Journal of Korea TAPPI
Vol. 40. No. 3, 2008
Printed in Korea

펄프 종류와 지료 내 미세분 함량이 고분자전해질 multilayering에 미치는 영향

진성민[*1] · 류재호[*1] · 이성린[*1] · 윤혜정[†]

(2008년 4월 26일 접수:2008년 8월 29일 채택)

Effect of Pulp Type and Fines Content in a Stock on the Polyelectrolyte Multilayering onto Pulp Fiber

Seong Min Chin[*1], Jae Ho Ryu[*1], Sung Rin Lee[*1] and Hye Jung Youn[†]

(Received April 26, 2008: Accepted August 29, 2008)

ABSTRACT

Properties of pulp fibers can be modified by LbL multilayering technology. We evaluated the effect of stock composition on the polyelectrolyte multilayering performance of pulp fibers in this study. Stock composition was varied with pulp type and fines content. Three types of pulp - Hw-BKP, BCTMP and KOCC- were treated with polyelectrolytes of poly-DADMAC and PSS. Fines content of stock were controlled at 0, 10, 20, 30, and 40%. Zeta potential of pulp fibers and charge demand of filtrate were evaluated. The highest adsorption ratio was obtained for BCTMP because of its shortest fiber length and highest specific surface area. Higher fines content in the stock increased the adsorption ratio of polyelectrolyte onto pulp fiber and it required a higher amount of polyelectrolyte for charge neutralization. For the pulp stock with higher fines content, a higher level of polyelectrolyte and the increased layer number were required to modify and stabilize the electrochemical properties of pulp fibers.

Keywords *: polyelectrolyte multilayering, pulp type, fines content, zeta potential, charge demand, adsorption ratio*

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 및 농업생명과학연구원 (Dept. of Forest Sciences and Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921 Seoul, Korea)
*1 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, 151-921 Seoul, Korea)
† 교신저자 (Corresponding Author):E-mail; page94@snu.ac.kr

1. 서 론

종이의 강도 개선, 공정상의 효율성 증대 등 펄프 섬유의 고도활용을 위해 펄프 섬유에 대한 기계적, 화학적 처리와 같은 방법들이 모색되고 있다. 대표적인 펄프섬유 개질 기술로서 외부 피브릴화, 내부 피브릴화 및 단섬유를 생성시켜 섬유간 결합을 증진시키는 리파이닝 등의 물리적 처리 기술[1]이 있다. 적절한 고분자를 선택하여 섬유에 처리함으로써 초지 시의 조업성 및 종이 물성 향상을 꾀할 수 있는 화학적 처리 기술[2]도 있다. 뿐만 아니라 섬유에 기계적 처리 시 효소를 첨가[3]하여 그 효과를 증대시키는 연구 결과도 보고되었다. 그러나 이들 기술은 추가 설비에 대한 부담, 미보류 약품의 공정 내 순환으로 인한 공정수 악화, 효소 처리 시 발생하는 환경적 부하 등의 문제점을 내포하고 있다. 따라서 제지 공정 내에 변화를 주기보다는 섬유 자체를 개질하여 섬유의 결합 가능성을 증대시킬 뿐 아니라 새로운 기능을 부여할 수 있는 기술이 필요하며 그 방안으로 나노 기술의 적용이 고려되고 있다.

