

Flory - Huggins 식을 이용한 고분자 흡착 모델 및 전분의 흡착

현상훈·정한남

연세대학교 요업공학과

(1986년 1월 9일 접수)

Polymer Adsorption Model Using the Flory - Huggins Equation and Adsorption of Starch

Sang-Hoon Hyun and Han-Nam Cheong

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received January 9, 1986)

ABSTRACT

The equilibrium adsorption of starch on activated alumina and kaolin was studied to provide the fundamental data for investigating the effect of polymer adsorption on the flocculation of solid particles. The new polymer adsorption model (PAM-FH) predicting the adsorption equilibria of polymers on the solid surface has been developed using the solution theory and the concepts of Gibbs dividing surface in conjunction with the Flory-Huggins equation, and the adsorption behaviors of polymers were examined by this model.

The accurate adsorption equilibrium data of starch on alumina and kaolin were determined within the temperature range of 298-318 K by the ignition loss method. Using these experimental data, the model developed in this study was evaluated. It was shown that this model could predict the adsorption isotherm more accurately than the Langmuir model as well as could describe the characteristics of the adsorption equilibria through model parameters.

1. 서 론

수용성 연성고분자는 고체-액체 계면에서의 흡착 특성에 따라 콜로이드 입자의 응고제 및 침전제로서 정수 공정 및 폐수로부터 요업원료의 회수공정에 사용될 뿐 아니라, 슬립과 같은 현탁액의 안정화를 위한 분산제 등으로서 그 용도가 다양하다.¹⁾ 특히 고분자의 흡착 현상을 이용한 고체-액체 분리공정은 경제적이어서 조리가 간편하기 때문에 최근 많이 사용되어지고 있다. 그러나 고분자의 첨가량에 따라 공정에 미치는 영향이 다양하고 응집 및 분산제로서의 효과가 결정되므로 흡착현상에 관한 정확한 데이터가 요구되어지는데 아직까지 이들에 대한 기본적인 흡착데이터가 충분치 않다.

고체입자의 응집 또는 분산과정에 있어서 필수적인 첫 단계인 고분자 흡착은²⁾ 분자량이 적은 액체나 기체의 흡착과는 달리 흡착상에서 고분자의 배열형태, 용매 및 고체표면과의 상호작용 그리고 고체의 표면특성에 의해서 복합적인 영향을 받을 뿐만 아니라 실제로 최저 자유에너지를 갖는 평형점을 구하는 것이 매우 어렵다. 따라서 고분자의 흡착거동을 정성적 또는 정량적으로 잘 표현해 줄 수 있고 또한 실험이 어려운 조건하에서 흡착데이터를 예측할 수 있는 고분자흡착 모델의 개발을 필요로 하게 되었다. 기존의 흡착 모델은 크게 두 가지 유형으로 구별할 수 있는데 첫째는 기체 흡착 모델과 같은 단분자 또는 소수분자의 흡착이론을 그대로 적용하거나 수정한 형태이고,³⁾ 둘째는 폴리머

의 각 분절(segment)과 고체표면 및 용매와의 상호작용을 통계역학적으로 설명한 것이다.^{4,5)} 이들 중 전자 는 모델 자체가 갖는 지나친 가정과 고분자의 크기를 무시한 데서 비롯된 결함 때문에 실험결과에 잘 맞는 경우가 있더라도 이론적인 해석이 매우 어려울 뿐만 아니라 때로는 모순점을 내포하고 있다. 한편 후자의 경우는 전자에 비해 이론적으로 훨씬 타당하지만 대부분 수식이 복잡하여 실제 실험결과에 적용하기 어렵기 때문에 실질적인 평가를 받지 못하고 있다.

본 연구에서는 고분자 흡착에 의한 고체입자의 응집 효과를 규명하기 위한 기초연구로서 카올린과 알루미늄에 대한 전분의 흡착평형 데이터를 측정하고 이들 흡착계의 특성을 비교 검토함과 동시에 기존의 흡착모델이 갖는 단점을 보완하여 이론적인 면에서 보다 타당성이 있고 해석이 용이한 반면 실험적으로 적용하기 쉬운 흡착모델의 개발과 실험 데이터를 통한 모델의 적합성 및 특성을 규명하고자 한다.

II. 고분자 흡착 모델

1. 모델의 가정

흡착평형은 벌크 용액상과 흡착상간의 열역학적 평형 상태로 취급될 수 있으며, 용매와 고분자용질간의 상당한 분자크기의 차에 의해 야기되는 용액의 비이상성은 물론 흡착상에서 고분자의 흡착단위 및 배열에 대한 고려가 동시에 이루어질 수 있는 고분자 흡착 모델의 설정을 위하여 다음과 같은 가정을 하였다.^{1,6)}

- (i) 각 고분자는 일정한 수의 동일한 분절(segment)로 구성되어 있으며, 개개의 분절이 독립적인 분자처럼 가역적으로 고체표면에 흡착된다.
- (ii) 흡착상의 특성은 분할표면(dividing surface)에 의한 과잉특성치(excess properties)로 정의된다.
- (iii) 고체를 포함한 전체 시스템은 열적인 평형상태에 있지만 벌크 상과 흡착상이 상평형 관계에 있으며 시스템의 평형은 흡착에 의한 전개압력(spreading pressure)에 의하여 유지된다.

이상의 가정외에 벌크 및 흡착상에서의 비이상성을 보다 정확하게 묘사할 수 있어야만 한다. 고분자 용액과 같이 분자의 크기가 상당히 다른 용매와 용질로 구성된 용액에 대하여서는 주로 용액격자이론(lattice theory)을 기초로 하여 통계역학적인 방법에 의해 유도된 Flory-Huggins 이론이 성공적으로 널리 사용되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 고분자의 벌크 용액상과 흡착상에 Flory-Huggins 활동도계수식을 적용시켜 흡착평형상태에서의 흡착등온식을 유도하였다.

