

고분자 흡착층과 안료의 분산 안정성

노 윤 찬 · 이 향 우

1. 서 론

안료의 분산, 응집이라고 하는 문제는 도료의 제조, 도장 시의 작업성 및 도장 후의 도막의 외관, 물성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 그러나 도료의 경우에 고분자가 공존하는 분산계에 대한 안료분산의 문제는 복잡하며 분산 안정화의 방법과 기구에 대하여 잘 알려져 있지 않는 상태이다.

고분자가 공존하는 계에서는 고전적인 이론에 의한 입자간의 정전기적 반발력에 의한 분산 안정효과만으로는 설명이 불가능한 경우가 많고, 다른 효과의 기여를 고려하지 않으면 안된다. 특히 비수분산계의 경우에는 전하에 의한 반발효과보다도 안료 표면에 형성된 고분자 흡착층의 입체장애 효과가 크다고 하는 의견이 최근에는 지배적이다. 또한 그와 같은 의견이 지배적으로 되면서 흡착층에 의한 분산안정 효과의 기구를 설명하는 이론의 전개도 활발해지고, 흡착층을 갖는 입자간의 반발 포텐셜 에너지를 구하기 위한 여러 가지의 이론식이 통계학적 또는 고분자용액론의 입장으로부터 도입되고 있다.

본 고에서는 고분자의 흡착을 간단히 설명하고 고분자의 흡착층에 의한 분산안정 효과의 이론과 실제를 연구 결과를 인용하여 소개하였다.

2. 고분자의 흡착

2.1 흡착량의 측정

고분자 고체표면에서의 흡착은 도료의 흡착성, 안료의 분산안정성, 전착도장 수지와 안료의 공진(供進)성, 접착

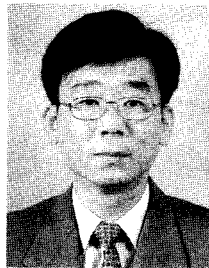
제의 집착성, FRP의 물성 등 고분자의 용존상태와 생체막연구 등의 중요한 연구과제로 될 수 있다. 고분자 용액으로부터 고체표면에서의 흡착은 저분자의 흡착과는 여러 가지로 다르다. 이는 흡착분자가 대단히 크고 유연하기 때문에 여러 가지의 형태가 고려된다.¹⁻⁷

흡착량의 측정은 적당한 농도의 고분자 용액에 안료를 분산시킨 후, 분말을 방지 혹은 원심분리 등으로 침전시켜 그 상층액의 고분자 농도를 측정하여 그 농도변화로부터 흡착량을 구하는 방법이 일반적으로 이용된다. 이 경우 고



노윤찬

1994 충북대학교 화학공학과 (공학박사)
1995~ 연세대학교 산업기술연구소
1997 (Ph.D)
1998~ 충청대학 화학공업과
현재 (전임강사)



이향우

1997 충북대학교 화학공학과 (공학박사)
1991~ LG화학기술원 선임연구원
1998
1998~ 충북대학교 화학공학과(강사)
현재

Polymer Adsorption Layer and Dispersion Stability of Pigment

충청대학 화학공업과(Yun-Chan Roh, Department of Chem. Eng., Chung Cheong College, 330 Wolgok-Ri, Kangnae-Myun, Cheongwon-Kun, Chung-Buk 363-890, Korea)

충북대학교 화학공학과(Hyang-Woo Lee, Department of Chem. Eng., Chungbuk Nat. University, Cheongju 361-763, Korea)

표 1. Characteristics of Polyamide Resin

Polyamide	M_w	M_w/M_n	Amine value	Viscosity (poise)	Specific viscosity(25 °C)
A	3000	4.14	93.1	8~11(150 °C)	0.97
B	1400	2.91	227.8	32~36(75 °C)	0.97
C	900	2.18	288.4	7~9(75 °C)	0.97
D	700	1.89	353.4	4(75 °C)	0.97
E	500	1.60	350.1	7(75 °C)	0.95

분자의 정량방법은 여러 가지가 있다. 예를 들면 상층액의 일정량을 채취하여 그 가열잔량을 측정하는 방법,^{8,9} 또는 용액의 점도나 탁도,¹⁰ 굴절률,¹¹ 비중¹² 등 용액의 특성 변화로부터 구하는 방법도 이용된다. 이들 측정법은 대부분의 고분자 정량에 이용될 수 있다는 이점이 있는 반면, 높은 측정 정밀도를 기대하는 것이 불가능하다는 결점이 있다.

고분자는 적정법으로 정밀도가 높은 흡착량을 측정하는 것이 가능하다. 즉 polyamide 수지의 흡착량을 중화 적정법으로 구하여 정밀도 높은 측정치를 얻는 방법,¹³ silicone의 흡착량을 레이저법으로 구하여 회박농도에서 정밀도가 높고 신속하게 측정하는 방법과^{14,15} 이외에 흡착에 따른 피흡착물의 중량변화를 직접 저울로 추적하는 방법도¹⁶ 고안되었다.

2.2 흡착층의 두께

흡착층의 두께는 안료 분산의 안정성에 영향을 미치는 가장 중요한 인자이다. 고분자 흡착층의 두께는 저분자처럼 간단히 구할 수 없다. 흡착량이 알려져 있어도 용매 중에서 넓게 흡착되거나 작은 코일로 흡착되며, 한점에서 흡착되거나 혹은 많은 흡착점에 의해 루프를 만들어 흡착하는 등 흡착형태에 의해 두께는 다르게 된다.

