임산에너지 21(2) : 25-33. 2002
J. Kor. For. En. 21(2) : 25-33. 2002

종이 첨가제가 종이의 노화에 미치는 영향[1]

윤병호[2] · 이명구[2] · 최경화[2]

Effect of Additives on Paper Aging[1]

Byung-Ho Yoon[2] · Myoung-Ku Lee[2] · Kyoung-Hwa Choi[2]

요 약

도서관이나 문서보관소에서 책이나 서류를 보존하는데 있어 중요한 문제점 중의 하나는 종이의 열화이다. 그러므로 이러한 문제를 해결하기 위해서는 종이의 열화의 주요 원인을 규명할 필요가 있다. 몇몇의 학자들이 이에 대한 연구를 수행한 결과 종이 열화의 주요 원인으로서 종이 섬유내 셀룰로오스의 산 촉매 가수분해로 밝혀졌다. 일반적으로 종이 제조시 첨가되는 첨가제로 인해 산성지의 노화율이 중성지의 노화율에 비해 더 높다. 따라서 종이내 존재하는 산을 제거해 줄 필요가 있다. 종이의 탈산화 처리는 열화속도를 감소시켜 산성지의 수명을 3, 4배정도 늘릴 수 있다고 한다. 최근에는 기존의 탈산화 처리방법과는 달리 대량의 책과 서류의 탈산화를 위한 효과적인 탈산화 방법의 필요성이 인식되어져 왔다. 따라서 본 논문에서는 종이 제조시 사용되는 첨가제가 노화에 미치는 영향을 알아보고, 효과적인 종이의 노화 방지를 위해 산성지에 가스상 에탄올아민류(모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민)를 사용하여 탈산처리를 시도하여 보았다. 첨가제가 종이의 노화에 미치는 영향을 실험한 결과, 종이의 노화율이 알럼+로진 > 알럼 > AKD > 무처리 순으로 나타났다. 또한 가스상 에탄올아민류 탈산처리 실험결과, 탈산처리율이 모노에탄올아민 > 디에탄올아민 > 트리에탄올아민 순으로 나타났다. 그러나 처리 후 종이에 약간의 백색도와 내절도의 감소가 나타났다.

이러한 문제를 해결하기 위해 가스상 에탄올아민류들을 조합 처리하여 탈산처리를 시도해 본 결과, 백색도와 내절도의 감소없이 효과적인 탈산처리 효과를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

One of the critical problems to preserve books and documents in libraries and archives is the deterioration. Some of previous results showed that the major cause of paper deterioration was the acid-catalyzed hydrolysis of the cellulose in paper fibres and aging rate

---

1. 접수 2002년 8월 20일 Received on August 20, 2002
본 연구는 2001년도 우당학술진흥재단 지원연구과제에 의해 실행되었음.
2. 강원대학교 산림과학대학 제지공학과 Dept. of Paper Science & Engineering Technology, College of Forest Sciences, Kangwon National University.

of acidic paper was faster than that of alkaline paper. Therefore, It is necessary to remove the acid in the paper for reducing the rate of paper deterioration. It has been reported to extend the useful life of acidic paper by three to five times. Recently, It has been recognized the need for an effective method of deacidifying large quantities of books and document. However, in the previous many reports little attention was paid to the effect of paper additives. In this paper, We carried out experiment about the effect of additives on paper aging and the effect of deacidification by the gaseous ethanolamines (monoehtanolamine, diethanolamine, triehtanolamine).

In result, it was found that the strength of aging was in the order of the alum+rosin > alum > AKD > control and the rate of deacidification was in the order of the monoethanolamine > diethanolamine > triethanolamine. The treatment with the gaseous ethanolamines caused decreasing of brightness and dropping of fold endurances.

However, deacidification by combination treatment of the various gaseous ehtnaolamines prevented from decreasing of brightness and dropping of folding endurances.

Keywords *: Paper aging, Acid-catalyzed hydrolysis, Additives, Deacidification, Ethanolamines*

서 론

근래에 들어 각 도서관 및 정부 문서 보관소에서는 종이의 노화로 인하여 많은 문서 및 도서들이 보관이 어려울 정도로 파괴되는 문제가 발생하고 있다.[1] 특히 1990년대 이전에 제조된 산성지의 경우에는 그 수명이 50년 이하로 그 문제가 더욱 심각하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 학자들에 의해서 종이의 노화에 대한 연구가 실행되어 왔고 그 실험결과 산에 의한 셀룰로오스의 산가수분해가 종이 노화의 주요 원인이라 하는데 산성 초지가 중성 초지보다 노화속도가 더 빠르다고 한다.[2,4] 이러한 노화 속도의 차이는 종이내 첨가되는 첨가제의 종류에 따라 달라진다.

