

〈總說〉

## 고/액간 계면에 있어서 분산의 안정성에 관한 이론적 고찰

김태영 · 조경행\* · 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과  
\*한국표준과학연구원

### The Theoretical Investigation on the Stability of Solid/Liquid Dispersion

Kim, Tae-Young · Cho Kyong-Haeng\* · Nam, Kie-Dae

Dept. of Ind. and Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat. Univ.,  
Cheongju 360-763, Korea

\*Korea Research Institute of Standards and science, Daeduck, 305~340, Korea

(Received Sep. 15, 1994)



#### ABSTRACT

In this outline, the stability of solid/liquid dispersion was theoretically investigated the matter from all angles by using the modified DLVO theory.

The stability was handled various considerations such as a production and characteristics of electrical double layer, total interaction( $V_T$ ) that consisting of attractive force( $V_A$ ) and repulsion( $V_R$ ), coagulation, the stability ratio( $W$ ), critical flocculation concentration ( $c_{fc}$ ) and zeta potential( $\zeta$ ) etc.

It was possible for us to examine with the stability ratio( $W$ ), critical flocculation concentration ( $c_{fc}$ ) and zeta potential( $\zeta$ ) that may estimation of stability of solid/liquid dispersion experimentally.

#### I. 서 론

고체와 액체간 분산이나 현탁은 수용성과 비수용성 현탁상태로 페인트, 안료, 염료, 인쇄잉크, 종이코팅, 전착제, 세제, 도자기류, 화장품 및 살충제의 제조공업 등에 공업적으로 많이 이용되고 있다. 이때 입자크기의 상한선이나 하한성을 규정하는 것이 필요하다. 이것은 단지 입자의 크기의 범위가 크기 변화를 갖는 어느계의 물성 차이에 따라서 선택될 수도 있다 예를들면 하한선은 가장 작은 집합체들에 의해서 정해질 수 있다. 그 이유는 약 1nm 정도인 표면과 내부 분자 사이를 구별하는 것이 의미가 있기 때문이다. 또한 어떤

물질이  $1\mu\text{m}$ 보다 작은 크기로 세분될때 원자 혹은 분자들의 실질적인 비율이 표면에 근접되어 있거나 혹은 내부에 있고, 내부에 있는 분자들에 의해서 만들어진 것과 다른 에너지에 기여한다는 것을 알 수 있고, 이것은 콜로이드 상태로 규정되고, 일반적 고/액 분산계에서 입자의 크기가 1nm~ $1\mu\text{m}$ 인 범위인 것을 콜로이드 분산이라 하고,  $1\mu\text{m}$ 보다 큰 범위를 현탁이라고 한다. 이때는 입자크기에 의한 상한치를 규정하기는 어렵지만 일반적으로 수십  $\mu\text{m}$  입자크기를 이루고 있는 것을 공업적 응용에서 볼 수 있다. 현탁에 대한 입자의 크기 한계를 규정하고 있지만 현탁이 농축으로 고려될 때 농도가 무엇인가 라는 의문을 갖게 된다. 이것은 현탁에 있어 입자수와 현탁이 농축으로 간주될 수 있는

것에 대한 부피의 비율(volume fraction)은 입자들의 교차운동과 상호작용의 균형에 의해서 고려되어야만 한다. 한 예로서 희박한 현탁의 경우 입자의 상호작용에 있어 입자간 열운동은 활발하게 되고 그 입자간 충돌은 볼 수 없지만 이는 어디까지나 불규칙적인 배열을 하게 된다. 이런 경우 두 개의 충돌에 의해서 입자 인력을 설명할 수 밖에 없다. 입자크기가 콜로이드 범위에 있을 때 희박용액의 계에서는 어떠한 상분리도 나타나지 않는다. 더우기 현탁의 특징은 시간에 무관하고 점도나 빛산란 같은 항상 일정한 것은 무한 희석에 의해서 값을 추정할 수 있고, 입자크기를 구하는데 이용되어 지고 있다. 현탁계 내에서 입자농도가 증가됨에 따라 입자들에 의해 확보된 면적은 상대부피에 비해 상대적으로 증가되고, 공간비율은 단일 입자의 점유에 의해서 제외된다.<sup>1)</sup> 더우기 입자-입자간 상호작용 가능성의 증가와 입자간 상호 작용력은 그 계의 성질을 결정하는데 지배적인 역할을 한다. 입자농도의 보다 큰 증가에 따라 입자들 간의 상호작용은 입자들 사이의 특별한 질서가 성립되기 전까지 증가하게 되고, 질서정연한 구조가 얻어지게 된다. 이런 질서적인 계를 고체현탁(solid-suspensions)이라 한다. 이런 경우에 그 계의 어떤 입자는 많은 이웃 입자들과 상호작용을 한다. 그리고 이 입자들은 입자 반경에 비례하는 거리내에서만 단지 진동할 수 있다. 이 진동폭은 기본적으로 시간에 무관하고, 탄성계수 또한 마찬가지이다. 한편 Ottewill<sup>2)</sup>은 불규칙한 입자배열의 희박현탁과 매우 질서적인 고체현탁의 중간을 농축현탁(concentrated suspension)이라 정의하였다. 그리고 연속적인 매질에서 분산된 콜로이드 입자들은 보통 브라운운동을 한다. 이런 끊임없는 운동 속에서 입자들은 다양한 종류의 상호작용과 입자의 일시적인 상호거리에 강하게 의존하는 것들이 있는 것을 알 수 있었다. 왜냐하면 분산은 콜로이드 상태에서 안정하고 응집상태에서는 불안정한 경우가 있기 때문이다. 그리고 전기이중층의 반발력 또는 인력, London van der Waals 인력 또는 반발력, 흡착된 고분자에 의한 입체효과 그리고 좁은 범위에서의 힘과 같은 네 가지의 상호작용이 관련되는데 우선은 널리 알려진 콜로이드 안정성에 대한 DLVO(Derjaguin and Landau, Verwey and Overbeek의 약자)이론의 기초하에 형성된 두 개의 영역<sup>3, 4)</sup>에 대해 설명하고자 한다. 대전된 두계면 근처

에 전기이중층이 생성되면 어떠한 사태가 일어나는지의 문제에 대한 대답을 구하기 위한 것이 DLVO이론으로, 이 이론에 따라서 콜로이드 분산계에 대한 연구가 비약적으로 진보되었다해도 과언이 아니다. 이 이론은 두 개의 입자가 접근해서 각각의 이온운(雲)으로 되어 생성하는 정전기적 반발력과 콜로이드 입자간의 London van der Waals 인력의 전위로 된 입자간의 전위곡선의 형태로 콜로이드의 응집성이 결정되기 때문에, 이에 대한 것은 별도로 완성되어진 콜로이드 안정성에 관한 DLVO의 이론이다. 그리고 DLVO 원리하에서의 혼합에 대한 제안이 최근<sup>5)</sup>에 만들어 졌지만 안정도에 대한 구조층의 효과는 아직 충분히 평가되지 못하지만 보다 빠르게 발전하고 있는 분산분야의 관심에 대한 정보 때문에 최근의 논문<sup>6)</sup>을 참고할 수 있다.

## II. 전기이중층의 중량으로 인한 반발 퍼텐셜

Fig. 1에 나타낸 것과 같이 마주보고 있는 두 장의 평행판의 한쪽 표면으로부터 용액쪽으로 향하여 X축을 취하고 다른 표면까지의 거리를 2d로 한다. 평행면이 충분히 분리되었을 때 Fig. 1a에서  $X \rightarrow \infty$ 이면  $\Psi = 0$ 이 되고 이와같은 벌크상에서의 전해질( $Z_+ = |Z_-| = Z$ )의 이온밀도를  $n^0$ 라 한다. 양 표면으로부터 같은 거리의 점( $x=d$ )에서 +, -이온의 밀도( $n_+, n_-$ )는 그 장소에서 정전퍼텐셜을  $\Psi_a$ 할 때 Boltzmann의 분포법칙에 의해 다음과 같이 된다.<sup>7)</sup>

$$\begin{aligned} n_+ &= n^0 \exp(-Ze\Psi_a/kT), \\ n_- &= n^0 \exp(-Ze\Psi_a/kT) \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

그리고  $X=d$ 의 중앙점에서의 이온밀도 증가분  $\Delta n$ 는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \Delta n &= (n_+ - n^0) + (n_- - n^0) \\ &= n^0 \{ \exp(-Ze\Psi_a/kT) + \exp(Ze\Psi_a/kT) - 2 \} \\ &= 2n^0 (\cosh(Ze\Psi_a/kT) - 1) \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

이 이온밀도의 증가분( $\Delta n$ )에 대응하는 침투압의 증가 P는 양 평판을 떼어 놓는 힘, 즉 정전반발력이 된다. 이온수 단위로 표시하면

