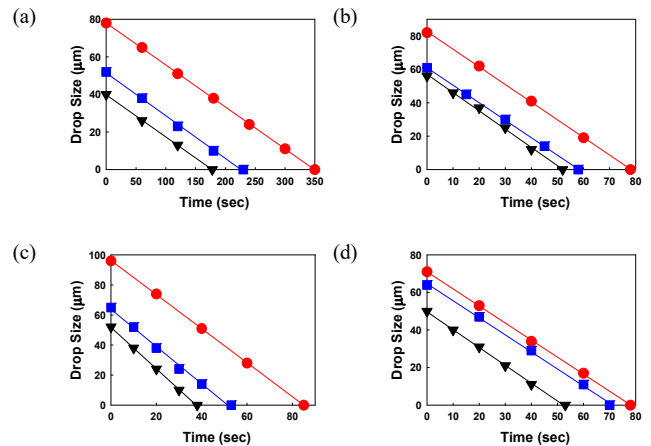


Figure 2. Measurement of n-hexane oil drop size with time in 5 wt% aqueous surfactant solutions; (a) FS-606 0.00 wt%, (b) FS-606 62.50 wt%, (c) FS-606 71.42 wt%, (d) FS-606 100.00 wt%.

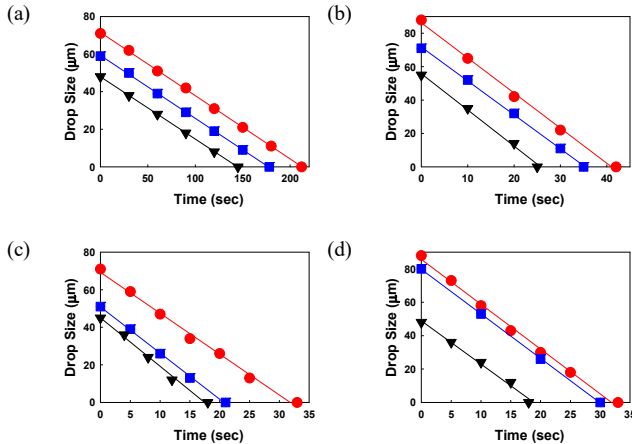


Figure 3. Measurement of n-hexane oil drop size with time in 10 wt% aqueous surfactant solutions; (a) FS-606 0.00 wt%, (b) FS-606 62.50 wt%, (c) FS-606 71.42 wt%, (d) FS-606 100.00 wt%.

레하기 때문이다[7-9,13-16]. 반면에 가용화가 계면 조절 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 마이셀이 오일과 수용액의 계면에 흡착되는 속도에 의하여 결정되므로 초기 수용액 상에 존재하는 오일의 크기와는 무관하다[7-9,13-16]. 또한 속도 조절 단계가 계면 조절인 경우에는 가용화 속도가 계면활성제 농도에 선형적으로 비례하는 것에 비하여 확산 조절의 경우에는 계면활성제 농도의 제곱근에 비례하는데, 이는 계면 조절의 경우 가용화는 계면에 흡착되는 마이셀의 개수에 의해 결정되므로 확산 조절의 경우보다 계면활성제 농도의 영향을 더 받는 것으로 생각된다[7-9,13-16].

