

실리콘오일 에멀전 소포제 조성에 있어서 유화제의 HLB가 소포성능에 미치는 영향

김영호[†]

한경대학교 화학공학부
(2010년 5월 10일 접수 ; 2010년 9월 15일 채택)

The Effects of HLB Value of the Surfactants Added in the Silicon Oil Emulsion Antifoamer on the Antifoaming Ability

Young-Ho Kim[†]

Division of Chemical Engineering, Hankyong National University, Ansong 456-749, Korea
(Received May 10, 2010 ; Accepted September 15, 2010)

Abstract : The effects of HLB value of nonionic mixed surfactants on the stability and antifoaming ability for silicon oil type emulsions were studied.

To obtain a stable silicone emulsions, a higher HLB values and higher content of surfactants were preferred. To obtain a good antifoaming ability, however, a lower HLB value (more hydrophobic) and a lower content of the surfactants were preferred.

It was observed, at lower HLB values(8 or 9), that the silicone oil drops were spreaded on the foam surface and effectively reduced the surface tension. And the spreading phenomena presumably acted as an antifoaming mechanism. Therefore, a higher hydrophobicity of the silicone oil emulsion resulted in a higher ability of antifoaming action.

Keywords : antifoamer, silicone oil, HLB, foam stability.

1. 서론

일상생활 주변에서 흔히 볼 수 있는 다양한 거품 중에는 맥주의 거품과 같이 유용한 거품 뿐만 아니라 불필요한 거품들도 존재한다. 거품은 비누나 세제와 같이 세척을 하는 중에 발생하거나, 아이스크림이나 마요네즈에 포함되어 부드럽게 해줄 뿐만 아니라, 화장품[1]에 포함되어 품질을 향상시켜주며, 특수 콘크리트 몰탈

[2]등의 압축강도 개선[3]을 위하여 조절되기도 하고, 식품 발효 공정, 제지 공정, 섬유 염색, 도료 첨가제[4], 라텍스 개질[5], 고분자 산업 등에서 합성과 제품 처리 과정에서 효율적인 공정을 위해서 제어되고, 폐수처리[6]의 효율성을 위해서 제거되는 등 다양한 형태로 존재한다.

보통 거품은 연속된 액상에 기체가 분산하여 생성된다. 그러나 순수한 액체는 생성된 거품을 안정화시켜 거품을 유지할 수 없다. 그러므로 생성된 거품이 안정화되기 위해서는 계면활성제, 단백질, 가용성 검, 섬유소 물질 등 거품을

[†]주저자 (e-mail: ynhkim@hknu.ac.kr)

안정화시킬 수 있는 물질을 포함하고 있어야 한다.

산업 현장에서 거품을 제어하는 일은 공정 효율성 및 품질 향상을 위해서 필수적인 부분이며, 그 제어 방법에 있어서 물리 화학적인 다양한 방법들이 사용되고 있으나, 그 중에서도 보편적으로는 소포제를 사용함으로써 거품을 제거 또는 제어한다.

거품을 제거하기 위한 소포제에 요구되는 물성은 낮은 표면장력, 높은 표면 확산성 등이다. 실리콘오일은 낮은 표면장력과 높은 전개성을 가지는 대표적인 물질로서 알려져 있으며, 이의 물리 화학적 성질을 이용하여 다양한 용도로 사용 되고 있다.

일반적으로 거품은 수계에서 많이 발생하며, 이에 효과적인 소포능력을 발휘하기 위해 실리콘 오일을 수계에 유화한 실리콘 에멀전 타입 소포제로 사용하는 것이 일반적이다.

그러나, 오일의 유화 및 유화 안정성에 대한 연구는 많이 진행되었으나, 소포제로서 유용한 유화조건에 대한 연구는 찾아보기 어렵다.

거품은 근본적으로는 안정하지 못하는데 그 이유는 기포 크기의 재분배, 거품 막에서 중력에 의한 용액의 drainage로 인한 거품막 약화, 산화에 의한 거품막 파괴에 기인한다. 반면에 거품을 안정화 시키는 요인은 1) 거품막 내로 거품액이 지속적으로 공급되어 거품벽이 일정 두께로 유지되는 모세관오름 효과 (capillary rise), 2) 거품막내에 존재하는 표면장력의 구배로 인한 거품액의 역 흐름 현상을 Marangoni 효과, 3) 거품막의 한 부분에서 외부로부터 물리적 충격이 전달되면 그 부위에 즉시 표면장력의 상승효과가 발생되어 주위로부터 거품액을 끌어당겨 자기치료 효과 (selfheal effect)인 거품벽의 표면탄력성 효과, 4) 거품막 내의 계면활성제들은 친수성기는 거품막 내에 소수성기는 거품막 안과 공기 쪽으로 표면 배향하게 되어 거품막 내에 배향된 친수성기들이 거품막 내의 물 분자들과 수소결합을 형성하여 거품액의 이동을 둔화시키게 되는 거품막 점도효과, 5) 계면활성제의 이온성에 관계없이 항상 동일한 극으로 이온화되기 때문에 거품막 내/외면으로 배향된 친수성기들이 서로 반발하여 안정화시키는 효과 등이 알려져 있다[7-11].

