

## 지방족 소포제 조성물의 소포특성

정노희 · 박거순 · 박준석\* · 남기대

충북대학교 공과대학 화학공학부, \*청산화학(주)

(1999년 4월 10일 접수; 1999년 6월 15일 채택)

### Antifoaming Properties for Aliphatic Antifoamer Formula

Noh-Hee Jeong, Gor-Soon park, Joon-Suk Park\*, Ki-Dae Nam

Department of Industrial and Engineering Chemistry, College of Engineering,

Chungbuk National University, Cheongju, 360-763, Korea

\*Cheong San Chemical Co., Ltd. Ockchon 373-830, Korea

(Received April 10, 1999; Accepted June 15 1999)

**ABSTRACT** : As main components of antifoamers, we were used fatty alcohols, fatty acids and fatty acid esters. Then the antifoaming properties on the particle size distribution, temperature and concentration for antifoamers was measured by Air Injection Method of ASTM under 1L/min air flow rate condition, and was measured surface tensions and emulsifying powers of antifoamers. The antifoaming properties on the particle size distribution of antifoamers showed excellent antifoaming properties in the range of emulsion particle size from 5.5 to 6.8 $\mu$ m. Surface tensions on the 10<sup>-2</sup>wt% aqueous solution of antifoamers was 33~34 mN/m. And emulsifying power of fatty alcohol antifoamers showed good.

### 1. 서 론

기포는 기체입자의 분산제이며 분산매가 액체인 경우와 고체인 경우가 있다. 분산매가 고체인 경우에도 기체가 분산되었을 시점은 액상이다. 따라서 기/액 분산계가 중요하며, 특히 분산매가 물일 경우가 중요하다. 기포는 일상생활이나 산업현장에서 유익하게 이용되기도 하지만, 불이익을 초래하는 경우도 많다. 유익한 경우는 면도용 에어로졸, 세제의 포, 식품에서 카스테라, 케이크, 마요네즈, 맥주, 사이다 등을 들 수 있고, 장애요인으로 작용하는 경우는 사진현상, 염색공정, 렌즈제조, 페인팅 공정 중의 포 및 제지공정 중의 포장에 등 수없이 많은 예가 있다. 따라서 기포작용과 함께 소포작용에 대한 연구도 중요하다. 소포방법으로는 가열, 감압, 원심분리 등의 물리적 방법과 소포제를 첨가하는 화학적 방법이 있다. 화학적 방법인 소포제의 사용은 제조조건이나 장치 변경등을 수반하지 않

고 쉽게 기포문제를 해결할 수 있기 때문에 현재 많이 사용되고 있다[1]. 소포제 중에는 기포제와의 화학반응에 의해 기포성을 무력화시키는 것도 있지만, 대부분 기포막을 박막 또는 단분자막으로 넓혀서 기포를 파괴시킨다. 소포제에는 2종류가 있는데, 파포제와 억포제이다. 파포제는 이미 존재하는 포말 위에 적가하여 포막을 소포하는 것으로, 포막에 부착된 파포제의 작은 액적이 먼저 포막에 침입하여 확장되므로서 얇아져 파포되는 것으로 생각된다. 여기에 대하여 억포제는 물에 난용성인 계면활성제를 주성분으로 한 것으로 미리 소량을 액속에 첨가해 두면, 기포를 저지하는 작용을 나타내고 장시간 후에도 기능이 저하되지 않으며, 또 억포제가 농축되더라도 기포가 촉진되지 않는 성질을 갖고 있다.[2] 주로 사용되는 소포제 성분으로는 고급지방알코올, 고급지방산, 고급지방산에스테르, 고급지방아민, 고급지방산아미드, 고급지방에테르 및 실리코뉴 등 다양하게 이용되고 있다[3].

제지공정에서는 많은 물을 사용하기 때문에 기포가 많이 발생되며, 이로 인하여 생산능력의 감소, 품질저하 등의 문제점이 대두되며, 최근에는 원목의 다양화, 펄프, 초지공정의 고속화, 합리화, 화학약품의 가격상승과 더욱이 부가가치가 높은 제지제품 생산을 위해서 첨가약품의 사용량 증가로 인해 발포현상도 한층 복잡한 동시에 심각한 문제점으로 되고 있다[4,5]. 현재 사용되고 있는 소포제는 특정한 목적에 맞도록 제조사용되고 있으며 소포제 성분에 대한 체계적이고 계통적인 연구는 찾아보기 어렵다.

