

LbL multilayering 처리된 종이의 표면 사이즈제 침투 특성 평가

윤혜정, 이성린*, 여용환

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서 론

제지공정에서의 표면처리와 코팅은 종이의 인쇄적성, 물에 대한 침투성 개선 및 광학적 성질의 향상을 위해 중요하다. 이 중 표면 사이징 처리는 섬유의 표면에 전분을 입혀 종이의 물에 대한 저항성뿐만 아니라 종이의 휨강성 및 내부 결합강도의 증가도 가져온다. 표면 사이징 시 사이징액은 침투와 필름 전이 기작을 통해 종이에 도포되며, 종이의 특성, 초지 속도, 사이징액의 특성에 따라 주요 기작이 달라진다. 일반적으로 침투가 많이 된 경우 종이의 내부 결합강도에는 도움이 되나, 사이즈제의 요구량이 증가하며 광학적 성질이 불량해지고 건조 부하가 증가하는 단점이 있다. 필름 전이 기작은 MSP(metering size press) 설비 사용 시 두드러진 기작이나, 기존 two-roll size press를 사용하고 있는 공장에서는 신규 설비 투자를 해야 한다는 단점이 있다. 따라서 설비 투자 없이 필름 전이 기작을 이루고자 일부 연구에서는 사이징액을 음이온성 전분에서 양이온성 전분으로 바꾸어 표면 잔류를 더 높인 결과를 보인 바 있다.¹⁾ 이와는 반대의 개념으로 섬유의 표면 전하를 음이온성에서 양이온성으로 바꾼다면 정전기적 인력을 통해 음이온성 전분의 표면 잔류를 높일 수 있으리라 예상된다. 섬유의 전하를 바꿀 수 있는 용이한 기술로 고분자전해질의 Layer-by-Layer (LbL) multilayering 기술을 들 수 있다. LbL multilayering 기술은 Decher²⁾에 의해 개발된 기술로 전하를 띠는 고분자전해질을 정전기적 인력을 이용하여 물질의 표면 전하를 쉽게 개질할 수 있는 방법으로 많은 분야에서 적용되고 있다. 최근에는 이 기술을 제지에 적용하여 강도의 향상 및 광학적 성질의 개선에 대한 연구가 보고되었다.³⁻⁵⁾ 본 연구에서는 LbL multilayering 처리를 통해 전하 특성이 변화된 섬유가 종이의 표면 사이징 특성에 영향을 미치는 바를 구명하고자 하였다. Poly allyamine hydrochloride (PAH)와 poly-sodium 4-styrene sulfonate (PSS)를 펄프 섬유에 LbL multilayering 처리를 하여 최외각이 양이온성을 띠도록 섬유를 개질하여 수초한 후, 산화전분을 이용하여 표면사이징하였다. 수초지의 기본 물성과 불투명

도를 측정하였고 공초점 레이저 주사 현미경(CLSM)을 이용하여 침투깊이를 평가하였다. 이를 통하여 LbL 처리를 통한 섬유유의 전기화학적 특성이 종이의 물성 및 사이즈제의 침투 특성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

공시 펄프로서 활엽수 표백크라프트펄프 (Hardwood Bleached Kraft Pulp, Hw-BKP)를 사용하였다. 지료의 전기전도도를 조절하기 위해 단순전해질로서 NaCl을 사용하였다. pH 조절을 위해 0.1 M의 HCL과 NaOH를 사용하였다. PAH/PSS를 사용하여 LbL multilayering 처리함으로써 펄프섬유의 표면전위를 개질하였다. 표면 사이징액으로 산화전분을 15%로 농도로 95°C에서 30분간 호화하고 50°C로 온도를 떨어뜨린 뒤 사용하였고, 사이즈제의 침투 깊이 평가를 위해 acridine orange 염료를 사용하였다. 사용된 고분자전해질의 일반적인 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes

		Charge density, meq/g	Molecular weight, g/mol
Cationic polymer	PAH	+ 10.72 @ pH 7 + 7.34 @ pH 10	<56,000
Anionic polymer	PSS	-4.63	<70,000

2.2 실험 방법

2.2.1 지료 조성

실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 450±10 mL CSF가 되도록 Hw-BKP를 고해하여 농도 1%로 준비하였다.

