

저기포성 실리콘 계면활성제의 합성

손현구 · 정노희[†]

충북대학교 공과대학 화학공학부 공업화학전공
(2007년 12월 19일 접수 ; 2008년 6월 9일 채택)

Synthesis of Silicone Surfactant for Antifoamer

Hyun-Gu Son · Noh-Hee Jeong[†]

*Department of Industrial Engineering Chemistry, College of Engineering,
Chungbuk National University Cheong-ju 361-763, Korea
(Received December 19, 2007 ; Accepted June 9, 2008)*

Abstract: The hydrosilylation is an addition reaction of Si-H bond to unsaturated double bonds, which provides a convenient mechanism to synthesize poly(dimethylsiloxane-co-methylsiloxane) copolymer having siloxy units in polymer backbone. In this study, Poly(dimethylsiloxane-co-methylsiloxane) copolymer was synthesized through the polymerization reaction of cyclopentasiloxane with poly(methyl-hydrogen) siloxane. Silicone-hydrogen functional group of the poly(dimethylsiloxane-co-methylsiloxane) copolymer was substituted to the alkyl groups by hydrosilylation. And their structure was analyzed with FT-IR, H-NMR and GPC instruments, respectively. Surface tension of the synthetic compounds is increased from 22dyne/cm to 25dyne/cm according to increase additional EO moles. The cmc which was evaluated by surface tension was ranged 10^{-5} to 10^{-4} mol/L and it was decreased according to increase of dimethyl siloxyl content. HLB number of these surfactants was evaluated 9.5 to 11.5 range. These silicone surfactants is applied to self-emulsifier defoamer and personal care products as surface tension depressant, emulsifier, foam control agent.

Keywords : silicone surfactant, hydrosilylation, copolymer, defoamer, cyclopentasiloxane.

1. 서론

실리콘계 계면활성제는 1956년 미국의 Union Carbide사에 의하여 개발되었다[1]. 일반적으로 실리콘 화합물은 발수성기 및 소수성기만을 가지고 있다. 그러나 실리콘계면활성제는 친수성

기를 가진 치환기가 도입되어야 한다. 이론적으로 소수성 성분과 친수성 성분이 가수분해되어 Si-O-C결합으로 공중합되는 것과 가수분해되지 않고 Si-C결합으로 공중합되는 두 가지 유형으로 대별된다. 실리콘계 계면활성제는 폴리우레탄 합성에 소포제나 정포제로서 이용되기 시작하였고 오늘날 섬유염색공업·의약품 및 화장품 공업에 이르기까지 신소재로 개발되었고, 응용성 검토가 많은 것으로 되어 있다[2,

[†]주저자 (e-mail : nhjeong@cbucc.chungbuk.ac.kr)

3]. 기타 Dow Corning사, Toshiba사에서도 여러 유형의 것이 개발되어 공업적으로 응용되고 있으며, 실리콘 계면활성제의 합성 및 특성에 관한 많은 연구가 진행되면서 새로운 소재에 대한 연구개발도 진행되고 있다[4, 5].

유기 규소화합물을 합성하는 반응중의 하나가 수소 규소화 반응(hydrosilation)이다. 이 반응은 탄소-탄소, 탄소-산소, 탄소-질소의 이중결합 또는 탄소-탄소 삼중결합 등과 같은 다중결합에 Si-H화합물을 부가시키는 방법을 말한다[6]. 수소 규소화 반응은 산-염기 촉매를 사용하여 반응을 시키면 보다 효과적인 것으로 알려져 있다[7]. 1957년 J. L. Speier는 촉매로 헥사클로로플라타닉산을 사용했을 때 온화한 조건에서 쉽게 수소 규소화 반응이 일어나는 것을 발견하였다[8]. 이 반응은 유기 관능기를 갖는 규소화합물의 단위체 합성, 실리콘 고분자의 가교반응, 실리콘 고분자와 유기 고분자를 연결시켜 공중합체를 합성하는 반응 등으로 고분자산업분야에 널리 사용되고 있다. 특히 실리콘 화합물은 다른 화합물에 비하여 내열성, 내한성, 내후성 및 전기절연성 등이 우수하여 최근에는 산업분야의 중요한 재료로도 각광을 받고 있다. 본 연구에서는 환상의 구조를 갖는 실록산과 하이드록시 실록산을 이용하여 일정한 물비를 갖는 폴리머 유형의 폴리 메틸실록산을 합성한 후, 이들과 알릴 폴리 에틸렌옥사이드와의 수소 규소화 반응에 의한 비이온성 실리콘 계면활성제를 합성하였고, 이들을 분리 정제하여 구조를 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 장치