국내 펄프 제지 산업에의 나노 기술의 적용은 충전물이나 기능성 성분 첨가 등에 집중되어 왔다. 종이 내 항균성을 부여하기 위한 방법으로서 은나노 입자를 충전물에 적용[4]하거나 복사용지 및 인쇄용지에 음이온을 함유[5]시키는 등의 연구가 보고되었다. 그러나 펄프 섬유 개질 기술로서 나노 기술의 적용은 미비한 실정이다. 해외에서는 Decher[6]가 제시한 고분자전해질 LbL (Layer-by-layer) 기술을 펄프 섬유에 적용하여 Wågberg 등[7]과 Lvov 등[8]에 의해 종이의 강도 개선을 보고한 사례가 있으나 펄프 섬유의 형태학적 복잡성 때문에 모델 섬유나 단순한 펄프 조성에만 국한되었다. 고분자전해질 multilayering 기술은 기질에 흡착되는 고분자전해질, 흡착조건, 기질의 형상 및 비표면적 등에 크게 영향을 받는다.[9] 펄프 섬유의 종류에 따라 형상 및 크기가 다양하며 특히 미세섬유는 비표면적이 장섬유에 비해 매우 크기 때문에[10] 펄프 타입과 지료 내 미세분의 함량은 고분자전해질의 다층 흡착 시에도 중요한 역할을 할 것으로 여겨진다. 이전 연구에서는 특성이 다른 세 종류의 펄프인 활엽수 표백크라프트펄프 (Hw-BKP), 국산골판지고지 (KOCC) 및 표백열화학기계펄프 (BCTMP)에 고분자전해질을 LbL multilayering 한 후 변화되는 펄프 섬유의 전기화학적 특성을 살펴보았다.[11] 본 연구에서는 펄프 종류 뿐 아니라 더 나아가 지료 내 미세분 함량을 조절함으로써 지료 구성을 달리하여 LbL multilayering 나노 기술이 적용된 펄프 섬유의 전기화학적 특성 변화를 살펴보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 Hw-BKP, KOCC 및 BCTMP를 이용하였다. 전해질로서 NaCl을 사용하였다. pH 조절에 사용되는 용액으로 0.1 N HCl과 0.01 N NaOH를 사용하였다. 펄프섬유에 multilayering을 실시하기 위한 고분자로서, 양이온성의 poly-DADMAC (poly-diallyldimethylammonium chloride, Sigma aldrich)과 음이온성의 PSS (poly-sodium 4-styrenesulfonate, Sigma aldrich)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 지료 조성

실험용 해리기를 이용하여 공시 펄프를 30,000 revolution으로 해리한 후 1%의 농도가 되도록 희석하였다. 지료 내 미세분 함량을 조절할 수 있도록 해리된 섬유를 진동스크린 (Sweco Co.)을 이용하여 장섬유와 미세섬유로 구분하였다. 200 mesh 와이어를 통과하는 섬유를 미세섬유로, 와이어를 통과하지 못하고 남아 있는 것들을 장섬유로 간주하였다. 세 종류의 펄프 각각에 대해 미세섬유 함량이 0% ~ 40%로 조절되도록 분급 시 얻은 장섬유에 미세섬유를 적당량 투입하여 지료를 조성하였다. 또한 지료 조성 시 지료 내 염농도에 따른 전기화학적 특성의 영향을 배제하기 위해 0.005 M NaCl 용액을 사용하여 520 μS/cm의 일정한 전기전도도로 맞추어 평가하였다.

2.2.2 섬유 특성 평가

해리 및 분급을 통해 얻은 장섬유와 미세섬유의 섬유의 형태학적 특성을 분석하고자 Fiber lab (Kajaani Co.)을 이용하여 섬유장 및 섬유너비를 평가하였다 (Table 1). 뿐만 아니라 용매치환법으로 건조시킨 장섬유와 미세섬유의 비표면적을 BET법에 따라 Quardasorb-SI (Korea ATI, Co.)를 이용하여 평가하였다 (Table 2).

Table 1. Fiber length of fractionated long fiber fraction and fines

Pulp	Average length weighted fiber length, mm	
	Long fiber	Fines
Hw-BKP	1.03	0.17
KOCC	1.14	0.21
BCTMP	0.71	0.33

Table 2. Specific surface area of fractionated long fiber fraction and fines

Pulp	Specific surface area, m^2/g	
	Long fiber	Fines
Hw-BKP	20.5	29.4
KOCC	31.4	36.5
BCTMP	39.1	42.7

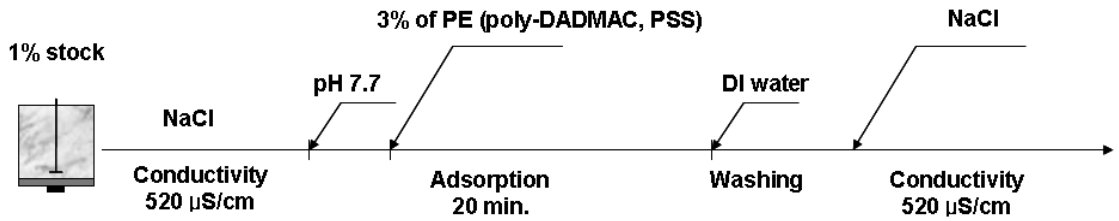

Fig. 1. Schematic procedure of LbL multilayering of polyelectrolyte onto pulp fibers.

