

고분자 전해질의 multilayering 처리조건에 따른 섬유유 전기화학적 특성 구명

Electrochemical properties of pulp fiber with polyelectrolyte multilayering at the different treatment conditions

윤혜정 · 류재호 · 진성민 · 권현승 · 조휘 · 이성린

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서론

제지 기술의 업그레이드를 위하여 나노 및 바이오 기술 등을 제지에 접목하려는 시도가 많이 이루어지고 있다. 그 중 하나로서, Decher¹⁾에 의해 제시된 LbL(Layer-by-Layer) multilayering 기술은 다양한 매질에 적용 가능하여 유연성이 뛰어나고 의학 및 공학 분야에 다양하게 응용되고 있으며 펄프 섬유유 개질에 이 기술의 적용이 유용할 것으로 판단된다. 외국에서는 LbL 기술을 적용하여 종이 물성을 개선시킨 연구를 보고한 바 있으나^{2,3)}, 이들 연구는 종이 물성과 관련한 모델 실험 수준에 그쳤으며 다양한 펄프에의 적용은 미비하였다. 현재 국내에서는 제지에 LbL 나노기술을 적용한 사례가 전무한 실정이지만 펄프 섬유유 개질 기술로서 LbL 나노기법은 그 활용가치가 높을 것으로 판단된다. 펄프섬유의 종류에 따른 multilayering의 효과⁴⁾에 대한 연구에 이어 본 연구에서는 고분자 전해질의 multilayering시 처리 섬유유의 전기화학적 특성 영향을 알아보고자 하였다.

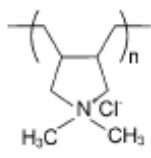
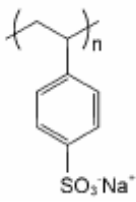
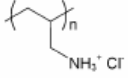
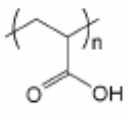
지료의 pH는 펄프 섬유유 및 고분자 전해질의 이온화도를 변화시킬 수 있으며, 전해질 농도는 전기이주응의 압축 두께 및 고분자 전해질의 형태에 영향을 미친다. 따라서 지료 조성 단계에서의 pH, 고분자 종류와 고분자 전해질 처리 시 pH 및 염 농도 변화에 따른 영향을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 표백크라프트펄프 (Hw-BKP), 표백열화학기계펄프 (BCTMP), 국산골판지고지 (KOCC)를 이용하였다. 펄프섬유에 multilayering을 실시하기 위한 고분자로서, 양이온성의 poly-DADMAC (poly diallyldimethyl ammonium chloride)과 PAH (poly allylamine hydrochloride), 음이온성의 PSS (poly sodium 4-styrene sulfonate)와 PAA (poly acrylic acid)를 사용하였다.

Table 1. Properties of polyelectrolytes

Items	Poly-DADMAC	PSS	PAH	PAA
Mw, g/mol	~100,000	~70,000	~15,000	~1,800
Chemical structure				
Degree of deionization	Strong polyelectrolyte		Weak polyelectrolyte	

2.2 실험방법

2.2.1 지료 조성

(가) 지료 조성 단계의 pH 조절

지료 조성 단계의 pH가 LbL multilayering에 영향을 미치는 바를 살펴보기 위하여 해리 시 지료의 pH를 1 N HCl과 0.1 N NaOH를 이용하여 4-10의 범위로 조절하였다. 실험용 해리기를 이용하여 30,000 rev.으로 공시 펄프를 해리하였다.

(나) 염 농도에 따른 지료 조성

염 농도가 multilayering 효과에 미치는 영향을 평가할 수 있도록 pH 7.7에서 NaCl의 농도를 0.001 M, 0.0025 M, 0.005 M, 0.0075 M, 0.01 M로 조절한 다음, 실험용 해리기를 이용하여 30,000 rev.으로 공시 펄프를 해리하였다.

