

형광증백제가 종이의 열화 특성에 미치는 영향

최경화¹ · 이재훈 · 조병욱[†]

접수일(2014년 12월 8일), 수정일(2014년 12월 17일), 채택일(2014년 12월 19일)

Effects of Optical Brightening Agents on Aging Characteristics of Paper

Kyoung-Hwa Choi¹, Jae-Hun Lee and Byoung-Uk Cho[†]

Received December 8, 2014; Received in revised form December 17, 2014; Accepted December 19, 2014

ABSTRACT

Optical brightening agents (OBA) is generally used to improve the optical property of printing paper in the paper industry. However, effects of OBA addition on paper preservability has been not fully understood yet. Therefore, this study was aimed to investigate effects of a OBA on the aging characteristics of paper. The OBA treatment of three different types was performed by dipping a filter paper into each a OBA solutions of different concentrations. The filter papers applied with a OBA were artificially aged at 80°C and 65% RH, and their optical and mechanical properties were evaluated. It was found that application of OBAs influenced the aging characteristics of paper. Especially, after aging, the optical and mechanical properties of the filter paper treated with the tetra-type OBA were more significantly decreased than those of the non-treated filter paper. The more the concentration of the tetra-type OBA increased, the more decreasing rate of optical and mechanical properties of the filter paper. While, in case of di-type OBA and hexa-type OBA, paper optical and mechanical properties were slightly decreased or not changed with a OBA treatment.

Keywords: *Optical brightening agent, aging characteristics, optical properties, physical properties*

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과 (Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

1 강원대학교 창강제지기술연구소 (Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: bucho@kangwon.ac.kr

1. 서론

경제적, 문화적 수준이 높아짐에 따라 인쇄용지의 수요량은 꾸준히 증가하고 있으며, 특히 최근 들어 IT 산업이 성장하면서 그 수요량이 급증하고 있다. 최근 한국 제지공업연합회의 통계자료에 의하면 우리나라 국민 1인당 인쇄용지 소비량은 2003년 1,987천 톤, 2005년 2,111천 톤, 2007년 2,271 천 톤으로 꾸준히 증가한 것으로 나타났다. 인쇄용지 소비량 증가와 함께 고백색도, 고백감도, 고광택도 등 우수한 광학적 특성을 가지는 인쇄용지의 수요 또한 증가되고 있다.¹⁾ 종이의 백색도 및 백감도 등 광학적 특성을 개선시키기 위해 종이의 주원료인 펄프의 광학적 특성을 개선시키거나 광학적 특성이 우수한 충전제를 사용하거나 또는 형광증백제가 주로 사용되어져 왔다.

형광증백제는 자외선을 흡수하여 푸른색 계통의 가시광선을 방출함으로써 하얗게 보이게 하는 물질로 제지산업 뿐만 아니라 기타 산업들에서 널리 사용되고 있는 물질로 종이의 광학적 특성을 개선시킬 수 있는 가장 쉽고도 효율적인 방법이다. 현재 주로 사용되고 있는 제지용 형광증백제는 숄폰산기를 가지는 diaminostilbene 유도체가 주로 사용되는데 숄폰산기의 개수에 따라 Di-OBA(di-type optical brightening agent), Tetra-OBA(tetra-type optical brightening agent), Hexa-OBA(hexa-type optical brightening agent)로 분류되며 이들 중 Tetra-OBA가 가장 널리 사용된다.^{2,3)} Di-OBA는 펄프에 대한 친화력이 우수하며 주로 내침용으로 사용되고, Tetra-OBA는 내침 및 표면처리 겸용으로 사용이 가능하며, Hexa-OBA는 물에 대한 용해성이 높아 직접성이 필요치 않은 표면처리용으로 사용된다.²⁾

일반적으로 종이는 종이 제조 및 보관 과정에서 열이나 빛 등 다양한 인자들에 의해 열화될 수 있는데, 형광증백제를 첨가한 종이의 경우에도 이와 같은 열화가 발생될 수 있을 수 있다. 일례로, Forhl⁴⁾은 형광증백제가 열과 빛에 의해 안정성이 떨어진다고 보고하였으며, 국내 연구에서도 건식 인공열화 시 형광증백제가 첨가된 인쇄용지들의 광학적 특성이 감소된다고 보고하였으며 특히 Tetra-OBA의 열적 안정성이 가장 낮다고 보고하였다.^{5,6)} 그러나 형광증백제가 종이의 열화 특성에 미치는 영향 및 기작에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다.

