

AKD의 사이즈 효과 발현기구

조병목¹⁾ · 이돈섭¹⁾

Mechanism of AKD Sizing Development

Byoung-Muk Jo¹⁾ and Don-Sub Lee¹⁾

요 약

일반적으로 AKD는 중성 초지에서 셀룰로오스와의 화학적 결합에 의해 그 효과가 발현 되는 것으로 알려져 있다. 그러나 이 이론에 대한 반대 견해도 많이 발표되었다.

이 연구는 AKD와 셀룰로오스간의 화학적 결합 유무를 확인하기 위해 수행되었다. 특히 종이내에서 셀룰로오스 섬유와 화학 결합을 하고 있는 반응 AKD와 미반응 AKD가 각각 사이즈도에 미치는 영향을 조사하였으며 화학적 결합이 존재한다면 AKD 사이즈 처리된 종이내에서 고온하에 수증기상 전이를 일으킬 수 있는 성분을 조사하였다.

그 밖에 이 연구에서는 초지시 여러 제반 요인들에 의한 AKD의 반응성을 알아 보았다.

ABSTRACT

Generally, it has been know that AKD develops sizing efficiency by forming the chemical bond with cellulose in neutral paper making. However, there have been many expriments in opposition to this theory.

This study was carried out to find whether there is chemical bond between AKD and cellulose or not. Also, it was investigated that how much the reacted AKD forming chemical bond and the unreacted AKD contribute to sizing degree respectively if chemical bond presents, and what caused AKD sized paper to migrate under high temperature.

Besides, this work experimented several factors having influences on AKD sizing in paper amking.

Key words : AKD, neutral paper making, sizing

1) 강원대학교 임과대학 제지공학과 : Dept. of Paper science & Engineering, College of Forestry, Kangwon National University.

1. 서 론

최근들어 기존의 산성초지 시스템에서 중성 초지 시스템으로의 전환이 활발히 일어나고 있다.

중성초지는 중성내지 약 알칼리성 영역(pH 6.5-9)에서 종이를 제조하는 것으로 산성초지가 사이즈제로 로진, 정착제로 alum을 사용하는데 비하여 중성초지는 사이즈제로 AKD, ASA와 같은 반응성 사이즈제, 정착제로 합성고분자 물질을 사용하게 된다.

중성초지의 장점으로는 백수의 재이용을 향상, 지력의 증강, 종이 품질의 향상, 충전제로 탄산칼슘 사용 가능, 설비기기 부식의 감소 등이 있으나 슬라임 발생용이, 와이어 마모도 증가, 종이의 표면마찰계수 감소, 원가상승 등의 단점도 가지고 있다.

국내에서 가장 널리 이용되고 있는 중성사이즈제는 AKD(Alkyl Ketene Dimer)로서 스테아린산을 경화시켜 제조하며, 물에 불용성이고 용점은 50°C이다. 또한 표면 에너지가 작은 소수성물질로 되어 있어서 보통 양성전분내에서 분산, 안정화 시킨후 10-20%의 농도를 지닌 에멀전으로 사용되어진다. 에멀전은 상당히 안정하며 상온에서 약 한달간의 활성을 유지할수 있다. AKD는 초지시 건조기의 열에 의하여 0.2-2 μ m의 AKD입자가 단 분자층으로 변화되어 섬유표면에 골고루 분산되어 지는 것으로 여겨지며 반응성이 비교적 느리기 때문에 충분한 사이즈 효과를 발휘하기 위해서는 시간과, 상당한 열 에너지를 필요로 하게 된다.

AKD와 셀룰로오스 섬유간의 반응에 대해서는 그동안 많은 연구가 행하여져 왔으며, 가장 보편적인 반응기구는 AKD와 셀룰로오스간의 화학결합 즉, ester 결합에 의한 사이즈도의 발현이다. 그러나, 지금까지도 명확한 사이즈도 발현기구에 대해서는 다른 주장도 많이 제기되고 있다.

Lindstrom.T와 Soderberg.G(1986)¹¹⁾은 AKD의 사이즈 효과 발현은 AKD와 셀룰로

오스 섬유간의 화학 결합에 의해 나타난다고 보고하였다.

L.Odberg와 Lindstrom.T(1987)⁸⁾은 AKD 처리된 종이를 경화시켜 추출을 행한후 수 시간에서 1일 정도의 FT-IR 측정을 통해 종이 내의 β -keto ester결합을 보고하였으나 이 방법은 장시간의 적외선 노출에 의해 2차적 생성물의 발생 가능성을 포함하고 있다.

한편, 이들은 셀룰로오스와 ester결합을 형성하지 않는 AKD성분도 섬유 표면에서 어느 정도 사이즈 효과에 기여할수 있으며 이때도 기여도는 반응 AKD성분에 비해 1/2-1/3정도라고 보았다.

K.J.Bottorff(1993)⁷⁾등은 C-NMR을 이용하여 AKD와 셀룰로오스 섬유간의 화학 결합 형성을 보고하였다.