따라서 내구성이 좋은 종이의 생산을 위해서는 종이 제조시 첨가되는 첨가가제가 종이의 노화에 미치는 영향을 자세하게 알 필요가 있으며 이러한 결과를 토대로 노화 방지를 위한 연구가 이루어져야겠다. 또한 노화의 주요 원인인 산을 제거하기 위해 즉 종이내 산성성분을 염기로 중화시키는 탈산처리가 요구된다.[5,6]

따라서 본 연구에서는 첨가제가 노화에 미치는 영향과 가스상 에탄올아민류[3,7]에 의한 탈산처리 효과를 살펴보았다.

재료 및 방법

2.1 재료

2.1.1 여과지

첨가제에 의한 영향을 실험하기 위해 여과지(Whatman International Ltd. No 4)를 사용하였다.

2.1.2 산성지

탈산처리 실험을 위한 산성지는 1960년대의 산성지 도서를 구입하여 사용하였다.

2.1.3 약품

첨가제에 의한 영향을 실험하기 위해 알럼,

로진, AKD등의 첨가제를 사용하였으며, 탈산처리를 위한 탈산처리제로는 모노에탄올아민(monoethanolamine), 디에탄올아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine)을 사용하였다. 또한 탈산처리 후 pH 측정을 위해 완충용액과 질소가스를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 첨가제의 처리 및 첨가제에 따른 종이의 노화 실험

2.2.1.1. 첨가제의 처리

각각 알럼 2%, 로진 2%, AKD 2% 첨가제 용액에 여과지를 침적시키고 사이즈프레스로 플래트닝한 후 드럼 건조하여 실험 샘플을 제조하였다.

2.2.1.2. 종이 노화 실험

첨가제가 처리된 종이 샘플들을 90℃, 50%RH의 항온항습장치에서 3일, 6일 동안 습온 가속노화시킨 후 백색도와 내절도를 측정하여 각각의 노화정도를 비교 분석하였다.

2.2.2 산성지의 탈산처리 실험

노화실험 결과를 토대로 산성지의 탈산처리를 위해 가스상 에탄올아민류로 탈산처리를 실시하였다. 처리 전후의 시편의 물성을 측정하고 이들을 각각 가속노화시켜 탈산처리효과를 비교 분석하였다.

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+디에탄올아민 30분 (M30+D30)
- 디에탄올아민 30분+모노에탄올아민 30분 (D30+M30)

결과 및 고찰

3.1 첨가제에 따른 종이의 가속노화

3.1.1 백색도

산성 초지에 사용되는 알럼과 로진, 그리고 중성 초지에 사용되는 AKD를 첨가한 종이샘플을 노화시켰을 때의 백색도 변화를 살펴보았다. 그림 1과 2에서 보면, 알럼과 로진을 첨가한 종이의 노화율이 가장 높게 나타났으며, 다음이 알럼, AKD, 무처리 순이었다. 이러한 결과를 통해 산성초지가 중성초지보다 더 빠르게 황색화됨을 알 수 있었다.

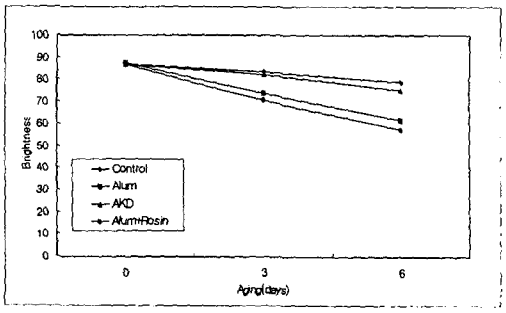

Figure 1. Effect of additives on brightness during accelerated aging (90℃, 50%RH).

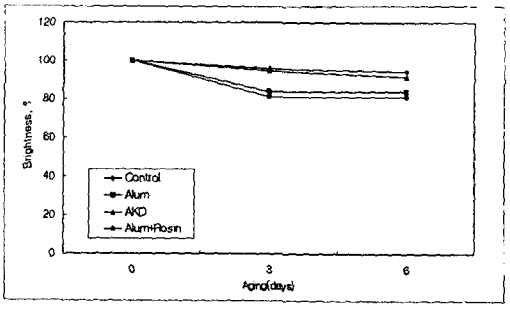

Figure 2. Change rate of brightness by additives during aging (90℃, 50%RH).

