

# 고분자전해질의 LbL 흡착 처리에 의해 개질된 중질탄산칼슘의 특성 기초 연구

이제곤 · 류재호 · 심규정 · 안정언 · 이학래 · 윤혜정<sup>†</sup>  
(2011년 9월 3일 접수: 2011년 9월 15일 채택)

## Preliminary Study on Properties of Layer-by-Layer Assembled GCC with Polyelectrolytes

Jegon Lee, Jaeho Ryu, Kyujeong Sim, Jung Eon Ahn, Hak Lae Lee, and Hye Jung Youn<sup>†</sup>  
(Received September 3, 2011: Accepted September 15, 2011)

### ABSTRACT

In this study, ground calcium carbonate (GCC) was modified by Layer-by-Layer (LbL) multilayering with polyelectrolytes. Cationic polyacrylamide (C-PAM) and poly sodium 4-styrene sulfonate (PSS) were used as cationic and anionic polyelectrolytes to modify GCC. The characteristics of the modified GCC were examined in terms of zeta potential and particle size with the addition level of polyelectrolyte and layer number. The GCC could form an assembly of cationic and anionic polyelectrolytes through consecutive adsorption process. The zeta potential of the modified GCC moved toward the cationicity and reached the plateau with the increase of the addition level of C-PAM. With layering of anionic PSS, the GCC had the negative charge. The particle size was dependent on the zeta potential. It was also observed by optical microscope. As the PSS was in the presence of the outermost layer, the GCC showed the better dispersability. It indicated that the surface charge and particle size can be controlled by adjusting the addition level of polyelectrolyte and the layer number.

*Keywords: Layer-by-Layer, multilayering, polyelectrolyte, ground calcium carbonate (GCC), zeta potential, particle size*

## 1. 서론

제지산업에서 원료 저감을 위해 종이 내 충전물의 함량을 증가시키고, 이에 따른 강도 감소를 완화시키는

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921, Seoul, Korea)

† 교신저자(Corresponding author): E-mail: page94@snu.ac.kr

것이 매우 중요하다. 충전물의 함량이 높아지면 필연적으로 종이의 강도가 감소하는데 이는 섬유량이 감소하고 충전물에 의해 섬유간 결합이 방해되기 때문이다. 충전물에 의한 섬유간 결합의 방해를 감소시켜 강도 감소를 완화하려는 연구는 국내외적으로 활발히 진행 중이다. 현재 제지업계에서 고려하는 충전물 함량 증가에 따른 강도 감소 완화 기술은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 적절한 지력증강제를 선정, 투입하는 기술과 충전물의 비표면적을 줄여 섬유간 결합 방해를 최소화하는 선응집 기술<sup>1,2)</sup>이다. 지력증강제를 과량으로 투입하거나, 적절한 지력증강제를 선정하는 것은 가장 쉽게 접근할 수 있는 방안이지만 대체로 회분 함량 증대에 한계가 있고, 과량의 약품에 의해 공정 오염이 유발될 가능성이 높다. 충전물 선응집 방식은 이미 오래 전 특허로 보고된 바 있지만<sup>3)</sup> 현장 적용을 위해서는 아직 기술적으로 해결해야 하는 부분이 많다.

이 두 가지 방법 외 최근에는 충전물 자체에 결합능력을 부여하여 섬유와 충전물간의 결합력을 증가시키는 충전물 개질 기술<sup>4,5)</sup>이 보고되고 있다. 전분과 클레이의 복합체가 섬유와의 결합력을 증가시킨 연구 사례<sup>5)</sup>는 종이 내 충전물 함량 증가 시 개질된 충전물에 의해 강도가 감소되는 현상을 극복할 수 있는 가능성을 제시하였다. 이를 통해 충전물 표면을 개질시켜 충전물에 결합능력을 부여한다면 선응집 기술과 더불어 강도 감소를 완화시키고 더욱 많은 양의 충전물을 로딩시켜 섬유 원료 저감이 가능할 것으로 여겨진다.