본 연구에서는 소포성 물질에 대한 계통적인 자료를 제시하고자 하였으며, 탄소수  $C_{12} \sim C_{18}$  범위의 4종의 고급지방산, 고급지방알코올, 고급지방산에스테르를 주성분으로 하는 12종의 소포제를 O/W 유화상으로 제조한 후, ASTM규격인 Air Injection Method[6]로 유화물의 입도분포[7] 및 온도, 농도변화에 따른 소포특성을 검토하였다.

## 2. 실험

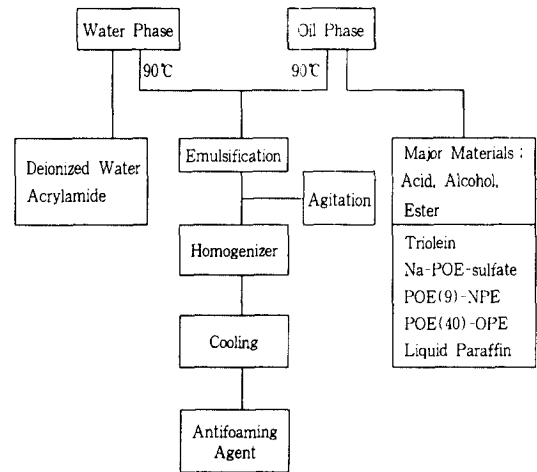
### 2.1. 시료 및 장치

소포제 제조에 사용된 고급지방산인 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 및 고급지방알코올인 라우릴알코올, 미리스틸알코올, 세틸알코올, 스테아릴알코올은 D.S.P제 1급시약을, 그리고 고급지방산에틸에스테르는 TCI제 1급시약을 사용하였고, 그 밖의 첨가물은 일반시약을 사용하여 소포제를 제조하였다. 증류수는 Millipore Co.의 Milli-RO<sup>+</sup>/Milli-Q<sup>+</sup> 순수제조장치를 이용하여 탈이온화시킨 초순수를 사용하였다. 유화장치는 Tokushu Kika Co.의 T.K Auto Homomixer를, 입도분포는 ELZONE 280 PC Particle Analyzer를 사용하였고, 소포성 실험[11,12,13]은 Fig. 1과 같이 ASTM 규격인 Air Injection Method[6]에 규정된 장치를 제작하여 사용하였다.

### 2.2. 소포제의 제조

소포제 중 오일상의 주성분으로는 탄소수가  $C_{12} \sim C_{18}$  범위인 4종의 고급지방알코올, 고급지방산, 고급지방산에스테르를 사용하였고, 여기에 첨가제로서 유화제, 분산제를 소량 첨가하였다. 우선, 수용액 상에는 초순수와 아크릴아미드를 넣고, 오일상에는 주성분인 4종의 고급지방알코올, 고급지방산, 고급지방산에스테르 각각에 대

해 triolein, Na-POE-sulfate, POE(9)-nonyl phenyl ether, POE(40)-octyl phenyl ether, liquid paraffin을 비이커에 함께 넣고 90℃까지 가열한 다음 이 온도에서 수용액을 오일상에 소량씩 섞으면서 교반시켰다. 적당한 온도에서 Auto Homomixer를 사용하여 3000 rpm으로 10분간 교반한 후 O/W 에멀전을 제조하였다. O/W 에멀전 제조 과정은 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Emulsification process of antifoamer.

