

고분자전해질 LbL multilayering 처리된 섬유와 형광증백제와의 반응성

심규정 · 이성린 · 진성민 · 류재호 · 윤혜정[†]
(2010년 12월 6일 접수: 2010년 12월 19일 채택)

Interaction between Polyelectrolytes Layer-by-Layer Assembled Fibers and Fluorescent Whitening Agent

Kyujeong Sim, Sungrin Lee, Seong Min Chin, Jaeho Ryu, and Hye Jung Youn[†]
(Received December 6, 2010: Accepted December 19, 2010)

ABSTRACT

To utilize modified pulp fibers in papermaking system, it is necessary to evaluate the interaction between modified fibers and papermaking additives. Fluorescent whitening agent (FWA) is an important additive which has been widely used for production of writing and printing paper. We modified pulp fiber surface by Layer-by-Layer multilayering of polyelectrolytes, and investigated the interaction between these fibers and FWA used in internal addition or surface treatment. Pulp fiber with cationic surface charge showed a good affinity to internal FWA. For FWA in surface sizing agent, whiteness and brightness of paper was dependent on pickup weight and polyelectrolyte type. Pulp fibers with C-starch/PSS multi-layer showed better optical properties than poly-DADMAC/PSS treatment. It indicated that polyelectrolyte type in Layer-by-Layer multilayering as well as a good affinity to FWA is important to get better whiteness and brightness.

Keywords : Layer-by-Layer assembly, polyelectrolyte, pulp fiber, fluorescent whitening agent

1. 서론

제지공정에서 최종 생산품의 특성을 향상시키기 위해 지력증강제, 사이즈제, 보류제 등과 같은 첨가제들

이 사용되고 있으며, 이러한 제지용 첨가제들이 효과를 제대로 발휘하기 위해서는 펄프 섬유와의 반응성 정도가 매우 중요하다¹⁾. 특히 형광증백제 (FWA, fluorescent whitening agent)는 인쇄용지 제조에 있어서 매우 중요

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, 151-921 Seoul, Korea)
[†] 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: page94@snu.ac.kr

한 첨가제 중 하나이다. 형광증백제는 자외선 영역의 빛을 흡수한 뒤 파란색의 가시광선 영역으로 빛을 방출함으로써²⁾ 종이를 시각적으로 더욱 하얗게 보이도록 하여 종이의 품질을 향상시키는 데 이용되고 있다. 따라서 종이 품질에 대한 요구가 증대될수록 형광증백제의 사용량은 점차 증가되고 있는 추세이다. 그러나 형광증백제는 보통 물에 녹을 수 있도록 슬폰기가 포함되어 있어 물 속에서 음이온성을 띤다. 슬폰기의 개수에 따라 di-type, tetra-type, hexa-type으로 나뉘어지며, 각각 상이한 공정에서 적용이 되고 있다³⁾. 즉, 지료 조성 공정에서 내첨하거나, 표면사이징 시 표면사이즈제와 함께 도포하여 종이에 고백색을 부여하며, 코팅지의 경우 코팅 시 코팅 약품과 같이 도포하여 그 효과를 얻기도 한다. 이러한 음이온성 형광염료가 섬유에 잘 정착되는 것이 중요하며, 가능하면 소량의 첨가로 최대의 효과를 얻는 것이 무엇보다 중요하다. 그러나 펄프섬유는 표면이 음이온성을 띠기 때문에 음이온성의 형광증백제가 제대로 흡착되지 못하고 계 내에 존재하게 되면 결국 첨가제로서의 효율을 저하시키고, 음이온성 트래쉬로 축적되어 백수를 오염시키는 문제를 야기한다. 따라서 펄프 섬유의 표면 전하를 양이온성으로 개질시킨다면 형광증백제와의 반응성을 증가시켜 이러한 문제들이 감소할 뿐만 아니라 광학적 성질이 개선될 것으로 예상된다.

