

Poly-DADMAC과 PSS의 분자량을 달리한 중질탄산칼슘의 개질과 종이 물성에 미치는 영향

안정언 · 이제곤 · 이해윤 · 윤혜정[†] · 이학래

접수일(2012년 9월 23일), 수정일(2012년 10월 7일), 채택일(2012년 10월 10일)

Modification of GCC with Poly-DADMAC and PSS with Different Molecular Weights and its Effect on the Paper Properties

Jungeon Ahn, Jegon Lee, Hye Yoon Lee, Hye Jung Youn[†] and Hak Lae Lee

Received September 23, 2012; Received in revised form October 7, 2012; Accepted October 10, 2012

ABSTRACT

In this study, we modified the surface of ground calcium carbonate (GCC) with polyelectrolytes with different molecular weight using Layer-by-Layer (LbL) multilayering technique and investigated its effect on the paper properties. Polydiallyldimethylammonium chloride (poly-DADMAC) and poly sodium 4-styrene sulfonate (PSS) which have different molecular weights were used for LbL multilayering. Zeta potential and particle size of the LbL modified GCC were measured. After preparation of handsheets, their structural and mechanical properties were evaluated. The zeta potential and average particle size of the modified GCC were affected by the molecular weight of anionic polyelectrolyte (PSS). The zeta potential was higher and the particle size was smaller when GCC was treated by PSS with high molecular weight compared to the case with low molecular weight of PSS. The tensile and internal bond strength of the handsheets was increased with an increase in the number of layers on GCC particles, but the molecular weight of polyelectrolyte did not significantly affect the paper strength.

Keywords: Filler, LbL multilayering, polyelectrolyte, molecular weight, tensile strength

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

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

1. 서론

일반적으로 지류 제품 생산 시 펄프 섬유 이외에 지력 증강제, 사이즈제, 보류제 및 충전물 등의 각종 첨가제들이 함께 사용된다. 그 중에서 충전물은 종이의 불투명도, 백색도 및 평활도를 향상시키고^{1,2)} 종이의 구조를 치밀하게 만드는 역할을 수행한다. 또한 펄프 섬유에 비해 상대적으로 값이 저렴하기 때문에 무기 충전물로 펄프 섬유를 대체하면 종이의 제조 원가를 낮출 수 있다.³⁾ 그러나 회분 함량이 높아질 경우 충전물이 섬유간의 결합을 방해하여⁴⁾ 종이의 강도가 떨어지며⁵⁻⁶⁾ 보류도가 낮아지는 등의 단점이 있어 제지산업에서는 지류제품을 생산할 때 회분 함량을 증량하는 데에 제약을 갖고 있다. 따라서 제지공정 상에서 종이 내 회분 함량을 증가시키면서도 강도 등 품질의 저하를 최소화하는 것이 반드시 필요하다. 충전물의 종류로는 탄산칼슘, 탈크 및 이산화티탄 등이 있으며 국내 제지업계에서는 우수한 광학적 특성을 가지며 가격이 저렴한 중질탄산칼슘을 많이 사용하고 있다. 중질탄산칼슘은 음이온성이기 때문에 같은 음이온성을 나타내는 섬유와의 반응시 탄산칼슘이 섬유 위에 정착되기 어렵다. 따라서 이러한 충전물과 섬유와의 반응성 저하로 인한 보류 및 강도 저하 문제를 극복하기 위해 충전물의 선응집 기술^{7,8)}과 LbL (Layer-by-Layer) multilayering 기술⁹⁻¹³⁾에 대한 연구들이 국내외적으로 널리 진행되고 있다. 충전물 선응집 기술은 고분자 물질을 이용하여 적절한 크기의 충전물 응집체를 형성시킨 후 헤드박스 가까운 위치에서 지료에 투입하는 기술을 의미한다. LbL multilayering 기술¹⁰⁾은 기질 표면 위에 서로 반대 전하를 띠는 고분자 전해질을 교호로 흡착시키는 기술로서 정전기적 인력, 수소결합, 공유결합 등의 다양한 기작을 이용할 수 있는 잠재적 가능성이 매우 높은 기술이다. 두 기술 모두 충전물에 적용하여 회분 함량과 종이의 강도를 향상시키고자 하는 목적은 동일하나 선응집 기술은 충전물이 섬유간 결합을 방해하는 섬유와의 결합면적을 최소화하는 것에 중점을 두는 반면, LbL multilayering 기술은 충전물의 고분자 코팅을 통해 이온성과 결합 적합성 (conformability)을 조절한다는 점에서 차별성을 띤다. 특히 펄프 섬유에 LbL multilayering 기술을 적용시킨 연구에서는 이를 적용시킨 수초지의 물성을 평가하였

을 때 인장강도 등의 강도 특성이 향상되었고, 이는 LbL 다층흡착기술이 섬유간의 결합력 향상에 영향하기 때문임을 밝힌 바 있다.¹⁴⁻¹⁹⁾ 이외에 충전물을 개질하여 섬유와의 결합력 증가 및 종이의 물성에 미치는 영향을 알아본 연구들이 많이 보고되고 있다.²⁰⁻²⁴⁾ 또한 LbL multilayering 기술은 사용되는 고분자전해질의 분자량, 전하밀도 및 염 농도, pH 등 고분자전해질이 처리되는 조건을 달리하여 개질 정도를 조절할 수 있다.^{10-13,25-26)} 그 중에서도 Lingström과 Wågberg¹¹⁾는 저분자량 고분자전해질에 비해 고분자량인 고분자전해질을 이용하여 섬유에 다층흡착시킨 종이의 강도적 특성이 더욱 우수하다고 보고하였다. Sui 등²⁵⁾은 저분자량의 고분자전해질을 이용하여 다층흡착 처리 시, 세척 후 박막의 두께가 감소하는 것을 통해서 고분자전해질이 탈착되는 것으로 보고하였다. Wong 등²⁶⁾은 분자량이 상이한 고분자전해질을 이용하여 마이크로 젤을 코팅할 때, 저분자량의 고분자전해질을 적용한 마이크로 젤이 상대적으로 더욱 안정적인 양상을 보였다고 보고하였다. 이상과 같이 사용되는 고분자전해질의 분자량에 따라 형성되는 고분자 다층 박막의 두께와 개질체의 성능이 영향을 받는다. 따라서 충전물 개질체 특성 역시 적용하는 고분자전해질의 분자량을 달리하여 조절할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 앞서 언급한 LbL multilayering 기술을 이용하여 개질된 중질탄산칼슘을 수초지에 적용하여 종이의 물성을 평가한 연구사례는 아직 없기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 LbL multilayering 기술을 이용하여 중질탄산칼슘에 분자량이 상이한 고분자전해질을 처리하여 LbL 충전물 개질체를 제작한 뒤 보류율 측정을 통하여 섬유와 충전물 개질체간의 반응성을 구명하고, 이를 종이에 적용하여 고분자전해질 분자량에 따른 개질체의 특성 및 종이 물성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시펄프로서 활엽수 유칼립투스 표백 크라프트 펄프 (Hw-BKP)를 사용하였다. 중질탄산칼슘에 LbL multilayering 처리를 하기 위해 무림 P&P (주)로부터 제공받은 Hydrocarb 75K (Omya, median size 1.8 μm)

