

콜로이드입자 주위의 정전위 분포에 관한 근사해석과 표면전하밀도의 측정

전명석 · 박오옥

한국과학기술원 화학공학과
(1991년 11월 18일 접수, 1992년 2월 10일 채택)

Approximate Analysis on the Electrostatic Potential Distributions around a Colloidal Particle and Measurement of the Surface Charge Density

Myung-Suk Chun and O Ok Park

Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology
(Received 18 November 1991; accepted 10 February 1992)

요 약

구형 Poisson-Boltzmann식의 비선형 항을 종속변수의 함수로 적분이 가능하도록 근사시켜 정확도를 상당히 높인 Ohshima 등[8]의 섭동방식을 기초로, 비대칭형 전해질에서의 단일입자 주위의 퍼텐셜 분포와 구형 및 실린더형 입자에 대한 표면전하밀도와 표면 퍼텐셜간의 관계식을 해석하였다. 구해진 근사해로부터, 평판에서의 퍼텐셜 분포와 입자에서 충분히 떨어진 경우의 leading order에 의한 점근상수 등 그의 점근특성을 고찰하였다. 구형 및 실린더형 모델 콜로이드입자들을 각각 선정 한 후, 실험변수인 입자크기와 전해질 용액의 이온농도 변화에 따른 표면전하밀도를 실험적으로 측정하였고, 도출된 관계식에 의해 표면 퍼텐셜을 산출하였다. 0.1-10 mM 범위의 이온화세기 변화에 대해 산출된 표면 퍼텐셜값은, 폴리스타이렌 라텍스입자의 경우는 약 60-230 mV, 탄탄검에서는 72-194 mV 범위를 보였는데, 이온농도가 증가할수록 그 값은 감소하였다. 콜로이드입자들간의 정전 상호에너지 계산을 위해 요구되는 단일입자계에 대한 해석의 확장과, 이온농도에 따른 표면전하밀도와 표면 퍼텐셜의 변화현상에 관한 이해가 본 연구의 의의였다.

Abstract—The extended approximate analysis on the *electrostatic potential distribution* around a spherical colloidal particle in asymmetric electrolytes has been performed. This analysis originated from the accurate perturbed scheme of Ohshima et al.[8] pertaining to the *spherical Poisson-Boltzmann equation* for symmetric electrolytes. The advantage of this approach lies in the analytic expression for a flat plate very near the particle surface as well as its ability to yield the *correct asymptotic behavior* at distances far from the particle. The second order approximate solution for the *surface charge density* as functions of $A(=\kappa a)$ and *surface potential* has also been obtained from the similar method of perturbations to the *Poisson-Boltzmann equation* in *spherical and cylindrical coordinates* and compared with the exact numerical results. This study herein consisted of an analysis combined with experimental investigations to examine the changes in surface charge density and surface potential due to the variations of particle size and ionic concentration. Over an ionic strength range of 0.1 to 10 mM, the evaluated surface potentials were found to lie in the ranges of about

60-230 mV, and 72-194 mV for three different sizes of *polystyrene latices* as a model spherical particle and the *xanthan gum anionic polyelectrolyte* as a cylindrical particle, respectively. Indeed, the surface potential value increased as the particle size increased, but decreased as the ionic concentration increased.

1. 서 론

전하를 띄는 콜로이드입자가 전해질용액속에 존재하면 입자표면 주위에는 과량의 상대이온(counter ion)들과 함께 이중층(double-layer)이 형성된다. 형성된 이중층의 차폐(screening, 혹은 shielding)결과로 입자표면에서 멀어질수록 정전위(electrostatic potential)는 지수함수적인 감소경향을 보인다. 전해질 용액에서 정전위장(electrostatic field)의 지배방정식인 포아슨-볼츠만(Poisson-Boltzmann : P-B)식과 단일입자계에서의 경계조건으로부터, 입자주위의 퍼텐셜 분포식과 표면 퍼텐셜에 연관된 입자표면의 전하밀도식을 얻을 수 있다. 여기서, 비선형 미분방정식인 P-B식의 해는 수치적 방법과 아울러 해석적인 근사법으로 구하게 된다[1].

두 평면, 구형입자들, 그 외 실린더형 입자들 사이 등, 여러 기하학적 시스템에 존재하는 정전 상호에너지(electrostatic interaction energy)의 계산은 많은 물리화학자나 콜로이드 이론연구자들의 관심대상이 되어 왔다. Bell 등[2]은 중전의 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO) 이론에 근거한 두 평면간에 성립되는 선형중첩(linear superposition) 근사의 원리를 두 구형입자간에도 적용하였고, 수치계산과의 결과비교로써 그 방법의 타당성을 입증해 보였다. 즉, 단일입자 주위의 정전위가 근본적으로 점근적(asymptotic) 거동을 가지는 사실에 기초하여, 각 입자들이 지닌 퍼텐셜의 점근상수(asymptotic constant)에 대한 선형중첩으로 묶은 용액계와 같이 어느 정도 상호 떨어져 있는 두 콜로이드입자간의 정전 상호에너지를 산출하였다.

한편 단일입자계의 P-B식에 대한 연구로서, Loeb 등[3]은 구형 P-B식에 대한 수치적분 결과로부터 대칭 및 비대칭형 전해질에서의 표면전하밀도와 표면 퍼텐셜간의 관계식을 도출하였고, 퍼텐셜의 지수함수적인 감소가 일정한 점근거동에 준한 것임을 제시하였다. 실린더형 P-B식에 대한 수치해로서, Stigter[4]는 퍼텐셜 분포를, van der Drift 등[5]은 실린더형 입자주위의 이중층 영역을 좀더 세분화하여 구한 퍼텐셜값에서 전기영동 이동도(electrophoretic mobility)를 계산하였다. 이와 함께 근사해에 관한 많은 연구도 시도되었는 바, White[6]는 구형 P-B식에의 변수변환과 효과적인 섭동법(perturbation)의 적용으로 입자표면에 매우 근접한 영역에서는 평판에서의 엄밀해(exact solution)를 보

이고, 표면에서 멀어질수록 점근적인 거동을 보여주는 퍼텐셜 분포식을 얻었다. 이어서, Parlange[7]와 유사한 섭동방식에 의거하여, White[6]의 결과보다 정확도를 한층 향상시킨 새로운 섭동적 근사해가 Ohshima 등[8]에 의해 제시되었다.

본 연구의 목적은, 단일입자계에서의 퍼텐셜 분포의 근사해와 그에 관련된 점근특성을 밝히고, 입자의 표면전하그룹과 전해질 이온들이 형성하는 표면전하밀도와 표면 퍼텐셜간의 이론식을 확장함과 동시에, 궁극적으로는 실험을 통한 현상의 규명과 실제 콜로이드 시스템에의 응용에 있다. 구체적으로는 대칭형 전해질(symmetric electrolyte)에서의 구형입자에 관한 Ohshima 등[8]의 섭동해법을 기초로, P-B식에서 지수함수의 비대칭적 형태로 인해 해석적 적분이 한층 제약적인 비대칭형 전해질(asymmetric electrolyte)에서의 퍼텐셜 분포를 2절에서 다루었다. 3절에서는, 콜로이드 입자의 기하형태가 변화되는 실린더형 입자에 대한 이론해석의 적용으로 표면 퍼텐셜에 연관된 실린더형 입자표면의 전하밀도 관계식을 제시하였다. 한편, 모델 콜로이드로서 폴리스타이렌 라텍스(polystyrene latex)와 생체고분자인 잔탄검(xanthan gum) 다당류입자를 선정하여 표면전하밀도를 직접 측정하고 그 실험자료로부터 표면 퍼텐셜을 산출하였다. 표면전하밀도의 측정은, 유화중합으로 생성된 라텍스입자의 표면 특성화 실험을 위해 van der Hul과 Vanderhoff[9]가 발전시킨 전기전도도법과 전위차 적정법에 의하였다. 본 연구의 해석과 실험결과는, 콜로이드와 연관된 물리화학적 수력학(physicochemical hydrodynamics) 현상의 기초적 연구는 물론이고, 콜로이드입자를 다루는 많은 고액분리시스템(예를 들어, 여과, 막분리, 전기영동 등)에서 비수력학적 기여인 콜로이드 힘(colloidal force)의 역할을 명확히 밝히는데에 유용하리라 본다.

