

## 염화팔미토일의 기상 그래프트 반응에 의한 PVA 코팅층의 소수화 효율 분석

이광섭 · 이재훈 · 이명구<sup>1</sup> · 류정용<sup>1†</sup>

접수일(2018년 8월 3일), 수정일(2018년 8월 20일), 채택일(2018년 8월 22일)

### Efficiency of Hydrophobization of PVA Coating Layer Gas-Grafted with Palmitoyl Chloride

Kwang-Seob Lee, Jae-Hun Lee, Myoung-Ku Lee<sup>1</sup> and Jeong-Yong Ryu<sup>1†</sup>

Received August 3, 2018; Received in revised form August 20, 2018; Accepted August 22, 2018

#### ABSTRACT

Gas grafting of cellulose with fatty acid chloride based on chromatogenic chemistry is an effective method which can provide paper with hydrophobic characteristic. In case of gas grafting with fatty acid chloride, various reaction parameters such as concentration of fatty acid chloride, reaction temperature, and reaction time are very important for the optimization of the gas grafting of cellulose. In this study the gas grafting efficiency of PVA (polyvinyl alcohol) coated paper at the various conditions was evaluated by measuring water resistance such as Cobb<sub>1,800</sub> size and water contact angle. Also quantitative analysis was performed for determining reacted or un reacted fatty acid chloride by using ATR spectroscopy and GC. As a result, when the content of palmitoyl chloride esterified with a hydroxyl group at 1% concentration of palmitoyl chloride and 180°C of react temperature was less than 1 g/m<sup>2</sup>, Cobb<sub>1,800</sub> size degree was less than 10 g/m<sup>2</sup>. And it was found that Cobb<sub>1,800</sub> size value, water contact angle, ratios of absorption peak of 1,735 cm<sup>-1</sup>/3,300 cm<sup>-1</sup>, amount of grafted fatty acid was improved with increase in concentration of palmitoyl chloride, temperature, and reaction time. And there was good correlation between GC analysis, ATR spectroscopy analysis and Cobb<sub>1,800</sub> sizing degree for evaluation of the grafting efficiency. It should be noted that only water contact angle could not be used to evaluate the grafting efficiency.

**Keywords:** Gas grafting, palmitoyl chloride, PVA coated paper, hydrophobic, esterification

• 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Korea)

<sup>1</sup> 강원대학교 산림환경과학대학 산림응용공학부 제지공학전공(Program of Paper Science & Engineering, Division of Forest Material Science and Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jyryu@kangwon.ac.kr

## 1. 서론

종이는 친수성의 천연 목재 섬유로 구성되므로 물에 풀어 재활용하기 쉬운 장점이 있는 반면 물에 대한 저항성이 매우 약한 단점이 있다. 이러한 종이의 단점을 극복하는 방안으로 지료 조성 시 알림-로진, AKD(alkyl ketene dimer), ASA(alkenyl succinic anhydride) 등을 첨가하거나 사이즈 프레스에서 전분을 표면 사이징 처리하는 방식으로 종이에 내수성을 부여하였다. 사이징 처리로 인쇄 및 필기 용지 등의 지종에는 일정한 수준의 내수성을 부여할 수 있지만 물과 직접 접촉하여 장기간 내용물을 보호할 필요가 있는 강한 내수성을 요구하는 식품 포장용지 등의 지종에는 충분한 내수성을 부여하는 데 한계가 있다. 또한, 경쟁 소재인 플라스틱 필름과 비교할 때 종이는 물과 기름, 기체 등을 차단하는 기능이 부족하다.

소비자의 요구에 적합한 강한 내수성을 부여하기 위하여 종이 제품에 별도의 후 가공 처리로 플라스틱 고분자를 필름 형태로 코팅한 복합 재료가 사용되어 왔다. 특히, 산업용 부품 소재로 수요가 급증하고 있는 방수, 방습 포장지의 경우 폴리에틸렌을 라미네이팅하는 방법으로 제조되어 종이컵, 일회용 포장용기, 냉동식품용기 및 산업 용재를 보호하는 필수 소비재로서 사용되고 있다.<sup>1)</sup>

친환경 방수, 방습지의 요구 물성으로는 무엇보다 안정적인 수분 차단력이 요구되며, 뜨겁거나 차가운 물에 견딜 수 있어야 하고 소비자가 요구하는 만큼 내수성이 있어야 하면서 폐지 재활용 공정의 필폐에서 해리되어야 한다. 그러나 고분자 필름이 코팅된 방수 방습지의 경우 물에 풀리지 않는 플라스틱 필름으로 인하여 재활용이 어렵고 생분해가 되지 않는 문제점이 있다. 폴리에틸렌 필름의 대안으로 아크릴 수지를 코팅한 방수, 방습지도 사용되고 있으나, 가격이 고가인 단점이 있으며 재활용 시 접착성 이물질이 조장하여 폐지 재활용 공정을 오염시킨다는 지적이 있다.<sup>1,2)</sup>

프랑스의 다니엘 사마인(Daniel Samain)은 염화 지방산을 기상 그래프트 처리하는 방법으로 친수성의 셀룰로오스 표면을 소수화하는 새로운 기술을 개발하였다. “Chromatogenic Technology”라고도 불리는 이 기술은 수산기를 포함한 친수성 표면에 기체 상의 염화 지방산을 반응시켜 에스테르 결합을 형성하는 원리를 바탕으로 한다.<sup>3)</sup> 또한, Daniel Samain 등<sup>4)</sup>은 상기의 반응을 적용하여 롤로 감겨진 펄프 시트의 표면을 염화 지방산의 기

