

Gel형 인화성 용제 Compound의 특성

강영구[†] · 김정훈^{*}

호서대학교 안전시스템공학과 · *호서대학교 대학원 안전공학과

(2003. 5. 9. 접수 / 2003. 8. 10. 채택)

Properties of Gel-like Compounds Containing Flammable Solvents

Young-Goo Kang[†] · Jeong-Hun Kim^{*}

Department of Safety System Engineering, Hoseo University · *Department of Safety Engineering, Hoseo University

(Received May 9, 2003 / Accepted August 10, 2003)

Abstract : Gel-like compounds containing flammable solvents were prepared to use for cleaning agents in field of innovative industries and general purposes. And experiments were conducted to improve the defects of liquified flammable solvents from the view point of safety and health hazards. Flammable solvents used in this study were several single component flammable solvents(turpentine oil, N-methyl-2- pyrrolidone(NMP), d-limonene) and multi component flammable solvent(gasoline and ethanol). For gelation of flammable solvents, commercially known as Aerosil[®] 200 fumed silica and triethanolamine(TEA) were used as gelation agent, dispersant. The analyses on properties of gel-like compounds was studied by gelation and viscosity test, pH test, volatility test and differential scanning calorimetry(DSC) measurement. The experimental results indicate that gel-like compounds containing flammable solvents have pH stability, high viscosity, volatile organic compounds(VOC) control by the decrease of volatility and odor component generation, fluidity control etc. From the experimental values, it can be predicted that the safety in the working place is improved by manufacturing flammable solvents into gel-like compounds.

Key Words : flammable solvent, volatility, gelation agent, dispersant, volatile organic compounds(VOC)

1. 서 론

최근 항공기, 선박, 철도, 차량, 전자부품, 산업설비 등의 첨단산업분야와 가전제품, 컴퓨터용품, 전기기구 등의 민수용품 분야 중 안전 공학과 관련한 다양한 gel 응용 제품들이 기존 액상 형태의 제품들을 대체하고 있다¹⁾. 이들 gel 제품은 소재 응용, 작업환경 및 인간공학적 측면에서 안전분야와 밀접하게 연관되어 cleaning, polishing, waxing, coating, sealing 및 brightener용 gel^{2,3)}, oil 누출 흡착용 gel⁴⁾, pipe, bolt 등의 부식 방지 및 스케일 제거용 gel^{5,6)}, 전자 component의 정전기 방지 및 열발산용 gel, EMI protection용 gel⁷⁾, 핵발전소 방사능 침투억제 코팅용 gel⁸⁾, battery 단자 부식방지용 gel⁹⁾, 근골격 질환 예방용 키패드 gel¹⁰⁾ 응용 제품 등이 산업 전반

야에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 이러한 gel 응용 제품들 중 산업용 및 일반용 세척제는 극히 일부의 gel상 제품들이 개발되어 제한적인 용도로 사용되고 있으나 아직까지 액상 형태의 세척제가 대부분을 차지하고 있다.

일반적으로 액상 형태의 인화성 용제(flammable solvents)는 소방법상 4류 위험물로 분류되며 공업용 연료, 세척제, 용제 등 거의 모든 화학공업에서 주된 원료물질로 사용되고 있다. 또한 사용빈도에 따라 취급, 저장되는 양이 타 위험물에 비하여 매우 많고, 종류도 다양하여 소방법, 산업안전보건법, 선박안전법 등의 적용 법규로 각각 구분되어 제조, 저장, 취급, 운반, 이송시 지정수량, 취급방법의 규제 등이 엄격히 관리되고 있다.

그러나 액상 형태의 인화성 용제는 일반 유기용제를 주성분으로 하기 때문에 발생 증기로 인한 화재 및 폭발 위험성, 원료물질의 특성상 높은 증기압 및 비생분해성, solvent의 냄새성분에 의한 인체유해

[†]To whom correspondence should be addressed.
ykgang@office.hoseo.ac.kr

성, 공정상 VOC 과다 발생, 장기 오염물질에 따른 세척력 저하 등 안전 및 보건상 치명적인 결함이 있다.