Gupta(1980)¹⁾는 AKD로 사이즈 처리한 섬유를 건조후 다시 해리하여 사이즈 처리하지 않은 섬유와 혼합, 종이를 제조하였을 때 사이즈 효과가 모든종이에 걸쳐 균일하게 나타난다고 보고하였다.

G.Sauret(1969)³⁾은 40층의 다층 판지를 제조시 20층은 사이즈 처리, 나머지 20층은 미 사이즈 처리를 실시한후 열원에 장시간 노출시켰을 때 모든 층에 걸쳐 사이즈 효과가 나타난다고 보고하였으며 Robert.J.C(1987)⁵⁾은 AKD가 수증기상 전이를 통해 사이즈도의 전이를 일으킬수 있다고 보고하였다.

반면, Rhoringer.P(1985)⁹⁾등은 AKD와 셀룰로오스 섬유간에는 ester결합이 존재하지 않고 물리적 결합이 사이즈 효과에 더 큰 영향을 미친다고 주장하였다.

또한 R.Taniguchi(1993)¹⁰⁾등은 AKD의 사이즈 효과 발현은 셀룰로오스와의 화학 결합이 아닌 다른 인자에 의해 나타난다고 보았다. 즉, AKD의 응집 거동, 종이 내에서의 Alkyl chain의 배향, 사이즈제의 분포 형태 등에 따라 더 큰 영향을 끼치며 전이를 일으키게 된다고 보고하였다.

본 실험은 지금까지의 여러 가지 이론들을 바탕으로 AKD와 셀룰로오스 섬유간의 화학

Table 1. Characteristic of pulp

Item	Sw-BKP	Hw-BKP
Brightness(%)	86.2	86.50
Alcohol-benzen extractives(%)	0.68	1.04
Hot-water extractives(%)	1.12	0.69
Cold-water extractives(%)	0.52	0.26
Klason lignin(%)	0.12	0.28
ASh(%)	0.25	0.50

결합 유무와 그 형태를 확인하고 만약 화학결합이 존재한다면 이 결합이 전체 사이즈 효과에는 어느정도 영향을 미치는가를 조사하였다.

또한 그동안 논란이 되어왔던 AKD의 수증기상 전이는 어떠한 성분에 의한 것인지를 실험하였다.

그밖에 AKD첨가량, 건조시간, pH, 펄프의 종류, 충전제의 함량, alum의 사용 등에 따른 사이즈 효과의 변동을 살펴보고 인공촉진 노화에 따른 사이즈 효과의 변화도 살펴 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

본 실험은 활엽수 표백 크라프트 펄프(Hw-BKP)와 침엽수 표백 크라프트 펄프(Sw-BKP)를 7:3의 비율로 혼합하여 사용하였다. 단, 펄프종류에 따른 사이즈도 변화를 실험할때에는 BKP이외에 UBKP, GP, DIP를 함께 사용하였다. 본 실험에 사용된 펄프의 물성은 Table 1과 같다.

AKD사이즈제는 태광화학(주)에서 제조한 제품을 사용하였으며 이 제품의 물성은 Table 2와 같다.

보류향상제로는 양이온성 폴리 아크릴 아미드(PAM)을 사용하였으며 물성은 Table 3와 같다.

충전제로는 중질탄산칼슘(ground calcium carbonate)을 사용하였으며 물성은 table 4와 같다.

Table 2. Characteristic of AKD

Solid content(%)	20±0.5
Viscosity(cps)	5.5-6.5
pH	3.5-4.4
Ionic charge	Cation

Table 3. Characteristic of PAM

Solid conten(%)	12.5
pH	3.5
Ionic charge	cation

Table 4. Characteristic of Calcium carbonate

Particle size(μm)	7.860
Brigtness(%)	9.4
Specific gravity	2.65
pH	8.8
Roughness(mg)	513

alum은 일본 Hayashi 純藥工業(株)에서 제조한 aluminum sulfate, anhydrous (Al₂(SO₄)₃)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 고해

실험실용 valley beater를 사용하여 TAPPI standard T200 om-85에 의거하여 고해하였다.

2.2.2 초지

TAPPI standard T205 om-81에 의거하여 평량 60±1g/m²을 기준으로 전건펄프 중량당 Table 3과 같이 탄산칼슘, AKD, PAM 및 기타 첨가물의 순서로 첨가하였다.

지료의 pH는 첨가제 투입전 1%NaOH와 HCl로서 조절하여 첨가제를 투입하였다. 수초 지기에서 수초후 시트를 3.5kg/m²의 압력하에서 5분 압착 시킨후 각 시트를 100℃의 열풍 dry oven내에서 건조하였다.

2.2.3 사이즈도 측정

종이의 사이즈도 측정은 TAPPI standard T441 om-84에 의거하여 Cobb test를 실시하였다. 이때 종이 양면에 대해 각각 3회씩 총 6회 반복 측정하여 평균치를 구하였으며 물과의 접촉시간은 2분으로 유지하였다. 단, 노화 실험에 사용된 종이의 사이즈도 측정은 TAPPI standard um-429에 의거하여 Stoeckight 법을 사용하여 각 샘플당 5회 측정하였다.