본 연구에서는 형광증백제가 종이의 열화특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 각 타입별 형광증백제를 농도를 달리하여 여과지에 침적처리한 후 습식인공열화를 실시하였으며, 광학적 특성 및 물리적 특성 등을 분석하여 형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 열화특성을 비교 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 평량 84 g/m²의 정성용 여과지(200×200 mm)를 원지 시료로 사용하였다. 또한 숄폰산기를 가지는 diaminostilbene 유도체계의 형광증백제를 H사에서 분양받아 사용하였는데, 숄폰산기 개수에 따라 Di-OBA(di-type optical brightening agent), Tetra-OBA(tetra-type optical brightening agent), Hexa-OBA(hexa-type optical brightening agent)에 딸전을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 형광증백제 처리

Di-OBA는 주로 내침용으로, Tetra-OBA는 내침 및 표면처리용으로, Hexa-OBA는 표면처리용으로 주로 사용된다. 본 연구는 형광증백제의 종류 및 도포량이 종이의 광학적, 물리적 열화 특성에 미치는 영향을 평가하기 위한 연구로서 도포량을 용이하게 조절하기 위해 침적처리 방법으로 각각의 형광증백제를 처리하였다. 200×200 mm의 정성용 여과지를 일정 농도의 형광증백제 용액이 담긴 트레이에 넣고 약 30초 정도 침적처리 후, 여과지 시료를 흡습지 사이에 넣고 롤(17 kg)을 이용하여 압착하여 과잉의 처리제를 제거하였다. 이후 드럼 건조기를 사용하여 건조시켰는데, 건조기

Table 1. Treatment conditions for optical brightening agents

	Contents
OBA type	Di-OBA, Tetra-OBA, Hexa-OBA
Concentration (%)	0, 1, 2
Drying temperature (°C)	150
Drum dryer speed (m/min)	5.5

Table 2. The dry pick-up of optical brightening agents

	Dry pick-up of OBA (%)	
	1% OBA concentration	2% OBA concentration
Di-OBA	1.28	3.61
Tetra-OBA	1.41	3.03
Hexa-OBA	1.61	3.25

펠트가 형광증백제로 오염되는 것을 막기 위해 형광증백제가 처리된 시료를 종이 호일 사이에 넣고 건조시켰다. 자세한 형광증백제 처리조건은 Table 1에 나타내었으며, 처리조건에 따른 도포율은 Table 2에서 보는 바와 같다.

2.2.2 인공열화 실험

형광증백제의 종류 및 농도에 따른 종이의 열화특성 분석을 위해 ISO 5630-3(1996)에 의거하여 80℃, 65% RH의 조건에서 습식 인공열화를 3일, 6일, 12일 동안 실시하였다.

2.2.3 열화특성 분석

형광증백제의 종류 및 농도에 따른 종이의 열화특성 변화를 비교분석하기 위해 열화 전후 종이 시료들의 광학적, 강도적 특성 등을 측정하였으며, 물성 분석에 앞서 각 시료들을 ISO 187에 의거하여 상대습도 50±2%, 온도 23±1℃로 조절된 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리시켰다. 광학적 특성으로 ISO 11475 및 ISO 11476에 의거하여 백감도, ISO 2470에 의거하여 백색도, ISO 5631에 의거하여 색도를 측정하였다(Pulsed xenon lamp, D65-filtered, L&W Elrepho, Sweden). 강도적 특성으로 ISO 1924-2에 의거하여 인장강도 (L&W Tensile tester, Sweden), ISO 5626에 의거하여 내절강도(Tinius Olsen MIT folding endurance tester, USA)를 측정하였다. 각 종이 시료의 광학적, 강도적 특성들은 형광증백제 종류 및 도포율에 따라 그 초기값이 각각 다르기 때문에 열화특성을 보다 명확하고 용이하게 비교분석하기 위해 습식 인공열화 후 백감도, 백색도, 인장지수, 내절강도 등은 Eq. 1에 의거하여 각 종이 시료의 열화 전 초기값(100%)에 대한 감소율로 환산하여 주었다.

$$Decreasing\ rate\ (\%) = 100 - \left(\frac{V_A}{V_B} \times 100 \right) \quad [1]$$

여기서,

V_B : 열화 전 각 시료의 초기값

V_A : 열화 후 각 시료의 측정값

를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광학적열화 특성

형광증백제 종류 및 처리농도가 종이의 광학적 열화 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 백감도, 백색도, 색도 등을 측정하였으며, 그 분석 결과는 다음과 같다.