2.2.3 LbL multilayering 및 전기화학적 특성 평가

0.005 M NaCl로 전기전도도를 일정하게 유지시킨 1% 지료에 pH 7.7 조건에서 양이온성의 poly-DADMAC을 전건섬유 대비 3% 투입하였다. 20분간 흡착 반응시킨 후 지료 내 섬유와 흡착하지 못한 잉여의 고분자전해질을 제거하기 위하여 탈이온수로 3회 세척하였으며 이어서 동일한 pH 조건에서 음이온성의 PSS를 전건섬유 대비 3% 투입하여 20분간 흡착시키고 탈이온수 세척을 실시하였다. 이와 같이 양이온성, 음이온성 고분자를 투입하는 과정을 반복하여 multilayering을 실시하였다 (Fig. 1).

Layering 단계별로 펄프와 고분자전해질 흡착 반응 직후 세척하기 전 여과 시 나온 여액의 전하요구량을 PCD (Particle charge detecter, Mütek Co.)를 이용하여 측정하였다. 펄프 없이 고분자만 투입하여 전하요구량을 측정하여, Eq. [1]과 같이 흡착률을 계산하였다. 또한 섬유의 표면전하를 측정하기 위해 layering 후 섬유의 제타전위를 SZP (System zeta potential, Mütek Co.)를 이용하여 측정하였다.

$$\text{Adsorption ratio} = A/B \qquad \text{Eq. [1]}$$

where, A = charge demand of filtrate after layering of pulp fiber

B = charge demand of polyeletrolyte without pulp fiber.

3. 결과 및 고찰

3.1 고분자 흡착 전후 섬유의 전기화학적 특성

Fig. 2는 펄프 종류별로 장섬유만으로 구성된 지료에 고분자전해질을 1회 흡착시킨 경우 고분자전해질 투입량에 따른 여액의 전하요구량을 나타내고 있다. 세 종류의 펄프 모두 poly-DADMAC 투입량이 증가함에 따라 전하요구량이 음의 값에서 0 meq/g이 되기 전까지 완만하게 증가하다가 0 meq/g을 지나 직선적으로 증가하였다. 등전점에 이르게 하는 poly-DADMAC의

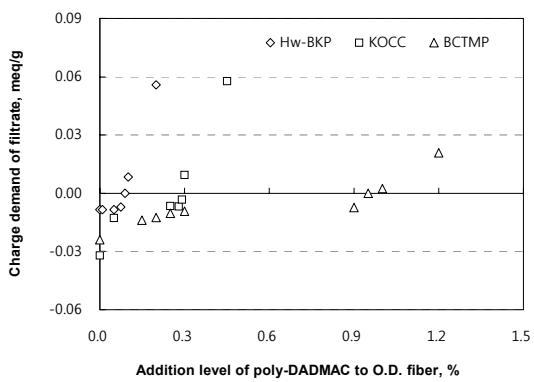

Fig. 2. Charge demand of filtrate with addition level of poly-DADMAC for various pulp fiber stocks without fines.

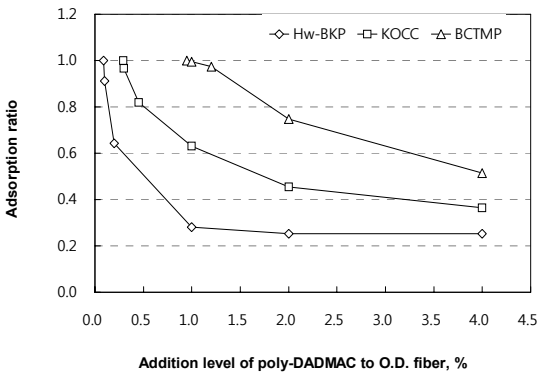

Fig. 3. Adsorption ratio with addition level of poly-DADMAC for various pulp fiber stocks without fines.

