

에탄올아민이 금속에 의한 종이의 노화 방지에 미치는 영향

최경화 · 김세종 · 윤병호

강원대학교 제지공학과

1. 서 론

지금까지 종이의 보존시 사용되는 전통적인 탈산처리 방법은 Barrow 2-step 과정(수산화 칼슘과 탄산 칼슘에 의한 세척)과 Gear의 중탄산 마그네슘의 이용과 같은 액상 알칼리 용액으로 개개의 종이를 세척하는 것으로 이러한 탈산처리 방법들에는 여러 가지 문제점들이 있다. 먼저 종이의 액상 처리시 종이의 강도에 문제가 발생할 수 있으며, 또한 잉크의 번짐 및 종이의 해철로 인한 문제 또한 발생할 수 있다. 그리고 이 방법들은 종이의 탈산처리를 대량으로 할 수 없다는 단점이 있다. 따라서 현재 도서관이나 문서보관소 등에서는 대량의 도서를 처리할 수 있는 대량 탈산처리 방법에 대한 연구가 이루어져 왔으며 일부 대량 탈산처리 방법들이 현재 이용되고 있으며, 이러한 방법들은 종이를 탈산시키는데 효과적이다.

최근까지의 연구 결과에 의하면 종이는 산에 의해서 뿐만 아니라 금속에 의해서도 노화가 발생한다. 이러한 금속에 의한 노화는 마그네슘 물질 처리를 통해 방지될 수 있다. 이러한 마그네슘 물질 이외에도 EDTA, DTPA 등의 아민계 약품 또한 금속의 킬레이트제로 사용되고 있다. 그러나 EDTA와 DTPA는 종이 노화 방지 처리에 적합하지 못하다. 따라서 효율적인 종이의 대량 보존 처리에 적합한 아민계 약품을 찾을 필요가 있다. 근래 사용되는 아민계 대량 탈산처리제 중 에탄올아민이 있는데, 이 약품은 탈산 처리 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. 이러한 에탄올아민은 아민계 약품으로 EDTA와 DTPA와 마찬가지로 금속의 킬레이팅 효과를 가지고 있다고 한다. 그러나 에탄올아민이 금속에 의한 종이의 노화를 방지시킬

수 있는지에 대한 실험 결과는 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 알럼 및 금속이 처리된 종이에 대량 탈산처리 약품으로 사용되는 아민계 약품인 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민을 처리하여 가속 노화 실험을 통해 각각의 에탄올아민이 금속에 의한 종이의 노화를 방지시킬 수 있는지의 여부를 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 종이 시료

종이 시료로는 한국제지 주식회사에서 1차 내침 사이징 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 첨가제 및 보존제

종이 내 성분들이 종이의 노화에 미치는 영향을 살펴보기 위해 첨가제로는 알럼, 황산구리(II), 염화구리(II), 염화철(III)을 사용하였으며, 종이의 노화 보존 처리를 위해 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민을 사용하였다. 모든 화학약품들은 분석용 시약을 사용하였다. 각각의 에탄올아민들의 알칼리도는 다음 Table 2과 같다.

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

Monoethanolamine	Diethanolamine	Triethanolamine
4.50	5.12	6.25

2.2 실험방법

2.2.1. 첨가제 및 보존제 처리

첨가제로는 0.05M의 알럼 용액과 0.01M의 황산구리(II), 염화구리(II), 염화철(III) 용액을 사용하였으며, 각각의 용액에 종이 시료를 침적시킨 후 사이즈 프레스로 플레이트닝

(flattening)하여 드럼 건조기에서 건조시켜 시험 시료를 제조하였으며, 첨가제가 처리된 종이 시료를 0.05M의 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 용액에 일정 시간 침적시키고 사이즈 프레스로 플래트닝한 후 드럼 건조기에서 건조시켜 종이 보존제를 처리하였다.(참고; 액상 처리 과정 후 종이의 변형을 방지하기 위해 플래트닝(flattening)을 실행해주었다).

2.2.2. 종이의 가속 노화

보존제가 처리된 종이와 미처리된 종이 시료를 90℃, 50% RH의 조건으로 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

에탄올아민이 알럼 및 금속 물질을 첨가한 종이의 가속 노화를 방지할 수 있는지의 여부를 알아보기 위해 각각의 종이를 액상의 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민을 처리하여 그 효과를 분석한 결과는 다음과 같이 나타났다.

