

## 화학겔 안에서의 라텍스 입자의 거동에 관한 연구

張敬鎭 · 孫大原\*

한양대학교 화학과  
(1998. 1. 8 접수)

### Latex Particles's Behavior in Chemically Cross-Linked Gels

Kyungho Jang and Daewon Sohn\*

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received January 8, 1998)

**요 약.** 화학겔로써 대표적인 실리카겔 과 아미이드겔의 겔화(gelation) 과정을 살펴보고 라텍스 입자를 추적자로 사용하는 광산란 실험을 통해 이들의 구조와 화학적 성질을 고찰하여 보았다. 표준입자(standard particle)로 쓰이는 라텍스 입자를 추적자로 사용하여 입자들의 병진운동(translational diffusion)을 고려함으로써 겔의 내부공간크기를 확인하고 겔과 입자표면과의 화학적 상호작용을 고려하였다. 실리카겔은 아미이드겔보다 규칙적인 겔구조를 나타내는 것으로 사료되며 표면이 카르복실기를 갖는 입자는 실리카 겔과 엉킴(aggregation)현상을 나타냄을 관측하였다. 불균일(heterogeneity)한 겔의 구조확인을 위한 광산란법을 비에르고딕(non-ergodic)이론에 기초한 통계적인 방법을 통해 접근하였다.

**ABSTRACT.** Probe diffusion with latex particles in two different types of chemically cross linked gel has been studied. The diffusion of particles in silica gel is decreased by decreasing the gel correlation length but the particles' diffusion in the acrylamide gel still shows the heterogeneity of the gel. By increasing the contents of the gel network the silica gel makes a more homogeneous and compact structure than that of acrylamide gel which has partial heterodyning. Dynamic light scattering study with the probe particles in two different gels reveals the heterogeneity of the gel network. The latex particles trapping in the gel has been investigated by using non-ergodic concepts.

### 서 론

겔에 대한 광산란 실험은 점탄성 이론에 기초한 실험 방법<sup>1</sup>과 비에르고딕(non-ergodic) 이론<sup>2</sup>에 기초한 실험법 등이 제시되어있다. 점탄성 이론은 전통적인 방법으로써 겔의 부풀림(swelling) 등을 잘 설명하는 이론이고, 겔의 불 균일한 구조에 기초한 후자의 방법은 상관함수(correlation function)의 균일(homodyne) 및 불 균일(heterodyne)한 기여도를 고려함으로써 나타내게 된다.

삼차원 망상구조에 관한 연구는 다양한 접근방법이 제시되고 있는데 차가운 상태의 전자현미경법(cold stage electron microscopy), 비디오 광학현미경,<sup>3</sup> 광산란,<sup>4</sup> 점탄성-광학(rheo-optical)<sup>5</sup> 실험 방법 등이 사용되고 있다. 광산란법을 이용한 겔화 과정에 관한 연구가 많이 진행되었으며, 추적자의 확산을 이

용한 방법도 제시되었다.<sup>6</sup> 고분자 겔 구조 안에서 입자의 확산은 입자의 크기( $d$ )와 망상구조의 상호길이(correlation length)( $\zeta$ )에 의해 결정되게 된다. 만일  $d \gg \zeta$ 이면 입자가 겔 구조의 크기보다 큼으로 입자의 움직임은 관측되지 않을 것이며,  $d \ll \zeta$  이면 입자가 일정한 확산 계수를 갖게될 것이다. 본 연구는 두 가지의 서로 다른 입자를 이용하여 대표적인 겔인 아크릴 아미이드겔과 실리카겔의 구조와 이들의 화학적 상호작용을 고찰하였다. 이때 사용된 입자는 그 표면이 카르복실기 혹은 술폰기로 이루어진 입자들이다.

### 실 험

**라텍스입자.** 추적자로 사용되는 입자는 입자의

크기가  $0.05 \pm 0.01 \mu\text{m}$ 인 폴리스타이렌 입자이며 Polyscience사로부터 구입한 것을 사용하였다 (구체적인 자료는 참고문헌[7]). 이들 입자는 그 표면이 각기 카르복실기(carboxylated)와 술폰기(sulfonated)로 이루어져있으며, 겔의 개시제와 혼합하기 전에  $0.1 \mu\text{m}$ 의 Millipore filter를 통과시킨 후 사용하였다. 각각의 입자는 용액 속에 단분산되어 있음을 광산란실험을 통해 확인하였다.

