

AKD 에멀션의 안정성 평가

권원태* · 김정희 · 신종호 · 박민태

A Study on Stability of AKD-Emulsion

Won-Tae Kwon* · Jeong-Hi Kim · Jong-Ho Shin · Min-Tae Park

Abstract

Stability deterioration of AKD emulsion was studied with respect of the physical change of emulsion particles and the chemical change of AKD itself. Four kinds of commercial emulsions were kept at RT, 40, 50, and 60°C water bath, respectively. Viscosity, particle size distribution, and solid contents of the emulsions were measured with storage time. At the same time, by performing NMR and IR spectroscopy analysis of the solvent-extracted AKD from the emulsions, the qualitative and quantitative information about the deformation of the AKD itself were obtained. AKD was gradually hydrolyzed to become dialkylketone and higher storage temperature accelerated destabilization of the AKD emulsions.

Keywords : AKD Emulsion, Stability, Hydrolyzed AKD, Dialkylketone

1. 서 론

AKD (Alkylketene dimer)는 1950년대 초에 소개된 이후로^{1,2)} 종이의 내침 사이징에 널리 적용되고 있으며, 일반적으로 양성전분이나 고분자로 유화시킨 에멀션의 형태로 제조되어 사용되고 있다. 종이

에 발수성을 부여하기 위해서는 AKD가 셀룰로오스의 수산기와 반응하여 β -ketoester의 구조로 변한 후 내수성을 주는 것으로 알려져 있다.³⁻⁵⁾ 그러나 AKD는 셀룰로오스와의 에스테르화반응 이외에 물과도 반응하여 dialkylketone 형태로 가수분해도 일어난다. Dialkylketone

* 태광화학공업(주) 기술연구소 (R&D Institute, Taegwang Chemicals Co. Ltd., 508-1 Mukeuk, Keunwang, Eumseong, Chungbuk, Korea) wtkwon@tgchem.co.kr

으로 변화된 구조는 셀룰로오스의 수산기와 결합할 수 없기 때문에 사이징 작용을 하지 못한다고 알려져 있으며,⁶⁾ 초지공정 내에서 공정오염 등 여러 가지 문제들을 일으킨다. 이와 같은 문제점에도 불구하고 AKD 에멀션은 연속상이 물로 구성되어 있고, 초지공정에 적용될 때도 과량의 물속에서 셀룰로오스의 수산기와 반응을 해야 함으로 인해서 물과 가수분해반응을 일으킬 확률이 상당히 높아지는 점은 피할 수 없다. 따라서 AKD 사이즈제의 발수성 기능을 유지 향상시키기 위해서는 셀룰로오스와 만나기 전에 물과의 가수분해 반응을 억제하는 것이 상당히 중요하며, 가수분해에 안정한 에멀션 제조기술이 요구된다.

본 연구에서는 AKD 에멀션의 안정성을 유화물의 분산안정성과 AKD 자체의 가수분해 안정성의 두가지 요소로 나누어서 관찰하였다. 유화물의 분산안정성은 고형분, 점도 및 입도분포 등의 물리적인 요소를 측정하여 평가하였으며, AKD 자체의 가수분해 안정성은 기기분석법을 이용하여 AKD 및 가수분해된 AKD (HY-AKD)의 함량을 화학적으로 분석함으로써 평가하였다. AKD의 정성, 정량 분석 방법으로는 GC-MS^{3,7,8)}, Pyro-GC^{9~11)}, NMR^{3,12~14)}, UV/Vis^{6,7)}, IR^{3,6,15,16)} 분석법 등이 제시되어 있는데, 본 연구에서는

이중 비교적 사용이 간편한 IR과 NMR를 사용하였다.

AKD 에멀션 시료는 국내에서 시판되고 있는 4종의 제품을 선택하였으며, 이들 시료는 각각 상온, 40°C, 50°C, 60°C로 보관하면서 시간에 따른 변화를 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 AKD 에멀션

국내 시판중인 AKD 에멀션 4종을 상온, 40, 50, 60°C에서 보관하면서 시간 경과에 따라 시료를 취하여 상태를 관찰하고 각각의 분석들을 실시하였다. 실험에 사용한 에멀션들의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical Characteristics of AKD Emulsions

	Emulsion samples			
	A	B	C	D
Solid contents(%)	20.1	15.5	19.7	15.4
Specific gravity*	1.005	1.004	1.010	1.007
Viscosity (cps)*	6.0	5.5	10.0	7.0

