

초임계 이산화탄소용 계면활성제를 이용한 청정 기술

백지원 · 이윤우

서울대학교 공과대학 응용화학부 우)151-742 서울특별시 관악구 신림9동 산56-1

(접수일자 : 2004. 6. 18 / 채택일자 : 2004. 7. 30)

Clean Technologies using Surfactant for Supercritical Carbon dioxide

Ji Won Pack and Youn-Woo Lee

School of Chemical Engineering and Institute of Chemical Processes, Seoul National University

요 약

초임계 이산화탄소는 다양한 화학공정에 유용한 성질을 지니고 있어 친환경 용매로 사용되고 있으나 이산화탄소의 극성 물질과 비휘발성 물질에 대한 낮은 용해력은 실제 공정에 있어 목표로 하는 물질을 균일상태로 만들지 못하는 단점을 가지고 있다. 친이산화탄소기를 갖는 이산화탄소용 계면활성제의 설계는 이러한 이유로 인하여 큰 의미를 갖는다. 이산화탄소용 계면활성제는 염색, 섬유 세탁, 고분자 중합과 가공, 반도체 세정, 전기 도금 및 화학 반응의 정정화 요구에 크게 기여하고 있다.

ABSTRACT : Supercritical carbon dioxide is often promoted as an environmentally friendly solvent having useful properties for a wide range of technical and chemical processes. But the limited ability of CO₂ to dissolve polar or non-volatile compounds represents a major drawback in many processes, because the key components will often fail to form homogeneous solution under practical conditions. The design of CO₂ soluble (CO₂-philic) surfactant to aid this process is therefore paramount in these areas, which has advanced the "greening" of demanding yet important applications in dyeing, cleaning of fibers and textiles, polymerization and polymer processing, photoresist removal, electroplating, and chemical synthesis.

1. 서 론

어떤 물질에 온도와 압력을 가하면 액체와 기체의 두 상태가 서로 분간할 수 없게 되는 상태에 도달하게 되고 이때의 온도와 증기압을 각각 임계 온도와 임계 압력이라 하며 이들이 만나는 점을 임계점이라 한다. 임계온도 이하로 온도를 내리지 않는 한 아무

리 압력을 가하여도 액화되지 않는다. 초임계 유체란 "임계 온도와 압력 이상에서 있는 유체"로 정의되며 (Fig. 1) 기존의 용매에서는 나타나지 않는 독특한 특징을 갖고 있다[1]. 용매의 물성은 분자의 종류와 분자 사이의 거리에 따라 결정되는 분자 간 상호작용에 따라 결정된다. 따라서 액체 용매는 비압축성이기 때문에 분자간 거리는 거의 변화하지 않아 단일 용

† Corresponding author : ywlee@snu.re.kr

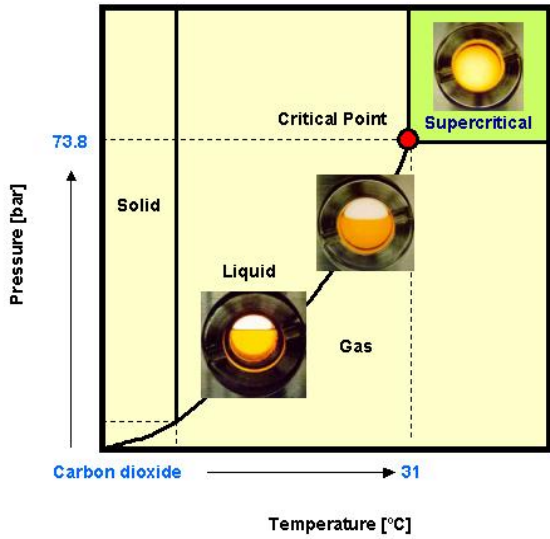


Fig. 1. The state of supercritical CO₂ and critical points in T-P diagram.

매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 이에 비해 초임계 유체는 밀도를 이상기체에 가까운 희박 상태에서부터 액체 밀도에 가까운 고 밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형 물성 (용해도, Entrainer효과, 전달 물성 (점도, 확산 계수, 열전도도) 뿐만 아니라 용매화 및 분자 집합 (Clustering) 상태를 조절할 수 있다. 따라서 이러한 물성 조절의 용이성을 반응과 분리 등의 공정에 이용하면 단일 용매로 여러 종류의 액체용매에 상응하는 용매 특성을 얻을 수 있다. 즉 압력과 온도를 변화시킴으로써 물성을 원하는 상태로 조율할 수 있다. 또한 상온에서 기체상태인 물질을 초임계 유체로 선정하는 경우에는 잔존 용매의 문제를 해결할 수 있으며, 이산화탄소와 같이 인체에 무해하고 환경오염에 미치는 영향이 적은 용매를 사용하게 되면 무독성, 환경친화성 공정개발이 가능하다. 초임계 유체에는 용질 주변의 용매 분자의 집단화(Molecular association, 용질 주위의 국부 밀도 (Local density)가 일괄 밀도 (Bulk density)보다 훨씬 높음)로 인하여 독특한 성질을 띠게 되는데 이것을 Clustering, Local density augmentation, Enhanced local composition, Inhomogeneity in space 또는 Fluctuation in time 이라고도 한다(Fig. 2).

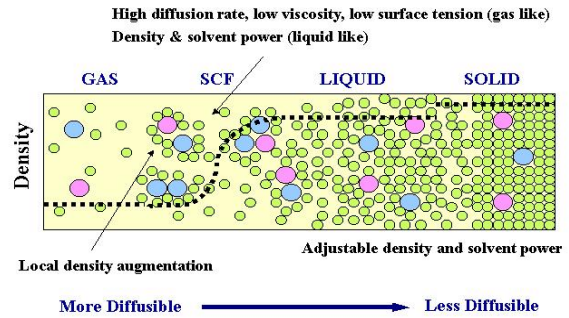


Fig. 2. Molecular association in supercritical CO₂.