거품을 제어하는 방법은 기계적 조절방법, 열적 조절방법, 화학적 조절방법으로 구분된다

[11]. 기계적 조절방법은 발생된 거품을 기계적 충격이나 초음파, 빛 등을 가하여 통제하는 방법으로 거품액의 화학적 물리적 조건변화가 불가능한 경우에 특수하게 이용되기도 하지만 거품발생에 대한 근본적인 방지 기능이 없기 때문에 일반적으로 널리 활용되지는 않는다.

열적 조절방법은 거품의 표면에 복사열을 공급하거나, 거품이 발생하는 시스템을 가열하여 온도를 상승시켜, 거품막 내의 활발해진 분자운동이 거품의 안정화 요소를 상대적으로 약화시켜 거품이 파괴될 수 있도록 하는 방법이나, 산업적으로 활용되지는 않는다.

화학적 조절방법은 거품이 발생하는 시스템에 특수한 화학물질을 투입함으로써 거품을 통제하는 방법으로서 모든 산업분야에서 가장 널리 사용된다. 화학적 조절 방법으로 대표적인 것은 소포제 사용법으로 파포제와 역포제로 나눌 수 있으며, 파포제(defoamer)는 거품을 빠른 속도로 파괴하며, 역포제(antifoam)는 거품의 재형성을 방지하는 물질을 말하나, 대부분 소포제는 파포력과 역포력을 동시에 가지고 있으므로 구분하지 않고 소포제로 통용하여 사용한다.

거품을 형성한 계면활성제와 반대의 이온성을 가지는 계면활성제를 사용하여 계면활성제의 계면구조를 파괴하는 방법으로 음이온 계면활성제로 생성된 거품에는 양이온 계면활성제를 양이온 계면활성제로 생성된 거품에는 음이온 계면활성제를 투입하는 방법도 활용된다.

또한, 거품이 발생된 시스템에 거품액을 구성하는 용매보다 거품을 발생시킨 계면활성제가 더 잘 용해될 수 있는 대응 용매를 투입하여 거품액으로부터 계면활성제를 인위적으로 제거하여 거품을 제어하는 방법도 사용한다.

소수성 실리카 등과 같이 계면활성제에 의해 그 표면이 쉽게 젖지 않는 입상 물질을 시스템에 투입하여, 외부로부터 투입된 입상 물질을 유화시키려는 경향이 있는 계면활성제들을 순간적으로 입상물질 주위에 끌어 모음으로써, 거품막 내에 계면활성제의 부분적인 불균형을 유발해 거품을 파괴하는 방법도 일반적으로 사용되고 있다.

거품을 조정하는 방법 중에 가장 널리 사용되는 방법은 소포제를 사용하는 화학적 기포 조절 방법이며, Fig. 1에 소포의 주요 작용 기구를 도시하였다.

본 연구에서는 수계 거품의 소포에 있어서

흔히 사용되는 실리콘 오일 소포제의 경우 소포제의 조성에 있어서 유화제의 HLB (hydrophilic lyophilic balance)가 소포에 미치는 영향을 검토하며 이로 인한 계면물성이 소포기구에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

실리콘오일은 금강고려화학의 디메틸 실리콘 오일인 SF1000N (점도 350 cst, 비중 0.97 [25°C], 표면장력 21.1 mN/m [25°C]) 인 제품을 사용하였다. 비이온 유화제는 2종을 혼합하여 사용하였으며 이는 삼전순약공업의 Span 60 (Sorbitan monostarate, HLB 4.7, C₂₄H₄₆O₆)과 Tween 60 (Polyoxyethylene (20) sorbitan monostarate, HLB 14.5) 을 정제 없이 사용하였다.

소포력 시험을 위한 거품액은 삼전순약공업의 비이온 계면활성제인 Triton X-100

(polyethylene glycol mono [4 (1,1,3,3 tetramethyl(butyl)phenyl)] ether, C₃₄H₆₂O₁₁)을 1.0 wt%로 희석한 수용액을 사용하였다.

2.2. 실리콘 에멀전의 제조

본 연구에 사용한 실리콘 에멀전은 실리콘 오일을 2종의 비이온 계면활성제[12]를 사용하여 HLB값을 조절하였으며 HLB는 8, 9, 10, 11, 12이었다. 총 유화제의 양은 실리콘 오일 중량 대비 20 wt%, 25 wt%, 30 wt%, 35 wt%를 사용하여 전체 함량이 25% 인 실리콘 에멀전을 제조[13]하였으며, 그 상세 구성에 대하여는 Table 1에 나타내었다.

2종의 유화제의 혼합 HLB값은 다음 식(1)에 의해 계산하였으며, 교반기를 사용하여 일정 기계적 에너지를 유지하여 10분간 교반하여 각각의 샘플을 제조하였다.

$$HLB = \frac{(W_A \times HLB_A) + (W_B \times HLB_B)}{W_A + W_B} \text{----- (1)}$$

Table 1. Formulations of the Silicone Oil Emulsion (Oil : Water = 25:75 vol%)

(unit: g)

Silicone emulsion (Oil Content: 25 vol%)		wt% of surfactant added against to silicon oil				
		20%	25%	30%	35%	
Silicone Oil (cc)		50.00	50.00	50.00	50.00	
Water (cc)		180.00	187.50	195.00	202.50	
HLB	8	Tween 60	3.24	4.04	4.85	5.66
		Span 60	6.76	8.46	10.15	11.84
	9	Tween 60	4.22	5.27	6.32	7.38
		Span 60	5.78	7.23	8.68	10.12
	10	Tween 60	5.20	6.50	7.79	9.09
		Span 60	4.80	6.00	7.21	8.41
	11	Tween 60	6.18	7.72	9.26	10.81
		Span 60	3.82	4.78	5.74	6.69
	12	Tween 60	7.16	8.95	10.74	12.52
		Span 60	2.84	3.55	4.26	4.98