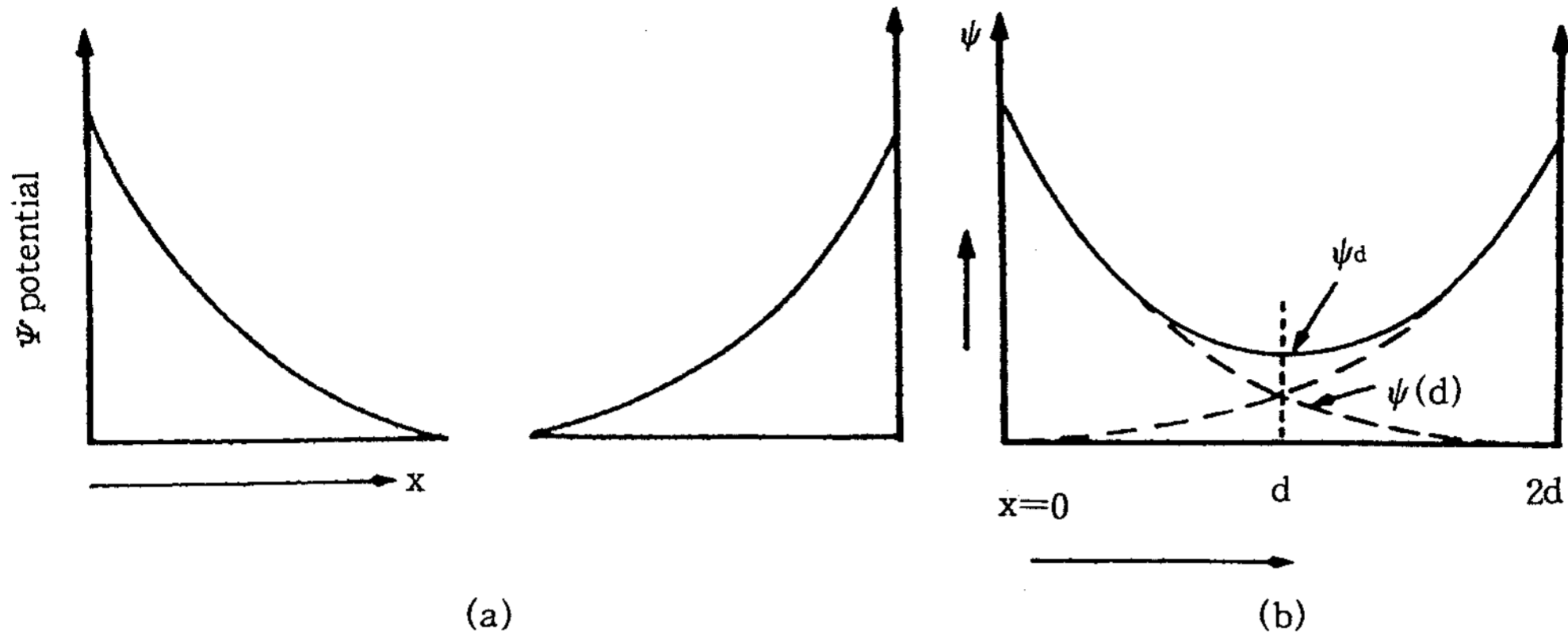


Fig. 1. Interactions of electrical double layer.  
 Potential distribution between two plates of identical o. H. p. potential  $\Psi_a$ (full line).  
 The dashed line give the potential decay of the individual particles had they been fully independent.

$$P = kT \Delta n = 2n^0 kT \{ \cosh(Ze\Psi_a/kT) - 1 \}$$

$$= n^0 kT (Ze\Psi_a/kT)^2$$

(at  $Ze\Psi_a \ll kT$ ) .....(3)

반발력 P는 식(3)에 따라 평판간 거리 2d와 입자표면전위  $\Psi_0$ 의 값을 직접 갖지않고 평판 사이의 중앙점에서 퍼텐셜( $\Psi_0$ )에만 의존한다는 것을 알았다. 압력(P)와 퍼텐셜(V) 사이에는  $P = -\partial V / \partial x$ 의 관계가 성립하기 때문에, 두 개의 평행한 평판 사이의 반발퍼텐셜( $V_R$ )은

$$V_R = -2 \int_0^d P dx \text{ .....(4)}$$

으로 주어질 수 있다.  $V_R$ 은 무한대로 떨어진 점으로부터 2d의 거리까지 두장의 판을 움직이게 하는데 필요한 에너지에 해당한다.  $V_R$ 을 얻기 위하여서는  $\Psi_d$ 와 d의 관계를 구하지 않으면 안된다. 여기서는 평면전기 이중층에 관한 기초적인 미분방정식(5)을 이용하여 구하였다.<sup>8)</sup>

$$d^2y/d\xi^2 = \sinh y \text{ .....(5)}$$

여기서  $y = e\Psi_a/kT$ ,  $\xi = \kappa x$ ,

$$\kappa = (8\pi n^0 Z^2 e^2 / \epsilon kT)^{1/2} \text{ .....(6)}$$

$\sinh y = (e^y - e^{-y})/2$ 인 것으로부터

$$d/d\xi (dy/d\xi)^2 = (e^y - e^{-y}) dy/d\xi \text{ .....(7)}$$

따라서

$$(dy/d\xi)^2 = e^y + e^{-y} + C \text{ .....(8)}$$

평판간의 중앙점에서는  $y = u = e\Psi_a/kT$ ,  $dy/d\xi = 0$ 이다.

그로 인하여

$$C = -2 \cosh u$$

따라서

$$(dy/d\xi) = -(2 \cosh y - 2 \cosh u)^{1/2} \text{ .....(9)}$$

여기서 음의 부호는  $dy/d\xi$ 는 y가 양일 때 음이 되기 때문이다. 식(9)는  $x=0$ 과  $y=d$ 의 범위에서 다음과 같이 적분될 수 있다.

$$\int x^u (dy / (2 \cosh y - 2 \cosh u)^{1/2}) - \int_0^{\kappa d} d\xi$$

$$= -\kappa d \text{ .....(10)}$$

이 적분식(10)은 타원 적분이기 때문에 수치해석법으로 설명할 수 있고, Z에 대하여  $\kappa d$ 을 파라메타로 해서 대응하는 중앙점의 u를 알 수 있다. 이와같이 해서 구하여진 여러 조건하에서의 u의 값을 식(3)에 대입하고, 새로운 식(4)를 경과하여  $V_R$ 이 결정된다. 그러나 양 평행판 사이의 상호작용이 작은 경우에는 편리하게 근사치를 적용시킬 수 있다. 즉, 이와같은 조건하에서는 두 개의 전기 이중층은 비간섭상태이고, 중앙점에서 일어나는 전위 u는 단독전기이중층의,  $x=d$ 에

서의 전위  $y_d$ 의 합은  $u=2y_d$ 에 근사해 진다.  $\Psi=(2kT/Ze) \ln\{[1+\gamma \exp(-\kappa x)]/[1-\gamma \exp(-\kappa x)]\}$ 을  $\kappa \gg 1$ 의 조건 하에서 변형시킨 것에  $x=d$ 를 대입시키면

$$y_d=4\gamma \exp(-\kappa d) \dots\dots\dots(11)$$

의 관계가 이루어진다. 따라서

$$u_d=8\gamma \exp(-\kappa d) \dots\dots\dots(12)$$

이 관계식을 식(3)에 대입시키면 이중층의 상호작용에 따라 한 개의 평판계면  $1\text{cm}^2$ 에서 일어나는 반발력에 관한 식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$P_r=64n^0kT\gamma^2 \exp(-2\kappa d) \dots\dots\dots(13)$$

또한 두 평판 사이의 반발 퍼텐셜은 식(13)을 (4)에 대입시키면 다음과 같이 된다.

$$V_R=64n^0kT\gamma^2 \int_d^\infty \exp(-2\kappa d) \\ =64n^0kT/\kappa \gamma^2 \exp(-2\kappa d) \dots\dots\dots(14)$$

$\kappa, \gamma$ 은 식(15) 및 (16)에서 각각 구할 수 있다.

$$\gamma=(\exp(Ze\Psi_0/2kT)-1)/(Ze\Psi_0/2kT+1) \\ \dots\dots\dots(15)$$

$$\kappa=(8\pi e^2 n^0 Z^2)/\epsilon kT)^{1/2} \dots\dots\dots(16)$$

$V_R$ 은 평판간의 거리  $2d$ 가 크게 되면 지수적으로 감소하고 그 감소의 정도를  $\kappa$ 가 결정함을 알았다. 또 입자표면전위  $\Psi_0$  전위는  $\gamma$ 을 통해서 영향을 받지만,  $\gamma$ 는 Debye-Hückel 이론과 근사식  $\Psi_0$ 에 비례하기 때문에  $V_R$ 은 표면전위  $\Psi_0$ 의 2제곱에 비례함을 알 수 있다. 반경이  $a$ 인 두 개의 구형 입자간의 전기이중층의 중첩에 의한 반발 퍼텐셜  $V_R$ 도 이런 적으로는 평판간의 식과 완전히 같은 방법으로 유도되지만 여기서는 결과만을 나타낸다.

$$V_R(h)=(\epsilon a \Psi_0^2/2) \ln\{1+\exp(-\kappa h)\} (\kappa a \gg 1) \\ \dots\dots\dots(17)$$

$$V_R(h)=(\epsilon a^2 \Psi_0^2/2a+h) \exp(-\kappa h) (\kappa a \ll 1) \\ \dots\dots\dots(18)$$

여기서  $h$ 는 두 입자표면의 최단거리이다. 여기서도  $V_R(h)$ 는 입자간의 거리( $h$ )와 동시에 지수적으로 감소한다. 또한  $V_R$ 와  $h$ 의 곡선으로  $V_R$ 축상의 절편의 크기는  $a$ 와  $\Psi_0$ 에 의존한다는 것을 알 수 있다.