상 그래프트 반응을 통해 소수화하는 “Chromatogenic gas grafting” 설비를 소개하여 상업적으로 방수, 방습지의 제조에 대한 실용화 가능성을 제시하였다. 현재 크로마토제닉 기술을 이용한 다양한 기초 및 응용 연구가 진행되고 있는데 Berlioz 등<sup>5)</sup>은 크로마토제닉 기술에 나타나는 현상을 규명하기 위하여 DSMT(droplet surface migration test)라는 실험 방법을 고안하였고, 이 방법을 통하여 반응 온도에 따라서 효과적인 그래프트 반응을 얻을 수 있는 가능성을 평가하면서 지방산의 분자량도 영향이 있음을 확인하였다. Lee 등<sup>6)</sup>은 탈목이 완료된 재생 섬유를 이용하여 기상 그래프트 처리 가능성을 검증하였고, 보다 효과적인 반응을 위해서는 이물질의 제거를 위한 세척 과정이 요구됨을 보고했다. 그리고 Schmid 등<sup>7)</sup>은 폴리비닐알코올 종류 및 염화 지방산 종류, 기상 그래프트 시 반응 온도와 시간에 따른 60초 경과 후 Cobb<sub>60</sub> 사이즈도를 측정하여 소수화 효율을 분석하였다. 그 결과 폴리비닐알코올의 검화도가 증가할수록, 염화 지방산 분자량이 커질수록, 반응 온도가 높을수록, 반응 시간이 증가할수록 폴리비닐알코올 소수화 효율이 개선됨을 확인하였다. 또한, 기상 그래프트 반응으로 식품 포장재에서 요구되는 주요 항목인 수분의 투습 저항성이 개선되고 산소 투과도가 저하됨을 보고하였다.<sup>8)</sup> 상기한 바와 같이 염화 지방산을 사용한 새로운 소수화 처리 기술에 대한 여러 연구 보고가 있었으나 실제, 종이 표면에서 염화 지방산이 수산기와 반응한 비율이 얼마인지, 부반응으로 형성되는 지방산의 종이 내 잔존량이 얼마인지 등과 같이 염화 지방산의 함량을 기초로 소수화 효율을 보고한 사례는 없었다.

본 연구에서는 폴리비닐알코올이 코팅된 종이의 기상 그래프트 반응 시 소수화 효율에 영향을 미칠 수 있는 염화팔미토일(palmitoyl chloride, PC)의 농도, 반응 온도, 반응 시간을 영향 인자로 설정하여 기상 그래프트 후 PVA 코팅지의 물방물 접촉각, 30분 경과 후 Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도, 염료를 이용한 물 흡수에 대한 육안 평가, 적외선 스펙트럼 분석기 및 가스 크로마토그래피를 이용한 정량적 분석을 실시하였다. 아울러 각각의 측정법 사이의 상호 관계를 이해하고 규명함으로써 기상 그래프트 처리 기술을 이용한 환경 친화적인 방수, 방습 포장지 개발의 기초 자료를 제공하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 원지 및 폴리비닐알코올

본 연구에 사용된 원지는 국내 산업용 이형지 가공업체인 T사에서 분양받은 평량  $70 \pm 1 \text{ g/m}^2$ 의 이형지 원지를 사용하였으며, 코팅용 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA, Kuraray, Japan)은 T사로부터 분양받아 사용하였다. 그 물성은 Table 1과 같다.

#### 2.1.2. 시약

기상 그래프트 반응을 위한 염화 지방산은 탄소가 16개인 염화팔미토일(palmitoyl chloride,  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{ClO}$ )을 사용하였고, 염화팔미토일의 처리량을 조절하기 위한 희석용 용매로 석유 에테르(petroleum ether)를 Sigma-Aldrich사에서 구매하였다. 염화팔미토일의 물성은 Table 2에 나타내었다.

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 폴리비닐알코올 코팅 원지

분말 상의 폴리비닐알코올을 10% 농도로 분산시킨 후 95℃ 중탕에서 90분 동안 호화하였다. 실험실용 코터(LK Labkorea, Korea)를 이용하여 원지에 액상의 폴리

비닐알코올을 전건 코팅량  $7.5 \pm 1 \text{ g/m}^2$ 로 편면 코팅하고 105℃의 열풍 건조기에서 5분 동안 건조하여 폴리비닐알코올 코팅지를 제조하였다.

#### 2.2.2 기상 그래프트 반응

본 연구에서는 염화지방산인 염화팔미토일과 폴리비닐알코올의 수산기 간의 에스테르화 반응을 위하여 폴리비닐알코올 코팅된 종이 시료를 온도 조절이 가능한 건조기에 넣고, 염화팔미토일 농도, 반응온도 및 시간 등의 처리 조건을 달리하여 기상 그래프트 처리를 실시하였다. 기상 그래프트 반응 조건은 Table 3과 같다.

#### 2.2.3 기상 그래프트 반응 효율 분석

각 실험 조건에 따라 염화팔미토일로 기상 그래프트 처리된 시편을 준비한 다음 접촉각 측정기(Model PG-3, FiBRO system AB, Sweden)를 이용하여 종이 표면과 물방울의 접촉각을 측정하였고, 파란색 염료가 첨가된 물을 사용하여 30분 경과 후 Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도(KS M ISO 535)와 염료가 흡광된 정도를 평가하였다. 그리고 Bruker사의 적외선 분광 분석기(Alpho-P model)를 이용하여 코팅 표면층의 관능기 변화를 파악하고자 하였으며, 기상 그래프트 반응 후 미반응 및 반응된 염화팔미토일의 함량을 분석하기 위하여 가스 크로마토그래피(GC/FID, gas chromatography/flame ionization detector, 6890N, Agilent Technologies, USA) 분석을 실시하였다. ZB-1 컬럼(Phenomenex)을 사용하였으며, 헬륨(Helium) 가스를 이동상 가스로 사용하여 initial temperature 100℃, maximum temperature 360℃ 조건에

Table 1. The Properties of PVA

Viscosity (cps) at 4% solution	Hydrolysis (mol. %)
26-31	98.0-99.5

Table 2. The Properties of palmitoyl chloride

Melting point (℃)	Boiling point (℃)	Molecular weight (g/mol)
11-13	88-90	274.87

Table 3. Conditions of gas grafting treatment

Items	Concentration of palmitoyl chloride (%)	Temperature (℃)	Time (min)
Test A	0.1, 0.5, 1.0	180	3
			1, 3, 5, 7
Test B	1.0	140	1, 3, 5, 7
		160	1, 3, 5, 7
			1, 3, 5, 7
		180	1, 3, 5, 7

서 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 염화팔미토일 농도에 따른 기상 그래프트 효율 분석 비교

염화팔미토일 농도에 따른 폴리비닐알코올 코팅 표면의 소수화 효율을 분석하기 위하여 염화팔미토일을 석유에테르로 희석하여 농도를 0.1%, 0.5% 및 1.0%로 조절 한 후 온도 180℃에서 기상 그래프트 처리를 실시하였다. Fig. 1은 이렇게 처리된 폴리비닐알코올 코팅지의 30분 경과 후  $Cobb_{1,800}$  사이즈도 결과이고 Fig. 2는  $Cobb_{1,800}$  사이즈도 측정 시 종이 표면에 흡수된 염료로 인한 색상 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 1의  $Cobb_{1,800}$  사이즈도 결과에서 나타낸 바와 같이 염화팔미토일의 농도가 증가할수록 30분 경과 후 종이 내부로 흡수되는 물의 양이 비례적으로 감소하였다. 이는 Fig. 2의 염화팔미토일 농도에 따른 종이의 색상 변화로도 확인이 가능하다. 사이즈도 측정 면의 이미지에서 보는 바와 같이 그래프트 처리 시 염화팔미토일 농도 0.5%까지는 폴리비닐알코올 코팅면이 소수화는 되었지만 그래프트 반응이 만족할 만큼 진행되지 않아 파란색 염료가 첨가된 물이 종이로 흡수되면서 전체적으로 또는 부분적으로 푸르게 염색이 되었지만 염화팔미토일 농도가 1%에 이르게 되면 소수화 반응이 충분히 진행되면서 물의 흡수가 거의 발생

