

# Carbon Black의 수계분산에서 계면활성제의 영향

김현성, 손성민, 김성빈  
부경대학교 인쇄공학과

(2000년 1월 20일 접수, 2000년 2월 20일 최종수정본 받음)

## Effect of Dispersing Agent for Carbon Black in Aqueous Systems

*Hyun-Sung Kim, Seong-Min Son, Sung-Bin Kim*

Department of Graphic Arts Engineering, Graduate School,  
Pukyong National University

(Received 20, Jan. 2000, in final form 20, Feb. 2000)

### Abstract

The water-based ink has lately attracted considerable attention because of problems of energy and population. Carbon blacks have been widely utilized in water-based systems to provide pigmentation. One of the most important factors in the successful formulation of an aqueous system containing carbon black is the dispersion and the selection and proper utilization of the dispersing agent. This is similar to water-based ink. This paper discusses dispersion of carbon black with the factors affecting the dispersing agent requirement (DAR) and describes a laboratory method for determining it. Variables that affect the dispersion, such as structure, surface area, and oxidation level of the carbon black are examined through test data. Anionic and nonionic dispersing agents are evaluated using the DAR method. From this study, the increased surface area, the increased DAR is indicated. DAR is indicated to depend on HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance) of dispersing agent and pH of dispersing system.

# 1. 서 론

대기오염방지 및 환경문제 해결 방안으로서 수성잉크가 주목 받고 있는 현재에는 주로 그라비아와 프렉소인쇄에 수성잉크가 일부 사용되고 수성잉크를 사용한 경우에 그라비아인쇄의 종이적성<sup>1)</sup>과 프렉소인쇄에 있어서 수성잉크의 전이와 건조를 고찰<sup>2)</sup>하는 등 수성잉크를 사용한 프렉소인쇄에 대하여 이론과 보고가 나오고 있다. 또 최근에는 우레탄수지를 이용한 수성잉크의 성능향상이 연구되고 있다.<sup>3),4)</sup>

특히 잉크의 분산과 잉크의 성질에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데 잉크 성질에 분산이 관계하는 현상에는 안료의 침전물의 생성, 응집<sup>5),6)</sup>색의 경시변화, 착색도의 농도의존성<sup>7)</sup>, Bernard cell의 생성, 광택 등에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup>

분산을 측정하는 방법으로는 입도계(grindometer)나 전자 현미경 등을 이용하는 방법이 있지만 최근에는 잉크의 점도나 제타 포텐셜(zeta potential), 유동도를 이용하는 방법이 많이 사용되고 있다. Dennis M. Wilson<sup>9)</sup>은 프렉소인쇄에서 골판지에 사용되는 안료의 분산을 점도로 나타내어 그 특성을 비교하였고, F. J. Micale<sup>10)</sup> 등은 분산을 전하의 이동과 유체의 유동도를 이용하여 연구하였으며, John K. Foster와 Elizabeth S. Sim<sup>11)</sup>는 카본블랙의 수계분산을 유동도와 계면활성제 요구량으로 분산특성을 연구하였다. 그러나 이 연구에서는 휘발물의 함량의 변화가 심하고 octylphenol계의 비이온성 계면활성제를 사용하여 연구하였고 낮은 휘발물을 포함하는 카본블랙의 표면적의 변화와 nonylphenol계의 비이온성 계면활성제에 대한 연구는 미미했다. 따라서 본 연구에서는 카본블랙의 휘발물 함량을 가능한 일정하게 하고 표면적 범위를 약 70nm에서 300nm까지 하고 nonylphenol계의 비이온성 계면활성제와 일반적으로 많이 사용되는 음이온성 계면활성제를 이용하여 카본블랙과 계면활성제의 수계분산특성을 연구하였다. 그리고 분산의 결정은 유체분산 시에 발생하는 저항과 소비되는 전류와의 관계에 착안하여 유동도를 전류의 변화량으로 나타내어 분산의 상태를 결정하였다. 이 때 분산에 영향을 주는 요인인 안료의 입경과 표면적, 구조의 영향을 알아보고 계면활성제의 HLB와 분산매의 pH에 따른 영향을 검토하여 수성잉크 및 도료의 제조에서 기본적인 자료로 제시하고자 한다.

