

# AKD 사이즈 처리한 종이의 저장중 가열처리에 의한 AKD의 거동

신영두\*<sup>1</sup> · 서원성\*<sup>2</sup> · 조남석<sup>†</sup>

(2006년 12월 12일 접수: 2007년 1월 30일 채택)

## Behavior of AKD in AKD-sized Paper by Heating Treatment During Ageing

Young-Doo Shin \*<sup>1</sup>, Won-Sung Seo \*<sup>2</sup>, and Nam-Seok Cho <sup>†</sup>

(Received December 12, 2006: Accepted January 30, 2007)

### ABSTRACT

This study was performed to investigate the reaction between alkylketene dimer(AKD) and cellulose molecules in AKD-sized paper sheet. AKD was added to highly beaten (80±3°SR) SwBKP (ca. 0.8% on pulp) in order to have much AKD retention in the paper sheet. This AKD-sized paper sheet was aged at different temperatures, 60 °C, 80 °C, 105 °C and 125 °C. Changes in FT-IR spectra of AKD in paper sheet during the ageing were measured. In addition, sizing degrees of the AKD-sized paper sheet pretreated for 30 sec. at 105 °C were measured by HST size tester during the storage at different temperature.

IR spectra of AKD-sized paper sheet preheated at 105 °C for 30 sec. showed unchanged spectra two absorption bands at 1849 cm<sup>-1</sup> and 1722 cm<sup>-1</sup> which refer to the typical AKD IR bands. However, these typical AKD bands were gradually reduced with increasing ageing, completely disappeared after 6 hrs. and formed new absorption band at 1706 cm<sup>-1</sup>, which refers to carbonyl stretching vibration of dialkylketone. Eventually the AKD molecule was hydrolyzed to dialkylketone without formation of β-ketoester with cellulose in paper sheet. After 6 days ageing, a little amount of β-ketoester bands was identified in 6 or 7 days ageing, because of the absence of water due to long-term heating. The same tendency was observed at different ageing conditions. At the practical papermaking process, AKD reacts prevailing with water, and mostly seems to be hydrolyzed to dialkylketene.

• 이 논문은 2006학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음

• 충북대학교 목재종이과학과 (Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Republic of Korea)

\*1 한국조폐공사 부여조폐창 (Buyeo Papermaking Center, KOMSCO, Yeomchang-ri, Buyeo-gun, Chungnam 323-800, Republic of Korea)

\*2 엠텍 인터내셔널 (EmTech International Co., 14-67, Sankouk 2-dong, Buk-ku, Taegu 702-012, Republic of Korea)

† 주저자 (Corresponding Author): E-mail: nscho@chungbuk.ac.kr

Concerned to the sizing development, AKD-sized paper sheet was shown no sizing development at the initial stage of ageing at 60 °C after heating treatment at 105 °C for 30 sec., and gradually increased the sizing degree with increasing ageing, such as Hercules Sizing Tester (HST) 130 sec for 12 hr, HST 300 sec. for 3 days and HST 400 sec. for 5 days. It was concluded that hydrolyzed AKD could contributed to the sizing development of the paper sheet.

**Keywords** : *alkylketene dimer(AKD), cellulose, FT-IR, dialkylketone,  $\beta$ -ketoester, ester linkage, papermaking, AKD sizing, ageing*

## 1. 서 론

초지공정 중 수분은 섬유간 수소결합에 중요한 역할을 하여 지층형성에 기여한다. 그러나 시트가 생성된 후 수분은 강도, size pressing 및 coating과 같은 공정에서 매우 중요하며, 대부분의 종이들은 사용 중에 내수성이 요구되고 한다. 종이에 수분이나 수용액의 침투를 막기 위한 처리 즉, 내수성을 부여하기 위한 사이즈 처리공정은 1807 년 Moritz Illig가 최초로 rosin과 alum이 사용된 후, 다양한 사이즈제가 쓰여지고 있는데, rosin, wax emulsion, stearates, AKD(alkylketene dimer), ASA (alkenyl succinic anhydride)등을 들 수 있다. 또한 acid chloride, acid anhydride, enol ester, alkyl isocyanate, rosin anhydride와 같은 많은 화합물들이 cellulose와 반응하는 소수성제로서 연구되어 왔으나, 오늘날 주로 사용되는 사이즈제는 AKD, ASA 등으로써 이들은 중성 혹은 알칼리성의 상태에서 사용될 수 있기 때문에 산성 초지 조건에서 야기되는 종이의 강도-내구성의 감소, 탈수성 저하의 문제점을 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

오늘날 가장 많이 사용되는 내침 사이즈제의 하나인 AKD는 펄프 전건무게의 0.05% ~ 0.2%를 첨가하며, 1953 년 처음으로 연구<sup>1)</sup>되었고, 1950 년대 AKD가 초지공정에 도입된 이래 중성 사이즈제로서 50 년 이상 널리 쓰여져 왔다. AKD는 전통적으로 사용되고 있는 rosin 사이즈제처럼 fiber에 정착을 위해 alum이 필요치 않으며, cellulose분자의 수산기와 AKD간에 에스테르 공유결합으로 정착하는 반응성 사이즈제로서 혹은 알칼리 사이즈제로서 알려져 왔다.<sup>2-9)</sup> 그러나 1980 년대 초지환경하에서 AKD 분자가 실제로 cellulose와

