Colloids and Colloidal Stability

Dong-Myung Shin
Hongik University
Department of Chemical Engineering

Colloids and Stability – **Introduction**

여러 종류의 **colloid system**이 있고 응용분야도 다양하다.

각각 독특한 특징을 갖고 있으므로, 이들을 별도로 다루어 주게 된다.

Aerosols, elmulsions, foams, lyophilic colloids, association colloids 를 따로 다룬다.

그러나, **formation, stabilization, destruction of systems** 들은 유사한 특징도 많이 있다.

이 **chapter**에서 고전적인 **colloids**인 **small solid particles** 이 **liquid medium** 또는 **sols** 에 있는 경우를 다룬다.

Colloids and Stability – **Importance**

Importance of Colloids and Colloidal Phenomena

Nano-science를 비롯하여 **bio-science, IT technology** 등 최근에 중요하게 발전하는 과학에 있어서 **colloid** 와 **colloidal phenomena**는 더 이상 중요할 수 없다.

표 **10.1** 이들이 **list** 되어 있다.

Table 10.1. Illustrative examples of the practical application of colloids and colloidal phenomena.

Application	Principles involved
Pharmaceuticals, cosmetics, inks, paints, foods, lubrication, food products, dyestuffs, foams, colloids chemicals	Formation and stabilization of agricultural for end-use products
Photographic products, ceramics, paper coatings, magnetic media, catalysts, chromatographic adsorbents, membrane and latex film production electrophotographic toners	Formation of colloids for use in subsequent manufacturing processes
Wetting of powders, enhanced petroleum recovery detergency, mineral ore flotation, purification by adsorption, electrolytic coatings, industrial crystallization, chemical waste control, electro-photography, lithography	Direct application of colloidal phenomena to processing
Pumping of slurries, coating technology, caking, powder flow, filtration	Handling properties of colloids, rheology, sintering
Water purification, sewage disposal, dispersal of aerosols, pollution control, fining of wines and beers, radioactive waste disposal, breaking of unwanted emulsions and foams	Destruction of unwanted colloidal systems

Importance of Colloids and Colloidal Phenomena

응용 분야는 다양하나, **basic principle** 은 어느 정도 일정하다.

많은 사람들이 이 분야에 대한 지식이 체계화 되지 못하여, 관심있는 분야에 대한 중요한 개념들을 **overook** 할 수 있다.

어떤 시스템에 대한 적당한 작은 지식이 그 분야의 지식을 확장시키는데 매우 효율적으로 작용할 수 있다.

전 **chapter**에서는 **surface chemistry** 에 해당되는 개념을 배웠고 이번 **chapter**에서는 **colloid chemistry**ㅇ 대한 기본 개념을 배우게 된다.

Colloid의 형성, 안정성 확보, 응용과 파괴에 대한 내용을 다룬다.

Colloids: A Working Definition

Definition하는데 **size**와 같은 임의의 요소에 의하여 범위를 제한하는 경우가 있다. 따라서 좀 더 합리적으로 정의하기 위해서:

기체 액체 고체라고 하는 세가지 **state**를 이해하여 보자. 각 상태는 각각의 특징을 나타내는 **rigidity, fixed volumes under specified conditions characteristic phase transformations (melting, boiling, and sublimation)** 특성이 있다.

우리는 또한 **atoms, molecules, solutions**에 대한 것을 알고 있고 이들 간에 작용하는 힘을 알고 있으나, **bulk phase**와 **molecular level**의 **"twilight zone"**에 대해서는 잘 모른다.

Colloids: A Working Definition

Homogeneous solution: 녹아있는 분자가 용매 분자와 잘 섞여 있고 서로의 크기가 유사하다.

Pure bulk material 과 **molecularly dispersed solution** 사이가 문제

한 **phase**가 다른 **phase**에 분산된 경우로

분산된 물질의 크기 단위가 분자 **unit** 보다 상당히 큰 경우이거나

분산된 물질이 고분자나 거대분자처럼 분자 크기가 용매 분자보다 상당히 큰 경우를 들 수 있다.

이들도 주로 **size**에 연관되어 있다.

적당한 정의를 위해서 다음 두 가지를 고려한다.

Structure: system의 구성원들이 어떻게 조합되어 있고 섞여있는가**?**

Size: system에 분산된 구성원의 크기

Colloids and Stability – **A Working Definition**

Colloid Structure

Colloid is a system consisting of

One substance (the dispersed phase –solid, liquid or gas)

- finely divided and distributed evenly

through out

A second substance (the dispersion medium or continuous phase – solid liquid or gas)

가장 흔한 것이 우유(**liquid fat**이 물에 분산) **smoke** (**solid particle**이 공기에 분산) **fog** (액체 **droplet** 이 공기에 분산) **paint** (작은 고체가 액체에 분산) **jelly** (큰 **protein** 분자가 액체에 분산) **bone** (**calcium phsphate**의 작은 입자가 **collagen matrix**에 분산)

화장품?

아는 것을 이야기 해 봅시다.

Colloids and Stability – **A Working Definition**

Colloid Structure

분류 **(classification)**

Aerosol : solid or liquid in air system :

smoke ; solid in air

mist or fog ; liquid in air

Emulsion : liquid in another liquid

milk

Sols or colloidal dispersions : solid in liquid (중요)

paints and inks

Association colloids : 여러 개의 **(**수백 수천**)** 분자나 **unit**가 집합체를 형성 **(dynamic** 그리고 **thermodynamic** 하게 **driven process)**

cell membrane, certain digestive processes, blood transport phenomena – 15장에서 자세히**….**

Colloids and Stability – **A Working Definition**

Colloid Structure

분류 **(classification)**

Lyophilic colloids: 실제론 용액이나 녹아있는 물질 **(polymer**등**)**이 용매보다 상당히 큰 경우이다**.**

이 부분은 고분자 화학에서 심도있게 다룬다**.**

Network colloids : **정의 하기가 어렵다.** 한쪽 **system**이 다른 쪽 **system**에 서로 침투한 형태로 어떤 것이 **solute**고 **solvent** 인지가 애매모호**.**

porous glass(air- - glass) opal glass (solid - - solid) gels and gellies

실제적인 예가 표 **10.2** 에 있다

Colloids and Stability – **A Working Definition**

Colloid Structure

Table 10.2. Examples of commonly encountered colloidal systems.

System	Type	Dispersed Phase	Continuous Phase
Fog, mist	Liquid aerosol	Liquid	Gas
Smoke	Solid aerosol	Solid	Gas
Shave cream	Foam	Gas	Liquid
Styrofoam	Solid foam	Gas	Solid
Milk	Emulsion	Liquid (fat)	Liquid (water)
Butter	Emulsion	Liquid (water)	Liquid (fat)
Toothpaste (nongel type)	Dispersion	Solid	Liquid
Paint	Dispersion	Solid	Liquid
Opal	Dispersion	Solid	Solid
Jello	Gel	Macromolecules	Liquid
Liquid soaps and detergents	Micellar solution	Micelles of detergent molecules	Liquid

Colloid Structure

이전 까지는 **1**가지 **type** 에 **1**가지 **type**이 섞여 있는 경우인데

Complex or multiple colloids: 위에 제시한 여러가지 **type** 들이 **2**가지 이상 동시에 존재하는 것들을 말한다.

Colloids and Stability – **A Working Definition**

Colloid Size

이제까지의 정의**(definition)**로 보면

우선 **finely divided** 되어야 한다는데 이 것의 의미는 무엇인가**?**

역사적으로 **1 - - 1000nm** 정도를 이야기 하나 **(**여기에 국한될 필요는 없다**)**

Paint 과 **aerosols** 같은 경우도 **limit**을 넘는 경우가 많으나 이 영역에 넣을 수 밖에 없고

Fibers, clays, thin film 같은 경우에도 **1** 또는 **2 dimension** 에 해당되는 문제라서 이 영역에 속하게 된다**.**

다른 정의는

Colloid 처럼 보이거나**, colloid** 처럼 행동하면 **colloid** 이다**.**

Colloids and Stability – **A Working Definition**

Some Points of Nomenclature

Coagulum : tight 하고 **dense** 한 구조로 **colloid system**의 **instability** 에 의하여 형성된 **aggregate** 이다. 대부분 **irreversible** 하고, 되 돌리려면 많은 노력이 필요하다.

Coagulation : the process of forming coagulum

Creaming : The separation of coagulum or flocs from the continuous phase (aggregate 의 밀도가 줄어든다.**) emulsion** 에서 와는 다른 **definition**

Floc : An aggregate of individual collooidal particles related to a coagulum (loose and open structure 이다. 밀도가 낮은 형태**). Can be reversibly back to continuous phase.**

Flocculation : The process of forming flocs.

Monodisperse : having all particles in the colloidal system of approximately he same size (ie, a narrow size distribution)

Polydisperse : broad range of particle sizes

Sedimentation : Creaming에서 **aggregate**가 **dense** 해지면서 밑에 가라앉는다.

MECHANISMS OF COLLOID FORMATION

Top-down

큰 것을 잘게 쪼개서 만드는 것 **(comminuton or dispersion)**

Down to Top

Starting w/ molecular dispersion and build up the size by aggregation (condensation)

Comminution or Dispersion Methods

2 장에서 **bulk** 물질을 쪼개서 두개로 나누는데 에너지 변화가 있게 되고 이 에너지를 **surface free energy**라 이야기 한다.

이런 쪼갬을 계속하게 되면 전체 에너지 변화는 표면 **energy (σ)** 에 면적 변화량의 곱이 된다.

이런 과정을 계속하여 분자 **level** 까지 하면

이론 상의 일은 **energy of evaporation , sublimation, dissolution (depending on the situation)** 이 된다. 물론 실제론 더 많은 일이 필요하겠지만 **(grinding or pulverizing process**의 열 발생 등**…)**

Comminution or Dispersion Methods

Colloid size로 줄이는데 필요한 일은 그 물질의 **surface energy**에 비례한다. **High surface energy needs more work!**

Size를 줄이는 가운데 이들이 뭉쳐지는 경향이 있다. 특히 진공이나 **inert condition**에서 이런 경향이 강하다. 이런 **process**인 **"clumping"** 또는 **sintering**은 공업적으로 매우 중요하다.

Liquid 를 중간에 넣어주면 이런 **process** 가 줄어들게 된다. 두 가지 이유:

1. 표면에 흡차되면서 **surface energy** 를 줄인다.
2. 이 물질의 **Hamaker** 상수를 "평균화"하여 입자들간에 잡아당기는 힘을 줄인다.

따라서 먼지 생성과 같은 환경문제가 발생할 경우에 **liquid** 상태에서 수행하게 된다.

Comminution or Dispersion Methods

Colloid size를 줄이는 일을 중단하게 되면 다시 뭉쳐지는 경우가 발생한다. 즉 **stability**의 문제가 발생한다. 이 문제를 해결하기 위해서 새로운 **component**를 가하게 된다.

(surfactant, polymer, small particles, etc.)

이 물질들이 표면에 흡착이 되면서 **electrostatic or steric barrier**를 만들어 주어서 **sticky collision**을 방지한다. 따라서 **colloid** 가 더 안정하게 된다. 이런 첨가제를 **dispersing aids or agents**라고 이야기 한다.

Liquid phase 를 **comminution** 하는 경우는 앞서 이야기 했던 것의 특별한 것으로 **emulsification**이라고 한다. 고체의 경우와 다른 더 많은 것이 있을 수 있다. 여기에는 **spontaneous emulsification, electroemulsification microemulsion formation** 등 이 있다.

Comminution or Dispersion Methods

마지막 두개의 중요한 **sol** 형성 **process**중 처음 것은 **formation of an emulsion or a liquid aerosol**이다.

Suspension or dispersion polymerization은 **monomer**를 분산하여 원하는 크기로 만든 다음 같이 분산시킨 개시제**(initiator)**를 이용하여 고분자화 하는 것이다. 각각의 **drop** 내에서만 고분자화가 되기 때문에 크기가 일정하게 된다 **(**운이 좋으면 처음 **emulsion size**의 고분자 **particle**이 형성된다**). Emulsion** 만드는 과정에서 **stabilizer**를 첨가한다. 대부분 **surfactant**이거나 **silica** 와 같은 작은 입자이다.

다음은 **solid** 가 될 수 있는 **precursor**의 **aerosol** 또는 **mist** 를 만드는 것이다. 이를 **vapor** 환경에서 분사하고 이 안에는 고체로 만들 수 있는 화학물질을 포함하게 된다. 예로 **polymer particle**을 만드는 경우 **monomer**와 개시제를 **solution** 상태로 분사한 후 고부자화를 시켜 작은 구형의 고분자 입자를 만든다. 무기물인 경우에는 **titanium(IV) ethoxide**와 같은 **precursor** 를 분산한 후 **TiO_2 colloid** 입자를 만든다.

Condensation Methods

Dispersion 이나 **aerosol** 형성에 주로 사용하고**, emulsion** 에는 사용하는 경우가 거의 없다**.**

예로

Fog formation (for water and chemical)

Silver halide “emulsions” (really dispersions) –사진용

Crystalization processes

Colloidal silica

Latex polymers

Etc.

11장과 **13**장 참조

THE "ROOTS" OF COLLOIDAL BEHAVIOR

Bulk : 표면에 있는 분자수가 상대적으로 매우 적다. 따라서 표면 효과가 **bulk** 성질에 가리워지게 된다.

입자의 크기가 자꾸 작아지게 되면 표면 효과가 차츰 커지면서 중요하게 된다.

