

에탄올아민류 가스에 의한 종이의 탈산화처리 효과 분석

최경화·김영훈·윤병호†

Deacidification of Paper by the Gaseous Ethanolamine Treatment

Kyoung-Hwa Choi, Young-Hoon Kim, and Byung-Ho Yoon†

ABSTRACT

The major cause of paper deterioration is the acid-catalyzed hydrolysis of the cellulose in paper fibres. The deacidification of paper reduces the rate of this deterioration, and it has been reported to extend the useful life of acidic paper by three to five times.¹⁾ It has been recognized the need for an effective method of deacidifying large quantities of books and documents. The review of the current state of deacidification technology has been published recently.³⁾ The paper points to the immediate need for a cost-effective and reliable method to save the millions of books that perish every year.³⁾ It was tried to deacidify by the gaseous ethanolamine for solving with the above the problems. Acidic paper was treated with the monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine. In result, it was found that the rate of deacidification was in the order of the monoethanolamine>diethanolamine>triethanolamine. But treated paper caused very little brightness and fold endurances. For solving this problem, it was carried with deacidify by combination treatment of the various gaseous ethanolamines. In result, decreasing of brightness and fold endurance is reduced.

1. 서론

일반적으로 종이 및 서적은 미생물과 동물에 의한 생물학적 열화, 화재와 열에 의한 연소 열화, 빛(자외선)·온도·수분·공기(SO₂, O₂, NO₂) 등에 의한 천후(天候)열화, 짓눌림·접힘 등에 의해 기계적·인위적 열화 등을 일으키게 된다. 1-2)

특히 실내에서 장기간 보관 또는 사용 중에 있는 산성지로 제조된 서적이나 문서류 등은 빛이나 습기, 미생물에 의해 쉽게 황색화하거나 강도가

저하되어 나중에는 종이가 정보의 판독이 어렵게 되고 강도의 저하로 보관할 수 없는 상태로 된다.²⁾ 한 보고서에 의하면 약 50여 년이 지나면 종이의 본래 내절도의 약 96%가 손상된다고 하며, 실제로 미국 워싱턴의 의회 도서관에 보관 중인 산성지로 만들어진 서적 1,800만 권 중의 약 1/3인 600만 권 정도는 열람시킬 수 없도록 파손되었다고 한다. 반면에 중성지의 경우에는 산성지에 비해서 보존성이 뛰어나 약 200여 년 동안 보관할 수 있다고 한다.^{2,4)}

• 강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea).

† 주저자(Corresponding author)

산성지 열화의 주된 원인을 살펴보면 종이 내의 셀룰로오스의 산 가수분해를 들 수 있다. 셀룰로오스들은 수산기를 갖고 있으므로 쉽게 천후조건에 의해 열화되며, 또한 산성초지시 첨가되어지는 로진과 알럽에 의해 발생한 산들에 의해 쉽게 열화되어 종이의 강도가 저하된다.

이러한 열화에 대처하기 위해서 다음과 같은 몇 가지 대안들이 제시되고 있다.¹⁾

- 종이의 대체물질 사용
- 탈산처리를 통한 수명 연장
- 초지방식의 전환(산성초지식에서 중성초지식으로)

종이의 대체물질들에는 마이크로필름, 접착테이프 등과 같은 것이 있는데 이러한 것들은 가격이 비싸고 그 이용이 한정적이라는 문제를 가지고 있다. 그러므로 일반적으로 중성지가 산성지에 비해 수명이 약 4배 정도라는 점을 감안해 볼 때 종이의 보존에 있어 가장 좋은 대안은 산성초지방식에서 중성초지방식으로의 전환이라 하겠다. 그러나 기존에 만들어진 산성지로 된 서적이나 중요한 문서류 등의 보존을 위해서는 탈산처리가 요구된다.

이러한 탈산처리의 목적은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 첫째, 산성지 내에 존재하는 산을 중화시키고, 둘째, 알칼리보조물질을 잔류케 함으로써 탈산처리 후에 발생가능한 산을 중화시키게 함으로써 종이의 영구적인 수명을 꾀하고자 함이다.⁵⁾ 실제로 이러한 탈산처리를 통해 보통 산성지의 수명을 4배 정도 늘릴 수 있다고 한다.^{4,6)}

본 연구에서는 여러 탈산처리들 중 대량처리가 가능하고 해철이 필요치 않아, 이로 인한 서적의 손상을 제거할 수 있는 가스상 처리방법 중 에탄올아민류 가스^{3,7)}에 의한 탈산처리를 시도하여 탈산처리 효과를 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

2.1.1 서적

리그닌을 다량 함유한 1960년대 도서를 구입하여 사용하였다.

