

에탄올아민이 금속에 의한 종이의 노화 방지에 미치는 영향

윤병호 · 김용식^{*1} · 최경화[†]

(2008년 5월 10일 접수: 2008년 8월 29일 채택)

Effect of Ethanolamine Species on Paper Aging by Metals

Byung-Ho Yoon, Yong-Sik Kim^{*1}, and Kyoung-Hwa Choi[†]

(Received May 10, 2008; Accepted August 29, 2008)

ABSTRACT

It is known that ethanolamines play a critical role for deacidification of paper sized by alum-rosin. However, amines also are effective as a chelating agent of metal. The present work was focused on whether amines could scavenge metals and prevent from the aging of paper. Metals such as alum, copper(II) and iron(III) was added to paper, and the paper treated with amines was aged in a thermo-hygrostat for 3-6 days. In the case of paper added to alum, the amines efficiency against paper aging was good in the order of triethanolamine, diethanolamine and monoethanolamine attributable to the intensity of basicity and steric effect. Even in the case of paper treated with copper(II) chloride, iron(III) chloride, and copper(II) chloride, the significant preservation efficiency was shown by ethanolamine during accelerated aging. This outcome pinpoints the fact that ethanolamine can prevent paper aging not only from acid by neutralizing acid contained in paper but also from metals by producing of complexes with metals. These consequences above convince that ethanolamine makes it possible for mass deacidification for paper which contains acid and metals. Future studies should be conducted concerning whether, in reality, the treatment of its gas mode, in a single or multiple applications, has significant effect on lessening paper aging.

Keywords : Preservation, aging, mass deacidification, metal, ethanolamine,

• 강원대학교 창강제지기술 연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

*1 Faculty of Forestry, Department of Wood Science, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada.

† 주저자(Corresponding author): E-mail: bleaching@naver.com

1. 서론

지금까지 종이의 보존하는데 사용되는 전통적인 탈산처리 방법은 Barrow 2-step 과정(수산화 칼슘 (calcium hydroxide)과 탄산 칼슘(calcium carbonate)에 의한 세척)과 Gear의 중탄산 마그네슘(magnesium bicarbonate)의 이용과 같은 액상 알칼리 용액으로 개개의 종이를 세척하는 방법 등이 보고되어 있다.¹⁾ 그러나 이러한 액상 처리 방법은 종이의 액상 처리 중에 종이의 강도에 문제가 발생할 수 있으며, 또한 잉크의 번짐 및 종이의 해철로 인한 문제 또한 발생할 수 있다. 게다가 이 방법들은 종이의 탈산처리를 대량으로 할 수 없다는 단점이 있다. 또한 최근의 연구 결과에 의하면 종이는 산에 의해서 뿐만 아니라 금속에 의해서도 노화가 발생하는데 금속에 의한 노화는 마그네슘 물질 처리를 통해 방지될 수 있으며 금속의 착체화합물인 에틸렌디아민, EDTA, DTPA 등도 효과가 있음이 보고되었다.^{3,4)} 그러나 EDTA와 DTPA의 처리는 종이의 탈산보다도 종이의 산성화의 방지에 효율적이지만 종이의 파손 및 오염을 초래하게 되며 또한 종이의 대량 보존 처리에 적합하지 않다. 따라서 미국과 프랑스 등의 선진국에서는 도서관이나 문서보관소 등에서는 대량의 도서를 처리할 수 있는 대량 탈산처리 방법에 대한 연구가 이루어져 왔으며 일부 에탄올아민으로 대량 탈산처리 방법이 현재 이용되고 있다.²⁾

이러한 에탄올아민은 탈산처리 전에 요구되는 도서의 선별이 까다롭지 않고, 선박용 판지상자 내에서 처리되기 때문에 책의 분실과 혼잡을 최소화할 수 있다. 또한 대략 24시간의 빠른 시간 안에 대량의 탈산처리가 가능하며, 종이 내 존재하는 해충이나 미생물 등에 대한 훈증 기능도 가지고 있다. 처리 가격 또한 다른 과정에 비해 저렴하다는 장점을 가지고 있다.⁵⁾ 이러한 에탄올아민은 아민계 약품으로 EDTA와 DTPA와 마찬가지로 금속의 킬레이팅 효과를 가지고 있다고 한다.^{6,7)}