폴리옥시에틸렌 부가형 폴리 디메틸실록산 유도체의 합성에 있어, 출발물질인 환상형 실록산, 메틸하이드로젠실록산과 촉매로 사용되는 $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, 유기용매인 톨루엔은 Aldrich(미

국) 특급시약을 사용하였고, 수소 규소화 반응을 통해 폴리디메틸실록산에 부가될 에틸렌옥사이드는 한농화성(한국)을 사용하였으며, ethyleneoxide(EO)의 부가몰수, 말단기 등은 Table 1에 표시하였다.

합성 장치(국산)는 Fig. 1에서와 같이 용량이 500ml인 반응기, 냉각기, 적하깔대기, 교반기, 온도계 등으로 구성되었으며, 기포력 측정장치는 Fig. 2와 같이 KS M 2709에 규정된 있는 기포력 측정장치를 사용하였다.

2.2. PDMS-co-PMS copolymer의 합성

Cyclopentasiloxane 55.5g(0.15mol)과 황산이 침착된 활성탄 촉매를 반응기에 넣고 가열교반하면서 메틸하이드로젠실록산 90g(0.075mol)과 hexamethyl disiloxane 2g(0.01mol)을 혼합하여 적하깔대기를 이용하여 30분에 걸쳐 투입한 후 70-75°C에서 4시간 동안 반응시켰다[9]. 그 후 상온으로 냉각시켜 사용된 촉매는 여과 제거하고, 여액을 150°C에서 3시간 동안 보관하여 휘발분을 제거하였다.

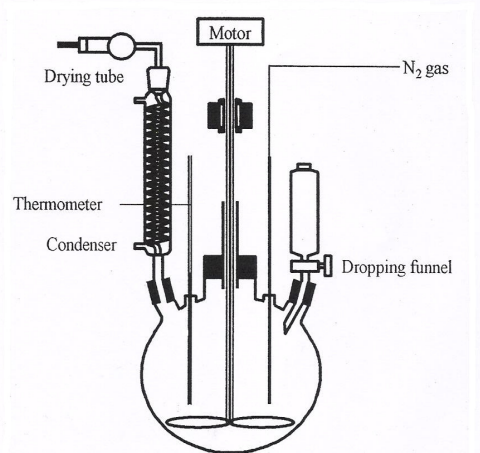


Fig. 1. Synthesis apparatus of poly

Table 1. Formula of PEO Allyl Ether

PEO allyl ether	Ethyleneoxide unit moles	Average molecular weight (Mn)
$CH_2=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_{7.6}H$	7.6	400
$CH_2=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_9H$	9	450
$CH_2=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_{12}H$	12	600

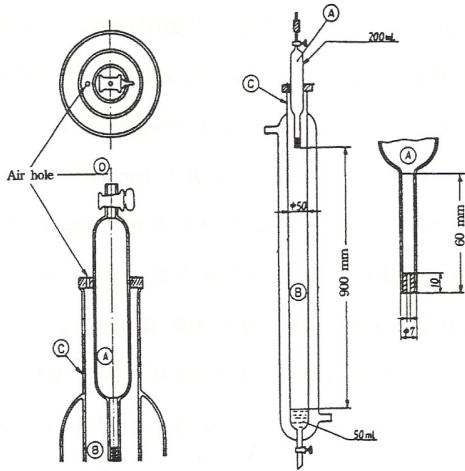


Fig. 2. Apparatus for the measurement -dimethylsiloxan derivatives. of foaming power.
 A : Foam pipet B : Foam receiver
 C : Vertical tube D : Rubber stopper

