

상대습도의 변화가 PVA 함침처리지의 물성에 미치는 영향

김태영 · 정양진 · 허용대 · 김덕기 · 성용주^{1†}
(2010년 9월 2일 접수: 2010년 9월 24일 채택)

Effects of relative humidity on the physical properties of PVA impregnated paper

Tae Young Kim, Yang Jin Joung, Duki Kim, Yong Dae Heo, Yong Joo Sung^{1†}
(Received September. 2, 2010: Accepted September 24, 2010)

ABSTRACT

The properties of paper are very susceptible to moisture content originated from relative humidity. This propensity of PVA impregnated paper was investigated in this study. Especially the hardening effect of borax treatment after PVA impregnation on the response of paper sample to the relative humidity was evaluated. When the moisture content was increased with the relative humidity, tensile stretch and tear resistance were increased while tensile strength and stiffness were decreased. A great increase in folding endurance of PVA impregnated paper sample was found at the higher relative humidity. The borax treatment could reduce the response of PVA impregnated paper to the relative humidity.

Keywords : *Relative humidity, Paper properties, PVA impregnation, Borax treatment, Folding endurance.*

1. 서론

친수성 수산기가 많이 존재하는 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스를 주성분으로 제조된 종이는 수분함량에 따라 그 물성 및 특성에서 많은 변화를 나타낸다. 이러

한 종이의 수분함량은 사용장소 등에 따라 대기 중의 온도 및 습도에 민감하게 반응하여 변화되는데, 대기 중의 존재하는 수증기가 종이에 많이 존재하는 친수성과 쉽게 결합하기 때문이다. 대기 중의 수증기 양을 나타내는 상대습도는(relative humidity) 대기 중의 온도

• 한국조폐공사기술연구원, (KOMSCO, Technical Research Institute, 54 Gwahak-no Yuseong=gu, Daejeon 305-713 Republic of Korea)

1. 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)

† 주저자(Corresponding Author): E-mail: yosung17@cnu.ac.kr

에 따라 변화되므로 과학적인 종이 물성의 평가는 실제 재현성 있는 결과의 도출을 위하여 이러한 온도와 상대 습도를 일정하게 고정시킨 표준환경에서 이루어져 왔다. 실제 종이의 물성평가방법을 규정하는 표준시험법에서는 측정환경에 대한 표준조건을 설정하고 있고 그 조건에서 24시간 이상 조습처리한 후 물성을 측정하게 된다. 북미의 종이관련 표준규격인 TAPPI 조건에서는 $23\pm 1^\circ\text{C}$, $50\pm 2\%$ 의 조건을, 유럽에서 주로 사용되는 ISO에서도 동일 측정환경을 표준 조건으로 정하고 있다(TAPPI Standard method T 402 om-93). 우리나라의 산업표준규격인 KS의 경우 과거에는 $20\pm 1^\circ\text{C}$, $65\pm 2\%$ 의 조건을 규정하였으나, 2006년부터 북미와 유럽과 동일한 측정환경으로 규격을 변경하여 적용하고 있는 실정이다.

그러나 이렇게 규격화된 조건에 의하여 평가된 물성을 바탕으로 품질을 관리하며 종이제품을 제조하게 되더라도 그 제품의 사용환경에 의해서 그 특성들은 많은 변화를 나타내게 된다. 다양한 환경에서 종이제품이 사용되게 되는데, 소비자 측면에서 환경변화에 따라 발생할 수 있는 물성의 변화 등에 대한 고려는 매우 중요한 일이라고 할 수 있다. 실제 상대습도의 증가는 종이의 수분함량 증가를 가져오며, 파열강도, 인장강도, 스티프니스 등의 항목에 있어 물성의 저하를 가져오는 반면, 인장신장률, 인열강도 및 내절도에 있어서는 증가하는 경향을 가져오게 된다.¹⁾ 또한 동일한 상대습도 조건에서 온도가 증가하면 종이의 함수율이 감소하는 경향을 보이며 그 정도는 상대습도가 낮은 경우 더 크게 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서 측정환경의 온도가 높아질수록 탄성계수, 인장강도는 감소하지만, 인장 신장률은 급격히 증가하는 경향을 나타내게 된다.²⁾