가용화가 계면 조절 메커니즘을 따르는 경우의 가용화 속도는 식 (1)에 의해 나타낼 수 있으며, Table 3에 나타난 바와 같은 시간에 따른 오일의 크기를 나타낸 가용화 속도 측정 결과로부터 각 계면활성제 농도와 불소계 계면활성제 FS-606 조성에서의 가용화 상수 k^0 을 구할 수 있으며, 그 결과를 Table 3에 요약하여 나타내었다. Table 3에 나타난 결과로부터 가용화 상수 k^0 은 계면활성제 농도가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W로 이루어진 혼합 계면활성제 중의 불소계 계면활성제 FS-606을 질량 기준으로 71.42 wt% 첨가한 경우 계면활성제 농도를 1, 5, 10 wt%로 각각 증가시킴에 따라 가용화 비례 상수는 0.3450×10^{-2} , 1.0490×10^{-2} , $1.8617 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2\text{s}$ 로 증가하였다. 또한 일정한 계면활성제 농도에서 혼합 계면활성제 시스템에서의 FS-606 조성을 증가시킴에 따라 가용화 속도는 증가하여 FS-606 조성이 질량 기준으로 71.42% 되는 조건에서 최대를 나타내고 이후 FS-606 조성을 더욱 증가시킴에 따라 가용화 속도는 감소하였으며 이러한 경향은 계면활성제 농도가 5 wt%와 10 wt%인 조건에서도 동일하게 나타남을 알 수 있다. 예를 들어 1 wt% 계면활성제 농도 조건에서 혼합 계면활성제 시스템에서의 FS-606 조성을 질량 기준으로 0, 55.56, 58.82, 62.50, 71.42%로 각각 증가시킴에 따라 가용화 상수 k^0 은 0.0954×10^{-2} , 0.1062×10^{-2} , 0.1107×10^{-2} , 0.1510×10^{-2} , $0.3450 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2\text{s}$ 로 각각 증가하였으며, FS-606 조성을 83.33, 90.90, 99.01, 100%로 더욱 증가시킴에 따라 가용화 상수 k^0 은 0.2526×10^{-2} , 0.2379×10^{-2} , 0.2179×10^{-2} , $0.2105 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2\text{s}$ 로 감소하는 경향을 나타내었다.

반면에 앞서 언급한 바와 같이 0.1 wt% 계면활성제 수용액과 n-헥

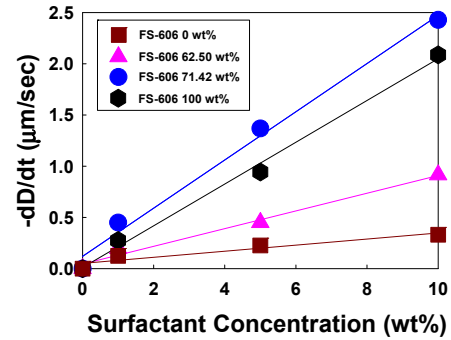


Figure 4. Effect of surfactant concentration on solubilization rate (-dD/dt) of n-hexane oil by surfactant solutions containing FS-606 and CDP-W.

산 오일 사이의 계면장력은 FS-606 조성 증가에 따라 감소하여 FS-606 조성이 질량 기준으로 71.42%되는 조건에서 최소를 나타내고 이후 FS-606 조성 증가에 따라 증가하였다. 예를 들면, 0.1 wt% CDP-W 탄화수소계 계면활성제 수용액과 헥산 사이의 계면장력은 11.64 mN/m이며, FS-606 조성을 질량 기준으로 55.56, 58.82, 62.50, 71.42 wt%로 각각 증가시킴에 따라 계면장력 값은 5.77, 3.57, 2.38, 0.91 mN/m로 감소하여 71.42 wt% 조성 조건에서 최소를 나타내고 FS-606 조성을 83.33, 90.90, 99.01, 100 wt%로 각각 증가시킴에 따라 계면장력은 1.67, 1.91, 1.97, 2.06 mN/m로 증가하였다. Table 3에 나타난 FS-606과 CDP-W로 이루어진 혼합 계면활성제 시스템에서 FS-606 조성 변화에 따른 계면장력과 가용화 상수 값을 Figure 5에 나타내었다.

불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W로 이루어진 혼합 계면활성제 중의 불소계 계면활성제 FS-606 조성을 증가시킴에 따라 가용화 속도는 증가하고 계면장력이 감소하는 이유는 분자 크기(molecular size)가 상대적으로 작은 비이온 불소계 계면활성제 FS-606이 분자 크기가 상대적으로 큰 탄화수소계 계면활성제 CDP-W 분자들 사이에 위치하여 탄화수소계 계면활성제 CDP-W 친수성 헤드 그룹 사이의 전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 감소시킴으로써 마이셀 및 오일-수용액 계면에 존재하는 계면활성제 분자의 충전 밀도(packing density)를 증가시킨다. 따라서 마이셀 상의 계면활성제 집합체수(aggregation number)가 증가하여 가용화 속도는 증가하며, 0.1 wt% 계면활성제 수용액과 n-헥산 오일 사이의 계면장력은 감소하게 된다. 불소계 계면활성제와 탄화수소계 계면활성제의 상호작용에 의한 계면 장력 감소, 기포 안정성 향상, 유류 회수율 향상, 에멀전 안정성과 증류 회수율 향상 등의 상승효과는 기존의 연구들에서도 확인된 바 있다[18-23].

