

종이내 수분확산(제2보)

- 종이의 공극구조에 의한 수분확산 이론 -

윤성훈*¹ · 전양*¹

Molecular Diffusion of Water in Paper(II)

- Water-diffusion theory on pore structure of paper -

Sung-Hoon Yoon*¹ and Yang Jeon*¹

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the relationship between water vapor diffusion properties and the pore structure of paper. Gas-phase molecular diffusivity of water vapor through pores was determined based on the kinetic theory of gas. A mathematical model was derived to characterize the dimensional changes of the pore caused by the fiber-swelling mechanism. A modified-Fickian diffusion model was designed to simulate the water-vapor diffusion phenomena in porous paper web. Structural characteristics of paper pores including the tortuosity and the shape factor was studied on a theoretical basis of Knudsen flow diffusion. Results are summarized as follows: 1. The theoretical water vapor diffusivity in gas-phase was $0.092\text{cm}^2/\text{min}$, 2. Porosity was inversely proportional to the degree of wet-swelling of paper, 3. Solid-phase water-diffusivity of fiber was $1.2 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{min}$, 4. Modified diffusion model was fairly consistent to the experimental data (from part I), and 5. The Fickian pore tortuosity, ranging from 1,000 to 2,500, was in inverse proportion to the porosity of paper, and the Knudsen shape factor and length-angle factor for micro-pores in paper were 0.5 ~ 3.5 and about 340, respectively.

1. 緒論

종이는 다공성이 매우 높은 재료로서 총 부피에 대해 약 70% 내외의 공기를 포함하고 있는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 이는 종이 전체의 비중이 대략 0.5 ~ 0.8 정도로서 종이섬유의 주성분인 셀룰

로오스의 비중(약 1.5)에 비해 크게 낮은 값을 갖게 되는 이유로서 해석된다. 종이내 수분확산은 확산방향으로의 수분경사에 의한 추진력에 의해 유도되는 것이 주요 요인으로 볼 수 있지만 기타 다른 요인으로서 종이의 다공성과도 밀접한 관계가 있다고 할 수가 있다. 이는 분자의 확산이 기체 내에서 진행될 때에는 기체 분자간 충돌밀도에

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

만 관련되지만 액체나 고체상을 확산할 경우는 분자간 충돌은 물론 이동하는 분자의 평균자유행로와 분자의 크기 및 결정격자내 존재하는 허용공간과도 관련되기 때문이다.²⁾ 그러나 반드시 종이의 공극률이 높다고 해서 증기 확산이 기체상 확산에 의존한다고 할 수는 없는데 그 이유로서 종이내 공극은 두께방향으로 모두 연결된 상태인 실공극(true pore)으로만 존재하는 것이 아니라 종이의 한쪽 표면으로만 연결되고 반대쪽으로는 밀폐된 형태의 편공극(dead pore) 혹은 양쪽 표면 방향으로 모두 차단된 형태로서 종이 내부에 갇힌 상태인 폐공극(isolated pore) 등으로 구성되어 있으며, 게다가 기체상 확산이 가능한 실공극의 구성비가 전체 기체부피에 대해 겨우 1.6% 정도 일 뿐 나머지 98.4%정도가 편공극이나 폐공극의 형태로 존재하기 때문이다.³⁾ 그러므로, 종이의 총공극률을 70%로 가정한다면 종이 전체 부피에 대해 실공극은 겨우 1.12%에 불과한 양으로 존재하고 있다고 할 수 있다. 본 연구의 제 1보에서는 증기의 정류상 확산실험에서 미표백크라프트 혹은 신문고지로 제조된 종이의 증기확산계수가 약 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{min}$, 흡수수지로 라미네이숀된 백판지의 경우 약 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{cm}^2/\text{min}$ 의 값으로 측정결과를 얻어내었고, 확산계수는 종이의 겉보기 밀도와 밀접한 관계가 있음을 보고한 바 있다.⁴⁾ 그러나 여기에서 얻어진 확산계수는 종이의 총괄적인 증기확산성의 유효치만을 나타내는 값으로서 측정을 위해 반드시 실험적 과정을 거쳐야 하는 번거로움이 따르게 된다.

종이 내에서 증기의 질량 플럭스는 실공극을 통하여 기체상 확산에 의한 것과 섬유질의 벽공(pits) 등의 미세공극(micro-pores), 그리고 좀더 미세적으로 생각한다면 마이크로피브릴의 비결정영역 등을 통하는 고체상 확산으로 이루어진다고 할 수 있으며 이와 같은 기체상 확산과 고체상 확산의 정량적 관계가 종이의 증기 투과성 또는 방습성을 결정한다고 할 수 있는 것이다.

따라서, 본 연구는 종이내 공극구조에 의한 수분확산의 메카니즘을 밝히기 위한 목적으로 수행되었으며, 기체의 분자 운동이론에 근거하여 수분의 기체상 확산과 고체상 섬유질 확산에 대한 확산계수를 각각 추정하였고, 이론적 모델을 유도하여 종이의 흡습팽윤에 따른 공극률 변화를 분석하였으며, 이로부터 종이내 수분확산에 대한 공극효과를 구명하고자 하였다. 또한, 종이내 공극을 통

한 기체상 확산과 고체상 섬유질 확산에 대한 특성을 조합한 이론적 모델을 설계하여 실험적 방법에 의존하지 않고도 종이의 수분 확산성을 추정할 수 있게 하였고, 실험적으로 측정된 유효 확산계수로부터 종이내 다양한 형태로 분포하는 미세공극의 구조적 굴곡성과 형태인자를 평가하였다.

