

종이내 수분확산 (제 4 보)

- 종이의 비정상상태 수분확산 모델과 섬유상 수분확산 계수 -

윤성훈[†] · 박종문^{*1} · 이병철^{*2}

(2002년 5월 4일 접수; 2002년 8월 5일 채택)

Molecular Diffusion of Water in Paper (IV)

- Mathematical model and fiber-phase moisture diffusivities for unsteady-state moisture diffusion through paper substrates -

Sung-Hoon Yoon[†], Jong-Moon Park^{*1)} and Byung-Chul Lee^{*2)}

(Received on May 4, 2002; Accepted on August 5, 2002)

ABSTRACT

Abstract: An unsteady-state moisture diffusion through cellulosic fibers in paper was characterized from the moisture sorption experiment and the mathematical modeling. The sorption experiment was conducted by exposing thin dry paper specimens to a constant temperature-humidity environment. Oven dried blotting papers and filter papers were used as test samples and the gains of their weights were constantly monitored and recorded as a function of sorption time. For a mathematical approach, the moisture transport was assumed to be an one-dimensional diffusion in thickness direction through the geometrically symmetric structure of paper. The model was asymptotically simplified with a short-term approximation. It gave us a new insight into the moisture uptake phenomena as a function of square root of sorption time. The fiber-phase moisture diffusivities(FPMD) of paper samples were then determined by correlating the experimental data with the unsteady-state diffusion model obtained. Their values were found to be on the order of magnitude of 10^{-6} - 10^{-7} cm²/min., which were equivalent to the hypothetical effective diffusion coefficients at the limit of zero porosity. The moisture sorption curve predicted from the model fairly agreed with that obtained from the experiment at some limited initial stages of the moisture uptake process. The FPMD value of paper significantly varied depending

• 본 연구에서의 실험 부분은 Institute of Paper Science and Technology(Atlanta, GA, USA)에서 수행되었음

† 한국조폐공사 기술연구소(Research Institute of Technology, Korea Minting and Security Printing Corporation, 35 Kajeong-Dong, Yousung-Gu, Taejon, 305-713 Korea)

1) 충북대학교 농과대학 산림과학부(School of Forest Resources, College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea)

2) 한남대학교 공과대학 화학공학과(Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Department of Paper Chemical Engineering, Graduate School of Information Industry, Hannam University, Taejon 306-791, Korea)

† 주저자(Corresponding author): e-mail: sunghoonyoon@hanmail.net

upon the current moisture content of paper. The mean FPMD was about 0.7-0.8 times as large as the short-term approximated FPMD.

Keywords: Unsteady-state diffusion, moisture, paper, fibers, sorption, FPMD

1. 서론

종이는 사용 용도에 따라 요구되는 물성과 독특한 기능성을 갖추어 제조되지만 보관이나 사용시 주변 환경의 조건에 따라 특성이 쉽게 변화될 수 있는 성질을 갖고 있다. 종이 물성에 영향을 주는 환경적 요인으로 빛, 온도, 수분, 대기조성, 생물, 화공약품 등 다양한 인자를 들 수 있으며, 그중 대기 수분은 종이의 기능성이나 치수안정성, 기계적 성질, 전기적 성질, 흡습성 및 내구성 등 중요한 대부분의 물성에 직접적인 변화를 일으킬 수 있기 때문에 특별히 중요한 인자라 할 수 있다. 종이 물성에 대한 대부분의 실험이 항온-항습 조건에서 이루어져야 하는 것도 이러한 이유에 기인된다. 일반적으로 대기의 상대습도가 증가하면 종이의 수분함량이 증가하고 반대로 상대습도가 감소하면 종이의 함유수분도 감소한다. 이와 같은 특성으로 인해 종이는 흡습성 재료(hygroscopic material)로 분류되는데 이는 종이 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 등 수분에 대해 친화력이 매우 높은 물질이 주성분을 이루고 있기 때문이다.¹⁾ 종이 습한 대기와 접하게 되면 대기 수분은 종이섬유의 표면에 용해되어 대기의 상대습도와 평형을 이룬 국부적 수분농도를 형성하고 표면과 종이 내부 사이에서의 농도 구배가 발생되어 종이 내부로의 수분확산이 유발된다.²⁾ 이러한 종이 내에서의 수분확산은 표리의 상-경계 층에서의 평형 함유수율(equilibrium moisture content) 차와 종이의 밀도 또는 유효-공극율 등에 직접적인 영향을 받으며, 표리간 수분 농도 구배가 유지되는 한 분자규모의 수분이동현상은 지속적으로 발생하게 된다.

