creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

초임계 이산화탄소를 이용한 한지의 아세틸레이션

Acetylation of Korean paper Using Supercritical Carbon Dioxide

2016 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 휘 성

초임계 이산화탄소를 이용한 한지의 아세틸레이션

Acetylation of Korean paper Using Supercritical Carbon Dioxide

지도 교수 이 윤 우

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2016 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 휘 성

이휘성의 공학석사 학위논문을 인준함

2016 년 2 월

위 원 장 _____ 이 종 민 _____ (인)

부위원장 _____ 이 윤 우 _____ (인)

위 원 _____ 김 도 희 _____ (인)

초 록

한지는 중국에서 제지기술이 전파된 이후 우리나라만의 독특한 방식으로 발전하여 오랜 세월 동안 우리 문화 전반에서 사용되어 왔다. 하지만 한지의 제조는 가내 수공업의 형태로 제작되어 낮은 생산성을 가지고 있어 영세성을 벗어나지 못하고 있다. 그리고 영세업체는 경제성을 맞추기 위해 한지의 원료로 쓰이는 닥나무를 저렴하지만 품질이 떨어지는 중국이나 동남아시아의 닥나무로 대체하거나 섞어 사용하여 한지의 품질을 낮추고 있다. 이러한 이유로 양지에 비해 경쟁력을 잃었으며 낮은 수요로 현재의 한지 산업은 침체되어 있다. 이를 극복하기 위해서 문제점을 해결하고 양지에 비해 한지가 가지고 있는 많은 장점들을 부각시켜야 한다. 더욱이 서화용으로만 사용되는 한지의 용도를 다양화하고 고부가가치화를 통하여 경쟁력을 키울 필요가 있다.

조선 시대의 역사뿐만 아니라 정치, 경제, 문화 등을 기술하고 있는 조선왕조실록의 복원사업이 진행 중이며, 이 중에 밀랍본으로 된 조선왕조실록은 훼손이 심하며 이를 복원하기 위하여 원인으로 지목되는 밀랍을 제거하는 연구가 진행되었다. 밀랍이 제거될 조선왕조실록의 보존처리를 위해 표면처리를 하는 연구가 진행 중에 있다.

이러한 상황에서 한지의 용도의 다양화 및 고부가가치화, 조선왕조실록의 보존처리기술 개발을 위해 한지에 소수성기를 도입하는 화학적 개질 방법인 아세틸레이션을 고려하였다.

아세틸레이션은 종이에 대해 오래 전부터 사용되어 왔으며 방법으로는 액상법과 기상법이 알려져 있다. 아세틸레이션의 반응속도가 느리기 때문에 황산과 같은 촉매를 사용하는 액상법을 주로 사용한다. 그러나 액상법의 경우 촉매의 사용으로 종이의 물성저하를 초래하고, 많은 양의 무수아세트산이 요구되며, 반응물의 제거를 위한 세척단계를 필요로 하여 많은 양의 폐수를 발생한다.

따라서 본 연구는 기존 아세틸레이션 방법의 단점을 극복하기 위해 초임계 이산화탄소를 반응매개로 한지를 아세틸레이션 하여 효율적으로 한지에 내수성을 부여하고자 하였다. 초임계 아세틸레이션을 진행하기에 앞서 기초연구로 반응물인 무수아세트산과 이산화탄소간의 상평형 실험을 진행하여 초임계 아세틸레이션을 위한 실험 조건을 설계하였다. 설계를 바탕으로 한지의 초임계 아세틸레이션을 실시하였고 이와 더불어 기존의 아세틸레이션 방법을 병행하여 비교하였다. 아세틸레이션의 정도와 한지의 물리적 성질 및 내수성을 비교한 결과 초임계 아세틸레이션의 경우가 좀 더 좋은 결과를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 최종적으로 온도, 시간, 무수아세트산의 몰분율 등의 공정변수를 변화시키면서 최적화를 시도하여 한지의 본연의 물성은 향상되거나 유지하면서 균일한 내수성을 가지는 조건을 선정하였다.

주요어 : 한지, 초임계 아세틸레이션, 아세틸레이션, 고압 상평형, 초임계 이산화탄소, 무수아세트산.

학　번 : 2014-20578

목 차

초 록 i

목 차 iii

LIST OF FIGURES vi

LIST OF TABLES viii

1. 서 론 1

2. 배경이론 3

2.1 한지 3

2.1.1 한지의 특성과 문제점 3

2.1.2 기존의 한지처리 방법 4

2.2 아세틸레이션 6

2.2.1 기존 아세틸레이션의 장단점 6

2.2.2 종이의 아세틸레이션 6

2.3 초임계유체 9

2.3.1 초임계유체의 특성 9

2.3.2 초임계 아세틸레이션 11

3. 실 험 12

3.1 실험재료 및 시약 12

3.2 실험장치 12

3.2.1 고압 용해도 측정장치 12

3.2.2 회분식 반응기 13

3.2.3 이산화탄소 주입장치 14
3.3 실험방법 19
3.3.1 용해도 측정 19
3.3.2 액체 아세틸레이션 20
3.3.3 촉매를 사용한 액체 아세틸레이션 20
3.3.4 초임계 아세틸레이션 21
3.4 분석방법 26
3.4.1 무게변화의 측정 26
3.4.2 FT-IR 분광광도계 26
3.4.3 전계 방출 주사 전자현미경(FE-SEM) 27
3.4.4 백색도 측정 27
3.4.5 인장 강도 28
3.4.6 접촉각 28
3.4.7 물의 흡수시간 측정 28
4. 결과 및 고찰 32
4.1 초임계 아세틸레이션 반응조건 선정 32
4.1.1 초임계 이산화탄소의 무수아세트산 용해도 측정 32
4.1.1.1 선행연구 32
4.1.1.2 선행연구와 비교 33
4.1.1.3 용해도 측정 35
4.1.2 혼합물의 밀도 측정 40
4.2 기존 방법과 초임계 아세틸레이션 간의 비교 42

4.2.1 화학적 변화에 대한 비교 42
4.2.1.1 Weight percent gain(WPG) 42
4.2.1.2 FT-IR 분석 45
4.2.1.3 접촉각 측정 45
4.2.1.4 물의 흡수시간 측정 49
4.2.2 물리적 변화에 대한 비교 51
4.2.2.1 인장 지수 51
4.2.2.2 SEM 사진 51
4.2.2.3 색차 비교 56
4.2.3 초임계 아세틸레이션 평가 58
4.3 초임계 아세틸레이션의 최적조건 선정 59
4.3.1 각 공정 변수의 영향 59
4.3.1.1 반응 온도와 몰분율의 영향 60
4.3.1.1.1 화학적 변화에 대한 비교 60
4.3.1.1.2 물리적 변화에 대한 비교 66
4.3.1.1.3 반응 온도와 몰분율의 최적조건 선정 67
4.3.1.2 반응 시간의 영향 72
4.3.1.2.1 화학적 변화에 대한 비교 72
4.3.1.2.2 물리적 변화에 대한 비교 76
4.3.1.2.3 반응 시간의 최적조건 선정 76
5. 결론 및 향후 과제 81

참고문헌 83
Abstract 89

LIST OF FIGURE

Figure 2.1 한지 구성 섬유 구조 5
Figure 2.2 셀룰로오스의 아세틸레이션과 그 매카니즘..... 8
Figure 2.3 상 평형 그래프.....10
Figure 3.1 고압 용해도 측정장치.....15
Figure 3.2 회분식 반응기 16
Figure 3.3 이산화탄소 주입장치 17
Figure 3.4 유조 (Oil bath) 18
Figure 3.5 Cloud point 전, 후 모습 23
Figure 3.6 액체 아세틸레이션 실험 과정 24
Figure 3.7 초임계 아세틸레이션 실험과정 25
Figure 3.8 색도측정기 29
Figure 3.9 인장 강도 측정기.....30
Figure 3.10 접촉각 측정기.....31
Figure 4.1 고압 용해도 장치와 선행 연구와의 용해도 비교.....34
Figure 4.2 초임계 이산화탄소/무수아스테산 용해도 그래프 37
Figure 4.3 몰분율의 따른 고압 용해도 장치의 시창 모습.....38
Figure 4.4 방법에 따른 WPG변화 44

Figure 4.5 8시간 처리된 한지의 FT-IR 피크.....47
Figure 4.6 8시간 아세틸레이션된 한지의 접촉각 48
Figure 4.7 처리된 한지의 물 흡수시간.....50
Figure 4.8 반응 시간과 아세틸레이션 방법에 따른 인장 지수..53
Figure 4.9 아세틸레이션 방법에 따른 SEM 사진 54
Figure 4.10 초임계이산화탄소 전처리로 인한 목질계 바이오매스 표면변화.....55
Figure 4.11 반응 시간과 아세틸레이션 방법에 따른 색차와 한지 사진.....57
Figure 4.12 반응 온도와 몰분율에 따른 WPG변화.....62
Figure 4.13 반응 온도와 몰분율에 따른 FT-IR 63
Figure 4.14 반응 온도와 몰분율에 따른 접촉각 64
Figure 4.15 처리된 한지의 물 흡수시간 측정 65
Figure 4.16 반응 온도와 물분율에 따른 인장 지수.....69
Figure 4.17 반응 온도와 물분율에 따른 SEM 사진.....70
Figure 4.18 온도와 몰분율에 따른 색차와 한지 사진.....71
Figure 4.19 120℃, 0.10에서 반응시간에 따른 WPG변화.....73
Figure 4.20 120℃, 0.10에서 반응시간에 따른 접촉각 74
Figure 4.21 처리된 한지의 물 흡수시간.....75
Figure 4.22 120℃, 0.10에서 반응시간에 따른 인장지수.....78
Figure 4.23 120℃, 0.10에서 반응시간에 SEM 사진 79
Figure 4.24 120℃, 0.10에서 반응시간에 따른 색차와 사진.....80

LIST OF TABLE

Table 4.1 초임계 아세틸레이션 실험 조건 39

Table 4.2 조건에 따른 혼합물의 밀도 값.....41

1. 서 론

한지는 중국에서 제지기술이 전파된 이후 우리나라만의 독특한 방식으로 발전하여 오랜 세월 동안 우리 문화 전반에서 사용되어 왔다. 하지만 한지의 제조는 가내 수공업의 형태로 제작되고 있고 낮은 생산성을 가지고 있어 영세성을 벗어나지 못하고 있고 규모에 있어서도 대부분의 한지 사업장의 대부 80%이상이 중소규모로 운영되고 있다[1]. 그리고 영세업체는 경제성을 맞추기 위해 한지의 원료로 쓰이는 닥나무를 저렴하지만 품질이 떨어지는 중국이나 동남아시아의 닥나무로 대체하거나 섞어 사용하여 한지의 품질을 낮추고 있다. 이러한 이유로 양지에 비해 경쟁력을 잃었으며 낮은 수요로 현재의 한지 산업은 침체되어 있다. 이를 극복하기 위해서 문제점을 해결하고 양지에 비해 한지가 가지고 있는 많은 장점들을 부각시켜야 한다. 더욱이 서화용으로만 사용되는 한지의 용도를 다양화하고 고부가가치화를 통하여 경쟁력을 키울 필요가 있다.

조선 시대의 역사뿐만 아니라 정치, 경제, 문화 등을 기술하고 있는 조선왕조실록의 복원사업이 진행 중이며, 이 중에 밀랍본으로 된 조선왕조실록은 훼손이 심하며 이를 복원하기 위하여 원인으로 지목되는 밀랍을 제거하는 연구가 진행되었다. 밀랍이 제거될 조선왕조실록의 보존처리를 위해 표면처리를 하는 연구가 진행 중에 있다[2].

이러한 상황에서 한지의 용도의 다양화 및 고부가가치화, 조선왕조실록의 보존처리기술 개발을 위해 한지에 소수성기를 도입하는

화학적 개질 방법인 아세틸레이션을 고려하였다.

아세틸레이션은 종이에 대해 오래 전부터 사용되어 왔으며 방법으로는 액상법과 기상법이 알려져 있다. 아세틸레이션의 반응속도가 느리기 때문에 황산과 같은 촉매를 사용하는 액상법을 주로 사용한다. 그러나 액상법의 경우 촉매의 사용으로 종이의 물성저하를 초래하고, 많은 양의 무수아세트산이 요구되며, 반응물의 제거를 위한 세척단계를 필요로 하여 많은 양의 폐수를 발생한다[3].

따라서 본 연구는 기존 아세틸레이션 방법의 단점을 극복하기 위해 초임계 이산화탄소를 반응매개로 한지를 아세틸레이션 하여 효율적으로 한지에 내수성을 부여하고자 하였다. 초임계 아세틸레이션을 진행하기에 앞서 기초연구로 반응물인 무수아세트산과 이산화탄소간의 상 평형 실험을 진행하여 초임계 아세틸레이션을 위한 실험 조건을 설계하였다. 설계를 바탕으로 한지의 초임계 아세틸레이션을 실시하였고 이와 더불어 기존의 아세틸레이션 방법을 병행하여 비교하였다. 아세틸레이션 정도와 한지의 물리적 성질 및 내수성을 비교한 결과 초임계 아세틸레이션의 경우가 좀 더 좋은 결과를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 최종적으로 온도, 시간, 무수아세트산의 몰분율 등의 공정변수를 변화시키면서 최적화를 시도하여 한지의 본연의 물성은 향상되거나 유지하면서 균일한 내수성을 가지는 조건을 선정하였다.

2. 배경 이론

2.1 한지

2.1.1 한지의 특성과 문제점

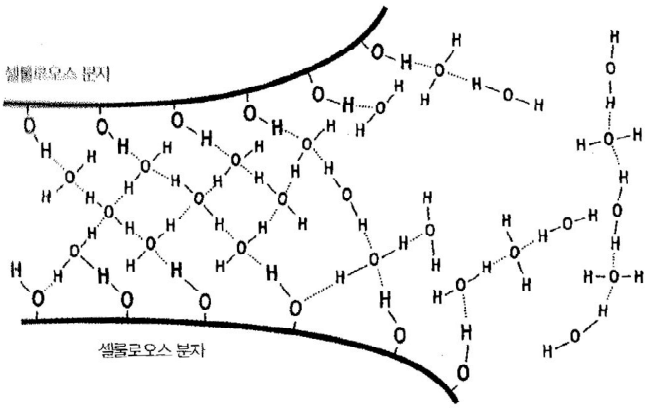
한지는 중국에서 제지기술이 전파된 이후 우리나라만의 독특한 방식으로 발전하여 오랜 세월 동안 우리 문화 전반에서 사용되어 왔다. 양지는 고분자 및 약품처리를 통해 산성을 띠게 되며, 이로 인해 서서히 가수분해가 일어나 불과 100년 정도 경과하면 분해되어버린다. 반면, 한지는 중성 조건에서 제조되고 인피섬유인 닥나무 껍질을 원료로 사용하므로 매우 긴 섬유 장을 갖는 섬유로 되어있어서 오랜 보존기간을 자랑한다. 내구성과 보존성은 한지가 으뜸인 것으로 평가되고 있으며, 그 실증으로서 국내외 최고를 자랑하는 “무구정광대다라니경”이 있다.[4] 그 밖에도 한지는 통기성, 부드러운 감촉, 유연한 접힘, 방음성, 방한성, 보온성 면에서 양지보다 뛰어나다.[5]

하지만 한지의 제조는 가내 수공업의 형태로 낮은 생산성을 가지고 있어 영세성을 벗어나지 못하고 있다. 그리고 영세업체는 경제성을 맞추기 위해 한지의 원료로 쓰이는 닥나무를 가장 우수한 국산 닥나무를 사용하는 대신에 저렴하지만 품질이 떨어지는 중국이나 동남아시아의 닥나무로 대체하거나 섞어 사용하여 한지의 품질을 낮추고 있다. 이러한 이유로 양지에 비해 경쟁력을 잃었으며 낮은 수요로 현재의 한지

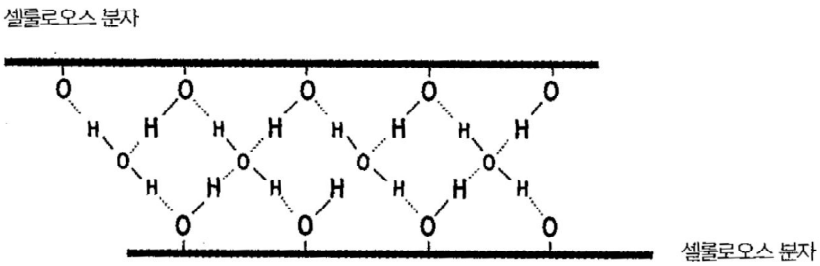
산업은 침체되어 있다. 이를 극복하기 위해서 문제점을 해결하고 양지에 비해 한지가 가지고 있는 많은 장점들을 부각시켜서 한다. 더욱이 서화용으로만 사용되는 한지를 품질의 고급화를 통해 소비층의 의식을 변화시키고 그 용도를 다양화하여 신제품개발 같은 고부가가치화를 통해 경쟁력을 키울 필요가 있다.

