

분산 전구체를 이용한 Diarylide계 안료의 합성 및 분산거동

김승혁 · 김재환 · 양석원 · 김대성* · 이근대** · 박성수**,[†]

(주) 퍼스트칼라, *한국세라믹기술원, **부경대학교 공업화학과
(2014년 8월 11일 접수, 2014년 9월 3일 심사, 2014년 9월 13일 채택)

Synthesis of Diarylide Pigments and Their Dispersion Behavior by Dispersion Precursors

Song Hyuk Kim, Jae Hwan Kim, Seok Won Yang, Dae-Sung Kim*, Gun-Dae Lee**, and Seong Soo Park**,[†]

First Color Co. Ltd., Kyounggi-do 429-914, Korea

*Eco Composite Materials Lab, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received August 11, 2014; Revised September 3, 2014; Accepted September 13, 2014)

초 록

본 연구에서는 높은 은폐력과 선명한 황색 색상을 나타내는 diarylide 화합물 안료를 제조하기 위하여 커플링 합성 공정에서 pH, 커플러 수용액의 온도, 분산 전구체의 종류, 분산 전구체의 첨가량, 결정화 온도가 시료의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 시료들의 특성은 푸리에 적외선 분광기, UV-Vis 분광기, 입도분석기, 제타 포텐셜, turbiscan을 이용하여 비교 분석하였다. 커플링 합성 공정에서 분산 전구체를 도입하면, 분산성이 상대적으로 우수한 시료를 얻을 수 있었다.

Abstract

In this study, the diarylide compound pigment of high hiding power and vivid color was synthesized successfully by controlling several factors such as pH, coupler solution temperature, kind and addition amount of dispersion precursor, and crystallization temperature in the process of coupling synthesis. The properties of samples were measured by the means of FT-IR, UV-Vis spectroscopy, PSA, zeta potential, and turbiscan. It was found that the highly dispersive sample could be prepared by introducing the dispersive precursor.

Keywords: Diarylide pigment, Yellow pigment, Coupling reaction, Crystallization

1. 서 론

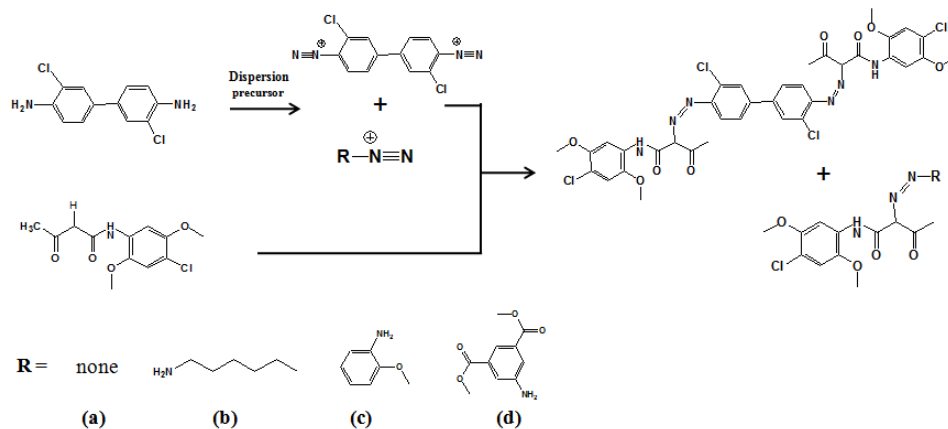
전 세계적으로 환경문제를 일으키는 크롬, 납 계열의 중금속을 함유하는 무기안료의 사용을 금지하는 추세이므로 이를 대체할 높은 내구성과 내열성을 가지는 유기안료의 개발 및 적용이 요구되고 있다. 무기안료를 대체 가능한 환경 친화적인 황색 유기안료로는 주어진 Scheme 1과 같은 화학구조를 가진 diarylide계 화합물이 대표적인 예이다[1]. Diarylide계 화합물은 높은 내열성, 내용제성, 내후성 및 선명한 색상에 기인하여 황색 안료용으로 플라스틱, 금속 장식, 잉크, 도료 분야 등에 널리 사용되고, 최근에는 고기능성 황색안료용으로 light-emitting diodes (LED)와 liquid crystal display (LCD)의 칼라필터용 녹색 화소 소재로 사용되고 있다[2].

