

AKD 가수분해 연구를 위한 정량분석 방법

민 춘 기^{*1} · 신 동 소^{*2}

A Quantitative Analysis Method for Studing AKD Hydrolysis

Choon-Ki Min^{*1} and Dong-So Shin^{*2}

ABSTRACT

In order to set up a proper AKD quantification method for studing AKD hydrolysis, a quantitative analysis method using UV/Vis spectroscopy was evaluated and compared to the conventional GC-MS analysis. Hydrolysis rates of AKD emulsions during storage at 40°C were measured by the UV/Vis analysis.

Owing to its simplicity and capability of measuring the unreacted AKD significantly even in a small amount, UV/Vis method proved to be more suitable for studing AKD hydrolysis than GC-MS analysis. AKD hydrolysis was affected by the types of emulsifiers. Polymer stabilized AKD emulsion hydrolyzed more rapidly than starch stabilized AKD.

1. 서 론

Alkylketene dimer(AKD)는 1950년대 미국의 Davis 등¹⁾에 의해 제지용 사이즈제로 처음 소개되어 액체포장용지와 같은 강사이징 지종에 주로 적용되다가, 1980년대 중반부터 중성초지 기술의 진보와 함께 현재는 백상지 및 도공원지뿐만 아니라 정보용지, 특수지, 판지 등으로 사용이 확대되고 있으며 셀룰로오스 반응성 사이즈제 중 전세계적으로 가장 많이 사용되고 있다.

일반적으로 중성초지는 기존의 로진, 알럼을 사용하는 산성초지에 비해 첫째, 종이의 보존성과 강도의 향상 등 종이의 품질 향상의 측면과, 둘째, 충전물로 탄산칼슘의 사용, 고해 에너지 절감, 생

산성 증가와 같은 생산 원가의 절감 측면, 그리고 세째, 최근 그 중요성이 더욱 부각되고 있는 폐수 부하의 감소, 폐지의 재활용 등의 환경적인 면에서 많은 장점을 갖고 있다고 알려져있다.^{2,3)}

그러나 AKD의 사용이 증가됨에 따라 위와 같은 장점들이 중성전환 후 한꺼번에 달성되는 사례는 적고, 오히려 사전 준비가 미흡하거나 AKD 사이징 작용 기구의 이해 없이 산성초지 정도의 개념으로 공정관리가 이루어질 경우 종이의 품질 및 인쇄 작업성이 저하될 뿐만 아니라 공정 오염, 생산성 저하 등 제지공정 전체의 불안정성이 가중되어 중성으로의 전환을 중도 포기하는 사례도 확인되고 있다. 또한 정상적인 공정에서도 AKD가 갖고 있는 근본 특성들로 인해 산성초지에서는 경험하지 못했던 문제점들이 발생하는데 대표적인

*1. 용인송담대학 제지공업과 (Dept. of paper technology, Yong-in Songdam College, 571-1, Mapyung-Dong, Yongin-Si, Kyunggi-Do, 449-040, Korea).

*2. 서울대학교 농업생명과학대학 명예교수 (Dept. of Forest Products, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea).

것이 사이즈도 발현의 자연, AKD 과량 사용시 발생되는 종이의 미끄럼 현상, 그리고 시간이 경과함에 따른 사이즈도의 저하(size reversion) 등이 그 것이다. 이러한 문제점들은 대부분 반응성 사이즈제의 가수분해와 밀접한 관련이 있는 것으로 밝혀졌기 때문에^{4,5)} 사이즈제와 물과의 반응 즉, 가수분해를 억제하는데 많은 노력이 모아지고 있다.

AKD의 가수분해 연구 시 가장 중요하며 필수적인 조건 중의 하나는 재현성 있는 AKD의 정량 분석 방법의 사용이라 할 수 있다. 이는 AKD 사용 시 발생될 수 있는 여러 가지 문제점들의 원인 파악 및 대책 수립에 매우 귀중한 기초 정보를 제공한다는 측면에서도 그 중요성이 강조되고 있다. AKD를 정성 혹은 정량 분석하기 위해 그 동안 여러 가지 방법들이 제안되었는데, AKD를 가수분해시켜 케톤 혹은 메틸화시켜 케토 에스테르로 전환 후 이를 IR이나 다양한 크로마토그래피법으로 분석하는 방법이 일반적으로 사용되어 왔다.⁶⁾ 이를 중 GC-MS⁷⁾ 및 열분해 GC^{8,9)}를 이용하는 정량분석법이 근래에 들어 사용되기 시작하고 있으며, 방사성 동위원소로 라벨링된 AKD를 사용하는 분석법이 AKD의 반응 특성 및 보류 연구에¹⁰⁻¹²⁾ 이용되고 있으나 시료 조제의 어려움과 위험성 때문에 상업적인 적용에는 많은 제한이 있었다. 또한 solid state ¹³C NMR¹³⁾과 IR^{4,5)}을 사용하여 AKD를 정량하는 방법과 더불어, 최근에는 비교적 적용이 간편한 UV/Vis 분광 광도계를 사용하는 방법도 제시된 바 있다.¹⁴⁾ 이 방법은 4-dimethyl aminopyridine(DMAP)이 미반응 AKD와 반응하며 반응체는 발색하므로 흡광도를 측정하므로 AKD의 분석에 사용할 수 있다는 것으로, 아직 DMAP와 AKD 간의 반응기작 등에 대해서는 확인이 않된 상태이다.