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes used

Polyelectrolytes		Molecular weight, g/mol	Charge density, meq/g
Cationic	Poly-DADMAC(L)	100,000-200,000	+ 6.7±0.1
	Poly-DADMAC(H)	400,000-500,000	
Anionic	PSS(L)	70,000	- 4.7±0.1
	PSS(H)	1,000,000	

Table 2. Addition level of polyelectrolytes

Cationic polyelectrolytes	Addition level based on GCC, %	Anionic polyelectrolytes	Addition level based on GCC, %
Poly-DADMAC(L)	0.4	PSS(L)	0.5
		PSS(H)	0.7
Poly-DADMAC(H)	0.3	PSS(L)	0.4
		PSS(H)	0.6

를 탈이온수를 이용하여 30%로 희석하여 사용하였다. LbL multilayering 효과에 미치는 분자량의 영향을 평가하고자 분자량이 상이한 선형 고분자전해질을 사용하였으며 양이온성 고분자전해질로는 poly-DADMAC (polydiallyldimethylammonium chloride, Sigma-Aldrich)을, 음이온성 고분자전해질로는 PSS (poly sodium 4-styrene sulfonate, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 고분자전해질 poly-DADMAC과 PSS의 LbL 흡착 거동에 대하여 많은 연구^{10-13,16-19}가 이루어졌기 때문에 이를 바탕으로 충전물의 개질 특성을 분석하고자 고분자전해질의 종류를 Table 1과 같이 선정하였다. 사용된 고분자전해질의 분자량과 전하밀도는 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험 방법

2.2.1 LbL multilayering 처리 시 고분자전해질의 투입량 결정

LbL 다층흡착 처리 시 각 layer별로 이온성을 변화시키고 분산성을 주기 위하여 적절한 고분자전해질의 투입량을 선정하는 것이 중요하다. 또한 과량의 고분자전해질 투입으로 인해 세척 후 버려지는 고분자전해질의 양을 줄이기 위해 적절한 투입량을 선정하여야 한다. 고분자전해질의 투입량을 증가시키에 따라 중질탄산칼슘의 제타전위가 증가하다가 일정 투입량 이상에서 일정해지고, 원래의 중질탄산칼슘의 크기와 유사해지는 지점이 존재한다. 각 고분자전해질별로 투입량 조절 범

위를 선정하여 30% 중질탄산칼슘 슬러리에 고분자전해질을 투입한 후 제타미터 (Zeta-meter 3.0+, Zeta-meter, USA)를 이용하여 제타전위를 평가하고 입도분석기 Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK)을 이용하여 개질체의 입자 크기를 평가하였다. 제타전위가 역전될 수 있으며 원래의 중질탄산칼슘 크기와 유사해지는 적절한 투입량을 결정하였다. 분자량이 상이한 각 고분자전해질의 전건 중질탄산칼슘 무게 대비 투입량을 Table 2에 나타내었다.

2.2.2 LbL multilayering을 이용한 중질탄산칼슘 개질

30% 중질탄산칼슘 슬러리에 1%로 희석된 poly-DADMAC을 2.2.1에서 결정된 투입량만큼 투입하고 1분간 반응시킨 후 미흡착된 고분자전해질을 제거하기 위해 3000 G 조건에서 20분간 원심분리를 실시하였다. 원심분리 후 미반응 고분자전해질이 존재하는 상등액을 제거한 뒤 침전된 GCC를 다시 탈이온수를 이용하여 30%로 희석하고 이를 초음파 처리하여 재분산하였다. 이렇게 개질된 중질탄산칼슘을 1 layer GCC라고 한다. 이후 1 layer GCC 슬러리에 음이온성 고분자전해질인 PSS를 양이온성 고분자전해질과 같은 방법으로 투입하였다. Fig. 1에 LbL multilayering 처리방법의 모식도를 나타내었다. 이렇게 분자량이 상이한 양이온성 고분자전해질 poly-DADMAC과 음이온성 고분자전해질 PSS를 교호로 처리하는 방법으로 LbL multilayering

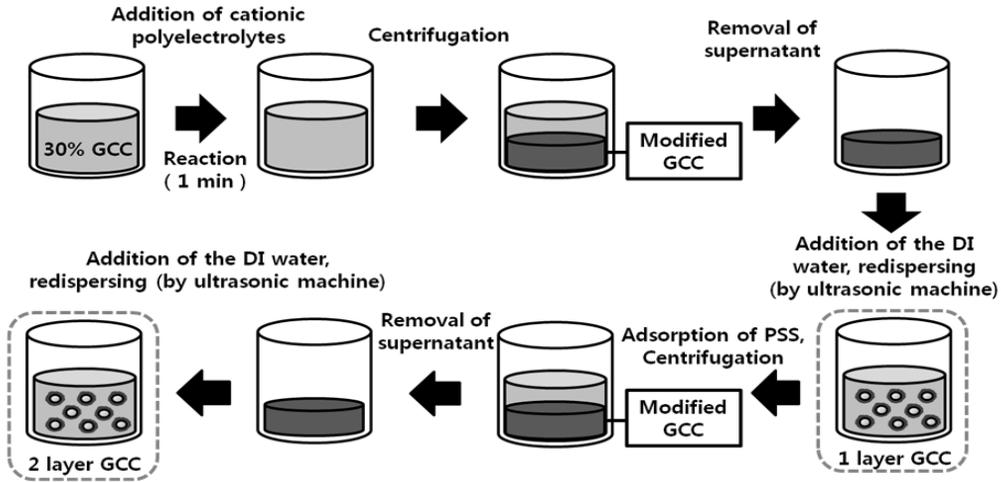


Fig. 1. Schematic procedure of LbL multilayering of polyelectrolyte onto ground calcium carbonate (GCC).

