

재생 섬유에 대한 염화지방산의 기상 그래프트 반응

이태주 · 서진호 · 이명구¹ · 류정용[†]

접수일(2016년 6월 28일), 수정일(2016년 8월 16일), 채택일(2016년 8월 17일)

Gas Grafting of Fatty Acid Chloride and Recycled Fibers

Tai Ju Lee, Jin Ho Seo, Myung Ku Lee¹ and Jeong Yong Ryu[†]

Received June 28, 2016; Received in revised form August 16, 2016; Accepted August 17, 2016

ABSTRACT

Paper is extremely versatile because it is light, inexpensive, biodegradable, and recyclable product. However, it is very sensitive to water. Hence many synthetic resins, that is polyethylene and polylactic acid are often used as barrier coating materials in order to block water absorption into paper. However, the resins are harmful to the environment because they cannot be biodegradable and repulpable. Gas grafting based on chromatogeny chemistry is an alternative to synthetic resins. Hydrophilic surface of fiber can be changed into hydrophobic characteristics by gas grafting. Mechanism of the grafting can be explained as heterogeneous esterification between carboxylic groups in fatty acid chloride and hydroxyl groups in cellulose. In this study, parameters for gas grafting of recovered papers including ONP (old newspaper), OMG (old magazine), and white ledger were investigated. Basically hydrophobicity of ONP was lower than that of OMG and white ledger after flotation. However hydrophobicity of ONP was improved by hyperwashing. From the results, ERIC value gives great influence on efficiency of gas grafting. The esterification could be hampered by residual ink. Calendering gave positive effect to efficiency of gas grafting. Cobb value decreased with increase in sheet density by calendering. Also, hydrophobicity of ONP was improved by acetone washing and repeat of gas grafting. Consequently, residual ink, calendering, and acetone washing followed by repeat of gas grafting were important influencing factors of gas grafting by fatty acid chloride.

Keywords: Gas grafting, fatty acid chloride, deinking, hydrophobicity, recovered paper

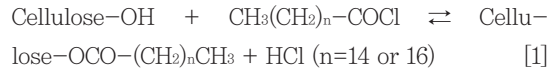
• 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Chuncheon, Gangwon-Do, 24341, Republic of Korea)

¹ 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Republic of Korea)

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

1. 서론

종이는 일상생활에서 많이 사용되는 소비재 중 하나이다. 가볍고 가공이 용이하며 저렴하고 재활용이 가능하다는 장점이 있으나 물에 대한 저항성이 매우 약하다. 종이는 기본적으로 셀룰로오스 간의 수소결합을 매개체로 구성된 물질이다. 셀룰로오스는 β -D-글루코오스가 1-4 결합을 통해 선상으로 연결된 화학구조이다. 단량체인 글루코오스에 수산기가 존재하고 또한 종이 내 수많은 공극이 존재하기 때문에 물이 종이에 쉽게 침투할 수 있으며, 이에 따라 수소결합이 파괴된다. 이렇듯 친수성인 종이는 물에 쉽게 젖고 풀리기 때문에 재활용이 용이하다는 장점이 있으나 사용 용도가 제한적이다. 오래전부터 이러한 단점을 보완하기 위하여 알림-로진, AKD(alkylketene dimer), ASA(alkenyl succinic anhydride)를 활용한 사이징 처리를 통하여 종이에 내수성을 부여하였다. 사이징은 종이 용도에 알맞게 일정한 수준의 내수성을 부여할 수 있지만, 이를 통해 물에 대한 완벽한 barrier를 형성하지는 못한다. 이러한 특성으로 인해 종이컵, 라면용기, 식품 포장지 등 물과 직접적으로 접촉하거나 오랜 시간 수분과 접촉하여도 내용물을 보호할 수 있는 성질이 요구되는 종이 소재의 경우 수분과의 barrier를 형성하기 위해 합성수지를 코팅하여 제조한다.¹⁾ 그러나 이러한 물질은 종이의 재활용성을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 매립 및 소각 시 환경오염을 유발할 수 있다. 이에 Samain²⁾은 chromatogenic chemistry를 활용한 염화지방산의 기상 그래프팅 처리 방법을 고안하였다. 이 방법은 식 1에 나타낸 바와 같이 염화지방산을 고온에서 기화시켜 종이를 구성하는 셀룰로오스의 수산기와 염화지방산의 친수성 말단 부분이 에스테르 결합을 유도하면 지방산의 탄화수소 사슬이 셀룰로오스 표면에 배열하면서 종이에 소수성을 부여하는 방법이다. 부산물로는 염산이 형성된다. 기상 그래프팅 처리는 종이 표면에 염화지방산이 빠르게 증착 가능하도록 만드는 증기압을 조절하는 것이 중요하다. 따라서 반응온도 및 시간, 염화지방산 용액의 농도가 기상 그래프팅 반응에 주요 인자로 작용한다. 이 반응은 매우 빠른 시간 내에 일어나며 분자 수준에서의 결합이 발생하기 때문에 반응 후에도 종이의 외형을 그대로 유지할 수 있고, 기화되는 염화지방산이 종이 표면뿐만 아니라 공극을 통하여 내부로도 확산되어 종이의 내부 및 외부에 모두 소수화 반응이 일어나게 된다.



