

## CaCO<sub>3</sub> 안료의 분산 안정성에 대한 용제의 영향

이 근 대 · 류 영 철 · 서 차 수 · 홍 성 수\* · 안 병 현\*\* · 문 명 준

부경대학교 공과대학 표면공학과, \*화학공학과, \*\*재료공학과  
(1996년 11월 21일 접수, 1997년 2월 17일 채택)

### Effect of Solvent on the Dispersion Stability of CaCO<sub>3</sub> Pigment

Gun Dae Lee, Young Cheal Ryu, Cha Soo Suh, Seong Soo Hong\*, Byung Hyun Ahn\*\*, and Myung Jun Moon

Dept. of Surface Coating Eng., \*Dept. of Chem. Eng., \*\*Dept. of Material Eng., Pukyong Nat'l Univ., Pusan 608-739, Korea  
(Received November 21, 1996, Accepted February 17, 1997)

**요 약 :** 여러 종류의 용제와 수지용액에 있어서의 CaCO<sub>3</sub> 안료의 분산 안정성을 Dynometer를 이용하여 조사하였다. Dynometer를 이용하여 비교적 단시간에 분산계의 분산 안정성을 평가할 수 있었으며, Dynometer를 이용한 분산 안정성 평가로부터 구한 CaCO<sub>3</sub> 안료의 용해성 파라미터,  $\delta$ 는 11.62( $\delta_d = 8.04$ ,  $\delta_p = 5.05$ ,  $\delta_h = 6.70$ ) 이었다. 안료와 친화력이 약한 용제가 첨가되는 경우 수지 용액내에서의 안료표면의 수지 흡착층을 증가시켜 수지 용액내에서의 분산 안정성을 증가시켰다. 수지 용액 제조시 소량 첨가된 용제도 안료를 포함한 전체 분산계의 유동성과 분산 안정성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

**Abstract :** The effect of solvent on the dispersion stability of CaCO<sub>3</sub> pigment in various solvents and resin solutions has been studied using Dynometer. Dispersion stability can be estimated in a relatively short time by means of Dynometer and the solubility parameter,  $\delta$ , of CaCO<sub>3</sub> determined from dispersion stability was 11.62( $\delta_d = 8.04$ ,  $\delta_p = 5.05$ ,  $\delta_h = 6.70$ ). The solvent showing weaker interaction with pigment increased the adsorption of resin on to the pigment, resulting in higher dispersion stability in resin solution. It was found that the rheological properties and dispersion stability of pigmented resin solution were depending strongly on the solvent added in small amount in the formulation.

#### 1. 서 론

안료의 분산성 및 분산 안정성은 도료나 잉크 등과 같은 안료분산계 형태의 공업제품에 대해 요구되는 가장 중요한 성질 중의 하나이다. 특히 도료에 있어서 안료의 분산상태는 도료의 유동성, 착색력, 은폐력, 광택 등 여러 가지 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 양호한 안료분산계를 얻기 위해서는 도료의 주요 구성성분인 안료, 수지, 용제간의 상호작용을 적절하게 조정하는 것이 필요하게 된다. 이와 같은 안료분산계의 설계에 있어서는 분산계를 구성하는 물질들의 용해성 파라미터 또는 산-염기적 성질 그리고 특히 수성도료에 있어서는 친수-소수성 등의 특성을 적용하는 방법이 이용되고 있

다[1].

안료와 같은 고체입자들은 일반적으로 건조상태에서 agglomerate 또는 aggregate 등과 같은 응집체 형태로 존재하게 된다. 따라서 액체매질 내에서의 이와 같은 안료 응집체의 분산과정은 적심(wetting), 미립화(deagglomeration or disaggregation), 분산안정화 등의 과정으로 이루어지게 된다[2]. 즉 분산과정의 초기에 분쇄와 같은 기계적인 작용에 의해 응집체들은 미립화되는 과정과 동시에 고체입자 표면에 흡착되어 있는 공기가 액체로 치환되는 적심과정이 이루어지게 된다. 따라서 안료의 분산성은 고체입자들 사이의 결합력과 적심성(wettability)에 의해 결정되게 된다. 이와 같은 과정을 거친 안료 분산계는 최종적으로 분산안정화과정을 거치게 된다. 분

산 안정성은 일반적으로 인접한 두 입자의 퍼텐셜 에너지의 변화에 의해 정량적으로 표현될 수 있으며, 이 퍼텐셜 에너지는 다시 인력과 반발력으로 구분되게 된다. 그리고 이때 인력은 van der Waals 인력에 의해 나타나게 되며, 반발력의 경우는 전기적인 반발력 또는 고체입자 표면의 고분자 흡착층에 의한 steric repulsive force에 의해 나타나게 된다. 분산계에 대한 안정화 이론으로서는 고전적인 DLVO 이론이 있으나, 이러한 DLVO 이론은 동일한 입경, 형상 및 계면전위를 지닌 동일 입자 간의 상호작용을 다루고 있어 도료와 같은 실용적인 분산계에 대한 안정화에 대해서는 일반적으로 흡착층에 의한 반발력을 적용하여 설명되어지는 경우가 많다[3, 4]. 따라서 도료와 같은 고분자 용액의 매질에 안료가 분산되어 있는 분산계에 있어서는 고체 안료입자 표면의 고분자 물질 흡착이 분산 안정성에 큰 영향을 미치게 된다. 이와 같은 고분자 용액내에서의 안료입자와 같은 고체입자 표면상의 흡착층의 존재는 유리전이온도 변화, permeability, 점탄성, 그리고 직접적인 흡착층의 두께 측정 등에 의해 확인되고 있다[5].

도료 제조에 사용되는 용제는 기본적으로 수지를 용해시키고 안료를 분산시켜 도장을 가능하게 하는 역할을 한 다음 도장 후 증발제거되는 일시적인 도료의 구성성분이지만, 건조 후의 도막 물성에도 큰 영향을 미치게 된다. 특히 도료내의 용제는 수지와 용제와의 상용성, 수지와 안료와의 상호반응성, 유동성 그리고 도장작업성 등에도 큰 영향을 미치게 된다[6]. 그리고 수지 용액내에서의 분산 안정성에 큰 영향을 미치는 안료표면의 수지 흡착에 있어서도 수지의 화학적 구조뿐만 아니라 그때 사용된 용제도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[7].

