

## 비이온 양친매성 분자 2-(2-Hexyloxyethoxy)ethanol 수용액의 과잉 부피

이정노<sup>\*1</sup> · 황윤미<sup>2</sup> · 강민희<sup>2</sup> · 임경희<sup>3,†</sup>

<sup>1</sup>한국폴리텍대학 바이오캠퍼스 바이오식품분석과, 교수

<sup>2</sup>중앙대학교 화학신소재공학부, 학생

<sup>3</sup>중앙대학교 화학신소재공학부, 교수

(2020년 5월 21일 접수: 2020년 6월 24일 수정: 2020년 6월 25일 채택)

### Excess Volumes of Aqueous Solutions of Nonionic Amphiphile 2-(2-Hexyloxyethoxy)ethanol

Jungno Lee<sup>\*1</sup> · Yoonmi Hwang<sup>2</sup> · Minhee Kang<sup>2</sup> · Kyung-Hee Lim<sup>2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Bio-food Analysis, Bio Campus of Korea polytechnics,  
Nonsan, Chungnam 32943, Korea

<sup>2</sup>School of Chemical Engineering and Material Science, Chung-Ang University,  
Seoul 06973, Korea

(Received May 21, 2020; Revised June 24, 2020; Accepted June 25, 2020)

**요 약** : 폴리옥시에틸렌(POE) 계열에서 두 번째로 작은 화합물인 양친매 분자 2-(2-hexyloxyethoxy) ethanol ( $C_6E_2$ ) 수용액의 밀도를 측정하였다. 밀도 측정은 진통 튜브 밀도계를 이용하여 279.15 K와 282.15 K에서 이루어졌다. 측정된 밀도로부터 2성분 계  $C_6E_2$  (1)/ $H_2O$  (2)의 과잉 부피와 부분 몰 부피를 결정하였다. 과잉 부피는 음의 편차를 나타내었으며,  $C_6E_2$ 의 몰 분율  $x \simeq 0.45$ 에서 최소 값을 나타내었다.  $C_6E_2$ 와 물 분자 사이에 끌어당기는 작용이 상대적으로 우월하지만,  $x \simeq 0.45$ 에서 이 작용이 가장 크다는 사실을 말해준다. 2성분 계  $C_6E_2$  (1)/ $H_2O$  (2)에서 부분 몰 부피  $\bar{V}_1$ 는 몰 분율  $x$ 에 따라서 단조 증가하였으며,  $\bar{V}_2$ 는 감소하였다.  $\bar{V}_1$ 과  $\bar{V}_2$ 에서  $C_6E_2$  분자들의 회합을 암시하는 특이점은 관찰되지 않았다.

**주제어** : 2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol,  $C_6E_2$ , 밀도 측정, 과잉 부피, 부분 몰 부피, 분자 회합

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: khlim@cau.ac.kr)

**Abstract :** The densities of aqueous solutions of the amphiphile 2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol ( $C_6E_2$ ) were measured at 279.15 K and 282.15 K by vibrating-tube densitometry. Then using the density data of the binary  $C_6E_2$  (1)/water(2) system, the excess volumes and partial molar volumes were determined at various compositions. Excess volume  $V^E$  exhibits negative deviation for the whole region of composition, which implies relatively stronger attraction between molecules. At the  $C_6E_2$  mole fraction of around 0.45,  $V^E$  was at its minimum. Partial molar volume  $\bar{V}_1$  increases monotonously with the mole fraction  $x_1(=x)$  and  $\bar{V}_2$  decreases with  $x$ . Any particular point in  $\bar{V}_1$  and  $\bar{V}_2$ , which may point to molecular association, was unobserved,

**Keywords :** 2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol,  $C_6E_2$ , densitometry, Excess volume, Partial molar volume, Molecular association

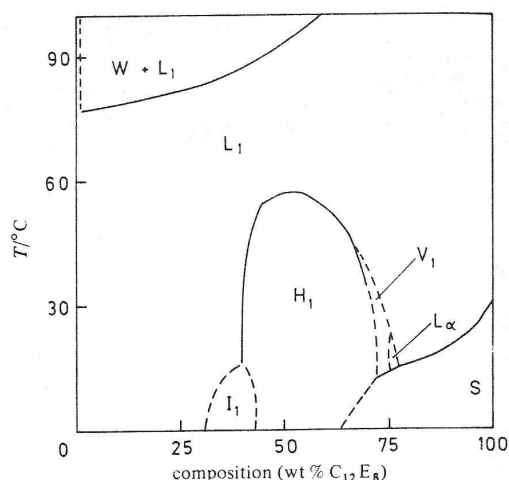
## 1. 서론

폴리옥시에톡실레이트(polyoxyethylate)는 실제로 가장 많이 사용되는 비이온 계면활성제 중의 하나이다. Brij 계열을 비롯하여 폴리옥시에틸렌을 솔비톨에스테르와 결합시킨 폴리소르베이트(polysorbate), 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌의 유도체인 폴록사머(poloxamer, 상업명은 Pluronic 계열), 그리고 알킬 페놀과 연결시킨 폴리옥시에틸렌알킬페놀 등은 정밀화학 산업이나 의약 산업에서 상당히 폭넓게 쓰이고 있는 핵심 물질이다 [1-3]. 이러한 사실은 폴리옥시에톡실레이트가 얼마나 중요한지를 잘 대변해준다.

