

The effect of mixture non-ionic surfactants for silicone oil / water emulsion systems

최민형*, 강현섭, 장운호
 인하대학교 화학공학과
 (sailor76@hanmail.net*)

The effect of mixture non-ionic surfactants for silicone oil / water emulsion systems

Min-Hyung Choi*, Hyun-Seop Kang, Yoon-Ho Chang
 School of Chemical Engineering, Inha University
 (sailor76@hanmail.net*)

1. 서론

Emulsion system에 있어서 emulsifier(surfactant)는 droplet 표면에 흡착하여 oil과 water의 interfacial tension을 감소시켜 줌으로써 제조된 emulsion이 coalescence되는 것을 막아주는 역할을 한다. 이때 친유성 계면활성제와 친수성 계면 활성제를 서로 혼합하여 사용하게 되면 소수성과 친수성의 성질이 각기 다른 계면활성제의 회합에 의해 단일 emulsifier를 사용할 때보다 물과 oil의 극성차를 줄여주게 되므로 water / oil 계면에 더 조밀하고 강한 계면 활성층을 형성하게 되어 emulsion 의 droplet size 분포는 감소하게 되고 emulsion의 점도는 반면 증가하게 된다. 이러한 surfactant mixture의 효과를 확인하고자 본 연구에서는 친유성 계면활성제와 친수성 계면활성제의 혼합비에 따른 emulsion system에서의 입자 분포와 유변학적 특성들을 살펴보았다.

2. 실험**2-1. Emulsion의 제조**

본 연구에서는 친유성 계면 활성제인 비이온 실리콘계 계면 활성제[Cetyl PEG/PPG 10/1 Demethicone(Cetyl Demethicone Copolyol, ABIL EM90, Goldschmidt)]와 친수성 계면 활성제인 비이온 실리콘계 계면 활성제[Dimethicone Copolyol Methyl Ether(KF-6011,Shinetsu)]를 질량 비율이 각각 0.5~1.0이 되게 25℃에서 교반하여 mixed surfactant를 제조하였다. 이렇게 제조된 각각의 mixed surfactant와 silicone oil [Decamethylcyclopentasiloxane(Cyclomethicone, KF995, Shinetsu)]를 상온에서 교반하여 연속상인 oil solution을 제조하였다. 그리고 homogenizer[T.K. Homomixer MARK II]를 이용하여 2000rpm으로 교반 하면서 deionized water를 oil solution에 micro tube pump[WHEATON MP-3]을 사용하여 5.2 ml/min 속도로 50분간 주입한 후, 10분더 2000rpm으로 교반하여 stock emulsion(water vol 80%)을 제조하였다. 이때 mixed surfactant는 전제 emulsion system에서 3 wt%로 하였다. 제조된 stock emulsion을 분취하여 1000rpm으로 homogenizer를 사용하여 분산상인 water가 70 vol%, 60 vol%로 dilution을 하였다. [1] 사용된 cyclomethicone과 계면 활성제의 물리적 특성들을 Table 1. 과 Table 2.에 나타내었다.

2-2. 측정

water가 80~60 vol%로 dilution된 각각의 조성에서 제조된 emulsion의 morphology와 입자 분포를 측정하기 위해 현미경 (OLYMPUS, Japan), Digital camera (Polaroid, USA)를 사용하였다. [2] 각각의 조성에서 제조된 emulsion의 평균 droplet size는 emulsion의 연속상과 같은 농도의 용액을 사용하여 dilution 하여 image analyzer (SimplePCIp)를 사용하여 측정하였다. 이때 500~600개 정도의 droplet을 취하여 그것의 누적 평균값을 구하였다. 유변학적 특성조사는 STESS TECH Rheometer (Reologica Instrument AB CO. Sweden)을 사용하였으며, cone diameter가 40mm이고 cone angle이 4°인 Cone-and-Plate geometry와 diameter가 25mm인 Bob and Cup geometry를 사용하였으며, 이때 thermostatic bath를 사용하여 25±0.1℃를 유지시켜주면서 측정 하였다. 각각의 sample들은 친유성 계면활성제와 친수성 계면활성제의 혼합비, 분산상의 부피 % 변화에 따라 각각 측정하였다.

