

## 도파민 수식 폴리아스팔트산 고흡수성 하이드로젤의 팽윤 거동과 납(Pb) 이온 흡착 물성

서지호 · 이재상 · 김지흥<sup>†</sup>

성균관대학교 화학공학과

(2015년 6월 3일 접수, 2015년 6월 25일 수정, 2015년 6월 25일 채택)

## Swelling Characteristics and Pb(II) Ion Adsorption Properties of Superabsorbent Gel Based on Dopamine-conjugated Poly(aspartic acid)

Ji-Ho Seo, Jae Sang Lee, and Ji-Heung Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun, Suwon, Kyonggi 440-746, Korea

(Received June 3, 2015; Revised June 25, 2015; Accepted June 25, 2015)

**초록:** 최근 해수 산업폐수 등의 수계로부터 중금속 이온의 제거 및 회수를 위한 기술로서 고분자 하이브리드 젤을 이용한 흡착법이 매우 효과적인 방법의 하나로 대두되었다. 본 연구에서는 카테콜(catechol) 그룹을 포함하는 도파민(dopamine)으로 수식된 폴리아스팔트산, PASP-DOP, 고흡수성 하이드로젤을 제조하고, 그 팽윤 거동과 금속이온 특히 납이온, Pb(II), 에 대한 흡착 물성을 수식이 안된 PASP 젤과 비교적으로 조사하였다. 카테콜 그룹은 여러 다른 중금속 이온에 대해 강한 배위 결합능을 나타내는 것으로 알려져 있다. PASP-DOP 젤은 40~70 g/g의 수팽윤비를 갖고, Pb(II) 금속이온에 대해 매우 높은 흡착능을 나타내었다. 흡착 거동에 미치는 접촉시간, 서로 다른 pH, 온도, 및 농도의 영향을 조사하였다. SEM과 FTIR을 통해 젤의 다공성 모폴로지 및 금속이온과 고분자 구조간의 상호 interaction을 고찰하였으며, 또한 농도에 따른 흡착량 데이터로부터 흡착 isotherm을 이론식에 적용하여 분석하였다. 본 연구결과로부터 PASP와 PASP-DOP 가교젤이 폐수 중의 납이온 제거에 효과적인 흡착제로 응용 가능할 것으로 사료된다.

**Abstract:** Adsorption using polymeric hybrid gels is regarded as one of the most effective methods to remove heavy metal-ions from aqueous solution. In this work, superabsorbent gel based on dopamine (containing catechol group) conjugated polyaspartate (PASP-DOP) was prepared, and the swelling behavior of PASP-DOP gel and the metal-ion adsorption, specifically for Pb(II), properties of PASP-DOP gel were investigated as compared with unmodified PASP gel. The catechol functional groups are known to exhibit a strong non-covalent binding to various heavy metal ions. PASP-DOP gel possessed swelling degrees in the range of 40~70 g/g in water, and exhibited very high adsorption capacity for lead ion. The effects of contact time, pH, temperature, and metal-ion concentration on the adsorption were investigated. The gel morphology and interaction between polymer and metal-ion were characterized by using SEM and FTIR spectroscopy, and also the related adsorption isotherm was analyzed by using theoretical models. The results indicate that PASP and PASP-DOP can be used as an effective adsorbent for the treatment of waste water contaminated with Pb(II) ions.

**Keywords:** poly(aspartic acid), superabsorbent gel, catechol, swelling behavior, metal-ion adsorption.

## 서 론

최근 희소 금속의 산업적 가치가 높아지고, 중금속이온으로 인한 환경오염 문제가 대두되면서 산업 폐수, 해수 등의 수자원에서의 금속이온 제거 및 회수를 위한 흡착제 개발을

위한 다양한 연구가 이루어 지고 있다.<sup>1</sup> 공장이나 산업단지에서 배출되는 폐수에는 다양한 금속이온이 함유되어 있고, 중금속과 같은 독성물질은 현대인의 건강을 위협하는 큰 요소로 알려져 있다.

현재 오염된 폐수로부터 중금속 이온을 제거 회수하는 방법으로는 응고법, 침전법, 필터법, 이온교환 등의 방법이 알려져 있다. 그러나 용매나 산을 이용하는 방법은 처리비용이나 과정이 복잡하고 친환경적이지 않은 요소가 존재하기 때문에 공정 비용이 저렴하고 효율이 높으며 대량을 처리할 수

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimjh@skku.edu

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

있는 흡착법이 주요 연구 분야로 주목받고 있다.<sup>23</sup> 흡착제의 연구는 끊임없이 계속되고 있으며 다양한 새로운 흡착제가 보고되고 있다. 최근 기능성 고분자 하이드로젤을 이용한 중금속이온의 흡착 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데 3차원 친수성 네트워크인 하이드로젤은 높은 흡수율과 보수력, 저분자 물질의 높은 투과력을 갖고 있어 수중 오염 물질을 제거하는데 여러 가지 장점을 제공한다.<sup>4</sup>

아마이드, 아민, 카르복시산, 암모늄 그룹을 함유하고 있는 하이드로젤은 이들 작용기와 중금속 이온간의 결합을 통해 우수한 흡착제로서 기능하게 되는데 흡착 효율은 주요하게 그 분자구조와 금속이온간의 친화력(chemical affinity)에 의존하며 광범위한 천연 및 합성고분자와 그 하이브리드 젤의 흡착 성능에 관한 연구 보고가 이루어지고 있다.<sup>5-9</sup> 하이드로젤의 다른 중요한 물성은 그 확산 공정의 조절이 가능하고 한편 고분자 네트워크에 다양한 작용기를 수식하여 하이드로젤의 특성을 변화시킬 수 있는데, 특히 도입되는 작용기의 종류에 따라 온도, pH, 이온강도, 빛, 전기장 또는 자기장 등과 같은 외부의 환경적 자극에 따라 감응하여 상당한 팽윤 정도의 변화를 나타내는 소위 'smart' 하이드로젤의 제조도 가능하다.<sup>4,10</sup> 여기에 부가적으로 운전이 쉽고, 재생가능하며, 효율이 높아 폐수 처리에 응용하기 위한 가능성이 높다고 할 수 있다. 지금까지 하이드로젤 흡착제를 이용한 Cd, Pb, Cu, Mn, Zn, 및 Hg를 포함하는 다양한 종류의 중금속 이온의 제거를 다룬 많은 연구가 보고되었다.<sup>11-15</sup>