2. 퍼텐셜 분포의 근사적 해석

콜로이드입자와 전해질용액간의 경계면인 입자표면이 전하를 띄게 되는 기원은 Hunter[10]의 분류에 의하면, 두 상(phase)간의 전자 친화력이나 전하이온들의 친화력 차이, 다당류와 라텍스 등에서 나타나는 표면부분(surface moiety)의 이온화, 그리고 점토질(clay mineral)에서 볼 수 있는 비운동성 전하의 물리적 en-

Bulk of solution

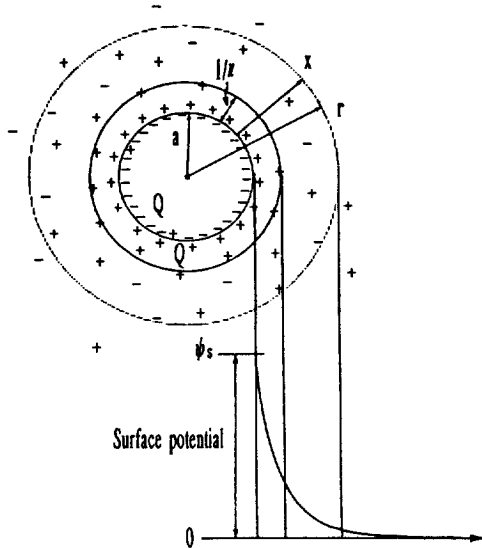


Fig. 1. The spherical colloidal model and electrostatic potential distribution.

trapment 등의 네 가지로 분류된다. Gouy-Chapman의 이중층 모델[1, 10]에 기본이 되는 P-B식은 전해질용액은 연속유체로서 일정한 유전적(dielectric) 성질을 갖고, 이온들을 점전하(point charge)로 가정하면, 다음과 같이 주어진다.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_1^N \{z^k n^k \exp(-ez^k \psi / kT)\} \quad (1)$$

여기서, ϵ_r 은 상대유전율, 혹은 무차원 유전상수(dielectric constant), ϵ_0 는 진공 유전율(permittivity of a vacuum: $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J} \cdot \text{m}$), $\epsilon_r \epsilon_0 (= \epsilon)$ 은 벌크(bulk) 용액상의 유전상수가 된다. e 는 단위전하(elementary electric charge), z^k 와 n^k 는 k 이온종의 원자가(valency)와 벌크농도이다.

2-1. 구형입자 모델

Fig. 1에서 반경 a 인 입자표면의 전체 음이온전하 Q 는 표면주위에 형성된 이온분위기(ion atmosphere)의 두께인 $1/\kappa$ 범위 내에 존재하는 전체 양이온 전하와 같으므로

$$\begin{aligned} Q &= - \int_S \epsilon_r \epsilon_0 \nabla \psi \cdot \vec{n} dS \\ &= - \int_a^\infty 4\pi (\epsilon_r \epsilon_0 \nabla^2 \psi) r^2 dr \end{aligned} \quad (2)$$

인데, Debye-Hückel 근사가 적용되는 낮은 퍼텐셜일 경우[1, 10]에는 (1)식은 선형 P-B식이 된다. 즉,

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi &= \kappa^2 \psi \\ &= \kappa^2 \psi_s(a/r) \exp\{-\kappa(r-a)\} \end{aligned} \quad (3)$$

그러면, (3)식을 (2)식에 대입하고 부분적분하여 입자의 표면 퍼텐셜을 구할 수 있다.

$$\psi_s = \frac{Q}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 a} - \frac{Q}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 (a + 1/\kappa)} \quad (4)$$

2-2. 대칭형 전해질용액에 대한 해석

z - z 대칭형 전해질에서 Fig. 1과 같은 구형입자에 대한 구형대칭(spherical symmetry)인 P-B식은 (1)식으로부터,

$$d^2y/dR^2 + (2/R)(dy/dR) = \sinh y. \quad (5)$$

여기서, 무차원 변수 $R(=\kappa r)$, $y(=ez\psi/kT)$, $y_s(=ez\psi_s/kT)$ 등을 도입하였다. 정전위장의 모델설정에 필요한 κ 는 Debye-Hückel 매개변수인데, $1/\kappa$ 은 이중층의 두께와 연관된 Debye길이(Debye length, 혹은 Debye electrostatic screening distance)를 의미한다. z - z 전해질에 대해서 전해질용액의 이온화세기(ionic strength) I 의 함수로 표현하면,

$$\begin{aligned} \kappa &= \left[\frac{1000 e^2 N}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \sum \{(z^k)^2 c^k\} \right]^{1/2} \\ &= \left(\frac{2000 e^2 N}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} I \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (6)$$

인데, 여기서 c^k 는 k 이온종의 몰단위(mole/L) 벌크농도, N 은 Avogadro 상수이다. White[6]와 Ohshima 등[8]은 (3)식에서 보여지는 Debye-Hückel 근사와 Loeb 등[3]의 수치해 결과에 기초하여, $A(=\kappa a) > 1$ 이고, $R \rightarrow \infty$ 이면 퍼텐셜의 감소는 일정한 점근적 거동에 준한다는 사실에서 (5)식을 새로운 구형변수 s 로 변수변환하였다.

$$s \equiv (A/R) \exp\{-(R-A)\} \quad (7)$$

그러면,

$$s^2 \frac{d^2y}{ds^2} + s \frac{dy}{ds} = \sinh y - \frac{2A+1}{(A+1)^2} G(y) \quad (8)$$

$$G(y) = \left(\frac{A+1}{R+1} \right)^2 \left(\frac{2R+1}{2A+1} \right) (\sinh y - s dy/ds) \quad (9)$$

이고, 다음의 경계조건을 만족한다.

$$y = y_s \quad \text{at } s = 1 \quad (10a)$$

$$y \rightarrow 0 \quad \text{as } s \rightarrow 0. \quad (10b)$$

(8)식의 해석적 적분은, 독립변수에 관해 적분되도록 양변에 (dy/ds) 를 곱한 후 부분적분[11]하여 y 에 관한 단순 일차 미분방정식을 얻고 이를 다시 적분하는 절차를 취한다. White[6]는 $A \gg 1$ 인 경우 적용되는 (8)식의 영차해(zeroth order solution)를, Ohshima 등[8]은 함수 $G(y)$ 를 $\lim_{A \rightarrow \infty} G(y)$ 으로 치환하여 보다 작은 범위의 $A (\geq 1)$ 까지 근사를 만족시키는 일차해(1st order solution)를 각각 얻었다.

$$y(s)_{1st} = 2 \ln \left[\left(\frac{1+Ts}{1-Ts} \right) \left(\frac{1+(T/(2A+1))s}{1-(T/(2A+1))s} \right) \right] \quad (A \geq 1) \quad (11)$$

여기서,

$$T = \tanh(y_s/4) \times \left(\frac{1+A/(A+1)}{1+[1-\{(2A+1)/(A+1)^2\} \tanh^2(y_s/4)]^{1/2}} \right) \quad (12)$$

Loeb 등[3]의 수치해와 비교한 (11)식의 상대오차 범위는 $A \geq 1$ 에서는 1% 이내였고, $A < 1$ 인 경우도 y_s 값이 5 이하에서는 10% 이내였다[8]. A 와 y_s 값이 각각 1, 2에 대해 $y(R)$ 을 도시한 Fig. 2는 위의 일차해와 수치해가 상당히 일치함을 보여주고 있다.