반응에 대한 이론<sup>10-15)</sup>들이 제기되면서 많은 연구가 이루어졌다. Pisa와 Murckova<sup>10)</sup>는 FM-IR (Frustrated Multiple Internal Reflectance Infrared Spectroscopy)를 사용하여 AKD가 사이즈도를 발현하기 위한 cellulose와의 반응관련 연구에서, AKD로 사이즈 처리된 종이에서  $\beta$ -ketoester 결합을 관찰하지 못하였으나, 미반응된 AKD의 특징적인 흡수밴드를 확인하였다. Rohringer<sup>14)</sup>와 Gupta<sup>15)</sup>등도 사이즈 처리된 종이에서  $\beta$ -ketoester 결합을 확인하지 못하였으며, AKD와 cellulose가 반응이 일어난다면 미처리 종이로써의 사이즈제의 이동이 불가능하다고 하였다. Isogai 등<sup>16)</sup>은 AKD 사이즈 처리된 종이를 셀룰레이스효소로 분석한 결과, AKD와 AKD의 가수분해물이 종이내에서 단순히 물리적으로 결합된 상태임을 보고하였다.

시판되는 AKD 사이즈제의 가수분해산물은 셀룰로오스와  $\beta$ -ketoester 결합을 형성하지 못하므로 일반적으로 종이의 사이징 발현을 하지 못한다고 알려져 있었으나,<sup>17-20)</sup> 근년 AKD가 물이 존재할 때 생성된 dialkylketone이 실제 사이즈도의 발현에 기여한다는 보고가 있다.<sup>16,21,22)</sup> Isogai 등<sup>22)</sup> 및 Marton<sup>25)</sup>은 AKD 에멀전입자가 부분적으로 가수분해되면 에멀전의 분산성이 현저히 떨어지게 되고, 소수성이 증가되면서 결과적으로 종이의 사이징처리효과를 감소시키는 것으로 보고하였다.

저자 등은 전보<sup>23)</sup>에서 AKD분자는 물이 존재하는 상태에서는 셀룰로오스와 거의 반응하지 않으며, 대부분이 신속하게 dialkyl ketone으로 가수분해 되는데 대하여, 물이 없는 상태에서만이 셀룰로오스와 반응하여  $\beta$ -ketoester 결합을 형성함을 FT-IR (Fig. 1 참조), <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 등을 통해 확인하였다. 실제

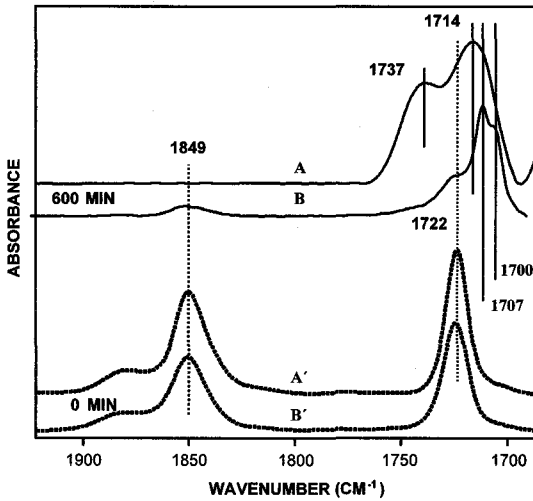


Fig. 1. FT-IR spectra of blend films (AKD/cellulose, 80/20, w/w) were heated at 125°C in presence of water (Water contents of blend films before heating were 94 wt.% B, B') and of the cellulose films coated with AKD in chloroform solution (10.0 wt.%) were heated at 125°C in absence of water(A, A').<sup>23)</sup> A, A':  $\beta$ -ketoester bond. B, B': Hydrolyzed

의 제지공정에서는 물이 없는 상태를 생각할 수 없으므로, 첨가된 AKD는 모두 가수분해된 AKD거나 미반응된 AKD로 시트내에 존재할 것으로 생각된다. 그러나 AKD처리로 사이징효과가 발현되는것은 사이즈제의 분산성의 문제로서서, 설사 가수분해된 AKD라 하더라도 100°C 이상의 충분한 온도에서는 종이의 표면에 용융되어 균일하게 분산됨을 관찰하였으며, 사이즈도의 측정을 통해 사이즈도 발현은 가수분해된 dialkylketone의 형태로써도 충분하다는 결과를 보고한 바 있다.<sup>24)</sup>

본 연구에서는 AKD로 사이징 처리된 종이에서 일어나는 AKD와 cellulose 분자와의 반응을 확인할 목적으로 AKD 사이징처리된 종이를 상이한 온도조건에서 저장 중에 일어나는 AKD의 거동을 FT-IR 분광기를 사용하여 정시적으로 관찰하였으며, 그 결과를 보고하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

펄프시료는 동해펄프(주)에서 분양받은 활엽수 표백 크라프트펄프(Hw-BKP)를 사용하였으며, 중성 사이즈제로서는 알칼리 사이즈제로 사용된 Alkylketene dimer(AKD)는 Hercules Korea Chemical Co. Ltd.에서 제조, 시판되고 있는 Hercon-W 백색 에멀션을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 지료조성

수초지용 펄프는 TAPPI standard T248 cm-85에 의거하여 해리를 시킨 후, Metrotec S.A.의 실험실용 PFI 밀을 이용, 80±3%SR이 되도록 고해하였다. 여수도는 Schopper Riegler Freeness Tester로 측정하였다. 이렇게 고해한 펄프들을 균일하게 혼합하고, 0.3%로 희석하여 수초지용 지료로 공시하였다.

