

特別 寄稿

高強度 골芯紙의
製造技術 開發
(V)



중소기업청 충북지방사무소 기술지원과
농학박사 최 정 현

V. 섬유개질기술

1. 서 언

본고에서는 섬유개질기술에 의한 종이의 물성향상기술(Chemical Modification Technics of Papermaking Fiber)에 대하여 설명하겠다. 섬유개질기술은 종이를 구성하고 있는 셀룰로스를 분자단위에서 변화시키는 기술이기 때문에 기술적인 면에서는 상당히 고난도에 속한다. 또 이 기술은 약품을 사용하면서도 종이가지고 있는 본래의 물성인 투과성, 유연성을 그대로 유지한다는 장점이 있다.

섬유개질기술을 보다 알기 쉽게 설명하기 위하여 다음 표1을 제시하고자 한다. 종이섬유가 가지고 있는 기능에 어떤 기능을 더하고자 할 때, 예를 들어 골판지의 경우 고강도기능을 더하는 경우, 화장지에 친수성 혹은 친유성을 더하고자 하는 경우, 크라프트지에 내전성등을 부여하여 전기절연지를 만들고자 할 때 우리는 어떤 약품을 첨가하여 원하는 기능을 나타

내게 만든다. 이렇게 약품을 첨가하여 기능성 종이를 만드는 방식을 식으로 나타내면 [기능성 종이 = 종이섬유 + 기능성 약품] 이라는 식이 성립하는데, 이것은 엄격한 의미에서 말하면 화학반응이라기 보다는 종이라는 기본물질의 공극에 약품을 채우거나 혹은 표면에 찍어 바르거나, 또 경우에 따라서는 매개체를 이용하여 종이와 그 기능성 약품을 부착시킨 것이라고 할 수 있다. 가령 우리가 합성지력증강제를 사용한다고 하면 섬유는 아무런 자체의 변화는 전혀 없으면서 이미 드결합력만 더한것이고, 산성사이징 처리를 하는 것은 황산반토의 존재하에 로진을 종이섬유내부에 부착시킨 것이며, 백색도와 불투명도를 높이기

위하여 무기충전제를 투입할 경우에는 보류향상제와 무기재료를 섬유와 섬유사이에 채운것이라고 말할 수 있다. 혹은 코팅처리를 한 경우는 종이의 표면에 막을 입힌 경우라고 볼 수 있어 결과적으로 종이를 구성하고 있는 섬유자체의 특성에는 변화가 일어난 것은 아니다.

이에 반하여 섬유개질은 섬유에 대하여 일종의 화학반응을 일으킨 것으로서 화학반응은 A+B→C+D라는 식이 성립하므로, 섬유개질기술은 A라는 원래의 섬유에 약품을 더하여 C라는 새로운 펄프를 만드는 기술이라고 할 수 있다. 따라서, 종래의 종이에서 볼 수 없는 새로운 기능을 부여할 수 있다.

표1. 섬유개질기술과 약품첨가기술의 차이

구 분	섬유개질	약품첨가기술
적용목적	기능추가	기능추가
약품사용여부	○	○
물리조건적 적용(온도 반응시간등)	◎	○
기술적용 후 섬유형태의 변화	◎	×

◎ 효과가 큼 ○ 보통 × 효과없음

섬유개질기능지는 1960년대 미국과 일본 및 유럽에서 새로운 종이제조기술의 개발이 이 기술을 통하여 가능할 것으로 예상되어 일대 붐을 일으킨 바 있다. 그러나 이 기술은 종이를 제조하는데 있어 몇가지 제약조건이 있음이 연구결과 밝혀지고 그 결과 현재 일부 특수한 제품제조의 경우에만 적용하고 있는 것으로 알려져 있다.

