

염화 팔미토일을 이용한 기상 그래프트 처리에 의해 제조된 소수성 한지의 인공열화특성

최경화 · 이광섭 · 이재훈 · 이명구¹ † · 류정용 †

접수일(2019년 5월 29일), 수정일(2019년 6월 13일), 채택일(2019년 6월 17일)

Artificial Aging Characteristics of Hydrophobic Hanjis Grafted by Gaseous Palmitoyl Chloride

Kyoung-Hwa Choi, Kwang Seob Lee, Jae-Hoon Lee, Myoung-Ku Lee¹ † and Jeong-Yong Ryu †

Received May 29, 2019; Received in revised form June 13, 2019; Accepted June 17, 2019

ABSTRACT

This study was conducted to investigate the effects of gas grafting treatment on the durability of Korean traditional paper i.e., Hanji. Dry heating- and humid heating-accelerated aging tests were performed. Further, the properties of each Hanji sample, including strength, optical property, Cobb size degree, and static contact angle, were analyzed. The decrease in the strength and optical characteristics of the Hanji hydrophobized via gas grafting with palmitoyl chloride during artificial aging was found to be more significant than that of untreated paper. The decrease in durability was speculated to be caused by the residual free fatty acids in the Hanji. In contrast, no changes in the Cobb size and static contact angle of the hydrophobic Hanji occurred during accelerated aging. In summary, the hydrophobicity of Hanji grafted with palmitoyl chloride remained unchanged during 30 days of dry-heating aging and 60 days of humid-heating aging, however, the durability of paper material, including strength and optical properties, deteriorated. Therefore, the attenuation and elimination of residual free fatty acids must be investigated to prevent the decrease of durability.

Keywords: *Hydrophobic Hanji, gaseous grafting, Hanji type, palmitoyl chloride concentration, reaction temperature, grafting efficiency*

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

1 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, Chunchon, 24341, Republic of Korea)

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

‡ 공동교신저자(Co-corresponding Author): E-mail: mklee@kangwon.ac.kr

1. 서론

최근 들어 선진국들을 중심으로 전통 문화자원의 산업적, 경제적 잠재력을 활용하여 국가 경제의 新성장동력으로 활용하고자 하는 다양한 노력이 이루어지고 있다.¹⁾ 이러한 추세에 발맞춰 우리나라에서도 우수한 전통자원을 발굴하고 이들을 현대 과학기술과 융합하여 새로운 고부가가치의 전통문화자원을 개발하고자 시도하고 있다.^{2,3)}

닥나무 인피섬유로 제조되는 우리나라의 전통수록지인 한지는 강도 및 내구성이 우수할 뿐만 아니라 통기성, 방습성, 보온성 등이 우수한 것으로 알려져 있음에도 그 활용성이 낮다.⁴⁾ 따라서 새로운 기능을 가지는 고부가가치화된 한지를 개발하여 이들의 활용성을 확대시킬 필요가 있다. 전통한지는 제조 시 별도의 소수화 처리를 하지 않는 친수성 물질로서 소수성이 미흡하여 그 활용에 제한이 있으므로 이들의 산업소재 분야에서의 활용성을 높이기 위해서는 전통한지의 소수화 기술 개발이 필요하다.

현재까지 종이에 소수성을 부여하기 위해서는 주로 로진-알렘, AKD(alkyl ketene dimer), ASA(alkenyl succinic anhydride) 등을 내침처리하거나 전분을 외침처리하여 왔으나,⁵⁻¹¹⁾ 이들 소수화 처리방법들은 내수성 및 발수성에 한계가 있다. 이에 보다 높은 내수성 및 발수성을 부여하기 위해 폴리에틸렌 필름을 라미네이팅하거나 실리콘을 코팅하는 후가공처리¹²⁾가 이루어지고 있으나 재활용 및 생분해가 어렵기 때문에 환경적인 측면에서 문제를 가진다. 따라서 강한 소수성을 종이에 부여할 수 있는 새로운 소수화 기술이 필요하다.

크로마토제닉 소수화 기술(chromatogenic hydrophobization technology)은 수산기를 가지는 소수화 대상 물질의 기본 특성에 영향을 미치지 않고 지방산을 그래프팅하여 소수성을 부여하는 가스 그래프트 처리기술¹³⁾로 이를 통해 고유 성상을 그대로 지니는 소수성 전통한지 제조가 가능할 것으로 판단된다. 이에 본 기술을 적용하여 전통한지의 소수화 연구를 진행한 바 있으며, 소수성 한지 제조가 가능함을 확인하였다.¹⁴⁾ 한편 이들 소수성 전통한지들은 기록용 한지 및 문화재 보존봉투로서 활용이 가능할 것으로 기대된다. 일반적으로 기록한지 및 문화재 보존봉투로서 활용하기 위해서는 높은 내구성이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 가스 그래프트 처리에 의해 제조된 소수성 전통한지의 건식 및 습식 인공열화 실험을 통해 기상 그래프트 처리가 한지의 내구성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 한지

본 연구에서는 분산제를 달리하여 제조한 2종의 한지 시료를 국내 전통한지 제조업체인 J공방에서 분양받아 사용하였으며, 자세한 제조 조건은 Table 1에 나타냈다.