2.2.4 사이즈도 전이 실험

사이즈도 전이 실험은 다음의 2가지 방법을 사용하였다.

2.2.4.1 펄프샘플에서 펄프중량당 10%, 20%를 취하여 AKD에 2시간 동안 충분히 함침시켰다. 함침된 펄프를 dry oven에 넣고 완전히 건조시켰다.

이 펄프를 다른 미처리 펄프와 혼합하여 종

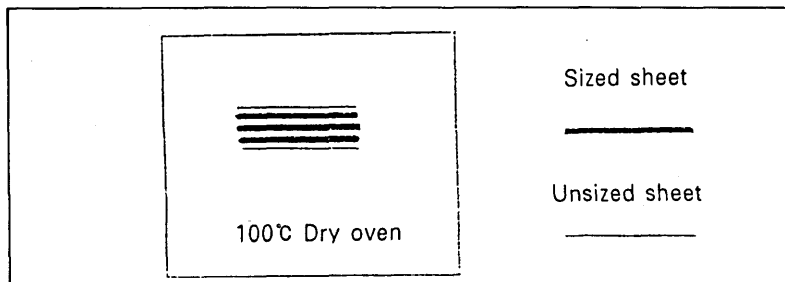


Fig. 1. Size migration under high temp

Table 5. Condition of stock preparation in paper making

Name	Pulp	AKD(%)	PAM(%)	Filler(%)	Alum(%)	pH	Drying time(min)
s-1	BKP	0.3	0.1	-	-	7	20
s-2	BKP	0.05 0.1 0.2 0.3 0.4	0.05	-	-	7	10
s-3	BKP	0.1	0.05	-	-	7	2.5 5 7.5 10 15 20
s-4	BKP UBKP GP DIP	0.2	0.05	-	-	4,7,9,11	10
s-5	BKP	0.2	0.05	5 10 15 20 30 40	-	7	10
s-6	BKP	0.2	0.05	15	0.5 1 1.5 2 3 4	4-7	10
1 s-7-2 3	BKP	0.2	0.05	10 15 30	- 2 4	7 5.5 4	10

이를 제조한 후 사이즈도를 측정하였다.

2.2.4.2 사이즈 처리된 종지와 미 사이즈 처리된 종지를 Fig.1과 같은 형태로 3가지 샘플을 준비하여 100℃ dry oven내에서 각각 1, 2, 3 주동안 방치한후 사이즈도의 변화를 관찰하였다.

2.2.5 종이 샘플의 Soxhlet추출

사이즈 처리된 종이샘플을 chloroform과 THF를 추출용매로 사용하여 soxhlet추출기 내에서 5시간동안 추출을 행한후 사이즈도의 변화를 측정하였다.

2.2.6 FT- IR분석

AKD wax, 추출용매에 의해 사이즈처리된 종이로부터 추출되어 나온 추출성분, 추출전의

종이샘플, 추출후의 종이샘플을 FT-IR로 각각 분석하였다. 이때, 각 샘플은 진공건조를 통해 완전히 탈수시킨후 KBr로 교체 분말 시료를 만들어 측정하였다.

2.2.7 인공촉진 노화 실험

종이샘플을 5×10cm크기로 잘라 중심파장이 250nm인 Microscal사 제품 인공 촉진 노화기(light fastness app.)의 텅스텐 램프로 1-8시간까지 인공촉진 노화를 시켜 시간대별로 사이즈도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AKD 함량 및 추출에 따른 사이즈도의 변화

자료 s-2를 이용하여 종이를 제조한 후 사이즈도를 측정한 결과와 이 종이의 추출을 행한후의 사이즈도 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

본 실험에서는 AKD의 첨가량을 증가시킬수록 사이즈 효과는 증가함을 알 수 있었다. AKD 첨가량 0.05~0.1% 사이에서 사이즈 효과의 급격한 증가가 이루어 졌고 첨가량 0.1% 이상에서는 완만한 사이즈 효과를 관찰할 수 있었다.

사이즈 처리된 종이를 추출시킨 후 사이즈도의 변화량을 측정한 결과 사이즈 효과가 감소함을 알 수 있었으나 감소폭은 그리 크지 않았다.

즉 내첨 처리된 AKD는 셀룰로오스와 화학

결합을 형성하여 추출에 의해서도 제거되지 않으며 대부분의 사이즈 효과 발현에 기여한다고 보인다.

