한국환경과학회지 제16권(제8호), 873~879, 2007
Journal of the Environmental Sciences

D-Limonene 유화공정에 의한 환경친화성 수성세정제 개발

김 민 희 · 김 시 영* · 정 갑 섭** · 주 창 식
부경대학교 응용화학공학부, *기계공학부, **동명대학교 식품공학과
(2007년 2월 6일 접수; 2007년 6월 25일 채택)

Development of Environmentally Friendly Aqueous Cleanser by Emulsification of D-Limonene

Min-Hee Kim, Si-Young Kim*, Kap-Seop Jeong and Chang-Sik Ju**
Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
**Division of Mechanical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*
***Department of Food Science and Technology, Tongmyong University, Busan 608-711, Korea*
(Manuscript received 6 February, 2007; accepted 25 June, 2007)

For the purpose of development of an environmentally friendly aqueous cleanser, some experimental researches on emulsification of D-limonene were performed. OA series surfactants with different molecular weight were adapted as an emulsifier for preparation of O/W emulsion. Cleaning power of aqueous cleanser was measured by a dipping method adapting abietic acid(AA) as a solubilizate. Besides, drop size and drop size distribution, contact angle and storage stability of the aqueous cleansers were also measured and relationships among them were examined. Decrease in molecular weight of surfactant induced small drop size and contact angle, resulting in high cleaning power of aqueous cleanser. Aqueous cleanser consisted of 3wt.% OA300 and 30wt.% D-limonene showed the highest cleaning power, but displayed unfortunately with low storage stability. The storage stability of the aqueous cleanser with OA300 was significantly enhanced by addition of 0.5wt.% OA600 at the expanse of decrease in cleaning power.

Key Words : Limonene, Emulsification, Aqueous cleanser

1. 서 론

산업용 세정제는 반도체, 자동차, 정밀기기, 열처리, 도장 등 많은 산업 분야에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 근래까지 사용되어 온 염화불화탄소화합물(Chlorofluorocarbon, CFC)은 오존층 파괴 등의 환경문제를 일으킨다는 이유로 사용이 제한되었고, 1985년 비엔나 협약과 1987년 몬트리올 의정서가 채택되어 오존층을 파괴하는 물질에 대한 국제적인 규제가 발효되어 CFC-113 (1,1,2-trichlorofluoroethane)와 1,1,1-TCE(1,1,1-trichloroethane)까지도 이미 사용이 금지되었다. 특히 신발 산업에서는 타 부위와의 접착 전이나 에나멜 도장 시 세정제로 methyl ethyl ketone (MEK)를 사용하여 이형제를 제거하고 있으나, MEK 역시 독성으로 인하여 작업장 오염 등의 공해 문제를 야기하고 있다[1].

이들을 대체할 수 있는 세정제로 수계, 준수계, 대체염소계, 탄화수소계, 알코올계, 불소계 등의 세정제가 거론되어 왔으나, 수계(수성) 세정제가 주성분인 물이 무기물질이나 극성물질에 대한 세정성이 우수할 뿐 아니라 저렴한 가격, 환경친화성, 비폭발성, 작업 안정성 등의 장점을 가지고 있어 가장 유력한 대체 세정제로 부각되고 있다[2].

지방산 및 광유 등에 대한 용해력이 우수한 천연물인 D-limonene은 생분해성 천연재료[3]로 레몬이나 오렌지 껍질에서 추출되고 있다. D-limonene은 안전한 테레펜 탄화수소[4]로써 상쾌한 향과 인체에 대한 무독성[5] 때문에 향수, 방향제, 비누, 식품 등에 널리 사용되어 왔다. 또한 세정효과가 우수하여 환경친화적 가정용 및 공업용 세정제로 사용되기도

Corresponding Author : Chang-Sik Ju, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-620-1463
E-mail: csju@pknu.ac.kr

