

光安定劑를 處理한 종이의 光劣化^{*1}

金 鳳 庸^{*2}

Photodegradation of Paper Treated by Photostabilizer^{*1}

Bong-Yong Kim^{*2}

ABSTRACT

Several characteristic results of physical and optical properties of paper treated by UV light were obtained in the previous papers(Kim *et al.*, 1988). In this paper, folding endurance and brightness of paper prepared by spraying photostabilizer were examined in order to elucidate photodegradation phenomena. UV light absorber and radical scavenger were most effective in preventing of folding endurance decrease. These results may be indicated that depolymerization of cellulose and hemicellulose chains leading to degradation of paper mechanical properties mainly caused by radical reaction. Ineffective hydroperoxide decomposer may be explained because of auto-oxidation reactions before forming stable compound from hydroperoxide.

Keywords : Photodegradation, photostabilizer, folding endurance, brightness, UV treatment, radical reaction, hydroperoxide.

1. 緒 論

現代生活에 있어서 종이는 記錄物의 傳達 및 大量配布, 長期間 保存 등의 用途에 대한 役割은 매우 重要하다. 最近에는 映像文化가 急速히 보급되어 映像매체에 의한 情報의 傳達, 필름에 의한 記錄保存 등 종이 役割의 一部分을 다른 媒體가 擔當하고 있으나 종이가 갖는 重要的 役割과 더불어 使用量의 增加는 상당한 期間 변함이 없을 것이다. 그러나 종이는 長期間 保存時 劣化에 의해 崩壞되는 큰 弱點을 가지고 있어서 어쩌면 20세기의 記錄들이 멸지않은 將來에 完全히 消滅해버릴 지도 모른다는 危險성이 指摘되기 시작하고 있다. 그래서 一般的으로 종이는 壽命이 永久的으로 길다고 생각하고 있는 사람들에

게 現實 以上の 深刻性を 느끼게 했다. 종이의 劣化要因으로 光, 熱, 濕度, 酸素 및 微生物 등 여러가지가 있으나 自然劣化에 보다 가까운 劣化現象을 究明할수 있는 光에 의한 強制劣化 實驗은 큰 장점이 될수가 있다(金 等, 1990). 셀룰로오스物質에 대한 光劣化의 研究는 옛날부터 종이 着色問題를 中心으로 많이 하였으며 종이의 機械的 性質의 變化에 關해서는 熱劣化만큼 研究되지 않았다. 最近에는 木材資源의 效率的 利用의 觀點에서 高收率필프의 着色問題가 많이 研究되고 있다. 셀룰로오스物質은 人間이 感知하는 可視領域의 光은 吸收하지 않으나 波長400nm부근의 近紫外線부터 흡수하기 시작한다(Dean *et al.*, 1952). 그래서 實際로 地球에 到達하는 太陽光은 波長이 290nm 以上の 光이므로 波長

*1 접수 1995년 3월 2일 Received March 2, 1995

*2 경북대학교 농과대학 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

290~400nm의 태양광으로 셀룰로오스의 광화학작용이 가능하다는 것을 알 수 있다. 그래서 광산화에는 광의 파장이支配적인影響을 미친다. 1個의 광量子는 그 파장에相當하는 에너지를 가지고 있어 이 에너지를吸收하는物質만이光化學反應을 일으킨다. 이와같이 광산화는特定の波長을吸收하는官能基에 의해選擇的으로 일어나며 또한 광이物質내에入射가능한 깊이의限界가 있기때문表面으로부터 시작하여 서서히 내부에進行하는特徵을 가지고 있다. 이러한 독특한特徵을 갖는高分子의光劣化現象에 여러가지光安定劑를添加하여高分子物質의耐光性を向上시키고자 하는研究努力이 옛날부터進行되어왔다. 1950年代는紫外線吸收劑에關한系統的인研究開發을 시작하였고 1960年代에는에너지移動劑, 즉消光劑의開發을 하였으며 1970年代以後는光劣化機構의基礎的研究과並行하여피페리딘(Piperidine)誘導體를 중심으로한光安定劑의 다각적인研究開發이進行되었다. 高分子의劣化防止는 그림1에 표시한 것과 같이原理的으로劣化的개시요인과劣化反應에 있어서重要的役割을 하는因子를抑制 또는除去함으로써達成可能하다(大澤, 1986). 光安定劑는高分子光劣化的開始要因 혹은活性種과의關係와劣化防止機構의差異에의해 크게連鎖禁止劑(Radical捕捉劑, 酸化防止劑), 하이드로-過酸化물(Hidroperoxide)分解劑, 紫外線的遮斷 또는吸收劑 그리고金屬不活性化劑로 나눌 수 있다.