재활용 섬유는 주로 수입에 의존하는 천연펄프에 비해 원가 및 이산화탄소 배출량을 절감시킬 수 있는 장점이 있어 국내 제지산업 경쟁력 구축의 원천이 되어 왔다.³⁾ 따라서 지속적으로 재활용 섬유 자원의 수요는 증가할 것으로 예상되고 있으며, 따라서 이를 활용한 고부가가치 종이 제품 개발에 대한 연구가 요구되고 있다. 그러나 재활용 섬유에는 섬유상 원료 이외에 잉크, 무기안료, 접착제 등과 같은 이물질이 혼재하고 있고, 또한 반복적인 리사이클 공정을 거치면서 섬유 표면에 각질화 현상이 나타나게 된다.⁴⁾ 이와 같은 이물질과 각질화 된 섬유 표면은 섬유 간 수소결합을 저해하기 때문에 최종 생상품의 품질에도 악영향을 미칠 뿐만 아니라 이로 인해 염화지방산의 기상 그래프팅 반응 효율도 저하될 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 재활용 섬유의 기상 그래프팅 처리 시 영향하는 인자를 탐색하고자 ONP(old newspaper), OMG(old magazine), 화이트레저 등 3종의 재활용 섬유에 대한 기상 그래프팅 효율을 평가함으로써 기상 그래프팅 처리 기술 개발을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

재활용 섬유를 얻기 위해 공시재료로서 동일한 날짜에 인쇄되어 배포된 국산 ONP와 동일한 내용으로 인쇄된 OMG, 화이트레저를 사용하였다.

2.2 재활용 섬유의 탈묵 특성 분석

재활용 섬유의 탈묵 특성을 분석하기 위하여 Fig. 1과 같이 탈묵 실험을 진행하였다. 공시재료를 고농도 펄퍼(Helico pulper, Victory Industry, Korea)에 투입하고 칼슘경도 400 ppm, 온도 50°C 조건의 용수를 첨가하여 농도를 10%로 조절한 후, 가성소다 1%, 규산나트륨 1%, 지방산 0.3%를 투입하고 450 rpm으로 30분 간 해리하였다. 해리가 완료된 지료를 Voith 社의 DeltaCell을 개

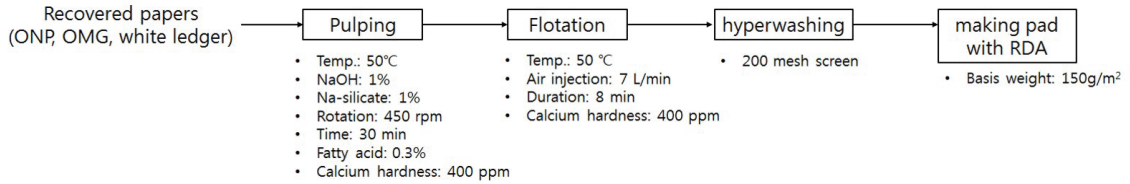


Fig. 1. Lab-scale deinking process.