현재 다양한 분산계에 있어서의 많은 종류의 고체 입자 그중에서도 특히 도료내에서의 여러 종류의 안료의 분산 안정성에 대한 연구가 진행되어 왔지만, TiO<sub>2</sub>와 같은 안료와는 달리 체질 안료로 널리 이용되고 있는 CaCO<sub>3</sub> 안료의 분산 안정성에 대한 연구는 빈약한 실정이다.

본 연구에서는 안료와 용제간의 상호작용을 조사하기 위해 CaCO<sub>3</sub> 안료입자들을 여러 종류의 용제에 분산시킨 다음 Dynometer를 이용하여 분산계내에서의 안료입자의 침강거동을 측정하였고, 이 결과로부터 안료입자와 용제간의 상호작용의 크기를 추정하였으며 또한 안료의 용해성 파라미터를 구하였다. 그리고 이들 상호작용이 수지 용액에서의 안료 표면의 수지의 흡착과 이에 따른 안료의 분산 안정성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 실험에서 사용한 CaCO<sub>3</sub> 안료(한국오미아 사)의 평균입자경과 겉보기 비중은 각각 4.05  $\mu\text{m}$ , 0.58 g/cm<sup>3</sup> 이었으며, 300 mesh체를 이용하여 거른 입자들을 120°C에서 3 시간 건조한 다음 실험에 사용하였다. 사용한 용제를 보면 Table 1에 나타나 있는 것과 같이 용해성 파라미터 7.82~23.50 범위의 21가지 용제를 사용하였으며 white mineral spirit와 물을 제외하고는 시약용 용제를 사용하였다. 그리고 수지 용액 제조시 사용된 수지는 장유성 알키드 수지(동주산업)로서 유장(oil length) 61.3 %, 불휘발분 55%였으며, 점도를 조절하며 특히 첨가되는 용제의 영향을 보기 위하여 이 수지에 대해 10 vol%의 또 다른 용제를 첨가하여 최종 수지 용액을 제조하였다.

### 2.2. 분산계의 제조

순수 용제만을 이용한 분산계는 용제 50 cc에 0.5 g의 안료를 첨가한 후 초음파(1 kw, 20 kHz)를 이용하여 30 분 동안 분산시켜 제조하였다. 그리고 수지 용액을 이용한 분산계는 제조된 수지 용액 50 cc에 대해 3 vol%에 해당하는 안료를 첨가한 다음 homogenizer(IKA-LABORTECHNIK, ULTRA TURRAX T 25)를 이용하여 분산제조하였다. 이때 분산과정에 있어서는 Grindometer (BYK)를 이용하여 주기적으로 분산상태를 관찰하였으며, 1시간 이상에서의 분산에서는 더 이상의 분산성 증가가 나타나지 않아 1시간을 분산시간으로 정하였다.

### 2.3. 침강속도 측정

순수 용제 또는 수지 용액내에서의 안료입자의 침강속도는 Dynometer(BYK-Gardner)를 이용하여 20°C에서 측정하였으며 그 기본 측정방식은 Fig. 1에 나타나 있다. 이와 같은 Dynometer를 이용한 침강속도 측정방법은 육안에 의한 침강속도 측정에 비해 보다 정량적으로 침강되는 물질의 량을 측정할 수 있으며 또한 불투명한 분산계에 있어서의 안료의 침강속도를 구하는 데 보다 효율적이라고 할 수 있다.

순수 용제내에서의 침강속도 측정에 있어서 각 용제에 따른 안료의 침강속도 차이 즉 각 용제와 안료와의 친화력의 차이로부터 CaCO<sub>3</sub> 안료의 용해성 파라미터를 구하였다. 이와 같은 Dynometer를 이용한 각각의 침강속도 측정에 있어서는 액면으로부터 일정한 깊이로 sedimentation pan을 위치하게 하여 안료의 농도가 일정

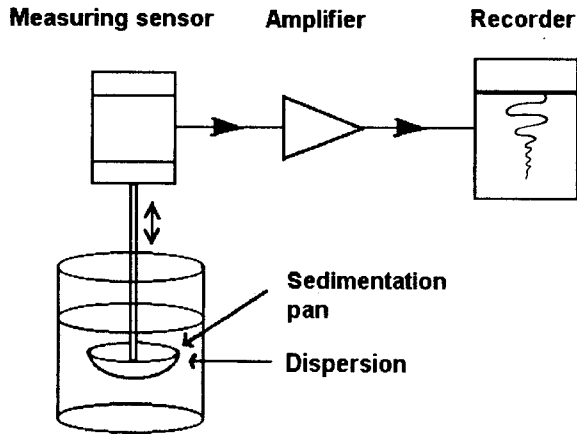


Fig. 1. The Dynometer measuring system.

한 각각의 분산계에 있어서의 상대적인 침강속도를 비교할 수 있게 하였다.

그리고 순수 용제내에서의 안료의 침강속도를 구하는 통상적인 방법, 즉 분산계를 눈금이 표시된 실린더에 넣어 시간에 따른 침강층의 부피 또는 서스펜전의 상태

변화를 측정하는 방법[8]과 본 실험에서의 Dynometer에 의한 침강속도 측정방법을 비교해 보았다. 이를 위해서는 Dynometer에 의한 침강속도 측정에 있어서 빠른 침강속도와 느린 침강속도를 보이는 용제 각각 2가지와 용제에 안료가 분산될 경우 안료 침강층의 큰 부피 증가를 보이는 용제 2가지 등 총 6가지의 용제를 택하여 각 용제 10cc에 0.58g의 안료를 첨가하여 Dynometer를 이용한 순수 용제에서의 침강속도 측정에 있어서와 같은 방법, 즉 초음파(1 kw, 20 kHz)를 이용하여 30분동안 분산시켜 분산계를 제조한 후 0.1 cc 단위로 눈금이 표시되어 있는 실린더에 넣어 밀봉한 다음 시간에 따른 침강층의 부피변화 및 서스펜전의 상태를 관찰하였다.