### 2.3. 소포제의 입도분포 및 소포성 실험

소포제의 입도분포[7]는 시료를 식염수에 희석을 시킨후 ELZONE 280 PC Particle Analyzer를 사용하여 측정하였다. 소포성 실험[11,12,13]은 4종의 고급지방알코올, 고급지방산, 고급지방산에스테르류 O/W 에멀전에 대하여 Fig. 1와 같이 ASTM 규격인 Air Injection Method[6]를 이용하여 25℃에서 각각의 O/W 에멀전을  $10^{-5} \sim 10^{-1}$  wt%로 희석한 농도범위에 대해서 다음과 같이 실험하였다. 즉, 눈금이 표시되어 있는 1L 메스실린더에 우선 기포제 물질인 0.1% SLES(sodium linear ethoxy sulfate) 용액과 에멀전화물의 희석용액을 각각 50mL씩 섞은 후, 선단에 결정 알루미늄 입자를 용융시켜 만든 구형 분출기[6,8]를 장치한 공기 도입관을 넣고 일정유속(1L/min)으로 1분간 공기를 주입한 후 포의 높이를 측정하였다. 그리고 에멀전화물의 입도분포에 따른 소포성 실험도 위와 동일한 조건으로 실험하였다.

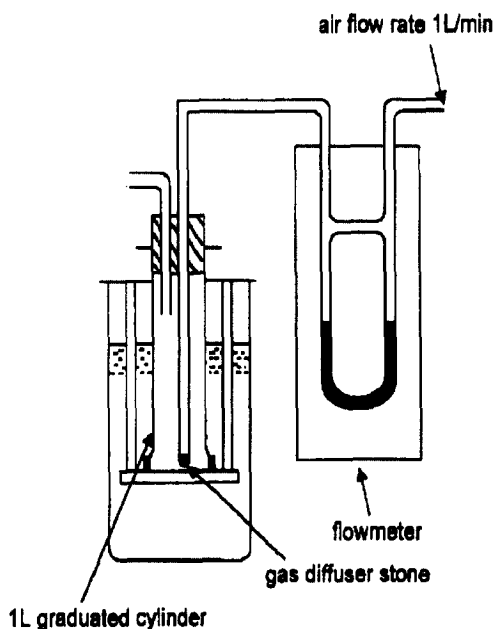


Fig. 1. Apparatus for ASTM D892-IP 146 (Air Injection Method).

2.4. 소포제의 표면장력

소포제의 표면장력은  $10^{-5} \sim 10^{-1}$  wt% 농도범위의 수용액에 대하여 Plate method로 25°C에서 각각 측정하였다. 이때 사용한 백금판은 측정에 앞서 에탄올, 아세톤, 그리고 증류수의 순으로 세척하고, 알코올 램프로 적열한 다음 다시 증류수로 세척 후 건조하여 사용하였다.

2.5. 소포제의 유화안정성

소포제의 유화안정성은 TK-Homogenizer을 3000 rpm으로 10분간 교반하여 O/W 에멀전을 제조하고 눈금이 새겨진 30cm 길이의 100mL 메스실린더에 넣고 30°C의 항온 물중탕 내에 장치하여 일정 시간마다 유화상의 전 용적에 대한 해유화상의 비율을 구하여 유화안정성으로 표시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 소포제의 입도분포와 소포특성

입도분포는 에멀전화물에서 중요한 의미를 갖는다. 특히 소포제에서는 입도분포에 따라 소포특성이 달라지기 때문에 중요한 파라미터중의

하나이다[8,9]. 2.2.1의 방법에 의해 고급지방산, 고급지방알코올, 고급지방산에스테르류를 주성분으로 한 소포제를 제조하였고, 입도분포에 대한 각각의 소포특성을 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다. Fig. 2는 고급지방산 조성물의 입도분포에 따른 소포특성을 나타낸 것이다. 입도분포가 3~13 $\mu$ m로 넓게 분포한 라우르산의 소포특성은 좋지 않은 반면 입도분포가 5~7 $\mu$ m의 좁은 범위를 갖는 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산의 조성물들은 라우르산 조성물에 비해 소포특성이 좋았다. 이는 소포제가 기포물질에 흡착, 확산 및 기포의 파괴 과정을 통하여 사라지는데 이는 입자가 작을수록 단위부피당 들어있는 유화입자의 표면적이 커지기 때문에 기포에 흡착될 수 있는 표면적도 또한 커지기 때문에 일어나는 현상으로 Ross[10]이론으로 설명된다.

