

종이내 수분확산(제1보)

-종이의 방습성 평가를 위한 수증기의 정류상 확산 실험-

윤성훈¹ · 전양¹ · 오세균² · 서영범¹

Molecular Diffusion of Water in Paper(I)

-Steady-State Diffusion Experiment for the Evaluation of
Water Vapor-proof Properties of Paper-

Sung-Hoon Yoon¹, Yang Jeon¹, Say-Kyoun Ow², and Yung-Bum Seo¹

ABSTRACT

A steady-state molecular diffusion experiment was conducted to evaluate the water-vapor proof properties of paper. Handsheets prepared from unbleached kraft pulps(UKP) and old newspapers(ONP) and four different types of polymer-laminated white duplex board were tested under appropriate standard conditions. The diffusivity was determined on the basis of the Fickian first law. Results obtained from this study can be summarized as follows: 1. The diffusivity data for handsheets showed about 10^5 cm²/min, whereas polymer-laminated paperboards had remarkably improved water-vapor resistance with about 10^3 to 10^4 times lower diffusivity; 2. Sheet basis weight, wet-swelling and sizing degree had little influence on the diffusivity of paper; 3. Linear relationship existed between sheet density and diffusivity; and, 4. Highly significant linear relationship could be observed between diffusivity and Darcy's gas permeability. Results indicate that diffusivity, an intrinsic property of paper, can provide a valuable information for precise evaluation and improved quality control of water-vapor proof properties of paper.

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

*2. 한국화학연구소 응용화학 사업단 펄프제지연구센터 Division of Pulp and Paper Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology)

1. 緒 論

1.1 종이의 방습성(water-vapor resistance)

포장지의 물성 평가에 있어서 수증기 침투에 대한 저항성은 내용물의 장기간 보존을 위한 포장기능의 가장 중요한 요소라 할 수 있다. 과자류나 곡물류와 같이 수분과의 친화도가 높은 식품류를 포함하여 비누나 분말세제, 분유 및 건전지, 전열기 등의 가전용품에 이르기까지 대부분 건조한 상태로 포장되어 보관되어야 하기 때문에 포장지는 수증기 침투에 대한 충분한 저항성을 나타내어 내용물이 습윤상태로 바뀌어 변질되는 것을 방지해야 한다. 여기에서 언급된 수증기(water vapor)는 상온에서 대기 중에 기체상태로 존재하는 물분자를 의미하며 포화상태 또는 미포화상태에서 그때의 증기압을 나타내는 대기함유수분에 해당한다. 또한, 종이의 수증기 침투 저항성(water-vapor resistance)은 방습성(water-proof)으로도 표현될 수 있지만, 종이의 발수성(water resistance) 혹은 소수성(hydrophobicity)과는 별도의 개념으로서, 종이의 발수성(소수성)은 주로 내침사이징 혹은 표면사이징 처리에 의해 발휘되어 종이에 액체상태의 수분 침투를 저지하거나 억제시키는 특성을 의미한다. 그러나, 사이징처리만으로 방습효과까지는 기대할 수는 없는데 이는 수증기가 기체상의 물분자로서 액체상태의 수분 침투와는 전혀 다른 기작으로 다공성 재료인 종지와 상호작용을 할 수 있기 때문이다. 액체상태의 침투는 표면장력과 모세관 현상에 의한 유체 이동의 결과이지만 기체상태의 침투는 물분자의 열운동과 확산현상에 의한 분자이동이기 때문이다. 종이의 방습처리로 흔히 제안되는 방법으로는 종이의 공극을 왁스 등 표면에너지가 낮은 소수성 물질로 채워 기체상태의 물분자가 투과하는 것을 저지시키는 방법 등이 있다¹⁾. 그러나 왁스 등의 소수성 물질로 채워진 이외의 부분은 펄프섬유 부분으로써 표면에서 물분자가 흡착된 후 농도경사에 의해 섬유질 내를 이동하고 종이 혹은 판지의 반 대부분에서 방출될 수 있으며 왁스함침으로 인한

기타 종이물성의 저하를 초래할 수 있고 더욱이 고지섬유의 회수 및 재활용에도 문제를 일으킬 수 있다. 포장지의 방습효과를 높이기 위한 또 다른 방법으로 아스팔트를 사용하여 종이의 층내부에 얇은 필름 상으로 적층시키거나 멜라민수지, 페놀수지, 에폭시수지 등을 비롯한 기타 기체 투과저항성이 높은 합성 고분자수지를 종이 표면 층에 필름 상으로 라미네이션시키는 방법 등이 있기는 하지만 현재까지 고기능성 방습지는 개발되어 있지 않은 실정이다.

1.2 종이의 방습성 평가법

포장지의 방습성을 평가하기 위한 방법으로서 가장 많이 사용되고 있는 것은 MVTR(moisture-vapor transmission rate) 혹은 WVTR(water-vapor transmission rate)이며 측정을 위해 고안된 용기내에 흡습제(desiccant)를 넣고 개방된 용기 상부를 측정하고자 하는 종이시료로 덮고 접촉부위인 변두리를 왁스로 봉합한 후 흡습율을 측정하는 방법이다²⁾. 대기중의 수증기가 종이를 침투하고 용기내부로 확산하여 흡습제에 흡수되면 용기 전체의 중량이 증가하게 되는데 이때의 중량 증가분이 흡습량에 해당한 대부분의 경우 종이 시편은 표준시험조건인 50%의 상대습도와 23℃에 노출시켜 흡습율을 측정하며, 또한 특별한 경우 열대기후 조건하에서의 측정을 위해 90%의 상대습도와 100°F(38℃)의 온도조건을 사용하는 경우도 있다³⁾. 냉동식품 포장지의 경우에 있어서는 0°F(-18℃) 온도에서 포화된 대기에 노출시켜 증기 침투율을 측정하게 되는데 측정에 장시간이 소요되는 단점을 갖고 있으며 이 방법은 cup test로 알려져 있다⁴⁾. 물론 방습성이 우수한 종이는 2-3일간의 충분한 시간 동안 측정이 행해져야 신뢰할 만한 결과를 얻게 된다.