따라서 본 연구에서는 UV/Vis 분광 광도계를 사용하여 AKD 가수분해 연구에 적합한 실험 절차를 확립한 후, 기존의 GC-MS 분석법과 비교하여 본 연구목적에 적용 타당성을 검증하였다. 또한 이 방법을 사용하여 AKD에멀션 제품의 보관기간에 따른 안정성 변화를 AKD의 가수분해 정도로 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 Alkylketene dimer

상업적으로 사용되고 있는 AKD 왁스를 사용하였으며 그 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of alkylketene dimers

	AKD Wax-1	AKD Wax-2
Ketene dimer(%)	87.4	88.1
Acid anhydride(%)	4.8	5.0
Free fatty acid(%)	0.3	0.2
Melting point(°C)	52.7	46.1
Alkyl chain composition by HPLC		
C ₁₆ (%)	11.9	34.6
C ₁₈ (%)	86.7	62.2

2.2 충전제

평균입경 2.8 μm, BET 비표면적 2.4 m²/g의 중질탄산칼슘을 사용하였다.

2.3 AKD 에멀션

유화제의 조성이 다른 두 종류의 AKD 에멀션을 사용하였으며 그 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Characteristics of AKD emulsions

	Emulsion-1	Emulsion-2
Solids(%)	20.1	14.8
Specific gravity	1.01	1.00
Viscosity(cPs)	7	35
Stabilizer	cationic starch	polymer

2.4 분석용 시약

4-dimethyl aminopyridine(DMAP)은 Aldrich사 제품을 사용하였으며 기타 분석에 사용된 용매나 시약들은 모두 일급 시약을 사용하였다.

2.5 UV/Vis 분광 광도계를 이용한 AKD의 정량 분석

2.5.1 환류 시간에 따른 흡광도 변화

AKD와 DMAP와의 반응에 필요한 적정한 환류 시간을 다음의 방법으로 결정하였다. 1000mL의 메스플라스크에 AKD 왁스를 첨가해 클로로포름으로 완전히 용해하여 0.1% AKD 용액(stock solution)을 만들었다. 100mL의 둥근바닥 플라스크에 10mL의 AKD 용액을 넣은 후, DMAP/AKD의 무게 비를 120/1이 되게 DMAP를 첨가한 다음 30분에서 180분까지 시간을 변화시키면서 환류시켰다. 상온에서 1시간 동안 방치시켜 냉각시킨 후에 각 클로로포름 용액을 50mL 메스플라스크에 옮겨 클로로포름을 추가해 50mL로 맞추고, 450과 338nm에서 클로로포름을 표준물로하여 UV/Vis 흡광도를 측정하였다.

2.5.2 AKD/DMAP 비율에 따른 흡광도 변화

AKD와 DMAP와의 반응에, 얼마만큼의 DMAP를 넣어 주어야 반응이 효율적으로 진행되는지를 알아보기 위해 다음 실험을 실시하였다. 100mL 둥근바닥 플라스크에 10mL씩 AKD 용액을 넣고 30배에서부터 180배까지 DMAP의 투입량을 변화시켜 투입한 후 120분 동안 환류시킨 다음 2.5.1과 동일한 순서로 UV/Vis 흡광도를 측정하였다.

