

# 셀룰로오스 표면간 부착력 평가를 통한 펄프섬유에의 고분자다층박막 형성이 종이 물성에 미치는 영향 구명

진성민\* · 윤혜정 · 심규정

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

## 1. 서 론

고분자다층박막 형성은 기질 표면을 개질하거나 기질의 물성 개선에 이용되는 대표적인 나노기술 중 하나이다. 이 기술은 Decher 등<sup>1)</sup>에 의해 1990년대에 소개되어 현재에 이르기까지 활발하게 연구되고 있으며, 간단한 공정과 다양한 기질에 적용할 수 있다는 장점 때문에 펄프제지 산업을 비롯한 다양한 분야에 적용되고 있다. 이미 해외에서는 펄프 섬유에 고분자다층박막 기술을 적용하여 강도 개선<sup>2,9)</sup>이나 섬유에 전도성 물질을 적용한 기능성 종이 개발<sup>10,11)</sup> 등 다양한 연구들이 수행되고 있다. 국내에서도 2006년 이후 당 연구그룹이 펄프 섬유에의 고분자다층박막 기술 적용에 관한 기초연구들이 수행 중이며, 펄프 섬유에의 고분자다층박막 형성이 펄프 섬유의 종류<sup>12)</sup>, 미세분 함량<sup>13)</sup>, 지료 내 염농도 및 pH<sup>14)</sup> 등에 의해 섬유의 전기화학적 성질에 미치는 영향을 보고한 바 있다. 최근에는 종이 강도 개선을 위한 적절한 고분자 탐색을 실시하여 고분자다층박막 기술로 개질한 섬유로 종이를 제조하면 인장강도가 최대 2배 이상까지 증가함을 보고하였다.<sup>15)</sup> 하지만 고분자 종류별로 특정 layer에서만 강도 평가를 실시하였기 때문에 고분자다층박막이 종이 강도 개선에 기여하는 원인 구명에 이르지 못하는 못하였다. 일반적으로 고분자는 섬유간 결합이 취약한 부분을 채워 결합부위를 증가시킴으로써 섬유간 결합력을 개선시킨다고 알려져 있으나<sup>16,17)</sup> 고분자다층박막에 의해 지속적인 강도 개선이 나타나는 데에 대한 추가적인 해석이 필요하다. 따라서 이전 연구<sup>18)</sup>에서 분자수준에서 흡착하는 고분자다층박막이 종이 강도 개선 효과에 미치는 영향을 평가하고자 AFM (Atomic force microscopy)을 이용하여 나노스케일에서 셀룰로오스 표면의 부착력을 평가한 바 있다. 종이의 강도는 섬유간 결합력에 의해 결정되므로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 팁과 모델 셀룰로오스 표면과의 부착력을 평가한 이전 연구는 엄격하게 섬유간 결합력을 구현하고 해석하는 데에 한계가 있었다. 따라서 본 연구에서는 셀룰로오스-셀룰로오스 표

면간의 상호작용을 구명할 수 있도록 colloidal probe system<sup>19-24)</sup>을 이용하고자 하였다. 뿐만 아니라 특성이 상이한 고분자다층박막으로 펄프 섬유를 개질하고 이들 섬유로 구성된 종이의 강도를 평가함으로써 고분자다층박막 형성이 종이의 강도 특성에 미치는 영향을 구명하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

활엽수표백크라프트 펄프 (Hw-BKP)를 공시 펄프로서 사용하였다. 셀룰로오스 펄프 제조를 위해 MCC (Micro crystalline cellulose, ~20  $\mu\text{m}$  particle size, Sigma Aldrich)를 사용하였으며, 펄프 캐스팅을 위한 기질로서 실리콘 웨이퍼 (T525, P-type, Silicon Technology Co., Japan)를 이용하였다. 각각의 기질에 고분자다층박막을 형성하기 위하여 양이온성 고분자로서 PDADMAC (poly-diallyldimethylammonium chloride, Mw <100,000, Sigma Aldrich), CPAM (cationic polyacrylamide, Mw ~ 50,000, 이양화학(주)), 양성전분 (Cationic starch, DS 0.08, 삼양제넥스(주))을 사용하였으며, 음이온성 고분자로서 PSS (poly-sodium 4-styrenesulfonate, Mw <70,000, Sigma Aldrich)와 APAM (anionic polyacrylamide, Mw ~ 50,000, 이양화학(주))를 사용하였다. 지료 조성 및 고분자전해질 제조에 필요한 염으로서 NaCl (Samchun pure chemical Co., Korea)을 사용하였다.

