

목재로부터 셀룰로오스 제조(용해펄프제조 방법)

임 기 표 · 문 성 필 · 이 명 구

1. 셀룰로오스 자원의 종류와 목재펄프 제조

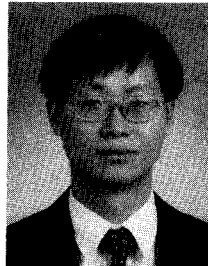
1.1 셀룰로오스 자원과 셀룰로오스 함량

Richmond(1991)¹에 따르면 자연계에는 셀룰로오스I의 고유한 X-선 회절패턴을 이용하여 다양한 생물체를 검사한 결과 셀룰로오스는 모든 고등식물뿐만 아니라 진균류, 박테리아, 무척추동물 및 원생동물 등 다양한 생물체를 구성하고 있다고 한다. 그러나 고순도의 셀룰로오스 제품을 대량 생산하는 펄프제조공업용 원료로 이용되는 자원은 표 1에 나타낸 바와 같이 년간 셀룰로오스 함성량이 많은 식물체, 특히 단위 체적당 함성량이 많은 목본 식물, 특히 밀도가 높아 단위 체적당 무게가 많은 목재류가 대부분을 차지한다.

특히 정제기술이 발전하지 않았던 과거에는 고순도의 셀룰로오스 섬유를 생산하는 목화열매의 종자섬유가 각종 의류생활과 인쇄문화를 지배하였으나 19세기 중엽 화학기술의 발전으로 목질계 biomass화학이 발전하면서 목재 중의 절반을 점유하는 셀룰로오스를 분리 정제하여 목화섬유 대신에 사용되는 셀룰로오스 유도체 제조산업에 이용하게 되었다. 인피섬유로 제조하던 제지공업도 목질

계 셀룰로오스 섬유로 대체되었다. 따라서 오늘날에는 대부분의 종이와 종이제품들이 목재펄프로 제조되고, 천연 섬유가 아닌 화학섬유 분야에는 목화섬유 대신에 목재에서 분리정제된 용해펄프가 이용된다.

최근에는 환경친화적인 고분자 재료의 필요성이 증가하면서 셀룰로오스를 각종 기능성 고분자 재료의 원료로 이용하고자, 인공배양으로 박테리아 셀룰로오스를 생산하거나 초고순도의 목재셀룰로오스를 제조하고 있다. 산업 분야에 사용되는 고분자 재료의 각종 기능을 환경 친화적인 셀룰로오스로 대체하는 연구도 활발하다.



문성필

1977 전북대학교 입학과(학사)
~1981
1982~ 일본 구주대학 대학원 농학연
1984 구과 임산학(석사)
1984~ 일본 구주대학 대학원 농학연
1987 구과 임산학(박사)
1994~ 전북대학교 농과대학
현재 임산공학과 부교수



임기표

1963~ 서울대학교 입학과(학사)
1967
1970~ 서울대학교 임산공학과(석사)
1972
1972~ 서울대학교 임산공학과(박사)
1979
1989~ 전남대학교 임산공학과교수
현재



이명구

1973 강원대학교 임산기공학과
~1981
1987~ 미국 Oregon State University(Ph.D.)
1992~ 미국 Oregon State University 펄프제지연구소
1993 강원대학교 산림과학대학
1995~ 강원대학교 산림과학대학
현재 제지공학과 조교수

Dissolving Pulp Manufacture : Pure Cellulose Making from the Lignocellulosic Materials

전남대학교 농과대학 임산공학과(Department of Forest Products & Technology, College of Agriculture, Chonnam National University)

강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Department of Paper Science & Engineering, College of Forest Science, Kangwon National University)

표 1. 식물체 구성 성분과 섬유장(Atchison, 1987)²

Type of Fibers			Average Fiber Length(mm)	Chemical Properties(% on dry basis)					
				C. & B. Cellulose	Holocellulose		Lignin	Ash	
					α -Cellulose	Pentosan	Phenolics	Total	Silica
Stalk Fibers	Straw	Rice	0.5-1.0	43-49	28-36	23-26	12-16	15-20	9-14
		Wheat	1.5	49-54	29-35	26-32	16-21	4.5-9	3-7
		Barley		47-48	31-34	24-29	14-15	5-7	3-6
	Cane	Sugar	1.0-1.5	49-62	32-44	27-32	19-24	1.5-5	0.7-3.5
		Bamboos	2.7-4	57-66	26-43	15-26	21-31	1.7-4.8	0.69
	Grasses	Esparto	1.5	50-54	33-38	27-32	17-19	6-8	
	Reeds	Phragmi		57.0	44-75	20.0	22.8	2.9	2.0
Bast Fibers	Seed Flax Tow			75.9-79.2	45.1-68.5	6.0-17.4	10.1-14.5	2.3-4.7	
	Seed Flax		30	47	34	25	23	5	
	Jute		2.5	57-58	-	18-21	21-26	0.5-1.8	
	Kenaf		2.6	47-57	31-39	22-22.7	14.5-18.7	1.7-5.0	
Leaf Fibers	Abaca(Manila)		6.0	78	60.8	17.3	8.8	1.1	
	Sisal(Agave)		3.0	55-73	43-56	21.3-24	7.6-9.2	0.6-1.1	
Seed Fiber	Cotton Linters		-		80-85			0.8-1.8	
	Cotton Fiber		25						
Wood Fibers	Cineferous		2.7-4.6	53-62	40-45	7-14	26-34	<1	
	Deciduous		0.7-1.6	54-61	38-49	19-26	23-30	<1	

오늘날 제지용 펄프와 셀룰로오스 반응용 용해펄프는 모두 식물체의 셀룰로오스를 주성분으로 한 섬유상의 고분자이며 대부분이 밀도가 높은 목재를 원료로 사용한다. 그러나 산림 자원이 부족한 중국, 중동 및 인도에서는 초본류인 농산폐기물이나 대나무를 원료로 사용한다. 설탕 제조후에 폐기되는 사탕수수대를 원료로 이용하는 브라질 등이 농산폐기물이나 초본류를 원료로 하는 펄프산업을 육성하고 있다. 산림자원이 많은 선진국과 후진국들은 목재를 원료로 하여 섬유상의 셀룰로오스를 분리하여 제지용 및 용해용 펄프를 생산하기 때문에 전세계 펄프 생산량의 90% 이상이 목재펄프이다.

목재로부터 섬유상의 셀룰로오스 펄프를 제조하는 목재펄프제조 산업의 경우에는 반응시약이 목재와 접촉하여도 리그닌과는 반응하나 셀룰로오스와는 반응하지 않는 선택적 시약의 개발이 필요하다. 현재의 펄프제조공정은 100여년 이상의 시행착오를 거친 경험이 축적된 공정들이다. 즉 오늘날의 펄프제조공업은 시험관 수준의 과학적 연구로부터 벤취 스케일의 기술적 연구를 거쳐 파이롯트 플랜트 수준의 엔지니어링 연구를 통하여 상업적인 경제성 평가가 확인된 공정들이다. 또한 환경을 고려한 폐액회수와 폐기물처리공정 및 제약공정들이 결합된 복합적 콤비나티기 때문에 자본집약적인 대규모 장치산업이고, 다량의 용수를 사용하는 에너지 집약 산업이다.

1.2 식물체의 세포벽 구성과 리그닌 구조

목재는 임목이 세포분열을 통하여 누적된 세포들에 의하여 성장한 것이다. 즉 그림 1과 같이 임목의 중심에 있는髓(pith)를 중심으로 수피와 목부사이에 존재하는 형성층에서 세포분열하여 3차원적으로 성장하고, 기후의

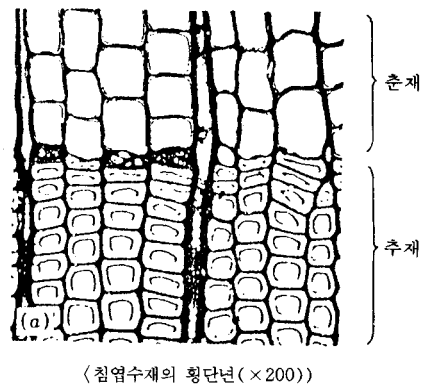
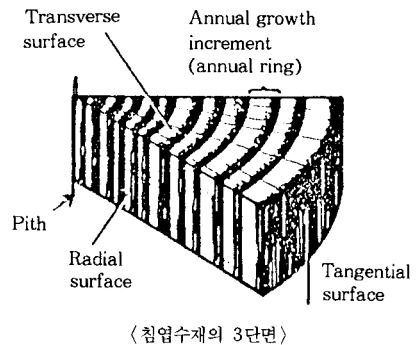


그림 1. 목재의 3단면과 횡단면상의 가도관 배치.

영향으로 연륜이 생성된다. 형성층에서 분열된 세포는 이전의 세포와 유사한 크기로 성장한 다음, 새로 분열된 세

포에게 세포분열의 생명력을 인계한 후 성숙하는 동안 세포 내용물질이 셀룰로오스 microfibril로 생중합되면서 매트릭스내 공간벽에 2차벽을 생성한다.