2.5.3 시료 추출시간에 따른 흡광도 변화

10% AKD 용액에 탄산칼슘 2g을 첨가 및 교반하여 AKD를 흡착시킨 다음 pore size 2m인 여과지로 여과하여 클로로포름으로 세척 후 30분간 기간시켰다. 이렇게 얻어진 시료 중 약 0.2g

씩을 채취해 90mL의 클로로포름으로 추출시간을 3시간에서부터 24시간까지 변화시키면서 속슬레 추출하였다. 용출된 클로로포름 용액을 100mL 메스플라스크에 옮겨 100mL로 맞춘 후 50mL를 취해 10% DMAP용액 2mL를 첨가한 후 120분 동안 환류시켰다. 가열을 멈추고 상온에서 그대로 방치시켜 1시간 동안 냉각시킨 후, 2.5.1과 동일한 방법으로 UV/Vis 흡광도를 측정하였다. 또한 탄산칼슘의 클로로포름 추출성분이 UV/Vis 흡광도에 영향을 미치는지를 조사하기 위해 탄산칼슘을 클로로포름으로 6시간 추출 후 동일한 방법으로 UV/Vis 흡광도를 측정하였다.

2.5.4 검량선 작성

100mL 플라스크에 5~35mL의 0.1% AKD 용액을 넣은 후 DMAP/AKD의 무게 비가 120/1이 되도록 DMAP를 넣고 120분 동안 환류시켰다. 상온에서 1시간 방치 후 각 클로로포름 용액을 50mL 메스플라스크에 옮겨 50mL로 맞추고 450과 338nm에서 클로로포름을 표준물로하여 UV/Vis 흡광도를 측정하였다. 또한 AKD의 알킬기의 조성이 다른 AKD 왁스-2를 동일한 방법으로 검량선을 작성하여 AKD 왁스-1의 것과 비교하였다.

2.6 UV/Vis과 GC-MS 분석법의 비교

클로로포름을 사용하여 2, 5, 8%의 AKD 용액과 10%의 DMAP용액을 제조하였다. 20mL 용량의 시험관(vial)에 AKD 용액 15mL와 충전제 5g을 첨가한 후 vortex mixer로 격렬하게 3분간 교반한 다음 pore size 2m인 여과지로 여과 후 30분간 기간 시켰다. 이렇게 얻어진 시료 약 0.2g을 채취해 90mL의 클로로포름으로 6시간 동안 속슬레 추출하였다. 용출된 클로로포름 용액을 100mL 메스플라스크에 옮겨 100mL로 맞춘 후 50mL를 취해 10% DMAP용액 2mL를 첨가한 후 120분 동안 환류시켰다. 가열을 멈추고 상온에서 방치시켜 1시간 동안 냉각시킨 후, 클로로포름 용액을 50mL 메스플라스크에서 다시 50mL로 맞추고, 450nm에서 클로로포름을 표준으로 하여 UV/Vis 흡광도를 측정한 다음 검량선과 비교하여 AKD 흡착량을 측정하였다. 한편 동

일한 시료를 사용하여 2.7의 GC-MS 분석 방법으로 측정한 결과와 비교하였다.

2.7 GC-MS 분석법에 의한 AKD 흡착량 측정

탈수된 충전물 혼탁액을 pore size 2m인 여과지로 여과하고 중류수로 여러번 세척하여 기건시킨 다음 1g을 채취해 250mL 둥근바닥 플라스크에 넣은 후 25mL의 0.1M 탄산나트륨 용액으로 2시간 동안 환류시켰다. 시료는 속슬레로 옮기고 탄산나트륨 용액은 증발조에서 물로 중탕하면서 전조될 때까지 증발시켰다. 동일한 플라스크를 사용해 시료를 아세톤으로 4시간 추출하였고 동일한 방법으로 증발시켰다. 추출된 케톤을 헥산으로 3회 더 추출하고 25mL의 플라스크로 옮겼다. 여기에 250mg/L의 옥타코산 5mL를 첨가한 후 헥산으로 25mL 될 때까지 희석했다. 준비된 시료를 GC-MS를 사용해 Table 3과 같은 조건으로 분석하여 AKD의 흡착량을 측정하였다.

Table 3. Conditions for AKD quantification by GC-MS

GC-MS	Hewlet-Packard 5995C
Detector	FID
Column	Fused silica(12m×0.22mm)
Phase	0.25 m bonded methyl sili-cone
Carrier gas	Helium
Flow	1mL/min
Column program	150~300°C at 10°C/min with a final hold of 10min
Injector/Detector	Maintained at 350°C

2.8 AKD 에멀션의 가수분해율 측정

AKD 에멀션을 시험관에 넣어 40°C의 항온조에서 보관하면서 보관 기간이 경과함에 따라 가수분해되지 않고 남아있는 양을 다음과 같이 측정하였다. 보관기간에 따라 AKD 에멀션을 소량 취해 100mL 둥근바닥 플라스크에 담아 동결 전조 시킨 후, 고상 잔류물 중 5mg을 취해 90mL의 클로로포름으로 24시간 동안 속슬레로 추출하였다.

