

지료의 제타전위 측정을 통한 형광증백제의 흡착 평가

이지영 · 김은혜¹ · 김철환[†] · 박종혜¹

접수일(2015년 11월 26일), 수정일(2015년 12월 15일), 채택일(2015년 12월 17일)

Adsorption Analysis of Fluorescent Whitening Agent on Cellulosic Fibers by Zeta Potential Measurement

Ji Young Lee, Eun Hea Kim¹, Chul Hwan Kim[†] and Jong Hye Park¹

Received November 26, 2015; Received in revised form December 15, 2015; Accepted December 17, 2015

ABSTRACT

Many researchers have proposed analytical methods to measure the adsorption of di-sulpho fluorescent whitening agents (D-FWAs), but practical methods for D-FWA utilization in an actual paper mill have not been established. In particular, the D-FWA adsorption behavior must be monitored in paper mills to ensure the effective use of D-FWAs.

This study used the zeta-potential of pulps as an indicator of the adsorption behavior of a D-FWA. We identified the relationship between the actual adsorption of the D-FWA and the zeta-potential of the pulps as a function of D-FWA addition. zeta-potential measurements were then used to analyze the D-FWA adsorption behavior under different conditions of pulp type, conductivity, and pH.

The actual adsorption of a D-FWA was proportional to the Δ zeta-potential of the pulps (i.e., the difference between the zeta-potential of a pulp containing no D-FWA and one containing the D-FWA). The Δ zeta-potential of the pulps was therefore adopted for adsorption analysis. A higher adsorption of the D-FWA was observed onto Hw-BKP than onto Sw-BKP because of the shorter fiber length and higher fines content of Hw-BKP. A high conductivity and an acidic pH decreased the D-FWA adsorption because of direct effects of high ion concentrations and low pH on the D-FWA solubility. Therefore, a D-FWA must be added to Hw-BKP under low conductivity conditions and at neutral or alkaline pH to optimize the D-FWA adsorption.

• 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Dept. of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University, Jinju, Republic of Korea)

¹ 경상대학교 임산공학과(Dept. of Forest Products, Gyeongsang National University, Jinju, Republic of Korea)

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

Keywords: Fluorescent whitening agent, adsorption, zeta-potential, pulp type, conductivity, pH

1. 서론

인쇄용지의 주요 물성 중에서 백색도 혹은 백감도는 매우 중요한 물성이다. 인쇄용지의 백색도나 백감도를 향상시키기 위해 다양한 기술들이 검토되어 왔지만 제지용 형광증백제를 적용하는 것이 일반적인 방법이다. 형광증백제는 자외선을 흡수하고 푸른색 계열을 가시광선을 방출하여 제품의 백감도와 백색도를 향상시키는 합성 염료이다.¹⁾ 형광증백제는 제지, 섬유, 플라스틱, 세제 등 다양한 산업에서 사용되고 있다.²⁾

제지산업에서 사용되고 있는 형광증백제는 diamino-stilbene disulfonic acid 유도체로 분자구조 내 술폰기의 개수에 따라 3종류로 나뉜다.³⁾ 2개 술폰기를 가지는 다이타입 형광증백제(D-FWA)는 펄프 슬러리에 바로 투입하여 사용되는 내침용 약품이고 4, 6개 술폰기를 가지고 있는 테트라(T-FWA), 헥사타입(H-FWA) 형광증백제는 표면사이징 공정이나 코팅공정에서 사용되고 있다.^{1,3)} 특히 표면처리 공정에서 형광증백제가 사용되면 증백효과가 더 우수하기 때문에 테트라나 헥사타입 형광증백제의 사용량이 다이타입 형광증백제에 비해 높다.^{1,4)} 그러나 형광증백제가 많이 사용되는 인쇄용지 공정에서는 제품의 백색도, 백감도, 색상을 최종적으로 맞추기 위해 내침용 형광증백제를 사용하고 있다.