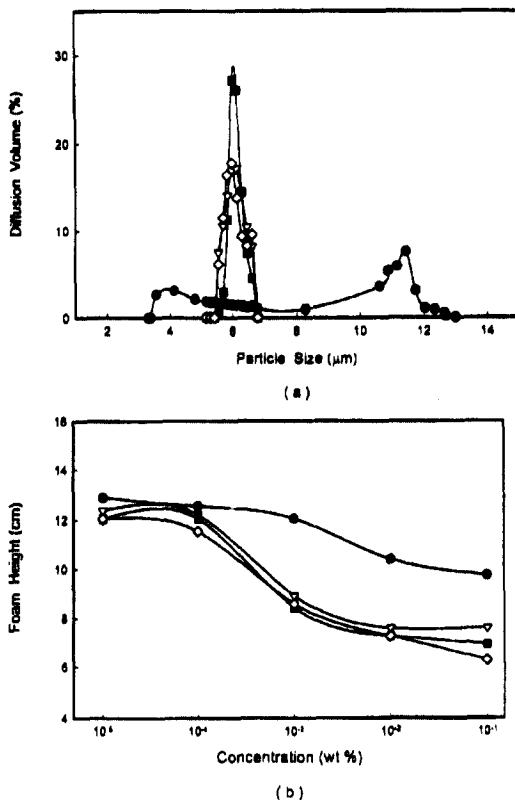
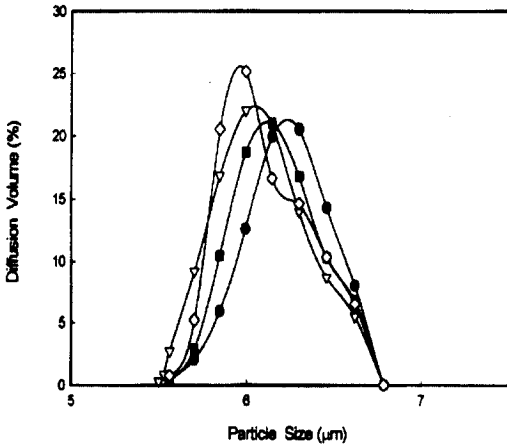
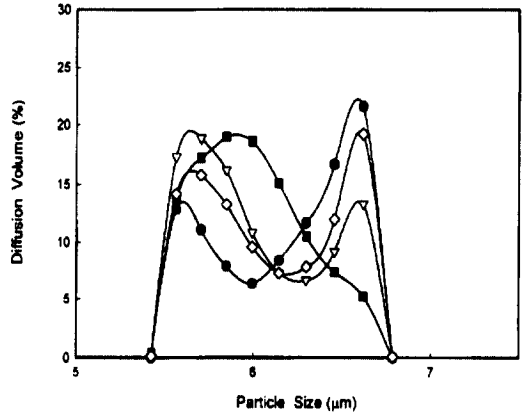


Fig. 2. Particle size distribution(a) and foaming properties(b) for antifoamers used fatty acids at 25°C.

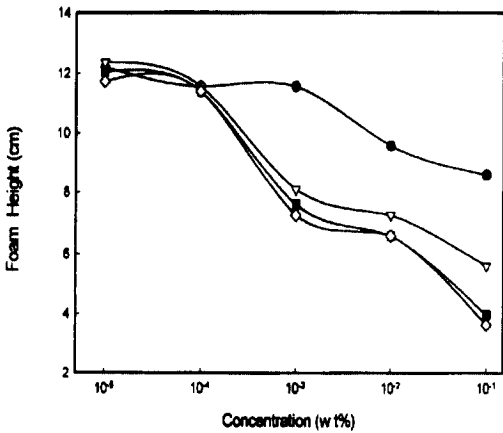
● : Lauric Acid, ▽ : Myristic Acid, ■ : Palmitic Acid, ◇ : Stearic Acid



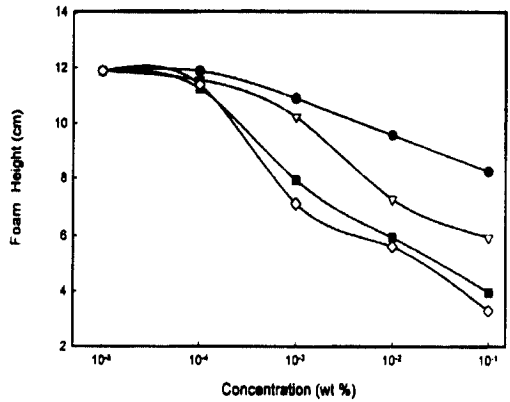
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 3. Particle size distribution(a) and foaming properties(b) for antifoamers used fatty alcohols at 25°C.

