

표면개질에 의한 인상흑연 분체의 분산특성 연구

김병곤 · 최상근 · 정현생 · 한상근 · 이재장*

한국지질자원연구원 자원활용연구부
*강원대학교 지구시스템공학과

Dispersion Characteristics of Natural Crystalline Graphite Powders by Surface Modification

Kim byoung gon, Choi sang keun, Chung hun seung,

Han sang keun and Lee jae jang*

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

*Kangwon National University

(2001년 4월 18일 받음, 2001년 7월 26일 최종수정본 받음)

초 록 천연흑연은 단위구조가 탄소육각망평면(炭素六角網平面)이 평행하게 배열된 층상으로 전기전도도 및 윤활성이 우수하나 소수성이 매우 강하며, 표면화학적 특성이 거의 없기 때문에 다른 물질과 흡착이 쉽게 일어나지 않아 분산이 매우 어려운 물질이다. 따라서 본 연구에서는 제타전위를 이용하여 흑연에 ABDM을 흡착시켜 표면특성을 소수성에서 친수성으로 변화시키고 수중 현탁액 중에서 흑연입자의 분산 메커니즘을 DLVO이론을 이용하여 설명하였다. 흑연의 제타전위가 22.5mV가 되도록 ABDM의 흡착량(20mg/g) 및 조건(pH 10에서 12시간 흡착)을 만족시키면 분산안정성($T_{1/2}$)이 44.5시간인 고분산성 흑연 현탁액을 제조할 수 있다.

Abstract The surface of natural graphite has not only good electrical conductivities and lubrication properties but also has strong hydrophobicity. There are no functional groups and chemical properties on it. It is difficult to join with any other ions and to disperse in aqueous system. In order to increase dispersion ability throughout modification of surface property, it is necessary to let graphite have some function on its surface by the adsorption of surfactant molecules. In this study, using zeta potential adsorbed surfactant molecules(ABDM) on graphite surface and its surface properties turn hydrophobic into hydrophilic. The dispersing mechanism of graphite particles in aqueous system has been explained using the DLVO theory. It is concluded that the high dispersible graphite suspension of which dispersing stability($T_{1/2}$) is 44.5 hours at pH 10 and 22.5mV zeta potential can be produced.

Key words: graphite, dispersion, adsorption, surface modification, zeta-potential

1. 서 론

자연계에 존재하는 유기물질이 오랜 기간동안 고온 고압 하에서 탄화작용을 받아 일정한 구조를 갖는 천연흑연이 생성된다. 흑연의 단위구조는 탄소육각망평면(炭素六角網平面)이 평행하게 배열된 층상구조로서 거시적인 관점에서 이들이 갖는 결정화정도(crystallinity)에 따라 천연산 인상흑연(crystalline graphite), 인조흑연(synthetic graphite) 및 토상흑연(amorphous graphite)으로 분류된다. 흑연미립자의 고분산화기술을 원천요소로 한 고기능성 흑연 재료에 대한 새로운 기술개발 분야는 흑연복합 불연성 및 고광택성 페인트 제조기술, 전자과 차폐 및 흡수용 도료 제조기술, 교질상흑연 제조기술, 교질흑연(colloidal graphite)을 이용한 브라운관용 도전성 도료 등과 부동, 내열, 고압, 내산화성의 특성을 갖는 고기능성 윤활유용 등으로 첨단 전자소재, 정밀화학, 군사용 등으로 용도가 고급화되어 가고 있다. 선행기술로는 고순도 정제와 인편상 초미립 분

체로의 가공이 우선적이며 또한 매질 내에서 균일한 분산성을 유지시켜 주기 위한 흑연표면의 친수화 표면개질에 의한 고분산화 향상 기술이 필요하다. 흑연의 분산성에 영향을 미치는 요소로는 입자의 크기, 형상 및 표면화학적 특성이다. 특히 표면화학적 특성은 흑연자체로는 거의 없는 상태이기 때문에 특이한 기능을 가진 물질을 흑연표면에 흡착시켜 이들로 하여금 흑연 표면이 특이한 기능성을 갖게 하여야 한다. 용액으로부터 계면활성제의 흡착은 부식, 코팅, 페인트의 광학적 특성, 콜로이드 물질의 분산 안정성, 고무, 윤활, 표면처리 등 다양한 분야에서 중요한 역할을 한다. 계면활성제에 의한 분산안정성은 분산기구가 매우 복잡하고 잘 규명되지 않아 분산 매질내의 입자들 사이의 반발력을 기초로 한 고전적 분산 안정이론으로는 설명되지 않는 경우가 많다.

