

# 박엽 필터지의 제조조건이 통기성 및 공극의 크기 분포에 미치는 영향

진한봉<sup>1)</sup> · 원종명<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 신호제지(주) 중앙연구소 · <sup>2)</sup> 강원대학교 제지공학과

## 1. 서론

종이는 일상 생활에서 필기, 인쇄용 뿐만 아니라 기공성, 강도적 성질, 평활성 및 종이 가공에 의한 전기적 특성, 자기적 특성, 감열성 등을 부여하여 산업 및 정보용으로도 널리 이용되고 있다. 이러한 기능이 부여된 종이 가운데 특히 기공특성을 이용한 경우는 광범위하다. 종이내의 기공성은 섬유 특성, 섬유의 처리, 초지기술, 가공방법 등에 의해 기공의 크기 및 분포 등을 조절하는 것이 가능하다. 기공성을 이용한 종이로는 기체나 액체의 필터지, 고-액 분리용 여과지, 건축 및 산업 자재용 여과지 등이 있으며, 그 예로 자동차 공기 필터지, 멸균실의 공기 필터지, 진공 청소기 필터지, 담배 필터지, 생맥주 제조시 맥주 효모의 여과지, 녹차 및 보리차 등의 식품용 여과지, 각종 기능성 포장지, 창호지, 전지의 separator 등 현재 널리 실용화되고 있다. 박엽 필터지의 기공 조절에 있어서 가장 중요한 것은 원료의 특성 및 처리이다. 천연섬유의 경우 목재섬유와 비목재섬유에 따라 기공성이 큰 차이를 나타내며, 섬유의 길이, 폭 및 미세분의 함량에 따라 많은 차이를 보이고 있다. 또한, 섬유의 처리시 마이크로 피브릴화의 정도, 여수도, 첨가제의 종류 및 첨가량도 기공성에 영향을 준다. 제조공정에서는 압착탈수에 따른 밀도변화, 건조시 지필의 수분량, 건조온도 등도 영향을 미칠 수 있다. 그 외에 합성섬유를 혼합할 경우 종류 및 첨가량, 용융온도 등도 밀접한 관련이 있다.

따라서 본 연구는 종이의 기공성을 이용하는 박엽 필터지의 기공특성을 살펴보기 위하여 섬유의 종류별 특성 및 섬유의 처리, 제조공정에서 압착탈수, 초지방식, 건조조건 및 온도, 그리고 합성섬유의 종류 및 첨가량에 의한 건조시트의 통기성과 공극의 크기 분포와의 관계를 조사하였다. 또한, 실제 현장에서 통기성 조절방법을 제시하고 예측함으로써 산업에 응용하고자 하였다. 더불어 한정된 자원과 좁은 산업입지 면에서 종이에 기능을 부여한 고 부가가치의 기능지 개발로 제지산업의 활성화 및 기술자립을 위한 기초적인 자료로 이용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

천연펄프는 manila hemp (*Abaca*)인 IPP-17, IPP-01의 비목재펄프와 침엽수 표백 크라프트 펄프(SwBKP; *Hemlock, Red cedar: Canada*), 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP; *Eucalyptus: Brazil*)를 사용하였다. 또한, 추가적으로 목재섬유를 아세틸화하여 소수성을 부여하고 화학적 개질로 제조된 Porosanier 펄프와 dissolving pulp를 아민옥사이드로 용융후 방사하여 일정한 길이로 자른 Lyocell 펄프를 공시펄프로 사용하였다. 또한, 합성섬유는 Unitika사의 poly vinyl alcohol(PVA)과 Kuraray사의 poly ethylene terephthalate(PET)를 이용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 고해 및 수초지

고해기는 L&W사의 실험용 valley beater를 사용하였으며, 고해농도는 모두 일정하게 1%로 실시하였다. 모든 지료는 TAPPI Standard T 227 om-92에 의거하여 여수도 500 mL로 고해하였다. 고해진 1%의 지료는 수초지 제작시 평량 오차를 최소화하기 위해 0.2%로 희석하여 사용하였으며, TAPPI Standard T 205 om-88에 의거하여 정확히 20g/m<sup>2</sup>로 초지하였다. 수초지는 Adirondack사의 사각 수초지기(30.48×30.48cm)를 이용하여 습지를 형성시킨후 수초지기에 장착된 press roll을 이용하여 선압 4kgf/cm로 균일하게 압착 탈수하였다. 최종적으로 drum dryer에서 표면온도를 100℃로 유지시켜 일정한 시간동안 건조하였다.