하여 3, 5, 7 LbL multilayering 처리된 중질탄산칼슘 개질체를 제조하였다.

2.2.3 LbL multilayering 처리된 중질탄산칼슘 개질체의 특성 평가

1-7 layer까지 LbL multilayering 처리된 중질탄산칼슘 개질체의 제타전위와 입도를 평가하였다. 제타미터를 이용하여 300 V의 전압조건에서 전기영동법으로 개질체의 제타전위를 평가하였고, 레이저 회절방식 (Laser diffraction)의 입도분석기 Mastersizer 2000을 이용하여 개질체의 입자 크기 및 분포를 평가하였다. 입자 크기는 중간값 (median size, d_{50} , 입도 분포 상 50%에서의 입자 크기)으로 평가하였다.

2.2.4 LbL multilayering 처리된 중질탄산칼슘 개질체와 섬유와의 반응성 평가

LbL multilayering 처리된 중질탄산칼슘 개질체의 섬유와의 보류율 평가를 통해 반응성을 평가하였다. 섬유와의 보류율 평가를 위해 Hw-BKP를 실험용 Valley beater를 이용하여 여수도 450 mL CSF로 고해한 후, 진동스크린 (Sweco Co.)을 이용하여 100 mesh 와이어를 통과하는 미세섬유와 단섬유를 제거하고 통과하지 못한 장섬유들은 탈이온수를 이용하여 0.5%로 희석하였다. 200 mesh 와이어가 설치된 DDJ (dynamic drainage jar)에 500 g의 장섬유 지료를 투입한 후, 2.2.2에서 준

비한 흡수층의 중질탄산칼슘 개질체를 전건 섬유 무게 대비 20% 투입하고 교반 속도 450 rpm에서 1분간의 흡착반응을 진행하였다. 흡착 반응 후 미보류된 입자들이 포함된 여액을 받아 탁도계 (2100AN Turbidimeter, Hach, USA)로 여액의 탁도를 측정하고 미리 구한 GCC 농도-탁도 보정곡선을 이용하여 농도로 환산하였다. 이상과 같은 과정으로 섬유에 미보류된 입자들의 총 양을 알 수 있었으며, 투입된 개질체의 양에서 미보류된 양을 빼 보류율을 평가하였다.

2.2.5 수초지 제작

Hw-BKP를 실험용 Valley beater를 이용하여 여수도 450 mL CSF로 고해한 후 중질탄산칼슘과 혼합하여 평량 80 g/m^2 가 되도록 실험용 사각 수초지기를 이용하여 수초하였다. 펄프 섬유에 무처리 또는 개질된 중질탄산칼슘을 일정량 투입한 후 1분간 교반하였다. 이 때 수초지 내의 회분 함량이 0, 15, 20, 25, 30%가 되도록 3, 5, 7 layer별 중질탄산칼슘 개질체의 투입량을 각각 조절하여 투입하였다. 이어 양이온성 보류제 C-PAM (cationic polyacrylamide, BASF)을 전건 지료 대비 0.03% 투입하여 1분간 반응시킨 후 수초지를 제작하였다. 무처리 GCC의 경우 보류율이 매우 낮기 때문에 일정 회분 함량을 지닌 수초지를 제작하기 위해서는 반드시 보류제가 첨가되어야 한다. 따라서 무처리 GCC가 적용된 대조군과 동일한 조건으로 수초하기 위해

GCC 개질체를 적용할 때도 양이온성 보류제를 투입하였다. 제작된 수초지는 온도 23°C, 상대습도 50%의 항온항습 조건에서 24시간 이상 조습처리 하였다.

2.2.6 종이 특성 평가 및 전자현미경을 이용한 수초지의 표면 관찰

종이의 평량과 두께를 측정하여 벌크를 평가하였으며 강도적 특성으로 TAPPI test method T 494에 의거하여 인장강도를 평가하고, TAPPI test method T 569에 의거하여 내부결합강도를 평가하였다. TAPPI test method T 211에 의거하여 수초지를 회화로에서 525°C에서 3시간 동안 연소시켜 회분함량을 평가하였다. LbL multilayering 처리한 개질체를 적용한 수초지의 표면을 관찰하고자 전계방출 주사현미경 (FE-SEM, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 무처리 GCC를 적용시킨 대조군 (control) 수초지와 개질체를 적용시킨 수초지의 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LbL multilayering 처리된 중질탄산칼슘 개질체의 특성

중질탄산칼슘에 분자량이 상이한 고분자전해질 poly-DADMAC과 PSS를 이용하여 1-7 layer까지 LbL multilayering 처리를 한 후 측정된 각 layer별 제타전위와 입도 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 제타전위는 하전된 입자 주변에 존재하는 전기이중층의 전단면에서의 전위로서 입자 사이의 반발력이나 인력의 크기에 의한 분산 및 흡착 특성을 예측할 수 있다. 중질탄산칼슘 콜로이드 입자들은 수계에서 Fig. 2 (a)에서 보는 바와 같이 제타전위가 약 -25 mV로 음이온성을 나타낸다. 이때, 양이온성 고분자전해질인 poly-DADMAC을 흡착시키면 분자량에 관계없이 중질탄산칼슘 입자의 제타전위가 거의 동일하게 15 mV ~ 25 mV의 값으로 역전되고, 다시 분자량이 낮은 음이온성 고분자전해질 PSS(L)를 흡착시키면 -10 mV ~ -15 mV, 분자량이 높은 음이온성 고분자전해질 PSS(H)를 흡착시키면 -20 mV ~ -25 mV의 값을 나타내며 음전하로 재역전되는 결과를 나타내었다. 이는 서로 다른 전하를 갖는 고분자전해질 poly-DADMAC과 PSS를 중질탄산칼슘 입자에

순차적으로 LbL multilayering 처리했을 때 각 layer별로 전하역전이 이루어졌으며 이를 통해 중질탄산칼슘 입자 위에 multilayering 처리가 잘 이루어진 것으로 판단할 수 있다. 분자량이 높은 음이온성 고분자전해질 PSS(H)를 이용하여 LbL multilayering 처리한 경우, PSS(L) 조합에 비하여 짝수층에서 상대적으로 더 높은 제타전위를 나타내었는데 이는 분자량이 높은 고분자전해질을 사용하였을 경우 표면 커버리지가 우수하거나 loop가 더 많이 외부로 돌출되어 개질체의 이온성이 더욱 높게 발휘된 것으로 판단된다. 또한 홀수층에서 양이온성 고분자전해질의 분자량에 따른 영향이 미비한 것은 개질체의 각 레이어별 이온성을 변화시키기에 분자량의 차이가 다소 적기 때문으로 판단된다.