3.1.2 내절도

종이 노화시 첨가제에 따른 내절도를 측정한 결과는 아래 그림1과 2와 같이 나타났다. 내절도는 백색도와 마찬가지로 알럼+로진 > 알럼 > AKD > control의 순으로 강도적 측면에서도 산성 초지가 중성 초지보다 더 빠르게 노화되는 것을 알 수 있었다.

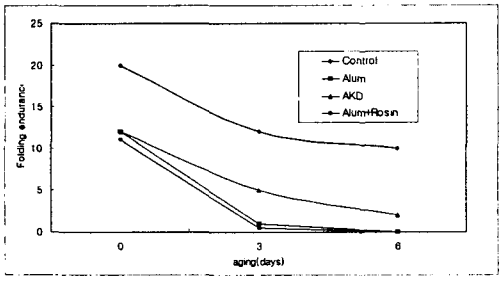

Figure 3. Effect of additives on folding endurance during accelerated aging (90℃, 50%RH).

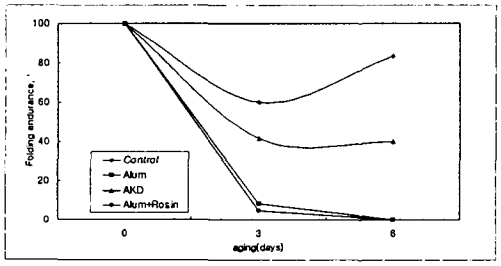

Figure 4. Change rate of folding endurance by additives during aging(90℃, 50%RH).

3.2 산성 초지 책 종이의 가스상 에탄올아민류에 의한 탈산처리

위와 같은 결과들로 볼 때 산성 초지시 첨가되는 알럼과 로진에 의한 산에 의해 종이가 산가수분해되어 열화됨을 알 수 있었다. 그러므로 산성 초지로 만들어진 기존의 서적들을 보존할 때 탈산처리가 필요하리라 본다. 따라서 본 연구에서는 가스상 에탄올아민류를 사용하여 탈산처리를 실행하였다. 그 결과는 다음과 같다.

3.2.1 pH

각각의 에탄올아민류 가스로 탈산처리한 결과, 탈산처리 효율은 모노에탄올아민 > 디에탄올아민 > 트리에탄올아민의 순서로 나타났다(그림 5, 표 1 참조). 이것은 모노에탄올아민의 boiling point가 디에탄올아민의 boiling point보다 낮아 활성온도가 더 낮은데서 기인한 결과라 사료되며, 또한 트리에탄올아민의 경우에는 염기의 세기가 가장 낮고 활성온도도 모노에탄올아민보다 낮은데서 기인한 결과라 사료된다.

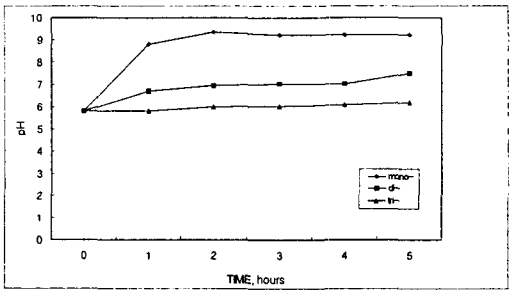

Figure 5. The effect of the gaseous ethanolamines on the deacidification (mono-: monoethanolamine, di-: diethanolamine, tri-: triethanolamine).

Table 1. The effect of deacidification using the gaseous ethanolamines on pH (75℃, Vaccum 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

3.2.2 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 세시간 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 모노에탄올아민을 사용하고, 디에탄올아민이나 트리에탄올아민과 조합하여 사용하게 되면, 내절도 감소를 일부분 해결할 수 있으리라 사료된다(그림 6).

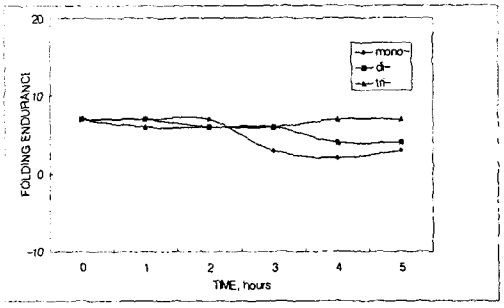

Figure 6. The effect of the gaseous ethanolamines on *folding endurance* (mono-: monoethanolamine, di-: *diethanolamine, tri-: triethanolamine*).

