

형광증백제가 종이 셀룰로오스의 화학적 열화특성에 미치는 영향

이재훈 · 최경화^{1‡} · 조병욱[†]

접수일(2015년 11월 8일), 수정일(2015년 12월 8일), 채택일(2015년 12월 10일)

Effects of Optical Brightening Agent on the Chemical Degradation Characteristics of Paper Cellulose

Jae-Hun Lee, Kyoung-Hwa Choi^{1‡} and Byoung-Uk Cho[†]

Received November 8, 2015; Received in revised form December 8, 2015; Accepted December 10, 2015

ABSTRACT

This study was conducted to investigate the effects of optical brightening agents (OBA) on the chemical degradation characteristics of paper cellulose during humid heating aging. Three different types of OBAs were applied to a filter paper by dipping it in OBA solutions whose concentrations were controlled to 1% and 2%. The filter papers with an OBA were artificially aged at 80°C and 65% RH, and the changes in pH of paper and viscosity of cellulose were evaluated. Their functional groups were also analyzed by ATR-FTIR (attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy).

It was found that OBAs influenced the chemical degradation of paper cellulose during humid heating aging. Higher concentration of OBA solutions accelerated the degradation of paper cellulose. Especially, after aging for 12 days, the paper cellulose treated with the tetra-type OBA were the most significantly aged among the three types of OBAs. It was assumed that pH of OBA solutions affected the aging characteristics.

Keywords: *Optical brightening agent, aging characteristics, pH, viscosity, FT-IR*

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

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

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

‡ 공동교신저자(Co-corresponding Author): E-mail: bleaching@kangwon.ac.kr

1. 서론

종이의 광학적 특성을 향상시키기 위한 방안으로는 색상 및 굴절률이 우수한 충전제를 사용하여 백색도 및 백감도 등과 같은 광학적 특성을 개선시키는 방법, 우수한 광학적 특성을 가지는 안료로 종이 표면을 도공(coating)하는 방법, 형광증백제를 사용하는 방법들을 주로 사용해 왔다. 형광증백제는 자외선을 흡수하여 파랑색 영역의 가시광선 영역으로 방출시켜 물체의 백색도를 더욱 증가시키는 약품이다. 현재 제지 산업에서 일반적으로 사용되고 있는 형광증백제는 diamino-stilbene 유도체로 술폰산기의 수에 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 주로 사용되고 있다.^{1,2)}

그러나 종이의 광학적 특성을 개선시키기 위해 사용된 형광증백제는 종이의 내구성에 영향을 미칠 수 있다. Forshl 등³⁾은 열과 빛에 의해 형광증백제의 안정성이 떨어진다고 보고 하였으며, Kim 등⁴⁾은 건식 인공열화 시 형광증백제가 처리된 종이의 열화율이 보다 높게 나타났으며, 특히 Tetra-OBA가 처리된 종이의 열화율이 가장 높다고 보고하였다. 또한 Choi 등⁵⁾은 다양한 지종의 인공열화 실험 결과 형광증백제가 첨가된 인쇄용지들의 광학적 특성 저하가 두드러짐을 보고하였다. 그러나 형광증백제에 따른 종이의 열화 특성 및 기작에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다. 따라서 형광증백제가 종이의 열화특성에 미치는 영향을 평가할 필요가 있으며, 본 연구팀에서는 이에 대한 연구를 수행하는 중이다. 형광증백제 종류 및 농도를 달리하여 처리한 여과지 시료들의 습식인공열화 후 각 종이 시료들의 광학적, 물리적 열화특성을 분석한 이전 연구에서 다이(Di) 및 헥사(Hexa) 타입의 형광증백제는 습식 인공열화 조건에서 노화 될 시 광학적 특성에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보고하였다.⁶⁾ 하지만 테트라(Tetra) 타입의 형광증백제는 습식열화에 의해 노화가 진행 될 시, 종이의 색, 백감도, 백색도 등의 감소에 크게 영향한다고 보고하였다.