2. 흡착등온식(PAM-FH)의 유도

흡착평형상태는 벌크 용액상과 흡착상간의 열역학적 평형상태로 정의할 수 있으며 흡착상과 벌크용액상에서 성분 i 의 화학포텐셜(μ_i)은 각각 다음과 같이 표시할 수 있다.^{6,9)}

$$\mu_i^s = \mu_i^{os} + RT \ln \gamma_i^s x_i^s + \pi \bar{a}_i \quad (1)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^{ol} + RT \ln \gamma_i^l x_i^l \quad (2)$$

식(1)과 (2)에서 μ^o 는 표준상태의 화학포텐셜, γ 는 활동도계수, x 는 몰 분율, π 는 전개압력(spreading pressure) 그리고 \bar{a} 는 분몰 흡착면적을 의미하며, 흡착평형 상태하에서는 식(3)과 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_i^s = \mu_i^l \quad (3)$$

대부분 폴리머는 용액의 전 조성범위에서 액체로 존재할 수 없고 일정한 용해도 한계내에서만 용액을 형성하므로 표준상태를 일반적으로 사용되는 순수용액 대신에 무한희석용액(infinite dilute solution)으로 취하는 것이 실질적인 의미를 갖는다. 2성분계 용액(용매와 고분자를 각각 1과 2로 표시함)에 있어서 무한 희석용액을 표준상태로 했을 때 고분자의 활동도계수를 γ_2^* 로 표시하면 다음과 같이 표준화(normalization)¹⁰⁾ 될 수 있다:

$$x_2 \rightarrow 0, \quad \gamma_2^* \rightarrow 1.0 \quad (4)$$

따라서 식(1)과 (2)를 무한희석용액에 적용시키면 고분자 용질에 대해 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$(\mu_2^s)_{x_2 \rightarrow 0} = \mu_2^{os} + RT \ln (x_2^s)_{x_2 \rightarrow 0} + \pi^o \bar{a}_2^o \quad (5)$$

$$(\mu_2^l)_{x_2 \rightarrow 0} = \mu_2^{ol} + RT \ln (x_2^l)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (6)$$

식(5)에서 π^o 와 \bar{a}_2^o 는 각각 순수한 용매만이 흡착되었을 때의 전개압력과 무한 희석농도에서의 고분자 흡착 분몰 면적(partial molar surface area)으로서 모두 상수이다. 흡착 평형상태에서 식(5), (6)과 (3)의 관계에 의해 식(7)을 얻을 수 있으며 이는 표준 상태하에서 탈착에 의한 표준 자유에너지 변화를 나타내는 상수가 된다.

$$\frac{\mu_2^{os} - \mu_2^{ol}}{RT} = \ln \left(\frac{x_2^l}{x_2^s} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - \pi^o \bar{a}_2^o \quad (7)$$

따라서 임의의 농도하에서 흡착표면의 상태방정식은 식(1), (2), (3)과 (7)에 의하여 다음과 같은 형태로 쓸 수 있다:

$$\pi = \frac{RT}{\bar{a}_2} \left[\ln \frac{\gamma_2^{*l} x_2^l}{\gamma_2^{*s} x_2^s} \left(\frac{x_2^s}{x_2^l} \right)_{x_2 \rightarrow 0} + \pi^o \bar{a}_2^o \right] \quad (8)$$

식(8)에서 용액등온식의 정확도를 결정하는 인자중의 하나인 고분자의 분몰 흡착면적(\bar{a}_2)은 Gibbs 분할 표면의 위치에 따라 결정되는데 본 모델에서는 Luca-ssen-Reynders⁹⁾가 제시한 방법을 고분자 흡착에 적합하도록 변형하여 분할표면의 위치를 설정하였다. 즉, 가정에서 언급한 바와 같이 고분자의 각 분절의 분몰 흡착면적(\bar{a}_2')과 용매의 분몰면적(\bar{a}_1)이 같고 동시에 용매의 한계 잉여 흡착밀도(Γ_1^∞)의 역이 되도록 분할표면을 위치시켰다.

$$\bar{a}_1 = \bar{a}_2' = \frac{1}{\Gamma_1^\infty} \quad (9)$$

만일 흡착 고분자의 분몰 면적이 각 분절의 분몰 면적의 m 배가 된다고 가정하면, 분몰 흡착면적 사이에 다음과 같은 관계식들이 성립된다:

$$\bar{a}_2 = m\bar{a}_2' \quad (10)$$

$$\bar{a}_2 = \frac{m}{\Gamma_1^\infty} = \frac{m\Lambda}{N_1^{s\infty}} = m\bar{a}_1 = \frac{A}{N_2^{s\infty}} \quad (11)$$

$$A = \sum_i \bar{a}_i N_i^s \quad (12)$$

식(11)과 (12)에서 A 는 고체의 비표면적을 나타내며, 이 때 흡착밀도 사이에는 식(11)과 (12)로부터 다음의 관계를 얻을 수 있다.

$$\Gamma_1 + m\Gamma_2 = \Gamma_1^\infty \quad (13)$$

이상과 같은 분할표면의 설정으로부터 흡착상의 상태 방정식(8)은 다음과 같이 재정리할 수 있다:

$$\pi = \frac{\Gamma_1^\infty RT}{m} \left[\ln \left(\frac{\Gamma_2^{*l} x_2^l}{\Gamma_2^{*s} x_2^s} \right) \left(\frac{x_2^s}{x_2^l} \right)_{x_2 \rightarrow 0} + \pi^0 \bar{a}_2^0 \right] \quad (14)$$

