

## AEO 비이온 계면활성제/Cosurfactant/물/오일 시스템의 상거동에 관한 연구

고현길\* · 이종기\* · 박소진\*\* · 박병덕\*\*\* · 홍종규 · 박상권 · 임종주†

\*에경중합기술원

\*\*충남대학교 화학공학과

\*\*\*네오팜

동국대학교 화학공학과

(2002년 1월 30일 접수, 2002년 3월 14일 채택)

## Phase Behavior Study in Systems Containing AEO Nonionic Surfactant, Cosurfactant, Water, and Oil

Hyun-Kil Ko\*, Jong-Ki Lee\*, So-Jin Park\*\*, Byeong-Deog Park\*\*\*, Jong-Kyu Hong, Sang-Kwon Park and Jong-Choo Lim†

\*Aekyung Industrial Co., LTD., Daejeon 300-200, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, ChoongNam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*\*\*NeoPharm, Daejeon 305-333, Korea

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received 30 January 2002; accepted 14 March 2002)

### 요 약

본 연구에서는 AEO계 비이온 계면활성제, 물, D-리모넨의 3성분으로 이루어진 시스템 및 cosurfactant를 첨가할 경우에 대한 상평형 실험을 수행하였다. 비이온 계면활성제, D-리모넨, 물로 이루어진 3성분 시스템에 대한 상평형 실험 결과에 의하면 middle-phase 마이크로에멀전(microemulsion,  $\mu E$ )이 excess water와 excess oil 상들과 평형을 이루는 3상은 형성되지 않거나 매우 작은 영역에서 형성되었으며, 생성된 단일상의  $\mu E$  구조는 전기전도도 측정으로부터 W/O  $\mu E$ 로 판명되었다. 또한 cosurfactant로서 butyl diglycol(BDG), butyl triglycol(BTG)을 첨가한 결과, cosurfactant 첨가량을 증가시킴에 따라 middle-phase  $\mu E$ 를 포함한 3상이 생성되는 온도는 감소하였고 3상이 존재하는 온도 범위는 증가하였다. Microemulsion을 사용하여 비극성 오일인 abietic acid, triolein과 윤활유에 대한 가용화 실험을 수행한 결과, W/O  $\mu E$ 의 가용화력이 가장 크게 나타났으며, cosurfactant를 첨가할 경우 계면장력이 낮아짐에 따라 가용화도는 증가하였다.

**Abstract** – In this study, phase behavior study was performed for ternary systems containing AEO nonionic surfactant, water and D-limonene as a function of surfactant concentration and temperature. The results in the ternary systems showed that a three phase region containing a middle-phase microemulsion( $\mu E$ ) in equilibrium with excess water and excess oil phase was not found or formed over a very limited small region. On the other hand, addition of butyl diglycol(BDG) and butyl triglycol(BTG) as cosurfactants lowered the temperature for the formation of a three phase region including a middle-phase  $\mu E$  and produced a three phase region over a wide range of temperatures. The solubilization experiments for abietic acid, triolein, and lubricant using three different types of  $\mu E$ s showed that the maximum oil removal was achieved with a water-in-oil(W/O)  $\mu E$  in all cases. Addition of a cosurfactant promoted the solubilization mainly due to a decrease in interfacial tension.

**Key words:** Phase Behavior, Nonionic Surfactant, Cosurfactant, Microemulsion, Solubilization, Interfacial Tension

### 1. 서 론

CFC(chlorofluorocarbons)는 염화불화탄소화합물의 약칭 표시로 1928년 미국 General Motors사의 T. Midgley에 의해 처음으로 합성되었고 오늘날 반도체, 전기, 전자, 자동차, 정밀기기, 열처리, 도금 등의 많은

산업분야에서 세정제로 사용되고 있으며, 이중 CFC-113과 1,1,1-TCE가 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 특히 CFC-113은 주로 전자, 금속, 정밀기기, 드라이 클리닝 등에서 널리 사용되어 왔으며, 1989년을 전후하여 전체 CFC 사용량의 25-30%를 차지하기도 하였다[1-2].

그러나 1974년 CFC에 의한 오존층 파괴 확설이 발표되었고 1980년대 들어 오존층 등의 환경문제가 심각히 대두되면서 1985년 비엔나 협약과 1987년 몬트리올 의정서가 채택되었고 이에 따라 CFC를 포함한 오존층 파괴물질에 대한 국제적 규제가 시작되어 CFC-113과 1,1,1-TCE

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jongchoo@dgu.ac.kr

는 이미 사용이 금지되었다. 이로 인해 증가 추세에 있던 염소계 세정제의 국제적 사용량은 1989년을 전후하여 감소하기 시작하였으며, 대체 세정제 개발이 불가피하게 되었다. 따라서 외국의 많은 기업들은 자체적으로 이들 기존의 세정제에 대한 사용규제 조치에 따른 대체 세정제의 개발을 서둘렀으며, 이에 따라 오존 파괴 지수(ozone depleting potential, ODP)가 낮고 CFC와 비슷한 화학적 성질을 가지고 있는 HCFC(hydrochlorofluorocabons) 계통의 세정제가 초기 대체물질로 개발되었다. 그러나 HCFC는 한시적인 대체물질로서 지구 온난화에 영향을 주며 독성을 의심받고 있기 때문에 궁극적인 대체물질이 되지 못하고 있는 실정이다[3, 4].

대체 세정제는 크게 나누어 수계, 준수계, 탄화수소계, 알콜계, 할로겐계 등으로 분류할 수 있으며, 할로겐계가 전체 시장 기준으로 50-55%를 차지하고 있으나 이중 염소계의 경우 ODP가 0.007 정도로 2030년까지만 사용이 가능하고, 강한 인체 독성 및 발암성 등 안전성의 문제가 있어 사용 규제가 확산될 것이 확실하므로 점차적으로 시장규모가 축소될 것으로 예상되고 있다. 한편 탄화수소계는 25-30% 정도의 시장규모를 가지고 있으나 인화성과 건조 문제가 지적되고 있으며, 이러한 문제를 궁극적으로 해결한 것이 준수계 혹은 수계 세정제이다. 특히 수계 세정제는 세정제 기술에서 최후적인 기술이라고 볼 수 있으며, CFC-113의 대체 사례는 수계가 68%, 용제계가 24%, 무세정화가 8%로서 전 세계적으로 볼 때 수계 세정제의 중요도가 점점 커지고 있다[3, 4].

선진외국의 경우 이미 수계 및 준수계 대체 세정제들을 개발하여 판매하고 있다. 예를 들면 일본의 경우 KAO에서 수계 세정제인 클린스루 계를 판매하고 있으며, 미국의 경우 Petroferm에서 Bioact EC-7을 시판하고 있다. 세정제가 사용되고 있는 여러 산업분야 중에서 가장 시장규모가 큰 것이 print 기관, 반도체 재료, 전동기 부품, 금속가공부품의 전기·전자산업이며, 미국의 경우 전자산업에서 사용하고 있는 CFC-113 총량의 30-55%가 수계 세정제 Bioact EC-7로 대체될 것으로 추정하고 있다. 반면에 국내의 경우 전자부품 관련 업체에서 사용되는 수계 세정제를 외국에서 기술을 도입하여 단순히 혼합하여 판매하거나, 소요 대체 세정제 대부분을 선진외국에서 수입하여 사용하고 있는 실정으로 수계 세정제의 개발이 매우 시급한 상황이다. 특히 선진외국에서 개발되어 시판되고 있는 대부분의 준수계 및 수계 세정제의 경우 세정력이 뛰어나고 가격이 저렴한 nonylphenothoxylate(NP)계의 계면활성제가 주로 사용되고 있으나 NP계의 계면활성제는 독성과 생분해도의 문제로 인하여 이미 선진외국에서도 사용이 제한되고 있으므로 NP계의 계면활성제를 대체할 수 있는 저독성과 우수한 생분해도를 가진 환경친화적 계면활성제를 주체로 한 준수계 및 수계 세정제의 개발이 매우 중요하다.