2. 초임계 이산화탄소용 계면활성제의 구조설계 및 합성 방법

이산화탄소는 무색, 무취에 화학적 안전성을 갖는 지구생성 초기부터 존재하는 환경친화적인 물질이며 비교적 용이한 임계조건($T_c=31.1^\circ\text{C}$, $P_c=72.8\text{atm}$, $\rho_c=0.471\text{g/mL}$), 불활성, 낮은 가격과 환경적으로 무해한 성질의 장점을 갖고 있다[2]. 이러한 이산화탄소는 비극성물질로서, 비교적 비극성 성질을 보이는 유기물의 용해와 추출에 적용되어 널리 응용되어 왔다. 더욱이 계면활성제를 이산화탄소에 첨가하면 그 적용분야를 무한히 넓힐 수 있다. 이산화탄소에서 사용할 수 있는 계면활성제 설계는 액체 및 초임계 이산화탄소에 녹는 친이산화탄소 부분(CO₂-philic part)과 이산화탄소에 용해되지 않는 유기물을 용해시킬 수 있는 부분(CO₂-phobic, Lipophilic part)으로 나눌 수 있다(Fig. 3). 현재까지 잘 알려져 있는 친이산화탄소 부분으로는 지방족 알킬기에서 탄소에 붙어있는 수

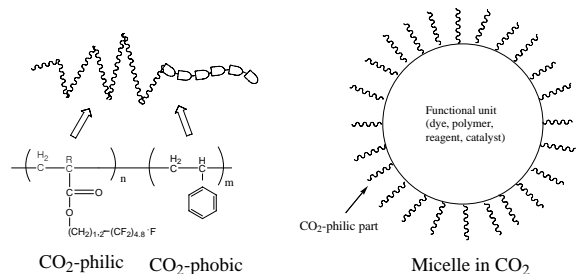


Fig. 3. Copolymer containing CO₂-phobic and CO₂-philic units and its micelle structure in CO₂.

소(H)대신 불소(F)로 치환된 perfluoro 화합물 또는 실리콘으로 치환된 Siloxane 계열 화합물, Poly carbonylated 계열 화합물, 폴리에테르(Polyether) 계열 화합물 및 알킬(Alkyl)기 말단이 t-부틸(tert-butyl)기로 치환된 화합물 등이 효과적이라고 알려져 있다 (Fig. 4). Fig. 5은 가지형의 프로필렌 실옥사이드

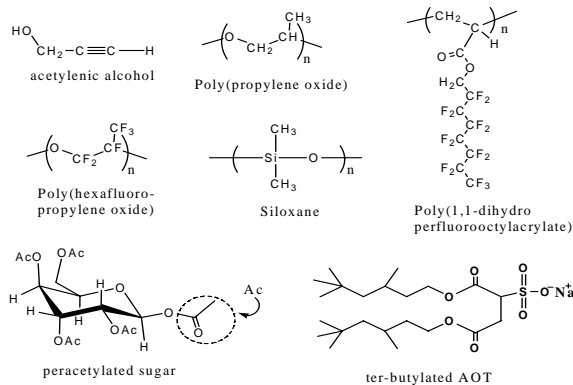


Fig. 4. CO₂-philic functional groups.

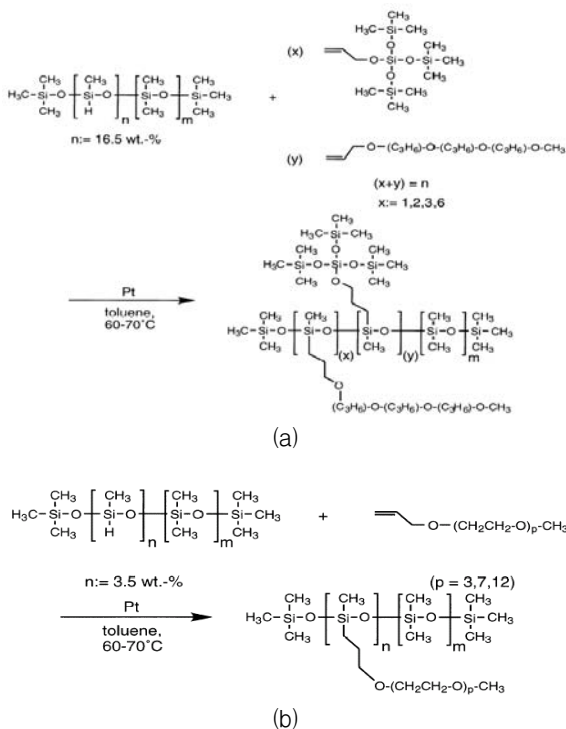


Fig. 5. (a) Synthesis of branched propylene oxide functional siloxane surfactants and (b) Synthesis of 'comb' type ethylene oxide functional siloxane surfactants.

(Propylene siloxide) 계면활성제와 빗(Comb) 모양의 에틸렌 옥사이드 기능성 실옥산 계면활성제(Ethylene oxide functional siloxane surfactants)의 간략한 합성 과정을 보여주고 있다[3]. 계면활성제에 의해 형성된 에멀전(Emulsion)의 입체적 안정성은 친이산화탄소 부분의 길이 변화와 용해 정도에 의해 조절된다. 새로운 계면활성제의 설계에 있어 가장 중요한 고려사항은 계면 특성과 콜로이드의 안정성을 연결시켜 해결할 수 있느냐에 달려 있다.