여기에서 몇가지 제약이란 예컨대 공정내의 수질이 일정수준 범위내에서만 가능하고, 반응시간을 유지하기 위해서는 체스트 내에서의 체류시간도 지켜져야 하고, 특정약품의 경우는 체스트의 조건도 일정수준을 유지해야만 반응이 가능하다는 점이다. 가령 아크릴로니트릴을 셀룰로오스의 측쇄에 반응시키기 위하여는 온도가 20℃ 이하로 유지되어야 하고, 반응시간이 30분이상이 되어야 하고 별도의 세척시간이 피리요하며, 폭발성을 피하기 위하여는 내열내압소재로 체스트를 만들어야 한다는 것이 전제조건이며, 따라서 어떤 특정한 기능을 부여하면서 얻어지는 이익과 앞에 열거한 조건을 구비하는데 들어가는 투자분과 비교하여 일정수준이상의 이익이 보장되지 않는다면 기술로서 개발의 의의가 없을 것이다. 오히려 최근에는 기능지 제조의 경우 새롭게 개발되고 있는 여러가지 신소재를 이용하는 것이 공정관리상 용이하고 가격면에서도 저렴한 경우가 대부분이다. 그럼에도 불구하고 섬유개질기술이 끊임없이 검토되고 있는 것은 외부의 약품투입방법만으로는 결코 얻어질 수 없는 기능이 있으며, 이 기술을 사용해야만 원하는 목표에 도달가능한 경우도 있기 때문이다.

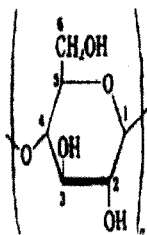
본고에서는 섬유개질기술의 원리를 설명하고, 다음 회에서는 구체적으로 고강도 골심지의 제조에 적용가능한 몇가지 섬유개질 기술을 현장에서의 시험결과와 함께 개하고자 한다. 현재 이 기술을 골심지를 제조하는데 사용하기에는 공정관리 및 현장적용상 무리가 따르는 기술이지만 실험실에서는 처리효과가 분명히 입증되어 있다.

2. 섬유개질의 원리

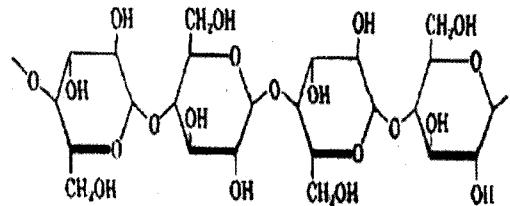
섬유개질지의 제조원지는 다음과 같다.

종이의 원료인 섬유는 대부분 목재 펄프에서 유래된 셀룰로오스로 구성되어 있다. 셀룰로오스는 미세구조를 보면 그림 1 (가)에 나타낸 것처럼 최소

단위인 글루코오스(glucose)가 일정한 형태로 다수개 연결되어 기본구조(나)를 만들고, 이 마이크로 피브릴이 여러개 모여 우리가 육안으로 관찰가능한 하나의 섬유가 만들어 진다. (그림 2) 따라서 종이섬유를 이루고 있는 셀룰로오스는 글루코오스가 출발단위라고 할 수 있다. 이 글루코오스는 그림에서 볼 수 있듯이 2번고리, 3번고리 및 6번 고리에 3개의 반응성 수산기 (-OH group)이 있어서 섬유를 건조시키면 단테르발스결합과 수소결합에 의하여 종이의 강도를 나타내게 된다. 만약 종이에 물이 침투하게 되면 이러한 결합이 파괴되면서 수분과 반응성수산기가 결합하게 되고 이 결과로 물에 젖으면서 강도의 저하가 일어나게 된다.