계면활성제에 의한 고체 표면에 부착되어 있는 오염물의 제거에 관해서는 많은 연구들이 수행되었으며, 최근의 연구결과들에 의하면 solubilization-emulsification이 중요한 세정 메커니즘으로 제안되었다[5-16]. 예를 들면 hydrocarbon 오일의 경우 비이온 계면활성제-hydrocarbon 오일-물 삼성분 시스템의 PIT(phase inversion temperature) 혹은 HLB(hydrophilic-lipophilic balance) temperature에서 생성되는 middle-phase  $\mu E$ (microemulsion,  $\mu E$ )에 hydrocarbon 오일이 최대로 용해되어 제거되며[5-7], triglyceride 오일의 경우도 중간상(intermediate phase)으로 형성된 middle-phase  $\mu E$ 에 triglyceride 오일이 최대로 용해됨이 알려졌다[8, 9]. 또한 비이온 계면활성제 n-dodecyl trioxyethylene monoether [ $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_3H$ ,  $C_{12}E_3$ ]와 음이온 계면활성제 Neodol 23-3S 혼합물의 경우에도 n-hexadecane이 시스템의 PIT 조건에서 형성된 middle-phase  $\mu E$ 에 최대로 용해되는 것이 알려졌다[10]. 한편 sodium octanoate, potassium octanoate와 같은 음이온 계면활성제 시스템의 경우에는 n-decanol이 lamellar liquid crystalline phase가 중간상으로 형성되는 조건 하에서만 n-decanol의 많은 양이 제거될 수 있는 것으로 밝혀졌다[11, 17].

따라서 수계 및 준수계 세정제 개발의 핵심 기술은 비이온 계면활성

제를 사용하여  $\mu E$  형태로 제조하는 것으로서 특히  $10^{-1}$ - $10^{-3}$  dyne/cm의 매우 낮은 계면장력으로 인하여 세정력이 뛰어나고 열역학적으로 안정한  $\mu E$ 이 기존의 세정온도인 40-60 °C에서 생성되는 계면활성제 시스템 선정이 선행되어야 하며, 이를 위해서는 해당 계면활성제 시스템에서  $\mu E$ 이 생성되는 영역과 조건을 상평형(phase equilibrium) 실험을 통하여 규명하는 것이 필수적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 NP계의 계면활성제를 대체할 수 있는 비교적 가격이 저렴하고 저독성과 우수한 생분해도를 가진 alkylethoxylate(AEO)계 비이온 계면활성제를 중심으로 해당 시스템의 상평형 실험을 수행하여 수계 및 준수계 세정제 제조에 적절한 계면활성제 시스템을 선정하고 조성물의 기본 물성 및 세정조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2-1. 실험재료

본 실험에서는 음이온 계면활성제에 비하여 경도 및 pH에 그다지 민감하지 않고 CMC(critical micelle concentration)가 매우 낮으며, 반면에 온도에는 매우 민감한 polyoxyethylene alkyl ether 계의 비이온 계면활성제를 사용하였다. 이들 계면활성제는 호남석유화학에서 구입하여 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, 본 실험에서 사용한 계면활성제의 물리적 성질을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 SF-A, SF-B 그리고 SF-C는 모두  $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_nH$ 의 구조를 가지고 있으며, 친수기의 ethylene oxide 평균 몰수가 각각 5, 6, 7개인 비이온 계면활성제이다. 또한 오일은 터펜(terpene) 탄화수소 계열의 D-리모넨(limonene) KFA를 한불화합으로부터 구입하여 사용하였으며, 계면활성제 용액 제조에 사용한 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

Cosurfactant로는 BDG(butyl diglycol)와 BTG(butyl triglycol)를 사용하였으며,  $\mu E$ 의 가용화 실험에 사용한 피가용화제(solubilize)로는 triolein(Fluka, 65%), abietic acid(AA, Sigma, 70%), 산업용 윤활유(유공)를 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

계면활성제, 물, 오일의 3성분 시스템에 대한 상평형 실험은 다양한 부피 비의 물과 오일의 혼합용액을 내경 13 mm flat-bottomed 시험관에 넣은 후 계면활성제의 종류에 따라 5-50%의 계면활성제를 첨가하여 전체 부피 10 ml의 용액을 제조하여 수행하였다. 제조된 시료는 와류 믹서(vortex mixer)에서 시료가 균일상이 될 때까지 혼합하고 test tube rotator에서 1일 동안 회전시킨 후 0.1 °C까지 온도 조절이 가능한 항온조에서 온도를 1 °C씩 증가시키면서 40-60 °C에서의 해당 온도 조건에서 각 시료가 평형에 도달했을 때 존재하는 상의 종류 및 수를 관찰하였다. 해당 온도조건에서 존재하는 각 상의 부피 및 외관(appearance)의 변화가 없을 때를 평형에 도달한 것으로 간주하였으며, 14일 이상이 지나도 평형에 도달하지 않는 시료는 안정한 형태의 에멀전(emulsion)으로 고려하였다.

Table 1. Physical properties of nonionic surfactants used during this study

Physical property	SF-A	SF-B	SF-C
Cloud point <sup>1</sup> (°C)	-	49-51	53-58
HLB number	10.8	11.5	12.3
pH	5.5-7.5	5.5-7.5	5.5-7.5
Molecular weight	406	450	494
CMC(mol/L)	$6.5 \times 10^{-5}$	$6.8 \times 10^{-5}$	$6.9 \times 10^{-5}$
Surface tension <sup>1</sup>	28.05	29.03	29.70

1: Measured with 1 wt% surfactant concentration.

Liquid crystalline phase( $L_\alpha$ )는 cross polarizer를 이용하여 관찰하였으며, 위에서 얻은 결과를 바탕으로 계면활성제, 물, 오일의 3성분 시스템의 상평형도를 작성하였다. 또한 cosurfactant 첨가에 따른  $\mu E$  형성조건을 알아보기 위하여 계면활성제, 물, 오일의 3성분으로 이루어진 시스템에 알코올/계면활성제(A/S) 비율을 0부터 1까지 0.2 간격으로 첨가한 후 온도 변화에 따른 상의 변화를 관찰하였다.