형광증백제가 종이의 열화특성 및 기작에 미치는 영향을 평가하기 위한 후속연구로서, 본 연구에서는 각 타입별 형광증백제의 농도를 달리하여 여과지에 침적처리한 후 습식 인공열화를 실시하였고, 열화 전 및 후에 각 시

료들의 점도, pH, 작용기(FT-IR) 등을 분석하여 형광증백제 종류 및 처리농도가 열화 특성에 미치는 영향을 비교 분석하였다. 또한 종이의 산도는 종이의 열화특성에 밀접한 영향을 미칠 수 있으므로 각 형광증백제의 농도별 pH를 측정하였으며, 각 형광증백제 처리에 따른 종이의 pH를 비교 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 형광증백제 처리를 위한 원지 시료로서 평량 84 g/m²의 정성용 여과지(200 mm × 200 mm)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 형광증백제는 diamino-stilbene 유도체 계열의 형광증백제로 에멀전 타입이고, 술폰산기를 2개, 4개, 6개 가지는 Di-OBA, Tetra-OBA, Hexa-OBA를 H사에서 분양받아 사용하였다. Table 1은 분양 받은 형광증백제를 1% 및 2% 농도로 희석하여 pH를 측정한 결과이다.

Table 1. pH of optical brightening agents (at 20℃)

	1% OBA	2% OBA
Di-OBA	9.08	9.23
Tetra-OBA	6.44	6.94
Hexa-OBA	8.33	8.65

2.2 실험방법

2.2.1 형광증백제 처리

일반적으로 술폰산기를 가지는 diaminostilbene 유도체 계열의 형광증백제는 술폰산기 개수에 따라 적용방법이 달라지는데 Di-OBA는 주로 내침용으로, Tetra-OBA는 내침 및 표면처리용으로, Hexa-OBA는 표면처리용으로 주로 사용된다. 본 연구에서는 종이 내 형광증백제 함량을 정확하게 조절하기 위해 침적처리 방법으로 각각의 형광증백제를 처리하였다. 200 mm × 200 mm의 여과지를 1% 및 2% 농도의 형광증백제 용액이 담긴 트레이에 넣고 약 30초 정도 침적시킨 후, 흡습지 사이에 여과지 시료를 넣고 17 kg의 물을 이용하여 압착하여 과잉의 형광증백제를 제거하였다. 이 후 드럼 건조기를 사용하여 건조시켰는데, 건조기 펠트가 형광증백제로 오염되는 것을 막기 위해 형광증백제가 처리된 시료를

Table 2. Treatment conditions for optical brightening agents

	Contents
OBA type	Di-OBA, Tetra-OBA, Hexa-OBA
Concentration (%)	0, 1, 2
Drying temperature (°C)	100
Drum dryer speed (m/min)	5.5

Table 3. The dry pick-up of optical brightening agents

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

종이 호일 사이에 넣고 건조시켰다. 형광증백제 처리조건은 Table 2에 나타내었으며, 처리조건에 따른 픽업량은 Table 3에서 보는 바와 같다.

2.2.2 인공열화 실험

형광증백제 종류 및 농도에 따른 종이의 열화특성 분석을 위해 ISO 5630-3(1996)에 의거하여 80°C, 65% RH의 조건에서 각 종이 시료들의 습식 인공열화를 3, 6, 12일 동안 실시하였다.

2.2.3 pH 측정

종이는 다양한 인자들에 의해 열화 되는데 열화 시 발생한 산 분해산물들에 기인하여 종이의 산도가 증가한다. 따라서 종이 pH의 변화는 종이의 열화 정도를 알 수 있는 중요한 척도 중의 하나이다. 따라서 본 연구에서는 습식인공열화 시 형광증백제 종류 및 농도에 따른 종이 산도의 변화 특성 분석을 위해 ISO 6588(1981)에 의거하여, 열화 전후 각 종이 시료를 1 시간 동안 냉수추출한 후 pH를 측정하였다.