한다. 그러나 D-limonene은 공기와 빛에 의해 산화가 쉽게 일어나고, 물에 대한 용해도가 매우 낮으며, 휘발온도가 낮고 특히 발화점이 낮은 점이 단점으로 지적되고 있다. 따라서 D-limonene을 수계 세정제로 사용하려면 계면활성제를 분산제로 사용하여 물에 분산시키는데, 분산의 결과로 인화점이 높아지고 비표면적이 증가하여 세척력이 높아진다.[6]

D-limonene 등의 천연 세정제를 이용하여 환경친화형 수계 세정제를 제조할 때는 계면활성제 등의 첨가제를 사용하고, 이 첨가제에 의해서 세정 효율이 증가될 수 있다. 따라서 첨가제의 종류와 농도를 달리하면 다양한 세정 분야에 적용할 수 있는 환경친화형 수계 세정제를 개발할 수 있다.

현재까지 개발된 수계 세정제에는 세척력이 뛰어나고 가격이 저렴한 nonylphenolethoxyate(NP)계의 계면활성제가 주로 사용되고 있으나, NP계의 계면활성제는 독성과 생분해도의 문제로 인하여 이미 선진 외국에서는 사용이 제한되고 있는 실정이다. 따라서 NP계의 계면활성제를 대체할 수 있는 저 독성과 우수한 생분해도를 가진 환경 친화적 계면활성제를 주체로 한 수계 세정제의 개발이 필요하다.

계면활성제는 비이온계, 음이온계 그리고 양이온계 계면활성제로 크게 나눌 수 있는데, 그 중 비이온성 계면활성제는 음이온계와 양이온계에 비해 입경이 작고 접착력이 우수하여 D-limonene을 유화시키기에 적합한 것으로 판단된다. 특히 에스테르계 화합물인 polyoxyethylene oleyl ester derivaitive (OA)계는 Hydrophile Lipophile Balance(HLB)값이 11.8 ~13.8[7]로써 D-limonene을 안정하게 유화시켜 세척력이 높은 수계 세정제를 형성할 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 천연세정제인 D-limonene을 생분해도가 우수한 OA 계열의 비이온성 계면활성제를 사용하여 유화시키는 방법으로 산업용 수계 세정제를 제조하였다. OA계 비 이온 계면활성제의 종류와 함량 변화가 세정제의 세척력에 비치는 영향을 실험적으로 조사하였고, 유화된 입자 크기와 입도분포, 접촉각 등을 조사함으로써 세정제의 저장안정성을 높이는 방안을 모색하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에서 분산상으로는 D-limonene(Dipentene, Aldrich)을 사용하였으며, 연속상으로는 1차 증류한 이온 교환수를 사용하였다. 에멀젼을 제조하기 위한 계면활성제로는 OA계 비이온 계면활성제들을 사용하였고, 그 물리적 특성은 Table 1에 수록되어 있다. 생성된 수계 세정제의 세정력 실험을 위한 피가용화물 (solubilizate)로는 abietic acid(AA, Sigma)를 사용하였다[8,9]. 피가용화물은 isopropyl alcohol (IPA, Duksan, 95%)에 용해시킨 후 20 mm x 30 mm 크기의 스테인레스 평판(SUS plate)에 도포하여 사용하였다.

Table 1. Physical properties of OA series surfactants

Physical property	OA 300	OA 400	OA 600
HLB	11.8	13.1	13.8
Molecular weight	300	400	600
mol number	9.1	12	14
Appearance	Liquid	Liquid	Liquid
Saponification V.	80~86	72~78	60~66

유화를 위한 혼합장치로는 mill mix를 사용하였으며, 교반속도는 단계에 따라 300 혹은 2000 rpm으로 조절하였다.