3.1 알럼이 첨가된 종이의 노화 방지에 미치는 영향

알럼은 종이의 산성 물질의 주요 원인 첨가제로 산에 의한 종이 노화의 주요 원인이 되어왔다. 종이의 내구성에 미치는 영향 등의 이유에 기인하여 근래에 들어서는 초지 시스템이 알럼을 첨가하는 산성 사이징 시스템에서 중성 초지 시스템으로 전환되었다. 그러나 이미 산성 초지 시스템으로 제조된 종이의 경우에는 보존시 문제가 발생하고 있다. 따라서 이러한 종이는 탈산처리를 해주어야 한다. 이러한 탈산처리 과정 중 근래 들어 대량으로 서적 등의 종이를 탈산화시킬 수 있는 방법들이 개발되고 있는데 이러한 탈산처리 약품 중의 하나가 바로 에탄올아민이다. 본 연구에서는 이러한 각각의 에탄올아민을 보존제로 처리하여 가속 노화시킨 후의 내절도와 백색도 측정을 통해 보존 처리 효과를 비교하였다.

알룸을 첨가한 종이의 노화시 각각의 에탄올아민류 용액 처리가 종이의 백색도 및 내절도 변화율에 미치는 영향을 살펴본 결과는 Fig.1과 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수

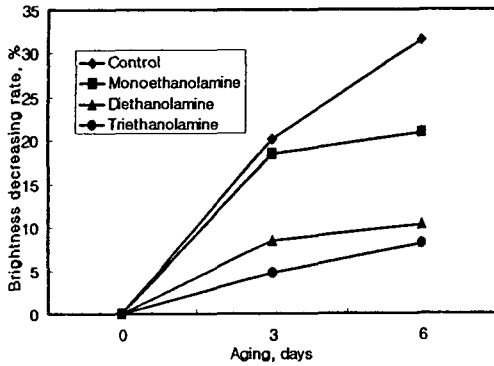


Fig.1 Effect of ethanolamines treatment on the decreasing rate of brightness during the accelerated aging of alum- treated paper.

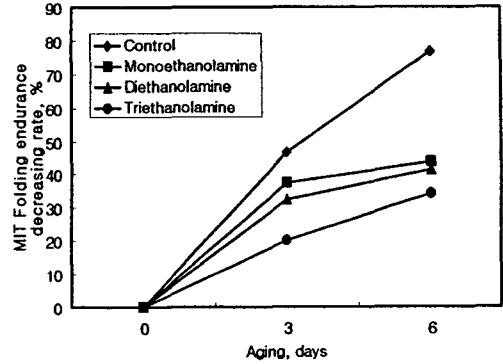


Fig. 2 Effect of ethanolamines treatment on the decreasing rate of MIT folding endurance during the accelerated aging of alum-treated paper.

있듯이 트리에탄올아민을 처리한 종이의 백색도와 내절도 감소율이 가장 작게 나타나 가장 좋은 탈산처리 효과를 나타냈다. 이러한 결과는 트리에탄올아민의 알칼리도가 가장 높으면서 기인하는 것으로 생각되어진다. 다음은 디에탄올아민, 모노에탄올아민 순으로 탈산처리 효과를 나타내 각각의 에탄올아민들이 종이의 노화시 종이의 황색화 방지에 효과를 나타냄을 알 수 있었다.

3.2. 염화구리(II)가 첨가된 종이의 노화 방지에 미치는 영향

구리 이온은 종이의 노화 원인으로 알려져 있다. 이러한 구리 이온은 셀룰로오스의 가수 분해를 촉진시킬 뿐만 아니라 산화 반응 또한 촉진시킨다. 따라서 종이 보존 처리시 구리 이온에 대한 종이의 노화를 방지하는 처리가 이루어져야 하는데, 현재까지 일반적으로 사용되는 방법은 셀룰로오스 보호제로 알려진 마그네슘 물질을 침적시키는 방법이 있다. 그러나 이 방법은 액상 처리 방법으로 종이의 처리시 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 금속

의 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, 디에탄

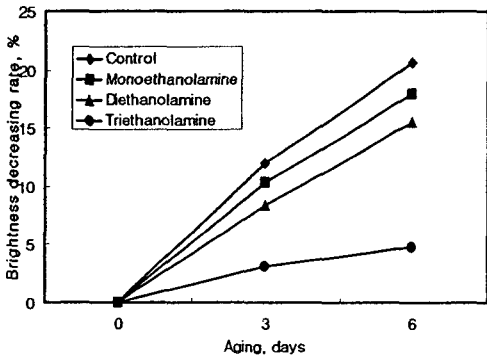


Fig. 3 Effect of ethanolamines treatment on the decreasing rate of brightness during the accelerated aging of copper(II) chloride-treated paper.

