

아미노 변성 폴리실록산의 유화 특성

하윤식·서무룡^{*}·이정경^{*}·박경일^{*}·장윤호
인하대학교 화학공학과·진주보건대학교 보건행정학과·경상대학교 화학과
(1998년 8월 24일 접수)

Characterization of Emulsion Properties for Modified Amino Polysiloxanes

Youn-Shick Ha, Moo-Lyong Seo^{*}, Jung-Kyung Lee^{*}
Kyeong-II Park^{*}, and Yoon-Ho Chang

Dept. of Chemical Eng., Inha Univ., Inchun, 420-751, Korea

^{*}Dept. of Health & Administration, Chinju Health College, Chinju, 660-757, Korea

^{*}Dept. of Chem., Gyeongsang National Univ., Chinju, 660-701, Korea

(Manuscript received 24 August 1998)

Silicone oil has organic and inorganic properties, and its skeleton is polysiloxane bonding that silicon is bonded hydrogen or organic group. Silicone compounds are very smooth and lubricant properties by low surface tension, low temperature dependence, and nonadhesive properties. Because of these properties, silicone compounds are used as many parts of chemicals, softener, smooth and lubricant agents, water-repellent agent, and defoaming agent, etc. Emulsion was prepared with the inversion emulsification method which adopted the agent-in-oil method dissolving the polyoxyethylene(7) tridecyl ether(HLB 12.2) into methoxy terminated poly(dimethyl-co-methyl amino) siloxane and hydroxy terminated poly(dimethyl-co-methyl amino) siloxane in water. At this time, processed emulsion was almost microemulsion. When ratio of emulsifier increases, emulsion is stable because microemulsion is solubilized by emulsion drop size and zeta-potential are decreased. But, when amount of electrolyte is increase, emulsion became unstable because emulsion drop size is increased.

Key words : emulsion properties, modified amino polysiloxanes

1. 서 론

실리콘은 건축, 전기·전자, 자동차, 식품, 섬유, 제지, 플라스틱 산업 등 거의 모든 산업 분야에서 유용하게 사용되고 있다. Silicon과 silicone은 두 용어의 뜻이 언뜻 보기에는 같은 것으로 생각되나 silicon은 주기율표상의 규소원소를 뜻하고, silicone은 유기기를 함유한 폴리머를 통칭한다. 실리콘은 1823년 스웨덴의 화학자 Berzelius가 실리콘의 모체인 규소를 처음으로 분리하여 다시 SiCl₄를 합성함으로서 그 출발을 찾을 수 있으며, 1863년 Friedel과 Crafts는 SiCl₄와 Zn(C₂H₅)₄를 사용하여 Si(C₂H₅)₄를 만든 이후 다수의 유기규소화합물이 Ladenburg등에 의해 합성되었다. Ladenburg는 (C₂H₅)₂SiCl₂의 가수분해·탈수생성물은 케톤과 유사한 구조이 실리콘으로 보여 이것을 실리콘(silicone) 또는 실리논이라고 명명하였다. 그러나 1905년 Dilthey는 탈수생성물은 silico-ketone이 아닌 환상인 것으로 밝혀내고 silicone이라는 명칭은 그 후 siloxane을 나타내기 위해 사용하게 되었다. 1916년부터 Stock은 실란 및 폴리실란

을 합성하여 수소화 규소화학의 토대를 마련하였다. 실리콘의 공업적 생산은 1943년 미국의 Dow Corning사에서 처음으로 시작되었고, 그후 General Electric사와 일본의 신월화학공업(주)에서 공업화됨으로서 널리 이용되어 왔다¹⁾.

이와 같이 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 높은 안정성을 갖는다²⁾.

또한 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. 이러한 특성에 의하여 분자는 서로 가까이 다가가는 것이 힘들게 된다. 즉, 분자간의 거리가 멀어지기 때문에 분자간 인력이 작

