

고분자전해질 다층흡착 섬유로 제조된 종이의 재활용성 평가

윤혜정, 신희내, 류재호, 심규정, 진성민
서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서 론

제지산업에서는 종이 품질 향상을 위한 불투명도, 인쇄적성 개선을, 그리고 생산 원가 절감을 위한 충전물 및 재활용 섬유 이용 등의 노력이 이루어지고 있다. Decher¹⁾에 의해 개발된 Layer-by-Layer 다층흡착 기술은 고체 기질 표면에 상반된 전하를 띠는 고분자전해질을 다층 흡착시키는 방법이 소개되었다. 이를 제지분야에 적용하여 종이 물성을 향상시키고자 하는 노력들이 이루어지고 있다. Wågberg 등²⁾ 과 Lvov 등³⁾은 고분자다층박막 개질 섬유가 강도 개선 효과가 있음을 보고하였고, Lu 등⁴⁾은 고분자 multilayering이 섬유 강도개선 뿐 아니라 multilayer 사이에 안료를 첨가하였을 때 종이의 광학적 성질도 개선한다고 보고하였다. 또한 이전 연구⁵⁻⁶⁾에서는 펄프섬유를 다양한 조합의 고분자전해질로 LbL multilayering을 실시, 제반강도가 향상되고 소수성 등의 기능이 부여되며, 제지공정 내 다른 약품과의 반응성도 개선시키는 등의 이점이 밝혀졌다. 그러나 국내 지류 원료 80% 가량이 재활용 펄프임을 고려할 때, 다층흡착된 섬유의 재활용성을 평가하여 LbL multilayering 효과가 유지되는지, 흡착된 고분자가 탈락되어 공정오염 문제를 야기하는지를 구명할 필요가 있다. 또한 종이 재활용 시 섬유 각질화로 인해 강도 특성이 저하되고 고해 에너지가 높게 드는 단점을 LbL multilayering 처리에 의해 극복될 수 있는지도 본 기술이 적용된 섬유의 활용성 제고를 위해 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 전기화학적 성질 및 강도 특성 두 가지 측면에서 재활용 특성을 평가하였다. 고분자전해질이 다층흡착된 섬유로 만든 종이를 재해리한 후, 섬유표면의 제타 전위와 전하요구량으로서 섬유 표면의 전기화학적 특성을 조사하였으며, 재해리된 섬유로 종이를 다시 만들어 기계적 물성 변화를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로 활엽수 표백 크라프트 펄프 (Hw-BKP)를 사용하였다. 전기 전도도 조절을 위해 10 mM NaCl을 사용하였다. 고분자다층흡착에 사용된 양이온성 고분자는 poly-diallyldimethylammonium chloride (poly-DADMAC, Sigma aldrich), 양이온성 polyacrylamide (C-PAM, Eyang Chemical Co., Korea), 양성전분 (C-starch, DS 0.08, Samyang Genex Co., Korea)이고, 음이온성 고분자는 poly-sodium 4-styrenesulfonate (PSS, Sigma aldrich), 음이온성 polyacrylamide (A-PAM, Eyang Chemical Co., Korea)이었다. 이들 고분자전해질의 일반적인 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes

Polyelectrolyte		Molecular weight, g/mol	Charge density, meq/g	Structure
Cationic	polyDADMAC	<100,000	+8.93	Linear
	C-PAM	<50,000	+1.51	Linear
	C-starch	~100,000	+1.50	Branched
Anionic	PSS	~70,000	-4.63	Linear
	A-PAM	~70,000	-2.26	Linear

2.2 실험방법

2.2.1 지료 조성 및 고분자전해질 제조

공시 펄프를 탈이온수로 실험용 고해기에서 30분간 해리만 실시하였다. 균일한 지료 조성을 위해 진동스크린 (Sweco Co., USA)을 이용하여 400 메쉬 와이어를 통과하는 미세분을 제거한 후 잔류하는 섬유를 희석하여 1% 농도가 되도록 하였다. 이어 탈이온수로 5분간 2회 세척을 실시하여 지료 내 존재하였던 이온성 물질을 제거한 후, 10 mM NaCl을 이용하여 지료 내 전기전도도를 $1,000 \pm 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조절하고, 농도를 1%로 맞추었다. Poly-DADMAC과 PSS는 0.2%, C-PAM, A-PAM, 양이온성 전분은 0.5% 농도로 준비하였다.

