

Steric Stabilization 에 의한 석유분산매 자성유체의 제조

신학기·장현명*·김태옥**

경남전문대학 화공과

*포항공과대학 재료공학과

**부산대학교 무기재료공학과

(1990년 4월 3일 접수)

Preparation of Kerosine-Based Magnetic Ferrofluid by Steric Stabilization

H.G. Shin, H.M. Jang* and T.O. Kim**

Dept. of Chemical Industry, Kyungnam Junior College

*Dept. of Materials Science and Engineering POSTECH

**Dept. of Inorganic Materials, Pusan National Univ.

(Received April 3, 1990)

요 약

60°C에서 Fe²⁺와 Fe³⁺ 혼합용액에 알칼리를 가하여 강자성 유체용으로 사용되는 미세한 magnetite 분말을 합성하였다. 합성된 시료에서의 Fe²⁺/Fe³⁺의 몰비, 상 동정, 보자력($M_H C$) 및 포화자화(σ_{max}) 등의 물리-화학적 특성들을 검토하여 합성의 최적 조건을 도출하였다.

엔트로피 안정화(steric stabilization)을 이용하여 미립자 콜로이드를 분산할 때 매우 중요한 작용을 하는 안정화 단위(stabilizing moieties)의 계면 농도를 증대시키기 위하여 "완충작용기(buffer group)"라는 개념에 바탕을 둔 새로운 균일 분산의 구상을 본 연구를 통해 제안하였다. 그리고 이러한 개념을 본 연구의 대상인 비수용매 강자성유체의 제조에 적절히 이용하였으며, 이때 분산제로서는 Tween과 Span을 사용하였다.

본 연구에서 수행한 비수용매 강자성유체의 제조에서 Tween(polyoxyethylene sorbitan oleate)은 고정화 작용기(anchor group)를 제공할 수 있는 주 안정화제(primary stabilizer)임을 알 수 있었고, Span(sorbitan oleate)은 완충작용기의 역할을 수행함으로써 magnetite 미립자 계면에서의 안정화 단위의 계면 농도상승을 가져오게 하는 부 안정화(secondary stabilizer)로 분류하였다. Tween과 Span의 여러 투여량에 대한 비수용매 강자성유체의 분산율의 검토한 결과는 상술한 완충작용기라는 개념에 바탕을 둔 본 구상을 잘 뒷받침하고 있음이 검증되었으며 magnetite 20g에 대해 Tween 8g, Span 12g 일 때 최대의 분산율을 보여주었다.

ABSTRACT

Ultrafine magnetite powder for the ferromagnetic fluid was prepared by an addition of alkaline solution to the solution containing Fe²⁺ and Fe³⁺ ions at 60°C. The optimum condition of the magnetite synthesis was delineated by examining such various physico-chemical properties as Fe²⁺/Fe³⁺ ratio in the powder, phase

characteristics, $M_H C$ and σ_{max} .

A new scheme for the steric stabilization of colloidal dispersion was proposed using the concept of the buffer group action for the increased interfacial density of the stabilizing moieties at colloid particle/dispersion medium interface. The proposed concept was successfully applied to the preparation of the kinetically stable kerosine-based ferrofluid using Tween and Span as dispersants.

In the dispersion of magnetite particles in a kerosine, Tween (polyoxyethylene sorbitan oleate) acts as a primary stabilizer which provides an anchor group, whereas Span (sorbitan oleate) can be classified as a secondary stabilizer which adsorbs on the surface of magnetite particle through the action of the buffer group. Dispersion studies using various quantities of Tween and Span supported the concept of the buffer group action for increased dispersion characteristics of the kerosine based ferromagnetic fluid

1. 서 론

일반적으로 강자성 미립자는 미립자간에 존재하는 강한 자기적 인력으로 인하여 안정한 분산이 매우 어렵다. 따라서 안정한 분산을 유도하는 조건을 도출하는 것이 강자성 유체를 제조하는 데 있어 관건이 되는 요소이다. 강자성 미립자가 Brown 운동에 의하여 서로 접근할 때 입자간의 작용력은 수용매에서는 London-van der Waals 인력, 자기적 인력과 전기 이중층 반발력이 주로 존재하며 유진상수가 작은 비수용성 용매에서는 자기적 인력과 엔트로피 반발력 (steric repulsion)이 존재한다. 비수용성 분산매에서 엔트로피 안정화 (steric stabilization) 효과를 얻기 위해서는 용매에 잘 용해하지 않으며 고체 미립자에 잘 흡착하는 고정화 작용기 (anchor group)이 있어야 하며, 한편으로는 용매에 잘 용해하는 안정화 단위 (stabilizing moieties)를 갖추어야 한다¹⁻³⁾. 그리고 미립자들이 안정하게 분산되기 위해서는 2개의 입자가 서로 접근할 때 고정화 작용기는 미립자의 계면으로부터 분리되지 않아야 하며 안정화 단위는 소위 "theta(θ)보다 좋은 조건"이라는 열역학적 조건을 만족시킴으로서 분자 사슬의 회전운동에 기인하는 엔트로피가 높고, 분자 사슬과 용매분자의 계면에너지가 매우 낮은 조건에 위치해야 한다⁴⁾.