#### 2.4. 점도 측정

제조된 고분자 용액 및 안료가 첨가된 수지 용액 1cc를 채취하여 그 점성을 Rheometer (CARRI-MED, CSL500)를 이용하여 20℃에서 측정하였으며, 이때 shear rate를 3분에 걸쳐 0부터 1000 sec<sup>-1</sup>로 변화시키면서 점

Table 1. Solvents Used in the Experiment

Code No.	Solvent	Solubility Parameter $\delta$ (cal/cc) <sup>1/2</sup>	Partial Solubility Parameter			Nature of Suspension Behavior*
			$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	
1	White mineral spirit	7.82	7.82	0	0	sw
2	Methyl isobutyl ketone	8.57	7.49	3.00	2.00	x
3	Xylene	8.80	8.65	0.50	1.50	x
4	Toluene	8.91	8.82	0.70	1.00	sw
5	Ethyl acetate	9.10	7.44	2.60	4.50	x
6	Benzene	9.15	8.95	0.50	1.00	sw
7	Methyl ethyl ketone	9.27	7.77	4.40	2.50	x
8	Acetone	9.77	7.58	5.10	3.40	o
9	Cyclohexanone	9.88	8.65	4.10	2.50	o
10	1,4-Dioxane	10.00	9.30	0.90	3.60	x
11	Diacetone alcohol	10.18	7.65	4.00	5.30	o
12	Butyl cellosolve	10.24	7.80	3.10	5.90	o
13	2-Butanol	10.85	7.72	2.80	7.09	o
14	Aniline	11.04	9.53	2.50	5.00	o
15	iso-Butyl alcohol	11.12	7.40	4.26	7.10	o
16	n-Butyl alcohol	11.30	7.81	2.80	7.70	o
17	Ethoxy ethanol(cellosolve)	11.88	7.85	4.50	7.00	o
18	Acetonitrile	11.90	7.50	8.80	3.00	x
19	Ethanol	12.96	7.72	4.30	9.48	o
20	Methanol	14.28	7.42	6.00	10.90	o
21	Water	23.50	6.00	15.30	16.70	x

\* sw ; swelling, x ; short term suspension, o ; long term suspension

도를 측정하였다. 그리고 이와 같은 점도 측정 결과는 안료 표면의 고분자 흡착층의 두께의 계산에도 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 순수 용제를 이용한 분산계에 있어서 용제에 따른 안료의 침강속도 변화

순수 용제를 이용한 분산계에 대한 Dynometer를 이용한 침강속도 측정에 있어서 Table 1에 나타난 21가지 용제는 크게 3종류의 침강거동을 나타내는 용제로 분류할 수 있었다. 즉 침강속도 측정 초기 약 5분 이내에 대부분의 안료가 침강하여 침강곡선의 기울기가 크게 감소하는 현상을 보이는 용제, 측정 후 10분 이상에서도 계속적으로 거의 일정한 침강속도를 보이며 따라서 침강곡선의 기울기가 계속적으로 완만한 감소를 나타내는 용제 그리고 빠른 침강속도를 보이면서도 안료 침강층의 부피가 크게 증가하는 용제 등 3부류의 용제로 구분할 수 있었다. 따라서 실험에서 사용된 용제들을 높은 낮은 안정성을 보이는 분산계(short term suspension)를 형성하는 용제, 높은 분산 안정성을 보이는 분산계(long term suspension)를 형성하는 용제 그리고 swelling 현상을 나타내는 용제 등의 3부류의 용제로 구분하여 Table 1에 표시하였다. 이와 같은 3부류의 용제 중 높은 분산 안정성을 보이는 용제와 낮은 분산 안정성을 보이는 용제중 각각 3가지의 대표적인 용제를 이용한 분산계의 침강곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

일반적으로 고체 안료와 용제사이의 친화력을 평가하는 방법의 하나로 용제에 안료를 분산시킨 다음 서스펜션 상태의 유지시간으로부터 평가하는 방법이 널리 이용되고 있다. 즉 일정시간 이상 동안 완전한 침강이 이루어지지 않고 서스펜션 상태가 유지될 경우 이 안료와 용제사이에는 강한 친화력이 있는 것으로 판정하게 된다. 일반적으로 액체 매질내에서의 고체입자들의 침강속도에는 여러가지 요인이 영향을 미칠 수 있다. 즉 용제와 고체입자의 밀도 차이, 용제의 점도, 입자의 크기 등 많은 요인도 고체입자의 침강속도에 영향을 미칠 수 있게 된다. 그러나 동일한 안료에 대해 용제의 밀도와 점도가 큰 경우도 오히려 빠른 침강속도를 보이는 경우가 있다[9]. 본 실험의 결과에서도 보면 메탄올에 비해 상대적으로 밀도와 점도가 큰 물의 경우가 오히려 CaCO<sub>3</sub> 입자의 빠른 침강성을 나타냄을 볼 수 있다. 또한 밀도와 점도가 거의 유사한 methyl isobutyl ketone(MIBK)와 메탄올을 비교해보면 MIBK 경우에 있어서는 빠른

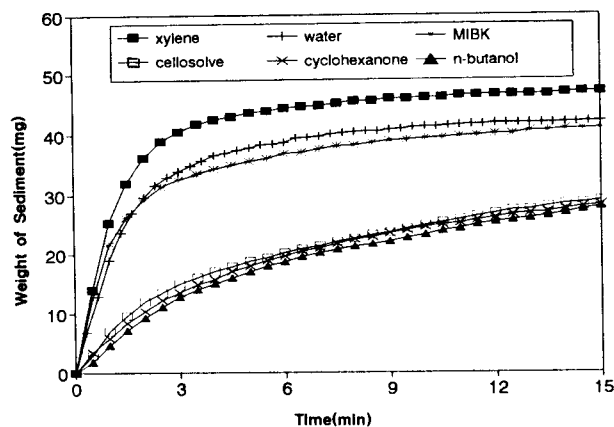


Fig. 2. Sedimentation curves for CaCO<sub>3</sub> in various solvents.

