

제지용 형광증백제의 열 견뢰도에 대한 연구

김철환 · 이지영[†] · 김병호 · 최재성 · 임기백 · 김다미

접수일(2011년 12월 9일), 수정일(2011년 12월 28일), 채택일(2012년 1월 19일)

Study on the Thermal Fastness of Fluorescent Whitening Agents

Chul-Hwan Kim, Ji-Young Lee, Beong-Ho Kim, Jae-Sung Choi, Gi-Baek Lim, and Da-Mi Kim

(Received Desember 9, 2011, Received Desember 28, 2011, Accepted January 19, 2012)

ABSTRACT

Fluorescent whitening agents (FWAs) are used extensively in the paper industry to improve the optical properties. FWAs are neither photochemically nor thermally stable, and thereby the papers containing FWAs can be damaged by external heat. We observed that the CIE whiteness, ISO brightness and fluorescence index of the commercial papers decreased with the thermal treatment and thought that the thermal fastness of FWAs was the main factor affecting the thermal stability of the papers. Thus, the model papers treated with three types of FWAs were manufactured respectively and the thermal stability of FWAs was identified by determining Δ CIE whiteness and Δ fluorescence index.

Keywords : fluorescent whitening agents, thermal fastness, CIE whiteness, ISO brightness, fluorescence index, thermal stability.

서론

인쇄용지의 광학적 특성에 대한 중요성이 증가함에 따라 백감도, 백색도를 높이기 위한 많은 노력들이 경주되고 있다. 특히 백감도와 백색도가 높을 경우 인쇄용지의 판매가격이 상승하기 때문에 이들을 높이기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다. 인쇄용지의 백감도와 백색

도를 향상시키기 위한 기술들은 다양하나 제지용 형광증백제를 이용하는 방법이 가장 일반적이라 할 수 있다. 형광증백제는 자외선을 흡수해 가시광선으로 방출시켜 전반적으로 반사율을 일정하게 함으로써 종이를 백색으로 보이게 하는 효과를 지녀 백감도와 백색도 향상의 목적으로 사용된다.¹⁾ 형광증백제는 제지산업 뿐만 아니라 세제, 섬유, 플라스틱 산업 등과 같이 다양한 분

• 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Products/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

† 교신저자(Corresponding author) : E-mail : paperyjy@gnu.ac.kr

야에서 사용되고 있으며 용도에 따라 각기 다른 화학구조를 가지고 있다. 제지산업에서는 diamino-stilbene 유도체를 사용하고 있으며 슬폰기의 수에 따라 내침용, 표면사이징용, 도공용으로 구별된다.²⁾ 도공지(coated paper)는 상당수가 초지공정과 도공공정이 분리되어 있는 오프머신 코터(off-machine coater)방식으로 도공된다.³⁾ 초지공정에서 생산된 도공원지는 일단 두루마리로 한 다음 별도로 설치되어 있는 코터로 이동하여 도공이 진행되는데 이 두루마리 형태로 도공원지가 저장될 경우 두루마리의 중심부에서는 고온의 열이 존재한다. 또한 생산된 도공지의 경우 포장되어 있는 상태에서 소비자에게 전달될 때까지 여러 물류단계를 거치게 되기 때문에 외부의 열에 노출되게 된다. 특히 제지시장의 글로벌화에 따라 수출도 증가하고 있는 추세에서 해외로 운반되는 과정에서 종이는 외부의 열을 받게 된다. 이러한 열은 종이의 여러 물성에 영향을 주게 되는데⁴⁾ 그 중에서 인쇄용지의 백감도나 백색도가 저하되는 현상이 발생하게 된다.⁵⁾ 백감도와 백색도 저하(brightness reversion)는 종이가 빛, 산소, 물, 열과 같은 외부 자극에 노출되었을 때 나타나게 되고 그 영향인자로 는 원료, 공정수, 금속이온, pH, 염료 등 다양하다.⁶⁾