#### 2.2.2 수초지 및 AKD 사이징 처리

TAPPI standard T205 SP-95에 의거하여 원형수초 제조기를 이용, 습지가 형성되는 cylindrical deckle에 펄프 슬러리를 넣고, AKD 20% 에멀전 1 ml를 첨가하여, 평량 25 g/m<sup>2</sup>의 수초지 (0.8%/g 펄프)를 제조하였다. 사용한 와이어는 200 mesh로서 미세분의 손실을 최소화시켰다. 만들어진 수초지를 풍건 후, 송풍 건조기에서 다양한 온도(60°C, 80°C, 105°C, 125°C)에서 소정 시간동안 열처리하여 저장중의 AKD거동을 조사하는 시료로서 공시하였다. 열처리는 수초지를 송풍 건조기에 넣고, 처리 동안 AKD가 휘산되는 것을 막기 위해서 테프론 필름으로 시료를 감싸서 실시하였다.

#### 2.2.3 FT-IR분석

준비된 얇은 수초지를 JASCO사의 Fourier Transform Infrared (FT-IR) 분광분석기를 이용하여 투과법에 의하여 4000 cm<sup>-1</sup>와 400 cm<sup>-1</sup>사이에서 4.0 cm<sup>-1</sup>의 해상도로 측정하고, 다양한 열처리 온도에서 정시적으로 흡수대의 변화를 관찰하였다. 즉 60°C에서 12 시간후의 변화를 측정하고, 5, 7, 10, 12, 17 일간 저장 후 수초지의 흡광도변화를 관찰하였다. 80°C에서는 2, 4, 9, 17 시간 및 6 일간 저장하여 관찰하였고, 105°C에서는 30 분, 90 분, 6 시간, 13 시간 그리고 6 일 저장 후, 125°C에서는

30 분, 90 분, 4 시간, 10 시간, 그리고 6 일 저장 후 관찰 하였다.

## 2.2.4 사이즈도 측정

사이즈도는 Hercules Sizing Tester (HST)를 사용하여 TAPPI Test Method T530 pm-89에 의거하여 10%의 formic acid를 사용하고, 반사율은 80%의 조건에서 측정하였다. AKD 사이즈 처리한 종이를 105°C에서 30 초간 열처리 한 다음, 60°C의 조건에서 12 시간, 1, 3, 5 일간 경시적으로 사이즈도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

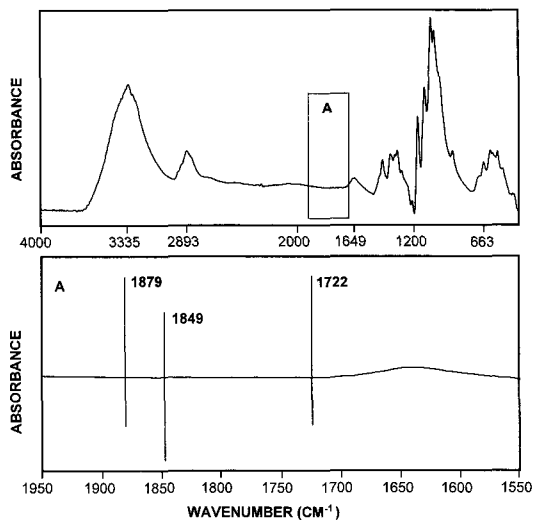
### 3.1 AKD와 종이의 FT-IR 흡수특성

수초지를 비롯한 고체시료의 IR 흡수스펙트럼을 측정하기 위해서는 여러 방법이 있는바, 본 연구에서는 정확하고 직접적인 IR 흡수밴드의 관찰을 위해서 수초지의 평량을 25 g/m<sup>2</sup> 전후로 최대한 낮춰 투과법으로 측정하였다. Table 1은 AKD로 사이즈처리한 종이에서 나타나는 전형적인 IR 흡수밴드를 나타낸 것으로서, 이 결과<sup>23)</sup>는 순수한 cellulose와 AKD에서 나타난 흡수밴드이다.

Fig. 2의 FT-IR 스펙트럼은 본 연구에서 사용된 수초지의 IR 흡수밴드이며, Fig. 3은 이 수초지 시트를 125°C에서 열처리하였을 때의 IR 흡수밴드를 나타낸 것이다. IR 흡수밴드의 관찰은 4000cm<sup>-1</sup>와 400 cm<sup>-1</sup> 사이의 전체 wavenumber에서의 IR 흡수밴드와 1950 cm<sup>-1</sup>와 1550 cm<sup>-1</sup> 사이에서 나타나는 각각의 결합을 확인하기 위하여 일정부위를 확대하여 측정하였다. Fig. 2에

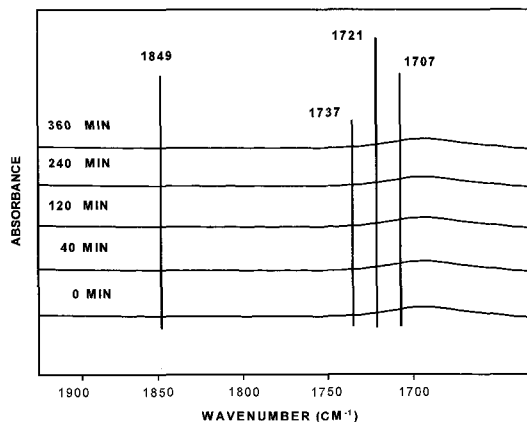
**Table 1. Identification of typical IR absorption bands<sup>23)</sup>**