고분자의 흡착등온식은 위에서 유도된 표면의 상태 방정식(14)를 열역학적으로 정확한 Gibbs 흡착등온식에 대입함으로써 유도할 수 있는데 Gibbs 흡착등온식은 고분자의 흡착밀도 관계식(13)에 의해 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2^l + (\Gamma_1^\infty - m\Gamma_2) d\mu_1^l \quad (15)$$

식(15)에 벌크 용액에 대한 Gibbs-Duhem 식을 대입하여 용매에 대한 화학포텐셜(μ_1^l)을 제거한 후 고분자의 화학 포텐셜 식(2)를 미분하여 대입하면 다음과 같다:

$$d\pi = RT \left(\Gamma_2 - \frac{x_2^l}{x_1^l} \Gamma_1^\infty + m\Gamma_2 \frac{x_2^l}{x_1^l} \right) d \ln \Gamma_2^{*l} x_2^l \quad (16)$$

다음에 식(16)에 식(14)를 미분하여 대입하고 정리하면 식(17)과 같은 미분형 흡착등온식이 얻어진다.

$$\frac{d \ln \Gamma_2^{*s} x_2^s}{\left(1 - \frac{m\Gamma_2}{\Gamma_1^\infty}\right)} = \left(\frac{1 + (m-1)x_2^l}{(1-x_2^l)} \right) d \ln \Gamma_2^{*l} x_2^l \quad (17)$$

흡착상에서 고분자의 몰 분율은 식(18)과 같이 정의할 수 있기 때문에 식(17)은 식(19)와 같이 쓸 수 있다.

$$x_2^s = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1^\infty - \alpha \Gamma_2} \quad (18)$$

$$\frac{d \ln \Gamma_2^{*s} x_2^s}{\left(1 - \frac{x_2^s}{1 + \alpha x_2^s}\right)} = \frac{d \ln \Gamma_2^{*l} x_2^l}{\left(1 - \frac{x_2^l}{1 + \alpha x_2^l}\right)} \quad (19)$$

식(18)에서 α 는 $m-1$ 을 나타내는 상수이다. 식(19)에서 활동도 계수들은 이미 언급한 바와 같이, Flory-Huggins 활동도계수식을 이용하여 조성의 함수로 표시할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 첫 시도로서 무열용액(athermal solution)에 대한 활동도 계수식을 이용하여 각 상에서의 활동도 계수들을 구하였다.¹⁰⁾

$$\ln \Gamma_2^l = - \ln \left(\frac{\beta x_2^l + 1}{n} \right) - \frac{\beta(1-x_2^l)}{\beta x_2^l + 1} \quad (20)$$

$$\ln \Gamma_2^s = - \ln \left(\frac{\alpha x_2^s + 1}{m} \right) - \frac{\alpha(1-x_2^s)}{\alpha x_2^s + 1} \quad (21)$$

식(20)과 (21)에서 m 과 n 은 각각 흡착상에서 용매에 대한 용질의 분몰 흡착면적비와 벌크 용액상에서의 분몰 체적비를 의미하며, α 와 β 는 각각 1을 뺀 값으로 정의된다. 일반적으로 Flory-Huggins 식은 용매와 용질의 체적비가 다른 벌크 용액상의 비이상성을 묘사하는 데 국한되어왔는데 반하여¹⁰⁾ 본 연구에서는 벌크 용액은 분몰 흡착용액에 대해서도 적용시켰다. 대신에 흡착용액에서는 체적비가 아닌 분몰 흡착면적비로 설명할 수 있다고 가정한 것은 흡착상이 2차원적인 개념에 의해 도입되었으며, 이러한 시도는 기체 흡착에 있어서 Danner et al.⁶⁾ 등에 의하여 이루어진 바 있다. 본 연구에서 용액의 표준상태를 무한 희석용액으로 취하였기 때문에 식(20)과 (21)을 Prausnitz¹⁰⁾가 사용한 방법에 의해 다음과 같이 표준화하였다:

$$\ln \Gamma_2^{*l} = \ln \left(\frac{\Gamma_2}{\lim_{x_2 \rightarrow 0} \Gamma_2} \right) \quad (22)$$

식(22)에서 $\lim_{x_2 \rightarrow 0} \Gamma_2$ 는 상수값이므로 식(22)의 미분값은 식(20) 또는 (21)의 미분값과 같아진다. 따라서 식(20)과 (21)을 각각 미분하여 미분형 흡착등온식

(19)에 대입한 후 적분하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다 :

$$\ln \frac{x_2^s(1 + \alpha x_2^s)^\alpha}{(1 - x_2^s)^{\alpha+1}} = \ln \frac{x_2^l(1 + \beta x_2^l)}{(1 - x_2^l)^{\alpha+1}} - \frac{\beta - \alpha}{1 + \beta x_2^l} + C \quad (23)$$

C는 적분상수로서 $x_2 \rightarrow 0$ 인 경계조건에 의해 구할 수 있다.

$$C = \ln \left(\frac{x_2^s}{x_2^l} \right)_{x_2 \rightarrow 0} + \beta - \alpha \quad (24)$$

따라서 흡착등온식은 다음과 같은 형태로 된다 :

$$\frac{x_2^s(1 + \alpha x_2^s)^\alpha}{(1 - x_2^s)^{\alpha+1}} = \left(\frac{x_2^s}{x_2^l} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{x_2^l(1 + \beta x_2^l)}{(1 - x_2^l)^{\alpha+1}} \right) \exp \left(\frac{\beta(\beta - \alpha)x_2^l}{1 + \beta x_2^l} \right) \quad (25)$$

식(25)의 오른쪽 첫 항은 물 분율과 흡착량과의 관계식(12) 및 (18)에 의해 다음과 같이 Henry 상수 (b_2')와 각 성분의 한계흡착 몰수 ($N_i^{s\infty}$)로 표시할 수 있다.