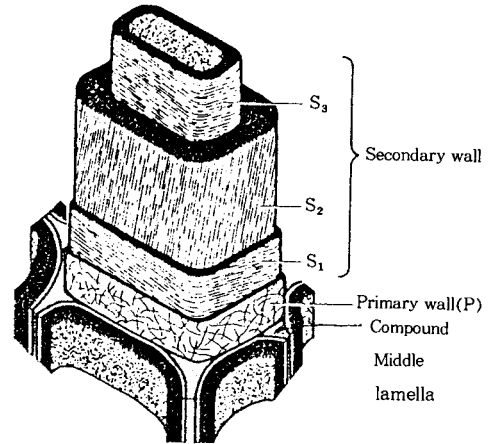
특히 목재 중의 리그닌(lignin)은 발생학적으로 방향족 아미노산에서 생중합된 것으로서 세포분열시 세포판(cell plate)을 형성하여 식물세포의 특징인 세포벽을 구성한다. 이때 분열된 세포가 성장할 때 세포 내용물질이 증가하면서 리그닌으로 구성된 세포벽도 함께 확대되나 성장이 완료되면 가득한 세포 내용물질이 생화학적으로 변하여 2차벽을 형성한다. 세포 내용물질이 주로 셀룰로오스 microfibril과 리그닌으로 변하여 2차벽을 형성하여 생리적으로 철근 콘크리트와 같은 구조를 만든다. 즉 섬유상의 셀룰로오스 microfibril이 시멘트와 같은 리그닌 매트릭스 중에 치밀하게 교대로 또는 교번배치하고, 일부는 화학적으로 서로 결합되어 목재의 강도를 증대시키는 역할을 한다. 식물 세포벽을 구성하는 셀룰로오스와 리그닌의 분포는 **그림 2**와 같다. Fujita와 Harada(1991)에³ 따르면 이러한 리그닌은 식물 세포의 특징인 세포벽을 구성하는 시원체이며, 방향족아미노산으로부터 생합성된다는 것이 밝혀졌다. 더욱이 목재세포는 형성층에서 섬유상으로 분열되면 세포벽이 세포간층(intercellular layer : I)과 일차벽(primary wall : P) 및 세포질(cytoplasm)로 구성되나 크기 성장을 마친 다음, 성숙하는 동안 세포질이 생리적으로 변하여 두꺼운 2차벽(secondary wall : S)을 생성한다.

한편 2차대전후 리그닌의 고분자 구조에 대한 유기화학적인 체계적인 연구가 Feudenberg에 의하여 추진되어 가수분해, 열분해, 치환반응, 산화반응, 환원반응 등을 통하여 분해산물을 분석한 결과 **그림 3**과 같이 phenylpropane 단위로 구성되고, 침엽수와 활엽수에 따라 다른 것이 밝혀졌으며, 초본류의 경우도 다르다는 것이 밝혀졌다.

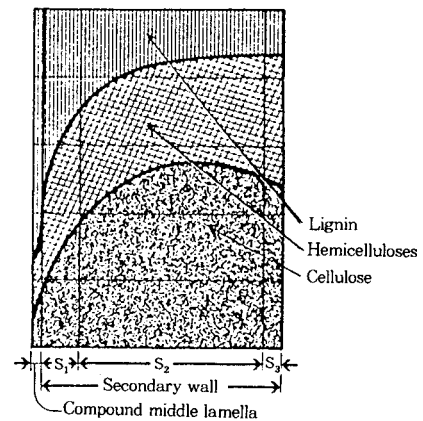
Phenylpropane 단위로 구성된 리그닌의 고분자적 구조는 가수분해 반응, 산화반응, 환원반응, 치환반응, 제거 반응 등을 통하여 지금까지의 연구결과 식물체를 구성하는 모든 리그닌은 페닐프로판(phenylpropane : C₆-C₃) 단위로 구성되고, 이들이 서로 β-O-4의 arylglycol-β-aryl ether결합, α-O-4의 noncyclic bezyl aryl ether결합, β-5의 phenyl coumaran 결합, 5-5의 biphenyl결합, 4-O-5-의 diaryl ether결합, β-1의 1,2-diaryl propane결합, β-β의 side chain결합 등을 가진 복잡한 고분자로서 β-O-4의 arylglycol-β-aryl ether결합이 침엽수재 리그닌의 경우 50%에 달하고, 활엽수재 리그닌의 경우 60%에 달한다는 것이 밝혀졌다.

1.3 수종별 세포구성과 리그닌 분포의 차이

식물체 중 밀도가 높아 산업용재로 사용되는 목재의 경우 침엽수재와 활엽수재의 세포의 종류와 세포의 분열과

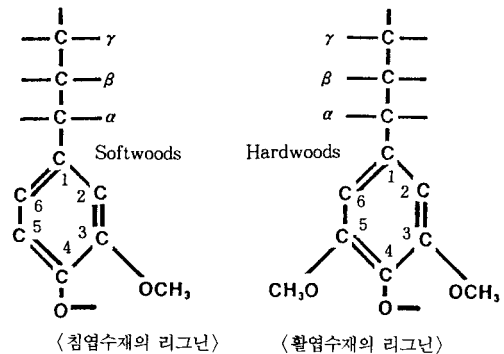


(마이크로피브릴 배열모형)



(구성성분의 분포)

그림 2. 침엽수재 세포벽중 마이크로피브릴 적층 모형과 성분 분포.



(침엽수재의 리그닌) (활엽수재의 리그닌)

그림 3. 목재중 리그닌 고분자의 단위체 구조.

성숙으로 적층된 세포벽내 리그닌 함량은 구성하는 단위체의 구조가 수종에 따라 다르고, 활엽수재는 세포기능과 식물체의 진화도에 따라서도 리그닌의 구성 단위체가 다르다(표 2).³

표 2. 목재구성 세포벽의 종류와 리그닌 함량분포(Sjoestrom, 1993)⁴

대표 수종	세포 부위	세포벽 부위	Lignin Type	Tissue Lignin Lignin		
				Volume (% of Concent)	(%) Total (%)	
Spruce (Soft-wood)	Tracheid	Early 2nd wall	Guaiacyl	87	72	23
		Wood Middle lamella	Guaiacyl	9	16	50
	Cell corner	Guaiacyl	4	12	85	
		Late 2nd wall	Guaiacyl	94	82	22
		Wood Middle lamella	Guaiacyl	4	10	60
Birch (Hard-wood)	Vessel	2nd wall	Guaiacyl	8	9	27
		Middle lamella	Guaiacyl	1	2	42
	Fiber	2nd wall	Guaiacyl	73	60	19
		Middle lamella	Guaiacyl-syringyl	5	9	40
		Cell corner	Guaiacyl-syringyl	2	9	85
Ray cell	End wall	Syringyl	10	11	27	

2. 목재펄프제조와 용해펄프제조 공정

2.1 화학펄프제조와 목재의 탈리그닌화 반응

목재로부터 섬유상의 셀룰로오스를 분리하는 공정은 우선 목재 중에서 세포사이를 강력하게 화학결합시키고

있는 페놀성의 리그닌을 제거하거나 물리화학적으로 리그닌을 연화시켜 기계적으로 강제로 분리하는 화학-기계 펄프를 제조한다. 페놀성 고분자인 리그닌은 고분자 탄수화물인 셀룰로오스와는 달리 착색의 원인이 되고, 구조적으로 망상 고분자이기 때문에 불순물로 취급하여 분리하여야 깨끗한 백색의 섬유상 펄프를 얻을 수 있다. 식물체, 특히 목재 중에서 리그닌만을 선택적으로 반응 용해시켜 고체상의 셀룰로오스와 액체상의 리그닌성분으로 분리하는 반응을 탈리그닌 반응 (delignification) 이라 한다.

특히 고급펄프에 속하는 화학펄프는 목재를 구성하는 리그닌을 화학적으로 제거하는 탈리그닌화 반응을 이용하여 제조하며, 주로 산성의 아황산법 (sulfite process) 과 알칼리성의 크라프트법 (kraft process) 이 이용되는데 액성에 따라 탈리그닌화 속도가 다르다. 따라서 고순도의 셀룰로오스 펄프를 경제적으로 제조하는 조건은 펄프의 용도에 따라 달라진다. 일반적으로 화학펄프제조에 사용되는 공정은 강산성의 아황산법과 강알칼리성의 크라프트법이 이용되는데 일차적으로 세포벽 중의 리그닌을 선택적으로 제거하는 방법이다 (표 3, 표 4).

목재의 탈리그닌화 반응은 크라프트법의 경우 알칼리

표 3. 산업적인 펄프제조 공정과 특성

구분 특성	구분	명칭			품질 및 용도	
		한글이름	영어이름	약어		
1. 원료에 의한 분류	침엽수재	침엽수펄프	Nadelholz pulp	NP	장섬유펄프	
	활엽수재	활엽수펄프	Laubholz pulp	LP	단섬유펄프	
	침엽수재 + 활엽수재	침·활엽수펄프	Nadel & laubholz pulp	NLP	장·단섬유혼합	
	각종 짚	짚펄프	Straw pulp	St. P	단섬유펄프	
2. 제조방법에 의한 분류	순기계처리	쇄목기법	원목 쇄목펄프	Groundwood pulp	GP(GW) 수율: 92-98%	
	리파이나법	칠	리파이나펄프	Refiner mechanical pulp	RMP	
		열기계펄프	Thermomechanical pulp	TMP		
	순화학처리	아황산염법	칠	아황산펄프	Sulfite pulp	SP 수율: 40-65%
		크라프트법	칠	크라프트펄프	Kraft pulp	KP 수율: 65-85%
	화학처리-기계처리	화학-기계처리	칠	중성아황산 반화학 펄프	Neutral sulfite Semicheical pulp	NSSCP 수율: 85-95%
화학처리-기계처리	화학-기계처리	칠	화학열기계펄프	Chemi-thermomechanical pulp	CTMP	
	원목	화학쇄목펄프	Chmi groundwood pulp	CGP		
3. 펄프의 표백여부	제조된 펄프의 표백처리 후	표백펄프	Bleached pulp	BP	인쇄용	
	제조된 그대로의 펄프	미표백펄프	Unbleached pulp	BP	포장용/저급지	
4. 용도에 의한 분류	제지용 펄프	제지펄프	Paper pulp	PP	종이제품제조용	
	화학반응용 펄프	용해펄프	Dissolving pulp	DP	유도체제조용	

표 4. 목재 화학펄프제조 조건

구분	산성아황산법	중성아황산법	중성아황산법	알칼리성 아황산법	소다법	크라프트법
PH범위	1~2	3~5	6~9	9~13	>14	>13
사용염기의 종류	Ca; Mg; NH ₄ ; Na	Mg; NH ₄ ; Na	NH ₄ ; Na	Na	Na	Na
활성시약	H ⁺ ; HSO ₃ ⁻	H ⁺ ; HSO ₃ ⁻	HSO ₃ ⁻ ; SO ₃ ⁻²	OH ⁻ ; SO ₃ ⁻²	OH ⁺	OH ⁺ ; HS ⁻
중해온도 (°C)	125~145	150~170	160~180	160~180	170	170
중해온도유지시간(hr)	3~7	1~3	0.25~3	3~5	3~7	1.5
펄프수율 (%)	45~55	50~65	75~90	45~60	40~60	40~50
펄프의 용도	고백색도, 제지용 고급펄프; 용해펄프	고백색도, 제지용 고급펄프	반화학펄프, 판지용펄프	제지용펄프	활엽수용; 중백색도 제지용펄프	저백색도; 고강도 펄프

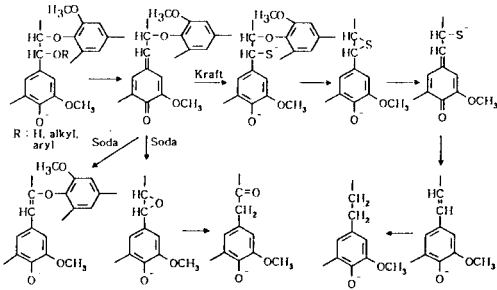


그림 4. 알칼리 중해에 있어서 페놀성 β -aryl ether구조의 거동.