**실리카겔.** 실리카겔은 두 단계를 거쳐 이루어진다.<sup>8</sup> 산촉매를 이용한 졸-겔 원액을 만드는 단계와 염기 촉매를 이용한 겔화 과정을 거치는 고축합(polycondensation)과정이다. Tetraethoxysilane(TEOS), 에탄올, 물의 혼합물과 HCl을 촉매로 사용하였다.

TEOS, 에탄올, 물 사이의 몰 비를 1:4:1로 하여 혼합된 용액을  $60^\circ\text{C}$ 에서 1.5시간동안 교반하여 원액을 만들고 이 원액 2 mL에 0.1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.2 mL를 첨가하고 원통형 광산란 셀에  $0.1 \mu\text{m}$  Millipore Millex-VV 여과지를 이용하여 여과시킨 후 밀봉한 후 보관하였다. 동일한 방법으로 TEOS와 에탄올의 몰 비를 변화시켜 가면서 다양한 시료를 만들 수 있었다. 광산란 실험에서는 TEOS/에탄올 몰 비가 각각 1/80, 1/40, 1/33, 1/27, 1/20, 1/10, 1/5, 1/4인 것을 이용하였다. 겔화 반응시간은 TEOS, 에탄올, 물의 몰 비와 첨가된 염기의 양에 따라 다양하게 나타나게 되는데, 보통 15분에서 3시간 사이였고 에탄올의 비율이 높아지면 반응시간은 길어지게 된다. 라텍스 입자는  $\text{NH}_4\text{OH}$  촉매에 의해 겔화가 진행되기 전에 원액에 첨가하였다.

**아크릴아마이드겔.** 아크릴아마이드겔은 생화학적인 응용(이러하면 전기영동실험) 등으로 널리 알려져 있다.<sup>9</sup> 본 실험에서는 acrylamide(AA)와 N,N-methylene bisacrylamide(BAA)의 공중합에 의해 만들어지고 ammonium persulfate(AP)를 개시제로, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine(TEMED)를 활성제로 사용하였다. 증류수 10 mL에 0.01 g( $6.48 \times 10^{-3}$  moles) BAA(Aldrich)와 0.24 g (0.34 moles) AA(Aldrich)를 녹이면 전체로는 2.5질량 %용액이고 BAA/AA비는 4%의 용액이 된다. 1%~40%까지의 BAA/AA비를 가지는 용액 각각을 농도(0.25 g, 0.30 g, 0.35 g, 0.45 g)를 변화시키면서 위와 동일한 방법으로 얻었다. 이렇게 얻어진 용액은 Millipore VV 여과지를 사용하여 먼지를 제거한 후 1 mL를 광산란 셀

에 넣고 2.5% 0.05 mL의 라텍스입자를 첨가하였다. 최종 라텍스입자의 농도는 0.13%이다. TEMED(Aldrich, 99%) 3 mL와 0.5 M AP 5 mL를 첨가하여 겔화를 진행시켰다.

**광산란실험.** 광산란 실험장치는 헬륨-네온 레이저(632.8 nm), 편극판(polarizer), 시료지대, EMI 9863 PMT, 그리고 ALV-5000 코릴레이터로 구성하였다. 이때 시료는 회전할 수 있게 모터와 연결되어 여러 다른 지점에 대한 상관함수를 얻을 수 있도록 설치하였다(보다 자세한 기기적인 사항은 참고문헌 [10] 참조). 광산란 실험중의 온도는  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 조정하였다.

**결과와 고찰**

**실리카겔 내에서의 라텍스 입자들.** 겔화 반응은 비교적 빠르게 진행시켰으며 시간은 10분에서 3시간까지 조절할 수 있었다. Fig. 1은 입자를 넣어주지 않은 상태에서의 실리카의 겔화반응에 대한 확산계수가 시간에 따라 감소함을 나타낸 예이다.