$$\left(\frac{x_2^s}{x_2^l} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \frac{b_2'}{N_1^{s\infty}} - \frac{b_2'}{mN_2^{s\infty}} \quad (26)$$

따라서 식(26)을 식(25)에 대입한 후 정리하면 최종적으로 Flory-Huggins 활동도계수식을 이용한 고분자 흡착등온식(이하 PAM-FH라 함)을 얻을 수 있다.

$$N_2^s = \frac{b_2' x_2^l}{(N_2^{s\infty})^{\alpha+1} (1 + \beta x_2^l)^\alpha} \left(\frac{N_2^{s\infty} - N_2^s}{1 - x_2^l} \right)^{\alpha+1} \exp \left(\frac{\beta(\beta - \alpha)x_2^l}{1 + \beta x_2^l} \right) \quad (27)$$

식(27)에서는 벌크 용액상의 농도를 물 분율(x_2^l)과 고체표면에서의 고분자의 흡착량을 몰 수(N_2^s)로 표시하였다. 실험상 적용하기 용이한 중량분율(w)과 흡착중량(W)으로 표시하면 식(28)과 같이 표시할 수 있다.

$$W_2^s = b_2 \left(\frac{w_2^l}{1 - w_2^l} \right) \left(\frac{1 + (M(\beta + 1) - 1)w_2^l}{1 - w_2^l} \right)^\alpha \left(1 - \frac{W_2^s}{W_2^{s\infty}} \right)^{\alpha+1} \exp \left(\frac{\beta(\beta - \alpha)Mw_2^l}{1 + (M(\beta + 1) - 1)w_2^l} \right) \quad (28)$$

$$b_2 = \left(\frac{W_2^s}{w_2^l} \right)_{w_2^l \rightarrow 0} \quad (29)$$

식(28)에서 M은 고분자 용질의 분자량에 대한 용매 분자량의 비를 나타낸다.

식(28)에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서 유도된 고분자 흡착 모델(PAM-FH)은 4개의 매개변수, 즉 Henry 상수(b_2), 고분자의 한계흡착량($W_2^{s\infty}$), 벌크 용액에서의 용매와 용질의 분몰 체적비($\beta = n - 1$), 그리고 흡착상에서의 용매와 용질의 분몰 흡착면적비($\alpha = m - 1$)를 포함하고 있으며 이들 매개변수는 흡착등온선에 대한 실험 데이터를 식(28)에 의한 비선형 복귀법과 최적화 방법에 의하여 구할 수 있다. 일단 이들 매개변수가 결정된 후에는 식(28)에 의하여 임의 농도(w_2)에 대한 흡착량(W_2^s)을 예측할 수 있을 뿐만 아니라 흡착특성을 규명할 수 있다. α 와 β 를 결정함으로써 식(20), (21)과 (22)에 의하여 흡착상과 벌크 용액상의 비이상성을 설명할 수 있는 활동도계수를 구할 수 있다. 그림 1은 α 또는 β 의 변화에 따른 활동도계수와 농도의 관계를 나타내고 있는데, 그림 1-a에서 알 수 있는 것처럼 무열용액에 있어서 고분자 용질의 분몰 체적(혹은 분몰 흡착면적)이 용매의 수배 이상되면 용액은 상당한 비이상성을 나타내며 그 차이가 커질수록 용액의 비이상성은 크게 증가하는 반면에 고분자의 농도가 매우 커지면 거의 일정한 활동도계수를 갖게 됨을 알 수 있다. 그림 1-b는 저농도 범위에서 α 와 β 가 100 이상인 경우에도 그다지 크지 않은 비이상성을 나타내고 있으며, 1이하인 경우에는 전 조성범위에서 거의 이상성을 나타내주고 있음을 보여주고 있다. 반면에 그림 1에서 알 수 있듯이 α 와 β 의 값에 관계없이 무한 희석용액에 접근함에 따라 활동도계수는 1에 접근함을 알 수 있는데 이는 무한 희석용액을 표준상태로 설정한 것과 일치한다. α 와 β 가 0일 때는 각상이 완전한 이상용액을 형성하게 됨을 알 수 있으며 또한 흡착등온식(28)은 이상용액의 단분자 흡착에 대하여 유도된 Langmuir¹²⁾ 식과 똑같은 형태로 단순화가 된다. 매개변수 중 최대 한계흡착량($W_2^{s\infty}$)은 온도에 거의 무관하고 고체표면의 유효 흡착 표면적과 관계가 있으며, Henry 상수는 무한 희석농도에서 고분자와 고체표면과의 상호작용력을 나타내준다. Henry 상수의 온도 의존성은 Arrhenius 식으로 표시될 수 있으며 이 관계식으로부터 고체표면의 피복율(surface coverage)이 0 일때의 흡착열(q_{st}^0)를 구할 수 있다.