고기능성 안료는 적용분야가 매우 다양하므로 요구되는 물성도 다양해진다. 예를 들면, 페인트 분야에서는 높은 은폐력, 내열성 및 표면

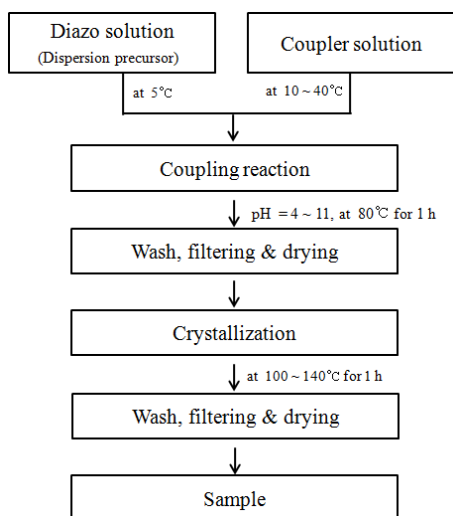
광택이 요구되고, 잉크 분야에서는 낮은 점도와 선명한 색상이 요구되고, 플라스틱 분야에서는 높은 은폐력과 착색력이 요구된다. 따라서, 많은 연구자들은 합성 공정, 결정화 공정, 분쇄 공정 등의 조건 변화를 통하여 안료의 결정상, 입자 형태, 입도 분포 등을 조절하여 다양한 물성을 제공할 수 있다고 보고되었다[3].

아조 안료는 한 개의 아조기(-N=N-)를 가진 모노 아조 안료와 두 개의 아조기를 가진 디아조 안료로 나누어지고, 아조 성분과 커플러 성분이 결합하는 커플링 반응으로 합성된다. 디아조 안료는 모노 아조 안료보다 색력이 강하고 내용제성이 우수하다고 보고되었다[1]. 예를 들면, 커플러 성분인 acetoacetanilide와 디아조 성분인 dianisidine을 반응시키면 디아조계 오렌지 안료가 합성되고, 커플러 성분인 acetoacetanilide와 디아조 성분인 dichlorobenzidine 또는 tetrachlorobenzidine을 반응시키면 디아조계 황색 안료가 합성되었다[4]. 특히, 최근에 주목받고 있는 디아조계 황색 안료 83 (P.Y. 83)은 디아조 성분인 3,3'-dichlorobenzidine과 커플러 성분인 acetoacet-2,5-dimethoxy-4-chloroanilide로부터 제조되며, 결정 구조는[101] 배향성을 가진 경사진 판상 형태이다. 한편, 합성 시 디아조 성분에 다양한 화합물로 치환 구조 변환시키면 우수한 내열성, 내후성 및 높은 투명성을 나타내는 녹색 또는 적색을 띄는 황색 안료로 합성이 가능하다고 보고되었다[1].

[†] Corresponding Author: Pukyong National University,
Department of Industrial Chemistry, Busan 608-739, Korea
Tel: +82-51-629-6450 e-mail: sspark@pknu.ac.kr



Scheme 1. Synthesis of diarylide samples.



Scheme 2. Synthetic procedure of samples.

현재 상업화되어 대량 생산되고 있는 안료의 제조 공정에서는 우수한 분산성과 높은 분산 안정성을 가지는 안료를 제조하기 위하여 양이온 활성제 또는 아민 계열 활성제를 과량 사용함으로써 합성된 안료의 수세 처리 과정에서 고농도의 폐수가 발생하므로 심각한 환경적 문제가 되고 있다[5-8]. 따라서, 본 연구에서는 계면활성제를 첨가하지 않고 안료 분산성이 매우 우수한 고기능성 황색 안료인 diarylide계 디아조 화합물을 합성하고자 하였다. 합성 공정의 핵심 요인인 커플링의 합성 온도, 커플러에 결합하는 분산 전구체의 종류, 결정화 온도 및 pH 조건들을 체계적으로 변화시키면서 시료들을 합성하였고, 이들의 입도 분포, 분산성 및 분산 안정성을 측정하여 합성 공정 조건과 시료 특성 간의 상호 관계를 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1. 출발물질

본 실험에서는 3,3'-diaminobenzidine (Shandong Mount-tai Dyestuff Co., 73.26%), 4'-chloro-2',5'-dimethoxyacetanilide (Toyo Ink Co., 98%)를 기본 출발 물질로 사용하였고, 모두 정제 없이 그대로 사용하였다. 합성 시 조건별 추가로 사용된 hydrochloric acid (Sigma-Aldrich

