

마그네슘 처리에 의한 종이의 노화 방지

Paper Conservation by Magnesium Species

최경화 · 윤병호

강원대학교 제지공학과

1. 서론

일반적으로 종이에선 종이 제조 및 인쇄시 verdigris pigment의 구리, iron gall ink의 철 등과 같은 금속들이 첨가될 수 있으며, 또한 종이의 원료인 펄프는 철, 망간, 구리, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘 등의 금속들을 함유하고 있다.

이전의 연구 논문에서 보고한 것처럼 종이에 함유되어 있는 일부 금속들은 소량으로도 종이의 노화를 가속화시키며, 또한 산과 함께 존재할 경우, 산에 의한 종이의 노화를 가속화시킬 수 있다. 그러므로 종이의 보존을 위해서는 탈산 처리와 더불어 종이내 금속 물질에 의한 반응을 제거해주거나 억제해줄 필요가 있다.

따라서 최근 들어 금속을 함유하고 있는 종이의 보존 처리에 대한 관심이 급증하고 있다. 일반적으로 펄프 및 제지업계에서는 금속의 킬레이팅을 위해서 주로 마그네슘이나 EDTA, DTPA와 같은 킬레이트제를 사용하며, 이들에 대한 억제 효과에 대해 언급한 많은 연구 논문들이 있다.

따라서 본 논문에서는 금속에 의한 종이 노화 방지에 대한 연구의 일환으로 알럼과 금속 물질들이 처리된 종이를 마그네슘계 약품과 탈산처리제 중의 하나인 칼슘 카보네이트로 처리한 후 가속 노화시켜 종이의 노화 방지에 어떠한 효과를 미치는 지에 대해 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 종이 샘플

종이 샘플로는 한국제지 주식회사에서 제조된 원지를 사용하였다.

2.1.2 첨가제 및 보존제

종이내 첨가제가 미치는 영향을 살펴보기 위해 첨가제로는 알럼, 황산구리(II), 염화구리(II), 염화철(III)을 사용하였으며, 종이의 노화 보존 처리를 위해 칼슘 카보네이트와 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드록사이드(MCHP)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 첨가제 및 보존제 처리

0.05M의 알럼 용액과 0.01M의 황산구리(II), 염화구리(II), 염화철(III) 첨가제 용액에 종이 샘플을 침적시킨 후 사이즈 프레스로 플래트닝하여 드럼 건조기에서 건조시켜 시험 샘플을 제조하였으며, 첨가제가 처리된 종이 샘플을 0.05M의 칼슘 카보네이트 용액과 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드록사이드(MCHP) 용액에 일정 시간 침적시키고 사이즈 프레스로 플래트닝한 후 드럼 건조기에서 건조시켜 종이 보존제를 처리하였다.

2.2.2 종이의 가속 노화 및 물성 측정

보존제가 처리된 종이와 미처리된 종이 샘플을 90°C, 50% RH의 조건으로 항온 항습 장치에서 각각 3일, 6일 동안 습윤 가속 노화 시킨 후 백색도와 내절도를 측정하여 보존제에 따른 각각의 노화 정도를 비교 분석하였다. 백색도는 Elepho 3000 장치로 측정하였으며, 내절도는 MIT 내절도 측정기를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

칼슘 카보네이트와 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트(MCHP)가 알럼과 금속 물질을 처리한 종이의 노화 방지에 미치는 영향을 살펴본 결과는 다음과 같다.

3.1 보존제가 알럼이 첨가된 종이의 노화에 미치는 영향

알럼은 종이 제조시 로진 사이즈제와 같이 첨가되는 약품으로 종이내 산성 물질의 주요 원인이 된다. 따라서 종이 노화의 주요 원인이 된다. 그러므로 알럼이 첨가된 종이는 필히 탈산 처리를 해줄 필요가 있다. 본 연구에서는 알럼이 처리된 종이 샘플에 보존제로 칼슘 카보네이트와 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트를 처리하여 가속 노화 후 백색도와 내절도를 측정하여 보존 처리 효과를 비교 분석해보았다.

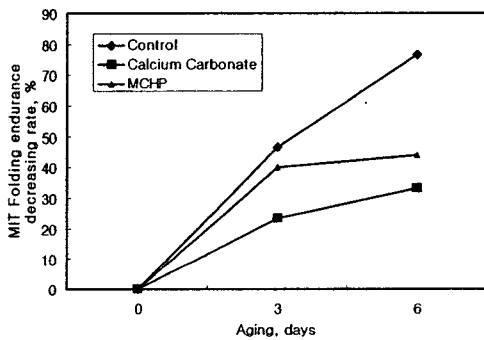


Fig. 1 Effect of Conservation Chemicals on the Decreasing Rate of Brightness during the Accelerated Aging of Alum-treated Paper.