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 지료 조성

공시 펄프를 탈이온수로 실험용 고해기에서 15분간 해리만 실시하였다. 균일한 지료 조성을 위해 진동스크린 (Sweco Co., USA)을 이용하여 400 메쉬 와이어를 통과하는 미세분은 제거한 후 잔류하는 섬유를 희석하여 1% 농도가 되도록 하였다. 이어 탈이온수로 5분간 2회 세척을 실시하여 지료 내 본래 존재하였던 이온성 물질을 제거한 후, 10 mM NaCl을 이용하여 지료 내 전기전도도를  $1,000 \pm 10 \mu\text{S/cm}$  로 조절하고, 농도를 1%로 맞추었다.

### 2.2.2 셀룰로오스 필름 제조

MCC를 50% 황산으로 80°C에서 15분간 가수분해 시킨 후 이전 연구<sup>18)</sup>와 동일한 과정으로 나노셀룰로오스 현탁액을 제조하고 스펀코터를 이용하여 셀룰로오스 필름을 제조하였다.

### 2.2.3 고분자전해질 제조 및 투입량 결정

펄프 섬유는 현탁액 상태에서 음전하를 띤다. 따라서 안정적으로 전하를 역전시킬 수 있는 적절한 고분자전해질 투입량을 결정하였다. 양이온성 고분자전해질의 경우 PDADMAC 및 CPAM은 전건 섬유 대비 0.4%, 양성전분은 1.0% 투입하였다. 음이온성 고분자전해질 PSS와 APAM은 각각 전건섬유 대비 0.6%, 0.4%만큼 투입하였다.

### 2.2.4 고분자다층박막 형성 및 전기화학적 특성 평가

지료 내 전기전도도를 10 mM NaCl로 유지시키면서 이전의 연구<sup>12-14)</sup>와 같은 방법으로 펄프 섬유에 고분자다층박막을 형성하였다. 고분자다층박막은 PDADMAC/PSS, Cstarch/PSS, CPAM/PSS, CPAM/APAM 조합으로 구성하였다. 각 layering 단계별로 펄프섬유와 고분자전해질 흡착 반응 직후의 여액을 얻고 PCD (Particle charge detector, Mütek Co.)를 이용하여 여액의 전하요구량을 측정하여 고분자전해질의 흡착률과 흡착량을 평가하였다. 제타전위 평가 시 지료의 전기전도도를 125  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 맞추어 섬유의 표면전위를 평가하였다. 셀룰로오스 필름에 고분자다층박막 형성 시에는 담지법을 이용하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 형성시킨 셀룰로오스 필름을 10 mM NaCl을 첨가하여 조제한 0.5% 농도의 고분자전해질에 20분간 담근 후 탈이온수에 5분간 2회 세척하는 과정을 반복하였다.

### 2.2.5 수초지 제작 및 물성 평가

고분자다층박막 형성으로 개질된 펄프 섬유로 80  $\text{g}/\text{m}^2$ 의 수초지를 제작하였다. TAPPI test method T410 om-98, T410 om-97, T494 om-96, T403 om-97, T414 om-98에 의거하여 수초지의 평량, 두께, 인장강도, 신장률, 탄성계수, 파괴강도, 인열강도를 평가하였다. Texture analyzer를 이용하여 peel 강도<sup>25)</sup>를 평가하였다.

