

종이내 수분확산 (제3보)

- 종이 표면의 수증기-흡습성에 관한 이론적 고찰 -

윤성훈[†] · 전양 · 박종문*

Molecular Diffusion of Water in Paper (III)

- Theoretical analysis on vapor sorption properties of fiber surface -

Sung-Hoon Yoon[†], Yang Jeon, and Jong-Moon Park*

ABSTRACT

The study aimed at the theoretical analysis of vapor sorption properties of papermaking fibers. Water vapor affinity and sorption thermodynamic properties of fiber constituents were evaluated based on Henry's law and Hildebrand's solubility theory. Theoretical equilibrium moisture content(ThEMC) on fiber surface was estimated using functional group contribution. Crystallinity of cellulose in fiber significantly controlled the water vapor solubility. Comparisons of the measured equilibrium moisture content data and the estimated ThEMC data coincidentally suggested the fact that crystallinity of cellulose in fibers was around 60% to 70%. Carbohydrates constituents including amorphous cellulose and hemicellulose in fibers showed higher vapor solubility than lignin molecules. High correlation existed between ThEMC and vapor solubility as well as between ThEMC and solubility parameter. In the thermodynamic analysis on water-vapor sorption process in fibers, the sorption enthalpy increased as RH increased, whereas sorption entropy and free energy decreased with increasing RH.

1. 緒 論

습윤한 환경에 노출된 종이는 구성섬유의 화학적 특성과 표면의 공극구조에 의해 흡습 및 확산기능을 발휘한다. 대기 수분의 흡습은 종이내 수분경사를 발생시키고 수분경사는 종이 내부로의 수분확산을 유발시키게 되며 이러한 결과는 특히 포장용지

의 경우 내용물의 보존 수명에 지대한 영향을 미치게 된다. 종이내 수분확산은 표리의 상-경계층에서의 평형함수율 차이의 크기와 종이의 밀도 혹은 유효공극율 등에 직접적인 영향을 받으며, 표리간 수분경사가 유지되는한 분자규모의 수분이동현상은 지속적으로 발생하게 된다. 본 연구의 제 1보에서는 종이의 방습성 평가를 위한 수증기의 정류상

*충남대학교 임산공학과 (Dept. of Forest Product Technology, College of Agriculture, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea).

*충북대학교 산림과학부 (School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea).

† 주 저자

확산 실험을 통해 종이의 확산계수를 추정하였으며 또한 확산 영향인자로서 종이의 밀도가 변수임을 구명하였고 종이의 기체투기도와의 상관관계를 조사하였다.¹⁾ 제 2보에서는 종이의 공극구조에 의한 수분확산메커니즘을 Chapman-Enskog 분자운동론에 근거하여 분석하였고 종이의 수분 확산모델에 의해 공극의 구조적 특이성을 연구하였다.²⁾ 이러한 연구내용에서의 종이내 수분이동은 모두 Fick의 제 1 법칙에 기초를 둔 것이며 종이내 수분확산 현상을 종이의 구조적 특이성에 초점을 맞춘 것이다. 그러나 종이내 수분확산의 유도력인 수분경사는 앞에서 언급된 종이의 구조적 영향은 물론 종이의 화학적 특성에도 크게 영향을 받게 된다. 정상상태에서의 수분경사는 결국 종이의 평형 흡수율의 표리간 차이에 기인하는 것이며 그 크기가 수분 플럭스를 결정하게 된다. 대부분의 포장용지는 내용물을 건조한 상태로 유지시키기 위하여 사용되고 있으며 내용물의 흡습성이 높은 경우 종이의 내부 표면에 대한 평형흡수율은 항상 영에 가깝다고 할 수가 있기 때문에 수분의 확산 흐름을 결정하는 것은 외부 대기와 접한 종이 표면에서의 평형흡수율의 크기라 할 수가 있는 것이다. 그러나, 종이 바깥 표면의 평형흡수율은 측정이 용이하지 않을 뿐 아니라 종이의 구조적 측면에 대한 접근만으로는 흡습성 해석에 제한이 따르기 때문에 종이를 구성하는 화학적 조성분 각각이 습한 대기와 접하면서 나타낼 수 있는 흡습특성과 주어진 습도에 대한 평형흡수율에 대한 이론적 분석이 요구된다. 따라서, 본 연구는 종이 섬유를 구성하는 조성분의 증기-흡습성향을 각 작용기의 수분-친화도와 열역학적 흡습이론에 근거하여 분석한 것이다. Henry의 기체-용해도 법칙과 Hildebrand 용해도 인자를 작용기의 흡습-친화도 및 응집에너지 밀도의 합산에 의해 각각 추정하였고 실측된 평형 흡수율과 이론적 추정치를 비교하였다. 또한, 종이 표면의 흡습과정에 있어서 주변 상대습도에 대한 열역학적 상태함수의 변화를 상평형-화학에 근거하여 분석을 시도하였다.

2. 材料 및 方法

흡습도의 실험적 측정을 위해 여수도가 420 ml CSF 되도록 고해된 UKP를 사용하여 평량 약 100g/m²의 원형수초지를 제작하였으며 항온-항

습처리 후 온도 25°C와 상대습도50% 및 82%에서 16회 반복으로 각각의 평형 흡수율을 측정하였다. 수초지 원료로서 사용된 UKP의 화학적 조성은 Tappi* standard T-6, T-9, T-222 및 T-429 등에 근거하여 분석하였다.³⁾ 실측된 종이의 평형흡수율을 이론적으로 추정된 평형흡수율과 비교하였으며, 이를 위해 주요 작용기의 흡습용량을 문헌상의 자료를 사용하여 계산하였고 이를 제지용 펄프에 적용하였다. 또한, 종이섬유의 수증기 흡습성에 대한 열역학적 특성을 Henry의 용해도 법칙과 Hildebrand이론 및 Clausius-Clapeyron법칙 등을 활용하여 분석하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 섬유표면의 흡습-열역학

