

종이의 Pore 특성 측정 기법의 비교

남기영, 정순기, 원종명

Comparison of pore analysis techniques of the paper

Ki Young Nam*, Soon Ki Chung and Jong Myoung Won

Abstract

The best way to understand paper properties is to study paper structure. Paper is composed solid materials (pulp and other additives) and air three-dimensionally, it's important to understand pore structure of the paper. There are several method to analysis pore structure of the 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 indicated mercury intrusion distorts the structure due to application of high pressure. So this paper suggest new analysis technique to pore structure of the paper. New pore analysis technique with SEM does not require high pressure, gives good resolution and measures pore structure.

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

1. 서 론

펄프 및 종이에 대한 연구가 깊이를 더하면서 종이 sheet의 물성 분석에서 좀더 종이의 깊이 있는 연구가 활발하게 진행되었다. 그 중 하나로 모든 종이 특성의 기본이 되는 structure에 대한 연구가 깊이를 더하게 되면서 3차원적인 종이 sheet의 pore structure가 종이의 밀도와 불투명도에 직접적인 영향을 미치는가 하면 기계적인 특성 및 치수안정성 등에도 간접적인 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 종이의 다공성 구조

에 대한 인식은 이미 1950년대 연구가 진행되고 있었고, 1) 물에 팽윤하는 펄프 섬유와 total porous structure를 정의하는 고전적인 도전이 이미 1960년에 진행되었다. 2) 그러나 셀룰로오스 화이버내의 micropackaging이라는 새로운 컨셉으로 이해하여 초기에는 글루코오스나 덱스트린의 함량으로 pore의 volume을 예측하였고, 실질적인 pore의 shape과 size, distribution등은 고려하지 않았다. 2) 이후 pore structure에 대한 연구가 진행되면서 좀더 정밀한 방법으로 pore를 측정하게 되어 최근에는 mercury intrusion을 이용한 방법이 가장 일반적으로 이용되어지고 있다. 3) Mercury intrusion porosimetry가 목재, 펄프, 종이 같은 물질의 다공성 구조를 특성화하는 능력이 우수하고, 이 기술은 투기도와 밀도의 평가를 가능하게 하는 total pore volume에 대한 정보 제공 뿐만 아니라 pore size distribution에 대한 정보도 제공한다. 4) 이 방법은 또한 최근에는 미세한 코팅 안료들로 구성된 도공층의 분석에도 널리 적용되고 1 마이크로미터 미만의 nano-pore에 대한 연구에도 널리 이용되어 많은 결과들이 도출되고 있다.

그러나 몇몇 연구에서는 mercury intrusion을 이용한 pore 분석법이 pore size distribution 곡선을 해석하는데 적당치 않다고 지적한다. 그 이유는 pore diameter로 적용되는 압력의 전환에 대한 이론이 완벽한 실린더라고 가정하는데, 이것은 명백한 “대략”일 뿐이고, 물질구조의 일반적인 지식으로 pore size distribution 곡선 해석을 하고 있다고 지적한다. 3) 또한 사용하는 압력범위가 과도하여 pore 들의 변형이 발생하여 왜곡된 형태의 pore가 측정된다는 지적도 있다. 5) Mercury intrusion 방식의 단점을 보완하기 위해 여러 연구자들이 mercury intrusion 이외 다른 pore 측정법을 개발하여 data 들을 비교하는 연구를 실시하였다. 3,5)

본 연구에서는 SEM을 이용한 종이의 pore 분석법을 발굴하여, Mercury intrusion의 결과와 비교 분석하고, 종이 특성과의 상관관계를 비교해보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

종이의 pore structure를 연구하기 위한 공시재료로 주원료인 펄프는 침엽수표 백크라프트펄프 (Radiatapine, Pacifico), 활엽수표 백크라프트펄프 (Eucalyptus, VCP), 활엽수 표백화학열기계펄프 (Aspen, Temcell)를 사용하였다. 여수도에 따른 영향 연구

에는 활엽수표백화학펄프를 실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 570, 490, 460, 400ml가 되도록 고해하여 사용하였다. 공시 내첨용 충전제로는 중국산 Talc (Aihai), GCC (오미아 Hydrocarb 75F), PCC (오미아한국케미칼, Syncarb F0474 On-17)를 사용하였다. 본 연구에 사용된 공시재료의 기본 물성표가 표 1,2에 나타나 있다. 펄프 종류 및 여수도 변경 조건 이외의 수초 sheet 제작시 내첨양성전분, 초지용 첨가제인 AKD와 보류제 등을 사용하였다.