예를 들면, 주어진 질량의 물질에 대하여 노출되어지는 표면의 양은 잘게 나누어진 단위체의 직선 길이에 반비례한다. 단위 질량의 물질에 대하여 **"specific surface area"**는 **6/ρd** 이다. 여기서 ρ는 밀도 이고 **d**는 입자의 **dimension (**구는 **diameter, cube**는 **edge** 길이 **)**이다.

계산**:** 단위체의 길이가 **x** 이면 부피는 x^3 **(sphere**는 **(4/3)**π x^3 이다.**),** 표면에 있게 되는 분자의 분률은 대략 **6(x/d)**이다. **(**부피 대 부피 이다.**)**

X=0.4 nm인 물질에 대하여, **d=1 cm**인 경우 **0.000025% (1 in 5 million)**의 분자가 표면에 있게 된다.

육면체가 잘게 나누어져 **1000 nm edge** 이면,**1/400 (~0.25%)**가 되고, **d=10 nm**이면 **25%**가 표면에 있게 된다.

THE "ROOTS" OF COLLOIDAL BEHAVIOR

앞서 설명한 것 같이 **colloid** 크기가 감소하게 되면 표면효과가 크게 되나 **surface energy**가 커지게 된다. 일반적인 **colloid size**에서 결정되게 된다.

Lower limit에서는 분자의 크기와 비슷하게 되기 때문에, 이것이 **suface** 인지 **bulk** 인지가 구분이 어려운 경우가 있다. 특히 **polymer** 인 경우에는 더욱 그렇다. 이러한 이유에서 이런 **system**을 **lyophilic colloid**로 분류한다.

GROUND RULES FOR COLLOIDAL STABILITY

Stable colloids 와 **stability** 에 대한 일반적인 이야기를 합시다.

기초적인 열역학에서 **system** 은 **total free energy**가 최소화 되려고 한다.

열역학은 **kinetic (**언제 이런 것이 얻어지는가**)**는 알 수 없다.

따라서 **meta-stable** 한 조건도 얻어질 수 있다.

그림**10.2**에서

Putting green과

Bottom of the cup

과의 상대적인 **free energy**는

$$\Delta G_g = mg\Delta h \qquad (10.1)$$

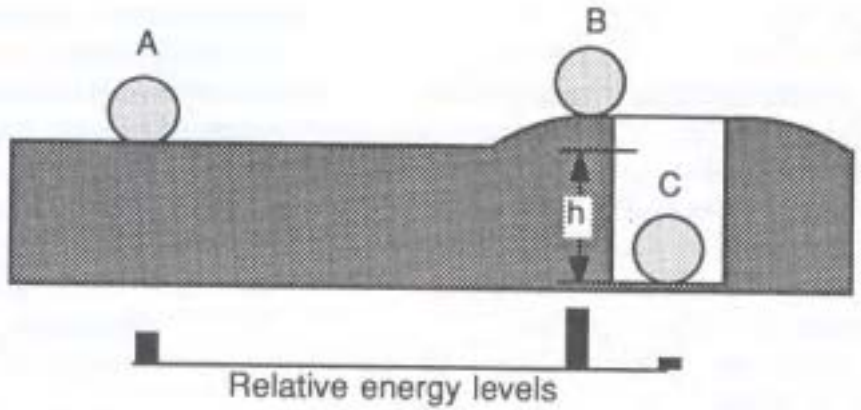


Figure 10.2. Schematic illustration of the "golf ball" analogy for energetic considerations of colloidal stability.

GROUND RULES FOR COLLOIDAL STABILITY

다른 힘을 가하지 않으면 공은 **A**에 그대로 있게 된다.

충분한 힘을 가하여 공을 쳐주면 굴러서 안정된 **C** 위치로 가게 된다.

만약 충분한 힘을 가하지 않으면 다시 **roll back** 하여 **A**와 같은 **energy** 높이로 굴러 내려온다.

어떤 힘으로 가하게 되면 **B** 위치에서 정지하게 되고 최고의 **energy**를 갖고 있는 상태에 있게 되고 조그마한 힘에도 **hole**에 떨어지거나 **green**으로 내려오게 된다.

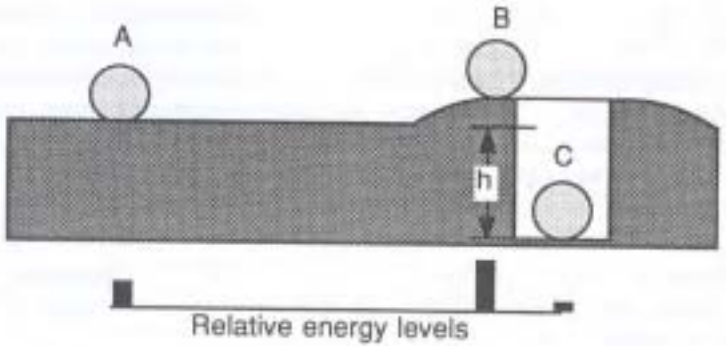


Figure 10.2. Schematic illustration of the "golf ball" analogy for energetic considerations of colloidal stability.

GROUND RULES FOR COLLOIDAL STABILITY

Reaction coordinate에도 앞서 설명한 내용을 적용할 수 있다. 활성화 **energy**를 넘어서 **system**이 **transformation** 이 되는 곳에 같은 방법으로 적용하수 있다. 원소들이 물리-화학적으로 충분한 에너지를 **(kinetic, electronic, vibrational etc)** 갖고 있으면 반응이 일어난다. **If not, system will remain in the metastable state.**

골프는 공이 **1**개가 움직이면 되지만 일반적인 **colloid system** 에서는 10^{13} 개 이상의 분자들이 관련되어 있다. 일부는 에너지가 너무 낮고 일부는 충분한 에너지를 갖고 있으며 이들이 통계적으로 분포되어 있다. 더 충분한 에너지가 주어지면 역반응도 가능할 수도 있다. 이런 에너지 분포는 **equilibrium** 을 성립하게 한다.

역반응이 거의 불가능한 경우에는 천천히 안정한 상태에 도달하게 된다. 이런 **process**가 우리가 관찰 할 수 없을 정도의 긴 시간이 걸릴 수도 있다.

GROUND RULES FOR COLLOIDAL STABILITY

Colloid 에서, 계면 에너지를 다루게 되고, 이런 계면 에너지가 최소화 하는 방향으로 변화를 한다.

다른 말로 하면

다른 외부 요인이 없으면, **colloid**는 불안정한 **system**일 수 밖에 없고, 매우 빠르게 **phase separation**이 일어나게 된다.

그러나 자연에서는 여기에 약간의 **barrier** 를 만들어 놓아서

system이 유용한 작용을 하기에 충분한 시간동안 안정하도록 한다.

A Problem of Semantics (말의 의미, 語義)

Stable, unstable, meta-stable에 대한 의미.

이들에 대한 정의는 **energy** 에 관계된 것이다. **(not time)**

실제적으로 사용할 경우 혼동스러운 면이 있다.

보통 **stable** 한 것은 사용하기에 충분한 시간동안 안정한 것이다.

Unstable 한 것은 지정한 시간 이내에 **colloid** 성질을 잃는 것이다.

만약

한 **system** 이 **2**일간 안정하여 한가지 **application**을 만족한다고 하고

다른 응용에는 **2**년간 안정한 성질이 필요하다고 한다면

안정성에 대하여 좀 조심스럽게 다루어야 한다.

대부분

Colloid는 **meta-stable** 하다

Lyophilic and association colloids는 근본적으로 안정하다 **(unless perturbed).**

Mechanisms of Stabilization

Colloid system 은 **meta-stable**하다.

비록 어떤 경우에는 **100** 년도 넘게 안정한 것도 있지만 이들은 안정해 지는데 넘어야 할 **barrier**가 너무 높은 경우이거나 불가능한 경우로 생각하면 된다.

Golf의 경우에는 **golfer** 가 에너지를 가해 준다.

Colloid system의 경우엔 **thermal energy**에 의한 **random collision**에 의하여 에너지가 가해지게 된다.

Mechanisms of Stabilization

Brownian motion에 의한 **collision**에 의하여 **colloid particle**에 가해지는 **average translational energy**는 **particle** 당 **(3/2)kT** 이다.

298 K (room temp)에서 **average particle**의 **energy**는 **5 X 10^{-21} J** 정도이다. **Head-to-head collision** 의 경우 **10^{-20} J** 정도가 가해지게 된다. 이 값은 어디까지나 평균값이고 **energy distribution**은 **Maxwell-Boltzman distribution**을 한다.

입자들 사이에 **kT**의 **n** 배 만큼의 에너지를 갖는 **energy barrier**가 존재한다면, 충분한 **energy**를 갖고 이 **barrier**를 넘을 수 있는 **collision**의 확률은 점점 작아진다. – 즉 **n** 값이 커질수록 두 **particle**들이 **contact** 할 확률이 줄어든다.

n=10 이면 **colloid**는 대체적으로 안정하다.

n 이 **1**에 가까운 어떤 값이 되면 불안정해 진다.

Energy barrier를 낮추게 되는 요인으로는 온도 **(not much), nature of barrier, solvent properties, pressure, electrolyte content.**

A Review of Basic Intermolecular Forces

4장에 소개된 이론에 따르면 기능기로써의 떨어진 두 분자사이의 끄는 힘은 다음과 같다.

$$F^{att} = -Ar^{-7} \qquad (10.2)$$

A는 식 **4.31**에 정의된 상수이고, 그 일은 무한대의 거리 **d**의 분리된 두 분자가 필요하다

$$\Delta W = -\int_r^{\infty} F^{att}\, dr = A\int_r^{\infty} (r^{-7})dr = 6A\, d^{-6} = A^{'} d^{-6} \qquad (10.3)$$

끄는 힘이 **negative**라고 정의를 하면 무한대로 떨어진 **system**의 에너지는 **0**가 될 것이다. 거리 **d**에서 끄는 자유에너지는 다음과 같이 될 것이다.

$$\Delta G^{att} = -\Delta W = -A^{'} d^{-6} \qquad (10.4)$$

A Review of Basic Intermolecular Forces

A'는 이전에 다음과 같이 정의되었다

$$A' = \frac{3}{4} h\nu \alpha^2 \qquad (10.5)$$

서로 다른 두 물질**1**과**2**에 대하여 **A'**는 다음과 같다.

$$A'_{12} = \frac{3}{4} h(\nu_1 \nu_2 / \nu_1 + \nu_2) \alpha_1 \alpha_2 \qquad (10.6)$$

식 **10.4**에 따르면 두 분자사이의 끄는 힘은 분리된 거리가 감소함에 따라 점점 증가하게 될 것이다.

그림 **10.3**에서의 곡선**1** 는 이 관계를 그래픽으로 볼 수 있다.

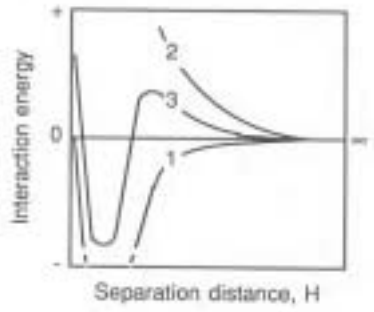


Figure 10.3. "Typical" interaction energy curves for two interacting units: (1) the attractive potential; (2) the repulsive contributions; (3) the total interaction potential.

$$\Delta G^{rep} = B' d^{-12} \qquad (10.7)$$

A Review of Basic Intermolecular Forces

접근하는 어떤 순간에 두 분자의 전자 구름은 접촉하기 시작하고 마지막에는 서로 겹치게 된다.

만약 공유결합이 가능하지 않는다면 그것은 반발작용이 커지게 되고 겹치게 되면 그림 10.3의 곡선 2처럼 자유에너지가 무한대로 증가하게 된다. 좋은 접근이 이루어지면 생겨난 반발작용은 총 자유에너지는 우리가 Lennard-Jones 6/12 Potential로써 알고있는 끌기와 반발의 합이 될 것이다.

마지막 에너지의 관계는 곡선 3에서 보여준다.

$$\Delta G = \Delta G^{rep} + \Delta G^{att} = B' d^{-12} - A' d^{-6} \qquad (10.8)$$

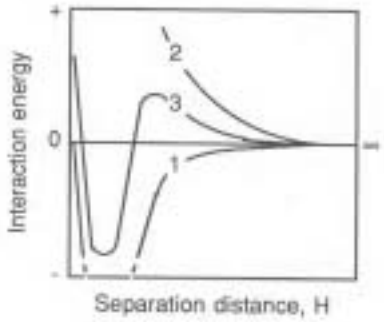


Figure 10.3. "Typical" interaction energy curves for two interacting units: (1) the attractive potential; (2) the repulsive contributions; (3) the total interaction potential.