내침용 형광증백제는 술폰기를 가지고 있기 때문에 셀룰로오스 섬유와 수소결합이나 반데르발스 결합 혹은 소수성 상호작용으로 결합을 형성한다.⁵⁾ 그러나 내침용 형광증백제가 펄프 섬유 표면에 충분히 흡착되지 않는다면 더 많은 형광증백제가 사용되어야 하고 미흡착된 형광증백제는 계 내에서 음이온성 저해물질로 역할을 하기 때문에¹⁾ 내침용 형광증백제의 흡착을 최적화해야 할 필요가 있다. 또한 종이의 품질 향상과 원가절감을 위해서는 내침용 형광증백제의 흡착현상을 파악해야 한다.

내침용 형광증백제의 흡착분석법에 대해 다양한 연구결과들이 보고되었다. 액체크로마토그래피 등을 이용한 기분석법들이 보고되었고⁶⁻¹⁰⁾ 흡광도 측정을 통한 분석법^{11,12)}도 제시되었다. 그러나 이들 분석법들을 이용하여 형광증백제의 흡착량을 평가하기에는 시간이 많이 걸리고 현장에서 측정하기에 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는

상대적으로 측정이 용이한 지료의 제타전위를 측정하여 내침용 형광증백제의 흡착기동을 정성적으로 분석하고자 하였다.⁴⁾ 이를 위해 본 연구팀에서 선형연구로 보고한 내침용 형광증백제의 정량분석법을 이용하여 정량분석을 실시하고¹²⁾ 동일한 조건에서 제타전위를 측정하여 두 측정값의 상관관계를 분석하였다. 또한 펄프 종류, 지료의 전기전도도, pH 등을 조절하여 다이타입 형광증백제의 흡착을 위한 최적 조건을 도출하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 K사에서 분양받은 다이타입 형광증백제(D-FWA)를 사용하였다. 형광증백제의 피착제로는 활엽수표백크라프트펄프(Hw-BKP)와 침엽수표백크라프트 펄프(Sw-BKP)를 사용하였는데 펄프의 섬유장과 미세분 함량을 분석하기 위해 섬유장측정기(KajaaniFiber V.3, Metso, Finland)를 사용하였고 측정결과를 Table 1에 나타냈다. 지료의 pH를 조절하기 위해 CH₃COOH 용액과 NaOH를 사용하였고 전기전도도를 조절하기 위해 NaCl을 사용하였다. 형광증백제의 전하밀도와 펄프 상등액의 양이온요구량을 측정하기 위해 poly-DAD-MAC을 사용하였다.

Table 1. Average fiber length and fines content of Sw-BKP and Hw-BKP at 450 mL CSF

	Fiber length (mm)	Fines content (%)
Sw-BKP	0.59	5.9
Hw-BKP	0.26	16.2

2.2 실험방법

2.2.1 형광증백제 준비 및 지료 조성 방법

형광증백제 수용액은 증류수에 형광증백제 용액을 0.5%로 희석한 후 사용하였다. Hw-BKP와 Sw-BKP를 실험실용 밸리비터(Valley beater)를 이용하여 여수도 450±5 mL CSF로 고해한 후 최종농도가 0.5%가 되도록 희석하였다. 지료의 pH에 따른 흡착 특성을 평가

하기 위해 CH₃COOH 분말과 1 M NaOH 용액을 사용하여 pH 4, 7, 9로 조절하였다. 전기전도도에 따른 흡착 특성을 평가하기 위해 1 M NaCl를 이용하여 100, 1000, 1500 µS/cm로 조절하였다.