2.2.2 LbL multilayering

이전 연구의 방법을 따라 LbL multilayering을 실시하였다.⁶⁾ 이 중 전기전도도를 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조절하였고, 전하밀도의 차이에 따른 섬유유의 표면전위를 조절

하기 위해 pH를 각각 10과 7로 조절하였다. 각 layer에서의 흡착량을 Particle charge detector(Mütek)을 이용하여 측정하였다. Fig. 1은 PAH의 pH에 따른 전하밀도를 보여준다.

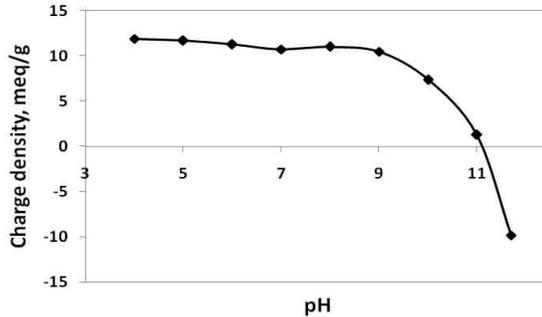


Fig. 1. Charge density as a function of pH.

2.2.3 수초지 제작

미처리 지료와 LbL multilayering된 지료의 1 layer, 3 layer, 5 layer, 7 layer를 각각 준비하여 평량 $150 \pm 5 \text{ g/m}^2$ 로 실험실용 사각 수초지기를 이용하여 수초 후 13 kg의 물을 이용하여 왕복 5회 쿠치하였다. 3.5 kg/cm^2 의 압력에서 5분간 압착 후 실린더 드라이를 이용하여 80 cm/s , 120°C 의 조건에서 양면 건조하였다. 이후 23°C , 상대습도 50%의 항온 항습실에서 24시간 조습 처리하였다.

2.2.4 수초지 물성 및 불투명도 평가

TAPPI method T410 om-98, T411 om-97에 의거하여 수초지의 평량, 두께를 T 519 om-96에 의거하여 불투명도를 측정하였다.

2.2.5 표면 사이징

표면 사이즈제의 수초지의 두께 방향으로의 침투깊이를 평가하기 위해 15% 산화전분에 acridine orange를 전분대비 0.012% 투입한 후 Auto Bar Coater (GIST)를 이용하여 Rod 2번으로 표면 사이징을 수행하였다. 이후 3분간 120°C 의 열풍건조기에서 건조하였다.

2.2.6 공초점 레이저 주사 현미경(CLSM)을 이용한 침투 깊이 평가

표면사이징 처리된 수초지를 razor blade를 이용하여 자른 후 두께 방향이 위를 향하게 슬라이드 글라스 위에 양면테이프를 이용하여 고정시켰다. 이를 CLSM (ZEISS)을 이용하여 수초지의 두께 방향으로의 사이즈제의 침투 깊이를 평가하였다. CLSM을 이용하여 얻은 이미지는 Image Pro Plus(Media Cybernetics)를 이용하여 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기화학적 성질

PAH 고분자전해질은 pH에 따라 전하밀도가 변화한다. LbL multilayering 시 pH를 7과 10으로 조절하여 흡착반응을 하게 되면 Fig. 2에서 보듯이 pH 7과 10에서 양이온을 띠는 PAH의 흡착량은 전하밀도가 상대적으로 낮은 pH 10에서 3, 5, 7 layer에서 약 1 mg/g 씩 많음을 보여준다. 이에 반해 음이온을 띠는 PSS는 오히려 pH 7에서 약 0.5 mg/g 정도 높음을 보여준다. pH 10에서 반응시킨 섬유는 pH 7에 비해 양이온은 많이 흡착되어 있고 음이온은 적게 흡착되어 있어 수초지 제작시의 pH 7인 것을 감안하면 Fig. 1에 의해 PAH의 전하밀도가 회복되어 흡착량이 많은 pH 10에서의 표면전하가 더 높을 것으로 예상하였다. 이런 결과는 이전 연구 결과와 일치한다.⁷⁾

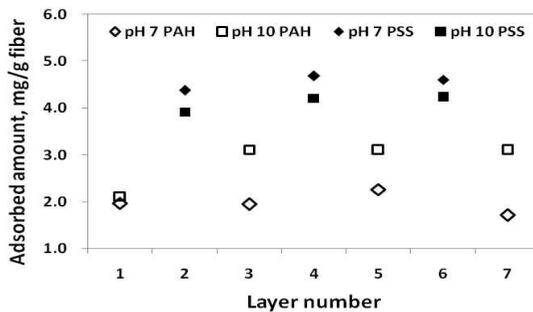


Fig. 2. Relationship between layer number and adsorbed amount at pH 7 and 10.