A Review of Basic Intermolecular Forces

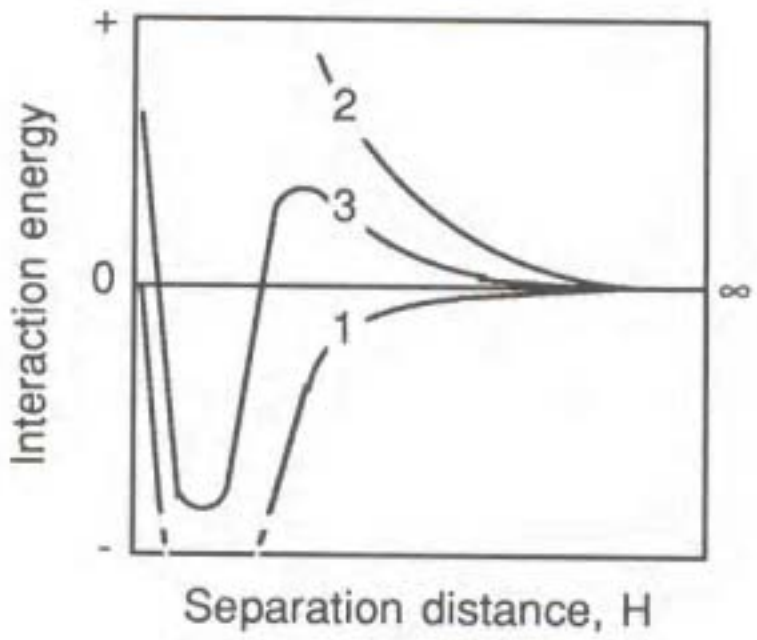


Figure 10.3. "Typical" interaction energy curves for two interacting units: (1) the attractive potential; (2) the repulsive contributions; (3) the total interaction potential.

Fundamental Interparticle Forces

앞에서 주어진 분자사이의 상호작용의 관계로부터 어떻게 우리는 분자의 거대한 집합체, **ie,** 콜로이드 미립자 등의 상호 작용에 대한 정보로 바꿀 수 있겠는가**?** 수학적으로는 분석하기에 가장 간단한 방법은 두개의 단단한 평면이, 극성을 띠지 않는 상태에서 진공 조건 하에서 거리**H** 만큼 떨어진 무한 표면을 다루게 된다. **Hamaker**는 이런 경우에 단위 면적 당 끄는 자유에너지는 다음과 같다고 보였다.

$$\Delta G^{att} = -A_H /(12\pi H^2) \qquad (10.9)$$

여기서 A_H는 **Hamaker** 상수이고 A_H는**A'**와 다음 관계가 있다.

$$A_H = \frac{3}{4} h\nu\alpha^2\pi^2\mathrm{q}^2 = A'\pi^2\mathrm{q}^2 \qquad (10.10)$$

식 **10.10**에서 **q**는 단위 부피상태에서 원자나 분자의 수이다.

Fundamental Interparticle Forces

동일한 구의 반지름 **a**에 대하여, **H/a<<1**에서 유사한 형태의 접근식은 다음과 같다.

$$\Delta G^{att} = -(A_H a/12H)[1+\frac{3}{4}\frac{H}{a}+\text{higher terms}] \qquad (10.11)$$

실제 적용할 때는 모든 **higher terms**를 무시해도 안전하다.

식 **10.4**와 식**10.10**의 비교하여 보면 두 표면사이를 끄는 자유에너지는 개별적인 분자사이의 상호 작용보다 거리에 대하여 훨씬 천천히 떨어진다. 상호반응을 하는 범위가 넓어져서 **bulk** 상호 작용의 범위가 늘어나는 것이 표면과 계면의 성질을 결정하는 중요한 요인이 된다.

이런 사실 때문에 표면사이의 상호작용은 개별적인 원자나 분자 보다 좀 더 천천히 떨어지기 때문에 중요하고 복잡한 인자가 이런 **attractive force** 계산에 들어가게 된다. 양자역학 효과로부터 **Lodon-van der Waals** 상호 작용을 계산하는 데는 빛과 같이 빠른 속도로 할 수 있으나, 콜로이드에서의 짧은 거리에 대해서는 작용하는 상대적인 영향도 중요할 수 있다.

Fundamental Interparticle Forces

매우 가까운 거리에서, 분자의 움직임에 의한 **dipole** 의 **fluctuation** 은 효과적으로 작용하며 매우 빠르게 영향을 미치게 된다. 거리가 좀 멀어지면, 전자 밀도 변화에 따라 생기는 전자기적 신호는 빠르게 옆에 이웃한 분자들에 영향을 미치고, 이 변화가 다시 돌아와 원래의 분자에 영향을 미치게 되는데 시간이 어느 정도 걸리게 된다. 이 시간이 **original dipole** 의 생성에 의한 **lifetime** 보다 상대적으로 길다. 이런 효과는 원래 생성된 **dipole**에 의한 **attractive force**를 감소시키는 효과를 발휘하게 한다.

이런 효과를 **retardation effect**라 한다. 원자나 분자의 경우에는 영향을 미치는 영역이 적기 때문에 거의 무시되나, **colloid** 나 **surface**의 경우에는 먼 거리에도 영향이 미칠 수 있기 때문에 유효하다.

예로 **attractive force** 가 H^{-2}으로 떨어지는 것이 아니라, H^{-3}으로 떨어진다. 양자 역학적으로 상호 작용을 계산하는 경우에는 중요하나, 실용적인 측면에서는 다른 용인에 비하여 중요하지 않다.

Fundamental Interparticle Forces

친화력과 반발력을 모두 고려하면 그림 **10.3** 의 **curve 3**와 유사한 형태의 입자간 상호작용 **curve**를 얻게 된다.

Colloidal stability를 다룰 경우에는, **primary maximum**인 **ΔGmax** 의 높이가 중요하다. 나중에 언제 **maximum**이 되는 가를 알게 된다.

이제까지는 진공이나 **inert medium**에서의 영향을 다루었다. 실제 **system**에서는 이런 것들에 중간에 끼어 들어 가는 매질의 역할이 중요하다.

Fundamental Attractive Interactions in Media Other Than Vacuum

이제까지는 진공이나 **inert medium**에서의 영향을 다루었다. 실제 **system**에서는 이런 것들에 중간에 끼어 들어 가는 매질의 역할을 어떻게 다룰 것인가를 이야기 합시다.

이런 매질이 끼어 들어 가면 상호작용의 크기가 감소할 것인가? 예.

새로운 매질이 들어가 **3**개의 **components**를 다루게 되면 이론적 계산이 더욱 복잡하게 된다.

그림 **10.4** 에 있는 것처럼, 물질 **1** 인 두 개체가 매질 **2**에 분산되어 있는 경우를 생각해 봅시다.

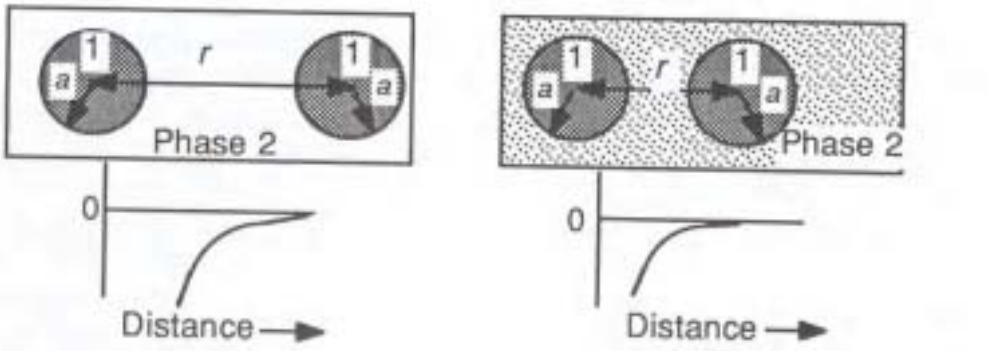


Figure 10.4. Two particles of phase 1 interacting in a medium of phase 2: as the nature of 2 approaches that of 1, the attractive van der Waals interaction between the two particles is reduced, as is the distance over which it acts.

Fundamental Attractive Interactions in Media Other Than Vacuum

두 입자에 대한 **effective Hamaker constant (A_H^{eff})**는

$$A_H^{eff} = [(A_{H(10)})^{1/2} - (A_{H(20)})^{1/2}]^2 \qquad (10.12)$$

$A_{H(10)}$는 **component 1** 의 진공하에서의 **Hamaker** 상수, **$A_{H(20)}$**는 **2**에 대한 것임.

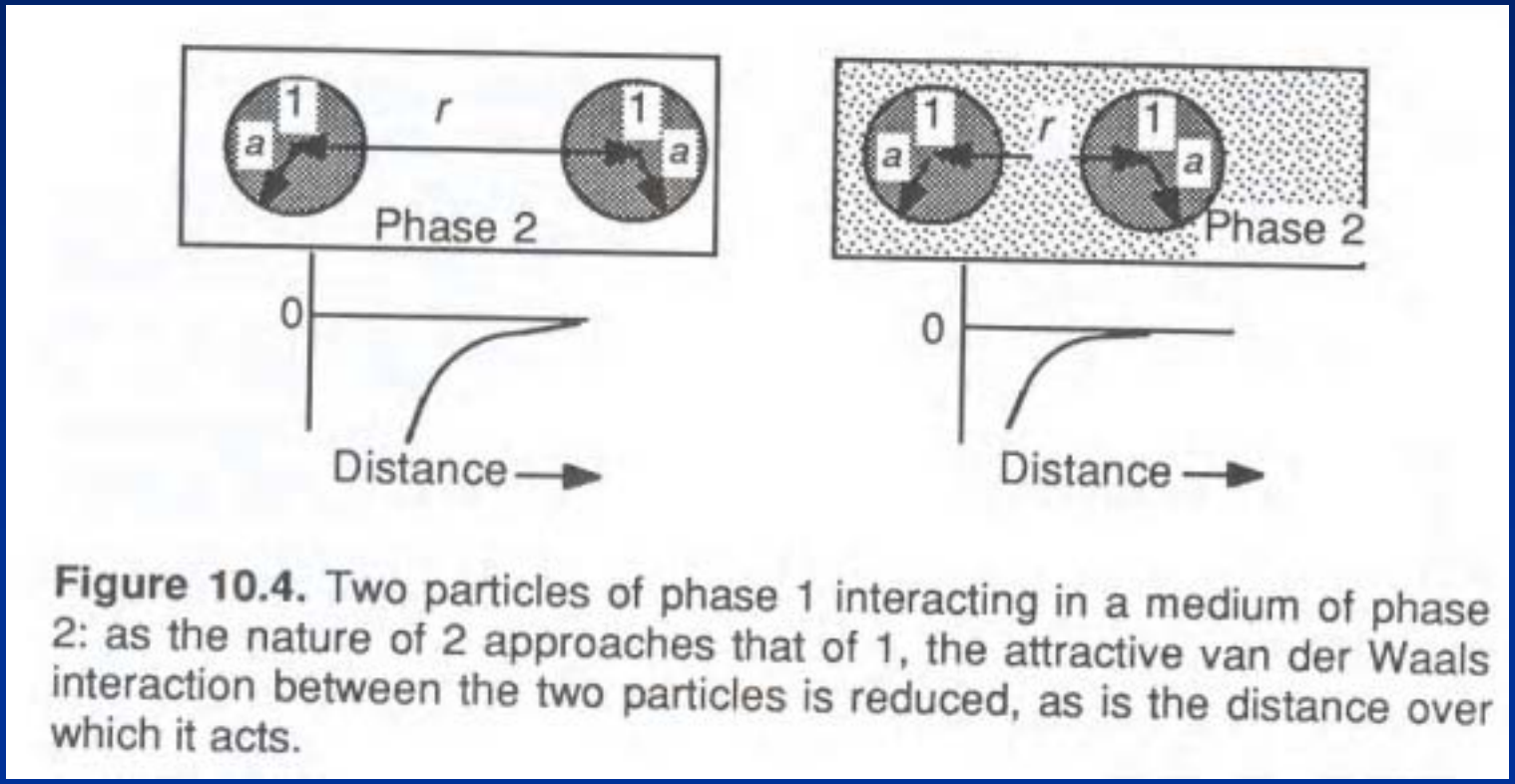


Figure 10.4. Two particles of phase 1 interacting in a medium of phase 2: as the nature of 2 approaches that of 1, the attractive van der Waals interaction between the two particles is reduced, as is the distance over which it acts.

Fundamental Attractive Interactions in Media Other Than Vacuum

이 관계식에서 중요한 것은 진고에서의 **Hamaker** 상수가 유사한 값이면, **effective Hamaker constant (A_H^{eff})**가 **0** 에 가까워 진다는 것이다.

$$A_H^{eff} = [(A_{H(10)})^{1/2} - (A_{H(20)})^{1/2}]^2 \qquad (10.12)$$

즉, 서로 잡아 당기는 힘이 줄어든다. 또한 적절한 ΔG_{max} 를 유지하는데 필요한 **repulsive term** 값도 같이 줄어들게 된다.

서로 당기는 힘이 줄어드는 것을 잘 이용하면 **colloid**를 안정적으로 유지할 수 있다.

이와 반대로 입자 **2**의 표면이 **medium 1** 에 의하여 떨어져 있는 경우에도 같은 결과를 얻을 수 있는가? - 물론 예 -

진공에서의 상호 작용 **curve**와 **medium**에서의 상호 작용 **curve**가 같은 모양일 것인가? - 예 –

다른 것이 있다면? A_h^{eff} 가 다르기 때문에 다른 **shape**과 값들을 갖을 것이다.

SOURCES OF COLLOIDAL STABILITY

Knowing where the attractive interactions b/w colloidal particles stem from, we must address the question of where the free energy maximum comes from, which gives a system what stability it may have.

Two Stabilizing Mechanisms:

Electrostatic repulsion : for lyophobic collooids

(electrical double layers 이용)

Steric or entropic stabilization :

Charged Surfaces and the Electrical Double Layer

Chapter 5에서 기초적인 것 다루었다.

이런 정전기적인 요소가 어떻게 **colloid system**에 안정성을 주는가에 주목하십시오.

