

종이의 기상 그래프트 소수화 처리가 재생지의 물성에 미치는 영향

노규환¹, 신유림¹, 강현자², 김한별², 류정용^{3†}

접수일(2023년 2월 20일), 수정일(2023년 3월 20일), 채택일(2023년 3월 22일)

Effect of Hydrophobization of Paper by Gas Grafting on Physical Properties of Recycled Paper

Kyu Hwan Noh¹, Yu-Rim Shin¹, Hyeon Ji Kang², Han Byul Kim², Jeong-Yong Ryu^{3†}

Received February 20, 2023; Received in revised form March 20, 2023; Accepted March 22, 2023

ABSTRACT

In this study, Hw-BKP handsheets were prepared and treated with gas grafting to achieve hydrophobicity. The study examined the changes in paper strength and water resistance after repeating the recycling and gas grafting process. However, the gas grafting treatment caused a decrease in the strength of the handsheet, presumably due to deterioration of the handsheet by hydrochloric acid, by-product from grafting. Furthermore, the fatty acid reacted on the surface of the fiber acted as an interfering factor with the hydrogen bonding between the fibers, resulting in a reduction in the strength of the handsheet after recycling. Although the water resistance of the handsheet decreased after its first recycling following gas grafting, the study confirmed that repeating the grafting process twice enhanced the handsheet's water resistance even after recycling. Therefore, recycling the grafted paper and repeating the grafting treatment once more is an effective method of hydrophobization to minimize the cellulose fibers' wetting in water. Although the beating treatment restored the recycled handsheet's absorbency, it did not significantly recover the strength or formation of the recycled paper.

Keywords: *Hydrophobization, gas grafting, physical properties, recycled paper*

1 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University), 연구원

2 강원대학교 산림환경과학대학 목재종이과학부 종이소재과학전공(Department of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University), 학생

3 강원대학교 산림환경과학대학 목재종이과학부 종이소재과학전공(Department of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jyryu@kangown.ac.kr (Address: Department of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Republic of Korea)

1. 서론

최근 플라스틱 기반 일회용품으로 인한 환경문제가 심각해짐에 따라 식품 포장재에 사용되는 원료를 친환경 소재로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 플라스틱의 사용량을 절감하기 위해서는 플라스틱과 유사한 물성을 유지하면서 생분해성이 뛰어난 원료를 사용해야 한다.¹⁻³⁾ 그러한 원료로 종이를 들 수 있는데, 종이의 주성분인 셀룰로오스는 지구상의 가장 풍부한 천연물질로서 생분해성이 뛰어나고 재활용이 용이하여 친환경적이라는 장점이 있다. 셀룰로오스는 글루코오스의 β -1,4 글리코사이드 결합을 통해 구성된 선형 고분자로 2, 3, 6번 탄소에 수산기를 가지고 있어 개질이 용이하다는 장점이 있다.⁴⁻⁷⁾ 하지만 셀룰로오스는 다수의 수산기가 존재하는 이유로 친수성을 띠는 만큼 식품포장재로서 필요한 내수성이 부족하다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 셀룰로오스의 표면을 소수성으로 개질하는 방법이 필요한데 종이에 내수성을 부여하는 방법으로 기상 그래프트 반응을 들 수 있다. 기상 그래프트 반응은 수산기가 노출된 친수성의 셀룰로오스 표면에 기체상의 염화 지방산을 반응시켜 에스테르 결합을 형성시키는 방법이다.⁸⁻¹¹⁾ 기상 그래프트 반응은 셀룰로오스의 기본 특성에 거의 영향을 미치지 않으면서 소수성 부여가 가능하다는 장점이 있다. 또한, 기상 그래프트 처리된 소수성 종이를 재활용할 때 셀룰로오스 표면의 에스테르 반응으로 결합된 지방산은 수력학적인 전단력 및 기타 물리적인 마찰 작용에도 그 결합을 유지할 수 있다. 하지만 플라스틱을 대체하고 친환경적 소재로 활용되기 위해서는 재활용이 용이해야 하는데 기상 그래프트 처리된 종이 재활용 시 섬유 간 결합과 내수성 발현에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 부족하다. 이에 본 연구에서는 셀룰로오스 시트를 제조하여 기상 그래프트 처리를 통해 소수성을 부여하였으며 반복된 재활용과 기상 그래프트 처리에 따른 강도와 내수성의 변화를 알아보고자 하였다. 또한 고해처리를 통해서 수초지를 제조하고 기계적 처리에 대한 물성 변화를 분석하여 플라스틱 대체 종이 소재 연구에 대한 기초자료로 활용하고자 했다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 펄프

