Journal of the Korean Chemical Society
2003, *Vol. 47, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

섬유 현탁액내 PAE 고분자 흡착의 열역학적 고찰

윤성훈* · 주광석† · 이태원‡ · 김건한# · 박병빈§
한국조폐공사 기술연구소
†혜천대학 환경관리과
‡한국전력공사 발전연구실
#한국지질자원연구원 환경지질연구부
§공주대학교 화학과
(2003. 4. 10 접수)

Adsorption Thermodynamics of Polyamidoamide Epichlorohydrin Polymer in an Aqueous Fibrous Suspension

Sung-Hoon Yoon*, Kwang-Suk Joo†, Tac-Won Lee‡, Kun-Han Kim#, and Byung-Bin Park§
Research Institute of Technology, Korea Minting and Security Printing Corporation, Daejon 305-713 Korea
†Department of Environmental Management, Hyechon College, Daejon 302-715 Korea
‡Korea Electric Power Research Institute, Korea Electric Power Corporation, Daejon 305-380 Korea
#Environmental Geology Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejon 305-350 Korea
§Department of Chemistry, Kongju Nat'l University, Chungnam 314-701 Korea
(Received April 10, 2003)

요 약. 본 연구는 섬유 고질-현탁액내 PAE 고분자 전해질의 흡착성향과 Lanumuir 및 Freundlich식 흡착 평형에 대한 열역학적 특성을 규명하기 위하여 수행되었다. 섬유의 계면동전위적 특성은 흐름-전기적 방법의 제타전위 측정에 의해 분석되었고, PAE 고분자 흡착량은 고분자 전해질용액의 PCD 적정을 통해 측정되었다. PAE 고분자 내첨은 지료의 제타전위에 크게 영향을 미쳤으며 내첨 초기에는 제타전위 상승 효과가 크게 나타났지만 시간의 경과와 함께 점차 감쇄현상을 나타내었다. PAE 고분자는 저온 또는 상온에서 준-Langmuir 흡착 거동을 보여주었으나 온도가 증가하면서 Freundlich 지수항(v)이 비례적으로 높아지는 결과를 나타내었다. PAE 고분자의 Gibbs 흡착 자유에너지로부터 산출한 트레인 수(N_{seg})는 상온에서 약 7~8의 범위로 나타났고 고분자 고리의 노출반경은 약 215 nm로서 10 °C 온도상승에 대해 점차 9%씩 증가하였다. 지료 내 PAE 고분자의 흡착 엔탈피는 −27~−29 kJ/mol이며 지에너지 불리 흡착임이 규명되었다.

주제어: PAE, 제지, 고분자 흡착, 랭뮤어, 엔탈피

ABSTRACT. This study was to examine the thermodynamic features of polyelecrolytic adsorption of polyamidoamine-epichlorohydrin(PAE) in a papermaking wet-end. The PAE adsorption experiments were conducted in a stirred jar containing an aqueous fibrous suspension and evaluated in terms of Langmuir and Freundlich parameters. The electrokinetic property of a stock was examined by measuring the zeta potential of each colloidal suspension. The polyelectrolytic PCD titration was employed to determine the adsorbed amounts of PAE polymer. The zeta potential of a stock, being varied significantly depending upon the addition of PAE polymer, showed initially a sharp increase and later an exponential decay as a function of time . The PAE adsorption exhibited a pseudo-Langmuir adsorption behavior at 20 °C, whereas its Freundlich power(v) increased in a proportional way at an elevated temperature. The train numbers calculated on the basis of adsorption thermodynamics were 7 to 8. The length of the extended loop of PAE was calculated

as 215 nm at 20 °C and increased at a rate of 9% at every 10 °C rise in temperature. The PAE adsorption was proven to be an exothermic physisorption with the estimated adsorption enthalpy of −27 to −29 kJ/mol.