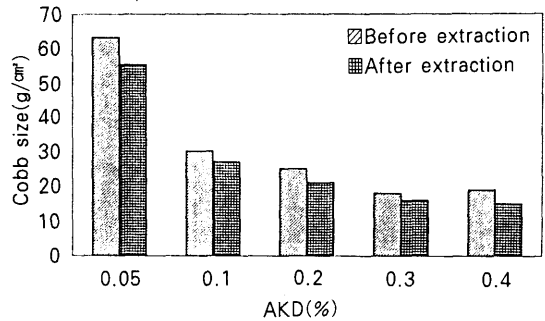


Fig. 2. Effect of AKD Addition on rate of AKD sizing

3.2 건조 시간 및 추출에 따른 사이즈도의 변화

AKD 사이즈 효과 발현에 가장 큰 요인은 건조시간 및 온도에 따른 것으로 알려져 있다.

본 실험에서 자료 s-3을 이용하여 종이 제조한 후 건조시간을 달리하면서 건조하여 사이즈도를 측정한 결과와 추출후의 사이즈도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 100℃ dry oven 내에서 건조시 충분한 사이즈 효과는 종이를 7~8분 이상 건조했을 때 나타났다.

종이가 충분히 건조되지 못한 상태에서는 AKD의 사이즈 효과 발현이 거의 이루어지지 않았는데 이러한 사실로부터 AKD의 사이즈도 발현에 있어 열에너지가 매우 중요하다는 것을 알 수 있었다.

또한 추출후의 사이즈도 효과는 소폭 감소하

Table 6. The results of size migration with AKD modified pulp (AMP)

AKD modified pulp (%)	sizing degree by unextracted AMP	sizing degree by extracted AMP
10	25.8	101
20	23.7	98

는 것을 알 수 있었으나 20분 이상의 장시간 동안 건조 시키면 추출후의 사이즈 효과가 오히려 약간 증가함을 나타냈다.

이상의 결과로부터 종이의 건조도가 낮으면 상당량의 종이내 AKD가 셀룰로오스와 화학결합을 형성하지 않고 미반응 상태로 존재하고 건조시 열 에너지가 AKD 입자를 섬유 표면에 균일하게 용융, 흡착시켜 주어 추출에 의해서도 제거되지 않는 AKD와 셀룰로오스간의 화학 결합 형성을 촉진시켜 주는 역할을 한다고 생각된다.

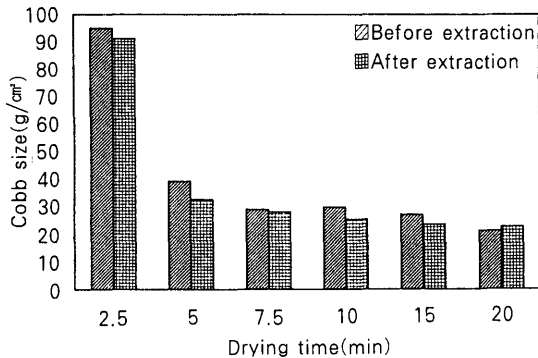


Fig. 3. Effect of drying time of AKD sizing

3.3 사이즈도 전이 실험 결과

3.3.1 일정량의 펄프를 AKD로 개질시킨 후 다른 펄프와 혼합하여 종이를 제조했을때의 사이즈도와 AKD로 개질된 펄프를 추출을 행한 후 다른 펄프와 혼합하여 제조했을 때의 사이즈도 변화를 Table 6에 나타내었다.

추출하지 않은 개질 펄프를 혼합하여 종이를 제조했을때는 Gupta¹⁾의 실험 결과와 같이 모든 종이에 걸쳐 균일하게 사이즈 효과를 나타냈다. 그러나 추출된 개질 펄프를 혼합하여 종이를 제조했을 때에는 모든 종이에 걸쳐 사이즈 효과가 거의 나타나지 않았다.

이러한 결과는 AKD로 펄프를 완전히 개질시켰을 때 펄프내에는 셀룰로오스와 화학적으

로 결합하고 있어 추출되지 않은 AKD 성분과 셀룰로오스와 화학결합을 형성하지 않고 단순히 흡착되어 추출되기 쉬운 미반응 상태로 존재하는 AKD 성분이 함께 존재한다는 것을 알 수 있으며 이러한 미반응 AKD 성분이 펄프 혼합시의 강한 기계적 작용과 건조시의 열에너지에 의해 개질 펄프로부터 이탈되어 다른 펄프로 전이된다고 생각된다.

3.3.2 Fig. 1 과 같은 형태로 dry oven 내에 장시간 보관 했을 때 사이즈도 전이 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

사이즈 처리한 종이의 사이즈 처리 하지않은 종이 모두 사이즈도가 증가하는 결과를 보였는데 1,2주 동안 보관했을때에는 사이즈도 전이를 크게 관찰할 수 없었다. 그러나 3주간 보관했을때에는 사이즈 처리 하지않은 종이의 사이즈도가 많이 형성됨을 알 수 있었으며 사이즈 처리된 종이내에서도 사이즈도가 증가함을 알 수 있었다.

이러한 결과는 Robert⁵⁾의 실험 결과와 같이 사이즈체가 고온에 의해 수증기상 전이를 일으킬 수 있다는 것을 확인시켜주는 것이라 생각되며 전이를 일으키는 성분은 미반응 AKD 성분이라고 생각된다.

