

포화지방산에 의한 Kerosene-based 자성유체의 제조 및 분산특성

김 만

고려합섬주식회사 신소재팀

서울시 종로구 경운동 89-4

오재현 · 조명호 · 민동준

연세대학교 금속공학과

서울시 서대문구 신촌동 134

(1995년 10월 30일 받음, 1995년 12월 15일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 포화지방산으로 피복된 초미립 마그네타이트(Magnetite, Fe_3O_4) 중에 nonanoic acid가 용해되어 있는 알칼리 수용액을 첨가한 후, 이들 슬러리(slurry)를 건조하여 kerosene에 분산시켜 유상자성유체를 제조하였다. Stearic acid로 피복된 마그네타이트에 의해 유상자성유체제조시 stearic acid 첨가량에 따른 분산율의 변화를 조사한 결과 stearic acid 첨가량이 증가함에 따라 분산율은 증가하였으나, 2.6×10^{-2} mol 이상에서는 분산율이 78%로 감소하였다. Stearic acid로 피복된 마그네타이트에 의해 유상자성유체제조시 분산안정제로서 사용된 nonanoic acid 첨가량에 따른 분산율의 변화를 조사한 결과 nonanoic acid를 첨가하지 않은 경우 분산이 일어나지 않았으나, nonanoic acid를 첨가함에 따라 분산율은 급격히 증가하였다. 포화지방산을 계면활성제로 사용하여 흡착-유기상 분산법에 의해 유상자성유체를 제조한 결과, $C_{12} \sim C_{16}$ 지방산을 사용하여 유상자성유체를 제조할 경우 20% 내외의 분산율을 나타내었다. 분산제로서 Nonanoic acid를 사용하여 유상자성유체를 제조할 경우 C_{10} 지방산으로 제조한 유상자성유체는 분산이 일어나지 않았으나, C 사슬의 길이가 증가함에 따라 분산율은 급격히 증가하였으며 C_{15} 지방산 부터는 90% 이상의 분산율을 나타내었다.

I. 서 론

유상자성유체란 수nm에서 수십nm의 크기가 같은 강자성 미립자를 지방산과 같은 계면활성제로 피복한 후, 케로신이나 핵산과 같은 비극성 용매에 분산시킨 입자 콜로이드를 말한다.^{1,2)}

이같은 유상자성유체의 제조 방법은 여러 연구자들에 의해서 보고된 바 있으나, 이 중 下飯坂 등이 제안한 흡착-유기상 분산법이 많이 이용되고 있다.^{2,3)} 그러나 흡착-유기상 분산법의 경우 화학흡착층으로 피복처리된 분말 중의 수분 제거가 어려우며, 단일계면활성제의 사용에 의한 입자표면에 안정화부위(stabilized moieties)의 부족으로 인하여 분산특성이 저하될 수 있다.⁴⁾ 하지만 유상자성유체 제조시 nonanoic acid와 같은 계면활성제를 분산안정제로서 유체 중에 첨가하면 수분의 제거가 용이할 뿐만 아니라 분산성이 향상된다.⁵⁾ 특히 stearic acid에 의해 단분자 피복된 분말은 유기용매에서 분산이 일어나지 않으나⁶⁾ 상기와 같은 처리를 행할 경우 유상자성유체로의 제조가 가능하였다.

따라서 본 연구에서는 포화지방산으로 피복된 초미립

마그네타이트(Magnetite, Fe_3O_4) 중에 nonanoic acid가 용해되어 있는 알칼리 수용액을 첨가한 후, 이들 슬러리(slurry)를 건조하여 kerosene에 분산시키는 유상자성유체 제조공정을 제안하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 시 약

본 연구에서는 초미립 마그네타이트를 합성하기 위해서 시약급의 $FeCl_2 \cdot nH_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 및 중화제로서 NH_4OH 를 사용하였다. 유상자성유체 제조시에는 제 1 계면활성제로서 시약급의 스테아린산등의 포화지방산($C_9 \sim C_{16}$)을 사용하였으며, 제 2 계면활성제로서 시약급의 nonanoic acid를 사용하였다. Table 1은 본 연구에서 사용한 계면활성제이다.