2.1.2 기존의 한지처리 방법

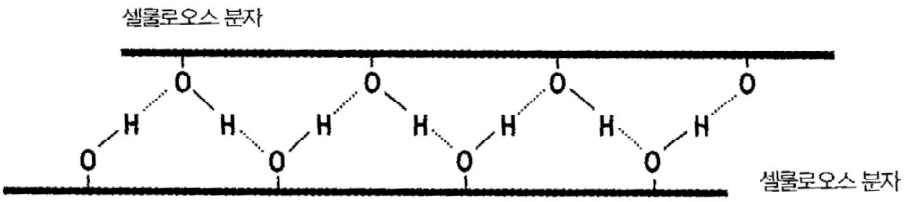
한지는 본래에도 탁월한 물성을 가지고 있기 때문에 강도보강을 하는 연구는 주로 문화재와 관련되어 진행되어왔다. 특히, 조선왕조실록의 복원 연구사업을 통해 열화 된 한지를 셀룰로오스 유도체 용액으로 강도보강을 하거나[6], 기타 보강 화학약품을 통해 강도를 보강하는 연구가 진행되었다[7]. 그 밖에 인쇄적성향상을 위한 여러 사이즈제를 첨가하는 연구가 진행되었다[8], [9].



두 개의 셀룰로오스 분자 사이의 물 분자 존재 상태로 수소 결합은 불규칙적이다.



두 개의 셀룰로오스 분자 사이의 물 단분자층 존재 상태로 수소 결합을 이루고 있다.



두 개의 셀룰로오스 분자 사이의 물 분자가 완전히 제거되어 직접 수소 결합을 이루고 있는 상태

섬유간 수소 결합의 발생 모식도

Figure 2.1 한지 구성 섬유 구조[5]

2.2 아세틸레이션

2.2.1 기존 아세틸레이션의 장단점

아세틸레이션은 무수아세트산을 사용하여 비교적 간단하게 행할 수 있기 때문에 환경오염이나 독성을 걱정할 필요가 없어 다방면으로 사용되어 왔다.[10] 하지만 낮은 반응속도로 인해 다양한 연구가 진행되어 왔다. 아세틸레이션은 크게 액상법, 기상법으로 나뉘는데 기상법의 경우 반응물의 사용량은 적지만 반응속도가 너무 느려서 주로 액상법이 사용된다. 액체 아세틸레이션(Liquid-phase acetylation)이라고도 하며 이 또한 반응속도를 늘리기 위해 촉매를 사용하거나 다른 유기용매를 사용하는 연구도 진행되었지만 [11]-[13] 경제성과 반응물 회수로 어려움을 겪고 있다. 많이 사용하고 있는 셀룰로오스의 아세틸레이션의 경우는 황산을 촉매로 사용하고 있으나 셀룰로오스의 물성저하를 초래하여 원료 물성유지의 어려움을 가진다.

2.2.2 종이의 아세틸레이션

종이의 아세틸레이션은 1920년대부터 연구되어 왔는데 아세틸레이션 된 종이는 수분을 가지지 않기 때문에 낮은 유전상수를 가지게 되어 전기절연성을 목적으로 연구되었다.[10] 그 외에도 종이의 물성을 향상시키기 위해 연구되었었는데 종이의 고질적인 문제인 수분에 대해

치수안정성이 낮다는 점을 극복하기 위해서였다.[14] 방법으로는 기상법 혹은 액상법을 사용하여 아세틸레이션 하였는데 펄프를 아세틸레이션 한 뒤 종이를 제작하는 방법과 제작된 종이를 아세틸레이션하는 방법으로 연구가 진행되어왔다. 액체 아세틸레이션에 의한 종이의 물성을 확인하기 위해 연구가 진행되었는데 내수성 향상 이외에 물성들은 대부분 유지된다고 보고되었다.[15]

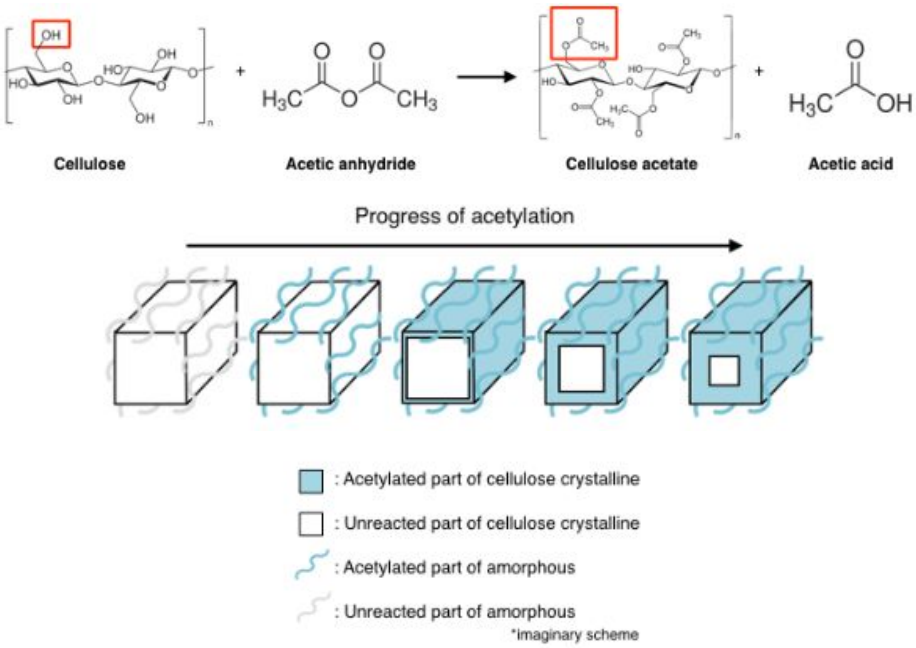


Figure 2.2 셀룰로오스의 아세틸레이션과 그 매카니즘[16]

2.3 초임계유체

2.3.1 초임계유체의 특성

물질의 상태는 분자의 운동과 관련을 가지고 있으며 크기에 따라서 기체, 액체, 고체의 형태를 가지게 된다. 고체는 고정된 분자 배열을 가지며, 모양과 형태를 유지한다. 반면에 액체는 분자의 움직임이 비교적 자유로워서 모양을 가지지 않지만 그 움직임은 제한적이다. 기체는 분자의 움직임이 매우 자유로워서 높은 확산속도를 가지는 반면에 매우 낮은 밀도와 점도를 가지면서 일정한 형태를 가지지 않는다. 움직임을 가지고 있는 액체와 기체를 유체라 하며 유체는 온도와 압력에 따라 그 형태가 변하게 된다. 하지만 유체의 온도와 압력을 계속 높이게 되면 기체와 액체가 밀도가 같아지는 지점, 분자의 운동에너지와 최대 인력이 동일해지는 온도, 압력을 임계점이라고 하며, 임계점 이상의 온도, 압력을 가지는 유체를 초임계 유체라 한다. 초임계 유체는 기체와 액체의 중간의 성질을 가지는데 이 성질은 온도와 압력을 통해 조절이 가능하며 이를 통해 필요한 성질의 유체를 얻을 수 있다. 특히, 높은 밀도와 확산계수를 가지면서 낮은 점도를 가지고 있어서 높은 용해도와 물질 전달 속도를 가지게 된다.

초임계유체의 특성을 이용하여 추출, 건조, 입자 재결정, 화학반응 매개형성, 살균 등과 같은 다양한 공정이 개발되어 있다. 유기용매를 대체한다는 점에서 친환경공정으로 인식되고 있다.

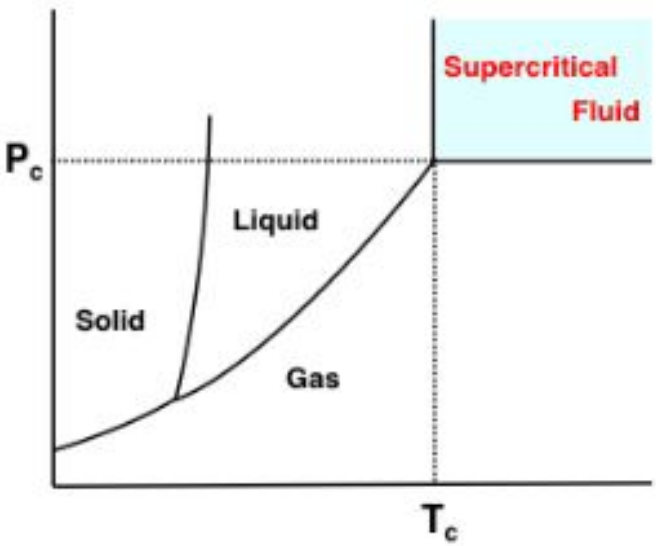


Figure 2.3 상 평형 그래프

2.3.2 초임계 아세틸레이션 (Supercritical acetylation)

초임계 아세틸레이션은 2010년에 처음으로 목재, 셀룰로오스, 전분의 아세틸레이션을 위한 논문발표로 소개되었다[17]-[19]. 초임계 아세틸레이션에 대한 정확한 매카니즘은 검증되어 있지 않지만 기존의 방법인 액상법에 비해 아세틸레이션 속도가 빠르다고 알려져 있다. 그 이유로는 2가지로 가정할 수 있다. 첫 번째는 아세틸레이션의 매카니즘에 따르면 표면부터 반응이 시작되는데 초임계 상을 이루어서 침투하게 되어 반응속도가 빨라진다는 점[20]과 두 번째로는 초임계 이산화탄소가 미량의 물에 녹아 산 촉매로 작용할 수 있다는 것이다. 아직 증명되지 않았지만 첫 번째의 이유가 주로 거론되고 있다[17].

초임계 아세틸레이션으로 기존의 액체 아세틸레이션의 단점들로 지적되는 느린 반응 속도, 반응 물질의 분리, 세척으로 인한 폐수 발생을 극복할 수 있을 것이라 기대된다. 아직 활발하게 연구활동은 이루어지지는 않고 있지만 꾸준하게 연구결과가 보고되고 있는 실정이다.

3. 실　　험

3.1 실험재료 및 시약

본 연구의 주재료인 한지는 신현세 전통한지공방(경북 의령군)에서 제조된 전통 수록 한지를 사용하였고 7 x 25 cm (1 ± 0.05 g)의 크기로 잘라서 20 ℃, 10% RH 조건의 데시케이터에서 보관하였다.

초임계 아세틸레이션을 위해 반응 물질로 무수 아세트산 (99%, 삼전화학㈜, 대한민국)을, 반응 용매로 이산화탄소 (99.9%, 협신 종합 가스상사, 대한민국)을 사용하였고, 액체 아세틸레이션의 촉매로 황산 (95.0%, 삼전화학㈜, 대한민국)를 사용하였다. 반응 후 세정을 위해 Ethyl alcohol(99,9%, anhydrous, 삼전화학㈜, 대한민국)과 Milli-Q Advantage A10 ultrapure water purification system 장치를 통해 얻은 증류수를 사용하였다.

3.2 실험장치

3.2.1 고압 용해도 측정장치

셀 내부의 부피를 면화시키면서 고온, 고압조건에서 용해도를 측정할 수 있는 장치로 무수아세트산과 이산화탄소가 하나의 상을 이루며

초임계 상태를 이루는지를 확인하기 위해 사용하였다. Figure 3.1에 고압 용해도 측정장치의 계략도를 나타내었다. 셀은 높은 니켈함량의 오스테나이트계 강으로 제작하였으며 외경 5.7 cm, 내경 1.59 cm, 최대 25 cm^3의 부피를 가지며 내부를 관찰할 수 있게 셀 앞에 강화유리로 이루어진 시창을 가지고 있다. 내부에 Viton A로 제작된 O-ring이 달린 피스톤을 가지고 있으며 피스톤 후방에는 가압기(High pressure generator, High-Pressure Equipment Co, model 62-2-10)가 설치되어 있어서 물을 주입하여 압력을 증가시키는 역할을 한다. 피스톤의 전방에는 원하는 물질과 자석 stirring bar를 넣게 된다. 용액의 압력은 전자 압력 변환기(Digital pressure transducer, Paro-scientific Inc., model 43KR-HHT-101, accurate to 0.01% of reading)와 압력계(Paro0scientific Inc., model 730)를 통해 후방의 물의 압력을 측정하여 조절할 수 있다. 온도는 PRT 타입의 온도계(Hart Scientific Inc., model 5622-32SR, accurate to ± 0.045K)로 측정하였으며 내부 상태는 보로스코프 (Boroscope, Olympus Corp., model R100-038-000-50)가 연결된 카메라(Veltek International Inc., model CVC-5520)를 통해 모니터로 관찰하였다[21].

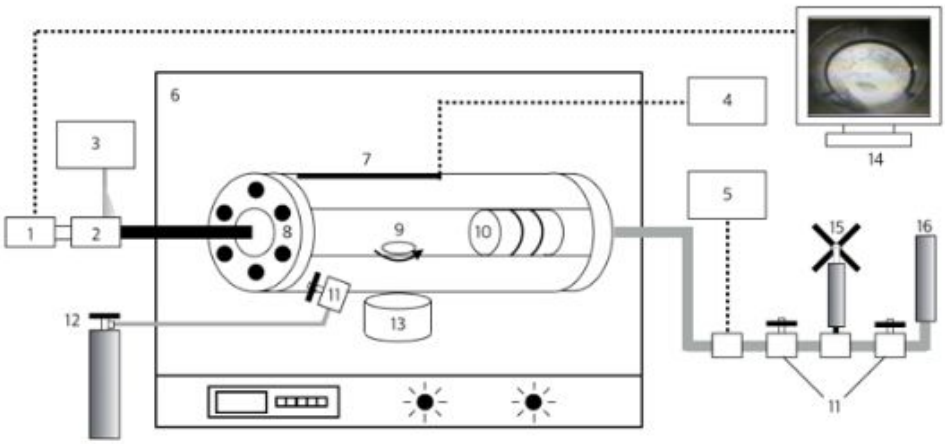
3.2.2 회분식 반응기

초임계 아세틸레이션을 시키기 위해서 회분식 반응기가 스테인리스

강(SUS 316)으로 주문 제작하였다. 이산화탄소를 주입할 수 있는 주입구를 가지고 있으며 내부압력을 확인하기 위한 압력계를 주입구와 연결된 관에 설치하였다. 관의 끝은 밸브를 가지고 있어서 밸브를 통해 이산화탄소 주입장치를 이용하여 반응기에 이산화탄소를 주입한다. 관과 반응기의 총 부피는 물을 이용하여 측정하였고 그 부피는 58 ml이다.

3.2.3 이산화탄소 주입장치

반응기에 이산화탄소를 주입하기 위해 이산화탄소 주입장치가 고안되었다. Figure 3.3과 같으며 이산화탄소 실린더에서 나온 이산화탄소는 냉각순환기를 통해 냉각되며 냉각된 이산화탄소는 펌프로 주입된다. 펌프로 주입된 이산화탄소는 액체상태로 설정된 유량에 맞춰 회분식 반응기로 주입된다.



1 : Camera 2: Light supporter 3:Light source 4:Temperature indicator 5:Pressure indicator
6:Air bath 7:Thermocouple 8:View cell 9:Stirring bar 10:Piston 11:Valve 12:CO2 cylinder
13:Magnetic stirrer 14:Monitor 15:Pressure generator 16:Water cylinder

Figure 3.1 고압 용해도 측정장치

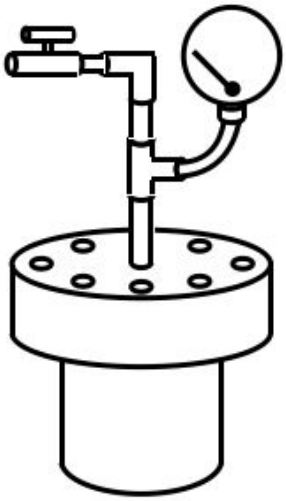
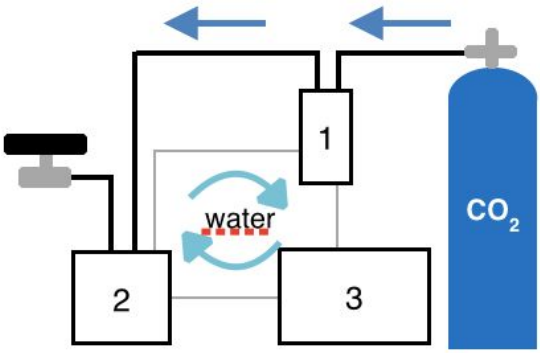


Figure 3.2 회분식 반응기



1 : Condenser　2 : Cold water circulator　3 : Pump

Figure 3.3 이산화탄소 주입장치

Figure 3.4 유조 (Oil bath)

3.3 실험방법

3.3.1 용해도 측정

초임계 이산화탄소 내에서 무수아세트산의 상 평형을 측정하기 위하여 고압 용해도 측정장치를 사용하였다. 셀의 유리가 있는 부분의 면을 닫고 이산화탄소 주입 밸브를 설치한 다음에 주사기를 이용해 0.5 g 정도의 무수아세트산을 정량을 한 뒤에 셀 안에 주입한다. Stirring bar와 O-ring을 장착한 피스톤을 넣고 셀을 닫은 뒤 이산화탄소를 담은 용기를 이용해서 주입 밸브를 통해 셀 내부에 있는 공기를 이산화탄소로 치환한다. 용기는 이산화탄소 주입기를 이용하여 이산화탄소를 200 bar 정도 주입하여 사용한다. 치환 후에 용기를 이용하여 원하는 몰분율을 이루도록 이산화탄소를 주입하는데 이때의 양은 주입 전 후의 용기의 무게변화를 통해 원하는 양을 주입한다. 주입이 완료되면 Air bath에 설치하여 카메라를 통해 관찰하면서 단일상이 될 때까지 가압기로 압력을 상승시켜서 피스톤의 전진과 후진을 통해 내부의 압력을 증가시킨다. 그런 뒤에 온도를 원하는 조건으로 설정하고 온도의 평형을 이룰 때까지 기다린다. 용해도 측정은 운점(Cloud point)를 측정하는 방식을 사용하였는데, 측정조건의 온도에서 압력을 계속 낮추었을 때 용질인 무수아세트산이 석출되면서 내부가 뿌옇게 되어 내부가 안보일 때의 압력을 그 온도조건에서의 운점이라고 기록했고, 뿌옇게 되는 모습은 Figure 3.5에 나타내었다.

