

## 올리고머형 음이온성 계면활성제 수용액에서 안료의 분산성(제1보) - Phthalocyanine이나 Carbon Black의 분산 -

이 향 우\* · 윤 영 균 · 박 흥 조\*\* · 남 기 대

충북대학교 공과대학 화학공학부 공업화학과정, \*LG화학(주) 화장품연구소, \*\*충주산업대학교 공업화학과  
(1997년 2월 6일 접수, 1997년 12월 3일 채택)

### Dispersion Stability of Pigments in Aqueous Solution of Anionic Oligo Type Surfactants (Parts 1) - Dispersion of Phthalocyanine or Carbon Black -

H. W. Lee\*, Y. K. Yun, H. Ch. Park\*\*, and K. D. Nam

School of Chem. Eng., Chungbuk Nat. Univ., Cheongju 360-763, Korea

\*LG Chem. Cosmetics Research Institute

\*\*Dept. of Ind. Chem., Chungju Nat. Ind. Univ.

(Received February 6, 1997, Accepted December 3, 1997)

요 약 : 올리고머형 음이온성 계면활성제로서 소수성인 측쇄알킬기의 탄소수와 중합도가 다른 말레인산디에틸에스테르계(CmD-Na계) 또는 무수말레인산계(CmM-Na계)와 탄소수가 C<sub>4</sub>~C<sub>16</sub>인 알킬비닐에테르 공중합물을 분산제로 사용하여 분산이 잘 안되는  $\alpha$ -나  $\beta$ -형 copper phthalocyanine과 카본블랙의 미립자에 대하여 수용액중에서의 분산성을 비교검토 하였다. 그 결과 CmD-Na계의 측쇄알킬기의 탄소수가 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>인 경우에는 0.01~0.1% 농도범위에서 우수한 분산효과를 나타내었고, 특히 측쇄알킬기가 안료입자 표면으로의 배향흡착에 중요한 역할을 하며, 중합도가 낮은 것이 효과적으로 나타났다. 그러나 카본블랙인 경우에는 이와 무관한 결과를 나타내었다.

**Abstract :** The dispersing behaviors of oligomer-type anionic surfactants, cooligomers of diethyl maleate(CmD-Na) or maleic anhydride (CmM-Na) and C<sub>4</sub>~C<sub>16</sub> alkyl vinyl ether, which have a different alkyl chain length of the hydrophobic group or degree of polymerization, were studied on the aqueous suspension of  $\alpha$ - and  $\beta$ -copper phthalocyanine and carbon black particles. In case of the side alkyl chain length of C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> of CmD-Na, the dispersing actions were good in the concentration range of 0.01 to 0.1%. Especially, side alkyl groups played an important role in the orientation adsorption on the surface of pigment particles, and oligomers having smaller degrees of polymerization were more effective in the dispersing action, but did not affect the dispersability of carbon black.

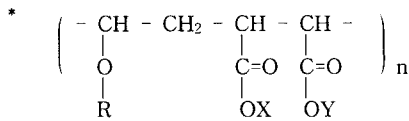
#### 1. 서 론

유기물이나 무기물의 안료에 있어 미분말의 안정한 분산성을 얻기 위해서는 각종의 계면활성제를 분산제로 사용하는 경우가 많다. 즉, 요즈음에 이르러서는 수질공해대책 및 자원절약측면에서 유성도료의 수성화도 고려되고 있다[1~4]. 분산제로 통상 모노머계면활성제를 사용하는 경우는 기포성이 비교적 크고, 공존물질이나 pH, 또는 온도 등의 변화에 의하여 분산계가 불안정하게 된다. 그리하여 이와 같은 결점이 적은 중합체형 분산제의 사용이 기대되고 있지만 이에 대한 체계적인 연구가 되어 있지 않다[5, 6].

예를 들면 sodium naphthalene sulfonate과 포르말린의 축합물[7, 8], styrene, maleic acid의 공중합[9], sodium acrylate나 그의 유도체[10] 등의 안료에 대한 분산작용이 보고되고 있을 정도이다. 그리하여 본 연구에서는 중합도가 낮은 올리고머형 계면활성제로 alkylvinylether와 maleic acid 유도체와의 올리고머형 공중합 화합물을 합성하여 수용액에서 분산이 잘 안되는 안료 중 하나인 phthalocyanine과 카본블랙 안료입자의 분산에 있어 올리고머형 음이온성계면활성제의 영향 및 특성을 밝히고자 한다.