▲ MCHP: Magnesium Carbonate Hydroxide Pentahydrate

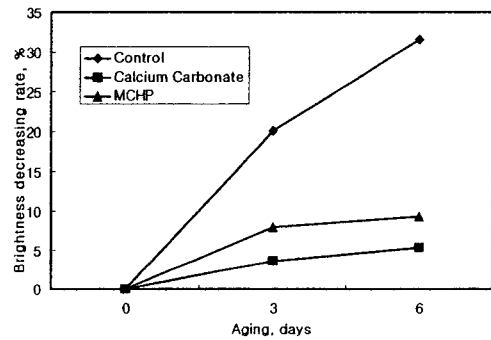


Fig. 2 Effect of Conservation Chemicals on the Decreasing Rate of MIT Folding endurance during the Accelerated Aging of Alum-treated Paper.

▲ MCHP: Magnesium Carbonate Hydroxide Pentahydrate

Fig. 1과 2는 보존제를 처리한 알럼-종이의 노화 전후의 백색도와 내절도 변화를 보여준다. 백색도와 내절도 데이터는 각각의 초기 데이터 값이 다르므로 보다 정확한 비교를 위해 초기 데이터 값에 대한 감소율로 환산하여 그림에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 칼슘 카보네이트를 처리한 종이의 백색도와 내절도 감소율이 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트(MCHP)를 처리한 종이보다 작게 나타났다. 이러한 결과로 볼때 종이 노화시 백색도 및 내절도 안정성에 칼슘 카보네이트가 더 좋은 것을 알 수 있었다. 이처럼 칼슘 카보네이트의 보존 처리 효과가 좋은 것은 칼슘 카보네이트가 알럼에 의한 종이 내 산성 물질을 효과적으로 중화시키고 또한 잉여분의

알칼리 보존물을 종이 내에 효과적으로 침적시킴으로써 탈산 후 노화 과정에도 좋은 보존 효과를 가지는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

3.2 보존제가 염화구리(II)가 첨가된 종이의 노화에 미치는 영향

염화구리(II)의 구리는 종이의 노화에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 그러므로 이러한 구리에 의한 노화를 방지해줄 필요가 있다. 현재까지 수많은 학자들에 의해 종이 제조시 금속에 의한 산화 및 황색화 문제에 대한 연구가 이루어져 왔으며, 이러한 문제의 해결을 위해 가장 보편적으로 사용되어지고 있는 물질은 마그네슘이다. 이러한 마그네슘은 셀룰로오스를 안정화시키는 역할을 한다고 한다.

그러므로 본 연구에서도 마그네슘을 첨가하여 금속에 의한 종이의 노화를 방지할 수 있는지의 여부를 알아보았다.

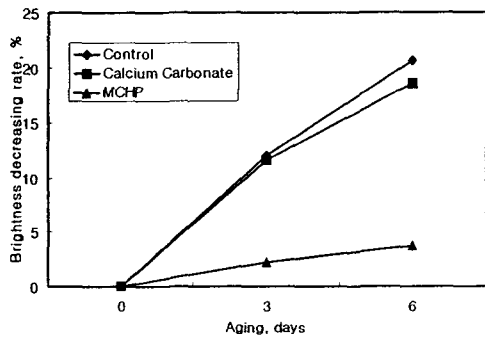


Fig. 3 Effect of Conservation Chemicals on the Decreasing Rate of Brightness during the Accelerated Aging of Copper(II) Chloride-treated Paper.

▲ MCHP: Magnesium Carbonate Hydroxide Pentahydrate

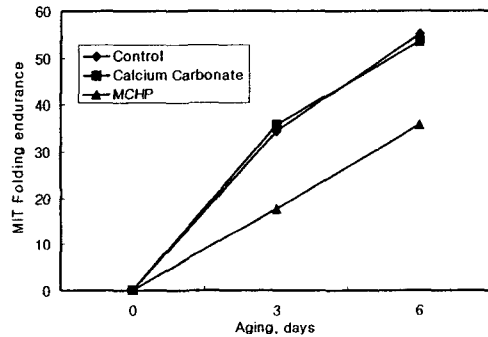


Fig. 4 Effect of Conservation Chemicals on the Decreasing Rate of MIT Folding endurance during the Accelerated Aging of Copper(II) Chloride-treated Paper.

▲ MCHP: Magnesium Carbonate Hydroxide Pentahydrate

Fig. 3과 4에서 볼 수 있듯이, 가속노화 동안 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트를 처리한 종이의 백색도와 내절도 감소율이 더 낮게 나타나 노화 보존에 두드러진 효과를 나타내었다.