$A \gg 1$ 이면 (11)식은 영차해로 되는데, 이는 매우 얇은 이중층을 가진 구형입자로 이로부터 평판에서의 퍼텐셜 분포를 쉽게 예측할 수 있다. 즉, s 대신에 평판변수 $\zeta (=R-A)$ 를 도입하면, 입자표면에 매우 근접한 지점(즉, $A \gg \zeta$)에서는

$$y(\zeta) \approx 2 \ln \left(\frac{1 + \tanh(y_s/4) \exp(-\zeta)}{1 - \tanh(y_s/4) \exp(-\zeta)} \right) \quad (13)$$

을 만족한다. 그리고, $\zeta \gg 1$ (즉, $R \rightarrow \infty$)이면 $y(\zeta)$ 는 다음의 점근형태를 만족하고,

$$y(\zeta) \sim 4 \tanh(y_s/4) \exp(-\zeta) \quad (14)$$

평판에서의 점근상수가 $4 \tanh(y_s/4)$ 로 결정됨을 알 수 있다. 마찬가지로 (11)식에서도 s 가 0으로 무한히 근접하면(즉, $s \ll 1$, $R \gg A$), leading order인 correct asymptotic 형태로 되어 다음 식으로 표현된다.

$$y(s) \approx Y_s \quad (15)$$

여기서, 대칭형 전해질용액에서 구형입자의 근사적 점근상수 Y 는 다음과 같다.

$$Y = 8 \tanh(y_s/4) \times [1 + [1 - \{(2A+1)/(A+1)^2\} \tanh^2(y_s/4)]^{1/2}]^{-1} \quad (16)$$

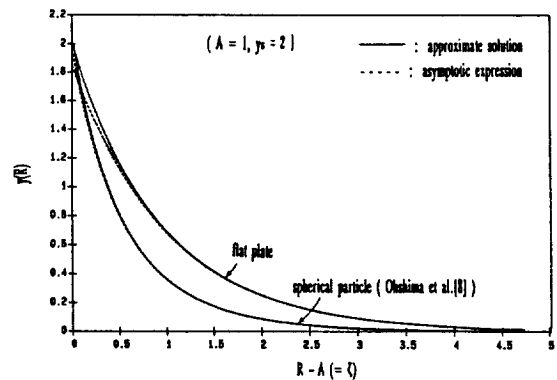


Fig. 2. Electrostatic potential distributions around a spherical particle and near a flat plate in symmetric electrolytes according to the numerical result of Loeb et al.[3], approximate solutions, and their asymptotic forms. Numerical result coincides with the approximate solution of spherical particle.

Fig. 2에서 각 경우에 대한 점근상수와 점근특성을 확인할 수 있다.

2-3. 비대칭형 전해질용액에 대한 해석

전해질의 원자가 형태도 퍼텐셜 분포에 중요한 영향을 미치는데, 2-1(univalent)이나 1-2(bivalent) 같은 비대칭형에 대해 확장하여 본다. 2-1 전해질(예로, $MgCl_2$)용액에 대한 P-B식과 κ 는 다음과 같다.

$$d^2y/dR^2 + (2/R)(dy/dR) = \{\exp(y) - \exp(-2y)\}/3 \quad (17)$$

$$\kappa = \left(\frac{2000 e^2 N}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} I \right)^{1/2} = \left(\frac{6 ne^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (18)$$

대칭형 전해질에서와 같이 s 에 의한 변수변환과 경계 조건의 적용에서 해석적으로 구해진 퍼텐셜 분포의 일차해와 그의 점근상수는 다음과 같다.

$$y(s)_{Oh} = \ln \left[\frac{3}{2} \left\{ \frac{1+s(p-\sqrt{3})/(p+\sqrt{3})}{1-s(p-\sqrt{3})/(p+\sqrt{3})} \right\}^2 - \frac{1}{2} \right] \quad (A \gg 1) \quad (19)$$

$$Y = 6(p-\sqrt{3})/(p+\sqrt{3}) \quad (20)$$

여기서,

$$p = [2 \exp(y_s) + 1]^{1/2} \quad (21)$$

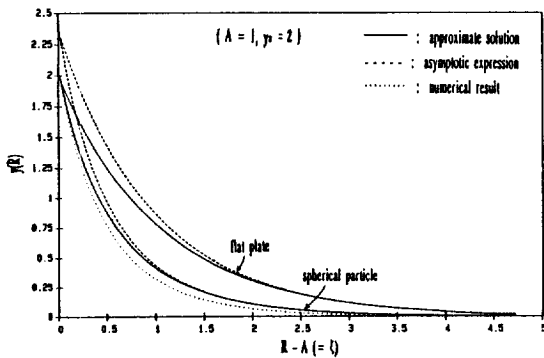


Fig. 3. Electrostatic potential distributions around a spherical particle and near a flat plate in asymmetric electrolytes according to the numerical result of Loeb et al.[3], our approximate solutions, and their asymptotic forms.

위의 영차해와 Loeb 등[3]의 수치해와의 비교를 보여준 Fig. 3은, 상당한 정확도를 보인 앞서의 대칭형 전해질 경우와는 달리 뚜렷한 상대오차를 나타내고 있다. 또한, 앞서와 마찬가지로 입자표면에 매우 근접한 지점(즉, $\zeta \ll A$)에 대한 평판에서의 퍼텐셜 분포와 점근상수를 결정할 수 있다. 그런데, Fig. 3에서 보듯이 평판에서의 점근상수는 곧 영차해에 대한 점근상수를 의미하는 것이다.