Decher 등⁴⁾에 의해 소개된 Layer-by Layer (LbL) multilayering 기술은 전하를 띤 고분자전해질의 종류 및 layer 횟수에 따라 펄프 섬유의 최종 이온성 및 제타전위를 조절⁵⁻⁶⁾할 수 있다. LbL multilayering 기술을 이용하여 강도 향상 또는 전도성 고분자 등을 이용한 기능성 섬유로의 개질 노력들이 많이 이루어지고 있으나⁷⁻⁸⁾, 그 밖의 제지용 첨가제와의 반응성을 평가한 연구는 미비한 상태이다. 따라서 LbL multilayering 처리된 펄프섬유와 대표적으로 음이온성을 띤 형광증백제와의 반응성을 내첨 및 표면사이징 처리를 통해 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 표백크라프트펄프 (Hw-BKP)를 이용하였다. 고분자전해질을 이용한 펄프 섬유에의 LbL multilayering 시 양이온성 고분자전해질로 양성전분 (Cationic starch, 삼양제넥스(주))과 poly-diallyl dimethyl ammonium chloride (poly-DADMAC, Sigma aldrich)를 사용하였다. 음이온성의 고분자전해질로 poly-sodium 4-styrene sulfonate (PSS, Sigma aldrich)를 사용하였다. 사용된 고분자전해질의 특성은 Table 1과 같다. 고분자전해질 투입 전 지료의 전기전도도를 조절하기 위해 단순 전해질로서 NaCl을 사용하였다. LbL multilayering 처리된 펄프섬유와의 반응성을 평가하기 위해 -3.31 meq/g의 전하밀도를 갖는 형광증백제를 무림페이퍼(주)로부터 분양받아 사용하였다. LbL multilayering 처리된 펄프로 제조된 종이의 표면 사이징 시 형광증백제와의 반응성을 평가하기 위해 표면사이즈제로 산화전분 (삼양제넥스(주))을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료조성

활엽수 표백크라프트펄프를 실험용 Valley beater를 이용하여 농도 1.57%에서 해리한 후 400 mesh 와이어가 장착된 Sweco screen을 이용하여 분급을 실시하여 400 mesh 이하의 콜로이드 물질을 제거하였다. 이 펄프를 이용하여 최종 농도가 1%가 되도록 지료를 조성하였다.

2.2.2 LbL multilayering

농도 1% 지료의 전기전도도를 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조절 한 후, 양이온성 고분자전해질을 전하요구량 (charge demand) 및 제타전위가 역전될 수 있도록 충분한 양으

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes

Type	Charge density, meq/g	Molecular weight, g/mol	Chemical structure
Cationic starch	+ 1.50	> 100,000	branch
poly-DADMAC	+ 8.93	< 100,000	linear
PSS	- 4.63	< 70,000	linear

로 투입하였다. C-starch의 경우 전건 섬유대비 1%를 투입하였으며, poly-DADMAC은 전건 섬유대비 0.4% 투입하였다. 고분자전해질 투입 후 20분간 반응시키고, 반응 후 미흡착된 고분자전해질을 제거하기 위해 여과한 후 탈이온수를 채워 5분간 2회 세척하였다. 이 과정을 1 layer라고 한다. 세척 후 다시 탈이온수를 채워 전기전도도를 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조절하고 음이온성 고분자전해질인 PSS를 양이온성 고분자전해질과 같은 방법으로 투입하였다. PSS의 투입량은 전건 섬유대비 0.4% 투입하였다. 20분간의 반응 후 탈수, 세척하였다. 이렇게 양이온성 고분자전해질과 음이온성 고분자전해질이 한 번씩 투입된 과정을 2 layer 또는 1 bilayer라고 하며, C-starch/PSS 및 poly-DADMAC/PSS multilayering 조건별로 각각 6 layer와 7 layer까지의 LbL multilayering 처리된 지료를 준비하였다.