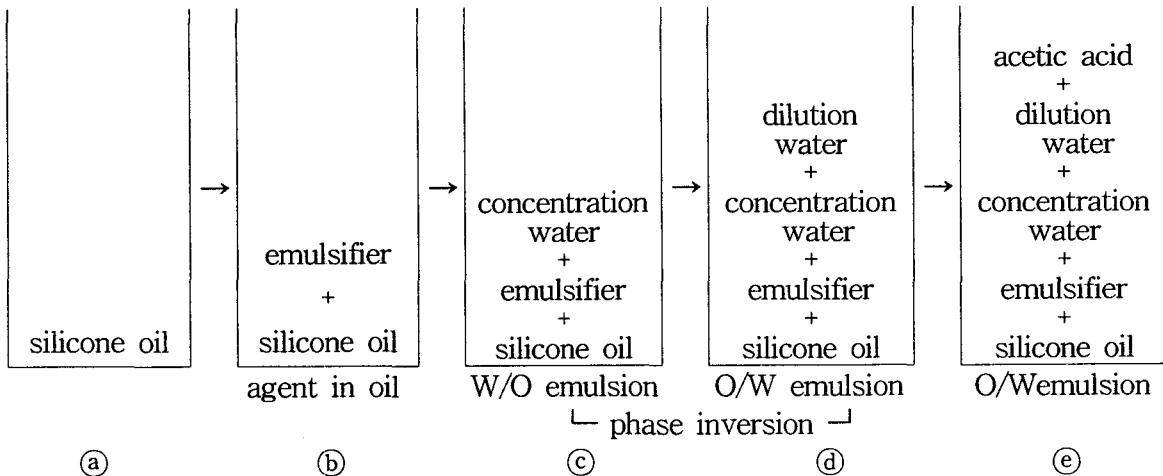


Fig. 1. Emulsion manufacture process by agent-in-oil method and phase inversion method.

아지게 된다.

그리고 실리콘의 이러한 특성을 더욱 발전시켜 dimethyl (poly)siloxane의 측쇄 또는 말단에 반응성의 amine기를 도입하였고, 그 결과 표면에너지 및 임계界面장력이 낮아져서 단분자층의 마찰계수는 더욱 감소하게 되었다. 이와 같은 특성으로 말미암아 아미노 변성 실리콘은 뛰어난 유연성을 나타내게 되어 섬유용 유연제로 가장 널리 이용되고 있다.

일반적으로 에멀젼의 제조에는 colloid mill, homogenizer, 또는 homomixer 등을 이용하여 강제적인 힘으로 에멀젼을 만드는 기계적인 방법과 계면화학적 성질을 이용하여 유화시키는 두 가지 방법, 그리고 이 두 가지를 병용하는 방법이 있다. 계면화학적 성질을 이용하여 에멀젼을 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 분류하였다³⁾. 따라서 본 연구에서는 미세하고 균일한 에멀젼을 만드는데 유효하다고 알려진 계면화학적 방법 가운데 agent-in-oil법^{4,5)}과 더불어 반전유화법⁶⁾으로 O/W 에멀젼을 제조하였다.

본 연구에서 제조한 아미노 변성 실리콘 에멀젼은 주로 입자크기가 $0.1\sim0.4\mu\text{m}$ 이하의 미니 에멀젼과 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 마이크로 에멀젼으로서 무색 투명하거나 약간의 푸른색을 띠는 투명 액체이다. 일반적으로 에멀젼의 경우에는 상 안정성과 에멀젼이 공기 중에서 결화되는 현상을 늦추거나 줄이기 위한 방안이 실제 산업분야에서 매우 중요한 문제로서 다양한 각도로 연구되고 있다.

그러므로, 본 연구에서는 에멀젼의 상안정성을 높일 수 있는 방안과 공기중에서의 결화 현상을 늦추기 위한 방안을 모색하기 위한 하나의 방편으로 첨가하는 유화제의 양을 변화시키거나 전해질의 양을 조절하면서 에멀젼의 제타전위 및 유화 입자 크기를 측정하였다. 또한 제조된 에멀젼의 pH에 따른 제타전위와 유화 입자 크기를 측정하였다. 따라서 본 연구에서는 아미노 벼섯 실리

콘오일을 사용하여 다양한 변수로 에멀젼을 제조하면서 제조된 에멀젼의 유화 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시약

아미노 변성 실리콘 오일 계통의 분산상으로는 Methoxy terminated poly(dimethyl-co-methyl amino) siloxane(Q₂-8630, Dow Corning Co.; 이하 MOT)와 Hydroxy terminated poly(dimethyl-co-methyl amino) siloxane(TCX-2111H, Dow Corning Co.; 이하 HOT)을 사용하였으며, 연속상으로는 2차 중류한 이온 교환수를 사용하였다. 또한 유화제로는 polyoxyethylene tridecyl ether중에서 5~10의 ethylene oxide부가물들을 이용하여 예비실험한 후 그중 가장 유화력이 뛰어난 HLB 값이 12.2인 polyoxyethylene(7) tridecyl ether(Lutensol 7, BASF Co; TDE 7, Hannong Chem. Co.; 이하 TDE-7)를 단독으로 사용하였다. 그리고 에멀젼의 안정성을 증가시키기 위하여 CH₃COOH를 10% 용액으로 만들어 사용하였으며, 전해질에 의한 효과를 보기 위하여 LiCl, CaCl₂, Al₂(SO₄)₃을 사용하였으며, pH의 조절을 위해서는 HCl과 NaOH의 10% 용액을 만들어 사용하였다.