2.2. 실험방법

수계 세정제의 제조에서는 먼저 10~40wt.%의 D-limonene에 0~4wt.%의 유화제(OA300, OA400, OA600)를 첨가하여 교반기를 사용하여 300 rpm에서 10분간 교반하여 균일하고 투명한 점성액을 제

Table 2. Experimental condition for preparation of environmentally friendly aqueous cleanser

	Surfactant [wt.%]	D-limonene [wt.%]	Water [wt.%]
Surfactant concentration	OA-300 0.0	30	70.0
	OA-300 0.5	30	69.5
	OA-300 1.0	30	69.0
	OA-300 1.5	30	68.5
	OA-300 2.0	30	68.0
	OA-300 2.5	30	67.5
	OA-300 3.0	30	67.0
	OA-300 3.5	30	66.5
	OA-300 4.0	30	66.0
D-limonene concentration	OA-300 3.0	10	87.5
	OA-300 3.0	20	77.5
	OA-300 3.0	30	67.5
	OA-300 3.0	40	57.5
Surfactant series	OA-300 3.0	30	67.0
	OA-400 3.0	30	67.0
	OA-600 3.0	30	67.0
Mixing surfactant	OA-300 3.0 OA-600 0.0	30	67.0
	OA-300 3.0 OA-600 0.5	30	66.5
	OA-300 3.0 OA-600 1.0	30	66.0

조하였다. 조성비를 Table 2에 나타내었다. 제조된 점성액을 mill mix에 넣고 300 rpm에서 교반하면서 10 ㎖의 물을 첨가하여 W/O 에멀젼을 제조한 후, 마지막으로 전체 무게가 100 wt.%가 되도록 증류수를 첨가하고 2000 rpm에서 20분간 교반하여 반전 유화시키는 방법으로 O/W 에멀젼을 제조하였다[10].

유화제의 종류와 함량, D-limonene의 함량 등을 변화시키면서 수계 세정제를 제조하여, 이들 공정 변수들이 생성되는 세정제의 세척력과 저장 안정성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다. 아울러 세척력과 저장 안정성에 영향을 미칠 것으로 예상되는 유화 입자의 크기 및 입도분포, 접촉각을 측정하여 그 영향을 평가하였다.

세척력 평가에는 피세정물을 수계 세정제에 침적시킨 후 세정 시간에 따라 제거되는 피가용물질의 양을 측정하는 침적법(dipping method)을 사용하였다. 피세정물을 제조하기 위해서 본 실험에서는 먼저 stainless 평판을 IPA에 담구어 24시간 동안 세척하고 건조시킨 후 정확한 무게를 측정하였다. 5 g의 AA를 10 ㎖의 IPA에 용해시켜 제조한 피가용화물 용액을 stainless 평판에 균일하게 도포하고 상온에서 1시간 동안 건조한 후, 80℃에서 12시간 동안 가열하여 세척력 평가용 피세정물로 사용하였다[11]. 세척력 평가용 피세정물을 30 ㎖의 수계 세정제에 일정 시간 침적시킨 후 0.0001 g의 정밀도를 갖는 전자저울을 사용하여 침적 전후의 무게변화를 측정하여 세정력을 측정하였다.

상기한 피세정물에 대한 수계 세정제의 접촉각은 접촉각 측정장치(Phoenix 300(SEO))를 사용하여 측정하였다. 수계 세정제의 유화입자 크기는 슬라이드 글라스에 수계 세정제를 떨어뜨리고 상 해석 장치가 부착된 광학현미경(Image-Pro Plus Upgrade v 4.5)을 이용하여 측정하였다. 유화입자의 크기는 길이와 폭, 그리고 이들 사이의 관계를 나타내는 값(perimeter of equivalent ellipse)으로 결정하였다. 입도분포 측정은 입도분포 측정 장치(LS 13 320 BECKMAN COULTER)로 Universal Liquid Module (ULM)을 사용하여 입자크기 별 부피 비율(%)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면활성제 종류에 따른 영향

계면활성제의 종류가 제조된 수계 세정제의 세척력에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1을 보면, 3종의 계면활성제 모두 세정시간에 따라 제거되는 AA의 양이 증가하고 있으나, OA300의 경우가 세척력이 가장 우수하여 세정시간 90분이 경과하면

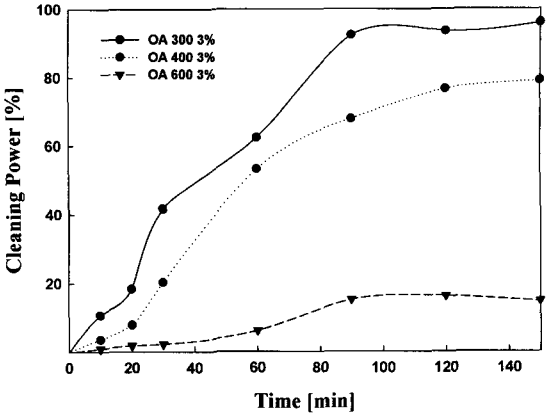

Fig. 1. The effect of surfactants on cleaning power of aqueous cleanser (C_D = 30wt.%, C_S = 3wt%).