### III. 전기이중층의 생성과 성질

매질액 중에는 입자의 계면전하와 반대부호를 가진 상대이온이 같은 양 존재해서 전기이중층을 형성하고 있다. 상대이온은 정전위력에 의해서 계면에 이끌리게 되고, 한편 브라운 운동으로 균일하게 확산된다. 이 두 가지의 상반된 작용 때문에 상대이온은 입자 근방에 많이 되고, 상대이온이 소멸됨에 따라 희박하게 되는 확산적 분포를 하고 있다. 따라서 입자로부터 무한히 먼곳을 전위 영으로 하여 기준점으로 놓고, 전기이중층의 전위를 보면 Fig. 2에 표시한 경향을 나타낸다. 입자표면의 전위를 계면전위  $\Psi_0$ 라 하면 이중층의 확산전위  $\Psi_s$ 는  $\Psi_0$ 에서 그 절대치가 감소하고 있지만 흡착층이 존재하면 그 변화의 방식이 변화한다. Fig. 3에서 나타낸 것처럼 입자가 정(+)-전하를 갖고 있다고 가정하면 액중에 음이온 계면활성제가 존재할 때 이 흡착층에 의해서 고정층의 외측전위 즉 stern 전위 ( $\Psi_s$ )는 저하한다. 활성제의 농도가 증가하면 흡착량도 증가하고  $\Psi_s$ 는 0에서 -로 역전한다(Fig. 3a). 한편 양이온성 계면활성제가 존재하면 활성제의 강한 흡착능 때문에 정전위적 반발력에 대해서 흡착이 발생하고 +전위를 더욱더 증가시키고(Fig. 3b) 이런 증가율은 50%에 이른다.<sup>9)</sup> 전기영동, 유동전위 등의 계면동전 현상인 제타전위( $\zeta$ )는 고정층의 약간 바깥쪽에 생겨서 미끄러지는 면의 전위이고  $\Psi_s=\zeta$ (흡착이 없을 때에는  $\Psi_0=\zeta$ )로 보아도 좋다.  $\Psi_0$  또는  $\Psi_s$ 의 바깥측이 확산전위이지만 이  $\Psi_s$ 는 정전기에 대해서 Poisson식과 입자(이온) 분포에 대해서 볼츠만 분포에서 계산이 가능하다.  $x$ 축 방향에서 고려해 볼 때 Poisson식은

$$d^2\Psi/dx^2=-4\pi\rho/\epsilon \dots\dots\dots(19)$$

여기서  $\rho, \epsilon$ 는 이중층의 전하밀도, 유전율이다.  $i$ 이온의 밀도(이온수  $\cdot \text{cm}^{-3}$ )  $n_i$ , 원자가를  $Z_i$ 로하면

$$\rho=\sum Z_i e n_i \dots\dots\dots(20)$$

(1)식에 의해서  $n_i$ 에 대해서 정리하면

$$n_i=n_{i0} \exp(-Z_i e \Psi/kT) \dots\dots\dots(21)$$

액중의 전해질은 대칭형으로 하면 ( $Z_+=|Z_-|$ ,  $n_{+0}=n_{-0}$ )이다.

이것을 Z, n<sub>0</sub>로 놓고, (10), (11)을 식(9)에 대입하여 이 미분 방정식을 풀면

$$\Psi = -2kT \ln((1 + \gamma \exp(-kx)) / (1 - \gamma \exp(-kx))) / Ze \dots \dots \dots (22)$$

여기서 (6), (16)식을 적용하고,  $Ze\Psi_0/2kT \ll 1$  (Debye-Hückel의 근사식)을 이용해서 식(13)을 정리하면

$$\gamma = Ze\Psi_0/4kT \dots \dots \dots (23)$$

이것을 식(12)에 대입하면  $\ln(1 \pm y) \approx \pm y$ 로 놓고 이용하면

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \dots \dots \dots (24)$$

식(24)에서 확산전위  $\Psi$ 는  $\Psi_0$ 를 출발점으로 해서 x의 증가에 따라 지수적으로 감소를 하는 것을 알 수 있다. 이 감소의 경향을 결정하는 것이 파라메타  $\kappa$ 이다. 흡착층이 존재할 때는  $\Psi_0$ 를 대신해서  $\Psi_\delta$ (또는  $\zeta$ )를 이용한다.  $1/k$ 는 debye 단위이고, 이중층의 두께로 표시되며  $\kappa$ 가 작을 때에는 이중층은 확장되고,  $\kappa$ 가 크게 되면 이중층은 압축된다. n<sub>0</sub> 대신에 몰농도 C(mol/L)를 이용해서 수용액에서 상온으로 유지하면

$$1/k = 3/Z\sqrt{C}(\text{Å}) \dots \dots \dots (25)$$

비수용액 중에서도 전해질은 불완전 해리하는 약전

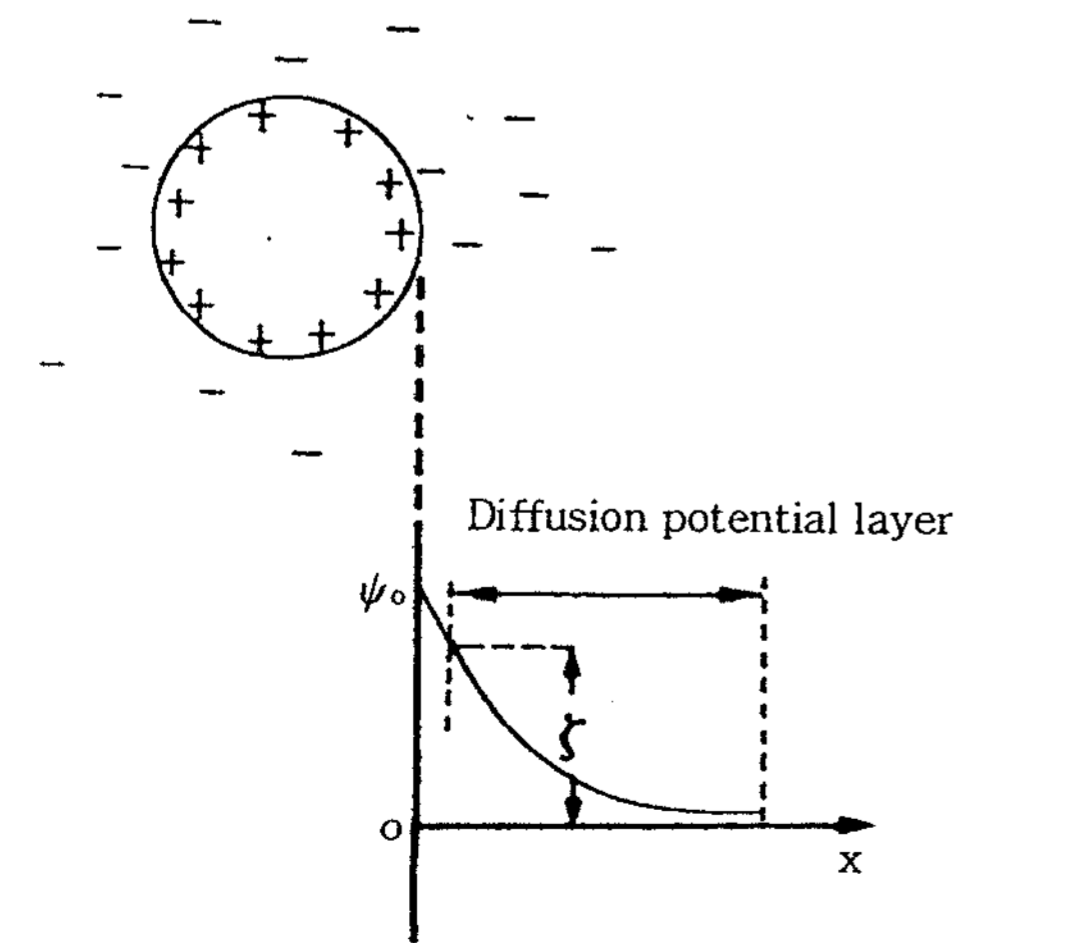
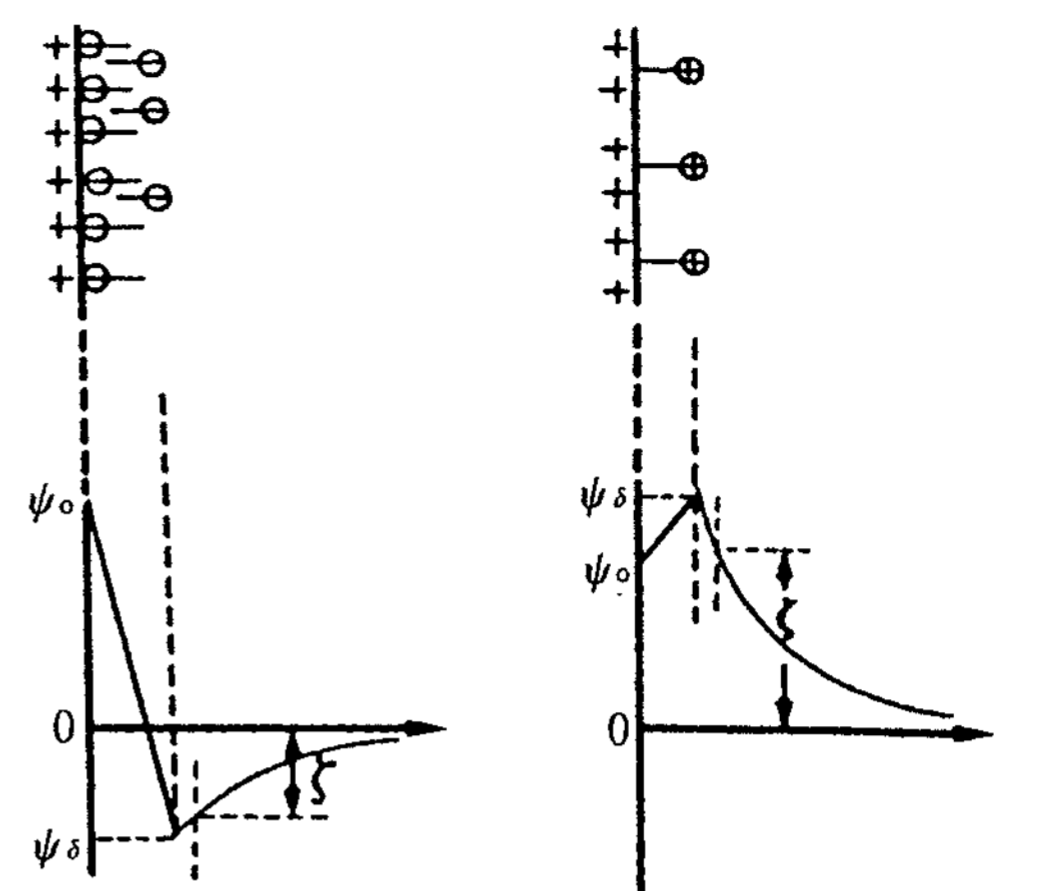


Fig. 2. Diffusion potential of electrical double layer.



a) adsorption of different ions      b) adsorption of the same ions

Fig. 3.  $\Psi_0$  variation by adsorption of ionic surfactants.