본 연구에서는 이와 같은 조건을 갖는 계면 활성제들을 최적조건에서 합성한 magnetite 콜로이드에 첨가하고 첨가량에 따라 분산에 미치는 영향을 조사하였으며, 아울러 최대의 분산율을 갖는 자성유체를 제조하기 위하여 분산율, FT-IR 스펙트럼 및 shear rate에 따른 점도변화, 원심력과 자기장에 따른 자성 유체의 안정성 등을 조사함으로써 엔트로피 안정화 효과를 이용한 자성유체 개발에 관한 중요한 기초자료를 제시하고자 한다.

1.1. 완충작용기(buffer group)를 이용한 균일 분산

고분자가 미립자 계면에 흡착하는 경우 콜로이드 현탁액에서 두 입자의 충돌 전후를 통해서 야기되는 계의 Gibbs 자유에너지 변화를 ΔG_s 라 하면 구형 미립자가 상호 침투 영역의 조건에 놓여 있는 경우(일반적인 조건) "Smitham-Evans-Napper"의 이론⁵⁾에 의하면

$$\Delta G_s = 4\pi N_a w^2 (v_2^2/v_1) (1/2-x) a (1-d_0/2L)^2 k_B T \dots\dots\dots (1)$$

와 같이 된다. 여기에서 N_a 는 Avogadro 수, w 는 미립자 계면 영역에서 단위 면적당 존재하는 안정화 단위 (stabilizing moieties)의 무게, v_2 는 안정화 단위의 단위 무게당 부피 (partial specific volume), v_1 은 용매(분산매) 분자의 체적, a 는 미립자의 반경, d_0 는 두 접근 미립자간의 표면거리, L 은 고분자 흡착층의 두께, k_B 는 Boltzmann 상수, T 는 절대온도를 각각 나타낸다. 또한 여기서 x 는 Flory-Huggins의 고분자 사슬간의 상호작용 매개변수(Flory-Huggins, Interaction Parameter)를 가리키며 $x < 1/2$ 이하이면 소위 "theta(θ)보다 좋은 조건"에 안정화 단위가 놓이게 됨으로서 $\Delta G_s > 0$, 즉 엔트로피 반발력 (steric repulsion)의 효과를 기대할 수 있게 된다⁶⁾. (1)식에서 볼 수 있듯이 주어진 온도와 압력, 용매 분자의 열역학적 조건에서 ΔG_s 의 크기를 제어하여 안정한 자성유체의 분산을 유도하기 위해서는 w 와 v_2 의 변화되는 불가능하다. 일반적으로 탄화수소 사슬의 경우 v_2 의 값은 고정되어 있으므로 안정화 분산상태를 유도하기 위해서는 w 의 크기를 극대화 하여야 하며 이를 위해서는 안정화 단위의 계면 흡착 농도를 극대화 하여야 한다. 그러나 일반적으로 block 형의 고분자나 계면활성제를 이용하여 엔트로피 안정화 (steric stabilization)를 유도하는 경

우 고정화 작용기(anchor group)의 흡착 단면적이 안정화 단위의 분자사슬 측 단면적의 크기보다 매우 크기 때문에 계면에서 안정화 단위의 분자사슬 농도(w)가 낮게되어 안정한 분산을 유도하기가 매우 어렵다 이러한 문제점을 해결하기 위해서 본 연구에서는 완충작용기(buffer group)라는 새로운 개념을 도입하여 안정화 단위의 계면농도를 증가시키면서 엔트로피 안정화를 유도하는 새로운 방법론을 제시하였다. 이미 지적한 바와 같이 고정화 작용기의 밀립자 계면에서의 흡착단면적이 상대적으로 큰 경우 안정화 단위의 계면 밀도가 낮아지기 때문에 두 입자가 접근할 경우 야기되는 Gibbs 자유에너지 변화중에서 안정화 단위 사슬의 회전운동 제한에 기인되는 계의 엔트로피 증가의 기여도가 매우 작게된다. 일정한 온도와 압력의 조건에서 이것을 일역학적으로 표시하면

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s \dots\dots\dots(2)$$

와 같이 된다. 따라서 ΔS_s 를 음의 값으로 유지하면서 절대치를 상승시켜 ΔG_s 를 양의 큰 값으로 유도하여 엔트로피 반발의 효과를 크게 하기 위해서는 사슬의 회전운동 제한이 필수적이며 이 효과는 (1)식에서 볼 수 있듯이 w^2 에 비례한다

따라서 Fig.1에 나타낸 바와 같이 고정화 작용기와 안정화 단위 사이에 제 3의 완충작용기를 가지는 계면활성제를 선택하고 이것과 수소결합 등으로 결합인력을 줄 수 있는 B' 라는 완충작용기와 C' 라는 안정화 단위를 가지

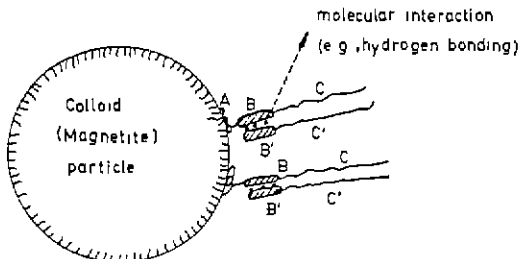


Fig.1 A schematic representation of the steric stabilization of fine colloid particles using the concept of the buffer group action.

