

Layer-by-Layer 다층흡착 처리 시 고분자전해질 종류가 종이의 물성에 미치는 영향

이성린 · 류재호 · 진성민 · 윤혜정[†]
(2009년 9월 22일 접수: 2009년 11월 25일 채택)

Effect of polyelectrolyte types in Layer-by-Layer multilayering treatment on physical properties of paper

Sungrin Lee, Jaeho Ryu, Seong Min Chin and Hye Jung Youn[†]
(Received Sep. 22, 2009; Accepted Nov. 25, 2009)

ABSTRACT

We investigated the effect of polyelectrolyte types in Layer-by-Layer multilayering and furnish combination on physical properties of paper. Handsheets were made from pulp fibers with different polyelectrolytes composition, and their density, formation, tensile strength, strain, tear strength and burst strength were evaluated. The density of handsheet was slightly decreased by polyelectrolyte multilayering. Formation did not show a significant change, but all mechanical properties were increased by polyelectrolyte multilayering. Remarkable improvement in tensile and tear strengths was obtained when pulp fibers were treated with cationic starch and poly styrene 4-sulfonate. Irrespectively of final ionicity of pulp fiber, tensile index, strain and tear strength of paper could be improved simultaneously by polyelectrolyte multilayering.

Keywords: *polyelectrolyte multilayering, polymer type, tensile strength, tear strength, strain*

1. 서론

고분자전해질 다층흡착(Polyelectrolyte multilayering, PEM) 처리는 서로 반대되는 이온성의 고분자전해질을 교대로 적층하여¹⁾ Layer-by-Layer multilayering 또는 자가 조립(self assembly) 공정으로도 불린다. 보통 제조되는 중성 영역에서 섬유는 음이온성을 띠고 있기 때문에, 별도의 전처리없이 고분자전해질 다층흡착 처리가 가능하다. 고분자 다층흡착 처리는 흡착시키는 고분자의 종류에 따라 기질의 특성을 비교적 용이하게 변화시킬 수 있다는 점에서 매우 매력적인 기술이라 할 수 있다. 스웨덴의 Wågberg 등²⁻⁶⁾과 미국의 Lvov 등⁷⁻⁸⁾이 대표적으로 펄프 섬유에의 고분자 다층흡착 연구를 실시하고 있으며, 국내에서는 Youn 등⁹⁻¹⁰⁾이 고분자 다층흡착에 따른 섬유의 전기화학적 성질 변화에 대해 고분자의 종류, 염 농도, 지료 특성을 달리하여 평가한 바가 있다. 고분자 다층흡착 처리가 실질적으로 활용되기 위해서는 종이의 특성 또는 제지 공정에 기여해야 한다. 이의 일환으로, 국외의 연구자들은 일부 연구를 통해 고분자 다층흡착이 종이 강도에 기여함^{2-5,7-8)}을 밝혔다. 특히 이들이 관심을 가지고 평가한 고분자전해질은 펄프 섬유가 아닌 다른 기질에 적용되어 활발히 연구되고 있는 약 고분자전해질인 Polyallylamine hydrochloride (PAH)와 Polyacrylic acid (PAA) 그리고 강 고분자전해질인 Polydiallyldimethylammonium chloride (Poly-DADMAC) 과 Poly styrene 4-sulfonate (PSS) 이었으며, 평가 강도 역시 인장강도에만 초점을 맞추었다. 그 결과, 양이온성 고분자전해질이 최외곽에 존재할 때 더 큰 인장강도의 향상을 거두었으며²⁾, 브로크나 재활용 미세섬유를 고분자 다층흡착시켜 지료에 투입하였을 때 인장강도가 증가하였다고 보고⁷⁾한 바 있다. 그러나 종이 강도 향상을 위해 투입하는 고분자의 경우, 고분자의 종류 및 특성에 따라 강도 향상 정도는 다르다. 따라서 다층 흡착 시 고분자전해질의 종류가 최종 종이 물성에 미치는 영향을 평가하는 것은 우수한 강도의 종이를 생산하기 위해 다층흡착 처리 조건을 선정하는데 기여할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 다층흡착되는 고분자의 종류를 달리하여 최적의 강도를 나타내는 조건을 찾고자 하였다. 또한 최종 지료의 이온성을 상이하게 한 후, 지료의 조합이 물성에 미