해질이 되기 때문에 해리도를 충분히 고려해서 이온농도를 이용해야만 한다. 음이온성 계면활성제(Aerosol OT)의 시클로hexan 용액에는 계면활성제 농도 0.01M 일 때 이온농도는 도전을 측정결과 약  $10^{-10}M$ 이 되었고  $\epsilon=2$ , 상온에서  $1/k=5\mu m$ 이 되고, 상당히 두꺼운 이중층이 된다.<sup>10)</sup> 그리고 비이온성 계면활성제의 흡착은 미끄러지는 면을 큰 폭으로 외측으로 이동하게 되고,  $\zeta$ 의 절대치를 감소시키게 된다.<sup>11, 12)</sup>

계면전하 밀도  $\sigma_0$ 에 대해서는

$$\sigma_0 = \int_0^\infty \rho dx \dots \dots \dots (26)$$

인 관계에서 식(20), (21)을 이용해서 다음 식이 얻어진다.

$$\sigma_0 = ((2n_0\epsilon kT)/\pi)^{1/2} \sinh(Ze\Psi_0/2kT) \dots \dots (27)$$

Debye-Hückel식에서

$$\sigma_0 = \epsilon\kappa\Psi_0/4\pi \dots \dots \dots (28)$$

이 식은 극판간격  $1/\kappa$ 이 전기 이중층의 두께임을 알 수 있다.

IV. 전기이중층의 상호작용

전기이중층을 갖는 두 입자가 접근할 때 그들 입자의 상대이온이 겹쳐서 나타나면 상호작용이 발생한다.

그것은 상대이온의 중첩은 농도가 증가되고, 이것이 침투압 및 계의 자유에너지를 증가시키고 자유에너지 증가는  $\psi$ 가 되고, 반발 상호작용을 나타내고 있어 이를 반발력의 퍼텐셜에너지로 보아도 된다. Fig. 4는 3가지의 통용되는 이중층 형태의 모식도이다. 그림을 선명하게 하기 위해서 부피를 무시하고, 전하만으로 이온들을 표시하였다. Fig. 4의 (a)에서 가장 근접한 면  $d$ , (b)에서의 가장 근접한 면  $\beta$ 에 위치한 (a)와 (b)에서는 하나의 이온에만 원으로 표시하였다. 또한 (b)에서 세개의 선은 조건( $\sigma_0 + \sigma_+ + \sigma_- = 0$ )을 만족한다. 입자의 표면은 좌측이고  $+$ 로 전하를 띠고 있다. 새로운 것은 전위  $\Psi$ 의 출현이고, 용액에 접한 표면에서의 값을  $\psi_0$ 라 한다. 만약 고체내부에 순전하(net charge)가 없다면  $\psi_0$ 는 상수이다. Fig. 4에서 (a)를 경유한 (b)에서부터 (c)까지 이동한 경우처럼 만약 비흡착(specific adsorption)이 발생한다면 어느정도 전위와 전하분포가 변화되는가에 관한 것이다. Fig. 4의 (a)에서는 비흡착(specific adsorption)이 발생하지 않고 모든 상대이온과 복합이온들은 확산층의 통계량에 따라 분포되어 있다. 그러나  $d$ 를 최대한 근접한 것으로 간주한다면 원으로 표시된 수화된 이온처럼 간주될 수 있다. 약간의 비흡착( $\sigma_s$ )이 있는 (b)에서는 표면으로부터 거리  $\beta$ 에 몇몇 이온을 가해서 시각화해서 원으로 표시된 수화된 이온처럼 간주될 수 있다. 거리  $\beta$ 에서 음이온의 누적은 표면전하의 스크리닝을 증가시킨다. 그러므로 고정된 표면전위  $\sigma_0$ 는 더욱 양의 전하를 띠게 된다. Fig. 4(c)의 경우는 과당량(super-equivalent)이 될 정도로 강한 비흡착이 있는 경우인데, 표면의 양전하보다 거리  $\beta$ 에서 더욱더 많은 음전하를 띠게 된다. 그러나 주의해야 할 것은 비록 확산부분의 부호가 바뀔지라도  $\sigma_0$ 는 양 부호를 유지한다. 그 이유는 스크리닝이 강해질수록  $\sigma_0$ 는 더욱 양이온을 갖게 되기 때문이다. Fig. 4의 세가지 경우 모두의 분포는  $\Psi(x)$ 가 점차적으로 제로를 향해 증가함에 따라 바깥층과 확산층을 나타내는 것이다. 이런 부분에 대한 절차는 입자간 상호작용이 이중층의 확산 부분에 의해서 통제되는 것처럼  $\psi_d$ 는 콜로이드 안정성에 있어서 상당히 중요한 역할을 한다. 그러나 값들이 거리  $\beta$ 에서의 이온의 밀도, 성질 및 원자가에 의해서 결정되지만 실험으로부터 직접  $\psi_d$ 를 구하는 방법은 없다. 일반적으로 비흡착된 이온들이 존재하는 중심의 거리  $\beta$ 인

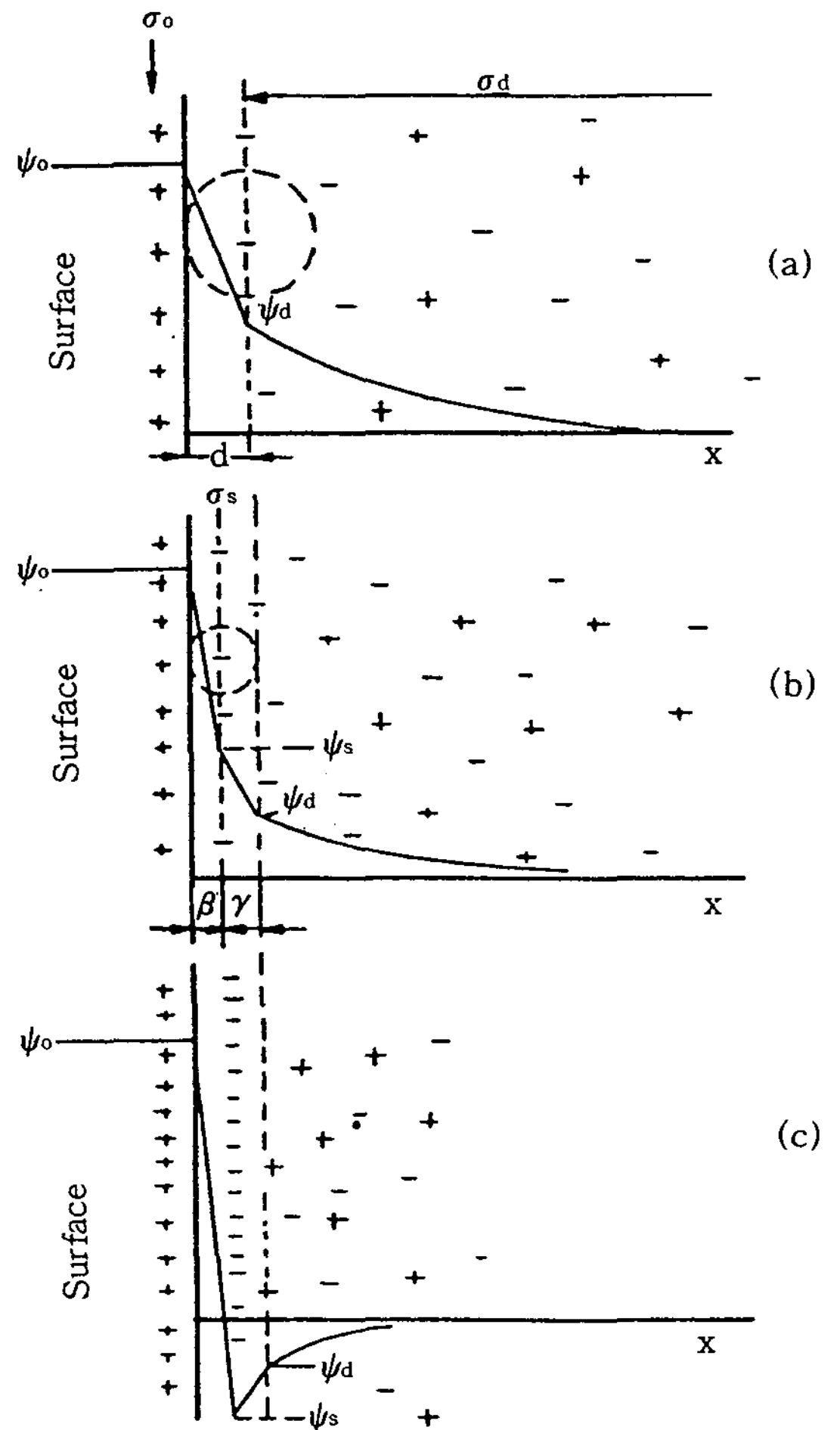


Fig. 4. Double layer models.

