

# 고분자 전해질의 분자량 및 전하밀도가 섬유에 multilayering에 미치는 영향

## Effect of Molecular weight and charge density of polyelectrolyte on the Multilayering onto Pulp Fiber

윤혜정, 이성린<sup>\*1</sup>, 진성민, 류재호  
서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

### 1. 서론

목재원료가 부족한 우리나라는 펄프원료 대부분을 해외에서 수입하는 실정이다. 더욱이 자원민족주의를 표방하는 세계적인 흐름은 원료 수급을 어렵게 하고 있으며 최근 환율, 유가 폭등은 국내 제지산업의 경쟁력을 더욱 악화시키고 있다. 이를 극복하기 위하여 생산성 및 조업성 증대, 신제품 개발 및 고부가가치 제품 개발을 위한 노력이 이어지고 있다. 한정된 자원환경 내에서 그 효율을 극대화시킬 수 있는 기술개발 또한 절실히 필요하다.

펄프 원료를 개질할 수 있는 기술로서 펄프제지 산업에의 나노기술 적용이 시도되고 있다. 이 중 LbL multilayering 기술<sup>1)</sup>은 반대의 전하를 띠는 고분자 전해질을 기질에 번갈아 가며 흡착시키는 것으로서 Lvov 등<sup>2)</sup>에 의해 재활용 펄프의 강도를 향상에 사용된 바 있다. Lvov 등<sup>3)</sup>은 이 기술을 이용하여 섬유에 흡착되는 고분자층 사이에 안료를 첨가하여 강도 및 백색도를 증가시킬 수 있다고 보고하였다. 이 밖에 LbL multilayering 기술을 펄프 섬유에 적용하려는 시도가 많았으나 대부분 모델 섬유나 한정된 조건에서 적용되었다는 문제가 있다. 펄프 섬유는 표면의 형상이 매우 불규칙하므로 multilayering 시 고분자 전해질의 흡착기작이 다양하고 복잡할 것으로 생각된다. van de Ven<sup>4)</sup>은 고분자 전해질의 형태학적 특성에 따른 흡착 모델을 제시하기도 하였으나 이 역시 모델 실험에 그쳤다는 한계가 있다. 고분자 전해질의 분자량 및 전하밀도는 섬유의 형태학적, 전기화학적 성질과 작용하여 흡착기작에 상이한 영향을 미칠 것으로 생각된다. 특히 고분자 전해질의 특성에 따른 섬유에의 흡착기작 구명은 초지 시 조업성 뿐만 아니라 최종적인 종이 물성에까지 영향을 줄 수 있는 중요한 요소이다. 이전 연

구<sup>5)</sup>에서는 펄프 섬유 종류에 따라 LbL multilayering 기술이 섬유의 전기화학적 성질에 미치는 영향을 살펴보았다. 본 연구에서는 LbL multilayering 기술이 섬유의 전기화학적 성질을 개선하는 데 있어 고분자 전해질의 분자량 및 전하밀도가 미치는 영향을 살펴보려고 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 표백 크라프트 펄프 (Hw-BKP)를 사용하였다. 전해질로서 NaCl을 사용하였다. Multilayering에 필요한 고분자 전해질은 Table 1의 고분자를 이용하였다. Multilayering 효과에 미치는 분자량의 영향을 평가하고자 poly-DADMAC (poly-diallyldimethylammonium chloride, Sigma aldrich)은 100,000 이하의 것과 400,000~500,000의 것 두 종류를 이용하였으며 PSS (poly-sodium 4-styrenesulfonate, Sigma aldrich)는 70,000 이하, 1,000,000 이하의 것 두 종류를 사용하였다. 고분자 전해질의 전하밀도가 multilayering에 미치는 영향 평가를 위해 pH 조건에 따라 전하밀도가 변하는 PAH (poly allylamine hydrochloride, Sigma aldrich)를 사용하였고 음이온성 고분자 전해질은 PSS를 사용하였다.

