

Trioctylphosphine Oxide와 Thenoyltrifluoroacetone의 농도가 콜로이드 액상 에이프런의 제조와 안정성에 미치는 영향

여길환, 전상준, 홍원희[†], 이홍기¹

한국과학기술원 생명화학공학과

¹한국생산기술연구원

(접수일자 : 2006. 2. 9 / 채택일자 : 2006. 3. 14)

Effect of Concentration of Trioctylphosphine Oxide and Thenoyltrifluoroacetone on the Preparation and Stability of Colloidal Liquid Aphrons

Kil Hwan Yeo, Sang Jun Jeon, Won Hi Hong* and Hong Ki Lee¹

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

¹Korea Institute of Industrial Technology,

994-32 Dongchun-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-130, Korea

요 약

콜로이드 액상 에이프런(CLA)은 무극성 탄화수소나 알콜, 아민등을 용매로 사용하여 만들 수 있다. 본 실험에서 수행한 CLA의 제조 및 안정성 실험은 수용성 계면활성제와 지용성 계면활성제를 이용하였다. 본 연구에서는 CLA를 제조할 때 사용되는 두 가지 계면활성제의 비율과 추출제의 농도에 따른 콜로이드 액상 에이프런의 안정성을 살펴보았다. 두 가지 계면활성제의 비율(PVR: phase volume ratio)이 변화함에 따라 콜로이드 액상 에이프런의 안정성에 영향을 주었다. 추출제의 농도가 증가할수록 CLA의 안정도는 감소하며, PVR의 값이 높아질수록 CLA의 안정도는 감소한다.

주제어 : 콜로이드 액상 에이프런, 상 부피 분율, 수용성 계면활성제, 지용성 계면활성제

Abstract: Colloidal Liquid Aphrons(CLAs) were prepared from different solvents such as nonpolar hydrocarbons, alcohols, and amines. Water-soluble surfactant and oil-soluble surfactant were used in this study. The effect of PVR (phase volume ratio) and concentration of extractant on the stability of CLA was investigated. The stability of CLA was affected by PVR. As PVR was increased, the stability of CLA was decreased.

Key words : Colloidal liquid aphrons, Phase volume ratio, Water-soluble surfactant, Oil-soluble surfactant

[†] Corresponding author : whhong@kaist.ac.kr

1. 서 론

연성인쇄회로기판 제조를 위한 난도금성 소재인 폴리이미드 (polyimide) 필름의 습식 표면 개질공정은 도금 공정을 용이하게 하기 위한 전단계 공정으로서 표면을 개질하고 팔라듐 (Pd)등을 이용해 표면을 활성화하는 공정을 필요로 한다[1]. 이 때, 활성화공정에 사용되는 팔라듐 (Pd)은 다양한 반응에서 촉매로 사용되는 전이금속원소로써, 높은 비용 때문에 회수과정을 통해 재사용을 요하는 물질이다. 팔라듐 (Pd)등의 전이금속원소의 회수 방법으로 가장 많이 사용되는 것이 추출이며, thiophosphinic oxide계열의 추출제를 사용하여 팔라듐 (Pd)을 활성화 용액으로부터 회수할 수 있다. 이때 사용되는 추출제 중에 전이금속을 추출하는데 많이 쓰이는 물질이 Trioctylphosphine oxide와 Thenoyltrifluoro acetone이다[2]. 이 두가지 추출제를 사용하여 팔라듐 (Pd)을 벌크상에서 추출할 경우 90% 이상의 높은 추출효율을 보이는 것으로 알려져 있다.

