

고분자/실리카 계면에서의 상호작용과 질량효과

서 은 덕
경남대학교 공과대학 화학공학과
(1986년 11월 6일 접수)

The Interaction at Polymer/Silica Interface and Mass Effect

Eun Deock Seo

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Kyungnam Univ., Weolyoungdong, 449, Masan, 610, Korea
(Received November 6, 1986)

Abstract : A quantitative relationship of mass dependent interaction between surface hydroxyl groups of silica and adsorbed molecules are derived from the charge transfer theory of the hydrogen bond. Also, relationship between ionization potential, I , and mass, m , of adsorbates are established as $I^{-2} \propto -\log m$. These relationship are well established not only in the adsorption system of alkylbenzenes halogenobenzenes and chloromethanes but also in inert gases and n -alkanes which are weakly hydrogenbonded and in pyridine derivatives which are strongly hydrogenbonded with silica. Adsorption mechanism can be characterized from slopes of the relationship by plotting I^{-2} against $-\log m$. In polymer system, surface energies interacting with silica can be related with monomeric masses and that of monomeric structure of corresponding polymers.

서 론

표면 OH기를 갖고 있는 실리카에 흡착질이 흡착될 때 이들 OH기의 적외선흡수 스펙트럼의 이동이 관찰되며 이것을 파동수이동¹⁻³, $\Delta\nu_{OH}$ 로 나타낸다.

이때 $\Delta\nu_{OH}$ 는 흡착질과 실리카의 OH기간에 흡착에 의한 표면상호작용의 척도이며 표면결합 에너지와 직접적인 관련이 있다.⁴ $\Delta\nu_{OH}$ 와 흡착질의 분자적 성질과의 관련성에 대하여 많은 연구가 보고되어 있는 바 핀극률,^{4,5} 쌍극자 능력^{5,6}, Kirkwood 함수⁶, Hammett의 치환기 상수 등이 다. 이 중에서 Hammett 치환기 상수에 대한 $\Delta\nu_{OH}$ 는 비례관계가^{7,8} 있으며 Cusumano와 Low⁴에 의해서 수소결합에 따른 전하이동 모형으로 설명

하는데 응용되었다.

한편 저자들은 Hammett 치환기상수와 속도상수, $\Delta\nu_{OH}$ 와의 관계에서 동족계열 화합물이 실리카에 흡착될 때 $\Delta\nu_{OH}$ 와 흡착질의 질량 및 pKa의 상관관계를 보고 하였던 바 관계식⁹ $\Delta\nu_{OH_1} - \Delta\nu_{OH_x} = (1/2C)\ln(m_x/m_1)$, $pka_1 - pka_x = (-\rho/f \cdot s) (\Delta\nu_{OH_1} - \Delta\nu_{OH_x})$ 이 성립함을 보였다.

본문에서는 $\Delta\nu_{OH}$ 의 질량의존성이 전하이동 모형으로 설명될 수 있음을 보여 주고 같은 주계열도함수를 갖는 동족계열의 흡착질 질량과 이온화 전위와의 상관관계를 보이고자 한다. 또한 이와같은 관계를 고분자에 확장한 결과 동족계열의 고분자에 있어서 실리카와의 상호작용 에너지는 단량체질량 의존성임을 알 수 있었고 이들의 상대적인 크기는 반복단위 구조를 갖는 모형화합물의 $\Delta\nu_{OH}$ 로서 추정할 수 있으며 이들값의 크기

로서 경쟁흡착현상을 해석하였으며 온도의존성에 대하여도 고찰하였다.

실 험

이온화 전위와 $\Delta\nu_{OH}$ 및 질량량과의 관계를 알기 위하여 아세테이트를 실리카에 흡착시켰는데 동족계열화합물로서 동일조건인 실험 자료로서 문헌에 보고되어 있지 않다. 흡착실험에 사용한 고분자는 폴리스티렌을 사용하였으며 이들의 실험방법은 전보¹⁰에 보고한 실험방법과 동일하다.

아세테이트 흡착

동족계열화합물로서 아세테이트를 사용하였다. 아세테이트는 카보닐기를 갖고 있으므로 실리카 상에 용이하게 흡착이 일어나기 때문이다. 실험에 사용된 아세테이트는 메틸, 에틸, n-프로필 및 n-부틸 아세테이트이며 이들은 특급시약이고 분자체 5A를 사용하여 정제한 후 증류하여 사용하였다. 흡착제로서 Cabot 회사제조 무정형 비다공성 실리카인 Cabosil M-5를 사용하였다.