- (1) A-B-C ; Primary stabilizer
- (2) B'-C' ; Secondary stabilizer
- (3) A ; Anchor group
- (4) B, B' ; Buffer group
- (5) C, C' ; Stabilizing moieties

는 제 2의 계면활성제(고정화 작용기를 가지지 않음, 부안정화제(secondary stabilizer))를 선택함으로써 안정화 단위의 계면 농도를 증대시켜 엔트로피 반발력의 상승을 유도하는 것이 본 연구에서 시도한 기본 구상이다. 따라서 B' 완충작용기는 A-B-C 형의 계면활성제(주 안정화제)에 대하여 고정화 작용기로 작용하게 된다. 본 연구에서는 이러한 구상에 의거하여 A-B-C 형의 주 안정화제로서 polyoxyethylene sorbitan oleate(상품명 Tween)를 선택하고, 안정화 작용기의 계면 농도 상승에 의한 B'-C'형의 부 안정화제로는 sorbitan oleate(상품명 Span)을 선택하였다. 따라서 -OH 기를 함유하는 sorbitan group이 완충작용기(B=B')가 되고 oleate의 탄화수소 사슬이 안정화 단위(C=C')가 되며 polyoxyethylene group이 고정화 작용기(A)가 된다.

2. 실험방법

2.1. Magnetite 합성

질소를 통과시켜 O₂와 CO₂를 제거시킨 증류수에 0.5M FeCl₃와 0.5M FeCl₂ 용액을 만들고, Fe³⁺와 Fe²⁺의 몰비를 변화시키면서 pH 자동조정기를 사용하여 pH를 일정하게 유지하면서 2M NaOH 용액으로 민용시킨 후 60°C에서 일정시간 유지하여 미세한 평균 입자경 100Å 정도의 magnetite 분말 20g을 얻었다. 이렇게 얻어진 magnetite를 5회 수세한 다음 여과시켜 P₂O₅ 데시케이터에서 건조시켰다. 이 magnetite의 특성을 XRD, TEM, FT-IR, BET 등을 이용하여 조사하였으며 VSM 장치로 포화자화(σ_{max})와 보자력(M_{Hc})을 측정하였다. Magnetite의 조성 중 Fe²⁺량 분석을 위하여 시료 0.2g 정도에 질소를 통기시키면서 H₂SO₄₍₁₊₁₎ 용액에 가열 용해시킨 후, Cl⁻ 영향을 줄이기 위하여 Reinhardt-Zimmermann 용액을 첨가하고 N/10 KMnO₄ 용액으로 적정하였으며, total Fe는 원자흡수 분광기로 측정하였다.

2.2. 자성유체의 제조와 분산 특성

자극적 성질이 비교적 양호한 조건에서 합성한 magnetite 분말 20g을 강제 여과, 수세시키고 분산에 나쁜 영향을 주는 수분을 제거하기 위하여 먼저 에탄올 200ml를 가하고 이어서 MIBK-toluene(1:1) 혼합액 400ml를 가하였으며 MIBK-toluene을 증발시키기 위하여 적외선패프로 30분간 건조하였다⁵⁾. Magnetite 20g을 분산시키는 데 적당한 Tween과 Span의 양을 알기 위하여

Tween 을 1g-14g 을 첨가하고 20°C-80°C 온도 범위에서 30분간 교반 시킨 후에 Span 을 1g-20g 을 가하여 Tween 과 같은 조건에서 kerosine 을 첨가함으로써 자성유체 100ml 를 만들었다. 이들의 분산율을 측정하기 위하여 100ml 메스플라스크에 자성유체를 넣고 72시간 경과후에 용액면에서 5cm 깊이에서 1ml 를 취하고 HCl(1+1) 용액에 용해시켜 원자 흡수분광기로 분석하여 분산 직후의 Fe 농도의 비율로써 분산율을 산출하였다. 그리고 자성유체의 분산에 나쁜 영향을 주는 수분의 양을 측정하기 위하여 Karl Fisher 수분측정기(Metrohm 682)를 사용하였다. 그리고 Tween 과 Span 의 첨가량에 따라서 이들이 magnetite 에 흡착하는 특성을 조사하기 위하여 자성유체 1ml 를 케로진 100ml 에 희석 시킨 후에 membrane filter 로 여과시켜 FT-IR 을 측정하였다. 또 원심력에 의한 안정성을 조사하기 위하여 원심분리기에 자성유체를 넣어 회전속도 1000, 2000, 3000rpm 에서 10분간 유지하였을 때의 분산율도 조사하였다. 이때 사용한 원심분리기는 45°의 각도로 경사져 있으며, (3)에 관한 식

$$\alpha = r\omega^2 = \frac{l}{\sqrt{2}} \left(\frac{\text{rpm}}{60} \times 2\pi \right)^2 \dots\dots\dots(3)$$

을 인용하여 원심가속도(α)는 1000rpm 의 경우 $\alpha=40g$, 2000rpm 의 경우 $\alpha=160g$, 3000rpm 의 경우 $\alpha=360g$ 이 된다. 여기서 g 는 지표면에서의 중력가속도(980cm/sec²) 이고, r 은 원심분리기의 회전반경(cm)이며, l 은 자성유체의 중심까지의 거리(cm)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. magnetite 합성

Fe²⁺와 Fe³⁺를 사용하여 magnetite 를 합성할 때 주로 pH=11, 60°C에서 Fe²⁺와 Fe³⁺ 몰비율 1.2의 조건으로 실험에 임하였는데^(6,7) 반응중 Fe²⁺의 산화에 의하여 자기적 성질이 우수하지 못한 경향을 보여주고 있으므로 본 실험에서는 60°C에서 pH, Fe²⁺와 Fe³⁺의 몰비 및 반응시간 등을 변화시키면서 magnetite 를 합성하였고, 각각의 조건에서 합성한 분체의 조성과 자성을 측정한 결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다.