그러나 칼슘 카보네이트의 경우에는 노화 보존에 거의 효과를 나타내지 못해 구리에 의한 종이의 노화 방지에 효과가 없음을 알 수 있었다. 그러므로 구리가 들어 있는 종

이의 경우에는 탈산 처리 이외에 금속의 노화를 방지해 줄 수 있는 다른 보존 처리를 해 줄 필요가 있다고 본다.

3.3. 보존제가 염화철(III)이 첨가된 종이의 노화에 미치는 영향

펄프 및 종이에 존재하는 금속 이온 중 철 이온은 셀룰로오스 및 리그닌 등의 분해에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 또한 철 이온은 리그닌과 반응하여 착색 물질을 형성하기도 한다. 그러므로 종이의 철 이온을 제거해주거나 철 이온의 반응을 억제해줄 필요가 있다. 따라서 본 연구에서도 염화구리(II)를 처리한 종이에서와 같이 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트(MCHP)와 칼슘 카보네이트를 처리하여 보존 효과를 살펴보았다.

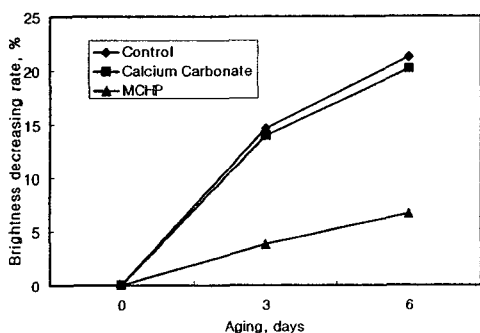


Fig. 5 Effect of Conservation Chemicals on the Decreasing Rate of Brightness during the Accelerated Aging of Iron(III) Chloride-treated Paper.

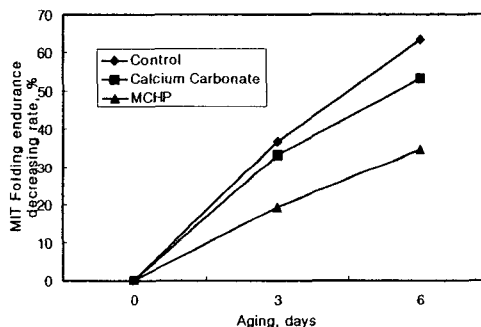


Fig. 6 Effect of Conservation Chemicals on the Decreasing Rate of MIT Folding endurance during the Accelerated Aging of Iron(III) Chloride-treated Paper.

▲ MCHP: Magnesium Carbonate Hydroxide Pentahydrate

▲ MCHP: Magnesium Carbonate Hydroxide Pentahydrate

Fig. 5와 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 염화구리(II)를 처리한 종이의 경우와 마찬가지로 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트(MCHP)가 철 이온에 의한 종이의 노화 방지에 칼슘 카보네이트보다 더 효과적으로 나타났다. 또한 앞서 염화구리(II)를 처리한 종이의 노화율보다 염화철(III)을 처리한 종이의 노화율이 더 작게 나타나 마그네슘이 구리보다는 철의 노화 방지에 더 좋은 효과를 가지는 것을 알 수 있었다.

그러나 칼슘 카보네이트의 경우에는 알럼을 첨가한 종이의 경우와는 달리 염화철(Ⅲ)이 처리된 종이는 거의 효과를 가지 않음을 알 수 있었다. 따라서 금속에 의한 종이 노화의 보존처리에는 적합하지 못한 것으로 생각된다.

3.4. 보존제가 황산구리(Ⅱ)가 첨가된 종이의 노화에 미치는 영향

황산구리(Ⅱ)를 처리한 종이의 경우, 구리 이온과 설페이트 이온이 동시에 존재하여 즉 종이에 구리 이온과 산이 동시에 존재하여 가속 노화시 종이가 급속히 노화된다. 그러므로 산과 금속 물질들이 모두 존재하는 종이의 경우, 종이내 산을 중화시킴과 동시에 구리 이온에 의한 종이의 노화 방지 처리가 요구되어진다.

본 연구에서는 종이내 산을 중화시키고 금속에 의한 노화 방지하기 위해 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트(MCHP)와 칼슘 카보네이트를 처리하여 그 효과를 비교 분석해보았다.

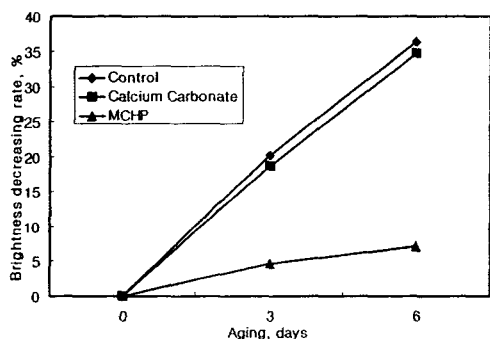


Fig. 7 Effect of Conservation Chemicals on the Decreasing Rate of Brightness during the Accelerated Aging of Copper(Ⅱ) Sulfate-treated Paper.