또한 사이즈 처리된 종이의 경우에는 장시간의 열 처리에 의해 AKD 입자와 셀룰로오스간의 반응성이 향상되어 사이즈 효과가 증가된 것으로 보여진다.

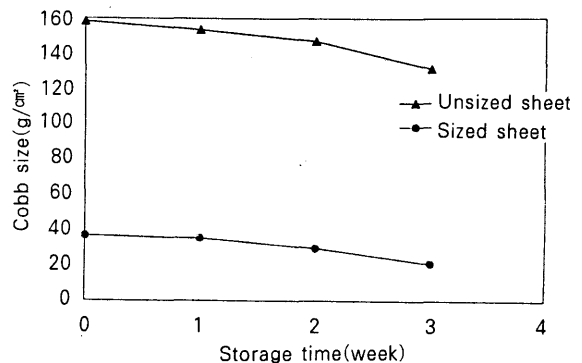


Fig. 4. The result of size migration under high temp.

3.4 FT-IR 분석

일반적으로 받아들여지고있는 AKD와 셀룰로오스 섬유간의 반응 기구는 Fig. 5와 같으며 지료에 투입된 AKD 일부는 셀룰로오스와 반응하고 일부는 가수분해 되어 ketone을 형성한다고 알려져 있다.

본 실험에서는 FT-IR을 이용하여 AKD wax 성분, 사이즈 처리된 종이내에서 추출되어진 추출성분, 추출하기전, 후의 사이즈 처리 종이를 각각 분석하여 결과를 Fig 7,8에 각각 나타내었다. 이때 종이는 지료s-1으로 제조하였다.

Fig 7-2에 나타나는 1722cm⁻¹와 2920cm⁻¹에서의 peak로 미루어, 종이에서 추출된 성분은 긴 alkyl chain을지닌 ketone형 화합물로 여겨지는데 Fig.7의 두가지 peak가 거의 같은 형태를 지니고 있는 것으로 보아 Jaycock⁴⁾ 등의 연구보고에서도 알 수 있듯이 추출성분은 종이내의 AKD성분이라고 보여지며 따라서 이러한 AKD성분은 추출용매에 의해 추출되기 쉬운 상태로 존재한다고 생각된다.

종이를 추출하였을때 Fig.8-2와 같이 1730 cm⁻¹에서 peak의 크기가 크게 감소된 형태로 나타났음을 알 수 있었다.

이러한 원인은 Sodeberg와 Lindstrom¹¹⁾의 연구에서와 같이 추출과정이 미결합된 AKD성분을 섬유로부터 제거시켰기 때문으로 보여지며 따라서 1730cm⁻¹에서의 peak는 추출되지 않는 AKD와 셀룰로오스간의 β-keto ester 결합에 의한 것으로 보여진다.

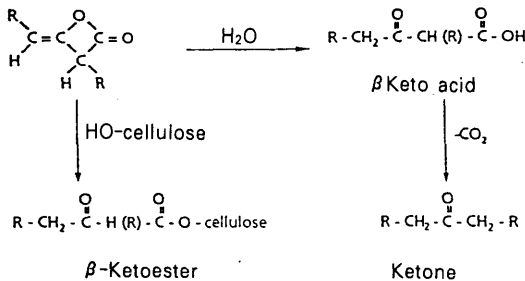


Fig. 5. The mechanism of AKD sizing development

Fig.8의 1639cm⁻¹의 peak는 AKD가 부분적으로 Fig.6과 같은 형태의 keto형 이성질체인 enol형을 형성하였기 때문에 나타나는 것으로 보여지며 이러한 형태도 사이즈 효과에 어느정도 기여한다고 생각된다.

3.5 펄프의 종류 및 pH에 따른 사이즈도 변화

펄프 수종과 pH도는 AKD 사이즈도에 어느정도 영향을 끼칠수 있다. 일반적으로 미 표백 펄프가 표백 펄프보다 사이즈 처리가 용이하고, α-셀룰로오스 함량이 지나치게 높으면 사이즈 처리가 어렵다고 알려져 있다.

또한, 지료의 pH가 높으면 AKD의 반응성이 증가되어 사이즈 효과는 증가하나, AKD의 가수분해를 촉진 시킬수도 있다고 알려져 있다.

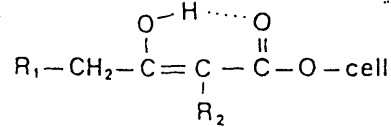


Fig. 6. The formation of enol form

지료 s-4를 이용한 실험 결과인 Fig. 9를 보면, pH가 증가하면 사이즈 효과가 약간 증가하는 것을 알 수 있으나 펄프 종류에 따른 사이즈 효과는 의외로 표백펄프, 미표백 펄프, 탈묵펄프, 기계펄프 순으로 감소함을 보였다.

