

로진과 PAH의 다층흡착처리를 통한 소수성 종이 제조 시 미세섬유 함량과 캘린더링의 영향 평가

이성린, 윤혜정, 심규정

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서 론

최근 환경에 대한 관심 증가로 친환경적 특성을 갖는 바이오 플라스틱의 개발에 셀룰로오스 섬유를 적용하고 있다¹⁾. 그러나 펄프 섬유는 친수성이기 때문에 소수성인 플라스틱과 혼합하여 콤포짓을 제조하기에는 혼용성이 떨어지는 문제가 있어, 이를 극복하기 위한 방법 중 하나로 펄프 섬유의 소수화가 고려되고 있다. 제지분야의 경우 포장용지의 중요한 특성중 하나는 barrier 특성 즉, 수분 또는 액체의 침투를 억제하여 내용물을 보호하는 것이다. 소수성 포장지 제조를 위해 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등으로 라미네이팅 처리한 경우 우수한 성능을 보이지만 생분해가 불량하고 이를 조각 또는 매립 처리하게 되면 대기 및 토양 오염을 초래하게 된다²⁾. 또한 포장지의 표면에 라텍스를 처리하는 디스퍼전 코팅의 경우 코팅 층에 결합이 생기면 처리 효과가 매우 떨어지게 된다. 따라서 우수한 소수성을 지닌 포장지의 개발을 위해서는 친환경적이며 가격이 저렴한 새로운 방법이 필요로 한다.

펄프 섬유의 소수화를 위하여 제지공정에서 적용하고 있는 사이징을 고려할 수 있다. 근대 종이 제조 시부터 이용되었던 소나무 추출물인 로진을 이용한 산성 사이징과 AKD (alkyl ketene dimer) 또는 ASA (alkenyl succinic anhydride)를 이용하는 중성 사이징 시스템이 있으나, 이들 모두 액체의 흡수를 지연시키기는 하지만 액체의 침투를 억제시키지는 못한다. 즉, 고도의 소수성을 지닌 섬유 제조를 위해서 기존 제지 공정에서 사용한 내침 방법은 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 Layer-by-Layer (LbL) multilayering 방법을 적용하여 섬유의 소수화를 이루고자 하였다. 지난 연구 결과에 의하면 poly allyamine hydrochloride (PAH)와 검화 로진의 LbL multilayering 처리를 통해 130도 이상의 접촉각과 25 g/m² 이하의 900초 Cobb 사이즈도를 갖는 소수성의 펄프 섬유를 제조할 수 있었다.³⁾ 소수성에 영향을 미치는 액체의 젖음성 (wettability)은 미세

거치름 (micro-roughness)에 의해 영향받는 것으로 알려져 있기 때문에⁴⁻⁵⁾ 본 연구에서는 종이 제조 시 미세분의 첨가와 캘린더링 처리가 로진과 PAH가 다층흡착된 펄프 섬유로 제조된 종이의 소수성에 미치는 영향을 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

이전 연구³⁾와 같은 펄프, 양이온성 고분자전해질 (PAH, Sigma Aldrich) 및 검화로진 사이즈제를 사용하였다. LbL multilayering시 염농도 조절을 위해 NaCl을 사용하였고, pH 조절을 위해 HCl과 NaOH를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 지료 조성

Hw-BKP를 실험용 Valley beater를 이용하여 30분간 해리한 후 400 메쉬 와이어가 장착된 Sweco screen을 이용하여 미세 콜로이드 물질을 제거한 후 실험에 이용하였다. 미세분 함량의 영향을 구명하기 위한 실험에서는 Hw-BKP를 Valley beater로 고해한 후 200 메쉬 와이어를 통과하고 400 메쉬 와이어에 남는 2차 미세섬유를 지료로부터 분급하여 농축시킨 뒤 이용하였다.

2.2.2 PAH와 검화로진을 이용한 LbL multilayering

약 고분자전해질인 PAH는 pH에 따라 전하밀도가 변화하며 이를 이용하면 펄프의 표면 전위를 pH에 따라 조절할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 펄프섬유를 양이온성으로 개질할 때 pH를 알칼리 조건으로 조절하여 흡착량을 늘리고 음이온성으로 개질할 때는 pH를 중성으로 맞추어 펄프의 전하를 높게 유지시킨 다음 검화로진의 흡착량을 늘리는 방법을 사용하였다.