2.2.3 내침 형광증백제와의 반응성 평가

C-starch/PSS 및 poly-DADMAC/PSS로 LbL multilayering 처리하여 준비된 6 layer, 7 layer 지료에, pH 7.3 조건에서 형광증백제를 전건 섬유대비 0.2% 투입하였다. 형광증백제 투입 후 펄프 섬유와 2분간 반응하였다. LbL multilayering 처리되지 않은 지료도 형광증백제 투입 후 2분간 반응하였다. 반응 후 여액을 받아 PCD (Particle charge detector, Mutek Co.)를 이용하여 전하요구량을 측정함으로써 정착되지 않은 형광증백제의 양을 평가하였다.

LbL 처리된 섬유와 형광증백제를 2분간 반응시킨 후 사각수초지기를 이용하여 $100 \pm 3 \text{ g}/\text{m}^2$ 의 평량이 되도록 수초하였고 5회 왕복 쿠치하였다. 3.5 bar에서 5분간 프레스 후 120°C의 드림드라이어로 건조하였다. 건조 후 온도 23°C, RH 50%의 항온항습 조건에서 조습처리하였다. Elrepho (L&W, Sweden)를 이용하여 D65 광원으로 형광증백제가 내침된 수초지의 백감도 (whiteness)를 측정하였으며, 백색도 (brightness)는 자외선 영역이 배제된 C 광원으로 평가하였다.

2.2.4 표면 사이징용 형광증백제와의 반응성 평가

형광증백제는 표면사이징 시에 첨가하는 경우도 빈번하기 때문에, 표면 사이징 시 전분과 같이 도포된 형광증백제와 LbL 처리 섬유로 만든 수초지와와의 반응성 평가를 실시하였다. LbL 처리 섬유로부터 수초지를 제

작하는 과정은 2.2.3과 같다. 다만, 표면사이징 실험의 경우 제작된 수초지가 내침 사이징 처리가 되지 않아 표면 사이즈제를 과량으로 흡수하는 문제가 발생하기 때문에, 표면 사이즈제의 흡수를 제어하기 위해 캘린더링 처리를 하였다. 실험용 캘린더를 이용하여 선압 50 kg/cm , 롤 속도 10 m/min 에서 캘린더링을 1회 실시하였다.

표면 사이징을 실시하기 위해 산화전분을 95°C에서 30분간 호화시킨 후 50°C로 온도를 낮춰 최종 농도 15%로 제조하였다. 온도 50°C를 유지하고 계속 교반시키면서 형광증백제를 전건 산화전분량 대비 0.2% 투입하여 표면사이즈제 내에 형광증백제가 잘 분산되도록 하였다. Rod coater (GIST Co., Ltd)를 이용하여 무처리 수초지, C-starch/PSS, poly-DADMAC/PSS multilayering 수초지 위에 표면사이징을 실시하였다. 이 때 코팅 속도는 70 mm/sec , rod는 2번을 사용하였다. 표면사이징 후 열풍 건조기에서 2분 30초간 건조시켰다. 표면사이징 이전 수초지의 평량과 이후 평량의 차를 통해 표면사이즈제 픽업량 (pick-up weight)을 구하였다. 건조 후 온도 23°C, RH 50%의 항온항습 조건에서 조습처리 하였다. 광학적 특성은 내침 실험과 마찬가지로 Elropho를 이용하였으며 백감도와 백색도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 형광증백제의 내침 시 반응성

Fig. 1과 2는 C-starch/PSS 조합과 poly-DADMAC/PSS 조합으로 LbL multilayering 처리된 섬유와 형광증백제의 반응 후 제조된 수초지의 백감도와 백색도 결과를 보여주고 있다. LbL multilayering 처리되지 않은 펄프 섬유에 형광증백제를 투입하여 반응시킨 것을 'control'이라 칭하였다. 고분자전해질의 LbL multilayering 처리 시 control 종이에 비해 백감도 및 백색도가 증가하는 경향을 보였다. 특히 두 가지의 고분자전해질 조합 모두 최외곽이 양이온성 고분자로 개질된 7 layer에서 백감도가 가장 크게 증가하였다. 백색도는 백감도에 비해 증가되는 폭이 작았으나 control에 비해 6, 7 layer에서 더 향상되었고 백감도와 마찬가지로 최외곽이 양이온성을 띠는 7 layer에서 가장 높았다. 고