폴리옥시에톡실레이트는 탄소 사슬에 에톡시 그룹 ( $-OCH_2CH_2$ )이 붙어 있는 구조를 가지고 있으며, 간단히  $C_iE_j$ 로 나타내기도 한다. 여기에서  $C_i$ 는 탄소 사슬의 길이,  $E_j$ 는 에톡시 그룹의 수를 말한다. 대체로  $i \geq 8$  일 때 계면활성을 나타내므로  $C_8E_3$ ,  $C_{12}E_5$ , ... 등은 훌륭한 비이온 계면활성제이다.

비이온 계면활성제 폴리옥시에톡실레이트는 매우 복잡한 상거동을 나타낸다. 예를 들면  $C_{12}E_8$ /물 2성분 계에서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 정규 마이셀( $L_1$ )과 역마이셀 ( $L_2$ ) 구조체 뿐만 아니라, 육방형( $H_1$ ), 입방 ( $I_1$ ), 층상( $L_\alpha$ ), 입방형 ( $V_1$ ) 등의 액정도 생긴다 [4-7]. 이것은 폴리옥시에톡실레이트와 물 분자 사이의 복잡한 서로 작용(interaction)의 결과이다. 분자들 사이의 서로 작용, 곧 분자 서로 작용(molecular interaction)

을 이해하는 것은 쉽지 않다. 그러나 분자 서로 작용이 잘 알려지면 자연 현상의 해석은 매우 정교해지면서도 간단할 것이다. 이런 이유로 분자 서로 작용에 대한 관심은 지대하다.



**Fig. 1.** Phase behavior of binary  $C_{12}E_8/H_2O$  system [4]. The symbols denote the following:  $L_1$ , normal micelles;  $L_2$ , reverse micelles;  $H_1$ , hexagonal liquid crystals;  $I_1$ , cubic liquid crystals;  $L_\alpha$ , lamellar liquid crystals;  $V_1$ , inverse cubic liquid crystals.

폴리옥시에톡실레이트 계열 중에서 두 개의 가장 작은 분자인 2-butoxyethanol 과 2-(2-

hexyloxyethoxy)ethanol 은 각각  $C_4E_1$ 과  $C_6E_2$ 로 표현되는데, 물과 섞일 때 전형적인 비이온 계면활성제인  $C_{12}E_8$  보다는 크기가 훨씬 작으므로 상대적으로 단순한 상 거동을 나타낸다 (Fig. 2 참조). 그러므로 폴리옥시에톡실레이트의 복잡한 상 거동과 열역학 성질을 더 잘 이해하기 위해서는  $C_4E_1$ ,  $C_6E_2$ 와 같은 폴리옥시에톡실레이트 계열의 가장 작은 분자들에 대한 성질이 규명되어야 한다. 그런데  $C_4E_1$  [8-10]과  $C_6E_2$  [11, 12] 수용액의 열역학적 성질에 대해서는 이제까지 많은 연구가 행해졌다. 본 논문에서는  $C_6E_2$  수용액의 과잉 부피에 대하여 고찰하였으며, 이에 대한 결과를 보고하고자 한다. 과잉 부피를 포함한 과잉 성질은 분자 서로 작용에 대한 정성적인 정보를 제공함으로 중요한 뜻을 갖는다.

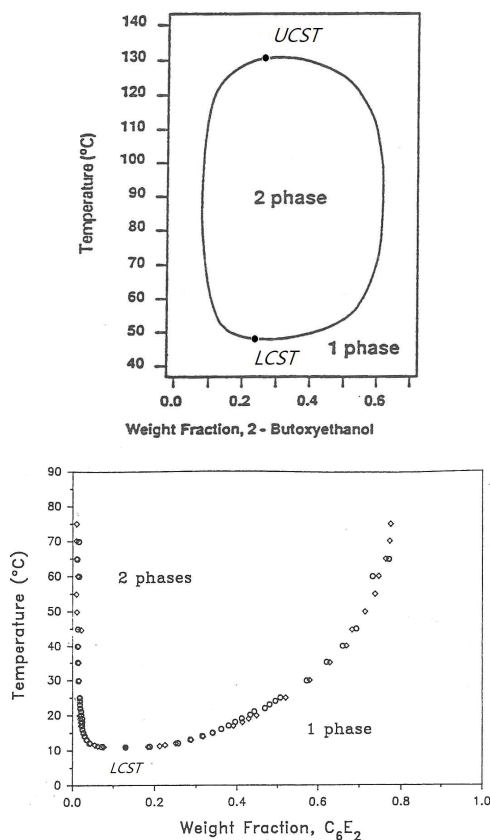


Fig. 2. Phase behavior of the binary systems of (a)  $C_4E_1$ /water [8] and (b)  $C_6E_2$ /water ( $\diamond$ ),  $C_6E_2$ /aq. 10 mM NaCl (O) [11].

$C_4E_1$ /물과  $C_6E_2$ /물 2성분 계에서는 온도가 아주 낮을 때에 용액 상태의 단일 상 영역 (single-phase region)이 나타나고, 온도가 높아지면서 성분들이 섞이지 않는 2상 영역 (two-phase region)이 등장한다. 그리고 온도가 더 높아지면  $C_4E_1$ /물 2성분 계에서와 같이 2상 영역은 닫힌 루우프(closed loop)로 된다. 2상 영역에서 가장 낮은 온도를 아래 임계 용액 온도(lower critical solution temperature)  $T_{lcst}$ , 가장 높은 온도를 위 임계 용액 온도(upper critical solution temperature)  $T_{ucst}$ 라고 한다.  $T_{lcst}$ 와  $T_{ucst}$ 는 임계 온도의 일종이며, 이 온도에서 계면활성제의 물 분율은 각각  $x_{lcst}$ 와  $x_{ucst}$ 로 나타난다.

