

화학 펄프의 황색화

윤병호 · 김영석

강원대학교 산림과학대학 제지공학과

1. 서론

종이는 종이내 구성물질, 미생물, 화재, 열, 빛(자외선), 온도, 수분, 공기(SO₂, O₂, NO₂), 깃눌림, 접힘 등에 의해 노화(aging, deterioration)를 일으키게 된다. 특히 실내에서 장기간 보관 또는 사용 중에 있는 산성지는 물론 중성지로 제조된 서적이거나 문서류 등은 빛이나 습기, 미생물에 의해 황색화되거나 강도가 저하되며 시간이 경과함에 따라 정보의 판독이 어렵게 되고 강도의 저하로 보관할 수 없는 상태로 된다. 보고서들에 의하면 산성지의 경우 약 50여 년이 지나면 종이의 본래 내절도의 약 96%가 손상된다고 한다.¹⁻⁴⁾

종이 보존이란 직접 노화에 영향을 미치는 인자와 그 해결책을 찾는 것이라 하겠다. 일반적으로 현재까지 알려진 바에 의하면 종이 노화의 가장 큰 원인은 종이 내 잔존하는 산으로서, 셀룰로오스가 산 촉매 가수 분해 되기 때문이다. 최근까지는 주로 종이 내에 존재하는 산의 발생 원인과 그 보존 방안에 대한 연구가 주를 이루어 왔다. 반면에 산에 의한 종이의 노화 이외의 다양한 영향 인자들에 대한 연구는 아직까지 미비한 편으로 근래 들어 펄프의 종류, 금속 물질의 함량, 잔존 표백 약품 등이 종이의 노화에 미치는 영향에 대한 연구가 시도되고 있다.

최근 연구된 바에 따르면, Xylan에 결합 되어있는 hexenuronic acid(HexA) 그룹의 포함량은 kraft 펄프의 노화 정도에 비례한다고 하였는데, 이는 펄프의 백색도 전환이 HexA 그룹의 성공적인 분해에 의해 수반된다는 것을 말한다. 또한 이전 연구에서 HexA와 이중결합 그리고 카르보닐 그룹을 갖는 탄수화물등의 화합물은 노화에 있어 영향을 미친다고 언급되었다.⁵⁾

따라서 본 연구에서는 펄프 중에 존재하는 극소량의 리그닌 및 5-15%의 헤미셀룰로오스가 종이의 황색화에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 목분 제조

목분을 만들기 위하여 Table 1.과 같은 목재를 이용하였으며, 이러한 목재를 분쇄한 후 입자 크기를 40-60mesh한 목분을 사용하였다.

Table 1. A species of wood

	Species	Year	Diameter (cm)
Softwood	잣나무	22	42
Hardwood	굴참나무	23	44

2.2 holocellulose 종이 제조

화학 펄프에서 헤미셀룰로오스가 황색화에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 리그닌을 제거한 holocellulose 종이를 제조하였다.

- 1) 증류수 1L에 NaClO_2 45g을 용해 시킨후 CH_3COOH 를 이용하여 pH를 4.5로 맞춘다.
- 2) 여기에 유기 용매 추출이 안된 목분 약 50g을 넣고 밀봉하여 1주일간 실온에 방치한 후 다시 NaClO_2 를 45g 첨가하며 처음과 같이 pH를 맞추어준다.
- 3) 이와 같은 작업을 침엽수는 5회 활엽수는 4회 반복한다.
- 4) 위와 같은 제조과정을 통하여 생성된 holocellulose를 가지고 평량 약 $80\text{g}/\text{m}^2$ 의 holocellulose 종이를 제조한다.

2.3 Xylan 단리⁶⁾

- 1) 홀로셀룰로오스 50g에 24% KOH수용액 1L를 첨가하여 교반 후 실온 질소 기류중 24시간 방치한다.

- 2) 추출물 제거를 위해 2매의 가제를 편 buchner funnel로 아세트산과 얼음을 넣은 흡인병에 여과하여 잔사를 걸러낸다.
- 3) 여액과 세액을 합하여 아세트산으로 pH 5.5로 중화하여 60-70℃ 감압하에서 약 1/10로 농축한다.