Wavenumbers (cm <sup>-1</sup> )	Identification
1876	C=O in lactone ring
1849	C=O in lactone ring
1737	C=O of β-ketoester
1722	C=C connected to lactone ring
1717	Neighboring C=O of β-ketoester
1707	C=O in hydrolyzed AKD, dialkylketone
1700	C=O in hydrolyzed AKD, β-ketoester



**Fig. 2. FT-IR spectra of control paper sheet.**

서 보는 바와 같이 AKD가 보류되지 않은 순수한 수초지의 경우, 1870 cm<sup>-1</sup>과 1849 cm<sup>-1</sup> 부근의 AKD를 수초지에 보류시켰을 경우 나타나는 lactone ring의 C=O기의 신축진동에 의한 흡수와 1722 cm<sup>-1</sup>부근에서 lactone ring의 C=C기의 신축진동에 의한 흡수대의 변화는 전혀 나타나지 않았다. Fig. 3은 상기 무처리 수초지를 125°C에서 열처리하였을 때의 IR 흡수스펙트럼인데, 순수한 수초지의 경우 AKD와 셀룰로오스의 반응으로 나타나는 흡수밴드가 확인되지 않았다. 아울러 본 실험의 경우, 수초지를 이용한 투과법에 의한 실험결과이기 때문인지 열처리 온도에 따라서 약 1~2 cm<sup>-1</sup>의 흡수



**Fig. 3. FT-IR spectra of control paper sheet treated at 125°C.**

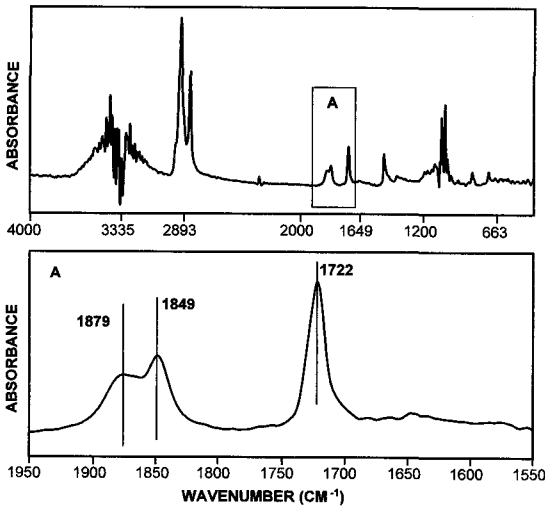


Fig. 4. FT-IR spectra of AKD-sized paper sheet.

밴드 이동이 보이기도 한다.

Fig. 4는 AKD로 사이즈처리한 수초지를 하루동안 경과된 다음 측정된 IR 흡수밴드를 나타낸 것이다. 하루동안의 저장에서 AKD 자체의 흡수밴드, 즉 1879  $\text{cm}^{-1}$ 와 1849  $\text{cm}^{-1}$ 부근의 lactone ring의 C=O결합의 신축진동에 의한 흡수와, 1722  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 lactone ring의 C=C결합의 신축진동에 의한 흡수밴드가 확인되었다. 열처리 없이 하루 저장한 시트에서는 AKD의 IR 흡수밴드에 변화가 없다는 사실로부터 AKD분자가 셀룰로오스와의 반응이나 가수분해등이 일어나지 않은채,

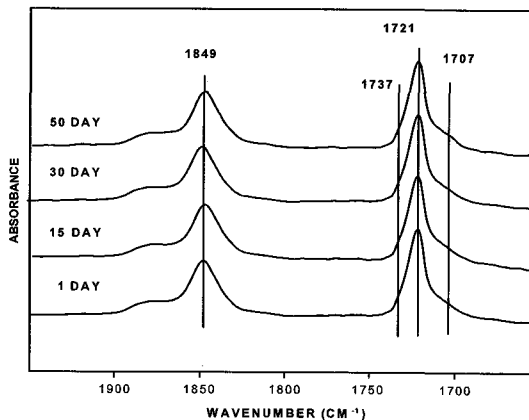


Fig. 5. FT-IR spectra of AKD-sized paper sheet aged at 21°C and 65% RH.

종이에 그대로 남아있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 AKD를 보류시킨 시트를 21°C, 관계습도 65%에 1, 15, 30, 50 일간 저장시킨 후, 시트내 AKD의 흡수밴드 변화를 관찰한 결과이다. 1~50 일간 시트를 저장하더라도 AKD 자체의 흡수밴드인 1879  $\text{cm}^{-1}$ 와 1849  $\text{cm}^{-1}$ 부근의 흡수와, 1721  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 lactone ring의 C=C결합의 흡수밴드만 보일 뿐,  $\beta$ -ketoester 결합을 나타내는 1737  $\text{cm}^{-1}$  및 1717  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수나, 1707  $\text{cm}^{-1}$ 이나 1700  $\text{cm}^{-1}$ 의 가수분해된 dialkylketone의 흡수는 관찰되지 않았다. 결국 초지 공정에서와는 달리 종이의 저장과정에서 열을 가하지 않고, 일반의 기상조건하에서는 설사 50 일 이상 저장하더라도 AKD분자는 종이의 셀룰로오스와 반응하지 않고, 그대로 남아있음을 보여준다. 또한 이러한 사실은 종이를 열처리 없이 장시간 저장하더라도 사이즈도의 발현이 되지 않음을 시사하고 있다.