Table 1. Fiber analysys result of Pulps

Item	Unit	SwBKP	HwBKP	BCTMP
Arithmetic AV	mm	0.94	0.59	0.45
L weighted AV	mm	1.83	0.73	0.78
W weighted AV	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

Item	Unit	Talc	GCC	PCC
Shape	-	plate	rombohedral	Scalenoheedral
Brightness	%	88	93	94
Mean Diameter	μm	8.2	1.3	2.6
Particle Size < 2μm	%	7.6	66.7	25.8
Particle Size < 2μm	%	2.2	50.3	7.7

2.2 실험방법

종이의 pore structure를 비교하기 위해 두가지 방법을 이용하였다. 하나는 Mercury intrusion 방식으로 AutoPore IV series Mercury Porosimeter를 이용하여 측정하였다. 이때 3.6~900μm의 pore를 측정하기 위해 사용된 압력은 0~50Psia, 0.003~6μm의 pore를 측정하기 위해 사용된 압력은 33~60,000Psia 수준이었다. 다른 하나는 SEM을 이용하여 측정하였다. Pore 분석을 하고자 하는 시편을 epoxy resin에 함침시켜 air를 resin으로 대체한 다음 hardening을 시키고 종이의 단면을 절단한다(그림 1). Z-direction에서의 섬유와 resin으로 대체된 air 부분을 명확히 하고자 적절한 화학처리를 실시한 후 화상분석 처리를 실시한다. 명확한 화상을 얻기위하여 thresholding 처리를 실시하였다

(그림2). 이후 컴퓨터 프로그래밍을 통하여 AOI(Area of interest) 설정하고 섬유와 air의 area를 측정하였다. (그림3). 화상을 max. 4nm² 사이즈의 pixel로 분리하여 pixel 수를 count하였고, count 된 pixel 수는 아래의 수식에 의해 공극률로 계산되었다. 실험의 정확성을 높이고자 본 과정을 반복하여 평균값을 data로 취하였다.

$$P=100*Ap/(Ap+Af)$$

여기서 P는 Pore area (공극률,%), Ap는air area의 pixel수, Af는 섬유 area의 pixel수이다.