중질탄산칼슘 입자는 Fig. 2 (b)에서 보는 바와 같이 약 2 μm의 입자 크기를 나타내었다. 중질탄산칼슘에 고분자전해질 poly-DADMAC과 PSS를 이용하여 1-7 layer까지 LbL multilayering 처리한 경우, 고분자전해질의 분자량과 관계없이 홀수층인 3, 5, 7 layer에서는 본래의 입도와 거의 유사하게 나타났으나 짝수층인 4, 6 layer에서는 응집하는 결과를 보였다. 짝수층에서 투입하는 PSS와 전 단계인 홀수층 poly-DADMAC과의 정전기적 인력이 약하거나 또는 홀수층에 비해 음이온성 고분자전해질인 PSS를 반응시킨 짝수층에서의 안정성이 다소 떨어져 중질탄산칼슘 입자의 표면이 불균일한 특성을 띠게 됨에 따라, 반대 전하를 띠는 부분끼리 정전기적 인력이 작용하여 응집한 것으로 판단된다. 기존 연구에 의하면, LbL multilayering 처리 시 PSS를 처리한 층에서 흡착층의 두께가 감소함을 통해 PSS를 적용시킨 층의 부분적 탈착이 제시되었으며²⁷⁾ 콜로이드 입자에 고분자전해질을 흡착시킬 경우 입자 표면의 전하가 불균일한 분포를 나타내면 입자간의 정전기적 인력을 야기한다고 보고된 바 있다.²⁸⁾ 또한 분자량이 1,000,000 g/mol으로 높은 분자량의 고분자전해질 PSS(H)를 사용한 경우 짝수층에서 분자량이 낮은 것에 비해 작은 입도를 보여 상대적으로 우수한 분산성을 나타내었다. 이는 Fig. 2 (a)에서 언급한 바와 같이 분자량이 높은 음이온성 고분자전해질 PSS(H)를 적용시킨 경우 PSS(L)조합보다 상대적으로 높은 제타전위를 보였기 때문으로 생각한다. 이상의 결과는 제타전위 측, 입자간의 반발력이 클수록 콜로이드의 분산성이 높다는 DLVO 이론³⁰⁾ 과 상응하는 것이다. 또한 Fig. 2 (b)에서

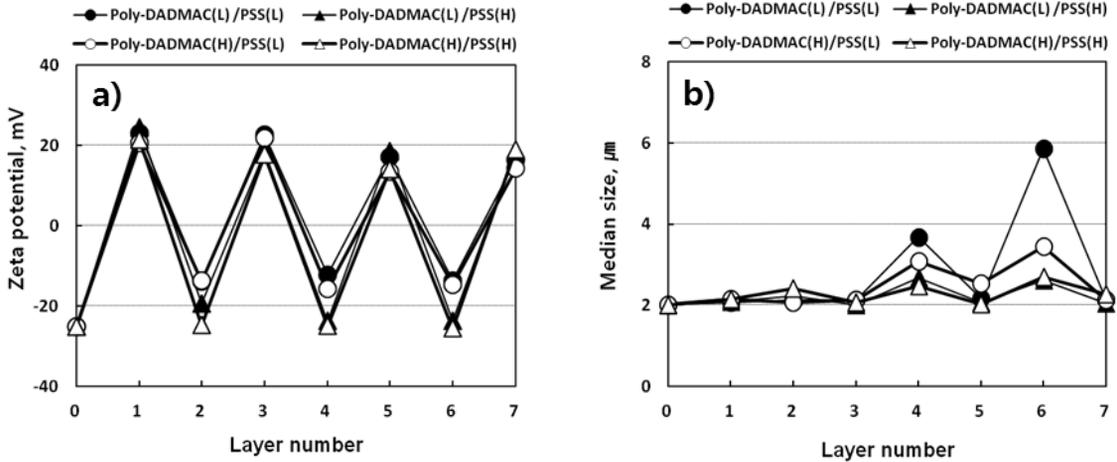


Fig. 2. Zeta potential (a) and median size (b) of LbL multilayered GCC with the number of layers.

보는 바와 같이 LbL multilayering 처리를 한 짝수층에서 응집된 개질체들은 3-6 μm의 크기를 나타내었지만, 100 μm 전후의 입도를 가지는 선응집체⁸⁾에 비해 매우 작은 수준의 응집을 나타내었다.

Fig. 3에 FE-SEM을 이용하여 관찰한 poly-DADMAC(L)/PSS(L) 조합 5, 6 layer 개질체의 이미지가 나타나 있다. Poly-DADMAC(L)/PSS(L) 개질체의 흡수층인 5 layer에서는 입자가 본래의 형상을 띠며 응집하지 않은 것을 관찰할 수 있었고, 반면에 짝수층인 6 layer의 경우 중질탄산칼슘 개질체들이 서로 응집한 것을 확인할 수 있었다. 또한 입도의 변화가 작은 다른 조합의 경우 대부분의 layer에서 Fig. 3의 흡수층과 유사한 이미지가 관찰되었다. 이러한 이미지 결과는 앞서 언급한 Fig. 2

(b)의 입도 결과와 상응하는 것으로 판단된다.