현재까지의 종이내 수분이동에 관한 연구는 정상상태의 제한된 범위 내에서만 이루어져 왔다. 수분의 이동을 종이 또는 판지의 방습적 특성과 관련시켜 평가하였으며, 수분확산계수는 종이의 두께방향으로의 정상상태 수분 플럭스를 측정하여 평가하였다.^{3),4)} 본 연구와 관련된 Yoon 등⁵⁾의 초기 연구(종이내 수분확산 제 1보)에서는 종이의 방습성을 평가하기 위한 수증기의 정상상태 확산 실험을 통해 종이내 수분의 유효-확산계수를 측정하였으며, 종이의 겉보기 밀도(apparent density)가 수분 확산성을 결정하는 요인임을 확인하였고, 종이내 수분확산과 종이의 사이즈도

및 투기도와와의 상관관계를 조사하였다. 종이내 수분확산 제 2 보에서는 Chapman-Enskog 분자-운동론에 근거하여 종이의 공극 구조에 의한 수분 확산메커니즘을 분석하였고, 종이에서의 수분 확산모델을 사용하여 종이 공극의 구조적 특이성과 수분확산성과의 관계를 연구하였다. 또한, Lennard-Jones 파라미터를 사용하여 유효확산계수를 기체상에서의 수분확산계수와 고체상에서의 수분확산계수(true moisture diffusion coefficient)로 분리하여 해석하였다.⁶⁾ 종이내 수분확산 제 3 보에서 Yoon 등⁷⁾은 Henry의 기체 용해도 법칙 및 Hildebrand의 용해도 인자 이론 등의 열역학적 접근방법을 사용하고 작용기 흡습 기여도 및 재료의 결정화도 특성에 근거하여 종이 섬유를 구성하는 조성분의 수분 흡습 성향을 분석하였다.

이러한 일련의 연구들은 Fick의 제 1 법칙인 정상상태 확산이론과 다공질체의 공극율을 주요 지배인자로 하는 유효확산성을 기본으로 하여 종이 내에서의 수분의 이동을 분석한 것이었다. 이 때 사용한 유효확산계수는 종이의 공극 구조에서의 기체상 확산과 섬유질내의 고체상 확산이 동시에 포함된 총괄적 개념이었으며, Lennard-Jones 파라미터를 사용하여 얻은 섬유상 수분확산계수는 종이의 밀도나 공극율의 편차 및 공극의 구조, 굴곡율 등이 충분히 고려되지 않은 이론적 추정치이기 때문에 실제 종이에 대한 실측치와는 거리가 있다고 할 수 있다. 본 연구에서는 구성 섬유의 고체상 수분확산계수를 정량적으로 측정하기 위하여 비정상상태 수분 흡습-확산 실험을 수행하였다. 종이의 두께방향의 기하학적 대칭구조를 가산하여 유도된 비정상상태 확산식의 확산 초기조건 근사형 모델을 실험 데이터에 적용하여 종이 구성 섬유의 수분확산 특성을 해석하였고, 이론의 적합도를 검증하였으며, 섬유상 평균 수분확산계수를 추정하였다.

2. 재료 및 방법

실험에 사용된 종이 시료는 전건 평량 268.8 g/m²의 흡수지(blotting paper)와 74.0g/m²의 여과지(filter paper)로서 각각 144cm² 크기의 시편으로 제작하여 사용하였다. 시료를 전건시키기 위하여 약 105℃로 유

지되는 강제순환 오븐 내에서 약 4시간 동안 시료를 건조시킨 후 진공 밀폐된 데시케이터 내에서 24시간 동안 방치시켜 상온으로 냉각시켰다. 종이의 비정상상태 수분 흡습 실험은 23℃의 온도와 50%의 상대습도로 유지되는 항온 항습실에서 수행하였으며, 데시케이터를 열고 꺼낸 시료가 실내 대기와 접촉하는 순간을 출발점으로 컴퓨터를 통해 모니터링 할 수 있는 화학천칭을 사용하여 대기 노출 경과시간과 시료의 중량변화를 동시에 측정하였다.

종이의 비정상상태 수분 흡습 실험에서 얻어진 데이터는 종이의 구성 섬유 내 수분확산계수를 결정하기 위한 자료로 사용하였고 종이의 두께방향으로의 1차원적 수분확산 거동과 기하학적 대칭구조를 가정하였으며, 종이의 평면방향(MD 및 CD 방향) 및 종이 표면에서의 수분이동은 무시하였다. 종이 두께방향의 비정상상태 확산 초기조건에서 접근한 근사 모델을 적용하여 실험결과로부터 섬유상 수분확산계수를 결정하였고, 수분확산계수의 적합도를 검증하였으며, 섬유상 평균 수분확산계수를 추정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 종이내 비정상상태 수분확산 모델