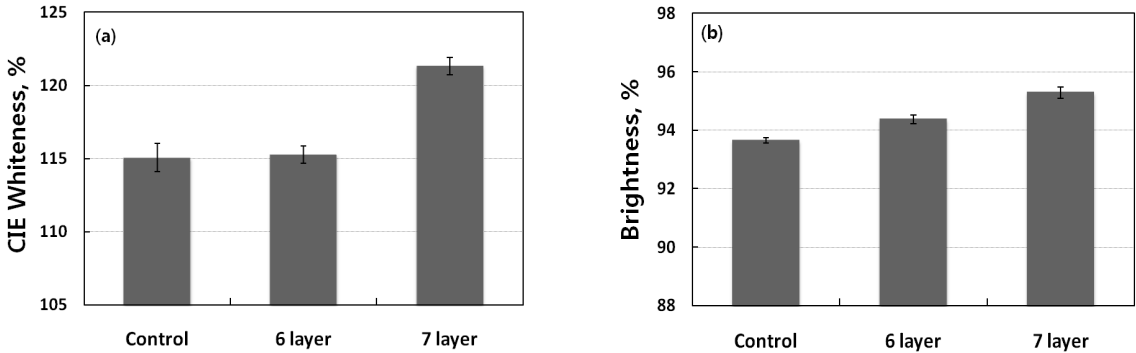


Fig. 1. Effect of LbL multilayering of C-starch and PSS on whiteness (a) and brightness (b) of paper.

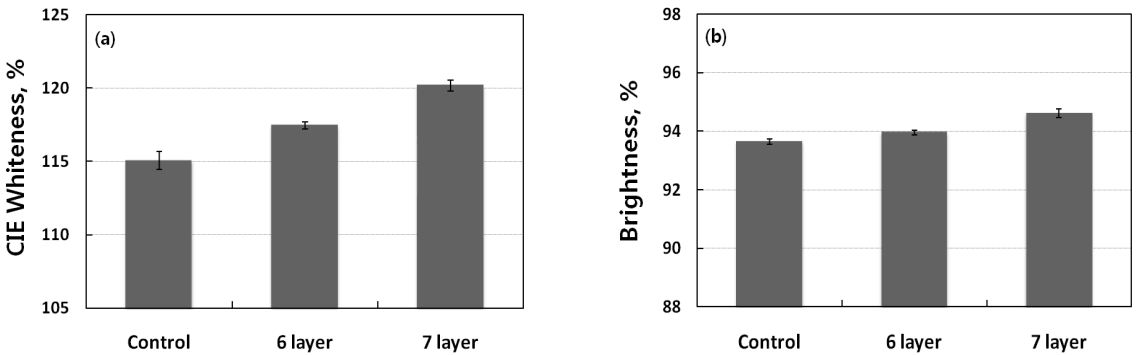


Fig. 2. Effect of LbL multilayering of poly-DADMAC and PSS on whiteness (a) and brightness (b) of paper.

분자조합별로는 C-starch/PSS 조합이 poly-DADMAC/PSS 조합에 비해 백감도 및 백색도가 더 높은 경향을 보였다. 섬유 표면 제타전위는 poly-DADMAC/PSS 조합이 더 높은 양이온성을 나타내었지만, C-starch/PSS 조합이 더 높은 백색도와 백감도를 나타내는 것은 poly-DADMAC과 PSS에 발색 가능한 작용기 즉, 황과 질소 원자가 과도하게 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3은 C-starch/PSS 및 poly-DADMAC/PSS 조합으로 LbL multilayering 처리된 펄프 섬유와 형광증백제와의 반응 후 PCD를 통해 측정된 여액의 전하요구량을 보여주고 있다. 음전하를 띠는 형광증백제를 0.001 N poly-DADMAC으로 적정하는데 필요한 전하요구량이 0보다 낮기 때문에 전전 섬유대비 0.2%의 투입량이 펄프섬유에 모두 흡착하기에 충분한 양이라 판단된다. LbL multilayering 처리 시 control에 비해 형광증백제 흡착이 증가하여 전하요구량이 낮아지는 경향

