

〈研究論文(學術)〉

등온이원흡착시스템에 있어서 최적 계수 산정

김홍성 · 최해욱

밀양대학교 섬유공학과
(1999년 8월 5일 접수)

Calculation of Optimum Parameters on Dual Adsorption Isotherm System

Hong Sung Kim and Hae Wook Choi

Dept. of Fiber Eng., Miryang National Univ., Miryang, Korea

(Received August 5, 1999)

Abstract—A calculation method of optimum parameters on dual adsorption isotherm system was examined. The optimum parameters were obtained by non-linear regression analysis based upon a limited solute concentration of dual adsorption isotherm. The results were analyzed with adding experimental data of formerly reported treaties. The percentage mean deviation of dual adsorption equation calculated with optimum parameters was less than about 5% of experimental data, which was far less than results obtained with parameters of the adduced treaties.

1. 서 론

고분자 매체 내 단분자 물질의 등온 확산, 투과 또는 흡착 거동의 해석은 섬유 및 고분자의 물리 화학적 연구에 중요한 부분을 차지하고 있으며, 가스분리, 액체분리, 선택투과, 역삼투, 폐수처리, 염색 등 다양한 응용분야에 기초적인 자료를 제공한다. 확산, 투과 또는 흡착 거동은 매체와 확산 물질의 상호작용에 따라 여러 형태로 나타나며, 이는 Nernst, Langmuir, Freundlich 등의 흡착이론으로 설명되고 있다. 그 중에서 매체와 확산되는 용질분자의 구조 그리고 확산성 등에 따라 상호간에 복합적인 형태를 취하는 등온이원흡착(dual adsorption isotherm) 거동을 나타내는 경우

가 있으며, 이는 서로 다른 흡착 메커니즘에 기인하는 현상으로 섬유 또는 분리막 재료로 사용되는 고분자 매체에 대한 저분자 용질의 확산 또는 흡착을 설명하기 위해 널리 적용되고 있다.

고분자 매체에 대한 각종 가스의 확산거동으로 유리상태의 polyethyleneterephthalate에 대한 불활성 가스¹⁾와 CH₄, CO₂, 및 O₂ 등²⁾ 기체의 용해 및 투과 거동이 이와 같은 이원수착기구로 설명되고 있고, polycarbonate/CO₂ 계³⁾, polypeptide/CO₂ 계⁴⁾ 등에 있어서의 확산 및 투과거동을 해석하는데도 적용되고 있다. 그리고 각종 고분자에 대한 약산성 용질의 확산과 흡착거동^{5,6)} 뿐만 아니라, 섬유내 염료의 흡착 시스템에 있어서도 이러한 이원흡착거동이 자주 발견된다. Polyamide계 섬유에

대한 산성염료 등⁶⁻¹⁰⁾의 흡착과 polyacrylonitrile 계 섬유에 있어서 염기성염료 등^{5,11)}의 흡착, 그리고 silk fibroin에 대한 산성염료¹²⁾의 흡착 기구 해석에 있어서도 이원흡착거동이 적용되고 있다. 이와 같은 이원흡착기구를 보다 정확하게 분석하고, 그 거동을 정량적으로 해석하기 위해서는 이원흡착식에 따르는 가장 적절한 흡착 계수의 산정이 중요한 요소가 될 것이다.

본 연구는 현재까지 이원흡착거동으로 보고된 국내의 논문에 있어서 각종 섬유와 그 염착기구에 대하여 등온이원흡착을 이론적으로 가정하고, 이에 따라 그 흡착 거동을 비선형 회귀분석법을 이용하여 최적 흡착 계수를 산정한 후, 이를 원 논문의 실험 결과 및 그 계수와 비교 분석함으로써 보다 적합한 계수 산정 방법을 검토하였다.

2. 이론 및 방법

유리전이온도 이하에서의 섬유고분자의 흡착거동은 한정된 흡착공간과 섬유분자와 용질간의 상호 인력작용에 의해 비선형으로 나타나며, 유리전이온도이상에서는 비결정역의 자유체적의 증가에 따라 선형으로 증가된다. 이러한 거동의 해석은 고용체론(solid solution)의 Nernst 이론과 Langmuir의 수착이론을 합한 이원수착거동으로 설명될 수 있다¹³⁾.