### 2.2.2 Air permeability 측정

Air permeability는 화영산업(주)에서 제작된 Tetra 50000 porosity meter를 이용하였으며, TAPPI Standard T 251 cm-85에 의거하여 측정하였다. 이때 측정된 값으로부터 아래 수식을 이용하여 air permeability index를 산출하였다.

$$\text{Air permeability index}(cc/sec \cdot cm^2)/(g/m^2) = \frac{V}{A \times B}$$

V : air flow volume, cc/sec

A : area of sample holder, 0.785cm<sup>2</sup>

B : grammage, g/m<sup>2</sup>

### 2.2.3 Pore size distribution 측정

Pore size distribution은 Quanta Chrome사에서 제작된 Pore master 60의 mercury porosimeter를 이용하였으며, pore size는 50 psia에서 4μm까지 측정하였다. 종이의 공극 속으로 침투된 수은의 총량과 총공극량을 측정하여 계산된 각각 공극의 크기에 따른 종이 내부로 침투된 수은량을 이용하여 공극의 크기 분포를 분석하였다. 부가적으로 종이내 공극으로 침투된 수은의 총량(Total intruded volume), 수은의 밀도와 표면장력을 이용하여 계산된 종이내 공극의 총량(Total pore volume) 및 종이내 공극에 해당하는 백분율(Total porosity)을 분석자료로 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 펄프 종류별 통기도 및 공극의 크기 분포

Fig. 1,2는 펄프의 여수도를 500mL로 조절하여 제조한 시트의 통기도 및 공극의 크기 분포를 나타낸 것이다. 통기성은 비목재 및 목재펄프에 비하여 modified pulp가 월등히 우수하였으며, 특히 modified pulp에서 Lycopodium, 비목재펄프에서 IPP-01, 목재펄프에서 HwBKP가 다소 우수한 통기성을 보이고 있다.

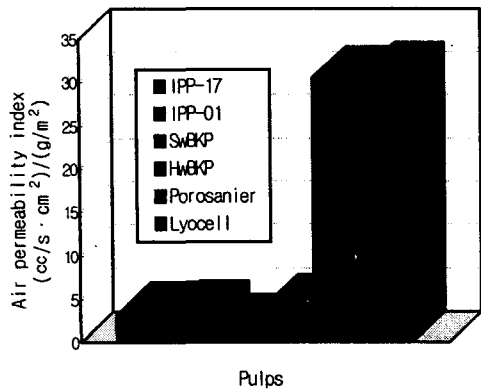


Fig. 1. Air permeability index of pulps(500mL CSF).

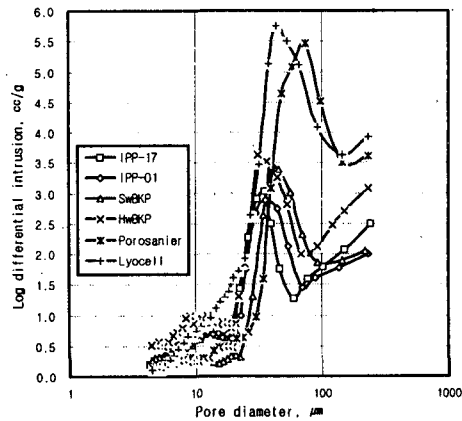


Fig. 2. Pore size distribution of pulps(500mL CSF).

한편, 공극의 크기 분포로 살펴볼때 modified pulp는 큰 공극을 다량 함유하고 있었으며, 목재펄프 및 비목재펄프는 공극이 감소되면서 작은 공극이 증가하는 경향이 나타났다. Modified pulp들은 mercury porosimeter에서 측정된 total intruded volume, total pore volume, total porosity의 결과로 판단할때 다른 펄프로 제조된 시트와 비교하여 공극의 양이 월등히 많은 것으로 분석되었다.

### 3.2 초지조건이 통기도 및 공극의 크기 분포에 미치는 영향

#### 3.2.1 고해도

고해시간에 따른 통기도의 변화를 Fig. 3에 도시하였으며, 이들 중에서 IPP-17의 고해시간에 따른 공극의 크기 분포를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 고해가 증가됨에 따라 모든 펄프들은 통기성이 현저히 떨어졌으며, Fig. 4의 공극 크기 분포는 고해가 증가됨에 따라 피크의 크기가 작아지고 공극의 크기도 점차 작은 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 또한, 고해가 증가됨에 따라 종이내의 total pore volume이 증가하고 있음을 알 수 있었으며, 이와 같은 결과는 목재펄프 및 modified pulp에서도 유사할 것으로 추정된다.

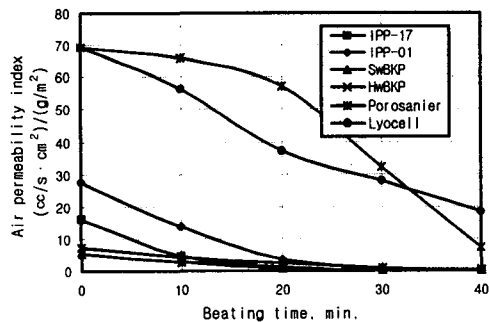


Fig. 3. Effect of beating time on the air permeability index of pulps.

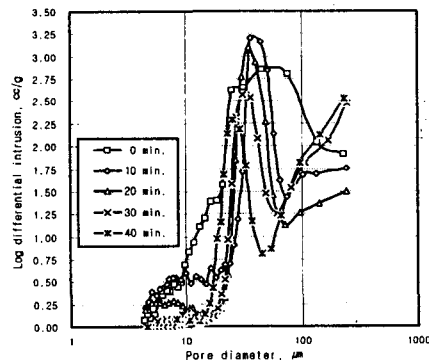


Fig. 4. Effect of beating time on the pore size distribution of IPP-17.