치는 영향을 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 표백 크라프트 펄프(Hardwood bleached kraft pulp, Hw-BKP)를 이용하였다. 계의 전기전도도를 조절하기 위한 전해질로서 NaCl을 사용하였다. 펄프섬유에 multilayering을 실시하기 위한 고분자로서, 분자량이 상이한 poly-DADMAC (Sigma aldrich)과 PSS (Sigma aldrich)를 사용하였으며, 지력증강제로 쓰이는 양이온성 전분(cationic starch, Cstarch, Samyang Genex Co.) 및 양이온성 PAM (cationic polyacrylamide, CPAM, Eyang Chemicals Co.) 또한 양이온성 고분자로 사용되었다. 더불어 음이온성 PAM (anionic polyacrylamide, APAM, Eyang Chemicals Co.) 역시 고분자 다층흡착에 이용되었다. 사용된 고분자전해질의 일반적인 특징은 Table 1과 같다.

고분자량의 poly-DADMAC과 PSS를 탈이온수에 0.2%로 희석하여 고분자전해질을 조제하였다. 저분자량의 poly-DADMAC과 PSS는 0.3%가 되도록, C-PAM과 A-PAM은 0.5%가 되도록 탈이온수를 이용하여 조제하였다. 약품마다 조제 농도가 다른 것은 각각의 분자량의 영향으로 희석 후 점도가 상이하여 본 연구에서는 가장 취급하기 쉬운 점도를 가질 정도로 희석하였기 때문이다. 전분은 탈이온수에 1.5%로 희석하고 95℃에서 30분간 호화시킨 후 다시 50℃로 온도를 낮추어 다시 농도를 1.5%로 맞추어 준비하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 지료 조성

실험용 Valley beater를 이용하여 공시 펄프를 30분간 해리한 후, 0.5%의 농도로 희석하여 지료를 준비하였다.

2.2.2 고분자 다층 흡착 및 수초지 제작

고분자전해질의 다층 흡착 처리는 이전 연구의 방법⁹⁻¹⁰⁾을 따랐다. 양이온성 고분자전해질의 처리를 1

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes

		Type	Molecular weight, g/mol	Charge density, meq/g
Cationic polyelectrolyte	Poly-DADMAC	LMw	~100,000	+8.93
		HMw	400,000 - 500,000	+6.17
	Cstarch	-	+1.50	
	CPAM	< 50,000	+1.51	
Anionic polyelectrolyte	PSS	LMw	~70,000	-4.63
		HMw	<1,000,000	-5.17
	APAM	< 50,000	-2.26	

회 실시한 후 충분히 세척하고, 음이온성 고분자전해질을 흡착시켜 두 번째 layer를 형성시켰다. 상기한 과정을 반복함으로써 최종 layer의 수를 조절하였다. 지료의 전기전도도를 NaCl 전해질을 이용하여 520 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 고정하고, 지료의 pH를 7.7로 맞추는 후 다층흡착을 수행하였다. 다층 흡착 시 고분자전해질의 구성은 Table 2와 같이 하였다.

고분자전해질의 투입량은 지료의 전하가 충분히 역전되는 지점으로 선정하였다. 고분자량의 poly-DADMAC 및 PSS를 사용하는 경우는 섬유 전건 무게 대비 0.2%로, 저분자량인 경우 0.3%를 투입량으로 선정하였으며, CPAM 및 APAM은 0.5%로 정하였다. Cstarch/PSS 다층 흡착의 경우 양이온성 전분은 1.5%, PSS는 0.3%를 투입하였다. 또한 다층흡착 처리된 섬유의 효과적인 이용 방안을 파악하기 위해 섬유의 표면 전하의 조건을 달리하여 수초하였다. 고분

자전해질 다층 흡착처리를 하지 않은 지료를 대조구 (untreated)로 하여, 6회의 처리를 거친 지료 (6 layer), 7회 처리한 지료 (7 layer)로서 수초에 필요한 지료를 준비하였다. 6회 처리 지료는 양이온성과 음이온성이 번갈아 3회씩 처리된 것으로 최외곽 고분자는 음이온성이다. 반면 7회 처리 지료는 6회 거친 지료에 다시 양이온성 고분자전해질을 흡착시킨 것을 의미한다. 이들을 조합하여 평량 $80 \text{ g}/\text{m}^2$ 의 수초지를 제작하였다. 양이온성과 음이온성 섬유의 혼합이 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 무처리 지료와 7회 처리된 지료를 50:50으로 혼합하여 수초한 것을 U+7 layer로 칭하였다. 실험용 사각 수초지기 (25 cm \times 25 cm)로 수초를 실시하여 5회 쿠치한 후 3 bar의 압력으로 5분간 압착하고 120°C의 온도로 건조를 실시하였다.