본 연구에서는 다양한 영향인자 중에 백감도와 백색도에 직접적인 영향을 주는 형광증백제의 열적 안정성에 대해 집중하였는데 이는 형광증백제가 열과 빛에 대해 안정성이 떨어지기 때문이다.⁶⁾ 시중에 판매되고 있는 인쇄용지인 백상지, 매트지, 아트지를 수집하여 일정한 온도 조건에서 열처리를 하여 백감도와 백색도의 변화를 관찰하였다. 그리고 인쇄용지 생산공정에서 사용되는 다이(di), 테트라(tetra), 헥사(hexa)타입의 형광증백제를 이용하여 실험실적으로 모델 종이를 제조하였고 종이에 열처리를 가하여 열 견뢰도를 측정하였다. 이러한 실험을 통해 인쇄용지에 사용되고 있는 형광증백제 중 가장 낮은 열적 안정성을 갖는 형광증백제의 종류를 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

제지용 형광증백제를 함유하고 있는 상업용 인쇄용지를 수집하였고 Table 1에 종이의 종류와 평량을 나타

Table. 1 Commercial papers

Paper type	Basis weight(g/m ²)	Nomenclature
Fine paper	80	Fine 80
Matte paper	100	Matte 100
Matte paper	300	Matte 300
Art paper	100	Art 100
Art paper	300	Art 300

내었다. 본 연구에서는 K사로부터 분양받은 제지용 형광증백제인 다이타입(D-FWA), 테트라타입(T-FWA), 헥사타입(H-FWA) 용액을 사용하였다. 형광증백제를 일정농도로 희석하기 위하여 증류수를 사용하였고 내침 형광증백제를 함유한 종이를 실험실적으로 제조하기 위하여 활엽수표백크라프트펄프(HwBKP)와 침엽수표백크라프트(SwBKP)를 사용하였다. 표면처리된 종이를 실험실적으로 모사하기 위하여 필터페이퍼(Whatman No. 40)를 원지(base paper)로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료조성

활엽수 BKP와 침엽수 BKP가 각각 450 ± 10 mL CSF의 여수도 수준을 갖도록 실험실용 밸리비터(valley beater)를 이용하여 고해를 실시하였다. 고해된 활엽수 BKP와 침엽수 BKP를 80:20 비율로 혼합한 후 농도가 0.5%가 되도록 희석을 실시하여 펄프지료를 준비하였다.

2.2.2 형광증백제를 함유하고 있는 모델 종이 제조

내침처리된 종지와 표면처리된 종이를 실험실적으로 제조하였다. 우선 내침처리된 종이를 제조하기 위해 0.1%의 농도로 희석된 다이타입과 테트라타입의 형광증백제를 펄프슬러리에 지료대비 각각 0.1%를 투입한 후 600 rpm으로 2분간 교반 한 후 평량 100 ± 5 g/m²의 수초지를 제작하였다. 형광증백제로 표면처리된 모델 종이를 제조하기 위해 테트라타입과 헥사타입 형광증백제를 0.1%로 희석한 후 필터페이퍼를 함침시켰다. 이후 송풍건조기를 이용하여 건조를 실시하였다.

2.2.3 열처리와 광학측정 방법

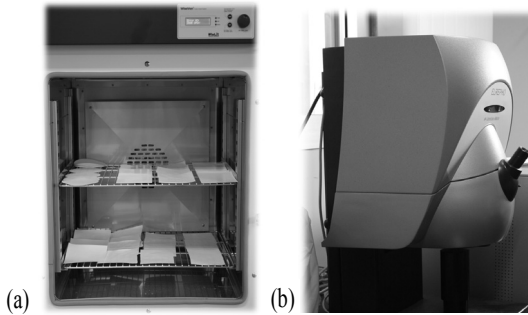


Fig. 1. Elrepho spectrophotometer (a) and thermal treatment of paper (b).

상업용 인쇄용지와 실험실에서 제조한 종이를 샘플마다 각 10 × 15 cm의 사이즈로 4매씩 재단 한 후 오븐드

라이어 온도를 25℃, 50℃, 75℃ 조건으로 설정하고 24 시간 측정하였으며 3시간 간격으로 L&W사의 Elrepho 분광광도기를 이용하여 D65조건에서의 백감도(CIE whiteness), 백색도(ISO brightness), 광원 D65에서 백감도 측정을 통해 계산되는 형광지수(fluorescence index)를 측정하였다.