가장 간단히 두께를 구하는 방법은 고분자가 closely-packed layer를 형성한다고 하는 가정 하에서 흡착표면적을 안료표면적으로 나누는 방법이 있다. 가장 널리 이용되는 방법은 분산계의 점도측정으로부터 구하는 방법이다. 분산계의 점도측정으로부터 흡착층을 포함한 입자의 분체분율 ϕ 를 구하고 이로부터 입자의 체적을 뺀 흡착층의 체적을 구하고 이를 입자의 표면적으로 나누어 구하는 방법이다. 이 방법은 모든 분산계에서 Einstein의 점도식이 기본이 된다.

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5 \phi) \tag{1}$$

여기에서 η_0 는 입자가 없는 계의 점도, η 는 입자를 체적분율 ϕ 만큼 첨가한 분산계의 점도이다. Einstein의 식을 기본으로 발전된 많은 식이 제안되었으며^{17,18} 일반적으로 다음 식으로 표시 가능하다.

$$\eta = \eta_0(1 + A\phi + B\phi^2) \tag{2}$$

표 2. Adsorption Layer Thickness of Polyamide Resin Adsorbed on Ferric Oxide

Polyamide	Solvent	Conc. (g/dL)	Relative viscosity	Volumetric ratio(ϕ)	Thickness(A)	
					From ϕ	Guth-Gold
A		3	1.022	0.018	16	21
A		10	1.028	0.022	24	34
B		3	1.025	0.021	20	36
B		10	1.038	0.031	35	-
C	cyclo	3	1.025	0.021	20	-
C	hexanone	10	1.038	0.031	35	-
D		3	1.026	0.022	24	40
D		10	1.038	0.031	35	99
E		3	1.037	0.031	-	40
E		10	1.044	0.035	-	99

표 3. Characteristic of Alkyd Resin

Alkyd resin	M_n	M_w	$(S^2)^{1/2}$, Å	Fatty acid
1	2210	7380	27.3	lauric acid
2	1765	5290	21.5	linoleic acid
3	1988	7880	28.6	oleic acid

표 4. Characteristic of Fractional Precipitate by Sedimentation Analysis

Alkyd resin	Precipitate	Weight(%)	η (dL/g)	$M_w \times 10^3$
1	1	13.0	0.183	13.9
	2	13.7	0.167	12.8
	3	19.4	0.130	10.4
	4	21.6	0.125	10.0
	5	32.3	0.055	4.9
2	1	12.1	0.160	12.4
	2	13.5	0.153	11.8
	3	12.5	0.069	6.8
	4	26.8	0.061	5.4
	5	35.1	0.057	5.1
3	1	30.2	0.127	10.2
	2	20.1	0.109	8.9
	3	15.6	0.091	7.6
	4	15.4	0.049	4.5
	5	18.7	0.046	4.2

A, B는 주어진 분산계에 의해 결정되는 상수이다.

표 1에 사용한 polyamide 수지의 특성을 나타내었다. Polyamide 수지의 경우 사용한 산화철 입자가 구형이기 때문에 형상입자를 고려하여 도입한 Guth-Gold의¹⁹ 식을 이용하여 흡착량으로부터 구한 흡착층의 두께와 점도의 측정으로부터 구한 두께를 비교하여 표 2에 나타내었다.

Rothstein은²⁰ 회박농도에 대해서 도입한 Einstein식 대신에 보통 농도의 현탁액에 대하여 도입한 Gold의 식을 이용하여 alkyd 수지의 산화티탄 표면의 흡착층의 두께를 구하였다. 그림 1, 2에 나타난 것처럼 흡착층 두께는 분자량, 고유점도의 증가와 함께 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다. 사용한 alkyd 수지의 특성은 표 3, 4에 나타내었다. 물리적 흡착 때의 흡착층의 두께는 용액 중의 고분

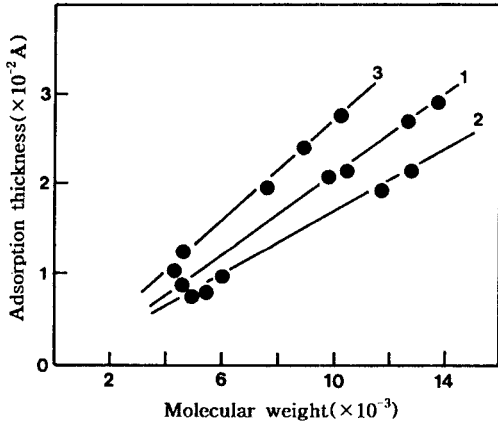


그림 1. The relationship between molecular weight and adsorption thickness of alkyd resin.

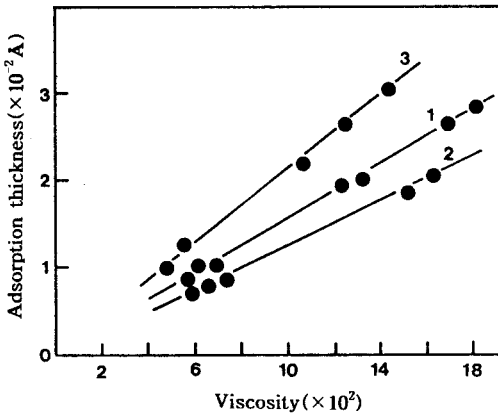


그림 2. The relationship between viscosity and adsorption thickness of alkyd resin.

자코일의 직경 정도이며 근사적으로 $M^{1/2}$ 에 비례한다.