20세기 중반에 계면활성제 흡착에 의한 분산안정성을 지배하는 인자들에 대한 연구가 시작되었고, 최근 계면활성제 흡착층의 역할이나 분산안정성 기구를 설명하기 위한 분산

입자들에 대한 계면활성제의 역할에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁾

본 연구에서는 천연산 인상흑연의 표면 특성을 변화시켜 분산매질과의 친화력을 증가시키기 위하여 흑연 미립자가 분산된 현탁액 중에서 alkyl benzyl dimethyl ammonium chloride (ABDM, Benzalkonium chloride) 을 흡착시키고 분산안정화 실험을 행하였다. 흡착한 ABDM의 량, 제타전위, CMC (critical micelle concentration) 농도 등이 침강 속도 (분산안정성)에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 또한 흑연입자표면의 계면활성제 흡착에 의한 분산, 응집 특성을 해석하고자 수용액 속에서 입자들의 표면전하량에 따른 전기적 반발력 및 인력에 대한 포텐셜 에너지를 DLVO (Derjaguin-Lindau-Verwey-Overbeek) 이론에 의거하여 구하였다.

2. 실험 방법

2.1 흑연현탁액제조

흑연 현탁액 제조에 사용한 시료는 건식 진공방법²⁾으로 제조한 초미립 흑연분체로 평균입자의 크기는 laser scattering 방법으로 분석한 결과 약 0.6 μ m 정도이었다.

5g의 흑연분체를 100ml 물에 분산시키고 24시간동안 교반시켜 pH가 안정된 1차 흑연현탁액을 제조하여 본 실험의 표준시료로 사용하였다. 제조한 1차 흑연 현탁액 (표준시료)과 물 100ml속에 첨가량을 알고 있는 ABDM을 녹인 용액을 서로 혼합하여 최종 흑연 현탁액을 제조하였다. 이 때 혼합 현탁액 속의 흑연입자의 pulp density는 2.5% (w/w) 이었고, 본 연구에 사용한 ABDM은 양이온 계면 활성제로 친수성이 매우 강한 원자단을 가지고 있으며, 일반식은 Fig. 1과 같다. 수용액은 중성으로, 산성, 알칼리 영역에서 더 안정하며 알코올, 아세톤, 아세트산에틸, 사염화탄소에는 용해되지만, 에테르에는 녹지 않는다.³⁾

이 식 가운데 R은 일반적으로 C₁₀~C₁₈의 긴 사슬상 알킬기이다. 본 실험에서는 n = 12인 것을 사용하였다.

2.2 실험 및 측정

혼합 현탁액의 pH를 염산과 NaOH 표준용액으로 조절하면서 흡착시켰으며, 흡착에 의해 표면이 개질 (친수화) 된 흑연입자의 분산안정성에 대하여 조사하였다.

본 연구에서 사용한 흡착질인 ABDM은 수용액에서 해리되어 알칼리 수용액 중에서 (-) 전하를 가지고 있는 흑연입자 표면에 알킬기를 가진 (+) 이온이 흡착하여 흑연입자 표면이 친수성이 된다. 따라서 흡착량 측정은 흡착전후의 용액 중에 남아 있는 ABDM의 알킬기를 가진 (+) 이온의 량

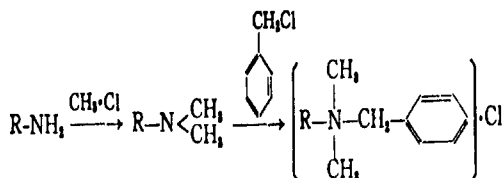


Fig. 1. Chemical structure of alkyl benzyl dimethyl ammonium chloride.

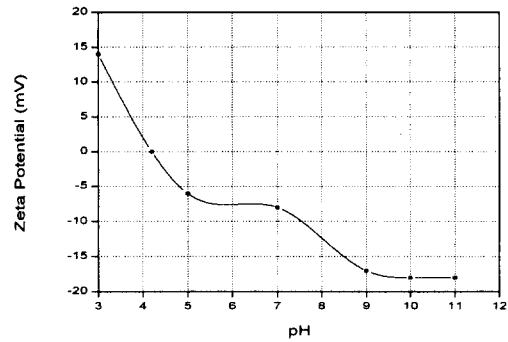


Fig. 2. Changes in zeta potential of graphite sample.