### 3.2.2 미세분 함량

미세분의 함량이 증가에 따른 통기도의 영향을 살펴보기 위해 200mesh 스크린을 이용하여 미세분을 수집하고 그 첨가량에 따른 영향을 조사하였다. Fig. 5에 도시된 것과 같이 미세분의 첨가량이 10% 부근까지는 통기도가 급속히 감소하고 그 이후에는 완만한 감소를 보이고 있다.

또한, 시트의 공극 분포는 Fig. 6와 같이 미세분의 함량이 증가할수록 큰 공극이 점차 감소되었다. 이러한 현상은 미세분의 함량이 증가함에 따라 Campbell's effect가 증가되어 섬유간 결합을 개선시켜 줌으로써 종이의 밀도가 증가하게 되고 미세분들이 종이내 큰 공극들을 메우는 효과가 발현된 결과라고 판단된다.

### 3.2.3 평량

평량의 증가는 통기도를 현저히 감소시켰다. 공극 크기 분포의 변화는 Fig. 8과 같이 평량이 증가함에 따라 큰 공극이 감소되는 반면 작은 공극이 상대적으로 증가되는 경향을 나타내었다. 또한 평량의 증가는 total pore volume, total porosity, total intruded volume을 각각 감소시키고 있는 것으로 나타났다. 따라서 평량 증가는 단위 시트당 공극량을 감소시키는 것을 확인할 수 있었다.

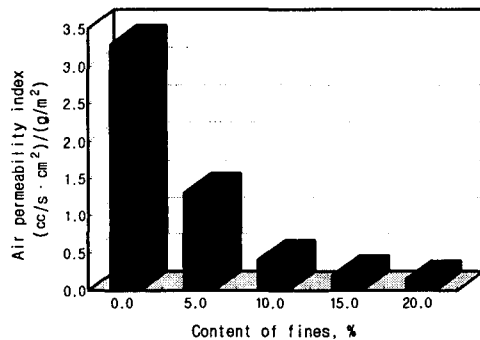


Fig. 5. Effect of fines content on the air permeability index.

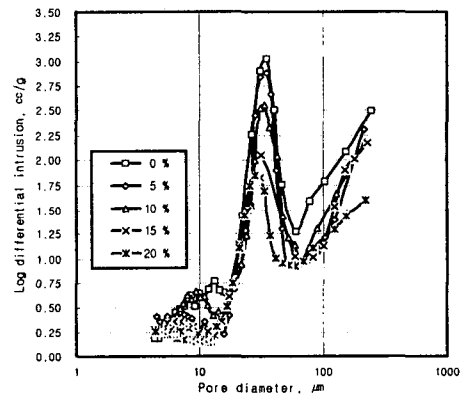


Fig. 6. Effect of fines content on the pore size distribution.

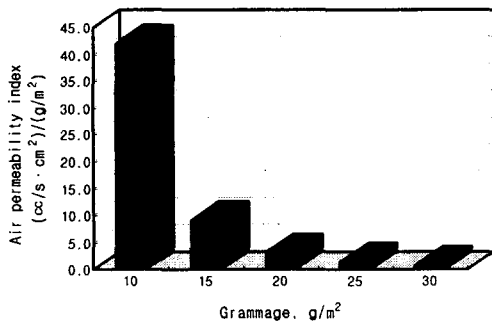


Fig. 7. Effect of grammage on the air permeability index.

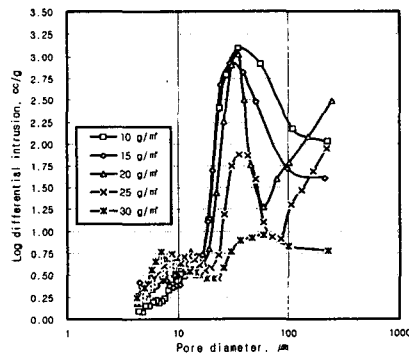


Fig. 8. Effect of grammage on the pore size distribution.

### 3.2.4 초지 방식

일반적으로 동일한 평량에서 여러 층으로 초지하여 합지하는 방식으로 제조한 다층지는 단층지 보다 많은 잇점을 가지고 있다. 이와같은 초지법은 지필도 개선은 물론이고 섬유를 보다 랜덤하게 배열할 수 있으므로 강도증가에도 큰 영향을 미친다. 따라서 이러한 초지방식에 의해 제조된 종이의 기공특성을 살펴보았다. Fig. 9는 1 ply( $20\text{g}/\text{m}^2$ ), 2 ply( $10\text{g}/\text{m}^2 + 10\text{g}/\text{m}^2$ ), 3 ply( $6.67\text{g}/\text{m}^2 + 6.67\text{g}/\text{m}^2 + 6.67\text{g}/\text{m}^2$ )로 습지 상태에서 합지하는 방식으로 초지하여 최종 건조시 평량을 동일하게  $20\text{g}/\text{m}^2$ 으로 조절하고 통기성을 측정한 것으로 여러층으로 합지하는 경우가 단층초지 보다 통기성이 우수하였다.

