

윤활제의 분자구조가 Base Wax-pigment Composite의 UV-absorption특성에 미치는 영향에 관한 연구

金昇煥

國立工業試驗院

Influence of Molecular Structure of Lubricants on the UV-absorption Characteristics of the Base Wax-pigment Composites

Kim, Sung-Hwan

National Industrial Research Institute

(Received Aug. 10, 1985)

ABSTRACT

Correlation among the wax-pigment composites which is base vehicles for the crepas was investigated in terms of fadeness. The base wax synthesized and pigments are compounded with petroleum lubricant and exposed under carbon arc individually.

The yellowing phenomenon was appeared on the reference papers coated with the spindle oil which was then exposed. This papers were again extracted with distilled water and pH of them were ranged between 6.2-6.5. Color difference from Adam-Nickerson equation, ΔE of base wax is 0.15 and that of spindle oil are varied from 0.66 to 15.62.

Since the main components of the petroleum lubricant are aromatic hydrocarbons which have absorption characteristic of UV ranging from 240 to 280 nm, fadeness characteristics of the composites are largely depend upon the change of molecular structure of spindle oil by absorbing UV.

Thus the spindle oil having the following physical properties has the better resistance of fadeness and is recommended to use in compounding the base wax-pigment composites:

- main component: paraffinic hydrocarbon
- pour point: below -15°C
- UV absorption characteristics: $\lambda_{\text{max.}}$: 268 - 290 nm
- absorbancy: below 0.1 (0.03 ml of sample/50 ml of CHCl_3)

I. 서 론

초등 교육과정에서 일반적으로 가장 널리 사용되는 회구류 중 파스의 색상은 오랜 지속성을 지녀야 함에도 불구하고 퇴색성이 불량하여 미술품의 보관

측면에서 많은 문제점을 내포하고 있다. 파스는 일반적으로 합성왁스, 안료, 윤활제 및 소량의 첨가제를 혼합하여 성형한 것으로서 퇴색에 직접적인 연관이 있는 것은 안료의 취약성이 가장 큰 문제가 되겠지만 다른 성분이 가지고 있는 물리화학적 특성에 의해서도 영향을 받을 가능성이 있다.

그러나 안료의 퇴색성이 문제가 없다고 본다면 기타 다른 성분의 특성이 파스의 퇴색성을 좌우할 수 있을 수도 있으므로 본 연구에서는 wax compounding에 있어 율활제로 첨가되고 있는 석유계 율활유의 분자구조가 wax-pigment composite의 자외선 흡수 특성에 미치는 영향을 규명하고 이를 퇴색방지를 위한 효과적인 방안으로 제안코자 한다.

II. 실험

1. 시약 및 원료

- (1) 본 실험에서 사용된 유기안료는 우성화학공업(주) 및 대한스위스화학(주)의 제품과 경인상사 등 파스 제조 업체에서 실제 사용되고 있는 안료이었고
- (2) 왁스 합성을 위해 사용된 스테아르산은 평화유지공업(주)의 화학용이었으며
- (3) 전색제 제조를 위해 사용된 스피들유는 미창석유 등 생산공장과 회구류 제조 업체의 사용 제품들이었으며
- (4) 기타 base wax 제조시 사용된 산화마그네슘, 벤젠 등 시약류는 일본 Kanto사 제1급을 사용하였다.

2. 실험 방법

(1) 원료분석

① 전색제용 소재로 사용된 스피들유 및 스테아르산에 대한 물성은 JIS K2210(스핀들유) 및 KSM 2710(스테아르산)에 따라 시험하였다.

② 시판 및 합성한 body wax의 물성은 KSM 0007(화학제품의 녹는 점 시험방법) 및 KSM 0009(화학제품의 감량 및 찌꺼기 측정방법)에 따라 측정하였다.