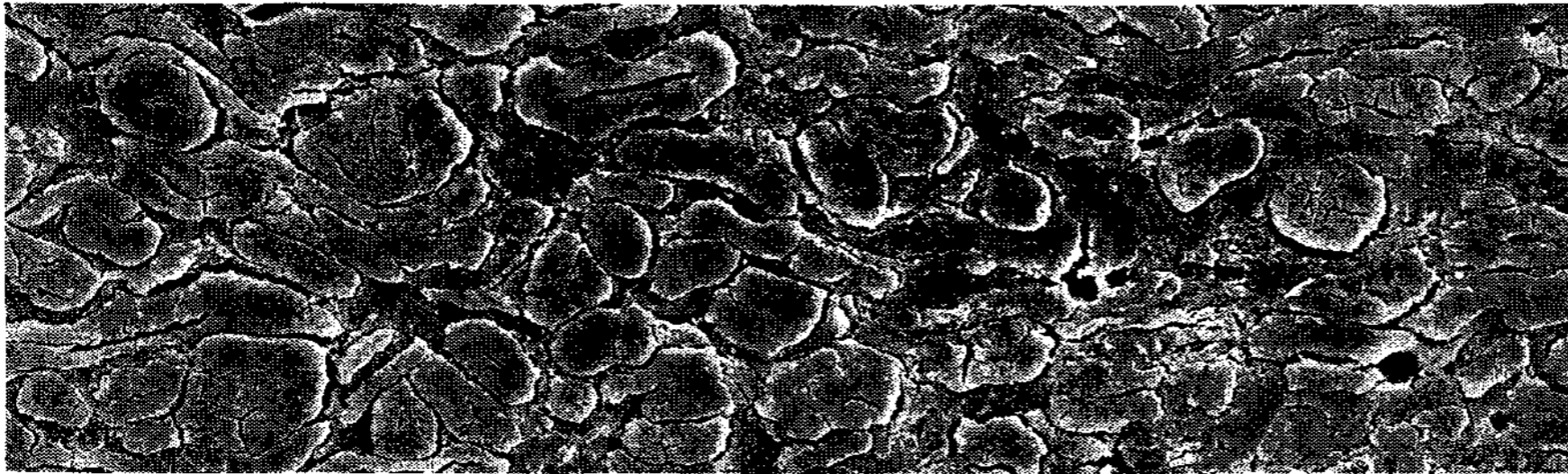


Figure 1. SEM micrograph of sheet cross section after molding and grinding

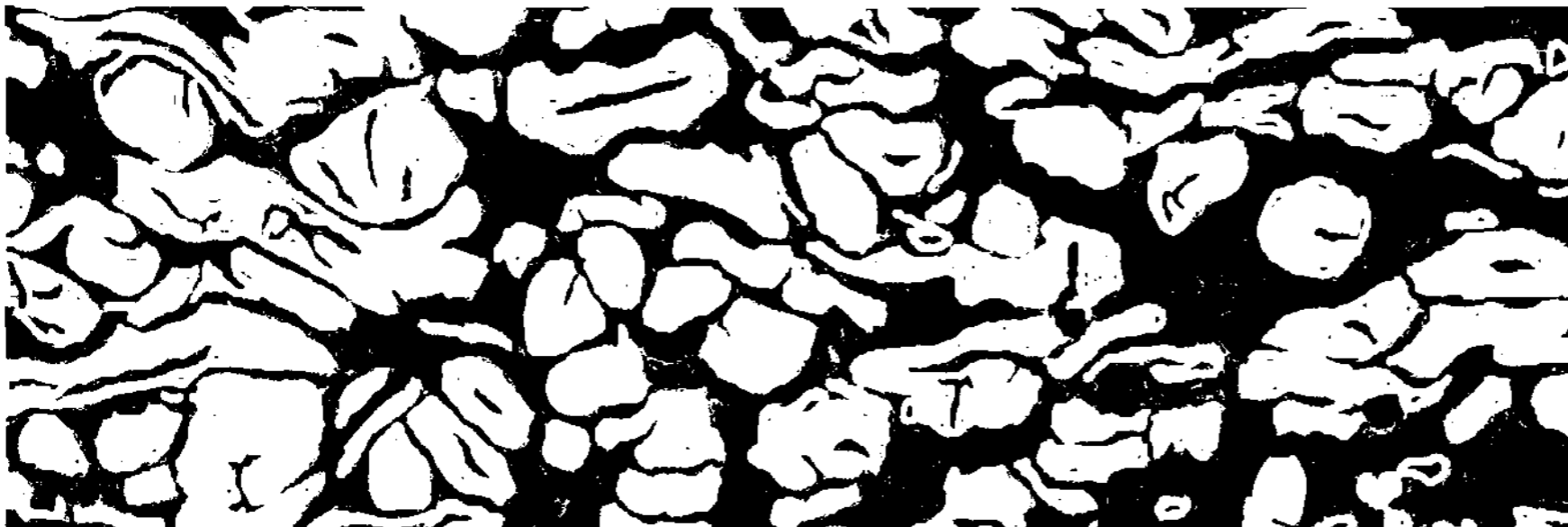


Figure 2. SEM micrograph of sheet cross section after image analysis

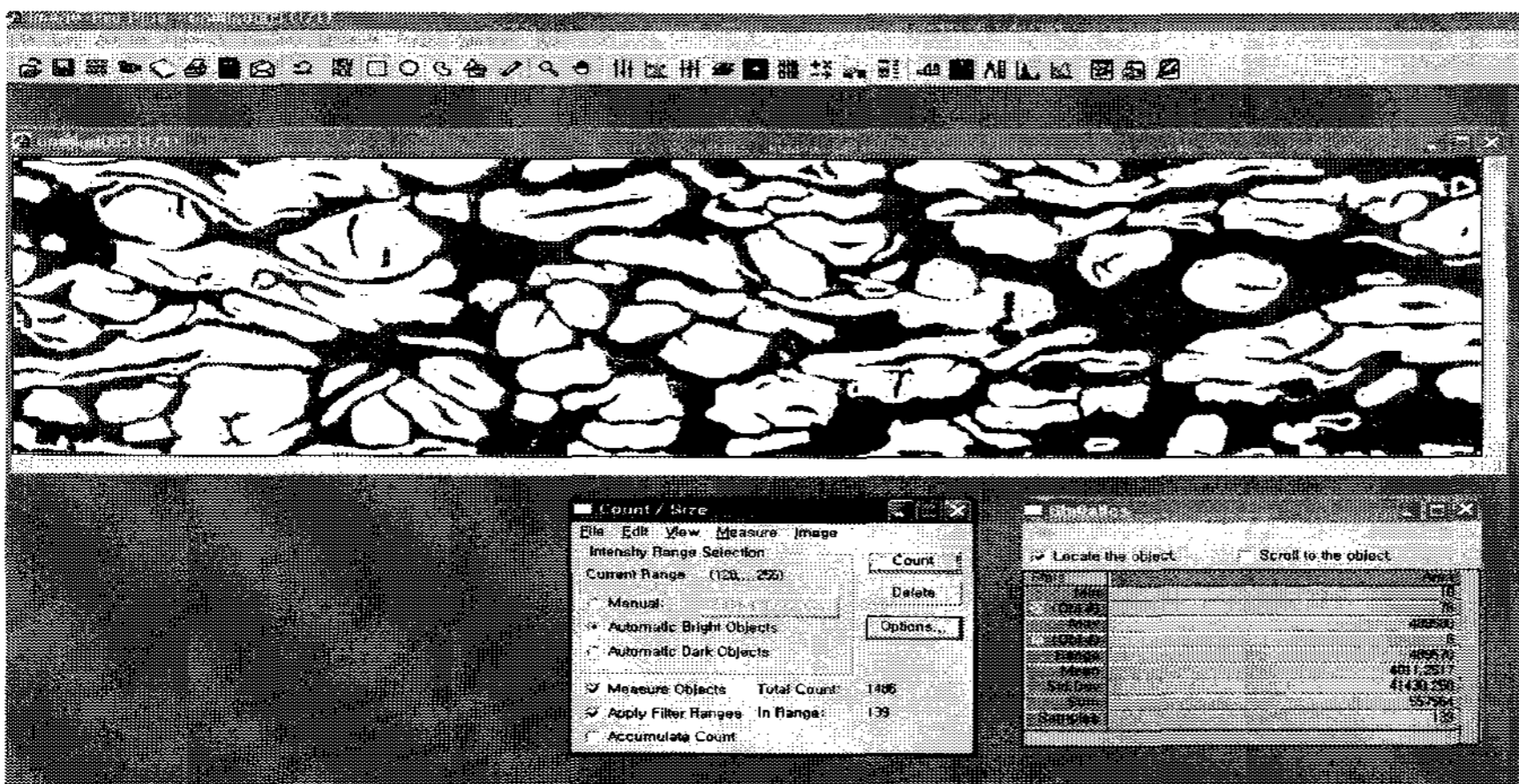


Figure 3. Process of the counting pore area by image analysis program

3. 결과 및 고찰

3.1 펄프 및 고해도를 달리한 수초지의 pore 분석 결과