침강성이 보이지만 메탄올의 경우는 낮은 침강성을 나타내고 있다. 따라서 본 실험에 있어서의 각 용제에 따른 안료의 침강속도 변화에는 안료와 용제사이의 친화력이 주된 요인으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 즉 안료와 용제사이의 친화력이 큰 경우는 안료가 잘 분산되어 낮은 침강속도를 보이며, 반면에 친화력이 작은 경우 안료는 agglomerate를 형성하여 빠른 침강속도를 보이게 된다[10].

본 실험에서 사용한 Dynometer에 의한 침강속도 측정방법과 안료의 침강속도를 구하는 통상적인 방법, 즉 분산계를 눈금이 표시된 실린더에 넣어 시간에 따른 침강층의 부피 또는 서스펜션의 상태 변화를 측정하는 방법을 비교해 보기 위하여 Dynometer에 의한 침강속도 측정에 있어서 빠른 침강속도와 느린 침강속도를 보이는 용제 각각 2가지와 용제에 안료가 분산될 경우 안료 침강층의 큰 부피 증가를 보이는 용제 2가지 등 총 6가지의 용제를 택하여 분산계를 제조한 다음 시간에 따른 침강층의 부피변화 및 서스펜션의 상태를 관찰하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Dynometer에 의한 침강속도 측정에서 빠른 침강속도를 나타낸 물이나 MIBK의 경우는 침강초기 30분 이내에 상부의 맑은 액체층과 하부의 안료 침강층으로 분리되었으나 느린 침강속도를 나타낸 n-butanol이나 cellosolve의 경우에는 침강 후 10일이 지난 다음에도 상부의 맑은 액체층과 중간 부분의 현탁층 그리고 하부의 침강층 3부분으로 나타났으며 완전한 침강이 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. 일반적으로 실린더를 이용한 침강속도 측정에 있어서는 어떤 특정시간 특히 24시간을 기준으로 하여 완전한 침강이 이루어질 경우 안료와 용제의 친화력이 작으

Table 2. Change of Sedimentation Volume During Settling<sup>a</sup>

Settling Time	Sedimentation Volume(cc)					
	Water	MIBK	n-Butanol	Cellosolve	Mineral spirit	Benzene
5 min	3.20	0.16	-	-	3.10	2.80
10 min	2.25	0.20	-	-	3.00	2.70
30 min	1.50	0.22	0.10	0.12	2.90	2.60
1 hr	1.20	0.24	0.15	0.18	2.80	2.40
2 hr	1.10	0.35	0.18	0.20	2.80	2.40
5 hr	1.10	0.42	0.20	0.24	2.70	2.40
1 day	1.05	0.60	0.30	0.38	2.60	2.40
5 day	1.00	0.60	0.40	0.40	2.50	2.40
10 day	1.00	0.60	0.40 (8.60) <sup>b</sup>	0.40 (4.60)	2.40	2.40

a : 0.58 g-pigment/ 10 cc-solvent

b : suspension volume

며, 그렇지 않을 경우 친화력이 큰 것으로 판별하는 경우가 많다[9, 11]. 따라서 본 실험에서 사용한 Dynometer에 의한 안료와 용제사이의 친화력 판별방법에서의 결과와 통상적인 방법, 즉 실린더를 이용한 방법에서의 결과들이 거의 일치성을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 또한 mineral spirit와 벤젠의 경우는 침강 초기 5분이내에 상부의 맑은 액체층과 하부의 침강층으로 분리되었으나 하부의 침강층이 다른 용제의 경우에 비해 큰 부피를 나타내었다. 이와 같은 현상은 용제에 의해 일종의 swelling이 발생한 것에 기인한 것으로 생각된다[7, 9].

그리고 용제를 이용한 안료의 분산계에 있어서는 침강층의 부피와 용제내에서의 안료의 응집상태가 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다[12]. 즉 응집이 발생한 경우는 침강층 부피가 크게 나타나며 또한 침강속도도 빠르게 나타나게 된다. 본 실험에 있어서도 Table 2에서 볼 수 있듯이 빠른 침강속도를 보이는 분산계의 경우가 침강층의 부피도 크게 나타남을 알 수 있었다.

이상의 결과들로부터 각 용제에 따라 동일한 안료도 각각 다른 친화력을 보이며 이에 따라 각 용제내에서의 안료의 응집상태가 다르게 되며 궁극적으로는 침강속도도 변함을 알 수 있었다. 또한 Dynometer를 이용하여 비교적 단시간에 분산계의 분산 안정성을 평가할 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.2. 안료의 용해성 파라미터 계산

안료와 용제사이의 친화력을 나타내는 한 척도로 용

해성 파라미터가 이용되고 있다. 즉 용제와 안료의 용해성 파라미터가 근접할 경우 안료는 잘 분산되어 낮은 침강속도를 보이며, 그렇지 않은 경우 안료는 agglomerate를 형성하여 빠른 침강속도를 보이게 된다. 따라서 안료와 같은 고체 입자의 용해성 파라미터를 구하는 방법으로 용해성 파라미터를 알고 있는 여러종류의 용제를 이용하여 분산계를 형성시킨 다음 분산 안정성을 측정하여 비교적 높은 분산 안정성을 보이는 용제들의 용해성 파라미터를 이용하여 안료의 용해성 파라미터를 계산하게 된다[9].

일반적으로 용해성 파라미터,  $\delta$ ,는 분산력, 극성력, 수소결합력에 기인한 3가지 성분 즉  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ 로 나누어 생각할 수 있으며  $\delta$ 와  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ 는 다음과 같은 관계로 표시된다.