2.1.2 시약

본 연구에서는 크로마토제닉 소수화를 위한 그래프팅을 위해 사용된 약품으로 ACROS 제조사의 palmitoyl

Table 1. Manufacturing characteristics of two different Hanji samples

Contents	Samples	
	T1	M1
Fiber sources	<i>Broussonetia kazinoki</i> Sieb	
Cooking chemicals	Lye made from plant stem	
Dispersants	Dakpul (<i>Hibiscus manihot</i>)	A-PAM
Basis weight (g/m ²)	46 ± 1.2	47 ± 0.3
Sheet layers	2 ply	
Refining method	Crushing	
Papermaking method	Oebal-teugi	
Drying method	Dry by heating plate	
Dochim (smoothing)	○	

chloride를 사용하였으며 palmitoyl chloride의 희석용 약품으로 Sigma Aldrich 제조사의 petroleum ether를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 Palmitoyl chloride를 이용한 한지의 기상 그래프트 처리

본 연구에서는 palmitoyl chloride를 각 한지 시료에 표면 처리한 후 160℃의 온도에서 6초 동안 기상 그래프트 처리를 실시하여 소수화 한지를 제조하였다. 각 한지 시료의 그래프팅된 지방산 함량을 분석하기 위해 종이에 그래프팅된 지방산들을 비누화하여 분리하고 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC, Agilent 6890N, USA) 분석을 실시하였다. GC 분석 시 불꽃 이온 검출기(flame ionization detector, FID)와 ZB-1 컬럼(Phenomenex, USA)을 사용하였으며, 헬륨(helium) 가스를 이동상 가스로 사용하여 initial temperature 100℃, injection temperature 260℃, detection temperature 290℃ 조건에서 분석을 실시하였다.

2.2.2 인공열화 실험

Palmitoyl chloride를 이용한 기상 그래프트 처리 한지의 내구성을 평가하기 위해 ISO 5630-1에 의거하여 105℃ 조건에서 15일, 30일 동안 건식 인공열화실험을 실시하였으며, ISO 5630-3에 의거하여 80℃, 65% RH 조건에서 30일, 60일 동안 습식 인공열화실험을 실시하였다.

2.2.3 물성 분석

건식 및 습식 인공열화에 따른 한지 시료의 물성변화를 분석하기 위해 열화 전후 그래프팅된 각 한지 시료의 강도적 특성, 광학적 특성, 소수성 변화를 측정하였다. 먼저 각 한지시료의 물성 분석을 위해 23.0±1.0℃, 50.0±2.0% RH의 조건에서 24시간 동안 조습처리해 주었다. 조습처리 후, ISO 1924-2, ISO 15361, ISO 5626에 의거하여 인장강도, 제로 스팬 인장강도, 내절도를 측정하였으며, ISO 2470와 ISO 5631에 의거하여 백색도 및 색도를 측정하였다. 이후 열화 전후 색도값을 Eq. 1에 대입하여 색차(ΔE)값으로 환산하여 주었다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad [1]$$

한편 TAPPI 441 om-88법에 의거하여 온도 23.0±1.0℃, 상대습도 50.0±2.0% RH의 항온항습조건에서 1,800초 동안 각 한지 시료가 단위면적당 흡수하는 물의 양, 즉 콕 사이즈도(Cobb1800 size degree, g/m²)를 측정하였으며, TAPPI om-97법에 의거하여 정적 접촉각을 측정하여 인공열화에 따른 각 한지의 소수성 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 그래프팅 전후 한지 시료의 특성

그래프트 처리 전후 한지 시료들의 물성을 분석한 결과는 Table 2에 나타났다. 표에서 보는 바와 같이 80 mg/m²

Table 2. Characteristics of non-grafted and grafted Hanji samples

	T1		M1	
	Non-grafting	Grafting	Non-grafting	Grafting
Grafted fatty acids (mg/m ²)	-	81.21	-	81.66
Residual free fatty acids (mg/m ²)	-	280.06	-	236.11
Surface pH	6.5	5.3	6.6	5.0
Cobb size (g/m ²)	70.3	10.8	60.5	10.2
Tensile index (Nm/g)	79.26	54.83	66.56	37.17
Zero-span tensile index (Nm/g)	164.11	128.47	119.72	83.28
MIT folding endurance (Folds)	3,843	144	1,508	31
ISO brightness (%)	54.02	55.62	53.14	54.52

