

## 올리고머형 음이온성 계면활성제 수용액에서 안료의 분산안정성(제2보) - 산화철이나 산화티타늄의 분산 -

이 향 우 · 이 진 희 · 박 흥 조\* · 남 기 대†

충북대학교 공과대학 화학공학부 공업화학과, \*충주산업대학교 고분자공학과  
(1997년 2월 6일 접수, 1998년 10월 15일 채택)

### Dispersion Stability of Pigments in Aqueous Solution of Anionic Oligo-Type Surfactants(Parts 2)

- Dispersion of Red Iron Oxide or Titanium Dioxide -

Hyang Woo Lee, Jin Hee Lee, Heung Joe Park,\* and Ki Dae Nam†

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

\*Department of Polymer Chemical, Chungju National Industry University, Chungju 380-020, Korea

(Received February 6, 1997; accepted October 15, 1998)

요 약: 알킬비닐에테르와 말레인산디에틸에스테르의 공중합체인 측쇄알킬기의 탄소수나 중합도가 다른 올리고머형 음이온성 계면활성제 (C<sub>m</sub>D-Na)를 분산제로 사용하고 친수성 안료로서 산화철이나 산화티타늄의 미립자에 대한 분산성을 비교검토하였다. 그 결과 올리고머형 계면활성제의 동족체는 안료입자 표면에 알킬기가 흡착되므로써 흡착층을 형성하고 있는 입자에 음의 하전을 띠어 분산거동이 다르지만, C<sub>4</sub>D-Na는 저농도에서도 우수한 분산능을 나타내었다. 그리고 소수성인  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Anatase TiO<sub>2</sub>는 0.1% 농도 이상의 범위에서도 측쇄알킬기의 탄소수가 C<sub>8</sub> 이상인 것이 분산작용에 양호한 것으로 나타났다.

**Abstract:** The dispersing performance of oligomer-type anionic surfactants (C<sub>m</sub>D-Na), cooligomers of diethylester maleate and alkylvinylether of different alkyl chain lengths or polymerization degree were studied on the aqueous suspension of iron oxide or titanium dioxide particles which are hydrophilic pigments. The dispersion behavior of oligomer-type surfactants for these dispersoids, although anion charges on the surface of pigments particles showed different dispersing properties, was dependent upon the side alkyl chain length. Oligomer-type surfactants having more than C<sub>8</sub> side alkyl chain exhibited large dispersing action for relatively hydrophobic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Anatase TiO<sub>2</sub> in the concentration range of more than 0.1% oligomer-type surfactant solutions.

**Key words:** Oligomer Type Anionic Surfactant, Dispersion Stability of Pigment, Diethylester Maleate, Alkylvinylether

## 1. 서 론

요즈음에 이르러 자원절약 및 환경보전의 견지에서 유성도료의 수용성화가 많이 이용되고 있는 실정이며, 수용성 분산제로는 올리고머형 계면활성제의 이용이 주목되고 있다[1-8]. 저자는 말레인산계 올리고머형 음이온성 계면활성제를 분산제로 하고 분산질로는 분산이 잘 되지 않는 copper phthalocyanine계 안료나 카본블랙의 미립자에 대한 수용성에서의 분산력에 대하여 보고하였다[9]. 본 논문에서는 동일한 올리고머형 음이온성 계면활성제 CmD-Na를 사용하여 친수성 안료로는 산화철 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 3종과 산화티타 (TiO<sub>2</sub>) 2종을 택하여 올리고머형 음이온성 계면활성제 수용액에서의 분산 작용에 대한 특성을 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 음이온성 올리고머형 계면활성제

음이온성 올리고머형 계면활성제는 올리고머형 공중합체의 나트

륨염 CmD-Na 등[9]과 동일한 화학구조를 갖는 것을 사용하였다. 즉, maleic diethylester와 alkylvinylether의 올리고머형 공중합체의 나트륨염 CmD-Na으로 원료인 alkylvinylether는 알킬기의 탄소수가 C<sub>4</sub>~C<sub>16</sub>범위이고 maleic diethylester의 비누화거나 중합도를 다르게 함으로써 특성이 다른 여러 종류의 올리고머형 계면활성제의 동족체를 분산제로 사용하였다.