3. 표면전하밀도의 섭동해

앞서의 (2)식에서, 균일표면(uniform surface)에 대해서는

$$-\epsilon_r \epsilon_0 \nabla \psi \cdot \vec{n} = \sigma \quad (22)$$

으로, 즉 퍼텐셜의 구배가 표면전하밀도임을 알 수 있다. 복잡한 물리적 상수들을 배제시킨 단순한 형태의 방정식으로 전개하기 위해 앞의 (1)식에 $\zeta (= \kappa x = R - A)$ 를 도입하여 무차원화 시킨다. z - z 대칭형 전해질에 대해서

$$d^2 y / d \zeta^2 = \sinh y - (m/A) F(y) \quad (23)$$

$$F(y) = \{A / (A + \zeta)\} (dy/d\zeta) \quad (24)$$

인데, (1)식 좌변에서 라플라시안 연산자(Laplacian operator)의 형태가 좌표계에 따라 다르므로 $m=1$ 이면 축대칭인 실린더형 P-B식, $m=2$ 이면 구형대칭인 구형 P-B식에 해당됨을 알 수 있다. 여기서, 무차원 표면전하밀도 D 를 정의하면[8],

$$D \equiv -(dy/d\zeta)|_{\zeta=0} \quad (25)$$

으로서 다음 관계가 성립되어

$$\begin{aligned} \sigma &= -\epsilon_r \epsilon_0 (d\psi/dx)|_{x=0} \\ &= (\epsilon_r \epsilon_0 \kappa kT/e) D. \end{aligned} \quad (26)$$

경계조건으로는,

$$y = y_s \quad \text{at } \zeta = 0 \quad (27a)$$

$$y \rightarrow 0 \quad \text{as } \zeta \rightarrow \infty \quad (27b)$$

이고, 매우 큰 A (즉, $A \gg \zeta$)인 평판에 대해서는

$$(dy/d\zeta)_{\text{planar}} = -2 \sinh(y/2) \quad (28)$$

이 구해진다. 따라서, (23)식의 영차해는

$$D_{0th} = 2 \sinh(y_s/2) \quad (29)$$

인데, 입자표면의 곡률을 보다 작은 A 범위로 보정해 나가기 위해 (28)식을 함수 $F(y)$ 로 대입한다. 그러면,

$$d^2 y / d \zeta^2 = \sinh y + (2m/A) \sinh(y/2). \quad (30)$$

이를 적분한 후, $2m/A$ 에 관한 급수전개로 정리하면 다음의 일차해를 얻는다.

$$D_{1st} = 2 \sinh(y_s/2) + (2m/A) \tanh(y_s/4) \quad (31)$$

마찬가지로, (31)식을 $F(y)$ 로 대입하여 이차해를 얻을 수 있다. 단, 여기서 작은 y_s 값($\ll 1$)에 대해 일정한 극한 형태를 갖도록 하기 위한 일종의 매개변수 λ 를 도입한다 [12]. 즉,

$$\begin{aligned} d^2 y / d \zeta^2 &= \sinh y + (2m/A) \sinh(y/2) \\ &\quad + (4m/A^2 \lambda) \tanh(y/4). \end{aligned} \quad (32)$$

윗 식을 적분하면,

$$\begin{aligned} D_{2nd} &= 2 \sinh(y_s/2) \left[1 + \frac{m}{A \cosh^2(y_s/4)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{8m \ln \{ \cosh(y_s/4) \}}{A^2 \lambda \sinh^2(y_s/2)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (33)$$

인데, $y_s \ll 1$ 에 대해서는

$$D_{1st}/y_s = 1 + m/2A \quad (34)$$

$$D_{2nd}/y_s = (1 + m/A + m/A^2 \lambda)^{1/2} \quad (35)$$

으로 주어진다. 일정한 극한형태에 있어서 (35)식은 (34)식과 동일하므로 구형입자와 실린더형 입자에 대해 λ 는 각기 2와 4로 결정된다. 그 결과, 각 입자에 대한 표면전하밀도의 이차해(2nd order solution)는 다음과

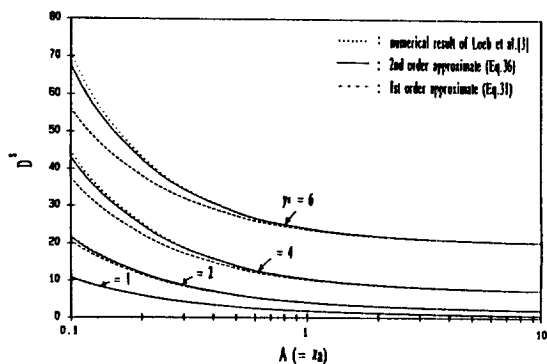


Fig. 4. The plot of the dimensionless surface charge density versus $A(=\kappa a)$ relation for various dimensionless surface potentials in spherical particle.

같이 정해진다.

$$D_{2nd}^S = 2 \sinh(y_s/2) \left[1 + \frac{2}{A \cosh^2(y_s/4)} + \frac{8 \ln \{ \cosh(y_s/4) \}}{A^2 \sinh^2(y_s/2)} \right]^{1/2} \quad (36)$$

$$D_{2nd}^C = 2 \sinh(y_s/2) \left[1 + \frac{1}{A \cosh^2(y_s/4)} + \frac{2 \ln \{ \cosh(y_s/4) \}}{A^2 \sinh^2(y_s/2)} \right]^{1/2} \quad (37)$$

윗식들은 A 의 영향을 함축하고 있는 표면전하밀도와 표면 퍼텐셜간의 관계식이다. (36)식을 Loeb 등[3]의 수치해 결과와 비교해 보면, A 가 클수록 상대오차는 감소되어 $A \geq 1$ 이면 오차는 거의 0에 수렴하는 정확한 근사결과를 나타낸다. 한편, A 에 관해 표면전하밀도를 도해한 Fig. 4와 5에서 $y_s \ll 1$ 이면 (34) 및 (35)식의 거동을 보인다.

4. 표면전하밀도의 실험적 측정

4-1. 모델고분자 콜로이드입자의 선정

구형입자 모델로서 경직구(hard-sphere)의 대표적 형태인 폴리스타이렌 음이온성 라텍스입자를, 실린더형 입자모델로는 생체고분자로서 음이온성(산성) 다당류 고분자전해질(anionic polysaccharide polyelectrolyte)인 잔탄검을 선택했다.

폴리스타이렌 라텍스입자는 유화중합에 의해 얻어지는데, 본 실험에서는 Sigma Chemical Co. 제품으로 평균직경이 각각 0.091, 0.296, 0.46 μm 인 세종류를 택했다. 그들의 입자밀도는 1.05 g/cm³이었다. 대부분의 상품화된 합성고분자 라텍스의 크기분포는 균일(uniform)한

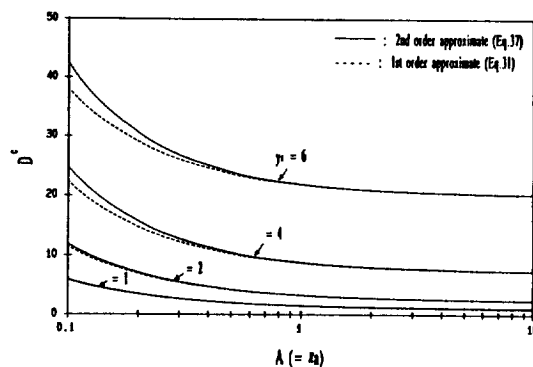


Fig. 5. The plot of the dimensionless surface charge density versus $A(=\kappa a)$ relation for various dimensionless surface potentials in cylindrical particle.

단분산(monodisperse)으로 알려져 있다. 한편, 라텍스 입자표면이 이온화하여 전하를 띄게 되는 메카니즘은 상당히 복잡한데, 총괄적으로 보면, 계면활성제인 유화제(emulsifier)가 중합완료 후에도 그대로 남아서 라텍스 입자표면에 약하게 흡착되어 있거나 혹은, 개시제(initiator)로부터 형성된 음이온기(예로, sulfate anion: $-\text{OSO}_3^-$) 등이 화학적으로 결합(bind)되어 작용 말단기(functional end group)화 하여 그 결과 전체적으로 음이온 라텍스입자로 되는 것이다[13, 14].