2. 실험방법

Fig. 1은 실험순서를 나타낸 개략도이다. 본 연구에서는 전보⁷⁾에서와 마찬가지로 실온 25℃에서 Fe^{2+} 의 초기 농도 0.10M, Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 비 2/3인 $FeCl_2 \cdot nH_2O$ 와

FeCl₃·6H₂O 공존용액에 암모니아수(NH₄OH)를 첨가하여 합성하였다. 이렇게 얻은 침전물은 증류수 3ℓ로 수세 및 여과(5C)를 반복하여 수용액 중의 전해질을 제거하였다. 이후, 합성한 마그네타이트 현탁액 중에 스테아린산 등의 포화지방산(C₉~C₁₈)을 알칼리(NaOH)와 1:1의 당량비로 첨가한 후 80℃에서 30분간 교반을 행하여 화학흡착층을 형성시켰으며, 이들 현탁액을 응집시키기 위하여 3N·HCl 용액을 가하여 pH를 5.0~5.5로 조절하였다. 그 후 수용액 중의 전해질 및 유리산을 제거하기 위해서 3ℓ의 증류수와 300mℓ의 메탄올(CH₃OH)로 세척 및 정량용 여과지(5C) 중에서 여과과정을 반복하였다.

Table I. Surfactants used in this experiment

Carbon number	Compound	Systematic name (common name)
9	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	Nonanoic acid (Pelmaganoic acid)
10	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	Decanoic acid (Capric acid)
11	CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	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)

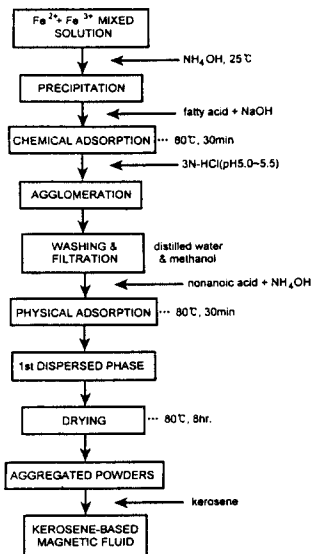


Fig. 1. Experimental procedure for the kerosene-based magnetic fluid using stearic acid-nonanoic acid system.

상기 방법에 의해서 얻어진 산물에 NH₄OH로 해리시킨 포화지방산(C₉, nonanoic acid)을 첨가하여 수용액 중에서 80℃에서 적정 시간 동안 교반, 분산시켜 수용성의 1차 분산상을 얻었다. 이처럼 얻어진 분산상을 80℃에서 8시간 동안 건조하여 수분을 제거한 후 kerosene을 첨가하여 유상자성유체를 제조하였다.

한편, 下飯坂 등³⁾이 제안한 흡착-유기상 분산법에 의해 자성유체를 제조시에는 포화지방산으로 마그네타이트를 피복시킨 후, 이들 분말을 케로신 중에 직접 분산시켜 유상자성유체를 제조하였다.

3. 분석방법

(1) 분산율 측정

본 연구에서는 下飯坂 등³⁾이 제안한 분산율 측정법에 의해 자성유체의 분산율을 측정하였다. 下飯坂 등이 제안한 자성유체의 분산율 측정법은 분산 직후의 총 마그네타이트 양에 대한 안정하게 분산된 마그네타이트 양의 비로서 계산하며 이를 식으로 표현하면 아래와 같다.

$$\text{Dispersion}(\%) = \frac{\rho_2 - \rho_L}{\rho_1 - \rho_L} \times 100 \quad (1)$$

ρ_1 : 자성유체 제조 직후의 비중

ρ_2 : 제조 후 5일간 안정화 시킨 후 자성유체의 비중

ρ_L : 분산매의 비중

본 연구에서는 제조한 직후의 수상 자성유체 11.4mℓ를 취하여 측정된 자성유체의 비중과 100mℓ 용량의 graduated cylinder에 넣고 5일간 방치시킨 후, 표면으로부터 11.4mℓ를 취하여 측정된 비중을 식(1)에 대입하여 유상자성유체의 분산율을 구하였다.

