

종이강도 향상을 위한 LbL multilayering의 적절한 고분자 탐색

윤혜정, 이성린, 진성민, 류재호, 심규정
서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서론

종이의 품질을 향상시키고 원가를 낮추고자 충전물의 사용량이 증가되고 있는 추세이다. 종이 내 충전물의 증가는 강도 감소를 필연적으로 수반하는데, 이를 극복하고자 선응집 등 많은 기술이 개발 중이다. 강도 악화를 극복하기 위한 수단으로 섬유 물리적 또는 화학적 처리가 고려될 수 있다. 최근 연구되고 있는 LbL(Layer-by-Layer) multilayering 기술¹⁾은 강도 향상 방안으로 활용할 수 있을 것으로 기대된다. 이는 반대의 전하를 띠는 고분자 전해질을 기질에 번갈아 가면서 흡착시키는 것으로서 Lvov 등²⁾에 의해 재활용 펄프의 강도 향상에 사용된 바 있다. 최근에는 polyallylamine과 polyacrylic acid를 사용한 LbL multilayering을 통하여 해리한 침엽수 표백 화학 펄프의 강도를 23 °SR로 고해한 펄프의 강도와 같게 향상시키는 효과³⁾를 보여주었다. 또한 형태가 다른 양성 전분과 음성 전분을 LbL multilayering에 사용하여 해리한 침엽수 표백 화학 펄프의 강도를 향상⁴⁾시킨 연구도 있다. 이 기술은 섬유 표면에 흡착된 고분자 층에 의한 정전기적 인력⁵⁾과 섬유간 가교 역할을 통해 종이의 강도를 향상⁶⁾시키는 것으로 보고되었다. 위와 같이 LbL multilayering은 다양한 고분자 전해질을 사용함으로써 종이 강도 향상에 기여하고 있다. 하지만 지금까지의 연구는 LbL multilayering 처리 방법과 사용된 펄프의 종류가 일정하지 않아 서로간의 직접 비교에는 어려움이 있다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 활엽수 표백 크라프트 펄프를 사용하여 poly-DADMAC (poly-diallyldimethylammonium chloride)/PSS (poly-sodium 4-styrene sulfonate), C-PAM (cationic polyacrylamide)/A-PAM (anionic polyacrylamide), 양성전분/PSS의 각 고분자간 LbL multilayering 및 종이강도 향상을 평가하고, 이를 통해 종이강도 향상을 위한 적절한 고분자를 탐색하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 표백 크라프트 펄프 (Hw-BKP)를 사용하였다. 계의 전기 전도도를 조절하기 위해 단순전해질로서 NaCl을 사용하였다. 적절한 고분자 탐색을 위해 분자량이 상이한 poly-DADMAC (Sigma aldrich)과 PSS (Sigma aldrich)를 사용하였고, 지력증강제로 쓰이는 PAM (polyacrylamide)과 양이온성 전분을 사용하였다. 사용된 고분자전해질의 일반적인 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes

		Charge density, meq/g	Molecular weight, g/mol
Cationic polymer	poly-DADMAC	+8.93	<100,000
		+6.17	400,000~500,000
	Cationic PAM	+1.51	<50,000
	Cationic starch	+1.50	-
Anionic polymer	PSS	-4.63	<70,000
		-5.17	<1,000,000
	Anionic PAM	-2.26	<50,000

2.2 실험방법

2.2.1 지료 조성 및 고분자전해질 제조

실험실용 비터기를 이용하여 Hw-BKP를 30분간 해리하여 0.5% 농도로 희석하였다. 고분자량의 poly-DADMAC과 PSS는 0.2%, 저분자량의 poly-DADMAC과 PSS는 0.3%, C-PAM과 A-PAM은 0.5%, 전분은 탈이온수에 희석 후 95℃에서 30분간 호화시킨 후 다시 50℃로 온도를 낮추어 1.5%의 농도로 준비하였다.