형성된  $\mu E$ 의 형태는 electrical conductivity meter(Fisher scientific, model 30)를 이용하여 전기전도도 측정으로부터 결정하였으며,  $\mu E$  형태에 따른 가용화도를 비교하기 위하여 O/W  $\mu E$ , bicontinuous  $\mu E$ , W/O  $\mu E$ 의 3가지 형태의  $\mu E$ 에 abietic acid, triolein, 산업용 윤활유를 상의 변화가 없을 때까지 첨가하여 가용화도를 결정하였다. 또한  $\mu E$ 과 오일상 사이의 계면장력은 spinning drop tensiometer(Krüss, Site 04)를 이용하여 측정하였으며, 다음 식에 의하여 3회 이상 측정 한 값을 평균하여 구하였다[18].

$$\gamma = \frac{1}{4} d^3 \cdot \omega^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \quad (1)$$

여기에서  $\gamma$ 는 계면장력(dyne/cm),  $d$ 는 오일 액적의 직경(cm),  $\omega$ 는 회전 각속도(m $\cdot$ sec/rev.),  $\rho_1$ 은  $\mu E$ 의 밀도(g/cm $^3$ ), 그리고  $\rho_2$ 는 오일의 밀도(g/cm $^3$ )이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 3성분 시스템의 상거동

일정한 온도에서 동일 부피의 물과 오일의 혼합용액에 계면활성제의 부피를 변화시키면서 첨가하여 해당하는 조성에 있어서의 상의 수와 형태를 관찰한 후 이 영역 주위 조성의 성분 용액을 만들어서 상거동(phase behavior)을 관찰하였다. 여기서 얻은 결과를 바탕으로 하여 해당되는 온도에서의 계면활성제, 물, D-리모넨의 3성분 시스템에 대한 상평형도를 작성하였다. 실험에서 사용한 계면활성제 중에서 가장 소수성의 계면활성제인 SF-A 시스템은 40-60 $^{\circ}$ C의 온도 조건에서 대부분의 시료들이 stable emulsion의 안정된 상을 유지하므로 SF-B와 SF-C 계면활성제 시스템의 온도에 따른 상거동 실험 결과만을 Fig. 1-6에 각각 나타내었다.

Fig. 1에 나타난 40 $^{\circ}$ C에서의 SF-B 계면활성제 시스템의 상거동에서 볼 수 있는 것처럼 계면활성제 농도가 비교적 낮은 영역에서는 O/W

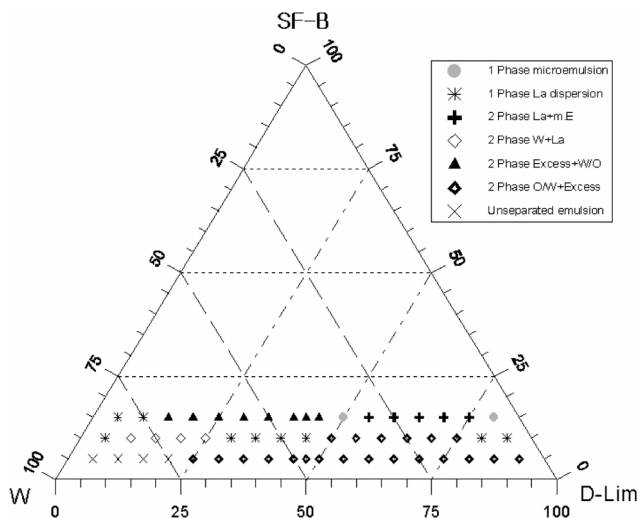


Fig. 1. Partial phase diagram of the SF-B/water/D-limonene system at 40 $^{\circ}$ C.

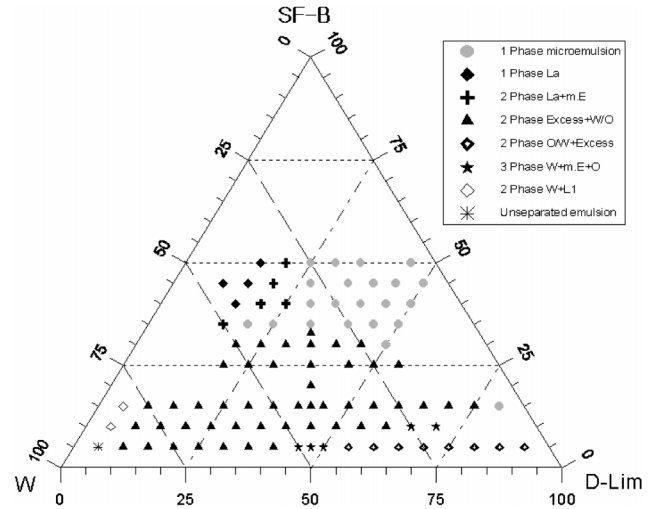


Fig. 2. Partial phase diagram of the SF-B/water/D-limonene system at 50 $^{\circ}$ C.

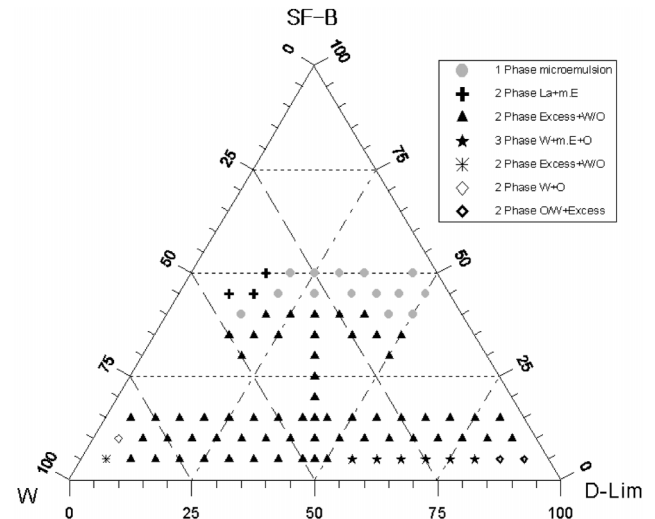


Fig. 3. Partial phase diagram of the SF-B/water/D-limonene system at 60 $^{\circ}$ C.

은 lower phase  $\mu E$ 이 excess oil과 평형을 이루는 2상이 형성되었으며 계면활성제의 농도를 증가시키에 따라  $\mu E$ 과  $L_\alpha$ 의 2상 영역이 존재하였다. 동일한 시스템의 온도를 50 $^{\circ}$ C로 증가시킨 경우, Fig. 2에 나타난 것처럼 계면활성제 농도 5% 이하 영역에서 40 $^{\circ}$ C의 경우와 달리 middle-phase  $\mu E$ 이 excess water와 excess oil 상들과 평형을 이루는 3상이 형성되었다. 동일 부피의 물과 오일을 사용하여 제조한 시료를 기준으로 하여 계면활성제의 농도를 증가시키에 따라 excess water+middle-phase  $\mu E$ +excess oil(3상) $\rightarrow$ excess water+W/O  $\mu E$ (2상) $\rightarrow$  $\mu E$ (1상)으로 전이되었다. 동일한 시스템에 대한 60 $^{\circ}$ C에서의 상거동은 Fig. 3에서 살펴볼 수 있는 것과 같이 온도를 증가시키에 따라 계면활성제는 더욱 소수성을 띠게 되므로 middle-phase  $\mu E$ 이 excess water 및 excess oil 상들과 각각 평형을 이루는 3상은 오일 축으로 치우친 영역에서 형성되었으며, 대부분의 시료들은 넓은 영역에서 W/O 혹은 upper phase  $\mu E$ 이 excess water와 평형을 이루는 2상으로 존재하였으며, 1상의  $\mu E$ 은 계면활성제의 고농도 영역에서만 형성됨을 알 수 있었다.