(2) 분산상태 관찰

제조한 유상자성유체의 분산상태를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(TEM, Hitachi H600, Japan)을 사용하였다.

(3) 자기적 특성

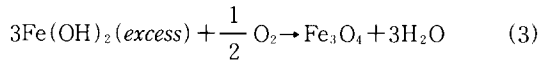
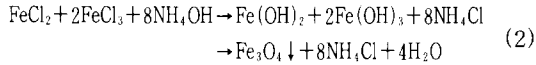
유상자성유체의 자기적특성은 시료진동형자속계(LDJ Electronics Inc, Model LDJ 9500, Ammericane)를 사용하여 자계강도 5 kOe에서 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 습식법에 의한 초미립 마그네타이트 합성

초미립 마그네타이트(magnetite, Fe₃O₄) 합성에 대

한 반응식은 다음과 같으며, 이 식 (2), (3)에 근거하여 모든 마그네타이트 합성 실험을 행하였다.



이 때 합성된 합성 산물은 전보⁷⁾에서 보고한 바와 같이 반응 온도 25°C, 반응시간 10min., 초기 Fe²⁺의 농도 0.1M, Fe²⁺/Fe³⁺의 비 2/3, NH₄OH 농도 0.90N 하에서 평균직경 113Å, 포화자화값 64.0emu/g을 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 상기 조건하에서 자성유체용 마그네타이트(20g)를 합성하였다.

2. 유상자성유체의 제조

Fig. 2는 Stearic acid로 피복된 마그네타이트에 의해 유상자성유체제조시 stearic acid 첨가량에 따른 분산율의 변화를 나타낸 것으로서, 분산안정제로서는 nonanoic acid를 사용하였다. 본 연구에서는 유상자성유체 제조시 마그네타이트 20g에 대해서 고체함량 0.1g/cc, nonanoic acid의 첨가량 4.0 × 10⁻² mol을 사용하였다. 그림에서 처럼 stearic acid 첨가량이 증가함에 따라 분산율은 증가하였으나, 2.6 × 10⁻² mol 이상에서는 분산율이 78%로 감소하였다. 이같은 까닭은 stearic acid를 일정량 이하로 첨가시에는 분말의 표면에서 이들 계면활성제가 입체적 안정화(steric stabilization)를 제공할 수 있지만, 입계값 이상에서는 후술할 바와 같이 scum 생성의 주요 원인으로 작용하여 분산율을 저해시키는 것으로 보인다.

Fig. 3은 Stearic acid로 피복된 마그네타이트에 의해 유상자성유체제조시 분산안정제로서 사용된 nonanoic acid 첨가량에 따른 분산율의 변화를 나타낸 것이다. 이 때 마그네타이트 20g에 대해서 고체함량 0.1g/cc, stearic acid의 첨가량 2.0 × 10⁻² mol을 사용하였다. Nonanoic acid를 첨가하지 않은 경우 분산이 일어나지 않았으나, nonanoic acid를 첨가함에 따라 분산율은 급격히 증가하였으며, nonanoic acid농도 3.0 × 10⁻² mol 이상에서 분산율이 95% 이상 유지되고 있다. 이는 분산제로서 첨가된 nonanoic acid가 입자주위에서 안정화 부위를 제공함은 물론 scum의 생성을 억제함에 기인하는 것으로 사료된다.