2.2.3 수초지의 물성 평가

23°C, 50% RH의 항온항습 조건에서 수초지를 조습처리한 후, TAPPI method T410 om-98, T410 om-97, T494 om-96, T414 om-98, T403 om-97에 의거하여 수초지의 평량, 두께, 인장강도, 신장률 및 인열강도를 평가하였다. 두께는 Micrometer (L&W Co.), 인장강도 및 신장률은 Tensile tester (L&W Co.)를 이용하여 측정하였으며 인열강도는 Elmendorf type의 Tearing tester (L&W Co.)를 사용하였다. 지합은 광학방식의 지합측정기 (TechPAP Co.)를 이용하여 평가하였다.

Table 2. Polyelectrolyte composition in LbL multilayering

Sample ID	Polymer Composition	
	Odd layer (cationic layer)	Even layer (anionic layer)
I	Low Mw poly-DADMAC	Low Mw PSS
II	High Mw poly-DADMAC	High Mw PSS
III	CPAM	APAM
IV	Cationic starch	Low Mw PSS

3. 결과 및 고찰

3.1 고분자전해질 종류에 따른 물성

제지 공정에서 종이의 강도를 향상시키기 위해 리파이닝 처리를 하거나 지력증강제를 지료에 투입한다. 대표적으로 전분이 지력증강제로 사용되고 있다. 그러나 리파이닝 처리의 경우 탈수가 느려지는 문제를 야기하며, 지력증강제의 경우 적용이 편리하나 인열강도는 오히려 감소하는 단점을 지니고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위한 하나의 방안으로 섬유에 고분자 다층흡착 처리를 실시하여 강도 향상에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 고분자 다층흡착 처리에 주로 연구된 poly-DADMAC과 PSS를 비롯하여, 제지용 첨가제로 이용되는 양이온성 전분과 PAM을 이용하였다. 또한 다층흡착 처리 시 고분자의 분자량이 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

Figs. 1과 2는 고분자전해질의 구성을 달리하여 다층흡착 처리된 섬유로 제작된 수초지의 밀도와 지합을 보여주고 있다. 이는 7회의 레이어링을 거친 것으로 최외곽에 양이온성 고분자가 있는 경우이다. 고분자 흡착에 의해 밀도는 다소 감소하였으나, 고분자간의 차이는 찾기 어려웠다. 수초지의 지합은 고분자간에 차이가 있었는데, 저분자량의 poly-DADMAC과 PSS가 다층흡착된 경우 가장 높은 지합 수치를 보였으며, PAM 조합과 Cstarch/PSS 조합은 무처리에 비해 미약하게 개선된 지합을 보였다.

고분자전해질이 7회 다층흡착된 섬유로 제조된 종이의 인장강도와 신장률이 Fig. 3에 제시되어 있다. 인장강도와 신장률에 기여하는 바는 고분자의 종류

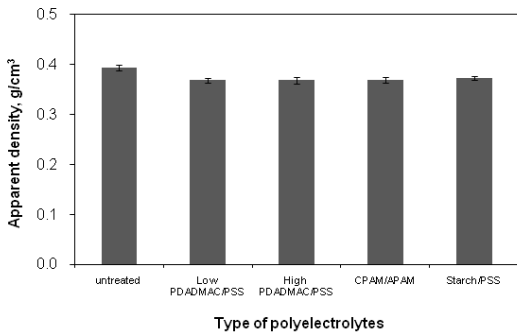


Fig. 1. Density of handsheet prepared from pulp fibers with polyelectrolytes of 7 layers.

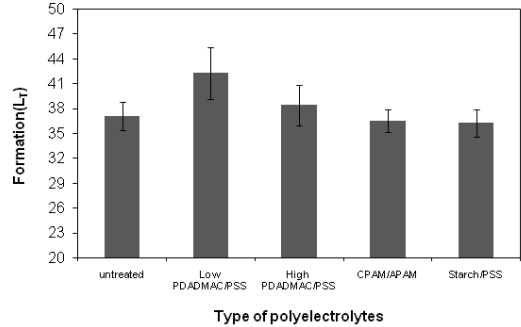


Fig. 2. Formation of handsheet prepared from pulp fibers with polyelectrolytes of 7 layers.