(W_A : 유화제 A의 중량 %, W_B : 유화제 B의 중량 %, HLB_A : 유화제 A의 HLB값, HLB_B : 유화제 B의 HLB값, HLB_o : 오일의 유화에 필요한 HLB값)

2.3. 실리콘 에멀전 입도 측정

제조된 실리콘 에멀전의 입자 크기는 입도 분포 측정기 (Particle Size / Zeta Potential Spectrophotometer, 측정범위: 0.003~5 μm , 제조회사: Otsuka Electronics (Japan))를 사용하여 측정하였다.

2.4. 소포력 측정

제조된 실리콘 에멀전의 소포력 측정은 bottle test[14]에 의하여 행하였으며 눈금이 부착된 25 mL 정량 매스실린더(직경 1.5 cm)에서 시간에 따른 거품의 높이를 측정하였다. 즉, Triton X-100 1.0 wt% 수용액(거품용액) 15 mL를 채우고 제조된 실리콘오일 에멀전(소포제)을 거품용액대비 1.0 wt%를 첨가한 후 일정한 횟수로 흔들어서 거품을 생성시킨 후 시간에 따른 거품의 높이를 측정하였다. 전 실험에 있어서 거품생성에 필요한 균일한 에너지를 가하기 위하여 항상 일정한 흔들 횟수(10회)와 강도를 유지하였다. 측정된 거품의 높이가 낮을수록 제조된 실리콘 오일 에멀전의 소포성이 우수함을 의미한다.

2.4.1. 초기소포력 측정

소포제는 거품용액에 투입 후 시간이 경과함에 따라 소포력이 감소하는 경향을 가지므로 [15] 최종적인 소포력뿐만 아니라 초기에 발현되는 소포력을 측정한다. 따라서 본 연구에서도 초기소포력을 측정하였다.

측정은 매스실린더에 거품용액 대비 실리콘 에멀전 1.0 wt%를 혼합하여 거품 형성 후 3분 경과 후에 남은 거품의 높이를 측정하여 이를 초기소포력으로 간주하였다. 정확한 결과를 얻기 위하여 매 시료마다 3회를 실험하여 평균치를 구하였다.

2.4.2. 소포력 측정

제조된 실리콘 오일의 소포력은 다음과 같이 측정하였다. 즉, 상기한 초기소포력 측정 후에, 최종 잔여 거품의 높이가 분리된 하단 용액의 표면에서 3 mm 높이가 될 때까지 걸린 시간을

소포력의 크기로 간주하였다. 이 경우에 측정된 시간이 짧을수록 소포력이 우수함을 나타낸다. 정확한 실험 결과를 얻기 위해서 매 시료마다 3회씩 실험하여 평균치를 구하였다.

2.5. 유화안정성 측정

각 샘플을 동일 환경에서 6개월간 보관 후, 에멀전 상이 충분히 분리된 상태에서 분리된 높이를 측정하여 에멀전의 분리율을 식(2)에 의하여 계산하였다. 분리율(%)이 작을수록 장기 유화안정성이 우수함을 나타낸다.

$$\text{분리율}(\%) = \frac{\text{하단분리높이}}{\text{전체높이}} \times 100 \quad \text{---(2)}$$

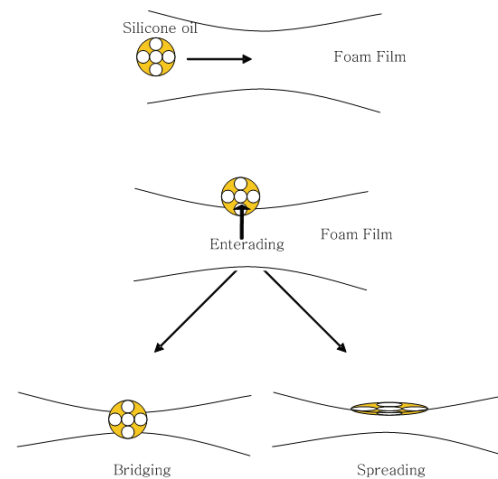


Fig. 1. The action of antifoaming agents involves a sequence or combination of process [5].

2.6. 실리콘 오일의 표면확산성 측정

실리콘 오일의 계면활성제 용액에서의 표면 확산성과 소포력은 밀접한 관계를 가진다[16]. 본 연구에서는 실리콘 에멀전의 표면확산성을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 행하였다. Fig. 2에 보인 바데로 용기에 거품용액을 채운 후 실리콘 에멀전을 거품용액 하부에 주사기로 투입한 후 오일이 부유하여 용액표면에 침투하고 또 표면에서 확산되는 정도를 측정하였다. 본 실험에서는 비커에 50 mL의 거품액을 넣고 약 5 cm 깊이에 1 μL 의 실리콘 에멀전 용액을 투입한 후 거품액 표면의 표면장력 변화를 측

정하여 실리콘 오일 에멀전의 표면확산 경향을 예측하였다.