Ohrn은²¹ 점도계의 모세관 직경에 의한 영향을 보정하여 다음 식을 이용하였다.

$$\eta_{sp}^*/c = \eta_{sp}/c + 4\delta(\eta_{sp}/c + 1/c)l/\gamma \quad (3)$$

여기에서 η_{sp}^*/c 는 외관의 환원점도, η_{sp}/c 는 진짜 환원점도, δ 는 흡착층의 두께, γ 는 모세관의 반경이다. (3)식으로부터 흡착층의 유체역학적인 두께를 구하는 것이 가능하다. 이처럼 구한 톨루엔 중의 polystyrene($M_w = 800,000$)의 두께를 농도에 대하여 도시하여 그림 3에 나타내었다.

표 5에 지금까지 보고된 흡착층의 두께 측정 예를 나타냈다.^{6,22} 대부분의 경우 분자코일과 같은 정도 혹은 그 이상의 크기처럼 된다. 이는 고분자는 일부에서 흡착하며, 대부분은 큰 루프가 되어 흡착한다고 하는 이론을 증

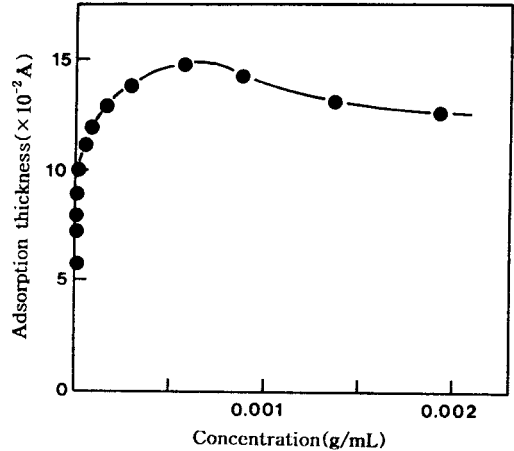


그림 3. The relationship between concentration and adsorption thickness of polystyrene($M_w = 8 \times 10^5$).

표 5. Thickness of Polymer Adsorption Layer

Polymer	$M_w \times 10^3$	Solvent	Conc. (mg/mL)	Thickness (Å)
polystyrene	800	toluene	<0.1	600
polystyrene	400	toluene	0.5	750
polystyrene	110	cyclohexane	1.0	200
polystyrene	76	cyclohexane	2.0	120
polyvinylacetate	880	toluene	0.1	4700
polyvinylacetate	76.5	benzene	0.1	160
polyvinylchloride	80	cyclohexanone	0.01	1840
polymethylmethacrylate	230	benzene	0.1	140

명한다. 점도의 측정으로부터 두께를 구하는 경우에 특히 주의하지 않으면 안되는 것은 이들의 두께는 유체역학적 두께(hydrodynamic thickness)이며, 고분자의 정적인 크기와의 관계는 명확치 않다는 것이다.

또한 Einstein의 점도식을 기초로 하는 점도식은 입자간의 상호작용이 없다고 고려되는 희박농도($\phi < 0.02$)에 대해서 도입한 것이며, 고농도 현탁액에는 적용하기 어렵다는 것을 주의하지 않으면 안된다.

3. 흡착층에 의한 분산안정화 효과

3.1 분산안정성 이론

분산안정성에 관한 기초 이론을 세운 사람은 Derjaguin와²³ Verwey이다.²⁴ 이 이론에서 분산의 안정성은 입자에 작용하는 Van der Waals 인력과 전기 이중층의 중첩에 의한 척력의 균형에 의해 결정된다는 것을 기본으로 하고 있다. 즉 입자간의 상호작용의 전 퍼텐셜 에너지 V_T 는 다음 식으로 표시된다.

$$V_T = V_A + V_R^{el} \quad (4)$$

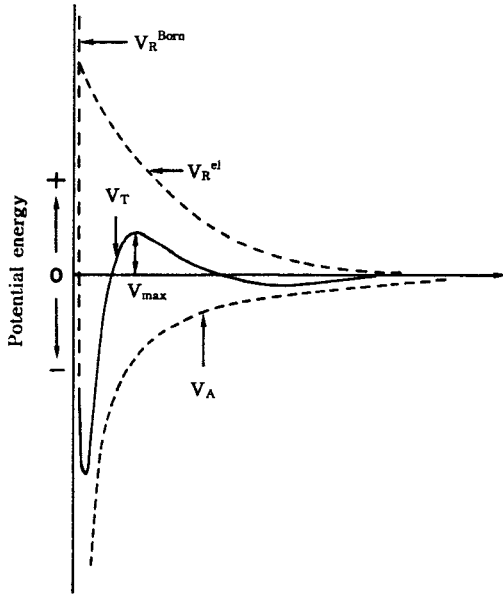


그림 4. Potential energy curve.

여기서 V_A 는 Van der Waals 인력에 의한 포텐셜 에너지, V_R^{el} 은 전기적 척력 포텐셜 에너지이다. 이들의 포텐셜 에너지는 입자간의 거리에 대하여 그림 4와 같은 곡선이 된다.

V_A 는 입자간의 거리가 짧아짐에 따라 급격히 증가하며 V_R^{el} 은 입자표면으로부터 멀어짐에 따라 천천히 감소한다. 아주 가까운 거리에 있어서 척력이 급격히 증대하며 이는 2개의 입자를 구성하는 원자의 전자구름에 의한 척력이기 때문에 Born척력이라 한다. 이들의 포텐셜 에너지를 합한 전 포텐셜 에너지 곡선이 극대치를 갖는 경우는 입자가 근접하여 접합하기 위해서는 이 포텐셜 에너지 장벽을 넘지 않으면 안된다. 즉 이 극대치의 높이 V_M 은 본질적으로는 입자가 응집하기 위한 활성화에너지이다. 입자가 장벽을 넘어 1차 포텐셜 에너지에 들어가기 위한 유일한 에너지원은 열에너지이다. 만약 장벽의 높이 V_{max} 가 열에너지보다 크면($V_{max} \gg kT$) 입자가 이 장벽을 가로질러 1차 극소로 이동하는 빈도는 대단히 적게 된다. 이러한 경우의 분산은 안정하게 된다.