2.2.2 고분자전해질의 multilayering

양이온성 고분자전해질인 poly-DADMAC 및 C-PAM은 전건 섬유 무게 대비 0.4%, 양성전분은 1.0%를 투입하였다. 음이온성 고분자전해질 PSS와 A-PAM은 각각 전건 섬유 무게 대비 0.6%와 0.4%를 투입하였다. 지료 내 전기전도도를 1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 유지시키면서 양이온성 고분자전해질 투입 후 600 rpm으로 20분간 반응하였다. 반응 후 미흡착된 고분자를 제거하기 위해 탈수 후 탈이온수를 채우고 5분간 2번의 세척과정을 거쳤다. 세척이 끝난 후 SZP (System zeta potential, Müttek Co.)를 이용하여 전기전도도 125 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 조건에서 섬유 표면의 제타전위를 측정하였다. 탈이온수를 채워 초기 조건으로 맞춘 후 음이온성 고분자전해질인 PSS를 양이온성 고분자전해질을 투입했을 때와 같은 방법으로 투입하였다. 이리하여 형성된 펄프 섬유의 고분자다층박막은 PDADMAC/PSS, C-starch/PSS, C-PAM/PSS, C-PAM/A-PAM 조합으로 구성되었다. 각 layering 단계별로 펄프섬유와 고분자전해질 흡착 반응 직후의 여액을 얻고 Particle Charge Detector (PCD, Müttek Co.)를 이용하여 여액의 전하요구량(charge demand)을 측정하고 고분자전해질의 흡착률과 흡착량을 평가하였다.

2.2.3 수초지 제작 및 물성 평가

고분자다층박막 형성으로 개질된 펄프 섬유를 이용하여 80 g/m^2 의 수초지를 제작하였다. 실험실용 사각 수초지기 (25 cm \times 25 cm)로 수초를 실시하여 5회 쿠치 후 3.5 bar의 압력으로 5분간 압착한 뒤 실린더 건조기를 이용하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 건조하였다. 온도 23 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 50 \pm 5% 조건에서 조습하여 TAPPI method T410 om-98, T411 om-97, T494 om-96, T414 om-98에 의거하여 수초지의 평량, 두께, 인장강도 및 인열강도를 평가하였다. 두께는 Micrometer (L&W Co.), 인장강도는 Tensile tester (L&W Co.)를 이용하여 측정하였으며 인열강도는 Elmendorf type의 Tearing tester (L&W Co.)를 사용하였다.

2.2.4 재해리 및 재해리 후 물성 평가

2.2.3에서 제조된 수초지를 실험실용 해리기를 이용하여 30,000 rev으로 해리하였다. 해리가 끝난 직후 지료를 400 mesh wire로 탈수시켜 여액을 받아 전하요구량을 평가하였다. 세척이 끝난 후 전기전도도 125 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 조건에서 제타전위를 측정하였다. 측정된 전하요구량과 제타전위로부터 고분자전해질의 다층박막처리 효과가 유지되는지 여부를

평가하였다. 더불어 고분자 탈락 여부를 평가하기 위해 여액의 화학적산소요구량(COD)을 분광계(HACH Co.)를 이용하여 측정하였다. 또한 다층박막처리에 의한 강도 향상 효과가 지속되는지에 대한 여부를 판단하기 위해 해리된 지료로 2.2.3과 같은 방법으로 수초지를 제조한 후 물성평가를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 재활용 후 섬유 표면의 전기화학적 특성

poly-DADMAC/PSS조합의 경우 재해리 후 섬유의 제타전위는 LbL multilayering 직후에 비해 미약하게 낮은 값을 보였으나 layer에 따른 경향은 유사하였다 (Fig.1_(a)). 이는 전하밀도가 상대적으로 높은 poly-DADMAC과 PSS가 섬유에 비교적 편평하고 단단하게 고착되어 재해리 이후에도 다층흡착된 상태를 유지하며, 현탁액 상에서 이온성을 그대로 유지하는 것으로 판단된다. 또한 재해리 시 흡수 층의 제타전위가 점차 증가하는 것은 다층흡착층이 증가함에 따라 고분자의 섬유 표면 coverage가 좋아졌기 때문으로 판단된다. 반면 C-PAM가 PSS와 흡착된 경우 흡수 층과 짝수 층간의 제타전위 변화 양상은 남아 있으나, 모든 층에서 layering 직후에 비해 더 강한 음이온성을 띠었다. C-PAM과 A-PAM의 경우 또한 C-PAM/PSS 다층흡착과 유사한 경향을 보였다. C-starch와 PSS가 다층처리된 섬유의 경우 PAM으로 처리된 섬유에 비해 층별 제타전위 변화 양상이 더 뚜렷하였으나, 양이온성 섬유가 흡착된 흡수 층의 제타전위가 재해리 시 음이온성으로 변화된 것을 볼 수 있다. 즉, PSS에 비해 전하밀도가 상대적으로 낮거나 구조가 벌키한 양이온성 고분자전해질이 흡착 시 먼저 흡착된 PSS 층 내부로 inter-penetration 또는 inter-diffusion이 촉진되면서 전하 중하를 일으킬 확률이 높아지고 그에 따라 제타전위가 poly-DADMAC/PSS 조합과는 달리 흡수층의 제타전위가 흡착층의 증가에 따라 줄어드는 양상을 보이는 것으로 판단된다. 그러나 layer수에 따라 미약하나마 증감의 반복된 경향이 나타나는 것은 처리된 고분자전해질이 존재하고 있음을 의미한다.