온습도에 의한 제품물성의 영향을 최소화하고자, 수분에 대한 저항성을 증가시키고 종이의 물성을 향상시키는 방법으로 아스팔트 또는 PVA(Polyvinyl alcohol), 멜라민 수지, 페놀수지, 에폭시수지 등의 고분자 물질과 보조제 등으로 종이를 함침시키는 방법들이 활용되고 있다.^{3,4)} 그러나 이렇게 추가적인 처리를 통해 종이

의 내성을 강화한 제품의 경우에도 실제 습도 및 온도 변화에 의한 영향을 완전하게 방지하기는 어렵지만, 현재까지 함침처리된 종이에서의 상대습도 등에 의한 물성변화 등은 보고된 바가 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 함침처리제인 PVA의 적용과 PVA 적용시 보조제로 활용되고 있는 붕사 처리를 실시한 종이에서 상대습도 변화가 종이물성에 미치는 영향을 알아보았다. 특히, 고강도를 위하여 면 섬유로 제조된 기증지에서의 영향정도를 평가함으로써 향후 기능성 특수지의 활용성 증대를 위한 기본자료를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 공시재료

본 연구에서는 면섬유를 원료로 만들어진 원지를 사용하였고 그 특징은 Table 1과 같다.

이 원지를 이용하여 Table 2와 같은 두 가지 조건으로 함침처리를 실시하였다. B 용지는 PVA와 그 경화제인 붕사를 모두 사용한 반면, C 용지는 경화제의 효과를 평가하기 위하여 PVA만을 처리하여 제조되었다.

2.2 실험방법

2.2.1 상대습도 조절

각각의 시료들은 항온항습실에서 조습처리하여 각각의 상대습도에서 그 물성의 변화를 측정하였다. 이때 온도는 23°C 로 고정하였고 상대습도만을 변화시켜서 그 영향을 평가하였다. 본 연구에서는 상대 40%, 50%, 65% 및 80%의 상대습도를 설정하여 영향을 평가하였다.

2.2.2 시료 특성 평가

상대습도 변화에 따른 시료의 수분함량 변화는 적외선 수분계를 이용하여 각 시료의 수분함량을 5회 이상

Table 1. Characteristics of base paper

Fiber composition	Basis weight (g/m^2)	Thickness (μm)	Smoothness (sec/10cc)	Air permeance (mL/min)
cotton 100%	85	137	5	120

Table 2. Experimental conditions

	PVA (%)	Borax (%)
Sample-B	4	2
Sample-C	6	-

측정하여 평가하였다. 시료의 강직도 변화는 Taber 방식의 측정기를 이용하여 TAPPI Standard Method T 489 om-92에 의거 측정하고 이때 시료의 측정 길이는 5 cm가 되는 다운 모드 방식으로 하였으며 적용된 휨 각도는 15°로 하였다. 각 조건에서 시료의 인열강도 및 인장강도를 TAPPI Standard method T 414 om-98, T 404 cm-92을 각각 적용하여 평가하였다. 내절도의 경우 Schopper 방식의 내절도 측정기를 이용하여 T 423 wd-97에 의거하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료의 표준 물성 평가

제조된 시료에서의 표준물성을 표준시험환경, 23°C, 50% 조건에서 평가하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Physical properties of paper samples

	Basis weight (g/m ²)	Thickness (μm)	Stiffness (MD, gf·cm)	Air permeance (mL/min)
A (Control)	85	137	N.A.	120
B	92.2	123	4.0	N.A.
C	94.9	123	3.5	15