종이내 수분의 확산성은 기체 투기도와 높은 비례관계가 있음을 제 1보에서 나타낸 바 있으며, 투기도(x)를 확산계수(D)와 용해도계수(S)의 곱의 형태로 표현하였다.¹⁾

$$x = D \cdot S \quad (1)$$

여기에서의 용해도계수는 표준상태인 25°C, 1기압에서의 열역학적 변수로서 온도와 압력의 함수이고 대기중의 수증기의 부분압과 평형인 상태에서 종이의 섬유질 단위 부피당 용해된 수증기의 증량으로 나타낼 수 있는 값이다. 또한, 식(1)은 종이를 통한 수분의 이동과정이 종이의 섬유질 표면에 증기의 용해가 우선적으로 선행된 후 다시 내부로 느리게 확산해 간다는 일련의 이동과정을 의미하고 있다. 식(1)에서의 세가지 물리량 x , D 및 S 의 온도의존성은 Van't Hoff-Arrhenius 관계식에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁴⁾ 즉,

$$S(T) = S_0 \exp(-\Delta H_S / RT) \quad (2)$$

윗 식(2)에서 ΔH_S 는 표준상태에서의 흡습-엔탈피를 나타내며 S_0 는 온도가 무한대일때의 최소 용해도 값에 해당한다. 여기에서의 흡습열(ΔH_S)과 용해도계수(S)와의 관계는 Clausius-Clapeyron식에 의해 다음과 같이 다시 표현될 수 있다.⁵⁾

$$\frac{\Delta H_s}{R} = -\frac{d \ln S}{d(1/T)} \quad (3)$$

또한, 헨리의 법칙(Henry's law)⁵⁾에 의해 기체의 용해도계수를 헨리상수로 할 수 있으며 종이 표면의 섬유질 단위 부피당 흡습된 수분의 몰농도인($C_{w, fiber}$)와 대기중 수증기가 나타내는 부분압($P^*_{w, air}$)과의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{w, fiber} = SP^*_{w, air} \quad (4)$$

식(4)의 수증기 부분압 P^*_w 는 Dalton의 법칙을 따른다고 할 수 있기 때문에 다음식이 성립될 수 있으며,

$$P^*_w = y_w P_T \quad (5)$$

여기에서 y_w 와 P_T 는 대기 수분의 몰분율과 전체 대기압을 각각 나타낸다. 기체의 용해도계수에 관하여 Michaels와 Bixler 등은 모든 기체가 Lennard-Jones 파라메타와 고도의 직선적 비례 관계가 있음을 발견하고 관계식을 다음과 같이 나타내었다.⁶⁾

$$\log S_a(298) = -7.4 + 0.010\theta/k \pm 0.6 \quad (6)$$

여기에서 S_a 는 유리상 비결정성 고분자화합물에 대한 기체용해도에 해당한다. Lennard-Jones 파라메타 θ 에 관해서는 제 2 보²⁾에 소개된 바 있으며 볼츠만 상수 k 로 나누어준 값(θ/k)을 Lennard-Jones temperature라 한다. 식(2) 및 (3)과 식(6)의 관계로부터 다음식이 유도될 수 있다.

$$10^{-3} \Delta H_s/R = 0.5 - 0.010\theta/k \pm 1.2 \quad (7)$$

$$\ln S_0 = \ln S + \frac{\Delta H_s}{RT} \quad (8)$$

따라서, 식(6), (7) 및 (8)을 사용하면 종이의 구성섬유중 비결정성 성분에 대한 수분-용해도와 흡습-엔탈피 및 용해상수(S_0)를 계산할 수가 있다. 그러나 종이 섬유의 셀룰로오스 성분은 60~70%가 결정부분으로 존재하기 때문에 종이는 준-결정성 재료(semi-crystalline material)이며 따라서 위의 상관관계(correlation)를 그대로 적용할 수는 없게 된다. Michaels와 Bixler 등은 준-결정성 재료의 기체용해도(S_{sc})와 결정화도의 관계를 다음식으로 제안한 바 있다.⁶⁾

$$S_{sc}(T) \simeq S_a(T)[1-x_c] \quad (9)$$

윗 식에서 x_c 는 분율로 나타난 결정화도를 의미한다. 또한, 흡습-엔탈피에 대해서도 식(9)의 관계가 성립될 수 있으며 상수 S_0 는 식(2)를 만족시키는 값으로부터 추정될 수 있게 된다. 만일, 종이가 100% 결정성 고분자 물질로만 구성되어 있다면 수증기 용해도(S)는 영이 되며 유효공극을 봉쇄할 때 대기수분의 침투에 대한 완전한 저항성을 나타낼 수 있을 것이다. Table 1은 여러 종류의 종이섬유와 비스코스 레이온 및 전분에 대한 표면 수분용해도 및 기타 인자를 계산하여 나타낸 것이다.

Table 1에 나타난 바와 같이 목재 셀룰로오스는 고유의 높은 결정화도로 인하여 가장 낮은 수준의 증기 용해도의 값을 보여주고 있지만 펄프의 경우는 유리상 비결정성 물질인 헤미셀룰로오스와

Table 1. Water-vapor solubilities for papermaking pulps and starch: data obtained from reference(7)

Source	x_c g-crystal/g-pulps	S Mol/cm ³ · atm	S_0 Mol/cm ³ · atm	ΔH_s kJ/mol
Wood cellulose	0.65	5.06×10^{-5}	1.39×10^{-6}	-8.905
UKP	0.57	6.22×10^{-5}	7.49×10^{-7}	-10.950
ONP	0.31	9.97×10^{-5}	8.35×10^{-8}	-17.555
LBKP	0.59	5.88×10^{-5}	$9.00 \times 10S$	-10.355
NBKP	0.62	5.87×10^{-5}	$9.08 \times 10S$	-10.329
Starch	-	1.45×10^{-4}	$5.02 \times 10S$	-25.442
Viscose rayon	0.45	7.95×10^{-5}	$2.80 \times 10S$	-13.993