광산란 실험에서 정규화(normalized)된 시간 상관

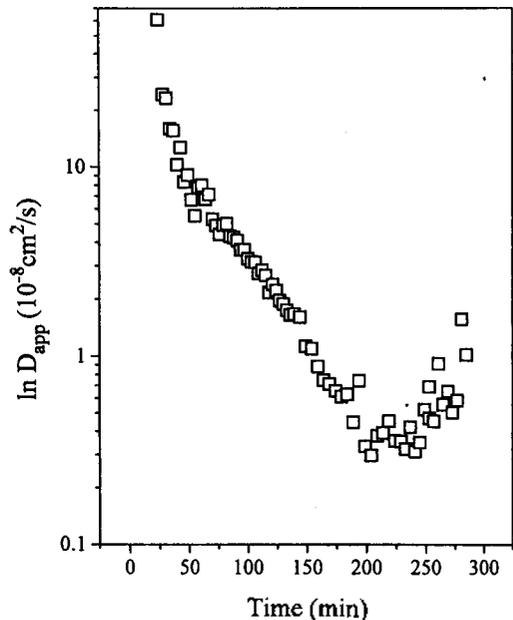


Fig. 1. 시간에 따른 실리카 졸-겔 변화과정 중의 확산계수를 나타내었다. 0.5 mL TEOS, 10 mL 에탄올을 사용하였고  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 촉매로 사용하였다.  $25^\circ\text{C}$ 에서  $90^\circ$  각도에서의 광산란 실험을 나타낸 것이다.

함수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$g^{(2)}(q, \tau) = \langle I(q, 0) I(q, \tau) \rangle / \langle I(q, 0) \rangle^2 \\ = 1 + f(A) |g^{(1)}(q, \tau)|^2$$

이때  $\langle \rangle$ 는 앙상블 평균을 나타내며 광산란 실험에서는 에르고딕 가정으로 시간평균으로 사용되고 있다.  $f(A)$ 는 실험적 상수이고  $g^{(1)}(q, \tau)$ 는 전기장에 대한 상관함수로 확산계수(diffusion coefficient)와 지수 관계,  $g^{(1)}(q, \tau) \propto \exp(-q^2 D_t \tau)$ 가 있다.  $q$ 는 파동벡터를 나타내고  $D_t$ 는 병진운동에 대한 확산계수를 나타내며 여기서는  $D_{app}$ 로 사용되었다. 순수한 물에서의 라텍스 입자의 확산계수는  $D_0$ 로 나타내었다. 확산계수는 산란각도의 의존성이 나타나지만 본 실험의  $\Gamma (=q^2 D_t)$ 와  $q^2$ 의 관계로부터 얻어진 확산계수와 한 각도에서의 확산계수는 같으며 데이터의 상호비교를 목적으로 하는 본 실험에서는 한 각도( $90^\circ$ )에서의 실험 결과만을 나타내었다. 겔화가 완결된 후 겔의 점도는 급격히 증가하며 외부자극에 대한 탄성반응이 나타난다. 무기 겔의 점도는  $\sim 10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이고 탄성 변형계수는  $\sim 10^{17} \text{Pa}$ 까지 보고되었다.<sup>11</sup> 즉 실리카 겔은 점탄성적 행동을 나타내지 않으며 완전한 가소성이거나 선형 경화(linear hardening)를 나타내는 것으로 사료된다. 점탄성 성질을 나타내는 아미이드겔은 겔화 반응이 종료된 후에도 광산란 실험을 통해 겔구조의 움직임이 관측되지만 실리카겔은 겔화 반응이 종료된 후에는 겔구조의 움직임이 관측되지 않는다. 입자를 넣어 주었을 경우 겔화 과정 중에 겔과 입자의 확산계수를 분리한다는 것은 매우 어렵다. 그러나 겔화가 완결되었을 때 얻어지는 확산계수는 라텍스 입자로부터의 확산 계수이고 이것을 통해 겔의 구조와 겔의 그물망 크기 등을 예측할 수 있다. TEOS와 에탄올의 물 비가 0.01일 때 처음 졸 상태에서의 라텍스 입자들의 확산계수는  $3.0 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 이었으며 겔화가 진행된 후에는  $2.7 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 였다. Fig. 2는 겔 내에서의 라텍스 입자들의 상관함수를 보여주고 있으며 물에서의 라텍스 입자들의 상관함수와 비교한 것이다. 물에서의 확산계수가  $7.74 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 이었던 것이 겔에서는  $3.0 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 낮아짐에도 불구하고 라텍스 입자들은 그물망 구조 안에서 자연스럽게 움직이는데 이는 그물망의 크기가 입자들의 구경보다 더 크다는 것을 의미한다. TEOS/에탄올의 물 비를 1/80, 1/40, 1/33, 1/27, 1/20