납(Pb)은 여러 다른 중금속 가운데 가장 독성이 큰 물질중의 하나로 여러 경로를 통해 수계(water body)로 침투하여 생태계와 인체에 치명적인 영향을 끼친다. 자연과 산업폐수에 존재하는 납은 전세계적으로 가장 심각한 환경문제 중의 하나로서 그 제거를 위한 연구에 범세계적인 관심이 집중되어 왔다. 1995년 WHO에 의해 음용수에 대한 안전 기준으로 납 함량 50 ppb가 상정되었고, 이후 2010년에 10 ppb로 낮추어졌다.<sup>16</sup> 납의 독성 때문에 수중의 납 제거는 공공의 건강과 환경의 안정을 위해 필수적이며 이들 제거를 위한 다양한 하이드로젤 물질에 관한 연구가 보고되었다.<sup>17,18</sup>

폴리아스팔트산은 수용성 분해성 폴리아미노산의 하나로서 아스팔트산 단량체의 열축중합 고분자인 polysuccinimide(PSI)의 가수분해 반응으로부터 제조된다.<sup>19-21</sup> 폴리아스팔트산은 분해성 고분자 분산제로서 상용화된 바 있으며, 고분자 prodrug, 약물전달제 등 의료용 고분자로서 많은 연구가 이루어졌다. 한편, 폴리아스팔트산 고흡수성 젤의 제조와 폴리아크릴산계 가교젤을 대체할 분해성 환경친화성 하이드로젤로서 그 응용에 관한 다양한 연구 개발이 진행되어 왔으며, 본 연구실에서도 관련한 연구 논문을 다수 발표한 바 있다.<sup>22-29</sup> 한편 3,4-dihydroxyphenyl alanine(DOPA)은 혼합 접착단백질의 물성에서 주요한 구조적 요소이며 ortho-dihydroxyphenyl(catechol, 카테콜) 그룹이 DOPA 접착의 가장 중요 성분이라



**Figure 1.** Schematic presentation of metal-ion binding on the dopamine-conjugated PASP superabsorbent gel.

고 보고되어 있다.<sup>30,31</sup> 카테콜 작용기는 무/유기 표면(예로 금속, 금속산화물, 세라믹, 유기고분자 및 생체고분자)에 대해 매우 높은 친화력을 나타낸다.<sup>32</sup>

본 연구에서는 다양한 기질에 대한 접착성과 금속이온과의 결합능을 갖는 카테콜 그룹이 수식된 폴리아스팔트산 유도체의 가교 젤을 제조하여 수용액상에서 그 팽윤 물성과 납( $Pb^{+2}$ ) 이온에 대한 흡착거동을 조사하였다. Figure 1에 본 하이드로젤 시스템에 의한 2가 금속이온 흡착을 보여주는 간략한 구조를 나타내었다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 단량체로서 L-aspartic acid(98%)와 촉매 겸 용매인 o-phosphoric acid(99%)는 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. 용매로서 메탄올(99%, SAMCHUN, S. Korea), DMF와 DMSO(99.5%, SAMCHUN, S. Korea), 그리고 dopamine-HCl(DOP, 99%, Aldrich), TEA(99%, Sigma-Aldrich), diaminobutane(DAB, 99%, Aldrich)은 정제 없이 사용하였다. 금속염 시약으로는 다음 세 가지 화합물, 즉 nickel chloride hexahydrate(98%+, SAMCHUN, S. Korea), lead(II) nitrate(99%, Sigma-Aldrich), copper chloride(99%, Sigma-Aldrich)를 구매하여 사용하였다.

**도파민(Dopamine) 수식 PSI(PSI-DOP) 합성.** 폴리아스팔트산의 전구체 고분자인 PSI는 보고된 방법에 의해 아스팔트산의 열축중합 합성법으로 제조하였다.<sup>24</sup> PSI의 분자량은 그 용액점도로부터 문헌에 보고된 분자량-점도 관계식을 이용하여 구하였으며 대략 130000 Dalton으로 계산되었다.<sup>33</sup>

모든 초자는 frame으로 가열해서 수분을 제거하고 반응은 질소 하에서 진행하였다. PSI 1 g을 DMF 20 mL에 녹이고, DOP 0.782 g을 DMF 10 mL에 용해시킨다. 질소 기류 하에서 삼구 플라스크에 PSI와 DOP 용액을 순서대로 넣고, TEA 574  $\mu$ L를 천천히 한 방울씩 떨어뜨린다. 80  $^{\circ}$ C로 조절된 water bath에서 24시간 반응시킨 이후에 아세톤에 반응물을 부어 침전시키고 세척한다. 침전 생성물을 glass filter로 분리한 후

얻은 최종 합성물 PSI-DOP는 진공 오븐에서 48시간 건조시켰다.

**PSI-DOP 가교젤 제조.** PSI-DOP를 용매 DMSO에 질량 비율 10%로 용해시킨다. 가교제로는 DAB를 사용했고, DAB는 각각 5, 10 mole% 두 가지로 젤의 합성을 진행하였다. PSI-DOP/DMSO 용액을 바이알에 넣은 다음 가교제를 가하고 충분히 교반시킨 후 바이알을 밀봉하여 24시간 동안 방치한다. 최종 갈색의 DMSO 유기상의 가교젤을 수거하였다.

**PASP-DOP 젤 제조.** 위에서 제조된 PSI-DOP/DMSO 젤 시료를 pH9 buffer 용액 내에서 수화 반응을 진행시켰다. 초기 1시간 간격으로 2회 buffer 용액을 교환해 주고 그 이후 48시간 동안 교반하에서 반응시켰다. 가수반응이 진행됨에 따라 PSI-DOP 젤은 서서히 반투명한 팽윤된 수화젤로 전환된다. 그 이후에 젤 내부에 남아있는 유기용매와 buffer 용액을 제거하기 위해서 얻은 수화젤을 증류수 내에서 충분히 교반한 다음 냉동시키고 48시간 동안 동결건조하였다.

**구조 분석.**  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼은 DMSO- $d_6$  용매로 하여 Unity Inova-500(Varian, Palo Alto, CA, USA) 핵자기 공명 분광기를 사용하여 측정하였다. FTIR 스펙트럼은 시료의 KBr pellet(1 mg/100 mg)을 만들어 FTIR Spectrometer(Perkin-Elmer, SPECTRUM 2000)를 이용하여  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 의 파장 범위에서 측정하였다.