# 2. 실 험

## 2-1. 시 료

실험에 사용한 카본블랙은 현재 국내에서 생산되고 있는 것 중에서 표면적과 분산의 관계를 알기 위해서 표면적이 서로 다른 5종류를 사용하였다. 사용한 카본블랙의 입자 크기와 비표면적 등의 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of carbon blacks tested

	Particle size(nm)	Surface area(m <sup>2</sup> /g)	DBP absorption(cc/100g)	Volatile content(%)	pH
C1	30	68.8	99.6	1.12	8
C2	24	100.8	60.1	1.28	8.7
C3	19	150.6	128.4	0.87	8.1
C4	18	207.2	50.4	1.28	8.1
C5	15	304.7	63.7	1.28	7.9

그리고 실험에 사용된 계면활성제는 비이온성 계면활성제 4종과 음이온 계면활성제 3종류를 사용하였고 이들 계면활성제는 잉크나 도료의 분산에 흔히 사용하는 계면활성제로 선택하였으며 특히 비이온성 계면활성제는 HLB값과 분산의 관계를 알기 위해 HLB값이 다른 4종류를 사용하였다. 이들 계면활성제의 특성은 Table 2과 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Nonionic dispersing agents tested

Type	Description	Ethylene oxide (mol)	pH	HLB
N1	Nonylphenols	10	5~7	13.3
N2	Nonylphenols	15	5~7	15.0
N3	Nonylphenols	30	5~7	17.1
N4	Nonylphenols	40	5~7	17.8

Table 3. Anionic dispersing agents tested

Type	Description
A1	Sodium salt of polymeric carboxylic acid
A2	Sodium naphthalene sulfonate
A3	Sodium lignosulfonate

## 2-2. 카본블랙의 분산

증류수에 암모니아 수용액과 묽은 염산 수용액으로 pH를 조정한 후 카본블랙을 증류수에 첨가하고 YOUNG JI 사의 Direct Driven Digital Stirrer SS-11D로 650~700rpm에서 프리믹싱 후 계면

활성제를 일정량 첨가하여 3000rpm에서 분산한다.

교반기에 장치한 전류계의 변화를 카본블랙이 분산된 유체의 유동도의 변화로 생각할 수 있으므로 전류계의 변화가 일정하게 나타날 때 분산이 완료된 시점으로 생각하고 이 때 첨가된 계면활성제의 양으로 카본블랙의 분산 특성을 비교하였다.

3000rpm에서 분산 시에 분산 시간은 10분을 초과하지 않도록 하였고 첨가된 계면활성제의 요구량으로 나타내어 비교하였다. 분산 시간을 10분을 초과하지 않도록 한 것은 계면활성제의 영향 이외에 온도와 같은 분산에 영향을 줄 수 있는 다른 요인들을 배제하기 위함이다.<sup>13)</sup>

### 2-3. 계면활성제 요구량

본 연구에서는 분산과 각 요인들의 관계를 계면활성제 요구량(Dispersing agent requirement)으로 나타내었다. 이것은 특정한 양의 카본블랙을 유체 분산 시키는데 필요한 최소의 분산제 양을 말하며<sup>12)</sup> 카본블랙 전체 무게에 대한 분산제의 무게 비로 표현될 수 있는데 식(1)에 나타내었다.

$$\text{Dispersing Agent Requirement} = \frac{\text{grams dispersing agent}}{\text{gram carbon black}} \times 100 \% \dots\dots\dots (1)$$

본 연구에서는 전류계의 변화가 일정하게 되는 분산시간이 5분인 경우의 계면활성제의 첨가량으로 식(1)에 따라 계면활성제 요구량을 나타내었다.

### 2-4. 분산과 안료 표면적, 계면활성제의 HLB의 관계

500g의 카본블랙에 증류수를 300g을 첨가하여 3~5분간 프리믹싱하고 계면활성제를 첨가하고 교반기로 3000rpm에서 분산했을 때 전류계의 변화가 일정해지는 시간이 5분이 되는 점에서 계면활성제 요구량으로 카본블랙의 수계분산에서 표면적에 대한 비이온성과 음이온성 계면활성제의 영향을 알아보았다.

그리고 비이온성 계면활성제는 HLB값이 달리하여 카본블랙의 수계분산에서 HLB값이 분산에 미치는 영향을 알아보았다.

