

## 물-비이온성 계면활성제의 액액평형과 이를 이용한 o-Chlorophenol의 추출

이현송 · 이 혼

한국과학기술원 화학공학과  
(1993년 5월 19일 접수, 1993년 8월 19일 채택)

### Liquid-liquid Equilibria of Water-nonionic Surfactant and Extraction of o-Chlorophenol Using Liquid Coacervate

Hyun-Song Lee and Huen Lee

Dept. of Chem. Eng., KAIST, Taejeon 305-701, Korea  
(Received 19 May 1993; accepted 19 August 1993)

#### 요 약

비이온성 계면활성제인 Triton X-100과 물의 이성분계 액액평형 데이터를 압력 1 atm, 5, 10과 15 MPa에서 측정하였다. 이 이성분계의 LCST는 전 압력에서 약 66°C로 나타났다. 또한 o-chlorophenol을 첨가하여 삼성분계의 액액평형을 측정한 결과 o-chlorophenol이 계면활성제가 과량으로 포함된 코아세르베이트상에 선택적으로 농축되어 분배계수가 110까지 되었다. Brij30, C<sub>6</sub>E<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>E<sub>1</sub> 수용액에서도 유사한 경향을 보였으며 o-chlorophenol의 분배계수 최대치는 각각 200, 200, 290이었다. 비이온성 계면활성제를 포함하는 수용액에서 공해유기물질의 분배계수는 압력이 증가함에 따라 감소하며, 온도가 증가함에 따라 증가하는 일반적인 경향을 나타내었다. Triton X-100과 물의 이성분계 액액평형 실험치를 Flory-Huggins식으로부터 계산된 예측치와 비교하였고, 이 식에 내재된 interaction energy parameter,  $\chi$ 는 두 개의 매개변수를 사용하여 온도의 함수로 나타내었다.

**Abstract**—Liquid-liquid equilibria(LLE) were measured at pressures of 1 atm, 5, 10 and 15 MPa for the binary system of water and Triton X-100, which is known as a nonionic biological surfactant. The LCST of this binary system was found to be about 66°C at all pressure investigated in this study. Tertiary LLE were also measured with addition of o-chlorophenol. Considerable amount of o-chlorophenol was selectively concentrated in the coacervate phase having nonionic surfactant in large excess. The partition ratio between two phases for this tertiary system increased up to 110. The Brij30, C<sub>6</sub>E<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>E<sub>1</sub> aqueous solutions showed similar trends as an Triton X-100 aqueous solution and the corresponding partition ratios were 200, 200 and 290, respectively. The experimental LLE data of the Triton X-100 and water binary system were compared with the predicted values calculated from the Flory-Huggins equation. The interaction energy parameter,  $\chi$ , existing in the Flory-Huggins equation was expressed as a function of temperature using two adjustable parameters.

## 1. 서 론

공해물질에 대한 처리 방법은 세 단계를 거치며, 이 중 마지막 처리과정은 단위 조작인 경우가 많다[1]. 특히 추출을 이용한 경우가 많으며 이 때 사용되는 유기용매로 계면활성제를 이용한 방법들이 문헌에 소개된 바 있다[2]. Gullickson 등[2]에 의하면 비이온성 계면활성제를 포함하는 수용액을 cloud point 이상으로 온도를 올릴 경우, 상분리가 일어난다고 하였다. 이러한 현상은 비이온성 계면활성제의 대부분에 포함되어 있는 oxyethylene chain을 포함하는 물질에서 많이 관찰되고 있다. 또한 이 수용액에 유기용질을 첨가하는 경우에 유기용질은 계면활성제가 과량으로 함유된 상(이하 코아세르베이트상)으로 농축된다는 사실도 보고하였다. 또한 계면활성제가 다량으로 존재하는 코아세르베이트상과 소량으로 존재하는 상(이하 희석상)에서 유기용질의 분배계수가 500까지 될 수 있음을 발표하였다. 또한 분배계수가 온도에 따라 값이 크게 변하는 것을 관찰하였다. 비이온성 계면활성제를 포함하는 계에서 유기용질의 분배에 대한 기초로서 이 계에 대한 상평형의 고찰과 이에 대한 모델링을 John 등[3]이 언급하였고, Corti 등[4-6]은 laser-light scattering을 이용하여 비이온성 계면활성제와 물의 이성분계에 대한 정적, 동적 임계물성을 구하였다. Mitchell 등[7]은 polyoxyethylene계에 속하는 다양한 종류의 계면활성제에 대한 상평형도를 조사하였고, 이를 이용하여 마이셀과 계면활성제의 구조에 따른 상평형도를 유추하였다. Saeki 등[8]은 oxyethylene계를 포함한 poly(ethylene glycol)과 물과의 이성분계의 상태도가 closed loop모양이 됨을 보고하였다. 이와 관련하여 본 연구에서는 비이온성 계면활성제를 포함하는 수용액의 상평형과 유기용질인 *o*-chlorophenol의 분배에 관한 실험을 수행하였다. 비이온성 계면활성제로 Triton X-100, Brij30을 사용하였으며 계면활성제와 유사한 LCST현상을 보이는 작은 분자량의  $C_6E_2$ ,  $C_4E_1$ 도 조사하였고 유기용질의 모델 화합물로는 *o*-chlorophenol이 사용되었다. 상압에서의 고압에서의 상평형 실험을 수행하여 압력과 온도에 따른 상평형의 변화를 관찰하였으며 Flory-Huggins식을 사용하여 상관관계를 구하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. Coacervate