2.2.4 점도 측정

종이를 구성하는 펄프 섬유는 셀룰로오스는 다양한 인자들에 의해 열화 됨에 따라 저분자화 되어 분자량이 감소된다. 따라서 본 연구에서는 습식 인공 열화 시 형광

증백제 종류 및 농도에 따른 종이 셀룰로오스 분해 특성 분석을 위해 TAPPI/ANSI T 230 om-13에 의거하여 1 M cupriethylenediamine(CED)과 모세관 점도계를 이용하여 열화 전·후 각 종이 시료의 점도를 분석하였다.

2.2.5 FT-IR 분석

일반적으로 종이는 열화 됨에 따라 카르보닐기 및 카르복실기 함량이 증가되는데 이는 열화인자, 속도 등에 따라 생성되는 특징이 달라진다. 이에 본 연구에서는 형광증백제 종류 및 농도 등에 따른 습식인공열화 시 종이 내 작용기의 변화특성을 분석하기 위해 Bruker사의 ATR-FITR(attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy, IFS-60)을 이용하여 열화 전·후 종이 시료의 FT-IR 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 종이의 pH 변화

형광증백제 종류 및 처리농도가 습식 인공열화 전·후 각 종이 시료들의 pH에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 열화시키지 않은 경우, Di-OBA(Fig. 1(a))와 Hexa-OBA(Fig. 1(b))를 처리한 시료들은 미처리 시료(Fig. 1에서 non-treatment)에 비해 pH가 높게 나타났으며, OBA 처리농도가 증가할수록 종이의 pH 또한 높게 나타났다. 이는 Di-OBA(9.64)와 Hexa-OBA(8.68)의 pH가 알칼리성이기 때문으로 판단된다. 반면에 약산성의 Tetra-OBA(6.94)를 처리한 종이의 pH는 미처리 시료에 비해 낮게 나타났는데, 이 경우에 처리 농도 증가에 따라 종이 pH가 감소하였다.

미처리 시료의 경우 12일 동안 습식 인공열화 후 종이의 pH는 5.72로 열화 전 시료보다 0.05 감소하였다. 1% 농도 형광증백제에 함침시킨 경우에, 습식 인공 열화는 종이의 pH 변화에 거의 영향을 미치지 않았다. Di-OBA 1%를 처리한 종이 시료는 12일 습식인공열화 후 노화 전 시료에 비해 pH가 0.2 증가하였고, Hexa-OBA 1%를 처리한 종이의 pH는 열화 후 0.06 정도 증가하였다. Tetra-OBA 1%를 처리한 종이 시료의 경우에는 거의 변화되지 않았다. 일반적으로 종이의 pH는 열화에 의해 감소된다. 그러나 Di-OBA와 Hexa-OBA로 처리한 경우에는 열화에 의해 종이의 pH가 증가되어 추

후 이에 대한 추가적인 원인 분석이 요구된다.

각 형광증백제들을 2% 농도로 처리한 종이 시료들의 경우, 1% 형광증백제로 처리한 경우와 달리, 종이의 pH는 12일 습식 인공 열화 후 형광증백제 종류에 상관없