2.2.2 내침 형광증백제의 정량분석 방법

제지용 형광증백제는 일반적으로 분자 내에 술포기를 함유하고 있어 물에 용해 시 음이온성을 띠게 된다. 투입된 내침용 형광증백제의 상당량은 펄프섬유 표면에 흡착되게 되나 미흡착된 형광증백제는 펄프 상등액 내에 잔류하기 때문에 형광증백제의 전하밀도(charge density)와 펄프 상등액의 양이온 요구량(cationic demand)을 측정하면 미흡착된 형광증백제 함량을 분석할 수 있다.¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 전하밀도 측정기(PCD, BTG, Sweden)를 이용하여 형광증백제의 전하밀도와 펄프상등액의 양이온 요구량을 측정하였다.¹²⁾

0.5%로 희석된 Sw-BKP와 Hw-BKP에 D-FWA을 일정량 투입한 후 600 rpm 조건에서 2분간 교반을 실시한 다음 지료를 Whatman GF/C의 glass 필터를 이용하여 지료의 상등액을 채취하였다. 이 후 0.001 N 농도의 poly-DADMAC을 이용하여 적정을 통해 양이온 요구량을 측정하였다. 이때 형광증백제가 투입되지 않은 펄프슬러리의 상등액도 채취하여 형광증백제 이외 다른 음이온성 물질에 의해 상승될 양이온요구량을 보정하였다. 형광증백제의 흡착량을 계산하는 Eq. 1에 나타났다.

$$\text{Adsorbed FWA} = \text{Added FWA} - \frac{\text{Amount of titrant} \times \text{Charge density of FWA}}{\text{Fiber content in stock}} \quad [1]$$

2.2.3 내침 형광증백제의 제타전위 측정방법

표백크라프트펄프는 분자상에 존재하는 카르복실기(-COOH)에 의해 정전기적으로 음이온성을 띠게 된다.¹³⁾ 술포기를 가지고 있는 내침용 형광증백제가 셀룰로오스 섬유에 흡착하게 되면 셀룰로오스 섬유의 제타전위는 음의 방향으로 증가하게 된다. 본 연구에서는 내침용 형광증백제가 흡착됨에 따른 펄프 슬러리의 제타전위를 측정하여 형광증백제의 흡착여부를 정성적으로 평가하였다.

지료의 pH와 전기전도도를 변화하면서 D-FWA의 흡착에 의한 각 펄프별 제타전위를 측정하였다. 앞선 정량

분석 실시와 동일하게 다양한 지료조건에 일정량의 내침용 형광증백제를 투입한 후 600 rpm 조건에서 1분간 교반을 실시하였다. 교반된 지료는 제타전위 측정기(System SZP, BTG, Sweden)를 이용하여 제타전위를 측정하였다. 측정된 제타전위와 실제 흡착량과의 상관관계를 분석하기 위해 펄프 자체의 제타전위와 D-FWA가 흡착된 후 펄프의 제타전위의 차이인 제타전위차(Δ zeta-potential)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 내침용 형광증백제의 흡착량과 침엽수 펄프의 제타전위의 상관관계

Sw-BKP에 내침용 형광증백제를 투입한 후 형광증백제의 흡착량과 제타전위 변화를 Fig. 1에 도시하였다. 형광증백제의 투입량이 증가함에 따라 흡착량이 거의 직선적으로 증가하였다. 또한 제타전위 변화를 살펴보면 투입량이 증가함에 따라 음이온성 형광증백제의 흡착량이 증가하기 때문에 제타전위가 음의 방향으로 증가하고 있음을 볼 수 있었다. 문헌에 따르면 형광증백제의 정량곡선은 Langmuir 흡착곡선을 따른다¹²⁾고 보고하였으나 본 연구에서는 흡착곡선과 제타전위 곡선이 거의 직선적으로 증가하였다. Stana등은 형광증백제의 투입량이 1.0% 이하에서는 정량적 흡착곡선이 선형이고 제타전위 측정 결과도 직선적으로 증가함을 보고하였기 때문에⁴⁾ 형광증백제의 투입수준이 다르기 때문이라고 판단된다. 흡착곡선과 제타전위의 상관관계를 Fig. 2에 도시하였다. 제타전위 측정값을 두 가지로 나눠서 상관관계를 분석하였는데 측정된 제타전위 자체와 형광증백제의 투입유무에 따른 Sw-BKP의 제타전위차(Δ zeta-potential)로 하였다. 제타전위 측정값은 음의 방향으로 증가하는 경향을 나타냈기 때문에 흡착량과는 반비례 관계를 나타냈고 제타전위차와는 비례관계의 상관관계를 나타냈다. 상관계수의 경우에도 형광증백제의 흡착량과 제타전위차와의 상관관계가 상대적으로 더 높은 것으로 나타났다. 따라서 제타전위차가 내침용 형광증백제의 흡착 지표로 활용 가능한 것으로 판단되고 이를 이용하여 다양한 지료조건에서 D-FWA의 흡착거동을 분석하였다.