보다 객관성 있는 방습성 평가를 위해 기기를 사용할 수 있는데 이때는 종이에 투과되는 수증기의 극소량만 측정하게 되므로 짧은 시간에 측정이 가능하고, 종이의 한 면을 전진 공기에 접촉케 하고

다른 면에서 상대습도가 1% 증가하는데 소요되는 시간을 전기흡습계(electric hygrometer)를 사용하여 측정하게 된다. 기타 기기적 방법으로써는 적외선 조사에 의해 대기중의 수증기 함량을 측정하는 방법이 있고, 이때도 극소량의 증기량만을 측정하게 되므로 측정이 신속하고 또한 투과되는 기체에 의해 흡수된 적외선 파장을 분석하여 기체 종류별 투과율을 결정할 수 있다는 장점을 갖는다.

위에서 열거한 방습성 평가법은 주로 공장에서의 품질관리에 사용되는 방법으로써 측정 결과는 대부분 제조된 종이의 총괄적인 특성으로서 방습성을 평가하게 되지만 동일한 평량과 동일한 지중 혹은 동일한 다른 특성에 대해 방습능력을 비교할 수 있는 정보를 제공해 주지는 않는다. 즉, 다른 주요 인자가 모두 일정한 상태에서 측정 비교된 값을 얻어 낼 수는 없는 것이며, 따라서 그러한 결과만으로는 종이의 평량이나 두께 혹은 기타 종이의 방습성에 영향을 줄 수 있는 인자 등의 구체적인 정보를 얻어 낼 수 없는 것은 물론 요구되는 품질이 미치지 못한 경우 품질관리 혹은 공정관리를 위한 정확한 제어방향을 제시해 줄 수 없는 것이다. 그러므로, 수증기 분자의 종이 투과 현상을 구체적으로 분석하여 종이의 방습능력에 가장 크게 영향을 미치는 인자가 무엇인가를 알아낼 필요가 있으며 수증기의 침투는 기체분자의 이동현상에 해당하므로 종이의 방습성을 총괄적인 흡습율로 평가하기 보다는 분자확산능력으로 평가할 수 있는 방법이 연구되어야 한다.

2. 材料 및 方法

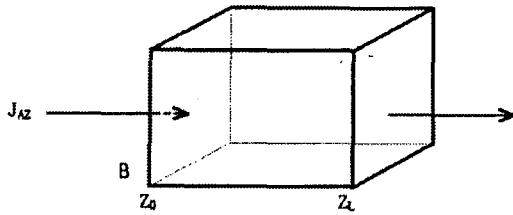
공시 재료는 미표백 크라프트 펄프(UKP)와 신문고지(ONP)를 사용하였으며, 미표백 크라프트 펄프는 실험실용 valley beater에서 고해하여 표준여수도가 420 ml CSF가 되게 한 후 사용하였고 두 종류의 펄프는 각각 평량 100~200 g/m²의 원형수초지로 제작하였다. 또한, 수초지 제작시 겉보기 밀도를 변화시키기 위해 압착시간을 각각 2분에서 20분까지 다양하게 변화시켰으며, 압착후 105℃

의 건조오븐에서 건조시키고 다시 항온항습 처리후 공시 시료로 하였다. 시료의 수증기 투과속도를 측정하기 위하여 용량이 500ml, 입구부분의 직경이 약 55mm, 변두리 접착 면의 폭이 약 3mm인 플라스틱 용기를 사용하였다. 300ml의 증류수를 용기 내에 주입한 뒤 수초지 시료의 중앙부를 용기 크기에 맞게 원형으로 잘라내어 용기입구부의 변두리에 접착하고 접합된 부위를 다시 테플론 테이프로 감아 종이의 횡방향 증기이동을 봉쇄하였다. 완성된 실험용 용기는 상대습도 50%, 온도 25℃로 유지되는 항온항습실에 1주일간 정 치시킨 채 주기적으로 중량 감소량을 측정하였다. 중심부가 제거된 원형 수초지 시료의 일부분은 동일한 항온항습 조건하에서 방치시켜 흡수율을 측정하였고 이를 EMC₁로 하였다. 또한, 시료의 나머지 부분은 25℃의 항온 상태에서 포화 수증기에 노출시켜 장시간 방치시킨 뒤 이때의 흡수율을 측정하여 EMC₀로 하였다. 실험실에서 제작한 UKP시료 이외에 A사로 부터 제공받은 코팅백판지(machine coated white duplex board)를 사용하여 동일한 실험을 실시하였다. 코팅백판지 시료는 각각 PE(polyethylene), PVDF(polyvinylidene fluoride), OPP(oriented polypropylene) 및 AE(acryl emulsion coating) 등으로 표면-라미네이션에 의해 방습 처리된 백판지로서 평량이 약 450g/m²인 것을 사용하였다. 백판지의 Cobb size도 및 기체 투과율(gas permeability)등을 Tappi 표준시험법에 준하여 추가로 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 종이내 물분자의 정류상-확산이동에 관한 이론적 모델

정류상태(steady-state)에 있어서 물질전달에 관한 Fick의 제 1법칙(Fickian first law)⁵⁾에 의하면 분자이동의 플럭스(flux)는 물분자의 농도경사(concentration gradient)에 직선적으로 비례한다고 할 수 있다



$$J_{Az} = - D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

Fig. 1. Mass transfer by steady-state diffusion. The mass flux, J_{Az} , is the molecular flow rate of species A per unit area normal to the z -directional flow. C_A is the mass concentration of A and D_{AB} is the diffusion coefficient, where the subscripts A and B indicate molecules in motion and stationary porous matrix, respectively.