펄프 종류와 고해도를 달리하고, 내침충전제 종류 및 투입량을 달리하여 제작한 수초지의 물성과 서로다른 측정법에 의한 pore 분석 결과를 비교하였다. SwBKP, HwBKP, BCTMP로 수초한 sheet의 Bulk는 BCTMP, HwBKP, SwBKP 순이었고, 상대적으로 종이 내부의 pore가 많다고 예견되는 BCTMP의 경우 Light scattering coefficient 역시 가장 높은 수준을 나타낸다 SEM을 이용한 Pore 분석 결과 sheet의 물성과 일치하였다. 그러나 Mercury intrusion 방식에 의한 pore 분석결과에서는 BCTMP의 pore가 적은 것으로 나타났다. HwBKP의 고해도를 달리한 sheet의 bulk와 Light scattering coefficient 결과는 예견되는 바와 같이 고해도가 증가할 수록 감소한다. SEM을 이용한 Pore 분석 결과 동일한 경향을 나타내어 bulk와 Light scattering coefficient와 비례 관계를 보였다. 그러나 Mercury intrusion 방식에 의한 pore 분석결과에서는 오히려 반대의 결과가 나타났다. Pore 사이즈 등의 Mercury intrusion 방식에 의한 다른 분석 결과도 마찬가지였다. 즉 다른 첨가제를 투입하지 않은 펄프 단독의 수초지 분석 결과 Mercury intrusion 방식에 의한 pore 분석 결과 제반 sheet 물성과 일치하지 않는 결과를 나타내었고, SEM을 이용한 종이 단면의 pore 분석 결과는 일치하였다.

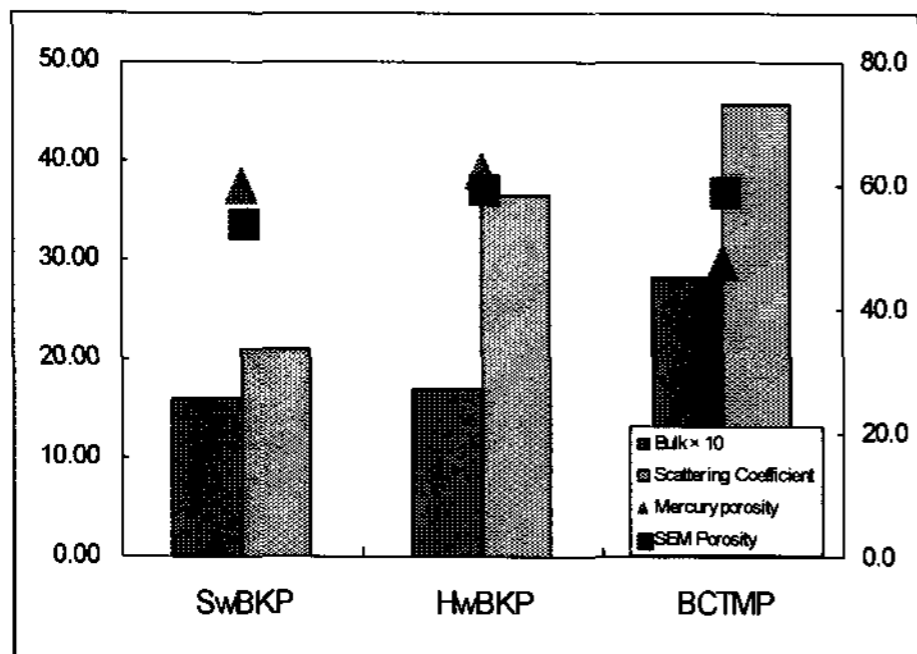


Figure 4. Comparison of pore analysis results SEM with Mercury intrusion under the different pulps