* Characteristics analyzed at 25°C

2.2 AKD와 Hydrolyzed-AKD

AKD wax는 국내에서 유통되고 있는 AKD wax를 1회 정제하여 기기분석용 표준시료로 사용하였으며, HY-AKD는 AKD wax를 0.1N NaOH로 처리한 후 0.1N HCl로 중화시켜 가수분해를 시켰다. TLC (Thin Layer Chromatography) 분석을 통해 가수분해가 완전하게 이루어졌음을 확인할 수 있었으며, H^1 -NMR로 가수분해된 물질이 dialkylketone 형태로 되었음을 확인할 수 있었다. 이것을 HY-AKD의 기기분석용 표준시료로 사용하였다.

2.3 에멀션의 물리적인 안정성 관찰

각각의 항온수조에서 보관한 에멀션들의 시간에 따른 분산안정성은 점도 (BrookField Viscometer), 고형분 (Convection oven), 입도 (Master Sizer X)를 측정하여 관찰하였다.

2.4 NMR, IR을 이용한 AKD의 분석

AKD 에멀션의 가수분해 정도를 분석하기 위해서 유기용제로 AKD를 추출하여 유기용제를 제거한 후 기기분석을 시행하였다.

2.4.1 FT-IR 검량선 작성 및 시료분석

AKD와 HY-AKD를 일정비율로 혼합한 후 FT-IR (MIDAC) 분석을 행하여

각각의 함량에 따른 IR peak의 높이로부터 검량선을 작성하였으며, 이를 바탕으로 각 시료의 가수분해정도를 정량화할 수 있었다.

2.4.2 H^1 -NMR 분석

각각의 온도에서 보관한 에멀션 중 AKD와 HY-AKD의 조성을 분석하기 위해서 FT-NMR (JEOL JNM-LA300, 300MHz)분석을 행하였고, 이를 IR분석 결과 및 에멀션의 분산안정성 변화와의 연관성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AKD 에멀션의 분산안정성 변화

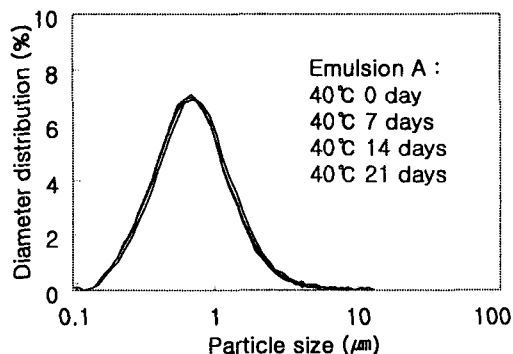


Fig. 1. Particle size distributions of emulsion A during storage at 40°C.

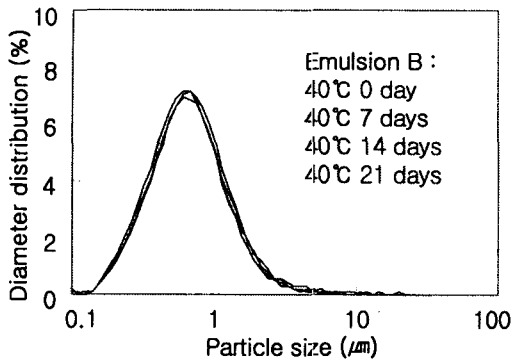


Fig. 2. Particle size distributions of emulsion B during storage at 40°C.

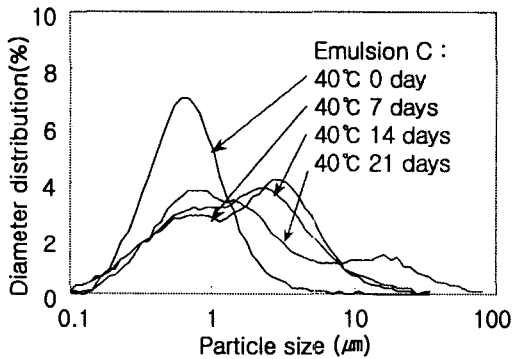


Fig. 3. Particle size distributions of emulsion C during storage at 40°C.

40°C에서 보관한 에멀션 시료의 물리적인 안정성을 관찰하기 위해서 측정된 입도분포곡선을 Fig. 1~4에 나타내었다.

