

# 초임계 이산화탄소내 비이온성 계면활성제를 이용한 마이크로에멀전 형성연구

고문성 · 유재룡 · 박광현\* · 김홍두 · 김학원

경희대학교 청정제염 연구실 우)130-701 서울특별시 동대문구 회기동 1번지

(접수일자 : 2003. 9. 13 / 채택일자 : 2003. 10. 30)

## Microemulsions in Supercritical Carbon Dioxide Utilizing Nonionic Surfactants

Moonsung Koh, Jaeryong Yoo, Kwangheon Park, Hongdoo Kim, Hakwon Kim  
Green Nuclear Research Laboratory, Kyung Hee University

### 요 약

비이온성 계면활성제인 Ethoxylated Nonyl Phenol 계열(NP-Series)을 초임계 이산화탄소내 마이크로에멀전 형성 연구에 적용하였다. 초임계 이산화탄소내 용해도 측정결과, 기존에 잘 알려진 친이산화탄소성 계면활성제가 아님에도 안정적인 용해도를 나타내었고, 물과의 마이크로에멀전 형성에 있어서도 안정적으로 형성되었다. 마이크로에멀전 형성을 위한 NP-시리즈 계면활성제의 친이산화탄소성기에 대한 친수성기의 길이 배합을 실험을 통해 NP-4 계면활성제(N=4)로 최적화하였다. 마이크로에멀전 형성을 분광학적 방법인 UV-Visible 스펙트럼을 측정하여 확인하고, 마이크로에멀전내 물의 존재성도 확인하였다. 금속표면처리나 도금의 적용을 위해 산성용액과 마이크로에멀전 형성을 실험한 결과, 이온성 계면활성제는 산성용액과의 반응에서 마이크로에멀전 형성이 불안정해지는 반면, 비이온성 계면활성제는 안정적으로 형성되었다. 본 연구결과는 친환경적 용매인 이산화탄소의 응용분야를 보다 넓힐 수 있을 것이다.

**ABSTRACT** : Ethoxylated Nonyl Phenol Series (NP-series), nonionic surfactants, were applied for forming microemulsions in supercritical CO<sub>2</sub>. Measurement results of the solubility in supercritical CO<sub>2</sub> are in the following; NP-series were high soluble in carbon dioxide in spite of the fact that those were not CO<sub>2</sub>-philic surfactants traditionally well known. Water in CO<sub>2</sub> microemulsions were also formed stably. A complexation of hydrophilic lengths for CO<sub>2</sub>-philic parts of NP-Series surfactants was optimized by NP-4 surfactant(N=4) for forming the microemulsions through the experiments. Formation of microemulsions was confirmed by measuring the UV-Visible spectrum through a spectroscopic method and existence of water in the microemulsions was confirmed as well. In order to apply it for a metal surface treatment or electroplating, an experiment for forming acid(organic, inorganic) solution in CO<sub>2</sub> microemulsions was carried out. Ionic surfactant in the reaction to an acid solution became unstable to form microemulsions, however, nonionic surfactant was formed stably in the reaction. Results of the study will be utilized for expanding the application scope of supercritical CO<sub>2</sub> which is an environmental-friendly solvent.

† corresponding author : kpark@hotmail.com

## 1. 서 론

VOC(Volatile Organic Compounds)나 CFC(Chloro Fluoro Carbons)등의 방출에 대한 환경적 관심이 고조되는 가운데 이를 해결하기 위한 움직임이 세계적으로 활발하게 진행되고 있다[1-2]. 초임계 유체는 다양한 연구분야에서 기존 유기용매의 대체물로서 주목받고 있다. 특히 이산화탄소는 무해, 무색, 무취, 친환경성, 그리고 낮은 임계조건(CMC: Critical Micelle Concentration) 등의 장점을 갖고 있어 대체용매로서 주목받고 있다. 그러나 이산화탄소는 낮은 유전율과 비이온성을 갖고 있어 아미노산, 단백질, 금속이온 그리고 많은 폴리머 등과 같은 고분자물질, 친수성물질에 대해 낮은 반응성을 나타낸다[3-5].