### 2.2. 안 료

일분제  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3종과 산화티타 2종에 대한 각각의 특성치를 Table 1에 표시하였고, Figure 1에는 산화철의 미립자에 대한 전자현미경 사진을 도시하였다.

### 2.3. 분산력의 측정

분산력의 측정은 Ishimura의 방법[10]을 사용하여 측정하였다. 즉, 미세한 안료분말에 일정농도의 계면활성제 수용액을 가한 후 일정시간 교반시키고, 4시간 동안 정지한 다음 분산액의 광투과율에 의하여 다음 식에 따라 분산력을 구하였다.

† 주 저자 (e-mail: kdnam@cbucc.chungbuk.ac.kr)

$$\text{Dispersing Power(\%)} = [(T_0 - T_s)/T_0] \times 100 \quad (1)$$

Table 1. Physical Properties of Pigments

Pigments	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup>		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sup>b)</sup>	TiO <sub>2</sub>	
	A	B	C	Rutile	Anatase
	(#601sp)	(#SR-500)	(#YP-500v)	(Tipaue R-550)	(Tipaue R-550)
Moisture content(%)	0.34	0.31	0.60	0.36	0.71
Purity	98.64	98.19	87.42	99.5	98.9
pH	6.15	7.28	5.47	6.60	7.05
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	8.32	10.23	13.51	6.41	7.35
Bulk density(g/ml)	0.71	0.87	0.11	--	--
Specific gravity				4.19	3.90
Particle size distribution ( $\mu$ m)					
0~0.2	48.4	42.9	32.8	32.2	18.2
0.2~0.4	38.0	42.5	49.6	56.6	78.5
0.4~0.6	7.5	8.3	10.2	7.2	2.2
0.6~0.8	3.5	3.7	4.3	2.5	1.5
0.8~1.0	0.6	0.5	1.2	0.7	0.6
1.0~	2.0	2.1	1.9	0.8	--
Particle shape	Granule	Acicula	Acicula	Granule	Granule

a) Hematite, b) Goethite

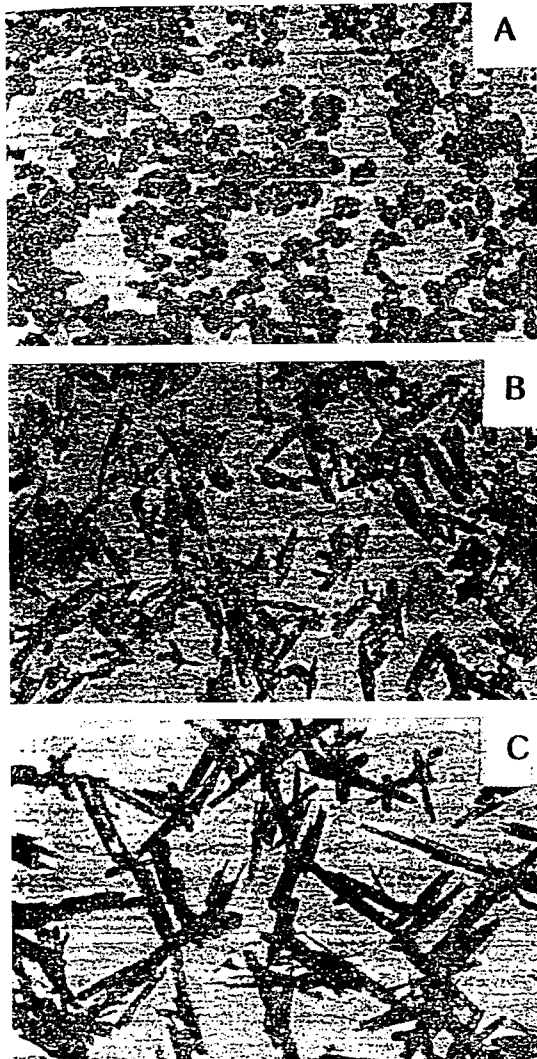


Figure 1. Electron photomicrographs of the samples A, B, and C in Table 1.

T<sub>0</sub>: 분산계 용액 2 mL에 증류수 25 mL를 가한 수용액의 광투과율  
 T<sub>S</sub>: 안료분말을 함유한 분산계 2 mL에 물 25 mL를 가한 분산액의 광투과율

이 때의 값이 클수록 분산작용이 크게 되는 것이다. 비색측정은 일본제 적분구식 비색측정기 NDH-20D (JIS K-6714)를 사용하였다.