충전물의 표면을 개질시키는 방법 중 하나로 Decher 등에 의해 소개된 LbL 다층흡착 (Layer-by-Layer multilayering) 기술<sup>6,7)</sup>을 들 수 있다. 이를 적용하면 충전물의 표면을 비교적 쉽게 개질시킬 수 있을 것으로 여겨진다. LbL 기술은 전하를 띠는 고분자 전해질의 종류 또는 layer 횟수에 따라 기질 표면의 이온성을 조절하고 다양한 기능을 부여한다<sup>8)</sup>. 이러한 LbL 기술을 구형의 입자에 적용시키고자 하는 연구는 나노 금(gold) 입자에의 LbL 처리<sup>9)</sup>, 콜로이드 입자에의 LbL 처리<sup>10)</sup> 등

많은 연구가 진행되고 있지만 제지 적용을 위한 충전물 예의 LbL 처리는 국내외적으로 소개되지 않고 있다. 다만, 펄프 섬유의 개질을 위해 LbL 처리가 각각적으로 연구되고 있다<sup>11-14)</sup>. 따라서 LbL 처리에 의한 효과를 평가하기 앞서 LbL 처리에 따른 개질된 충전물의 특성을 살펴볼 필요가 있다.

본 연구에서는 제지산업에서 충전물로 보편적으로 사용되는 중질탄산칼슘 (Ground Calcium Carbonate, GCC)에 고분자 전해질을 이용한 LbL 처리를 함에 있어 고분자 전해질의 투입량 및 layer 횟수에 따른 개질 GCC의 표면 특성, 응집성 및 분산성을 살펴보고 개질된 GCC의 성상을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

LbL 다층흡착처리를 위한 GCC는 Hydrocarb 75K (Omya, median size 1.8  $\mu\text{m}$ )를 이용하였다. LbL 다층흡착처리 시 양이온성 고분자 전해질로 OCI-SNF사의 양이온성 polyacrylamide (C-PAM)을 사용하였고 음이온성 고분자 전해질은 poly-sodium 4-styrene sulfonate (PSS, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 사용된 고분자 전해질의 전하밀도, 분자량 및 분자 구조는 Table 1과 같다.

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 고분자 전해질 투입량에 따른 layer 형성

GCC를 C-PAM과 PSS로 LbL 다층흡착하기에 앞서 고분자 전해질 투입량을 달리하여 1, 2 layer의 GCC 슬러리를 제조하였다. 1 layer 형성을 위해 0.5% GCC 슬러리에 0.5%로 희석된 C-PAM 용액을 GCC의 전건 무게 대비 0.1, 0.2, 0.3, 0.5%를 각각 투입한 뒤, 1400 rpm 조건에서 5분간 흡착 반응시켰다. 반응이 종료된 뒤, 미반응 고분자 전해질을 제거하기 위해 원심분리기

**Table 1. Characteristics of polyelectrolytes**

Type	Charge density, meq/g	Molecular weight, g/mol	Polymer structure
C-PAM	10.4	<500,000	linear
PSS	-4.7	<70,000	linear

(Union 5kr, 한일과학)를 통해 3000 G 조건에서 20분간 원심분리를 하였다. 미반응 고분자전해질이 존재하는 상등액을 버린 뒤 침전된 GCC를 다시 탈이온수를 이용하여 0.5%로 희석하고 이를 초음파처리기(VCX 750, frequency : 20 kHz; amplitude : 124  $\mu\text{m}$ ; generating power : 750 W; probe diameter : 13 mm, Sonics)로 초음파 처리를 통해 1분간 재분산시켜 1 layer GCC 슬러리를 준비하였다. C-PAM 고분자전해질이 전건 GCC 대비 0.3% 투입되어 형성된 1 layer GCC 슬러리(0.5% 농도)에 1.0%로 희석된 PSS 용액을 GCC 전건 무게 대비 0.2, 0.4, 0.6, 0.8% 투입된 뒤 5분간 흡착반응을 하였다. 반응 종료 후, 3000 G로 20분간 원심분리를 하여 형성된 상등액을 제거하고 다시 탈이온수를 이용하여 0.5%로 희석한 후 초음파 처리를 거쳐 재분산된 2 layer GCC 슬러리를 준비하였다.

### 2.2.2 GCC의 LbL 다층흡착처리

Layer 횟수에 따른 개질 GCC의 특성을 평가하기 위해 C-PAM과 PSS를 이용하여 GCC를 개질하였다. 2.2.1과 같은 다층흡착 방법으로 C-PAM과 PSS를 교대로 투입하여 LbL 다층흡착처리를 진행하였다. 0.5% C-PAM 용액은 GCC 전건 무게 대비 0.3%, 1.0% PSS 용액은 GCC 전건 무게 대비 0.4%를 투입하여 최종 10 layer까지 LbL 다층흡착처리를 진행하였고, 각각 1 ~ 10 layer GCC 슬러리를 준비하였다.