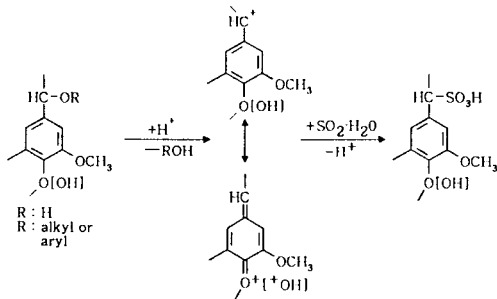


그림 5. 산성 아황산중해에 있어서 설포화 기구.

중해액 중에 존재하는 친핵성 반응기인 ^-OH , ^-SH , S^{2-} 등이 페닐 프로판 단위로 구성된 리그닌 고분자를 공격하여 새로운 페놀성 수산기를 생성시키면서 생성된 quinone methide가 친핵시약과 반응하여 황화반응을 일으키고, 저분자화되면서 알칼리에 용해된다(그림 4). 산성 아황산법은 H^+ 가 phenolic ether bond를 가수분해하여 생성된 carbonium이온에 중이황산이온(HSO_3^-)이 결합하여 liginosulfonate로 변하여 수용성이 된다(그림 5).

그러나 여러가지 고분자 물질로 구성된 목재 중에서 리그닌 고분자에게만 선택적으로 반응하는 중해시약을 사용하여 반응시켜도 반응액은 강한 알칼리거나 산성이다. 경제적인 탈리그닌 속도를 얻기 위하여 150~170 °C의 고온이 적용되기 때문에 셀룰로오스일부를 분해시킴으로써 섬유상의 셀룰로오스만을 순수하게 분리할 수 없다. 따라서 제지용 펄프의 경우는 펄프수율과 인쇄적성을 고려하여 잔유하는 리그닌을 보다 선택적으로 제거하는 방법으로 5단계이상의 산화반응과 알칼리추출을 통하여 고백색도까지 표백한다. 이에 반하여 셀룰로오스 유도체 제조용 용해펄프의 경우는 제지용 화학펄프와 같이 잔유하는 리그닌을 제거하는 공정외에도 셀룰로오스의 균일한 화학반응과 제품의 품질을 얻기 위하여 가공반응과 제품 품질에 나쁜 영향을 미치는 잔유 hemicellulose와 회분 및 각종 추출물도 제거하여야 한다. 따라서 화학펄프제조 공정은 목재 구성성분 중 주로 리그닌을 제거하는 펄프화 단계와 펄프 중에 잔유하는 불순물을 선택적으로 제거하

표 5. 용해펄프 소비량과 최종 용도

Cellulose Derivatives	End-use Applications	Amount in World (MMTbs) (1980)	
Viscose	tire cord	650	
Rayon	high wet modul. staple	300	
	regular staple	4,600	
	cell ophane	900	
	continuous filament	1,000	
	miscellaneous	sponges, sausages casing, etc.	?
Cellulose acetate	filament	650	
Esters	tow	770	
	plastics	film, sheet, extruded articles	350
mixed	plastics	sheet, extruded articles	200
	nitrates	lacquers	400
film	explosives	?	
	Cellulose carboxymethylcellulose	detergents, cosmetics, food,	300
Ethers (CMC)	hydroxyethylcellulose (HEC)	textile & paper sizes	?
	oil well drilling muds	?	
methyl cellulose(MC)	food, paints, pharmaceuticals	?	
ethylcellulose(EC)	coatings, inks	?	
hydroxypropylcellulose (HPC)	foods, pharmaceuticals	?	
carboxymethyl-hydroxyethyl-cellulose(CMHEC)	liquid detergents	?	

는 펄프표백과 정제단계로 구성되며 최종 펄프제품의 용도와 요구되는 품질에 따라 상당히 다르다.

2.2 용해펄프의 품질과 이용현황

Hinck 등에⁵ 따르면 현재 이용되고 있는 용해펄프는 표 5와 같다. 즉 1980년대초 연간 460~500만톤 정도의 용해펄프 시장에서 140만톤을 북미에서 생산했다. 그러나 1994년 전세계 펄프생산량은 2억톤에 이르고, 종이 생산량은 3억톤에 달한다.

목재로부터 제조된 고순도 셀룰로오스를 화학반응을 통하여 합성 고분자와 같이 용해시켜 각종 형태의 셀룰로오스 고분자 제품제조에 사용되는 용해펄프는 α -셀룰로오스 함량이 90~98% 정도로 높아야 하며, 이런 용도의 화학펄프를 용해펄프(dissolving pulp) 또는 화학 셀룰로오스(chemical cellulose)라 한다.

특히 셀룰로오스를 용해시켜 고부가가치의 의류용 섬유를 생산하는 경우 전형적인 인건사용 방식기가 직경 30~50 μm 의 구멍을 가지고 있기 때문에 불용성의 입자가 거의 없이 균일상의 용액을 형성하여야 한다. 그렇지 않으면 방식기 구멍을 차단하여 섬유제조에 막대한 지장을 야기하여 경제적으로 커다란 손실을 주기 때문이다. 즉 양호한 비스코오스 용액에는 불용성 입자가 무게로 0.04%(400 ppm)에 불과하나 불량한 비스코오스 경우는 0.1%(1000 ppm)에 달하기도 한다. 또한 0.2%에 불과한 hemicellulose 등의 불순물질이라도 acetate 용액의

표 6. 목재셀룰로오스 및 펄프의 화학적 조성

Chemical Composition		Polymeric Components			Extractives	
		Carbohydrates		Phenolics	Alc-benz.	Ash
		α -cellulose	Hemicellulose	Lignin	Resin & Fats	Minerals
Wood	softwoods(spruce)	40.4%	31.1%	28.0%	5.6%	0.5%
	hardwoods(beech)	43.3%	31.8%	24.4%	2.4%	0.5%
Paper pulp	spruce USP	78.1%	12.8%	8.3%		0.8%
Dissolving pulp	beech BSP	97.3%	4.4%	0.0%	0.0%	0.0%

경우는 여과성을 40%까지 감소시킨다. 따라서 용해펄프는 펄프 중의 헤미셀룰로오스 함량, 추출물 함량, 무기성분이 극히 낮고, α -셀룰로오스 함량이 높아야 할뿐만 아니라 α -셀룰로오스의 중합도 분포도 균일하여야 하고, 백색도도 높아야 한다.

2.3 제지용 화학펄프제조와 용해용 화학펄프제조의 차이

셀룰로오스 유도체 제조에 사용하는 용해펄프는 제지용펄프와는 달리 목재 중에 40~43% 정도 점유하고 있는 α -셀룰로오스 함량을 탈리그닌화와 표백정제 공정을 통하여 α -셀룰로오스 함량이 78% 정도에 이르게 되나, 정제과정을 통하여 α -셀룰로오스 함량이 90% 이상이 되도록 하여야 한다. 특히 용해펄프는 셀룰로오스 유도체 제조반응과 제품의 품질에 나쁜 영향을 미치는 알코올-벤젠추출물과 무기성분의 회분도 불순물로 취급되어 제거하여야 한다(표 6). 따라서 이들 성분은 목재 세포벽과 lumen 중에 생리적으로 치밀하게 조직화된 성분이기 때문에 이들 불순물 성분만 선택적으로 분리 제거하기는 어렵다. 따라서 셀룰로오스 유도체 제조공정과 제품의 품질에 허용되는 성분과 함량을 선정하는 것이 일반적이다.

특히 용해펄프의 품질은 목적 제품의 품질에 따라 요구되는 용해펄프의 품질이 다르기 때문에 정밀한 화학적 조성분을 분석하는 대신 실험실적으로 용도별 셀룰로오스 유도체 제조공정을 시뮬레이션하여 용해도와 제조후 품질을 분석한다.

일반적으로 용해펄프는 표 7에 나타난 바와 같이 제지용 펄프제조공정을 변형하여 실시한다, 즉 아황산법으로 제조되는 용해펄프는 제지용 산성아황산 펄프제조 조건을 가혹한 조건으로 증해하여 가능한 한 많은 량의 헤미셀룰로오스가 가수분해되도록 증해한 다음, 표백과 정제를 거치며, 전기수분해-크라프트법으로 제조되는 용해펄프는 아황산법과 같이 가혹하게 실시하면 헤미셀룰로오스만이 분해되는 것이 아니라 셀룰로오스도 분해되어 셀룰로오스의 순도 증가없이 수율이 감소하므로 산성의 전기수분해처리로 헤미셀룰로오스를 분해시킨 다음 일반적 제지용 증해법으로 펄프화하고, 표백과 정제과정에서 보다 정제하는 방법을 택하고 있다.

