

# IGC에 의해서 스테아린산으로 처리한 방해석 표면의 특성측정

정수복<sup>1)</sup> · 양시영<sup>2)</sup> · 채영배<sup>1)</sup> · 윤평란<sup>2)</sup>

## 1. 서론

탄산칼슘은 일반적으로 폴리올레핀(polyolefins)이나 폴리아마이드(polyamides)와 같은 중합체(polymers)에 대한 충전제로서 사용된다. 충전제가 존재하므로써 충전된 중합체의 기능적 특성들은 향상되지만 어떤 때는 가끔 충격강도가 감소한다. 이 문제를 극복하기 위해서 또한 폴리올레핀속에서 탄산칼슘의 분산성을 향상시키기 위해서 탄산칼슘의 표면을 스테아린산(stearic acid)으로 개질한다.

본 연구의 목적은 스테아린산으로 천연산 방해석 표면을 개질했을 때 방해석 표면특성의 변화를 역 가스 크로마토그래피(Inverse Gas chromatography, IGC)를 사용해서 조사하는 것이다. 표면개질방법, 표면개질된 방해석의 표면에너지 변화 및 접촉각 크기의 변화와 관계되는 몇 가지 결과들은 이미 발표된 바 있다. 이번에는 알칸류의 탄소수의 변화 즉 사슬길이에 따라서 열역학적 함수인 표준 흡착 엔탈피( $\Delta H_A^0$ ), 표준 흡착 자유에너지( $\Delta G_A^0$ ) 및 표준 흡착 엔트로피( $\Delta S_A^0$ )가 방해석 표면개질 전후에 있어서 어떻게 다른가를 조사하고자 한다. 또한 온도에 대한 분산 표면 자유에너지(dispersive component of the surface free energy,  $\gamma_s^d$ )관계도 알아보려고 한다.

## 2. IGC 이론

흡착이 무한 희박상태(infinite dilution, zero surface coverage, Henry's law region)에서 일어날 때,  $10^5$ Pa의 압력에서 증기 1mole을 기체상태로부터 표면의 표준상태까지 이동시키는데 필요한 자유에너지,  $\Delta G_A^0$ , 는 다음 식(1)과 같다.

$$\Delta G_A^0 = -RT \ln \frac{B \times V_N}{S \times g} \quad (1)$$

식 (1)에서 R: 기체상수, T: 절대온도(K), B: DeBoer의 정의로부터 계산된 값,  $2.99 \times 10^8 \text{m}^{-1}$   
S: 흡착매의 비표면적( $\text{m}^2/\text{g}$ ), g: 칼럼을 채운 흡착매의 질량(g),  $V_N$ : 보유부피( $\text{m}^3$ )

무한 희박상태에서 흡착이 일어날 때 엔탈피,  $\Delta H_A^0$ , 는 다음 식(2)와 같다.

$$\Delta H_A^0 = -R \frac{d(\ln V_N)}{d(1/T)} \quad (2)$$

식(2)에서  $\Delta H_A^0$ 를 구하고자 할 때는  $1/T$ 에 대한  $-R \ln V_N$ 의 그래프를 그려 직선의 기울기를 구하면 된다. 또한 엔트로피,  $\Delta S_A^0$ , 는 다음식(3)과 같다.

$$\Delta S_A^0 = \frac{\Delta H_A^0 - \Delta G_A^0}{T} \quad (3)$$

한편, 무한 희박상태에서  $\Delta G_A^0$ 는 알칸계열의 탄소 원자수와 직선적으로 변화한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 따라서  $\text{CH}_2$ 기당 자유에너지,  $\Delta G_A^0$ , 는 식(1)로부터 계산할 수 있으

주요어 : IGC, 분산표면자유에너지, 방해석, 탐색질, 스테아린산, 표준흡착자유에너지

1) 한국자원연구소 자원활용연구부

2) 전북대학교 자원공학과

며 식(4)와 같다.

$$\Delta G_A^{\text{CH}_2} = -RT \ln \frac{V_N^{n+1}}{V_N^n} \quad (4)$$

식(4)에서  $V_N^n$ 과  $V_N^{n+1}$ 은 각각 탄소원자수가  $n$ 과  $n+1$ 인 알칸류의 보유부피(retention volume)이다.  $\text{CH}_2$ 기와 흡착매 사이에 분산력에 의한 반응이 일어날 때  $\Delta G_A^0$ 는 분산표면 자유에너지,  $\gamma_S^D$ , 를 구하는데 사용될 수 있다.