LbL multilayering시 흡착된 고분자전해질의 탈착 여부를 판단하기 위해 재해리 후 여액의 전하요구량을 측정하였다 (Fig. 2). 그 결과 재해리 후 여액의 전하요구량은 무처리된 지료의 재해리 전 여액 수준으로 일정하게 나타났다. 이는 재해리 시 기흡착된 고

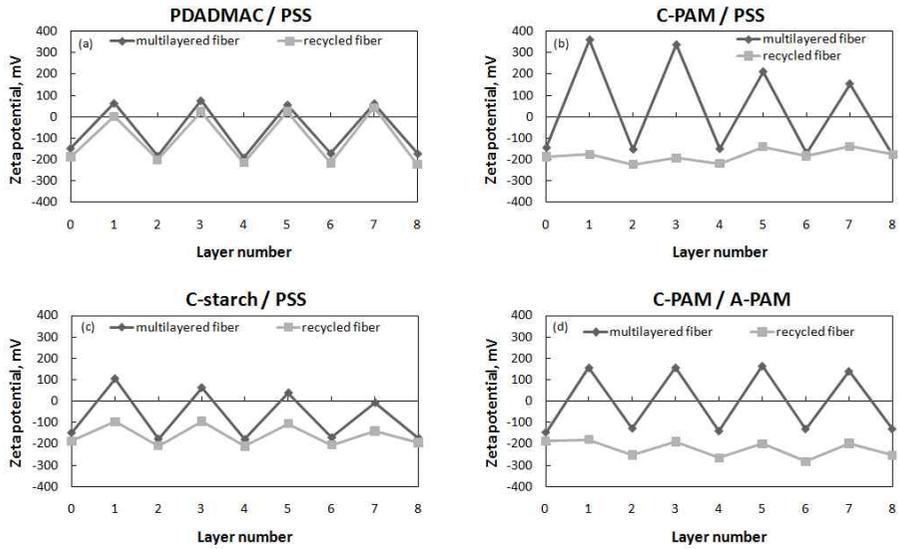


Fig. 1. Zeta potential of fiber with polyelectrolyte multilayer before and after repulping.

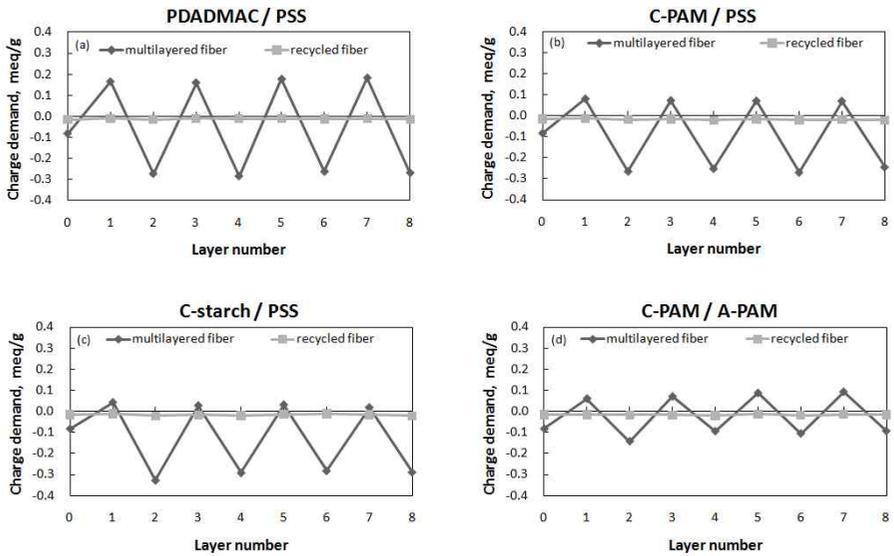


Fig. 2. Charge demand of filtrate of fibers with polyelectrolyte multilayer before and after repulping.