Table 1. Oligomeric Surfactants\* Used as Dispersants

Oligo compound	R	X or Y(%)	X or Y Na(%)	n
C <sub>16</sub> D-Na 98	Hexadecyl	Ethyl 2	98	6
C <sub>12</sub> D-Na 98	Dodecyl	Ethyl 2	98	6
C <sub>10</sub> D-Na 97	Decyl	Ethyl 3	97	7
i-C <sub>8</sub> D-Na 98	i-Octyl	Ethyl 2	98	6
C <sub>4</sub> D-Na 96	Butyl	Ethyl 4	96	4
C <sub>16</sub> D-Na 80	Hexadecyl	H 20	88	12
C <sub>12</sub> D-Na 94	Dodecyl	H 6	94	22
C <sub>10</sub> D-Na 90	Decyl	H 10	90	93



2. 실험방법

2.1. 올리고형 음이온성 계면활성제의 합성

Maleic diethylester와 alkylvinylether의 같은 몰수로 용매없이 α, α'-azobisisobutyronitrile(AIBN)을 중합개시제로 하고 질소기류가스를 통하면서 서로 공중합시켜 중합도가 n = 10이 하인 올리고머형 고분자 물질(CmD-Na)을 얻었다. 또한 maleic anhydride와 alkyl vinylether와도 위와 같은 방법으로 공중합시켜 중합도가 n = 10~100인 올리고머형 공중합물(CmM-Na)을 얻었다. 이 공중합물은 에탄올에 용해시켜 수산화나트륨 수용액으로 검화시킨다. 검화가가 높은 물질은 물에 용해한 후 에탄올 중에서 재결정하여 얻었고, 검화도가 낮은 물질은 미반응물을 감압하에 제거시킨 후 에탄올에 녹는 것만 추출 정제하여 얻었다.

한편 합성된 화합물에 대한 IR 스펙트럼 분석결과 1630 cm<sup>-1</sup> 부근에서 불포화기의 흡수밴드가 보이지 않는 것으로부터 공중합체 중에 미반응 모노머를 함유하지 않는 것을 확인함으로써 공중합체의 합성을 확인하였다. 합성된 화합물에 대한 알킬기의 탄소수, 에틸에스테르와 카복시산 검화백분율, 중합도 등을 Table 1에 일괄표시하였다. Table 1에서 D는 maleic diethyl계열이고 M은 maleic anhydride계열을 표시한 것이다.

2.2. 안 료

분산질로는 Table 2에 나타낸 안료의 특성치를 갖는 것을 사용하였다. 이들은 모두 물에 대한 분산성이 비교적 낮은 것으로서 도료나 기타 산업 등에 널리 사용되고 있는 안료이다. 이들 시료를 상대습도 60%, 30℃에서 데시케이터 중에 보관하여 사용할 때마다 일정량을 취하여 계면활성제 수용액의 분산질로 사용하였다.

2.3. 분산성의 측정방법

Nishimura의 방법[11]을 사용하여 분산력을 측정하였다. 즉, 안료의 미분말 50 mg을 30 mL용 눈금이 있는 마개 달린 시험

Table 2. Physical Properties of Various Pigments

Pigments	average particle size(μm)	Sp. gr.	pH	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	Common name
α-Copper phthalocyanine blue(α-Pc)	2.0*	1.45	7.0	--	Sumitomo, Cyanine blue HB
Copper phthalocyanine green(Pc-Gr)	--	2.30	--	--	Cl-content 48.0%
Carbon black, Furnace	0.025**	--	8.5	95	Mitsubishi Chem. Ind. # 33

\* ; Sedimentation method      \*\* ; Electron microscopic method

관에 취하고 분산제 일정농도의 수용액 20 mL을 가하고 온도 30℃에서 30분 동안 정치시킨 후 수평으로 5분 동안 교반 진탕시킨다. 그 후 시험과 액면으로부터 5 mL의 눈금선까지 피펫의 끝부분을 넣어 2 mL씩을 취하고 별도의 시험관으로 이송하고 이에 물 25 mL를 가한 액(A)에 대하여 분광광도계(λ = 445 nm)의 파장을 이용하여 측정하고 다음과 같은 식으로 분산력(%)를 구한다.

$$\text{Dispersing rate(\%)} = [(T_0 - T_s) / T_0] \times 100$$

여기서 T<sub>0</sub>는 분산제 용액 2 mL에 물 25 mL를 가한 수용액의 광투과율이고, T<sub>s</sub>는 상기액(A)의 투과율이다. 이 때 백분율이 큰 경우 분산작용이 크다고 정의한다.