즉, 유리전이온도 이상에서의 섬유 내 용질의 포화 흡착량(C_F)은 용액의 용질농도에 따라 섬유분자의 자유체적에 의한 기여(C_V)와 섬유분자와 용질간의 상호작용인력에 의한 기여(C_I)의 합으로 가정하고, 각각의 항을 선형분배형(linear partition type)인 Nernst 와 한계대수형(limited logarithm type)인 Langmuir의 흡착식의 합으로 나타내면 아래와 같다.

$$C_F = C_V + C_I \\ = K_V C_B + S K_I C_B / (1 + K_I C_B) \quad (1)$$

여기서 C_B 는 용액의 용질농도, K_V 는 고용체의 비례계수, K_I 는 Langmuir 흡착계수, S 는 매체분자의 비평형 체적특성에 관련된 계수이다.

용질농도가 낮은 경우에 있어서 포화흡착량은 매체와 용질분자간의 화학적 상호작용인력에 따른

C_I 항의 기여가 크게 나타나지만, 용액의 용질농도가 높을수록 물리적 흡착공간에 따른 C_V 항의 기여가 커질 것이다. 따라서 등온흡착곡선에 있어서 저농도측은 Langmuir형 대수곡선의 형태를 취하게 되고 고농도측은 고용체의 선형흡착거동으로 나타날 것이다.

이러한 등온이원흡착거동에 있어서, K_V , K_I , S 각 계수에 대한 최적값의 산정은 이들 두 기여 부분의 용질농도에 따른 기여 비율에 따라 달라지며, 결과적으로 이 두 기여부분의 합은 실험치로 측정된 포화흡착량과 같아져야 한다. 매체분자와 용질분자의 종류 그리고 흡착조건 등에 따라 이 두 기여부분의 경계인 임계용질농도가 달라지며, 이에 따른 최적계수값도 달라지게 된다. 그러므로 먼저 등온흡착 실험데이터로부터 임계용질농도를 결정하면, 각 기여 부분에 따른 최적계수값을 구할 수 있을 것이다. 따라서 등온이원흡착에 있어서 최적계수를 상기와 같은 이론적 가정 하에 다음과 같은 절차를 거쳐 비선형 회귀분석법¹⁴⁾을 이용하여 산정하였다.

먼저 식 (2)와 같이 고용체 흡착의 기여 부분의 비례계수인 K_V 의 첫 번째 초기값을 모든 데이터 값에 대하여 최소자승법에 의해 구한다.

$$C_F(i) = K_V C_B(i) + L \quad i = 1 \sim n \quad (2)$$

이어 Langmuir 흡착의 기여부분의 K_I , S 계수에 대한 초기값을 이원흡착식 (1)을 식(3)과 같이 변형하여 그 기울기와 절편으로부터 구하여, 이를 비선형 회귀분석에 의해 최적계수를 계산한다.

$$C_F(i) - K_V C_B(i) = \frac{1}{K_I} \frac{K_V C_B(i) - C_F(i)}{C_B(i)} + S \quad (3)$$

다음, 등온흡착곡선에 있어서 고용체에 의한 거동이 지배적으로 나타나는 임계용질농도 이상에서의 K_V 를 정하기 위하여, 고농도측으로부터 데이터를 차례로 취하여 상기와 같은 방법으로 각 계수의 다음번째의 초기값들을 구하고, 매회 같은 방법으로 구해진 계수들을 이용하여 식(1)에 의해 계산된 $C_F(i)$ 값과 실험치 $C_F(i)$ 를 비교하여 최소평균편차 (mean deviation: MD)를 갖는 데이터의 용질농도 구간을 찾는다. 이 농도 구간사이에서의

최소편차를 보이는 K_v , 즉 $\partial MD / \partial K_v = 0$ 을 만족하는 최적 K_v 를 계산하고, 이에 따라 나머지 계수들에 대해서도 그 최적계수값을 정한다.