1차 극소보다도 떨어진 곳에 2차 극소가 나타난다. 2차 극소는 입자가 큰 경우 나타나기 쉽다. 만약 깊이 $V_{2,max}$ 가 열에너지보다 크게 되면($V_{2,max} \gg kT$) 입자는 그 사이에 용매의 막을 파손하여 cluster상으로 응집한다. 2차 극소에서 응집한 입자는 가역적이라고 생각되며 교반에 의해 쉽게 재분산된다. 이러한 응집형태는 도료 등에서는 별로 문제가 되지 않는다. 이에 대하여 1차 극소에서 응집한 입자는 분산시키기 위해 대단히 큰 에너지($V_{min} + V_{max}$)가 필요하여 불가역적 응집이 되며 재분산은 쉽지

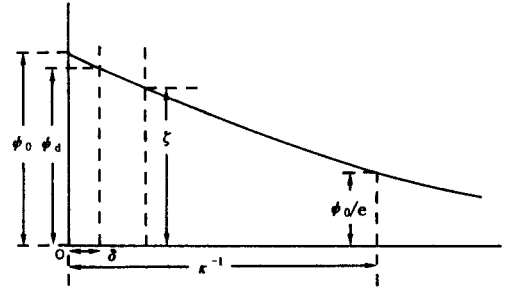


그림 5. The variation of potential energy by particle surface.

않다.

전 포텐셜 에너지 곡선의 형태로부터 분산안정화에는 2가지 방법이 고려된다. 하나는 장벽을 높이는 것이며 다른 하나는 입자끼리 Van der Waals 인력권 내에 접근하지 않게 하는 것이다. 전자는 전기 이중층의 중첩에 의한 반발력을 크게 하는 것이고 후자는 입체장에 효과에 의한 것이다. DLVO이론은 V_a 와 V_R^{el} 을 입자의 크기, 표면전위, 용매의 이온감도, 유전율, Hamaker상수 등의 계수로 구하여 (4)식으로부터 입자의 분산, 응집의 임계조건을 검토하였다.

3.1.1 전기 이중층의 상호작용에 의한 척력

척력의 포텐셜 에너지는 입자의 크기, 용매의 이온감도, 유전율, 전기 이중층의 두께에 의존하여 식 (5)로 주어진다.²⁴

$$V_R^{el} = \epsilon \gamma \phi_0 \frac{\exp[-\tau(S-2)]}{S} \quad (5)$$

여기서 $\tau = \kappa \gamma (\kappa^{-1} : \text{이중층 두께}, \gamma : \text{입자반경})$, $S = R/\gamma (R : \text{입자간의 중심거리})$, ϕ_0 는 표면전위이다.

낮은 유전율 매질 중에서 이온농도는 대단히 작기 때문에 전기 이중층 두께는 두껍게 되고 이 때문에 전위는 그림 5에 나타난 것처럼 완만하게 되어 $\phi_0 \approx \zeta$ 로 생각해도 좋다. 따라서

$$V_R^{el} = \epsilon \gamma \zeta \frac{\exp[-\tau(S-2)]}{S} \quad (6)$$

ϕ_0 를 측정하는 것은 곤란하기 때문에 일반적으로 식 (6)이 일차 근사식으로 이용된다. 특히 비수계에서는 κ^{-1} 이 크고 $\tau \rightarrow 0$ 이며 입자가 근접하는 경우에는 $S \rightarrow 0$ 되기 때문에 식 (6)은 식 (7)로 가능하다.^{25,26}

$$V_R^{el} = \frac{\epsilon \gamma^2 \zeta^2}{R} \quad (7)$$

3.1.2 Van der Waals 인력

2개의 입자가 근접할 때의 Van der Waals 인력에 대해서는 많은 연구에²⁵⁻²⁸ 의해 검토되었다. 입자간의 Van

표 6. Hamaker Constant

Material	Hamaker Constant A(ergs)
Calculated value	
alkyd resin	6.4×10^{-13}
urea-formaldehyde resin(UF)	7.8×10^{-13}
melamine-formaldehyde resin(UF)	7.5×10^{-13}
50% UF/butanol/xylene	6.2×10^{-13}
50% MF/butanol/xylene	5.4×10^{-13}
titanium oxide	1.1×10^{-12}
Reference value	
titanium oxide	1.3×10^{-13}
n-heptane	3.6×10^{-13}
stearic acid	4.7×10^{-13}
benzene	2.3×10^{-12}
polystyrene	3.1×10^{-12}
water	0.77×10^{-12}

der Waals 인력은 다음 식으로 표시된다.

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \frac{S^2 - 4}{S^2} \right] \quad (8)$$

여기서 A는 입자를 만드는 물질의 분극율에 의한 정수로 Hamaker 정수로 불린다.

입자간 거리가 대단히 짧게되는 경우는 작은 값 $H_0 (=R-2\gamma)$ 를 이용하면 V_A 의 근사치로 식 (9)가 얻어진다.

$$V_A = -\frac{A\gamma}{12H_0} \quad (9)$$

이는 진공 중에서 2개의 입자간의 상호작용이다.