아래 임계 용액 온도가 나타나는 것은 섞임 (mixing)에 있어서 부정적인 엔트로피 감소에 의해서 주도된다 [13].  $T_{lcst}$  아래의 온도에서는 섞임이 자발적이고 (섞임 깃스 자유 에너지 변화  $\Delta G_{mix}$ 는 음이고),  $T_{lcst}$ 의 위 온도에서는  $\Delta G_{mix} > 0$ 이며, 섞임 엔트로피 변화  $\Delta S_{mix}$ 는 음이다. (그러므로 섞임은 엔트로피 관점에서는 부정적이다).

아래 임계 용액 온도에서 부정적인 엔트로피 감소가 생기는 이유는 성분 사이에 강한 극성 서로 작용(strong polar interaction)이나 수소 결합(hydrogen bond)이 이루어진다는 것이다. 예를 들면 트리에탄올아민은 자신들끼리 수소 결합을 이루지 않는다. 그러나 이의 수용액에서는 트리에탄올아민이 물과 수소 결합을 하기 때문에 아래 임계 용액 온도가 관찰된다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

양친매성 분자 2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol는 Aldrich Chemical에서 구입하였다.  $C_6E_2$ 는 화학식  $CH_3(CH_2)_5(OCH_2)_2OH$ 에서 보는 바와 같이 소수성 사슬에 탄소가 6 개가 있고, 친수성 머리 그룹인 에톡실레이트는 2 개다. 이런 사실을 명백히 나타내고자  $C_6E_2$ 로 표기된다.  $C_6E_2$ 의 순도는 97% 이었으며, 더 이상의 정제 없이 사용되었다. 에탄올도 Aldrich Chemical에서 구입하였으며, 순도는  $\geq 99.5\%$  이었고, 이 화합물도 더 이상의 정제 없이 사용되었다. 물은 증류되고

탈이온(deionized) 되었다.

## 2.2. 밀도 측정

$C_6E_2$  수용액은 Fig. 2의 오른쪽 그림에서 알 수 있는 바와 같이 임계 온도의 일종인 아래 임계 용액 온도  $T_{lcs}$ 가  $10^\circ\text{C}$ 이다. 그러므로 실제적으로 수용액의 열역학적 특성을 고찰할 수 있는 온도 범위는  $0^\circ\text{C}$ 에서  $10^\circ\text{C}$  사이이므로  $6^\circ\text{C}$ 와  $9^\circ\text{C}$ 에서 실험을 수행하였다. 물이 용매일 때에는  $0^\circ\text{C}$  아래에서 상 거동 실험이 이루어지지 않는다. 물이 얼기 때문이다.

용액의 과잉 부피(excess volume)는 밀도를 측정 후 계산에 의하여 결정하였다. 순수한 성분이나 수용액의 밀도 측정은 Anton Paar DMA<sup>TM</sup> 5000 진동 튜브 밀도계(vibrating tube densitometer)에 의해서 이루어졌다. 진동-튜브 밀도계의 정밀도는  $\pm 0.01 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 으로 알려져 있으며, 온도는 밀도계에 내장된 항온조에 의해서  $\pm 0.005 \text{ K}$  수준에서 제어된다. (현재는 정확도와 정밀도가 현저히 개선되었다. 예를 들면 밀도의 정밀도는  $\pm 0.0001 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 온도의 정밀도는  $\pm 0.001 \text{ K}$ 이다).

수용액의 밀도는 다음 식으로 규정된다.

$$\rho = a + b\tau^2 \quad (1)$$

여기에서  $\tau$ 는 진동 주기이고,  $a$ 와  $b$ 는 표준 시료를 이용하여 보정되어야 할 상수이다. 상수  $a$ 와  $b$ 의 값은 표준 물질인 공기와 순수한 물의 측정된 밀도로부터 결정되었다. 이 값들을 이용하여 35 wt%와 65 wt% 에탄올 수용액의 밀도를 측정하여 문헌 값과 비교함으로써 보정 상수가 정확함을 확인하였다. Table 1은 이 결과를 보여 주고 있는데, 측정 값과 문헌 값의 오차는 기껏해야 0.03%에 불과하였다.

$C_6E_2$  수용액의 밀도를 측정하기 위해서  $C_6E_2$  농도에 따른 한 벌의 시료 (21 개)를 준비하였다. 이때 항온조를 이용하여 온도는  $\pm 0.01 \text{ K}$  수준에서 제어되었다. 그리고 측정 오차를 가능한 한 줄이기 위하여  $C_6E_2$  농도가 작은 시료부터 밀도를 측정하여 점차 농도가 큰 시료의 밀도가 측정되었다. 이런 순서로 진행하지 않으면, 곧 농도가 큰 시료를 측정하고, 다음에 이보다 작은 농도의 시료를 측정하면 농도 오차가 커질 수 있기 때문에 이를 방지하기 위함이다. 이렇게 측정된  $C_6E_2$  수용액의 밀도는 Table 2와 Fig. 3에 제시되어 있다.

$C_6E_2$  수용액의 과잉 부피  $V^E$ 는 과잉 부피의 정의에 기초하여 다음 식에 의하여 결정되었다 [14].

$$V^E = V - \left[ \frac{x_1 V_1 + x_2 V_2}{x M_1 + (1-x) M_2} \right] = \frac{x M_1}{\rho} - \frac{x M_1}{\rho_1} - \frac{(1-x) M_2}{\rho_2} \quad (2)$$

여기에서  $V$ 는 수용액의 부피,  $V_i$ ,  $M_i$ ,  $\rho_i$ 는 각각 성분  $i$ 의 몰 부피, 분자량과 밀도이다. 성분 1은  $C_6E_2$ 이고, 이의 몰 분율을  $x_1$ 인데, 간단히  $x$ 로 표기하였다. 그러므로 물의 몰 분율은  $1-x$ 이다. 첫 번째 등식 오른쪽 변 대괄호 [ ]는 수용액이 이상 용액일 때의 부피를 말한다. 식 (2)에 의해서 결정된 과잉 부피  $V^E$ 가 Table 2의 네 번째 열과 일곱 번째 열에 제시되어 있다.