에 따라 상이한 결과를 나타내었다. 인장강도의 경우 poly-DADMAC/PSS 고분자전해질 조합은 인장강도를 증가시키기는 하였으나 그 폭이 매우 작았다. 고분자량의 고분자전해질이 사용되었을 때 조금 더 향상되었으나, 뚜렷한 영향을 찾기 어려웠다. 반면 CPAM/APAM의 경우 무처리에 비해 약 63% 향상된 결과를 보였으며, Cstarch/PSS는 125% 정도로 두 배 이상 인장강도를 증가시켰다. 신장률 역시 비슷한 증가 양상을 보였다. PAM 조합이 인장강도에 비해 신장률의 향상에는 두드러지게 영향하지 않았으나, Cstarch/PSS 조합은 신장률에서도 매우 괄목할만한 증가를 보였다. 일반적으로 인장강도와 신장률은 서로 반대의 양상으로 변화됨에도 불구하고, 본 연구에서 수행한 고분자전해질의 다층흡착 처리는 리파이닝과 같이 두 상반되는 물성을 모두 상승시킬 수 있었다. 그러나 기존 제지공정에서 주로 사용하는 리파이닝 처리는 강도와 신장률을 향상시키지만, 인열강도는 감소시키고 밀도를 높게 만들어 고벌크를 요하는 종이에 부작용을 가지며, 탈수가 저하되는 문제 또한 안고 있다. 반면에 고분자 다층흡착처리는 Fig. 1에서 보듯이 밀도의 상승 없이, 오히려 벌크가 다소 개선된 상태에서 인장강도와 신장률을 오히려 상승시키는 긍정적인 결과를 보였다. Page에 의하면¹¹⁾ 인장강도는 섬유 자체의 강도와 섬유간 결합에 의해 좌우된다. 고분자전해질의 다층흡착처리는 섬유 자체의 강도를 변화시키는 것이 아니기 때문에 Fig. 3의 인장강도는 섬유간 결합부분의 변화로 이해할 수 있다. 즉, 고분자 다층흡착은 섬유간 결합 강도 및 결합 수 또는 결

합 면적을 증가시킨다고 판단할 수 있다. 밀도와 인장강도의 결과로부터, 인장강도의 향상이 밀도 증가에 따른 결합 면적의 증가로 야기되었다기보다, 결합 강도 또는 결합 수의 증가에서 비롯되었다고 판단할 수 있다. 특히 양이온성 전분 이용 시 결합강도의 증가가 두드러졌는데, 이는 모노머당 수소결합할 수 있는 작용기의 수가 다른 고분자전해질에 비해 높기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 수초지의 인열강도와 파열강도를 보여주고 있다. 앞서 열거된 것과 같은 종이로서, 각 고분자 조합별로 7 layer 처리된 것이다. 인열강도는 Fig. 3의 신장률과 유사한 경향으로 고분자전해질 처리에 의해 강도가 향상되었다. 인열강도는 인장강도와 정반대의 특성을 가지는 것으로, 제지공정에서 지력증강제를 적용하거나 리파이닝 처리를 실시하더라도 인장강도의 향상은 뚜렷하나 인열강도는 감소하는 것이 일반적이다.¹²⁻¹³⁾ 리파이닝 처리는 섬유의 절단에 따른 마찰 감소 및 섬유 자체 강도의 감소로 인해 인열강도를 감소시키며,¹⁴⁾ 지력증강제는 리파이닝보다 인열강도 감소 폭은 작으나 섬유의 마찰을 감소시키고 인열 측정 시 힘의 집중을 가중시켜 오히려 인열강도가 저하¹⁵⁾시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 지력증강제의 반복 처리라고 볼 수 있는 고분자전해질의 다층흡착 처리에 의해 인열강도가 현저하게 상승한 것은 매우 주목할 만한 결과라 할 수 있다. Cstarch/PSS 처리에 의해 약 두 배 정도의 인열강도 증가가 나타났다. 파열강도는 Cstarch/PSS가 가장 높은 값을 보였으며, 그 뒤를 이어 CPAM/APAM, 고분자량의