2.1.2 Chemicals

모노에탄올아민(monoethanolamine), 디에탄올아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine), NaCl, NaOH, N₂ gas.

2.2 실험방법

2.2.1 탈산처리

시편의 물성(pH, 백색도, 내절도)을 측정 한 후, 가스상 에탄올아민류로 탈산처리를 실시하였다(75℃, 60 mmb 조건의 진공건조기). 처리 후 시편의 물성을 측정하여 각각의 탈산화 효과를 비교분석하였다.

또한 백색도와 내절도의 손실 없이 효과적인 탈산처리를 시도하기 위해 각각의 에탄올아민류를 혼합·사용하여 다음과 같은 조건으로 탈산처리를 실시하여 그 효과를 살펴보았다:

- 모노에탄올아민 1시간(M60)
- 디에탄올아민 1시간(D60)
- 모노에탄올아민 30분+모노에탄올아민 30분(D30+M30)
- 디에탄올아민 30분+모노에탄올아민 30분(D30+M30)

탈산처리한 종이와 처리하지 않은 종이를 가지고 각각 가속노화실험을 실시하여 열화의 정도를 측정하여 비교분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 가스상 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민류 처리

3.1.1 pH

각각의 에탄올아민류 가스로 탈산처리한 결과, 탈산처리 효율은 모노에탄올아민>디에탄올아민>트리에탄올아민의 순서로 나타났다(Fig. 1, Table 1 참조). 이것은 모노에탄올아민의 boiling point가 디에탄올아민의 boiling point보다 낮아 활성온도가 더 낮은 데서 기인한 결과라 사료되며, 또한 트리에탄올아민의 경우에는 염기의 세기가 가장 낮고 활성온도도 모노에탄올아민보다 낮은데서 기인한 결과라 사료된다.

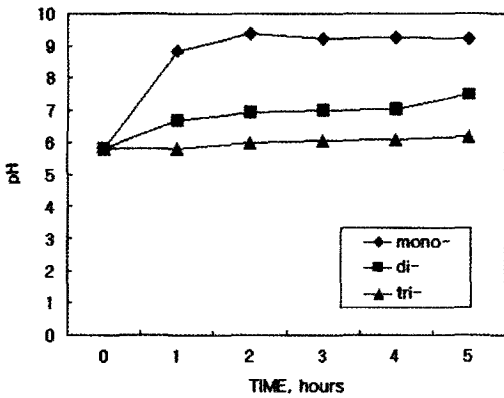


Fig. 1. The effect of the gaseous ethanolamines on the deacidification. (mono-: mono-ethanolamine, di-: diethanolamine, tri-: triethanolamine).

Table 1. The effect of deacidification using the gaseous ethanolamines on pH (75 °C, Vacuum gage 60)

	monoethanolamine	diethanolamine	triethanolamine
0	5.8	5.8	5.8
1	8.83	6.69	5.8
2	9.35	6.94	6
3	9.22	7.01	6.04
4	9.23	7.02	6.1
5	9.22	7.5	6.18

3. 1. 2 내절도

탈산처리 후 내절도의 측정 결과, 트리에탄올아민은 거의 변화가 없었고, 디에탄올아민은 처리시간에 따라 내절도가 근소하게 감소하는 경향을 보였다. 이것은 아민이 리그닌과 반응하여 리그닌화합물을 저분자화하여 내절도의 감소가 있었으리라 사료된다. 그러나 모노에탄올아민의 경우에는 세 시간 이상 처리하였을 경우, 내절도의 감소가 두드러졌다.

앞에서의 결과와 같이 모노에탄올아민의 탈산처리 효율이 우수하지만, 처리 후 내절도를 감소시키는 단점을 가지고 있어 탈산처리제로서는 유용하지 못하다고 사료된다. 그러나 저농도의 모노에

탄올아민을 사용하고, 디에탄올아민이나 트리에탄올아민과 조합하여 사용하게 되면, 내절도 감소를 일부분 해결할 수 있으리라 사료된다(Fig. 2).