측정정도는 분산제의 종류에 따라 다르지만 일반적으로 분산력이 50% 이상일 때는 ± 3% 정도이고 그 이하인 경우는 더욱 크다. 이 때 pH를 확인하고 정치시간이 4시간 이상인 분산안정성 실험도 병행하여 실험한다.

따라서 본 연구에서 분산력은 물과 분산제인 안료를 혼합하고 교반한 후에 입자의 응집, 침강, 분산이 일어나지 않는 현탁액 상층의 상태를 현탁 후 경과시간을 일정하게 하여 평가하였다. 즉, 여기서 입자 분산의 용이성, 분산속도 그리고 분산성[12] 실험을 하였다.

2.4. 제타(ζ)전위의 측정

수용액 중 현탁입자의 제타(ζ)전위는 Pen kem 500형 Zeta-meter[13]을 이용하여 전기영동속도의 측정에 의한 Helmholtz-Smoluchowski의 식을 실용단위로 환산한 식으로부터 산출한다. Helmholtz-Smoluchowski의 식은 아래와 같다.

$$\mu = \epsilon \xi i / 4 \pi \eta \lambda$$

여기서 μ는 전기영동속도, ε는 유전율, i는 전류값, η는 점도, 그리고 λ는 비전도도이다.

Table 3. Effect of the pH Value of C<sub>4</sub>DNa 42 Aqueous Solution on the Dispersing Rate of Pigments

	$\alpha$ -Pc	Pc-Gr	Carbon black
pH 3.1*	7	1	2
pH 5.9**	7	1	2
pH 10.2*	8	2	2

Remark) Units and values mean percentage and dispersing rate respectively.

\* ; Adjusted the pH values of the solute with HCl or NaOH aqueous solution.

\*\* ; Redistilled water was used.

Table 4. Zeta Potential Results of the Aqueous Suspensions

Pigments	Medium	Zeta potential(mV)
$\alpha$ -Pc	Water	-26.3
	C <sub>4</sub> D-Na 96 0.01%	-60.6
	C <sub>4</sub> D-Na 96 0.05%	-55.8
	C <sub>4</sub> D-Na 96 0.1%	-55.2
Pc-Gr	Water	-27.5
	C <sub>4</sub> D-Na 96 0.01%	-50.7
	C <sub>4</sub> D-Na 96 0.1%	-47.5
Carbon black	Water	-21.0
	C <sub>4</sub> D-Na 96 0.01%	-46.2
	C <sub>4</sub> D-Na 96 0.05%	-45.8

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 안료분산력 측정에 있어 pH, 시간 및 농도의 영향

Phthalocyanine계 안료나 카본 블랙을 염산이나 수산화나트륨으로 pH를 조정한 계면활성제 수용액 중에 분산시켰을 때 이들 안료의 분산성에 대한 pH의 영향을 Table 3에 나타냈다.

여기서 화학구조상 소수성인 Pc-Gr이 염기성, 중성 및 산성 등 어느 경우에 있어서도 가장 어려운 분산성을 나타내었으며, Carbon black도 분산작용은 비교적 낮은 것을 알 수 있다. 그러나  $\alpha$ -Pc는 비교적 높은 분산성을 나타내었는데 이는 이온적 화학구조에 기인한다고 할 수 있으며, 더욱 극성 표면을 갖는 MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>나 CaCO<sub>3</sub>에 대해서는 pH를 11이상에서 혹은 축합 인산염을 사용하면 양호한 분산성을 나타낸다[14]고 보고되었다. 일반적으로 분산성의 증대는 입자에 전하를 띠게함으로써 입자간의 정전기적 반발력을 증가시킨다[15]. 그러므로 본 연구에서는 여러 안료의 물현탁액과 올리고머형 계면활성제의 현탁액에 있어서 여러 가지 안료입자의 제타전위를 측정 한 결과를 Table 4에 일괄적으로 나타내었다.