이산화탄소의 이러한 제한된 특성을 해결하기 위해 많은 방법들이 제안되었다. 첫 번째 방법은 알코올이나 아세톤과 같은 이온성 용매를 첨가하여 이산화탄소의 극성을 향상시키는 것이다. 그러나 상대적으로 많은 양의 이온성 용매가 첨가되어야 하므로 환경적 측면에서 적합하지 않다. 두 번째 방법은 이산화탄소에 용해가 잘되는 계면활성제를 사용하여 마이크로에멀전을 이용하는 것이다. 이는 이산화탄소내 계면활성제를 이용하여 물과 같은 극성용매를 용해시켜 마이크로에멀전을 형성하여 극성물질과의 반응성을 높이는 방법이다. 기존의 액체나 수용액을 기초로한 시스템과 비교해 볼 때, 초임계 이산화탄소를 이용한 마이크로에멀전은 1)적은 에너지 사용(건조가 필요없음), 2)환경 친화성, 3)마이크로에멀전의 높은 수용력, 4)밀도조절에 의한 오염물의 선택성, 5)향상된 세정 및 추출효율(높은 침투력, 낮은 점도) 등의 장점을 갖고 있다[2].

초임계 유체내 마이크로에멀전 연구는 1987년 Gale에 의해 처음으로 보고되었다. AOT(Aerosol-OT, Sodium bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinate)를 이용하여 액체 프로판(Propane)(110°C, 250bar)과 초임계 에테인(Ethane)(37°C, 250bar)내에서 마이크로에멀전을 형성연구를 수행하였다. 그러나 알케인류를 이용한 적용은 높은 임계 조건, 유해성, 경제성 등으로 인해 활발히 연구되지 못했다.[6] 그 이후, 1990년에

Consani와 Smith에 의해 130개 이상의 상용화된 계면활성제를 이용한 마이크로에멀전 연구가 수행되었다. 측정된 대부분의 이온성 계면활성제는 강한 친수성기로 인해 이산화탄소에 대한 용해성이 매우 낮게 나타났다. 즉, 친수성 부분이 친이산화탄소성 부분보다 영향력이 더 크기 때문에 마이크로에멀전 형성이 불안정하게 형성되었다. 그러나 비이온성 계면활성제는 적당한 조건에서 이산화탄소에 대한 용해성이 확인되었고, 마이크로에멀전 적용이 가능함이 확인되었다.[7]

친이산화탄소성 계면활성제를 개발하기 위해 많은 화합물이 합성되었다. 그 중 플루오르가 결합된 형태와 혼성 형태(하이드로카본기+플루오르기)가 가장 많이 사용되었다[5, 8-14]. 플루오르화 계면활성제는 이산화탄소에 대한 용해성이 우수하고, 마이크로에멀전의 안정성이 뛰어나다. 그러나 대부분 합성이 까다로우며, 가격이 비싸고, 산용매와의 반응에서 낮은 안정성을 나타내는 단점이 있다.

현재 비이온성 계면활성제를 이용한 마이크로에멀전 형성 연구는 매우 미흡한 실정이다. 본 논문에서는 비이온성 계면활성제인 상용화된 Ethoxylated Nonyl Phenol 류를 이용하여 마이크로에멀전 형성 연구를 수행하였다. 먼저, 계면활성제의 이산화탄소내 용해도를 살펴보고, 마이크로에멀전 형성구간을 측정하여 최적의 계면활성제를 제안하였다. 분광학적 측정방법을 이용하여 마이크로에멀전 형성을 분석하고, 마이크로에멀전내 물의 존재를 확인하였다. 산용액과의 마이크로에멀전 안정성 측정을 위해 이온성 계면활성제와 비교하였고, 금속표면처리에 적용하기 위해 무기산 및 유기산과의 마이크로에멀전 안정성을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 1. 실험재료

액화 이산화탄소(순도 99.98%)는 에어테크(Airtech) 회사로부터 구입하였다. 비이온성 계면활성제는 상업적으로 널리 사용되고 있는 Ethoxylated Nonyl Phenol 시리즈(NP-series)를 사용하였다. 계면활성제

는 니카코리아와, 한농화성으로부터 제공받았다. 사용된 계면활성제 시리즈는 NP-2, 3, 4, 6, 8, 10, 16이다. 음이온성 계면활성제는 기존의 하이드로카본 형태에 이산화탄소내 용해도를 높이기 위해 플루오르를 접합시킨 계면활성제를 합성하여 사용하였다. 이는 친유기성과 친수기성을 동시에 만족시키는 하이드로카본-플루오르카본 형태의 계면활성제로서 플루오르화 AOT[Sodium bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinated]이다. 마이크로에멀전 형성의 분광학적 분석을 위한 메틸오렌지는 Aldrich를 통해 구입하였다.