2.3. PDMS-co-(PMS-PEO) copolymer의 합성

반응기에 합성한 poly(dimethylsiloxane-co-methylsiloxane) copolymer와 톨루엔, 백금 촉매를 투입한 후 반응온도 70-75℃에서 50-60rpm으로 교반하면서 적하깔대기를 이용하여 폴리에틸렌옥사이드를 평균 1g/min 속도로 반응기에 투입하였다. 폴리에틸렌옥사이드는 폴리디메틸실록산 유도체의 수소 작용기 수를 기준으로 반응 함량을 결정하였으며, 산출된 반응량보다 10% 과량 첨가하였다. 톨루엔 투입량은 합성 반응물의 40wt%, 희석한 백금 촉매는 합성 반응물의 0.1wt%을 투입하였다. PEO 부가형 폴리디메틸실록산 유도체의 합성물에 대한 정제는 회전증발기를 이용하여 용매로 사용한 톨루엔과 미반응 폴리에틸렌옥사이드를 제거하였다.

2.3. 분석

얻어진 실리콘 계면활성제는 합성 및 합성물의 구조를 확인하기 위해 FT-IR spectrophotometer 와 ¹H-NMR spectrometer을 이용하여 분석하였다. 그리고 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 실리콘 계면활성제 합성 전후의 평균 분자량을 측

정하였다.

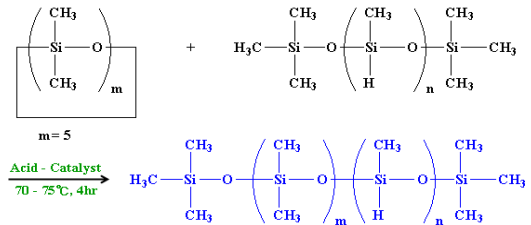


Fig. 3. Synthesis of PDMS-co-PMS

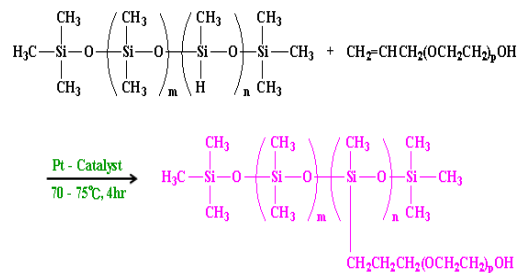


Fig. 4. Synthesis of PDMS-co-(PMS-g-PEO) copolymer copolymer

2.4. 계면물성

2.4.1. 표면장력 측정

Fig.2에서 합성한 poly[dimethylsiloxane-co-(methylsiloxane-g-polyethyleneoxide)] copolymer의 표면장력은 일정농도의 수용액을 만들어 25℃에서 표면장력계 Kaowa model NO.(CBVP-A3, 제조국명)를 사용하여 측정하였다.

이 때 사용한 백금판은 아세톤, 증류수 순으로 잘 세척하고, 알콜버너로 가열한 다음 다시 증류수로 씻은 후 건조시켜 사용하였다.

2.4.2. 기포력 및 안정도 측정

기포력 및 안정도 측정은 KS M 2709 규격에 따라 Ross-Miles법에 의한 기포력 측정장치를 사용하여, 25℃에서 각각 측정하였다[10]. 즉, 눈금이 표시되어 있는 내경 50mm, 높이 900mm의 기포력 측정장치를 수직으로 세우고 외관에 25℃의 물을 순환시켜 온도를 일정하게 유지시켰다. 그리고 Fig.2 에서 합성하여 얻은 poly[dimethylsiloxane-co-(methylsiloxane-g-

polyethyleneoxide] copolymer를 일정한 농도로 만든 시험액 50mL를 25°C로 유지하면서 내관벽으로 흐르게 한 다음 200mL 용기에 시험액을 취하여 기포력 측정장치에서 30초 동안 시험액을 떨어뜨린 다음 즉시 신속하게 거품의 높이(cm)를 측정하였다. 이와 같은 조작을 3회 반복 시행하여 평균 기포력으로 계산하였고, 5분 후의 기포 높이(cm)를 각각 측정하여 거품의 안정도로 하였다.