2.4. 제타 전위의 측정

수용액중 현탁입자의 제타( $\zeta$ )전위는 Pen Kem 500형 Zeta Meter[13]을 이용하여 전기영동속도의 측정에 의한 Helmholtz-Smoluchowski의 식을 실용단위로 환산한 식으로부터 산출하였다. Helmholtz-Smoluchowski의 식은 아래와 같다.

$$u = \epsilon \zeta i / 4\pi \eta \lambda \tag{2}$$

u: 전기영동속도,  $\zeta$ : 제타전위, i: 전류값,  $\lambda$ : 비전도도

2.5. 안료분말의 pH측정

안료시료 10 g에 증류수 100 mL를 가하고 10분 동안 비등시키면서 가열하고 상온으로 냉각 후 원심분리기로 침전물을 분리시켰다. 침전물의 pH는 유리전극 pH-meter를 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 안료의 분산에 대한 pH 및 제타 전위의 효과

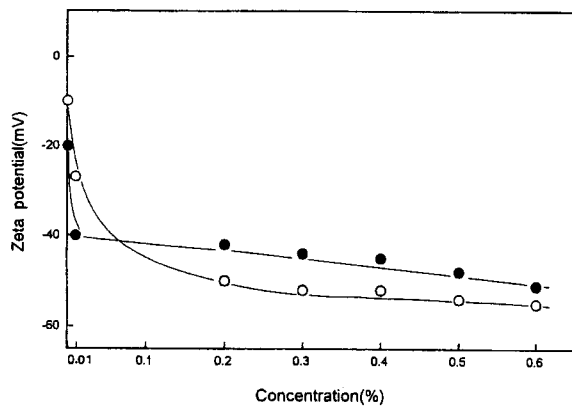
$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>의 분산에 대한 수용액의 pH의 영향이나 sodium pyrophosphate(NaPP)의 농도변화에 따른 분산계의 pH에 대한 안료분산성의 변화성을 Table 2에 표시하였다.

같은 산화철인 경우에도 시료에 따라 분산성이 다른 것을 볼 수 있다. 즉, 산화철 입상 분말 A는 중성과 알칼리성에서 분산성이 크고 산성에서는 분산성이 좋지 않았다. 이에 반하여 산화철 침상 B와 C는 분산성이 다르다. B는 pH에 관계없이 분산성이 좋지 않았고 C는 중성부근에서는 분산이 잘 되지 않았지만 산성이나 알칼리성에서 분산성이 크다. Rutile형 산화티탄도 C와 유사한 분산성을 가져왔지만, Anatase형 산화티탄은 알칼리성에서 분산성이 크다.

이와 같이 같은 종류의 안료에 있어서도 표면처리, 입자의 성상,

**Table 2.** Dispersability of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> in Aqueous Solution at Different pH Values

Abbreviation		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)	TiO <sub>2</sub>	
		A	B	C	Rutile	Anatase
NaPP	NaOH, pH 10.4	70	2	83	94	73
	Water, pH 5.9	56	2	21	16	12
	HCl, pH 3.1	0	2	100	92	2
	1.0%(pH 10.1)	2	6	9	4	6
	0.5%(pH 9.8)	2	8	25	17	8
	0.1%(pH 9.6)	75	9	100	92	97
	0.01%(pH 7.7)	77	4	100	93	79
	0.001%(pH 6.9)	66	8	9	12	12



**Figure 2.** Zeta potential vs. oligosurfactant concentration (C<sub>4</sub>D-Na96) for red iron oxide. ○;  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A, ●;  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B.

크기, 비표면적, 안료의 pH 및 부피밀도 등에 따라 분산성이 현저하게 다른 현상을 나타냄을 볼 수 있다. Rutile R-550은 알루미늄·실리카 처리를 한 것이고 Anatase A-100은 미처리된 것이다.

