

Polymerizable Surfactant로 표면 개질된 카본블랙의 수분산안정성

윤소현, 박상권*

동국대학교 화학공학과

(parks@dongguk.edu*)

Stability of Carbon black Surface-modified with Polymerizable Surfactant in Aqueous Solution

So Hyeon Yoon, Sang Kwon Park*

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University

(parks@dongguk.edu*)

1. 서론

카본블랙은 표면의 특성과 크기에 따라 잉크 안료, 전자재료, 고분자 filler 및 UV안정제 등의 다양한 용도로 사용되고 있다. 카본블랙의 분산안정성은 제품 물성의 구현에 중요한 역할을 하는데, 분산안정성을 높이기 위해서 카본블랙 표면을 다양한 고분자로 처리하거나 친수화기와 하이브리드 반응 등 많은 방법들이 연구되어 왔다. 본 연구에서는 카본블랙의 표면에 중합가능한 음이온 계면활성제를 흡착시키고 수용액 상에서 중합시켜 카본블랙의 표면구조를 변화시킴으로써 수분산 안정성의 향상을 도모하였다. 계면활성제 처리 전후의 카본블랙 입자들의 제타 포텐셜, 응집거동, 수분산안정성 등을 측정하고 비교하였으며, 그 결과를 표면화학구조와 분산안정성에 대한 상관관계로 설명하였다.

2. 본론

1) 재료 및 중합

본 실험에서 사용한 카본블랙은 NEROX(산성)와 HIBLACK(중성)으로 DEGUSSA사와 KOREA CARBON BLACK사에서 제공받아 증류수 세척 후 그대로 사용하였으며 본 실험에서 사용한 중합 가능한 음이온 계면활성제는 COGNIS사에서 제공받아 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 중합은 계면활성제, buffer인 NaHCO_3 , 개시제인 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 증류수(DI water)를 계산된 recipe에 따라 넣고 60°C 에서 12시간 반응을 시킨 후 수율향상을 위해서 90°C 에서 9시간 추가 반응을 시켜서 중합물을 제조하였다. 또한 카본블랙 표면에 계면활성제를 흡착시키기 위해서는 적당량의 카본블랙을 중합 시 함께 넣고 중합하여 표면에 고분자화된 계면활성제가 흡착된 카본블랙을 얻었다.

2) 분석

계면활성제의 중합 시 전환율을 구하기 위하여 중합 전후의 vinyl기를 FT-IR측정, UV-vis spectroscopy 측정 및 브롬 적정법을 이용하여 측정하였다. 중합된 계면활성제 고분자의 분자량은 GPC를 통해 분자량을 측정하였다. 계면활성제 처리 전후에 산성 및 중성 카본블랙을 0.02g/L 수용액 중에 분산시켜 분석시료를 제조하였는데, 분산성 향상을 위하여 초음파를 5분간 사용하였다. 제조된 수분산액 내의 카본블랙 입자의 제타 포텐셜은 제타 포텐셜 측정 장치를, 입자 크기는 dynamic light scattering(DLS)를, 분산안정성은 Turbiscan을 각각 이용하여 측정하였다. 또한, 카본블랙의 표면처리 전후의 작용기 분포는 FT-IR을, 표면원소분포는 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 각각 이용하여 측정하였다.

3) 실험 결과 및 토론

카본블랙 없이 중합된 계면활성제고분자의 분자량 측정 결과 약 15553g/mol 을 얻었다.

Fig.1의 FT-IR결과를 보면 단분자 계면활성제에서 나타났던 3084.2 cm^{-1} , 1649.8 cm^{-1} , 991.6 cm^{-1} 의 vinyl기 peak가 고분자 계면활성제에서는 발견되지 않는 것을 볼 수 있었다. 또한, UV-vis spectroscopy, 브롬 적정법으로 단분자 전환률을 측정해 본 결과 평균 99.64%가 polymer로 전환됨을 확인하였다.

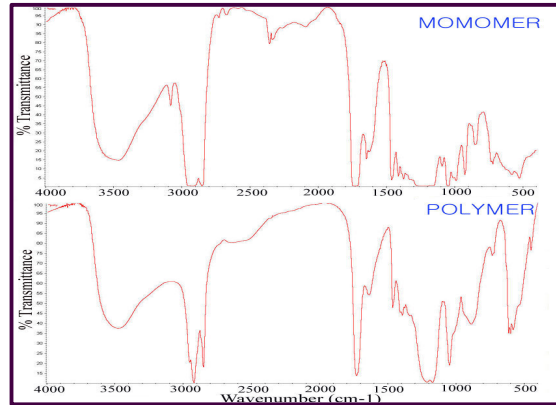


Fig.1 단분자 및 고분자 계면활성제의 FT-IR spectrum 비교.