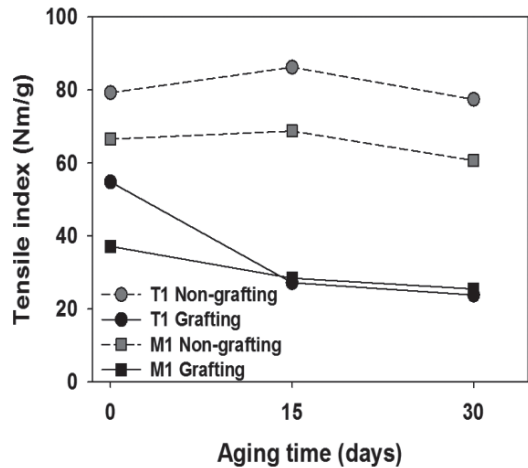
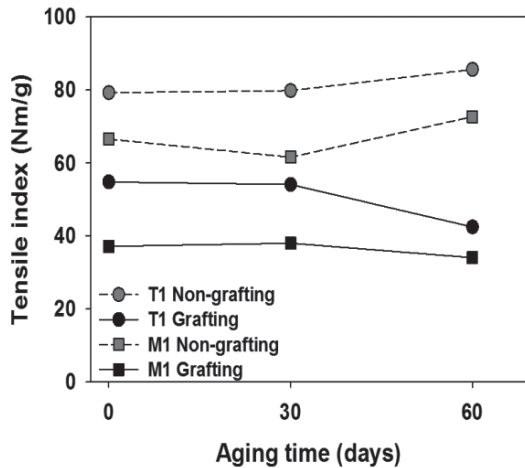
이상의 지방산이 그래프팅되었으며, 이로 인해 Cobb size도가 감소하여 한지가 소수화되는 것이 확인되었다. 한편 그래프트 처리에 의해 한지의 강도가 감소되었는데, 이는 부산물로 발생하는 염화수소와 고온조건에 의해 종이 셀룰로오스의 분해가 발생된 것으로 판단된다. 따라서 이를 방지하기 위해서는 염산가스 제거 방안 마련이 필요하다.

3.2 건식, 습식 인공열화 특성

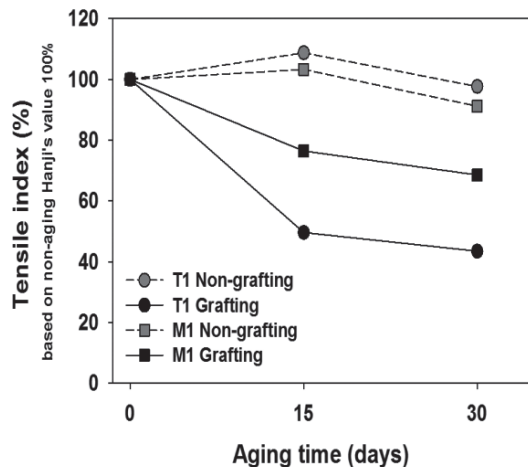
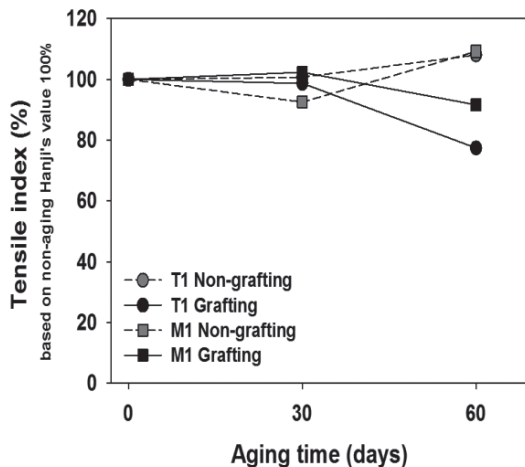
3.2.1 강도적 특성

기상 그래프트 처리가 한지의 내구성에 미치는 영향을

평가하기 위해 그래프트 처리에 의해 제조된 소수성 전 통한지의 건식 및 습식 인공열화에 따른 강도적 특성 변화를 분석한 결과를 Figs. 1-3에 나타냈다. Figs. 1(a)-3(a)에서 보는 바와 같이 각 한지 시료의 초기 물성값이 상이하며, 인공열화에 따른 변화폭 또한 다르게 나타났다. 이에 인공열화에 따른 조건별 한지 시료의 강도 변화를 보다 쉽게 비교분석하기 위해 열화 전 한지 시료의 강도 값을 100%로 기준하여 열화 후 각 한지의 시료의 물성 값을 환산하여 나타내었다(Figs. 1(b)-3(b)). 분석결과, 그래프트 처리하지 않은 한지(non-grafting)의 인장지