반응온도 60°C에서 pH=11, Fe²⁺/Fe³⁺ 몰비 1.15 : 2, 반응시간 10분이었을 때 $\sigma_{max}=65\text{emu/g}$ 으로 자기적 성질이 가장 우수하였고 Fe²⁺/Fe_{total} 몰비도 33%로 magnetite 의 양론적인 값에 가장 접근하였다. 이 조건에

Table 1. Physico-Chemical Properties of Magnetite Particles Formed from 0.5M Fe²⁺, Fe³⁺ Suspension at 60°C.

reaction condition			Fe ²⁺ / Fe ³⁺ (at %)	σ_{max} (emu /g)	Hc (Oe)	specific surface area (m ² /g)	particle size (Å)	
pH	Fe ²⁺ / Fe ³⁺ ratio	react time (min)						
9	1.00	2	10	26.8	46	77	32.4	100
9	1.15	2	10	32.0	57	86		
10	1.00	2	10	27.2	49	83		
10	1.15	2	10	32.2	59	84		
11	1.00	2	10	29.6	56	86		
11	1.05	2	10	30.2	58	87		
11	1.10	2	10	32.4	59	89		
11	1.15	2	10	33.0	65	98		
11	1.20	2	10	32.6	62	91		
11	1.15	2	20	29.6	54	80		
11	1.15	2	30	28.2	46	80		



Fig.2. TEM photograph of magnetite.

서 얻은 magnetite 를 자성유체용으로 사용하기 위하여 비표면적을 측정한 결과 32.4m²/g이었으며 TEM 사진으로 관찰한 결과(Fig.2)에 의하면 1차 입자의 크기는 약 100Å 이었다 그리고 본 실험범위 내에서 얻은 magnetite 는 XRD 와 FT-IR 분석 결과에 의하면 모든 상이 magnetite 일음을 보여 주었다.

3.2. 자성유체의 분산 특성

반응온도 60°C pH=11, Fe²⁺·Fe³⁺=1.15 : 2, 반응시간 10분의 조건에서 합성한 magnetite 분말을 물에 분산시켜 malvern 사 입도분석기를 사용하여 입도를 측정할

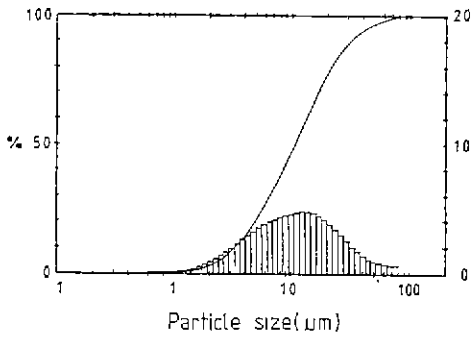


Fig. 3. Particle size distribution of the magnetite powder in aqueous suspension.

결과 Fig. 3과 같이 평균 입자경 $10\mu\text{m}$ 로 분산되어 있는 것을 알 수 있다.

한편 magnetite 20g을 에탄올과 MIBK-toluene 혼합 용액을 가하여 수분물 거의 제거한 후 Tween 1g-14g을 가하여 60°C 에서 30분간 교반하였다. 그리고 여기에다 Span 1g-20g을 Tween과 같은 조건에서 석유분산매 자성유체 100ml를 제조하고 그 분산성을 조사한 결과는 Fig. 4, 5에 나타낸 바와 같다

Tween을 1-4g 가하였을 때는 Span의 첨가량에 관계없이 분산율이 낮으며, Tween을 6g 가하고 Span 6-12g을 가하면 분산성이 상승함을 알 수가 있다. 그리고 Tween 8g에서 Span의 함량을 변화시키면서 6g-12g

범위에서 분산이 가장 잘 되었으며 이 중에서 Span 12g을 가하였을 때 분산율이 95%로 가장 우수하였다.

Tween 10, 12g, 14g을 혼합시켰을 때의 분산율을 보면 10g과 12g에서는 Span의 첨가량에 따라 어느 정도 안정하게 분산되나 Tween 14g에서는 Span의 첨가량에 관계없이 분산율이 좋지 않다는 것을 알 수가 있다.