● : Lauric Alcohol, ▽ : Myristyl Alcohol,  
 ■ : Cetyl Alcohol, ◇ : Stearyl Alcohol

Fig. 3과 Fig. 4는 고급지방알코올 조성물과 고급지방산에스테르의 조성물의 입도 분포에 대한 소포성을 나타낸 그림이다. 이들은 고급지방산 조성물과는 달리 평균입도분포는 비슷한 반면, 이에 대한 소포특성은 탄소수가 증가할수록 좋아지는 것을 볼 수 있었다. 이는 탄소사슬이 길어지면 소수성 성질이 커져서 기포물질과의 흡착력이 탄소사슬이 작은 것보다 강해지기 때문이라고 생각된다.

Fig. 4. Particle size distribution(a) and foaming properties(b) for antifoamers used fatty acid esters at 25°C.

● : Methyl Laurate, ▽ : Methyl Myristate,  
 ■ : Methyl Palmitate, ◇ : Methyl Stearate

Fig. 5는 소포특성이 가장 좋은 탄소수 C<sub>18</sub>인 고급지방산, 알코올, 에스테르 조성물의 소포특성을 비교한 것이다. 평균 입도분포는 세 물질이 비슷하였다. 이들에 대한 소포특성은 에스테르, 알코올, 산의 순서로 좋았다. 이는 에스테르, 알코올 그리고 산과 기포와의 친화력을 비교해 볼 때 에스테르, 알코올, 산의 순서로 약해지기 때문이다. 위의 실험으로 고급지방산 에스테르와 고급지방알코올 에멀전화물의 소포특성이 고급지방산을 주원료로 한 것보다 좋은 결과를 얻었다.

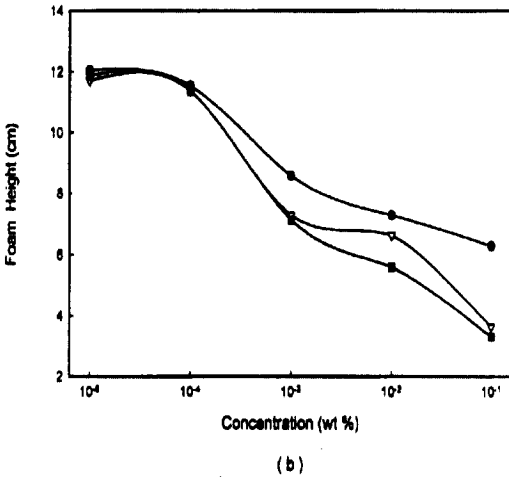
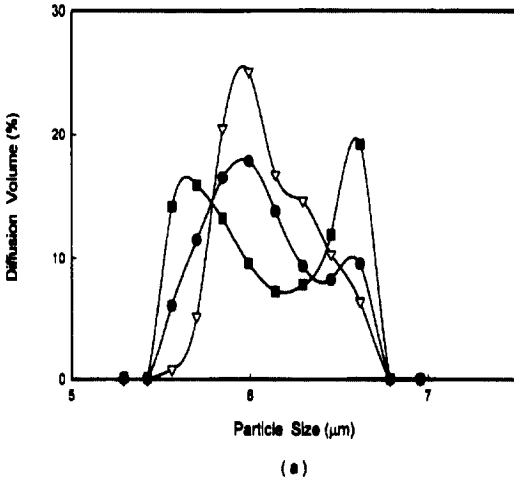


Fig. 5. Particle size distribution(a) and foaming properties(b) for antifoamers used aliphatic compounds at 25°C.  
 ● : tearic Acid, ▽ : Stearyl Alcohol,  
 ■ : Methyl Stearate

3.2. 소포제의 표면장력

4종의 소포제의 일정농도의 수용액에 대한 표면장력을 2.4의 방법으로 측정된 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 4종류의 소포제에 대한 표면장력은 Fig. 6에서와 같이 4종의 소포제의 표면장력은 10<sup>-2</sup>농도이상에서 34 mN/m로 일정한 표면장력을 나타내었는데, 이 농도 이상에서 소포 효과가 좋게 나타날 것으로 생각된다.

