

고분자전해질의 LbL multilayering 시 pH와 염 농도 조건에 따른 섬유유의 전기화학적 특성

류재호 · 이성린 · 진성민 · 윤혜정[†]
(2008년 8월 22일 접수:2008년 11월 26일 채택)

Electrochemical Properties of Pulp Fiber with LbL Multilayering by Polyelectrolyte at the Different pH and Salt Concentration

Jae Ho Ryu, Sungrin Lee, Seong Min Chin and Hye Jung Youn[†]
(Received August 22, 2008; Accepted November 26, 2008)

ABSTRACT

Electrochemical properties of pulp fiber could be modified by LbL(Layer-by-Layer) multilayering. Salt concentration and pH affect the conformation and ionization degree of polyelectrolyte. In this study, therefore, we intended to evaluate the effect of pH and salt concentration in polyelectrolyte multilayering on the electrochemical properties of pulp fiber. The pH of the stock was varied to 4, 7, and 10. Salt concentration was controlled at 0.001, 0.003, and 0.005 M of NaCl. Higher zeta potential was obtained when pulp fibers were multilayered at the condition of higher pH and higher salt concentration. The final zeta potential of pulp fiber after multilayering was dependent on the adsorption ratio of polyelectrolyte and the initial zeta potential of fibers.

Keywords : *polyelectrolyte multilayering, zeta potential, adsorption ratio, pH, salt concentration*

1. 서론

제지산업의 경쟁이 날로 치열해짐에 따라 고품질의 종이 뿐 아니라 새로운 기능을 지닌 신 지종의 개발에

대한 요구가 증가하고 있다. 기존의 원료와 공정을 통해 신지종을 개발한다는 것은 한계가 있다. 따라서 주

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, 151-921 Seoul, Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author):E-mail: page94@snu.ac.kr

원료인 펄프에 기능성을 부여함으로써 지중 개발을 용이하게 하고, 제지용뿐 아니라 다양한 용도로써 펄프의 활용성을 높일 수 있다. 이러한 목적을 위해 새로운 기술의 개발이 절실하며, 그 중 하나로서 펄프 섬유와의 결합 능력 및 새로운 기능성을 부여할 수 있는 LbL(Layer-by-Layer) multilayering 기술¹⁾을 꼽을 수 있다.

Decher에 의해 제시된 LbL multilayering 기술은 다양한 매질에 적용 가능하며 표면 특성을 개질할 수 있는 기술이다. 이 기술은 고분자 전해질들의 정전기적 인력을 이용한 multilayering뿐 만 아니라 수소 결합²⁾, 전하의 전이³⁾, 공유 결합^{4,5)}, 생물학적 인식⁶⁾, 소수성 결합⁷⁻⁹⁾ 등 다양한 원리에 의한 결합 기작이 발전되었고 제약, 전자, 전기 등 다양한 분야에 적용되고 있다. 외국에서는 LbL 기술을 적용하여 종이 물성을 개선시킨 연구^{10,11)}를 보고한 바 있다. 현재 국내에서는 최근에 제지에 LbL 나노기술을 적용하는 기초 연구가 진행되고 있으며, 펄프 섬유 개질 기술로서 LbL 나노기법은 그 활용가치가 높을 것으로 판단된다. 본 기술은 처리되는 기질의 특성과, 처리하는 고분자의 특성 및 처리 조건에 따라 최종 제품의 특성을 상이하게 할 수 있다. 이전의 연구에서는 펄프섬유의 종류를 달리하여 multilayering를 실시한 후 원료의 특성에 따른