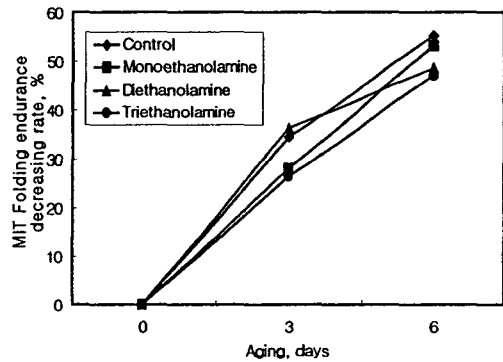


Fig. 4 Effect of ethanolamines treatment on the decreasing rate of MIT folding endurance during the accelerated aging of copper(II) chloride-treated paper.

올아민, 모노에탄올아민 순으로 알칼리도의 크기순에 따라 보존 효과를 나타냈다. 이러한 결과들로 볼 때 에탄올아민류가 구리에 의한 종이의 노화를 방지시킬 수 있음을 알 수 있었다.

3.3 염화철(III)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 제거해주거나 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 종이의 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 미용업계나 화장품 업계 등에서 3가의 금속 이온을 킬레이트하는데 주로 사용된다. 이러한 결과들을 볼 때, 에탄올아민 처리를 통해 철 이온이 존재하는 종이의 대량 보존 처리가 가능하다고 생각된다.

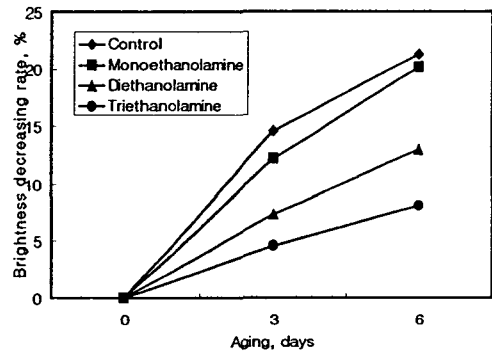
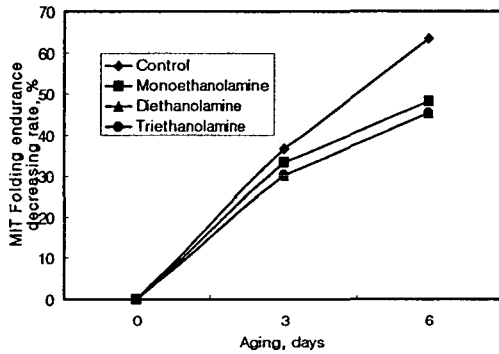


Fig. 5 Effect of ethanolamines treatment on the decreasing rate of MIT folding endurance during the accelerated aging of iron(III) chloride-treated paper.

Fig. 6 Effect of ethanolamines treatment on the decreasing rate of brightness during the accelerated aging of iron(III) chloride-treated paper.

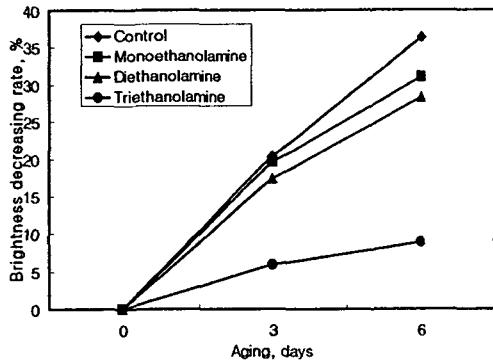


Fig. 7 Effect of ethanolamines treatment on the decreasing rate of brightness during the accelerated aging of copper(II) sulfate-treated paper.

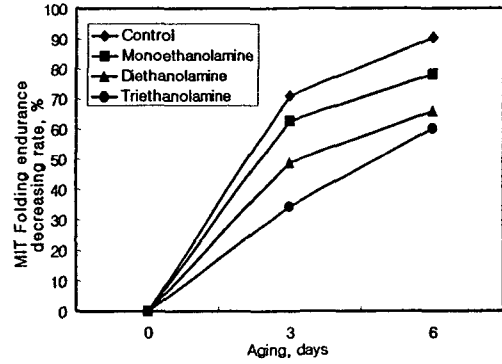


Fig. 8 Effect of ethanolamines treatment on the decreasing rate of MIT folding endurance during the accelerated aging of copper(II) sulfate-treated paper.

3.4 황산구리(II)가 첨가된 종이의 노화 방지에 미치는 영향

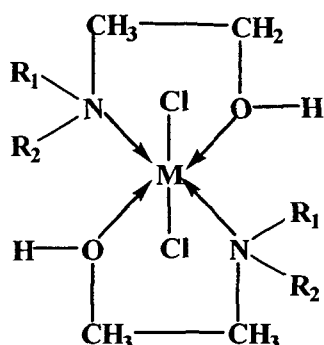
황산구리(II)를 처리한 종이의 경우, 구리 이온과 설페이트 이온이 동시에 존재하여 즉 종이에 구리 이온과 산이 동시에 존재하여 가속 노화시 산과 구리가 단독으로 있는 종이의 경우보다 종이가 급속히 노화된다. 따라서 황산구리(II)가 처리된 종이의 경우에는 탈산처리와 더불어 금속에 의한 노화 방지 처리도 실시하였다.