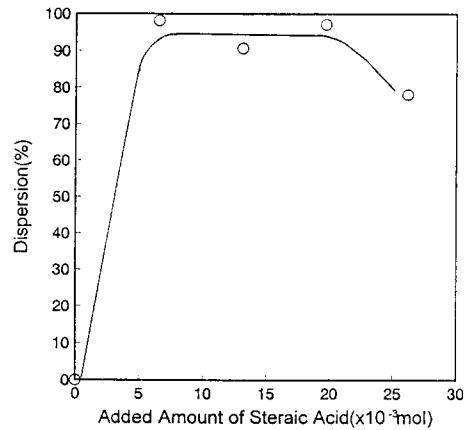


Fig. 2. Dispersion of kerosene-based magnetic fluids as a function of stearic acid addition. (stearic-nonanoic acid system) (solid content = 0.1g/cc, nonanoic acid = 4.0 × 10⁻² mol, Fe₃O₄ = 20g)

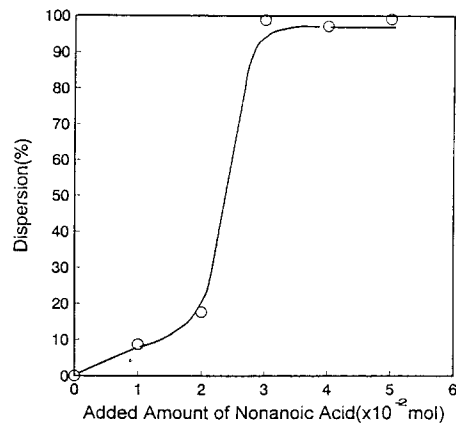


Fig. 3. Dispersion of kerosene-based magnetic fluids as a function of nonanoic acid addition. (stearic-nonanoic acid system) (solid content = 0.1g/cc, stearic acid = 1.97 × 10⁻² mol, Fe₃O₄ = 20g)

Fig. 4는 상기 조건하에서 합성한 유상자성유체의 VSM 측정 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 초상자성 거동을 하고 있으며, 5KOe 자장하에서 포화자화값(Ms/g)을 측정한 결과 6.89 emu/g를 나타내었다.

3. Nonanoic acid 첨가가 유상자성유체의 분산특성에 미치는 영향

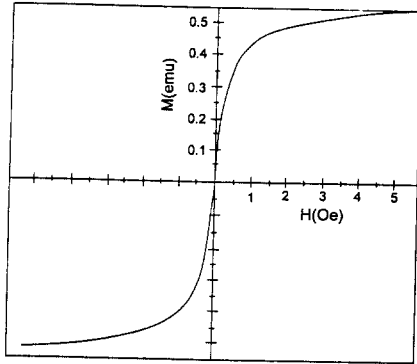


Fig. 4. M-H curve of kerosene based magnetic fluid, (solid content = 0.1g/cc, stearic acid = 1.97×10^{-2} mol, nonanoic acid = 4.0×10^{-2} mol, $Fe_3O_4 = 20$ g)

Fig. 5는 흡착-유기상 분산법으로 제조한 유상자성유체의 분산율을 비교한 것이다. 그림에서 처럼 C_{10} , C_{11} 포화지방산에 의해서 유상자성유체를 제조할 경우, 분산이 전혀 일어나지 않았으나, $C_{12} \sim C_{16}$ 지방산을 사용하여 유상자성유체를 제조할 경우 20% 내외의 분산율을 나타내었다. 이같은 까닭은 C_{11} 이하의 지방산의 경우 C 사슬의 길이가 짧은 관계로 충분한 안정화 거리를 유지하지 못함에 따라서 분말의 Van der Waals 력을 극복하지 못하여 응집이 일어남에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, 포화지방산의 구조가 alkanethiol과 유사하다고 가정할 때,

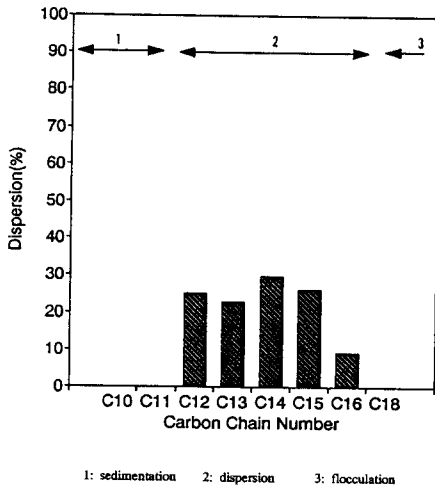


Fig. 5. Dispersion of kerosene-based magnetic fluid as a function of the carbon number of fatty acid, (solid content = 0.1g/cc, fatty acid = 2.63×10^{-2} mol, $Fe_3O_4 = 20$ g)