용매 중에 존재하는 2개의 입자 사이의 상호작용에 대해서는 입자, 용매의 Hamaker 상수를 각각 A_{11} , A_{22} , 입자/용매 상호작용을 A_{12} 라 하면 A는

$$A = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \quad (10)$$

근사치로 $A_{12} = (A_{11}A_{22})^{1/2}$ 라 하면

$$A = [(A_{11})^{1/2} - (A_{22})^{1/2}]^2 \quad (11)$$

이 얻어진다. 이 값은 항상 (+)이며 모든 용매 중에서 항상 인력이 존재한다. 인력의 포텐셜 에너지 V_A 는 A의 값에 의해 결정되며 일반적으로 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ erg의 범위의 값이며 몇몇의 물질에 대하여 실험적 또는 이론적으로 구한 수지와 안료의 Hamaker 상수를 표 6에 표시하였다.

3.2 흡착층의 인력에 미치는 영향

식 (8) 혹은 (9)에 표시된 입자간 인력의 에너지는 입자표면에 흡착층이 존재하지 않는 경우에 대해서 적용되며

흡착층이 존재하면 V_A 는 그 영향을 받는다. Vold에²⁹ 따르면 Hamaker 정수가 A_{33} 인 어느 물질의 흡착층이 존재하는 경우의 구상입자간의 V_A 는 식 (12)로 표시된다.

$$V_A = -\frac{1}{12} \left[\left[(A_{22})^{1/2} - (A_{33})^{1/2} \right]^2 \left(\frac{\gamma + \delta}{H_0} \right) \right] + \left[(A_{33})^{1/2} - (A_{11})^{1/2} \right]^2 \left(\frac{\gamma}{H_0 + 2\delta} \right) + \frac{4\gamma \left[(A_{22})^{1/2} - (A_{33})^{1/2} \right] \left[(A_{33})^{1/2} - (A_{11})^{1/2} \right] (\gamma + \delta)}{(H_0 + \delta)(2\gamma + \delta)} \quad (12)$$

Crowl은²⁷ phthalocyanine blue에 alkyld 수지가 흡착한 경우에 대해서 Hamaker 정수를 A_{11} (안료) = 1.1×10^{-12} erg, A_{22} (용매) = 5×10^{-13} erg, A_{33} (흡착층) = 7×10^{-13} erg로서 V_A 의 변화를 구하여 흡착층이 존재하면 V_A 는 감소하여 그 두께가 커짐에 따라 V_A 는 감소되는 것을 확인하였다.

北原에³¹ 따르면 A_{11} , A_{22} , A_{33} 의 상대적 크기에 의해 V_A 가 흡착층의 존재에 의해 크게 되는 것도 있으며, 예를 들면 $C_{16}E_n$ (polyoxyethylene hexadecyl ether, n : 3, 6, 9, 25)을 유화제로서 anisol과 chlorobenzene의 o/w에밀전에서는 $A_{11} = 6 \times 10^{-13}$ erg, $A_{22} = 3.8 \times 10^{-13}$ erg, $A_{33} = 6.6 \sim 7.5 \times 10^{-13}$ erg로 V_A 는 크게 된다고 설명하였다.

3.3 흡착층의 전기적 척력에 미치는 영향

이온성 활성제 혹은 이온성 고분자가 흡착하면 전기 이중층의 전위 크기에 변화가 생기기 때문에 그 상호작용에 의해 척력(V_R^{el})의 영향을 받는 것은 당연하며 비이온성 물질의 흡착에 의해서도 V_R^{el} 은 변화한다.^{32,33}

비이온성 계면활성제로서 alkylpolyoxyethylene형 활성제가 (-)의 전하를 갖는 고체표면에 흡착한 경우의 전기 이중층의 변화를 그림 6에 나타내었다. (a)는 흡착하지 않은 경우의 전기 이중층이다. ψ_0 는 표면전위이며 일반적으로 ψ 가 ψ_0 의 $1/e$ 로 감소할 때까지의 거리를 전기 이중층의 두께라 한다. 이를 표시하는 양은 Debye length라고 하는 k^{-1} 이며 식 (13)으로 표시한다.

$$K = [(8\pi n^2 e^2) / (\epsilon k T)]^{1/2} \quad (13)$$

여기에서 ϵ 는 용매의 유전율, n 은 이온밀도, ν 는 이온수이다. 전기 이중층의 성질로 중요한 것은 ψ_0 와 k^{-1} 이다. 비수계 특히, 저유전율 매질 중에서는 n 은 대단히 작기 때문에 k^{-1} 은 대단히 크게 된다. 따라서 전위는 그림 5에서처럼 대단히 완만하게 되고 ψ_0 , ψ_s , ζ 의 차는 얼마 안되며 그 때문에 $\zeta = \psi_0$ 로 근사하게 된다. 두께 δ

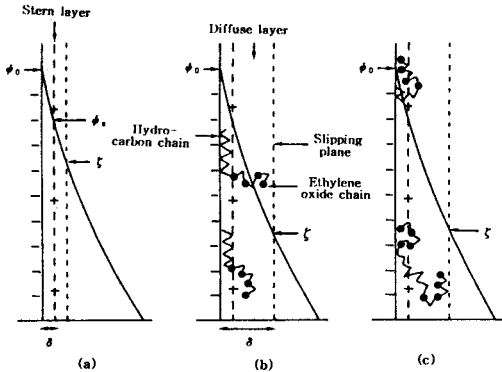


그림 6. The variation of electronic double layer in solid-liquid interface.