### 3.2.5 압착 탈수

와이어 상에서 탈수 제조된 습지는 더욱 많은 수분을 제거하기 위하여 압착 공정을 거치게 된다. 이때 지필이 갖는 수분량은 건조효율과 직결되므로 가능한 많은 수분의 제거가 바람직하다. 그러나 과도한 탈수압은 종이의 밀도를 증가시키게 되고 이는 최종 제품의 특성에도 많은 영향을 주게 된다.

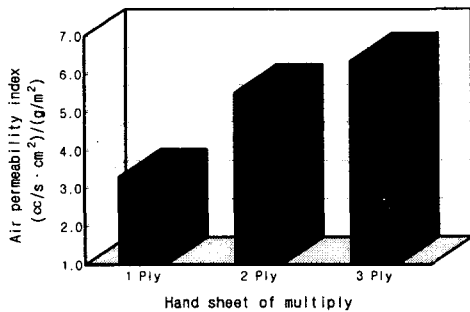


Fig. 9. Effect of multiplying on the air permeability index.

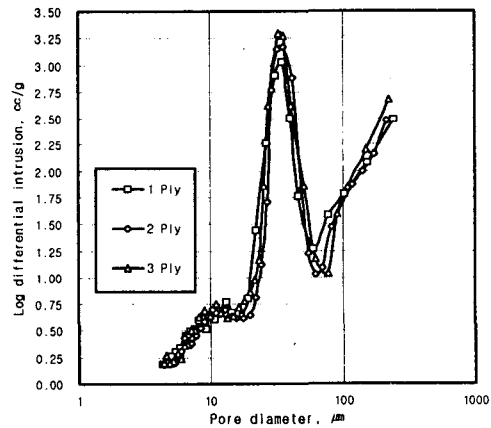


Fig. 10. Effect of multiplying on the pore size distribution.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 압착 압력의 증가는 종이의 통기성을 감소시키는 경향을 나타내었으며, 또한 공극의 크기 분포는  $10\sim 100\mu\text{m}$  범위에서 다소 공극이 작은 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 압착 압력의 증가와 더불어 섬유간 결합이 개선되어 큰 공극이 감소되고, 치밀한 구조를 이루었기 때문인 것으로 사료된다.

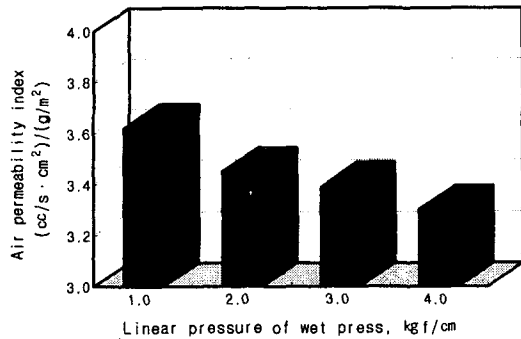


Fig. 11. Effect of wet pressing linear pressure on the air permeability index.

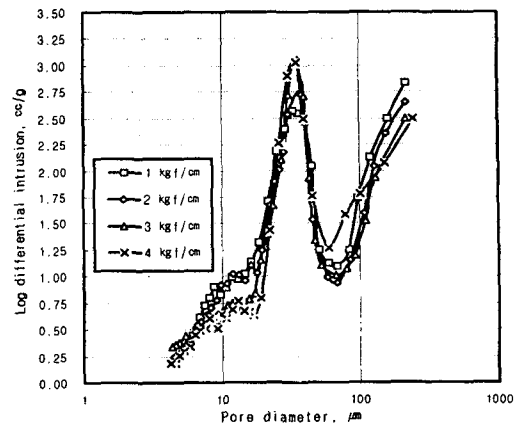


Fig. 12. Effect of wet pressing linear pressure on the pore size distribution.