Keywords: PAE, Papermaking, Polymer Adsorption, Langmuir, Enthalpy

서 론

Polyamidoamine-epichlorohydrin(PAE)수지는 종이의 습윤강도(wet-strength)를 향상시키기 위해 제지산업에서 널리 사용되고 있는 습부(wet-end) 내첨제로서 기존의 요소수지나 멜라민 수지에 비해 중성 및 알칼리성 초지(papermaking) 조건에서도 습강 발현이 높다는 장점을 갖고 있다. PAE 고분자에는 azetidinium 작용기라고 부르는 4차 aminochlorohydrin기가 형성되어 있어 수용액 내에서 양이온성 고분자 전해질로서 기능하게 되고 펄프섬유 표면의 음이온성 carboxyl기와 정전기적 인력이 작용하여 섬유 표면으로 이끌리고 정착하게 하는 기능을 갖는다. PAE 수지가 종이의 습윤강도를 발현시키는데 최소한 두 종류의 반응이 관여하는 것으로 알려져 있는데 그 중 하나는 한 분자쇄의 azetidinium 작용기가 다른 분자쇄의 2차 아민기와 반응하여 분자쇄 간 가교결합을 형성시키는 기능이며 또 하나는 한 분자쇄에서 2개 이상의 azetidinium 작용기가 두 개의 섬유 사이에서 각 섬유의 carboxyl기와 반응하여 섬유 간 가교결합을 형성시키는 기능이다. 이러한 반응은 고온의 건조과정에서 이루어 지며 이를 내첨 고분자의 경화(curing) 또는 숙성으로 표현한다. 습부에서 섬유에 대한 PAE 고분자의 흡착기능은 습윤강도 발현을 결정하기 위한 1차적 요인이기 때문에 고분자의 흡착 성향은 초지시 고분자의 보류(retention)를 결정하는 기본 인자라고 할 수 있고 섬유 표면의 음이온성, 펄프 농도, 흡착 시간, 고분자 내첨율 및 펄프 고해도(beating degree) 등의 습부 인자에 영향을 받게 된다. 따라서 섬유 현탁액 내에서 섬유에 대한 PAE 고분자 물질의 흡착 특성을 이해하는 것은 최적 공정효율 유지와 품질향상을 위한 습부 콘트롤의 선행 조건으로 생각할 수 있으며 이를 위해 분자 흡착 개념의 기초 과학적 응용 연구의 필요성이 대두 된다. 현탁액에서의 섬유 또는 비섬유소 재료에 대한 각종 고분자 물질의 흡착에 관한 연구로는 CMC에 대한 양이온성 계면활성제 또는 양성 전분의 흡착에 관한 연구[1] 및 셀룰로오스에 대한 양이온성 polyacrylamide의 흡착에 관한 연구,[2] 셀룰로오스 섬유에 대한 습부 양성전분의 흡착특성,[3] 표백 아황산 펄프에 대한 polyacrylamide와 polyethylenimine의 흡착 특성에 관한 연구[3,4] 등을 비롯하여 크라프트 펄프에 대해 양이온성 polyacrylamide의 흡착에 관한 연구,[5] 펄프 및 충전제에 대한 양성전분의 흡착특성 연구,[6] kaolin clay에 대한 poly(acrylate)의 흡착에 관한 연구,[7] Polystyrene 용액에서 poly(vinyl alcohol)의 흡착에 관한 연구,[8] 탈크에 대한 polyethylene/polypropylene oxide 블록 공중합체의 흡착에 관한 연구,[9] 음이온으로 처전된 montmorillonite에 대한 양이온성 고분자의 흡착에 관한 연구[10] 등 다수가 존재하며 대부분 흡착 고분자의 농도 변화에 대한 등온 흡착량의 변화를 측정한 것이 공통적이다. 고분자 물질의 흡착 현상에 대한 속도론적 연구로서 셀룰로오스 섬유에 대한 polyethylenimine의 흡착 속도 연구,[11] 표백 아황산 펄프에 대한 polyethylenimine의 흡착 속도에 관한 연구,[4,12] 표백 아황산 펄프에 대한 polyethylenimine 흡착의 전기영동적 효과에 관한 연구,[4,13] 셀룰로오스 섬유에 대한 양이온성 고분자전해질의 흡착 속도에 관한 연구,[14] 난류 흐름에서의 펄프섬유에 대한 양이온성 고분자전해질의 흡착 속도에 관한 연구,[15] 난류 조건에서의 실리카에 대한 고분자 흡착, 분자 재배향, 개열 속도 등에 관한 연구[16,17] 및 Polystyrene 라텍스 용액에서의 polyallylamine의 흡착 속도에 관한 연구[18] 등 다수의 연구결과가 보고된 바 있다. 반면 습윤강도 수지로서 PAE 고분자의 내첨 사용율이 최근 현저히 증가하고 있음에도 불구하고 펄프섬유에 대한 PAE 고분자의 흡착 특성에 관한 교질화학적 연구는 전무한 상태로서 PAE 고분자의 최적 응용을 위한 학술적 연구 자료가 각별히 요구되고 있는 실정이다. 따라서, 본 연구는 제지공정 습부 교질계에서의 PAE 고분자 전해질의 흡착 성향과 계면동전적 특성 및 Langmuir와 Freundlich양식의 흡착 평형에 대한 열역학적 특성을 규명하기 위하여 수행되었다.

실험방법

PAE 내첨 고분자는 Hercules 사로부터 제공받은 것으로서 분자량이 약 50만 a.m.u.이고 전하밀도는 약 4.92

meq g인 시료를 사용하였다. 각 지료는 0.5%로 조성한 상태에서 흡착 실험을 수행하였으며 1차 실험에서는 온도를 20, 30 및 40 °C의 3 수준으로 달리하여 등온 흡착을 실시하였다. 2차 실험에서는 흡착 자리-억제제로 PAC를 각각 Al_2O_3 기준 0, 0.013, 0.025 및 0.05% 첨가하여 전처리한 후 PAE 고분자를 0에서 16 mg g-fiber까지 증가시키며 흡착 실험을 진행하였고, 각 시료는 300 rpm의 교반속도에서 3분간 반응시간을 유지하였다. 흡착-반응이 끝난 시료는 원심분리 후 상등액을 10 mL씩 채취하였고 입자 전하측정기(particle charge detector, PCD-03 pH)를 사용하여 상등액내 잔유 PAE 고분자량을 측정하였는데 적정액은 0.001N PES-Na 고분자전해질 용액을 2초당 0.02 mL 속도로 주입하면서 전기 중화점까지 적정하였다. PAE 고분자 내첨 지료(paper stock)는 0.2% 농도의 현탁액으로 조성 한 후 72 mesh 금망에서 초지하여 기준 평량 100 g m^2의 수초지로 제작하였다. 초지시 지료 분산성은 M/K 지층 불균일도(non-uniformity index, NUI)를 측정한 후 그 값의 역수로 부터 분산 균일도(uniformity index, UI)를 환산하여 사용하였다. UI 값의 계산 방식은 식 (1)에 나타낸 바와 같다.

$$UI = \frac{1}{NUI} = \frac{\mu_I}{\sigma_I} \quad (1)$$

여기에서 μ_I 및 σ_I는 측정된 투과광의 강도 분포에 대한 각각의 산술평균과 표준편차의 값을 나타낸다. 제타 전위측정을 위해 섬유 현탁액의 농도를 2.05%로 농축시키고 매 측정시 250 g을 채취하여 300 rpm으로 교반하면서 이산화티탄(TiO_2)과 화이트카본을 첨가한 후 PAE를 내첨하여 시료를 조제하였다. 각 시료는 5분간 반응시킨 뒤 증류수 750 g을 가하여 약 0.5%의 희석액으로 한 후 흐름전위(streaming potential) 측정기(Model: SZP-04)를 사용하여 제타전위를 측정하였다.

