

[특별강연] 나노 테크놀로지와 제지산업

원종명

강원대학교 제지공학과

1. 서론

최근 나노(Nano)라는 단어가 사용되지 않으면 시대뿐만 아니라 경쟁에서 뒤떨어진다고 생각할 정도로 나노 테크놀로지(Nanotechnology)는 전 산업 및 과학 분야에 있어서 빼놓을 수 없을 정도로 부각되고 있다. 물론 나노 입자를 과거에 전혀 사용하지 않았던 것은 아니지만 나노 입자가 지니는 다양한 고유의 성질을 충분히 이해하려고 하지 않았을 뿐만 아니라 그 장점을 제대로 활용하지 못했다. 그러나 최근 들어 나노 기술이 정보 통신, 바이오, 기계, 환경, 에너지 분야 등 기존 기술들의 한계를 극복할 수 있게 해주며, 나노 기술과의 융합을 통하여 새로운 기능과 고부가 가치의 창출이 가능케 하는 신성장 동력으로서의 중요성과 그 잠재력에 대한 인식을 하게 됨에 따라 미래의 핵심 기술로 주목을 받게 되었다. 최근 나노 기술 분야와 관련되어 있는 회사를 10개 이상 보유하고 있는 나라들에 관련된 자료를 보면 Figure 1과 같다.

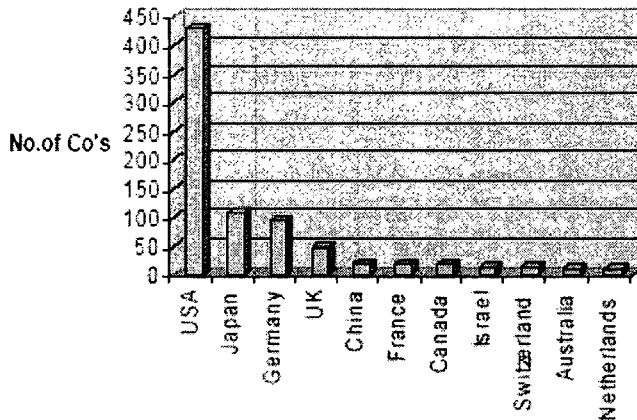


Figure 1. Countries with more than 10 companies operating in the nanosector.

2. 나노 테크놀로지의 정의, 잠재성 및 장단점

나노 테크놀로지는 나노 사이언스(Nanoscience)로부터 시작된다. 나노 사이언스는 나노 크기(1 nanometer = 10억분의 1 m)의 물질을 다루는 학문으로써 그 정의와 특징은 다음과 같이 요약될 수 있다. 이와 같은 나노 사이언스의 성취를 위해서는 이론적인 이해, 도량, 표준 시험, 측정 방법, 특성화 기술 및 도구에서의 발전이 필요하며, 모델화와 시뮬레이션 등이 필요하다.

- 나노 크기의 물리학, 화학, 재료 과학 및 생물 과학의 집합
- 연계 학문적인 접근과 아이디어와 수단의 상호 융합
- 나노, 마이크로 및 매크로 경계의 돌파
- 과학, 기술 및 산업 영역의 희석
- 과학 지식의 급격한 증가
- 집중적인 정부 지원에 의한 발전의 가속화

