

Carbon Black의 비이온 계면활성제의 종류에 따른 흡착특성 변화에 관한 연구

김지환, 이창우, 홍영호, 장윤호*, 홍인권, 함영민
단국대학교 화학공학과, *인하대학교 화학공학과

Adsorption Characteristics of Nonionic Surfactants on Carbon Black

Ji Hwan Kim, Chang Woo Lee, Young Ho Hong, Yun Ho Jang*, In Kwon Hong,
Yeong Min Hahm

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ.

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., In-ha Univ.

서론

Carbon black은 천연고무에의 충전제 역할이 매우 뛰어나다는 것이 발견됨에 따라 tire 등의 고무 산업에 광범위하게 이용되고 있다. 오늘날 carbon black은 tire를 포함하는 고무제품 뿐만 아니라 인쇄 잉크 산업, coating 산업, plastic 산업, 그외 다양한 응용 산업에 이용되고 있다. 그러나 현재 고무가가치 수용성 안료 산업에 응용되고 있는 carbon black은 이러한 뛰어난 물성에도 불구하고 물과의 친화성이 좋지 못한 것이 큰 결함이 되고 있다¹⁾.

이를 극복하기 위해 표면 개질법이 널리 이용되고 있으며, 이온성 물질의 배위 결합, 계면 활성제의 흡착 및 고분자 물질의 grafting 중합 등의 방법이 이용되고 있다²⁾. 본 연구에서는 가장 널리 이용되고 있는 계면 활성제를 이용하여 표면 개질을 하였다.

이론

분산은 전체 액상 내의 입자가 균일하게 분포되어 있는 것을 말하며 분산성은 연속 액상 매질 내의 입자가 서로 영구적으로 접촉되지 않는 상태를 가리킨다. 본 연구에서는 이를 입자의 응집이 일어나면 침강되는 원리를 이용하여 침강속도로 나타내었다.

젖음은 분산의 가장 중요한 인자로 고체-기체 계면이 고체-액체 계면으로 바뀌는 것을 말하며 이는 아래의 구분되는 세단계의 합으로 볼 수 있다³⁾.

$$W_d = W_a + W_i - W_s = 6\gamma_{sL} - 6\gamma_{sV} = -6\gamma_{LV} \cos \theta$$

where, W_d : Total work for the overall dispersion process

W_a : Work of the adhesive wetting

W_i : Work of the immersional wetting

W_s : Work of the spreading wetting

아래의 식이 젖음을 접촉각의 함수로 표현한 Young의 식이다.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sV} - \gamma_{sL}}{\gamma_{LV}}$$

계면 활성제는 접촉각을 거의 0에 가깝게 해주기 때문에 자발적인 분산이 이루어지는 것이 일반적이다. 즉 위의 식에서 알 수 있듯이 접촉각을 지배하는 γ_{LV} 를 현저히 감소시키며 흡착됨으로써 γ_{SL} 값을 감소시키는 효과가 있다.

입자에 대한 접촉각의 측정은 상대적인 값으로 이의 측정은 몇몇 학자들에 의해 연구되어졌다. 대표적인 것이 다음의 Washburn의 식이다⁴⁾.

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\gamma_{LV} \cdot r \cdot \cos \theta}{2\eta}$$

where, l : distance travelled by the liquid front [cm]
 r : radius of capillary [cm]

위의 식에서 capillary radius를 구하기 매우 힘들고 입자의 모양에 따라 불규칙하므로 이를 실험상수화하고 optical 측정을 gravimetric 측정으로 침투 속도를 무게로 환산하여 식을 바꾸면 아래의 modified Washburn 식으로 나타내어진다.

$$\frac{W^2}{t} = \frac{K \cdot \rho^2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{2\eta}$$

where, $K : [(c \cdot \bar{r}) \cdot \epsilon^2 \cdot (\pi \cdot R^2)]$

실험 방법

1. 시료의 전처리

Carbon black은 LG Co.의 HB-40L을 사용하였으며 공정상 함유율이 높은 유분을 제거하기 위해 soxhlet extractor를 이용하여 6시간동안 toluene으로 전처리를 하였다. 계면 활성제는 동성화학 제품을 전처리 없이 사용하였다. 이 계면 활성제의 분자식은 다음과 같다.

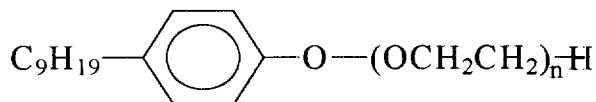


Fig. 1. NP-Series의 분자식(n=10, 40).

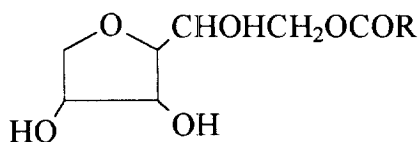


Fig. 2. Sorbitan Series 분자식(R=fatty acid : lauric acid, oleic acid).