2.2.4 열 견뢰도(thermal fastness)의 평가방법

각 종이샘플의 열적 견뢰도 변화를 평가하기 위하여 백감도, 백색도, 형광지수의 값을 이용하여 열적 견뢰도를 평가하였다. 상온에서 측정된 백감도, 백색도, 형광지수와 각 온도조건에서 일정시간 열처리한 종이의 백감도, 백색도, 형광지수의 차이인 Δ CIE whiteness, Δ ISO brightness, Δ fluorescence index를 구하였고

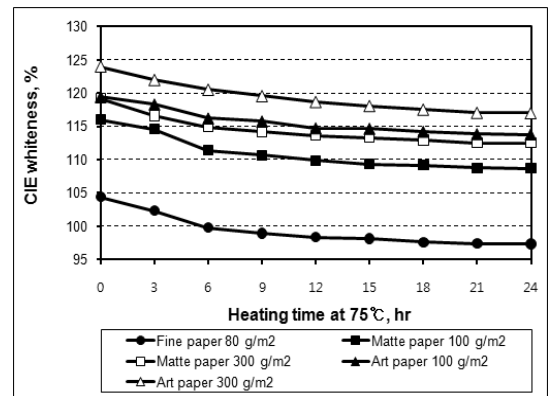
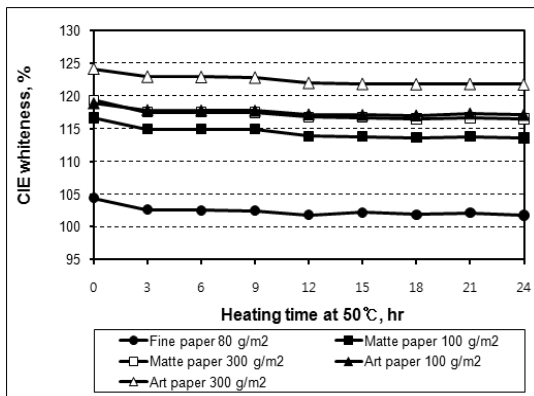


Fig. 2. CIE whiteness of commercial papers as a function of heating time at 50°C(left) and 75°C(right).

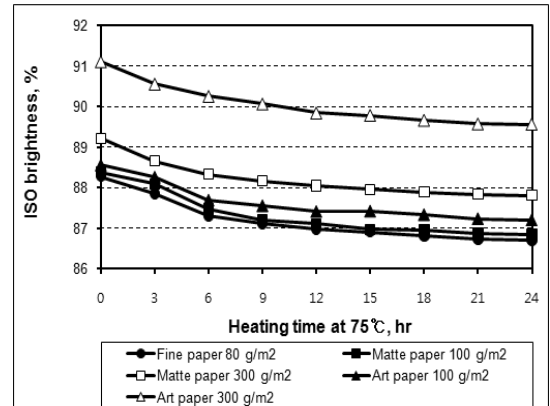
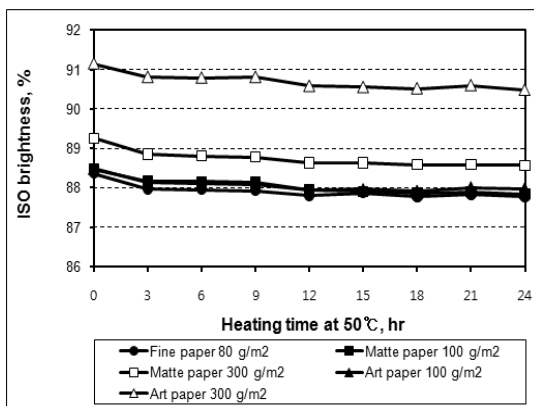


Fig. 3. ISO brightness of commercial papers as a function of heating time at 50°C(left) and 75°C(right).