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (1)$$

따라서 용제의  $\delta$  및  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ 를 이용하여 안료의 용해성 파라미터를 구하는 방법을 보면, 먼저 안료와 강한 친화력을 보이는 용제의 수를 N이라 두면 이러한 용제군은  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ 를 각각 x, y, z의 3축으로 한 3차원의 공간에 N 수 만큼의 점으로 표시할 수 있다. 이러한 N개의 점에 의해 나타날 수 있는 두 점사이의 거리에 대한 경우의 수는  $N(N-1)/2$ 가 되게 되며, 이 경우 두 점  $P(x_i, y_i, z_i)$ 와  $Q(x_j, y_j, z_j)$  사이의 거리  $D_{ij}$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$D_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (2)$$

이러한 N개의 점중에서 최대의 거리를 나타내는 두 점을 선택하여 이 두 점이 친화성 범위를 나타내는 구 (interaction sphere)의 직경의 양쪽 극단에 존재한다고 가정한다. 따라서 이와 같은 구의 반경  $C_R$ 과 중심점의 좌표( $C_x, C_y, C_z$ )는 각각 다음과 같이 표시되게 된다.

$$C_R = \frac{D_{ij(\max)}}{2} \quad (3)$$

$$C_x = \frac{x_i + x_j}{2} \quad C_y = \frac{y_i + y_j}{2} \quad C_z = \frac{z_i + z_j}{2} \quad (4)$$

그리고 이와 같은 점들은 편리상 XY, XZ, YZ 의 3면, 즉  $\delta_d - \delta_p$ ,  $\delta_d - \delta_h$ ,  $\delta_p - \delta_h$  의 3면에 표시하게 된다. 이상과 같은 과정을 거쳐 구한 중심점의 좌표 즉  $C_x, C_y, C_z$  의 값은 각각 안료의  $\delta_d, \delta_p, \delta_h$  를 의미하게 된다.

본 실험에서는 Table 1에서 볼 수 있듯이 사용한 21 가지 용제중 11가지의 용제가 CaCO<sub>3</sub>안료와 비교적 강한 친화력을 나타내었으며 이들 용제를  $\delta_d - \delta_p$ ,  $\delta_d - \delta_h$ ,  $\delta_p - \delta_h$  의 3면에 표시한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 그리고 Fig. 3에 나타낸 11가지 용제들의  $\delta_d, \delta_p, \delta_h$  값과 위의 (2)식을 이용하여 가장 큰  $D_{ij}$  값을 나타내는 두 점을 구한 다음, 이들 좌표를 다시 (3)과 (4)식에 대입하여 CaCO<sub>3</sub>에 대한 용해성 파라미터와  $C_R$  값을 구하였다. 이와같은 과정에 의해 구해진 CaCO<sub>3</sub> 안료의 용해성 파라미터,  $\delta$ 는 11.62였으며  $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ 는 각각 8.04, 5.05, 6.70 이었다. 그리고  $C_R$  값은 4.35로 나타났다.

### 3.3. 용제에 따른 수지용액에서의 안료의 침강속도 변화

본 실험에서 사용한 수지는 장유성 알키드 수지로서 불휘발분 55%와 45%의 mineral spirit 용제로 구성되어 있다. 이때 용제첨가에 의한 효과를 보기위해 이 수지의 10 vol%에 해당하는 또 다른 용제를 첨가하여 수지 용액을 제조하였으며, 이때 첨가한 용제로는 안료의 침강속도 측정에서 느린 침강속도와 빠른 침강속도를 보인 용제 즉 안료와의 친화력이 큰 용제와 친화력이 작은 용제 각각 2가지와 swelling 현상을 보인 용제 1가지 등 5종류의 용제가 사용되었다. 이와 같은 수지 용액 및 이 수지 용액에 대해 다시 3 vol%에 해당하는 CaCO<sub>3</sub> 안료를 첨가한 용액에 대해 shear rate를 변화시키면서 측정 한 점도를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타나 있는 것과 같이 수지에 대해 소량 첨가된 용제에 의해서도 각각의 수지용액의 점도가 크게 차이가 남을 알 수

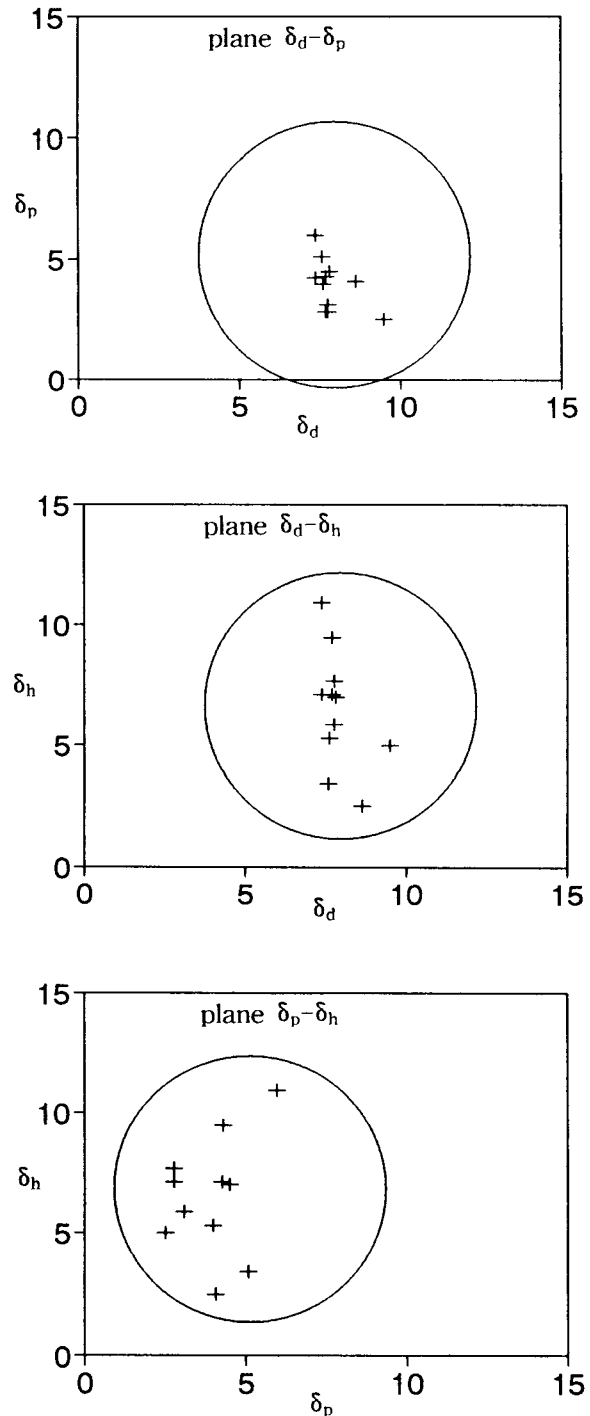


Fig. 3. Spherical volume of suspension for CaCO<sub>3</sub>-projected in 3 planes.