고분자 흡착

흡착실험에 사용한 고분자는 폴리스티렌이며 스티렌을 감압증류하여 과산화벤조일을 개시제로 사용하여 질소기류하에서 90°C로 가열하여 중합하였다. 이것의 분자량은 사염화탄소와 에틸알코올 혼합용액에서 fractionation하여 점도법에 의하여 25°C 벤젠용액에서 $[\eta] = 4.17 \times 10^{-2} M^{0.60}$ 식을¹¹ 사용하여 구하였다. 흡착실험에 사용한 폴리스티렌의 분자량은 8.17×10^4 , 5.32×10^4 , 1.80×10^5 , 2.12×10^6 이었다.

결과 및 고찰

Tramer 등¹²에 의하면 수소결합을 주계-받개 분자의 전하이동모형으로 설명하고 수소결합에 의한 transition moment는 아래와 같이 주어진다 고 보고하였다.

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \gamma} = \left[\frac{10^3 \cdot 3\bar{m}c^2}{N_A \cdot \pi} \right]^{\frac{1}{2}} (A_i)^{\frac{1}{2}} - (A_o)^{\frac{1}{2}} \cong Q \frac{\Delta\nu_{OH}}{\nu_{OH}} \quad (1)$$

여기에서 \bar{m} , c , N_A , A_c 와 A_o 는 각각 OH기의 환산질량, 광속도, 아보가드로상수, 수소결합한 OH기의 강도 그리고 수소결합하지 않은 OH기의 강도를 뜻한다. 한편 A_c 는 흡착량에 비례하게 되며 흡착량은 흡착활성화에너지, 충돌인자 온도, 농도 또는 압력에 관계된다. 물리흡착에 있어서 흡착질의 활성화에너지는 무시할 수 있을 정도로 충분히 작기 때문에¹³ 동족계열의 화합물이 실리카에 흡착될 때 이들의 흡착활성화에너지 차이는 무시될 수 있다.^{9,13}

그리고 실험조건에서 일련의 동족계열화합물이 동일한 실험장치를 사용하여 온도, 압력을 간격 유지하면서 동일 피복물의 실리카디스크에 흡착되어 흡착될 때 단위 시간, 단위면적당 충돌인자는 $(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}$ 로 주어지고 AC에 비례한다.

여기서 m 은 흡착질의 질량을 나타내며 비례상수를 K 라 하면 (1)식은 아래와 같이 주어진다.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \gamma} \right)_1 - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \gamma} \right)_2 = \left(\frac{10^3 \cdot 3\bar{m}c^2}{N_A \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left[(A_c)_1^{\frac{1}{2}} - (A_c)_2^{\frac{1}{2}} \right] \cong \frac{Q \cdot \Delta\nu_{OH_1}}{\nu_{OH}} - \frac{Q \cdot \Delta\nu_{OH_2}}{\nu_{OH}} \quad (2)$$

또는

$$\Delta\nu_{OH_1} - \Delta\nu_{OH_2} \cong \left(\frac{\nu_{OH}}{Q} \right) \left(\frac{10^3 \cdot 3\bar{m}c^2}{N_A \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{p^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}}}{(2\pi kT)^{\frac{1}{4}}} \left[\left(\frac{1}{\bar{m}_1} \right)^{\frac{1}{4}} - \left(\frac{1}{\bar{m}_2} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (3)$$

(2), (3)식에서 1,2의 첨자는 같은 동족계열화합물 중의 서로 다른 피흡착질을 뜻한다. 근사치공식, $a^x \cong 1 + x \log a$, 을 이용하여 $1/\bar{m}$ 을 변형하면 (3)식을 (4)식과 같은 근사식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta\nu_{OH_1} - \Delta\nu_{OH_2} \cong \frac{1}{4} \left(\frac{\nu_{OH}}{Q} \right) \left(\frac{10^3 \cdot 3\bar{m}c^2}{N_A \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{p^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}}}{(2\pi kT)^{\frac{1}{4}}} \cdot \log \left(\frac{\bar{m}_2}{\bar{m}_1} \right) \quad (4)$$

(4)식의 우변 첫째항을 동족계열화합물에서 상수로 생각할 수 있으므로 전보^{9,10}에서 보고한 바와 같이 $\Delta\nu_{OH}$ 의 흡착질의 질량의존성에 대한 동일한 결과를 얻을 수 있다. 그리고 $\Delta\nu_{OH}$ 와 주계분자의 이온화전위 사이에는 아래의 관계가 있다.

$$I = \left[\left(\frac{5}{4} \right)^{\frac{1}{2}} c S \lambda \right] \left(\frac{\Delta\nu_{OH}}{\nu_{OH}} \right)^{-\frac{1}{2}} + E_A + C \quad (5)$$

여기에서 c, S, λ, E_A, C 는 각각 상수, 중첩적분, 궤도의 극성을 나타내는 계수, 분계분자의 전자 친화력, 전하이동착물의 음하전과 양하전 사이의 쿨롱에너지를 나타내며 동족계열화합물에서는 (5)식 우변 첫째항이 상수가 된다.