농도 1% 지료의 전기전도도를 NaCl을 이용하여 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조절하고 pH를 10으로 조절한 후, 음이온을 띠는 펄프섬유에 양이온성의 PAH가 충분히 흡착될 수 있도록 과량인 전진 섬유 대비 0.2%를 투입하였다. 20분간 반응시킨 후 흡착되지 못한 여분의 고분자전해질을 제거하기 위해 필터링 후 탈이온수를 이용하여 5분간 2회 세척을 실시

하였다. 세척 후 지료를 pH 7, 전기전도도 125 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 다시 조절한 후 음이온성의 검화로진을 전건 섬유 대비 3.0%를 투입하고 이전의 반응과 같은 방법으로 반복하여 LbL multilayering을 실시하였다. 한번 흡착반응을 시켰을 때를 1 layer로 명명하였고, 9회의 layer까지 실시하여 최종 펄프 섬유의 전하를 양이온성으로 맞추었다.

미세분 함량에 의한 영향을 평가하기 위해 해리된 펄프 지료에 고해를 통해 따로 모아 둔 2차 미세분을 5%, 10%, 15% 투입하여 5 layer까지 LbL multilayering 실시하였다. LbL multilayering 방법은 동일하였으며 고분자전해질의 투입량은 충분히 흡착될 수 있도록 양이온성 고분자전해질은 전건섬유대비 0.4%, 음이온성 검화로진 사이즈제는 6.0% 투입하였다.

2.2.3 수초지 제작

미처리 지료와 1 layer부터 9 layer까지 LbL multilayering 처리된 지료를 각각 준비하여 평량 $100 \pm 2 \text{ g}/\text{m}^2$ 이 되도록 실험실용 사각 수초지기를 이용하여 수초하였다. 13 kg의 물을 이용하여 왕복 5회 쿠치한 후, $3.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력에서 5분간 압착하였다. 캘린더링 영향 평가 실험의 경우 열에 의한 영향을 배제하기 위해 상온 건조하였고, 미세분 함량 영향 평가 실험의 경우 120°C 에서 드럼드라이어로 건조하였다. 이 후 23°C , 상대 습도 50%의 항온 항습실에서 24시간 조습 처리하였다. 실험용 soft nip을 이용하여 선압 $50 \text{ kg}_f/\text{cm}$ 으로 1회 캘린더링하였고 캘린더링 전, 후의 접촉각 측정을 통해 표면 거칠름도의 영향을 평가하였다.

2.2.4 LbL multilayering된 종이의 특성 평가

(1) 거칠름도 평가

LbL multilayering에 따라 섬유 표면에 PAH와 검화로진의 적층에 따른 거칠름도의 변화를 평가하기 위해 TAPPI Test Methods T 555 pm-94에 준하여 PPS roughness tester (L&W Co.)로 평가하였다.

(2) 접촉각을 통한 소수화도 평가

수초지의 윗면 (Top)과 아랫면 (Wire)의 젖음성의 변화를 Contact angle measuring system (Model:DSA, KRÜSS)을 통하여 $3 \mu\text{L}$ 의 물방울을 수초지의 각 면에 맺히게

한 후 30초 후의 접촉각을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 캘린더링에 의한 영향

거치름도에 따른 소수성을 평가하기 위해 LbL multilayering 처리된 종이에 캘린더링을 실시하여 거치름도 수준을 변화시켰다. Fig. 1은 캘린더링 처리 여부에 따른 종이의 거치름도를 다층흡착 layer 횟수에 따라 나타내었다. 캘린더링 전 종이의 평균 거치름도는 윗면이 약 10.6 μm , 아랫면이 10.4 μm 였으나, 캘린더링 처리에 의해 윗면은 약 4.7 μm , 아랫면은 약 5.1 μm 로 감소하였다. 상대적으로 캘린더링에 의해 윗면의 거치름도가 더 많이 감소하였다. PAH와 로진의 다층 흡착이 거치름도에 영향을 미치는 바는 거의 없었으나, PAH가 흡착된 흡수 layer의 거치름도가 짝수 layer에 비해 더 높은 값을 보였다. 거치름도의 차이는 매우 작지만 캘린더 처리가 실시된 후에도 흡수 layer와 짝수 layer의 거치름도 경향이 남아 있는 것은 흥미로운 결과이다.