비이온성 계면활성제 수용액은 대부분이 어느 특정 온도 이상에서 뿌옇게 된다. 이러한 현상은 주로 상변이가 발생하는 점에서 생기는데 이 온도를 cloud point

라고 한다. 비이온성 계면활성제 수용액을 cloud point 이상으로 온도를 올리면 한 상으로 존재하던 용액이 두 상으로 갈라지는데 이런 현상은 비이온성 계면활성제를 포함하는 용액에서 거의 모든 경우에 대해 관찰이 된다. 뿐만 아니라 계면활성제와 비슷한 분자구조를 가지고 있지만 amphiphilicity가 작아서 실제로 계면활성이 없는 고분자에서도 관찰된다. 상분리가 되면 코아세르베이트상이라고 불리우는 계면활성제가 다량으로 존재하는 상과 계면활성제의 농도가 낮은 희석상으로 갈라진다. 온도를 올려서 상이 갈라지는 경우, 이 계에 대한 최소의 cloud point를 LCST(lower critical solution temperature)라고 하며 온도를 올려서 상이 하나로 합쳐질 때는 UCST(upper critical solution temperature)라고 한다.

일반적으로 비이온성 계면활성제로 이루어진 수성인 상계에서 계면활성제의 농도는 코아세르베이트상에 무게비로 20%이상인 경우가 많고 희석상에서는 0.1% 이하인 경우가 대부분이다. 문헌에 의하면 코아세르베이트상은 마이셀 용액 또는 계면활성제 응집체이고 희석상은 monomer를 포함하고 있다[3]. 비이온성 계면활성제를 포함하는 수용액의 상태도는 상당히 복잡한데 우리가 관심을 가지고 있는 cloud point현상은 전체 상태도에서 일부분에 해당한다. Cloud point 이상에서 두 상 이상이 관찰되는 경우가 있는데 그 이유는 주로 계면활성제가 polydisperse하여 분자량이 다른 물질들 사이에 평형을 이루기 때문이다.

비이온성 계면활성제를 이용해서 단백질과 같은 생리활성물질을 분리하고자 하면 생리활성을 유지할 수 있는 온도범위 근방에서 cloud point가 나타나는 계면활성제가 필요하다. 만약 이러한 문제를 해결하기가 어렵다면 수성이상계에 염을 첨가하여 수성이상계의 상변화를 유도하였던 것처럼 계면활성제 수용액에도 염을 첨가하여 수용액의 cloud point를 낮추는 방법을 시도할 수 있다[9]. 본 연구에서는 공해물질의 분리에 대한 방법으로서 코아세르베이트계를 다루었다.

### 2-2. 상분리

비이온성 계면활성제가 어떠한 분자간의 인력으로 인해서 상분리가 되는가에 대한 정확한 지식이 아직까지는 결여되어 있다. 계면활성제가 주로 고분자 물질이기 때문에 고분자의 개념이 도입된 열역학으로 해석이 가능하다. 비이온성 계면활성제의 경우는 이온성 계면활성제처럼 주요한 힘으로 작용하는 정전기적 인력과 같은 특정한 요인이 없기 때문에 열역학적 해석에 어려움이 있다. 그러나 비이온성 계면활성제에서, poly(ethylene glycol)구조를 포함하는 계면활성제의 경우는 일반적인

특성이 있기 때문에 가능한 설명을 찾아낼 수 있다. Oxy-ethylene 구조를 포함하는 계면활성제의 경우에 상평형 특징이 head group과는 별로 상관없는 비슷한 모양을 나타내고 있다. 뿐만 아니라 계면활성이 적지만 ethylene glycol 구조를 포함하고 있는 작은 분자량의 물질들, 예를 들면 ethylene glycol monobutyl ether( $C_4E_1$ ), 2-(2-hexyloxyethoxy) ethanol( $C_6E_2$ ),  $C_5E_2$ ,  $C_6E_3$  등도 계면활성제와 마찬가지로 LCST를 가지고 있음은 물론이고 희석상과 코아세르베이트상의 특성도 비슷하다. 흥미로운 사실은 순수한 poly(ethylene glycol)과 물만으로 이루어진 계도 이와 비슷한 특성을 보인다는 점이다. 따라서 이들 계에 적용될 수 있는 공통적인 인자를 발견할 수 있다.

본 고에서는 우선 가장 기본적인 모델로 Flory-Huggins식[10]을 사용하여 상관관계를 구하였고 interaction energy parameter인  $\chi$ 는  $\chi = a + b/T$ 의 식을 사용하였다. 이 때  $a$ 와  $b$ 는 상관관계를 구하는 계수이며  $T$ 는 온도이다.