서로 비교를 하기 위하여 무기분산제 NaPP의 분산작용을 NaPP 농도 및 분산제의 pH에 따라 비교 고찰하면 red iron oxide는 B를 제외한 A, C 및 2종의 TiO<sub>2</sub>는 NaPP의 농도가 증가하면 분산제의 pH가 증가하며, 저농도에서는 보다 많은 NaPP가 흡착되어 안료표면이 음의 전하를 띠고 분산성이 향상되는 것을 확인하였다. 그리고 NaPP와 히드록시 이온에 의한 흡착이 포화에 도달한 후에 NaPP로부터의 Na<sup>+</sup>가 음전하를 중화하게 된다. 따라서 NaPP의 농도가 0.1~0.5% 이상에서는 전하의 차단효과 때문에 분산제의 안정화가 손상되는 것으로 생각된다. 즉, 안료의 표면전위가 저하하여 반발작용이 소실되어 응집성을 나타내는 것이다. 그러나 B만큼은 NaPP 전농도에 걸쳐 분산하기 어렵게 되는데, 이는 보다 큰 비표면적과 큰 부피밀도와 밀접한 관계가 있는 것으로 본다. C의 경우에 있어서도 NaPP의 농도가 0.001%일 때 9로부터 0.1%의 100으로 최대의 분산성을 보이는데, 이는 C가 비표면적이 크기 때문에 분산안정화를 위하여 음이온의 흡착을 보다 많이 필요하다고 할 수 있다.

물에 분산하기 쉬운 red iron oxide A와 분산이 잘 안되는 B를 C<sub>m</sub>D-Na 96 수용액에 분산시킨 경우 red iron oxide 입자의 제타 전위를 Figure 2에 나타내었다. A의 경우에 있어서는 올리고머형 음이온성 계면활성제의 농도가 0.01%에 이르기까지 -42 mV이고, B의 경우는 0.1%에서 -53 mV전후의 일정한 값에 이르게 된다. 그러므로 B의 전위쪽이 A보다 크다는 것은 표면적이 크고 입자의 하전량이 많다는 것을 의미한다.

**Table 3.** Dispersing Action of Oligosurfactants and A·OT on Three Kinds of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A~C) in Aqueous Solutions

Oligosurfactants	Concentration (%), $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -A				
	1.0	0.5	0.1	0.01	0.001
C <sub>4</sub> D-Na96	3	3	79	78	60
C <sub>4</sub> D-Na42	3	31	81	63	59
A·OT	4	18	53	43	48
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B					
C <sub>4</sub> D-Na96	8	40	90	85	52
C <sub>4</sub> D-Na42	45	37	13	8	11
A·OT	99	100	100	6	9
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)-C					
C <sub>4</sub> D-Na96	90	100	100	100	13
C <sub>4</sub> D-Na42	93	93	85	66	23
A·OT	76	100	99	22	33

B의 경우 Figure 2에서 보는 바와 같이 입자의 전위 크기가 분산력 증대에 상응한다. 즉, B에 대하여 올리고머형 계면활성제의 농도가 0.1% 이하에서 분산작용은 전하에 의한 분산이 주체가 되지만, 0.1% 이상에서는 올리고머형 계면활성제의 분산안정화 효과는 계면활성제 측쇄알킬기의 탄소수에 의존하는 red iron oxide에 대한 흡착으로 인해 일어난다고 할 수 있다. 따라서 제타 전위 이외에 계면활성제의 측쇄알킬기의 탄소수에 의해서도 큰 영향을 받는다. 제타 전위값의 변화량은 소수성 안료인 phthalocyanine계 안료 및 카본블랙의 경우[9]와 같은 경향을 갖는다.

Table 3은 TiO<sub>2</sub>와 red iron oxide에 대하여 양호한 분산작용을 나타내는 C<sub>4</sub>D-Na계 2종과 sodium 1,2-bis(2-ethyl hexyloxy carbonyl)1-ethane sulfonate(이하 A·OT라 함)에 대하여 분산력을 나타낸 것이다. Red iron oxide의 입상 결정 A는 모두 같은 성상을 나타내었지만, 침상 결정인 B와 C를 비교하면 B의 경우가 분산성이 떨어진다.

### 3.2. 올리고머형 음이온성 계면활성제에 의한 TiO<sub>2</sub> 및 red iron oxide 분산성

분산작용이 서로 다른 A와 B만 택하여 이에 대한 올리고머형 음이온성 계면활성제의 분산작용에 관하여 비교 검토하였다.