**SEM 분석.** 모폴로지를 관찰하기 위해 액체질소로 팽윤된 하이드로젤 시료를 급냉시켜 동결 건조된 시편을 얻어, 그 일부를 plasma sputter를 이용하여 60초 동안 백금 코팅한 후 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM, JEOL 6320, Japan)를 사용하여 젤 내부의 다공성 구조와 기공크기(pore size)를 관찰하였다.

**TGA 분석.** 시료의 열분해 곡선은 열중량분석기(TGA, PerkinElmer TGA 7)로 질소 하에서 승온속도  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  조건으로 상온에서  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 측정하였다.

**젤의 팽윤도 측정.** 젤 시료의 팽윤거동을 순수 및 이온 함유 수용액에서, 또한 각각 다른 환경조건(pH, 온도) 하에서 조사하였다. 일정한 시간 간격을 두고 팽윤된 하이드로젤을 채취하고 젤 표면에 잔류한 수분을 제거한 뒤 그 무게를 측정하여 건조된 젤시료의 무게( $W_{\text{dry}}$ )에 대한 팽윤된 하이드로젤의 무게( $W_{\text{swell}}$ ) 비로서 팽윤비(swelling ratio)를 계산하였다.

$$\text{팽윤비(SR)} = W_{\text{swell}}/W_{\text{dry}} \quad (1)$$

**금속이온 흡착 실험.** 각각 0.01/0.02/0.03/0.04/0.05 M lead(II) nitrate solution을 제조한다(각각 0.099/0.198/0.297/0.396/0.495 g을 증류수 30 mL에 용해). UV-Vis spectrophotometer(Micro Plate Reader, Spectra max, M5)를 사용해서 용액의 흡광도를 측정하여 순수한 lead(II) nitrate에 대한 calibration curve를 얻고 이후 흡착실험에서 Pb(II) 이온 정량에 사용하였다.

흡착실험은 미리 정한 농도의 lead(II) nitrate solution에 hydrogel 시료 30 mg을 넣고 일정 시간 경과 후에 용액의 흡광도 데이터로부터 농도를 결정한 후 식 (2)로부터 흡착된 금속 이온의 흡착량  $q(\text{mg/g})$ 를 구하였다.

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (2)$$

여기서,  $C_0$ 와  $C_t$ 는 흡착 전과 후의 금속이온의 농도( $\text{mg/L}$ )이고,  $V$ 는 수용액의 부피(L), 그리고  $W$ 는 건조젤 시료의 중량(g)에 해당한다.

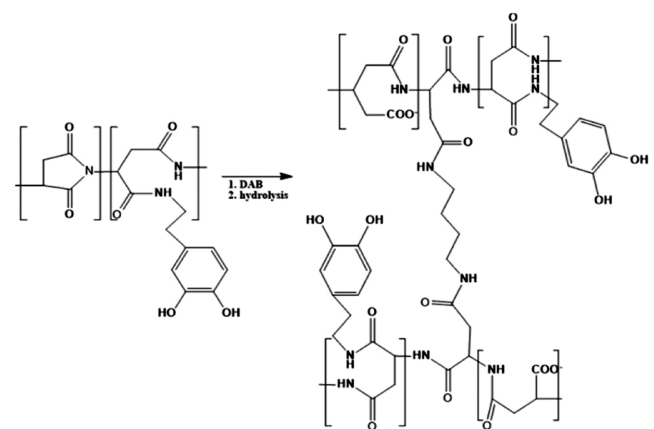
## 결과 및 토론

PASP-DOP 하이드로젤은 앞서 서술한 바와 같이 도파민이 수식된 PSI, 즉 PSI-DOP를 가교제인 DAB를 사용하여 DMSO 유기용매 상에서 해당 가교젤을 만든 후, buffer 수용액 내에서 가수분해 과정을 거쳐 제조된다.<sup>29</sup> 관련 구조 및 합성 반응식을 Figure 2에 간단하게 나타내었다.

앞서 합성된 PSI-DOP 구조를  $^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ) 측정을 통해서 확인하였다(Figure 3).

스펙트럼상 5.1~5.3 ppm에서 succinimide 링의 methine 수소와 약 4.5 ppm에서 개환된 아스팔트아미드 주사슬의 methine 수소 피크가 각각 나타남을 알 수 있으며, dopamine이 도입됨에 따라서 catechol group의 aromatic 수소 피크가 6.5~6.7 ppm에서 a, b, 그리고 c 3개의 피크로 관찰되었다. 카테콜의 방향족 수소(a, b, c)와 주사슬의 methine 수소(d, e)의 적분비로부터 도입된 도파민 함량은 약 25 mol%로 계산되었다.

최종 합성된 PASP-DOP 젤의 기본적인 팽윤 거동을 살펴 보았다. 하이드로젤은 친수성 수팽윤성의 고분자로서 상당량의 수분을 흡수하지만 불용성이며 화학적 또는 물리적 가교에 의해 물속에서 평형 부피(equilibrium volume)까지 팽윤하



**Figure 2.** Preparation of dopamine-conjugated PASP crosslinked gel.

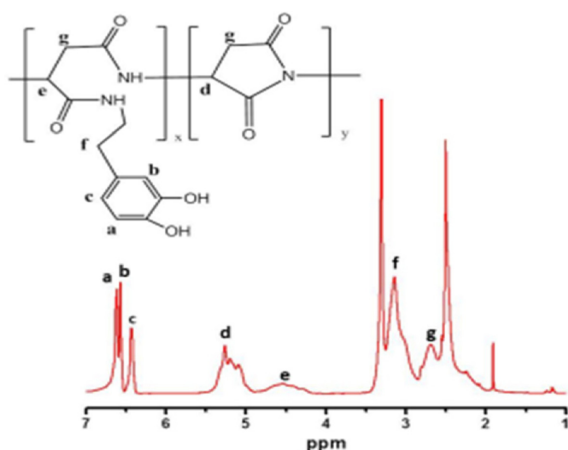


Figure 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PSI-DOP.

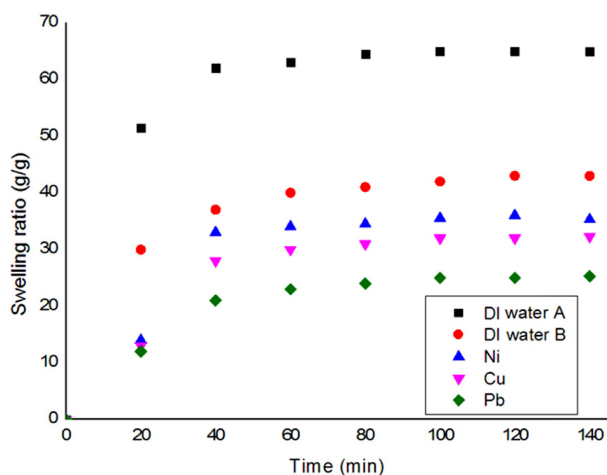


Figure 4. Swelling curves of PASP-DOP gel in deionized water (A: DAB 5 mol%; B: DAB 10 mol%) and in different metal ion-containing aqueous solution (DAB 5 mol%).