3.3.2 액체 아세틸레이션

준비된 한지(7 x 25 cm, 1 ± 0.05 g)의 무게를 측정한 뒤 튜브에 넣는다. 각각의 튜브에 무수아세트산으로 한지가 잠길 때까지 투입한다. 뚜껑을 닫고 120 ℃로 예열된 유조에 넣고 정해진 시간 동안 반응을 진행한다[15]. 시간조건으로 2, 4, 6, 8시간동안 반응을 각각 3번의 실험을 진행하였다. 반응을 마친 후에 튜브는 흐르는 물에 바로 냉각시킨 후에 한지는 꺼낸다. 꺼내진 한지는 잔여 무수 아세트산을 제거하기 위해 바로 에탄올로 씻은 후에 60 ℃의 진공오븐에서 1시간동안 건조된다. 건조 후에는 20 ℃, 10% RH 조건의 데시케이터에서 12시간이상 한지를 조습시킨다.

3.3.3 촉매를 사용한 액체 아세틸레이션

초임계 아세틸레이션과 비교를 위한 여러 종류의 촉매를 사용한 아세틸레이션이 실시되었다. 촉매는 황산[22]을 사용했고 방법은 참고문헌을 바탕으로 하였다. 실험 과정은 Figure 3.6에 나타내었다.

준비된 한지(7 x 25 cm, 1 ± 0.05 g)의 무게를 측정한 뒤 튜브에 넣는다. 황산과 0.2 v/v% 비율로 혼합된 무수아세트산을 각각의 튜브의 한지가 잠길 때까지 투입한다. 뚜껑을 닫고 상온에서 정해진 시간 동안 반응을 진행한다. 시간조건으로 2, 4, 6, 8시간동안 반응을 각각 3번의 실험을 진행하였다. 반응을 마친 후에 꺼내진 한지는 잔여

무수아세트산과 촉매를 제거하기 위해 바로 에탄올로 씻은 후에 60 ℃의 진공오븐에서 1시간동안 건조된다. 요오드의 경우는 요오드화물로 변화시켜 요오드의 색을 제거하기 위해 티오황산나트륨수용액으로 한지를 한번 씻은 후에 마찬가지로 에탄올로 씻고 동일하게 건조한다. 건조 후에는 20 ℃, 10% RH 조건의 데시케이터에서 12시간이상 한지를 방치한다.

3.3.4 초임계 아세틸레이션

준비된 한지(7 x 25 cm, 1 ± 0.05 g)의 무게를 측정한 뒤 회분식 반응기에 넣는다. 원하는 조건(온도, 압력, 무수아세트산의 몰분율)을 이루도록 계산된 양의 무수아세트산을 반응기에 넣는다. 반응기를 잠그고 밸브와 압력계가 달린 관을 연결한 뒤, 이산화탄소 주입장치를 통해 원하는 조건을 이루도록 계산된 양의 이산화탄소를 주입한다. 원하는 양을 주입 전에 이산화탄소를 조금 넣고 빼냄으로써 내부의 공기를 제거한다. 과도하게 주입된 이산화탄소는 밸브를 열어 원하는 양에 도달할 때까지 배출시킨다. 비교적 저압과 상온에서 이산화탄소에 대한 무수아세트산의 용해도는 미량이므로[23], 이때 배출되는 무수아세트산의 양은 무시한다. 준비된 반응기는 원하는 온도로 예열된 유조에 투입한다. 실험조건은 고압 용해도 장치를 사용하여 용해도 측정을 통해 결정하였다. 온도조건은 120, 140, 160 ℃에서 실험하였고 2, 4, 6, 8시간에서, 무수아세트산의 몰분율은 0.10, 0.20, 0.30에서

실험을 진행하였다. 초임계 아세틸레이션의 경우 압력 변화에 따른 영향이 200 bar이후로 작고[24] 용해도 실험을 한 결과 임계압력이 200 bar미만인 것을 바탕으로 압력은 200 bar로 고정하고 실험하였다. 실제로 주어진 온도와 몰분율의 조건에서 한 개의 상을 이루는 것을 150~170 bar 부근에서 확인하였고, 실험의 계략도는 Figure 3.7에 나타내었다.

반응시간이 지난 후에 흐르는 물에 바로 냉각시킨 뒤에 밸브를 열어 이산화탄소를 배출한다. 반응기로부터 한지를 꺼내어 에탄올로 잔여 무수아세트산의 제거를 위해 씻어낸다. 그 후에 60 ℃의 진공오븐에서 1시간동안 건조한 하고, 20 ℃, 10% RH 조건의 데시케이터에서 12시간이상 한지를 방치한다.

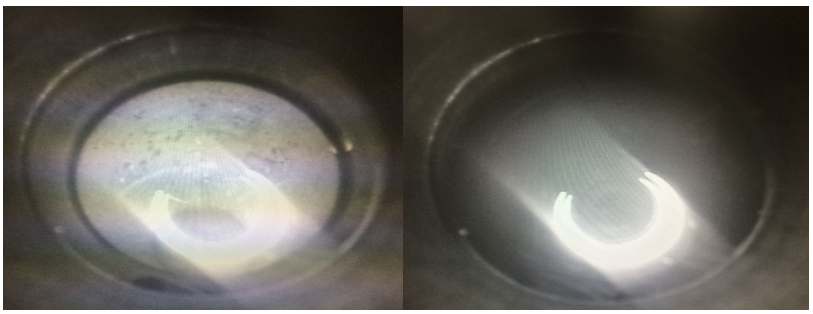


Figure 3.5 Cloud point 전, 후 모습

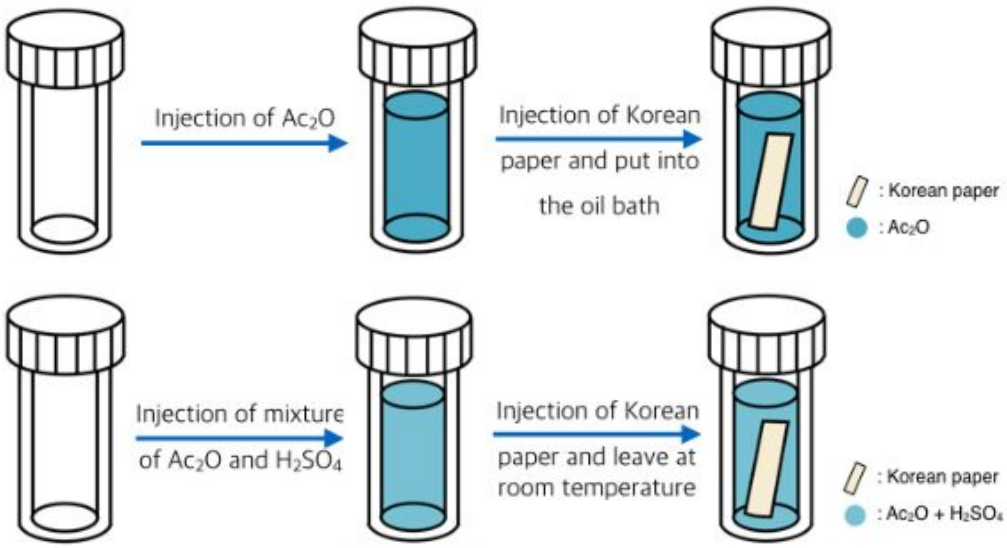


Figure 3.6 액체 아세틸레이션 실험 과정

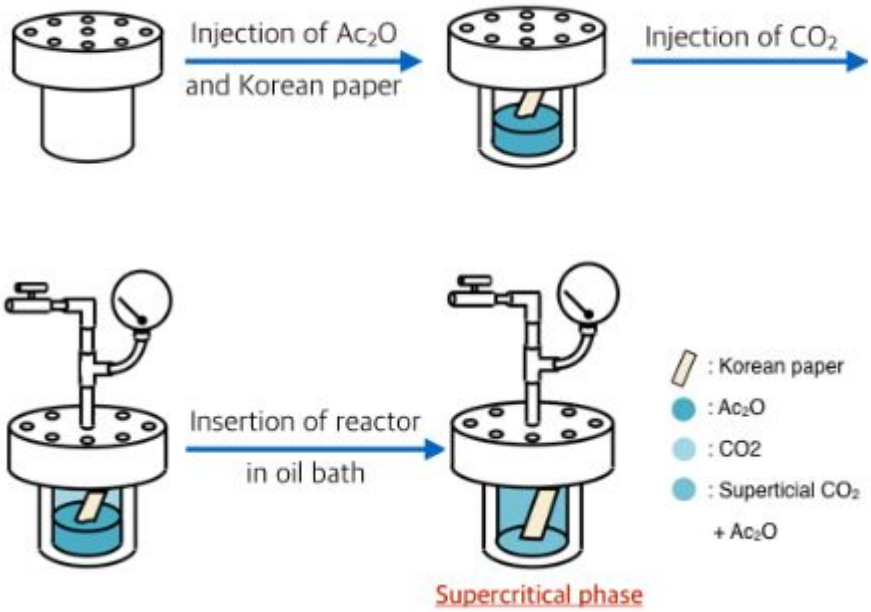


Figure 3.7 초임계 아세틸레이션 실험과정

3.4 분석방법

3.4.1 무게변화의 측정

아세틸레이션의 정도를 측정하기 위해 무게 변화를 측정하였다. 치환되기 전인 하이드록실기가 아세틸기에 비해 무게가 작으므로 아세틸레이션이 진행되면 필연적으로 무게가 증가하며 어느 정도의 아세틸레이션을 확인할 수 있다. 아래의 식으로 WPG를 정의하여 사용하였다.

$$WPG(\%) = \frac{(W - W_0)}{W_0} \times 100$$

WPG : Weight percent gain, W : 반응 후 한지무게, W0 : 반응 전 한지무게

3.4.2 FT-IR 분광 광도계

FT-IR 분광광도계(Fourier Transform Infrared spectroscopy)는 Thermo Scientific사(USA)의 Nicolet 6700 모델을 사용하였다. 감쇠전반사(Attenuated Total Reflection, ATR)방식으로 전처리 없이 고상의 시료를 측정할 수 있다.

3.4.3 전계 방출 주사 전자현미경 (FE-SEM)

전자현미경은 Carl Zeiss사(Germany)에서 제작된 SUPRA 55VP 모델을 사용하였다. 측정하기 전에 한지를 가로세로 5 mm로 잘라 탄소테이프를 붙인 Stub에 붙인다. 그 후 백금코팅을 하여 전자현미경으로 관찰하였다.

3.4.4 백색도 측정

아세틸레이션에 따른 한지의 광학적 특성을 확인하기 위해 Lorentzen-Wetre사(Switzerland)의 Elropho type 분광광도기를 사용하였다. L, a, b 값과 밝기, 황색도, 불투명도를 TAPPI 기준 검사법에 의거하여 측정하였다. 색차 비교를 위해 L, a, b 값에 기반한 다음과 같은 색차식을 이용하였다.

$$\Delta E=\sqrt{(L-L^*)^2+(a-a^*)^2+(b-b^*)^2}$$

L, a, b : 아세틸레이션 전 한지의 백색도

L^*, a^*, b^* : 아세틸레이션 후 한지의 백색도

3.4.5 인장 강도

아세틸레이션에 따른 한지의 물리적 강도를 확인하기 위해서 Lorentzen-Wetre사(Switzerland)의 인장 강도 측정기를 사용하였다. 종이의 평량에 따라 달라지므로 비교를 위해서는 인장 강도(N/m)를 평량(g/m^2)으로 나눈 인장 지수(Nm/g)를 사용하였다.

3.4.6 접촉각

아세틸레이션 이후의 한지의 소수성의 정도를 확인하기 위해 접촉각을 측정하였다. SEO사(Korean)의 Pheonix-10 모델을 사용하여서 측정하였다. 용액으로는 물을 사용했으며 물방울의 접촉 후 5초가 지난 뒤에 접촉각을 측정했다. 한지의 표면이 매끄럽지 못해 인식을 잘 못한 경우에는 직접 사진에서 측정하였다.

3.4.7 물의 흡수시간 측정

직접적으로 한지가 물을 흡수하는데 걸리는 시간을 측정하였다. 아세틸레이션을 진행한 한지에 0.01 ml의 물을 떨어트려서 물방울이 모두 흠수되는 시간을 측정하였다. 어떤 경우에는 물방울이 흡수되지 않고 증발되는 경우가 있는데 이런 경우에는 ∞로 표기하였다.

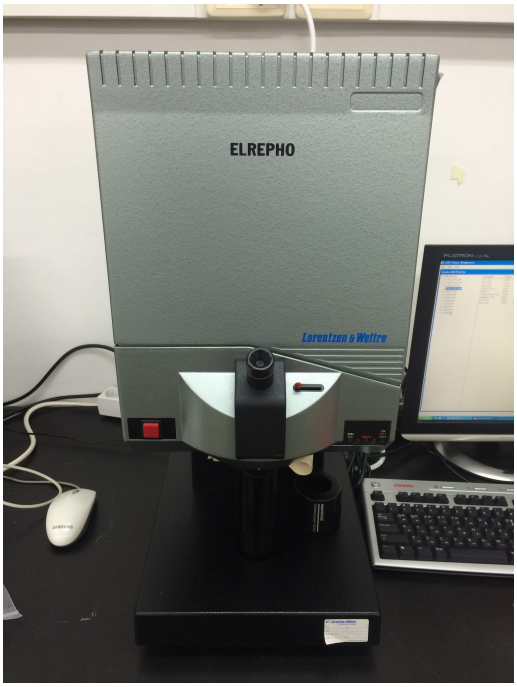


Figure 3.8 색도측정기

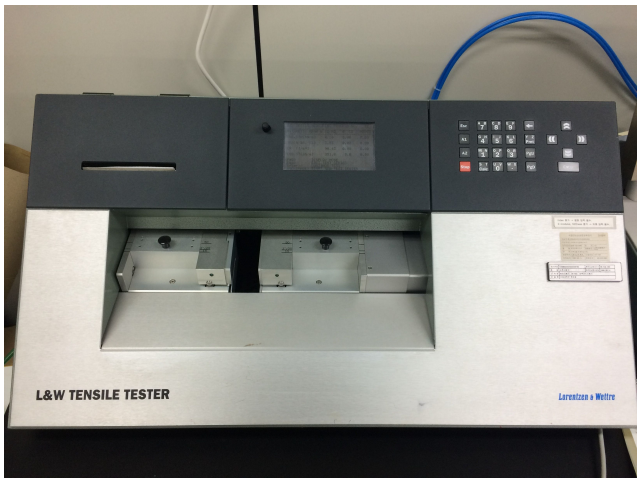


Figure 3.9 인장 강도 측정기

Figure 3.10 접촉각 측정기

4. 결과 및 고찰

4.1 초임계 아세틸레이션 반응 조건 선정

4.1.1 초임계 이산화탄소의 무수아세트산 용해도 측정

4.1.1.1 선행연구

초임계 이산화탄소를 이용한 아세틸레이션을 실시한 논문에서는 초임계 이산화탄소와 무수아세트산과의 용해도는 90 ℃이하에서 측정되었다[20]. Matunaga는 목재의 초임계 아세틸레이션을 연구하였는데 반 회분식 반응기에 시창을 만들어 Cloud point를 측정하였다[17]. 하지만 Back pressure regulator를 사용하여 압력을 증가시키는데 이에 따라 이산화탄소의 양도 증가하게 된다. 무수아세트산의 양은 일정하므로 몰분율을 일정하게 유지할 수가 없어서 정확한 측정을 기대할 수 없다. Muljana는 회분식 반응기를 사용하여 무수아세트산의 몰분율 0.08, 50 ℃의 조건과 0.09, 70 ℃, 80 ℃ 조건에서의 압력을 측정하였다[20]. Calvo는 Cailletet equipment를 사용하여 10~90 ℃에서 다양하게 무수아세트산의 몰분율을 변화시키면서 끓는점을 측정하였다[23]. 운점을 측정하는 우리의 경우와는 차이를 가지고 있다.

4.1.1.2 선행연구와 비교

본 연구에서 사용한 고압 용해도 장치를 검증하기 위해 기존 문헌의 값과 비교하여 Figure 4.1에 정리하였다. Muljana과 Matsunaga[17]와의 값과는 1~4 bar정도의 근소한 차이만을 보였으나 나머지 문헌[23]과는 10 bar정도의 차이를 보였다. 운점을 보는 우리의 방식과 다르게 끓는점을 보는 문헌의 실험방식의 차이로 인한 것으로 생각되며 큰 차이를 보이지 않은 것으로 보아 고압 용해도 장치가 유효한 값을 측정할 수 있다고 판단된다.