- (a) no specific adsorption
- (b) some specific adsorption of anions
- (c) superequivalent specific adsorption of anions

면을 inner Helmholtz plane(i. H. p.)이라 한다. 한편 이중층의 확산 부분이 시작되는 거리  $d$ 인 면을 outer Helmholtz plane(o. H. p.)이라 한다. 표면과 o. H. p 사이의 층을 stern층(Helmholtz layer(H.P. layer))이라 한다. Stern층 이론<sup>13)</sup>은 상황 (b)와 (c)뿐만 아니라 더욱 복잡하게 된다. 전통적으로 stern층에서의 전위-거리 관계는 직선적이다. 이런 층들은 적어도 현존하는 모델에 따를 경우 전하는 고려하지 않는다. 이런 선형관계는 직접적으로 Poisson's의 법칙을 따르게 되는데, 이것은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\text{div}[\epsilon \epsilon_0 \text{grad } \Psi(x)] = -\rho(x) \dots\dots\dots(29)$$

여기서  $\rho$ 는 공간전하밀도,  $\epsilon$ 는 유전상수 그리고 수평대칭이고 상수이므로  $\epsilon$ 에 대해서  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1}\text{m}^{-1}$ 이다.

$$d^2\Psi(x)/dx^2 = -\rho(x)/\epsilon \epsilon_0 \dots\dots\dots(30)$$

만약,  $\rho(X) = 0$ ,  $d\Psi/dx$ (전기장힘)가 일정하다면 표면전하  $\sigma_0$ 에 대해서는

$$\sigma_0 = -\epsilon \epsilon_0 (d\Psi/dx)_{x=0} \dots\dots\dots(31)$$

Fig. 4에서 여러가지 선형관계에서 기울기 및 부호(증가 혹은 감소)는 식(29)를 만족시킨다.  $x=0$ 인 의미는 분자 그대로 표면에 매우 근접한 것이지만 선형관계 때문에 전기장의 힘은 다음 전하층까지 지탱하게 되고 그 힘은 불연속적으로 변하게 된다. 식(29)는 이중층의 확산부분의 내부에 적합한 식이다. 만약 어떤 X까지를 응용해보면  $\sigma_0$ 는 X의 좌측 단위 면적당 전체 전하량,  $\sigma(x)$ 로 대치됨이 틀림없다. 명확하게 이러한 경우에 전장과  $\sigma(x)$ 는 x증가에 따라서 점차적으로 감소하여 제로가 된다. Fig. 4(a)의 경우에서  $\sigma_s = 0$ ,  $\sigma_+ = \sigma_d+$  그리고  $\sigma_- = \sigma_d-$  한편 (b)의 경우에는 확산부에 의해 그들이 추방한 양이온의 음이온 흡착이 지배되기 때문에  $\sigma_- = \sigma_s + \sigma_d-$ 는 초과된 음이온들이 Helmholtz와 확산층 부분 사이에 존재하게 되고, (c)의 경우에 대해서 비슷한 경우가 나타난다.

### V. 콜로이드 입자간의 London-van der Waals 인력 퍼텐셜

런던이론에 의하면 전기적으로 중성인 입자가 순간적으로 쌍극자를 띠고 그것이 인접한 분자간 인력이 발생하여 쌍극자를 갖게 된다. 그 결과 인력이 있는 쌍극자와 쌍극자 간의 상호작용이 일어나 인력이 발생한다.

런던에 따르면 인접하여 이루어진 분자간의 거리를  $2d$ 로 하면 상호작용의 에너지는 다음식으로 표현된다.

$$\epsilon = -\Lambda/(2d)^6 \dots\dots\dots(32)$$

여기서  $\Lambda$ 는 아래와 같은 분자의 성질에 따른 정수

고/액간 계면에 있어서 분산의 안정성에 관한 이론적 고찰 7이며 London-van der Waals 정수라 부른다.

$$\Lambda = (3/4)h\nu_0 a^2 \dots\dots\dots(33)$$

$h$ 는 플랑크 상수,  $\nu_0$ 는 특성 진동수로  $h\nu_0$ 는 이온화에너지,  $a$ 는 분극률을 나타낸다. 이는 각각  $1\text{cm}^3$ 당  $n$ 개의 분자(원자)를 포함하고 있는 두개의 콜로이드 입자간의 상호작용 에너지( $V_A$ )는 각 분자 간의 상호작용을 더해서 합친 것해 의해서 얻을 수 있다.

$$V_A = -(\Lambda n^2/(2d)^6) \int V_1 dv_1 \int V_2 dv_2 \dots\dots\dots(34)$$

여기서  $dv_1$ 과  $dv_2$ 를 입자 1, 2개의 체적변화를 나타내고,  $V_1, V_2$ 는 전체적이다. 그리고 식(34)의 적분을 가능하게 하기 위해서는 콜로이드 입자는 분명한 형태를 가지고, 균일한 분자밀도를 갖는다.

(1) 무한히 확장된 평판간의 인력 퍼텐셜

$$V_A(2d) = -A\{1/d^2 + 1/d + \delta\}^2 - 2/(d + \delta/d)^2\}48\pi \dots\dots\dots(35)$$

여기서  $\delta$ 는 평판의 두께,  $A$ 는 Hamaker정수라 부르며 London-van der Waals정수  $\Lambda$ 는 다음과 같이 나타낸다.

$$A = n^2 \pi^2 \Lambda \dots\dots\dots(36)$$

식(35)은 각각 다음 같은 식이 된다.

$$V_A(2d) = -A/(48\pi d^2) \text{ (} d \ll \delta \text{인 경우)} \dots\dots\dots(37)$$

$$V_A(2d) = -A\delta^2/(32\pi d^4) \text{ (} d \gg \delta \text{인 경우)} \dots\dots\dots(38)$$

또한, Fig. 5는 식(35)를 이용해서  $\delta = 6.6\text{\AA}$ ,  $A = 10^{-12}\text{erg}$  경우의  $V_A$ 와  $\Lambda$ 곡선을 나타낸다.

(2) 크기가 다른 구형 입자 사이의 인력 퍼텐셜

$$V_A = -A\{2a_1a_2/[R^2 - (a_1 + a_2)^2] + 2a_1a_2/[R^2 - (a_1 - a_2)^2] + \ln(R^2 - (a_1 + a_2)^2)/[R^2 - (a_1 - a_2)^2]\}/6 \dots\dots\dots(39)$$

여기서  $a_1, a_2$ 는 입자 반경,  $R$ 은 각 입자 중심간 거리를 나타낸다.

(3) 크기가 같은 구형 입자간의 인력 퍼텐셜

$$V_A(R) = -A\{2a^2/(R^2 - 4a^2) + 2a^2/R^2 + \ln(1 - 4a^2/R^2)\}/6 \dots\dots\dots(40)$$

식(40)은 식(39)에서  $a_1 = a_2 = a$ 로 해서 유도된다.

또 식(40)은 다음 값이 된다.

$$V_A(h) = -(A/12)(a/h) \dots\dots\dots$$

$$\langle R \approx 2a, \text{ 즉 } 2a \rangle \dots\dots\dots (41)$$

$$V_A(h) = -(16A/9)(a^6/h^6) \dots\dots\dots$$

$$(R \gg 2a \text{인 경우}) \dots\dots\dots (42)$$

여기서 h는 입자 표면간의 최단거리이다(Fig. 5 참고).

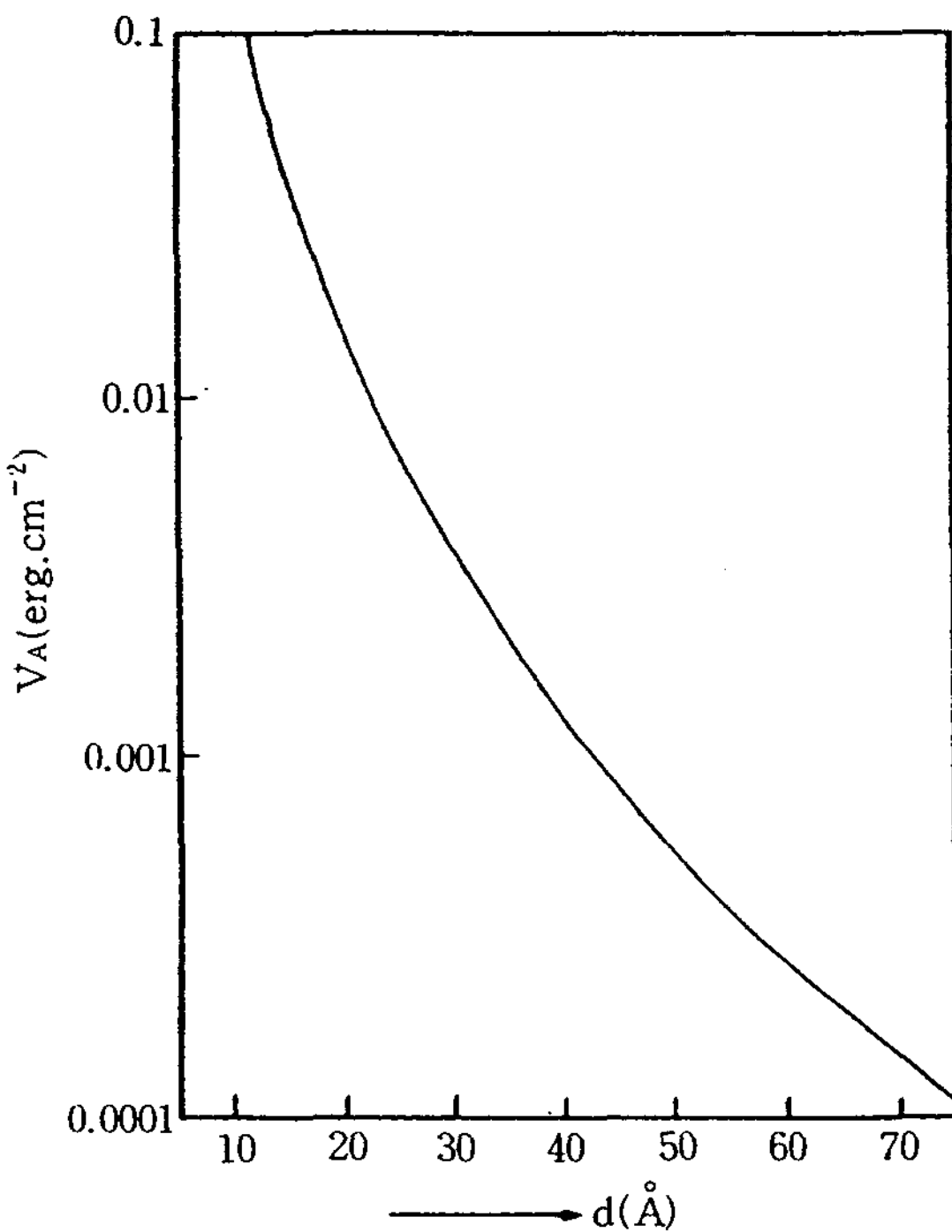


Fig. 5. Van der Waals potential( $V_A$ ) between two plates.  
( $\delta=6.6\text{\AA}$ ,  $A=10^{-22}\text{erg}$ )