### 2.2.3 개질된 GCC의 특성 평가

LbL 다층흡착처리에 의해 개질된 GCC 입자의 표면 전위를 평가하기 위해 전기영동법의 제타미터(Zeta-meter 3.0+, Zeta-meter)를 이용하여 제타전위를 측정하였다. 2.2.1과 2.2.2에서 준비된 개질 GCC 슬러리를 각각 0.005%로 희석하여 300 V의 전압을 주어 제타전위를 측정하였다. 개질된 GCC의 입도는 Malvern Mastersizer 2000으로 평가하였다. 광원으로는 633 nm He-Ne laser의 적색광 (red light)과 466 nm의 LED 청색광 (blue light)을 사용하였다. 물질의 굴절률은 1.69, 흡수율은 0.1이었고 dispersion refractive index는 1.33이었다. 측정 시 obscuration은 8 $\pm$ 1%로 맞추었으며 1600 rpm의 펌프 속도 조건에서 측정을 수행하였다.

이로부터 얻어진 입도 분포를 통해 입자 크기와 입도

분포 정도를 분석하여 입자간 응집성과 분산성을 평가하였다. 입자 크기는 중간값 (median size,  $d_{50}$ , 입도 분포상 50%에서의 입자 크기)으로 평가하였으며, 입도 분포 정도는 span<sup>15)</sup>으로 평가하였다. Span은 입도 분포 폭의 상대적 길이를 나타내며 Eq. [1]에 의거하여 구하였다. 값이 큰 경우 입도 분포가 넓은 것을 의미한다. 또한 광학현미경 (Video microscope system, ICS 305B, 알파시스템)을 통해 수계 내에서의 개질된 GCC 입자의 성상을 관찰하였다.

$$Span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad \dots \text{Eq. [1]}$$

여기서,  $d_{90}$ 은 입도 분포상 90%에서의 입자 크기이며,  $d_{10}$ 은 입도 분포상 10%에서의 입자 크기이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 고분자전해질 투입량에 따른 개질 GCC의 특성

C-PAM과 PSS의 투입량을 달리한 조건에서 GCC에 고분자전해질의 layer를 형성시켰으며, 이 때 개질된 GCC의 제타전위를 측정하여 표면전위 변화를 평가하고, 입도 분석을 통해 응집성 및 분산성을 평가하였다. Fig. 1은 C-PAM 투입량에 따른 개질체 GCC의 제타전위 변화(a)와 입자 크기 변화(b)를 보여주고 있다. C-PAM 투입량이 증가할수록 -22.3 mV를 띠었던 GCC의 제타전위가 양의 값으로 변화되었으며 약 0.3% 이상의 투입량에서는 +15 mV 정도로 거의 변화가 없었다. C-PAM 투입량이 0.3% 미만인 경우 개질된 GCC의 입자 크기가 컸는데 (Fig. 1-(b)) 이는 형성된 1 layer GCC의 제타전위가 양이온성으로 충분히 발현되지 못해 입자간 응결 (coagulation)이 발생하였기 때문으로 판단되었다. 특히 제타전위가 등전점을 보인 C-PAM 투입량 조건에서 입자 크기는 4.06  $\mu\text{m}$ 로 가장 큰 값을 나타냈다. C-PAM 투입량이 0.3% 이상인 경우 제타전위가 양이온성으로 충분히 발현되어 입자 크기가 2  $\mu\text{m}$  정도로 안정화되었으며 이는 개질 전 GCC의 크기와 유사하였다. 또한 입도 분포는 다소 오른쪽으로 이동하였지만 (Fig. 2-(a)) 처리 전 GCC와 유사한 span을 나타내어 입도 분포 정도는 개질 전과 유사한 것으로 나타났다. 이는 GCC 입자 표면에 흡착된 C-PAM이 1

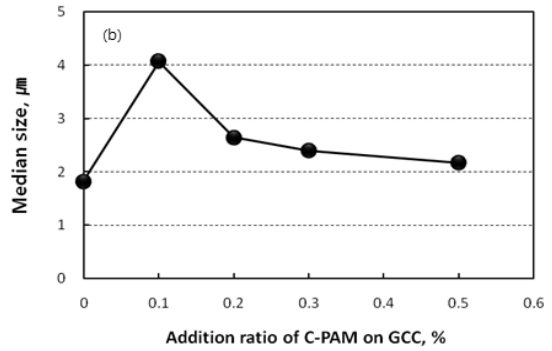
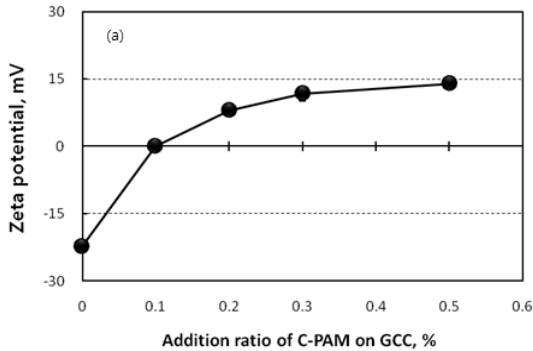


Fig. 1. Zeta potential (a) and median size (b) of GCC with addition level of C-PAM.