결과 및 고찰

PAE 고분자 흡착 성향

PAE 수지는 제지 습부에 내첨 시 고분자 사슬에 존재하는 azetidinium ion에 4가 아민의 작용기에 의해 양이온성 고분자 전해질로서 거동하게 되고 지료 내에서 음전하의 펄프섬유와 정전기적 인력이 작용하여 섬유 표면으로 이끌리어 흡착하게 된다. 초지시 내첨 고분자가 섬유표면에 흡착하여 습지에 보류되는 정도는 초지 효율과 종이 물성을 결정하는 중요한 인자로서 작용할 뿐 아니라 미세물질 보류기능과 탈수(drainage) 특성, 초지수율(papermachine yield) 및 순환백수(white water)의 탁도 등에 영향하여 품질은 물론 제지공정의 전반적인 경제성을 좌우하게 된다. 용액내에서 고분자 전해질이 고체 표면에 흡착하는 이론적 모델은 Hesselink[19,20]에 의해 제안되어 일반화되었고 이를 근거로 양이온성 PAE 고분자가 음이온성 섬유표면에 대해 흡착할 수 있는 형태의 가상의 모델을 나타내면 *Fig.* 1과 같다.

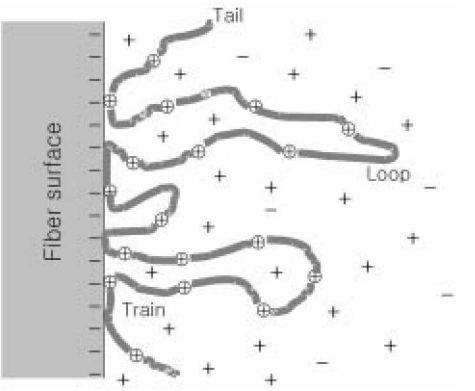

Fig. 1. Hypothetical model of a PAE polymer chain adsorbed from a aqueous phase on a fiber surface.

Fig. 1에 묘사된 바와 같이 섬유 표면에서의 고분자 흡착형태는 액상으로 길게 확장해 있는 고리(loop)부분과 섬유표면과 흡착하여 집촉 또는 결합하고 있는 트레인(train) 부분 그리고 느슨한 형태로 끝나는 꼬리(tail) 부분 등 3 부위로 구분하여 설명될 수 있다. 흡착 고분자의 고리 부위는 트레인 부위를 사이에 두고 교호적으로 형성되어 있기 때문에 트레인의 개수는 흡착의 강도와 비례하게 되고 반면 고리의 확장범위와 반비례하는 관계를 갖게 된다. 고리의 확장범위는 지료내에서 단일 섬유의 유동학적 특성을 지배하게 되고 또한 섬유간 물리화학적 상호작용에 지대한 영향을 미치는 요인으로 작용할 수 있게 되지만 본 고에서는 자세한 고찰은 생략한다. *Fig.* 2는 PAE 수지의 섬유 표면에 대한 흡착특성을 나타낸 그림으로서 PAE 첨가량 수준이 0.8~0.9%까지는 100% 흡착을 보여주고 있으나 그 이상에서는 흡착률이 점차 감소하고 있음을 나타내 주고 있다. 그림에서와 같이 PAE 흡착 특성은 단분자층 흡착의 Langmuir식 흡착과정을 보여주고 있는데 이는 흡착체

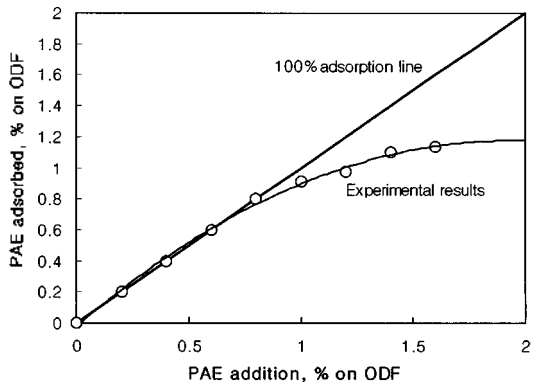

Fig. 2. Adsorption characteristics of PAE polymer adsorbent on fiber; the solid line indicates the hypothetical 100% adsorption.

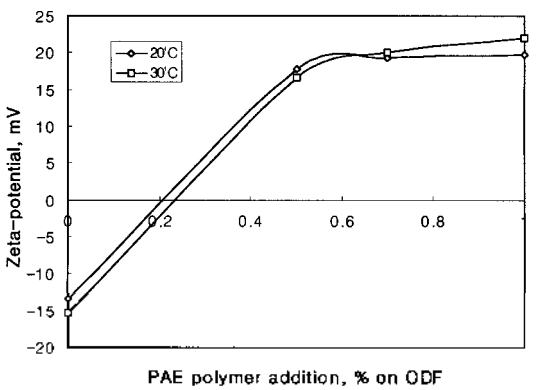

Fig. 3. Zeta-potential change of fiber suspension as a function of PAE polymer addition level.

가 고체면과 액상에서 열적 평형상태에 있게 되며 최대 포화 흡착량이 존재한다는 것을 말해주고 있다.

Fig. 3은 PAE 고분자의 내첨량에 대한 섬유의 제타전위 의존도를 나타낸 그림으로서 PAE 고분자의 첨가량이 증가함에 따라 제타전위도 증가하고 있음을 보여주고 있다.