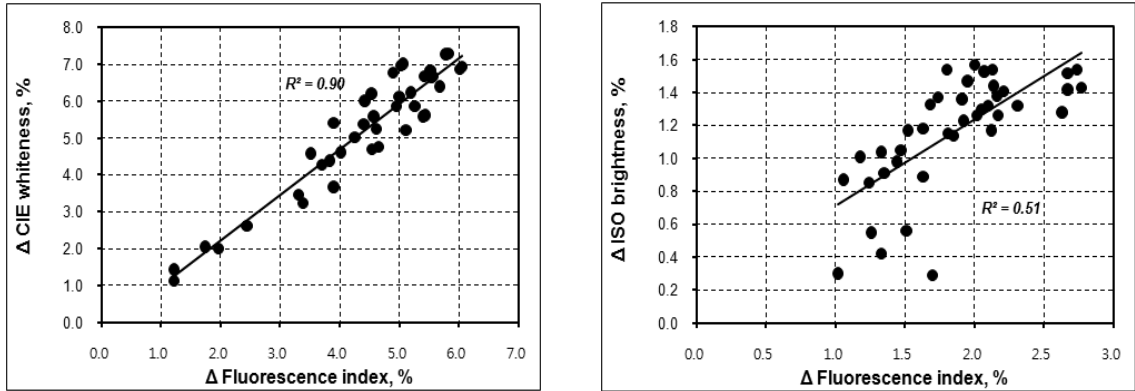


Fig. 4. Relationship between Δ fluorescence index and Δ CIE whiteness (left), and Δ ISO brightness (right) of commercial papers treated at 75 °C

이 측정결과를 통해 열 견뢰도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상업용 인쇄용지의 열 견뢰도 평가

열처리에 따른 각 인쇄용지의 백감도, 백색도 변화를 Figs. 2~3에 나타내었다. 상온에서 나타내는 백감도와 백색도를 살펴보면 백상지가 가장 낮았고 매트지, 아트지 순으로 백감도와 백색도가 높은 것을 볼 수 있었다. 또한 동일한 지종에서 100과 300 g/m²를 비교해 보면 매트지와 아트지의 경우 동일하게 평량이 높을수록 높은 백감도와 백색도를 나타내었다. 50 °C 조건에서 열처리할 경우 처리시간이 증가함에 따라 모든 지종에서 백감도와 백색도가 다소 감소하는 것을 볼 수 있었고 75 °C 조건에서 열처리할 경우 더 높은 백감도와 백색도 저하가 나타남을 볼 수 있었다. Fig. 4에서는 75 °C 조건에서 열처리함에 따른 인쇄용지의 백감도차와 형광지수차, 백색도차와 형광지수차간의 상관관계를 도시하였다. 백감도차가 증가함에 따라 형광지수차가 증가하고 있는 것을 볼 수 있었고 백감도차와 형광지수차의 높은 상관관계를 나타냄을 알 수 있었다. 이로 볼 때 인쇄용지의 백감도 저하는 주로 형광증백제의 형광지수가 감소함에 나타난다고 판단되고 백색도는 상대적으로 상관관계가 낮다고 생각된다. 즉, 인쇄용지의 백감도 저하를 는 상당부분 형광증백제의 형광저하에 기인한다고 판단된다.

3.2 실험실적으로 제조된 종이의 열 견뢰도 평가

일반적으로 제지공정에서는 3종류의 형광증백제가 사용된다. 슬폰기의 개수에 따라 다이(di), 테트라(tetra), 헥사(hexa)타입으로 나뉘고 다이타입은 내침용, 테트라타입은 표면사이징용 혹은 내침용, 헥사타입은 코팅용으로 사용된다.⁷⁾ 본 연구에서는 3종류의 형광증백제 중 열에 의해 가장 많은 변화를 보이는 형광증백제를 찾는 것을 목적으로 하였기 때문에 각 형광증백제를 함유하고 있는 종이를 실험실적으로 제조하였다. 다이타입은 펄프슬러리에 투입하여 종이를 제조하였고 나머지 두 종류는 표면처리용이기 때문에 필터페이퍼를 테트라, 헥사타입 액상 형광증백제 용액에 담가 표면처리된 종이를 준비하였다. 앞선 일반 인쇄용지의 결과에서 볼 수 있듯이, 종이의 백감도 저하는 형광지수의 감소에 기인하기 때문에 백감도차와 형광지수차를 함께 측정하였다. Figs. 5~6에서는 50 °C, 75 °C에서 열처리한 종이들의 백감도차와 형광지수차를 나타내었다. 50 °C 조건에서 열처리한 경우 백감도차가 최대 3% 이상으로 나타났고 형광증백제 종류별로 살펴보면 테트라타입의 형광증백제가 가장 높은 백감도차를 나타내었다. 또한 형광지수차에서도 테트라타입의 형광증백제가 가장 높은 형광지수차를 나타내었다. 75 °C 조건에서는 시간이 지남에 따라 다이타입과 테트라타입이 유사한 백감도차를 나타내었으나 형광지수차를 살펴보면 테트라타입의 형광증백제가 가장 높은 형광