Co., 37%), sodium nitrite (Sigma-Aldrich Co., 97%), sodium hydroxide (Sigma-Aldrich Co., 97%), acetic acid (Sigma-Aldrich Co., 99%) 및 분산 유도체로 사용된 hexylamine (Alfa Aesar Co., 98%), o-anisidine (Alfa Aesar Co., 99%) 및 dimethyl 5-amino isophthalate (Alfa Aesar Co., 98%)는 모두 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 합성

Scheme 2에 주어진 순서대로 디아조 수용액과 커플러 수용액을 주어진 조건으로 제조한 후, 두 수용액을 다양한 커플링 온도와 pH 조건으로 Scheme 1에 주어진 커플링 반응 메커니즘을 통하여 시료를 합성하였다[9,10].

2.2.1. 디아조 수용액 제조

약 5 °C 이하 저온 반응조에 놓여 있는 500 mL 비커에 증류수 약 180 mL와 묽은 염산(0.03 mol) 30 mL를 차례로 투입하고, 분말인 3,3'-dichlorobenzidine (8.62 g, 0.025 mol)을 추가로 투입하여 약 20 min 동안 충분히 교반한 후, 증류수 약 20 mL에 녹인 sodium nitrite (3.8 g, 0.055 mol) 수용액을 천천히 적하하면서 약 30 min 동안 교반하여 디아조 수용액을 제조하였다. 분산 유도체가 첨가된 디아조 수용액은 3,3'-dichlorobenzidine을 기준으로 하여 Scheme 2에 표기된 세 종류의 분산 유도체 hexylamine, o-anisidine 및 dimethyl-5-amino-isophthalate를 각각 약 0~5 mol% 비로 첨가하여 각각 제조하였다.

2.2.2. 커플러 수용액 제조

상온에서 1 L 비커에 증류수 약 200 mL를 먼저 투입하고, 4'-chloro-2',5'-dimethoxy acetanilide (13.58 g, 0.05 mol)와 sodium hydroxide (22 g, 0.55 mol)를 추가로 투입하여 약 10 min 동안 교반함으로써 완전히 용해한 후, 아세트산(4 g, 0.66 mol)을 천천히 투입하면서 약 30 min 동안 교반하여 커플러 수용액을 제조하였다.

2.2.3. 커플링 반응

약 10~40 °C로 유지되는 각각의 커플러 수용액 약 200 mL에 약 5 °C로 유지되는 디아조 수용액 약 200 mL를 이송펌프를 이용하여 약 2 h 동안 천천히 적하하면서 균일하게 혼합하였다. 제조된 혼합물의 pH의 조절은 10 wt% NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 4, 7, 9 및 11로 설정한 후, 약 80 °C에서 약 1 h 동안 가열하였다. 최종 생성물은 감압 여과하고 증류수 약 1000 mL로 세척한 후, 약 80 °C에서 약 24

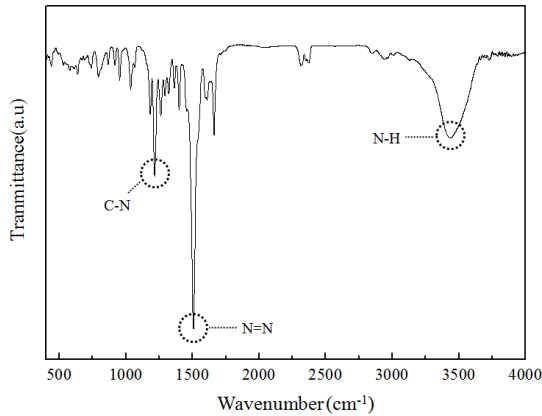


Figure 1. FT-IR spectrum of sample prepared by coupling reaction at 80 °C for 1 h from coupler solution of 30 °C.

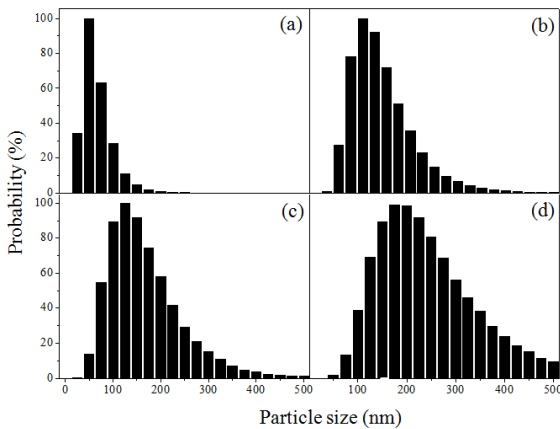


Figure 2. Particle size distribution of samples prepared by coupling reaction at 80 °C for 1 h from coupler solution of various temperature; (a) 10 °C, (b) 20 °C, (c) 30 °C and (d) 40 °C.