리그닌이 존재하기 때문에 상대적으로 단위 중량당 결정화도는 셀룰로오스보다 낮아지고 따라서 증기 용해도 값이 높은 값을 나타내게 된다. ONP는 UKP, LBKP 및 NBKP에 비해 높은 S값을 보여주고 있다. 종이의 내침 혹은 표면사이즈처리 용으로 널리 사용되고 있는 전분의 경우는 제지용 펄프에 비해 수분용해도와 흡습엔탈피가 약 2.5배 높은 값을 보여주고 있는데 이는 아밀로오스와 아밀로펙틴으로 구성된 비결정성 고분자이기 때문이다. Table 1.에 나타난 섬유의 흡습-엔탈피가 모두 음의 값을 갖고 있는 것은 흡습과정이 발열반응임을 의미하는 것이며 흡습과정이 자발적 변화과정이기 위해서 흡습-엔트로피가 감소한다는 것을 말해주고 있다. 이와같은 흡습과정에 대한 열역학적 해석은 다음에 논의될 식(30)에 근거한 것이다. 일정 온도에서 흡습-엔트로피의 감소량은 모든 재료에 대해 일정하다고 볼 수 있기 때문에 흡습-엔탈피의 값이 자유에너지의 변화량을 결정하게 되며, 따라서 흡습-엔탈피가 큰 값을 갖는 재료 일수록 흡습성향(sorption tendency)이 강한 재료에 속한다고 할 수 있다. Table 1에 나타난 바와 같이 무정형의 전분이나 결정함량이 낮은 Viscose rayon 및 ONP등은 흡습성향이 높은 것이며 결정함유율이 높은 섬유 일수록 흡습성향이 낮아진다. Fig. 1은 셀룰로오스와 제지용 펄프 섬유에 있어서 증기 용해도의 온도의존성을 식(3)을 근거로 산출하여 비교한 그림이다. 모든 고체표면에 대한 수증기의 용해도는 온

도가 증가함에 따라 지수함수적으로 감소하는데 이는 수증기 분자의 열운동이 온도와 함께 증가하여 흡-탈착의 평형의 위치가 탈착 방향으로 이동하는 것이며 흡열반응에 기인한 엔트로피의 증가현상으로 설명할 수 있는 것이다. 또한, 흡습성향이 높은 재료일수록 감소율이 크게 나타나며 무한대 온도에서의 증기 용해도가 낮게 위치함을 알 수가 있다. 순수한 셀룰로오스에 비해 수율이 높은 펄프일수록 증기 용해도에 대한 온도 의존성이 높아지고 있는 데 이는 헤미셀룰로오스나 리그닌과 같은 비결정성 물질의 함량이 높아짐에 따라 상대적으로 결정화 분율이 낮아지기 때문이다. 제지용 첨가제로 다량 사용되고 있는 starch가 가장 높은 증기 용해도를 나타내고 있는 이유는 주성분인 amylose와 amylopectin의 비결정성 분자구조에 기인하는 것으로 사료된다.

3.2 섬유의 응집에너지와 용해도인자

종이를 비롯한 모든 고체 표면에서의 증기 용해도는 실험적으로 측정하기가 용이하지 않은데 이는 대부분의 재료에 있어서 측정되는 용해도 값이 매우 낮게 나타나는데 기인한다. 용해도 측정의 가능한 방법으로는 일정한 온도와 습도 조건에서 종이와 증기와 평형을 유지 시킨 후 다시 증기를 탈착시킴으로써 탈착된 증기의 양을 측정하는 것이다.⁴⁾ Henry의 기체 용해도는 Hildebrand의 용해도인자(solubility parameter)와 관련시켜 생각할 수 있는데 이는 표준상태에서의 흡습-엔탈피의 절대값이 증발-엔탈피의 절대값과 유사한 양으로 간주할 수 있기 때문이다.⁸⁾ 여기에서의 용해도인자(δ)는 종이섬유 성분의 응집에너지 밀도(cohesive energy density, ρ_{coh})에 대한 제곱근의 형태로써 다음의 식(10)과 같이 표현되는 값으로서,

$$\delta = (\rho_{coh})^{1/2} \tag{10}$$

응집에너지 밀도란 섬유의 단위 부피(V)당 분자간 응집에너지(E_{coh}) 혹은 내부에너지(ΔU)를 나타내는 것이다. 또한, 식(10)이 의미하는 것은 섬유에 흡습이 발생하면 섬유분자 주변에 용매화(solvation)과정인 분자간 팽창이 느린 속도로 수반하게 되는데 이때 δ 크기 만큼의 변화가 나타

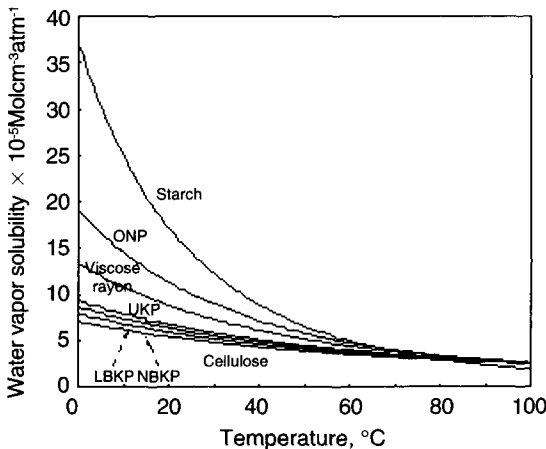


Fig. 1. Temperature dependence of water vapor solubility on fiber surface.

난다는 것이다. 종이 섬유 표면에서의 흡습현상을 반대로 섬유분자의 흡습-수분에 대한 용해현상으로 고려할 수 있으며, 종이섬유가 흡습수분에 용해된 상태에서 수분과 섬유의 부피분율을 각각 ϕ_w 와 ϕ_f 라 하고 용해도 인자를 각각 δ_w 및 δ_f 라 한다면 용해-엔탈피($\Delta H'_m$)는 단위 부피당 에너지의 값으로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta H'_m = \phi_w \phi_f (\delta_w - \delta_f)^2 \quad (11)$$

섬유분자의 수분에 대한 용해과정이 자발적으로 진행되기 위해서는 용해-자유에너지가 감소할 수 있어야 한다. 용매에 대한 고체의 용해현상은 엔트로피가 증가하는 현상이므로 엔트로피의 열역학적 성향을 만족시키지만 엔탈피는 그 반대의 속성을 지니고 있다. 따라서, 용해를 위한 엔탈피 변화량은 가급적 작은 양의 값을 나타내게 되며 0에 가까울수록 수분에 대한 섬유의 용해 혹은 섬유에 대한 수분의 흡습이 최대로 나타날 수 있게 된다. 그러므로 식(11)에 근거하면 δ_w 와 δ_f 의 크기가 가까운 값일수록 종이에 대한 수분의 흡습성향이 높아진다고 할 수 있는 것이다. 그런데, Hildbrand에 의해 제안된 식(11)의 용해도 인자는 각 해당 성분의 비극성 분자간 분산력(E_d)만을 고려한 것이다. 액체나 고체 모두에 있어서 대부분의 응집에너지는 극성분자간의 상호작용에너지(E_p)와 수소결합에너지(E_h)의 크기에 대해서도 의존하기 때문에 응집 에너지를 다음과 같이 세부분으로 구분하여 나타낼 수 있게 되며,

