

수용성 블록공중합물에서 산화티탄 분말의 흡착 안정화

권순일·정환경*·최성옥·남기대

충북대학교 화학공학부 공업화학전공

*삼성전자 천안반도체 AMLCD

(2001년 4월 7일 접수 ; 2001년 5월 16일 채택)

Adsorption Stabilization of TiO₂ Particles in Water Soluble Block Copolymers

Soun-II Kwan · Hwan-Kyeong Jeong* · Seung-Ok Choi · Ki-Dae Nam

School of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 361-763, Korea

**AMLCD Division Semiconductor Samsung Electronics Chungnam 330-300, Korea*

(Received April 7, 2001 ; Accepted May 16, 2001)

Abstract ; Micelle formation and adsorption at the TiO₂ interface of a series of polystyrene-polyethylene oxide(PS-PEO) block copolymer in aqueous solution was studied using fluorescence probing and small-angle X-ray methods. Further, the stability of aqueous TiO₂ dispersion in the presence of copolymer was investigated by microelectrophoresis, optical density and sedimentation measurements. The dissolution of pyrene as fluorescent probe in aqueous surfactant solution leads to a slow decrease of the I₁/I₃ ratio, as the copolymer concentration increase; I₁ and I₃ are respectively the intensities of the first and third vibronic peaks in the pyrene fluorescence emission. The behaviour was due to the characteristics of the copolymers and/or to the copolymer association efficiency in water. Moreover, the adsorption at the plateau level increases with decreasing PEO until chain length. The zeta potential of TiO₂ particles decreases with increasing copolymer concentration and reaches a plateau value. Finally, stabilization using block copolymers was more effective with samples having higher weight fractions of PS block.

Keywords ; micelle formation, block copolymer, adsorption stabilization.

1. 서론

polystyrene-polyethylene oxide(PS-PEO)와 같은 블록형의 공중합체는 비이온성올리고머형 계면활성제로서 희박한 수용액에서 대부분 미셀을 형성한다[1,2]. 이들의 미셀형성은 친수성인 PEO 블록으로 형성된 내부

에 PS블록이 엉켜진 원형 구조로 PEO 블록의 길이와 분자량의 조성에 연관된 미셀의 크기는 9~20nm 이라고 Jada가 보고하였다[3]. 수용액 내에서 PS-PEO의 블록공중합체는 분자량이 작은 비이온성 계면활성제와 비교하면 PS-PEO미셀 사슬간의 미셀형성에 있어 느린 변화속도는 PS블록의 유리상

태의 특성을 보여주는 것으로 여겨진다. 그러나 PS-PEO미셀의 자유 고분자사슬으로서의 용해는 분자량과 유리상태 전이온도인 T_g 의 값에 영향을 받아, PS-PEO 공중합체는 방향족 벤젠과 지방족 알킬기같이 물에 녹지 않는 화합물의 용해력과 그들간의 상호작용에 기인한다.

요즈음에 이르러 수용액 내에서 PS-PEO 간 미셀형성과 미셀의 수소성이 마이크로도메인(microdomain)으로 pyrene 부분이 형광학적 견지에서 연구가 진행되고 있다. pyrene은 물에 용해성이 낮은 형광성 담침부분으로 어느 정도 용해성 정도를 확인하는 특성이 광전자 자극에 의한 빛산란에 따르고, 특히 pyrene 형광성 발산에서 민감한 첫째와 세 번째의 각각의 진동피크인 I_1 과 I_3 에서 I_1/I_3 비율은 담침기의 갑작스런 환경변화로 마이크로 극성에 매우 민감한 것으로 보고되었다[4]. 고체분말이 A-B 두 블록공중합 용액에 첨가되었을 때 고체 표면에서 일어나는 흡착은 응집된 공중합층이 형성에서 평형에 관계된다[5]. 이러한 고분자 부분에서 불용성인 A블록은 응집을 이룬 용액에서 표면확장에 대한 친화도가 없는 용해성 B블록에 용해되어 필름을 형성한다. 폴리머의 응집을 이루는 현상은 예를 들어 블록 고분자들에 의한 고체표면에서 높은 표면밀도(δ)와 그 두께 L 을 순수한 고분자와 비교하여 블록공중합체들이 고/액 분산에서 안정제로 사용한다[6]. 그리고 수용성 라텍스입자의 제조에 있어서 PS-PEO[7,8], PS-poly(dimethyl siloxane)[9], PS-poly(vinyl pyridine)[10], PS-poly(2-cinnamoyl ethyl methacrylate)[11], 및 PEO-poly(propylene oxide)-PEO[12] 등에서 이미 보고된 바와 같이 미립자분산 용액표면에서 PS-PEO블록공중합의 흡착에 대한 것을 실험적 연구로 진행코자 한다. 대부분의 경우에 있어 이런 결과들이 스케링과 일관성 있는 분야의 이론에 국한되어 졌다. 이러한 이론들은 흡착과 비흡착 블록의 상대적 용적비율에서 흡착층의 구조적 강한 독립성을 갖는다. 그리하여 고체표면에서 PEO사슬 형성을 실험하기 위하여 용액에서 PEO 회전반경에서 흡