(2) 왁스의 합성

Base wax는 지방산과 MgO를 340°C에서 1시간 반응시켜 magnesium distearate를 얻었고 이것을 다시 380°C에서 가열하여 decarboxylation시켜 dialkylketone을 얻을 수 있었다²⁾. 이 혼합물을 황산으로 처리, base wax를 분리하고 benzene-absolute ethanol 혼합용매로 추출 사용하였다.

(3) Wax-Pigment의 Compounding

구입된 안료들의 변퇴색 정도를 규명하고자 Table 1과 같은 조성비로 70~80°C로 가열 용융시킨 다음 충분히 교반하고, 3단 로울러로 2~3회 로울링하여 균일하게 안료를 분산시킨 후 이를 녹여 성형시켜 base wax-pigment composites로 사용하였다²⁾.

(4) 변퇴색 시험

변퇴색 정도는 KSG 2613(크레이온 및 파스)에 규

Table 1. Composition of the base wax-pigment composites processed

Component	parts
Compounded wax	
Body wax : Spindle oil	100
= 3 : 4	
Pigment	20-25

규정하는 검색지에 균일하게 바르고 Fade-O-meter에서 규정 시간의 빛을 쬐어 변퇴색된 부분과 퇴색되지 않는 부분의 색차를 color eye (Model Spectrophotometer MS2000)로 측정하여 Adams-Nickerson³⁾의 색차식에 의거 색차(ΔE)를 구하였다.

$$\Delta E = 40 \sqrt{[4(V_x - V_y)]^2 + (0.23\Delta V_y)^2 + 0.4\Delta(V_z - V_y)^2}$$

여기서

ΔV_y 및 $\Delta(V_x - V_y)$, $\Delta(V_z - V_y)$: 2개의 표면색의 명도 지수 V_y 및 크로마티네스 지수 $(V_x - V_y)$, $(V_z - V_y)$ 의 차

III. 결과 및 고찰

파스의 주요 성분인 base wax, 율활제, 안료 등 각각에 대한 퇴색성을 검토한 다음 body wax에 대한 각 성분이 퇴색에 미치는 영향을 검토한 바, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

물론 이 성분들은 단일 성분이 아니므로 품질에 따라 미치는 영향이 다를 수도 있으나, 주성분 이외의 성분들은 미량 함유하고 있어 거의 영향이 없었다.

1. 스피들유에 의한 영향

(1) 파스 제조시 율활제로 사용되고 있는 스피들유는 파스 제조 업체에서 사용하고 있거나 또는 석유 정제 업체에서 생산되고 있는 7종을 수집하고 이들의 물리적 및 화학적 성질을 분석하여 다음과 같이 Table 2에 나타내었다.

이 스피들유들의 점도는 평균적으로 9~13 cst 정도였으나 시료번호 7은 49cst로서 가장 높았다.

Pour point는 -15°C 이하인 시료가 1, 2, 4, 6 및 7이었으며, 거의 모든 시료가 240~330mm 범위내에서 자외선을 강하게 흡수하고 있었다(Fig. 1 참조).

이 중에서 시료번호 5 및 7은 λ_{max} 이 282 및 272이었고 absorbancy가 1.089 및 0.034로서, 다른 시료에 비해 흡수가 매우 적었으며 ΔE 또한 0.66 및 0.28에 지나지 않았다. 시료 3 및 4번도 마찬가지로 λ_{max} 은 242 및 256이었고, absorbancy는 1.405 및 3.420이었다. 또한 ΔE는 1.98 및 34.46 으로서

Table 2. Physical and chemical properties of spindle oil

Item \ Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
Color (ASTM)	1.0	0.0	0.0	L. 15	0.0	0.0	0.5
Flash point (°C)	146	140	162	163	156	145	222
Viscosity (30°C, cst)	9.4	9.5	13.2	13.7	14.3	13.5	49.0
Pour point (°C)	-7.5	-5	-20	-7.5	-22.5	-2.5	-15
Fadeness (ΔE)	23.64	18.35	1.98	34.46	0.66	27.60	0.28
UV-absorbancy							
• λ max. (nm)	256	251	242	256	282	284	272
• absorbancy	3.362	3.670	1.405	3.420	1.089	3.024	0.034