위에서 언급한 PAM-FH의 특성에 대해 또 하나의 장

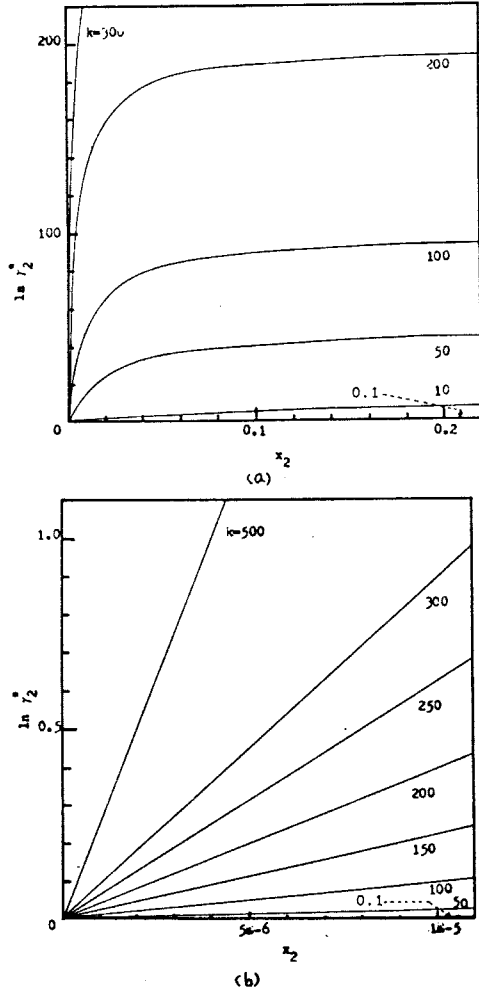


Fig. 1. Activity coefficients of solute in an athermal Polymer solution according to the equation of Flory-Huggins with the infinite dilute standard state: (a) high solute concentration, (b) low solute concentration ($k = \alpha$ or β).

점은 각각의 2 성분계에 대한 α 와 β 값을 결정함으로써 다성분계 용액에서와 마찬가지로 다성분계 흡착 시스템에 대하여 쉽게 확장하여 응용할 수 있다는 점이다. 이들 PAM-FH의 특성이 다음의 VI 항의 결과 및 고찰에서 Langmuir 식과 비교 검토되어질 것이다.

III. 실험

흡착실험은 온도를 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 오차내로 유지할 수 있는 항온조에서 실시하였으며, 흡착반응기로서는 고분자 용액의 증발을 최소화하도록 고안된 둥근 플라스크

를 사용하였다. 플라스크내의 전분 수용액중의 분체는 분산을 돕고 흡착평형이 빨리 이루어지도록 교반을 하였다. 일정시간 교반후 고체입자를 포함한 용액을 흡인여과기에 의하여 흡착상과 벌크 용액상으로 분리하여 흡착량 측정에 사용하였다.

흡착량 측정은 벌크 용액에 대한 흡착전과 흡착후의 농도변화에 따른 점도변화법과 강열감량법¹¹⁾이 시도되어졌다. 점도변화법에 의한 흡착량 측정은 고체표면에 용매가 많이 흡착되는 전분-알루미나와 전분-카올린과 같은 흡착 계에서는 복합 흡착등온선을 측정할 수 없을 뿐더러 점도변화에 대한 오차때문에 실험 데이터의 재현성이 좋지 않아 부적합한 방법으로 평가되어졌다. 따라서 본 실험의 모든 흡착량은 강열감량법에 의하여 측정하였다. 즉, 여과된 분체를 증류수로 1회 세척한 후 110°C 에서 24 hr 건조시킨 다음 강열감량법에 의하여 흡착량을 측정하였다. 이때 강열온도는 DTA 및 TGA로 순수한 전분과 흡착된 전분의 분해온도를 측정하여 고분자가 완전히 기체로 분해되어 무게변화가 없는 온도로서 약 900°C 정도가 적합하였으며 이 온도에서 1시간 강열시킨 후 측정하였다. 벌크 용액상의 평형농도는 전분용액에 대한 농도-점도 표준곡선을 작성하여 측정하였다. 흡착평형 상태는 일정한 교반속도하에서 반응시간에 따른 흡착량을 측정하여 흡착량의 변화가 없는 시간을 근거로 하여 결정하였다. 그 일례가 그림 2에 주어졌는데 이는 일정한 분체량 ($2.10 \text{ gr Al}_2\text{O}_3$, 1.97 gr 카올린)과 전분의 초기농도 (Al_2O_3 계: $1.528 \text{ gr} / 100 \text{ ml}$, 카올린계: $0.51 \text{ gr} / 100 \text{ ml}$)하에서 시간에 따른 흡착량을 보여주고 있다. 카올린-전분계가 알루미나-전분계에 비해

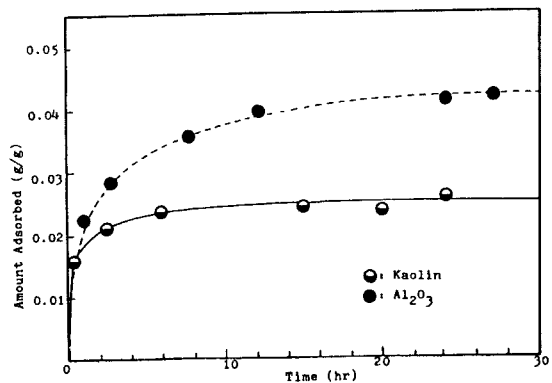


Fig. 2. The amount adsorbed with adsorption time for starch- Al_2O_3 and -kaolin systems at 308 K .

여 비교적 흡착평형에 빨리 도달함을 보여주고 있으나 일반적으로 24 시간 정도이면 모든 실험범위에서 흡착 평형이 이루어짐을 알 수 있었다.

고분자 용액은 가용성전분($M \approx 32,400$)을 증류수에 용해하여 농도별로 제조하였으며 농도는 용액 100 ml 당 전분의 gr 으로 표시하였다. 흡착제로는 카올린 (Junsei 시약급)과 활성 알루미늄 (Hayashi 시약급)를 사용하였으며 유기불과 결성수 등의 휘발성분을 제거 하기 위하여 700 °C 로 1 hr 하소하여 325 mesh 전통한 후 사용하였다. BET 측정결과 알루미늄과 카올린의 비표면적은 $36.86 \text{ m}^2/\text{gr}$ 과 $17.13 \text{ m}^2/\text{gr}$ 이었다.

