

종이의 기공 특성 측정 기법의 비교

남기영*¹ · 정순기*¹ · 원종명[†]
(2007년 9월 8일 접수: 2007년 10월 26일 채택)

Comparison of Characterization Techniques of the Pore in Paper Sheet

Kiyoung Nam *¹, Soonki Chung *¹ and Jong Myoung Won [†]
(Received September 8, 2007; Accepted October 26, 2007)

ABSTRACT

Paper is a composite consisted of various solid materials including pulp, filler and other additives. The pore is also one of components consisting the paper structure. Thus the characterization of pore structure of paper is very helpful in the understanding the structural properties of paper. Mercury intrusion technique is frequently used for the characterization of the porous paper, giving access to parameters such as pore size and pore distribution. But some researchers pointed out the problem that the distortion of the pore structure can be occurred by the application of high pressure during mercury intrusion. Thus in this study, we tried to evaluate the potential of SEM and image analysis method as means for analyzing pore structure of the paper. The new pore analysis technique with SEM and image analysis does not require the application of high pressure, and gave better relation between the measured pore characteristics and the bulk of sheet than mercury intrusion method.

Keywords : bulk, light scattering coefficient, pore, mercury intrusion, SEM, image analysis

1. 서론

종이 제조를 위한 근대적인 기술이 개발된 이래 펄프 및 종이에 대한 꾸준한 연구에 힘입어 눈부신 발전을 이

룩하였다. 물론 그 연구는 기초 이론에서 현장에서의 트러블슈팅에 이르기까지 매우 광범위한 부분을 다루어 왔다. 특히 연구의 깊이가 더해감에 따라 종이의 구조적 특성이 다른 물리적, 광학적 및 전기적 성질뿐만

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과 (Dept. of Paper Sci. & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

*1한국제지(주) 기술연구소 (Hankuk Paper Mfg. Co., Ltd., #350 Danwol-ri, Onsan-eup, Ulju-gun, Ulsan 689-892, Korea)

† 주저자 (Corresponding Author):E-mail: wjm@kangwon.ac.kr

아니라 가공적성에까지도 중대한 영향을 미치는 서로 매우 밀접한 관계를 지니고 있음이 밝혀졌고, 따라서 종이의 구조적 특성의 중요성에 대한 인식을 하게 되었다. 종이의 구조적 특성을 평가하는 방법으로 여러 가지 수단이 활용되고 있으며, 현재까지 밝혀지지 않은 부분들에 대한 구명을 위한 지속적인 연구가 진행되고 있다. 종이의 구조적 성질 중 기공 구조는 종이 자체의 특성뿐만 아니라 인쇄적성 및 가공적성에까지 지대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나 기공 특성의 평가가 시간이 많이 걸리고 특별한 장치를 필요로 하는 등의 장애로 제한적인 연구가 진행되어 왔다.

종이의 다공성 구조에 대한 연구는 이미 1950년대 진행된 바 있으며,¹⁾ 물에 의하여 습윤 팽윤된 펄프 섬유 의 총 기공 구조를 정의하는 고전적인 도전이 이미 1960년에 이루어졌다.²⁾ 그러나 셀룰로오스 섬유 내의 micropackaging이라는 새로운 개념으로 이해하여 초기에는 글루코오스나 텍스트린의 함량으로 기공의 부피를 예측하였고, 실질적인 기공의 형태와 크기, 분포 등은 고려되지 않았다. 이후 기공 구조에 대한 연구가 더욱 진행되면서 좀더 정밀한 방법으로 기공을 측정할 수 있는 방법이 개발되어 최근에는 수은 압입을 이용한 방법이 가장 일반적으로 이용되어지고 있다.³⁾ 수은 압입법(mercury intrusion porosimetry)이 목재, 펄프, 종이와 같은 물질의 다공성 구조를 평가하는 능력이 우수하고, 이 기술은 투기도와 밀도의 평가를 가능하게 하는 총 기공 부피에 대한 정보 제공뿐만 아니라 기공 크기 분포에 대한 정보도 제공해준다.⁴⁾ 이 방법은 또한 최근에는 미세한 코팅 안료들로 구성된 도공층의 분석에도 널리 적용되고 1 마이크로미터 미만의 나노 크기의 기공에 대한 연구에도 널리 이용 되고 있다.