### 3. 실험장치 및 실험방법

#### 3-1. 실험장치

코아세르베이트를 이용한 고압에서 유기용질의 분리에 대한 연구를 수행하기 위해서 고압용 상평형 장치를 특별히 제작하였으며 이 장치에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 장치는 크게 시료주입부, 평형조, 압력조절부, sampling valve, air bath 등으로 나누어져 있다. 상평형 장치는 500 bar까지 사용 가능하도록 제작하였으며 최대 550 bar까지 검사결과 이상이 없음을 확인하였다. 평형조에는 상분리 현상이 육안으로 관찰이 가능하도록 1000 bar까지 견딜 수 있는 sapphire window (직경 2", 두께 1")를 장치 앞면에 부착하였다. 또한 평형조내에 황동으로 제작한 피스톤을 설치하여 실험압력을 자동조절하였다. 특히 고압실험시 leak발생을 방지하기 위해서 피스톤 외부 및 평형조 내부의 표면을 특수가공하였으며 피스톤주위에 바이톤 o-ring을 사용하였다. Leak를 검사하기 위해서 실험이 수행되는 부분에 ethanol(Aldrich제품, HPLC용)을 넣고 반대편쪽 가압제가 들어가는 부분에 물(Aldrich제품, HPLC용)을 넣어 실험조건과 같은 상황을 유지한 후 실험이 수행되는 쪽에서 시료를 채취하여 GC(HP 5890 series II)로 분석해본 결과 물에 대한 피크가 검출되지 않아 가압제인 물이 피스톤의 외벽을 통해서 실험이 수행되는 반대쪽으로 새어나오지 않는 것을 확인하였다. 장치의 상부에는 압력계(Heise model CMM-104957)를 설치하여 압력을 측정하였다. 측면에는 thermocouple(Cole Parmer제품

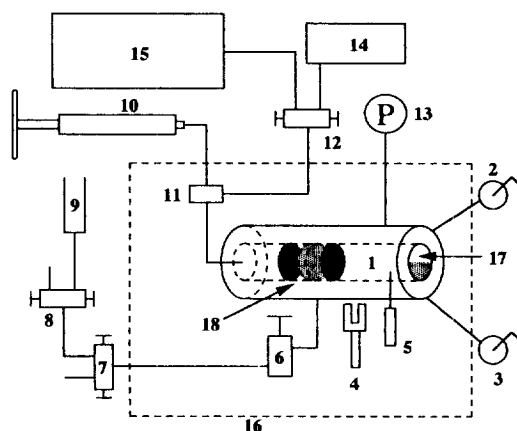


Fig. 1. High pressure equilibrium apparatus.

- |                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| 1. Equilibrium cell | 10. Hand pump       |
| 2. Sampling valve   | 11. T-Connector     |
| 3. Sampling valve   | 12. Three-way valve |
| 4. Magnetic stirrer | 13. Pressure gauge  |
| 5. Thermocouple     | 14. Water reservoir |
| 6. Two-way valve    | 15. $\mu$ -LC Pump  |
| 7. Three-way valve  | 16. Air bath        |
| 8. Three-way valve  | 17. Sapphire window |
| 9. Sample reservoir | 18. Movable piston  |

944-956)을 삽입하여 장치내의 온도를 측정하였다.

분석은 UV spectrophotometer(Cary3, Varian)와 HPLC(Waters 501 HPLC pump, Waters 486 Tunable Absorbance Detector)를 사용하였다.

#### 3-2. 실험

##### 3-2-1. 시약

실험에 사용된 시약들은 Triton X-100(polyethylene glycol tert-octylphenyl ether), Brij30(polyoxyethylene 4 lauryl ether),  $C_4E_1$ (ethylene glycol monobutyl ether),  $C_6E_2$ [2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol]과 o-chlorophenol이다. Triton X-100, Brij30,  $C_4E_1$ 은 Sigma제품이다.  $C_6E_2$ 는 Aldrich제품이며 보증된 순도는 99%이다. HPLC로 분석할 때 이동상으로 사용된 acetonitrile은 Merck제품이며 gradient grade로 보증된 순도는 99.8%이상이다. o-Chlorophenol은 Junsei제품이며 이차증류된 시약으로 보증된 순도는 99.0%이다. 모든 시약은 정제과정없이 공급받은 상태 그대로 사용하였다.

##### 3-2-2. 분석

Triton X-100+물의 상평형과 Brij30,  $C_6E_2$  수용액에서 o-chlorophenol의 분배에 대한 UV분석은 270 nm에서 수행하였다. Triton X-100 수용액과  $C_4E_1$  수용액에서 o-chlorophenol의 분배에 대한 HPLC 분석조건은 이동

상으로는 acetonitrile(gradient grade, 99.8%, Merck 제품)과 3차 중류수를 부피비로 40%와 60%로 혼합하여 사용하였다. 분석에 사용된 컬럼은  $\mu$  Bondapak C18 125 Å 10  $\mu$ (Waters 제품)를 사용하였다. 이동상의 유속은 두 계에 대해서 모두 0.9 ml/min로 흘려 보내주었다.  $C_4E_1$  수용액에서 o-chlorophenol의 분배경우는 검출기의 파장을 255 nm로 하여 시료를 분석하였고 Triton X-100 수용액에서 o-chlorophenol의 분배경우는 270 nm에서 분석하였다.