* Remarks : (Blank) ΔE : 0.002

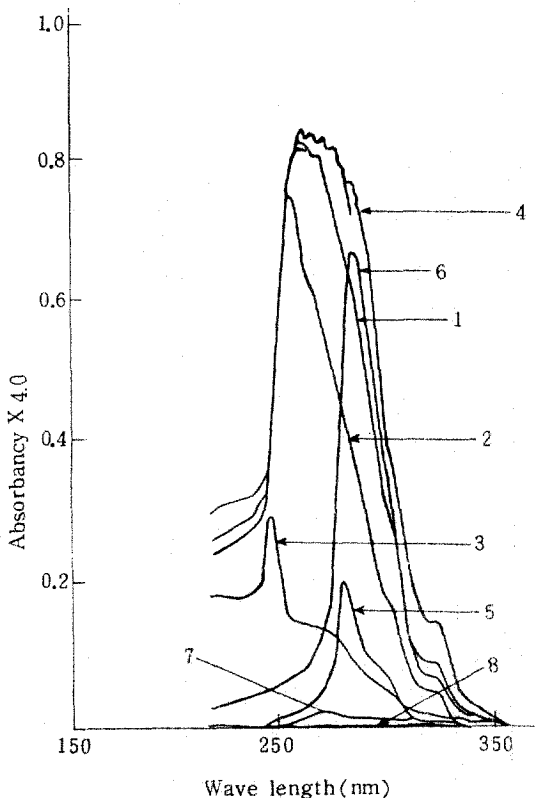


Fig. 1. UV-absorption characteristics of the spindle oil used by pas-maker (sample 0.03ml /50ml of CHCl_3)

퇴색성이 시료번호 7에 훨씬 뒤지고 있다.

(2) 시료 7의 IR Spectrum을 보면(Fig. 2 참조), $3,000\text{cm}^{-1}$ 에서 $-\text{CH}$ stretching의 강한 흡수를 위시하여 $1,480\text{cm}^{-1}$ 부근에서 $-\text{CH}_2$ bending vibration에 의한 흡수 peak 만이 보이고 있어 지방족 탄

화수소임을 쉽게 감지할 수 있다. 이에 반하여 Fig. 3에 나타난 시료 4의 IR spectrum에서는 $1,700\sim 1,450\text{cm}^{-1}$ 의 방향족 $\text{C}=\text{C}$ skeletal in-plane vibration에 의한 흡수가 나타나 있고 또한 방향족 핵에 치환된 $\text{C}-\text{H}$ bending vibration에 의한 흡수가 $800\sim 650\text{cm}^{-1}$ 에서 보이는 것으로 보아 시료 4는 주성분 측면에서 볼 때 방향족 탄화수소가 지방족 탄화수소에 비해 훨씬 지배적임을 알 수 있다.

이러한 현상을 좀더 확인하기 위해 HPLC를 이용하여 PONA 분석을 시도하였는 바 Fig. 4와 같다.

시료 2, 4 및 6은 방향족 탄화수소가 지배적임을 보여주고 있으나 시료 5 및 7은 비교적 방향족 탄화수소가 소량 함유하고 있음을 보여주고 있다.

이와같이 방향족 탄화수소를 지방족 탄화수소에 비해 주로 함유하고 있는 시료 2, 4 및 6은 자외선의 흡수가 많아 산화에 의한 분자구조의 열화(劣化) 때문에 황변이 생기면서 퇴색이 온 것으로 생각된다^{6,7)}.