Table.1 XPS를 이용한 카본블랙의 표면 원소분석결과

Sample	C	O	S	N	Si	Na
HIBLACK	88.19	9.48	0.41	1.21	0.71	-
NEROX	83.32	15.83	0.22	-	0.62	-
HIBLACK-PolyTREM	63.76	23.53	5.88	-	-	6.83
NEROX-PolyTREM	75.22	17.25	4.2	0.98	-	2.34

TABLE.1 에서는 표면처리 전후의 카본블랙의 표면원소분포를 XPS를 사용하여 측정하였다. 이 결과 표면처리 후에는 나트륨 peak가 새롭게 나타났으며, 탄소의 함량이 적어지고 산소의 함량이 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 계면활성제 분자구조에 산소와 Na^+ 이 포함되기 때문에 계면활성제 고분자의 캡슐화를 의미하는 것이다.

Fig.2은 HIBLACK과 NEROX의 표면처리 전후의 FT-IR스펙트럼을 비교한 것이다. 표면처리 전 HIBLACK에서는 $-\text{OH}$ ($3626.9\sim 3901.0\text{ cm}^{-1}$), $-\text{COOH}$ ($1417.6\sim 1396.8\text{ cm}^{-1}$), $-\text{NH}_2$ (34

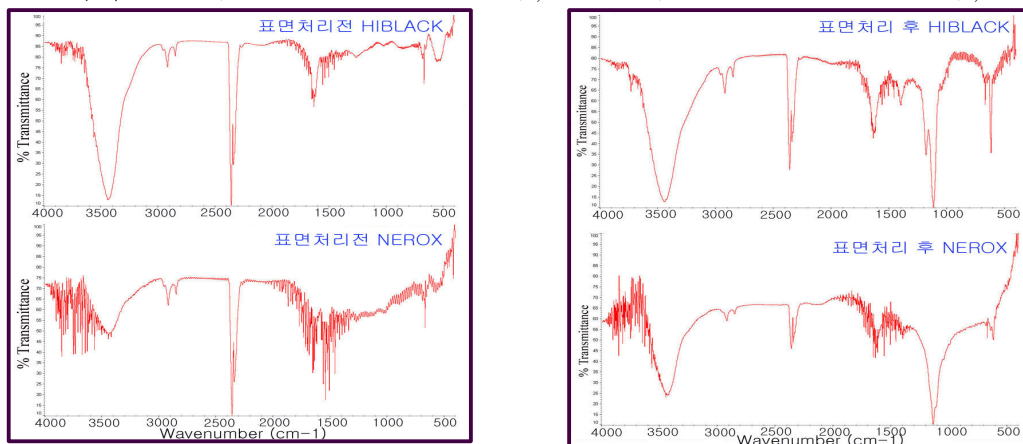


Fig.2 표면처리 전후의 HIBLACK 과 NEROX의 FT-IR spectrum 비교.

44.8 cm^{-1}), $-SH$ (2341.2 cm^{-1}) 등의 peak가 나타나며 NEROX에서는 $-OH$ (3626.9~3901.0 cm^{-1}), $-COOH$ (1417.6~1396.8 cm^{-1}), $-NH_2$ (3447.5 cm^{-1}), $-SH$ (2341.9 cm^{-1}) 등의 peak가 나타났다. 반면에 표면처리 후에는 sodium sulfate (1130~1633 cm^{-1}), aliphatic ether (1150~1050 cm^{-1})의 peak등이 추가로 나타나는 것을 볼 수 있다.

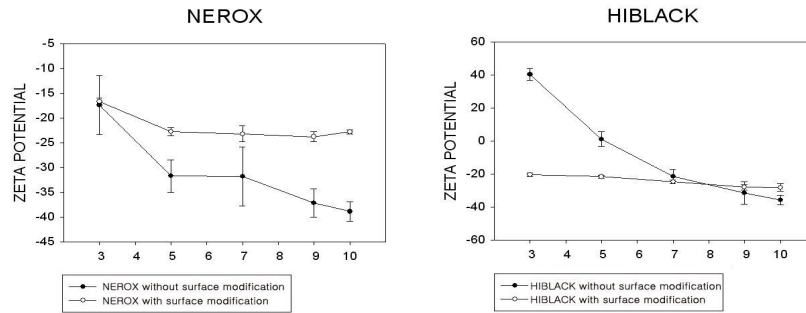


Fig.3 표면처리 전후의 카본블랙의 zeta potential 측정 결과 비교.

Fig.3의 제타 포텐셜 결과를 살펴보면 표면처리전의 NEROX는 표면에 존재하는 $-COOH$, $-OH$ 등에 의해 pH값이 작을 때 약한 음전하를 띄고 있다가 pH값이 증가할수록 강한 음전하를 띄게 된다. 하지만 표면처리를 한 후에는 오히려 음전하 값이 작아지는 것을 볼 수 있다. 반면 HIBLACK은 표면에 존재하는 $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$ 에 의해 pH값이 작을 때는 양전하를 띄다가 약 pH5에서 등전점을 갖게 되며 pH가 높아질수록 음전하 값을 띄게 된다. 하지만 표면처리한 뒤에는 모두 음전하를 띄게 되었다. 이것은 계면활성제 고분자가 카본블랙 표면을 감싸고 있어 계면활성제 고분자에 존재하는 음전하가 표면전하로 나타났기 때문이다. Fig.4는 표면처리 전후의 카본블랙 입자크기 측정결과를 나타낸 것이다. NEROX의 경우 표면처리를 하기 전후에 입자의 크기는 크게 변하지 않은 것을 볼 수 있다. 하지만 HIBLACK의 경우 카본블랙 입자사이의 정전기적 반발력이 가장 작은 등전점에서 입자크기가 가장 컸으나 표면 처리를 한 후에는 전체적으로 입자의 크기가 줄어든 것을 볼 수 있다. 이것은 카본블랙의 표면처리에 의해 음전하에 의한 입자간 반발력이 강해져 카본블랙 입자간의 응집력이 약해졌기 때문이다.