3.2 LbL multilayering 처리된 중질탄산칼슘 개질체와 섬유와의 반응성

중질탄산칼슘에 분자량이 상이한 고분자전해질 poly-DADMAC과 PSS를 이용하여 LbL multilayering 처리를 하여 개질된 GCC를 섬유와 반응시켜 보류율을 평가한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 섬유와의 반응성 평가 시에는 보류제 등의 고분자물질을 첨가하지 않았으며, 무처리 GCC의 보류율은 약 13%로 평가되었다. LbL multilayering 처리된 중질탄산칼슘 개질체의 보류율은 무처리 GCC의 보류율에 비해 최대 5배 증가하였다. 이러한 결과는 LbL 개질체의 흡수층에 해당하는

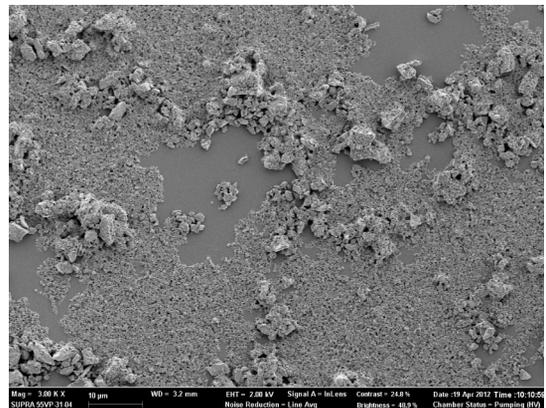
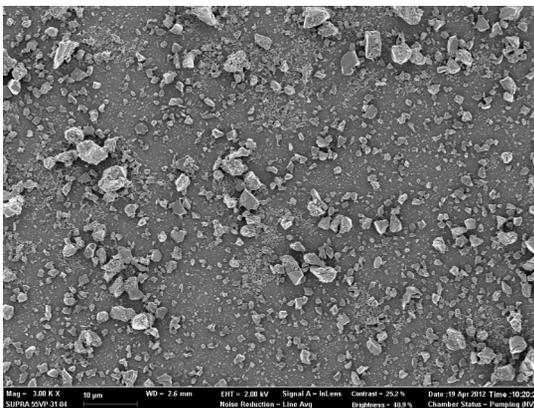


Fig. 3. FE-SEM images of 5 layer GCC (left) and 6 layer GCC (right) (× 3000).

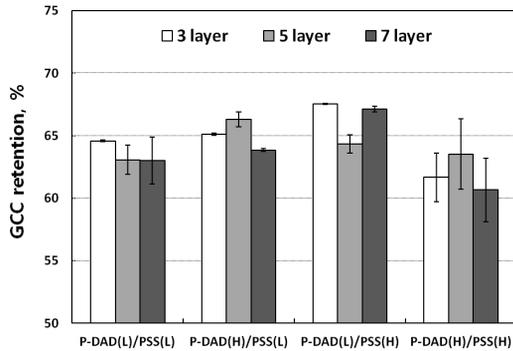


Fig. 4. Retention level of LbL multilayered GCC depending on molecular weight.

3, 5, 7 layer가 양이온성을 나타내기 때문에 수계에서 음이온성을 띠는 섬유와 정전기적 인력이 작용하여 반응성이 높게 나온 것으로 판단된다. 또한 분자량에 따른 보류율을 보았을 때, poly-DADMAC(L)/PSS(H) 조합의 보류율이 가장 높게 나왔으며 PSS(L)과 함께 사용한 poly-DADMAC(L)/PSS(L), poly-DADMAC(H)/PSS(L)은 5 layer를 제외하고 거의 유사한 값을 나타내었고 poly-DADMAC(H)/PSS(H)는 가장 낮은 반응성을 나타내었다. 이는 실리카 입자에 고분자전해질의 분자량을 달리하여 다층흡착시킨 기존 문헌을²⁹⁾ 참고하였을 때, 저분자량의 고분자전해질이 고분자량의 고분자전해질에 비하여 입자에 흡착되는 양이 많기 때문에 상대적으로 섬유와 반응할 가능성이 높기 때문으로 판단된다.

3.3 중질탄산칼슘 개질체가 적용된 수초지의 특성

중질탄산칼슘에 분자량이 상이한 고분자전해질 poly-DADMAC과 PSS를 이용하여 LbL multilayering 처리를 하여 개질된 GCC를 수초지에 적용시킨 후 특성을 평가한 결과를 Figs. 5 - 8에 나타내었다. 이 때, 개질체의 짝수 layer (2, 4, 6 layer)는 음이온성을 띠기 때문에 충전물을 양이온성으로 개질한 뒤 이를 수초지에 적용시키는 것이 섬유와의 결합력을 증가시킬 것으로 판단되어, 홀수 layer (3, 5, 7 layer)로 처리된 GCC를 적용시켜 물성을 평가하였다. 양이온성으로 개질된 충전물을 사용하였지만, 무처리 GCC와 동일한 조건으로 수초하고자 양이온성 PAM을 보류제로 투입하였다.

Fig. 5는 무처리 GCC와 LbL multilayering 처리한

개질체를 양이온성 보류제와 함께 섬유에 적용시켜 제작한 수초지의 표면 이미지를 보여주고 있다. 무처리 GCC를 적용시킨 수초지의 경우 중질탄산칼슘이 주로 섬유와 섬유 사이에 위치하여 섬유와 엉겨있는 듯한 형상을 보였고, LbL multilayering 처리된 개질체를 적용시킨 수초지는 고분자전해질의 분자량에 상관없이 개질체들이 섬유의 표면에 많이 잔류하는 것을 관찰하였다. 이는 무처리 GCC가 음이온성을 나타내고 섬유 또한 수계에서 음이온성을 띠기 때문에 섬유 위에 덜 잔류하였으며, 7 layer 개질체의 경우 양이온성을 나타내기 때문에 섬유의 표면에 상대적으로 더 많이 잔류한 것으로 판단된다. 이러한 이미지는 다른 조합의 홀수 layer 개질체를 적용시킨 수초지에서도 같은 경향을 보였다.