90% 이상의 AA가 제거되는 것을 알 수 있다. OA400의 경우 OA300에 비해 세척력과 세척 속도가 다소 떨어지고, OA600의 경우에는 80분 이후의 세척력이 20%에도 미치지 못하는 것으로 나타나다. 이러한 결과는 유화에 사용된 계면활성제의 분자량이 작을수록 제조되는 세정제의 세척력이 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

이러한 현상은 유화입자의 크기와 접촉각 측정 결과에서도 동일하게 나타나고 있다. 광학현미경을 이용하여 유화입자의 크기를 측정한 결과를 나타내고 있는 Fig. 2를 보면, 유화입자의 크기는 OA300의 경우가 가장 작고 OA600의 경우가 가장 큰 것으로 나타나, 계면활성제의 분자량이 작아질수록 유화입경이 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 계면활성제의 친수성 부분과 친유성 부분의 균형을 나타내는 HLB 값과 관련이 있는 것으로 추정된다. 즉, 계면활성제의 분자량이 증가하면 친수성의 특성

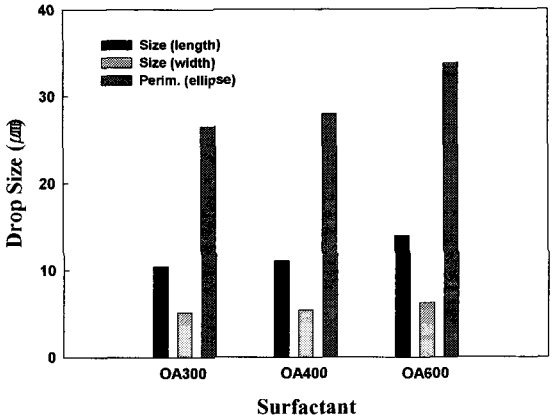

Fig. 2. The effect of surfactants on drop size of aqueous cleanser (C_D = 30wt.%, C_S = 3wt.%).

을 나타내는 HLB 값이 커지기 때문에, D-limonene과의 유화가 용이하게 이루어지지 않아 생성되는 유화입자의 입경이 증가하는 것으로 해석된다.

계면활성제의 종류가 수계 세정제의 접촉각에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 3을 보면, OA300의 경우 접촉각이 약 5°로 가장 작고 계면활성제의 분자량이 증가할수록 접촉각이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 세정제의 접촉각이 작을수록 젖음성이 증가하여 피세정물에 도포된 AA 용액을 쉽게 녹일 수 있고, 이로 인하여 높은 세척력을 나타내는 것으로 해석된다.

3.2. 계면활성제 함량에 따른 영향

계면활성제 종류의 영향을 조사한 결과 OA300이 가장 우수한 세척력을 나타내었으므로, OA300을 선택하고 그 농도 변화가 수계 세정제의 세척력에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 보면, 수계 세정제 중의 OA300의 농도가 증가할

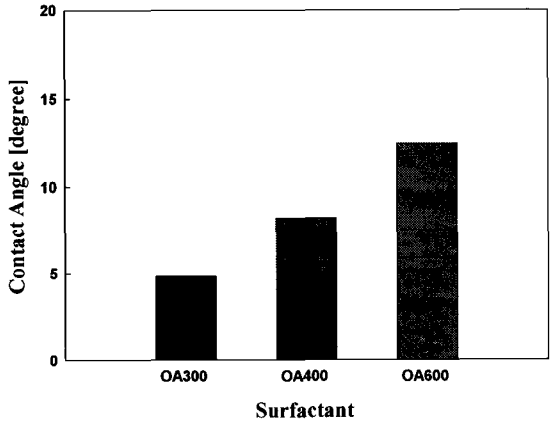

Fig. 3. The effect surfactants on contact angle of aqueous cleanser (C_D = 30wt.%, C_S = 3wt.%).