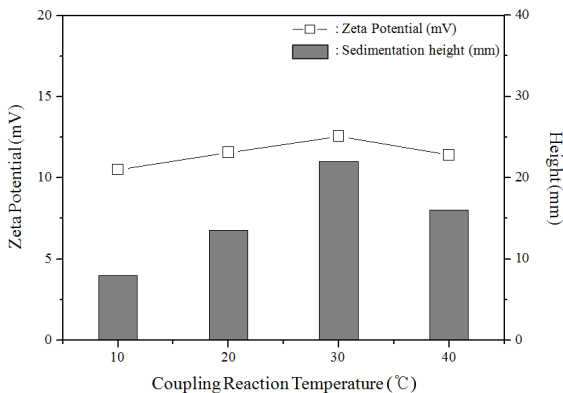


Figure 3. Zeta potential and turbiscan result of samples prepared by coupling reaction at 80 °C for 1 h from coupler solution of various temperature.

h 동안 건조하여 황색의 고체 결정을 수득하였다.

2.2.4. 결정화 공정

커플링 반응으로 합성된 시료들을 성장시키기 위하여 디아조 수용액과 커플러 수용액으로 최적으로 합성된 시료와 증류수를 약 10 : 90

wt% 비로 혼합하여 가압 장치에 넣고 약 100, 120 및 140 °C에서 약 1 h 동안 각각 결정화 처리를 행하였다. 결정화 처리된 시료를 감압 여과하고, 증류수 약 1000 mL로 세척한 후, 약 80 °C에서 약 24 h 동안 건조하여 황색의 고체 결정을 수득하였다.

2.3. 측정

시료들의 화학구조 및 결정학적 특성은 FT-IR spectrometer (GX, Perkin Elmer, USA)와 X-ray diffractometry (XRD; X'pert MPD system, Philips Co. Ltd, England)를 이용하여 각각 측정하였다. 시료의 미세구조 및 분광학적 특성은 field emission scanning electron microscope (FE-SEM: JSM-6700F, JEOL, Japan)와 UV-Vis spectrometer (UV-3150, Shimadzu, Japan)를 이용하여 각각 측정하였다. 분광학적 측정 시편은 100 mL 원통형 PET 용기에 합성된 시료 1 g, 아크릴 수지 50 mL 및 유리 비드 30 g을 넣고 페인트용 шей커에서 약 1 h 동안 혼합하여 분산액을 제조한 후, 이를 OHP 필름 위에 bar 코팅하여 4 μm 두께로 도포하였다. 시료의 분산 특성은 zeta potential (ELSZ-1000, Otsuka Electronics, Japan)과 turbiscan (Classic MA 2000, Formulacion Inc., France)을 사용하여 측정하였다. 시료 약 0.5 g을 톨루엔 50 mL에 분산시킨 후, 24 h 동안 방치시키고 다중 광 산란법으로 침강 높이를 측정하여 시료의 분산 안정성을 상호 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 시료의 특성

2.2절에 언급된 커플링 합성법으로 30 °C의 커플러 수용액에 5 °C의 디아조 수용액을 약 2 h 동안 천천히 적가하면서 균일하게 혼합한 후, 80 °C에서 1 h 동안 가열하여 diarylide계 디아조 화합물 시료를 합성하였다. 이들의 합성 여부를 확인하기 위하여 합성된 시료의 FT-IR 분석한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, FT-IR (KBr) (ν_{max} cm⁻¹): 1217~1213 (C-N), 1510~1505 (-N=N-), 3440~3450 (N-H)의 흡수 피크가 존재하였고, 이는 문헌에서 보고된 바와 거의 동일하므로 시료가 성공적으로 합성되었다고 판단된다[10]. 한편, 분산 전구체를 첨가하여 합성한 시료들에서는 분산 유도체의 생성이 매우 소량이므로 첨가되지 않은 시료와 거의 유사한 FT-IR 분석 결과를 얻었다.