### 2.2.6 셀룰로오스 표면간의 부착력 평가

셀룰로오스-셀룰로오스 표면간의 부착력 평가를 위해 셀룰로오스 필름과 상응하도록 셀룰로오스 스피어 (Cellphere-10, KPT Co. Korea, 이후 셀피어로 지칭) (Fig. 1)를 에폭시 레진을 이용하여 tipless 캔틸레버 (Nanosensor Co., USA)에 부착하였다. (Fig. 2) 캔틸레버 끝에 부착된 셀피어와 셀룰로오스 표면간의 부착력 평가는 AFM (XE-100, ParkSystems Co., Korea)을 이용하여 수행하였으며, 부착력은 힘-거리 그래프에서 얻은 pull-off 힘을 이미지 분석 (ImagePro Ver. 4.1)을 통해 측정된 셀피어의 곡률반경 (R)으로 나누어 정규화시켰다.



Fig. 1. Cellulose sphere.

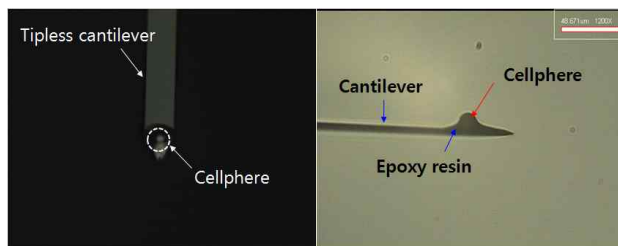


Fig. 2. Attachment of cellphere to the tipless cantilever for AFM measurement.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 고분자다층박막 형성으로 인한 펄프 섬유질의 전기화학적 성질 변화

Fig. 3\_(a)는 펄프 섬유에 고분자전해질 흡착 직후 얻은 여액의 전하요구량이다. 각 layering 단계별로 전하가 역전되는 것으로 보아 고분자다층박막이 성공적으로 형성되고 있음을 알 수 있다. 전하요구량 결과를 바탕으로 Fig. 3\_(b), (c)와 같이 실제로 섬

유에 흡착되는 고분자의 양을 정량할 수 있다. 섬유에의 고분자 흡착량은 Cstarch, CPAM, PDADMAC 순으로 나타났다. PDADMAC의 흡착량은 1, 3 layer에서는  $0.30 \pm 0.01$  mg/g 으로 일정하였으나, layering이 진행될수록 흡착량이 감소하여 7 layer에서는  $0.23$  mg/g 으로 나타났다. CPAM은 이와 상응하여 흡착하는 음이온성 고분자 전해질의 종류와 상관없이  $0.71 \pm 0.02$  mg/g 수준으로 일정하게 유지되었다. 반면에 Cstarch는 1 layer에서  $1.46$  mg/g이었던 흡착량이 layering이 진행될수록 증가하여 7 layer에서는  $1.76$  mg/g이 되었다. 전하밀도가 높은 PDADMAC (+8.93 meq/g)은 섬유 표면에 흡착될 때 그들 사이에 강한 정전기적 반발력이 작용하므로 투입한 양에 비해 덜 흡착되는 것으로 생각된다. Cstarch는 섬유의 전하 역전을 위해 보다 많은 양을 투입하였기 때문에 다른 양이온성 고분자들에 비해 상대적으로 많은 양이 흡착된 것으로 여겨진다. 음이온성 고분자의 흡착량은 (Fig. 3\_(c)) APAM이 가장 컸으며, PDADMAC과 양성전분과의 고분자 조합에 이용된 PSS의 흡착량은 비슷한 수준이었고, CPAM에 이어 흡착된 PSS의 흡착량이 가장 작았다. CPAM/PSS 처리 시 PSS의 흡착량이 가장 작은 것은 전하밀도가 높은 PSS (-4.63 meq/g)가 상대적으로 전하밀도가 낮은 CAPM (+1.51 meq/g)과 화학량적으로 1:1로 흡착반응하지 못하고 그들 사이에 정전기적 반발력이 작용하였기 때문으로 여겨진다. Cstarch와 PDADMAC로 각각 처리된 매질에 대한 PSS의 흡착량이 낮은 것도 같은 이유로 설명할 수 있다. 이에 반해 CPAM과 상응하는 APAM은 전하밀도가 -2.26 meq/g로서 비교적 화학량적으로 가장 반응성이 좋기 때문에 높은 APAM 흡착량을 보이는 것으로 여겨진다.