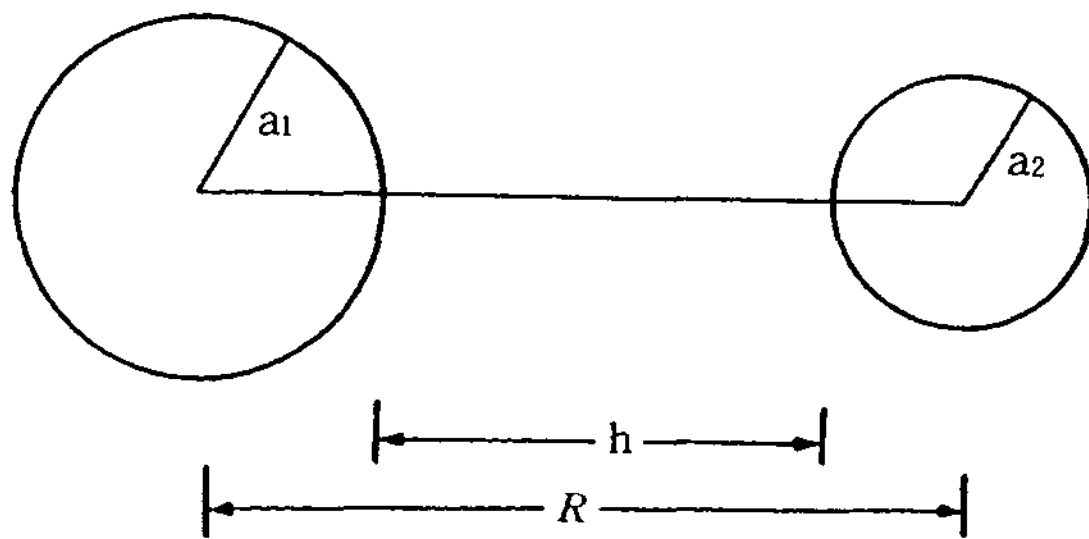


Fig. 6. A coordinates of two spherical particles.

(4) 평판과 구형입자 사이의 인력퍼텐셜

Fig. 6이 좌표계로  $x=h/2a$  및  $y=a_1/a_2$ 라 놓으면,  $y=\infty$ 는 구와 평판간의 상호작용은 다음과 같이 표시된다.

$$V_A = -(A/12)(1/x + 1/(1+x)^2$$

$$\ln [x/(1+x)] \dots\dots\dots (43)$$

그리고 식(37)은 다음과 같이 표현된다.

$$V_A(h) = -(A/6)(a/h) \dots\dots\dots$$

$$(x \ll 1, \text{ 즉 } 2a \gg h \text{인 경우}) \dots\dots\dots (44)$$

또 식(41)과 식(44)를 비교하면 구-구간의 인력 퍼텐셜은 구-면간의 인력 퍼텐셜의 반의 크기임을 알 수 있다.

VI. 전체상호작용의 퍼텐셜과 Schulze-Hardy의 법칙

DLVO 이론에 의한 콜로이드계의 안정성은 2개의 콜로이드 입자가 인접해서 서로간의 전기이중층이 겹칠 때 생기는 정전기적 반발 퍼텐셜( $V_R$ )과 London-van der Waals 인력 퍼텐셜( $V_A$ ) 곡선의 형태에서 결정된다. 예를들면, 전체퍼텐셜곡선으로 Fig. 7(a)와 같은 극대치가 존재하려면  $15kT$  이상의 높이가 필요하다. 이것이 입자 접근에 대한 장벽이 되고, 콜로이드계는 안정하지만 이런 극대치가 사라지면 Fig. 7(b) 및 (c)와 같이 브라운 열운동에 따른 충돌로 인하여 응집되는 것으로 여겨진다. 그래서 예를들면 판상 입자간의 전체퍼텐셜은 식(15)와 (37)의 합이지만 또 구형 입자간의 전 퍼텐셜로는 식(17)과 (41)의 합을 각각 이용된다.

$$V_i(2d) = (64n^0kT\gamma^2/\kappa)\exp(-2\kappa d) - A/48\pi d^2$$

$$\dots\dots\dots (45)$$

$$V_i(h) = (\epsilon a \Psi_0^2/2)$$

$$\ln[1 + \exp(-\kappa h)] - (A/12)(a/h) \quad (46)$$

예를들면 식(45)를 보면 제 일항의  $V_R$ 은  $d=0$ 인 한계치를 갖고  $d$ 의 증가에 따라서 지수계수적으로 급격히 감소한다. 한편, 제 이항의  $V_A$ 는  $d \rightarrow 0$ 이면 무한히 커지고,  $d$ 의 증가에 따라서 2 제곱의 역수로 완만하게



감소하기 때문에 퍼텐셜 극대( $V_{max}$ )의 바깥측에 필히 음의 값을 갖는 낮은 퍼텐셜 굴곡( $V_{min}$ )이 존재하게 된다. 그러나 이 굴곡은 많은 경우 상당히 낮고, 그 길이는 열운동 에너지  $-kT$ 와 같은 정도이고, 또한 그 이하이기도 한다. 이 굴곡에 의한 명확한 응집은 일어나기 어렵다고 생각된다. 그러나 이 굴곡의 존재를 입증하는 것은 DLVO 이론의 정당성을 증명하는 것이 중요한 문제점의 하나이다. 퍼텐셜곡선의 형태는 여러 조건에서 지배된 것이 식(45)과 (46)으로부터 알 수 있었다. 예를 들면, Fig. 9는 콜로이드 입자의 표면 전위와 전해질농도를 일정하게 해서 Hamaker 정수  $A$  을 변화시킨 경우의  $V_t$  곡선의 변화를 나타낸 것이다.  $A=10^{-13}$  erg 정도의 경우는  $V_{max}$ 가 존재해서 응집은 피하지만  $A=10^{-12}$  erg가 되면  $V_{max}$ 는 없어져서 응집을 일으킴을 알 수 있다. Fig. 8은 Hamaker정수  $A$  및 전해질농도  $C_e$ 를 일정하게 유지하고 표면전위  $\Psi_0$ 를 변화시킬 경우의  $V_t$  곡선의 모습을 한편 구형입자에 대한 퍼텐셜식(44)을 이용해서 이론적으로 추정한 것이다.  $\Psi_0$ 의 절대치가 작아지는 것은  $V_t$ 의 형태는  $\Psi_0$ 의 값에 따라서 현저히 영향을 같지만  $\Psi_0=15.0mV$ , 이상의 높은 계면전위가 되면 점점 영향이 사라지고 이온농도( $n^0$ )와 이온가( $Z$ )의  $V_t$ 에 관계된다. 콜로이드계의 분산, 응집의 분지점에 대한 입자간의 상호작용퍼텐셜은 Fig. 7(b)에 나타냈듯이  $V_t$ 가 X축으로 접하여 있을 것으로 여겨질 수 있고, 이 점에서는 다음 조건을 만족시키지 않으면 안된다.

$$V_t(2d)=0 \quad dV_t(2d)/dd=0 \quad \dots\dots\dots(47)$$

이 조건을 만족하는 이온농도를 한계 응집농도 (critical flocculation concentration;  $cf_c$ )로 하고 식(45)를 이용하여 구하여 보면 다음과 같이 된다.

$$V_t = V_R + V_A$$

$$\left( \frac{64n^0kT\gamma^2}{\kappa} \right) \exp(-2\kappa d) - \left( \frac{A}{48\pi d^2} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots(48)$$

또한

$$dV_t/dd = V_R/dd + V_A/dd = -\kappa V_R + (1/d)V_A = 0 \quad \dots\dots\dots(49)$$

식(48)으로부터  $V_R = V_A$ 인 관계를 나타내기 때문에 이 관계를 식(49)에 대입하면

$$\kappa V_R = (a/d)V_A, \text{ 따라서 } \kappa d = 1 \quad \dots\dots\dots(50)$$

식(48)에 대입하면

$$\left( \frac{64n^0kT\gamma^2}{\kappa} \right) \exp(-2) = \frac{A}{(48\pi)\kappa^2} \quad \dots\dots\dots(51)$$

여기서  $\kappa = \left( \frac{8\pi n^0 Z^2 e^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2}$ 을 대입하고  $n^0$ 에 관한 해를 구하면

$$n^0 = \frac{107\epsilon^3(kT^5)\gamma^4}{(A^2(Ze^6))} \quad \dots\dots\dots(52)$$