3.2.3 백색도

탈산처리 후 백색도의 측정 결과, 내절도와 마찬가지로 모노에탄올아민 처리시 백색도가 감소함을 알 수 있었다. 그러나 디에탄올아민과 트리에탄올아민의 경우, 백색도가 거의 변하지 않고 일정하게 나타났다. 아민이 종이내 잔존리그닌과 반응하여 색을 나타낸 것으로 사료된다. 그러나 어느 정도 시간이 지나면 백색도의 감소가 나타났다(그림 7). 앞에서 언급한 바와 같이 저농도의 모노에탄올아민을 사용하고, 디에탄올아민이나 트리에탄올아민과 조합하여 사용하게 되면, 이에 대한 문제를 해결할 수 있으리라 사료된다.

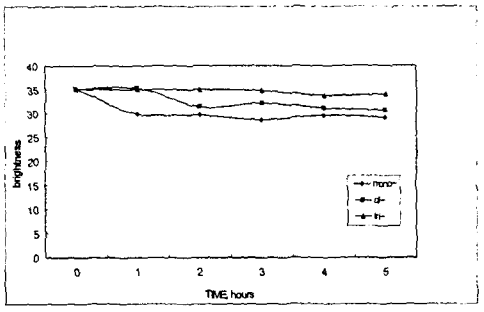

Figure 7. The effect of the gaseous *ethanolamines on brightness* (mono-: monoethanolamine, di-: diethanolamine, *tri-: triethanolamine*).

3.3 탈산 처리/미처리 종이 노화시 내절도 및 백색도 변화

3.3.1 내절도

탈산 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(그림 8).

또한 각각의 탈산처리제에 따른 효과를 살펴보면, 디에탄올아민과 트리에탄올아민 역시 모노에탄올아민과 같은 경향을 나타냈는데, 모노에탄올아민〉 디에탄올아민〉 트리에탄올아민 순으로 내절도가 감소함을 보여, 앞에서의 탈산처리 효율의 순서와 같은 효과를 나타내었다(그림 8). 또한 탈산처리시간에 따른 노화 후 내절도의 감소율을 측정하여 탈산처리시간

에 따른 효과를 살펴보았다. 그 결과는 아래 그림.에서와 같이 처리시간이 길었던 종이의 내절도가 보다 적게 감소함을 나타내었다(그림 9).

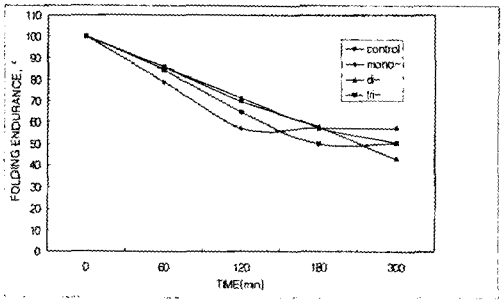

Figure 8. The effect of deacidification using the gaseous ethanolamines on folding endurance during aging.

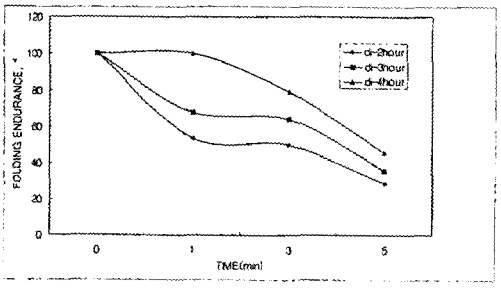

Figure 9. The effect of deacidification time on folding endurance during aging.

3.3.2 백색도

탈산 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 예측된다.(그림 10).

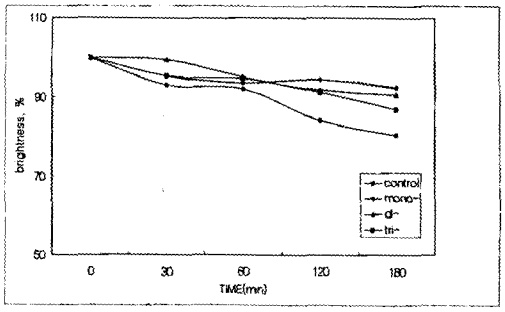

Figure 10. The effect of deacidification using the gaseous ethanolamines on brightness during aging.

또한 탈산처리시간에 따른 노화후 백색도의 감소율을 측정하여 탈산처리시간에 따른 효과를 살펴보았다. 그 결과는 아래 그림에서와 같이 노화 시간에 길어짐에 따라 처리시간이 길었던 종이의 백색도 감소율이 적게 감소함을 알 수 있었다.(그림 11).