(3) Base wax 및 안료의 퇴색성이 양호하여도 소량으로 첨가한 스피들유가 파스 자체의 퇴색성에 영향을 미친다고 생각되어 이를 확인하기 위해 본 연구에서 합성한 body wax에 대한 퇴색성을 확인한 다음 퇴색성이 4호 이상인 안료에 퇴색성이 4호 이상($\Delta E=0.66$)인 스피들유와 퇴색성이 3호이하($\Delta E=15.62$)인 스피들유로 파스를 제조한 다음 이를 퇴색시켜 얻은 결과는 Table 3과 같다.

Fanal rose R은 스피들유의 자외선 흡수성에 상관하지 않고 ΔE 값이 6.38 및 4.38인 것으로 보아 분자구조 자체가 자외선을 잘 흡수하는 것으로 간주된다.

그러나 기타 안료들의 경우를 보면 퇴색성이 나쁜 스피들유 Y^* 를 사용하면 ΔE 가 거의 1.2 이상으로 심한 퇴색성을 보이고 있으나 $\Delta E=0.66$ 인 스피

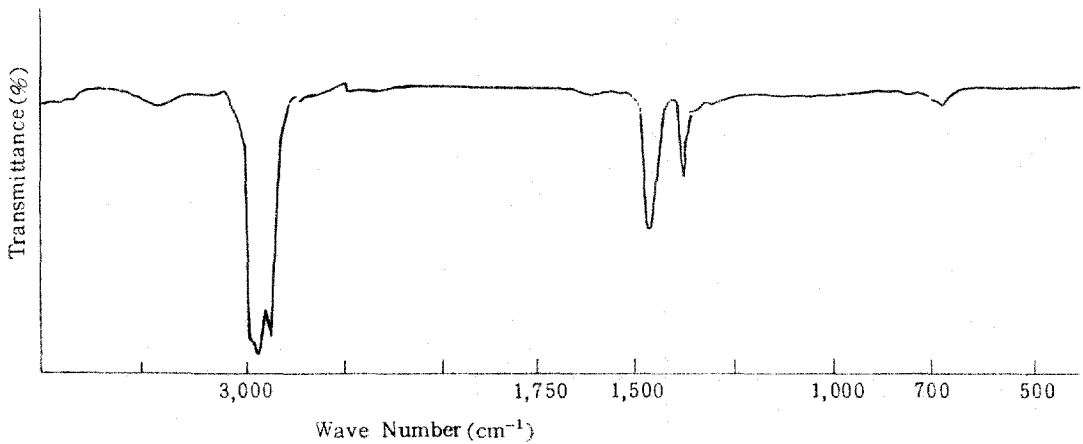


Fig. 2. IR spectrum of spindle oil (sample No. 7)

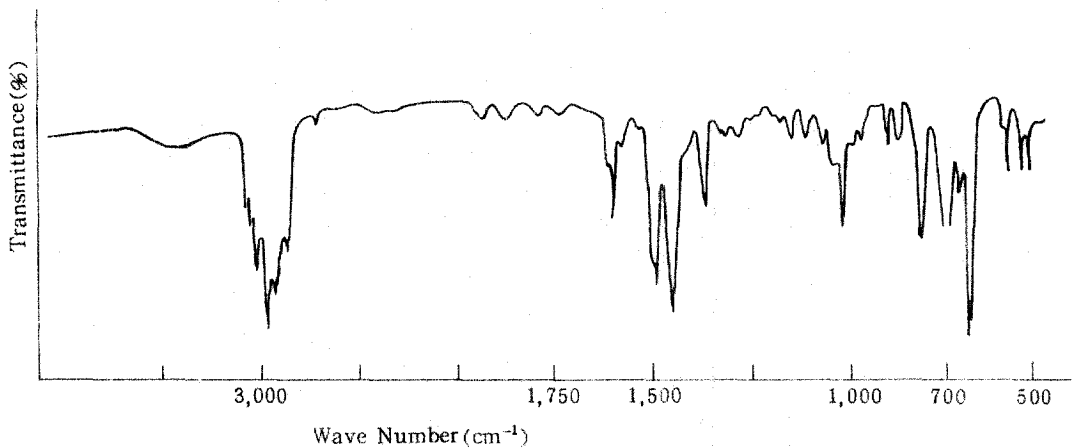


Fig. 3. IR Spectrum of spindle oil (sample No. 4)

들유 C*를 사용하면 거의 모든 안료의 ΔE 값이 0.6 ~ 1.2로서 내광성이 훨씬 향상되는 것을 볼 수 있다.