PDADMAC/ PSS, 저분자량의 PDADMAC/PSS 순이었다. PDADMAC의 경우 물성에 영향하는 바가 미비하였으나, 상대적으로 저분자량보다는 고분자량의 고분자가 사용되었을 때 더 높은 강도를 보였다. PAM 및 전분의 분자량을 조절한다면 더 큰 강도 향상을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 파열강도의 증가는 인장강도와 같은 맥락에서 섬유간 결합의 질적, 양적 수준이 증가한 데서 비롯된다고 볼 수 있으나, 인열강도는 인장강도와는 다른 기작에 의해 강도가 변화된다. 인열강도는 주로 섬유의 자체 강도에 의해 좌우되며, 섬유의 뽑힘 시의 마찰에 의해서도 영향을 받는다. 고분자전해질의 다층흡착 처리가 인열강도의 괄목할만한 증가를 보인 것은 섬유 자체 강도의 변화 때문이 아니라, 다층흡착 시 섬유 표면에 형성된 고분자 층이 뽑힘 시 섬유간 마찰을 상승시킨 결과로 생각된다. 다층흡착된 고분자 층은 일반적으로 제지공정에서 이용되는 건조지력증강제 투입에 의해 형성되는 층보다 섬유 표면을 더욱 효과적으로 덮으며 형성된 고분자 층도 더욱 벌키하기 때문에 건조지력증강제의 투입이 인열강도에 미치는 영향과는 달리 종이의 인열강도가 다층흡착을 통해 더욱 향상되는 것으로 판단된다. 섬유 표면의 이러한 마찰은 형성된 고분자 층이 벌키한 구조를 가질수록 더 커질 것으로 예상된다. 따라서 고분자 분자량이 클수록, 루프가 클수록, 또는 고분자의 구조가 벌키한 브랜치 구조일수록 인열강도 향상에 도움이 될 것으로 판단된다.

Poly-DADMAC이 다른 고분자 조합에 비해 강도 향상이 매우 낮은 것도 비슷한 맥락에서 생각할 수 있다. 다른 고분자에 비해 전하밀도가 높기 때문에 고분자전해질은 펼쳐진 상태로 섬유에 흡착된다. 따라서 형성된 고분자의 두께가 얇아 고분자 흡착의 효과가 적게 나타나는 것으로 판단된다. 반면 PAM이나 양성전분은 상대적으로 물 속으로 확장된 루프 구조로 인해 섬유 위에 흡착된 고분자 층간의 상호 침투가 가능하며, 처리된 섬유간의 상호 결합 가능성이 훨씬 높아진다. 이것이 고분자전해질의 다층흡착에 의해 인장강도 뿐만 아니라 인열강도 역시 증가하는 이유라 할 수 있다. 고분자량의 PDADMAC은 저분자량보다는 강도가 다소 높게 평가된 것도 앞서 설명한 기작으로 이해될 수 있다.

일반적으로 동일한 이온성을 띠고 있는 섬유는 서

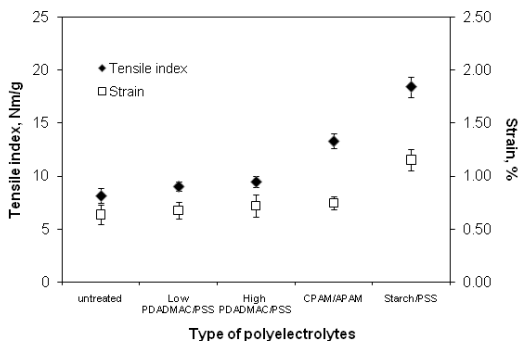


Fig. 3. Tensile index and strain of handsheet prepared from pulp fibers with polyelectrolytes of 7 layers.

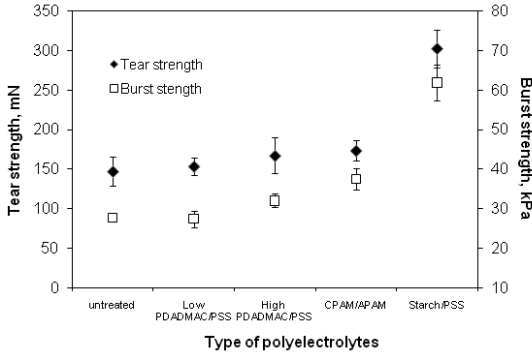


Fig. 4. Tear and burst strengths of handsheet prepared from pulp fibers with polyelectrolytes of 7 layers.