용출된 클로로포름용액을 메스플라스크에 옮겨 100mL로 맞춘 후 50mL를 취해 거기에 0.3g의 DMAP를 넣고 120분 동안 환류시켰다. 상온에서 방치시켜 1시간 동안 냉각시킨 후, 클로로포름 용액을 50mL 메스플라스크에서 다시 맞춘 다음, 450과 338nm에서 클로로포름을 표준물로하여 UV/Vis 흡광도를 측정한 다음 검량선과 비교하여 AKD 에멀션 내의 가수분해되지 않고 남아있는 미반응 AKD 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 UV/Vis 분광광도계를 이용한 AKD 정량 분석

현재까지 AKD의 정량 분석을 위해서 일반적으로 사용되고 있는 방법으로는 AKD를 알칼리로 가수분해시켜 알킬 케톤, 혹은 메틸화를 통해 케토 에스테르로 전환 후 이들을 다양한 크로마토그래피법으로 분석하는 방식인데 HPLC, GC-MS, IR 등으로 분석하는 것이 일반적이었으나, 특히 상업적인 AKD 에멀션의 분석 시에는 지방산의 종류가 다양하여 정량분석법이 복잡하고 분석 시간이 많이 소요되며 그 분석 결과의 해석에 어려움이 있었다. 최근 GC-MS⁷⁾ 혹은 열분해 GC⁹⁾를 이용하는 분석법이 제안되었으나, 이 방법들은 공통적으로 시료 중에 존재하는 AKD의 총량은 확인할 수 있으나 AKD의 존재 형태 즉, 사각형의 락톤(lactone) 구조를 갖고 있는 미반응 AKD와 가수분해되어 케톤 혹은 케토산으로 존재하거나 혹은 반응된 AKD 각각을 구분하여 정량 할 수 없다는 단점을 갖고 있다. 따라서 이 방법으로 AKD 사이징의 매커니즘 특히 AKD 가수분해와 관련된 연구를 수행 시 많은 제한이 수반되어왔다.

Jaccock 등¹⁴⁾은 DMAP를 AKD와 반응시켜 UV/Vis 영역에서 흡광할 수 있는 유도체를 만드는 반응은 정량적으로 진행되며 반응생성물은 AKD를 확인할 수 있는 두 개의 흡광도를 338과 450nm에서 나타낸다고 보고한 바 있다. 또한 반응은 DMAP와 AKD 사이에서만 선택적으로 진행되며 AKD의 가수분해물이나 셀룰로오스와 반응한 AKD와는 일어나지 않는 것으로 알려져있

다. 따라서 미반응 AKD를 정량할 수 있으므로 앞에서 언급한 크로마토그래피법의 단점을 보완할 수 있고, 특히 본 연구의 주된 관심사 중의 하나인 AKD의 가수분해 연구에는 매우 유용한 방법으로 판단되어 본 분석법의 사용을 검토키로 했다.

3. 1. 1 AKD와 DMAP의 반응 기구

DMAP는 친핵반응의 촉매로서 사용되고 있으며 다양한 아실화, 알킬화 및 cyclic anhydride의 이량체화 반응을 촉진시키는 것으로 알려져 있으며 그 구조식을 Fig. 1에 나타내었다. 현재 진행 중인 반응 메커니즘 연구의 중간 결과¹⁵⁾에 따르면 DMAP는 Fig. 2과 같이 diketene의 이량체화 반응의 촉매로 작용하여 dehydroacetic acid를 생성하며, 이 반응은 tetradecylketene dimer에서도 발생되는 것으로 확인된 바 있으나 아직 그 반응생성물의 정확한 구조는 밝혀지지 않았다.

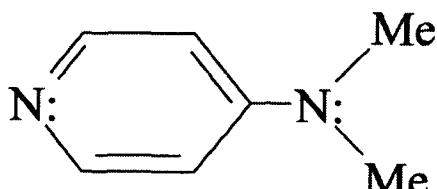


Fig. 1. Chemical structure of DMAP.

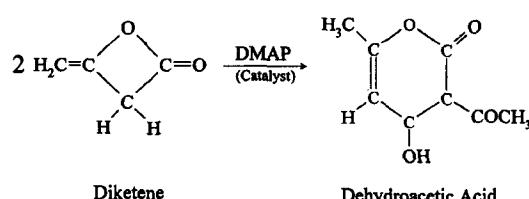


Fig. 2. A Probable reaction mechanism between AKD and DMAP illustrating a theory that DMAP performs as a catalyst for the reaction of AKD dimerisation to give dehydroacetic acid.¹⁵⁾

3. 1. 2 환류 시간에 따른 흡광도 변화

AKD와 DMAP와의 반응에서 얼마나 오랫동안 환류시켜야 반응이 완결되는지를 확인하기 위해 AKD/DMAP의 첨가비를 1/120으로 고정시키고 클로로포름을 사용하여 다양한 환류 시간에서 AKD/DMAP 유도체의 흡광도를 측정했다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 AKD와 DMAP 사이의 반응은 초반에 빠른 속도로 진행됨을 알 수 있었으며, 120분 이상의 환류 시간에서는 흡광도의 증가가 관찰되지 않는 것으로 보아 120분 정도면 반응이 완결된다고 생각된다.