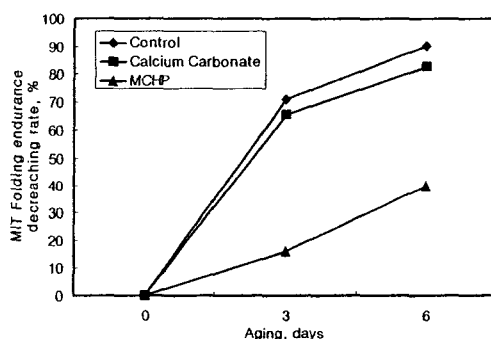


Fig. 8 Effect of Conservation Chemicals on the Decreasing Rate of MIT Folding endurance during the Accelerated Aging of Copper(Ⅱ) Sulfate-treated Paper.

▲ MCHP: Magnesium Carbonate Hydroxide Pentahydrate

▲ MCHP: Magnesium Carbonate Hydroxide Pentahydrate

Fig. 7과 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 황산구리(Ⅱ)를 첨가한 종이의 경우 역시 염화구리(Ⅱ)와 염화철(Ⅲ)을 처리한 종이의 경우와 마찬가지로 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트를 처리가 가장 좋은 보존 효과를 나타냈다. 이것은 마그네슘 물질이 종이의 산을 중화시킴과 동시에 셀룰로오스의 보호 물질로 작용하여 금속에 의한 노화 효과를 방지함으로써 나타난 결과라 생각된다.

또한 칼슘 카보네이트의 경우, 알럼이 첨가된 종이에 처리했을 때와는 달리 보존 처리 효과가 그리 높게 나타나지 않았는데 이는 구리 이온에 의한 노화에 기인한 것으로 생각된다. 그러므로 종이에 산과 금속 물질들이 동시에 존재할 경우에는 산과 금속 물질 모두를 제거해야만 종이의 노화를 방지할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

알럼, 염화구리(Ⅱ), 염화철(Ⅲ), 황산구리(Ⅱ)를 처리한 종이의 노화에 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트(MCHP)와 칼슘 카보네이트 처리가 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

알럼을 처리한 종이의 경우에는 일반적인 탈산 처리제로 사용되는 칼슘 카보네이트를 처리한 경우의 백색도와 내절도 감소율이 가장 적게 나타나 산을 함유하고 있는 종이의 탈산 처리를 위한 적합한 약품임을 알 수 있었다.

염화구리(Ⅱ)와 염화철(Ⅲ)을 처리한 종이의 경우, 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트(MCHP)의 종이 보존 효과가 높게 나타났으며, 염화구리(Ⅱ)보다는 염화철(Ⅲ)을 처리한 종이의 노화 보존에 더욱 효과적인 것으로 나타났다. 이러한 결과를 볼 때 마그네슘이 금속에 의한 종이의 노화를 방지함을 알 수 있었다. 또한 황산구리(Ⅱ)를 처리한 종이의 경우에도 마그네슘 카보네이트 하이드록사이드 펜타하이드레이트(MCHP)의 종이 보존 효과가 좋게 나타났으며, 칼슘 카보네이트는 거의 효과적이지 못했다. 이러한 결과들로 볼 때 마그네슘 물질이 금속에 의한 종이의 노화뿐만 아니라 산에 의한 종이의 노화도 방지하는 것으로 생각된다.

반면에 칼슘 카보네이트는 금속에 의한 종이의 노화를 방지하는데 거의 효과를 나타내지 않음을 알 수 있었다. 그러므로 금속을 함유하고 있는 종이의 보존 처리 방법으로는 적합하지 않은 것으로 생각된다.

인용문헌

- 1) 윤병호, 최경화, 김세종, 2002 추계 학술발표논문집, 한국 펄프·종이공학회, pp. 101-106 (2002)
- 2) Ellen McCrady, Alkaline Paper Advocate, Vol. 9, No. 1 (1996)
- 3) Tom Lindström, Ageing/Degradation of Paper: A Literature Survey, 108-111, FoU-projektet för papperskonservering, Report No. 1E (1989)
- 4) J. Kolar, M. Strlič, G. Novak and B. Pihlar, JPPS, Vol. 24, No. 3 (1998)
- 5) Tom Lindström, Paper Preservation, Tappi Press, 74-75 (1989)
- 6) Carlton W. Dence and Douglas W. Reeve, Pulp Bleaching; Principals and Practice, Tappi Press, Chapter III (1996)
- 7) Hey, Margaret, Workshop notes, Library of Congress, USA (1997) (www.loc.gov)