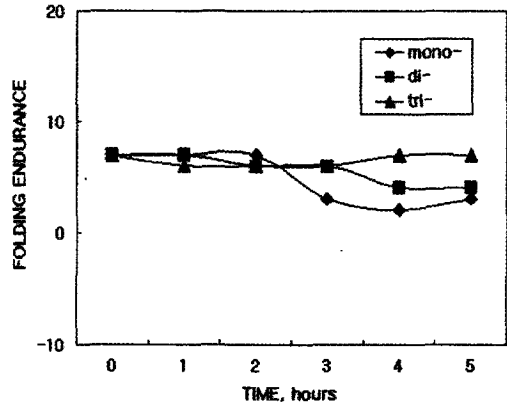


Fig. 2. The effect of the gaseous ethanolamines on folding endurance. (mono-: monoethanolamine, di-: diethanolamine, tri-: triethanolamine).

3. 1. 3 백색도

탈산처리 후 백색도의 측정 결과, 내절도와 마찬가지로 모노에탄올아민 처리시 백색도가 감소함을 알 수 있었다. 그러나 디에탄올아민과 트리에

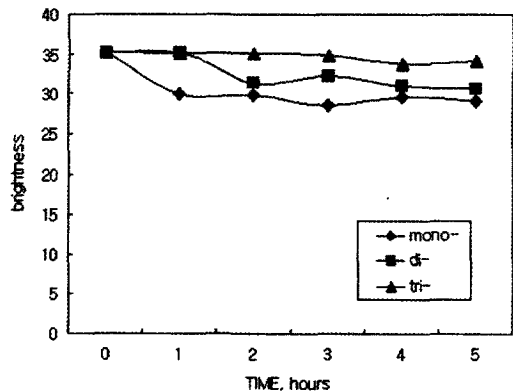


Fig. 3. The effect of the gaseous ethanolamines on brightness. (mono-: monoethanolamine, di-: diethanolamine, tri-: triethanolamine).

탄올아민의 경우, 백색도가 거의 변하지 않고 일정하게 나타났다. 아민이 종이 내 잔존리그닌과 반응하여 색을 나타낸 것으로 사료된다. 그러나 어느 정도 시간이 지나면 백색도의 감소가 나타났다(Fig. 3). 앞에서 언급한 바와 같이 저농도의 모노에탄올아민을 사용하고, 디에탄올아민이나 트리에탄올아민과 조합하여 사용하게 되면, 이에 대한 문제를 해결할 수 있으리라 사료된다.

3.2 처리/미처리 종이 노화시 내절도 및 백색도 변화

3.2.1 내절도

처리/미처리 종이를 가속노화시킨 결과는 아래 그림과 같이 나타났다. 각각의 탈산처리제에 따라 그 효과는 달리 나타났는데, 모노에탄올아민의 경우 초반에는 내절도가 급속히 떨어지다가 일정시간이 지나면 감소율이 거의 나타나지 않았다. 반면에 미처리 종이의 경우에는 초반에는 모노에탄올아민 처리종이보다 내절도가 높게 나타났으나, 감소율이 일정해 나중에는 내절도가 모노에탄올아민보다 더 낮게 감소함을 보였다(Fig. 4).

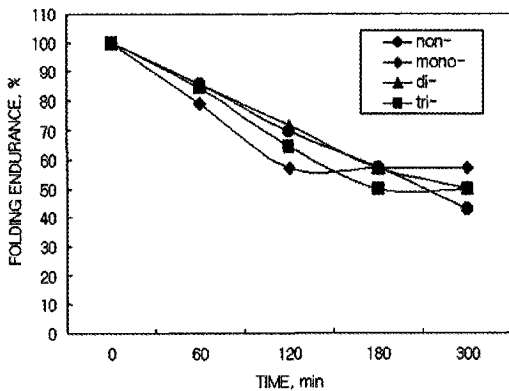


Fig. 4. The effect of deacidification using the gaseous ethanolamines on folding endurance during aging.

또한 각각의 탈산처리제에 따른 효과를 살펴보면, 디에탄올아민과 트리에탄올아민 역시 모노에탄올아민과 같은 경향을 나타냈는데, 모노에탄올아민>디에탄올아민>트리에탄올아민순으로 내절도가

감소함을 보여, 앞에서의 탈산처리 효율의 순서와 같은 효과를 나타내었다(Fig. 4). 또한 탈산처리시간에 따른 노화 후 내절도의 감소율을 측정하여 탈산처리 시간에 따른 효과를 살펴보았다. 그 결과는 아래 그림에서와 같이 처리시간이 길었던 종이의 내절도가 보다 적게 감소함을 나타내었다(Fig. 5).