에멀션 A, B는 21일까지도 입도분포가 거의 변하지 않았으나 C, D의 경우 변화가 심하고 안정성이 크게 저하되었다. 입도분포곡선으로부터 얻어진 Fig. 5의 중량평균입경의 변화에서도 입도분포 변화

가 심한 C, D 에멀션의 중량평균입경 값이 증가되었음을 알 수 있다. 위의 결과로부터 에멀션 A, B의 분산안정성은 매우 높음을 확인할 수 있었다.

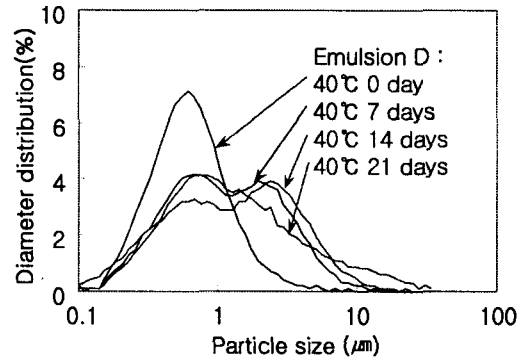


Fig. 4. Particle size distributions of emulsion D during storage at 40°C.

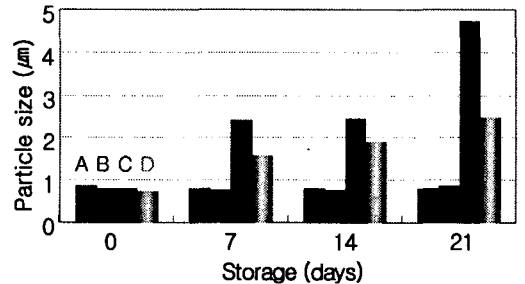


Fig. 5. Weight mean diameters of AKD emulsions during storage at 40°C.

40°C에서 보관중인 각각의 에멀션을 150mesh 망으로 걸러낸 후 측정된 고형분 함량을 Fig. 6에 나타내었다.

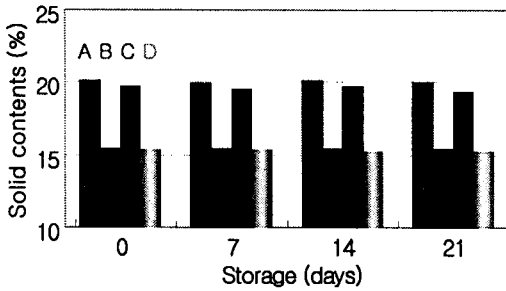


Fig. 6. Solid contents of AKD emulsions during storage at 40°C.

입도분포가 전혀 변화되지 않았던 에멀션 A, B와 달리, 분산안정성이 낮아 입자가 서로 뭉쳐진 경향을 보인 에멀션 C, D도 고형분 변화가 관찰되지 않는 것은 뭉쳐진 입자들의 입경이 일정수준 이하이기 때문이나, Fig. 5에서 나타났듯이 일단 안정성이 저하된 에멀션은 중량평균 입경이 빠르게 증가되어 고형분에도 영향을 미칠 정도로 에멀션 입자가 뭉쳐질 것으로 판단된다.

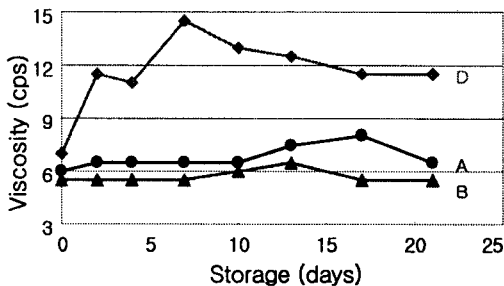


Fig. 7. Viscosity of AKD emulsions during storage at 40°C.

Fig. 7의 점도변화 곡선 또한 안정성이 저하된 에멀션 D의 경우 점도도 많이 상승되었음을 보여 주고 있다.

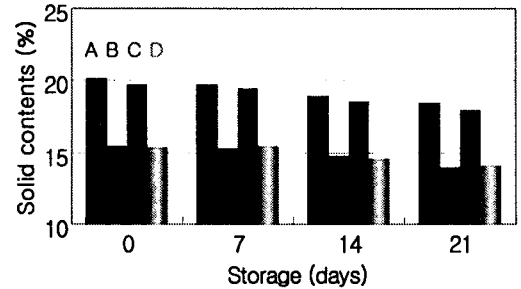


Fig. 8. Solid contents of AKD emulsions during storage at 50°C.

