

급속반응형 AKD Emulsion의 개발 및 적용

최원희* · 신종호 · 박민태

Development and Application of Fast-cured AKD Emulsion.

Won-Hee Choi* · Jong-Ho Shin · Min-Tae Park

Abstract

제지분야에서 중성 사이즈제로 광범위하게 사용되어지는 AKD emulsion의 사이징 효과의 발현속도가 낮은 단점을 보완하기 위하여, 기존 AKD emulsion에 추가 투입 사용함으로써 발현속도를 높여줄 수 있는 AKD 급속 반응형 정착제, 그리고 정착제를 사용하지 않는 초지 시스템에서도 급속 경화가 가능한 급속 반응형 AKD emulsion을 개발 하였다.

AKD 급속 반응형 정착제의 투입량 및 종이 건조시간에 따른 사이징 효과를 상용화 된 정착제와 비교하였으며 이 결과로부터 보다 빠른 사이징 효과발현을 확인하였다.

정착제를 사용하지 않는 시스템에서 급속반응형 AKD emulsion의 사이즈도 급속발현 효과를 확인하기 위하여 상용화된 emulsion과 사용량에 따른 사이징 효과와 건조시간에 따른 사이징효과를 비교함으로서 사이즈도의 급속 발현을 확인 할 수 있었다.

Keywords : AKD, AKD Emulsion, Fast Cure, Fixing Agent

1. 서 론

중성(또는 알칼리)초지 방식은 동력소비의 절감, 종이강도의 향상, 용수절감, 탄산칼슘의 적용등의 장점이¹⁾ 있어 많은 제지공장에서 적용하고 있으며, 중성초지

공정에서 주로 사용되어 지는 내첨 사이즈제로는 AKD(Akyl Ketene Dimer)와 ASA(Alkenyl Succinic Anhydride)가 있다. 이중 AKD는 1950년대 소개된 이후로 종이의 내첨 사이징에 널리 사용되어 왔으며, 탄소수 16개의 palmitic acid와,

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

18개의 stearic acid가 주 성분으로 이루어진 지방산으로부터 합성된 ketene 2개를 결합시킨 사각형의 고리구조를 가진 락톤 화합물이다. 따라서 AKD 알킬기의 탄소수는 14-16개이며 이 알킬 사슬에 의해 사이징 효과가 나타나게 된다.²⁻⁵⁾ AKD는 상온에서 고체로 존재하여 약 50 °C에서 용융되고, 물에 녹지 않으므로 사용상 용이하도록 양성전분이나 고분자로 물에 애밀션 상태로 분산시켜 사용되고 있다.

AKD는 ASA에 비하여 입체장애 등의 이유로 반응성이 낮아 가수분해 속도가 느리므로 보관에 유리한 장점도 있으나 이와 동시에 셀룰로오스와의 에스테르화 반응이 일어나는 속도가 낮으므로 사이징 효과의 발현속도가 낮다는 단점을 가지고 있다.²⁾ 이러한 AKD의 사이징 효과 발현속도가 낮은 단점은 사이즈 프레스(size press)에서 지필의 사이즈도가 낮게 나타나 표면사이즈의 퍽업(pickup)을 조절하기가 어려워 사이즈 프레스에서 표면사이즈제의 사용량을 증가시켜 생산원가 상승의 원인이 되고 있다.

이러한 단점들을 개선하기 위해서는 AKD의 사이징 발현 메카니즘을 알 필요가 있는데, 일반적으로는 AKD의 사이징 효과 발현은 AKD가 셀룰로오스의 수산기와 반응하여 β -ketoester의 구조를 형

성하여 내수성을 주는 것으로 알려져 있으나 이와다른 의견 또한 제시되고 있다.

Lindstrom 등은 AKD가 사이징 효과를 발현하기 위해서는 다음과 같은 과정을 거치게 된다고 하였다.^{6,7)}

- 1) Filler와 fiber 표면에 사이즈 입자의 보류.
- 2) Filler와 fiber 표면상에서 펼침과 재배열
- 3) Filler와 fiber 표면상에 사이즈제의 고착(가능하다면 공유결합)과 배향.

이와 같은 과정으로부터 AKD의 사이즈도 발현에는 보류, 분포, 고착(배향)의 각각 과정이 모두 중요한 인자임을 알 수 있는데, 이중 사이즈제의 보류와 고착이 사이즈도 발현속도에 크게 영향을 끼치며, AKD 분자가 셀룰로오스와 결합(가능한 공유결합)이 많이 일어날 수 있다면 AKD의 고착이 가속화되고, 배향이 빠른 속도로 일어나 AKD의 사이징 발현에 도움을 준다고 가정하였다.

이 가정에 따라

- 1) AKD의 고착을 도와줄수 있는 분자구조를 가진 급속 반응형 AKD 정착제를 개발하여 조기발현 사이징 효과를 상용중인 사이즈 정착제와 비교 하였으며,
- 2) 정착제를 사용하지 않는 공정에서도 급속 반응이 가능한 AKD 유화물을 개발하여 급속한 사이즈 효과 발현 실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 AKD 급속 반응형 정착제(xF90) 제조

2.1.1 xF90 제조 Monomer.

xF-90 제조에 사용한 monomer는 용 산화학에서 제조한 acrylamide(공업용) 50% 수용액을 사용하였으며 AKD의 급 속 반응을 유도할 작용기를 가진 모노머 xSM, xTM과 xUM은 Aldrich 1급 시약 을 사용하였다.