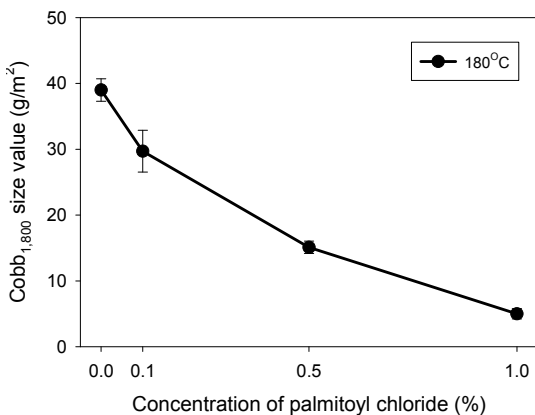


Fig. 1.  $Cobb_{1,800}$  size value of PVA coated paper as a function of concentration of palmitoyl chloride.

하지 않아 파란색으로 염색된 부분을 볼 수 없었다. 염화 팔미토일 농도에 따른 물방울 접촉각 결과는 Fig. 3과 같 으며 Fig. 4에는 종이 표면에 접촉한 물방울 이미지를 나 타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 처리하지 않은 친 수성 폴리비닐알코올 표면의 물방울 접촉각은 44.2°이 고, 염화팔미토일 농도가 0.1%에서 0.5%, 1.0%로 증가 함에 따라 물방울 접촉각이 각각 86°, 97°, 101°로 증가하 였다. 염화팔미토일 농도가 높을수록 폴리비닐알코올 코팅면에 대한 물방울의 접촉각은 증가하는 경향을 보였으 나  $Cobb_{1,800}$  사이즈도 결과와 같이 농도가 증가할수록 흡 수량이 비례적으로 감소하듯이 접촉각은 비례적으로 증 가하지 않았다. 상대적으로 낮은 농도인 0.1%에서 종이 표면이 소수화되어 접촉각이 크게 증가한 후 염화팔미토 일 양이 증가하여도 접촉각은 크게 변화하지 않았다. 염 화팔미토일 농도가 0.5%에서 1.0%로 증가 시 접촉각은 약 4° 증가에 그쳤다.

이 사실로부터 염화팔미토일의 기상 그래프트 반응을 통한 폴리비닐알코올 코팅층의 소수화 효율을 평가하는 방법으로서 물방울의 접촉각을 평가하는 것보다 Cobb 사이즈도 혹은 염료 흡수도를 평가하는 것이 효율적임을 알 수 있었다. 염화팔미토일로 소수화된 폴리비닐알코올

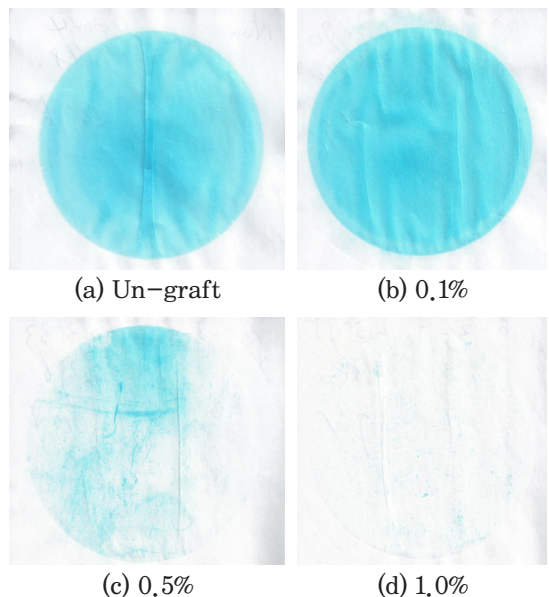


Fig. 2. Images of residual blue-dye on surface of PVA coating layer at different concentration of palmitoyl chloride.

코팅 표면의 소수화 정도는 수산기와 반응하는 염화팔미토일의 분자수와 탄화수소 길이에 영향을 받는다.<sup>9)</sup> 접촉각의 경우 낮은 농도에서 급격하게 증가한 후 농도가 증가하여도 현저한 변화를 보이지 않는 것으로 볼 때 물방울 접촉각은 에스테르 결합을 이룬 염화팔미토일의 분자수보다는 탄화수소의 길이에 민감하게 반응한다고 여겨진다. 즉, 탄화수소가 16개인 염화팔미토일이 에스테르 결합으로 수산기에 그래프팅될 때 비록 한 곳에 고정되어 한정된 면적을 소수화시키는 것으로 보이지만 실제로는 그 배좌(conformation)에 따라 상대적으로 넓은 면적

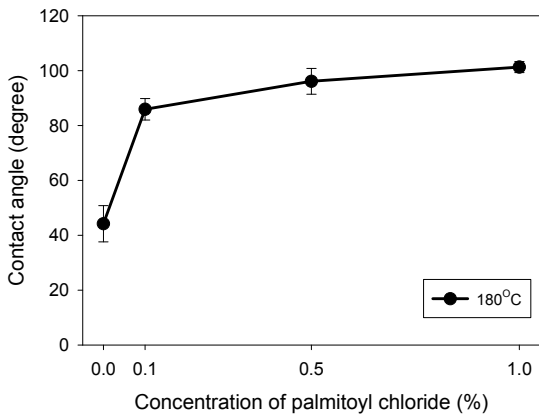


Fig. 3. Water drop contact angle of PVA coated paper at different concentration of palmitoyl chloride.