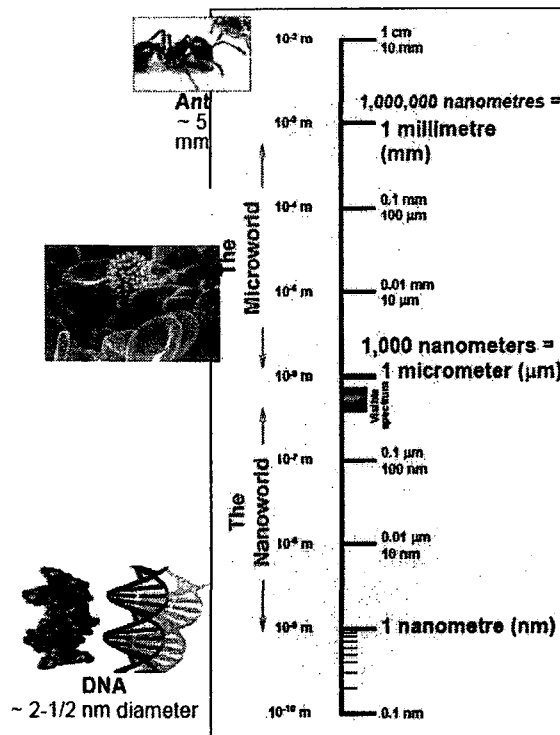


Figure 2. The range of nanoworld.

나노 테크놀로지는 나노 사이언스를 응용하여 각종 다양한 기능성 제품 또는 기술을 개발하는 엔지니어링 분야로써 다음과 같이 정의될 수 있으며, 새로운 고분자, 전자 제품, 페인트, 배터리, 센서, 연료 셀, 도공 기술, 환경 관련 기술, 컴퓨터 및 디스플레이 시스템을 등을 개발하기 위한 수단으로 사용되고 있다.

- 나노 크기에서 물질을 묘사하고 다루는 능력
- 입자 크기에 의하여 물질의 성질 조절
- 원하는 기능을 지니는 물질 또는 나노 크기의 구조를 설계
- 사회의 요구를 만족시킬 수 있는 신제품 또는 공정 개발

이러한 나노 기술의 도입을 통하여 다음과 같은 기능성과 장점을 얻을 수 있다.

- 신제품 및 보다 강한 소재 개발
- 신약과 새로운 의료 기기의 개발 : molecular machine
- 높은 처리 용량
- 보다 우수한 에너지 보존 및 저장
- 저렴하면서도 고효율을 지니는 정보 교환 수단
- 보다 우수한 제조 기술
- 범죄 예방 등

나노 기술의 활용을 통하여 의류 분야에서 얻을 수 있는 성과와 관련하여 좀더 구체적인 예를 들면 다음과 같다.

- 얼룩이 생기지 않는 옷
- 경량 방탄복 또는 셔츠
- 벌레가 피하는 옷
- 찢어지거나 닳지 않는 옷
- 신체를 스캔하여 몸에 맞도록 하는 옷
- 주위 환경에 따라 색이 변하는 군복

이상과 같이 나노 테크놀로지는 우리 인류의 생활 패턴과 산업에 매우 큰 변화를 가져다

출 수 있다. 그러나 나노 테크놀로지에 있어서 기본이 되는 나노 입자와 그로 말미암아 수반되는 나노 입자의 제반 특성의 변화는 인류에게 매우 해로운 요소로도 작용할 수 있다. 이러한 이유로 이미 전 세계에서 이에 대한 다음의 몇몇 예와 같은 경고와 보고들이 이어서 나오고 있다. 따라서 나노 테크놀로지의 적용 시 적절한 예방 및 안전 조치가 필요하다.

- 차광용으로 사용되는 이산화티탄/산화아연 나노 입자들은 피부 세포에 DNA를 파괴하는 자유 라디칼을 발생시키는 것이 확인되었다(1997, Dunford, Salinaro 등, Oxford University, Montreal University).
- 나노 입자가 쥐의 폐에 미치는 영향은 석영 가루보다 더 해롭다(2003, NASA/Johnson Space Center)
- 나노 입자는 코의 호흡 경로를 통하여 두뇌로 쉽게 이동할 수 있다(2004, Dr. G[ünter Oberd[urster)
- 나노 기술의 혁명은 원래의 것과 화학적으로 매우 다르며, 더 해로운 입자를 설계할 수 있다. 우리는 이에 대하여 주의해야 한다(Professor Ken Donaldson, University of Edinburg).