### 3-2-3. 상압실험

상압에서는 Triton X-100+물의 이성분계 상평형과 이를 이용한 o-chlorophenol의 분리, Brij30,  $C_4E_1$ ,  $C_6E_2$  수용액에서 o-chlorophenol의 분리에 관한 실험을 수행하였다. 시료를 만들어 혼합한 후 원하는 조건에서 시료를 충분한 시간동안 방치하였는데, 미리 screening 실험을 수행해 본 결과 24시간이면 평형에 충분히 도달하는 것을 알 수 있었기 때문에 모든 실험을 24시간 후에 종료하였다. 실험이 완료되면 윗상은 피펫을 사용하여 채취를 하였고 아랫상은 주사기를 사용하였다.

### 3-2-4. 고압실험

고압에서는 Triton X-100+물 이성분계의 상평형과 이를 이용한 o-chlorophenol의 분리에 관한 실험을 수행하였다. 설정 온도와 압력의 조절은 각각 온도제어기와  $\mu$  LC pump, handpump를 이용하였으며 온도제어기에서 발생하는 오차는  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  였다. 압력에 대한 조절은 우선 온도의 조절이 완료후에  $\mu$  LC pump와 handpump를 사용하였다. 압력과 온도가 원하는 값이 된 후에 평형 조내에 들어있는 magnetic stirring bar를 회전시켜 장치내의 시료를 혼합하였다. 혼합이 완료된 시료를 평형 상태가 될 때까지 실험조건과 압력에서 방치하였는데 여기서도 상압의 실험과 마찬가지로 24시간이 지난 후에 sampling valve를 통하여 시료를 채취하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

Triton X-100과 물에 대한 상평형 실험을 1 atm, 5, 10과 15 MPa에서 수행하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 계의 경우는 윗상이 회석상이 되고 아랫상이 코아세르베이트상이다. 이 그림으로부터 Triton X-100+물의 이성분계의 LCST는  $66^\circ\text{C}$ 임을 알 수 있다. 압력이 높아질수록 회석상과 코아세르베이트상의 농도 차이가 줄어들는데 이렇게 되면 압력이 높아짐으로서 그 계의 LCST가 높아지는 효과를 얻게 된다. 온도가 낮을 때는 압력에 의한 농도의 차이가 큰데 온도가 올라감에 따라 그 차이가 작아진다. 온도가 낮을 때는, 즉 상분리에 관련된 에너지가 낮을 때는 압력에 의한 물분자 구조변화가

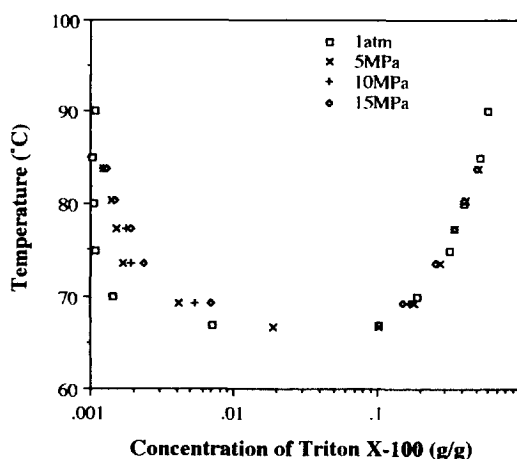


Fig. 2. Phase equilibria of the Triton X-100+water system at 1 atm, 5 MPa, 10 MPa and 15 MPa.

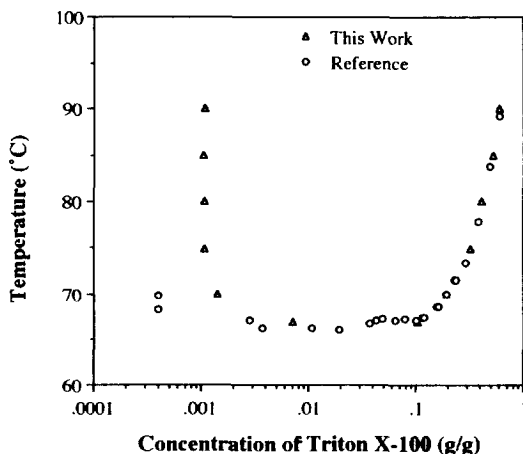


Fig. 3. Comparison of this work's data with reference data for the Triton X-100+water system at 1 atm.

상대적으로 크기 때문에 압력에 의한 영향이 크게 나타나고 온도가 높은 경우에는 상분리에 필요한 에너지가 크기 때문에 같은 크기만큼 작용하는 압력에 대한 영향이 온도가 낮을 때에 비해서 적게 나타난다. Fig. 3에서는 실험결과와 아울러 문헌[11]에 발표된 실험결과를 동시에 나타내었는데 문헌결과와 여기서 수행한 결과가 다르지 않음을 알 수 있어 실험수행 방법에 이상이 없음을 보여주고 있다. 코아세르베이트상은 문헌의 결과와 잘 일치하게 보이지만 농도가 낮은 회석상에서는 차이가 있다. 문헌에서 제시한 회석상 두 개의 데이터가 본 연구에서 조사한 값과는 상당히 떨어져 있다. 이것은 문헌과 본 연구의 근본적인 실험방법 차이때문에 발생한 것으로 판단된다. 그 이유로는 문헌의 방법은 우선 원

