

## 변성 실록산의 에멀전에 대한 유화 특성

문현수, 하윤식, 임희춘, 장운호  
인하대학교 화학공학과

### Characterization of Emulsion Properties for Modified Siloxanes

Hyun Soo Moon, Yun Sik Ha, Hee Chun Lee, Yun Ho Jang  
Dept. of Chem. Eng., Inha University

#### 서론

실리콘은 유기성과 무기성을 함께 갖고 있으며 화학적으로는 그 골격이 (poly)siloxane 결합으로 되어 있고 그 주위에 수소나 유기기가 결합하고 있다. Si-O 결합은 결합 에너지가 C-C 결합 에너지 보다 약 1.3배 더 크다. 즉 화학결합이 강하므로 열과 화학약품에 대해서도 실리콘은 안정성을 갖는다. 또 Si 원자(Pauling 전기음성도 : 1.9)와 O 원자(Pauling 전기음성도 : 3.44)의 전기음성도차가 크기 때문에 Si-O 결합은 공유결합과 이온결합의 중간적인 상태로 있어 원자가각이 변화하기 쉬워 (poly)siloxane 골격은 부드러운 결합을 이루고 있게 된다. 또한 이러한 특성때문에 분자는 서로 가까이 다가가는 것이 힘들게 된다. 즉, 분자간 거리가 크게 되어 분자간 인력이 작게 된다. 일반적으로 에멀전의 제조에는 강제적인 힘으로 에멀전을 만드는 기계적인 방법과 계면화학적 성질을 이용하여 유화시키는 두 가지 방법, 그리고 이 두 가지를 병용하는 방법이 있다. 계면화학적 성질을 이용하여 에멀전을 제조하는 방법으로 1965년 Becher는 유화제의 첨가 방법에 따라 ① agent-in-oil법, ② agent-in-water법, ③ 비누화(Nascent soap(in situ))법, ④ 교호 첨가(alternative addition)법 등으로 분류하였다[1]. 따라서 본 연구에서는 agent-in-oil법[2]을 이용한 반전유화법[3,4]으로 O/W 에멀전을 제조하였다. 만들어진 마이크로 에멀전이나 일반적인 에멀전의 경우에 그 안정성과 에멀전이 공기 중에서 젤화되는 현상을 늦추거나 줄이기 위한 방안은 실제 산업 분야에서 아주 중요한 문제가 되고 있다. 본 연구에서는 에멀전의 zeta-potential 및 유화입자 크기를 측정하였으며, 이것을 통해서 유화물의 안정성과 그 흡착특성에 관하여 조사하였다.

#### 실험

##### 1. 요약

분산상으로는 Methoxy terminated poly(dimethyl-co-methyl amino) siloxane (Q<sub>2</sub>-8630, Dow Corning Co.), Hydroxy terminated poly(dimethyl-co-methyl

amino) siloxane(TCX-2111H, Dow Corning Co.), 그리고 Methyl terminated poly(dimethyl-co-methyl amino) siloxane(SF-8417, Dow Corning Co.)을 연속 상으로는 2차 증류한 이온 교환수를 사용하였다. 또한 유화제로는 7-oxyethylene tridecyl ether (Lutensol 7, BASF Co ; TDE 7, Hannong Chem. Co.)와 5-oxyethylene lauryl ether (LE-5, Hannong Chem. Co.)를 사용하였다.

## 2. 에멀전의 제조

실온에서 먼저 비커에 순수한 실리콘 오일  $xg$ 을 넣고 여기에 유화제인 계면활성제를 실리콘 오일량의 약 30-70% 더하여 교반하였다. 오일에 유화제가 균일하게 분산될 때까지 교반한 후, 1차로 liquid crystalline phase가 되도록 물을 첨가하여 교반하면서 W/O 에멀전을 제조하였다. 그리고 2차로 나머지 물을 서서히 첨가하면서 W/O 에멀전을 O/W 에멀전으로 반전시킨 후 충분한 교반을 통하여 균일한 에멀전이 되도록 하였다. 그리고 에멀전의 안정성을 높이기 위하여 10% acetic acid를 첨가하여 교반시켜주면서 최종 에멀전을 제조하였다.