Fig. 2에 실험의 개략적인 실험원리를 나타내었다. 실리콘 오일 에멀전이 투입된 후 부유하여 거품용액 표면에 침투 및 확산하는 경우에는 실리콘 오일에 표면에 퍼지게(전개) 되어서 표면장력 저하를 가져오게 된다. 즉, 실리콘 오일은 거품용액보다는 훨씬 낮은 표면장력 값을 가지므로 표면장력 저하가 나타나며 그 표면장력 저하속도가 클수록 그리고 표면장력 값이 작을수록 실리콘오일의 표면 침투속도가 크고 또 표면전개속도가 크을 의미하며 따라서 거품에 대한 소포효과도 크다고 할 수가 있다. 본 실험에서 거품용액 표면의 표면장력은 표면장력 측정기(KSV, Sigma-70)를 사용하여 Ring법 [17]으로 측정하였다.

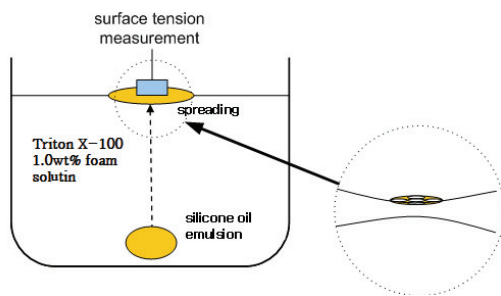


Fig. 2. Schematic diagram of oil spreading measurement on the foam solution.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리콘 오일 에멀전의 입도분포

각 조건에서 제조된 실리콘 에멀전에 대한 평균 입도크기를 Table 2에 정리하였다. 각 시료의 측정값은 평균적으로 700~1400 nm로서 소포제로서 적합한 에멀전 상태범위[18]에 있음을 확인할 수가 있다.

에멀전의 크기는 오일의 함량에 의해 영향을 받을 수 있으나 본 연구의 유화제 투입 조건에 대해서는 뚜렷한 영향이 관찰되지 않고 있다. 그러나 투입된 유화제의 HLB 값에 따라 평균 입도의 크기가 달라지는 것을 확인할 수 있는데 HLB가 7보다 약간 큰 경우(약 8 ~ 10 범위)에 입도가 작은 경향을 나타내고 있다. 또한 HLB 값이 너무 큰 경우에는 입도가 상대적으로 커지는 것을 알 수가 있다 이는 에멀전의 안정성과 관련이 있는 것으로 보이며 본 연구에서 제조된 실리콘 오일 에멀전의 경우에는 Bancroft 법칙[11]에 잘 따르는 것으로 보인다.

각 조건에서 제조된 실리콘 오일 에멀전의 입도분포는 거의가 일정한 입도분포를 가졌으며 그 중 대표적인 입도분포를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3은 유화제의 HLB가 10인 경우 실리콘 오일대비 유화제 양이 30 wt%인 경우에 대한 실리콘 오일의 입도분포를 나타낸 것이다. Fig. 3에 보인 바와 같이 제조된 실리콘 오일 에멀전의 입도는 비교적 균일한 Gaussian 분포를 보이고 있다.

Table 2. Average Sizes of the Silicone Oil Emulsions at Various Formulations

(unit: nm)

wt% of surfactant added against to silicone oil	20%	25%	30%	35%	average
HLB 8	860	1230	930	790	960
HLB 9	1000	760	910	1460	1030
HLB 10	1260	1150	1060	1190	1170
HLB 11	1250	1040	1250	790	1080
HLB 12	1110	1390	1210	1140	1210
average	1100	1110	1070	1080	1090

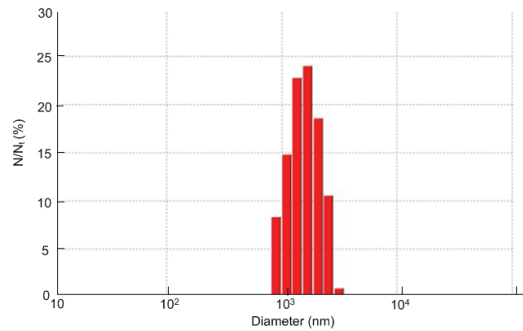


Fig. 3. Size distribution of the silicone oil emulsions with HLB=10 and 30 wt% surfactant fraction.

3.2. 소포력

소포력 시험은 bottle test[14]에 의하여 행하였다. 즉, Triton X-100 1.0 wt% 수용액인 거품용액에 시험하고자하는 제조된 실리콘오일에 메틸렌을 1.0 wt%를 첨가한 후 일정한 횡수로 흔들어서 거품을 생성시킨 후 시간에 따른 거품의 높이를 측정하였다. 전 실험에 있어서 거품 생성에 필요한 균일한 에너지를 가하기 위하여 항상 일정한 흔들횟수와 강도를 유지하였다.

3.2.1. HLB 및 유화제 양이 초기소포력에 미치는 영향

초기소포력은 소포시작 3분경과 후 남은 거품의 높이를 측정하여 이를 비교하였다. Fig. 4에 유화제 투입량이 오일 대비 25 wt%인 경우에 대하여 HLB 값에 따른 거품의 초기(3분경과 후) 높이를 보였다. Fig. 4에 보인 바와 같이 HLB가 작은 8, 9 인 경우가 HLB가 상대적으로 큰 10, 11, 12 인 경우보다 평균적으로 초기소포력이 큼을 알 수가 있다. 이는 일정 조건에서 첨가된 유화제의 HLB 크기는 소포력과 상관관계가 있음을 의미하며 HLB가 작을수록 (즉, 친유성이 증가할수록) 거품의 안정성이 적음을 의미한다. 그러나 HLB가 너무 작은 경우에는 메틸렌의 안정성이 저하되므로 실제 제품에 있어서는 소포력과 메틸렌의 안정성을 고려한 적절한 HLB 조건이 존재할 것으로 보이며 일반적으로 상업적인 실리콘 오일의 유화제에 대한 적합한 HLB 값은 10.5 정도로 알려져 있다[12].