Fig. 6은 분자량이 상이한 음이온성 고분자전해질 PSS를 이용하여 LbL multilayering 처리한 중질탄산칼슘 개질체를 적용한 수초지의 회분 함량에 따른 벌크 결과이다. Fig. 6 (a)에서 보는 바와 같이 poly-DADMAC(L)/PSS(L) 조합의 LbL 개질체를 적용한 수초지는 무처리 GCC를 처리한 control과 거의 유사한 벌크 결과를 나타내었다. 이에 반해 음이온성 고분자전해질의 분자량이 높은 poly-DADMAC(L)/PSS(H) 조합의 LbL 개질체를 적용한 수초지는 Fig. 6 (b)에서 보는 바와 같이, control과 비교하였을 때 7 layer 개질체를 적용시킨 경우만 다소 저하되는 결과를 보였으며 3, 5 layer는 control과 거의 유사하거나 혹은 다소 향상된 결과를 보였다. 이러한 결과는 poly-DADMAC(H)를 수초지에 적용했을 때도 동일한 경향을 보였다. 이는 Fig. 5 (e)에서 보는 바와 같이 LbL multilayering 처리 시 고분자량의 고분자전해질 PSS(H)가 적용된 경우 다른 조합에 비해 좀 더 큰 사이즈로 섬유 사이에 존재하게 되어 상대적으로 벌크가 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 7에 poly-DADMAC(L)/PSS(L)조합 개질체를 적용한 수초지의 layer별 인장강도와 내부결합강도 결과가 도시되어 있다. 회분 함량이 증가할수록 인장강도와 내부결합강도가 저하되었지만, 대체로 개질체의 layer가 증가할수록 높은 강도를 나타내었다. 동일 회분 함량 대비 인장강도와 내부결합강도는 최대 15% 향상되는 결과를 나타내었다. 다른 조합의 개질체를 적용했을 때도 동일한 경향을 나타내었다. 이는 충전물이 섬유간 결합을 방해하기 때문에 충전물의 함량이 증가할수록 강도가 저하되었고, layer 횟수가 증가할수록

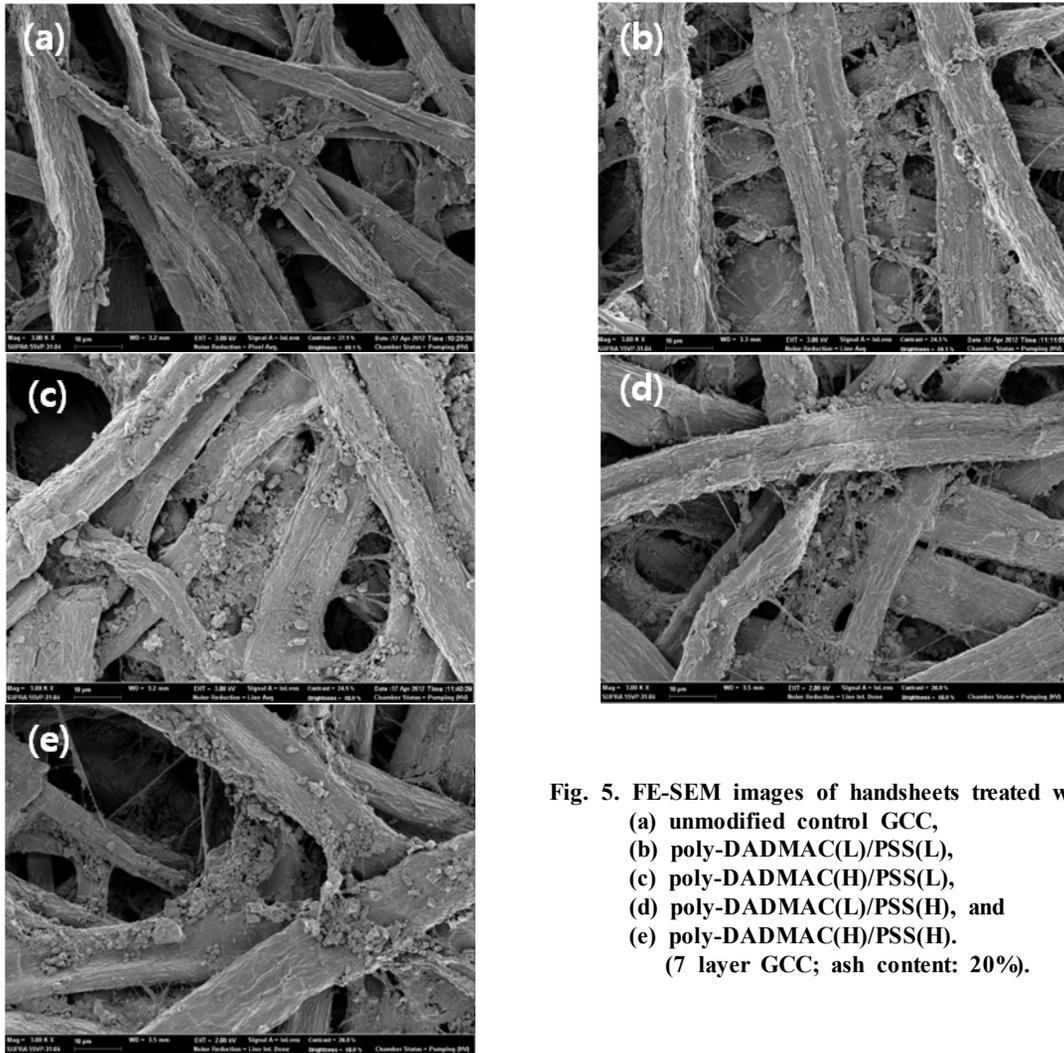


Fig. 5. FE-SEM images of handsheets treated with (a) unmodified control GCC, (b) poly-DADMAC(L)/PSS(L), (c) poly-DADMAC(H)/PSS(L), (d) poly-DADMAC(L)/PSS(H), and (e) poly-DADMAC(H)/PSS(H). (7 layer GCC; ash content: 20%).

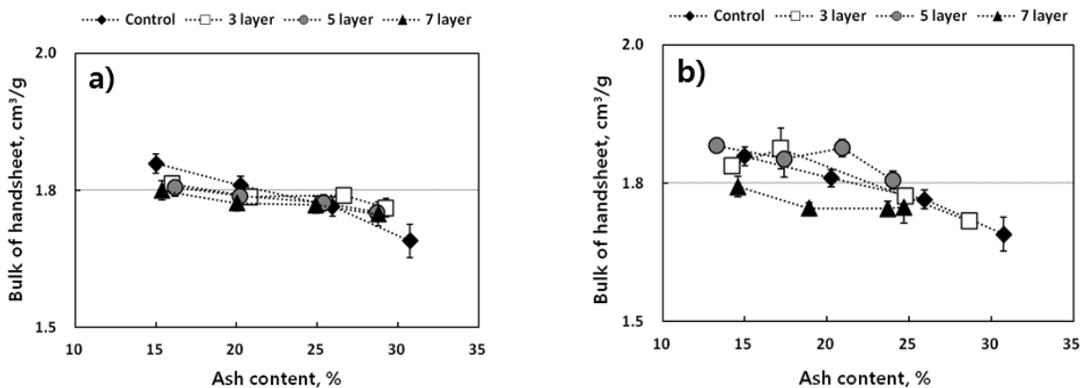


Fig. 6. Bulk of handsheet treated with (a) poly-DADMAC(L)/PSS(L), (b) poly-DADMAC(L)/PSS(H) LbL multilayered GCC.