### 3.3 펄프 종류별 혼합초지가 통기도 및 공극의 크기 분포에 미치는 영향

#### 3.3.1 Wood pulp의 혼합초지

목재펄프와 비목재펄프의 혼합초지에 따른 통기성의 변화를 조사하기 위하여 manila hemp(IPP-17)을 기본 원료로 하고 각각 여수도 500mL로 고해한 침엽수 표백 크라프트 펄프와 활엽수 표백 크라프트 펄프의 투입량을 변화시켜 수초지를 제조하였다. 이들 종이의 통기성을 조사한 결과 Fig. 13에서 보는 바와 같이 SwBKP의 첨가량이 증가됨에 따라 지속적으로 통기도가 감소된 반면, HwBKP의 첨가시에는 다른 경향을 나타내어 40% 첨가시까지는 통기도가 감소되었으나, 그 이상에서는 다시 증가되어 manila hemp 단독 사용시보다 오히려 통기도가 증가되는 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과는 침엽수 펄프의 경우 manila hemp에 비하여 섬유폭이 다소 넓고 유연성이 우수하여 Fig. 14에서 나타낸 바와 같이 큰 공극이 감소되었기 때문에 침엽수 펄프의 첨가량이 증가됨에 따라 통기도가 감소된 것으로 사료된다. 한편, HwBKP의 경우에는 40% 첨가시까지는 침엽수 펄프와 마찬가지로 장섬유인 비목재펄프에 의하여 형성된 공간들을 채워 줌으로써 큰 공극을 감소시켜 주는 역할을 하였으나 그 이상의 첨가는 오히려 큰 공극의 증가를 가져왔고, 밀도도 감소되는 경향을 나타내어 오히려 통기도의 증가를 가져온 것으로 사료된다.

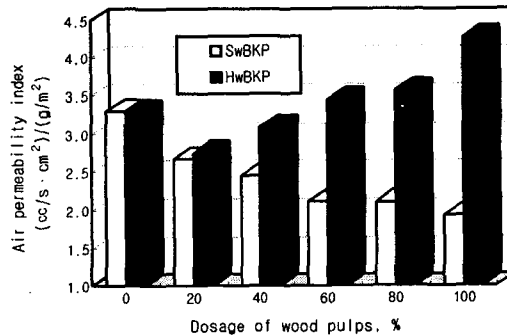


Fig. 13. Effect of the amount of wood pulps addition on the air permeability index.

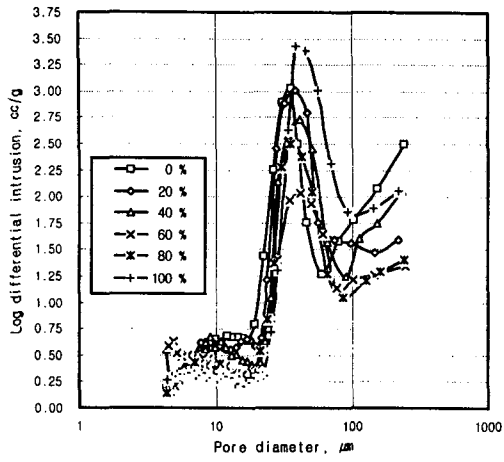


Fig. 14. Effect of the addition of SwBKP on the pore size distribution.

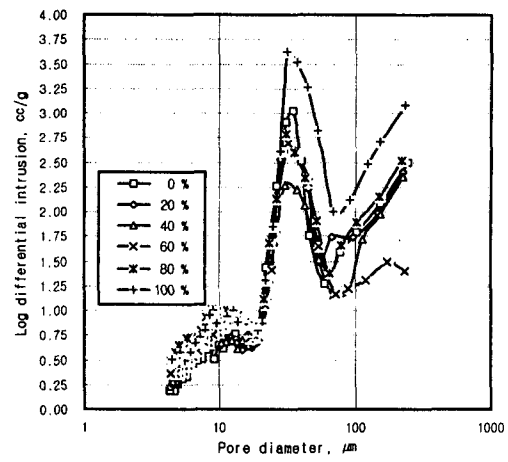


Fig. 15. Effect of the addition of HwBKP on the pore size distribution.

### 3.3.2 Modified pulp의 혼합초지

Porosanier와 Lyocell은 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 이미 우수한 통기성을 제공해줄 수 있음이 확인되었는데, Fig. 16에서 볼 수 있는 바와 같이 IPP-17과 혼합초지 할 경우 이들 두 가지 섬유유의 함량이 증가됨에 따라 통기성이 크게 증가되었다. 이와 같이 Porosanier와 Lyocell의 첨가량이 증가됨에 따라 통기성이 현저하게 개선된 것은 Fig. 17와 Fig. 18에서 보는 바와 같이 작은 공극의 양이 감소되는 반면 큰 공극의 양이 증가되었기 때문으로 사료된다.

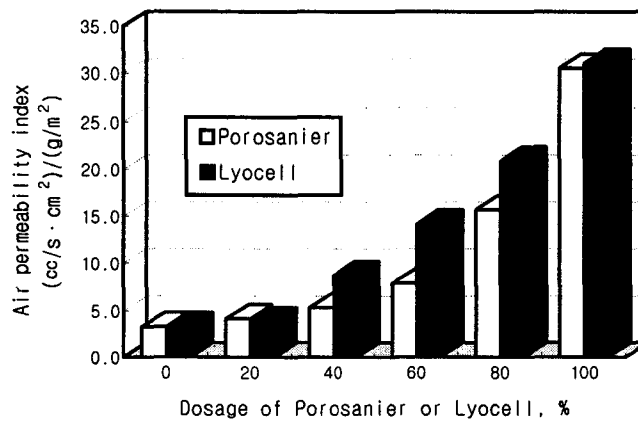


Fig. 16. Effect of the addition of Porosanier and Lyocell on the air permeability index.