3.2. 커플링 반응의 온도 효과

시료들을 커플링 합성할 때, 커플러 수용액의 온도 영향을 조사하기 위하여 10, 20, 30 및 40 °C의 커플러 수용액들에 5 °C의 디아조 수용액을 약 2 h 동안 천천히 적가하면서 균일하게 혼합한 후, 80 °C에서 1 h 동안 가열하여 시료들을 합성하였다. 합성된 시료들의 입도 분포, 제타 전위 및 침강 높이에 대한 결과들을 Figures 2 및 3에 나타내었다. 주어진 그림들을 살펴보면, 커플러 수용액의 온도가 높아지면, 시료의 입자 크기는 약 50 nm에서 200 nm 이상으로 증가하였고, 입도 분포는 넓어졌다. 이는 커플러 수용액의 온도가 높아지면, 커플링 반응으로 합성되는 입자들이 용매에 대한 용해도가 증가하여 입자들 상호 간의 회합이 촉진되어 입자들의 성장이 촉진되기 때문이다[4].

또한, 커플러 수용액의 온도가 높아지면, 시료의 제타 전위 값과 침강 높이는 높아지다가 30 °C 이상의 커플링 수용액에서는 약간 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 낮은 온도의 커플러 수용액으로 합성된 시료의 경우에는 상대적으로 매우 작은 입자들이 생성되어 시료의 비표면적 증가로 인해 입자 간 응집이 증가하므로 제타 전위 값과 침

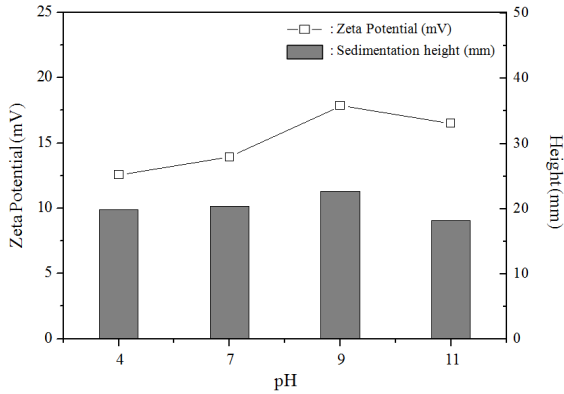


Figure 4. Zeta potential and turbiscan result of samples prepared by coupling reaction at 80 °C for 1 h in different pH from coupler solution of 30 °C.

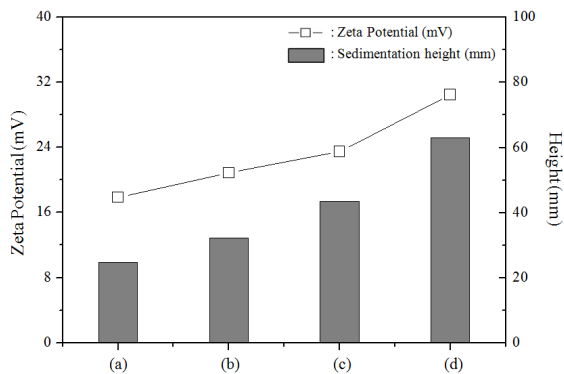


Figure 5. Zeta potential and turbiscan results data of samples prepared by coupling reaction at 80 °C for 1 h from various kind of dispersing precursor; (a) none, (b) hexylamine, (c) o-anisidine, and (d) dimethyl-5-amino isophthalate.

강 높이가 낮아지지만, 높은 온도의 커플러 수용액으로 합성된 시료의 경우에는 입자들이 잘 성장하여 비표면적 감소로 인하여 시료 입자 간 응집이 감소되므로 시료의 제타 전위 값과 침강 높이가 높아진다[11,12].

3.3. 커플링 반응의 pH 효과

시료들을 커플링 합성할 때, pH 영향을 조사하기 위하여 30 °C의 커플러 수용액에 5 °C의 디아조 수용액을 약 2 h 동안 천천히 적가하면서 균일하게 혼합한 후, 혼합물의 pH를 4, 7, 9, 및 11로 조절하면서 80 °C에서 1 h 동안 가열하여 시료들을 합성하였다. 합성된 시료들의 제타 전위와 침강 높이에 대한 결과들을 Figure 4에 나타내었다. 주어진 그림들을 살펴보면, pH 값이 증가하면, 시료의 제타 전위 값과 침강 높이가 높아졌고, pH = 9 이상에서는 조금 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 pH의 조절에 따른 수소이온의 영향으로 입자를 둘러싸고 있는 정전기적 반발력이 증가하여 시료 입자 간 재응집이 억제되어 시료의 제타 전위 값과 침강 높이가 높아지지만, pH = 11에서는 입자와 액상 사이의 전기 이중층 형성으로 인하여 시료의 제타 전위 값이 작아지고, 입자 간의 재응집으로 인해 침강 높이도 낮아진다[12,13].