前報에 이어서本研究에서는 이러한 여러가지機能을 갖는市販되는代表的인光安定劑의效能實驗을 통하여光劣化的反應機構의究明및對策에 대하여檢討하였다.

2. 材料 및 方法

2.1 供試材料

市販의針葉樹漂白크라프트펄프를利用하여 PFI 고

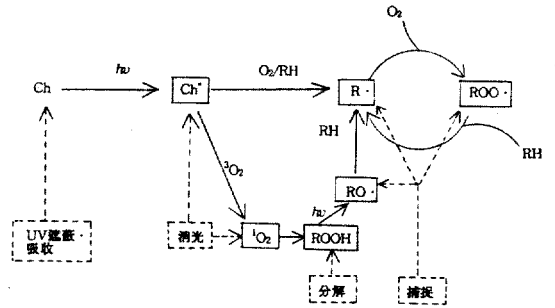


Fig. 1. Photodegradation of polymer and stabilization.

해기에 의해 여수도 500ml로 고해하였다. 고해한 펄프로坪量 60g/m²의手抄紙를 제조하여 20℃, 65% RH의 恒온恒습실에서乾燥하였다.

2.2 光安定劑의 處理

光安定劑의 處理는 表1에 표시한 것과같이光劣化防止의機構가 다른 6 種類의市販光安定劑를使用하여각安定劑 0.4g을 아세톤 25ml에 완전히溶解시켜手抄紙의 표면에一定量을 분무하였다. 분무後 10시간 以上の自然乾燥로서 아세톤을 완전히 휘발시켜手抄紙重量을測定하여光安定劑의 첨가량을 구한바全試料가 거의같은重量比 0.5%이었다.

2.3 紫外線的照射處理및物性試驗

紫外線處理는東芝社가製造한主波長 365nm의近紫外線用的水銀램프 H-400P를使用하여手抄紙가熱의影響을 받지않게照射距離를 55cm로 설정하여一定時間垂直照射하였다. 이距離에서手抄紙表面의最高溫度는 40℃ 以下였다. 紫外線照射處理된手抄紙의物性試驗은 TAPPI 標準法에 의해 실시하였고耐折強度

Table 1. 實驗에 사용한 光安定劑.

種類	分類	化學名	NO.
連鎖禁止劑	Phenol系	2,6-di-tert-butylphenol	1
	芳香族Amine系	N-phenyl-N'-isopropyl-P-phenylenediamine	2
하이드로-過酸化물分解劑	Sulfide系	Dilauryl-3,3'-thiodipropionate	3
	Phosphorus系	Triphenyl phosphite	4
紫外線吸收劑	Cylicylate系	Penylsalicyclylate	5
重金屬不活性化劑		Benzotriazole	6

는 MIT 耐折強度測定器, 白色度は HUNTER 白色度器를 使用하였다.