특히 산성 아황산법은 제지용 아황산법과 같이 북구라 파나 러시아 및 북미에서만 자생하는 가문비나무나 전나무로 제조하여야 하므로 원료 제한 때문에 널리 생산되지

표 7. 펄프의 용도에 따른 목재펄프 제조 및 표백공정 순서

Major Process	Pulping Sequence		Bleaching Sequence ^a	Pulp	End-Use
	Prehydrolysis	Cooking			
Sulfite Process	none	neutral sulfite (Na ₂ SO ₃ +Na ₂ CO ₃)	none	NSSCP	paperboard
	none	bisulfite(NaHSO ₃)	CEH	BSP	printion paper
	none	acid sulfite (NaHSO ₃ +H ₂ SO ₃)	CEH	BSP	printing paper
	none	acid sulfite (NaHSO ₃ +H ₂ SO ₃)	CEHED	DSP	dissolving pulp
Kraft Process	none	kraft(NaOH+Na ₂ S)	none	UKP	packaging paper
	none	kraft(NaOH+Na ₂ S)	CEDED	BKP	printing paper
	0.5%H ₂ SO ₄	kraft(NaOH+Na ₂ S)	CEDEDEH	DKP	dissolving pulp

^a C : chlorination, E : alkali extraction, H : hypochlorite bleaching, D : chlorine dioxide bleaching.

표 8. 아세틸 셀룰로오스 용액에 영향을 미치는 아황산증해액중 결합 SO₂의 영향

Total SO ₂ (%)	Cooking Condition				Acetylation Test			
	Combined SO ₂ (%)	Max. Temp. (°C)	Pressure (psig)	Time (hr)	Turbidity	Color	90° Scatter	Viscos.
5.5	1.15	147	85	8 : 15	12.4	24.1	118	84
7.0	0.65	130	95	10 : 15	8.0	15.1	60.6	100
15.0	0.4	127	150	5 : 50	6.0	12.8	31	100

않으나 전기수분해-크라프트법은 수증제한이 없어 어느 수종이라도 제조가능하다. 그러나 전기수분해-크라프트법은 아황산법보다 펄프제조 및 표백반응의 선택성이 없어 초고순도의 용해펄프제조에는 아황산법보다 비경제적이다.

2.3.1 산성 아황산법에 의한 용해펄프제조

전술한 바와 같이 아황산법에 의한 용해펄프제조는 용해펄프의 품질에 나쁜 영향을 미치는 헤미셀룰로오스를 최대한 가수분해할 수 있는 산성 아황산법에 의하여 증해되며, 증해조건에 따른 제조된 펄프의 특성은 표 8과 같다. 즉(총 아황산농도=유리 아황산농도+결합 아황산농도)이므로 결합 아황산농도가 증가하면 자동적으로 증해액의 pH가 높아진다. 따라서 셀룰로오스의 중합도를 간접적으로 나타내는 점도가 결합 아황산농도가 낮아질수록 높은 것은 delignification과 헤미셀룰로오스의 가수분해가 보다 선택적으로 일어나고, 셀룰로오스에 대한 분해작용이 적었다는 것을 보여준다. 따라서 고장력의 타이어

고오드나 고탄성 섬유제조에 사용될 용해펄프는 강산성의 낮은 pH에서 증해한 이황산펄프가 적합하나 셀로판과 같이 저중합도로 만들어 사용하는 용해펄프는 증해시 조절한 것보다 높은 pH에서 증해하여도 무방하다는 것을 의미한다.

일반적으로 응용되고 있는 산성 이황산법의 경우 펄프의 용도에 따라 증해조건을 조절한다. 즉 제지용펄프의 경우는 종이의 강도향상을 위하여 헤미셀룰로오스가 잔유하여야하나 용해펄프의 경우는 화학반응이나 제품의 품질에 나쁜 영향을 주므로 제거하여야 하기 때문에 펄프 중의 헤미셀룰로오스 함량이 낮아야 하며 표백이나 정제에서 비용이 적게 들어 경제적이다.

2.3.2 전가수분해-크라프트법에 의한 용해펄프제조

크라프트 증해에 의하여 용해펄프 제조는 이황산법과 같이 제지용 증해조건으로 용해펄프를 제조하고자 하였으나 증해과정의 알칼리처리에 의하여 안정화된 헤미셀룰로오스가 표백과정에서 쉽게 제거되지 않으므로 용해펄프수준의 α -셀룰로오스 순도를 얻기 어렵다. 따라서 전가수분해-크라프트법이 1950년 이후에야 도입되었다.

전가수분해-크라프트법에서 전가수분해 조건으로 황산이나 이황산을 가하여 가수분해할 수도 있으나 물만을 가하여 고온으로 가열하여 목재로부터 생성되는 초산을 이용하여 헤미셀룰로오스를 가수분해시킬 수 있다. 따라서 용해펄프의 용도에 따른 품질수준에 따라 사용하는 조건이 다르다. 일반적으로 0.5% H_2SO_4 수용액을 사용하여 150~180 °C에서 0.5~2 hrs 동안 처리하여 폐액을 분리한 다음 제지용 증해조건과 같이 침엽수재의 경우 황화도 25%의 조성으로 목재에 대하여 $NaOH+Na_2S$ 를 20% Na_2O 를 가하고, 활엽수재의 경우는 황화도 25%의 조성에서 $NaOH+Na_2S$ 를 16% Na_2O 를 가하여 170 °C에서 90분간 증해한다.

2.4 용해펄프의 표백과 정제

용해펄프의 표백은 용도에 따라 필요한 용해펄프의 순도를 얻기 위하여 제조된 미표백펄프를 표 9의 순서에 따라 표백과 정제를 실시한다. 따라서 용해펄프의 표백조건은 제지용펄프 표백조건에 정제를 겸한 가압식 고온 알칼리추출과 냉소다추출을 추가한 것을 제외하면 제지용펄프의 표백조건과 유사하다.

일반적으로 산성 이황산법이나 전가수분해-크라프트법으로 제조된 미표백 용해펄프를 표백함과 동시에 정제하는 공정에서 용해펄프에만 적용되는 정제공정을 간단히 소개하면 다음과 같다.

2.4.1 용해펄프의 표백공정

펄프표백에는 일반적으로 산화제를 사용하고, 첫단계에만 잔유 리그닌을 제거하기 위하여 원소염소를 사용한다. 염소화 단계는 리그닌을 염소로 치환반응시켜 다음의 알칼리 용해를 촉진시키고, 산화분해시켜 용출을 도와 주

표 9. 용해펄프의 표백순서(Hick et al., 1985)⁵

End Use	Acid Sulfit	Prehydrolysis-kraft
Plastics filler	CEDED;CEDOD	CE*H;CE*CH
Cellophane	CE*H;CE*CH	CEHDED
Nitration	CE*CH;CE*CHD	CEHDED
Textile Rayon	CE*CHD;CE*HD;CE*CH	CEHDED;CEHDED
Regualr Acetate	CE*CHD;CE*DED;E*CEHD	XDEDH;CEHXDED;CHEDXD;CHDXD;XCEHDED
Plastics Acetate	E*CEHXD	-
Tire Cord	-	CEHXD;CEHDX;XDEDH;CHEDX;XCEHDED

* E° : pressure hot caustic extraction(HCE) ; E : mild HCE(less than atmospheric HCE) ; P : peroxide ; X : cold caustic extraction.

며, 불포화성 지방산, 수지산, 불검화물과 반응하여 소수성화한다. 따라서 염소화에 이어서 열알칼리추출을 실시하는데 이는 지방산, 왁스, 기타 에스테르성분도 알칼리 가수분해(saponification)시켜 지방이 비누형태로 유리시켜 불검화물을 용해하고, 분해된 리그닌 파편을 용해시킨다. 알칼리 추출단계에서 가장 효과적인 계면활성제는 polyehylene glycol 가지를 가진 nonyl phenol이라고 한다.

그러나 펄프의 백색도는 제지용펄프의 표백과 같이 차아염소산 표백, 이산화염소 표백 또는 과산화수소 표백을 연결하여 펄프의 백색도를 향상시킨다. 따라서 용해펄프의 표백은 제지용펄프 표백과 동일한 조건에서 표백한다.

2.4.2 가압 열알칼리 추출단계(Pressurized Hot Extraction)

특히 용해펄프의 표백에서는 제지용펄프와는 달리 펄프 내의 헤미셀룰로오스나 염소화된 분해산물을 동시에 제거하기 위하여 염소화 단계 다음에 가압 열알칼리 추출을 실시한다. 이는 주로 이황산법으로 제조된 용해용펄프를 표백에 이용되는 데 제지용펄프 표백과는 달리 NaOH의 투입량을 높혀 0.3~3% NaOH(4~12% NaOH/pulp) 농도의 가성소다 용액에 펄프를 가하여 12~18% pulp를 만든 다음 95~145 °C의 고온으로 가압상태에서 1~2 hr 처리한다. 그러나 고 α -셀룰로오스는 120 °C에서 3 hr 정도 실시하며, 그 이상이 되면 셀룰로오스의 분해를 초래한다.

열알칼리 추출단계에서는 크라프트증해 중에도 일어나지만 셀룰로오스의 peeling-off 반응에 의하여 셀룰로오스의 중합도가 서서히 감소한다.

2.4.3 냉알칼리 추출단계(Cold Extraction)

전가수분해-크라프트법으로 제조된 용해펄프는 증해동안에 이미 고온 염기성에 의하여 처리되었으므로 열알칼리 추출에는 효과가 없다. 따라서 전가수분해-크라프트법으로 제조된 용해펄프는 일반적으로 냉알칼리 처리로 정제한다.

일반적으로 냉알칼리 처리는 18% NaOH 이하의 농도를 사용하여 40 °C 이하에서 실시한다. 저온에서는 주로 물리적인 팽윤작용이 대부분이며, 온도가 낮을수록 팽윤도가 크나 너무 과도한 팽윤은 다음의 가성소다 제거조작과 여과세척기에서의 취급이 곤란하다. 반대로 온도를 높이면 팽윤도가 낮아져 취급이 용이하나 35 °C 이상이 되면 α -셀룰로오스 함량이 감소하며, 50 °C가 되면 α -셀룰로오스함량이 최소가 되면서 오히려 수율이 증가한다. 따라서 공업적으로는 35 °C 정도를 사용한다.