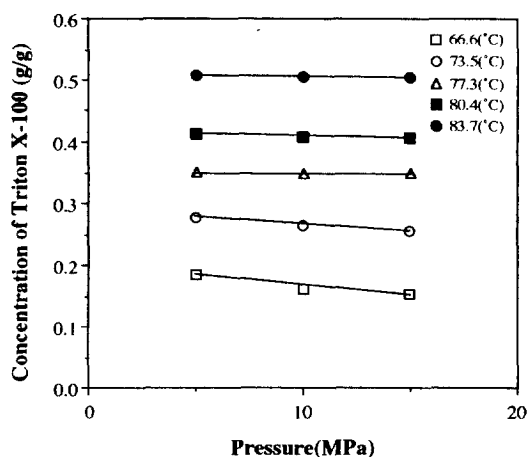


Fig. 4. Concentration of Triton X-100 as a function of pressure at five different temperatures.

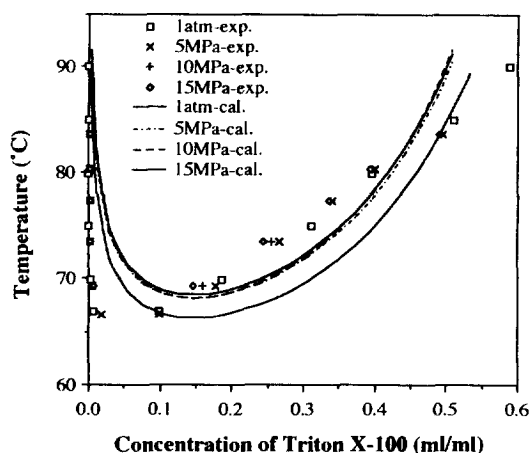


Fig. 5. Phase equilibria of the Triton X-100+water system at 1 atm, 5 MPa, 10 MPa and 15 MPa: experimental (symbols) & calculated (curves) values.

하는 농도의 시료를 만든 후 이것의 온도를 높여가면서 한 상에서 두상으로 바뀔 때 나타나는 cloud point를 시각적으로 관측하였다. 반면에 본 연구에서는 적당한 농도의 시료를 만든 후 이것을 원하는 온도에서 평형이 될 때까지 놓아둔 후 회석상과 코아세르베이트상의 농도를 측정하였다. 위의 두 방법이 농도가 높은 코아세르베이트상에서는 일치하는 반면에 농도가 낮은 회석상에서는 상당한 차이를 보이는 이유는 문헌에서 수행한 방법으로는 농도가 낮은 ( $10^{-3}$  g/g) 범위에서 cloud point를 정확히 관찰하기 어렵고 더욱이 단순한 시각적인 관찰로 실험을 수행했기 때문에 정확도에 한계가 있다. 이와 같은 이유로 문헌에서는 매우 낮은 농도에서의 실

Table 1. Interaction energy parameters,  $\chi = a + b/T$

Pressure	a	b	LCST(°C)
1 atm	1.348691	-43.97099	66.24
5 MPa	1.301841	-42.03339	68.13
10 MPa	1.279370	-40.50918	68.15
15 MPa	1.296277	-41.87049	68.49

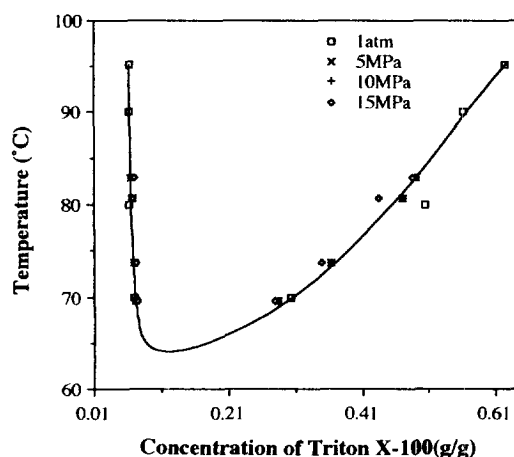


Fig. 6. Tertiary phase equilibria of the Triton X-100+water+o-chlorophenol system at 1 atm, 5, 10 and 15 MPa.

험치를 보고하지 않은 것으로 사료된다. Fig. 4에서는 코아세르베이트상에서 압력이 높아짐에 따라 농도가 낮아지는 것을 보여주고 있다. 온도가 올라감에 따라 압력에 따르는 농도변화의 폭이 준다는 것도 확실히 알 수 있다. 즉 압력의 증가에 따르는 농도변화의 기울기가 점점 0에 가까워짐을 알 수 있다.

Fig. 5에서는 Flory-Huggins식을 이용하여 Triton X-100과 물의 이성분계에 대한 상관관계를 구한 결과를 보여주고 있다. Interaction energy parameter인  $\chi$ 는  $\chi = a + b/T$ 의 식을 사용하였다[10]. 각각의 계에 대해서 계산된 a와 b를 Table 1에 나타내었다. 이 식을 이용하여 계산하였을 때 LCST는 1 atm일 때는 66.24°C, 5 MPa일 때는 68.13°C, 10 MPa일 때는 68.15°C, 15 MPa일 때는 68.49°C였다. 모델식을 통해서 구한 값과 실험값이 어느정도 차이를 보이는데 그 이유는 계면활성제의 분자량이 Flory-Huggins식에서 고려하는 만큼 크지 않고, 둘째로 계면활성을 띄고 있는 물질은 Flory-Huggins식에서 가정된 freely jointed chain이 아닌 마이셀을 형성하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 6에서는 o-chlorophenol이 있는 삼성분계의 경우, Triton X-100+물의 이성분계 상평형에 대해서 나타

