

고분자 전해질의 multilayering 시 처리조건이 종이 물성에 미치는 영향

Effect of multilayering condition on the sheet properties

윤혜정 · 류재호* · 진성민 · 권현승 · 조휘 · 이성린
서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서론

국내의 제지 산업은 천연 펄프 원료를 대부분 수입해서 운영되고 있다. 그러나 최근 중국의 기하급수적인 종이 생산량의 증가로 인해 국내 제지업체는 원료 수급의 경쟁력이 많이 약화되고 있는 실정이다. 반면, 종이에 대한 고기능화 요구는 날로 높아지고 있다. 이러한 상황에서 원료의 특성을 개질하여 효율적으로 활용하기 위한 새로운 기술의 개발이 절실한 실정이다.

최근 들어 과학 기술 전 분야에 걸쳐 나노 기술이라는 새로운 패러다임이 대두되고 있으며, 제지 분야에서도 코팅 안료 등의 일부 분야에서 나노 기술의 적용을 통한 품질 향상을 목표로 한 움직임이 있는 실정이다.

Decher에 의해 발전된 LBL (Layer-by-layer) multilayering 기술^{1,2)}은 대표적인 매질의 표면 개질 기술이다. 이는 매질의 표면을 정전기적 특성이 다른 고분자로 흡착시킴으로써 그 특성을 변화시키고 기능을 부여하는 기술이다. 또한 고분자끼리의 multilayering뿐 만 아니라 고분자와 나노 입자, 단백질 등 다양한 재료를 이용할 수도 있다. 따라서 LBL 기술은 전기전자, 제약 등의 많은 분야에서 활용되고 있다. 특히 LBL 기술을 펄프 섬유에 적용하여 섬유간의 결합력을 증가시켜 종이의 강도를 향상시킬 수도 있고³⁾ 특별한 나노 입자를 적층시킴으로써 종이에 열적 안정성을 부여할 수도 있다고 알려졌다.⁴⁾

지료의 pH는 펄프 섬유 및 고분자전해질의 이온화도를 변화시킬 수 있으며, 전해질 농도는 전기이중층의 두께 및 고분자전해질의 형태에 영향을 준다. 따라서 지료 조성 단계에서의 pH, 고분자 종류와 고분자 전해질 처리 시 pH 및 염 농도 변화에 따라 펄프 섬유의 전기화학적 성질이 서로 다르게 나타나고, 이것은 최종적인 종이 물성에 영향을 미칠 것이라고 기대한다. 따라서 본 연구에서는 LbL multilayering이 수초지의 여러 물성에 미치는 영향을 우선적으로 평가한 후, pH와 전기전도도를 조절하여 LbL multilayering을 실시하고, LbL 처리된 펄프 섬유로 수초지를 제작한 후 인장강도, 지합, 두께, 거치름도, 투기도, 스티프니스를 평가함으로써 표면 특성이 달라진 펄프 섬유가 종이 물성에 미치는 영향을 알아보려고 한다.

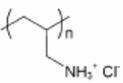
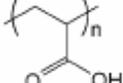
2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 표백크라프트펄프 (Hw-BKP)를 이용하였다. 펄프섬유에 multilayering을 실시하기 위한 고분자로서, 양이온성의 PAH (poly allylamine hydrochloride)와 음이온성의 PAA (poly acrylic acid)를 사용하였다(Table 1).

pH의 조절을 위해 1 N의 HCl과 1 N의 NaOH 용액을 사용하였으며 전기전도도의 조절을 위해 1 M의 NaCl 용액을 사용하였다.

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes

Items	PAH	PAA
Mw, g/mol	~15,000	~1,800
Chemical structure		
Degree of deionization	Weak polyelectrolyte	

2.2 실험방법

2.2.1 지료 조성

Hw-BKP 펄프를 Valley beater를 사용하여 15분간 해리한 후 20분간 고해하여 여수도 470 mL CSF로 맞추었다.

2.2.2 pH와 전기전도도에 따른 LbL multilayering

지료의 pH는 HCl, NaOH 용액을 사용하여 조절하고 전기전도도는 NaCl 용액을 사용하여 조절하였다. Table 2와 같이 특정한 pH와 전기전도도 조건에서 농도 0.5%의 펄프 지료 23 L에 양이온성 고분자전해질인 PAH를 섬유 대비 0.3%로 투입한 후 20분간 교반하였다. 흡착 반응 후 여과를 통해 지료 내 고분자전해질을 제거하고 탈 이온수로 5분간 세척을 실시하였다. 2회의 세척 과정 후 음이온성 고분자전해질을 양이온성 고분자전해질과 동일한 양으로 투입한 후 20분간 교반하였다. 다시 2회 세척을 실시하고 고분자전해질을 투입하는 과정을 반복하여 총 10회의 multilayering을 실시하였다. PCD (Particle charge detector, Mütek Co.)를 이용하여 고분자 흡착 반응 직후 세척하기 전 여과 시 나온 여액의 전하요구량 (charge demand)을 측정하였다. 또한 섬유의 표면전하를 측정하기 위해 2회 세척 후 지료의 제타전위를 SZP (system zeta potential, Mütek Co.)를 이용하여 측정하였다. Fig. 1은 LbL multilayering 실험 과정에 대한 모식도이다.

