

포화지방산에 의한 수상자성유체의 분산특성

김 만·오재현

연세대학교 금속공학과

서울시 서대문구 신촌동 134, 120-749

이유영

산업과학기술연구소 자성재료연구실

경북 포항시 효자동 산 32, 760-330

(1993년 8월 14일 받음, 1993년 8월 28일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 습식법에 의해 얻어진 초미립 마그네타이트 표면에 포화지방산이온($C_9 \sim C_{18}$)을 화학흡착시키고, 그 위에 SDBS로서 물리흡착층을 형성시켜 수상자성유체를 제조하였다. 마그네타이트 27 g에 대해서 Lauric acid의 첨가량 2.66×10^{-2} mol 이상, SDBS 첨가량 5 g 이상에서 수상자성유체의 분산율이 85 % 이상 유지되었다. 고체함량이 0.05 g/cc에서 0.4 g/cc로 증가함에 따라 수상자성유체의 자화값은 2.07 eum/g에서 9.31 eum/g으로 증가하였으며, 점도는 1.20 cp에서 3.95 cp로 증가하였다. 1N-HCl 및 1N-NaOH를 사용하여 수상자성유체의 pH 변화에 따른 분산특성을 조사한 결과 pH 3.1~11.1의 영역에서 안정한 분산특성을 나타내었다. 합성마그네타이트 주위에 포화지방산($C_9 \sim C_{18}$)을 제1계면활성제로 사용하여 수상자성유체를 제조한 결과, 탄소길이가 증가함에 따라 분산율은 향상되었으나 다량의 scum이 발생하였다.

I. 서 론

자성유체[1]란 수 nm에서 수십 nm의 크기가 같은 강자성체의 미립자를 지방산과 같은 계면활성제로 조밀하게 피복한 후 액체용매중에 고밀도로 분산시킨 콜로이드(colloid)를 말한다.

일반적으로 수상자성유체를 제조함에 있어서는 100 Å 내외의 마그네타이트 분말주위에 Lauric acid와 같은 계면활성제를 사용하여 안정한 화학흡착층 및 물리흡착층을 형성시켜 제조하고 있다[1]. 이에 본 연구실에서는 '해교법에 의한 수상자성유체의 제조'에 관하여 이미 발표[2]한 바 있다. 하지만 해교법에 의해 수상자성유체를 제조할 경우 제조공정은 간단하지만, 고체함량을 높이는 데 어려움이 있고, pH의 변화에 따른 안정성이 떨어진다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 Khalafalla 등[2]에 의해서 사용된 바 있는 포화지방산($C_9 \sim C_{18}$)을 1차 피복시킨 후, 다시 이들 주위에 SDBS(Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate)로 물리흡착층을 형성시켜 수상자성유체를

제조하였으며, 자성유체 제조시 계면활성제로 사용되는 지방산의 탄소사슬길이등이 분산특성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

2-1. 시약

본 연구에서는 초미립 마그네타이트 합성시 시약급의 $FeCl_2 \cdot nH_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 및 중화제로서 NaOH를 사용하였으며, 수상자성유체의 제조시 계면활성제로서 Table I 에 표시한 바와 같이 시약급의 포화지방산($C_9 \sim C_{18}$)과 SDBS($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$)를 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용한 용기로는 2ℓ 용량의 4공플라스크를 사용하였으며, 용액의 가열은 온도조절기가 연결된 Heating Mantle을 사용하였다. 이때 용액의 교반은 회전속도를 조절할 수 있는 모터에 연결된 교반봉을 사용하였다.