분자가 떨어져 나오지 않거나 이온성을 가진 상태로 해리되지 않는다는 결론에 이르게 하였다.

Fig. 1과 Fig. 2로부터 흡착된 고분자층이 탈착되지 않은 것으로 충분히 판단되나, 양이온성과 음이온성 고분자 전해질이 서로 중화된 응결체를 형성하여 섬유로부터 떨어져 나올 가능성을 생각하지 않을 수 없다. 따라서 이러한 탈착이 발생하는지를 평가하기 위해 여액의 화학적 산소 요구량 (COD)를 측정하였다 (Fig. 3). COD 측정 시 미처리 지료에 약 30 ppm 정도의 유기물질이 있음이 측정되었는데 이는 fiber 내부의 가용성 유기물질 즉 헤미셀룰로오스 등에 의한 결과라고 판단된다. Poly-DADMAC/PSS, C-PAM/PSS 조합에서 미처리 지료에 비해 낮은 수치가 나온 것은 섬유 표면에 흡착된 고분자로 인해 헤미셀룰로오스 등의 용출이 저하되었기 때문으로 보인다. 그 용출 양상은 양이온성인 poly-DADMAC과 C-PAM이 흡착된 홀수 layer보다 음이온성 고분자인 PSS가 흡착된 짝수 layer보다 낮게 나왔다. 이는 전하밀도가 상대적으로 높은 PSS에 의해 고분자들이 단단하게 흡착된 까닭으로 보인다. 다만 poly-DADMAC/PSS 조합의 6, 7, 8 layer와 C-starch/PSS, C-PAM/APAM 조합에서는 미처리 지료 대비 최대 40 ppm 정도의 유기물질이 용출됨이 확인되었다. Fig. 2 에서 여액의 전하 요구

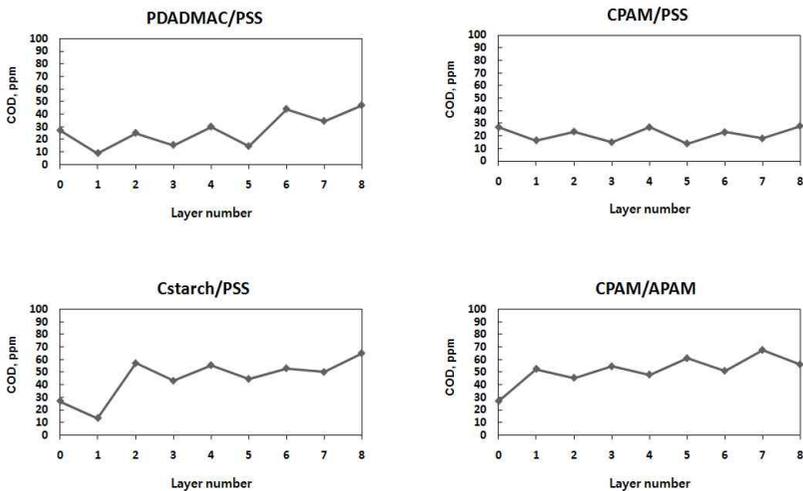


Fig. 3. Chemical oxygen demand of filtrate of fibers with polyelectrolyte multilayer after repulping.

량이 모두 미처리 지료와 유사한 수준을 보였던 것과 연관지어 생각해 볼 때 중화된 고분자 응결체가 일부 떨어져 나왔을 것이라고 추측할 수 있었다. 그러나 그 양은 매우 미미하여 재활용 후 개질된 섬유특성에 미치는 영향이 매우 적을 것이라 생각되었다.