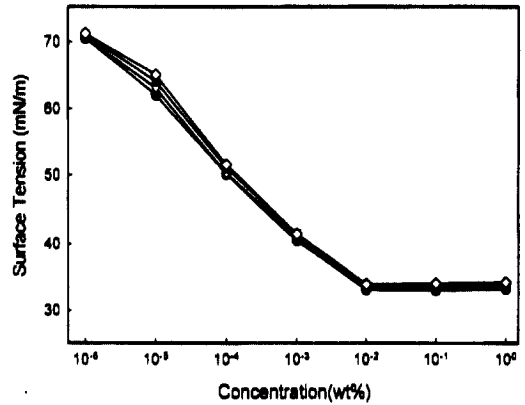


Fig. 6. Surface tension for aqueous solution of aliphatic antifoamers at 25°C.  
 ● : Methyl Dimerate, ▽ : Ethyl Dimerate  
 ■ : Propyl Dimerate, ◇ : Butyl Dimerate

3.3. 소포제의 유화안정성

유화안정성은 분산상과 연속상의 상분리가 일어나는 시간을 측정하여 평가할 수 있다. Fig. 7, 8, 9는 소포제를 2.5에 의한 방법으로 유화력을 측정된 결과이다. Fig. 7은 고급지방산 소포제의 유화 안정성을 나타낸 것이다. 탄소사슬이 길어질 수록 유화 안정성은 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 고급지방산 4종류의 소포제가 80% 이상의 유화력을 나타내었다.

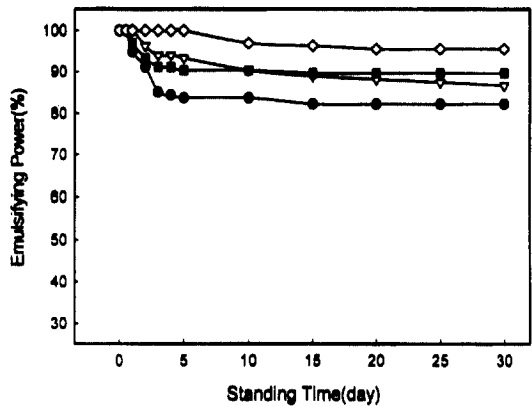


Fig. 7. Emulsifying power for 0.1 wt% aqueous solution of fatty acid antifoamers at 30°C.  
 ● : Lauric Acid, ▽ : Myristic Acid  
 ■ : Palmitic Acid, ◇ : Stearic Acid

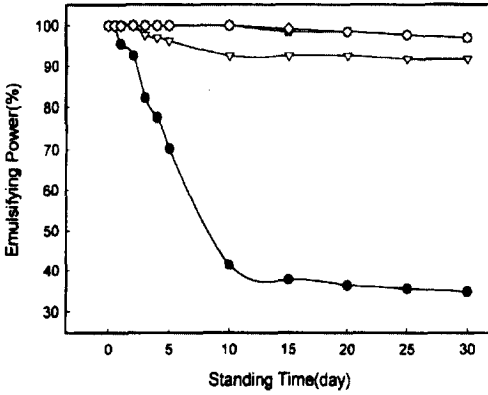


Fig. 8. Emulsifying power for 0.1 wt% aqueous solution of fatty alcohol anti-foamers at 30°C.  
 ● : Lauryl Alcohol, ▽ : Myristyl Alcohol  
 ■ : Cetyl Alcohol, ◇ : Stearyl Alcohol

Fig. 8은 고급지방알코올에 대한 유화력을 측정한 그림이다. 스테아릴알코올과 세틸알코올은 거의 유화안정성이 100%에 가까웠으며 라우릴알코올만이 10일이 지난 후에 급격히 유화력이 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

