

사이징과 고해에 따른 종이의 열화기구(제1보)^{*1}

- 사이징의 영향 -

김 봉 용^{*2}

Deterioration Mechanism of Paper according to Sizing and Beating(I)^{*1}

- Influences of Sizing -

Bong-Yong Kim^{*2}

ABSTRACT

This study was carried out in order to elucidate the deterioration mechanism of paper according to various sizing chemicals. No additive paper and four kinds of papers containing rosin-alum, alum only, alkylketene dimer(AKD)-cation polymer and cation polymer only were treated by UV light to study changes of water-resistant, optical and mechanical properties from the view points of natural deterioration of paper. Since rosin chemicals have UV absorption at the relatively long wavelength region, rosins are degraded to form hydrophilic groups such as carboxylic acid from their double bonds by UV treatments. These phenomena caused the decreasing of sizing degree and wetting time in case of rosin-sized paper, while the UV treatments brought about the slight increase of wetting time in rosin-free papers such as no additive, alum and kymene only paper owing to the auto-sizing effect. Optical properties were primarily influenced by sizing chemicals. Rosin-sized paper showed lower brightness after UV and near UV treatment because of its UV instability.

1. 서론

최근 도서관에 장기간 보존되어 있는 종으로 만들어진 도서, 문헌 및 기록물 등이 열화에 의해 손상되는 것이 심각하게 사회 문제화됨에 따라 종이의 열화 원인과 대책에 대한 연구 및 보고가 많아지고 있다. 도서의 열화 원인으로서는 실제로 일어나는 자연열화를 연구하기 위하여 상당히 완만

하게 진행되는 자연열화에 의해 종이의 수명이 다할 때까지 기다리는 것은 곤란하다. 그러므로 장기간을 통하여 일어나는 자연열화와 동등의 작용을 단기간에 생기게 하는 강제열화로서 고온, 고습도처리 및 자외선조사 등의 인공적인 환경조건을 설정하여 급속 열화처리를 행할 필요가 있다. 또한 자연열화의 문제점을 구명하고 대책을 수립하기 위하여서는 자연열화에 가장 가까운 강제열화조건을 설정하여 열화 시뮬레이션을 행하는 것

*1 본 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었음.

*2 경북대학교 농과대학 임산공학과, (College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea).

이 중요하다. 현재는 가슴가열처리에 의한 종이의 열화 연구가 많이 이루어지고 있으나 가열가습처리되는 자연열화에서는 일어나지 않는 여러가지 복잡한 열분해 현상이 일어나고 함수율의 급격한 변화에 기인하는 팽윤, 수축에 의해 종이의 마이크로한 표면형태, 섬유집합 형태를 변경시키기 때문에 생기는 물성치의 변화가 더 큰 변수가 될 수 있다. 본 연구에서는 기본적인 열화기구와 물성치의 변화상태를 보고한 전보¹⁾에 이어서 섬유형태의 변화가 거의 없이 자연열화에 보다 가까운 강제 열화의 일환으로 자외선 조사방법에 의해 종이의 가장 기본이 되는 물성인 내수성을 부여하기 위하여 첨가되는 사이징 약품에 수반되는 열화기구 구멍을 시도하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료

펄프 시료로서는 시판의 칩엽수 표백 크라프트 펄프를 이용하여 PFI mill에 의해 여수도 500ml 이 되도록 고해하였다. 고해진 펄프를 사용하여 Table 1에 표시된 바와 같은 사이징 약품을 첨가하여 평량 60g/m²의 각종 수초지를 제조 하였다.