제타전위는 섬유 표면의 확산-전기 이중층(electric double layer) 내 유동학적 전단면에서 측정되는 계면-동전위적 전위차로서 교질 입자간 분산과 응집에대한 상호작용에너지를 결정하는 지표로 사용될 수 있다. 제타전위가 음의 영역에 있는 경우는 교질입자간 응집력 보다는 분산성이 우세한 상태이나 0 mV에 가까워질수록 응집성향이 증가하고 0 mV가 되면 최대 값에 집근하게 되어 초지시 최적의 보류도를 나타내게 된다. 양이온성 고분자가 필요 이상으로 내첨된 경우 제타전위가 양의 값을 갖게 되고 이를 과잉-양전하(over-cation) 상태라 부르며 이때는 내첨된 약품 자체가 지필(paper web)에 보류되지 않고 금망(wire), 모포(press felt), 캔버스(dryer canvas) 또는 롤 표면(roll surface) 등에 달라붙어 오염을 일으키는 근원으로 작용하기도 한다. *Fig.* 3에서는 PAE 고분자 투입율이 0.2% 수준에서 제타전위가 0 mV를 나타내고 그 이상의 내첨 수준에서는 표면전하가 음에서 양의 값으로 전환되는 현상을 보여주고 있다. 그러나, 임의의 PAE 고분자 투입율에 대해 나타난 제타전위는 절대적인 값은 아니며 원료, 고해도, 지료농도 및 집촉시간 등에 의해 변동될 수 있는 변수이다. 특히 집촉시간에 대해 제타전위는 지수함수적 감쇄효과를 나타내는 특성을 갖고 있기 때문에 모든 조건이 동일한 경우 양이온성 고분자의 내첨 초기에는 대부분 양의 값으로 나타나지만 시간이 경과하면서 음의 값으로 반전하게 된다. *Fig.* 4는 PAE 고분자의 내첨 직후 시간의 경과에 따라 제타전위가 변화하는 현상을 보여주고 있는데 0.3% PAE 고분자 내첨 초기에는 양의 값을 보여주고 있어 *Fig.* 3의 결과와 일치하나 시간이 약 2-3분 경과된 후에는 0 mV를 지나 다시 음의 값으로 반전되고 있는 현상을 보여주고 있다.

PAE 고분자가 흡착된 후 시간의 함수로서 표면 전위가 감쇄하는 현상은 흡착된 고분자가 점차 섬유표면 가까이에서 흡착 형태를 재배열하고 섬유 표면에 존재하는 미세공극을 통해 분자쇄가 내부로 확산하기 때문인 것으로 알려져 있다.[21]

PAE 고분자의 Langmuir식 흡착 평형

섬유 교질-현탁액의 섬유 표면에 흡착된 PAE 고분자가 액상에 유리된 PAE 고분자와 열역학적 평형관계에

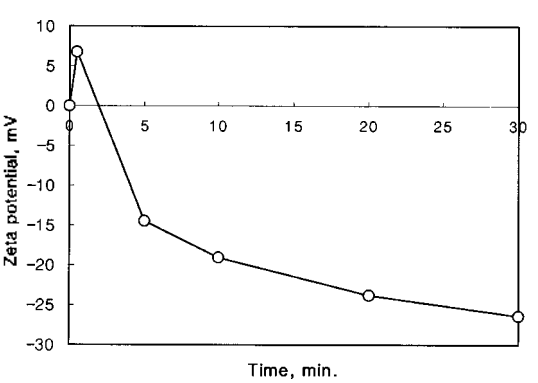

Fig. 4. Charge decay exhibited by 0.3% PAE adsorbed onto fibers.

있는 상태를 가상하면 다음과 같이 PAE 분자의 흡착 과정을 정반응으로 하고 탈착 과정을 역반응으로한 화학 평형식을 도식할 수 있다.

$$PAE(l) + S_f \Leftrightarrow PAE \cdot S_f + H_2O;\ k_{ads},\ k_{des} \qquad (2)$$

여기에서 $PAE(l)$, S_f 및 $PAE \cdot S_f$는 각각 액상에서 유리 상태인 PAE 고분자, 섬유 표면의 활성부위(active site) 및 PAE-섬유의 흡착 상태를 나타내며 k_{ads}와 k_{des}는 각각의 속도상수에 해당한다. 액상에 존재하는 PAE 고분자 물질이 섬유 표면으로 흡착할 수 있는 정도를 고분자의 포집율(θ)로서 다음과 같이 정의할 수 있는데,

$$\theta = \frac{\Gamma_{PAE}}{\Gamma_{PAE,\infty}} \qquad (3)$$

여기에서 Γ_{PAE} 및 $\Gamma_{PAE,\infty}$는 각각 섬유 표면에 흡착된 PAE 고분자의 임의의 량 및 최대 포화량을 나타낸다. 고분자 포집율이 현탁액상에 존재하는 PAE 고분자 물질의 농도와 고분자가 흡착 가능한 섬유 흡착부위의 양 사이에서 정량적인 함수 관계를 나타낸다고 할 수 있는데 이를 Langmuir 형식으로 표현하면 다음과 같은 PAE 고분자의 흡착 등온식[22]이 얻어진다.

$$C_{PAE} = \frac{K_{ads}\theta}{1 - \theta} \qquad (4)$$

위 식에서 C_{PAE}는 액상내 섬유 전건 중량을 기준으로 표현한 PAE 고분자 농도이며 K_{ads}은 PAE 고분자의 섬유 흡착에 대한 평형상수로서 k_{ads}/k_{des}에 해당하고 고분자 포집율과는 독립적인 값이다. 식 (4)를 θ에 대해 정리하고 식 (3)을 대입하면 다음 식이 얻어진다.

$$\frac{1}{\Gamma_{PAE}} = \frac{1}{\Gamma_{PAE,\infty}} \cdot \left(\frac{1}{K_{ads}\Gamma_{PAE,\infty}}\right)\left(\frac{1}{C_{PAE}}\right) \qquad (5)$$

식 (5)를 사용하여 실험적으로 측정한 Γ_{PAE}의 역수에 대한 C_{PAE}의 역수를 도시하면 절편으로부터 PAE 고분자 최대 흡착량($\Gamma_{PAE,\infty}$)이 결정될 수 있고 기울기로부터 PAE 고분자 흡착평형상수(K_{ads})가 계산된다. *Table* 1은 지료의 온도를 20, 30, 40 °C의 세 수준으로 달리하여 PAE 고분자 흡착 실험을 행하고 그때 얻어진 자료를 식 (5)에 근거하여 회귀 분석한 결과로서 Langmuir 등온흡착 상수와 함께 나타낸 표이다.