불소계 계면활성제 FS-606 조성을 증가시킴에 따라 가용화 속도는 증가하다가 FS-606 조성이 질량 기준으로 71.42%인 조건에서 가용화 속도는 최대를 나타내고 이후 FS-606 조성을 더욱 증가시킴에 따라 가용화 속도는 감소하였다. 반면에 불소계 계면활성제 FS-606 조성을 증가시킴에 따라 0.1 wt% 계면활성제 수용액과 n-헥산 오일 사이의 계면장력은 감소하다가 FS-606 조성이 질량 기준으로 71.42%인 조건에서 최소를 나타내고 이후 FS-606 조성 증가에 따라 계면장력은 증가하였다. 이는 불소계 계면활성제 FS-606의 첨가량이 증가함에 따라 마이셀 및 오일-수용액 계면에 존재하는 불소계 계면활성제 FS-606이 증가하게 되고 마이셀 및 오일-수용액 계면 내 불소계 계면활성제

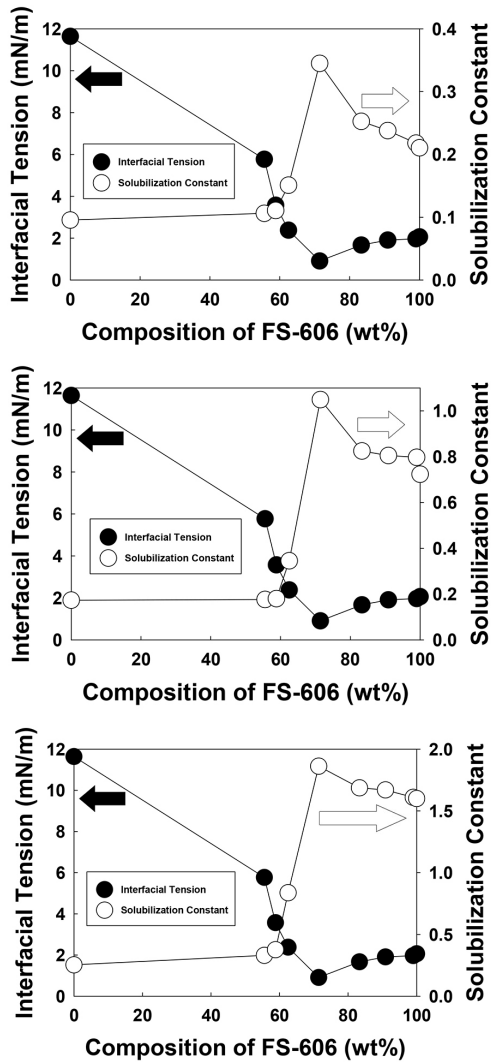


Figure 5. Effect of FS-606 composition on solubilization constant and interfacial tension in the solubilization of n-hexane oil by surfactant solutions containing FS-606 and CDP-W; (a) 1 wt% surfactant concentration, (b) 5 wt% surfactant concentration, (c) 10 wt% surfactant concentration.

FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W 분자 사이의 상호작용이 감소하여 전기적 반발력 감소 효과가 줄어드는 반면에 불소계 계면활성제 FS-606 분자 사이의 상호작용이 증가하기 때문이다[24-27]. 또한, 질량 기준으로 71.42% 이상의 불소계 계면활성제 FS-606의 첨가는 계면 구조를 변형시켜 이로 인한 입체 장애 효과가 증가하여 계면활성제 분자 사이의 거리가 증가하게 된다[28-30]. 따라서 질량 기준으로 71.42% 이상의 불소계 계면활성제 FS-606을 첨가하는 경우, 마이셀 및 오일-수용액 계면에 존재하는 계면활성제 분자의 충전 밀도가 감소하여 가용화 속도는 감소하며, 반면에 0.1 wt% 계면활성제 수용액과 n-헥산 오일 사이의 계면장력은 증가하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 불소계 계면활성제 FS-606 첨가가 탄화수소계 계면