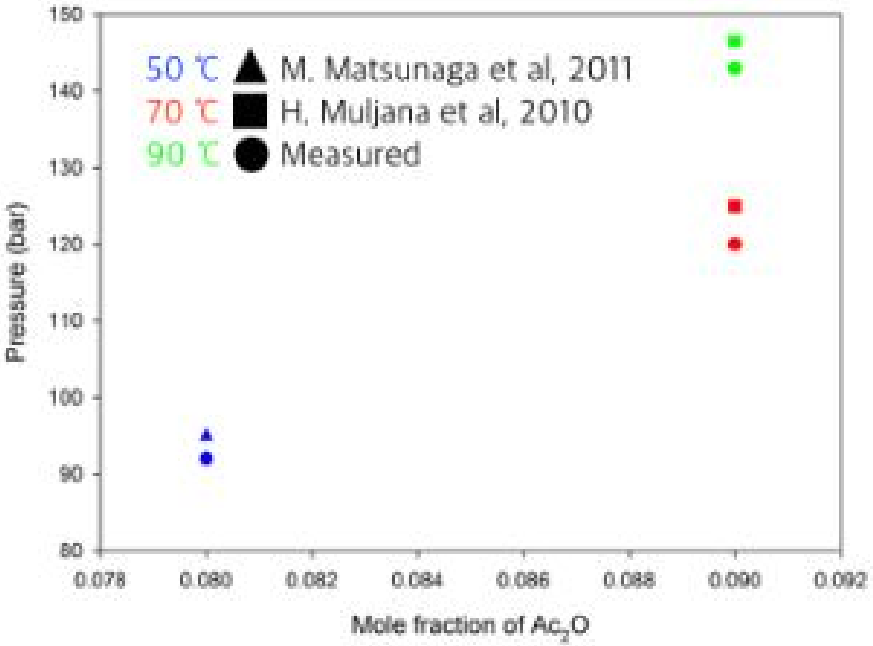


Figure 4.1 고압 용해도 장치와 선행 연구와의 용해도 비교

4.1.1.3 용해도 측정

고압 용해도 장치를 사용하여 온도와 몰분율을 변화시키면서 압력을 측정하였다. 온도 조건은 80 ℃, 100 ℃, 120 ℃, 몰분율은 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30으로 설정하였다. 측정한 결과는 Figure 4.2에 그래프로 나타내었다.

무수 아세트산의 몰분율이 증가함에 따라 압력이 감소하였고 반대로 온도가 증가함에 따라 압력은 증가하였다. 최고압은 171 bar였는데 120 ℃, 0.25의 무수아세트산의 몰분율일 때였다. Figure 4.3에서 볼 수 있듯이 무수아세트산의 몰분율이 0.25이상부터 운점이 아닌 끓는점을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 80 ℃, 100 ℃, 120 ℃의 모든 실험 온도 범위에서도 같은 현상을 확인할 수 있었으며 몰분율이 이때부터 혼합물이 초임계상이 아닌 액체상을 이룬다고 판단되었다.

용해도 실험결과를 바탕으로 초임계 아세틸레이션의 실험조건을 결정하였다. 변수는 온도, 시간, 무수아세트산의 몰분율로 정의 하였다. 압력의 경우 변화에 따라 몰분율을 일정하게 유지하기 위해 무수아세트산의 양 또한 변하게 되어서 몰분율과 함께 무수아세트산에 농도에 영향을 미치게 된다. 이를 단순화하기 위하여 압력은 200 bar로 고정하였다.

온도범위의 경우 기존 아세틸레이션에서 촉매를 사용하지 않을 경우 주로 100~140 ℃에서 반응을 진행하고 100℃에서는 매우 반응속도가 낮다고 알려져 있다[25]. 실제로 80 ℃, 100 ℃에서 8시간동안

아세틸레이션 실험을 한 결과 거의 무게변화를 확인 할 수 없었다. 따라서 온도조건은 120 ℃, 140 ℃, 160 ℃로 설정하였고 반응 시간은 2, 4, 6, 8 시간으로 정하였다. 무수아세트산의 몰분율은 기존의 목적인 초임계 상태에서의 아세틸레이션을 달성하기 위해 0.10, 0.20으로 설정하였고 비교를 위해 0.30에서도 실험을 진행하였다. Table 4.1에 실험조건을 정리하였다.

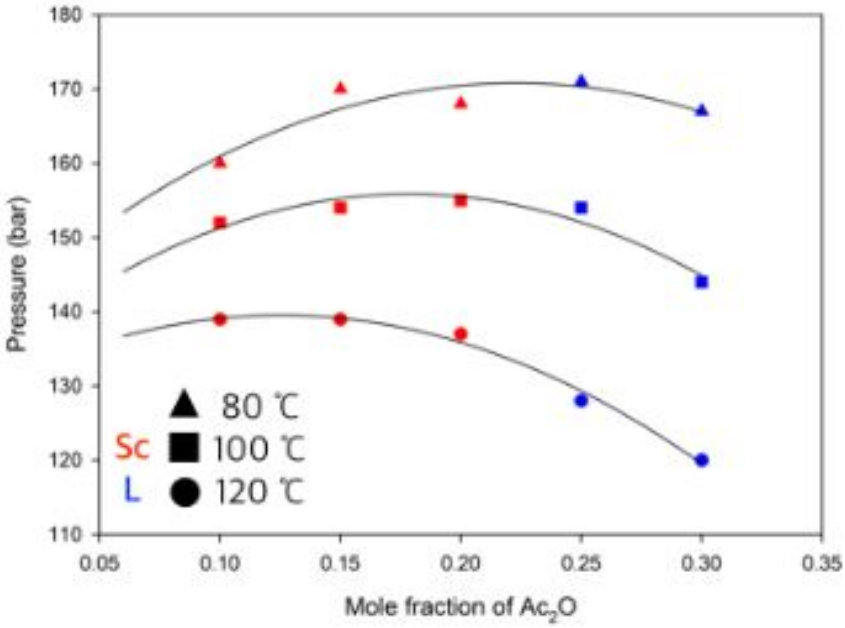


Figure 4.2 초임계 이산화탄소/무수아세트산 용해도 그래프

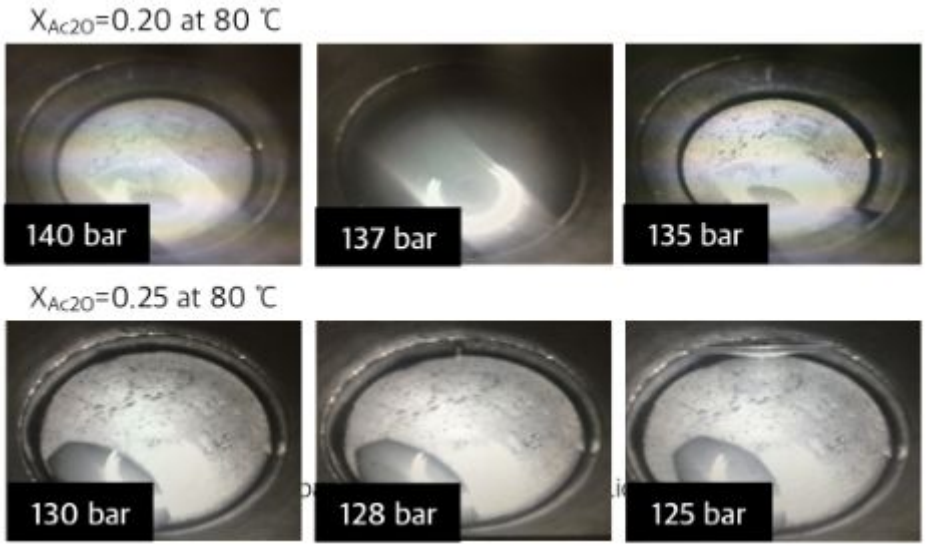


Figure 4.3 몰분율의 따른 고압 용해도 장치의 시창 모습

	Experimental condition
Temperature	120 ℃, 140 ℃, 160 ℃
X_{Ac2O}	0.10, 0.20. 0.30
Pressure	200 bar
Reaction time	2 h, 4 h, 6 h, 8 h

Table 4.1 초임계 아세틸레이션 실험 조건

4.1.2 혼합물의 밀도 측정

고압에서 진행되는 실험이기 때문에 유체의 밀도는 실험조건에 따라 변화하기 때문에 알아야 할 필요가 있다. 선행연구는 존재하지 않으므로 직접 측정하였다. 우선 측정하고자 하는 온도와 몰분율을 설정하고 그 조건에서 200 bar를 유지하기 위한 밀도를 가정한 뒤 그 조건에서의 압력을 측정하였다. 초기 밀도는 무수아세트산이 차지하는 부피를 제외하고 200 bar를 유지하기 위한 이산화탄소의 밀도로 설정하였다. 200 bar보다 작은 값을 압력계가 나타낼 경우 밀도를 조금씩 증가시킨다. 이를 반복하면서 200 bar를 나타날 때의 밀도를 기록하고 다른 조건에서의 밀도를 또 찾는다. 이것을 반복하여 측정한 밀도 값은 Table 4.2에 정리하였다.

X_{Ac2O}	120 ℃	140 ℃	160 ℃
0.10	0.5724	0.4804	0.4065
0.20	0.6718	0.5734	0.5101
0.30	0.7642	0.6748	0.6155

Unit : g/ml

Table 4.2 조건에 따른 혼합물의 밀도 값

4.2 기존 방법과 초임계 아세틸레이션 간의 비교

초임계 아세틸레이션과 기존 아세틸레이션 방법을 비교하기 위하여 주로 사용되는 액체 아세틸레이션을 촉매 유무를 나누어 실시하였다. 기존 문헌에서 실시한 방법을 기반으로 한지의 액체 아세틸레이션을 실시하였다. 초임계 아세틸레이션의 경우 온도 변화를 할 수 있지만 초임계상의 영향을 보기 위해 액체 아세틸레이션의 반응온도인 120 ℃를 반응온도로 설정하고 몰분율만 변화시켜서 실험을 진행하고 방법에 따른 한지의 화학적, 물리적 변화를 관찰, 비교하였다. 화학적 변화는 WPG, FT-IR, 접촉각 측정, 물 흡수 시험을 통하여 평가하였고, 물리적 변화는 FE-SEM, 인장강도, 백색도를 통해서 평가하였다.

4.2.1 화학적 변화에 대한 비교

4.2.1.1 Weight percent gain (WPG)

결과인 Figure 4.4를 보면 WPG은 반응 시간이 증가함에 따라 전체적으로 증가함을 알 수 있다. WPG의 증가속도는 반응속도가 빠른 것을 의미하는데 이러한 관점에서 보면 황산 촉매를 사용한 경우가 가장 빠른 반응속도를 보였다. 그리고 다른 방법에서는 차이가 미비하지만 액체 아세틸레이션보다 초임계 아세틸레이션의 경우가 더 빠른 반응속도를 보였다. 초임계 아세틸레이션에서는 무수아세트산의

몰분율이 0.20일 때에 조금 더 반응속도가 빨랐다.

	Ac_2O	$Ac_2O+H_2SO_4$	120℃, 0.10	120℃, 0.20	120℃, 0.30
2 h	0.07%	0.56%	0.40%	0.61%	0.29%
4 h	0.40%	1.64%	0.53%	0.71%	0.47%
6 h	0.62%	2.46%	0.95%	1.00%	0.63%
8 h	0.85%	4.02%	1.07%	1.13%	0.83%

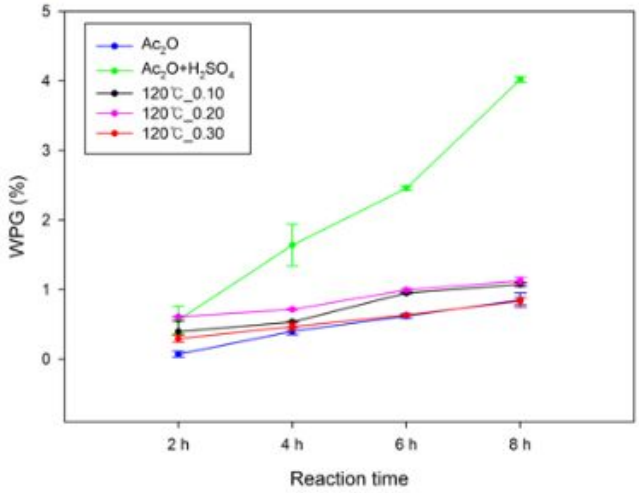


Figure 4.4 방법에 따른 WPG변화

4.2.1.2 FT-IR 분석

IR 데이터를 통해 아세틸레이션이 실제 일어나는지의 여부와 정도, 잔존용매를 확인하고자 하였다. 결과는 Figure 4.5에 나타내었다. 아세틸기를 나타내는 1200 cm^{-1}, 1740 cm^{-1}에서의 피크가 처리되지 않은 한지에 비해 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 수산화기를 나타내는 3350 cm^{-1}에서의 피크가 감소하는 것으로 보아 수산화기가 제거되고 그 자리를 아세틸기로 치환되었다고 판단된다. 그리고 카르복실산이 나타내는 1720 cm^{-1}과 3100 cm^{-1}에서의 피크가 존재하지 않는데 반응 생성물인 아세트산이 한지에 남아있지 않음을 알 수 있다. IR 데이터를 이용한 정량 분석은 정확도가 떨어져서 잘 이용하지 않지만 이 데이터의 경우 황산 촉매를 사용한 경우가 다른 것에 비해 아세틸기의 피크가 2배가량 큰 것으로 볼 때 가장 아세틸레이션 정도가 높다는 것을 판단 할 수 있다.

4.2.1.3 접촉각 측정

접촉각은 아세틸레이션이 이루어진 한지의 수소성 정도를 평가하기 위해 실시하였고 여러 방법으로 8시간 처리된 한지의 접촉각을 Figure 4.6에 나타내었다. 일반적으로 접촉각의 크기가 90°보다 크면 소수성이고 그보다 작으면 친수성이라고 여겨진다.[26] 아세틸레이션 처리가 안된 한지의 경우 물방울을 바로 흡수를 해서 측정할 수

없으므로 0°로 고려하였다.

접촉각을 비교해보면 WPG와 IR데이터에서 가장 큰 값을 보였던 촉매를 사용한 경우의 한지의 접촉각이 가장 낮은 값을 보였다. 반면에 초임계 아세틸레이션을 실시했을 때 가장 큰 값을 나타내었는데, 그 중에 무수아세트산의 몰분율이 0.30의 경우만 액체 아세틸레이션에 비해 작은 접촉각을 나타내었다.

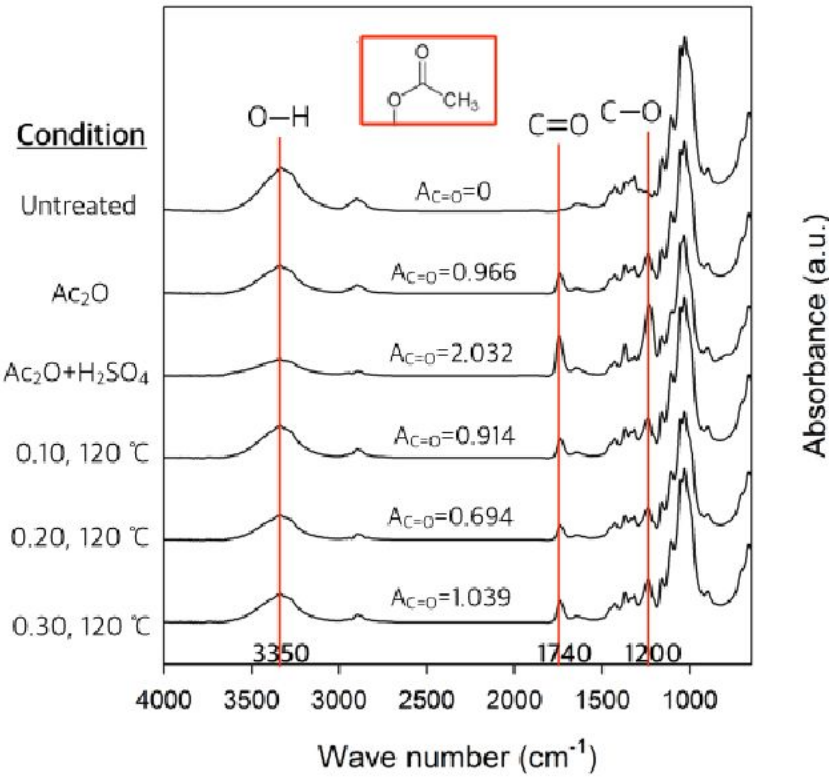


Figure 4.5 8시간 처리된 한지의 FT−IR 피크

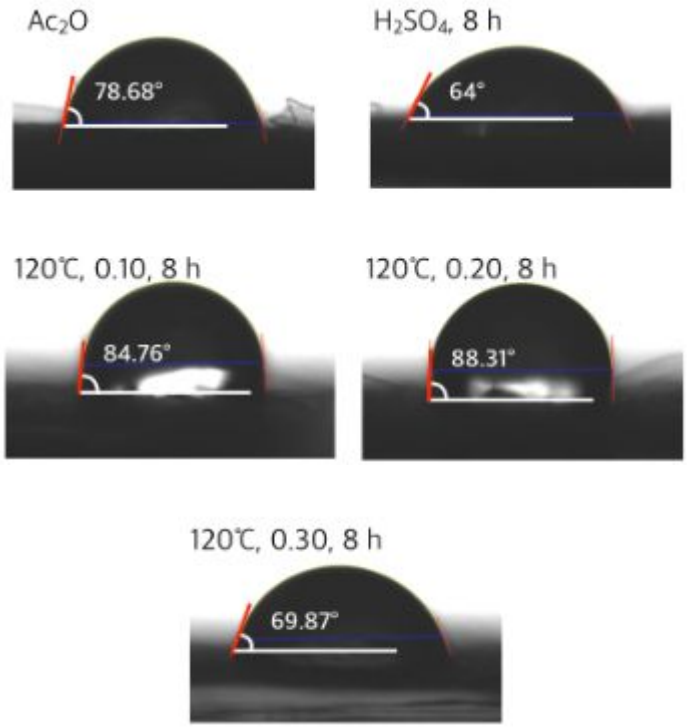


Figure 4.6 8시간 아세틸레이션된 한지의 접촉각

4.2.1.4 물의 흡수시간 측정

접촉각과는 별개로 실제 한지의 물에 대한 저항도를 확인하기 위해 실험을 진행하였다. 그 결과와 사진은 Figure 4.7에 나타내었다. 흡수시간을 기준으로 아세틸레이션의 정도를 평가했을 때 무수 아세트산의 몰분율이 0.10일 때의 경우가 가장 좋은 결과를 나타내었다. 대체적으로 초임계 아세틸레이션을 실시했을 경우가 액체 아세틸레이션에 경우보다 좋은 결과를 보였다. 특히 황산촉매를 사용하였을 때의 경우가 가장 빠른 흡수시간을 보였다.