본 연구에서는 다양한 gel 응용제품 중 반도체 및 전자부품산업 등의 첨단산업 및 일반용도 분야에서 세척용으로 사용되는 gel상 인화성 용제를 제조하여 gelation에 따른 특성 연구를 하고자 하였다. 액상 유기용제형 세척제의 문제점에 대한 특성 개선 연구의 일환^{11,12)}으로서 high performance cleaning, biodegradable, VOC 발생 감소, 세척공정 및 이송시 유동성 억제에 의한 화재·폭발 위험성 감소, 작업공정상 인화성 증기 및 유독성 가스에 의한 인체 유해성 등을 제어할 수 있도록 원료물질에 따라 단일성분 인화성 용제 3종과 다성분 인화성 용제를 대상으로 gelation agent의 blending을 통한 함량 변화에 따른 최적의 gel화 요구 특성을 나타내도록 하였다. 제조된 gel compound를 대상으로 viscosity에 따른 gelation 특성, pH 특성, volatility 및 DSC 특성 등을 측정하여 인화성 용제의 gelation에 의한 안전성 규명 및 관련 특성을 연구하였다.

2. 이론적 배경

Colloid상 분산 물질은 식품, 화장품 등의 일반용품에서 fiber optic cable gel, nanocomposites 등의 특수한 용도까지 광범위하게 연구되고 있다¹³⁾. 특히 형태가 다양한 silica는 colloidal particulate 형태의 물질 중 대부분을 차지함으로써 silica의 dispersion mechanism에 관한 연구는 학문적, 산업적으로 부각되어 왔다. Silica의 입자형태 중 대표적인 것은 fumed silica로서, rechargeable 리튬전지에 고분자 전해질복합체로 사용되는 polyether liquid에 gelation agent로써 다양하게 사용되고 있다^{14,15)}.

일반적으로 silica는 저분자량의 poly(ethylene-glycols)(PEGs)과 poly(propylene glycols)(PPGs)과 같이 oligoethers인 organic liquid에 다양한 형태로 분산된다¹⁶⁾. Silica 분산에 대한 sol과 gel에 대한 연구는 1920년도부터 시작되었으며, aqueous media에 산업적인 초점을 맞추고 있다¹⁷⁾. Colloidal silica의 분산 sol은 낮은 pH 전해질에서의 응집반응에 의해 독특한 안정성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, 이것은 harding에 의해 fumed silica의 particle이 매우 작음(<30nm) 크기로 존재하는 fumed silica sols을 통하여 검증되었다^{18,19)}.

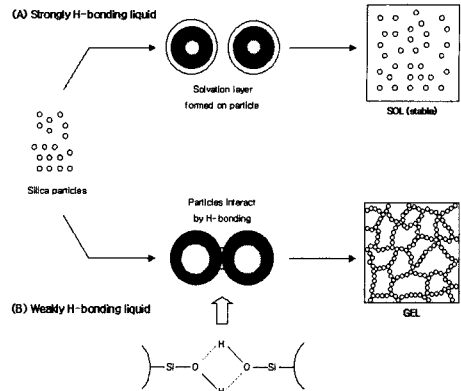


Fig. 1. Schematic illustration of two possible processes that can occur in the case of silica particles dispersed in a liquid.

또한 fumed silica는 organic media의 점도를 향상시키는 기능을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이것은 안정성이 있는 sol의 반대 개념으로서 fumed silica particle 상호간의 net attractive force에 기인한 linkage의 형성으로 gel 상태의 특성을 나타낸다.

이와 같은 linkage가 강하게 형성되면 volume이 확대되며 Fig. 1과 같이 particle이 three dimensional network를 형성함으로써 colloidal gel 상태로 전환되는 것으로 알려져 있다²⁰⁾. Sol 속에 분산하고 있는 colloid 입자 사이에는 인력이 작용하고 있어 많은 sol들은 구조 점성을 나타내지만 농도가 클 경우 적당한 자극이 가해지면 분자가 서로 연결되어 3차원의 망상구조 혹은 벌집구조를 형성함으로써 분산계는 고체상의 gel로 변화된다²¹⁾. Gelation이 형성되는 동안 비점성 액체는 swelling 특성을 나타내는 self supporting 물질로 전환되어 gel화가 발생된다. 이러한 thickening과 gelation을 조절하는 변수에 대한 이해는 sol과 gel을 결정하는 stabilization에 매우 중요하다.