N. 결과 및 고찰

1. 전분의 흡착

강열감량법에 의하여 298~318 K의 온도범위와 2.0 g/100 ml 이내의 저농도하에서 알루미늄과 카올린에 대한 전분의 흡착량을 측정 한 결과가 그림 3, 4, 5에 주어졌다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 알루미늄에 대한 흡착량이 카올린에 대한 흡착량보다 많으며 흡착등온선은 서로 비슷한 Langmuir타입을 보여주

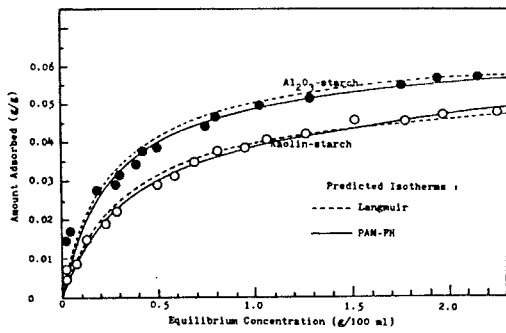


Fig. 3. Adsorption of starch from the aqueous solution at 298 K.

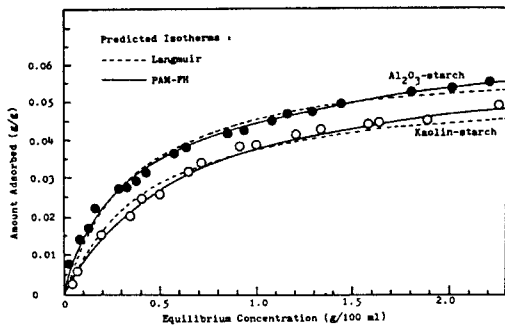


Fig. 4. Adsorption of starch from the aqueous solution at 308 K.

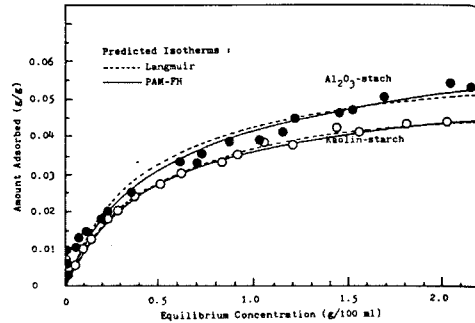


Fig. 5. Adsorption of starch from the aqueous solution at 318 K.

고 있다. 전반적으로 전분의 농도가 0.5 g/100 ml까지는 흡착량이 급격히 증가하는데 이러한 현상은 카올린에서보다 알루미늄에서 현저하였으며 반면에 농도가 2.0 g/100 ml 이상에서는 한계 흡착량에 서서히 접근하고 있다. 또한 온도가 상승함에 따라 흡착량은 물론 저농도 범위에서의 농도에 따른 흡착량 증가정도 즉, Henry 상수도 감소하는 경향을 보여주고 있어 전분이 발열반응의 물리흡착을 하고 있음을 알 수 있다. 그림 2의 흡착평형 도달시간 측정결과로부터 알루미늄은 카올린에 비하여 흡착평형도달이 느림을 알 수 있는데 이는 카올린에서보다 알루미늄 분체내에 많은 기공이 존재하여 고분자들이 이들 기공내로 확산되어 들어가서 흡착되는데 시간을 요하기 때문이며 또한 BET에 의한 비표면적 측정에서 나타난 것처럼 알루미늄이 기공이 많이 존재하기 때문에 카올린보다 비표면적이 크며 따라서 많은 흡착량을 보여주는 실험결과와 일치된다.

2. 흡착 모델의 평가

1) Langmuir 모델

본 실험에서 얻은 전분의 흡착 데이터를 사용하여 일반적으로 잘 알려진 2 성분계 용액에 대한 Langmuir 모델¹²⁾의 매개변수를 결정 한 후 이 식에 의한 흡착등온선의 예측 결과가 그림 3~5에 점선으로 표시되었으며 표 1에 각 매개변수들이 주어져 있다. Langmuir 흡착등온식¹²⁾은 단분자 흡착에 관하여 유도된 식으로서 용매와 고분자의 크기 차에 의한 비이상성을 고려하지 않은 단점이 있으나 적용상 편리하고 실제 실험 결과에 일치하는 경우가 종종 있으므로 고분자 흡착등온선식으로 널리 사용되어져왔다. 그러나 그림 3~5에서 알 수 있는 바와 같이 전반적으로 이상용액을 형성할 수 있을 정도의 아주 낮은 농도에서는 실험 데이터와 좋은 일치를 보여주고 있으나 농도가 증가함에 따라서 실험치와 다른 값을 나타내주고 있는데 이러한

Table 1. Parameters of the Langmuir Model and Isosteric Heats of Adsorption.

Adsorption systems	Temp. (K)	$W_2^{st \infty}$ (g/g)	b_2 (g/g)	b_0 (g/g)	$-q_{st}^0$ (cal/mole)
alumina - starch	298	0.064	24.05		
	308	0.063	17.01	6.605E-3	4890
	318	0.062	14.33		
kaolin - starch	298	0.054	15.94		
	308	0.054	12.45	1.530E-1	2732
	318	0.053	11.95		

현상은 카올린계에서보다 알루미늄계에서 보다 현저하다. 대체로 Langmuir 모델은 본 실험의 흡착계를 정확하게 묘사할 수 없음을 알 수 있다. 표 1에 주어진 바와 같이 알루미늄과 카올린에 대한 전분의 최대한계 흡착량은 각각 0.064 gr/gr 과 0.054 gr/gr 으로서 온도와 무관한 거의 일정한 값을 나타내주고 있어 이론적으로 타당성이 있음을 보여주고 있다. 또한 Henry 상수의 온도 의존성은 Arrhenius 식으로 표시할 수 있으며 그림 6에서와 같이 $\ln b_2$ 를 $1/T$ 에 대하여 노직하였을 때 직선의 절편으로부터 Arrhenius 상수(b_0)를, 그리고 직선의 기울기로부터 피복율이 0인 점에서의 흡착열(q_{st}^0)를 구할 수 있었다(표 1). 알루미늄에 대한 전분의 흡착열은 4890 cal/mole 로서 카올린에 비하여 훨씬 크기 때문에 알루미늄과 전분간의 상호작용력이 카올린과 전분간의 상호작용보다 더 강함을 알 수 있었다.