까지의 층은 고체표면에 강하게 흡착하며 이 층을 stern layer라 부르고 그 면에서의 전위를 stern potential ϕ_s 라 부른다. Stern layer로부터 전기 이중층의 끝 ϕ_0 가 ϕ_s/e 로 되기까지의 층을 Gouy layer 또는 확산 이중층이라 부른다. 이 면이 미끄럼 면이며 그 면에서의 전위를 zeta 전위 (ζ -potential)라 한다.

그림 6(b), (c)는 활성제가 흡착한 경우의 이중층의 변화를 나타낸다. (b)는 탄화수소 사슬에 흡착한 ethylene oxide chain의 경우를 나타내고, (c)는 alkyl chain에 흡착하지 않은 경우를 나타낸다. 만약 비이온성 활성제의 흡착 에너지가 stern층 중의 양이온보다도 크게 되면 양이온의 일부는 활성제 분자에 의해 치환되며³³ 미끄럼 면은 바깥쪽으로 이동하여 그 결과 ζ 전위는 저하한다. 따라서 전기적 척력 에너지도 저하하여 분산안정성은 저하하게 된다. 흡착층을 포함한 입자간 전기 이중층의 상호작용을 구하는 경우에는 입자 반경 γ 대신에 실제 입자 반경 $\gamma + \delta$ 을 사용함이 적당하며 또 V_R^{el} 을 구하는 경우에는 입자간 거리에 대해서도 흡착층 두께의 보정도 필요하다.

비이온성 분자의 흡착에 의해 계면전위의 변화에 가장 많이 사용되는 비이온활성제는 친유기로서 alkyl chain을 갖고 친수기로서 polyoxyethylene을 갖는 polyoxyethylene계 활성제이며 $C_nH_{2n+1}(CH_2CH_2O)_xOH = C_nE_x$ 처럼 표시할 수 있다.

Mathai³⁰은 요오드화 입자에 대한 $C_{10}E_6$ 과 $C_{12}E_6$ 의 흡착량과 전기영동속도와의 관계를 구하였다. 이 결과는 그림 7에 나타난 것처럼 영동속도는 흡착량과 대단히 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있다.

흡착량이 cmc에서 급격히 증가함은 cmc 이하의 저농도 영역에서는 흡착분자는 표면에 평평하게 흡착하며 cmc 근방에서는 표면에 대하여 수직으로 흡착하기 때문이다. 또한 영동속도가 cmc에서 급격히 저하하는 것은 cmc에서 흡착층의 두께가 흡착분자의 배향형태의 변화

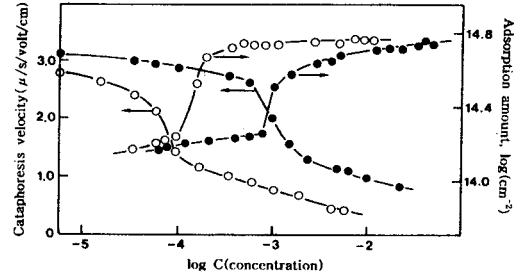


그림 7. The relationship between adsorption amount of nonionic surfactant and cataphoresis velocity of silver iodide. \circ : $C_{12}E_6$, \bullet : $C_{10}E_6$.

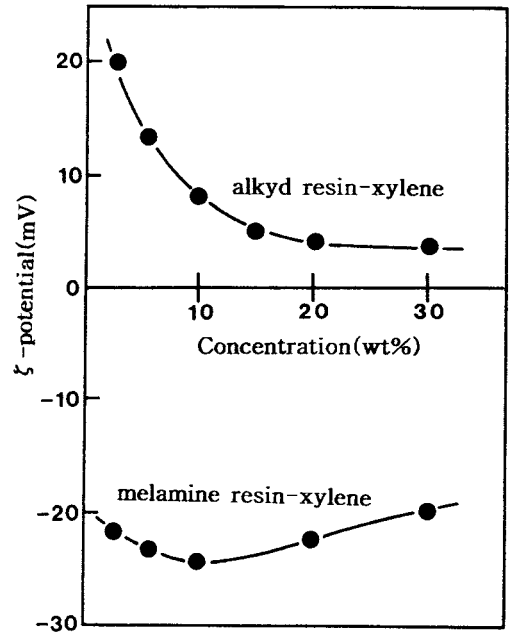


그림 8. ζ -potential of titanium oxide in alkyd resin, melamine resin-xylene solution.

에 의해 급격히 두꺼워지기 때문이다.

Minne³⁴는 벤젠을 용매로 하는 carbon black의 현탁액에 di-isopropylsalicylic acid의 Ca염 및 tetraisoammoniumpicrat를 분산제로 가한 분산제에 대하여 전기영동속도와 분산안정성을 측정하여 서로 강한 관계가 있음을 확인하였고 분산안정성은 비수계에 있어서도 전기 이중층의 존재에 의한 것임을 결론지었다.

Mackor³⁵ 등은 비수계에 있어서 carbon black의 분산성 흡착분자의 상호작용에 근거하여 입체장애 효과에 의한 것이라고 설명하였다.

그림 8은 알키드 수지 및 멜라민 수지의 xylene 용액 중에서 산화티탄의 ζ 전위-농도 곡선이며 알키드 수지 및 멜라민 수지에서는 반대부호의 전하를 부여한다.