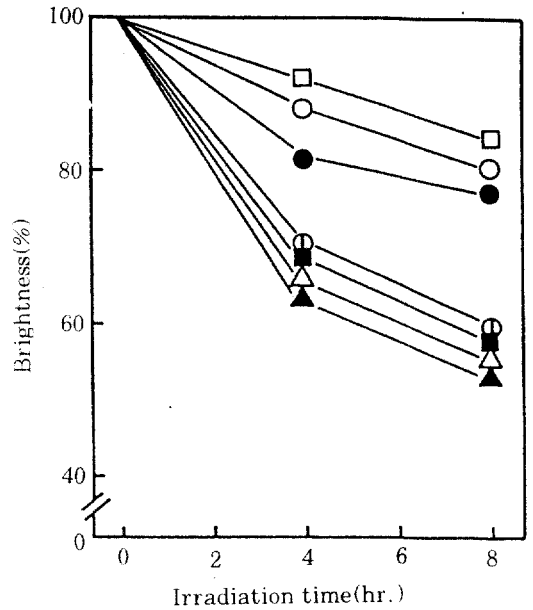
3. 結果 및 考察

3.1 耐折強度의 變化

市販의 光安定劑의 效果를 調査하기 위하여 安定劑를 분무한 手抄紙를 一定時間 紫外線 照射處理에 의한 耐折強度의 變化를 그림 2에 表示하였다. 安定劑를 使用하지 않은 無添加紙의 耐折強度 低下의 程度를 基準하면 紫外線 吸收劑의 處理가 가장 效果가 좋으며 連鎖禁止劑도 效果가 상당히 좋은 것을 알 수가 있다. 光吸收劑는 紫外線을 스스로 吸收하여 吸收한 光에너지를 熱과 같은 無害한 形態로 變換시켜 入射光이 光劣化 開始點에 있는 發色團에 도달하는 것을 防止하므로써 그 機能을 發揮하는 一種의 劣化의 豫防劑라고 생각할 수 있다. 또한 連鎖禁止劑는 高分子의 自動酸化 등의 劣化過程에서 生成되는 活性라디칼(Radical)種을 포착하여 라디칼連鎖反應을 阻止하는 機能을 가지고 있다(大澤, 1986). 그래서 라디칼捕捉劑 또는 酸化 防止劑로 부르고 있다. 특히 連鎖禁止劑에 紫外線에 의한 耐折強度의 低下를 抑制하는 效果가 나타나고 있는 것으로 보아서 종이의 光劣化에 의한 耐折強度의 低下의 原因이 되는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 分解作用은 주로 라디칼反應에 起因하는 것을 示唆하고 있다. 한편 重金屬 不活性劑는 전혀 效果가 보이지 않으며 하이드로-過酸化劑 分解劑는 오히려 耐折強度의 低下를 약간 促進한다고도 볼 수 있는 結果를 나타내고 있다. 이러한 결과로부터 重金屬 不活性化劑는 이온狀態의 活性한 金屬을 封鎖하여 安定化시키는 作用을 하므로 光安定劑를 분무式으로 添加한 本 實驗에서는 效果가 없는 것으로 판단 되어진다. 또한 하이드로-過酸化劑 分解劑는 化學적으로 不安定한 狀態에 있는 하이드로-過酸化劑를 積極적으로 分解하여 安定한 化合物로 變換시켜 自動酸化反應의 進行을 阻止시키는 機能을 가지고 있다고 생각하면 紫外線 照射에 의해 生成된 過酸化劑가 過酸化劑 分解劑에 의해 分解되어 安定한 化合物이 되기 前에 自動酸化에 의한 라디칼連鎖反應이 進行되기 때문 效果가 없는 것으로 생각되어진다. 따라서 하이드로-過酸化劑 分解劑의 單獨使用에는 限界가 있고 連鎖禁止劑와 併用해야 될 必要가 있다고 判斷되어진다.

3.2 白色度の 變化

종이의 主成分인 셀룰로오스는 特有的 光吸收 性質을 가지고 있지 않기 때문에 光에 對하여 比較的 安定하며



- no additive
- radical scavenger (No. 1)
- radical scavenger (No. 2)
- △ hydroperoxide decomposer (No. 3)
- ▲ hydroperoxide decomposer (No. 4)
- UV absorber
- metal deactivator

Fig 2. Relative double folds of UV stabilizer added papers treated by UV irradiation