3. 1. 3 AKD/DMAP 비율에 따른 흡광도 변화

AKD와 DMAP의 반응에서 DMAP를 얼마나 과량으로 넣어 주어야 반응이 효과적으로 진행되는지를 확인하기 위해 환류 시간을 120분으로 고정시키고 다양한 DMAP 첨가비에서 AKD/DMAP 유도체의 흡광도를 측정했다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 DMAP의 첨가량의 증가는 분명히 반응을 촉진시키며, 약 120배 이상의 과량으로 첨가했을 때 더이상 흡광도의 증가가 나타나지 않는 것으로 보아 AKD/DMAP의 비는 1:120 정도가 적합하다고 판단된다.

3. 1. 4 추출시간에 따른 흡광도 변화

적정한 시료의 추출시간을 결정하기 위해서 탄산칼슘에 AKD를 흡착시킨 후 추출시간에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 AKD는 추출 초기에 급속히 탄산칼슘으로부터 분리되며 추출 개시 후 6시간부터는 추출량의 증가가 미미하게 나타나. 이하의 실험에서는 추출시간을 6시간으로 통일하였다. 또한 탄산칼슘 자체의 클로로포름 추출성분이 UV/Vis 흡광도에 영향을 미치는지를 조사하기 위해 AKD를 흡착시키지 않고 추출된 시료에 DMAP를 첨가하여 공시험을 실시하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 338 및 450nm 모두에서 충전제 자체의 추출성분으로 인한 흡광도는 실험 오차에 포함될 정도로 낮은 수준을 나타내었다. 따라서 충전제 자체의 추출성분은 흡광도에 영향하지 않는 것으로 판단되어, UV/Vis 흡광도 측정 시 클로로포름을 기준 물질로 사용하였다.

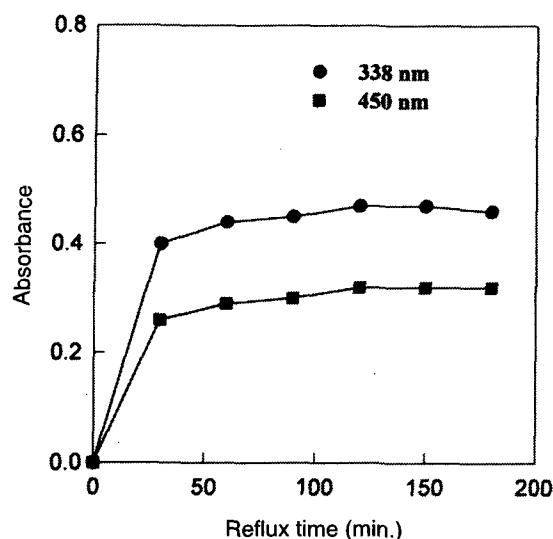


Fig. 3. Effect of reflux time on UV/Vis absorbance.

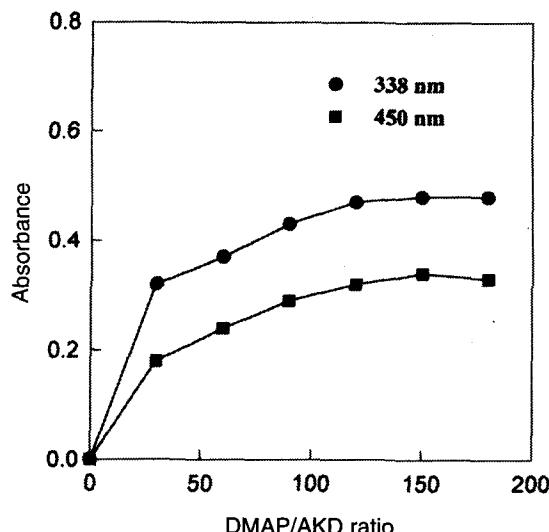


Fig. 4. Effect of DMAP/AKD ratio on UV/Vis absorbance.

