

고분자 multilayering 나노기법을 도입한 펄프섬유의 전기화학적 특성 평가

Evaluation of electrochemical property of multilayered pulp fibers with
polyelectrolytes

윤혜정 · 진성민 · 류재호 · 권현승

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서 론

국내 제지산업의 경쟁력을 높이기 위해 원가 절감, 생산성 향상 그리고 고급 제품의 개발 등에 대한 노력이 계속되고 있다. 자원 부족국가이면서 원료 수급에 항상 어려움을 겪고 있는 국내 제지산업의 실정상 원료 관련 기술 개발이 시급하다. 저급의 원료를 적절하게 개질하는 기술과 기존 펄프 섬유 특성 개질을 통해 제지 공정을 개선시키고 제품의 새로운 용도를 발굴할 수 있는 기술이 절실히 요구된다. 이를 위한 기술로서 최근 과학 전 분야에서 널리 활용되는 나노기술을 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

제지 분야에서도 최근에 이르러 나노기술을 접목하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 자원은 절감하되 새로운 기능을 종이 제품에 부여하기 위해 펄프섬유, 충전물, 안료, 첨가제 등 제지용 원료에 나노 기술을 적용하고 있다. 이 중 섬유 원료의 결합 포텐셜을 향상시키고, 신기능을 부여하기 위한 한 방안으로 Decher¹⁾에 의해 제시된 LbL (Layer-by-Layer) multilayering 기술을 꼽을 수 있다. 이는 다양한 매질에 적용할 수 있는 유연성 있는 기술이기 때문에 펄프 섬유 및 종이에도 충분한 가능성을 가지고 적용할 수 있으리라 생각된다. 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 섬유 개질 기술로서 LbL 나노기법은 그 활용 가치가 높을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 특성이 다른 펄프 섬유에 고분자 multilayering을 실시하고 이를 통해 변화된 펄프 섬유의 전기화학적 성질을 평가하여 그 활용가능성을 살피고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 표백크라프트펄프 (Hw-BKP), 국산골판지고지 (KOCC), 표백열 화학기계펄프 (BCTMP)를 이용하였다. 펄프섬유에 multilayering을 실시하기 위한 고분자로 양이온성의 poly-DADMAC (poly-diallyldimethylammonium chloride, Sigma aldrich)와 음이온성의 PSS (poly-sodium 4-styrenesulfonate, Sigma aldrich)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료조성

해리기를 이용하여 공시 펄프를 30,000 rev.으로 해리한 후 1%의 농도가 되도록 희석하였다. 제타전위 측정이 가능한 수준의 전도도를 부여하기 위하여 0.005 M NaCl 용액을 지료 조성에 사용하였다.

2.2.2 섬유특성

공시 재료로 제조한 지료 내의 미세분 함량을 평가하였으며, Kajaani FiberLab을 이용하여 섬유장을 평가하였다.

2.2.3 Multilayering

지료의 pH를 7.7로 조절한 후 양이온성 고분자 전해질 (poly-DADMAC)을 전건 섬유 대비 3% 투입한 후 20분간 교반하였다. 흡착 반응 후 여과를 통해 지료 내 고분자 전해질을 제거하고 증류수로 5분간 세척을 실시하였다. 2회 세척 후 음이온성 고분자 전해질 (PSS)를 전건 섬유대비 3% 투입한 후 20분간 교반하였다. 다시 2회 세척을 실시하고 poly-DADMAC을 투입하는 과정을 반복하여 multilayering을 실시하였다. Hw-BKP와 KOCC와 달리 BCTMP는 4%의 poly-DADMAC이 투입되어야 전하역전이 발생하여 poly-DADMAC, PSS 모두 4% 투입하였고 세척 과정은 동일하게 하였다.