을 보였다. 전하요구량이 낮아진다는 것은 더 많은 양의 음이온성 형광증백제가 펄프 섬유에 흡착된 것을 의미한다.

Figs. 1 - 3 결과로부터 형광증백제 반응 시 LbL

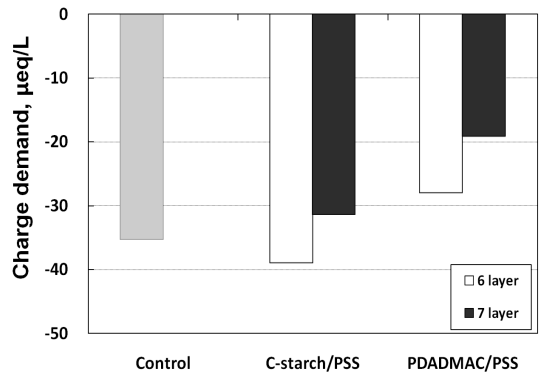


Fig. 3. Charge demand of the filtrate after interaction between FWA and pulp fibers.

multilayering에 의해 백감도 및 백색도가 증가한 것은 multilayering 처리된 펄프섬유에 형광증백제가 더 많이 흡착되었기 때문으로 판단된다. C-starch/PSS의 조합으로 6회 multilayering 처리된 섬유, 즉 최외곽에 양이온성 고분자전해질로 처리된 경우 control에 비해 전하요구량이 더 높음에도 불구하고 백감도 및 백색도는 감소하지 않고 비슷한 수준을 유지하였다. 이는 양이온성 고분자전해질인 C-starch를 이용한 multilayering에 의해 섬유 속으로의 형광증백제 침투가 이전 레이어의 양이온성 전분에 의해 억제됨으로써 낮은 흡착에도 불구하고 광학적 특성이 감소하지 않고 유지된 것이라 판단된다. 일반적으로 양성고분자의 경우 형광증백제와 결합하여 형광증백효과를 감소시키는 이른바 소광 효과(quenching effect)가 발생한다고 알려져 있다²⁾. 그러나 본 연구에서는 섬유에 흡착된 양이온성 고분자전해질에 의한 소광 효과는 보이지 않았으며, 오히려 양이온성 물질이 외곽에 있을 때 광학적 성질이 두드러지게 개선되었다.

LbL multilayering을 위한 고분자전해질 조합끼리 비교 시, poly-DADMAC/PSS 조합의 경우 C-starch/PSS 조합에 비해 전하요구량이 더 낮아 흡착이 상대적으로 많이 되었지만, 6 layer의 백감도를 제외하고 종이의 백감도 및 백색도는 C-starch/PSS에 비해 낮은 결과를 보였다. 따라서 백감도 및 백색도의 개선에는 C-starch/PSS 조합이 더 효과적이며, LbL multilayering 시 고분자전해질 조합의 선택이 이후 형광증백제와의 반응을 통한 광학적 특성 개선에 있어서 중요한 요인인 것으로 판단된다. Layer별로는 최외곽이 양이온성을

띠는 7 layer에서 전하요구량이 가장 낮아 형광증백제 흡착이 많이 되었음을 알 수 있었으며, 이것이 백감도 및 백색도를 더욱 향상시킨 것으로 판단된다. 따라서 고백색을 요하는 인쇄용지 제조에 고분자전해질의 LbL multilayering 기술이 매우 유용하게 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