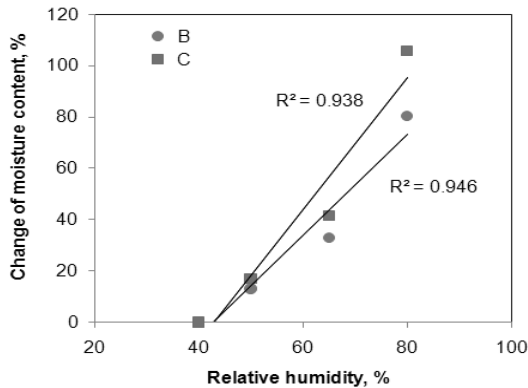


Fig. 1. Effects of relative humidity on the change in the moisture content

PVA 함침처리에 의해 시료의 평량은 증가하였고 두께는 함침처리 후 감소하는 것으로 나타났다. 함침처리는 종이의 구조를 더욱 치밀하게 함에 따라 공기투과성이 급격히 감소하였고 특히, 경화제의 처리를 실시한 B 시료의 경우에는 이러한 정도를 더욱 크게 나타나 투기도가 측정되지 않았다.

3.2 상대습도의 변화에 따른 수분함량 변화

항온항습실의 상대습도를 변화시키면서 시료의 수분함량 변화를 평가하였다. Fig. 1에서 보이는 바와 같이 상대습도가 높아질수록 직선적으로 수분함량도 증가하는 결과를 보였으며, 상대습도 40%에 대한 증가율로 표시한 그림을 보면 경화처리를 실시하지 않은 시료에 있어 상대습도에 의한 증가율이 더 크게 나타남을 알 수 있다. 상대습도가 80%로 변경된 경우에는 40% 조건일 때에 비하여 수분함량 변화정도가 80% 내지 110% 증가하는 결과를 보였다. 이러한 경향이 종이의 물리적 특성에 있어서도 일정정도 영향을 미칠 것으로 판단되었고 실제 측정치에서도 상당한 물성의 변화를 초래하였다.

이러한 상대습도의 변화에 따른 수분함량 변화의 크

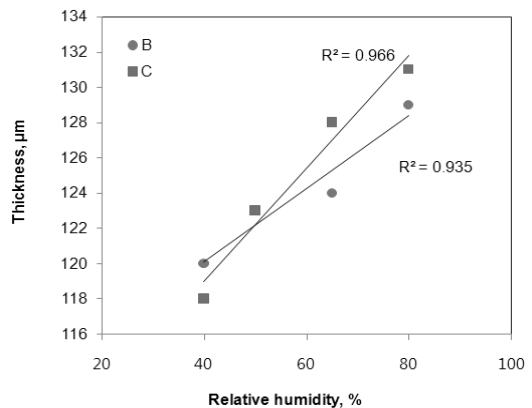


Fig. 2. Effects of relative humidity on the thickness.

Table 4. Physical properties as a function of relative humidity

	40%		50%		65%		80%	
	B	C	B	C	B	C	B	C
Basis Weight (g/m ²)	91.6	94.2	92.2	94.9	93.0	96.5	95.7	99.4
Thickness (μm)	120.0	118.1	123.1	123.1	124.2	127.6	128.8	130.8

기는 종이의 표면에서 노출되는 수산기(hydroxyl groups, -OH)와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 실제 PVA의 함침처리를 실시하게 되면 섬유에 일정부분이 PVA에 의하여 도포되고 이로 인해 섬유의 수산기가 PVA의 수산기로 된다. 이때 발생하는 처리 시료간의 중요한 차이는 PVA 함침 이후 경화처리의 실시여부이다. 즉, 경화처리를 실시하게 되면 PVA와 붕사간의 결합에 의하여 표면에서 노출되는 수산기의 수가 감소하게 되는데 이러한 영향으로 경화처리 되지 않은 C 시료에서 상대습도의 변화에 따른 수분함량의 변화율이 크게 나타난 것으로 판단된다.

3.4 상대습도의 변화에 따른 두께변화

상대습도에 따른 두께의 변화는 경화제 처리에 의한 영향을 분명히 보여준다. 두 시료 모두 상대습도의 증가에 따라 거의 직선적인 두께의 증가를 가져왔지만, 변화하는 기울기 값에 있어서는 큰 차이를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 경화처리 되지 않은 C 시료의 경우에 초기(상대습도 40%)에는 경화된 B 시료보다 두께가 얇았지만, 50% 이후에서는 더 두꺼워지는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 B 시료의 경우 PVA의 경화처리로