두개의 떨어져 있는 **colloid** 입자 **(flat** 표면 을 갖고 있거나**)** 가 같은 종류의 표면 전하를 갖고 있으며 **electrical double layer** 를 포함하고 있는 경우를 생각해 보자.

Kinetic stability를 생각해 보면, **system**에서 **coagulation** 이나 **flocculation** 이 일어나지 않을 때까지 **identity**를 유지하는 것이다.

Aggregation이 일어나려면, 두 입자가 **collide** 해야 하며, 충분한 **energy**를 갖고 있어서 **collision**이 **effective** 또는 **"sticky"** 하여야 한다.

다음 두개를 고려하여야 한다:

The number or frequency or particle collisions

The effectiveness of hose collisions.

Charged Surfaces and the Electrical Double Layer

그림 **10.5** 에서 처럼 두 전하를 갖고 있는 입자가 접근하면 **two charge cloud** 또는 **electrical double layers (EDL)** 이 겹쳐지기 시작한다.

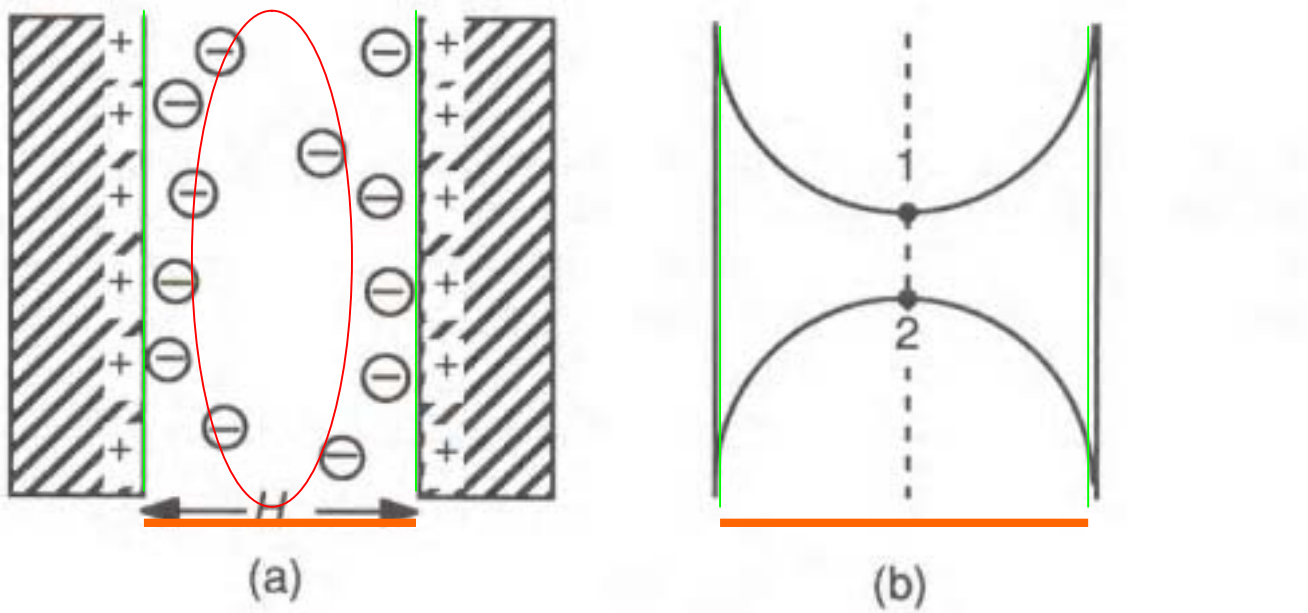


Figure 10.5. Schematic illustration of the interaction between two electrical double layers: (a) two positively charged surfaces with only counterions dissociated from the surface in between; (b) the counterion density profile (1) and the electrostatic potential profile (2).

Charged Surfaces and the Electrical Double Layer

(EDL) 의 전하가 같기 때문에 상호작용은 척력 **(repulsive force)**으로 작용한다. 따라서, 두 입자간의 전기 **potential**이 증가하기 시작한다.

electrical potential V = W/Q : the work required to bring a charge Q from infinity to the point.

As a first approximation, we can assume that the potentials of the two surfaces are additive (양쪽 면에 있는 전하가 누적 되어서 전계로 작용한다**) .** 이러면, 점선 지역과 실선지역의 **electrostatic interaction potential**이 유사하다.

Electric potential이 증가한 것은 **system**의 **total energy** 가 증가한 것을 의미하기 때문에, 두 입자가 접근하는 **barrier**로 작용한다.

충분한 energy가 가해지지 않으면 접근이 어려워 flocs 또는 coagulum 이 생성되지 않는다.

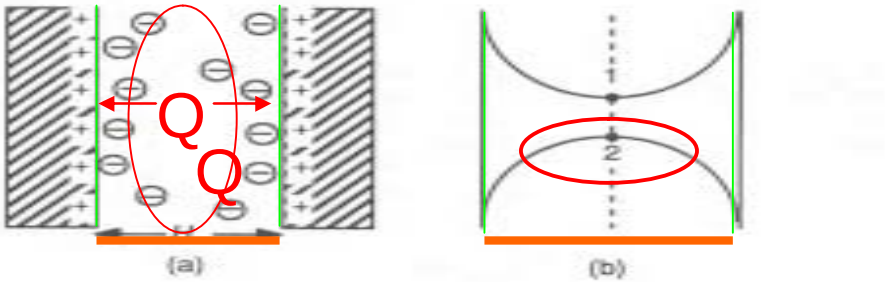


Figure 10.5. Schematic illustration of the interaction between two electrical double layers: (a) two positively charged surfaces with only counterions dissociated from the surface in between; (b) the counterion density profile (1) and the electrostatic potential profile (2).

Charged Surfaces and the Electrical Double Layer

두 입자가 접근하게 되면, 적어도 **2**개의 상호작용이 존재한다**: repulsive interaction, van der Waals attractive ineractions.**

전체 에너지는 이 둘의 합이다.

$$\Delta G^{total} = -\Delta G^{att} + \Delta G^{rep} \qquad (10.13)$$

전기 이중층에 의한 반발력에 대한 계산은 매우 복잡하여 여기서 다루지는 않는다. 그러나, **Reerink** 와 **Overbeek**이 유도한 간단한 **approximate equation**은 다음과 같다.

$$\Delta G^{rep} = (Be\,k^2 T^2 a\,\gamma^2 / z^2)\exp(-\kappa H) \qquad (10.14)$$

여기서 **H: distance b/w spheres of radius a.**

B: 3.93 X 10^{39} A^{-2} s^{-2},

z : the charge on the counter-ion

e : the unit electrical charge

$$\gamma = [\exp(ze\Psi_s / 2kT) - 1]/[\exp(ze\Psi_s / 2kT) + 1] \qquad (10.15)$$

Charged Surfaces and the Electrical Double Layer

실제로 중요하게 작용하는 유효 전계는 표면에서의 전계 (ψ_o) 보다는
Stern layer 에서의 전계 (ψ_s) 이다.

Attractive interaction은 **10.11**에 주어졌으므로, 합은

$$\Delta G^{total} = [(Be\,k^2 T^2 a\,\gamma^2 / z^2)\exp(-\kappa H)] - [A_H/(12\pi H^2)] \qquad (10.16)$$

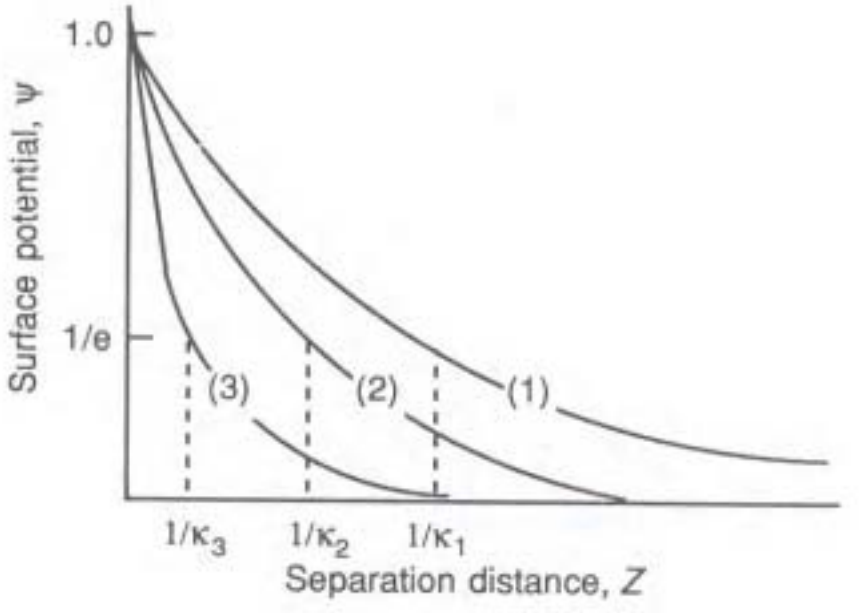


Figure 10.6. Repulsive interaction curves for electrostatically stabilized particles at various electrolyte concentrations; (1) low; (2) medium; (3) high.

Electrolyte 농도에 따른 개개의 **summed interaction**을 나타내

curve 는 그림 **10.6** 에 있다.

Charged Surfaces and the Electrical Double Layer

Barrier height 를 결정하는 가장 중요한 요소는 **electrolyte**의 농도 및 전하 **(valency)**이다.

- **Electrolyte** 의 농도가 증가하면:

  repulsive electrostatic interaction을 줄여 주게 된다.

  reducing the energy barrier

  facilitating effective particle collisions

  the system is less stable

Rapid coagulation이 진행되는 것에 대한 간단하고 좋은 **approximation**은:

$\Delta G^{total} = 0$

$d\,\Delta G^{total} / dH = 0$

Charged Surfaces and the Electrical Double Layer

Barrier height 를 결정하는 가장 중요한 요소는 **electrolyte**의 농도 및 전하 **(valency)**이다.

- **Electrolyte** 의 농도가 증가하면:

  repulsive electrostatic interaction을 줄여 주게 된다.

  reducing the energy barrier

  facilitating effective particle collisions

  the system is less stable

Rapid coagulation이 진행되는 것에 대한 간단하고 좋은 **approximation**은:

$\Delta G^{total} = 0$

$d\,\Delta G^{total} / dH = 0$

Charged Surfaces and the Electrical Double Layer

일반적으로 식**10.16**은 **attractive interaction**을 **overestimate** 하였다.

- retardation effect를 고려하지 않았기 때문에

예: **repulsive ft.** 은 거리 **H (**대략 전기 이중층 두께 정도**)**의 지수함수

attractive ft. 은 거리 **H (**대략 전기 이중층 두께 정도**)**의 **inverse square.**

거리가 가깝거나 멀면 **attractive force**가 주로 작용

거리가 중간이면 **repulsive force**가 주로 작용 **(**상대적 크기가 중요하다**)**

Summary :

total E max > 10 kT : system 안정

if not, system will flocculate or coagulate.

Barrier Height 는

stern layer 의 **surface potential (** ψ_s**)** 와

thickness of double layer ($1/\kappa$**)**에 의하여 결정

COAGULATION KINETICS

Historically emulsions and dispersions :

experimentally accessible

reasonably firm theoretical basis

(advantage: preparation, manipulation and interpretation)

(disadvantage: purification, contamination, specific solvent effects)

Fundamentally, the same theoretical consideration apply to both solid dispersions in liquid medium, aerosols, emulsions and foams.

Modification required.

Kinetics of Particle Collisions: Fast Coagulation

두 물체가 접근하여 **coagulation** 되는 **kinetics**에 대한 생각은
coagulation barrier가 있는가**?** 에서 시작해야 한다**.**

W/O any barrier:

접촉하기 이전에는 어떤 **interaction**도 없다**.** → **Zero activation E.**

주된 상호작용을 통하여 모든 **collision** 은 **sticky** 하도록 충분히 깊은 **potential well**을 갖고 있다고 본다**.** → **floc** 형성

Rate of coagulation은 **diffusion controlled. (analogous to a diffusion controlled bimolecular reaction)**

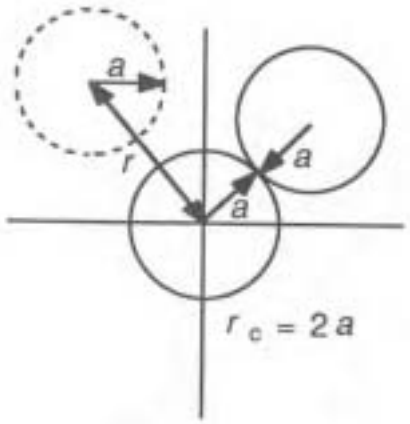


Figure 10.7. Schematic illustration of particle diffusion and flux in colloidal coagulation process.

Kinetics of Particle Collisions: Fast Coagulation

Smoluchowski Theory

Begin w/ Fick's first law of diffusion:

$$J = 4\pi a^2 D(\partial n/\partial a) \qquad (10.17)$$

Where: J : "flux" or number of collisions per unit time b/w particles in the system. - a: radius of central particle, D: diffusion coefficient

거리 **r** 에서 다른 **particle** 이 접근하여 r_c **(critical dist.)**가 되면 접촉하면서 **coagulation**이 일어난다. **Monodispersed particles**에서, $r_c = 2a$ 이고 **collision diameter**이다. 이 식의 의미를 설명하여 보아라.