펄프 섬유의 표면전하를 결정하는 것은 흡착량 뿐 아니라 최외각에 흡착된 고분자의 종류에 의해서도 영향을 받는 것으로 여겨진다. Fig. 4는 고분자다층박막 형성에 의해 개질된 펄프 섬유의 제타전위를 도시하고 있다. PDADMAC은 흡착량이 작고 강한 양전하를 띠기 때문에 섬유 표면에 강하게 흡착되어 다른 양이온성 고분자에 비해 비교적 작은 양의 제타전위 ( $60 \pm 10$  mV)를 나타내었다. CPAM은 루프 형태로 섬유 표면의 최외각에 흡착되어 물 속에서 테일이 드러나기 때문에 Cstarch보다 흡착량은 작지만 강한 양의 제타전위를 나타내고 있다. 다만 상응하는 음이온성 고분자가 강한 음전하를 띠는 PSS일 경우 layering이 진행될수록 양의 표면전위가 약화되었다. 그러나 APAM와 교대로 흡착되는 경우 화학량적인 결합비가 1:1에 가까워지므로  $150 \pm 10$  mV 수준으로 일정하게 유지되었다. Cstarch는 많은 흡착량에도 불구하고 CPAM보다 작은 양의

제타전위를 나타내었다. 이는 이전 연구<sup>18)</sup>에서 평가한 흡착두께 및 거치름도 결과에서 나타나듯이 Cstarch는 기질 표면에 두껍게 흡착되긴 하지만 커버리지가 우수하지 못하기 때문에 이전 layer인 음이온성 고분자에 의한 전하특성이 반영되기 때문으로 생각된다. 다만 layering이 진행될수록 0에 가까운 제타전위를 나타내어 가장 우수한 응집특성을 보일 것으로 예상되며 이는 종이의 강도 특성에도 영향을 줄 것으로 생각된다.

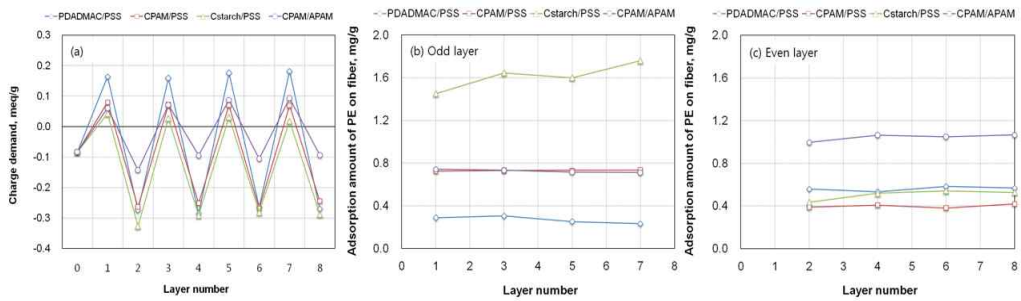


Fig. 3. Charge demand (a) of filtrate after polyelectrolyte multilayering and adsorption amount of PE on pulp fiber (b), (c).

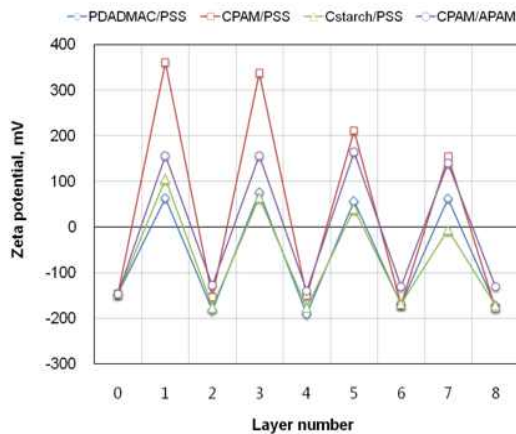


Fig. 4. Zeta potential of Hw-BKP modified by polyelectrolyte multilayering with different types of polyelectrolytes.

### 3.2 고분자다층박막 형성으로 개질된 펄프 섬유로 제조한 종이의 물성

Fig. 5는 각각의 고분자다층박막 형성으로 개질된 섬유로 제작한 수초지의 겉보기 밀도를 나타내고 있다. 모든 종류의 고분자 조합에서 layering이 진행될수록 겉보기 밀도는 거의 비슷한 수준으로 유지되거나 약간 감소하였다. 즉, 펄프 섬유에의 고분자다층박막 형성은 종이의 밀도 변화에 영향하지 않음을 의미하며, 이는 Wågberg의 결과<sup>2)</sup>에 의해 뒷받침된다.