Table 2는 layer별 캘린더링 전 후의 윗면과 아랫면의 접촉각을 나타낸 결과이다. 2 layer의 경우 70°-80°의 접촉각을 나타내었으나, 캘린더링 처리로 인해 윗면은 약 60°, 아랫면의 경우 약 75°의 접촉각 감소를 보였다. 다시 말해, 캘린더링에 의해 물의 젖음성이 급격하게 향상되었다. 2 layer의 경우 충분한 소수성을 나타낼 정도로 처리된 것이 아니지만 캘린더링에 의해 접촉각이 과도하게 감소한 것은 고분자와 로진에 의해 발생한 미세거치름이 캘린더 처리에 의해 평활해지면서 오히려 젖음성을 향상시키는 결과를 야기한 것으로 판단되었다. 그러나 같은 양의 검화로진 사이즈제가 흡착된 3 layer의 경우 접촉각이 약 120° 이상을 나타내었고, 이는 이어진 양이온성 고분자 전해질의 흡착에 의해 미세거치름을 야기한 결과라고 판단된다. 3 layer에서의 캘린더링에 의한 접촉각의 차이는 윗면에서 약 5°, 아랫면에서 약 4°로 큰 폭으로 줄어들었다. 4 layer 이후부터는 캘린더링 전 후의 접촉각의 감소는 크지 않았지만 검화로진 사이즈제가 동일한 양이 흡착된 4 layer와 5 layer, 6 layer와 7 layer, 8 layer와 9 layer간의 접촉각의 감소 폭은 길이가 긴 양이온성 고분자 전해질이 덮인 흡수 layer에서 작게 나타났다. 이상의 결과, 캘린더링에 의한 매크로 거치름도의 감소보다는 미세거치름의 변화 및 화학적 특성의 변화가 접촉각에 더 영향을 주는 것으로 판단되었다.

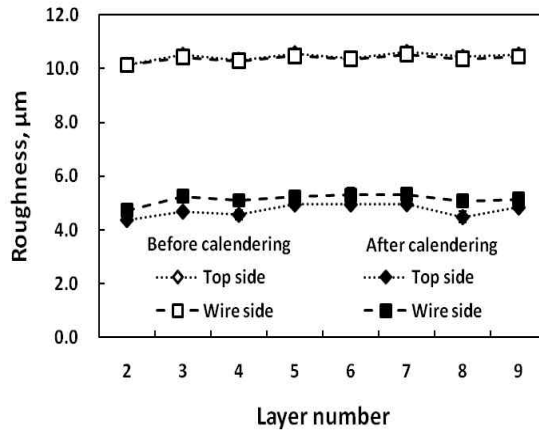


Fig. 1. Effect of calendaring on roughness of handsheet as a function of layer number.

Table 2. Contact angle of top and wire side handsheet before and after calendaring depending on layer number

Layer No.	Contact angle, °					
	Top side			Wire side		
	before	after	difference	before	after	difference
2	73±6	11±2	62	83±5	8±3	75
3	126±3	121±2	5	127±1	123±1	4
4	126±3	116±2	10	125±1	115±2	10
5	130±3	128±2	2	130±4	131±3	-1
6	122±1	115±3	7	125±2	120±2	5
7	127±5	129±3	-2	132±4	129±1	3
8	125±3	119±3	6	127±1	119±1	8
9	128±3	124±2	4	128±1	128±3	0

3.2 미세분 함량에 따른 영향

Fig. 3은 지료의 미세섬유 함량에 따른 종이의 거치름도를 캘린더링 처리 여부에 따라

나타낸 것이다. 캘린더 처리 이전 종이는 미세분이 추가됨에 따라 윗면과 아랫면 모두 다소 거치름도가 감소하였으며, 캘린더링 처리 이후에는 5%의 투입 시에는 미약하나마 증가하였지만 그 이상의 미세섬유 투입에 따라 감소하는 양상을 보였다. 추가된 미세섬유가 장섬유 사이에 위치함에 따라 종이의 표면이 더 조밀해진 것으로 판단된다. Fig. 4는 미세분 함량 변화에 따른 종이의 접촉각을 보여주고 있다. 캘린더링 전의 경우 미세분 증가에 따른 일정한 경향은 나타나지 않았다. 그러나 캘린더링 처리 후에는 미세분의 증가에 따라 접촉각이 증가되는 경향을 나타내었다. 이는 추가된 미세분에 의해 그 구조가 조밀해져 거치름도는 감소하였지만 실제 접촉각에 영향을 미치는 미세 거치름도가 증가하여 접촉각이 증가한 것으로 판단된다.