그러나 에탄올아민이 금속에 의한 종이의 노화를 방지시킬 수 있는지에 대한 실험 결과는 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 알루미늄(alum) 및 금속이 처리된 종이에 대량 탈산처리 약품으로 사용되는 아민계 약품인 모노에탄올아민(monoethanolamine), 디에탄올아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine)을 처리하여 가속 노화 실험을 통해 각각의 에탄올아민

이 금속에 의한 종이의 노화를 방지시킬 수 있는지의 여부를 검토하여 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 종이 시료

종이 시료로는 한국제지 주식회사에서 1차 내침 사잉 처리한 중성 초지 원지를 사용하였으며, 기본 물성은 다음 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of paper sample

Basis weight, g/m ²	MIT folding endurance, double folds	Brightness, %
79	42	90

2.1.2 금속류와 아민류 첨가제

종이 내 성분들이 종이의 노화에 미치는 영향을 살펴보기 위해 첨가제로는 알루미늄(alum), 황산구리(II) (copper (II) sulfate), 염화구리(II)(copper (II) chloride), 염화철(III)(iron(III) chloride)을 사용하였으며, 종이의 보존 처리를 위해 모노에탄올아민(monoethanolamine), 디에탄올아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine)을 사용하였다. 모든 화학약품들은 분석용 시약을 사용하였다. 각각의 에탄올아민들의 알칼리도는 다음 Table 2과 같다.

Table 2. Basicity(pKB value) of ethanolamines (at 25 °C)

Monoethanolamine	Diethanolamine	Triethanolamine
4.50	5.12	6.25

2.2 실험방법

2.2.1 금속 첨가제 및 아민류의 처리

첨가제로는 0.05 M의 알루미늄(alum) 용액과 0.01 M의 황산구리(II)(copper (II) sulfate), 염화구리(II)(copper (II) chloride), 염화철(III)(iron(III) chloride) 용액을 사용하였으며, 각각의 용액에 종이 시료를 침적시킨 후 사이즈 프레스로 플래트닝(flattening)하여 드럼 건조기에서 건조시켜 시험 시료를 제조하였으며, 첨가제

가 처리된 종이 시료를 0.05 M의 모노에탄올아민(monoethanolamine), 디에탄올아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine) 용액에 일정 시간 침적시키고 종이의 변형을 방지하기 위해 사이즈 프레스로 플래트닝한 후 드럼 건조기에서 건조시켜 종이 보존제를 처리하였다.

2.2.2 종이의 가속 노화

보존제가 처리된 종지와 미처리된 종이 시료를 90°C, 50% RH의 조건^{8,9)}으로 항온 항습 장치에서 각각 3일, 6일 동안 습윤 가속 노화시킨 후 백색도와 내절도를 측정하여 보존제에 따른 각각의 노화 정도를 비교 분석하였다. 백색도는 Elepho 3000 시리즈 장치(Datacolor International社)로 측정하였으며, 내절도는 MIT 내절도 측정기(Tinus Olsen Testing Machine Company社)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄과 금속을 처리한 종지에 액상의 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민을 처리하여 그 보존 효과를 분석한 결과는 다음과 같았다.

3.1 알루미늄(alum)이 첨가된 종지의 노화 방지에 미치는 영향

알루미늄은 종지의 산성 물질의 주요 원인 첨가제로 산에 의한 종이 노화의 주요 원인이 되어왔다. 종지의 내구

성에 미치는 영향 등의 이유에 기인하여 근래에 들어서는 초지 시스템이 알룸을 첨가하는 산성 사이징 시스템에서 중성 초지 시스템으로 전환되었다. 그러나 이미 산성 초지 시스템으로 제조된 종지의 경우에는 보존 시 문제가 발생하고 있다. 따라서 이러한 종지는 탈산처리가 요구된다. 본 연구에서는 탈산처리 방법 중 대량 탈산처리제로 관심이 높아지고 있는 에탄올아민을 사용하여 가속 노화 시험을 통해 내절도와 백색도를 측정하여 보존 처리 효과를 비교하여 보았다.