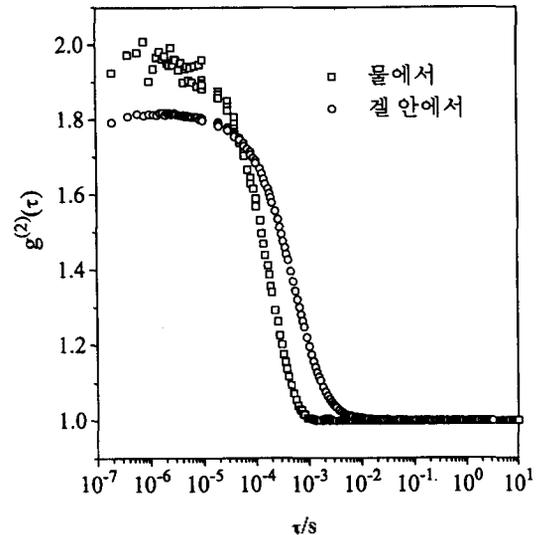


Fig. 2. 실리카겔 과 물안에서의 표면이 슬픈기로 이루어진 라텍스 입자의 상관함수를 비교하였다. 겔은 0.5 mL TEOS, 10 mL 에탄올과 NH<sub>4</sub>OH 촉매를 사용하였다. 25°C에서 90° 각도에서의 광산란 실험을 나타낸 것이다.

(부피비로는 5, 10, 12, 15, 20%)로 변화시켰을 때 라텍스 입자들의 확산은 비례적으로 감소한다. TEOS/에탄올의 비율이 높으면(부피비 > 20%) 입자들은 확산계수를 갖지 않으며, 너무 낮으면(부피비 < 2%) 한 달이 지나도 겔이 형성되지 않는다. Fig. 3은  $D_{app}/D_0$ 대 TEOS/에탄올 물 비를 나타낸 것으로 용액 내에서의 입자간 평균거리,  $0.37 \mu\text{m}$ 는 TEOS/에탄올 물 비가 0일 때  $v\xi^3=1$ 이라는 관계에서 결정되었다( $v$ 는 수 밀도(number density),  $\xi$ 는 상호길이).  $D_{app}/D_0$ 가 1로 접근하지 않는 이유는 졸 상태에서 입자의  $D_{app}$ 가  $D_0$ 와 다르기 때문이다. 0.058 물비에서 입자들의 움직임이 없으므로 입자들의 크기인  $0.059 \mu\text{m}$ 를 겔 그물망의 크기라고 가정하였다. 상호길이와 확산계수는 선형적 관계가 되며 Fig. 3에서의 선형적 관계는 겔 구조가 균일하게 수축한다는 것을 의미한다.

실리카 겔 내에서 표면이 카르복실기로 치환된 입자는 TEOS/에탄올 물 비가 3%이하에서도 아무런 움직임이 나타나지 않는다. 이는 실리카겔의 형성 중에 Si-OH와 입자 표면과의 반응으로 입자들이 움직이지 않고 겔에 붙어 있는 것으로 사료되며, 부분적으로 움직이지 않고 영겨진 입자들은 육안으로도