(다) Multilayering 횟수와 pH에 따른 multilayering의 지료조성

NaCl 농도 0.005 M의 용액으로 실험실용 해리기에서 30,000 rev.으로 공시 펄프를 해리하였다. 이후 펄프별로 (Hw-BKP, BCTMP, KOCC) multilayering 횟수에 따른 영향을 살펴보고, 고분자의 종류를 달리하여 pH를 6, 8, 10으로 조절한 다음 pH에 따른 multilayering의 영향을 알아보았다.

2.2.2 LbL multilayering 및 제타전위 평가

일정한 pH 조건에서 농도 1%의 펄프 지료 500 mL에 양이온성 고분자전해질을 투입한 후 20분간 교반하였다. 흡착 반응 후 여과를 통해 지료 내 고분자전해질을 제거하고 증류수로 5분간 세척을 실시하였다. 2회 세척 후 음이온성 고분자전해질을 양이온성 고분자전해질과 동일한 양으로 투입한 후 20분간 교반하였다. 다시 2회 세척을 실시하고 고분자 전해질을 투입하는 과정을 반복하여 multilayering을 실시하였다. PCD (Particle charge detector, Mütek Co.)를 이용하여 고분자 흡착 반응 직후 세척하기 전 여과 시 나온 여액의 전하요구량 (Charge demand)을 측정하였다. 또한 섬유의 표면전하를 측정하기 위해 2회 세척 후 지료의 제타전위를 SZP (System zeta potential, Mütek Co.)를 이용하여 측정하였다. Fig. 1은 LbL 처리와 전기화학적 특성 평가 실험의 모식도이다. Multilayering 처리회수에 의한 영향을 살펴보기 위하여 BCTMP 및 KOCC 지료는 7 bilayer 까지 layering을 실시하였다.

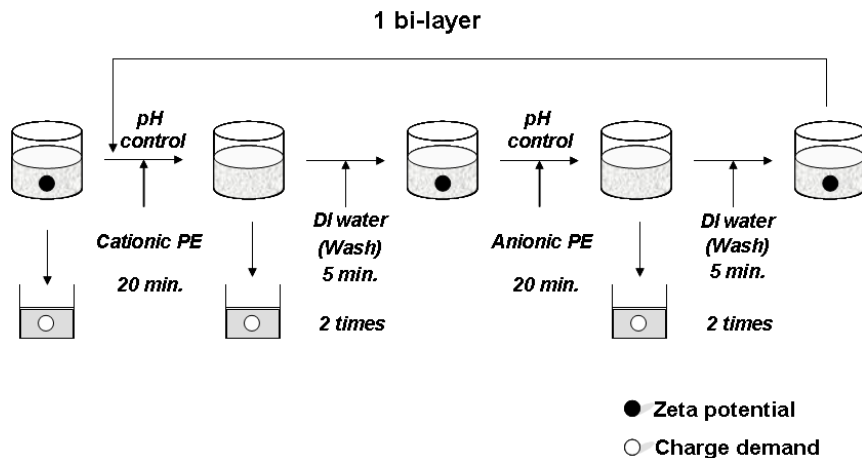


Fig. 1. Schematic procedure of LbL multilayering of polyelectrolyte onto pulp fibers.

3. 결과 및 고찰

3.1 지료 조성 시 pH에 따른 multilayering 효과

Fig. 2는 pH를 달리한 multilayering을 실시한 후 평가한 섬유의 제타전위를 poly-DADMAC 흡착처리 회수에 대해 나타낸 것이다. 고분자 multilayering을 실시하지 않은 경우 표면 전위의 차가 그리 크지 않았다. Poly-DADMAC이 1회 처리된 섬유의 제타전위는 pH 4, 6, 10 순으로 2.9 mV, 1.2 mV, 0.6 mV으로 증가하여 모두 양의 값으로 바뀌었다. Poly-DADMAC 처리횟수가 증가함에 따라 세 가지 pH 조건 모두 큰 차이 없이 유사한 경향으로 제타전위가 증가하였으며 3회 이상의 처리에서는 그 증가 경향이 둔화되었다.