즉,

$$J \propto \frac{dC}{dz} \quad (1)$$

여기에서 J 는 이동하는 수증기의 질량플럭스(mass flux)로서 이동방향에 대해 수직인 면의 단위면적당 물질전달 속도에 해당한다. 또한, dC/dz 는 이동하는 물질에 대한 농도경사로서 이동방향인 종이의 두께방향(z -direction)에 대해 단위 두께당 수분농도의 변화율을 의미하고 분자확산을 직접적으로 유도하는 추진력(driving force)으로 해석할 수 있다. 따라서 식(1)을 다시 정리하면,

$$\frac{dM_w}{dt} = - D_{eff} \frac{dC}{dz} \quad (2)$$

로 표현될 수 있으며, 여기에서 A 는 이동방향에 수직인 종이면의 단위면적, M_w 는 이동하는 물분자의 질량(단위, g), D_{eff} 는 종이내 물분자의 유효확산계수(effective diffusion coefficient)이며, z 는 종이의 두께방향의 거리에 해당한다. 식(2)에서의 음의 부호가 사용된 이유는 거리 z 가 증가함에 따라 물

분자의 농도는 감소하게 되므로 좌변과 우변에 등호가 성립되게 하기 위해 사용된 것이다. 여기까지는 Fick의 제 1법칙인 분자확산에 대한 일반적인 표현에 불과하다. 따라서 종이내 수증기이동을 구체적으로 설명하기 위해 적합한 용어를 도입할 필요가 있게 된다. 우선, 식(2)에서의 농도 C 를 다음과 같이 종이의 단위부피당 수분량으로 정의한다면,

$$C = \frac{M_w}{V_{mc}} \quad (3)$$

로서 나타낼 수 있고, 여기에서 V_{mc} 는 기건 함수율에서의 종이의 부피에 해당한다. 이어서 식(3)의 분모와 분자에 종이의 전건무게(W_{od})를 각각 곱해준 형태를 취하면 다음 식이 얻어진다.

$$C = \left(\frac{M_{od}}{V_{mc}} \right) \left(\frac{M_w}{W_{od}} \right) \quad (4)$$

식(4)에 있어서 우변의 첫 번째 항과 두 번째 항은 각각 별개의 의미를 지니고 있음을 알 수 있다. 즉, 첫 번째 항은 기건 상태에서 종이의 겉보기 밀도(apparent density, ρ_{mc})이며 두 번째 항은 대기와 접촉하여 대기상대습도와 평형상태를 유지하고 있는 종이표면에서의 평형함수율(equilibrium moisture content, EMC)에 해당하게 된다. 따라서 식(4)에 있어서 농도 C 는 다음과 같이 단순화된 형태로 표현될 수 있다.

$$C = (\rho_{mc})(EMC) \quad (5)$$

종이 내에 존재하는 수분의 평형농도에 따라 종이는 팽윤 혹은 수축작용을 일으킬 수 있고 그로 인해 종이 부피는 섬유포화점 이하의 범위 이내에서 변화될 수 있기 때문에 겉보기 밀도(ρ_{mc})에도 영향을 미칠 수 있지만 여기서는 문제의 단순화를 위해 그 영향을 무시하고 $\rho_{mc} = \text{constant}$ 로서 가정한다. 그러므로, 수증기 분자 농도에 대한 극한소 변화량은 식(5)를 미분하여 다음과 같이 나타낼 수 있게 된다.

$$dC = (EMC)d\rho_{mc} + \rho_{mc}(EMC) = \rho_{mc}d(EMC) \quad (6)$$

이제 관계식(6)을 식(2)에 대입함으로써 종이내 증기 확산 현상에 대해 구체화된 표현으로서 다음 형태의 1차 미분방정식이 얻어지게 된다.

$$\frac{1}{A_{mc}} \frac{dM_w}{dt} = -D_{eff} \rho_{mc} \frac{d(EMC)}{dz} \quad (7)$$

주어진 식(7)의 좌변 항은 종이 단위면적당 수분 이동량의 시간 변화율로서 정류상 플럭스 흐름에 있어서 하나의 상수로 취급할 수 있다. 식(7)에 의해 설명되어질 수 있는 모델로서 한쪽 면이 습한 대기와 접하고 있고 다른 쪽 면이 건조한 대기와 접촉하고 있는 종이의 정류상 상태에서의 가상적인 함수를 분포를 Fig.2에 나타내었다. 식(7)의 일반해를 얻

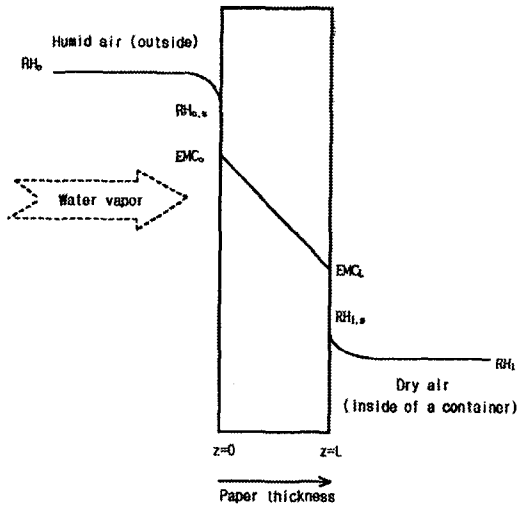


Fig. 2. Hypothetical moisture content profile in the direction of paper thickness under a condition of steady-state molecular diffusion. RH_o and RH_i are the relative humidity ($RH_o \gg RH_i$) of air at the outside and inside of the container; the subscripts indicates the paper surface. EMC_o and EMC_i are equilibrium moisture contents at each surface of paper wall.

기 위한 경계치 조건(boundary conditions)으로서 다음 관계를 사용할 수 있다.

