

티타네이트 커플링제로 처리한 카올리나이트의 IGC에 의한 산-염기 특성측정

양영철¹⁾ · 정수복²⁾ · 김병규²⁾ · 채영배²⁾ · 윤평관³⁾

1. 서 론

카올리나이트(kaolinite)는 천연 규산알루미늄 광물로서 원료 그대로 또는 정제해서 요업원료, 고무, 합성수지, 안료(도료, 인쇄잉크), 농약, 제지, 화장품, 의약품등 여러 방면에 걸쳐서 용도가 넓다. 그러나 카올리나이트의 단순한 기능보다는 분산성, 전기적 특성, 내수성, 보강성등을 향상시키기 위해서 표면 개질제로 처리한 제품이 필요하다.

충전제에 사용되는 이상적인 개질제는 충전제 뿐만 아니라 매트릭스(matrix)에 화학적으로 결합해야만 한다. 이런 이유 때문에 실란(silane)이나 티타네이트 커플링제(titanate coupling agent)가 사용되고 있다. 지난번 실험에 카올리나이트의 표면 개질제로 티타네이트 커플링제를 사용해서 그 표면특성을 조사한 바 있다. 작년 학회에 발표한 바 있는 집축각과 분산 표면자유에너지의 특성에 이어 이번에는 흡착 엔탈피(ΔH_A^0), 특별흡착 자유에너지(ΔG_A^{SP}), 특별흡착 엔탈피(ΔH_A^{SP}), 전자받개계수(K_A), 전자주개계수(K_D), 산-염기 표면특성(S_C)을 구해서 카올리나이트의 표면개질 전후에 열역학적인 표면 특성들이 어떻게 다른가를 조사하고자 한다.

2. 실험재료 및 실험방법

본 연구에 사용한 천연산 카올리나이트는 인도네시아산으로서 품질이 높기 때문에 특별한 선별 없이 그대로 사용하였다. 티타네이트 커플링제는 미국 Kenrich Petrochemical사의 제품으로 KR TTS, KR 38S이다. 용매로는 KR TTS에 대해서는 헥산(hexane)을 사용하고, KR 38S에 대해서는 메틸에틸 케톤(2-butanone, $C_2H_5COCH_3$)을 사용했다.

카올리나이트에 티타네이트 커플링제를 흡착시키는 실험은 다음과 같이 시행했다. 100ml삼각 플라스크에 시료 20g, 용매 100ml, 티타네이트 커플링제 2g을 넣고 1시간 동안 막대자석으로 교반한 후 원심분리기로 고체와 액체를 분리하였다. 티타네이트 커플링제가 흡착된 고체 시료만을 취하여 용매를 제거하기 위해 105°C에서 6시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료를 디스크로 만든 후 다시 분쇄하여 체질을 통해 일정크기의 산물만으로 칼럼을 제작하였다. 이렇게 제작한 칼럼으로 IGC 실험을 실시하였다.

IGC실험에서 무극성 탐색질은 n-알칸류인 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난 및 데칸을 사용하였고 극성 탐색질로는 아세톤, 사염화탄소, 클로로포름, 벤젠, THF로서 모두 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 표면처리하지 않은 카올리나이트에서 절대온도 역수에 대한 $-R \ln V_N$ 의 값을 보여주고 있다. 그림에서 직선들의 기울기를 다음 식(1)에 의해 구하면 $-\Delta H_A^0$ 의 값을 구할 수 있다.

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

식 (1)에서 R은 기체상수, T는 절대온도, V_N 은 보유부피(retention volume)이며 다음 식 (2)와 같다.

$$V_N = (t_R - t_0) j \left[\frac{FT_c}{T_f} \right] \quad (2)$$

식 (2)에서 t_R 은 탐색질의 보유시간, t_0 는 메탄의 보유시간, j 는 기체압축 보정계수, F 는 운반 기체의 유속, T_c 는 칼럼의 온도(K) 그리고 T_f 는 유량계의 온도(K)이다.