### 2-5. HLB

HLB는 계면활성제의 친수부분과 친유부분의 상대적인 세기를 측정하는 방법이다.<sup>13)</sup> HLB 시스템으로 불리는 이것은 그 값이 0일 때 극단적인 친유를, 값이 20일 때 극단적인 친수를 나타낸다. 따라서 계면활성제에 표시된 이 값은 HLB 수(number)에 따라서 친수와 친유의 상대적인 세기를 나타낸다. HLB값을 결정하는 방법은 Table 4에 나타낸 것과 같이 H값과 L값을 이용하여 계산할 수 있다.

Table 4. H and L number for representative hydrophilic and lipophilic(hydrophobic) chemical groups

Hydrophilic groups		Lipophilic groups	
Group	H Number	Group	L Number
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	39.0	-CH-	0.47
KOOC-	21.0		
NaOOC-	19.0	-CH <sub>2</sub> -	
HOOC-	2.1	-CH <sub>3</sub>	0.47
HO-	1.9	=CH-	0.47
-O-	1.3	-(CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )HO-	0.11
-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-	0.36		

## 2-6. 분산과 pH의 관계

증류수에 암모니아 수용액과 묽은 염산 수용액으로 pH를 변화하여 500g의 카본블랙에 pH를 변화시킨 용액을 450g 첨가하고 3~5분간 프리믹싱하고 음이온성 계면활성제를 첨가하여 교반기로 3000rpm에서 분산했을 때 전류계의 변화가 일정해지는 시간이 5분이 되는 점에서 대하여 음이온성 계면활성제를 첨가하여 3000rpm에서 분산했을 때 카본블랙에 대하여 계면활성제 요구량을 계산하여 수계분산에서 카본블랙의 분산에 대한 pH의 영향을 알아보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 카본블랙의 분산

Fig.1에서는 카본블랙의 분산 시에 유체의 유동도의 변화를 알아보기 위한 실험의 결과이다. C1 카본블랙과 증류수의 비를 1:6으로 하고 N3 계면활성제를 15g 첨가했을 때 분산 시간에 대하여 교반기에 장치한 전류계가 나타내는 값을 나타내었다.

분산이 진행됨에 따라 전류계의 값이 상승하면서 변화하다가 약 5분 정도의 분산시간에서 그 변화가 일정해지는 것을 알 수 있다. 전류계의 변화는 유체의 분산에 소모되는 에너지를 가리키며 이것이 일정하다는 것은 증류수에 카본블랙이 고르게 분산되어 소모되는 에너지가 동일해졌다는 것을 의미한다. 이렇게 소모되는 전류값이 일정해지기 시작하는 점을 분산점(DP)으로 명명하였다. 따라서 DP는 일정한 분산상태가 되기 시작하는 시점을 가리키고 동시에 이 계에서 분산이 완료되는 시

점이다. 이것은 이론에서 언급한 레올로지적 성질과 같은 의미이다.

Fig.2는 계면활성제의 양에 따른 카본블랙의 분산 시간의 변화를 알아보기 위한 실험의 결과이다. C4 카본블랙 과 증류수의 비율 1:6으로 하고 N2 계면활성제를 각각 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24g 첨가했을 때 전류계의 변화가 일정하게 되는 시간을 나타내었다.

전류계의 변화가 가장 빨리 일정하게 유지되는 시간이 5분인 경우의 계면활성제의 첨가량을 기준으로 카본블랙에 대한 DAR를 계산하였다. 이것은 10분의 분산실험 시간 내에서 5분간의 유동도가 일정하게 유지되는 지점을 기준으로 하였기 때문이다. 10분 이상의 분산은 분산에서 발생하는 열에너지가 분산에 영향을 끼칠 수 있고<sup>14)</sup> 다른 영향을 배제하기 위해서 5분의 분산시간에서 안정하게 되는 계면활성제의 첨가량을 기준으로 하였다. 이하의 실험에서 사용되는 DAR는 앞서 언급한 방법으로 계산되어 나타낸 것이다.

실험의 결과 계면활성제의 양이 증가할수록 분산이 완료되는 시간이 빨라지다가 첨가량이 20g을 지나면 더 이상의 분산시간의 단축은 일어나지 않는다. 계면활성제의 양이 증가하면 분산에 더 많은 영향을 주기 때문에 분산시간의 단축은 당연한 것이며 그러나 일정량의 계면활성제의 양을 초과하면 더 이상의 효과는 기대할 수 없다.