습한 대기와 접촉하고 있는 종이 표면에서의 경계치 조건:

$$z=0 \text{ 일 때 } (EMC) = (EMC)_o \quad (8)$$

건조한 공기와 접촉하고 있는 종이의 반대쪽 표면에서의 경계치 조건:

$$z=L \text{ 일 때 } (EMC) = (EMC)_L \quad (9)$$

식(9)에서의 L 은 종이의 두께에 해당한다. 식(7)을 변수분리(separation of variables)하고 양변에 부정적분을 취한 뒤 경계치 조건인 식(8)과 식(9)를 활용하면 다음과 같은 해석학적 해(analytical solution)가 얻어지게 된다.

$$\frac{1}{A_{mc}} \frac{dM_w}{dt} = \frac{D_{eff} \rho_{mc} (EMC_o - EMC_i)}{L} \quad (10)$$

또는,

$$D_{eff} \frac{dM_w}{dt} = \frac{L}{A (EMC_o - EMC_i) \rho_{mc}} \quad (11)$$

종이내 물분자의 유효확산계수는 cm^2/min 단위를 갖고 있으며 식(11)에서 알 수 있는 바와 같이 유효확산계수는 종이 양면에서의 평형함수율의 차와 종이의 겉보기 밀도에 반비례하며 항을 분자이동 속도와 이동거리(두께)에 비례하는 값으로 종이 자체가 갖고 있는 수증기에 대한 교유의 값이라 할 수 있다. 따라서, 정류상 물분자 확산의 이론식인 식(11)을 사용하면 종이의 증기에 대한 유효확산계수가 실험적으로 측정될 수 있게 된다. 그러나, 기체의 확산현상은 열적 활성화 과정(thermal activation process)이므로 다음과 같이 온도변화에 대해 Arrhenius 함수적 변화를 나타내기 때문에⁶⁾, 유효확산계수의 측정은 표준상태의 항온항습 조건에서 수행하는 것이 바람직 할 것이다.

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \quad (12)$$

식(12)에서 D_0 및 E_a 는 확산실험에 사용된 기체와 고체시료(종이)에 대한 선지수상수(preexponential constant) 및 활성화확산에너지를 각각 나타낸다. 또한 R 은 기체상수이며, T 는 절대온도이다.

3.2 종이내 물분자의 질량 플럭스와 확산 계수

미표백펄프와 신문고지를 원료로 하여 제작된 수초지를 사용하여 얻어낸 수증기 확산 실험 결과를 Table 1에, 합성고분자-라미네이숀된 백판지의 수증기 확산 실험 결과는 Table 2에 각각 나타내었다.

Table 1. Results obtained from the water-vapor diffusion experiment on handsheets prepared with unbleached kraft pulps(UKP) and old news paper(ONP)

Sample	Basis weight (g/m ²)	Apparent density (g/cm ³)	Mass flux($\times 10^5$) (g/cm ² min)	Diffusivity($\times 10^5$) (cm ² /min)
UKP	203.78	0.46	6.26	6.10
	210.00	0.50	5.90	5.01
	205.31	0.49	5.51	4.77
	208.80	0.48	5.81	5.33
	206.50	0.50	5.96	4.98
	162.50	0.65	5.07	1.97
	170.50	0.62	5.42	2.43
	178.20	0.66	4.80	1.99
	209.30	0.70	4.80	2.07
	199.51	0.71	4.68	1.87
	213.84	0.88	4.89	1.36
	212.28	0.87	4.20	1.19
	221.61	0.89	4.17	1.18
	ONP	108.12	0.53	11.30
100.65		0.61	10.70	2.59
99.96		0.68	9.83	1.90
103.66		0.73	9.24	1.61
107.64		0.78	8.05	1.27
224.64		0.96	5.36	1.17
221.72		0.92	5.36	1.26
220.41		0.93	5.07	1.15
159.34		0.62	9.24	3.42
141.52		0.61	9.83	3.34
149.60		0.68	9.24	2.67
148.85		0.65	9.54	3.00
170.28		0.66	8.94	3.12
163.84		0.64	8.94	3.19

Table 2. Results obtained from the water-vapor diffusion experiment on polymer-laminated white duplex board

Sample		B.W (g/m ²)	Apparent density (g/cm ³)	Permeability (g/cm ²)	Cobb size (g/60sec)	Flux(×10 ⁶) (g/cm ² min)	Diffusivity(×10 ⁹) (cm ² /min)
PE	Top	478.7	0.861	1.02	11.2	5.298	8.14
	Back			0.81	84.8	3.226	4.49
PVDF	Top	490.3	0.732	0.41	12.8	2.033	3.05
	Back			0.36	771.7	8.881	15.63
OPP	Top	484.6	0.748	0.36	2.3	2.485	3.74
	Back			0.30	557.0	6.248	10.01
Acryl	Top	429.2	0.735	0.30	5.2	21.313	30.07
	Back			0.25	32.2	33.555	53.01

수초지의 수증기 확산계수는 시료간에 다소의 편차는 있으나 대체로 1×10⁶에서 6×10⁶cm²/min 범위의 값을 갖고 있으며 고분자-라미네이온 처리된 백판지의 경우는 이보다 약 1,000배 내지 10,000배 낮은 1×10⁶에서 8×10⁹cm²/min 사이의 값을 보여주고 있다. 시간당 종이의 단위면적을 확산하는 수증기의 질량 플럭스에 대해서도 수초지의 경우 4×10⁴~1×10³ g/cm² min의 범위의 값을 갖고 있으나 라미네이온처리-백판지의 경우 2×10⁶~3×10⁷ g/cm² min으로 실질 확산속도가 약 1,000배에서 10,000배 낮은 값을 보여주고 있으며, 따라서 종이의 방습효과가 합성고분자에 의해 크게 높아졌음을 알 수 있다.

평량을 약 100g/m²에서 200g/m²의 범위에서 제조한 수초지에 있어서 평량이 수증기 질량 플럭스에 미치는 영향을 나타내기 위해 Fig.3을 도시하였는데, 그림에 나타난 바와 같이 미표백 크라프트 펄프나 신문고지를 사용한 수초지 모두에 있어서 직선적인 비례관계 혹은 반비례관계를 뚜렷하게 보여주지 않고 있으며(R² < 0.1), 이는 수증기 확산에 종이의 평량이 미치는 영향은 매우 낮다는 것을 의미하고 있는 것이다. 그러나, 동일한 평량에서 질량 플럭스를 비교해 보면 신문고지가 크라프트 펄프에 비해 높은 값을 유지하고 있으며, 이는 고지섬유의 미세공극(micro-pore)의 비율이 크라프트 펄프에 비해 높고 또한 고지섬유의 근원이 기계펄프이므로