2.2 에멀젼의 제조

실온에서 먼저 100ml 비이커에 순수한 실리콘 오일 xg을 넣고 여기에 유화제인 비이온 계면 활성제를 실리콘 오일양에 대하여 약 30~70% 정도 첨가하여 오일과 유화제의 합한 양이 20g이 되게 하고서 교반하였다. 오일에 유화제가 균일하게 분산될 때까지 교반한 후, 1차로 liquid crystalline phase가 되도록 약 10g의 물을 첨가하여 교반하면서 W/O 에멀젼을 제조하였다. 그리고 2차로 나머지 물 70g을 서서히 첨가하면서 W/O 에멀젼을 O/W 에멀젼으로 상을 반전시킨 후 충분한 교반을 통하여 균일한 에멀젼이 되도록 하였다. 그리고 에멀젼의 안정성을 높이기 위하여 10% acetic acid를 pH

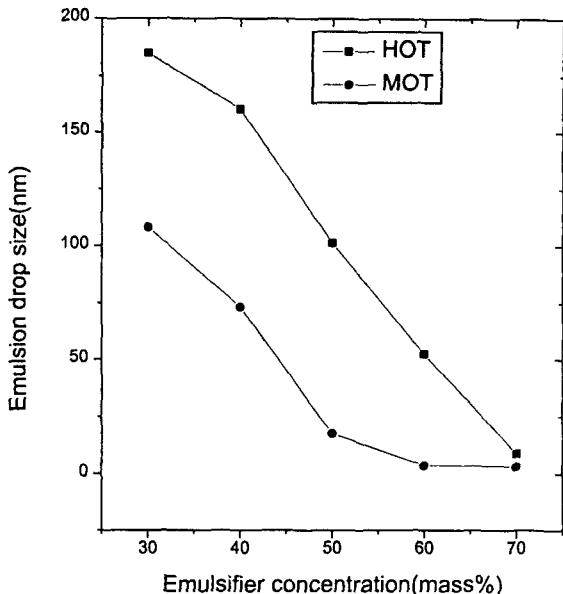


Fig. 2-a.

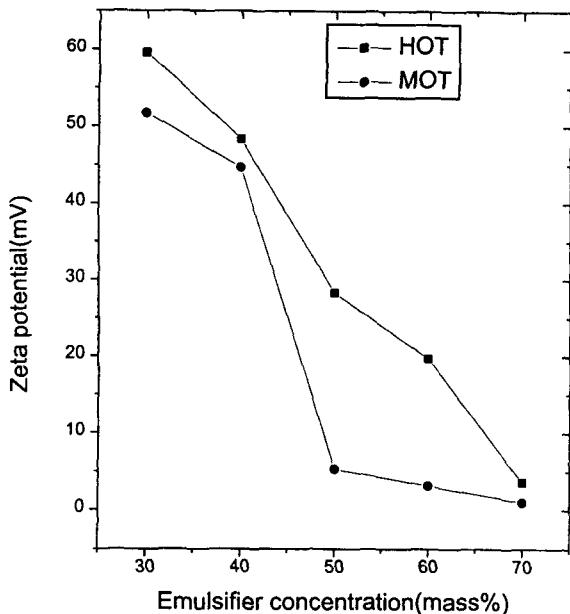


Fig. 2-b.

5가 될 때까지 첨가하면서 교반시켜 최종 에멀젼을 제조하였다. 전해질은 각각 농도별로 용액을 만든 후 연속상으로 사용하여 앞에서 에멀젼을 제조하는 방법과 동일하게 전해질 용액 에멀젼을 제조하였다. 그리고 pH에 따른 효과를 보기 위하여 각각의 pH에 해당되는 에멀젼 용액을 제조하였는데, 그것은 제조된 최종 에멀젼 용액에 HCl과 NaOH의 10% 용액을 첨가하면서 pH를 조절하였다.