을 HClO₄를 첨가하여 알킬기를 가진 (+) 이온 + [ClO₄]⁻의 침전량으로 정량하여 구하였다. 제타전위는 제타분석기 (ELS-8000, 오즈카 전자, 일본)를 이용하여 측정하였다. 모든 측정은 26~27°C에서 수행하였고 ABDM의 CMC 농도는 수용액에서 0.5~10mg/ml 농도범위에서 CMC농도 측정기 (DRM 1021, 오즈카 전자, 일본)를 사용하였다. 흑연 현탁액의 분산 안정성은 침강법으로 결정하였다. ABDM으로 다양하게 흡착된 2.5% (w/w)농도의 흑연분산 현탁액을 2시간 동안 일정한 조건으로 엄격하게 교반하고, 500ml cylindric andreasen pipet tube에 담았다. 측정하기 전에 실린더 양 끝을 아래 위로 돌리면서 충분히 교반하였다. 안정성은 침강시간 T_{1/2}을 측정하여 결정하였다. T_{1/2}은 침전평면이 현탁액 높이의 중간으로 이동할 때까지의 필요한 시간으로 규정하였다.⁴⁾ 계면활성제 흡착에 의한 분산, 응집 특성을 해석하고자 수용액 속에서 흑연입자들의 표면전하량에 따른 전기적 반발력 및 인력에 대한 포텐셜 에너지를 제타전위를 이용, DLVO 이론에 의거하여 구하였다. 또한 흑연 입자의 계면활성제 흡착전후의 접촉각을 dynamic contact angle analyzer (CAHN, 미국)를 이용하여 조사하고 흡착 특성과 흑연입자 표면의 특성 변화를 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흑연 현탁액 특성과 Total potential Energy

제조한 흑연 1차 현탁액의 pH는 거의 흑연의 등전점 (isoelectric point)에 가까운 약 4.5이었다. 낮은 pH에서 흑연표면 전하는 (+), 높은 pH에서는 (-) 전하를 가지며, Fig. 2에서 보여준 바와 같이 등전점이 0이 될 때의 pH는 약 4.22로 제타전위를 측정된 결과이다.

수중현탁액 속에서 입자들의 표면전하량에 따른 전기적 반발 에너지는 식 (1)로 계산할 수 있다.⁵⁾

$$E_R = \frac{\epsilon \gamma^2}{2} \ln \{ 1 + \exp(-\kappa H) \} \tag{1}$$

ϵ : medium의 유전상수, γ : 입자의 반지름,
 κ : Debye-Hueckel reciprocal length parameter
 H : 두입자간의 가장 짧은 거리

계산에서 $\kappa^{-1} = 10^{-6}$ cm은 aqueous surfactant solution

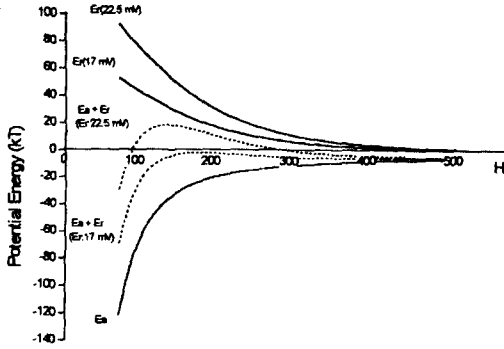


Fig. 3. Potential energies between graphite particles.

10^{-2} mole/ liter를 사용한 것이다.⁶⁾ 유전상수 ϵ 는 $\epsilon_r \epsilon_0$ 의 결과로 표현되는데, ϵ_r 는 항상 크기가 없는 유전상수 (relative dielectric constant)로 물 25°C에서 78.3이다. ϵ_0 는 자유공간 투과율 (permittivity of free space)로 1.11×10^{-12} CV⁻¹Cm⁻¹과 $\gamma = 0.3 \times 10^{-6}$ m의 값을 갖는다. 입자들 사이의 거리가 아주 작을 때 ($H \rightarrow 0$) 입자들 사이의 반데르 바알스 인력에 대한 potential energy는 식 (2)로 계산하였다.