Fig. 6에서 처럼 C_{10} 이하의 포화지방산들은 마그네타이트 분말의 응집을 억제할 수 있는 간격인 20 \AA 를 유지하지 못하여 응집 현상이 진행되는 것이다. 한편 C_{18} 인 stearic acid에 의해 제조할 경우, slurry 형태의 분산상을 얻을 수 있었다. 이같은 까닭은 stearic acid에 의해서 피복된 콜로이드 분말의 경우 오레인산과는 달리 이중 사슬에 의한 bending 부위가 존재하지 않음에 따라 충분한 안정화 부위를 제공하지 않음에 기인하는 것으로서, 이에 관해서는 Au 표면에서 alkanethiol의 흡착 거동을 이용하여 설명이 가능하다.

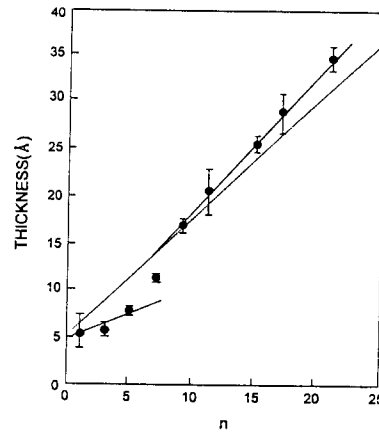


Fig. 6. Film thickness (●) of n-alkanethiols absorbed on gold: the ellipsometric-determined thickness (—) and estimated thickness for fully extended chain normal to the surface in Å (---) are plotted against the number of methylene groups in the chain, n.⁸⁾

Fig. 7은 Au 표면에서 alkanethiol의 흡착 거동을 나타낸 것이다. Chidsey와 Loiacono 등⁸⁾에 따르면 Au 표면에 alkanethiol이 흡착시 이들 분자들은 Fig. 7에서와 같이 평방형(epitaxial)으로 흡착하며, 이들은 hollow site(●)를 중심으로 육각형 형태로 정렬된다고 보고한 바 있다. 따라서 마그네타이트 표면에서 포화지방산의 흡착 거동이 이와 유사하다고 가정한다면, 지방산으로 피복된 마그네타이트 분말들은 Fig. 8에서 처럼 삼각형, 혹은 육각형 형태의 scum으로 응집이 일어난다. 이같은 계면활성제 피복층의 정렬은 C 사슬의 길이가 증가함에 따라 향상되므로, 마그네타이트 표면에 흡착된 계면활성제의 C 수는 scum 생성의 주요한 변수로 작용할 것이다. 하지만 오레인산의 경우 지방산 중앙 부위에 이중 사슬에 의한 bending 부위가 존재하여 마그네타이트 표면에서

의 평방형 흡착이 억제되며, 이에 따라 미피복된 계면활성제와 분산질의 응집상인 scum의 생성이 억제될 것이다.

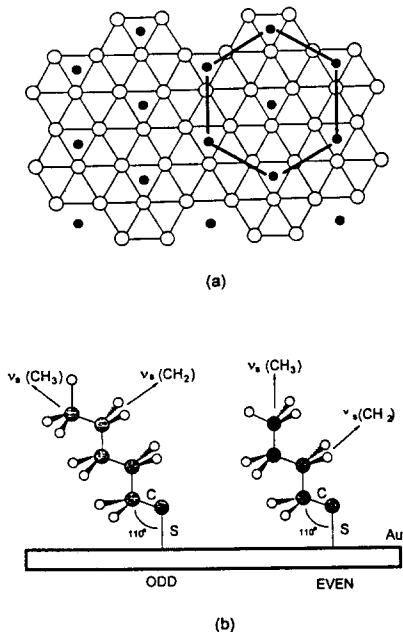


Fig. 7. Proposed coverage scheme for alkanethiols ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$) on Au(111) surface.⁸⁾
 (a) transverse (b) vertical