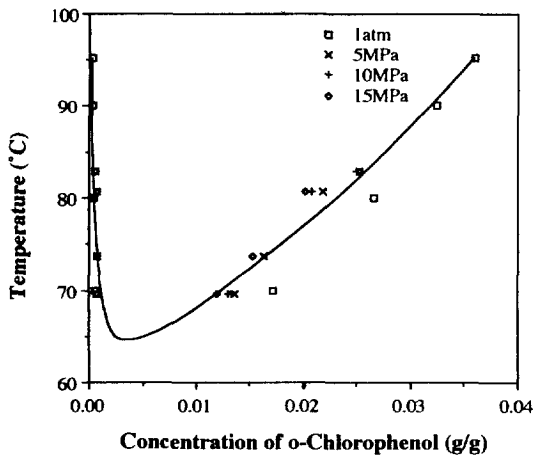


Fig. 7. Partitioning of o-chlorophenol in Triton X-100 aqueous solution at 1 atm, 5, 10 and 15 MPa.

내었는데 Triton X-100의 희석상에서 농도가 이성분계에 비해서 삼성분계에서 약 10배 정도 증가했다. 여기서도 압력에 따른 상평형의 변화는 Triton X-100과 물의 이성분계에서 보여준 경향과 비슷하다. 농도의 증가에 o-chlorophenol이 어떠한 영향을 미치는가를 정성적으로 고찰해 보면 극성을 띄고 있는 o-chlorophenol이 코아세르베이트상에 응집이 되는 것 외에 희석상에 마이셀을 형성할 수 있는 core로써의 역할도 수행하여 일부 계면활성제가 코아세르베이트상에서 빠져나와 희석상에 존재할 수 있는 근거를 만들어 주기 때문으로 사료된다.

Triton X-100+물계에서 o-chlorophenol의 분배 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림으로부터 분배 현상이 계면활성제의 농도와 밀접한 관계를 맺고 있음을 알 수 있다. o-Chlorophenol의 농도 곡선이 Triton X-100의 농도곡선과 아주 유사한 모양을 보이고 있다. 또한 압력에 대한 농도의 영향도 계면활성제의 양상과 비슷하다. 압력을 높이면 희석상과 코아세르베이트상의 농도차가 줄어들고 온도가 올라가면 압력에 대한 영향이 줄어든다. 이것은 o-chlorophenol이 계면활성제 응집체에 농축이 되기 때문이다. o-Chlorophenol의 분배계수를 Fig. 8에 나타내었는데 분배계수가 최대 110의 값을 갖는다. 온도에 대한 의존성을 보면 온도가 높아질수록 분배계수가 높아지는 것을 알 수 있다. 압력이 높을수록 분배계수가 줄어드는데 이것은 앞에서 설명한대로 압력이 증가하면 희석상과 코아세르베이트상의 계면활성제 농도차가 줄기 때문에 분배계수도 감소한다. 상압과 고압에서 차이를 보면 1 atm과 5 MPa 차이와 1 atm과 15 MPa의 차이가 별로 없다는 사실을 관찰할 수 있다. 따라서 압력에 대한 영향은 낮은 압력에서 그 변화가 일

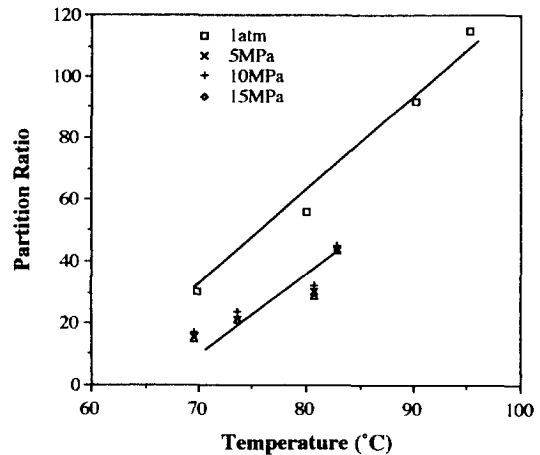


Fig. 8. Partition ratio(bottom/top) of o-chlorophenol in Triton X-100 aqueous solution at 1 atm, 5, 10 and 15 MPa.

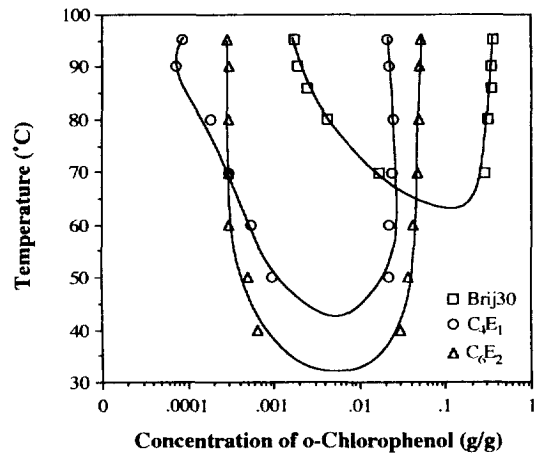


Fig. 9. Partitioning of o-chlorophenol in Brij30, C<sub>4</sub>E<sub>1</sub> and C<sub>6</sub>E<sub>2</sub> aqueous solution at 1 atm.