3.1.1 백감도

습식 인공열화 후 형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 백감도 변화를 분석한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 습식 인공열화 후 백감도는 열화 전 초기값(100%)에 대한 감소율로 나타내었다. 열화시간이 경과함에 따라 전반적으로 백감도는 감소하는 경향을 나타내었다. Di-OBA와 Hexa-OBA의 경우는 미처리 시료(Fig. 1에서 Control)에 비하여 모두 감소율이 낮게 나타나,

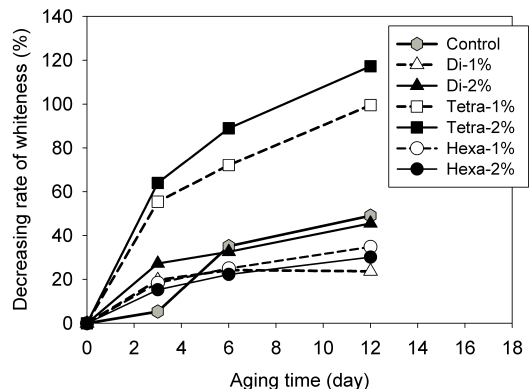


Fig. 1. Effect of the type and the concentration of OBA on the decreasing rate of whiteness during humid heating aging.

이 두 종류의 형광증백제는 종이의 백감도 감소에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 반면에 Tetra-OBA의 경우에는 미처리 종이에 비해 백색도 감소율이 높게 나타나 종이의 광학적 열화를 가속화시키는 것으로 나타났다. 이는 테트라타입 형광증백제를 사용하였을 시 다른 두 종류보다 백감도 변화가 컸다는 Kim 등⁵⁾의 결과와도 일치한다. Di-OBA와 Tetra-OBA의 경우에 함침처리 시 형광증백제 농도가 높을수록 (즉, dry pick-up이 증가할수록) 백감도 감소율은 더 크게 나타났으나, Hexa-OBA의 경우에 형광증백제 농도에 따른 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았다.

3.1.2 백색도

습식 인공열화 후 형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 백색도 변화를 분석한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 습식 인공열화 후 백색도는 백감도와 마찬가지로 열화 전 초기값(100%)에 대한 감소율로 나타내었다. 열화시간이 경과함에 따라 Tetra-OBA, Hexa-OBA, 미처리시료, Di-OBA 순으로 백색도가 감소되었다. Tetra-OBA 및 Hexa-OBA를 처리한 경우가 미처리한 경우보다 백색도 감소율이 높게 나타나 광학적 안정성이 낮은 것으로 나타났으며, 특히 Tetra-OBA를 처리한 종이 시료의 감소율이 두드러졌다. 처리 농도에 따른 변화율을 살펴보면 Tetra-OBA를 처리한 종이의 경우 함침 시 OBA 농도가 증가할수록 감소율이 보다 높게 나타났으나, Di-OBA 및 Hexa-OBA의 경우에는 반대의 경향을 나타내었다.

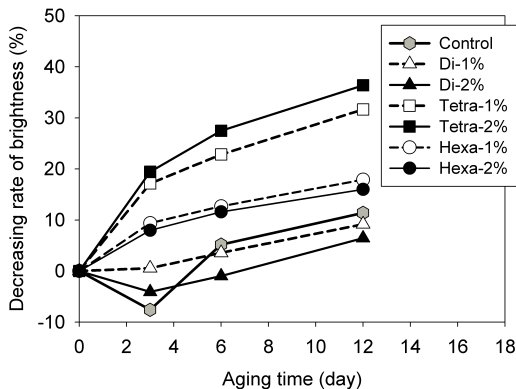


Fig. 2. Effect of the type and the concentration of OBA on the decreasing rate of brightness during humid heating aging.