착사슬들(Σ)의 실험적 평균분자공간들을 비교 검토코져 한다. 여러 블록공중합물에 속하는 PEO 블록의 회전 반경(R_G)은 30°C에서 물에 이성화된 PEO사슬에서 빛 산란 실험에서 Selser[13]에 의하여 얻어진 결과를 이용하여 다음 식에서 산출하게 된다.

$$R_G(\text{\AA}) = 0.215 M_w^{0.583} \quad (1)$$

비이온성 공중합물들에 의한 분산계의 안정성은 주로 분산고분자에 의하여 숨겨진 미립자들 사이 입체반발력에 따르고, 더욱이 고체입자들이 표면전하를 갖을때 비이온성 고분자들의 흡착은 분산의 표면전기적 성질에서 전하를 갖는다[14]. 그리고 이 경우에 있어 계의 안정성은 미립자들 사이 전기적 입체반발에 지배되고, 전기이동도(U)는 일반적으로 콜로이드입자들의 전기적 성질을 연구하는데 이용된다. 다른 한편 전환된 입자들의 전기이동도(U)는 k_a 의 높은 값에 대한 Smoluchowski 방정식을 사용한 제타포텐셜(ζ)과 전단평면에서 전위차와 다음 식과 같은 관계식에서 얻는다.

$$\zeta = U\eta/\epsilon \quad (2)$$

여기서 η 는 점도, ϵ 는 기본 전하의 중간허용치이다. 분산의 이온농도는 TiO_2 -공중합수용액에 첨가한 전해질 농도(10^{-3}M NaCl)에서 계산되고, 이 경우 $k=0.1039\text{nm}^{-1}$ 이고 $k_a=31.2$ ($a=300\text{nm}$), PS-PEO공중합물의 존재여부에 따른 수용성 TiO_2 분산의 전기적 속도론적 전위차나 제타포텐셜은 이미 기술한 바와 같이 마이크로 전기이동도 측정법을 사용하여 측정되었다[15]. 이 연구에서는 고체표면에 흡착된 비이온성 고분자물의 효과는 제타포텐셜 값이 감소하였다. 이온성이 신장되었는데도 증가되지 아니한 것은 관찰된 제타포텐셜 감소는 단지 증가성이 큰 두께(L_z)의 고분자층의 미셀형성의 결과로서 수용액에 대한 전단평면이 좁기 때문에 일어나는 현상이다. PS-PEO공중합물을 가지지 아니한 상태에서의 제타포텐셜은 ζ_0 이고 흡착된 고분자층의 두께 L_z 가 존재한 경우의

제타포텐셜(ζ)에 대한 관계식은 다음과 같이 유도된다[14].

$$\tanh(Ze\zeta/4K_B T) = \tanh(Ze\zeta_0/4K_B T) \exp \times [-K(L_z - \delta)] \quad (3)$$

여기서 e 는 전기전하, Z 는 이온원자가, δ 는 Stern 층의 두께 (최고치는 0.4nm), K_B 는 Boltzmann's 상수, 그리고 T 는 절대온도이다. 방정식(3)은 흡착된 고분자층 두께 (L_z)를 산출하는데 사용되었다. 그리하여 물에서 방정식(1)에 의하여 주어진 이산화된 PEO 사슬의 코일차원에서 이 값을 비교함으로써 크게 기여하였다. 본 연구에서는 물에서 PS-PEO 미셀형성과 TiO_2 미립자의 흡착성을 관찰하고, 분산의 안정성에 대한 거동은 흡착력과 침강성 측정에 대한 것으로 관찰하고 미셀과 흡착층의 특성에서 공중합물 구조의 영향을 결정하기 위하여 PS-PEO의 균형된 공중합물은 PS의 1000의 일정한 분자량에 PEO의 분자량은 1000~5000범위로 공중합된 일정한 것을 택하였다.

