

내첨 형광증백제의 형광현상에 영향을 미치는 인자에 대한 연구

임기백 · 이지영[†] · 김철환 · 김선영 · 박중혜

접수일(2014년 1월 14일), 수정일(2014년 2월 3일), 채택일(2014년 2월 11일)

Study on the Factors Influencing the Fluorescence Index of Internal Fluorescent Whitening Agent

Gi-Baek Lim, Ji-Young Lee[†], Chul-Hwan Kim, Sun-Young Kim and Jong-Hea Park

Received January 14, 2014; Received in revised form February 3, 2014; Accepted February 11, 2014

ABSTRACT

This study analyzed the effects of specific factors on the fluorescence index of the fluorescent whitening agent (FWA) that is used for internal addition. The specific factors were identified by the literature review, and a statistical survey was carried out to analyze the effects of those factors on the fluorescence index.

Bulk, grammage, fillers and internal sizing agents were selected as the specific factors. The paper samples were prepared with internal FWA in a laboratory. The fluorescence indices of the model papers were measured, and p-values of the specific factors on the fluorescence index were calculated by the SPSS program. Most of p-values were greater than 0.05, so the specific factors do not have a significant impact on the internal FWA fluorescence index.

Keywords: *fluorescent whitening agent, influencing factor, fluorescence index, statistical analysis, p-value*

1. 서론

형광증백제는 제지공정에서 사용하는 염료 중의 하나로 만약 효율적으로 사용하지 않는다면 여러 문제점을 야기할 수 있다. 예를 들면 내첨용 형광증백제가 과

량 사용된다면 그린효과(green limit)에 의한 종이의 백감도와 백색도의 하락,¹⁾ 미흡착된 형광증백제에 의한 공정오염 및 보류도 감소²⁾ 등 제품의 품질, 공정의 효율성, 원가절감에 악영향을 줄 수 있다.

또한 종이제품에 존재하는 형광증백제의 유해성에

• 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Dept. of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

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

대해 많은 사람들이 우려하고 있으나 사회적으로 종이 제품에 대한 형광물질의 품질기준을 제시하지 못하고 있는데 이는 종이 내에 잔류하고 있는 형광증백제를 정량적으로 분석할 수 있는 방법이 없기 때문이다. 따라서 형광증백제를 사용하고 있는 종이제품의 생산업체에게 형광증백제의 효율적인 사용방안과 소비자들에게 형광증백제에 대한 정보를 제공하기 위해서는 형광증백제를 빠르고 정확하게 측정할 수 있는 표준분석법의 개발이 시급하다고 할 수 있다.

전보³⁾에서는 제지용 형광증백제의 정량분석을 위해 형광증백제에 의해 나타나는 형광현상을 분석할 수 있는 광학측정법의 표준화를 진행하였는데 형광광도계(spectrofluorometer)와 분광광도계(spectrophotometer)를 사용하여 다양한 조건에서 실험실적으로 제조된 모델 종이의 형광현상을 분석하였다.

도출된 표준 측정법을 이용하여 일정량의 형광증백제를 함유하고 있는 수초지의 형광현상을 측정하였고 형광지수 및 반사율과 형광증백제 함량간의 상관관계를 분석하였고 그 결과 형광현상과 형광증백제의 함량간에는 지수함수의 상관관계를 나타냈다.⁴⁾ 그러나 정량분석을 위해서는 회귀분석을 통한 회귀식이 필요하고 유도된 식에 제지용 형광증백제의 형광현상에 영향을 미치는 영향인자와 각 인자들의 영향가중치를 도입한다면 인쇄용지의 형광증백제를 정량적으로 분석할 수 있는 방법이 마련될 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 수초지를 통해 유도한 지수함수의 식에 형광증백제 이외의 형광현상에 영향을 미치는 영향인자를 반영함으로써 종이의 기본정보 즉 종이의 종류, 평량 등과 인쇄용지에서 방출되는 형광측정값을 통해 형광증백제의 함량을 분석할 수 있는 측정법을 완성하고자 한다.