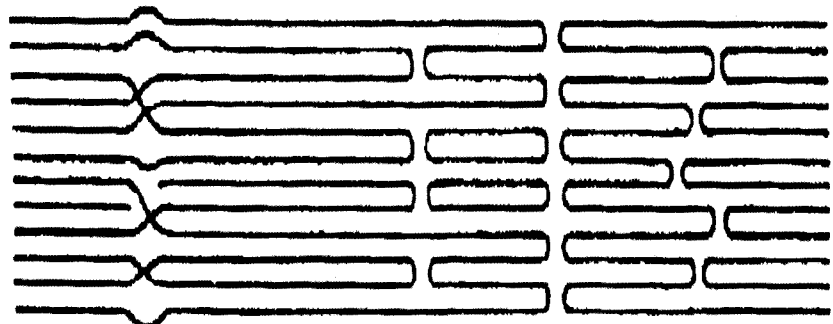


(가) 글루코오스



(나) 셀룰로스

(그림 1) 글루코오스와 셀룰로오스의 화학적 구조그림



(그림 2) 셀룰로오스가 연결되어 종이섬유를 이루고 있는 모식도

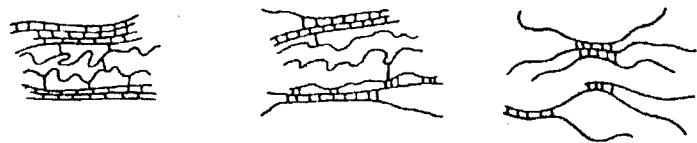
이렇게 동일합 물질로 만들어진 고분자를 우리는 호모폴리머(Homopolymer)라 한다. 셀룰로오스와 같이 똑같은 물질로 만들어진 물질은 그 크기의 차이에 의하여 물질의 특성이 달라진다. 이것을 화학적인 용어로는 중합도(重合度, D.P : Degree of Polymerization)로 나타내는데, 원래의 목재펄프의 중합도는 대략 7,000~10,000 정도 이지만 펄프화되는 과정에서 약간의 파괴가 일어나서 4,000 수준을 유지하고 있다. 중합도란 용어는 종이산업에서는 별 의미가 없고 오히려 섬유장이나 섬유장 분포가 실용상 더 중요하지만 섬유개질을 설명하는데 필요한 용어이기 때문에 간단히 설명하였다.

만약 중합도가 100이라고 하면 셀룰로오스를 이루는 기본구조인 글루코오스가 100개 연결되어 있다는 것을 의미하므로 앞서 설명한 반응성수산기는 하나의 고분자에서 단위 유니트당 각 3개씩 있으므로 반응성수산기의 총량은 $100 \times 3 = 300$ 개의 반응성수산기가 존재하게 된다. 이 반응성수산기들은 물과 반응이 일어날 뿐만 아니라 적절한 조건만 주어지면 다른 약품과도 반응이 일어나 새로운 물질을 만들 수도 있다. 이때 다른 물질은 얼마나 반응시키는데 따라 전혀 성질이 다른 물질이 만들어지기도 하는데 이 반응의 정도를 나타내는 용어로 우리는 치환도(置換度: D.S : Degree of Substitution)라는 용어를 사용한다. 치환도란 반응성수산기인 (-OH)기에서 (-O... 목적물질)로 바뀐것을 의미하는 용어인데, 가령 치환도가 3이라면 반응성수산기 전체가 목적물질로

바뀐것을 의미한다. 따라서 치환도가 1이라면 3개의 반응성수산기 중에서 1개만 바뀐 것을 뜻한다. 과학이 발달한 오늘날에는 필요에 따라서는 특정부위의 수산기를 선택적으로 바꿀 수도 있다.

그런데 치환도가 1, 2, 3처럼 나타나는 것이 아니고 예를들어 0.05라든가 혹은 2.5라면 어떻게 된 것일까? 이를 설명하기 위하여는 중합도라는 개념이 필요하다.