multilayering의 효과를 보고한 바 있으며, 미세분 함량의 영향 또한 살펴본 바 있다.^{12,13)}

따라서 본 연구에서는 고분자의 LbL multilayering 시 처리 조건에 따라 펄프 섬유의 개질 효과를 제타 전위를 통해 살펴보고자 하였다. 특히 pH는 기질 및 고분자의 전하 특성을 변화시키며, 전기전도도를 결정하는 염 농도는 고분자 전해질의 형태에 영향을 준다. 약고분자 전해질(weak polyelectrolyte)은 pH에 따라 이온화도가 달라지기 때문에 다층 박막의 형성 시 층간 두께와 표면의 거칠기가 달라진다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 또한 강고분자 전해질(strong polyelectrolyte)의 경우 염농도의 증가에 따라 그 구조가 코일 또는 루프의 형태로 변하게 된다.¹⁵⁾ 따라서 본 연구에서는 multilayering 시 pH와 염 농도 조건을 달리하여 섬유 표면의 전기화학적 성질의 변화 양상과 각 조건에 따른 흡착량의 변화를 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로써 Hw-BKP (Hardwood bleached kraft pulp)를 이용하였다. 염 농도를 조절하기 위한 전해질

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes

Type	Mw, g/mol	Molecular structure	Charge density, meq/g
Weak polyelectrolytes	PAH	~15,000	+7.16 (pH 8)
	PAA	~1,800	-8.79 (pH 8)
Strong polyelectrolytes	Poly-DADMAC	~100,000	+8.93
	PSS	~70,000	-4.63

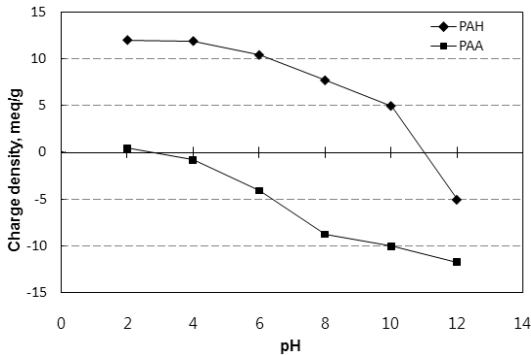


Fig. 1. Charge density of PAH and PAA with pH

로서 NaCl을 사용하였다. 1 N HCl과 1 N NaOH를 사용하여 pH를 조절하였다. 펄프섬유에 multilayering을 실시하기 위한 고분자로서, 양이온성의 PAH (poly-allylamine hydrochloride, Sigma aldrich), poly-DADMAC (poly-diallyldimethylammonium chloride, Sigma aldrich)과 음이온성의 PAA (poly-acrylic acid), PSS (poly-sodium 4-styrenesulfonate, Sigma aldrich)를 사용하였다. PAH와 PAA는 pH에 따라 이온화도가 변하는 약고분자전해질이며, poly-DADMAC과 PSS는 pH에 관계없이 이온성을 띠는 강고분자전해질이다. pH에 따른 약고분자전해질의 전하 밀도는 Fig. 1과 같으며, 사용된 모든 고분자전해질의 특성이 Table 1에 제시되었다.

2.2 실험 방법

2.2.1 지료 조성

실험용 해리기를 이용하여 공시 펄프를 30,000 revolution으로 해리한 후 200 mesh 와이어가 장착된 진동스크린 (Sweco Co.)을 이용하여 미세분을 제거하여 얻은 장섬유만을 본 실험의 지료로 사용하였다.

2.2.2 Multilayering 시 투입량 결정

고분자전해질의 적정 투입량을 결정하기 위해, 양이온성 고분자전해질인 PAH의 첨가량에 따른 섬유의 제타 전위와 여액의 전하 요구량을 Figs. 2 - 3에 나타내었다. 여액의 전하 요구량은 0.2%만으로도 충분히 과량으로 평가되지만, 각 pH 별로 섬유의 제타 전위의 변화가 확연하고 안정되었던 0.3%를 적정 투입량으로

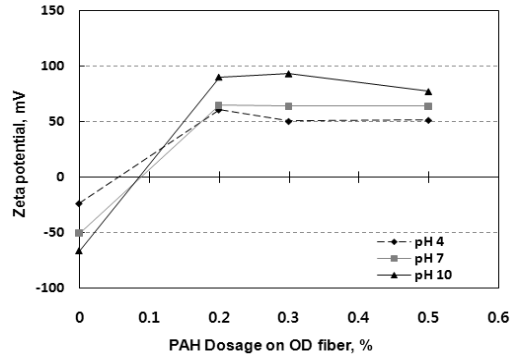


Fig. 2. Zeta potential of pulp fiber with addition of PAH.