탈묵펄프의 경우는 탈묵시 계면 활성제의 사용이 AKD의 반응성을 저하시키는 큰 요인으로 여겨지며 기계 펄프는 미세분의 함량이 많아 미세분에 정착된 상당량의 AKD 성분이 와이어 상에서 미세분과 함께 탈수되어 빠져나갔기 때문이라 생각된다.

pH에 의한 결과는 pH가 증가할수록 셀룰로오스 섬유를 팽윤시켜 AKD와 셀룰로오스간의 결합 면적을 증가 시킬수 있기 때문에 사이즈 효과가 증가되는 것으로 보여지며, 낮은 pH에

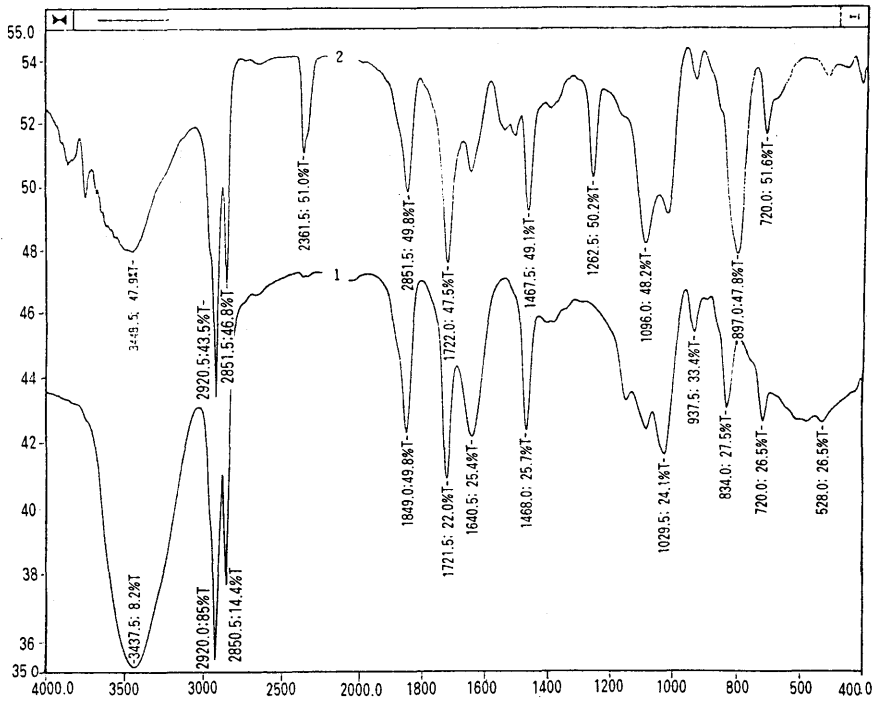


Fig. 7. The ET-IR peaks(1. AKD wax 2. extractives from sized sheet)

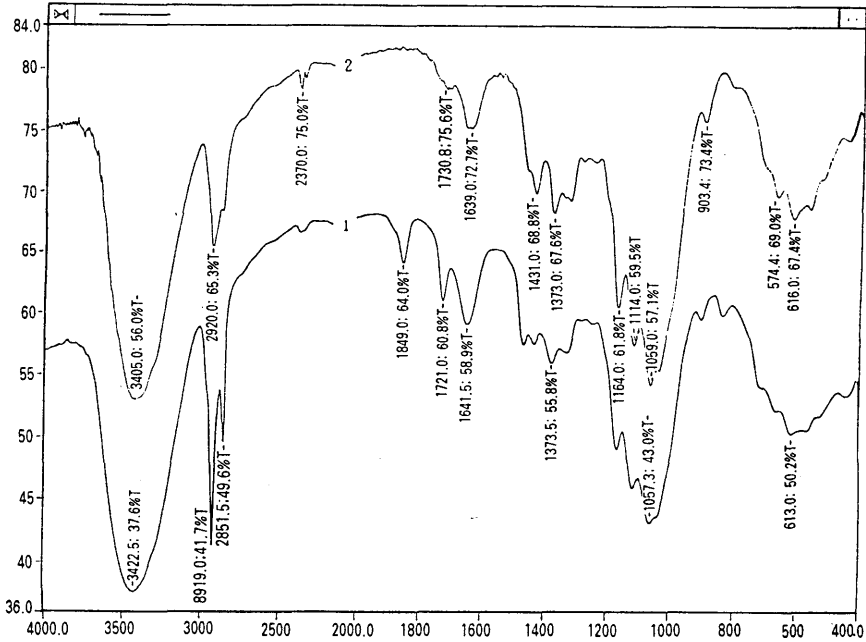


Fig. 8. The FT-IR peaks of sized sheet (1. before extraction 2. after extraction)

서는 AKD의 사이즈 효과에 있어서 저하를 나타내었다. 그러나 pH에 따른 사이즈 효과의 변화폭은 그리크게 나타나지 않았다.