그러나 몇몇 연구에서는 수은 압입을 이용한 기공 분석법이 기공 크기 분포 곡선을 해석하는데 적당치 않다

고 지적하였다. 그 이유는 기공 직경 산출에 적용되는 압력의 전환에 대한 이론에 있어서 기공을 완벽한 실린더 형태로 가정하는데, 이것은 단지 개략적인 단순화 수치일 뿐이고, 물질구조의 일반적인 지식으로 기공 크기 분포 곡선 해석을 하는데 있다.³⁾ 또한 사용하는 압력이 지나치게 높기 기공들의 변형이 발생함으로써 왜곡된 형태의 기공에 대한 측정이 이루어진다는 지적도 있다.⁵⁾ 수은 압입 방식의 단점을 보완하기 위해 여러 연구가들이 다른 기공 측정법을 개발하여 그 측정치들을 비교하는 연구를 실시하였다.^{3,5)}

본 연구에서는 상기 지적한 문제를 해결할 수 있는 방안을 강구하기 위한 일환으로 주사전자현미경을 이용한 종이의 기공 분석법을 개발하여, 수은 압입법에 의한 측정 결과와 비교 분석하고, 종이 특성과의 상관 관계를 검토하고자 실시되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

종이의 기공 구조 특성을 연구하기 위한 공시재료로 주원료인 펄프는 침엽수 표백 크라프트펄프 (Radiatapine, Pacifico), 활엽수 표백 크라프트펄프 (Eucalyptus, VCP), 활엽수 표백 화학열기계펄프 (Aspen, Temcell)를 사용하였다. 여수도의 변화에 따른 영향을 조사하기 위한 연구에는 활엽수 표백 화학펄프를 실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 570, 490, 460, 400 mL CSF가 되도록 고해하여 사용하였다. 충전제로는 중국산 Talc (Aihai), GCC (오미아코리아, Hydrocarb 75F), PCC(오미아코리아, Syncarb F0474 On-17)를 사용하였다. 본 연구에 사용된 공시재료의 기본 물성은 Table 1 및 2에 요약되었다. 그 외 수초치 제조 시 양성전

Table 1. Fiber characteristics of pulps

Pulp	SwBKP	HwBKP	BCTMP
Arithmetic av. fiber length(mm)	0.94	0.59	0.45
Length weighted av. fiber length(mm)	1.83	0.73	0.78
Width weighted av. fiber length(mm)	2.24	0.84	1.00
Coarseness(mg/m)	0.394	0.085	0.190
≤0.25mm(%)	34.9	13.5	40.8

Table 2. Basic properties of fillers

Fillers	Talc	GCC	PCC
Shape	plate	rombohedral	Scalenohtedral
Brightness(%)	88	93	94
Mean Diameter(μm)	8.2	1.3	2.6
Particle Size $< 2\mu\text{m}$ (%)	7.6	66.7	25.8
Particle Size $< 1\mu\text{m}$ (%)	2.2	50.3	7.7

분, AKD와 보류제 등을 사용하였다.

2.2 실험 방법

종이의 기공 구조를 평가하기 위해 두 가지 방법을 이용하였다. 하나는 수은 압입 방식으로 AutoPore IV series Mercury Porosimeter를 사용하였다. 이때 3.6~900 μm 범위의 기공을 측정하기 위해 적용된 압력은 0~50 psia, 0.003~6 μm 범위의 기공을 측정하기 위해 적용된 압력은 33~60,000 psia 수준이었다. 다른 하나는 주사전자현미경과 화상분석시스템을 이용하여 측정하였다. 기공 분석을 하고자 하는 시편을 에폭시 수

지에 함침시켜 기공 내 공기를 수지로 대체한 다음 경화를 시키고 종이의 단면을 절단하였다 (Fig. 1). 두께 방향에서의 섬유와 수지로 대체된 기공 부분을 선명하게 하고자 적절한 화학처리를 실시한 후 화상분석 처리를 실시하였다. 선명한 화상을 얻기 위하여 thresholding 처리를 실시하였다 (Fig. 2). 이후 컴퓨터 프로그래밍을 통하여 AOI (Area of interest)를 설정하고 섬유와 기공부의 면적을 측정하였다 (Fig. 3). 화상을 최대 4 nm² 크기의 픽셀로 분리하여 픽셀 수를 세고, 세어진 픽셀 수는 다음의 수식에 의해 공극률로 계산되었다. 실험의 정확성을 높이고자 본 과정을 반복하여 평균값을 결과