로 반발하여 결합의 가능성이 낮다. 그럼에도 불구하고 7 layer 처리된 섬유의 결과인 Figs. 3과 4는 향상된 강도 결과를 보여준다. 최외곽에 양이온성 고분자를 갖는 섬유끼리의 결합에 있어서 정전기적 반발력을 극복하는 기작에 의해 강도가 향상된다고 판단된다. Ryu의 연구에 따르면 다층흡착된 섬유의 표면을 CLSM으로 관찰한 결과 최외곽에 양이온성 고분자가 처리되었음에도 불구하고 표면에서는 양이온성과 음이온성을 모두 확인할 수 있었다¹⁶⁾. 즉 내부로 고분자 루프가 들어갈수도, 또는 안쪽의 고분자 루프가 바깥으로 나올 수도 있어 강도 향상에는 더욱 유리하게 작용하는 것으로 보인다. 고분자 다층흡착처리에 의한 강도 향상에 대한 기작에 대해서는 향후 더 연구가 진행되어야 할 것이다. 더불어 본 기술은 특성있는 이온성 고분자 또는 나노입자의 다층 흡착을 통해 섬유의 특성 개질을 용이하게 이룰 수 있기 때문에 그 활용성은 매우 크나, 실제 현장에 적용 가능한 실용성을 지니기 위해서는 layering 공정의 효율화에 대한 연구가 향후 요구된다.

3.2 다층 흡착 처리 치료의 조합에 따른 물성

고분자 다층흡착처리를 종결짓는 시점에 따라 섬유의 이온성을 양이온 또는 음이온으로 조절할 수 있다. 이렇게 조절된 이온성이 무처리에 비해 강도 향상에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 처리 수준을 달리하여 종이를 제조하였다. 6 layer 종이는 최외곽이 음이온성 고분자전해질로 흡착 처리된 섬유로 제

조된 것이며, U+7 layer는 음이온성인 무처리 섬유와 양이온 고분자전해질이 최외곽에 흡착된 7 layer 섬유가 반씩 혼합된 종이다.

Fig. 5는 치료 조합별 종이의 밀도를 보여주고 있다. 대체로 모든 조합에서 무처리 섬유에 비해 낮은 밀도의 종이를 만들었으나, 저분자량의 PDADMAC/PSS 조합을 제외하고는 오차 범위 내에서 치료 조합의 영향을 찾아보기 어려웠다. 저분자량의 PDADMAC/PSS는 무처리 섬유와 7 layer 섬유가 혼합된 종이에서 낮은 밀도를 보였다. 치료 조합별 제조된 종이의 지합이 Fig. 6에 제시되어 있다. 역시 저분자량의 PDADMAC/PSS 처리 섬유만 무처리에 비해 다소 높은 지합지수를 보였으며, 치료 조합의 영향은 거의 미비하였다. 저분자량 PDADMAC/PSS는 다른 고분자에 비해 상대적으로 미세분의 보류에 영향하는 바가 적어 지합에 불리

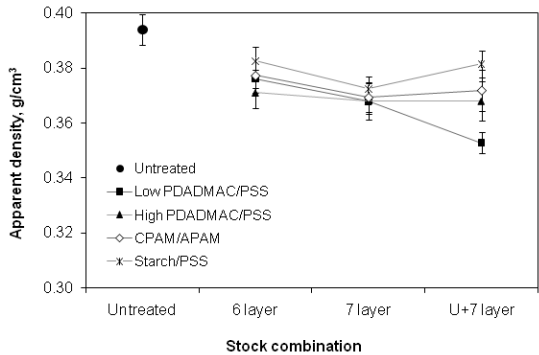


Fig. 5. Apparent density of handsheet depending on stock composition.

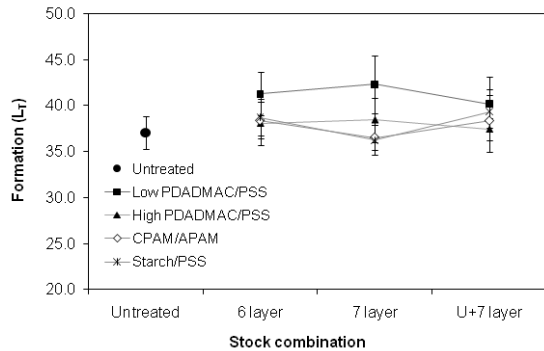


Fig. 6. Formation of handsheet depending on stock composition.