2.2.4 전하요구량 및 제타전위 측정

PCD (Particle charge detector, Mütek Co.)를 이용하여 고분자 흡착 반응 직후 세척하기 전 여과 시 나온 여액의 charge demand를 측정하였다. 섬유 표면전하를 측정할 수 있도록 2회 세척 후의 지료의 제타전위를 SZP (System zeta potential, Mütek Co.)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figs. 1~3은 multilayering 전, 후 Hw-BKP, KOCC, BCTMP 섬유의 제타전위를 나타내고 있다. 'Blank'는 고분자 전해질이 투입되지 않은 상태에서 측정한 제타전위를 의미하며 1 bilayer는 poly-DADMAC과 PSS가 1회씩 투입된 상태이다.

고분자가 흡착되지 않은 상태에서 제타전위는 Hw-BKP, KOCC, BCTMP가 각각 -28.83 mV, -20.03 mV, -30.83 mV로 측정되었다. 1차 poly-DADMAC 투입 시 제타전위는 Hw-BKP, KOCC, BCTMP 섬유는 각각 35.5 mV, 6.2 mV, 2.3 mV로 변하였다. Poly-DADMAC 투입에 이어 PSS를 투입하게 되면 표면전하는 다시 음으로 변하게 되고 이렇게 layering이 계속되면 표면전하는 양, 음으로 반복하게 된다. 그러나 펄프 종류에 따라 multilayering에 의한 표면전하 변화는 달리 나타났다.

Hw-BKP는 3회 poly-DADMAC 투입 시 1회 투입에 비해 20% 가량 제타전위가 감소하다가 이후 일정한 수준을 유지하였다.