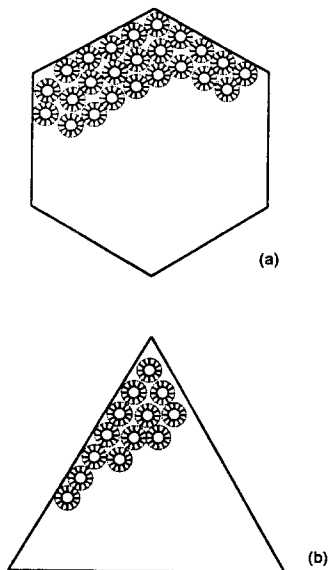


Fig. 8. Schematic representation of scum formation.

Fig. 9는 포화지방산에 의해 흡착-유기상분산법으로 제조한 유상자성유체의 TEM 사진으로서 C 사슬의 길이가 짧은 입자의 경우, 분산율은 낮지만 분산된 입자의 분산성은 우수함을 알 수 있다.

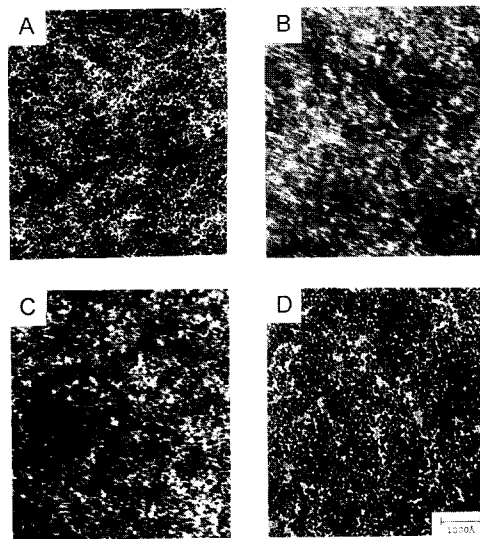


Fig. 9. TEM photographs of kerosene-based magnetic fluids according to the variation of fatty acid as a surfactants.
 (A) lauric acid (C_{12}) (B) tridecanoic acid (C_{13})
 (C) myristic acid (C_{14}) (D) pentadecanoic acid (C_{15})

Fig. 10은 본 연구실에서 제시한 방법으로 제조한 유상자성유체의 분산율을 비교한 것이다. 그림에서 처럼 decanoic acid (C_{10})로 제조한 경우, 분산이 일어나지 않았다. 이같은 까닭은 앞에서 이미 언급한 바와 같이 C_{10} 지방산의 경우 C 사슬의 길이가 짧은 관계로 충분한 안정화 거리를 유지하지 못함에 따라서 분말의 Van der Waals력을 극복하지 못하여 응집이 일어남에 기인하는 것이다. 한편 C 사슬의 길이가 증가함에 따라서 분산율은 급격히 증가하였으며 C_{15} 지방산 부터는 90% 이상의 분산율을 나타내었다. 이같은 결과는 下飯坂 등이 제시한 방법으로 제조한 자성유체의 분산율과는 상이한 것으로서 다음과 같이 설명이 가능하다.

첫째, 건조시 2차 응집을 억제하기 위해서 첨가하는 nonanoic acid에 의한 2차 응집 억제 효과이다. 앞에서도 이미 언급하였지만 흡착-유기상 분산법^{3,9)}의 경우 건조시 발생하는 2차 응집을 방지하기 위해서 충분한 건조를 행할 수 없으므로 인하여 일부 수분이 잔류하게 된다.

이에 따라 분말 주위에 잔류하는 수분에 의해 분산율이 저하된다. 하지만 본 연구실에서 제시한 방법의 경우, nonanoic acid에 의해 응집 억제 효과가 나타남으로서 수분 제거가 용이하다.