$\alpha$ -Pc나 Pc-Gr의 물현탁액에서는 약 -27 mV이지만 올리고머형 계면활성제는 0.01%의 낮은 농도인데도 -60 mV로 그 절대값이 증가하여 올리고머형 계면활성제에 의한 음전하 효과로 분산력이 크게 향상되었지만, 0.1% 이상의 농도와 비교하면 분산력이 떨어진다. 즉, 올리고머형 계면활성제 농도를 0.1% 이상으로 하면 제타( $\zeta$ )전위는 더이상 커지지 않음에도 불구하고 분산력이 커진다. 이것은 올리고머형 계면활성제에

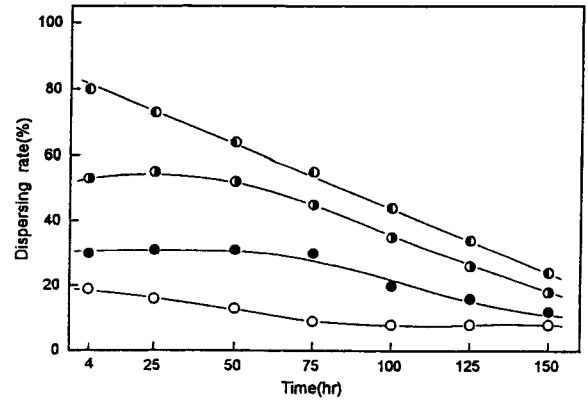


Fig. 1. Dispersing rate vs. time plots for copper phthalocyanine green and C<sub>4</sub>D-Na42 solution.

○ : 0.01%, ● : 0.1%, ◐ : 0.5%, ● : 1.0%

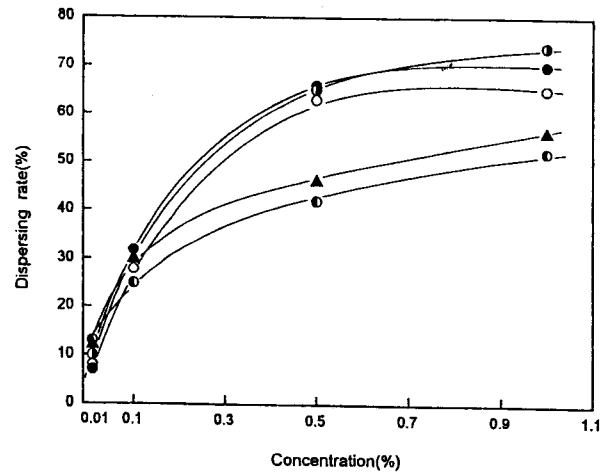


Fig. 2. Dispersing rate vs. oligosurfactant concentration plots for  $\alpha$ -copper phthalocyanine blue.

○ : C<sub>4</sub>D-Na, ● : iC<sub>8</sub>D-Na, ◐ : C<sub>10</sub>D-Na  
● : C<sub>12</sub>D-Na, ▲ : C<sub>16</sub>D-Na

의한 분산작용은 정전기적 반발작용보다는 소수부가 안료표면에서 반데르발스 힘에 의한 흡착으로 입체적 보호작용도 분산성에 미치는 영향이 크다고 사료되며, 또한 올리고머형 계면활성제의 안료표면에 대한 습윤성[16]도 고려되어야 한다.

C<sub>4</sub>D-Na 42에 의한 Pc-Gr의 분산성이 시간 및 농도에 따라 큰 차이가 있음을 Fig. 1에 도시하였으며, 다른 안료에 있어서의 분산에 대한 것도 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 대부분의 것들은 소수성부분의 탄소수 증가에 따라 분산력이 다소 차이를 가져왔지만 0.1% 이하에서는 분산력이 작으며 그 이상에서는 매우 급증하는 경향을 나타내었다.