3. 나노 테크놀로지와 제지산업

마이크로/나노 파티클 시스템

제지산업에서 나노 테크놀로지를 접목시킨다고 하면 가장 먼저 떠오르는 것은 습부 공정에서 나노 파티클의 사용이다. 나노 파티클의 도입은 습부 공정에 일대 전환을 가져왔다. 과거에는 습부 공정에서의 첨가제 사용 목적이 주로 충전제, 사이즈제 및 미세분의 보류가 우선적인 목표였고, 생산 속도의 증가에 따른 탈수 개선이었다. 그러나 인쇄 기술의 발달과 소비자들의 인쇄 품질에 대한 요구는 종이의 지필도 향상을 위한 기술 개발을 가져왔고, 그 일환으로 마이크로 입자를 이용하는 마이크로 파티클 시스템의 개발이 이루어졌다. 현재 습관적으로 불리고 있는 마이크로 파티클은 잘못된 명칭이다. 마이크로 파티클이라고 불리는 입자의 실제 직경은 1-5 nm이다.

1980년 이전에는 오늘날 잘 알려져 있는 마이크로 파티클 기술이란 것이 존재하지 않았

다. 제지업자들은 그 당시만 해도 콜로이달 실리카와 벤토나이트와 같은 첨가제의 사용 잠재성에 대하여는 수 처리 또는 종이의 마찰 특성을 조절하기 위하여 가끔 사용하는 것을 제외하고는 전혀 인식하지 못하였다. 현재는 약 300공장에서 콜로이달 실리카를, 약 250공장에서 벤토나이트를 사용하고 있다. Figure 3은 최근에 사용되고 있는 가장 일반적인 마이크로 파티클의 전형적인 크기와 모양을 나타낸 것이다.

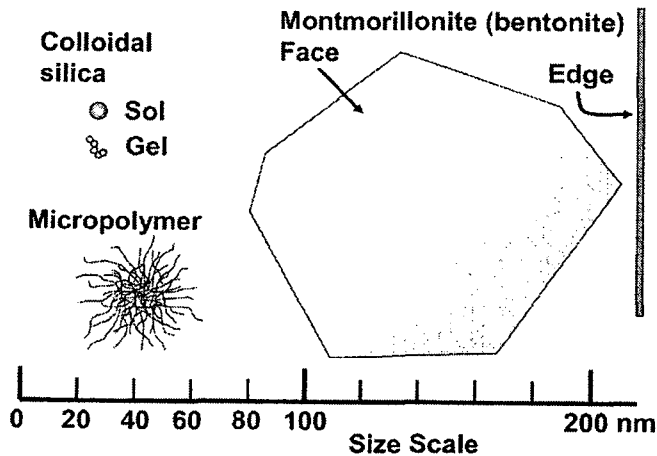


Figure 3. Typical shapes and dimensions of colloidal silica, bentonite and micropolymers used in retention and drainage additive systems.

마이크로/나노 파티클의 종류

1) 콜로이달 실리카 : 콜로이달 실리카는 알칼리 실리카 용액을 부분적으로 산성화한 것으로 중성 pH 이상에서 pH를 그대로 유지하여 입자가 분산된 상태를 유지하기 때문에 실리카 졸이라고 불린다. pH를 낮출수록 상호 응집이 더 일어나며, 이러한 형태를 실리카 겔이라고 한다.

- 제1세대 : 입자 직경이 약 5 nm인 음이온성 규산(silicic acid)을 함유하는 매우 작은 콜로이드. 중성-알칼리 영역에서 약 500 m²/g의 비표면적을 지닌다. 그러나 산성에서는 음전하가 급격히 감소되어 전하 중화 기구에 기여하지 못한다.

- 제2세대 : pH의 영향을 받지 않는 알루미늄 원자를 실리카 졸 표면에 치환하여 영구적인 음전하를 부여.
- 제3세대 : 실리카 입자의 크기를 약5 nm에서 2-3 nm로 감소시킴으로써 표면적과 음전하를 증가시켜 콜로이드 실리카의 효율을 증가.