$$VA = \frac{Ar}{12H} \quad (2)$$

A는 Hamaker 상수, 물 속에서 흑연의 A 값은 5.0×10^{-13} (erg)이다.⁷⁾

본 연구에서 적용하고 있는 DLVO이론에 따르면 15kT의 energy barrier는 아주 안정한 분산 계를 만드는데 충분하다고 보고되어 있다.⁸⁾ 흑연입자 분산 현탁액 중에서 pH10일때 ABDM의 흑연입자 표면 흡착 전후에 대한 흑연입자의 포텐셜에너지 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 ABDM이 흡착되지 않은 흑연입자의 제타 전위는 17mV로, 포텐셜 에너지는 -kT값을 가져 흑연 입자간의 응집이 쉽게 일어남을 예측할 수 있다. 그러나 ABDM이 흡착되어 제타 포텐셜 값이 약 22.5mV 일 때의 포텐셜 에너지는 약 20kT로 DLVO이론에서 제시한 분산 안정 시스템을 만드는데 충분한 15kT의 energy barrier와 비교하여 볼 때, 흑연입자의 분산안정성을 이룰 수 있는 제타전위 값은 약 22.5mV 이상임을 알 수 있다.

3.2 ABDM흡착에 의한 흑연입자의 Zeta 전위 변화

Fig. 4는 서로 다른 pH에서 ABDM이 흡착된 흑연입자의 제타전위 변화를 보여준다. pH 6, 8, 10 모두에서 ABDM이 흡착되기 전의 흑연현탁액 내에서 표면전위는 음(-) 전하를 띤다. 흡착된 양이 증가하므로 서로 비슷한 등전점을 지나면서 표면전위는 빠르게 음(-)에서 양(+)으로 올라가는데, 이것은 계면활성제 현탁액 중에서 ABDM micelle의 표면이 (+)로 대전되어 제타전위가 (+)를 나타냄을 의미한다. 표면전위는 pH 8, 10에서의 경우 흡착량 20mg/g을 지나면서 평형에 도달함을 보인다. 즉 (-)로 대전된 흑연입자 표면위에 pH가 증가할수록 쉽게 흡착됨을 알 수 있다. ABDM 분자들이 1차적으로 흡착하여 흑연입자 표면을 소수화 (hydrophobic) 시키기 때문

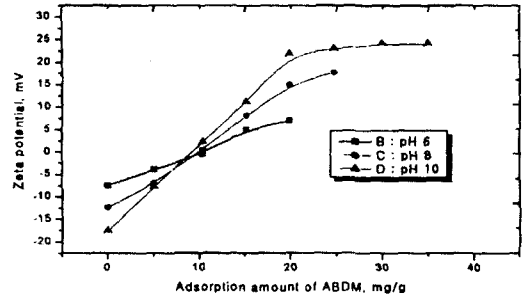


Fig. 4. Changes in zeta potential of graphite as a function of adsorbed amount of ABDM at various suspensions pHs.

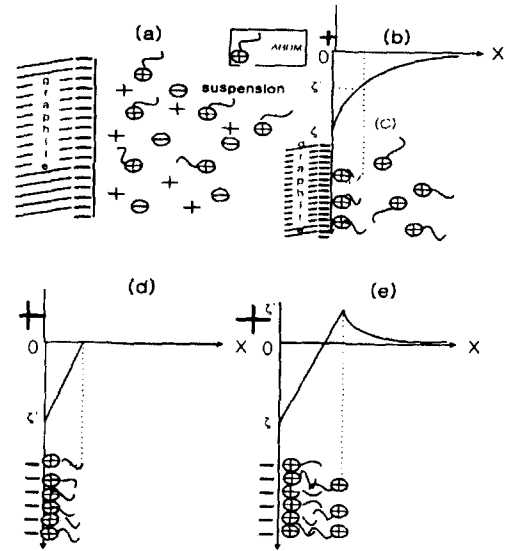


Fig. 5. Changes of bilayer charges on graphite surface by adsorbed ABDM ions.

에 ABDM 2차 layer는 흡착량 약 10mg/g부터 수용액 쪽으로 유도되어 tail group과 흡착한다. ABDM 분자위에 ABDM흡착은 고체표면 위의 ABDM 이중층 (bilayer)이 형성되기 시작할 때 부터 일어나기 시작한다. 즉 ABDM의 2차적인 흡착의 결과로 ABDM micelle이 형성되어 전위 값이 포화 될 때까지 증가하는 영역에서는 전위값이 크게 변화했으나 평형에 도달 (흡착량 약 20mg/g) 한 뒤에는 안정화 되었다. 계면에서 멀리 형성된 이중층의 전위는 전차 감소하여 $\chi=0$ 의 값에 접근하게 된다. 이를 DLVO이론을 이용하여 설명하면 마이너스 전위를 가진 흑연입자가 들어있는 현탁액에 양이온인 ABDM을 첨가하면 (Fig. 5(a)) 해리된 양이온은 본래의 흡착성과 약한 전기력에 의하여 Fig. 5(b)와 같은 흡착을 한다. 이 때 흡착한 ABDM이 만든 층을 합친 바깥쪽 전위는 흡착전의 ζ 로부터 직선적으로 ζ' 까지 감소한다. 제타전위는 계면의 전위 즉, $\chi=0$ 에서의 전위이므로 이중층내의 전위는 대이온 분포에 대응하여 χ 가 증가함에 따라 처음에는 급히 내려가고 차츰 완만해진다. 이를 식으로 나타내면