Figure 3, 4는 계면활성제에 대한 측쇄알킬기의 탄소수에 따른 분산효과를 조사한 것이다. 먼저 Figure 3은  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A에 대한 분산성을 도식한 것으로 계면활성제의 측쇄알킬기가 C<sub>16</sub>으로 C<sub>10</sub>이하의 것보다 분산작용이 크고, 그 차이는 0.1% 이하의 농도에서는

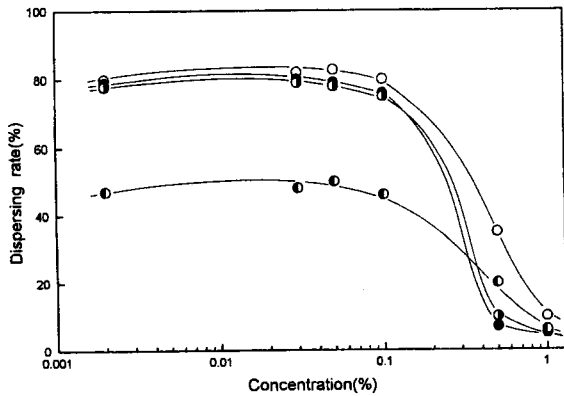


Figure 3. Dispersing rate vs. oligosurfactant concentration for  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-A}$ .  $\circ$ ;  $\text{C}_{16}\text{D-Na}$ ,  $\bullet$ ;  $\text{C}_{10}\text{D-Na}$ ,  $\square$ ;  $\text{C}_4\text{D-Na}$ ,  $\diamond$ ; A.OT.

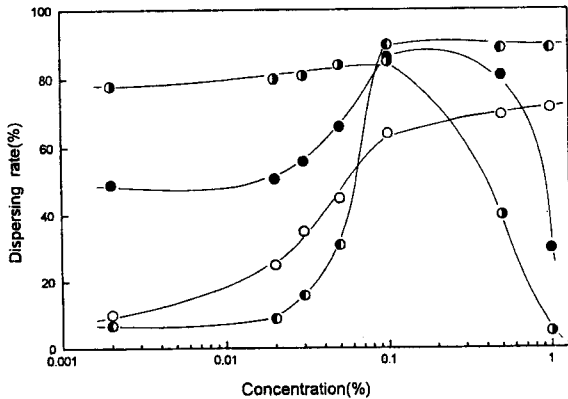


Figure 4. Dispersing rate vs. oligosurfactant concentration for  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ .  $\circ$ ;  $\text{C}_{16}\text{D-Na}$ ,  $\bullet$ ;  $\text{C}_{10}\text{D-Na}$ ,  $\square$ ;  $\text{C}_4\text{D-Na}$ ,  $\diamond$ ; A.OT.

$\text{C}_{16}\text{D-Na}$ 의 분산율이 84% 정도의 값을 나타내고,  $\text{C}_4\text{D-Na}$ 의 분산율은 79%로 다소 낮은 경향을 갖는다. 이와 같이 친수성 안료에 있어서도 측쇄알킬기의 탄소수가 분산작용에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

A·OT는 0.5~1.0%의 농도범위에서 뿐만 아니라, 0.1% 이하의 농도에서도 음이온이 안료입자의 전하를 방해하기 때문에 응집성을 갖는다. 한편, 난분산성 안료 중의 하나인 phthalocyanine계 안료를 올리고머형 계면활성제로 분산시키는 경우에는 이 계면활성제의 비누화가가 같을 때 측쇄알킬기의 탄소수가  $\text{C}_4\text{~}\text{C}_{10}$ 인 것이 분산작용이 크다[9]고 알려져 있다. 그러나 이 범위를 벗어난 경우에는 분산작용이 저하된다. 따라서 산화철과 같은 친수성 안료의 표면은 소수성 부분이 적게 차지하여 소수특성이 약하게 되므로 측쇄알킬기의 길이가 짧으면 반데르발스 결합에 의한 흡착이 일어나기 곤란하다[9]고 할 수 있다. Figure 4는 분산성이 좋지 않은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ 의 농도에 따른 분산율을 나타낸 것으로 이 때는 알킬기의 측쇄가 분산에 크게 기여하고 있음을 보여준다. 알킬기  $\text{C}_4$ 가 저농도 영역에서 상당한 분산성을 가리키고 있다.