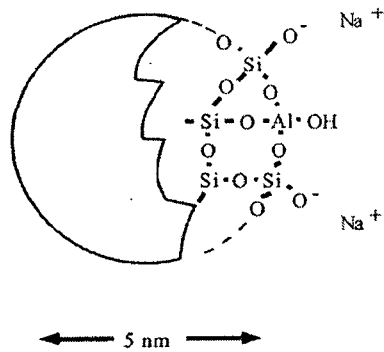


Figure 4. Surface modified 2nd generation colloidal silica.

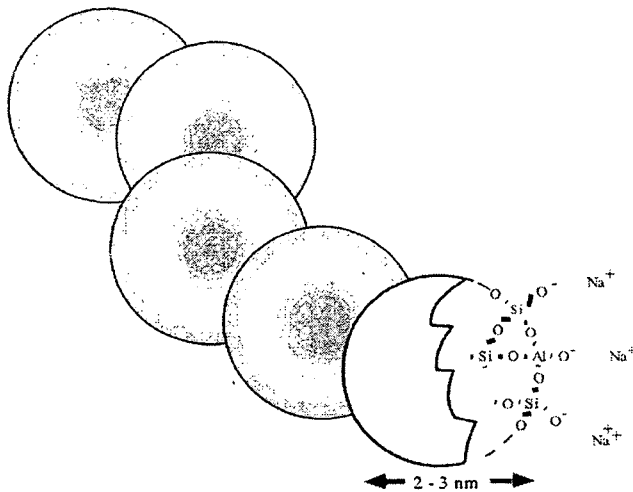


Figure 5. Third generation colloidal silica nanoparticles.

- 2) **벤토나이트** : 벤토나이트 입자는 두께가 약 1 nm, 판의 길이가 약 300 nm의 크기를 지니지만 보통 탈층이 완전히 일어나지 않아 유효 두께가 가끔 높게 나타나기도 한다. 벤토나이트는 정수 및 공정수내 콜로이드상 물질의 제거에 처음 사용되었다. 이와 같은 효과를 얻은 것은 팽윤된 벤토나이트의 비표면적이 매우 커서 응집제의 존재하에서 지료로부터 바람직하지 않은 콜로이드성 물질을 제거하여 종이 내에 보류시키는 효과를 나타냄으로써 제지공정에서의 보류용 첨가제로 사용하게 되었다. 초기에는 보류 또는 탈수를 개선하기 위하여 비이온성 또는 저전하 음이온성 PAM과 함께 사용되었다. 그 후 양이온성 PAM을 먼저 투입하고, 전단력을 걸어준 후 마지막으로 잘 분산된 알칼리 벤토나이트를 가해주는 프로그램이 주를 이루게 되었다. 이 시스템은 넓은 pH 범위에서 보류와 탈수 개선 효과를 잘 나타내었으며 여러 지종에 걸쳐 널리 사용되게 되었다.
- 3) **마이크로 고분자** : 잘 알려진 마이크로 고분자계 보류 및 탈수 개선 시스템에서는 *수용성 필라멘트상의 마이크로 망상구조*로 알려진 고도로 가교 결합이 이루어진 음이온성이 높은 고분자를 사용한다. 이 프로그램에 사용되는 마이크로 고분자의 직경은 30-90 nm이며, 삼차원적이고, 속이 빈 구조를 이루고 있다.
- 4) **리그닌계 마이크로 파티클** : 리그닌계 물질을 다시 지료내로 돌려보낸다는 아이디어는 다소 상식에 벗어난 듯하지만, 이것은 펄프화 공정에서 제거하기 어려웠던 같은 물질이 아니다. 경우에 따라서 리그닌의 사용은 탈수 또는 지필도의 개선 효과를 얻을 수 있다.
- 5) **알루미늄계 양이온성 마이크로 파티클** : 황산 알루미늄 또는 제지용 알룸은 제지의 산업화 초기부터 탈수 개선제로 사용되어 왔다. 알룸은 산성 조건하에서 지료 내 음이온성 전해질을 중화시키는데 매우 효과적이며, 중성 또는 약알칼리성 수용액에서 강하게 교반을 해줄 경우 콜로이드성을 나타낸다. Polyaluminum chloride (PAC)도 마이크로 파티클 시스템에 다소 유사한 효과를 나타내는 것으로 알려졌다. PAC는 양전하의 콜로이드를 형성하며, 양이온성 감자 전분의 인산기와 상호작용을 하는 효과를 나타낸다. 계내에서 마이크로 파티클을 형성하려면 알룸 또는 PAC를 압력 스크린 바로 뒤에서 투입한다.
- 6) **기타** : 전술한 마이크로 파티클 외에도 다양한 시스템이 시도되었다. 그 중의 하나