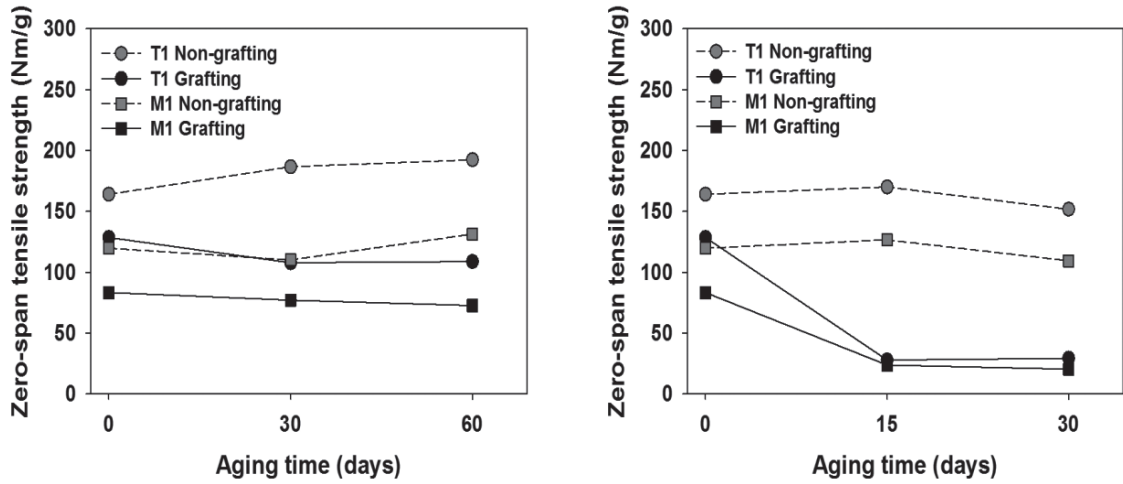


(a) Actual measurement value

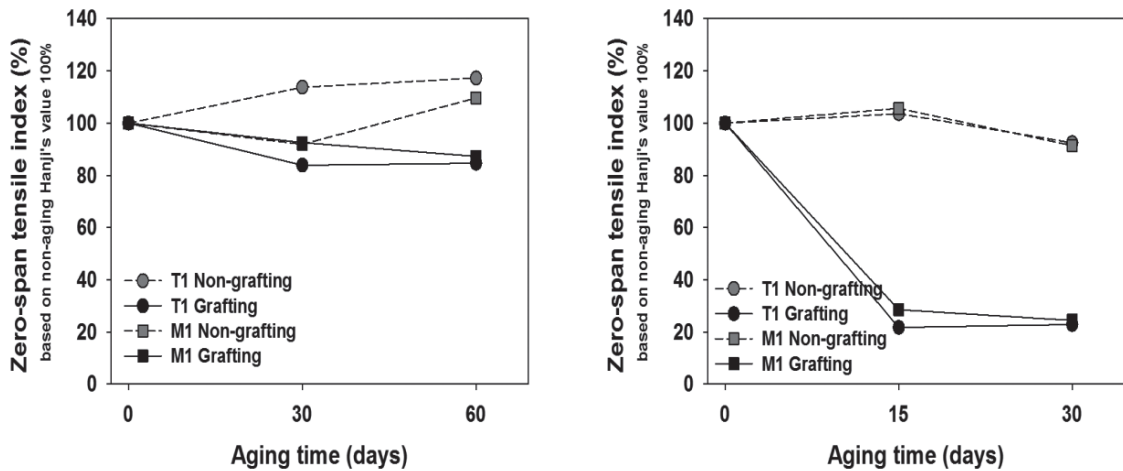


(b) Calculation value based on non-aging Hanji's value of 100%

Fig. 1. Effect of gas grafting treatment on the changes in tensile index of two Hanji samples by humid-heating (left) and dry-heating (right) aging.



(a) Actual measurement value



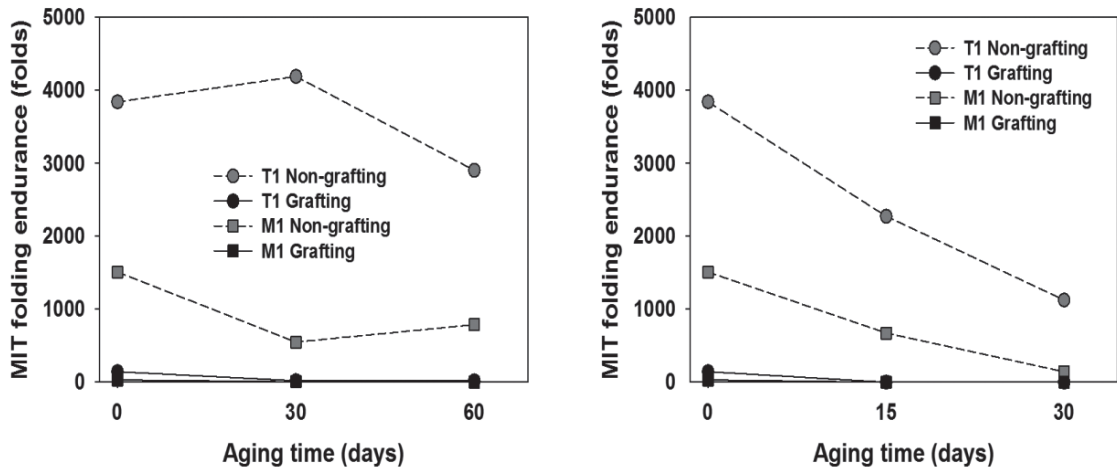
(b) Calculation value based on non-aging Hanji's value of 100%

Fig. 2. Effect of gas grafting treatment on the changes in zero-span tensile index of two Hanji samples by humid-heating (left) and dry-heating (right) aging.