Table 1. Preparation conditions of sheet samples

# 1	No Additive
# 2	Alum 3%
# 3	Rosin 2% and Alum 3%
# 4	Kymene(Cation Polymer) 0.1%
# 5	AKD 0.2% and Kymene 0.05%

2.2 자외선조사 처리

자외선조사 처리는 주파장 365nm인 근자외선 용의 수은 램프 H400-P를 사용하여 환기가 양호한 열린 공간에서 수초지가 열의 영향을 받지 않는 55cm의 조사거리를 설정하여 일정시간 수직 조사하였다. 이때의 종이 표면의 온도는 40℃ 이하였다. 태양광과 같은 파장의 근자외선 조사 처리시에는 상기의 자외선 조사램프와 종이 시료의 사이에 두께 약 2mm의 유리판을 설치하여

300nm보다 작은 파장의 자외선은 제거하였다.

2.3 자외선 및 가시광의 흡광도 측정

측정기기로는 Shimazu UV-200, IR-435를 사용하였으며 펄프 시료는 절건 칩엽수 표백 크라프트펄프 0.1g을 72% 황산 3ml에 완전히 용해시킨 후에 증류수 10ml를 첨가 희석하여 측정하였고 사이즈제는 증류수에 일정 농도로 희석하여 측정하였다. 흡광율은 측정된 흡광도로부터 Beer-Lambert 법칙에 의해 유도되는 다음 공식에 의해 구하였다.

$$a = A / bc$$

a : 흡광율
 A : 흡광도
 b : 시료의 광로장(cm)
 c : 시료의 농도(g/l)

2.4 젖음시간 및 로진용액의 pH 측정

젖음시간의 측정은 Pan 등²⁾의 초음파 측정법을 이용하였다. 한편 로진용액의 pH는 로진용액의 농도를 증류수에 의해 1%, 10%로 조절하여 일정량을 비커에 넣어 magnetic stirrer로 교반하면서 55cm의 조사거리에서 일정시간 자외선 처리 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 내수성의 변화

각종 사이즈제에 의해 사이징 처리를 다르게 한 수초지의 자외선 처리시간에 따른 스테키히트 사이즈도의 변화를 Fig.1에 초음파법에 의해 측정된 젖음시간의 변화 결과를 Fig.2에 표시하였다. 스테키히트 사이즈도의 변화를 보면 로진, 알람에 의해 사이징을 한 산성지는 자외선 처리에 의해 사이즈도가 크게 감소하나 그 외의 수초지는 자외선에 의한 사이즈도 변화의 검출이 거의 불가능함을 알 수가 있다. 그러나 젖음시간의 변화를 보면 무첨가, 알람 첨가 및 카이멘 첨가 수초지의 사이즈도가 자외선 처리 전에는 거의 0초이고 처리 후에도 변화가 없는 것에 반하여 젖음시간은 상기의 수초지가 자외선 처리에 의해 비슷한 모양과 정도

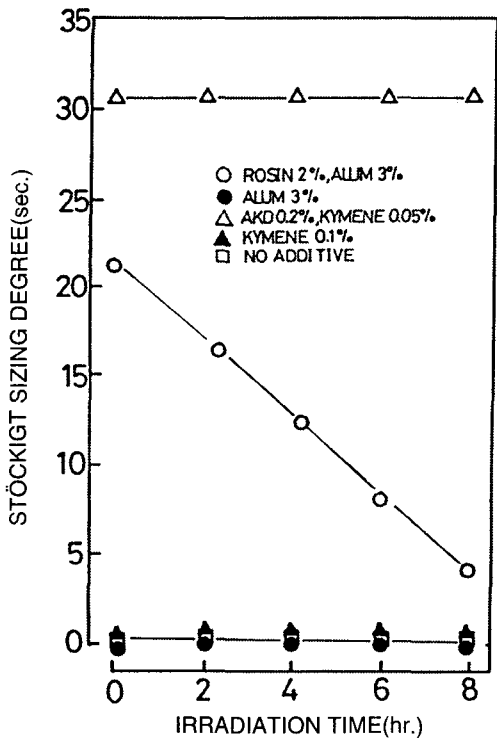


Fig. 1. Stöckigt sizing degree of papers treated by UV irradiation.