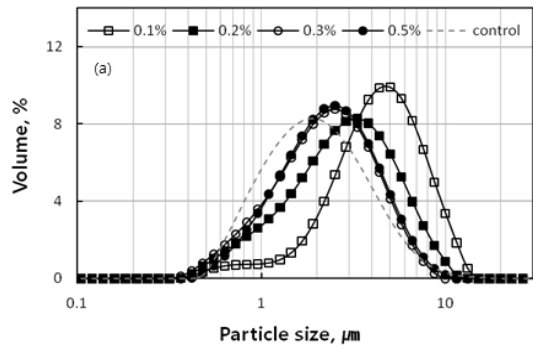
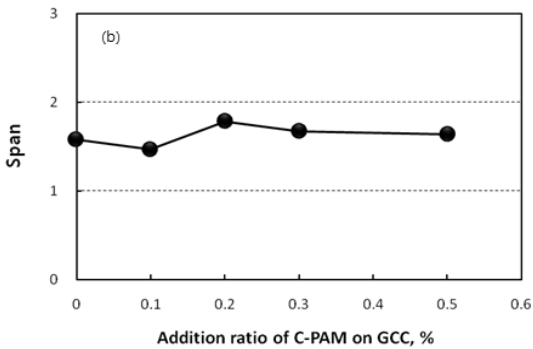


Fig. 2. Size distribution (a) and span (b) of GCC with addition level of C-PAM.

layer를 형성하여 입자간 분산성을 유지하는 것을 의미한다. 다만, 제타전위가 10~15 mV로 다소 낮은 것은 1 layer로 개질된 GCC의 표면 이온성은 양이온성이 지배적이긴 하나 부분적으로 음이온성을 띠는, 즉 C-PAM의 흡착이 이루어지지 않은 부분이 존재하기 때문으로 여겨진다<sup>16)</sup>.

1 layer가 형성된 GCC에 PSS의 투입량을 달리하여 개질한 2 layer GCC의 제타전위 변화 및 입자 크기 변화가 Fig. 3의 (a)와 (b)에 제시되어 있다. PSS가 0.4% 이상 투입되어 형성된 2 layer GCC의 제타전위가 약 -30 mV 정도로 음이온성을 나타낸 것은 2 layer가 안정적으로 형성된 것을 의미한다. PSS가 0.2% 투입되어

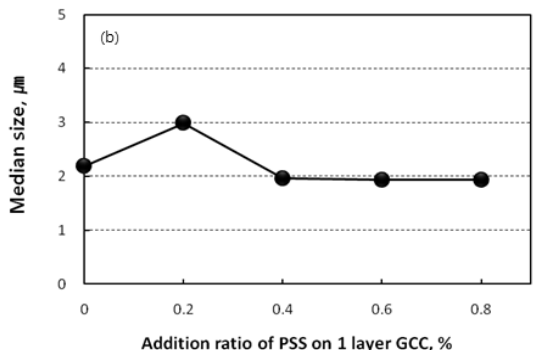
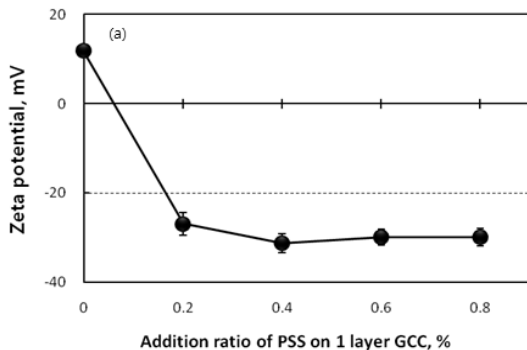


Fig. 3. Zeta potential (a) and median size (b) of treated GCC with addition level of PSS.