연성인쇄회로기판의 제조에 쓰이는 활성화 용액의 경우 팔라듐 (Pd)만 사용하여 제조하는 것이 아니라 주석 (Sn)과 HCl용액 등을 혼합하여 Pd/Sn콜로이드 입자를 형성시키는 것이다. 활성화 용액은 보통 PdCl₂, SnCl₂, HCl 의 혼합용액을 사용하게 되며, 용액내 콜로이드 형태로 Pd²⁺, Pd, Sn²⁺, Sn, Cl⁻가 혼재하게 된다. 즉, 콜로이드 안쪽은 Pd-Sn 합금 핵이 존재하며 그 바깥층으로 Sn²⁺층이 존재하며 최외각쪽에는 Cl⁻층이 존재하기 때문에 음전하를 띤 콜로이드를 형성하고 있다. 또한 이러한 콜로이드는 일단 Pd-Sn의 불안정한 형태의 복합체가 형성된 이후, 이 복합체의 분해과정을 통해 생성된다[3]. 이렇게 생성된 Pd/Sn콜로이드 입자는 연성인쇄회로기판의 활성화 공정에 이용한 다음, 팔라듐 (Pd)만을 별개로 추출하게 된다. 그러나 벌크상 추출에 사용되는 Trioctylphosphine oxide와 Thenoyltrifluoro acetone을 사용하여 추출하였을 경우, 순수한 팔라듐 (Pd)만 존재하는 경우보다 추출효율이 훨씬 떨어지는 것으로 나타난다. 이러한 단점을 보완하기 위해 추출제를 포함하는 CLA(Colloidal Liquid Aphrons)를 제조하여 추출제의 추출효율을 극대화 시키는 방법을 사용할 수 있다[4].

CLA란 수용성 계면활성제 필름으로 둘러싸여 있는 콜로이드 형 구형 액적이 연속상에 분산되어 있는 형태를 말한다. CLA 표면을 둘러싸고 있는 계면활성제 층은 추출제를 포함한 에이프론을 추가적인 기계적 교반 없이 연속상에 분산시킬 수 있으며 이에 따른 물질전달 속도 상승을 가져올 수 있게 한다. 또한 벌크상 추출에서와 같이 별다른 탈거 (stripping)과정을 필요로 하지 않고 넓은 계면적을 갖기 때문에 추출효율을 높일 수 있다[5].

CLA는 여러가지 방법으로 제조할 수 있는데, 지용성 및 수용성 계면활성제의 종류에 따라 다양한 특성을 나타낸다[6]. 본 연구에서는 Sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS)를 수용성 계면활성제로, Tergitol 15-S-3을 지용성 계면활성제로 사용하였다. CLA의 안정성에 가장 큰 영향을 주는 요인은 수용성 계면활성제와 지용성 계면활성제의 양의 비율이다. 이를 PVR이라고 하며, 보통 PVR의 값이 커질수록 CLA의 안정성은 떨어진다. 연속상 (continuous phase)은 수용성 계면활성제가 포함된 용액이며, 유기상 (dispersed solvent phase)은 지용성 계면활성제가 포함된 용액이다.

$$PVR = \frac{(Dispersed\ solvent\ phase\ volume)}{(Continuous\ phase\ volume)}$$

본 연구는 CLA를 제조하여 주석 (Sn)을 포함하는 염산용액에서 팔라듐 (Pd)을 추출하는 실험의 전단계 과정으로써 추출제인 Trioctylphosphine oxide와 Thenoyltrifluoro acetone 각각을 계면활성제와 혼합하여 CLA를 제조하였다. 이 때, 추출제의 농도와 종류, PVR의 비에 따른 CLA의 안정성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 추출제는 Trioctylphosphine oxide (Aldrich), 99%와 Thenoyltrifluoroacetone (Aldrich), 99%를 사용하였다. 희석제로는 n-Heptane (Junsei chemical)을 이용하였으며, n-Heptane의 양을 조절하여 추출제의 농도를 바꾸었다. CLA를 제조할 때 사용

되는 지용성 계면활성제는 Tergitol 15-S-1 (Aldrich)을 사용하였고, 수용성 계면활성제는 sodium dodecylbenzene sulfonate (Aldrich)를 사용하였다.

2.2. 콜로이드 액상 에이프런(CLA)의 제조

CLA는 0.1% (v/v)의 유기상 비이온성 계면활성제 (tergitol-15-S-3)와 4 g/L의 수용상 음이온성 계면활성제 (sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS)을 이용하여 제조하였다. 우선 SDBS를 강하게 교반하여 거품형태로 형성 후, 0.1% tergitol이 포함된 추출제 용액을 거품으로 형성된 SDBS에 천천히 주입하며 교반하면 수 마이크론에서 50 마이크론 크기의 CLA를 제조할 수 있다. 이 때 추출제 용액의 농도는 0.01 M, 0.1 M, 0.3 M 로 조건을 달리해주며 CLA를 제조하였다.