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h \quad (12)$$

용해도인자는 다음과 같이 표현된다.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (13)$$

따라서, 식(11)은 다음 형태로 변형시킬 수가 있다.

$$\Delta H'_m = \phi_w \phi_f \{ (\delta_{d,w} - \delta_{d,f})^2 + (\delta_{p,w} - \delta_{p,f})^2 + (\delta_{h,w} - \delta_{h,f})^2 \} \quad (14)$$

그러나, 식(13)과 식(14)에서의 용해도 성분인 자값을 직접적으로 측정하는 것은 용이하지 않기 때문에 여기서는 Van Krevelen과 Hoftyzer 등이 제안한 자료를 사용하여 종이 섬유의 성분에 대한 응집에너지와 용해도인자를 계산하였다.⁹⁾ Table 2는 종이 성분의 주요 작용기 및 결합구조에 따른 응집에너지 성분과 반델바알스 몰부피¹⁰⁾를 정리한 표이다.

Table 2의 자료를 사용하여 각각의 용해도 성분 인자를 다음식에 근거하여 계산하는 데 사용할 수 있다.

$$\delta_d = \frac{\sum E_{d,i}}{V} \quad (15)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum E_{p,i}^2}}{V} \quad (16)$$

Table 2. Group contributions to E_{coh} and Van der Waals volume(V) for structural groups of paper constituents: data obtained from reference^{9, 10)}

Structural Group	$E_{d,i}$ J ^{1/2} cm ^{3/2} /mol	$E_{p,i}$ J ^{1/2} cm ^{3/2} /mol	$E_{h,i}$ J/mol	V cm ³ /mol
CH ₃ -	420	-	-	13.7
-CH ₂ -	270	-	-	16.4
-CH=	80	-	-	22.3
Phenyl	1,430	110	-	71.4
Phenyl(trisubstituted)	1,270	110	-	33.4
Carbonyl	290	770	2,000	18.5
Ester linkage	390	490	7,000	23.0
Ether linkage	100	400	3,000	8.5
Hydroxyl	210	500	20,000	13.0
Carboxyl	530	420	10,000	28.5

Table 3. Molar volume, theoretical density, solubility parameters and cohesive energy for chemical constituents of papermaking fibers: calculation based on molar ratio(* galactose:glucose:mannan:acetyl=0.02:0.16:0.66:0.16, ** arabinose:4-O-Me-glucuronic acid:xylose=0.10:0.15:0.75, * 4-O-Me-glucuronic acid:xylose:acetyl=0.06:0.56:0.39)¹¹⁾**

Components	Molar volume cm ³ /mol	Theoretical density g/cm ³	Solubility parameter				E_{coh} KJ/mol
			δ_d J ^{1/2} /cm ^{3/2}	δ_p J ^{1/2} /cm ^{3/2}	δ_h J ² /cm ³	δ J/cm ³	
Cellulose(amorphous)	105.23	1.539	14.254	16.155	25.044	33.036	114,845
Galactoglucomannan*	94.642	1.533	15.183	15.482	23.088	32.000	96,914
Arabinoglucuronoxylan**	97.989	1.467	13.496	13.488	22.395	29.476	85,184
Glucuronoxylan***	73.782	1.477	15.926	12.977	18.714	28.327	59,202
Coniferyl alcohol	120.44	1.378	20.342	7.886	14.693	26.303	83,328
Sinapyl alcohol	142.61	1.381	20.826	9.148	14.260	26.847	102,789

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{h,i}}{V}} \quad (17)$$

친화도를 나타내고 있다.

Table 3은 종이성분 각각에 대한 몰부피, 밀도, 용해도 인자 및 응집에너지를 산출한 결과이다.

펄프 섬유에 대한 이론적 밀도는 cellulose와 hemicellulose가 약 1.5, 리그닌은 1.4로 산출되었다. 용해도 인자와 응집에너지에 있어서 비결정성 셀룰로오스가 가장 높은 값을 보여주고 있으며 헤미셀룰로오스의 경우 침엽수재의 galactoglucomannan과 arabinoglucuronoxylan이 활엽수재의 glucuronoxylan보다 높은 값을 보여주고 있다. 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 포함한 탄수화물 부분에 비해 리그닌은 약 13%정도 낮은 용해도 인자 값을 나타내 주고 있으나 활엽수재의 sinapyl alcohol의 응집에너지가 coniferyl alcohol과 헤미셀룰로오스에 비해 높은 값을 보여주고 있는데 이는 sinapyl alcohol의 몰부피가 상대적으로 높은 값을 갖기 때문인 것으로 사료된다. 용해도 인자에 대한 성분 인자의 기여도에 있어서 탄수화물 성분의 경우 분산력 보다는 극성에너지 특히 수소결합에너지에 의한 기여도가 현저히 높음을 알 수 있으나 반대로 리그닌의 경우는 수소결합에너지보다 분산력의 기여도가 월등히 높게 나타났다. 이는 종이성분중 탄수화물 부분은 물과 같은 극성 용매에 대해 높은 친화도를 나타내는 반면 리그닌은 비극성용매에 친화성이 있음을 의미하고 있고 이러한 특성을 정량적으로 비교하기 위해 δ_h/δ_h -ratio를 계산해 보면 탄수화물 성분의 경우 약 1.5, 리그닌 성분의 경우는 약 0.7로서 탄수화물이 약 2배 높은 극성-

3.3 섬유표면의 이론적 평형흡수율(ThEMC)

종이내 수분확산 제 1보¹⁾에서 두께방향의 정류상 수분 플럭스를 다음식으로 표현한 바 있는데,

$$\frac{1}{A_{mc}} \frac{dM_w}{dt} = -\frac{D_{eff}\rho_{mc}}{L} (EMC_0 - EMC_L) \quad (18)$$