*Xanthomonas campestris*라는 미생물이 세포외로 분비하여 생성되는 잔탄검(Sigma Chemical Co. 제품: native, practical grade)은 묽은 수용액에서 고점성, 의가소성(pseudoplastic)을 나타내고 그 형태는 전단응력이 가해지지 않은 비흐름 조건(no flow condition)에서 상당히 경직 봉형(rigid-rodlike)인 것으로 널리 알려진 시료이다[15, 16]. 잔탄검의 크기는 기존의 실험자료로부터 평균길이와 길이-직경비(aspect ratio)가 각각 1.154 μm , 425임을 알 수 있다[16]. 한편, 밀도는 실험적인 비중계(pycnometry)법에 의해 1.6으로 측정되었는데 이는 기존의 보고된 문헌치[15, 16]와 부합되는 수치였다. 잔탄검입자의 경우는, helix를 이루는 반복단위의 측쇄(side chain) residue에 있는 카르복실 음이온기(carboxyl anion: $-\text{COO}^-$)에 의해 음이온성 고분자전해질의 특성을 나타낸다[17]. 정확한 실험을 위해서는 입자크기 분석기나 전자현미경에 의해 입자의 크기 분포를 직접 결정하고 분산도를 확인함이 원칙이나, 이 분야는 별도의 연구과제가 되기에 충분한 것이다. 단, 동일한 잔탄검에 대한 크로마토그래프 분취실험의 fractogram으로부터 입자크기가 상당히 단분산(monodisperse)임을 확인하였다.

Table 1. Experimental condition of spherical polystyrene latex particle

Run No.	NaCl Conc. (mM) (= Ionic strength)	$\kappa \times 10^{-7}$ (m^{-1})	Debye length (nm)	A ($=\kappa a$)
$a(\mu m) = 0.0455$, $*S.S.A. \times 10^{-5}(cm^2/g) = 6.279$				
PA-1	No addition	-	-	-
PA-2	0.1	3.278	30.51	1.49
PA-3	1.0	10.37	9.643	4.72
PA-4	10.0	32.78	3.056	14.9
$a(\mu m) = 0.148$, $S.S.A. \times 10^{-5}(cm^2/g) = 1.931$				
PB-1	No addition	-	-	-
PB-2	0.1	3.278	30.51	4.85
PB-3	1.0	10.37	9.643	15.3
PB-4	10.0	32.78	3.056	48.5
$a(\mu m) = 0.230$, $S.S.A. \times 10^{-5}(cm^2/g) = 1.242$				
PC-1	No addition	-	-	-
PC-2	0.1	3.278	30.51	7.54
PC-3	1.0	10.37	9.643	23.9
PC-4	10.0	32.78	3.056	75.4

$\kappa (nm^{-1}) = 3.278 \cdot \sqrt{I}$ from Eq. (6) (ϵ_r for water at 294.15 K = 80.0)

*Specific surface area $\approx 3/(a \cdot \rho)$ (ρ : density of particle)

Table 2. Experimental condition of cylindrical xanthan gum particle

Run No.	NaCl+KCl Conc.(mM)	Ionic strength (mM)	$\kappa \times 10^{-7}$ (m^{-1})	Debye length (nm)	A ($=\kappa a$)
$a(nm) = 1.36$, $*S.S.A. \times 10^{-6}(cm^2/g) = 9.12$					
XT-1	No addition	-	-	-	-
XT-2	0.1+0.0	0.1	3.278	30.51	0.0446
XT-3	0.1+0.1	0.2	4.636	21.57	0.0630
XT-4	0.5+0.5	1.0	10.37	9.643	0.1410
XT-5	10.0+0.0	10.0	32.78	3.056	0.4458

*Specific surface area $\approx 2(a+L)/(a \cdot L \cdot \rho)$ (L : length of particle)

4-2. 전해질용액과 이온교환조작

전형적인 대형형 전해질인 NaCl(Kanto Chemical Co., extra pure)과 KCl(Junsei Chemical Co., extra pure)을 각기 다른 이온화세기를 갖도록 조제하였다. 1차 증류 후, 탈이온 과정을 거친 distilled-deionized 증류수를 실험에 사용했다. Table 1과 2에 요약되어 있는 바와 같이, 본 실험에서는 입자크기($=a$)와 전해질의 이온 농도가 실험변수인 것이다. 이온농도가 증가할수록 감소하는 Debye길이는 입자주위에 형성되는 이온분위기의 두께로 정전위의 영향이 현저히 존재하는 영역을 의미한다.

입자들을 전해질용액에 천천히 교환하면서 분산시키는데, 분산된 농도는 라텍스입자는 약 0.06 wt%(solids contents), 잔탄검은 약 0.01-0.02 wt%범위였다. 콜로이드입자들이 분산되면, 양이온(Na^+ , K^+)들은 입자표면

의 ionogenic group에 직접 결합되거나 표면 주위에 trapping되어 집중적으로 모이거나, 일부는 벌크용액상에 잔류(residing)할 것이다. 여기서, 입자표면에 실제 결합된 양이온 전하를 모두 H^+ 로 바꾸어 주기 위해 이온교환을 한다. 3회 이상의 재활성 조작으로 확실히 H^+ 와 OH^- 로 활성화 시킨 Ambelite IR-120 강산성 양이온 수지와 Ambelite IRA-401S 강염기성 음이온 수지를 함께 혼합하여 각각의 분산액에 과량으로 투입하였다. 6시간 이상의 충분한 교반으로, 분산액에서 입자표면 이외의 벌크상은 Na^+ , K^+ 와 Cl^- 이온이 각각 H^+ 와 OH^- 이온으로 교환된 결과, 중성화하여 전하이온들이 존재하지 않게 된다.

4-3. 적정원리

진공여과로 이온교환수지를 제거시킨 분산액을 NaOH

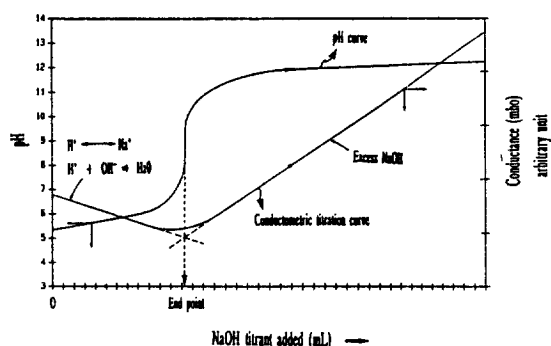


Fig. 6. Typical conductometric and potentiometric titration curves for the measurement of surface charge density.

용액으로 적정하면, 적정곡선에서 종말점을 결정할 수 있고 입자의 표면전하그룹이 지닌 수소이온의 당량을 계산하게 된다. 이는 입자표면상의 수소이온을 NaOH로 중화시키는 산-염기 반응인데, pH 측정기에 의한 전위차 적정으로는 종말점 부근에서의 급격하고 민감한 변화를 정확히 알아내기 어렵다. 이 난점을 보완하기 위해, 전기 전도도측정기(YSI Model 32 Conductance meter; 3402 Cell, $K=0.1/\text{cm}$)에 의한 전도도 적정[9, 13]을 행했다. 이는 Ohm의 법칙을 응용한 방법으로 NaOH가 가해짐에 따라 dip-type conductance cell과 연결된 저항기 양단의 전압강하가 전도도로 변환, 기록되어지는 원리이다. 적정

원리를 보여 준 Fig. 6에서 중화점까지의 직선적인 감소는 Na^+ 에 의해 치환된 H^+ 이온이 입자표면에서 나와 OH^- 와 중화반응을 일으켜 전체적인 전하이온의 감소결과이고, 이어서 계속적인 NaOH의 투입으로 OH^- 이온이 과량화되는 과정이 중화점 이후의 직선적 증가로 나타난다. 종말점 부근에서는 평형에 도달하기까지 매우 오랜 시간이 소요되는 바, 일반적으로 직선이 아닌 둥근 원형의 곡선을 보이고, 때로는 H^+ 가 이온교환되는 과정에서 입자표면에서의 거리에 따른 H^+ 이온의 서로 다른 이동속도에서 초기 적정선이 곡선을 보이기도 한다.