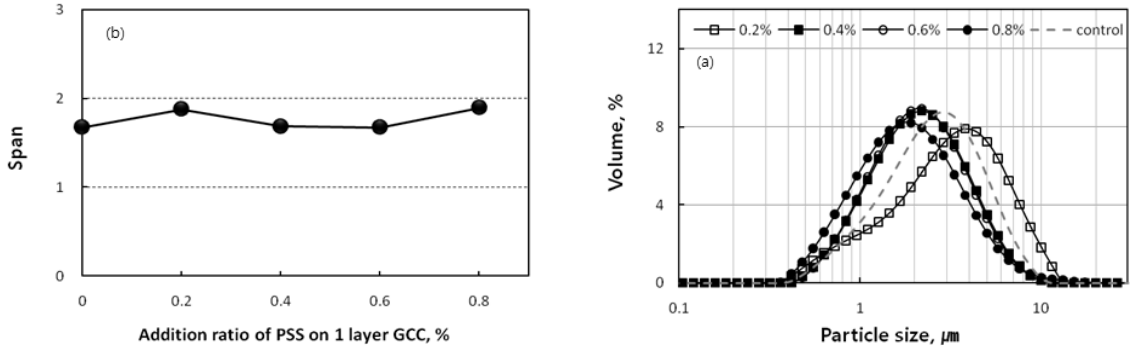


Fig. 4. Size distribution (a) and span (b) of treated GCC with addition level of PSS.

형성된 2 layer 개질 GCC의 입자 크기가 다소 높은 것은 PSS의 투입량이 많을 때에 비해 상대적으로 낮은 제타전위 값을 갖기 때문이다. 입도 분포가 다소 오른쪽으로 치우친 Fig. 4의 결과로부터 입자간 응집현상이

다소 발생한 것으로 판단된다. 그러나 PSS가 0.4% 이상 투입된 경우 입도 분포는 1 layer GCC의 왼쪽으로 이동하여 재분산이 이루어지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5와 6은 상이한 고분자전해질 투입량 조건에서

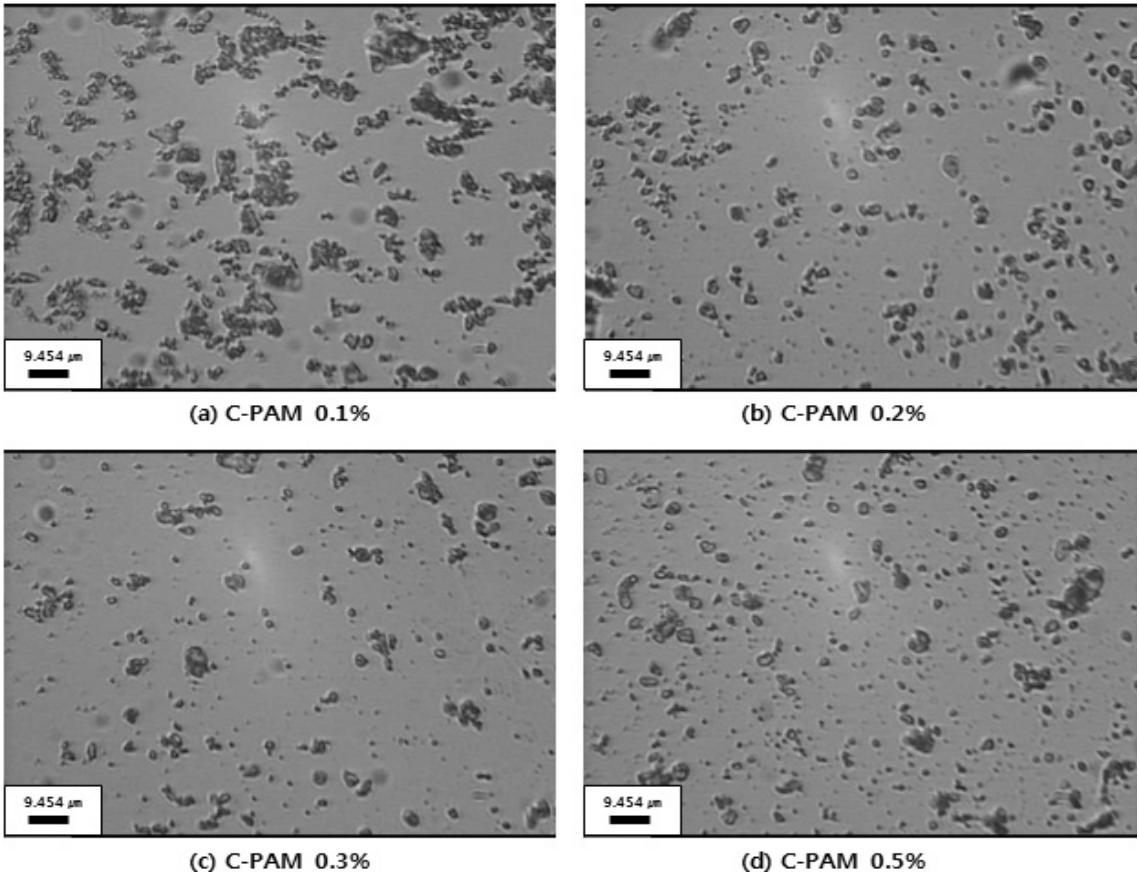


Fig. 5. Optical microscopic images of 1 layered GCC.