면서도 그 형태를 유지하는 고분자이다. 하이드로젤은 구조나 주변환경의 요소에 따라 팽윤되는 정도가 크게 달라지게 되는데, 본 연구에서 PASP-DOP 하이드로젤의 금속이온 흡착 특성을 조사하기 전에 젤 시료의 서로 다른 pH 수용액과 금속이온 함유 수용액 내에서 젤의 팽윤 물성을 조사하였다. 한편, 도파민 수식이 물질의 팽윤과 나아가 이후 고찰하고자 하는 중금속이온의 흡착에 미치는 영향을 비교 검토하기 위해 순수한 PASP 젤을 같은 방법으로 제조하여 실험에 사용하였다.

Figure 4에 순수하고 서로 다른 금속이온 함유 수용액 내에서 젤의 팽윤도를 측정된 결과를 도시하였다. 각각 Ni, Cu, 및 Pb 2가 염의 금속이온 농도 0.03 M 수용액을 제조하여 젤의 팽윤비를 측정하였다. 서로 다른 DAB 5 mol%(그림에서 DI water A)와 10 mol%(그림에서 DI water B)로 제조한

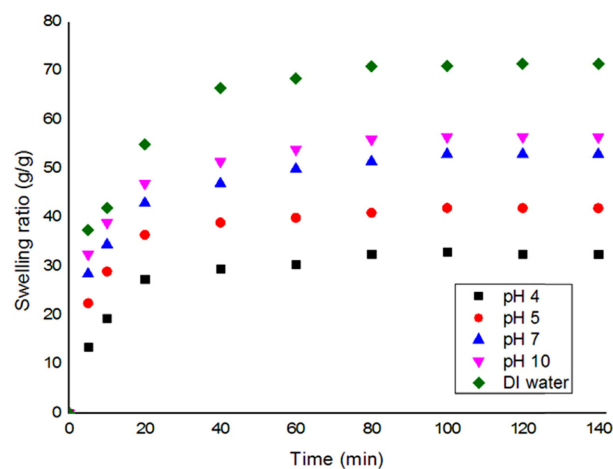
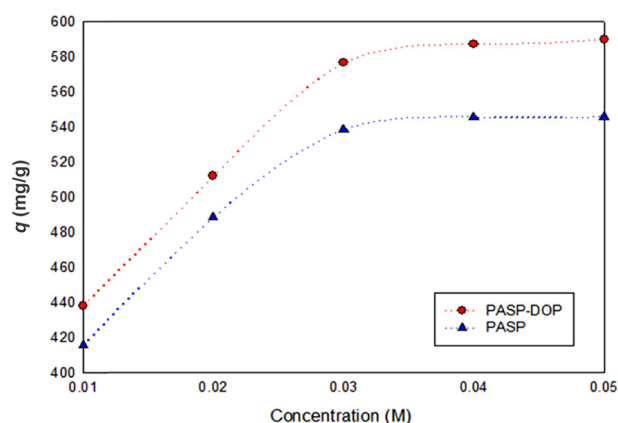


Figure 5. Swelling curves of PASP-DOP gel (DAB 5 mole%) in various pH buffer solution (pH: 4, 5, 7, and 10).

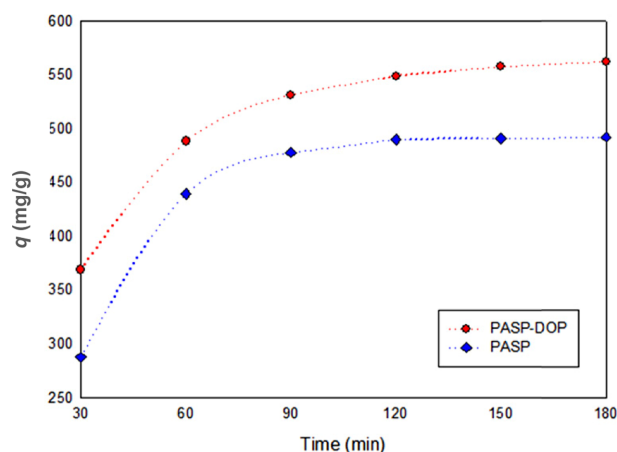
PASP-DOP 젤은 순수에서 각각 65와 42 g/g 정도의 팽윤비를 나타내었다. DAB 5 mol%로 제조한 가교젤에 대하여 세 가지 다른 중금속이온 함유 수용액에서 팽윤비를 측정된 결과 그 팽윤비가 22~34 g/g 범위의 감소된 값을 나타내었으며,  $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$  순서로 그 팽윤비가 낮게 관찰되었는데, 이는 젤의 그물 망상구조의 pore 크기, 금속이온과 고분자 구조간의 상호 작용 및 그 인력의 정도에 따른 차이로 해석할 수 있다. 향후의 팽윤 및 흡착실험에서는 별다른 표시가 없는 한 DAB 5 mol%로 제조한 PASP-DOP 젤을 사용하였다.

Figure 5에 서로 다른 pH 수용액에서 팽윤비(SR) 값을 시간에 따라 도시하였다. 1시간까지 팽윤이 증가하다가 그 이후는 변화가 미미하였으며 약 2시간 이내에 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 탈이온수(deionized water, DI water)에서는 65~70 g/g 정도의 팽윤 정도를 확인할 수 있고, 수용액의 pH가 4, 5, 7, 10으로 증가함에 따라 팽윤도가 33에서 54 g/g 정도로 비례하여 증가하는 경향을 보여주었다. 이는 일종의 폴리유기산인 PASP-DOP 젤이 낮은 pH에서는 카르복시기 비이온화된  $-\text{COOH}$  상태로 존재하다가, 용액의 pH가 그 pKa 값 이상인 pH5 그 이상이 되면 카르복시기 이온화하여 물과의 친화력이 커지고 이온 그룹들의 정전기적 반발에 기인하여 젤의 팽윤도가 증가하며, 따라서 염기성의 수용액에서 높은 팽윤비를 나타내게 되는 것을 의미한다.