(4),(5)식에서 $\Delta\nu_{OH}$ 와 $-\log m$ 의 비례관계가 성립하므로 $-\log m$ 과 동일한 주계 궤도를 갖는 동족계열화합물의 이온화전위 사이에도 역시 비례관계가 성립하여야 한다. 또한 $\Delta\nu_{OH}$ 와 흡착

Table 1. Correlative Parameters for the Adsorption of Various on Adsorbates on Silica

adsorbates	$\Delta\nu_{OH}(\text{cm}^{-1})$	I(eV)	I^{-2}	$-\log m$	pKa
benzene	199 ⁸	9.25 ⁸	0.0117	-1.89	
toluene	136	8.82	0.0129	-1.96	
m-xylene	153	8.58	0.0136	-2.03	
mesitylene	171	8.39	0.0142	-2.08	
hexamethylbenzene	197	7.85	0.0162	-2.21	
chlorobenzene	100	9.07	0.0122	-2.05	
bromobenzene	110	8.97	0.0124	-2.20	
iodobenzene	114	8.73	0.0131	-2.31	
fluorobenzene	63	9.19	0.0118	-1.98	
a, a, a-trifluoro-toluene	33	9.68	0.0107	-2.13	
hexafluorobenzene	25	9.97	0.0101	-2.27	
CCl ₄	40 ^{4,14}	11.47 ^{4,14}	0.0076	-2.19	
CHCl ₃	48	11.42	0.0077	-2.08	
CH ₂ Cl ₂	72	11.35	0.0078	-1.93	
CH ₃ Cl	106	11.28	0.0079	-1.70	
propane	-	11.10 ¹¹	0.0081	-1.64	
n-butane	-	10.63	0.0088	-1.86	
n-pentane	30 ^{4,14}	10.35	0.0093	-1.86	
n-hexane	37	10.18	0.0096	-1.93	
n-heptane	45	10.08	0.0098	-2.00	
He	-	24.48 ¹¹	0.0017	-0.60	
Ne	-	21.56	0.0022	-1.30	
Ar	8 ⁵	15.76	0.0040	-1.60	
Kr	16	14.00	0.0051	-1.92	
Xe	19	12.13	0.0068	-2.12	
Rn	-	10.75	0.0087	-2.35	
pyridine	766 ¹⁵	9.30 ¹¹	0.0116	-1.90	5.22 ¹⁵
4-methylpyridine	816	9.04	0.0122	-1.97	5.98
2,6-dimethyl-pyridine	836	8.85	0.0128	-2.03	6.72
(CH ₃) ₂ O	420 ⁴	10.00 ⁴	0.0100	-1.66	-3.83 ⁵
(C ₂ H ₅) ₂ O	445	9.53	0.0110	-1.87	-4.10
(C ₃ H ₇) ₂ O	470	9.27	0.0116	-2.01	-4.40

$\Delta\nu_{OH}$, I, m, pKa refer to wavenumber shift, first ionization potential, mass and acid dissociation constant of adsorbates, respectively.

질의 pKa와 비례⁹ 하므로 아래의 상관관계를 얻는다.

$$\Delta\nu_{OH} \propto -\log m \propto I^{-2} \propto pKa \quad (6)$$

결국 표면상호작용에너지를 나타내는 $\Delta\nu_{OH}$ 를 피흡착질의 분자적 성질로서 질량(분자량), 이온화전위 및 산해리평형상수로 나타낼 수 있다.

이온화전위의 질량의존성 및 흡착기구

벤젠과 알킬벤젠유도체, 할로젠치환유도체, 클로로메탄유도체, 불활성기체, 피리딘유도체, 에테르유도체에 대한 주계분자의 파동수이동, 이온화전위와의 관련자료를 Table 1에 수록하였다. 이들자료는 여러문헌에 발표된 자료를 이용한 것이며, $\Delta\nu_{OH}$ 의 값들은 실리카의 표면피복률이 일정할 때 측정된 값이다. 이중 He, Ne, Rn, C₃H₈, C₄H₁₀은 같은 조건 하에서 측정된 자료가 결여되어서 $\Delta\nu_{OH}$ 값이 미수록된 것이다. (4)식에 의한 $\Delta\nu_{OH}$ 와 $-\log m$ 사이의 직선성은 여러가지 동족화합물에서 보고된 바와 같이 매우 잘 성립하며 $\Delta\nu_{OH}$ 와 I^{-2} 사이의 직선성도 관련문헌^{4,7}에서와 같이 잘성립하는 것을 알 수 있다. 따라서 I^{-2} 와 $-\log m$ 사이에 직선성이 (6)식에서와 같이 성립하여야 한다.

Fig. 1은 알킬벤젠유도체와 할로젠치환유도체의 I^{-2} 에 대한 $-\log m$ 을 도시한 것이다. 보는 바와 같이 알킬벤젠유도체들은 직선성을 잘 나타내고 있다.