는 hydrolyzed titanylsulfate의 사용이다. 이 입자들은 양이온성 정분과 작용하여 넓은 pH 범위에서 보류를 개선시켜주는 효과를 제공해주는 것으로 확인되었다. Gill과 Sanders는 인산 이온을 흡착시켜 고도로 음이온화 시킨 콜로이드 PCC가 양이온성 감자 전분과 함께 사용할 경우 보류와 강도 개선에 효과적임을 보고했다.

나노 테크놀로지 적용 예

마이크로 파티클 시스템 이외의 나노 테크놀로지 적용 예는 주로 안료 입자를 재구성하거나 특성이 다른 안료를 서로 다양하게 배합하여 각기 지니는 안료의 성질로부터 새로운 종이 또는 도공층의 구조를 개선시키는 방법으로 광학적 성질 또는 인쇄적성의 개선을 위한 모세관 구조 및 표면 평활도를 개선하는 것이 주를 이루고 있다.

Figure 6은 안료 입자의 크기가 다른 것을 사용하여 플라스틱 필름에 도공을 하여 거칠기가 다른 표면을 만들고, 측정 각을 달리 하였을 때 얻어질 수 있는 광택도의 변화를 측정 한 것이다. 이 결과를 통하여 이미 잘 알려진 바와 같이 안료 크기를 이용한 종이 표면의 평활도를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 빛의 입사각에 따라 광택을 나타내는 정도가 달라지는 현상을 신제품 개발 및 이용을 위한 응용이 가능할 것으로 기대된다.