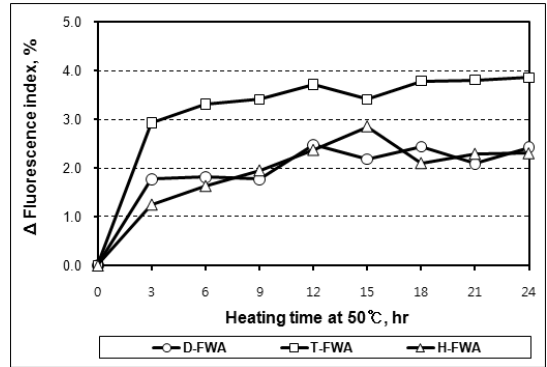
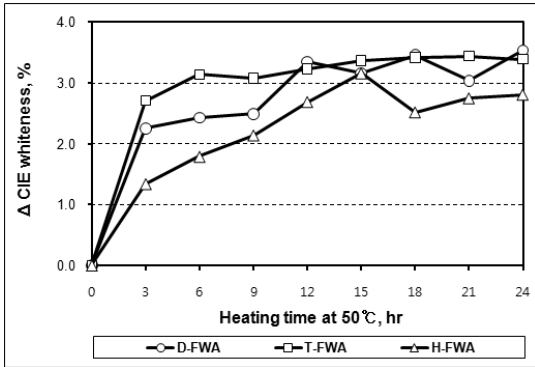


Fig. 5. Δ CIE whiteness (right) and Δ fluorescence index of the papers dyed with FWAs as a function of heating time at 50°C.

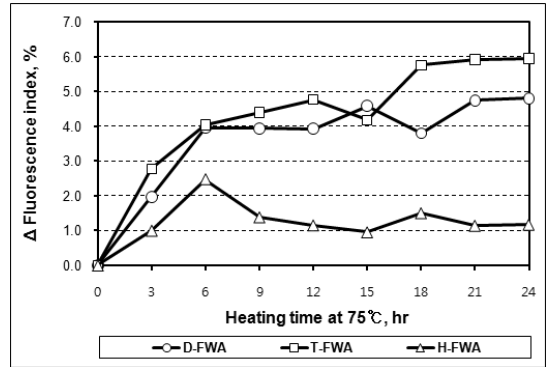
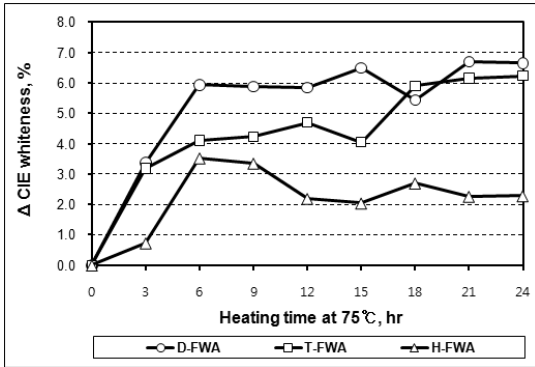


Fig. 6. Δ ISO brightness (right) and Δ fluorescence index of the papers dyed with FWAs as a function of heating time at 75°C.