종이의 두께(L), 밀도(ρ_{mc}) 및 유효확산계수(D_{eff})가 모두 일정할 때 수분의 확산 플럭스를 지배하는 것은 습윤한 대기와 접촉한 종이 표면의 평형흡수율(EMC_L)이라 할 수 있다. EMC_L 은 대기의 상대습도와 종이 표면의 화학적 특성에 의해 결정될 수 있는 값으로서 앞에서 언급한 흡수 자유에너지와 밀접한 관련을 갖는다. 종이에서의 물 분자의 거동은 물분자 특유의 특성을 보여주게 된다. 물분자는 비교적 크기가 작고($<1\text{\AA}$) 수용액이나 얼음의 고체상태에서 뿐 아니라 다른 물질의 극성분자와도 강력한 수소결합을 형성할 수 있는 성질이 있다.¹²⁾ 따라서 대부분의 극성 고분자의 평형흡수율과 확산현상은 그 구성성분과 물분자와의 수소결합 능력에 의해 결정적인 영향을 받게 되는 것이다. 극성이 낮은 성분에 대해서도 물분자는 회합(association)의 형태로 흡수되며 클러스터링(clustering)이라는 배열형태를 형성한다. 셀룰로오스나 단백질 등은 친수성이 높은 고분자 물질이며 올레핀계의 화합물은 물과의 수소결합 능력이 낮은 소수성 물질로 분류가 된다. 그러나,

Table 4. Moisture content per structural groups of paper constituents at different relative humidities at 25°C expressed as molar ratio: data obtained from reference¹³⁾

Group	Fractional relative humidity				
	0.3	0.5	0.7	0.9	1
CH ₃ -					
CH ₂ =	1.5×10 ⁻⁵	2.5×10 ⁻⁵	3.3×10 ⁻⁵	4.5×10 ⁻⁵	5.0×10 ⁻⁵
CH≡					
Phenyl	1.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	4.0×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³
Carbonyl	2.5×10 ⁻²	5.5×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	0.2×10 ⁰	0.3×10 ⁰
Ester linkage	2.5×10 ⁻²	5.0×10 ⁻²	7.5×10 ⁻²	1.4×10 ⁻¹	0.2×10 ⁰
Ether linkage	6.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹
Hydroxyl	3.5×10 ⁻¹	5.0×10 ⁻¹	7.5×10 ⁻¹	1.5×10 ⁰	2.0×10 ⁰
Carboxyl	0.2×10 ⁰	0.3×10 ⁰	0.6×10 ⁰	1.0×10 ⁰	1.3×10 ⁰

종이 표면에 극성 성분 함량이 높을 수록 물에 대한 흡습 능력이 높아지지만 물분자와 극성기간의 접근 용이도, 물분자간의 수소결합 에너지와 물분자와 재료의 극성분자간의 수소결합에너지의 상대적 비율, 종이 표면의 구성재료의 결정화도 등도 매우 중요한 인자로 작용할 수 있기 때문에 종이 성분의 극성기 밀도와 흡습능력간에 단순한 상관관계가 성립된다는 것은 기대하기 어려운 것이다. 예를 들면, 완전한 결정체 재료의 경우 물분자의 접근이 불가능하지만 결정체 표면에 극성기가 존재하는 경우 표면에서 물과 반응을 일으킬 수 있게 된다. Barrie 등은 고분자 재료의 물분자 흡습에 대한 모든 자료를 수집하여 여러 수준의 대기 상대습도에 대해 재료의 구성 작용기별로 흡습도를 추정할 수 있게 하였다.¹³⁾ Table 4는 종이 섬유유 수분흡습도를 이론적으로 평가하기 위해 Barrie 등의 자료로 부터 선별한 데이터를 작용기의 단위 몰당 흡습되는 수분의 몰값으로 나타낸 표로서 25°C의 표준상태에서 대기 수분과 평형시 적용될 수 있는 자료이다. 기타 온도 조건에서는 식(2)를 사용하여 해당 온도와 습도에 대한 종이의 흡습량을 계산할 수 있다.

Table 4의 각 작용기 및 결합구조에 대한 흡습치를 사용하여 종이섬유를 구성하는 화학적 성분별로 이론적 평형함수(ThEMC)를 계산하였다. Fig. 2는 ThEMC를 상대습도에 대해 도시한 결과로서 상대습도에 대한 함수의 증가 형태는 모두 완만한 S-자형의 곡선으로 나타나는 것을 보여주고 있다. 종이섬유의 성분중 침엽수재 헤미셀룰로오스인 galactoglucomannan이 가장 높은 흡습성을 보여주고 있으며 다음으로 비결정영역 셀룰

로오스, arabinoglucuronoxylan 및 활엽수재 헤미셀룰로오스인 glucuronoxylan 등의 순으로 나타났다. 탄수화물 성분에 비해 리그닌은 훨씬 낮은 흡습성을 보여주고 있는데 특히 활엽수재의 주요 리그닌 성분인 sinapyl alcohol이 가장 낮은 흡습효과를 보여주고 있다. 대체로 활엽수재의 성분이 침엽수재 성분에 비해 흡습성이 낮게 나타나는데 glucuronoxylan은 다른 헤미셀룰로오스에 비해 평균분자량이 낮고 sinapyl alcohol은 저극성 methoxy함량이 coniferyl alcohol보다 높기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 3은 UKP, ONP, LBKP 및 NBKP 등의 제지용 펄프를 비롯하여 비스코스-레이온과 전분에 대한 이론-평형

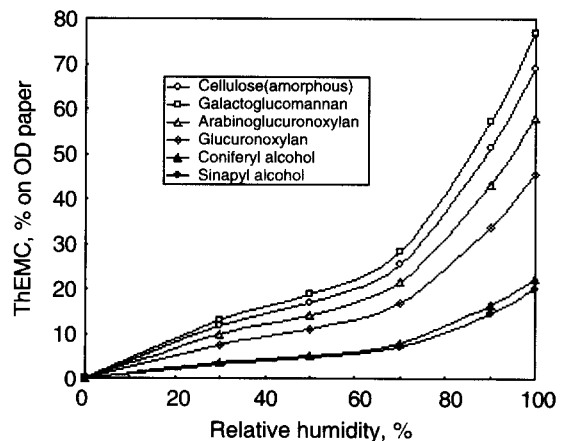


Fig. 2. Theoretical EMC for chemical constituents of paper fibers as a function of RH(%).