종이구조 내 수분의 확산과정은 물분자의 임의 운동(random motion)에 의해 한쪽 부위에 존재하던 물분자가 다른 부위로 이동하는 현상이다. 여기서 물분자가 이동하는 거리를 통계적 평균거리로 계산하는 일은 가능하겠지만 매 순간 물분자가 이동하는 방향을 예측한다는 것은 불가능하다. 일반적으로 종이와 같이 다공성이며 유리상의 섬유집합체로 구성된 대부분의 소재에서 분자의 확산과정은 확산분자의 매질에 대한 상대이동속도로 표현하며 결과적인 확산 양식에 따라 다음과 같이 제 1 확산형, 제 2 확산형 및 제 3 확산형의 세 가지 확산형으로 구분할 수 있다.⁹⁾ 제 1 확산형에서는 확산속도가 섬유질분자의 이동속도에 비해 느리고 수분 흡-탈착 평형이 급속히 형성되며 섬유의 수축 및 팽윤에 무관한 시간 독립형 경계치 조건을 형성시킨다. 반면, 제 2 확산형은 Fick형 확산이라고도 하며 확산속도가 섬유질분자의 변형속도에 비해 매우 빠른 형태를 보여주고 수분확산 과정이 섬유의 수축 및 팽윤에 크게 의존하는 특징을 가지고 있다. 제 3 확산형은 섬유질분자의 변형속도와 물분자 확산속도가 거의

유사하고 확산현상이 재료의 유리전이온도(T_g) 이상에서는 나타나지 않는 특징을 보여준다.

종이를 구성하는 섬유는 수분 흡수 시 팽창하는 특성을 갖고 있으며, 특히 폭 방향 팽창율은 길이방향 팽창율의 15~20배 높은 것이 일반적이다.⁹⁾ 종이의 높은 흡습 팽창성은 종이의 치수안정성과 밀접한 관계를 갖고 있으며 이러한 특성으로 인해 종이 내 수분의 확산 특성을 제 2 확산형(Fick형)으로 간주할 수 있고, 종이의 두께 방향(x-방향)의 분자확산만을 고려하는 경우 다음과 같은 형태의 미분방정식으로 표현할 수 있다.

$$\epsilon \frac{\partial C_{Mg}}{\partial t} + (1-\epsilon) \frac{\partial C_{Ms}}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2} \quad (1)$$

여기에서 ϵ 은 종이의 공극율, D_{eff} 는 수분의 유효확산 계수이며 C_{Mg} , C_{Ms} , C_M 는 각각 종이 내 공극(gas) 부분을 이동하는 수분의 농도, 섬유(solid) 부분을 이동하는 수분의 농도 및 종이의 두께 방향으로 이동하는 수분의 평균 농도로서 단위 부피당 수분의 물수로 표시한다. 따라서 C_{Mg} , C_{Ms} , C_M 의 값은 시간과 위치에 따라 순간적이고 지속적으로 변화될 수 있는 양이므로 실측은 현실적으로 불가능하다. 공극 부분의 수분확산과 섬유 부분의 수분확산을 포함한 평균 확산에 대하여 위의 식을 편의상 첨자를 생략하여 표현하면 다음과 같은 Fick의 일반형 모델¹⁰⁾로 나타낼 수 있게 된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

건조한 상태의 종이가 순간적으로 높은 습도의 대기와 접촉하게 되었을 때, 대기로부터 종이 내부로 수분이 이동되는 형태의 가상적 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

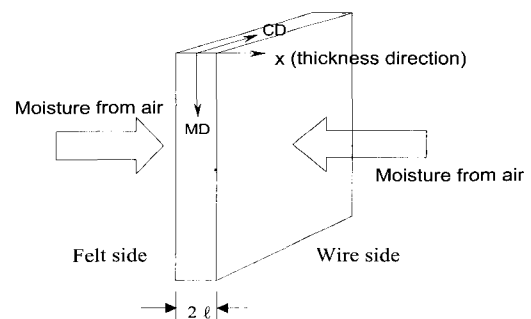


Fig. 1. A schematic representation of one-dimensional moisture diffusion in paper specimen with both sides exposed to moist atmosphere.

대기 중의 수분이 종이 시편의 양쪽 면에 접촉하여 흡습되는 현상을 고려하는 경우, 종이의 표면에서 수분이 흡습되는 형태는 물론 내부에서의 수분의 분포도 기하학적 대칭의 형태로 나타날 것으로 가정할 수 있다. 편의상 종이의 평균 두께(L)를 $L=2l$ 로 하면 종이 양쪽 표면(felt side/wire side)의 위치는 각각 $x = -l$ 및 $x = +l$ 로 정의할 수 있게 되고 $x=0$ 를 중심으로 하는 대칭형의 수분확산을 가상할 수 있게 된다. 또한 종이의 양쪽 표면은 균일하며 종이 내부 확산의 전 단계인 대기수분 흡착과정 즉, 확산에 대한 표면저항은 무시할 수 있다고 가정한다. 충분한 시간이 흐른 뒤 종이의 내부에 형성되는 대기와의 평형 흡습 물농도를 C_∞ 라고 하면 다음과 같은 경계치 조건(boundary conditions)이 성립하게 된다.