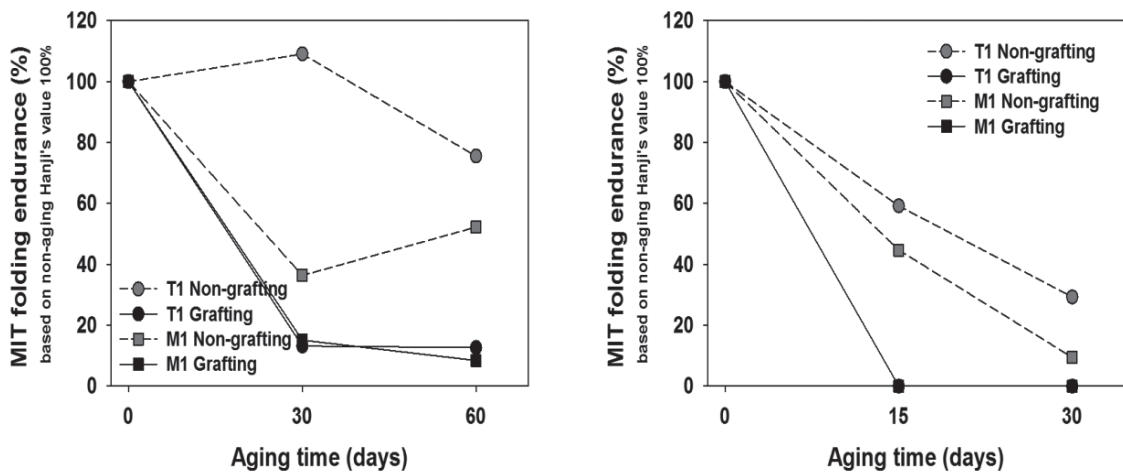
수 및 제로스판 인장지수는 열화 초기에는 소폭 증가하였으나 열화 시간이 경과함에 따라 감소하였으며, 내절강도의 경우에는 인공열화 시간이 경과함에 따라 비례적으로 감소하였다. 분산제별 각 한지 시료의 열화율은 황축규로 제조된 T1 시료가 A-PAM으로 제조된 M1 시료에 비해 낮은 것으로 나타나 전통기법으로 제조된 한지의 내구성이 보다 우수한 것으로 나타났다. 한편, 그래프트 처리한 한지 시료의 인장지수, 제로스판 인장지수, 내절강도 등의 강도적 특성 또한 인공열화 시간이 경과함에 따라 그래프팅 하지 않은 한지(non-grafting)에 비해

현저하게 감소하였다. 이러한 결과로 볼 때 그래프트 처리에 의해 한지의 내구성이 감소함을 알 수 있었다. 특히 그래프팅 하지 않은 한지(non-grafting) 시료의 경우와 달리 황축규로 제조된 T1 시료가 A-PAM으로 제조된 M1 시료에 비해 열화율이 높은 것으로 나타났다. 이는 그래프트 처리 후 잔류된 유리 지방산 함량이 M1 한지보다 T1 한지에 보다 많이 잔류된 것에 기인된 결과로 판단된다.

그래프트 처리된 한지의 내구성 저하는 그래프트 처리 후 한지 위에 잔류되는 유리된 지방산 즉 팔미트산(pal-



(a) Actual measurement value



(b) Calculation value based on non-aging Hanji's value of 100%

Fig. 3. Effect of gas grafting treatment on the changes in MIT folding endurance of two Hanji samples by humid-heating (left) and dry-heating (right) aging.

mitic acid)에 기인된 결과로 생각할 수 있다. 팔미트산과 같은 유리 지방산들은 열화 시 분해되어 아세트산과 같은 저분자의 유기산을 발생시키는데¹⁵⁾ 이와 같은 저분자의 유기산들은 셀룰로오스의 산 가수분해를 일으킨다.¹⁶⁾ Choi 등은 팔미트산이 주요성분인 밀랍으로 처리된 밀랍지의 인공열화 시 많은 양의 아세트산이 발생되며, 일반 셀룰로오스 종이에 비해 내구성이 현저히 낮아진다고 보고한 바 있다.¹⁷⁾

종이 셀룰로오스의 산 가수분해를 발생시킬 수 있는 그라프트 처리 시 발생하는 부산물인 염화수소는 끓는

점이 -85°C 로 160°C 의 고온 반응에서는 휘발, 제거될 것으로 판단된다. 이들이 대기 중의 물과 반응하여 염화수소 수용액인 염산으로 변경될지라도 염산의 끓는 점은 110°C 로 역시 고온의 그라프트 처리 시 대부분 휘발, 제거될 가능성이 높다. 따라서 그라프트 처리 후 한지 시료의 산도에 기여하는 주요 인자는 반응 시 잔류한 유리 지방산으로 볼 수 있다.

또한 상기 언급한 바와 같이 그라프트 반응 시 종이의 강도가 감소되어 셀룰로오스 함유의 분해가 발생된다. 셀룰로오스 분해 시 다량의 알데히드기와 카르복실기가

생성되며 이들은 종이의 산도를 높여 종이의 열화속도를 가속화시킬 수 있다.¹⁸⁾ 특히 이들 관능기들을 포함하는 셀룰로오스 체인은 일반적인 수산기를 가지는 셀룰로스 체인에 비해 약결합으로 열화 시 보다 용이하게 분해될 수 있다.¹⁹⁾ 그러므로 그래프트 처리 시 발생된 알데히드기와 카르복실기 또한 부분적으로 한지의 내구성을 저하시키는 데 일조했을 것으로 판단된다.