**Table 1. Characteristics of polyelectrolytes**

	Molecular weight (g/mol)	Charge density (meq/g)
poly-DADMAC	<100,000	+ 8.93
	400,000~500,000	+ 6.17
PSS	<70,000	-4.63
	<1,000,000	-5.17
PAH	<70,000	+ 10.72 (pH 7)
		+ 7.34 (pH 10)
PSS	<70,000	-4.63

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 지료조성 및 고분자 전해질 제조

공시 펄프를 실험용 해리기를 이용하여 30,000 revolution으로 해리한 후 회석하여 농도가 0.5%가 되도록 하였다. PAH는 pH에 따라 이온화도가 달라지는 weak 고분자 전해질로서 pH에 따라 전하밀도 역시 Fig. 1처럼 변하므로 전하밀도가 구분되는 pH 7, 10조건에서 고분자 전해질을 제조하였다.

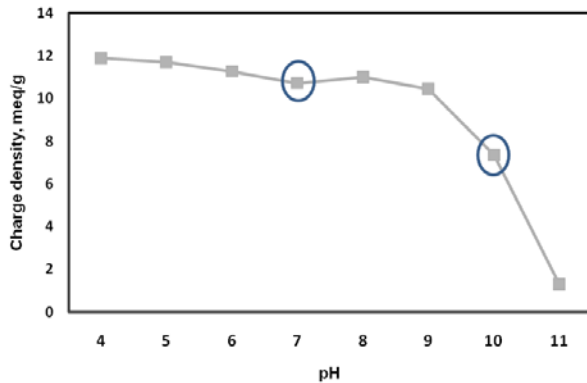


Fig. 1. Charge density of PAH with pH.

### 2.2.2 multilayering 및 전기화학적 특성 평가

Multilayering 시 세척과정에서 유실 가능성이 있는 400 mesh를 통과하는 미세섬유를 미리 제거하고자 탈이온수로 5분간 2회 선세척하였다. 세척된 지료를 pH 7.7에서 전기전도도 520  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 맞추었다. 양이온성과 음이온성 고분자 전해질을 번갈아 투입하는 과정을 반복하여 multilayering을 실시하였다. 고분자 전해질의 흡착량을 평가하기 위해 각 반응 직후 여액의 전하요구량을 PCD (Particle charge detector, Müttek Co.)를 이용하여 측정하였다. 흡착비는 Eq. [1]을 이용하여 계산하였다. 투입된 고분자 전해질의 양에 Eq. [1]로부터 나온 흡착비를 곱하여 흡착된 고분자 전해질량을 구하였다. 각 layering이 끝나면 섬유 표면전하를 측정하기 위해 전도도 520  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에서 제타전위를 SZP (System zeta potential, Müttek Co.)를 이용하여 측정하였다. 단, 전하밀도에 따른 multilayering 효과 평가에서 pH는 고분자 전해질의 전하밀도에 영향을 미치므로 pH 조건이 일정하게 유지되는 것이 매우 중요하다. 따라서 탈이온수 세척으로 인해 변화되는 지료의 pH를 투입하는 고분자 전해질의 pH와 동일하게 조절한 후

multilayering을 진행하였다. 제타전위 측정 시 섬유에 흡착된 고분자 전해질의 양을 상대적으로 비교하기 위하여 pH 7로 고정하였다.

$$\text{Adsorption ratio of cationic polymer} = \frac{A-B-C}{A}$$

$$\text{Adsorption ratio of anionic polymer} = \frac{A-B+C}{A} \quad \text{Eq. [1]}$$

where, A = Charge demand of polyelectrolyte without pulp fiber

B = Charge demand of filtrate after polymer layer

C = Charge demand of pulp fiber in ionic water with 520  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 분자량에 따른 섬유에의 고분자 흡착 특성

분자량에 따른 섬유에의 고분자 전해질의 흡착에 사용된 고분자는 Table 1의 고분자량의 poly-DADMAC과 PSS, 저분자량의 poly-DADMAC과 PSS를 사용하였다. Fig. 2는 multilayering 시 사용된 고분자 전해질의 분자량 차이에 의한 전건 섬유대비 고분자 전해질의 흡착량을 나타내고 있다. 각 layer의 흡착된 고분자 전해질의 양을 비교해보면 저분자량 (Low Mw)의 고분자 전해질이 더 많이 흡착됨을 보여준다. 고분자 전해질의 분자량이 작아지면 섬유에의 미세 공극 및 크랙에 흡착될 수 있는 접근성이 높아지는 반면 분자량이 커지면 미세 공극 및 크랙으로 흡착될 수 있는 접근성이 불량하게 된다.<sup>6)</sup> 이는 layering에 사용되는 고분자 전해질이 섬유 표면뿐만 아니라 섬유에 존재하는 미세 공극 및 크랙 등에 흡착될 수 있음을 보여준다. 저고분자량 고분자 전해질의 1, 3, 5, 7 layer 및 2, 4, 6 layer 별로 흡착되는 양이 줄어드는 것은 흡착 초기는 미세 공극 및 크랙 등을 채우기 위해 많은 양의 고분자 전해질이 흡착되지만 layering이 진행될수록 미세 공극 및 크랙이 점차 줄어들어 흡착량 또한 감소하는 것으로 판단된다. 고분자량 (High Mw) 고분자 전해질은 1, 3, 5, 7 layer 및 2, 4, 6 layer 별로 흡착되는 양이 거의 일정하게 유지되었는데 이는 고분자 전해질의 분자량이 커서 섬유에 존재하는 미세 공극 및 크랙 등에 접근성이 낮기 때문으로 여겨진다.