3.1.3 색도(L*, a*, b*)

습식 인공열화 후 형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 색도(L*, a*, b*) 및 색차(ΔE)를 분석한 결과는 Figs. 3-5에 나타내었다. L* 값의 경우 Di-OBA 및 Hexa-OBA가 처리된 종이의 경우 미처리 시료에 비해 L* 값의 감소율이 낮게 나타나 종이의 광학적 안정성에 영향을 미치지 않은 것을 나타냈다(Fig. 3). 그러나 Tetra-OBA의 경우에는 L* 값의 감소율이 미처리 시료보다 높게 나타나 종이의 광학적 노화를 가속화시키는 것으로 나타났다. 처리농도에 따른 변화를 살펴보면 Di-OBA 및 Tetra-OBA를 처리한 종이 시료의 경우에는 처리 농도가 높을수록 L* 값의 감소율이 보다 높게 나타났으며, Hexa-OBA를 처리한 경우에는 큰 차이는 없었으나 반대의 경향을 나타냈다.

습식 인공열화 후 a* 값과 b* 값의 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 형광증백제를 처리한 샘플의 a* 값은 열화 시간이 경과함에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 나타냈다. Di-OBA와 Tetra-OBA를 처리한 종이 시료는 열화시간 3일에서 a* 값의 전환이 발생하였고, Hexa-OBA를 처리한 경우는 열화시간 9일에서 전환이 발생하였다. 열화에 따른 a* 값의 전환은 거의 모든 시판지에서 관찰되고, 전환점이 나타나는 시점은 종이의 종류에 따라 다르다고 이전 연구에서 보고되었다.⁶⁾ 열화에 따른 a* 값 변화의 폭은 Di-OBA와 Tetra-OBA를 처리한 종이에서 미처리 시료에 비해 높게 나타났고, Hexa-OBA를 처리한 경우는 미처리 시료보다 낮게 나타났다. Di-OBA와 Tetra-OBA를 처리한 종이의 경우에 처리농도가 증가할수록 증가폭이 높았으나, Hexa-OBA를 처리한 경우에는 반대로 나타났다. 이와 같은 결과들로 볼 때, Hexa-OBA를 제외한 Di-OBA 및 Tetra-OBA는 인공열화 시 종이의 a* 값 변화를 가속화시키는 것으로 보인다.

습식 인공열화 후 형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 b* 값은 그림에서 볼 수 있듯이 열화시간이 경과함에 따라 증가되어 종이가 황색화되는 것으로 나타났다. 형광증백제 종류별 변화 특성을 살펴보면 Di-OBA를 처리한 종이의 경우 미처리 시료에 비해 증가폭이 낮게 나타났으며, Hexa-OBA를 처리한 종이 시료의 경우에는 미처리 시료와 증가폭이 유사(2% OBA의 경우)하거나 다소 높게(1% OBA의 경우) 나타났다.

Tetra-OBA를 처리한 경우에는 b^* 값의 증가폭이 미처리 시료에 비해서 두 배 이상 높게 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 Tetra-OBA 및 Hexa-OBA는 종이의 황색화를 가속화시키는 것으로 판단된다. 처리농도에 따른 변화를 살펴보면 Di-OBA 및 Tetra-OBA를 처리한 종이 시료의 경우에는 처리 농도가 높을수록 b^* 값의 증가폭이 높게 나타났으며, Hexa-OBA를 처리한 경우에는 반대의 경향을 나타냈다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 습식 인공열화 후 형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 색차를 살펴보면, Tetra-OBA, Hexa-OBA, 미처리, Di-OBA 순으로 Tetra-OBA에 의한 종이의 광학적 열화율이 가장 높은 것으로 나

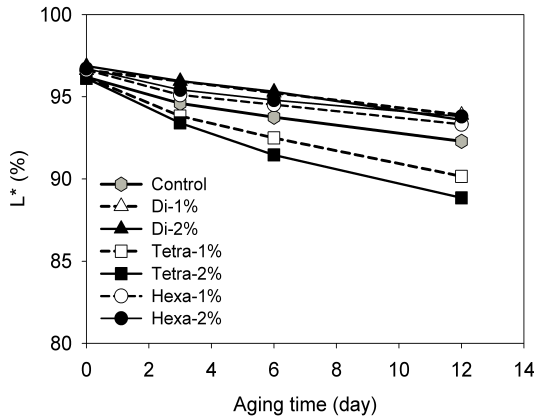


Fig. 3. Effect of the type and the concentration of OBA on the L^* value during humid heating aging.