3. 초임계 이산화탄소용 계면활성제의 응용

3.1. 고분자 합성

이산화탄소는 무정형의 불소 고분자 (Amorphous fluoropolymers)와 실리콘계 고분자(Poly(dimethylsiloxane))를 제외하고는 대부분의 고분자에 매우 낮은 용해력을 나타낸다. 그러므로 초임계 이산화탄소에서의 분산중합 (Dispersion polymerization) 과 유화중합(Emulsion polymerization)에서는 계면활성제의 역할이 매우 중요하다. 이것의 역할은 자라는 고분자 입자의 표면에 흡착되거나 화학적으로 붙어 있어 고분자 입자들끼리 뭉치는 현상을 방지하는데 있다. 기존의 유화중합 및 분산중합용 계면활성제는 수용액이나 유기용매에서 사용할 수 있도록 설계되었고 이산화탄소에는 전혀 불용성이기 때문에, 특별히 이산화탄소용 계면활성제를 설계하는 연구가 필요하다. 지금까지 초임계 이산화탄소를 용매로 사용한 고분자 중합에서 계면활성제의 종류로는 이산화탄소에 용해되는 단일 중합체, 이산화탄소에 용해되는 성분과 이산화탄소에 용해되지 않는 성분을 모두를 함유한 공중합체, 그리고 이산화탄소에 용해되는 반응성 거대단량체(Reactive macromonomers)를 함유하고 있는 것들로 나눌 수 있다.

미국의DeSimone 교수는 1994년 초임계 이산화탄소 (65°C, 207bar) 에서 최초로 메틸메타크릴레이트의 분산중합을 보고하였다[4]. 여기서 사용된 계면활성제는 양쪽 친매성(Amphiphilic)을 갖는 Poly(1,1-

dihydroperfluorooctyl-acrylate) (PFOA, $M_n=1.1 \times 10^4$ or 2.0×10^5 g/mol) 단일 중합체로서 불화탄소 (Fluorocarbon) 부분이 이산화탄소 연속상으로 뺀어 있어 입체 안정화 효과를 나타내며 입자들끼리 뭉치는 것을 방지하는 한편 이산화탄소에 용해되지 않는 아크릴 부분은 PMMA 입자 표면에 흡착된다(Fig. 6). 중합이 종료된 후 반응 혼합물에서 이산화탄소를 빼내고 나면 구형의 고분자 입자 (1-3 μ m)를 얻을 수 있었다 (Fig. 7). 반면에 동일한 중합을 계면활성제 PFOA 없이 수행한 경우 침전 중합이 일어났으며 얻어진 고분자는 낮은 전환률(<40%)과 비구형 (Nonspherical)을 나타내었다.

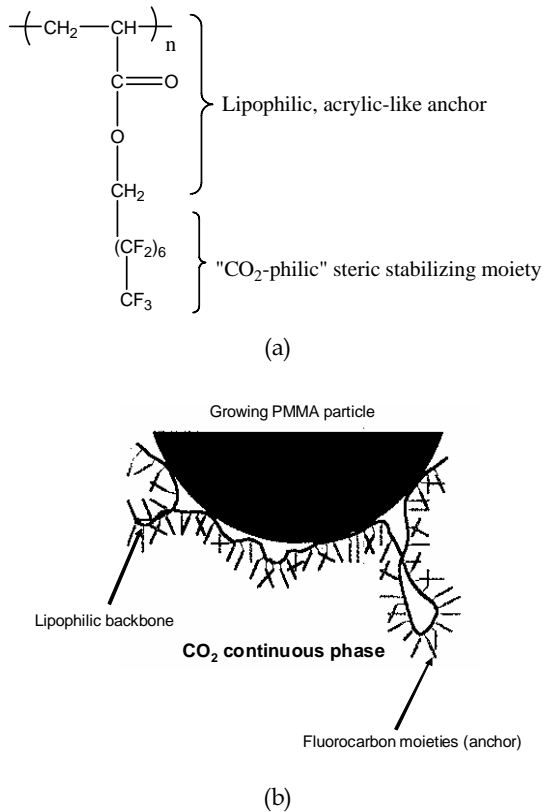


Fig. 6. (A) Chemical structure of an interfacially active, polymeric stabilizer poly(1,1-dihydroperfluorooctyl-acrylate) [poly(FOA)] and (B) schematic illustration of a PMMA particle stabilized by poly(FOA) in which the lipophilic backbone acts as an anchor for the fluorocarbon steric stabilizing moieties.

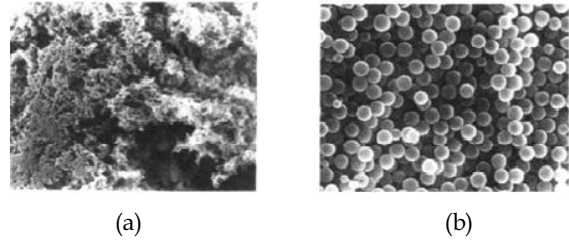


Fig. 7. Scanning electron micrograph of PMMA synthesized in CO₂ (a) without PFOA and (b) with PFOA as the stabilizer[4].

Fig. 8는 이산화탄소에 사용된 다양한 종류의 고분자 계면활성제를 보여준다. 이들의 경우 계면활성제의 블록 사슬 길이, 계면활성제의 농도, 그리고 성장하는 고분자 입자에 흡착된 부분의 블록 길이 등이 고분자 중합도와 입자 형태에 미치는 영향에 대해 연구되었다[5]. 예를 들어 폴리스타이렌과 PFOA의 블록 공중합체를 각각의 블록 길이를 변화시켜 중합한 일련의 실험 결과 각 블록의 길이가 길어지면 얻어진 고분자 입자의 크기와 분포가 작아지는 것으로 보고되었다.