**2. 초임계 이산화탄소내 상변화 연속측정장치 및 방법**

일반적으로 대기압에서의 마이크로에멀전 연구(대기압 조건)는 혼합조건의 실험을 통해서 한번에 여러개를 준비하여 빠르게 반응시켜 간단하게 형성을 분석할 수 있다. 반면에, 초임계 이산화탄소와 같은 고압내 반응은 고압에서 이루어지므로, 고가의 장비가 요구되고, 샘플링 과정이 복잡하고 오랜 시간이 요구된다. 더욱이, 많은 자료를 얻기 위해서는 많은 양의 용매와 계면활성제가 필요하여 효율적으로 측정할 수 있는 장치개발이 요구된다.

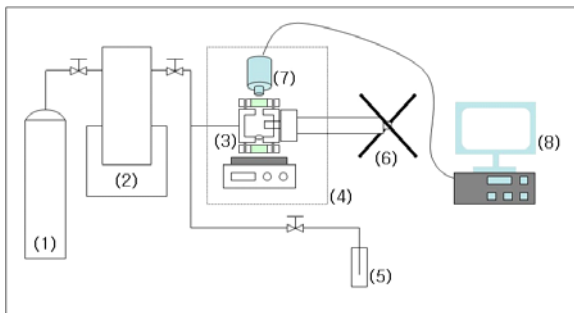


Fig. 1. The apparatus for phase variation measurement in supercritical carbon dioxide: (1) CO<sub>2</sub> cylinder, (2) Syringe pump, (3) Volume variable container, (4) Oven, (5) Collection trap, (6) Volume controller, (7) Visible camera, (8) Monitor.

이를 위해 본 연구에서는 고압내 부피조절이 가능하고, 고압상태에서 내부를 쉽게 관찰할 수 있도록

사파이어 창이 장착된 장치를 제작하였다. 개발된 장치는 부피가 4.2 ~ 22.4ml 까지 조절이 가능하고, 한번의 실험으로 여러 개의 용해점을 측정할 수 있다. 온도는 물순환온도조절장치(Jeitech, ±0.5 °C)에 의해 조절이 되고 압력은 고압정량펌프(ISCO, 260D, ±0.5 bar)에 의해 정확하게 가압된다(그림-1).

용해도 측정은 먼저, 실험조건에 맞게 계면활성제와 극소량의 물을 반응용기(4.2 ml, 한울엔지니어링)에 넣고 잠근 후, 고압정량펌프(260D, ISCO)와 온도조절장치를 이용하여 압력과 온도를 정확하게 조절한다. 교반을 시키면서 사파이어 창에 연결된 카메라를 통해 운점(Cloud Point)을 확인하고, 부피조절장치를 이용하여 동일한 온도에서 부피를 정밀하게 증가시키면서 연속적으로 측정한다.

**3. 분광학적 분석방법을 이용한 마이크로에멀전 측정**

고압내 마이크로에멀전 현상을 분광학적으로 분석하기 위해 고압용기(10ml, 한울엔지니어링)내에 자외선(UV: Ultraviolet) 분광측정장치를 연결하였다.