알룸을 첨가한 종지의 노화시 각각의 에탄올아민류 용액 처리가 종지의 백색도 및 내절도 변화율에 미치는 영향을 살펴본 결과는 Fig.1과 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 트리에탄올아민을 처리한 종지의 백색도와 내절도 감소율이 가장 작게 나타나 가장 좋은 탈산처리 효과를 나타냈다. 이러한 결과는 트리에탄올아민의 알칼리도가 가장 높은데서 기인하며 킬레이팅에도 우수한 것으로 생각되어진다. 다음은 디에탄올아민, 모노에탄올아민 순으로 탈산처리 효과를 나타내 각각의 에탄올아민들이 종지의 노화시 종지의 황색화 방지에 효과를 나타냄을 알 수 있었다.

3.2 염화구리(II)(copper(II) chloride)가 첨가된 종지의 노화 방지에 미치는 영향

구리 이온은 종지의 노화 원인으로 알려져 있다. 이러한 구리 이온은 셀룰로오스의 가수 분해를 촉진시킬 뿐만 아니라 산화 반응 또한 촉진시킨다. 따라서 종이 보존 처리 시 구리 이온에 대한 종지의 노화를 방지하는

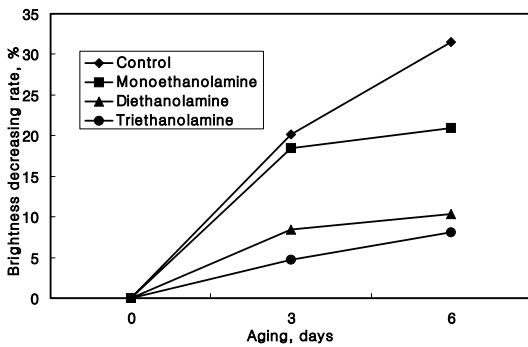


Fig. 1. Effect of ethanolamine types on the decreasing rate of brightness of alum-treated paper.

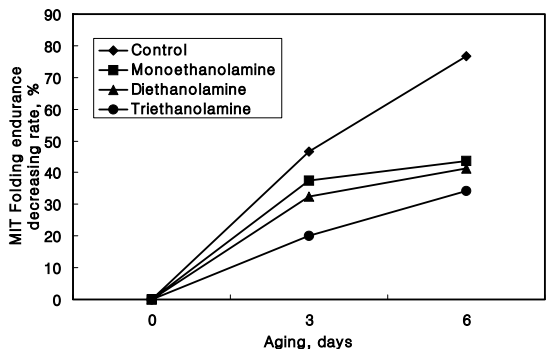


Fig. 2. Effect of ethanolamine types on the decreasing rate of MIT folding endurance during the accelerated aging of alum-treated paper.

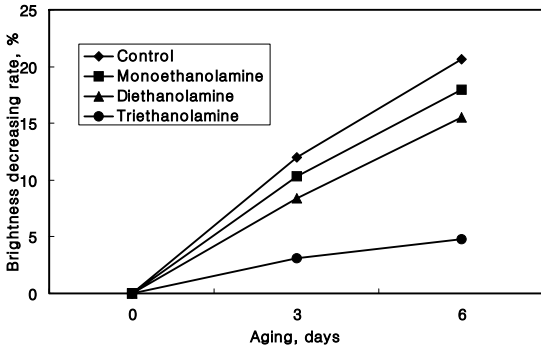


Fig. 3. Effect of ethanolamine types on the decreasing rate of brightness of copper (II) chloride-treated paper.