$$\psi = \zeta e^{kx} \quad (3)$$

인데, $\chi=0$ 에서 $\zeta=\zeta_0$ 를 나타낸다.⁹⁾

바깥쪽 용액 안에는 뒷식의 ψ 전위가 생기고.(Fig. 5(c)) ABDM 농도를 증가시키면 흡착도 증가되면서 ζ 는 더욱 감소되어 끝내는 $\zeta=0$ 이 된다.(Fig. 5(d)) 더욱 더 농도를 증가시키면, 이중흡착이 일어나 ζ 의 부호는 역전되어 (+)로 된다. Fig. 5(e)의 ζ 는 그림과 같이 (+)축으로부터 x축에 접근한다. 이와 같이 ABDM은 자기와 반대 부호인 흑연입자 표면에 흡착되어 그의 제타 (ζ) 전위의 절대값을 작게 해 갈 뿐만 아니라, 제타를 지나 부호를 (+)로 역전시킨다. 즉 ABDM 분자들이 흡착하므로서 흑연입자 표면이 상대 이온으로 점차적인 교체가 일어났음을 알 수 있다.

3.3 분산안정에 대한 ABDM의 흡착량 및 제타전위의 영향
부유물질끼리 또는 부유물질과 필터 등의 표면에서의 전기적 흡인력과 반발력의 기준으로 사용되는 제타전위의 크기 값은 수 mV이다. 입자의 제타전위의 값이 클 때 (20mV 이상)의 입자 사이의 전기적 반발력은 Van der Waals 힘보다 크므로 서로 반발하여 응집현상은 없고 콜로이드 입자가 액체에 각각 부유하게 된다. 콜로이드 입자의 제타전위 값이 작을 때는 입자의 브라운 운동에 의해 불규칙하게 움직이면서 서로 충돌하면 전기적 반발력보다 Van der Waals 힘이 크므로 두 입자가 붙어 하나의 큰 입자로 응집된다.

흑연입자의 분산안정성은 Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8에서 보는 바와 같이 ABDM이 0에서 10 mg/g으로 흡착량이 증가하면서 흑연입자 표면 소수화 및 chain들간의 가교 형성에 의해서 급격히 감소하여 침강속도가 빨라지지만 흡착량 10mg/g 이상 CMC 농도부근 부터 급격히 증가하여 침강속도가 점점 느려지는 것을 알 수 있다. 흡착량 10mg/g 부근은 제타전위 값이 0이 되는 point of zero charge (PZC) 지점이며, 이보다 더 진한 농도의 수용액에서 양이온 ABDM의 포화 흡착에 의한 입자표면 개질에 의하여 분산안정성은 유지된다. ABDM분자의 흡착층이 잘 발달되어 형성될 때 흑연의 분산은 아주 안정한데 이는 서로 반발하여 분리될려고 하는 disjoining pressure 성질 때문이다. 흑연 입자표면의 소수성 부분은 아주 커서 어떠한 관능기도 가지지 않는 부분이 대부분으로 이들 입자들은 서로 움직이면서 침강하는 과정에서 다른 입자들과 응집점착(coagulation contact)을 한다. 표면 형상적 특성과 전하분포의 불

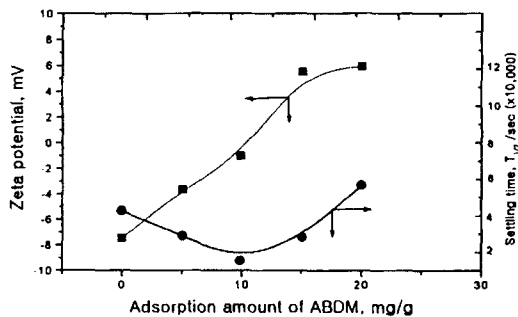


Fig. 6. Changes in zeta potential and dispersion stability of aqueous graphite suspensions with ABDM at pH6.