중합도가 100이라면 앞서 설명한 바와 같이 반응성 수산기는 300개가 존재하게 되고 이중에서 치환도 0.05라면 5개만 목적물질로 바뀌었으며, 치환도가 2.5라면 총 300개의 반응성수산기 중에서 250개가 목적물질로 바뀐것이다. 다음 그림 3은 치환도에 따라 섬유에 변화가 일어나는 것을 예를 들어 설명한 내용이다. 그림의 (가)는 원래의 목재펄프의 모식도이고, (나)는 치환도 0.2 정도의 반응이 주어졌을 때 섬유가 변하는 모양이며, (다)는 치환도 0.5 정도의 반응이 주어질 경우 섬유가 변하는 모양을 나타내었다. 그러므로 우리는 필요에 따라서는 셀룰로오스에서 출발한 물질을 여러 가지 반응을 거쳐 우리가 필요로 하는 물질의 합성도 가능하다.



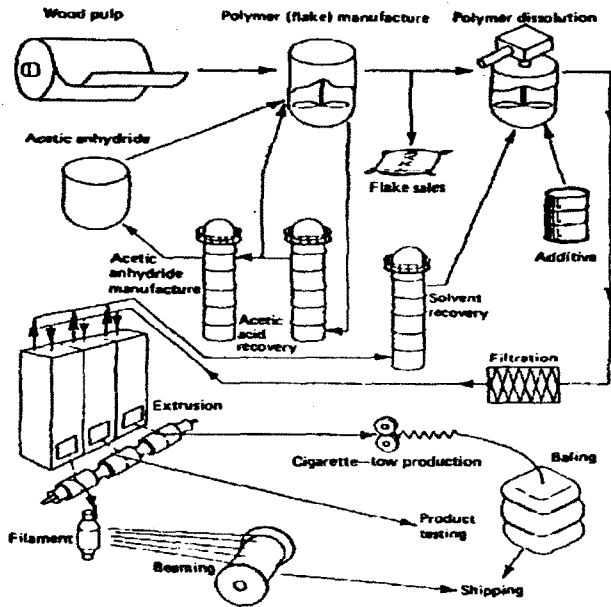
(가) 원래의 종이섬유 (나) 치환도 0.2처리후의 종이섬유 (다) 치환도 0.5 처리후의 종이섬유

(그림 3) 화학처리 후의 종이섬유의 구조 변화

우리 실생활에 많이 사용하는 물질로서 셀룰로오스를 초산과 반응시키면 초산 셀룰로오스가 만들어지는데 여러가지 다른 물질을 얻을 수 있다. 가령 치환도 2.7 이상의 초산 셀룰로오스는 사진필름과 투과성이 우수한 비닐형태의 막을 얻을 수 있다. 이보다 치환도를 낮추면 플라스틱을 사출할 수 있는데 이 플라스틱은 자동차의 핸들제조에 사용하는 엔지니어링플라스틱의 원료이다. 또 우리가 피우는 담배필터는 이보다도 치환도가 낮아 약 2.0~2.2 사이에서 tow라는 명칭의 제품이 만들어 지는데 (그림 4), 이 물질을 담배필터로 만들기도 하고 추가 처리를 거쳐 실로 뽑아서 아세테이트 섬유로 사용하기도 한다. 현재 이 제품은 국내에서도 생산하고 있다.

그림 4. 셀룰로오스아세테이트 중 담배필터와 섬유제조 공정

또 초산셀룰로오스 중에서 우리가 쉽게 접근하는 물질 중에는 투명테이프가 있다. 우리가 흔히 스카치테이프(Scotch Tape)라고 부르는 물질은 영어사전을 찾아보면 사전에서 나오지 않고 셀로판테이프(Cellophane Tape)라는 항을 찾아보면 나온다. 이것은 스카치테이프가 미국의 3M사의 상품명이기 때문이고, 셀룰로오로 만



[그림 4] 셀룰로스아스테이트 중 담배필터와 섬유제조과정

든 테이프가 정확한 용어이기 때문이다. 이것만 보아도 셀룰로오스를 변화시키면 여러가지 다양한 물질을 만들 수 있음을 알 수 있다. 그렇다면 반응이 일어난 정도인 치환도는 다양한 방법으로 측정이 가능하다.