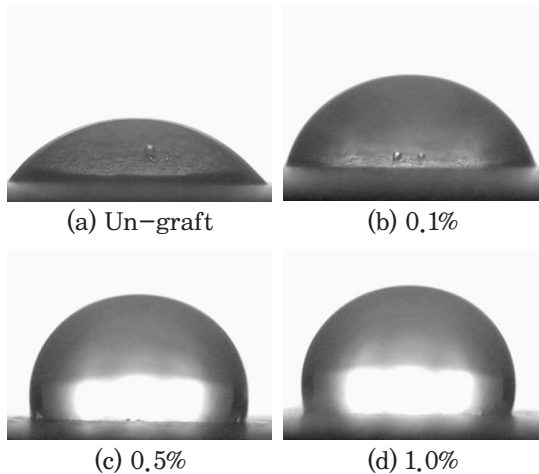


Fig. 4. Images of water drop on surface of PVA coating layer grafted with varied concentration of palmitoyl chloride.

을 소수화할 수 있기에 상대적으로 적은양의 염화팔미토일만으로도 물방울 접촉각을 증가시킬 수 있는 것으로 판단된다. 이와 다르게  $Cobb_{1,800}$  사이즈도 경우 물이 종이 표면과 30분 동안 접촉한 상태로 방치된 후 흡수된 물의 무게를 측정하는 경우이다. 따라서 액체와의 접촉 시간이 수십 분에 이를 만큼 길어지면 염화팔미토일의 분자보다 크기가 작은 액체 분자가 반응이 미약한 부분으로 염화팔미토일 분자의 입체 장애(steric hindrance)를 뚫고 친수성 기재에 도달할 수 있는 가능성이 커지기 때문에 염화팔미토일이 수산기와 반응하여 분자가 얼마나 촘촘하게 배열하여 소수성 표면을 이루느냐가 중요한 관건이라 판단되고 반응된 분자의 촘촘한 밀도 정도에 따라 물 흡수량이 차이가 발생하기 때문에 30분 후 물 흡수량을 측정하는  $Cobb_{1,800}$  사이즈도에서 차이가 분명하게 나타난 것이라 생각된다.

Fig. 5는 그래프트 처리 시 염화팔미토일 농도 증가에 따른 적외선 스펙트럼의 흡광 피크 변화를 나타낸 결과이다. 염화팔미토일을 이용한 기상 그래프트 반응의 경우 폴리비닐알코올 분자 내 수산기와 반응하여 에스테르 결합을 형성하면서 수소를 알킬 체인으로 치환하기 때문에 적외선 스펙트럼 분석 시 수산기와 C=O stretch에서 변화가 보이는데, Fig. 5에 나타난 바와 같이 염화팔미토일 농도가 증가할수록  $3,300\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 -OH 기 흡광 피크와 C=O stretch의  $1,735\text{ cm}^{-1}$  흡광 피크 세기가 크게 변화하였다. 그리고 염화팔미토일 농도 증가에 따른 C=O stretch 흡광 피크 강도를 이용하여 소수화 효율을 분석하고자 -OH의  $3,300\text{ cm}^{-1}$  흡광 피크에 대

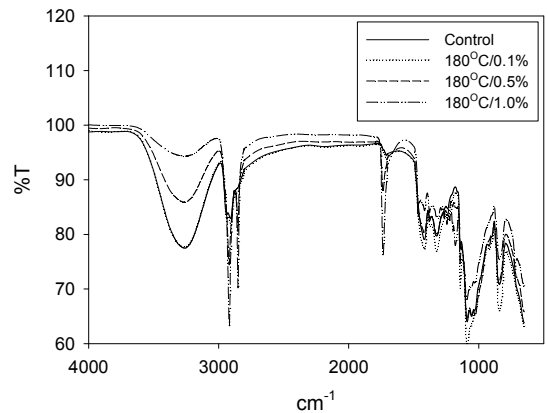


Fig. 5. IR spectra as a functions of concentration of palmitoyl chloride.

한 C=O stretch의 1,735 cm<sup>-1</sup>의 흡광 피크의 비율을 산출하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 염화팔미토일 농도 0.1%까지는 1,735 cm<sup>-1</sup>/3,300 cm<sup>-1</sup>의 흡광 피크 비율이 크지 않다가 0.5-1.0%로 염화팔미토일 농도 증가에 따라 종이 표면의 소수화 효율이 향상되면서 1,735 cm<sup>-1</sup>/3,300 cm<sup>-1</sup>의 흡광 피크 비율이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도 결과와 상호 비교하면 흡광 피크의 비율이 약 1.2 이상일 때 Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도가 10 g/m<sup>2</sup>임을 알 수 있었다.

상기의 Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도 측정, 염료를 이용한 육안 평가 및 적외선 스펙트럼 흡광 피크의 변화 분석을 이용한 측정법으로 소수화 정도가 어느 정도 진행되었는지 정성적으로 계량할 수 있었지만, 실제로 염화팔미토일이 폴리비닐알코올 수산기와 반응되는 양은 추정할 수 없었다. 이에 가스 크로마토그래피 분석을 실시하여 폴리비닐알코올의 수산기와 에스테르화 결합된 지방산 함량을 측정하여 소수화 효율에 대해서 정량적으로 접근하고자

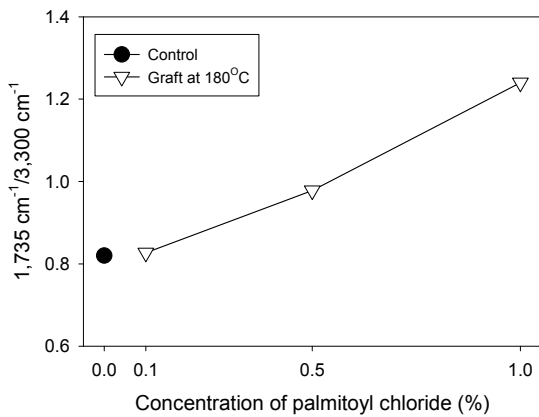


Fig. 6. Ratios of absorption peak of 1,735 cm<sup>-1</sup> and 3,300 cm<sup>-1</sup> at different concentration of palmitoyl chloride.

하였다. 그리고 이전의 Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도 평가법 등과 소수화 효율의 상관관계를 평가·비교하였다. Table 4는 처리 온도 180℃에서 염화팔미토일의 농도 증가에 따른 그래프트 처리된 종이 샘플의 미 반응 및 반응된 염화팔미토일 함량을 가스 크로마토그래피 분석한 결과이다. 염화지방산의 시약으로 염화팔미토일을 사용하여 반응을 실시하였으나 염화스테아로일(stearoyl chloride)이 미량 혼합되어있는 것을 확인할 수 있었다. 시판되는 시약의 제조 한계로 판단되며, 대부분 반응되는 염화지방산이 염화팔미토일이기 때문에 염화스테아로일의 반응 값은 무시해도 무방한 것으로 생각된다.