## 2.3. 과잉 부피의 맞춤

측정된 과잉 부피는 다음과 같은 Redlich-Kister 다항식 [14]으로 맞춤되었다.

Table 1. Comparison of measured densities with literature values for aqueous solutions of 35 wt% and 65 wt% ethanol

Ethanol (wt%)	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		Error (%)
	Measured value	Literature value	
35	0.94494	0.94494	0
65	0.87975	0.87948	0.03

Table 2. Densities, mixture volumes, excess volumes, and partial molar volumes of  $x C_6E_2 + (1-x) H_2O$  at 279.15 K & 282.15 K, and atmospheric pressure

1-x	279.15 K			282.15 K		
	Density (g/cm <sup>3</sup> )	V (cm <sup>3</sup> /mol)	V <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> /mol)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	V (cm <sup>3</sup> /mol)	V <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> /mol)
1.000000	0.999897	18.02186	0.00000	0.999850	18.02270	0.00000
0.995039	0.999786	18.87838	-0.05348	0.999281	18.88792	-0.04723
0.989583	0.999690	19.81988	-0.11257	0.999228	19.82904	-0.10958
0.983557	0.998928	20.87808	-0.15977	0.997546	20.90282	-0.14429
0.976864	0.996023	22.09190	-0.17355	0.995208	22.10999	-0.16814
0.969388	0.994679	23.41601	-0.22069	0.993624	23.44087	-0.21232
0.960983	0.991651	24.94707	-0.23129	0.990389	24.97886	-0.22030
0.951464	0.991803	26.59597	-0.32836	0.990543	26.62980	-0.32020
0.940594	0.988341	28.58303	-0.33507	0.986801	28.62764	-0.32168
0.928064	0.990320	30.70476	-0.51167	0.988959	30.74702	-0.50704
0.913462	0.984385	33.44442	-0.45048	0.982591	33.50548	-0.43452
0.896226	0.981995	36.54829	-0.50803	0.980063	36.62033	-0.48989
0.875576	0.979634	40.26655	-0.57770	0.977602	40.35024	-0.55847
0.850384	0.977387	44.79800	-0.66740	0.975291	44.89427	-0.64848
0.818966	0.974328	50.49198	-0.73669	0.972120	50.60667	-0.71543
0.778689	0.971125	57.80138	-0.81582	0.968853	57.93693	-0.79429
0.725191	0.967832	67.51812	-0.91318	0.965062	67.71192	-0.86077
0.650685	0.963120	81.17248	-0.92750	0.960762	81.37170	-0.90776
0.539773	0.958206	101.52645	-0.92257	0.955828	101.77904	-0.90620
0.357143	0.952823	135.11875	-0.84092	0.950429	135.45909	-0.83021
0.000000	0.944297	201.50440	0.00000	0.941902	202.01677	0.0000

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^n a_i (x_1 - x_2)^i = x(1-x) \sum_{i=1}^n a_i (2x-1)^i \quad (3)$$

여기에서  $n$ 은 다항식의 차수보다 2가 작은 수인데, 실험 자료 맞춤에서는 보통  $n=5$ 를 넘어가지 않는다.

#### 2.4. 물 부피의 결정

$C_6E_2$ 와 물의 증량  $w_1$ 과  $w_2$ 를 화학 저울로 측정하여 시료를 만들고, 이 시료의 밀도  $\rho$ 를 밀도계로 측정하였다. 그러므로 물 부피  $V$ 는 다음

식에 의하여 결정될 수 있다.

$$V = \frac{w_1/M_1 + w_2/M_2}{d} \quad (4)$$

여기에서  $M_1, M_2$ 는 각각  $C_6E_2$ 와 물의 분자량이다.

### 3. 결과 및 고찰

$C_6E_2$  물 분을  $x$ 에 따른  $C_6E_2$  수용액의 측정된 밀도와 물 부피  $V$ 를 Fig. 3와 Table 2에 나

타내었다. 밀도는  $x$ 가 증가함에 따라 감소하였는데, 이는  $C_6E_2$ 의 밀도가 물의 밀도보다 작기 때문이다. 용액의 밀도가 실험 온도  $6^\circ\text{C}$ 와  $9^\circ\text{C}$ 에서 크게 다르지 않다. 이것은 온도차가  $3^\circ\text{C}$  밖에 되지 않기 때문이라고 생각된다. 밀도는 똑같은 온도에서 두 별의 측정 자료가 소개되어 있는데, 이를 통하여 실험 측정의 재현성을 살펴 볼 수 있다.  $x$ 가 같은 곳에서는 두 별의 측정치가 거의 같으므로 재현성이 우수함을 뒷받침한다.

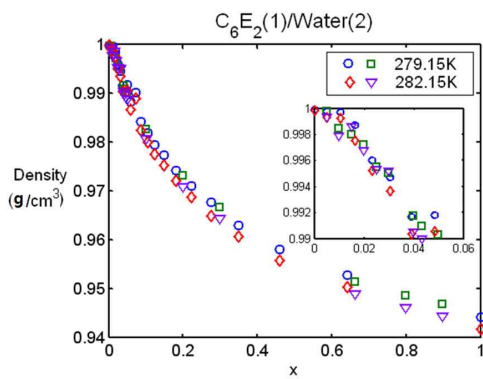


Fig. 3. Changes in densities of aqueous  $C_6E_2$  solutions with the mole fractions of the amphiphile.