Tween을 1-4g 가하였을 때 분산율이 좋지 않은 것은 고정화 작용기(anchor group) 역할을 하는 polyoxyethylene기가 부족하기 때문이며, Span의 첨가량을 증가하여도 분산율이 개선되지 않는 것은 주 안정화제(Primary stabilizer, Tween)에 존재하는 고정화 작용기(Polyoxyethylene)의 농도가 임계치 이하일 때는 부 안정화제(secondary stabilizer, Span)의 농도를 증가시키더라도 안정화 단위(stabilizing moieties)의 계면농도가 임계치 이상으로 상승될 수 없기 때문으로 사르된다 그리고 Tween 8g을 가하였을 때 Span의 첨가량이 부족하면 부 안정화제에 존재하는 완충작용기(buffer group)의 부족으로 인하여 안정화 단위의 역할을 하는 oleate 기의 계면농도가 임계치 이하이기 때문에 분산율이 좋지 않게 된다. 또 Span이 과잉으로 투여될 때(12g 이상) 분산율이 감소하는 현상은 안정화 단위 역할을 하고 남은 어분의 Span이 magnetite 계면으로 부터 분리되어 흡착되지 않는 미셀을 형성함으로써 입자간 응집을 촉진시키는 역할을 하기 때문이다(Asakura-Oosawa effect)⁸⁾ 따라서

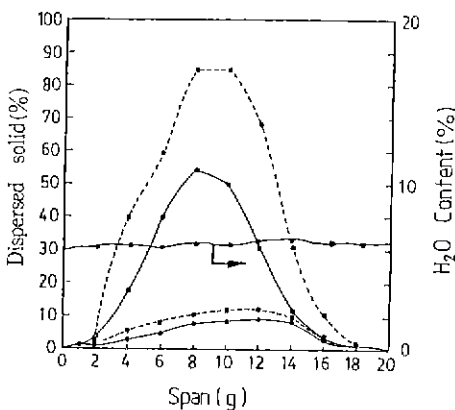


Fig. 4. Fraction(%) of dispersed particles and water content in the kerosine based ferrofluid (solid content : 20g, total volume : 100ml).
 —○— : Tween(1g), - -□- - : Tween(2g)
 —△— : Tween(4g), - -◇- - : Tween(6g)

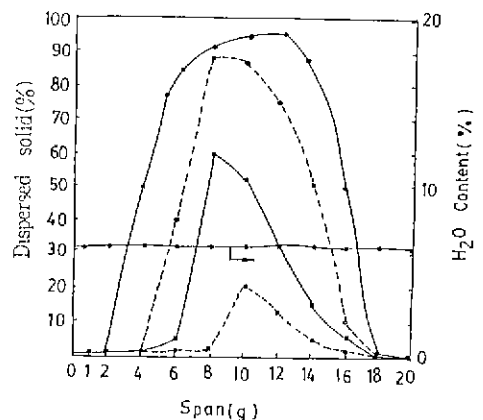


Fig. 5. Fraction(%) of dispersed particles and water content in the kerosine based ferrofluid (solid content : 20g, total volume : 100ml).
 —○— : Tween(8g), - -□- - : Tween(10g)
 —△— : Tween(12g), - -◇- - : Tween(14g)

magnetite의 비표면적이 $32.4\text{m}^2/\text{g}$ 이므로 magnetite 1g에 흡착하는 Tween의 최대 흡착량은 $0.01235\text{g}/\text{m}^2$ 이라는 것을 알 수가 있다.

Fig. 6은 Tween과 Span 각 10g을 magnetite에 흡착시킨 후에 흡착여부를 확인하기 위하여 조사한 FT-IR 스펙트럼 결과이다. 이 그림을 보면 Tween이 Span보다 magnetite에 더 강하게 흡착된다는 것을 알 수 있으며, 특히 Tween 분자의 $-\text{O}-$ 에 의한 흡수가 1100cm^{-1} 에서 강하게 나타나고 있다. 이 결과로부터 magnetite 미립자 계면에 화학결합을 주는 주안정화제는 Tween임을 알 수 있고, 그 중에서도 고정화작용기는 에테르기($-\text{O}-$)임을 판단할 수 있다.

Fig. 7은 Tween과 Span이 magnetite에 흡착하여 분산에 어떠한 영향을 주는 지 알기 위하여 조사한 FT-IR 스펙트럼 결과이다.

Span의 양이 증가할수록 신축진동에 의한 C-H, C=O, C=C, CH_3 , CH_2 , C-C-O기가 강하게 나타나고 있다. Span의 첨가량이 12g일 때 이러한 흡수도가 가장 강하게 나타나다가 12g을 넘어서면 강도가 약해지고 있다. 이 현상을 알기 위한 분산물과 점도의 결과와 비교하여 고찰하여 보면 다음과 같다. Tween을 단독으로 사용하면 안정화 단위로 작용할 수 있는 oleate group(Fig. 1에서 B group에 해당)밖에 없고, 더구나 고정화 작용기로 작용하는 polyoxyethylene group의 흡착 단면적이 크기 때문에 oleate chain의 계면밀도가 낮게되어 엔트로피 안정화(steric stabilization)를 이룰 수가 없게 된다. 그리고

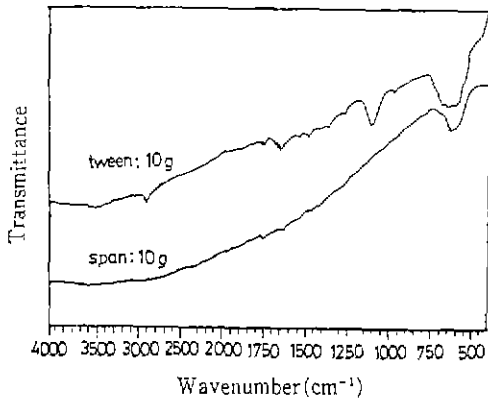


Fig. 6. FT-IR spectra of the magnetite powder prepared using Tween and Span as dispersants.