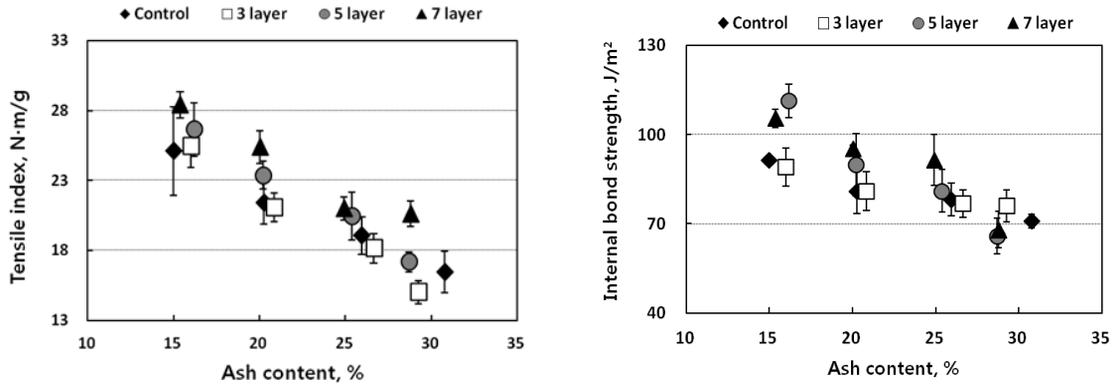


Fig. 7. Tensile and internal bond strength of handsheet treated with poly-DADMAC(L)/PSS(L) LbL multilayered GCC.

개질체의 정전기적 인력 혹은 섬유와의 결합성이 증가하여 강도가 증가한 결과로 나타난 것으로 판단된다. 종이의 강도 향상을 피하고자 충전물을 개질하여 종이에 적용시킨 사례²¹⁻²⁵⁾는 기존에도 있었으나 본 연구는 일정 횟수 이상의 multilayering 처리를 할수록 종이의 강도가 향상되기 때문에 강도 향상의 가능성이 더욱 더 기대되는 바이다.

Fig. 8에 7 layer 개질체를 적용한 수초지의 고분자 조합별 인장강도와 내부결합강도 결과가 제시되어 있다. 분자량이 상이한 네가지 조합의 개질체를 적용시킨 수초지 모두 control과 비교 시 인장강도 및 내부결합강도가 향상되었다. 그 중에서도 분자량이 둘 다 낮은 poly-DADMAC(L)/PSS(L) 조합 적용 시 인장강도가 가장 많이 향상되었으며 나머지 조합들은 서로 유사한 값을 나타냈다. 본 연구를 시작하기 전에는 고분자 전해

질의 분자량이 높을수록 개질체가 안정적인 구조를 지니 종이에 적용되었을 때 강도를 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 예상했으나 고분자 전해질 분자량의 영향을 살펴보았을 때 그 영향은 크지 않았다. 내부결합강도도 인장강도와 유사한 결과를 나타내었다. 기존 문헌에서는 펄프에 LbL multilayering 처리 시 고분자 전해질의 분자량이 높을수록 종이의 강도에 기여하는 바가 컸다고 보고한 바¹¹⁾ 있었으나 이는 기질의 특성이 상이한 중질탄산칼슘에는 적용되지 않는 사례라고 판단된다. 본 연구에서 사용한 고분자 전해질의 분자량이 종이의 물성에 미치는 영향은 적었으나 고분자 전해질의 분자량에 관계없이 LbL multilayering에 의해 강도 향상 효과를 나타내었기 때문에 20% 회분 함량 기준의 강도를 동일하게 유지하면서도 회분 함량을 최대 약 28%까지 증량시킬 수 있는 가능성을 확인하였다.

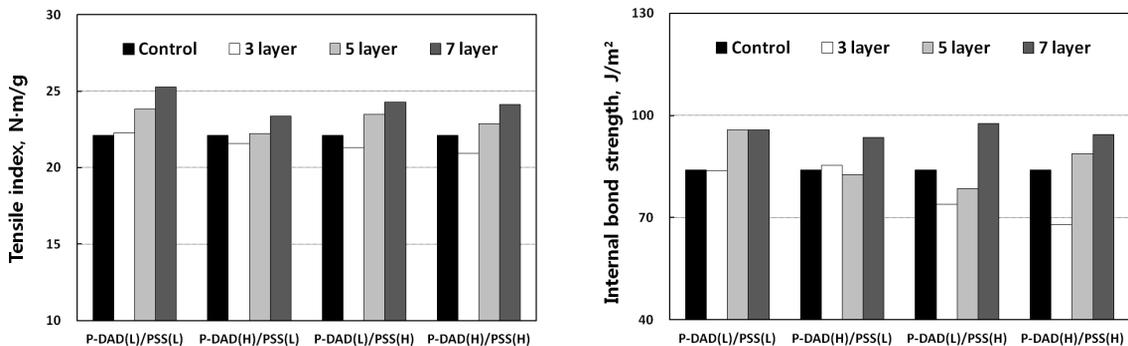


Fig. 8. Tensile and internal bond strength of handsheet with LbL multilayered GCC depending on molecular weight of polyelectrolyte (ash content: 20%).