2.2.2 고분자 전해질의 multilayering

Multilayering 시 세척과정에서 유실 가능성이 있는 400-mesh 와이어를 통과하는 미세

섬유를 미리 제거하고자 400-mesh 와이어를 이용하여 선세척하였다. 세척된 지료의 전 기전도도를 520 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 맞추었다. 양이온성과 음이온성 고분자전해질을 번갈아 흡착시키는 과정을 반복하여 multilayering을 실시하였다⁷⁾. 고분자전해질의 multilayering 시 Table 2와 같이 고분자의 종류를 달리 하였다. 이때 고분자량 poly-DADMAC과 PSS는 전건 섬유 대비 0.2%, 저분자량의 poly-DADMAC과 PSS는 0.3%, C-PAM 및 A-PAM은 0.5%, 양이온성 전분은 1.5%, 저분자량 PSS는 0.3% 투입하여 흡착시켰다. 고분자전해질의 투입량은 양이온성 고분자로 1회 처리한 후 여액의 전하요구량을 측정하여 전하가 역전이 되는 지점으로 결정하였다.

2.2.3 수초지 제작 및 물성 평가

LbL multilayering은 처리되는 고분자의 횟수에 따라 섬유의 표면전하를 음 또는 양으로 바꿀 수 있다. 표면전하를 비롯한 다층 흡착처리의 영향을 살펴보기 위해 Table 3과 같이 지료를 달리 구성하여 수초하였다. 고분자전해질을 multilayering 처리하지 않은 지료 (Untreated), 양이온성 고분자전해질과 음이온성 고분자전해질을 각각 3회씩 번갈아 처리하여 최외각이 음전하를 띠는 6회 처리한 지료 (6 layer)와 최외각이 양전하를 띠도록 7회 처리한 지료 (7 layer)로 수초에 필요한 지료를 준비하였다. Table 3과 같이 표면전하를 양과 음으로 개질한 섬유로 구성된 지료로 평량 80 g/m^2 의 수초지를 제작하였다. 실험용 사각 수초지기 (25 cm \times 25 cm)로 수초를 실시하여 5회 쿠치한 후 3.5 bar의 압력으로 5분간 압착하고 실린더 건조기를 이용하여 건조하였다.

Table 2. Polyelectrolyte composition in LbL multilayering

Treatment ID	Polymer Composition	
	Odd layer	Even layer
Low Mw	Low Mw poly-DADMAC	Low Mw PSS
High Mw	High Mw poly-DADMAC	High Mw PSS
PAM	C-PAM	A-PAM
Starch	Cationic starch	Low Mw PSS

Table 3. Stock composition for handsheet forming

Sample ID	Fiber composition of handsheet
Untreated	Untreated pulp fibers (100%)
6 layer	6 layered fibers (100%)
7 layer	7 layered fibers (100%)
U + 7 layer	Untreated fibers (50%) + 7 layered fibers (50%)

2.2.4 수초지의 물성평가

TAPPI method T410 om-98, T411 om-97, T494 om-96, T414 om-98에 의거하여 수초지의 평량, 두께, 인장강도, 신장률 및 인열강도를 평가하였다. 두께는 Micrometer (L&W Co.), 인장강도 및 신장률은 Tensile tester (L&W Co.)를 이용하여 측정하였으며 인열강도는 Elmendorf type의 Tearing tester (L&W Co.)를 사용하였다. 지합은 광학방식의 지합측정기 (TechPAP Co.)를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Low Mw는 저분자량의 poly-DADMAC과 PSS를 사용하여 multilayering 후 수초한 경우이고 High Mw는 고분자량의 poly-DADMAC과 PSS를, PAM은 양이온성 PAM과 음이온성 PAM을, Starch는 양이온성 전분과 저분자량의 PSS를 처리한 경우이다. 고분자전해질의 multilayering에 의해 밀도는 소폭 감소하였으며, 흡착반응에 사용된 고분자전해질의 종류가 겔보기 밀도에 미치는 영향은 미비하였다 (Fig. 1). Formation energy (L_T value)는 낮을수록 지합이 우수함을 의미한다. 저분자량의 poly-DADMAC과 PSS를 사용한 수초지를 제외하고 지합은 무처리(Untreated) 섬유로 제조된 종이와의 차이가 미비하였다 (Fig. 2).