2. 실험

2.1. 재료

산화티탄은 Rutile형 산화티탄으로 BET 방법으로 평균표면적(s)을 측정한 결과 $52m^2/g$ 이고 평균크기는 pH 5.5에서 $0.3\mu m$ 인 것을 사용하였고, PS-PEO의 두 개의 블록공중합물은 Goldschmidt AG에서 공급한 시료로 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 분자량은 증기압 삼투압법[16]에 의하여 측정되었고, 더욱이 공중합 다분산 인덱스 (M_w/M_n)는 클로로포름에서 겔삼투크로마토그래피(GPC)에 의하여 산출한 결과 1.12였다.

2.2. 공중합 수용액처리

시료로 사용된 수용액은 $60^\circ C$ 물에서 용해

되는 공중합물에 의해 제조되었고, 2~3시간 동안 그 온도에서 방치하였다. 그후 용액을 상온으로 냉각하고 최종농도를 정하기 위해 물로 희석하였다. $25^\circ C$ 에서 측정된 $10^{-6}M$ 의 pyrene을 함유하고 있는 수용성 공중합 용액의 형광방사스펙트럼은 파장 $\lambda=335nm$ 에서 $350\sim 500nm$ 범위 이상에서 Shimadzu RF-5001 PC Spectro Fluorimeter에 기록되고, 미셀의 미셀동력학적으로 관찰과 미셀핵심 반지름은 다른 곳에서 설명된 것처럼 각각 빛산란(DLS)과 작은 각 X-선 산란(SAXS)방법으로 결정하였다.

2.3. TiO_2 공중합 수용성 현탁액 제조

산화티탄의 혼합물(0.015 wt%)과 2~3분간 초음파로 처리된 이온이 완전히 제거된 물을 사용하였다. 표준수용성 공중합물 용액은 동일한 부피량으로 가하였고, 분산성이 양호하도록 상온에서 2일간 교반하였다. 제타포텐셜 측정에 대한 전해질물은 NaCl로 일정한 Debye-Huckel 파라미터 값(k)을 유지하기 위하여 각각의 TiO_2 -공중합물 수용성 용액에 가하였다. 최종의 전해질 농도는 레이저 Zeemeter (Model 500)로 측정하였다. 한편 분산은 콜로이드같은 미립자가 침전하는 것을 눈금이 새겨진 무색튜브로 대치하고 표면에 뜨는 물질의 높이로 5시간동안 5분마다 측정하였다. 5시간동안 침적시킨 후 표면에 뜨는 광학밀도 (DO)는 $\lambda=500nm$ 에서 측정 하였다.

흡수 등온선에 대하여는 원심분리기 튜브로 대치된 각각의 TiO_2 -공중합물 수용성 현탁액을 공중합체가 TiO_2 미립자를 침전시키기 위하여 14,000rpm에서 분리시켰다. 표면에 뜨는 물질의 양은 튜브에서 제거되고 D_2O 의 일정한 부피로 희석시키고 이 용액을 Bruker AC 250-F 분광계에서 프로톤 nmr-250MHz를 사용하여 분석하였다. 표면에 뜨는 물질에 남아있는 공중합체의 양을 측정하기 위하여 아세톤량이 nmr 분석이전의 공중합체- D_2O (copolymer- D_2O)용액에 가하여 다양한 시그널의 적분높이로부터 표면

에 뜨는 물질을 가지고 중합체 농도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 형광성의 결과

pyrene은 단량체형광스펙트럼에서 전자진동결합으로 매우 중요한 정밀구조를 보여주는 방향족 탄화수소이다. 이 스펙트럼은 진동하는 정밀 구조강도가 물과 같은 영구적인 양극성 구조를 가진 극성의 담침환경으로부터 n -hexan같은 비극성 용매에서 중요한 혼동을 가져오게 되는 것을 보여준다. Fig. 1은 상온에서 측정된 수용성의 공중합 용액 중 PS-PEO(10-20)의 pyrene 형광스펙트럼 방출의 예를 보여준다. 형광성 방출에 있어 pyrene(주변장도 480nm)의 엑시머(excimer) 형성이 없는 것이 관찰된 것은 무의미하다. 이것은 시료를 서서히 가열하고 상온으로 냉각될 때 수용성 공중합용액에서 pyrene이 회합하기 위하여 pyrene이 결정화되지 않고 저농도로 이행됨이 관찰되었다. 그리고 Fig. 2는 I_1/I_3 비율과 미셀의 소수성부 코어의 부피분율(ψ_{ps})을 프롯트한 것으로 여기서 ψ_{ps} 는 다음과 같은 관계식(4)을 갖는다.