염화팔미토일을 이용한 기상 그래프트 반응은 Eqs. 1과 2에서 보는 바와 같이 셀룰로오스 혹은 폴리비닐알코올의 수산기와 반응하여 에스테르 결합을 형성할 뿐만 아니라 종이 및 대기 중의 수분과도 반응을 하므로 염화 지방산은 미반응 상태로 종이 표면에 잔존할 수도 있다. 그래서 Seo 등<sup>10)</sup>은 염화 지방산의 미반응 형태를 염화 지방산이 대기 중의 수분과 결합하여 말단의 염소가 수산기로 바뀐 형태인 가수 분해된 지방산과 초기에 기상 그래프트 반응에 도입된 미 반응 염화 지방산으로 구분하여 정량한 바 있다.

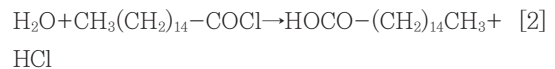
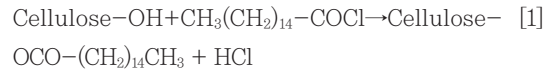


Table 4에서 보는 바와 같이 미반응 염화팔미토일과 가수 분해된 지방산의 양은 반응한 염화팔미토일과 비교하여 매우 미미한 수준이었고, 기화된 염화팔미토일의 대부분이 폴리비닐알코올의 수산기와 결합되었다. 염화팔

Table 4. Chemical analysis of PVA coated papers as a function of concentration of palmitoyl chloride grafted at 180℃

Samples (%)	Unreacted fatty acid chlorides and their by-products (mg/m <sup>2</sup> )				Reacted fatty acid (mg/m <sup>2</sup> )		Total unreacted fatty acid (mg/m <sup>2</sup> )	Total reacted fatty acid (mg/m <sup>2</sup> )
	C <sub>16</sub> OCl	C <sub>16</sub> OOH	C <sub>18</sub> OCl	C <sub>18</sub> OOH	C <sub>16</sub> OOH	C <sub>18</sub> OOH		
0.1	0.46	3.47	0.36	5.40	11.86	16.90	9.69	28.76
0.5	0.04	5.13	0.00	2.69	90.80	8.33	7.85	99.13
1.0	0.11	37.93	0.09	5.61	694.98	18.36	43.74	713.57

미토일의 농도 0.1%에서 0.5%까지는 반응된 염화팔미토일 양이 28.76 mg/m<sup>2</sup>에서 99.13 mg/m<sup>2</sup>로 완만하게 증가하다가 염화팔미토일 농도가 0.5%에서 1.0%로 증가

시 반응양이 713.57 mg/m<sup>2</sup>까지 급격히 증가되었다. 그리고 Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도 결과와 상호 비교하면 염화팔미토일이 약 700 mg/m<sup>2</sup> 반응 시 10 g/m<sup>2</sup> 이하의 Cobb<sub>1,800</sub> 흡수량을 얻을 수 있었다.

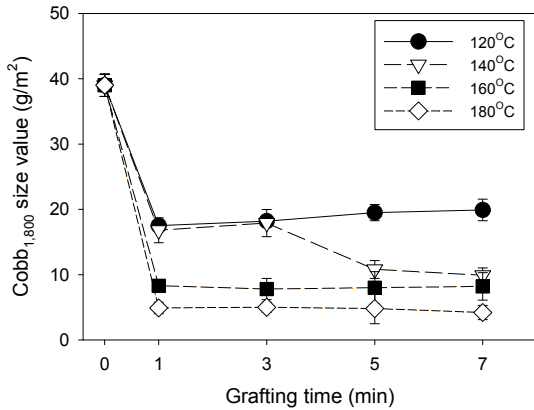


Fig. 7. Cobb<sub>1,800</sub> size value as a function of grafting temperature and time.

### 3.2 반응 온도, 시간에 따른 기상 그래프트 효율 분석 비교

기상 그래프트는 염화 지방산을 고온에서 기화시켜 셀룰로오스 혹은 폴리비닐알코올 등에 존재하는 수산기와 에스테르화 반응시킴에 따라 소수성의 탄화수소 분자 사슬이 도입되면서 종이면 혹은 폴리비닐알코올 코팅층에 소수성을 부여하는 방법이다. 염화 지방산을 이용한 기상 그래프트 반응은 염화 지방산의 기화가 용이한 고온에서 진행되기 때문에 반응 온도와 시간이 기상 그래프트 효율성에 영향을 미치는 주요인자이다. 이에 본 연구에서는 기상 그래프트 시 염화팔미토일의 농도를 1%로 고정하면서 온도를 120, 140, 160, 180℃로 증가시키고 각각의 온도에서 시간을 1,

Temperature	Control	1 min	3 min	5 min	7 min
120℃					
140℃					
160℃					
180℃					

Fig. 8. Images of residual blue-dye on surface of PVA coated paper at the varied grafting temperature and time.

3, 5, 7분으로 달리할 때 온도와 시간에 따른 소수화 효율을 비교·분석하였다. 실제 기상 그래프트 반응은 매우 짧은 시간에 진행되기 때문에 수 초 동안이면 반응이 완료된다. 그러나 본 연구에서는 실험실적 한계로 시간의 최소 단위를 1분으로 설정하고 7분까지 달리하여 반응을 실시하였다.

Figs. 7과 8은 기상 그래프트 시 온도와 시간에 따른  $Cobb_{1,800}$  사이즈도와 종이로 흡수된 염료 색상 이미지이다. 온도가 증가할수록  $Cobb_{1,800}$  흡수량은 감소하였고 140°C의 경우를 제외한 각 온도별 시간 증가에 따른  $Cobb_{1,800}$  흡수량의 변화는 거의 없었다. 온도 140°C와 160°C에서 시간에 따른  $Cobb_{1,800}$  사이즈도 결과를 보면 반응 시간이 경과함에 따라 소수화 효율이 향상됨을 알 수 있었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 약 8 g/m<sup>2</sup>의  $Cobb_{1,800}$  흡수량을 위해서는 160°C의 경우 시간이 1분이 소요되지만 140°C는 5분이 소요되었다. 이는 염료 색상의 변화로부터도 확인이 가능하다. 이러한 결과로부터 온도가 낮을 때는(120°C, 140°C) 반응이 서서히 진행되기 때문에 온도가 높은 경우(160°C, 180°C)와 동일한 수준의 소수화 효능을 위해서는 더 오랜 반응 시간이 요구됨을 알 수 있었다. 그렇기 때문에 효과적인 기상 그래프트를 위해서는 허용 가능한 온도를 최대한 높이는 것이 바람직하다고 판단된다. 그리고 이 사실은 Table 5의 가스 크로마토그래피에 의한 지방산의 정량 분석 결과로부터도 알 수 있었다. Table 5에서 보는 바와 같이 동일시간(3분) 동안 반응시켰을 때 120°C와 180°C의 reacted fatty acid의 양을 비교해 보면 120°C에서는 39.60 mg/m<sup>2</sup>가 반응이 된 반면에, 180°C에서는 713.34 mg/m<sup>2</sup>가 반응이 되었다. 온도 120°C와 비교하여 180°C일 때 reacted fatty acid의 양이 약 18배 더 많이 반응이 되었음을 알 수 있다. 즉, 반응 온도 180°C에서 매우 효과적이고 유효한 반응이 가능하였다.