직선을 나타내기 위한 몇가지 제한된 조건은 (4),(5)식의 우변 첫항이 일정한 상수이어야 하므로 비슷한 주계궤도를 갖는 동족계열화합물이어야 한다. 또한 이들의 흡착 활성화에너지의 차이를 무시할 수 있어야하며 주계분자궤도와 받게분자궤도의 중첩이 방해받지 않아야 되므로 입체장애효과도 배제되어야 한다.

따라서 같은 직선상에 있는 동족계열화합물들은 동일한 흡착기구를 갖게된다. 알킬벤젠들의 흡착기구는 이미 $\pi \cdots H-O$ ^{4,8,9}이라는 알려진 사실에서 알킬벤젠의 직선성을 예상할 수 있듯이 Fig.1은 알킬벤젠들의 직선성을 잘 나타내고 있

다.

할로젠치환벤젠유도체들은 불소치환체와 기타 할로젠치환체로 나누어진다. 그것은 Fig.1에서와 같이 서로 기울기가 다르다는 사실에 기인한다. 기울기가 다르기 때문에 흡착기구가 서로 다를 것이라고 짐작이 되며 이들 흡착기구는 클로로, 브로모, 요오드벤젠의 경우 O-H \cdots X(Cl, Br, I), O-H \cdots π 의 이중흡착이며 불소치환체는 O-H \cdots F 임이 알려져 있다.⁸

Fig. 2는 클로로메탄 유도체와 C₃~C₇의 선형 알칸에 있어서 이온화전위와 질량의 상관관계를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 직선성을 잘 나타내고 있다.

여기서 클로로메탄의 기울기를 살펴보면 Fig.1의 불소치환벤젠유도체의 기울기와 같은 부호를 갖고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 같은 헤테로원자를 갖고 있는 클로로벤젠과는 다른데 이와같은 사실은 클로로메탄의 흡착기구가 클로로벤젠의 그것과 다르다는 것을 뜻한다. 클로로벤젠의 흡착부위는 앞서 언급한 것과 같이 벤젠고리와

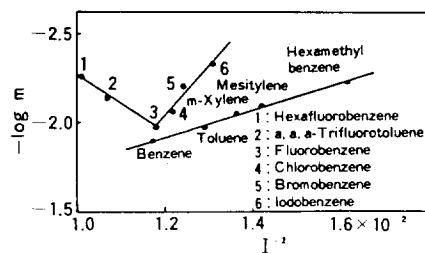


Fig. 1. The linear relationship of alkylbenzenes and halogenobenzenes between $-\log m$ and I^{-2}

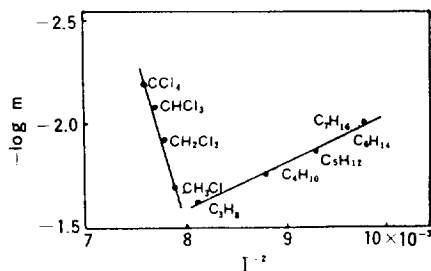


Fig. 2. The linear relationship of n-alkanes and chloromethanes between $-\log m$ and I^{-2} .

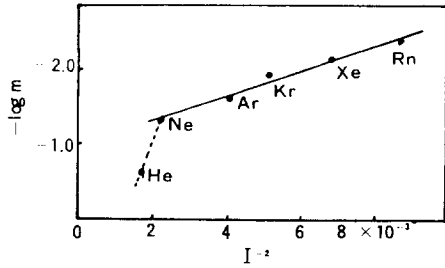


Fig. 3. The linear relationship of inert gases between $-\log m$ and I^{-2} .

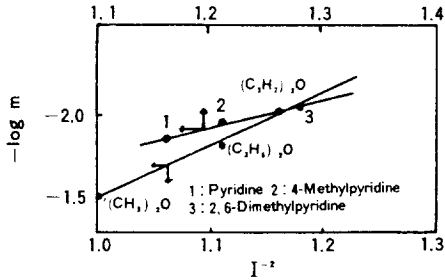


Fig. 4. The linear relationship of ethers and pyridines between $-\log m$ and I^{-2} .

헤테로원자인 반면에 클로로메탄의 경우에는 헤테로원자 뿐이다.

Fig. 3은 불활성기체의 이온화전위에 대한 질량의 상관관계를 도시한 것이다. 여기에서도 직선성이 잘 성립하는 것을 볼 수 있다. 그러나 헬륨은 나머지 불활성기체들과는 양상을 달리하고 있다. 따라서 헬륨의 흡착기구가 동족의 기체에 대해서 상이하다는 것을 의미한다. 불활성기체의 전자배열을 고려하면 헬륨을 제외한 모든 기체는 p궤도에 전자쌍이 채워져 있다. 그러나 헬륨은 s궤도에 전자쌍이 채워져 있다.