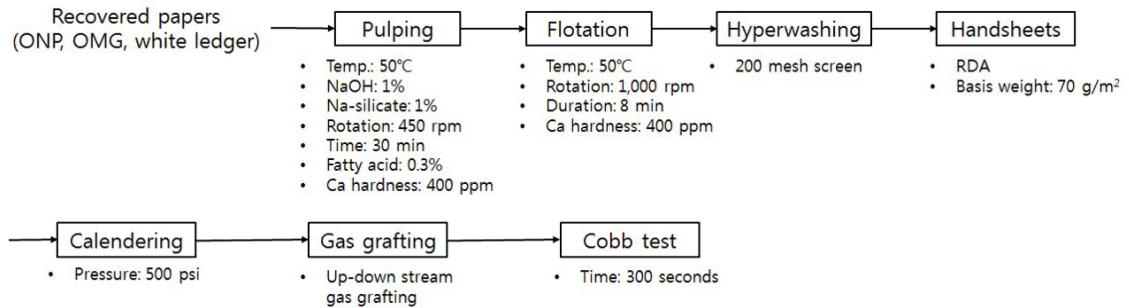


Fig.2. Experimental flow for gas grafting of three kinds of recovered papers.

조한 실험실용 부상부유 탈묵기에 투입하고, 온도 50°C, 칼슘경도 400 ppm의 희석수를 첨가하여 농도를 1%로 조절한 후 탈묵을 실시하였다. 탈묵은 교반속도 1000 rpm, 분당 7 L의 유량으로 공기를 주입하는 조건으로 8분간 진행하였다. 탈묵이 완료된 지료의 일부를 200 mesh 스크린에서 하이퍼워싱을 실시한 후, 하이퍼워싱 처리하지 않은 지료와 하이퍼워싱 처리한 지료를 이용하여 각각 수초지를 제작하였다. 수초지는 RDA(retention and drainage analyzer)를 활용하여 평량 150 g/m²의 패드를 제작하고 건조 후, 광학적 특성 측정기(L&W Elrepho, Lorentzen & Wettre, Sweden)을 이용하여 각 조건별로 제작된 패드의 L값, ERIC(effective residual ink concentration), 백색도를 분석하였다.

2.3 재활용 섬유의 탈묵 특성이 기상 그래프팅 효율에 미치는 영향

Fig. 2에 나타난 바와 같이 Fig. 1과 동일한 방법으로 탈묵을 실시하고 RDA를 이용하여 평량 70 g/m²의 수초지를 제작한 후 500 psi의 압력으로 캘린더링을 실시하였다. 이 후 Fig. 3과 같이 up-down stream 기상 그래프팅 방법으로 탈묵 셀룰로오스를 소수화 처리하였다.

Up-down stream 가스 그래프팅 방법은 petroleum ether에 palmitoyl chloride를 일정량 투입하여 용해시킨 다음 여과지(Whatman No. 2)에 함침하고 petroleum ether가 모두 휘발될 때까지 여과지를 흠 후드 내에 방치한 다음, 스테인리스 선반에 여과지와 제조한 수초지를 차례로 올린다. 이렇게 4-5단의 기상 그래프팅 반응 모듈을 만든 후, 진공 건조기에 수초지를 투입하고 온도 135°C 조건에서 5분간 반응하였다. 기상 그래프팅 처리가 완료된 수초지의 Cobb 사이즈도를 비교 분석하여 탈묵 특성 및 종이 구조에 따른 재활용 섬유의 기상 그래프팅 효율을 평가하였다.

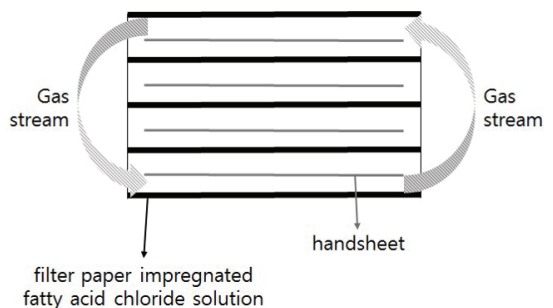


Fig. 3. Up-down stream gas grafting.

2.4 기상 그래프팅 반복 처리에 따른 재활용 섬유의 소수화도 분석

ONP, OMG, 화이트레저의 경우 기상 그래프팅 반응을 방해할 수 있는 잉크, 무기안료, 접착제 등의 이물질이 존재하므로 이에 따른 반응 효율 저하 현상을 개선하고자 하였다. Fig. 2의 방법으로 제조한 수초지를 Fig. 3에 따른 up-down stream 방법으로 가스 그래프팅을 실시하고, 반응 후 수초지 표면에 잔존하는 free fatty acid 제거를 위해 아세톤으로 세척하였다. 이 후 아세톤으로 세척된 수초지를 다시 Fig. 3의 up-down stream 가스 그래프팅 방법으로 처리하는 과정을 2-5회 반복한 다음 수초지의 Cobb 사이즈도를 비교 분석하였다.