$$C = C_\infty, \quad x = \pm l, \quad t \geq 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad t \geq 0 \quad (4)$$

식 (3)은 기하학적 대칭성을 고려하여 한 쪽 부분($0 \leq x \leq l$)에서만 수분확산을 고려한 것이며, 식 (4)는 종이의 중심 면에서는 수분 이동이 없다는 것을 의미하는 경계치 조건이다. 이제 식 (2), 식 (3) 및 식 (4)를 각각 라플라스 변환시키면 다음과 같이 된다.

$$\frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} - \lambda^2 \bar{C} = 0, \quad 0 \leq x \leq l \quad (5)$$

$$\bar{C} = \frac{C_\infty}{s}, \quad x = \pm l \quad (6)$$

$$\frac{d\bar{C}}{dx} = 0, \quad x = 0 \quad (7)$$

여기에서 $\lambda^2 = s/D$ 로 정의되며, 식 (5), 식 (6) 및 식 (7)로부터 얻어진 라플라스 함수의 해는 다음과 같은 쌍곡선형(hyperbolic) 삼각함수의 형태를 보인다.¹¹⁾

$$\bar{C} = \frac{C_\infty \cosh \lambda x}{s \cosh \lambda l} \quad (8)$$

라플라스 영역으로 표현된 위 식의 해는 함수 역변환방식을 취함으로써 얻어지게 되지만 확산과정의 관점이 초기 조건 또는 후기 조건 중 어디에 있는가에 따라 그 풀이과정을 달리할 수 있게 된다. 본 연구에서는 확산 초기 조건에서 접근하여 비정상상태 수분확산

특성을 해석하고자 하였다. 종이의 수분확산에 대한 초기 조건 근사해를 얻기 위하여 지수함수 전환과 이항전개 방식을 사용하면 라플라스 함수인 식 (8)은 아래의 식들로 표현될 수 있다.¹¹⁾

$$\begin{aligned} \bar{C} &= \frac{C_\infty (e^{\lambda x} + e^{-\lambda x})}{s e^{\lambda l} (1 + e^{-2\lambda l})} \\ &= \frac{C_\infty}{s} [e^{-\lambda(l-x)} + e^{-\lambda(l+x)}] \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-2n\lambda l} \\ &= \frac{C_\infty}{s} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-\lambda[(2n+1)l-x]} \\ &\quad + \frac{C_\infty}{s} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-\lambda[(2n+1)l+x]} \quad (9) \end{aligned}$$

이어서 식 (9)를 라플라스 역 변환시키면 식 (2), 식 (3) 및 식 (4)에 대한 해로서 다음과 같이 시간 t 와 거리 x 로 표현된 함수를 얻을 수 있게 된다.

$$\begin{aligned} \frac{C_t}{C_\infty} &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l-x}{2\sqrt{D_{eff} t}} + \\ &\quad \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l+x}{2\sqrt{D_{eff} t}} \quad (10) \end{aligned}$$

Fig. 2는 식 (10)을 사용하여 종이 내부로 확산된 수분의 두께방향 분포를 여러 가지 값의 무차원 상수($\tau = D_{eff}t/l^2$)에 대해 도시한 그림으로, 완전히 건조한 상태의 종이가 습한 대기와 접촉했을 때 두께방향으로

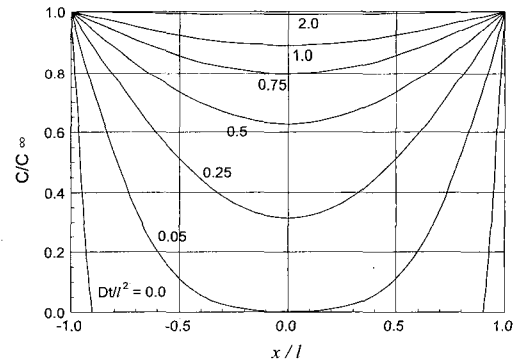


Fig. 2. Simulation of equation (10) to show moisture concentration-distance curves at various values of Dt/l^2 for a sheet of paper of thickness $2l$ with a uniform surface concentration C_∞ .

의 수분분포가 시간경과에 따라 지속적으로 변하며 점차 새로운 평형수분농도에 도달하는 동적 거동을 보여주고 있다. 이 그림에서 종이 내부의 두께방향 위치는 무차원 거리인 x/l 로 나타내었다.