Hydrophilic fumed silica의 경우에 gel 형성은 mineral oil, cyclohexane, 타종류의 hydrocarbon 등 nonpolar liquids에서 실험적으로 증명되었다. Silica gelation에 대한 main driving force는 인접한 silica unit에 있는 silanol group간의 hydrogen bonding에 의해 형성되는 것으로 알려져 있으며, 강한 polar group 또는 hydrogen bonding 특성을 나타내는 group을 포함하지 않는 분자상 액체에서만 silica는 효과적인 점성 효과를 나타내는 것으로 추측되고 있다²²⁾.

특히 polar group이 존재하고 있다면 이들 그룹과 표면 silanol사이에 preferential interaction이 나타나게 되며 낮은 수준의 점성증가가 발생된다. 즉 aerosil 입자의 결합과 활성화도가 증가할수록 증점 효과는 커지게 된다. 활성화도의 측정에서 silica와 Si-OH기의 밀도가 비슷한 경우라면 입자의 외표면적이 큰 것일수록 활성화도가 증가되며, aerosil의 등급은 비표면적의 크기를 나타낸다. Silica 분자들은 저점도의 media에서 aerosil 입자가 용이한 구조를 형성할 수 있으며 각각의 입자가 서로 chain 형태의 망상구조를 형성하게 된다.

3. 실험

3.1. Gel compound 제조

3.1.1. 원료 선정 및 배합

본 연구에서는 세척용으로 사용되는 단일성분 인화성 용제와 다성분 인화성 용제를 대상으로 gel compound를 제조한 후 그 특성을 비교하였다.

단일성분 인화성 용제는 turpentine oil, N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), d-limonene 3종을 사용하였으며, 다성분 인화성 용제는 선행 연구결과를 기초로 gasoline 40wt(%)와 ethanol 60wt(%)를 혼합하여 사용하였다. Oleophilic gelation agent는 예비실험 결과 최적의 특성을 나타낸 Aerosil® 200 fumed silica를 blending 하였으며, gelation agent를 고르게 분산시키기 위해 dispersant로 triethanolamine(TEA)를 첨가하였다. 원료물질의 배합비에 따라 Table 1과 같이 용제별로 각각 10개의 sample을 formulation하였다.

3.1.2. 제조공정

제조공정은 Fig. 2와 같이 2L bottle을 기준으로

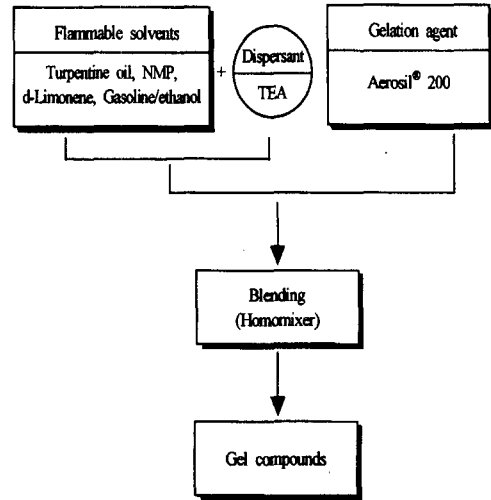


Fig. 2. Schematic of gelation process.

TEA를 고정량 1wt(%)로 첨가한 상태에서 gelation agent의 함량을 1wt(%)씩 최대 10wt(%)까지 증가시키면서 투입하고, 배합비에 따라 Homomixer (HM-200, Young Ji Hana)로 약 3,000~3,500rpm의 속도로 교반시켜 gel compound를 제조하였다.

3.2. pH · viscosity 및 volatility 특성 시험

인화성 용제의 gelation에 의한 pH 변화를 측정하고자 Cyberscan 510 pH meter(Eutech Instrument)를 이용하여 기준액에 의해 영점조정 후 검출부 시료의 표준액에 침적하여 상온에서 2분 이상 측정된 후 안정된 pH값을 측정하였다.

