

## 준수계 세정제의 물성 및 세정성 평가

박병덕<sup>†</sup> · 이명진 · 한지원 · 이종기\* · 이동기\*\* · 한상원 · 박선우 · 이호열 · 배재흠\*\*\*

(주)네오팜

\*에경산업(주)

\*\*한국화학시험연구원

\*\*\*수원대학교 화학공학과

(2001년 8월 3일 접수, 2001년 11월 14일 채택)

## Evaluation of Cleanness and Physical Properties of Semi-Aqueous Cleaning Agents

Byeong Deog Park<sup>†</sup>, Myung Jin Lee, Ji Won Han, Jong Ki Lee\*, Dong Ki Lee\*\*,  
Sang Won Han, Sun Woo Park, Ho Yeol Lee and Jae Heum Bae\*\*\*

NeoPharm Co., Ltd., Daejeon 305-333, Korea

\*Aekyung Industrial Co., Ltd., Daejeon 305-345, Korea

\*\*Korea Testing and Research Institute for Chemical Industry, Seoul 150-030, Korea

\*\*\*Department of Chemical Engineering, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

(Received 3 August 2001; accepted 14 November 2001)

### 요 약

비이온 계면활성제로서 polyoxyethylene(3, 5, 7) alkyl ether(LAE-3, 5, 7), 물, 소수성 오일 성분으로서의 D-limonene, 보조 계면활성제로서 알코올류 조성에 대한 4성분계 시스템에서 36종의 조성물을 제조하여 물성 평가를 수행한 결과, 30-32 dyne/cm의 낮은 표면장력의 값과 낮은 점도의 물성을 보여 water-in-oil(W/O)형 산업용 세정제의 일반적인 물성을 만족하였다. 이들 조성물들의 안정한 단일상으로 존재하는 온도의 범위는 alcohol/surfactant(A/S)비의 증가에 따라 감소되는 경향을 보이고 있으나, 전체적으로는 계면활성제의 hydrophilic lipophilic balance(HLB) 값에 크게 영향을 받고 있으며, HLB 값이 높을수록 안정하게 존재하는 온도 영역이 증가되는 경향을 보여주고 있다. 오염원으로 프텍스 제조에 사용되는 abietic acid에 대한 세정 효율을 검토하여 본 결과, A/S의 비가 증가됨에 따라서 세정효율이 감소하는 경향을 보여주었으나, 그 차이는 그다지 크지 않았다. 그러나 비이온 계면활성제의 HLB 값이 낮을수록 높은 세정 효율을 보여주어, W/O microemulsion의 경우 비이온 계면활성제의 선정이 매우 중요함을 확인할 수 있었다. 세정과정 중 린스조에서의 유분 오염물이 함유된 린스액의 유수 분리 효율을 측정한 결과, HLB 값이 8.3-10.6인 계면활성제를 사용한 system의 경우 40 °C 이상에서 80% 이상의 높은 제거 효율을 보여, 효율적인 세정 및 관리가 가능한 것으로 판단되었다.

**Abstract** – Using four components consisting of polyoxyethylene(3, 5, 7) alkyl ether(LAE-3, 5, 7) as nonionic surfactants, water, D-limonene as hydrophobic oil component, and an alcohol as cosurfactant, 36 types of cleaning agents were prepared, and their physical properties such as surface tension, viscosity, electroconductivity and phase stability were measured. As the formulated cleaning agents have low surface tensions(30-32 dyne/cm) and low viscosities, they are satisfied with the general physical properties of water-in-oil(W/O) cleaning agents for their industrial use. They showed a tendency that their temperature range for stable one-phase microemulsion decreased in accordance with the increase of alcohol/surfactant(A/S) ratio in the formulations. However, the temperature range of one-phase microemulsion was much more affected by hydrophilic lipophilic balance(HLB) value of the nonionic surfactant which increased its temperature range and it increased in accordance with the higher HLB value in the formulations. Although the formulated cleaning agents showed a tendency that their cleaning efficacy decreased in accordance with the increase of A/S ratio in the formulations, there was no significant difference in cleaning abietic acid as a soil, which was used for preparing a rosin-type flux. It was confirmed that the selection of surfactant type was very important for formulating a cleaning agent, since the W/O microemulsion system with the nonionic surfactant of the lower HLB value showed better cleaning efficacy than that of the higher HLB value. The removal of soil from the contaminated rinse water was measured by gravity separation method in the rinse bath. As a result, the cleaning agent system having the nonionic

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: bdpark@channeli.net

surfactant of HLB value 8.3-10.6 showed over 80% water-oil separation efficacy at over 40 °C. Therefore, it was demonstrated in this work that the formulating cleaning agents were very effective for cleaning and economical in the possible introduction of water recycling system.

Key words: Nonionic Surfactant, D-Limonene, Cosurfactant, Microemulsion, Cleaning Efficacy, Water-oil Separation

## 1. 서 론

세정이란 사물의 표면의 오염을 제거하여 깨끗하게 하는 것으로, 세정대상물이나 오염의 종류에 의해서 요구 청정도나 세정방법은 변한다. 오늘날 세정제는 자동차, 전기, 전자, 정밀기기, 열처리, 도금 등의 많은 산업 분야에서 사용되고 있으며, 특히 CFC-113은 주로 전자, 금속, 정밀기기, 드라이 크리닝 등의 산업에서 주로 사용되어 왔으며, 1989년을 전후하여 전체 CFC 사용량의 25-30%를 차지하였다[1]. 그러나 1974년 CFC에 의한 오존층 파괴의 사실이 발표되고 1980년대 들어 오존층 파괴로 인한 환경문제가 심각히 대두되어 1985년 비엔나 협약과 1987년 몬트리올 의정서가 채택됨으로써 CFC 등 오존층을 파괴하는 물질에 대한 국제적 규제가 시작되어 선진국에서는 이미 그 사용이 금지되었다[2]. 이로 인해 대체 세정제 개발이 불가피하게 되었고 여러 가지 대체 세정제가 개발되어 왔다. 대체 세정제는 크게 나누어 수계, 준수계, 대체 염소계, 탄화수소계, 알코올계, 불소계 등으로 구분할 수 있으나, 화재의 위험성 및 환경 및 인체에 대한 위해성, 오존 파괴 위험성 등을 감안하여 볼 때, 수계와 준수계 세정제가 습식 세정에 있어서 유력한 대체 세정제로서 많은 연구들이 진행되어 왔다[3]. 이 중에서도 준수계 세정제는 높은 세정 효율을 가짐으로써 대부분의 금속과 플라스틱과 호환되고 금속에 대한 낮은 부식성을 가지고 있는 장점을 지니고 있어, 산업세정 분야에서 CFC-113, 1,1,1-TCE 등의 유망한 대체 세정제로 평가 받아 향후 많은 분야에의 적용이 기대되고 있다.