인해 표면 또는 수분의 접근이 가능한 범위 내에 존재하는 수산기의 수가 상대적으로 적은 특성과 경화처리 자체에 의하여 수분의 접근이 어려워지는 영향에 의한 것으로 판단되었다. 그 결과로 경화처리되지 않은 C 시료의 두께 변화율이 B 시료의 경우보다 크게 나타나는 것을 볼 수 있다.(Fig.2)

3.5 강도적 성질의 변화

3.5.1 인장강도 및 인장신장을 변화

일반적으로 상대습도가 증가하면 종이의 수분함량이 증가하면서 종이는 보다 유연한 특성을 가지게 된다. 인장 신장율은 인장강도 측정시 시료가 파괴되는 시점까지 시료가 늘어난 길이를 의미하게 되는데, 결과적으로는 Fig. 3과 4에서 보는 바와 같이 상대습도가 높아지면 인장강도는 감소하고 신장율은 늘어나게 된다. 이러한 시료특성의 변화는 PVA만을 처리한 시료 C의 경우 인장강도가 상대습도의 변화에 민감하게 반응하였으나, 이와는 달리 신장률의 경우에는 PVA 처리와 더불어 경화처리를 실시한 시료 B의 경우에서 상대습도의 변화에 좀더 민감하게 반응하는 차이를 나타내었다.

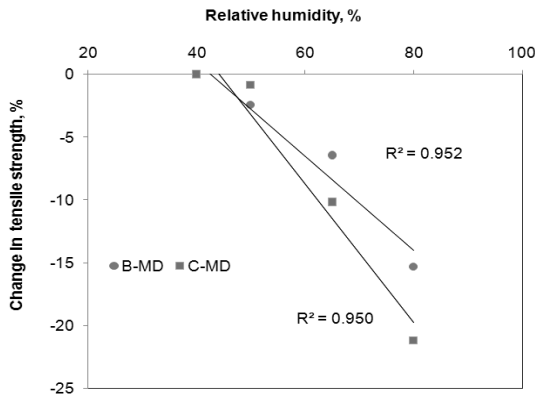


Fig. 3. Effects of relative humidity on the change in tensile strength

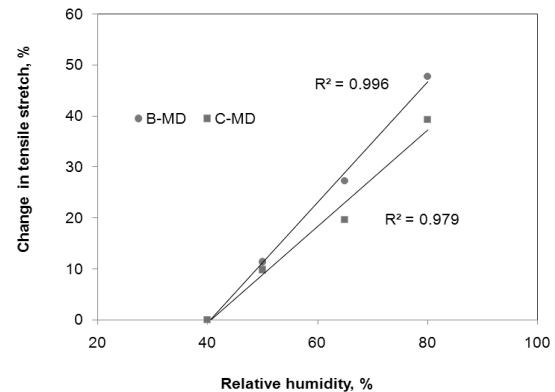


Fig. 4. Effects of relative humidity on the change in tensile stretch.

3.5.2 인열강도

상대습도의 변화에 따른 인열강도의 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 실제 시료의 인열강도는 상대습도가 증가함에 따라 비례하여 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 인열강도의 경우 상대습도의 변화에 대한 변화율에 있어서는 함침처리조건 및 용지의 방향성에 있어 큰 차이를 나타내지 않았다.

상대습도의 증가에 의한 인열강도의 증가는 상대습도가 증가할 때 시료의 수분함량이 증가하고 이에 따라 신장률의 증가하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 인열강도의 파괴 메카니즘에 의해 섬유가 찢어지거나 뽑히기 위해 받는 파괴응력이 보다 넓은 면적으로 분산되는 효과로 인해 실제 파괴가 발생할 때까지 견딜수

있는 스트레스의 전체 양이 증가하여 인열강도가 높아지는 것으로 판단된다. 반대로 낮은 수분함량 조건(낮은 상대습도 조건)에서는 종이의 강직도가 높고 신장률이 낮기 때문에 인열 스트레스가 발생하는 부분이 국한되어 인열강도가 낮게 되는 것으로 생각된다.