4. 결론

분자량이 상이한 고분자전해질 poly-DADMAC과 PSS를 이용하여 LbL multilayering 처리된 중질탄산칼슘 개질체를 제조하고 이의 특성 및 수초지 적용 시 물성 변화를 평가하였다. LbL multilayering 처리 시, 양이온성 고분자전해질 poly-DADMAC보다 음이온성 고분자전해질 PSS의 분자량이 중질탄산칼슘 개질체의 제타전위와 입도에 영향을 미친다. 고분자량인 PSS(H)를 이용한 경우 PSS(L)에 비해 짝수층에서 더 높은 제타전위를 나타내며 본래의 입도를 유지하였다. 또한 중질탄산칼슘 개질체를 투입하여 제조한 수초지는 조합에 관계없이 layer 횟수가 증가함에 따라 강도가 향상되었으며 그 중에서도 고분자전해질 poly-DADMAC(L)/ PSS(L) 조합 개질체가 적용되었을 때 가장 높은 강도 향상을 보였다. 그러나 사용한 선형 고분자전해질의 분자량이 섬유와의 반응성과 종이의 물성에 미치는 영향은 크지 않았다. LbL 다층흡착을 이용한 더욱 효과적인 충전물 개질을 위해서는 회분 함량을 고도로 증가시키거나 종이의 강도를 더욱 향상시킬 수 있는 적절한 고분자 조합 탐색과 공정 간소화 측면에서의 후속 연구가 이루어져야 할 것이다.

사 사

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 2010201010037A).

인용문헌

1. Bown, R., Particle size and structure of paper fillers and their effect on paper properties, *Paper Technology*, 39(2):44-48 (1998).
2. Hubbe, M., Pawlak, J., and Koukoulas, A., Paper's appearance: A review, *Bioresources*, 3(2):627-665 (2008).
3. Dong, C., Song, D., Patterson, T., Ragauskas, A., and Deng, Y., Energy saving in papermaking through filler addition, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47:8430-8435 (2008).
4. Shen, J., Song, Z., Qian, X., and Liu, W., Modification for papermaking grade fillers: A brief review, *Bioresources*, 4(3):1190-1209 (2009).
5. Shen, J., Song, Z., Qian, X., and Ni, Y., Carbohydrate-based fillers and pigments for papermaking: A review, *Carbohydrate Polymers*, 85:17-22 (2011).
6. Zhao, Y., Hy, Z., Ragauskas, A., and Deng, Y., Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler, *Tappi J.*, 4(2):3-7 (2004).
7. Mabee, S., and Harvey, R., Filler flocculation technology - increasing sheet filler content without loss in strength or runnability parameters, *Proceeding of 2000 TAPPI Papermakers Conference*, TAPPI Press, Atlanta, USA, p.797 (2000).
8. Lee, K. H., and Lee, H. L., Preflocculation of GCC with cationic PAM and cationic starch and the influence of their dosage and shear rate on prefloc size, *Journal of Korea TAPPI* 38(4):1-9 (2006).
9. Caruso, F., and Gittins, D. I., Tailoring the polyelectrolyte coating of metal nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 105(29):6846-6852 (2001).
10. Decher, G., Hong, J. D., and 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 Films*, 210:831-835 (1992).
11. Lingström, R., and Wågberg, L., Polyelectrolyte multilayers on wood fibers: Influence of molecular weight on layer properties and mechanical properties of papers from treated fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(2):233-242 (2008).
12. Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., and Lingström, T., The build-up polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes, *Langmuir*, 24(3):784-795 (2008).
13. 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.*, 45:5279-5286 (2006).
14. Eriksson, M., Notley, S. M., and Wågberg, L., The in-

- fluence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292:38-45 (2005).
15. Eriksson, M., Pettersson, G., and Wågberg, L., Application of polymeric multilayers of starch onto wood fibres to enhance strength properties of paper, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 20(3):270-276 (2005).
 16. Youn, H. J., Chin, S. M., Ryu, J. and Kwon, H. S., Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes, *Journal of Korea TAPPI*, 39(4):53-60 (2007).
 17. Youn, H. J., Lee, S., Ryu, J., and Chin, S. M., Effect of polyelectrolyte type in Layer-by-Layer multilayering treatment on physical properties of paper, *Journal of Korea TAPPI*, 41(4):65-72 (2009).
 18. Youn, H. J., Chin, S. M., Ryu, J., and Lee, S., Electrochemical properties of pulp fiber with LbL multilayering by polyelectrolyte at the different pH and salt concentration, *Journal of Korea TAPPI*, 40(4):59-65 (2008).
 19. Youn, H. J., Lee, S., Chin, S. M., Ryu, J., and Sim, K., Investigation of proper polyelectrolyte of Layer-by-Layer multilayering for improvement paper strength, *Journal of Korea TAPPI*, 127-137 (2009).
 20. Xu, Y., Chen, X., and Pelton, R., How polymers strengthen filled papers, *Tappi J.*, 4(11):8-12 (2005).
 21. Yoon, S., and Deng, Y., Starch-fatty complex modified filler for papermaking, *Tappi J.*, 5(9):3-9 (2006).
 22. Nypelö, T., Österberg, M., and Laine, J., Tailoring surface properties of paper using nanosized precipitated calcium carbonate particles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3:3725-3731 (2011).
 23. Long, B., Wang, C., Lin, W., Huang, Y., and Sun, J., Polyacrylamide-clay nacre-like nanocomposites prepared by electrophoretic deposition, *Composites Science and Technology*, 67:2770 - 774 (2007).
 24. Othman, R., Zakaria, S., Chia, C., and Zuriyati., Mechanical and optical properties of CaCO₃ lumen-loaded paper: Effect of polyethylenimine and alum, *Sains Malaysiana*, 39(3):435-439 (2010).
 25. Sui, Z., Salloum, D., and Schlenoff, J. B., Effect of molecular weight on the construction of polyelectrolyte multilayers: stripping versus sticking, *Langmuir*, 19:2491-2495 (2003).
 26. Wong, J. E., Diez-Pascual, A. M., and Richtering, W., Layer-by-Layer assembly of polyelectrolyte multilayers on thermoresponsive P(NiPAM-co-MAA) Microgel: Effect of ionic strength and molecular weight, *Macromolecules*, 42:1229-1238 (2009).
 27. Gillies, G., Lin, W., and Borkovec., Charging and aggregation of positively charged latex particles in the presence of anionic polyelectrolytes, *J. Phys. Chem. B.*, 111:8626-8633 (2007).
 28. Hierrezuelo, J., Sadeghpour, A., Szilagy, I., Vaccaro, A., and Borkovec, M., Electrostatic stabilization of charged colloidal particles with adsorbed polyelectrolytes of opposite charge, *Langmuir*, 26(19): 15109-15111 (2010).
 29. Saarinen, T., Österberg, M., and Laine, J., Properties of cationic polyelectrolyte layers adsorbed on silica and cellulose surfaces studied by QCM-D: Effect of polyelectrolyte charge density and molecular weight, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30:969 - 979 (2009).