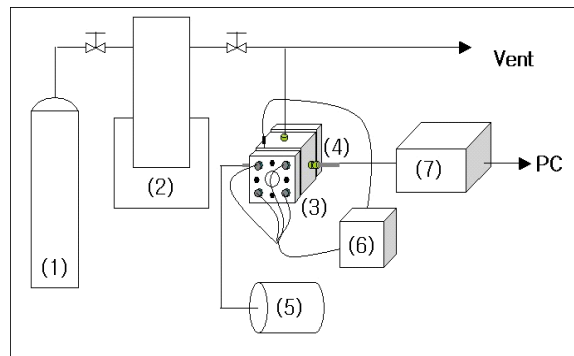


Fig. 2. UV-Visible Measurement Apparatus (1) CO<sub>2</sub> Cylinder; (2) Syringe Pump; (3) Pressurized Cell; (4) Fiber Optics; (5) UV-Visible Light Source; (6) PID Temp. Controller; (7) UV-Visible Spectrometer.

Fig. 2에서 보는 바와같이 고압용기에 두 개의 사파이어 창을 부착하고, 다른 두면에는 자외선 분광측정장치(Avantest, DH-2000)를 연결하였다. 마이크로에멀전이 형성되었을때 나타나는 흡수 스펙트럼을

관찰하기 위해 물에 용해가 잘되며, 이산화탄소에는 전혀 용해되지 않는 메틸오렌지를 사용하였다. 적당한 양의 메틸오렌지를 고압용기에 넣고 온도에 맞게 가온하고, 정량펌프를 이용하여 가압한다. 일정한 시간을 두고 압력을 증가시키면서 반응시킨다. 마이크로에멀전이 형성되면 메틸오렌지가 녹아있는 물이 초임계 이산화탄소내 용해되어 UV-Visible 측정장치에 피크가 관찰된다. 이를 통해 마이크로에멀전을 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 토의

#### 1. 초임계 이산화탄소내 NP-Series의 용해도

NP-시리즈 계면활성제의 기본적 구조는 Fig. 3에 나타내었다. 친수성기와 친이산화탄소성기를 모두 갖고 있으며, N값이 증가할수록 친수성의 작용기가 길어져 극성용해도가 증가되는 특징을 갖고 있다.

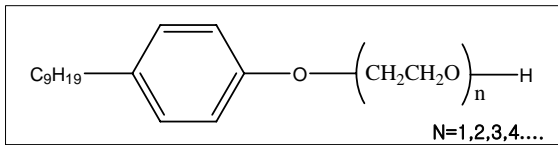


Fig. 3. The Structures of NP-Series

이온성 계면활성제중 플루오르화 계면활성제는 마이크로에멀전을 형성하는데 있어 플루오르(F)가 결합되어 이산화탄소에 용해도가 뛰어나지만 복잡한 합성과정과 가격이 비싸다는 어려움이 있다. 반면에, 비이온성 계면활성제인 NP-시리즈는 일반적으로 상용화되어 있고 적용이 용이한 장점이 있다. 또한 전기적으로 중성이기 때문에 전해질의 존재에 덜 민감하고, pH에 의한 영향을 덜 받으며, 합성과정에서도 친수성기의 중합도를 고려하여 용해성을 쉽게 조절할 수 있는 특징을 가지고 있다.

부피조절 용해도 측정장치를 이용하여 초임계 이산화탄소내 NP-Series의 용해도를 Fig. 4에 나타내었다. 알킬사슬은 친이산화탄소성 성질을 갖고 있어 용해성을 갖게 되며, 에틸렌옥사이드사슬은 친수성 작용기로서, 친이산화탄소성 작용기와 반응하여 길

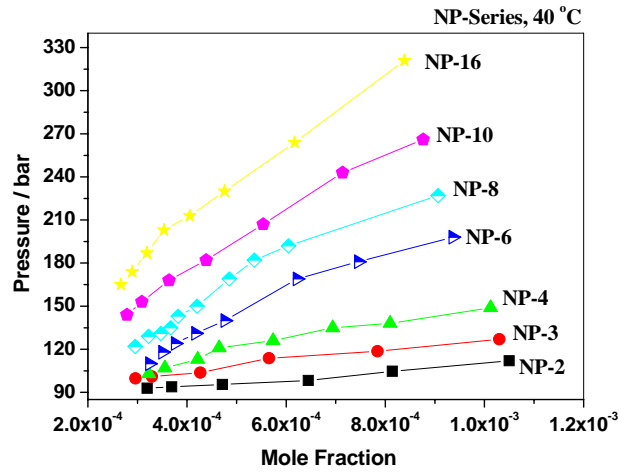


Fig. 4. The solubilities of NP-series in supercritical carbon dioxide.