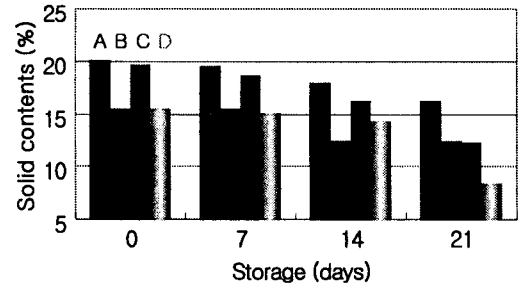


Fig. 9. Solid contents of AKD emulsions during storage at 60°C.

50°C, 60°C로 보관한 경우의 고형분 변화를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. 40°C에서와는 달리 4종류의 시료 모두 에멀션 입자가 뭉쳐 덩어리지고, 상부로 부상되는 현상이 나타남으로 인해서 고형분이 낮아졌다. 이를 통해서 에멀션의 최대

보관온도는 40°C 이하로 유지해야 함을 알 수 있었다.

3.2 AKD의 가수분해 정도 분석

에멀션의 가수분해 정도를 확인하기 위해서 에멀션으로부터 추출한 AKD의 IR 과 NMR 분석을 행하였다.

3.2.1 FT-IR 분석결과

(가) IR 검량선 작성

AKD 및 HY-AKD의 IR 특성 peak를 Fig. 10에 나타내었다. AKD의 특성 peak는 1848 cm^{-1} (A)과 1722 cm^{-1} (B)에서, HY-AKD의 특성 peak는 1707 cm^{-1} (C)에서 나타난다.

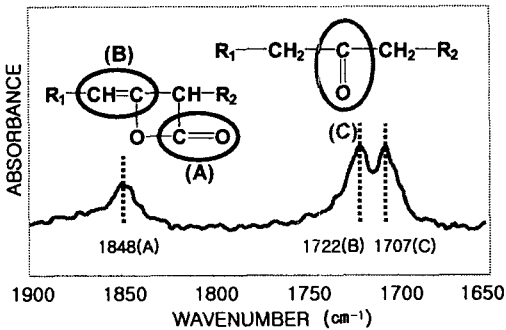


Fig. 10. FT-IR spectrum of partially hydrolyzed AKD.

AKD와 HY-AKD를 일정한 비율로 혼합한 시료들의 IR 스펙트럼을 Fig. 11에

나타내었다. HY-AKD의 함량이 많아질수록 peak(A)의 intensity가 낮아지고, peak(C)의 intensity가 높아짐을 알 수 있었다.

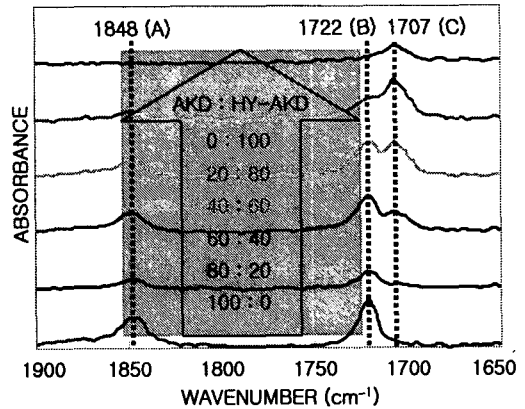


Fig. 11. FT-IR spectra of AKD and HY-AKD mixtures.

Fig. 11의 AKD와 HY-AKD의 혼합비에 따른 IR 스펙트럼으로부터 검량선을 구하여 Fig. 12에 나타내었다.

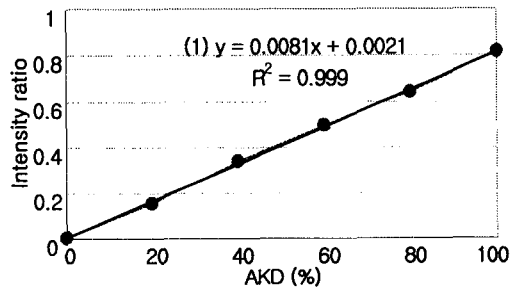


Fig. 12. Calibration curve for quantification of AKD.

Fig. 12에서 intensity ratio는 AKD의 특성 peak인 (A)의 peak 높이(a)와 HY-AKD의 특성 peak인 (C)의 높이(c)에 대한 AKD의 분율을 $a/(a+c)$ 로 나타낸 것이다. 검량선의 R^2 값이 0.999로, 이를 사용하여 산출한 AKD의 함량은 신뢰성이 있음을 알 수 있다.