2.3 제타전위 및 유화 입자 크기의 측정

반전유화법으로 제조된 에멀젼에 대하여 제타전위와 유화 입자 크기는 dynamic light scattering 방법⁷⁾을 이용한 Zeta Sizer Analyzer(PCS v 1.23, Malvern Instruments England)로서 측정하였다. 이 때 에멀젼의 입자가 큰 경우에는, 특히 매크로 에멀젼의 경우에는 빛이 투과하기 어려워 정확한 측정을 할 수 없기 때문에 실리콘 에멀젼을 2차증류수로서 10배 희석하여 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

섬유의 마무리 가공제 중에서 가장 널리 사용되고 있는 아미노 변성 실리콘 유연제는 실리콘 오일에 유화제를 첨가한 후 반전유화법으로서 물과 함께 유화한 후, 균일하게 교반함으로써 손쉽게 마이크로 에멀젼을 얻을 수 있다. 에멀젼은 한 액체상에 섞이지 않는 다른 액체가 매우 미세한 방울의 형태로 아주 균일하게 분산되어 있는 혼합상을 지칭한다. 매우 미세한 분산방울들로 구성된 안정화된 에멀젼은 중력과 같이 약한 힘에 의해서는 좀처럼 상분리가 일어나지 않으나, 에멀젼을 구성하는 두 상의 비중이 현저히 차이가 나고 분산상의 방울 직경이 수 μm 정도로 클 경우에는 중력에 의해서도 자발

적으로 상분리가 일어난다. 일반적으로 에멀젼의 파괴는 크리밍(creaming), 응집(flocculation), 합일(coalescence), 그리고 유화의 파괴의 순서로 진행된다. 콜로이드 분산상의 안정성은 인접하는 입자간의 상호작용력에 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 이론⁸⁾에 의하면 전기 이중층에 의한 에너지의 van der Waals force의 합으로 표현된다. 다시 말하면, 용액 내에서 입자들이 접근할 때 발생하는 에너지 변화는 입자간 거리에 따라 변하는 van der Waals force와 입자 표면의 전기 이중층의 중첩(overlap)에 따른 반발력의 합으로 전체 상호작용 에너지를 표시한다. 분산 입자의 응집을 지배하는 정전기 에너지는 서로 반발하는 것으로 전해질의 농도에 영향을 받으며⁹⁾, 이는 제타전위가 전해질 농도의 증가에 따라 감소하는데 기인한다¹⁰⁾. 따라서 분산 입자의 안정성을 높이기 위해서는 ① 분산상과 연속상의 비중차가 적도록 하거나, ② 연속상의 점도를 높이거나, 또는 ③ 마이크로 에멀젼과 같이 유화 입자의 크기를 작게 해야만 한다. 그런데 ①과 ②의 조건은 고정되어지므로 조절이 불가능한 반면, 유화 입자의 크기를 조절하는 것은 여러 가지 방법으로 가능하다. 그러므로 보다 더 균일하고 미세한 에멀젼을 제조하도록 하여야 할 것이다¹¹⁾.

이와 같이 제조한 실리콘 에멀젼은 미세하고 균일한 상태를 갖게 되는데 본 연구에서는 그 안정성을 판단할 수 있는 중요한 요소들 가운데 제타전위와 유화입자의 크기를 dynamic light scattering 방법을 이용한 Zeta Sizer Analyzer로서 각각 측정하였다. 또한 전해질의 첨

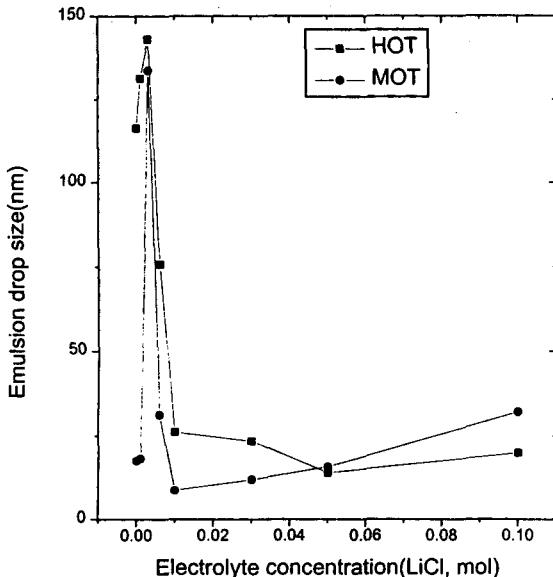


Fig. 3-a.