준수계 세정제의 세정효율은 용제의 종류, 계면활성제의 종류 및 농도, HLB, 임계 미셀 농도(CMC), 표면장력, 보조 계면활성제의 첨가유무, 세정온도 및 계면활성제/물/오일 조성 등의 변수에 따라 많은 영향을 받는다. 따라서 다양한 산업현장의 특정한 세정조건에 적합한 세정제를 개발하기 위해서는 각 변수별 세정 효율에 대한 체계적인 연구가 필요하다고 볼 수 있다. 특히 준수계 및 수계 세정제 개발은 제품의 성능 뿐만 아니라, 폐수처리의 효율성과 폐수 발생을 최소화 할 수 있는 세정 시스템의 설계가 매우 중요하다고 볼 수 있다.

이온성 계면활성제에 비하여, 에틸렌 옥사이드 부가형의 비이온 계면활성제는 대체로 CMC가 낮고, 생분해도가 높아, 성능이나 환경 친화적인 측면에서 많은 장점을 가지고 있다[4]. 또한 비이온 계면활성제는 온도에 따라서, 친수성도가 달라져, 이로 인하여 온도에 따른 세정력의 변화가 큰 것으로 알려져 있으며, 일정 온도 이상이 되면, 계면활성제가 더 이상의 양성친화성(amphiphilic)인 성질을 잃고 소수성으로 바뀌어, 수용액 내에서 더 이상 용해 상태로 존재하기 어려운 운점(cloud point, c.P)을 가지고 있다[5]. 이와 같은 성질을 이용하여, 효과적인 세정 후,

적절하게 조건을 조절하여 오염성분을 효과적으로 제거하여, 린스액의 오염도를 낮추어, 효율적인 세정이 되도록 하는 시스템도 소개되고 있다[6-9].

이와 같은 기본적인 특징으로 비이온 계면활성제가 함유된 세정제 시스템의 개발에 있어서는 비이온 계면활성제의 종류 및 함량 변화, A/S 함량비율, 온도에 따른 물성의 변화 등을 효율적으로 감안하여 다양한 세정 조건에서도 높은 성능을 발휘할 수 있는 세정제의 개발이 필요하며, 세정 후 린스 시에 오염물을 린스액으로부터 효율적으로 분리하여, 오염된 린스액을 재활용함으로써 수계 및 준수계 세정제의 단점인 폐수처리의 문제점을 해결하고 경비를 절감하도록 할 수 있는 것이 매우 중요하다. 이에 본 논문에서는, 환경 친화성이 높은 것으로 보고되고 있는 D-limonene을 용제로 사용하고, 각각의 HLB 값이 다른 3가지 비이온 계면활성제를 사용하여, 다양한 조성물을 제조한 후 기본적인 물성과 여러 세정조건에 따른 세정력을 평가하였으며, 린스에서의 유수분리 효율을 검토한 결과를 발표하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

본 실험에서 사용한 계면활성제는 pH와 물의 경도에 민감하지 않으며 이온 계면활성제에 비하여 비교적 낮은 CMC를 갖고 온도의 변화에 비교적 민감한 비이온 계면활성제 polyoxyethylene(3, 5, 7) alkyl ether (LAE-3, 5, 7)(호남석유화학, Korea)를 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, 본 실험에 사용한 비이온 계면활성제의 기본 물성은 Table 1에 나타내었다. 그리고 세정제의 오일성분으로 D-limonene(한불화농, Korea)을 사용하였으며, 물은 증류 및 이온교환장치를 거친 초순수(18  $\mu$ S/Cm)를 사용하였다. 또한 보조 계면활성제로서는 butyl diethylene glycol ether(Kyowa Hakko Co., Japan)를 사용하였다. 그리고 오염물로 사용한 프릭스는 로진계 프릭스에서 약 50%의 성분인 abietic acid(Aldrich, USA) 5 g을 isopropyl alcohol 10 ml 용액에 용해시켜 스테인레스 평판(SUS plate)에 일정량을 도포하여 1차적으로 상온에서 1시간 동안 건조한 다음 80 °C에서 12시간 건조하여 사용하였다.

### 2-2. 준수계 세정제의 제조 및 물성 측정

준수계 세정제의 배합은 비이온 계면활성제/물/D-limonene/보조 계면활성제를 종류 및 함량을 변화시켜 혼합용액을 제조한 후, 와류믹서에서 약 30초간 3,000 rpm의 조건으로 교반 후 60 °C의 항온조에서 10일 동안 시료가 평형에 도달할 때까지 보관하였으며 10일이 경과하여도 상

Table 1. Physical properties of LAE series surfactants

Characteristics	Unit	Trade name			Analysis method
		LAE-3	LAE-5	LAE-7	
Appearance	-	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid	Visual inspection
Color	APHA	5	5	5	ASTM D1209
OH value	mgKOH/g	169.7	135.2	111.4	ASTM D 4252-89
Degree of EO addition	mol	3.10	5.02	7.03	ISO 1065
Free PEG	wt%	0.05	0.36	0.24	ISO 2268-1972
pH	-	6.9	6.8	6.8	ISO 4316
HLB	-	8.3	10.6	12.3	Suppliers document

분리가 되지 않는 시료는 안정한 microemulsion으로 간주하고 각각에 대한 물성(표면장력, 점도, pH, 전기전도도 등)을 측정하였다. 형성된 microemulsion의 전도도는 electrical conductivity meter(Weilheim, LF 340, Germany) 그리고 표면장력은 surface tensiometer(Fisher Scientific, Surface Tensiomat 21, USA)를 이용하여 측정하였다. 점도는 viscosity meter(Brookfield, LVDV II+CP, USA)를 이용하여 온도에 따라 측정하였으며, 10 ml test tube에 각각의 조성물을 넣고, 온도변화에 따른 상변화를 관찰하여 단일 상으로 존재하는 온도 영역 범위를 측정하였다. 또한 상온과 40 °C에서 2개월간 방치 후에 상(phase)의 변화를 육안 관찰하였고, cyclic incubator(선진과학 제작품, Korea)에서 22사이클(1 cycle/2 days, 1 cycle=20 °C→-20 °C→20 °C) 방치 후 상변화를 육안 관찰하여 상 안정성을 측정하였다.