올리고머형 계면활성제는 안료표면을 흡착하여 분산효과를 나타내기 위해서는 0.5% 정도면 충분하다. 이것은 입자에 전하를 주고 또 입자표면에 두꺼운 올리고머의 흡착층을 형성하여 분산작용을 나타내며 두 입자간에 응집작용은 일어나지 않는다고 사료된다.

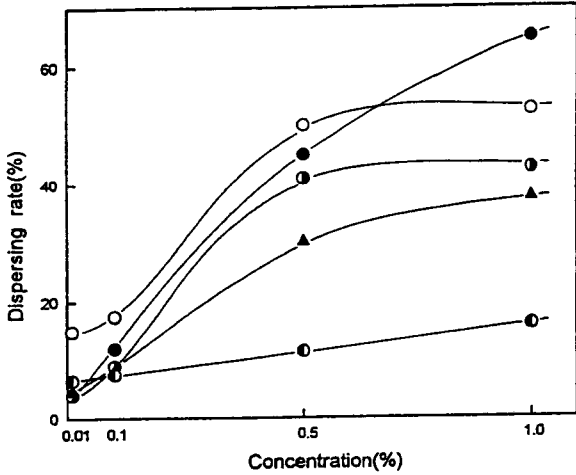


Fig. 3. Dispersing rate vs. oligosurfactant concentration plots for carbon black(furnace).

○ : C<sub>4</sub>D-Na, ● : iC<sub>8</sub>D-Na, ◐ : C<sub>10</sub>D-Na  
◑ : C<sub>12</sub>D-Na, ▲ : C<sub>16</sub>D-Na

Table 5. Dispersing Effect of Aqueous Solution of Oligo anionic Surfactant on Phthalocyanine Pigments

Oligosurfactant	α-Pc				Pc-Gr			
	1.0%	0.5%	0.1%	0.01%	1%	0.5%	0.1%	0.01%
C <sub>16</sub> D-Na 98	56	46	30	12	48	27	22	12
C <sub>12</sub> D-Na 98	52	42	25	14	65	35	25	20
C <sub>10</sub> D-Na 97	74	65	28	10	64	36	30	11
i-C <sub>8</sub> D-Na 98	70	66	32	7	62	70	20	9
C <sub>4</sub> D-Na 96	65	63	28	8	67	56	12	5
C <sub>4</sub> D-Na 42	64	66	40	20	78	66	35	16
C <sub>16</sub> M-Na 80	25	14	12	10	7	8	9	4
C <sub>12</sub> M-Na 94	28	32	15	17	18	14	15	7
C <sub>10</sub> M-Na 90	51	40	17	19	34	12	11	3

3.2. 올리고머 계면활성제의 화학구조와 분산효과

2종의 phthalocyanine 안료에 대한 계면활성제 동족체의 분산력을 Table 5에 표시하였다.

여기에서는 D계의 계면활성제와 M계의 계면활성제를 비교하면 D계의 것들의 분산력이 훨씬 크다. 이는 D계의 것들이 반복단위수(n)의 평균 10 이하로 비교적 작기 때문이라고 생각된다. M계에 대해서는 분산력과 n와의 사이에 차이가 보이지 않는데 이는 n이 10 이상이면 분산성이 좋지 않다고 생각된다. 그리고 D계의 경우 비누화가가 높은 것만 비교하면 측쇄알킬기 길이가 짧은 범위의 분산작용을 갖는다. 그러나 유효농도가 저농도까지 고려하면 C<sub>8</sub> 및 C<sub>10</sub>의 것이 가장 분산력이 크다. 또 측쇄알킬기의 탄소수가 같은 경우 비누화가가 작은 것이 저농도까지 분산력을 유지할 수 있다는 점에서 우수한 결과를 가져왔다.