전가수분해-크라프트법으로 제조된 용해펄프의 냉알칼리 처리는 용해펄프의 용도에 따라 NaOH 사용량이 달라진다. 즉 전가수분해-크라프트법으로 제조된 펄프가 이미 고 α -셀룰로오스 펄프이면 용해펄프의 반응성을 개선하는데 7% NaOH 용액이면 충분하다. 만일 제조된 펄프의 순도를 상당히 높여야 한다면 12~14% NaOH 용액을 사용하면 α -셀룰로오스 함량이 98% 이상에 이를 것이다. 특히 제지용펄프제조와 같이 1단증해로 제조된 크라프트펄프를 냉알칼리 추출하여도 유사한 결과가 되나 용해펄프로 이용할 만한 수준의 순도에 이르지 않는다.

용해용 이황산펄프의 경우도 실온에서 4~7% NaOH 용액으로 처리하여도 상당히 순도가 증가하며 그 이상의 농도에서 10~12% NaOH까지 증가하여 98.5%의 α -셀룰로오스 함량의 용해펄프를 얻을 수 있지만 그의 순도 증가는 미미하다. 이러한 현상은 전가수분해-크라프트법으로 제조된 용해펄프의 경우도 마찬가지이며, 다양한 조건을 사용하여도 α -셀룰로오스가 100%인 용해펄프는 아직 얻을 수 없다.

한편, 고순도의 용해펄프를 제조하려면 냉알칼리 처리를 반복하는 것이 한 번처리보다 효과적이며, 열알칼리 처리로 95.5% α -셀룰로오스가 된 용해펄프를 냉알칼리 처리하는 열알칼리-냉알칼리 처리법이 더 효과적이다. 즉 초고순도 용해펄프를 얻기 위한 최적 열알칼리-냉알칼리 처리법은 열처리 후 10~15 °C에서 11~12% NaOH용액으로 처리하는 것이며, 18 °C에서 130 g/L NaOH의 냉알칼리 처리하면 99.5%의 α -셀룰로오스가 얻어진다. 처리시간은 고농도의 가성소다에서는 팽윤이 접촉과 거의 동시에 일어나므로 단시간처리하나 섬유내층에 존재하는 불순물의 용해와 확산을 위하여 공장에 따라 처리시간이 10~30분에서 3시간까지 다르다. 특히 냉알칼리 처리에서는 공기중의 산소에 의한 산화분해가 심하므로 주의해야 한다.

냉알칼리 처리후에는 스크류나 디스크프레스를 이용하여 45% 펄프농도까지 압착한 다음 세척한다.

2.5 용해펄프제조 공정과 불순물의 제거

시판되고 있는 용도별 용해펄프의 품질규격은 ether 추출물을 구성하는 수지와 지방산성분, 헤미셀룰로오스

함량을 구성하는 mannan과 xylan, 무기성분을 구성하는 회분함량과 각종 무기이온 등을 기준으로 용해펄프 중에 허용되는 최대한의 함량이다. 따라서 이들 규정치에 영향을 미치는 목재를 원료로 하여 용해펄프를 제조할 때는 펄프제조 및 표백공정 중에서 가장 경제적인 방법으로 제거해야 한다. 따라서 펄프제조 공정에서 이들 불순물을 제거하는 유리한 방법을 설명하면 다음과 같다.

2.5.1 에테르 추출성분

주로 수지, 지방 및 왁스 등으로 구성된 성분군으로서 원료로 사용되는 목재를 아적인 상태로 방치하면 광산화와 미생물의 작용으로 상당량이 감소한다. 따라서 스칸디나비아에서는 3~4개월 저목하나 북미에서는 적어도 10~14일 방치한다. 또한 이어서 처리되는 증해동안에는 잔유한 이들 성분이 가수분해되어 용해된다.

그러나 이들 성분의 50~70%가 유세포에 함유되어 있으므로 펄프제조후 세척과정에서 펄프를 펄프농도 1~2% 이하로 만들어 경사형 스크린을 통과시키면서 세척하면 미입자의 유세포들이 섬유와 분리되므로 경사형 스크린 세척법이 경제적이다.

또한 잔류 성분은 표백중의 염소화 단계에서 이들 성분이 가지고 있는 불포화 2중결합이 염소화되어 보다 소수성으로 전환되므로 이어지는 알칼리추출에서 수지성분이 제거된다. 특히 이황산법으로 제조된 용해펄프는 알칼리추출단계에서 많이 제거된다.

2.5.2 헤미셀룰로오스 제거방법

목재 중의 헤미셀룰로오스를 제거하는 방법은 펄프제조 및 표백방법에 따라 다르다. 즉 이황산법의 경우 강산성하에서 고온으로 증해하여 결합강도가 낮은 헤미셀룰로오스를 산가수분해 및 열분해시켜 제거하며, 표백 중에는 염소화후 0.3~3% NaOH용액(4~12% NaOH/pulp)을 첨가하여 95~145 °C의 고온으로 가압추출하여 제거하는데 반하여 크라프트법은 산성용액으로 헤미셀룰로오스를 미리 가수분해시켜 상당량을 제거 또는 분해시킨 다음, 크라프트증해로 리그닌을 탈리그닌하여 제거하며, 펄프 중에 잔유하는 분해된 헤미셀룰로오스는 표백 전이나 후에 9~10% NaOH용액에 펄프를 분산시켜 50 °C 이하의 25~40 °C에서 3~15분간 처리한 다음 압착 탈수하여 제거한다.

2.5.3 무기 성분의 제거

표백후에 펄프를 회석된 이황산, 염산 또는 황산수용액으로 pH 2.5~3.0까지 산성화하여 30분정도 정치해 두면 펄프 중의 카복실기와 결합된 각종 양이온이 산과 반응하여 염을 형성하므로 압착 탈수와 세척으로 대부분 제거된다.

2.5.4 용해펄프제조 공정과 품질

산업적으로 채용된 용해펄프제조 공정은 표 10과 같고, 제조된 용해펄프의 품질은 표 11과 같다. 최근에는

표 10. 용해펄프제조 공정

Major Process	Prehydrolysis	Cooking	Bleaching
Sulfite Process	none	acid sulfite (NaHSO ₃ +H ₂ SO ₃)	CEHED
Kraft Process	0.5% H ₂ SO ₄	kraft(NaOH+Na ₂ S)	CEDEDEH

전가수분해-크라프트법으로 제조되는 용해펄프량이 많다. 그러나 용해펄프의 물리 화학적 특성분석은 제지용펄프와는 달리 아직도 실제로 채용하고 있는 셀룰로오스 유도체제조 공정에 미치는 영향을 체계적으로 해석할 수 없으므로 실험실적으로 유도체제조 공정을 모사하여 각 단위공정에서 발생하는 특징과 공정변수를 시뮬레이션 순서에 따라 분석하는 것이 일반적이다.

현재 셀룰로오스 유도체 제조용으로 시판되고 있는 용해펄프의 품질을 최종용도에 따라 분석한 결과는 표 12와 같다.

3. 목재펄프의 반응과 기능지 제조

3.1 제지용펄프의 기능화와 반응

3.1.1 특수 기능지의 종류와 기능화

오늘날 합성고분자와 관련된 학문·기술 분야의 발전과 함께 필기와 인쇄가 가능한 필름인 합성지의 사용이 일반화 되면서 “제3의 종이”라 불려지고, 건식부직포와 건식초지라는 용어가 사용되면서 종래의 종이의 개념에 많은 혼돈이 생기고 있다. 이러한 혼돈을 피하기 위하여 종이의 조건으로서 다음 3가지를 강조하고 있다. 즉 ①원료는 섬유상 물질이어야 하며, ②물속에서 원료를 균일하게 하여 떠 올려 제조하여야 하며, 마지막으로 ③일정한 강도를 갖는 박엽물질의 조건을 만족시켜야 한다. 과거에 이러한 종이의 기본적인 용도는 인쇄(write and print-

ing), 포장(wrap) 그리고 닦는 것(wipe and waste)의 3가지에 국한되었으나, 최근 급변하는 과학·기술의 진보에 따라 내열·내약품성, 점착성, 방향성, 내유성, 절연성, 여과성, 흡착성, 항균성 등의 여러 가지 새로운 종이의 수요가 급증하고 있는데, 이러한 많은 분야의 수요 특성을 충족시키기 위하여 종래의 종이 지니는 기본적인 3가지 기능 이외에 특수한 기능을 부여한 종이를 기능지(high performance paper, functional paper)라고 한다. 이에 따라 종이는 목적에 따라 일정한 작용(work)을 하고 衣類用(wear)과 美(wits)의 목적으로 사용되기 때문에 오늘날은 종이의 용도를 흔히 6W라고 표현한다. 표 13은 현재까지 개발된 기능지의 종류와 용도를 요약한 것이다.

3.1.2 종이의 기능화

종이에 특정한 기능을 부여하는 방법은 일반적으로 3가지로 분류된다.

3.1.2.1 원료섬유의 기능화

종이의 주 원료인 섬유가 종이의 기능성을 크게 좌우하므로, 기능성 목적에 따라 셀룰로오스의 수산기를 치환반응에 의하여 각종 작용기를 도입하거나 유도체의 조제를 통하여 목재펄프를 화학적으로 변화시켜 새로운 기능을 부여하는 방법이다. 이 경우 셀룰로오스 분자는 본질적으로 변화하지 않는다. 종이의 물리적 성질의 향상과 내열성, 전도성, 내약품성, 내수·내유·내부식성 등을 부여하기 위하여 이 방법이 이용된다.

