

올레산 폴리프로필렌글리콜 에스테르류의 소포특성

이해연 · 최형철 · 정노희[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2011년 3월 29일 접수 ; 2011년 4월 20일 채택)

Anti-Foaming Properties of Polypropylene Glycol Oleates

Hai-Yan Li · Hyoung-Chul Choi · Noh-Hee Jeong[†]

*Department of Industrial Engineering Chemistry, College of Engineering
Chungbuk National University Chemistry
Cheong-ju 361-763, Korea*

(Received March 29, 2011 ; Accepted April 20, 2011)

Abstract : In this study, by using oleic acid and polypropylene glycol, good natured antifoaming agent for suitable electronics process under the alkaline conditions were synthesized. For the synthesized mono and diesters, acid value, hydroxyl value was measured, and identified by FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy. Surface properties such as surface tension, critical micelle concentration(cmc) for diluted aqueous solution was measured, and tested the antifoaming properties according to the difference of alkyl chain length, various concentration, temperature and pH. The surface tension of synthesized antifoaming agent, PPMO(Polypropylene glycol monooleate) was 24.3 dyne/cm, PPDO(Polypropylene glycol dioleate) was 23.7 dyne/cm. By increasing of the alkyl chain length, surface tension was decreased slightly, and showed good antifoaming properties at 0.06 wt% concentration and 50°C, pH 11. These synthesized compounds are expected to apply as a suitable antifoaming agents in the semiconductor and the PCB(Printed Circuit Board) manufacturing process.

Keywords : Anti-foaming agent, Polypropylene glycol-2000, Oleic acid, Anti-foaming power

1. 서론

화학공업에 있어 중요한 계면현상으로 기포와 소포가 있다[1]. 기포는 일상생활이나 산업 현장에서 유익하게 이용되기도 하지만, 불이익을 초래하는 경우도 많다. 이와 같이 의도하지 않은 기포의 발생을 억제하거나 이미 발생한

기포를 제거하는 작용을 하는 물질을 소포제라 한다. 소포방법으로는 열을 이용한 방법, 기계적 방법, 화학적 방법 등이 있다. 화학적 방법인 소포제의 사용은 제조조건이나 장치변경 등을 수반하지 않고 쉽게 기포문제를 해결할 수 있기 때문에 많이 사용되고 있다[2-4]. 소포제에는 파포제와 역포제가 있다. 파포제는 이미 존재하는 포말 위에 적가하여 포말을 소포하는 것이고, 역포제는 액체에 미리 소량을 첨가해

[†]교신저자 (E-mail : nhjeong@cbnu.ac.kr)

기포를 저지하는 작용을 한다. 주로 사용되는 소포제 성분으로는 고급지방알코올, 고급지방산, 고급지방산에스테르, 고급지방아민 및 실리콘유 등이 있다. 일반적으로 용해도가 낮은 소포제는 역포력이 있고 표면장력이 낮고 확장성이 높은 소포제는 파포력이 우수하다[5]. 기포는 다양한 분야에서 발생하고 그 형태도 다르기 때문에, 소포작용도 각각의 경우에 알맞은 처리를 하여야 한다.

일반산업용 소포제의 연구 및 기술수준과 비교할 때 전자산업용 소포제에 관한 개발은 초기단계라고 볼 수 있다. 전자산업에 있어서 반도체 및 인쇄회로기판(PCB)의 제조 공정에서는 고분자 수지, 계면활성제 등 다양한 산 및 알칼리 약품이 대량 사용된다. 특히 감광성 수지를 이용하는 현상 및 박리공정에서는 알칼리 조건하에서 작업이 이루어지기 때문에, 수지의 비누화로 인한 기포발생으로 작업시간의 지연, 최종생산품의 품질저하 등의 문제가 발생한다.