### 2-3. 순수계 세정제의 세정성 평가 및 유수분리 실험

비이온 계면활성제, 물, D-limonene, 보조 계면활성제 등의 종류 및 함량의 변화에 따라 제조된 순수계 세정제들의 오염물질에 대한 용해력 실험은 일정량의 오염 물질인 프레스가 도포된 피세정물을 40 °C의 세정액에 침적시켜 시간의 변화에 따른 오염물질의 제거량을 측정함으로써 수행하였다. 또한 본 연구에서 제조된 세정제와 대응품 간의 세정성 비교 실험은 여러 가지의 세정평가법이 있지만[10], 비교적 쉽게 정량적 측정이 가능한 중량법(gravimetric method)을 이용하여 세정효율을 평가하였으며 이때 피세정물에 부착되어 있는 잔류 오염물질의 측정은 0.1 mg의 정확도를 갖는 전자저울(Sartorius AG, LA 230S, Germany)을 사용하였으며, 건조 시에 시편이 열풍건조로 가열되어 있기 때문에 상온에 도달할 때까지 데시케이터 내에 보관한 후 외부조건의 변화가 없을 때 무게를 측정하였다. 또한 실제 세정과 같이 유사한 방법으로 세정 조에서 40 kHz의 초음파(sonication method)를 사용하여 중량법과의 세정 효율에 대한 관계성을 비교하였다. 또한 분석기기로서 UV/Visible Spectrophotometer(Varian, Cary 1 Bio, USA)와 FT-IR Spectrometer(Mattson, FT-IR 7,000, USA)를 사용하여 중량법(gravimetric method)에 대한 세정력 효율을 분석 평가 하였다.

린스액의 유수분리 실험은 린스조의 증류수를 가열하여 25 °C, 40 °C 및 60 °C에서 정치시킨 후, 오염원인 프레스 3%를 함유한 세정액을 전체 린스액 대비 10%로 첨가하여 혼합 교반 후에 각각 20분간 정치하여 물층과 오염원 층을 분리한 후, 물층의 COD를 측정하여 유수 분리성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 순수계 세정제의 제조 및 물성 측정

비이온 계면활성제, 물, 탄화수소와 같은 비극성 오일의 3성분으로 이루어진 시스템의 온도에 따른 상거동은 낮은 온도에서는 lower phase microemulsion과 excess oil의 2상이 평형을 이루며, 높은 온도에서는 upper phase microemulsion이 excess water와 평형을 이루는 2상이 존재한다. 또한 이러한 2상이 존재하는 중간온도 영역에서는 middle-phase microemulsion이 excess water, excess oil 상과 각각 평형을 이루는 3상이 존재하며, 특히 middle-phase microemulsion이 같은 부피의 물과 오일을 포함하는 온도를 phase inversion temperature(PIT)라 하며, PIT 조건에서는 시스템의 소수성-친수성이 균형을 이루며 일반적으로  $10^{-2}$ ~ $10^{-4}$  dyne/cm 정도의 매우 낮은 계면장력이 존재함으로써 인하여 오일이 middle-phase microemulsion에 최대도로 가용화 될 수 있다고 알려져 있다[12-16]. 그러나 이러한 middle phase microemulsion이 형성되는 온도범위는 넓지 않아 짧은 탄소수의 알코올을 첨가함에 의해 전체 시스템의 소수성을 변화시킬 수 있으며, middle phase microemulsion이 생성되는 온도 영역을 넓힐 수 있는 것으로 알려져 있다. 통상의 비이온 계면활

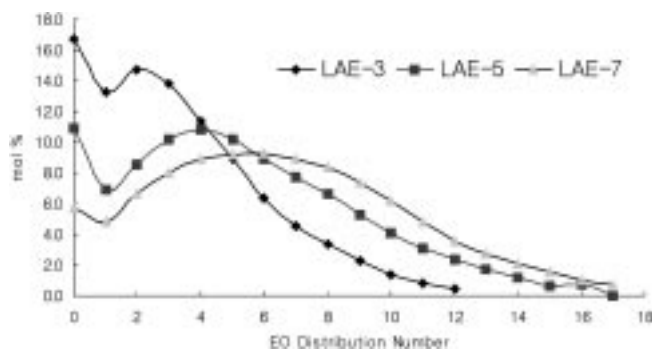


Fig. 1. Typical ethylene oxide distributions of LAE series.

성계 시스템에 ethylene glycol 부가형의 보조 계면활성제를 첨가할 경우 excess water+middle-phase microemulsion+excess oil의 3상이 형성되는 온도를 낮추며, 이는 ethylene glycol 부가형의 보조 계면활성제가 소수성의 첨가제로 작용하기 때문으로 알려져 있다[17, 18].

그러나, 이와 같이 비교적 온도 영역이 넓어진다 하더라도 middle phase microemulsion 자체의 장기 보존 안정성이 문제가 될 수 있기 때문에, 실제 산업 세정제로서는 보다 장기 보존 안정성이 뛰어난 W/O 혹은 O/W microemulsion형의 세정제가 선호되게 된다. 본 연구에서는, W/O microemulsion형 순수계 세정제 조성물 36종을 제조하여 물성 및 성능 평가를 수행하여, 각 성분들의 종류와 조성비의 변화에 따른 특이성을 고찰하여 보고자 하였다. 비이온 계면활성제로서는 현재 상업화되어 있는 비이온 계면활성제 중 생분해도가 높은 linear alcohol ethoxylate형의 비이온 계면활성제를 선택하였다. 비이온 계면활성제는 아자유 유래의 알코올로서 C12와 C14의 비가 40 : 60의 비를 가지고 있으며, 부가된 ethylene oxide(EO)의 평균 몰수는 3 mole(LAE-3), 5 mole(LAE-5), 7 mole(LAE-7)로서, 각각의 HLB 값은 8.3, 10.6, 그리고 12.3이었다(Table 1). 비이온 계면활성제는 EO의 부가 형태 및 free PEG 등의 존재 여부에 따라서 비이온 계면활성제의 운점(cloud point)이 달라지게 된다. 최근에 비교적 좁은 EO 부가 분포를 보이는 비이온 계면활성제도 소개되고 있으나, 본 실험에서는 일반적인 비이온 계면활성제를 사용하였으며, 이의 EO 부가 분포는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 전형적인 EO 부가 패턴을 보이고 있다.

N-1~N-12 조성물의 경우, 비이온 계면활성제로서 LAE-7이 사용되었으며, 보조 계면활성제와 계면활성제와의 비(A/S ratio)를 0.5-1.5까지 변화시키고, 비이온 계면활성제를 8.7-18.2%까지 변화시키면서, 12종의 조성물을 제조하였다. N-13~N-24의 조성물은 LAE-5를 사용하였으며, N-25~N-36의 조성물은 LAE-3을 사용하고, N-13~N-24 및 N-25~N-36의 조성비는 N-1~N-12와 같은 패턴의 조성비로 조성물을 제조하였다[Table 2(a)].

각 조성물의 특징은, 전체적으로 오일성분인 D-limonene이 주성분이며, D-limonene과 비이온 계면활성제의 혼합비는 크게 변하지 않는 범위 내에서, 물과 보조 계면활성제의 함량이 증가되는 형태, 특히 A/S 혼합비가 0.5, 0.7, 1.0, 그리고 1.5로 변화되는 조성물로서 설계가 되었으며, 이러한 변화에 따른 물성 및 세정성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다(Fig. 2).