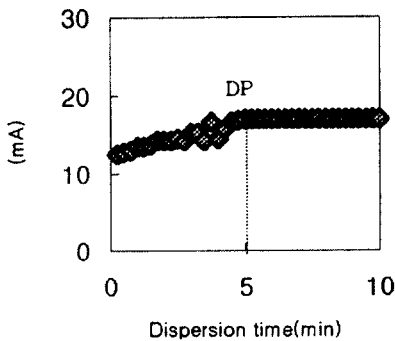


Fig. 1. Correlation between change of current and dispersion time for dispersion process of carbon black suspension (C1 : water = 1 : 6, N3 15g, DP : dispersion

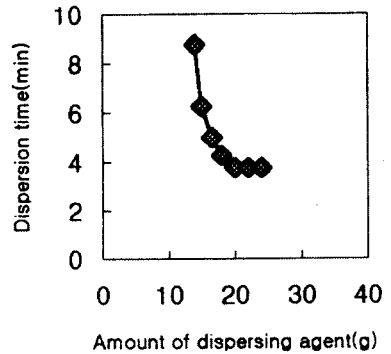


Fig. 2. Correlation between amount of dispersing agent and dispersion time for dispersion process of carbon black suspension (C4 : water = 1 : 6, N2)

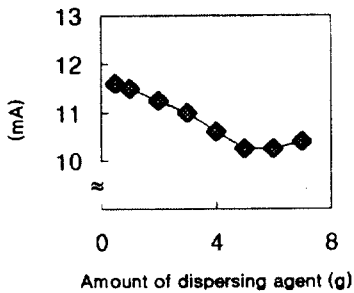


Fig. 3. Correlation between amount of dispersing agent and current for dispersing process of carbon black (C5 : water = 1 : 9, A3)

Fig.3은 음이온 계면활성제를 사용했을 때 계면활성제의 첨가량에 따른 전류계의 변화를 알아보기 위한 실험의 결과이다. C5과 증류수의 비율 1:9로 하고 A3 계면활성제를 첨가했을 때 첨가량에 대한 전류계의 변화를 나타내었다. 결과와 같이 첨가량이 증가할수록 전류계의 값은 낮아지고 있는데 이것은 계면활성제가 첨가됨으로 인해 수계 분산계 내의 유동을 증가시키고 있다고 생각할 수 있는데 적당량의 계면활성제의 첨가는 유동을 좋게 하고 안료의 분산을 도와 주는 반면 과량의 계면활성제는 자신의 점도와 부반응으로 인하여 유동을 다시 나쁘게 한다.<sup>15)</sup> 이것은 Robert F. Conley와 John Clatyon<sup>16)</sup>의 연구와 비슷한 결과를 나타내고 있다.

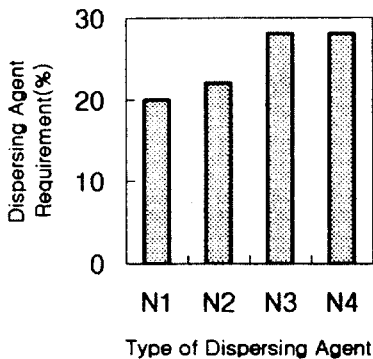


Fig. 4. Comparison of DAR of nonionic dispersing agent for C1 carbon black (C1 : water = 1 : 6)

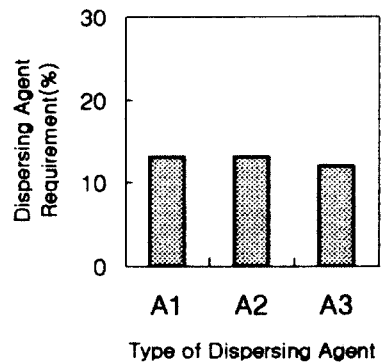


Fig. 5. Comparison of DAR of anionic dispersing agent for C4 carbon black (C1 : water = 1 : 9)

### 3-2. 계면활성제 요구량

앞의 분산실험으로 각각의 카본블랙에 대한 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제의 계면활성제 요구량을 구하였다. Fig.4는 비이온성 계면활성제 요구량을 나타내었고 Fig.5은 음이온성 계면활성제 요구량을 나타내었다. 이 때 카본블랙과 증류수의 비는 비이온성 계면활성제의 실험에서는 1:6이고 음이온성 계면활성제의 경우에는 1:9로 하였다.