Span을 단독으로 사용하면 고정화 작용기로 작용할 수 있는 작용기는 완충작용기인 sorbitan group밖에 없고 magnetite 미립자의 계면과 결합력이 약하므로 Span 자체가 강하게 흡착하지 못하여 엔트로피 안정화를 이룰 수가 없을 것이다. Span을 증가시키면 Tween과 Span에 공통적으로 존재하는 sorbitan group(완충작용기) 사이의 상호 작용하는 수소 결합으로 인하여 안정화 작용기의 계면밀도(oleate group)가 증가될 뿐만 아니라 polyoxyethylene에 존재하는 $-\text{O}-$ group의 흡착과 sorbitan의 $-\text{OH}$ group의 일부가 magnetite 미립자 계면과 효과적인 수소결합을 형성함으로써 인정한 엔트로피 안정화가 이루어진다. 그러나 Span이 12g을 넘어서면 잉여 Span이 미셀 등을 형성하게 되므로 Asakura-Oosawa effect에 의해 응집하여 분산물의 저하와 점도 증가를 초래하게 된다.

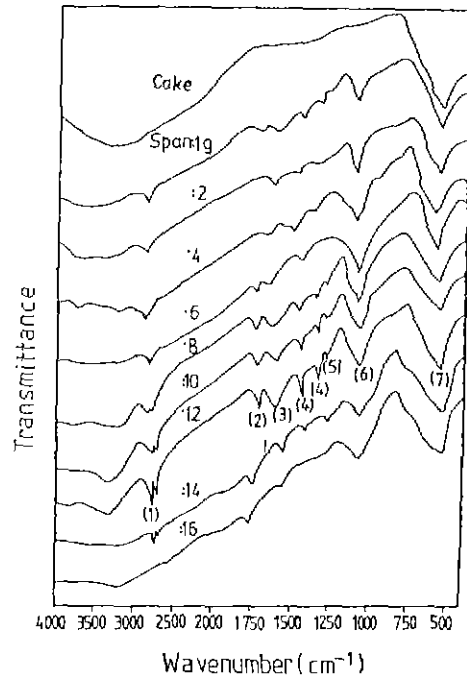


Fig. 7. FT-IR spectra of the magnetite powder prepared using various quantities of Span as secondary stabilizer and Tween 8g as primary stabilizer.

(1) C-H stretching mode (2) C=O stretching mode, (3) C=C stretching mode (4) $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ bending mode, (5) C-C-O stretching mode (6) $-\text{O}-$ stretching mode, (7) spinel mode

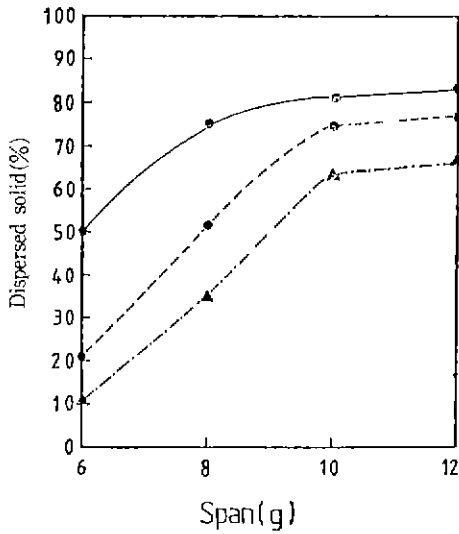


Fig. 8. Fraction (%) of dispersed particles in the kerosine based ferrofluid as a function of Span content under the action of centrifugal force.
 ● : 40g ○ : 160g ▲ : 360g

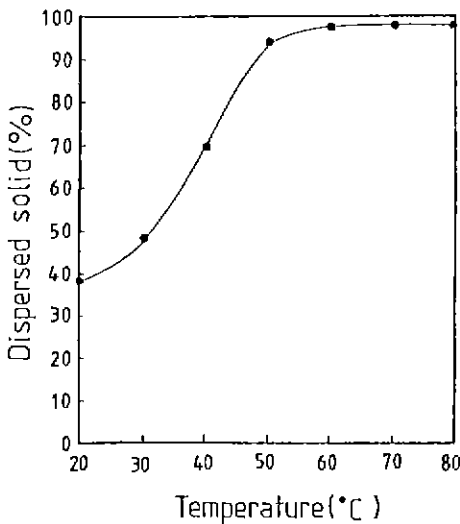


Fig. 9. Fraction (%) of dispersed particles in the kerosine-based ferrofluid as a function of temperature used in the preparation of ferromagnetic fluid.

Fig. 8은 원심분리기를 사용하여 자성유체를 40g, 160g, 360g으로 10분간 회전시켰을 때의 분산율을 도시한 결

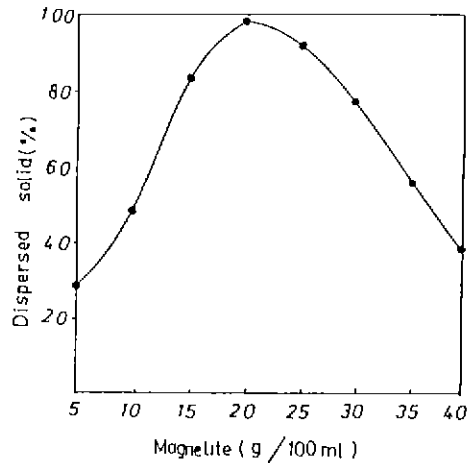


Fig. 10. Fraction (%) of dispersed magnetite particles as a function of solid content for a fixed amount of Tween and Span (Tween : 8g, Span : 12g, total volume : 100ml).