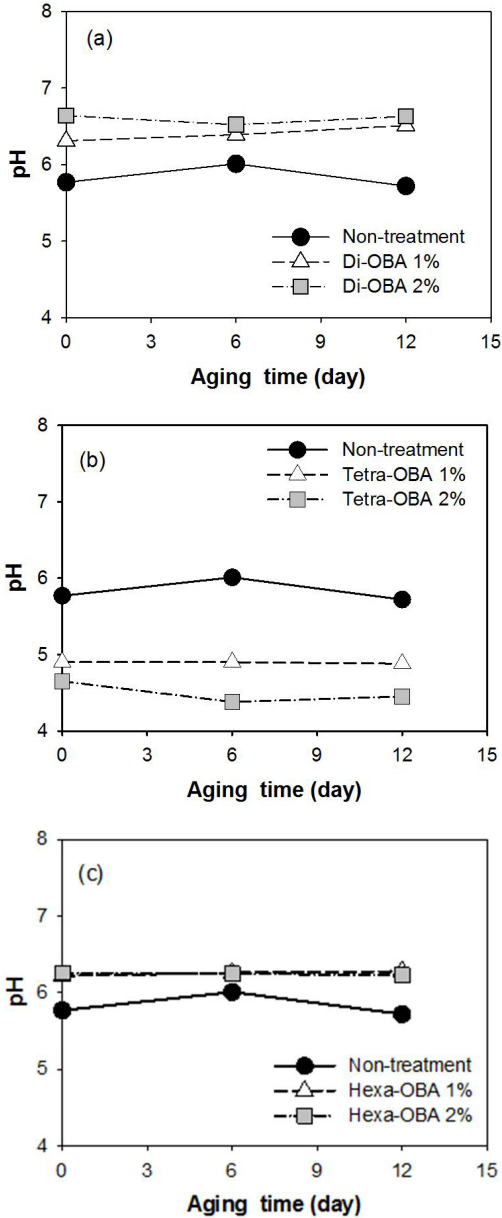


Fig. 1. Changes in pH of paper during humid heating aging for 12 days at various types and concentrations of OBA: (a) di-type OBA; (b) tetra-type OBA; (c) hexa-type OBA.

이 미세하게 감소하였다. Di-OBA 2% 처리한 종이 시료의 경우 pH가 0.01 감소되었으며, Tetra-OBA의 경우에는 0.2, Hexa-OBA의 경우에는 0.03이 감소되었다. 즉 미처리 시료의 열화 후 pH 감소폭이 0.05이므로 Di-OBA와 Hexa-OBA는 습식인공열화 시 미처리 시료에 비해 pH 감소율이 낮고, Tetra-OBA는 미처리 시료에 비해 높은 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 Tetra-OBA가 종이의 열화에 기여함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 알칼리성인 Di-OBA와 Hexa-OBA와 달리 Tetra-OBA가 산성인 것에 기인하는 것으로 추측된다.

3.2 종이 셀룰로오스의 점도 변화

습식 인공 열화 시 형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 각 종이 셀룰로오스들의 점도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 형광증백제 종류에 상관없이 형광증백제 처리 직후 종이 시료 즉 열화되지 않은 형광증백제가 처리된 종이 시료의 점도 값이 형광증백제 미처리시료보다 감소되었으며, 특히 형광증백제 농도가 높을수록 감소폭이 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 형광증백제 침적처리 과정에서 종이 셀룰로오스의 분해가 발생되었음을 알 수 있으며, 이는 형광증백제 침적처리 후 드럼건조기를 이용한 고온의 건조과정에서 발생되었을 것으로 판단된다. 습식 인공 열화 시 열화시간을 증가시킬수록 각 종이 시료의 셀룰로오스 점도가 감소되어 셀룰로오스 분해가 발생하는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 열화 전 미처리 시료의 점도값 대비 습식 인공 열화 후 형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 각 종이 시료들의 점도 감소율을 분석한 결과이다. 형광증백제 미처리 시료의 경우에 셀룰로오스 점도 감소율을 열화시간이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하였다. Di-OBA를 처리한 종이의 셀룰로오스 점도 감소율은 열화시간 증가에 따라 큰 변화가 없었다. 6일, 12일 열화 후에 미처리 시료의 점도 감소율과 유사한 감소율을 보였다. Tetra-OBA 및 Hexa-OBA를 처리한 시료의 경우에 모두 미처리 시료의 감소율에 비해 높게 나타났으며, 특히 Tetra-OBA를 처리한 종이 시료의 점도 감소율이 두드러졌다.