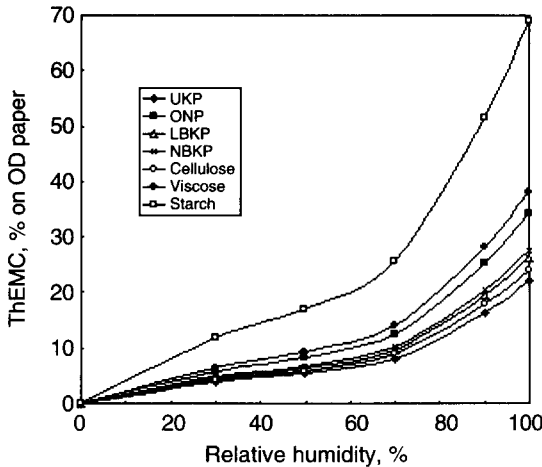


Fig. 3. ThEMC of fibers as a function of relative humidity.

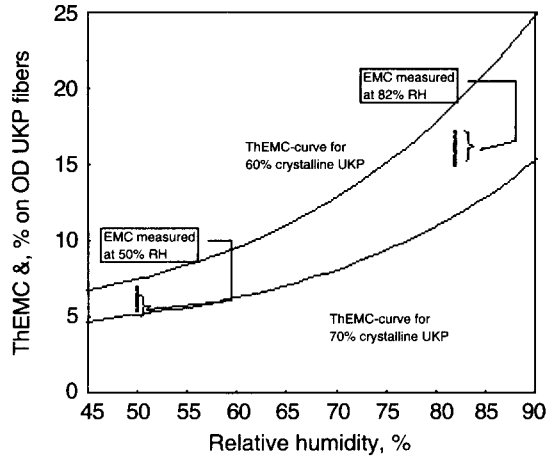


Fig. 4. Distribution of UKP-EMC measured at 50% and 82% RH: two solid lines indicate ThEMC for 60% and 70% crystalline cellulose.

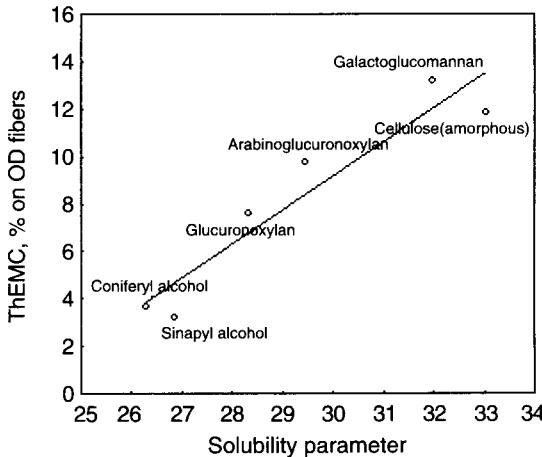


Fig. 5. Plots for ThEMC against solubility parameter of chemical constituents of pulp fibers.

흡수율을 나타낸 것으로서 결정화도의 영향이 가장 낮은 전분이 가장 높은 ThEMC를 나타내고 있다. 다음으로 비스코스-레이온이고, 제지용 펄프중에서 hemicellulose의 함량이 가장 높고 상대적으로 셀룰로오스의 결정분율이 낮은 ONP가 가장 높은 흡수율을 나타내고 있다. 다음으로는 NBKP, LBKP, cellulose 및 UKP의 순으로 흡수성이 감소함을 보여주고 있다. Fig. 4는

50% 및 82%의 상대습도에서 16회 반복으로 측정된 UKP-수초지의 평형함수율 분포를 나타낸 것으로 셀룰로오스 결정화도가 60% 및 70%에 대한 이론적 평형함수율(ThEMC)를 각각 상한선과 하한선으로하여 비교한 것이다. 실험적 측정치에 대해 95%의 통계적 확률에 대한 신뢰구간을 계산한 결과 50%의 상대습도에서는 5.82~6.42% EMC, 82%의 상대습도에서는 15.7~16.3% EMC로 나타났고 모두 상한선과 하한선 사이에서 분포를 형성하였다. 따라서 UKP내 셀룰로오스의 결정화도는 60~70% 사이에 존재한다는 것이 분명하며 실측치의 평균값으로부터 UKP의 결정화도를 추정한 결과 67.098%로 계산되었다. 결국, 실험적 방법에 의존하지 않고도 종이의 화학적 조성 및 결정화도가 알려진 경우 주어진 대기 상대습도에 대한 평형함수율을 높은 신뢰도로 추정할 수 있으며 반대로 평형함수율이 측정되고 종이의 조성이 알려지면 셀룰로오스내 결정화도가 계산될 수 있다는 것을 위의 결과로부터 알 수 있는 것이다. Fig. 5는 목재 섬유 화학적 성분별 ThEMC를 증기의 용해도인자에 대해 도시한 그림으로서 ThEMC가 용해도 인자와 직선적 비례관계를 보여주고 있다. Fig. 6은 cellulose를 비롯한 여러 종류의 펄프와 viscose rayon 및 starch에 대한 ThEMC를 증기 용해도 값에 대해 도시한 것으로 높은 유의성의 직선적 비례관계

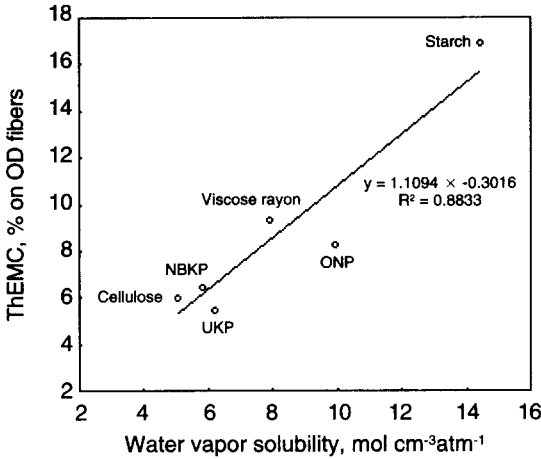


Fig. 6. Correlation between vapor solubility and theoretical EMC of papermaking fibers.