과이다. Span을 6, 8g 가한 자성유체는 40g에서는 어느 정도 안정하나 160g, 360g에서는 분산율이 감소한다. 그러나 Span 12g을 가한 자성유체는 40g에서는 82%, 160g에서는 75%, 360g에서는 62%의 분산율을 나타낸다.

일반적으로 g 라는 크기를 가진 가속도장이 자성유체에 가해지고 약간의 시간이 흐른 후 정상상태(stationary state)에 도달하는 경우 원심력에 의해 침강하려는 힘과 점성력이 서로 균형을 이루게 된다. 이 경우 magnetite 미립자의 침강속도(v)는

$$v = \frac{2}{9} \frac{a^2 (\rho_m - \rho_e) g}{\eta} \quad \text{및} \quad g = \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_m}\right) r \omega^2$$

로 주어진다.

a 는 입자의 반경, ρ_m , ρ_e 은 각각 magnetite 입자와 분산매의 밀도이며, η 는 분산매의 점도를 나타낸다. 따라서 침강속도는 g 에 비례하기 때문에 회전속도가 클수록 원심분리 후 분산되어 있는 미립자의 분율이 감소할 것이다.

Fig. 9는 magnetite 20g에 Tween 8g과 Span 12g을 가하여 자성유체를 제조할 때 반응온도에 따른 분산율을 측정된 결과이다. 상온에서 제조한 자성유체의 분산율은 38% 정도를 보여 주고 있으며 온도 증가와 더불어 분산율이 증가하고 있으며 60°C 이후 부터는 거의 일정한 값을 보여 주고 있다.

Fig. 10은 Tween 8g과 Span 12g으로 자성유체 100ml

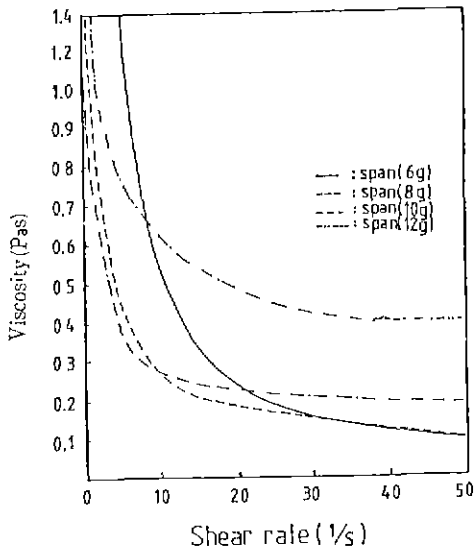


Fig.11. Viscosity of the kerosine based ferrofluid prepared using various quantities of Span as a function of shear rate.

를 제조할 때 magnetite 의 함유량에 따른 분산율을 나타낸 결과이다 magnetite 20g 일 때가 분산율이 가장 높으며 20g 보다 적거나 많아도 분산율은 저하된다는 것을 알 수가 있다. 20g 보다 적을 때는 과잉의 분산제로 인한 Asakura-Oosawa effect 에서 유도되는 응집 때문이며⁸⁾, magnetite 가 20g 보다 많을 때는 고정화 작용기와 안정화 단위가 부족하여 효과적인 엔트로피 반발을 유도하지 못하기 때문에 일어나는 현상이다. 따라서 magnetite 의 함유량을 변화시킬 때 Tween 과 Span 의 양을 이에 상응하여 적절하게 변화시켜야 고분산성 자성유체를 얻을 수 있다는 것을 알 수가 있다. Tween 8g 을 가하였을 때의 Span 의 첨가량에 따른 자성유체의 점도를 조사하여 본 결과에 의하면 Span 을 1g, 2g 가하였을 때는 응집된 겔 상태로 존재하며 Span 을 증가시키면 10g 까지는 점도가 감소하다가 그 이후부터는 다시 점도가 증가하며 16g 이상을 가하면 다시 겔 상태로 된 후 시간이 경과함에 따라 용매, 계면활성제, magnetite 의 3층으로 분리되는 현상을 볼 수 있었다. 이 현상도 분산율의 결과와 같이 과잉의 안정화 단위에 기인하는 것으로 생각된다. 본 분산을 실험의 모든 결과들은 주어진 주 안정화제의 계면농도에 상응하는 최적 범위의 부 안정화제의 계면농도가 존재한다는 것을 보여주고 있다

Fig.11은 전단속도에 따른 점도 변화를 나타낸 결과이다. 전단속도가 증가함에 따라 점도가 갑자기 감소하다가 그 이후 부터는 완만한 감소를 하는 것으로 미루어 보아 본 자성유체는 비뉴톤 유체로서 항복점(yield point)을 갖는 Pseudoplastic 유체라는 것을 알 수 있다. 정체 상태에서는 흡착된 엔트로피 안정화의 상호 침투로 인해 반발력이 작용하기 시작하는 거리보다 두 겹군 미립자가 조금 더 분리되어 있을 때 자기상호 인력에 의해 입자들 사이에 약한 인력이 존재하게 되므로 약한 상호 응집(secondary minimum coagulation)을 일으키게 된다. 따라서 정체조건에서 자성유체는 비교적 큰 점도를 유지하고 있으나 전단속도를 증가시키면 약한 상호응집에 의한 결함구조가 파괴되므로 점도가 저하하게 되는 것으로 생각된다.