Table 1에 나타난 바와 같이 지료의 온도는 PAE 고분자의 흡착에 지대한 영향을 미치는 요인이며 지료 온도가 높아짐에 따라 섬유에 대한 최대 흡착량($M_{PAE,\infty}$)은 감소하는 반면 흡착 평형상수의 값(K_{ads})은 증가하는 것을 나타내 주고 있다.

PAE 고분자의 Freundlich식 흡착 평형

지료 고질-현탁액내 펄프섬유의 PAE 고분자 흡착에 대한 Langmuir식 접근 방법에 있어서는 섬유 표면에 존재하는 모든 활성부위가 균일하며 따라서 흡착된 PAE 고분자가 갖는 결합에너지는 흡착 위치에 관계없이 항상 일정하다는 가정에 근거된 것이다. 그러나, 엄밀한 의미에서 지료 현탁액 내 펄프섬유는 다양한 종류의 식물 세포로 구성되어 있고 또한 개개의 섬유에 대해서도 세포벽의 화학적 조성과 미시적 구조 또한 불균일 할 수 있기 때문에 앞에서의 가정으로부터 출발한 Langmuir 등온 흡착이론은 경우에 따라 약간의 수정이 요구될 수도 있다. 동일한 펄프 섬유라 할지라도 흡착 부위에 대한 PAE 고분자의 흡착은 이웃하는 활성 부위의 PAE 흡착체 존재여부에 큰 영향을 받을 수도 있게 된다. 지료 현탁액 내 PAE 고분자의 농도가 매우 낮은 경우($K_{ads}C_{PAE} \ll 1$) Langmuir형식의 흡착등온식은 다음과 같이 단순화 된 형태로 될 수 있다.

$$\theta = K_{ads}C_{PAE} \qquad (6)$$

그러나 대부분 낮은 농도에서도 위 식이 그대로 적용되는 경우는 드물기 때문에 Langmuir 형식의 흡착 등온식을 다른 방법으로 수정을 가하여 다음의

Table 1. Results of regression analysis for Langmuir isothermal adsorption of PAE polymers on fiber surfaces at three different temperatures.

Temp. (°C)	Regresson data			Langmuir parameters	
	y-intercept	slope	R^2	$M_{PAE,\infty}$	K_{ads}
20	0.0174	0.878	0.98	57.471	0.020
30	0.0232	0.840	0.98	43.104	0.028
40	0.0318	0.790	0.98	31.447	0.040

Table 2. Results of regression analysis for Freundlich isothermal adsorption of PAE polymers on fiber surfaces.

Temp. (°C)	Regresson data			Freundlich parameters	
	y-intercept	slope	R^2	v	K_{ads}
20	−3.6732	0.8103	0.97	1.22	0.025
30	−3.2974	0.7634	0.96	1.32	0.037
40	−2.8920	0.7095	0.98	1.41	0.055

Freundlich형식의 흡착등온식[23] 형태를 만들어 볼 수가 있다. 즉,

$$\frac{\Gamma_{PAE}}{\Gamma_{PAE,\infty}} = K_{ads}(C_{PAE})^{1/v} \qquad (7)$$

여기에서 지수항의 v는 하나의 상수로서 Langmuir 등온흡착식이 이상적 상태에서의 흡착평형을 다룬 것이라고 한다면 v는 흡착의 이상성으로부터 벗어난 정도를 나타낼 수 있는 척도에 해당한다. v는 섬유 표면 흡착부위 혹은 활성부위 간의 균일성을 정량적으로 나타내 줄 수 있는 것으로서 대개 1보다 큰 값을 갖는 것이 보통이다. v의 값이 1에 가까울 수록 Langmuir 등온흡착 이론식에 적합하고 1보다 크거나 작은 값을 나타낼수록 섬유 표면 활성 부위의 불균일도가 높은 것이다. 위 식의 양변을 자연로그로 취하면 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{\Gamma_{PAE}}{\Gamma_{PAE,\infty}}\right) = \ln K_{ads} + \frac{1}{v}\ln C_{PAE} \qquad (8)$$

식 (8)에 근거하면 $\ln C_{PAE}$를 $\ln(\Gamma_{PAE}/\Gamma_{PAE,\infty})$에 대하여 도시했을 때 얻어지는 직선의 기울기로부터 PAE 고분자의 펄프섬유 흡착에 대한 이상성의 척도 v값과 흡착평형상수를 산출해 낼 수 있다. *Table* 2는 위에서 언급한 방식으로 Freundlich 상수를 회귀분석한 결과와 함께 나타낸 표이다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 상온(20 °C)의 지료의 경우 PAE 고분자 흡착에 대한 Freundlich 지수항(v) 값이 1.22로서 Langmuir 흡착의 이상성에 가까운 값을 나타내었으나 지료온도가 높아짐에 따라 Freundlich 값도 함께 증가하는 형태를 보여주고 있다. Freundlich 지수항의 온도의존도는 고도의 직선적 비례관계(R^2=0.999)를 갖고 있으며(*Fig.* 5) 그림에서 회귀직선을 외삽해 볼 경우 거의 0 °C 근처에서 Langmuir식 고분자 흡착이 가능하게 된다는 것을 시사하고 있다. 이러한 결과는 온도가 상승함에 따라 흡착 PAE 고분자 사슬의 열운동이 증가하고 인접한 고분자의 흡착 배열에 미치는 영향이 동시에 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