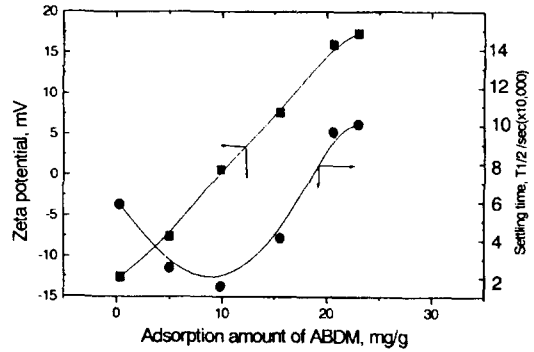


Fig. 7. Changes in zeta potential and dispersion stability of aqueous graphite suspensions with ABDM at pH8.

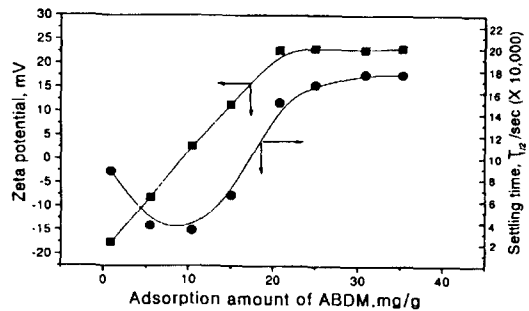


Fig. 8. Changes in zeta potential and dispersion stability of aqueous graphite suspensions with ABDM at pH10.

균일성은 소수성 부분을 통한 응집점착을 촉발하므로 분산안정성이 저하되는데, 이를 CMC농도 이상의 수용액에서 ABDM을 흡착시켜 표면전하의 성질을 조절하여 줌으로써 분산안정성은 증가하게 된다.

흑연현탁액의 침강시간과 서로 다른 pH영역에서 ABDM 농도의 역할에 대한 제타전위를 나타낸 이들 그림에서 ABDM 흡착층이 없는 흑연입자는 제타전위가 그리 크지 않기 때문에 분산성 안정성이 불안하지만 본 연구에서 분산안정성 시험의 기준으로 삼고 있는 test tube의 1/2 지점까지 내려오는 시간 ($T_{1/2}/\text{sec}$)은 pH 10의 경우 약 25 시간, pH 8의 경우 약 16.6시간, pH 6의 경우 11.6정도가 소요되었다. 그러나 흡착된 ABDM 흡착량이 약간 증가하면 현탁액의 분산안정성은 모든 pH 영역에서 흡착량이 약 10mg/g될 때까지 빠르게 떨어진다. 불안정한 영역은 흡착량이 약 15mg/g이 될 때까지로 볼 수 있으며, 모든 경우의 낮은 흡착량 영역범위에서 표면특성을 변화시키기 때문에 ABDM흡착에 의한 불안정을 나타낸다. 즉, 흑연입자 표면은 친수성 (hydrophilic)에서 소수성 (hydrophobic)으로 변한다. 입자의 표면특성 변화에 의해서, 갑자기 증가하는 입자들 사이의 소수화 상호작용과 현탁액의 안정은 고/액 계면에서 계면활성제의 제2층(second layer)에 의하여 다시 친수성으로 될 때까지 빠르게 감소함을 보여준다. 이후 분산안정성은 급격히 증가하기 시작한다. 입자 표면이 다시 친수성으로 될 때 흑연현탁액의 안정성은 보다 높은 제타전위 때문에 pH 8, 10 현탁액에서 급격하게 증가함을

보여 준다. pH 8, 10에서 흡착량 20mg/g이 되어 제타전위 값이 15, 22.5일 경우 $T_{1/2}/\text{sec}$ 은 pH 8에서는 약 27.7시간, pH 10에서는 약 44.5시간을 나타낸다. 그러나 pH 6 현탁액에서는 갑작스런 분산 안정성의 변화는 보이지 않는데 이는 제타전위가 다른 pH 영역의 현탁액과 비교할 때 작기 때문이다. 이것은 높은 흡착량 영역에서 제타전위가 흑연현탁액의 분산 안정성에 매우 중요한 역할을 하고, 서로 비슷한 경향을 보이는 pH 8과 10에서 안정성의 변화가 있음을 나타낸다. 낮은 흡착량 영역에서는 불안정한 흑연현탁액 입자들 사이의 소수화 상호 작용과 빠른 침강시간을 눈에 띄게 보여준다. pH 6은 등은 흡착량 범위까지도 불안정성이 계속되는 것으로 보이고, pH 8, 10 모두에서는 흡착량 15mg/g부터 안정성은 급격히 증가하고, 이후부터 제2차 층 혹은 admicelle 흡착층이 형성되기 시작하는 것으로 생각된다.

