오존파괴물질 대체 불소계 세정제의 물성 및 세정성 평가연구

박지나*, 김은중, 정용우, 김홍곤*, 배재흠†

우) 445-743, 경기도 화성시 봉담읍 와우리, 수원대학교 화학공학과
*우) 136-791, 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1, KIST 환경공정연구부

(접수일자 : 2005. 7. 11 / 채택일자 : 2005. 8. 8)

Physical Properties and Cleaning Ability of Fluoride-Type Cleaning Agents Alternative to Ozone Destruction Substances

Ji Na Park, Eun Jung Kim, Young Woo Jung, Honggon Kim*, and Jae Heum Bae†*
Department of Chemical Engineering, The University of Suwon,
Wau-ri, Bongdam-up, Hwaseong-shi, Kyunggi-do 445-743, Korea
**Environment & Process Technology Division, KIST,*
Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

요 약

불소계 화합물인 TFEA (2,2,2-trifluoroethanol)와 HFE (hydrofluoroether)는 분자 내에 염소를 함유하지 않으므로 오존층을 파괴하지 않으며, HFC, HCFC계 세정제에 비하여 지구온난화 영향력도 낮고, 탄화수소계 세정제보다 열적으로 안정하여 차세대 CFC 대체세정제로 주목받고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 CFC-113, 1,1,1-TCE, HCFC-141b 등의 오존파괴물질인 염소계 세정제와 차세대 대체세정제인 TFEA, HFE-7100, HFE-7200의 물성과 세정력을 비교 평가하고, 현재 대체세정제로 사용하고 있는 IPA, methanol과의 물성, 세정력을 비교 평가하였다. 또한, TFEA를 기초로 하여 alcohols, HFEs와의 혼합 비수계세정제를 제조하고, 이들의 물리적 성질과 세정력을 측정하여 불소계 화합물의 대체세정제로서의 활용가능성을 평가하였다.

그 결과, TFEA와 HFEs는 현재 주요 기간산업에서 사용하는 다양한 오염물질의 세정에서 염소계 세정제에 비하여 낮은 세정능력을 보여주었지만, 불소를 함유한 화합물이므로 불소함유 오일의 제거에는 우수한 세정력을 보였다. 또한 TFEA와 alcohols 또는 HFEs를 혼합하여 사용함으로써 플럭스와 절삭유에 대한 세정력을 100%까지 향상시킬 수 있어 불소계 화합물을 적절한 용제 또는 첨가제와 혼합하여 혼합세정제로 사용하면, 세정능력이 우수하고 환경친화적인 비수계세정제를 개발할 수 있을 것으로 기대되었다.

ABSTRACT : Fluoride-type cleaning agents such as TFEA (2,2,2-trifluoroethanol) and HFE (hydrofluoroether) are noticed to be next generation cleaning agents alternative to CFCs since they do not

† Corresponding author : jhbae@suwon.ac.kr

destruct ozones in the stratosphere due to no containment of chloride in the molecule, have lower global warming potential compared to HFCs and HCFCs, and are thermally stable compounds. Thus, the physical properties and cleaning abilities of TFEA, HFE-7100, and HFE-7200 which are considered to be the next generation cleaning agents were measured and compared with those of CFC-113, 1,1,1-TCE and HCFC-141b which are ozone destruction substances. They were also compared and evaluated with those of IPA and methanol which are currently employing as alternative cleaning agents. And TFEA-based cleaning agents consisted of TFEA and alcohols or HFEs were formulated, their physical properties and cleaning abilities were measured and their utilization as alternative cleaning agents was evaluated.

As a result, TFEA and HFEs have lower cleaning ability for their removal of various soils compared to chloride-type cleaning agents, but they show excellent cleaning ability for Fluoride-type soils. And it is observed that the formulated cleaning agents of TFEA and alcohols or HFEs caused to increase cleaning ability of flux and unsoluble cutting oil more than 100% compared to their individual component. Therefore, the fluoride-type cleaning agents are expected to be utilized for development of environmental-friendly non aqueous cleaning agents with excellent cleaning ability if they are formulated with proper solvents or additives.

Key words : 2,2,2-trifluoroethanol (TFEA), hydrofluoroether (HFE), alternative cleaning agents, industrial cleaning

1. 서 론

산업세정은 제품의 품질 및 가치 향상, 제품의 성능 및 기능 향상, 순도가 높고 위생적인 제품의 제조 목적으로 우리나라 주요 기간산업인 전기, 전자, 기계 산업에서 주요공정으로 적용되고 있다. 하지만, 최근까지 국내외 대부분의 산업현장에서 사용되어 온 CFC-113, 1,1,1-TCE (1,1,1-trichloroethane), TCE (trichloroethylene), MC (methylene chloride), methyl chloroform 등의 세정제는 우수한 세정력 때문에 넓은 정밀세정 영역에서 많이 사용되어 왔으나 염소 함유 화합물이므로 환경 오염도가 높고, 강한 인체 독성 및 발암성 등 안전성에 있어서 심각한 문제가 지적되고 있다. 또한, 대기 중에서 안정한 CFC-113, 1,1,1-TCE 등은 성층권의 오존층을 파괴하는 효과가 큰 것으로 판명되면서 범세계적으로 염소계 세정제의 사용이 제한되고 있다[1]. CFC-113, 1,1,1-TCE 등을 대체하기 위하여 개발된 HCFC-141b (CH_3CCl_2F), HCFC-225ca ($CF_3CF_2CHCl_2$), HCFC-225cb (CF_2ClCF_2CHClF) 등도 세정효과가 입증되어 일부 세정분야에서 대체 사용되고 있으나 제 2세대 CFC 물질 군으로 분류되며 여전히 염소를 함유하고 있으므로, 기존의 염소계 세정제를 대체할 수 있는 새로운 대체세정제 개발 및 대체세정기술 개발이 시도되고 있다. 대체세정기술로는 물을 주 매체로 사용하는 수계 세정기술과 물과 유기용제, 계면활성제 등을 혼합하여 사용하는 준수계 세정기술, 식물성 기름과 계면활성제를 이용한 식물계 세정기술, 탄화수소 화합물을 이용한 탄화수소계 세정기술 등이 개발되고 있으며, 현재 일부 기술은 산업화되어 현장에 적용되고 있다. 그러나 이와 같은 세정기술은 세정대상 및 오염물질의 종류에 따라 적용이 제한되는 단점이 있어, 이전보다 대기 중 수명이 짧고 염소를 함유하지 않는 브롬계, 실리콘계, 또는 O, N, Si, I 등을 함유하는 불소계 에테르, 에스테르, 알코올, 헤테로 화합물들의 세정분야에서의 대체 적용가능성이 연구되고 있다[2,3].

본 연구에서 사용한 불소계 화합물 중 TFEA (2,2,2-trifluoroethanol)는 비CFC계 화합물로 오존층을 파괴하지 않으며 HFC, HCFC계 세정제에 비하여 지구온난화 영향력도 낮고, 탄화수소계 세정제보다 열적으로 안정하며, 유기화합물의 세정능력이 뛰어나고, 물과 혼합사용이 가능하여 차세대 CFC 대체세정제로 적합하다[4]. 불소계 에테르인 HFE (hydrofluoroether) 또한 TFEA와 함께 기존의 CFC, HCFC계 화합물에 비하여 대기 중에서 쉽게 분해되어 오존층 파괴효과가 거의 없고, 지구온난화 효과도 만분의 일 이하로 낮출 수 있는 장점을 가져 차세대

CFC계 세정제의 대체물질로 지목되고 있다.

따라서 본 연구에서는 TFEA와 HFEs의 물리적 성질과 세정능력을 기존의 염소계 세정제와 현재 대체 세정제로 사용되는 알코올계 세정제와 비교하여 불소계 화합물의 대체세정제로서의 활용가능성을 평가하였고, TFEA를 기초로 하여 alcohols, HFEs와의 혼합 비수계세정제를 제조하고, 이들의 물리적 성질과 세정력을 평가하여 TFEA와 제 2 혼합물의 혼합에 따른 물성과 세정력의 변화를 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

본 연구에 사용한 TFEA는 한국과학기술연구원에서 자체적으로 합성[4]하여 사용하였으며, HFE-7100 (methyl nonafluorobutyl ether)과 HFE-7200 (ethyl nonafluorobutyl ether)은 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.(Japan) 제품을 사용하였다. 기존 염소계 세정제와 알코올계 세정제는 CFC-113, 1,1,1-TCE, HCFC-141b, MC, IPA(isopropyl alcohol), methanol을 시중에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.

세정 대상 오염물질로는 금속, 전기, 전자 분야에서 많이 발생하는 플럭스(abietic acid, Aldrich), 비수용성 절삭유(base oil 70%, lard oil 15%, chlorinated paraffin 15%; KOTON 226G, 한국하우톤), 불소계 오일(polyfluoropolyether)과 실리콘 오일(다우코닝 실리콘 200F, 세한실리콘), 베어링용 그리스(KBR, 한국셀), 실리콘 그리스(polyalkyl siloxane 80%, silica 20%; EUREKA SL, 한국하우톤), 불소계 그리스(perfluoropolyether 90%, polytetrafluoroethylene 10%; EUREKA FS, 한국하우톤) 등을 대상으로 하였다.

오염물의 도포에는 오염물과 세정제에 의한 부식성이 거의 없는 스테인레스 평판(SUS plate: 24×75×2 mm)을 재질호환성 평가[5] 후 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 세정제의 물성 측정

본 연구에서는 세정제의 세정성능 평가에 앞서 세정제의 밀도(density), 점도(viscosity), 표면장력(surface tension)을 측정하고, 측정값을 이용하여 세정제의 세정성능을 예측 할 수 있는 지수인 습윤지수(wetting index)를 구하였다. 습윤지수[6]는 밀도, 점도, 표면장력의 관계식으로 습윤지수가 큰 값을 갖는 세정제일수록 오염물질에 용이하게 침투하고, 오염물질을 쉽게 수중으로 탈착시켜 세정효율을 증가시키는 것으로 알려져 있다[8,9]. 밀도는 density/specific gravity meter (DA-110M, KEM Kyoto Electronics, Japan)를 이용하여 25±1 ℃에서 3회 측정하여 평균하였으며, 점도는 Brookfield viscometer (LVDVⅡ+CP, USA)와 Ostwald viscometer, 표면장력은 surface tensiometer (Surface Tensiomat 21, Fisher Scientific, USA)를 이용하여 25±1 ℃에서 측정하였다.