점도 측정은 각 함량비에 따른 sample을 대상으로 viscometer(Brookfield DV-II+)를 이용하여 60rpm으로 2시간 정도 경과한 후 측정하였으며, 휘발 특성 시험은 각 인화성 용제 중 최적의 상태로 gelation된 sample을 각각 5g으로 칭량한 후 30℃의 온도 조건에서 항온항습조(PMO-400, (주)필립교역)를 이용하여 10min 간격으로 1hr동안 시간 변화에 따른 weight loss를 측정하였다.

3.3. DSC 특성 시험

Gel형 인화성 용제 compound를 제조하여 gelation 전후의 용제의 증발에 의한 비점과 crosslinking에 따른 gel network의 안정성에 대한 영향을 분석하기 위해 승온속도 10℃/min로 nitrogen purging 조건에서 DSC(DSC-822e, Mettler Toledo Ltd.)측정을 하였다.

Table 1. Blending ratio of gel composition [unit : wt(%)]

Divisions	Compositions	Flammable solvent	TEA	Gelation agent
Sample 1		98	1	1
Sample 2		97	1	2
Sample 3		96	1	3
Sample 4		95	1	4
Sample 5		94	1	5
Sample 6		93	1	6
Sample 7		92	1	7
Sample 8		91	1	8
Sample 9		90	1	9
Sample10		89	1	10

4. 실험결과

4.1. Gelation 및 viscosity 특성

각 함량비에 따른 gel compound의 점도 변화에 따른 gel 형성을 관찰한 결과 Table 2와 같이 단일성분 인화성 용제와 다성분 인화성 용제 모두 gelation agent 함량에 관계없이 gel이 형성되었으며, 단일성분 인화성 용제의 경우 Fig. 3과 같이 turpentine oil의 경우 gelation agent의 함량 6wt(%) 이상에서 고점도 특성을 나타내었다. 또한 1wt(%) 간격을 유지하면서 NMP, d-Limonene 순으로 점도값이 turpentine oil에 근접하는 경향을 나타내었다.

다성분 인화성 용제의 viscosity를 측정된 후 단일성분 인화성 용제 중 가장 우수한 특성을 나타낸 turpentine oil과 비교한 결과 Fig. 4와 같이 viscosity curve가 상대적으로 완만한 기울기로 상승하는 경향을 보였다. 또한 turpentine oil은 gelation agent 함량

이 7wt(%)에서 최대 10,000cp에 도달하였으나 gasoline과 ethanol 혼합용제는 gelation agent가 상대적으로 10wt(%)로 다량 첨가시 고점도 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

4.2. pH 특성

인화성 용제의 gelation에 의한 pH 변화를 측정된 결과 Table 3에서와 같이 단일성분 인화성 용제의 경우 원료물질 자체의 pH와 큰 변화는 없었으나, d-Limonene은 gelation후 pH값이 미소하게 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 다성분 인화성 용제는 gelation전에는 약산성을 나타내었으나, gelation후에는 중성 범위로 제어됨으로써 뚜렷한 차이를 나타내었다.

4.3. Volatility 및 DSC 특성

제조된 gel compound의 자체 증기압에 대한 영향을 개략적으로 판단하기 위해 휘발 특성을 시험하였다. 단일성분 인화성 용제의 경우 기본 원료물질과 각 용제별로 최적 상태의 gelation sample을 대상으로 시간 경과에 따른 weight loss를 측정된 결과 Fig. 5와 같이 gelation후 weight loss는 1시간 경과를 기준으로 약 20~60%까지 감소되는 것을 알 수 있었다.