### 3.2 AKD 사이즈 처리한 종이의 열처리가 AKD의 거동에 미치는 영향

전술한 바와 같이 AKD 사이즈처리한 수초지를 실온에서 장기간 저장하더라도 AKD 자체의 흡수밴드가 어떠한 변화도 없었으며, AKD와 종이의 셀룰로오스 간의 반응에서 기인하는 어떠한 흡수밴드도 관찰되지 않았다. 이에 AKD로 사이즈처리한 수초지를 다양한 온도에서 열처리하여 종이내에 존재하는 AKD의 거동을 경시적으로 관찰하였다.

Fig. 6은 60°C에서 7 일 동안의 열처리한 종이의 FT-IR 흡수밴드이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 12 시간까지는 1873  $\text{cm}^{-1}$ 의 lactone ring의 C=O의 신축진동에 의한 흡수밴드와 1849  $\text{cm}^{-1}$  및 1721  $\text{cm}^{-1}$ 에서 lactone ring의 C=C결합의 흡수밴드로부터 AKD가 그대로 남아 있음이 확인되었으나, 12시간이 지나면서 1849  $\text{cm}^{-1}$  및 1721  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수밴드가 사라졌으며, 5 일이 되면서 1737  $\text{cm}^{-1}$  및 1707  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수가 새로이 생성되기 시작하였다. 7 일이 지나면서 1722  $\text{cm}^{-1}$ 에서 lactone ring의 C=C의 신축진동과 1873  $\text{cm}^{-1}$ 의 lactone ring에서 C=O의 신축진동에 의한 흡수밴드는 완전히 사라지고, 12 시간이 지나면서 생성되기 시작한 1737  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 흡수밴드가 넓게 보이기 시작하였고, 1707  $\text{cm}^{-1}$ 의 가수분해된 dialkylketone의 흡수밴드는

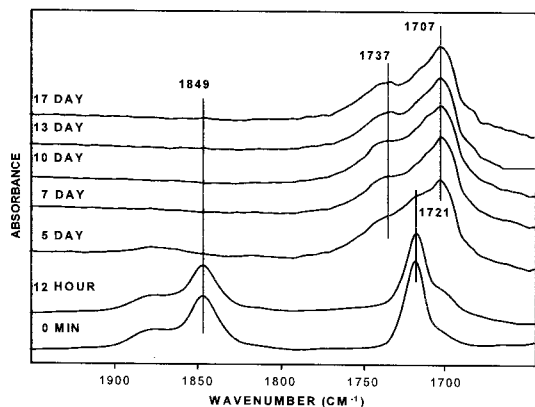


Fig. 6. FT-IR spectra of AKD-sized paper sheets aged at 60°C for different period of time.

반응이 종료된 17일에서도 더욱 선명하게 나타났다. Table 1에서 보는 바와 같이 1737  $\text{cm}^{-1}$ 은  $\beta$ -ketoester 결합의 흡수이고, 1707  $\text{cm}^{-1}$ 은 가수분해된 dialkylketone의 흡수를 나타내는 것으로서,<sup>21,22</sup> 시트내의 AKD가 부분적으로는 셀룰로오스와 에스테르결합을 형성하면서, 나머지 AKD는 물에 의해 dialkylketone으로 가수분해됨을 알 수 있다.

이러한 경향은 7, 10, 13 일이 경과되면서 더욱 현저한 변화를 보여주고 있다. 이러한 현상은 결국 서서히 AKD의 가수분해가 일어나고 있음을 시사하는 것으로서, 열처리동안 시트내의 수분이 대부분의 AKD를 가수분해시키는 것으로 보여지며, 1737  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 흡

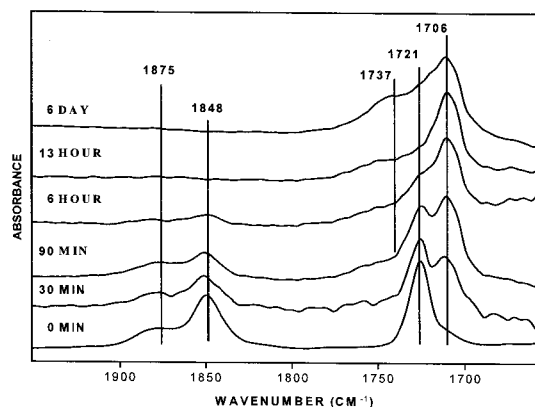


Fig. 8. FT-IR spectra of AKD-sized paper sheets aged at 105°C for different period of time.