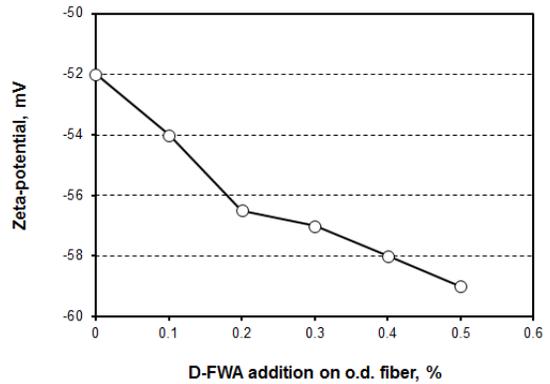
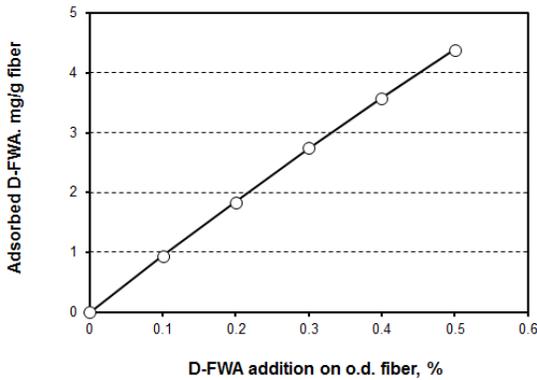


Fig. 1. D-FWA adsorption curve (left) and zeta-potential of Sw-BKP (right) as a function of D-FWA addition (pH 7, conductivity 100 μ S/cm).

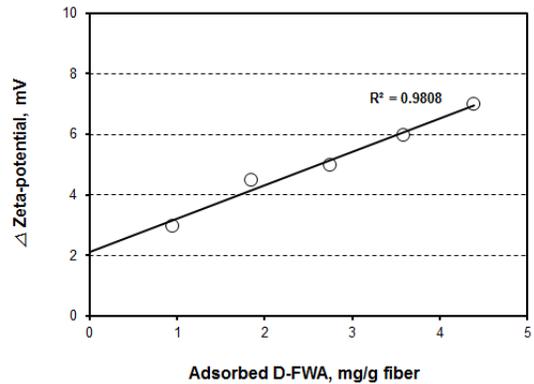
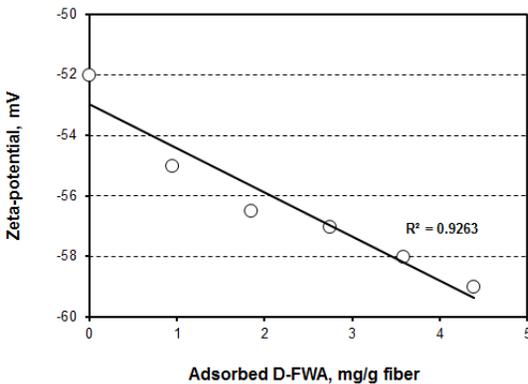


Fig. 2. Relationships between D-FWA adsorption and zeta-potential (left), and Δ zeta-potential of Sw-BKP (right).