다시 말하자면 동일 안료에 내광성이 다른 스피들유를 혼합하여 사용하였을 경우 퇴색성에 많은 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

(4) Base wax-pigment-spindle oil 혼합체에 있어 퇴색은 3성분 중 비교적 자외선에 불안정한 spindle oil이 황변하고 이것이 hiding하므로서 퇴색이 조장되기도 하며 또한 산화에 의한 생성물로 인해 안료의 퇴색이 촉진되는 것으로 간주된다.

이것은 스피들유를 표준지에 도장하고 표준 퇴색시킨 후 이를 물로 추출하여 pH를 측정한 바 pH가 6.7 ~ 6.2인 것으로 보아 산화 생성물에 의한 안료들의 퇴색성을 조장한다는 것을 뒷받침하여 주는 것으로 간주된다.

(5) 이와같이 base wax 또는 안료 등 타성분이 양질이라 하여도 스피들유에 의한 퇴색이 파스의 내광성에 큰 영향을 끼치고 있음을 알 수 있었다.

특히 스피들유는 타성분에 비해 자외선을 비교적 많이 흡수하고 이로 인해 생성된 산화 생성물이 안료의 퇴색을 조장할 뿐만 아니라 황변 현상이 원색을 hiding하므로서 퇴색을 가중하는 주된 원인인 것으로 간주된다.

2. Base wax에 의한 퇴색성

파스에서의 base wax는 전색제로서 역할뿐만 아니라 제품의 강도 유지 및 필기시 검색, 혼색의 용이성 등 여러 면에서 중요성을 지닌다.