또한, 세정제의 용해력을 판단하기 위하여 아닐린점(aniline point)을 KS M2053 method에 따라 측정하였다. KS M2053 method는 시험관법으로, 규정된 부피의 아닐린 10 mL와 측정 시료 10 mL를 정확하게 칭량하여 교반봉과 온도계가 부착된 내관에 채우고, 이를 외관에 끼운 후, 두 상이 완전히 혼합될 때까지 외관을 서서히 가열하여 두 상이 완전히 혼합되면 이를 다시 서서히 냉각하여 혼합액 전체가 급격히 백탁하게 변하는 온도를 측정하였다. 결과는 연속 3회 측정값의 오차 범위가 0.1 ℃ 이내 일 경우 그 값을 평균하고, 0.1 ℃까지 반올림하여 시료의 아닐린 점으로 결정하였다[7].

2.2.2. 세정제의 세정성능 평가

세정성능은 TFEA와 HFEs, 염소계 세정제, 알코올계 세정제 및 TFEA와 alcohols/HFEs의 혼합세정제에 대하여 중량법으로 평가하였다. 중량법은 세정 전의 오염물의 질량과 세정 후 시편에 잔류하는 오염물의 질량을 무게로 측정하여 세정시간에 따른 오염물질의 제거 정도를 비교하여 세정성능을 평가하는 방법이다[8]. 세정은 세정, 헹굼, 건조의 3단계로 이루어졌으며, 오염물질을 균일하게 도포한 시편을 세정제에 교반 없이 일정시간 동안 담가 단순 침적 세정하고, 세정한 시편을 초순수에 침적 헹굼 후, 60

℃의 강제대류오븐(forced convection oven)에서 잔류 세정제와 헹굼수를 건조시킨 후의 시편의 무게를 측정하여 초기무게와 비교하는 순서로 진행하였다.

세정시간은 오염물의 종류에 따라 달리하였으며 플럭스와 그리스의 경우 60 min, 불소계 오일과 비수용성 절삭유는 10 min, 실리콘 오일은 20 min까지 세정하였다. 단, 헹굼과 건조는 동일한 조건에서 실시하였다. 오염물질에 따른 세정성능 평가 조건을 Table 1에 요약하여 나타내었다. 중량법을 사용한 세정효율 측정오차는 95% 신뢰수준으로 ±4% 이었다.

오염물질은 플럭스의 경우 abietic acid를 용매에 용해시켜 마이크로피펫을 이용하여 시편에 일정량을 도포하고, 80 ℃에서 12시간 동안 baking하여 용매를 제거한 후 사용하였으며, 불소계 오일, 비수용성 절삭유, 실리콘 오일 등은 시편을 오염물질에 침적하여 도포한 후 데시게이터에서 6시간 동안 상온 건조하여 사용하였다. 또한 불소계, 실리콘 등의 그리스는 일정 크기의 틀을 이용하여 시편에 도포 후 데시게이터에서 24시간 상온 건조하여 사용하였다.

Table 1. Experimental conditions for measuring the cleaning ability of cleaning agents

Cleaning agents		CFC-113, 1,1,1-TCE, HCFC-141b, MC, IPA, methanol, TFEA, and HFEs TFEA/methanol, TFEA/IPA, TFEA/HFEs blends
Soils		Flux, Cutting oil, Silicon oil, Polyfluoropolyether lubricating oil, Rolling bearing grease, Silicon grease, Fluoric grease
Substrates (size)		SUS 304(25×75×2 mm)
Cleaning methods	Cleaning stage	Immersion cleaning (25℃)
	Rinsing stage	Immersion rinsing (1 min, 25℃)
	Drying stage	Hot air drying (10 min, 60℃)
Analytical methods		Gravimetric test

3. 결과 및 고찰

3.1. 세정제의 물성 평가결과

3.1.1. 단일 세정제

Table 2에 TFEA와 HFEs 및 염소계, 알코올계 세정제의 물성을 나타내었다. pH 측정을 통하여 TFEA와 HFEs, 염소계 세정제는 4.09~5.26의 낮은 pH를 가져 약산성 세정제이며, 알코올계 세정제는 pH 6 이상의 값을 가져 중성 세정제임을 알 수 있었다. 액체 밀도 측정 결과에서는 TFEA는 1.36 g/㎤로 CFC-113보다는 낮으나 타 염소계 세정제보다 큰 값을 가졌고, 알코올계 세정제보다는 거의 두 배의 큰 밀도 값을 나타내었다. 또한 HFE-7100과 HFE-7200도 각각 1.51 g/㎤, 1.41 g/㎤의 큰 밀도 값을 가져 TFEA와 HFEs는 복잡한 구조의 피세정물 내부로의 침투성이 양호할 것으로 예상되며, 금속 입자를 제외한 대부분의 오염물질은 밀도가 1보다 작기 때문에 세정 후 폐 세정액을 원심분리나 중력분리장치를 이용하여 오염물질과 쉽게 분리하여 재활용 할 수 있을 것으로 기대된다[7].

점도 측정 결과에서는 TFEA는 0.20 cP로 MC, methanol과 함께 타 세정제보다 매우 낮은 값을 가졌고, 이에 반하여 IPA는 2.74 cP로 TFEA보다 10배 이상의 높은 점도를 나타냈다. 용액의 점도가 낮으면 비교적 우수한 세정력을 기대할 수 있고 교반 시에 에너지 소비가 작은 장점이 있다[9,10]. 표면장력 측정 결과에서도 TFEA는 23.0 dyne/cm로 CFC-113과 HCFC-141b보다는 약간 크지만, MC나 1,1,1-TCE보다 매우 작고, alcohols 보다도 작은 표면장력을 가졌다. 또한, HFE-7100, HFE-7200은 모두 13.6 dyne/cm의 매우 작은 표면장력을 가져, 표면장력이

Table 2. Physical properties of non-aqueous cleaning agents

Physical Properties / Cleaning Solvents	pH	Density (g/㎤)	Viscosity (cP)	Surface tension (dyne/㎝)	Wetting index	Aniline point (℃)
CFC-113	5.01	1.5136	0.65	20.7	112.15	<-20
1,1,1-TCE	5.26	1.3105	0.86	28.7	53.10	<-26
HCFC-141b	-	1.2311	0.58	22.6	93.44	<-20
MC	4.09	1.2933	0.17	31.8	140.89	<-20
IPA	6.04	0.7832	2.74	23.6	12.11	<-20
methanol	6.21	0.7885	0.17	25.5	181.89	<-20
TFEA	4.79	1.3621	0.20	23.0	296.11	-16.7
HFE-7100	4.43	1.5097	0.61	13.6	181.98	-
HFE-7200	4.64	1.4115	0.61	13.6	170.14	-

작으면 미세공간에 대한 침투성이 커지기 때문에 TFEA와 HFEs의 세정성능이 우수할 것으로 기대되었다[11].

이와 같이 측정한 물성을 이용하여 습윤지수를 구한 결과, TFEA는 낮은 점도와 작은 표면장력, 큰 밀도 때문에 거의 300의 높은 습윤지수를 갖았고, HFE-7100과 HFE-7200도 매우 작은 표면장력과 큰 밀도 때문에 각각 182, 170의 비교적 높은 습윤지수를 가져 우수한 세정력을 보일 것으로 예측할 수 있었다.

습윤지수 이외에도 세정제의 세정성능을 추정할 수 있는 파라미터에는 용해도 인자(solubility parameter), 카우리-부탄올 값(KB value), 아닐린 점(aniline point) 등이 있는데 본 연구에서 측정한 아닐린 점은 같은 부피의 아닐린과 측정 시료가 균일한 용액으로 존재하는 최저의 온도를 말하므로 아닐린 점의 온도가 낮을수록 용해도가 크다. 측정 결과, TFEA의 아닐린 점은 -16.7℃로 염소계 세정제보다는 높지만 일반 탄화수소계 세정제의 아닐린점인 20~80℃보다 낮아 비교적 우수한 용해력을 갖는 것으로 평가되었다.

단일 세정제의 물성 평가결과, TFEA와 HFEs는 염소계, 알코올계 세정제보다 습윤지수는 크지만, 아닐린 점은 높으므로 세정 시 용해력에 의한 세정효과보다 침투력에 의한 세정효과가 클 것으로 예측된다.

3.1.2. 혼합 세정제

Table 3에 TFEA를 기초로 하여 alcohols과 HFEs를 혼합하여 제조한 혼합 세정제의 물성 측정결과를 나타내었다. TFEA와 methanol, IPA를 혼합한 세정제의 물성 측정결과, 0.78 g/㎤의 작은 밀도와 23.5~25.5 dyne/cm의 비교적 큰 표면장력을 보였던 alcohols은 TFEA와의 혼합으로 밀도의 증가와 표면장력 감소의 긍정적인 결과를 보여주었는데, 이러한 경향은 TFEA의 함량이 증가할수록 더 크게 나타났다. 또한, TFEA와 alcohols의 혼합 세정제는 TFEA보다 낮은 아닐린 점을 가져 혼합 세정제는 alcohols의 영향으로 용해력 또한 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