본 연구에서 초지를 위한 시료로 활엽수 표백 크라프트 펄프(Hardwood Bleached Kraft Pulp, HwBKP, 무림 P&P, Korea)를 시트 상태로 분양받아 사용하였다.

2.1.2 약품

기상 그래프트 반응을 위한 염화 지방산으로 염화팔미토일(Palmitoyl chloride, $C_{16}H_{31}ClO$, ACROS, Italy)을 사용하였으며, 그래프트 처리 시 염화 지방산의 희석 용매로 석유 에테르(Petroleum ether, 대정화금, Korea)를 사용하였다. 염화 지방산의 물성은 Table 1에 나타내었다. 기상 그래프트 반응 후 잔류된 지방산을 제거하기 위한 세척용 용매로 아세톤(Acetone, 대정화금, Korea)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료조성

본 연구에서는 펄프의 해리에 저농도 해리기(Pulp disintegrator, Lorentzen & Wettre, Sweden, Fig. 1)를 사용하였다. 활엽수 크라프트 펄프의 해리 조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of palmitoyl chloride

Items	Value
Concentration	98%
Molecular weight (Mw)	274.87 g/mol
Melting point	11-13°C
Boiling point	88-90°C

Table 2. Disintergration conditions for pulping of HwBKP

Conditions	Value
Disintergration consistency	1.2%
Operating volume	2 L
Temperature	23°C
Operating time	10 min
Rotation	3000 rpm



Fig. 1. TAPPI standard pulp disintegrator used for disintegration.

Table 3. Handsheet molding conditions

Conditions	Value
Grammage	100 ± 3 g/m ²
Handsheet size	30 x 30 cm
Mesh size	80 (20μm)
Total volume (water + stock)	40 L
Agitation time	10 sec
Agitation type	air pressure
Drainage time	5 sec

2.2.2 고해

실험실용 Valley Beater로 해섬된 HwBKP를 하중 없이 20분간 교반하였다. 20분 경과 후 8 kg의 추를 걸어 500 mL CSF(Canadian Standard Freeness)까지 고해를 실시하였다. 기계적 처리를 행한 시료는 0.3%로 희석하여 TAPPI Standard T227 om-99에 의거하여 여수도를 측정하였으며, 측정된 여수도는 온도 보정표에 따라 보정하였다.

2.2.3 수초지의 제조

사각 수초지기(30×30 cm²)를 이용하여 평량 100±3 g/m²의 수초지를 제조하였다. 수초 조건은 Table 3과 같다.

2.2.4 기상 그래프트 반응

염화 지방산을 석유 에테르에 0.5% 농도로 희석한 후, 수초지를 희석액에 침지 하였다. 침지한 수초지를 고온 및 가압이 가능한 핫 프레스(Hot press, 삼보과학, Korea)

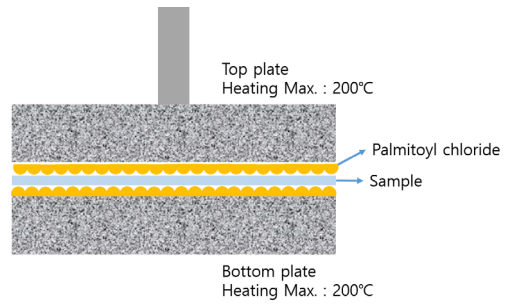


Fig. 2. Schematic drawing of gas grafting by using high temperature press.