본 연구에서는 산과 금속이 동시에 존재하는 종이의 노화에 각각의 에탄올아민 용액 처리가 어떠한 영향을 미치는지를 검토하였다.

실험 결과 황산구리(II)를 첨가한 종이의 경우, 가속 노화시 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 용액이 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 널리 알려져 있었다. 반면에 에탄올아민이 금속에 의한 종이의 노화를 방지시키는지에 대해서는 아직까지 알려지지 않았다. 그러나 본 실험 결과 에탄올아민들이 금속에 의한 종이의 노화를 방지시킬 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 다음 Fig. 9에서 보는 바와 같이 각각의 에탄올아민이 EDTA나 DTPA와 마찬가지로 금속과 착물(complex)을 형성하는 것에 기인하는 것으로 생각된다.



Monoethanolamine	$R_1=H$	$R_2=H$
Diethanolamine	$R_1=H$	$R_2=CH_2CH_2OH$
Triethanolamine	$R_1=CH_2CH_2OH$	$R_2=CH_2CH_2OH$

Fig. 9. The complexes of ethanolamines and metals.

4. 결론

모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민의 종이 보존제로서의 효과를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 먼저 널리 알려진 바와 같이 각각의 에탄올아민 용액들이 알칼리 첨가된 종이의 경우, 즉, 산이 존재하는 종이의 경우 좋은 탈산

처리 효과를 나타냄을 알 수 있었다. 각각의 에탄올아민들에 대한 영향을 살펴보면, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민 순으로 탈산처리 효율이 좋게 나타났는데 각각의 에탄올아민의 알칼리도의 크기와 구조의 입체적인 효과에 기인하여 이러한 결과를 나타내는 것으로 생각된다.

염화구리(II)와 염화철(III)이 처리된 종이의 경우에도 알럼을 처리한 종지와 마찬가지로 리에탄올아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민 순으로 종지의 가속 노화시 좋은 보존 효과를 나타냈다. 이러한 결과로 볼 때, 에탄올아민이 금속과 착물을 형성하여 가속 노화시 금속에 의한 종지의 노화를 방지하는 것으로 생각된다.

황산구리(II)가 첨가된 종지의 경우에도 좋은 보존 효과를 보여 에탄올아민이 산과 금속에 의한 종지의 노화 모두를 방지할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 각각의 에탄올아민들의 효과를 비교한 결과, 역시 다른 종지들과 마찬가지로 보존 효과가 알칼리도에 의해 달라짐을 알 수 있었다.

위와 같은 결과들을 볼 때 산과 금속을 함유한 종지의 대량 탈산처리로 에탄올아민 처리가 가능하리라 생각되며, 앞으로 실제 가스상으로 단일 및 조합 처리하였을 때 실질적인 노화 방지 효과를 가지는지에 대한 연구가 계속되어질 필요가 있다고 생각된다.

인 용 문 헌

1. H.A. Carter, The Chemistry of Paper Preservation: Part 1. The Aging of Paper and Conservation Techniques, Journal of Chemical Education, Vol. 73, No. 5, pp. 417-420, 1996
2. R. Sedlak, Waste Treatment or "Chelates, Can't Live With 'em, Can't Do Without 'em" , RD Chemical Company (www.pcbfab.com)
3. R. Michalowski, Control of Metal Ions through Use of Chelating Agents, Tappi Journal, Vol. 76, No.7, pp. 265-266, 1993
4. C. Zimmernian, Bibliography on Mass Deacidification, Library of Congress, USA (www.loc.gov)
5. J. Macek, A. Degen, Preparation of nickel powders in nonaqueous media, FIZIKA

A 4, 2, pp.309-314, 1995

6. J-H Yoon, J-G Shin, J-K Lee, B-Y Min, and H-M Eum, Absorption kinetics and substituent effects in CO₂-amine interaction investigated by NMR and IR spectroscopies, Apcche Proceedings

([www.cape.canterbury.ac.nz/Apcche_Proceedings /APCChE/Data/709rev.pdf](http://www.cape.canterbury.ac.nz/Apcche_Proceedings/APCChE/Data/709rev.pdf))

7. N.Z. Shaban, A.E. Ali, M.S. Masoud, Effect of cadmium and zinc ethanolamine complex on rat brain monoamine oxidase-B activity in vitro, Journal of Inorganic Biochemistry, 95, pp. 141-148, 2003