Span 6g, Span 8g 을 가할경우 전단속도 30sec^{-1} 부터 점도는 완만한 감소를 보여주고 있으며, Span 10g 을 투여할 경우에는 전단속도 10sec^{-1} 부터 거의 일정한 점도를 유지하고 있고, Span 12g 에서는 전단속도가 증가함에 따라 점도가 조금씩 감소하다가 전단속도 30sec^{-1} 부터는 거의 일정한 점도를 유지하고 있다. 이 결과로 보아서도 Span 을 10g, 12g 첨가하였을 때 전단속도 변화에 가장 큰 저항력을 갖는 안정한 자성유체가 된다는 것을 알 수가 있다

4. 결론

Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 염으로 magnetite 를 합성한 후, 엔트로피 안정화(steric stabilization)를 이용하여 자성유체를 제조하기 위한 조건 및 그 특성을 규명하는 데 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) FeCl_2 와 FeCl_3 로 magnetite 20g 을 합성할 때 최적의 조건은 60°C 에서 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} mole 비 1.15 : 2, pH = 11에서 반응시간 10분이었으며 포화자화는 65emu/g 이었다.

2) 강자성 미립자 사이에 상호 작용하는 강한 자기 쌍극자 상호 작용력을 효과적으로 상쇄하고 동역학적 안정성을 가지는 석유분산액 자성유체를 제조하기 위하여 완충작용(buffer group)"이라는 개념에 바탕을 둔 새로운 균일분산의 구상을 도입하여 안정화단위(stabilizing moieties)의 계면농도를 증가시키면서 엔트로피 안정화를 유도하는 방법론을 제안하였다.

3) Tween 과 Span 에 공통적으로 존재하는 sorbitan

group은 안정화 단위인 oleate group의 계면농도 증가를 유도하며 Span에 존재하는 sorbitan group이 Tween 분자에 대한 고정화 작용기(anchor group)로서 작용한다.

4) Tween에 비해 Span의 농도가 작게되면 미립자 계면에서 안정화 단위의 농도 부족으로 인하여 점도가 증가함과 더불어 분산율이 낮으며, Span이 과잉으로 존재하게 되면 Span이 magnetite 미립자의 계면에서 분리되어 용매속으로 혼합되므로써 점도가 증가하고 분산율이 저하된다. 이러한 결과들은 주어진 주 안정화제(primary stabilizer, Tween)의 계면농도에 상응하는 최적 범위의 부 안정화제(secondary stabilizer, Span)의 계면 농도가 존재한다는 것을 보여주고 있다.

5) FT-IR 스펙트럼의 분석 결과 Tween이 흡착된 magnetite에서 polyoxyethylene기에 존재하는 -O-의 신축 진동기(-1100cm^{-1})가 뚜렷하게 나타난다는 사실은 polyoxyethylene기가 주 안정화제 역할을 수행한다는 사실을 가리키고 있으며 최대 분산율의 석유분산액 자성유체를 얻기 위해서는 magnetite에 대하여 Tween은 40%, Span은 60%의 첨가가 가장 효율적이었다.

[감사의 글]

본 연구는 한국과학재단 '89 목적 기초 신규과제 연구 지원비에 의하여 수행된 것으로 이에 대하여 심심한 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. D.H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloid

Dispersions, Academic Press, Chapter 3, (1983)

2. The Effect of Polymers on Dispersion Properties, Edited by Th.F. Tadros. Academic Press, New York, NY (1982).

3. M. Green, T. Kramer, M. Parish, J. Fox, R. Lalanandhm, W. Rhine, S. Barclay, P. Calvert and H.K. Bowen, "Chemically Bonded Organic Dispersants," Presented at the Amer. Cer. Soc. Conference on Ceramic Powder, Boston, MA (1986)

4. 剡米孝夫, 界面活性劑의 性質과 應用, 講談社, Chapter 1, (1980).

5. I. Koizumi, Oyamazaki-cho, Otokuni-gun, "Improvement of Dispersibility of Dispersion in Water and Displacement of Solvent," *J of Japan Cer. Soc.*, **97** (1) 73-78 (1989).

6. S.E. Khalafalla, G.W. Reimer, "Preparation of Dillution-Stable Aqueous Magnetic Fluids," *IEEE Trans. on Mag.* Vol. **Mag-16** (2), 178 (1980).

7. A. Wooding, M. Kilner, D.B. Lambric, "Proteins and Carbohydrates as Alternative for the Preparation of Stable Magnetic Fluids," *IEEE Trans. on Mag.* Vol. **24** (2), 1650 (1988).

8. A P. Gast, C.K. Hall and W.B. Russel, "Phase Separation Induced in Aqueous Colloidal Suspensions by Dissolved Polymer," *Faraday Discuss. Chem Soc.*, **76**, 189-201 (1983).