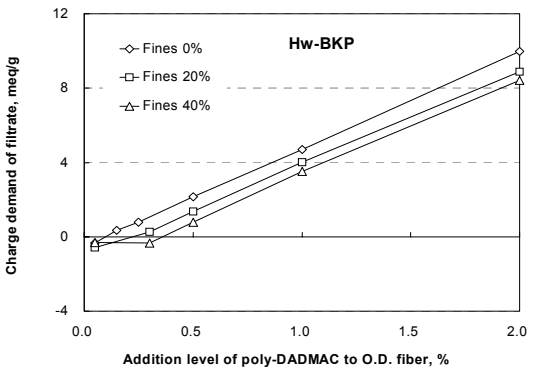

Fig. 4. Charge demand of filtrate with addition level of poly-DADMAC and fines contents in Hw-BKP stock.

투입량은 Hw-BKP, KOCC, BCTMP 순으로 전건섬유 대비 0.09%, 0.30%, 0.90%로 평가되었다. Eq. [1]의 흡착률로 계산하면 Fig. 3과 같이 고분자전해질 투입량이 증가함에 따라 흡착률이 감소하는 경향을 보였으며 BCTMP, KOCC, Hw-BKP 순으로 높은 흡착률을 나타냈다. 이는 섬유장이 짧은 BCTMP 섬유가 Hw-BKP에 비해 높은 비표면적을 가지므로 (Tables 1-2) 음이온성을 띠는 섬유 표면의 전기화학적 특성을 개질하는 데 필요한 고분자전해질의 양이 많아짐을 의미한다. 이를 통해 장섬유에 비해 상대적으로 비표면적이 큰 미세섬유가 지료 내에 다량 함유되어 있다면 섬유 개질을 위해 보다 많은 고분자전해질이 요구됨을 예측할 수 있다. Fig. 4는 Hw-BKP 장섬유에 미세섬유 함량을 0%, 20% 및 40%로 달리하여 지료를 조성한 후 poly-DADMAC 투입량에 따른 전하요구량을 평가한 결과이다. 지료 내 미세분 함량이 높을수록 양이온요구량이 더 낮은 값을 나타냈으며 등전점에 이르게 하는 poly-DADMAC의 투입량도 증가하였다.

고분자전해질의 흡착량 및 흡착률 뿐 아니라 고분자전해질 흡착 전후 제타전위 변화 양상 또한 미세분 함량과 펄프 종류에 따라 다르게 나타났다. Fig. 5는 미세분 함량을 각기 달리한 Hw-BKP, KOCC 및 BCTMP 섬유