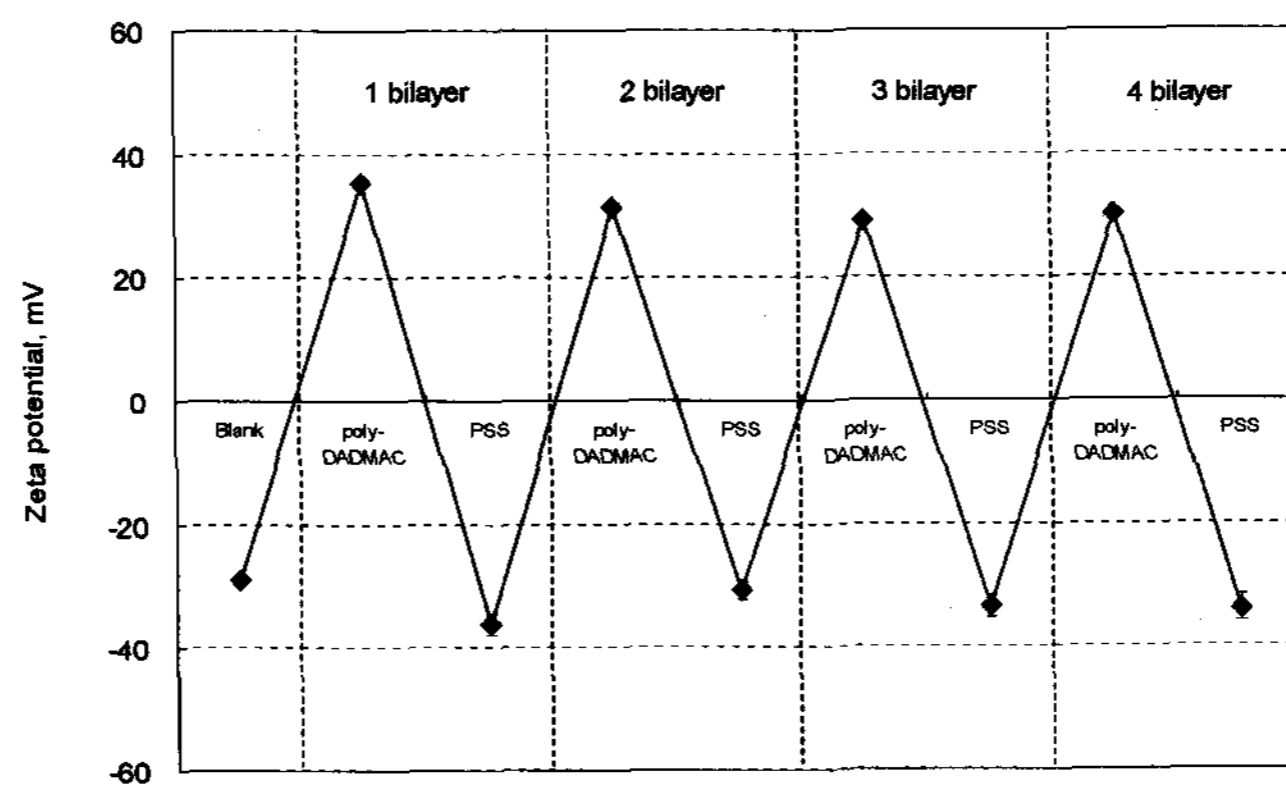


Fig. 1. Zeta potential of Hw-BKP fiber after multilayering with polyelectrolytes.

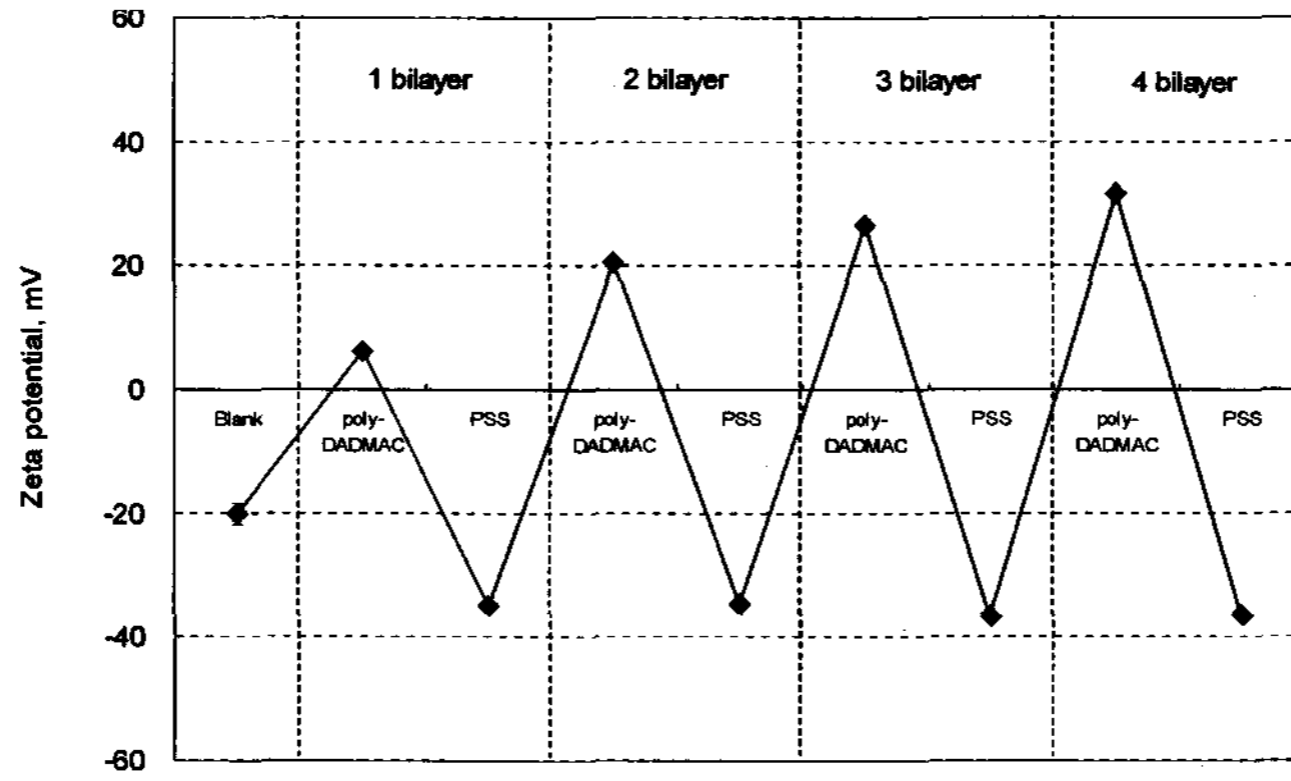


Fig. 2. Zeta potential of KOCC fiber after multilayering with polyelectrolytes.