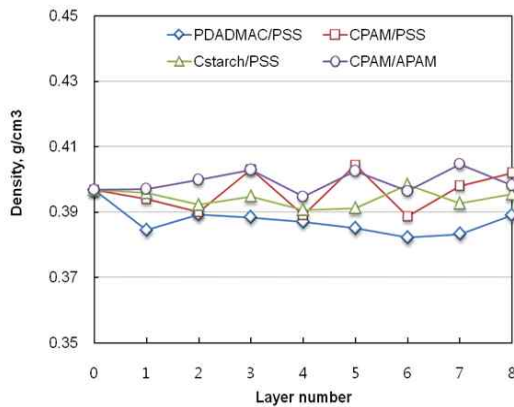


Fig. 5. Apparent density of Hw-BKP handsheet made of modified fiber by polyelectrolyte multilayering with different types of polyelectrolytes.

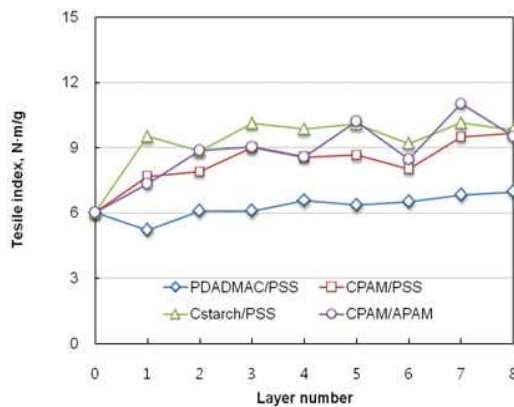


Fig. 6. Tensile index of Hw-BKP handsheet composed of modified fiber by polyelectrolyte multilayering with different types of polyelectrolytes.

밀도 변화는 나타나지 않았으나, Fig. 6과 같이 본 연구에서 사용한 모든 종류의 고분자 조합에서 다층흡착이 진행됨에 따라 인장강도가 증가하였다. 고분자 조합에 따라 인장강도 개선 효과는 차이가 있었으며 8 layer까지 다층흡착이 진행됨에 따라 최대 인장강도는 CPAM/APAM, Cstarch/PSS, CPAM/PSS, PDADMAC/PSS 순으로 나타났다. 최외각에 흡착된 고분자의 전하특성 역시 강도 특성에 영향을 미쳤다. 최외각에 양이온성 고분자가 흡착되었을 때 음이온성 고분자가 흡착되었을 때에 비해 더 큰 인장강도를 보였다. 다른 고분자 조합에 비해 PDADMAC/PSS 조합은 강도 개선 효과가 두드러지지 않았다. 다른 강도 특성에서도 고분자다층흡착이 진행됨에 따라 지속적으로 강도가 개선되는 효과가 나타났다. 'Blank' (해리만 실시한 섬유로 제작한 수초지)에 비해 개선된 강도를 백분율로 계산하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Improvement of physical properties of paper made of polyelectrolyte multilayered Hw-BKP

Physical properties	Composition of polyelectrolyte multilayer			
	PDADMAC/PSS	CPAM/PSS	Cstarch/PSS	CPAM/APAM
Tensile index, N·m/g	Slightly increase ~ 16%	~ 61%	~ 68%	~ 83%
Strain, %	Similar	~ 18%	~ 66%	~ 43%
TEA, J/m <sup>2</sup>	Similar	~ 75%	~ 212%	~ 159%
Elastic modulus, GPa	Slightly increase~13%	~ 31%	~ 26%	~ 48%
Tear index, mN·m <sup>2</sup> /g	Slightly increase~7%	~ 67%	~ 201%	~ 66%
Burst index, kPa·m <sup>2</sup> /g	Similar or slightly increase~ 4%	~ 21%	~ 50%	~ 28%
Peel strength, g/cm	Slightly increase~10%	~102%	~159%	~73%