지수차를 나타내었다. 이로 볼 때 형광증백제 중 테트라타입 형광증백제가 열에 대한 안정성이 가장 낮고

스타입 형광증백제가 가장 높은 열에 대한 안정성을 나타낸다고 판단된다. 그러나 상대적으로 높은 조건에서

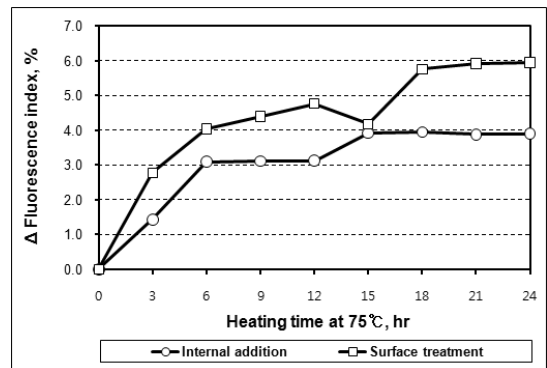
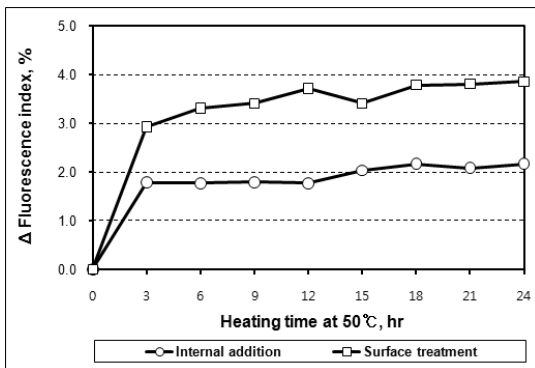


Fig. 7. Relationships between Δ fluorescence index and Δ CIE whiteness (right) and Δ ISO brightness of commercial papers treated at 75°C.

는 다이타입도 높은 백감도 저하를 나타내는 결과를 나타내었다.

3.3 형광증백제의 내침처리와 표면처리에 따른 열견뢰도

전반적으로 볼 때 테트라타입의 형광증백제가 가장 낮은 열적 안정성을 나타내는 것으로 판단되었다. 그런데 테트라타입의 경우 내침용과 표면사이징용으로도 사용이 가능하기 때문에 어느 방식으로 사용할 경우 더 우수한 열적 안정성을 나타내는지 판단해볼 필요가 있다. Fig. 7에서는 50℃, 75℃ 조건에서 내침처리와 표면처리시 종이의 형광지수차를 나타내었다. 온도가 상승함에 따라 내침처리와 표면처리 조건에서 더 높은 형광지수차를 나타내었다. 처리방식에 따라 판단해 보면 표면처리의 경우가 내침처리에 비해 더 높은 형광지수 감소를 나타냄을 볼 수 있었다. 이로 볼 때 형광증백제를 함유하는 인쇄용지의 경우 테트라타입의 형광증백제를 표면사이징용을 사용할 경우 열적 안정성을 높일 수 있는 방안이 필요할 것으로 판단된다.

3. 결론

형광증백제를 함유하고 있는 상업용 인쇄용지에 외부 열이 가해짐에 따라 백감도와 백색도 저하가 나타나는 것을 확인하였고 특히 백감도의 저하는 형광증백제의 형광저하에 의해 나타난다. 형광증백제 종류별 제조된 종이에 열을 가했을 경우 테트라타입의 형광증백제가 가장 낮은 열적 안정성을 나타내었고 헥사타입의 형

광증백제가 가장 높은 열적 안정성을 나타내었다. 그리고 테트라타입의 형광증백제를 내침용으로 사용할 경우 표면처리에 비해 더 높은 열적 안정성을 나타내었다. 따라서 인쇄용지의 열적 안정성을 높이기 위해서는 표면사이징용 테트라타입 형광증백제의 열 견뢰도를 높일 수 있는 방안이 필요할 것으로 판단된다.

인용문헌

1. Weaver, H., Surface brightening of paper in Surface Application of Paper Chemicals, 1st Ed., Blackie Academic & Professional Press, London, p. 156 (1997).
2. Holmberg, M., Dyes and fluorescent whitening agents in Papermaking Science and Technology, 1st Ed., TAPPI Press, Atlanta, p. 304 (1997).
3. 이용규, 도공개론 및 도공지 시장의 최근동향, J. of Korea TAPPI, 34(3): 59-81 (2002).
4. TAPPI, Effect of dry heat on properties of paper and board, TAPPI Method T453 sp-97, (1998).
5. El-Sakhawy, M., El-Ghorab, A., El-Gendy, A., El-Sabour, M.A. and El-Sayed E.S.A., Application of Naturally Antioxidant for Inhibition of Brightness Reversion of Paper Made from High Yield Bagasse Pulp, Journal of Korea TAPPI, 37(5): 15-24 (2005).
6. Forshl, I, Brightness reversion in Papermaking Science and Technology, 1st Ed., TAPPI Press, Atlanta, p. 278 (1997).
7. Ciba-Geigy, Fluorescent whitening in the furnish.