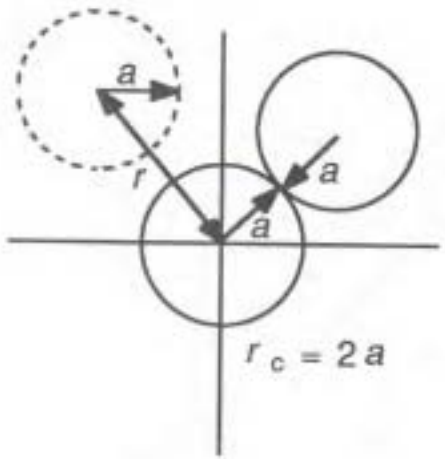


Figure 10.7. Schematic illustration of particle diffusion and flux in colloidal coagulation process.

식의 의미는 분자 면적에 입자 **diffusion** 상수 **D**에 분자수의 변화 **gradient**에 비례한다.
a ↓면적 ↓**D** ↑

Kinetics of Particle Collisions: Fast Coagulation

시간 **t = 0**에서, 중심입자로부터 아주 멀리 떨어진 **(r →∞)system**내의 입자농도는 n_0 **(**단위부피당의 입자들**)** 이고 거리 r_c 에서는 **n = 0** 이다. 그래서 중심입자와 두 번째 입자사이의 단위시간당 충돌수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = 4\pi D r_c n_0 \qquad (10.18)$$

Diffusion coefficient D는

$$D = \mathrm{kT}/6\pi\eta\mathrm{a} \qquad (10.19)$$

η 은 **dispersion medium**의 **viscosity.**

D = D_1 + D_2 (for particles of different radii), 2D (for identical particles)

The kinetic eqn for the disappearance of primary particles

$$dn/dt = -8\pi r_c D n^2 \qquad (10.20)$$

n : concentration of primary particles

dn/dt : rate at which they disappear

Kinetics of Particle Collisions: Fast Coagulation

Primary particle이 반으로 주는 **half-life**는

$$t_{1/2} = (8\pi r_c D n_o)^{-1} \qquad (10.21)$$

25 ºC 의 물에서 **Half-Life** 값은 **?**

$$t_{1/2} = 3\eta / 4kTn_o =$$

$$3\times(1.09\times10^{-2}\,\mathrm{g\,cm^{-1}\,sec^{-1}}\text{"}\,poise\text{"})/4(1.38\times10^{-16}\,\mathrm{erg/molecule\,K}\times298K)n_o$$

$$= 2\times10^{11}/n_o\ \mathrm{sec} \qquad (10.22)$$

일반 적인 **dilute dispersion** 의 경우 **10^{12}□1** 의 입자를 **cm^{-3}** 에 갖고 있으므로 **Half life**의 범위는 대략 **0.2** 에서 **1 sec** 범위이다.

Kinetics of Particle Collisions: Fast Coagulation

반감기 0.2에서 1s의 범위는 아주 짧은 시간이다.

상호작용이 없는 분산에 대해 입자가 일반적으로 만나는 시간(환경에 따라 지배되고, 몇분 정도의 순간이다.)보다도 더 짧다.

이러한 모순의 첫 번째 이유는 두 개의 입자들이 서로 다가가면서, 입자들 사이에 있는 Solvent분자들을 밀어내는 것이 필요하다. 이 과정은 먼 거리로 떨어진 상태 (식 10.22)에서 점도 term에 의해서 계산된다. 하지만 짧은 거리에서는(분자차원에서) 단순한 점도 관계는 이미 정확한 적용이 안된다. 그래서 상호간의 확산계수 D는 $D_1 + D_2$와 같지 않다. Solvent의 미시적인 점도는 증가하고 확산은 천천히 일어나며 입자들은 많이 감소된 속도로 다가간다고 말할 수 있다.

Kinetics of Particle Collisions: Fast Coagulation

이런 **"hydrodymanic effect"**의 정확한 계산은 유체역학의 어려운 문제이다. 어쨌든, 지름이 같은 두 개의 구에 대한 상대적으로 단순한 형태의 예는

$$D_{eff} = D[(6s^2 - 20s + 16)/(6s^2 - 11s)] \qquad (10.23)$$

여기서 **s=r/a** 이다. 실험적으로, 이러한 **hydrodymanic effect**는 **(식 10.22)**에 의해 예견된 충돌속도보다 대략 ½ 적게 관찰된다. 그러므로 측정된 반감기는 약 두 배 정도 길 것이다.

여태까지 나타난 단순한 이론은 하나씩 있는 첫 번째 입자들의 **dimer, trimer** 등을 포함하지 않고 단순히 그것들 사이의 충돌에 대해서만 생각한다. 모든 입자들을 고려하게 되면, 총괄운동은 전체적으로 여전히 **2**차이다. 그러나 식에서 **n**값은 입자들의 **size**와 조합은 고려하지 않고, 있는 모든 입자들의 수이다. 그리고 $t_{1/2}$ 은 n_o 에 의해 나타내어지는 첫 번째 것들이 아니어도 되며, 계 안의 모든 입자들이 반수**(1/2)**로 소멸되는시간이다.

Kinetics of Particle Collisions: Fast Coagulation

다중입자 집합에 대해 **n, r_c , D**등의 필요한 값들을 정의하기에는 어려움이 있기 때문에 관계되는 실험들은 응고과정의 첫 번째 단계만 단지 설명되어진다.

입자에 대해 실험적인 과정은 **n값 *vs* time** 을 측정한다. 예를 들어 빛 분산, 혼탁도 등의 **data**를 **t→ 0** 으로 외삽하는 것이다. 앞서 말한 이론을 따르는 응고과정의 빠른 응고에 사용된다.

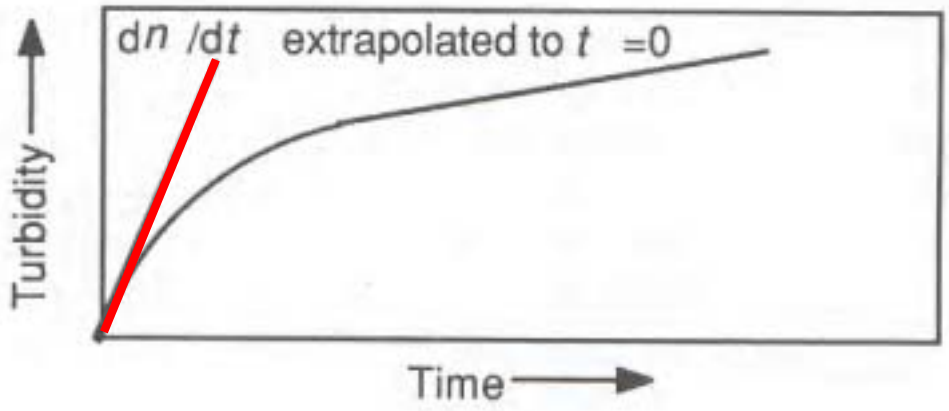


Figure 10.8. Schematic illustration of experimental results for the determination of coagulation rates from turbidity data.

Slow Coagulation

입자들의 접촉이나 붙음에 어떤 에너지 장벽이 있다면**(**충돌이 점착성이 없다면**)** 충돌과정은 활성화에너지가 있는 두 분자 반응과 유사하게 보일 수 있다**.** 그럴 경우**,** 느린 응고과정이 다음에 운동상으로 상호관계를 표현할 수 있다**.**

$$dn/dt = -8\pi r_c D n^2 \exp(-V_{max}/kT) \qquad (10.24)$$

여기서 V_{max} 는 응고를 방해하는 활성화에너지 장벽의 높이이다**.**

빠르고 느린 응고의 비율 **(**식**10.20**과 식**10.24)**은 명백히 **exponential** 요소인 **exp(-V_{max}/kT)** 만큼 다르다**.** 응고과정이 그런 요소에 의해서 느려지는 것 때문에**,** 식**10.20**을 식**10.24**으로 나누면 **stability ratio, W**를 얻는다**.**

$$W = \exp(V_{max}/kT) \qquad (10.25)$$

Slow Coagulation

$$W = \exp(V_{max}/kT) \qquad (10.25)$$

식 **10.25**는 만약 확산 과정이 각각의 분자들이 정확하게 비슷하다면 타당하다.

어쨌든 **colloidal system**에서 입자들 사이의 상호작용은 활성화된 복합체 **(10 ~ 100nm vs 0.1 ~ 1.0nm** 만큼 비교된다**)**의 형성을 포함하는 것보다 더 긴 거리 거리에서 작용한다.

결과적으로 이러한 상호작용의 효과는 입자들이 임계거리 r_c 로 접근하기 전에 입자들이 영향을 받는 것에서 시작한다. 그들의 상호간 확산 속도는 감소되고 충돌 빈도는 이에 따라서 감소할 것이다. 충돌빈도는 앞서 말한 빠른응고에서 언급된 **hydrostatic effect(**유체정력학적 효과**)**에 의해서도 감소할 것이다.

Slow Coagulation

충돌 빈도상에서 상호작용 **potential**의 앞서 말한 지연효과를 고려하여 **stability ration, W**에 대한 더 정확한 표현은 다음과 같다.

$$W = r_c \int_{r=2a}^{r=\infty} (1/r^2) \exp(V(r)/kT) dr \qquad (10.26)$$

여기서 **V(r)**은 두 입자의 중심이 거리 **r**로 떨어져 있을 때 상호작용 **potential**이다.

하전된 입자들의 경험적 정전기 반발력에 대해, **stability ratio**의 접근적 식은

$$W = (1/\kappa r_c) \exp(V_{\max}/kT) \qquad (10.27)$$

여기서 κ는 전기적 이중층의 두께이다.

Slow Coagulation

충돌빈도상에서 상호작용 **potential**의 앞서말한 지연효과를 고려하여 **stability ration, W**에 대한 더 정확한 표현은 다음과 같다.

$$W = r_c \int_{r=2a}^{r=\infty} (1/r^2) \exp(V(r)/kT) dr \qquad (10.26)$$

여기서 **V(r)**은 두 입자의 중심이 거리 **r** 만큼 떨어져 있을 때 상호작용 **potential**이다.

정전기적 반발력을 느끼고 있는 하전된 입자들에 대해, **stability ratio**의 접근적 식은

$$W = (1/\kappa r_c) \exp(V_{\max}/kT) \qquad (10.27)$$

여기서 κ는 전기적 이중층의 두께이다.

Slow Coagulation

데이터 해석을 좀 더 쉽게 하기 위해서 식 **10.24**의 보다 더 유용한 형태로 변형하면

$$\ln W = -\ln \kappa r_c + V_{\max}/kT \qquad (10.28)$$

Vmax는 **system**안에서 전해질의 농도 **(C_0)**의 대략적인 선형 함수이다. 그래서 **lnW vs lnC_0**의 **plot** 또한 대략적인 선형이다.

유체정력학 효과 **(hydrodynaic effect)** 는 **ideal curve**모양으로부터 약간 벗어남을 야기한다.

Critical Coagulation Concentration

식 **10.28**의 상호관계에 대한 실질적 적용으로서, 임계응고농도 **(CCC)** 에서 **charge stabilized colloidal system**은 안정성이 있다고 간주한다. 임계응고농도는 이 농도 이상에서는 **rapid coagulation**이 일어나는 농도이다.

CCC를 얻는 과정은 **lnW vs lnC_0** 의 **curve**를 **lnW = 0**까지 외삽한다.

어쨌든, **CCC**의 실용적 사용은 무엇이고 이론적인 **term**이 의미하는 바가 무엇일까**?**

Critical Coagulation Concentration

colloidal분산의 안정성에 대해서는 첨가된 전해질의 효과에 있어서의 이론적이고 실용적인 관심은 **1856**년에**(**그 훨씬 전에 다른 이들이 많은 흥미가 있었음에도 불구하고**) Faraday**에 의해서 보고되었다**.** 최초의 그때 이래로 **colloidal science**와 이론적인 표면의**,** 응고현상의 이해와 사용 가능한 이론의 형성은 과학적 노력의 주요부분으로 집중되었다**.**

세기가 바뀌는 때에 즈음하여 **Schultze**와 **Hardy**의 연구는 반대 전기적 전하의 **colloidal**에 대해 전해질의 효과를 조절할 수 있는 주요 인자는 첨가된 반대 이온의 원자가이다 라는 것을 소개했다**.** 이것은 일반 것으로 **colloidal**로서 같은 전하의 이온들의 원자가는 별로 중요하지 않음이 발견된 것이다**.**

Critical Coagulation Concentration

colloidal분산의 안정성에 대해서는 첨가된 전해질의 효과에 있어서의 이론적이고 실용적인 관심은 **1856**년에**(**그 훨씬 전에 다른 이들이 많은 흥미가 있었음에도 불구하고**) Faraday**에 의해서 보고되었다**.** 초창기 **surface and colloidal science** 이래로**,** 응고현상의 이해와 이를 뒷받침 해 줄 수 있는 이론들에 대한 연구가 집중되었다**.**

세기가 바뀌는 때에 즈음하여 **Schultze**와 **Hardy**의 연구는 반대 전기적 전하의 **colloidal**에 대해 전해질의 효과**:**

- 반대 전하를 갖는 입자**:** 첨가되는 이온의 원자가가 중요하다**.**
- 같은 전하를 갖는 경우에는**:** 원자가가 중요하지 않다**.**

Critical Coagulation Concentration

Schultze와 **Hardy**의 연구는 **Schultze-Hardy rule**을 만들었다.

: colloid의 **CCC**는 반대이온의 원자가에 의해 주로 결정된다는 것이다.

