

올리고머형 음이온성계면활성제 수용액에서 안료의 분산안정성(제4보)

- 알파 술폰 지방산 비닐에스테르 올리고머의 분산성 -

이항우, 박선영, 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과

Dispersion Stability of Pigments in Aqueous Solution of
Anionic Oligo-Type Surfactants(IV)

- Dispersiveness of α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers -

H.W. Lee, S.Y. Park and K.D. Nam

Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763, Korea

ABSTRACT

The sodium α -sulfo fatty acid vinyl ester oligomers, which are oligomer type surfactants were prepared by polymerization with fatty acid and vinyl acetate. The α -sulfonation of fatty acid vinyl ester oligomers were carried by direct addition of sulfur trioxide. The dispersing performance of oligomer type anionic surfactants and sodium dodecyl sulfate(SDS) in the aqueous suspension of iron oxide and titanium dioxide particles was evaluated by particle size distribution and zeta-potential measurement. As results, the particles of iron oxide and titanium dioxide were flocculated by addition of small amount of oligomer type anionic surfactants and sodium dodecyl sulfate(SDS), then the flocks redispersed by more addition of oligomer type anionic surfactants and SDS. The flocculation, redispersion process was observed in lower concentration range of oligomer type anionic surfactants than SDS. Especially, the dispersing action of sodium α -sulfo palmitic acid vinyl ester oligomer was better than sodium α -sulfo lauric acid vinyl ester oligomer.

1. 서론

요즈음에 이르러 자원절약 및 환경보전의 견지에서 유성도료 중에 포함된 유기용제의 공해문제가 대두되고 이에 대처하기 위해 무공해 도료의 개발이 진행되고 있으며, 무공해 도료의 하나로서 수성도료가 거론되고 있지만 안료의 분산에 관한 기술적인 어려운 문제가 많다¹⁾. 이러한 수성도료를 제조하기 위해서는 여러 종류의 안료나 라텍스 등의

유기.무기물질의 미립자를 수중에 안정하게 분산시키는 것이 중요한 문제이며, 이를 위해 많은 종류의 계면활성제를 이용하여 안료분산에 관한 연구가 이루어지고²⁾⁻⁵⁾있으며, 일반적인 음이온성 계면활성제를 이용한 경우에는 도료의 발포성이 크고, pH, 온도 등의 변화에 의해 분산안정성이 저하되는 결점이 있다⁶⁾. 그러나 최근 고분자 흡착에 의한 분산성의 연구에 의해 일반적인 음이온성 계면활성제에 비해 결점이 적은 중합체형 계면활성제의 개

발과 사용이 검토되고 있으며, 특히, 중합도가 비교적 적은 올리고머형 계면활성제의 안료에 대한 분산작용에 관한 연구가 몇몇 보고되어 있다^{7)~12)}. 본 연구에서는 지방산과 비닐아세테이트의 공중합체형 올리고머형인 나트륨 알파 술폰 지방산 비닐 에스테르 올리고머를 이용하여 무기안료인 TiO_2 및 $\alpha-Fe_2O_3$ 입자에 대한 분산작용에 대해 검토하여, 일반적인 음이온성 계면활성제인 도데실황산나트륨(SDS)의 분산성과 비교하였다.

2. 실험

2.1 시약

합성출발원료인 lauric acid 와 palmitic acid 및 그외의 시약은 東京化成(일본)제 특급시약 또는 일급시약을 그대로 사용하였다.

도데실 황산나트륨[$C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (SDS)]은 和光純藥(일본)의 것을 에탄올로 재결정하여 정제한 것을 이용하였고, 염화알루미늄 및 염화철(III)은 시판의 시약을 정제 없이 사용하였으며, 물은 밀리-큐 초순수제조장치(밀리포아사)를 통과시킨 이온 교환수를 사용하였다.

2.2 음이온성 올리고머형계면활성제

음이온성 올리고머형계면활성제는 Jeong의 합성방법¹³⁾을 인용하여 지방산 비닐에스테르를 중합하였다. 즉, 온도계, 건조염화칼슘관이 부착된 환류냉각기, 적가칼때기, 질소가스도입관 등을 장치한 삼구플라스크를 이용하여, 지방산류인 lauric acid, palmitic acid와 vinyl acetate를 질소분위기에서 50℃로 30분간 교반후, 황산을 적가하고 3~4시간 반응시켜 지방산 비닐에스테르를 합성하였으며, 이렇게 합성된 vinyl laurate 와 vinyl palmitate 등을 메탄올에 용해시킨후 potassium persulfate를 가하여 교반, 중합시켰다. 메탄올을 증류하여 제거하고 증류수에서 재결정한 다음 감압건조하여 Beckmann온도계를 사용하여 2.4.1의 방법으로 각각의 분자량을 결정하였다.