Fig. 1은 실험순서를 나타낸 흐름도이다. 본 연구에서는 전보[3]에서와 마찬가지로 반응온도 80 °C, (OH⁻)

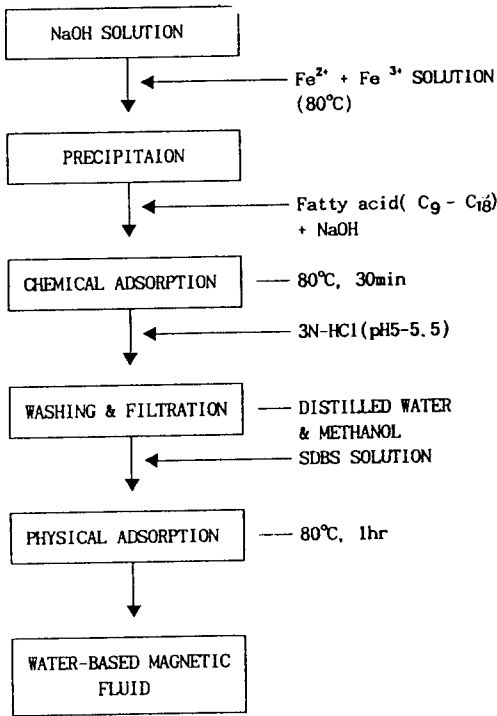


Fig. 1. Experimental Procedure

$/(Fe^{2+}+Fe^{3+})=8/3$, $Fe^{2+}/Fe^{3+}=0.5$ 및 1.0하에서 5분간 반응시켜 초미립 마그네타이트를 합성하였다.

Table I. Saturated fatty acids used in this experiment.

Carbon	Compound	Systematic name(Common name)
9	$CH_3(CH_2)_7COOH$	Nonanoic acid(Pelargonic acid)
10	$CH_3(CH_2)_8COOH$	Decanoic acid(Capric acid)
11	$CH_3(CH_2)_9COOH$	Undecanoic acid(Hendecanoic acid)
12	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Dodecanoic acid(Lauric acid)
13	$CH_3(CH_2)_{11}COOH$	Tridecanoic acid(Ficocerylic acid)
14	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	Tetradecanoic acid(Myristic acid)
15	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	Pentadecanoic acid(Isocytic acid)
16	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Hexadecanoic acid(Palmitic acid)
18	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Octadecanoic acid(Stearic acid)

한편, 수상자성유체는 습식법에 의해 얻어진 초미립 마그네타이트 표면에 포화지방산($C_9 \sim C_{18}$)이온을 화학흡착시킨 후, 그 위에 음이온계면활성제(SDBS)로서 물리흡착층을 형성하여 제조하였다.

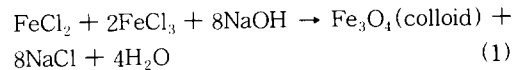
화학흡착층은 마그네타이트 현탁액중에 포화지방산

($C_9 \sim C_{18}$)을 알카리(NaOH)와 1:1의 당량비로 첨가한 후 80 °C에서 30분간 교반을 통하여 생성시켰으며, 이들 현탁액을 응집시키기 위하여 3N-HCl용액을 가하여 pH를 5.0~5.5로 조절하였다. 그 후 수용액 중의 전해질 및 유리산을 제거하기 위해서 3 l의 증류수와 300 ml의 메탄올(CH_3OH)로 세척 및 정량용 여과지(5C)중에서 여과과정을 반복하였다.

이들 산물들은 SDBS가 용해되어 있는 수용액 중에서 60분간 교반하였으며, 이를 통하여 안정한 수상자성유체를 얻을 수 있었다. 이처럼 얻어진 수상자성유체에 대해서는 분산율, 점성등을 조사하였으며, TEM(Transmission Electron Microscopy) 및 VSM(Vibrated Sample Method)등을 사용하여 분산특성을 조사하였다.

III. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 염화제1철 및 염화제2철을 수산화나트륨 수용액중에서 반응시켜 초미립의 마그네타이트를 얻었으며 이때 반응식[4]은 다음과 같다.



이때 반응조건은 80 °C, $(OH^-)/(Fe^{2+} + Fe^{3+}) = 8/3$ 이었다.