## 3. zeta-potential과 입자 크기의 측정

제조된 에멀전의 zeta-potential과 유화 입자 크기의 측정은 dynamic scattering방법의 ZetaSizer 4 (Malvern Instruments, England)를 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

섬유의 마무리 가공재 중에서 가장 널리 사용되고 있는 실리콘 유연제는 실리콘 오일을 유화제로서 물과 함께 유화한 후, 균일하게 교반함으로써 손쉽게 얻어진다. 매우 미세한 분산 방울들로 구성된 안정화된 에멀전은 중력과 같이 약한 힘에 의해서는 좀처럼 상분리가 일어나지 않으나, 에멀전을 구성하는 두 상의 비중이 현저히 차이가 나고 분산상의 방울 직경이 수  $\mu m$  정도로 클 경우에는 중력에 의해서도 자발적으로 상분리가 일어난다. 일반적으로 에멀전의 파괴는 creaming, 응집(flocculation), 합일(coalescence), 그리고 유화의 파괴의 순서로 진행된다. 콜로이드 분산상의 안정성은 인접하는 입자간의 상호 작용력에 의하여 응집(flocculation)이 일어나기 때문에 깨어진다. 분산 입자끼리의 응집은 흐름이 없는 무한 공간에서는 정전기 힘, van der Waals 힘을 비롯한 콜로이드 힘과 브라운 확산에 의하여 지배받는다. 평형 상태에서 입자간에 작용하는 에너지는 DLVO 이론에 의하면 전기 이중층에 의한 에너지의 van der Waals force의 합으로 표현된다. 분산 입자의 안정성을 높이기 위해서는 ① 분산상과 연속상의 비중차가 작도록 하거나, ②연속상의 점도를 높이거나, 또는 ③ microemulsion과 같이 유화 입자의 크기를 작게 해야만 한다. 그런데 ①과 ②의 조건은 고정되어 지므로 조절이 불가능한 반면, 유화 입자의 크기를 조절하는 것은 여러 가지 방법으로 가능하다. 그러므로 보다 더 균일하고 미세한 에멀전을 제조하도록 하여야 할 것이다.

Fig. 1.은 HOT, MOT, MT의 세가지 실리콘 오일에 대하여 유화제의 양에 따

큰 zeta-potential을 나타낸 것이다. 역시 유화제의 양이 증가할 때 유화입자 크기와 마찬가지로 zeta-potential이 감소하였는데 그림 1과 연관해서 살펴보면 유화제의 양이 증가함에 따라 에멀전은 마이크로 에멀전 영역을 지나 점점 가용화 되고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 HOT, MOT, MT의 세가지 실리콘 오일에 대하여 유화제의 양에 따른 유화입자의 크기를 나타낸 것이다. 유화제의 양은 실리콘 오일에 대한 무게 %농도이다. 유화제의 양이 증가 되면서 세 오일 모두 입자크기가 감소하였다.

Fig. 3은 HOT, MOT, MT 에멀전에 대하여 유화제의 농도가 50% 일 때, 1가 전해질인 LiCl의 양에 따른 zeta-potential의 변화를 나타낸 것이다. 앞의 Fig. 3과 비슷한 경향을 보이는데, 이것도 역시 저농도의 전해질 용액에서 부분적인 전하밀도의 증가에 따라 zeta-potential도 증가 하였다가 고농도의 전해질 용액에서는 감소하였다.