따라서 실리카와 수소결합하는 주계분자의 중첩궤도가 다르게 되며 이것이 직선에서 벗어나는

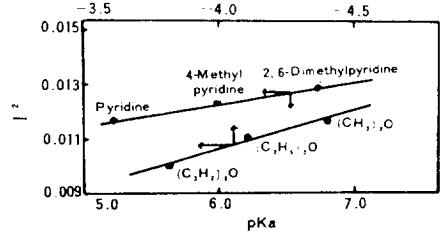


Fig. 5. The linear relationship of pyridines and ethers between pK_a and I^{-2} .

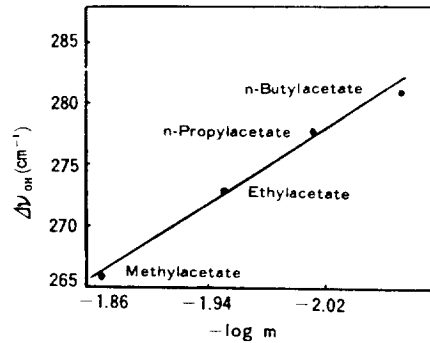


Fig. 6. The linear relationship of acetates between $-\log m$ and $\Delta\nu_{OH}$.

결과가 될 것이라고 생각이 된다.

Fig.4,5는 피리딘유도체와 에테르유도체의 이온화전위에 대한 질량의 상관관계를 도시한 것이다. 이 경우에도 그림에서 보는 바와 같이 직선을 잘 나타내고 있다.

Table 2는 동족계열화합물로서 아세테이트가 실리카에 흡착되었을 때 본 연구에서 측정된 값과 문헌에서 인용한 이온화전위와 아세테이트 분자량의 대수치를 수록하였고 이들의 상관관계를 Fig.6~8.에 도시하였는바 직선성을 잘 나타내고 있다.

Table 2. Correlative Parameters for the Adsorption of Acetates on Silica

Adsorbate	$\Delta\nu_{OH} \text{ cm}^{-1}^*$	$I(\text{ev})^{**}$	$I^{-2} \times 10^3$	$-\log m$
methylacetate	266	10.27	9.48	-1.87
ethylacetate	273	10.11	9.78	-1.95
n-propylacetate	278	10.04	9.92	-2.01
n-butylacetate	281	9.56	10.94	-2.07

* measured at 25°C ** literature data, see ref. 11.

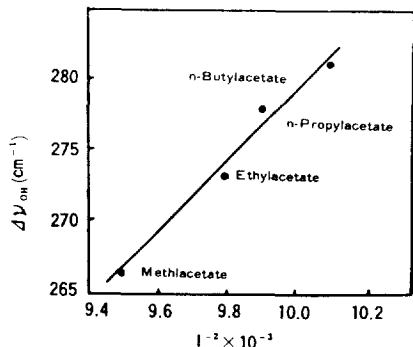


Fig. 7. The linear relationship of acetates between I^2 and $\Delta\nu_{OH}$.

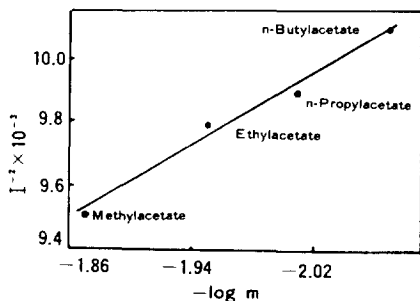


Fig. 8. The linear relationship of acetates between $-\log m$ and I^2 .

단량체 질량(분자량) 의존성

지금까지 같은 주계계도를 갖는 저분자량의 동족계열화합물에 있어서 이온화전위에 대한 질량과의 상관관계가 성립함을 보였는데 이와같은 관계가 고분자에도 응용될 수 있다. 고분자계는 다분산계이므로 동일 고분자라고 하더라도 분자량이 서로 상이하다.

(9)식에 따른 비례관계가 다분산계에서 성립한다면 각각의 분자량에 대응하는 $\Delta\nu_{OH}$, I 및 pK_a 값들이 존재하여야 한다. 그러나 이들의 값들은 분자의 내성적 성질(intensive property)이므로 동일물질에서는 동일한 값을 가지고 분자량이 상이하더라도 달라지지 않는다. 이와 같은 논리는 이온화전위와 고분자질량과의 관계에서도 적용될 수 있다. 다분산계인 고분자에 있어서 분자량이 상이하더라도 이온화전위는 고분자분자량에 따라서 달라지지 않으므로 (8)식에서 이온화전위