Dorriss와 Gray는 그 관계를 식(5)와 같이 나타내고 있다.

$$\gamma_S^D = \frac{1}{4\gamma_{\text{CH}_2}} \left[ -\frac{\Delta G_A^{\text{CH}_2}}{N \cdot a_{\text{CH}_2}} \right]^2 \quad (5)$$

식(5)에서,  $N$ : 아보가드로 수,  $\gamma_{\text{CH}_2}$ :  $\text{CH}_2$ 기만으로 이루어진 표면의 표면장력, 예를 들면 폴리에틸렌,  $a_{\text{CH}_2}$ :  $\text{CH}_2$ 기의 단면적( $0.06\text{nm}^2$ ), 직선형 폴리에틸렌의  $dy/dT$ 는  $-0.058 \text{ mN m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 이고,  $20^\circ\text{C}$ 에서 표면 자유에너지는  $35.6 \text{ mJ m}^{-2}$ 이기 때문에 어떤 온도에서의  $\gamma_{\text{CH}_2}$ 는 구할 수 있다.

### 3. 본 론

Fig. 1은  $140^\circ\text{C}$ 에서 알칸류의 탄소원자 수에 따른  $-\Delta G_A^0$ 의 값의 변화를 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 스테아린산으로 처리한 방해석의 경우가 처리하지 않은 방해석의 경우보다  $-\Delta G_A^0$ 의 값이 낮다. 이것은 스테아린산이 흡착할 때 처리하지 않은 방해석의 에너지가 높은 표면이 스테아린산으로 가리워져서 그 표면에 알칸류가 흡착할 때는  $-\Delta G_A^0$ 가 작아진다는 것을 의미한다.

Table 1은  $-\Delta H_A^0$ 의 실험 값과  $25^\circ\text{C}$ 에서의 알칸류의 액화열을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 알칸류의 탄소원자수가 증가함에 따라  $-\Delta H_A^0$ 의 값이 증가한다. 처리한 방해석의 경우  $-\Delta H_A^0$ 는 알칸류의 액화열에 근접하고 있다.  $-\Delta H_A^0$ 의 값이 액화열의 값까지 낮아진다는 것은 이 방해석 표면에 높은 에너지를 가진 부분이 없다는 것을 의미하며 또한 그 표면에 알칸류의 흡착은 매우 약하다는 것을 의미한다. 즉 알칸류와 스테아린산 사슬사이의 상호작용은 알칸류 분자들 사이에서 일어나는 상호작용과 비슷하다는 것을 의미한다.

그림에서 보면 처리하지 않은 방해석이 처리한 방해석보다  $-\Delta H_A^0$ 의 값이 높게 나타나고 있다. 이것은 처리하지 않은 방해석에는 높은 에너지 표면이 존재하며 이 방해석 표면에 대한 알칸류의 흡착은 처리한 방해석의 경우보다 좀 더 강하다는 것을 말해주고 있다. 처리하지 않은 방해석의 경우에는 일반적인 고체-기체 흡착이 주요 흡착과정임을 나타내주고 있다.

Fig. 2는  $-\Delta S_T^0$ 값이 모든 실험적 값보다 작다는 것을 보여주고 있다. 특히 알칸류의 분자량이 크면 그 차이는 더욱 심하다. 결국 흡착에 따른 엔트로피의 감소는 병진 자유도인 1의 자유도 손실 때문만은 아닌 것이다. 부분적으로 어떤 특별한 화학결합에 의해서 이루어진 분자는 병진엔트로피 뿐만 아니라 회전과 진동 엔트로피를 가지고 있다. 그리고 이 두 엔트로피의 변화는 분자가 크면 더 크다. 따라서 방해석에서 관측되는 추가적인 엔트로피의 감소는 회전과 진동의 자유를 제한하기 때문에 감소한 것으로 해석할 수 있다. 이런 운동의 제한은 스테아린산으로 처리한 방해석의 경우 좀더 약하게 나타난다고 볼 수 있다.