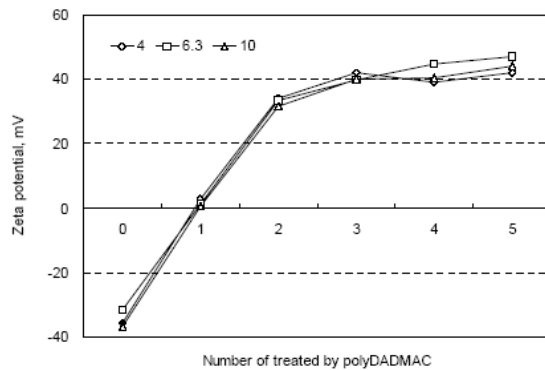


Fig. 2. Effect of disintegration pH on the zeta potential of BCTMP fibers.

3.2 염 농도에 따른 multilayering 효과

Fig. 3은 염 농도에 따른 고분자전해질 처리 전 섬유의 제타전위를 나타내고 있다. 0.001 M의 염 농도에서 제타전위는 -51.9 mV였으며 전해질 농도에 따라 양의 증가관계를 보이다가 전해질 농도가 0.01 M로 10배 증가한 경우 제타전위는 -22.6 mV까지 음이온성이 약 2배 정도 감소하였다. Fig. 4는 poly-DADMAC과 PSS 고분자전해질을 번씩 처리했을 때 제타전위의 변화를 보여주고 있다. 고분자전해질 처리에 의한 제타전위 차이는 전해질 농도가 커질수록 작아졌다. Fig. 5의 결과에 의하면 0.001 M에서 'Blank' 상태와 poly-DADMAC 1회 처리 시 전위 차의 크기가 170 mV에 이를 만큼 컸으며, 0.01 M 전해질 농도에서는 20 mV의 전위차를 보였다. 염 농도는 하전된 펄프

섬유의 제타전위를 변화시키기도 하지만 또한 흡착에 사용되는 고분자전해질의 형태에도 영향을 받는다. 용액 내 이온의 양이 증가할수록 하전된 입자의 전기이중층은 얇아져 제타전위를 낮출 뿐 아니라 고분자전해질은 용액 내 존재하는 대이온으로 중화됨에 따라 형태가 수축된다. 따라서 염 농도가 높은 조건에서 고분자 처리 시 상대적으로 낮은 제타전위를 나타내는 것은 고분자전해질의 이온성 저하와 전기이중층의 수축에 따른 것으로 판단된다. 염 농도에 따라 흡착량의 차이에 의한 영향 여부를 판단하기 위하여 poly-DADMAC 고분자 흡착 후 받은 여액의 전하요구량을 평가한 결과 Fig. 4의 제타전위와 달리 염 농도에 따른 차이는 크지 않았지만, 염 농도가 낮을 때 미흡착된 양이온 고분자의 양이 다소 많았다 (Fig. 6). 이로부터 지료 조성 시 염 농도, 다시 말해 전기전도도는 고분자의 흡착량 보다는 흡착 기질인 섬유의 제타전위에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

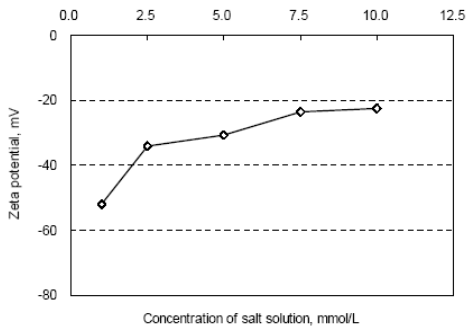


Fig. 3. Effect of salt concentration on zeta potential of BCTMP fiber.

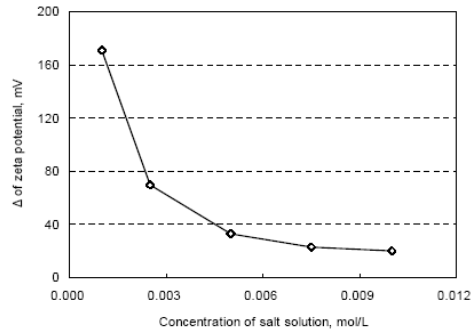


Fig. 5. The difference of zeta potential of BCTM fiber after treatment of poly-DADMAC at the different salt concentration.