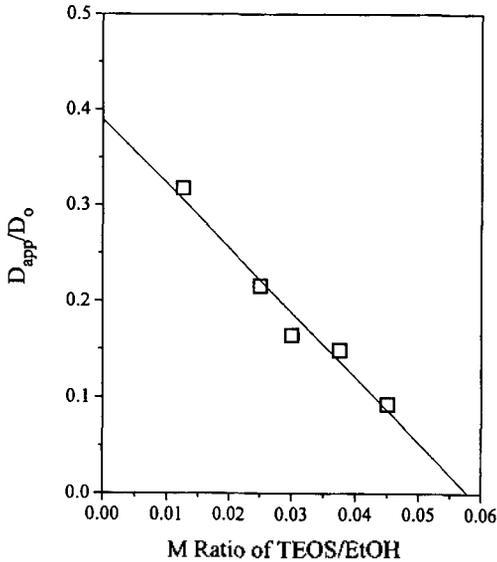


Fig. 3. 실리카 겔에서 TEOS/에탄올의 몰비가 증가함에 따른 표면이 술폰기로 이루어진 라텍스입자의 확산 계수의 변화를 나타낸 것이다.  $D_0 = 7.74 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

관측이 가능하며 광 산란 실험을 통해서도 겔화가 진행된 후에는 아무런 상관함수를 나타내지 않음을 확인하였다.

**아크릴아마이드 겔 내에서의 라텍스 입자들.** 술폰기를 갖는 라텍스 입자들은 PAA 겔 구조에서 영김 현상을 보여주지 않으며 그들의 상관함수는 카르복실기를 갖는 라텍스 입자들의 상관함수와 같은 경향을 보인다. (BAA+AA)/물 비를 5질량% 이상으로 증가시키면 PAA 겔은 너무나 혼탁해져서 산란광 측정을 할 수 없다. 따라서 병진운동의 측정은 혼탁도가 시작되기 전에 실시한다. 겔에 있어서 산란된 장(field)은 변동성분(fluctuating component:  $E_f$ )과 시간에 의존하지 않는 성분( $E_c$ )으로 나누어 볼 수 있다. 즉  $E(q, t) = E_f(q, t) + E_c(q)$ . 이는 시간 평균 산란광의 세기가 균일한 부분(homodyne)의 기여도와 불균일(heterodyne)의 기여도로 나누어 볼 수 있음을 뜻한다. 이러한 개념은 겔 그물망에서 운동하는 입자들이 지역적 진동자로 행동한다는 것을 말해주며 그것이 바로 부분적인 불균일의 원인이 된다. Pusey의 비에르그딕 이론<sup>2</sup>을 이용하면 상관함수의 기준선(baseline)의 변화가 일어나게 되는데, 상호길이( $\xi$ )가 줄어들 때 상관함수는 실리카겔의 경우 기준선(baseline)쪽으로 이동한다. AA 겔에서 변동요소를

나타내는 일정 값의  $g^{(2)}(\tau)$ 는 겔 내에서의 입자확산에 기인하며, 정적요소 즉 기준선(baseline)은 겔의 불균일에서 기인한다.<sup>6</sup> Fig. 4는 각기 다른 농도(2.5, 3.5, 4.5% PAA)로 만들어진 PAA 겔에서의 라텍스 입자에 대한 극성(polarized)광산란 상관함수를 나타낸 것이다. 스텝모터를 이용하여 시료의 위치를 변화시켜 가며 측정된 50개 이상의 상관함수를 평균한 후 변환시킨 상관함수를 나타낸 것이다. 이 때 변환을 위해서는 앙상블 평균 상관함수는  $\tau$ 가 0일 때 2의 값을 갖고  $\tau$ 가 증가하면서 2와 1사이의 값을 갖는다는 Pusey의 이론을 이용한 것이다. 상관함수의 기준선은 겔 농도(BAA+AA 질량 %)가 증가함에 따라 위로 움직여 가는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 겔구조의 부분적인 불균일성 때문인 것으로 사료된다. 60초 정도 측정시간을 유지하면서 상당히 깨끗한 상관함수를 얻을 수 있었다. Fig. 4에서의 변동요소와 정적요소의 비는 기준선의 변동(shift) 정도에 따라 나타나며 PAA 겔의 농도비가 2.5%, 3.5%, 4.5%일 때 각각 0.81, 0.47, 0.20을 나타냈다. 즉 겔의 구조가 조밀해 가면서 정적요소가 증가하고 상관함수의 불균일한 기여도가 증가함을 나타낸다.