따라서 본 연구에서는 폴리프로필렌글리콜-2000과 올레산을 이용하여 전자공정용에 알맞은 소포성 물질을 합성하고, 알칼리 조건하에서도 안정성이 우수한 소포제를 제조하였다. 그리고 이들 화합물들을 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 등으로 구조를 확인하였고, 합성품의 알킬 사슬수에 따른 소포물성을 비교, 검토할 목적으로 표면장력 및 소포제 투입농도, 온도, pH의 변화[6,7]에 따른 소포력 및 역포력을 측정하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 장치

출발물질로 폴리프로필렌글리콜-2000(PPG-2000)과 올레산(oleic acid)를 사용하였으며, 에스테르 반응에 사용된 산 촉매는 *p*-Toluene sulfonic acid (*p*-TsOH)를 사용하였다. 소포제 조성물로는 라우릴알코올폴리옥시(에틸렌-프로필렌)공중합체(LPEP), 폴리옥시에틸렌 알킬에테르(POAE), 폴리디메틸실록산(PDMS)을 사용하였다. 또한 표면장력은 Kyowa Interface Science Co.사의 표면장력계 Surface Tensiometer CBVP-43를 사용하여 측정하였고, Sungkwang Co.사의 전기기포발생기 Electricity bubble generator SK7500을 사용한 소포력 및 역포력 측정[8,9]은 Ross-Miles법을

개량하여 측정하였다.

2.2 폴리프로필렌 올레일 에스테르의 합성

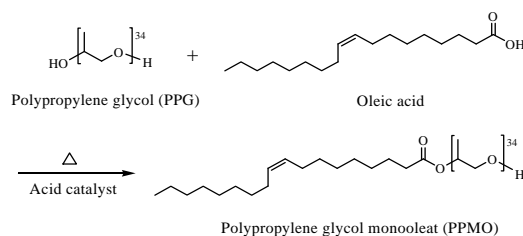
반응기에 PPG-2000과 올레산을 각각 1:1, 1:2 비율로 혼합하여 산 촉매 *p*-TsOH를 투입한 후 질소가스의 주입속도를 5 L/min로 버블링하여 반응 온도 220~230 °C에서 200 rpm으로 교반하면서 Dean and Stark 장치를 이용하여 환류반응으로 10시간동안 반응시켰다[6]. 반응이 완료된 후 80 °C까지 냉각시킨 다음 규조토를 이용하여 필터링하여 최종 합성품을 얻었다. 반응을 Scheme 1에 나타내었다.

2.3 소포제의 제조

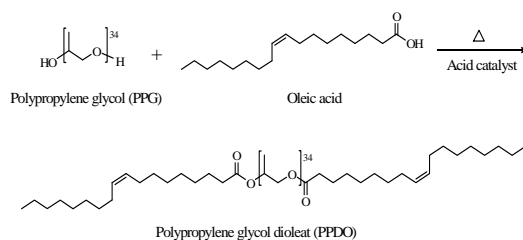
소포제 조성물 및 비율을 Table 1에 나타내었다.

반응기에 합성물 PPMO 및 PPDO와 합성 출발물질인 PPG-2000을 각각 계량하여 투입하고 가열하면서 교반한다. 40 °C에서 LPEP 및 POAE를 투입하고 60 °C까지 승온하면서 교반을 지속한다. 60 °C에서 PDMS를 투입하고 1시간 동안 교반하면서 숙성한다[10-12]. 교반을 지속하면서 자연냉각한 후 물성 시험을 진행한다[13-15].

(A)



(B)



Scheme 1. Synthetic procedure of polypropylene glycol (A)mono- and (B)di-oleate.

Table 1. Used Materials in Antifoaming Agents

Materials	Proportion(wt%)
Polypropylene glycol / PPMO / PPDO	90
Lauryl alcohol polyoxy(ethylene-propylene) Block copolymer(PE-1011)	8
Polyoxyethylene oleyl ether(OA-5)	2
Polydimethylsiloxane(10cSt)	0.1
Total	100.1

2.4 적외선 스펙트럼

2.2의 방법으로 합성하여 얻은 합성품에 대한 구조 및 관능기를 확인하기 위해 사용하였고, 원료시약의 스펙트럼과도 비교해 보았다.

2.5 수소핵자기공명 스펙트럼

2.2의 방법으로 합성하여 얻은 합성품에 대한 ¹H-NMR 측정의 내부 표준물질로는 TMS(Tetramethyl Silane)를 사용하였고, 이에 대한 용매로는 CDCl₃를 사용하였다.

2.6 소포력

2.3의 방법으로 제조하여 얻은 소포제의 소포력 측정은 KS 규격의 KS M-2709 규정에 따라 Ross-Miles법을 개량하여 측정하였다.