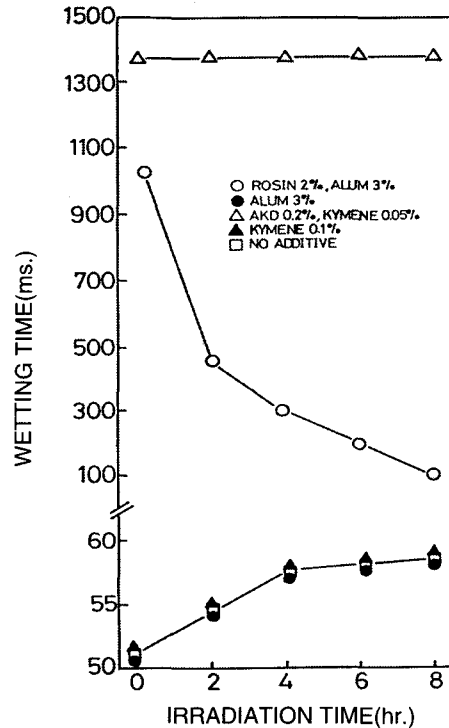


Fig. 2. Wetting time of papers treated by UV irradiation.

로 서서히 증가하는 경향을 보이고 있으며 AKD와 카이멘을 첨가한 중성지의 경우는 거의 변화가 없고 로진과 알람을 첨가한 산성지는 자외선 처리에 의해 젖음시간이 크게 감소하고 있음을 알 수가 있다. 또한 스테키히트 사이즈도의 변화와 젖음시간의 변화는 거의 비슷하게 자외선 처리에 의해 산성지는 크게 감소하고 중성지는 거의 변화가 없음을 나타내고 있으나 무첨가 수초지 등의 자외선 처리에 의한 젖음시간의 증가로 미루어 보아 자외선처리에 의해 일어나는 오토사이징에 의한 미세한 종이 내수성의 변화는 초음파법에 의한 젖음시간의 측정으로 관찰이 가능함을 보여주고 있다. 이러한 결과로 판단하여 보면 초음파법에 의해 측정되는 젖음시간은 사이즈도와 상관관계가 높았으며 특히 사이즈도가 낮은 약사이징한 종이의 내수성 평가에 적합하였기 때문에 자외선조사 처리에 의해 일어날 수도 있는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 주쇄의 절단과 재배열에 의해 보다 견고하고 새로운 수소결합의 형성에 의한 결과³⁾가 원인의 일부가 되어 발생하는 미량의 오토사이징

효과를 검출하는데 적당하다고 사료되었다. 그리고 자외선처리에 의한 산성지의 사이즈도와 젖음시간의 큰 감소와 중성지의 무변화의 원인은 로진은 자외선처리에 의해 화학적으로 변질하여 사이즈 효과를 잃어버리나 중성 사이즈제는 자외선에 상당히 안정한 물질임을 시사하고 있다. 이러한 로진의 화학적인 변질을 확인하기 위하여 시판 로진의 자외선처리에 의한 가시광과 자외선 영역 광의 흡광율의 변화를 측정하였다. 그 결과 본 논문에는 표시하지 않았지만 중성 사이즈제와 알람은 자외선조사에 의하여 광 흡수량의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었으며 자외선광 흡수량의 변화가 큰 로진의 흡광량의 변화를 Fig. 3에 표시하였다. 시판의 로진은 아비에틴산을 주성분으로 하는 로진과 열처리한 무수프탈산을 Diels-Alder 반응에 의해 카르복실기를 증가시킨 강화로진이라고 하는 것이다. Fig. 3에서와 같이 로진은 파장 240nm 부근에 2중결합 또는 공역 2중결합에 기인하는 피크를 가지고 있으며 이 피크는 자외선 조사처리에 의하여 서서히 감소되어 8시간의 자외