2.3. 실험방법 및 분석

추출제로 사용되는 Trioctylphosphine oxide와 Thenoyltrifluoro acetone 각각의 농도를 0.03 M, 0.1 M, 0.3 M로 조건을 달리하며 CLA를 제조하여 시간에 따른 CLA의 안정성 변화를 살펴본다. 또한, 수용성 계면활성제와 지용성 계면활성제의 비율(PVR)을 조절하여 PVR값의 변화에 따른 CLA 안정성 변화도 고찰한다.

UV-spectrophotometer를 사용하여 흡광도 변화를 측정할 때, CLA를 제조한 직후 수용액에 부피 비율로 1,000배 희석한 다음 흡광도 값을 측정한다. 10분 간격으로 70분까지 CLA 희석액의 흡광도를 측정하여 초기 흡광도 값에 대비한 비율로 CLA의 안정성을 측정하였다. CLA는 시간이 지남에 따라 안정성을 잃고 깨지게 되는데 이 때 core안에 들어 있는 solvent가 CLA용액 윗부분에 고이게 되면서 UV 흡광도를 떨어뜨리게 되기 때문이다. 이 때, Released solvent volume이라는 값을 새롭게 정의할 수 있는데 아래 식에 표현한 것처럼 CLA의 초기 흡광도에 대비한 시간에 따른 흡광도의 변화량을 나타낸다. 그러므로 Released solvent volume의 값이 클수록 CLA가 많이 깨졌다는 뜻이며, CLA의 안정성이 떨어진다는 뜻이다.

$$\text{Released solvent volume} = \frac{\text{초기 흡광도값} - \text{나중 흡광도값}}{\text{초기 흡광도값}}$$

3. 결 과

Fig. 1은 PVR의 값이 3일 때 추출제 Trioctylphosphine oxide의 농도변화에 따른 CLA의 안정성을 나타내고 있다. 70분 동안 10분 간격으로 CLA용액의 흡광도를 조사한 결과 추출제의 농도가 0.03 M, 0.10 M, 0.30 M, 세 가지 경우 모두 시간이 지남에 따라 CLA의 안정도가 감소한다는 것을 알 수 있다. 추출제의 농도가 0.03 M 일 때 CLA의 안정도 감소율이 가장 작게 측정이 되었으며 약 40분이 지나면 CLA의 안정도는 크게 변화하지 않는다. 추출제의 농도가 0.10 M 일 경우에는 CLA의 안정도값의 감소폭이 보다 커지게 되는데 초기 10분 동안 released solvent volume이 4%정도 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 20분이 경과한 후부터는 안정도 값이 거의 변화하지 않음을 볼 수 있다(Fig. 1). 추출제의 농도를 0.30 M 로 CLA를 제조한 경우는 다른 농도에 비해 released solvent volume의 변화가 크다. 1시간 정도 후에 약 7%의 released solvent volume을 나타낸다. Trioctylphosphine oxide를 사용하여 CLA를 제조할 때는 추출제의 농도가 클수록 released solvent volume의 양이 증가하여 CLA의 안정도가 감소하게 된다. 그러나 세 가지 농도를 사용한 경우 모두 released solvent volume이 10% 미만으로써 팔라듐 (Pd)을 추출하기 위해 필요한 안정성은 확보한 것으로 볼 수 있다. 추출제의 농도가 증가할수록 released solvent volume이 소폭 증가하면서 CLA의 안정도가 떨어지지만 10%미만의 값을 가진다. 추출제의 농도가 팔라듐 (Pd)의 추출효율과 관계가 있는 것을 감안했을 때 추출농도를 높이는 것이 큰 문제가 되지 않을 것으로 보인다.