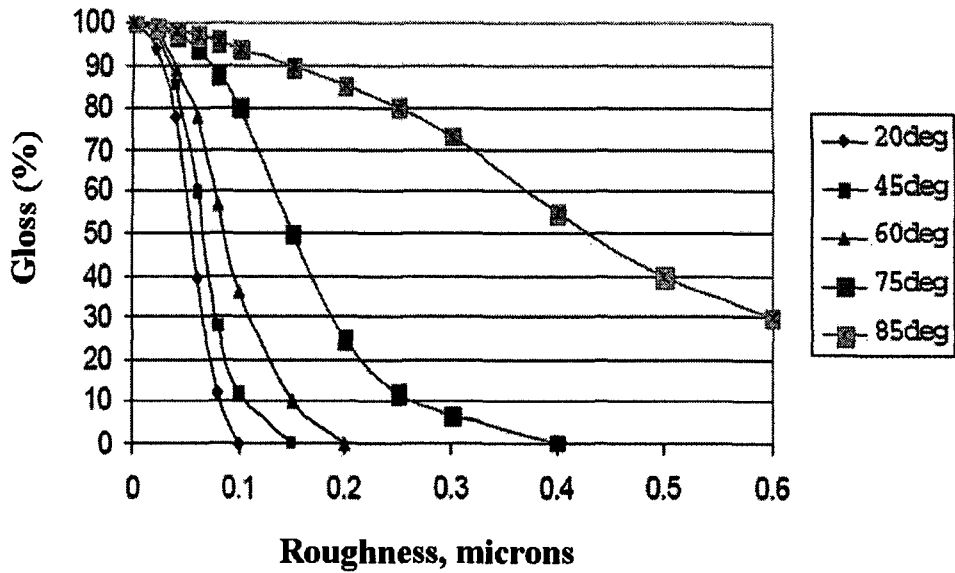


Fig. 6. Effect of roughness and measuring angle on the paper gloss.
(D.I. Lee, 1986 TAPPI Coating Conference)

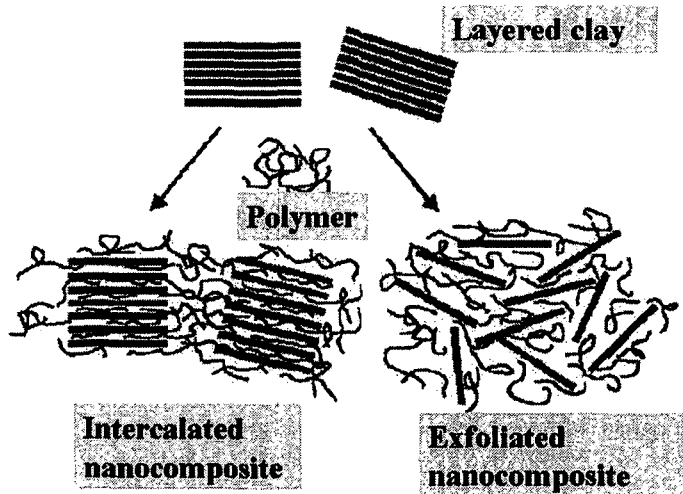


Figure 7. Formation of nanocomposites from layered silicates and polymer.

Figure 7은 백토를 고분자를 사용하여 나노 복합체를 형성하는 예이다. 하나는 백토 입자들 사이로 고분자를 침투시키는 방법을 사용한 것이고, 다른 하나는 백토 입자를 개개의 상태로 분리시킨 후 고분자와 조합하여 나노 복합체를 형성하는 방법을 통하여 안료의 특성을 바꾸기 위한 시도이다.

Figure 8은 입자 크기 분포가 좁은 kaolin을 사용하여 기공의 크기를 조절하였을 때 입사된 빛의 파장에 따라 동일한 기공 크기에서도 빛의 파장에 따라 다른 빛의 산란 능력을 나타냄을 보여준다. 이러한 특성은 비록 간단한 현상이기는 하지만 잘 이용하면 서류의 위조 방지 수단으로도 충분히 활용될 수 있을 것이다. 즉 다양한 입자의 종류, 크기 등을 활용하여 특정 파장의 빛에 대하여 특정한 반응을 보이는 기능성 종이의 개발에 활용한다면 최소의 투자로 매우 값어치 있는 신제품의 개발이 가능하며, 다양한 분야에의 용도 개발이 가능하다.

Figure 9은 안료와 바인더와의 결합 방식을 조절하여 별기한 구조의 도공층을 만들어주는 아이디어를 소개한 것이다. 이와 같은 도공층 구조를 이룰 경우 커버리지의 개선 효과 뿐만 아니라 빛을 산란시켜줄 수 있는 공간의 제공 및 바인더 요구량의 현저한 감소 효과를 얻을 수 있다.