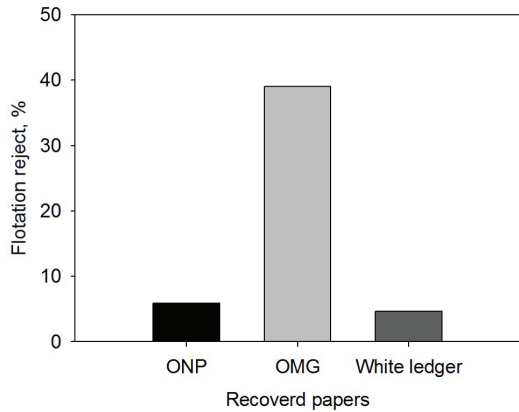


Fig. 4. Flotation rejects of three kinds of recovered papers after flotation.

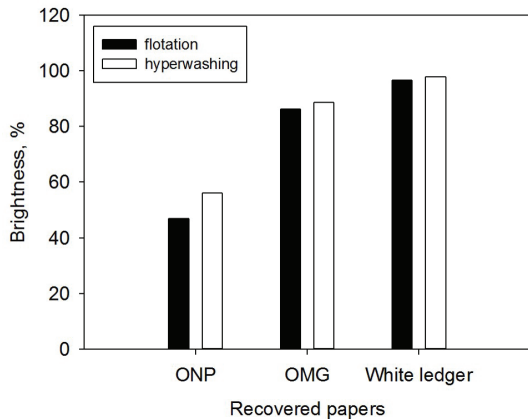


Fig. 6. Brightness of three kinds of recovered papers after flotation and hyperwashing.

3. 결과 및 고찰

3.1 재활용 섬유의 탈묵 특성

Fig. 4는 재활용 섬유의 플로테이션 처리에 따른 리젝트율의 분석 결과이다. 플로테이션 리젝트율은 OMG에서 39.1%로 가장 많았으며 ONP와 화이트레저에서는 각각 5.9%, 4.6%였다. 이는 OMG의 도공층에 존재하는 무기 안료가 공기 방울에 흡착되어 잉크 입자와 함께 리젝트로 분급됨에 따라 나타난 결과로 추정된다. Figs. 5와 6은 플로테이션 처리 후 지료를 이용한 수초지의 L값과 백색도 측정결과이다. ONP에 비해 OMG와 화이트레저

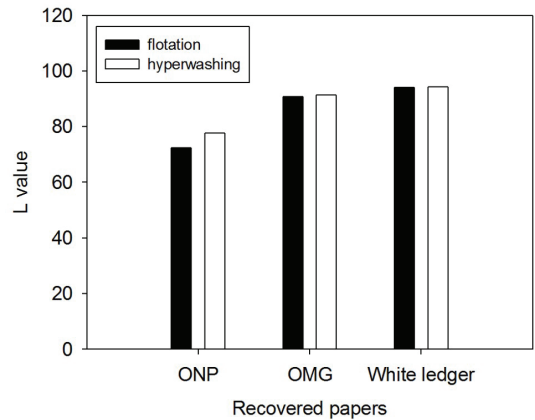


Fig. 5. L values of three kinds of recovered papers after flotation and hyperwashing.

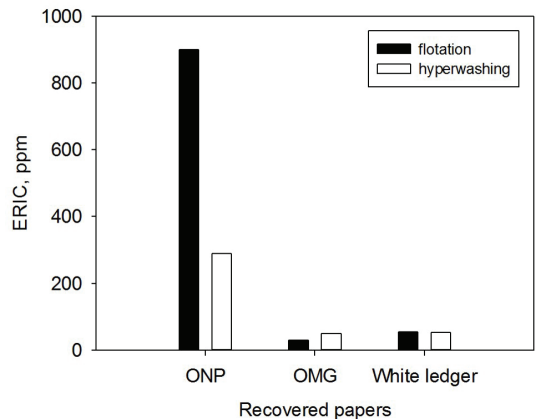


Fig. 7. ERIC of three kinds of recovered papers after flotation and hyperwashing.