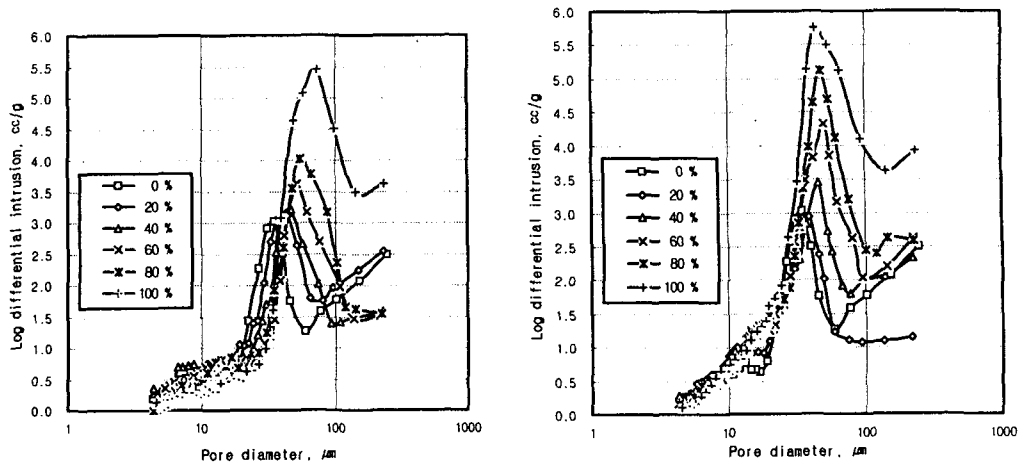


Fig. 17. Effect of the addition of Porosanier Fig. 18. Effect of the addition of Lycocell on the pore size distribution.

### 3.4 합성섬유의 혼합초지가 통기도 및 공극의 크기 분포에 미치는 영향

#### 3.4.1 PVA, PET의 함량

박엽 필터지에서 합성섬유의 첨가는 바인더 효과에 의한 강도의 증가가 주된 목적이다. 특히, 섬유상 PVA는 습윤 상태에서 가열하면 70℃에서 수축팽창을 하고 온도가 100℃ 이상이되면 수분이 증발하면서 필름상의 피막을 형성하여 응고하게 된다. 따라서 용융점이 낮은 섬유상의 PVA는 초지시 건조기에서 용융되어 섬유간의 결합력을 증진시키는 효과를 주게 된다. 이것에 비해 용융점이 높은 PET는 건조기 온도로는 용융이 불가능하므로 오히려 시트의 강도가 저하하게 된다. Fig. 19은 IPP-17에 각각 PVA와 PET를 혼합초지하여 통기도를 측정한 것으로 PVA의 함량 증가는 건조시 용융된 PVA가 섬유사이의 공극을 더욱 많이 폐쇄시킴으로써 통기도가 감소되었다. 반면에 자체결합력이 없을 뿐만 아니라 용융점이 220℃에 달하는 PET의 첨가량 증가는 통기도를 현저하게 증가시켜 주었다. 또한, Fig. 20 및 Fig. 21에서 보는 바와 같이 PVA 첨가량 증가시에는 큰 공극이 감소된 반면에 PET 함량의 증가시에는 큰 공극이 증가되는 것을 알 수 있었으며 이들은 SEM 사진으로도 확인되었다.

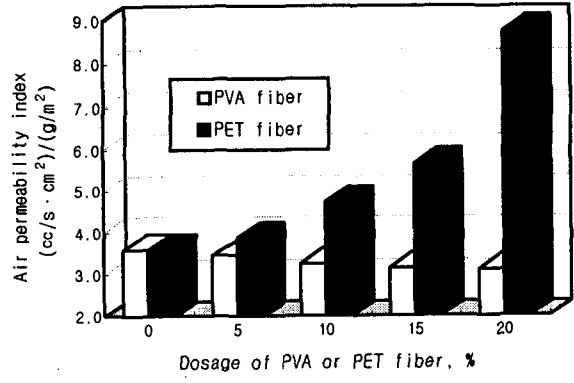


Fig. 19. Effect of the addition of PVA and PET fiber on the air permeability index.



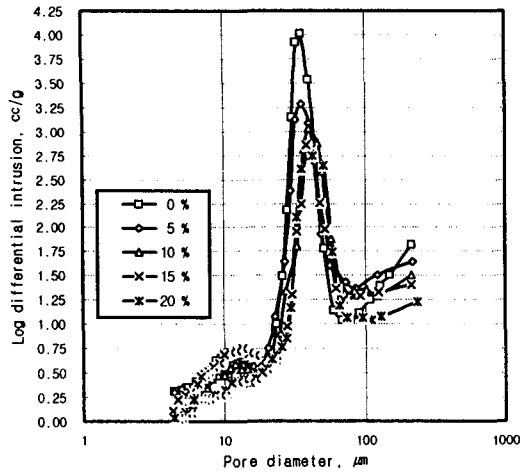


Fig. 20. Effect of the addition of PVA fiber on the pore size distribution.