물 부피  $V$ 는 몰 분율  $x$ 에 직선적으로 변하고  $x$ 가 증가함에 따라  $V$ 도 증가하였다. 밀도가 두 온도( $6^\circ\text{C}$ 와  $9^\circ\text{C}$ )에서 거의 같으므로  $V$ 도 이들 온도에서 거의 차이가 없었다.  $V$ 의  $x$ 에 대한 직선성은

$$V = Ax + B$$

로 나타낼 수 있으며, 상관계수가 두 온도에서 모두 0.9999이므로 정확히 직선이다. 여기에서 계수  $A$ 와  $B$ 는 예를 들면  $6^\circ\text{C}$ 에서  $A = 183.78$ ,  $B = 16.824$ 이다.

측정된 밀도와 식 (2)에 의하여 결정된 용액의 과잉 부피  $V^E$ 를 결정하였으며, 이를 Table 2의 4 번째 행 7 번째 행, 그리고 Fig. 5에 제시하였다. 과잉 부피  $V^E$ 는 두 온도 ( $279.15\text{ K}$ ,  $282.15\text{ K}$ )에서 모두 음의 편차(negative deviation)를 보이는데, 이것은  $C_6E_2$ 와 물 사이에 수소 결합 또는 끌어당기는 작용을 하기 때문이라고 생각된다. 끌어당기는 작용이 클수록 과잉 부피는 작아진다. 2성분 계

2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol/ $H_2O$ 에서 과잉 부피  $V^E$ 의 최소 값은  $x \approx 0.45$  정도에서  $279.15\text{ K}$  일 때  $-0.3365\text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $282.15\text{ K}$  일 때  $-0.3335\text{ cm}^3/\text{mol}$ 이다. 그러므로 이 조성에서 끌어당기는 작용이 가장 강하다고 여겨진다. 또한 온도가 상승함에 따라 상대적으로 활발해진 분자에 의한 부피 증가 때문에 밀도는 감소하고, 과잉 부피의 경우에도 온도가 높아지면 상대적으로 활발해지는 분자 운동으로 인해서 분자 사이의 거리가 멀어지면서  $V^E$ 가 작아진다.

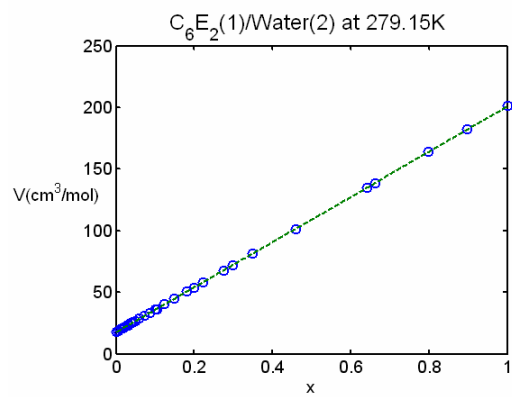


Fig. 4. Changes in molar volumes  $V^E$ 's of aqueous  $C_6E_2$  solutions with the mole fraction  $x$  of the amphiphile.

2성분 계  $C_6E_2(1)/H_2O(2)$ 의 과잉 부피  $V^E$ 로부터 성분의 부분 몰 부피  $\bar{V}_1$ 과  $\bar{V}_2$ 를 다음 식에 의하여 구할 수 있다 [14].

$$\bar{V}_i = V^E + V_i^\square + (1-x_i) \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_i} \right)_{T,P} \quad (5)$$

여기에서  $V_i^\square$ 는 순수한 성분  $i$ 의 몰 부피로서, Fig. 4에서  $x=0$ 과  $x=1$ 에서의 값이다. 식 (5)는 마지막 항에 편도함수를 포함하고 있다. 그러므로 이를 구하기 위해서  $V^E$ 를 맞추어야 한다. 이를 위하여 Redlich-Kister 식과 Padé 어림 식이 사용될 수 있는데, Redlich-Kister 식

$$V^E = x(1-x) \sum_{i=1}^n (2x-1)^n \quad (6)$$

이 상대적으로 간단하므로, 이를 이용하는 것이 편

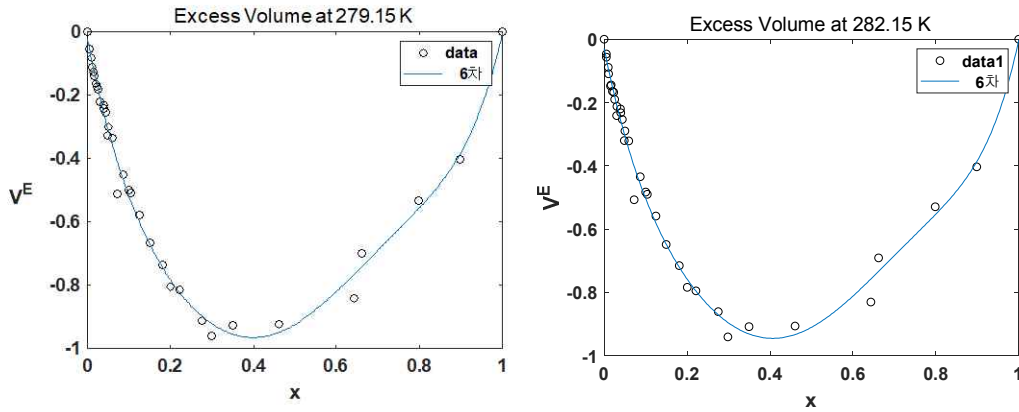


Fig. 5. Excess volumes of binary  $C_6E_2/H_2O$  systems with the amphiphile mole fraction  $x$  at 279.15 K (left) and 282.15 K (right).