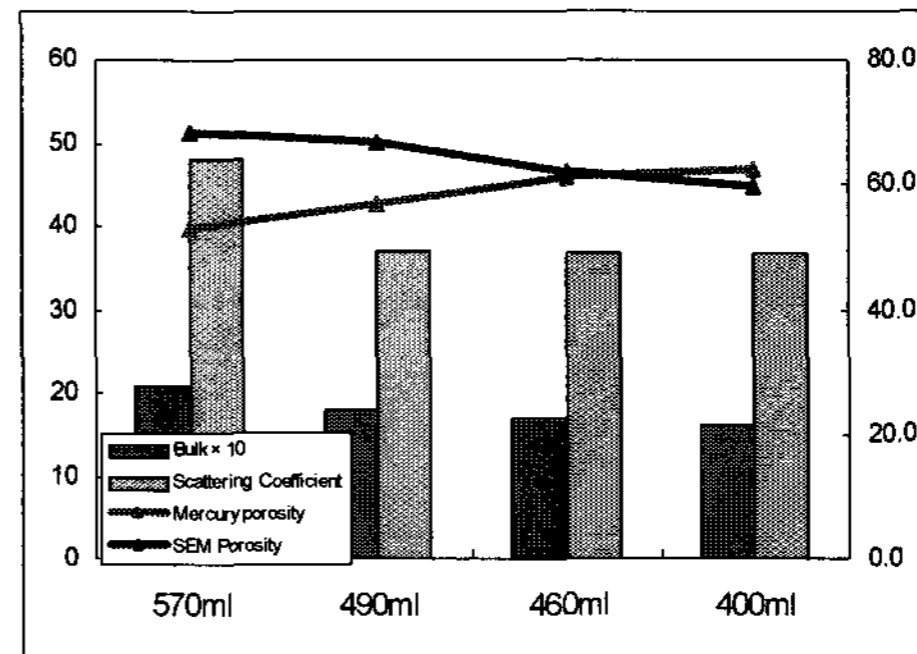


Figure 5. Comparison of pore analysis results SEM with Mercury intrusion under the pulp freeness

3.2 내침충전제 종류 및 투입량을 달리한 수초지의 pore 분석 결과

내침충전제로 Talc, GCC, PCC를 적용하였고, 그중 PCC 투입량을 달리하여 제작한 수초지의 Pore 분석 결과를 비교하였다. 앞의 펄프 단독의 sheet 결과와는 달리 내침충전제를 비롯한 기타 초지 부원료를 투입한 수초지의 pore 분석 결과는 Mercury intrusion 방식과 SEM을 이용한 방식이 동일한 경향을 나타내었다. 그러나 Mercury intrusion 방식의 pore 분석 결과는 light scattering coefficient에 더 밀접한 상관관계를 나타낸 반면, SEM을 이용한 pore 분석결과는 bulk에 더 밀접한 상관관계를 나타내었다.

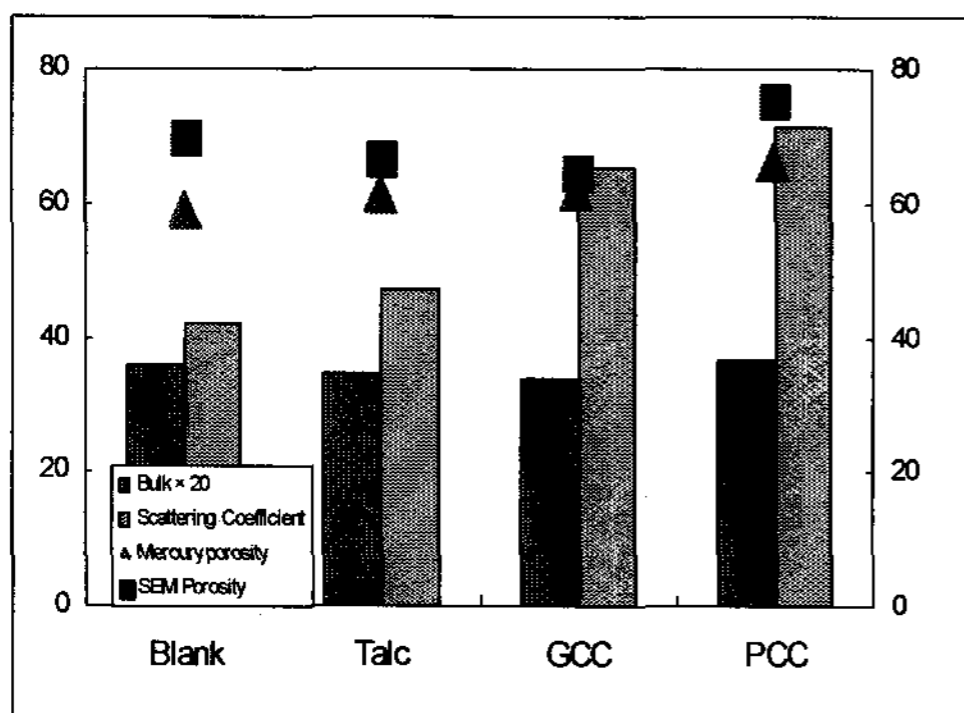


Figure 6. Comparison of pore analysis results SEM with Mercury intrusion under the different fillers