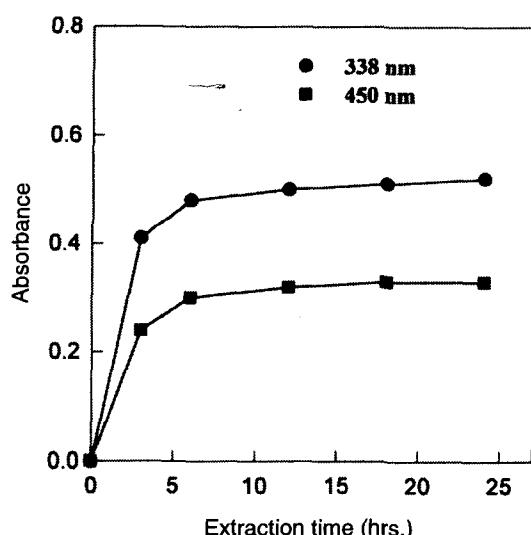


Fig. 5. Effect of extraction time on UV/Vis absorbance.

3.1.5 검량선 작성

본 실험 중에 생성된 AKD/DMAP 유도체의 흡광도로부터 첨가된 AKD 양을 측정하기 위해 검량선을 작성하였으며 그 결과를 Fig. 6과 Table 5에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 두 과장 중 동일한 AKD 용액의 농도에서

Table 4. UV/Vis absorbance of chloroform extractives of the calcium carbonate at 338 and 450nm

Wavelength (nm)	Calcium Carbonate
338	0.007
450	0.003

338nm에서의 흡광도가 450nm 보다 높게 나타났으나, 338nm에서는 용매 추출물 중 AKD 이외에 존재하는 일부 미량 추출성분 등에 의해 흡광도가 민감하게 영향을 받는다고 보고된 바 있으므로¹⁴⁾ 450nm에서의 흡광도를 표준 검량선으로 사용하였다.

AKD/DMAP 유도체의 흡광도에 AKD의 락톤화 이외에 알킬 사슬의 길이도 영향하는지를 알아보기 위해 ketene dimer의 함량은 동일하고 알킬기의 조성이 다른 AKD 왁스-2(C16:34.6%, C18:62.2%)를 사용하여 동일한 방법으로 검량선을 작성했으며, 그 결과를 AKD 왁스-1(C16:11.9%, C18:86.7%)과 비교하여 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보는 바와 같이 스테아린산(C18) 함량이 상대적으로 높은 AKD Wax-1의 흡광도가 AKD Wax-2 보다

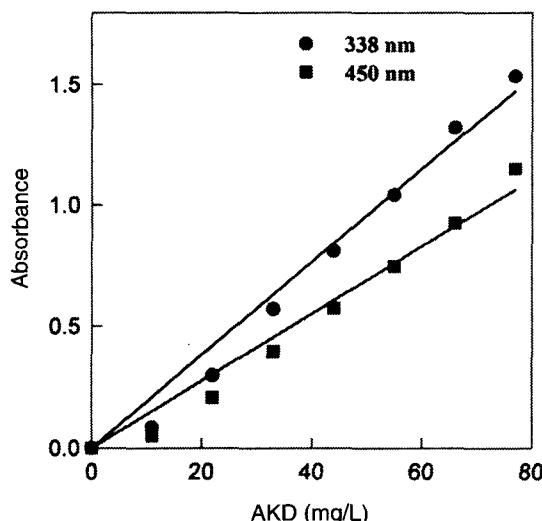


Fig. 6. Calibration curves for quantification of unreacted AKD.

Table 5. Calibration curves for unreacted AKD at 338 and 450nm

Wavelength (nm)	Calibration curves	R ²
338	Y = 0.01915X	0.9805
450	Y = 0.01381X	0.9735

다소 높게 나타났다. 3.1.1에서 이미 언급한 바와 같이 DMAP는 diketene의 이랑체화 반응의 촉매로 작용한다는 이론에 근거할 때 AKD 알킬 사슬의 길이가 흡광도에 직접적으로 영향한다고 해석하기에는 무리가 있으리라고 생각된다. 이 결과를 설명할 수 있는 한 가지 가능성으로는 본 시험에 사용된 두 종류의 AKD Wax의 색상 차이에서 기인된 결과로 해석해볼 수 있었다. 즉 AKD Wax-1이 AKD wax-2 보다 외관이 다소 진한 황백색을 띠고 있었는데, 클로로포름으로 용해 후 UV/Vis 측정시 두 시료의 ketene dimer의 농도가 같을 지라도 색상이 동일하지 않을 경우에는 흡광도는 달라질 수 있기 때문이다. 특히 AKD와 DMAP의 반응생성물이 노란색을 띠고 있다는 것을 고려하면 AKD Wax 용액의 노란 색상은 흡광도에 영향을 미칠 것이 분명하다. Jaycock 등은¹⁴⁾ 노화에 의해 황변된 AKD 사이징된 종이를

Table 6. Comparison of calibration curves of AKD Wax-1 and AKD Wax-2

Wavelength (nm)	AKD Wax-1	AKD Wax-2
338	Y = 0.01915 X	Y = 0.01773 X
450	Y = 0.01381 X	Y = 0.01227 X

용매로 추출하여 AKD를 분리해 UV/Vis 흡광도를 측정시 DMAP의 첨가 없이도 위의 두 파장에서 상당한 흡광도를 나타냈다고 보고한 바 있으므로 이 가정을 실제로 뒷받침해주고 있다.