Table 1. Physical properties of cyclomethicone at 20 °C

Surface tension	Specific gravity	Average M _{wt}	Kinetic viscosity
17.8 mN/m	0.959	395	4 cSt

Table 2. Physical properties of surfactant

	HLB	Viscosity (cP) at 25 °C
ABIL EM 90	5	3720
KF-6011	14.5	102

3. 결과

3-1. 입자분포 조사

제조된 각각의 Sample을 현미경으로 확인한 결과를 Fig 1. 에 나타내었다. 친수성 계면활성제인 KF-6011의 질량분율이 증가하게 되면 친유성 계면활성제와 친수성 계면활성제의 회합에 의해 water/oil 계면에 더 조밀하고 강한 계면활성층을 형성하게 되어 emulsion의 droplet size 분포는 감소하게 된다. 각각의 조성에서 제조된 emulsion들의 droplet size는 각각 다르며 일정한 값을 갖지 않는다. Droplet mean size를 구하기 위해 각 sample마다 약 500~600개 정도의 droplet들의 size를 측정하여 누적 평균하였다. 측정된 누적 평균값들을 Fig.2 에 나타내었다. Droplet mean size는 mixed surfactant에서 친수성 계면활성제의 질량 분율이 0.0~0.3까지는 감소하다가 0.4부터는 다시 증가하는 것을 볼 수 있었다. 또한, 분산상(water)의 농도가 증가할수록 작아지는 것을 관찰할 수 있었다. 분산상의 농도가 증가하게 되면, 다시 말해 연속상의 농도가 감소하게 되면 droplet 사이의 거리가 가까워지게 되어 droplet size는 작아지게 된다. [3]

$$a_m = 6R(1-\phi)/2\phi$$

a_m : mean surface-to-surface distance

R : droplet radius

ϕ : volume fraction of dispersed phase

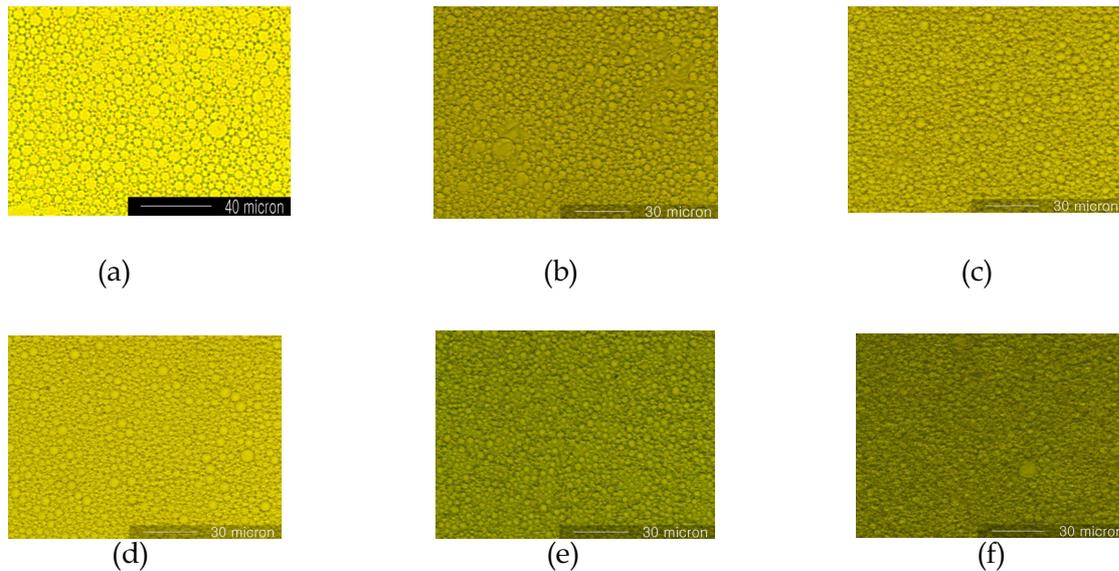


Fig. 1 Microphotographs of 60%water content emulsion; [Mass fr. of KF-6011 in mixed surfactant is (a) 0.0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, (f) 0.5.]

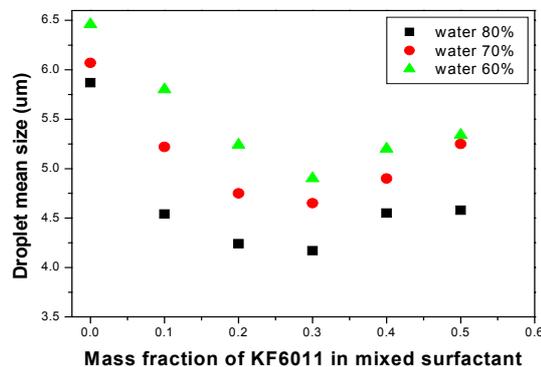


Fig. 2 Droplet mean size of emulsions.