Table 1은 $-\Delta H_A^O$ 의 실험값과 알칸류의 액화열을 보여주고 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 알칸류의 탄소 원자수가 증가함에 따라 $-\Delta H_A^O$ 의 값이 증가한다. KR TTS로 처리한 카올리나이트의 경우 $-\Delta H_A^O$ 는 알칸류의 액화열에 근접하고 있다. $-\Delta H_A^O$ 의 값이 액화열의 값까지 낮아진다는 것은 카올리나이트의 표면에 높은 에너지를 가진 부분이 없다는 것을 의미하며, 또한 그 표면에 알칸류의 흡착은 매우 약하다는 것을 의미한다. 즉 알칸류와 KR TTS사슬 사이의 상호작용은 알칸류 분자들 사이에서 일어나는 상호 작용과 비슷하다는 것을 의미한다. Table 1에서 보면 표면처리하지 않은 카올리나이트가 KR TTS로 처리한 카올리나이트보다 $-\Delta H_A^O$ 의 값이 높게 나타나고 있다. 이것은 처리하지 않은 카올리나이트는 높은 에너지 표면이 존재하며 이 카올리나이트 표면에 대한 알칸류의 흡착은 KR TTS로 처리한 카올리나이트의 경우보다 좀 더 강하다는 것을 말해주고 있다.

표면 자유에너지는 분산 표면자유에너지와 특별흡착 자유에너지로 이루어지는데 분산 표면자유에너지는 작년 추계학회에서 살펴 보았다. 특별흡착 자유에너지는 쌍극자 모멘트, 수소결합, π 결합, 약한 공유결합등을 포함하고 있다. 이 모든 것들을 포함한 특별흡착 자유에너지를 ΔG_A^{SP} 라 하고 이 값도 또한 IGC를 이용하여 구할 수 있다.

Fig. 2는 표면처리하지 않은 카올리나이트의 특별흡착 자유에너지, ΔG_A^{SP} 를 구하기 위해 IGC의 칼럼온도가 160°C일 때의 측정결과를 다음 식(3)으로 계산하여 각 탐색질의 특성값 $(h \nu_L)^{1/2} \cdot \alpha_{0,L}$ 과 $RT \ln V_N$ 값의 관계를 도기한 것이다.

$$\begin{aligned} [-\Delta G_A] &= [-\Delta G_A^D] + [-\Delta G_A^{SP}] = [RT \ln V_N + C] \\ &= [K \cdot (h \nu_S)^{1/2} \cdot \alpha_{0,S} (h \nu_L)^{1/2} \cdot \alpha_{0,L}] + [-\Delta G_A^{SP}] \end{aligned} \quad (3)$$

식 (3)에서, K 는 상수, h 는 플랑크(Plank's)상수, ν 는 전자의 진동수, α_0 는 분자변형 분극성, S 는 고체, L 은 액체를 나타낸다. 비극성 탐색질인 n -알칸류가 고체 표면에 흡착할 때는 분산 표면자유에너지만이 작용한다. 즉 식 (3)에서 $[-\Delta G_A^{SP}] = 0$ 이다. $[-\Delta G_A^{SP}]$ 를 구하고자할 때는 극성 탐색질의 $RT \ln V_N$ 값과 그 $RT \ln V_N$ 값에서 가로축에 수선을 내려 n -알칸류가 이루는 직선과의 교점의 값과 차이를 구하면 된다. 즉 그림에서 점선으로 표시된 값이 ΔG_A^{SP} 의 값이다.

위와 같은 방법으로 각각의 시료에 대해 주어진 온도에서 구한 값들을 정리한 것이 Table 2(지면 상 생략)이다. 우선 160°C의 경우를 보면 벤젠, 클로로포름, 사염화탄소에서는 처리하지 않은 카올리나이트, KR 38S 로 처리한 카올리나이트, KR TTS로 처리한 카올리나이트의 순으로 값이 작아진다. 즉 산성인 탐색질과의 특별흡착 자유에너지가 작아진다는 의미이다. 그러나 염기성인 THF와 아세톤의 경우는 좀 다른데, KR 38S로 처리한 카올리나이트에 대한 값이 처리하지 않은 카올리나이트의 값보다 크다. 따라서 KR 38S로 처리한 카올리나이트의 표면이 약간 산성쪽으로 변한 것을 예상해 볼 수 있다. 또한 각 시료에 대해서 온도가 올라가면 $-\Delta G_A^{SP}$ 의 값은 전반적으로 작아진다.