시험방법은 국내외의 등온이원흡착에 관련된 논문에서 보고된 실험데이터(Table 1)를 인용하여 상기와 같은 이론과 방법에 의해 이원흡착식의 최적계수를 산정하고, 이를 인용논문의 결과와 비교 분석하였다. 회귀분석 등 다중반복계산을 위하여 계산은 컴퓨터를 이용하여 전산화(programming) 하여 구하였다. Table 1 은 본 연구에서 인용된 각종 시료에 대한 표기법, 섬유고분자와 염료의 종류, 흡착법, 그리고 인용된 논문에 대하여 요약한 것이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 silk fibroin 섬유(a) 와 필름(b)에 대하여 각각 2종류의 산성염료를 사용하여 얻은 등온흡착곡선¹²⁾을 나타낸 것이다. 각 곡선에서 부호점은 실측치를 나타내며, 이들을 지나는 굵은 선은 실측치로부터 계산하여 구한 최적계수를 이용하여 이원흡착식을 그린 곡선이며, 아래 가는 선은 굵은 선의 이원흡착식에서 Nernst 흡착부분과 Langmuir 흡착부분을 각각 분리하여 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 이론식에 의한 곡선이 모든 실측치와 매우 잘 일치됨을 보이고 있으며, 이는

silk fibroin의 산성염료에 대한 흡착거동이 시료의 형태 혹은 염료의 종류와 관계없이 이원흡착기구를 따르고, 이에 따라 산정된 계수값이 적절하다는 것을 나타낸다.

Fig. 2는 이원흡착의 이론적 가정과 비선형 회귀분석에 의해 구한 최적계수값이 흡착량의 실측치와 최소평균편차(MD)를 갖는지 확인하기 위하여 silk fibroin fiber의 산성염료에 의한 흡착(Fig. 1 (a) FFO360)에서 3 계수중 각각 2쌍의 계수 ((a) $MD-K_v-K_1$, (b) $MD-K_v-S$, 와 (c) $MD-K_1-S$)에 대한 3차원(3D) 그래프를 그린 것이다. 구해진 최적계수값이 각 3D 그래프의 최저점을 이루고 있으므로 계수산정법이 정확함을 나타내고 있다. 또한 계수 S의 변화에 따른 MD의 차가 다른 계수 K_v 와 K_1 의 변화에 비하여 훨씬 크게 나타났다. 이는 이원흡착식이 계수 S에 대해 민감하게 변화한다는 것을 의미하며, 바꾸어 말하면 일정한 평형흡착량에 대하여 계수 S는 안정된 값을 가진다는 것을 나타낸다.

Fig. 3은 nylon 6 필름의 산성염료에 대한 등온흡착거동(a), nylon 6 섬유의 산성염료에 대한 등온흡착거동(b), nylon 66 섬유의 산성염료에 대한 등온흡착거동(c), 그리고 폴리아크릴로니트릴 공중합체 필름의 염기성 염료에 대한 등온흡착거동(d)을 나타낸 것이다. Polyamide계((a)~(c)) 와 아

Table 1. Sample notations and their dyeing conditions

Samples			Dyes	Dyeing Conditions		References
Notations	Polymers	Shape		pH	Temp.	
FFO360	silk fibroin	fiber	C.I. Acid Orange 7	3.2	60°C	Ref. 12
FFR360			C.I. Acid Red 88			
FMO360		film	C.I. Acid Orange 7			
FMR360			C.I. Acid Red 88			
NMO250	nylon 6	film	C.I. Acid Orange 7	2.2	50°C	Ref. 10
NMY250			C.I. Food Yellow 3			
NFO790		fiber	C.I. Acid Orange 7	7.0	90°C	Ref. 9
NFB790			C.I. Acid Blue 25			
NFA790	nylon 66		Metal complex Acid Dye			Ref. 8
AMB399	polyacrylonitrile copolymer	film	C.I. Basic Blue 22	3.4	99.2°C	Ref. 11
AMR399			C.I. Basic Red 14			