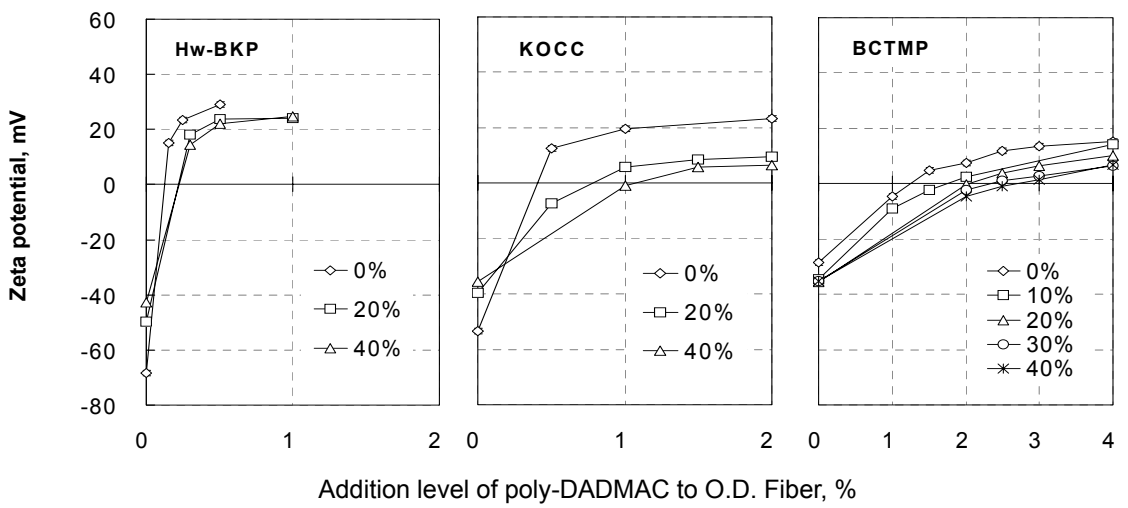

Fig. 5. Zeta potential of various types of pulp with addition level of poly-DADMAC and fines content in the stock.

의 제타전위가 양이온성 고분자전해질의 투입량에 따라 변화하는 결과를 보여주고 있다. 세 종류의 펄프 섬유 모두 양이온성 고분자전해질의 투입량이 증가함에 따라 제타전위가 증가하다가 일정해지는 양상을 보였으나, 제타전위 변화 폭은 펄프 섬유 종류에 따라 다르게 나타났다. Hw-BKP는 1% poly-DADMAC 투입 시 장섬유분만의 제타전위가 -68 mV에서 39 mV로 증가하였고 미세분이 40% 함유되었을 때 -43 mV에서 31 mV로 증가하였다. 그러나 KOCC는 2%의 poly-DADMAC이 투입되었음에도 장섬유분만의 제타전위는 -53 mV에서 35 mV로, 40% 미세분 함량에서는 -35 mV에서 7 mV로 증가하는 데 그쳤으며 BCTMP는 흡착률 결과에서도 예측할 수 있듯이 2% poly-DADMAC 투입 시 장섬유분만의 제타전위는 -39 mV에서 7 mV로, 40%의 미세분 함량의 경우 -35 mV에서 -5 mV로 증가하여 등전점에도 이르지 못하였다. 이를 통해 지료 내 미세분 함량이 증가할수록 고분자전해질 처리를 통한 펄프섬유의 제타전위 변화 폭이 작아짐을 알 수 있었다. 또한 섬유의 전기화학적 성질의 변화에 미세분 함량의 영향이 BCTMP의 경우 가장 컸으며, KOCC, Hw-BKP 순으로 나타났다.

3.2 상이한 지료 조성에 따른 고분자 multilayering 효과

Fig. 6은 미세분 함량으로 지료 조성을 달리하고 고분자전해질 multilayering 실시한 후 측정한 제타전위 결과를 도시하고 있다. Hw-BKP는 4회 poly-DADMAC 흡착 후 장섬유분만의 제타전위가 27 mV였으나 미세분 함량이 20%, 40%인 경우 30 mV, 33 mV로 다소 높은 값을 나타내었다. PSS의 흡착 반응 후 음의 제타전위는 미세분 함량과 상관없이 -34±3 mV 정도로 유사한 값을 가졌다. KOCC 및 BCTMP의 경우 역시 음의 제타전위는 지료 내 미세분 함량의 영향없이 각각 -38±3 mV, -44±4 mV로 유지되었지만, 양이온성 고분자전해질이 흡착된 후 제타전위는 Hw-BKP와는 다소 다른 양상을 나타내었다. 미세분 함량을 달리한 지료에 대해 고분자를 처리한 결과 KOCC의 경우 20 mV였던 장섬유분만의 양의 제타전위가 40%의 미세분이 포함된 지료는 첫 번째 layering 시 2.6 mV로 낮아졌다. 그러나 반복되는 layering으로 인해 3 회 이상의 layering에서는 제타전위가 지속적으로 증가하여 5, 7회의 layering 시 40 mV 이상의 제타전위를 나타내었다. BCTMP도 KOCC와 유사한 경향을 보였다. 1, 3, 5회 layering 시 미세분이 없는 경우 각각 23 mV, 40 mV, 48 mV였던 제타전위가 20% 미세분 함량에서는 24 mV, 46 mV, 54 mV로 소폭 증가하였으나 지료 내 미세분 함량이 40%일 경우 각각 4 mV, 28 mV, 44 mV로 낮은 값을 보였으며, 특히 첫 번째 layering 시 매우 낮은 값을 보여주었다. 그러나 7회 layering 시 장섬유분만의 제타전위가 39 mV였던 것이 오히려 40% 미세분 함량에서 54 mV로 더 높아졌다. 즉, 고분자전해질 처리 횟수가 증가함에 따라 미세분에 따른 제타전위의 차이가 줄었으며 결국 7회 layering 시 40% 미세분 함량에서는 제타전위가 장섬유분만의 경우에 비해 증가하였다. 섬유 지료의 제타전위는 미세분 함량 뿐 아니라 펄프 섬유 종류에 의해서도 영향받으며, 고분자전해질의 처리 횟수의 증가에 따라 그 영향은 감소하였다.