Fig. 1에 나타난 장치를 사용하여 장치 내에 100 ml 발포액을 주입하고, 전기기포발생기를 이용하여 20 cm 높이의 기포를 발생시킨다. 위에서 소포제를 첨가하여 기포 높이가 5 cm로 되기까지의 소포제 투입 농도 및 온도, pH의 변화에 따른 소포시간을 측정한다.

2.7 역포력

2.6과 마찬가지로 같은 장치를 사용하여 장치 내에 소포제를 첨가한 100 ml 발포액을 주입하고, 전기기포발생기를 이용하여 기포 높이가 10 cm로 되기까지의 소포제 투입농도 및 온도, pH의 변화에 따른 역포시간을 측정한다.

소포력 및 역포력에 사용한 발포액으로는 4 % NaCO₃ 수용액 1 L 에 dry film 5 g을 용해한 것으로 PCB 제조공정에서 현상 및 박리 공정에서 현상액으로 사용되며 강알칼리성을 띄고 있다.

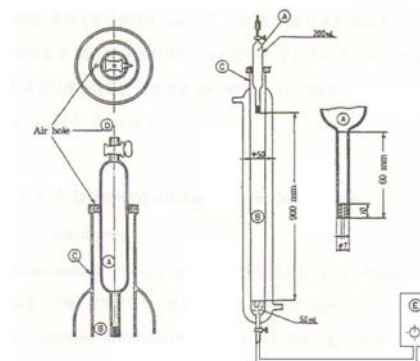


Fig. 1. Measuring device of foam height.

- A : Foam pipette B : Foam receiver
- C : Vertical tube D : Rubber stopper
- E : Bubble generator

3. 실험결과 및 고찰

3.1 적외선 스펙트럼

2.2의 방법으로 합성하여 얻은 합성품의 구조를 확인하기 위한 FT-IR 분석 결과를 Fig. 2, Fig. 3에 각각 나타내었다. 합성된 PPMO의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면 에스테르 C=O의 신축진동 피크가 1735 cm⁻¹ 부근에서 강하게 나타났으며, 올레산의 알킬기 중 C=C의 신축진동 피크가 1644 cm⁻¹ 에서 확인 할 수 있었고, 또한 C-O-C 피크는 1105 cm⁻¹ 과장에서 강하게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 동일 방법으로 합성된 PPDO의 FT-IR 스펙트럼에서도 PPMO과 비슷한 구조를 가지고 있어 스펙트럼상의 과장도 비슷하게 나타났으며, 히드록실기 -OH의 신축진동이 3495 cm⁻¹ 에서 나타난 것이 PPDO에서는 거의 사라졌음을 확인할 수 있었으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. FT-IR Peaks of Synthesized Anti-foaming Agents

Functional group Compound	O-H Stretch	C-H Stretch	C=O Stretch	C=C Stretch	CH ₂ Bend	CH ₃ Bend	C-O Stretch
PPG	3495.5	2970.8	-	-	1455.0	1374.0	1104.1
PPMO	3510.7	2970.8	1735.6	1644.0	1456.0	1373.1	1105.0
PPDO	-	2970.8	1735.6	1649.8	1456.9	1373.1	1107.9

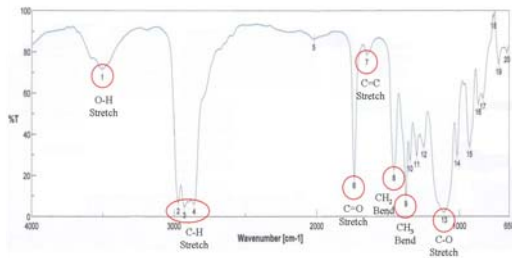


Fig. 2. FT-IR spectrum of polypropylene glycol monooleate(PPMO).

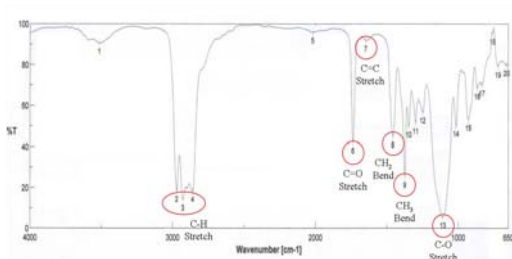


Fig. 3. FT-IR spectrum of polypropylene glycol dioleate(PPDO).