의 L값과 백색도가 우수하였는데, 이는 OMG와 화이트레자에 존재하는 대부분 표백 크라프트 펄프와 탄산칼슘으로 인하여 ONP에 비해 백색도가 높게 나타난 것으로 판단된다. 특히 ONP의 경우 하이퍼워싱 후의 백색도 차이가 OMG와 화이트레자에 비해 큰 것으로 미루어 보아 플로테이션 처리 이후에도 잔존하는 잉크 입자들이 수초지 내에 존재하는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 Fig. 7의 ERIC 결과에서도 확인할 수 있다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 탈묵 후에도 ONP 섬유에 잔존하는 잉크 함량이 다른 지종에 비해 매우 높았으며, 하이퍼워싱 후 ERIC의 차이가 크게 나타났다. 따라서 ONP의 경우 OMG 및 화이트레자에 비해 탈묵 후에도 잉크 성분이 잔존함에 따라 광학적 특성이 저조하였으며, 이에 따라 기상 그래프팅 효율이 낮을 것으로 예상된다.

3.2 재활용 섬유의 탈묵 특성이 소수화 처리 효율에 미치는 영향

Figs. 8과 9는 플로테이션 후 수초지를 제작한 다음 기상 그래프팅을 실시한 수초지의 Cobb 사이즈도 결과와 플로테이션 후 하이퍼워싱 처리 한 지료를 이용하여 수초지를 제작한 다음 기상 그래프팅을 실시한 수초지의 Cobb 사이즈도를 비교 분석한 결과이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 플로테이션 후 가스 그래프팅을 실시하였을 경우 ONP의 사이즈도가 가장 낮았으며 화이트레자의 사이즈도가 가장 우수하였다. 전술한 바와 같이 기상 그래프팅은 지방산의 친수성 부분(-COCl)과 셀룰로오스

의 수산기(-OH)가 에스테르 결합(-COO-)하여 섬유에 소수성을 부여하는 기술이다. 그러나 ONP의 경우 재활용 공정을 거치면서 건조-습윤 과정을 반복함에 따라 섬유 표면이 각질화(hornification)되어 섬유 표면 수산기가 매몰됨에 따라 수화능력을 상실하게 된다. 이러한 경향은 재활용 공정을 많이 거친 섬유의 경우에서 더욱 두드러지게 나타난다.⁵⁾ 따라서 수회의 재활용 공정을 거친 ONP의 경우 표백 크라프트 비율이 높은 OMG 및 화이트레자에 비해 셀룰로오스 표면에 노출된 수산기가 적어 지방산과의 결합 빈도가 낮을 것으로 추정되므로 기상 그래프팅을 통한 소수화 처리 효율이 다른 재활용 섬유에 비해 저조한 것으로 판단된다.

Fig. 9는 하이퍼 워싱 후 기상 그래프팅 처리한 수초지의 사이즈도 결과이다. Fig. 8의 결과에 비해 ONP, OMG, 화이트레자의 사이즈도가 모두 개선되었다. 특히 ONP의 소수성이 눈에 띄게 개선되었는데, 이는 Fig. 10의 ERIC에 따른 수초지의 사이즈도 분석결과에서도 나타났듯이 하이퍼워싱 후 수초지의 ERIC이 감소함에 따라 사이즈도도 개선되는 것을 의미한다. 지방산의 친수성기와 셀룰로오스의 수산기가 에스테르 결합하여 섬유 표면에 소수성을 부여하는 기상 그래프팅의 반응 기작으로 미루어 볼 때, 탈묵 후에도 섬유 표면에 잔존하는 잉크 성분이 수산기와 지방산의 결합을 방해하여 그래프팅 효율을 저하시키는 것으로 추정된다. Figs. 11과 12는 플로테이션 및 하이퍼워싱 한 지료를 이용하여 수초지를 제작한 다음 캘린더링 후 가스 그래프팅을 실시한 수초지의

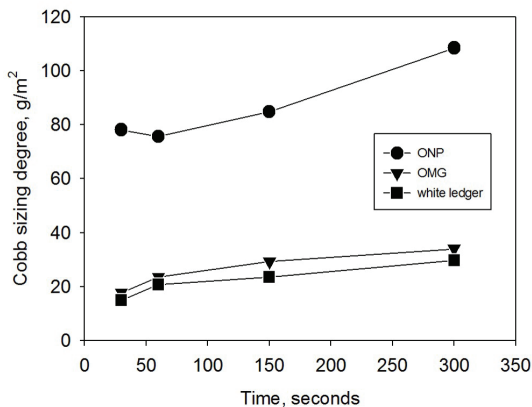


Fig. 8. Cobb sizing degrees of handsheets prepared from 3 kinds of waste paper after gas grafting.