이가 길어질수록 이산화탄소내 용해도는 불안정해진다.

따라서, NP-2의 경우에는 95기압에서 1.0×10<sup>-3</sup> M이 용해된 반면에 NP-16은 8.0×10<sup>-4</sup> M의 양이 300기압 이상에서 용해되는 것으로 나타났다. 용해도 결과를 바탕으로 NP-시리즈는 이산화탄소에서 안정적인 용해성을 갖으며 중합도를 조절함에 따라 마이크로에멀전에서부터 에멀전까지 여러 가지로 적용가능함을 확인하였다. 즉, 마이크로에멀전을 형성하기 위해서는 계면활성제의 친수기의 길이가 짧을수록 유리하고, 에멀전을 형성하기 위해서는 친수기의 길이가 길수록 유리할 것으로 예상할 수 있다.

#### 2. 분광학적 방법을 이용한 마이크로에멀전 형성측정

자외선 분광장치를 이용한 흡수스펙트럼을 통해 고압내 형성되는 마이크로에멀전 현상을 분광학적으로 관찰하고, 마이크로에멀전내 물의 존재를 확인하였다.

압력을 일정한 시간 간격으로 증가시키면서 스펙트럼의 변화를 관찰한 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이 40℃, 160기압에서 메틸오렌지의 피크(420nm)가 나타나기 시작하면서 180기압에서 큰 피크를 관찰할 수 있었다.

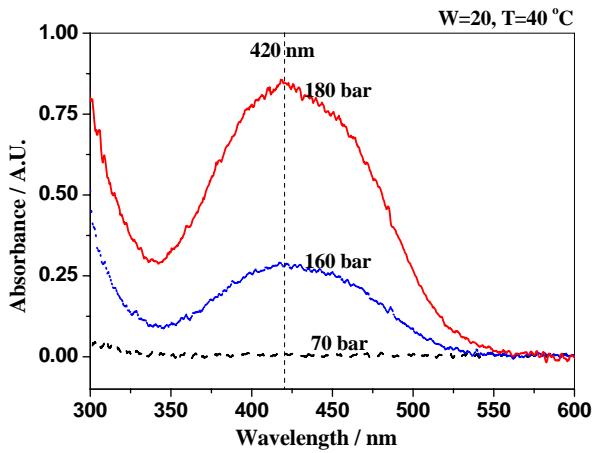


Fig. 5. UV-Visible spectra of methylorange in CO<sub>2</sub> microemulsions with NP-4

이를 통해 마이크로에멀전이 형성됨을 확인하였다. 그러나 피크의 위치가 약 420nm에서 관찰되어 실제 물에서의 메틸오렌지 피크(464nm)의 위치가 옮겨졌음을 알 수 있다. 이는 용해된 메틸오렌지의 주변이온성이 마이크로에멀전내 물과 알케인에 의해서 변하기 때문이다. 즉, 마이크로에멀전내 물의 이온성은 계면활성제와의 작용에 의해 일반 물에서보다 낮음을 알 수 있다.