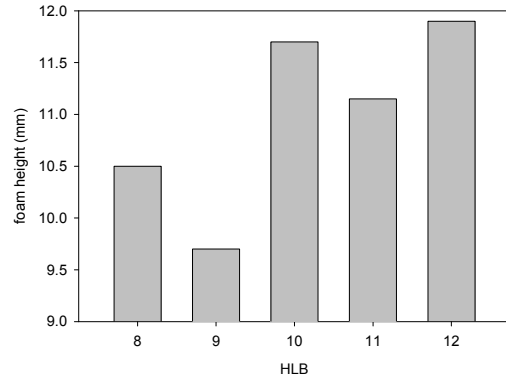


Fig. 4. The initial antifoaming ability(foam height at 3 min progressed) for various HLB values.

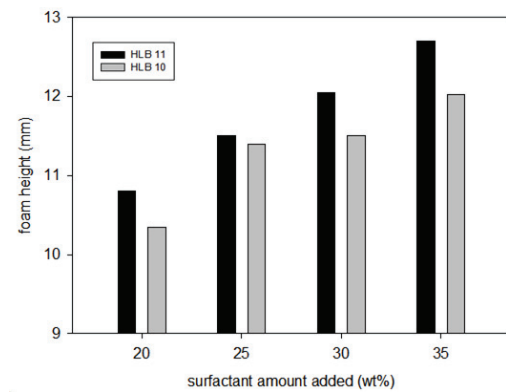


Fig. 5. The initial antifoaming ability(foam height at 3 min progressed) as a function of surfactant amount added for 10 and 11 HLB values.

Fig. 5는 HLB가 10, 11일 때 투입된 유화제의 양이 초기소포력에 미치는 영향을 보이고 있다. Fig. 5에 보인 바와 같이 유화제의 양이 증가함에 따라서 거품 높이가 큼을 알 수가 있으며 즉 유화제의 양이 증가함에 따라 초기소포력이 낮아짐을 알 수가 있다. 이는 유화제의 투입량에 따른 메틸렌의 안정성과 관련이 있는 것으로 보인다. 즉, 메틸렌의 안정성과 유화 안정성은 유화제의 양과 관련이 있는데 투입된 유화제의 양이 증가할수록 일반적으로 안정성이 증가하는 경향이 있으므로 유화제의 양이 증가함에 따라서 초기소포력이 감소하는 것으

로 보인다. 또한 같은 유화제의 양일 경우 HLB가 보다 큰 경우(HLB 11)에서 초기소포력이 감소함을 알 수가 있다. 이는 HLB가 10보다는 11인 경우에 실리콘 오일 에멀전의 계면이 상대적으로 친수성이 커서 오일 입자가 표면에 침투하지 못하고 거품액 내에 주로 존재하여 초기소포력이 상대적으로 작은 것으로 보인다.

3.2.2. HLB 및 유화제 양이 소포력에 미치는 영향

Fig. 6에 유화제 투입량이 오일 함량대비 25 wt% 인 경우에 대하여 소포력 실험결과를 보이고 있다. Fig. 6에 보인 바와 같이 소포력은 HLB에 따라서 큰 차이를 보이고 있으며 HLB가 보다 낮을수록(친유성에 클수록) 소포력이 커짐을 알 수가 있다. 이러한 경향은 앞서 보인 초기 소포력의 시험 결과(Fig. 5)와 같은 경향을 보이고 있다. 이는 본 연구에서 이용한 실리콘 오일 에멀전의 경우에는 소포기구는 초기소포의 기구와 같음을 의미한다고 할 수가 있다. 따라서 소포력은 초기에 실리콘 오일 에멀전이 거품 표면에 작용하는 기구가 매우 중요할 것으로 보인다.

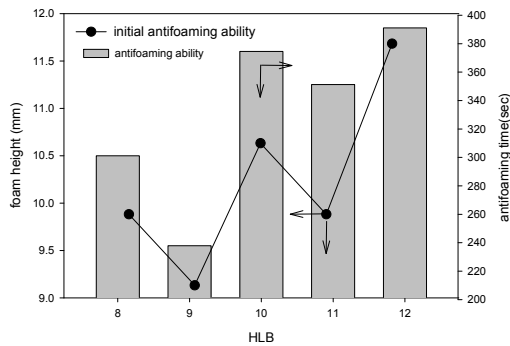


Fig. 6. Antifoaming abilities at various HLB values.(the amount of surfactant added is 25 %).

Fig. 7은 유화제의 HLB가 10 및 11인 경우에 대하여 유화제의 양에 따른 거품의 안정성을 보이고 있다. 앞서 보인 유화제 양에 따른 초기의 거품안정성 결과(Fig. 5)와 마찬가지로 거품 안정성은 유화제의 양이 증가할수록 보다 안정한 것을 알 수가 있다. 즉 이는 실리콘 오일 에멀전이 안정할수록 소포력은 낮아짐을 알

수가 있다.