3.2.2 광학적 특성

기상 그래프트 처리가 한지의 내구성에 미치는 영향을

평가하기 위해 그래프트 처리에 의해 제조된 소수성 전 통한지의 건식 및 습식 인공열화에 따른 광학적 특성 변화를 분석한 결과를 Figs. 4와 5에 나타냈다. 그래프트 처리 유무에 상관없이 습식 및 건식인공열화에 의해 한지 시료의 백색도가 감소하였으며 색차가 증가하여 인공열화에 의해 한지의 광학적 특성이 감소하였다. 강도적 특성의 경우와 마찬가지로 그래프트 처리한 한지 시료의 광학적 특성 변화가 그래프팅 하지 않은 한지(non-grafting)보다 감소하여 그래프트 처리에 의한 한지의 광학적 내구성이 낮아지는 것으로 확인되었다. 반면 인공열화에

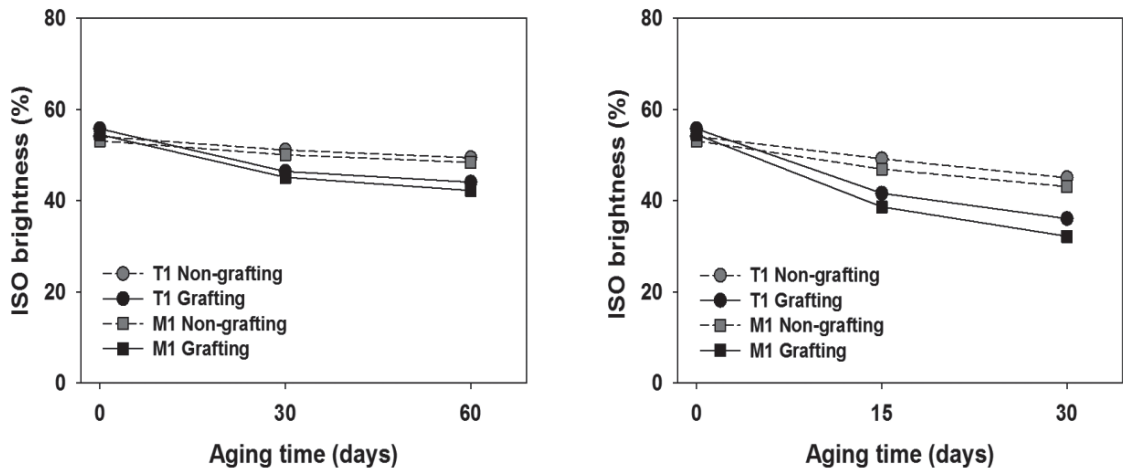


Fig. 4. Effect of gas grafting treatment on the changes in ISO brightness of two Hanji samples by humid-heating (left) and dry-heating (right) aging.

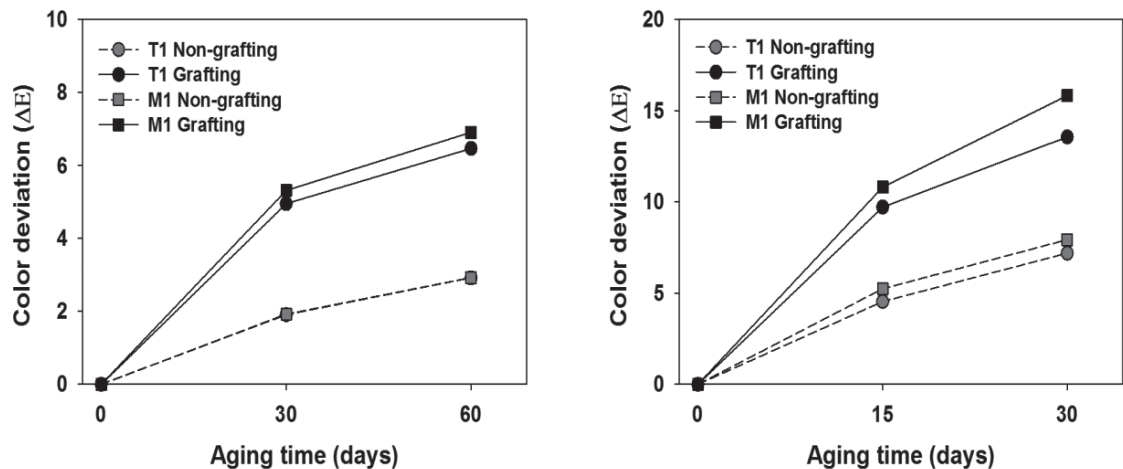


Fig. 5. Effect of gas grafting treatment on the changes in color deviation (ΔE) of two Hanji samples by humid-heating (left) and dry-heating (right) aging.

따른 지중별 한지의 광학적 특성 변화율은 그래프트 처리 유무에 상관없이 모두 강도적 특성 변화에서와 달리 A-PAM으로 제조한 M1이 황촉규로 제조한 T1보다 높게 나타났다. 그래프트 처리된 T1 한지 시료에 잔류한 유리 지방산 함량이 M1 한지보다 많음에도 M1 한지의 광학적 특성 저하율이 높은 것으로 볼 때, A-PAM이 황촉규에 비해 상대적으로 보다 더 종이의 색변화에 기여하는 것으로 판단된다.