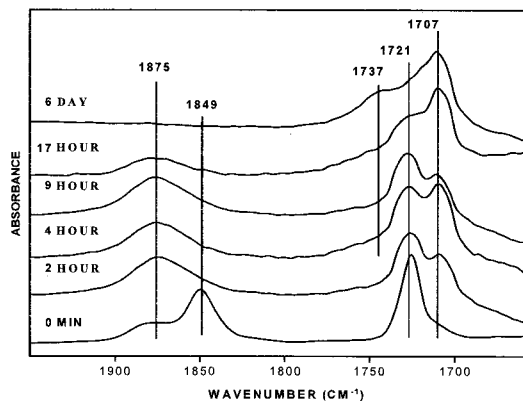


Fig. 7. FT-IR spectra of AKD-sized paper sheets aged at 80°C for different period of time.

수밴드가 점차 넓어지는 현상으로부터 소량의 AKD분자가 수분이 거의 없어진 상태에서  $\beta$ -ketoester 결합을 하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 80°C에서의 열처리한 종이의 FT-IR 흡수밴드이며, Fig. 8은 105°C, Fig. 9는 125°C에서 경시적으로 측정된 FT-IR 흡수밴드이다. 같은 시간동안의 열처리를 하더라도 온도가 올라갈수록 AKD의 가수분해가 신속히 진행되는 것으로 볼 수 있는데, 60°C에서는 5일이 되어서야 AKD의 피크가 사라지고, 7일이 되어서야 1737  $\text{cm}^{-1}$ 에서 에스테르 피크가 넓게 나타나기 시작했다. 80°C에서는 2시간 동안의 열처리로 AKD의 lactone-ring의 C=O의 흡수로 생각되는 1875  $\text{cm}^{-1}$ 가

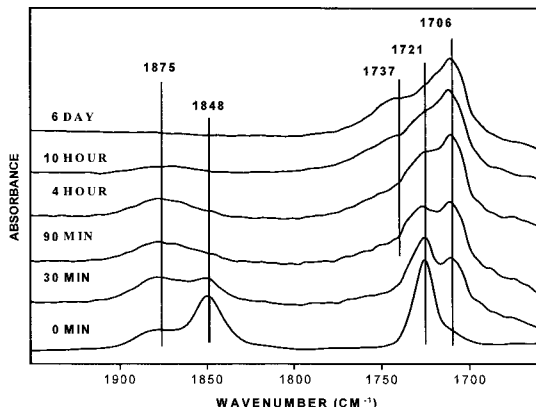


Fig. 9. FT-IR spectra of AKD-sized paper sheets aged at 125°C for different period of time.

생성되었고,  $1848\text{ cm}^{-1}$  및  $1721\text{ cm}^{-1}$ 의 AKD 피크가 사라지면서,  $1707\text{ cm}^{-1}$ 의 가수분해된 AKD의 피크가 커짐을 관찰할 수 있었다. 6 일째가 되면서  $1737\text{ cm}^{-1}$ 의  $\beta$ -ketoester 결합의 흡수가 작으나마 관찰되었다.  $105^\circ\text{C}$ 에서는 30 분 지나면서 AKD의 가수분해가 시작되었고,  $1706\text{ cm}^{-1}$ 의 가수분해된 AKD의 흡수가 새로이 생성되기 시작하였다. 6시간의 열처리로 AKD의  $1848\text{ cm}^{-1}$  및  $1721\text{ cm}^{-1}$ 의 AKD 피크가 사라지면서,  $1706\text{ cm}^{-1}$ 의 가수분해된 AKD의 흡수가 커짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 경향은 온도가 높아짐에 따라 사라지는 AKD의 흡수 및 생성되는  $1706\text{ cm}^{-1}$ 의 dialkylketone의 생성이 신속히 일어남을 확인할 수 있었다. 6 일이 되면 AKD의 흡수는 완전히 사라지고,  $1737\text{ cm}^{-1}$ 의  $\beta$ -ketoester 결합의 흡수가 관찰되었다.  $125^\circ\text{C}$ 에서 30 분간 열처리한 시료는 AKD의 흡수가 현저히 줄어들고,  $1706\text{ cm}^{-1}$ 의 가수분해된 AKD의 흡수가 나타나기 시작하였으며, 4 시간이 지나면서  $1848\text{ cm}^{-1}$ 의 AKD 피크가 사라지고,  $1706\text{ cm}^{-1}$ 의 가수분해된 AKD의 흡수가 뚜렷해졌다. 6 일이 지나면  $1737\text{ cm}^{-1}$ 의 에스테르 피크가 매우 약하게 관찰되며, dialkylketone의 흡수가 주를 이루었다.

이상에서 살펴본 바와같이 처리온도가 높을수록 AKD의 가수분해가 신속하게 일어남을 알 수 있었다. 또한 상기한 상이한 열처리온도 조건에서  $1737\text{ cm}^{-1}$ 의  $\beta$ -ketoester 결합을 시사하는 흡수는 어떠한 온도처리에서도 6일이 지나면 AKD의 흡수가 완전히 사라지면서 AKD와 종이의 셀룰로오스간의 공유결합인  $1737\text{ cm}^{-1}$ 의  $\beta$ -ketoester 결합의 흡수가 생성됨을 확인할 수 있었다. 이는 열처리동안 수초지시트의 수분이 증발되면서 무수상태로 되어 AKD와 셀룰로오스간에 공유결합이 생성되는 것으로 생각된다.