정하였다.

2.2.3 LbL multilayering 및 전기화학적 특성 평가

농도 1%의 장섬유분인 지료에 양이온성 고분자전해질을 전건 섬유 대비 0.3%로 투입한 후 20분간 교반하였다. 흡착 반응 후 여액을 실시하여 채취한 여액의 전하요구량을 측정하였다. 여액된 펄프 섬유는 증류수로 5분간 2회의 세척을 실시하였다. 이후 펄프 섬유에 증류수를 첨가하고 pH 7의 조건에서 SZP (System Zeta Potential, Mutek Co.)를 이용해 제타 전위를 측정하였다. 1 layer에 대한 공정이 끝나면 음이온성 고분자전해질을 투입한 후 상기한 과정을 반복하였다. 음이온성 고분자전해질을 양이온성 고분자전해질과 동일한 양으로 투입한 후 20분간 교반하여 여액을 채취하

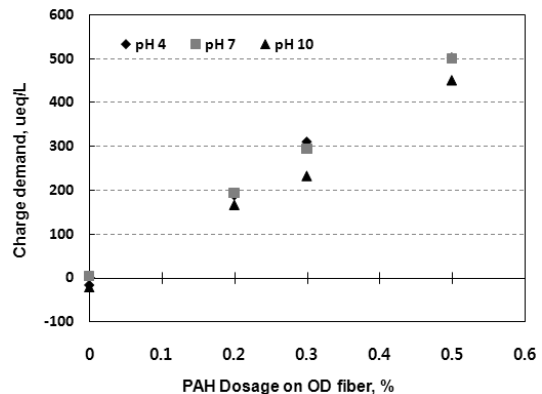


Fig. 3. Charge demand of filtrate with addition of PAH.

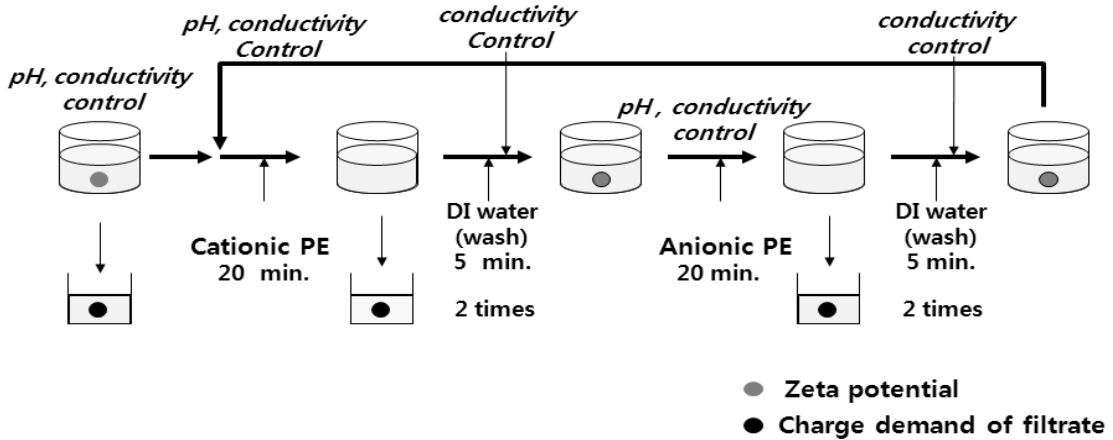


Fig. 4. Schematic procedure of LbL multilayering of polyelectrolyte onto pulp fibers.

고, 다시 2회 세척을 실시하여 섬유에 흡착된 고분자의 제타 전위를 측정하였다. 이상의 과정을 반복하여 multilayering을 실시하였다. Fig. 4는 LbL 처리 실험의 모식도이다.