2.4 Glucomannan 단리

- 1) Xylan 추출 잔사를 24% NaOH 1.5L에 4%붕산(H_3BO_3)을 첨가한다.
- 2) 이 수용액을 실온 질소 기류중에 교반하면서 8시간 추출한다.
- 3) 8시간후 흡인병에 초산과 얼음 10g을 넣어준 상태에서 수용액을 감압 여과한다.
- 4) 여액과 세액을 초산으로 pH 5.5로 중화 시킨 후 이 용액을 1/10으로 농축시킨다.

2.5 종이의 가속 노화

- 1) 제조된 holocellulose 종이 시료 위에 추출한 Xylan 그리고 Glucomannan을 각각 5%씩 도포하였다.
- 2) 도포된 시료를 상온의 데시게이터 안에서 24시간 건조 후 분광 광도계인 Elrepho 3300을 이용하여 헤미셀룰로오스에 의한 노화 정도를 측정하였다.
- 3) 2)에서 건조된 시료를 Light Fastness Tester기 (표준 노화 측정기)를 이용하여 각각 시간 격차를 두어 가속 노화시켰다.

2.6 종이의 가속 노화 전/후 물성 측정

가속 노화 후 pH, 점도, Brightness, Whiteness, CIE Lab을 측정하여 헤미셀룰로오스에 따른 각각의 노화 정도를 비교 분석하였다. pH와 점도는 각각 Tappi method 509 om-88와 Tappi method 230 om-82에 의거하여 측정하였으며, Brightness, Whiteness, CIELab는 Elrepho 3300 장치(Datacolor International社)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 지금까지 알려진 바에 의하면 종이 노화시 가장 중요한 인자는 종이에 존재하는 산으로 이러한 산들이 셀룰로오스의 산 촉매 가수분해를 일으켜 종이를 노화시킨다고 한다. 이외에도 여러 가지 요인이 있는데 그중에서 헤미셀룰로오스에서 추출한 Xylan과 Glucomannan이 종이 노화에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 알아 보았다.

Table 1.은 침엽수와 활엽수로 제조한 각각의 홀로셀룰로오스 종이의 물성을 비교한 것이다. 침엽수와 활엽수에서 각각 리그닌을 제거한 홀로셀룰로오스 종이의 물성은 유사한 것으로 나타났다.

Table 2. The properties of holocellulose paper

	Softwood holocellulose paper	Hardwood holocellulose paper
Brightness, %	77.74	78.47
Whiteness, %	54.70	56.37
Oparcity, %	60.44	61.52
L*	94.62	94.49
a*	0.01	0.19
b*	6.70	6.25
MIT folding endurance	20	20
Viscosity, cPs	1.7	1.8

pH는 종이의 내구성에 대한 주요 지표 중 하나로 종이의 pH가 낮을수록 종이의 노화가 빨라지며, 종이가 노화될수록 pH는 감소한다. 따라서 7.0 이상의 pH가 종이의 내구성에 좋으므로 본 연구에서는 종이 시료의 pH를 7.5로 일정하게 맞추어 종이의 강도를 균일하게 유지시켜 실험하였다.

3.1. 노화시 Xylan과 Glucomannan이 Brightness에 미치는 영향.

종이 노화시 종이는 강도 뿐만 아니라 Brightness 또한 감소하게 한다. 이러한 감소

정도를 화학 펄프내 헤미셀룰로오스의 특징에 따라 조사하고 노화 방지 방법을 알아볼 필요가 있다.

실험 결과, Xylan에 의한 백색도가 크게 감소하였으며, Glucomannan에 의한 백색도 감소는 크게 변하지 않았다. 헤미셀룰로오스에서 추출한 Xylan의 경우 구조상에 있어 hexenuronic acid (HexA)를 포함하고 있다. 따라서 HexA 그룹의 포함으로 인하여 백색도의 감소가 촉진되었다고 생각된다 (Fig 1).