본 연구에서는 최근 금속이온으로 인한 환경오염 문제가 대두되면서 해수 오수 등의 수자원에서의 독성 중금속이온을 제거하고 회수하기 위한 흡착제의 개발을 위한 다양한 접근 방법의 하나로서, 상기의 도파민을 도입한 PASP-DOP 고흡수성 하이드로젤을 Pb(II) 이온 흡착을 목적으로 하는 흡착제 제조로서 응용 가능성이 있는지 실험을 통해 알아보았다. 순수 PASP 젤과의 비교를 통해서 금속과의 결합 특성이 잘 알려져 있는 DOP(또는 catechol group)를 도입한 PASP-DOP 젤



**Figure 6.** Adsorption capacity at different metal concentration (gel sample: 30 mg, solution volume: 30 mL).

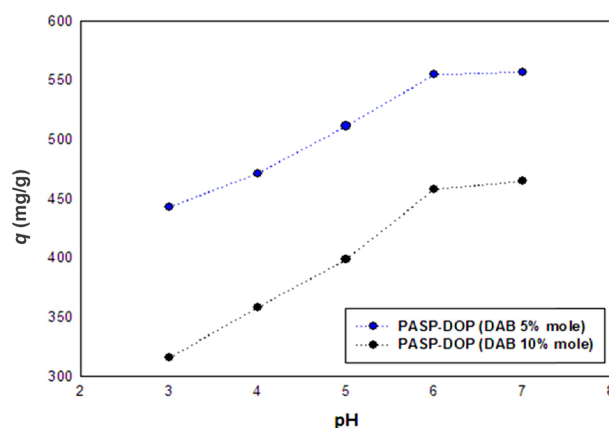


**Figure 7.** Adsorption amount as a function of contact time.

이 중금속 이온 흡착에 어떠한 긍정적인 영향을 주는지 알아보고자 하였다.

우선 젤 흡착제와 금속 이온간의 상호작용 및 흡착거동에 영향을 줄 수 있는 농도, 접촉시간, pH, 온도를 변수로 하여 젤 시료의 Pb(II) 이온 흡착에 관한 실험을 진행하였다. 먼저 0.01~0.05 M 범위의 서로 다른 농도에 대해서 PASP 및 PASP-DOP 젤에 대해서 흡착 실험한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 농도가 증가함에 따라 각각 PASP 젤에 대해 410~420에서 535~540 mg/g까지, PASP-DOP 젤에 대해서는 440~450에서 580~590 mg/g까지 흡착량을 보임으로써 도파민이 수식된 PASP-DOP 젤이 보다 높은 흡착능을 나타낸 것을 확인할 수 있다. 흡착량은 농도가 0.03 M까지 증가하다가 그 이상에서는 눈에 띄는 증가를 보이지 않았다. 즉 주어진 조건에서 젤의 흡착이 0.03 M에서 거의 포화상태에 도달함을 의미한다. Catechol group 유무에 따른 Pb(II) 이온의 흡착에 미치는 영향을 간단히 비교해 볼 수 있고, 이는 PASP-DOP 젤이 포함하고 있는 catechol 기의 금속이온에 대한 강한 결합력에 기인하는 것으로 해석할 수 있다. 가교제의 농도가 높은 10 mole% 젤의 경우에도 위와 동일한 조건 하에서 유사한 실험결과를 보여주었으나 그 흡착량에 있어서의 감소를 관찰할 수 있었다. 이는 가교 밀도의 증가로 인한 카르복시기의 감소와 보다 조밀한 가교구조로 인한 이온 확산에의 제약이 작용한 데 기인할 것으로 유추할 수 있다.

다음 하이드로젤과 Pb(II) 이온간의 접촉시간(contact time)에 따른 흡착량의 변화를 Figure 7에 나타내었다. 대략 90분 정도까지 빠르게 증가하다가 그 이후로는 완만한 증가를 보이면서 평형 흡착량에 도달하는 것을 알 수 있었으며 PASP 젤과 PASP-DOP 젤에 대해서 각각 470, 550 mg/g의 최대 흡착량을 보여주었다. 시간에 따른 흡착량 결과에서도 도파민이 수식된 PASP-DOP 젤에서 더 높은 흡착량을 확인할 수 있었다.



**Figure 8.** Adsorption capacity depending on the pH of solution.

두 가지 다른 가교제 함량으로 제조한 PASP-DOP 젤에 대한 금속 이온 함유 수용액의 pH에 따른 흡착실험 결과를 Figure 8에 도시하였다. 용액의 pH가 3에서 6까지 증가함에 따라 흡착량이 완만하게 증가하는 경향을 보여주었다. pH가 증가함에 따른 흡착량의 증가는 앞서 젤의 팽윤 거동에서 서술한 바와 마찬가지로 하이드로젤의 고분자구조가 갖고 있는 COOH가  $\text{-COO}^-$ 로 해리되는 정도가 증가하고 이에 따라 금속 양이온과의 상호작용이 보다 유리하게 되는데 기인하는 것으로 설명이 가능하다. 한편, 가교제 함량이 높은 즉 가교 밀도가 높은 젤 시료에서는 상대적으로 흡착량의 감소를 관찰할 수 있었다. 이는 가교제의 농도가 높아짐에 따라서 하이드로젤의 조밀한 망상구조가 금속이온의 확산 및 작용기와 금속이온간의 결합을 구조적으로 방해한다는 것을 의미한다.

다음으로 온도에 따른 흡착량의 변화를 살펴보았다. 온도가 10에서 50 °C로 증가함에 따라서 PASP 젤과 PASP-DOP 젤 모두에서 흡착량이 서서히 감소하는 경향을 보였다(Figure 9). 각각 470에서 380 mg/g, 500에서 420 mg/g까지 80~90 mg/g



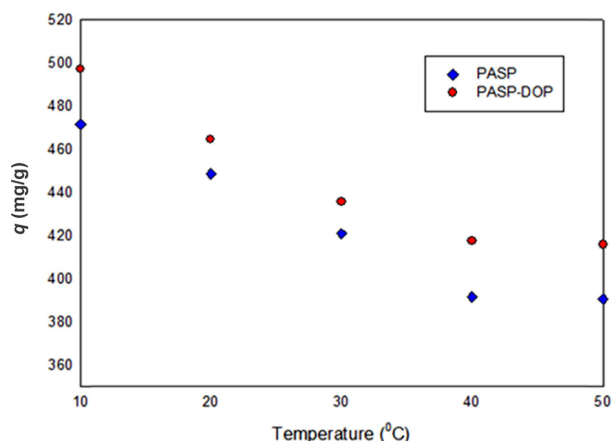


Figure 9. Dependence of adsorption capacity on temperature.