$$\psi_{ps} = C \cdot x_{ps}/1000\rho \quad (4)$$

여기서 C 는 공중합농도(g/l)이고, x_{ps} 는 PS의 블록 분율이고, ρ 는 PS의 밀도이다. Fig. 2에서 보는바와 같이 I_1/I_3 은 모든 공중합물들의 PS의 ψ_{ps} 가 증가하고 높은 고분자 농도에서 평행에 도달함에도 불구하고 감소하는 경향을 나타내었다. PS-PEO의 블록공중합체들의 물리적 특성은 Table 1에 일괄표시하였다. 이중 I_1/I_3 비율의 변화성이 없어도 최초의 공중합체의 농도(C_{app})는 Table 1에서 보는 바와 같이 PEO 블록의 반복단위 N_{PEO} 와 같이 증가하였다. 더욱이 Fig. 2에서 보여준 플롯은 미셀의 소수성 마이크로영역과 물사이 pyrene 분율에 영향이 있는 것 같은 만곡부(S자)기울기를 갖는다. 그리하여 I_1/I_3 비율대 ψ_{ps} 곡선의 분석은 다음과 같은 관계식(5)을 따른다.

$$K = P_M/P_W \quad (5)$$

여기서 K 는 분율항수이고 P_M 과 P_W 은 소수성 코어에서 pyrene과 물의 농도이다. 이는 부분항수의 최대치를 이루게 된다. 전체의 소수성 코어와 물의 각각에 대한 부피이상의 평균치이다. 전체의 소수성 담침의 농도 P_T 는 ψ_{ps} , P_M 및 P_W 의 다음과 같은 관계식

Table 1. Physical Characteristics of PS-PEO Copolymer Micelles

| Comp'd. | N_{PS} | N_{PEO} | $C_{app}(mg/l)$ | $K \times 10^{-3}$ | $R_H(\text{Å})$ | $R_C(\text{Å})$ | $R_G(\text{Å})$ | $(R_H - R_C)/R_G$ |
|---------------|----------|-----------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| PS-PEO(10-20) | 10 | 45 | 43 | 5.22 | 108 | 45 | 18.8 | 3.6 |
| PS-PEO(10-30) | 10 | 68 | 65 | 3.76 | 144 | 37 | 22.9 | 4.8 |
| PS-PEO(10-50) | 10 | 117 | 150 | 1.93 | 175 | 32 | 30.9 | 4.7 |

N_{PS} and N_{PEO} are, respectively, the number of repeat units of the PS and PEO blocks, C_{app} is the onset copolymer concentration at which the I_1/I_3 ratio remains constant. K is the partition coefficient of pyrene between the micellar phase and water, evaluated from Eq. (6) R_M , R_C and R_G are, respectively, the micells hydrodynamic radius, the core radius and calculated PEO gyration radius in water.

(6)을 갖는다.

$$P_T = \psi_{PS}P_M + (1 - \psi_{PS})P_W \quad (6)$$

더욱이 소수성의 코어 주위에 있는 pyrene의 분율(X)은 다음과 같은 관계식(7)에 제한된다.

$$X = \psi_{PS}P_M/P_W = K\psi_{PS}/(1+K\psi_{PS}) \quad (7)$$

분율항수(K)를 갖는 소수성코어에서 pyrene의 단일체제로 가정하고 시료의 cmc가 음의 값을 갖는다면 I_1/I_3 비율의 이론적값(R_{calc})은 다음식에 의하여 산출된다[19].

$$R_{calc} = R_{bulk} + (R_{water}-R_{bulk}) / [K\psi_{PS}/(1+K\psi_{PS})] \quad (8)$$

여기서 R_{water} 와 R_{bulk} 는 물과 공중합물의 보다 고농도에서 미셀의 각각에 대한 I_1/I_3 비율의 실험치이다.