어난 후 그 후의 압력의 증가에 대해서는 변화가 둔감해진다는 것으로 생각된다. 온도에 대한 변화를 보면 고압과 상압에서 온도에 따른 분배계수의 기울기가 같다.

Fig. 9에서는 Brij30, C<sub>4</sub>E<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>E<sub>2</sub> 수용액에서 o-chlorophenol의 분배에 대한 것을 나타내었다. Brij30 수용액의 경우는 Triton X-100의 경우와 유사한 그래프를 보여 주지만 한 가지 다른 점은 상의 위치가 바뀐 것이다. Triton X-100 수용액의 경우에는 아랫상, Brij30은 위상이 코아세르베이트상이다. 이러한 상의 위치 전환은 물질의 밀도에 기인한다. Triton X-100은 물보다 무거운데 반해 Brij30은 물보다 가볍기 때문에 위와 같은 현상이 발생한다. Fig. 10에서는 Brij30, C<sub>4</sub>E<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>E<sub>2</sub> 수용

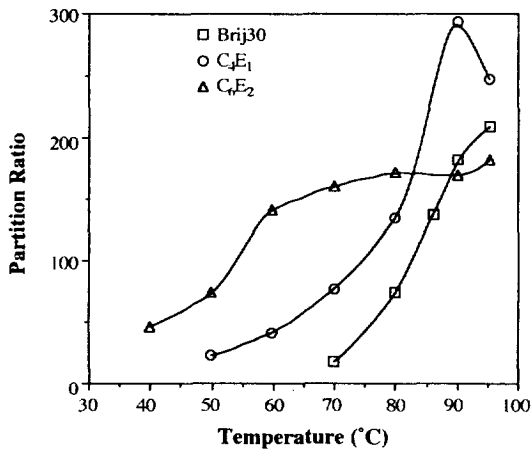


Fig. 10. Partitioning ratio(top/bottom) of o-chlorophenol in Brij30, C<sub>4</sub>E<sub>1</sub> and C<sub>6</sub>E<sub>2</sub> aqueous solution at 1 atm.

액에서 o-chlorophenol 분배계수와 온도의 관계를 나타내었다. Brij30의 경우에 온도와 분배계수가 거의 직선적으로 비례한다는 것을 알 수 있다. Brij30의 경우 분배계수는 30에서 200까지이며 이것은 Triton X-100 수용액의 경우와 비교하여 약 3-5배 높은 값이다. Brij30이 더 큰 이유로는 상분리 기작의 원인이 oxyethylene 고분자 체인에 의한 물분자의 구조화에 의한 것이고 또 유기용질이 계면활성제에 응집이 되므로 계면활성제의 분자구조중 oxyethylene 고분자 체인과 소수성 부분인 saturated carbon의 비가 큰 쪽이 분배계수가 클 것으로 사료된다. Brij30은 그 구조가 4-lauryl ether(C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>)로, saturated carbon과 oxyethylene의 비가 12:4로 Triton X-100이 10:8 정도인 것에 비해서 saturated carbon과 ethylene glycol의 비가 더 크다. 더욱이 계면활성제의 소수성으로 작용하는 부분에 Triton X-100은 벤젠링이 포함되어 상당히 큰데 반해서 Brij30은 saturated carbon이어서 상대적으로 작기 때문에 위의 효과에 추가적인 영향을 미치게 한다.

C<sub>4</sub>E<sub>1</sub>계도 Brij30의 경우처럼 윗상이 코아세르베이트상이 되고 아랫상이 희석상이 된다. 다른 계에서는 LCST만이 관찰되고 UCST의 관찰이 어려워 온도 올라감에 따라 계속적으로 분배계수가 증가하고 있으나 이 계는 UCST가 약 130°C 여서 80°C 이상의 온도에 대해서 분배계수가 감소하여 전체적으로 윗상과 아랫상의 농도곡선이 폐곡선의 형태를 이룬다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 UCST까지 완전한 데이터를 구하지 않아서 폐곡선이 구해지지 않았지만 95°C의 데이터를 볼 때 폐곡선이 될 경향을 보인다. Fig. 10을 보면 이러한 경향을 확인할 수 있다. 온도가 올라가면, 90°C까지는

분배계수가 증가하지만 그 이상이 되면 감소한다는 것을 알 수 있다. 그리고 이 계의 분배계수가 본 연구에서 가장 큰 값을 갖는데 이것은 앞의 Brij30의 경우에서 설명한 oxyethylene 고분자 체인과 소수성 부분인 saturated carbon의 비율을 고려하면 당연한 것임을 알 수 있다. C<sub>4</sub>E<sub>1</sub>으로 4:1로 앞의 두 물질보다 크고 뒤에서 설명하는 C<sub>6</sub>E<sub>2</sub>의 3:1보다도 크다. C<sub>4</sub>E<sub>1</sub>은 LCST가 45°C이기 때문에 앞의 두 물질보다 넓은 범위에서 데이터를 구할 수 있었고 또한 상대적으로 저온에서 분리할 수 있을 것으로 기대된다.