2. 材料 및 方法

실험실용 Valley beater에서 표준여수도가 420 mL CSF로 되도록 고해된 미표백 크라프트 펄프(UKP)와 완전 해리된 신문고지(ONP)를 각각 자료로 사용하여 평량 100 ~ 200g/m²의 원형수초지를 제작하였고 습지는 압착시간을 달리 하여 겉보기 밀도가 변화되도록 하였으며, 105℃의 오븐에서 30분간 건조시킨 뒤 1주일간 표준 상태에서 항온항습처리 후 수분확산 실험에 사용하였다. 시료의 수분확산 실험은 정상 상태의 확산조건에서 행하였으며 자세한 방법과 실험결과는 제 1보에 소개된 내용과 동일하다.⁴⁾ 확산 실험후 각각의 시편에 대한 평형흡수율과 시료의 두께 변화를 측정하여 함수율에 따른 흡습팽윤의 변화율을 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 종이공극내 증기확산 메카니즘

3.1.1 기체상 증기확산 이론

저밀도 혼합기체내의 확산계수에 대한 이론적 표현은 그 확산계를 구성하고 있는 분자특성의 함수로서 나타내어 질 수 있다.^{5,6)} 증기의 기체상 확산에 있어서 확산분자인 증기를 A, 종이 공극의 내부 공기를 B라하고 공기내 증기의 몰분율을 X_A라 한다면 Fick의 제 1법칙에 의해 확산종 A의 몰플럭스(molar flux, N_A)는 다음과 같이 표현된다.

$$N_A = x_A(N_A + N_B) - cD_{AB}\nabla x_A \dots\dots\dots (1)$$

여기에서 c는 단위 부피당 혼합기체의 총괄 몰농도(total molar concentration)이며 D_{AB}는

매질 B에서의 분자 A가 나타내는 확산계수이다. 또한 미분 연산자의 스칼라곱의 형태인 ∇_{x_A} 는 확산 기체 A의 x, y, z방향에 대한 3차원적 농도경사를 나타낸다. 우변의 첫 번째 항은 대류 흐름(convection flow)에 의한 플럭스이고 두 번째 항은 분자 확산에 의한 A의 플럭스에 해당하는 양이다. 기체상 확산이동에 있어서 기체의 온도와 압력이 충분히 낮은 상태이고 저밀도이며 확산 이동하는 기체분자의 형태가 단단한 구형 탄성체임을 가정한다면 여기에 기체 분자운동론을 적용시킬 수가 있게 된다.⁷⁾ 이동하는 물분자의 평균 속도 u^* 는 다음과 같이 표현된다.

$$u^* = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \dots\dots\dots (2)$$

여기에서 k 및 m은 각각 볼츠만 상수와 구형 분자의 질량을 나타낸다. 또한, 운동하는 기체 분자의 평균 자유행로는 분자가 연속적으로 충돌하면서 이동한 평균거리이며 다음 식과 같이 표현된다.²⁾

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 d 및 n은 각각 분자의 직경과 단위 부피당 분자 수에 해당한다. 운동하는 물분자는 주변의 공기분자와 충돌하면서 이동하게 되는데 이때의 공기분자는 정지된 상태로 존재한다고 가정하면 확산 기체인 증기분자의 충돌 빈도수 Z는 확산방향에 대해 수직인 공기기체의 단위 면적당 충돌수로서 표현된다.⁷⁾

$$Z = \frac{1}{4} nu^* \dots\dots\dots (4)$$

기체상 확산의 이동 방향을 결정하기 위해 여기에서 종이의 방향에 따라 표준 직각좌표계를 고려할 수가 있으며 이때의 표준 좌표계 또한 두께 방향(z-direction)으로 v_z^* 의 평균 속도로서 상대 운동을 한다고 가정한다. 여기에서 기체 운동에 대한 종이의 상대 운동을 가정한 이유는 Fick의 일반 확산식(1)에서의 대류항(convection term)을 구체화 시켜 앞으로 유도되는 식에 포함

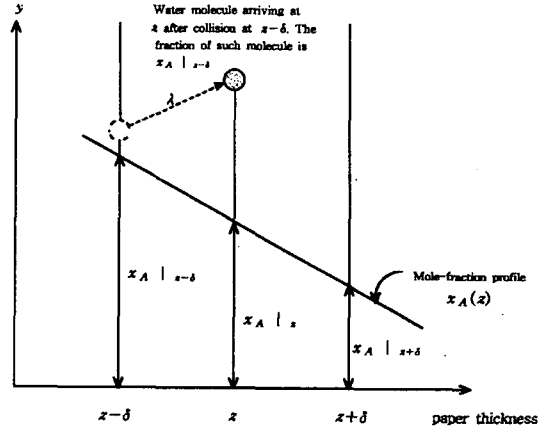


Fig. 1. Molecular transport of water vapor from plane at (z-δ) to plane at z. y and z indicate each direction in the standard Cartesian coordinate system of paper.

시키기 위해서이다. 물분자 A가 공극내 농도경사 dC_A/dz 에 의해 종이의 두께 방향(z-direction)으로 이동하고 있는 경우의 가상적인 물분자 이동 형태를 Fig. 1에 나타내었다. 물론 확산시의 온도(T)와 기체의 총괄 몰농도(c)는 상수로 가정한 다. 식(1)에서 미분 연산자의 스칼라곱으로 표현된 마지막 항에서와 같이 분자의 이동방향을 3차원적으로 표현하는 것이 정확 하지만 편의상 Fig. 1에서는 두께 방향 및 그것과 수직인 종이의 한쪽 평면 방향만을 고려한 2차원 좌표를 사용하였다. 두께 방향(z-축)의 임의의 한점 z에 수직인 평면을 통과하는 확산종(A)의 두께 방향 총괄 몰플럭스($N_{A,z}$)는 그 평면의 단위면적당 z의 양의 방향으로 만큼 이동한 A분자의 몰수에서 음의 방향으로 만큼 이동한 A분자의 몰수를 뺀 값에 해당하게 된다. 따라서 A의 총괄 몰플럭스를 대류 항을 포함하여 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있게 된다. 즉,

$$N_{A,z} = \frac{1}{A_N} \left\{ n_{x_A v_z^*} \Big|_z + \frac{1}{4} n_{x_A u} \Big|_{z-\delta} - \frac{1}{4} n_{x_A u^*} \Big|_{z+\delta} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

