

친수성 기능이 카본블랙의 수분산안정성에 미치는 영향

조수영·박상권*
 동국대학교 화학공학과
 (parks@dongguk.edu*)

Effect of Grafted Multihydroxyl Group on the Dispersion Stability of Carbon Black

Su Young Cho·Sang Kwon Park*
 Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University
 (parks@dongguk.edu*)

1. 서론

카본블랙은 화학적 성질과 열저항성, 전기전도성 등의 우수한 성질 때문에 잉크 안료, 전자재료, 고분자 filler 등의 용도로 다양한 산업에서 사용되고 있는 소재이다. 카본블랙의 분산 안정성은 해당 제품 물성에 중요한 역할을 하는데, 이러한 분산 안정성을 높이기 위해 카본블랙 표면에 고분자를 접합시키는 것이 효과적인 방법이라고 알려져 있다. 카본블랙은 입자의 표면화학구조에 의해 산성, 중성, 염기성을 나타낼 수 있는데, 카본블랙을 수용액 상에 분산 시키면 pH에 따라 표면화학구조가 이온화 되어 입자 표면에 전하를 띄게 되며, 이러한 성질은 카본블랙의 분산성에 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 산성 카본블랙 표면에 친수성 기능기(-OH)를 접합시킴으로써 분산성을 향상시키고자 친수성 기능이 접합된 카본블랙의 표면원소분포, 입자크기, ζ -potential, 분산안정성 등을 pH 값에 따라 조사하였다.

2. 실험

1) 시료

본 실험에서 사용한 카본블랙은 Degussa사에서 제공된 NEROX로 별도의 처리 없이 그대로 사용하였다.

Table1에 카본블랙의 표면에 pH 값과 입자크기를 나타내었다.

< Table1. Properties of used carbon black >

Sample	Source	pH value	Surface Area (m ² /g)	Primary Particle Size (nm)
NEROX	Degussa	2.3	103	24

2) 분산액 제조

Hydroxy methyl group을 카본블랙 표면에 접합시키기 위해 적절량의 카본블랙(NEROX)과 formaldehyde를 혼합하였다. 이 때 pH10을 맞추기 위해 증류수를 첨가한 후, 50°C에서 1시간 동안 교반하였다. 반응 후 진공여과를 통하여 카본블랙을 여과 시킨 후 건조시키고, 건조된 카본블랙은 물속에서 탈 이온화 시켰다. 탈 이온화된 카본블랙은 50°C에서 24시간 건조시켰다. 제조된 샘플(NEROX-CH₂OH)을 0.02g/L 농도로 수용액 중에 분산시키고, 5분간 초음파 처리를 하였다.

3) 표면구조, 전기화학적 특성 및 분산성 측정

카본블랙의 표면화학구조를 조사하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 사용하였으며, 카본블랙 표면의 전하를 측정하기 위해 ζ -potential을 이용하였고, pH에 따른 입자 크기 변화를 측정하기 위하여 dynamic light scattering(DLS)를 사용하였다. 또한 분산 안정성을 측정하기 위하여 turbiscan을 이용하였다.

3. 결과 및 토론

Table2에 XPS를 이용하여 측정된 두 카본블랙의 입자 표면의 원소분석결과를 나타내었다.

< Table2. XPS results of carbon black >

Sample	C(at%)	O(at%)	S(at%)	Na(at%)	Si(at%)
NEROX	83.32	15.83	0.22	-	0.62
N-CH ₂ OH	89.27	9.52	0.41	0.41	0.39

N-CH₂OH는 formaldehyde가 처리된 카본블랙으로 NEROX에 비해 탄소의 함량이 많아졌으나 산소와 황의 함량이 비교적 적게 나타났다. 카본블랙 표면에 존재하는 산소는 주로 약산성을 나타내는 -COOH(카르복시산) 작용기나 -OH(알코올) 작용기의 형태로 존재한다.

Fig1과 2는 NEROX와 N-CH₂OH의 입자크기를 DLS로 측정한 결과 값이다. 두 그래프는 pH가 높을수록 카본블랙의 입자 분산성이 향상되는 경향성을 보이고 있다. Fig1에 나타내었듯이 NEROX는 pH3일 때 가장 큰 입자크기 143.43nm를 나타내었으며, pH10일 때 가장 작은 입자크기 122.47nm를 나타내었다. Fig2에서 N-CH₂OH는 pH3일 때 110.5nm로 가장 큰 입자크기를 나타내었고, pH10일 때 94.56nm로 가장 작은 입자크기를 나타내었다. 이러한 결과는 NEROX보다 foamldehyde를 처리한 N-CH₂OH의 입자 표면에 약산성 작용기(-OH)가 더 많아졌기 때문에 낮은 pH에서는 작용기가 보다 적게 해리되어 작은 표면 음전하를 갖는 것이며, 높은 pH에서는 작용기가 거의 대부분 해리되어 큰 표면 음전하를 갖는다는 것을 의미한다.