Fig. 3은 multilayering 시 사용된 고분자 전해질의 분자량 차이에 의한 섬유표면의 전하를 나타내고 있다. Table 1의 고분자 특성을 보면 저분자량의 양이온성 고분자 전해질의 전하밀도가 8.93 meq/g이고 고분자량의 전하밀도는 6.17 meq/g으로 저분자량의

양이온성 고분자 전해질의 전하밀도가 더 높았다. 또한 Fig. 2에서 보듯이 흡착량도 저분자량의 양이온성 고분자가 많았지만 섬유표면의 전하는 오히려 고분자량의 고분자 전해질로 흡착시킨 섬유가 더 높았다. 상기한 바와 같이 섬유의 미세 공극 및 크랙에 저고분자량의 고분자 전해질이 많이 흡착되어 소멸되었기에 섬유표면의 전하를 나타내는 제타전위 값이 오히려 낮게 나타난 것으로 생각된다. 하지만 2, 4, 6 layer의 제타전위는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 2의 2, 4, 6 layer에서 전건섬유대비 흡착된 고분자 전해질 PSS의 양의 차이가 크지 않기 때문으로 보인다.

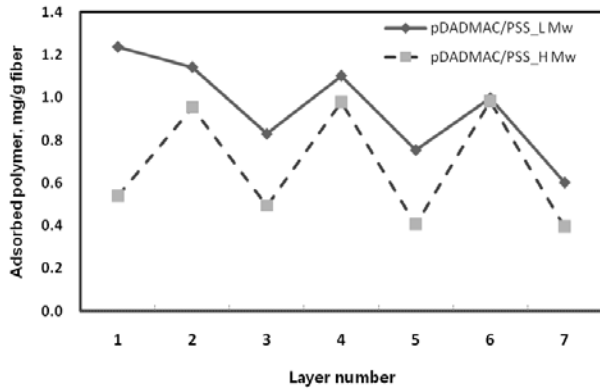


Fig. 2. Adsorbed amount of polymers with the different molecular weight onto pulp fiber in multilayering.

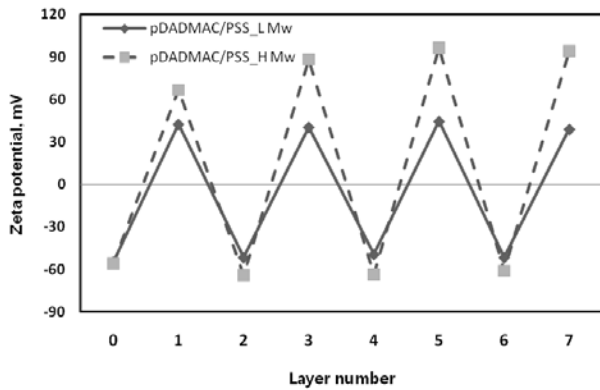


Fig. 3. Zeta potentials of Hw-BKP stocks with layer number and molecular weight of polyelectrolytes.