3.2 수소핵자기공명 스펙트럼

2.2의 방법으로 합성하여 얻은 합성품의 ¹H-NMR 스펙트럼의 결과를 Fig. 4, 5에 도시하였다. 수소핵자기공명 스펙트럼에서 관측되는 0.87 ppm의 chemical shift는 말단 메틸기의 수소에 해당되고, 에스테르의 α-수소는 인접한 카르보닐 그룹(C=O)의 비등방성 때문에 벗겨지며 2.27 ppm에서 확인하였다. 또한 올레산의 알킬기에서의 C=C 그룹에 결합된 수소는 5.33 ppm에서 확인하였다. 각 화합물의 중요 시그날을 Table 3에 일괄 표시하였으며 이 사실로부터 목적인 화합물이 합성되었음을 알 수 있었다.

3.3 소포력

소포력 측정 결과는 Fig. 6-8에 나타내었다. 본 연구에서 제조한 3종의 소포제에 대한 소포력은 2.6의 방법을 이용하여 측정하였으며, 소포제의 투입농도 및 온도, pH를 조절하면서 측정된 결과 농도는 0.0 6%, 온도는 50 °C, pH 11 일 때 소포시간이 제일 짧기에 이런 조건하에서의 소포력이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

Table 3. ¹H-NMR Chemical Shift of Synthesized Anti-foaming Agents

Function group	CH ₃ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH=	-CH ₂ CH=	^o -OCH ₂ CH ₂ -	^o -OCH ₂ -	CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -
Compound									
PPMO	0.87 [3H]	1.29 [20H]	2.01 [4H]	5.33 [2H]	1.60 [2H]	2.27 [2H]	1.11 [102H]	3.39 [34H]	3.53 [68H]
PPDO	0.87 [6H]	1.27 [40H]	1.99 [8H]	5.33 [4H]	1.60 [4H]	2.27 [4H]	1.12 [102H]	3.37 [34H]	3.51 [68H]

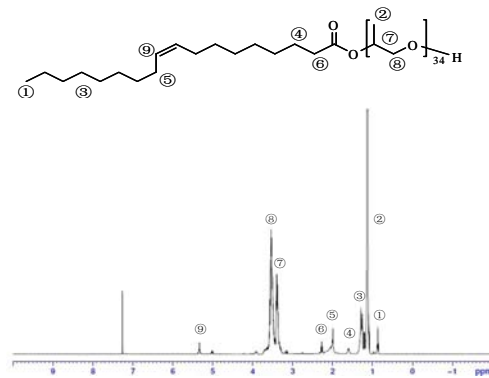


Fig. 4. ¹H-NMR chemical shift of polypropylene glycol monooleate(PPMO).

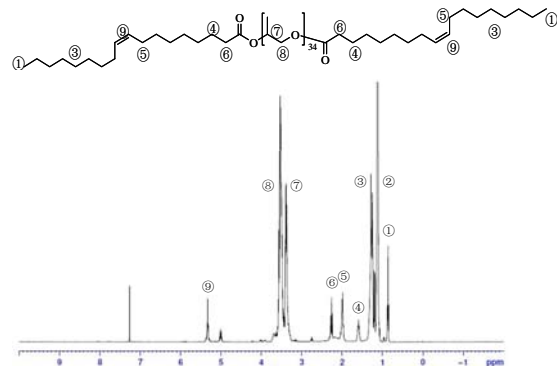


Fig. 5. ¹H-NMR chemical shift of polypropylene glycol dioleate(PPDO).

3.4 억포력

소포력 측정 결과는 Fig. 9-11에 나타내었다.

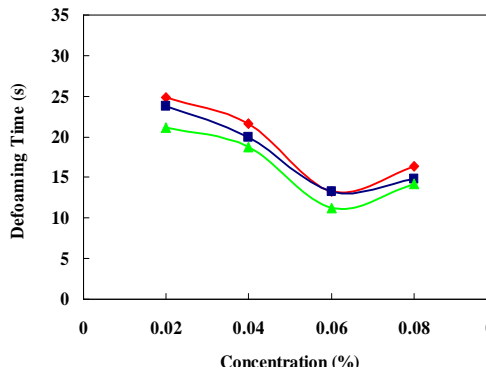


Fig. 6. Effect of concentration on defoaming test.