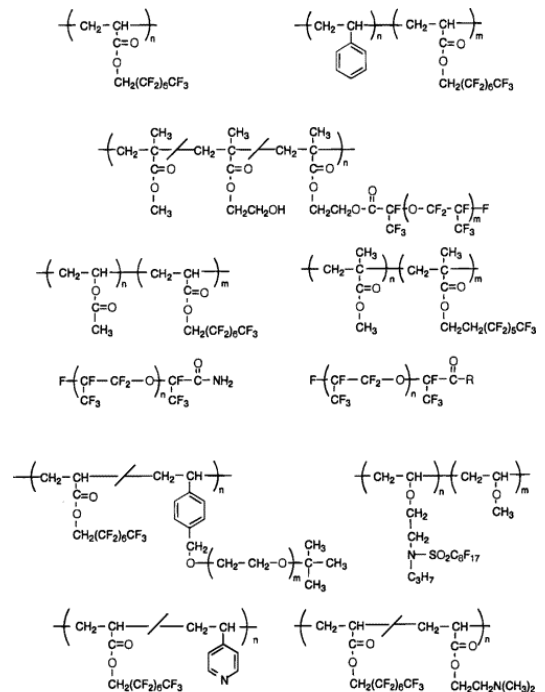


Fig. 8. Structures of fluorinated polymeric surfactants for CO₂[4].

이것은 계면활성제의 길어진 블록 사슬 길이가 고분자 입자를 더욱 안정화 시킨 것으로 여겨진다[5].

3.2. 드라이클리닝(Dry cleaning)

초임계 이산화탄소는 앞서 기술한 것과 같이 기체와 같은 빠른 침투력, 낮은 점도, 높은 확산계수 그리고 액체와 같은 높은 용해력으로 더러워진 의류로부터 기름 때를 효과적으로 제거하는데 매우 이상적인 용매로 여겨진다. 즉, 미세한 세공을 가지고 있는 섬유내부에 쉽게 침투하여 기름 때를 가지고 나오는 세탁 작용이 뛰어나다.

전세계적으로 드라이클리닝에 사용되고 있는 용매는 퍼클로로에틸렌(Perchloroethylene)이다. 세탁 공정에서 많은 진보를 이루어 Perc의 사용량이 많이 줄었지만 아직도 미국에서만도 매년 5,300,000 kg 정도가 소모되고 있다[6a]. 이 용매는 다양한 사용에도 불구하고 많은 건강, 안전, 그리고 환경적 문제와 연관되어 있다. 퍼클로로에틸렌은 실험실적 동물 연구와 인간 역학 조사에서 모두 발암성 물질로 분류되었다[6b].

최근 들어 친환경적인 용매인 이산화탄소가 드라이클리닝 용매로 사용된 것은 1950년 이래 드라이클리닝 역사에 있어 가장 특이한 혁명이라고 한다[6c]. 이산화탄소는 퍼클로로에틸렌 보다 용해력이 낮으므로 섬유에 영향을 덜 주지만 이산화탄소용 계면활성제를 사용하면 기름에 대한 용해력이 우수해지므로 기존의 세제보다 세정 능력이 높고, 의류를 손상시키지 않으며, 퍼클로로에틸렌을 사용하지 않아 환경 부하 저감에 공헌할 수 있고, 용제 등을 송출하는 구동 펌프가 필요 없게 되어 기기의 내구성능이 높아지는 등의 효과를 보였다. 현재 미국에서는 Alliance, Coolclean, Electrolux 와 SailStar 등과 같은 기업에서 세탁 기계를 제작하고 있다(Fig. 9). 이산화탄소를 이용한 드라이클리닝에 사용하는 계면활성제는 이산화탄소에서 세척 능력이 향상되도록 고안되었으며 친환경적이고 불연성이다. Hangers, Linde Gases, 와 Uniquema에서 이산화탄소용 계면활성제를 개발하여 판매하고 있다. 세탁비용은 비용은 \$1.34/kg으로 기존의 방법에 의한 세탁비용인 \$1.10-\$2.27에 견줄 만

하다. 미국 동부를 중심으로 50개 이상의 이산화탄소를 이용한 드라이클리닝 업소가 있으며 이 수는 계속 증가 추세에 있고, Hangers는 유럽에도 진출하였다. 현재 100,000 kg 이상의 고객 의류가 액체 이산화탄소로 세탁되었으며, 세탁업자와 고객이 모두 만족해 하고 있다.



Fig. 9. Cool Clean Machine of COOL CLEAN Technologies and its Hangers brand.

3.3. 전기 도금 공정(Electroplating)

전기 도금은 전해질 수용액에 중에 두 개의 전극을 넣고 전원에 연결시켜 전류를 흘리면 용액 중의 양이온은 음극으로, 음이온은 양극으로 이동하여 각각의 극에서 방전하는 전기 화학반응을 이용한 것으로, 전해질 내 금속이온이 음극으로 이동된 다음, 환원되어 금속으로 석출되는 과정을 거쳐 이루어 진다. 도금공정은 산, 알칼리 수용액과 시안 화합물, 중금속, 발암성 물질 및 부식성 물질 등과 같은 독성물질들을 사용하기 때문에 작업환경이 열악하고 환경문제가 심각하다. 이와 같은 도금 공정에서 발생하는 폐수와 폐기물들을 효과적으로 처리하기 위해 다양한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 니켈 전기도금에서 사용되고 있는 와트(Watt)액은 넓은 전류밀도 범위에 걸쳐 일정한 음극 전류효율을 유지하며 비교적 고농도까지 사용될 수 있다는 장점이 있다. 그러나 미세하거나 복잡한 형태의 구조물에 사용하는 경우 전류밀도가 불균일하게 분포되어 불균일한 도금층의 원인이 된다.