이와 같이 펄프 섬유의 종류 및 지료 조성에 의해 제타전위 변화 양상이 다르므로 펄프 종류 및 미세분 함량에 따라 섬유 개질에 필요한 multilayering 횟수 및 효과

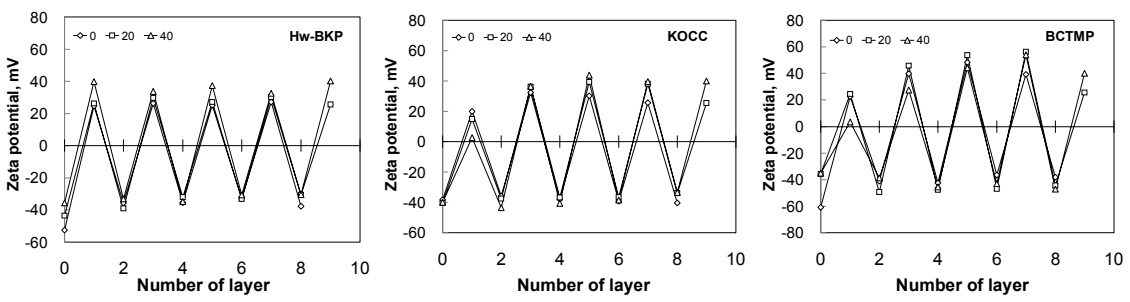

Fig. 6. Zeta potentials of Hw-BKP, KOCC, and BCTMP stocks with layer number and fines content.

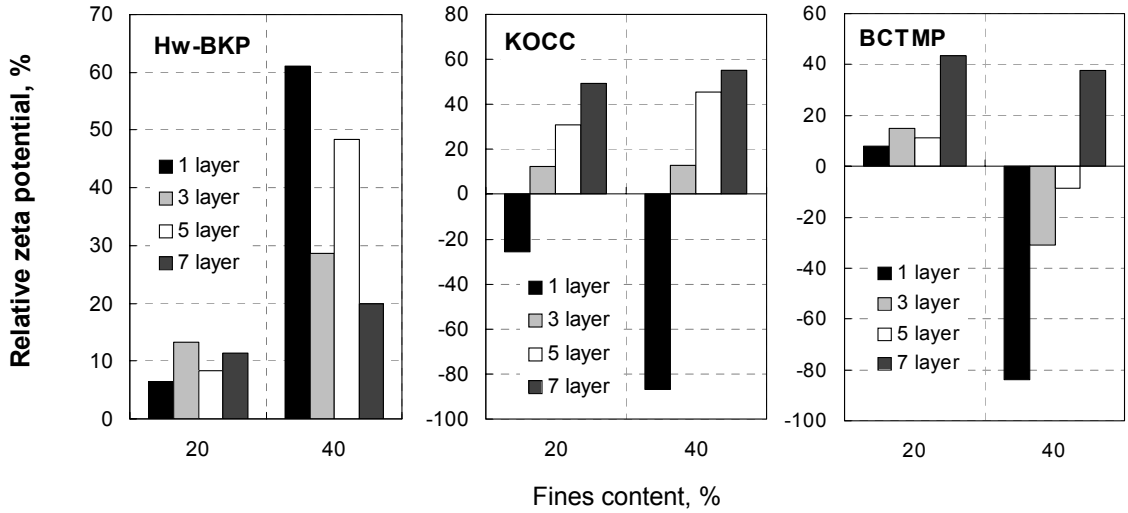

Fig. 7. Relative zeta potential of Hw-BKP, KOCC and BCTMP stocks with the difficult fines contents after polyelectrolyte multilayering.