$\text{C}_4$ 는 친수성이 강하고 수용액에서는 고분자 전해질로서 거동[11, 12]하지만, 분산작용에 대해서는  $\text{C}_{12}$ 와  $\text{C}_{16}$ 인 경우처럼 분산성이 크다는 것을 보이고 있다. 그리고 올리고머형 계면활성제의 분산작용이 저농도에서 좋지만, A·OT는 0.1% 이상에서 분산작용을 나타내는 것이 좋은 대조를 보이고 있다[13]. 이와 같은 측쇄알킬기의 탄소수 결과는 Figure 5, 6에 나타내었다. B와 C는 침상 결정이지

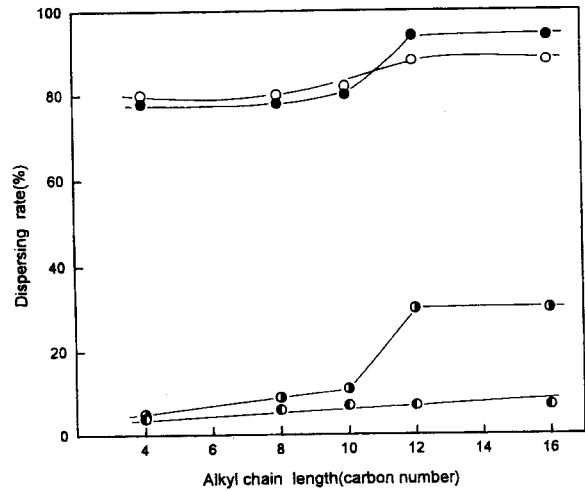


Figure 5. The relation between dispersing rate and alkyl chain length of oligosurfactants for  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-A}$ .  $\circ$ ; 0.01%,  $\bullet$ ; 0.15,  $\square$ ; 0.1%,  $\diamond$ ; 1.0%.

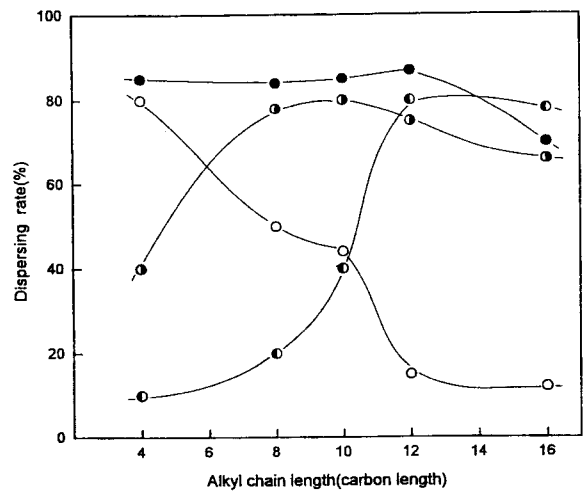


Figure 6. The relation between dispersing rate and alkyl chain length of oligosurfactant for  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ .  $\circ$ ; 0.01%,  $\bullet$ ; 0.15,  $\square$ ; 0.1%,  $\diamond$ ; 1.0%.

만, C에 대한 분산 거동은 B의 경우와 비슷하였다.

이와 같이 친수성 안료에 있어서도 표면에 소수특성을 갖고 있기 때문에 측쇄알킬기가 결합하여 안료의 입자가 음전하를 띠게 되어 분산되지만, 계면활성제의 농도가 증가하면 과잉의 대이온에 의해 전하가 중화되어 응집이 일어나기 때문에 분산능이 저하된다. 한편, 친수성 안료인 A는 0.5% 이상의 농도영역에서는 응집에 의한 분산능이 떨어지지만, 0.1% 이하의 농도에서는 오히려 분산능이 양호하고, 특히, 측쇄알킬기의 탄소수가 12 이상에서 우수한 분산력을 나타냈으며, 친수성 안료이지만 표면적이 A에 비하여 훨씬 크기 때문에 상대적으로 분산이 잘 안되는 B의 경우는 0.1% 이상의 농도 영역에서 분산능이 좋아졌다.  $\text{C}_4\text{D-Na}$  96 수용액에서 2종의  $\text{TiO}_2$ 의 분산성에 대해서는 Figure 7에 도시하였다. 이 결과 Rutile형  $\text{TiO}_2$ 에 있어서는 0.001%~0.5% 농도범위에서는 분산성이 양호하지만, 0.5% 이상에서는 오히려 응집특성이 나타났다. 이는 전자의 범위에서는 안료입자의 표면에 전하를 띠게 되어 정전기적