(나) 보관온도에 따른 가수분해 정도

21일간 항온수조에서 보관한 에멀션 A의 보관온도에 따른 IR 스펙트럼을 Fig. 13에 나타내었고, Fig. 12에서 산출한 검량식 (1)에 의해서 각각의 온도에서 보관한 에멀션 시료들의 AKD 함량을 계산하여 Fig. 14에 나타내었다.

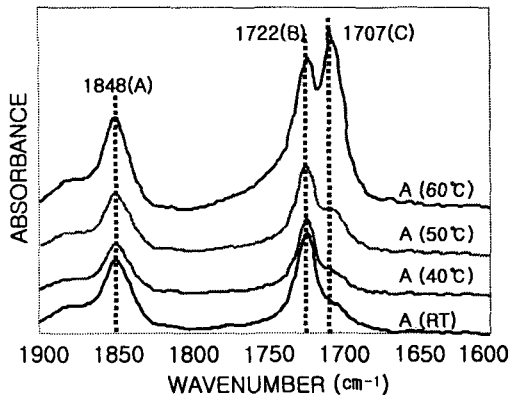


Fig. 13. FT-IR spectra of emulsion A stored for 21days at RT, 40, 50, and 60°C.

Fig. 13에서 에멀션의 보관온도가 높을

수록 HY-AKD의 특성 peak(C)가 커짐을 볼 수 있고, Fig. 14에서도 에멀션의 종류에 따라서 가수분해된 정도는 다르지만 보관온도가 높을수록 AKD의 함량이 줄었으며 가수분해가 많이 촉진되었음을 알 수 있다. 특히 상온과 40°C에서는 가수분해가 유사한 정도이나 50°C, 60°C에서는 가수분해가 급속히 진행되었음을 보이고 있으므로, 가수분해에 대한 안정성 측면에서도 에멀션이 40°C이하에서 보관되어야 함을 확인하였다.

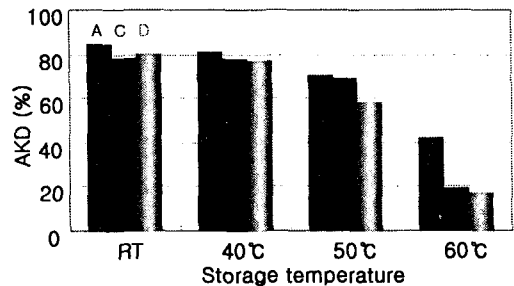


Fig. 14. AKD percentage of AKD emulsions stored for 21days at RT, 40, 50, and 60°C.

3.2.2 H¹-NMR 분석결과

AKD와 HY-AKD의 NMR 스펙트럼을 Fig. 15, 16에, A에멀션의 보관온도에 대한 NMR 스펙트럼을 Fig. 17에 나타내었다. AKD에서 lactone ring과 연결된 탄소에 붙은 H 공명 peak는 3.9와 4.7ppm에 나타나고, dialkylketone의 ketone과

연결된 탄소에 붙은 H 공명 peak는 2.3ppm 부근에 나타난다. HY-AKD의 스펙트럼에서 AKD는 완전히 가수분해되어 peak가 보이지 않음을 알 수 있다.

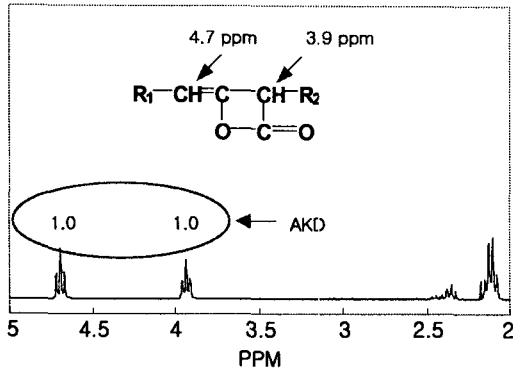


Fig. 15. H^1 -NMR spectrum of AKD.

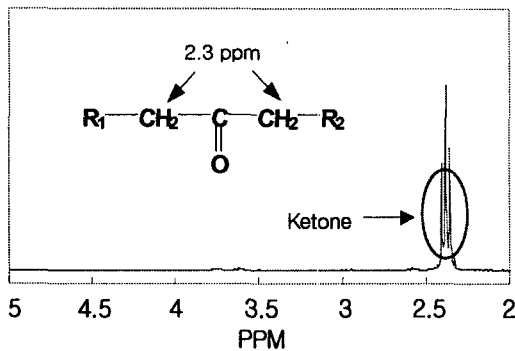


Fig. 16. H^1 -NMR spectrum of HY-AKD.