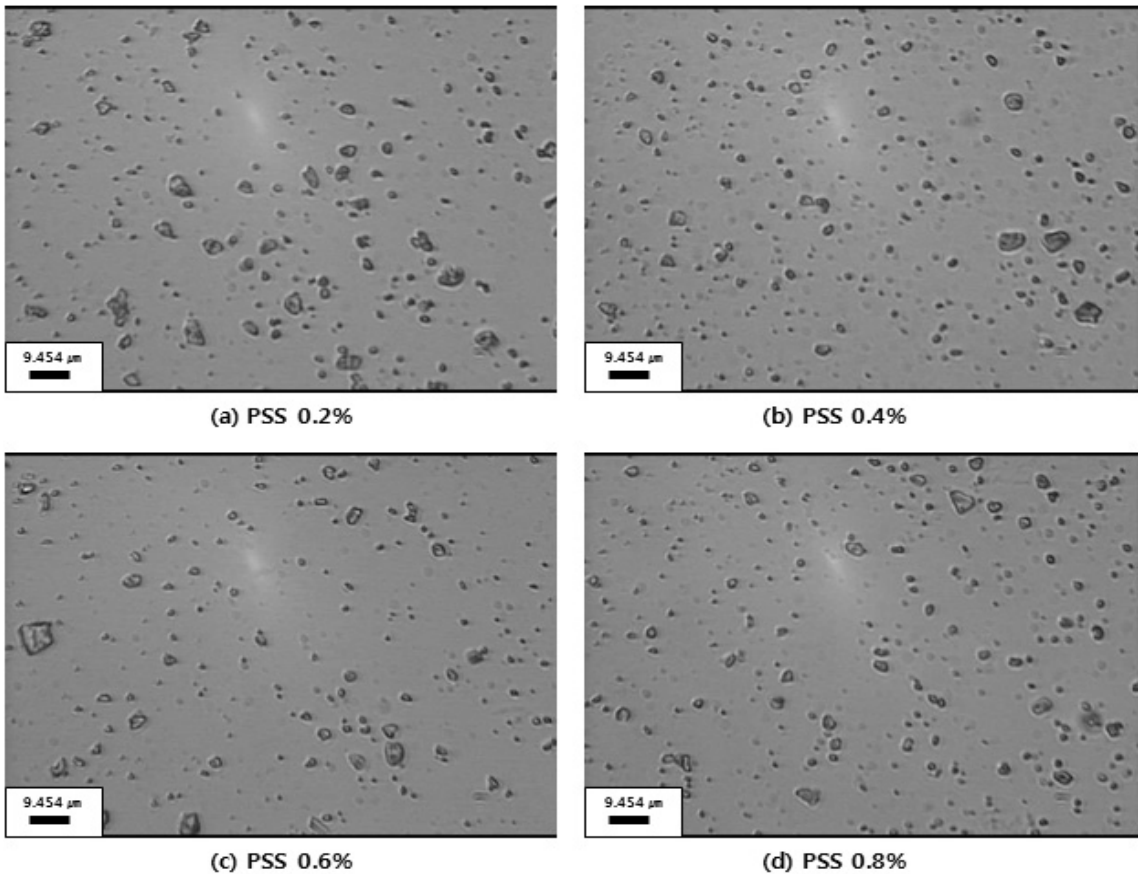


Fig. 6. Optical microscopic images of GCC with 2 layers.

layer가 형성된 개질 GCC의 수계 내에서의 성상을 나타낸다. Fig. 5를 보면 C-PAM이 0.1% 투입된 경우 입자간 응집현상이 나타났고 이는 Fig. 1-(b)의 입자 크기 결과와 일치한다. C-PAM 투입량이 증가할수록 입자간 응집 현상이 완화되어 극히 소수의 응집체를 제외하고는 분산성을 유지하는 것을 볼 수 있다. 또한 1 layer GCC가 무처리 GCC에 비해 입자 크기가 다소 컸으나 (Fig. 1-(b)), 이는 모든 입자들이 응집된 것이 아니라 일부 작은 입자들이 선택적으로 응집된 것으로 (Fig. 5), 그 응집체의 크기가 최대 5~10 μm 정도로 확인되었다. 즉, 작은 입자들의 상대적인 개수가 감소하여 입자의 크기가 증가한 것으로 판단된다. Fig. 6은 PSS 투입량에 따라 형성된 2 layer GCC의 성상을 나타낸다. PSS 투입량이 0.2%일 때 형성된 2 layer GCC의 경우는 일부 응집된 입자들이 존재하지만 PSS 투입량에 관계없

이 전체적으로 입자간 분산성이 우수한 것으로 확인되었다.