Fig. 9는 온도에 따른 적외선 스펙트럼의 흡광 피크 변

화이다. 온도가 증가할수록 3,300 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 -OH기 흡광 피크와 C=O stretch의 1,735 cm<sup>-1</sup> 흡광 피크에 큰 변화가 있었고, Fig. 10에서 보는 바와 같이 -OH의 3,300 cm<sup>-1</sup> 흡광 피크에 대한 C=O stretch의 1,735 cm<sup>-1</sup>의 흡광 피크 비율인 1,735 cm<sup>-1</sup>/3,300 cm<sup>-1</sup>

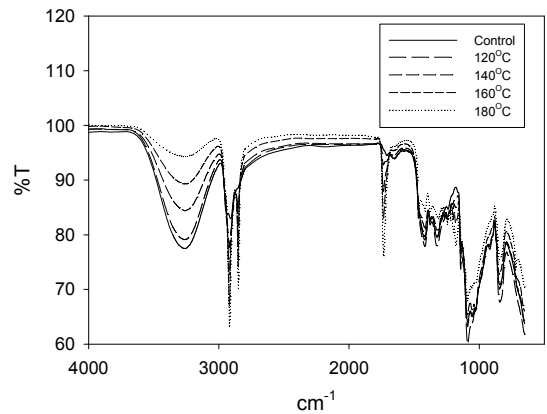


Fig. 9. IR spectra at varied grafting temperature.

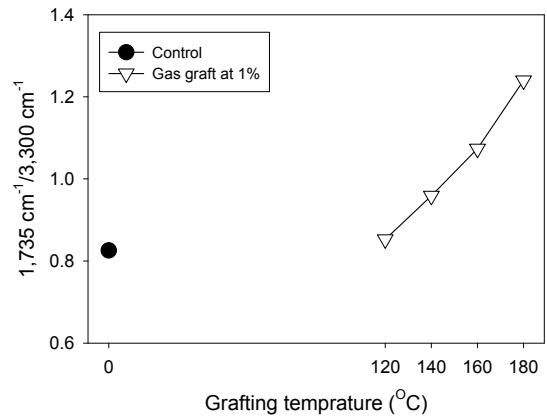


Fig. 10. C=O stretching vibration at different grafting temperatures.

Table 5. Chemical analysis of PVA coated papers at different grafting temperature

Samples (°C)	Unreacted fatty acid chlorides and their by-products (mg/m <sup>2</sup> )				Reacted fatty acid (mg/m <sup>2</sup> )		Total unreacted fatty acid (mg/m <sup>2</sup> )	Total reacted fatty acid (mg/m <sup>2</sup> )
	C <sub>16</sub> OCl	C <sub>16</sub> OOH	C <sub>18</sub> OCl	C <sub>18</sub> OOH	C <sub>16</sub> OOH	C <sub>18</sub> OOH		
120	0.04	4.96	0.27	3.59	33.75	5.85	8.85	39.60
140	0.65	11.39	0.49	1.71	115.68	6.14	14.23	121.82
160	0.22	6.27	0.48	3.02	511.97	16.51	9.99	528.48
180	0.11	37.93	0.09	5.61	694.98	18.36	43.74	713.34



경우 온도의 증가에 따라 비례적으로 증가하였다. Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도 측정법이나 가스 크로마토그래피에 의한 reacted fatty acid 함량 분석법과 비교하여 적외선 스펙트럼의 흡광 피크 변화 분석 또한 온도와 시간에 따른 소수화 효율의 증·감 경향성이 명확하였다. 그러나 접촉각 측정법의 경우 Figs. 11과 12의 기상 그래프트 시 온도에 따른 접촉각 결과와 물방울 형상에서 나타난 바와 같이 물방울 접촉각이 99.5°±1.37로 종이 표면이 충분히 소수화되었음을 알 수 있었으나 반응 온도와 시간에 따른 접촉각 값의 차이는 미비하였다.

이러한 결과로부터, 기상그래프팅에 의한 종이 표면의 소수화 정도는 수산기와 반응한 염화팔미토일의 분자 수가 주 영향 인자로 판단된다, Fig. 13의 모식도에서 알 수 있듯이 반응 온도가 낮은 120℃에서는 셀룰로오스의 수산기와 반응한 염화팔미토일의 분자가 충분하지 않기 때문에 비교적 짧은 시간 동안에는 소수성이 지속되지만

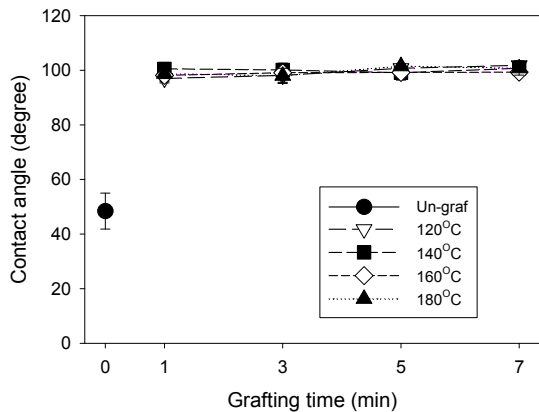


Fig. 11. Contact angle at different grafting temperature and time.