Fig. 17과 각 에멀션 시료의 온도에 대한 잔존 AKD 함량을 나타낸 Fig. 18에 의하면 보관된 온도가 높을수록 HY-AKD의 생성량이 많아지고 AKD의

가수분해율이 높아졌는데, 이는 IR 스펙트럼 분석결과와도 동일하다.

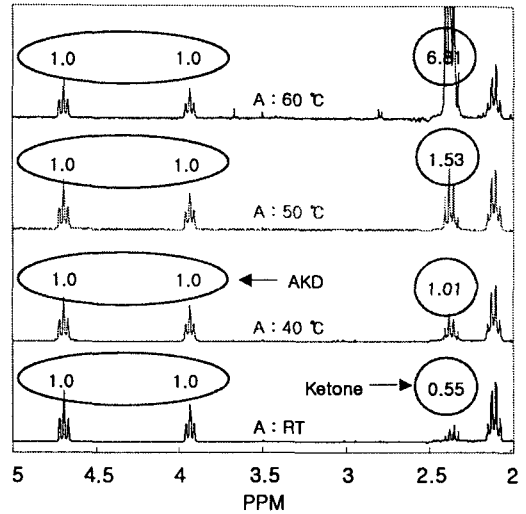


Fig. 17. H -NMR spectra of emulsion A stored for 21days at RT, 40, 50, and 60°C.

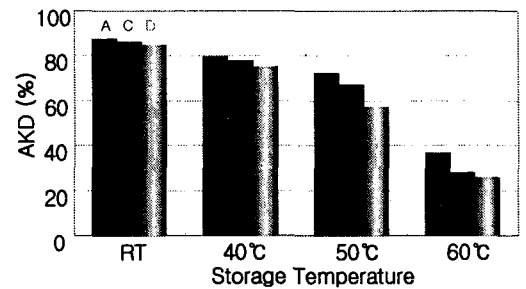


Fig. 18. AKD contents in AKD emulsions stored for 21days at RT, 40, 50, and 60°C.

4. 결 론

AKD 에멀션의 안정성을 유화물의 분산안정성과 AKD 자체의 가수분해 안정성의 두가지 요소로 나누어서 관찰하였다. 분산안정성은 에멀션 입자의 입도분포곡선으로부터 산출된 중량평균입경을 비교함으로써 평가 할 수 있었고, 가수분해 안정성은 IR과 NMR로 AKD 및 HY-AKD의 함량을 분석함으로써 평가할 수 있었다. 분산안정성과 가수분해 안정성 모두 40℃ 이상에서는 급격히 저하됨으로 AKD 에멀션의 최대 보관온도는 40℃ 이하여야 함을 확인하였다.

인용문헌

1. Davis, J. W., Robertson, W. H., and Weisgerber, G., Tappi J., 39(1), 21(1956)
2. Downey, W. F., U.S. Patent No. 2,627,477(1953)
3. Odberg, L., Lindstrom, T., Liedberg, B., and Gustavsson, J., Tappi J., 70(4), 135(1987)
4. Rohringer, P., Bernheim, M., and Werthemann, D. P., Tappi J., 68(1), 83(1985)
5. Roberts, J. C. and Garner, D. N., Tappi J., 68(1), 118(1985)
6. Marton J., Tappi J., 73(11), 139(1990)
7. Min, C. K. and Shin, D. S., Journal of Korea Tappi, 30(3), 29(1998)
8. Vrbanac, M. D., Bogar, R. G., Dixon, D. H., Thomson, S. L., and Clawson, C. M., Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board Conference, paper 3, 1(1999)
9. Yasuyuki, I., Ohtani, H., Kato, T., Tsuge, S., and Yano, T., Tappi, 77(3), 177(1994)
10. Yano, T., Ohtani, H., and Tsuge, S., Analyst, 117(5), 849(1992)
11. Kim, B. Y. and Isogai, A., Pre-symposium of the 10th ISWPC Proceedings, 96(1999)
12. Bottorff, K. J., Papermakers Conference proceedings, Tappi Press, Atlanta, 441(1993)
13. Isogai, A., Pre-symposium of the 10th ISWPC Proceedings, 101(1999)
14. Akpabio, U. D. and Roberts, J.C., Tappi J., 70(4), 127(1987)
15. Marton J., Tappi J., 74(8), 187(1991)
16. Seo, W. S., Shin, J. H., and Cho, N. S., Pre-symposium of the 10th ISWPC Proceedings, 50(1999)