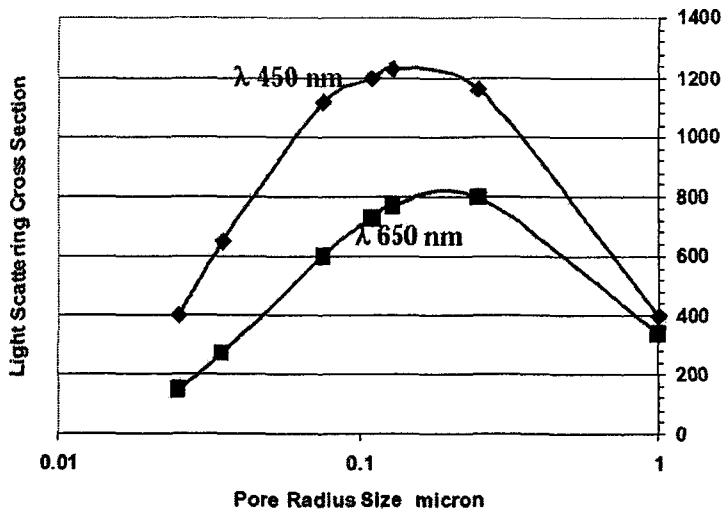


Figure 8. Effect of pore size and wave length on the light scattering cross section(L.F. Gate, 1972).

Figure 10은 각종 입자 크기와 모양을 지닌 다양한 안료를 혼합하여 기공의 크기 분포와 기공 부피를 조절한 예이다. 기공의 크기와 분포는 종이의 광학적 성질뿐만 아니라 잉크의 흡수, 도공 시 탈수 및 바인더 마이그레이션, 기타 가공 공정에서의 작업성에 영향을 미치는 중요한 성질이다. 이러한 제반 공정들은 각기 다른 특성을 요구하므로 본 예와 같이 안료의 배합을 통한 조절을 하는 것도 한가지 중요한 수단으로 활용될 수 있다.

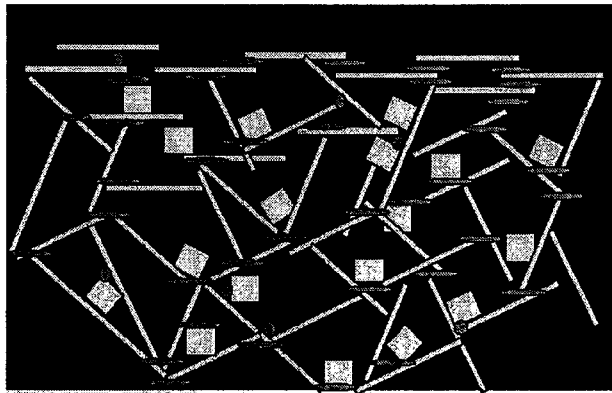


Figure 9. Spot-welded structure of coating layer.

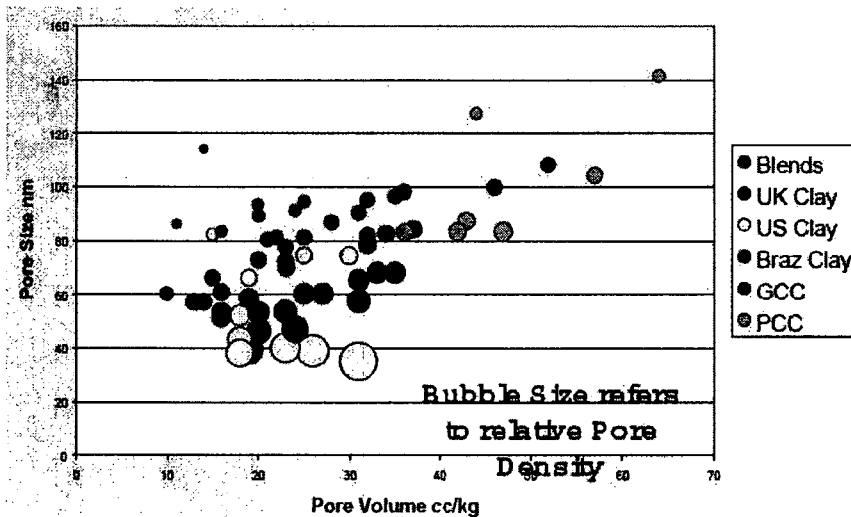


Figure 10. Effect of blending of pigments on the pore size and volume.