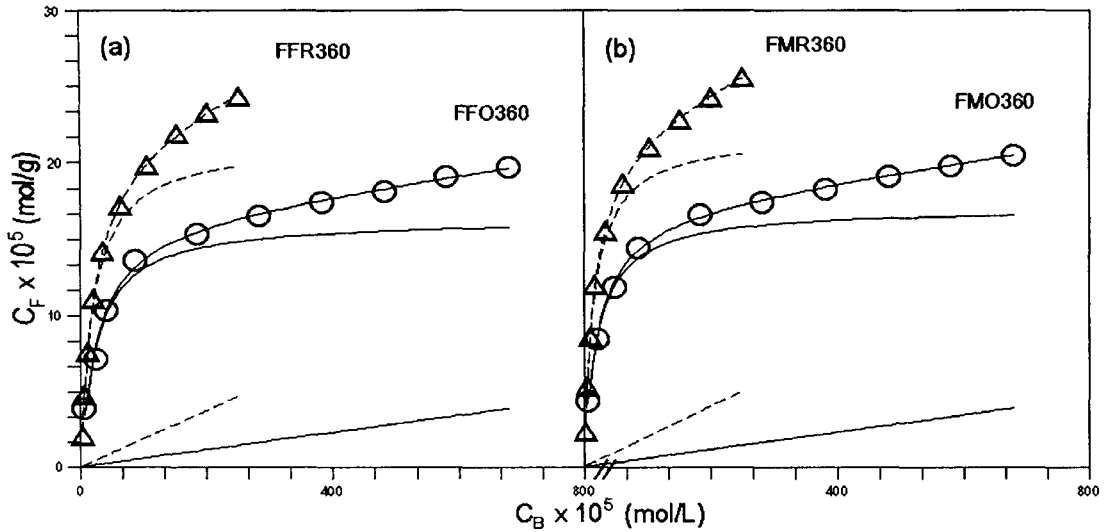


Fig. 1 Dual sorption isotherms on (a) fiber and (b) film of silk fibroins. The symbol points are values measured, the bold lines are dual adsorption curves calculated with parameters, and the under narrow lines are Nernst and Langmuir portion divided from the dual adsorption isotherm.

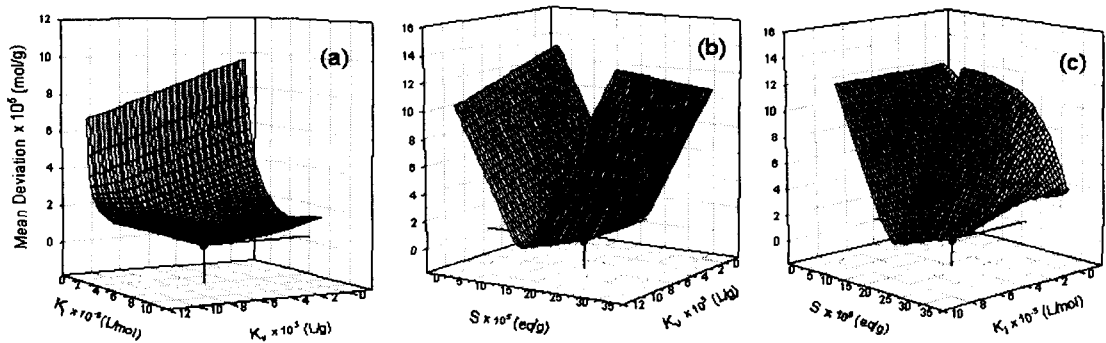


Fig. 2 Three dimensional graphs of C_F mean deviation varied with two of parameters. The lowest marks indicate the least mean deviation points.

크릴계(d) 섬유고분자 모두에 있어서 최적계수 산정에 의한 이원흡착식이 실험치와 잘 일치되고 있다. 각각 적용된 흡착조건에서 polyamide계는 이원흡착거동이 잘 균배되어 있는 것으로 나타났으나, 아크릴계의 경우는 거의 Langmuir 흡착에 가까운 이원흡착거동을 보였다.