3.2 사이즈제의 침투 깊이 평가

Fig. 3은 layering에 따른 사이즈제의 두께방향 침투 깊이를 CLSM을 이용하여

촬영한 사진을 보여주고 있다. Layer 횟수가 증가함에 따라 pH에 관계없이 사이즈제의 침투깊이가 감소하고 있음을 보여준다. 정확한 침투깊이 평가를 위해 Image pro-plus를 이용하여 침투깊이를 평가한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Layer가 증가함에 따라 산화전분의 침투 깊이는 감소하였으며, pH 10 조건에서 7 layer의 경우 미처리 섬유 종이에 비해 약 50% 가량 침투 깊이가 감소하였다. 이는 layer 증가에 따라 섬유에 흡착되는 양이온성 고분자전해질의 양이 증가하여 음이온성 사이즈제가 종이에 도포될 때 정전기적 인력으로 섬유에 흡착됨으로써 두께방향의 침투 깊이가 줄어든 것으로 판단된다. Fig. 2에서의 흡수 layer의 누적된 양이온성 고분자전해질의 양이 다르다는 점에서 섬유표면의 누적된 고분자전해질의 양에 의해 침투깊이가 영향받는다고 판단하였다. pH 10에서의 3 layer에서의 침투깊이는 오히려 0 layer보다 높게 나타났는데 이는 아직 섬유의 표면에 양이온성 고분자전해질이 충분히 흡착되지 못한 점과 layering에 의해 벌크가 증가하여 (Fig. 5) 사이즈액의 침투가 더 용이하였기 때문으로 판단된다. 이후의 layer에서는 벌크의 증가에도 불구하고 침투깊이가 줄어든 것을 통하여 섬유의 표면이 충분히 양전하로 개질됨으로써 구조적 단점이 전기화학적 특성에 의해 극복되었음을 보여준다. LbL multilayering으로 인해 증가된 벌크와 감소된 사이즈제의 침투로 인해 수초지의 불투명도는 무처리 수초지에 사이징을 하였을 때에 비해 높아졌다 (Fig. 6). PAH 반응 시 pH에 대한 영향보다는 layer 횟수가 증가함에 따른 영향이 더 큼을 보여준다. (Fig. 4) Fig. 2에서 양이온성 PAH의 흡착량은 pH 10에서 더 높았지만 Fig. 5에서의 벌크의 영향을 감안한다면 5, 7 layer에서 약 5 μm 정도 더 낮은 침투를 보인 것은 차이가 거의 없다고 판단된다. 이를 통하여 섬유표면의 전하를 개질함에 있어 전체적인 PAH의 흡착량보다는 LbL multilayering을 통해 섬유 전체를 골고루 덮는 것이 더 효과적임을 확인하였다.

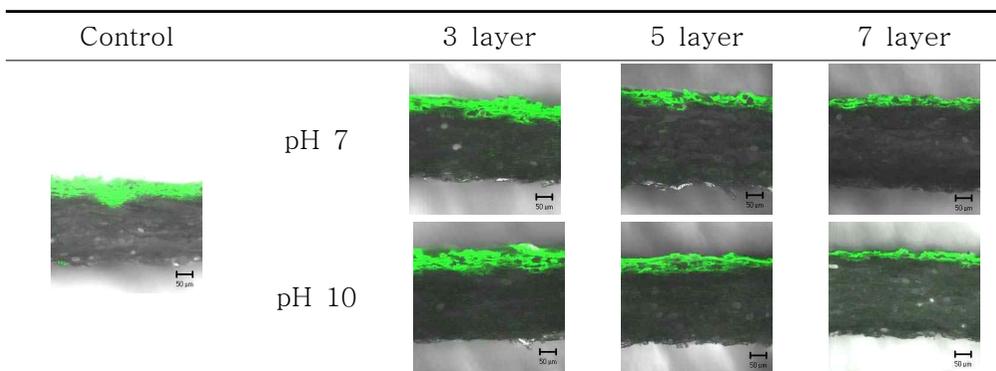


Fig. 3. CLSM images of penetration depth with layer number and pH.