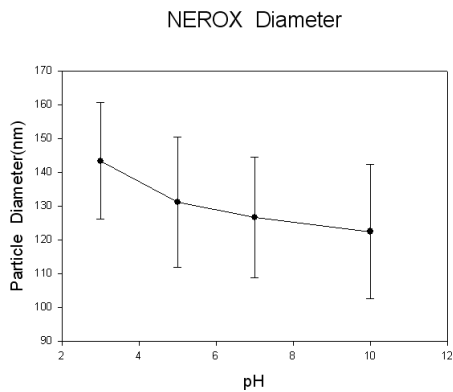


Fig1. Particle diameter of NEROX

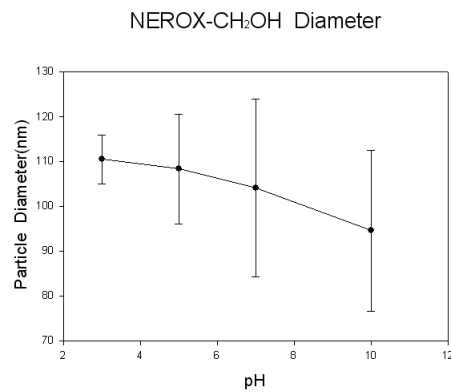


Fig2. Particle diameter of N-CH₂OH

이러한 해석은 Fig3과 4에 나타난 NEROX와 N-CH₂OH의 ζ-potential을 측정 결과로부터 확인될 수 있다.

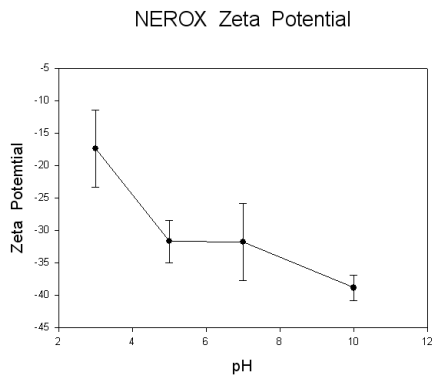


Fig3. ζ-potential graph of NEROX

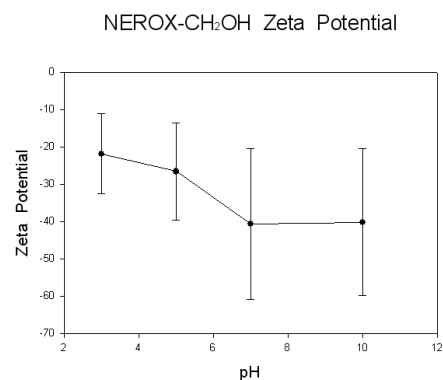


Fig4. ζ-potential graph of N-CH₂OH

Fig3은 NEROX의 ζ-potential 값으로서 pH3일 때 -17.36mV이고 pH가 증가할수록 음전하 값이 커져서 pH10일 때는 -38.86mV를 보였다. Fig4는 N-CH₂OH의 ζ-potential 값으로 pH3으로 pH3일 때 -21.79mV이고 pH가 증가할수록 음전하 값이 커져서 pH10일 때는 -40.81mV를 나타내었다.