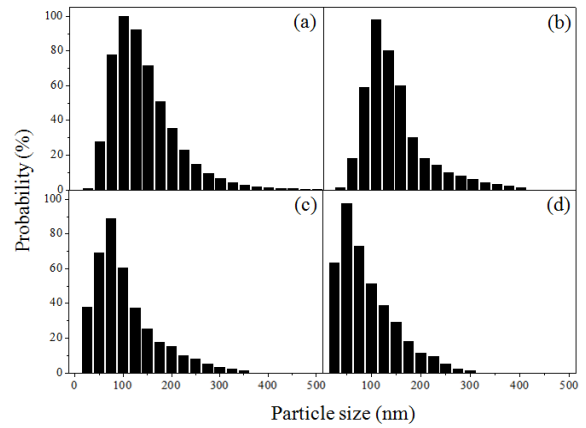


Figure 6. Particle size distributions of samples prepared by coupling reaction at 80 °C for 1 h from various addition of dispersing precursor; (a) 0 mol%, (b) 1 mol%, (c) 3 mol%, and (d) 5 mol%.

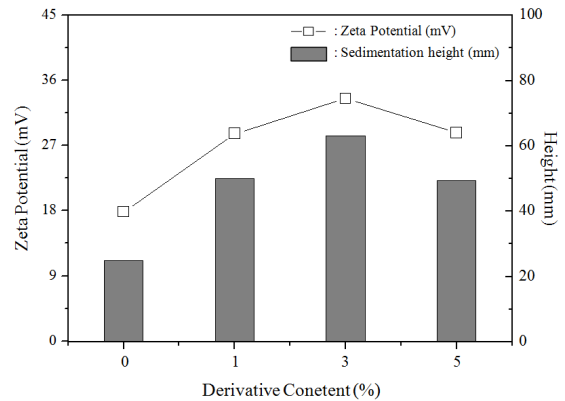


Figure 7. Zeta potential and turbiscan result of samples prepared by coupling reaction at 80 °C for 1 h from various addition of dispersing precursor.

3.4. 커플링 반응의 전구체 효과

시료들을 커플링 합성할 때, 첨가되는 분산 전구체의 종류에 따른 영향을 비교 분석하기 위하여 30 °C의 커플러 수용액에 분산 전구체인 hexylamine, o-anisidine 및 dimethyl-5-aminoiso-phthalate가 3 mol%씩 첨가된 5 °C의 디아조 수용액들을 약 2 h 동안 천천히 적가하면서 균일하게 혼합한 후, pH = 9와 80 °C에서 1 h 동안 가열하여 시료들을 합성하였다. 합성된 시료들의 제타 전위와 침강 높이에 대한 결과들을 Figure 5에 나타내었다. 주어진 결과들을 살펴보면, 기존의 합성된 시료에 비하여 분산 전구체를 첨가하여 합성된 시료의 제타 전위 값과 침강 높이가 상대적으로 높았다. 이는 분산 전구체를 첨가하여 합성하면, 분산 안정성이 높은 시료를 합성할 수 있다고 사료된다. 특히, 짧은 사슬의 알킬 치환기와 벤젠고리에 methoxy 치환기를 가진 분산 전구체의 첨가로 합성한 시료에 비하여 벤젠고리에 두 개의 methyl acetate 치환기를 가진 분산 전구체의 첨가로 합성한 시료의 제타 전위 값과 침강 높이가 상대적으로 높았다. 이는 생성된 벤젠고리에 두 개의 methyl acetate 치환기를 가진 분산 유도체에 의하여 입체 장애효과가 극대화되어 시료 입자 간 응집을 억제하고, 주위의 용매와의 상용성이 증대되어 분산성 및 분산 안정성이 향상된다[12,14].