5. 결과에 대한 고찰

5-1. 표면전하밀도와 표면 퍼텐셜의 산출

각 모델입자 분산액에 대해 결정된 고분자 1g에 대한 입자표면상의 수소이온의 당량을 입자의 비표면적(specific surface area)으로 나누고, Avogadro상수를 도입하면 입자표면적에 대한 총 표면전하그룹수가 계산된다. 여기서, 표면전하그룹은 폴리스타이렌 라텍스에서는 황산기(sulfate anion), 잔탄검에서는 카르복실기이다. 그러면, 단위전하로부터 표면전하밀도를 얻게 된다. y_s 는 무차원 입자반경 A와 표면전하밀도 D를 (36)과 (37)식에 대입한 후 계산하고, Table 3에 각 입자에 대한 결과를 정리하였다. 0.1, 1, 10 mM의 이온화세기에 대해 세 종류의 입자크기를 지닌 폴리스타이렌 라텍스들의 표면전하밀도 σ 와 표면 퍼텐셜 ψ_s 는 대략 $1.8\text{--}5.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,

Table 3. Evaluation of surface charge density and surface potential from experimental results

Run No.	Eq. H^+ /g polymer $\times 10^5$	Total number of ionizable groups $\text{cm}^{-2} \times 10^{-13}$	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	D	y_s	ψ_s (mV)
PA-1	1.60	1.53	2.45	-	-	-
PA-2	1.40	1.34	2.14	35.9	7.01	180
PA-3	1.30	1.25	2.00	10.6	4.60	118
PA-4	1.20	1.15	1.84	3.09	2.36	60.6
PB-1	0.68	2.12	3.39	-	-	-
PB-2	0.64	1.99	3.19	53.5	7.93	204
PB-3	0.56	1.75	2.80	14.8	5.37	138
PB-4	0.56	1.75	2.80	4.69	3.15	80.9
PC-1	0.76	3.68	5.89	-	-	-
PC-2	0.68	3.30	5.28	88.5	8.95	230
PC-3	0.72	3.49	5.58	29.6	6.77	174
PC-4	0.60	2.91	4.66	7.81	4.13	106
XT-1	79.2	5.23	8.37	-	-	-
XT-2	58.3	3.85	6.16	103	7.57	194
XT-3	54.2	3.58	5.73	67.9	6.73	173
XT-4	45.8	3.02	4.83	25.6	4.90	126
XT-5	37.5	2.48	3.97	6.65	2.80	71.9

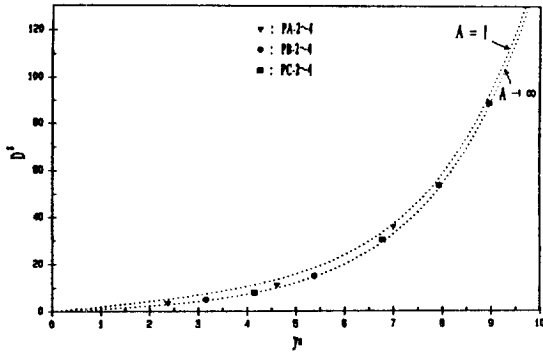


Fig. 7. Experimental results on the surface charge density and surface potential of polystyrene latex with different particle sizes and ionic concentrations. Dotted lines are plotted from Eq. (36), all data points are found to lie between these two lines.

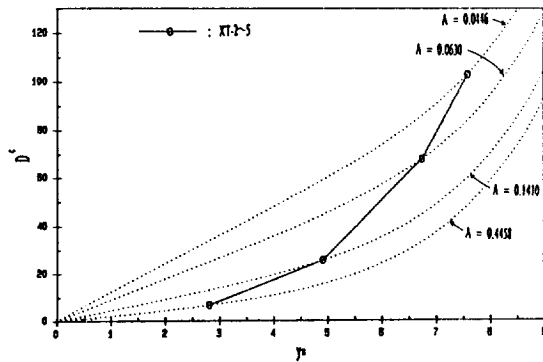


Fig. 8. Experimental results on the surface charge density and surface potential of xanthan gum polyelectrolyte with different particle sizes and ionic concentrations. Dotted lines passing over the each data points are obtained from Eq. (37).

60-230 mV 범위로 각각 산출되었다. 잔탄검에서는 0.1, 1, 2, 10 mM 등의 네 가지 이온화세기에 대해 72-194 mV 범위의 ψ_s 값을 보이고 있다. 한편, 계산된 y_s 와 D 의 관계들을 Fig. 7 및 8에 도시하였다. 라텍스입자의 실험결과인 Fig. 7에서 보듯이 $A \geq 1$ 에서는 A 에 대한 y_s 와 D 의 변화가 매우 둔하고, 일차해인 (31)식과 이차해인 (36)식에 의한 y_s 의 산출값이 상당히 근접하리라는 것을 짐작할 수 있다. 반면에, 잔탄검의 결과인 Fig. 8에서는 $A < 1$ 으로 이차해에 의한 y_s 의 산출이 절대적으로 요구됨이 판단된다.

전해질을 투입하지 않은 라텍스와 잔탄검인 경우, 표면전하밀도는 계산할 수 있으나 용액의 정확한 이온화세기값의 결정이 단순하지 않으므로 κ 값이 요구되는

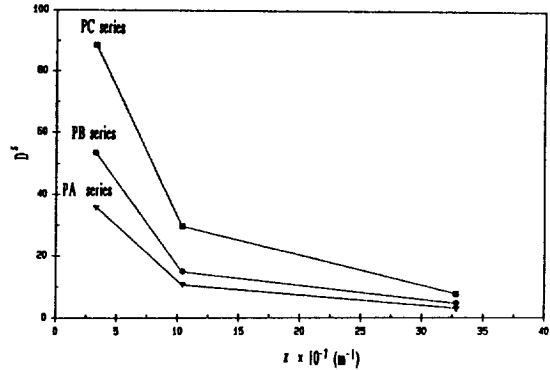


Fig. 9. The surface charge density behavior of polystyrene latex with three different particle sizes as ionic concentration(= κ value) is varied.

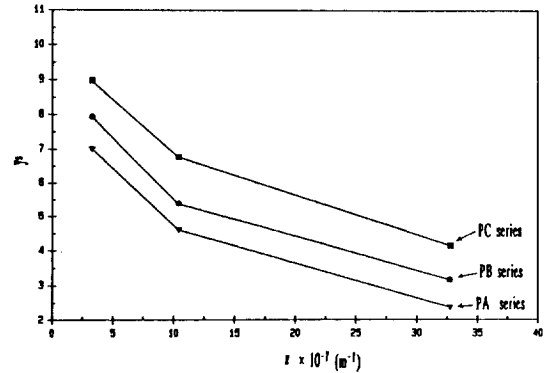


Fig. 10. The surface potential behavior of polystyrene latex with three different particle sizes as ionic concentration(= κ value) is varied.