활성제 CDP-W에 의한 n-헥산 가용화에 미치는 영향에 관한 실험을 수행하였다. 이를 위하여 불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W로 이루어진 혼합 계면활성제 마이셀에 의한 헥산 오일의 가용화 속도를 오일 방울 접촉 실험방법을 통하여 측정하였다. 일정한 FS-606 조성을 갖는 FS-606과 CDP-W의 혼합 계면활성제 농도를 1, 5, 10 wt%로 각각 변화시키면서 가용화 실험을 수행한 결과, 가용화 속도는 초기의 오일 방울 크기와 관계없이 거의 일정하게 나타났다. 계면활성제 농도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. 따라서 FS-606과 CDP-W의 혼합 계면활성제 마이셀에 의한 헥산의 가용화는 확산 조절 메커니즘이 아니라 마이셀이 오일과 수용액의 계면에 흡탈착되는 과정이 속도 조절 단계인 계면 조절 메커니즘을 따르는 것을 확인할 수 있었다.

불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W로 이루어진 혼합 계면활성제 중의 불소계 계면활성제 FS-606 조성을 증가시키기에 따라 가용화 속도는 증가하고 계면장력은 감소하였는데, 이는 분자 크기가 상대적으로 작은 비이온 불소계 계면활성제 FS-606이 분자 크기가 상대적으로 큰 탄화수소계 계면활성제 CDP-W 분자들 사이에 위치하여 탄화수소계 계면활성제 CDP-W 친수성 헤드 그룹 사이의 전기적 반발력을 감소시킴으로써 마이셀 및 오일-수용액 계면에 존재하는 계면활성제 분자의 충전 밀도를 증가시키기 때문이다. 그러나 질량 기준으로 71.42% 이상의 불소계 계면활성제 FS-606을 첨가하는 경우, 마이셀 및 오일-수용액 계면에 존재하는 불소계 계면활성제 FS-606이 증가하여 마이셀 및 오일-수용액 계면 내 불소계 계면활성제 FS-606과 탄화수소계 계면활성제 CDP-W 분자 사이의 상호작용이 감소하여 전기적 반발력 감소 효과가 줄어드는 반면에 불소계 계면활성제 FS-606 분자 사이의 상호작용이 증가하게 된다. 따라서 불소계 계면활성제 FS-606 조성을 증가시키기에 따라 가용화 속도는 증가하고 계면장력은 감소하게 된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 소재부품기술개발-소재부품패키지형 (과제번호 20011027, 반도체 디스플레이 공정용 불소계 계면활성제 제조기술 개발)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. A. Zaggia and B. Ameduri, Recent advances on synthesis of potentially non-bioaccumulable fluorinated surfactants, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **17**, 188-195. (2012).
2. N. M. Kovalchuk, A. Trybala, V. Starov, O. Matar, and N. Ivanova, Fluoro- vs hydrocarbon surfactants: why do they differ in wetting performance?, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **210**, 65-71 (2014).
3. M. F. Paige and A. F. Eftaiha, Phase-separated surfactant monolayers: exploiting immiscibility of fluorocarbons and hydrocarbons to pattern interfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **248**, 129-146 (2017).
4. K. Szymczyk, A. Zdziennicka, and B. Ja'nczuk, Properties of some nonionic fluorocarbon surfactants and their mixtures with hydrocarbon ones, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **292**, 102421 (2021).
5. S. M. S. Hussain, A. A. Adewunmi, A. Mahboob, M. Murtaza, X. Zhou, and M. S. Kama, Fluorinated surfactants: A review on re-