둘째, 분산제로 첨가된 nonanoic acid는 마그네타이트 분말 주위에 일부가 잔류하여 분말간의 bridging effect*) 등에 의한 응집 현상 및 scum의 생성을 억제할 것이다. 즉 분말의 미피복면중에 일부 흡착되는 nonanoic acid는 scum의 생성을 억제함으로서 단일 포화지방산으로 피복된 입자의 경우와는 상이한 결과를 나타내는 것으로 볼 수 있다. 따라서 포화지방산으로 유상자성유체를 제조할 경우, 단일 계면활성제가 아닌 2가지 이상의 계면활성제를 병용함으로써 이같은 분산 효과를 얻을 수 있을 것이다.

셋째, nonanoic acid에 의해서 응집이 억제된 마그네타이트는 분산시 표면에 흡착되어 있는 계면활성제에 의해서 안정화 거리가 유지되므로, C 길이가 증가함에 따라서 이같은 분말간의 접근 거리가 억제되어 분산율이 상승할 것이다.

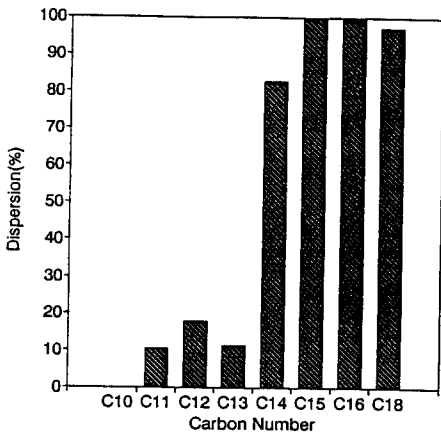


Fig. 10. Dispersion of kerosene-based magnetic fluid as a function of the carbon number of fatty acid. (redispersion process)

(solid content = 0.1g / cc, fatty acid = 1.97×10^{-2} mol, nonanoic acid = 4.0×10^{-2} mol, Fe_3O_4 = 20g)

Fig. 11은 상기 실험을 통해서 얻은 유상자성유체의 TEM 사진으로 C₁₄~C₁₆을 계면활성제로 사용한 모든 입자가 안정하게 분산되어 있음을 관찰할 수 있다.

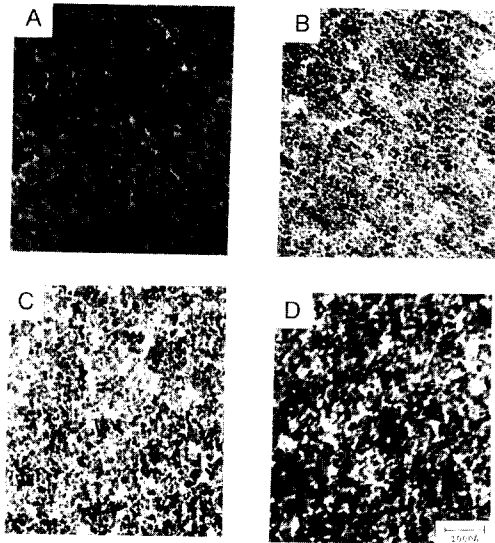


Fig. 11. TEM photographs of kerosene-based magnetic fluids according to the variation of fatty acid as a surfactants. (redispersion process)

(A) stearic acid (C₁₈) (B) palmitic acid (C₁₆)
(C) pentadecanoic acid (C₁₅) (D) myristic acid (C₁₄)

IV. 결 론

본 연구에서는 포화지방산으로 피복된 초미립 마그네타이트 (Magnetite, Fe_3O_4) 중에 nonanoic acid가 용해되어 있는 알칼리 수용액을 첨가한 후, 이들 슬러리 (slurry)를 건조하여 kerosene에 분산시켜 유상자성유체를 제조하였다. 이처럼 제조한 유상자성유체에 대해서 계면활성제 첨가량 및 지방산의 탄소사슬 길이등이 분산 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