를 평가하고자 Fig. 7과 같이 20%, 40% 미세분 함량에서의 제타전위를 장섬유분의 제타전위에 대한 상대적인 비율로 도시하였다. 등전점에 이르게 하는 고분자전해질 투입량이 가장 작은 Hw-BKP는 과량의 고분자전해질 1회 처리만으로도 제타전위가 증가하는 경향을 보였으나, 미세분 함량이 20% 및 40%인 KOCC 지료의 경우 3회 이상의 고분자전해질 처리를 통해서만 장섬유분의 제타전위에 비해 큰 값을 나타내었다. BCTMP는 지료 내 미세분 함량이 20%일 경우 고분자전해질의 연속적 처리를 통해 지속적으로 제타전위가 증가하였다. 미세분 함량이 40%인 경우 제타전위는 장섬유분에 비해 1회 시 약 84% 감소하였으나, 연속적인 처리를 통해 그 차이는 급격히 줄었으며, 7회 layering 시는 오히려 38% 증가하는 결과를 나타냈다. 이를 통

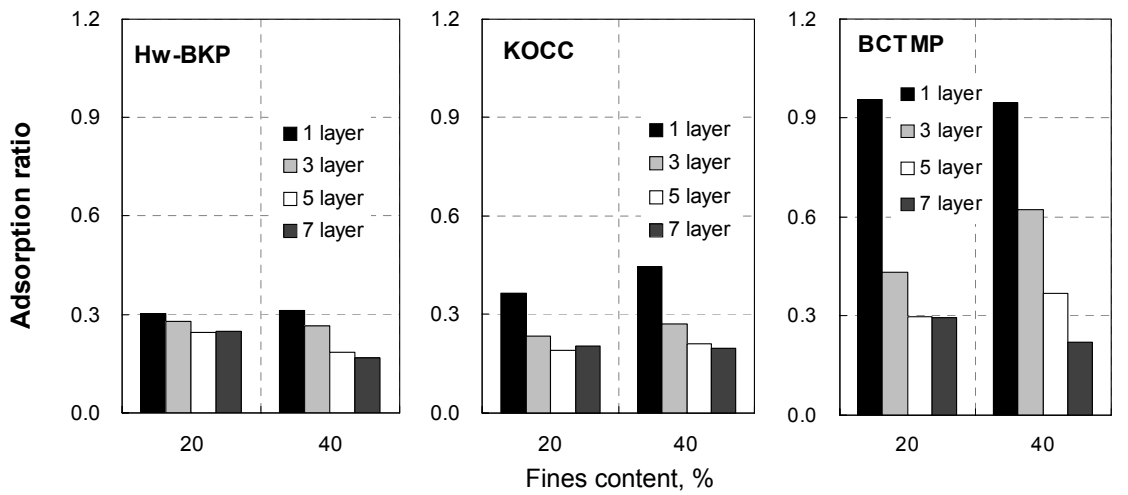

Fig. 8. Adsorption ratio of poly-DADMAC onto Hw-BKP, KOCC, and BCTMP stocks with the different fines contents in multilayering.

해 지료 내 미세분 함량이 많은 경우 초기 고분자 처리는 섬유의 제타전위를 크게 변화시키기지 않지만, 고분자 multilayering 횟수가 증가하면 제타전위가 고분자 전해질에 의해 급격히 증가하여 일정 횟수 이상의 layering 시 오히려 장섬유분만의 제타전위보다 높아짐을 알 수 있었다.