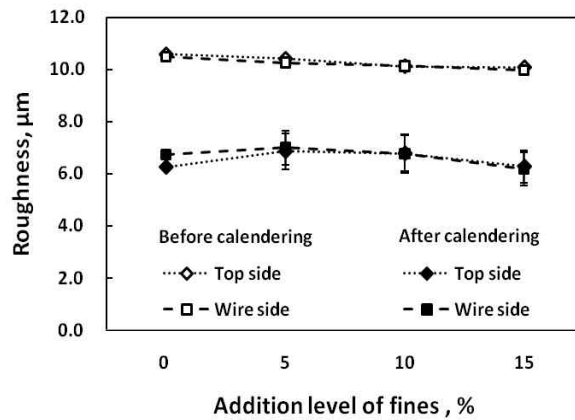


Fig. 3. Effect of fines addition on PPS roughness of handsheet before and after calendering (5 layer).

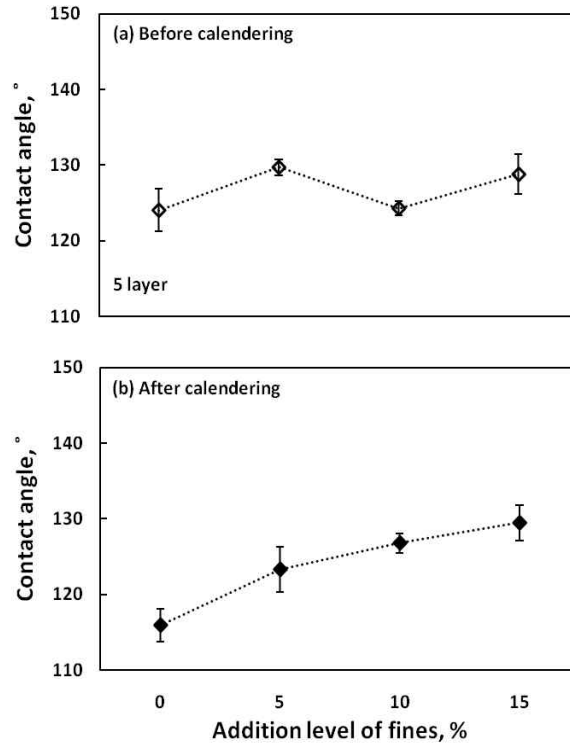


Fig. 4. Contact angle of handsheet (a) before and (b) after calendaring as a function of fines content (5 layer).

4. 결론

양이온성 고분자전해질과 검화로진의 LbL multilayering을 통해 소수성 종이를 제조 시 지료 내 미세섬유의 함량과 캘린더 처리가 종이의 소수화에 미치는 영향을 구명하고자 하였다. 2 layer 처리된 섬유의 경우 캘린더링에 의해 접촉각이 크게 감소하였으나, 3 layer 이상 다층흡착된 경우에는 캘린더링에 의해 다소 접촉각이 떨어졌어도 그 차이는 매우 미비하였다. 또한 대체로 양이온성 고분자전해질이 최외각에 처리된 홀수 layer에서 캘린더링에 의한 접촉각 감소가 더 적었다. 미세섬유 함량이 증가할 때 종이의 거치름도는 감소하였으나, 접촉각의 변화는 캘린더링 처리 여부에 따라 상이하게 나타났다. 미세분의 추가적인 투입에 의해서는 캘린더링 전의 경우 접촉각이 일정한 경향

을 나타내지 않았지만 캘린더링 후의 경우 미세분의 함량 증가에 따라 접착각이 증가되는 경향을 보였다. 이로부터 젖음성과 관련된 접착각은 매크로 거치름도보다는 미세 거치름도에 의한 영향을 더 많이 받는 것으로 판단되며, 미세섬유의 적절한 투입을 통해 종이의 소수성을 더 향상시킬 수 있을 것으로 기대되었다.

사 사

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

인용문헌

1. Lu, J.Z., Wu, Q., Negulescu, I.I., Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling agent performance, *Journal of Applied Polymer Science* 96(1): 93-102, (2005).
2. Yoo, J., Jho, W.K., Lee, M., Environmentally Friendly Moisture-proof Paper with Superior Moisture Proof Property, *Journal of Korea TAPPI* 33(4): 15-20, (2001).
3. Youn, H. J., Lee, S.R., Hydrophobication of pulp fiber by LbL multilayering and its characteristics, *Proceeding of fall conference of the Korea* pp. 213-219, (2009).
4. Kwon, H. S., Manufacture of moisture-proof paper by using talc and SB latex and evaluation of its properties, A thesis for the degree of master, Seoul national university, (2009).
5. Jeong, C. S., Park, S.M., Won, J.M., Development of the functional packaging paper for ethylene gas absorption using charcoal, *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 21(2): 153-156 (2003).