2.4.3. HLB의 산정

Fig.2에서 합성한 poly[dimethylsiloxane-co-(methylsiloxane-g-polyethyleneoxide)] copolymer의 HLB 가는 비이온 계면활성제의 경우 폭넓게 이용되는 Graffin 방정식으로 계산하였다[11].

$$HLB\ value = 20\left(1 - \frac{M_o}{M}\right)$$

M_o : Hydrophobic portion molecular weight

M : Total molecular weight

HLB : Hydrophilic Lipophilic Balance

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성결과

3.1.1. PDMS-co-PMS copolymer의 합성결과

시클로펜타실록산과 메틸하이드로젠실록산을 이용하여 2.1.의 방법으로 poly(dimethyl-siloxane-*o*-methylsiloxane) copolymer를 합성한 결과 m 과 n 의 값이 각각 75, 15인 중간체를 얻었으며 합성수율은 98%이상였다. 폴리디메틸실록산에 있어서 m 과 n 의 값은 최종 합성물의 물성에 많은 영향을 미치게 되는데, poly(dimethylsiloxane-*co*-methylsiloxane) copolymer는 일반적으로 사용되는 실리콘 계면활성제의 실록산 주사슬과 유사한 구조를 갖고 있음을 FT-IR 및 GPC 분석을 통하여 확인하였다.

3.1.2. PDMS-co-(PMS-PEO) copolymer의 합성결과

소수성 성분인 폴리디메틸실록산과 친수성

성분인 폴리에틸렌옥사이드를 공중합시키는 방법은 여러 가지 방법이 있으나 Si-H결합을 가진 실록산을 알릴기를 가진 폴리에틸렌옥사이드에 부가반응시켜 공중합시키는 방법이 가장 많이 활용되고 있다. 일반적으로 불포화결합에 Si-H결합을 부가시키는 반응을 수소규소화반응(hydrosilylation)이라고 하며, 이 반응에는 래디칼개시반응과 금속촉매반응이 이용되며 본 연구에서는 백금촉매(H_2PtCl_6)를 사용하여 금속촉매반응으로 합성하였는데 수소규소화반응으로 폴리메틸실록산의 methylhydrosiloxane group의 수소에 폴리에틸렌옥사이드가 그래프트 형태로 결합된다. 따라서 이 결합으로 생성된 폴리디메틸실록산 유도체는 소수성 실록산 부분과 친수성 폴리에틸렌옥사이드를 갖게 됨으로써 계면활성제의 역할을 하게 되는 것이다. 2.1의 방법으로 합성된 poly(dimethylsiloxane-*co*-methylsiloxane) copolymer($m=75$, $n=15$)와 폴리에틸렌옥사이드를 이용하여 2.2.의 방법으로 최종 합성된 poly[dimethylsiloxane-*co*-(methylsiloxane-polyethyleneoxide)] copolymer의 합성 유무 및 구조는 FT-IR, 1H -NMR 및 GPC 분석을 통하여 확인하였고 합성수율은 96%이상이었다.

3.2. 분석

3.2.1. FT-IR

PDMS-*co*-PMS copolymer과 PDMS-*co*-(PMS-PEO) copolymer의 구조를 확인하기 위한 FT-IR 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 PDMS-*co*-PMS copolymer의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면 CH stretching이 2,800-3,000 cm^{-1} 에서 강한 피크를 나타내었고, 메틸하이드로젠 실록산으로부터 도입된 Si-H bond가 2175 cm^{-1} 에서 강한 피크가 나타났으며[6], 700-1,500 cm^{-1} 에서 실록산의 주사슬의 특성을 갖는 피크가 강하게 나타났으며, 이는 중간체가 합성됨을 확인할 수 있었다[7]. 또한 PDMS-*co*-(PMS-PEO) copolymer의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면 Fig.3에서와 같이 합성된 중간체와 기본적인 구조는 같지만 폴리에틸렌옥사이드의 도입으로 인해 Si-H bond가 2175 cm^{-1} 에서 피크가 나타나지 않았으며, hydroxyl기가 3420 cm^{-1} 에서 피크가 나타남을 볼 때 PDMS-*co*-(PMS-PEO) copolymer가 합성됨을 확인할

수 있었다.