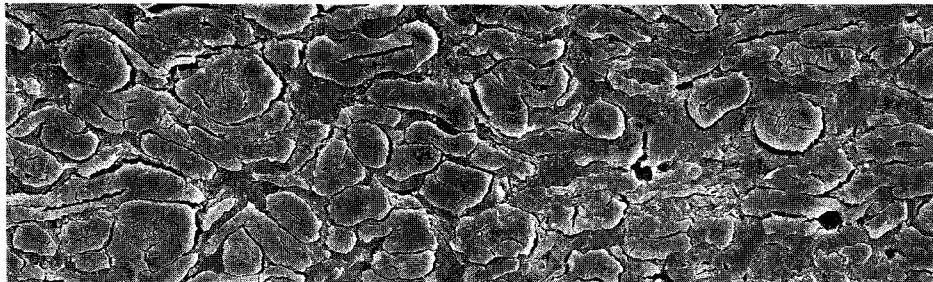


Fig. 1. SEM micrograph of cross section after molding and grinding.

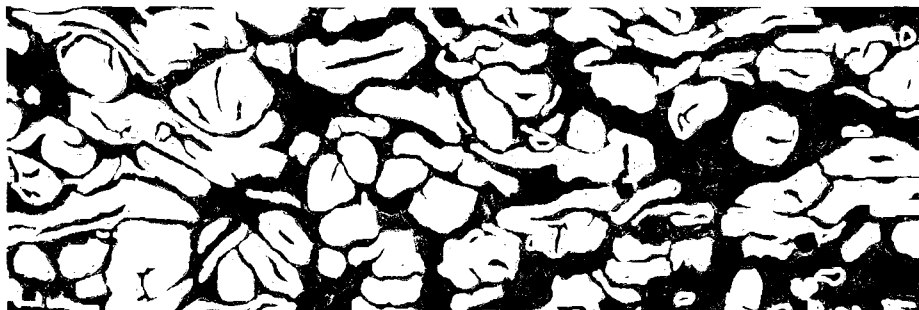


Fig. 2. Binerized cross section of SEM micrograph.

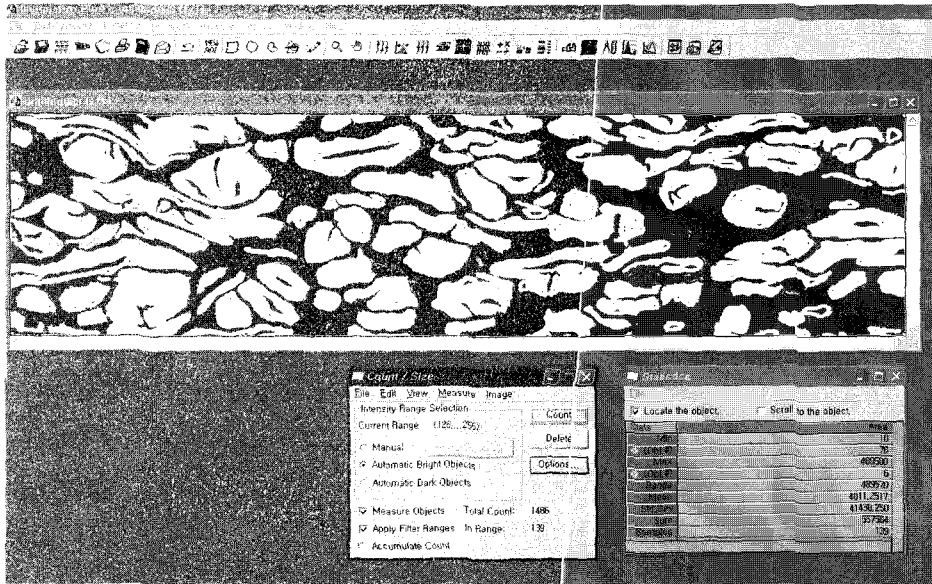


Fig. 3. Screen capture of by image analysis program.

치로 취하였다.

$$P=100 \times Ap / (Ap + A_i)$$

여기서 P는 기공 면적 비율(공극률, %), Ap는 기공부의 픽셀 수, Ai는 섬유부의 픽셀 수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄프의 종류 및 고해도가 수초지의 기공 특성에 미치는 영향

펄프 종류와 고해도를 달리하고, 충전재 종류 및 투입량을 달리하여 제조한 수초지의 물성과 두 가지 측정법으로 측정된 기공의 특성을 비교하였다. SwBKP, HwBKP, BCTMP로 수초한 시트의 벌크는 BCTMP가 가장 높은 값을 나타내었으며, HwBKP, SwBKP 순으로 낮아졌으며, 상대적으로 종이 내부의 기공이 많다고 예상되는 BCTMP의 경우 광산란계수 역시 가장 높은 수준을 나타내었다. 주사전자현미경과 화학분석기법을 이용한 기공 분석 결과는 이러한 시트의 물성이 나타내는 경향과 일치하였다. 그러나 수은 압입 방식에 의한 기공 분석결과에서는 BCTMP의 기공이 적은 것으