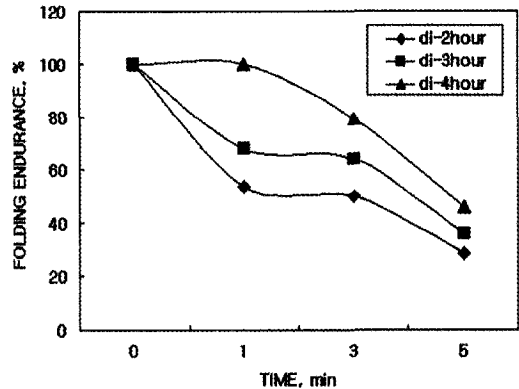


Fig. 5. The effect of deacidification time on folding endurance during aging.

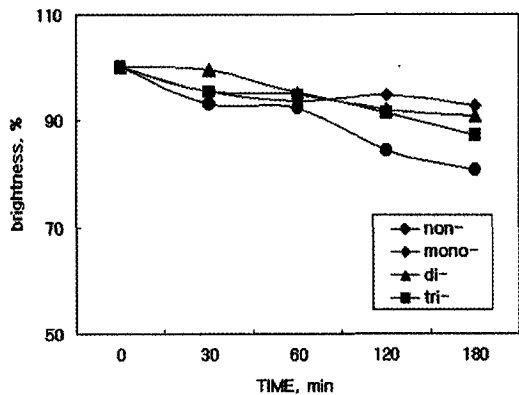


Fig. 6. The effect of deacidification using the gaseous ethanolamines on brightness during aging.

3.2.2 백색도

처리/미처리 탈산처리 종이를 가속노화시켰을 경우, 미처리한 종이의 백색도 감소율이 더 크게 나타났으며, 탈산처리한 종이의 경우에는 모노에탄올아민<디에탄올아민<트리에탄올아민의 순으로

백색도 감소율이 높게 나타남을 알 수 있었다. 이로 보다 탈산처리 효율이 높을수록 노화시 백색도 감소율이 줄어드는 것으로 사료된다(Fig. 6).

또한 탈산처리 시간에 따른 노화 후 백색도의 감소율을 측정하여 탈산처리 시간에 따른 효과를 살펴보았다.

그 결과는 아래 그림에서와 같이 노화 시간에 길어짐에 따라 처리시간이 길었던 종이의 백색도 감소율이 적게 감소함을 알 수 있었다(Fig. 7).

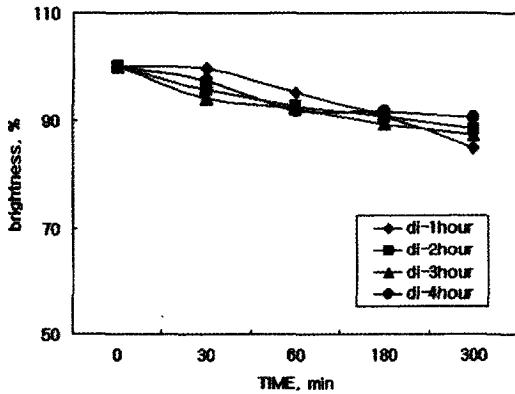


Fig. 7. The effect of deacidification time on brightness during aging.

3.3 에탄올아민류 가스 조합 처리(M60, M30+D30, D30+M30, D60)

탈산처리 후 내절도 및 백색도의 감소 없이 좋은 탈산처리 효율을 얻고자 에탄올아민류 성분을 조합하여 탈산처리를 시도해 보았다. 먼저 모노에탄올아민(M60), 디에탄올아민(D60)을 각각 한 시간 동안 처리하였고, 모노에탄올아민 30분+디에탄올아민 30분(M30+D30), 디에탄올아민 30분+모노에탄올아민 30분(D30+M30)을 각각 처리하여 효과를 비교 분석해 보았다.

3.3.1 pH

탈산처리제를 조합하여 처리한 결과, 다음과 같은 효과를 얻을 수 있었다. 탈산처리제를 한 성분만 처리한 것보다는 조합하여 처리한 것이 탈산처리 효율이 더 좋게 나타남을 알 수 있었다. 또한 모노에탄올아민을 전처리로 조합하여 처리한 것이

후처리한 것보다 효과가 더 좋게 나타났다(Fig. 8). [M30+D30>D30+M30>M60>D60]

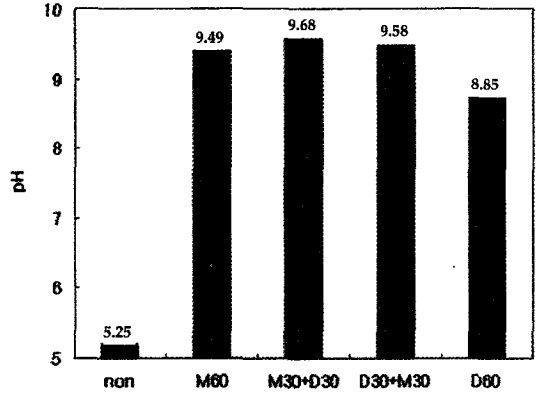


Fig. 8. The effect of various combining treatments on deacidification. (M60: monoethanolamine 60min, M30+D30: monoethanolamine 30min+diethanolamine 30min, D60: diethanolamine 60min).