본 연구에서는 우선적으로 문헌조사를 통해 형광증백제의 형광현상에 영향을 줄 수 있는 인자들을 발굴하였고 실험을 통해 각 영향인자에 대해 조사를 실시하였다. 형광증백제의 형광현상에 영향을 미치는 인자들은 크게 종이의 원료, 첨가제, 종이의 구조 및 종류 등이 있다.^{1,4,5)} 본 연구에서는 다양한 영향인자 중 종이의 평량과 벌크, 인쇄용지의 주요 부원료인 충전제와 내침사이즈제에 따른 영향을 평가하고자 하였다. 이를 위해 실험실적으로 제조된 수초지의 백감도와 형광지수를 측정하였고 통계프로그램을 통해 각 영향인자에 의한 내침 형광증백제의 형광현상에 대한 영향여부를 파악

하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 K사로부터 분양받은 내침 형광증백제인 다이타입(D-FWA) 용액을 사용하였다. 내침 형광증백제를 함유한 수초지를 제조하기 위해서 활엽수 표백크라프트펄프(HwBKP)와 침엽수표백크라프트펄프(SwBKP)를 사용하였다. 주요 부원료로는 충전제와 내침사이즈제를 선정하였는데 충전제는 O사에서 공급한 중질탄산칼슘(GCC)과 경질탄산칼슘(PCC)을 사용하였고 AKD는 H사에서 분양을 받아 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 치료조성 및 내침 형광증백제 용액 희석

실험실용 벨리비터(Valley beater)를 이용하여 HwBKP와 SwBKP가 여수도 450±10 mL CSF를 나타내도록 고해를 실시하였다. 고해가 완료된 HwBKP와 SwBKP를 8:2의 비율로 혼합한 후 최종농도가 0.5%가 되도록 희석을 실시하여 지료를 준비하였다. 내침 형광증백제는 용액상태로 공급 받았고 증류수를 이용하여 0.1%로 희석한 후 충분히 용해되었는지를 육안으로 파악한 후 사용하였다.

2.2.2 형광증백제를 함유하고 있는 수초지의 제조방법

본 연구에서는 형광증백제의 형광현상에 영향을 미치는 인자를 크게 종이의 평량과 벌크, 부원료로 구분하였다. 따라서 종이의 기본조건인 평량과 벌크에 대한 영향을 조사하기 위해서 형광증백제만 투입하여 수초지를 제조하였고 원료에 따른 영향을 조사하기 위해 형광증백제와 충전제, 형광증백제와 내침사이즈제인 AKD를 투입하여 수초지를 제조하였다. 우선 형광증백제만 투입한 수초지를 제조하기 위해 희석된 다이타입 형광증백제를 지료에 전건섬유대비 0.05, 0.10, 0.20%로 투입한 후 600 rpm으로 2분간 교반한 후 평량 100±5 g/m²의 습지필을 제작하였다. 형광증백제뿐만 아니라 충전제와 AKD가 포함된 수초지를 제조하기 위해 두 종류

Table 1. Addition levels of D-FWA and materials

Influencing factors	D-FWA addition level (% o.d. fibers)	Addition level (% o.d. fibers)
Grammage	0.05 / 0.10 / 0.20	No addition
bulk		
Filler addition / PCC		10 / 20 / 30
Filler addition / GCC		
Internal sizing agent addition / AKD		0.05 / 0.10 / 0.20

의 충전제인 GCC와 PCC, 내첨사이즈제인 AKD를 자료에 투입한 후 600 rpm 조건으로 2분간 교반한 후 내첨 형광증백제를 전건습유대비 0.05, 0.10, 0.20% 투입하였고 동일한 교반속도로 2분간 추가 교반을 실시하였다. 이후 평량 100±5 g/m²의 습지필을 제작하였다. 제조된 습지필은 모두 동일한 방법으로 압착 및 건조를 실시하였는데 3.5 kg/cm²에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 120℃ 조건에서 건조시켰다. 제조된 수초지는 23℃, 50% RH에서 조습처리를 실시하였고 종이의 벌크를 변화시키기 위해 실험실용 캘린더를 이용하여 소프트롤, 0.15×100 kN 압력으로 캘린더링 처리를 실시하였다. 영향인자에 의해 각 수초지에 투입된 내첨 형광증백제, 충전제, 내첨사이즈제의 투입량은 Table 1에 나타났다.

2.2.3 수초지의 기본조건 및 내첨 형광증백제의 형광효과 측정방법

조습처리와 캘린더 처리 후 TAPPI Test Methods에 의거하여 수초지의 평량, 벌크, 회분함량을 측정하였다. 내첨 형광증백제의 형광효과를 평가하기 위해 분광광도계(Elrepho spectrophotometer, L&W, Sweden)를 사용하였다. 형광효과를 평가하기 위해 수초지의 백감도(CIE whiteness)와 형광지수(fluorescence index)를 선정하였는데 선행연구³⁾에 따라 형광지수 중 광원 D65하에서 측정된 백감도를 이용하여 계산한 형광지수인 FI_{WD65}를 사용하였다.