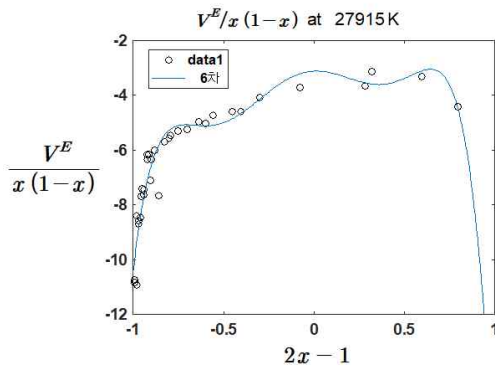


Fig. 6. An example of the fits of  $V^E$  to the Redlich-Kister equation with  $n=6$ .

리할 수 있다. Fig. 6은  $n=6$  일 때의 맞춤 결과를 보여준다. 곡선이 측정된 자료들을 잘 맞추고 있으나, 치명적인 약점이 관찰된다. 인위적인 파도 거동이 관찰되기 때문이다. 그러므로 Fig. 6에 보인 맞춤 곡선으로 대체하였다. 이 곡선은 물 분율  $x$  에 대한 6차 다항식으로서 279.15 K와 282.15 K 일 때 각각

$$V^E = 34.845x^6 - 96.163x^5 + 103.04x^4 - 57.87x^3 + 22.919x^2 - 6.7504x - 0.024736 \quad (7)$$

$$V^E = 38.402x^6 - 106.55x^5 + 113.97x^4 - 62.50x^3 + 23.24x^2 - 6.5444x - 0.029749 \quad (8)$$

인데, 측정된 자료를 훌륭하게 맞춤한다. 이때 맞춤의 평균 residual error는 각각 0.168과 0.181 이다. 식 (7)과 (8)의 단점은  $x=0$  과  $x=1$  에서  $V^E=0$  이어야 하는데, 이를 만족하지는 않는다는 것이다. 그러나 예를 들면 279.15 K일 때  $x=0$  에서의 값  $V^E = -0.024736$  은 residual error 범위에 있기 때문에 실제로  $V^E=0$  으로 간주될 수 있다.

Fig. 7은 성분 1인 양친매 분자  $C_6E_2$  와 성분 2인  $H_2O$  의 부분 몰 부피(partial molar volume)  $\bar{V}_1$  과  $\bar{V}_2$  를 보여준다. 부분 몰 부피  $\bar{V}_1$  과  $\bar{V}_2$  는 식 (5)와 식 (7), (8)에 의해서 결정되었다.  $\bar{V}_1$  의 조성에 따른 거동은  $\bar{V}_1$  에서는 단조롭게 증가하고,  $\bar{V}_2$  에서는 감소한다. 그리고 이런 추세는 279.15 K와 282.15 K에서 동일하다. 또한  $\bar{V}_1$  과  $\bar{V}_2$  에서 어떠한 특이점도 보이지 않는다. 이것은  $C_6E_2$  가 물 속에서 회합 구조를 갖지 않음을 말해주는 증거일 수 있다.

그런데 에탄올/물 2성분 계에서는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 특이점이 관찰된다. 다시 말하면 에탄올의 물 분율  $x \approx 0.08$  에서 에탄올의 부분 몰 부피는 최소 값을 나타낸다. 이것은 에탄올 ( $C_2H_5OH$ ) 분자끼리 모여 있는 것을 가리킬 수 있다 [15]. 그러나 이때 회합하는 분자 수가 작아서 회합 구조가 측정되기 어려운 상황이어서 규명되지

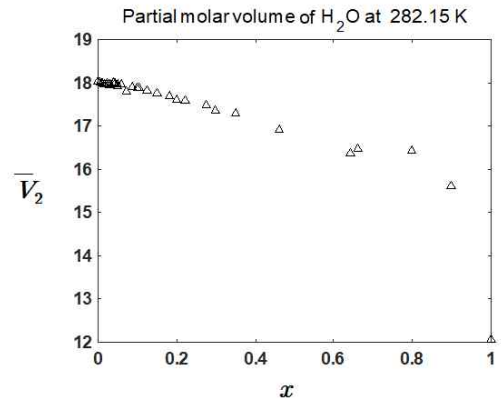
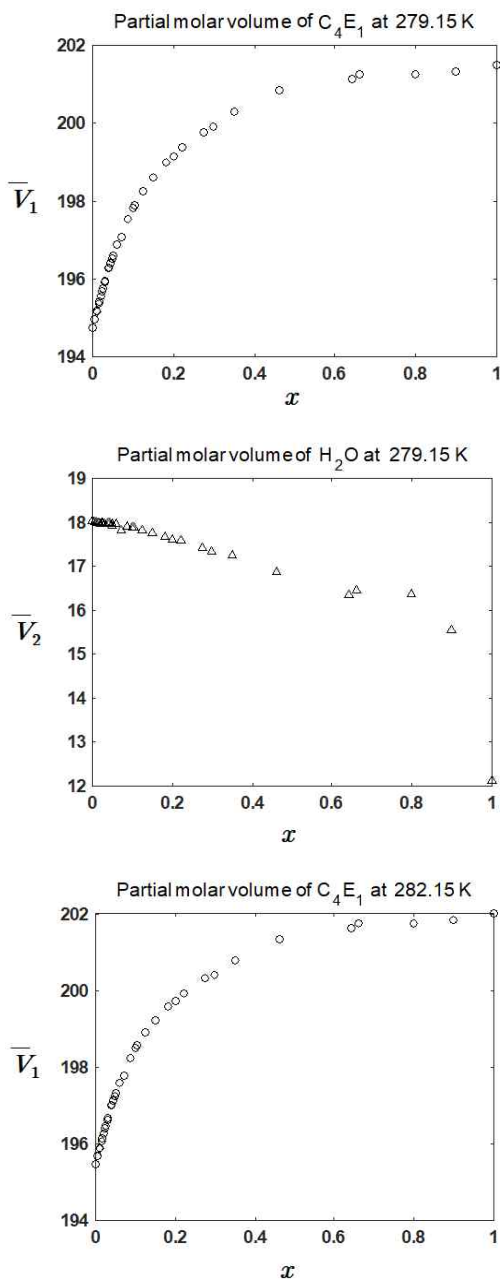