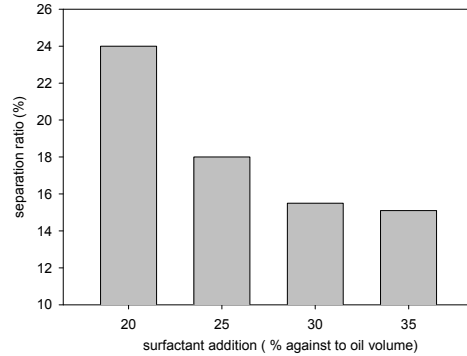


Fig. 7. Emulsion separation ratios for the various surfactant contents when the HLB value is 10.

3.3. 유화 안정성과 파포시간의 관계

유화 안정성은 상업적으로 실리콘 오일 소포제 제조에 있어서 매우 중요하다. 본 연구에서는 실리콘 오일 에멀전을 제조한 후 6개월경과 후 분리된 오일/물 경계의 높이를 측정하여 식(2)에 의하여 오일의 분리율을 계산하였다.

Fig. 8에 HLB값이 10인 경우에 대하여 유화제 양 대비 에멀전의 분리율을 보였다. Fig. 8에서 보인 바와 같이 유화 안정성은 유화제의 투입량과 밀접한 관련이 있으며 유화제의 양이 증가함에 따라서 안정성이 증가하며 오일 대비 투입량이 30 wt% 이상부터는 거의 일정함을 알 수가 있다.

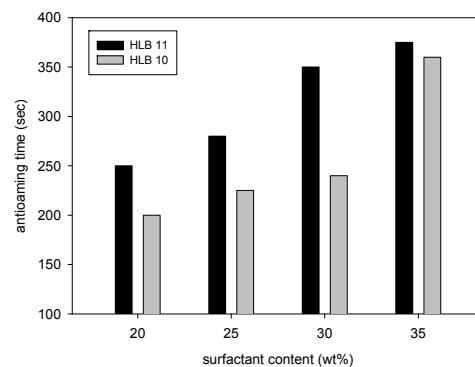


Fig. 8. Antifoaming times at various surfactant contents for 10 and 11 of HLB values.

Fig. 9에 유화제 량이 25 wt%인 경우 대하여 유화제의 HLB 값에 따른 오일 분리율을 보였다. 본 실험 조건에서는 HLB 값이 9~10 일 때 가장 불안정한 유화 안정성이 나타나고 있다. 즉, HLB 가 상대적으로 낮은 9~10인 경우에 유화안정성이 낮을 것이므로 거품액 내에 안정하게 존재하지 못하고 오일이 거품 표면으로 이동하려는 경향이 클 것으로 예상되며 따라서 소포 효과도 클 것으로 보인다.

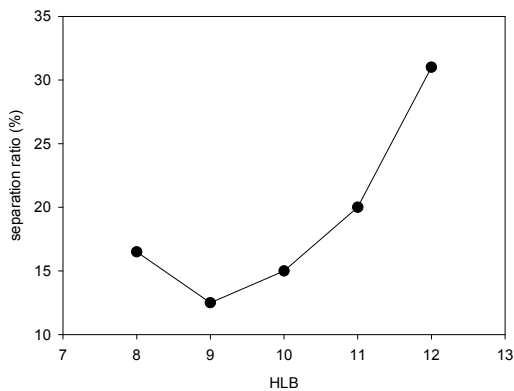


Fig. 9. Emulsion separation ratio as a function of HLB value of the surfactant added when the surfactant content is 25 wt%.

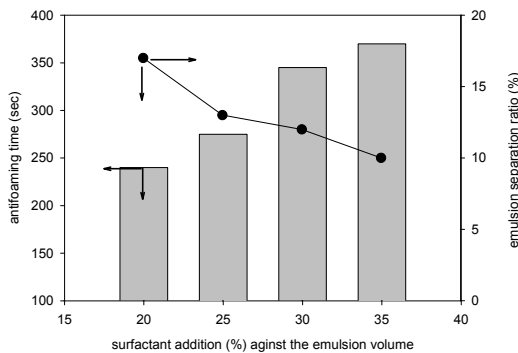


Fig. 10. Foam separation time and antifoaming ability at various surfactant content when the HLB value is 10.

유화안정성을 고려하여 일반적으로 소포제로서 적합한 실리콘오일 에멀전의 HLB 값이 10.5로 알려져 있으므로[12], 본 연구에서 HLB가

10 일 경우를 선정하여 분리율과 소포시간을 측정된 결과를 Fig. 10에 보였다. Fig. 10에 보인 바대로 유화 안정성이 증가하는 경우 소포에 소요되는 소포시간 역시 증가함을 확인 할 수 있다. 즉, HLB 가 10인 경우, 본 실험 조건에서는 유화제의 양과 유화 안정성은 비례하며, 소포시간과는 반비례 하여 유화 안정성이 증가함에 따라 소포력이 저하됨을 확인 할 수 있다.

3.4. 실리콘 오일 에멀전의 표면확산성과 소포력과의 관계

실리콘 오일의 표면확산성을 알아보기 위하여 앞에서 보인 Fig. 2에 보인 바대로 실리콘 오일의 표면확산성 실험을 행하였다. 즉, 비커 내에 거품액을 넣고 제조된 실리콘 오일 에멀전을 주사기로 일정량 주입한 거품액 표면의 표면장력 값을 시간에 따라 측정하여 실리콘 에멀전의 표면확산성 경향을 예측하였다.