여기에서 A_N 및 u^* 는 각각 아보가드로 수와 v_z^* 에 대한 A의 상대 평균분자속도를 나타낸다. 식(5)의 우변 첫 제항은 좌표계의 이동에 의한 별

크 플럭스이며 두 번째 및 세 번째항은 각각 양의 방향과 음의 방향으로 이동하는 분자의 확산 플럭스에 해당한다. 정상상태의 확산을 가정하였으므로 식(5)의 오른쪽 마지막 두 항에 대해 물분자 A의 농도분포(concentration profile)는 평균 자유행로의 2~3배의 거리에 대해 완전한 직선형을 유지한다고 할 수 있고, Fig. 1에서 보는 바와 같이 z-축상의 임의의 한점 z에 수직인 평면을 기준으로 분자가 한 번 충돌할 수 있는 z축 상의 평면간 거리는 평균 충돌거리라고 할 수 있으며 분자의 평균 자유행로와 다음과 같은 관계를 갖게 된다.

$$\delta = \frac{2}{3} \lambda \quad \dots\dots\dots (6)$$

따라서, 종이 두께 방향에서 임의의 한점 z로부터 +δ와 -δ 만큼 떨어져 있는 위치에서의 물분자 A의 물분율은 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$x_A \Big|_{z-\delta} = x_A \Big|_z - \frac{2}{3} \lambda \frac{dx_A}{dz} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$x_A \Big|_{z+\delta} = x_A \Big|_z + \frac{2}{3} \lambda \frac{dx_A}{dz} \quad \dots\dots\dots (8)$$

여기에서 식(7)과 식(8)을 식(5)에 대입하고 정리하면 다음 식이 얻어진다.

$$N_{A,z} = x_A(N_{A,z} + N_{B,z}) - \frac{1}{3} cu^* \lambda \frac{dx_A}{dz} \quad \dots\dots\dots (9)$$

그러므로, 식(1)과 식(9)를 비교하면 기체상 분자 확산계수 D_{AB} 가 다음과 같은 형태로 표현될 수 있다는 것을 알 수 있다.

$$D_{AB} = \frac{1}{3} u^* \lambda \quad \dots\dots\dots (10)$$

여기에서 식(2)와 식(3) 및 이상기체 방정식(PV=nRT)을 식(10)에 대입하고 또한 Chapman Enskog의 분자운동이론을 응용하면 기체상-확산 계수 D_{AB} 는 다음과 같은 형태로 표현된다.⁶⁾

$$D_{AB} = 1.8583 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3 \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

여기에서 T는 절대온도(K), M_A , M_B 는 물분자 및 공기분자 각각의 분자량, P는 기체의 절대압력(atm), σ_{AB} 는 Å단위를 갖는 값으로 충돌 직경(collision diameter)이라 하고, $\Omega_{D,AB}$ 는 충돌 적분인자(collision integral)로서 기체분자 A와 B에 대한 분자간 에너지장(potential field) 및 온도와의 함수로 나타낸 무차원의 값이다. 즉, $\Omega_{D,AB}$ 는 kT/θ_{AB} 의 함수이며 θ_{AB} 는 A와 B의 혼합 기체에 대한 분자간 상호작용 에너지로서 σ_{AB} 와 함께 Lennard-Jones 파라메타 혹은 힘 상수(force constant)로서 불린다⁸⁾. 따라서, 충돌 적분인자($\theta_{D,AB}$)는 kT/θ_{AB} 와 Lennard Jones 파라메타인 $\phi_{AB}(r)$ 과의 함수 관계로부터 얻어질 수 있는 값이다. Lennard Jones 함수는 다음과 같은 형태로 표현된다.

$$\phi_{AB}(r) = 4\theta_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right] \quad \dots\dots\dots (12)$$

여기에서의 r은 A와 A, B와 B 혹은 A와 B의 두 분자간 거리에 해당한다.

3. 1. 2 종이 공극내 기체상 증기 확산계수

식(12)를 사용하면 수증기분자와 공기분자간의 상호작용 에너지를 거리에 대한 함수로서 나타낼 수 있게 되는데(Fig. 2), 이때 상호작용 에너지가 영(zero)이 되는 분자간 거리가 충돌 직경(collision diameter)으로 불리는 σ_{AB} 의 값에 해당한다. 식(12)의 좌변이 영일 때의 분자간 거리(r)를 계산한 결과 3.133Å이 얻어졌으며 이를 수증기분자(A)와 공기분자(B)에 대한 σ_{AB} 값으로 하였다. 또한 Fig. 1에 있어서 포텐셜에너지가 최소가 될 때의 값이 분자간 상호작용 에너지 값인 θ_{AB} 에 해당하며, 따라서 식(12)의 분자간 거리에 대한 1차 도함수 형태로서 $d\phi/dr$ 이 영이 되는 $\phi_{AB}(r)$ 을 결정하면 그때의 절대 값으로부터 수증기와 공기분자간 최소 포텐셜 에너지 값($\theta_{AB} = 2.5656 \times 10^{-21}J$)이 얻어진다. 종이 공극내

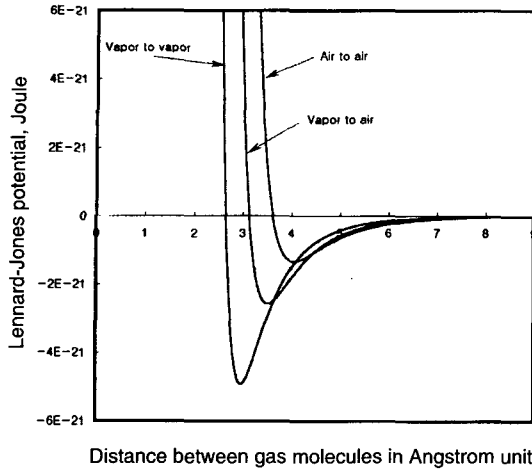


Fig. 2. Potential energy function describing the interaction of gas molecules(A-A, B-B and A-B indicate vapor to vapor, air to air and vapor to air interactions, respectively).