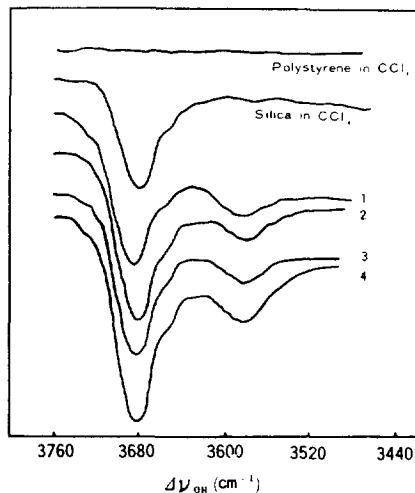


Fig. 9. The i. r. spectra of surface hydroxyl groups hydrogenbonded with polystyrene in CCl_4 . 1 ; $M_v=2.12 \times 10^5$ 2 ; $M_v=1.80 \times 10^5$ 3 ; $M_v=8.17 \times 10^4$ 4 ; $M_v=5.32 \times 10^4$

Table 3. The Measured $\Delta\nu_{OH}$ Values for Various Molecular Weight of Polystyrene Adsorbed in CCl_4

M.W.(M_v)	$\Delta\nu_{OH}cm^{-1}$
2.12×10^5	100
1.80×10^5	99
8.17×10^4	100
5.32×10^4	99

는 동일한 값을 갖는다. 이온화전위가 달라지지 않으므로 (7)식의 m 값도 분자량에 따라서 달라지지 않는 내성적인 성질인 단량체의 질량이 되어야 한다. 결국 동일 고분자에서 (9)식이 성립한다면 실리카와 상호작용하는 질량은 단량체의 질량이 되어야 한다.

이와 같은 사실은 실험을 통해서 확인될 수 있다. Fig.9는 분자량이 상이한 폴리스티렌이 실리카에 흡착되었을 때 스펙트럼과 사업화탄소에 녹인 폴리스티렌의 스펙트럼 및 사업화탄소중의 실리카 표면 히드록시기의 흡수스펙트럼이다. 이때 free 히드록시기의 위치는 약하게 흡착된 사업화탄소에 의하여 $3680cm^{-1}$ 부근에서 나타나며 폴리스티렌 흡착에 의한 수소결합된 스펙트럼은 $3580cm^{-1}$ 부근으로 이동하였다. 이들의 $\Delta\nu_{OH}$ 값을 Table

3에 수록하였으며 폴리스티렌의 각 분자량에 따른 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 분자량과 무관하게 일정한 값을 나타내고 있으며 이와같은 사실은 실리카와 상호작용하는 고분자의 질량은 단량체의 질량 임을 확인하는 결과가 되며 톨루엔 용액중에서 아크릴계 고분자에서도 관찰됨을 본 저자에 의해서 보고된¹⁰ 바 있다.

실리카에 대한 이종고분자의 경쟁흡착

앞서의 논의와 같이 실리카표면과의 상호작용은 반복단위에 의한 것으로 나타나므로 실리카와 상호작용은 반복단위의 저분자로서 단순화 할 수 있다. 따라서 실리카와 상호작용하는 고분자의 $\Delta\nu_{OH}$ 는 그 고분자의 반복단위의 구조를 갖는 저분자화합물의 $\Delta\nu_{OH}$ 로서 대치할 수 있다.

흡착계의 상호작용은 세가지로 나타낼 수 있다. 즉, 고분자-흡착제, 용매-흡착제 및 고분자-용매의 상호작용이며 이중에서 고분자-흡착제의 상호작용이 용매-흡착제의 상호작용이 크면 흡착이 일어날 것이다. 고분자 혼합용액에서는 고분자-흡착제 상호작용이 보다 큰 종이 흡착될 것이다.

PS와 PMMA의 혼합용액에서 고분자가 실리카에 흡착될 때 경쟁흡착현상을¹⁷ 볼 수 있다. 이때 PMMA가 PS에 대하여 경쟁적으로 흡착이 일어나며 PS가 흡착된 후 PMMA가 첨가되면 PS가 탈착이 되고 PMMA가 흡착된다. 이와같은 현상은 실리카-PMMA의 상호작용이 실리카-PS보다 크기 때문인데 이들의 상호작용 크기는 이들의 반복단위구조에 해당하는 저분자의 실리카에 대한 $\Delta\nu_{OH}$ 를 측정함으로써 알 수 있다. 다행히 이들의 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 관련문헌^{1,2,4,7,8}에서 쉽게 참고할 수 있다.

PS에 해당하는 저분자로서 에틸벤젠 또는 스티렌을, PMMA에 해당하는 것으로서는 propylacetate 또는 MMA를 비교하여 판단할 수 있다.

스티렌의 $\Delta\nu_{OH}$ ⁸는 130cm^{-1} MMA는 271cm^{-1} 이므로⁸ MMA가 스티렌 보다 훨씬 실리카에 대한 강도가 크기때문에 위와 같은 현상을 볼 수 있고 상기설명에 합리성을 보여주는 결과가 된다.