3.5.3 스티프니스

Fig. 6에서는 상대습도의 변화에 따른 시료의 스티프니스 변화를 나타낸다. 실제 상대습도가 증가함에 따라 스티프니스는 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 상대습도가 증가하면 시료의 수분함량이 증가하고 이에 따라 시료의 구조가 유연해지면서 강직도가 감소하는 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 경화처리된 시료

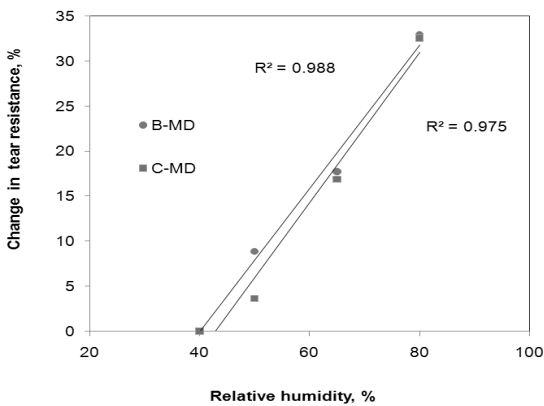


Fig. 5. Effects of relative humidity on the change in tear resistance

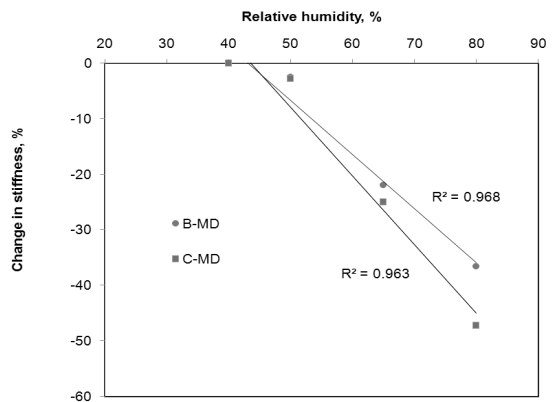


Fig. 6. Effects of relative humidity on the change in stiffness

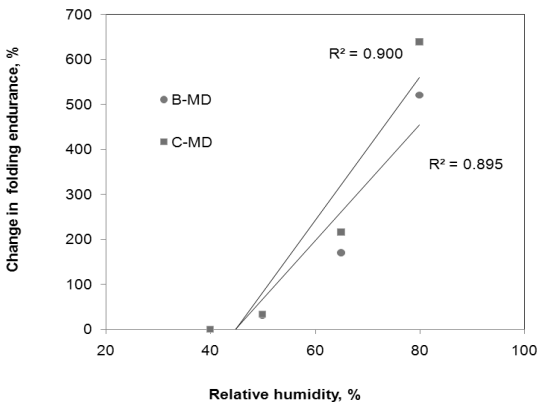


Fig. 7. Effects of relative humidity on the change in MD folding endurance

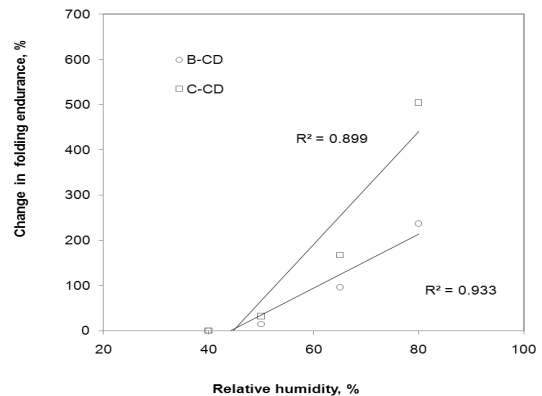


Fig. 8. Effects of relative humidity on the change in CD folding endurance

B의 경우 이러한 강직도의 감소가 상대적으로 적게 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 상대적으로 수분함량의 변화가 적은 특성에서 기인된 것으로 판단된다.

3.5.4 내절도

내절도는 일정 하중을 준 상태에서 반복된 접힘을 주고 파괴 시까지의 접힘횟수를 측정하는 방법으로 내절도의 측정은 대략 1 mm × 15 mm의 좁은 면적에 대하여 실험이 실시되기 때문에 다른 물성과 달리 시료의 준비, 취급, 시료의 지합과 부분적 함수율 변화 등에 의해 더욱 민감하게 변화하는 특성이 있다. 이러한 내절도가 상대습도 변화에 따라 변화하는 양상을 Fig. 7에 나타내었다.