3.2.3 소수성

기상 그래프트 처리한 한지의 소수성에 대한 내구성을 평가하기 위해 그래프트 처리에 의해 제조된 소수성 전 통한지의 건식 및 습식 인공열화에 따른 Cobb size 및 정적 접촉각 변화를 분석한 결과를 Figs. 6-7에 나타냈다. 먼저 그래프팅 하지 않은 한지(non-grafting)의 경우 열화 후 Cobb size도는 감소하고 정적 접촉각은 증가하여 소수성이 증가되는 경향을 나타냈다. 이와 같은 결과로 볼 때 인공열화 시 셀룰로오스 간 가교결합이

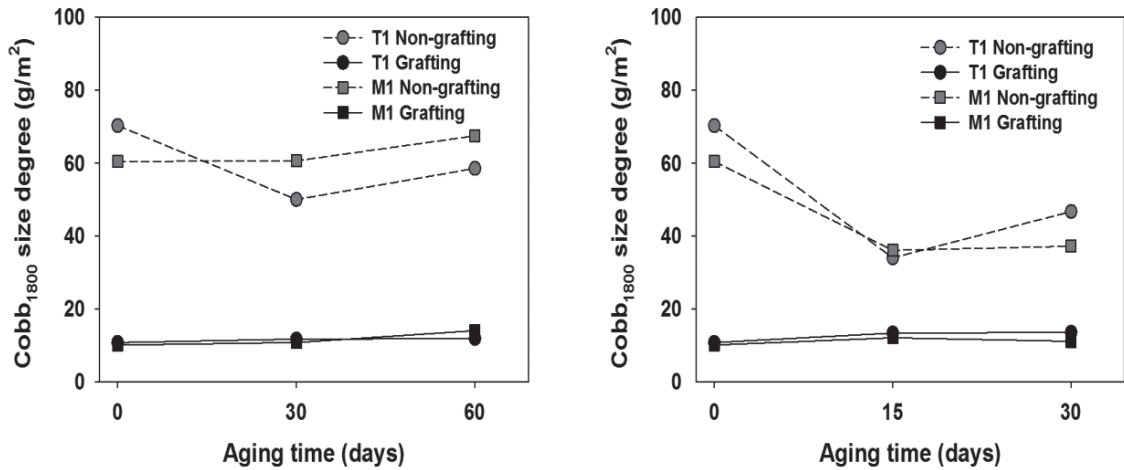


Fig. 6. Effect of gas grafting treatment on the changes in Cobb size degree of two Hanji samples by humid-heating (left) and dry-heating (right) aging.

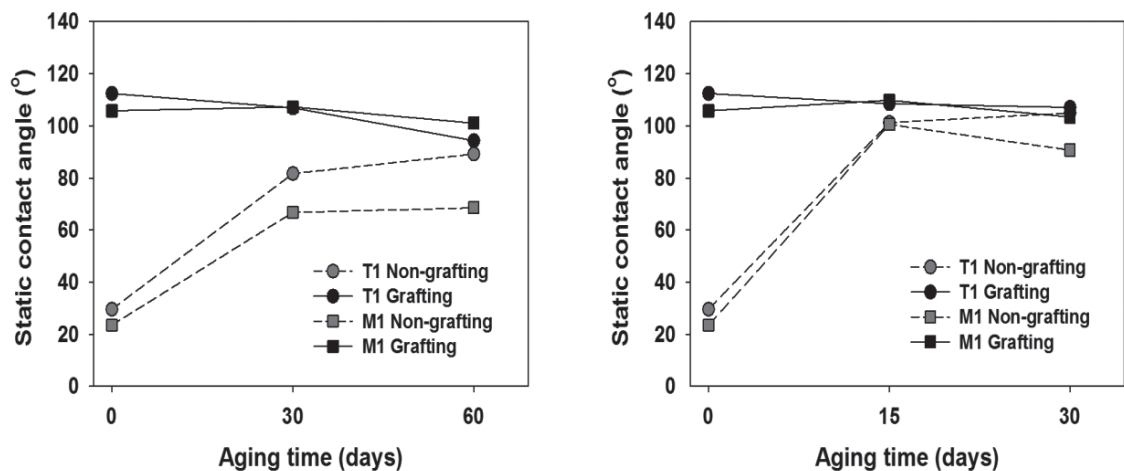


Fig. 7. Effect of gas grafting treatment on the changes in static contact angle of two Hanji samples by humid-heating (left) and dry-heating (right) aging.

형성된 것으로 보인다. 일반적으로 셀룰로오스 종이의 열화가 심화되면 셀룰로오스 간 불균일한 가교결합(homogeneous crosslinking)이 발생되기도 한다.²⁰⁾ 한편 그래프트 처리한 한지의 Cobb size 및 정적 접촉각은 인공열화에 의해 거의 변화되지 않아 그래프트 처리한 한지의 소수성에 대한 내구성이 우수함을 확인하였다.