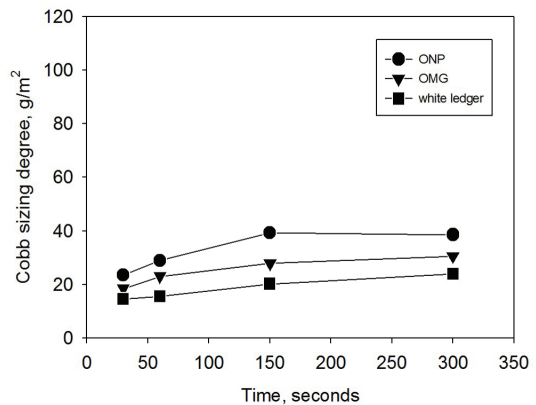


Fig. 9. Cobb sizing degrees of handsheets prepared from 3 kinds of waste paper after hyperwashing and gas grafting.

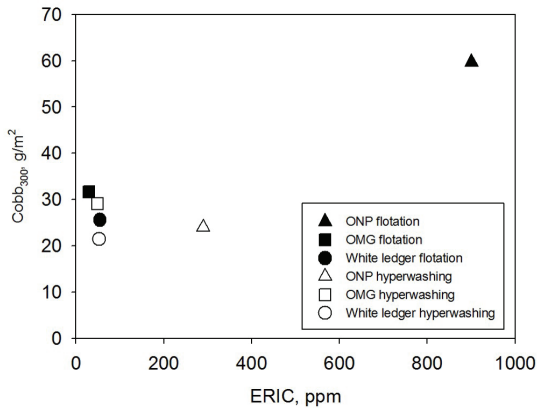


Fig. 10. Efficiency of gas grafting treatment according to ERIC values.

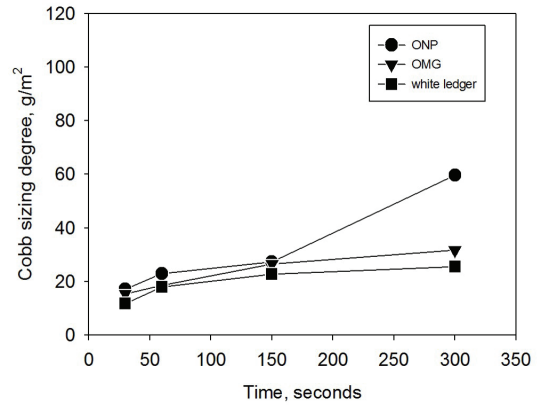


Fig. 11. Cobb sizing degrees of handsheets prepared from 3 kinds of waste paper after calendering and gas grafting.

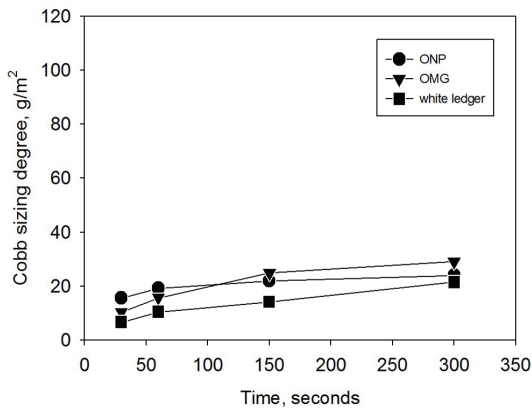


Fig. 12. Cobb sizing degree of handsheets prepared from 3 kinds of waste paper after hyperwashing, calendering and gas grafting.

사이즈도 변화이다. Figs. 8과 9에 나타난 바와 같이 캘린더링을 실시하지 않은 수초지의 사이즈도에 비해 캘린더링을 실시한 수초지의 사이즈도가 개선되었다. 이러한 결과로서 종이의 구조 특성이 기상 그래프팅 효율 및 수분 침투성에 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다. 종이를 캘린더링 할 경우 두께가 감소하면서 종이의 밀도 및 평활성은 증가한다. 결국, 캘린더링을 할 경우 종이의 표면이 상대적으로 평활하고 조직이 치밀해 지기 때문에 기상으로 증착되는 지방산이 종이 표면에 존재하는 셀룰로오스의 수산기에 더욱 집중되면서 소수성이 개선되는 것으로 판단된다. 즉, Washburn⁶⁾의 이론에 의하면 종이