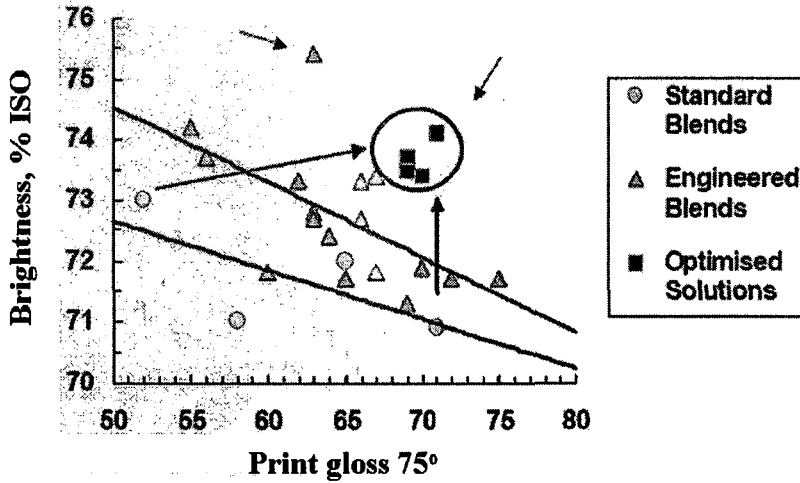


Figure 11. Effect of pigment blending on the brightness and print gloss.

Standard : Clay + Carbonate

Engineered : PCC/GCC + US/Brazilian/UK kaolin

Figure 11은 안료의 배합을 최적화함으로써 인쇄 광택을 유지하면서 밝기 (brightness) 를 개선할 수 있음을 보여준다.

4. 나노 테크놀로지의 미래

나노 테크놀로지의 충격은 오늘날의 제지 분야에서의 문제를 넘어서 연장될 것이다. self-assembling nanocoating은 전형적인 방법에서 벗어나 저비용으로 도공지를 제조하는 방법을 제공하여 줄 것이다. 나노 입자들은 굴 껍질에서의 나노 복합체와 같은 형태를 이루듯이 나노 도공은 제지 공정에서 압착과 캘린더링을 거치지 않고 자체 도공이 이루어지도록 할 수 있다.

나노 기술의 도입은 종이에 다음의 예와 같이 다양한 기능을 부여하며, 고부가가치의 신제품 개발을 가능하게 해줄 것이다.

- 진보된 보안 기능 : 반사 반응을 통해 종이 또는 포장에 변하는 기능 부여

- 프로그램이 가능한 도공의 차단성 : 식품 포장 등의 내부 수분, 대기 환경 등의 조절 기능 부여
- 자체 살균 기능을 지니는 표면 : 균과 박테리아를 죽여 식품의 저장 기간을 연장, 해로운 미생물을 중화시켜 위생적인 성질 부여
- 스마트 종이 : 종이나 판지에 정보를 디지털 방식으로 저장하는 기능
- 바이오 복합체 : 바이오 셀룰로오스와 바이오 고분자가 조합되어 각기 지닌 기능을 증가하도록 함

5. 결 론

나노 테크놀로지가 아직 모든 산업 분야에 충분히 응용되고 있지는 못하지만 나노 사이언스 분야에서의 집중적인 연구와 발전은 산업화로 연장되어 우리의 실생활로 깊숙이 파고들 것으로 예상된다. 특히 중국의 급속한 산업화와 발전으로 말미암아 우리나라 제지 산업이 위기감을 느끼고 있다. 이러한 위기를 타개하고 계속 주요 제지 선진국으로서의 위치를 유지하기 위해서는 보다 적극적인 나노 테크놀로지의 적용을 통하여 신기술 또는 신제품 개발이 절실히 요구되며, 이를 위한 집중적인 노력과 투자가 필요하다.