최근 폐수 배출을 원천적으로 없앨 수 있는 청정 용매인 이산화탄소를 이용한 도금이 연구되고 있다[7]. 이것은 이산화탄소가 초임계 조건에서 용질을

미세한 나노 공간에 액체 보다 쉽게 이동시킬 수 있다는 점과 액체와 기체 간의 표면 장력이 없어 복잡한 구조의 표면 수축 또는 변형 없이 세척 할 수 있다는 점을 이용한 것이다. 그러나 금속 염은 일반적으로 물에 녹고 초임계 이산화탄소에는 녹지 않는다. 더구나 물과 이산화 탄소는 거의 서로 섞이지 않는다. 그러므로 순수한 이산화탄소는 전기도금에 적합하지 않다. 이 문제는 계면활성제를 이산화탄소와 도금액에 첨가하여 해결할 수 있다.

최근 비이온성 계면활성제인 Octa(ethylene oxide) dodecyl ether와 Poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)를 이산화탄소와 전기도금액에 첨가하여 니켈 도금을 수행한 시도가 보고되었다[7b]. 여기서 사용되는 계면활성제는 앞서 기술한 계면활성제와는 다르게 한쪽은 친수성과 다른 쪽은 친이산화탄소로 구성되어 있다. 기존의 방법으로 도금된 니켈 필름의 입자가 $1\mu\text{m}$ 에 이르고 불균일한데 반해 이산화탄소 유화용액에 의해 도금된 것은 100 nm 이하 범위이며 균일하였다(Fig. 10). 두 공정의 표면 균일도 차이는 도금이 이루어지는 표면에서 결정 성장의 차이에서 비롯된 것으로 보인다. 또한 이산화탄소 유화용액에 의해 도금된 니켈 필름의 도금 두께는 도금 시간 (1, 3, 10, 그리고 15min)에 따라 각각 $0.722, 2.66, 9.24,$ 그리고 $12.8\mu\text{m}$ 로 증가하는 반면 도금 표면이 형성된 입자는 크게 성장하지 않았다. 이것은 니켈 전기도금에 있어서 이례적인 현상이다. 결국 이산화탄소 유화용액으로 도금한 이 방법에 의해 한층 더 매끄러운 니켈도금 필름을 제조할 수 있다.

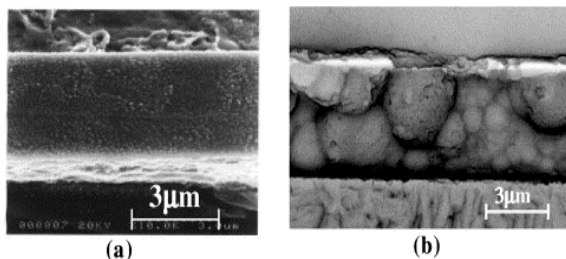


Fig 10. SEM photographs of nickel cross-sections by (a) plated emulsion and (b) from electroplating solution only. The scale bars are $3\mu\text{m}$ in both images[6].

3.4. 반도체 제조공정(Photoreist removal/Wafer cleaning)

반도체의 직접회로를 제작하는데 각 구성요소의 형태를 결정하는 Photolithography는 매우 중요하다. 이 공정에서 감광성 고분자(Photoreactive polymer, Photoresist)는 반도체 Wafer의 표면에 코팅되고 빛에 의해 경화된다. Wafer의 Topography가 완성되고 나면 딱딱해진 Resist는 제거 되어야만 한다. 현재 사용되는 공정으로 마이크로 칩을 생산하기 위해서는 굉장히 많은 양의 부식성 화학약품과 공정에 따라 하루에 2천만 리터의 증류수를 필요로 하기도 한다. 더구나 회로가 더 작아지고 복잡해 질수록 물과 화학약품을 사용하는 기존 공정은 제조 공정에서 남은 잔류물, 입자, 그리고 화학물질들을 침투하여 제거하기가 점점 더 어려워진다.

미국의 Micell Technologies Inc. 와 Los Alamos National Laboratory등에서는 초임계 유체 기술을 이용하여 Photoresists, 잔여물, 그리고 복잡한 구조 속에 들어있는 입자까지 제거할 수 있는 기술을 개발하였다[8]. 이 공정을 통하여 거칠고 들쭉날쭉한 Wafer(Fig. 11 a)를 매끄럽고 작은 입자가 모두 제거된 Wafer를 얻어 냈다(Fig. 11 b). 특히 초임계 유체는 기체와 액체간의 계면이 없어지기 때문에 낮은 Capillary force가 없어서 Photolithography제조분야에 혁명을 일으킬만한 새로운 기술로 주목 받고 있다. 이 기술은 광기로 매체(CDs, DVDs 및 CD-ROMs)의 정보 밀도를 높이는데 사용될 수 있고 MEMS (Micro-electromechanical systems)에서 표면 장력의 차 때문에 표면끼리 접착이 일어나는 단점도 제거하였다. 이 기술은 또한 현재의 직접회로 제조공정에

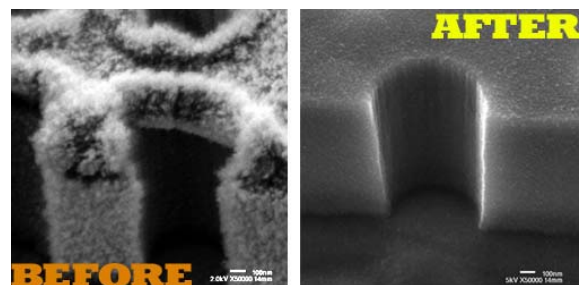


Fig. 11. Wafer cleaning using supercritical carbon dioxide.