2.2.4 영향인자에 대한 통계분석 방법

각 영향인자들의 형광증백제의 형광현상에 미치는 영향여부를 통계 프로그램인 SPSS를 이용하여 분석하였다. 이를 위해 각 영향인자의 변화를 독립변수로 형광지수의 변화를 종속변수로 하여 선형회귀분석(linear regression analysis)을 실시하여 유의확률을 계

산하였다. 이 때 기무가설은 “독립변수의 변화에 따라 종속변수가 영향을 받지 않는다”로 수립하였고 유의확률(p-value)이 0.05 이상일 경우 기무가설이 채택되는 것으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 종이의 평량과 벌크의 형광현상에 대한 영향 결과

종이의 평량과 벌크에 따른 종이의 백감도와 형광지수 결과를 Figs. 1-2에 도시하였다. 형광증백제의 투입량이 증가함에 따라 종이의 백감도와 형광지수는 증가하였고 동일한 형광증백제 투입량에서는 평량이 증가할수록 백감도는 다소 감소하였으나 형광지수는 유의하게 변화하지 않았다. 평량이 상승하게 되면 종이의 두께가 증가하기 때문에 동일한 형광증백제 투입수준에서 내첨 형광증백제의 분포가 넓어짐에 따라 백감도는 감소하는 것으로 판단된다. 따라서 고평량에서는 내첨 형광증백제의 투입량이 증가되어야 할 것으로 예상되나 내첨 형광증백제의 투입량 조절보다는 표면처리용 형광증백제에 의한 백감도 향상이 품질면이나 제지공정의 효율성 면에서도 유리할 것으로 사료된다.

벌크와 형광증백제 투입에 따른 백감도와 형광지수를 살펴보면 형광증백제의 투입량에 따라 백감도와 형광지수의 분포가 결정되었으나 벌크가 변화함에 따라 종이의 백감도와 형광지수는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이를 통계적으로 분석해 보면 Table 2와 같은데 내첨 형광증백제의 투입량과 종이의 평량, 벌크에 따른 형광지수의 유의확률은 0.930과 0.928로 모두 0.05보다 높은 결과를 보여주었다. 따라서 통계학적으로 기무가설이 채택됨에 따라 형광지수는 형광증백제의 투입량에 직접적인 영향을 받지않지만 종이의 평량과 벌

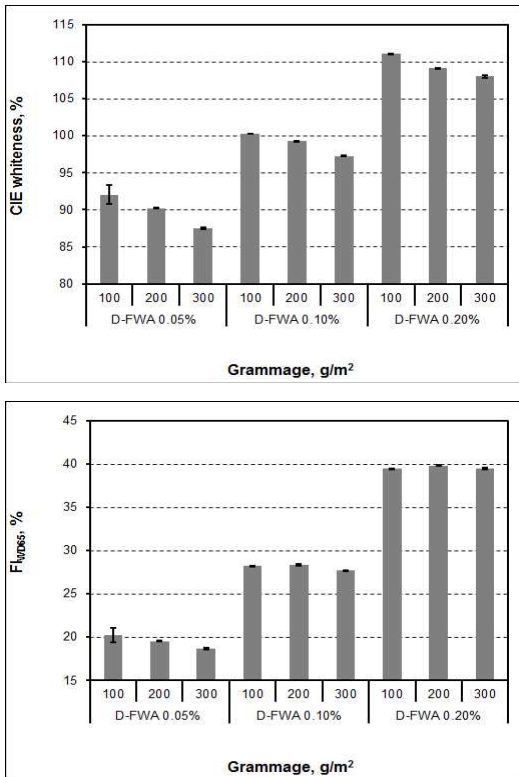


Fig. 1. CIE whiteness (left) and fluorescence index (right) of sheets as a function of grammage and FWA addition.