농도, 온도 등을 조심스럽게 조작되는 조건 하에서 얻어진 실험적 결과로, **CCC**가 원자가의 **6** 승 분의 **1**에 비례한다. **CCC**는 원자가 **1, 2, 3**인 **electrolyte**에 대하여 **1 : 0.013 : 0.0016**의 전해질 비율을 나타낸다. 원자가 **2**에 대해 지수가 **-6.27 (**즉 $2^{-6.27}$**)**이고 원자가 **3**은 **-5.85 (**즉 $3^{-5.85}$**)** 이다. **(-6**에서 약간씩 다른 값을 갖는다.**)**

지수가 실험적으로 발견되는 사실은 용액 안에서 이온들의 성질은 **ionic radius**와 **hydration(**수화**) radius**등에 따라서 바뀐다는 사실에서부터 유래된다. **– hydration** 커지면 **CCC** 예상 값보다 증가.

결과적으로, 용액의 표면장력에 대한 효과처럼 그런 상황에서의 활동도, **interface**에서의 흡착, 그들의 염 형태의 이온화도, 단백질과의 상호작용, 주어진 **colloidal system**에 대한 **CCC**등은 주어진 원자가에 따라 변화할 것이다.

Critical Coagulation Concentration

단일 원자가 이온에 대해 음전하 띤 **colloid**들에 영향을 주는 정도는

$Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Li^{+}$

이다.

2가 원자가 양이온은

$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$

이다. 이온의 영향력에 대한 이러한 순서적 나열은 **lyotropic series**라고 불린다.

CCC의 측정처럼 전기적으로 안정화된 **colloidal**의 안정도는 **system**내에서 반대이온의 전하와 농도의 함수이다. 문제는 **colloidal stability**에 관한 관찰되는 모든 사실에 부합할 수 있는 것이 어떤 **type**의 이론인가하는 것과 새로운**system**에 대해 그것이 실용적으로 예측 가능한 **model**이 될 수 있는가 하는 것이다.

The Deryagin-Landau-Verwey – Overbeek (DLVO) Theory

colloid의 전체적인 **stability**는 입자들의 분산 거리의 함수로서 잡아당기거나 반발하는 에너지 항의 합으로 **net**가 어떤 **curve**를 보여주는가에 달려있다. 당장에는 단지 두 가지의 연관된 인자들을 생각할 것이다. 엔트로피적으로나 형태적인 안정도를 떠나서, 잡아당기는 **van der Waals**부분과 반발하는 이중층 부분이 그것이다.

bulk농도 C_0 이고 원자가 **z**인**1**대 **1**인 전해질에 대해, 과잉전하밀도**(excess charge density)**, ρ 는 **potential** ψ 인 전기적인 이중층의 어떤 지점에서 다음과 같이 주어진다.

$$[c^+ - c^-]z = \rho = zc_o[\exp(-ze\psi / kT) - \exp(+ze\psi / kT)] \qquad (10.29)$$

Poisson's eqn of electrostacs relates r to the variation of ψ with distance to he charged surface, x in the form

$$\partial^2\psi/\partial x^2 = -\rho/\varepsilon \qquad (10.30)$$

여기서 ε 는 **permitivity of the mdium**이다.

The Deryagin-Landau-Verwey – Overbeek (DLVO) Theory

식 **10.29** 와 식 **10.30**을 합치게 되면 **Poisson-Boltzman**식이 된다. 이 것은 **EDL**안에서 **potential**은 거리에 대하여 지수 함수적으로 줄어들게 된다. 이것은 상대적으로 높은 표면 **potential**과 표면으로부터 멀리 떨어진 **system**에 대하여 적용한 것이다.

$$\psi = (4kT/ze)\exp(-\kappa x) \qquad (10.31)$$

식 **10.31**에서 κ는 **EDL**의 두께이다.

두 개의 다가오는 입자들에 대하여, 둘 사이의 거리가 줄어들면서, 두 전기이중층이 겹쳐지기 시작한다. 두개의 겹쳐지는 이중층의 전기 **potential**이 더해지기 시작하면서 전체 자유에너지에서 **electrical** 한 부분의 기여도가 증가한다. 물론 여기서는 **repulsive term**으로 **system**의 **energy**를 증가하게 한다. **EDL overlap** 에 의하여 생기는 **potential**은 떨어져 있는 거리, **H**,에 대하여 대략 **exponential**하다.

The Deryagin-Landau-Verwey – Overbeek (DLVO) Theory

두 평행한 면에 대하여, **electrostatic repusion term**중 **free energy**에 기여도는 다음과 같다.

$$\Delta G_{elec} = (64 c_o kT/\kappa)\, e\exp(-\kappa H) \quad (10.32)$$

k 는 **system**에 있는 이온의 농도와는 무관하다. 농도 영향 중 가장 중요한 것은 **exponential term**에 달려있다.

친화력과 반발력을 합치면

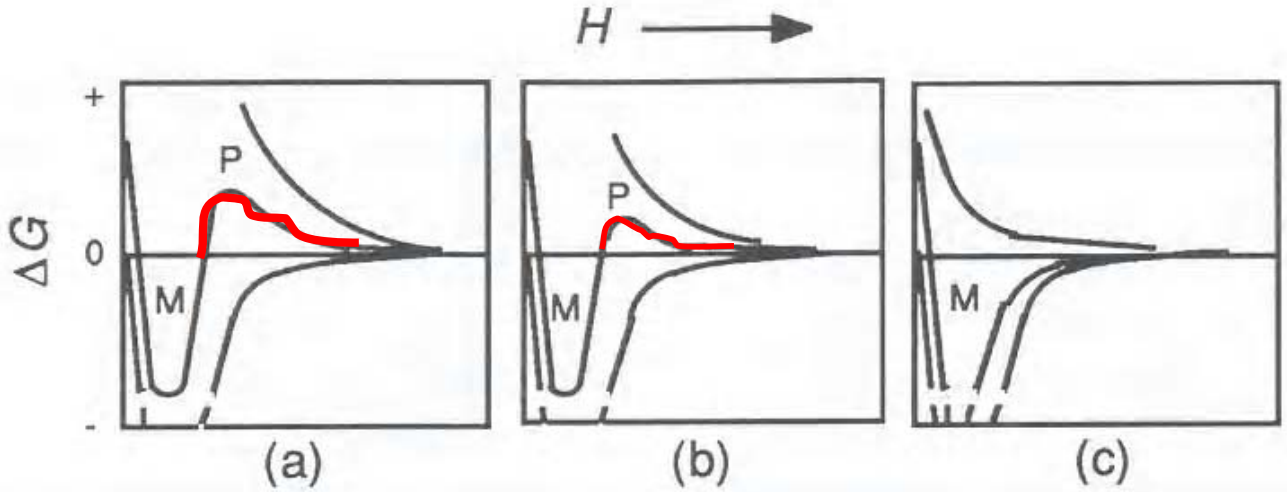
$$\Delta G_T = [(64 c_o kT/\kappa)\, e\exp(-\kappa H)] - [A_H/(12\pi H^2)] \quad (10.33)$$

여기서 A_H는 **colloidal material**의 **Hamaker** 상수이다.

식 **1033**을 여러가지 종류의 **electrolyte concentration**에 대하여 풀면 그림**10.9**에서와 같은 일반적인 형태들이 얻어진다.

Maxima은 **ELD**에 의하여 생성된 **coagulation barrier**를 나타낸다.

The Deryagin-Landau-Verwey – Overbeek (DLVO) Theory



Low

High

Figure 10.9. Illustration of the effect of electrolyte on interaction energy curves for electrostatically stabilized colloids (see Figure 10.3): (a) at low concentrations, a relatively high energy barrier, P, prevents coagulation; (b) as the concentration is increased, the barrier is lowered, making it easier for the particles to pass into the primary minimum, M; (c) at critically high concentrations, the barrier is removed and the system falls directly into M, leading to complete loss of stability.

The Deryagin-Landau-Verwey – Overbeek (DLVO) Theory

이 그림에서 알 수 있는 것은 **electrolyte** 농도가 높을 수록 **barrier**의 높이가 낮아지는 것이다.

Rapid coagulation 은 $\Delta G_T=0$ 이고 $d\Delta G_T/dH=0$ 일 때 성립한다.

수학적으로는

$$c_o(CCC) \propto 1/(A_H^2 z^6) \qquad (10.34)$$

이 식은 Schultze-Hardy 규칙과 맞고 원자가가 1, 2, 3인 이온에 대해 1 : 0.016 : 0.0014의 비율을 말해준다. 그리고 예전의 실험적 관찰과 거의 일치한다.

The Deryagin-Landau-Verwey – Overbeek (DLVO) Theory

식 **10.34**의 또 다른 결과는 **Hamaker constant (particle** 의 **attraction** 에 관계된 상수**)**, A_H가 증가함에 따라 같은 전기적인 특성을 가지는 분산에 대한 **CCC**는 감소할 것이다. 이 것으로 **colloidal** 분산은 점차로 덜 안정하게 될 것이다.

전에 명시한 것처럼, 매질에서의 **Hamaker constant**는 진공에서의 매질과 분산된 입자의 상수와의 조합이다. 그래서 매질과 분산된 **phase**의 특징은 비슷하게 변하면서, A_H 는 감소하게 될 것이다. 그리고 **system**의 안정성을 더할 것이다.

DLVO 이론은 **Schultze-Hardy**의 규칙을 적당하게 이야기한다. 몇 가지 접근법과 가정들은 오차를 약간 가지고 있다. 예를 들어, 낮은 표면 **potential**에서는, 이 이론은 **CCC**가 z^{-6} 보다 z^{-2} 에 더 비례할 것이라고 예견한다.

이런 것을 좀 더 정확히 맞추려면, **specific ion adsorption** 과 **hydration effect**를 고려 하면 된다.

The Deryagin-Landau-Verwey – Overbeek (DLVO) Theory

DLVO 이론에서 더 중요한 예측은 다음의 조건이다.

한 **colloid**가 가역적인 응고 **(reversible flocculation, potential** 에너지 곡선에 소위 **secondary minimum**을 가지는)를 거친다는 것을 예측하는 것이다. **Secondary minimum**의 존재는 실험적으로 알 수 있다. 그리고 **potential**적으로 **DLVO** 이론의 중요한 이론적이고 실용적인 모양을 가지기 때문에 아래에 간결하게 이야기 될 것이다.

Colloid학자의 연구의 **DLVO** 이론의 큰 가치는 **colloid potential**의 전기적인 성질의 이해의 중요성을 보여줄 수 있는 것이다. 또한 **colloid**가 처한 이온적인 환경의 효과의 중요성도 보여질 수 있다.

Reverible Flocculation and the Secondary Minimum

흥미롭고 때때로 유용한 콜로이드 안정성에 대한 전체 식에서의 인력과 척력사이의 복잡한 상호작용은 에너지 곡선에서 소위 **secondary minimum**라 불리는 곳이 존재한다는 것이고 이 곳은 상대 적으로 먼 거리에 형성된다.**(**그림**10.10)** 물론**Primary minimum**은 깊이 들어가서 안정적인 상태가 된다**. (the cup in the putting green)** 그러나 장벽을 넘어가기 전에 콜로이드는 작고 얕은 높이**, few kT** 정도의 **energy minimum**과 만날 수도 있다**.**

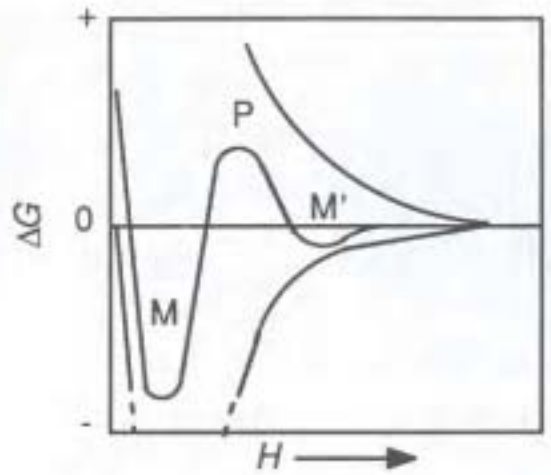


Figure 10.10. Schematic illustration of the secondary minimum, M', in electrostatically stabilized colloids.

Reverible Flocculation and the Secondary Minimum

Primary minimum에서의 **coagulation**과 다른 약한 **secondary minimum**은 흥미있는 현상으로 엔트로피 효과로 종종 발견된다. 왜냐하면 **secondary minimum**은 매우 낮기 때문에 **coagulation**은 불안정하고 다소 약하게 형성이 된다. 이것은 약간의 휘저음으로도 쉽게 부서진다는 말이다.

사실 매우 작은 입자 **(r<100nm)** 에 대해서 이 **minimum**은 너무 낮아서 **Brownian**운동 만으로도 **flocculation**이 되지 않는다. 즉 만났다가 바로 떨어지게 된다. 큰 입자에 대해서는 **secondary minimum** 명백히 관찰될 수 있는 현상을 만들게 된다. 즉 한쪽은 농도가 높고, 매우 정돈된 형태를 갖추고, 어떤 경우에는 **birefrengence (광학이방성)**을 보여주며, 다른 쪽은 **dilute** 하고 **isotropic phase**를 나타나게 된다. 이런 경우에도 가벼운 휘저음으로 원래와 같은 종류의 분산을 만들 수 있을 것이다.**(그림 10.11)**

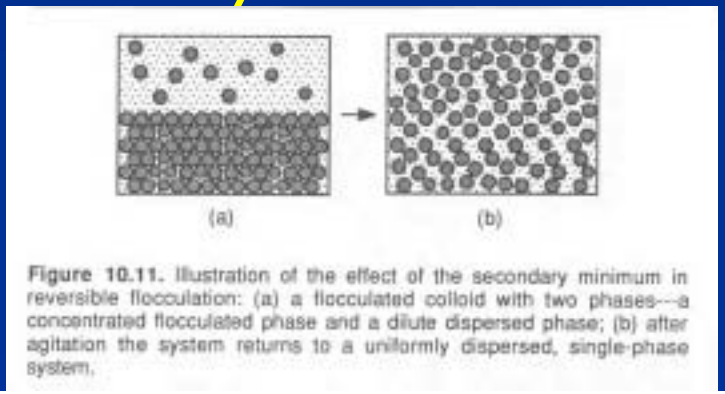


Figure 10.11. Illustration of the effect of the secondary minimum in reversible flocculation: (a) a flocculated colloid with two phases—a concentrated flocculated phase and a dilute dispersed phase; (b) after agitation the system returns to a uniformly dispersed, single-phase system.