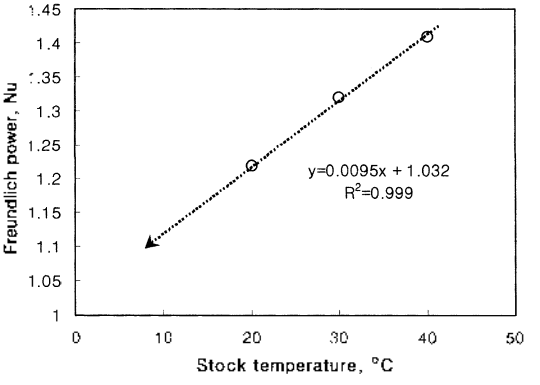

Fig. 5. Temperature-dependence of Freundlich power in PAE polymer adsorption on fiber.

PAE 고분자 흡착의 열역학적 에너지

흡착평형상수와 흡착 Gibbs 자유에너지와의 관계는 다음 식으로 나타낼 수 있는데,

$$\Delta G_{ads} = -RT\ln K_{ads} \qquad (9)$$

여기에서 ΔG_{ads}은 흡착과정에서 수반된 Gibbs 자유에너지 변화이며 *Table* 1 또는 2에서의 흡착평형상수를 사용하면 PAE 고분자의 섬유 흡착에 대한 Gibbs 자유 에너지 변화를 알 수 있게 된다. Hoever 및 Silberberg이론[24,25]에 근거하면 섬유에 대한 PAE 고분자 흡착의 Gibbs 자유에너지(ΔG_{ads})항은 다음의 다섯 종류의 세부 항으로 구성된다고 설명할 수가 있다.[26,27] 즉

$$\Delta G_{ads} = \sum_{i=1}^{5}\Delta G_{ads,i} \qquad (10)$$

여기에서, $\Delta G_{ads,1}$은 액상에서 랜덤코일 형태의 고분자가 고리를 형성하면서 트레인 부위를 섬유표면에 흡착할 때 고분자 사슬의 형태적 변형과 관련된 값으로 트레인과 섬유 표면과의 상호작용 에너지가 여기에 포함된다. $\Delta G_{ads,2}$는 계면에서의 1차 두께 층(δ)에서 흡착된 트

레인과 트레인 및 트레인과 용매간의 상호작용 에너지이며, $\Delta G_{ads,3}$는 액상에 확장된 고리와 물간의 상호작용 에너지이다. $\Delta G_{ads,2}$는 PAE 고분자의 하전된 고리와 연결된 하전된 트레인 부위가 하전된 섬유의 계면부위에 흡착될 때 섬유의 확산 전기 이중층에 대한 자유에너지 변화량이고 $\Delta G_{ads,1}$는 비하전된 고분자 사슬부위가 하전된 섬유표면 부위와 흡착되거나 또는 하전된 고분자 사슬부위가 비하전된 섬유표면 부위와 흡착될 때 발생하는 자유에너지로서 이는 쌍극자 또는 분자분극 효과로부터 기인되는 전하밀도에 의존하는 값이다. PAE 고분자 흡착에 있어서 고분자 사슬의 한 분절(segment)당 소요되는 흡착 자유에너지를 0.5 kT[17]로 하면 다음 식 (11)에 근거하여 고분자 한 사슬이 흡착할 때 섬유표면과 접촉해 있는 분절의 개수인 트레인 넘버(N_{seg})의 계산이 가능해진다. 즉,

$$N_{seg} = \frac{|\Delta G_{ads}|}{(0.5\ kT)N_A} \tag{11}$$

여기에서 k는 볼츠만 상수(1.38×10^{-23} J/oK)이며 N_A는 아보가드로 수(6.02×10^{23}/mol)를 나타낸다. 관계식 (9) 및 (11)을 사용하여 PAE 고분자의 Langmuir형식 흡착에 대한 흡착 자유에너지(ΔG_{ads})와 트레인 넘버(N_{seg})를 온도 수준 별로 각각 계산하고 그 결과를 *Table* 3에 나타내었다.

Table 3에 나타낸 결과에 의하면 PAE 흡착에 대한 흡착 자유에너지와 트레인 넘버는 모두 온도가 증가하면서 직선적으로 감소하는 형태를 보여주고 있는데 이는 온도 상승과 함께 흡착된 PAE 고분자체의 고리와 꼬리 부분에서의 열운동 크기가 증가하기 때문인 것으로 생각할 수 있고 단위 고분자당 섬유표면에서의 접촉부위가 감소함으로써 흡착체는 바깥으로 팽창한 구조를 갖게 되며 그로인해 흡착 고분자의 높아진 자유도는 흡착 엔트로피(ΔS_{ads})의 증가에 기여한 것으로 해석할 수 있게 된다. PAE 수지의 분자량을 50만 amu라고 하면 고분자 당 azetidinium 이온이 포함된 반복단위가 약 1,026개로 계산되며 반복단위를 구성하는 원소간 외형 거리(zigzag distance)를 0.126 nm로 한다면 PAE 고분자 한 개당 길이는 약 3.36 μm가 된다. 따라서 20oC의 경우 PAE 고분자 길이를 트레인 수로 나누어 흡착 고리 한 개당 길이를 계산해 보면 약 430 nm가 되고 섬유 표면에서의 노출반경은 대략 그 것의 절반 값인 215 nm가 된다. 30 °C 및 40 °C의 경우는 각각 234 nm 및 257 nm로서 온도 10 °C 증가에 대해 고분자 노출 반경은 약 9%씩 증가하는 셈이 된다.