이렇게 합성한 vinyl laurate oligomer와 vinyl palmitate oligomer를 사염화탄소를 용매로 하여 교반하면서 sulfur trioxide를 가하여 50℃에서 1

시간 동안 교반 합성한다음 수산화 나트륨 수용액으로 중화시켜 얻은 나트륨 알파 술폰 라우린산 비닐에스테르 올리고머(이하 SLVO라 칭함)와 나트륨 알파 술폰 팔미틴산 비닐에스테르 올리고머(이하 SPVO라 칭함)를 올리고머형 계면활성제로 이용하였다.

2.3. 안료

무기안료로써 산화티탄은 TiO_2 R-820(루틸형)을 사용하였고, 산화철로써는 $\alpha-Fe_2O_3$ (R-110-A(구상입자) 및 R-516-L(봉상입자))을 사용하였으며, 각 안료의 비표면적, 비중등 물성치를 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of pigments

Pigments	Specific gravity	Specific surface area(m^2/g)
TiO_2 R-820	4.2	10.1
$\alpha-Fe_2O_3$ R-110-A R-516-L	5.0 4.4	6.4 18.3

2.4. 측정

2.4.1 분자량 측정

2.2의 방법으로 합성하고 분리정제하여 얻은 나트륨 α -술폰 지방산비닐에스테르 올리고머의 분자량을 끓는점 오름법에 의해 Cottrell 끓는점 측정장치 및 Beckmann온도계를 이용하여 측정하였다. 이때 사용한 용매는 벤젠이다. 이 실험결과를 Table 2.에 표시하였다.

Table 2. Molecular weight of polymerized fatty acid vinyl ester derivatives

Comp'd.	Oligomer (Mn)	Sodium α -sulfo oligomer(Mn)
Le	1,360	1,680
Pe	1,450	1,940

* Le : Lauric acid vinyl ester derivatives
Pe : Palmitic acid vinyl ester derivatives

2.4.2 분산성 측정

올리고머형 계면활성제 및 SDS의 안료에 대한 분산작용은 우선 무기염을 이용하여 분산시킨 안료에 올리고머형 계면활성제 및 SDS를 가하여 안료의 분산상태가 어떻게 변하는가를 조사하여 판정하였다. 우선 TiO₂ 10mg을 2mmol/L의 AlCl₃용액 100ml에 또는 α-Fe₂O₃ 10mg을 0.5mmol/L의 FeCl₃ 용액 100ml에 각각 초음파를 이용하여 10분간 진동시켜 분산시켰다. 이런 방법으로 얻은 분산계를 여러농도의 올리고머형 계면활성제 와 SDS 수용액 50ml에 가해 교반후 바로 분산입자의 입도분포 및 제타전위를 측정하였다. 입도분포는 島律製作所(일본)제 원심침강식 입도분포계, 수용액중 현탁입자의 제타전위는 Pen Kem 500형 Zeta Meter¹³⁾을 이용하여 전기영동속도의 측정에 의한 Helmholtz-Smoluchowski의 식을 실용단위로 환산한 식으로 부터 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자량 측정

본 연구에서 합성한 2종의 올리고머에 대하여 2.4.1.의 방법으로 측정한 분자량은 표 2.에서 보는 바와 같다. 이 결과에서 합성한 올리고머 화합물의 분자량이 1,300 ~ 2,000범위로 고분자 계면활성제로서 기능을 발휘하기에 알맞은 분자량을 갖는 화합물이 제조된 것으로 판단된다.

3.2. 분산성

2mmol/L의 AlCl₃에 분산시킨 TiO₂ R-820에 SPVO 및 SLVO 올리고머 계면활성제를 첨가했을 때의 안료의 평균입경 변화를 Fig.1에 제타전위의 변화를 Fig.2에 도시했다. 그림의 횡축은 SPVO 올리고머 계면활성제의 분산계 중에서의 농도를 나타냈다. SPVO 올리고머 계면활성제의 농도의 증가와 함께 안료의 평균입경은 급격히 증가하여 농도가 0.3g/L 일 때 평균입경이 4.3μm로 최대값을 나타냈고 농도가 더욱 증가하면 평균입경은 점차 감소하여 농도가 1g/L이상에서는 평균입경이 0.4μm 부근에서 거의 일정한 값을 갖었다. 평균입경이 작은 것은 수중에서 입자가 양호하게 분산된 것을 의미하고, 반대로 평균입경이 큰 것은 입자가 서로 응집하는 것을 의미한다. 즉, AlCl₃에