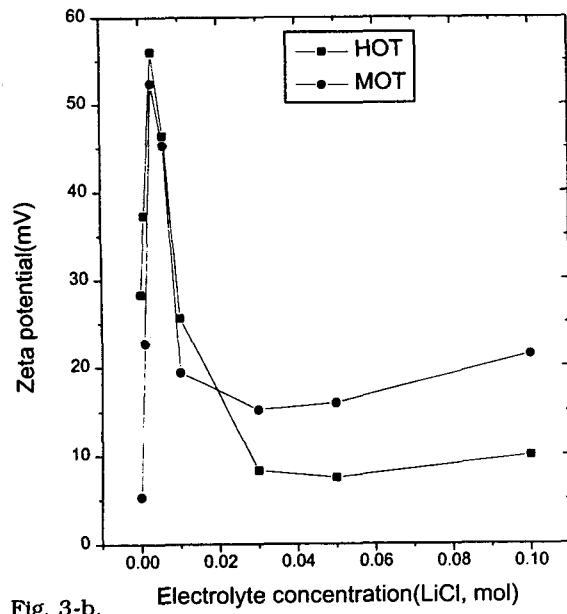


Fig. 3-b.

가에 따라 유화 입자 크기와 제타전위의 변화를 살펴보았다.

3.1 유화제의 양에 따른 유화특성

먼저 Fig. 2-a는 HOT와 MOT 실리콘 오일에 대하여 유화제의 양을 변화시킴에 따라 유화입자의 크기가 변화한다는 것을 나타내고 있는데, 이때 첨가된 유화제의 양은 실리콘 오일에 대한 무게 %농도이다. 유화제의 양이 증가 되면서 HOT와 MOT 모두 입자크기가 감소하였다. 왜냐하면 유화제의 양이 증가함에 따라 실리콘 오일에 대한 유화능이 증가하게 되고 따라서 좀더 미세한 에멀젼이 만들어지게 되며, 점점 더 유화입자의 크기는 줄어들어 결국 열역학적으로 안정한 가용화상태로 변화하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 2-b는 첨가되어지는 유화제의 양에 따른 제타전위를 나타낸 것이다. 유화제의 양이 증가할 때 유화입자 크기와 마찬가지로 제타전위가 감소하였다. Fig. 2-a와 연관해서 살펴보면, 유화제의 양이 증가함에 따라 변성아미노 변성실리콘 오일의 아민기에 의한 (+) 제타전위가 증가된 유화제의 비이온성에 의해서 줄어들게 되고, 결국 제타전위가 거의 0에 가까운 것으로 보아 에멀젼은 마이크로 에멀젼 영역을 지나 점점 가용화 되고 있다는 것으로 판단된다.

3.2 전해질에 따른 유화특성

Fig. 3-a는 HOT와 MOT에 대하여 유화제의 농도가 50%일 때, 1가의 전해질인 LiCl의 양에 따른 유화입자의 크기를 나타낸 것이다. 그런데 여기서는 전해질이 첨가되지 않은 경우보다는 약간 첨가된 0.001 mol과 0.003mol 부근에서 전하밀도의 증가에 따라 유화입자 크기가 증가하였고, 다시 전해질의 농도가 증가하면서 유

화입자의 크기가 감소하게 되나 0.05 mol 이상의 농도에서는 유화입자의 크기에 별다른 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3-b는 HOT와 MOT 실리콘 오일에 대하여 유화제의 농도가 50% 일 때, 1가 전해질인 LiCl의 양에 따른 제타전위의 변화를 나타낸 것이다. 앞의 Fig. 3-a와 비슷한 경향을 보이는데, 이것도 역시 저농도의 전해질 용액에서 부분적인 전하밀도의 증가에 따라 제타전위도 증가 하다가 고농도의 전해질 용액에서는 감소하였다.

Fig. 4-a는 HOT와 MOT 에멀젼에 대하여 유화제의 농도가 50%일 때, 2가 전해질인 CaCl_2 의 양에 따른 유화입자크기를 나타낸 것이다. 그런데 여기서는 전해질이 첨가되지 않은 경우보다는 약간 첨가된 저농도에서 전하밀도의 증가에 따라 유화입자의 크기가 증가하였고, 다시 전해질의 농도가 증가하면서 크기도 감소하다가 0.03 mol 이사의 농도에서는 유화입자의 크기가 다시 증가하였다.