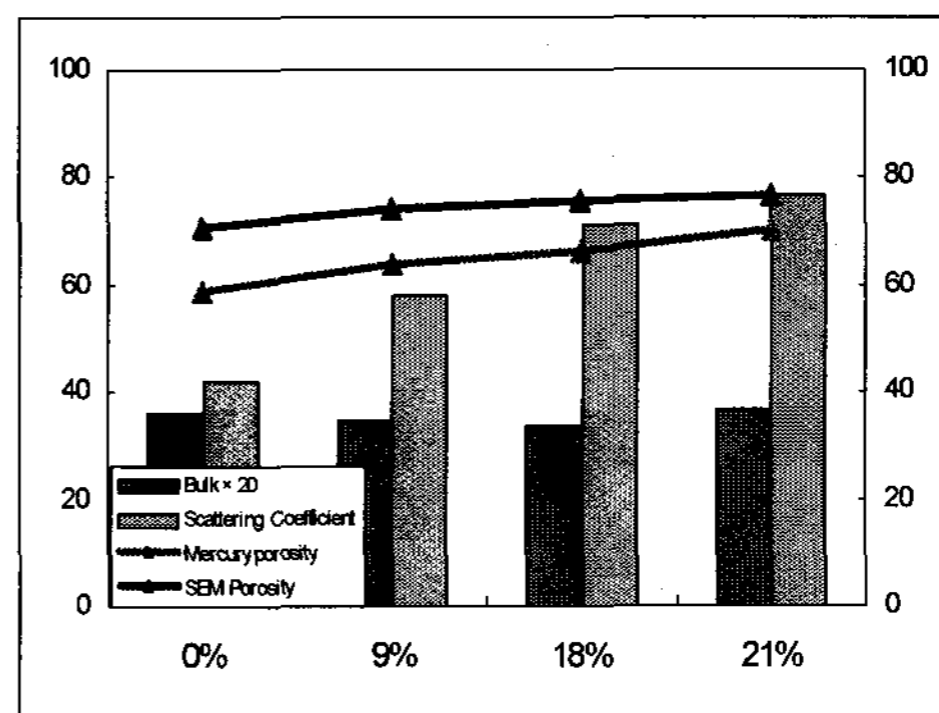


Figure 7. Comparison of pore analysis results SEM with Mercury intrusion under the ash contents

3.3 Mill 양산품의 pore 분석 결과

지금까지는 외부의 물리적인 영향을 배제하고자 동일한 제조조건 하에서 원료조건 변화만을 주거나 또는 펄프 자체의 물리적인 처리(고해)만을 실시하여 pore를 분석하였다. 그러나 실제 초지기에서 고속으로 종이를 제조할 경우 원료 고유 특성 이외에 여러 가지 물리적인 외압에 의해 종이의 pore structure 변형이 발생한다. 그에 따른 변화를 조사하고자 서로 다른 특성을 갖는 filler인 PCC와 GCC 투입비를 달리한 mill 양산 제품의 pore를 분석해 보았다. PCC는 High bulk에 적합한 filler로서 GCC 대비하여 bulk가 높은 종이를 만들게 되므로 machine calender 선압을 달리하여 동일한 bulk 수준에서 비교하였다. 앞서 비교한 바와 같이 종이의 bulk, light scattering coefficient와 각각의 pore 분석 결과를 비교한 결과, 우려한 바와 달리, 두가지 측정방식 모두 light scattering coefficient에 비례하는 pore 분석 결과를 나타내었고, 앞의 결과와 동일하게

mercury intrusion 방식은 light scattering coefficient에 더 밀접하고, SEM을 이용한 방식은 bulk가 유사 수준이므로 mercury intrusion 방식보다 더 완만한 변화를 나타내었다.