3.1.2.2 섬유집합체와 재료전환에 의한 기능화

선상의 섬유를 이차원으로 전개하거나 원료 중에 합성 섬유나 무기섬유 등을 혼합 또는 단독으로 사용하여 주로 자동차와 각종 전자제품의 에어 필터, 자동차와 각종 연료 또는 정수기 등의 액체여과용 필터, 도로공사와 매립공사에 광범위하게 사용되는 지오페이퍼, 기저귀용 부직포 제조에 이용된다. 또한 종이에 내열성, 전도성, 흡착

표 11. 시판용 비스코오스 및 아세테이트용 용해펄프의 정제방법에 따른 펄프특성

Pulping Process	Sulfite					Prehydrolysis-kraft					
	Purification	hot	hot	hot	hot	hot-cold	hot	no	cold	cold	no
Wood	spruce	spruce	spruce	spruce	spruce	birch	pine	pine	gum	gum	
End-uses	cellophane & staple	regen. ten. yarn	polynosic fiber	high ten. yarn	acetate	cellophane & staple	high ten. yarn	high ten. yarn	high ten. yarn	staple fiber	
Viscos.(cP T)	20	20	20	55	40	20	20	20	20	9	
α-cellulose(%)	90	92	94	96	97.5	91	96	97	98	94	
R ₁₈ (%)	92.5	94.2	96.1	97.0	98.5	93.3	97.4	98.4	98.7	97.6	
R ₁₀ (%)	87.5	90.0	91.8	95.1	96.7	88.7	95.4	97.6	97.0	96.0	
R ₂ (%)	90.0	92.1	94.0	96.0	97.6	91.0	96.4	98.0	97.9	96.8	
Cellulose(%)	92.5	94.0	96.0	96.5	98.0	93.0	97.0	98.5	98.0	97.0	
Glucomanan(%)	4.0	3.5	2.0	1.5	1.2	3.0	1.0	0.5	0.5	0.5	
Glucuronoxylan(%)	3.5	2.5	2.0	2.0	0.8	4.0	2.0	1.0	1.5	2.5	
Resin(%)	0.30	0.20	0.20	0.15	0.05	0.25	0.02	0.05	0.15	0.11	
Brightness(%)	93	93	92	92	94	94	88	87	91	89	

표 12. 용해펄프의 최종 용도에 따른 품질 기준

Products	Paper	Plastic Filler	Cellophane	Nitration	Textile Rayon	Acetate	Acetate	Acetate	Tire Cord
	Western hemlock	Western hemlock	Western hemlock	Western hemlock	south. pine	Western hemlock	south. hardwood	south. pine	south. pine
Pulping	SP	SP	SP	SP	pre/KP	SP	pre/KP	SP	pre/KP
R _{10%} NaOH(%)	87.1	86.7	89.7	91.8	95.2	95.3	97.7	97.0	98.2
S _{10-18%} NaOH(%)	1.8	2.1	6.8	2.4	1.8	1.8	1.2	1.4	0.7
S _{18%} NaOH(%)	11.1	11.1	4.5	5.8	3.0	2.9	1.1	1.6	1.1
Xylan(%)	2.1	2.1	1.1	1.5	2.0	0.6	0.6	0.8	0.6
Mannan(%)	6.7	6.7	1.5	2.3	1.1	0.8	0.8	1.0	0.7
S _{ether} (%)	0.10	0.11	0.16	0.13	0.01	0.04	0.04	0.03	0.01
Ash(%)	0.16	0.16	0.19	0.15	0.09	0.09	0.05	0.01	0.08
SiO ₂ (%)	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.004	0.002	0.003
Fe(mg/kg)	1.6	2.0	2.0	4.0	3.0	2.0	4.0	3.0	5.0
Cu(mg/kg)	0.1	0.1	0.1	0.3	1.0	0.1	1.0	0.5	1.0
Mn(mg/kg)	0.05	0.10	0.01	0.10	0.20	0.04	0.10	0.08	0.30
Brightness(%)	95.7	95.7	94.4	91.6	91.9	95.2	94.4	95.1	85.9
Viscos.(dL/g)	9.5	9.5	4.3	7.5	5.7	9.0	7.0	8.8	6.1

표 13. 기능지의 종류 및 용도

기능	기능지 명칭	용도
天然紙 代替	合成紙	인쇄용지, 가공원지
내열, 내약품성, 무기섬유지, 輕量, 고단성		단열재, 투명재
전도성	전도지, 전자파차단지	정전기대책, 전자파차단재
粘着性	접착지, 감압접착지, 剝離紙	포장, 사무보수, 실, 라벨
냄새제거	消臭紙	캐린더, 포스터, 티슈의 소취용
芳香性	芳香紙	화장지, 티슈 등의 방향용
내수 및 耐水性	내수지, 耐水紙	음료수용기
保水性	保水紙	포장(건조방지, 선도유지)
耐油性	耐油紙	포장(식품이나 기계류 포장)
難燃性	難燃紙, 耐焰紙	건재용(석면지 대체, 방염시트)
절연성	절연지	콘덴서, 케이블, 변압기등의 절연
음향효과	Cone지, 음향차폐지	스피커의 진동판재, 차음재
내약품성	내산·내알칼리지	알칼리전지 separator
흡착성	흡착지, 탈취지	탈색, 탈취, 분리
여과성	필터	오일여과, 공기여과
부식방지	방청지	금속방청포장
防菌效果	방균지, 살균지	각종 포장용
고흡수성	고흡수지	生理用品, 위생용품
이온교환성	이온교환지	물질분리, 정제

성, 불연성 등을 부여하기 위한 방법으로도 이용된다.

3.1.2.3 가공에 의한 기능화

종이 또는 섬유에 기능성을 추가하기 위하여 사용되는 방법으로 침적, 도공, 전자선 방사, 화학처리, 그래프트 중합 등이 있으며 전도성, 절연성, 난연성, 자기기록성, 감열기록성, 발수성, 내수성, 투명성, 감광성, 자기접착성, 생체친화성, 친수성, 내약품성, 방충·방취성 등이 부여된다. 이 경우 종이 가 지니는 본래의 특성은 변화하지 않고 단지 기능제를 고정하는 基材의 작용을 한다.

위에서 살펴본 바와 같이 기능화의 방법은 사용목적과 경제성을 고려하여 고려되어야 한다. 간단히 요약하면 기

능성을 부여하는 방법은 목재펄프의 섬유자체에 작용기를 도입하는 화학적 방법과, 가공에 의한 물리적 방법으로 대별할 수 있는데 특집 내용에 비추어 종이의 원료가 되는 천연섬유의 주성분인 셀룰로오스의 화학적 개질 (cellulose chemical modification)에 의한 종이의 기능화에 대하여 설명하면 다음과 같다.

3.2 셀룰로오스의 반응과 기능지

종이의 원료가 되는 펄프섬유의 주성분은 목재나 일년생 식물에 관계없이 선상구조의 셀룰로오스이다. 셀룰로오스는 β-D-anhydroglucopyranose로 이루어져 있다. 이 기본단위를 간단히 글루코오스라고 하며 각각의 글루코오스에는 1개의 일차 수산기(hydroxyl group)와 2개의 이차 수산기가 있기 때문에 수소결합을 형성하여 섬유 간 결합을 통해 종이 제조를 가능하게 하므로 제지에서는 매우 중요한 역할을 한다. 이 수산기는 반응성이 매우 좋아 산화분해의 경우 이 부분이 제일 먼저 반응하게 된다. 이러한 셀룰로오스의 화학반응은 크게 에스테르화 반응(esterification), 에테르화 반응(etherification), 산화반응(oxidation), 가교 반응(crosslinking), 그리고 그라프팅 반응(grafting)으로 분류할 수 있으나 지면상 에스테르화 반응과 에테르화 반응 그리고 그라프팅 반응에 관하여만 소개하고자 한다. 셀룰로오스의 화학적 개질에 의한 기능지의 성질은 치환기의 종류(types of substituents), 치환도(degree of substitution, DS), 치환의 균일성(uniformity of substitution), 중합도(degree of polymerization, DP), 분자량 분포(distribution of molecular weight)에 의해 영향을 받는다.

3.2.1 에스테르화 반응(Esterification)에 의한 종이의 기능화

셀룰로오스에는 수산기가 있으므로 일반적으로 산 촉매하에서 에스테르화 반응이 진행되며, 생성된 셀룰로오스 에스테르의 물리·화학적 성질은 원래의 셀룰로오스

와 매우 다르며 일반 유기용매에 용해된다.

3.2.1.1 아세틸화 반응(Acetylation)과 열적·전기적 성질 개량

간단한 에스테르화와 반응에 의해 셀룰로오스의 수산기가 비활성기로 치환되기 때문에 여러 분해반응에 대한 저항성이 증가하며 수분흡수성과 섬유결합력이 감소하게 된다. 펄프와 종이의 열적·전기적인 성질들은 아세틸화 방법과 아세틸 치환도와 밀접한 관계가 있으며, 특히 치환도가 종이의 성질을 결정하는 매우 중요한 요인이 된다. 일반적으로 종이의 아세틸 함유량이 10%(치환도 약 0.4) 이하에서는 수분의 흡수력이 약간 증가하지만, 함유량이 10% 이상에서는 수분에 대한 친화력이 감소하므로 절연지의 제조에 이용된다.⁶⁻⁹ 따라서 치환도를 0.7~1.8로 조절하여 절연지를 제조하는데 이 경우 문제점은 수산기가 비활성기로 치환됨에 따라 수소결합력이 약화되어 초지에 어려움이 있으므로 일반적으로 종이를 먼저 만든 후 아세틸화 처리를 행한다.¹⁰

아세틸화 처리한 종이는 전기적인 성질뿐만 아니라 내열성과 내균성이 향상된다. 150℃와 200℃에서 가열한 종이의 인열강도가 감소하는 경향을 측정한 결과 아세틸화 처리한 종이 미처리 종이에 비해 강도저하가 서서히 나타남을 알 수 있었다.^{7,11,12}

아세틸화가 진행됨에 따라 펄프의 셀룰로오스는 점차 친수성을 잃어가는 반면 유기용매에 대한 친화성은 증가하게 되므로 콘덴서 종이(condenser paper)의 제조에 적합하다. 섬유를 여러 가지 용매에 침적시킨 후 원심분리하여 섬유에 남아 있는 용매의 양을 측정함으로써 섬유의 용매에 대한 친화력을 실험한 결과에 의하면 물과 에탄올만 아세틸화시킨 종이에 대한 친화력이 떨어지고, 나머지의 경우는 모두 우수한 것으로 미루어 아세틸화에 의해 친수성의 수산기가 차단되기 때문으로 해석할 수 있다.