제조된 조성물들의 물성치를 보면 wetting 능력의 척도라 할 수 있는 표면장력은 N-1~N-36 조성물 모두 30.2-32.2 dyne/cm의 낮은 표면장력을 나타내었다. 결과적으로, 비이온 계면활성제의 종류 및 A/S 혼합비에 관계 없이 비슷한 물성치를 보였으며, 이는 연속상이 D-limonene이 주성분으로서, 표면장력 값이 D-limonene에 의해서 기본적으로 결정되기 때문으로 보인다. 점도의 측정결과는 비이온 계면활성제의 농도와

**Table 2. Compositions and physical properties of W/O microemulsion systems containing nonionic surfactants(LAE 7/LAE-5/LAE-3), water, D-limonene and BDG**

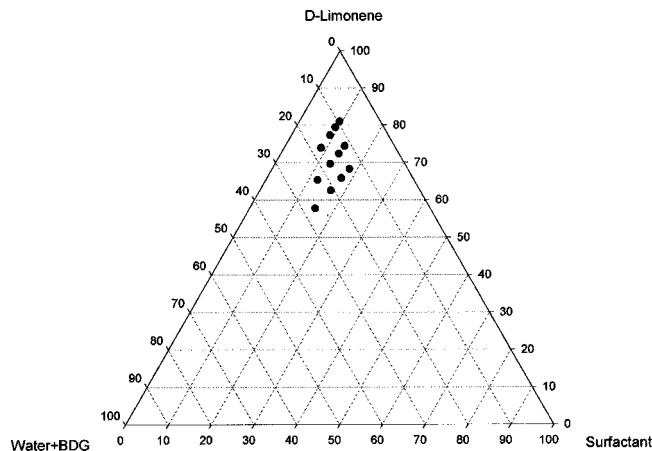
(a) Compositions of N-1~N-36

Lot number	LAE-7 Series	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7	N-8	N-9	N-10	N-11	N-12
	LAE-5 Series	N-13	N-14	N-15	N-16	N-17	N-18	N-19	N-20	N-21	N-22	N-23	N-24
	LAE-3 Series	N-25	N-26	N-27	N-28	N-29	N-30	N-31	N-32	N-33	N-34	N-35	N-36
LAE-7 / LAE-5 / LAE-3		9.5	9.3	9.1	8.7	14.0	13.6	13.0	12.2	18.2	17.5	16.7	15.4
D-Limonene		81.0	78.7	77.3	73.9	74.4	72.4	69.6	65.3	68.2	65.8	62.5	57.7
Water		4.8	4.6	4.5	4.3	4.7	4.5	4.3	4.1	4.5	4.4	4.2	3.8
BDG		4.8	6.5	9.1	13.0	7.0	9.5	13.0	18.4	9.1	12.3	16.7	23.1
Total		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A/S ratio (BDG/LAE ratio)		0.5	0.7	1.0	1.5	0.5	0.7	1.0	1.5	0.5	0.7	1.0	1.5

(b) Physical properties of N-1~N-4, N-13~N-16, and N-25~N-28

Lot Number		N-1	N-2	N-3	N-4	N-13	N-14	N-15	N-16	N-25	N-26	N-27	N-28
Surface tension(dyne/cm)		32.2	31.9	32.0	31.7	31.7	31.8	31.8	31.8	32.1	32.3	32.1	32.3
Viscosity(c.P.)	25 °C	1.52	2.43	2.13	2.28	1.89	1.84	1.87	1.95	1.78	1.73	1.70	1.96
	40 °C	1.07	1.41	1.36	1.58	1.18	1.28	1.31	1.32	1.07	1.14	1.19	1.31
	60 °C	0.82	0.87	0.87	1.02	0.83	1.08	0.85	0.87	0.81	0.83	0.84	0.87
Electroconductivity(s/cm)		1.8	0.6	0.4	0.6	0.2	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.4
Phase stability	R/T	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	40 °C	S	S	S	S	S	S	S	S	U	U	U	U
	C/I	S	S	S	S	U	S	S	U	U	U	S	U

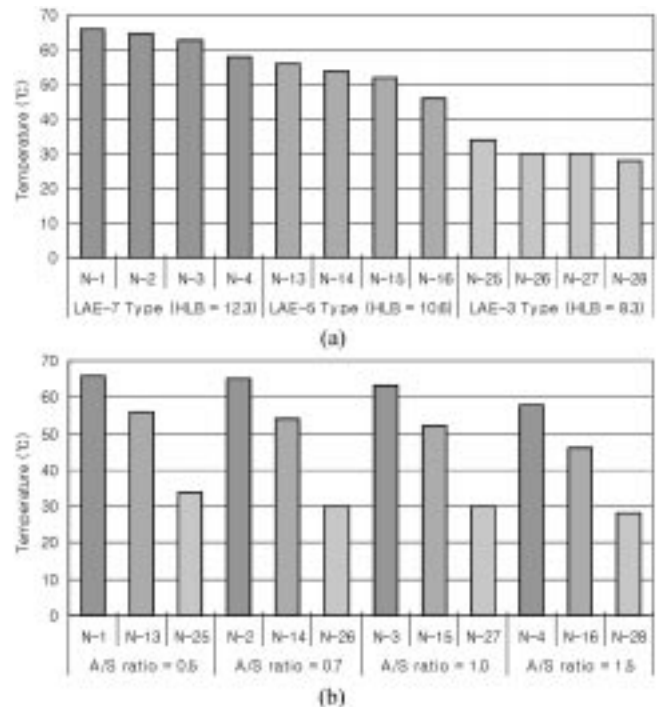
\*A/S ratio: Alcohol/Surfactant Ratio, C/I: Cyclic Incubator, R/T: Room Temperature, S: Stable, U: Unstable



**Fig. 2. Partial phase diagram of the surfactant, D-limonene, and water+BDG system.**

친수성이 증가할수록 높은 값을 나타내어 비이온 계면활성제의 농도와 친수성과의 비례적 관계가 성립함을 알 수 있었고, 또한 측정 온도 증가에 따라서 점도가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 전기전도도는 본 연구 수행 중에 제조된 세정제들이 0.1-1.8  $\mu\text{s}/\text{cm}$  정도의 낮은 값을 나타냄으로써 전형적인 W/O microemulsion형 세정제임을 확인할 수 있었다. 또한, 전체적으로 EO 부가 물수가 낮은 세정제 조성물인 N-13~N-16시스템과 N-25~N-28 시스템이 HLB 값이 높은 비이온 계면활성제 세정제 조성물인 N-1~N-4에 대비하여 비교적 낮은 전기전도도 값을 보여 시스템에서 비이온 계면활성제의 친수성이 증가됨에 따라서 이온전도도가 증가되는 일반적인 경향과 일치되는 경향을 보여주고 있다 [Table 2(b)].