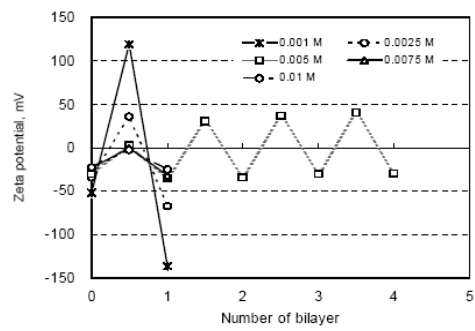


Fig. 4. Zeta potential of BCTMP fibers with the bilayer number.

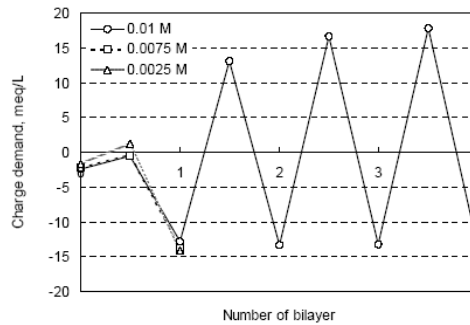


Fig. 6. Effect of the salt concentration on charge demand of BCTMP filtrate.

3.3 Multilayering 처리횟수에 따른 효과

필프 섬유 종류마다 상이한 물리적, 화학적 특성으로 인해 고분자전해질이 투입되기 전 초기의 전기화학적 특성이 다르다. 따라서 고분자전해질 multilayering 처리 횟수에 의해 전기화학적 특성 변화 양상도 달리 나타났다. Fig. 7은 Hw-BKP는 4 bilayer, KOCC 및 BCTMP는 7.5 bilayer까지 multilayering을 진행하여 제타전위를 평가한 결과이다. Hw-BKP의 제타전위는 첫 번째 poly-DADMAC 처리 시 35 mV였다가 처리 횟수가 증가하면서 점차 감소하여 3회 처리 시부터 30 mV 수준으로 일정하게 유지되었다. KOCC는 poly-DADMAC 1회 처리 시 6.2 mV의 제타전위를 나타내다가 처리 횟수를 늘림에 따라 급격하게 증가하여 4회 처리 시부터 33 mV 수준으로 일정하게 유지되었다. BCTMP 역시 1회 poly-DADMAC 처리 시에는 2.3 mV의 낮은 제타전위를 갖다가 급격하게 증가하여 5회 처리 시 양의 제타전위가 50 mV 수준으로 일정해졌다. PSS 고분자전해질 처리에 의한 음의 제타전위는 Hw-BKP와 경우 1회 PSS 처리 시 -36 mV까지 제타전위가 감소하였다가 2, 3회 처리 시는 -33 mV 수준으로 일정하게 유지되었다. KOCC의 경우 역시 1회 PSS 처리 시 -36 mV까지 제타전위가 감소하였다가 4회 처리 시부터 -38 mV로 일정해졌다. BCTMP는 1회 처리 시 -41 mV의 제타전위를 보이다가 PSS 처리 회수가 증가하면서 소폭으로 상승하여 7회 처리 시는 약 -30 mV 수준의 제타전위를 나타냈다.

Hw-BKP와 KOCC는 poly-DADMAC과 PSS를 3회 이상 처리하게 되면 양과 음의 제타전위가 균일해지는 경향을 보였으며, BCTMP는 5회 이상 처리 시 제타전위가 양과 음으로 균일해지는 경향을 보였다. 필프별로 제타전위가 균일해지는 고분자전해질 처리 횟수가 달랐다. 그러나 Fig. 8과 같이 1 bilayer에서 (예: 3 bilayer/3.5 bilayer) 양과 음의 전위차를 비교해보면, KOCC와 BCTMP의 경우 3 bilayer 이상에서 전위차가 각각 70 mV, 80 mV 수준으로 균일해짐을 알 수 있었다. 이는 고분자 전해질 흡착기작이 정전기적 인력에 의한 것이기 때문에 초기의 1~2회 bilayering 시 섬유 표면에 흡착되는 고분자의 흡착량 및 분포가 균일하지 않던 것이 3 bilayer 이후부터 균일해지면서 전위차 역시 일정해지는 것으로 판단된다. 즉, LbL multilayering 처리를 통한 섬유 특성 개질 시 균일성을 확보하기 위하여 고분자전해질 처리 회수를 3회 이상으로 실시하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