흡착실험데이터를 인용한 논문에 보고된 이원흡착계수와 이 계수값들을 사용하여 구한 평형흡착량과 실측치와의 평균편차, 그리고 본 연구의 최적계수산정에 의한 계수값과 그 평균편차를

Table 2에서 비교하였다. 최적계수의 산정에 의해 계산된 흡착량의 평균편차백분율(percentage mean deviation: PMD)은 실험자료의 정확성에 따라 다소 차이는 있었으나 대부분의 시료에 있어서 5% 이내에 들어갔으며, 인용된 논문(Table 1)에서 주어진 계수에 의해 구한 흡착량의 평균편차에 비하여 크기는 약 1/100까지 그 평균편차를 감소시킬 수 있었다.

한편, 계수 K_v 와 K_L 는 시료와 용질의 종류, 흡착조건에 따라 많은 차이를 보였으나, 계수 S 는

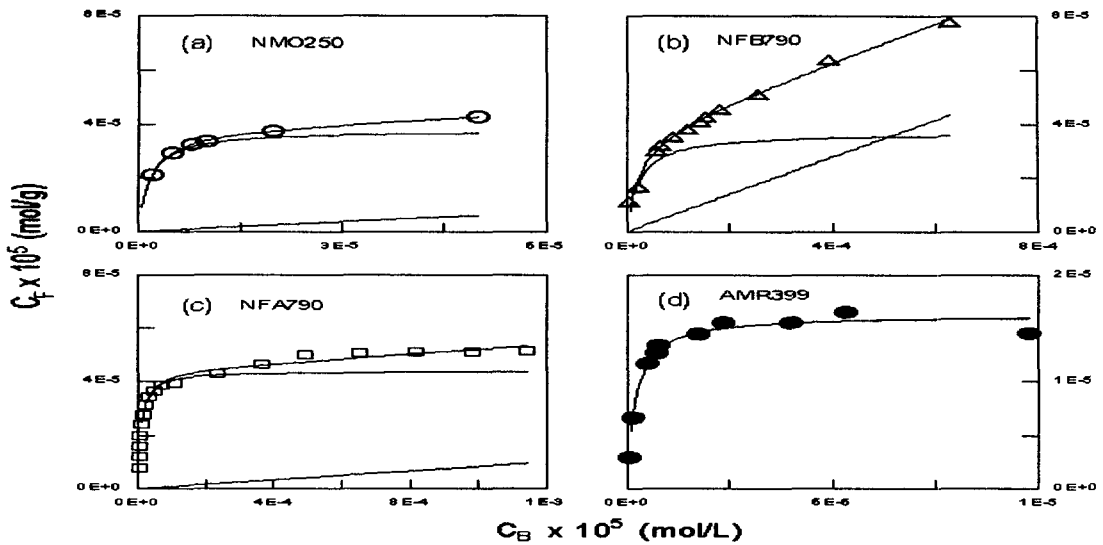


Fig. 3 Dual adsorption isotherms on adsorbing with ; (a) acid dye on Nylon 6 film, (b) acid dye on Nylon 6 fiber, (c) acid dye on Nylon 66 fiber, and (d) Basic dye on acrylic film.