TFEA와 HFE-7100, HFE-7200의 혼합 세정제 물성

Table 3. Physical properties of formulated non-aqueous cleaning agents

Cleaning Solvents \ Physical Properties		pH	Density (g/㎤)	Viscosity (cP)	Surface tension (dyne/㎝)	Wetting index	Aniline point (℃)
TFEA : methanol	9 : 1	6.42	1.2854	1.43	23.0	39.08	<-20
TFEA : methanol	7 : 3	6.45	1.1120	1.15	23.1	41.86	<-20
TFEA : methanol	5 : 5	6.82	1.0126	0.96	23.5	44.88	<-20
TFEA : methanol	3 : 7	6.73	0.9058	0.60	24.2	62.38	<-20
TFEA : methanol	1 : 9	6.44	0.8288	0.57	25.5	57.02	<-20
TFEA : IPA	9 : 1	5.96	1.3171	0.47	23.2	120.79	<-20
TFEA : IPA	7 : 3	6.58	1.1894	1.13	23.2	45.37	<-20
TFEA : IPA	5 : 5	6.64	1.0540	1.47	23.2	30.91	<-20
TFEA : IPA	3 : 7	6.79	0.9534	1.80	23.4	22.64	<-20
TFEA : IPA	1 : 9	7.17	0.8560	2.35	23.5	15.50	<-20
TFEA : HFE-7100	9 : 1	5.41	1.3930	1.63	22.9	37.32	-17.2
TFEA : HFE-7100	5 : 5	6.27	1.4325	1.40	19.6	52.20	-18.7
TFEA : HFE-7100	1 : 9	5.87	1.5115	1.16	18.0	72.39	<-20
TFEA : HFE-7200	9 : 1	5.50	1.3865	1.28	22.7	47.72	<-20
TFEA : HFE-7200	5 : 5	5.91	1.4058	1.30	19.3	56.03	<-20
TFEA : HFE-7200	1 : 9	5.82	1.4266	1.08	17.8	74.21	<-20

측정결과에서는 HFEs의 매우 낮은 표면장력으로 인하여 HFEs의 함량이 증가할수록 표면장력이 감소하였으며, 단일물질로서 각각 0.20 cP, 0.61 cP의 낮은 점도를 가졌던 물질이 혼합으로 인하여 1.08~1.63 cP까지 점도가 상승하여 두 물질간의 상호 응집력이 있음을 확인 할 수 있었다. 이러한 상호 응집력은 TFEA와 methanol의 혼합 세정제의 점도 측정결과에서도 나타났다. 그리고, HFEs는 아닐린과 고온에서도 단일상을 형성하지 못하였으나 TFEA와 HFEs 혼합 세정제는 -20℃ 이하에서도 아닐린과 균일한 용액을 형성하여 두 물질의 혼합으로 인하여 용해력이 매우 상승하는 것을 확인 할 수 있었다.

혼합 세정제의 물성 측정결과, 혼합 세정제는 두 물질의 장점이 적절히 작용하여 세정제로서 적합한 물성을 갖추어, 단일 세정제로 사용했을 때보다 세정력의 증가를 기대 할 수 있었다.

3.2. 세정제의 세정성능 평가결과

3.2.1. 단일 비수계세정제의 세정성능 평가결과

단일 비수계세정제의 오염물에 따른 세정성능 평가결과를 Table 4~10에 나타내었다. Table 4에 단일 비수계세정제의 flux 세정효율을 나타내었다. Flux 세

정에서 1,1,1-TCE, HCFC-141b, MC, methanol은 10 min 이내에 100%의 우수한 세정효율을 보인 반면, TFEA는 CFC-113보다는 높았지만 타 세정제들에 비하여 세정효율이 낮은 것으로 평가되었다. 또한, 같은 불소계 화합물인 HFEs는 flux의 세정이 거의 이루어지지 않았다. Table 5에는 unsoluble cutting oil의 세정효율을 나타내었다. Unsoluble cutting oil의 제거에는 9종의 세정제 모두 효과적이었지만 TFEA, HFEs의 불소화합물보다 염소계, 알코올계 세정제가 더욱 효과적이었다.

Table 4. Cleaning efficiency (%) of various non-aqueous cleaning agents for cleaning flux

Cleaning Time / Cleaning Solvents	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
CFC-113	-0.37	-4.46	-1.29	10.39	16.82	25.06	29.76	34.51
1,1,1-TCE	95.71	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
HCFC-141b	99.63	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MC	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
IPA	53.34	84.34	97.57	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
methanol	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
TFEA	15.52	19.25	23.12	26.66	31.00	35.05	43.22	51.61
HFE-7100	1.49	2.94	3.11	3.15	3.24	3.32	3.35	3.39
HFE-7200	0.40	0.72	0.75	0.82	0.82	0.82	0.95	1.21

Table 5. Cleaning efficiency (%) of various non-aqueous cleaning agents for cleaning unsoluble cutting oil

Cleaning Time / Cleaning Solvents	1 min	2 min	3 min	4 min	6 min	8 min	10 min
CFC-113	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1,1,1-TCE	99.62	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
HCFC-141b	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MC	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
IPA	98.84	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
methanol	75.45	85.78	91.62	94.01	97.90	98.80	99.55
TFEA	58.70	72.13	78.46	84.39	88.14	90.89	92.18
HFE-7100	49.89	70.62	86.48	94.60	99.89	100.0	100.0
HFE-7200	35.62	55.09	62.84	67.97	75.60	79.68	85.97

Table 6과 7에는 불소계 오일과 실리콘 오일에 대한 세정성능 평가결과를 나타내었다. 불소계 오일의 세정결과, TFEA는 1 min이내에 80% 이상의 높은 세정효율을 보였고, HFEs는 3~4 min 이내에 100%의 세정효율을 보여 CFC-113과 HCFC-141b를 제외한 염소계, 알코올계 세정제보다 우수한 세정력을 가졌다. 이것은 CFC-113, HCFC-141b와 TFEA, HFEs 등의 불소계 세정제가 불소계 오일 세정에 매우 효과적임을 확인할 수 있는 결과이다. 하지만 실리콘 오일의 세정결과에서는 염소계 세정제가 3 min 이내에 오염물을 모두 제거하고, IPA 또한 거의 100%의 세정효율을 보인데 반하여 TFEA와 HFEs는 약 35~50%의 낮은 세정효율을 보여 오염물의 성분에 따라 세정제의 세정효율에 큰 차이를 보였다.

Table 6. Cleaning efficiency (%) of various non-aqueous cleaning agents for cleaning polyfluoropolyether lubricating oil

Cleaning Time / Cleaning Solvents	1 min	2 min	3 min	4 min	6 min	8 min	10 min
CFC-113	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1,1,1-TCE	59.05	60.19	84.05	87.76	88.37	89.99	91.05
HCFC-141b	95.50	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MC	41.31	67.88	73.98	75.30	88.04	89.59	90.37
IPA	94.50	95.62	97.08	97.53	97.31	97.50	97.87
methanol	63.94	66.54	76.86	79.09	80.95	81.43	82.06
TFEA	84.60	93.84	95.69	96.41	97.54	97.85	98.05
HFE-7100	86.79	98.94	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
HFE-7200	75.50	84.29	98.16	100.0	100.0	100.0	100.0

Table 7. Cleaning efficiency (%) of various non-aqueous cleaning agents for cleaning silicone oil

Cleaning Time / Cleaning Solvents	1 min	2 min	3 min	4 min	6 min	8 min	10 min	20 min
CFC-113	94.21	96.69	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1,1,1-TCE	95.39	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
HCFC-141b	53.55	79.15	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MC	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
IPA	-0.42	27.12	31.21	36.44	38.42	42.80	43.64	48.45
methanol	26.51	99.16	98.92	99.28	99.52	99.52	99.16	98.67
TFEA	0.00	12.27	28.50	30.46	40.23	42.37	47.81	48.77
HFE-7100	0.00	19.09	19.54	20.57	27.77	28.57	29.83	35.20
HFE-7200	6.81	12.12	14.32	27.14	29.45	31.76	33.95	37.41

Table 8~10에는 3가지 종류의 그리스에 대한 세정성능 평가결과를 나타내었다. 구름 베어링용 그리스와 실리콘 그리스 세정결과, 염소계 세정제를 제외한 5종의 세정제는 그리스에 대하여 매우 저조한 세정성능을 보였다. 그러나 불소계 그리스 세정결과에서는 HFEs를 제외한 모든 세정제가 대체로 저조한 세정성능을 보였지만 HFEs 세정제는 10 min 이내에 85% 이상의 세정효율을 보이며 세정시간 내에 90% 이상의 높은 세정효율을 보여 가장 우수한 세정성을 보여주었다.

Table 8. Cleaning efficiency (%) of various non-aqueous cleaning agents for cleaning rolling bearing grease

Cleaning Time / Cleaning Solvents	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
CFC-113	91.45	92.48	95.72	99.45	100.0	100.0	100.0	100.0
1,1,1-TCE	93.77	95.74	97.83	99.45	100.0	100.0	100.0	100.0
HCFC-141b	97.79	98.53	99.82	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MC	98.58	99.72	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
IPA	1.13	1.47	3.47	5.23	6.78	8.61	9.93	9.93
methanol	-4.03	-4.69	-1.23	-0.06	1.70	2.62	2.90	2.90
TFEA	0.00	0.26	1.06	1.88	2.45	3.11	5.88	6.82
HFE-7100	0.00	4.14	6.96	8.56	9.65	11.52	12.06	12.34
HFE-7200	3.65	7.39	8.68	10.97	14.68	19.45	21.89	22.70

Table 9. Cleaning efficiency (%) of various non-aqueous cleaning agents for cleaning silicone grease

Cleaning Time / Cleaning Solvents	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
CFC-113	90.71	96.35	96.52	98.71	98.09	98.09
1,1,1-TCE	80.95	97.13	97.67	97.52	97.28	97.28
HCFC-141b	99.15	99.40	100.0	100.0	100.0	100.0
MC	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
IPA	10.19	19.86	32.92	42.01	50.37	50.37
methanol	-5.02	1.05	6.22	6.22	5.33	5.33
TFEA	1.62	2.08	2.35	2.39	2.48	2.51
HFE-7100	2.79	3.87	4.58	5.26	5.89	6.08
HFE-7200	5.25	9.68	14.29	14.97	15.68	16.84

Table 10. Cleaning efficiency (%) of various non-aqueous cleaning agents for cleaning fluoric grease

Cleaning Time / Cleaning Solvents	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
CFC-113	5.79	11.21	15.60	20.07	23.63	23.63
1,1,1-TCE	-0.67	-0.16	-0.16	-0.16	-0.11	-0.11
HCFC-141b	0.33	-4.32	1.50	1.83	1.70	1.70
MC	0.00	0.00	0.16	0.35	0.56	0.64
IPA	-1.61	0.07	0.52	0.54	0.46	0.46
methanol	0.10	0.19	0.12	0.41	0.39	0.39
TFEA	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
HFE-7100	87.98	89.58	91.04	91.76	92.09	92.53
HFE-7200	87.46	90.89	96.72	96.98	97.28	97.32

이렇듯 다양한 오염물질의 세정결과, 염소계 세정제는 오일과 그리스 등 대부분의 오염물질에 대하여 단시간 내에 높은 세정효율을 보이며, 우수한 세정력을 다시 한 번 확인시켜주었다. 알코올계 세정제는 염소계 세정제보다는 다소 떨어지지만 그리스를 제외한 오일류의 오염물질에 대하여 비교적 우수한 세정효율을 보였다. 반면에 TFEA와 HFEs는 이들에 비하여 낮은 세정효율을 보였지만, 불소계 오일과 불소계 그리스의 세정에서는 타 세정제보다 높은 세정효율을 보여, 불소계 화합물인 TFEA와 HFEs는 같은 종류인 불소계 오염물을 제거하는데 효과적임을 알 수 있었다.