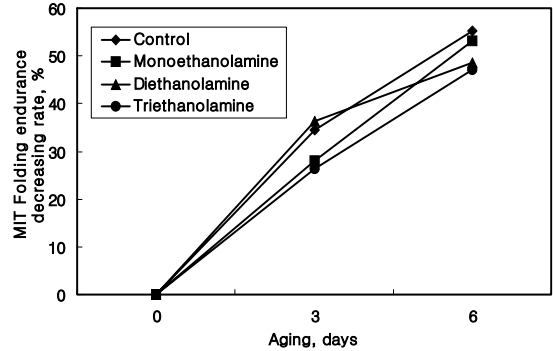


Fig. 4. Effect of ethanolamine types on the decreasing rate of MIT folding endurance of copper(II) chloride-treated paper.

처리가 이루어져야 하는데, 노화방지용으로 사용되는 방법은 셀룰로오스의 보호제로 알려진 마그네슘 물질에 침적시키는 방법이 있다.¹⁰⁾ 그러나 이 방법은 액상 처리 방법으로 종이의 처리 시 많은 문제점을 가지고 있으며, 기타 대량 탈산처리 방법들의 마그네슘계 약품들 또한 용매로 사용되는 약품들의 위험성 등 문제를 가지고 있다. 앞서서도 언급한 바와 같이 아민계 약품 또한 금속의 킬레이트제로 사용된다. 그러므로 대량 탈산처리 약품 중의 하나인 에탄올아민이 구리에 의한 종이의 노화를 방지할 수 있는지의 여부를 알아보기 위해 각각의 에탄올아민들을 처리하여 보았다.

Fig. 3과 4에서 볼 수 있듯이 트리에탄올아민을 처리한 종이의 백색도 및 내절도 감소율이 가장 적게 나타나 트리에탄올아민의 보존 효과가 가장 좋게 나타났으며, 디에탄올아민, 모노에탄올아민 순으로 알칼리도의 크

기순에 따라 보존 효과를 나타냈다. 이러한 결과들로 볼 때 에탄올아민류가 구리에 의한 종이의 노화를 방지시킬 수 있음을 알 수 있었다.

3.3 염화철(III)(iron(III) chloride)이 첨가된 종이의 노화 방지에 미치는 영향

철 이온은 구리 이온보다 종이의 노화에 보다 큰 영향을 미친다. 또한 철 이온 자체로도 노화를 일으켜 종이의 강도 저하 및 황색화를 유발시킨다. 그러므로 철 이온을 제거하여 철 이온의 반응을 억제해 줄 필요가 있다. 본 연구에서는 이러한 철 이온의 노화 효과를 방지하기 위해 각각의 에탄올아민 용액을 처리하여 보존 효과가 있는지의 여부를 알아보기 위해 가속 노화 실험을 실시하였다.

Fig. 5와 6에서 볼 수 있듯이 염화 구리(II)를 처리한

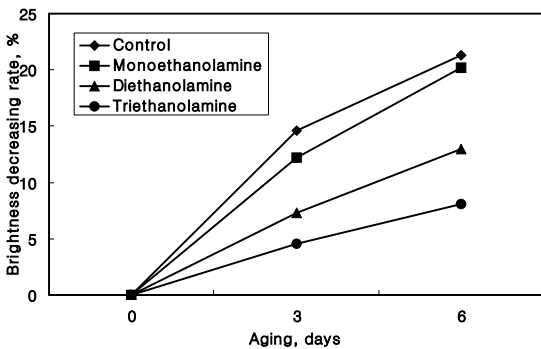


Fig. 5. Effect of ethanolamine types on the decreasing rate of brightness of iron(III) chloride-treated paper.

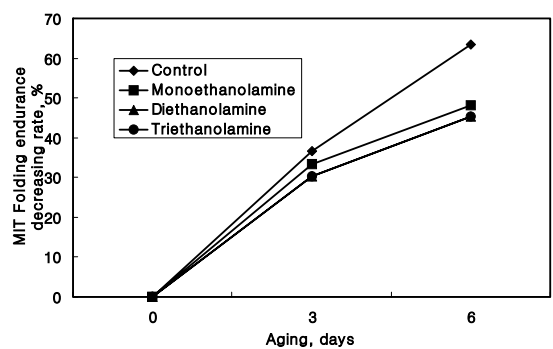


Fig. 6. Effect of ethanolamine types on the decreasing rate of MIT folding endurance of iron(III) chloride-treated paper.