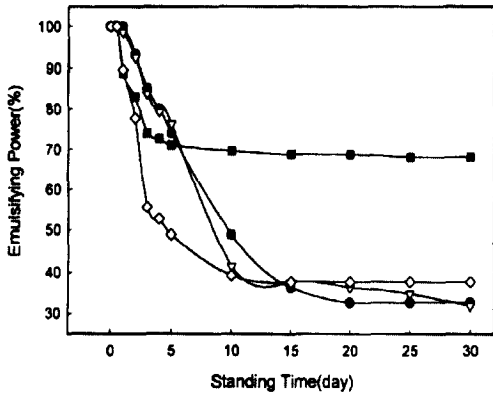


Fig. 9. Emulsifying power for 0.1 wt% aqueous solution of fatty acid ester anti-foamers at 30°C.  
 ● : Methyl Laurate, ▽ : Methyl Myristate  
 ■ : Methyl Palmitate, ◇ : ethyl Stearate

Fig. 9는 고급지방산 에스테르류에 대한 유화력을 측정한 결과이다. 이것은 산과 알코올과는 달리 유화 안정성이 탄소사슬길이에 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다.

### 4. 결 론

지방족 계열인 고급지방알코올류와 고급지방산 및 고급지방산에스테르류를 주성분으로 한 에멀전화물을 제조하여 이들에 대한 소포성, 표면장력 및 유화력을 비교·검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지방족 소포제의 소포특성 실험결과 고급지방알코올류가 고급지방산과 고급지방산에 스테르류 보다 우수한 소포특성을 나타냈으며, 그중 스테아릴알코올과 스테아르산 메틸에스테르를 주성분으로 한 유화물의 소포성이 효과적이었다.
2. 유화물의 입도분포에 따른 소포특성은 평균입도분포가 작을수록 우수한 소포특성을 나타냈고, 유효 평균입도분포는 5.5~6.8 $\mu$ m 정도였다.
3. 소포제의 표면장력은 33~34 mN/m 였고, 고급지방알코올류에서 스테아릴알코올과 세틸알코올을 주성분으로 한 소포제의 유화안정성이 우수하였다.

### 요 약

소포제의 주성분으로 소수성 알킬기 탄소수가 12에서 18까지의 고급지방알코올, 고급지방산, 고급지방산에스테르를 사용하였다. 제조한 소포제의 입도분포, 온도, 농도에 대한 소포 특성을 1L/min의 유속하의 ASTM 방식의 Air Injection Method로 측정하였고, 표면장력과 유화력을 측정하였다. 이들 소포제의 입도분포에 대한 소포특성은 입도분포가 5.5~6.8 $\mu$ m 범위인 소포제 조성물이 우수한 소포특성을 보였다. 묽은 수용액상에서 소포제의 표면장력은 농도가 10<sup>-2</sup> wt%에서 33~34 mN/m 범위였고, 고급 지방알코올을 사용한 소포제 조성물의 유화력이 우수하였다.

### 참 고 문 헌

1. 安田孝司, 油化學, 42(10), 820(1993)
2. 中垣正幸, 油化學, 42(10), 735(1993)
3. 西一郎 外 2人, "界面活性劑便覽", 産業圖書, 東京(1960), p.293, p.373.
4. S. J. Dougherty, Tappi J., 72(1), 50(1989)

5. M. D. Woodworth, *Tappi J.*, **73**(11), 135(1990)
6. A.S.T.M. Standard D 1881-86
7. 日本化學會編, "實驗化學講座界面化學" 丸善, 380(1997)
8. 宮本忠傳, 深山 晉, 西山 貞雄, 江角邦男, 食品科學工學會誌, **43**(7), 806(1996)
9. 宮本忠傳, 深山 晉, 西山 貞雄, 江角邦男, 食品科學工學會誌, **43**(12), 1278(1996)
10. S. Ross, *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 429(1950)
11. 田村隆光, 油化學, **42**, 737(1993)
12. S. Ross, G. Nishioka, "Foams", R. J. Akers(Ed.), Academic Press, London, **17** (1976)
13. 油化學, **47**(3), 269(1998)