공기를 통한 증기의 확산계수를 구하기 위해 수증기 분자간(A-A), 공기분자간(B-B) 및 공기와 증기분자간(A-B)에 있어서의 Lennard-Jones 파라메타의 값⁹⁾과 25℃, 1기압에서의 충돌 적분인자($\Omega_{D,AB}$)를 각각 계산하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 건조 공기(B)의 분자량은 산소기체와 질소기체의 몰 비를 고려하여 계산된 평균 분자량이다. 얻어진 Lennard-Jones 파라메타의 값을 식(11)에 대입하여 기체상 증기 확산계수를 계산한 결과 0.092cm²/min의 값이 얻어졌으며 이는 제 1보에서 보고된 수초지의 유효 확산계수에 비해 약 10³배 이상 높은 값을 보여주고 있다. 이러한 결과는 종이의 증기확산에 있어서 공극을 통한 기체상 확산플럭스가 전체 플럭스량에 크게 영향할 수 있음을 암시하고 있지만 종이의 유효 확산계수가 기체 확산계수에 비해 천 배 이상으로

낮다는 것은 기체상 확산이 발생할 수 있는 종이 단위 면적당 실공극의 비율이 극히 작다는 것을 의미한다고 할 수도 있는 것이다. 따라서 유효 확산계수의 값이 측정되면 종이의 공극률이 추정될 수도 있고, 반대로 공극률이 알려진 경우에는 셀룰로오스 섬유 미세공극을 통한 고체상 증기 확산계수의 값이 추정 가능하게 된다.

3. 2 종이의 함수율과 공극율

일반적으로 종이의 공극율은 다음과 같이 표현될 수 있다.¹⁾

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{paper}}}{\rho_{\text{fiber}}} \quad \dots \dots \dots (12)$$

여기에서 ϵ 은 종이내 공극의 부피 분율(공극율)이며, ρ_{paper} 와 ρ_{fiber} 는 각각 종이의 겉보기 밀도와 섬유의 밀도(혹은 진비중)를 나타낸다. 식(12)와 같은 형태로 나타낸 공극율은 전건 상태에서의 공극율에 해당하며, 종이가 대기중의 수분을 흡수하여 함수율이 변화되고 그로 인해 야기되는 섬유의 팽윤 현상에 의해 변화된 흡수 팽윤 공극율에 관한 정보는 제시해 주지 않는다. 종이의 밀도는 대개 겉보기 밀도(apparent density)로서 나타내고 있으며, 이는 종이의 부피를 측정하기 위해 물에 침지시켜 물 부피의 증가량을 구하는 방법이 불가능하기 때문이다. 종이내 함수율 변화에 대한 공극율의 변화를 고려하기 위해 다음과 같은 과정으로 공극률과 함수율간의 정량적 관계를 유도해 낼 수 있다. 증기 확산의 상태에서 종이내 함수율의 변화는 섬유포화점(fiber saturation point) 이내의 범위에서만 변동한다고 가정하면 어느 임의의 함수율에서 종이의 공극율은 종이의 전체 부피에 대한 공극 부피(void volume)의 분율로서 표현할 수 있다. 즉,

Table 1. Lennard-Jones force constants for water molecule and dry air

	Molecular weight	$\theta/k(K)$	$\sigma(\text{\AA})$	$\Omega_{D,AB}$
Water(A-A)	18	356	2.649	1.167
Air(B-B)	29	97	3.617	
Water-Air(A-B)	-	186	3.133	

$$\epsilon = \frac{V_v}{V_{mc}} = 1 - \frac{V_{fiber} + V_{sw} + V_{fw}}{V_{mc}} \dots\dots\dots (13)$$

여기에서, V_v , V_{mc} , V_{fiber} , V_{sw} 및 V_{fw} 는 각각 종이내 공극 부피, 임의 함수율에서의 종이 부피(겉보기 비용적), 종이섬유의 부피, 흡착수(adsorbed water)의 부피 및 자유수(free water)의 부피를 나타내는 값들이며, 종이와 물과 직접적으로 접촉되지 않는 한 종이의 함수율 범위는 거의 항상 섬유 포화점 이하로서 가정할 수 있으므로 $V_{fw}=0$ 이다. 또한 종이의 전건 중량(M_{OD}), 흡착수의 중량(M_{sw}) 및 섬유 포화점 이하에서 흡착수의 평균 밀도(ρ_{sw}^*)는 각각 다음과 같이 나타낼 수 있으며,

$$V_{mc} = \frac{M_{OD}}{\rho_{mc}} \dots\dots\dots (14)$$

$$V_{fiber} = \frac{M_{OD}}{\rho_{fiber}} \dots\dots\dots (15)$$

$$V_{sw} = \frac{M_{sw}}{\rho_{sw}^*} \dots\dots\dots (16)$$

식(14)-(16)에 의해 식(13)은 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\epsilon = 1 - \rho_{mc} \left[\frac{1}{\rho_{fiber}} + \frac{MC}{\rho_{sw}^*} \right] \dots\dots\dots (17)$$

여기에서 MC는 분율로 나타낸 함수율(fractional moisture content)에 해당한다. 흡착수는 결합수(bound water)로도 표현될 수 있으며 이때의 평균밀도(ρ_{sw}^*)는

$$\rho_{sw}^* = 1.3e^{-MC/2} \dots\dots\dots (18)$$

로 나타낼 수 있다.¹⁰⁾ 따라서, 식(18)에 의해 식(17)의 형태는 다음과 같이 변형될 수 있는데,

$$\epsilon = 1 - \rho_{mc} \left[\frac{1}{\rho_{fiber}} + \frac{MC}{1.3e^{-MC/2}} \right] \dots\dots\dots (19)$$

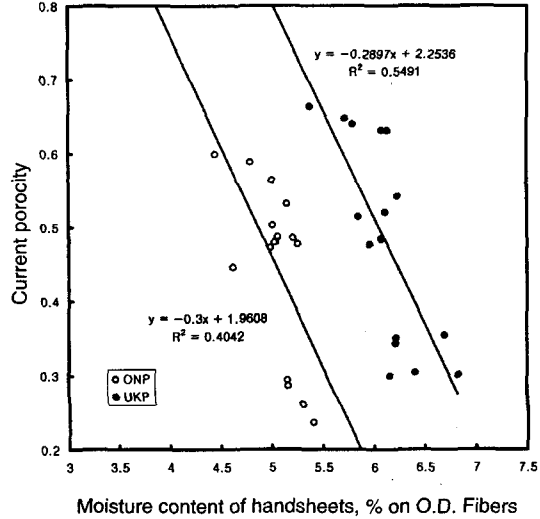


Fig. 3. Plots for current porosity against moisture content of handsheet.