하게 작용한 것이라고 생각된다.

Figs. 7과 8은 지료 조합에 따른 종이의 인장강도와 인열강도를 보여주고 있다. PDADMAC/PSS 처리된 섬유는 지료 조합에 따라 미약한 변화가 있었으나, 여전히 다른 고분자 조합에 비해 그 효과가 매우 작았다. 그러나 고분자전해질의 종류에 관계없이 대부분의 고분자 처리에서 U+7 layer의 강도가 6 layer 단독으로 제조된 종이나 7 layer 섬유만으로 제조된 종이에 비해 더 높지 않았다. 이는 반대의 전하를 띤 섬유가 혼합되어 있을 때 상호간의 인력이 더 크게 발생할 것으로 기대한 바에 어긋나는 결과이다. 제지공정에서 사용하는 지력증강제는 섬유와 상반된 이온을 띠고 있어, 섬유간의 결합을 적극적으로 유도하여 종이의 강도를 향상시킨다. 따라서 동일한 이온성을 갖는, 즉 음이온의 제타전위를 보이는 6 layer의 섬유 또는 양이온의 제타전위를 가지는 7 layer보다 음이온성과

양이온성이 50%씩 혼합된 U+7 layer가 낮은 강도를 보인 것은 특이하다고 할 수 있다. 이는 고분자전해질 다층흡착 처리된 섬유간의 강도 향상은 앞서 설명한 바와 같이 상이한 이온간의 정전기적 인력 외의 다른 기작에 의해 강도가 발현됨을 의미한다. 따라서 섬유의 고분자 LbL 다층흡착에 의해 동일한 이온성에 의한 반발력을 극복하고 섬유간의 결합 강도 또는 결합 수를 증가시킬 수 있다. 무처리 섬유에 고분자가 흡착된 섬유를 50% 혼합한 경우도 무처리에 비해서는 강도가 향상된 결과를 얻었다. Cstarch 조합의 경우 인장강도를 약 92%까지 향상시킬 수 있었으며, CPAM/APAM 다층 흡착 섬유의 혼합 시 50% 정도의 강도 향상을 보였다. 이상의 원리를 이용하여 Lvov 등⁷⁾은 재활용 섬유 또는 브로크에 고분자전해질 다층흡착 처리를 실시한 후 장섬유와 혼합하여 재활용 섬유의 비율이 30% 증가하여도 오히려 강도가 올라가는 결과를 보인 바 있다. Cstarch/PSS의 흡착 처리된 섬유는 최외곽이 양이온성 즉, 전분이 흡착되었을 때 가장 높은 인장 및 인열강도를 보였다. 이는 Wågberg 등의 연구²⁾에서 최외곽에 양이온성 고분자가 존재할 때 음이온성일 때보다 인장강도가 향상되었던 결과와 일치한다. 그러나 CPAM/APAM의 경우 Cstarch/PSS와 달리 오히려 6 layer의 섬유로 만들어진 종이 7 layer보다 더 높은 강도를 보였다. 인열강도 역시 동일한 경향이었으나, CPAM/APAM에 의한 강도 향상 폭은 상대적으로 인열강도에서 낮았다. 모든 고분자 조합에서 최외곽이 양이온성일 때 높은 강도를 갖기보다는 어떤 고분자가 최외곽에 존재하느냐가 더 중요하다고 할 수 있다. 따라서 적절한 고분자를 선택하고 지료 조합을 달리함으로써 각 공정에서 원하는 강도 향상을 이룰 수 있으리라 판단된다.

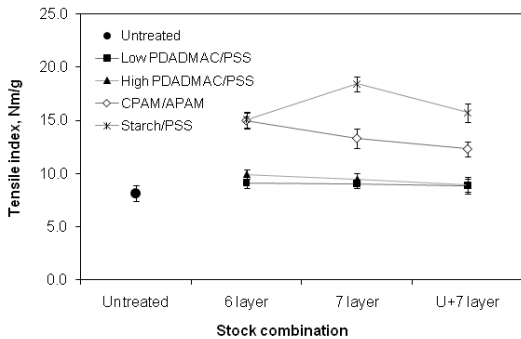


Fig. 7. Tensile index of handsheet depending on stock composition.