표면 퍼텐셜을 여기서는 산출하지 않았다. 한편, van der Hul과 Vanderhoff[9]는 라텍스의 표면에 존재하는 유화제를 제거하는 이른바 세척(cleaning)과정을 거쳐야 순수한 음이온기에 의한 표면전하밀도의 측정이 가능하다고 제안하였다. 본 실험에서도 이 방법에 의한 예비실험으로 그 결과를 비교 검토하였으나, 그에 대한 뚜렷한 차이는 보이지 않았다. 여러 요인을 생각해 볼 수 있는데, 입자들의 전해질용액에 대한 분산농도가 매우 낮았던 사실도 한 요인으로 설명된다. 실험변수에 관한 변화양상을 보여주기 위한 Fig. 9-11에서 이온화세기의 함수인 κ 값이 커질수록 표면전하밀도 및 표면 퍼텐셜은 감소하는 경향임을 알 수 있다. 한편, 동일한 κ 값에 대해서는 입자 크기가 클수록 표면전하밀도와 표면 퍼텐셜은 증가한다.

5-2. 표면전하그룹의 해리와 표면 퍼텐셜의 변화

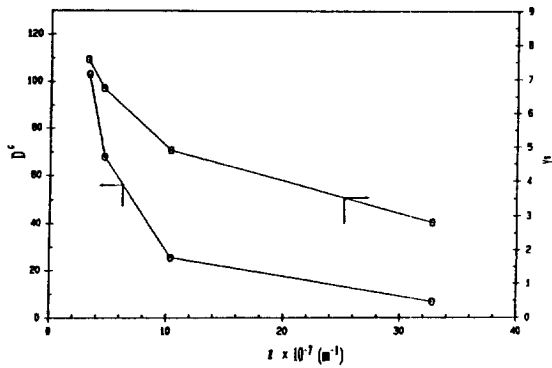


Fig. 11. The changes in surface charge density and surface potential of xanthan gum polyelectrolyte with $a (= 1.36 \text{ nm})$ as ionic concentration ($=K$ value) is varied.

표면 퍼텐셜의 변화를 입자크기와 이온농도(즉, K 값)에 따른 요인의 두 측면에서 고찰해 보고자 한다. 우선, 폴리스타이렌 라텍스에서 보여지는 입자크기에 따른 변화로 입자크기가 클수록 표면전하밀도도 증가하는데, 이는 동일한 조건과 방법으로 중합된 라텍스에 존재하는 표면전하그룹의 갯수는 표면적에 어느 정도 비례하리라는 추측이 이 현상을 정성적으로 설명함에 큰 무리가 없으리라 본다.

같은 크기의 입자에 대해 이온농도가 증가할수록 표면전하밀도가 낮아지는 현상을 이해하기 위해서는, 투입된 전해질 이온과 표면전하그룹간의 상호 메커니즘을 설명하는 이른바 site-dissociation 모델[1, 10]에 관해 살펴보아야 한다. 콜로이드입자의 표면전하그룹(예로, $-\text{OSO}_3\text{H}$)은 전해질 이온의 유무에 상관없이 해리($-\text{OSO}_3\text{H} \xrightleftharpoons{K_D} -\text{OSO}_3^- + \text{H}^+$)되므로 단위표면적당 존재하는 총 표면전하그룹의 갯수 $[N]$ 은 다음과 같다.

$$[N] = [-\text{OSO}_3^-] + [-\text{OSO}_3\text{H}]$$

$$= [-\text{OSO}_3^-](1 + [\text{H}^+]/K_D) \quad (38)$$

여기서, K_D 는 해리평형상수이고 표면전하밀도는 즉 $e[N]$ 을 의미한다. 전해질이 가해지면 전하이온들은 i) 입자표면의 해리된 $-\text{OSO}_3^-$ 그룹 및 아직 해리되지 않은 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 그룹의 H^+ 와 치환되어 강하게 결합하거나, ii) 위의 그룹들에 약하게 흡착, 또는 trapping하거나, iii) 입자표면에서 약간 떨어진 지점에 trapping되어 있거나, iv) 벌크상에 잔류해 있음으로 분류된다[10, 18].

이온농도가 증가하면, Table 1과 2에서 보듯이 De-

bye길이인 $1/K$ 이 압축(compression)되어 보다 많은 전하이온들이 집중적으로 입자표면에 결합하므로 표면전하밀도는 낮아진다. 동시에, 그만큼 표면이 안정화되므로 표면 퍼텐셜은 낮아지고, 집중적으로 모인 전하이온들에 의한 차폐효과와 증대로 반발력(repulsive force)은 감소된다. 이 때 전하이온의 결합에 따른 입자의 표면전하밀도 변화는 본 실험에서의 이온교환과정과 연관되어 있는 것이다. 즉, Na^+ 나 K^+ 이온이 강하게 결합되어 충분히 안정화된 부분(site)에서는 H^+ 로의 이온교환이 안 일어나고 이 변화량은 적정으로 탐지된다. 이온농도에 따른 표면 퍼텐셜의 변화는 앞의 (4) 식으로도 설명될 수 있다. (4)식은 입자 자체에 의한 표면 퍼텐셜과 주변 전하이온의 영향에서 비롯된 표면 퍼텐셜의 합이 입자의 표면 퍼텐셜임을 의미하는데, $1/K$ 값이 주변에 의한 표면 퍼텐셜을 변화시킬 수 있음을 암시하고 있다. 이같은 이온화세기와 표면 퍼텐셜간의 관계에서 콜로이드입자가 컬럼층이나 다공성 매질같은 한정된 공간에 존재할 때, 이온농도를 조정하여 공간의 벽면으로부터 입자를 보다 멀리 혹은 보다 가까이 있도록 하는 성질을 부여할 수 있다.

5-3. 유효전하밀도(effective charge density)

앞서의 site-dissociation 모델로부터 입자표면의 전하그룹 중에는 해리되지 않고 가해진 전해질 이온과의 결합에도 참여하지 않는 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 부분이 존재할 수 있음을 짐작하게 된다. 그런데, 본 실험의 적정에서는 이 부분도 포함되어 표면전하밀도가 계산되는 것이다. 즉, 이 값은 모든 표면전하그룹들이 완전 해리된 것으로 간주되어 산출된 이론적인 수치이다. 그러므로 해리되어 표면 퍼텐셜에 실제로 기여하는 부분만을 고려한 유효전하밀도를 정의[9, 13]할 수 있는데, 이 값은 즉 $e[-\text{OSO}_3^-]$ 이므로 실험으로 구해진 표면전하밀도에 해리도(degree of dissociation)를 곱해 얻어진다.

문헌상의 여러 자료를 종합적으로 검토하여 보면, 고분자 라텍스입자에 대한 표면전하그룹수인 $[N]$ 은 약 $10^{13}/\text{cm}^2$ 수준이고 유효전하밀도에 의한 표면 퍼텐셜은 대략 20-150 mV 범위[1, 19, 20]로 판단된다. 반면에 잔탄검과 같은 실린더형 입자에 대해 보고된 결과를 찾기는 매우 힘들다. 본 실험에서의 조건과 라텍스입자로 얻어진 결과들을 문헌치와 단순비교함은 무의미하나 일단은 산출된 표면 퍼텐셜이 기존의 결과들보다는 다소 큰 값으로 보여진다. 한편, 해리도는 실험조건에 따라 그 값이 매우 달라지는데 한 예를 들어보면 Wu 등[13]이 측정한 결과는 0.063-0.7 범위로 제시된 바 있다. 이같은 해리도를 본 실험의 결과에도 고려해 보면 산출된 표면 퍼텐셜이 많이 감소됨을 쉽게 짐작할 수 있다.