3.2.2. 혼합 비수계세정제의 세정성능 평가결과

TFEA와 HFEs가 불소계 오염물을 제외한 오염물질에 대하여 저조한 세정력을 가짐에 따라 TFEA에 염소를 함유하지 않으며 비교적 세정성능이 우수한 alcohol과, HFEs를 혼합함으로 인하여 물성과 세정력의 향상여부를 관찰하고자 하였다.

TFEA와 alcohols(methanol, IPA)을 혼합하여 제조한 혼합 세정제의 오염물에 따른 세정성능 평가결과를 Figure 1~6에 나타내었다. Figure 1에 TFEA/methanol 혼합 세정제의 flux 세정효율을 나타내었다. TFEA 단일 물질로 flux 세정 시, 세정시간 내에 약 50%의 flux 제거효율을 보였으나, 그림에서 볼 수 있듯이 methanol의 소량 첨가만으로 100%까지 flux 세정력이 증가하는 것으로 나타났다. Unsoluble

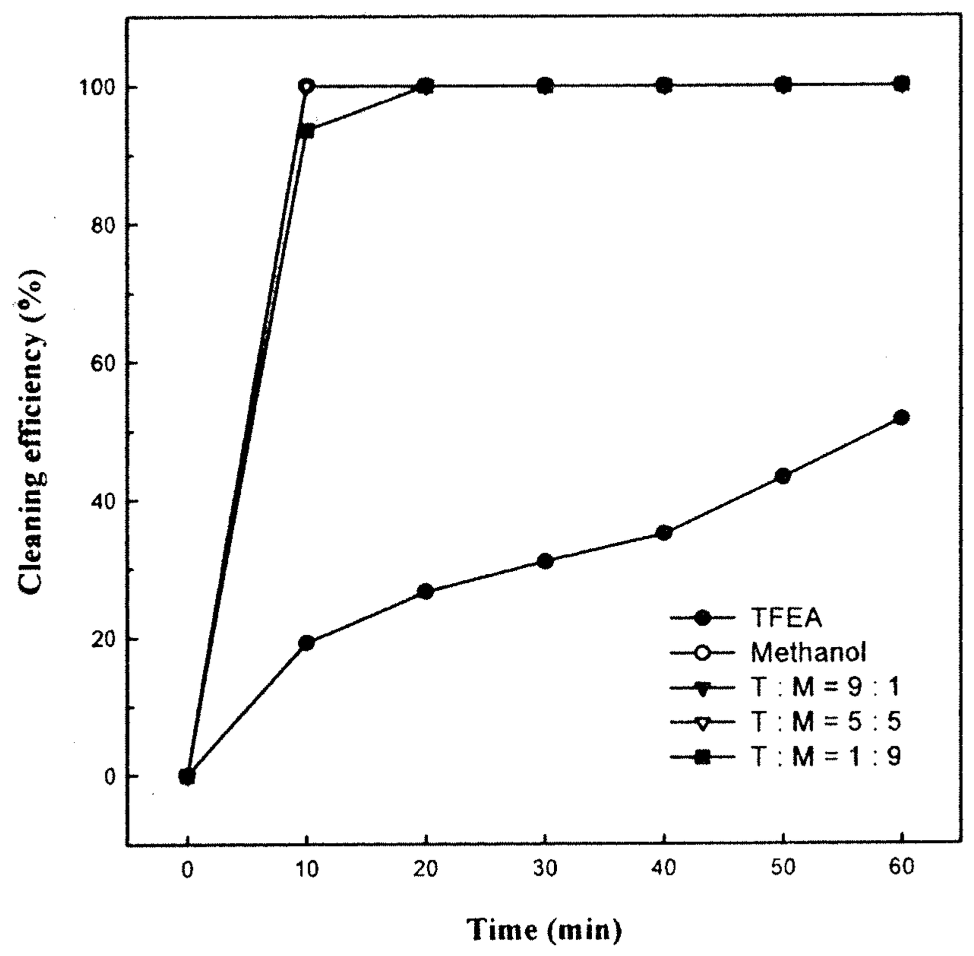

Fig. 1. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and methanol(M) for cleaning flux.

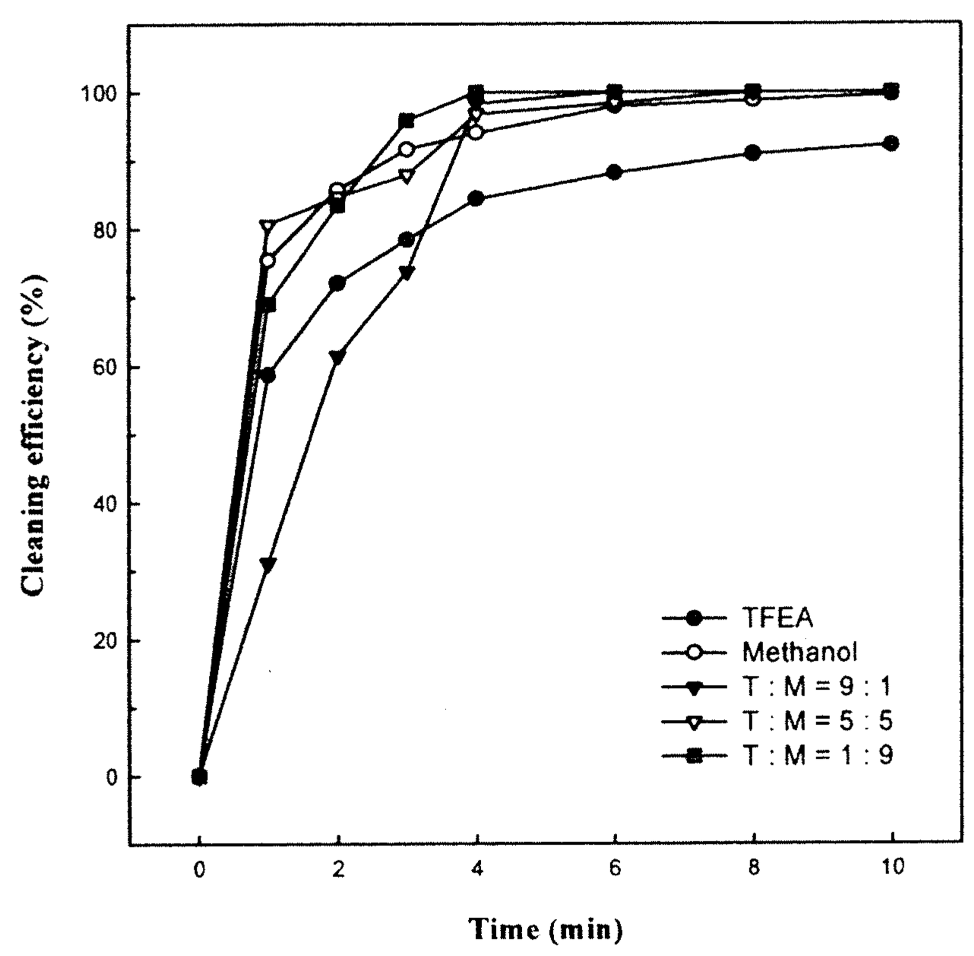

Fig. 2. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and methanol(M) for cleaning unsoluble cutting oil.

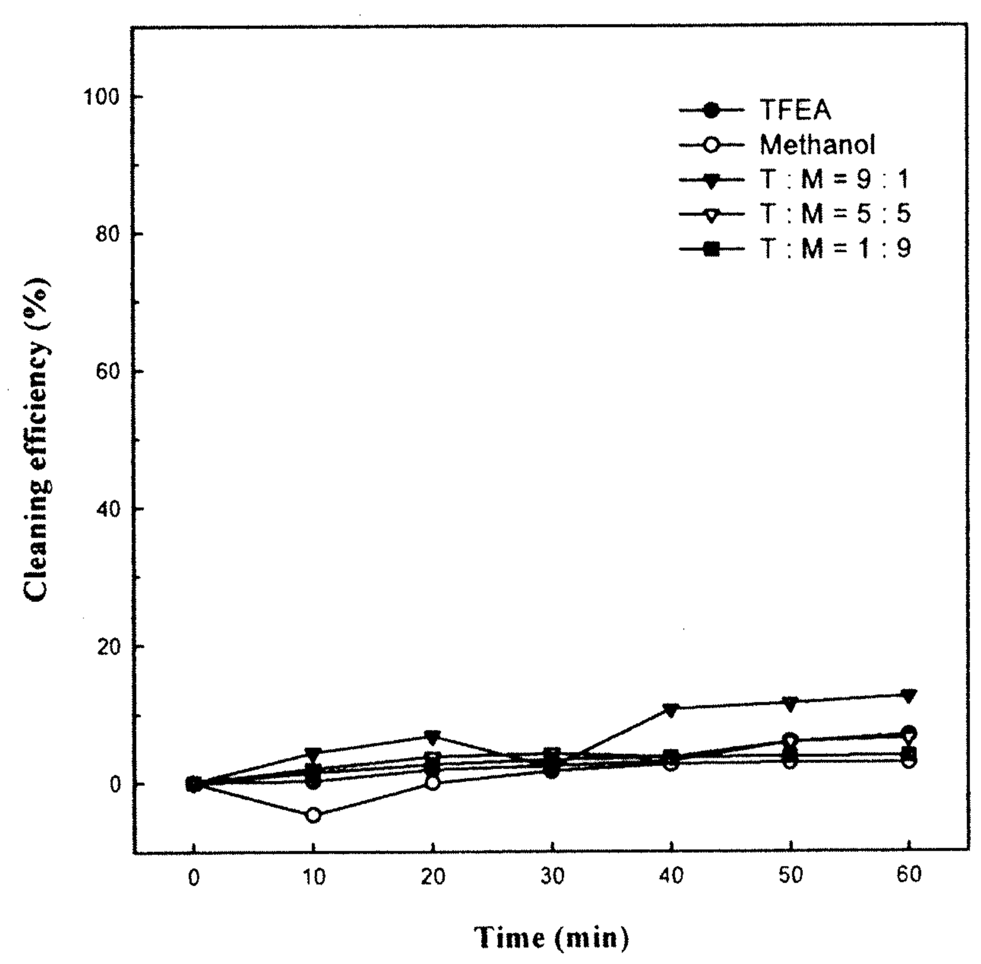

Fig. 3. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and methanol(M) for cleaning rolling bearing grease.