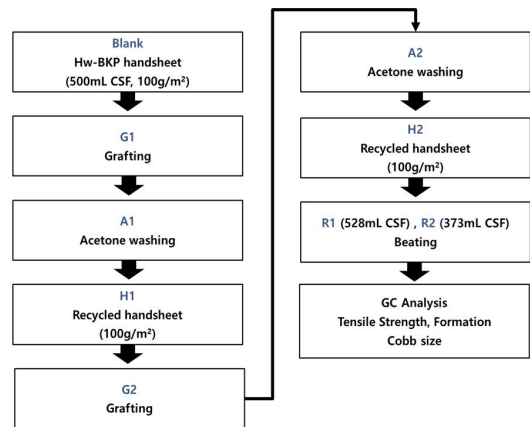


Fig. 3. Flow diagram of gas grafting, recycling and beating processes.

를 이용해 반응온도 200℃에 반응시간 6초, 압력 400 g_r/cm²의 조건으로 반응시켜주었다. 프레스의 반응 모식도는 Fig. 2에 나타내었다. 반복횟수에 기상 그래프트 반응 순서는 Fig. 3에 나타내었다.

2.2.5 아세톤 세척

기상 그래프트 반응 후 시트상에 남은 미반응 염화 지방산을 제거하기 위해서 아세톤 세척을 진행하였다. 시트를 아세톤에 함침시킨 후 초음파세척기(JAC ultrasonic 4020, Jinwoo, Korea)를 이용하여 15분간 초음파 처리를 진행한다. 아세톤을 제거시켜 준 뒤 시트를 아세톤에 다시 함침 후 궤도형 웨이커를 통해 5분간 교반하여 남아 있는 미반응 지방산을 제거해주었다. 반복횟수에 따른 아세톤 세척 순서는 Fig. 3에 나타내었다.

Table 4. Operating conditions of GC for quantitative analysis of free fatty acids/grafted fatty acids

Parameter	Value
Instrument	Agilent 8890N
Column	ZB-1
Injector Temp.	260
Oven programming	100°C (15 min) → 12°C/min → 300°C (8 min)
Detector	FID
Detector Temp.	290
Injection volumn	1 µL
Carrier gas	He, 35 mL/min
Split ratio	Splitless

2.2.6 잔류지방산 및 그래프팅된 지방산 함량 비교

각 수초지별 기상 그래프트 처리된 시편을 준비하여 시트상에 반응된 지방산의 함량을 분석하기 위해서 가스 크로마토그래피(Gas chromatography, GC, 8890 GC system, Agilent Technologies, USA)분석을 실시하였다. 속실판 추출, 비누화 과정을 거쳐 시료 내의 미반응 지방산과 셀룰로오스 섬유 수산기와 반응한 지방산을 각각 추출 및 분리한 후 GC분석을 진행하였다. 분석 조건은 Table 4에 나타내었다.

2.2.7 재활용 특성 평가

재활용 특성 평가를 위해서 KS M ISO 287규격에 따라 전건 중량 24 g에 해당하는 시료를 알맞은 크기로 절단하고 이후 절단된 시료를 실험실용 표준 해리기를 이용하여 해리한 다음, 폭 0.15 mm 슬릿의 Somerville screen을 활용하여 정선 처리하였다. 그 후 시료의 전건 중량 대비 Reject와 Accept 함량을 비율로 환산하여 UL2485 표준(Reject 함량 15% 이하)을 바탕으로 재활용 특성을 평가하였다.

2.3 수초지 물성 평가

수초지의 물성 분석을 위해 초지된 종이를 KS M ISO187에 의거하여 온도 23±1°C, 도 50±2%의 조건으로 24 시간 이상 시편을 조습 처리했다.