CPAM/APAM 조합이 가장 큰 인장강도 개선 효과를 보였으나 (Fig. 6) 인장강도를 제외한 강도 특성에서는 다소 상이한 결과가 나타났다. Table 1에 의하면 Cstarch/PSS 고분자다층박막이 신장률, 탄성계수, 파열강도, 인열강도, 접착강도에서 가장 높은 값을 보였고, CPAM/APAM, CPAM/PSS, PDADMAC/PSS 순으로 강도 개선 효과가 나타났다. 이전 연구<sup>18)</sup>의 AFM 결과에서처럼 Cstarch/PSS 조합은 Cstarch 2회 흡착 시 즉,



3 layer에서 최대 강도를 나타내었으며 layering이 계속 진행되어도 더 이상의 개선 효과는 나타나지 않았다. 또한 CPAM/APAM의 경우 다층흡착이 진행됨에 따라 지속적으로 종이의 강도 특성이 개선되었다. AFM을 이용한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 팁과 셀룰로오스 필름간 부착력 평가의 경우<sup>18)</sup> 모든 종류의 고분자다층박막이 셀룰로오스 표면에 과량으로 형성되므로 고분자의 화학적 결합 능력이 크게 작용한 데 반해 실제 펄프 섬유에 고분자다층박막을 적용할 경우 Cstarch의 흡착량이 다른 고분자들에 비해 2~5배가량 많기 때문에 섬유간 결합 강도 개선에 가장 크게 기여한 것으로 생각된다.

### 3.3 셀룰로오스 표면간의 부착력

Fig. 7은 셀피어와 고분자다층박막으로 개질된 셀룰로오스 필름 표면간의 부착력을 나타내고 있다. 고분자 조합 종류에 따라 부착력이 0.70 ~ 1.04 mN/m 수준으로 평가되었으며, 이전 연구<sup>18)</sup>의 부착력 (850~1270 mN/m)에 비해 약 1000배가량 작게 나타났다. 이는 본 연구에서 곡률반경이 10 μm 내외인 셀피어를 사용하였기 때문에 곡률반경이 10 nm에 불과한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 팁에 비해 접촉면적이 1,000배가량 크므로 pull-off 힘을 곡률반경으로 나누어 정규화시키면서 부착력이 작은 것으로 평가되었기 때문이다. 셀룰로오스 필름 표면이 Cstarch/PSS 다층박막으로 개질된 경우 가장 높은 부착력을 보였으며 CPAM/PSS, CPAM/APAM, PDADMAC/PSS 순으로 높은 부착력을 나타내었다. 최대 부착력을 비교한 결과 고분자다층박막을 형성하지 않은 셀룰로오스 표면에 비해 CPAM/APAM, Cstarch/PSS, CPAM/PSS, PDADMAC/PSS의 순서로 각각 53%, 46%, 39%, 26%의 부착력 증가를 보였다. 이는 종이 물성 결과에서 인장강도를 개선시킨 순서와 일치하는 경향이다. 본 연구에서 셀피어팁을 사용하였기 때문에 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 팁을 사용한 이전 연구와 달리 다층으로 흡착한 고분자가 셀룰로오스-셀룰로오스 양쪽 표면에 더욱 큰 부착력 증가를 야기한 것으로 생각된다. 다만 Cstarch/PSS의 경우 5 layer에서 최대의 부착력을 보이고 이후 더 이상의 부착력 증가는 보이지 않았으며, CPAM/APAM의 경우 10 layer까지 지속적으로 부착력이 증가하여 부착력 개선 효과가 가장 크게 나타났다. 이는 본 연구에서 담지법으로 고분자다층박막을 형성함으로써 Cstarch/PSS 조합에서 다른 고분자조합의 양이온성 고분자 흡착량에 비해 Cstarch 흡착량이 많았기 때문이다. 뿐만 아니라 Cstarch 박막의 두께 증가가 크기 때문에 다른 고분자조합에 비해 초기 layer에서 급격한 부착량 증가가 나타나고 이른 layer에서 최