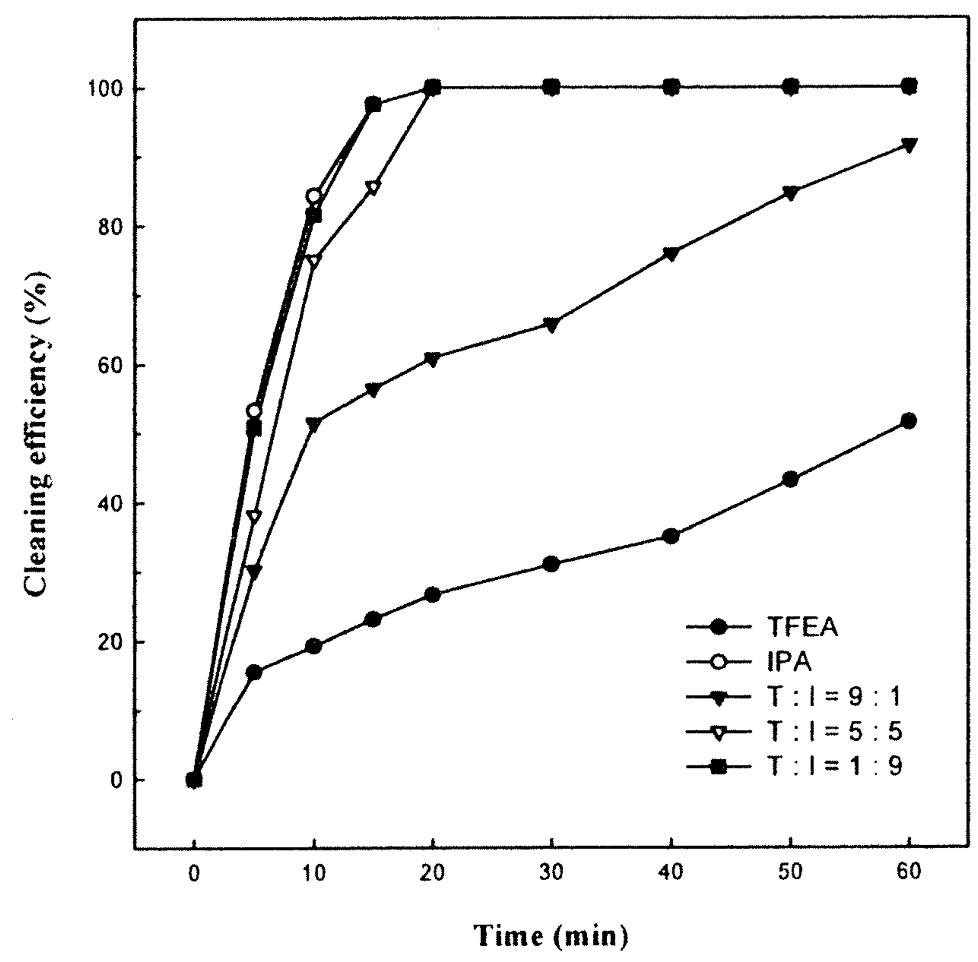

Fig. 4. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and IPA(I) for cleaning flux.

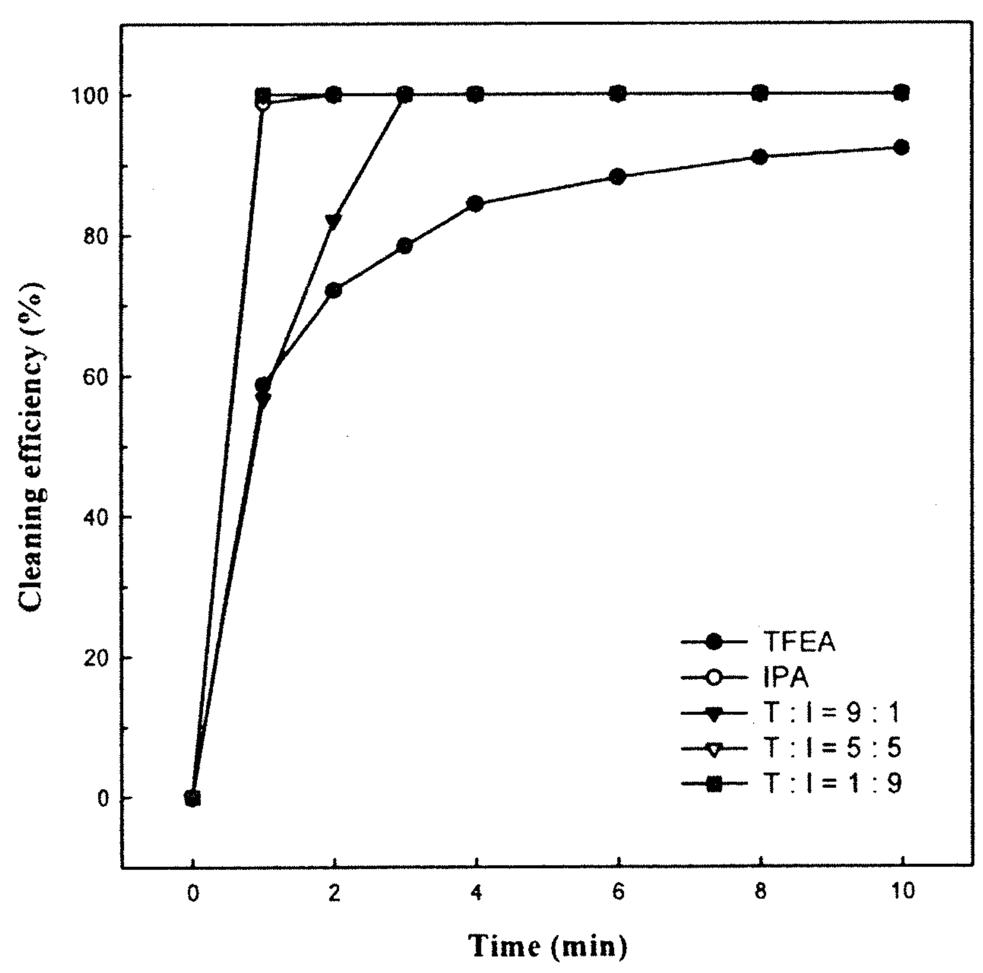

Fig. 5. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and IPA(I) for cleaning unsoluble cutting oil.

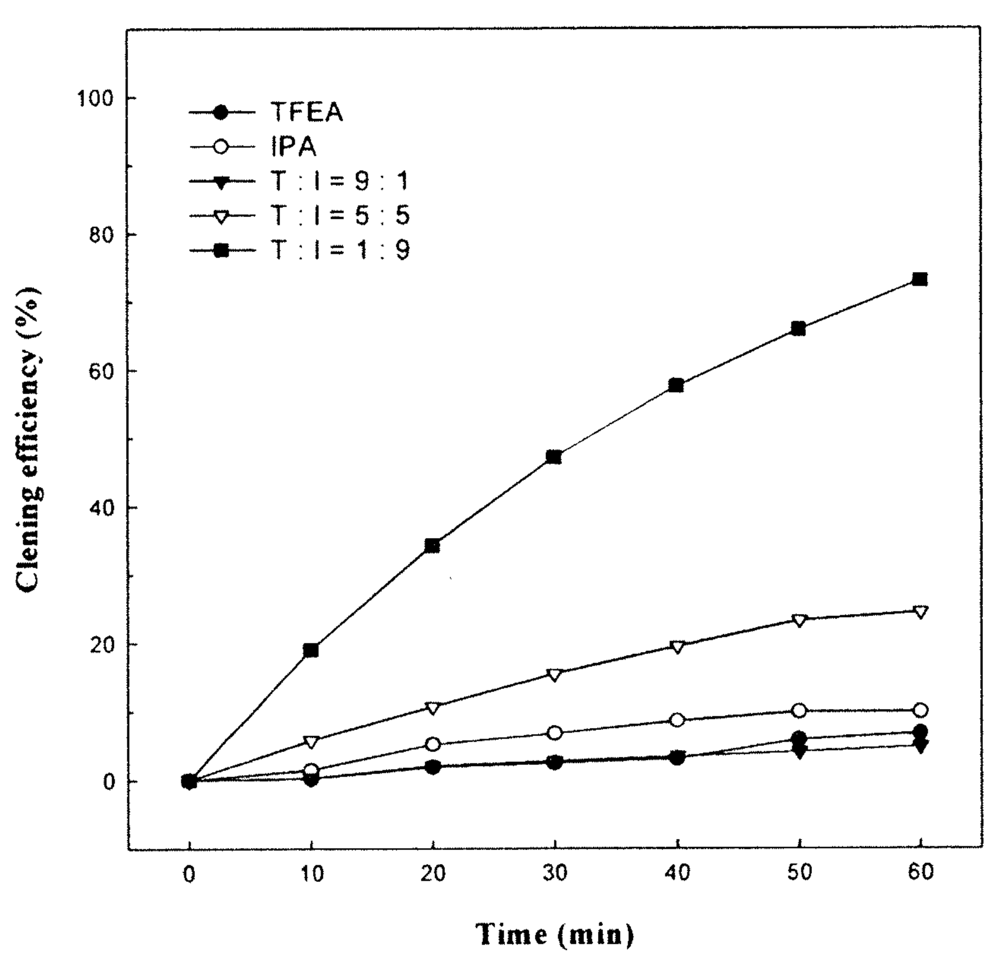

Fig. 6. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and IPA(I) for cleaning rolling bearing grease.

cutting oil 세정에서는 비록 TFEA, methanol을 단일로 사용하였을 경우에도 90% 이상의 좋은 세정력을 보였지만, TFEA와 methanol을 혼합하여 Figure 2에 나타냈듯이 5~7 min 이내에 100%까지 세정효율을 상승시킬 수 있었다. 하지만 Figure 3에 나타낸 rolling bearing grease 세정에서는 TFEA, methanol 모두 단일 세정제로도 그리스 제거효율이 매우 낮아 둘의 혼합으로 상승효과를 기대할 수 없었다. 그러므로 TFEA에 methanol을 혼합함으로써 flux와 cutting oil의 세정력을 향상시킬 수 있으며 또한, methanol은 인체에 유해하여 단일 물질로 사용하면 인체에 위험성이 크므로 인체에 무해한 TFEA와 적절히 혼합하여 사용하면 우수한 세정제가 될 것으로 생각된다.