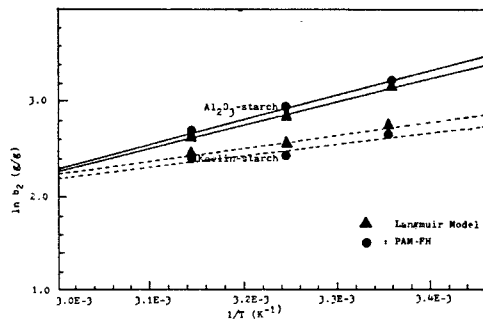


Fig. 6. Effects of temperature on Henry's constants, b_2 .

2) PAM-FH

PAM-FH 모델이 포함하고 있는 4 개의 매개변수들은 식(28)을 이용하여 전분의 흡착 데이터를 비선형 복귀법에 의하여 복귀하였을 때 실험치와 가장 잘 일치되는 결과를 나타낼 수 있는 값으로 취하였다. 이 변수의 계산은 전자계산기를 이용한 BMDP (Bio-

Medical Computer Program) 에 수록된 Gauss-Newton 최적화방법을 기초로 한 알고리즘에 따라 실시되었다. 실제 계산과정에 있어서 식(28)은 변수분리가 되어있지 않아 계산이 매우 복잡하므로 본 연구에서는 일차적인 간략화방법으로 오른쪽 항의 W_2^s 에 Langmuir 흡착등온식을 대입하여 변수분리한 후 매개변수를 결정하였다. 이들 매개변수들은 표 2에 주어진 것과 같으며 이들을 이용한 전분의 흡착등온선의 예측결과가 그림 3~5에 실선으로 표시되었다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 전반적으로 Langmuir 모델보다 실험결과와 좋은 일치를 보여주고 있어 본 연구에서 유도된 모델의 타당성을 입증하여 주고 있다. 표 2에서 알루미늄-전분 흡착계의 경우 최대 한계 흡착량은 약 0.065 g/g이며, 카올린계의 경우 0.053 g/g 으로 Langmuir 와 거의 일치하는 값을 나타내고 있다. 일반적으로 좁은 온도범위에서는 최대 한계흡착량은 온도에 무관하거나 경우에 따라서는 온도가 높을수록 약간 적은 경향을 보이는데 이와는 달리 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 알루미늄인 경우 308 K에서의 최대한계 흡착량이 298 K에서보다 높은 값을 보여주고 있다. 이는 298 K와 318 K에서의 실험 데이터들(그림 3과 5)이 308 K(그림 4)에서보다 실험 데이터간의 일관성이 결여된 데서 기인된 실험 오차로 간주할 수 있기 때문에 PAM-FH 모델에서의 알루미늄에 대한 최대한계 흡착량을 308 K의 값으로 취하였다.

표 2에 주어진 Henry 상수의 값은 일반적으로 Langmuir 식에서 구한 값보다 적지만, 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이 온도 의존성에 대한 직선의 기울기는 Langmuir 에 의한 값보다 카올린계에서는 작고 알루미늄계에서는 크기 때문에 PAM-FH 모델은 Langmuir 모델에 의한 흡착열과는 다른 값을 보여주고 있다. 그러나 PAM-FH 모델이 보다 정확하게 실험데이터를 묘사할 수 있기 때문에 PAM-FH 모델에 의하여 구한 흡착열이 Langmuir 에 의한 값보다 신빙성이 있으며, 그 값은 알루미늄과 카올린에 대한 전분의 흡착계에 대하여 각각 5174 cal/mol 과 2253 cal/mol 임을 알 수 있었다.

흡착상에서 α 는 0 보다 약간 큰 값을 나타내므로 평형농도에서 흡착상의 구조는 전분이 거의 단분자와 같이 하나의 분절만이 고체표면에 흡착된 것으로 생각할 수 있으며 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 활동도계수가 거의 1 이 되어 이상용액을 형성하고 있음을 예측할 수 있다. 벌크 용액상에서 β 는 약 80~180 으로 전분의 분자크기가 물에 비해 훨씬 크며, 따라서 비이상성이 큼을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서는

Table 2. Parameters of the PAM-FH and Isothermic Heats of Adsorption.

Adsorption systems	Temp. (K)	W_2^{st}, ∞ (g/g)	b_2 (g/g)	b_0 (g/g)	α	β	$-q_{st}^0$ (cal/mole)
alumina - starch	298	0.064	23.11	3.785E-3	0.10	151.6	5174
	308	0.065	18.57		0.20	178.8	
	318	0.063	13.32		0.19	170.3	
kaolin - starch	298	0.053	14.39	2.989E-1	0.07	118.7	2253
	308	0.052	10.29		0.02	111.9	
	318	0.052	11.38		0.03	86.0	