Fig. 8은 세 종류의 펄프에 대한 양이온성고분자의 흡착률을 미세분 함량에 따라 나타낸 결과이다. 지료 내 미세분 함량이 증가하면 등전점에 이르는 데 필요한 고분자 투입량이 많아진다. 고분자전해질 처리 횟수가 증가할수록 흡착률은 감소하는 경향을 보였고 Hw-BKP에 비해 KOCC, BCTMP에서 더욱 뚜렷한 경향을 보였다. Fig. 7에서 layering 횟수가 증가함에 따라 제타전위가 증가함에도 불구하고 Fig. 8에서 흡착률이 낮아진 것은 고분자에 의해 완벽한 도포가 이루어지지 않았거나, 또는 고분자의 연속된 처리에 의해 지료 내 포함된 미세분이 응집되어 실질적인 비표면적이 감소한 것으로 판단된다. 고분자 layering에 따른 섬유의 도포 양상에 대해서는 추가 연구가 더 진행되어야 한다.

4. 결 론

양이온성 고분자전해질 poly-DADMAC의 흡착 실험 결과 평균섬유장이 짧고 비표면적이 클수록 고분자 전해질 흡착률은 높았으며 세 종류의 펄프에서 BCTMP, KOCC, Hw-BKP 순으로 높은 흡착률을 나타냈다. 지료 내 미세섬유 함량의 증가는 흡착률 증가와 더불어 등전점에 이르게 하는 고분자전해질 투입량을 증가시켰다. 미세분이 함유된 지료의 경우 1 회의 고분자전해질 처리 시 장섬유분만의 제타전위에 비해 낮은 제타전위를 보였으며, 이는 BCTMP와 KOCC에서 두드러졌다. 그러나 연속된 고분자전해질 처리에 의해 섬유의 제타전위는 급격히 증가하였으며, 7회 이상의 처리에서는 장섬유분에 처리한 경우보다 높은 값을 나타내었다. 이와는 달리 Hw-BKP의 경우 미세분 함량이 multilayering 성능에 미치는 영향이 미비하였다. 양이온성과 음이온성의 고분자전해질을 교대로 섬유에 처리한 결과 양이온성 고분자전해질은 섬유의 제타전위에 변동을 나타내었지만, PSS의 경우 처리 횟수 및 미세분 함량에 관계없이 유사한 값을 나타내었다. 이를 통해 펄프 섬유에 고분자 multilayering 시 펄프 섬유 종류 및 미세분 함량에 따라 multilayering 처리 횟수를 조절하여 섬유의 전기화학적 성질을 적절하게 조절할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 2008년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. R01-2007-000-10791-0). 일부 연구원은 BK 21 핵심사업 지원을 받았음.

인용문헌

1. Lumiainen, J., Refining of chemical pulp, Papermaking Science and Technology, Fapet Oy, pp. 87-89 (2000).
2. Youn, H.J., Chin, S.M., Choi, I.S., Cho, H., Seo, Y.B., Sohn, C.M., Chemical treatment of short fiber fraction of OCC for retention and drainage, 2006 Panpacific conference, Seoul, pp. 99-104.
3. Seo, Y.B., Shin, Y.C., Jeon, Y., Enzymatic and mechanical treatment on chemical pulp, Tappi J. 83(11):1-9 (2000).
4. 이지영, 서동준, 정태민, 기능성 인쇄용지 개발 사례, 2008한국펄프종이공학회 춘계학술대회논문집, pp. 75-76 (2008).
5. 이용원, 김형진, 이종만, 조준형, 가상분사법을 이용한 은나노 항균기능지 개발에 관한 연구, 2005한국펄프종이공학회 춘계학술대회논문집, pp. 197-205 (2008).
6. Decher, G., Fuzzy nanoassembles: Toward layered polymeric multicomposites, Science 277:1232-1237 (1997).
7. Wågberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., Juntti, P., Engineering of fiber surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part 1: Modification of paper strength, JPPS 28(7):222-228 (2002).
8. 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).

9. Schlenoff, J.B., Dubas, S.T., Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers, Macromolecules 32(24):8153-8160 (1999).
10. Retulainen, E., Niskanen, K. and Nilsen, N., Fiber and bonds, Papermaking Science and Technology, Fapet Oy, pp. 63-64 (1998).
11. 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).