2.2 급속 반응형 AKD emulsion (FCA), (FCB) 제조

2.2.1 유화제 제조.

AKD의 급속 사이징 효과 발현에 기여할 작용기를 가진 xSD를 Aldrich에서 구입 하여 AKD 유화제를 합성하였다.

2.2.2 AKD emulsion 제조.

2.2.1에서 제조한 유화제를 사용하여 실 험실용 고압 유화 균질기를 이용하여 유 화물을 제조하였다.

2.3 수초지 & 사이징 효과 비교

2.3.1 AKD emulsion

시중에서 유통되는 AKD 에멀젼 2종을 각각 commercial A (C-A), commercial

B (C-B)로 명명하여 사용하였다.

제조한 급속 반응형 AKD emulsion은 각각 FCA, FCB로 명명하였으며 FCA를 주로 사용하였다.

AKD emulsion은 건량기준 0.5%로 회 석하여 사용하였다.

사용한 AKD emulsion의 물리적 특성 은 table 1과 같다.

Table 1. Physical Characteristics of AKD Emulsions

	Emulsion samples			
	C-A	C-B	FCA	FCB
Solids (%)	20.0	19.8	18.7	19.4
Specific gravity	1.005	1.004	1.005	1.005
Viscosity(cps)	6.5	7.5	6.0	6.5

* Characteristics analyzed at 25°C

2.3.2 정착제.

시중에서 유통되고 있는 정착제 종류 인 PAE resin을 commercial-A(Co-A)로 명명하고 건량기준 0.5%로 회석하여 사용하였다.

제조한 AKD 급속반응형 정착제는 xF90으로 명명하고 건량기준 0.5%로 회 석하여 사용하였다.

2.3.4 기타 수초지 지료.

수초지에 사용한 Pulp는 LBKP와 NBKP를 각각 400ml CSF로 실험실에서

고해한 후 8 : 2로 혼합하여 사용하였다. Filler는 GCC와 talc를 50 : 50으로 혼합하여 10 wt%로 희석하여 사용하였다. 첨가제로 사용한 cationic starch는 시중에 유통 중인 치환도 0.03의 분말을 0.5 wt%로 희석하여 95°C에서 30분간 cooking한 후 25 °C로 냉각하여 사용하였다. 보류제로 사용한 cationic PAM은 Percol-63을 0.05 wt%로 희석하여 사용하였다. Anionic particle은 bentonite를 0.5% 희석 후 2시간 경과 시킨 다음 사용하였다. 모든 첨가제의 희석과 사용비율은 건량기준으로 하였다.

2.3.5 수초지 제조.

첨가제의 투입시간과 투입비는 아래 표 2와 같이 하였다. 첨가제의 투입에서 cationic starch, PAM, bentonite의 투입량은 위의 표와 같이 고정하였으며 fixing agent와 AKD emulsion, filler는 실험의 목적에 따라 투입량을 조절하며 사용하였다.

2.3.6 Press

Press는 2 kg/cm²의 압력으로 2분간 하였다.

2.3.7 Dry

건조는 rotary drum dryer와 plate dryer를 실험목적에 따라 병용, 또는 단독 사용하여 상호 비교하였다.

Dryer의 표면 온도는 120 °C로 하였다.

Table 2. Input time and dosage of additives

치료	투입시간 (누적시간)	투입량(%) (/pulp)
Pulp	0"	
Cationic starch	10"	0.5
Fixing agent	20"	0.1
AKD emulsion	40"	0.1
Filler	60"	20
(+) PAM	80"	0.025
Bentonite	100"	0.125

* 투입량 비율은 건량기준

2.3.8 Size test

Stöcklight size test 방식(KS M7025)과 Cobb size test 방식(Tappi Test method T441 om-98)을 사용하여 사이즈효과를 test 하여 상호 비교하여 차이점을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AKD 금속 반응형 정착제 제조를 위한 monomer 비율 선정

정착제 제조의 구성성분을 선정하기 위하여 xF90 구성물질 중 AKD의 보류와 고착에 영향한다고 예측한 물질(xSM)의 사용 비율을 조절하여 시료를 만들었으며 Table 2에 명시한 방법으로 사이즈 효과를 조사하였다(Fig. 1).

Fig. 1에서 보는 바와 같이 xSM monomer의 사용 비율이 증가할수록 사이즈도가 향상되어 사용비율이 10wt%가 되면 사이징 효과의 증가가 일어나지 않는다는 사실을 확인하였다.