Thenoyltrifluoro acetone를 추출제로 사용하여 Thenoyltrifluoro acetone를 사용한 경우와 동일한 조건으로 실험을 하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2는 추출제의 농도가 달라짐에 따라 CLA의 안정성이 시간에 따라 변화하는 정도를 보여주고 있

다. 추출제의 농도가 0.03 M 일 때 30분 정도가 지나면 released solvent volume은 9% 정도의 값을 가지며 그 이후로는 시간이 경과하여도 비슷한 released solvent volume 값을 가진다. 추출제의 농도가 0.10 M일 때는 30분 정도까지 0.03 M을 사용한 경우와 비슷한 released solvent volume 값을 보이다가, 30분 이후로는 계속 증가하게 된다. 70분이 지나면 released solvent volume은 약 16%에 이른다. 추출제의 농도가 0.30 M일 경우는 다른 두 경우에 비해 CLA의 안정도가 훨씬 빠른 속도로 감소하는 것을 볼 수 있다. 70분이 지나면 released solvent volume은 18% 이다. Trioctylphosphine oxide를 사용하여 CLA를 제조했을 때와 유사하게 추출제의 농도가 증가할수록 CLA의 안정도는 조금씩 떨어진다. 또한, Thenoyltrifluoro acetone을 사용하여 CLA를 제조했을 때, Trioctylphosphine oxide를 사용했을 때 보다 CLA의 안정도가 2배 이상 떨어지는 것도 알 수 있다. Trioctylphosphine oxide와 Thenoyltrifluoro acetone의 팔라듐 (Pd) 추출효율이 비슷하다면 CLA의 안정도가 높은 Trioctylphosphine oxide를 사용하여 CLA를 제조하는 것이 유리하다고 볼 수 있다.

Trioctylphosphine oxide와 Thenoyltrifluoro acetone, 두 추출제의 농도를 0.1 M로 고정하고 PVR이 3일 때, 추출제의 시간에 따른 안정성을 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구의 선행실험 결과 벌크상 추출 실험에서 추출제의 농도가 0.10 M이상일 때 가장 좋은 추출효율을 보였기 때문에 추출제의 농도를 0.10 M로 고정하였다. 그래프에서 보는 바와 같이 Thenoyltrifluoro acetone를 추출제로 사용한 CLA의 경우 50분 정도가 지나면 released solvent volume은 약 20%이다. 반면, Trioctylphosphine oxide를 사용하여 CLA를 제조한 경우에는 released solvent volume이 약 4%의 값을 가지며 시간에 따라 변화가 거의 없다는 것을 볼 수 있다. Trioctylphosphine oxide를 사용하고 PVR의 값을 3으로 유지하여 CLA를 제조하면 그 안정도가 매우 높음을 알 수 있으며, Thenoyltrifluoro acetone을 사용하였을 때에 비해 시간에 따른 released solvent volume의 차이가 커진다는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4는 PVR의 값을 5로 고정하고 CLA를 제조하

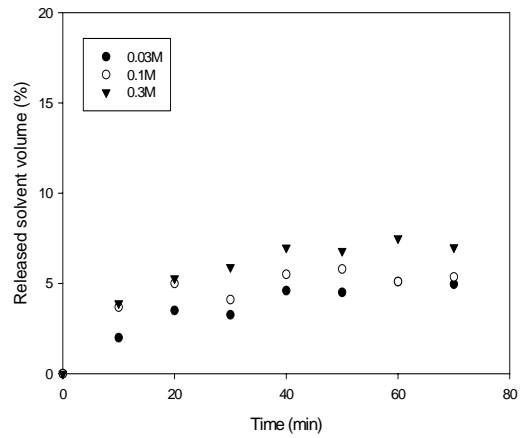


Fig. 1. Effect of the concentration of Trioctylphosphine oxide on the stability of CLAs.