전보[3]에서 이미 보고한 것 처럼 $Fe^{2+}/Fe^{3+}=0.5$ 에서는 평균직경 63.3 Å, $Fe^{2+}/Fe^{3+}=1.0$ 에서는 94.2 Å의 초미립 분말을 얻었으며, 자계강도 5 KOe에서 포화자화값을 측정해 본 결과 $Fe^{2+}/Fe^{3+}=0.5$ 일 때의 자화값은 46.97 emu/g이었고, $Fe^{2+}/Fe^{3+}=1.0$ 일 때의 값은 54.89 emu/g이었다.

본 연구에서는 자기적 특성은 떨어지나 입도가 고르고 미세한 $Fe^{2+}/Fe^{3+}=0.5$ 하에서 모든 실험을 행하였다.

Fig. 2는 제1계면활성제인 Lauric acid 첨가량에 따른 자성유체의 분산율 변화를 나타낸 것이다. 이때 고체함량은 0.2 g/cc로 고정하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Lauric Acid 첨가량이 증가함에 따라 분산율은 급격히 증가하였으며, Lauric Acid 첨가량 3.54×10^{-3} mol 하에서는 90 %의 분산율을 나타내었다. 한편, Lauric Acid 첨가량이 4.43×10^{-3} mol 하에서는 분산율이 85 % 정도로 감소하였는데, 후술할 바와 같이 유체중에 scum등의 형성에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 제2계면활성제인 SDBS의 첨가량에 따른 수상자성유체의 분산율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수

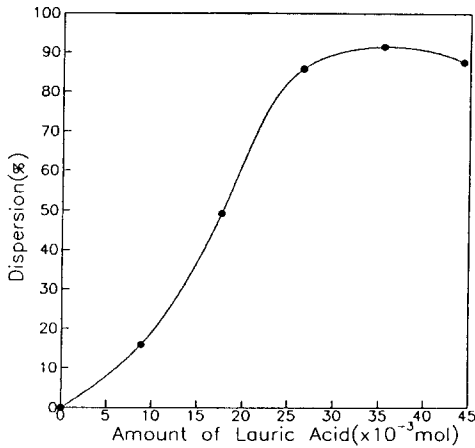


Fig. 2. Effect of the lauric acid on the dispersion of magnetic fluids. (Solid content=0.2 g/cc, SDBS=10 g, pH 6.0)

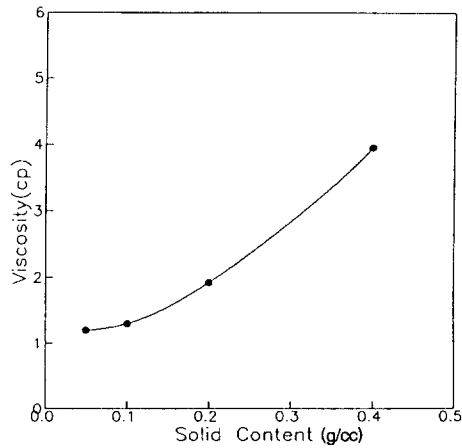


Fig. 4. Viscosity of the magnetic fluids as a function of the solid content. (Lauric acid= 3.5×10^{-2} mol, SDBS=10 g, pH 6.0)

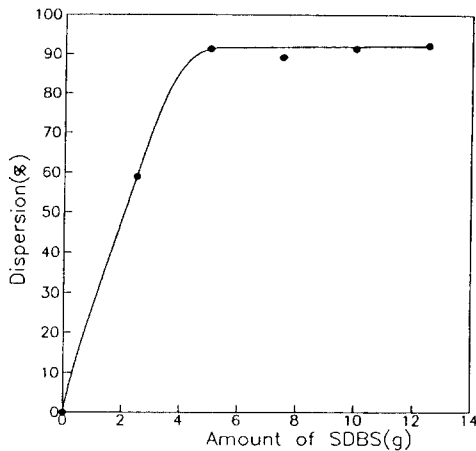


Fig. 3. Effect of the SDBS on the dispersion of magnetic fluids. (Solid content=0.2 g/cc, Lauric acid= 3.5×10^{-2} mol, pH 6.0)

있는 바와 같이 SDBS를 첨가하지 않은 경우 전혀 분산이 일어나지 않으나, SDBS를 첨가함에 따라 분산율은 급격히 상승하였으며 SDBS 첨가량 5 g(7.17×10^{-2} mol) 이상에서는 90% 이상의 분산율을 나타내었다.