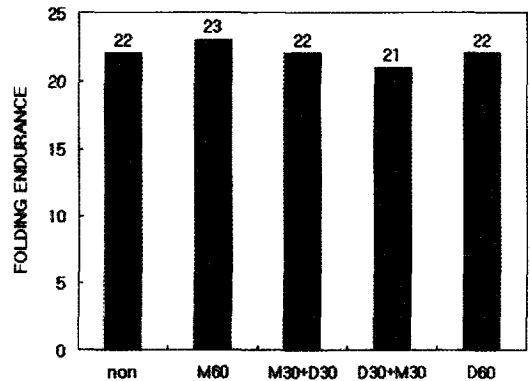


Fig. 9. The effect of various combining treatments on folding endurance. (M60: monoethanolamine 60min, M30+D30: monoethanolamine 30min+diethanolamine 30min, D60: diethanolamine 60min).

3.3.2 내절도

본 실험은 앞서서도 언급한 바 있는 것처럼 백색도와 내절도의 감소율을 줄이면서 탈산처리 효

과를 높일 수 있는 처리조건을 찾고자 실행하였다. 실험결과, 앞에서의 탈산처리 후 내절도의 변화에서 볼 수 있듯이 처리 시간이 1시간일 때에는 거의 내절도에 영향을 거의 주지 못했다(Fig. 9). 이러한 결과를 토대로 처리시간을 각각 1시간에 한하여 탈산처리를 실행하여 탈산처리 후 내절도의 안전성을 고려하였다.

3.3.3 백색도

백색도의 경우에는 내절도와는 달리 감소를 나타내었다. M30+D30로 탈산처리했을 때의 백색도 감소가 가장 적게 나타나 가장 좋은 효과를 나타냈고, M60의 경우, 백색도 감소가 가장 크게 나타나 앞에서의 탈산처리 후 백색도 감소에서 마찬가지로 백색도 감소에 가장 크게 영향을 줄 수 있었다(Fig. 10). [M30+D30>D60>D30+M30>M60]

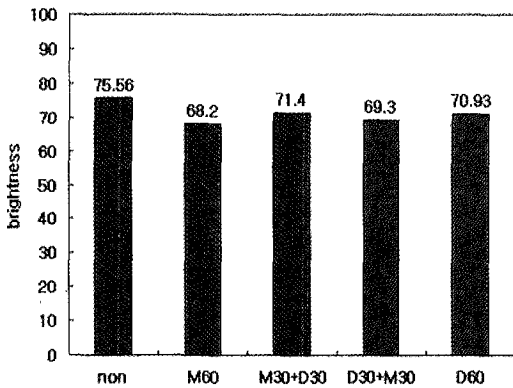


Fig. 10. The effect of various combining treatments on folding endurance. (M60: monoethanolamine 60min, M30+D30: monoethanolamine 30min+diethanolamine 30min, D60: diethanolamine 60min).

3.4 조합 탈산처리 종이 노화시 내절도 및 백색도 변화

3.4.1 내절도

노화 후 내절도의 감소율은 위의 그림과 같이 나타났는데, M30+D30의 경우가 노화의 감소율이

가장 적게 나타났는데, 이러한 결과들로 보아 탈산처리 효과가 좋은 종이일수록 노화시 내절도의 감소율을 줄일 수 있으리라 사료된다(Fig. 11).

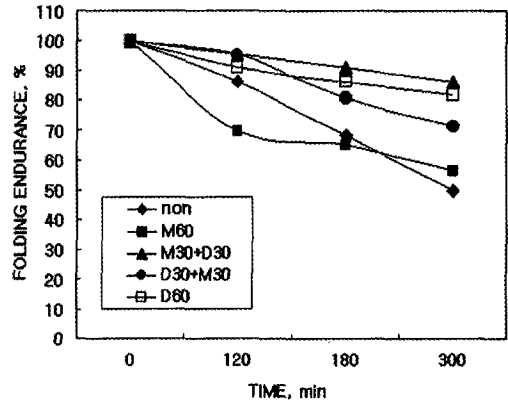


Fig. 11. The effect of various combining treatments on folding endurance. (M60: monoethanolamine 60min, M30+D30: monoethanolamine 30min+diethanolamine 30min, D60: diethanolamine 60min).