2.3.1 인장강도

수초지의 시편을 비교하기 위해서 만능재료 시험기(Universal testing machine, WL2100C, 위드랩, Korea)를 사용하여 인장강도를 측정하였다. 측정 조건은 KS M ISO1924-2 규격을 바탕으로 진행하였다.

2.3.2 지합

지합측정기(Optest formation tester, OpTest Equipment, Canada)로 수초지의 지합을 측정하였다. 광투과법 방식으로 12×12 mm² 종이 내에서 섬유 다발인 플릭(floc)을 484×484 픽셀 크기를 가지는 이미지의 평균 밝기를 기준으로 상대적인 농도의 차이로 분석하는 원리를 이용한다. 플록을 크기별로 분류 후 평균 밝기 차이, 개수를 분석하여 지합지수(Formation index)로 나타낸다. Formation index 값이 낮을수록 섬유분포가 불균일하여 불량한 지합을 나타낸다.

2.3.3 콥 사이즈도(Cobb size value) 측정

염화 지방산을 이용한 기상 그래프트 반응으로 소수화한 수초지와 재생지가 내수성에 미치는 영향을 평가하기 위해 TAPPI Test method T441에 의거하여 콥 사이즈도를 측정하였다. 염화 지방산의 기상 그래프트 반응으로 소수화된 수초지의 경우 내수성이 뛰어나 콥 사이즈도 측정 시간이 너무 짧을 경우 명확한 비교가 불가하기에 상대적으로 긴 시간 및 온도 조건으로 상온의 물과 열수를 이용하여 1800초간 각 조건별로 제조된 수초지의 콥 사이즈도를 측정하였다. 열수를 이용한 콥 사이즈도 측정의 경우 100°C의 물을 사용하였고 1800초 후 물의 온도는 60°C로 변화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 지방산 함량 분석 비교

반복된 기상 그래프트 처리를 통해 수초지를 제조하고 그에 따른 잔존 지방산 함유량을 알아보기 위하여 실시한 정량분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 기상 그래프트 처리 시 염화 지방산이 종이의 수산기와 반응하지 않고 섬유 표면에 흡착한 상태로 존재하는 것을 확인할 수

있었다. 특히 그래프팅 처리를 반복하면 처리된 종이에 잔류하는 지방산의 양이 급격히 증가하였는데 이것은 이미 일차 그래프팅 처리로 어느 정도 소수화된 섬유유의 경우 기화된 염화 지방산의 흡착이 더욱 쉬웠기 때문으로 이해되었다. 즉, 극성을 띠는 미처리 섬유 표면보다 일차 그래프팅 처리로 소수성을 띠는 섬유 표면에 염화 지방산의 흡착이 잘 일어났다는 것을 의미한다.

아세톤 세척을 하거나 물에 해리하여 다시 수초하였을 경우 미반응 염화 지방산의 함량이 낮아지는 결과를 확인하였다. 이를 통해 아세톤 세척을 하거나 재수초를 진행할 경우, 섬유에 흡착된 미반응 염화 지방산이 제거되는 것을 볼 수 있었다.

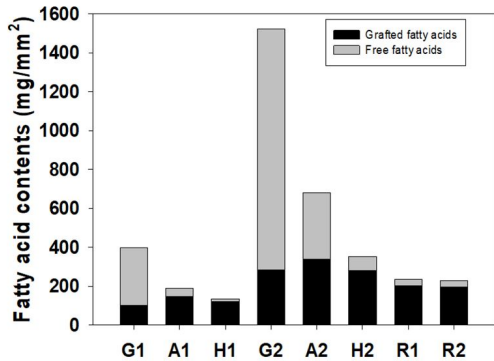


Fig. 4. Reacted and free fatty acid contents contained in different types of grafted handsheets.