Fig. 4-b는 HOT와 MOT 에멀젼에 대하여 유화제의 농도가 50% 일 때, 2가 전해질인 CaCl_2 의 양에 따른 제타전위의 변화를 나타낸 것이다. 이 경우에는 저농도에서 제타전위가 증가한 후 계속 감소함을 알 수 있다. Fig. 4-a와 Fig. 4-b를 바탕으로 살펴보면 전해질의 농도가 증가할 때 2가 전해질의 경우에는 stern layer가 더욱 compact해지기 때문에 제타전위는 감소하게 되고 아울러 입자간 반발력이 줄어 유화입자크기는 증가하게 된다.

Fig. 5-a는 HOT와 MOT 에멀젼에 대하여 유화제의 농도가 50% 일 때, 3가 전해질인 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 양에 따른 유화입자 크기를 나타낸 것이다. 그런데 여기서도 전해질이 첨가되지 않은 경우보다는 약간 첨가된 저농도에서 전하밀도의 증가에 따라 입자크기가 증가하였고, 다

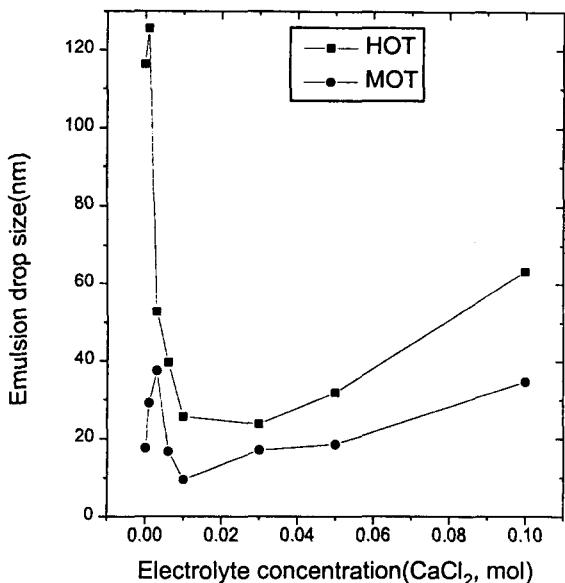


Fig. 4-a.

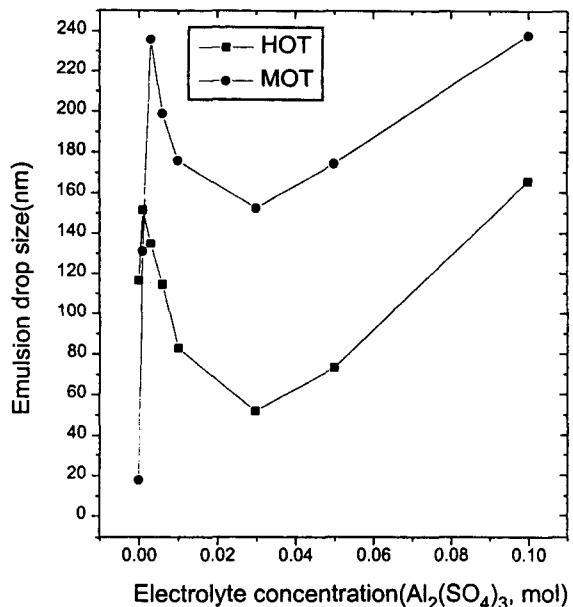


Fig. 5-a.

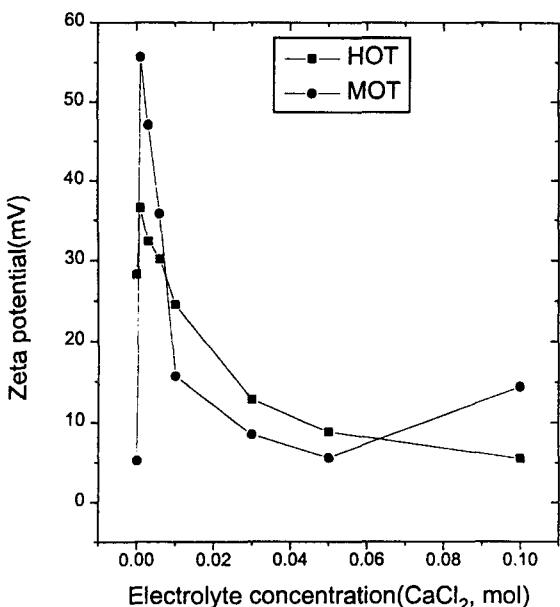


Fig. 4-b.

시 전해질의 농도가 증가하면서 크기도 감소하다가 0.03 mol 이상의 농도에서는 유화입자의 크기가 다시 증가하였다.