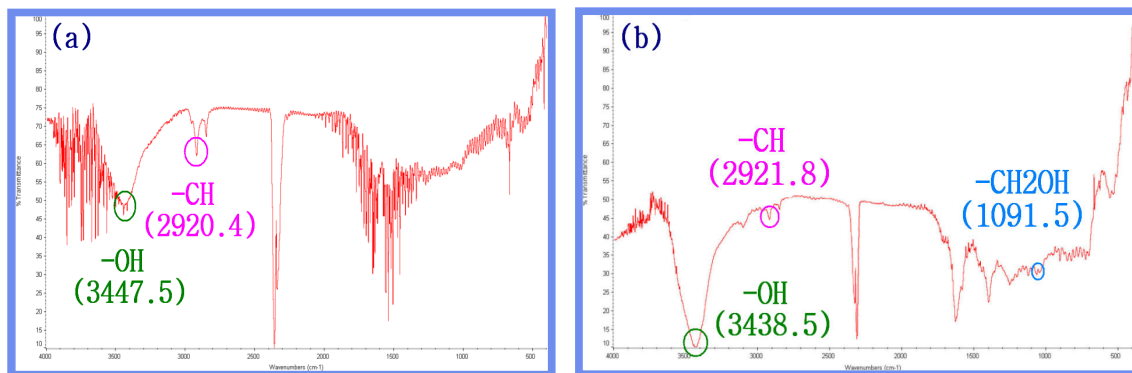


Fig5. FT-IR absorption spectra of (a)NEROX and (b)N-CH₂OH

Fig5는 NEROX와 N-CH₂OH의 작용기를 FT-IR로 분석한 결과이다. 카본블랙에 formaldehyde를 처리하여 약산성 작용기(-OH)가 더 많이 증가하였는가를 알아볼 수 있는 방법이기도 하다. NEROX는 3447.5cm⁻¹ (-OH), 2920.4cm⁻¹ (-CH)의 작용기를 가지고 있으며, N-CH₂OH는 3438.5cm⁻¹ (-OH), 2921.8cm⁻¹ (-CH), 1091.5cm⁻¹ (-CH₂OH)의 작용기를 가지고 있는 것을 확인하였다. N-CH₂OH에서 보여진 -CH₂OH를 통해서 formaldehyde 처리가 잘 되었음을 확인할 수 있었고, NEROX에 비해 -OH의 transmission값이 증가하였음을 확인하였다.

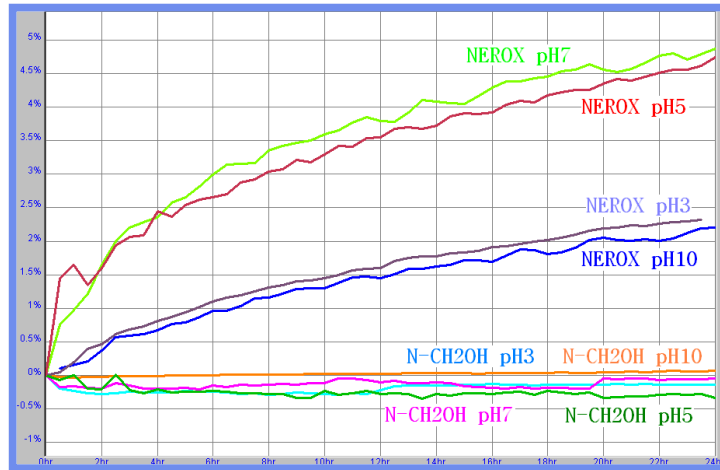


Fig6. Dispersion stability of NEROX and N-CH₂OH

Fig6은 NEROX와 N-CH₂OH의 24시간 동안의 분산안정성을 turbiscan을 이용하여 측정한 결과이다. 전체적으로 보면 NEROX에 비해서 N-CH₂OH의 분산안정성이 많이 향상되었다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

NEROX는 산성 카본블랙으로서 formaldehyde 처리를 통하여 NEROX-CH₂OH를 만들었으며, 표면에 존재하는 작용기의 종류와 양의 차이에 의해서 분산성의 차이를 보였다. NEROX와 NEROX-CH₂OH 모두 입자표면에 산소가 포함된 작용기(-OH)를 가지고 있어서 pH 값이 커짐에 따라 입자 크기가 작아지고 ζ-potential 값이 커지는 경향을 나타내지만, NEROX에 비해 NEROX-CH₂OH의 분산안정성이 더 향상되었음을 확인하였다.

5. 참고문헌

- 1) Q. Yang, L. Wang, W. Xiang, J. Zhou, and G. Jiang, "Modification of Carbon Black through Grafting Multihydroxyl Hyperbranched Polyether onto Its Surface", *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 2086-2092 (2007).
- 2) M. Bednarek, "Multihydroxyl Branched Polyethers by Cationic Copolymerization of Hydroxyloxetanes: Copolymerization of 3-Ethyl-3-(hydroxymethyl)-oxetane with Difunctional Oxetane", *Polym Int* **52**:1595-1599 (2003).
- 3) M. Bednarek, P. Kubisa, and S. Penczek, "Multihydroxyl Branched Polyethers-Mechanistic Aspects of Cationic Polymerization of 3-Ethyl-(hydroxymethyl)-oxetane", *Macromolecules*, **34**, 5112-5119 (2001).