Fig. 4는 HOT, MOT, MT 에멀전에 대하여 유화제의 농도가 50%일 때, 1가의 전해질인 LiCl의 양에 따른 유화입자의 크기를 나타낸 것이다. 그런데 여기서는 전해질이 첨가되지 않은 경우보다는 약간 첨가된 0.001mol과 0.003mol 부근에서 전하밀도의 증가에 따라 유화입자 크기가 증가하였고, 다시 전해질의 농도가 증가하면서 유화입자의 크기가 감소하게 되나 0.05mol이상의 농도에서는 유화입자의 크기에 별다른 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

## 참고문헌

1. 福田肇, : 加工技術, 28(7), 44(1993).
2. KAIST, : "Emulsion Technologies and Surface Active Agents", 237, KAIST(1993).
3. P. Becher, : "Emulsion: Theory and Practice", 267, Reinhold Publishing, New York(1965).
4. H. Sagitani, : *J. Am Oil Soc.*, 58, 738(1981).
5. T. J. Lin, H. Kurihara and H. Ohta, : *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 24, 797,(1973).
6. T. J. Lin, H. Kurihara and H. Ohta, *ibid*, 26, 121(1975).
7. P. Becher, : "Encyclopedia of Emulsion Technology VIII", 5, Narcel Dekker, New York(1988)
8. P. C. Hiemenaz, : "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 710, Marcel Dekker, New York(1986)
9. C. S. Hirtzel and R. Rajagopalan, : "Colloidal Phenomena", 84, Noyes Publications, New Jersey(1985)
10. KAIST, : "Colloidal Dispersion Technology and Surfactants", 195, KAIST(1994)

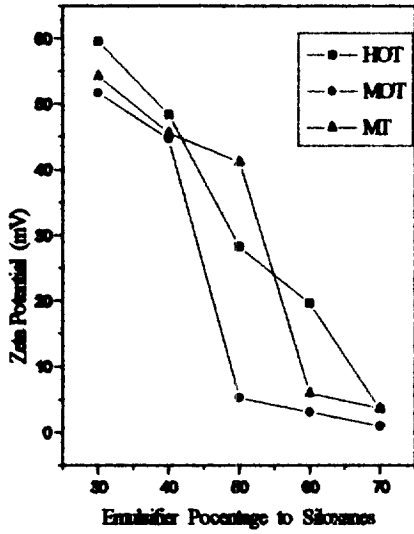


Fig. 1. Zeta Potential with Emulsifier Added

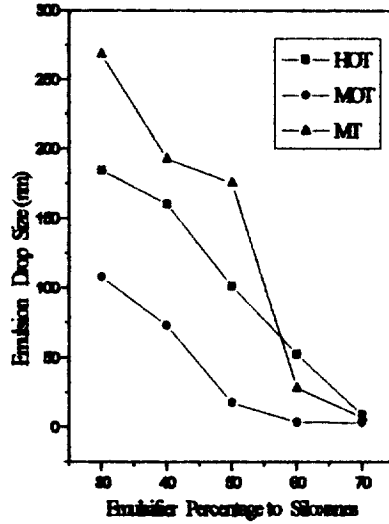


Fig. 2. Emulsion Drop Size with Emulsifier Added

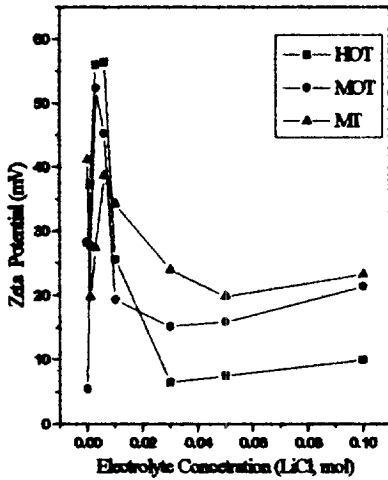


Fig. 3. Zeta Potential with Amount of Electrolyte Added

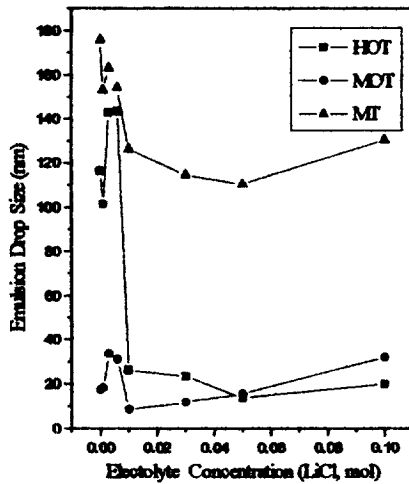


Fig. 4. Emulsion Drop Size with Amount of Electrolyte Added