着色도 쉽게 일어나지 않는다고 알려져 있다. 그러나 종이의 경우는 셀룰로오스 뿐만 아니라 리그닌 其他 木材 중의 微量成分, 添加劑, 充填劑 및 染料 등의 여러가지 物質이 存在하고 있다. 그러한 物質 중에는 光에 對한 강한 吸收特性을 가지고 있는 것이 많아 光劣化의 主된 原因이 되고 있으며 光에 의해 라디칼이 形成되어 自動酸化反應이 進行되어 종이의 強度低下, 着色現象 등이 일어난다. 한편 木材 主成分 중에서는 리그닌이 光에 가장 銳敏하게 반응하며 리그닌이 많이 含有된 機械필프는 물론이고 리그닌이 조금만 含有된 종이도 紫外線을 強하게 吸收하여 着色현상이 일어난다(臼田, 1984). 그림 3에 光安定劑를 첨가한 手抄紙의 紫外線 處理에 의한 白色度の 變化를 表示하였다. 無添加紙보다 光安定劑를 분무한 종이의 白色度 低下의 程度가 크다. 특히 重金屬 不活性劑와 芳香族 아민系의 連鎖禁止劑를 添加한 종이의 白色度 低下가 더욱 큰 것을 알 수 있다. 이것은 대부분의 光安

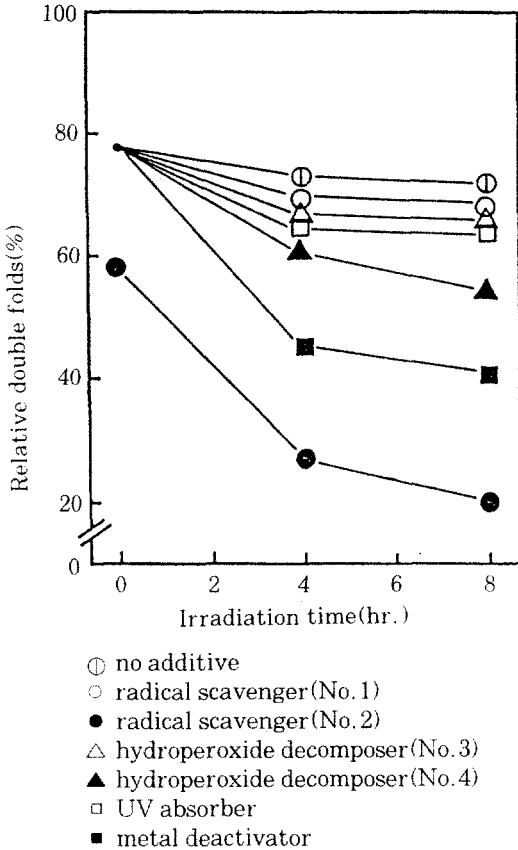


Fig 3. Brightness of UV stabilizer added papers treated by UV irradiation.

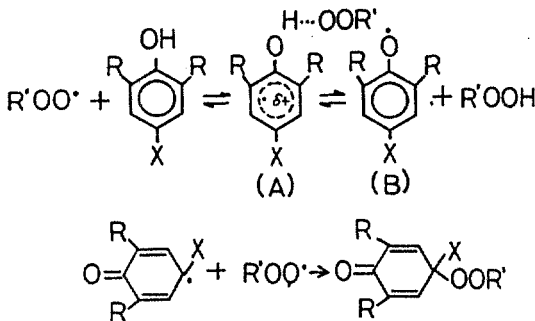


Fig 4. Radical scavenging by derivative of phenol

定劑가 그림4에서 보는 바와 같이 벤젠핵을 가지고 있기 때문에 酸化反應에 의하여 키논系化合物이 生成되어 高分子를 着色시키거나 또는 光增感作用을 하기 때문으로 생각된다. 따라서 이러한 光安定劑는 着色防止에는 適當

하지가 않다. 그러므로 光安定劑의 一部는 耐折強度의 低下를 防止하는 機能을 갖고 있으나 着色은 抑制하지 못하므로 着色防止에는 새로운 方法이 요망된다.

한편, 耐折強度와 같은 力學的 性質에 관해서는 紫外線吸收劑, 라디칼捕劑의 效果가 좋은 것으로 보아 셀룰로우스 헤미셀룰로우스의 解重合에 의한 底分子化에는 라디칼이 關與하고 있다는 것을 强하게 시사하고 있다. 그러나 本 實驗의 白色度 變化상태로 보아 着色에 있어서는 紫外線을 吸收하는 物質의 有無가 主要한 因子라고 하는 지금까지의 實驗結果(金 等, 1988)를 뒷받침하고 있다.