Table 2. Gelation of single component flammable solvents

	Aerosil® 200			
	Turpentine oil	NMP	d-Limonene	Gasoline /Ethanol
Sample 1	○	○	○	○
Sample 2	○	○	○	○
Sample 3	○	○	○	○
Sample 4	○	○	○	○
Sample 5	○	○	○	○
Sample 6	○	○	○	○
Sample 7	○	○	○	○
Sample 8	○	○	○	○
Sample 9	○	○	○	○
Sample 10	○	○	○	○

주) ○: Formation of gels

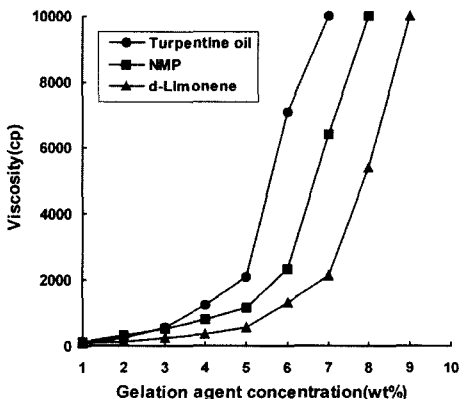


Fig. 3. Comparison of viscosity characteristics as single component flammable solvents.

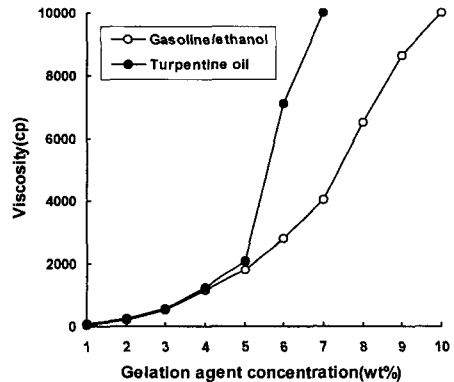


Fig. 4. Comparison of viscosity characteristics (turpentine oil vs. gasoline/ethanol).

Table 3. Comparison of pH average before gelation and after gelation

	Before gelation (raw material)	After gelation (gel compound)
Turpentine oil	6.6	6.1
NMP	6.4	6.4
d-Limonene	5.4	5.8
Gasoline+ethanol	6.0	8.0

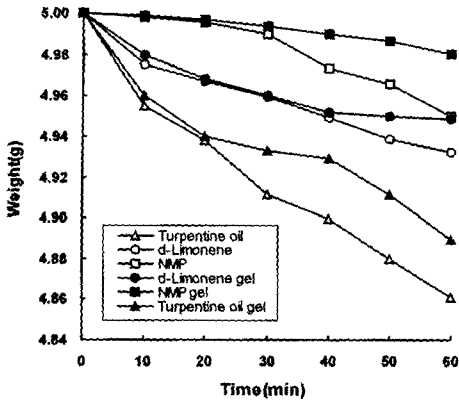


Fig. 5. Comparison of volatility characteristics (single component flammable solvents).

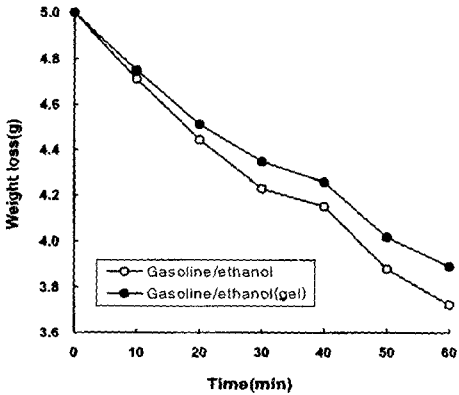


Fig. 6. Comparison of volatility characteristics (gasoline/ethanol vs. gasoline/ethanol gel).

또한 다성분 인화성 용제의 gelation에 따른 weight loss를 측정된 결과 gasoline과 ethanol 혼합 원료물질 자체의 증기압이 단일성분보다 상대적으로 높아 Fig. 6과 같이 시간 경과에 따른 weight loss는 단일성분보다 급격한 수준으로 감소되었으나 gelation에 따른 weight loss에 의한 영향은 미소한 차이를 나타내었다.

인화성 용제의 gelation 전후의 DSC를 측정된 결과 sample 중 가장 우수한 단일성분 특성치를 나타낸 d-Limonene의 경우 Fig. 7과 같이 최대 휘발온도의 shift가 약 20°C 상승되어 gelation에 따른 열적 안정성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

다성분 인화성 용제의 DSC를 측정된 결과 Fig. 8과 같이 최대 휘발온도의 shift는 거의 동일하였으나 gelation 후 crosslinking에 의한 열적 안정성이 향상되었으며, 이는 단일성분 인화성 용제와 비교하여 상대적으로 우수한 특성을 나타낸 것으로 판단된다.