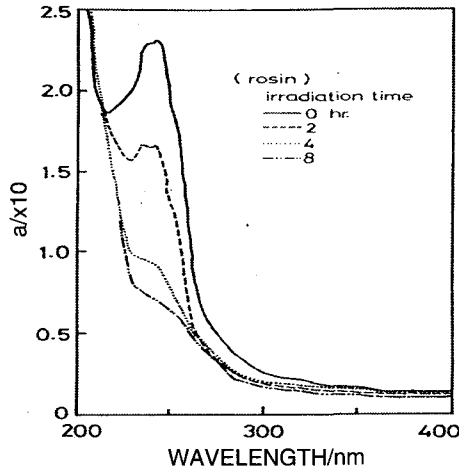


Fig. 3. UV region absorption spectra of rosin treated by UV irradiation.

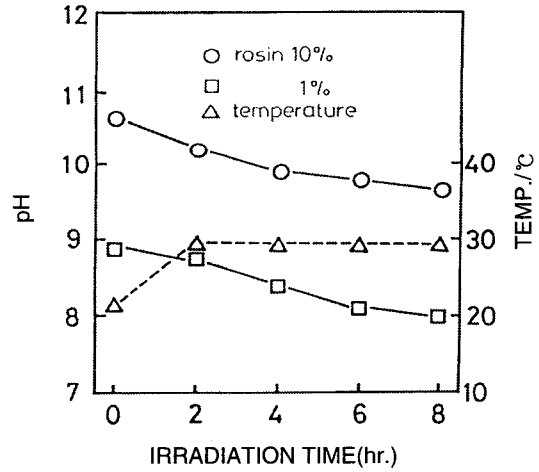


Fig. 4. pH and temperature of rosin solution treated by UV irradiation.

선 처리에 의해 거의 없어짐을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 4에는 자외선 처리에 의한 로진용액의 pH의 변화를 표시하였는데 자외선에 의해 pH가 서서히 저하됨을 알 수가 있다. 상기의 결과들로 부터 로진은 자외선조사 처리에 의해 화학적 변질이 일어나 친수성의 산성물질이 생성되면서 내수성 저하 등의 종이의 물성에 크게 영향하고 있음을 알 수가 있었다.

3.2 강도 및 광학적 물성의 변화

열화처리를 하고난 시료의 열화정도를 나타내는 강도물성은 여러 종류의 물성치로 측정하여 나타낼 수 있으나 그중에서도 가장 열화정도와 상관관계가 높고 일반적으로 이용되는 강도물성은 내절강도라고 할 수 있다. 그래서 자외선과 근자외선으로 조사 처리한 각 수초지를 온도 20℃, 상대습도 65%의 항온항습실에서 24시간 이상 조습한 후 측정된 내절강도의 변화를 Fig. 5에 표시하였다. 로진, 알람으로 사이징한 산성지 및 AKD, 카이멘으로 사이징한 중성지 모두의 내절강도가 근자외선 조사 처리시간에 의해 거의 비슷한 기울기로 감소함을 알 수가 있으며 파장이 짧아 광 에너지가 높은 자외선에 의해서는 근자외선 처리보다 내절강도가 상당한 정도로 감소함을 볼 수 있다. 일반적으로 종이의 내절강도는 함수율의 변화에 상당히 민감하여 같은 종류의 종이라면 조습환경