결과적으로 제조된 36종의 세정제 조성물은 낮은 점도와 낮은 표면



**Fig. 3. Temperature range of one-phase microemulsion of the samples with nonionic surfactant type systems.**

(a) Comparison of temperature range of one-phase microemulsion with different HLB value. (b) Comparison of temperature range of one-phase microemulsion with different A/S ratio.

장력 값을 보여, 세정제로서는 일반적인 물성을 만족하는 것으로 나타났다.

### 3-2. 준수계 세정제의 one phase microemulsion 형성 온도 영역

비이온 계면활성제가 함유된 조성물의 경우 온도에 따라, 비이온 계면활성제의 HLB가 달라짐에 따라 상의 변화가 수반된다. Fig. 3(a)에 단일상의 microemulsion으로 존재하는 온도 범위를 나타내었다. LAE-7을 사용한 세정제 시스템인 N-1~N-4의 경우  $-2^{\circ}\text{C}$ 로부터 점차로 온도를 올리면서 상이 변화되지 않는 최대 온도를 측정하여 본 결과  $58\sim 66^{\circ}\text{C}$  까지도 안정한 단일상의 microemulsion으로 유지되었다. 반면에 LAE-5를 사용한 세정제 시스템인 N-13~N-16의 경우는  $46\sim 56^{\circ}\text{C}$  온도까지 상이 변화되지 않는 상태로 존재하였으며, LAE-3을 사용한 세정제 시스템인 N-25~N-28의 경우  $28\sim 34^{\circ}\text{C}$ 까지 상이 변화되지 않는 상태로 존재하여, 비이온 계면활성제의 HLB에 따라서 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이는 비이온 계면활성제의 일반적인 상거동과 일치하는 결과를 보여준다. 비이온 계면활성제의 양성친화성 성질(amphophilic property)은 운점(cloud point, c.P.)과 매우 밀접한 관계를 가지고 있다. 즉 비이온 계면활성제의 온도가 운점에 도달하였을 때 비이온 계면활성제의 양성친화성 성질을 잃어버리고 소수성 성질을 띄게 되어 오일과 물 사이의 계면 간에 유화능력을 잃게 된다. HLB 값이 12.3인 LAE-7을 사용한 N-1~N-4의 경우가 HLB값이 10.6인 LAE-5 시스템과 HLB 값이 8.3인 LAE-3 시스템에 비해 매우 높은 온도까지 단일상으로 존재하는 온도 영역을 보여주고 있는 것은 비이온 계면활성제의 EO 부가 물수가 높아짐에 따라 운점이 증가하여 결국 높은 온도까지 microemulsion을 안정된 상으로 유지시키는 것으로 해석할 수 있다. 또한 본 시스템은 W/O microemulsion으로서, 비이온 계면활성제는 오일의 연속상과 물과 오일의 계면 사이에 존재를 하게 된다. 친수성이 높은 비이온 계면활성제의 경우 상대적으로 친수성이 적은 비이온 계면활성제에 비하여, 물층과 오일의 계면 사이에 비교적 많은 양이 존재할 수 있으나, 온도가 증가됨에 따라 비이온 계면활성제의 소수성이 증가하고, 결과적으로 오일 층으로의 확산이 증가되게 된다. 물과 오일의 계면 사이에서 계면장력을 낮추고 W/O 마이크로에멀전의 안정성을 유지시켜 주었던 비이온 계면활성제가 오일층으로 확산하게 됨에 따라서, 계면에서의 비이온 계면활성제의 농도가 감소되고, 결과적으로 상 안정화도가 감소되면서 상이 분리되는 것으로 사료된다.

HLB가 같은 비이온 계면활성제를 사용한 경우에 오일의 함량 증가는 전체적으로 안정한 단일상이 존재하는 온도 영역에는 큰 영향을 주지 못하나, 보조 계면활성제의 양은 단일상으로 존재하는 온도영역에 큰 영향을 줄 수 있다. N-1~N-4의 시료는 사용된 보조 계면활성제와 계면활성제의 비(A/S ratio)가 0.5~1.5로 증가되고 있으며, 보조 계면활성제의 함량이 증가됨에 따라서, 상전이 온도가 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 기존의 실험결과에서 에틸렌 글리콜 부가형의 보조 계면활성제가 친수성 보다는 소수성으로 작용한다는 실험결과와도 일치하고 있다. 즉, 시스템의 소수성이 증가되므로 상전이가 되는 온도가 감소하는 경향을 보인다. 비이온 계면활성제의 함량의 증가에 따른 상전이 온도는 A/S ratio가 동일한 조건이라면 일반적으로 비이온 계면활성제의 함량이 증가됨에 따라서 상전이 온도 역시 증가되는 패턴을 보여주고 있다[Fig. 3(b)].

통상의 산업 세정은  $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 에서 이루어 지는 것으로 알려져 있으며, 따라서, 상기의 결과로 보면, LAE-3을 사용한 세정제 시리즈의 경우, 상온 세정에서는 적합할 수 있으나,  $40^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 세정은 상분리로 인하여 비 효율적이다(Fig. 3, Table 1).

### 3-3. 프릭스의 제거 효율

정밀 세정을 요하는 전자 제품에서의 세정 효율은 매우 중요하다고 볼 수 있으며, 가장 대표적인 오염물 중 하나가 프릭스이다. 이에 오염물로서 프릭스를 선정하고 이의 제거 효율은 중량법(gravimetric method)을 이용하여 평가하였다[10, 11]. 세정력이 우수한 시스템의 선정하는

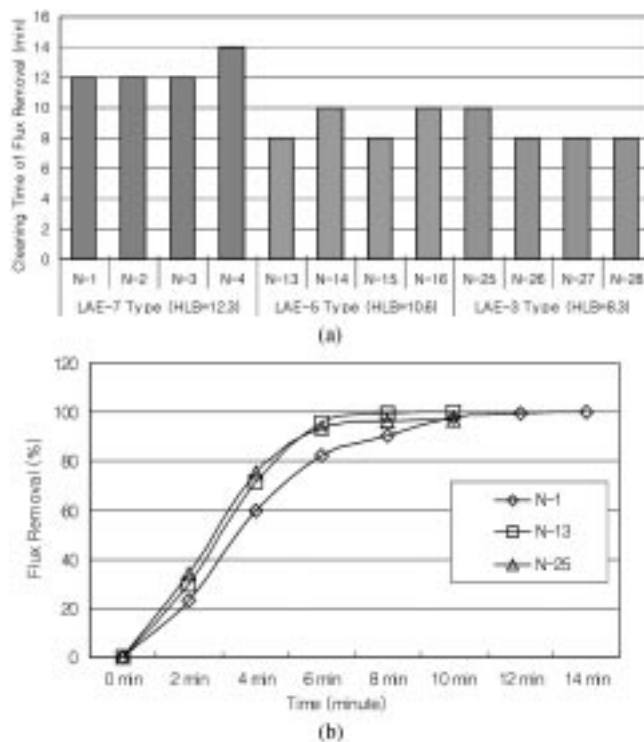


Fig. 4. Comparison of flux removal efficacy by dipping method for cleaning agents with different formulations.