앞에서 표현된 모든 식은 수분확산과 관련된 임의의 시간 t 에서 종이의 내부 어느 한 점에 존재하는 수분의 국부적 농도인 C 를 나타낸 것이다. 이미 언급된 바와 같이 비정상상태에서의 C 는 위치와 시간에 따라 지속적으로 변동하는 값이기 때문에 실측이 불가능하다. 따라서 실측이 가능한 변수로 전환시킬 필요가 있으며 이를 위해 임의의 흡수시간 t 에서 종이에 의해 흡수된 수분의 질량 분율(즉, 평균 함수율)의 형태인 총괄변수 (lumped parameter)에 대한 식으로 전환시키는 작업이 요구된다. 흡수 초기 과정에서의 임의의 시간 t 에서 총 흡수량은 시간 $t=0$ 에서 $t=t$ 까지 종이의 양쪽 표면인 $x=-l$ 및 $x=l$ 에서 $x=0$ 까지 흡수된 수분의 총량 (MC_t)을 의미한다. 이와 같은 관계로부터 MC_t 와 대기 상대습도에 대한 평형 흡수량(equilibrium moisture uptake, MC_∞)의 비율을 다음과 같이 정의 할 수 있게 된다. 즉,

$$\frac{MC_t}{MC_\infty} = \frac{\int_{-l}^{+l} AC(x)dx}{(EMC)Al} \quad (11)$$

여기에서 A 는 수분이 확산하는 종이의 면적을 나타내며 EMC 는 단위 부피당 평형 함수율을 의미한다. 이어서 식 (10)을 식 (11)에 대입하면 다음 관계식이 얻어진다.

$$\frac{MC_t}{MC_\infty} = \left(\frac{4D_{eff}t}{l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\pi^{-\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n ierfc \left(\frac{nl}{\sqrt{D_{eff}t}} \right)}{\sqrt{D_{eff}t}} \right] \quad (12)$$

여기에서 $ierfc(x)$ 는 다음과 같이 정의되는 특수형 에러-함수이다.¹⁰⁾

$$ierfc(x) = \int_x^{\infty} erfc(\xi) d\xi = \frac{1}{\pi^{1/2}} e^{-x^2} - x \cdot erfc(x) \quad (13)$$

함수 $ierfc(x)$ 는 x 의 값이 0일 때 최대 값(0.5642)을 갖게되고 x 값이 1 부근까지 감소하면서 $ierfc(x)$ 값은 급격히 작아지며 x 가 1.5 이후 $ierfc(x)$ 는 0에 무한히 수렴하게 되는 특징을 갖는다. 종이내 수분의 확산시간(t)이 초기인 경우 식 (12)의 마지막 항은 $ierfc(\infty)$ 의

값을 나타내게 되고 또한 실수 n 이 커질수록 마지막 항은 0에 무한 수렴하게 된다. 따라서, 흡수-확산의 초기조건 접근방법에서는 식 (12)의 우변 마지막 항은 무시될 수 있다고 가정할 수 있고 이를 근거로 수분 흡수-확산 모델을 다음과 같은 근사 형태로 단순화시킬 수 있게 된다.

$$\frac{MC_t}{MC_\infty} = 2 \left(\frac{D_{eff}t}{l^2 \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

식 (14)에서의 유효-수분확산계수(D_{eff})는 종이의 섬유 부분과 공극 부분에서의 수분확산특성이 합쳐되어 표현된 값이며 이를 섬유 부분에서의 수분확산계수 (D_f)로 바꾸어 나타내기 위해 다음과 같이 섬유영역만의 총 실질두께로 환산한 L^* 를 도입하였다.

$$L^* = 2l(1-\varepsilon) \quad (15)$$

식 (15)를 식 (14)에 대입하여 정리하면 다음과 같은 형태의 확산 초기조건 근사 모델을 얻을 수 있다.

$$\frac{MC_t}{MC_\infty} = \left[\frac{16(1-\varepsilon)^2 D_f t}{L^{*2} \pi} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

이 식에서 총괄변수 MC 는 흡수 시간에만 의존하여 변화하기 때문에 실측이 가능한 변수에 해당한다. 따라서 측정된 $(MC)_t/(MC)_\infty$ 실험 값을 흡수 시간 $t^{1/2}$ 에 대하여 도시했을 때 얻을 수 있는 직선의 기울기로부터 종이의 섬유상 수분확산계수인 D_f 를 구할 수 있게 된다.

3.2. 종이내 섬유상 수분확산계수(FPMD)

식 (16)으로부터 구할 수 있는 확산계수, D_f 는 공극이 없는 가상의 고체상 종이 구조 내에서의 수분확산 계수를 나타낸 것이며 본 연구와 관련하여 Yoon 등의 초기 연구⁵⁾에서 언급한 유효-확산계수(D_{eff})와는 구별될 수 있는 값이다. 본 연구에서는 이를 섬유상 수분확산계수(fiber-phase moisture diffusivity, FPMD)라고 정의하였으며 이는 구성섬유의 고체 영역에서의 수분 확산 특성을 나타내주는 물리량에 해당한다. Fig. 3은 식 (16)을 사용하여 흡수지와 여과지에 대한 MC_t/MC_∞ 실험 값을 $t^{1/2}$ 에 대하여 도시한 그림이다.