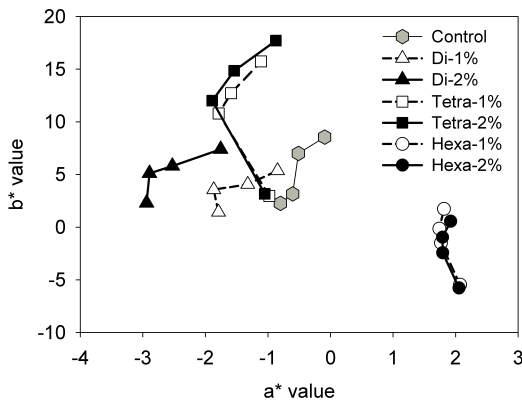


Fig. 4. Effect of the type and the concentration of OBA on the changes in a^* and b^* values during humid heating aging.

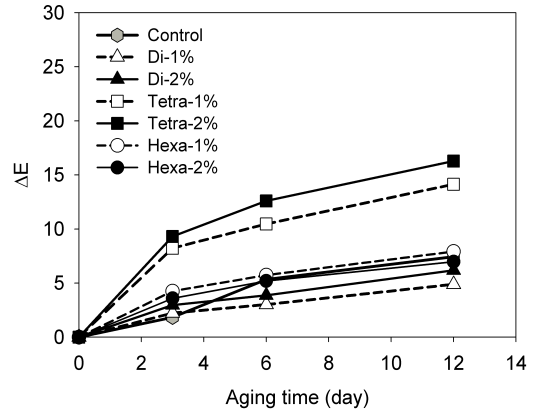


Fig. 5. Effect of the type and the concentration of OBA on the changes in color deviation (ΔE) during humid heating aging.

타났다. 또한 처리농도에 따른 변화를 살펴보면 Hexa-OBA를 처리한 종이 시료를 제외하고 모두 처리농도가 높을수록 색차가 높은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과들로 볼 때 Tetra-OBA는 종이의 광학적 열화를 가속화시키는 것으로 판단되며, Hexa-OBA 및 Di-OBA는 거의 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 따라서 Tetra-OBA가 종이의 광학적 열화를 가속시키는 기작에 관한 연구가 필요하다고 사료된다.

3.2 강도적 열화 특성

형광증백제 종류 및 처리농도가 종이의 강도적 열화 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 내절도, 인장지수 등을 측정하였으며, 그 분석 결과는 다음과 같다.

3.2.1 내절도

습식 인공열화 후 형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 내절도 변화를 분석한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 습식 인공열화 후 내절도는 열화 전 초기값(100%)에 대한 감소율로 나타내었다. Di-OBA를 처리한 경우 종이의 내절도 감소율은 처리농도가 증가할수록 높게 나타났다. 그러나 미처리 시료에 비해 모두 감소율이 낮게 나타나 인공열화 시 Di-OBA가 종이의 내절도 감소에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. Tetra-OBA의 경우에는 1% 처리 시에는 미처리 시료보다 내절도 감소율이 낮았으나 2% 처리 시에는 미처리 시료보다 감소율이 높게 나타나 2% 처리 시 종이의 강도적 열화

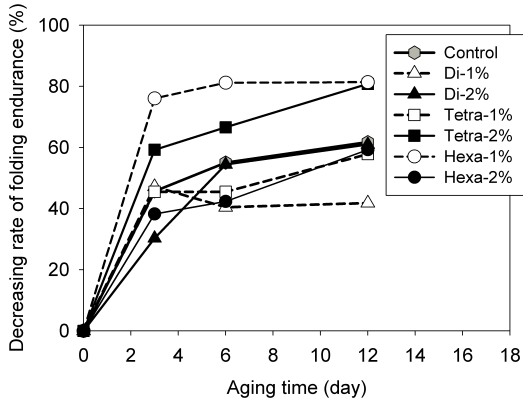


Fig. 6. Effect of the type and the concentration of OBA on the decreasing rate of MIT folding endurance during humid heating aging.

가 가속화되는 것으로 판단된다. Hexa-OBA 처리한 종이의 내절도 감소율은 광학적 특성과 마찬가지로 1% 처리 시에는 미처리 시료보다 높은 감소율을 나타냈으며 2% 처리 시에는 낮은 감소율을 나타냈다. 이러한 결과로 볼 때 Tetra-OBA 2% 및 Hexa-OBA 1% 처리 시 인공열화에 의한 종이의 내절도 감소율이 가속화되는 것으로 나타났다.