(a) Comparison of cleaning time of the 100% flux removal by dipping method for cleaning agents with different nonionic surfactant type systems. (b) Comparison of flux removal efficacy of N-1, N-13 and N-25.

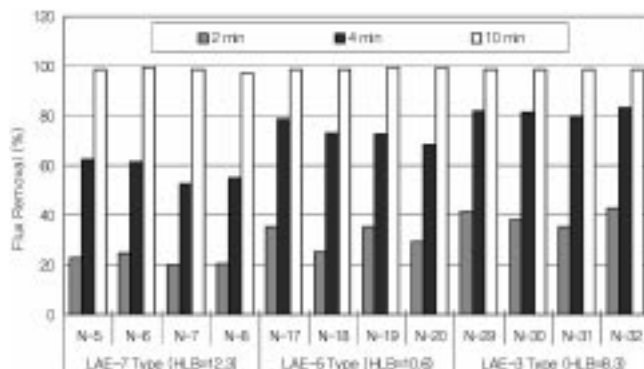
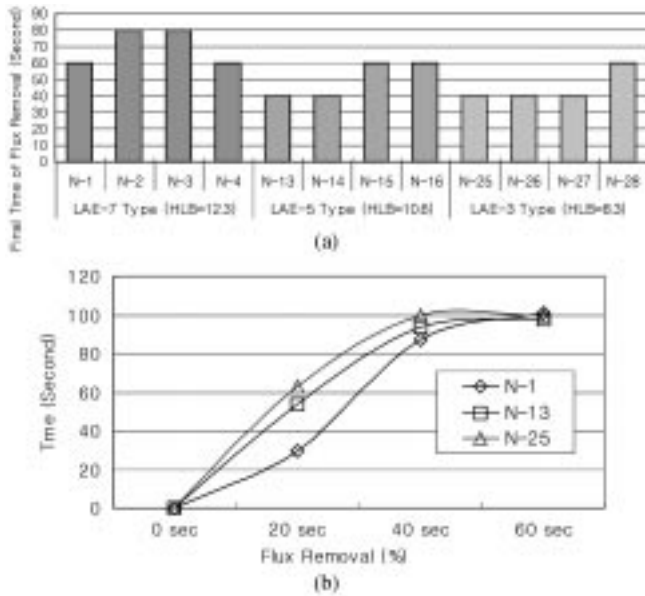


Fig. 5. Comparison of flux removal efficacy by dipping method for cleaning agents with different formulations.

방법으로 우선, 초음파를 가하지 않고 피 세정물을 세정액에 단순히 침적(dipping)시키는 침적법(dipping method)을 들 수 있다. 침적법에 의하여 시간에 따라 세정성을 관찰하여 본 결과, HLB 값이 12.3인 LAE-7이 사용된 N-1~N-4 시리즈의 경우에는 약 10분 경과 후, N-1~N-4 세정제 모두 90% 이상의 제거효율을 보여 매우 뛰어난 세정효율을 보인다. A/S비와 세정력과의 관련성을 살펴 본 결과, A/S의 비가 증가됨에 따라서, 세정력이 감소되는 경향을 보이기도 하나, 그 차이는 그다지 크지 않은 것으로 보인다. 이전의 실험결과에 의하면, BDG나 BTG와 같은 알코올계 보조 계면활성제가 첨가될 경우, 가용화력이 증가되었으나[17], 본 실험결과에서는 보조 계면활성제의 첨가에 따른 세정력 상의 차이점은 보이지 않았다. 마찬가지로 LAE-5이 사용된 N-13~N-16 시리즈 및 LAE-3이 N-25~N-28 시리즈의 경우에도 LAE-7이 사용된 N-1~N-4 시



**Fig. 6. Comparison of flux removal efficacy by sonication method for cleaning agents with different formulations.**  
(a) Comparison of cleaning time of the 100% flux removal by sonicating method for cleaning agents with different nonionic surfactant type systems. (b) N-1~N-12 series containing LAE-7.

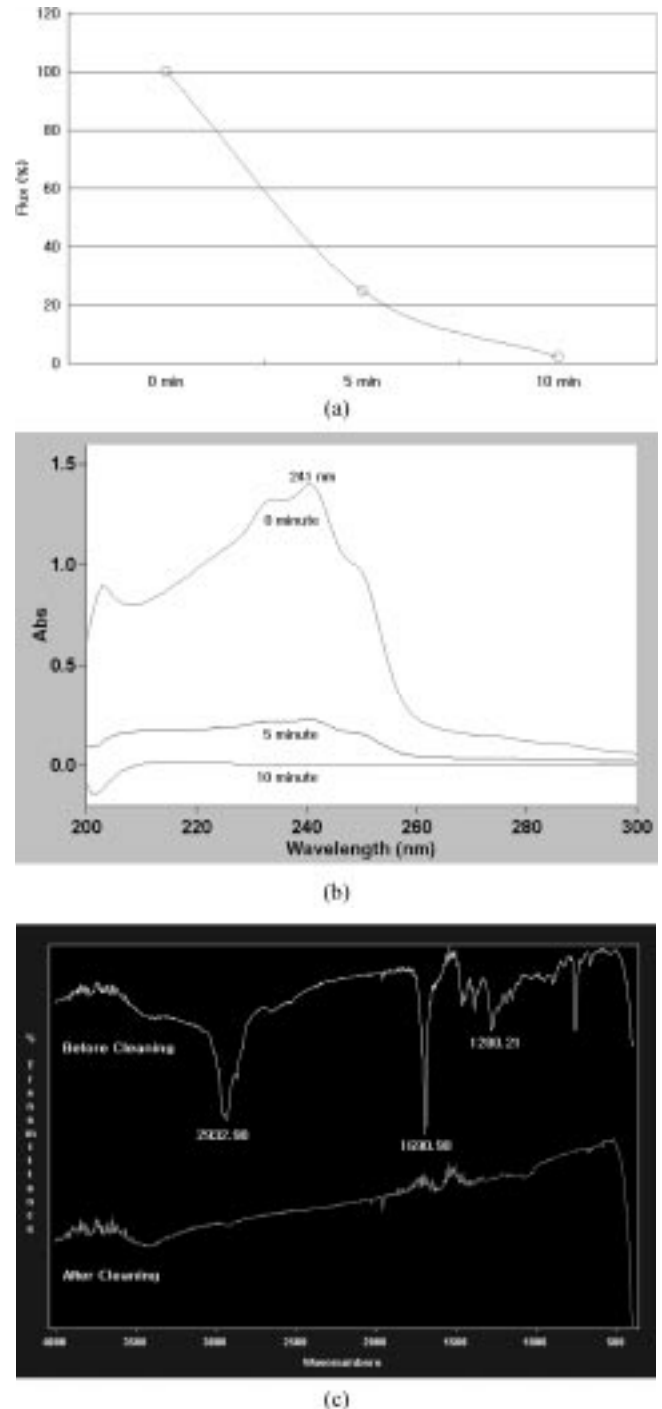
리츠와 유사하게 비이온 계면활성제의 농도 및 A/S비의 변화에 대하여 그 변화가 미미하였지만 세정속도는 보다 빠른 것으로 나타났다(Fig. 4).