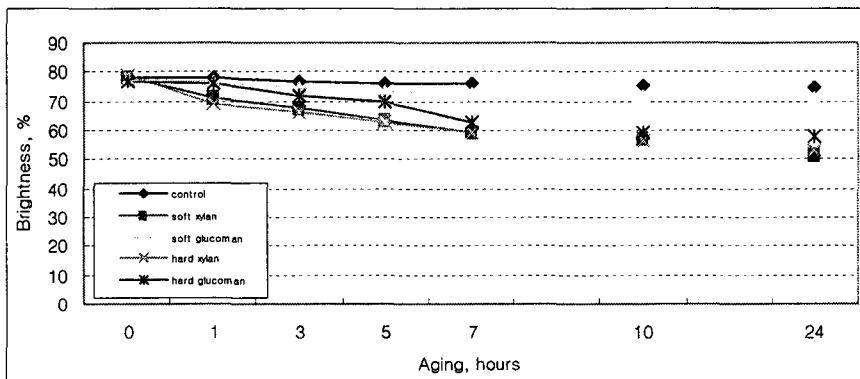


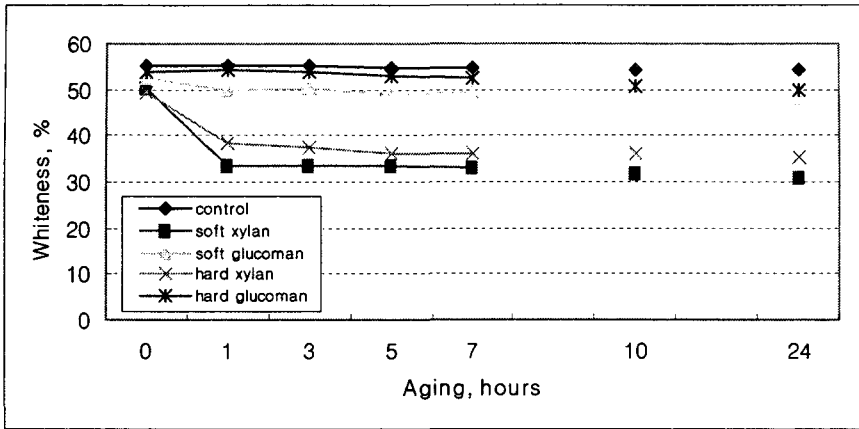
Figure 1. Effect of Xylan and Glucomannan on Brightness during the aging.

3.2 노화시 Xylan과 Glucomannan이 Whiteness 및 Lab에 미치는 영향

헤미셀룰로오스 추출물인 Xylan과 Glucomannan이 Whiteness에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. 실험결과, Xylan의 경우 Glucomannan에 비하여 Whiteness가 급격하게 감소한다. Xylan의 경우 포함된 HexA 그룹이 종이 노화에 크게 영향을 미치며, Glucomannan의 경우 노화에 직접적인 영향은 미치지 않는 것으로 생각된다 (Fig 2).

Figure 2. Effect of Xylan and Glucomannan on Whiteness during the aging.

종이의 가속 노화정도를 측정하기 위하여 CIELab를 이용하였다. CIE 색체계는 시각에 의해 색을 분류한 것이 아닌 수학적 체계를 따른 것이다. L값은 밝기를 나타내는 것으로 값이 양의 방향으로 커질수록 밝아지고 음의 방향으로 낮을수록 어두어진다. a 값은 양의 방향으로 큰 값일수록 빨간 기미를 많이 띠고 음의 방향으로 큰 값일수록 녹색 기미를 많이 띤다. 또한 b값은 양의 방향으로 큰 값일수록 노란 기미를 많이 띠고 음의 방향으로 큰 값일수록 파란 기미를 많이 띤다.



따라서, 종이의 황색화 정도를 파악할 수 있는 값은 b값을 기준으로 하며 헤미셀룰로오스의 추출물인 Xylan과 Glucomannan 도포의 경우 b값을 초기 홀룰셀룰로오스 보다 양의 방향으로 크게 높인다. 따라서 Xylan과 Glucomannan에 의하여 황색화가 뚜렷이 나타난다 (Table 3).

Table 3. Effect of hemicellulose on CIELab during the aging.