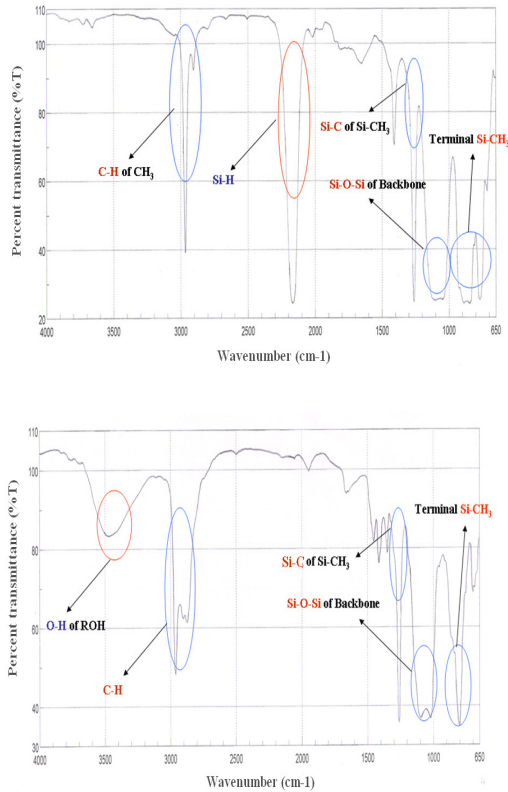


Fig. 5. FT-IR spectra of synthesized PDMS-co-PMS and PDMS-co-(PMS-PEO) copolymer.

3.1.2. ¹H-NMR

PDMS-co-(PMS-g-PEO) copolymer의 구조를 확인하기 위하여 합성물을 CDCl₃에 용해시켜 얻은 ¹H-NMR 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. δ 0~0.1 시그날은 TMS의 기준피크이고, δ 3.4~3.6 시그날은 Si에 결합된 메틸렌기의 양성자에 의해 나타났으며, δ 1.9 시그날은 히드록시기의 양성자의 피크를 나타냈다[8].

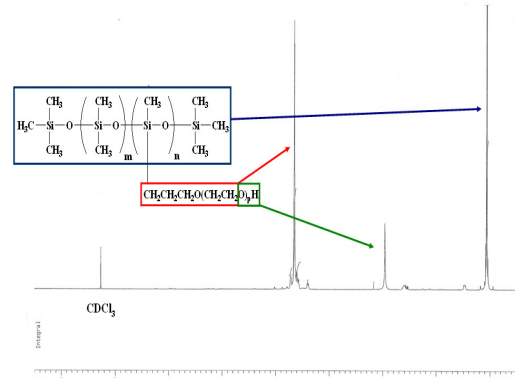


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of synthesized PDMS-co-(PMS-PEO) copolymer.

3.1.3. GPC

PDMS-co-PMS copolymer(m=75, n=15)의 GPC 결과는 분자량이 약 6,600이며, 이 중간체의 수소가 모두 치환되었을 경우 PDMS-co-(PMS-PEO) copolymer의 이론상 분자량은 중간체의 분자량 6,600과 치환된 폴리 에틸렌옥사이드의 분자량을 합한 값으로 환산할 수 있다.

3.2. 계면물성 실험 결과

3.2.1. 표면장력 측정

최종합성물의 구조적인 측면에 따라 약간의 차이는 있으나 Fig. 6에서와 같이 임계미셀농도는 대체로 10⁻⁵~10⁻⁴ mol 농도 범위 내에서 산정되었으며, 표면장력은 22~25 dyne/cm로 측정되었다. 실리콘 계면활성제의 표면장력에 영향을 주는 것으로는 실리콘 주쇄가 극성을 지녔고, 일반적인 계면활성제와는 다른 전기적인 환경 즉, C-C결합과 Si-C결합력의 차이이다. 그러나 이러한 것들은 표면장력에 미치는 영향이 적고, 가장 큰 영향은 유동성이다. 일반적인

Table 2. Mean Molecular Weight of Synthesized PDMS-co-(PMS-PEO) Copolymer

Materials	Theory molecular weight (Mn)	GPC molecular weight (Mn)
PDMS-co-(PMS-g-PEO _{7.6})	12,600	12,400
PDMS-co-(PMS-g-PEO ₉)	13,400	13,100
PDMS-co-(PMS-g-PEO ₁₂)	15,600	14,300

계면활성제는 결합각이 고정되어 있어 메틸기 같은 것이 배향을 할 때 입체적인 장애를 받지 만, 실리콘 계면활성제는 산소와 규소간의 결합 길이가 길고 로테이션 에너지가 낮으므로 유동성이 좋아 저온에서도 표면장력 저하능이 우수하다. 최종합성물의 표면장력 측정 결과 EO 부가 몰수가 증가함에 따라 표면장력이 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 주로 소수성 성질을 갖는 실록산 구조에 친수성 즉, 극성을 갖는 EO의 증가로 인해 분자간 인력이 증가되었기 때문이다.