Fig. 7. Partial molar volumes  $\bar{V}_1$ 's of  $C_6E_2$  and  $\bar{V}_2$ 's of  $H_2O$  at 279.15 K and 282.15 K.

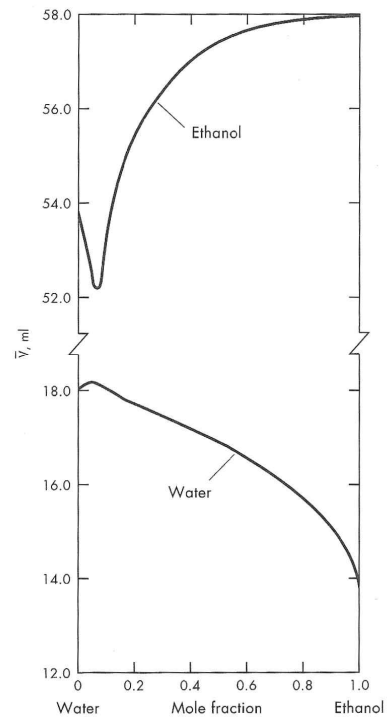


Fig. 8. Partial molar volumes of ethanol and water in aqueous ethanol solutions at 298.15 K [15].



못하고 있다고 여겨진다.

$C_6E_2$  와 동종 계열이며, 이보다 작은  $C_4E_1$  은 화학식이  $C_4H_9OC_2H_5OH$  로서 에탄올에 부틸기가 붙은 화합물이다.  $C_4E_1$  은 폴리옥시에틸렌(POE) 계열에서 가장 작은 분자로서 많이 연구되었다 [8-10, 16-19]. 그런데 수용액에서  $C_4E_1$  은 산란 실험에 의하여 clathrate structure를 갖는 것으로 관찰되었다 [20]. 구체적으로는, Fig. 9에 보인 바와 같이,  $C_4E_1$  의 몰 분율이 0.05 이하일 때에는  $C_4E_1$  분자(B) 하나에 물 분자 50 개가 결합한  $(H_2O)_{50}B$  구조가 나타나고, 몰 분율 0.05~0.02 에서는  $(H_2O)_{50}B$  구조와  $C_4E_1$  분자들이 회합한 clathrate structure가 공존하며, 몰 분율 0.02 이상에서는 clathrate structure만 관찰된다고 보고되었다.

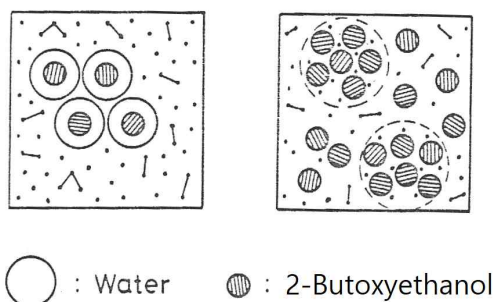


Fig. 9.  $(H_2O)_{50}B$  structures (left) and clathrate structures (right) observed in the binary  $C_4E_1/H_2O$  system [20].

수용액에서 에탄올  $C_2H_5OH$  와  $C_4H_9OC_2H_5OH$  (2-butoxyethanol,  $C_4E_1$ ) 은 회합 구조를 갖는 것이 예상되거나, 산란 실험을 통해서 관찰되었다. 회합 구조 생성에 있어서 에탄올은 부분 몰 부피를 통해서 예견되고, 2-butoxyethanol ( $C_4E_1$ ) 은 산란 실험을 통해서 관찰되었다. 그러나 2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol ( $C_6E_2$ ) 는 부분 몰 부피 측정을 통해서 회합 구조 생성이 예측되지 않았다.

#### 4. 결론

1 atm, 279.15 K, 282.15 K에서 2성분 계 2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol( $C_6E_2$ )/ $H_2O$ 의 밀도, 과잉 부피와 부분 몰 부피를 결정하고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 2성분 계 2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol ( $C_6E_2$ )/ $H_2O$ 의 밀도는  $C_6E_2$  의 몰 분율이 커짐에 따라 작아졌다. 이것은 순수한  $C_6E_2$  의 밀도가 물의 밀도보다 작기 때문에 예상되는 바이다.

- 2성분 계 2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol ( $C_6E_2$ )/ $H_2O$ 의 몰 부피  $V$ 는  $C_6E_2$  의 몰 분율에 따라 직선 거동을 보였다.

- 과잉 부피  $V^E$  는 음의 편차를 보인다. 이것은  $C_6E_2$  와 물 분자 사이에 끌어당기는 작용이 상대적으로 강함을 뜻한다. 그리고  $x \approx 0.45$  정도에서 최소 값을 나타내므로 이 조성에서 끌어당기는 작용이 가장 강한 것으로 추측된다.