있고 또한 수지 용액에 대해 안료가 첨가 됨에 따라 점도가 증가함을 알 수 있다. 그리고 shear rate가 증가함에 따라 전반적으로 점도가 감소하는 현상, 즉 shear thinning 현상이 나타남을 볼 수 있다. 이러한 결과들은 안료와 수지 사이의 상호작용에 기인한 것으로 생각

Table 3. Viscosity of Resin Solutions and Pigmented Resin Solutions

Resin	Solvent	Pigment (3 vol %)	Viscosity(poise)							
			Shear Rate(sec <sup>-1</sup> )							
			25	48	93	184	297	501	705	1000
Alkyd	Mineral spirit	-	5.904	5.568	5.492	5.332	5.180	4.952	4.780	4.561
Alkyd	Xylene	-	3.795	3.745	3.713	3.639	3.559	3.435	3.324	3.192
Alkyd	Cellosolve	-	3.095	2.890	2.900	2.843	2.786	2.695	2.614	2.496
Alkyd	n-Butanol	-	2.276	2.134	2.119	2.114	2.103	2.103	2.096	2.141
Alkyd	MIBK	-	2.409	2.230	2.146	2.133	2.127	2.119	2.105	2.110
Alkyd	Mineral Spirit	CaCO <sub>3</sub>	9.794	8.381	8.092	7.539	7.228	6.830	6.527	6.173
Alkyd	Xylene	CaCO <sub>3</sub>	9.967	9.109	6.801	6.391	5.953	5.567	5.315	5.057
Alkyd	Cellosolve	CaCO <sub>3</sub>	3.832	3.683	3.638	3.559	3.480	3.344	3.223	3.071
Alkyd	n-Butanol	CaCO <sub>3</sub>	2.902	2.544	2.507	2.484	2.449	2.402	2.381	2.344
Alkyd	MIBK	CaCO <sub>3</sub>	5.498	3.706	3.388	3.080	2.958	2.858	2.816	2.711

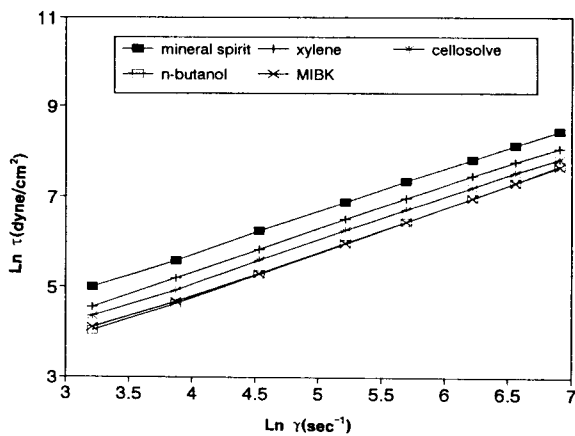


Fig. 4. Ln  $\gamma$  vs. Ln  $\tau$  for resin solutions.

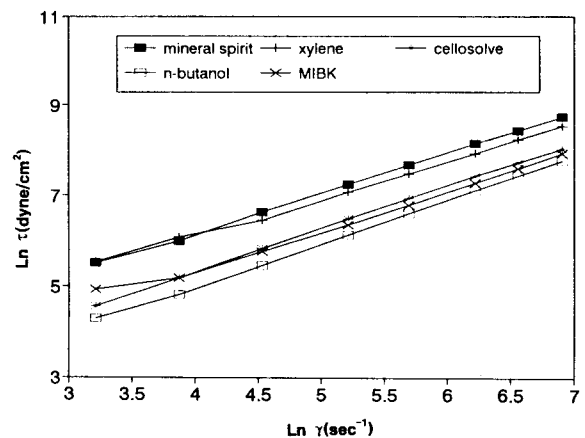


Fig. 5. Ln  $\gamma$  vs. Ln  $\tau$  for pigmented resin solutions.

된다[5].

점도  $\eta$  는  $\eta = \tau(\text{shear stress})/\dot{\gamma}(\text{shear rate})$  식으로 정의되며 또한  $\tau$ 와  $\dot{\gamma}$  사이의 관계는 다음의 식으로 표시될 수 있다.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{또는} \quad \ln \tau = \ln K + n \ln \dot{\gamma} \quad (5)$$

그리고 (5)식에서의  $n$  및  $K$ 는 각각 flow behavior index 와 consistency index로 알려져 있다. 일반적으로 뉴턴 유체의 경우는  $\tau$ 와  $\dot{\gamma}$  사이의 직선관계가 성립하며 따라서 (5)식에서의  $n$ 값은 1을 나타내게 된다. 그러나 비뉴턴 유체의 경우는 이와 같은 직선관계가 성립하지 않게 되고 따라서  $n$ 값은 일반적으로 1과 차이를 보이게 되며 이와 같은 두 값의 차이의 크기가 뉴턴 유체의 거동으로부터 벗어나는 정도를 나타내는 한 척도로 볼 수 있다[13].