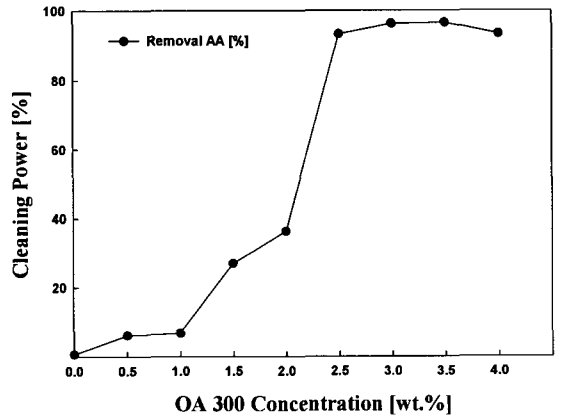

Fig. 4. The effect of OA 300 concentration on cleaning power of aqueous cleanser (C_D = 30wt.%).

수록 세척력이 증가하는 경향을 나타내고 있다. OA300의 농도가 0 ~ 2wt.% (C_S = Concentration of Surfactants) 의 낮은 범위에서는 40%에도 미치지 못하는 세척력을 나타내지만, 농도 범위가 2.5 ~ 4.0wt.%로 증가하면 90% 이상에 달하는 우수한 세척력을 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 OA300의 농도가 3.0wt.% 이상이 되면 세척력이 OA300의 농도 증가에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 수계 세정제 중의 OA300 농도는 3.0wt%가 최적이라는 결론을 내릴 수 있었다.

계면활성제 OA300의 농도 변화에 따른 세척력의 차이도 수계 세정제 중의 유화입자 입도분포와 접촉각 등과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료되어진다. 입도분포 측정 장치를 사용하여 OA300의 농도와 생성되는 유화입자의 입도분포와의 관계를 조사한 결과를 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5를 보면, OA300의 농도가 1wt.%로 매우 낮은 경우에는 10 μm 이하의 범위에서 peak들이 나타나기도 하지만, 50 μm 이상에서 분포가 증가하는 등 입도분포 측정 결과가 불안정하게 나타나고 있다. OA300의 농도가 2.0wt.%인 경우에는 15 μm과 30 μm 부근에서 2개의 peak가 존재하고, 30 μm에서의 peak가 상대적으로 매우 커서 평균 크기가 28.32 μm로 나타났다. OA300의 농도가 3.0wt.% 이상이 되면 peak가 하나만 나타나고, 평균 크기도 3.0wt.%의 경우 15.33 μm, 4.0wt.%의 경우 14.66 μm로 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 따라서 OA300의 농도가 3.0wt.%가 될 때까지는 OA300의 농도가 증가하면 생성되는 유화입자의 크기가 감소하기 때문에 세척력을 증가시킨다고 해석할 수 있다.

OA300의 농도에 따른 수계 세정제의 접촉각 변화를 나타내고 있는 Fig. 6에서도 OA300의 농도가

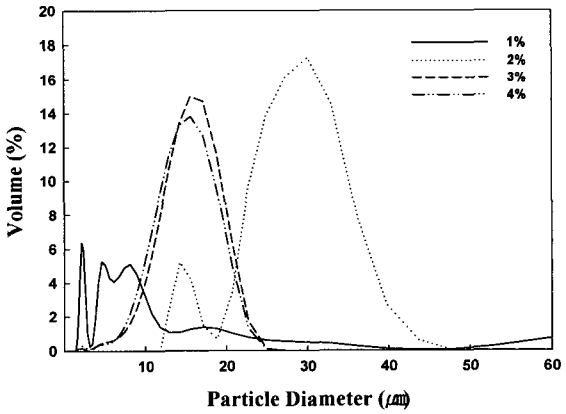

Fig. 5. The effect of OA 300 concentration on drop size distribution of aqueous cleanser (C_D = 30wt.%).