3.2 지료 조건에 따른 내침용 형광증백제의 흡착 거동 분석

Sw-BKP와 Hw-BKP에 대한 형광증백제의 흡착 거동을 Fig. 3에 나타냈다. 동일한 형광증백제 투입수준에서 Hw-BKP가 Sw-BKP에 비해 더 높은 제타전위차를 나타냈다. 이는 Hw-BKP의 흡착량이 더 높음을 나타낸다. Hw-BKP와 Sw-BKP를 비교했을 때 Hw-BKP의 평균 섬유장이 낮고 미세분 함량이 더 높기 때문에 Sw-BKP보다 더 많은 형광증백제가 흡착된 것으로 판단된다. Zakrajbek은 양성전분의 경우에도 Sw-BKP보다 Hw-BKP에 더 많이 흡착한다고 보고하였다.¹⁴⁾ 따라서 형광증백제의 흡착량을 높이기 위해서는 Hw-BKP를 중심으로 형광증백제를 투입해야 할 것으로 판단된다.

Sw-BKP와 Hw-BKP의 전기전도도에 따른 D-FWA의 흡착거동을 Fig. 4에 도시하였다. 전기전도도가 증가

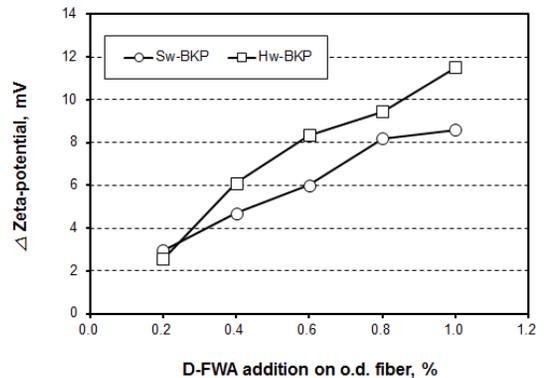


Fig. 3. Δ Zeta-potential of Sw-BKP and Hw-BKP as a function of D-FWA addition.

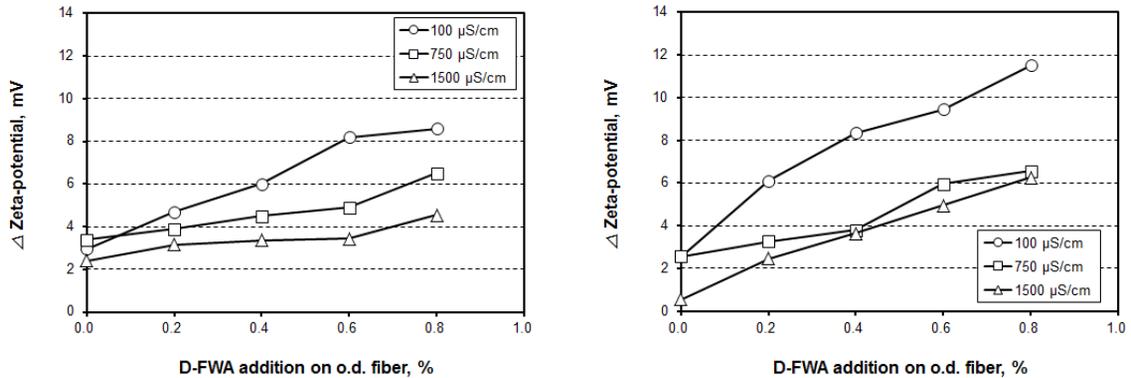


Fig. 4. Δ Zeta-potential of Sw-BKP (left) and Hw-BKP (right) as a function of conductivity and D-FWA addition.