한지의 물 흡수시간의 결과는 접촉각의 크기가 80°이상일 때 물을 흡수하지 않았으며 나머지의 경우 접촉각의 크기 순으로 물의 흡수시간이 길었다.

아세틸레이션의 정도가 큼에도 불구하고 촉매를 사용한 액체 아세틸레이션의 접촉각과 흡수시간은 가장 작고 짧게 나왔다. 아세틸레이션의 매카니즘에 미루어보았을 때 액체 아세틸레이션의 경우 표면에서만 아세틸레이션이 진행되었고, 반면에 초임계 아세틸레이션의 경우 비록 아세틸레이션의 정도가 보다 낮았음에도 깊숙한 곳에서도 균일하게 아세틸레이션이 이루어졌기 때문에 물의 침투를 보다 더 잘 막아서 접촉각과 흡수시간이 더 높았던 것이 아닐까 생각된다.

	2 h	4 h	6 h	8 h
Ac_2O	1.15 ± 0.63	6.38 ± 2.01	14.13 ± 5.81	28.17 ± 1.84
$Ac_2O+H_2SO_4$	0.42 ± 0.30	0.26 ± 0.08	3.69 ± 2.24	10.65 ± 5.03
120 ℃, 0.10	17.1 ± 12.9	∞	∞	∞
120 ℃, 0.20	2.98 ± 2.2	18.05 ± 4	29.53 ± 0.08	∞
120 ℃, 0.30	5.03 ± 2.24	8.85 ± 0.88	29.26 ± 0.74	21.62 ± 1.30

Unit : min ∞ : Not wetted

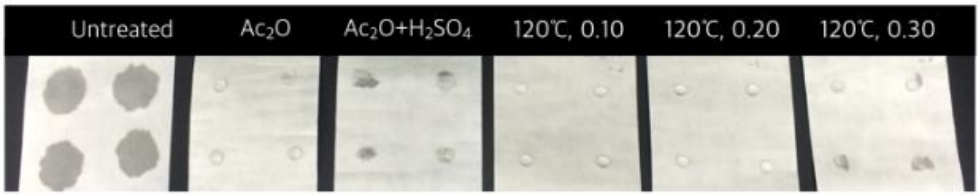


Figure 4.7 처리된 한지의 물 흡수시간

4.2.2 물리적 변화에 대한 비교

4.2.2.1 인장 지수

아세틸레이션 전 후와 아세틸레이션의 방법에 따른 물리적 강도를 비교하기 위하여 인장 강도를 측정해서 인장 지수를 계산하여 비교하였다. Figure 4.8에 반응 시간과 방법에 따른 인장지수를 그래프로 나타내었다. 각각의 차이에 비해 비교적 값의 변화가 커서 정확한 비교에는 무리가 있을 수 있지만 대체적으로 초임계 아세틸레이션을 했을 때 한지의 인장 지수가 증가하였다. 반면에 액체 아세틸레이션을 한 경우에는 오히려 인장지수가 감소하였다. 특히 촉매를 사용한 경우 지속적으로 감소하는 것을 볼 수 있다.

초임계 아세틸레이션을 진행한 3가지 경우에는 무수아세트산의 몰분율이 0.10일 때 비교적 인장지수가 높은 것으로 확인되었다.

4.2.2.2 SEM 사진

바이오매스 전처리 방법에 있어서 초임계 이산화탄소를 이용한 방법이 알려져 있다. 이 방법은 바이오매스에 200 bar이상의 초임계 이산화탄소를 주입하고 감압을 통해 바이오매스의 형태를 변형시켜 당화 효율을 높인다[27]-[30]. 바이오매스의 경우 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌로 이루어져 있는데 주로 셀룰로오스로 이루어져

있는 한지에도 초임계 이산화탄소가 전처리의 효과를 발휘하는지 확인하기 위해 SEM 사진을 촬영하였다. 그리고 황산 촉매를 사용했을 때의 영향을 확인하기 위해 SEM 사진을 촬영하였다.

아세틸레이션 방법에 따라 8시간 처리된 한지의 표면사진을 Figure 4.9에 나타내었다. 우선 촉매를 사용한 경우 많은 부스럼이 생긴 것을 볼 수 있다. 촉매를 사용하지 않은 것과 비교하였을 때와 확연한 차이를 보이고 있으며, 인장 지수의 지속적인 감소의 이유로 생각된다. 초임계 아세틸레이션의 경우 무수아세트산의 몰분율이 0.10일 때를 제외하고 벗겨짐 현상을 나타내는 것을 확인할 수 있는데 물분율이 0.10일 때 인장 지수가 조금 높은 이유라고 생각 된다. 바이오매스 전처리 방법에서는 Figure 4.10에서 확인 할 수 있듯이 표면에 구멍이 뚫리는 반면에[14], 표면이 벗겨지는 것으로 보아 다른 영향으로 생각된다.

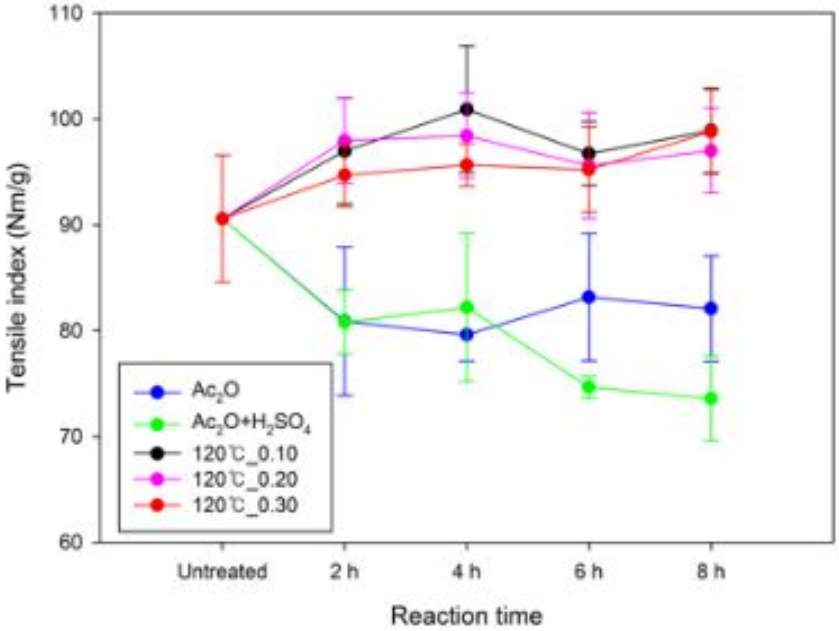


Figure 4.8 반응 시간과 아세틸레이션 방법에 따른 인장 지수

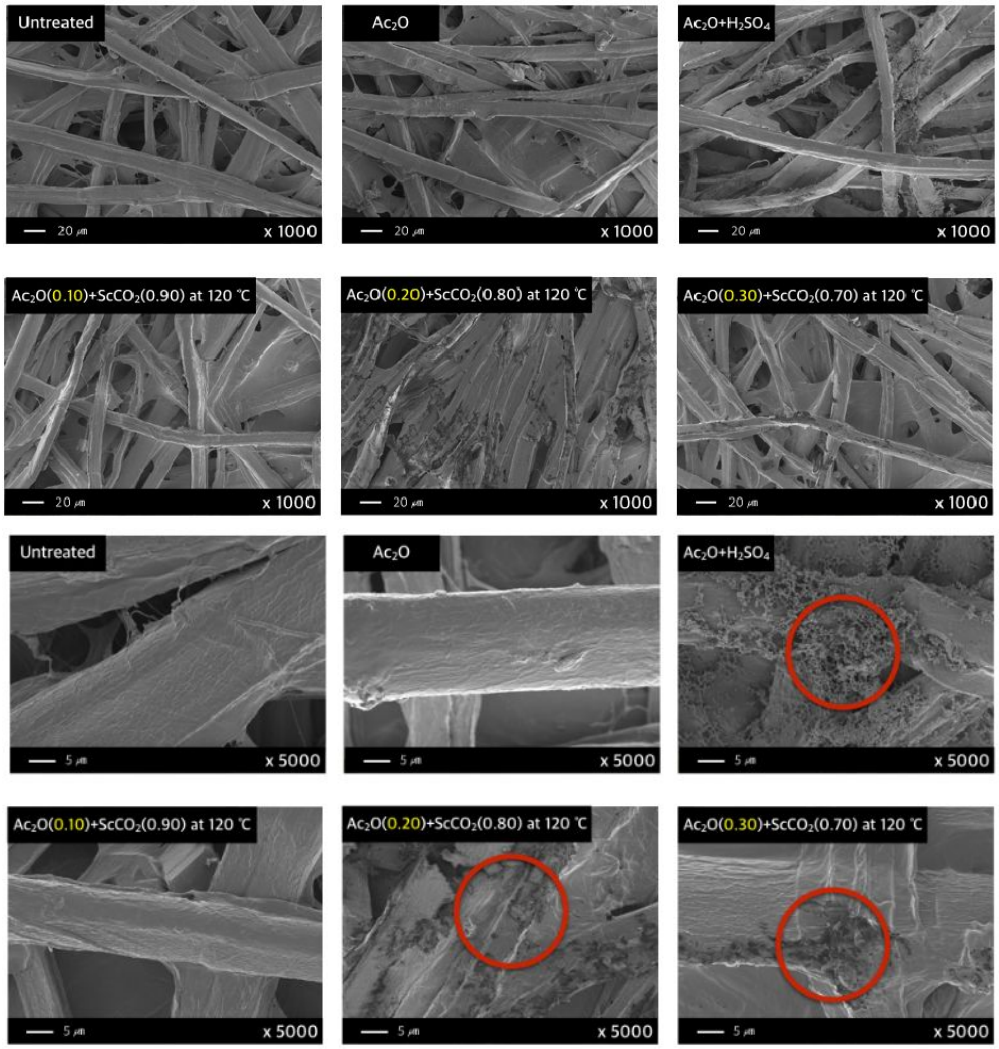


Figure 4.9 아세틸레이션 방법에 따른 SEM 사진

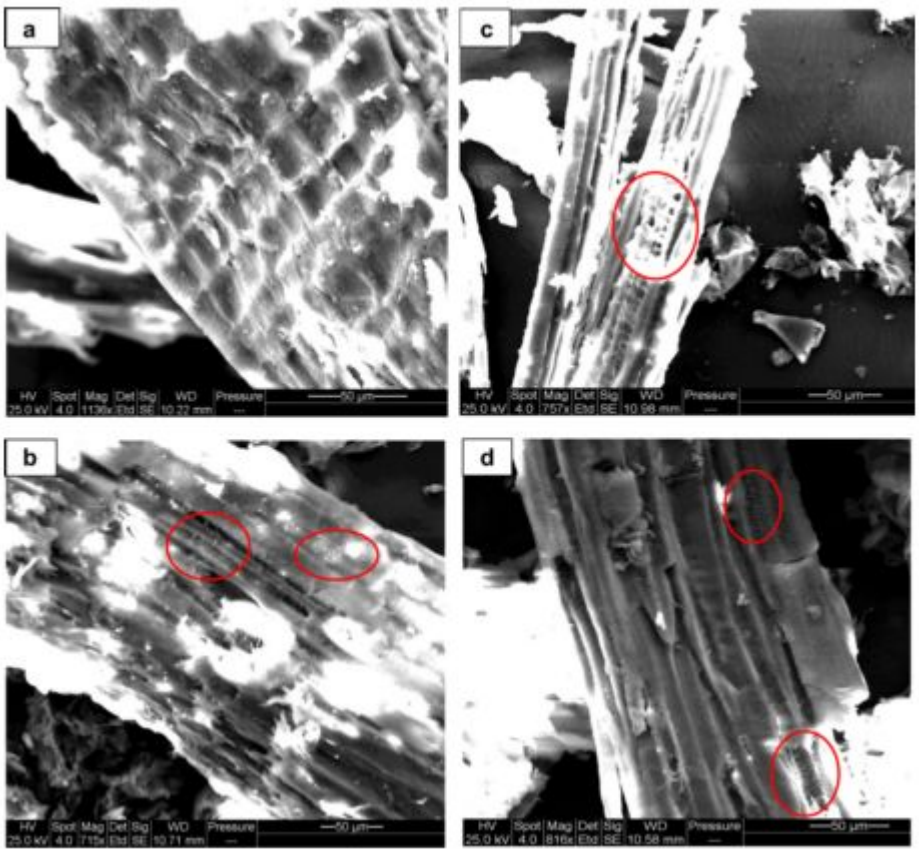


Figure 4.10 초임계이산화탄소 전처리로 인한 목질계 바이오매스 표면변화[29]

4.2.2.3 색차 비교

아세틸레이션이 색에 미치는 영향을 파악하기 위해 L, a, b 값을 측정하여서 색차를 계산하여 비교하였다. 그 색차와 실제 한지의 모습을 Figure 4.11에 나타내었다. 인지 가능한 색차는 그 값이 3.3이상일 때라고 알려져 있다[31]. 초임계 아세틸레이션의 경우만 조금 넘을 뿐 모두 그 이하나 유사한 값을 나타내었다. 실제로 한지를 육안으로 봤을 때 색 변화의 큰 차이를 느낄 수 없었다.

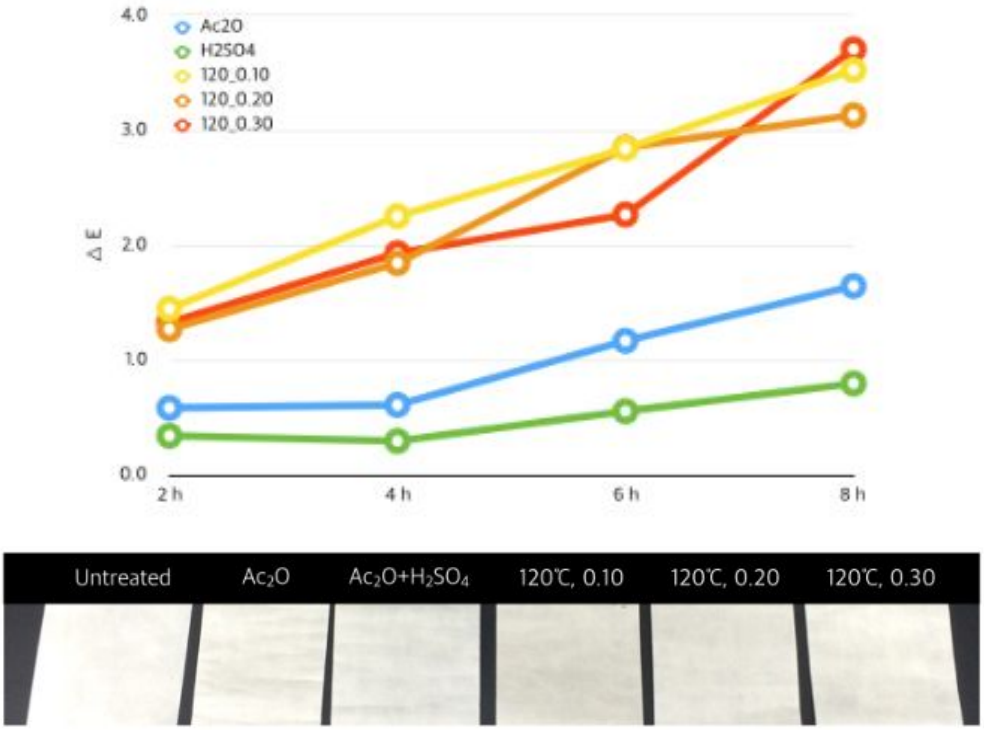


Figure 4.11 반응 시간과 아세틸레이션 방법에 따른 색차와 한지 사진

4.2.3 초임계 아세틸레이션 평가

초임계 아세틸레이션과 기존의 아세틸레이션 방법을 물리화학적으로 비교해보았다. 아세틸레이션은 촉매를 사용한 액체 아세틸레이션이 가장 좋은 결과를 보였으나 실질적인 물성에서는 많은 차이를 보였다. 액체 아세틸레이션에 비해 초임계 아세틸레이션은 접촉각과 물의 흡수시간에서 좋은 결과를 보여서 더 좋은 내수성을 입증했으며 더 높은 인장 지수를 보여 물성의 향상도 확인할 수 있었다. 비록 색차가 더 큰 값을 보였지만 겨우 인지할 수 있는 수준이었다.

이러한 점을 바탕으로 하였을 때 초임계 아세틸레이션은 분명한 경쟁력을 가지고 있다고 생각한다. 그리고 물성 이외에 반응물의 분리가 쉬운 점과 적은 양의 반응물을 필요로 하는 점과 같은 공정적인 측면을 함께 고려해보았을 때 충분한 가능성을 확인 할 수 있었다.