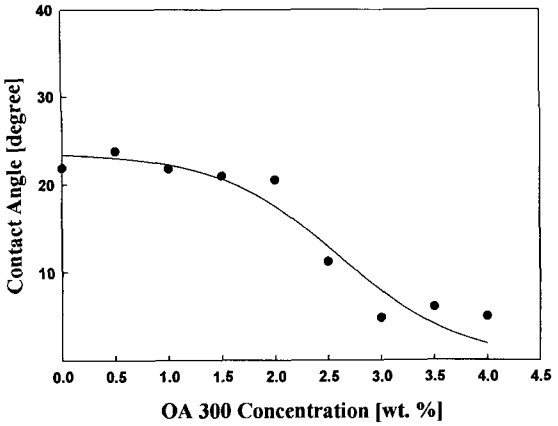

Fig. 6. The effect of OA 300 concentration on contact angle of aqueous cleanser (C_D = 30wt.%).

3.0wt%가 될 때까지는 OA300의 농도가 증가할수록 접촉각이 감소하는 유사한 결과를 나타내었다.

3.3. D-limonene 농도의 영향

천연 세정제인 D-limonene의 농도 역시 제조되는 수계 세정제의 세척력에 영향을 미치는 주요 인자이다. D-limonene (C_D = Concentration of D-limonene)의 농도가 세척력에 미치는 영향을 조사하기 위해서, OA300의 농도를 최적 조건인 3.0 wt%로 고정시킨 상태에서 D-limonene의 농도를 변화시키면서 세척력 변화를 조사하였다. D-limonene 농도의 영향을 나타내고 있는 Fig. 7을 보면, 세척력은 D-limonene의 농도가 30wt.%가 될 때까지는 D-limonene의 농도에 따라 증가하지만, 그 이상의 농도 영역에서는 농도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 따라서 수계 세정제의 제조에서 D-Limonene의 최적 농도는 30%인 것으로 판단된다.

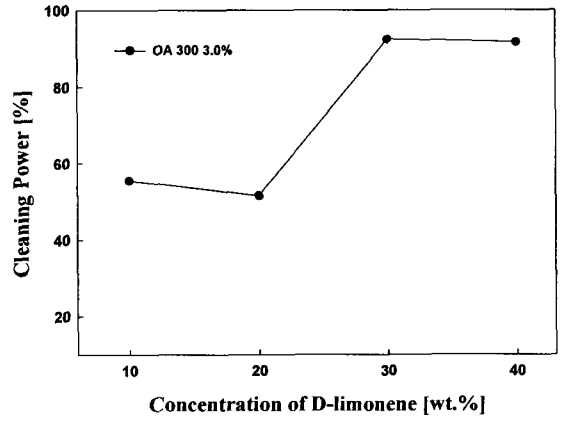

Fig. 7. The effect of D-limonene concentration on cleaning power of aqueous cleanser (90min dipping).

3.4. 저장 안정성

천연 세정액을 유화시켜 제조한 수계 세정제는 유화된 입자들의 불안정성으로 인하여 시간이 경과함에 따라 세척력이 감소하고 중력에 의한 층 분리가 일어나는 경향이 있다. 층 분리가 일어나면 세척력이 크게 감소할 뿐 아니라 상품성에도 악영향을 미치게 된다.

수계 세정제의 저장 안정성을 향상시킬 목적으로, 제조된 수계 세정제를 일정 시간 동안 보관한 후 세척력의 변화를 측정하는 방법으로 수계 세정제의 저장 안정성을 조사하였다. 일반적으로 유화에 사용된 계면활성제는 분자량이 작을수록, 첨가된 함량이 적을수록 수계 세정제의 상분리가 쉽게 일어나 세척력이 크게 감소하는 경향을 나타내고 있다[12]. 이러한 결과를 이용하여 세척력이 우수한 OA300으로 제조된 수계 세정제에 분자량이 큰 OA600을 첨가하는 방법으로 저장 안정성의 향상을 도모하였다.