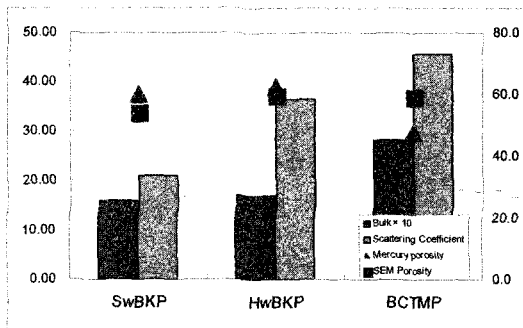


Fig. 4. Effect of pulp type on the pore characteristics of sheet.

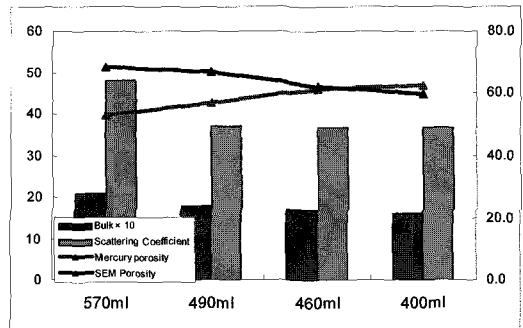


Fig. 5. Effect of refining on the pore characteristics of sheet.

로 나타났다. HwBKP의 고해도를 달리한 시트에 대하여 주사전자현미경과 화상분석기법을 이용한 기공 분석 결과 동일한 경향을 나타내었으며, 벌크와 광산란계수와 비례 관계를 보였다. 그러나 수은 압입 방식에 의한 기공 분석 결과에서는 오히려 반대의 결과가 나타났다. 기공 크기 등의 수은 압입 방식에 의한 다른 분석 결과도 마찬가지였다. 즉 다른 첨가제를 투입하지 않은 펄프 단독의 수초지 분석 결과 수은 압입 방식에 의한 기공 분석 결과 제반 시트 물성과 일치하지 않는 결과를 나타낸 반면, 주사전자현미경과 화상분석기법을 이용한 경우에는 기공 분석 결과는 시트 물성과의 일정한 상관관계를 나타내었다.

3.2 충전제 종류 및 투입량이 수초지의 기공 특성에 미치는 영향

충전제의 종류가 수초지의 기공 특성에 미치는 영향을 조사하기 위한 일환으로 탈크, GCC, PCC가 사용되었으며, PCC의 경우에는 별도로 투입량을 달리하여 수초지의 기공 특성을 조사하였다. 전항의 펄프 단독의 시트에 대한 결과와는 달리 충전제를 비롯한 기타 초지 부원료를 투입한 수초지의 기공 분석 결과는 수은 압입 방식과 주사전자현미경 및 화상분석기법을 이용한 방식이 동일한 경향을 나타내었다. 그러나 수은 압입 방식의 기공 분석 결과는 광산란계수에 대하여 더 높은 상관관계를 나타낸 반면, 주사전자현미경 및 화상분석기법을 이용한 기공 분석 결과는 벌크에 대하여 더 높은 상관관계를 나타내었다.

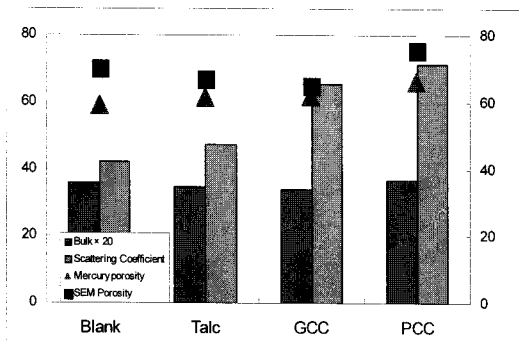


Fig. 6. Effect of filler type on the pore characteristics of sheet.

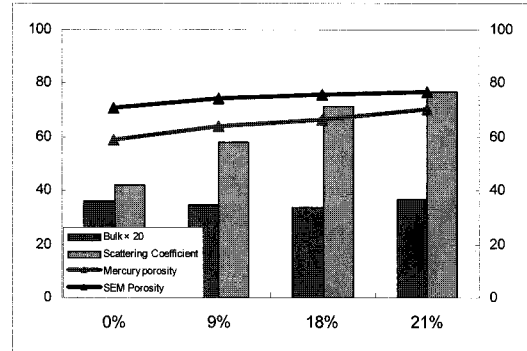


Fig. 7. Effect of PCC content on the pore characteristics of sheet.