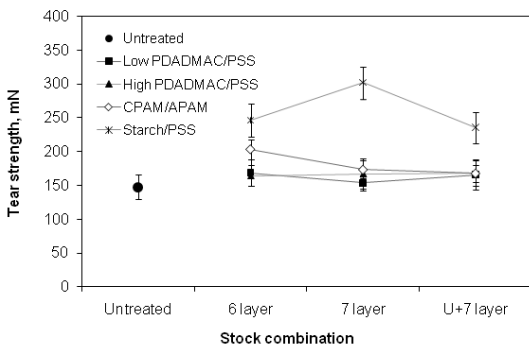


Fig. 8. Tear strength of handsheet depending on stock composition.

4. 결론

고분자전해질의 다층흡착 처리 시 고분자전해질의 종류 및 처리 지료의 조합이 종이의 물성에 미치는 영향을 평가하였다. 본 연구에서 살펴본 모든 고분자 전해질은 다층흡착처리에 의해 종이의 벌크를 미약하지만 증가시켰다. 수초지의 지합은 저 분자량의 PDADMAC/PSS를 제외하고는 오차 범위 내에서 차이를 구별할 수 없었다. LbL multilayering 처리된 섬

유는 무처리 섬유에 비해 인장강도, 신장률, 인열강도, 파열강도에서 모두 향상된 결과를 보였으며, 고분자의 종류마다 정도가 달랐다. 양이온성전분과 PSS가 다층흡착 처리되었을 때 가장 높은 강도가 나타났으며, 특히 최외곽에 양이온성 전분이 처리된 경우 매우 효과적이었다. 무처리와 7 layer 섬유 조합보다는 최외곽의 이온성에 관계없이 다층흡착된 경우 더 높은 강도를 가졌다. 고분자전해질의 multilayering을 통해 상반되는 경향을 나타내는 인장강도, 신장률 및 인열강도를 모두 향상시켜, 본 기술이 강도 향상에 매우 유용함을 알 수 있었다. 본 기술의 적극적 활용을 위해 향후 폭넓은 섬유 특성 개질 연구 및 실제 적용을 위하여 다층흡착 공정의 효율화에 대한 연구가 요구된다.

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. Wågberg, 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).
3. Eriksson, M., Notley, S.M., and Wågberg, L., The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres, *Journal of Colloid and Int. Sci.* 292(1):38-45 (2005).
4. 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).
5. Eriksson, M., Torgnysdotter, A., and Wågberg, L., Surface modification of wood fibers using the polyelectrolyte multilayer technique: Effects on fiber joint and paper strength properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(15):5279-5286 (2006).
6. Wågberg, L., and Hägglund, R., Kinetics of polyelectrolyte adsorption on cellulosic fibers, *Langmuir* 17(4):1096-1103 (2001).
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. Grozidts, G., Eadula, S., Gibson, M., and Lvov, Y., Nanotechnology for paper recycling, *International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry*, TAPPI Press (2006).
9. Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J.H., and Kwon, H.S., Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes, *Journal of KTAPPI (펄프 · 종이기술)* 39(4):53-60 (2007).
10. Chin, S.M., Ryu, J.H., Lee, S.R., and Youn, H.J., Effect of pulp type and fines content in a stock on the polyelectrolyte multilayering onto pulp fiber, *Journal of KTAPPI (펄프 · 종이기술)* 40(3):15-22 (2008).
11. Page, D.H., A theory for the tensile strength of paper, *Tappi* 52(4):674-681 (1969).
12. 이학래, 이복진, 신동소, 임기표, 서영범, 원종명, 손창만, *제지과학*, 광일문화사, p.297 (2000).
13. Scott, W. E., *Principles of Wet End Chemistry*, TAPPI Press, p.51 (1996).
14. 이학래, 이복진, 신동소, 임기표, 서영범, 원종명, 손창만, *제지과학*, 광일문화사, pp.405-406 (2000).
15. Casey, J. P., *Pulp and Paper; Chemistry and Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 3. John Wiley and Sons, New York, p.1801 (1980).
16. Ryu, J.H. Investigation of the effect of electrochemical properties of multilayered fibers on the sheet properties and the phenomenon of adsorption of polyelectrolyte onto pulp fiber in Layer-by-Layer (LbL) multilayering. Master's thesis, Seoul National University (2009).