Fig. 3은 앞에서 구한 $-\Delta G_A^{SP}$ 값을 그때의 절대온도로 나눈 값과 절대온도 역수와의 관계를 나타

내는 그림이다. 이 그림에서 다음 식 (4)를 이용하여 직선의 기울기를 구하면 $-\Delta H_A^{SP}$ 를 구할 수 있다.

$$\Delta H^{SP} = \frac{\partial (G^{SP}/T)}{\partial (1/T)} \quad (4)$$

이와 같이 해서 구한 $-\Delta H_A^{SP}$ 값을 정리한 것이 Table 3이다. 또한 이 값들은 K_A 와 K_D 를 구하는데 사용된다.

Table 4(지면상 생략)는 Gutman의 전자 주개수(DN), 전자 받개수(AN)²⁶⁾와 Riddle-Fowkes의 전자 받개수(AN*)²⁴⁾를 나타내고 있다. 본 논문에서는 kcal/mol 단위인 AN*을 사용한다. 본 실험에서 K_A 와 K_D 를 구하는 직선에서 벤젠과 사염화탄소는 편차가 발생했다. 정확한 원인은 알 수 없으나 표면 개질한 실리카의 경우 벤젠의 $-\Delta G_A^{SP}$ 의 값이 음수인 경우도 있다. 또한 사염화탄소의 $-\Delta G_A^{SP}$ 의 값이 음수로 나타나는 경우도 있다. 그러나 뚜렷한 원인은 밝혀지지 않고 있다. 따라서 편차가 나타나는 벤젠과 사염화탄소의 경우를 제외하고 산성과 염기성이 분명한 클로로포름과 THF 및 아세톤의 값을 이용해서 K_A 와 K_D 를 구하고자 하였다. 여기서 이용하는 식은 다음 식 (5)와 같다.

$$-\frac{\Delta H_A^{SP}}{AN^*} = K_A \frac{DN}{AN^*} + K_D \quad (5)$$

즉 $-\frac{\Delta H_A^{SP}}{AN^*}$ 와 $\frac{DN}{AN^*}$ 은 직선의 관계이다. Fig. 4는 Table 3과 4를 이용해서 나타낸 그림이다. 식 (5)에서 알 수 있는 바와 같이 Fig. 4에서 직선의 기울기를 구하면 그것이 K_A 값이고 Y축 절편값을 구하면 K_D 의 값이 된다. 이와 같은 방법으로 구하여 정리한 것이 Table 5이다. 카올리나이트의 경우 산과 알칼리에 강하다는 사실은 이미 알려져 있다. Table 5는 그 근거를 제시해 주고 있다. 3가지 시료를 고찰해 보면 표면특성은 모두 양쪽성이다. 다시 말해서 전자주개 기능뿐 아니라 전자받개의 기능도 가지고 있다. 즉 산과 알칼리에 강하다는 것을 의미하는 것이다.

Probe	$-\Delta H_A^0$ (kJ · mol ⁻¹)			$-\Delta H_L$ (kJ · mol ⁻¹) (Heat of liquefaction at 25°C)	
	Kaolinite	KR TTS- Kaolinite	KR 38S- Kaolinite	CRC	API (at 25°C)
C ₆ H ₁₄	39.2	32.5	37.2	31.9	31.7
C ₇ H ₁₆	51.0	38.2	48.5	35.2	36.6
C ₈ H ₁₈	62.2	44.5	55.5	38.6	41.5
C ₉ H ₂₀	74.0	49.9	66.8	43.8	46.5

Table 1. The standard enthalpies of adsorption of n-alkanes on the untreated and treated kaolinites

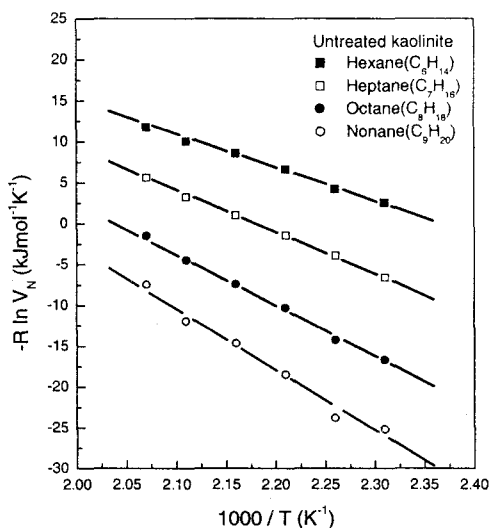


Fig. 1. Variation of $[-R \ln V_N]$ with the inverse of temperature for n-alkanes on the untreated kaolinite.