4.3 초임계 아세틸레이션의 최적 조건 선정

4.3.1 각 공정 변수의 영향

초임계 아세틸레이션의 최적조건을 선정하고자 온도조건은 120, 140, 160 ℃에서 실험하고 2, 4, 6, 8시간에서, 무수아세트산의 몰분율은 0.10, 0.20, 0.30에서 실험을 진행하였다. 초임계 아세틸레이션의 경우 압력 변화에 따른 영향이 200 bar이후로 작고[24] 용해도 실험을 한 결과 임계압력이 170 bar 수준인 것을 바탕으로 압력은 200 bar로 고정하고 실험하였다.

처리된 한지의 화학적, 물리적 변화를 관찰, 비교하여 공정변수가 미치는 영향을 파악하고 최적조건을 결정하였다. 화학적 변화는 WPG, FT-IR, 접촉각 측정, 물 흡수 시험 분석하였고, 물리적 변화는 FE-SEM, 인장강도, 백색도를 분석하였다. 실험시간의 최소화를 위해 실험시간을 8시간으로 고정하고 온도와 몰분율의 변화에 따른 물성을 비교하여 온도와 물분율을 결정하였다. 8시간으로 설정한 이유는 조건에 따른 영향을 보다 명확히 관찰하기 위해 실시하였다. 그 다음 시간에 따라 분석하여 최종적으로 최적조건을 결정하였다.

4.3.1.1 반응 온도와 몰분율의 영향

4.3.1.1.1 화학적 변화에 대한 비교

공정변수의 변화에 따른 화학적 변화를 확인하기 위해 WPG, FT-IR, 접촉각 측정, 물 흡수 시험을 실시하였다.

Figure 4.12을 보면 온도에 따라 WPG값의 큰 차이를 볼 수 있다. 이로부터 아세틸레이션 정도가 명확히 온도에 영향을 받는 것을 확인할 수 있다. 그에 비해 몰분율은 큰 차이를 보이지 않았는데 적은 양의 무수아세트산을 사용함에도 불구하고 같은 효과를 보인다는 점에 있어서 몰분율이 0.10일 때가 가장 우수하다고 생각된다.

FT-IR의 분석 결과를 나타낸 Figure 4.13를 보면 전체적으로 온도가 증가함에 따라 아세틸기를 나타내는 1200 cm^{-1}, 1740 cm^{-1}에서의 피크가 증가함을 볼 수 있다. 반면에 WPG와는 다르게 몰분율이 0.20일 때 조금씩 낮음을 볼 수 있다.

Figure 4.14은 온도와 몰분율에 따른 접촉각을 나타내었다. 온도에 따라 비교해봤을 때 종전에 값들과는 다르게 140 ℃에서 비교적 균일하고 높은 값을 나타내었다. 그리고 몰분율에서도 예상과는 다르게 0.20일 때 전반적으로 높은 값을 나타내었다. 이와 함께 Figure 4.15에서의 물 흡수 시험의 결과와 함께 비교하면 일치하는 것을 볼 수 있다.

이러한 현상의 원인으로 2가지로 추측해볼 수 있는데 첫 번째로 아

세틸레이션과 초임계 이산화탄소의 셀룰로오스 간의 특성 때문이라는 점과 두 번째로 무수아세트산의 몰분율이 0.30일 때 반응장이 액상이라는 점을 들 수 있다.

첫 번째의 경우를 설명하면 다음과 같다. 아세틸레이션의 매카니즘은 표면부터 시작되는 것으로 알려져 있으며[32] 확산속도에 영향을 받는다. 그리고 셀룰로오스에 아세틸레이션을 진행할 때 셀룰로오스를 미리 팽창시키면 반응속도가 빨라진다고 보고되었다[11]. 한편, 초임계 이산화탄소는 셀룰로오스를 팽창시킨다고 보고되었고[33] 이로 인해 초임계 아세틸레이션에서의 반응속도가 다른 방법에 비해 빠른 이유로 제시되었다[17]. 이러한 사실들을 종합적으로 생각해 볼 때 무수아세트산의 몰분율의 증가로 초임계 이산화탄소의 양이 감소하고 그로 인해 초임계 이산화탄소의 셀룰로오스 팽창효과를 감소시켰으며, 이로 인해 충분한 내수성을 보이지 못했다고 추측할 수 있다. 하지만 이 경우는 몰분율이 0.30일 때 WPG와 FT-IR의 아세틸기의 피크가 가장 큰 것으로 보아 설득력이 떨어진다.

두번째의 경우 몰분율이 0.30이 됨으로써 반응장이 액상을 이루었고 이로 인해 물질전달속도가 초임계상에서 반응이 진행될 때보다 떨어지기 때문에 균일한 아세틸레이션을 이루지 못해서 충분한 내수성을 확보하지 못했다고 생각된다.

두번째의 경우가 설득력이 있다고 생각되지만 향후 실험을 통해 증명이 필요하다.

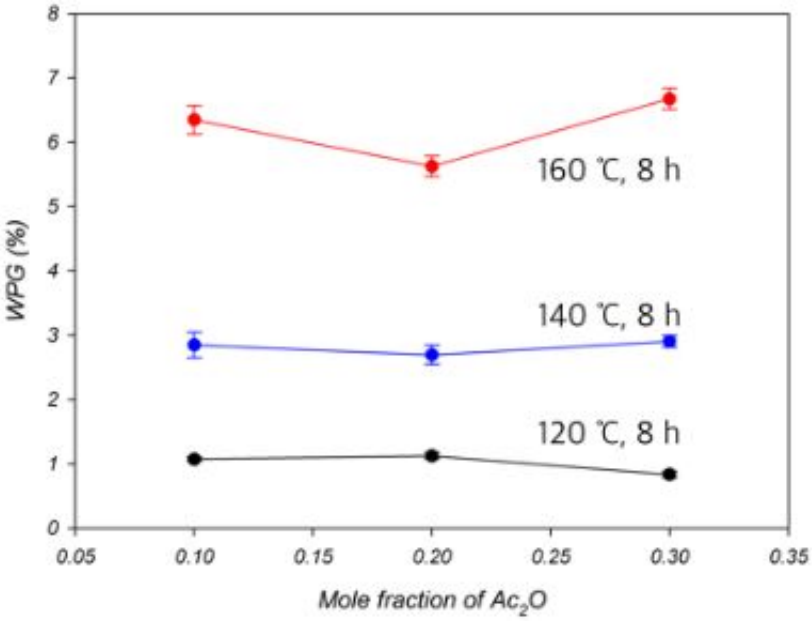


Figure 4.12 반응 온도와 몰분율에 따른 WPG변화

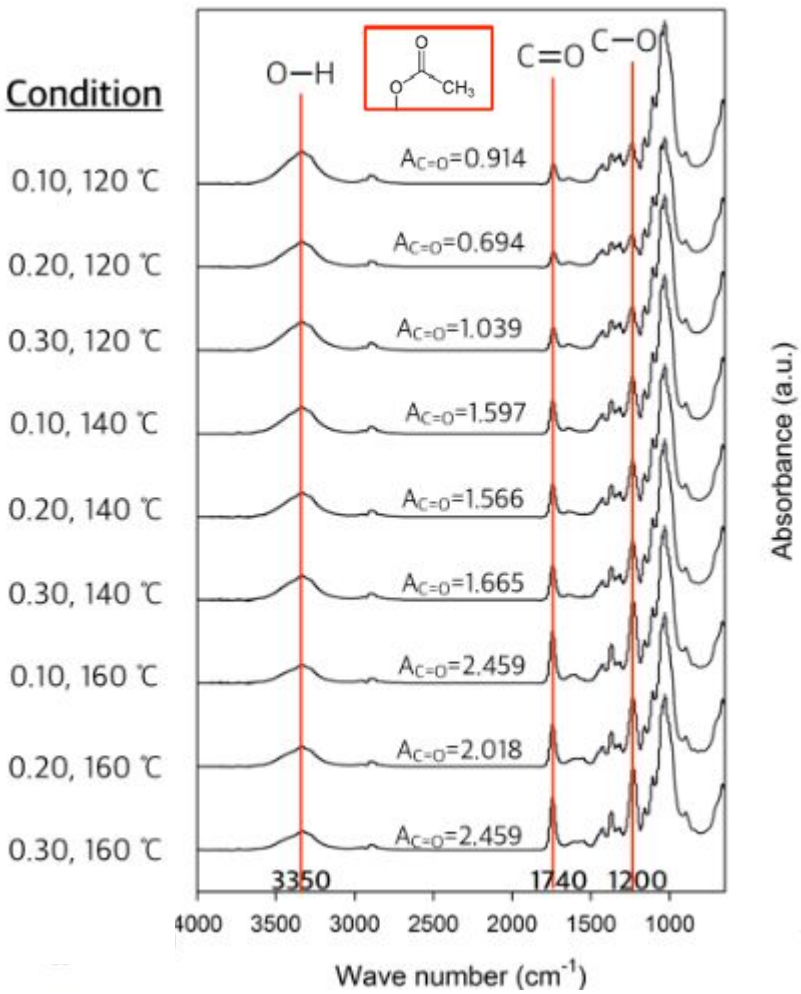


Figure 4.13 반응 온도와 몰분율에 따른 FT-IR

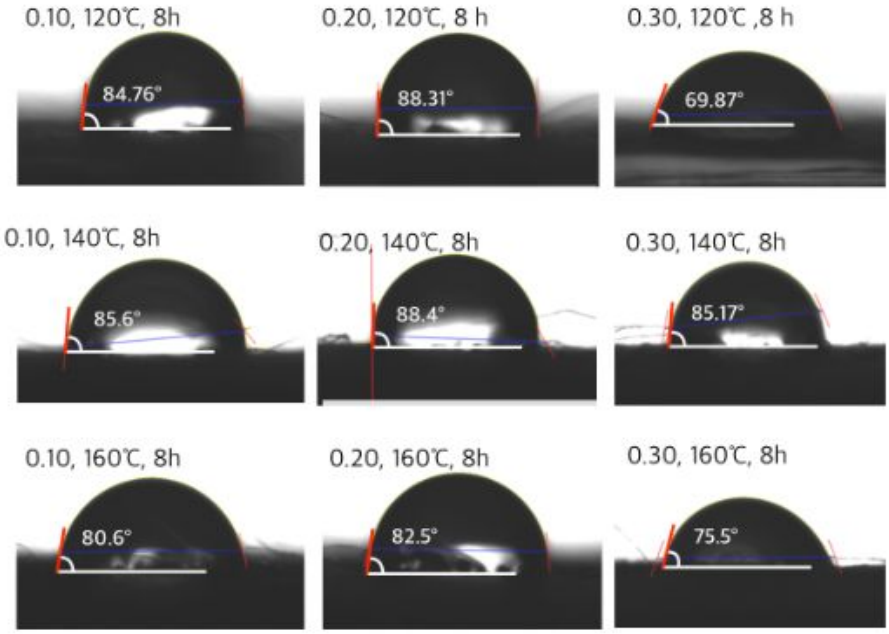


Figure 4. 14 반응 온도와 몰분율에 따른 접촉각

		Treated for 8 h
120 ℃	0.10	∞
	0.20	∞
	0.30	21.62 ± 1.30
140 ℃	0.10	∞
	0.20	∞
	0.30	∞
160 ℃	0.10	25.99 ± 4.01
	0.20	24.91 ± 5.38
	0.30	23.36 ± 6.64

Unit : min ∞ : Not wetted

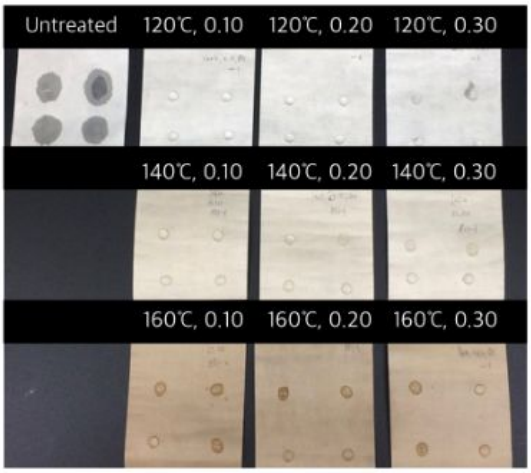


Figure 4.15 처리된 한지의 물 흡수시간 측정

4.3.1.1.2 물리적 변화에 대한 비교

온도와 몰분율의 변화에 따른 물리적 변화를 확인하기 위해 인장강도와 백색도를 측정하여 인장 지수와 색차를 계산하여 비교하고 SEM사진을 촬영하여 표면 변화를 관찰, 비교하였다.

인장지수는 Figure 4.16에 8시간 처리된 액체 아세틸레이션의 경우 함께 비교해서 나타내었다. 그래프에서도 볼 수 있듯이 120 ℃에서 처리된 한지를 제외하고 한지의 인장지수가 감소한 것을 볼 수 있다. 이를 통해 120 ℃보다 높은 온도에서 처리되었을 때 한지의 물성이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 유난히 눈에 띄는 것은 무수아세트산이 몰분율이 0.10일 때 인장지수가 전반적으로 높은 것을 확인할 수 있었다. 이것은 방법 별로 비교할 때의 경우에서 SEM사진에서 확인했던 표면 벗겨짐과 같은 이유라고 생각되며 확인을 위해 SEM을 촬영하여 Figure 4.16에 나타내었다.

SEM 사진을 보면 몰분율이 0.10인 경우를 제외하고 반응 온도에 상관없이 모든 표면에서 벗겨짐을 확인할 수 있다. 이러한 벗겨짐이 한지의 인장지수를 낮춘 것이라 생각하고 그 이유로 리그닌의 제거와 무수아세트산의 농도 때문이라고 생각된다.

바이오매스를 초임계 이산화탄소와 아세트산의 혼합으로 전처리를 하면 바이오매스 당화의 주요 방해요인인 리그닌이 제거되고 결론적으로 당화효율을 높이는 것이 알려져 있다.[34], [35] 아세트산의 몰분율이 0.15일 때 22%의 리그닌을 제거하며 아세트산의 양이 많아질수

록 그 효과는 증가하였다. 한지가 약 3%정도 리그닌을 포함하고 있는 것으로 고려해보았을 때 무수아세트산과 아세틸레이션 후에 생성된 아세트산이 리그닌을 녹여낸 것이 아닐까 생각된다.

그 다음으로는 무수아세트산의 분자 크기가 이산화탄소에 비해 크기 때문에 무수아세트산의 농도가 더 클수록 반응 후 감압할 때 한지의 셀룰로오스 내에서 분출되는 효과가 커져서 표면이 벗겨진 것으로 생각된다.

무수아세트산과 아세트산은 분명히 다른 물성을 보이기 때문에 무수아세트산의 좀 더 큰 분자크기로 인한 분출효과로 무게가 실리지만 확인을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

Figure 4.18에 온도와 몰분율의 따른 색차와 처리된 한지의 사진을 나타내었다. 사진만 보더라도 온도가 증가할수록 몰분율이 감소할수록 색차가 큰 것을 확인할 수 있다. 반응온도가 120 ℃일 때를 제외하고 인지 가능한 색차인 3.3이상[31]을 보였다.

4.3.1.1.3 반응 온도와 몰분율의 최적조건 선정

이 연구는 실제 제품을 처리하는 것이기 때문에 아세틸레이션의 반응 정도보다는 한지의 물성과 같은 사용성에 중점을 두어야 할 필요가 있다. 따라서 WPG, FT-IR 피크, 접촉각의 크기보다는 내수성, 강도, 색변화에 초점을 맞춰서 최적조건 선정을 해야 한다. 그 중 색변화의 관점에서 평가하였을 때 미미한 색차를 보였던 120 ℃가 가장 좋은

결과를 보였다. 강도의 관점에서는 120 ℃에서 무수아세트산의 몰분율이 0.10과 0.30일 때 가장 좋은 결과를 보였다. 아세틸레이션으로 부여하고자 했던 내수성은 120 ℃, 0.10과 140 ℃의 모든 몰분율에서 좋은 결과를 보였다.

결론적으로 온도가 높을수록 반응속도가 빨랐지만 색차가 점점 커졌고 몰분율이 작을수록 한지의 손상이 적어 물성유지에 효율적이었다. 색차가 커져버리면 한지 표면 개질의 의미가 없으므로 120 ℃, 0.10을 최적조건으로 선정하고 이를 바탕으로 시간의 영향을 분석하였다.