첫째, 잘 조절된 조건 하에서는 중량 증가율로도 측정이 가능하다. 반응성 수산기의 (-OH)기에서 (H)이온을 떼어나오고 여기에 목적물질을 붙여서 (-O·목적물질)로 만든 것이기에 목적물질과 H이온과는 무게가 다르므로 중량증가율로 치환도가 측정이 가능하다. 또 적외선분광분석기란 기기로도 측정이 가능하지만 여기에서도 정확한 측정값을 얻기 위해서 시료의 전처리가 대단히 중요한 요인이다. 일반적으로 많이 사용하는 방법은 역적정법인데, 우선 초산으로 처리한 부분은 이미 반응이 일어나서 고정되어 있으므로 반응성이 여전히 살아 있는 미치환부분을 알카리로 변환시킨다. 이

알카리로 치환된 부분은 반응이 완전히 이루어진 것이 아니므로 다음에 농도를 알고 있는 산성물질을 투입하면 즉시 반응하여 중화 된다. 이때 소모된 산성물질의 양을 정량하여 치환도를 계산할 수 있다. 그러나 이 방법도 치환도가 낮으면 실험오차가 높아서 상당한 숙련도를 원한다.

지금까지 '종이섬유의 화학적 변화'라는 의미를 설명하였다.

섬유개질이란 이러한 원리를 토대로 종이섬유에 종래와는 다른 새로운 특성을 부여하는 기술로서 엄격히 말하자면 새로운 펄프를 만드는 기술이라고 앞에서 설명한 바 있다. 그러면 어느 정도의 치환도로 이러한 변화가 가능할까? 대략 치환도가 낮은 범위, 0.05란 중합도가 100인 셀룰로오스섬유의 반응성수기 300 중에서 오로지 5개 이하만 치환시킨 물질로서 육안으로 보면 이 종이섬유는 물속에서 헤리된 펄프상태 그대로이지만 초치한 후

종이의 물성을 분석해 보면 이 종이는 종래의 미처리 펄프에 비하여 치수안정성이 20% 이상 증가된 물성을 얻을 수 있다. 또 강도특성도 5%이상 증가한다는 것이 여러 연구에서 입증되어 있다. 만약 치환도가 0.05 이상이 되면 대부분의 섬유개질법에서는 이 정도의 변화가 주어지면 초지에 문제를 야기하게 된다. 가령 물빠짐속도가 느려져서 생산성이 떨어지던가, 강도가 현저히 떨어져서 종이가 되지 않는 경우가 그것이다.

그렇다면 왜 치환도가 낮으면 종이의 강도가 좋아지는데, 치환도가 높으면 종이의 강도가 떨어지는가 하는 의문이 생길 수 있다. 이것을 많은 학자들은 다음과 같은 이론으로 설명하고 있다. 치환도가 낮으면 앞의 그림 3에 나타낸 것 같은 셀룰로오스의 구조의 변화는 거의 일어나지 않는다. 이것은 육안적 관찰로도 알 수 있다. 그러면 서도 약품에 의한 공격때문에 셀룰로오스의 입체화학적 구조는 약간의 변화가 일어나는데 이때문에 저치환도에서 일시적으로 종이의 강도 향상효과가 일어난다고 설명하고 있다. 그러나 이효과도 치환도가 높아지면 그림 3과 과같은 셀룰로오스 자체의 붕괴를 가져오기 때문에 강도향상효과가 상실된다고 볼 수 있다.

따라서 종이섬유를 개질하는 기술을 응용하여 고강도 골심지를 제조하는 방법은 이러한 과정을 거쳐 원래의 펄프를 변화시켜 강도적으로 우수한 새로운 펄프를 변화시켜 만드는 기술이라고 할 수 있으며 구체적인 적용방법과 그간의 연구결과는 다음 회에서 소개하겠다.