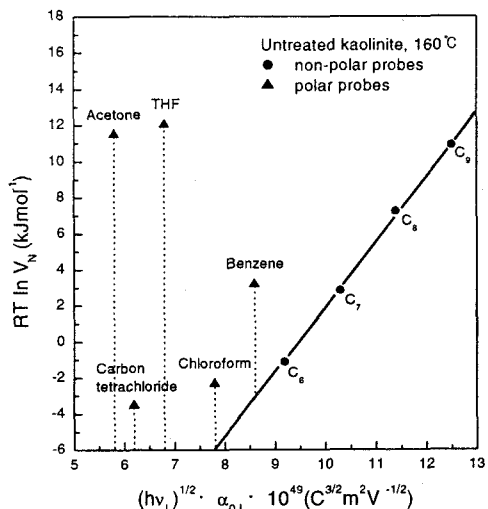


Fig. 2. Variation of $[RT \ln V_N]$ for all probes as a function of $[(h \nu_L)^{1/2} \cdot \alpha_{0,L}]$ on the untreated kaolinite.

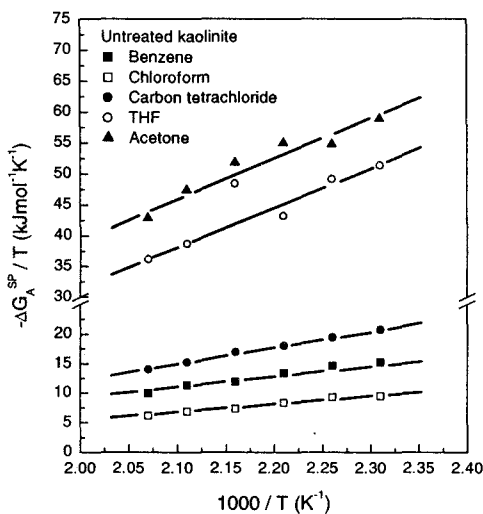


Fig. 3. Variation of $[-\Delta G_A^{SP}/T]$ with the inverse of temperature for polar probes on the untreated kaolinite.

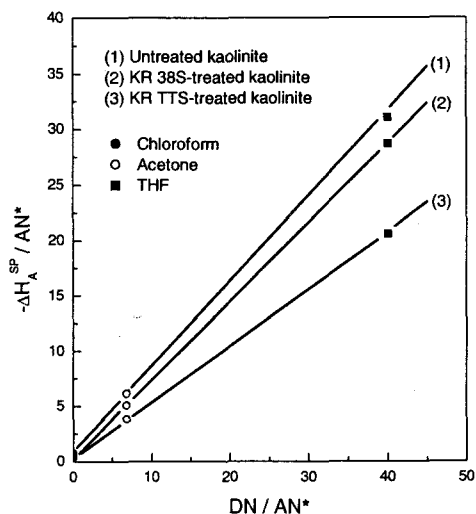


Fig. 4. Variation of $[-\Delta H_A^{SP}/AN^*]$ vs. $[DN/AN^*]$ of the polar probes on the untreated and treated kaolinites.

Probe	$-\Delta H_A^{SP} \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$		
	Untreated Kaolinite	KR TTS- Kaolinite	KR 38S- Kaolinite
Benzene	19.0	7.4	11.0
Chloroform	16.5	8.3	8.3
Carbon tetrachloride	27.5	17.0	22.2
THF	65.0	43.0	60.0
Acetone	64.4	40.3	53.6

Table 3. The specific components of the enthalpy of adsorption, $-\Delta H_A^{SP}$, of polar probes on the untreated and treated kaolinites

Sample	K_A	K_D	$S_C = K_D / K_A$
Untreated Kaolinite	0.76	0.73	0.961
KR TTS- Kaolinite	0.50	0.37	0.74
KR 38S- Kaolinite	0.71	0.37	0.521

Table 5. Acid-base characteristics of the untreated and treated kaolinite surfaces.

주요어 : 카올리나이트, IGC, 티타네이트 커플링제, 흡착엔탈피, 산도, 염기도.

- 1) 전북대학교 자원공학과 박사과정
- 2) 한국자원연구소 자원활용연구부
- 3) 전북대학교 자원공학과 교수