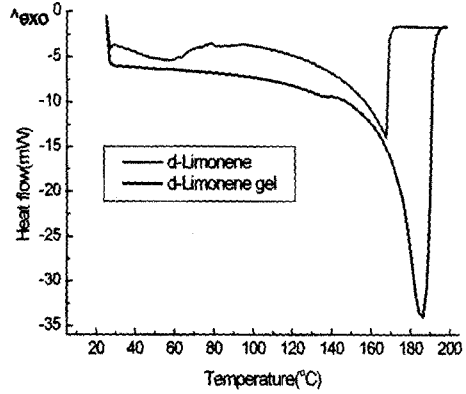


Fig. 7. Comparison of DSC curves (d-limonene vs. d-limonene gel).

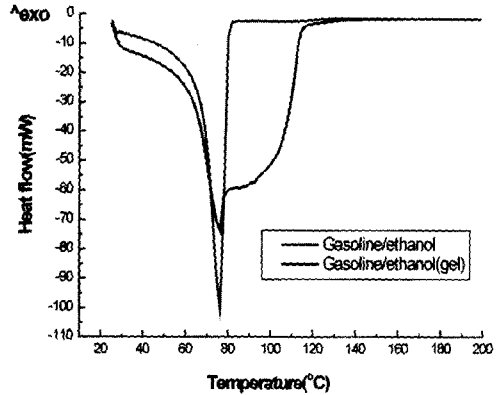


Fig. 8. Comparison of DSC curves (gasoline/ethanol vs. gasoline/ethanol gel)

5. 결론 및 토의

Turpentine oil, NMP, d-limonene의 단일성분 인화성 용제와 gasoline과 ethanol이 혼합된 다성분 인화성 용제의 gel compound를 제조하여 gelation 및 viscosity 특성, pH 특성, volatility 및 DSC 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론이 도출되었다.

1) Gelation 및 pH 특성을 시험한 결과 본 연구에 사용된 인화성 용제는 gelation agent의 충전량 1wt(%) 이상에서 모두 gelation이 발생되어 Aerosil® 200 fumed silica를 첨가한 인화성 용제의 gelation의 용이성을 확인할 수 있었다. 또한 gelation 전후의 pH를 측정된 결과 다성분 인화성 용제에서 특히 gelation에 따른 pH가 중성범위로 제어되는 것으로 사료되었다.

2) 인화성 용제 gel compound의 점도를 측정된 결

과 gelation agent의 함량 7~10wt(%)에서 10,000cp 이상의 고점도 특성을 나타내었다. 다성분 인화성 용제는 물성이 다른 원료물질의 gelation 특성 향상을 위해 상대적으로 gelation agent가 다량 첨가시 고점도 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

3) 인화성 용제의 gelation에 따른 휘발 특성을 고찰하기 위해 weight loss 및 DSC를 측정한 결과 gelation에 따른 weight loss는 약 20~60% 정도로 감소되었으며, 최대 휘발온도는 증가되고 가교도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 인화성 용제를 gel compound로 제조시 작업공정상 인화성 증기에 의한 인체유해성 제어, 고점도 특성에 의한 피착물 부착 및 세척 용이성, 용제의 취급, 저장 용이성 및 유동성 억제로 인한 유출 위험성 감소, VOC 및 냄새 성분 억제를 통한 화재·폭발위험성 감소 등 인화성 용제 원료물질이 갖고 있는 안전 및 보건상의 단점을 상대적으로 제어하는 것으로 판단되었다.