3.2.2 인장강도

습식 인공열화 후 형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 인장지수 변화를 분석한 결과는 Fig. 7에 나타났다. 습식 인공열화 후 인장지수는 열화 전 초기값

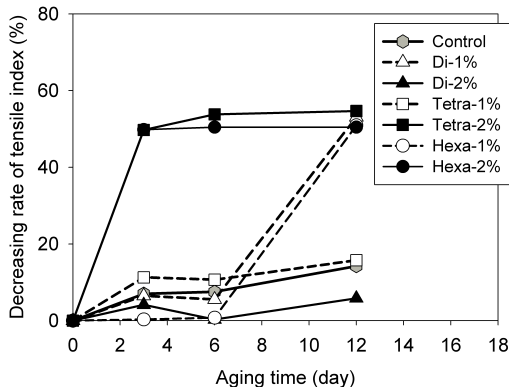


Fig. 7. Effect of the type and the concentration of OBA on the decreasing rate of tensile index during humid heating aging.

(100%)에 대한 감소율로 나타내었다. Di-OBA 2%를 처리한 경우의 종이 시료를 제외하고 모두 미처리 시료보다 높은 인장지수 감소율을 나타내 형광증백제가 종이의 강도적 열화를 가속화시키는 것으로 판단된다. 특히 Tetra-OBA를 처리한 종이 시료의 열화율이 가장 높았으며, 다음으로 Hexa-OBA, Di-OBA 순으로 열화되는 것으로 나타났다. 또한 처리농도에 따른 변화를 살펴보면 Tetra-OBA 및 Hexa-OBA를 처리한 종이 시료의 경우에는 처리농도가 높을수록 인장지수의 감소율이 높게 나타났으며, Di-OBA를 처리한 경우에는 반대의 경향을 나타냈다. 이와 같은 결과들로 볼 때 형광증백제 특히 Tetra-OBA가 종이의 강도적 열화를 가속화시키는 것으로 판단된다.

4. 결론

형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 종이의 열화 특성 변화에 대한 연구를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

종이의 인공열화에 따른 형광증백제 종류 및 처리농도가 광학적 특성에 미치는 영향을 살펴본 결과, Di-OBA 및 Hexa-OBA를 처리한 종이의 경우 대부분 미처리 시료보다 광학적 특성 감소율이 낮게 나타나 종이의 광학적 열화에 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다. 반면에 Tetra-OBA를 처리한 경우에는 미처리 시료보다 광학적 특성 감소율이 높게 나타나 종이의 광학적 열화를 가속화시키는 것으로 나타났다.

종이의 인공열화에 따른 형광증백제 종류 및 처리농도가 강도적 특성에 미치는 영향을 살펴본 결과, 내절도의 경우에는 Hexa-OBA 1% 및 Tetra-OBA 2% 처리 시 미처리 시료에 비해 내절도 감소율이 낮게 나타났으며, 인장지수의 경우에는 Di-OBA 2%를 제외하고 모두 미처리 시료에 비해 인장지수 감소율이 높게 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 형광증백제 처리가 종이의 강도적 열화에 영향을 미치는 것을 알 수 있으며, 특히 Tetra-OBA가 종이의 강도적 열화에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

형광증백제 종류 및 처리농도가 종이 셀룰로오스 분해에 미치는 영향을 평가하기 위해 추후 점도 등 분자량 특성을 분석할 필요가 있을 것으로 판단된다.

사 사

2013년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음(과제번호: C1010258-01-01).

Literature Cited

1. Lee, J. Y., Kim, C. H., Lee, H. J., Gwak, H. J., Back, K. K., Sea, J. M., Park, H. J., Kim, S. H., and Gang, H. R., Study on the factors influencing the fluorescence of FWAs in paper, Proceedings of 2010 Spring Conference of the Korea TAPPI, Korea TAPPI Press, Seoul, pp. 67-70 (2010).
2. Lee, H. L., Lee, B. J., Shin, D. S., Lim, K. P., Sea, Y. B., Won, J. M., and Sohn, C. M., Paper Science, Kwang-Il Publisher, Seoul, pp. 344-348 (1996).
3. 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 31:42-57 (2011).
4. Forshl, I., Brightness Reversion in Papermaking Science and Technology, 1st Ed., TAPPI Press, Atlanta, p. 278 (1997).
5. 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).
6. Choi, E.-Y., Lee, Y.-K., and Cho, B.-U., Effects of artificial thermal aging on variations in color of commercial papers, Journal of Korea TAPPI 46(4):54-61 (2014).