### 3. 초임계 이산화탄소내 NP-시리즈를 이용한 물과의 마이크로에멀전 형성

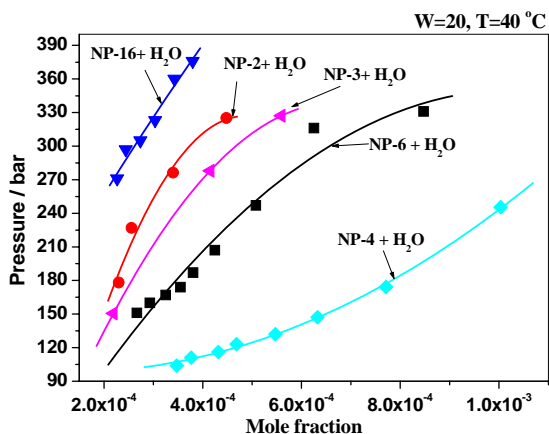


Fig. 6. The stability of water in CO<sub>2</sub> microemulsions with NP-series

NP-시리즈 계면활성제의 이산화탄소에 대한 용해도를 확인하였고, 이를 이용한 물과의 마이크로에멀전 형성구간을 Fig. 6에 나타내었다. 각각의 계면활성제에 대해 W 값<sup>1)</sup>은 20으로 하고, 온도조건은 40℃로 일정하게 유지하였다. 측정 결과, 계면활성제의 용해도에서는 친수성기가 커질수록 용해압력이 높게 나타났으나, 물과의 마이크로에멀전에서는 그림에서 보는 바와 같이, 친수성의 크기에 증가에 따라 형성압력이 비례하지 않고 NP- 4 > 6 > 3 > 2 > 16 순서로 나타났다. 이를 자세히 분석하기 위해 몰비율이 3.76×10<sup>-4</sup>인 지점에서의 형성압력을 친수성의 크기에 따라 나타내었다(Fig. 7). 이를 통해 마이크로에멀전을 형성하는데 있어 친수성기와 친이산화탄소성기의 상호작용으로 인해 적절한 조합이 필요함을 알 수 있다. 본 결과를 바탕으로 이산화탄소에서 마이크로에멀전이 가장 안정적으로 형성되기 위해서는 NP-시리즈중에서 친이산화탄소성기와 가장 상호작용이 잘 이루어지는 NP-4(N=4)인 계면활성제가 최적임을 확인하였다.

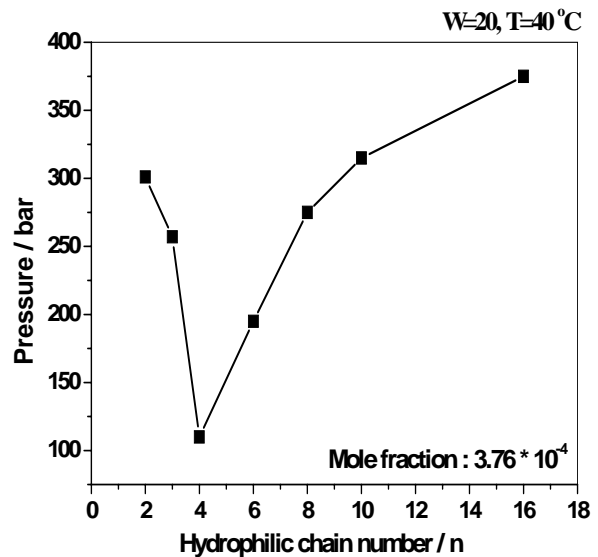


Fig. 7. The pressure of microemulsions as the increases of the hydrophilic chains

1) W 값은 계면활성제의 몰수에 대한 첨가되는 물의 몰수의 비를 나타낸다.

#### 4. 초임계 이산화탄소 내 NP-series를 이용한 유기산과의 마이크로에멀전 형성

초임계 이산화탄소 내 마이크로에멀전 기술은 코팅, 금속처리, 반도체 세정 등 다양한 분야에 적용이 가능하다. 그러나 도금 및 금속처리시 강한 산성용액을 사용하므로, 산성용액과의 마이크로에멀전 형성연구가 필요하다. 이를 위해 이온성과 비이온성 계면활성제를 사용하여 측정하였다. 이온성 계면활성제는 친이산화탄소성 계면활성제로 잘 알려진 플루오르화 계면활성제(F-AOT)를 합성하여 사용하였다.