α-Pc 및 카본블랙의 분산성에 있어서 D계 동족체의 측쇄알킬기의 탄소수와 분산효과를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과 0.01~0.1% 농도범위에서는 분산력이 거의 유사

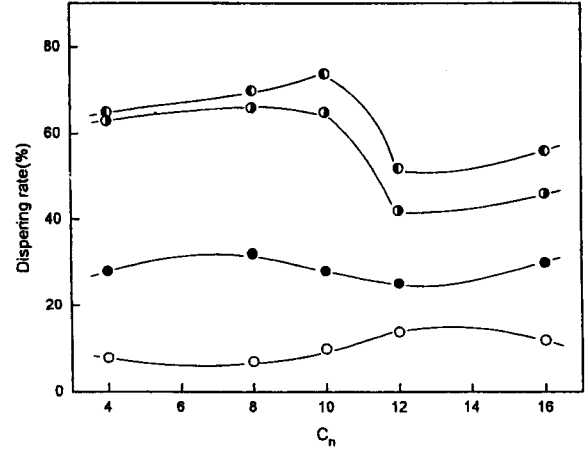


Fig. 4. The relation between dispersing rate and alkyl chain length of oligosurfactant for α-copper phthalocyanine blue.

○ : 0.01%, ● : 0.1%, ◐ : 0.5%, ◑ : 1.0%

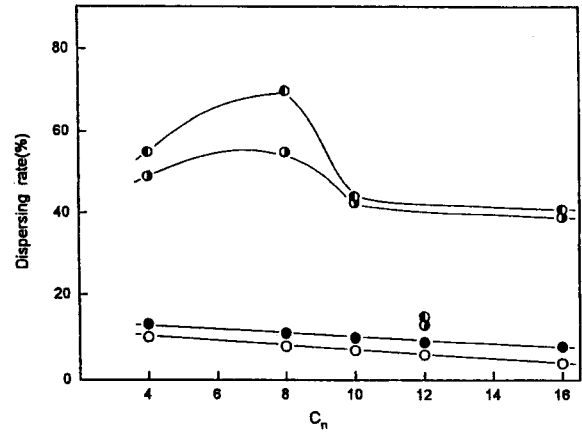


Fig. 5. The relation between dispersing rate and alkyl chain length of oligosurfactant for carbon black(furnace).

○ : 0.01%, ● : 0.1%, ◐ : 0.5%, ◑ : 1.0%

하거나 별 차이가 없이 비교적 낮지만, 0.5~1.0% 농도범위에서는 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> 부분이 상대적으로 우수하다. 그러나 측쇄알킬기의 탄소수가 C<sub>12</sub> 이상에서 역으로 분산력이 떨어지는 결과를 가져왔다. 이것은 측쇄알킬기의 탄소수가 올리고머 계면활성제의 분산작용에 대한 중요한 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 안료입자의 표면상의 소수부가 측쇄알킬기 탄소수의 W형 배향흡착에 가장 좋은 소수부의 탄소수는 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> 영역이라고 할 수 있다.

4. 결 론

올리고머형 음이온성 계면활성제 수용액에 있어서 α-Pc, Pc-Gr 및 카본블랙의 안료에 대한 분산효과를 비교 검토한 결과, 올리고머형 계면활성제 동족체에 있어서 소수성 부분의 측쇄알킬기의 탄소수에 대한 분산효과는 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> 부분이 가장

효과적이었고, 0.3% 이상의 농도에서 매우 좋은 분산력을 가져왔고, 이는 안료입자표면에서의 소수부인 측쇄알킬기에 의한 배향흡착이 중요한 역할을 하고 있으며 중합도는 낮은 것이 보다 효과적이었다.

### 참 고 문 헌

1. 木暮, 色村, *53*, 299(1980).
2. 山下, 根本 “高分子活性劑 と染色助劑 の 界面化學” 誠文堂新光社(1963).
3. 山本, 大垣, 色村, *39*, 223(1966).
4. F. Tokiwa, T. Iwamura, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 571(1969).
5. 竹内, 常盤, 谷野, 服部, *工化*, **74**, 2239(1971).
6. N. Moriyama, *Colloid & Polymer Sci.*, **254**, 726(1976).
7. 桑原, 伊藤, 色村, **44**, 102(1971).
8. 西村, 松川, 道立工業獎勵館報告, **No. 7**, 128(1958).
9. 小石, 釣谷, “分散技術의 入門”, 日刊工業新聞社(1977).
10. J. C. Kane, V. K. Lamer, H. B. Lineford, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3450(1964).
11. R.F. Conley, *J. Paint Technology*, **46**, 51(1974).
12. 服部, 米田, 油脂, **17**(5), 79(1964).
13. G. D. Parfitt, N. H. Picton, *Trans Faraday Soc.*, **64**, 1955 (1968).