Table 3. Calculation results of adsorption Gibbs free energy and train numbers for PAE polymer on fibers at three different stock temperatures.

Temp. (°C)	ΔG_{ads}, kJ mol	N_{seg}
20	9.558	7.849
30	9.046	7.184
40	8.365	6.531

PAE 고분자의 흡착 엔탈피

섬유표면에 대한 PAE 고분자의 흡착과정에서 외부로부터 흡수되거나 외부로 발생되는 에너지 변화를 흡착열 또는 흡착 에너지로 표현할 수 있으며 이를 통해 평형상태에서 흡착체인 PAE 고분자와 섬유 활성부위 간의 열역학적 결합 상태에 관한 정보가 얻어질 수 있게 된다. 표면에서의 흡착체의 흡착과정에 대한 온도 의존성에 관한 설명은 다음과 같은 Gibbs-Helmholtz의 관계식으로부터 출발할 수 있는데,[21]

$$\frac{\partial(\Delta G_{ads}/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{ads}}{T^2} \tag{12}$$

여기에서 ΔH_{ads}은 흡착과정에서 수반된 흡착 엔탈피를 나타낸다. 식 (9)를 식 (12)에 대입함으로써 다음과 같은 Clausius-Clapeyron 관계식이 얻어지게 된다.

$$\frac{d\ln K_{ads}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{ads}(T)}{R} \tag{13}$$

위 식 (9)에 근거하여 $\ln K_{ads}$을 $1/T$에 대하여 도시하면 직선이 얻어지고 직선의 기울기로부터 흡착열 ΔH_{ads}가 계산될 수 있게 된다. *Fig.* 6는 지료 내 PAE 고분자의 흡착상수에 대한 Clausius-Clapeyron 관계를 Langmuir 흡착와 Freundlich 흡착에 대해 도시하여 나타낸 그림이다.

일반적으로 고체 표면에 대한 분자 흡착은 흡착 기작에 따라 두 종류로 구분하여 흡착체(adsorbate)와 피착체(surface)간의 반델바알스 힘이 작용하는 물리흡착과 공유결합의 발생에 의한 화학흡착으로 나누어 볼 수 있는데, 물리흡착은 흡착체와 피착체 간의 거리가 화학흡착의 경우보다는 먼 거리에서 발생되며 상호작용에너지가 낮은 것이 특징이고 분자 흡착으로 발생되는 열은 응축-엔탈피(condensation enthalpy, ~20 kJ/mol)와 거의

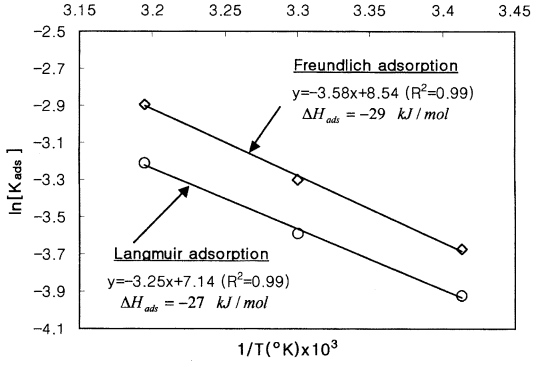

Fig. 6. Clausius-Clapeyron plots for the determination of PAE adsorption enthalpy.

비슷한 양으로 알려져 있다. 반면 화학흡착에서는 공유결합의 발생으로 흡착에너지가 약 200 kJ/mol로서 매우 높고 흡착체의 형태가 크게 변형되는 특성을 갖고 있다.[21] *Fig.* 6에 나타낸 노출의 회귀식의 기울기로부터 PAE 고분자의 흡착-엔탈피를 계산하였는데 Langmuir 식 흡착에서는 약 -27 kJ/mol로 산출되었고 Freundlich 식 흡착에서는 이보다 약간 높은 -29 kJ/mol로서 모두 물리흡착에서의 흡착열에 해당한다고 할 수 있는 크기이며 또한 셀룰로오스 섬유의 수소결합에너지(약 20 kJ/mol)[21]와 근접하는 양이라고 할 수 있다. 이와 같이 물리 흡착에서 발생되는 에너지는 주로 결정격자의 진동에너지로 흡수되며 이어서 열의 형태로 주변에 방출되고 이 때의 에너지는 분자간 결합구조를 깨뜨 시키기에는 부족한 양이므로 물리흡착에서는 표면에서 흡착체의 형태가 고리형태로 늘어지거나 구부러지는 형태를 취할 뿐 전체적인 모양에는 변화를 일으키지 않는다. 본 연구에서는 지료의 교질-현탁액 상태에서의 펄프 섬유 표면에 대한 PAE 고분자 전해질의 흡착이 화학적 변화과정이 수반되지 않는 저에너지의 물리흡착 임을 규명하였다. 섬유 표면에서의 PAE 고분자 흡착에 대한 가상의 분자적 형태를 *Fig.* 7에 나타내었다.

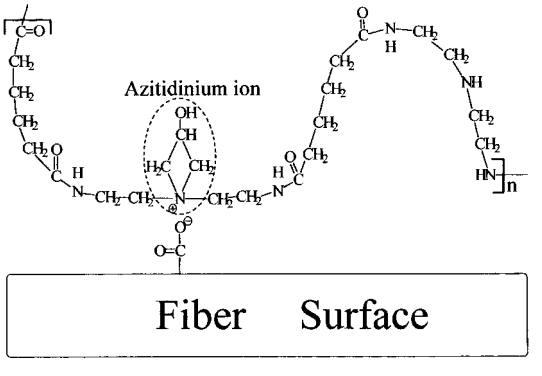

Fig. 7. Molecular conformation of PAE polymer on fiber surface: adsorption occurs with an aid of the electrical interaction between the azitidinium ion in a PAE repeating unit and the carboxyl group of fiber surface.