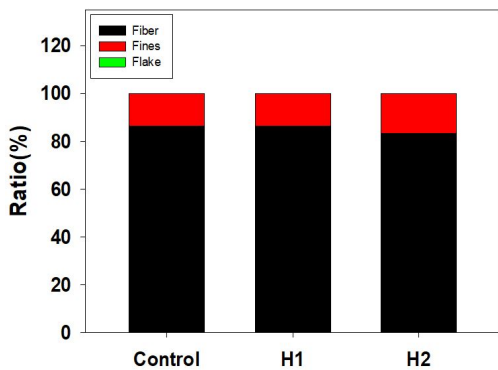


Fig. 5. Percentage of flakes, fibers, and fines in the handsheet as classified by the Somerville screen.

3.2 재활용 특성 평가

그래프팅 처리가 종이의 재활용에 미치는 영향을 분석하고자 처리조건별 재생 지료의 미해리분, 섬유, 미세분 비율을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 그래프팅 처리 횟수에 따른 재생 지료 간의 구성비율의 차이가 크지 않은 것으로 보아 그래프팅 처리를 반복한 종이가 재생 수율 측면에서는 문제가 없는 것으로 확인되었다. 이는 시트 형태의 종이를 기상 그래프팅 반응시켰기 때문에 섬유 간 결합에 참여하고 있던 수산기들이 그래프팅 되지 않고 그대로 보호된 만큼, 종이의 형태가 유지될 수 있었으며 이후 펄핑 시 물에 의한 해리도 일반 종이처럼 원활히 일어났음을 의미한다. 비록 한차례 그래프팅 반응으로 섬유 표면의 수산기들이 일부 소수화 되어도 잔존하는 수산기로 인해 섬유는 다시 물에 젖을 수 있기에 수초지와 재활용이 가능했다고 판단되었다.

3.3 인장강도

셀룰로오스 시트의 소수화 처리와 소수화 처리된 시트의 재활용 시 강도 특성을 알아보기 위해 인장강도 측정을 진행하였으며 초지 조건별 종이의 인장강도를 Fig. 6에 나타내었다. 인장강도 시편 제작 시 일정한 크기로 재단한 시편의 무게 차이가 크기 때문에 인장지수로 환산하여 인장 특성을 나타내었다. 실험 결과 기상 그래프팅 처리가 반복되고 이를 다시 해섬하고 수초를 반복할 때마다 인장강도가 저하되었다. 이는 셀룰로오스의 자유 수산기(-OH)와 염화 지방산의 아실클로라이드(R-COCl)가

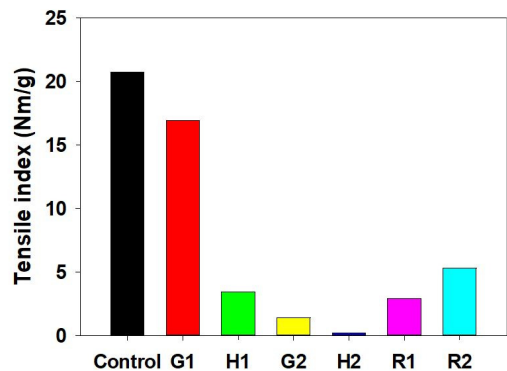


Fig. 6. Tensile index of gas grafted, recycled and beaten handsheets.

그라프팅 되면서 셀룰로오스 분자간의 결합력이 약해짐에 따라 종이의 인장강도가 감소한 것으로 판단된다. 여수도 528 mL CSF, 373 mL CSF로 고해한 수초지의 경우 강도의 회복은 보였으나 그 효과가 미미했다. 이는 기계적으로 타격을 가하더라도 섬유표면에 수소 결합을 막는 지방산이 남아있는 상태이기에 강도는 여전히 낮았던 것으로 판단된다. Fig. 7은 수초지의 처리조건별 인장강도의 변화를 비교한 그래프이다. 석유 에테르에 함침한 후 건조된 수초지와 고열 가압프레스 처리한 수초지의 경우 일반 수초지와 인장강도가 비슷한 수준을 보였으나 기상 그래프트 처리된 수초지의 경우 인장강도가 감소하는 것으로 나타났다. 따라서, 기상 그래프트 반응 시 발생하는 염산이 완전히 제거되지 않고 종이에 잔존하여 종이 셀룰로오스의 산 가수분해를 발생시켜 종이의 인장강도가 감소한 것으로 판단된다.