상대습도의 변화로 발생하는 내절도의 변화는 인장강도, 인열강도, 스티프니스 등에 비하여 그 변화폭이 매우 큰 특징을 나타내는 것을 볼 수 있다. 40%의 내절도를 기준으로 계산된 변화율의 경우 MD방향 내절도에 있어서는 6내지 8배, CD 방향 내절도에 있어서는 4내지 6배 증가하는 결과를 보였다. 또한 경화처리를 실시하지 않은 C 시료의 경우 변화의 정도가 더욱 크게 나타났으며, 특히 CD 방향 내절도에서는 경화처리를 실시한 시료와 큰 차이를 나타내었다. Scott에 의하면 내절도는 상대습도 65내지 75% 수준까지는 증가하다가 이후에는 감소하는 경향을 보인다고 보고하였는데⁵⁾, 본 연구에서 평가된 함침지의 경우에는 상대습도 80%까지 지속적으로 내절도가 증가하는 결과를 보여주었다.

이러한 내절도 평가에 있어서 파괴 메카니즘과 관련해서 살펴보면, 내절도 측정 중에 섬유가 끊어지는 파괴현상이 발생하는 것이 아니라 지속적인 접힘 과정을 반복하면서 섬유간 결합이 약해지고 최종적으로는 섬유가 뽑히는 현상이 발생하게 되는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 측면에서 본다면, 내절도 측정의 파괴 메카니즘에는 시료의 유연성(flexibility) 또는 소성 특성이 일정정도 영향하게 되고, 응력의 완화 특성이 좋은 종이의 경우 높은 내절도를 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 위에서 언급된 바와 같이 상대습도의 증가에 따라 시료의 신장특성이 향상되고 이에 따라 내절도가 상승하는 것으로 판단된다. 이와 관련하여 높은 상대습도에서 시료 내 수분함량이 높은 미경화 시료 C의 경우 더 높은 내절도의 상승이 발생하는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 PVA 함침처리 후 경화처리를 실시한 경우와 그렇지 않은 경우에서 상대습도의 변화가 각 종이 시료의 물성에 어떻게 영향을 미치는 지 알아보았다. PVA 함침처리 후 봉사에 의한 경화처리는 표면구조를 더욱 치밀하게 하여 공극성을 떨어뜨리고 상대습도에 의한 시료의 수분함량 변화율을 감소시키는 효과를 가져왔다. 상대습도의 증가에 따라 수분의 흡습량이 더욱 많이 발생하는 경화처리되지 않은 시료의 경우에 무게 및 두께의 변화율이 상대적으로 크고, 이에 따라 상대습도 증가에 따른 신장율 및 내절도의 증가율도 상대적으로 크게 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 연구결과들은 향후 PVA 함침지의 활용과 품질평가의 기초자료로서 활용될 수 있고 제품의 사용환경을 고려한 품질개선에도 도움을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

인용문헌

1. Kolseth, P and Ruvo, A., The measurement of viscoelastic behavior for the characterization of time, temperature, and humidity dependent properties, In Handbook of physical testing of paper Vol. 1, Mark, R.E.(ed.), Marcel Dekker, New York, pp.255-322 (1983).
2. Niskanen, K., Rheology and moisture effects, In Paper Physics, Niskanen, K.(ed.), Fabet Oy, Helsinki, pp.261-283 (1998).
3. 정양진, 전양, 서영변, 폴리비닐알코올 함침이 종이의 특성에 미치는 영향, 한국펄프·종이공학회 2002년 추계학술발표논문집, 152~153 (2002).
4. 조병욱, 문은식, 원종명, PVAm 함침에 의한 라이너지의 강도개선, 한국펄프·종이공학회 2010년 춘계학술발표논문집, 61~66 (2010).
5. Scott, W.E., The influence of the environment on paper properties, In Properties of paper : An introduction, TAPPI PRESS, Atlanta, USA., p.89 - 99. (1989)