Fig. 4는 고체함량에 따른 수상자성유체의 점도변화를 나타낸 것이다. 이때 Lauric Acid 첨가량 3.54×10^{-2} mol, SDBS 첨가량은 10 g, $Fe^{2+}/Fe^{3+}=0.5$ 으로 고정하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 고체함량이 0.05 g/cc에서 0.4 g/cc로 증가함에 따라 유체의 점도는 1.20 cp에서 3.95 cp로 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 고체함량에 따른 수상자성유체의 자성치변화를 나타낸 것이다. 이때 Lauric Acid 첨가량 3.54×10^{-2} mol, SDBS 첨가량은 10 g (1.43×10^{-2} mol), $Fe^{2+}/Fe^{3+}=0.5$ 으로 고정하였다. 고체함량이 0.05 g/cc에서 0.4 g/cc로 증가함에 따라 자계강도 5 KOe에서의 자화값은 2.07 emu/g에서 9.31 emu/g으로 증가하고 있음을 알 수 있다.

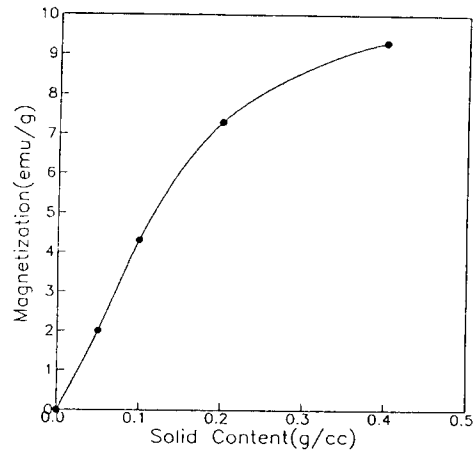


Fig. 5. Saturated magnetization of the magnetic fluids as a function of the solid content. (Lauric acid= 3.5×10^{-2} mol, SDBS=10 g, pH 6.0)

Fig. 6은 상기 방법 및 Lauric acid를 과량 첨가하여 화학 및 물리흡착층을 형성시켜 제조한 수상자성유체에 대

해서 pH를 변화시킬 때 발생하는 분산특성을 비교한 것이다. 이때 pH조절은 1N-HCl 및 1N-NaOH를 사용하였으며, 5일간 안정화 시킨 후 비중측정에 의해 분산율을 측정하였다. 제1계면활성제로서 Lauric acid, 제2계면활성제로서 SDBS를 사용한 자성유체의 경우 pH3.0~11.0의 영역에서 안정한 분산특성을 나타내는 바, Lauric acid만을 사용하여 제조한 수상자성유체의 pH 안정영역인 8.0~11.0 보다 넓게 나타났다. 이같은 현상은 산성 및 알칼리성영역에서의 계면활성제에 의해 구성된 흡착층의 안정성으로 설명이 가능하다.

산성영역의 경우는 제2계면활성제의 해리도의 감소에 의해 물리흡착층을 형성하고 있는 계면활성제들은 유리되어 입자주위에서 안정한 안정화부위를 형성할 수 없게 된다. 특히 수상자성유체의 경우 분산입자 주위에서 계면활성제에 의한 안정화와 더불어 이들 주위의 극성부분에 의한 정전기적 안정화 특성이 중요한 역할을 하므로, 제2계면활성제의 pH에 따른 해리도 감소는 자성유체의 불안정성을 유발시킬 것이다. 따라서 Lauric acid에 의해 물리흡착층을 구성하는 수상자성유체는 SDBS에 의해 물리흡착층을 구성하는 수상자성유체 보다 고 pH하에서 안정하게 분산된다고 생각한다.