결국, 식(19)는 식(12)의 변형으로서 종이의 흡습 팽윤 공극율 또는 겉보기 공극율(current porosity)을 겉보기 밀도와 함수율로 표현된 것에 해당한다. Fig. 3은 제 1보⁴⁾에 보고된 실험 결과를 사용하여 종이의 현재 함수율에 대해 식(19)로부터 계산된 겉보기 공극율을 도시한 것으로서 이때 섬유의 진비중(ρ_{fiber})은 1.45로 가정하였으며 예측된 바와 같이 선형 관계가 얻어졌음을 알 수 있다. 동일한 함수율 조건에서 공극율은 UKP가 ONP에 비해 높은 값을 보여주고 있으며 이는 종이에 사용된 펄프의 종류와 초지 조건에 의한 밀도의 차이나 수분 흡착율에 있어서의 차이에 기인되는 것으로 사료된다. 실험에 사용된 UKP 지료의 여수도는 420mL CSF인 반면 신문고지인 ONP는 약 200mL CSF로서 섬유의 비표면적과 화학적 조성에 있어서도 현저한 차이가 있다. Fig. 4는 종이의 공극율과 겉보기 밀도의 관계를 나타낸 그림이다. 고유 공극율(intrinsic porosity)로 나타낸 선분은 식(12)에 의해 계산된 값으로서 종이의 함수율이 고려되지 않은 경우이며 이때 전건상태에 가까운 값을 보여주고 있다. 반면, 함수율을 고려한 겉보기 공극율은 식(19)에 의해 계산된 값으로서 고유공극율에 비해 낮은 값을 보여주고 있으며, 종이의 함수율 증가에 의한 섬유 팽윤은 공극밀도의 감소를 초래시키고 있음을 암시해 주고 있다. 일반적으로 섬유의

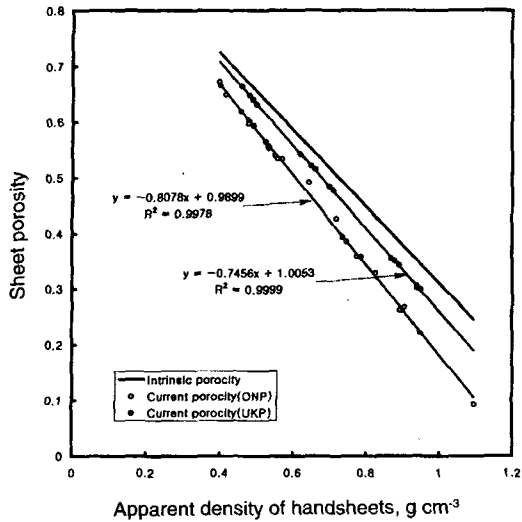


Fig. 4. Plots for current porosity versus apparent density of handsheet.

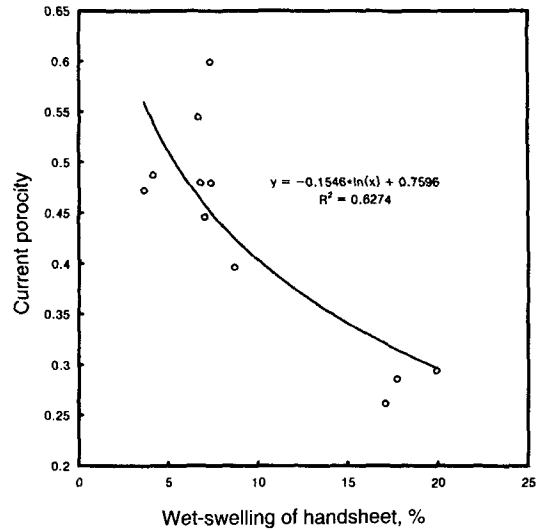


Fig. 5. Plots for current porosity versus wet-swelling degree of handsheet.

두께 방향 팽윤은 종이내 공극 부피를 감소시킨다고 볼 수 있으며, 따라서 종이의 겉보기 밀도로부터 공극율의 추정은 식(12)에 비해 식(19)가 적합함을 암시하고 있다. 동일한 겉보기 밀도에서 비교하면 UKP 종이는 ONP 종이에 비해 높은 공극율을 나타내고 있는데 이는 Fig. 3에서의 경우와 같이 흡습율이 UKP가 전반적으로 높은 값을 갖고 있기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 5는 흡습팽윤율이 10% 미만인 종이에 있어서 공극율을 흡습 팽윤율에 대해 도시한 그림으로서 직선적 관계를 보여주고 있지는 않지만 예측되는 바와 같이 높은 상관 관계가 존재함을 알 수 있다. 제1보¹⁾에서 유도된 종이내 수분확산의 플럭스에 대한 표현은 다음과 같은데,

$$J_A = -D_{eff} \rho_{mc} \frac{d(EMC)}{dz} \dots\dots\dots (20)$$

여기에 식(19)를 대입하면 종이내 수분의 확산식은 다음과 같은 형태로도 표현이 가능하게 된다. 즉,

$$J_A = -D_{eff}(1-\epsilon) \left[\frac{1}{\rho_{fiber}} + \frac{MC}{1.3e^{-MC/2}} \right]^{-1} \frac{d(EMC)}{dz} \dots\dots (21)$$

식(21)에서 MC는 습한 대기와 접한 종이표면의

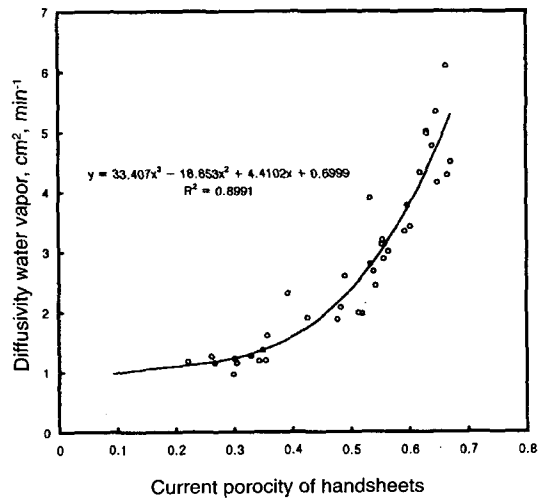


Fig. 6. Diffusivity of water vapor against current porosity of handsheet.