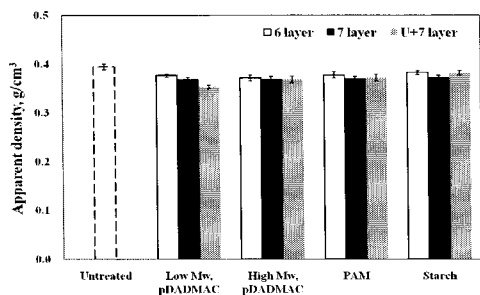


Fig. 1. Apparent density of handsheet.

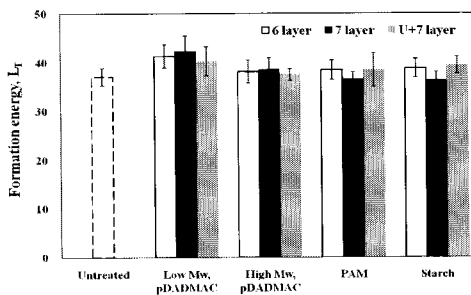


Fig. 2. Formation energy of handsheet.

저분자량의 poly-DADMAC을 사용한 수초지의 인장강도는 무처리에 비해 약 10%가량 증가하였다. 고분자량의 poly-DADMAC을 사용한 수초지의 인장강도는 무처리에 비해 10~20%가량 향상되었다. Linström 등의 연구⁸⁾와는 실험 재료와 multilayering 시 반응 조건의 차이로 인해 절대적 강도치를 비교하기 어렵지만 강도 변화에 있어서 동일한 경향이 나타났다. 분자량에 따른 강도 향상 차이는 저분자량의 고분자전해질은 흡착 반응 시 펄프 섬유표면의 미세크랙과 공극 내부로 침투되는 반면, 고분자량의 고분자전해질은 펄프섬유표면의 미세크랙과 공극 내부로 침투되지 않고 표면에 존재하기 때문에⁹⁾ 섬유간 결합력을 더욱 향상시키는 것으로 판단된다. PAM을 사용한 수초지의 경우 무처리의 인장지수에 비해 50~80%의 향상을 보였다. PAM이 흡착됨으로 인해 일차적으로 섬유간 결합면적이 증가하게 되고 이차적으로 PAM의 특성인 부가적 수소 결합도 이루어져 강도가 향상된 것으로 판단된다. 전분을 사용한 수초지의 경우 무처리의 인장지수에 비해 80~120%의 향상을 보였다. 다른 고분자전해질을 사용한 수초지의 강도 향상 경향과는 다르게 최외각이 양이온성을 띠는 7 layer에서 강도가 가장 컸다. 무처리 섬유에 고분자전해질 다층 흡착된 섬유를 50% 투입한 경우 multilayering된 섬유로 제조된 경우보다 다소 강도가 낮지만, 무처리 섬유에 비해 매우 높은 강도를 보였다. Untreated와 7 layer를 50:50 혼합한 수초지의 강도향상은 6 layer와 비슷하고 7 layer보다는 다소 작았다. Multilayering 처리는 섬유 표면에 정전기력을 갖는 고분자 층을 만들어 정전기적 인력에 의한 섬유간 결합력 향상과 고분자 층이 섬유간 가교 역할을 함으로써 종이의 강도향상을 가져오지만 최외각에 처리된 고분자의 종류, untreated와 treated의 혼합비율에 따라 강도 향상이 달라질 수 있음을 확인하였다 (Fig. 3). 신장률의 경우 PAM을 제외하고 인장강도와 비슷한 경향을 나타내었다 (Fig. 4).

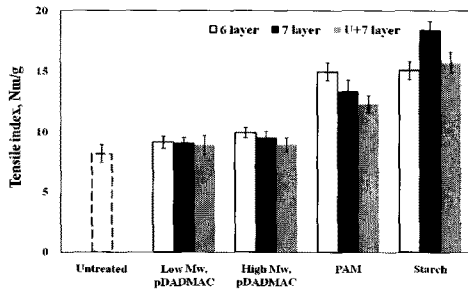


Fig. 3. Tensile index of handsheet.

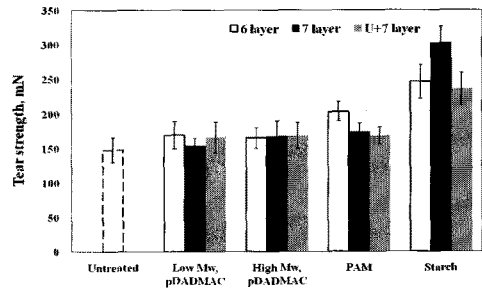


Fig. 4. Strain of handsheet.