리그닌 및 헤미셀룰로오스의 함량이 크라프트 펄프에 비해 높은 것에 기인된다고 사료된다. 건조상태의 종이 습한 대기와 접촉하면 종이 표면과 내부에 수분경사가 발생하게 되고, 그럼으로써 열역학적 화학포텐셜(chemical potential)이 높아진다고 할 수 있으며 이로 인해 분자확산에 대한 순수 유도력이 발생하게 된다⁷⁾. 시간이 충분히 흐른 뒤 대기 중의 함수율과 종이의 함유수분은 평형에 도달하게

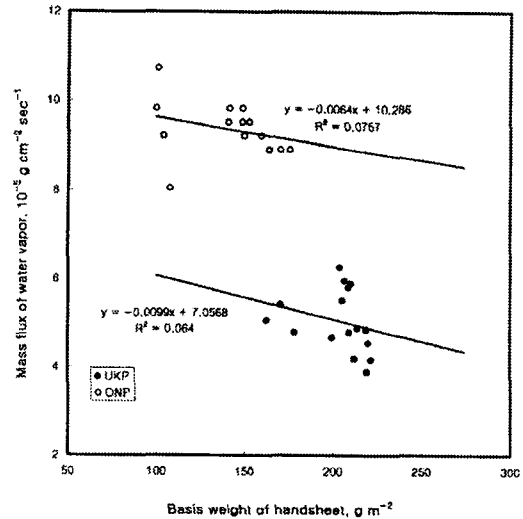


Fig. 3. Plots for mass flux of water vapor in paper against sheet basis weight.

되고 높아진 평형흡수율에 기인하여 종이는 두께방향의 팽창(swelling)을 일으키게 되는데 이러한 팽윤 역시 종이를 구성하고 있는 고체 섬유질의 농도에 비례한다고 할 수가 있다.

종이의 흡습팽윤율이 수증기의 질량 플럭스에 미치는 영향을 나타내기 위하여 Fig.4를 도시하였는데 그림에 나타난 바와 같이 상관관계가 그다지 높다고는 볼 수 없지만, 종이의 흡습팽윤은 수증기의

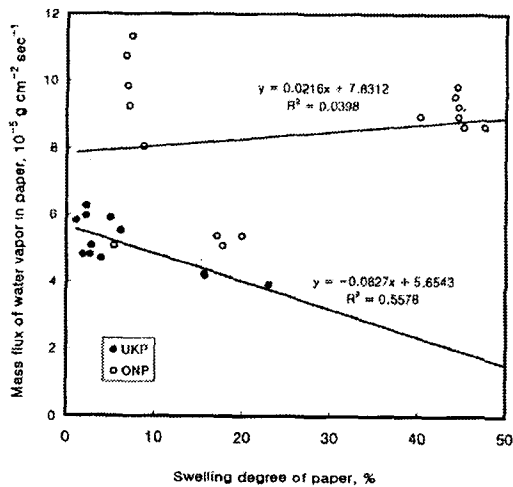


Fig. 4. Influence of paper swelling on mass flux of vapor in the direction of sheet thickness.

질량 플럭스에 다소 영향하고 있음을 보여주고 있음을 알 수가 있다. 동일한 흡습팽윤율에서 비교해 볼 때 신문고지의 수초지가 크라프트 펄프의 수초지 보다 높은 질량플럭스를 보여주고 있으며 이는 Fig.3에서의 결과와 일치한다.

Fig.5는 종이의 밀도와 수증기 질량 플럭스간의 관계를 나타낸 것으로서 미표백 크라프트 펄프나 신문고지를 사용한 수초지의 경우 모두 고도의 직선적 반비례관계를 보여주고 있다($R^2 > 0.93$). 이는 식(5)에서 식(11)까지의 수증기 확산식에 대한 유도과정에서 가정되었던 종이의 겉보기 밀도와 질량 플럭스 및 확산계수간의 직선적 관계가 타당함을 증명하고 있는 것이다. 종이의 흡습팽윤율 역시 겉보기 밀도와 밀접한 관계가 있으나 흡습팽윤율은

기타 요인인 평량에 의해서도 영향을 받을 수 있기 때문에 Fig.4에서와 같이 흡습팽윤율과 질량플럭스와의 관계가 산란된 형태의 플롯이 나타난 것으로 사료된다. Fig.5에서 질량 플럭스의 종이밀도의존성은 지종에 따라 직선의 기울기가 다르게 나타났음을 알 수 있는데 신문고지가 미표백 크라프트펄프에 비해 높은 기울기를 보여주고 있는데 이는 사용된 펄프섬유의 미세공극률과 화학적 조성분의 차이에 의해 나타난 결과로서 해석할 수 있다.

Fig.6은 식(11)을 사용하여 측정된 종이의 수증

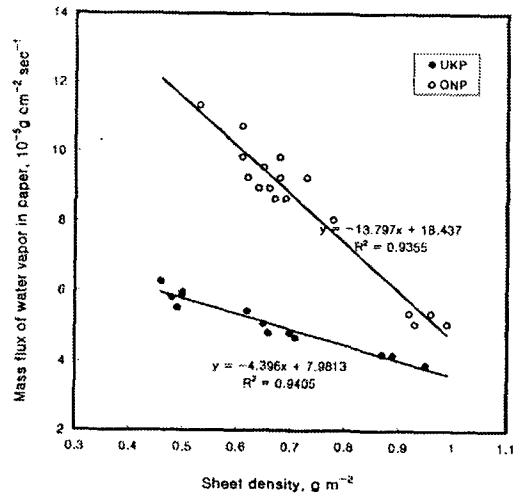


Fig. 5. Plots for mass flux of water vapor in paper as a function of sheet density.