의 습도가 높을 수록 내절강도가 증가함이 알려져 있다.⁴⁾ 이러한 점을 감안 하더라도 자외선에 의한 내절강도의 감소 형태가 중합도의 감소 형태와 거의 같은 모양과 정도로 감소하는 것⁵⁾으로 보아 내절강도는 종이의 주성분인 셀룰로오스의 중합도와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 또한 내절강도의 변화는 수초지의 종류에 상관없이 거의 같은 모양이나 로진과 알람을 첨가 한 산성지가 중성지보다 저하 정도가 약간 큰 것으로 보아 산성지의 강도 내구성이 나쁨을 알 수 있다고 하겠다. Fig. 6에는 자외선 및 근자외선의 조사처리에 의한 각종 수초지의 백색도의 변화를 표시하였다. Fig. 3에서 본 바와 같이 자외선 영역인 단파장 영역에서 흡광량이 큰 물질인 로진을 첨가하는 산성지가 중성지보다 백색도의 저하가 크고 근자외선 보다는 자외선의 영향이 상당히 큰 것을 알 수가 있다. 이것한 결과는 자외선에 의한 첨가제의 화학적인 변질 및 착색과 광의 파장이 백색도에 큰 영향을 미치게 함을 시사하고 있다. Fig. 7과 Fig. 8에는 로진과 카이멘의 자외선 처리에 의한 가시광의 흡광량의 변화를 표시하였다. 사이징약품 중에서 다른 약품은 자외선에 의해 가시광의 흡광량 변화는 무시 할 수 있을 정도이었으나 양이온 고분자로 사용한 카이멘은 파장 400nm-500nm 부근에서 약간의 변화가 있었고 로진은 파장 400nm-500nm 부근에서 자외선 처리에 의해 흡광량의 변화가 조금 크게 나타나는 것을

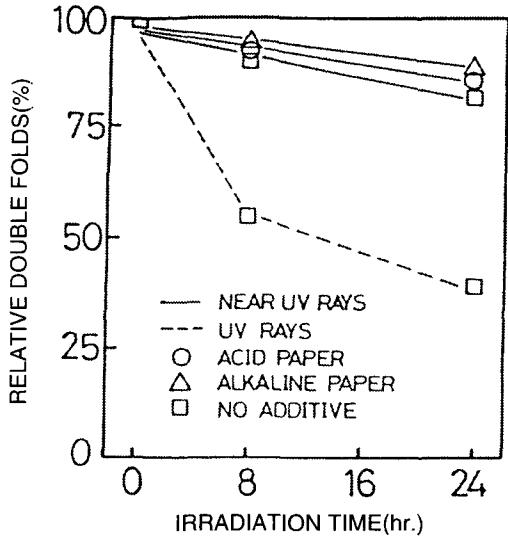


Fig. 5. Relative double folds of papers treated by UV and near UV irradiation.
 O rosin 2%, alum 3%
 Δ AKD 0.2%, kymene 0.05%

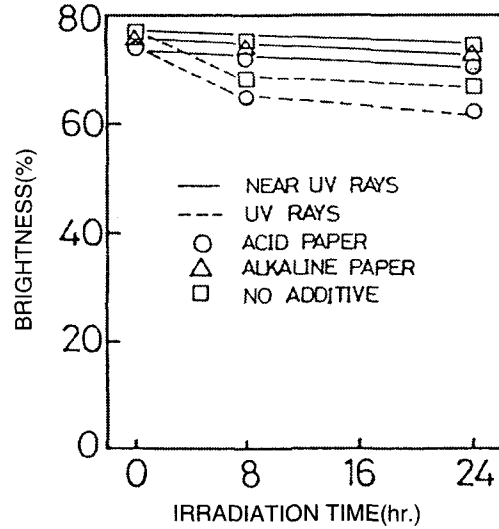


Fig. 6. Brightness of papers treated by UV and near UV irradiation.
 O rosin 2%, alum 3%
 Δ AKD 0.2%, kymene 0.05%

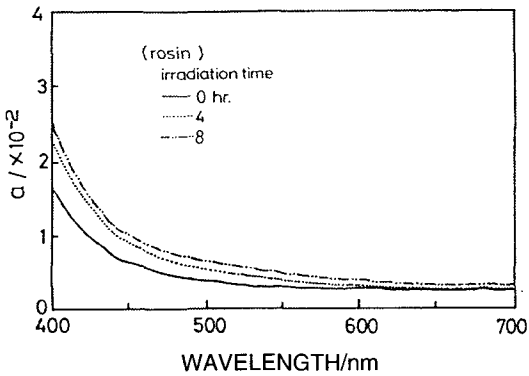


Fig. 7. Visible region absorption spectra of rosin treated by UV radiation.