3-2. 유변학적 특성조사

Emulsion system의 유변학적 거동은 droplet size와 shape, 연속상의 점도, 분산상의 농도, shear rate, 온도, 압력 등의 인자에 의존한다. 본 연구에서는 입자의 형태는 구형이라 가정하였고 온도와 압력은 고정해주었다. 먼저 연속상인 oil solution의 농도가 emulsion system에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 Fig.3 에 계면활성제의 혼합비에 따른 oil solution의 점도변화를 나타내었다. 친수성 계면 활성제의 질량분율이 증가할수록 oil solution 즉, 연속상의 점도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 4 에서는 water의 vol%가 70%일 때 계면활성제의 혼합비에 따른 emulsion system의 점도 변화를 나타내었다. Droplet mean size의 변화와 마찬가지로 친수성 계면 활성제의 질량분율이 0.0~0.3까지는 점도가 증가하다가 0.4부터는 점도는 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. Fig.5 에서는 같은 계면활성제 혼합비 일 때 water의 vol% 변화에 따른 emulsion system의 점

도변화를 나타내었다. Water의 vol%가 낮은 emulsion system은 상대적으로 Newtonian 거동을 보인 반면 water의 Ψ 가 높은 emulsion system은 상대적으로 non-Newtonian 거동을 보이며, shear thinning behavior를 보였다. [4] 이는 분산상의 농도가 증가하게 되면 다시 말해 연속상의 농도가 감소하게 되면 droplet 사이의 거리가 가까워지게 되어 droplet size가 작아지는데 기인한 것이다.

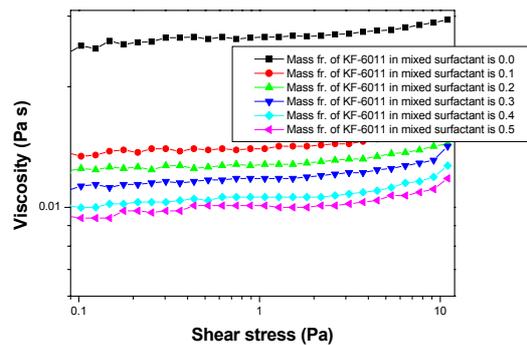


Fig. 3 The viscosities of continuous phases as a function of shear stress at differently mixed surfactant.

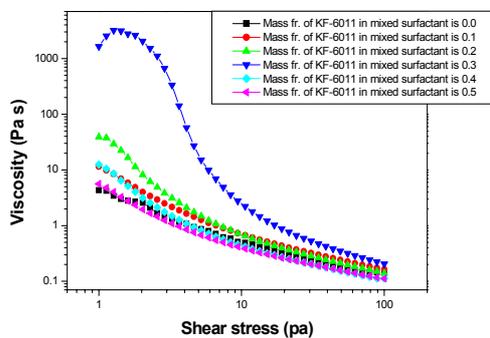


Fig. 4 Viscosities as a function of shear stress for different emulsion systems (water 70%).

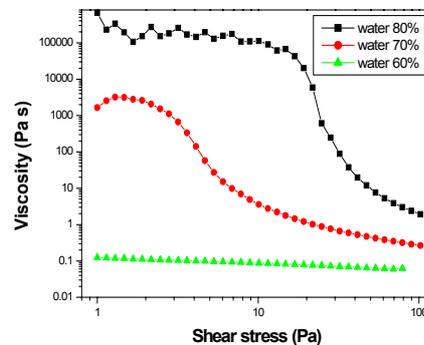


Fig. 5 Viscosities as a function of shear stress for 60~80% water content emulsion systems (Mass fr. of KF-6011 in mixed surfactant is 0.3).

참고문헌

1. Yasufuni Otsubo, Robert K. Prud'Homme., J. Soc Rheol Japan, 20, 125(1992).
2. Yasufuni Otsubo, Robert K. Prud'Homme., Rheologica Acta, 33, 29(1994).
3. Chen, Y., and Conrad, H., ASME FED 249, 105 (1999).
4. Rajinder Pal., J. Colloid Interface sci., 225. 359(2000).