Figs 4-6은 SF-C 계면활성제 시스템에 대한 50, 55, 60 $^{\circ}$ C에서의 상평형(phase equilibrium) 실험 결과를 각각 나타낸 것으로서 SF-C는 SF-B보다 친수성의 계면활성제이므로 30-40 $^{\circ}$ C에서는 대부분의 상이  $L_\alpha$ 를

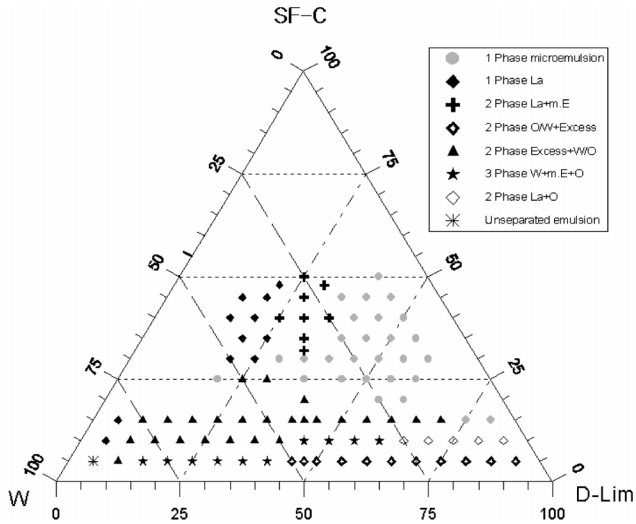


Fig. 4. Partial phase diagram of the SF-C/water/D-limonene system at 50 °C.

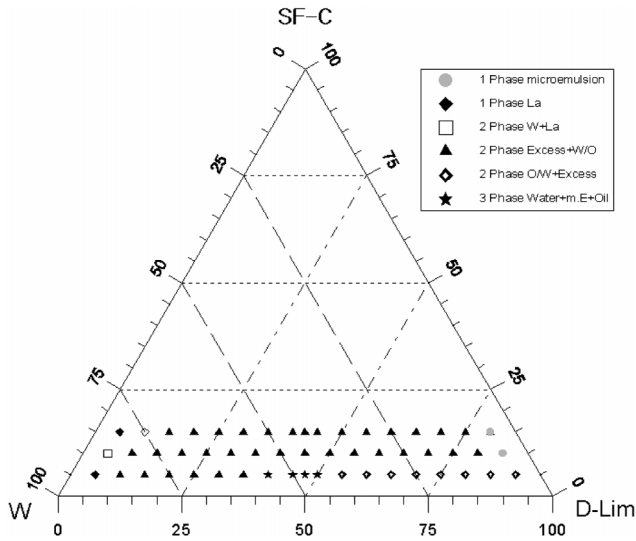


Fig. 5. Partial phase diagram of the SF-C/water/D-limonene system at 50 °C.

포함한 viscous한 형태로 존재하였다. 50 °C에서는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 계면활성제 농도를 증가시키에 따라 상전이는 O/W  $\mu$ E+excess oil(2상)→water+middle-phase  $\mu$ E+oil(3상)→excess water+W/O  $\mu$ E(2상)→ $\mu$ E(1상)→ $L_a$ + $\mu$ E(2상) 순으로 나타났다. Fig. 5에 나타난 55 °C에서의 SF-C 계면활성제 시스템의 상거동은 물 측에 치우친 영역에 excess water+W/O  $\mu$ E의 2상이 형성되었고 동일 부피의 물과 오일을 포함하고 있는 계면활성제 5% 농도 영역에서는 excess water+middle-phase  $\mu$ E+excess oil의 3상이 존재하였으며, 오일 측과 근접한 영역에서는 excess water+W/O  $\mu$ E의 2상이 형성되었다. 동일한 시스템에 대한 60 °C에서의 상거동은 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 온도 증가에 따라 그리고 시스템이 보다 소수성을 갖게 됨에 따라 55 °C에서 형성되었던 3상 영역은 오일 측의 근처 영역에서 형성되었고 대부분의 상은 excess water+W/O  $\mu$ E의 2상의 형태로 존재하였다. 또한 1상의  $\mu$ E는 Fig. 5와 6에 나타난 50, 55 °C의 결과와 비교하여 계면활성제 농도가 30% 이상인 고농도 영역에서 형성됨을 알 수 있었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 계면활성제 농도 5 wt% 영역에서 생성된 middle-phase  $\mu$ E를 포함한 3상은 상분리되는 속도가 매우 빠른 것으로

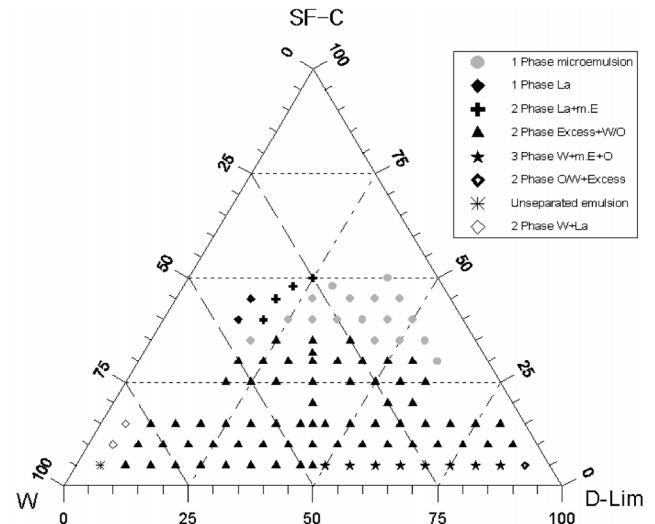


Fig. 6. Partial phase diagram of the SF-C/water/D-limonene system at 60 °C.

미루어보아 시스템의 PIT 조건에 근접한 것으로 생각되며[19, 20], 따라서 정확한 규명을 위하여 PIT라고 생각되어지는 온도에 해당하는 시스템을 선정하여 PIT 조건에서 형성된 3상의 부피를 측정하여 middle-phase  $\mu$ E의 조성을 계산하였다. 즉, SF-B 계면활성제 시스템의 PIT 조건에 해당하는 45 °C에서 형성된 excess water, middle-phase  $\mu$ E, excess oil의 3상에서 excess water phase는 순수한 물만을 포함하고 있으며, excess oil phase는 계면활성제와 오일만을 포함하고 있다고 가정 한 후 각 성분에 대한 물질수지 식으로부터 계산한 결과[7, 12, 16] excess oil phase는 1.1%의 계면활성제와 98.9%의 오일로 이루어져 있으며, middle-phase  $\mu$ E의 조성은 11.8%의 계면활성제, 41.8%의 물, 46.5%의 오일임을 알 수 있었다.