- cent progress on synthesis and oilfield applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **303**, 102634 (2022).
6. C. S. Dunaway, S. D. Christian, and J. F. Scamehorn, *Solubilization in Surfactant Aggregates*, 1st ed., Marcel Dekker, Inc., New York (1995).
 7. M. J. Bae and J. C. Lim, Solubilization mechanism of hydrocarbon oils by polymeric nonionic surfactant solution, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 24-30 (2009)
 8. M. J. Bae and J. C. Lim, Effect of alcohol on solubilization of pure hydrocarbon oils by Plummic L64 polymeric nonionic surfactant, *Appl. Chem. Eng.*, **12**, 137-140 (2008).
 9. J. Weiss and D. J. McClements, Mass transport phenomena in oil-in-water emulsions containing surfactant micelles: Solubilization, *Langmuir*, **16**, 5879-5883 (2000).
 10. S. G. Rho and C. H. Kang, 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).
 11. H. Y. Cheon, M. S. Kim, and N. H. Jeong, Experimental and theoretical studies of cationic gemini surfactant and anionic sodium lauryl ether sulfate, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 10-19 (2005).
 12. J. H. Oh, Study on the micellization of cetyltrimethylammonium bromide in diol solution, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 80-86 (2000).
 13. B. J. Carroll, The kinetics of solubilization of nonpolar oils by nonionic surfactant solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 126-135 (1981).
 14. S. R. Dungan, B. H. Tai and N. I. Gerhardt, Transport mechanisms in the micellar solubilization of alkanes in oil-in-water emulsions, *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **216**, 149-166 (2003).
 15. A. S. Kabalnov and J. Weers, Kinetics of mass transfer in micellar systems: Surfactant adsorption, solubilization kinetics, and ripening, *Langmuir*, **12**, 3442-3448 (1996).
 16. A. A. Pena and C. A. Miller, Kinetics of compositional ripening in emulsions stabilized with nonionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 154-163 (2001).
 17. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 2004.
 18. S. H. Jeon, J. Y. Kim, J. W. Jung, K. H. Kim, and J. Y. Kim, Synergistic effects of mixed fluorocarbon/hydrocarbon surfactant systems on foam stability, *Langmuir*, **21**, 2696-2700 (2005).
 19. A. M. Amani, H. Dashti, M. Taghizadeh and A. R. Khanchi, A study of the synergistic effect of fluorinated surfactant with nonionic surfactants, *J. Disper. Sci. Technol.*, **36**, 51-58 (2015).
 20. S. Li, J. Li, H. Zhang, and S. Li, Synergistic effects of mixed fluorocarbon and hydrocarbon surfactants on foam stability and oil recovery, *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **539**, 31-38 (2018).
 21. S. Xie, Y. Cao, S. Ma, W. Wang, and L. He, Synergistic effects of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants on emulsion properties and heavy oil recovery, *J. Mol. Liq.*, **268**, 438-448 (2018).
 22. P. Mukerjee, Fluorocarbon—hydrocarbon interactions in micelles and other lipid assemblies, at interfaces, and in solutions, *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **84**, 1-10 (1994).
 23. P. Posocco, A. Perazzo, V. Preziosi, E. Laurini, S. Priclab and S. Guido, Interfacial tension of oil/water emulsions with mixed nonionic surfactants: comparison between experiments and molecular simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 19499-19509 (2018).
 24. M. P. Krafft and J. G. Riess, Highly fluorinated amphiphiles and colloidal systems, and their applications in the biomedical field, a contribution, *Biochimie*, **80**, 489-514 (1998).
 25. P. Somasundaran and L. Huang, Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **88**, 179-208 (2000).
 26. Rui Zhang, P. Somasundaran, Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **123-126**, 213-229 (2006).
 27. K. Shivaji Sharma, Sandeep R. Patil, Animesh K. Rakshit, Karen Glenn, Maryjo Doiron, Rama M. Palepu, and P. A. Hassan, Self-aggregation of a cationic—nonionic surfactant mixture in aqueous media: Tensiometric, conductometric, density, light scattering, potentiometric, and fluorometric studies, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12804-12812 (2004).
 28. J. Tan, Z. He, and Y. Miao, Effect of steric hindrance on the aggregation behavior of cationic silicone surfactants in aqueous solutions, *J. Solution Chem.*, **48**, 891-904 (2019).
 29. J. Wu, Y. Xu, T. Dabros, and H. Hamza, Effect of EO and PO positions in nonionic surfactants on surfactant properties and demulsification performance, *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **252**, 79-85 (2005).
 30. M. Dahanayake, A. W. Cohen, and M. J. Rosen, Relationship of structure to properties of surfactants. 13. Surface and thermodynamic properties of some oxyethylenated sulfates and sulfonates, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2413-2418 (1986).

Authors

Hee Dong Shin; M.Sc., Graduate Student, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; wonhyoprince@naver.com
 Ki Ho Park; M.Sc., Graduate Student, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; pkh@aekyung.kr
 Jong Choo Lim; Ph.D., Professor, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; jongchoo @dongguk.edu