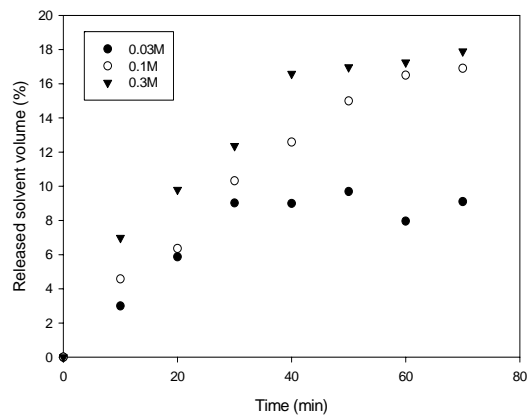


Fig. 2. Effect of the concentration of Thenoyltrifluoro acetone on the stability of CLAs.

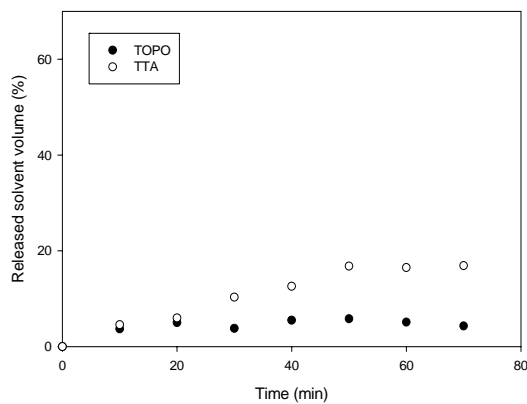


Fig. 3. Effect of the type of extractant on the stability of CLAs (The value of PVR is 3).

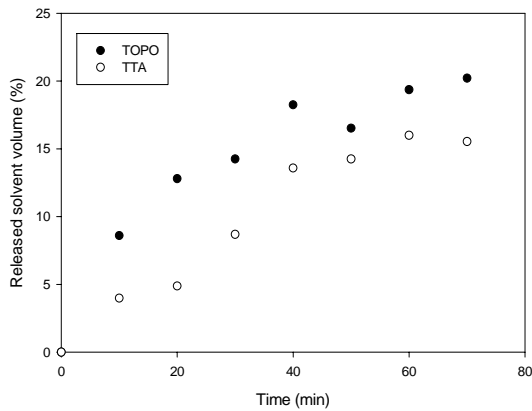


Fig. 4. Effect of the type of extractant on the stability of CLAs (The value of PVR is 5).

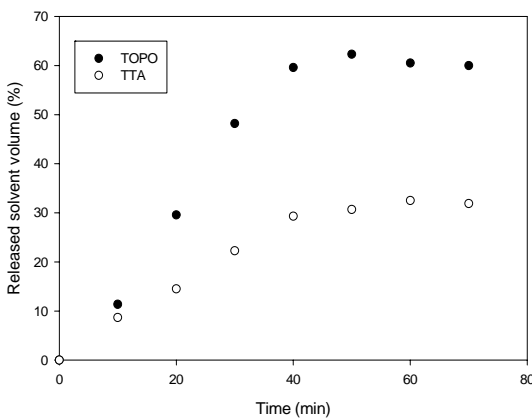


Fig. 5. Effect of the type of extractant on the stability of CLAs (The value of PVR is 7).

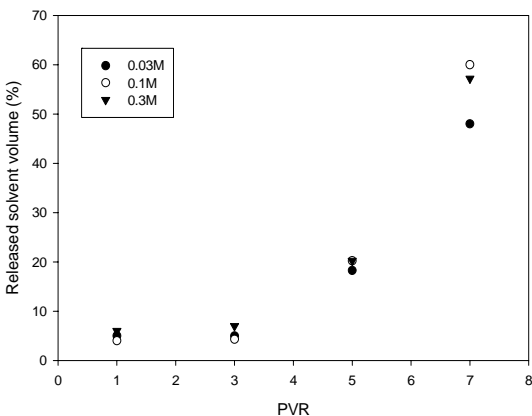


Fig. 6. Effect of PVR on the stability of CLAs using Trioctylphosphine oxide.