실리카에 대한 고분자와 용매의 경쟁흡착

실리카에 PMMA를 흡착 시킬때 용매를 톨루엔, 아세톤 및 아세토니트릴을 사용했을 때 아세톤과 아세토니트릴의 경우에는 흡착이 일어나지 않는다(부흡착, negative adsorption).¹⁶ 이와같은 현상도 같은 논리로 설명이 가능하다는 것을 이들 화합물의 $\Delta\nu_{OH}$ 을 비교하면 가능하다. MMA-실리카상호작용의 크기는 276cm^{-110} 인 데 비하여 이들 용매의 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 각각 $136,330$ 및 305cm^{-1} 이다.¹ 따라서 톨루엔의 경우에는 실리카-용매의 상호작용의 크기가 실리카-MMA보다 약하지만 아세톤, 아세토니트릴의 경우에는 실리카-용매의 상호작용이 실리카-MMA보다 크기 때문에 흡착이 일어나지 않을 것이다.

Fig.10은 톨루엔/실리카계면에서 흡착 전후의 I.R. 스펙트럼과 진공중에서의 실리카 free 히드록시기의 스펙트럼이다. 여기서 a는 톨루엔과 실리카의 상호작용의 크기(증기상태가 아닌 용액에서의 값)이며 b는 용액중에서 실리카-고분자상호작용의 크기이다. 이들의 값은 각각 $160,148\text{cm}^{-1}$ 이다.¹⁰ 만약 실리카와 PMMA가 고체/고체계면에서 상호작용한다면 a와 b의 합으로서 상호작용의 크기가 주어질 것이고 실리카-MMA의 크기로서 주어질 것이다. 이들의 값을 비교해보면 a와 b의 합이 308cm^{-1} 로 주어지는 반면 실리카-MMA의

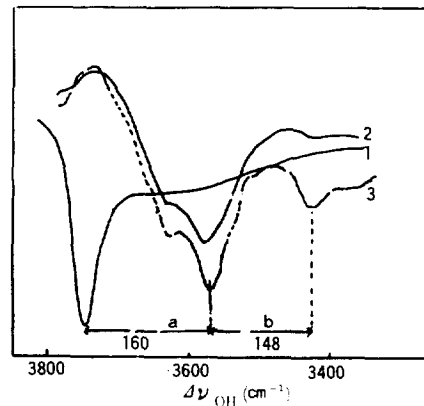


Fig. 10. I. R. spectra of silica, silica disc(1), before (2) and after (3) adsorption of PMMA in toluene.

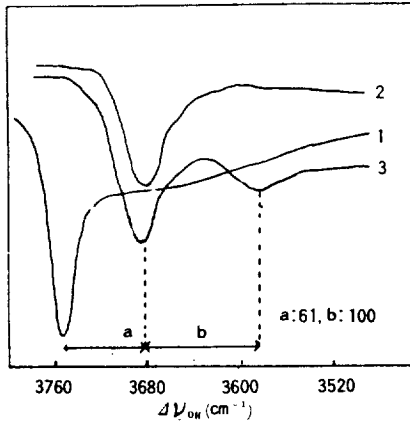


Fig. 11. I. R. spectra of silica. Silica disc(1), before (2) and after (3) adsorption of PS in CCl₄.

값은 276cm⁻¹이다. 이들의 차이는 32cm⁻¹로서 비교적 앞서의 논리가 타당하다고 생각되며 따라서 고체/고체 계면에서 고분자-충전제 상호작용의 척도를 실리카에 상호작용하는 고분자의 반복단위 구조에 해당하는 저분자화합물의 Δν_{OH} 값으로 판단하더라도 큰 무리가 없을 것이라고 생각된다.

이와 같은 논리는 사염화탄소에서 폴리스티렌을 실리카에 흡착시킬때에도 적용할 수 있다.

Fig.11은 사염화탄소/실리카계면에서 폴리스티렌의 흡착 전후의 I.R. 스펙트럼이다. 이 경우 CCl₄는 61cm⁻¹ PS는 100cm⁻¹이며 이들의 합은 161cm⁻¹이 된다.

PS의 단량체와 실리카의 상호작용의 크기는⁶ 130cm⁻¹이므로 31cm⁻¹정도 차이가 생기게 된다. 이들의 값이 예상보다 많은 것은 액체/고체계면과 기체/고체계면의 차이에서 기인하는 것이라고 생각이 되어지는데 이는 각 경우에 따라서 표면 피복률의 차이가 있기 때문이다.