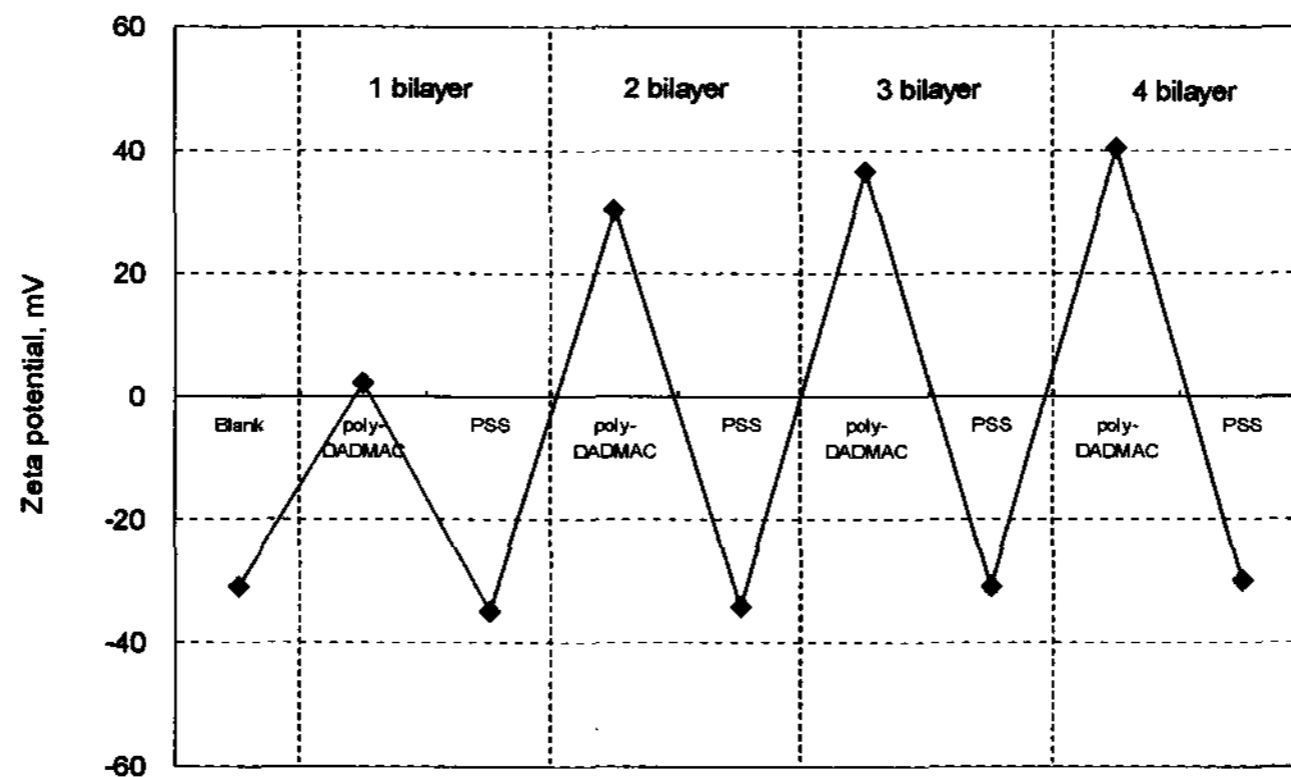


Fig. 3. Zeta potential of BCTMP fiber after multilayering with polyelectrolytes.

그러나 KOCC와 BCTMP는 1차의 poly-DADMAC 반응 시 약한 양이온성을 나타내었으나 2차 처리 시 제타전위가 급격하게 증가하였으며 이후부터는 완만하게 증가하는 추세를 보였다. 1회 PSS 투입 시 세 종류의 펄프섬유 모두 제타전위는 -35 mV 가량이었으며 회수를 더해감에 따라 크게 변화하지는 않았다. 다만 3회 이상의 PSS 투입 시 제타전위는 BCTMP, Hw-BKP, KOCC 순으로 높게 나타났다.