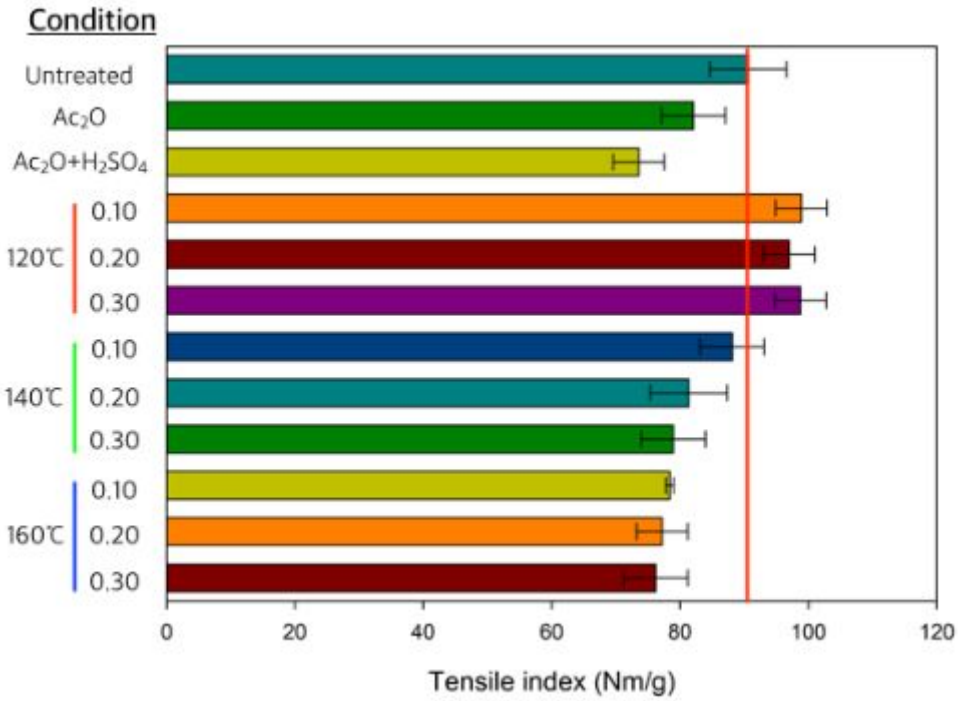


Figure 4.16 반응 온도와 물분율에 따른 인장 지수

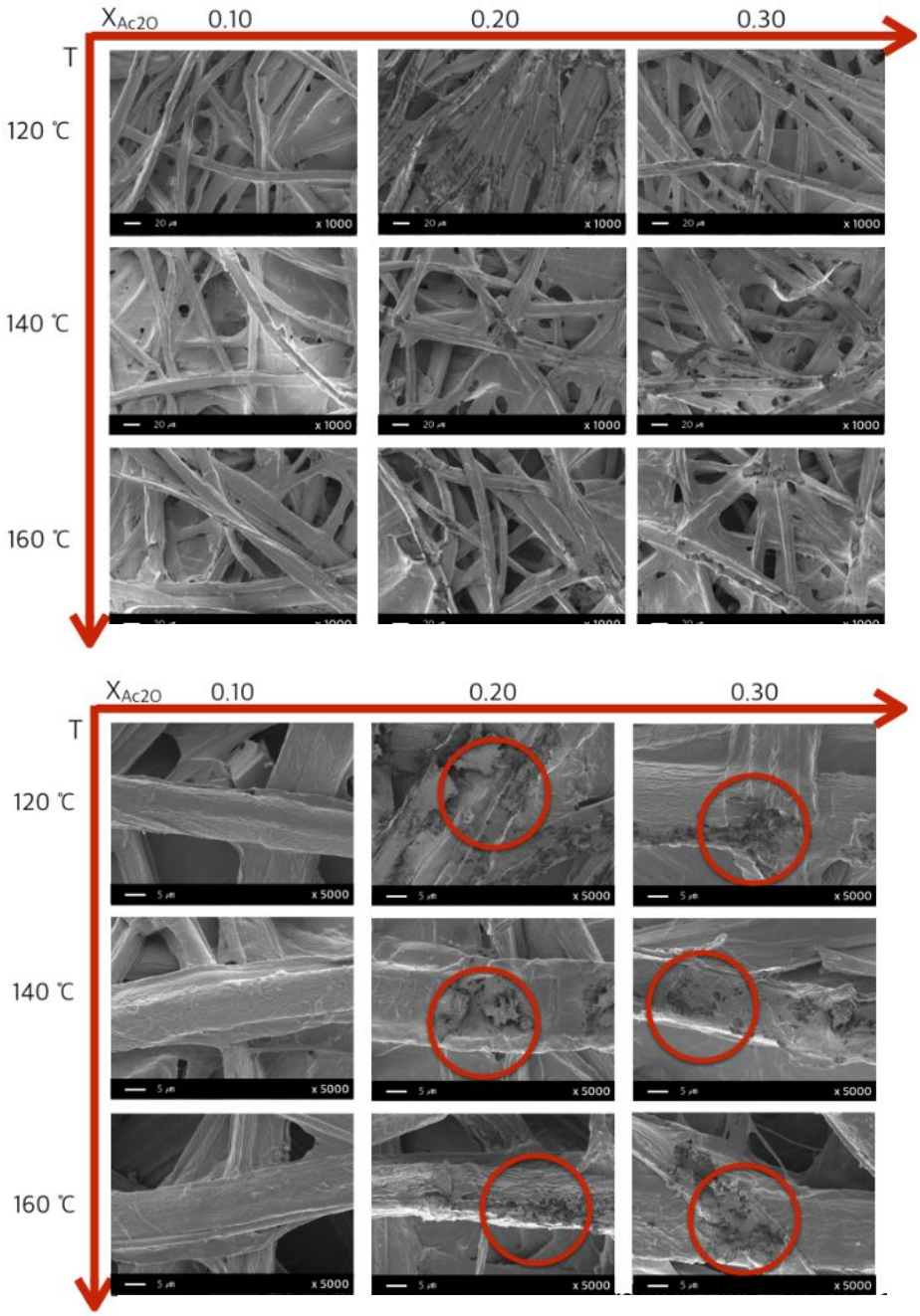


Figure 4.17 반응 온도와 물분율에 따른 SEM 사진

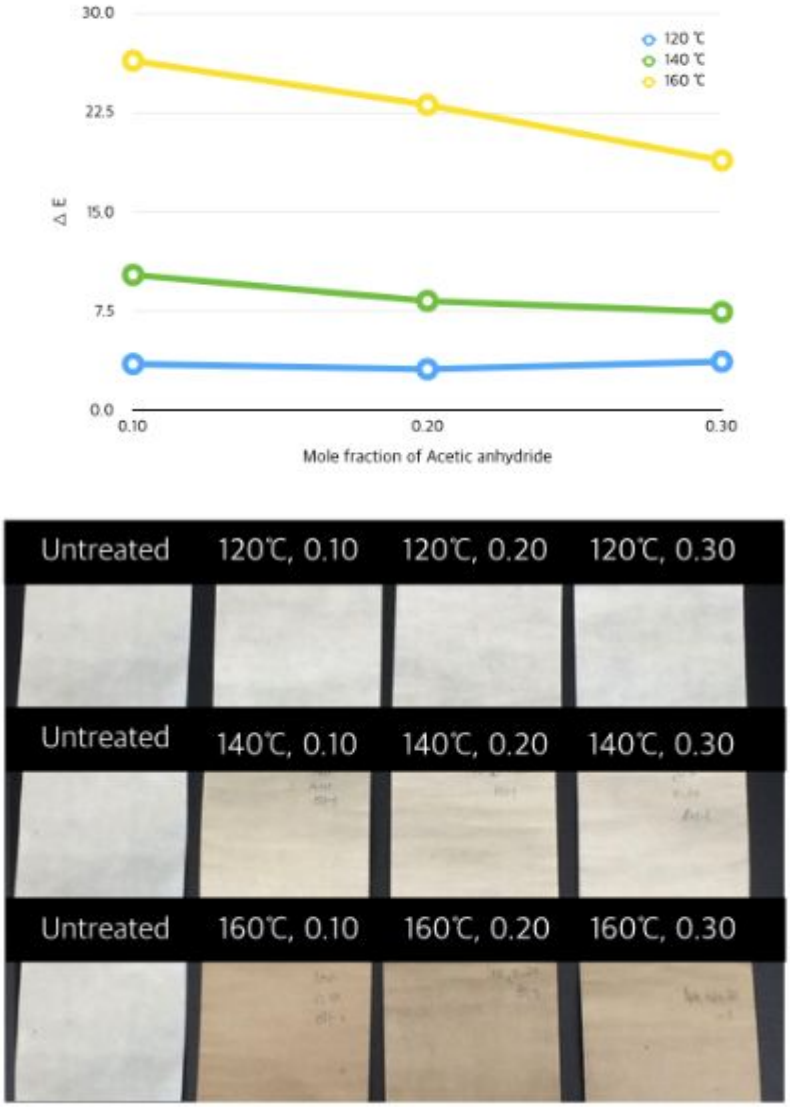


Figure 4.18 온도와 몰분율에 따른 색차와 한지 사진

4.3.1.2 반응 시간의 영향

4.3.1.2.1 화학적 변화에 대한 비교

고정된 반응온도, 몰분율에서 반응시간에 따른 화학적 변화를 확인하기 위해 WPG, 접촉각 측정, 물 흡수 시험을 실시하였다. FT-IR은 WPG와 경향이 일치하고 아세틸레이션이 진행되는 것을 알고 있는 상황에서 한지의 물성과는 연관이 없으므로 측정하지 않았다.

반응시간에 따른 WPG는 Figure 4.19에 나타내었다. 2시간일 때 변위가 컸고 4시간에서 6시간으로 반응시간이 늘어날 때 비교적 빠르게 반응이 진행되는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 4.20, 21에 표면이 얼마나 소수성인지 확인하기 위해 반응시간에 따른 접촉각과 물의 흡수시간, 사진을 나타내었다. 2시간 반응했을 때 가장 낮은 접촉각을 나타내었으며 나머지 시간에서는 80°이상의 접촉각을 나타내었다. 물의 흡수시간은 접촉각이 80°이상일 때 한지가 물에 젖지 않는 것을 확인할 수 있었다.

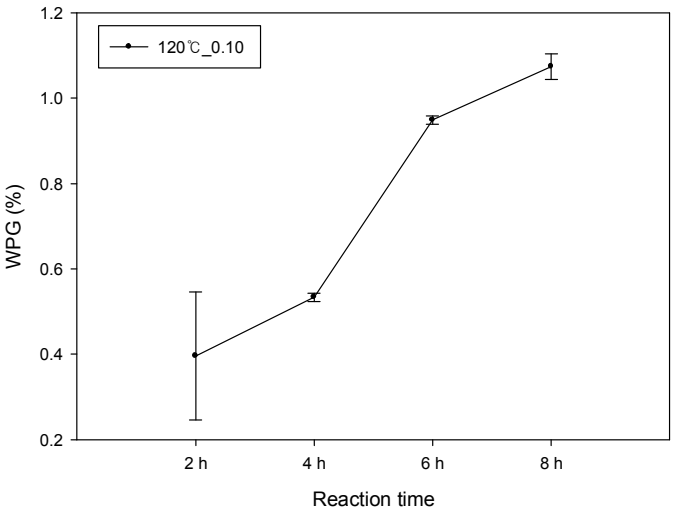


Figure 4.19 120℃, 0.10에서 반응시간에 따른 WPG변화

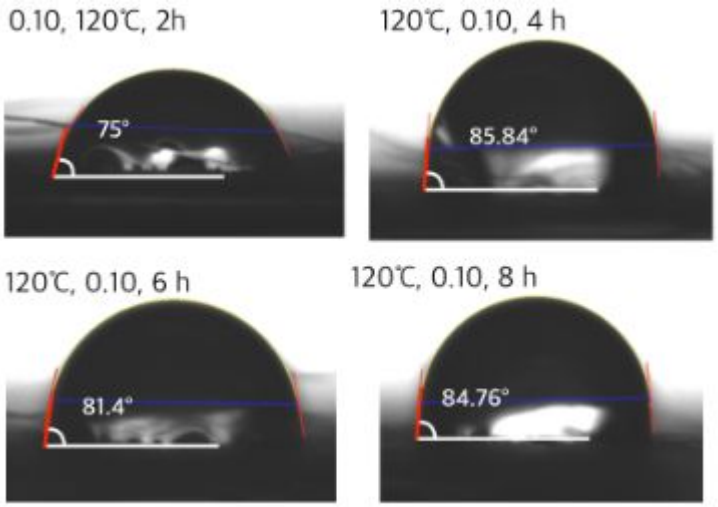


Figure 4.20 120℃, 0.10에서 반응시간에 따른 접촉각

	2 h	4 h	6 h	8 h
120 ℃, 0.10, 200 bar	17.1 ± 12.9	∞	∞	∞

Unit : min ∞ : Not wetted

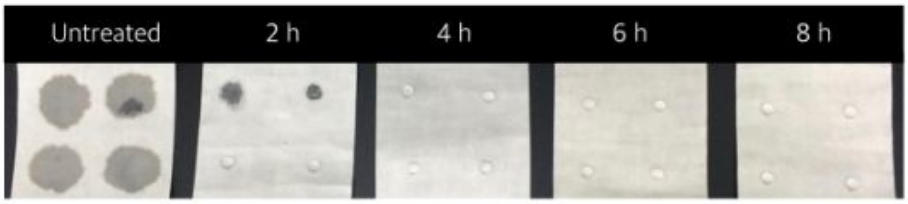


Figure 4. 21 처리된 한지의 물 흡수시간

4.3.1.2.2 물리적 변화에 대한 비교

고정된 반응온도, 몰분율에서 반응시간에 따른 물리적 변화를 확인하기 위해 인장 강도와 백색도를 측정하여 인장 지수와 색차를 계산하여 비교하고 SEM사진을 촬영하여 표면 변화를 관찰, 비교하였다

반응시간에 따른 인장지수를 나타낸 Figure 4.22를 보면 반응시간이 4시간일 때 가장 인장지수가 높았다. 하지만 변위를 생각해봤을 때 가장 높다기 보다는 처리전의 한지보다 강도가 조금 증가했다 정도를 판단할 수 있다.

기존의 경우 인장지수가 감소하고 표면의 벗겨짐을 관찰할 수 있었는데 반응온도와 몰분율을 고정하고 촬영했던 SEM사진은 Figure 4.23처럼 변화 없이 매끈한 것을 확인할 수 있다.

마지막으로 색차에 대해서 분석하면 인지 가능한 색차인 3.3이상 [31]을 보이는 경우는 8시간의 경우가 유일하고 그나마도 유사하여 사진상으로도 볼 수 있듯이 차이를 느끼기 어렵다. 따라서 색차는 무시할만하다고 생각된다.

4.3.2.1.3 반응시간의 최적조건 선정

온도와 몰분율의 최적조건을 선정할 때와 마찬가지로 반응시간 또한 내수성, 강도, 색변화에 초점을 맞춰서 최적조건 선정을 해야 한다. 그 중 색변화의 관점에서 평가하였을 때 모든 반응시간에서 색은 무시할

만한 변화를 보였다. 강도의 관점에서는 4시간일 때 가장 좋은 결과를 가졌지만 큰 차이는 보이지 않았다. 내수성은 4시간이상 처리된 경우 모두 물에 젖지 않는 것으로 확인 되었다. 이러한 점들과 경제적 측면에서 고려해보았을 때 한지의 본연의 특성을 유지하면서 충분한 내수성을 보이면서도 가장 짧은 반응 시간을 가졌던 4시간의 반응 시간이 최적의 반응시간이라고 생각된다. 결론적으로 한지의 초임계 아세틸레이션의 최적조건을 반응온도 120℃, 무수아세트산의 몰분율 0.10, 반응시간 4시간으로 선정하였다. 하지만 좀 더 정확한 최적조건을 선정하려면 통계적 기법 등을 이용할 필요가 있을 것이다.