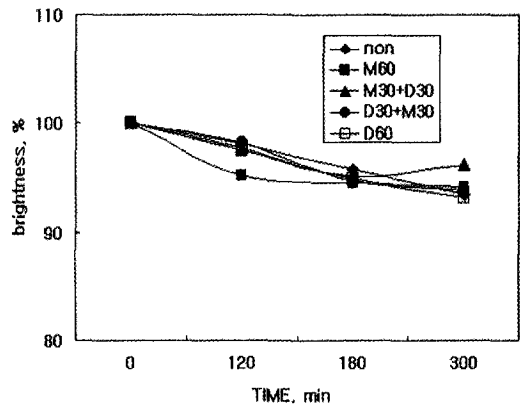


Fig. 12. The effect of various combining treatments on brightness during aging. (M60: monoethanolamine 60min, M30+D30: monoethanolamine 30min+diethanolamine 30min, D60: diethanolamine 60min).

3.4.2 백색도

백색도의 경우에도 내절도와 마찬가지로 M30+D30으로 탈산처리한 종이의 감소율이 가장 적게 나타났다(Fig. 12).

이러한 결과들로 보아 탈산처리 효율과 내절도 및 백색도 효과는 서로 밀접한 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

- (1) 각각의 에탄올아민류 가스로 탈산처리한 결과, 모노에탄올아민>디에탄올아민>트리에탄올아민의 순으로 탈산처리화되었으며, 처리 후 내절도 및 백색도의 미세한 감소를 가져옴을 알 수 있었다.
- (2) 노화 후 내절도 및 백색도의 변화를 살펴본 결과, 탈산처리 효율이 큰 것이 가장 감소율이 적었으며, 처리하지 않은 종이의 감소율은 일정하게 감소되어 일정 기간이 지나면 내절도 및 백색도가 가장 나쁘게 나타남을 알 수 있었다. 이로 보아 탈산처리한 종이 미처리한 종이보다 보존성이 뛰어난다는 것을 알 수 있었다.
- (3) 조합 탈산처리 결과, 모노에탄올아민 30분+디에탄올아민 30분>디에탄올아민 30분+모노에탄올아민 30분>모노에탄올아민 60분>디에탄올아민 60분의 순으로 탈산처리됨을 알 수 있었다. 이로 보아 조합하여 사용하는 것이 탈산처리 효율이 더 높게 나타남을 알 수 있었다.
- (4) 조합 탈산처리지, 내절도의 경우 처리시간을 한시간으로 조절하였기 때문에 거의 변화를 일으키지 않아 안정한 탈산처리 효율을 보였다. 그러나 백색도의 경우에는 여전히 감소를 나타내었는데, 앞의 탈산처리 효

율에서와 마찬가지로 모노에탄올아민 30분+디에탄올아민 30분으로 처리한 것이 백색도 감소율이 가장 작게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 결과들로 볼 때, 여러 에탄올아민류 성분을 조합하여 저농도에서 탈산처리를 해주면 내절도나 백색도의 손실없이 좋은 탈산처리 효율을 얻을 수 있으리라 사료된다.

인용 문헌

1. W. A. Kindler, Jr. and P. Battin, *Collection Preservation: The Pratical Choices*, Paper Preservation, pp. 35-39 (1989).
2. Yoon, B. H., *Korea Paper Technology*, No. 4. (1995).
3. Henk J. Porck, *Mass deacidification; An update of possibilities and limitations*, European Commission on Preservation and Access, Amsterdam Commission on Preservation and Access, Washington, September (1996).
4. Yoon, B. H., *Korea paper Technology*, NO. 8, pp. 1-13 (1996).
5. J. J. Kozak and R. E. Spatz, *Deacidification of Paper by the Bookkeeper*, Paper Preservation, pp. 129-132 (1989).
6. R. D. Smith, *Deacidification Technologies: State of Art*, Paper Preservation, pp. 103-110 (1989).
7. M. Hae, V. Zwass, M. Warren, and J. Rhoads, "The Book Preservation Associates (BPA) Mass Deacidification Process," *Paper Preservation*, pp. 127-128 (1989).