### 3.2 전하밀도 따른 섬유에의 고분자 흡착 특성

전하밀도에 따른 섬유에의 고분자 흡착 특성 평가 시 사용된 고분자는 Table 1의 고전하밀도의 PAH와 PSS를 pH 7조건에서, 저전하밀도의 PAH와 PSS를 pH 10조건에서 사용하였다. Fig. 4는 multilayering 시 사용된 고분자 전해질의 전하밀도 차이에 의한 전건 섬유대비 고분자 전해질의 흡착량을 나타내고 있다. 고분자 전해질이 저전하밀도일 때 더 많은 흡착량을 보여준다. 그에 반해 고전하밀도의 경우 저전하밀도의 가장 낮은 고분자 전해질 흡착량보다도 낮은 흡착량을 보이고 있다. 이는 고분자 전해질의 전하밀도가 커짐에 따라 섬유표면에 흡착될 수 있는 양이 줄어들므로 해석된다. Fig. 5는 multilayering 시 사용된 고분자 전해질의 전하밀도 차이에 의한 섬유표면의 전하를 나타내고 있다. 저전하밀도에서의 multilayering에 따른 제타전위가 (+)150을 향해 나아가는 것은 저전하밀도에서 많은 양의 고분자 전해질이 흡착되었음을 보여준다. 즉, 제타전위 측정 시에는 pH 7로 조절이 됨으로써 원래 가졌던 전하밀도를 띄게 되어 제타전위가 모든 layer에서 (+)로 측정되었음을 나타낸다. Fig. 5 역시 저전하밀도에서 고분자 전해질의 흡착이 높아진다는 것을 보여주고 있다.

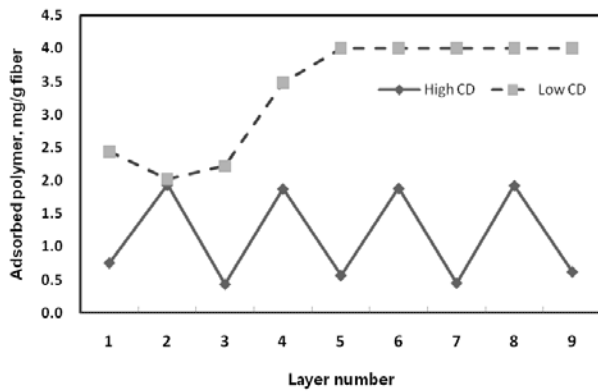


Fig. 4. Adsorbed amount of polymers with the different and charge density onto pulp fiber in multilayering.

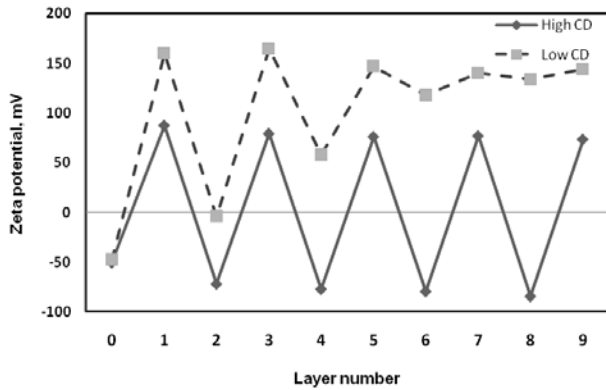


Fig. 5. Zeta potentials of Hw-BKP stocks with layer number and polymer charge density.

#### 4. 결론

펄프섬유에 layering 처리되는 고분자 전해질의 분자량 및 전하밀도 차이에 의한 multilayer 효과를 살펴보고자 하였다. 저고분자량의 고분자 전해질은 섬유 표면의 미세 공극 및 크랙에 의해 초기에는 많은 양이 흡착되고 layer를 거듭할수록 낮은 흡착을 보였다. 고고분자량의 고분자 전해질은 섬유 표면의 미세 공극 및 크랙에 대한 영향을 받지 않아 초기 layer부터 균일한 고분자 전해질 흡착량을 보여주었다. 저전하밀도의 고분자 전해질이 고전하밀도의 고분자 전해질보다 흡착량이 높음을 알 수 있었다.

#### 사사

본 연구는 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2007-000-10791-0).

#### 인용문헌

1. Decher, G., Hong, J. D., 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 film* 210:831–835 (1992).
2. 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).
  3. Lvov, Y.M., Grozdits, G.A., Zonghuan, L, Mangilal, A, Layer-by-Layer Nanocoting on Lignocellulose Fibers: Conductive Polymers and Nanoparticles, 2006 International Conference on Nanotechnology
  4. van de Van, T.G.M, A model for the adsorption of polyelectrolytes on pulp fibers: Relation between fiber structure and polyelectrolyte properties, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 15(5):494–501 (2000)
  5. 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).
  6. William A. Kindler Jr., John W. Swanson, Adsorption kinetics in the polyethylenimine–cellulose fiber system, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 9(5):853–865 (1971).