미세분 함량이 높지 않은 Hw-BKP의 경우 poly-DADMAC 1회 투입 시 상대적으로 많은 섬유에 고분자가 흡착되어 높은 제타전위를 나타내지만 BCTMP는 다량의 미세

섬유로 흡착면적이 넓어 1회 투입 시 투입된 대부분의 poly-DADMAC이 섬유표면에 흡착되고 오히려 양성고분자가 흡착되지 않은 부분 또한 섬유에 존재하기 때문에 여겨진다. Fig. 4의 전하요구량의 측정 결과 poly-DADMAC 1차 처리 시 Hw-BKP와 달리 BCTMP 섬유의 경우 0에 가까운 전하요구량을 나타내었다.

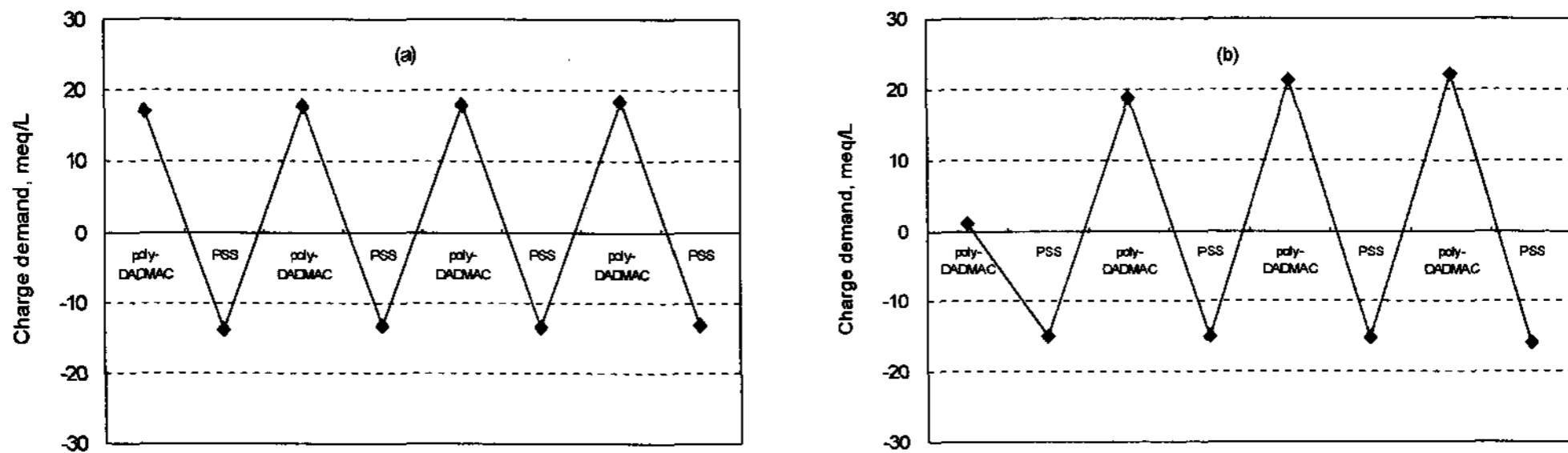


Fig. 4. Charge demand of the filtrates of Hw-BKP (a) and BCTMP (b) stock.

4. 결 론

Hw-BKP, KOCC, BCTMP의 섬유에 나노기법이 고분자 전해질 multilayering을 실시하고 이에 따른 섬유의 전기화학적 특성을 평가하였다. Hw-BKP는 poly-DADMAC 흡착에 의한 양의 제타전위가 3 bilayer까지 감소하다가 일정하게 유지되었으나 KOCC와 BCTMP는 고분자 multilayering이 진행됨에 따라 제타전위가 증가하였다. PSS에 의한 음의 제타전위는 3 bilayer 이후 BCTMP, KOCC, Hw-BKP 순으로 높게 나타났으나 그 변화 양상은 세 종류의 펄프 모두 유사한 경향을 보였다. 펄핑 방법 및 섬유의 형상에 따라 고분자의 흡착거동이 달라지고 섬유의 전기화학적 특성이 변화하므로 펄프섬유에의 LbL 기술 적용 시 이들을 중요하게 고려하여야 할 것이다.

사 사

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

참 고 문 헌

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