- $C_6E_2$  의 부분 몰 부피  $\bar{V}_1$  은  $C_6E_2$  의 몰 분율이 커짐에 따라 단조롭게 증가하고, 물의 부분 몰 부피  $\bar{V}_2$  는 감소한다. 부분 몰 부피  $\bar{V}_1$  의 변화에서 어떤 특이점도 관찰되지 않았으며, 따라서  $C_6E_2$  의 분자 회합에 관하여 어떤 증거도 발견되지 않았다.

#### References

1. J-E. Cho, S-C Lee, J-K. Park, K-S. Kim, H-L. Shin, Y-R. Kim, N-H., Jeong, "Synthesis of Polyoxyethylene Reactive Surfactant Using Acrylic Acid and Properties of Water-based Adhesive", *Polymer(Korea)*, Vol.44, No.1, pp. 6-12, (2020).
2. S. H. Kim, S. R. Kim, H. Y. Yoon, I. H. Chang, Y. M. Whang, M. J. Cho, M. J. Kim, S. Y. Kim, S. J. Lee, Y. W. Choi, "Ploxamer 407 Hydrogels for Intravesical Instillation to Mouse Bladder Gel-Forming Capacity and Retention Performance", *Korean J. Urol. Oncol.*, Vol.15, No.3, pp. 178-186, (2017).

3. Y. Wang, J. Yao, G. Zhu, J. Militky, J. Marek, M. Venkataraman, G. Zhang, "A novel method for producing bi-component thermo-regulating alinate fiber from phase change material microemulsion", *Text. Res. J.*, Vol.90, pp.1038-1044, (2020).
4. D. J. Mitchel et al., "Phase Behavior of Polyoxyethylene Surfactants with Water," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, Vol.79, pp. 975-1000, (1983).
5. M. S. Álvarez, F. Moscoso, F. J. Deive, M. Á. Sanromán, A. Rodríguez, "On the phase behaviour of polyethoxylated sorbitan (Tween) surfactants in the presence of potassium inorganic salts," *J. Chem. Thermodyn.*, Vol.55, 151-158 (2012)
6. G. Bell, "Non-ionic surfactant phase diagram prediction by recursive partitioning," *Phil. Trans. Royal Soc. A*, Vol.374, 20150137 (2016).
7. B. Haddou, H. Benkhedja, K. T. Salles, J. P. Canselier, C. Gourdon, "Prediction of the cloud point of polyethoxylated surfactants and their mixtures by the thermodynamic model of Flory-Huggins-Rupert," *J. Disp. Sci. Technol.*, Vol.40, 1-8 (2019).
8. K. Y. Kim, K-H. Lim, "Fits of Scaling and *UNIQUAC* Equilibrium (*LLE*) Phase Compositions of the Binary Amphiphile 2-Butoxyethanol(1)+Water(2) Measured by the Phase volume Method," *J. Chemical Eng. Data*, Vol.46, No.4, pp. 967-973, (2001).
9. F. Elizalde, J. Garcia, M. Costas, "Effect of aggregates in bulk and surface properties: surface tension, foam stability, and heat capacities for 2-butoxyethanol + water", *J. Phys. Chem.*, Vol.92, No.12, pp. 3565-3568, (1988).
10. C. M. Ellis, "The 2-butoxyethanol-water system: Critical solution temperatures and salting-out effects", *J. Chem. Educ.*, Vol.44, No.7, pp. 405, (1967).
11. K-H. Lim, J. S. Reckely, D. H. Smith, "Liquid-Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of the Nonionic Amphiphile  $CH_3(CH_2)_5(OCH_2CH_2)_2OH$  and water", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.161, pp. 465-470, (1993).
12. H. H. Lai, L-J. Chen, "Liquid-Liquid Equilibrium Phase Diagram and Density of Three Water + Nonionic Surfactant  $C_{12}E_6$  Binary Systems", *Journal Chemical Eng. Data*, Vol.44, No.2, pp. 251-253, (1999).
13. I. C. Sanchez, M. T. Stone, "Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions and Blends" in *Polymer Blends*, Volume 1: Formulation. Edited by D. R. Paul and C. B. Bucknall, John Wiley & Sons, (2000).
14. K-H. Lim, *Thermodynamics (for Scientists and Engineers)*, Freeacademy, (2008).
15. G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, 6e, McGraw-Hill, New York, (1996).
16. G. Roux, G. Perron, J. E. Desnoyers, "Model Systems for Hydrophobic interactions: Volumes and Heat Capacities of n-Alkoxyethanols in Water," *J. Solution Chem.*, Vol.7, pp. 639-654, (1978).
17. W. Siu, Y. Koga, "Excess partial molar enthalpies of 2-butoxyethanol and water in 2-butoxyethanol-water mixtures", *Can. J. Chem.*, Vol.67, No.4, pp. 671-676, (1989).
18. G. Scatchard, G. M. Wilson, "Vapor-Liquid Equilibrium. XIII. The System Water-Butyl Glycol from 5° to 85°," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.86, No.2, pp. 133-137, (1964).
19. V. U. Onken, "Die thermodynamischen Funktionen des Systems Wasser/Butylglykol," *Z. Elektrochemie*, Vol.63, pp. 321-327, (1959).
20. N. Ito, T. Fujiyama, Y. Udagawa, "A Study of Local Structure Formation in Binary Solutions of 2-Butoxyethanol and Water by Rayleigh Scattering and Raman Spectra", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol.56, No.2, pp. 379-385, (1983).