Figure 4에는 TFEA와 IPA 혼합세정제의 flux 세정효율을 나타내었다. IPA와의 혼합세정제도 methanol과의 혼합세정제와 마찬가지로 IPA의 소량 첨가로 100%까지 세정효율을 증가시키는 것으로 나타났다. 그 경향은 IPA의 함량이 증가할수록 세정시간이 단축되는 것으로 나타나 IPA가 세정력에 결정적인 영향을 주는 것으로 판단되었지만, IPA는 휘발성이 강하여 단일 물질을 세정제로 사용하면 손실이 크므로 TFEA와 적절히 혼합하여 사용하면 둘의 단점을 보완할 수 있을 것으로 예상된다.

Figure 5와 6에는 TFEA/IPA 혼합세정제의 unsoluble cutting oil과 rolling bearing grease에 대한 세정성능 평가결과를 나타내었다. unsoluble cutting oil의 세정결과 TFEA/IPA 혼합세정제는 3 min 이내에 100%의 세정효율을 나타내 TFEA/methanol 혼합세정제와 마찬가지로 두 물질을 혼합하여 사용함으로써 세정시간을 단축할 수 있었다. 또한, TFEA와 IPA는 단일물질로 세정 시 rolling bearing grease에 대하여 모두 10% 이하의 저조한 세정효율을 보였는데, TFEA/IPA 혼합세정제는 Figure 6에 나타냈듯이 혼합비에 따라서 70% 이상의 세정효율을 나타내 매우 긍정적인 결과를 보여주었다. 이것은 unsoluble cutting oil과 rolling bearing grease의 solubility parameter 값이 TFEA/IPA 혼합세정제와 거의 비슷하기 때문에 상호간의 응집력(cohesive force)과 용해도가 향상되어 세정효율이 증가하는 것으로 추론할 수 있다[9,10,12].

TFEA와 HEEs(HEE-7100, HEE-7200)을 혼합하여 제조한 혼합 세정제의 세정성능 평가 결과를 Figure 7~12에 나타내었다. TFEA/HFEs 혼합세정제의 flux 세정효율을 나타낸 Figure 7, 8의 실험결과에서 보듯이 TFEA와 HFEs는 단일 물질로 사용하였을 경우, TFEA의 flux 제거효율은 50%, HFEs의 flux 제거효율은 5%도 미치지 못하는 매우 저조한 세정효율을 보였주었다. 그러나 낮은 defluxing 효율을 보였던 HFEs를 TFEA에 일정 비율 이상 혼합하자, HFE-7100을 혼합한 경우 30 min만에, HFE-7200을 혼합한 경우에는 15 min만에 100%의 defluxing 효율을 보여 아주 긍정적인 결과를 가져왔다. 이는 TFEA와 HFEs 혼합이 세정능력에 시너지 효과로 작용한 것으로 추측된다. 다음으로 unsoluble cutting oil 세정효율을 Figure 9, 10에 나타내었다. Unsoluble cutting oil 세정에서는 flux 세정과는 반대로 HFEs의 함량이 증가할수록 오히려 세정효율이 감소하였지만, TFEA와 HFEs를 9 : 1 비율로 소량 혼합한 경우에는 세정력 상승효과를 가져올 수 있었다. 하지만 Figure 11, 12에 나타냈듯이 rolling bearing grease 세정에서는, TFEA에 HFEs를 혼합함으로써 TFEA의 degreasing 효율은 증가하였지만 그 값이 HFEs를 단일 세정제로 사용하였을 경우와 큰 차이가 없어 alcohol을 혼합한 경우와 마찬가지로 grease 세정력의 상승효과를 관찰 할 수 없었다. 비록 grease의 세정에는 그리 큰 영향을 미치지 못했지만, flux와 unsoluble cutting oil의 세정 실험을 통하여 TFEA와 HFEs는 단일물질로 사용하기보다 이를 혼합하여 사용함으로써 시너지효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

위와 같이 불소계 세정제와 타 세정제와의 배합세정제의 세정성 평가결과, 불소계 세정제의 낮은 표면장력, 높은 오염물질 침투력, 물과 혼합성 등의 장점을 활용하여, 용제 및 첨가제를 혼합함으로써 좀 더 우수한 세정력을 갖는 대체세정제의 개발이 가능함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

대체세정제로 주목되는 TFEA와 HFE-7100, HFE-

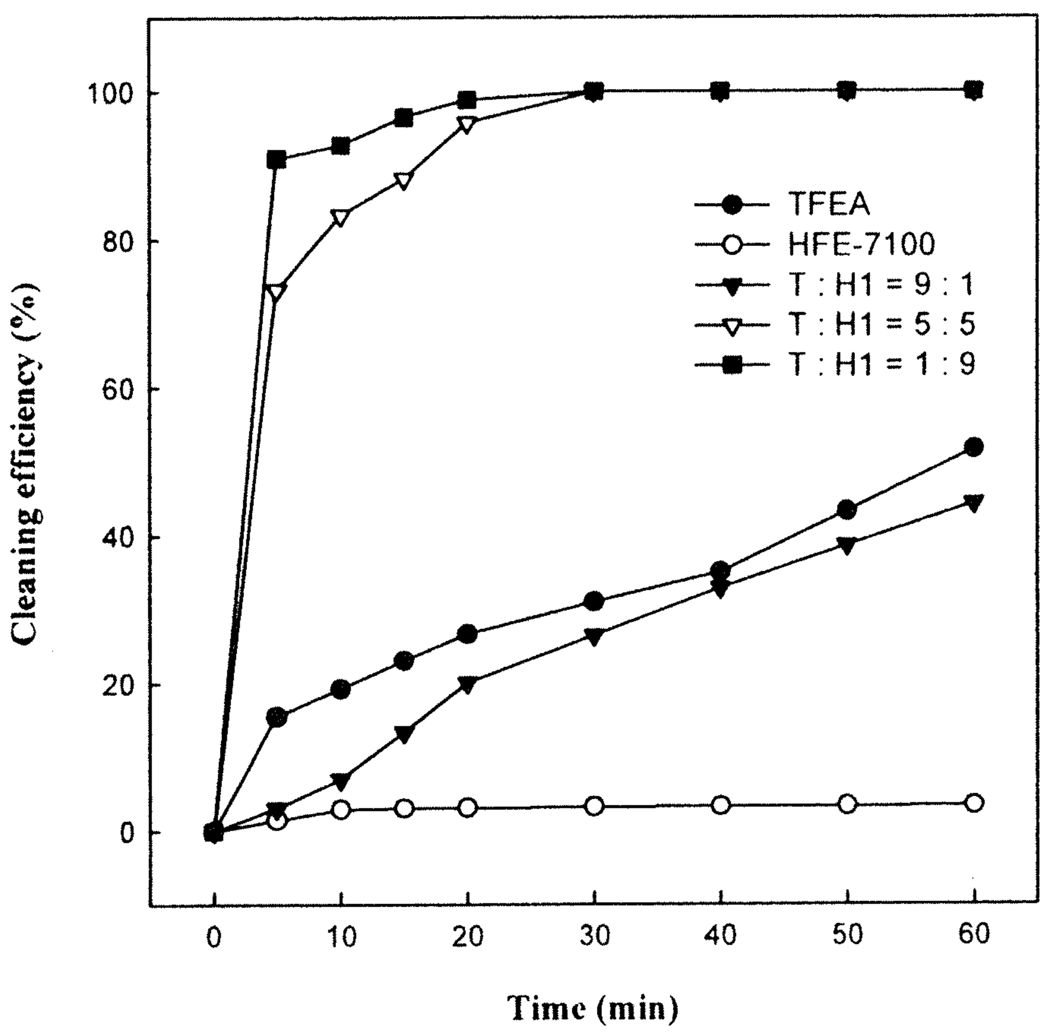

Fig. 7. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and HFE-7100(H1) for cleaning flux.