전보<sup>21,22)</sup>에서와 같이 물이 존재하지 않으면 AKD와 셀룰로오스간에  $\beta$ -ketoester 반응이 일어나고, 초지공정에서처럼 물이 존재하면 AKD가 가수분해되어  $\beta$ -ketoacid의 중간체를 거쳐 dialkylketone으로 가수분해됨이 본 실험에서도 확인되었다. Zhou<sup>17)</sup>도 초지기에서 나온 종이에겐 가수분해된 AKD가 발견되지 않았으나, 23 일 저장후 상당량의 dialkylketone을 확인하였다. 종이 또한 열처리 온도가 높아질수록 AKD의 가수분해 속도는 매우 빠르게 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. 지금까지의 실험결과에 의하면 수초지가 가지

고 있는 수분만으로도 저장중 AKD의 가수분해가 일어나며, 셀룰로오스와 에스테르결합은 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 초지공정을 거쳐 제조된 종이 가 릴에 감긴 상태에서는 AKD와 셀룰로오스간에  $\beta$ -ketoester 결합이 일어날 수 있을 정도로 무수상태가 아니며, 그럼에도 불구하고 종이의 사이즈도가 발현된다는 것은 AKD와 셀룰로오스의 반응만으로 종이의 사이즈도 발현을 설명할 수 없음을 시사<sup>23,24)</sup>하고 있다.

### 3.3 저장중 열처리에 의한 사이즈도의 변화

AKD 사이즈 처리한 종이를  $105^\circ\text{C}$ 에서 30 초간 열처리 한 후  $60^\circ\text{C}$ 에서 저장하는 동안의 종이의 사이즈도 변화를 Fig. 10에 나타냈다. AKD 사이즈 처리를 한 종이는 열처리를 하지 않은 상태에서는 사이즈도가 0 (zero)에 가까웠으며,  $105^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 하더라도 열처리 직후의 사이즈도는 HST 10 초 이하로 매우 낮았다. 이 종이를  $60^\circ\text{C}$ 에서 12 시간 정도 놓아두면 사이즈도가 90~150 초(평균 130 초)로 올라갔으며, 3일 저장 후 200~369 초(평균 300 초)로, 5일 저장했을 때 250~425 초(평균 400 초)로 사이즈도가 증가함을 알 수 있었다. FT-IR 결과와 비교하였을 때, 종이내에 보류되어 있는 AKD가 초기에는 AKD의 상태이나, 시간의 경과함에 따라 거의 대부분의 AKD가 가수분해되어 dialkylketone으로 되어버리며, 열처리에 의해 이들 dialkylketone의 분산이 일어나면서, 셀룰로오스와의

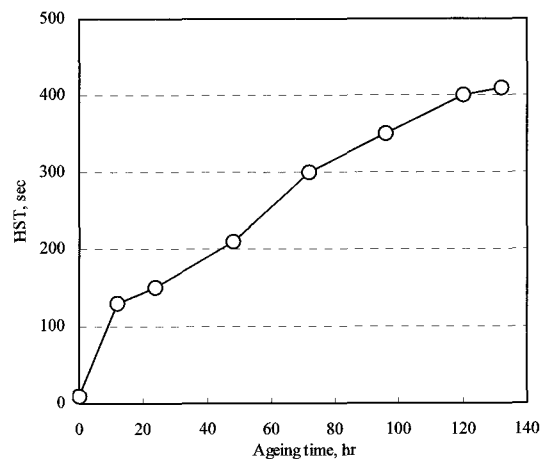


Fig. 10. Changes in sizing degree of AKD-sized handsheets during ageing at  $60^\circ\text{C}$ .

$\beta$ -ketoester 결합이 생성되지 않아도, 사이즈도가 발현되고 있음이 확실함을 입증하고 있다. 6 일 이후에는 AKD의 일부가 종이내 cellulose 분자와 결합해서 형성되는 것으로 생각되는  $\beta$ -ketoester 피크가  $1737\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나고 있으며, 사이즈도에는 큰 변화가 없었다.

#### 4. 결론

본 연구는 AKD 사이즈 처리한 종이를 상이한 온도 조건에서 열처리하여 종이에서 일어나는 AKD와 cellulose 분자와의 반응을 확인하기 위하여 AKD의 거동을 FT-IR 분광기를 사용하여 경시적으로 관찰하였다. AKD가 사이즈 처리된 종이로  $60^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $105^\circ\text{C}$ ,  $125^\circ\text{C}$ 의 상이한 온도에서 소정 기간동안 경시적으로 처리하였을 때 AKD는 서서히 가수분해되어 dialkylketone으로 되었으며 6-7 일이 되면서  $\beta$ -ketoester 결합밴드가 소량이지만 생성됨을 확인하였다. 이러한 현상은 종이내에 소량이라도 수분이 존재하면 AKD는 모두 가수분해되어 버리고, 종이 내에 수분이 없어지는 조건에서만 소량이나마 종이내 cellulose와  $\beta$ -ketoester 결합을 하는 것으로 생각된다. 결론적으로 실제 제지공정에서는 이와 같이 수분이 없는 무수 상태의 공정은 존재하지 않기 때문에 AKD와 cellulose와의 화학적 결합은 기대할 수 없을 것이라고 사료된다.