가 존재하는 것으로 나타났다($R^2=0.88$). 앞에서 언급된 바와 같이 용해도계수는 재료성분의 결정화도에 의해 결정되는 값이지만 ThEMC는 화학적 조성분과 결정화도가 동시에 고려된 것이다. 또한, 식(1)에서 표현된 바와 같이 용해도는 확산계수와의 곱의 형태로서 재료의 기체 투기도(permeability)를 결정하는 물리량이며 ThEMC는 식(18)의 확산플럭스 혹은 확산계수의 값을 결정해 주는 것이기 때문에 양자의 개념은 독립적이라 할 수 있지만, 그럼에도 불구하고 펄프섬유의 ThEMC와 용해도는 높은 유의성의 직선적 비례 관계가 있음을 보여주고 있다.

이제 식(14)를 ThEMC에 대한 항으로 다시 표현하기 위하여 $\phi_w \phi_f$ 항을 흡습상태에서 수분이 차지하는 부피(V_w)와 섬유성분이 차지하는 부피(V_f)로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\phi_w \phi_f = \phi_w(1 - \phi_w) = \frac{V_w}{V_T} \left(1 - \frac{V_w}{V_T} \right) \quad (19)$$

윗 식에서 $V_T = V_m + V_f$ 이며 여기에서 전체 부피에 대해 상대적으로 흡습된 수분의 양은 무시될 수 있는 극소량이므로 식(19)는 다시 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\phi_w \phi_f = \phi_w(1 - \phi_w) \approx \frac{V_w}{V_T} \quad (20)$$

수분의 부피에 대한 섬유의 부피의 비를 ThEMC에 관하여 나타내면,

$$\frac{V_w}{V_f} = \frac{\rho_f}{\rho_w} (T_h EMC) \quad (21)$$

여기에서 ρ_f 와 ρ_w 는 각각 섬유의 밀도와 수분의 밀도를 나타낸다. 식(21)을 식(14)에 대입하고 용해-엔탈피를 총괄-용해도인자와 ThEMC에 대한 항으로 표현하면 다음과 같이 된다. 즉,

$$\Delta H'_m = \frac{\rho_f}{\rho_w} (T_h EMC) [(\delta_{d,w} - \delta_{d,f})^2 + (\delta_{p,w} - \delta_{p,f})^2 + (\delta_{h,w} - \delta_{h,f})^2] \quad (22)$$

물의 용해도인자는 23.4로 알려져 있는데¹⁴⁾, 물은 강한 수소결합형 분자이므로 식(22) 우변의 수소결합에너지항만을 고려할 수 있으며 앞에서 계산된 ThEMC에 의해 종이성분의 수분-용해열이 계산될 수 있게 된다. 여기에서 단위부피당 엔탈피($\Delta H'_m$)를 단위몰당 엔탈피(ΔH_m)의 값으로 표현하기 위하여 섬유 성분의 몰부피(V_{mol})로 다음과 같이 곱해 준다.

$$\Delta H_m = \rho_f V_{mol} (T_h EMC) (23.4 - \delta_{h,f})^2 \quad (23)$$

식(23)에 의해서 증기 용해-엔탈피는 ThEMC와 직선적 비례관계가 있음을 알 수가 있다. Fig. 7은 상대습도에 대하여 용해-엔탈피를 도시한 그림으로서 엔탈피는 대기의 상대습도가 증가함에 따라 함께 증가하지만 높은 상대습도에서 기울기가 더욱 증가하고 있는 것을 보여주고 있다. 또한, 증기의 용해-엔탈피는 섬유의 조성분에 따라 커다란 편차를 보여주고 있는데 리그닌 성분이 가장 높은 값을 보여주고 있으며 다음으로 활엽수재 헤미셀룰로오스인 glucuronoxylan, cellulose 및 침엽수재의 헤미셀룰로오스류 순으로 나타났다. 종이 표면에 대한 수증기의 용해 혹은 흡습현상은 대기중의 상대습도의 변화에도 크게 의존하기 때문에 이와 관련된 열역학적 파라메타를 다음과 같은 방식으로 추정할 수가 있다. 대기중 수증기가 섬유 표면에 흡착 및 탈착에 대한 평형관계를 도식화하면 다음과 같이 나타낼 수 있다. 즉,

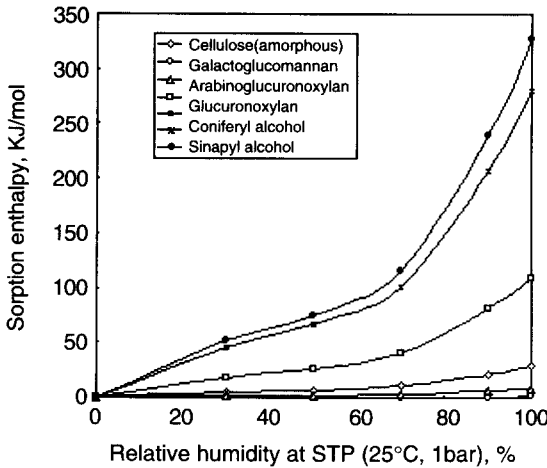
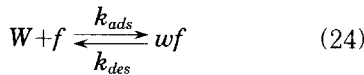


Fig. 7. RH-dependence of vapor sorption enthalpy in fiber constituents.



W , f 및 wf 는 각각 대기내 수증기, 종이 섬유 (fibers) 및 흡착-복합체를 나타내며, k_{ads} 및 k_{des} 은 각각 정방향의 흡착속도상수와 역방향의 탈착속도상수를 의미한다. 여기에서 수증기 용해평형상수($K_{eq,m}$)와 수증기의 몰농도($C_{w,air}$), 섬유질의 몰농도(C_{fiber}) 및 흡착-복합체의 몰농도(C_{wf})의 관계를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$K_{eq,m} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{C_{wf}}{C_{w,air} C_{fiber}} \quad (25)$$

대기중 수분의 몰농도($C_{w,air}$)는 주어진 상대습도에 대한 대기중 수분의 몰분율(y_w)을 사용하여 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$C_v = \frac{1}{22.4 \times 10^3 y_v} \quad (26)$$