현재 국내 왁스 제조 업체에서도 지방산을 원료로 dialkylketone을 합성 사용하고 있으나, 이것들은

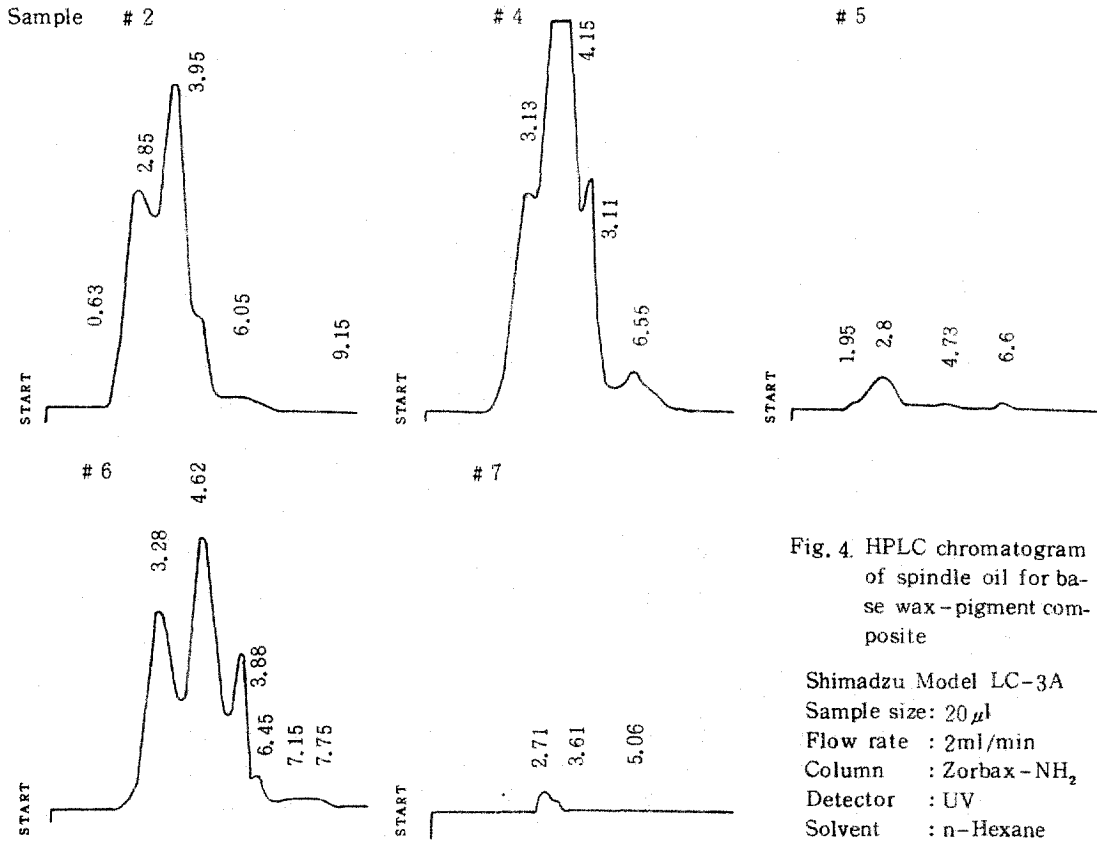


Fig. 4. HPLC chromatogram of spindle oil for base wax-pigment composite

Shimadzu Model LC-3A
 Sample size: 20 μ l
 Flow rate : 2ml/min
 Column : Zorbax-NH₂
 Detector : UV
 Solvent : n-Hexane

Table 3. Fadeness of pigment produced by the manufacturers

Maker	Pigment	Color	Fadeness (ΔE)	
			Y*	C*
A Co.	Fanal rose R	Purple	6.38	4.38
	Watching red B	Vermilion	2.02	1.18
	Watching red M	Pink	1.43	1.15
	Yellow R	Chrome yellow	3.45	1.97
	Green G-EX	Green	2.95	0.32
	Watching red C	Red	2.42	1.23
	Orange R	Orange	1.28	0.93
	Yellow GR -200	Yellow	1.97	0.55
B Co.	Red T 420	Brown	0.95	0.58
	Blue 3400	Cobalt brown	2.42	1.21
	Yellowg 631+Green 9500	Green	3.46	0.90
	Carmine 4B 333	Red	2.09	0.05
	Carmine 4B 330	Pink	2.62	1.59
	Sky blue	Grass green	2.43	1.23
	Orange D 516	Orange	3.09	2.01

*Remarks : ΔE of the spindle oil *Y is 15.62

*Remarks : ΔE of the spindle oil *C is 0.66

Table 4. Physical and chemical properties of body wax synthesized by pas-maker and NRI

Item	Sample	Body wax synthesized by			
		A Co.	B Co.	C Co.	NRI
Melting point(°C)		78	76	77	87
Ash (%)		0.14	0.32	0.16	0.02
Fadeness (ΔE)		0.32	0.90	0.51	0.15

stearone에 비해 용점이 10°C 정도 낮은 것으로 보아서는 합성 조건 및 정제상에 문제가 있는 것으로 간주된다.

본 연구에서는 stearic acid를 원료로 MgO를 촉매로 사용하여 합성한 바 mp 86~87°C로 문헌치⁵⁾와 잘 일치하는 18-pentatriacontanone을 얻을 수 있었으며, 파스 제조 업체에서 합성한 base wax와 본 연구에서 합성한 wax를 비교 시험한 바 Table 4와 같았다.

시료 #1-3은 mp가 낮으며 ash가 0.1~0.3%로 비교적 많은 것은 합성 후 사용한 촉매를 충분히 제거하지 않은 것으로 간주되며 또한 ΔE 가 비록 0.3~0.9 이하이나 타성분에 의거 복합적으로 가산될 것으로 생각한다면 퇴색성은 비교적 좋지 못했다.