분산된 R-820입자는 소량의 SPVO 올리고머 계면활성제의 첨가에 따라 응집하고 농도가 증가하면 재분산 되는 응집.재분산의 과정을 갖는 것을 알 수 있다. 한편, 제타전위는 계면활성제를 첨가하지 않았을 때는 +60mV의 큰 값을 갖지만 농도의 증가와 함께 절대값이 감소하며, SPVO 올리고머 계면활성제의농도가 1g/L이상에서는 -40mV 부근의 값을 유지한다. 마찬가지로 AlCl₃에 분산시킨 R-820에 SLVO 올리고머 계면활성제를 첨가했을 때의 안료의 평균입경 및 제타전위의 변화는 SPVO 올리고머 계면활성제를 첨가했을 때와 마찬가지로 농도의 증가와 함께 안료입자는 응집.재분산 과정을 거치지만 안료의 완전 재분산이 이루어지는 계면활성제의 농도가 2g/L이상의 고농도에서 일어나고, 제타전위의 변화도 농도의 증가와 함께

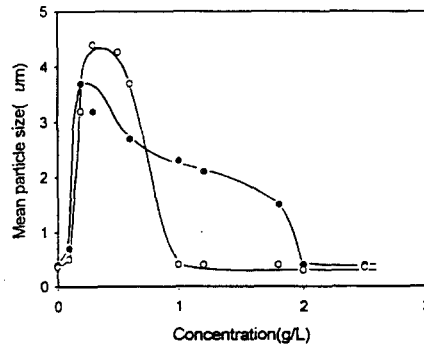


Fig. 1. The change of mean particle size of R-820 with surfactant concentration in the suspension
- ○ - : SPVO, - ● - : SLVO

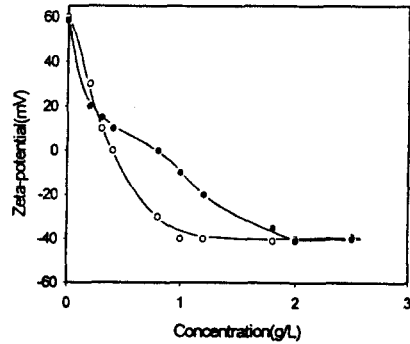


Fig. 2. The change of ζ-potential of R-820 with surfactant concentration in the suspension
- ○ - : SPVO, - ● - : SLVO

절대값의 감소과정이 둔화되어 2g/L이상의 고농도에서 -40mV의 값을 유지하는 것으로 나타났다.

한편, 0.5mmol/L의 FeCl₃에 분산시킨 α-Fe₂O₃에 올리고머 계면활성제를 첨가시킨 경우의 평균입경 및 제타전위의 변화를 그림3.~그림 6.에 도시했다.

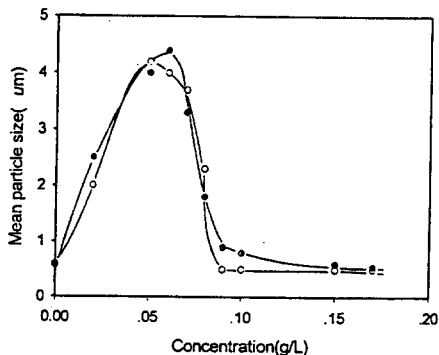


Fig. 3. The change of mean particle size of R-110-A with surfactant concentration in the suspension
- ○ -:SPVO, - ● -:SLVO

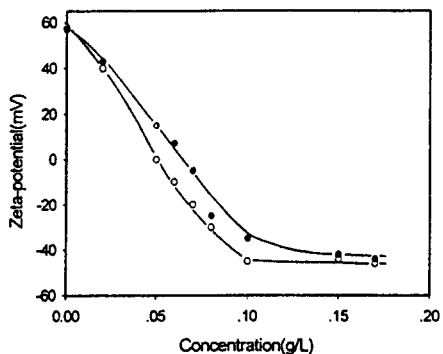


Fig. 4. The change of ζ-potential of R-110-A with surfactant concentration in the suspension
- ○ -:SPVO, - ● -:SLVO

그림 3, 4.는 구상입자인 R-110-A의 경우이며, 그림5, 6.은 봉상입자인 R-516-L의 경우를 각각 도시하였다. 결과는 TiO₂와 마찬가지로 올리고머 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 안료입자의 응집, 재분산이 관찰되었으며, 제타전위의 변화도 +60mV~-50mV로 절대값의 감소가 관찰되었다.