한편 비이온 계면활성제의 종류에 따른 세정 효율은 많은 차이를 보이고 있다. HLB 값이 낮은 비이온 계면활성제가 사용된 세정 시스템일수록 세정 효율은 증가되는 경향을 보여주고 있다. 즉, LAE-7이 사용된 N-1~N-4 시리즈는 침적법(dipping method)에서 12-14분 사이에서 프릭스가 완전히 제거된 반면, LAE-5가 사용된 N-13~N-16 시리즈와 LAE-3이 사용된 N-25~N-28 시리즈는 8-10분 사이에서 프릭스가 완전히 제거됨을 보여주고 있다(Fig. 4). 또한 계면활성제의 함량이 증가된 LAE-7 시리즈(N-5~N-8), LAE-5 시리즈(N-17~N-20), LAE-3 시리즈(N-29~N-32)에 있어서도 Fig. 4의 결과와 마찬가지로 HLB 값이 낮은 시스템에서 더 빠른 세정을 보여 주고 있다(Fig. 5).

산업 세정의 경우 다양한 세정 방법이 있으나, 짧은 시간에 효율적인 세정을 하기 위하여, 초음파 세정을 하는 경우가 많다. LAE-7이 사용된 N-1~N-4 시리즈에 있어서 오염물질을 초음파 세정(sonication method)을 할 경우 60-80초 세정이 대부분 오염물이 제거되는 결과를 보여 주고 있으며, 같은 A/S 비의 조성물에서 비이온 계면활성제의 함량이 증가된 시스템의 상대 세정력 결과는 비이온 계면활성제의 함량이 증가됨에 따라서 높은 세정 효율을 나타내고 있으나 조성물 간에 그다지 큰 차이는 보이지 않았다. 반면, LAE-5가 사용된 N-13~N-16 시리즈와 LAE-3가 사용된 N-25~N-28 시리즈의 경우 LAE-7 시스템에 대비하여 세정력이 침적법(dipping method)의 결과와 유사하게 더 우수한 세정력 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 6).

상기의 두가지 세정력 평가 결과는 세정제 시스템에 있어 소수성이 증가될수록 소수성 오염물의 세정 효율이 증가되는 일반적인 경향과 일치한다.

위의 세정제를 중에서 N-22를 선택하여 침적법(dipping method)에 의한 세정력을 분석기기를 사용하여 시간별(0분, 5분, 10분)로 세정력을 평가하였다(Fig. 7). UV/Visible Spectrophotometer 측정에 있어서는 abietic acid에 대한 중요 흡수파장인 241 nm를 기준으로 측정하였으며,



**Fig. 7. Instrumental measurements by dipping method for cleaning agent, N-22.**

(a) Flux residue (%) by dipping method. (b) UV measurement at 0, 5, 10 minute. (c) FT-IR measurement before cleaning(0 minute) and after cleaning(10 minutes).

그 결과 abietic acid에 대한 ABS 값이 시간에 따라 감소됨을 확인하였는데, 5분의 경우에는 약 75% 이상이 제거됨을, 10분 후에는 완전히 제거됨을 측정되었다(Fig. 7(b)). 그리고 FT-IR Spectrometer의 측정의 경우에도 세정전(0분)의 abietic acid에 대한 중요 peak(2932.98 nm, 1690.98 nm, 1280.21 nm)가 세정후(10분)에 완전히 사라진 것이 측정되었다(Fig. 7(c)).

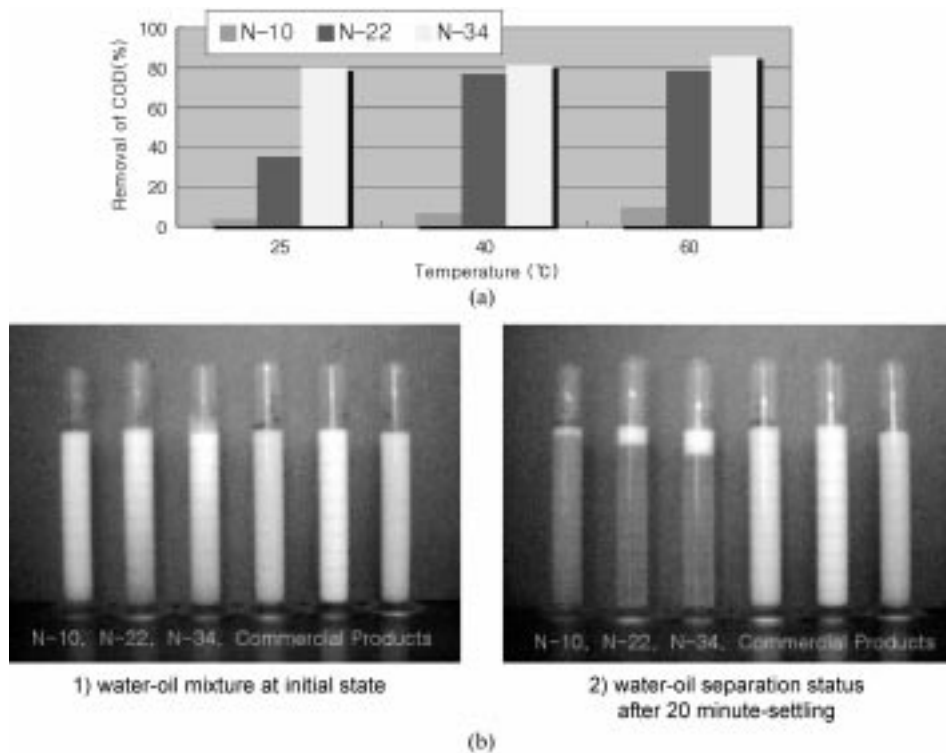


Fig. 8. The removal of flux by gravity separation of the contaminated rinse water.

(a) Comparisons of water-oil separation efficacy. (b) Photographic views of water-oil separation at 60 °C.