기 유효확산계수를 종이의 겉보기 밀도에 대해 도시한 그림이다. 지종과 관계없이 두 종류의 직선적 관계가 얻어 졌으며 특이한 것은 겉보기 밀도의 값이 약 0.7~0.8 부근을 기준으로 하여 직선의 기울기가 변화된다는 점이다. 이를 임계밀도(critical density)라 한다면, 이보다 높은 밀도 영역에서는 종이의 겉보기 밀도에 대한 수증기 확산의 의존성이 크게 감소되고 있음을 알 수 있다. 임계밀도 이하에서의 증기 확산은 주로 종이의 고체영역을 제외한 섬유간공극(macro-pore) 부위를 통해 이루어지는 것이 지배적이나 밀도가 높아짐에 따라 공극을

(porosity)이 감소하여 확산 저항이 증가되고 임계밀도 이상이 되면 섬유 자체가 갖고 있는 미세공극 및 여분의 섬유간 공극을 통해서 확산이 이루어진다고 할 수 있다. 따라서 종이의 방습성을 높이기 위해서는 물분자 확산의 통로인 미세공극과 섬유간 공극을 최대한 봉쇄시킬 수 있는 방법이 효과적이라 할 수 있는데 이를 위해 글래스지(glassin paper)와 같은 고밀도 포장지를 제조하여 사용할 수가 있지만, 백판지를 포함한 모든 포장지를 고밀도 초지하는 것은 경제적으로 유리하다고 할 수가 없다. 또한, 백판지의 표면도공층의 고밀도화나 비다공성 안료를 사용하여 방습효과를 높일 수는 있지만 인쇄적성이 우선적으로 고려되어야 하므로 실용화 시키기에는 무리가 따른다고 할 수가 있다. 따라서, 종이의 방습효과를 높이기 위해 도공층의 인쇄처리후 기체 투과저항성이 높은 합성수지류 등을 라미네이션시켜 수증기 침투를 억제시키는 방법이 현재 가장 많이 사용되고 있는 것이다.

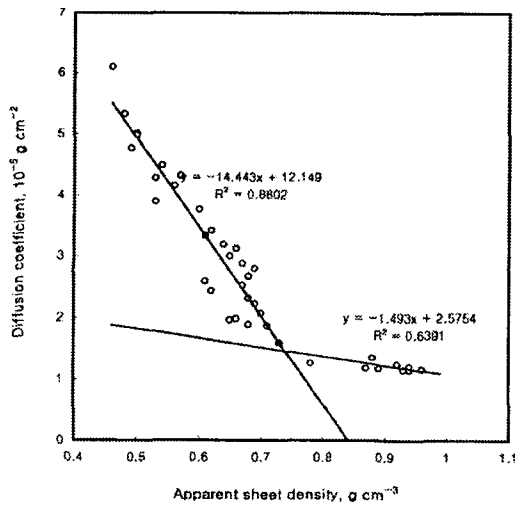


Fig. 6. Plots for diffusion coefficient as a function of apparent sheet density.

3. 3 라미네이션 백판지의 방습성

Polyethylene(PE), polyvinylidene fluoride(PVDF), oriented polypropylene(OPP) 및 acryl

emulsion coating(AE) 등의 합성고분자 필름으로 각각 라미네이션처리된 백판지의 수증기 질량 플럭스와 확산계수의 크기를 비교한 그림을 Fig.7에 나타내었다. PE, OPP 및 PVDF 등의 처리는 모두 높은 확산저항성을 보여주고 있으나, acryl emulsion coating의 경우 질량 플럭스와 유효확산계수의 값이 모두 약 4배 높은 값을 보여 주고 있는데 이는 라미네이션 필름으로 사용된 각 합성고분자 자체의 기체확산계수 값이 다르기 때문인 것으로 생각된다. 라미네이션에 사용되고 있는 합성고분자는 주로 준결정성고분자(semi-crystalline polymer)인데 기체확산계수는 다음과 같이 고분자의 결정화도와 밀접한 관계가 있다⁶⁾.

$$D = D_a (1 - x_c) \quad (13)$$

식(13)에서 x_c 는 고분자의 결정화도 혹은 결정영역의 물분율에 해당하며 D_a 는 결정화도가 1일 때의 확산계수값을 나타낸 것이다. 식(13)이 의미하는 바는 고분자의 결정화도와 기체확산계수는 반비례 관계에 있다는 것이며, 결정화도가 1인 결정성 고분자(crystalline polymer)의 경우 기체확산계수는 0의

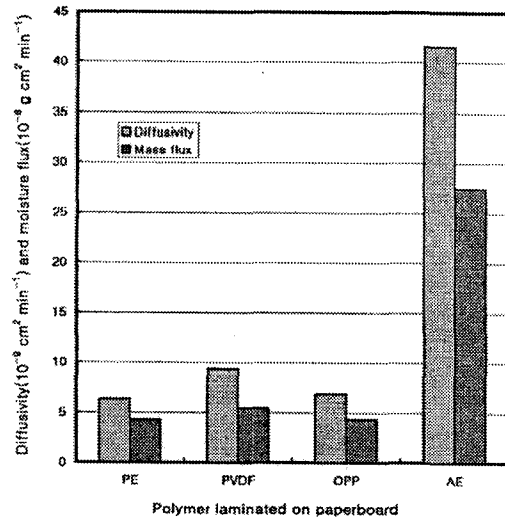


Fig. 7. Diffusivity and mass flux of polymer-laminated paperboard.

값을 갖는다. 그러나 결정화도가 높은 고분자를 사용하여 백판지를 라미네이션처리하는 경우 종이 표면에 형성된 필름의 유연성이 크게 떨어질 수 있는 단점을 갖게 된다. Fig.7에서 acryl emulsion coating 백판지의 방습성이 낮은 이유는 다른 고분자필름에 비해서 acryl emulsion으로부터 형성된 고분자필름의 결정화도가 낮기 때문인 것으로 설명될 수 있다.