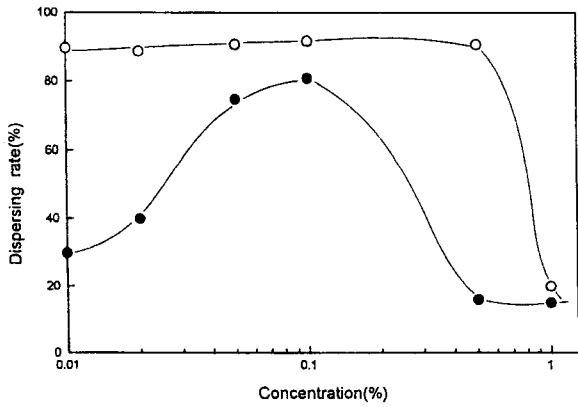


Figure 7. Dispersing rate vs. oligosurfactant(C<sub>4</sub>D-Na<sub>96</sub>) concentration for TiO<sub>2</sub>. ○; Rutile(TiO<sub>2</sub>), ●; Anatase(TiO<sub>2</sub>).

반발력에 의한 분산성을 갖지만, 후자의 범위는 오히려 대이온에 의한 전하의 중화로 인해 분산이 아닌 응집현상이 일어난다고 할 수 있다. 그리고 Anatase형 TiO<sub>2</sub>인 경우에는 유사한 경향을 나타내었으며, 0.1%에서의 분산력이 Rutile형 TiO<sub>2</sub>보다 다소 떨어짐을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

소수기를 갖는 측쇄알킬기의 탄소수(C<sub>4</sub>~C<sub>16</sub>)나 중합도가 다른 올리고머형 음이온성 계면활성제를 알킬비닐에테르와 말레인산디에틸에스테르의 공중합으로 얻은 화합물 C<sub>m</sub>D-Na를 분산제로 사용하고 친수성 안료로는 red iron oxide나 TiO<sub>2</sub>의 미립자에 대한 분산성을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

올리고머형 음이온성 계면활성제의 동족체들은 수용액에서 안료 입자의 표면에 알킬기가 흡착하여 흡착층을 형성하고 있는 입자에 음전하를 부여하고 있기 때문에 비교적 낮은 농도에서도 우수한 분산능을 나타내었으며, 1% 이상의 농도에서는 오히려 대이온의 중화에 의한 응집현상이 일어났다. 그리고 Rutile형과 Anatase형 TiO<sub>2</sub>에 있어서 C<sub>4</sub>D-Na는 0.1% 수용액에서는 전자가 보다 양호한 분산능을 나타내었으며, 측쇄알킬기의 탄소수가 C<sub>8</sub> 이상인 계면활성제가 분산능이 우수하였다.

#### 참 고 문 헌

1. 石上, 山崎, 色材, 54, 671(1981), 55, 546(1982).
2. B. G. Hays, U.S. Pat., 4,929,279(1990).
3. K. Yasui, H. Yamamoto, H. Hayashi, Y. Kawamura, and T. Kimura, Jpn Kokai Tokyo Koho JP 02,253,836(1990).
4. M. Hasegawa, T. Yamagami, and N. Sakai, Jpn Kokai Tokyo Koho JP 06,114,255(1990).
5. D. A. Kanelas, D. E. Betts, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, 29, 2818(1996).
6. 佐藤, 色材, 59, 682(1986), 47, 385(1974).
7. 木黒, 色材, 64, 378(1991).
8. J. Wa, J. H. Harwell, and E. A. Orear, *Langmuir*, 3, 531(1987).
9. H. W. Lee, Y. K. Yun, H. C. Park, and K. D. Nam, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 9, 1(1998).
10. 西村, 松川, 道立工業奨勸館報告, No. 7, 7, 128(1958).
11. 石上, 油化學, 26, 774(1977).
12. 石上, 油化學, 26, 781(1977).
13. 玉木, 油化學, 9, 426(1977).