평형 함수율(EMC₀)과 건조한 대기와 접한 종이 표면의 평형 함수율(EMC_L)의 산술 평균값에 해당한다. Fig. 6는 종이의 겉보기 공극율에 대해 유효 확산계수를 도시한 그림으로서 나타난 바와 같이 높은 유의성의 선형 관계가 얻어졌고, 이때 공극율이 0.4 부근에서 선분의 기울기가 급하게 변하는 형태로서 임계점이 존재함을 보여주고 있다.

3.3 종이내 수분확산 모델

식(1)의 총괄 몰플럭스(N_A)에서 대류 흐름을 무시하고 종이의 두께방향(z-direction)으로의 확산과정 만을 고려한다면, 종이내 수분이동은 공극을 통한 확산 플럭스($J_{A,air}$)와 섬유질을 통한 확산 플럭스($J_{A,fiber}$)로 구분하여 생각할 수 있다. 즉,

$$J_{A,air} = -D_{A,air} \frac{d(RH)}{dz} \dots\dots\dots (22)$$

$$J_{A,fiber} = -D_{A,fiber} \rho_{mc} \frac{d(EMC)}{dz} \dots\dots\dots (23)$$

$D_{A,air}$ 및 $D_{A,fiber}$ 는 각각 수분의 종이내 공극 확산과 섬유질 확산에서의 확산계수를 나타내며, $d(RH)$ 는 공극내 상대습도의 극한 변화율을 의미한다. $D_{A,air}$ 는 앞에서 언급된 Chapman Enskog의 분자운동 이론을 응용하여 얻어진 값 ($0.092\text{cm}^2/\text{min}$)이고 $D_{A,fiber}$ 는 Fig. 6에 있어서 임계 공극을 이하의 부분에 대해 직선회귀 (simple linear regression)를 외삽(extrapolation)하여 얻어낸 y-축 절편 ($1.217 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{min}$)에 해당한다. 식(22)과 식(23)을 사용하여 공극률이 0.4 이상인 종이에 대한 수분의 총괄 플럭스(J_A)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_A = \epsilon J_{A,air} + (1-\epsilon) J_{A,fiber} \dots\dots\dots (24)$$

따라서, 제 1보에서 측정된 유효 확산계수는 다음과 같은 형태로 분해될 수 있음을 알 수 있고,⁴⁾

$$D_{eff} = \epsilon(D_{A,air} - D_{A,fiber}) + D_{A,fiber} \dots\dots\dots (25)$$

총괄 확산 플럭스는 종이의 공극율에 따라 다음과 같이 두 종류로 구체화된 형태의 수학적 표현이 가능하게 된다.

$$J_A = (\epsilon - 1) \left[\epsilon(D_{A,air} - D_{A,fiber}) + D_{A,fiber} \right] \left[\frac{1}{\rho_{fiber}} + \frac{MC}{1.3e^{-MC/2}} \right]^{-1} \frac{d(EMC)}{dz} \dots\dots\dots (26)$$

; on $0.4 \leq \epsilon \leq 1$

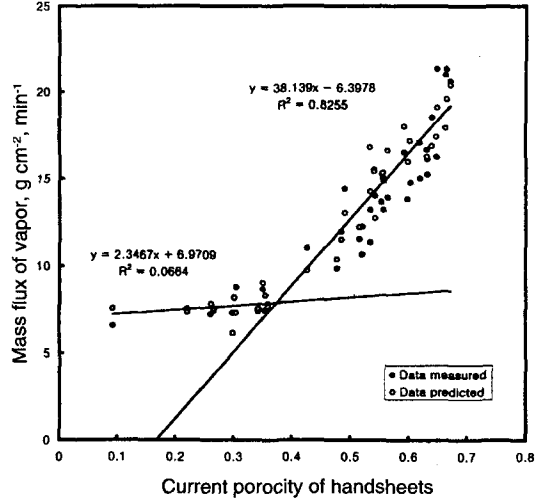


Fig. 7. Comparisons between measured flux and predicted flux in paper-through diffusing water vapor.

$$J_A = -D_{A,fiber} \rho_{mc} \frac{d(EMC)}{dz} \dots\dots\dots (27)$$

; on $0 \leq \epsilon \leq 0.4$

식(26)과 식(27)를 사용하여 주어진 함수율과 공극율에 대해 계산된 이론적 플럭스를 제1보에서 측정된 플럭스와 함께 Fig. 7에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 두 종류의 데이터 각각이 동일한 위치에 일치되어 도시 되지는 않았지만 전반적인 분포 형태는 거의 동일함을 알 수 있다. 따라서 장비와 시간이 소요되는 실험적 방법에 의존하지 않고도 종이의 공극률, 종이의 환경 조건(주변 상대습도) 및 동일한 조건에서의 종이의 평균 함수율만 주어질 수 있다면 증기확산에 대한 플럭스 혹은 확산계수의 이론적 추정치가 가능해진다.