- 1) Stearic acid로 피복된 마그네타이트에 의해 유상자성유체제조시 stearic acid 첨가량에 따른 분산율의 변화를 조사한 결과 stearic acid 첨가량이 증가함에 따라 분산율은 증가하였으나, 2.6×10^{-2} mol 이상에서는 분산율이 78%로 감소하였다.
- 2) Stearic acid로 피복된 마그네타이트에 의해 유상자성유체제조시 분산안정제로서 사용된 nonanoic acid 첨가량에 따른 분산율의 변화를 조사한 결과 nona-

*) Bridging effect란 立體的 安定化 (steric stabilization)에 의해 分散된 콜로이드中에서 發生하는 凝集 原因의 하나로서, 다른 粉末에 被覆되어 있는 界面活性劑가 未 被覆 자리에 吸着되어 發生하는 凝集 現象을 말한다.

- noic acid를 첨가하지 않은 경우 분산이 일어나지 않았으나, nonanoic acid를 첨가함에 따라 분산율은 급격히 증가하였으며, nonanoic acid 농도 3.0×10^{-2} mol 이상에서 분산율이 95% 이상 유지되고 있다.
- 3) 포화지방산을 계면활성제로 사용하여 흡착-유기상 분산법에 의해 유상자성유체를 제조한 결과, C₁₀, C₁₁ 포화지방산에 의해서 유상자성유체를 제조시에는 분산이 전혀 일어나지 않았으나, C₁₂~C₁₆ 지방산을 사용하여 유상자성유체를 제조할 경우 20% 내외의 분산율을 나타내었다.
 - 4) 분산제로서 Nonanoic acid를 사용하여 유상자성유체를 제조할 경우 C₁₀ 지방산으로 제조한 유상자성유체는 분산이 일어나지 않았으나, C 사슬의 길이가 증가함에 따라서 분산율은 급격히 증가하였으며 C₁₅ 지방산 부터는 90% 이상의 분산율을 나타내었다.

참 고 문 헌

[1] 강남기, 오재현, 김 만, 전자연구, **2**(1), 31(1993).

[2] 金子秀夫, 新時代の磁性材料, 工業調査會, 東京 (1981) 299.

[3] 下飯坂潤三: 日本 公開 特許 公報 51-44580, (1976).

[4] 신학기, 장현명, 김태욱, 한국요업학회지, **27**(5), 684(1990).

[5] 김 만, 오재현, 한국요업학회지, **31**(7), 723(1994).

[6] V. E. Fertman, Magnetic Fluids Guidebook : Properties and Applications, Hemisphere Publishing Corp., London, (1990) pp. 1~11.

[7] 오재현, 김민석, 김 만, 김성완, 한국자기학회지, **3**(3), 234(1993).

[8] Abraham Ulman, An Introduction to ultra thin organic films from Langmuir -Blodgett to self-assembly, 1st edition, Academic Press inc., New York (1991) pp. 283~296.

[9] J. Shimoiijaka, K. Nakatsuka, T. Fujita and A. Kounosu, IEEE Trans. on Magnetics, **MAG-16**(2), 368(1986).

Preparation and dispersion characteristics of kerosene-based magnetic fluids with saturated fatty acid

Mahn Kim

Material Processing Team, KOHAP LTD., 110-310

Jaehyun Oh, Myungho Cho and Dongjoon Kim

Department of Metallurgical Engineering., Yonsei University, 120-749

(Received 30 October 1995, in final form 15 December 1995)

The kerosene-based magnetic fluids were prepared with synthesized ultra fine magnetite by allowing saturated fatty acids to adsorb on the surface of magnetite particles. The magnetite powders, which were prepared by drying the stable aqueous dispersion of magnetite colloid obtained by allowing nonanoic acid dissociated with NH₄OH solution to adsorb on the monomolecular adsorption of an saturated fatty acid (C₁₄~C₁₈), were well dispersed in kerosene. These fluids were able to be re-dispersed to kerosene-based magnetic fluids by adding kerosene to dried water-based magnetic colloid powders. The dispersion ratio of magnetic fluids were constantly over 80%.