한편, 알칼리영역의 경우 마그네타이트표면에 화학흡착층을 구성하고 있는 Lauric acid이온이 $[OH^-]$ 와 경쟁흡착[5]에 따른 화학흡착층의 탈착으로 안정한 소수표면을 유지하지 못하여 자성유체의 안정성이 파괴되는 바, 상기한 자성유체들의 경우 동일한 계면활성제를 사용하

여 자성유체를 제조하였으므로 유사한 알칼리 안정영역을 나타내는 것으로 보아진다.

Fig. 7은 제1계면활성제로서 탄소사슬의 길이가 비교적 짧은 $C_9 \sim C_{12}$ 의 포화지방산을 사용하여 제조한 수상자성유체의 TEM 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 $C_9 \sim C_{11}$ 의 경우, 분산특성은 떨어지나 분산에 악영향을 주는 scum 등의 발생은 찾아볼 수 없었다. 한편, C_{12} 인 Lauric acid의 경우, 입자의 분산성은 우수하지만 지방산 등의 응집 산물인 scum이 TEM 사진상 삼각형(Δ)

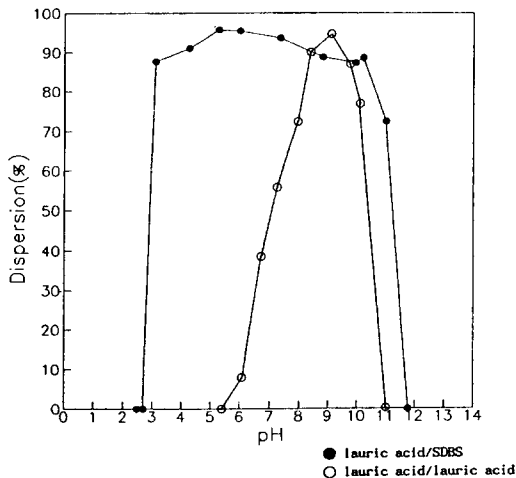


Fig. 6. Dispersion of the water-based magnetic fluids as a function of pH. (solid content=0.1 g/cc, Lauric acid= 3.5×10^{-2} SCBS=10 g)

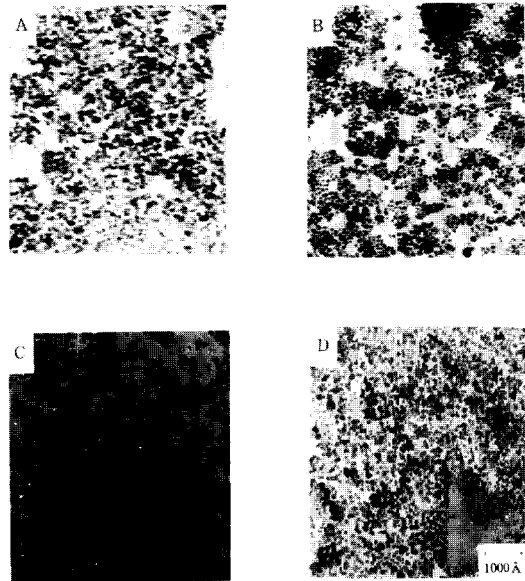


Fig. 7. TEM photographs of the water-based magnetic fluids using saturated fatty acids. (A) Nonanoic acid (C_9) (B) Decanoic acid (C_{10}) (C) Undecanoic acid (C_{11}) (D) Lauric acid (C_{12})

형태로 관찰된다. Fig. 8은 수상자성유체 제조시 탄소사슬의 길이가 긴 $C_{13} \sim C_{16}$ 의 포화지방산을 제1계면활성제로 사용하여 제조한 수상자성유체의 TEM 사진이다. 그림에서처럼 마그네타이트 입자의 분산특성은 우수하지만 C 사슬의 길이가 증가함에 따라 유체중의 scum 생성량은 증가하였다. Fig. 7. 8에서처럼 C 사슬의 길이가 증가함에 따라 유체중의 scum 생성량이 증가하는 이유는 다음과 같이 설명이 가능하다.