AKD 사이즈 처리한 종이를  $105^\circ\text{C}$ 에서 30 초간 열처리 한 후,  $60^\circ\text{C}$ 에서 저장하는 동안의 종이의 사이즈도 변화를 조사한 결과, 열처리를 하지 않은 상태에서는 사이즈도가 0 (zero)에 가까웠으며,  $105^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 하더라도 열처리 직후의 사이즈도는 HST 10 초 이하로 매우 낮았다. 이 종이를  $60^\circ\text{C}$ 에서 12 시간후는 사이즈도가 90~150 초(평균 130 초), 3 일 후 200~369 초(평균 300 초), 5 일 저장후 250~425 초(평균 400 초)로 사이즈도가 증가함을 알 수 있었다. FT-IR 결과와 비교하였을 때 종이내에 보류되어 있는 AKD가 초기에는 AKD의 상태이나 열처리에 의해 분산이 일어나면서 시간이 지남에 따라 dialkylketone으로 가수분해가 진행되더라도 사이즈도가 증가하고 있음을 확인할 수 있었다. 6 일 이후에는 AKD의 일부가 종이내 cellulose 분자와의  $\beta$ -ketoester 결합에서 유래하는  $1737\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수가 확인되었으나, 종이의 사이즈도에

는 큰 변화가 없었다.

#### 인용문헌

1. Scott, W. E., in Principles of Wet End Chemistry, TAPPI PRESS, Atlanta, GA., pp. 85-104 (1996).
2. Davis, J. W., Robertson, W. H., and Weisgerber, C.A., A new sizing agent for paper - Alkylketene dimers, Tappi, 39(1): 21 (1956).
3. Roberts, J. C. and Garner, D. N., The mechanism of alkylketene dimer sizing of paper, Part 1. Tappi J., 68(4): 118 (1985).
4. Lindström, T. and Söderberg, G., On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 1. Studies on the amount of alkylketene dimer required for sizing different pulps, Nordic Pulp Paper Res. J., 1(1): 26 (1986).
5. Lindström, T., On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 2. The kinetics of reaction between alkylketene dimers and cellulose, Nordic Pulp Paper Res. J., 1(1): 34 (1986).
6. Nahm, S. H., Direct evidences for covalent bonding between ketene dimer sizing agents and cellulose, J. Wood Chem. Technol., 6 (1): 89 (1986).
7. Ödberg, L., Lindström, T., Liedberg, B., and Gustavsson, J., Evidence for  $\beta$ -ketoester formation during the sizing of paper with alkylketene dimers, Tappi J., 70 (4): 135 (1987).
8. Lee, H. L., Physicochemical factors affecting AKD sizing, J. KTAPPI, 19(3): 62 (1987).
9. Lee, H. L., Role of relative humidity and molecular arrangement in akd sizing development, J. KTAPPI, 27(1): 14 (1995).
10. Pisa, L. and Murckova, E., Study of binding system of cellulose pulp materials by the FMIR method of infrared spectroscopy. 1. Pulp and dimer ketene sizing agent, Papir Celuloza, 36 (2): V15 (1981).
11. Roberts, J. C. and Garner, D. N., The reaction of ketene dimer sizes with cellulose model substrates, Cellulose Chem. Technol., 18: 275 (1984).
12. Lund, R. C., Studies on the mechanism of AKD sizing, TAPPI Alkaline Papermaking Seminar Notes, p. 1 (1985).
13. Gess, J. M. and Lund, R. C., The strong bond/weak bond theory of sizing, Tappi J., 74 (1): 111 (1991).



14. Rohringer, P., Bernheim, M. and Weatherman, D. P., Are so-called reactive sizes really cellulose reactive? *Tappi J.*, 68 (1): 83 (1985).
15. Gupta, M. K., Chemically modified fiber as a novel sizing material, *Tappi* 63(3): 29 (1980).
16. Isogai, A., Taniguchi, R., Onabe, F., and Usuda, M., Sizing mechanism of alkylketene dimers Part 1. Possibility for AKD to for  $\beta$ -ketoesters in paper-sheets, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 7 (4): 193 (1992).
17. Zhou, Y. J., Time and size wait for no man: A study of the effect of ageing on alkylketene dimer sizing, *Paper Technol.*, 7: 19 (1991).
18. Akpabio, U. D. and Roberts, J. C., Alkylketene dimer sizing: vapor-phase deposition of tetradecylketene dimer on paper, *Tappi J.*, 70(12): 117 (1987).
19. Royce, R., Internal Sizing, in Course Notes from 1995 Introduction to Wet End Chemistry Short Course, Orange Beach, AL, February 15-17, 1995.
20. Bottorff, K. J., AKD sizing mechanism: A more definitive description, *Tappi J.*, 77(4): 105 (1994).
21. Brink, H. G. and Gasper, L. A., Alkaline Papermaking Seminar, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 67 (1983).
22. Isogai, A., Taniguchi, R., Onabe, F., and Usuda, M., Sizing mechanism of alkylketene dimers. Part 2. Deterioration of alkylketene dimer emulsion, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 7(4): 205 (1992).
23. Seo, Won-Sung and Cho, Nam-Seok, Effect of water contents on Cellulose/AKD reaction. *Appita J.* 58(2): 122 (2005).
24. Won-Sung Seo, Jong-Ho Shin and Nam-Seok Cho. Effect of spreading of neutral sizing agent, alkylketene dimer, on sizing development. *J. Korea Tappi* 37(5): 1(2005).
25. Marton, J., Practical aspects of alkaline sizing: On kinetics of alkylketene dimers reactions: hydrolysis of AKD, *Tappi J.* 73(11):139 (1990).