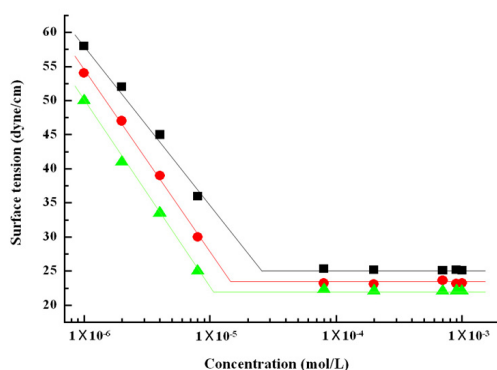


Fig. 7. Surface tension vs concentration curves of various PDMS-co-(PMS-PEO) copolymer at 25°C.

- ; PDMS-co-(PMS-PEO)₁₂
- ; PDMS-co-(PMS-PEO)₉
- ▲ ; PDMS-co-(PMS-PEO)_{7.6}

3.2.2. 기포력 및 안정도 측정

계면활성제 용액의 기포성은 계면활성제의 화학구조에 크게 의존한다. 순수한 액체는 기포를 만들지 않지만 특정한 물질이 용해된 수용액은 기포를 만들 수가 있다. 특히 일반적인 계면활성제나 고분자 물질을 용해하고 있는 액체는 보다 안정한 거품을 발생시킴으로 이 거품

을 이용해서 공업적으로 응용하고 있으며, 그의 반대 현상을 이용하기도 한다. 일반적으로 기포성을 이용하는 경우에는 고지의 세정, 탈묵, 부유선광, 폴리우레탄 수지의 발포제, 샴푸, 세정제, 치약 및 면도크림 등을 예로 들 수 있으며, 소포성을 공업적으로 응용하는 경우는 섬유정련, 염색, 유화중합의 라텍스, 도료, 발효 및 폐수처리 등이다. 계면활성제의 기포력은 알킬사슬 길이에 큰 영향을 받는데 일반적으로 음이온성 계면활성제의 탄소수가 12-16에서 대체로 기포력이 큰 것이 많지만, 비이온성 계면활성제는 이에 비해 작다. 그리고 물의 온도 변화에 따라 기포력도 크게 변한다.

본 연구에서 합성한 PDMS-co-(PMS-PEO) copolymer에 대한 기포력과 그 안정성에 대한 것은 Ross-Miles법에 의하여 25°C에서 측정하였고, 전반적으로 친수성 부분인 EO의 부가 몰수가 증가함에 따라 기포력이 우수한 것으로 나타났다. 거품의 안정성은 용액 속에 용해되어 있는 물질에 따라 크게 변하게 되는데 본 실험에서는 기포력과 기포안정성은 서로 비례적으로 나타났다.

3.2.3. 임계미셀농도와 HLB의 산정

본 연구에서 PDMS-co-(PMS-PEO) copolymer의 cmc 는 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol 농도범위 내에 있다. 이 값은 일반적인 계면활성제에 비해 낮은 값을 갖는데, 이는 실록산의 Si-O-Si 사슬이 물과의 수화성으로 인하여 분자당 계면에 점유하는 면적이 커져 미셀 회합수가 적기 때문인 것으로 생각된다. 또한 HLB 산정은 비이온 계면활성제의 경우에 폭넓게 이용되는 Graffin 방정식을 통하여 계산하였다[11]. 그 결과 Table 3에서 보는 바와 같이 에틸렌옥사이드 부가몰수에 따라 HLB값이 비례적으로 변화함을 알 수 있다. HLB는 계면활성제를 이용할 때 적당한 성질의 것을 선택하는데 필요한 중요한 지표이다. HLB가에 의해 그 계면활성제가 친수성인지 친유성인지 알 수 있다.