본 연구에서는 처리 조건 변화에 의한 multilayering의 양상을 평가하기 위하여 pH와 염농도를 다르게 한 조건에서 layering을 실시하였다. pH는 HCl과 NaOH 용액을 사용하여 4, 7, 10으로 조절하였으며, 염 농도는 NaCl 용액의 몰농도를 0.001 M, 0.003 M, 0.005 M로 달리하여 조절하였다. pH를 변수로 둔 실험에서는 Table 1에 제시된 약고분자전해질인 PAH와 PAA를 사용하였고 전기전도도를 변수로 둔 실험에서는 강고분자전해질을 사용하였다.

매 layering 단계마다 상이한 이온성을 띠는 고분자가 적층되어 섬유 표면의 전기적 특성이 바뀌게 되는데, 이러한 표면 전위의 변화를 본 연구에서는 SZP를 이용하여 제타 전위로 측정하였다.

펄프 섬유에 고분자를 투입하고 20분간 반응시킨 후 여액의 전하요구량 (charge demand)을 PCD (Particle Charge Detector, Mutek Co.)를 이용하여 측정하였다. 여액의 전하요구량은 지료에 흡착되지 않은 고분자전해질의 양으로써 특정 layer에서 고분자가 얼마나 흡착되었는가를 간접적으로 평가할 수 있는 방법이다. 측정된 전하요구량을 바탕으로 Eq. [1]과 같이 고분자의 흡착률을 평가할 수 있었다.

$$\text{Adsorption ratio, \%} = \frac{A - B}{A} \text{ Eq. [1]}$$

Where, A : Charge demand of PE without pulp fiber, $\mu\text{eq/L}$

B : Charge demand of filtrate, $\mu\text{eq/L}$.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH에 따른 제타 전위와 전하요구량

펄프 섬유에 multilayering 시 pH에 따른 영향을 살펴보기 위하여 약고분자전해질인 PAH와 PAA를 사용하였다. PAH와 PAA는 pH에 따라 상이한 전하 밀도를 가지므로 multilayering 시 섬유에 개질 효과가 다르게 나타날 것으로 예상되었다. LbL 처리 시 pH를 달리하였을 때 섬유의 제타 전위가 변화되었는데, pH 4와 7에 비해 pH 10에서 layering 후 가장 높은 제타전위를 나타내었다 (Fig. 5). pH 4에서 8회의 layering 후, 즉 PAA가 최종 흡착된 후 섬유의 제타전위는 미처리에 비해 약 5 mV의 제타전위가 음의 방향으로 증가하였으나, pH 7의 경우 -51 mV에서 -38 mV로, pH 10에서는 -67 mV에서 -50 mV로 미처리에 비해 다소 감소하는 경향을 보여주었다. 8회 처리 시 pH에 따른 섬유의 제타전위 변화 폭보다는 양이온성 고분자전해질의 흡착의 경우 pH에 따른 영향이 더욱 두드러졌다. 또한 pH 4와 7 사이의 차이가 다소 컸다. 이러한 제타 전위의 차이는 섬유의 제타 전위와 고분자전해질의 전하밀도가 모두 pH에 의해 영향받기 때문이다. pH에 따라 multilayering 처리된 섬유의 제타 전위가 차이나는 이

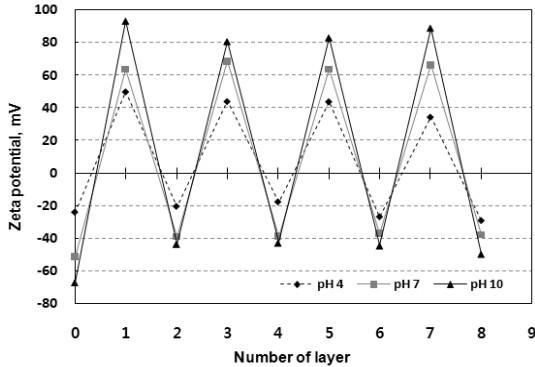


Fig. 5. Zeta potential of pulp fiber at the different multilayering pH.