그림에 나타난 바와 같이 흡수지 및 여과지 시료 모두 직선 관계를 보여주고 있으며, 각각의 기울기로부터 추정된 종이의 섬유상 수분확산계수(D_f)는 흡수지의 경우는 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{min}$ 였으며 여과지의 경우는 5

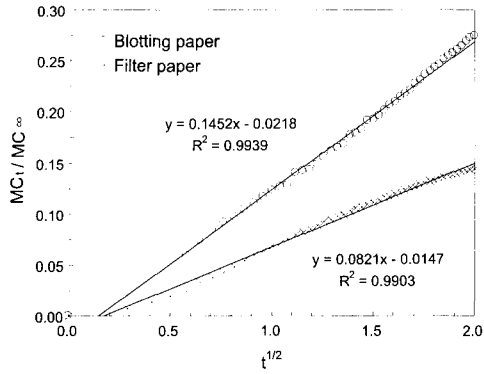


Fig. 3. Plots for MC/MC_{∞} versus $t^{1/2}$ for determining the FPMD values in blotting and filter paper specimens.

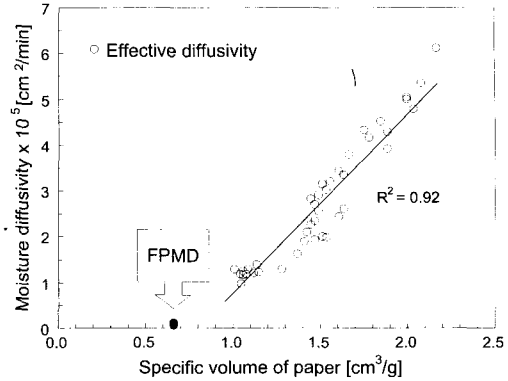


Fig. 4. Comparison of FPMD with effective moisture diffusivity of a paper at a given specific volume of the paper.

$\times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{min}$ 였다. 이 섬유상 수분확산계수(FPMD) 값은 초기 연구⁹⁾에서 얻은 미표백 크라프트펄프(UKP) 및 신문지 고지(ONP)를 사용한 수초지의 유효-확산계수 값에 비해 약 10~100배 낮은 값으로 유효확산계수와 큰 차이를 보이고 있으며, 또한 고분자-라미네이트 판지류의 유효-수분확산계수보다는 약 100배 높은 값을 보여주고 있다. 본 연구에서 얻은 비정상상태 실험결과로부터, 종이의 섬유부분의 수분확산계수(D)는 섬유의 그 자체만으로도 매우 낮은 수분 확산성을 나타내고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

Yoon 등⁹⁾은 종이의 수분확산계수를 종이 양측 표면에서의 평형 함수율의 차이($\Delta(MC)$)와 종이의 겉보기 밀도(ρ_{app})에 반비례하며 항을 분자이동속도와 이동거리(종이두께)에 비례하는 것으로 표현하였다. 여기에서 겉보기 밀도는 종이의 공극 부분을 포함한 종이 체적에 대한 중량이므로 종이의 공극율(ϵ)이 0에 가까워질 때 유효확산계수(D_{eff})는 섬유상 수분확산계수(D)의 값에 이론적으로 근접하게 된다고 할 수 있고 이를 식으로 표현하면 다음과 같이 된다.

$$D_f = \text{Lim } D_{eff} = \lim_{\rho_{app}/\rho_{fiber} \rightarrow 1} \frac{dM_w}{dt} \frac{L}{\Delta(MC)A \rho_{app}} \quad (17)$$

Fig. 4는 종이의 수분확산계수를 종이의 겉보기밀도의 역수인 종이의 비용적에 대하여 도시한 그림으로서, 얻어진 회귀식은 고도의 직선적 관계를 보여주고 있는데 이는 식 (17)로부터 예측되는 결과와 일치한다고 볼 수 있다.

또한 공극율이 0에 수렴할 때의 값으로 예측했던 섬유상 수분확산계수 역시 Fig. 4에 그려진 직선 상에 근접하여 존재한다는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 섬유상 수분확산계수는 종이의 공극율이 0에 수렴할 때의 유효-확산계수 값의 근사치에 해당한다는 식 (17)의 이론적 가설을 뒷받침하고 있다.

3.3. 모델 검정 및 평균-수분확산계수

본 연구에서 실측된 종이의 섬유상 수분확산계수(D)는 수분 흡수에 대한 비정상상태 확산모델의 근사식인 식 (16)을 근거로 하여 실험적으로 측정된 값이다. 실측된 D_f 의 적합도를 검정하기 위해 비정상상태 확산 모델의 수치해를 구하고 이를 흡습지의 흡습-확산 실험결과와 비교하여 Fig. 5에 나타내었다.