Fig. 2는 PS-PEO 공중합물에 대한 실험적 결과로 방정식(8)의 가장 접근된 결과를 보여주었고, Table 1에서는 K의 값이 적절

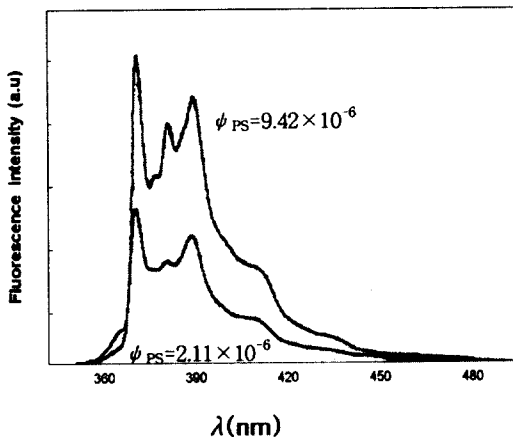


Fig. 1. Fluorescence emission of pyrene solubilized in PS-PEO copolymer aqueous solution (PS-PEO(10-20) $\lambda=335nm$).

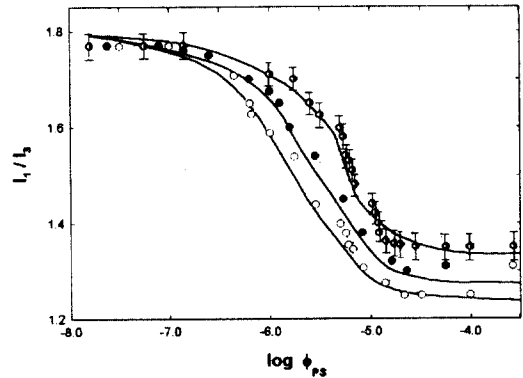


Fig. 2. Variation of fluorescence intensity ratio of pyrene ($10^{-6}M$) solubilized in PS-PEO aqueous solution vs. volume fraction of the hydrophobic core of the micelles, ψ_{PS} . The lines through the data points are the best fits of Eq.(6) to the experimental results (○; PS-PEO (10-20), ●;PS-PEO (10-30), and ⊙;PS-PEO(10-50)).

한 곳에서 얻어진 값이다. 이론적 곡선은 Jandel Scentific Sigma Plot 프로그램을 이용하여 산출되었다. Table 1에 나타난바와 같이 K는 소수성블록의 무게분율인 x_{PS} 의 증가에 따라 증가하였다. Table 1에 나타난 K의 값은 $(1\sim5)\times 10^5$ 범위로 이는 Wilhelm 등에 의하여 높은 분자량을 갖는 PS-PEO 블록공중합물의 값 3×10^5 과 거의 일치하였다[18]. 더욱이 Cao[19]등은 poly(methyl acrylic acid)-PS 블록공중합물인 경우 K값이 2.2×10^5 인 것이 보고되어 거의 비슷한 값을 가져왔다. PS의 블록공중합 미셀에서 보다 큰 K값이 관찰되었는데 이는 PS코어의 낮은 극성과 물에서 PS-PEO 미셀의 x_{PS} 에 K가 증가한 것으로 이는 공중합물의 소수성이 증가하여 일어난 것으로 본다.

3.2. 열역학적 빛산란과 적은 접촉각에서 X-선 산란

유체역학적 코어반경인 R_H 와 R_C 같은 미셀의 구조적 파라미터들은 이미 Jada가 보고 [3]한 바와 같이 공중합농도(C)가 11g/l와 같은데서 열역학적 빛산란(DLS)과 적은 접촉각 X선 산란(SAXS)에 의하여 각각 결정된다. 기대한바와 같이 Table 1은 공중합물의 분자량이나 PEO크기에 따라 R_H 가 증가하고 R_C 는 감소하였다. 이 결과는 PEO부가 몰수가 큰 공중합물에 대한 부관(corona)이 희석되거나 보다 적은 응집력에 따라 PEO 사슬의 팽창이 증가하기 때문에 일어나는 것으로 본다. 방정식(1)을 사용함으로써 여러 공중합물에 대한 물에서 PEO의 회전반경 R_G 가 산출되고 이 값들은 Table 1에 나타내었다. Table 1은 미셀부관 두께와 PEO 회전반경비율($(R_H - R_d)/R_G$)은 3~5범위로 이는 PEO사슬의 스트레칭으로 보고 있다.

3.3. 등온흡착

PS-PEO의 두 개 블록공중합물에 대한 등온흡착은 Fig. 3에 도시하였다. 이는 평판레벨에서 흡착 Γ_{max} 은 PEO사슬길이의 감소에 따라 증가하였다. Table 2는 최대흡착량(Γ_{max}), 표면밀도(δ) 및 평균분자간공간(Σ)에 나타낸 것으로 이들은 TiO_2 에서 여러 공중합물의 평판레벨에서 산출된다. Table 2에서 보는바와 같이 표면밀도 δ 는 공중합물 분자량의 증가에 따라 다소 감소하는 경향을 가져온바 이는 Johner[5]가 보고한 것과 거의 일치하였다. Table 2에 기재된 $\Sigma/2R_G$ 는 다소 증가되었는데 이는 PEO의 사슬이 용액에서 자유사슬로써 그들의 배좌가 신축된 것으로 본다.