유 중 하나는 layering이 실시되지 않은 섬유의 초기 제타전위임을 Fig. 5를 통해 알 수 있다. 다시 말해, 미처리 펄프 섬유의 제타 전위 역시 pH에 의해 영향을 받는다. 일반적으로 카르복실기는 pH 4.5 이상에서는 50% 이상 해리되어 이온성을 띠며 pH가 증가할수록 이온화도는 더욱 커진다. 본 실험에서 측정한 미처리 섬유의 pH별 제타 전위는 -24 mV (pH 4), -51 mV (pH 7) 및 -67 mV (pH 10)였다. 따라서 섬유 초기의 제타 전위로 인해 이후 흡착되는 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자의 흡착 정도와 전위가 달라지는 것으로 판단된다. 또한 Fig. 1에서 보듯이 고분자전해질의 전하밀도가 pH에 의해 영향을 받는 것도 하나의 요인이 된다.

pH 조건에 따른 여액의 전하요구량을 Fig. 6에 나타내었다. 초기 layer에서는 pH에 따른 전하요구량의 영향이 뚜렷하지 않았으나 6 layer 이후부터 pH의 효과가

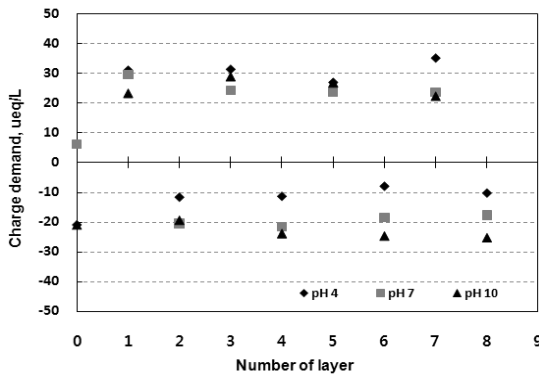


Fig. 6. Charge demand of the filtrate after multilayering at the different pH.

비교적 명확히 나타났다. 양이온성 고분자가 흡착된 7 번째 layer에서 전하요구량은 pH 10에서 가장 적었다. 이는 pH 10 조건에서 PAH의 전하밀도가 상대적으로 가장 작아 더 많은 양이 흡착되었기 때문에 여액의 전하요구량이 낮은 것이었다. 마찬가지로 음이온성 고분자전해질이 흡착된 6 및 8 번째 layer에서는 pH 4에서 PAA의 낮은 전하밀도로 인해 과량 흡착되어 여액의 전하요구량이 가장 적었던 것으로 생각되었다.

3.2 염 농도에 따른 제타 전위와 흡착량

펄프 섬유에 multilayering 시 염 농도 즉, 전기전도도가 미치는 영향을 살펴보기 위하여 강고분자전해질인 Poly-DADMAC과 PSS를 사용하여 평가하여 Fig. 7에 나타내었다. 상이한 염 농도 조건에서 layering을 실시함에 따라 섬유의 제타 전위는 흡수 layer와 짝수 layer 별로 일정하게 유지되었다. 또한 염 농도가 높은 조건에서 처리되었을 때 섬유는 상대적으로 높은 제타 전위를 가졌다. 0.001 M에서 흡수 layer의 제타 전위는 약 33 mV로 나타났고 짝수 layer의 제타 전위는 약 -50 mV로 나타났다. 0.003 M에서는 58 mV와 -61 mV로 나타났고 0.005 M에서는 71 mV와 -66 mV로 나타났 (Fig. 7). 일반적으로 염 농도가 높을수록 대전 입자의 중화로 인해 제타 전위가 낮아지나, 본 연구에서는 제타전위는 동일한 전기전도도에서 측정되었기 때문에 상이한 결과가 나타났다. 이는 Fig. 8에서 나타나듯 고분자전해질의 흡착률과 연관지어 생각할 수 있었다. 염 농도가 높을수록 고분자전해질의 흡착률이 높았다. 또한, 첫 번째 흡착 시 두드러지게 높은 흡착률을 나타