정도의 흡착량의 감소를 보이게 되는데, 이는 온도가 증가함에 따라 금속이온의 mobility가 증가하게 되면서 하이드로젤 표면과 접촉시간이 줄어들게 되고 그로 인해 COO와 금속이온간의 결합력을 떨어뜨리는 결과를 주어 흡착량에서 온도에 따른 효과가 음으로 나타나는 것으로 추측할 수 있다.

금속이온 흡착으로 인한 PASP-DOP 젤 구조 내의 구조적인 변화와 금속이온과의 상호작용을 관찰하기 위해서 FTIR 분광 스펙트럼과 열중량분석(TGA)을 이용한 흡착 전후에 중량변화를 분석하였다. 한편, 금속이온 흡착에 따른 젤 모폴로지의 변화를 SEM으로 관찰하였다.

금속이온 결합으로 인한 PASP-DOP 젤의 구조변화와 금속이온과의 결합에 대한 증거를 알아보기 위해 FTIR을 측정하였다. 제조된 PASP-DOP 젤의 흡착 전과 후의 FTIR spectra를 Figure 10에 나타내었다. 흡착 전 PASP-DOP 젤은 3500~3600  $\text{cm}^{-1}$ 에서 phenol 기의 -OH 특성밴드가, 3200~3300  $\text{cm}^{-1}$ 에서 -NH의 흡수 밴드가 관찰되며, 1658  $\text{cm}^{-1}$ 와 1543  $\text{cm}^{-1}$ 에서 고분자 주사슬의 C=O와 NH 아마이드의 특성 밴드가 관찰된다. 또한 약 1050  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O stretching 흡수밴드가 보인다.  $\text{Pb}^{+2}$  금속이온 흡착후 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 -OH 흡수밴드와 1650  $\text{cm}^{-1}$  중심의 카르복시기 흡수밴드의 강도가 상대적으로 크게 감소한 것을 확인할 수 있으며, 또한 카르복시 그룹과 phenol의 -OH에 해당하는 1659와 1398  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 각각 1647과 1385  $\text{cm}^{-1}$ 로 shift한 것으로부터 -OH와 -COO<sup>-</sup> 기의 금속  $\text{Pb}^{+2}$  이온간의 흡착에 의한 상호작용을 확인할 수 있었다.

금속이온 흡착에 따른 젤 시료의 모폴로지 변화를 보여주는 SEM 사진을 Figure 11에 나타내었다. 흡착 전의 순수한 젤에 대해서는 무질서한 얇은 파편 상태의 구조를 확인할 수 있었다. 한편, 금속이온 흡착 후의 젤에서는 눈에 띄는 구조적인 변화를 관찰할 수 있는데, 서로 뭉친 부분도 존재하면서 젤 표면에 입자 형태의 새로운 구조가 겹겹이 적층된 형태를 보여 주었다. 상당량의 금속이온과 젤 네트워크 내 고

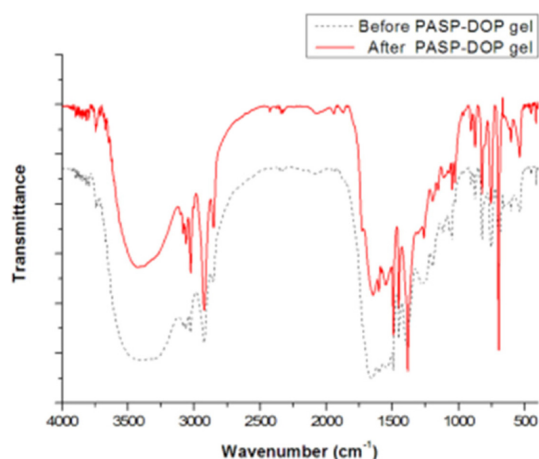


Figure 10. FTIR spectra of PASP-DOP gel, before and after Pb(II) adsorption.

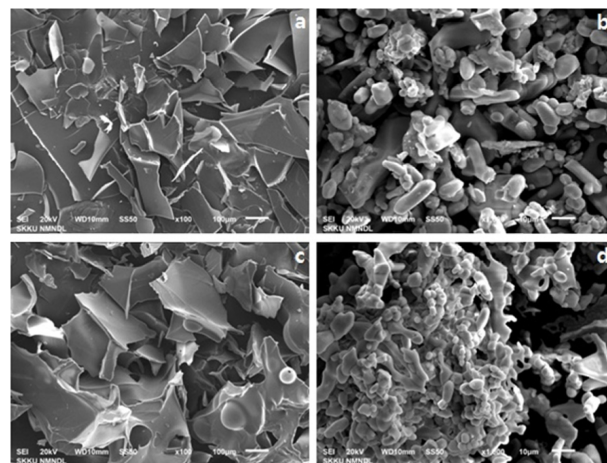
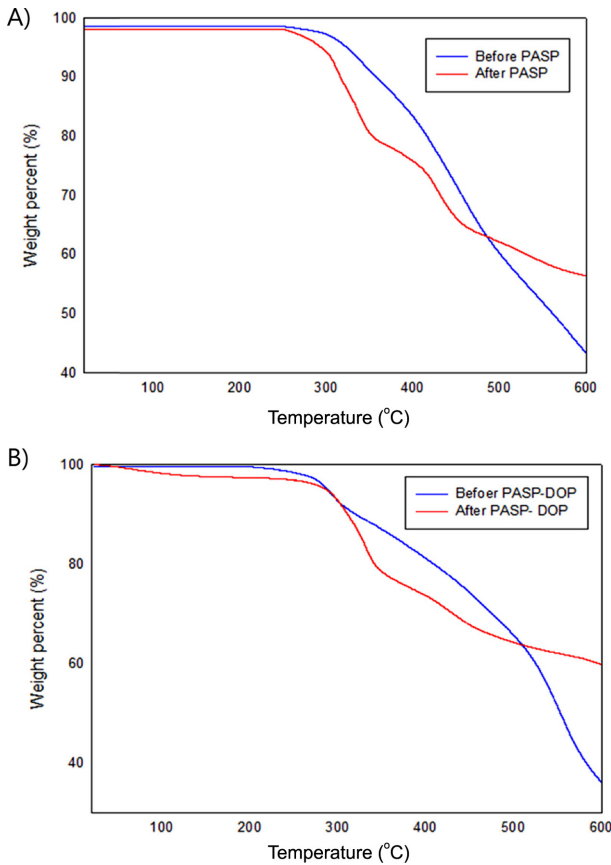


Figure 11. SEM images of freeze-dried gel samples. (a) PASP gel; (b) PASP gel after adsorption; (c) PASP-DOP gel; (d) PASP-DOP gel after adsorption.