4. 結 論

종이의 光劣化 機構및 光劣化 對策을 檢討하기 위하여 手抄紙에 분무方式으로 各種의 光安定劑를 處理하여 紫外線 照射 실험을 行한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 耐折強度의 低下防止에는 實驗한 光安定劑 中에서 光吸收劑와 連鎖禁止劑(라디칼捕劑)의 效果가 높은 것으로 보아 紫外線照射에 의한 종이의 力學的 性質 變化의 原因인 셀룰로우스, 헤미셀룰로우스의 解重合은 주로 라디칼反應에 의한 것임을 示唆하였다.
2. 紫外線 照射處理의 경우 하이드로-過酸化 物 分解劑 單獨使用은 紫外線에 의해 生成된 하이드로-過酸化 物이 安定한 化合物이 되기 前에 自動酸化 反應이 進行되어 劣化防止의 效果가 없는 것으로 推定되며 이 것은 光安定劑 添加의 方法에도 依存한다고 생각되어진다. 또한 本 實驗에서 使用한 光安定劑 모두는 着色을 抑制하는 效果는 전혀 없었다.

參 考 文 獻

1. 金鳳庸, 磯貝 明, 尾鍋史彥, 白田誠人. 1988. 紫外線照射處理による紙の物性値の變化. 紙々技協誌 42(12): 1165
2. 金鳳庸, 磯貝 明, 尾鍋史彥, 白田誠人. 1990. 紫外線による紙の劣化機構. 紙々技協誌 44(2): 242
3. 大澤善次郎. 1986. 高分子の光劣化と安定化. (株)CMC: 89~90
4. 白田誠人. 1984. 紙の劣化の現状と劣化機構. 紙々技協誌 38(1): 48~57
5. Arney, J. S. and A. J. Jacobs. 1980.

- Newsprint Deterioration. *TAPPI* 63(1): 75
6. Arney, J. S. and C. L. Novak. 1982. Accelerated Aging of Paper. *TAPPI* 65(3): 113
 7. Back, E. L. 1967. Thermal Auto-crosslinking of Cellulose Material. Pulp and Paper Magazine of Canada. 4. T-165
 8. Casey, J. P. 1981. *Pulp & Paper* 3 : 1909~1915
 9. Dean, J. D., C. M. Fleming and R. T. Connor. 1952. *Text. Res. J.* 22: 609
 10. Ernst, L. B. 1967. Pulp and Paper Magazine of Canada. April. T. 166
 11. Fujiwara, Y., S. Kobayashi and T. Yasuda. 1974. Change in Surface Morphology of Nylone 6 Fibers by Exposure to UV Light. *Sen-I Gakkaishi* 30(9): T-434
 12. Isogai, A., A. Ishizu and J. Nakano. 1987. *J. Wood Chemical Tech.* 7: 463
 13. Janson, J. and I. Forsskahl. 1987. Proceedings of 4th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Paris. 1: 313
 14. Kujiari, C. 1965. Studies on The Photodegradation of Cellulose(1),(2). *Sen-I Gakkaishi* 29(4): 183
 15. Leary, G. J. 1967. The Yellowing of Wood by Light. *TAPPI* 50(1): 17
 16. Luner, P. 1986. Suga International Weathering Symposium. Proceeding: 23
 17. Macdonald, D.M. 1965. An Improved Model of Alkali Cellulose Aging. *TAPPI* 48(12): 708
 18. Makoto, U. 1985. Deterioration of Paper. *Japan TAPPI* 39(12): 1119
 19. Ranby, B. and J. F. Rabak. 1975. Photodegradation. Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers. Wiley, New York: 210
 20. Roberson, D. O. 1976. The Evaluation of Paper Permanance and Durability. *TAPPI* 59(12): 63
 21. Sakai, K. 1987. High Yield Pulping and Its Bleaching. *Sen-I Gakkaishi* 43(8): 291
 22. Spinner, I. H. 1962. Brightness Reversion. *TAPPI* 45(6): 495