물론, 이 부분에 관한 집중적인 연구를 위해 기본적으로 다른 측정방법에 의한 표면 퍼텐셜과의 비교가 필요하리라 사료된다. 전기영동 이동도법에 기초한 제타 퍼텐셜(zeta potential)과의 실험적 비교는 그 좋은 방법이 될 것이다.

6. 결 론

대칭형 전해질에서의 단일 구형입자에 대한 $A \geq 1$ 범위에서의 퍼텐셜 분포의 섭동근사해를 수치해와 비교하여 상당히 높은 정확도를 확인하였고, 그 접근특성을 해석하였다. 즉, 극히 얇은 이중층($A \gg 1$)과 입자표면에 매우 근접한 조건이면 평판에서의 퍼텐셜 분포로 되고, 묽은 콜로이드용액계와 같이 입자간에 상호 멀리 떨어진 $R \gg A$ 이면 퍼텐셜 분포는 leading order를 만족하고 correct asymptotic 거동에 의해 무차원 입자반경 A 와 표면 퍼텐셜의 함수인 접근상수를 정의할 수 있었다. 마찬가지로, P-B식의 구형변수변환 및 같은 방식에 의한 비대칭형 전해질에서의 구형입자에 대한 근사결과, 해석적으로 적분가능하여 얻어지는 영차해를 제시하였다. 이 근사해는 일차해보다는 근사정도가 낮으므로 수치해와의 오차비교에서 그 정확도가 다소 떨어지는 결과를 보였다. 또한, 평판변수로 변환시킨 P-B식으로 구형 및 실린더형 입자에서의 $1/A$ 에 관해 2차수까지 섭동시킨 표면전하밀도와 표면 퍼텐셜간의 관계식을 그 접근거동과 함께 해석하였다.

표면전하밀도를 이온교환과 전도도 등의 적정법에 의해 실험으로 직접 측정하였는데, 구형입자모델인 폴리스타이렌 라텍스에서는 입자크기와 이온농도를, 실린더형 입자모델인 잔탄검에 대해서는 이온농도를 각각 변화시켜 고찰하였다. 측정된 표면전하밀도와 산출된 표면 퍼텐셜은, 입자크기가 클수록, 이온농도는 작을수록 증가하는 결과를 보였다. Site-dissociation 모델로부터, 이온농도가 증가하면 $1/\kappa$ 이 줄어들어 보다 집중적으로 입자표면에 모인 전하이온들이 표면전하그룹과 결합되고 안정화되므로 표면전하밀도와 표면 퍼텐셜이 낮아지는 현상이 설명되었다. 본 실험방법은 표면전하밀도를 직접 측정할 수 있는 반면, 표면전하그룹 중 해리되어 실질적으로 퍼텐셜에 기여한 부분에서 비롯된 전하밀도와와의 비교가 요구됨이 사료되었다.

NOMENCLATURE

A : reduced particle radius ($=\kappa a$)
 a : radius of particle [μm]

c^k : molar concentration of kth ionic species [M]
 D : dimensionless surface charge density
 e : elementary electric charge [μC]
 F : function of the dependent variable
 G : function of the dependent variable
 I : ionic strength [M]
 K_D : equilibrium dissociation constant [M]
 kT : thermal energy [J]
 m : dimensionality of differential equation
 N : Avogadro's constant
 $[N]$: total number of ionizable groups/area
 n^k : bulk concentration of kth ionic species [m^{-3}]
 p : $=\{2\exp(y_s)+1\}^{1/2}$
 Q : electric charge [C]
 R : dimensionless radial distance ($=\kappa r$)
 r : radial coordinate, physical component
 S : closed surface area
 s : spherical variable
 T : substituted term
 x : physical component from particle surface
 Y : approximate asymptotic constant
 y : dimensionless potential
 y_s : dimensionless surface potential
 z^k : valency of kth ionic species

Greek Letters

ϵ_0 : permittivity of a vacuum [$\text{C}^2/\text{J}\cdot\text{m}$]
 ϵ_r : dimensionless dielectric constant
 ζ : planar variable, dimensionless distance from particle surface ($=R-A$)
 κ : Debye-Hückel parameter [m^{-1}]
 λ : fitting parameter
 σ : surface charge density [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
 ψ : electrostatic potential [mV]
 ψ_s : electrostatic surface potential [mV]

Superscripts

c : cylindrical particle
 s : spherical particle

Subscripts

0th : approximate solution correct to zeroth order
 1st : approximate solution correct to first order
 2nd : approximate solution correct to second order

Mathematical Symbols

- \vec{n} : unit normal vector
 \sim : asymptotically equal to(in some limit)
 \simeq : equal or approximately equal to

REFERENCES

1. Russel, W. B., Saville, D. A. and Schowalter, W. R.: "Colloidal Dispersions", Cambridge Univ. Press, NY(1989).
2. Bell, G. M., Levine, S. and McCartney, L. N.: *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 335(1970).
3. Loeb, A. L., Overbeek, J. Th. G. and Wiersema, P. H.: "The Electrical Double Layer around a Spherical Colloidal Particle", The MIT Press, MA(1961).
4. Stigter, D.: *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 296(1975).
5. van der Drift, W. P. J. T., de Keizer, A. and Overbeek, J. Th. G.: *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 67(1979).
6. White, L. R.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **73**, 577(1977).
7. Parlange, J-Y.: *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 376(1972).
8. Ohshima, H., Healy, T. W. and White, L. R.: *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, 17(1982).
9. van der Hul, H. J. and Vanderhoff, J. W.: "Polymer Colloids", edited by Fitch, R. M., Plenum Press, NY, p. 1(1971).
10. Hunter, R. J.: "Zeta Potential in Colloid Science-Principles and Applications", Academic Press(1981).
11. Gradshteyn, I. S. and Ryzhik, I. M.: "Table of Integrals, Series, and Products", edited by Jeffrey, A., Academic Press(1965).
12. Nayfeh, Ali Hasan: "Problems in Perturbation", John Wiley & Sons, NY(1985).
13. Wu, W. C., El-Aasser, M. S., Micale, F. J. and Vanderhoff, J. W.: "Emulsions, Latices, and Dispersions", edited by Becher, P. and Yudenfreund, M. N., Marcel Dekker, Inc., NY, p. 71(1978).
14. Bagchi, P., Gray, B. V. and Birnbaum, S. M.: "Polymer Colloids II", edited by Fitch, R. M., Plenum Press, NY, p. 225(1980).
15. Chauveteau, G.: *J. Rheol.*, **26**, 111(1982).
16. Chun, M-S., Park, O. O. and Kim, J. K.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **7**, 126(1990).
17. 이신영 : 생물화공, **4**(1), 24(1990).
18. Bentz, J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 179(1981).
19. Silebi, C. A. and McHugh, A. J.: *AIChE J.*, **24**, 204 (1978).
20. Buffham, B. A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 154 (1978).