Table 2. The original and calculated parameters for the samples

Samples	Original Parameters				Ionic group content ^{*2} × 10 ⁵ (eq/g)	Calculated Parameters					
	K _v × 10 ³ (L/g)	K _i (L/mol)	S × 10 ⁵ (eq/g)	MD ^{*1} × 10 ⁵		K _v × 10 ³ (L/g)	K _i (L/mol)	S × 10 ⁵ (eq/g)	MD ^{*1} × 10 ⁵	PMD ^{*3} (%)	Reduction ratio ^{*4} (%)
FFO360	7.07	4976.0	15.31	0.2775	19.1	5.71	3964.5	16.31	0.2421	3.14	87.2
FFR360	17.9	4657.6	21.63	0.2263		18.7	4934.6	21.35	0.2002	4.83	88.5
FMO360	6.84	6097.3	16.17	0.2964		5.77	4802.7	17.04	0.2135	2.79	72.0
FMR360	17.3	5805.9	22.40	0.2552		20.1	6319.7	21.84	0.1663	4.47	65.2
NMO250	160.	640000	3.72	0.0388	4.02	119.92	621665	3.78	0.0055	0.17	14.2
NMY250	24.	1100000	3.61	1.58		31.94	2874963	1.71	0.0311	1.87	2.0
NFO790	10100	10000	5.58	215.5	4.88	0.0122	6062.7	6.92	0.0954	2.81	0.044
NFB790	56000	25000	4.4	986.0		69.15	42569.3	3.69	0.0895	4.49	0.009
AMB399	2478.7	290000	2.8	2.95	3.51	0.749	795341	1.31	0.0691	12.54	2.34
AMR399	16505.9	2500000	2.8	5.71		0.647	4282052	1.62	0.0371	2.91	0.649

*1 mean deviation of C_f, *2 number of ionic groups determined from titration of polymer in solution
 *3 percentage of mean deviation,
 *4 ratio of mean deviation by calculated parameters to one by original parameters.

매체분자의 종류나 용질인 염료의 종류, 흡착조건 등이 서로 다름에도 불구하고 매체고분자용액을 적정하여 구한 이온수와 근사한 수치를 보임으

로써, 계수 S는 매체분자의 흡착에 관여하는 이온 좌석수에 의존한다는 것을 나타내었다.

4. 결 론

등온이원흡착시스템에 있어서 흡착계수의 산정을 이원흡착과정의 이론적 가정과 임계용질농도를 기준으로 한 비선형 회귀분석으로 계산한 결과, 실험치와 대략 5%이내의 평형흡착량의 평균편차 백분율을 가지는 보다 실험치에 근접하는 이원흡착식을 이루는 최적계수를 구할 수 있었으며, 이 방법으로의 산정은 매체고분자의 종류와 형태, 용질인 염료의 종류와 그 흡착조건에 관계없이 이원흡착거동을 보이는 모든 흡착과정에서 적용될 수 있었다. 또한 각 시료의 이온화 관능기의 함량과 비교해 볼 때, 계수 S는 용질의 종류와 흡착조건에 관계없이 매체분자의 이온화될 수 있는 관능기의 수에 의존하였고 안정된 값을 가졌다.

감사의 글

본 연구는 밀양대학교 소재연구과제 연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

1. A. S. Michaels, W. R. Vieth, and J. A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, **34**, 13 (1963).
2. W. R. Vieth and J. A. Eilenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 945 (1972).
3. W. J. Koros, D. R. Paul, and A. Rocha, *J. Polym. Sci.*, **14**, 687 (1976).
4. T. Kinoshita, E. Kawanishi, and A. Takizawa, *Sen-i Gakkaishi*, **39**, T467 (1983).
5. D. Glenz and W. Beckmann, *Melliand Textilber*, **38**, 296 (1957).
6. T. Iijima, E. Miyota, and J. Komiyama, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 271 (1980).
7. H. Zollinger and G. Back, *Melliand Textilber*, **42**, 73 (1961).
8. G. Back and H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 2242 (1958).
9. M. Karasawa, M. Sekido, and T. Iijima, *Sen-i Gakkaishi*, **21**, 327 (1965).
10. T. Tak, J. Komiyama, and T. Iijima, *Sen-i Gakkaishi*, **35**, T486 (1979).
11. R. T. Harwood, R. Mcgregor, and R. H. Peters, *J. Soc. Dyers Colour*, **88**, 216 (1972).
12. H. W. Choi, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **6**, 250 (1994).
13. L. Peters, "The Theory of Coloration of Textiles"(C. L. Bird and W. S. Boston, Ed.), Dyers Company Publications Trust, P.228 (1975).
14. 石川斤欠造, "消費科學のためのデータ處理法", 日本纖維製品消費科學會, P.96 (1980).