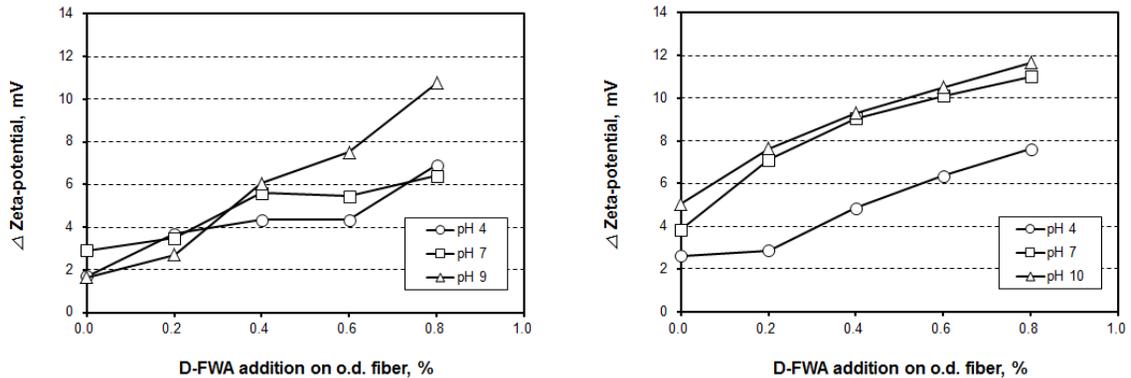


Fig. 5. Δ Zeta-potential of Sw-BKP (left) and Hw-BKP (right) as a function of pH and D-FWA addition.

함에 따라 형광증백제의 흡착량이 감소하였다. 이는 펄프의 종류에 관계없이 동일한 경향을 나타냈다. 펄프 종류별로 살펴볼 때 낮은 전기전도도에서는 Hw-BKP에 대한 D-FWA의 흡착이 Sw-BKP에 비해 더 높았으나 전기전도도가 증가함에 따라 두 펄프 종류에 따른 차이가 감소하였다. D-FWA는 Al이나 Fe와 같은 금속이온이 존재할 경우 효율성이 떨어진다고 보고되었다.²⁾ 그러나 본 연구에서는 전기전도도 조절을 위해 NaCl을 사용했기 때문에 차이가 있을 것으로 예상했지만 전기전도도가 증가하면서 Na 양이온 농도가 증가하게 되면 형광증백제의 효율을 저하시키기 때문에 형광증백제의 흡착현상을 동일하게 나타냈다. 따라서 형광증백제의 흡착특성을 높이기 위해서는 전기전도도가 낮은 조건에서 투입이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Sw-BKP와 Hw-BKP의 pH에 따른 D-FWA의 흡착 거동을 Fig. 5에 도시하였다. 중성인 pH 7을 기준으로

해서 pH가 낮을수록 흡착량은 감소하게 되고 pH가 증가하게 되면 흡착량이 증가하게 된다. 펄프 종류별로 살펴보면 Sw-BKP, Hw-BKP 관계없이 동일한 경향을 나타냈다. pH가 산성에서 알칼리 조건으로 증가함에 따라 D-FWA의 용해도가 감소하게 되기 때문에²⁾ 셀룰로오스 섬유에 대한 흡착이 증가하게 되는 것으로 판단된다. 따라서 내침용 형광증백제 투입위치를 pH 7 이상의 조건으로 선정하여야 한다.

4. 결론

본 연구에서는 내침용 형광증백제인 D-FWA의 흡착 거동은 제타전위 측정법을 이용하여 분석하였다. 제타전위 측정법의 유의성을 평가하기 위해 D-FWA의 실제 흡착량을 측정하여 두 측정수치간의 상관관계를 분석하

었다. 형광증백제의 투입량이 증가하면서 D-FWA의 흡착량은 거의 직선적으로 증가하였고 제타전위 또한 흡착량에 비례하게 음의 방향으로 증가하였다. 현장에서 적용하는 첨가량 범위에서는 제타전위 측정값과 흡착량은 서로 반비례 관계에 있기 때문에 보다 효율적인 흡착 평가를 위해 D-FWA의 투입 유무 조건에 측정된 제타전위치를 이용하여 D-FWA의 흡착거동을 분석하는 것이 가장 합리적인 것으로 판단하였다.