Fig. 5-b는 HOT와 MOT 에멀젼에 대하여 유화제의 농도가 50% 일 때, 3가 전해질인 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 양에 따른 제타전위의 변화를 나타낸 것이다. 전해질의 농도가 0.05 mol 이상에서는 stern layer가 매우 두터워져 유화입자간 반발력이 줄어들고 제타전위가 감소하게 되므로 아주 불안정한 유화상태임을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 2가 전해질인 CaCl_2 와 비슷한 양상으로 보이며,

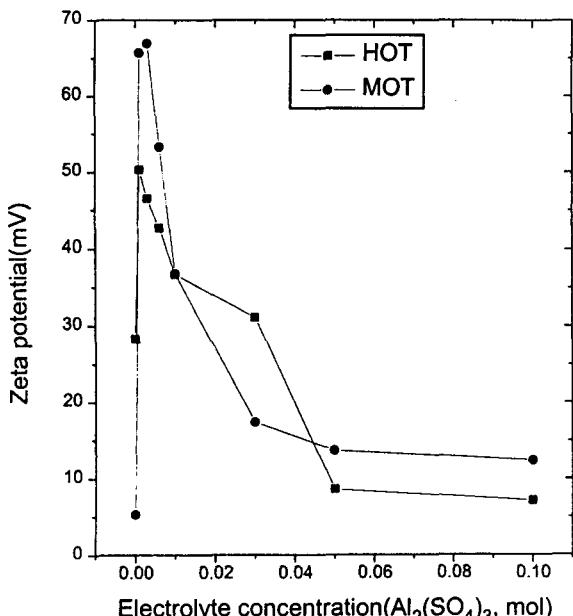


Fig. 5-b.

분자량이 더 큰 3가 전해질의 경우가 전해질의 농도가 증가함에 따른 유화 입자 크기가 더 큰 것을 알 수 있다. 또한 이상과 같은 결과로 부터 고농도의 전해질에서는 곧 응집이 일어날 것으로 예측되어진다.

3.3 pH에 따른 유화특성

Fig. 6-a는 HOT와 MOT 에멀젼에 대하여 pH에 따른 유화입자의 크기를 나타낸 것이다. pH가 3에서 9까지 증가할 때, 유화 입자 크기가 증가함을 알 수 있는데

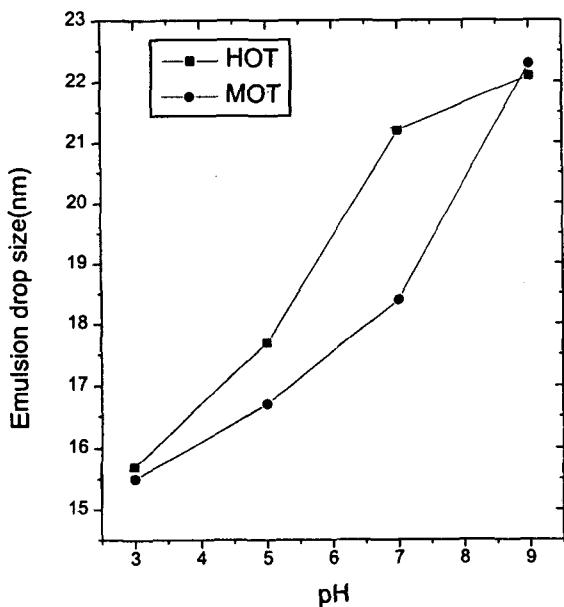


Fig. 6-a.

pH가 알칼리 상태에서는 stern층이 더욱 두터워져 반발력보다 인력이 증가하기 때문에 판단된다.

Fig. 6-b는 HOT와 MOT 에멀젼에 대하여 pH의 변화에 따른 제타전위의 변화를 나타낸 것인데, pH 5에서 제타전위가 가장 큰 것으로 보아 가장 안정한 상태로 판단되며, pH 9 부근에서 유화 입자 크기가 가장 큰데 반해 제타전위가 가장 낮은 것으로 보아 불안정한 에멀젼 상태인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본연구에서는 아미노 변성 실리콘 오일을 유화제 TDE-7(polyoxyethylene(7) tridecyl ether)로서 반전유화법을 이용하여 에멀젼을 만든 후 dynamic light scattering 장치를 이용하여 유화 입자 크기와 제타전위를 측정하고 검토하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 유화제의 양이 증가될 때 유화 입자 크기와 제타전위가 모두 감소하였는데, 이것은 에멀젼이 마이크로 에멀젼 영역을 지나 점점 가용화되어짐을 알 수 있다.