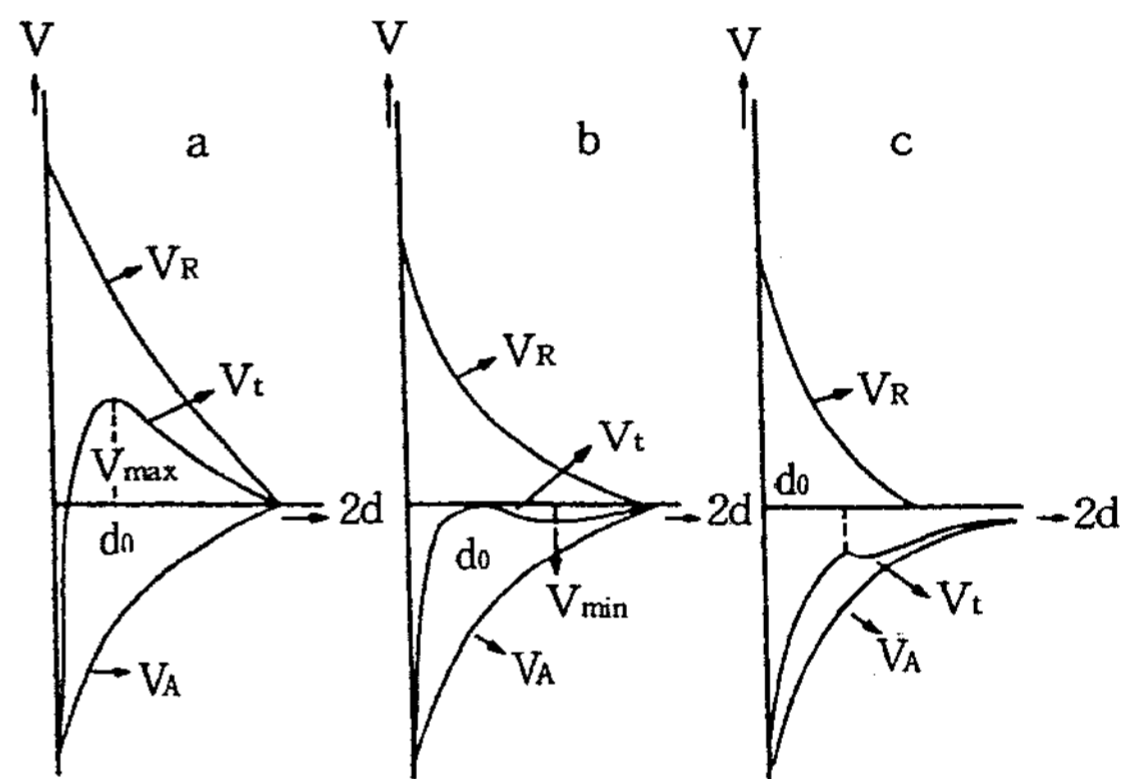


Fig. 7. Potential curves on the total interaction of two particles with several condition.

- a) stable colloidal system
- b) critical flocculation concentration( $cf_c$ )
- c) flocculation system
- $V_{max}$  : potential barrier
- $V_{min}$  : second potential minium

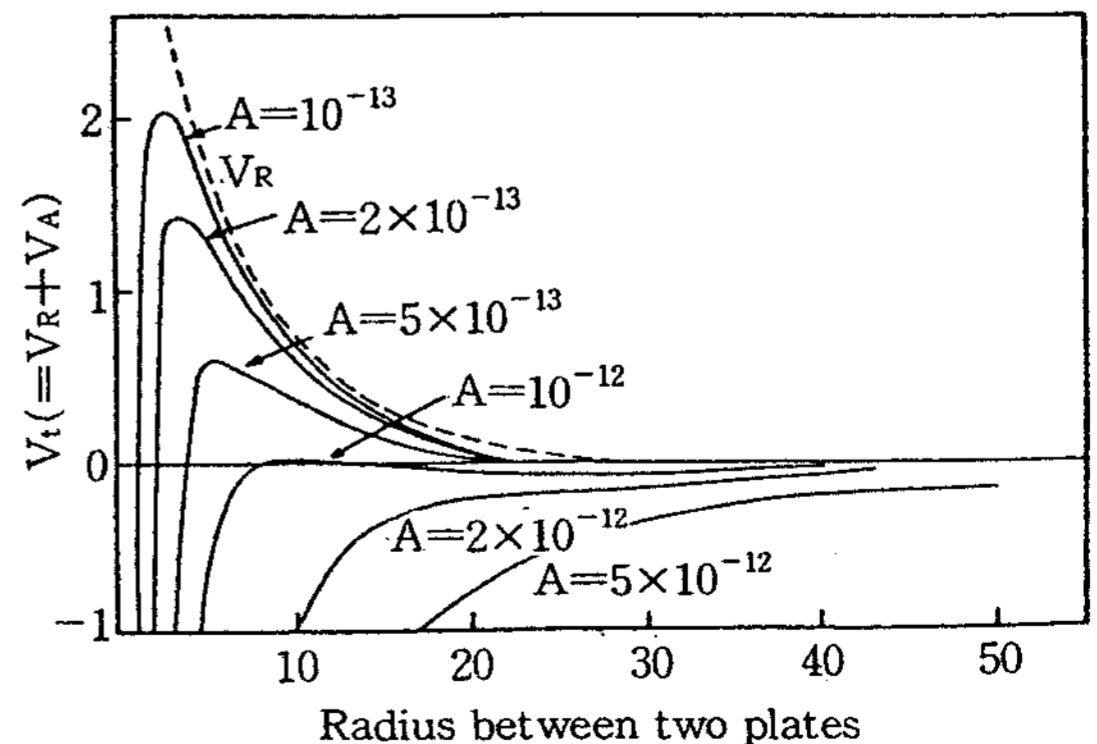


Fig. 8.  $V_t (=V_R+V_A)$  curves on the various  $\Psi_0$  at the two spherical particles.

( $a=10^{-3}cm, T=298K, A=10^{-13}erg, KCl=10^{-3}mol/Ll, s=R/a$ )

T=298K, ε=78.5를 대입해서 n<sup>0</sup>을 C(mol/L)로 변환하면

$$C_{fc} = 8.0 \times 10^{-25} (\gamma^4 / A^2 Z^6) \dots\dots\dots (53)$$

식(52) 및 (53)은 DLVO 이론의 결론이지만, 이 식으로부터 콜로이드 분산계의 중요한 특성을 요약하면 다음과 같다.

① 콜로이드의 표면전위가 높은 r≃1이 되는 경우 식(53)은 C<sub>fc</sub> ~ 1/Z<sup>6</sup>이 된다. 이것은 콜로이드계의 한계응집 농도가 사용되는 이온가의 6승에 반비례하는 것을 나타낸다. 따라서 전해질의 변화에 따른 이온가를 이용하면 다음과 같은 비례관계를 얻을 수 있다.

$$1/1^6 : 1/2^6 : 1/3^6 \text{ 또는 } 100 : 1.6 : 0.13$$

이것은 한계응집농도에 관하여 가장 신뢰하여 얻은 경험의 Schulze-Hardy 값이 되고, DLVO 이론이 이것을 복잡하지 않게 증명하도록 한다. Table 1은 음으로 대전된 AgI졸에 대하여, 각종 이온가를 함유한 전해질을 이용해서 한계응집농도를 구한 결과이다. 이를 비교해 본 결과 이론적인 비와 잘 일치한다.

② 콜로이드의 응집실험에 의해서, 이온가가 1인 전해질을 이용한 경우, 소수콜로이드의 한계응집농도는 100~200m mol/L이다. 또한 이제 한계가 200m mol/L인 값을 식(58)에 대입하고, Ψ<sub>0</sub>가 상당히 크다고 가정하면, r≃1 및 A=2×10<sup>-12</sup> erg을 얻는다. A의 값은 London-van der Waals인력의 이론으로부터 결정되는 값과 일치하고, V<sub>t</sub>의 V<sub>max</sub>가 정확히 횡축에 접하는 그래프적인 방법으로 결정된 A의 값과 대체로 일치한다.

Table 1. Critical Flocculation Concentration(c<sub>fc</sub>) of Different Ion at AgI Sol

unit : mmol/L		
Monvalence	Bivalence	Trivalence
	Ng(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.60	
LiNO <sub>3</sub> 165	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.40	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.067
NaNO <sub>3</sub> 140	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.38	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.069
KNO <sub>3</sub> 136	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.26	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.069
RbNO <sub>3</sub> 126	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.60	
	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.43	
Aver. 112	AVer. 2.434	Aver. 0.068

③ 한계응집농도는 식(52)에 의해 유전율(ε)의 3승에 비례하고, 절대온도(T) 5승에 비례하는 것이 예상된다. 유전율 효과는 혼합용매계의 응집실험에 의해서, 그의 적합성이 근사적으로 확립되었다.