3.4 확산계수와 종이의 공극구조

지금까지 설명된 내용은 종이내 수분 확산성을 평가할 수 있는 물리량으로서의 확산계수에 관한 것이며 이것의 측정 방식과 영향 인자를 고려한 추정방법에 관한 내용이다. 특히, 종이의 공극률이 확산계수의 크기에 영향을 미칠 수 있는 가장 중요한 인자임을 설명하였다. 그러나, 서론에서 언급하였듯이 종이내 존재하는 공극중에서 확산에

실질적으로 크게 영향할 수 있는 실공극의 비율은 극히 적은 양이며 이러한 실공극과 미세공극 등을 포함하여 확산 통로(diffusion path)를 제공해 줄 수 있는 모든 공극은 종이의 표면에서 후면에 이르기까지 일관된 원통형구조로 연결되어 있다고 볼 수는 없다. 따라서, 공극 구조의 형태 또한 종이의 기체 확산성에 크게 영향할 수 있기 때문에 측정된 확산계수를 사용하여 종이의 공극구조 및 형태와의 관계를 구명할 필요가 있게 된다. 다공성인 종이의 증기확산은 공극확산(pore diffusion)이라고도 할 수 있으며 확산 형식에 따라 Fick의 확산, Knudsen 확산 및 표면확산(surface) 등의 세 종류의 메카니즘으로 구분하여 해석할 수가 있다.¹⁾ 여기에서 표면확산은 다공질 재료의 표면에 기체 분자가 흡착된 후 표면을 따라 2차원적 이동을 하는 것으로서 표면 흡착량이 극히 높지 않는 한 전체 확산 플럭스에 대한 기여도가 낮으므로 대개 무시될 수 있는 양이다. 종이의 공극의 크기가 크고 확산기체의 밀도가 높은 경우 물질 전달현상은 주로 Fick의 확산법칙을 따르게 되는데, 종이의 경우 확산 통로인 공극의 구조는 굴곡이 매우 심하여 불규칙한 형태로 존재하기 때문에 실제 확산 플럭스는 같은 길이와 반경을 갖는 균일한 공극구조인 경우에 비해 훨씬 낮은 값을 나타내게 된다. 따라서, 제1보에서 측정된 증기 플럭스는 유효 확산계수(D_{eff})로서 표현하게 된 것이다. 유효 확산계수는 온도와 압력 등의 열역학적 함수에 영향을 받으며, 또한 종이의 공극 특성으로 볼 수 있는 공극율(ϵ)과 공극의 길이-각도인자(length angle factor, L') 및 형태인자(shape factor, S') 등에 의존하는 값을 갖게 된다.²⁾ 따라서, 동일한 온도와 압력 조건에서 유효 확산계수는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$D_{eff} = \frac{D_{AB}\epsilon}{\tau} \quad \dots\dots\dots(28)$$

여기에서 τ 는 공극의 굴곡도(pore tortuosity)로서 다공성 종이의 두께(L)에 대해 공극의 실제 평균길이(L_{eff})에 대한 비율을 나타내는 값이다. 즉,

$$\tau = \frac{L_{eff}}{L} = 2L'S' \quad \dots\dots\dots(29)$$

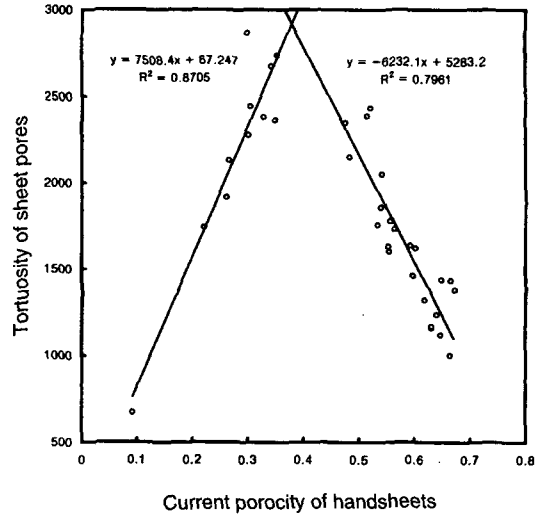


Fig. 8. Plots for pore tortuosity versus current porosity of handsheet.

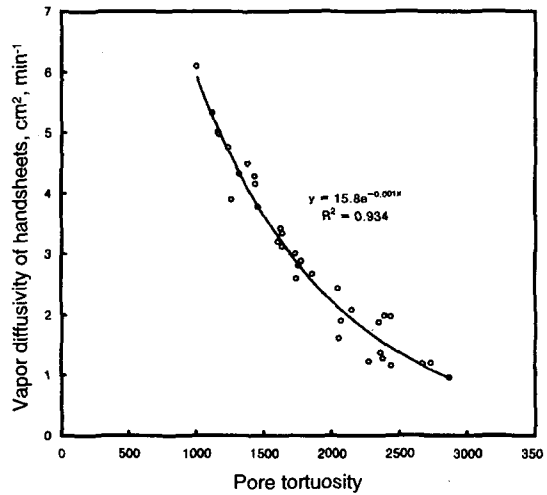


Fig. 9. Plots for vapor diffusivity versus pore tortuosity of handsheet.

Fig. 8은 공극 굴곡도를 공극률에 대해 도시한 그림으로서, 특이한 점은 종이의 공극율이 0.7부근에서 0.4부근까지 감소함에 따라 공극 굴곡도가 급격히 증가하고 있으며 0.4부근에서 최대 값이 나타나고, 그 이후부터는 다시 급격히 감소하는 양상을 보여주고 있다. Fig. 9는 유효 확산계수를 공극 굴곡도에 대해 도시한 그림이다. 식 (18)에 의하면 직선 관계가 예측될 수 있으나 그