C<sub>6</sub>E<sub>2</sub>계의 전체적인 경향은 Brij30과 유사하다. UCST도 관측이 되지 않아서 여기서 실험한 범위까지는 온도가 올라갈수록 분배계수가 증가한다. 이 계에 대한 분배계수는 Brij30의 경우와 상당히 유사한데 이것은 C<sub>6</sub>E<sub>2</sub>의 6:2와 Brij30(C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>)의 12:4라는 값이 유사하기 때문으로 생각된다. 따라서 Brij30과 비슷한 50에서 200사이의 범위의 값을 가지고 있음을 알 수 있다. Fig. 10에서 온도와 분배계수 사이에 비례관계가 있음을 알 수 있다. Brij30, C<sub>4</sub>E<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>E<sub>2</sub> 수용액에서 o-chlorophenol 분배특성은 C<sub>4</sub>E<sub>1</sub>이 가장 좋은 결과를 보여주고 있다. 이것은 C<sub>4</sub>E<sub>1</sub>이 가장 넓은 범위의 이성분계 영역을 가지고 있고 o-chlorophenol의 분배계수의 값도 가장 클 뿐만 아니라 온도에 대한 변이도 크기 때문이다.

## 5. 결 론

코아세르베이트 현상을 이해하기 위한 상압 및 고압에서의 액액평형 실험과 이를 바탕으로 한 공해 유기용질의 추출에 관한 연구로부터 나타난 결론들을 요약하면 다음과 같다.

(1) 1 atm, 5, 10, 15 MPa에서 Triton X-100과 물에 대한 이성분계 액액상평형 데이터를 구했다. 아랫상에 코아세르베이트상을 형성하며 LCST는 66°C로 나타났다. 온도가 올라갈수록 희석상과 코아세르베이트상의 농도차가 커지며 희석상의 농도는 코아세르베이트상 농도에 비해서 약 100배가량 낮다.

(2) 1 atm, 5, 10, 15 MPa에서 Triton X-100, 물과 o-chlorophenol이 코아세르베이트상에 많이 농축이 되며 온도가 올라갈수록 희석상과 코아세르베이트상의 농도차가 커진다. 희석상과 코아세르베이트상의 o-chlorophenol 분배계수는 온도와 압력에 따라서 10에서 110까지 변화했다. Triton X-100의 희석상 농도는 o-chlorophenol을 첨가하지 않은 경우와 비교하여 약 10배 증가하였다.

(3) Triton X-100계에서 압력에 대한 영향을 조사하였다. 압력에 대한 영향이 크지 않으며 압력이 높아지면

회석상과 코아세르베이트상의 농도차가 줄어든다. 온도가 올라가면 압력에 대한 영향이 감소한다.

(4) Brij30,  $C_4E_1$ ,  $C_6E_2$  각각의 수용액에서 o-chlorophenol의 분배계수를 구하였다. o-Chlorophenol이 코아세르베이트상인 윗상에 많이 농축되며 분배계수는 각각 20부터 225, 20부터 300, 50부터 200까지 변하였다. 분배계수는 온도가 올라가면 증가하는데  $C_4E_1$ 의 경우에만 최대점이 존재한다.

(5) o-Chlorophenol과 계면활성제의 분배는 계면활성제 분자내의 saturated carbon과 oxyethylene의 비에 비례한다.

본 연구의 총계적인 결과는 코아세르베이트를 이용한 상분리 현상이 공해 유기물질의 하나인 o-chlorophenol을 효과적으로 분리할 수 있음을 보여준다. 좀더 다양한 공해 유기물질에 대한 광범위한 시험이 필요하며 선택성이 탁월한 계면활성제의 개발이 우선적으로 시급히 요망된다. 이를 바탕으로 공해물질 제거를 위한 새로운 공정 개발이 가능할 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. Rolf, E. and George, T.: "Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse", McGraw-Hill, New York, NY(1979).
2. John, F. S. and Jeffrey, H. H.: "Surfactant-Based Separation Process", Surfactant Science Series Vol. 33, Marcel Dekker, New York, NY(1989).
3. Martin, J. S.: "Nonionic Surfactants: Physical Chemistry", Surfactant Science Series Vol. 23, Marcel Dekker, New York, NY(1989).
4. Mario, C. and Vittorio, D.: *Physical Review Letters*, **45**(13), 1045(1980).
5. Mario, C., Vittorio, D. and Martin, Z.: *Physical Review Letters*, **48**(23), 1617(1982).
6. Mario, C., Claudio, M. and Vittorio, D.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 309(1984).
7. John, D. M., Gordon, J. T. T., Loraine, W., Theresa, B. and Malcolm, P. M.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 975(1983).
8. Saeki, S., Kuwahara, N., Nakata, M. and Kaneko, M.: *Polymer*, **17**, 685(1976).
9. Doren, A. and Goldfarb, J.: *J. Colloid and Int. Sci.*, **32**(1), 67(1970).
10. Paul, J. F.: "Principle of Polymer Chemistry", Cornell Univ.(1953).
11. Alireza, S. S. and Ali, K.: *J. Colloid and Int. Sci.*, **144**(1), 191(1991).