3.3 공장 양산 종이의 기공 특성 비교

지금까지는 외부의 물리적인 영향을 배제하고자 동일한 제조조건 하에서 원료조건 변화만을 주거나 또는 펄프 자체의 물리적인 처리(고해)만을 실험실적으로 실시하여 기공 측성을 분석하였다. 그러나 실제로는 다양한 제지 원료가 사용되며, 초지기에서 고속으로 종이를 제조할 경우 원료 고유 특성 이외에 여러 가지 물리적인 조건에 의해 종이의 기공 구조 형성에 변화가 발생할 수 있다. 따라서 그에 따른 변화를 조사하고자 서로 다른 특성을 갖는 충전제인 PCC와 GCC 투입비를 달린 공장 양산 종이의 기공 특성을 두 가지 기공 분석 방법으로 평가를 실시하였다. PCC는 높은 벌크를 제공하는데 적합한 충전제로서 GCC에 비하여 머신 캘린더에서의 적용 선압을 조절하여 유사한 벌크가 얻어질 수

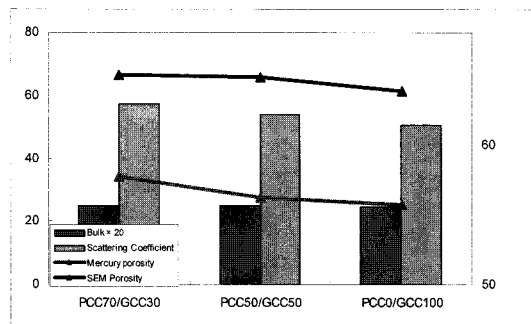


Fig. 8. Relation between paper properties(bulk and light scattering coefficient) and pore characteristics of machine-made paper with different filler combination.

있도록 하였다. 앞서 비교한 바와 같이 종이의 벌크, 고아산란계수와 각각의 기공 분석 결과를 비교한 결과, 우려한 바와 달리, 두 가지 측정 방식 모두 광산란계수와 비례관계를 나타내는 기공 분석 결과를 나타내었고, 앞의 결과와 동일하게 수는 압입 방식은 광산란계수에 대하여 더 높은 상관관계를 나타내었으며, 주사전자현미경과 화상분석기법을 이용한 방식의 경우에는 벌크와 더 유사한 경향을 나타내었다.

4. 결론

종이의 기공 구조 평가 수단으로 주로 이용되고 있는 수는 압입법을 대체할 수 있는 새로운 방법을 찾기 위한 일환으로 실험실에서 제작한 수초지 시트와 공장에서 양산한 백상지의 기공 특성을 기존 방식인 수는 압입법과 주사전자현미경 및 화상분석기법을 사용하는 방법으로 분석하여 종이의 벌크 및 광산란계수와와의 관계를 비교하였다. 모든 조건에서 종이의 벌크 및 광산란계수와 일치되는 경향을 보여주었으나 벌크 특성을 평가하는 데에는 주사전자현미경과 화상분석기법을 이용한 방식이 더 적합하였고, 광산란계수를 평가하는 데에는 수는 압입법이 더 적합한 것으로 확인되었다. 1 마이크로

미터 이상의 기공으로 주로 구성되어 있는 백상지 또는 도공원지의 기공을 분석하고 그에 따른 종이의 물리적 특성, 광학적 특성 및 더 나아가 도공층의 특성 인쇄품질에 미치는 영향도 예측할 수 있는 방법으로 주사전자현미경과 화상분석기법을 이용한 종이의 기공 분석 방법이 유용함을 확인할 수 있었다.

인용문헌

1. Bristow, J.A. and Kolseth, P., Paper structure and properties, *International Fiber Science and technology Series 8*, 183-201(1986).
2. Allen, G.G., Ko, Y.C. and Ritzenthaler, P., Counterpoint : The microporosity of pulp, *Tappi J.* 74(11):202-203(1991).
3. Moura, M.J., Ferreira, P.J. and Figueiredo, M.M., Mercury instrument porosimetry in pulp and paper technology, *Powder Technology* 160:61-66(2005).
4. Velho, J., Santos, N. and Gomes, C., Mineral filler pore structure and paper properties, *Tappi J.* 84(12):1-15(2001).
5. Jena, A. and Gupta, K., Pore volume of nanofiber non-wovens, *INJ Summer* 25-30(2005).