한편 기계펄프(쇄목펄프)의 아세틸화 반응은 전기적인 성질의 향상보다는 열적인 향상을 목적으로 실시되고 있다.¹³⁻¹⁶

3.2.1.2 기타 에스테르화에 의한 종이의 기능화

셀룰로오스의 수산기를 산으로 에스테르화시켜 종이의 성질을 개선하기 위한 시도가 필요에 따라 연구되어 왔는데 개질화 방법보다는 기대효과를 중심으로 그간 발표된 경우를 소개하면 다음과 같다.

(a) 백색도 반전의 개선

쇄목펄프를 benzoylation시키면 자외선에 노출시켰을 때 백색도가 향상되었는데 이는 리그닌이 반응에 참여하였기 때문으로 설명된다.

(b) 크로마토그래피 종이와 이온교환 종이

초기에는 benzoic acid와 palmitic acid가 크로마토그래피 종이의 제조에 이용되었으나 이후 phthalic acid, succinic acid, diacetyltartaric acid가 이온교환 종이의

제조를 위하여 사용되었다.

(c) 내염성(flame resistance)

오랫동안 종이에 내염성을 부여하기 위한 연구가 시도되었으나 실용적인 사례는 발표된게 없고, 대부분 섬유산업에서 시도된 것으로 인과 할로겐 화합물을 도입하였다. 1970년 초부터 미표백 크라프트를 boric acid와 borax로 처리하여 수초지를 분석한 결과 절연성과 기계적인 성질에는 큰 효과가 없었으나 열에 대하여 매우 높은 저항성을 나타내었다.

(d) Cellulose xanthate

중요한 셀룰로오스 에스테르의 하나인 cellulose xanthate는 알칼리 셀룰로오스를 carbon disulfide와 반응시켜 제조하며, 재생 셀룰로오스(regenerated cellulose)인 viscose rayon과 cellophane 제조를 위한 중간물로 사용된다. Cellulose xanthate는 반응성이 좋은 유도체인기 때문에 할로겐 화합물과 아민 등과 반응하여 cellulose-OC(S)SCH₂C(O)N(C₂H₅), cellulose-OC(S)SCH₂-C₆H₅, 그리고 cellulose-OC(S)NHR 등의 안정된 유도체를 생성한다.¹⁷ 비닐 단량체의 그라프팅에도 cellulose xanthate가 사용된다.

(e) Sizing

일반적인 제지용 첨가제와 달리 alkylketene dimer는 셀룰로오스의 수산기와 반응하여 에스테르 결합을 형성하여 물뿐만 아니라 산과 알칼리 용액의 침투에 대하여 좋은 저항성을 나타내므로 sizing에 이용된다.

이와 같이 셀룰로오스 에스테르의 용도는 매우 광범위하여 특수기능지용 섬유 이외에 자동차의 핸들, 전화기 본체, 칼과 각종 공구의 손잡이, 공구함, 장난감, 표지판, 파이프, 포장재용 필름, 사진용 필름, 락커 코팅 외에도 신장 투석막과 물 정수막 등에 사용된다.

3.2.2 에테르화 반응(Etherification)에 의한 종이의 기능화

셀룰로오스를 에테르화 반응시켜 이용범위를 확대시키기 위한 노력은 1900년대 초부터 학술적인 면과 산업적 측면에서 모두 시작되었다. 이러한 셀룰로오스의 에테르화 개질반응에는 주로 친핵치환(nucleophilic substitution) 반응과 Michael 첨가반응이 주로 이용된다. 알칼리 셀룰로오스를 methyl halide와 반응시켜 조제하는 경우가 2분자 친핵치환 반응(SN₂)의 대표적인 예로, 이 반응은 역반응이 일어나지 않으며 에틸셀룰로오스와 카르복시메틸셀룰로오스의 제조에 이용된다. 이에 비해 Michael 첨가반응은 가역반응으로 알칼리 셀룰로오스의 시안화에틸화 반응이 대표적인 반응이다.

Carboxymethylcellulose(CMC), cyanoethylcellulose(CEC), ethylcellulose(EC), methylcellulose(MC), hydroxyethylcellulose(HEC), hydroxypropylcellulose(HPC) 뿐만 아니라 이러한 셀룰로오스 유도체의 복합형

유도체들, 예를 들면 hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), carboxymethylhydroxyethylcellulose (CMHEC), 그리고 hydroxyethylmethylcellulose (HEMC) 등의 셀룰로오스 유도체들의 연간 생산량이 매우 높으므로 셀룰로오스의 에테르화 반응은 매우 중요하다.

3.2.2.1 하이드록시에틸화 반응(Hydroxyethylation)에 의한 종이의 기능화

종이의 하이드록시 에틸화에 관한 연구의 대부분은 cotton linter로 만든 종이의 강도를 향상시키기 위한 목적으로 시작되었으며, 시간이 경과함에 따라 크라프트 펄프에 응용하기 위하여 연구가 계속 진행되어 종이의 물리적인 강도 이외의 사이즈, 백색도, 치수안정성, 내염성 등의 효과를 부여하기 위하여 이에 대한 연구가 오랫동안 진행되어 왔다. 하이드록시에틸 셀룰로오스를 이용하여 특수기능지를 제조하기 위한 시도는 1936년 미국의 Richter에 의하여 처음 시도되었으나,¹² 1957년이 되어서야 실제로 상품화되었으며¹⁸ 특히 필기용지 업계에서 큰 각광을 받았다. 고급 필기용지는 목재펄프와 면(cotton)이나 아마포(linen)를 사용하여 제조되는데 책이나 문서의 경우 시간이 경과함에 따라 발생하는 종이의 변형은 매우 심각한 문제이므로 일반적으로 영구 보존성을 고려하여 위와 같은 펄프로 만든 종이 높게 평가를 받았다. 강도가 높은 기능지용 종이의 물치환도(molar substitution, MS), 평균 물수를 나타내며 일반적으로 사용하는 DS와 의미상 차이가 조금 있으며 치환이 낮은 경우는 거의 비슷함)는 약 0.1~0.2 정도로 낮다. 치환도가 높아짐에 따라 종이의 강도가 비례하여 상승하지만 만약 치환도가 높아지면 팽윤이 잘된 펄프가 초지기의 탈수를 방해하여 초지기의 작업성을 저하시키므로 생산량에 큰 영향을 미친다. 물치환이 0.3 이상되면 팽윤성이 현격하게 증가되므로 1968년 미국에서는 사용후 분산이 잘되는 특수기능지를 제조하기 위하여 물치환을 0.7로 조절한 경우가 있다.¹⁹

셀룰로오스의 수산기를 다른 친수성기로 치환하면 물에 대한 친화력과 팽윤성이 향상되어 셀룰로오스 분자의 유동성이 좋아지므로 젖은 상태에서 섬유의 유연성이 증가하여 건조가 진행됨에 따라 섬유의 수축성이 좋아져 종이의 결합력이 향상하게 된다.

크라프트 펄프를 하이드록시에틸화 처리하면 물리적인 성질은 일반적으로 linter 경우와 비슷하게 나타난다. 다른 점은 여수도에 미치는 효과가 미처리 펄프보다 늦게 나타남을 알 수 있다.²⁰

하이드록시에틸화 처리에 의하여 인장강도는 약간 감소하지만 파열강도와 내절도 그리고 인열강도는 증가하게 된다. 또한 하이드록시에틸화에 의하여 종이의 열안정성이 향상되는데 Brummet의 연구결과에 의하면 구리

가 함유된 170 °C의 오일에서 66시간 동안 처리한 후에도 인장강도가 단지 10%만 감소하는데 비하여 미처리 크라프트 종이는 50%가 감소함을 알 수 있었다.²¹ Thomas는 침엽수 크라프트 펄프로 만든 종이를 하이드록시에틸화 처리하여 105 °C의 오븐에 24시간 넣은 후 다시 자외선노출 시험을 한 결과 백색도와 백색도 반전율이 모두 향상되었으며, 인열강도와 인장강도 그리고 내절도 또한 증가하였다.²² 백색도 반전이 잘 안 일어나는 이유를 Mitchel은 하이드록시에틸화 반응이 반응에 쉽게 참여할 수 있는 카르보닐기를 공격하기 때문이라고 하였다.²²

3.2.2.2 시아노에틸화 반응(Cyanoethylation)에 의한 종이의 기능화

셀룰로오스의 시아노에틸화 반응은 acrylonitrile을 이용하여 Michael 반응에 의하여 진행되며 중화시키거나 알칼리로 반응용액을 희석시켜 반응을 종료시킨다. 이 반응은 과량의 acrylonitrile을 사용하거나 반응온도와 알칼리의 농도가 높으면 부반응이 진행되므로 주의를 요한다. 즉 중간체의 음이온이 양성자와 반응하지 않고 다른 acrylonitrile과 반응하여 하이드록시에틸화 반응에서와 같이 결사슬의 길이가 늘어거나, nitrile기가 carbamoylethyl기를 거쳐 carboxyethyl기로 전환되어 종이의 강도는 향상되나 전기적인 성질과 안정성이 저하된다.²³

시아노에틸화 반응에 의하여 열저항성과 誘電性이 향상 될 뿐 아니라 치환도가 낮은 경우에는 내절도가 향상됨을 알 수 있다.²⁴

치환도가 낮은 경우에는 물에 대한 친화력이 증가하여 팽윤이 잘 되어 섬유간 결합력이 증가하므로 전체적으로 종이의 강도가 증가하게 된다.