3.4. 수증기 확산계수와 사이즈도 및 기체 투기도와와의 관계

3.4.1 사이즈도

Fig.8은 고분자-라미네이션 처리된 백판지의 Cobb 사이즈도에 대한 유효확산계수를 나타낸 그래프로서 기대했던 바와 같이 매우 낮은 상관관계를 나타내 주고 있다($R^2 < 0.003$). 종이의 사이즈도는 액체 침투에 대한 저항성을 나타내 주는 것으로서 종이 표면의 친수성의 정도와 접촉각으로 표현되는 모세관벽의 표면자유 에너지(surface free energy)에 의해 결정된다(식 14).

$$C = \left[\frac{rt\gamma\cos\theta}{2\eta} \right]^{1/2} \quad (14)$$

윗 식은 Lucas-Washburn equation으로 알려져 있으며¹⁾ 여기에서 t 는 시간 t 까지 액체가 침투한 모세관의 길이이고, r 는 모세관 반경, γ 는 액체의 표면장력, η 는 액체의 점도, θ 는 고체표면에서의 액체의 접촉각을 의미한다. 그러나 고체를 통한 기체의 확산과정은 고체 표면의 친수성의 정도나 모세관현상 등으로 해석할 수가 없는데, 자연상태에서의 물질이동은 대류(convection flow)현상에 의존하거나 확산(diffusion)현상 혹은 양자의 조합으로 나타나며 특히 확산현상은 분자의 열운동(thermal motion)에 의한 무질서도의 증가성향으로서 엔트로피의 증가가 수반되는 자발적이며 비가역적인 변화과정이다. 따라서, 확산계수는 하나의 열역학적 크기인 화학포텐셜(chemical potential, μ)만의 함수로서 나타낼 수 있는데,

$$D_i = f(\mu) = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{T, P, x_j} \quad (15)$$

(68)

여기에서 표현된 화학포텐셜이란 온도, 압력 및 함께 존재하는 다른 분자 즉, 질소, 산소 혹은 이산화탄소 등의 공기성분의 조성등 여러가지 다른 열역학적 변수들이 일정한 값을 갖고 있을 때 확산하는 화학종 단위량이 갖는 자유에너지(Gibb's free energy)에 해당하는 값이다²⁾. 따라서, 종이의 사이즈도는 접촉각과 모세관 반경 등의 물리량에 함수관계를 갖고 있지만 다공성 고체에서의 분자확산은 열역학적 상태함수인 화학포텐셜에만 의존하기 때문에 양자의 개념은 별개의 것으로 할 수 있는 것이다.

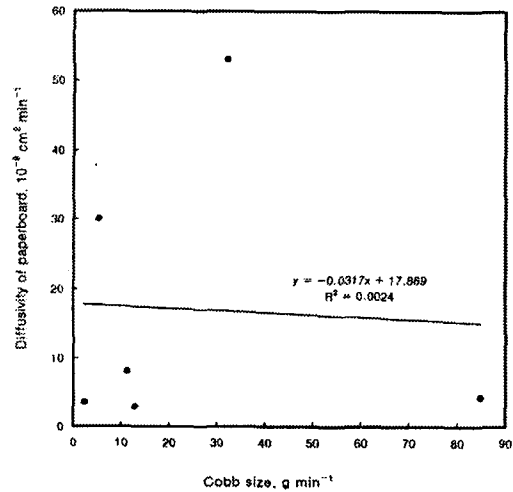


Fig. 8. Plots for diffusion versus Cobb size of polymer-laminated paperboard.

3.4.2 기체투기도

종이와 같은 다공질 고체의 양면에 압력차가 존재하게 되면 공극을 통한 유체이동현상이 발생하는데 이는 Darcy의 법칙으로 설명될 수 있다³⁾

즉, 이동하는 유체의 질량 플럭스는 압력경사(pressure gradient)에 비례하며 이때의 비례상수를 투기도(permeability)로 나타내는데 유체가 기체인 경우 기체투기도(gas permeability)로서 표현하며 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{A_{mc}} \frac{dM_w}{dt} = -\kappa \frac{dp}{dz} \quad (16)$$

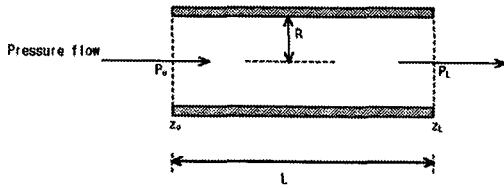


Fig. 9. A hypothetical model for z-directional pressure flow through a cylindrical capillary. R indicates effective effective pore radius paper.

윗 식에서 좌변항은 이동하는 기체의 질량 플럭스를 나타낸 것이며, db/dz 는 종이 두께에 대한 압력경사, κ 는 비례상수로서 기체 투기도에 해당한다. 섬유로 형성된 다공질 재료로서 종이는 개개의 섬유층이 형성시킨 무수한 공극단위들이 두께 방향으로 연결되어 있다고 볼 수 있는데 이와 같이 형성된 섬유간 공극 혹은 모세관의 형태는 매우 불규칙할 수밖에 없으며 하나의 원통형으로 연결되어 있지 않고 심하게 구부러진 형태(tortuous pore)이거나 때로는 연결이 단절된 형태(isolated pore)로서 존재할 수도 있다. 따라서 유체이동이 허용되는 부분은 단절된 공극을 제외한 공극 부분이며 이것의 비율을 유효공극률(effective porosity, ϵ)이라 한다. 유연성이 높은 다공성 재료는 압력경사가 존재하면 유효공극률이 변화할 수 있으므로 $a\epsilon/a \neq 0$ 이지만, 여기서는 문제를 단순화시키기 위해 종이의 경우 압력경사에 의한 유효공극률의 변화율을 무시하고, 기체 투기도, κ ,를 하나의 상수로 가정한다. 식(16)의 우편을 $z = z_0$ 에서 $z = z_L$ 까지 정적분을 취하면 다음 관계가 얻어진다:

$$\kappa = \frac{1}{A_{mc}} \frac{dM_w}{dt} = \frac{L}{(b_0 - b_L)} \quad (17)$$

식(17)에서 우변의 분모-분자 모두에 $(EMC_0 - EMC_L) \rho_{mc}$ 를 각각 곱해준 형태를 취하면,

$$\kappa = \left[\frac{dM_w}{dt} \frac{L}{A (EMC_0 - EMC_L) \rho_{mc}} \right] \cdot \left[\frac{(EMC_0 - EMC_L) \rho_{mc}}{(b_0 - b_L)} \right] \quad (18)$$