C 사슬의 길이가 증가함에 따라 계면활성제 끼리의 micelle 형성이 용이하므로, 동일농도하에서는 C 사슬의 길이가 증가할수록 micelle 생성량이 증가한다. 한편 포화지방산은 대체로 고상으로 존재하나 약알칼리하에서는 해리가 일어나서 수용액 중에 용해된다. 이때 포화지방산의 C 사슬의 길이가 증가할 경우 해리 pH는 증가한다[6]

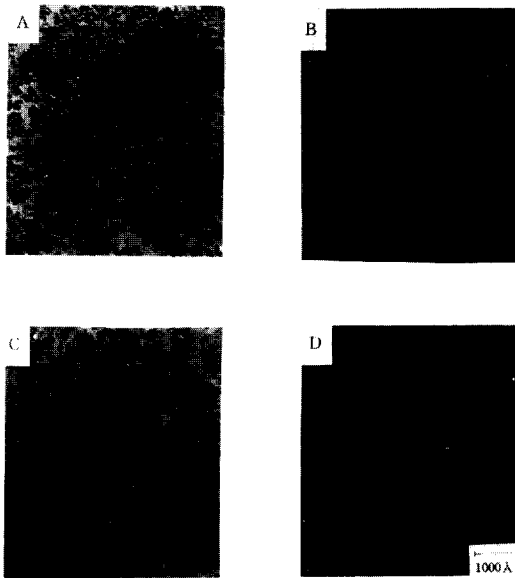
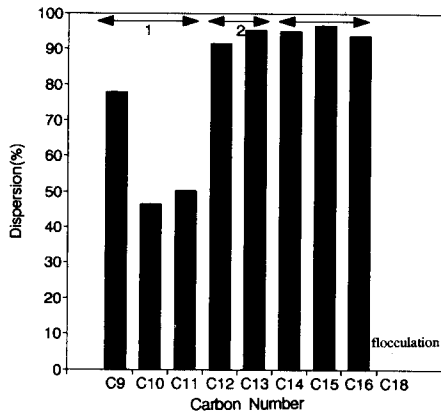


Fig. 8. TEM photographs of the water-based magnetic fluids using saturated fatty acids. (A) Tridecanoic acid (C_{13}) (B) Myristic acid (C_{14}) (C) Pentadecanoic acid (C_{15}) (D) Palmitic acid (C_{16})



- 1) SCUM FREE ZONE
- 2) A SMALL AMOUNT OF SCUM FORMED ZONE
- 3) A LOT OF SCUM FORMED ZONE

Fig. 9. Dispersion characteristics of the water-based magnetic fluids using saturated fatty acids.

본 연구실에서 제조한 수상자성유체는 pH 6.0이고 이 pH는 화학흡착층에 참여하지 못한 일부 지방산 및 마그네타이트 입자주위에서 탈착된 지방산들은 유리지방산의 형태로 수용액중에 잔류하게 된다. 이에 따라 micelle을 형성한 지방산들은 scum을 형성하는 것으로 사료된다.

한편 $C_9 \sim C_{11}$ 의 지방산에 있어서는 scum으로의 성장이 일어나지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 상기한 방법에 의해 제조한 수상자성유체의 분산율을 비교한 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이, $C_9 \sim C_{11}$ 의 경우 scum의 발생은 나타나지 않았지만 분산율은 70 % 이하로 저조하였다. 한편 C 사슬이 12 이상인 경우 분산율은 증가하였으나, 탄소사슬의 길이가 증가함에 따라서 scum의 양은 증가하였으며, C_{18} (stearic acid)의 경우 다량의 scum이 발생하여 수상자성유체의 제조가 어려웠다. 이같은 결과는 앞서도 언급했듯이 C 사슬의 길이가 증가함에 따라서 scum 생성의 주요 원인인 micelle의 생성이 증대됨에 기인하는 것으로 사료된다.