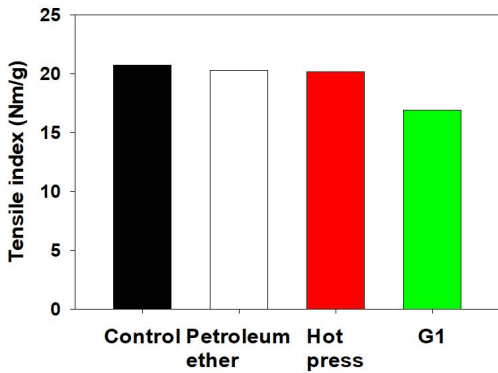


Fig. 7. Tensile index of soaked in petroleum ether, press heated, or gas grafted handsheets.

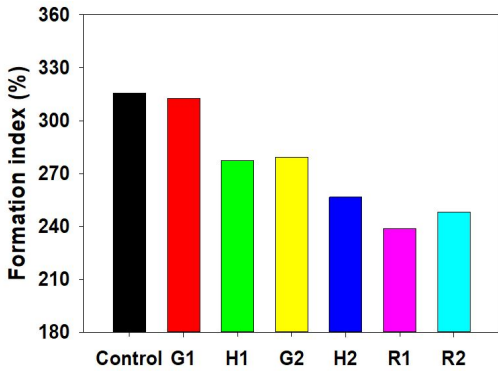


Fig. 8. Formation index of the handsheets.

3.4 지합

조건별 종이의 지합을 Fig. 8에 나타내었다. 그라프팅과 수초지를 반복하자 지합이 저하되는 경향을 보였다. 이는 소수화된 섬유의 표면이 서로 뭉치려는 경향을 보이는 것으로 수초지의 지합이 불량함에 따라서 강도에 미치는 영향이 있을 것으로 사료된다.

3.5 콥 사이즈도 측정 결과

초지 조건별 수초지의 콥 사이즈도 값을 Fig. 9에 나타내었다. 기상 그래프트 처리가 반복됨에 따라 콥 사이즈도는 감소하는 경향을 보였으며 이는 화학적으로 탄화수소 사슬이 달라붙은 섬유들이 존재하기 때문에 기존보다 수초지의 물에 대한 저항 정도가 더 강해진 것 같다고 판단된다. 고해를 통해 친수기를 증가시켰을 때는 수분 흡수량이 증가하는 경향이 분명하게 나타났다. 비록 고해 처리에 따라 재생지의 흡수성이 상당 부분 회복되었으나, 강도와 지합의 회복 효과는 미미했다. 전술한 결과는 고해 처리를 통해 목섬유의 1차 및 차 세포벽 층이 탈리되고 내부의 피브릴들이 노출되면서 1차 세포벽에 노출된 수산기에 반응되었던 염화 지방산이 이러한 고해 기작에 의해 탈리되고 이에 따라서 친수성이 증가하여 나타난 결과로 사료된다. 또한 염화 지방산이 용수에 잔존하거나 소수화된 미세분이 치료 내에 혼재할 경우 수초지 제조 시 섬유 간 수소 결합을 방해하여 강도저하가 발생한 원인으로 판단된다.

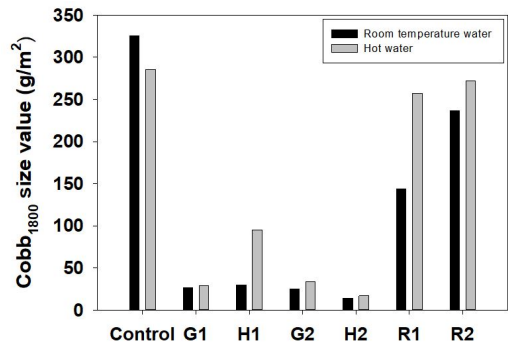


Fig. 9. Cobb values for the handsheets prepared by gas grafting, recycling and beating.