(T : 20 °C, pH : 11)

◆ : PPG, ■ : PPMO, ▲ : PPDO

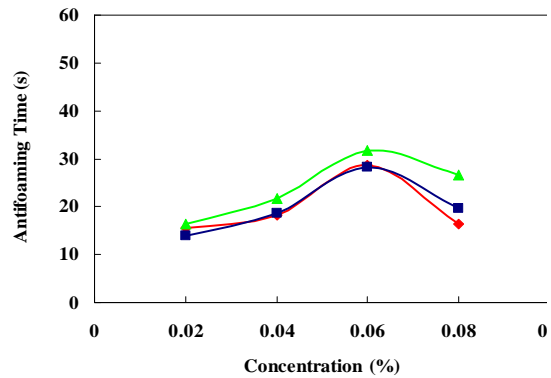


Fig. 9. Effect of concentration on anti-foaming test.

(T : 20 °C, pH : 11)

◆ : PPG, ■ : PPMO, ▲ : PPDO

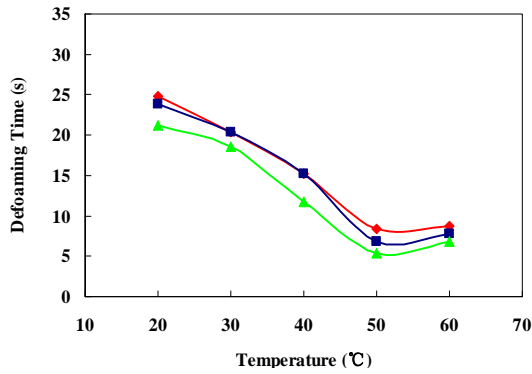


Fig. 7. Effect of temperature on defoaming test.

(C : 0.06 %, pH : 11)

◆ : PPG, ■ : PPMO, ▲ : PPDO

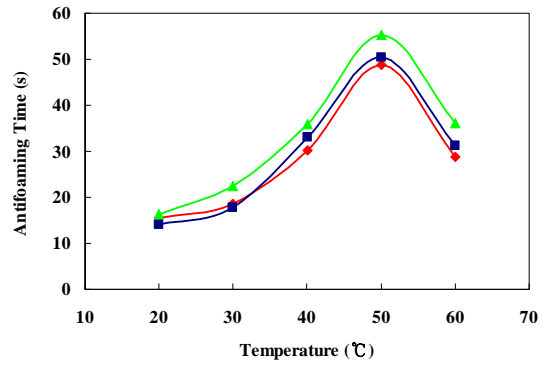


Fig. 10. Effect of temperature on anti-foaming test.

(C : 0.06 %, pH : 11)

◆ : PPG, ■ : PPMO, ▲ : PPDO

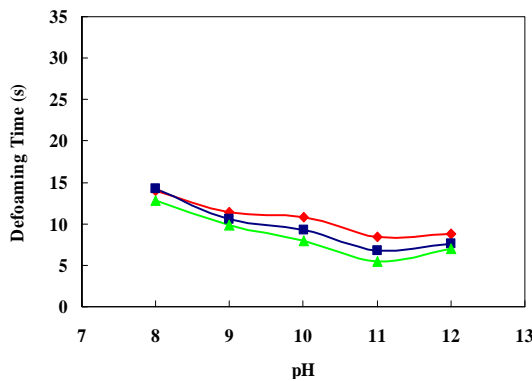


Fig. 8. Effect of pH on defoaming test.

(T : 50 °C, C : 0.06 %)

◆ : PPG, ■ : PPMO, ▲ : PPDO

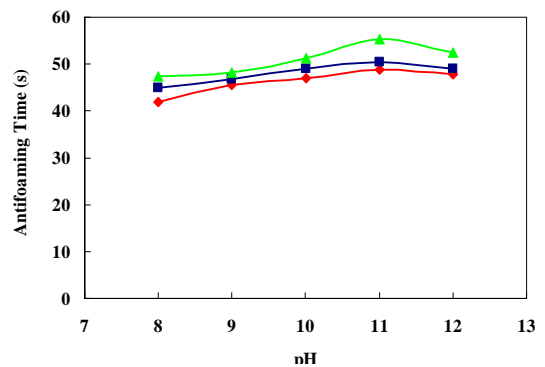


Fig. 11. Effect of pH on anti-foaming test.