Table 2. pH and conductivity treatment condition at LbL multilayering process

pH	4, 7, 9, 10
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	111, 520

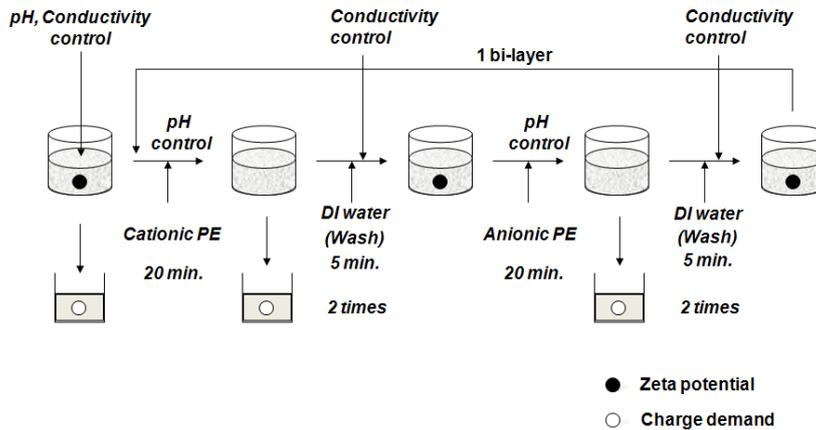


Fig. 1. Schematic procedure of LbL multilayering of polyelectrolyte onto pulp fibers.

2.2.3 수초지 제작 및 물성 평가

상이한 pH와 전기전도도의 조건에서 LbL multilayering 처리된 펄프 섬유가 종이 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 LbL 처리 지료와 미처리 지료를 평량 $75 \text{ g}/\text{m}^2$ 이

되도록 실험용 사각수초지기 (25 cm × 25 cm)로 수초하였으며, 수돗물 (pH 6~6.5, 전기전도도 130~170 $\mu\text{S}/\text{cm}$)을 사용하였다. 3.5 kg/cm^2 에서 5분간 압착한 후 120°C의 롤 표면온도로 cylinder dryer에서 건조시켰다. 이후 23°C, RH 50% 조건의 항온항습조건에서 24시간 동안 조습 처리하였다.

이후 수초지의 물성 평가를 위하여 인장 지수, 지합, 거치름도, 투기도, 두께, 스티프니스를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Layering 횟수가 종이 물성에 미치는 영향

Multilayering이 종이 물성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 전기전도도 111 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 조건에서 pH를 4, 7, 9, 10으로 변화시키면서 2회와 10회 layering을 실시한 후 수초하여 인장 지수와 지합을 평가하였다.

LbL 처리를 하지 않은 펄프 섬유로 만든 수초지 (Control)는 36 mN/g 의 인장 지수를 나타내었고 2회의 layering (1 bilayer)을 실시한 경우 control 보다 약 8~19%의 인장 지수의 증가가 있었다. 이러한 증가 추세는 pH가 증가할수록 심화되는 경향을 보였다. 또한 10회의 layering을 실시한 경우 각각의 pH에서 인장지수가 16~52%까지 증가하였다. 이것은 layering이 진행될수록 고분자전해질의 흡착량이 증가하여 섬유간의 정전기적 인력이 커지게 된 것에 기인한 것이라 생각된다.

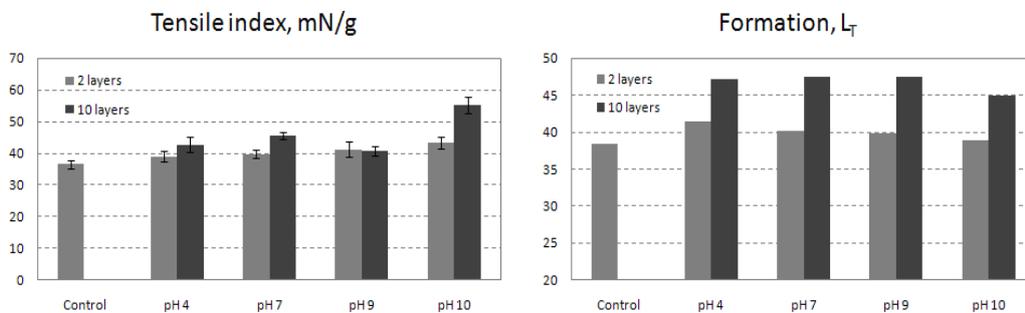


Fig. 2. Tensile index and formation of sheet made from the multilayered fibers at the different conditions.