림에서는 굴곡도가 증가함에 따라 확산계수는 지수 함수적인 감소를 보여주고 있는데 이는 공극률 0.4 이하에서 확산메카니즘의 변화에 기인하는 것으로 사료된다. 공극률 0.4 부근 이하에서는 확산계수나 플럭스가 거의 변화되지 않는 점을 고려해 본다면 공극의 굴곡도 역시 Fick의 법칙에 의해 설명될 수 없다는 것을 의미하고 있다. 따라서, 공극률 0.4 이하의 영역에서는 Fick의 확산보다는 Knudsen확산에 의한 물질 전달현상이 주체가 된다고 볼 수 있는데 Knudsen확산이란 공극의 크기가 식(3)에서 표현된 확산분자의 평균 자유행로의 크기에 해당할 때 발생하는 확산현상이다. Knudsen확산의 플럭스는 기체의 분자 운동이론에 의해 다음과 같이 표현될 수 있다.⁷⁾

$$N_A = \frac{D_{eff}}{x_0} (C_{A1} - C_{A2}) \dots\dots\dots (30)$$

식(30)에서의 유효 확산계수(D_{eff})는 기체 분자 운동론에 근거하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_{eff} = \frac{19,400\epsilon^2}{S' \tau \rho_{mc}} \sqrt{\frac{T}{M_A}} \dots\dots\dots (31)$$

여기에서 T는 절대온도이며 M_A 는 확산기체인 수증기의 분자량이다. 식(31)을 이용하면 각 확산계수에 대한 공극의 형태인자(shape factor, S')가 계산될 수 있는데 수초지의 경우 Knudsen 확산영역에서의 S' 는 0~3.5 범위 이내의 값으로 계산되어졌다. 또한 식(29)를 사용하여 τ 를 식(31)에서 계산된 S' 에 대해 도식하면 나타난 직선의 기울기로부터 길이-각도인자 L' 을 산출해 낼 수 있다(Fig. 10). Fig. 10에서 나타난 바와 같이 수초지의 경우 길이-각도인자 L' 은 형태인자 S' 이 0~3.5 범위인 Knudsen확산영역에서 약 340의 값을 갖고 있다고 할 수 있는데 S' 과 L' 모두 초지조건에 따라 변화될 수 있는 양으로 사료된다. 따라서, 실제 초지기에서 생산된 종이의 경우는 초지조건이 수초지 조건과 크게 다르고 특히 섬유 배향효과가 크므로 공극의 형태인자와 길이-각도인자 및 공극 굴곡도가 수초지에 비해 크게 다를 수 있으므로 동일한 공극률에서도 증기의 확산계수 값은 큰 차이를 나타낼 수 있다고 사료된다. 따라서, 기계적으로 초지된 종이의

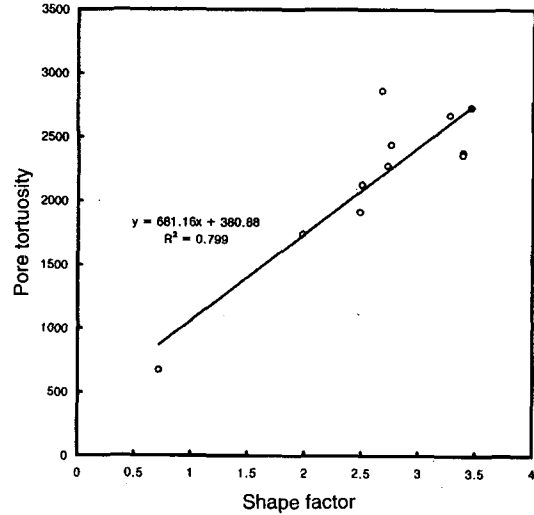


Fig. 10. Plots for pore tortuosity versus shape factor of paper.

수분 확산에 관한 연구가 차후 요청된다고 할 수 있다.

4. 結 論

본 연구는 종이내 공극구조에 의한 수분 확산의 메카니즘을 밝히기 위한 목적으로 수행되었다. 기체 분자 운동이론에 근거하여 수분의 기체상 확산과 고체상 섬유질확산에 대한 확산계수를 독립적으로 추정하였으며, 이론적 모델을 유도하여 흡습에 따른 종이 공극률의 변화를 분석하였다. 또한 종이의 흡습 팽윤과 공극률 및 기체상 및 고체상 수분확산으로 구성된 확산모델을 설계하였으며, 공극구조의 굴곡성과 공극 형태인자를 분석하였다. 연구 결과를 요약하면 다음과 같다: 1. 공극내 기체상 수분확산계수는 유효 확산계수에 비해 약 10^3 배 이상 높은 $0.092\text{cm}^2/\text{min}$ 로 추정되었다. 2. 종이의 흡습 팽윤율과 공극률은 반비례 관계를 갖는다. 3. 유효 확산계수를 분해하여 얻어낸 고체상 섬유질 확산계수는 $1.2 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{min}$ 의 값을 나타내었다. 4. 종이의 변형된 확산모델로부터 얻어낸 이론적 결과는 실험결과와 일치하였다. 5. Fick의 확산영역에서의 종이공극의 굴곡율은 약 1,000~2,500의 범위로서 공극률에 반

비례하며, Knudsen 확산영역에서의 공극의 형태인자는 0.5~3.5, 길이-각도인자는 약 340으로 추정되었다.

인용문헌

1. Casey, J. P., *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, A Wiley-Interscience Pub., New York, Vol. 3:1751-1752 (1981).
2. Welty, J. R., Wicks, C. E. and Wilson, R. E., *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York:471-488(1984).
3. Baird, P. K. and Irubeky, C. E., *Tech. Assoc. Papers*, 13:274-277(1930).
4. Yoon, S-H., Jeon, Y., Ow, S-K. and Seo, Y-B., *Molecular Diffusion of Water in Paper(I): Steady-state diffusion experiment for the evaluation of water vapor-proof properties of paper*, *J. of Korea Tappi*, 30(1):53-64(1998).
5. Jeans, S. J., *Dynamic Theory of Gases*, Cambridge Univ. Press, London(1921).
6. Chapman, S. and Cowling, T. G., *Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, Cambridge Univ. Press, London, CH. 10-14(1959).
7. Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, 2nd Ed., W.H. Freeman and Company, San Francisco, 859-884(1982).
8. Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 511-512(1960).
9. Reid R.C. and Sherwood, T.K., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 274-275(1958).
10. Siau, J.F., *Flow in Wood*, Syracuse University Press, New York, 3-6(1971).
11. Kaviany, M., *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, Springer-Verlag, New York, 22-32(1991).