3.3 종이의 FT-IR 스펙트럼 변화

세 종류의 형광증백제(2% 농도)로 처리한 종이 시료

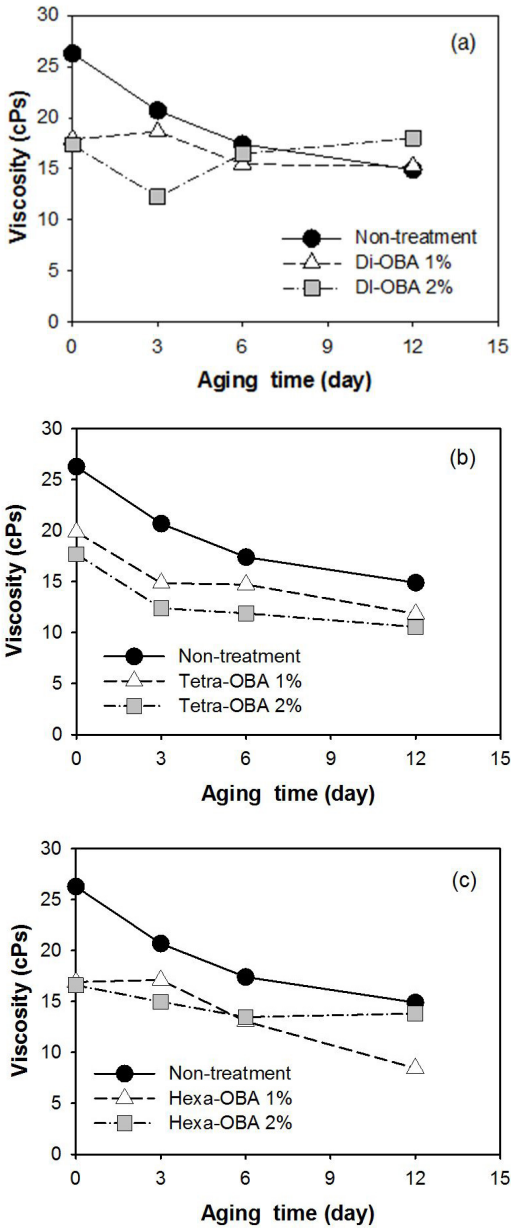


Fig. 2. Changes in viscosity of cellulose during humid heating aging for 12 days at various types and concentrations of OBA: (a) di-type OBA; (b) tetra-type OBA; (c) hexa-type OBA.

들 및 미처리한 시료를 습식 인공 열화시키고, 강제 열화 전·후의 시료들을 FT-IR 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 형광증백제 처리된 종이 시료의 경우 미처리 시료(Fig. 4(a)에서 미열화 시료)에서 나타나지 않았

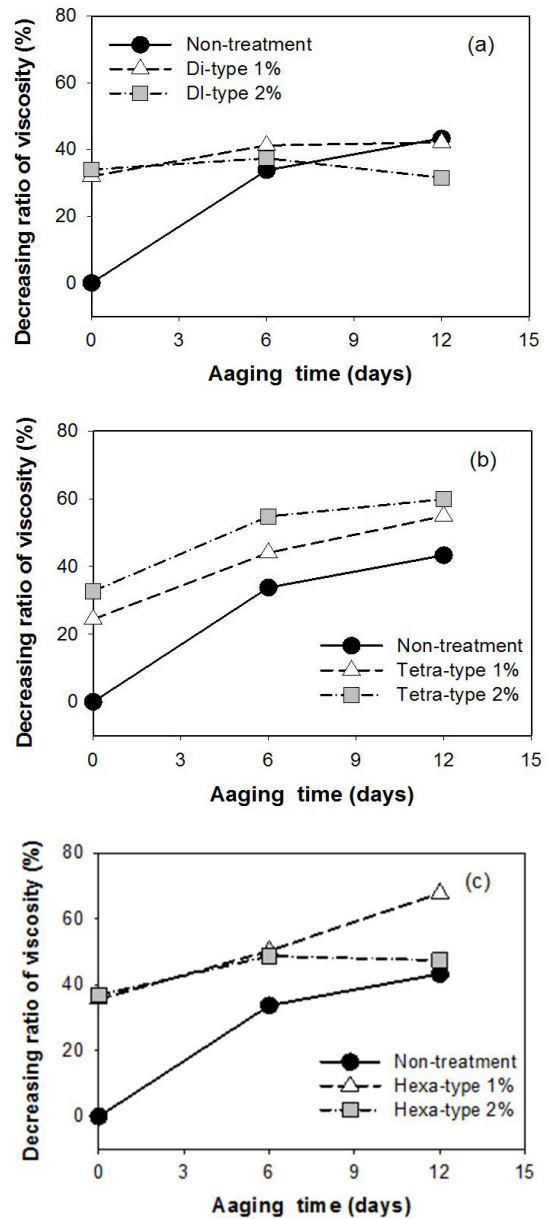


Fig. 3. Viscosity decreasing ratio of cellulose during humid heating aging for 12 days at various types and concentrations of OBA: (a) di-type OBA; (b) tetra-type OBA; (c) hexa-type OBA.