시료들을 커플링 합성할 때, 분산 전구체의 첨가량에 따른 영향을 비교 분석하기 위하여 30 °C의 커플러 수용액에 분산 전구체인 dimeth-

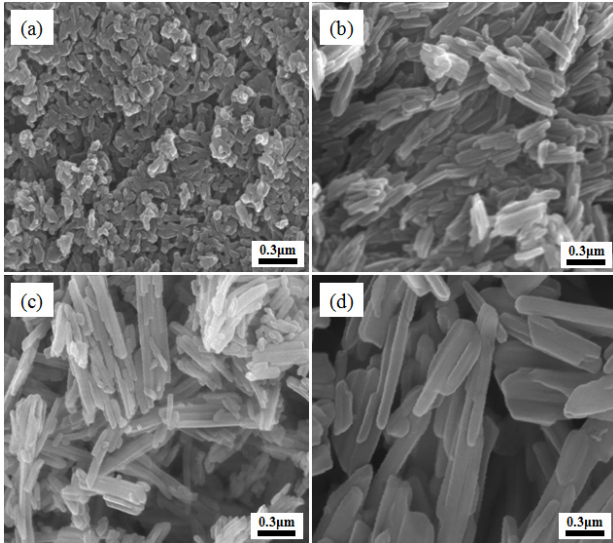


Figure 8. FE-SEM pictures of samples prepared by coupling reaction for 1 h at various crystallization temperature; (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, and (d) 140 °C.

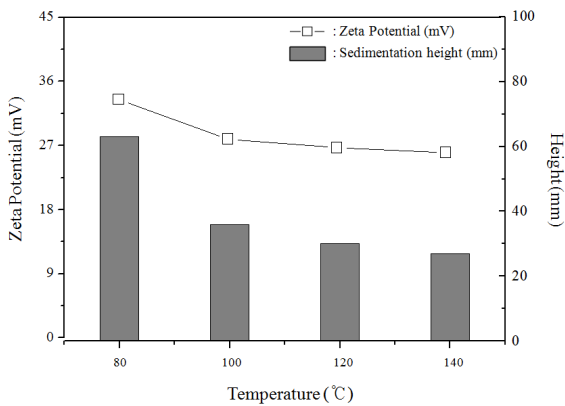


Figure 9. Zeta potential and turbiscan results data of samples prepared by coupling reaction for 1 h at various crystallization temperature.

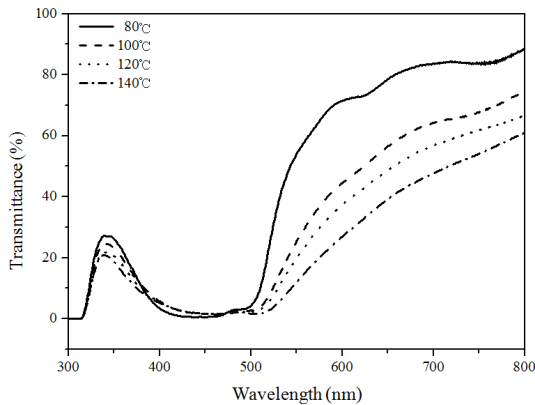


Figure 10. UV-Vis spectra of samples prepared by coupling reaction for 1 h at various crystallization temperature.

yl-5-aminoiso-phthalate가 0, 1, 3 및 5 mol%씩 첨가된 5 °C의 디아조 수용액들을 약 2 h 동안 천천히 적가하면서 균일하게 혼합한 후, pH = 9와 80 °C에서 1 h 동안 가열하여 시료들을 합성하였다. 합성된 시

료들의 입도 분포, 제타 전위 및 침강 높이에 대한 결과들을 Figures 6과 7에 나타내었다. 주어진 결과들을 살펴보면, 분산 전구체의 첨가량이 증가할수록 입도 분포는 좁아지면서 입자 크기는 감소하였고, 제타 전위 값은 증가하였고, 침강 높이는 증가하다가 3 mol% 이상에서 감소하였다. 이는 벤젠고리에 두 개의 methyl acetate 치환기를 가진 분산 유도체가 증가하므로 시료 입자 간 적층과 재응집을 억제하는 입체장에 효과가 증가하지만, 5 mol% 이상에서는 과도한 입체장에 효과로 인해 시료 입자의 크기가 작게 생성되어 비표면적의 증가로 입자 간 재응집이 증가된다[4].