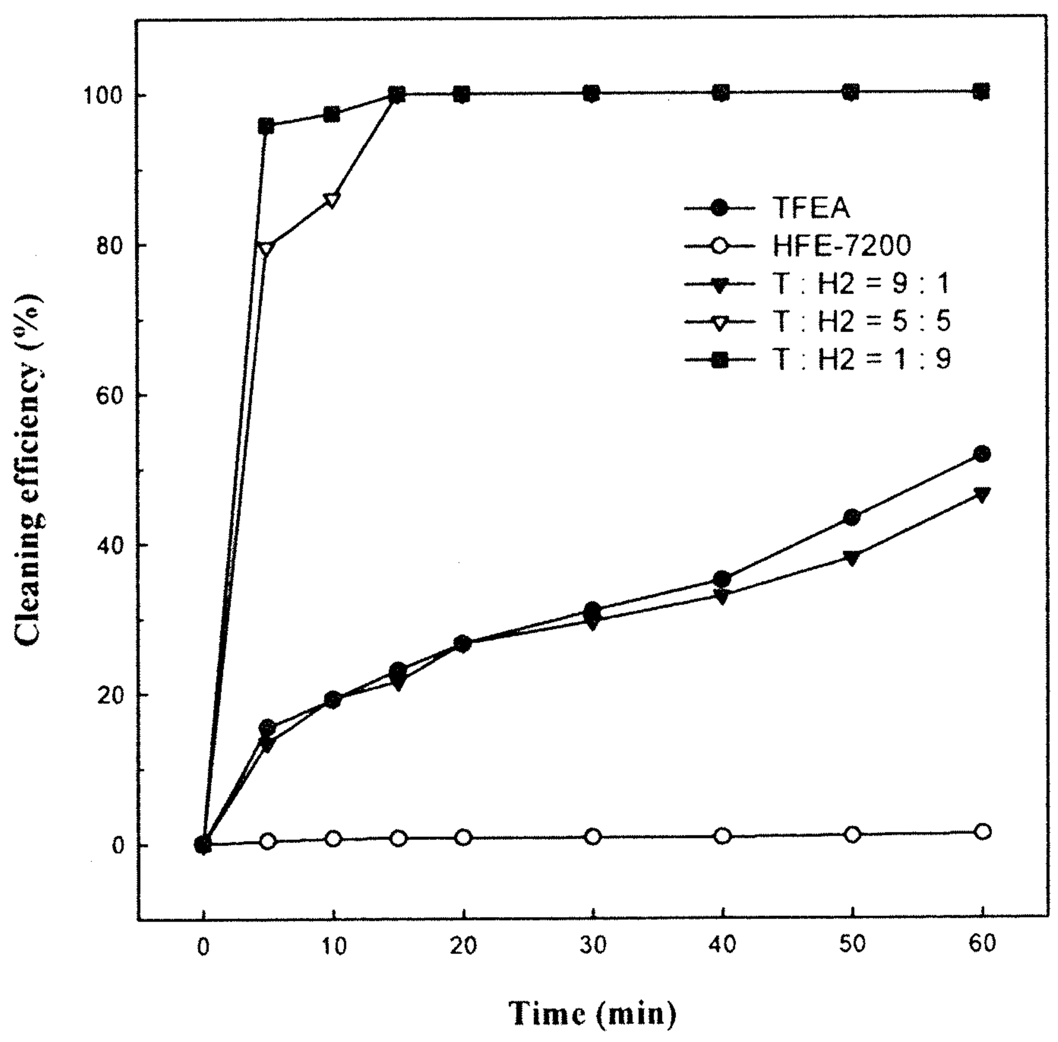

Fig. 8. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and HFE-7200(H2) for cleaning flux.

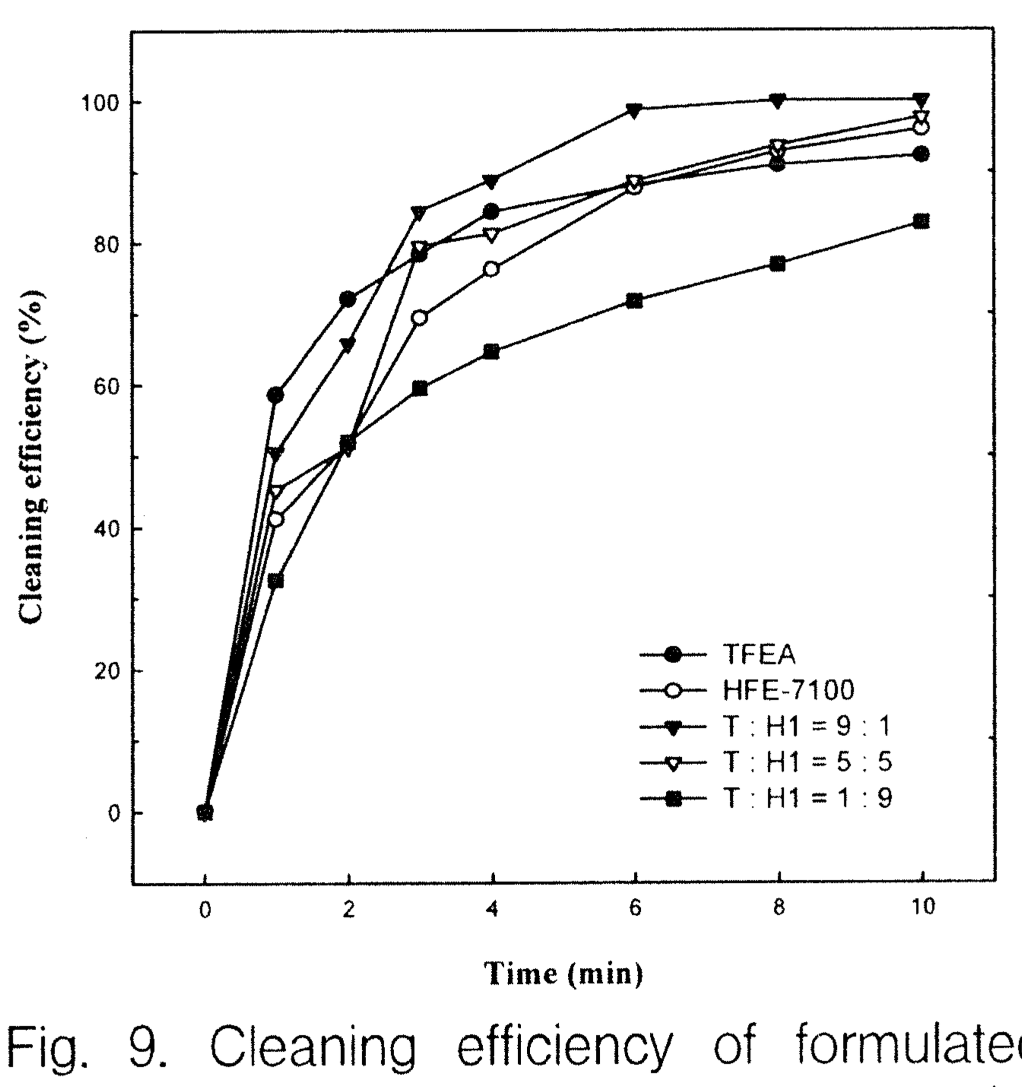

Fig. 9. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and HFE-7100(H1) for cleaning unsoluble cutting oil.

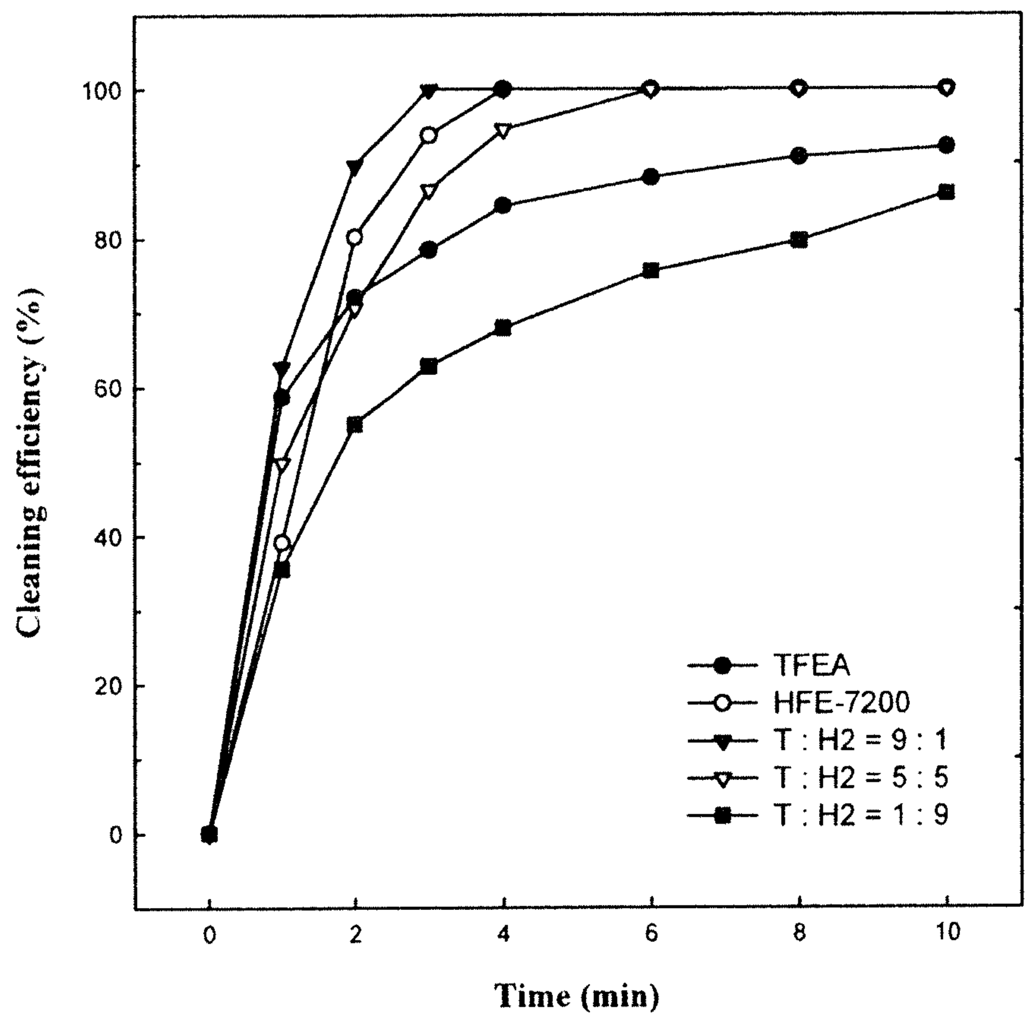

Fig. 10. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and HFE-7200(H2) for cleaning unsoluble cutting oil.