식(18)이 얻어지고 여기에 식(11)을 대입하면,

$$\kappa = D_{eff} \cdot S \quad (19)$$

식(19)가 얻어지게 되는데, 여기에서 나타난 새로운 변수 S는 식(18)에 의해 다음과 같이 정의될 수 있다. 즉

$$S = \frac{(EMC_0 - EMC_L)}{\Delta b} \quad (20)$$

여기에서 Δb 는 $b_0 - b_L$ 을 의미한다. 그러므로 변수 S는 압력변화량에 대한 평형함수율의 변화에 비례하는 값으로서 수증기가 고체영역인 섬유에 흡착 및 흡수되어 내부로 이동될 때 외부압력의 영향을 내포하고 있으므로 용해도계수(solubility coefficient)에 해당한다고 할 수 있다. 단위시간당 단위량의 기체를 종이에 투과시킬 수 있는 압력차 혹은 압력강하(pressure drop)를 측정하게 되면 식(20)에 의해 기체에 대한 종이의 용해도계수(S)가 직접 계산될 수 있고 식(19)에 의해 유효확산계수와 용해도계수의 곱의 형태로 식(16)에서 표현된 Darcy의 법칙을 만족시킬 수 있는 기체투기도(κ)

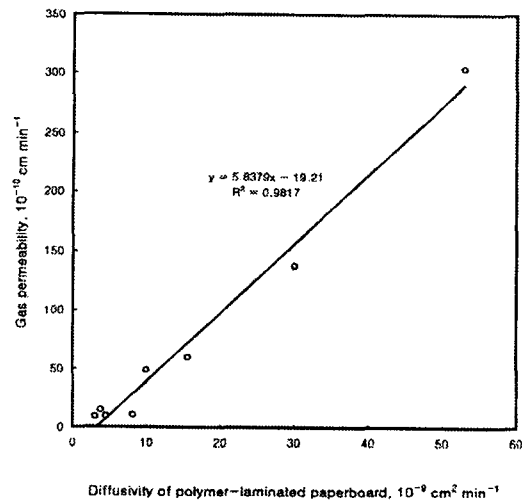


Fig. 10. Plots for gas permeability as function of diffusivity of polymer-laminated paperboard.

가 계산될 수 있게 된다. 용해도계수는 식(20)에서 표현된 바와 같이 단위 압력차에 대한 종이내 평형 흡수율의 변화량에 해당하는 값으로서 확산계수와 유사한 특성을 갖고 있으며, 온도에 대해 Arrhenius법칙에 따라 지수함수적으로 변화될 수 있는 또하나의 물리량이다. 식(19)와 식(20)으로부터 계산된 백판지의 기체투기도를 수증기 유효확산계수의 값에 대해 그린 결과를 Fig.10에 나타내었다.

그래프에 나타난 바와 같이 종이의 기체투기도는 종이의 수증기 유효확산계수와 정비례 관계를 보여 주고 있으며 선형회귀에 있어서 높은 유의성을 나타내주고 있다($R^2=0.98$). 따라서, 포장용지로 사용되는 종이 혹은 판지류의 방습성은 유효확산계수를 정확히 측정하여 평가할 수도 있지만, 기체투기도를 측정함으로써 종이의 방습성 평가가 간접적으로 가능함을 보여주고 있는 것이다. 그러나, 여기서 강조되어야 할 것은 방습성의 간접적 평가는 반드시 기체투기도인 k 값을 결정한 뒤 행해져야 하며, 기체투과율의 간접 측정치인 압력강하 값만으로는 방습성을 평가하기에 심한 오차를 유발시킬 수 있다는 점이다(Fig.11)

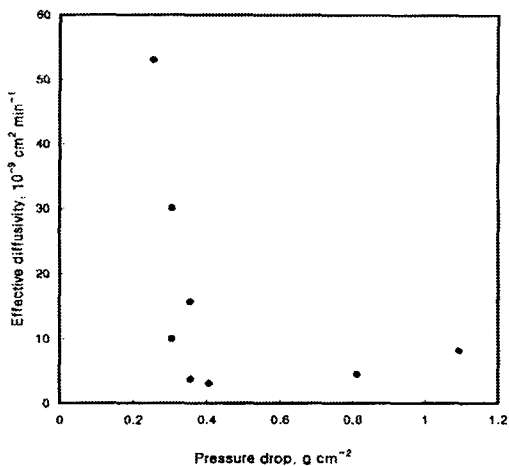


Fig. 11. Plots for effective diffusivity as function of pressure drop in gas permeation test of polymer-laminated paperboard.

4. 結 論

UKP와 ONP로 각각 제조된 수초지와 합성고분자-라미네이손 백판지를 사용하여 수증기의 정류상 확산현상을 실험한 결과 다음의 결론을 얻었다. 1. Fick의 분자확산 제 1법칙을 응용하여 측정된 수초지의 확산계수는 $10^5\ cm^2/min$ 크기의 값을 갖고 있으나 고분자-라미네이손 처리된 백판지는 이보다 크게 낮은 $10^6\sim 10^9\ cm^2/min$ 의 값을 보여주었다. 2. 종이의 평량과 흡습팽윤도 및 사이즈도는 증기 확산성에 크게 영향하지 않았다. 3. 종이의 겉보기 밀도와 수증기 확산계수간의 상호관계는 고도의 유의성이 나타났다. 4. 종이의 수증기 확산계수는 Darcy의 기체투기도에 직선적으로 비례하였다. 이상의 결과로서 수증기 확산실험에 의한 정밀 분석은 종이의 방습성에 대한 구체적인 자료를 제공하였으며, 특히 수증기 확산에 영향하는 주요 인자는 종이의 밀도이고, 기체투기도가 간접적 평가 자료임을 규명하였다.

引用文献

- Casey, J. P., Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol. 3: 1548,1889(1981).
- Tappi Test Methods, Tappi Press, Vol. 1: T448(1995).
- Tappi Test Methods, Tappi Press, Vol. 1: T464(1995).
- Tappi Test Methods, Tappi Press, Vol. 1: T482(1995).
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., Transport Phenomena, John Wiley & Sons, 495(1960).
- Van Krevelen, D. W., Properties of Polymers, Elsevier, 546, 550(1990).
- Atkins, P. W., Physical Chemistry, 2nd Ed., W. H. Freeman and Company, 903(1982).
- Kaviany, M., Principles of Heat Transfer in Porous Media, Springer-Verlag, 16(1991).