SF 계면활성제 시스템의 여러 온도 및 조성 조건에서 형성된 단일상의  $\mu$ E 형태를 결정하기 위하여 전기전도도를 측정하였다. O/W  $\mu$ E는 물이 연속상으로 전류가 잘 흐르지만, 반면에 W/O  $\mu$ E는 오일이 연속상이기 때문에 전류가 거의 흐르지 않는다는 사실에 착안하여 먼저 reference 값으로서 물, D-리모넨,  $L_1$ , O/W  $\mu$ E, W/O  $\mu$ E 용액을 제조하여 이들의 전기전도도 측정값과 해당 온도와 각각의 조성에서 시료들의 전기전도도 측정값을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 단일상의  $\mu$ E의 전도도 측정값은 오일의 부피가 감소하고 물의 부피가 증가함에 따라 전기전도도는 증가하는 경향을 보였으며,  $\mu$ E의 전기전도도는 SF 시스템의 경우 대부분의 값들이 0.1-18  $\mu$ S/cm의 범위를 나타내었다. 이들 측정값을 reference 값과 비교해보면 O/W  $\mu$ E 값보다는 매우 작고 W/O  $\mu$ E 전도도 값에 가까운 것으로 보아 형성된 단일상의  $\mu$ E는 W/O  $\mu$ E임을 알 수 있었다[21].

### 3-2. Cosurfactants 첨가시의 상거동

비이온 계면활성제, 물, D-리모넨의 3성분으로 이루어진 시스템에 cosurfactant로서 BDG와 BTG를 첨가할 경우가 상거동에 미치는 영향을 살펴보았다. 계면활성제로는 3성분 시스템의 실험에서 사용한 SF-B와 SF-C를 사용하였으며, 특히 cosurfactant 첨가에 따른  $\mu$ E의 상전이(phase transition)에 초점을 맞추어 실험을 수행하였다.

일반적으로 계면활성제, 물, 오일로 이루어진 3성분 시스템에 알코올과 같은 cosurfactant가 첨가될 경우 상거동은 첨가한 알코올의 친수·소수적 성질에 의해 변화하게 되는데, 일반적으로 동일 계열의 cosurfactant 경우에는 탄화수소의 chain 길이에 따라 크게 영향을 받는다. 예를 들

**Table 2. Electrical conductivity of the D-limonene, water, L<sub>1</sub>, O/W microemulsion and W/O microemulsion**

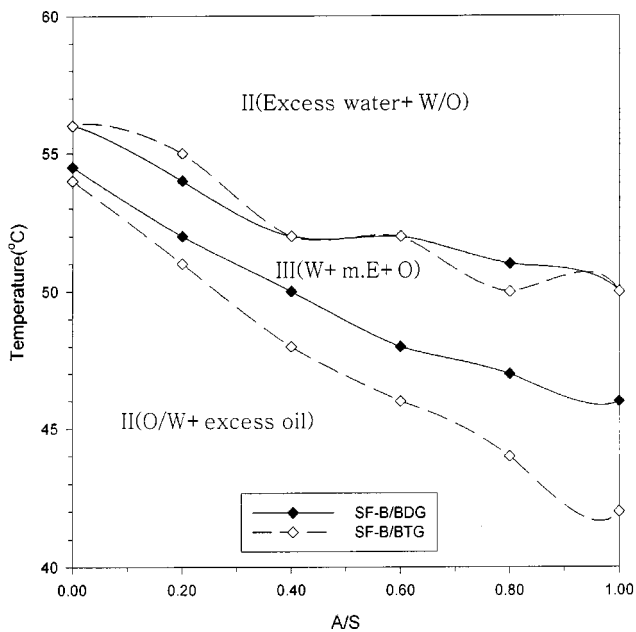
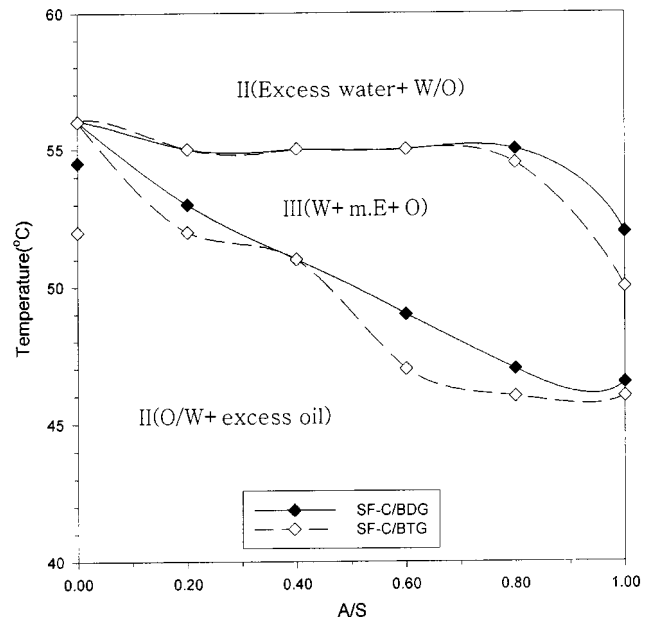
(unit: us/cm)

Conductivity	Limonene	Water	L <sub>1</sub> <sup>1</sup>	O/W μE <sup>2</sup>	W/O μE <sup>3</sup>	
References	0	1.72-1.92	30.8	84.8	0.113	
omp.(S : W : O) vol%	30 : 10 : 60	30 : 20 : 50	30 : 30 : 40	30 : 35 : 35	30 : 40 : 30	30 : 45 : 25
Temp.						
SF-A at 30 °C	0.2	0.3	0.426	0.586	0.982	2.35
SF-B at 40 °C	0.134	0.297	0.556	0.895	1.35	4.07
SF-C at 50 °C	0.118	0.419	0.928	1.50	5.92	17.9

1: Measured with 3 wt% of SF-B surfactant concentration.

2: Volume fractions of SF-B surfactant, water and oil are 0.05, 0.85, and 0.1 respectively at 40 °C.

3: Volume fractions of SF-B surfactant, water and oil are 0.05, 0.1, and 0.85 respectively at 60 °C.

**Fig. 7. Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in systems containing SF-B, water and D-limonene.****Fig. 8. Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in systems containing SF-C, water and D-limonene.**

면 일반적으로 cosurfactant로서 short chain alcohol을 첨가하는 경우에는 시스템의 친수성을 증가시키며, 반면에 long chain alcohol을 첨가하는 경우에는 시스템의 소수성이 증가하는 것으로 알려져 있다[21-22]. 따라서 3성분 시스템이 소수성을 띠어 W/O μE를 생성한 경우는 친수성의 cosurfactant를 첨가하여 bicontinuous μE를 생성할 수 있으며, O/W μE가 생성된 경우는 소수성 cosurfactant를 첨가하여 bicontinuous μE를 생성할 수 있다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 SF-B 계면활성제 시스템에 cosurfactant로서 BDG와 BTG를 첨가할 경우, middle-phase μE를 포함하는 3상을 생성하는 온도는 A/S가 증가함에 따라 낮아지는 것을 알 수 있었다. Cosurfactant를 첨가하지 않았을 경우 middle-phase μE는 54-56 °C의 좁은 온도 영역에서 생성되었지만 첨가한 cosurfactant의 양이 증가함에 따라 middle-phase μE 생성 온도는 점점 낮아질 뿐만 아니라 생성 온도 범위도 넓어지며, A/S 비가 0.5 이상인 경우에는 5 °C 이상의 온도 범위에서 middle-phase μE를 포함하는 3상이 생성되었다. 또한 첨가한 cosurfactant의 양이 A/S 기준으로 1.0되는 조건에서 middle-phase μE의 생성온도는 BTG를 첨가하는 경우, 첨가하지 않았을 경우와 비교하여 약 10 °C 정도 감소하였다. 따라서 첨가한 cosurfactant는 모두 계면활성제 시스템에 소수적으로 작용하며, BTG는 BDG와 비교하여 middle-phase μE를 포함하는 3상의 생성 온도를 낮추어 주는 것으로 보아 계