3.4. 제타포텐셜

TiO_2 미립자에 PS-PEO의 흡착은 미립자의 제타포텐셜과 같이 미립자표면에서 떨어져 나온 전단평면의 위치를 이동시킴으로서 일어나는 표면특성을 나타낸다. 공중합물의

PEO블록길이의 TiO_2 미립자의 수용성 분산에 있어 제타포텐셜의 변화성을 Fig. 4에 도시하였다. TiO_2 미립자의 제타포텐셜은 공중합물의 농도(C)가 증가함에 따라 감소하는 경향을 가져왔고 최종에서는 일정한 평형을

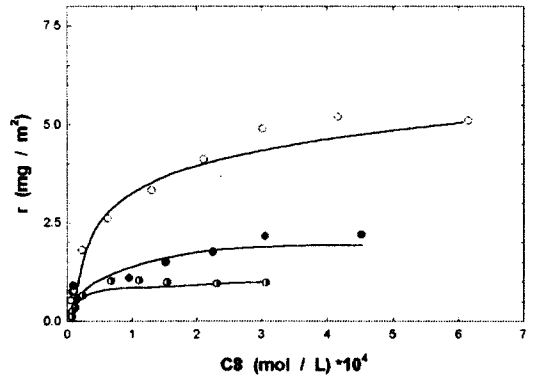


Fig. 3. Adsorption isotherms of disblock copolymers from water onto TiO_2 particles (○;PS-PEO(10-20), ●;PS-PEO(10-30), and ◐;PS-PEO(10-50)).

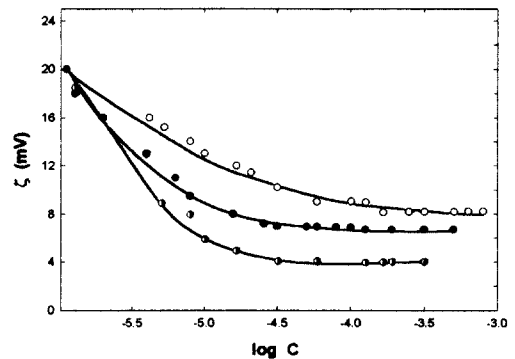


Fig. 4 Dependence of the electrokinetic potential of TiO_2 particles on the copolymer concentration, pH 5.5 (○; PS-PEO(10-20), ●; PS-PEO(10-30), and ◐; PS-PEO(10-50)).

Table 2. The Surface Characteristics of TiO₂-PS-PEO Copolymer Aqueous Suspensions

| Comp'd. | $\Gamma_{max}(mg/m^2)$ | Surface Density $\delta (\text{\AA}^{-2})$ | $\Sigma (\text{\AA})$ | $\Sigma/2R_G$ | $\zeta (mv)$ | $L_x^b (\text{\AA})$ | L_x/R_G |
|---------------|------------------------|--|-----------------------|---------------|--------------|----------------------|-----------|
| PS-PEO(10-20) | 5.02 | 0.0106 | 9.8 | 0.26 | 7 | 142.0 | 7.88 |
| PS-PEO(10-30) | 2.35 | 0.0036 | 16.8 | 0.38 | 5 | 156.5 | 6.81 |
| PS-PEO(10-50) | 2.20 | 0.0012 | 30.0 | 0.49 | 4 | 195.4 | 6.33 |