### 3.2 Layer 횟수에 따른 특성

GCC 입자에 C-PAM과 PSS를 이용하여 LbL 처리를 10 layer까지 진행한 후 각 layer별 제타전위 (Fig. 7-(a))와 입자 크기(Fig. 7-(b))를 측정하여 개질 GCC의 표면 특성과 응집성 및 분산성을 평가하였다. 개질된 GCC의 흡수 layer는 양이온성, 짝수 layer는 음이온성을 띠어 layering이 진행될수록 GCC 표면에 다층박막 (multilayer)이 형성되는 것을 알 수 있었다. 3.1절에 언급한 바와 같이 흡수 layer는 다소 낮은 값의 제타전위를 지녔고 이는 C-PAM이 GCC 표면에 처리될 경우 표면 커버리지가 다소 떨어지는 것을 의미하는 반면, PSS가 처리될 경우는 표면 커버리지가 우수한 것으로 판단

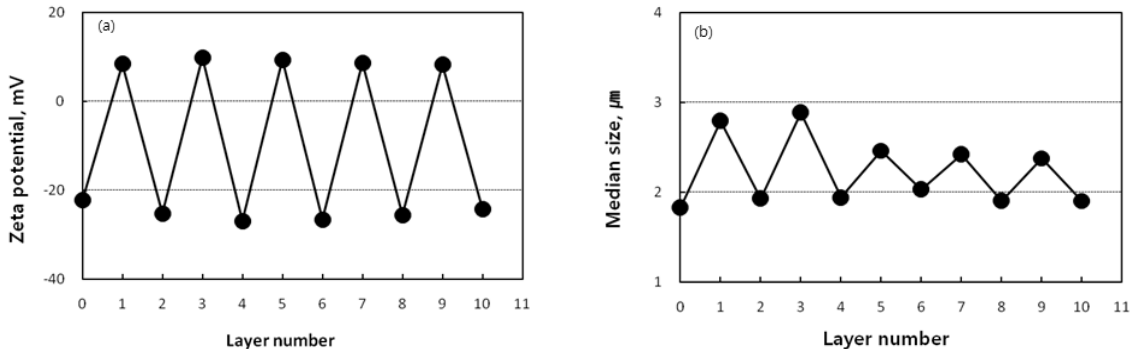


Fig. 7. Zeta potential (a) and median size (b) with the layer number.

된다. 이는 고분자전해질의 분자량이 영향을 주는 것으로 생각된다. 즉, 상대적으로 분자량이 높았던 C-PAM의 경우 GCC 표면 위에서 loop-tail의 형상을 유지하는 반면 PSS는 상대적으로 표면에 더 밀착하는 형태로 흡착되어 이와 같은 표면 전위 양상을 나타내는 것으로 생각된다. 따라서 개질된 GCC 입자의 입자 크기가 다소 차이가 나 흡수 layer가 짝수 layer에 비해 상대적으로 응집 현상이 발생한 것으로 판단된다. 단, layer 횟수가 거듭될수록 흡수 layer의 평균 입도가 작아지는 것으로부터 충분한 layering 이후 입자간 분산성이 더욱 좋아지는 것으로 판단하였다. 이는 다층으로 흡착된 고분자전해질 층의 반발력이 분산제의 역할을 충분히 하는 것으로 생각된다.

## 4. 결론

LbL 다층흡착처리 시 고분자전해질 투입량 및 layer 횟수에 따른 개질 GCC의 특성을 평가하였다. C-PAM이 투입되었을 때 제타전위가 등전점 지점에서 입자간 응집 현상이 발생하였으나 투입량이 증가할수록 제타전위가 양이온성으로 충분히 발현되어 입자간 분산이 잘 이루어졌다. C-PAM과 PSS의 적절한 투입을 통해 GCC 표면에 고분자전해질의 layer를 원활하게 형성할 수 있었다. 고분자전해질의 표면 커버리지는 PSS가 C-PAM에 비해 상대적으로 우수하여 PSS가 GCC의 표면 최외각 층에 존재할 때 분산성이 더욱 좋은 것으로 판단된다. 단, C-PAM이 처리된 경우는 모든 입자들이 응집된 것이 아니라 상대적으로 작은 입자들이 부분적으로 응집된 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 layer

횟수가 반복되면서 흡수 layer와 짝수 layer의 차이로 나타났으며 layering이 진행될수록 흡수 layer에서의 응집 현상이 점점 줄어들었다.