분자 사슬과의 강한 상호작용이 이와 같은 모폴로지의 변화를 초래한 것으로 예측할 수 있다.

다음으로 PASP 젤 및 PASP-DOP 젤에 대한 흡착 전후의 젤 시편의 TGA 열분해 곡선을 Figure 12에 나타내었다. 흡착 전과 후의 하이드로젤을 급냉시키고 3일 동안 충분히 동결 건조한 후 얻은 건조 젤을 질소 환경에서 분석하였다. 흡착 전의 젤 시료는 300  $^{\circ}\text{C}$  전후에서 구조적인 열분해가 시작되어 600  $^{\circ}\text{C}$ 에서 잔여 중량이 약 40 $\pm$ 3% 되는 것을 확인하였다. PASP-DOP 젤이 PASP 젤보다는 열안정성이 다소 낮은 것으로 나타났다.  $\text{Pb(II)}$  이온 흡착후의 건조된 젤 시료는 대략 300  $^{\circ}\text{C}$  전후에서 분해가 시작되고 두 단계의 중량감소를 거쳐 PASP 젤의 경우는 600  $^{\circ}\text{C}$ 에서 잔류중량이 약 55%, PASP-DOP 젤의 약 63%의 잔류 중량치를 보여주었다. 이는



**Figure 12.** TGA thermograms of (A) PASP; (B) PASP-DOP gel before and after adsorption.

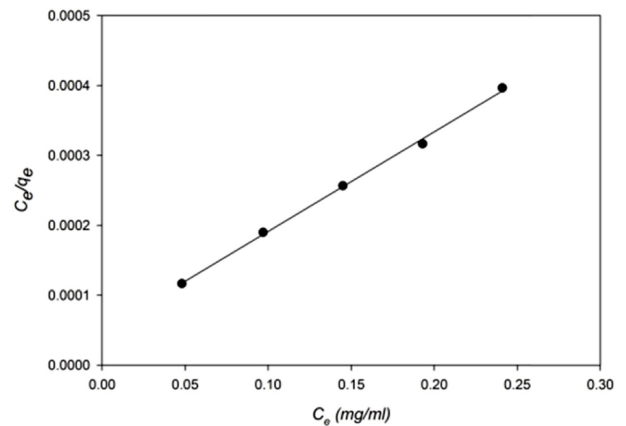
PASP-DOP 젤의 상대적으로 높은 금속이온 흡착량을 반영하는 것으로 해석되며, 또한 흡착 전의 순수 젤에 대한 600 °C 에서 잔류 중량의 차이가 PASP 젤의 경우 15~17%, PASP-DOP 젤의 경우 20~24% 정도로 나타났는데, 이는 두 종류 젤의 금속 흡착량에서 약 100~160 mg/g 정도의 차이를 반영하는 것으로써 하이드로젤에 흡착되어 잔류한 금속이온의 증거를 TGA 분석을 통해 확인할 수 있었다.

흡착 실험에서 농도에 따른 평형 흡착량 결과를 등온곡선 (isotherm)으로 설명할 수 있는데, 여기에 대표적인 두 가지 모델, 즉 Langmuir와 Freundlich 등은 모델이 있다.<sup>34,35</sup>

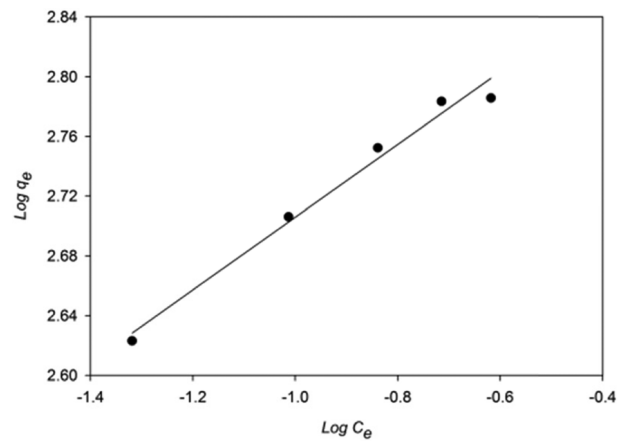
Langmuir 모델(식 3)은 완전히 균일한 흡착 표면을 가정하며, Freundlich 모델(식 4)은 매우 불균일한 흡착 시스템에 적용하기 적절한 모델이다. 이 두 개 모델은 아래와 식으로 각각 표현된다.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (4)$$



**Figure 13.** Langmuir plot for Pb(II) adsorption onto PASP-DOP gel.



**Figure 14.** Freundlich plot for Pb(II) adsorption onto PASP-DOP gel.

여기서,  $q_e$ 는 흡착제 위에 평형 흡착량(mg/g)을 나타내고,  $q_m$ 은 Langmuir theory에서 한계 흡착용량,  $c_e$ 는 용액의 평형금속이온 농도, 그리고  $b$ 는 흡착 자유에너지와 관련한 Langmuir 상수이다. 한편,  $k_f$ 는 sorption capacity에 관련한 상수이며,  $1/n$ 은 sorption intensity와 관련한 실험적 지수이다.

Pb(II) 이온 흡착에 대한 Langmuir와 Freundlich isotherm plot을 Figure 13과 Figure 14에 각각 나타내었으며, 얻은 각 모델의 상수와 상관계수를 Table 1에 나타내었다.

$R^2$  값은 실험치가 각 등온 모델에 얼마나 잘 들어맞는지를 나타내며, 이 값이 1에 가까울수록 해당 모델이 적합하다는 것을 말한다. Langmuir와 Freundlich model에 대해 얻은  $R^2$  값을 비교해보면 Langmuir 모델의  $R^2$  값이 Freundlich model의  $R^2$  값에 비해서 크고 1에 근접하는 것으로 나타났다. 이는 본 연구에서 다룬 PASP-DOP 하이드로젤의 Pb(II) 이온 흡착 거동은 Langmuir model로 더 잘 설명할 수 있음을 시사한다. 즉 흡착은 젤 표면에서 균일한 monolayer 상에서 일어난다는 것을 시사한다.