3.6 충전제의 함량에 따른 사이즈도 변화

충전제의 함량을 증가시킬수록 섬유간의 결합 능력을 저하시키고 AKD와 충전제간의 반응성은 AKD와 셀룰로오스간의 반응성에 비해 크게 낮다고 알려져 있다.¹²⁾

자료 s-5를 이용한 실험 결과인 Fig. 10에서도 알 수 있듯이, 충전제의 함량이 증가할수록 사이즈 효과가 감소함을 알 수 있었다.

이러한 원인으로는 음이온성을 띠고 있는 충전제의 표면에 정전기적으로 흡착된 양이온성의 AKD가 충전제와 화학결합을 형성하지 못하고 가수분해 되거나 미세분인 충전제에 흡착된 AKD입자가 와이어 상에서 손실됨에 따라 사이즈 효과의 감소를 가져온 것으로 생각된다.

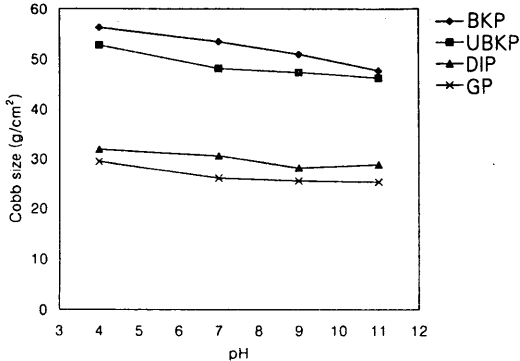


Fig. 9. Effects of pulp type and pH on rate of AKD sizing

3.7 Alum 첨가에 따른 사이즈도 변화

Alum은 일반적으로 AKD 사이즈 처리에는 사용되지 않는다. 그러나 본 실험에서는 AKD와 alum간의 반응성 측면에서 alum을 보류 향상제로 소량 사용하였다.

자료 s-6을 이용한 실험 결과인 Fig. 11과 같이 alum의 첨가량이 증가 될 수록 사이즈

효과가 감소함을 알 수 있었다. 그러나 소량의 alum 첨가시는 사이즈 효과의 감소폭이 크게 나타나지 않았으나 2% 이상 첨가시는 사이즈 효과의 감소폭이 크게 나타났다.

이러한 결과로 부터 alum의 첨가에 따른 지료의 pH 저하에 의한 영향 보다는 셀룰로오스 섬유에 대한 alum의 흡착이 AKD의 반응성 저하에 더 큰 영향을 끼칠 수 있으며 alum과 AKD 간에 complex가 형성되어 사이즈 효과의 저하를 가져 올 수 있다고 생각된다.

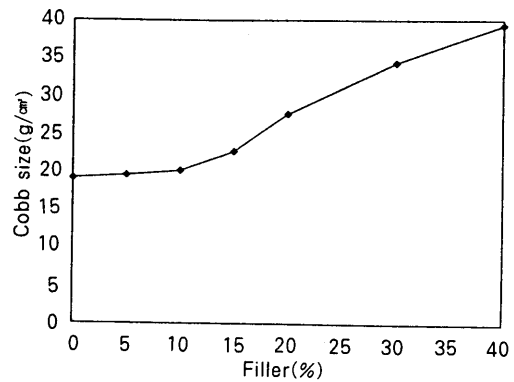


Fig. 10. Effects of filler addition on rate of AKD sizing

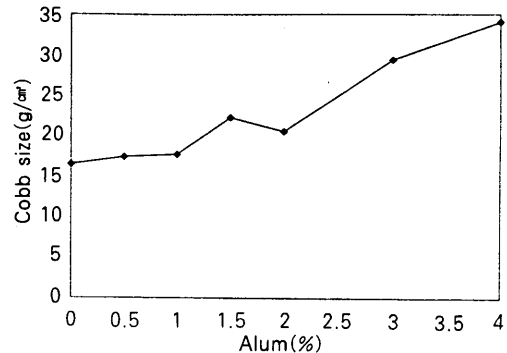


Fig. 11. Effects of alum addition on rate of AKD sizing

3.8 인공 촉진 노화에 따른 사이즈도의 변화

자료 s-7을 이용하여 제조한 세가지 종이

샘플과 s-7-1 종이의 추출을 행한후의 샘플 각각을 인공 축진 노화기 내에서 1~8 시간 노화를 실시하여 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

그림에서 보듯이 alum과 충전제의 함량이 증가 할수록 초기 사이즈 효과가 낮게 나타났으며, 노화 시간에 따른 사이즈도의 감소폭도 크게 나타남을 알수 있었다.

따라서 충전제나 alum은 AKD의 반응성을 저하시키며, 미반응 AKD 성분의 가수분해를 촉진시켜 노화에 따른 사이즈도 감소폭을 크게 나타낸다고 생각된다.

반면 추출을 행하여 미반응 AKD 성분을 제거한 종이의 경우 미추출 종이에 비해 노화에 따른 사이즈 효과의 감소가 그리 크게 나타나지 않았다.