종이와 마찬가지로 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민 순으로 백색도 및 내절도 감소율이 적게 나타나 철 이온에 의한 종이의 노화를 방지하는 효과가 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 철 이온이 에탄올아민과 착물을 형성하는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 에탄올아민 특히 트리에탄올아민은 미용업체나 화장품 업계 등에서 3가의 금속 이온을 킬레이팅 하는데 주로 사용된다. 이러한 결과들을 볼 때, 에탄올아민 처리를 통해 철 이온에 의한 종이 노화를 방지 가능하리라 사료된다.

3.4 황산구리(II)(copper(II) sulfate)가 첨가된 종이의 노화 방지에 미치는 영향

황산구리(II)를 처리한 종이의 경우, 구리 이온과 설페이트 이온이 동시에 존재하여 즉 종이에 구리 이온과 산이 동시에 존재하여 가속 노화 시 산과 구리가 단독으로 있는 종이의 경우보다 종이가 급속히 노화된다. 따라서 산과 금속 모두 포함되어 있는 종이의 경우 탈산처리와 더불어 금속에 의한 노화 방지 처리가 요구된다.

본 연구에서는 각각의 에탄올아민들이 산과 금속이 동시에 존재하는 종이의 보존 처리 효과에 어떠한 영향을 미치는 지를 검토하여 보았다.

실험 결과 황산구리(II)를 첨가한 종이의 경우, 가속 노화 시 염화구리(II)와 염화철(III)을 처리한 종이의 경우와 마찬가지로 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민 순으로 백색도 및 내절도 감소율이 적게 나타났다. 이러한 결과를 볼 때 각각의 에탄올아민 용

액이 종이의 산을 중화시키는데 효율적일 뿐만 아니라 금속에 의한 종이의 노화를 방지하는데도 효율적임을 알 수 있었으며, 알칼리도가 클수록 그 효과가 더 좋게 나타남을 알 수 있었다(Fig. 7과 8).

3.5 에탄올아민에 의한 종이의 노화 방지 메카니즘

위의 결과들을 통해 각각의 에탄올아민들이 종이 내 산을 중화시킬 뿐만 아니라 구리 및 철 이온에 의한 종이의 노화도 방지시킴을 알 수 있었다. 에탄올아민의 탈산처리 효과는 이미 언급한 바와 같이 보고된바 있다.²⁾ 반면에 에탄올아민이 금속에 의한 종이의 노화를 방지시키는데 대해서는 아직까지 알려지지 않았다. 그러나 본 실험 결과 에탄올아민들이 금속에 의한 종이의 노화를 방지시킬 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 각각의 에탄올아민이 EDTA나 DTPA와 마찬가지로 금속과 착물(complex)을 형성하는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 결론

산과 금속에 의한 종이의 노화 방지를 목적으로 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민을 처리하고, 가속노화를 시킨 후 그 효과를 분석하였다.

알림이 처리된 종이의 경우, 각각의 에탄올아민에 처리에 의한 노화 방지 효과가 있었다. 각각의 효과는 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민 순으

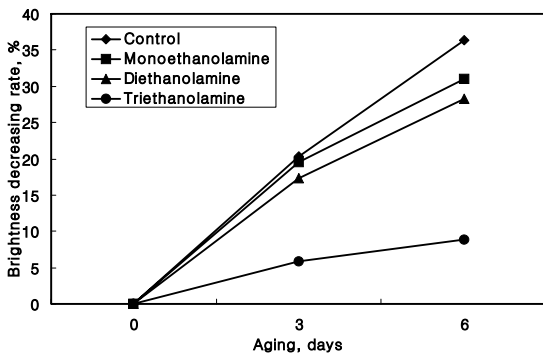


Fig. 7. Effect of ethanolamine types on the decreasing rate of brightness of copper (II) sulfate-treated paper.