던 830 cm^{-1} 에서의 S-O 피크, 1250 cm^{-1} 에서의 C-N 피크, 1502 cm^{-1} 에서의 N-H 피크 등 형광증백제의 특징적인 피크가 관찰되었다.

Figs. 4와 5에서 보는 바와 같이 습식인공열화에 따

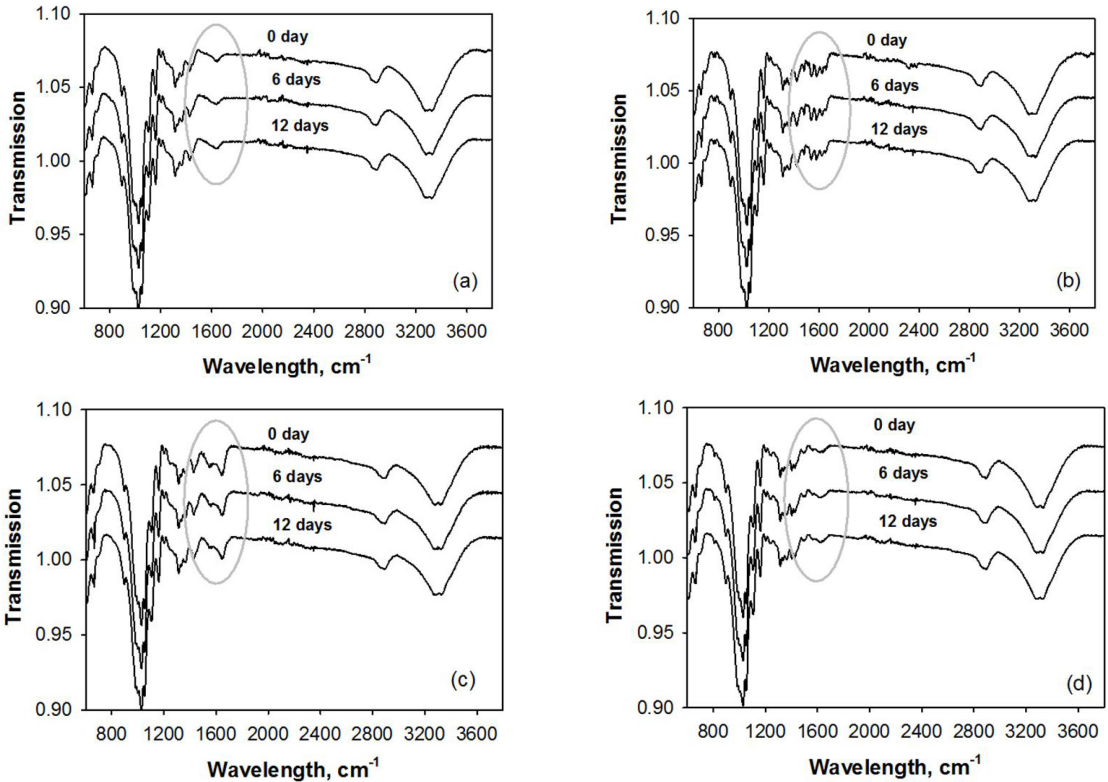


Fig. 4. Changes in the FTIR spectra of the papers during humid heating aging for 12 days at various types of OBA: (a) non-treatment; (b) di-type OBA; (c) tetra-type OBA; (d) hexa-type OBA.