3.2 재활용 후 섬유의 기계적 성질

종이의 재활용 시 섬유의 각질화로 인해 대부분의 강도가 대체로 감소한다. Fig. 4에서도 볼 수 있는 바와 같이 고분자다층흡착 처리가 되지 않은 종이의 경우 재활용에 의해 인장지수가 감소하였다. Poly-DADMAC/PSS와 C-PAM/A-PAM 조합으로 LbL multilayering된 경우 고분자 층이 섬유에 남아 있음에도 불구하고 재활용 후 인장지수가 미처리 종지와 유사한 수준을 유지하여 섬유 개질을 목적으로 부여된 고분자 다층흡착 특성이 사라진 것으로 보였다. 반면 C-PAM/PSS 조합은(Fig. 4(b)) layer 횟수에 따라 상이한 특성을 보이며 흡수 layer에서 미처리 지료에 비하여 대체로 우수한 강도를 보였다. C-starch/PSS 조합은 (Fig. 4(c)) 재해리 후 인장지수가 layer number에 따라 유사한 경향을 보여 재해리 전 강도에 근접하였으며 미처리 종지에 비하여 최대 86%의 강도 증가를 나타내었다. 이는 C-starch가 branch 구조로 되어 있고 전하 밀도가 낮아 섬유 coverage와 섬유 상호간의 적합성을 향상시켜 재활용 후에도 높은 강도를 갖는 것으로 판단된다. 또한 제타전위 (Fig. 2)와 연관지어 생각했을 때 고분자가 재활용시 탈착되지 않고 섬유 표면에 유지된 것은 multilayering에 의한 강도 향상이 정전기적 인력 뿐 아니라 고분자층간의 적합성 때문이라는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 고분자다층흡착된 섬유로 제조된 종이 및 재해리 후 다시 제조된 종이의 인열지수를 보여주고 있다. 인열지수는 poly-DADMAC/PSS조합의 경우 multialyering 후에도 강도를 향상시키는 못했는데, 재활용 후에도 이전과 동일한 양상을 보이며 미처리 지료에 비해 강도를 증가시키지 않았다. C-PAM/PSS 조합은 재활용 후 짝수 layer에서 인열지수가 증가함을 보였지만 물성은 현저하게 떨어져 두 고분자전해질의 큰 전하밀도 차이와 선형 구조가 고분자전해질의 mobility를 크게 하고 interdiffusion을 용이하게 일으켰음을 알 수 있게 하였다. C-starch/PSS 조합은 유일하게 multilayering시와 유사한 경향을 보이며 강도 특성이 보존되는 결과를 나타내었다. 또한 흡수 layer에서만 재활용 전, 후의 인열강도가 유사하게 보존되었지만, 7, 8 layer에서는 모두 재활용 이후에도 인열지수가 유지된 것은 LbL 처리에 의해 인열강도에 영향을 미치는 여러

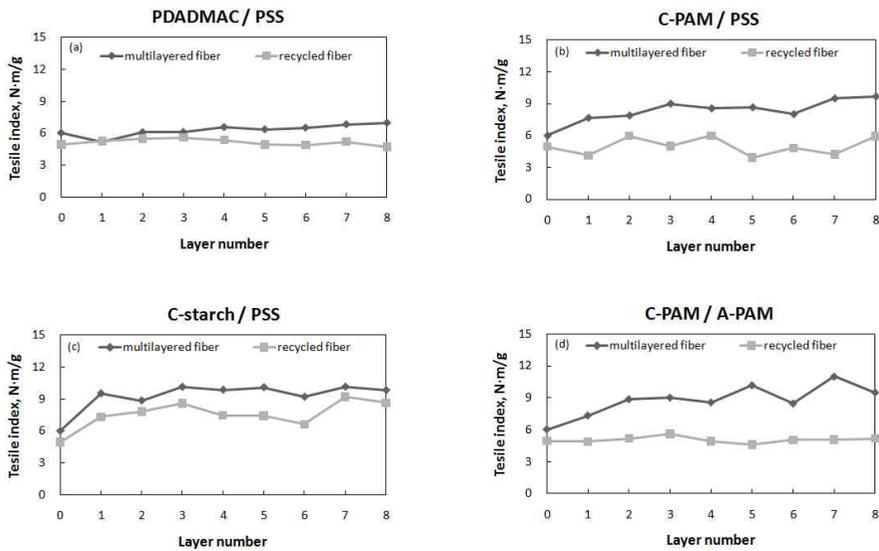


Fig. 4. Tensile index of handsheet before and after recycling with multilayering number.