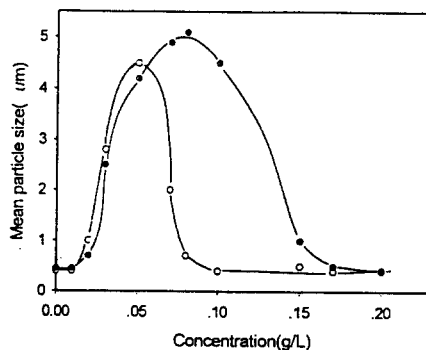


Fig. 5. The change of mean particle size of R-516-L with surfactant concentration in the suspension
- ○ -:SPVO, - ● -:SLVO

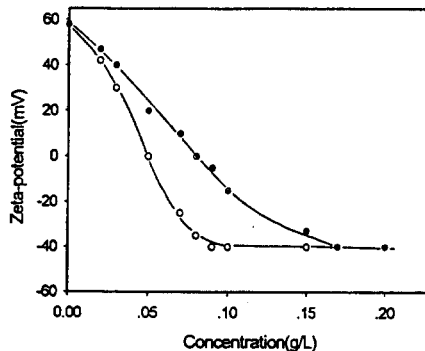


Fig. 6. The change of ζ-potential of R-516-L with surfactant concentration in the suspension
- ○ -:SPVO, - ● -:SLVO

구상입자인 R-110-A의 경우 0.05~0.06g/L에서 평균입경이 최대값을 나타냈으며, 0.09~0.15g/L 범위에서 재분산이 이루어지는 것이 관찰되었다. 한편, 봉상입자인 R-516-L의 경우 0.05~0.08g/L에서 평균입경이 최대값을 나타냈으며, 0.10~0.17g/L 범위에서 재분산이 이루어지는 것이 관찰되어져 입자의 성상에 따른 분산성의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

이처럼 안료입자의 응집, 재분산과정은 제타전위값 양(+)에서 음(-)의 값으로 변하면서 이루어지는 것으로 볼 때, 계면활성제의 이층흡착 메카니즘에 따른 분산성의 변화^{14,15)}로 설명할 수 있다. 즉, AlCl₃ 또는 FeCl₃에 분산된 안료입자표면은 처음

에 양이온의 흡착에 의해 큰 양(+전하를 갖지만, 올리고머 계면활성제를 첨가하면 음(-)전하를 갖는 친수부분이 입자쪽, 탄화수소기를 바깥쪽으로 향하여 올리고머 계면활성제 분자가 입자표면에 단분자 흡착하여 입자의 전하를 중화하기 때문에 입자는 서로 응집하지만 올리고머 계면활성제의 농도를 증가시키면 탄화수소 사슬간의 반데르 발스 인력에 의해 올리고머 계면활성제 분자의 이중흡착이 일어나고, 이 경우 음(-)전하를 갖는 친수부가 바깥쪽으로 향하여 배향하기 때문에 입자는 음(-)전하를 가지며 입자간의 전기적 반발에 의해 입자는 재분산한다. 한편, 이들의 분산성을 비교하기 위해서 일반적인 음이온 계면활성제인 SDS를 이용하여 안료의 분산성을 검토하였다. 즉, 0.5mmol/L의 FeCl_3 에 분산시킨 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (R-110-A 및 R-516-L)에 SDS를 첨가한 경우의 입자의 평균입경 및 제타전위의 변화를 그림 7, 8.에 도시했다.

SDS를 첨가한 경우 올리고머형 계면활성제를 첨가한 경우와 달리 입자의 성상에 따라 즉, R-110-A 및 R-516-L의 평균입경이 최대가 되는 농도 및 재분산농도가 다른 것을 볼 수 있다. 이는 구상입자의 경우 전하가 입자표면 전체에 골고루 분포하고 있는 반면 봉상입자의 경우는 전하가 입자의 끝부분에 조밀하게 분포하기 때문⁶⁾이라고 생각된다. 각 안료입자에 대한 올리고머형 계면활성제와 SDS와의 분산작용에 대하여 비교하기 위해서 각각의 최대응집 농도 및 재분산 농도를 비교하면 SLVO 및 SPVO의 올리고머형 계면활성제의 최대응집농도는 0.05~0.3 g/L, 재분산농도는 0.09~1.7g/L의 저농도 영역에서 이루어지지만, SDS의 경우 최대응집농도가 0.5~1.0 g/L, 재분산농도는 2.0~3.0g/L의 고농도영역에서 응집 및 재분산이 되는 것을 알 수 있다. 따라서 올리고머형 계면활성제를 이용할 경우가 SDS를 이용할 때 보다 훨씬 저농도에서 응집, 재분산과정이 일어남을 알 수 있다. 한편, SLVO와 SPVO 올리고머형 계면활성제의 안료분산성을 비교하면 SLVO 올리고머형 계면활성제가 SPVO 올리고머형 계면활성제보다 고농도에서 재분산이 일어나며, 이는 올리고머형 계면활성제 분자속의 측쇄알킬기의 탄소수가 안료의 분산성에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