본 연구 결과를 통해 C-PAM과 PSS를 통해 GCC에 LbL 다층흡착처리를 할 경우 고분자전해질 투입량을 조절함으로써 표면 이온성의 세기를 조절할 수 있고, 고분자전해질의 종류에 의해 표면 이온성을 조절할 수 있게 되었다. 이러한 결과를 바탕으로 LbL 처리에 의해 개질된 GCC를 종이 내 충전물로 적용 시, 표면 이온성을 조절하여 섬유 및 보류제와의 반응성을 높여 하이로딩 기술에 적용시킬 수 있을 것으로 기대된다.

## 사 사

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 2010T100200471). C-PAM은 OCI-SNF(주) 으로부터 무상 분양받았음.

## 인용문헌

1. Mabee, S. and Harvey, R., Filler flocculation technology - increasing sheet filler content without loss in strength or runnability parameters, Proceeding of 2000 TAPPI papermakers conference, TAPPI Press, Atlanta, USA, p.797 (2000).
2. Lee, K. H., and Lee, H. L., Preflocculation of GCC with cationic PAM and cationic starch and the influence of their dosage and shear rate on prefloc size,

- Journal of Korea TAPPI, 38(4):1-9 (2006).
3. Harvey, R. D., and Klem, R. E., Preparation of filler compositions for paper, U.S. Pat. ,Appl. No 45221, (1987).
  4. Xu, Y.L., Chen, X.N., and Pelton, R., How polymers strengthen filled papers, Tappi J., 4(11):8-12 (2005).
  5. Yoon, S.Y. and Deng, Y., Starch-fatty complex modified filler for papermaking, Tappi J., 5(9):3-9 (2006).
  6. Seo, J., Lutkenhaus, J. L., Kim, J., Hammond, P. T. and Char, K., Effect of the layer-by-layer (LbL) deposition method on the surface morphology and wetting behavior of hydrophobically modified PEO and PAA LbL films, Langmuir, 24(15):7995-8000 (2008).
  7. Echer, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, Science, 277:1232-1237, (1997).
  8. Wågberg, 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, J. Pulp Pap. Sci., 28(7):222-228 (2002).
  9. Caruso, F., and Gittins, D. I., Tailoring the polyelectrolyte coating of metal nanoparticles, J. Phys. Chem. B, 105(29):6846-6852 (2001).
  10. Kato, N., Schuetz, P., Fery, A., and Caruso, F., Thin multilayer films of weak polyelectrolytes on colloid particles, Macromolecules, 35(26):9780-9787 (2002).
  11. Chin, S. M., Ryu, J., Lee, S., and Youn, H. J., Effect of pulp type and fines content in a stock on the polyelectrolyte multilayering onto pulp fiber, Journal of Korea TAPPI, 40(3):15-22 (2008).
  12. Ryu, J., Lee, S., Chin, S. M., and Youn, H. J., Electrochemical Properties of Pulp Fiber with LbL Multilayering by Polyelectrolyte at the Different pH and Salt Concentration, Journal of Korea TAPPI, 40(4):59-65 (2008).
  13. Lee, S., Ryu, J., Chin, S. M., and Youn, H. J., Effect of polyelectrolyte types in Layer-by-Layer multilayering treatment on physical properties of paper, Journal of Korea TAPPI, 41(4):65-72 (2009).
  14. Sim, K., Lee, S., Chin, S. M., Ryu, J., and Youn, H. J., Interaction between Polyelectrolytes Layer-by-Layer Assembled Fibers and Fluorescent Whitening Agent, Journal of Korea TAPPI, 42(4): 71-77 (2010).
  15. Kondo, T., El-Mahdy, M., Ibrahim, E. S., Safwat, S., El-Sayed, A., Ohshima, H., Makino, K., and Muramatsu, N., Effects of preparation conditions on the monodispersity of albumin microspheres, J. Microencapsulation, 15(5):661-673 (1998).
  16. Messina, R., Holm, C., and Kremer, K., Polyelectrolyte adsorption and multilayering on charged colloidal particles, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 42:3557-3570 (2004).