Σ ; The separation distance between adsorbed PEO chains

L_x ; The electrokinetic thickness of adsorbed polymer layer

유지하였다. 낮은 공중합물의 농도에서는 제타포텐셜이 감소하는 경향은 급작히 이루어지는 흡착이 느리게 진행되어 일어나는 것으로 본다. 공중합물이 없는데서 TiO₂분산에 대한 제타포텐셜은 pH 5.5에서 30mV로 일정하다. 순수한 TiO₂와 TiO₂공중합물의 수용성 분산에서 제타포텐셜은 방정식(3)을 사용하여 얻어진다. 공중합물의 흡착층의 전기적 율속두께 L_x 는 산출되었다. 이는 Table 2에 기록되었고 이를 관찰하여 보면 공중합물 PEO 사슬 길이(N_{PEO}) 증가에 따라 증가하였다. 고체표면에서 고분자물의 배위가 어떻게 형성되느냐의 결론을 이끌어내기 위하여 L_x 값과 R_G 값이 매우 중요한 역할을 하는 것으로 본다. Table 2에 나타낸 L_x/R_G 값은 전기적 율속두께 L_x 가 PEO사슬의 코일차원보다 높다. 방정식(3)에 의한 것은 PEO블록사슬 길이 영향에 관한것의 응용에 사용된 것으로 L_x 에서 PS-PEO 두개 블록공중합 계통을 연구함에 있어 매우 중요하다. 중간의 이온 신축에 지배되는 L_x 는 예를 들어 전기적 두께 K^{-1} 두께에 영향을 주는 것으로 Varoqui[20]가 제안한 것과 일치하였다. $K^{-1} < L_x$ 이면 이온성 신축에서 L_x 가 강한 독립성을 갖는 것으로 관찰되었지만 이것이 넓은 두께의 두께 즉 $K^{-1} > L_x$ 인 경우는 이온성 신축이 소모되는 것이다. 전기적 두께의 두께가 크기에 따라 유체역학적 두께보다 작다는 것을 의미한다[21]. 이는 전기율속

데이터가 등은 흡착측정에서 얻어진 것으로 같다. 흡착고분자층의 L_x 는 유체역학적 미셀 반경과 비교된다.

3.5. 흡광도와 침강속도

TiO₂분산 안정화에 있어 블록공중합물의 구조에 대한 영향은 표면에 뜨는 흡광도를 $\lambda=500nm$ 에서 측정함으로써 조사되었다. 다시 말하면 분산에서 침강속도(ml/hr)공중합물의 농도(C)의 관계식에서 이루어진다. 순수한 TiO₂와 TiO₂ 공중합 수용성분산의 안정한 행위를 나타내는 데이터는 Table 3에 일괄 나타내었다.

공중합물의 존재 하에서는 5시간동안 분산을 고정시킨 다음 여러 시료들이 평균치가 되도록 하여 반복하여 흡광도를 측정하였다. 순수한 TiO₂미립자에 대한 흡광도를 측정한 것은 분산의 응집성을 조사하기 위하여 실험한 것이다. 이 같은 행위는 보다 큰 공중합물 농도에서 기록된 제타포텐셜의 낮은 값을 기대하여 4~7mV 범위였다. 보다 안정된 분산은 제타전위값이 다소 적은 것이고, 이 계의 안정성은 전하반발력에 의하여 얻어졌다.

TiO₂수용성 분산안정성에서 비이온성 공중합물의 분배를 돌출시켜, 제타포텐셜측정은 pH 5.5부근에서 TiO₂의 등전점이 6.2에서 이루어졌다. Table 3에서 침강속도는 공중합

Table 3. Stability Behaviour of Aqueous TiO₂ Suspension in the Absence and Presence of PS-PEO Copolymer, pH 5.5

| Comp'd. | Optical Density* ($\lambda=500\text{nm}$) | Copolymer Concentration (g/l) | Sedimentation Rate (ml/hr) |
|-----------------------|--|----------------------------------|-------------------------------|
| Bare SiO ₂ | 0.3 | - | 7.20 |
| PS-PEO(10-20) | 0.35 | 0.40 | 2.47 |
| | 0.35 | 0.95 | 2.15 |
| | 0.35 | 2.01 | 2.30 |
| PS-PEO(10-30) | 0.40 | 0.45 | 3.85 |
| | 0.40 | 0.65 | 3.84 |
| | 0.40 | 1.92 | 3.72 |
| PS-PEO(10-50) | 0.31 | 0.51 | 4.05 |
| | 0.31 | 0.62 | 4.15 |
| | 0.31 | 1.93 | 4.06 |

* Optical density of the supernatant measured after settling the suspension during 5hr