에 존재하는 모세관의 직경과 표면장력이 작을수록 종이의 액체 침투 속도가 저하됨을 밝힌 바 있다. 이로 미루어 보아 캘린더링을 실시할 경우 종이 표면 및 내부에 존재하는 공극들의 직경이 감소하고 이로 인해 수분 침투성이 낮아질 것으로 추정된다. 따라서 캘린더링은 종이의 공극 크기를 감소시키고 표면을 평활하게 함에 따라 수분의 침투성을 저하시키고 그래프팅 효율을 증가시킴으로써 소수화도를 개선시킬 수 있다. 기상 그래프팅은 전술한 결과에서 나타난 바와 같이 잔존 잉크 및 각질화가 많이 진행된 재활용 섬유일수록 그 효율이 저조하였다. 이에 Fig. 8에 나타난 바와 같이 기상 그래프팅의 지속성 역시 ONP가 다른 지종에 비해 저조하다. 그러나 Figs. 11과 12에 나타난 바와 같이 캘린더링 및 하이퍼 워싱을 실시할 경우 이물질이 제거 되고 종이 구조가 치밀해 짐에 따라 그래프팅의 효율이 상승함과 동시에 지속성도 개선시킬 수 있었다.

3.3 기상 그래프팅 반복 처리에 따른 재활용 섬유의 소수화도

기상 그래프팅을 통한 재활용 섬유의 소수화 처리 효율을 개선하기 위한 방안으로 가스 그래프팅 반복 처리에 따른 소수화도를 분석하였다. Figs. 13-15는 재활용 섬유를 플로테이션 후 수초지를 제작한 후, 1-5회 가스 그래프팅 처리를 반복함에 따른 수초지의 Cobb 사이즈도 결과이다. Fig. 13에 나타난 바와 같이 플로테이션 처리한 ONP 수초지에 가스 그래프팅 처리를 2회 이상 반복

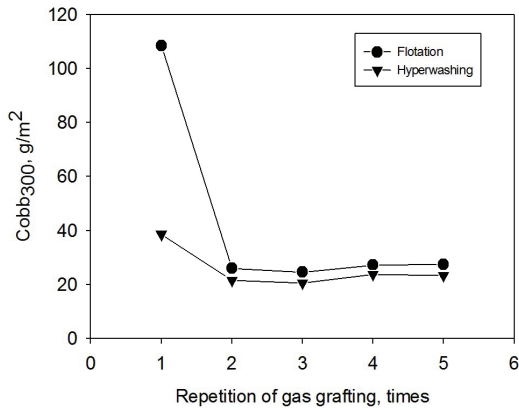


Fig. 13. Sizing degrees of ONP by repetition of gas grafting.

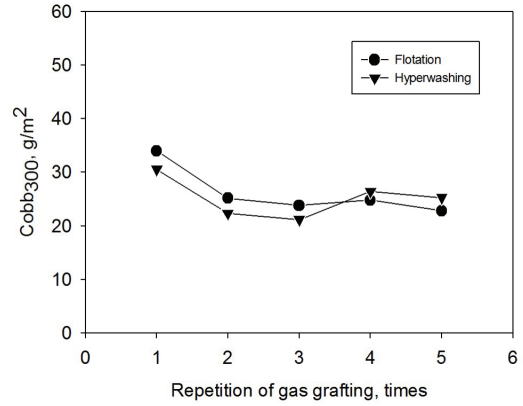


Fig. 14. Sizing degrees of OMG by repetition of gas grafting.

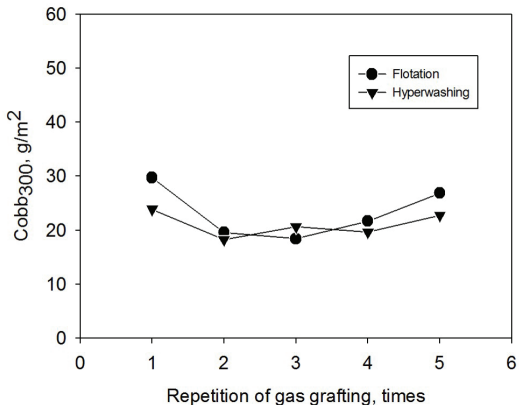


Fig. 15. Sizing degrees of white ledger by repetition of gas grafting.