(T : 50 °C, C : 0.06 %)

◆ : PPG, ■ : PPMO, ▲ : PPDO

본 연구에서 제조한 3종의 소포제에 대한 역포력은 2.7의 방법을 이용하여 측정하였으며, 소포제의 투입농도 및 온도, pH를 조절하면서 측정한 결과 농도는 0.06 %, 온도는 50 °C, pH 11 일 때 역포시간이 제일 길었으므로 이런 조건하에서의 역포력이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 올레산과 폴리프로필렌글리콜을 이용하여 폴리프로필렌글리콜 모노, 디올레이트를 합성하여 알킬 탄소 수에 따른 3종의 소포제를 제조하여 강알칼리 조건하에서의 소포성 및 역포성을 측정, 비교하여 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FT-IR, ¹H-NMR 분석을 이용하여 최종 생성물인 폴리에틸렌올레일 에스테르 및 폴리에틸렌디올레일 에스테르의 반응 진행을 확인 하였고 성상은 모두 옅은 노란색 액상이었다.
2. 소포제의 소포성 및 역포성은 소포제의 투입농도 및 발포액의 온도, pH의 변화에 따라 차이를 나타냈으며, 소포제의 투입농도 0.06 %, 발포액의 온도 50 °C, pH 11 일 때 우수한 소포성 및 역포성을 나타내었다.

참고문헌

1. Y. W. Kim, Antifoaming Theory and Antifoamer Application, Lubricating Oil Ind. Asso., **111**, 8 (2004).
2. N. H. Zeong, G. S. Park, J. S. Park and K. D. Nam, Antifoaming Properties for Aliphatic Antifoamer Formula, J. Ko. Oil Chem. Soc., **16**(2), 147 (1999).
3. Hermann Lühmann, Foam Symposium, (1997).
4. D. H. Wu, The Latest Technology of Antifoamer, Oil field Chem., **1**, 65 (1992).
5. Y. W. Kim, Antifoaming Agent The Latest Technological Applications, Lubricating Oil Ind. Asso., **112**, 9 (2004).
6. Q. F. Yang, C. X. Huang, X. N. Huang, S. F. Wang, The Studies on OS Antifoaming Agent and Its Application, Guangxi Light Ind., **3**, 17 (2000).
7. H. Bai, C. B. Li, X. T. Cheng, S. F. Wu, X. J. Liu, Preparation of High Efficient Emulsion Antifoaming Agent, Applied Chem. Ind., **37**(8), 967 (2008).
8. Y. Y. Wei, M. Lu and S. F. Bai, Preparation of Dehydrated Xylitol Monooleate, Journal of Nanjing Univ. of Science and Technology, **2**, 95 (1994).
9. S. T. Li, G. W. Zhou and J. M. Han, The Preparation and Influencing Factors of Defoamer, China Pulp and Paper Ind., **27**(6), 62, (2006).
10. J. H. Liu, L. T. Feng, Preparation of Used in Papermaking and Its Performance Evaluation, Paper Chem., **20**(3), 10 (2008).
11. S. Z. Li, J. Xu, C. X. Chi and C. P. Wei, Synthesis and Properties of Modified Polysiloxanes Defoaming Agents, Journal of Changchun University of Science and Technology, **29**(2), 91 (2006).
12. T. Wang, G. Zheng and Y. J. liu, Process of Solid Superacid Catalytic Synthesis PEG-600 Glycol Oleic Acid Ester, J. Tianjin Polytec. Univ., **27**(6), 27 (2008).
13. K. Koczko, J. K. Koczko, D. T. Wasan, Mechanisms for Antifoaming Action in Aqueous Systems by Hydrophobic Particles and Insoluble Liquids, Colloid Interface Sci, **166**(1), 225 (1994).
14. N. D. Denkov, P. Cooper, J. Y. Martin, Mechanisms of Action of Mixed Solid-Liquid Antifoamers, Dynamics of foam film rupture, **15**(24), 8514 (1999).