모델의 수치해는 흡습 실험 개시 후 약 3~4분 이내의 초기조건에서만 실험데이터에 근접하였으며, 이후의 시간에서는 시간이 경과함에 따라 차이가 점차 커져 약 15분 후에는 실측치가 모델보다 약 20% 높은 것으로 나타났다. 이와 같이 모델과 실측치가 확산의 초기에만 일치하는 것은 종이의 섬유상 수분확산계수가 초기 조건 근사식을 근거로 측정되었으며 또한 종이의 섬유상 수분확산계수는 종이 자체의 함수율에 비선형적으로 의존하여 변하기 때문인 것으로 사료된다.¹⁰⁾ 종이의 수분확산 과정에서 확산계수는 종이내 수분확산의 진행과는 무관한 상수로 가정되었으나 실제 상황에서는 종이내 수분 흡습이 진행함에 따라 섬유는 팽윤을 하고 종이의 두께가 증가하게 되기 때문에 실

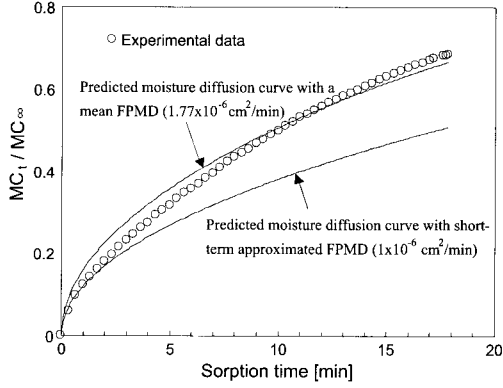


Fig. 5. Comparison of model predictions with experimental data for the moisture sorption and diffusion in the blotting paper specimens.

측되는 수분확산계수는 종이의 함수율에 따라 변동할 수 있다고 예상할 수 있다. 섬유상 수분확산계수의 함수율 의존도를 얻기 위해 식 (16)으로부터 시간에 대한 섬유상 수분확산계수의 도함수를 취하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial D_f}{\partial (MC_t)} = \frac{L^* \pi}{8(1-\epsilon)^2 t} \frac{MC_t}{MC_\infty^2} \quad (18)$$

Fig. 6은 관계식 (18)을 사용하여 각 함수율에 대한 흡습지의 섬유상 수분확산계수의 값을 계산하고 함수율에 대해 도시한 그림이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 시료의 함수율이 0.5% 이하에서는 섬유상 수분확산계수의 값에 큰 영향을 미치지 않고 있지만 함수율이 높아짐에 따라 섬유상 수분확산계수의 변화율이 점차 높아지는 것을 알 수 있으며 이러한 결과는 Lin 등¹⁹⁾의 결과와 일치하고 있다. 따라서, 일정 기간동안 변화된 수분확산계수의 평균값을 평균 섬유상 수분확산계수(mean-FPMD, \bar{D}_f)로 정의하고 이 값이 결정되면 섬유상 수분확산계수(D_f)와 비교해 보는 것은 흥미 있는 일이라 할 수 있다. Crank와 Park 등¹⁹⁾은 대부분의 확산실험에 대해 평균 확산계수와 확산 종의 농도와의 관계를 다음과 같이 제안한 바 있다.

$$\bar{D} = \left(\frac{1}{C_0} \right) \int_0^{C_0} D dC \quad (19)$$

여기에서 \bar{D} 는 평균-확산계수(mean diffusivity)

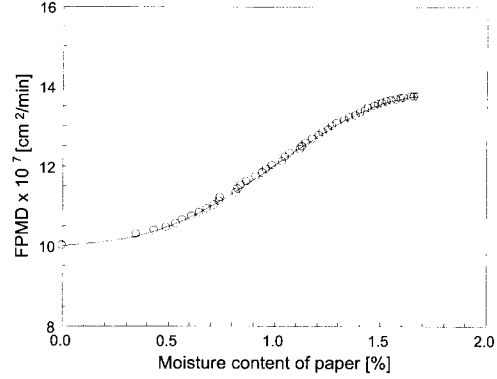


Fig. 6. Plots for moisture content dependence of FPMD in blotting paper.

의 값이며, C_0 는 재료 표면에서의 확산종의 상 평형-농도에 해당한다. 본 연구에서는 식 (19)에서의 평균 확산계수에 대한 표현을 근거로 관계식 (16)의 양변에 도함수를 취하여 종이에서의 섬유상 평균 섬유상 수분확산계수(mean-FPMD, \bar{D}_f)를 추정하고자 하였다. 즉,

$$d \left(\frac{MC_t}{MC_\infty} \right) = x d \left(\frac{t}{l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

식 (20)은 식 (19)에 대한 근사적 접근 방법이며 여기에서의 x 는 비정류상 흡습-확산 실험에 있어서 D_f 의 수분농도 의존도를 나타내는 계수이다. 따라서, 평균 섬유상 수분확산계수(\bar{D}_f)는 다음과 같은 형태로 추정될 수 있다.