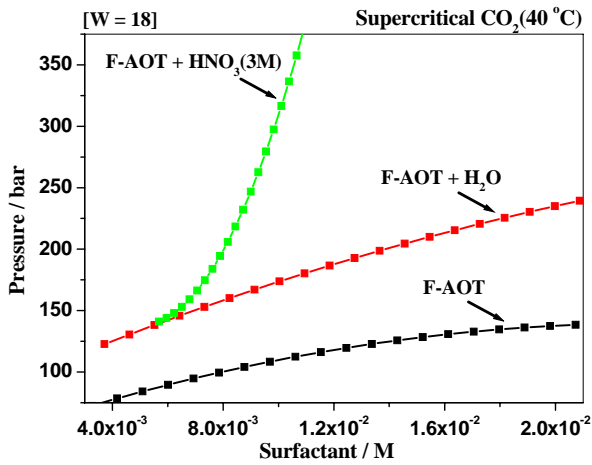


Fig. 8. The stability of microemulsions with F-AOT as acidity increases

비이온성 계면활성제를 이용한 산성용액과의 마이크로에멀전 측정결과를 Fig. 8에서 살펴보면, 플루오르(F)가 계면활성제에 결합되어 낮은 용해성과 이온성을 촉진시켜 낮은 결합에너지를 나타내어 이산화탄소에 대한 용해도가 증가된다. 따라서, F-AOT는 초임계 이산화탄소 내에서 좋은 용해도를 갖는다. 마이크로에멀전 형성에 있어서도 물과는 안정적으로 형성되었으나, 질산과의 반응에서는 음이온성 계면활성제가 질산에 의해 이온상태에서 비이온상태로 전환되면서 물과의 상호작용으로 계면활성제가 분해되고 마이크로에멀전이 불안정하게 된다(식-1). 따라서, 형성압력이 급격히 상승하게 된다.

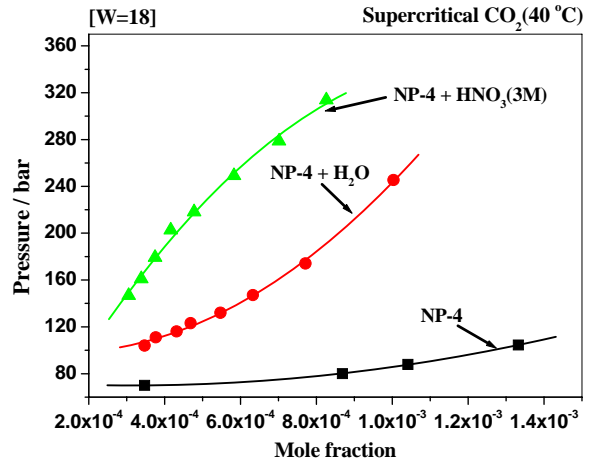
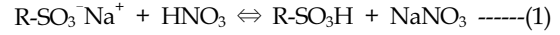


Fig. 9. The stability of microemulsions with NP-4 as acidity increases

반면에 비이온성 계면활성제인 NP-4는 질산과의 반응에서도 마이크로에멀전이 연속적으로 형성됨을 알 수 있다. 계면활성제의 폴리에테르기가 질산과의 반응으로 일부 분해되어 형성압력이 물과의 반응보다 높게 나타나지만, 이온성 계면활성제와는 다르게 안정적임을 확인하였다. 이를 통해 비이온성 계면활성제가 이온성 계면활성제보다 산성용액과의 마이크로에멀전이 안정적으로 형성됨을 확인하였다.

#### 5. 초임계 이산화탄소 내 NP-series를 이용한 무기산과의 마이크로에멀전 형성

금속의 표면처리에 무기산은 표면을 오히려 부식시킬 위험이 있으며, 특히 대상물의 재사용이 요구되는 경우 표면의 부식은 치명적이기 때문에 유기산을 많이 사용한다. 따라서, 본 연구에서는 많이 사용되고 있는 유기산중 옥살산과 구연산을 이용하여 마이크로에멀전 형성구간을 측정하였다.

유기산은 각각 5wt%의 농도를 사용하였으며, 다른 조건은 무기산의 경우와 동일하다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 유기산 역시 비이온성 계면활성제와 마이크로에멀전을 안정적으로 형성하였다. 옥살산이

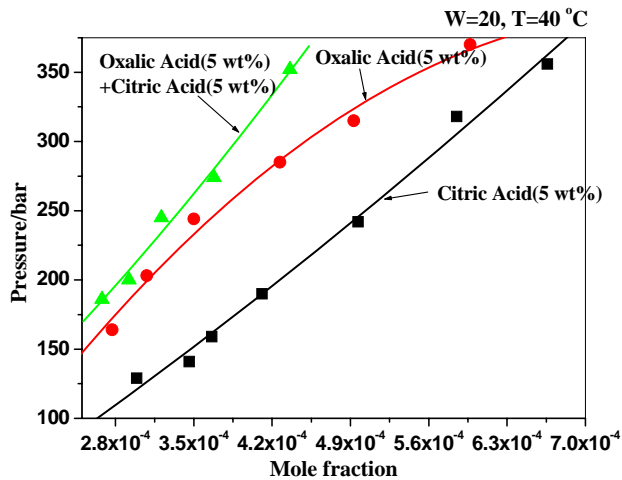


Fig. 10. The stability of microemulsions with organic acids (citric acid, oxalic acid)