여 안정도를 살펴본 그래프이다. Trioctylphosphine oxide를 사용하여 CLA를 제조하면 시간이 지남에 따라 CLA의 안정도가 떨어지며 60분이 지나면 약 20%의 released solvent volume을 가진다. Thenoyltrifluoro acetone를 사용하였을 경우에는 released solvent volume은 약 15%정도이다. PVR의 값이 3일 때와는 달리 Thenoyltrifluoro acetone을 사용하여 CLA를 제조했을 때가 Trioctylphosphine oxide를 사용하였을 때 보다 안정도가 높다는 것을 알 수 있다. 또한, PVR의 값이 3인 경우에 비해 두 추출제를 사용한 CLA 모두 안정도가 소폭 감소한다는 것을 알 수 있다.

마지막으로 Trioctylphosphine oxide와 Thenoyltrifluoro acetone, 두 추출제의 농도를 0.1 M로 고정하고 PVR이 7일 때, 추출제의 시간에 따른 안정성을 Fig. 5에 나타내었다. 앞서 살펴본 두 가지 그래프와 달리 두 추출제를 사용한 CLA의 안정성이 급격하게 떨어지는 것을 볼 수 있다. Trioctylphosphine oxide를 추출제로 사용하여 CLA를 제조했을 때 20분 정도가 지나면 30%이상의 released solvent volume을 가지고 40분이 지나면 released solvent volume이 60%이상인 것을 알 수 있다. 이는 50% 이상의 CLA가 깨진다는 뜻이므로 PVR의 값이 7일 때 Trioctylphosphine oxide를 이용한 CLA는 상당히 낮은 안정도를 나타낸다. Thenoyltrifluoro acetone을 사용하여 CLA를 제조하면 약 40분이 지났을 때, 30%정도의 released solvent volume을 가진다. PVR의 값이 3과 5일 때의 결과와 비교했을 때 CLA의 안정도가 상당히 낮아진 것을 볼 수 있다. PVR의 값이 커진다는 것은 지용성 계면활성제를 포함한 유기상의 양이 많아지는 것이므로 상대적으로 수용상의 비중이 작아졌기 때문에 CLA의 안정성을 떨어뜨리는 주 원인으로 작용한 것으로 보인다.

Trioctylphosphine oxide를 추출제로 사용하여 PVR의 값을 1, 3, 5, 7로 바꾸면서 안정성을 테스트하였고 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PVR의 값이 1과 3일 때는 released solvent volume이 5%미만으로써 CLA의 안정도가 매우 높다는 것을 알 수 있다. 추출제의 농도가 0.01 M, 0.10 M, 0.30 M로 변화하여도 CLA의 안정도에는 큰 차이가 없었다.

PVR의 값이 5일 때 released solvent volume은 증가하여 20%의 값을 가지며 PVR의 값이 7일 때는

released solvent volume이 급격히 증가하여 50%이상의 값을 갖는다. PVR의 값이 증가할수록 Trioctylphosphine oxide의 농도에 관계없이 CLA의 안정도가 떨어진다고 볼 수 있다. 추출효율을 높이기 위해선 낮은 PVR 값을 유지해야함을 알 수 있다.

같은 방법으로 Thenoyltrifluoro acetone을 사용하여 PVR의 값을 1, 3, 5, 7로 바꾸면서 안정성을 살펴보고 Fig. 7에 나타내었다. PVR의 값이 1, 3, 5일 때 released solvent volume의 값은 추출제의 농도에 따라 10% ~ 20%사이에서 분포하며, PVR의 값이 7일 때 30% 전후의 released solvent volume을 갖는다. Trioctylphosphine oxide를 사용한 경우와 비슷하게 PVR의 값이 클수록 CLA의 안정도가 조금씩 떨어지는 것을 볼 수 있다. 특히, PVR의 값이 1, 3, 5인 경우 CLA의 안정도는 소폭 상승하지만 7일 경우 상승폭이 매우 크다. Thenoyltrifluoro acetone을 사용하여 CLA를 만들때는 PVR의 값을 5 이하로 유지해야함을 알 수 있다. PVR의 값이 높아질수록 지용성 계면활성제가 포함된 유기상의 양이 증가한다. 이는 유기상을 둘러싸야할 수용상의 비가 작아지기 때문에 CLA의 안정도는 급격히 떨어진다고 볼 수 있다.