4. 결론

기상 그래프트 처리한 한지의 소수성에 대한 내구성을 평가하기 위해 건식 및 습식인공열화에 따른 각 한지 시료의 열화특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

인공열화 시 기상 그래프트 처리에 의해 제조된 한지의 강도 및 광학적 특성 변화폭이 미처리 한지에 비해 높게 나타나 기상 그래프트 처리에 의해 한지의 내구성이 감소됨을 알 수 있었다. 이는 한지 내 잔류하는 유리 지방산에 의한 결과로 판단된다. 한편 인공열화 시 그래프트 처리에 의해 제조된 한지의 Cobb size 및 정적 접촉각에 대한 변화가 발생되지 않아 그래프트 처리에 의한 소수화 특성은 열화되지 않고 그대로 유지되는 우수한 내구성을 지니는 것으로 나타났다.

요약하면 그래프트 처리 한지의 소수성은 우수한 내구성을 가지고 있으나 강도 및 광학적 특성 즉 종이 재질에 대한 내구성은 감소되는 것이 확인되었다. 따라서 추후 이러한 내구성 감소를 방지하기 위한 유리 지방산 잔류량의 감쇠 및 제거 방안 연구가 필요하다.

사 사

이 논문은 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2018R1A2B2003646).

Literature Cited

1. Lee, N. Y., Necessity of convergence research of a traditional cultural resources and an ad-

vanced science and technology, *Convergence Weekly TIP* 11:3-9 (2016).

2. Press releases, Added new features to traditional Hanji, Korean Ministry of Culture, Sports and Tourism (2009).

3. Kim, H. J., A study on the development of domestic Hanji certificate and functional Hanji - Development strategies of Hanji industry and study of high value-added -, Research Report of Korean Ministry of Culture, Sports and Tourism (2008).

4. Cho, H. J., Understandings on Korean traditional paper, Hanji, *Proceedings of Seminar on the Conservation & Restoration Technology*, pp. 77-122 (2010).

5. Lee, J. H., Kim, C. K., Ryu, J. Y., and Lee, M. K., Hydrophobization of paper surface by pilot scale gas grafting technology, *Proceedings of 2015 Spring Conference of the KSIEC*, p. 24.

6. Lee, H. L., Youn, H. J., Seo, M. S., Lee, J. J., and Shin, J. H., Improvement of AKD sizing efficiency for linerboard, *Proceedings of 2003 Autumn Conference of the Korea TAPPI*, pp. 363-370.

7. Kim, C. H. and Shin, D. S., Studies on sizing development of ASA and strength properties of paper by DS of cationic starch and drying temperature of sheets, *Journal of Korea TAPPI* 26(1):5-17 (1994).

8. Hodgson, K. T., A review of paper sizing using alkyl ketene dimer versus alkenyl succinic anhydride, *Appita Journal* 47(5):402-406 (1994).

9. Karademir, A., Hoyland, D., Wiseman, N., and Xiao, H., A study of the effects of alkyl ketene dimer and ketone on paper sizing and friction properties, *Appita Journal* 57(2):116-120 (2004).

10. Robert, A. G., Modified filler material for alkaline paper and method of use thereof in alkaline paper making, US patent, US5527430 A (1996).

11. Nishiyama, M., Isogai, A., and Onabe, F.,

- Structures of alkenyl succinic anhydride (ASA) components in ASA-sized papersheet, *Journal of Society of Fiber Science and Technology* 52(4):180–188 (1996).
12. Lee, J. H., Kim, C. K., Ryu, J. Y., and Lee, M. K., Hydrophobization of paper surface by pilot scale gas grafting technology, *Proceedings of 2015 Spring Conference of the KSIEC*, p. 24.
 13. 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).
 14. Choi, K. H., Kim, D. H., and Ryu, J. Y., Effect of grafting conditions on the hydrophobization of Hanji during gas grafting treatment with fatty acid chloride, *Proceedings of 58th KSIEC Meeting, Jeju, Korea*, p. 397 (2018).
 15. Charuwat, P., Boardman, G., Bott, C., and Novak, J. T., Thermal degradation of long chain fatty acids, *Water Environmental Research* 90(3):278–287 (2018).
 16. Dupont, A. L., and Tétreault, J., Cellulose degradation in an acetic acid environment, *Studies in Conservation* 45(3):201–210 (2000).
 17. Choi, K. H., Kang, Y. S., and Cho, B. U., Comparison of aging characteristics of the duplicated beeswax-treated and non-treated paper books during artificial thermal aging, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 41:68–74 (2016).
 18. Area, M. C. and Cheradame, H., Paper aging and degradation: Recent findings and research methods, *BioResources* 6(4):5307–5337 (2011).
 19. Barański, A., Łagan, J. M., and Łojewski, T., Chapter 6. Acid-catalysed degradation, In *Ageing and Stabilisation of Paper*, Edited by Strlič, M. and Kolar, J., National and University Library, Ljubljana, Slovenia, pp.85–100 (2005).
 20. Kato, K. L. and Cameron, R. E., A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification, *Cellulose* 6(1):23–40 (1999).