Reverible Flocculation and the Secondary Minimum

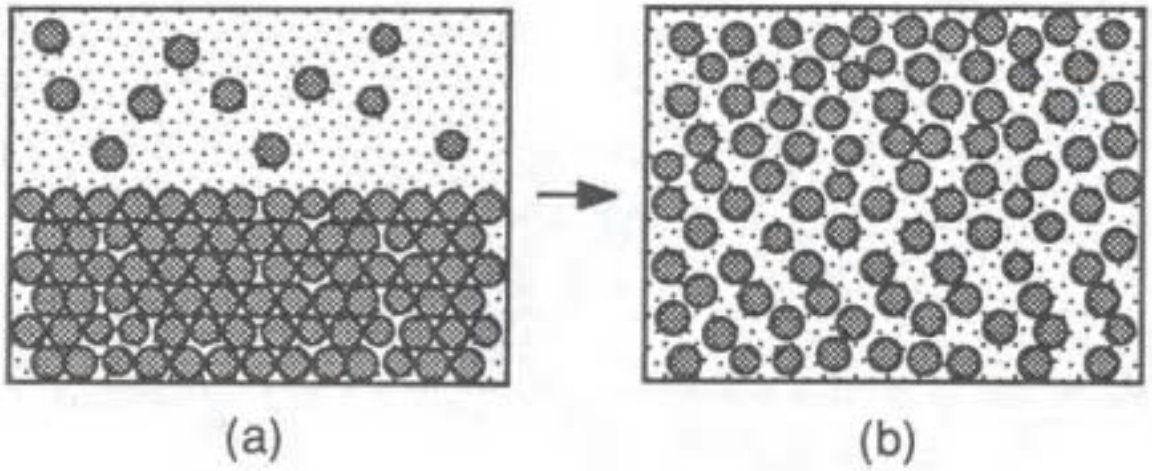


Figure 10.11. Illustration of the effect of the secondary minimum in reversible flocculation: (a) a flocculated colloid with two phases---a concentrated flocculated phase and a dilute dispersed phase; (b) after agitation the system returns to a uniformly dispersed, single-phase system.

Reverible Flocculation and the Secondary Minimum

다른 경우를 살펴보면,

Small floc이 개개의 **colloidal particle**과 동역학적 평형 상태에 있는 경우이다. 이런 경우에는 **vapor** 상태에서 분자 집합체를 형성하는 것과 같이 취급하게 된다. 여기서는 집합체내의 분자 농도가 포화상태보다 낮다는 것이다. 즉 **condensation** 이나 **crystallization**이 형성될 수 있는 **critical size**를 형성하기에는 **aggregate** 수 가 충분히 작도록 분자 농도가 작다는 것이다.

STERIC OR ENTHALPIC STABLIZATION

이때 까지의 안정성에 관련된 **mechanism**은 입자가 전하를 갖고 있고 **ELD**가 **kinetic stability**를 부여해 주기위한 **barrier**를 만들어 주는 경우이다.

또 다른 안정한 메커니즘은 수 세기 동안에 알려졌으나 최근에 이르러서 이론적인 연구와 이해가 되기 시작한 것이다. 이 메커니즘은 입자 표면에 흡착이 되면서 **lyophilic colloid**를 형성한 후, 이들이 입체 장애를 제공하거나 엔트로피적 안정성을 제공하게 된다. **(**입체장애적과 엔트로피적 안정성이 같은 현상인지 논란이 되고있으나 다음 토론에서 같은 사용할 수 있는 개념으로 사용한다**.)**

India Ink 즉 천연고무의 수용성 용매에서 분산된 탄소 입자들은 오랫동안 아주 잘 알려진 **colloid stabilization** 방법 **(**비록 부분적으로 안정적이지만**)**이다.

이 방법 이외에도 **"protective action"**을 통한 **lyophilic colloid (protective colloid)**를 이용하여 현장에 바로 쓸 수 있는 **colloid**를 만들 수 있다.

STERIC OR ENTHALPIC STABLIZATION

입체적 보호제 가 효력을 나타내기 위해 전기적 **charge**를 운반할 필요가 없다는 것을 깨닫는데 오래 걸렸다. 그러나 그들이 용해성과 높은 분자량을 갖는 **2**개의 화학적 특성을 필요로 한다.

세부적으로 필요한 특성은 아래에 주어진다. 그러나 일반적으로 입체적으로 **steric stabilizer**는 분산 매개체에서 비교적 낮은 용해성을 나타내고 입자 표면에 높은 흡수를 나타내는 분자를 가지고 있어야 한다.

Net 결과는 비교적 두꺼운 흡착 층을 형성하여 다른 입자들이 접근하는 것을 입체적으로 막아야 한다. 물론 이는 콜로이드의 안정성을 향상시킨다. **Macromolecule**들이 입체 장애를 통한 안정성을 확보하는데 상당히 중요하고 범용적으로 사용되기 때문에 이에 대하여 집중적으로 다루게 된다. **14**장에서 폴리머의 흡착에 관한 일반적인 정보가 있다.

The Mechanism of Steric Stabilization

만약 두 콜로이드 입자들이 그들이 서로 접근함에 있어서 **lyophilic** 폴리머 흡수층을 가진다면 그 층들은 반드시 서로 겹쳐야 한다.

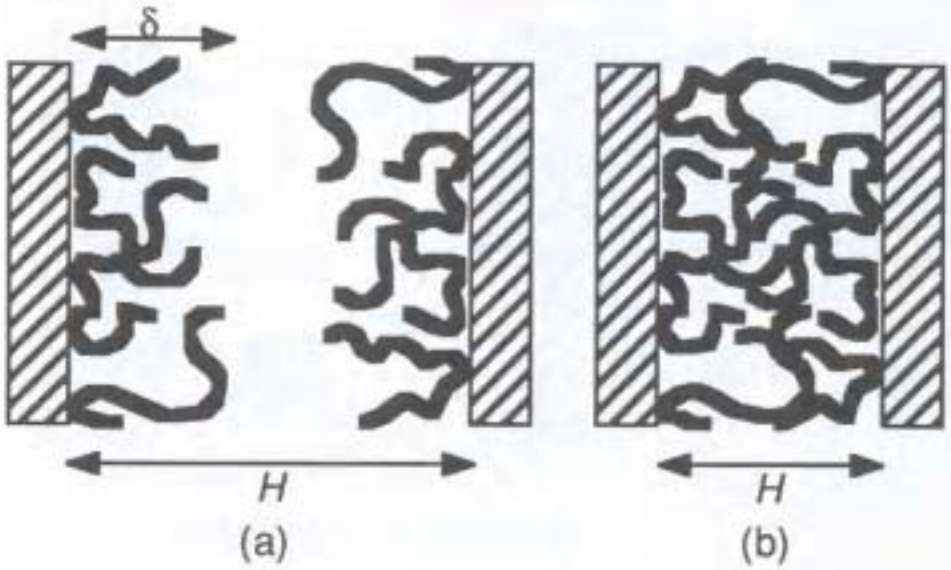


Figure 10.12. The effect of polymer adsorption on colloidal interactions: (a) the distance between particles, H, is greater than twice the adsorbed layer thickness, δ, there is litle or no interaction; (b) when $H < 2\delta$, interpenetration of the adsorbed layers results in repulsive (entropic) interactions.

The Mechanism of Steric Stabilization

이와 같은 상호 작용은 두가지 결과를 낳는다.

- **Osmotic effect : due to an increase in the local concentration of the adsorbed species b/w the two particles**
- **Entropic or volume restriction effect : interacting species befin to lose certain degree of freedom due to crowding.**

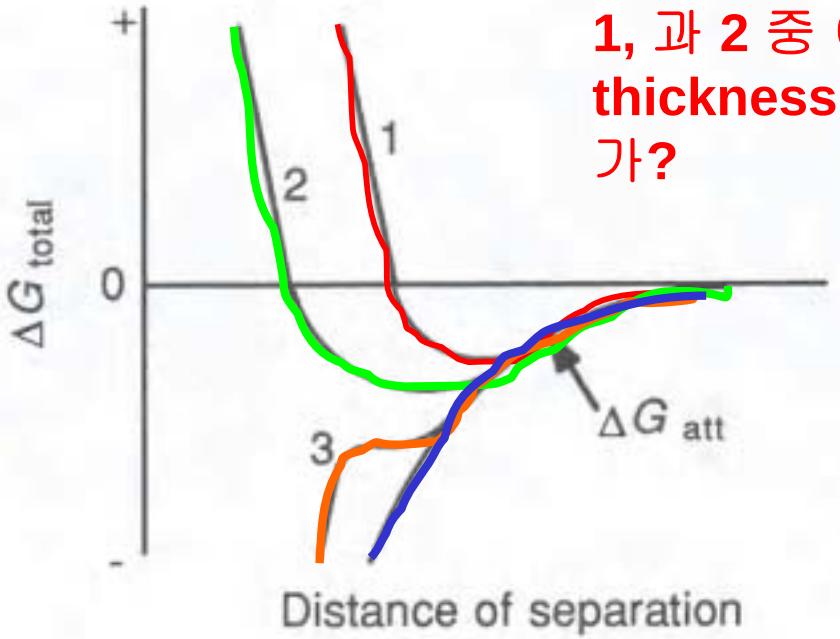
이 두 가지 모두 **entropy** 를 낮춘다. **Unfavorable**

Osmotic effect는 빽빽이 들어찬 영역에서 용해도가 낮아지는 영향으로 인한 **unfavorable enthalpic effect**도 있게 된다.

다시 잃어버린 **entropy**를 **regain** 하려면

입자가 움직여서 잘 움직일 수 있도록 해 주어야 하며, 용매가 여러 **unit**을 **re-solvate**해 주어야 한다. 따라서 결과적으로 **barrier**가 입자들이 접근하는 것을 지연시켜주고 효율적인 안정 **mechanism**이 된다.

The Mechanism of Steric Stabilization



1, 과 2 중 어느 것이 layer thickness 가 더 두꺼운가?

Figure 10.13. Illustration of the effect of steric stabilization on the total interaction energy: for curves 1 and 2, significant stabilization is attained, although they differ in effectiveness due to differences in adsorbed layer thickness or density; for curve 3, the thickness and/or density of the adsorbed layer is insufficient to prevent coagulation.

The Mechanism of Steric Stabilization

정전기 등 다른 특별한 **interaction** 이 없는 경우 **net** 상호작용은 그림 **10.10**과 같이 예측할 수 있다. 즉 **van der Waals** 친화력과 **repulsive steric interaction**의 합이 된다.

$$\Delta G^{total} = \Delta G^{steric} - \Delta G^{att} \qquad (10.35)$$

한점 이 표면에 고정된 경우는 나머지 부분이 용액에 뻗어나오면서 **protective action**을 하고 과 여러 점이 고정된 경우에는 여러 가지 **loop**을 형성하게 된다.

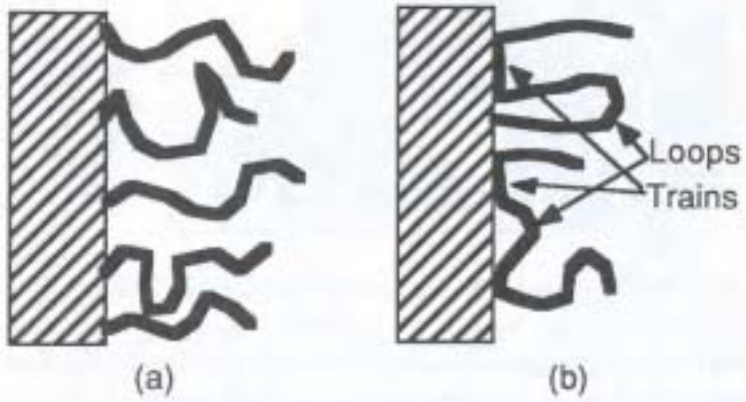


Figure 10.14. Illustration of various modes of polymer adsorption: (a) tails only; (b) loops, trains, and tails.

The Mechanism of Steric Stabilization

주어진 길이의 **polymer**에 대해서

one-point attachment인 경우 더 멀리 **expand**되어서 좋은 **protection**을 줄 수 있다.

Loop를 형성하는 경우에는 가까운 거리에서 강한 **protection**을 줄 수 있다.

두가지 경우 중 어느 것이 더 좋다고 할 수 없고, 실제 **system**에서는 두가지 모두 작용한다.