따라서 포화지방산을 사용하여 수상자성유체를 제조할 경우, 이처럼 분산특성에 악영향을 주는 scum의 역제가 바람직하며, 앞으로 많은 연구의 여지를 남기고 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 습식법에 의해 얻어진 초미립 마그네타이트 표면에 포화지방산이온($C_9 \sim C_{18}$)을 화학흡착시키고, 그 위에 SDBS로서 물리흡착층을 형성시켜 수상자성유체를 제조하였다. 이때 마그네타이트의 입도, 계면활성제의 첨가량, pH변화, 및 제1차계면활성제로 사용하는 포화지방산의 C사슬의 길이등이 분산특성에 미치는 영향을 조사하였다.

- (1) 수상자성유체의 분산율은 마그네타이트 27 g에 대해서 Lauric acid의 첨가량 2.66×10^{-2} mol 이상, SDBS 첨가량 5 g (7.17×10^{-2} mol) 이상에서 85 % 이상 유지되었다.
- (2) 고체함량이 0.05 g/cc에서 0.4 g/cc로 증가함에 따라 수상자성유체의 자화값은 2.07 emu/g에서 9.31 emu/g으로 증가하였으며, 점도는 1.20 cp에서 3.95 cp로 증가하였다.
- (3) 본 연구실에서 Lauric acid 및 SDBS를 첨가하여 제조한 수상자성유체의 pH변화에 따른 분산특성을 조사한 결과 pH 3.1~11.1의 영역에서 안정한 분산특성을 나타내었다.
- (4) 합성마그네타이트 주위에 포화지방산($C_9 \sim C_{18}$)을 제1계면활성제로 사용하여 수상자성유체를 제조한 결과, 탄소길이가 증가함에 따라 분산율은 향상되었으나 다량의 scum이 발생하였다.

참고 문헌

- [1] G. W. Reimers & S. E. Khalafalla : IEEE Transaction on Magnetics, MAG-16(2), pp. 178~183, (1980).
- [2] 金性完, 康南基, 金晚, 吳在賢 : 한국자기학회 춘계 연구발표회 논문개요집, pp.31~32, (1991)
- [3] 李柱日, 康南基, 吳在賢 : 大韓金屬學會誌, 28(12), pp.110~1107, (1990).
- [4] 武富荒, 近角聰新 : 磁性流體(基礎と應用), 日刊工業新聞社, 東京, (1989), pp.109~110.
- [5] 崔亨燮, 吳在賢 : 日本鑛業會誌, 81(927), pp. 614~619, (1965).
- [6] 김민석 : '포화지방산을 첨가하여 제조한 수상자성유체의 분산안정성에 관한 연구', 연세대 석사학위논문, (1993), pp.22~24.

Characteristics of Water-Based Magnetic Fluid Using Saturated Fatty Acids

Mahn Kim, Jaehyun Oh

Department of Metallurgical Engineering,

College of Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Wooyoung Lee

Magnetic Materials Lab.

Research Institute of Industrial Science & Technology

(Received 14 August 1993, in final form 28 August 1993)

The water-based magnetic fluids were successfully prepared with the synthesized ultrafine magnetite using saturated with fatty acids($C_9 \sim C_{18}$) and SDBS as surfactants.

The dispersion index of water-based fluids was about 85 % when the amounts of lauric acid and SDBS for the 27 g of magnetite were more than 2.66×10^{-2} mol and 5 g(7.17×10^{-2} mol) respectively. As the solid content increased from 0.05 g/cc to 0.4 g/cc, saturated magnetization of magnetic fluids at 5 kOe increased from 2.07 emu/g to 9.31 emu/g and its viscosity increased from 1.20 cp to 3.95 cp. The stable pH region in which the magnetic fluids prepared with lauric acid and SDBS was range of 3.1 to 11.1.

It was found that the water-based magnetic fluids was well dispersed as the carbon length of fatty acid increased, but the amount of scum of the magnetic fluids increased.