결과에서 나타나는 것과 마찬가지로 비이온성 계면활성제의 경우 그 종류에 따라 계면활성제 요구량의 차이가 심한데 이것은 계면활성제의 HLB값에 영향을 받기 때문으로 생각된다. HLB에 관한 내용은 뒤에서 다룰 것이다. 그러나 음이온성 계면활성제의 종류에 따른 계면활성제 요구량의 변화는 크게 없는 것으로 나타났는데 이것은 음이온성 계면활성제는 분산에 관계하는 현상이 전하 안정으로 그 종류에 크게 영향을 받지 않고 서로 비슷하게 작용하는 것으로 생각된다.

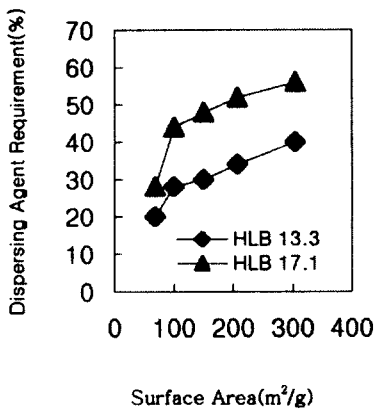


Fig. 6. Correlation between surface area and DAR of nonionic dispersing agent for dispersing process (carbon black : water = 1 : 6, N1, N3)

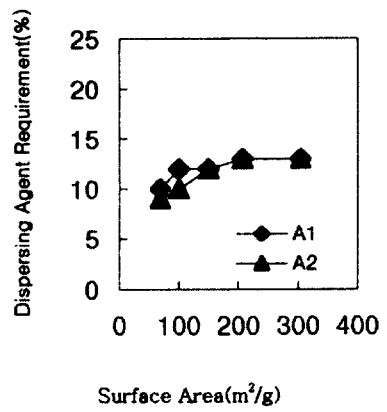


Fig. 7. Correlation between surface area and DAR of anionic dispersing agent for dispersing process (carbon black : water = 1 : 9, A1, A2)



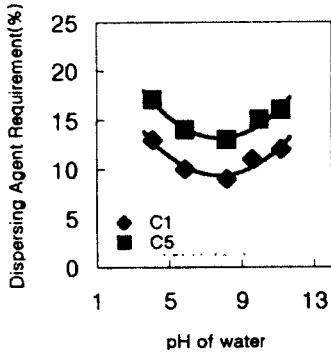


Fig. 8. Correlation between pH of water and DAR of anionic dispersing agent for dispersing process (carbon black : water = 1 : 9, A1)

### 3-3. 카본블랙의 표면적과 HLB값의 변화에 대한 카본블랙 분산의 영향

각각의 계면활성제에 대하여 카본블랙의 표면적과 계면활성제 요구량으로 나타내었다. Fig.6은 HLB가 다른 두 가지의 비이온성 계면활성제에 대한 카본블랙의 표면적과 계면활성제 요구량을 나타낸 것이고 Fig. 9는 음이온성 계면활성제에 대한 카본블랙의 표면적과 계면활성제 요구량을 나타낸 것이다.

결과와 같이 비이온성 계면활성제의 경우 카본블랙의 표면적에 증가함에 따라서 계면활성제 요구량이 증가하고 HLB값이 클수록 계면활성제 요구량이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 실험에 사용된 카본블랙이 후처리되지 않은 휘발물 함량이 낮은 것이어서 전체적으로 친유의 성질을 가지고 있기 때문에 HLB값이 높을수록 계면활성제 요구량이 증가한다고 생각된다. 그리고 C2 카본블랙의 계면활성제 요구량이 표면적에 비하여 상당히 높은 값을 나타내고 있는데 이것은 C1과 비교하여 표면적은 증가했고 DBP 흡수량은 작아졌기 때문으로 생각된다. DBP 흡수량이 작다는 것은 C2가 C1에 비하여 구조 증가(high structure)를 의미하고 즉, 입자가 많이 뭉쳐있다는 것을 의미하므로 분산에 필요한 계면활성제의 양도 증가한 것이라고 생각된다. 음이온성 계면활성제의 경우도 역시 표면적이 증가함에 따라 계면활성제의 요구량은 증가하는 비슷한 결과를 나타내고 있으나 비이온의 경우와 같이 큰 차이를 보이지는 않고 있다.