펄프종류, 전기전도도, pH 조건 등을 변화하면서 D-FWA의 흡착거동을 분석하였다. Hw-BKP는 Sw-BKP에 비해 낮은 섬유장과 높은 미세분 함량을 가지고 있기 때문에 형광증백제의 흡착량이 더 높게 나타났다. 전기전도도의 경우에는 내첨용 형광증백제는 양이온과 상용성이 떨어지기 때문에 전기전도도가 증가함에 따라 D-FWA의 흡착량은 감소하는 현상을 나타냈고 펄프의 종류에 관계없이 동일한 경향을 보여주었다. 지료의 pH는 D-FWA의 용해도에 직접적인 영향을 주기 때문에 pH가 중성 이상의 조건에서는 D-FWA의 용해도를 감소시키기 때문에 D-FWA의 섬유에 대한 흡착량을 증가시키게 된다. 따라서 이러한 결과로 볼 때 D-FWA를 보다 효율적으로 적용하기 위해서는 Hw-BKP를 중심으로 전기전도도는 낮게, pH는 중성 이상의 조건에 D-FWA의 투입위치를 선정하는 것이 가장 바람직한 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2015R1A2A2A01006463).

Literature Cited

- Weaver, H., Surface Brightening of Paper in Surface Application of Paper Chemicals, 1st Ed., Blackie Academic & Professional Press, London, pp. 156-174 (1997).
- Kim, C. H., Lee, J. Y., Kim, B. H., Choi, J. S., Lim, G. B., and Kim, D. M., Study on the thermal fastness of fluorescent whitening agents, *Journal of Korea TAPPI* 44(1):10-15 (2012).
- Holmberg, M., Dyes and fluorescent whitening agents, In *Papermaking Science and Technology*, 1st Ed., TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, pp. 304-320 (1997).
- Kim, C. H. and Lee, J. Y., Effect of polyvinyl alcohol on the fluorescent whitening agent for surface sizing, *Appita J.* 65(1):1-6 (2012).
- Stana, K. K., Pohar, C., and Ribitsch, V., Adsorption of whitening agents on cellulose fibers - Monitored by streaming potential measurements, calorimetry and fluorescence, *Colloid & Polymer Science* 273(12):1174-1178 (1995).
- Damant, A. P. and Castle, L. J., Determination of fluorescent whitening agents in paper and board packaging materials by capillary electrophoresis, *Journal of Microcolumn Separations* 11(4):259-262 (1999).
- Chen, H. and Ding, W. J., Hot-water and solid-phase extraction of fluorescent whitening agents in paper materials and infant clothes followed by unequivocal determination with ion-pair chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1108(2):202-207 (2006).
- Kaji, M., Enomae, T., and Isogai, A., Study on the quantification method of fluorescent whitening agent contained in the paper, *Journal of Japan TAPPI* 62(5):590-600 (2008).
- Shadkani, F., Helleur, R., and Sithole, B. B., The analysis of optical brightening agents in paper samples using liquid chromatography with high-resolution mass spectrometry, *Journal of Wood Chemistry and Technology* 31(1):42-57 (2011).
- Kim, J. S., Kim, D. H., and Kim, K., Determination of fluorescent whitening agents in paper materials by ion-pair reversed-phase

- high-performance liquid chromatography, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 33(12):3971-3976 (2012).
11. Huang, X. N., Huang, Y. G., Chai, X. S., and Wei, W., Study of adsorption kinetics for fluorescent whitening agent on fiber surfaces, *Science in China Series B: Chemistry* 51(5):473-478 (2008).
 12. Lee, J. Y., Youn, H. J., and Lee, H. L., Fundamental study for quantitative analysis of the fluorescent whitening agent (FWA) content of paper and process water, *BioResources* 7(1):315-326 (2012).
 13. Gess, M. J., Introduction to the electrokinetics of papermaking, In *Retention of Fines and Fillers During Papermaking*, TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, pp. 27-50 (1998).
 14. Zakrajbek, N., Influence of pulp properties on the adsorption of cationic starch, *Tappi Journal* 7(11):23-27 (2008).