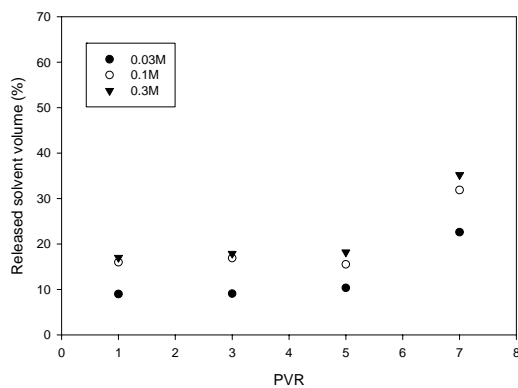


Fig. 7. Effect of PVR on the stability of CLAs using Thenoyltrifluoro acetone.

4. 결 론

본 연구에서는 Trioctylphosphine oxide와 Thenoyltrifluoro acetone를 사용하여 CLA를 제조하고

추출제의 농도와 PVR의 값을 변화시키며 CLA의 안정도를 살펴보았다. 그 결과, Trioctylphosphine oxide와 Thenoyltrifluoro acetone, 두 추출제의 농도가 증가함에 따라 CLA의 안정도는 감소하는 것으로 나타났다. 또한, PVR의 값이 3일 때 Trioctylphosphine oxide가 포함된 CLA의 안정도는 Thenoyltrifluoro acetone가 포함된 CLA의 안정도 보다 약간 높았으며, PVR의 값이 5와 7일 경우에는 Trioctylphosphine oxide가 포함된 CLA의 안정도가 Thenoyltrifluoro acetone가 포함된 CLA의 안정도 보다 낮게 나타났다. 또한, 두 추출제 모두 PVR의 값이 증가할수록 CLA의 안정도가 낮아진다. PVR의 값이 커질수록 지용성계면활성제가 많아지게 되고 지용성계면활성제가 많아질수록 수용성계면활성제에 의해 안정한 상태로 CLA를 형성하기가 어렵기 때문이다.

따라서 팔라듐 (Pd)를 추출하기 위한 최적의 조건은 PVR의 값을 3으로 유지하고 추출제의 농도를 낮은 상태로 유지해야한다. 그러나 추출제의 농도 감소는 추출효율 감소와 연관되기 때문에 적절한 최적농도를 결정해야한다. 또한, PVR의 값이 3일 경우에는 Thenoyltrifluoro acetone을 사용하는 것 보다 안정도가 높은 Trioctylphosphine oxide를 사용하여 CLA를 제조해야 한다.

감사의 글

본 연구는 한국생산기술연구원의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] S. M. HO, T. H. WANG and H. L. CHEN, "Metallization of Polyimide Film by Wet Process", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 51, pp 1373-1380, 1994
- [2] J. R. Strokeley and F. L. Moore, "Selective Liquid-Liquid Extraction of Radiotin with 2-Thenoyltrifluoroacetone", Analytical Chemistry, Vol. 36, No. 7, pp1203-1206, 1964

- [3] J. Horkans, J. I. Kim, C. McGrath and L. T. Romankiw, "A TEM Study of the Effect of Accelerators on Pd-Sn Colloidal Catalysts and on the Initiation of Electroless Cu Deposition on Epoxy", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 134, No. 2, pp 300-304, 1987
- [4] B. S. Kim, Y. K. Hong, and W. H. Hong, "Effect of Salts on the Extraction Characteristics of Succinic Acid by Predispersed Solvent Extraction", *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, Vol. 9, No. 3, pp 207-211, 2004
- [5] B. S. Kim, Y. K. Hong, and W. H. Hong, "Predispersed Solvent Extraction of Succinic Acid Aqueous Solution by colloidal Liquid Aphrons in Column", *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, Vol. 9, No. 6, pp 454-458, 2004
- [6] B. S. Kim, Y. K. Hong, and W. H. Hong, "Effect of pH on the Extraction Characteristics of Succinic Acid and the Stability of Colloidal Liquid Aphrons", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 19, No. 4, pp 669-672, 2002