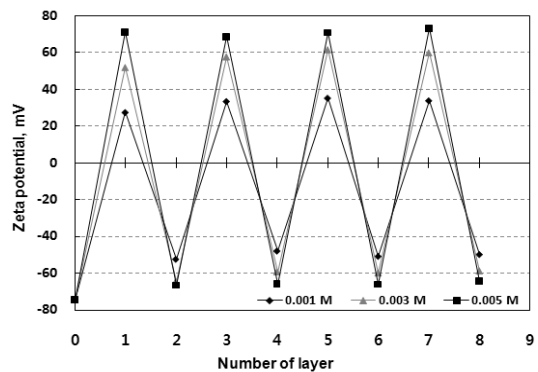


Fig. 7. Zeta potential of pulp fiber treated at the different salt concentration in multilayering.

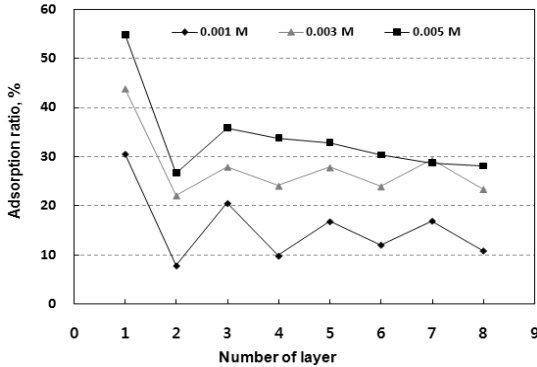


Fig. 8. Adsorption ratio of polyelectrolytes at the different salt concentration in multilayering.

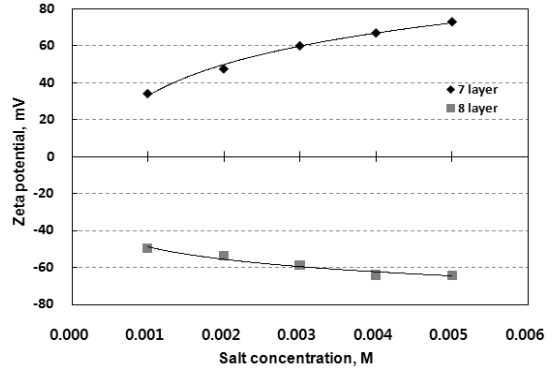


Fig. 9. Effect of salt concentration on zeta potential of 7th and 8th layered pulp fiber.

내었고 이후 layering이 진행됨에 따라 대체적으로 흡착률은 감소하였다. 8 layer에서 PSS의 흡착률은 염농도 0.001 M에서 약 30%였고 0.003 M에서는 약 44%, 0.005 M에서는 약 55%로 나타났다. 높은 염 농도에서 고분자전해질은 전하를 일부 잃고 코일-업이 되기 때문에 상대적으로 펄프섬유에 더 많이 흡착된다. 이 흡착된 고분자전해질은 제타 전위 측정 시 낮아진 전기전도도로 인해 본래의 전하특성을 되찾게 됨으로써 더 높은 제타 전위를 가지게 되는 것으로 생각된다.

섬유의 표면은 미세한 공극 및 크랙 등이 존재한다. 본 연구에서 사용된 침엽수 펄프 역시 펄핑 과정을 거치면서 공극이 형성되어 있어, 미처리 펄프 섬유는 미세한 스케일에서는 다소 거친 표면 특성을 가진다고 할 수 있다. 이러한 섬유 특성으로 인하여 LbL 처리 시 첫 번째 layering 시 고분자전해질이 흡착 후 공극으로 침투하거나 미세한 공극을 다소 메워 실제 흡착 가능한 섬유 표면적을 줄여주기 때문에 두 번째 layering에서 상대적으로 흡착률이 줄어든 것으로 판단된다. 따라서 layering의 진행에 따른 흡착률의 변화 양상이 Fig. 8과 같이 초기 layer에 비하여 layering의 진행에 따라 상대적으로 줄어든 것이다.