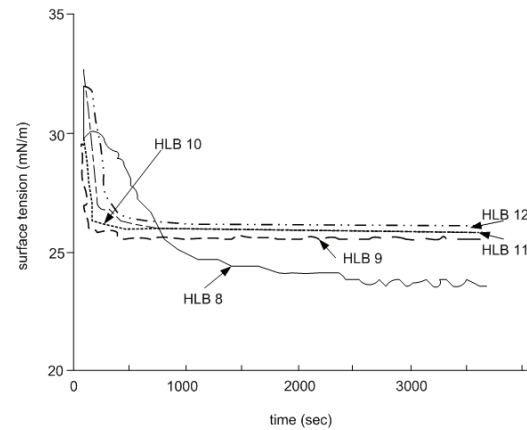


Fig. 11. Surface tensions of the foam solution as a function of time at the various HLB values of the surfactants added when the surfactant content is 25wt%.

Fig. 11에 유화제의 양이 25 wt%인 경우에 대하여 각 HLB에 따라는 표면확산성 측정결과를 나타내었다. Fig. 11에 보인 바와 같이 실리콘 오일 에멀전의 액적이 표면으로 이동(부유)하여 거품액 표면의 침투 및 확산 정도에 따라서 표면장력이 시간 경과에 따라서 크게 감소하고 있음을 알 수가 있다. Fig. 11에 보인 결과에 따르면 HLB가 8인 경우를 제외하고는,

HLB가 9인 경우에 가장 빠른 표면장력 감소를 보이고 있으며 HLB가 커짐에 따라서 그 감소 속도가 저하되는 경향을 보이고 있다. 이는 Fig. 9에서 보인 실리콘오일 에멀전의 유화안정성과 같은 경향을 보이고 있다. 즉 Fig.9에 보인 실리콘 오일의 유화안정성이 낮을수록(HLB가 약 9~10의 경우) Fig. 11에서 표면확산성이 큼을 보이고 있다.

Fig. 12에 투입 유화제 양이 25%인 경우 유화제의 HLB 값에 따른 초기소포력 실험결과를 비교하여 도식하였다. Fig. 12에 보인 바대로 HLB가 9 일 때가 초기 소포력이 가장 우수하며 이는 또한 HLB가 8일 때 더 우수한 경향을 보이고 있다. 이는 Fig. 11에 보인 표면확산성 실험결과와 비교하여 볼 때 표면장력의 초기 경시변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다. 즉, 초기 표면장력 경시변화와 초기소포성능을 비교할 경우 HLB 값에 따른 초기표면장력이 낮을수록 초기소포성이 우수한 것으로 보인다. 이는 초기표면장력 낮아짐은 실리콘 오일 액적의 표면 침투성과 밀접한 관련이 있으므로 초기소포성능은 소포제인 실리콘 오일의 침투 및 확산성(spreading)과 밀접한 관련이 있는 것으로 보인다.

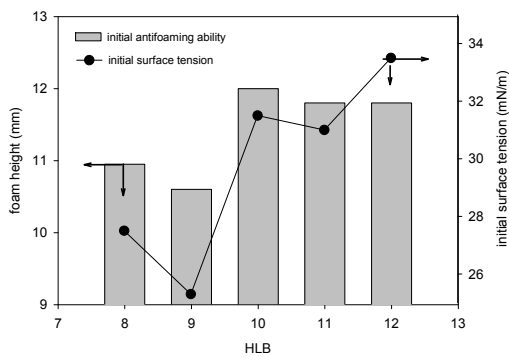


Fig. 12. Initial antifoaming ability and initial surface tension when the surfactant content is 25wt%.

Fig. 11에는 표면장력의 초기 경시변화 뿐만 아니라 최종 표면장력의 크기를 나타내고 있다. 특히 HLB가 8인 경우에 가장 낮은 표면장력을 갖는데 이는 오일의 표면전개(spreading)가 최종적으로는 HLB가 8인 경우에 가장 잘 이루어짐을 의미한다. 이는 HLB가 8인 경우에 가장

불안정하기 때문으로 보이며 따라서 실리콘 오일 에멀전이 거품액 내에 존재하지 못하고 표면으로 쉽게 이동하여 전개할 것으로 예상된다. Fig. 13에 HLB의 값에 따른 최종소포력에 차이를 보였다. Fig. 14에 보인 바와 앞서 초기소포력 시험 결과(Fig. 13)와 달리 HLB 값이 8인 경우가 최종 소포력이 가장 우수함을 나타내고 있다. 즉 이는 Fig. 11의 초종 표면장력 값의 결과와 일치하는 것이며 HLB가 8일 때 최종적으로 표면확산이 잘 이루어져서 소포력이 가장 큰 것으로 판단된다.

이러한 결과로 보아 실리콘 오일을 유화하는 계면활성제의 HLB값의 차이가 실리콘 오일의 거품 용액 표면으로의 전개성에 영향을 주고 이가 소포력에 큰 영향을 미치는 것으로 보인다.