표 7. Dispersion Stability of Titanium Oxide in Alkyd Resin-Xylene Solution

Titanium oxide	Alkyd resin conc.(g/L)					
	0	1	5	10	50	100
alumina surface treatment	1	1	4	4	4	4
silica-alumina surface treatment	1	1	3.5	3.5	3.5	3.5

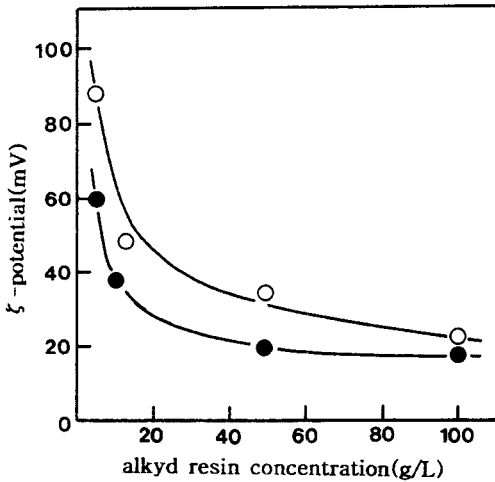


그림 9. ζ-potential of titanium oxide in alkyd resin-xylene solution.

Romo는³⁶ 멜라민 수지와 아미드유가 공존하는 xylene 용액 중에서의 산화티탄의 분산성이 전기적 척력이 무시되는 정도의 크기임에도 불구하고 안정한 것은 이들 고분자 흡착층의 반발력에 의한 것으로 Mackor가³⁵ 도입한 식으로부터 반발 포텐셜 에너지를 구하였다. 흡착분자간의 반발 에너지는 거의 40 kT 이며, 이는 DLVO이론에 의한 안정화 조건인 15 kT 보다도 크고 충분히 안정화하게 얻는 에너지임을 증명하였다.

Crowl은²⁷ 고분자가 흡착한 입자간의 전기 이중층의 상호작용과 흡착층 상호작용의 양효과를 비교 검토한 결과 흡착층 효과쪽이 분산안정성에 기여하는 것을 명확하게 했다.

표 7에 산화티탄의 분산안정성과 수지농도의 관계를 표시하고 그림 9에 ζ전위의 수지농도 의존성을 나타냈다. 어떤 경우에도 수지 농도 0의 경우에는 분산이 불량하며 수지농도 5 g/L 전후에서 급격히 안정성을 증대시킨다. 이 농도는 흡착층은 곡선의 거의 포화흡착에 도달한 경우이다. ζ전위는 수지농도의 증가와 함께 감소되며 분산안정성은 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 수지농도의 증대에 의한 분산안정성의 향상은 전기적 척력에 의한 것은 아니고 수지의 흡착에 의해 형성된 흡착층의 상호작용에 의한 것이라고 판단된다. Parfitt³⁷ 등에 의하면 Aerosol OT를 함유한 xylene 용액 중의 산화티탄의 분산안정성은 ζ전위와 일치하여 DLVO이론으로 설명이 가능

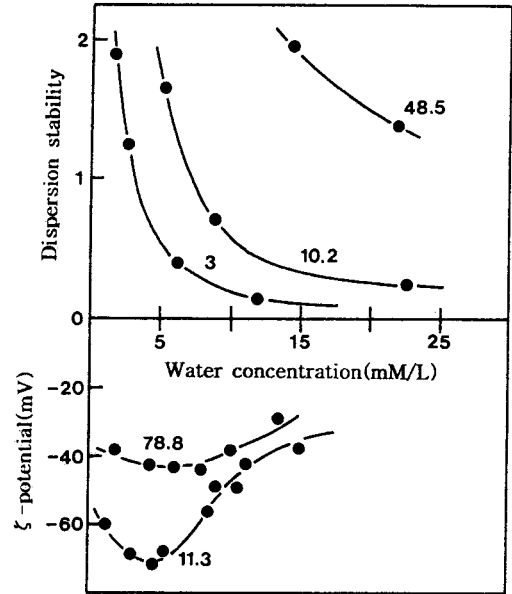


그림 10. ζ-potential and dispersion stability of carbon black in aerosol OT-n-heptane solution.

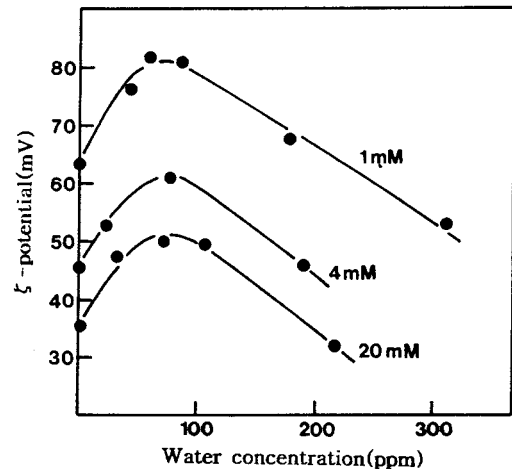


그림 11. ζ-potential of titanium oxide in aerosol OT-xylene solution.

하지만 Aerosol OT를 함유한 n-heptane 용액 중의 carbon black의 분산성은 DLVO이론으로는 설명할 수 없다. 또 흡착층의 입체장에 효과도 고려하기 어렵고 비수분산계에서는 DLVO이론을 재검토하여야 한다고 서술하였다. 이처럼 비수분산계에 있어서 분산안정성에 전기적 인자가 과연 어느정도 기여하는가, 흡착층의 전기적 성질에 어떻게 작용하는가 하는 것은 분산계에 따라 복잡한 문제이다.