오랜 시간 동안 물과 접촉을 하면 에스테르 반응이 진행되지 못한 부분으로 물이 서서히 침투하게 된다. 그러나, 고온인 180℃에서는 반응에 참여한 염화팔미토일 분자가 충분하여 스스로 소수성이 개선될 뿐만 아니라 에스테르 결합을 형성한 탄화수소의 기다란 사슬이 물 분자가 종이 표면에 접근하는 것을 방해하는 현상(입체장애)으로 인하여 만족할 만한 소수성을 얻게 되는 것으로 사료된다. 따라서 물방울 접촉각 측정법을 이용하여 높은 방수성을 요구하는 종이 표면의 소수성 효율을 정확히 분석하기에는 한계가 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.3 기상 그래프트 효율의 측정 결과의 상관관계 비교

다양한 측정법을 이용하여 정량적으로 염화팔미토일의 기상 그래프트의 소수화 효율을 분석하였다. 그 중에서 Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도 측정법, 적외선 스펙트럼을 이용한 1,735 cm<sup>-1</sup>/3,300 cm<sup>-1</sup>의 흡광 피크 비율 그리고 가스 크로마토그래피를 이용한 reacted fatty acid의 함량 분석법을 이용하여 유효한 결과를 도출하였다. 이에 각각의 측정법에 따른 결과를 상호 비교하여 기상 그래프트 소수화 효율을 보다 유기적이고 종합적으로 평가하고자 하였다. Figs. 14와 15는 염화팔미토일 농도에 따른 Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도, 가스 크로마토그래피 분석 그리고 적외선 스펙트럼의 피크 분석 결과 사이의 상호관계를 나타낸 검량선이다. 각각의 측정법에 따른 결과 사이에 유효한 상관관계가 있으며, 누적된 데이터의 검량선을 통하여 Cobb<sub>1,800</sub> 사이즈도 값 및 적외선 스펙트럼을 이용한 1,735 cm<sup>-1</sup>/3,300 cm<sup>-1</sup>의 흡광 피크 비율로부터 반응된 염화팔미토일의 정량적인 함량을 예상할 수 있는 추론이 가능할 것으로 판단되며 보다 신뢰도가 높은 결과를 얻기 위해서

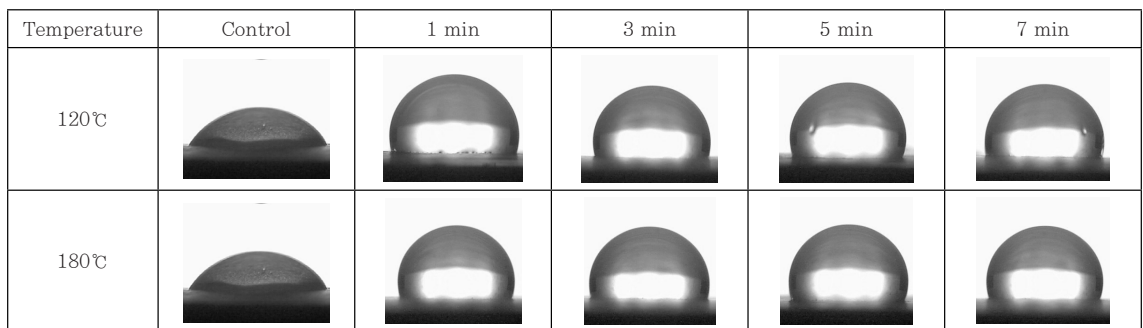


Fig. 12. Images of water drop on PVA coating layer at different grafting temperature and time.

염화팔미토일의 기상 그래프트 반응에 의한 PVA 코팅층의 소수화 효율 분석

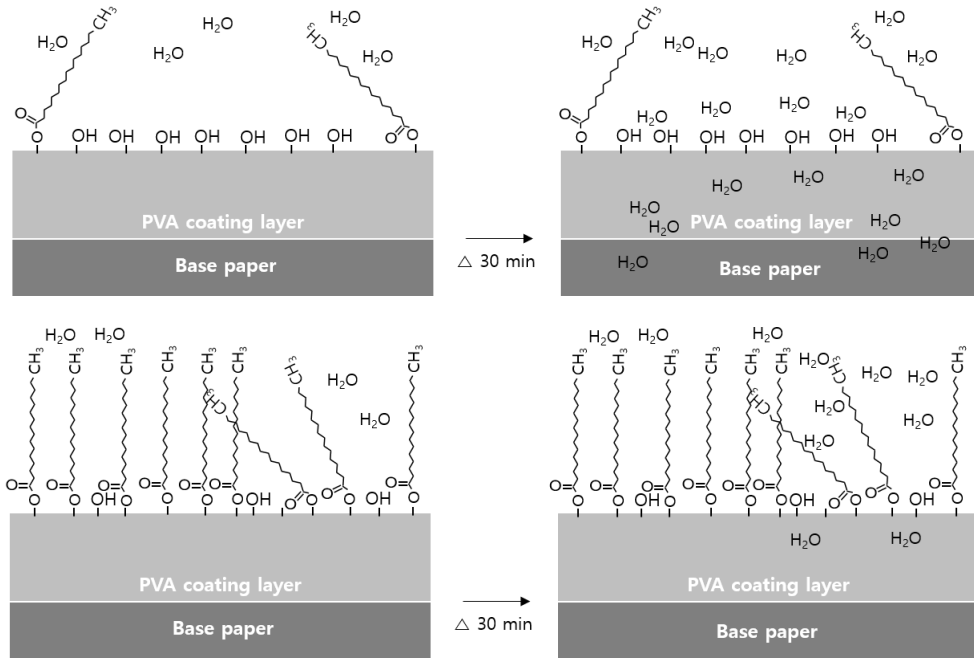


Fig. 13. Schematic diagram of water penetration into PVA coated paper at different gas grafting temperature (top: 120°C, bottom: 180°C).

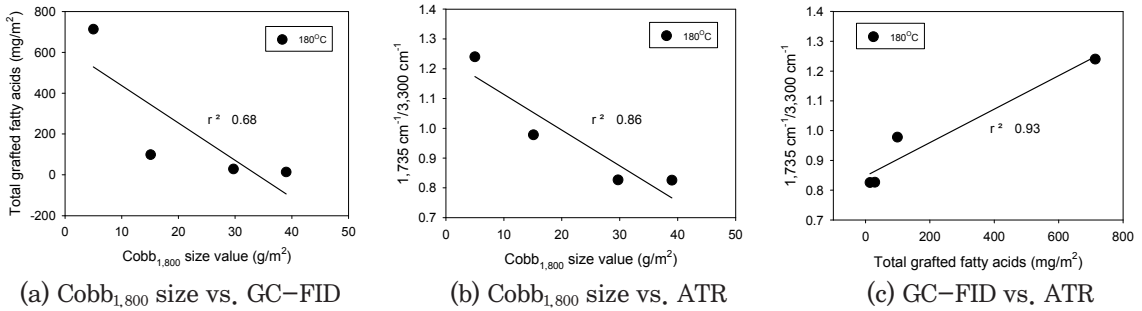


Fig. 14. Relationship of Cobb<sub>1,800</sub> size value, GC and ATR analysis as a function of consistency of palmityl chloride.