있는 행공과 건조 공정을 생략할 수 있어 여기에 사용되는 막대한 양의 초순수 물뿐만 아니라 무기산과 유기용매의 사용이 필요 없게 되어 기존 공정에 의한 것보다 생산단가를 낮출 수 있다. 이 기술은 폐순환 시스템으로 설계되어 이산화탄소를 계속 재사용하므로 환경 내로 온실가스를 방출하는 일이 없다. 첨가된 공용매는 증기압이 낮기 때문에 혼합물로부터 쉽게 분리가 가능하여 역시 회수와 재사용이 용이하다. 이 공정의 핵심 요소는 실리콘 웨이퍼 위로 초임계 이산화탄소/공용매 펄스를 가하여 포토레지스트를 제거하는 소형의 고압 분무기이다. 이 분무기로 초임계 이산화탄소/공용매 혼합물에 미리 1분간 담궈 부드러운 Photoresist의 미세한 조각들을 제거한다. 담금과 분무를 결합한 이 공정과 초임계 이산화탄소만을 사용하는 세척공정으로 현재 산업계가 요구하는 제조기준이 만족된다. 이 기술과 관련한 초기의 연구는 컴퓨터 제조업체인 Hewlett-Packard와 공동연구 개발협약에 따라 수행되었으며, 이어 IBM 및 GT Equipment Technologies Inc.와 더불어 연구개발이 지속되었다.

3.5. 금속 나노입자 제조

초임계 유체 기술을 금속 용해에 응용하기 위한 가장 큰 문제점은 금속 이온이 초임계 이산화탄소에 녹지 않는다는 점이었다. 금속 이온을 이산화탄소에 녹는 금속 킬레이트로 둘러싸는 것이 초임계 유체에서 금속 이온을 추출하는 한가지 방법이다. 이러한 기술은 1990년대 초 미국 아이다호 대학의 Wai 교수와 그의 동료에 의해 개발되었다. 이것은 금속 이온이 역마이셀(Reverse-micelle, Water-in-CO₂ microemulsion)에서 안정화 되기 때문이다. 그는 금속 나노입자를 초임계 이산화탄소에 녹아 있는 금속 전구체의 환원반응에 의해 만들었으며, 다음의 두 가지 방법 즉, 물/이산화탄소 마이크로에멀전(Water-in-CO₂ microemulsion)과 탄소 나노튜브(Carbon nanotubes)를 이용하였다[9].

첫 번째 접근 방법은 기존의 Sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT)와 불소를 함유한 조계면활성제(Cosurfactant)인 Perfluoropropolyether phosphate(PFPE-PO₄)를 이용하여 높은 농도의 금속

염을 포함한 물/이산화탄소 마이크로에멀전을 대단히 안정한 형태로 만드는 것이다. 금속 나노입자가 유체 상에서 이산화탄소 마이크로에멀전에 의해 균일하게 분포되어 있기 때문에 불균일 반응이 균일 반응으로 되고 반응성도 향상되었다. 이 마이크로에멀전에 의해 안정화된 팔라듐(Palladium)과 로듐(Rhodium)은 올레핀과 아렌(Arene)을 환원시키는 강력한 촉매이다.

두 번째 방법은 초임계 이산화탄소 조건 하에서 다층 벽을 가진 탄소 나노튜브(Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) 표면을 금속 입자로 장식하는 것이다. 이 방법에 의하면 금속 전구체의 수소 환원 반응에 의해 금속 입자가 탄소 나노튜브에 형성된다(Fig. 12). 굴곡이 있는 표면에 형성된 금속 나노입자는 탄소 나노튜브의 표면 굴곡에 의해 좁은 크기 분포를 나타내었다. 탄소 나노튜브에 붙어 있는 팔라듐(Palladium) 나노입자는 촉매로 작용하여 초임계 이산화탄소에서 올레핀 트랜스 스틸벤(Trans-stilbene)의 환원 반응 속도를 향상시킨다. 이 연구는 초임계 이산화탄소 조건에서 팔라듐 나노입자(지름 5-10 nm)가 Pd(hfa)₂의 수소 환원반응에 의해 MWCNTs에 성공적으로 형성됨을 보여주었다.

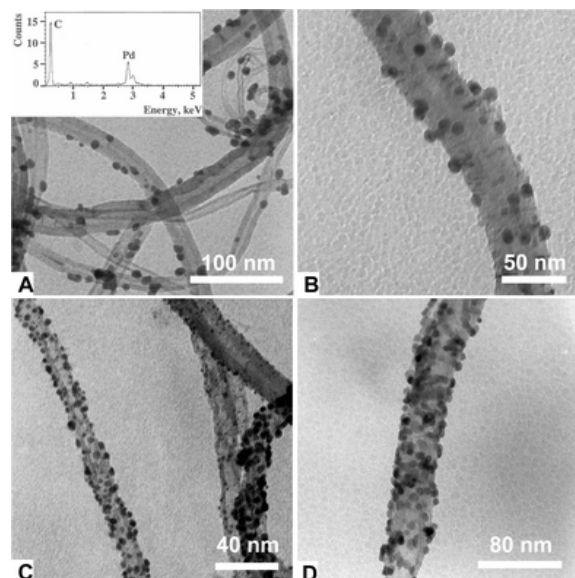


Fig. 12. TEM images of MWCNTs decorated with Pd nanoparticles after hydrogen reduction of (a) 10 mg, (b) 20 mg, (c) 30 mg, and (d) 50 mg Pd(hfa)₂[8].