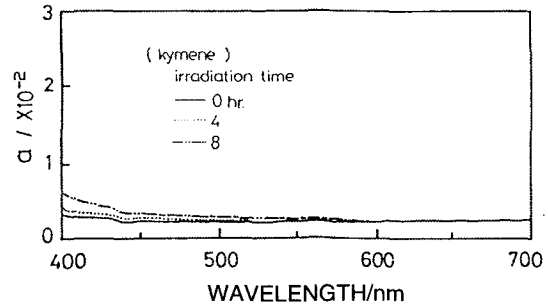


Fig. 8. Visible region absorption spectra of kymene treated by UV irradiation.

볼 수가 있다. 이러한 가시영역인 상기 파장에서 흡광량의 증가는 자외선 조사처리에 의해 카이멘과 로진이 착색되어지며 카이멘보다는 로진의 착색이 크서 산성지가 중성지보다 자외선에 의해 백색도가 크게 저하되는 것은 주로 로진 물질의 변화에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결론

종이의 사이징처리 방법에 의한 열화기구를 구명하기 위하여 무첨가 및 각 사이즈제를 첨가한 각종의 수초지를 제조하여 자외선과 근자외선 조사처리에 의하여 내수성과 역학적, 광학적 특성을 조사하고 그 원인을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 사이즈제 중에서 파장 240nm 부근에서 이중결합에 기인하는 흡수 피크를 갖는 로진은 자

외선 처리에 의해 2중결합 부분이 화학적으로 변질하여 친수성기가 도입되어 사이즈 효과가 저하되나 중성 사이즈제는 상당히 안정되어 있어 자외선에 의해 사이즈도가 저하되지 않았다. 또한 초음파법에 의한 젖음시간의 측정에 의해 스테키히트 사이즈도로서 검출이 불가능한 미량의 오-토 사이징 효과의 측정이 가능하였다.

(2) 자외선과 파장 300nm 이하를 제거한 근 자외선에 의한 백색도의 변화 정도는 크게 차이가 없으나 내절강도의 감소는 근 자외선보다 자외선에 의해 큰 폭으로 저하되었다. 그리고 자외선에 의한 착색은 가시광 흡광량의 변화로 보아 사이즈제의 자외선에 대한 안정성이 크게 영향함을 알 수 있었다.

인용문헌

1. 김봉용. Korea-Tappi, 25(4):27(1993).
2. Pan, Y.L., S. Kuga and M. Usuda. Tappi, 71(5):119(1988).
3. Kim, B.Y., A. Isogai., F. Onabe and M. Usuda. Japan-Tappi, 44(2):242(1990).
4. 紙パルプの種類とその試験法. 紙パルプ技術協會編. p. 148(1960).
5. Kim, B.Y., A. Isogai., F. Onabe and M. Usuda. Japan-Tappi, 42(12): 1165(1988).
6. Usuda, M. Japan-Tappi, 38(1):48 (1984).
7. Luner, P. Suga International Weathering Symposium, Proceedings: p. 23(1986).
8. Macclaren, R.H., F.L. Wells and D. F. Ingerick. Tappi, 45(10):789(1962).
9. Artuur, J.C. and O. Hinoyosa. Textile Res. J., 36(4) : 385(1966).
10. 大澤善次郎: 高分子の光劣化と安定化 : シ-エムシ-圖書. p. 23-46(1986).
11. Kringstad, K. P and S. Y. Lin. Tappi, 53(12): 2296(1970).
12. Isogai, A., N. Onabe and M. Usuda. Sen-i Gakkaishi, 45(7):299(1989).