3.5. 결정화 온도 영향

시료들의 커플링 합성한 후, 결정화 온도에 따른 영향을 비교 분석하기 위하여 30 °C의 커플러 수용액에 분산 전구체인 dimethyl-5-aminoiso-phthalate가 3 mol% 첨가된 5 °C의 디아조 수용액들을 약 2 h 동안 천천히 적가 하면서 균일하게 혼합한 후, pH = 9와 80 °C에서 1 h 동안 가열하여 얻어진 시료와 증류수를 약 10 : 90 wt% 비로 혼합하여 가압 장치에 넣고 약 100, 120 및 140 °C에서 약 1 h 동안 각각 결정화하였다. 결정화된 시료들의 SEM 사진, 제타 전위, 침강 높이 및 투과 특성에 대한 결과들을 Figures 8-10에 나타내었다. 주어진 결과들을 살펴보면, 결정화 온도가 증가할수록 입자 크기가 약 50 nm에서 약 1 µm 이상으로 성장하였지만, 제타 전위 값과 침강 높이는 감소하였고, 가시광선 영역에서 투과율은 점차적으로 감소하는 결과를 나타내었다. 따라서 결정화 온도가 증가하면, 제타 전위 값 및 침강 높이가 감소하여 분산 안정성이 저하되지만, 시료 입자 간의 회합이 촉진되어 큰 입자로 성장하여 높은 은폐력이 제공된다.

4. 결 론

본 연구에서는 커플러 수용액과 디아조 수용액으로부터 커플링 반응을 통하여 고기능성 황색 안료인 diarylide계 디아조 화합물을 성공적으로 합성하였고, 시료의 입자 특성, 분산성 및 은폐력에 미치는 영향을 고찰하였다. 커플링 합성에서 커플러 수용액의 온도와 pH 값이 증가하면, 시료의 입자 크기는 증가하고, 입도 분포는 넓어지고, 제타 전위 값과 침강 높이는 높아지는 경향이 있었다. 기존의 합성된 시료에 비하여 분산 전구체를 첨가하여 합성된 시료의 제타 전위 값과 침강 높이가 상대적으로 높았다. 결정화 온도가 증가할수록 시료의 입자 크기는 약 50 nm에서 약 1 µm 이상으로 성장하고, 제타 전위 값과 침강 높이는 감소하고, 가시광 투과율은 감소하였다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율 창의 학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. M. J. Barrow, R. M. Christie, and T. D. Badcock, The crystal and molecular structure of C. I. pigment yellow 83, a superior performance diarylide yellow pigment, *Dyes & Pigments*, **57**, 99-106 (2002).
2. H. Sasaki, K. Yamada, Y. Iida, and N. Asashi, Colored composition for color filter and liquid crystal display device, *US Patent*, 7,804,561 (2010).

3. M. U. Schmidt, R. E. Dinnebier, and H. Kalkhof, Crystal engineering on industrial diaryl pigments using lattice energy minimizations and X-ray powder diffraction, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9722-9732 (2007).
4. W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 3rd ed., 12-261, Wiley-VCH, Weinheim DE (2004).
5. R. Schwartz, U. Cassias, and P. C. Nielsen, Diarylide yellow pigments, *US Patent*, 8,034,174 (2011).
6. I. F. Fraser, S. K. Wilson, and I. A. Macpherson, Method of improving pigment fluorescence, *US Patent*, 6,923,856 (2005).
7. M. T. Garcia, I. Ribosa, T. Guindulain, J. S. Laeal, and J. V. Rego, Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment, *Environ. Pollut.*, **111**, 169-175 (2001).
8. T. Cserhati, E. Forgacs, and G. Oros, Biological activity and environmental impact of anionic surfactants, *Environ. Int.*, **28**, 337-348 (2002).
9. G. Chisholm, B. Hay, K. D. M. Harris, S. J. Kitchin, and K. M. Morgan, Effects of fluorination on the properties of organic pigments, *Dyes & Pigments*, **42**, 159-172 (1999).
10. R. M. Christie and B. D. Howie, Potential alternatives for 3,3-dichlorobenzidine as tetrazo components for diarylide yellow and orange pigments, Part 1: p-phenylenediamine and its derivatives, *Dyes & Pigments*, **80**, 245-253 (2009).
11. ASTM Standard D 4187-82, Zeta potential of colloids in water and waste water, *Am. Soc. for Testing & Mater.* (1985).
12. C. H. Hare, Paint film degradation: mechanisms and control, 71-77, The Society for Protective Coatings, Pittsburgh, USA (2001).
13. F. Karakas and M. S. Celik, Mechanism of TiO₂ stabilization by low molecular weight NaPAA in reference to water-borne paint suspensions, *Colloid Surface A*, **434**, 185-193 (2013).
14. S. Farrokhpay, A review of polymeric dispersant stabilisation of titanium pigment, *Adv. Colloid. Interface*, **151**, 24-32 (2009).