3.4 흑연입자표면 위에 흡착하는 ABDM의 분자배치 가상모델

지금까지의 실험결과를 바탕으로 Fig. 9에 흑연입자표면 위에 흡착하는 ABDM의 분자배치 가상모델 나타내었다.

흑연입자 표면 위에 ABDM의 흡착을 3영역으로 나누어 생각 할 수 있다. 제 1영역은 가장 낮은 농도에서 흑연입자 표면 위에 흡착하는 ABDM은 개별적으로 하나하나가 정전기적 인력에 의한 것인데, 이때는 흑연입자 표면이 소수화 되어 분산안정성이 떨어지는 시기이며, 제 1영역 보다 높은 농도인 제 2영역의 초기 농도 (I)에서는 1차 흡착된 ABDM 간의 가교 역할로 응집이 일어나 분산안정성이 떨어지나, 이후 농도를 더욱 높이면 용액중의 ABDM chain 상호간의 steric 작용에 의한 2차 흡착 (II) 이 일어난다. 제 3영역은 2차 흡착이 완료된 흑연입자 표면은 ABDM 이중층이 형성하게 되고, 이에 따라 제타 전위가 변하여 분산안정성을 이루게 된다. 보다 높은 농도에서 ABDM chain들 사이에 상호작용이 일어나면, 흡착은 가파르게 일어나기 시작한다. 이때부터 분산안정성은 현저하게 증가하기 시작한다. ABDM의 CMC이상에서 흡착은 서로 각각 상호 침투하는 소수성 chain들과 함께 이중층에 도달하게 되어 흑연

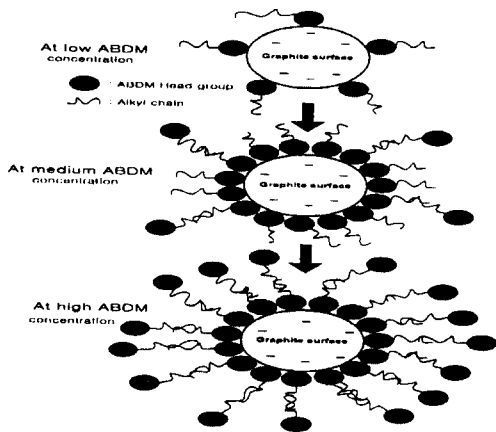


Fig. 9. Proposed orientation model for the adsorption of ABDM on graphite surface, showing the conformation of surfactant.

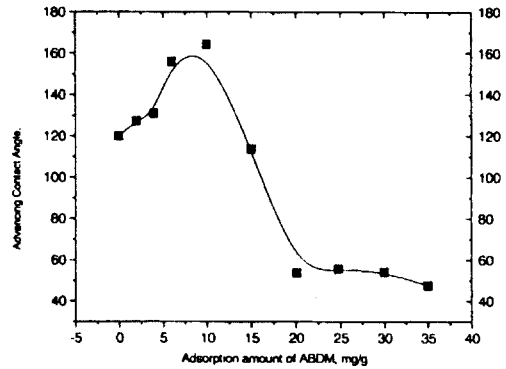


Fig. 10. Contact angle vs various adsorbed amount of ABDM.

입자 표면이 친수성으로 바뀌게 되는데 이렇게 되면 분산안정성은 증가되어 계속 유지된다고 생각 할 수 있다.