할 경우 섬유의 소수화도가 뚜렷하게 개선되었으며, 하이퍼워싱 한 지료로 제작된 수초지를 2회 처리하였을 경우와 유사한 수준의 Cobb 사이즈도를 나타냈다. 이처럼 반복하여 기상 그래프팅 처리함에 따라 사이즈도가 개선된 것은 일차 그래프팅 처리 후 실시한 아세톤 세척에 의해 섬유 표면 이물질이 제거된 효과에 힘입은 바 크다. Figs. 14와 15에 나타낸 OMG와 화이트레저의 경우 역시 가스 그래프팅 처리를 2회 반복 할 경우 소수화도를 개선시킬 수 있었으나 ONP의 경우처럼 사이즈도의 현저한 개선 효과를 볼 수 없었다. 이것은 ONP에 비하여 화이트레저와 OMG 탈묵 펄프의 오염 물질이 적기 때문이다. 또한 ONP의 경우 가스 그래프팅을 2회 반복할 경우 OMG 및 화이트레저의 사이즈도와 유사하였다. 그러나

가스 그래프팅을 3회 이상 반복 처리할 경우 생성되는 부산물인 염산가스와 130℃ 이상의 고온에 반복적으로 노출되므로 종이 강도 저하 및 yellowing 발생이 우려되므로 재활용 섬유의 소수화를 위한 기상 그래프팅 처리 시 종이 품질에 변화 없이 처리할 수 있는 반복 횟수를 선정하여야 할 것으로 여겨진다.

4. 결론

염화지방산을 이용한 기상 그래프팅은 빠른 시간 내에 친환경적으로 종이 및 셀룰로오스 섬유를 소수화 할 수 있는 기술이다. 이를 활용하여 종이 표면을 소수성으로 개질할 경우 물에 약한 종이의 특성을 개선함으로써 저급 재활용 원료로 제조된 종이의 기능화, 고부가가치화를 실현할 수 있다. 본 연구에서는 재활용 폐지의 종류에 따른 염화지방산의 가스 그래프팅 효율을 분석하고자 ONP, OMG, 화이트레저의 탈묵 특성 및 가스 그래프팅에 영향을 미치는 인자를 탐색하였다.

탈묵이 완료된 재생 섬유라 할지라도 잔존하는 잉크, 회분 등의 이물질들이 존재할 경우, 지방산의 친수성 부분과 셀룰로오스 수산기의 결합이 방해받게 되어 가스 그래프팅 효율이 저하되었다. 캘린더링을 실시하여 종이의 밀도를 증가시키고 가스 그래프팅 처리를 2회 반복 처리 할 경우 재생 섬유의 기상 그래프팅 처리효율이 개선되었다.

따라서 재생 섬유의 기상 그래프팅을 통한 섬유의 소수화 효율 개선을 위해서는 잉크 등의 이물질을 효과적으로 제어하고 캘린더링을 통하여 종이의 밀도를 증가시키며, 기상 그래프팅 효율을 저해하는 이물질에 대한 세척 처리를 통하여 재생 섬유의 표면 수산기를 활성화 시켜야 할 것이다.

사 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업핵심기술개발사업(과제번호: 10049229)의 지원에 의해 수행되었습니다.

Literature Cited

1. Berlioz, S., Stinga, C., Condoret, J., and Samain, D., Investigation of a novel principle of chemical grafting for modification of cellulose fibers, *Int. J. Chem. React. Eng.* 6(1):1-14 (2008).
2. Samain, D., Procédé de traitement d'un matériau solide pour de rendre hydrophobe, matériau obtenu et applications, PCT patent 98.942743.0 (1998).
3. Choi, D. C., Lee, K. S., Kim, C. K., Cho, B. U., and Ryu, J. Y., Analysis of paper qualities and forming processes at varied mixing ratios of different kinds of recovered paper, *Journal of Korea TAPPI* 46(3):28-36 (2014).
4. Luo, X. L., Zhu, J. Y., Gleisner, R., and Zhan, H. Y., Effects of wet-pressing-induced fiber hornification on enzymatic saccharification of lignocelluloses, *Cellulose* 18(4):1055-1062 (2011).
5. Fernandes Diniz, J. M. B., Gil, M. H., and Castro, J. A. A. M., Hornification - its origin and interpretation in wood pulps, *Wood Sci. Technol.* 37(6):489-494 (2004).
6. Hamraoui, A. and Nylander, T., Analytical approach for the Lucas-Washburn. *J. of Colloid. Inter. Sci.* 250(2):415-416 (2002).