전분 수용액의 농도가 물 분율로 환산하여 약 10^{-5} 이하의 저농도이므로 그림 1-b에 나타난 바와 같이 이 농도 범위에서는 벌크 용액이 비이상용액이긴 하지만 비이상성이 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 따라서 II-2절에서 설명한 바와 같이 PAM-FH는 Langmuir와 비슷한 형태의 흡착등온선을 나타내고 또한 Langmuir 식이 대략적으로 본 실험의 흡착제(그림 3~5)를 묘사할 수 있음을 설명할 수 있다. 본 실험의 흡착등온선에 대한 예측결과만으로는 PAM-FH 모델이 간단한 Langmuir 모델보다 월등하다고 판정하기는 곤란하지만, 최소한 왜 Langmuir 모델이 본 실험의 흡착제를 어느정도 묘사할 수 있는지의 여부를 설명할 수 있을 뿐만 아니라 또한 흡착상과 벌크상에서의 특성을 설명할 수 있다는 데 본 모델의 장점이 있다. 일례로서 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 카올린계에서는 본 실험 모델과 Langmuir 모델이 거의 비슷한 결과를 줄 수 있는 반면에 알루미늄계에서는 약간의 차이를 나타내 주는 것은 알루미늄계에서보다 카올린계에서 α 값이 훨씬 0(표 2)에 접근하기 때문에 흡착상이 이상용액에 가까운 특성을 나타내기 때문이다. 앞으로 본 모델의 우수성을 보다 정확하게 입증하기 위하여서는 Langmuir 모델로서는 잘 예측할 수 없는 정확한 흡착데이터에 대한 평가가 요구되어진다. 또한 표 2에서 알 수 있듯이 α 및 β 에 대한 온도 의존성과 흡착제에 따른 변화는 본 실험의 결과만으로는 정확한 설명을 할 수 없는데 이는 완전한 흡착등온식(28)을 사용하지 않고 계산의 편의를 위하여 간략형을 사용한 데서 기인된다고도 볼 수 있다.

이상의 결과로부터 PAM-FH는 Langmuir 흡착등온식에 비해 알루미늄 및 카올린에 대한 전분의 흡착등온선을 보다 정확하게 묘사할 수 있으며, 각 매개변수를 통하여 흡착상과 벌크 용액상의 특성을 예측하는데 매우 유효함을 알 수 있었다. 앞으로 본 연구에서 사용한 전자계산 프로그램을 보완하여 PAM-FH 식(28)을 직접 사용하여 매개변수를 결정할 수 있다면 보다 정확한 결과를 기대할 수 있을 뿐더러 각 매개변수의

온도의존성을 규명할 수 있을 것이다. 또한 다른 고분자 흡착제들에 대하여 PAM-FH와 문헌상 발표된 고분자 흡착 모델들과의 비교 평가에 대한 연구가 매우 바람직하다.

V. 결 론

활성 알루미늄과 카올린에 대한 전분의 평형 흡착량을 측정하는 데 있어서 점도변화법보다 강열감량법이 보다 정확한 방법임을 알 수 있었으며 이 방법에 의하여 298 ~ 318 K의 온도범위와 2.0 g/100 ml 이내의 전분의 농도범위에서 흡착등온선이 측정되었다. 알루미늄에 대한 전분의 흡착량은 카올린에 대한 흡착량보다 많았으며 흡착등온선은 서로 비슷한 Type I의 형태를 보여주었고 농도가 2.0 g/100 ml 이상에서는 최대한계흡착량에 접근함을 알 수 있었다.

본 연구에서 개발된 고분자 흡착 모델(PAM-FH)은 최대한계흡착량, Henry의 상수, 벌크상에서의 용매와 고분자의 분몰 체적비 및 흡착상에서의 용매와 용질의 분몰 면적비를 나타내는 4개의 매개변수를 포함하고 있으며, 본 실험의 데이터를 사용하여 모델을 평가한 결과 종래의 Langmuir 모델보다 정확하게 흡착등온선을 예측할 수 있을 뿐더러 매개변수에 의한 고분자 흡착특성을 묘사할 수 있었다. 피복율이 0일 때의 전분의 흡착열은 알루미늄과 카올린에 대하여 각각 5174 cal/mole과 2253 cal/mole 정도였으며 전분의 최대한계흡착량은 알루미늄과 카올린에 있어서 각각 0.065 g/g과 0.053 g/g이었다.

REFERENCE

1. R. Hogg, "Evaluation of a Macroscopic Model for Polymer Adsorption", ACS Symposium Series, No. 240, American Chemical Society, Washington D. C. (1984).
2. T. W. Healy and V. K. La Mer, "The adsorption-Flocculation Reactions of a Polymer with an Aqueous Colloidal Dispersion", *J. Phys. Chem.*

- 66, 1835 (1962).
3. I. F. Hobden and H. H. Jellinek, "Adsorption of High Polymer from Solution onto Solids. I. Adsorption of Polystyrene on Charcoal", *J. Polym. Sci.*, **11**, 365 (1953).
 4. A. Siberberg, "The Adsorption of Flexible Macromolecules. Part II. The Shape of the Adsorbed Molecule; The Adsorption Isotherm Surface Tension and Pressure", *J. Phys. Chem.*, **66**, 1872, 1884 (1962).
 5. G. J. Fleer and J. M. H. M. Scheutjens, "Statistical Theory of the Adsorption of Interacting Chain Molecules. 2. Train, Loop, and Tail Size Distribution", *J. Phys. Chem.*, **84**, 178 (1980).
 6. S. Suwanayuen and R. P. Danner, "A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory", *AIChE J.*, **26**, 68 (1980).
 7. T. W. Cochran, R. L. Kabel and R. P. Danner, "Vacancy Solution Theory of Adsorption Using Flory-Huggins Activity Coefficient Equations", *AIChE J.*, **31**, 268 (1985).
 8. D. H. Everett, "Thermodynamics of Adsorption from Solution", *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 2478 (1965).
 9. E. H. Lucassen-Reynders, "Adsorption of Surfactant Monolayers at Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces", *Prog. Surf. Membrane Sci.*, **10**, 253 (1976).
 10. J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey (1969).
 11. H. L. Frisch, M. Y. Hellman and J. L. Lundberg, "Adsorption of Polymers: Polystyrene on Carbon", *J. Polym. Sci.*, XXXVIII, 441 (1959).
 12. D. M. Young and A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butter Worths, Washington (1962).