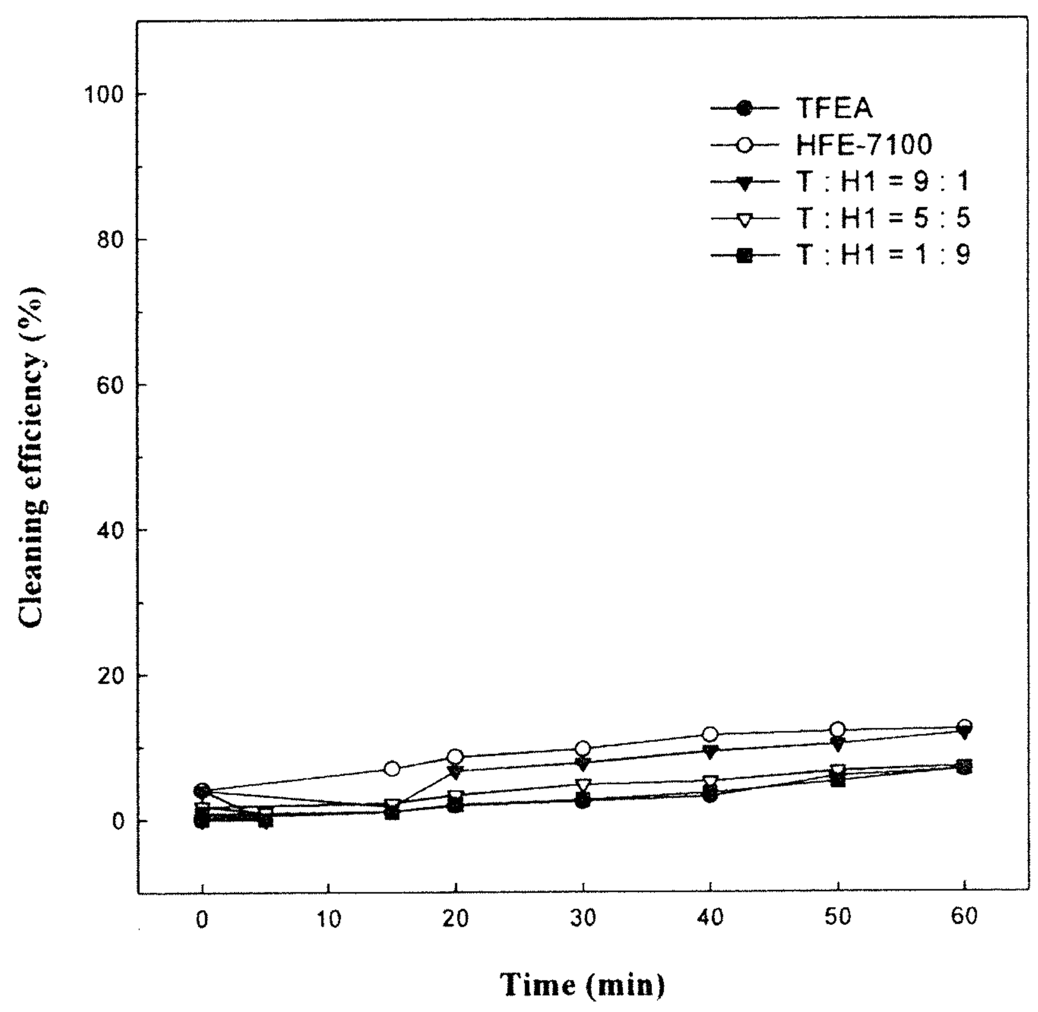

Fig. 11. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and HFE-7100(H1) for cleaning rolling bearing grease.

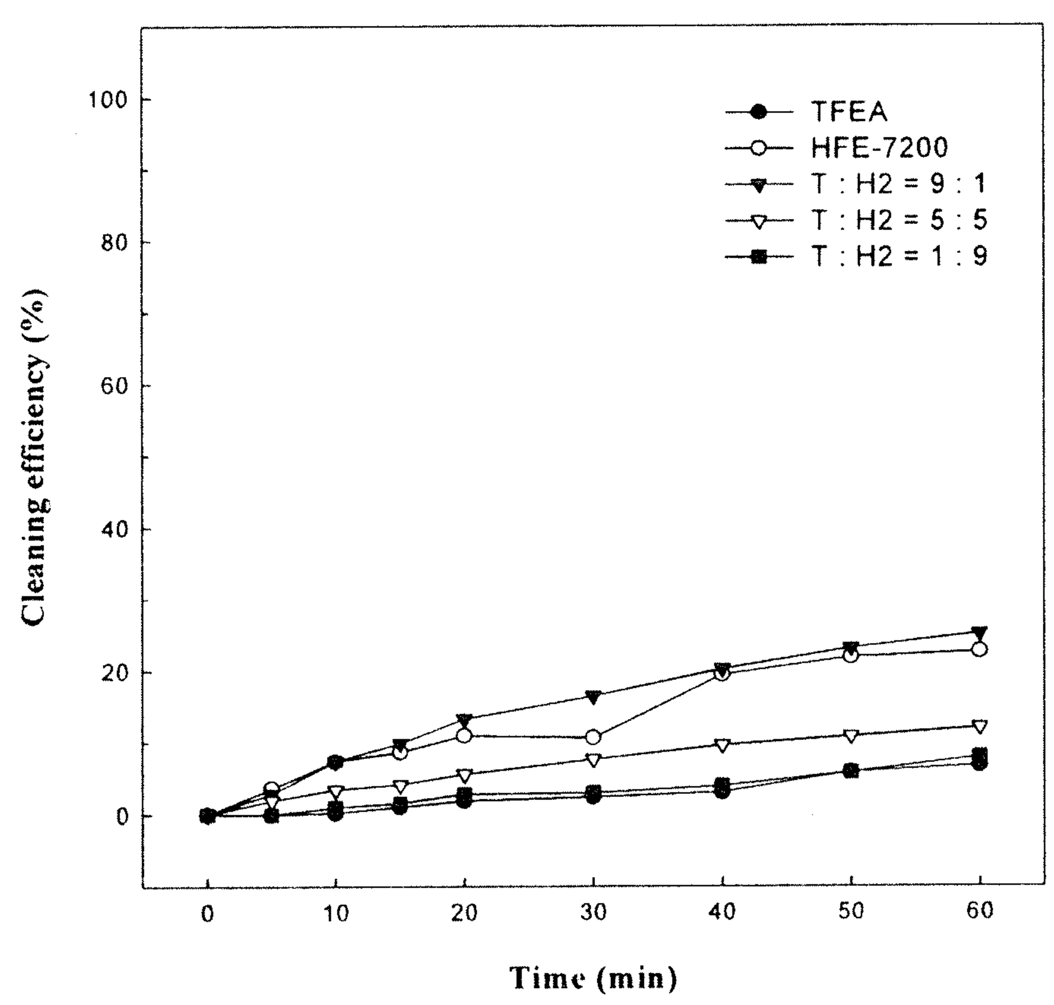

Fig. 12. Cleaning efficiency of formulated non-aqueous cleaning agents of TFEA(T) and HFE-7200(H2) for cleaning rolling bearing grease.

7200은 물성 평가결과, 오존파괴물질인 CFC-113, 1,1,1-TCE, HCFC-141b와 비교하여 표면장력이 매우 낮고, 낮은 점도와 큰 밀도를 갖아 오염물로의 침투성이 뛰어나 세정제로서 큰 가능성을 보여주었지만 불소계 오염물을 제외한 flux, rolling bearing grease, silicone grease의 세정효율은 저조하였다.

그러나, TFEA를 기초로 하여 methanol, IPA, HFE-7100, HFE-7200을 혼합한 혼합세정제의 세정성 평가결과, flux와 unsoluble cutting oil에 대한 세정효율이 대폭 향상되어 불소계 화합물인 TFEA, HFE-7100, HFE-7200는 적절한 용제 및 첨가제를 혼합 사용함으로써 세정능력이 우수하고 환경친화적인 비수계세정제로 개발될 가능성을 보여주었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지역연구센터(환경청정기술연구센터, 수원대학교)의 일부 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] Bae, J. H.: "Alternative Cleaning Agents and Alternative Cleaning Technologies for Replacing CFC", *Prospectives of Industrial Chemistry*, **8**, 25 (2005).

[2] Noh, K. H.: "States of Art of Alternative Cleaning Agents and Cleaning Technologies", *The 3rd seminar of application technology of alternative cleaning agents*, Korea Testing and Research Institute of Chemistry (1997).

[3] Bae,J. H.: "Status and Prospects of Industrial Cleaning Technologies in Domestic and Foreign Countries", *Workshop of Cleaning Production*, Korea Machinery Meter and Petrochemical Testing and Research Institute (2004).

[4] Kim, H., Kim, K. H., Lee, H. J. and Kim, H. S.: "Synthesis 2,2,2-trifluoroethanol using Ionic Liquid", *Applied Chemistry*, **7**, 531 (2003).

[5] Shin, M. C. Lee, H. Y. and Bae, J. H.: "A Study on Cleanliness Evaluation of Aqueous/Semi-Aqueous Cleaning Agents", *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **11**, 825 (2000)

[6] Park, J. H., Cha, A. J., Kim, H. and Bae, J. H.: "A Study on Field Application of 2,2,2-trifluoroethanol (TFEA) as an Alternative Cleaning Agents", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 773 (2004).

[7] Cha, A. J., Park, J. N., Kim, H. and J. H. Bae,: "Physical Properties and Cleaning Ability of New Cleaning Based on 2,2,2-trifluoroethanol (TFEA)", *J. Korean Ind. Eng. Chem*, **16**, 533 (2005)

[8] Bae, J. H., Shin, M. C.: "A Study on Cleanliness Evaluation Methods of Industrial Cleaning Agents and Their Field Applications", *Clean Technology*, **5**, 1 (1999).

[9] Kanegberg, B. and Sipikowski, J. M.: Surface Cleaning Module, The Massachusetts Toxics Use Reduction Institute, University of Massachusetts at Lowell(1997).

[10] 1, 1, 1-TCE 대체세정을 위한 가이드, 한국정밀화학공업진흥회(1995.5)

[11] Cha, A. J., Park, J. N., Kim, H. S., and Bae, J. H.: "Evaluation of Cleaning ability and Environmental Evaluation of Commercial Aqueous/Semi-aqueous Cleaning Agents", *Clean Technology*, **10**, 73 (2004).

[12] Handbook of Critical Cleaning, edited by Kanegberg, B. and Kanegberg, E., pp 21~36 (2001).