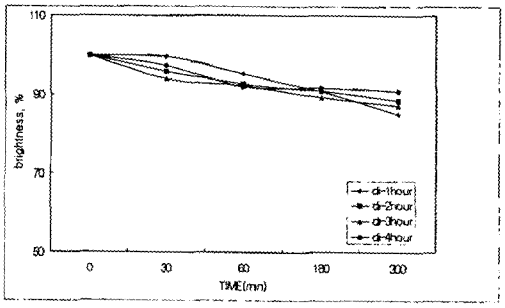

Figure 11. The effect of deacidification time on brightness during aging.

3.4 가스상 에탄올아민류 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 한시간 동안 처리하였고, 모노에탄올아민 30분+디에탄올아민 30분

(M30+D30), 디에탄올아민30분+모노에탄올아민30분(D30+M30)을 각각 처리하여 효과를 비교 분석해 보았다.

3.4.1 pH

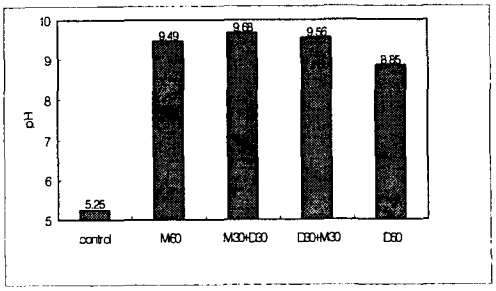

Figure 12. The effect of various combining treatments on deacidification (M60: Mono- ethanolamine 60min, M30+D30: monoethanol- amine 30min + diethanolamine 30min, D60: di -ethanolamine 60min).

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(그림 12). [M30+D30〉 D30+M30〉 M60〉 D60]

3.4.2 내절도

본 실험은 앞에서도 언급한 바 있는 것처럼 백색도와 내절도의 감소율을 줄이면서 탈산처리효과를 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(그림 13). 이러한 결과를 토대로 처리 시간을 각각 1시간에 한하여 탈산처리를 실행하여 탈산처리 후 내절도의 안전성을 고려하였다.

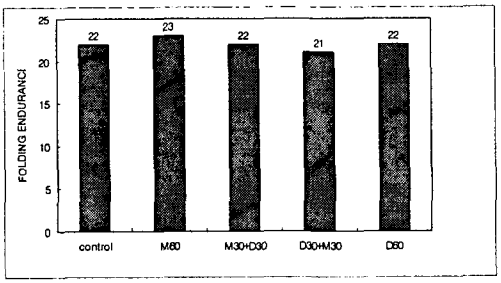

Figure 13. The effect of various combining treatments on folding endurance (M60: monoethanolamine 60min, M30+D30: mono -ethanolamine 30min + diethanolamine 30min, D60: diethanolamine 60min).

3.4.3 백색도

백색도의 경우에는 내절도와는 달리 감소를 나타내었다. M30+D30로 탈산처리 했을때의 백색도 감소가 가장 적게 나타나 가장 좋은 효과를 나타냈고, M60의 경우, 백색도 감소가 가장 크게 나타내어 앞에서의 탈산처리 후 백색도 감소에서 마찬가지로 백색도 감소에 가장 크게 영향을 줌을 알 수 있었다(그림 14). [M30+D30〉 D60〉 D30+M30〉 M60]

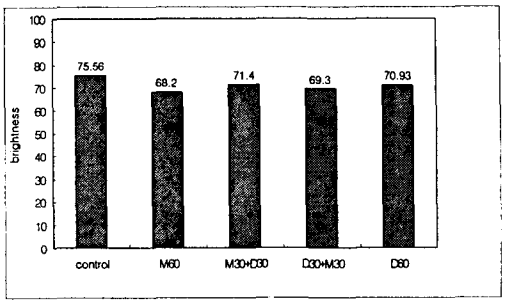

Figure 14. The effect of various combining treatments on brightness (M60: monoethanolamine, M30+D30: monoethanolamine 30min + diethanolamine 30min, D60: diethanolamine 60min).

3.5 조합 탈산처리 종이 노화시 내절도 및 백색도 변화

3.5.1 내절도

노화 후 내절도의 감소율은 아래 그림과 같이 나타났다. M30+D30의 경우가 노화의 감소율이 가장 적게 나타났는데, 이러한 결과들로 보아 탈산처리 효과가 좋은 종이일수록 노화시 내절도의 감소율을 줄일 수 있으리라 예측된다(그림 15).