면활성제 시스템에 보다 더 소수적 성질을 지닌 첨가제로 작용하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8에 나타난 SF-C 시스템의 경우에는 SF-C가 SF-B에 비하여 친수성의 계면활성제이므로 μE 생성은 Fig. 7의 SF-B 시스템과 비교하여 보다 높은 온도 조건에서 이루어짐을 알 수 있다. Cosurfactant를 첨가하지 않았을 경우 3상은 56 °C의 한 온도에서만 생성되었지만 A/S가 증가함에 따라 3상 생성 온도는 감소하였으며, 생성 온도 범위는 넓어졌다. 예를 들면 A/S가 0.4일 때까지는 BDG와 BTG 모두 51-55 °C에서 middle-phase μE가 생성되었으나 A/S가 0.5 이상인 조건에서는 BTG의 경우 μE 생성 온도가 매우 낮아져 46-50 °C 부근에서 μE가 생성되었다. 따라서 SF-C 계면활성제 시스템은 cosurfactant를 첨가하지 않았을 경우, 매우 좁은 온도 영역에서 middle-phase μE가 생성되므로 보다 넓은 온도 영역에서 middle-phase μE를 생성하기 위해서는 BDG나 BTG와 같은 cosurfactant의 첨가가 필수적이라 할 수 있다.

### 3-3. μE의 가용화

상평형 실험 결과로부터 여러 온도와 조성 조건에서 형성된 μE의 가용화도를 알아보기 위하여 Table 3에 나타난 O/W μE, bicontinuous middle-phase μE, W/O μE의 3가지 형태의 μE를 사용하여 abietic acid(AA), triolein, 산일염 윤활유에 대한 가용화도를 측정하였으며, 그 결과를

**Table 3. Types of microemulsion formed in systems containing SF-C surfactant, water and D-limonene**

No.	D-limonene	Surfactant	Water	Type of microemulsion
1	25	70	5	O/W
2	20	75	5	O/W
3	15	77.5	5	O/W
4	10	80	5	O/W
5	5	90	5	O/W
4	20	40	40	Bicontinuous
5	15	42.5	42.5	Bicontinuous
6	10	45	45	Bicontinuous
7	20	5	75	W/O
8	15	5	80	W/O
9	10	5	85	W/O

Table 4와 5에 나타내었다. Table 4와 5에 나타낸 cosurfactant를 첨가하지 않고 계면활성제만을 가지고 AA, triolein, 산업용 윤활유에 대한 가용화도를 측정 한 시료들은 Table 3에 표시 한 시료와 동일한 조성을 갖는 시료를 의미하며, cosurfactant로 BDG와 BTG를 첨가하여 가용화도를 측정 한 결과는 cosurfactant를 계면활성제 기준으로 A/S가 0.5되게 첨가하여 실험 한 결과이다. BDG와 BTG를 cosurfactant로 첨가할 경우 시스템은 더욱 소수성을 띠게 되므로 동일한 시료에 대하여 cosurfactant를 첨가하여 가용화도를 측정 한 실험은 cosurfactant를 첨가하지 않고 계면활성제만을 가지고 실험 한 온도 조건보다 낮은 온도에서 가용화도 실험을 수행하였다.

Table 4는 SF-B 계면활성제 시스템에 대한 가용화도 측정 결과를 나타낸 것으로 상온에서 고체 상태인 AA는 30 °C의 O/W  $\mu$ E에는 계면활성제 농도에 관계없이 0.02 g의 소량만이 가용화되었으며, AA 첨가량을 증가시키에 따라 AA는  $\mu$ E에 가용화되지 않고 용액 상에 분산된 형태로 존재하였다. 35-40 °C의 온도범위에서 생성된 bicontinuous  $\mu$ E의 가용화도는 O/W  $\mu$ E과 비교하여 약 2-5배 증가하였으며, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 가용화되는 양도 증가하였다. 한편 45-60 °C의 온도에서 생성된 W/O  $\mu$ E의 AA에 대한 가용화는 O/W  $\mu$ E, bicontinuous  $\mu$ E과 비교하여 매우 크게 나타났는데 10% 이상의 계면활성제 농도에서는 O/W  $\mu$ E과 비교하여 약 20배, bicontinuous  $\mu$ E과 비교하여 약 25배의 가용화도가 증가하였다. 한편 BDG와 BTG의 cosurfactant를 첨가하였을 경우  $\mu$ E을 생성 하는 온도는 감소하였음에도 불구하고 AA에 대한 가용화도는 세 가지  $\mu$ E 모두 cosurfactant를 첨가하지 않았을 경우에 비하여 크게 증가하였다.

W/O  $\mu$ E, O/W  $\mu$ E 그리고 bicontinuous  $\mu$ E의 triolein에 대한 가용화도는 AA와 마찬가지로 W/O  $\mu$ E에서 가장 높았으며 O/W  $\mu$ E, bicontinuous  $\mu$ E 순으로 나타났다. O/W  $\mu$ E에서는 계면활성제 농도 증가에 관계없이 적은 양의 triolein만이 가용화되었다. Bicontinuous  $\mu$ E에서의 가용화도는 O/W  $\mu$ E에서 보다 2-4배 높게 나타났으며 triolein 증가에 따라  $\mu$ E은  $L_{\alpha}$ 가 분산된 형태의 상으로 전이되었다. W/O  $\mu$ E에서는 O/W  $\mu$ E, bicontinuous  $\mu$ E에서 보다 많은 양의 triolein이 가용화되었으며, 15-20%의 계면활성제 농도에서는 triolein을 1 ml 까지 첨가했을 때까지 상의 변화 없이 투명한 상으로 존재하였다. 또한 cosurfactant를 첨가함에 따라 가용화는 2-5배 증가하였다.

윤활유의 가용화도는 triolein의 경우와 유사하게 나타났으며, O/W  $\mu$ E

**Table 4. Solubilization of abietic acid, triolein and lubricant by microemulsions in SF-B surfactant system**

No. <sup>1</sup>	Type	Abietic acid(g)			Triolein(ml)			Lubricant(ml)		
		SF-B	SF-B+BDG <sup>2</sup>	SF-B+BTG <sup>2</sup>	SF-B	SF-B+BDG	SF-B+BTG	SF-B	SF-B+BDG	SF-B+BTG
1	O/W	0.02	0.02	0.02	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.4
2		0.02	0.27	0.21	0.1	0.4	0.4	0.1	0.5	0.5
3		0.02	0.62	0.52	0.1	0.3	0.4	0.1	0.5	0.7
4	Bicontinuous	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.4	0.1	0.6	0.8
5		0.05	0.15	0.1	0.2	0.8	0.9	0.4	1.0	1.2
6		0.1	0.25	0.15	0.4	1.2	1.4	0.5	1.4	1.8
7	W/O	0.1	0.3	0.7	0.9	1.0	0.5	0.9	1.9	1.7
8		0.4	0.6	0.9	1.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0
9		0.5	0.6	0.8	1.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0

1: Sample compositions are the same as those given in Table 3.

2: Ratio of BDG and BTG to SF-B is 0.5 by volume.