약간의 불순물이 혼입되어도 전기 이중층의 구조가 변하여 ζ전위값을 변화시키며 때로는 부호까지 반대가 된

다. 특히 비수계에서는 불순물로서 수분의 영향이 크다. 미량의 수분이 이온으로 작용하거나 혹은 이온의 생성을 촉진하여 ζ 전위를 크게 변화시킨다.³⁸

Aerosol OT를 함유한 *n*-heptane 용액 중의 carbon black의 ζ 전위는 수분의 증가에 의해 그림 10처럼 변화하고 Aerosol OT를 함유한 xylene 용액 중의 산화티탄은 그림 11처럼 변화한다. Carbon black의 경우 수분의 변화에 따른 ζ 전위와 분산안정성의 변화는 그림 10에서처럼 거의 관계가 없지만 Aerosol OT의 첨가량이 증가함에 따라 수분의 영향은 작아지게 된다. 즉 Aerosol OT가 물에 의한 응집작용을 억제하는 것을 나타내며 그 작용은 전기적 작용에 의한 것이 아니다. 불순물로서 함유된 수분은 비수용매 중에서는 고-액 계면에 대해서 강한 계면활성을 나타내고 미량으로 전기화학적 성질과 계면화학적 성질을 크게 변화시키기 때문에 실험결과의 해석에는 충분한 주의를 기울일 필요가 있다.

4. 결 론

분산 안정성은 전기 이중층의 정전기적 척력과 흡착 분자간의 엔트로피 척력에 의해 발생한다는 DLVO이론이 지배적이었다. 그러나 고분자가 공존하는 계에서는 DLVO이론에 의한 입자간의 정전기적 반발력만으로 분산안정화 효과의 설명이 불가능한 경우가 많으며 이를 설명하기 위하여 고분자의 흡착층에 의한 전기적 척력 등의 입체장애 효과로 분산안정화 효과의 이론이 도입되고 있으며, 흡착층을 갖는 반발 포텐셜 에너지를 구하기 위한 여러 가지의 이론식이 통계학적 또는 고분자 용액론의 입장으로부터 도입되고 있다. 이처럼 고분자 흡착층에 의한 분산안정성은 안료의 분산, 응집 공정이 응용되는 식품공업, 제약공업, 도료공업, 폐수처리, 물의 청정화 등 여러 산업 분야에서 고분자의 다양한 흡착 형태에 따른 흡착량, 흡착층의 두께에 의한 분산안정 효과의 개선이 기대된다.

참 고 문 헌

1. J. J. Kipling, "Adsorption Solutions of Nonelectrolytes", Academic Press, New York, 1965.
2. F. Rowland and R. Bulas, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 46 (1965).

3. 今村, 表面, **4**, 333 (1966).
4. 中尾, 日本接着協會誌, **3**, 10 (1967).
5. 本村, 表面, **7**, 9 (1969).
6. 北原, 色村, 表面, **42**, 181 (1969).
7. 開田, 表面, **11**, 145 (1973).
8. F. Sonntag and E. Jenckel, *Kolloid-Z.*, **135**, 81 (1954).
9. C. A. Baker and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2352 (1956).
10. E. Jenckel and B. Rumbach, *Z. Elektrochem.*, **55**, 612 (1951).
11. S. J. Yeh and H. L. Frisch, *J. Polymer Sci.*, **27**, 149 (1958).
12. K. Nakanishi and M. Kurata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1523 (1960).
13. T. Sato, *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 1053 (1971).
14. T. Sato and T. Tanaka, *J. Polymer Sci., Polymer Letters Edition*, **5**, 947(1967).
15. T. Yoshida and T. Sato, *J. Paint Technology*, **39**, 194 (1967).
16. F. Patat and C. Schliebener, *Makromol. Chem.*, **44**, 643 (1961).
17. A. Doroszkowski and R. Lambourne, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 214 (1966).
18. D. J. Walbridge and J. A. Wates, *Dis. Faraday Soc.*, **42**, 294 (1966).
19. E. Guth and O. Gold, *Phys. Rev.*, **53**, 322 (1968).
20. E. C. Rothstein, *Official Digest, Dec.*, 1448 (1964).
21. O. E. Ohrn, *ArkiuKemi*, **12**, 397 (1958).
22. R. R. Stromberg, "Treatise on Adhesion and Adhesives", chapt. 3, M. Dekker, 1967.
23. B. Derjaguin and L. Landau, *Acta physicochim.*, **14**, 633 (1941).
24. E. G. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, 1948.
25. 蓮, 表面, (3)21, (4)36, (5)16, (6)40 (1964).
26. T. Sato, *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 1053 (1971).
27. V. T. Crowl, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **50**, 1023 (1967).
28. J. A. Kitchener and A. P. Prosser, *Proc. Royal Soc.*, **A242**, 403 (1957).
29. M. J. Vold, *J. Colloid Sci.*, **16**, 1 (1961).
30. K. G. Mathai and R. H. Ottewill, *Trans Faraday Soc.*, **62**, 750 (1966).
31. 北原, 色村, 表面, **39**, 465 (1966); **42**, 33 (1969); **46**, 443 (1973).
32. O. F. Devereux and P. L. deBryn, *J. Colloid Sci.*, **19**, 302 (1964).
33. A. P. Black and F. B. Birkner, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 626 (1966).
34. J. L. van der Minne and P. H. Hermaine, *J. Colloid Sci.*, **7**, 600 (1952).
35. E. L. Mackor, *J. Colloid Sci.*, **6**, 492 (1951).
36. L. A. Romo, *J. Phys. Chem.*, **67**, 386 (1963).
37. D. N. L. McGown and G. D. Parfitt, *J. Colloid Sci.*, **20**, 650 (1965).
38. 吉拓, 田里, 電化, **36**, 764 (1968).