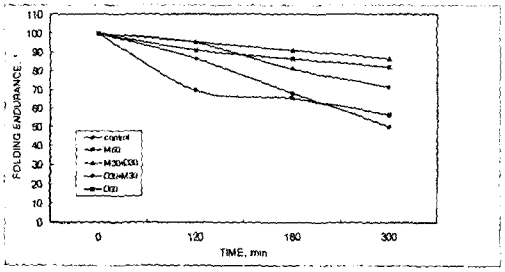

Figure 15. The effect of various combining treatments on folding endurance during aging (M 60: monoethanolamine 60min, M30+D30: monoethanolmine 30min + diethanolamine 30min, D60: diethanolamine 60min).

3.5.2 백색도

백색도의 경우에도 내절도와 마찬가지로 M30+D30으로 탈산처리한 종이의 감소율이 가장 적게 나타났다(그림 16). 이러한 결과들로 보아 탈산처리효율과 내절도 및 백색도 효과는 서로 밀접한 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

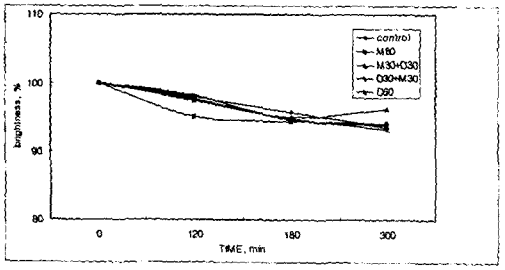

Figure 16. The effect of various combining treatments on brightness during aging (M60: monoethanolamine 60min, M30+D30: monethanolamine 30min + diethanolamine 30min, D60: diethanolamine 60min).

결 론

(1) 산성 초지 및 중성 초지에 첨가되는 알럼, 로진, AKD가 종이의 노화에 미치는 영향을 측정한 결과, 알럼+로진 > 알럼 > AKD > control의 순으로 산성 초지가 중성 초지보다 더 빠르게 노화됨을 알 수 있었다. 이는 알럼과 로진에 의해 발생되는 산에 의한 셀룰로오스의 산촉매가수분해에 의한 것으로 생각된다.

(2) 각각의 에탄올아민류 가스로 탈산처리한 결과, 모노에탄올아민> 디에탄올아민> 트리에탄올아민의 순으로 탈산처리화되었으며, 처리후 내절도 및 백색도의 미세한 감소를 가져옴을 알 수 있었다.

(3) 노화후 내절도 및 백색도의 변화를 살펴본 결과, 탈산처리효율이 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 종이가 미처리한 종이보다 보존성이 뛰어나다는 것을 알 수 있었다.

(4) 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.

(5) 조합 탈산처리시, 내절도의 경우 처리 시간을 한시간으로 조절하였기 때문에 거의 변화를 일으키지 않아 안정한 탈산처리 효율을 보였다. 그러나 백색도의 경우에는 여전히 감소를 나타내었는데, 앞의 탈산처리 효율에서와 마찬가지로 모노에탄올아민 30분+디에탄올아민 30분으로 처리한 것이 백색도 감소율이 가장 작게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 결과들로 볼 때, 여러 에탄올아민류 성분을 조합하여 저농도에서 탈산

처리를 해주면 내절도나 백색도의 손실 없이 좋은 탈산처리 효율을 얻을 수 있으리라 생각된다.

참고문헌

1. W. A. Kindler, Jr. and P. Battin, 1989, Collection Preservation: The Pratical Choices, Paper Preservation, 35-39
2. 윤병호, 1995, 종이의 열화 및 보전대책, 제지기술, No. 4, 1-14
3. Henk J. Porck, September 1996, Mass deacidification ;An update of possibilities and limitations, European Commission on Preservation and Access, Amsterdam Commission on Preservation and Access, Washington
4. 윤병호, 1996, 종이의 열화 및 보존대책(Ⅱ)-탈산 처리기술-, 제지기술, NO. 8, 1-13
5. J. J. Kozak and R. E. Spatz, 1989, Deacidification of Paper by the Bookkeeper, Paper Preservation, 129-132
6. R. D. Smith, 1989, Deacidification Technologies: State of Art, Paper Preservation, 103-110
7. M. Hae, V. Zwass, M. Warren, and J. Rhoads, 1989, "The Book Preservation Associates(BPA) MassDeaci-dification Process", Paper Preservation, 127-128