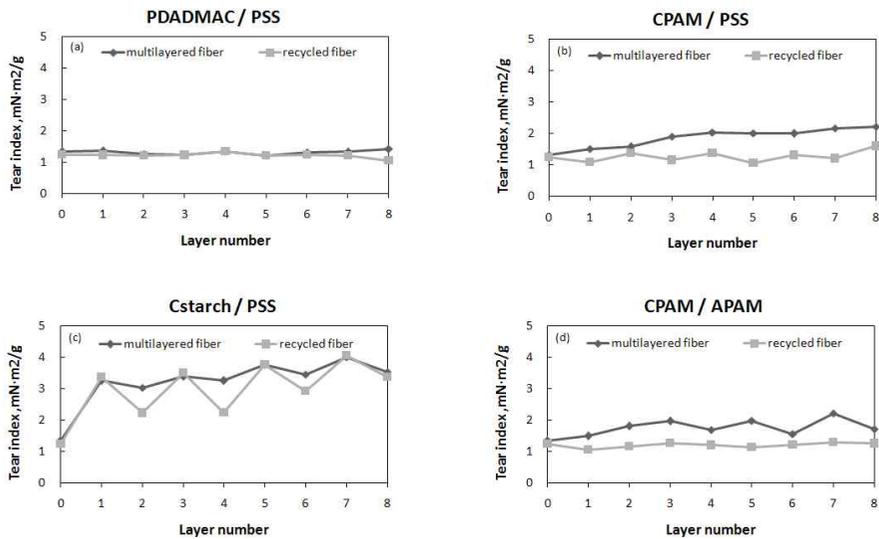


Fig. 5. Tear index of handsheet before and after recycling with multilayering number,

요소들 중 벌키한 고분자 층에 의해 야기된 섬유간 마찰력이 긍정적으로 영향을 준 것으로 판단된다. C-starch/PSS 조합은 재활용 후에도 미처리 종이에 비해 최대 225%의 높은 인열지수 증가율을 나타내었다. 따라서 적절한 고분자전해질을 이용한 다층흡착 처리는 재활용 시 섬유의 각질화에 따른 강도 저하를 억제하고 오히려 더 높은 강도를 갖는 종이를 생산하여 재활용 시 지력증강제 사용을 오히려 줄일 수 있을 것으로 기대하였다.

4. 결 론

LbL multilayering 시와 재활용 시 제타전위와 전하요구량의 측정을 통해 전기화학적 성질을 평가하고 COD를 측정함으로써 재해리 시 고분자전해질의 탈착 여부를 구명하였으며, 재해리된 섬유를 이용하여 인장강도와 인열강도를 측정하여 기계적 물성 변화를 평가하였다. 재활용 시에도 뛰어난 강도 보존 효과를 보인 C-starch/PSS 조합은 인장지수는 최대 86%, 인열지수는 최대 225%의 증가율을 나타냈다. 이는 제타전위 측정 시 재해리 후 종이 제조과정에서 고분자층간의 중화가 발생되어 multilayering 직후보다는 줄어들고 음의 방향에서 나타나는 양상을 보였음에도 불구하고 흡수 layer와 짝수 layer간에 분명한 주기를 나타내어 고분자층이 섬유로부터 떨어지지 않고 흡착되어 있어 섬유간 결합력이 여전히 존재하고 그로 인한 물성 개선 효과가 남아있기 때문으로 판단된다. 따라서 적절한 고분자의 조합으로 LbL 처리하여 개질된 섬유는 재활용 했을 때에도 개질된 물성을 그대로 보존할 수 있어 각질화에 따른 강도 저하를 극복하고 지력증강제의 사용에 따른 원가 상승을 억제할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2007-000-10791-0).

인용문헌

1. Decher, G., 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(1-2): 831-835 (1992).
2. Wågberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., Juntti, P., Engineering of fibre surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I: Modification of paper strength, *Journal of Pulp and Paper Science* 28(7): 222-228 (2002).
3. Lvov, Y. M., Grozdits, G. A., Eadula, S., Zheng, Z., Lu, Z., Dry and wet strength of paper - Layer-by-layer nanocoating of mill broken fibers for improved paper, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 21(5): 552-557 (2006).
4. Lu, Z., Eadula S., Zheng, Z., Xu, K., Grozdits, G., Lvov, Y., Layer-by-layer nanoparticle coatings on lignocellulose wood microfibers, *Colloids and Surfaces* 292:56 - 62 (2007)
5. Youn, H. J., Lee, S. L., Chin, S. M., Ryu, J. H., Sim, K. J., Investigation of proper polyelectrolyte of Layer-by-Layer multilayering for improvement paper strength, *Proceeding of spring conference of the Korea TAPPI* 127-137 (2009).
6. Youn H. J., Lee, S. L., LbL multilayering 기술을 이용한 펄프섬유의 소수화 및 특성 구명, *Proceeding of fall conference of the Korea TAPPI* 213-228 (2009).