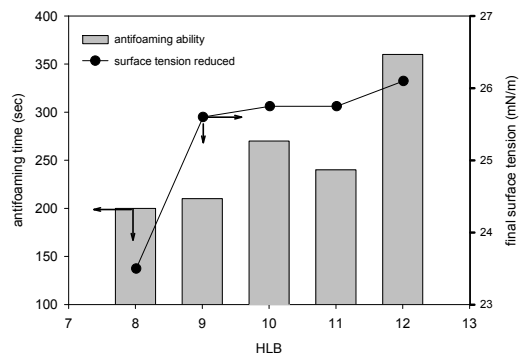


Fig. 13. Antifoaming ability and equilibrium surface tension when the surfactant content is 25wt%.

4. 결론

본 연구에서 사용한 유화제 및 실리콘 오일의 경우 HLB 값이 약 10 이상이고 유화제 투입량이 실리콘 오일량 대비 약 30 wt% 이상인 경우에 매우 안정한 약 700~1400 nm 평균입도의 안정한 실리콘 오일 에멀전을 얻을 수 있었다.

실리콘 오일 에멀전의 소포성능은 유화제 양이 작을수록 또한 HLB가 작을수록 (7에 가까운 친유성) 유화안정성이 낮아져서 소포성능이 우수하였다.

실리콘 오일 에멀전 타입 소포제의 소포기구

는 실리콘 오일의 거품액 표면에 대한 확산작용이 지배적인 것으로 보인다. 즉, 실리콘 오일에 의한 소포작용은 거품용액 내에서 실리콘 오일이 거품 표면으로 침투 및 전개의 단계가 중요하며 이 단계에 의하여 소포가 이루어지는 것으로 관찰되었다. 따라서 에멀전의 유화안정성이 불안정할수록 소포력이 우수한 경향을 보임을 확인할 수 있었으며 즉 실리콘 오일이 거품액 표면으로 침투 및 확산하여 거품막을 안정화시키는 주된 효과인 Gibbs-Marangoni 효과를 제거함으로써 소포가 이루어지는 것[5]으로 사료되었다.

결과적으로 상업적으로 실리콘 오일 소포제의 제조에 있어서 에멀전의 안정성을 고려하여 적정 소포력 유지를 위해서 적절한 유화제 투입량과 HLB 조절이 필요한 것으로 보인다.

참고문헌

1. J. Anthony, O. Lenick, Silicone for personal care, *Allured Publishing Corporation*, 25-32 (2003).
2. Korea Concrete Institute, Advanced Concrete Engineering for Special Concrete, Gimoon-Dang, 327-420 (2004).
3. K. K. Yun, C. W. Hong, J. H. Lee, and S. H. Choi, Strength Development and Permeability of Latex-Modified Concrete with Rapid-Setting Cement, *Journal of dispersion science and technology*, *J. Korea Concrete Institute*, 14(3), 299 (2002).
4. J. Bajdik, E. Bolcskei, and K. Pintye, Study of the Effect of an Antifoaming Agent on the Evaporation of the Components During the Stirring of a Coating Dispersion Containing a Volatile Agent, *J. disp. sci. tech.*, 29(5), 718 (2008).
5. W. N. Poh, Developments in natural rubber latex. Production, properties, stability, *Elastomerics*, 12, 12 (1989).
6. S. G. Choi, N. T. Lee, A Study on the Properties and Preparation of Silicon-based Defoamer Used in the Purification of Wasted-Water Extruded in the Paper-Fabrication, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 16(5), 614 (2005).
7. N. H. Jeong, G. S. Park, J. S. Park, G. D. Nam, aming Properties for Aliphatic Antifoamer Formula, *J. Korean Oil Chem.*, 16(2), 147 (1999).
8. A. Lee Smith, *Analysis of Silicones*, JOHN WILEY & SONS, 85-107 (1974).
9. R. J. Pugh, Foaming, foam films, antifoaming and defoaming, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 64, 67 (1996).
10. Sydney Ross, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 118, 187-192 (1996).
11. Sydney Ross & Ian D. Morrison, *Colloidal Systems and Interface*, JOHN WILEY & SONS Inc., 288-326 (1988).
12. D. R. Lee, C. N. Jung, G. D. S. Seo, H. G. Choi, Y. H. Park, Studies on the Preparation of Silicone Emulsions Using Mixed Surfactants and Its Stability, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 6(6), 1124 (1995).
13. G. E. Choi, Y. H. Kim, D. C. Shin, S. K. Lee, G. W. Shin, H. C. Kang, A Study of Silicone Emulsion Stabilization by Surfactant, *Korea Soc. Geosystem Eng.* 36(6), 428 (1999).
14. D. T. Wasan and Y. H. Kim, and P. J. Breen, *Surfactant science series*, 61, 237 (1996).
15. G. Racz, K. Koczó, and D. T. Wasan, Mechanisms of Antifoam Deactivation, *J. Colloid. Interface Sci.*, 181, 124 (1996).
16. B. K. Jha, S. P. Christiano, and D. O. Shah, Silicone Antifoam Performance: Correlation with Spreading and Surfactant Monolayer Packing, *The ACS J. Surf. Colloids*, 16(26), 9947 (2000).
17. Sydney Ross & Ian D. Morrison, *Colloidal Dispersions*, JOHN WILEY & SONS Inc., 202 (2002).
18. R. Pelton and T. Flaherty, Review Defoamers: linking fundamentals to formulations, *Polymer Internationals*, 52, 479 (2003).