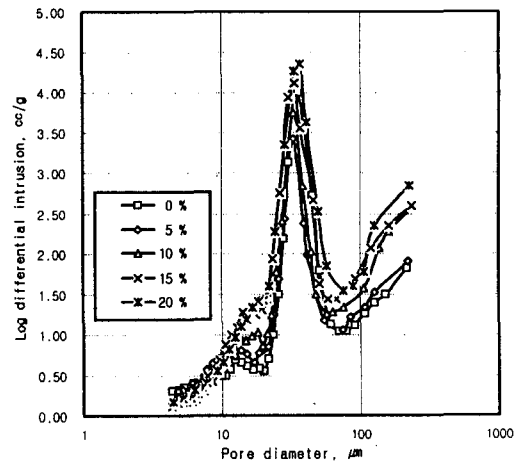


Fig. 21. Effect of the addition of PVA fiber on the pore size distribution.

### 3.4.2 압착 탈수

합성섬유는 건조시 습지의 수분함량에 따라 그 용융상태가 다소 차이를 보이며, 수분함량의 증가는 용융된 PVA의 퍼짐성을 증가시켜 주게 된다. 즉, 습지의 수분량이 증가될수록 건조시간이 길어지고 용융된 PVA의 유동성이 개량되므로 지층안의 모세관 침투를 증가시키게 된다. 따라서 수분함량이 적은 경우는 PVA가 충분히 용융되지 못한채 건조되기 때문에 접착제로서의 역할을 다하지 못하는 결과를 초래하게 된다.

따라서 IPP-17에 PVA 10%, PET 5%를 첨가한 재료의 습지를 제작하고 wet press 압력을 조절하여 지필의 수분량을 변화시켰다. 이때 습지의 건조온도는 100℃로 동일한 조건으로 수행하였으며, wet press 선압에 따른 습지의 수분량은 각각 88.88, 79.27, 77.40, 75.27%로 측정되었다. 이와 같이 제조된 종이의 통기도는 Fig. 22에서 보는 바와 같이 압착기에서 가해진 선압이 올라감에 따라 증가되는 경향을 나타내었으며, 이러한 결과는 Fig. 23에서 나타낸 바와 같이 선압이 증가될수록 큰 공극이 증가된데서 비롯된 것으로 해석될 수 있다. 이와 같이 선압이 증가됨에 따라 큰 공극이 증가된 것은 선압의 증가에 의해 습지의 함수율이 낮아짐으로써 낮은 선압 적용시에 비하여 PVA의 유리전이 온도가 높아지게 되어 습지의 다공구조에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 사료된다.

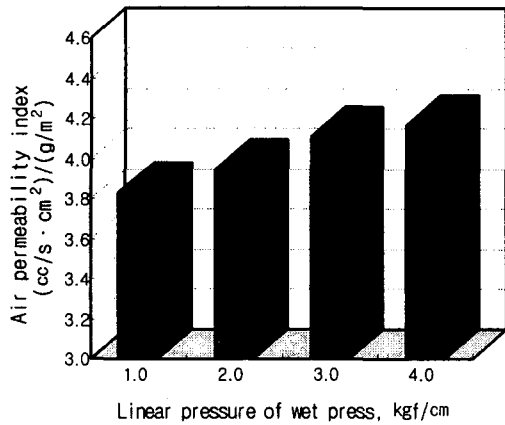


Fig. 22. Effect of wet pressing linear pressure on the air permeability index.

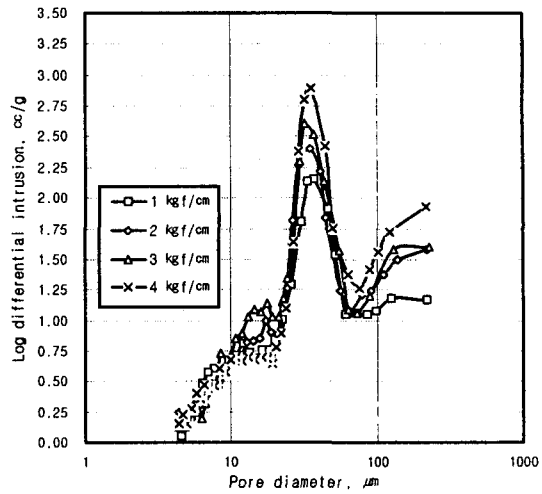


Fig. 23. Effect of wet pressing linear pressure on the pore size distribution.

### 3.4.3 건조 온도

습지의 건조시 건조기의 표면온도는 합성섬유의 용융에 많은 영향을 주게 된다. 따라서 PVA 10%, PET 5%를 혼합한 지료로 수초하고 동일한 wet press 압력에서 탈수한 후 건조기 표면온도 측정기로 drum dryer의 표면온도를 변화시키면서 습지를 건조하였다. 이때 건조기에서 건조시간은 모두 동일하게 20초로 고정하였다.