### VII. 응집속도 및 고/액간 분산계의 안정도

콜로이드계의 분산, 응집성은 입자간의 전체상호작용 퍼텐셜 곡선의 형태로 결정된 것은 이론적으로 설명되지만, 분산계의 응집속도는 안정성의 척도를 이용하면 분산, 응집성이 정량화된다. 그것은 콜로이드계의 흡광도의 시간변화로부터 응집속도가 용이하게 결정되기 때문이다. 콜로이드 입자의 응집속도는 입자가 서로 만나는 정도이고, 만나는 때의 퍼텐셜의 에너지 장벽 즉, 응집의 활성화에너지를 극복해서 응집을 일으키는 효율의 두배로 존재한다. Smoluchowski는 우선 입자간의 상호작용이 완전하지 않고, 두개의 입자의 충돌은 모두 응집을 일으키는(급속응집이라 부름) 경우에 따라서 취급되었다. 이와 같은 경우는 확산속응집이 되기 때문에 속도상수(k<sub>0</sub>)는 계의 온도와 점성계수의 매개변수로 표시된다.

$$k_0 = 4kT/3\eta \dots\dots\dots (54)$$

입자간의 정전기적 반발에너지장벽이 존재하는 경우는, 입자간의 충돌회수의 1/W만이 응집을 일으킨다. 이 같은 경우의 응집은 완만응집, 또 W는 안정도비(Stability ratio)라 부르며 다음식으로 정의된다.

$$W = k_0/k' \dots\dots\dots (55)$$

여기서 k'는 완만응집속도정수이다. W는 콜로이드계의 흡광도의 시간변화의 초기기울기가 1/W에 비례하는 것으로부터, 직접 실험으로 구할 수 있다. 반발퍼텐셜 V가 증가하면, W도 증가하기 때문에 V와 W의 이론적 관계를 알면, 콜로이드의 안정성을 W로 규정하는 것이 가능하기 때문에 편리하다. Fuchs는 완만응집을 퍼텐셜장으로서의 확산과정에 고려해서 V와 W에 관한 관계를 유도했다.

$$W = 2af_{2a^\infty} (V/kT) (dR/R) \dots\dots\dots (56)$$

a는 입자의 반경, R는 상호 입자중심간의 거리이다. V에 식(50)을 이용한 a, Ψ<sub>0</sub>, ε 및 A를 일정하게 하고

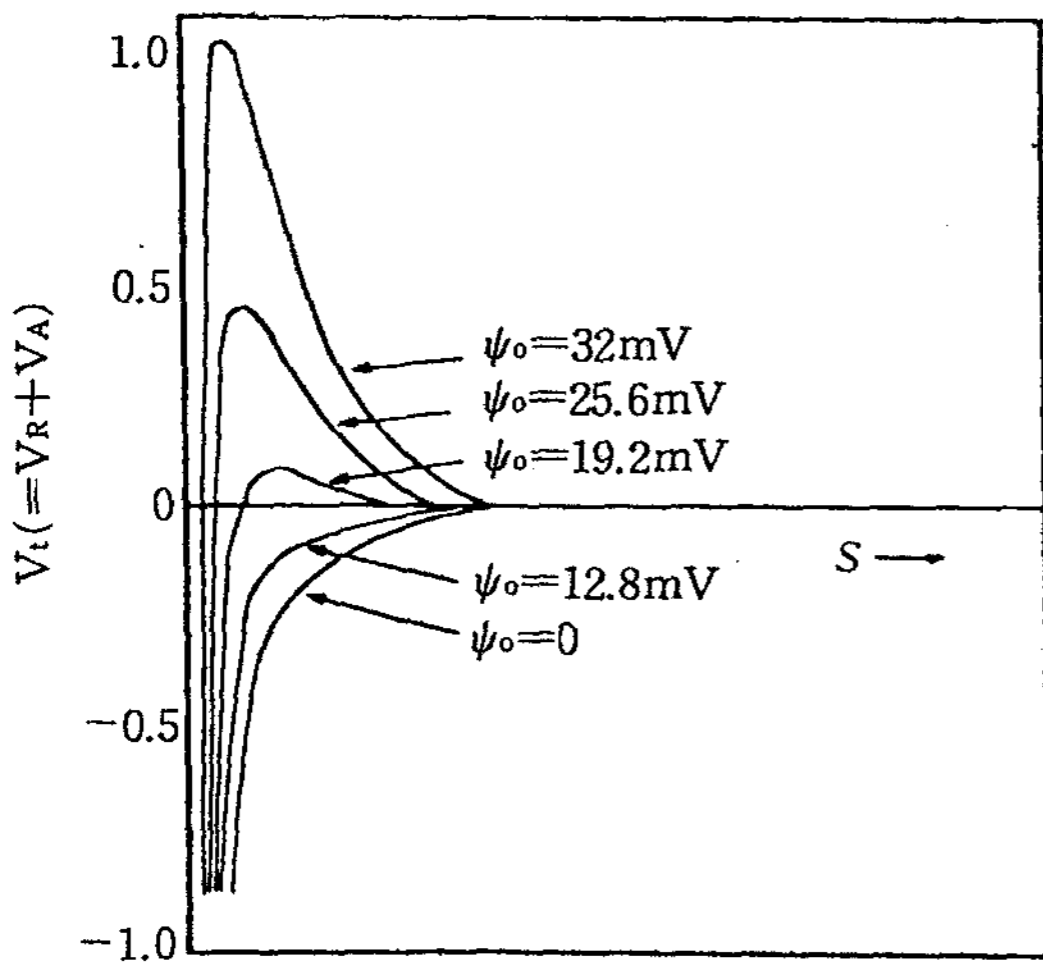


Fig. 9.  $V_t(=V_R+V_A)$  curves on the various  $A$ . ( $Z=1, C=10^{-4}$  mol/L,  $\Psi_0=76.8$  mV)

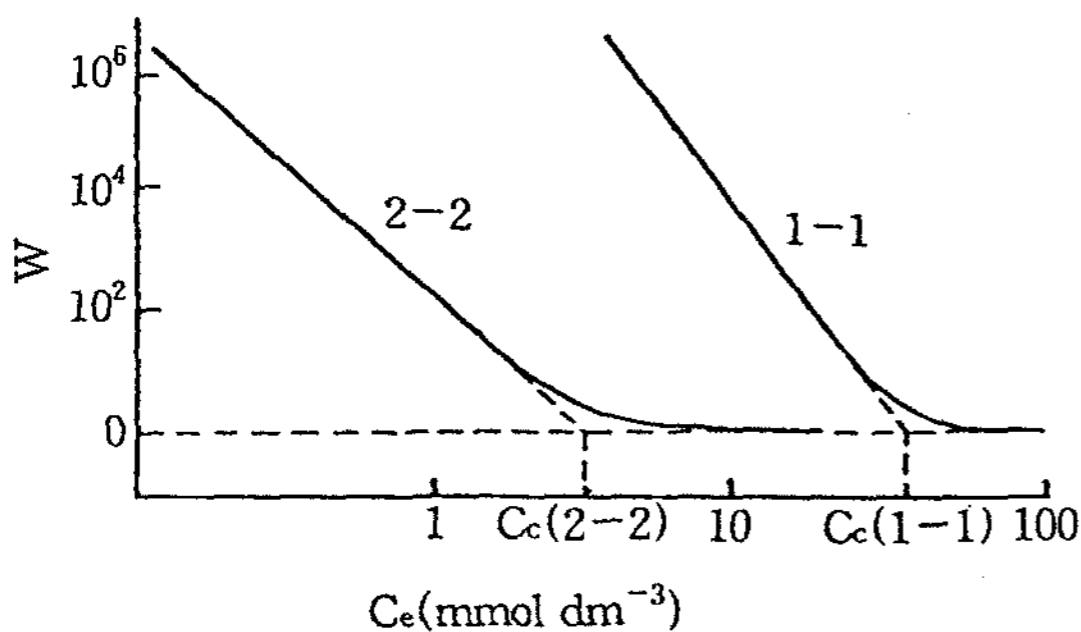


Fig. 10. Stability ratio  $W$  as a function of electrolyte concentration,  $C_e$  for 1-1 and 2-2 electrolytes.

전해질 농도  $C_e$ 를 파라메타로 해서  $W$ 를 도시하는 것이 가능하다. Fig. 10에서 도시한  $\log W$ 와  $\log C$  사이에서는 넓은 범위에 미치는 거의 직선 관계가 얻어진다. 한편 Reevick와 Overbeek는 식(56)을 한층더 근사한 다음 관계식으로 유도된다.

$$W = (1/2 \kappa a) \exp(V_{max}/kT) \dots\dots\dots (57)$$

를 이용해서  $C_e$ 와  $W$ 의 관계식이 유도되지만 이를 기초로하여 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$\log W = K_0 - K \log C, (K_0, K : \text{constant}) \dots (58)$$

$\log w$ 와  $\log C$ 의 도시된 직선의 기울기  $K$ 는 상온의 수용액에서 입자의 반경  $a$ (cm)로 표시하면 다음과 같

고/액간 계면에 있어서 분산의 안정성에 관한 이론적 고찰 11 이 된다.

$$K = 2.15 \times 10^7 (a \gamma^2 / Z^2) \dots\dots\dots (59)$$

즉, 콜로이드계의 흡광도의 측정으로부터  $\log W$ 대  $\log C_e$ 를 도시하면 기울기는  $\gamma^2$ 이 일정한 경우 콜로이드 입자의 입자반경( $a$ )에 비례하고 전해질의 이온가( $Z$ )의 2제곱에 반비례한다.

### 참고 문헌

1. R. H. Ottewill, "Concentrated Dispersions, Ch. 8", Roal Society of Chemistry Publication (1982).
2. R. H. Ottewill, "Concentrated Dispersions, Fundamental Considerations in Science and Technology of Rolymer Colloids", Vol. II, p. 503, Martinus Nijhoff, Boston (1983).
3. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, "Theory of Stability of Lypophobic Colloids" Elsevier, Amsterdam (1948).
4. B. V. Derjauin, *Acta Physicochim USSR* 10, 333(1939).
5. N. V. Churaev, *J. Coll. Inter, Sci.*, 103, 542 (1976).
6. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces with Applications to Colloidal and Biological Systems." Academic press, London (1985).
7. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface" 5th. John Wiew & Sons. Inc., pp. 204~210(1990).
8. 北原文雄, "分散·亂化系の化學", p. 105(1979).
9. J. B. Kayes, *J. Colloid Interface Sci.*, 56, 426 (1976).
10. A. Kitahara, S. karasawa and M. yamada, *J. Colloid Interface Sci.*, 25, 490(1967).
11. R. H. Ottewill., "Nonionic Surfactants" p. 636, by M. J. Schick, Marcel Dekker., New york(1967).
12. G. A. Parks, *Chem. Rev.*, 65, 177(1965).
13. Stern, *Electrochem.*, 30, 508(1924).