4. 결론

본 실험에서는 수초지에 기상 그래프트 처리를 통해 소수성을 부여하고, 반복된 재활용과 기상 그래프트 처리에 따른 종이의 강도와 내수성의 변화를 알아보려고 하였다. 기상 그래프트 처리된 종이는 강도가 감소된 경향을 보였는데, 이는 염산으로 인한 열화 등으로 인해 종이의 강도가 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 기상 그래프트 처리된 종이를 재활용했을 때 지방산이 섬유 간 수소 결합을 방해하는 요인으로 작용해 종이의 강도를 감소시켰다. 다음으로 기상 그래프트 처리 후 처음으로 재생된 수초지의 내수성은 감소되나, 그 수초지를 2회 그래프팅 처리하고 나면 재활용이 되어도 강한 내수성을 가지는 것으로 확인된다. 이에 그래프팅 2회 처리 시 수초지의 내수성은 최대가 되었으며, 고해에 따른 재생지의 흡수성 회복은 높았으나, 강도와 지합의 회복효과는 미미했다.

사 사

본 연구는 산업통상자원부에서 지원한 ‘고분자 수지 내 나노급 분산성을 갖는 자동차 내장재 복합소재용 친환경 셀룰로스 섬유소재의 저비용 대량 제조 기술 개발(과제 번호: 20010431)’ 연구의 지원으로 수행되었습니다.

Literature Cited

- Kalka, S., Huber, T., Steinberg, J., Baronian, K., M ssig, J., and Staiger, M. P., Biodegradability of all-cellulose composite laminates, *Composites Part A* 59:37-44 (2014).
- Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R., and Davies, G. B. H., Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics, *Philosophical Transaction of the Royal Society B* 364:2127-2139 (2009).
- Su, Y., Yang, B., Liu, J., Sun, B., Cao, C., Zou, X., Lutes, R., and He, Z., Prospects for replacement of some plastics in packaging with lignocellulose materials: a brief review, *Bio-Resources* 13(2):4550-4576 (2018).
- Wang, Y., Wang, X., Xie, Y., and Zhang, K., Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application, *Cellulose* 25:3703-3731 (2018).
- Bezerra, R. D. S., Teixeira, P. R. S., Teixeira, A. S. N. M., Eiras, C., Osajima, J. A., and Silva Filho, E. C., Chemical functionalization of cellulose materials: main reaction and application in the contaminants of removal of aqueous medium, In *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends* 4:93-113 (2015).
- Ma, H., Hsiao, B. S., and Chu, B., Modified cellulose, In *Encyclopedia of Membranes*, Springer, Drioli, E. and Giorno, L. (eds), Berlin, Heidelberg, Germany (2016). https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_390-1
- Roy, D., Semsarilar, M., Guthrie, J. T., and Perrier, S., Cellulose modification by polymer grafting: a review, *Chemical Society Reviews* 38:2046-2064 (2009).
- Kulomaa, T., Matikainen, J., Karhunen, P., Heikkilä, M., Fiskari, J., and Kilpeläinen, L., Cellulose fatty acid esters as sustainable film materials - Effect of side chain structure on barrier and mechanical properties, *RSC Advances* 5:80702-80708 (2015).
- Samain, D., Method for treating a solid material to make it hydrophobic, material obtained and uses, Europe patent PTC/FR1998/001808 (1998).
- Park, M. A., Choi, K. H., Cho, B. U., Effects of gas grafting treatment with different amounts of palmitoyl chloride on properties of CNF-coated paper, *Journal of Korea TAPPI* 52(1):55-65 (2020).
- Choi, K. H., Choi, J. S., Lee, C. W., Lee, K. S., Ryu, J. Y., Study on the gas grafting efficiency of paper according to carbon number of fatty acid chloride, *Journal of Korea TAPPI* 52(4): 5-11 (2020).