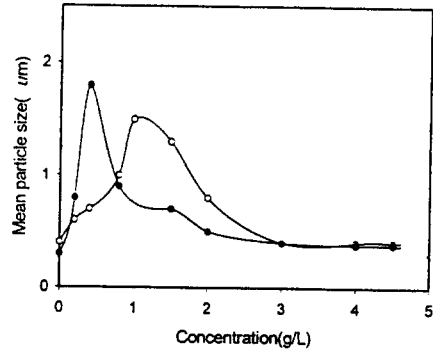


Fig. 7. The change of mean particle size of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with the concentration of SDS in the suspension
- ○ - : R-110-A, - ● - : R-516-L

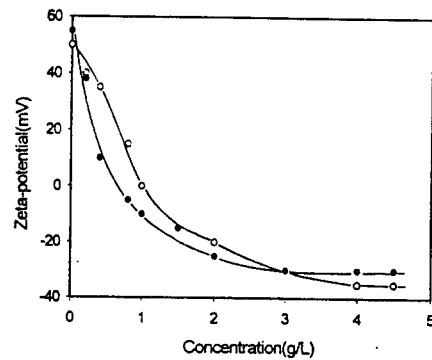


Fig. 8. The change of ζ -potential of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with the concentration of SDS in the suspension
- ○ - : R-110-A, - ● - : R-516-L

4. 결론

라우린산, 팔미틴산의 지방산과 비닐아세테이트의 중합체인 지방산 비닐에스테르 올리고머류에 술 혼화하여 얻어진 나트륨 알파 술폰 지방산 비닐에스테르 올리고머를 분산제로 이용하고 일반적인 음이온성 계면활성제인 도데실황산나트륨(SDS)을 이용하여 이산화티탄과 산화철 입자의 수중에서의 평균입경 변화와 제타전위의 변화를 측정하여 입자의 분산성을 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

올리고머형 계면활성제의 최대응집농도는 0.05~

0.3g/L, 재분산농도는 0.09~1.7g/L의 저농도 영역에서 이루어지지만, SDS의 경우 최대응집농도가 0.5~1.0g/L, 재분산농도는 2.0~3.0g/L의 고농도영역에서 응집 및 재분산이 되는 것으로 보아 올리고머형의 계면활성제가 일반적인 음이온 계면활성제인 SDS 보다 안료 분산성이 우수함을 알 수 있었으며, 환경보호 측면에서 우수한 분산제임을 확인하였다. 한편, 올리고머형 계면활성제 중에서 측쇄알킬기의 탄소수가 C₁₆인 SPVO가 C₁₂인 SLVO 보다 우수한 안료 분산성을 나타냈으며, 이는 안료의 분산성에 측쇄알킬기의 탄소수가 많은 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

문헌

1. 景山, 小林, 色材, 64(9), 572-579(1991),
2. R. J. Akers and P. W. Piley: J. Colloid Interface Sci., 48, 162(1974)
3. N. Moriyama: J. Colloid Interface Sci., 52, 303(1975)
4. W. Carr: J. Oil Col. Chem. Assoc., 54, 155(1971)
5. S. Kumagai and S. Fukushima: J. Colloid Interface Sci., 56, 227(1974)
6. 富岡, 江角, 色材, 55(8), 546(1982)
7. 石上, 山崎, 色材, 54, 671(1981), 55, 546(1982)
8. B.G. Hays, U.S. Pat., 4,929,279(1990)
9. K. Yasui, H. Yamamoto, H. Hayashi, Y. Kawamura, and T. Kimura, Jpn Kokai Tokyo Koho Jp 02,253,836(1990)
10. M. Hasegawa, T. Yamagami, and N. Sakai, Jpn Kokai Tokyo Koho Jp 06,114,255(1990)
11. D.A. Kanelas, D.E. Betts, and J.M. DeSimone, Macromolecules, 29(8), 2818(1996)
12. J. Wa, J.H. Harwell, and E.A. Orear, Langmuir, 3., 531(1987)
13. 鄭魯喜, 盧承鎬, 南基大, 蘇富永, 韓國油化學會誌, 6(1), 21(1989)
14. 目黒謙次郎: 工化, 58, 905(1955)
15. E. Matijevic and R. H. Ottewill: J. Colloid Interface Sci., 13, 242(1958)