대부착력을 보인다는 이전 연구<sup>18)</sup>에 의해 설명될 수 있다. 반면에 CPAM/APAM, CPAM/PSS, PDADMAC/PSS 조합은 Cstarch/PSS에 비해 흡착량이 작고 고분자다층박막의 두께 증가가 작기 때문에, 고분자의 다층흡착이 진행됨에 따라 셀룰로오스 표면의 적합성 (conformability)<sup>18)</sup>이 개선되어 최대값에 도달하기 전까지 지속적으로 부착력 증가가 나타나는 것으로 여겨진다. 즉, 셀룰로오스 표면간의 부착력은 상이한 화학적 결합 능력을 가지는 고분자의 종류에 의해 영향받을 뿐 아니라 표면에 흡착되는 고분자다층박막의 두께 변화로 인한 셀룰로오스 표면의 적합성 변화에 의해서도 영향받을 수 있다.

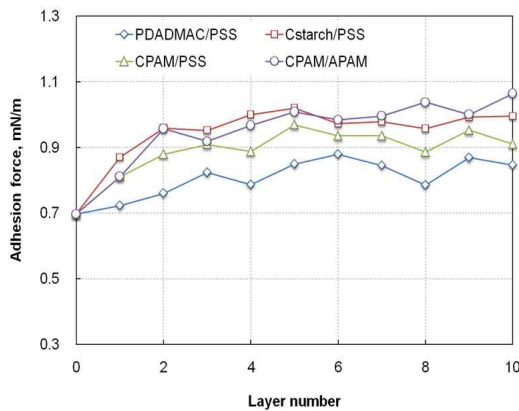


Fig. 7. Adhesion force between cellulose surfaces using cellphere cantilever.

#### 4. 결론

본 연구에서는 특성이 상이한 PDADMAC/PSS, CPAM/PSS, CPAM/APAM, Cstarch/PSS 고분자다층박막을 펄프 섬유에 형성하여 섬유 특성을 개질하고 종이의 강도를 개선할 수 있었다. 펄프 섬유의 전기화학적 성질은 펄프 섬유에 흡착되는 고분자다층박막의 흡착량과 양/음이온성 고분자간의 전하특성과 화학량적인 관계에 기인하는 것으로 여겨졌다. 펄프 섬유에 Cstarch/PSS 다층박막을 형성할 경우 가장 큰 강도 개선 효과를 얻을 수 있었으며, 상대적으로 PDADMAC/PSS 다층박막은 종이 강도 개선에 크게 기여하지 않음을 알 수 있었다. 특히, 본 연구에서는 AFM을 이용하여 선평어

와 셀룰로오스 표면간의 부착력을 평가함으로써 나노스케일의 셀룰로오스 표면간의 상호작용을 구명하고 섬유간 결합 능력을 예측할 수 있었으며, 이를 통해 펄프 섬유에의 고분자다층박막 형성이 종이 물성에 미치는 영향을 구명하였다. 섬유간 결합력은 섬유 표면에 흡착되는 고분자의 화학적 결합 능력, 흡착량 뿐 아니라 고분자가 다층으로 박막을 형성할 때 그들의 전하 및 구조적 특성에 기인하는 적합성에 의해서도 영향받을 수 있다.

## 5. 사 사

본 연구는 2009년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단(한국연구재단)의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. R01-2007-000-10791-0).

## 6. 인용문헌

1. Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science* 277:1232-1237, (1997).
2. Wågberg, L., Forsberg, S., Johansson, A. and Juntti, P., Engineering of fiber surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I: Modification of paper strength, *JPPS* 28(7):222-228, (2007).
3. Lofton, M.C., Moore, S.M., Hubbe, M.A., and Lee, S., Deposition of polyelectrolyte complexes as a mechanism for developing paper dry strength, *Tappi* 4(9):3-8, (2005).
4. Eriksson, M., Notley, S.M., and Wågberg, L., The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres, *J. Col. Int. Sci.* 292(1):38-45, (2005).
5. Eriksson, M., Pettersson, G., and Wågberg, L., Application of polymeric multilayers of starch onto wood fibres to enhance strength properties of paper, *NPPRJ* 20(3):270-276, (2005).
6. Eriksson, M., Torgnysdotter, A. and Wågberg, L., Surface modification of wood