3. 안료에 의한 퇴색성

전 항에서 합성한 base wax($\Delta E=0.15$)에 $\Delta E=0.66$ 인 스피들유를 윤활제로 사용하고 파스 제조 업체에서 사용중인 안료를 채취하여 혼련한 다음 퇴색성을 검토한 바 Table 5와 같았다.

퇴색성은 gray scale 4호 이상이면 충분하다고 간주한다면 Adam-Nickerson 색차식에 의한 색차(ΔE)로서는 1.5 이하이므로 이러한 견지에서 본다면 Table 5에 나타난 결과는 32% 정도만이 여기에 상응한다고 하겠다.

그러나 안료 제조 업체에서 직접 구입한 Table 3에서와 같이 동일한 안료이면서도 내광성이 훨씬 양호하였다.

이것은 자외선의 흡수는 분자구조에 따라서도 상이 하지만 또한 미지의 불순물 혼입으로 자외선의 흡수를 조장하였다고 볼 수도 있을 것이다.

물론 이러한 사실은 안료의 장열제끼, pH 및 내용매성을 시험 분석을 통해 알 수 있다.

IV. 결 론

Base wax와 안료 및 윤활제를 혼련하여 이의 퇴색성을 검토함에 있어 상호 보완적 관계를 규명한 바 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Table 5. Fadeness of the pigments used by the crepas makers

Color	Pigment	Fadeness (ΔE)			
		A Co.	B Co.	C Co.	D Co.
White	Iron oxide red #8,000	0.52	0.23	0.68	0.62
Brown	Iron oxide red	1.14	-	-	-
Brown	Prussian blue	-	5.39	1.59	0.53
Prussian blue	Milori blue	3.82	-	-	1.30
Prussian blue	Watching red M	-	1.99	2.05	-
Pink	Carmine 6B	1.41	-	-	-
Pink	Fanal rose R	-	-	3.44	2.54
Purple	Violet	7.28	-	-	-
Purple	Iron oxide yellow	-	1.88	-	-
Yellow ochre	TiO ₂	-	3.42	5.00	4.26
Lavender	Methyl violet	-	-	-	12.75
Violet	Bronze violet	-	-	-	6.36
Red purple	Fast brodeaux	4.13	-	-	-
Blue	Cyanine blue	-	-	3.31	-
Ultramarine	Ultramarine blue	-	-	3.05	-
Black	Carbon	-	2.96	1.21	2.50

* Remarks: ΔE of the spindle oil is 0.66

1. 본 연구에서 합성하여 base wax로 사용한 18-pentatriacontanone은 퇴색성에 있어 $\Delta E = 0.15$ 로서 비교적 안정하여 내광성이 좋았으며

2. 윤활제로 사용한 스피들유는 주성분이 방향족 탄화수소로 이루어져 있을 때 자외선을 흡수하여 황변 현상을 일으키면서 퇴색을 촉진시켰다.

그러므로 다음과 같은 물리적 성질을 가진 스피들유를 윤활제로 사용함이 적절한 것으로 간주된다.

- main component: paraffinic hydrocarbon
- pour point: below -15°C
- UV absorption characteristics :
 λ max. : 268~290nm
 absorbancy : below 0.1 (0.03ml of sample / 50 ml of CHO)

문 헌

1. John Wiley, Org. Syn., Collective vol. IV, p.854 (1963).
2. 일본 유지화학제품 편찬위원회, 유지화학제품편람, p.1001, 1978
3. Ibid, p. 135 (1963).
4. JIS L 0804-77
5. William A. Dark & Robert R. McGough, J. of Chro. Sci., **16**, 610 (1978).
6. 田村, 三宅: 材料 **26**, 700 (1977).
7. E.K. Fischer, C.W. Jerome, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 336~343 (1943).