2) 1가 전해질은 극히 저농도에서 가장 큰 유화 입자 크기와 제타전위를 갖는데 이것은 전하밀도의 증가에 기인되는 것으로 보여지며 점점 농도가 증가되면서 유화 입자 크기와 제타전위가 급격히 감소하여 전해질 농도가 0.01mole 이상에서는 유화 입자 크기에 별다른 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

3) 2가 및 3가 전해질의 경우에도 낮은 전해질 농도에서는 1가 전해질과 유사한 양상을 보이나 점점 농도가 증가하면서 유화 입자 크기는 증가하나 제타 전위는 감소하는 양상을 나타낸다. 이것은 분자의 크기가 큰 2가 및 3가 전해질이 stern층을 더욱 compact하게 만들어 반발력이 감소하여 유화 입자 크기는 증가하고 제

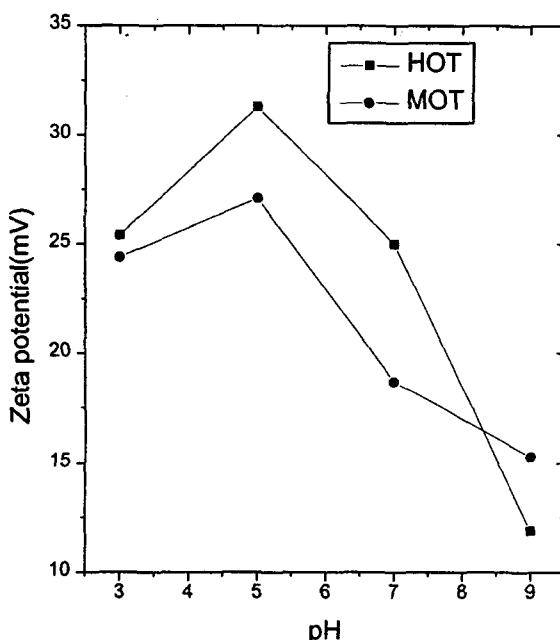


Fig. 6-b.

타전위가 감소하게 된다. 이것으로 볼 때 에멀젼 내부에서 입자간의 응집이 일어나고 있음을 알 수 있다.

4) pH가 증가하면 유화 입자 크기는 증가하고 제타전위는 감소하는 경향을 나타내었는데 이것도 stern층을 더욱 compact하게 만들어 반발력이 감소하여 유화 입자 크기는 증가하지만 제타전위는 감소하게 된다. 여기서도 역시 에멀젼 내부에서 입자간의 응집이 일어나고 있음을 알 수 있다.

본연구에서 나타난 실험결과를 바탕으로 유화 입자 크기가 작아지면 섬유에 대한 흡착시 비표면적이 크지고 흡착량도 증가하기 때문에 동일한 농도를 사용하더라도 섬유의 유연성은 증가할 것으로 판단된다. 또한 유화 입자 크기는 감소하고 제타전위가 증가하게 되면 입자간의 반발력이 증가하기 때문에 더욱 안정한 에멀젼을 만들 수 있을 것으로 판단된다. 그밖에도 유화제의 양을 충분히 조절하여 열역학적으로 안정한 마이크로 에멀젼을 만드는 것도 에멀젼의 안정성을 증가시키게 될 것이다.

참 고 문 헌

- 1) 김홍재, 1994, 규소수지, 대광서림, 19~26
- 2) 동양실리콘(주), 1992, 실리콘과 그 응용, 충무문화사, 27~28.
- 3) Becher, P., 1965, Emulsion: Theory and Practice, Reinhold Publishing, New York, 267.
- 4) Lin, T.J., H. Kurihara and H. Ohta, 1973, J. Soc. Cosmet. Chem., 24, 797.
- 5) Lin, T.J., H. Kurihara and H. Ohta, 1975, J. Soc. Cosmet. Chem., 26, 121.
- 6) Sagitani, H., 1981, J. Am Oil Soc., 58, 738.

아미노 변성 폴리실록산의 유화 특성

- 7) Berne, B.J. and Percora, R., 1976, Dynamic Light Scattering, Wiley-Interscience.
- 8) Hiemenaz, P.C., 1986, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, 710.
- 9) Hirtzel, C.S. and R. Rajagopalan, 1985, Colloidal Phenomena, Noyes Publications, 84.
- 10) 양승만, 1994, 콜로이드 분산기술과 계면활성제; 입자의 안정화, KAIST, 195.
- 11) 日高 徹, 1991, 食品用乳化剤, 辛書房, 2, 85.