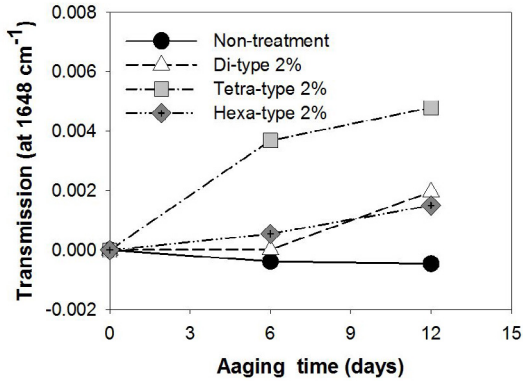


Fig. 5. Changes in transmission intensity of the papers treated with three types of OBA and the non-treated paper at 1648 cm⁻¹ during humid heating aging for 12 days.

른 3 종류의 형광증백제를 2% 농도로 처리한 각 종이 시료들의 FT-IR 스펙트럼 변화를 살펴보면 2% Di-OBA를 제외한 모든 종이 시료들의 경우 열화가 진행됨에 따라 1648 cm⁻¹에서의 피크가 증가되었는데 특히

Tetra-OBA 처리한 종이의 증가폭이 다른 종이 시료들에 비해 두드러졌다. 1648 cm⁻¹에서의 피크는 셀룰로오스의 분해에 의해 발생하는 카르보닐기(C=O) 피크로 판단된다. Lojewski 등은 셀룰로오스가 열화 시 분해되어 다양한 형태의 카르보닐기를 생성시킨다고 제안하였다.⁷⁾ 따라서 습식 인공열화 시 셀룰로오스의 분해가 발생되었을 알 수 있으며 특히 Tetra-OBA 처리한 종이의 셀룰로오스 분해가 보다 많이 발생하였음을 알 수 있다.

4. 결론

형광증백제 종류 및 처리농도에 따른 여과지의 습식 인공 열화 특성을 비교분석한 결과는 다음과 같다.

각 형광증백제 용액(2%)의 pH를 분석한 결과 Di-OBA는 9.23, Tetra-OBA는 6.94, Hexa-OBA는 8.65로 나타났는데, pH가 산성인 Tetra-OBA를 처리한 종이의 pH 역시 산성으로 나타났으며, pH가 알칼리인

Di-OBA 및 Hexa-OBA를 처리한 종이의 pH는 알칼리성으로 나타났다.

습식 인공 열화에 따른 형광증백제 종류 및 처리농도별 화학적 열화 특성은 Tetra-OBA, Hexa-OBA, 미처리, Di-OBA 순으로 Di-OBA를 제외한 Tetra-OBA 및 Hexa-OBA를 처리한 종이가 미처리한 종이 시료보다 더 열화율이 높게 나타났다. 이와 같은 결과들로 볼 때 각 형광증백제의 pH가 종이의 열화에 밀접한 영향을 미치는 것으로 판단된다. 즉 상기 기술한 바와 같이 각 형광증백제 2% 용액의 pH를 보면 Di-OBA 9.23, Tetra-OBA 6.94, Hexa-OBA 8.65로 보다 pH가 낮은 Tetra-OBA 형광증백제 처리가 종이의 열화에 기여하는 것으로 판단된다.

Literature Cited

1. Lee, H. L., Lee, B. J., Shin, D. S., Lim, K. P., Seo, Y. B., Won, J. M., and Sohn, C. M., Paper Science, Kwang-Il Publisher, Seoul, Republic of Korea, pp. 344-348 (1996).
2. Shadkani, F., Helleur, R., and Sithole, 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).
3. Forshl, I, Brightness Reversion in Papermaking Science and Technology, 1st Ed., TAPPI Press, Atlanta, p. 278 (1997).
4. 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).
5. 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).
6. Choi, K. H., Lee, J. H., and Cho, B.-U., Effects of optical brightening agents on aging characteristics of paper, Journal of Korea TAPPI 46(6):87-93 (2014).
7. Łojewska, J., Miśkowiec, P., Łojewski, T., and Proniewicz, L. M., Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, Polymer Degradation and Stability 88:512-520 (2005).