**Table 1. Langmuir and Freundlich Isotherm Constant and Correlation Coefficient for Pb(II) onto PASP-DOP Hydrogel**

| Metal ion | Langmuir model        |              |        | Freundlich model |               |        |
|-----------|-----------------------|--------------|--------|------------------|---------------|--------|
|           | $b$ (mL/mg)           | $q_m$ (mg/g) | $R^2$  | $k_f$            | $1/n$ (mg/mL) | $R^2$  |
| Pb(II)    | $0.51 \times 10^{-3}$ | 610.5        | 0.9957 | 894.5            | 0.2466        | 0.9826 |

## 결 론

도파민이 수식된 폴리아스팔트산, PASP-DOP의 가교젤을 제조하여 그 팽윤물성과 납(Pb) 이온에 대한 흡착거동을 조사하였다. PASP와 PASP-DOP 젤의 경우에 각각 480~500, 580~600 mg/g 정도의 매우 높은 흡착량을 보였으며, pH, 온도, 농도, 접촉시간에 따른 흡착량을 측정 결과, 흡착량은 농도에 비례하여 한계 흡착량까지 증가하며, 온도가 증가할수록 흡착량은 감소하고 용액의 pH가 높아질수록 흡착량이 증가하였다. 접촉시간에 있어서는 약 90분 정도까지 증가하다가 그 이상에서는 거의 변화가 없어 평형에 도달하는 것으로 나타났다. Catechol 기를 함유한 PASP-DOP 젤이 수식이 안된 순수 PASP 젤보다 높은 Pb 이온 흡착능을 보였으며 이는 젤 구조가 포함하고 있는 카르복시기와 커테콜기의 금속이온에 대한 강한 흡착력에 기인하는 것으로 사료되며 이를 열분석과 IR을 통해 분석 고찰하였다. 본 연구의 결과로부터 자연친화적이며 생분해성인 폴리아스팔트산 및 도파민-수식 폴리아스팔트산 초흡수성 하이드로젤이 수용액 상의 다양한 중금속이온 흡착 및 제거에 응용될 수 있는 소재로서 그 가능성이 클 것으로 기대된다.

**감사의 글:** 본 연구는 한국연구재단(NRF) 기초연구지원사업 연구비의 지원을 받아 수행되었습니다(#2011-0011464).

## 참 고 문 헌

- O. Ozay, S. Ekici, Y. Baran, N. Aktas, and N. Sahiner, *Water Res.*, **43**, 4403 (2009).
- L. Zhao and H. Mitomo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1388 (2008).
- M. Gavrilescu, *Eng. Life Science*, **4**, 219 (2004).
- O. Ozay, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **53**, 130 (2014).
- K. Jayaram, I. Y. L. N. Murthy, H. Lalhrualtuanga, and M. N. V. Prasad, *Colloids Surf., B*, **71**, 248 (2009).
- D. Liu, Z. Li, W. Li, Z. Zhong, J. Xu, J. Ren, and Z. Ma, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 11036 (2013).
- C. Liu, R. Bai, and Q. S. Ly, *Water Res.*, **42**, 1516 (2008).
- Y. Zhou, L. Zhang, S. Fu, L. Zheng, and H. Zhan, *Bioresources*, **7**, 2758 (2012).
- E. Ferrari, E. Ranucci, U. Edlund, and A. C. Albertsson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41695 (2015).
- Y. Samchenko, Z. Ulberg, and O. Korotych, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **168**, 247 (2011).
- B. L. Rivas, S. A. Pooley, C. Munoz, and L. Leiton, *Polym. Bull.*, **64**, 41 (2010).
- A. Massoud and S. A. Waly, *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 3037 (2014).
- H. E. Hassouni, D. Abdellaoui, S. E. Hani, and R. Bengueddour, *J. Mater. Environ. Sci.*, **5**, 967 (2014).
- Y. Zheng, D. Huang, and A. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **687**, 193 (2011).
- A. Masoumi and M. Ghaemy, *Express Polym. Lett.*, **8**, 187 (2014).
- M. K. Sahu, S. Mandal, S. S. Dash, P. Badhai, and R. K. Patel, *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**, 1315 (2013).
- T. Fatima, R. Nadeem, A. Masood, R. Saeed, and M. Ashraf, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **10**, 1255 (2013).
- Q. Yao, J. Xie, J. Liu, H. Kang, and Y. Liu, *J. Polym. Res.*, **21**, 465 (2014).
- G. Giammona, G. Pitarresi, V. Tomarchio, and G. Spadaro, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 12 (1994).
- S. K. Wolk, G. Swift, Y. H. Paik, K. M. Yocom, R. L. Smith, and E. S. Simon, *Macromolecules*, **27**, 7613 (1994).
- T. Nakato, M. Yoshitake, K. Matsubara, M. Tomida, and T. Kakuchi, *Macromolecules*, **23**, 2110 (1998).
- S. K. Min, J.-H. Kim, and D. J. Chung, *Korea Polym. J.*, **9**, 143 (2001).
- J. H. Kim, J. H. Lee, and S. W. Yoon, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 138 (2002).
- S. I. Kim, S. K. Min, and J. H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, 1889 (2008).
- Y. S. Jeon, J. Lei, and J. H. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 726 (2008).
- J. H. Kim, C. M. Son, Y. S. Jeon, and W. S. Choe, *J. Polym. Res.*, **18**, 881 (2011).
- C. M. Son, Y. S. Jeon, and J. H. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 558 (2011).
- B. Gyarmati, T. Gyenes, D. Juriga, J.-H. Kim, and M. Zrinyi, *Acta Biomaterialia*, **9**, 5122 (2013).
- J. H. Seo, S. J. Park, S. H. Um, S. W. Nam, Y. J. Kim, and J.-H. Kim, *J. Polym. Environ.*, **23**, 90 (2015).
- J. H. Waite and M. L. Tanzer, *Science*, **212**, 1038 (1981).
- H. S. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, and P. B. Messersmith, *Science*, **318**, 426 (2007).
- N. Holten-Andersen, M. J. Harrington, H. Birkedal, B. P. Lee, P. B. Messersmith, K. Y. C. Lee, and J. H. Waite, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **108**, 2653 (2011).
- P. Neri, G. Antoni, F. Benvenuti, F. Colola, and G. Gazzai, *J. Med. Chem.*, **16**, 893 (1972).
- I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
- H. M. F. Freundlich, *J. Phys. Chem.*, **57**, 385 (1906).