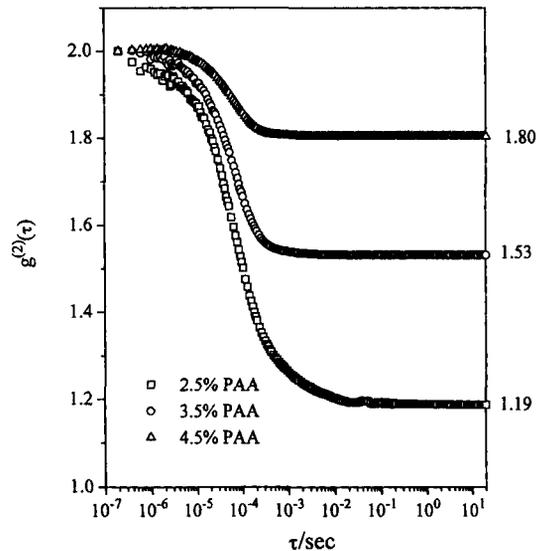


Fig. 4. PAA 겔에서 표면이 카르복실기로 이루어진 라텍스 입자의 거동에 대한 앙상블 평균 상관함수로 50회 이상 측정된 것을 평균한 것이다. 각각 2.5, 3.5, 4.5 질량 %의 PAA 겔을 나타낸 것으로 25°C에서 90° 각도에서의 측정값이다.

## 결 론

실리카 겔과 아크릴아마이드겔의 삼차원 망상구조 속에서의 라텍스 입자들의 확산을 연구해 보았다. 표면이 카르복실기로 치환된 라텍스 입자들은 아크릴아마이드겔에서 자유롭게 병진운동을 하지만 실리카 겔의 경우 겔화반응 중에 엉김이 일어난다. 술폰기로 치환된 라텍스 입자는 두가지 겔 모두에서 자유롭게 움직이며 특히 실리카 겔내에서의 입자확산은 겔 상호길이가 감소함에 따라 선형으로 감소함을 관찰하였다. 그러나 점탄성 겔(acrylamide gel)내에서의 입자확산은 여전히 겔이 불균일함을 보여준다. 겔의 그물망 형성도가 증가함에 따라 실리카 겔은 국부적으로 비균일을 가지고 있는 PAA겔보다 좀더 균일한 구조를 형성하는 것으로 사료된다. 동적 광산란 실험은 겔의 구조를 밝히는 좋은 도구이며 추적자를 이용한 확산의 연구는 그 한 예이다.

본 논문은 1997년 한양대학교 교내연구비에 의하여 연구되었습니다.

## 인 용 문 헌

1. Tanaka, T; Hocker, L. O.; Benedek, G. B. *J. Chem.*

*Phys.* **1973**, *59*, 5151.

2. Pusey, P. N.; van Megen, W. *Physica A*, **1987**, *157*, 705.
3. Allen R. D. *Scientific American* **1987**, *256*(2), 4.
4. Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; Pleum, NY, 1985.
5. Chung, B.; Zachariade, A.-E. *Reversible Polymeric Gels and Related Systems*; P. S. Russo Ed.: ACS, 1986, p 22.
6. Joosten, J. G. H.; Gelade, E. T. F.; Pusey, P. N. *Phys. Rev. A*. **1990**, *42*(4), 2161.
7. Sohn, D.; Russo, P. S.; Davila A.; Poche D. S.; McLaughlin M. L. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 31.
8. Schaefer, D. W.; Oliver, B. J.; Ashley, C. S.; Richter, D.; Farago, B.; Frick, B.; Hrubesh, L.; van Bommel, M. J.; Long, G.; Krueger, S. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *145*, 105.
9. Baselga, J.; Fuentes, I. H.; Pierola, I. F.; Llorente, M. A. *Macromolecules* **1987**, *20*, 3060.
10. Sohn, D; Russo, P. S.; Roitman, D. B. *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*(6), 821.
11. Tanaka, T. In *Encycropidia of Polymer Science and Engineering*; 2nd Ed. H. F. Mark et al. Ed.; Wiley: New York, 1986; Vol. 7, p 514.