온도효과

(3)식에서 Δν_{OH}는 T^{-1/4}에 비례한다는 것을 알 수 있다. 이때 비례하기 위한 조건은 (3)식 우변이 상수가 되어야 한다. 이 식에서 알 수 있듯이 온도가 증가하면 Δν_{OH}가 감소하게 되고 (2)식의 A_c^{1/2}가 Δν_{OH}에 비례하기 때문에 흡착량도 감소하게 된다. 이와 같은 현상은 고분자

Table 4. Temperature Dependence of Δν_{OH} for Ammonia

Temperature(°C)	Δν _{OH} (cm ⁻¹)*
25	820
75	750
100	710
150	640

* literature data, see ref.2

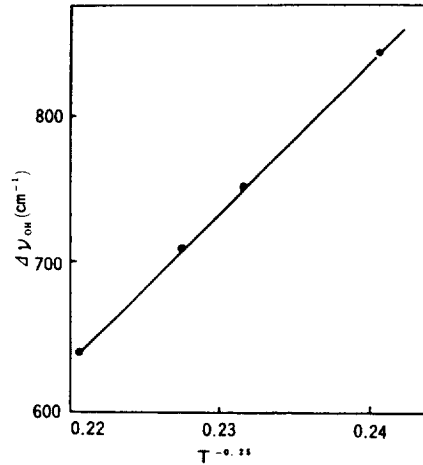


Fig. 12. Temperature dependence of Δν_{OH} for ammonia.

흡착에 있어서나 저분자의 흡착에서나 모두 관찰된다.

Table 4나 암모니아의 온도변화에 따른 Δν_{OH} 값의 변화를 수록하였는데 Fig.12에서 보는바와 같이 잘 성립하고 있다. 따라서 (3)식의 Q가 상수이거나 온도변화에 미소량의 변화는 무시될 수 있음을 알 수 있으며 (4)식이 표면상호작용을 연구하는데 있어 유용한 단서가 되리라고 생각된다.

결론

첫째 : 같은 주계궤도를 갖는 여러가지 동족계 열화합물들이 실리카에 흡착될 때 표면 OH기의 파동수 이동과 질량과의 관계식이 성립함을 전하 이동 이론을 이용하여 확인할 수 있었고 이온화

전위와 질량사이에 $I^{-2} \propto -\log m$ 의 관계가 성립함을 보였다.

둘째 : I^{-2} 와 $-\log m$ 의 비례관계에서 같은 주계례도를 갖는 동족계열화합물은 직선성이 성립하므로 직선상의 피흡착질은 동일한 흡착기구를 갖게되며 이와같은 성질을 이용하여 흡착기구를 추론할 수 있었다.

세째 : 이온화전위와 질량과의 관계에서 실리카에 대한 피흡착질의 계면에너지 강도를 파동수이동을 직접적으로 측정하지 않고 이온화전위와 분자량과 같은 간접적인 기존 분자적 파라메타로써 판단할 수 있다.

네째 : $\Delta\nu_{OH}$, I 및 pka 값들은 표면에너지의 한 형태로 나타낼 수 있으며 $-\log m$ 로 주어진다.

다섯째 : 실리카와 상호작용하는 고분자의 질량은 단량체질량으로 나타나며 분자량에 따른 상호작용의 에너지는 분자량이 크든작든 동일하다.

여섯째 : 실리카-고분자의 상호작용의 크기를 단량체나 반복단위의 구조를 갖는 저분자의 $\Delta\nu_{OH}$ 값으로 판단할 수 있다.

일곱째 : $\Delta\nu_{OH}$ 의 크기는 $T^{-1/4}$ 에 비례한다.

참 고 문 헌

1. L. H. Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, New York, 1966.
2. A. V. Kiselev and V. I. Lygin, "Infrared Spectra of Surface Compounds", John Wiley, New York, 1975.
3. G. S. Pimentel and A. C. McCllen, "The Hydrogen Bond", Freeman Co, 1960.
4. J. M. Cusumano and M. J. D. Low, *J. Catal.*, **28**, 214(1971).
5. R. S. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 850 (1957).
6. A. V. Kiselev, *Zh. Fiz. Khim.*, **38**, 2764(1964).
7. P. G. Puranik and V. Kumar, *Proc. Indian Aca. Sci., Sect. A.*, **58**, 29(1963).
8. W. Pohl, *J. C. S. Faraday Trans. 1.*, **78**, 2101(1982).
9. E. D. Seo and J. T. Kim, *Polymer(Korea)*, **9**, 352(1985).
10. J. T. Kim and E. D. Seo, *Polymer(Korea)*, **1**, 28(1987).
11. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", C. R. C. Press, 1975.
12. K. Szczepaniak and A. Tramer, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3505(1967).
13. P. W. Atkin, "Physical Chemistry", 2nd Ed. Freeman Co, 1978.
14. W. Hurlt and M. L. Hair, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4676(1968).
15. D. M. Griffith, K. Marshall, and C. H. Rochester, *J. C. S. Faraday Trans. 1.*, **70**, 2621(1974).
16. H. Hamori, *Macromolecules*, **4**, 195(1971).
17. C. Thies, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3786(1966).