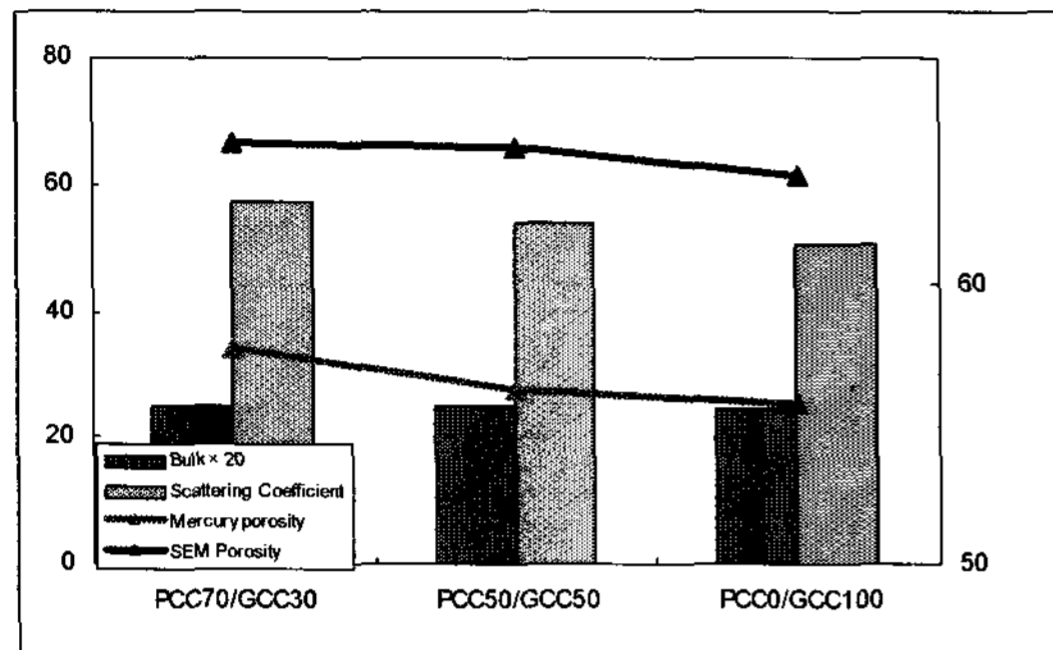


Figure 8. Comparison of pore analysis results SEM with Mercury intrusion under the different filler ratio in the commercial paper

4. 결 론

실험실에서 제작한 수초지 sheet와 mill에서 양산한 백상지의 제반 물성과 pore를 서로 다른 두가지 방식으로 비교해 보았다. 0.003~900마이크로미터를 고압의 pressure를 이용하여 mercury를 intrusion 하는 방식의 측정방법과 종이 sheet내의 air를 resin으로 대체한후 SEM을 이용하여 pore의 area를 측정한 방식을 비교한 결과, 모든 조건에서 종이의 bulk 및 light scattering 특성과 일치되는 결과를 얻었다. 또한 bulk 특성을 평가하는 데에는 SEM을 이용한 방식이 더 정확한 일치성을 보였고, 광학적 특성을 light scattering coefficient에는 mercury를 intrusion 방식이 더 밀접한 상관관계를 가짐을 확인하였다.

1 마이크로미터 이상의 pore가 대다수를 이루는 백상지 또는 BP의 pore를 분석하고 그에 다른 종이의 물리적 특성, 광학적 특성 및 더 나아가 코팅칼라를 적용후의 특성과 인쇄품질까지도 예측할 수 있는 방법으로 SEM을 이용한 종이의 pore 분석이 유용함을 확인하였다.

인 용 문 헌

1. Bristow, J.A. and Kolseth, Paper structure and properties, International Fiber

Science and technology Series 8, 183-201 (1986)

2. Allen, G.G., Ko, Y.C. and Ritzenthaler, 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 nonwovens, INJ Summer 2005, 25-30