먼저 OA300만을 사용하여 제조된 수계 세정제와 OA600을 추가로 첨가하여 제조한 수계 세정제의 세척력 차이를 나타내고 있는 Fig. 8을 보면, OA600을 첨가한 수계 세정제의 세척력은 OA300만으로 제조된 세정제에 비하여 다소 떨어지는 것을 알 수 있다. 그러나 저장 안정성을 조사하기 위해서 세정액들을 장시간 저장한 후 세척력을 측정한 결과에서는 OA600의 첨가가 저장 안정성의 향상에 큰 효과를 나타내는 것으로 나타났다. 저장 안정성을 나타내고 있는 Fig. 9를 보면, D-limonene 30wt.%와 OA300 3wt.%를 함유한 수계 세정제는 저장 기간 15일까지는 세척력에 별다른 영향이 없었으나 그 이상의 시간이 경과하면 세척력이 급격하게 감소하여 2개월이 경과한 뒤에는 세척력이 10% 정도로 떨어지는 것으로 나타났다. 이에 반하

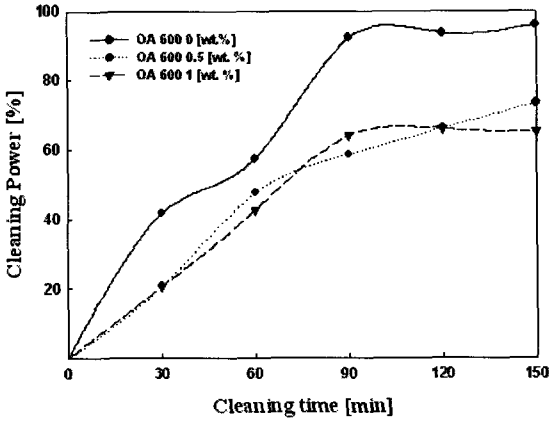

Fig. 8. The effect of OA 600 addition on cleaning power of aqueous cleanser (C_S = 3wt.%).

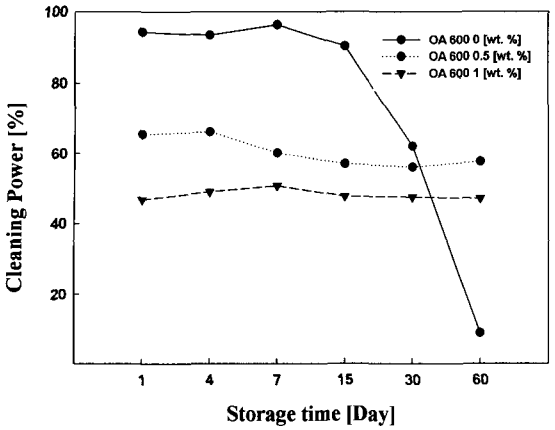

Fig. 9. The effect of OA 600 addition on storage stability of aqueous cleanser (C_S = 3wt.%).

여 동일한 세정액에 OA600을 추가로 첨가한 수계 세정제의 세척력은 2개월이 경과한 후에도 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다.

OA300을 계면활성제로 사용하여 제조된 수계 세정제는 세척력 크게 감소하는 시점에서 층 분리가 일어나는 것이 확인되었다. Fig. 10은 OA300으로 제조된 수계 세정제의 저장 시간에 따른 유화입자의 입도분포 변화를 나타낸 것이다. Fig. 10을 보면, 초기의 수계 세정제는 평균 입경이 15 μm 정도인 정규분포에 가까운 곡선을 나타내지만, 1개월의 저장 기간 경과하면 평균 크기를 갖는 입자들의 비율이 감소하면서 곡선이 넓어지고 작은 peak들이 생기기 시작하는 것을 알 수 있다. 저장 기간이 2개월로 증가하면 주 peak가 아래쪽으로 이동하는 것으로 보아, 유화 입자들이 파괴되고 있음을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 계면활성제로 OA300만을 사용하여 제조된 수계 세정제는 세척력은 우수하지만