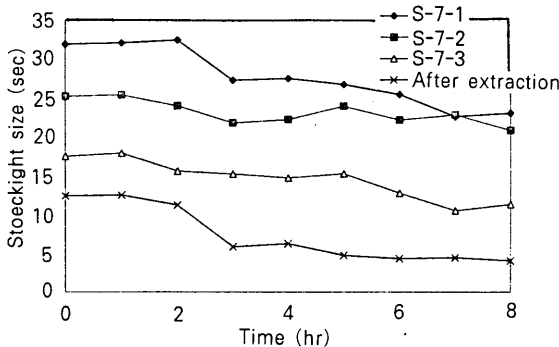


Fig. 12. Effects of artificial aging on rate of AKD sizing

4. 결 론

이상의 실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. AKD와 셀룰로오스 섬유간에는 β -keto ester 결합이 존재하며, FT-IR로 이를 확인 할 수 있었다.
2. 사이즈 처리한 종이내에는 반응 AKD 성분과 미반응 AKD 성분이 함께 존재하

며, 실제 AKD 사이즈 효과의 대부분은 화학 결합을 형성한 반응 AKD에 의해 나타나며, 미반응 성분의 사이즈 효과에 대한 기여도는 크게 낮다고 생각된다.

3. 미반응 AKD는 AKD의 가수분해 물질 또는 단순히 섬유 표면에 흡착되어 있는 AKD 성분이라고 보여지며, 이 성분은 추출에 의해 추출되기 쉽고 강한 기계적 충격에 의해 섬유로부터 이탈되기 쉬우며 고온의 열에서 수증기상 전이를 일으킬 수 있다.
4. AKD 함량이 증가할수록 사이즈 효과는 증가하였으나 과량의 AKD를 첨가할때는 상당량의 AKD 성분이 가수 분해되어 사이즈 효과에 큰 기여를 하지 못한다. 따라서, 0.1~0.2% 정도의 AKD 첨가가 적당한 사이즈 효과를 나타냈다.
5. 열에너지는 AKD 입자를 용융, 섬유 표면에 골고루 분산시켜 AKD와 셀룰로오스 섬유간의 반응 기회를 증가시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.
6. AKD는 기계 펄프와 탈목펄프 보다 화학 펄프에 더 큰 사이즈 효과를 나타냈으며, 미표백 펄프보다 표백펄프에 사이즈 효과가 크게 나타났다. 이것은 AKD와 셀룰로오스간의 반응성에 의한 결과로 생각된다. 또한 탈목펄프내에 잔류하는 계면 활성제는 종이의 표면 장력을 저하시켜 사이즈 효과를 방해 한다고 여겨진다.
7. pH 7~8 이상의 영역에서 사이즈 효과가 대체로 우수하게 나타났으며, 충전제나 alum의 사용함량이 높을수록 사이즈 효과가 감소하였으나 2% 이하 소량의 alum 사용은 사이즈 효과에 큰 저해 요인이 되지 않았다.

그러나 충전제나 alum의 첨가량이 높으면 장시간 인공 노화에 의한 사이즈 효과의 감소폭이 크게 나타났다. 반면 추출하여 미반응 AKD를 제거한 종이의 경우는 사이즈 효과의 감소폭이 작게 나타났다.

참고문헌

1. Gupta.M.K , Chemically modified fiber as a novel sizing material, Tappi J, 63(3), 29-31(1980)
2. Gess J.M , Lund R.C , The strong bond/weak bond theory of sizing, Tappi press, 417(1990)
3. G.Sauret, H.J. Trunch, G.Lefebvre, The mechanism of AKD sizing, Das papier, 23(1), 8(1969)
4. Jaycock M.J, Roberts J.C, A new procedure for the analysis of AKD in paper, Paper technology, 5, 38-42(1994)
5. J.C.Roberts, U.D.Akpabio, The effect of alum on the AKD sizing, Tappi J, 72(7), 141-145(1989)
6. J.C.Roberts, U.D.Akpabio, The vapor migration of AKD sizing, Tappi J, 70(12), 127-129(1987)
7. K.J.Bottorff, M.J.Sullivan, New insights into the AKD sizing mechanism, Nordic pulp and paper Res J, 8(1), 86(1993)
8. L.Odberg, T.Lindstorm, Evidence for beta-keto ester formation during sizing with AKD, Tappi J, 70(4), 135-139(1987)
9. P.Rohringer, M.Berheim, D.P.Werthemann, Are so-called reactive sizes really cellulose reactive, Tappi J, 68(1), 83(1985)
10. R.Taniguchi, A.Isogal, Sizing mechanism of AKD, Nordic pulp and paper Res J, 4, 352-357(1993)
11. T.Lindstrom, G.Sodeberg, On the mechanism of sizing with AKD, Nordic pulp and paper Res J, 2, 31-38(1986)
12. Wortley.B, Advanced Topics in Wet End Chemistry seminar, Tappi Press, Atlanta, 55-56(1987)