펄프를 시아노에틸화 반응시키는 주된 목적은 절연지를 제조하려고 하는 것이다. 시아노에틸화 처리를 한 종이 일반 종이에 비하여 절연성이 20% 정도 향상되는데, 이러한 것은 반응에 의하여 열안정성이 증가하기 때문으로 미국의 General Electric 회사에서 이용하여 많은 효과를 보았다.²⁵⁻³⁰

시아노에틸화 반응에 의해 유기미생물의 공격에 대한 저항성이 증가되므로 모래주머니, 과수원예의 깔개, 여과지 등에 이용된다.²⁵

3.2.2.3 카르복시메틸화(Carboxymethylation)에 의한 종이의 기능화

셀룰로오스의 카르복시메틸화 반응은 간단히 sodium chloroacetate와의 치환반응으로 특수기능지 뿐만 아니라 식품, 의약, 직물, 페인트 등 거의 모든 분야에 널리 이용되는 중요한 유도체이다. 카르복시메틸화 반응을 거친 종이의 강도는 일반적으로 증가하고 불투명도는 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 결합력이 증가함에

따라 불투명도가 감소하는 것과 잘 일치하는 결과이다. 또한 인열강도의 최대효과는 치환도가 높은 경우보다 낮은 경우에 나타난다.

종이의 강도 향상뿐만 아니라 처리한 셀룰로오스가 지니는 고흡수력을 이용하여 기저귀 생산에 이용하기도 하며,³¹ 건전지의 판막에도 이용된다.³¹ 또한 아미노산의 분리에 이용되는 양이온 교환수지도 카르복시화 반응에 의하여 제조된다.³³

3.2.3 그라프팅(Grafting)에 의한 종이의 기능화

3.2.3.1 펄프섬유의 그라프팅

합성고분자를 셀룰로오스에 도입하므로 셀룰로오스 자체가 지니는 단점을 보완하기 위한 연구는 1962년 Cornell이 표백크라프트 펄프에 염화비닐을 그라프팅하기 위하여 nitratoceric ion을 사용하므로 처음 시작되었다.³⁴ 펄프에 acrylamide와 vinyl acetate를 그라프팅한 결과 인장강도, 내절도, 그리고 wet strength가 증가하였으며,³⁵ 그라프팅에 사용된 고분자가 열경화성이므로 종이를 열 압착하여 종이의 강도를 더욱 향상시킬 수 있는데 특히 wet strength의 향상은 매우 현저하다. 목재펄프에 acrylate esters, acrylonitrile, vinyl acetate 등과 같이 친수성이 강한 시약을 그라프팅 처리하면 인장강도와 내절도가 증가하고 인열강도는 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나 methyl methacrylate, methyl acrylate, vinyl acetate와 같은 소수성 시약을 사용하면 인장강도가 감소하고 여수도가 증가한다. Cotton에 acrylonitrile 또는 methyl acrylate를 그라프팅시키면 후부와 열에 대한 저항성이 향상된다.³⁶ 일반적으로 목재펄프에 그라프팅한 결과 vinyl chloride에 의하여 防炎性, 抗菌性, 防水性 등의 효과가 입증되어 미국의 Scott Paper Company 등에 의해 실용화되었다. 또한 알칼리 셀룰로오스를 carbon disulfide나 ethylene sulfide로 그라프팅 처리하면 종이의 치수안정화뿐만 아니라 抗菌性과 절연성이 향상되었다. 채목펄프에는 acrylamide를 그라프팅 처리를 하기가 어려운데 일반적으로 리그닌이 반응을 방해하는 것으로 알려져 있다.

3.2.3.2 종이의 그라프팅

(a) Dry strength에 미치는 영향

종이에 그라프팅시키고자 하는 시도가 펄프에 대한 경우보다 일찍 이루어졌다. Dry strength는 일반적으로 강도가 약한 종이에 국한되었다. 1961년에 여과지에 acrylonitrile, acrylamide, 그리고 acrylonitrile-ethyl acrylate 공중합체를 그라프팅시킨 결과 흡수성은 현저히 감소한 반면 파열강도와 인장강도는 증가하였다. 그러나 이 경우도 친수성 시약대신 methyl methacrylate와 같은 소수성 시약을 사용하면 파열강도는 감소한 것으로 나타났다.

축매는 반응온도에 따라 선택하는게 바람직한데 25-

40 °C에서는 ceric ammonium nitrate가 ceric ammonium sulfate 보다 효과적이며, 55-70 °C에서는 고온에서 안정성이 큰 ceric ammonium sulfate를 사용하는게 바람직하다.

그라프팅 반응결과 첨가되는 고분자로 인하여 종이의 basis weight가 증가하므로 일반적으로 강도가 향상되지만, ethyl acrylate와 methyl methacrylate를 그라프팅하면 이 고분자들이 갖는 고유의 성질때문에 강도의 향상을 기대할 수 없다. Dry strength의 효과는 일반적으로 강도가 비교적 약한 종이에서만 나타났으나, wet strength는 모든 종이에서 현저히 증가하였다.

(b) Stiffness와 Elastic Module에 미치는 영향

그라프팅에 의하여 종이의 두께가 증가하지만 제반효과는 사용하는 고분자에 따라 변화한다. 즉 acrylonitrile과 methyl methacrylonitrile과 같은 경질의 고분자를 사용하면 stiffness와 module 모두 증가하지만, ethyl acrylate와 같은 연질의 고분자를 사용하면 두께는 증가하나 stiffness와 module이 감소한다.

(c) 물에 대한 친화력에 미치는 영향

Polyacrylamide를 제외한 대부분의 비닐계 고분자들은 소수성으로 방수성이 있으므로 이러한 성질을 이용하여 종이의 치수안정화에 기여할 수 있다. 특히 ethyl acrylate와 methyl methacrylate가 효과적이다. Styrene을 사용하면 치수안정성이 향상되어 지도용지와 카드용지의 제조에 이용된다. Haloacrylonitrile을 그라프팅 처리하면 열경화성과 항균성의 효과를 볼 수 있다.

참 고 문 헌

1. P. A. Richmond, Occurrence and Functions of Native Cellulose, in "Biosynthesis and Degradation of Cellulose", eds. by C. H. Haigler and Marcel Dekker, p. 5, N. Y., 1991.
2. J. E. Atchison, Data on Non-Wood Plant Fibers, in "Secondary Fibers and Non-Wood Pulping", eds. by F. Hamilton & B. Leopold, p. 4, TAPPI/CPA, Atlanta, 1987.
3. M. Fujita and H. Harada, Ultrastructure and Formation of Wood Cell Wall, in "Wood and Cellulosic Chemistry", eds. by D. N.-S. Hon & N. Shiraishi, p. 3, Marcel Dekker, N. Y., 1991.
4. E. Sjoestrom, "Wood Chemistry, Fundamentals and Applications", 2nd Ed., p. 71, Academic Press, 1993.
5. J. F. Hinck, R. L. Casebier, & J. K. Hamilton, Dissolving Pulp Manufacture, in "Sulfite Science and Technology", eds. by O. V. Ingruber, M. J. Kocurek & A. Wong, p. 213, Tappi Press, Atlanta, 1985.
6. L. E. Herdle and W. H. Griggs, *Tappi*, **48** (7), 103A (1965).
7. W. Dieterle, *Bull. Swiss Electrotechn. Inst.*, **46** (22), 1045 (1955).
8. W. Dieterle, *Insulation*, **19** (1962).

9. A. Letenay and E. Oltus, *Abstr. Bull. Inst. Paper Chem.*, **39**, 1091 (1968).
10. W. A. Wiltshire, *World's Paper Trade Rev.*, **118**, 62 (1942).
11. V. K. Eletskaia and F. I. Korchemkin, *Abstr. Bull. Inst. Paper Chem.*, **39**, 3875 (1968).
12. A. I. Bobrov, V. V. Shaleeva, F. I. Korchemkin, and E. E. Gudziyatskaya, *Abstr. Bull. Inst. Chem.*, **41**, 6405 (1971).
13. V. Loras, *Pulp Paper Mag. Can.*, **69**(2), 57 (T49) (1968).
14. D. F. Manchester, J. W. McKinney, and A. A. Pataky, *Svensk Papperstid.*, **63**, 699 (1960).
15. M. Paulsson, R. Simonson, and U. Westermark, *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **9**(4), 232 (1994)
16. M. Paulsson, R. Simonson, and U. Westermark, *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **10**(1), 62 (1995).
17. G. A. Richter, U. S. Pat. 2,038,679 (1936).
18. *Paper Trade J.*, **141**(47), 23 (1957).
19. K. Ward, Jr., A. J. Morak, R. H. Gillespie, and M. H. Voelker, *Tappi*, **51**, 218 (1968).
20. B. B. Thomas, *Tappi*, **49**, 515 (1966).
21. B. D. Brummet, Canadian Pat. 692,739 (1963).
22. R. L. Mitchell, U. S. Pat. 3,032,549(1962) ; Canadian Pat. 643, 351 (1962).
23. D. L. Baker and O. Sepall, *Pulp Paper Mag. Can.*, **66**, T449 (1965).
24. J. J. Spadaro, H. J. Janssen, H. L. E. Vix, and F. L. Simons, *Tappi*, **41**, 674 (1958).
25. *Chem. Week*, **85**, 61(Aug.15, 1959), *Paper Trade J.*, **143** (42), 44 (1959).
26. H. Mizutani, N. Nakamura, and Y. Kudo, *Toshiba Rev.*, **16**(9), 1161 (1961).
27. General Electric Co., British Pat. 922,909 (1963).
28. W. Eierterle, *Insulation*, **19**, 1962.
29. M. Plunguian, *ATTP Bull.*, **4**, 277 (1961).
30. W. A. Wink, K. Ward, Jr., and H. A. Swenson, *Tappi*, **51**, 445 (1968).
31. R. T. Cady and J. H. Steinberg, Canadian Pat. 632,111 (1961).
32. M. R. Hatfield, U. S. Pat. 2,904,615 (1959).
33. J. Hartel, J. A. Copper, and C. Van Bochove, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 264 (1963).
34. R. H. Cornell, *Tappi*, **45**(7), 145A (1962).
35. L. Neimo and H. Shitola, *Paperi Puu*, **47**, 369, 374 (1965).
36. T. B. Alekseeva and V. F. Snezhkova, *Abstr. Bull. Inst. Paper Chem.*, **40**, 260 (1969).