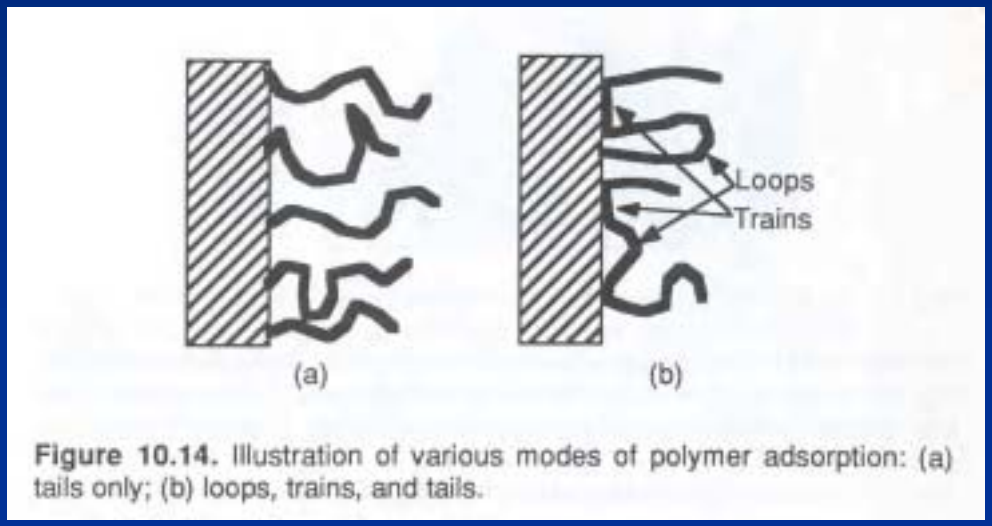


Figure 10.14. Illustration of various modes of polymer adsorption: (a) tails only; (b) loops, trains, and tails.

The Effect of Polymer Molecular Weight

일반적으로 분자량이 큰 물질이 **flocculation**에 대하여 더 좋은 **protection**을 한다. 이유는?

Long loop and tail → formation of thicker protective layer

Very high M.W. polymer인 경우?

"overkill" – 다른 입자를 묶어서 sensitization and bridging flocculation 특히 **particle**의 농도가 **polymer**농도 보다 상대적으로

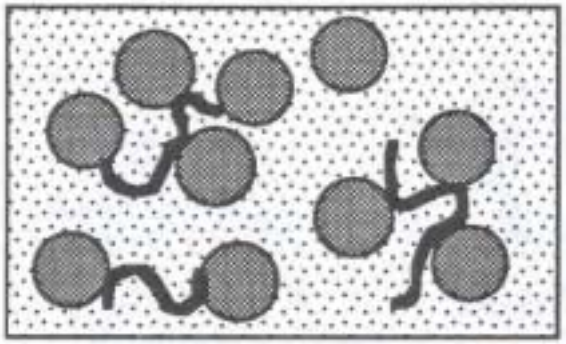


Figure 10.15. Illustration of the mechanism of bridging flocculation: when the ends of widely spaced segments of a high molecular weight polymer bind to two or more particles, the system becomes sensitized and flocculates since the process draws the particles closer together than may otherwise be the case, helping to overcome any inherent stability.

The Effect of Polymer Molecular Weight

sensitization and bridging flocculation이 문제일 수도 있으나 오히려 이것을 이용할 수도 있다.

예: 물에 **acrylamide**를 소량 넣어 줌으로 인하여 제거하기 힘든 입자들의 **flocculation**을 유도할 수 있다.

예: 석탄을 씻고 난 유출수를 처리하거나, **calcium phosphate mineral**을 함유하고 있는 **uranium** 에서 미세 분말을 제거하는 경우

Bridging flocculation을 통하여는 단단하고 성긴**(open)**된 형태의 고체가 얻어져서 제거**(**분리 또는 여과**)**하기가 쉽다.

예 : **soil improvement polymer**는 **soil**을 **flocculation** 하여 **open structure**를 만들어 습기와 공기의 통과를 쉽게 해 준다.

Depletion Flocculation

Polymer 가 표면에 잘 안 붙거나, 흡착이 안된 경우에는 **depletion flocculation**이라는 현상이 일어난다.

표면에 **polymer**가 잘 안 붙어있는 경우에 입자가 서로 가까워 지면서 **polymer**가 **squeezing out**되면서 **bare** 표면만 나와서 **protective layer**가 없는 경우와 같은 유형의 **flocculation**이 일어난다.

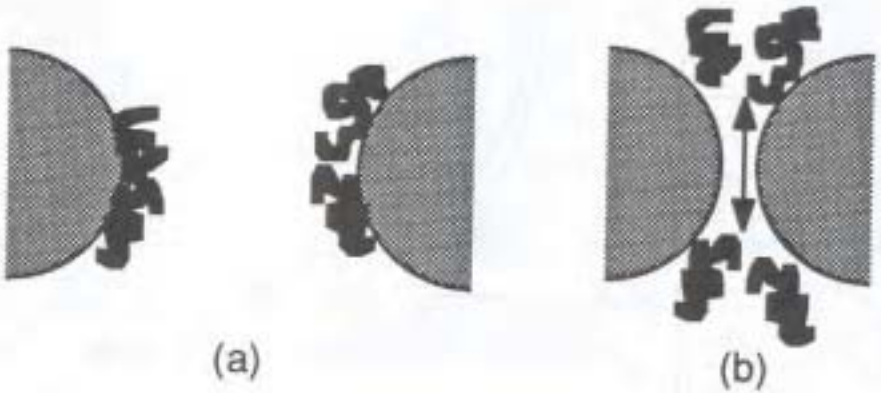


Figure 10.16. The origin of depletion flocculation: as two particles approach, weakly adsorbed polymer in the area between the two becomes desorbed, leaving a bare area so that attraction between the two is increased. The effect may be further enhanced by the fact that osmotic forces may cause solvent in the intervening space to flow out, creating a suction effect.

Depletion Flocculation

Polymer가 밀려나가면서, 입자 사이의 영역에서의 **local osmotic balance**가 다르게 정립된다. 입자사이 영역에서의 **solution** 농도가 **bulk** 보다 낮아지게 된다. 삼투현상**(osmosis)**가 용매를 입자 사이 영역에서 밖으로 밀어낸다. 이런 유체의 흐름은 입자를 더 잡아 당기게 한다. **(**일종의**hydrodynamic "suction" effect) colloid** 용액의 안정성이 나빠진다.

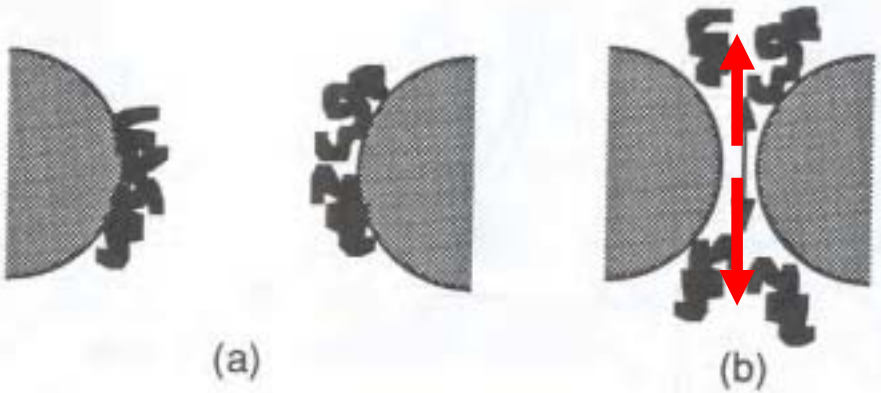


Figure 10.16. The origin of depletion flocculation: as two particles approach, weakly adsorbed polymer in the area between the two becomes desorbed, leaving a bare area so that attraction between the two is increased. The effect may be further enhanced by the fact that osmotic forces may cause solvent in the intervening space to flow out, creating a suction effect.

Solvent Effects in Steric Stabilization

앞서 이야기 했듯이, **solvent**가 **stabilizer –colloid-solvent system**에서 상당히 중요한 역할을 할 수 있다는 것을 알았다.

만약 용매의 성질이 변해서 **colloid**에 **anchoring** 시키기 위해 투입된 **monomer unit** 에 대한 용해도가 좋게 된다면, **polymer chain**이 약하게 흡착될 것이고, 이로 인해 **depletion flocculation** 또는 유사한 현상이 일어날 수 있다.

역으로, 용매가 **loop** 와 **tail**에 대하여 **good sol.** 에서 **“poor” solvent**로 바뀌면, **polymer chain** 들이 **colloid** 표면에 **collapse** 되어서, **protective layer**의 두께가 얇아지게 된다. 이는 바로 **flocculation**에 대한 안정성을 낮추게 된다.

고분자 용액은 열역학적으로 매우 복잡하기 때문에, 대부분의 고분자는 주어진 용매에 대한 용해도가 온도의 함수가 된다.

“good” solvent 에서는 **polymer** 가 **relatively open, random-coil confiurations**를 갖고 **optimum protective layer thickness** 를 만들게 된다.

Solvent Effects in Steric Stabilization

온도가 변하면서, 용해도가 나빠지게 되면, **polymer**가 **collapse** 되면서 **compact configuration**이 된다. 이와 같이 용해도가 나빠지면서 **collapse** 되는 온도를 **θ point**라고 한다.

In terms of colloidal stability, thee temperature at which the solvent character changes from 'good" to "bad" is referred to as the critical flocculation temperature (CFT) of the system.

θ point는 **polymer loop** 나 **tail** 에 대한 용해도나 나쁜 다른 용매와 섞이는 **nonsolvent**를 넣으면서 얻을 수 있다.

용매의 능력 **(quality)**에 따라서 **interaction potential**이 어떻게 변할 수 있는가가 그림 **10.17**에 나와 있다.

용해도가 낮게 된 경우에 심지어 입자간의 친화력을 가지게 하는 경우도 있다.

Solvent Effects in Steric Stabilization

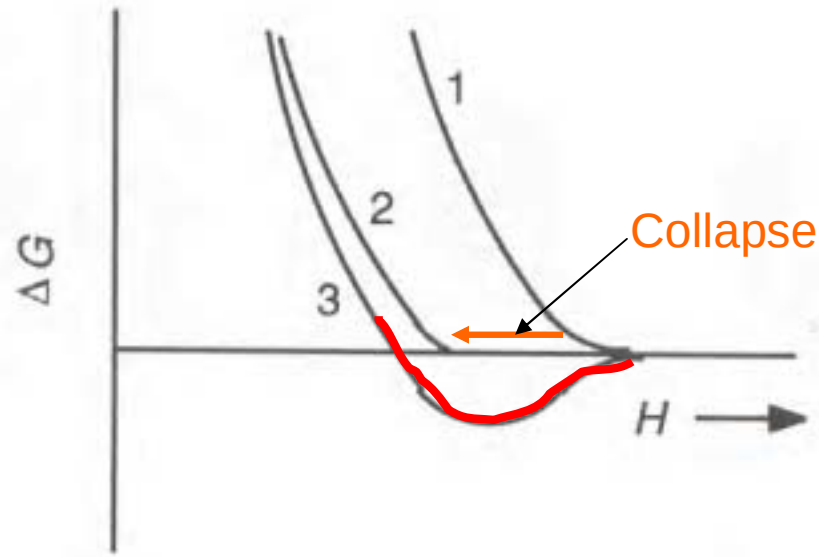


Figure 10.17. Illustration of the role of solvent in steric stabilization: curve 1 represents a good solvent --- effective stabilization is obtained; curve 2 is for a θ solvent; curve 3 represents a poor solvent in which no stabilization occurs.

THE COMPLETE INTERACTION CURVE

이제까지 **electrostatic**과 **steric** 영향에 의하여 최소한 **kinetically** 라도 안정화시키는 두 가지 극단의 방법을 다루었다. 이 두 방법은 서로 배척하는 **(exclusive)**한 **mechanism**이 아니다.

사실 실제 **system** 에서는 이 두 방법이 상호 보완적으로 섞어서 사용하고 있고, 다른 **mechanism**이 더 들어있을 수도 있다.

A total potential energy curve는 많은 **term**들을 갖고 있을 수 있다.

$$\Delta G^{total} = \Delta G^{elec} + \Delta G^{steric} + \Delta G^{mic} - \Delta G^{att} \qquad (10.36)$$

Protein은 아주 훌륭한 **protective colloids**이다. **Polymer**이고 여러 종류의 표면에 흡착이 되며, **steric stabilization**로 제공하고, 정전기적 **stabilization** 도 갖고 있다.

THE COMPLETE INTERACTION CURVE

(silver iodide)와 같은 **colloid** 에서 **isoelectric point** 이상을 갖는 **pH**에서의 **gelatin** 안에서는 매우 잘 분산이 된다. 만약 **pH**가 낮아지면 **(gelatin** 유형에 따라서는 높아지면**)**면서 **isoelectric point**에 도달하게 되면 **gelatin chain**이 **collapse**가 되면서 **particle**이 된다. 이것은 전하가 **neutralization** 된 것을 잃게 되면서 생기는 현상이다.

System 은 **flocculate (**다르게는 **coacervation**으로 불린다.**)** 이를 통하여, 대부분의 물에서 **silver iodide –gelatin complex**를 분리할 수 있다.

pH를 다시 원래대로 만들면, 흡착된 **polymer**가 다시 **swell** 되면서 원래의 **colloid**를 다시 분산시키게 된다. **Gelatin** 이 있으면 **colloid** 입자가 서로 가까이 갈 수 없어서 **flocculation** 이나 **coagulation** 을 할 수 없다.

비슷한 유형의 일을 들을 **photography, microencapsulation, “carbonless” carbon papers** 등에 이용한다.