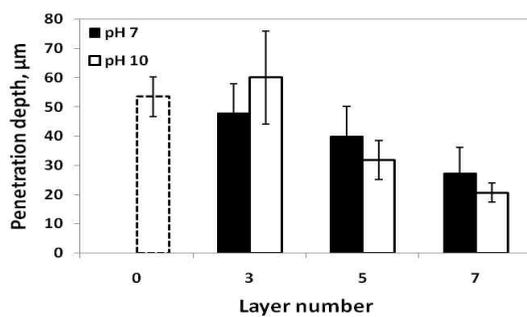


Fig. 4. Relationship between layer number and penetration depth with pH.

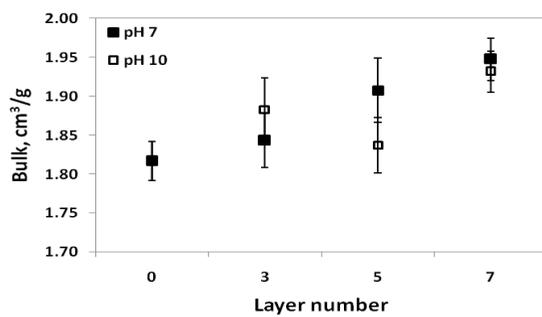


Fig. 5. Relationship between layer number and bulk at different pH conditions.

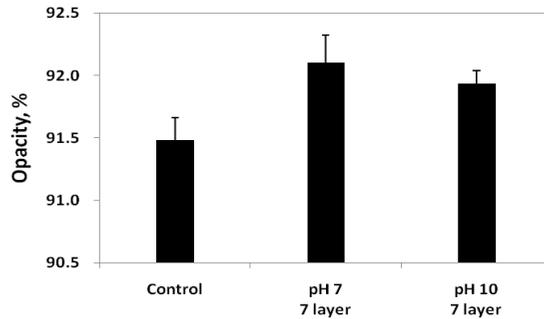


Fig. 6. Effect of polyelectrolytes multilayering on sheet opacity after surface sizing.

4. 결론

LbL multilayering 처리를 통해 섬유의 제타전위는 양이온성으로 변화되었으며, 이를 이용하여 제조된 수초지의 표면 사이징 특성 또한 미처리 섬유와는 다른 양상을 나타내었다. 섬유가 양이온성을 띠도록 개질된 경우 표면 사이징 시 미처리 섬유 수초지보다 현격히 낮은 침투 깊이를 나타냈다. 본 연구에서 평가한 결과 미처리 종이에 비해 약 50% 가량 침투 깊이를 줄일 수 있었으며, 이는 불투명도의 향상에도 기여하였다. 양이온성 섬유와 산화전분간의 정전기적 인력이 크게 작용한 것으로 보이며, 섬유에 적층되는 양이온성 고분자전해질의 양이 증가하는 경우 그 효과가 더 큰 것으로 나타났다. LbL multilayering을 이용하여 섬유의 표면전하를 양이온성으로 바꾸는 기술을 통해 사이즈제뿐만 아니라 음이온성을 띠는 도공액등의 침투 특성 역시 제어할 수 있을 것으로 기대된다.

5. 사사

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

6. 인용문헌

1. Lee, H.K, Shin, J.Y Koh, C.H, Ryu, H, Lee, D.J, Shon, C.M, Surface sizing

- with cationic starch: its effect on paper quality and papermaking process, J. TAPPI 1(1):34-40 (2002).
2. 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).
 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. 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).
 6. Youn, H. J., Chin, S. M., Ryu, J. H., Kwon, H. S., Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes, KTAPPI 39(4):53-60 (2007).
 7. Youn, H. J., Lee, S.R., Chin, S. M., Ryu, J. H., Effect of molecular weight and charge density of polyelectrolyte on the multilayering onto pulp fiber, Proceeding of spring conference of the Korea pp.309-316 (2008).