Table 2. p-value of fluorescence index vs. influence factors

Influencing factor	D-FWA addition (% on o.d. fibers)	p-value of fluorescence index
Grammage	0.05 / 0.10 / 0.20	0.930
Bulk	0.05 / 0.10 / 0.20	0.928

크에는 유의한 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

3.2 종이의 부원료의 형광현상에 대한 영향 결과

충전제에 대한 영향을 파악하기 위해 경질탄산칼슘과 중질탄산칼슘을 전건섬유 대비 10, 20, 30% 투입한 후 수초지를 제조하였고 형광증백제의 투입량과 수초지의 회분함량에 따른 수초지의 백감도와 형광지수를 Figs. 3-4에 도시하였다. 형광증백제의 투입량에 따라 백감도와 형광지수가 각각 그룹을 형성하고 있었고 동

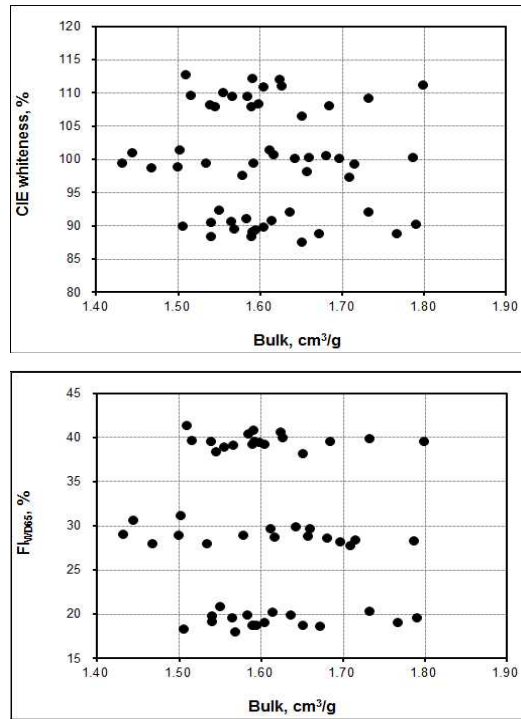


Fig. 2. CIE whiteness (left) and fluorescence index (right) of sheets as a function of bulk and FWA addition.

일한 형광증백제의 투입량에서 경질탄산칼슘의 회분함량이

증가함에 따라 백감도가 증가하는 경향을 보여주었으나 형광지수는 경질탄산칼슘의 회분함량에 의해 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 중질탄산칼슘의 경우에도 경질탄산칼슘과 같은 경향을 보여주었는데 수초지의 백감도는 형광증백제의 투입량과 중질탄산칼슘의 회분함량에 비례하여 증가하는 경향을 보여주었으나 형광지수는 중질탄산칼슘의 회분함량에는 큰 영향을 받지 않았다.

내첨사이즈제인 AKD의 투입량에 따른 백감도와 형광지수를 Fig. 5에 도시하였다. 형광증백제의 투입량이 증가함에 따라 수초지의 백감도와 형광지수는 증가하는 것으로 나타났으나 동일한 형광증백제의 투입량에서는 AKD의 투입량이 증가함에 따라 백감도와 형광지수는 감소하는 경향을 나타냈다.

충전제와 내첨사이즈제 투입에 따른 형광증백제의 형광현상에 대한 통계분석 결과를 Table 3에 나타냈다.

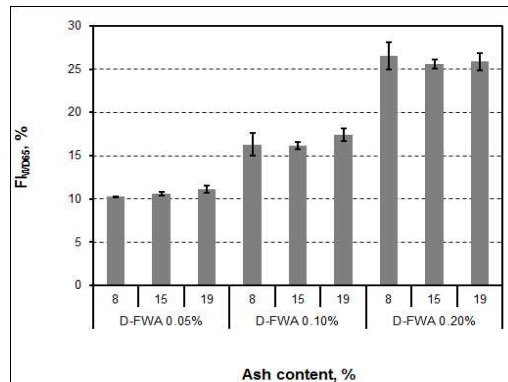
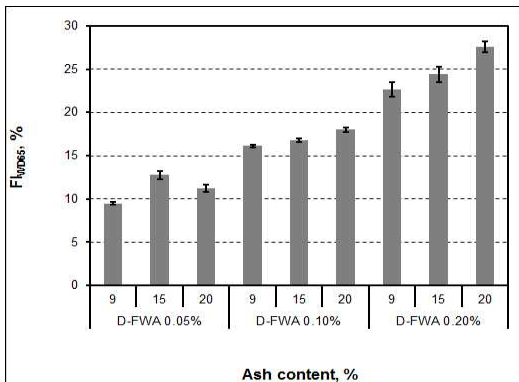
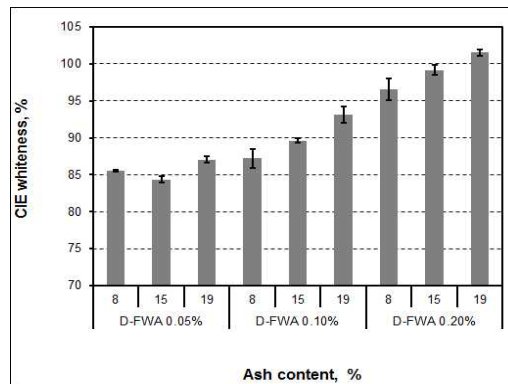
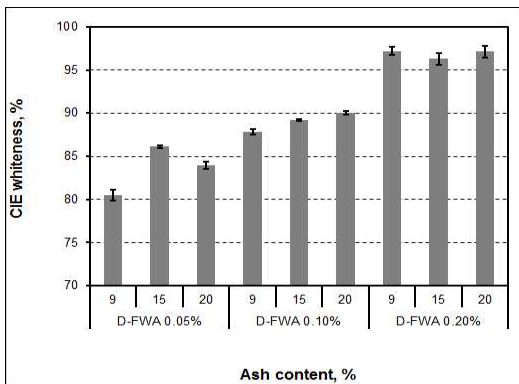