Control의 지합은 L_T 값이 약 38 ± 0.8 이었고 2회의 layering이 실시된 수초지의 L_T 값

은 control에 비해 평균적으로 1.8 ± 1.3 가량 증가하였으며 pH가 증가할수록 지함은 다소 개선되었다. 이러한 경향은 layering의 횟수 10회일 때 더 두드러지게 나타났으며 pH의 변화에 따fms 영향은 2회의 layering 결과와 유사하였다.

3.2 pH와 전기전도도에 따른 multilayering 효과

pH와 전기전도도의 LbL 처리조건이 종이 물성에 미치는 영향을 평가하였다. 인장 강도의 경우 보다 높은 pH에서 multilayering을 실시했을 때 인장 지수의 증가가 두드러졌다. PAH의 경우 pH가 높아질수록 이온화도는 감소하기 때문에 상대적으로 높은 pH에서 보다 많은 양의 고분자가 흡착된다. pH 10에서 처리한 펄프 섬유에 수초 시 pH 조건이 약 6이기 때문에, 이때의 PAH가 이온화도를 회복하여 전하 밀도가 증가하게 되고 결과적으로 더 높은 강도를 발현한 것이다. 한편 전기전도도의 처리 조건에 따른 결과는 $111 \mu\text{S}/\text{cm}$ 와 $520 \mu\text{S}/\text{cm}$ 를 비교했을 때 인장 지수의 차이가 크지 않았다.

그러나 두께의 경우 multilayering을 실시하였을 때 control보다 크게 나타났으며 각 pH 별로 전기전도도의 처리 조건이 $520 \mu\text{S}/\text{cm}$ 가 $111 \mu\text{S}/\text{cm}$ 일 때 보다 크게 나타났다. 또한 pH별 두께의 변화 양상은 평평한 매질위에 고분자를 흡착시킬 때 나타나는 경향과 유사하게 나타났다.⁵⁾ 따라서 multilayering을 실시한 펄프 섬유의 경우 전기전도도를 조절함으로써 인장 강도는 유지하면서 종이의 bulk 특성을 높일 수 있을 것으로 기대한다.

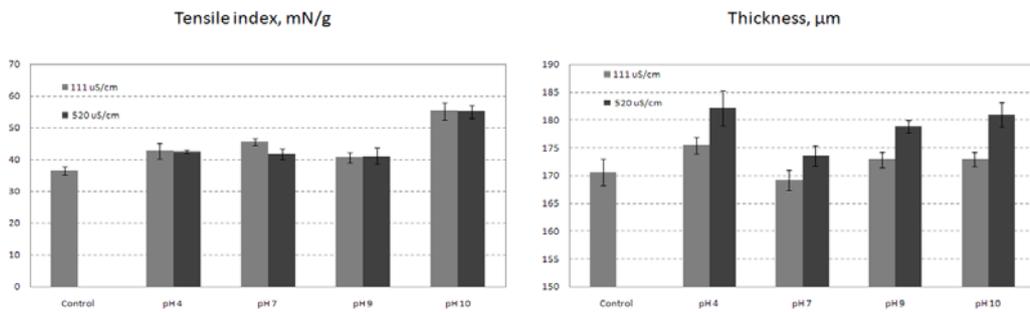


Fig. 3. Tensile index and thickness of sheet made from the multilayered fibers at the different conditions.

4. 결론

LbL multilayering 기술을 펄프 섬유에 적용함에 있어 pH와 전기전도도가 섬유의 표면 특성을 변화시키고 최종적인 종이 물성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 고분자 전해질인 PAH와 PAA를 사용하여 layering을 실시한 펄프섬유의 경우 2회의 layering을 실시하였을 때 인장강도는 증가하였고 10회의 layering을 실시하였을 때 이런 경향은 더욱 두드러지게 나타났다. 이것은 layering이 진행될수록 고분자 전해질의 흡착량이 증가해 섬유 간의 정전기적 인력이 커진 것에 기인한 것이다. pH가 높아질수록 인장 강도의 증가는 심화되었다. 전기전도는 인장강도의 특성에는 크게 영향하지 않았지만 더 높은 전기전도도에서 수초지의 두께는 증가하는 양상을 나타내었다.

사사

본 연구는 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2007-000-10791-0)

인용문헌

1. Decher, G., Hong, J. D., Schmitt, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. III : Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin solid film* 210:831-835 (1992).
2. Decher, G., Fuzzy Nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science* 277(5330):1232-1237 (1997).
3. Wågberg, L., Torgnysdotter, A., Eriksson, M., Surface modification of wood fibers using the polyelectrolyte multilayer technique: Effects on fiber joint and paper strength properties, *Chemical research* 45(15):5279-5286 (2006).
4. Lin, Z., Renneckar, S., Hindman, D. P., Nanocomposite-based lignocellulosic fibers
1. Thermal stability of modified fibers with clay-polyelectrolyte multilayers, *Cellulose* 15(2):333-346 (2008).
5. Shiratori, S. S., Rubner, M. F., pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes, *Macromolecules* 33(11):4213 - 4219 (2000)