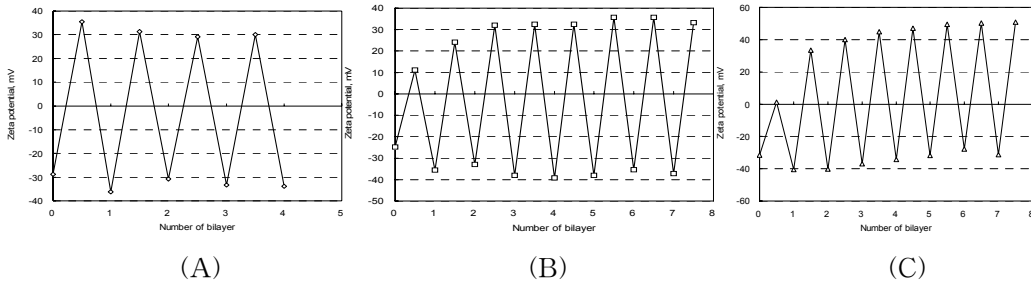


Fig. 7. Zeta potential of Hw-BKP (A), KOCC (B), BCTMP (C) fibers with the bilayer number.

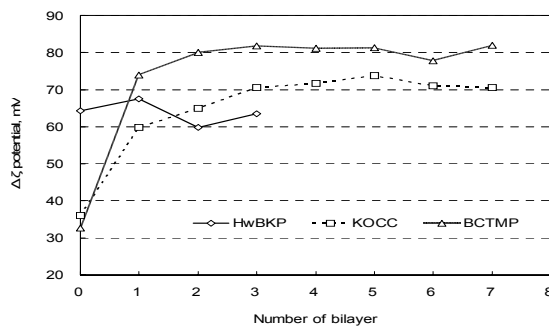


Fig. 8. The difference between positive and negative zeta potential of HwBKP, KOCC and BCTMP fibers with the bilayer number.

4. 결론

지료 조성 시 pH를 조절하여 섬유의 제타전위를 평가한 결과 pH 4이상에서는 pH가 섬유의 표면 전위와 multilayering 효과에 미치는 영향이 거의 없었다.

지료 속의 염 농도는 펄프 섬유 전기이중층의 두께를 조절할 수 있고, 고분자전해질의 형태에 영향을 준다. 염 농도를 0.001, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01 M로 조절하여 제타전위와 전하요구량을 평가한 결과 전하요구량은 큰 차이를 보이지 않았으며 poly-DADMAC과 PSS 고분자전해질의 사용에 따른 제타전위의 변폭에 차이가 발생하였다. 염 농도가 높을수록 제타전위의 변폭은 작았으며 0.005 M 이상의 전해질 농도에서는 제타전위 역시 큰 차이를 보이지 않았다. 즉, 지료 내 염 농도는 흡착량에 영향하기보다는 펄프 섬

유의 제타전위에 더 크게 영향하였다.

Multilayering 처리횟수를 늘려가며 펄프별로 제타전위를 평가한 결과 펄프 간 양, 음 제타전위의 절대값에는 차이를 보였으나 세 가지 펄프 모두 양과 음의 전위차가 3 bilayer 이상에서 일정해졌다. 이는 3 bilayer 이상에서 섬유표면에 흡착되는 고분자 전해질의 양이 일정해짐을 의미하며 이를 통해 섬유표면에 흡착하는 고분자 박막의 균일성은 multilayering 처리횟수로 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구사업에 의해 수행되었음. 일부 연구원은 BK 21 핵심 사업 지원을 받았음.

인용문헌

1. Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science* 277:1232-1237 (1997).
2. 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).
3. 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).
4. 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)