3.6. 염색

칼라 복사기(Photocopier)에 사용되는 칼라 토너는 종이에 옮겨 붙어 이미지를 나타내는 미세한 고분자 입자를 기초로 하고 있다. 칼라복사를 위해 이 미세 입자들은 염색되어야 하는데, 현재로서 고분자 알갱이 염색은 비용이 많이 들며 기술적으로 어렵고 때로 위험하기도 하다. 합성고분자를 염색하기 위해서는 단단히 밀착되어 있는 분자 사슬 내부로 염료 분자를 침투시켜야 하기 때문이다. 복사기의 토너에 사용되는 폴리스타이렌 입자는 인쇄와 라벨링(Labelling)뿐만 아니라 생물학 분야에서도 응용되고 있다. 색을 지닌 폴리스타이렌을 제조하기 위한 가장 손쉬운 방법은 염료를 단량체에 용해시킨 후 중합하는 것이지만, 염료가 중합반응에 영향을 미치어 균일한 폴리스타이렌 입자가 얻어지지 않는다. 또한 폴리스타이렌 입자를 얻은 다음 염색하는 방법도 있는데, 이 경우 염색에 사용한 유기용매를 제거하기 위해 사용하는 냉동건조(Freeze drying)는 비용이 많이 드는 문제점을 가지고 있다.

미국의 Los Alamos National Laboratory에서는 액체 이산화탄소가 폴리스타이렌 알갱이를 선홍색으로 염색하는데 도움을 준다고 보고하였다[10]. 그들은 액체 이산화탄소를 이용하여 폴리스타이렌 입자를 팽윤(Swelling)시켜 염료가 입자 안으로 침투하기 용이하게 만들었다. 계면활성제로는 불소화된 탄화수소를 사용하였다. 하루가 지난 후 알갱이는 선명한 붉은 색으로 착색되었으며, 색은 메탄올로 여러 차례 씻어도 빠지지 않았다(Fig. 13). 연구팀은 이산화탄소에 멸전이 입자의 형상(Morphology)에 영향을 주지 않은 채 염료의 침투성을 크게 향상시킨다고 말한다. 알갱이의 균일한 모양과 크기는 복사기용 토너와 같은 응용에 있어 결정적으로 중요하다.

초임계 상태에서 마이셀을 이용한 기술은 섬유 염색분야에도 사용되고 있다. 물 분자가 중심(Core)에 있고, 계면활성제가 물 분자 주위에 붙어서 물이 이산화탄소와 같은 유기용매에 끌고루 퍼져있게 마이셀(Micelle)을 형성하게 되는 역마이셀(Reverse-micelle)은 반응성 염료와 산성 염료와 같은 수용성 염료를 역마이셀 안에 충분히 녹일 수 있다[11]. 역

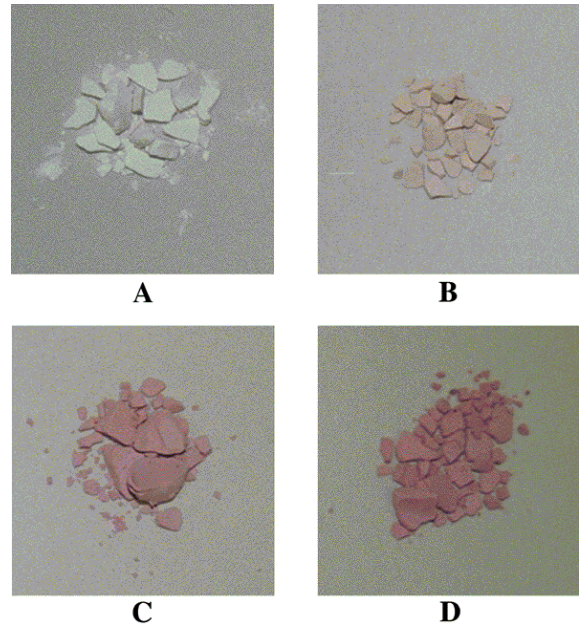


Fig. 13. Visual appearance of Sudan Red 7B dyed polystyrene particles using (A) water (control, no CO₂), (B) CO₂ alone, (C) CO₂+ PEO-b-PEO as a surfactant, and (D) CO₂ + PFPE-NH₄[9].

마이셀 시스템에 비이온성 계면활성제를 사용하여 산 염료가 단백질 조직, 실크, 그리고 울(Wool) 등에 다른 특별한 조작 없이 깊게 염색된다. 염료와 Cotton 사이의 정전기적 반발력을 제거하고 나면 반응성 염료 또한 Cotton cellulose fabric에 염색된다.

3.7. 다공성 Emulsion template 제조

Emulsion Template공정은 다공성의 고분자 및 무기물 구조체 물질을 제조하기에 좋은 방법이다. 일반적으로 기존의 이 기술에서는 74% 이상의 에멀전 상태인 넓은 내부 기름상이 외부 수용액상에 의해 닫혀진 구조(Oil-in-water, O/W)를 갖는다. 외부상에서 고분자 중합 반응을 유도시키고 반응 종결 후 내부상을 제거하면 다공성 골격을 형성하게 된다. 이 Template은 분리 매개체 (Separation media), 조직공학용 Scaffolds, 그리고 서방성 재료(Controlled release devices)에 사용되는 다공성인 친수성의 고분자 물질을 만들 수 있다. 그러나 이 방법은 기름 상

(일반적으로 유기 용매)이 전체 반응 부피의 75-90%에 이르므로 유기 용매가 많이 드는 방법이다. 더구나 이것은 반응 종결 후 만들어진 Template를 제거하기 힘든 방법이기도 하다.