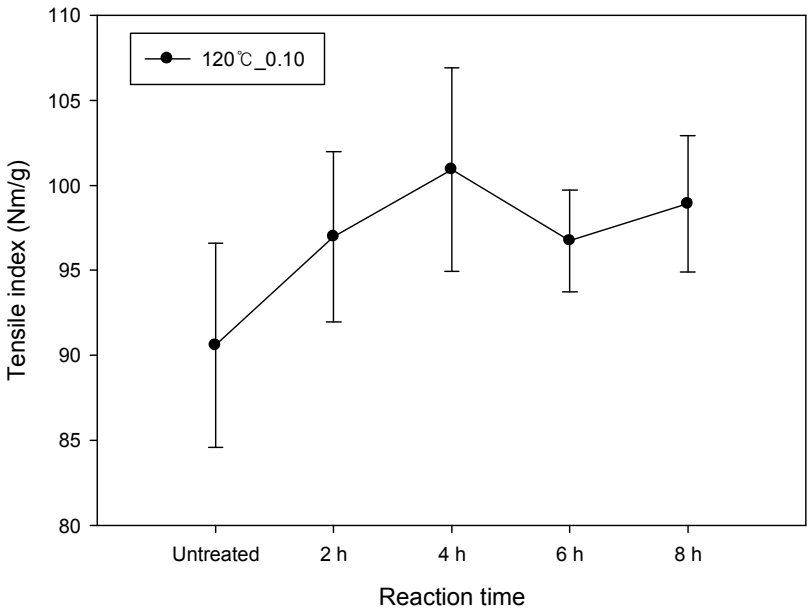


Figure 4.22 120℃, 0.10에서 반응시간에 따른 인장지수

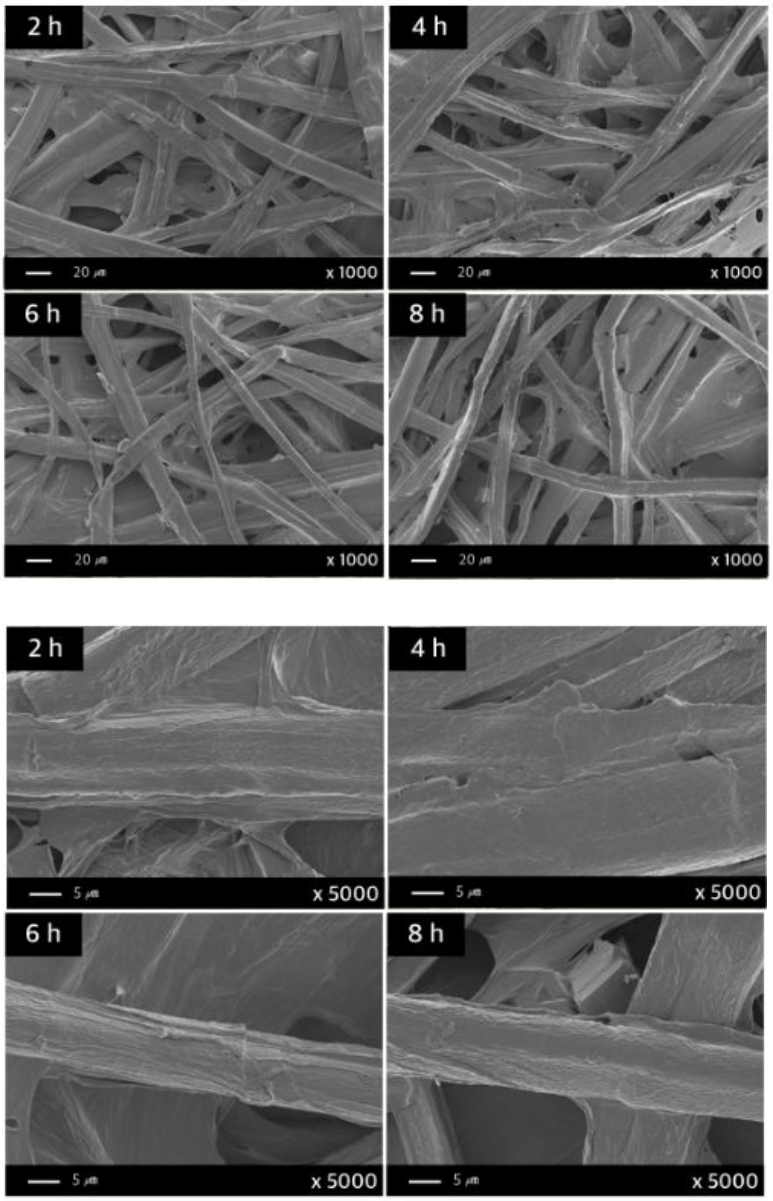


Figure 4.23 120℃, 0.10에서 반응시간에 SEM 사진

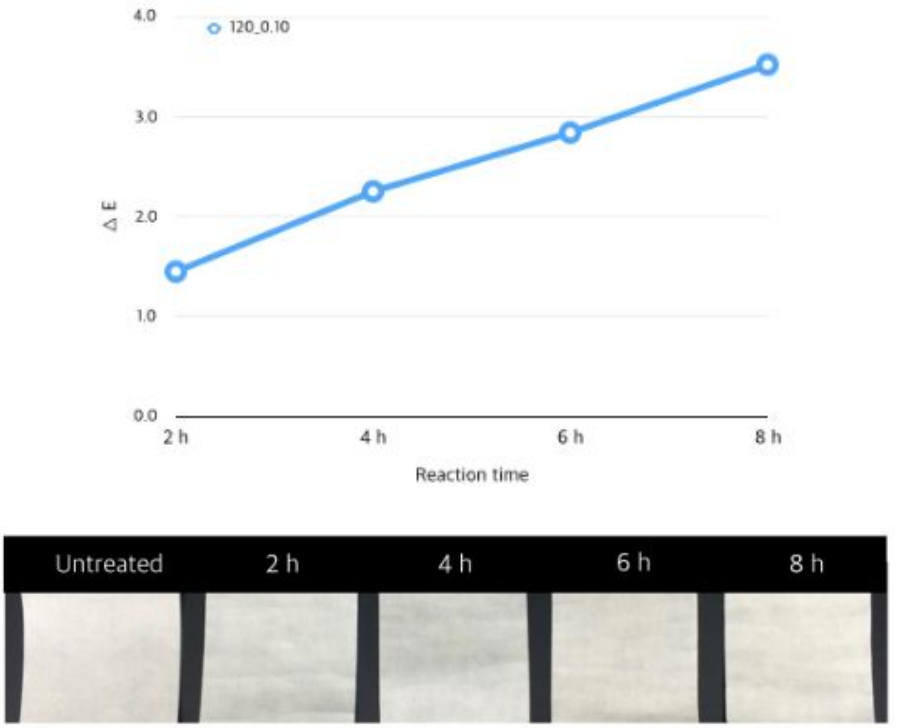


Figure 4.24 120℃, 0.10에서 반응시간에 따른 색차와 사진

5. 결론 및 향후 과제

한지의 용도의 다양화 및 고부가가치화와 탈랍된 조선왕조실록 밀랍본의 표면처리 기술개발을 위해 한지의 친수성기를 소수성기로 치환하는 화학적 개질 방법인 아세틸레이션을 고려하였다. 기존의 아세틸레이션 방법의 단점을 극복하고자 초임계 이산화탄소를 반응매개로하는 초임계 아세틸레이션을 고안하였다.

초임계 아세틸레이션을 수행하기에 앞서 아세틸레이션에 사용되는 무수아세트산과 초임계 이산화탄소와의 용해도를 측정하였다. 이를 바탕으로 온도, 시간, 무수아세트산의 몰분율을 변수로 설정하고 압력은 고정시켰다. 특히 몰분율을 초임계상일 때와 아닐 때를 설정함으로써 반응매개의 상태에 따른 차이를 확인하였다.

문헌을 바탕으로 기존의 아세틸레이션 방법인 액상법을 실시하고 비교를 위해 초임계 아세틸레이션을 같은 온도에서 무수아세트산의 몰분율만을 바꿔가며 실시하였다. 화학적 변화와 물리적 변화로 나누어서 아세틸레이션의 정도와 한지의 물성변화를 확인하였다. 초임계 아세틸레이션은 비록 미세하게 한지의 색깔 변화를 일으켰지만 기존의 아세틸레이션 방법에 비해 한지의 인장 지수를 향상 시켰고 적은 양의 무수아세트산을 사용함에도 불구하고 한지에 보다 균일한 내수성을 부여하여 젖지 않는 한지를 만들 수 있게 했다. 이로써 초임계 아세틸레이션이 좀 더 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

초임계 아세틸레이션의 최적조건을 찾기 위해 온도와 몰분율을 먼저

변화시키면서 최적조건을 찾고 반응시간의 최적조건을 찾았다. 한지의 사용성에 초점을 맞춰 한지의 색, 물성, 내수성에 따라 조건들을 평가했다. 반응온도에 따라 심한 색변화로 인해 온도는 120℃로 선정하였고 무수아세트산의 몰분율이 0.20부터 인장지수가 감소하며 SEM사진에서 표면의 벗겨짐을 나타내어서 최적 몰분율로 0.10을 선정하였다. 마지막으로 120℃, 0.10에서 반응시간에 따른 물성변화를 확인한 결과 반응시간이 4시간부터 완전한 내수성을 보임으로써 최적조건을 4시간으로 설정하였다. 선정된 최적조건은 비교적 긴시간을 요구하지 않으면서 기존 아세틸레이션 방법보다 훨씬 적은 양의 무수아세트산을 필요로 함에도 불구하고 충분한 아세틸레이션을 이룬다는 점에서 보다 우수하다고 볼 수 있다.

향후 초임계 아세틸레이션으로 극복하고 했던 기존 아세틸레이션의 방법의 단점인 반응물의 회수와 세척을 초임계 이산화탄소를 계속 흘려서 초임계건조를 시키는 연구가 필요하다. 이러한 초임계 아세틸레이션은 한지 이외에 편광판으로 사용되는 셀룰로오스 트리아세테이트(Cellulose triacetate)의 생산공정과 아세틸화 목재를 생산할 수 있는 공정에도 활용될 수 있을 것이라 기대한다.

참고문헌

[1] 문화체육관광부, “한지생산자 지원을 위한 한지 산업 분석 자료집,” pp. 48–49, 2010.

[2] 우희석, “조선왕조실록 밀랍본 복원을 위한 밀랍의 제거 및 탈산.” 서울대학교 화학생물공학부 대학원 공학석사 학위논문, 2014.

[3] Y. Hirano, “Vapor phase acetylation manufacturing method for wood board.” Google Patents, 11-Jul-1995.

[4] J. Cho, K. Kim, S. Park, and T. Eom, “제조방법에 따른 한지의 기능성 비교 분석,” *J. Korea TAPPI*, vol. 41, no. 3, pp. 42–48, 2009.

[5] 이승철, (아름다운 우리 종이) 한지. 서울: 현암사, 2012.

[6] K. Kang and H. Kim, “셀룰로오스 유도체 용액을 이용한 열화 한지의 강도보강 처리에 관한 연구,” *J. Korea TAPPI*, vol. 43, no. 2, 2011.

[7] H. Lee, J. Lee, M. Kim, K. Sim, and H. J. Youn, “화학적 보강 방법에 따른 열화 종이의 보강 특성,” *J. Korea TAPPI*, vol. 46, no. 5, pp. 35–42, 2014.

[8] K. Hyun, M. Kim, and M. Lee, “한지의 인쇄적성 향상,” *J. Korea TAPPI*, vol. 37, no. 4, pp. 52–59, 2005.

[9] J. Kang and S. Park, “미생물 셀룰로오스를 이용한 한지의 인쇄적성 개선에 관한 연구,” *J. Korea TAPPI*, vol. 40, no. 3, pp.

23–29, 2008.

[10] 조병묵, “기능지 제조를 위한 펄프 섬유의 화학적 개질,” *J. Korean ind. Eng. Chem.*, vol. 12, no. 5, pp. 467–474, 2001.

[11] E. Obataya and K. Minato, “Effects of previous solvent exchange on acetylation of wood,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 41, no. 4, pp. 351–360, 2007.

[12] M. Mashkour, E. Afra, H. Resalati, and M. Mashkour, “Moderate surface acetylation of nanofibrillated cellulose for the improvement of paper strength and barrier properties,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 74, pp. 60179–60187, 2015.

[13] G. Frisoni, M. Baiardo, M. Scandola, D. Lednická, M. C. Cnockaert, J. Mergaert, and J. Swings, “Natural cellulose fibers: Heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior,” *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 2, pp. 476–482, 2001.

[14] D. F. Caulfield and D. E. Gunderson, “Paper testing and strength characteristics,” in *1988 Paper Preservation Symposium: Capital Hilton, Washington, DC, October 19–21*, pp. 31–40, 1988.

[15] M. Soltani, M. Andalib, and M. Ravanbakhsh, “Some physical and mechanical properties of uncatalysed acetylated paper,” *BioResources*, vol. 8, no. 1, pp. 1274–1282, 2013.

[16] J. F. Sassi and H. Chanzy, “Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose,” *Cellulose*, vol. 2, no. 2, pp. 111–127, 1995.

[17] M. Matsunaga, Y. Kataoka, H. Matsunaga, and H. Matsui, “A novel method of acetylation of wood using supercritical carbon dioxide,” *J. Wood Sci.*, vol. 56, no. 4, pp. 293–298, 2010.

[18] A. D. Ivakhnov, T. E. Skrebets, and K. G. Bogolitsyn, “Oxidative delignification of wood in the supercritical carbon dioxide medium. 4. Acetylization of cellulose in the supercritical carbon dioxide medium,” *Russ. J. Phys. Chem. B*, vol. 5, no. 8, pp. 1250–1252, 2011.

[19] H. Muljana, S. Van Der Knoop, D. Keijzer, F. Picchioni, L. P. B. M. Janssen, and H. J. Heeres, “Synthesis of fatty acid starch esters in supercritical carbon dioxide,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 2, pp. 346–354, 2010.

[20] H. Muljana, F. Picchioni, Z. Knez, H. J. Heeres, and L. P. B. M. Janssen, “Insights in starch acetylation in sub− and supercritical CO2,” *Carbohydr. Res.*, vol. 346, no. 10, pp. 1224–1231, 2011.

[21] J. Shin, W. Bae, H. Kim, and Y. W. Lee, “Phase behavior of binary and ternary carbon dioxide + heptadecafluorodecyl

methacrylate + poly (heptadecafluorodecyl methacrylate) systems," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, no. 7, pp. 1523–1527, 2008.

[22] M. El Boustani, F. Brouillette, G. Lebrun, and A. Belfkira, "Solvent−free acetylation of lignocellulosic fibers at room temperature: Effect on fiber structure and surface properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 29, p. 42247, 2015.

[23] L. Calvo and T. W. de Loos, "High pressure vapour–liquid equilibria of the binary and some of the ternary and multicomponent mixtures of the carbon dioxide+acetic anhydride+α−methylbenzyl alcohol+acetic acid+α−methylbenzyl acetate system," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 244, no. 2, pp. 179–187, 2006.

[24] A. D. Ivakhnov, T. E. Skrebets, and K. G. Bogolitsyn, "The influence of supercritical carbon dioxide parameters on cellulose acetylization and properties of cellulose acetates," *Russ. J. Phys. Chem. B*, vol. 7, no. 7, pp. 885–888, 2014.

[25] M. J. Ramsden and F. S. R. Blake, "A kinetic study of the acetylation of cellulose, hemicellulose and lignin components in wood," *Wood Sci. Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 45–50, 1997.

[26] R. Förch, H. Schönherr, and A. T. A. Jenkins, *Surface design :*

applications in bioscience and nanotechnology. Weinheim: John Wiley & Sons, 2009.

[27] T. Gu, M. a Held, and a Faik, "Supercritical CO2 and ionic liquids for the pretreatment of lignocellulosic biomass in bioethanol production," *Env. Technol*, vol. 34, no. 13–16, pp. 1735–1749, 2013.

[28] Y. Liu, P. Luo, Q. Xu, E. Wang, and J. Yin, "Investigation of the Effect of Supercritical Carbon Dioxide Pretreatment on Reducing Sugar Yield of Lignocellulose Hydrolysis," *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 89–95, 2014.

[29] N. Srinivasan and L. K. Ju, "Statistical optimization of operating conditions for supercritical carbon dioxide-based pretreatment of guayule bagasse," *Biomass and Bioenergy*, vol. 47, pp. 451–458, 2012.

[30] H. Zhang and S. Wu, "Enhanced enzymatic cellulose hydrolysis by subcritical carbon dioxide pretreatment of sugarcane bagasse," *Bioresour. Technol.*, vol. 158, pp. 161–165, 2014.

[31] S. Young-Sang, K. Ja-Hyunn, L. Bin-Na, J. Ji-Hyun, C. Hoon-Sang, H. Yun-Chan, O. Won-Mann, and H. In-Nam, "색상 측정 기기를 이용한 복합레진 적층 수복과 단일 수복의 색상 비교 분석," *Korean Acad. Conserv. Dent.*, vol. 7658, pp.

84–89, 2012.

[32] R. E. Glegg, D. Ingerick, R. R. Parmerter, J. S. T. Salzer, and R. S. Warburton, “Acetylation of cellulose I and II studied by limiting viscosity and X−ray diffraction,” *J. Polym. Sci. Part A−2 Polym. Phys.*, vol. 6, no. 4, pp. 745–773, 1968.

[33] M. Matsunaga, H. Matsunaga, Y. Kataoka, and H. Matsui, “Improved water permeability of sugi heartwood by pretreatment with supercritical carbon dioxide,” *J. Wood Sci.*, vol. 51, no. 2, pp. 195–197, 2005.

[34] E. Kiran and H. Balkan, “High−Pressure Extraction and Delignification of Red Spruce with Binary and Ternary Mixtures of Acetic−Acid, Water, and Supercritical Carbon−Dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 7, no. 2, pp. 75–86, 1994.

[35] D. Pasquini, M. T. B. Pimenta, L. H. Ferreira, and A. A. da S. Curvelo, “Extraction of lignin from sugar cane bagasse and Pinus taeda wood chips using ethanol–water mixtures and carbon dioxide at high pressures,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 36, no. 1, pp. 31–39, 2005.

Abstract

Acetylation of Korean paper Using Supercritical Carbon Dioxide

Hwi-Sung Lee

Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Korean paper, after the papermaking technology was propagated in China, and developed a unique way of Korea alone, it has been used in our culture in many years. However, production of Korean paper is manufactured in the form of cottage craft, it has a low productivity. It is mired in a small-scale property. And, using low quality of mulberry from china or south-east Asia to adjust economy, micro enterprises have been lowering quality of Korean paper. For these reasons, as compared to foreign paper, the current Korean paper industry has lost its competitive edge and been sluggish because of low demand. To overcome this, it is

necessary to fix the problem and emphasize a number of advantages Korean paper has, compared to the foreign paper. Furthermore through diversification of use, it is necessary to increase competitiveness of Korean paper being used only for art mainly.

Acetylation has been used to the paper since the past and the method of acetylation is known as liquid phase method and vapor phase method. Since the reaction rate of the acetylation is slow, using a catalyst such as sulfuric acid, the liquid phase method is mainly used. However, the liquid phase method makes property decrease of the paper in use of the catalyst, a large amount of acetic anhydride is required and large amounts of waste is generated and the method requires a wash step for the removal of the reactants.

Therefore, in this study, in order to overcome the shortcomings of existing acetylation method, using the supercritical carbon dioxide as the reaction medium, we tried to acetylate the Korean paper to impart water resistance to it. Before proceeding supercritical acetylation, the phase equilibrium experiments between acetic anhydride and carbon dioxide was conducted in the basic research to design the experimental conditions for supercritical acetylation. Based on the design, supercritical

acetylation was compared to conventional acetylation methods. As result of comparison of the physical properties and water resistance, the supercritical acetylation was confirmed to have better results. Finally, changing process variables such as temperature, time, and mole fraction of acetic anhydride, we tried to optimize the process variable and selected the condition for Korean paper having original properties and water-resistance..

Keywords : Korean paper, supercritical acetylation, acetylation, high pressure phase equilibrium, supercritical carbon dioxide, acetic anhydride.

Student Number : 2014-20578