2. Adsorption Isotherm 측정

15g의 계면 활성제 수용액에 Carbon black 0.5g을 첨가하여 계면 활성제를 흡착시킨 후 원심분리기를 이용하여 상등액을 분리한 후 UV를 이용하여 상등액의 농도를 정량한 후 이를 전체양과 가감한 것을 흡착량으로 구하였다.⁵⁾ 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{V\Delta C}{mA_S} = \text{Amount of Adsorption}$$

where, V : Volume of solution [ml]

ΔC : Adsorbed surfactant solution [mol/L]

m : Weight of carbon black [g]

A_S : Specific surface area [m^2/g]

3. Zeta-potential 측정

입자의 zeta-potential을 측정하기 위하여 전기영동 현상을 이용한 Malvern Co.의 ZetaSizer 4로 측정하였다. 이의 측정으로 흡착량의 변화에 따른 표면 전하의 변화를 살펴보았다.

4. Contact Angle

입자의 접촉각을 측정하는 것은 위의 modified Washburn equation을 이용하여 접촉각을 계산하였다. 먼저 계면장력이 작은 n-hexane을 이용하여 접촉각을 0으로 가정하여 geometric factor(K)를 구하고 이를 물에 대하여 다시 측정하여 접촉각을 구하였다. 이렇게 구한 접촉각을 가지고 표면 에너지를 구하였다.

결과 및 고찰

흡착 등온선을 보면 이들의 흡착량이 EO의 부가 몰수에 따라 증가하며 packing area 또한 증가함을 알 수 있었다. 그리고 pigment affinic group의 분자량이 증가함에 따라 흡착량이 증가됨을 알 수 있었다.

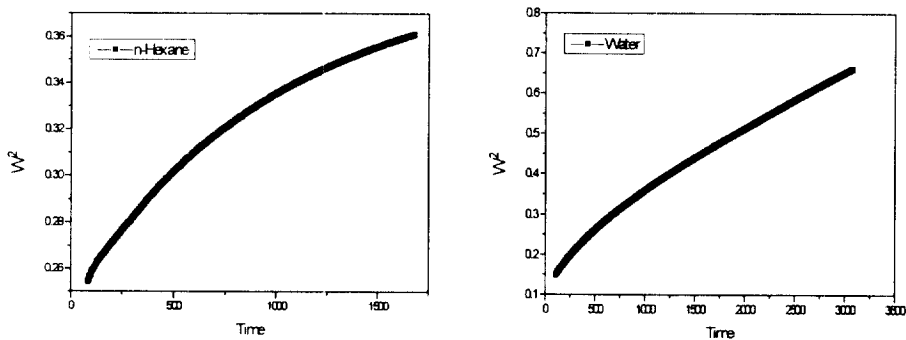


Fig. 3. Penetration Curves of Carbon Black with n-Hexane and Water.

Fig.3.으로부터 개질되지 않은 carbon black의 n-hexane에 대한 침투도로부터 geometric factor를 구하면 이로부터 물에 대한 접촉각을 아래와 같이 구할 수 있다.

$$\cos \theta = \frac{W^2}{t} \frac{2\eta}{K \cdot \rho^2 \cdot \gamma_{LV}}$$

이로부터 가정한 값, 즉 n-hexane에 대한 carbon black의 접촉각이 0인 것과 비교하면 θ 값과 표면 에너지 값이 매우 큰 것을 알 수 있었다. 이를 분산성 실험 및 zeta-potential 측정과 비교하여 이를 확인하였다.

분산성은 계면 활성제가 흡착됨에 따라 감소하는 경향을 가진다. 또한 입자의 zeta-potential의 변화는 흡착농도가 증가함에 따라 절대값이 증가하는 방향으로 경향성을 지니며 분산성이 향상되어짐을 직·간접적으로 알 수 있었다.

입자의 접촉각을 위의 방법으로 측정하여 보면 점차 각도가 감소하며 이와 비례하는 표면 에너지 또한 감소한다. 따라서 총괄적인 일로서의 표면 에너지는 계면 활성제가 흡착됨에 따라 점차적으로 감소함을 알 수 있다. 따라서 접촉각이 감소함에 따라서 분산성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한 EO가 부가됨에 따라서도 이는 감소하며 HLB 값의 함수로 나타내어짐을 알 수 있었다.

결론적으로 분산성을 표면 에너지라는 일의 개념으로 분석함으로써 표면 개질 효과를 접촉각의 함수로 표현할 수 있었다.

참고 문헌

1. Donnet, J.B., Bansal, R.C., and Wang, M.J.: "Carbon Black Science and Technology", 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York(1993)
2. 장윤호 : *공업화학*, **10**, 제4권, 제1호(1993)
3. Parfitt, G. D.: "Dispersion of Powders in Liquids with Special Reference to pigments", Applied Science Publishers, London and New Jersey(1985)
4. Berg, J.C.: "Wettability", vol. 49, Marcel Dekker Inc., New York(1993)
5. R.S. Hansen and R.P. Craig, *J. Phys. Chem.*, **58**, 211(1954)