결 론

본 연구는 섬유 현탁액내 PAE 고분자의 내첨효과로서 고분자 흡착성향과 Lanumuir 및 Freundlich 양식의 흡착 평형에 대한 열역학적 특성을 구명하기 위하여 수행되었다. PAE 고분자 내첨에 대한 섬유의 계면동전위적 특성은 흐름-전기적 방법의 제타전위 측정에 의해 분석되었고, 섬유에 대한 PAE 고분자 흡착량은 지료 원심분리와 고분자 전해질용액의 PCD 적정을 통해 측정되었다. 결과를 요약하면 다음과 같다: 1. 지료내에서의 PAE 고분자 내첨은 초기에 섬유의 제타전위 상승에 크게 영향을 미치지만 시간의 경과와 함께 현저한 전하감쇄현상을 나타내었다: 2. PAE 고분자는 저온에서 전형적인 Langmuir 흡착 양식에 가까운 거동을 보여주었으나 온도가 증가하면 Freundlich v값이 점차 높아짐으로서 Langmuir 흡착 이상성으로부터 벗어지는 결과를 나타내었다: 3. PAE 고분자에 대한 Gibbs 흡착 자유에너지로부터 산출한 브레인 수(N_{avg})는 상온에서 약 7~8의 범위로 나타났고 온도가 증가하면서 점차 감소하였다: 4. 고분자 고리의 노출반경은 약 215 nm로 계산되었고 10 °C 온도상승에 대해 약 9%씩 증가하였다: 5. Clausius-Clapeyron관계식에 의해 산출된 흡착 엔탈피는 −27~−29 로서 PAE 고분자의 섬유에 대한 흡착이 발열반응이며 저에너지 물리흡착임을 규명하였다.

인 용 문 헌

1. Marton, J.; Marton, T., *Tappi J.*, **1976**, *59*(12), 121.
2. Lindstrom, T.; Soremark, C., Adsorption of cationic polyacrylamides on cellulose. *J. Coll. Int. Sci.*, **1976**, *55*(2), 305.
3. Horn, D., *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **1978**, *65*, 251.
4. Horn, D.; Melzer, J.; in Fibre-Water Interactions in Papermaking. Transactions of the Sixth Fundamental Research Symposium, BPBIF, Oxford, **1977**, 135.
5. Tanaka, H.; Tachiki, K.; Sumimoto, M.; *Tappi J.*, **1979**, *62*(1), 41.

6. Marton, J., *Tappi J.*, **1980**, *63*(4), 87.
7. Jamstrom, L.; Stenius, P.; *Colloids Surfaces*, **1990**, *50*(1), 47.
8. Chibowski, S., *J. Coll. Int. Sci.*, **1990**, *143*(1), 174.
9. Laurila, M.; The Adsorption of Nonionic Surfactants and Polyacrylic Acid on Talc: Lic. Techn. Thesis. Department of Forest Products Technology, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, **1996**.
10. Jonsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B.; Surfactant and Polymers in Aqueous Solution, John Wiley & Sons, New York, **1998**, 303.
11. Kindler, W. A.; Swanson, J. W.; *J. Polymer Sci.*, **1971**, 9(A-2), 853.
12. Horn, D.; *Progr. Coll. Polymer Sci.*, **1978**, *65*, 251.
13. Horn, D.; in Polymeric Amines and Ammonium Salts, ed. E. J. Goethals, Pergamon Press, Oxford, **1980**, 333.
14. Mahanta, D.; Chaliha, B.C.; Baruah, J.N.; *Coll. and Surf.*, **1987**, *25*, 101.
15. Falk, M.; Odberg, L; Wagberg, L.; Risinger, G.; *Coll. and Surf.*, **1989**, *40*, 115.
16. Tanaka, H.; swerin, A.; Odberg, L.; *Tappi J.* **1993**, *75*(5), 157.
17. Odberg, L.; Tanaka, H.; Glad-Nordma; G., Swerin, A.; *Coll. and Surf.*, A: Physicochem. Eng. Aspects, **1994**, *86*, 201.
18. Matthhew H. Lang; Robert A. Stratton; Polyelectrolyte adsorption kinetics, *Tappi 1995 Papermakers Conference Proceedings*, TAPPI Press, Atlanta, **1995**, 101.
19. Hessselink, F.; Th.; *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, *37*, 317.
20. Hesselink, F. Th.; *J. Coll. Int. Sci.*, **1977**, *60*, 448.
21. Scott, W. E.; Principles of Wet End Chemistry, Tappi Press, Atlanta, **1996**, 64.
22. Atkins, P. W.; Physical Chemistry, 2nd Ed., Oxford University Press, W.H. Freeman and Company, San Francisco, **1982**, 1012
23. Hunter, R.J.; Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press, New York, **1993**, 164.
24. Hoeve, C.A.J.; *J. Polym. Sci.*, **1971**, *34*(C), 1.
25. Silberberg, A.; *J. Chem. Phys.*, **1968**, *48*, 2835.
26. Parfitt, G.D.; Rochester C.H.; Adsorption from solution at the Solid/Liquid Interface, Academic Press, New York, **1983**, 388.
27. P. Stenius, "Macromolecular, Surface and Colloid Chemistry," in Forest Products Chemistry, Vol. 3, Papermaking Science and Technology, Fapet Oy, Helsinki, p227(2000).