3.2 표면 사이징 내 형광증백제와의 반응성

Fig. 4는 표면사이징 처리 후 표면사이징제의 픽업량을 보여주고 있다. C-starch/PSS 및 poly-DADMAC/PSS 조합의 경우 모두 7 layer가 6 layer에 비해 표면사이징제의 침투가 저하되어 낮은 픽업량을 보여주었다. 이는 종이의 최외곽에 흡착된 양이온성 고분자전해질

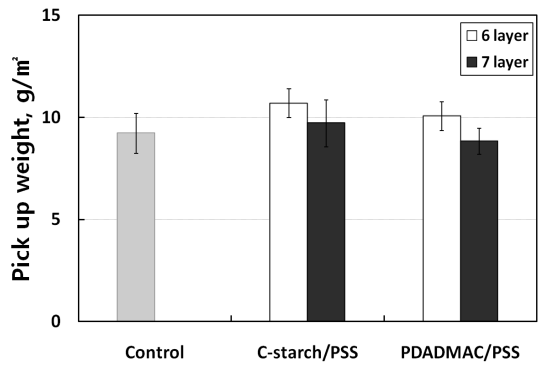


Fig. 4. Pick-up weight of surface sizing agent on paper made from pulp fibers with LbL multilayering of C-starch/PSS and poly-DADMAC/PSS.

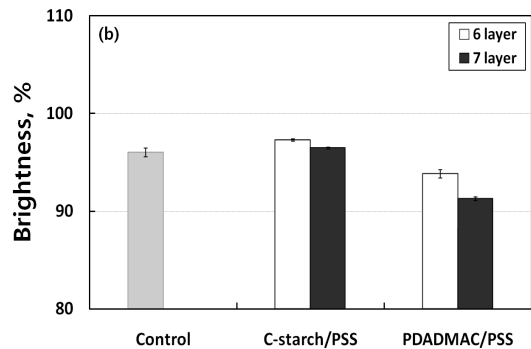
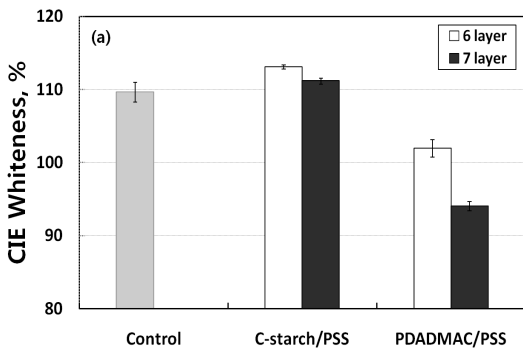


Fig. 5. Whiteness (a) and brightness (b) of surface sized paper made from pulp fibers with LbL multilayering of C-starch/PSS and poly-DADMAC/PSS.

과 종이에 도포되는 음이온성 사이즈제간의 정전기적 인력으로 인해 두께 방향으로의 침투가 줄어든 것으로 판단된다. 다시 말해, 이온성이 개질된 섬유로 제조된 시트의 경우 표면 도포액의 이온성에 따라 침투가 제어될 수 있으며, 이를 통해 표면 도포액에 포함된 다른 첨가제의 침투 역시 영향을 받을 수 있을 것으로 생각되었다. 대표적인 첨가제로서 형광증백제의 효과를 살펴본 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이 C-starch/PSS 조합의 경우 control에 비해 백감도와 백색도가 향상되었지만 poly-DADMAC/PSS 조합은 오히려 감소하였다. 따라서 C-starch/PSS 조합으로 LbL multilayering 시 형광증백제의 표면사이징에 의한 백감도 및 백색도 개선 효과가 더 좋음을 알 수 있다.