Fig. 3. CIE whiteness (left) and fluorescence index (right) of sheets as a function of PCC content and FWA addition.

Fig. 4. CIE whiteness (left) and fluorescence index (right) of sheets as a function of GCC content and FWA addition.

부원료의 종류와 형광증백제의 투입 수준에서 유의확률 결과를 살펴보면 경질탄산칼슘과 중질탄산칼슘 모두 0.05보다 높은 결과를 나타냈다. 또한 AKD의 경우

에도 형광증백제의 투입 수준에서 유의확률이 모두 0.05보다 높았다. 이러한 결과는 본 연구에서 수립한 기무가설이 채택되는 것을 의미하기 때문에 본 연구에

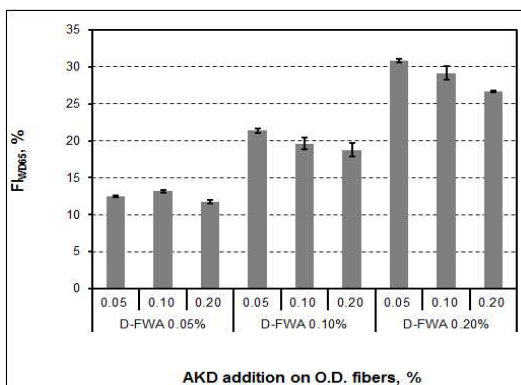
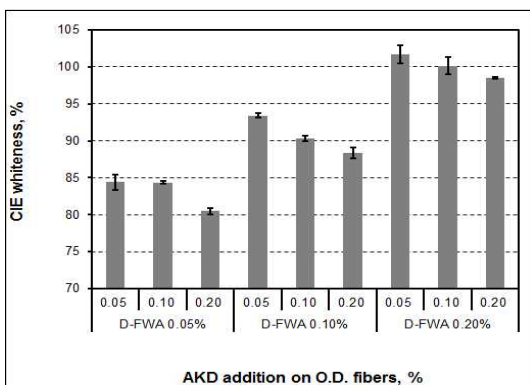


Fig. 5. CIE whiteness (left) and fluorescence index (right) of sheets as a function of AKD and FWA addition.

Table 3. p-value of fluorescence index vs. influence factors

Influencing factor	D-FWA addition (% on o.d. fibers)	p-value of fluorescence index
PCC addition	0.05	0.760
	0.10	0.173
	0.20	0.060
GCC addition	0.05	0.302
	0.10	0.525
	0.20	0.409
AKD addition	0.05	0.641
	0.10	0.131
	0.20	0.071

서 선정된 경질탄산칼슘, 중질탄산칼슘, AKD가 종이 내부에 존재할지라도 형광증백제에 의한 형광지수에는 직접적인 영향을 끼치지 않는다는 것을 나타내게 된다. 따라서 내침 형광증백제의 정량분석을 위해 형광지수를 측정할 때 주요 부원료인 충전제와 내침사이즈제의 투입에 대한 고려는 필요하지 않는 것으로 판단된다.