### 3-4. 카본블랙 분산에 대한 pH의 영향

Fig.8은 분산매의 pH에 따른 카본블랙의 분산 실험의 결과이다. 증류수를 암모니아 수용액과 묽은 염산 수용액으로 pH를 변화하고 음이온성 계면활성제, A1을 이용하여 분산시켰을 때 각각의 카본블랙에 대하여 계면활성제 요구량을 나타내었다.

결과에서 나타난 결과 실험에서 분산매로 사용된 증류수의 pH에 따라 계면활성제의 효과에 영향

을 주는 것으로 나타났다. pH가 7~8인 경우에 가장 낮은 계면활성제 요구량을 나타냈고 이것으로 수계분산에서 카본블랙의 적당한 분산 pH는 7~8정도로 나타났다. 강산성이나 강염기성의 경우에는 계면활성제의 친유 또는 친수기가 카본블랙의 분산에만 작용하지 않고 그 효율이 떨어짐을 알 수 있는데 예를 들어  $\text{NaSO}_4^-$ 기가 강산에서는  $\text{HSO}_4^-$ 로 존재할 확률이 높으므로 효율을 떨어뜨리는 것으로 생각된다. 따라서 더 높은 계면활성제 요구량을 나타내는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

카본블랙의 수계분산에서 계면활성제의 분산특성을 검토하기 위해서 카본블랙 5종류에 대해 표면적과 비이온성 및 음이온성 계면활성제의 HLB, 분산매의 pH 변화에 대한 연구, 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 교반기의 소비 전류값으로 적절한 분산의 상태를 결정할 수 있음을 알았다.
2. 증류수를 분산매로 한 경우 비이온성 계면활성제보다 음이온성 계면활성제가 더 낮은 계면활성제 요구량으로 분산에는 더 용이함을 알 수 있었다.
3. 카본블랙의 표면적이 증가할수록 분산에 필요한 계면활성제의 요구량이 증가하여 분산에 더 어려운 것을 알 수 있었다.
4. 분산매를 증류수로 사용한 경우 계면활성제의 HLB값이 너무 크면 분산이 어려운 것을 알 수 있었다.
5. 분산매의 pH가 7~8일 때 카본블랙의 분산에 필요한 계면활성제의 요구량이 낮아지므로 분산이 용이한 것을 알 수 있었다.

## 참고 문헌

1. Rolf Ginman, Paper Properties Required in Printing with Water-Based Gravure Inks, *Advances in Printing Science and Technology*, 1981, p.408~425
2. J. S. Aspler, M. C. Beland, B. Y. Boluk, J. E. Dalphond, Transfer and Setting of Water-Based Ink Part I: A new flexographic proof press, 1992, p.207~227
3. S. L. Bassner, T. Johnson, New technologies for ultralow VOC polyurethane coatings, *Paint & Coatings Industry*, April 1996
4. C. J. Boudreaux, A. Niroomand, Waterborne 2-K acrylic polyurethanes: novel low NCO/OH systems, *Proc. Of International Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium*, New Orleans, Feb. 1998

5. F. K. Daniel, Off.Dig., 28, No.381, 837, 1956
6. E. K. Fischer, Colloidal Dispersions, John Wiley & Sons, 1953
7. 大藪, 表麵, 4, 40, 1966
8. 三原一倅 編, 李明煥 譯, 塗料學, 大光書林, 1977, p.319
9. Dennis M. Wilson, Colloidal Pigment Dispersion for Corrugated Board, Surface Phenomena and Latexes in Waterborne Coatings and Printing Technology, 1995
10. F. J. Micale, R. V. Mann, C. M. Ma, Origin of Charge on Dispersed Systems, American Ink maker, February, 1986
11. John K. Foster, Elizabeth S. Sims, Dispersion aid for carbon black in aqueous systems, American ink maker, April, 1994
12. Technical Reports S-131, Carbon black dispersion, Cabot corporation, 1989
13. Temple C. Patton, Paint Flow And Pigment Dispersion, John Wiley & Sons, 1979, p.285~286
14. John K. Foster, Elizabeth S. Sims, Dispersion aid for carbon black in aqueous systems, American ink maker, April, 1994
15. Temple C. Patton, Paint Flow And Pigment Dispersion, John Wiley & Sons, 1979, p.297~299
16. John Clayton, Pigment/dispersant interactions in water-based coatings, Pigment & Resin Technology, vol.27, No.4, 1998