Fig. 4의 표면사이즈제 픽업량 변화 경향과 Fig. 5의 백감도 및 백색도 변화 경향이 같은 것으로 보아, 형광증백제의 표면사이징 시 광학적 특성의 개선은 픽업되는 형광증백제의 총량과 관련있다고 판단된다. 단, poly-DADMAC/PSS 조합의 경우 그 경향은 일치하나, 백감도 및 백색도의 절대적인 값이 낮다. 이는 픽업량이 낮아 충분한 형광증백제가 효과를 발휘하지 못했기 때문이기도 하지만, poly-DADMAC/PSS 조합의 LbL 처리의 경우 섬유 자체의 백색도를 낮춘 것도 하나의 이유로 생각된다. 즉, 두 고분자전해질의 처리 시 4가 아민에 존재하는 질소와 PSS의 황 이온이 과도하게 존재함으로 인해 빛의 흡수를 유발하는 것으로 여겨진다. 이로 인해 수초지의 백색도가 다소 낮고, 더불어 픽업량도 낮기 때문에 Fig. 5와 같은 결과를 야기한 것으로 판단된다. 형광증백제의 내침 반응을 통한 결과에서와 마찬가지로 표면사이징 시에도 LbL multilayering에 이용되는 고분자전해질 조합의 선택이 중요하다고 판단된다.

4. 결론

펄프 섬유에 LbL multilayering 처리 후 형광증백제를 내침 및 표면사이징하여 LbL multilayering에 의해 개질된 펄프 섬유와 형광증백제간의 반응성을 평가하였다. 형광증백제 내침을 통해 반응시킨 경우 C-starch/PSS, poly-DADMAC/PSS 두 가지 고분자전해질 조합 모두 백감도 및 백색도가 향상되었다. 특히 LbL

multilayering 처리 후 최외곽의 전하가 양이온성을 띠는 때 백감도 및 백색도가 가장 많이 증가하였다. LbL multilayering에 의해 펄프섬유에 더 높은 형광증백제 흡착이 가능하였으며, LbL multilayering 시 양이온성 고분자전해질로서 poly-DADMAC보다는 C-starch를 사용하였을 때 백감도와 백색도가 더 높았다. 따라서 같은 수준의 백감도 및 백색도를 요구할 때, 내침 형광증백제의 투입량을 줄일 수 있어 경제적 효과도 거둘 수 있을 것으로 기대된다. 산화전분 및 형광증백제를 이용하여 LbL multilayering 처리된 수초지에 표면사이징 시, 각 고분자 조합별로 픽업량과 백감도 및 백색도의 변화가 서로 같은 경향을 보였고, C-starch/PSS 조합으로 LbL multilayering 한 경우 백감도 및 백색도 개선 효과가 더 좋았다. 이로부터 LbL multilayering 처리된 섬유가 무처리 펄프 섬유에 비해 내침 및 외침에 의한 반응성이 더 큰 것으로 판단되며, 적절한 고분자전해질 조합 선택으로 광학적 성질을 더욱 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단(중견연구자지원사업)의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. R01-2007-000-10791-0).

인용문헌

- Huang, X.N., Huang, Y.G., Chai, X.S., Wei, W., Study of Adsorption Kinetics for Fluorescent Whitening Agent on Fiber Surfaces, Science in China Series B: Chemistry 51(5):473-478, (2008).
- Adams, R., Whiter than White - with Optical Brightener & without UV-Quenchers, Focus on Pigments 2009 (8):1-3, (2009).
- Hunke, B., Roick, T., A New Generation of Fluorescent Whitening Agents for Paper Coatings, Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry 37(4):60-66, (2005).
- 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 Solids Film* 210(1-2):831-835, (1992).
5. Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J., Kwon, H.S., Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fiber with polyelectrolyte, *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, 39(4):53-60 (2007).
 6. Ryu, J., Lee, S., Chin, S.M., Youn, H.J., Electrochemical properties of pulp fiber with LbL multilayering by polyelectrolyte at the different pH and salt concentration, *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, 40(4): 59-65 (2008).
 7. 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, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 28(7):222-228 (2002).
 8. Wistrand, I., Lingström, R., Wågberg, L., Preparation of electrically conducting cellulose fibres utilizing polyelectrolyte multilayers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulphonate) and poly(allyl amine), *European Polymer Journal* 43(10): 4075-4091 (2007).