	Hours	0	1	10	24
softwood xylan	L*	94.62	88.75	86.39	81.27
	a*	0.01	0.15	0.11	0.19
	b*	6.7	12.72	12.97	19.73
softwood glucomannan	L*	94.49	87.08	86.18	82.11
	a*	0.19	0.07	0.09	0.18
	b*	6.25	15.12	14.37	17.23
hardwood xylan	L*	94.77	88.21	87.84	83.42
	a*	0.03	-1.21	-1.01	0.05
	b*	6.48	10.24	13.92	14.99
hardwood glucomannan	L*	94.39	87.08	85.79	81.14
	a*	0.17	0.07	0.03	0.09
	b*	6.34	15.12	16.4	18.23

3.3 노화시 Xylan과 Glucomannan이 내절도에 미치는 영향

종이 노화시 Xylan과 Glucomannan이 종이의 내절도에 미치는 영향을 살펴 보았다. 내절도는 종이의 내구성을 평가하는데 가장 중요한 지표 중의 하나이다. 일반적으로 종

이가 노화함에 따라 종이의 내절도는 감소한다. 특히 종이 내 존재하는 성분의 종류에 따라 종이의 내절도 감소에 많은 영향을 가진다. 따라서 Xylan과 Glucomannan을 처리한 종이의 가속 노화 실험을 통하여 각각의 성분이 종이의 내절도에 미치는 영향을 검토하였다.

실험 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 HexA 그룹을 포함하고 있는 Xylan의 내절도 감소율이 Glucomannan보다 더 높게 나타났다. 이러한 결과로 볼 때, Xylan에 결합되어 있는 HexA 그룹이 종이의 분해를 더욱 가속화 시킨 것으로 생각된다.

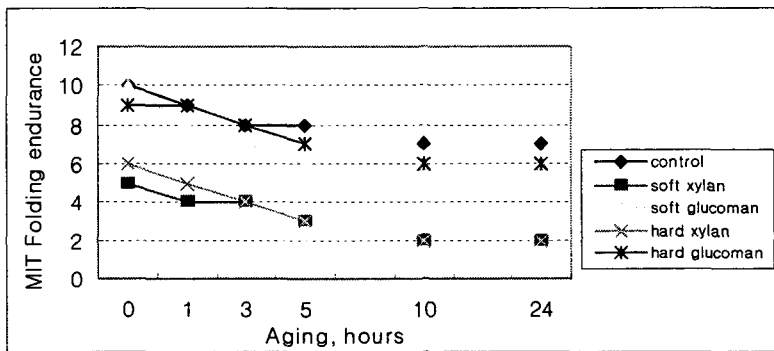


Figure 3. Effect of Hemicellulose on the decreasing rate of MIT folding endurance during the aging.

4. 결론

표백된 화학 펄프는 리그닌이 거의 없거나 검출만 될 정도의 극히 미량으로 존재하므로 리그닌의 산화에 의한 펄프의 황색화는 기대하기 어려운 실정이다. 그러나 화학 펄프도 장시간 빛에 노출하면 황색화가 일어난다고 알려져 왔다. 그러므로 표백된 화학 펄프의 조성은 Cellulose가 80-85%, Hemicellulose가 15-20%되어 있으므로 황색화의 원인을 Hemicellulose에 초점을 두고 조사한 결과 Xylan을 5%처리 하였어도 가속노화 7시간 후에는 Brightness가 17% 감소하였다. 또한 Whiteness도 20%까지 감소시켰다. 그러나 Glucomannan에 대한 영향은 Xylan에 비해 적은 양으로 감소되었다. 따라서 화

학펄프의 백색도 감소는 Hemicellulose 중 Xylan에 의해 황색화됨을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. J. F. Waterhouse, Monitoring the Aging of Paper, Paper Preservation, Tappi Press, 53-57, (1989)
2. 윤병호, 종이의 열화 및 보존대책(II)-탈산처리 기술-, 제지기술, NO. 8, 1-13, 1996
3. S. R. Middleton etc., A Method for the Deacidification of Paper and Books, Tappi Journal, Vol. 79(11), 187-195, (1996)
4. H. A. Carter, The Chemistry of Paper Preservation; Part 4. Alkaline Paper, Journal of Chemical Education, Vol. 74. No. 5, 508-511, (1997)
5. O. Sevastyanova, J. Li, and G. Gellerstedt, On the reaction mechanism of thermal yellowing of chemical pulp, Appita 2005, 517-523, (2005)
6. 이종윤, 熱帶産 廣葉樹材의 Xylan에 관한 연구, 韓國林學會誌, No. 35, 25-26, (1997)