참고문헌

- 1) Y. Osada, K. Kajiwara, "Gels Handbook : Applications," Academic Press, pp. 4~502, 2001.
- 2) M. Pflaumbaum, F. Müller, J. Peggau, W. Goertz, B. Grüning, "Rheological properties of acid gel cleansers," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 183~185, pp. 777~784, 2001.
- 3) T.E. Fletcher, "A simple model to describe relationships between gloss behaviour, matting agent concentration and the rheology of matted paints and coatings," Progress in Organic Coatings, Vol. 22, pp. 25~36, 2002.
- 4) J. G. Reynolds, P. R. Coronado, L. W. Hrubesh, "Hydrophobic aerogels for oil-spill clean up-synthesis and characterization," Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 292, pp. 127~137, 2001.
- 5) Gel Rust Remover VpCl[®]-426, Cortec Corporation, Product Brochure, pp. 16, 2003.
- 6) Corrosion eliminator and anti-seize lubricant Tef-Gel[™], NS Industries, Online Catalog, 2003.
- 7) Thermal Management HeatPath and EMI protection dBseal, Tyco International Inc., Online Catalog, 2003.
- 8) D. Cheung, "How gel formulations can aid decontamination," Nuclear engineering international, Heywood-Temple Industrial Publications Ltd., pp. 22~23, 2000.
- 9) Battery Terminal Anti-Corrosion Gel, VTE Incorporated, Online Catalog, 2003.
- 10) Gel Wrist Rest for Keyboard and Mouse, 3M Corp., Catalog Number : WR512, 2003.
- 11) 강영구, 정문호, "인화성액체의 겔화 특성에 관한 연구," 한국산업안전학회, 춘계학술발표회 논문집, pp. 185~188, 1998.
- 12) 강영구, 정문호, "다성분 인화성 액체의 겔화 특성 연구," 한국산업안전학회, 춘계학술발표회 논문집, pp. 73~76, 1999.
- 13) M. G. Han, S. P. Armes, "Preparation and characterization of polypyrrole-silica colloidal nanocomposites in water-methanol mixtures," Journal of Colloid and Interface Sci., Vol. 262, pp. 418~427, 2003.
- 14) H. J. Walls, Jian Zhou, J. A. Yerian, P. S. Fedkiw, S. A. Khan, M. K. Stowe, G. L. Baker, "Fumed silica-based composite polymer electrolytes: synthesis, rheology, and electrochemistry," Journal of Power Sources, Vol. 89, pp. 156~162, 2000.
- 15) J. Fan, S. R. Raghavan, X. Y. Yu, S. A. Khan, P. S. Fedkiw, J. Hou, G. L. Baker, "Composite polymer electrolytes using surface-modified fumed silicas: conductivity and rheology," Solid State Ionics, Vol. 111, pp. 117~123, 1998.
- 16) S. R. Raghavan, J. How, G. L. Baker, S. A. Khan, Langmuir, "Colloidal Interactions Between Particles with Tethered Nonpolar Chains Dispersed in Polar Media: Direct Correlation Between Dynamic Rheology and Interaction Parameters," Vol. 16, pp. 1066~1077, 2000.
- 17) S. A. Greenberg, D. Sinclair, "The Polymerization of silic acid," Journal of Physical Chemistry, Vol. 59, pp. 435~440, 1955.
- 18) W. R. Bowen, M. G. Jones, H. N. S. Yousef, "Prediction of the rate of crossflow membrane ultrafiltration of colloids: A neural network approach," Chemical Engineering Science, Vol. 53, pp. 3793~3802, 1998.
- 19) R. D. Harding, "Heterocoagulation in Mixed Dispersions-Effects of Particle Size, Size Ratio, Relative Concentration and Surface Potential of Colloidal Components," Journal of Colloid Interface

- Sci., Vol. 40, pp. 164~165, 1972.
- 20) S. R. Raghavan, J. J. Walls, S. A. Khan, "Rheology of Silica Dispersions in Organic Liquids : New Evidence for Solvation Forces Dictated by Hydrogen Bonding," *Langmuir*, Vol. 16, pp. 7920~7930, 2000.
- 21) W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, "Colloidal Dispersions," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 38, pp. 107~108, 1990.
- 22) S. A. Khan, N. J. Zoeller, J. Rheol, "Dynamic rheological behaviour of flocculated fumed silica suspensions," Vol. 37, pp. 1225~1235, 1993.