Fig. 9는 상이한 염 농도 조건에서 7 번째와 8 번째 layer에 의한 섬유의 제타 전위를 보여주고 있다. 염 농도가 증가할수록 제타 전위는 증가하였다. Fig. 8에서 염 농도가 증가할수록 흡착률이 더 높아지는 것을 알 수 있는데, 염농도의 증가에 따라 흡착률이 증가한 것은 제타 전위 값의 증가로 이어지는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 약고분자전해질인 PAH, PAA와 강고분자전해질인 poly-DADMAC, PSS를 이용하여 펄프 섬유에 LbL 처리를 할 때 pH와 염 농도가 미치는 영향을 살펴보았다. Multilayering에 따른 섬유 표면의 전기적 특성을 평가하기 위하여 제타 전위를 측정하였고 여액의 전하요구량을 측정하여 각 layer 별로 고분자전해질의 흡착률을 산출하였다. 높은 pH와 염 농도 조건에서 섬유는 상대적으로 높은 제타 전위를 가졌다. 이는 미처리된 섬유의 제타 전위 및 고분자전해질의 흡착량에 기인하는 것으로 판단되었다. 특히 높은 염 농도에서 높은 제타 전위를 나타내는 것은 흡착량이 상대적으로 높았기 때문인데, 이러한 흡착률은 일정 layering 단계가 지난 후에는 다소 안정되는 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 2008년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. R01-2007-000-10791-0).

인용문헌

1. Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, Science 277:1232-1237

- (1997).
2. Stockton, W. B., Rubner, M. F., Molecular layer processing of polyaniline via the use of hydrogen bonding interactions, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 369: 587-592 (1995).
 3. Shimazaki, Y., Mitsuishi, M., Ito, S., Yamamoto, M., Preparation of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction, *Langmuir* 13(6):1385-1387 (1997).
 4. Brynda, E., Housksa, M., Multiple alternating molecular layers of albumin and heparin on solid surfaces, *Colloid interface Sci.* 183:18-25 (1996).
 5. Sun, J., Wu, T., Sun, Y., Wang, Z., Xi, Z., Shen, J., Cao, W., Fabrication of a covalently attached multilayer via photolysis of layer-by-layer self-assembled films containing diazo-resins, *Chemical Communications* 1853-1854 (1998).
 6. Anzai, J. I., Kobayashi, Y., Nakamura, N., Nichimura, M., Hoshi, T., Layer-by-layer construction of multilayer thin films composed of avidin and biotin-labeled poly(amine)s, *Langmuir* 15(1):221-226 (1999).
 7. Kotov, N. A., Layer-by-Layer Self-Assembly: the Contribution of Hydrophobic Interactions, *Nanostruct. Mater.* 12:789-796 (1999).
 8. Lojou, E., Bianco, P., Buildup of polyelectrolyte-protein multilayer assemblies on gold electrodes. Role of the hydrophobic effect, *Langmuir* 20(3):748-755 (2004).
 9. Delcorte, A., Bertrand, P., Wischerhoff, E., Laschewsky, A., Adsorption of polyelectrolyte multilayers on polymer surfaces, *Langmuir* 13:5125- 5136 (1997).
 10. Hagberg, L., Forsberg, S., Johansson, A. and Juntti, P., Engineering of fibre surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I: Modification of paper strength, *JPPS* 28(7):222-228 (2002).
 11. 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).
 12. Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J.H., Kwon, H.S., Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes, *Journal of KTAPPI* 39(4):53-60 (2007).
 13. Chin, S.M., Ryu, J.H., Lee, S.R., Youn, H.J., Effect of pulp type and fines content in a stock on the polyelectrolyte multilayering onto pulp fiber, *Journal of KTAPPI* 40(3):15-22 (2008).
 14. Shiratori, S.S., Rubner, M.F., pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes, *Macromolecules* 33(11): 4213-4219 (2000).
 15. Dubas, S.T., Schlenoff, J.B., Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers, *Macromolecules* 32(24):8153-8160 (1999).