3.2 UV/Vis과 GC-MS 분석법의 비교

기존의 GC-MS 방식은 시료 중에 존재하는 AKD를 가수분해시켜 추출하는데 여러 단계를 거쳐야하기 때문에 시험이 복잡하고 분석 시료 준비에 시간이 많이 소요된다는 단점을 갖고 있다. 이에 반해 본 방법은 상대적으로 시험 절차가 간편하고 소요 시간도 짧다는 장점 이외에도 반응되지 않은 형태의 AKD를 검출할 수 있으며, 유사한 관능기를 갖고있는 다른 화합물들과 구분하여 선택적으로 시료 중 미반응 AKD의 양을 측정할 수 있으므로 AKD의 가수분해 연구에 원리적인 면에서 매우 적합한 방법이라고 판단된다. 한편 GC-MS 분석 결과와 비교하기 위해 동일하게 조제된 시료를 각각의 방법으로 분석하여 Fig. 7에 나타내었다. GC-MS를 이용한 방법이 UV/Vis 분석법보다 AKD 함량이 다소 높게 나타났는데 이는 Table 1에서 보는 바와 같이 상업용 AKD 왁스의 순도가 90% 이하이고 나머지는 산무수물 혹은 유리지방산 등의 불순물을 포함하고 있으며, 일부 AKD는 고체 상에서도 이미 가수분해되었기 때문에 이들이 UV/Vis에 검출되지 않음으로써 나타난 결과로 생각된다. 따라서 AKD 가수분해의 연구에서는 관심의 주 대상이 미반응 AKD이고, 본 방법을 사용 시 미량 범위에서도 유의성 있는 분석 결과를 얻을 수 있었으며, 실험 방법 또한 GC-MS 방법에 비해 간편해 본 연구 목적에는 UV/Vis 분석법이 더욱 적합한 것으로 판단된다.

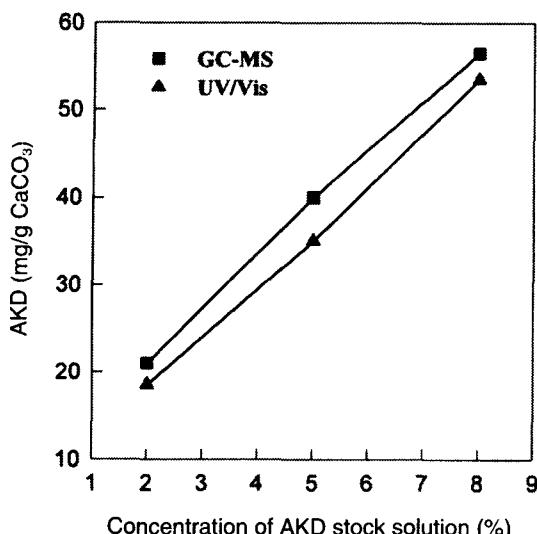


Fig. 7. Comparison between the AKD quantification methods.

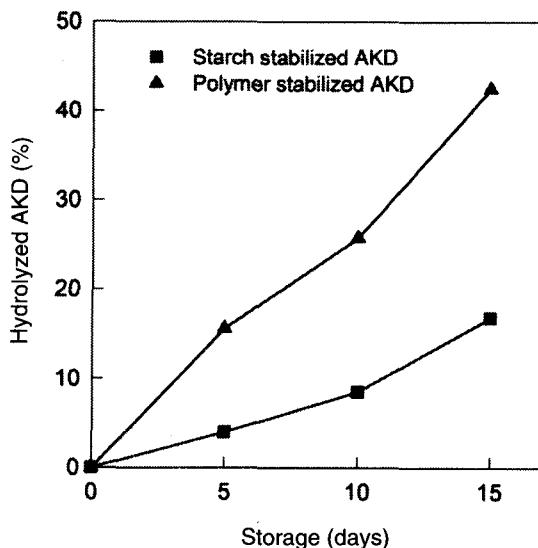


Fig. 8. Hydrolysis rates of AKD emulsions during storage at 40°C.