3.5 ABDM이 흡착된 흑연 분체의 Wettability (contact angle)

흑연분체 표면에 흡착한 ABDM 량에 대한 접촉각을 Double-sided tape방법¹⁰⁾을 사용하여 측정한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 ABDM 흡착이 전혀 없는 초미립 흑연 분체의 접촉각은 약 120° 이었으나 흡착량이 조금씩 증가 할 경우 접촉각도 증가한다. 흑연입자 표면 위에 흡착하는 ABDM의 분자배치 가상모델 구조 (Fig. 9) 에서 예측한 바와 같이 낮은 흡착량 영역에서는 불안정한 흑연현탁액 입자들 사이의 소수화 상호 작용으로 접촉각은 증가하기 시작하기 시작하는데, 흡착량이 증가하여 약 10mg/g될 때까지 접촉각은 급격하게 증가한다. 이는 흑연입자 표면이 소수화 되어 분산안정성이 떨어지는 앞의 실험 결과와도 일치하는 결과이다. 흡착량 10mg/g을 지나면서 접촉각은 급격히 감소하는데 흡착량 15mg/g 이후부터 제2차 층 혹은 admicelle 흡착층이 형성되기 시작하는 것으로 생각된다. 앞에서도 언급한 바와 같이 이때는 ABDM chain들 사이에 상호작용이 일어나서 흡착이 빠르게 일어나 접촉각이 현저하게 작아지기 시작한다. pH 10에서 ABDM CMC 농도부근에서 흡착한 양이 약 20mg/g 정도인데 이 부근에서의 흡착은 서로 각각 상호 침투하는 소수성 chain들과 함께 이중층에 도달하게 되어 흑연입자 표면이 친수성으로 바뀌게 되고 분산안정성은 계속 유지된다고 언급한 앞의 결과와 비교하여 보면 그림에서 보는 바와 같이 접촉각 역시 ABDM CMC 농도부근에서 흡착한 량(약 20mg/g)부터 접촉각은 매우 낮아져 wettability가 향상 안정화되었음을 알 수 있다. 이상의 결과는 흑연입자 표면 위에 흡착하는 ABDM의 분자배치 가상모델 구조 및 제타전위, 분산안정성 등에 대해 실험한 앞의 결과와 일치하는 것임을 알 수 있다.

4. 결 론

소수성이 매우 강하며, 표면화학적 특성이 거의 없기 때문에 다른 물질과 표면흡착이 쉽게 일어나지 않아 분산이 매우 어려운 천연산 인상흑연을 표면개질을 통하여 고분산

화 시키고자 제타전위를 이용하여 흑연표면에 ABDM을 흡착시켜 표면특성을 소수성에서 친수성으로 변화시켜 분산특성을 조사하고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) ABDM이 흡착되지 않은 흑연입자의 제타전위는 17mV로, 포텐셜 에너지는 $-kT$ 값을 가져 흑연 입자간의 응집이 쉽게 일어나지만, ABDM이 흡착되면 제타 포텐셜 값이 약 22.5mV 일 때의 포텐셜 에너지는 약 $20kT$ 로 DLVO이론에서 제시한 분산안정 시스템을 만드는데 충분한 15kT의 energy barrier와 비교하여 볼 때, 흑연입자의 분산안정성을 이룰 수 있는 제타전위 값은 약 22.5mV 이상임을 알 수 있다.

2) 흑연 입자 표면 위의 ABDM흡착 형태는 두 단계로 진행되는데, 각 단계에 따라 소수화로 진행되다가 친수화로 변한다. 첫 번째 단계는 흡착 초기 흑연 입자 표면과 ABDM의 표면전위 특성차이에 의한 1차 흡착으로 표면 소수성이 더욱 증가하고, 두 번째 단계는 1차 흡착된 ABDM 과 용액중의 ABDM chain 상호간의 steric 작용에 의한 2차 흡착인데 2차 흡착이 완료된 흑연입자 표면은 ABDM 이중층을 형성하게 되고, 이에 따라 흑연의 표면전위 특성을 변화되어 높은 분산 안정성을 유지할 수 있다.

3) 분산안정성($T_{1/2}$)은 제타전위 22.5 mV, pH 10에서 44.5시간으로 고분산성 흑연 현탁액을 제조할 수 있었다.

참고 문헌

1. K. Ogino and M. Abe, "Mixed Surfactant System" Surfactant Science series, Vol 46, Marcel Dekker, Inc. (1990).
2. B.G. Kim, S. K. Choi, H. S. Chung and J. J. Lee, The Korean Institute of Mineral and Energy Resources Engineers, 35, p. 453-458 (1998).
3. 堀口博, "新界面活性劑", 世和, p. 452-504 (1994).
4. N. Moriyama, Colloid and Polymer Sci., 254, 726-735 (1976).
5. M.G. Song, "The Dispersion Stability of Precipitated Calcium Carbonate Particles with Adsorbed APG Layers", p. 31 (1997).
6. T. Sato and K. Shigeru, J. Colloid and Interface Sci., 152 (2), (1992).
7. F.M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., 56, 40 (1964).
8. S. Tatsuo and R. Ruch, "Stabilization of colloidal dispersions by Polymer adsorption", Surfactant Science series, Vol 9, Marcel Decker, Inc, p. 41-44 (1982).
9. R. J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science", Academic Press Inc. LTD., London (1981).
10. Domingue J., "The Relationship of Wettability to Absorbency Cahn Instrument", (1989).