식(26)에서 계수 22.4×10^3 은 표준상태에서의 기체의 몰부피(cm^3/mol)에 해당한다. 종이 섬유의 몰농도(C_{fiber})는 글루코스의 분자량(162 g/mol)과 섬유의 밀도(ρ_{fiber})를 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다. 즉,

$$C_f = 0.00617 \rho_{fiber} \quad (27)$$

이어서, 식(4)와 식(5), 식(26)과 식(27)을 식(25)에 대입하면 종이에 대한 증기 용해-평형상수($K_{eq,m}$)가 다음과 같이 얻어진다.

$$K_{eq,m} = \frac{3.6 \times 10^6 y_w^2 P_T}{\rho_{fiber}} \quad (28)$$

윗 식(14)에서 표현된 종이의 흡수평형상수는 일정 온도에서 증기 용해-자유에너지(ΔG_m)와 다음의 관계가 성립된다.

$$\Delta G_m = -RT \ln K_{eq,m} \quad (29)$$

또한, 종이의 증기 용해-엔트로피(ΔS_m)는 다음 식으로 부터 얻어낼 수 있다.

$$-T \Delta S_m = \Delta G_m - \Delta H_m \quad (30)$$

용해-엔탈피는 온도만의 함수로 고려하였고, 식(29)와 식(30)을 사용하여 셀룰로오스에 대한 수증기의 용해-자유에너지와 용해-엔트로피를 각각 계산하여 대기 상대습도에 대해 도시한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 열역학적 표준상태인 일정온도(25°C)와 압력의 조건에서 용해-엔탈피 곡선은 대기 상대습도가 증가함에 따라 양의 방향으로 증가하고 있으나 용해-엔트로피와 용해-자유에너지는 감소하는 형태를 보여주고 있다. 특히, 대기 상대습도에 대한 용해-자유에너지의 감소율의 크기는 대기중 수분이 종이 표면으로 이동하고자 하는 물리적 변화의 자발적 성향을 나타내는 것이다. 종이 섬유에 증기가 용해되면 흡수로 인한 분자쇄간의 팽윤이 발생하며 분자쇄 내부로 흡수된 증기 분자는 그만큼 자유도가 감소하게 된다. 이는 물분자 운동에 대한 무질서도의 감소에 해당하므로 주어진 상대습도에서의 엔트로피의 감소로 표현될 수 있는 것이다. 용해-엔탈피와 용해-엔트로피의 변화율은 RH 70% 부근에서 변곡점이 존재하는 것으로 나타났으나 용해-자유에너지는 모든 상대습도에 대해서 직선적인 형태로 감소하고 있는데 이는 대기 수분의 종이에 대한 흡수 성향이 RH에 의존하지 않고 일정하다는 것을 의미하고 있는 것이다. 그러므로, 앞에서 언급된 종이의 흡수에 대한 수증기 용

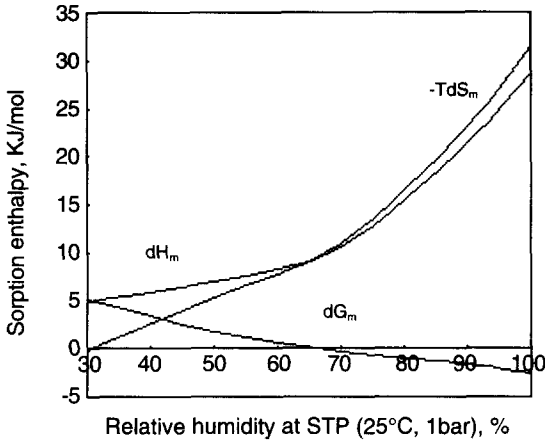


Fig. 8. RH-dependence of standard state thermodynamic parameters for water vapor sorption on cellulose.

해도(S)는 제 1보와 제 2보에 소개된 바 있는 종이의 확산계수와는 독립적인 특성을 갖는 물리량이라 할 수가 있다.

4. 結 論

본 연구는 종이 섬유를 구성하는 조성분의 증기-흡습성향을 각 작용기의 수분-친화도와 열역학적 흡습이론에 근거하여 분석한 것이다. Henry의 기체-용해도 법칙에 의해 종이 표면의 흡습 용해도를 산출하였는데 구성분자의 결정성이 수분 용해도에 가장 큰 영향을 미쳤으며, 섬유의 구성 작용기의 수분-친화도에 근거하여 산출된 이론적 평형함수율의 크기는 섬유의 헤미셀룰로오스, 비결정성 셀룰로오스 및 리그닌의 순으로 나타났다. 또한, 상대습도가 50% 및 82%에서 실측된 UKP의 평형함수율 분포는 결정화도가 60-70%인 이론적 평형함수율에서 분포하였고, 작용기의 응집에너지 성분의 함산으로 산출된 Hildebrand의 용해도인자의 크기는 비결정성 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 순으로 나타났다. 섬유 성분의 이론적 평형함수율은 용해도 인자 및 흡습 용해도와 높은 상관관계를 보여주었으며, 흡습과정에서의 열역학적 상대함수인 혼합엔탈피는 상대습도가 높아짐에 따라 증가하였으나 혼합엔트로피

및 자유에너지는 감소하였다.

引用文獻

1. Yoon, S. H., Jeon, Y., Ow, S-K. and Seo, Y-B., *J. of Korea Tappi*, 30(1): 53-64(1998).
2. Yoon, S-H. and Jeon, Y., *J. of Korea Tappi*, 30(3): (1998).
3. TAPPI Standard Test Methods, TAPPI Press, Atlanta (1995).
4. Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymer: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 3rd Ed., Elsevier, Amsterdam, pp. 535-542 (1990).
5. Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, 2nd Ed., W. H. Freeman and Company, San Francisco, 859-884 (1982).
6. Michaels, A. S. and Bixler, H. J., *J. Polymer Sci.* 50, 393-413 (1961).
8. H. F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publishers, New York (1967).
9. Hildebrand, J.H., *J. Am. Chem. Soc.* 38, 1452 (1916).
10. Hoftyzer, P.J. and Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers*, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, 152-155 (1976).
11. Sjostrom, E., *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., Academic Press, San Diego, 64 (1993).
12. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd revised and enlarged Ed., VCH Publishers, New York, pp. 5-34 (1988).
13. Barrie, J. A., *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, New York, pp. 259-314 (1968).
14. Seymour, R.B. and Carraher, C.E. Jr., *Polymer Chemistry: An Introduction*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 2nd Ed., 72 (1988).