### 3-4. 린스조에서 오염물 함유수의 유수분리 효율

수계 세정제 및 준수계 세정제의 가장 큰 단점 중에 하나는, 폐수가 많이 발생하고, 폐수 처리 비용이 많이 든다는 점이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는, 일차적으로 폐수의 발생을 최소화 하는 것이 가장 큰 해결책이라고 볼 수 있으며, 세정 시스템 내에서 린스액의 사용량을 최소화 하는 것이 매우 유용한 방법이라고 볼 수 있다. 비이온 계면활성제의 윤점 성질을 이용한 오염물의 제거 방법은, 유수분리를 통하여 오염물을 제거하고, 비교적 저오염의 린스액을 계속적으로 재 순환시켜 사용할 수 있다는 장점이 있어서, 높은 세정성과 양호한 운전효율을 제공하여 준다. 본 실험에서는 실험실적으로 제조된 오염된 린스액의 재활용 가능성을 확인하기 위한 목적으로 수행한 유수분리의 실험을 수행하였다. 유분 오염원으로 abietic acid가 10% 함유된 린스조의 모델을 만들어 유수분리 실험을 수행하였으며, 유수분리 후 물층의 COD를 측정하여 제거 효율을 계산하였다(Fig. 8). 사용된 계면활성제의 HLB 값이 12.3인 N-10, 10.6인 N-22, 8.3인 N-34의 유수분리 효율을 살펴 보면, HLB 값이 낮은 N-22, N-34의 경우 40 °C 이상의 온도에서는 80% 가량의 유수분리 효율을 보이고 있다. 반면에 HLB 값이 높은 N-10의 경우 60 °C에서도 유수분리가 제대로 이루어 지지 않은 형태를 보여주고 있다. 상기의 결과로 볼 때, HLB 값이 낮은 N-22나 N-34의 경우 60 °C에서 행금수를 처리할 때 행금수의 재활용이 가능함으로써 폐수처리비용이 저감될 수 있으리라 판단된다.

## 4. 결 론

수계 및 준수계 세정제 제조에 많이 사용되고 있는 polyoxyethylene alkyl ether계 비이온 계면활성제, 물, D-limonene 오일의 4성분 계의 36종의 조성물을 제조하여 물성 및 세정성 평가를 수행하였다. 36종의 조성물 모두, 30-32 dyne/cm의 낮은 표면장력의 값과, 낮은 점도의 물성을 보여 W/O형 세정제의 일반적인 물성은 만족하였다. Polyoxyethylene alkyl

ether계 비이온 계면활성제, 물, D-limonene의 3성분 시스템에 보조 계면활성제로서 알코올계의 BDG를 각각 첨가하여, A/S ratio를 증가시켜 본 결과 단일상의 microemulsion로 존재하는 온도 영역이 감소하였으며, 이것은 보조 계면활성제가 물과 섞이는 성질을 가짐에도 불구하고 시스템에 소수성으로 작용하기 때문이다. 전체적으로는 계면활성제의 HLB 값에 따라서, 단일상으로 존재하는 온도 영역에 큰 차이점이 있었으며, HLB 값이 낮을수록, 단일상의 microemulsion 존재 영역이 감소되는 경향을 보여 주었다. 오염원으로 flux의 주성분인 abietic acid를 선정하고, 중량법(gravimetric method)으로 세정효율을 검토하여 본 결과, A/S ratio가 증가함에 따라 세정효율이 감소하는 경향을 보여주었으나, 유의한 차이를 나타내지는 않았다. 그러나 비이온 계면활성제의 HLB 값이 낮을수록 높은 세정 효율을 보여주어, W/O microemulsion의 경우 비이온 계면활성제의 선정이 매우 중요함을 확인할 수 있었다. 세정제 조성물 중, N-22에 대하여 기기분석으로 UV/Visible Spectrophotometer와 FT-IR Spectrometer를 사용한 세정력 평가 결과, 10분 후에서 완전 세정이 됨을 확인할 수 있었으며, 결론적으로 상기의 중량법(gravimetric method)에 따른 세정효율의 측정과 일치되는 결과를 얻을 수 있었다. 세정후의 린스조에서의 오염물 함유수의 유수분리 효율을 볼 때, HLB 값이 10.6 또는 8.3인 비이온 계면활성제를 사용한 system의 경우 40 °C 이상에서 80% 이상의 높은 제거 효율을 보여, 경제적인 세정이 가능하다고 보여진다. 전체적으로 볼 때 W/O microemulsion 세정제의 제조에 있어서, 세정 효율, 넓은 온도 범위에서의 단일상의 microemulsion, 그리고 유수분리 효율성을 감안하여 적절한 세정제의 조성물 제조가 필요하다 판단된다.

## 감 사

본 연구는 산업자원부에서 주관하는 청정생산기술 사업 과제를 사업 자금으로 수행되었으며, 과제 수행에 도움을 준 한국생산기술원과 비이

온 계면활성제 및 물성자료를 보내준 호남석유화학에게 진심으로 감사드리며, 또한 세정제의 물성 및 세정성 평가에 있어 많은 도움을 주신 수원대학교 환경정정기술연구센터(RRC 센터)에게 진심으로 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Row, K. H., Choi, D. K. and Lee, Y. Y.: *Chemical Industry and Technology*, **10**, 328(1992).
2. 양재열: “국내특정물질 수급동향 및 사용합리화 기초안내”, 2001년도 오존층 파괴물질 사용합리화 대책기술세미나, 기술표준원, 한국정밀화학공업진흥회(2001).
3. Row, K. H.: *공기조화 냉동공학*, **25**, 53(1996).
4. Swisher, R. D.: “Surfactant Biodegradation,” Marcel Dekker, New York(1985).
5. Myers, D.: “Surfactant Science and Technology,” VCH Publisher Inc., New York(1988).
6. Eiji, N. and Kozo, K.: USP 5,958,298(1999).
7. Junji, K. and Eiji, N.: USP 5,954,891(1999).
8. Kozo, K.: USP 5,853,489(1998).
9. Kozo, K. and Atsushi, T.: USP 5,725,679(1998).
10. Shin, M. C., Lee, H. Y. and Bae, J. H.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(8), 825(2000).
11. Bae, J. H. and Shin, M. C.: *Clean Technology*, **5**(2), 1(1999).
12. Raney, K. H., Benton, W. J. and Miller, C. A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 282(1987).
13. Mori, F., Lim, J. C., Raney, O. G., Elsik, C. M. and Miller, C. A.: *Colloids and Surfaces*, **40**, 323(1989).
14. Mori, F., Lim, J. C. and Miller, C. A.: *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **82**, 114(1990).
15. Raney, K. H. and Benson, H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 722(1990).
16. Miller, C. A. and Raney, K. H.: *Colloid Surf. A*, **74**, 169(1993).
17. Go, H. G., Park, B. D. and Lim, J. C.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 679(2000).
18. Go, H. G.: MS. Thesis, Dongguk Univ., Chemical Engineering(1999).