구연산보다 일반적으로 pH가 낮기 때문에 마이크로에멀전이 불안정해져 형성압력이 약간 높게 나타났다. 두 개의 산을 혼합해서 넣었을 때는 산도가 매우 높아져 마이크로에멀전이 좀더 불안정해짐을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

친환경적 대체 용매로 주목받고 있는 이산화탄소의 극성물질에 대한 낮은 용해성을 향상시키기 위해 마이크로에멀전 형성연구를 수행하였다. 계면활성제는 친이산화탄소성으로 잘 알려진 비플루오르화 계면활성제로서 상업적으로 널리 알려진 비이온성 계면활성제(NP-series, Ethoxylated Nonyl Phenol Series)를 적용하였다. 먼저, 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 측정한 결과, 친수성기가 짧을수록 친이산화탄소성기와의 상호작용이 적어 용해도가 좋게 나타났다. 그러나 물과의 마이크로에멀전 형성에 있어서는 용해도 결과와 다르게 물과 이산화탄소에 대한 친수성기와 친이산화탄소성기의 상호작용으로 친수성기의 길이가 N=4인 NP-4 계면활성제가 가장 안정적으로 마이크로에멀전이 형성됨을 확인하였다. 자외선 분광장치를 이용해서 흡수스펙트럼을 측정하여 마이크로에멀전 현상을 분광학적으로 관찰하고, 마이

크로에멀전내 물의 존재를 확인하였다. 마이크로에멀전 기술을 금속처리 및 도금에 적용하기 위해 산성 용액과의 마이크로에멀전을 적용한 결과, 음이온성 계면활성제는 산과의 반응으로 분해되어 마이크로에멀전이 불안정 하지만, 비이온성계면활성제는 안정적인 형성을 나타내어 산과의 반응에 있어 매우 유용함을 확인하였다. 또한, 유기산과의 반응에 있어서도 안정적으로 형성됨을 확인하였다. 초임계 이산화탄소 내 마이크로에멀전 기술은 앞으로 새로운 친환경적 기술로 적용될 수 있을 것이다.

#### 감사의 글

이 논문은 과학기술부에서 시행한 국가지정연구실사업 및 산업자원부에서 시행한 전력산업 인프라우축지원사업으로 수행된 논문입니다.

#### 5. 참고문헌

- [ 1] J.M. Hardy, S.P. Sawan, Supercritical Fluid Cleaning : Noyes Publications, New Jersey, 38(1994)
- [ 2] L.T. Taylor : Supercritical Fluid Extraction, John Wiley & Sons, New York, 3(1996)
- [ 3] M.Z. Yates, et al : Chem. Comm., 25(2000)
- [ 4] E.L.V. Goetheer et al : Chemical Engineering Science, 54, 1589(1999)
- [ 5] K.A. Bartscherer et al : Fluid Phase Equilibria, 107, 93(1995)
- [ 6] R.W. Gale, and R.D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 109, 921(1987)
- [ 7] K.A. Consani, and R.D. Smith, J. Supercritical Fluids, 3, 51(1990)
- [ 8] T. Nagai, et al : Chemistry Letters, 32, 4, 384(2003)
- [ 9] Z.T. Liu and C. Erkey : Langmuir, 17, 274(2001)
- [10] J.S. Keiper et al : J. Am. Chem. Soc., 124, 9, 1834(2002)
- [11] Y. Gao et al : Fluid Phase Equilibria, 226,

- 301(2004)
- [12] J. Eastoe et al : Current Opinion in Colloid and Interface Science, 8, 267(2003)
- [13] K. Sawada et al : Dyes and Pigments, 60, 197(2004)
- [14] J. Liu et al : J. Supercritical Fluids, 32, 97(2004)