$$\bar{D}_f = \frac{\pi}{16} x^2 \quad (21)$$

식 (21)을 사용하여 추정된 흡습지의 평균 섬유상 수분확산계수(mean FPMD)는 $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 의 값을 나타내었다. Fig. 5에서 상단부의 실선으로 나타난 선분이 흡습지의 평균 섬유상 확산계수의 값에 대한 흡습 과정을 나타낸 것으로서 확산 초기 시간에는 실험 자료보다 높은 흡습도를 보여주고 있고 시간이 약 10분 경과했을 때 실험 자료와 교차된 후 점차 반전되는 양상을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 종이의 섬유상 수분확산계수가 확산 초기 조건의 확산성에만 적합함을 의미하고 있지만 평균 섬유상 수분확산계수는 확산이 보다 긴 시간 경과한 뒤의 확산성을 의미하는 값에 해당한다고 할 수 있다. 결국 섬유상 수분확

산계수는 섬유 함수율에 의존하여 변화되는 값이라는 것을 명백히 보여주었으며 본 연구에서 측정된 섬유상 수분확산계수는 확산과정 전체를 나타내지 못하고 단지 확산 초기의 국부적 조건만을 만족시키고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 종이의 비정상상태 흡습-확산 실험과 수분확산 거동에 대한 해석적 방법을 통하여 종이의 섬유영역에 대한 수분확산 특성을 분석하였다. 실험은 흡수지와 여과지 두 종류의 종이를 시료로 사용하였고 상온의 전건 상태 시료를 순간적으로 항온-항습 조건에 노출시킨 뒤 경과 시간에 대한 종이의 중량 변화를 기록하였다. 종이내 수분확산모델은 Fick의 제 2 확산법칙과 종이의 기하학적 대칭구조에 근거한 경계치 조건을 사용하여 해를 구하고 확산 초기 조건에 근거한 근사적 접근법으로 모델을 단순화하였다. 확산모델은 실험결과에 적용시켜 섬유상 수분확산계수를 결정하였고 이를 유효 수분확산계수와 비교하였으며 섬유상 수분확산계수의 함수율-의존도를 분석하였다. 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 확산 초기 조건에서 접근된 비정상상태 수분확산 근사 모델은 종이의 공극율 및 시간의 제곱근의 함수관계를 나타내었다.
- 2) 비정상상태 초기조건 확산모델을 사용하여 종이의 섬유상 수분확산계수를 결정한 결과 흡수지와 여과지는 각각 약 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{min}$ 및 $5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{min}$ 크기를 나타내었다.
- 3) 종이의 섬유상 수분확산계수는 종이의 공극율이 0에 수렴할 때의 유효확산계수와 일치하였다.
- 4) 섬유상 수분확산계수의 적합도 검정 결과, 종이의 흡습 실험치와 모델 수치해는 흡습-확산과정의 초기조건에만 일치하였고, 섬유상 수분확산계수 값은 종이의 수분농도에 의존하였으며 평균 섬유상 수분확산계수는 0.7~0.8배 높은 값을 나타내어 초기보다 연장된 시간에서 모델 적합성을 나타내었다.

인용 문헌

1. Roberts, J. C., Paper Chemistry, Chapman and Hall, New York, 18-19(1991).
2. Casey, J. P., Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol. 3: 1548, 1889 (1981).
3. Liang, B., Fields, R. J., and King, C. J., The mechanism of transport of water and n-propanol through pulp and paper, Drying Tech., 8, 641 (1990).
4. Ahlen, A. T., Diffusion of sorbed water vapor through paper and cellulose film, TAPPI, 53, 1320 (1970).
5. 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, 59 (1998).
6. Yoon, S.-H., and Jeon, Y., Molecular diffusion of water in paper. II. Water diffusion theory on paper structure of paper, J. of Korea TAPPI, 30, 46 (1998).
7. Yoon, S.-H., Jeon, Y., and Park, J.-M., Molecular diffusion of water in paper. III. Theoretical analysis on vapor sorption properties of fiber surface, J. of Korea TAPPI, 31, 61 (1999).
8. Shewmon, P. G., Diffusion in Solids, J. Williams Book Co., Jenks, OK, p6-19 (1983).
9. Scott, W. E., Properties of paper, Tappi Press, Atlanta, GA, 89-93(1989)
10. Geankoplis, C. J., Transport Processes and Unit Operations, Prentice Hall, New Jersey, pp. 426-432 (1993).
11. Abramowitz, M., and Stegun, I.A., Handbook of mathematical functions, Dover publication, Inc., New York, 297-300(1972)
12. Lin, S. H., Moisture absorption in cellulosic materials, Int. J. Eng. Sci., 28, 1151 (1990).
13. Crank, J., and Park, G. S., Diffusion in Polymers, Academic Press: New York (1968).