3.3. AKD 에멀션의 종류에 따른 가수분해율 측정

UV/Vis 분석 방법을 사용하여 AKD 에멀션의 보관기간에 따른 가수분해 진행 정도를 Fig. 8에 나타내었다. 일반적으로 AKD는 ASA에 비해 결합방식에 의한 입체장애를 받기 쉽기 때문에 셀룰로오스와 반응성이 낮으며 따라서 물에 의한 가수분해 속도도 매우 늦은 것으로 알려져 왔다. 그러나 에멀션의 안정성은 보관온도, 희석비율, pH 등이 증가할수록 저하되며 에멀션의 조성 또한 안정성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 최근에는 AKD의 단점을 보완하고 역가를 향상시키기 위해 다양한 형태의 유화제가 사용되고 있으므로 제품의 성능 못지않게 유화안정성이 특히 하질기에 중요한 품질 기준으로 자리매김하고 있다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 두 제품 모두 보관 기간이 증가함에 따라 AKD의 가수분해율도 증가하고 있으므로 이에 따른 에멀션의 안정성 및 사이즈도의 저하가 예상된다. 특히 고분자로 유화된 제품이 전분 유화 제품에 비해 가수분해의 속도가 빠르다는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 에멀션 조성의 최적화를 통해 AKD 에멀션의 안정성은 개선 가능성을 알 수 있으며, 유화제의 종류 및 조성에 따른 AKD의 가수분해 특성에 관해서는 추가 연구가

요구된다. 따라서 본 분석방법을 통해 비교적 간단한 방법으로 AKD 에멀션의 가수분해 정도를 파악할 수 있었으며, 앞으로 AKD 사이징시 발생되는 여러 가지 문제들의 원인 및 대책 수립에 유용하게 사용될 수 있으리라 기대된다.

4. 결 론

AKD를 사용하는 중성초지시 발생되는 문제점들은 대부분 AKD의 가수분해 현상과 밀접한 관계를 갖고 있다. 이런 문제점들에 대한 연구 수행 시 선결되어야하는 조건으로 이 목적에 적합한 AKD 정량분석 방법의 확립이라 할 수 있다. 본 연구에서는 UV/Vis 분광광도계를 사용하는 AKD의 정량분석 방법을 기준의 GC-MS 방법과 비교 평가하여 그 적용 타당성을 검토하였다. 그리고 이 분석방법을 사용하여 40°C에서 AKD에멀션의 저장기간에 따른 가수분해율을 측정하였다.

그 결과 UV/Vis 분광광도계를 사용하는 AKD 정량분석법은 시료중 미반응 AKD를 미량 범위에서도 유의성있게 정량할 수 있었으며, 실험 방법도 종래의 GC-MS 분석법에 비해 간편해 AKD 가수분해 연구에 적합한 분석법임을 확인할 수 있었다. AKD 에멀션의 보관 중 발생되는

AKD의 가수분해는 유화제의 종류에 영향을 받으며, 전분보다는 고분자로 유화된 에멀션이 가수분해가 촉진되는 것으로 나타났다.

인용문헌

1. Davis, J. W., Robertson, W. H. and Weisgerber, C. A., Tappi J. 39(1):21(1956).
2. Crouse, B. and Wimer, D., 1990 Neutral / Alkaline Papermaking Short Course, TAPPI PRESS, Atlanta. p. 5.
3. Dumas, D.H., Tappi J. 64(1):43(1981).
4. Marton, J., Tappi J. 73(11):139(1990).
5. Marton, J., Tappi J. 74(8):187(1991).
6. Odberg, L., Lindstrom, T., Liedberg, B. and Gustavsson, J., Tappi J. 70(4):135(1987).
7. Dart, P.J. and McCalley, D.V., Analyst 115(1):13(1990).
8. Ishida Yasuyuki, Hajime Ohtani, Takeshi Kato, Shin Tsuge, and Tatsuya Yano, Tappi J. 77(3):177 (1994).
9. Yano, T., Ohtani, H. and Tsuget, S., Analyst 117(5):849 (1992).
10. Lee, H. L., Journal of Korea Tappi 27(1):14 (1995).
11. Lindstrom, T. and Soderberg, G., Nordic Pulp & Paper Reserch J. 1:26(1986).
12. Roberts, J.C. and Garner, D.N., Tappi J. 68(4):118(1985).
13. Bottorff, K.J., 1993 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta. p. 441.
14. Jaycock, M.J. and Roberts, J.C., Paper Technology. May:38(1994).
15. Roberts, J.C., Personal communication (1995).