고분자전해질 multilayering은 섬유를 손상시키지 않고 섬유간 결합력을 향상시켜 주기 때문에 고해 처리와 달리 인열강도가 감소하지 않았다. 저분자량과 고분자량의 poly-DADMAC을 사용한 수초지의 경우 인열강도의 차이는 미비하였다. PAM을 사용한 경우 6 layer에서 blank에 비해 약 40%의 강도 증가를 나타내었으며, 특히 전분의 경우 7 layer에서 약 100%로 괄목할만한 강도 증가를 보였다. 최외곽이 전분으로 흡착된 섬유의 경우 인열강도 증가가 두드러졌는데 이는 전분 고분자 층에 의한 섬유간 결합력 향상과 고분자 층과 섬유간 마찰력 증가가 원인으로 판단된다 (Fig. 5).

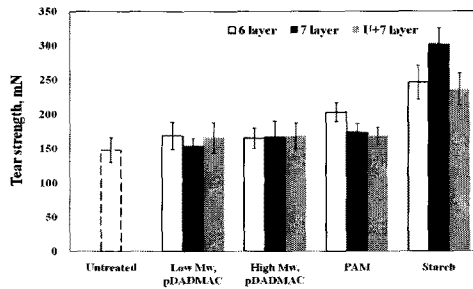


Fig. 5. Tear strength of handsheet.

4. 결론

LbL multilayering 처리를 통해 수초지의 두께는 소폭 증가되었다. 저분자량의 고분자 전해질의 섬유에의 흡착반응은 펄프 섬유표면의 미세크랙과 공극 내부로 흡착되어 인장강도 향상에 미치는 영향이 작았다. 이에 반해 고분자량의 고분자전해질은 펄프섬유

표면의 미세크랙과 공극 내부로 흡착되지 않고 표면에 흡착되어 저분자량의 고분자 전해질보다 높은 인장강도 향상 효과를 나타내었다. PAM의 경우 수초지의 인장강도 향상에는 효과적이었으나 인열강도 향상에는 그 효과가 미비하였다. LbL multilayering에 전분을 이용한 수초지가 정전기적 인력에 의한 섬유간 결합력 향상과 고분자 층에 의한 섬유간 가교 역할을 통해 종이의 인장 및 인열 등 종이 물성에 큰 향상을 가져왔다. 또한 전분 처리의 경우 다층 흡착된 섬유를 50% 투입하더라도 매우 높은 강도 향상을 보였다.

사 사

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(1-2):831-835 (1992).
2. Lvov, Y.M., Grozdits, G.A., Eadula, S., Zheng, Z. and Lu, Z, Layer-by-layer nanocoating of mill broken fibers for improved paper, *NPPRJ* 21(5):552-557 (2006).
3. Wågberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., Juntti, P., Engineering of fibre surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I: Modification of paper strength, *NPPS* 28(7):222-228 (2002).
4. Eriksson, M., Pettersson, G., Wågberg, L., Application of polymeric multilayers of starch onto fibres to enhance strength properties of paper, *NPPRJ* 20(3):270-276 (2005).
5. Torgnysdotter, A., Wågberg, L., Influence of electrostatic interactions on fibre/fibre joint and paper strength, *NPPRJ* 19(4):440-447 (2004).
6. Fatehi, P., Xiao, H. N., The influence of charge density and molecular weight of cationic poly (vinyl alcohol) on paper properties, *NPPRJ* 23(3):285-291 (2008).
7. Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J.H., Kwon, H.S., Basic study on electrochemical

properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes, *J. Korea TAPPI* 39(4):53-60 (2007).

8. Lingström, R., Wågberg, L., Polyelectrolyte multilayers on wood fibers: Influence of molecular weight on layer properties and mechanical properties of papers from treated fibers, *Journal of Colloid and Interface Science* 328(2):233-242 (2008).

9. van de Ven, T. G. M., A model for the adsorption of polyelectrolytes on pulp fibers: Relation between fiber structure and polyelectrolyte properties, *NPPRJ* 15(5):494-501 (2000).