**Table 5. Solubilization of abietic acid, triolein and lubricant by microemulsions in SF-C surfactant system**

No. <sup>1</sup>	Type	Abietic Acid(g)			Triolein(ml)			Lubricant(ml)		
		SF-C	SF-C+BDG <sup>2</sup>	SF-C+BTG <sup>2</sup>	SF-C	SF-C+BDG	SF-C+BTG	SF-C	SF-C+BDG	SF-C+BTG
1	O/W	0.02	0.05	0.05	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
2		0.02	0.35	0.34	0.1	0.3	0.4	0.4	0.3	0.4
3		0.03	0.62	0.65	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5
4	Bicontinuous	0.05	0.1	0.15	0.2	0.4	0.5	0.2	0.5	0.7
5		0.05	0.1	0.15	0.4	0.7	0.9	0.4	0.8	1.2
6		0.1	0.2	0.25	0.5	1.3	1.4	0.5	1.4	1.7
7	W/O	0.1	0.5	0.8	0.9	1.3	0.8	0.9	1.9	2.0
8		0.4	0.65	0.9	1.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0
9		0.5	0.65	0.9	1.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0

1: Sample compositions are the same as those given in Table 3.

2: Ratio of BDG and BTG to SF-C is 0.5 by volume.

**Table 6. Interfacial tension measurements for various types of microemulsion with nC<sub>16</sub>, triolein and lubricant in SF-B surfactant system**

Type	O/W <sup>1</sup>			Bicontinuous <sup>2</sup>		
	nC <sub>16</sub>	Triolein	Lubricant	nC <sub>16</sub>	Triolein	Lubricant
SF-B	0.1871	0.1951	0.3130	0.1049	0.0032	0.0842
SF-B+BDG <sup>3</sup>	0.1385	0.2639	0.3222	0.0026	0.0001	0.0020
SF-B+BTG <sup>3</sup>	0.1212	0.2492	0.2290	0.0015	0.0001	0.0014

1, 2: Sample No. 2 and No. 5 given in Table 3.

3: Ratio of BDG and BTG to SF-B is 0.5 by volume.

**Table 7. Interfacial tension measurements for various types of microemulsion with nC<sub>16</sub>, triolein and lubricant in SF-C surfactant system**

Types	O/W <sup>1</sup>			Bicontinuous <sup>2</sup>		
	nC <sub>16</sub>	Triolein	Lubricant	nC <sub>16</sub>	Triolein	Lubricant
SF-C	0.2262	0.2677	0.4930	0.0162	0.0058	0.0372
SF-C+BDG <sup>3</sup>	0.2910	0.3062	0.4432	0.0014	0.0002	0.0045
SF-C+BTG <sup>3</sup>	0.1685	0.250	0.2873	0.0013	0.0002	0.0029

1, 2: Sample No. 2 and No. 5 given in Table 3.

3: Ratio of BDG and BTG to SF-C is 0.5 by volume.

에서는 계면활성제 농도에 관계없이 0.1 ml 미만이 가용화되었으며, 그 이상을 첨가한 경우에는 O/W  $\mu$ E+excess oil의 2상으로 상분리되었다. Bicontinuous  $\mu$ E에서는 O/W  $\mu$ E에서 보다 많은 0.1-0.5 ml가 가용화되었으며, 윤활유의 양이 증가함에 따라  $\mu$ E는 triolein의 경우와 마찬가지로  $L_{\alpha}$ 를 포함한 상으로 전이되었다. 한편 W/O  $\mu$ E의 경우에는 O/W  $\mu$ E와 bicontinuous  $\mu$ E에 비하여 많은 양의 윤활유가 가용화되었으며, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 가용화는 증가하였으며, cosurfactant를 첨가함에 따라 가용화도는 더욱 증가하였다.

Table 5에 나타난 SF-C 계면활성제 시스템의 가용화도는 SF-B 시스템의 경우와 같이 W/O  $\mu$ E에서 최대가 되었으며, cosurfactant 첨가에 따라 증가하였다. 가용화 실험 결과로부터 AA, triolein, 윤활유와 같은 비극성 성분 화합물의 경우에 있어서 가용화도는 W/O  $\mu$ E가 가장 뛰어났으며, 이는 D-리모넨이 비극성 성분 제거에 있어서 매우 우수한 가용화능력을 갖고 있기 때문이다[22, 23]. 그러나 많은 양의 D-리모넨을 함유한 W/O  $\mu$ E는 비극성 오염물에 대한 가용화는 매우 뛰어난 것으로 나타났다. W/O  $\mu$ E의 경우 D-리모넨의 조성이 약 75% 이상으로서 고가의 제조비용, 독성, 냄새, 인화성, 건조, 폐수처리 등의 문제점을 갖고 있으며, 실제 전자부품이나 정밀기기 세정 공정에서 제거해야 할 오염물은 비극성 성분뿐만 아니라 지방산이나 지방 알코올과 같은 극성 성분도 일부 포함하고 있기 때문에 이러한 극성 성분에 대해서 세정 효과가 크게 저하될 것이므로 실제 수계 또는 준수계 세정제 제조에 있어서는 D-리모넨의 양을 가능한 줄이고 물의 양을 증가시키는 것이 요구된다. 따라서 약 40% 이상의 물이 포함되어 있으며, 비극성과 극성 성분 모두에 대하여 제거 능력이 우수한 bicontinuous  $\mu$ E를 이용한 세정제 제조가 필요하며, 특히 bicontinuous  $\mu$ E를 이용한 세정제 제조에 있어서 비극성 성분에 대한 가용화도를 크게 증진시킬 수 있는 cosurfactant 선정이 중요할 것으로 생각된다.

### 3.4. 계면장력

Table 3에 나타난 여러 온도와 조성 조건에서 제조한  $\mu$ E와 nC<sub>16</sub>, triolein, 산업용 윤활유 사이의 계면장력을 spinning drop tensiometer를 사용하여 시간에 따라 각각 측정하였다. Table 3에 나타난 조성들 중에서 시료 7-9의 W/O  $\mu$ E의 경우에는 연속상이 오일이므로 해당 오일들

과의 계면장력을 측정할 수 없었으며, 따라서 Table 3의 시료 2에 해당하는 O/W  $\mu$ E과 시료 5에 해당하는 bicontinuous  $\mu$ E를 사용하여 nC<sub>16</sub>, triolein, 산업용 윤활유와의 계면장력 값을 각각 측정하였으며, 평형상태에 도달했을 때의 계면장력 값을 Table 6에 요약하여 나타내었다.

O/W  $\mu$ E와 nC<sub>16</sub>, triolein, 산업용 윤활유와의 계면장력은 시간에 따라 큰 변화가 없었고 nC<sub>16</sub>이 가장 낮은 계면장력 값을 그리고 그 다음으로 triolein, 윤활유 순으로 나타났으며, cosurfactant를 첨가함에 따라 계면장력은 약간 감소하였다. 한편 bicontinuous  $\mu$ E와 nC<sub>16</sub>, triolein, 산업용 윤활유 사이의 계면장력은 O/W  $\mu$ E와 비교하여 매우 낮은 값을 나타냈으며, 시간에 따라 급격히 감소하는 경향을 보였다. 평형상태에 도달했을 때의 계면장력은 Table 6에서 살펴볼 수 있듯이 O/W  $\mu$ E의 경우에는 10<sup>-1</sup> dyne/cm 범위의 값을 나타냈으며, bicontinuous  $\mu$ E의 경우에는 O/W  $\mu$ E와 비교하여 triolein이 가장 낮고 cosurfactant를 첨가함에 따라 계면장력은 감소하여 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> dyne/cm 범위의 값을 나타냈으며, 또한 평형에 도달하는 시간을 짧게 할 수 있었다.