Fig.5에 표면처리 전후의 카본블랙의 수분산 안정성 결과를 비교하였다. HIBLACK의 경우 pH에 따라 분산 안정성에 큰 차이를 보이던 카본블랙이 전체적으로 매우 안정되었다.

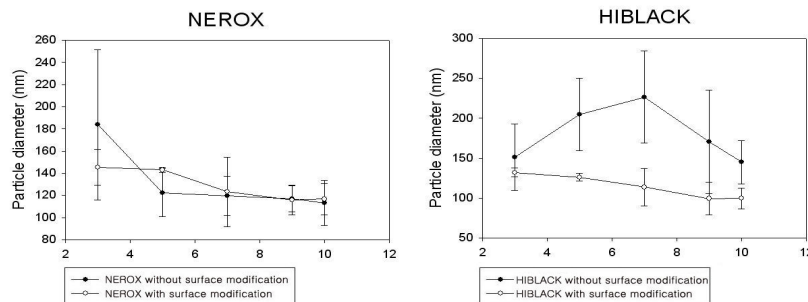


Fig.4 표면처리 전후의 카본블랙의 입자크기 결과비교.

하지만 NEROX의 경우에는 오히려 분산안정성이 더 불안정해졌다. 이것은 NEROX 자체가 가지고 있던 표면전하보다 표면처리 하였을 때 표면전하가 더 작아져 입자간의 반발력이 다소 작아지므로 카본블랙의 응집경향이 커졌기 때문이다.

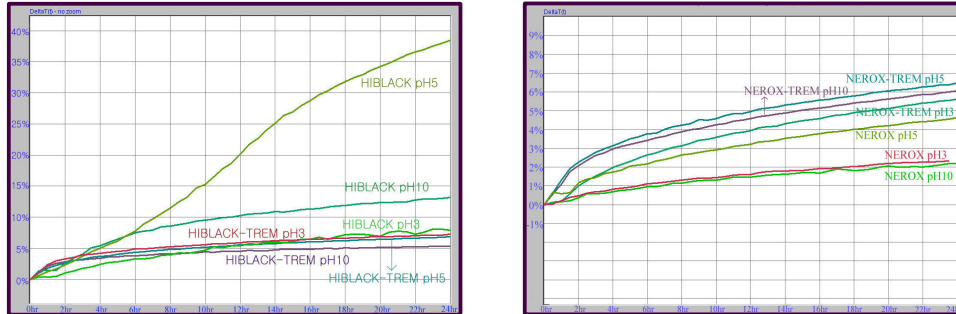


Fig.5 HIBLACK과 NEROX의 표면처리 전후의 수분산안정성 결과비교.

3. 결론

NEROX와 HIBLACK 두 가지 시료는 표면화학구조가 다른 산성과 중성의 카본블랙으로서 polymerizable surfactant로 카본블랙의 표면을 중합처리 후 개질하였을 때 서로 다른 수분산안정성 거동을 보였다. 이러한 결과는, 표면에 존재하는 작용기의 종류와 양의 차이에 의해 나타난 것으로 판단되었다. HIBLACK의 경우 pH에 따라 분산안정성이 매우 불안정하였으나 표면개질 후 매우 안정화되는 모습을 보였으며 NEROX의 경우 표면개질 후 표면전하 값이 작아져 오히려 분산안정성이 불안정해지는 경향을 보였다. 결과적으로 음이온 계면활성제를 이용하여 카본블랙의 표면을 개질할 경우 산성 카본블랙보다 중성 카본블랙이 분산안정성 향상에 더 큰 효과를 보여주었다.

4. 참고문헌

- 1) X. Wang, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, "Emulsion polymerization of styrene using a reactive surfactant and its polymeric counterpart", *Macromolecules*, **34**, 7715-7723 (2001).
- 2) K. Nagai, Y. Igarashi, T. Taniguchi, "Preparation of carbon black dispersion with enhanced stability by aqueous copolymerization of a polymerizable surfactant", *Colloids and surfaces A*, **153**, 161-163 (1999).
- 3) H. Ridaoui, A. Jada, L. Vidal, "Effect of cationic surfactant and block copolymer on carbon black particle surface charge and size", *Colloids and surfaces A*, **278**, 149-159(2006)