Table 4. Flow Index Values,  $n$ , for Resin Solutions and Pigmented Resin Solutions

System	Solvent				
	Mineral spirit	Xylene	Cellosolve	n-Butanol	MIBK
Resin solution	0.94	0.96	0.95	0.99	0.97
Pigmented resin solution	0.89	0.82	0.95	0.95	0.84

Table 3의 결과를 이용하여 수지 용액과 안료를 첨가한 수지 용액에 대해 Ln  $\tau$ 와 Ln  $\dot{\gamma}$  사이의 관계를 도시하여 Fig. 4와 5에 나타내었으며, 이 그림의 기울기로부터  $n$  값을 구하여 Table 4에 나타내었다. Table 4를 보면 수지 용액의 경우는  $n$ 값이 거의 1에 근접함을 알 수 있고, 이 수지 용액에 다시 안료를 첨가할 경우 전반적

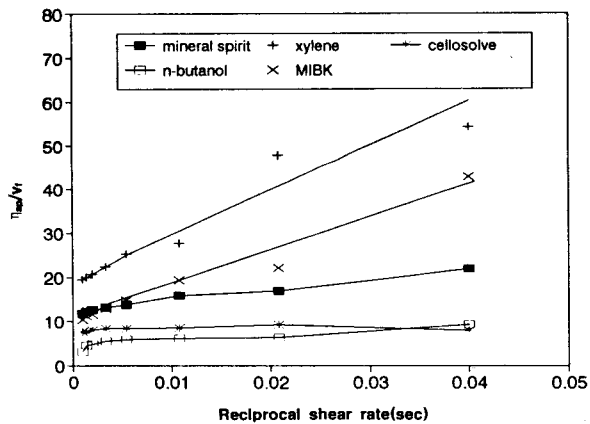


Fig. 6.  $\eta_{sp}/V_f$  vs. reciprocal shear rate for pigmented resin solutions.

으로  $n$  값이 감소하는 현상 즉, 뉴턴 유체로부터 벗어난 거동을 보이는 현상이 증가함을 알 수 있다. 그리고 이 경우 특히 xylene이나 MIBK와 같이 안료와의 친화력이 상대적으로 약한 용제를 첨가하여 제조한 수지 용액에 다시 안료를 첨가할 경우  $n$  값이 더욱 작게 나타남을 알 수 있다.

일반적으로 고분자 용액에 안료와 같은 고체 입자들이 첨가될 경우 안료 입자와 고분자 물질 사이의 상호작용 즉, 안료표면의 고분자 물질의 흡착이 일어나는 경우가 많으며 이로 인해 전체 고분자 용액의 유동성이 변하게 되며 또한 비뉴턴 유체의 거동을 나타내는 경우가 많은 것으로 알려져 있다[5, 13]. 이와같은 현상을 설명하기 위한 방법으로서 Ziegler는 Einstein 이론을 응용하여 다음과 같은 식을 제안하였다[14].

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{sp} = (5/2) V_f \quad (6)$$

이때  $\eta_0$ ,  $\eta$  는 각각 분산매질 및 안료가 첨가된 전체 분산계의 점도를 나타내며  $\eta_{sp}$  는 전체 분산계의 specific viscosity를 나타낸다. 그리고  $V_f$  는 안료의 부피를 나타낸다. (6)식에서 보면 안료와 분산매질 즉 고분자 용액 사이에 어떠한 상호작용도 없을 경우 전체 분산계의 점도는 shear rate와 무관하며 따라서  $\eta_{sp}/V_f$  는 5/2의 값을 나타내게 된다. 그러나 안료입자와 고분자사이에 상호작용이 있을 경우  $\eta_{sp}/V_f$  는 5/2 보다 큰 값을 나타내게 된다[5]. 또한 Ziegler는 안료입자 표면에 일정한 두께를 지닌 고정층이 형성될 경우 (6)식에서의  $V_f$  는  $V_e$  (effective volume), 즉 안료입자와 그 표면의 고정층의 전체부피로 대체할 수 있다고 하였다[14]. 그리고  $V_f$  와  $V_e$  사이의 관계식은 다음과 같다.

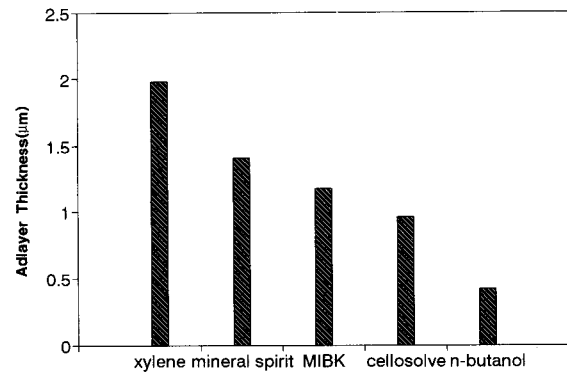


Fig. 7. Change of adlayer thickness according to solvent used in formulation.

$$V_e = V_f(1 + \Delta r/R)^3 \quad (7)$$

이때  $R$ 과  $\Delta r$ 은 각각 안료 입자의 반경과 그 안료입자 표면의 고정층 즉 흡착층의 두께를 나타낸다. 따라서 무한대의 shear rate에서도 안료표면의 고정층이 계속적으로 존재한다는 가정하에서 (6)과 (7)식으로부터 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\Delta r}{R} = \left[ \frac{2\eta_{sp}}{5V_f} \right]^{1/3} - 1 \quad (8)$$

이와 같은 (8)식을 이용하여 안료입자와 고분자 용액의 분산매질로 구성된 분산계의 점도를 측정하여 이 결과를 이용하여 안료입자 표면의 고분자 흡착층의 두께를 구할 수 있다.

본 실험에서도 각각 다른 용제를 첨가하여 제조된 수지 용액에 비교적 낮은 농도의 고체 안료를 다시 첨가하여 제조된 분산계에 있어서의 안료 표면에 흡착된 수지층의 두께를 구하기 위하여 Table 3의 결과를 이용하여  $\eta_{sp}/V_f$ 와  $1/\gamma$  관계를 도시하여 Fig. 6에 나타내었다. 그리고 (8)식은 기본적으로 입자들사이의 상호작용이 없다는 가정하에서 얻어지는 식이므로  $1/\gamma$  을 0으로 외삽하여 구한 값을 식(8)에 대입하여 안료입자 표면의 수지 흡착층의 두께를 구하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 수지 용액 제조시 첨가된 용제에 따라 안료표면의 흡착층의 두께가 차이가 남을 알 수 있고 특히 안료와의 친화력이 낮은 용제를 첨가한 경우가 전반적으로 표면 흡착층의 두께가 증가함을 알 수 있다. 이와같은 현상은 안료가 첨가된 고분자 용액에서의 안료표면의 흡착에는 고분자 물질과 용매와의 경쟁 흡착이 일어나며 따라서 안료와의 친화력이 약한 용매가 존재하는 경우 고분자 물질의 안료표면의 흡