Table 7에 SF-C 계면활성제 시스템의 O/W  $\mu$ E 및 bicontinuous  $\mu$ E와 nC<sub>16</sub>, triolein, 산업용 윤활유 사이의 평형에 도달했을 때의 계면장력 값을 나타내었는데 SF-C 계면활성제 시스템의 경우도 SF-B 계면활성제 시스템과 동일한 경향을 보임을 알 수 있었다. 즉, O/W  $\mu$ E에서는 nC<sub>16</sub>의 계면장력이 가장 낮았으며, bicontinuous  $\mu$ E에서는 triolein의 계면장력이 가장 낮게 나타났다. 또한 O/W  $\mu$ E와 bicontinuous  $\mu$ E의 경우 모두 cosurfactant를 첨가함에 따라 계면장력은 감소하는 것을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 수계 및 준수계 대체 세정제 제조를 위하여 비교적 가격이 저렴하고 저독성과 우수한 생분해도를 가진 alkylethoxylate(AEO)계 비이온 계면활성제를 중심으로 해당 시스템의 상평형 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) AEO 계면활성제, D-리모넨, 물로 이루어진 3성분 시스템에 대한 상평형 실험 결과, 비교적 낮은 온도 조건에서는 middle-phase  $\mu$ E이

excess water와 excess oil 상들과 평형을 이루는 3상이 형성되지 않거나 혹은 매우 적은 영역에서 형성되었고 3상이 형성되는 경우에 있어서 동일 부피의 물과 오일을 사용하여 제조한 시료를 기준으로 하여 계면활성제의 농도를 증가시키기에 따라 excess water+middle-phase  $\mu E$ +excess oil(3상) $\rightarrow$ excess water+W/O  $\mu E$ (2상) $\rightarrow$  $\mu E$ (1상)으로 전이되었다. 동일한 시스템에 대한 고온에서의 상거동은 온도를 증가시키기에 따라 계면활성제는 더욱 소수성을 띠게 되므로 3상은 오일 측으로 치우친 영역에서 형성되었고 대부분의 시료들은 넓은 영역에서 W/O 혹은 upper phase  $\mu E$ 이 excess water와 평형을 이루는 2상으로 존재하였으며, 단일상의  $\mu E$ 은 계면활성제의 고농도 영역에서 형성됨을 알 수 있었다. 또한 SF 계면활성제 시스템에서 생성된 단일상의  $\mu E$  구조는 전기전도도 측정으로부터 W/O  $\mu E$ 으로 판명되었다.

(2) Cosurfactant로 첨가한 BDG와 BTG는 모두 시스템에 소수성을 증가시키는 첨가제로 작용하여 middle-phase  $\mu E$  형성 온도는 감소하였으며, A/S가 증가함에 따라 middle-phase  $\mu E$ 을 포함한 3상의 생성 온도 범위는 증가하였다. 따라서 middle-phase  $\mu E$ 이 생성되지 않거나 매우 적은 영역에서 생성되는 SF 계면활성제 시스템의 경우에 cosurfactant의 첨가는 필수적임을 알 수 있었다.

(3) O/W  $\mu E$ , bicontinuous  $\mu E$ , W/O  $\mu E$ 을 각각 사용하여 abietic acid, triolein, 산업용 윤활유에 대한 가용화도를 측정 한 결과 W/O  $\mu E$ 의 경우가 가장 우수한 것으로 나타났는데, 이는 D-리모넨의 비극성 화합물에 대한 우수한 가용화력 때문인 것으로 생각된다. 또한 cosurfactant를 첨가함에 따라 가용화도는 증가함을 알 수 있었다.

(4) O/W  $\mu E$  및 bicontinuous  $\mu E$ 과  $nC_{16}$ , triolein, 윤활유 사이의 계면장력을 측정 한 결과, bicontinuous  $\mu E$ 이  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  dyne/cm<sup>2</sup>으로서 O/W  $\mu E$ 에 비하여 보다 낮은 값을 나타내었고 또한 cosurfactant를 첨가함에 따라 계면장력은 감소하며, 또한 평형에 도달하는 시간을 짧게 하는 것을 알 수 있었다. 이는 가용화 실험 결과로부터 일반적으로 계면장력이 낮을수록 가용화도는 증가한다는 사실과 일치하였다.

## 참고문헌

1. Noh, K. H.: *The Electronic Parts and Components Monthly*, **2**, 78(1994).
2. Bae, J. H., Shin, M. C., Lee, T. Y. and Cho, K. S.: *J. of the Korean Institute of Surface Eng.*, **32**(2), 109(1999).
3. Bae, J. H., Shin, M. C. and Cho, K. S.: *Chemical Industry and Technology*, **17**(2), 161(1999).
4. Noh, K. H., Choi, D. G. and Lee, Y. Y.: *Chemical Industry and Technology*, **10**(5), 328(1992).
5. Raney, K. H., Benton, W. J. and Miller, C. A.: *J. of Colloid and Interface Science*, **110**, 363(1986).
6. Raney, K. H., Benton, W. J. and Miller, C. A.: *J. of Colloid and Interface Science*, **117**, 282(1987).
7. Raney, K. H. and Miller, C. A.: *J. of Colloid and Interface Science*, **119**, 539(1987).
8. Mori, F., Lim, J. C., Raney, O. G., Elsik, C. M. and Miller, C. A.: *Colloids and Surfaces*, **40**, 323(1989).
9. Lim, J. C., Miller, C. A. and Yang, J. H.: *Colloids and Surfaces*, **66**, 45(1992).
10. Mori, F., Lim, J. C. and Miller, C. A.: *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **82**, 114(1990).
11. Lim, J. C. and Miller, C. A.: *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **83**, 29(1990).
12. Lim, J. C. and Mori, F.: *J. of Korean Ind. and Eng. Chemistry*, **5**(2), 274(1994).
13. Lim, J. C.: *Transport Phenomena*(Korean Institute of Chemical Engineers), **9**(1), 17(1995).
14. Lim, J. C.: *J. of Korean Ind. and Eng. Chemistry*, **6**(4), 610(1995).
15. Lim, J. C.: *J. of Korean Ind. and Eng. Chemistry*, **8**(3), 473(1997).
16. Ko, H. K., Park, B. D. and Lim, J. C.: *J. of Korean Ind. and Eng. Chemistry*, **11**(6), 679(2000).
17. Kielman, H. S. and van Steen, P. H. F.: "Surface Active Agents," Society Chemical Industry, London, 191(1979).
18. Miller, C. A. and Neogi, P.: "Interfacial Phenomena," Marcel Dekker, Inc., 29.
19. Kunieda, H. and Shinoda, K.: *J. Disp. Sci. and Technol.*, **3**, 233(1982).
20. Kahlweit, M., Stray, R. and Busse, G.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 3881(1990).
21. Binks, B. P. and Dong, J.: *Colloids and Surfaces*, **132**, 289(1998).
22. Swenson, R.: *Inform.*, **7**, 1070(1996).
23. Tuck, J.: *Circuits Manufacturing*, Nov.(1988).