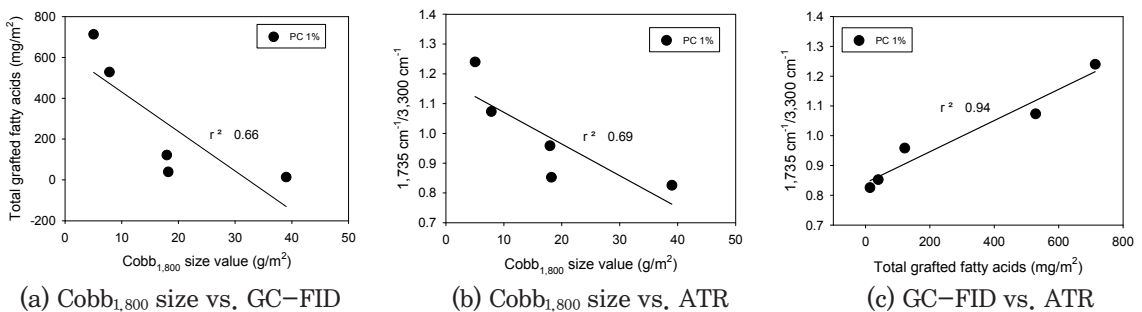


Fig. 15. Relation with Cobb<sub>1,800</sub> size value, GC-FID and ATR analysis as a function of reacted temperature and time.

는 지속적인 데이터 축적이 중요하다.

## 4. 결론

본 실험에 적용한 염화팔미토일을 이용한 기상 그래프트 처리는 폴리비닐알코올이 코팅층의 수산기와 에스테르 결합으로 반응시켜 종이 표면을 효율적으로 소수화시킬 수 있는 새로운 기술로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 염화팔미토일 농도가 높을수록, 반응 온도가 높을수록, 반응 시간이 길어질수록 기상 그래프트 반응에 의한 소수화 정도가 개선되었다. 특히, 염화팔미토일의 농도를 1%까지 적용한 경우 반응 온도 180℃에서 수산기와 에스테르화 반응한 염화팔미토일 함량이  $\text{m}^2$  당 1g 이하에서  $\text{Cobb}_{1,800}$  사이즈도가  $10 \text{ g/m}^2$  이하인 결과는 그래프트 반응에 의한 소수화 처리 효율 측면에서 주목할 부분이라 판단된다.

둘째, 기상 그래프트 처리에 의한 소수화 효율 평가법으로서 물방울 접촉각은 소수화 정도에 따른 접촉각의 변별력이 크지 않아 분석 방법으로서 적정하지 않은 것으로 판단된다. 그러나 장시간 물과 접촉하여 물의 흡수량을 측정하는  $\text{Cobb}_{1,800}$  사이즈도 측정법, 적외선 스펙트럼의  $1,735 \text{ cm}^{-1}/3,300 \text{ cm}^{-1}$ 의 흡광 피크 비율 또한 유효하였다. 그리고 이는 실제의 염화팔미토일의 함량을 분석하는 가스 크로마토그래피 분석 결과와 상관관계가 매우 높았다.

본 연구결과로부터 염화팔미토일을 이용한 기상 그래프트의 소수화 처리가 폴리비닐알코올이 코팅된 종이에 고방수성을 부여하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 염화지방산의 기상 그래프트 처리에 의한 친수성의 소수화 기술은 종이에 방수성을 부여할 수 있는 새로운 기술의 시도로서 향후 방수성이 요구되는 종이 재질의 일회용 포장용지, 냉동식품용기 등에 적용되어 우수한 방수성을 얻을 수 있는 환경 친화적인 새로운 기술의 대안이 될 수 있을 것으로 기대한다.

## 사 사

본 연구는 산업통상자원부에서 지원한 '기상 그래프트

반응을 통한 셀룰로오스의 소수화 및 기능성 친환경 복합소재 개발(과제번호: 10049229)'의 지원으로 수행되었습니다.

## Literature Cited

1. Yoon, C. and Kim, Y. R., Eco-friendly coating materials and preparing method of eco friendly papers using the same, 10-1679110-0000 (2016).
2. Kim, D. H., Ryu, J. Y., Kim, Y. W., and Song, B. K., New method for real-time analysis of primary stickies in ONP recycling process, Journal of Korea TAPPI 35(4):23-33 (2003).
3. Samain, D., Procédé de traitement d'un matériau solide pour de rendre hydrophobe, atériau obtenu et applications, PCT Patent 98.942743.0 (1998).
4. Samain, D., Guerin, D., Lemaitre, A., Lyannaz, L., and Guilouty, J., Machine and treatment process via chromatogenous grafting of a hydroxylated substrate, US 20130236647 A1 (2011).
5. Berlioz, S., Stinga, C., Condoret, J., and Samain, D., Investigation of a novel principle of chemical grafting for modification of cellulose fibers, International Journal of Chemical Reactor Engineering 6(A2):1-14 (2008).
6. Lee, T. J., Seo, J. H., Lee, M. K., and Ryu, J. Y., Gas grafting of fatty acid chloride and recycled fibers, Journal of Korea TAPPI 48(4):54-61 (2016).
7. Schmid, M., Sänglerlaub, S., Miesbauer, O., Jost, V., Werthan, J., Stinga, C., Samain D., Stramm, C., Noller, K., and Müller, K., Water repellence and oxygen and water vapor barrier of PVA-coated substrates before and after surface esterification, Polymers 6:2764-2783 (2014).
8. Schmid, M., Benz, A., Stinga, C., Samain, D., and Zeyer, K. P., Fundamental investigations regarding barrier properties of grafted PVA

- layers, *International Journal of Polymer Science* 2012:1-6, Article ID 637837 (2012).
9. Markus, S., Sven, S., Oliver, M., Verena, J., Johannes, W., Camelia, S., Daniel, S., Cornelia, S., Klaus, N., and Kajetan, M., Water repellence and oxygen and water vapor barrier of PVOH-coated substrated before and after surface esterification, *Polymers* 6:2764-2783 (2014).
  10. Seo, J. H., Lee, T. J., Lee, K. S., Lee, D. J., Lee, M. K., and Ryu, J. Y., Effect of fluff pulp characteristics on the efficiency of gas grafting by fatty acid chloride, *Journal of Korea TAPPI* 48(5):5-12 (2016).