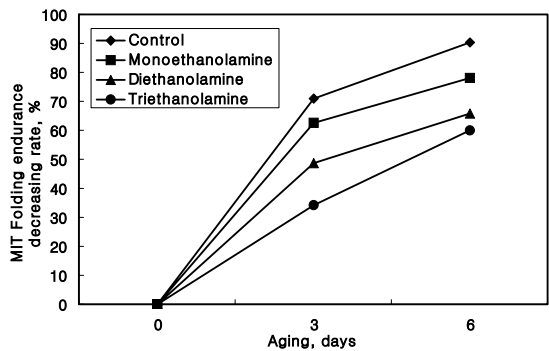
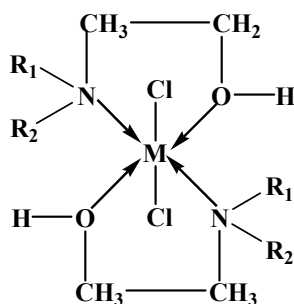


Fig. 8. Effect of ethanolamine types on the decreasing rate of MIT folding endurance of copper(II) sulfate-treated paper.



Monoethanolamine R₁=H R₂=H
 Diethanolamine R₁=H R₂=CH₂CH₂OH
 Triethanolamine R₁=CH₂CH₂OH R₂=CH₂CH₂OH

Fig. 9. The complex form of ethanolamine and metal.⁷⁾

로 양호했다. 이는 각각의 에탄올아민의 알칼리도와 구조의 입체적인 효과인 착체 형성의 난이도에 기인한 결과를 나타내는 것으로 생각된다.

염화구리(II), 염화철(III), 황산구리(II)를 처리한 종이의 경우에도 알람 처리와 유사한 결과를 얻었다. 염화구리(II)와 염화철(III)을 처리한 종이의 노화 방지 효과에서는 염화구리(II)를 처리한 종이의 경우 에탄올아민의 효과가 컸다.

이러한 결과로 볼 때, 에탄올아민이 산에 의한 종이의 노화를 방지할 뿐만 아니라 금속과 착물을 형성하여 가속 노화시 금속에 의한 종이의 노화를 방지하는 것으로 생각된다.

인용문헌

1. H. A. Carter, The Chemistry of Paper Preservation: Part 1. The Aging of Paper and Conservation Techniques, Journal of Chemical Education 73(5):

417-420 (1996).
 2. M. Howe, V. Zwass, M. Warren, and J. Rhoads, The Book Preservation Associates (BPA) Mass Deacidification Process, Tappi Press, Washinton DC, pp. 127-128 (1989).
 3. 최경화, 윤병호, 종이 첨가제가 종이의 노화에 미치는 영향, 임산에너지 21(2):25-33 (2002).
 4. R. Michalowski, Control of Metal Ions through Use of Chelating Agents, Tappi Journal 76(7): 265-266 (1993).
 5. J. J. Kozak and R. E. Spatz, Deacidification of Paper by the Bookkeeper Process, Paper Preservation, Tappi Press, Washinton DC, pp. 129-132 (1989).
 6. R. Sedlak, Waste Treatment or "Chelates, Can't Live With 'em, Can't Do Without 'em" , RD Chemical Company (www.pcbfab.com).
 7. N. Z. Shaban, A. E. Ali, M. S. Masoud, Effect of Cadmium and Zinc Ethanolic Complex on Rat Brain Monoamine Oxidase-B Activity in Vitro, Journal of Inorganic Biochemistry 95:141-148 (2003).
 8. Williams. J.C.. C.S. Fowler, M.S. Lyon and T.L. Merrill, Metallic Catalysts in the Oxidative Degradation of Paper, in Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value, Advances in Chemistry Series 164: 37-61 (1977).
 9. Chandru J. Shahani, Accelerated Aging of Paper: Can it Really Foretell the Permanence of Paper, The Library of Congress, USA (www.loc.gov/preserv/rt/age/).
 10. Chandru J. Shahani and F.H. Hengemihle, Effect of Some Deacidification Agents on Copper-Catalyzed Degradation of Paper, The Library of Congress, USA (www.loc.gov/preserv/rt/copper/).