Fig. 24은 이들의 통기도를 나타낸 것으로 건조기 표면온도가 증가함에 따라 급격히 감소하다가 100℃ 이후에는 완만한 감소를 보이고 있다. 공극 크기의 분포를 나타낸 Fig. 25에서 보는 바와 같이 건조기 표면온도가 증가됨에 따라 큰 공극의 분포가 감소되어 통기도의 감소 현상을 뒷받침해주고 있다. 이와 같은 현상은 건조기의 표면온도가 높아짐에 따라 섬유상 PVA의 용융이 증가될 뿐만 아니라 용융된 PVA의 시트 내부로의 침투가 보다 용이해져 지층 구조내의 공극이 채워짐으로써 큰 공극의 분포를 현저히 감소시키기 때문으로 사료된다.

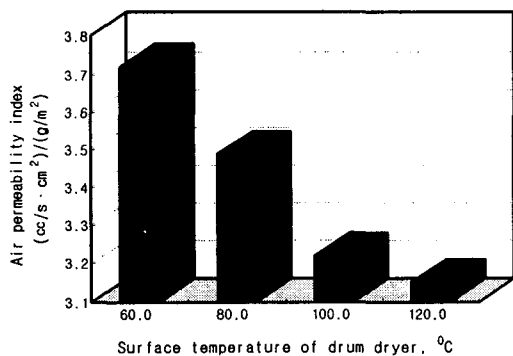


Fig. 24. Effect of drying temperature on the air permeability index.

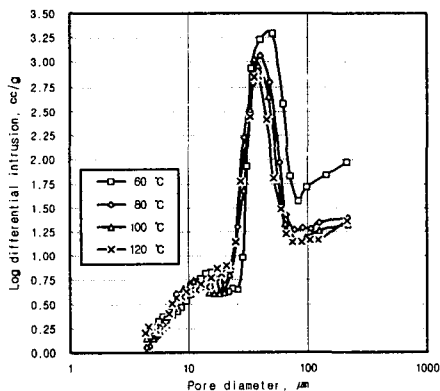


Fig. 25. Effect of drying temperature on the pore size distribution.

#### 4. 결 론

박엽 필터지 제조에 있어 펄프의 종류, 초지조건, 합성섬유의 혼합초지 등이 종이내 공극의 크기 분포 변화에 따른 종이의 통기성 변화에 관한 연구를 수행한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 비목재섬유는 일반 목재섬유에 비해 고해가 쉬웠으며, modified pulp는 목재섬유에 비해 고해가 어려웠다. 특히, Lyocell은 적은 고해도에서도 마이크로 피브릴화가 많이 일어나 필터지 제조에 유용할 것으로 사료된다.

2) 동일한 평량 및 여수도에서 각 펄프의 통기성은 modified pulp가 가장 우수하였으며, 이러한 결과는 공극의 크기 분포로 설명 가능하다. 즉, Modified pulp는 다른 펄프에 비하여 크기가 큰 공극이 대량 관찰되었으며, 작은 크기의 공극 보다는 큰 공극이 통기도 증가에 기여하는 것으로 사료된다.

3) 고해의 증가는 마이크로 피브릴, 미세분 및 미세섬유가 증가하여 종이내 큰 공극이 감소되는 반면 작은 공극이 증가되어 통기성이 크게 감소되었다. 또한, 평량의 증가는 통기저항을 증가시키고 공극의 크기를 감소시킴으로써 통기도의 감소를 가져왔다.

4) 합지에 의한 다층초지시 초지농도의 감소에 따라 지필도가 개선되었고 단층초지에 비해 통기성이 우수한 시트 제조가 가능하였다. 또한, Wet press 선압의 증가는 종이의 밀도를 증가시키므로 통기성의 감소를 초래하였다.

5) Manila hemp 펄프에 목재펄프의 혼합초지시 통기도는 SwBKP의 경우 감소하고 HwBKP는 다소 증가하는 경향을 보이고 있다. 상대적으로 통기성이 우수한 modified pulp의 혼합초지는 종이내 큰 공극을 증가시켜 통기도가 모두 증가하는 경향을 나타내었다.

6) Manila hemp 펄프에 합성섬유의 혼합초지는 용융점이 낮은 PVA의 경우 통기도가 크게 감소하였으며, 반대로 용융점이 높은 PET 혼합시에는 증가하였다. 이러한 결과는 섬유상의 PVA가 건조시 용융되어 종이내 공극으로 침투 응고함으로써 공극을 폐쇄하기 때문으로 사료된다.

7) 섬유상 PVA를 혼합초지할 경우 습지의 수분함량 증가 및 건조시간, 건조온도의 증가는 PVA의 용융을 증가시켜 보다 많은 공극을 폐쇄하여 통기성이 저하되므로 현장에서 적정 통기성의 조절을 위해 프레스의 압력, 초지속도, 건조온도의 조절이 필요할 것으로 사료된다.

이상과 같은 박엽 필터지 제조에 있어 각종 초지조건에 의한 종이내 공극의 크기 분포 변화와 기공특성의 변화에 관련된 기초 자료들은 특히 박엽 필터지 제조시 기공성의 예측 및 조절에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.