영국의 Cooper 교수는 초임계 유체 에멀전을 이용 이산화탄소가 넓은 내부 상을 이루고 물 상이 외부를 이루는(CO₂-in-water, C/W) Template을 제조하여 다공성 물질을 만드는 새로운 방법을 제시하였다[12]. 계면활성제 Perfluoropolyether (PFPE) ammonium carboxylate (아래 구조식 참조, Mw = 567g/mol)를 사용하여 Fig. 14에서 설명한 바와 같이 C/W 에멀전 상태에서 Acrylamide를 물 상에서 중합하고 이산화탄소를 빼낸 후 물을 제거하였다. 이 방법은 물과 이산화탄소만을 사용하기 때문에 어떤 휘발성의 유기 용매를 사용하지 않고도 잘 정렬된 다공성 구조의 물질을 만들 수 있었다.

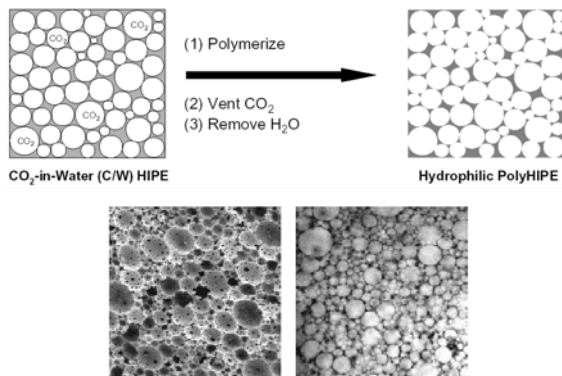


Fig. 14. Preparation of a porous material via supercritical fluid emulsion templating (up). External phase is an aqueous solution, internal droplet phase is scCO₂. Electron micrograph (left) and confocal microscope image (right) of a material made by supercritical fluid emulsion templating(both images 230 × 230 μm)[11].

4. 결 론

이산화탄소를 대체 용매로 사용하여 기존의 휘발성 유기 용매 사용으로 인한 환경문제 해결을 위한

연구가 활발히 진행되고 있는 현 추세에서, 이산화탄소의 용해력을 넓히기 위한 이산화탄소용 계면활성제의 개발은 이 분야의 핵심과제라 할 수 있다. 미국 등 선진국은 이미 상업적으로 이용 가능한 저가의 이산화탄소용 계면활성제를 개발하기 위해 많은 실험실에서 연구가 오랫동안 진행되어 왔고 또 계속 진행 중에 있다. 이산화탄소용 계면활성제의 이용은 기존의 환경 오염이 심각한 용매 의존성이 높은 공정 중 고분자 합성, 드라이클리닝, 전기 도금, 반도체 제조, 나노 물질 제조, 염색, 그리고 Template 제조 등에서 기존의 용매의 업적과 한계를 뛰어 넘는 훌륭한 성과로 나타나고 있으며 그 응용분야를 더욱 넓혀가고 있다. 요즘 대부분의 학문이 그러하지만, 특히 이 분야는 많은 학문 분야가 서로 관련되어 있어 대학의 여러 학과 간의 그리고 산업체와의 긴밀한 공동 연구를 필요로 한다.

참고문헌

- [1] Clifford, A. A. *Fundamentals of Supercritical Fluids*, Oxford University Press: Oxford, 1998.
- [2] Leitner, W. *Nature* 405, 129(2000).
- [3] Fink, R.; Beckman E. J. *The Journal of Supercritical Fluids* 18, 101(2000).
- [4] DeSimone, J. M.; Maury, E. E.; Menciloglu, Y. Z.; McClain, J. B.; Romack, T. J.; Combes, J. R. *Science* 265, 356(1994).
- [5] [5a] Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J. L.; DeSimone, J. M. *Chem. Rev.* 99, 543(1999); [5b] Hsiao, Y. L.; Maury, E. E.; DeSimone, J. M.; Mawson, S.; Johnston, K. P. *Macromolecules* 28, 8159(1995).
- [6] [6a] Mannsville. Mannsville Perchloroethylene Chemical Products Synopsis. Mannsville Chemical Products Corporation: Asbury Park, NJ, 1997; [6b] IARC (International Agency for Research on Cancer). Tetrachloroethylene. In *Dry Cleaning, Some Chlorinated Solvents and Other Industrial Chemicals*; IARC Monographs

- on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; IARC: Lyon, France, 1995, Vol. 63, pp. 159-221; [6c] Stewart, G. In *Green Chemistry Using Liquid and Supercritical Carbon dioxide*; DeSimone, J. M.; Tumas, W.; Oxford University Press: Oxford, 2003, p 215-227.
- [7] [7a] Park, J. Y.; Lee, C. H.; Lee, Y. W.; Lim, J. S. Proceeding of the 2nd International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications, 2003; [7b] Yoshida, H.; Sone, M.; Mizushima, A.; Yan, H.; Wakabayashi, H.; Abe, K.; Tao, X. T.; Ichihara, S.; Miyata, S. *Surface and Coatings Technology*, 173, 285(2003).
- [8] DeYoung, J. P.; McClain, J. B.; Gross, S. M., U.S. Patent 6,562,146 B1 2003
- [9] Ye, X. R.; Lin, Y. L.; Wai, C. M. *Chem. Comm.*, 642(2003).
- [10] Yates, M. Z.; Birnbaum, E. R.; McCleskey, T. M. *Langmuir*, 16, 4757(2000).
- [11] Swada, K.; Takagi, T.; Jun, J. H.; Ueda, M. Lewis, D. M. *Color. Technol.*, 18, 233(2002).
- [12] Butler, R.; Davies, C. M.; Cooper, A. I. *Adv. Mater.*, 13, 1459(2001).