Table 3. cmc and HLB of Synthesized PDMS-co-(PMS-PEO) Copolymer

Materials	cmc (mol/L)	HLB value
PDMS-co-(PMS-g-PEO) _{7.6}	1.0×10^{-5}	9.5
PDMS-co-(PMS-g-PEO) ₉	1.4×10^{-5}	10.2
PDMS-co-(PMS-g-PEO) ₁₂	2.5×10^{-5}	11.5

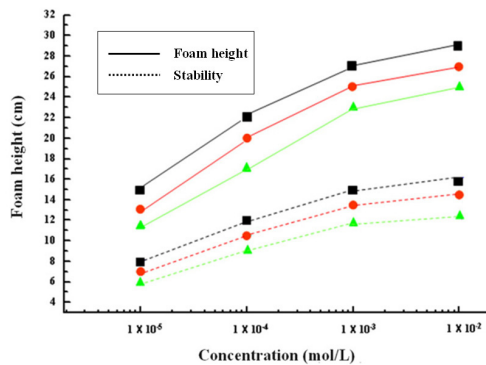


Fig. 8. Ross-Miles foam height vs concentration curves of PDMS-co-(PMS-PEO) copolymer at 25°C.

- ; PDMS-co-(PMS-PEO₁₂)
- ; PDMS-co-(PMS-PEO₉)
- ▲ ; PDMS-co-(PMS-PEO_{7.6})

4. 결론

본 연구에서 저기포성 실리콘계면활성제를 합성하여 기포특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. GPC 분석을 토대로 반응 전후의 분자량의 변화를 비교함으로써 최종 실리콘 생성물의 반응 진행을 확인하였고, 합성수율은 96%이상이었다.
2. PDMS-co-(PMS-PEO) Copolymer의 표면장력은 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/L 농도 범위 내에서 22~25 dyne/cm였으며, EO 부가몰수가 증가함에 따라 표면장력이 증가하였다.
3. PDMS-co-(PMS-PEO) Copolymer의 임계미셀농도(*cmc*)는 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/L 농도범위에서 측정되었다.
4. 본 연구에서 poly[dimethylsiloxane-co-(methylsiloxane-polyethyleneoxide)] copolymer에 대한 기포력과 그 안정에 대한 것은 Ross-Miles법에 의하여 25°C에서 측정하였고 그 결과 전반적으로 친수성 부분인 EO의 부가 몰수가 감소함에 따라 기포력이 저하되는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 2007학년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. G. Schwerg, Applied Polymer Synosia No.14 Silicon Technology, 71, John Wiley and Sons Inc., N. Y., (1970).
2. W. R. Dougherty, Acetylenic diol surfactants cut Foaming and wetting problems, *Adhesives Age*, **32**(10), 26 (1989).
3. E. R. Martin, *U. S. Pat.*, 3,883,628 (1975).
4. H. J. Liu, L. H. Lin, K. M. Chen, Preparation and properties of water-soluble polyester surfactants, *J. Applied Polymer Science*, **88**(5), 1236 (2003).
5. S. P. Christiano, K. C. Fey, Silicone antifoam performance enhancement by nonionic surfactants in potato medium, *J. Industrial Microbiology & Biotechnology*, **30**(1), 13 (2003).
6. B. Marcinied, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, pp. 3-8 (1982).
7. F. Gordon and A. Stone, Comprehensive Organometallic Chemistry, *Pergamon Press*, pp. 310-325 (1982).
8. J. L. Speier, J. A. Webster and G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 947 (1957).
9. Y. Sela, S. Magdassi and N. Garti, *Colloid and Polym. Sci.*, **20**, pp. 455-461 (1988).
10. KS Standards KS M 2709 (2001).
11. W. C. Griffin, Calculation to HLB values of non-ionic surfactants, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **5**, 249 (1954).
12. A. V. Rao, F. Ozanam, and J. N. Chazalviel, *In Situ Fourier-Transform*

- Electromodulated Infrared Study of Porous Silicon Formation: Evidence for Solvent Effects on the Vibrational Linewidths, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 153 (1991).
13. P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takigi, and G. Lucovsky, Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol., A* **4**, 689 (1985).
14. The Aldrich Library of NMR Spectra Vol. 1-11, Aldrich Chem. Co., (1975).