Table 2는 두 종류의 방해석 시료에 대해서 측정된  $\gamma_S^D$ 의 값을 나타내고 있다. 처리하지

얇은 방해석의  $\gamma_S^D$ 의 값은 온도가 증가할 때 감소한다. 처리한 방해석의  $\gamma_S^D$ 는 폴리에틸렌과 같은 표면에서 기대한 값보다 작다(폴리에틸렌의  $\gamma_S^D=28.86\text{mJm}^{-2}$ ,  $140^\circ\text{C}$ 에서). 이것은 스테아린산이 방해석에 흡착되어 있을 때 사슬의 외부쪽 끝이  $-\text{CH}_2-$ 가 아니라  $-\text{CH}_3$ 이기 때문일 것이다.  $-\text{CH}_3$ 의  $\gamma_S^D$ 는  $-\text{CH}_2-$ 의  $\gamma_S^D$ 보다 작다 ( $-\text{CH}_2-$ 의  $\gamma_S^D=31\text{mJm}^{-2}$ ,  $-\text{CH}_3$ 의  $\gamma_S^D=24\text{mJm}^{-2}$ ,  $20^\circ\text{C}$ 에서).

Table 1. The standard enthalpies of adsorption of n-alkanes on untreated and stearic acid treated calcite.

Probe	$-\Delta H_A^0$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )		$-\Delta H_L$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Heat of liquefaction at $25^\circ\text{C}$ )
	Untreated calcite	Stearic acid treated calcite	
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	39.0	-	31.7
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	50.2	37.07	36.6
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	62.0	40.06	41.5
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	74.0	43.08	46.5
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-	46.07	51.4

Table 2. Dispersive component of the surface free energy,  $\gamma_S^D$ , of untreated and stearic acid treated calcite.

Untreated calcite							
T( $^\circ\text{C}$ )	120	130	140	150	160	170	180
$\gamma_S^D$ ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )	103.33	101.6	87.78	85.36	77.09	76.22	72.89
Stearic acid treated calcite							
$\gamma_S^D$ ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )	27.22	24.72	25.09	22.19	21.60	21.77	-

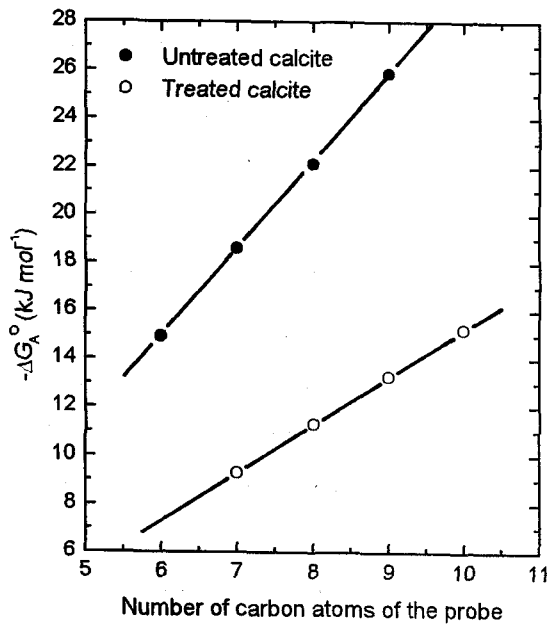


Fig. 1. The standard free energy of adsorption of n-alkanes vs. number of carbon atoms of the probe.

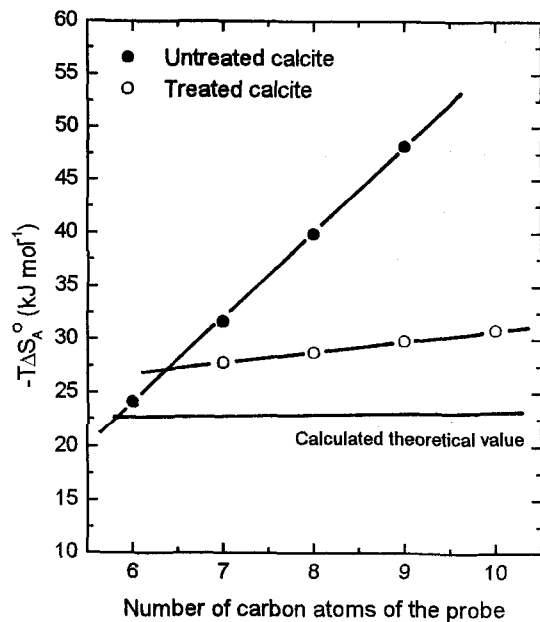


Fig. 2. The standard entropy of adsorption of n-alkanes vs. number of carbon atoms of the probe.