물 PEO블록 길이(N_{PEO})의 증가에 따라 증가 되는 것이 관찰되었고, 순수한 TiO₂수용성 분산에 대한 것이 가장 빠른 침강속도를 가져왔다. 이것은 블록공중합이 갖는 안정성이 높은 PS무게분율을 갖는 시료를 사용함으로써 보다 더 좋은 효율을 갖는다는 것을 보여주었다. 다시 말하면 PEO 사슬길이가 짧거나 입체장애를 받는 시료들은 보다 좋은 보안을 제공하게 된다. 이것은 고체표면이나 표면밀도(δ)에서 고분자의 공간적인 신축에 의존하는 행위로 기대하지는 않는다. PEO블록사슬의 길이가 짧은 시료는 물에 불용성이고 TiO₂고체 표면에 흡착한다. PS사슬은 PEO사슬이 분산안정층을 이루는 충분하게 확충되는 동안 흡착블록을 이룬다. PEO사슬 길이가 증가할 때 블록공중합물은 물에 보다 더 가용화되고 그리고 이는 개개의 단분자나 단위분자 미셀의 물에 들어가 흡착이 이루어지는 것으로 본다. PEO부분에서 TiO₂ 고체표면 밀도(δ)의 감소와 가교적인 TiO₂ 미립자간 형성되는 것으로 이는 최종적으로 흡착과 침강의 데이터간에 긴밀한 상호관계로 본다.

4. 결론

고분자중 PS는 일정한 분자량을 가지고 여러 PEO 분자량블록을 갖는 블록공중합물로 이에 대한 미셀은 평형상태의 구조를 갖는 물에 희석한 공중합물 농도에서 형성되었다. 이들의 미셀크기는 PEO 사슬길이 크기에 영향을 받는다. TiO₂고체표면에서 흡착량은 PEO블록사슬길이(N_{PEO})의 증가에 따라 감소한다. 이 흡착량의 감소는 물에서 고분자 가용화성의 증가나 고체표면에서 PEO연속적 응집효과에 있다. 더욱이 흡착은 공중합물의 PS크기에 의하여 지배된다. PS크기가 큰 경우 시료에 대한 것은 고체표면에서 흡착된 PEO블록은 용액쪽으로 응집되고 신축되는 것이다. 그래서 PS의 보다 높은 무게분율의 존재는 침강속도 값이 줄고 TiO₂콜로이드입자의 응집을 방해한다.

참고문헌

1. T. N. Khan, P. H. Mobbs, C. Price, and J. R. Quintana, *Eur. Polym. J.*, **23**, 191 (1987).
2. A. Jada, B. Siffert, and G. Riess, *Colloids Surf.*, **75**, 203 (1993).
3. A. Jada, G. Hurtrez, B. Siffert, and G. Riess, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3697 (1996).
4. P. L. Kuo, M. Okamoto, and N. J. Turro, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2934 (1987).
5. A. Johner and J. F. Joany, *Macromolecules*, **23**, 5299 (1990).
6. D. H. Napper, "Polymeric Stabization of Colloidal Dispersions", Academic Press, New York (1993).
7. R. J. Dorgan, M. Stamm, C. Toprakcioglu, R. Jerome, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **26**, 5321 (1993).
8. D. A. Guzonas, D. Boils, C. P. Tripp, and M. L. Hair, *Macromolecules*, **25**, 2434 (1992).
9. J. V. Dawkins, M. J. Guest, and G. Taylor, in : Th. F. Tadros (Ed), "The Effect of Polymers on Dispersion Properties", Academic Press, London, (1982).
10. E. Parsonage, M. Turell, H. Watanabe, and R. G. Nuzzo, *Macromolecules*, **24**, 1987 (1991).
11. J. Ding, J. Tao, A. Guo, S. Stewart, N. Hu, V. I. Bariss, and G. Liu, *Macromolecules*, **29**, 5398 (1996).
12. F. Miano, A. Bailey, P. F. Luckham, and Th. F. Tadros, *Colloids Surf.*, **68**, 9 (1992).
13. K. Devanand and J. C. Seler, *Macromolecules*, **24**, 5943 (1991).
14. M. A. C. Stuart and J. W. Mulder, *Colloids Surf.*, **15**, 42 (1985).
15. B. Siffert, A. Jada, and J. E. Letsango, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 327 (1994).
16. M. Berger, W. Richtering, and R. Mulhaupt, *Polym. Bull. (Berlin)*, **33**, 521 (1994).
17. O. Anthony and R. Zana, *Macromolecules*, **27**, 3885 (1994).
18. M. Wilhelm, C. L. Zhao, Y. Wang, R. Xu, M. A. Winnik, J. L. Mwia, G. Riess, and M. D. Croucher, *Macromolecules*, **24**, 1033 (1991).
19. T. Cao, P. Munk, C. Ramireddy, Z. Tuzar, and S. E. Weffer, *Macromolecules*, **24**, 6300 (1991).
20. R. Varoqui, *Now. J. Chem.*, **6**, 187 (1982).
21. M. A. C. Stuart, F. H. W. H. Waajen, and S. S. Dukhin, *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 423 (1984).