3.3 형광증백제의 정량분석법 개발 방향

종이의 벌크, 평량, 부원료에 따른 내침 형광증백제의 형광현상에 미치는 영향은 통계학적으로 미미한 것으로 나타났다. 이를 전보에서 유도한 내침 형광증백제의 회귀식이 형광증백제 정량분석에 그대로 사용되어도 무방하다는 것을 의미하게 된다. 그러나 형광증백제가 많이 사용되는 인쇄용지 제조공정에서는 내침 형광증백제뿐만 아니라 표면사이징이나 코팅공정에서 표면처리용 형광증백제가 사용되기 때문에 종이의 형광현상 측정을 통한 종이에 잔류하는 형광증백제의 함량은 내침용과 표면처리용 형광증백제의 합으로 나

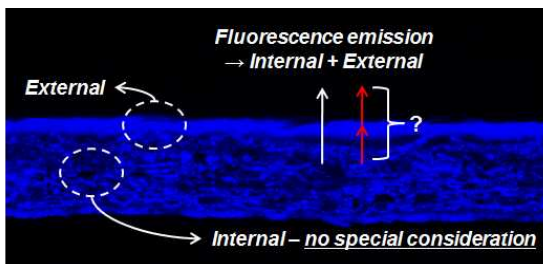


Fig. 6. Fundamental concept of the quantitative analysis of FWAs in a paper.

타야 한다. 본 연구에서는 내침 형광증백제에 의해 측정되는 형광지수는 종이의 구조, 평량, 부원료에 의해 직접적인 영향을 받지 않기 때문에 후속연구에서는 내침 형광증백제와 표면처리 형광증백제가 동시에 나타내는 형광현상을 분석하여 두 형광지수간의 상관관계를 유도할 수 있다면 종이제품의 형광지수를 측정하여 Fig. 6에서와 같이 종이에 잔류하는 형광증백제의 함량을 평가할 수 있는 비파괴 형광증백제 분석법이 마련될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 형광증백제의 정량분석법 개발을 위해 종이의 구조, 평량, 주요 부원료가 내침 형광증백제의 형광현상에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 이를 위해 실험실적으로 제조된 수초지의 백감도와 형광지수를 측정하였고 통계프로그램을 통해 각 영향인자에 의한 내침 형광증백제의 형광현상에 대한 영향여부를 파악하고자 하였다.

수초지의 평량과 벌크가 변화할 때 백감도는 다소 변화하는 현상을 확인할 수 있었으나 수초지의 형광현상을 나타내는 형광지수는 거의 변화하지 않는 것을 볼 수 있었다. 인쇄용지의 주요 부원료인 충전제의 경우 경질탄산칼슘과 중질탄산칼슘의 함량을 나타내는 회분함량이 증가할수록 백감도는 증가하는 경향을 나타냈으나 형광지수는 충전제에 의한 회분함량에 큰 영향을 받지 않는 것을 확인하였다. 또한 내침사이즈제인 AKD의 투입량이 증가할수록 백감도는 다소 감소하였으나 형광지수는 유의한 감소를 보여주지 않았다. 이러한 결과들을 선형회귀분석법을 이용하여 유의확률을 계산한 결과 모든 영향인자가 0.05 이상의 유의확률을 나타냈고 이는 본 연구에서 도출된 영향인자들이 내침 형광증백제의 형광현상에 미치는 영향은 유의하지 않는 것으로 판단된다.

Literature Cited

1. Weaver, H., Surface brightening of paper in surface application of paper chemicals, Ch. 8, pp. 156-174, Blackie academic & Professional Press (1997).

2. Lee, J.Y., Son, C.M. and Seo, D.J., Study on the effective use of fluorescent whitening agent, 2009 Fall Conference of Korea TAPPI Proceedings, p. 123 (2006).
3. Lee, J.Y., Kim, C.H., Lee, H.J. and Gwak, H.J., Fundamental Study on the Quantitative Analysis of Fluorescent Whitening Agent used for Papermaking, Journal of Korea TAPPI 43(2):9-15 (2011).
4. Lee, J.Y., Kim, C.H., Lee, H.J., B, K.K., Gwak, H.J., Shin, J.H., Kim, S.H., Shim, S.W. and Kang, H.R., Study on quantitative determination of fluorescent whitening agents in Paper, 2006 Fall Conference of Korea TAPPI Proceedings, p. 61 (2009).
5. Holmberg, M., Dyes and fluorescent whitening agents in Papermaking Chemistry, Papermaking Science and Technology, Vol. 4, Ch.14, pp.304-320, TAPPI PRESS (1997). 14, TAPPI PRESS (1997).
6. Lee, H.L., Lee, B.J., Shin, D.S., Lim, K.P., Seo, Y.B., Won, J.M., Dyes and fluorescent whitening agents in Paper Science, Ch. 14, pp. 335-348, Kwangil (1996).