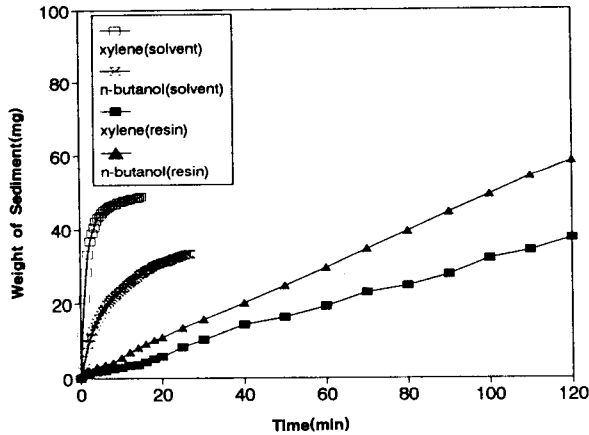


Fig. 8. Settling behavior of  $\text{CaCO}_3$  pigment in solvent and resin solution.

착이 더욱 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

일반적으로 안료표면의 고분자 물질의 흡착은 전체 분산계의 분산 안정성을 증가시키게 되는 것으로 알려져 있다. 즉 이와 같이 고분자 물질이 표면에 흡착된 두 안료입자가 접근하여 고분자 사슬이 엉기는 현상이 일어나는 경우에도 두 입자사이의 수지 농도가 다른 부분에 비해 상대적으로 높게되므로 삼투압에 의해 이 부분에 용제가 확산해 들어감으로서 다시 입자들의 분리를 유발하여 궁극적으로 분산 안정성을 증가시키게 된다 [15]. 따라서 고분자 물질을 분산안정제로 사용하는 경우도 있다[16].

본 실험에 있어서도 수지 흡착층이 분산 안정성에 미치는 영향을 보기 위해 안료가 첨가된 수지용액에 있어서의 안료의 침강속도를 Dynometer로 측정하였으며, 그 결과 수지 흡착층의 두께가 큰 경우가 느린 침강속도를 나타냄을 알 수 있었다. 이와같은 실험 결과중 xylene과 n-butanol을 첨가하여 제조한 수지 용액중에서의 안료 침강속도를 Fig. 8에 나타내었으며, 특히 이와 같이 수지 용액 제조시 첨가되는 용제의 분산 안정성에 대한 효과를 나타내기 위하여 순수 용제에 있어서의 침강속도도 동시에 나타내었다. 이 결과에서 보면 순수 용제만으로 된 분산계의 경우 xylene의 경우가 n-butanol에 비해 빠른 침강속도를 보였지만, 수지용액에 있어서의 침강속도에 있어서는 xylene의 경우가 n-butanol에 비해 오히려 느린 침강속도를 보임을 알 수 있다. 즉 안료와의 친화력이 약한 용제가 추가되는 경우 전체적으로 안료표면의 수지의 흡착을 증가시켜 수지용액에서의 분산 안정성이 증가되었음을 알 수 있다.

이상의 결과들로부터 안료가 첨가된 수지 용액에 있어서 소량 첨가된 용제가 전체 분산계의 물성과 분산

안정성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며, 이와 같은 결과들을 응용하여 도료와 같은 안료분산계 형태의 제품제조시 점도 및 분산 안정성에 중요한 영향을 미치는 용제의 선택을 보다 용이하게 할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

여러 종류의 용제와 수지용액에 있어서의  $\text{CaCO}_3$  안료의 분산 안정성에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Dynometer를 이용하여 비교적 단시간에 분산계의 분산 안정성을 평가할 수 있었다.
- 2) Dynometer를 이용한 분산 안정성 평가로부터 구한  $\text{CaCO}_3$  안료의 용해성 파라미터,  $\delta$ 는  $11.62(\delta_d = 8.04, \delta_p = 5.05, \delta_h = 6.70)$  이었다.
- 3) 안료와 친화력이 약한 용제일수록 수지 용액내에서의 안료표면의 수지 흡착층을 증가시켜 분산 안정성을 증가시켰다.
- 4) 수지 용액제조시 소량 첨가된 용제도 안료를 포함한 전체 분산계의 물성과 분산 안정성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. 池田承治, 色材, **68**, 2(1995).
2. T. Sato, *J. Coat. Tech.*, **51**(657), 79(1979).
3. 池田承治, 色材, **61**, 447(1988).
4. T. Sato, *J. Coat. Tech.*, **65**(825), 113(1993).
5. C. R. Hedgus and I. L. Kamel, *J. Coat. Tech.*, **65**(821), 49(1993).
6. W. H. Ellis, "Solvents", Federation Series on Coatings Technology, D. Brezinski and T. J. Miranda, eds., 1, Philadelphia(1986).
7. K. M. A. Shareef and M. Yaseen, *Progress in Organic Coatings*, **13**, 347(1985).
8. C. M. Hansen, *J. Paint Tech.*, **39**(511), 505(1967).
9. K. M. A. Shareef, M. Yaseen, M. Mahmood. and P. J. Reddy, *J. Coat. Tech.*, **58**(733), 35(1986).
10. W. K. Asbeck, *J. Coat. Tech.*, **49**(635), 59 (1977).
11. K. V. S. N. Raju and M. Yaseen, *J. Coat. Tech.*, **64**(824), 45(1992).
12. 川北公夫, 小石眞純, 種谷眞一, "分體工學(基礎編)", 199, 槇書店, 東京(1987).

13. T. Sato, *J. Coat. Tech.*, **67**(847), 69(1995). Chapman and Hall, NY(1988).
14. K. D. Ziegel, *J. Colloid Inter. Sci.*, **29**, 72(1969).
15. G. P. A. Turner, "Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Chemistry", 3rd ed. 103, 16. H. Idogawa, O. Shimizu and K. Esumi, *J. Coat. Tech.*, **65**(823), 67(1993).