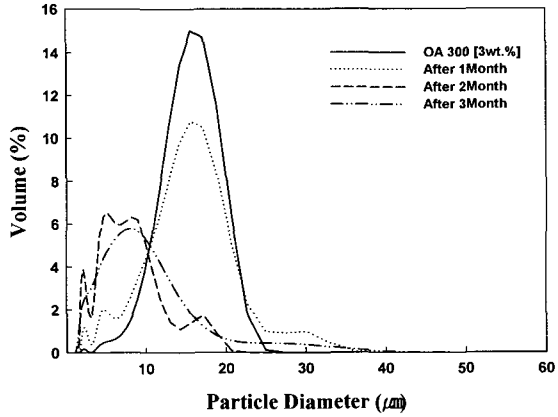

Fig. 10. The effect of storage time on the drop size distribution of aqueous cleanser (C_S = 3wt.%).

유화 입자가 불안정하여 시간이 경과하면 유화 입자가 파괴되어 상 분리와 세척력의 감소를 가져오지만, OA600을 추가로 첨가하면 유화 입자들이 안정되어 저장 안정성이 개선된다는 결론을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 환경 친화성 수계 세정제를 개발하기 위해서 천연 세정제인 D-limonene을 OA계 비이온 계면활성제를 사용하여 물에 분산시키는 방법으로 수계 세정제를 제조하였다. 제조된 수계 세정제의 세척력, 유화입자 크기 및 입도분포, 접촉각, 저장 안정성에 대한 실험적 조사로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 분자량이 낮은 OA300을 계면활성제로 사용하여 제조한 수계 세정제가 가장 우수한 세척력을 나타내었고, 계면활성제의 분자량이 증가할수록 세척력은 감소하였다.

(2) OA300의 농도가 3wt.%이고, D-limonene의 농도가 30wt.%일 때 수계 세정제는 가장 우수한 세척력을 나타내었다.

(3) 제조된 수계 세정제는 유화입자의 평균 크기가 작을수록, 접촉각이 작을수록 우수한 세척력을 나타내었다.

(4) OA300으로 제조된 수계 세정제는 세척력은 우수하지만 저장 안정성이 떨어지는 것으로 나타났다. OA300으로 제조된 수계 세정제에 0.5wt.%의 OA600을 첨가하면 세척력은 다소 감소하지만 매우 우수한 저장 안정성을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1) 정갑섭, 주창식, 나석은, 2005, PU Midsol용 환경친화성 수성 세정제 개발, 산업자원부, 10012729.

2) 노경호, 1996, CFC 대체물질을 이용한 세정기술, 공기조화 냉동공학, 25, 53.

3) Hink W. F., 1986, Toxicity of d-limonene, the major component of citrus peel oil, to all life stages of the cat flea, ctenocephalides files, J. Med. Entomol., 23(4), 399.

4) Tirado C. B., 1995, Comparative study of colombian citrus oils by high-resolution gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 697, 501-513.

5) Florida Chemical Co., 1990, The Safety, tox-

icology and biodegradation of d-limonene, 4pp.
6) 하윤식, 1998, D-리모넨 오일의 유화특성, 한국환경과학회지, 7(6), 876.
7) Garcia L., 1998, An examination of the cloud curves of liquid−liquid immiscibility in aqueous solutions of alkyl polyoxyethylene surfactants using the SAFT-HS approach with transferable parameters, Journal of the American Chemical Society, 120(17), 4191-4199.
8) 고현길, 1999, NP계 비이온 계면활성제/물/D-Limonene 시스템의 상거동, Applied Chemistry, 3(1), 320-323.
9) Sagitani H., 1983, Phase diagrams and association structures of combined surfactants-water systems, Chemical Society of Japan, 56(1), 31-34.
10) Robert H. P., 1999, Chemical Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th, 28pp.
11) 이종기, 2005, 보조계면활성제 첨가가 Alkyl Ethoxylates계 비이온 계면활성제, D-limonene, 물로 이루어진 시스템에서의 마이크로에멀젼 형성 및 세정력에 미치는 효과, J. Korean Ind. Eng. Chem., 16(5), 65-66.
12) 정갑섭, 주창식, 나석은, 2005, PU Midsol용 환경친화성 수성 세정제 개발, 산업자원부, 10012729.