- fibers using the polyelectrolyte multilayer technique: Effect on fiber joint and paper strength properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45:5249–5286, (2006).
7. 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).
  8. Enarsson, L.E., and Wågberg, L., Kinetics of sequential adsorption of polyelectrolyte multilayers on pulp fibers and their effect on paper strength, *NPPRJ* 22(2):258–266, (2007).
  9. Lingström, R., and Wågberg, L., Polyelectrolyte multilayers on wood fibers: Influence of molecular weight on layer properties and mechanical properties of papers from treated fibers, *J.Col.Int.Sci.* 328(2):233–242, (2008).
  10. Wistrand, I., Lingström, R., and Wågberg, L., Preparation of electrically conducting cellulose fibres utilizing polyelectrolyte multilayers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulphonate) and poly(allyl amine), *European Polymer Journal* 43(10):4075–4091, (2007).
  11. Agarwal, M., Lvov, Y., and Varahramyan, K., Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating, *Nanotechnology* 17(21):5319–5325, (2006).
  12. Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J.H., and Kwon, H.S., Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolyte, *J. Korea Tappi* 39(4):53–60, (2007).
  13. Chin, S.M., Ryu, J.H., Lee, S.L., and Youn, H.J., Effect of pulp type and fines content in a stock on the polyelectrolyte multilayering onto pulp fiber, *J. Korea Tappi* 40(3):15–22, (2008).
  14. Ryu, J.H., Lee, S.L., Chin, S.M., and Youn, H.J., Electrochemical properties of pulp fiber with LbL multilayering by polyelectrolyte at the different pH and salt concentration, *J. Korea Tappi* 40(4):59–65, (2008).
  15. Youn, H.J., Lee, S.R., Chin, S.M., Ryu, J.H., and Sim, K.J., Research about the appropriate polymer to improve the paper strength by LbL multilayering, 2009

Spring Conf. of KTAPPI pp. 127 ~ 134.

16. Pelton, R., Zhang, J., and Wågberg, L., The role of surface polymer compatibility in the formation of fiber/fiber bonds in paper, *NPPRJ* 15(5):400-406, (2000).
17. Torgnysdotter, A., Kulachenko, A. Gradin, P. and Wågberg, L., The link between the fiber contact zone and the physical properties of paper: A way to control paper properties, *J. Com. Mat.* 41(13):1619-1633, (2007).
18. Chin, S.M., Youn, H.J., Sim, K.J., Ryu, J.H., and Lee, S.R., Evaluation of adhesion force of cellulose surface with polyelectrolyte multilayer using atomic force microscope, 2009 Spring Conf. of KTAPPI pp. 29 ~ 38.
19. Ducker, W.A., Senden, T.J., and Pashley, R.M., Direct Measurement of Colloidal Forces Using an Atomic Force Microscope, *Nature* 353(19):239-241, (1991).
20. Ducker, W. A., Senden, T. J., and Pashley, R. M., Measurement of Forces in Liquids Using a Force Microscope, *Langmuir* 8(7):1831-1836, (1992).
21. Rutland, M.W., Carambassis, A., Willing, G.A., and Neuman, R.D., Surface force measurements between cellulose surfaces using scanning probe microscopy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 123:369-374, (1997).
22. Laarz, E., Meurk, A., Yanez, J.A., and Bergstrom, L., Silicon nitride colloidal probe measurements: Interparticle forces and the role of surface-segment interactions in poly(acrylic acid) adsorption from aqueous solution, *J. Am. Ceram. Soc.* 84(8):1675-1682, (2001).
23. Salmi, J., Osterberg, M., Stenius, P., and Laine, J., Surface forces between cellulose surfaces in cationic polyelectrolyte solutions: The effect of polymer molecular weight and charge density, *NPPRJ* 22(2):249-257, (2007).
24. Tan, X., and Li, K., Adhesion forces between ligno-cellulose surfaces by atomic force microscopy, *JPPS* 34(2):1-9, (2008).
25. Zhao, B., and Pelton, R., The initiation of tape peeling-induced paper delamination, *JPPS* 31(1):33-38, (2005).