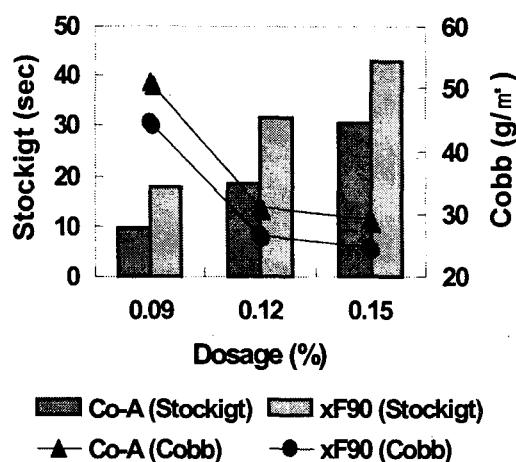
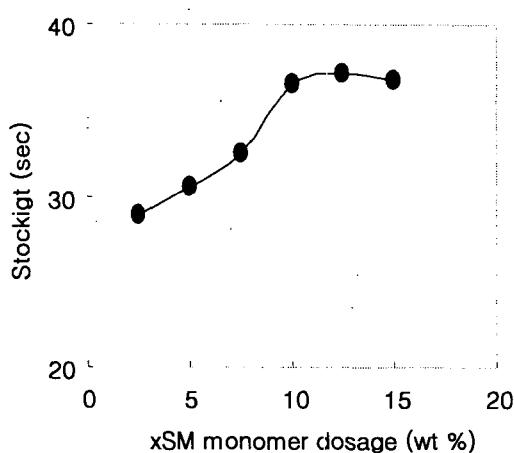


Fig. 2. Effect of AKD dosage on sizing degrees.

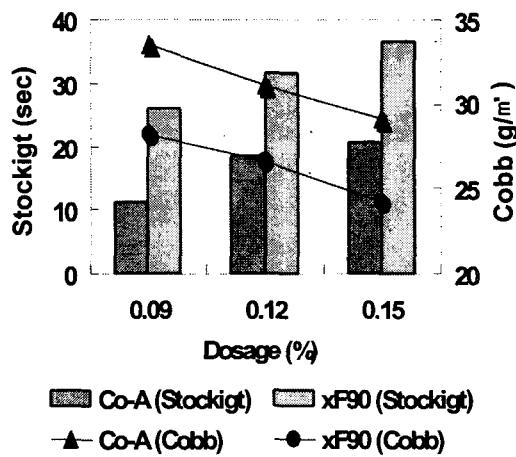
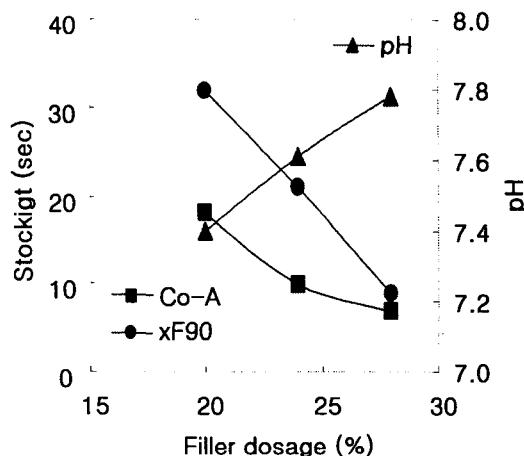


Fig. 3. Effect of fixing agent dosage on sizing degrees.

Fig. 2~4의 결과로부터, xF90이 상용되고 있는 정착제 Co-A에 비해 매우 우수한 사이징 효과를 나타냄을 볼 수 있다.



* Rotary drum dryer 2times (100sec)

Fig. 4. Effect of filler dosage on sizing degrees.

이들 도표는 스테키히트 시험법과 콥 시험법 모두에서 동일한 결과를 보여주고 있다. 이 실험을 통하여 xF90이 기존의 상용품에 비해 AKD의 정착, 보류, 고착 등에 우수한 효과를 보인다는 사실을 확인하였다.

3.3 AKD 정착제(xF90)의 급속발현 사이징 효과 평가

AKD의 급속한 사이즈 효과 발현을 확인하기 위하여 Table 2의 수초지 조건과 동일한 조건에서 수초지 하여 건조시간

에 대한 사이즈도 발현을 조사 하였다 (Fig. 5, Fig. 6). 사이즈도의 측정은 스테키히트 시험법과 Cobb 시험법을 병행하여 사용하였다.

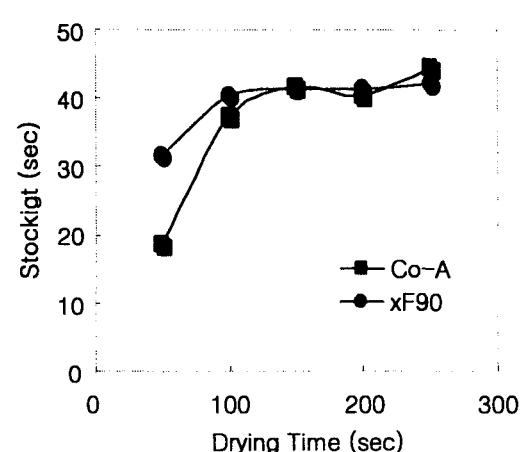


Fig. 5. Effect of drying time on sizing degrees.

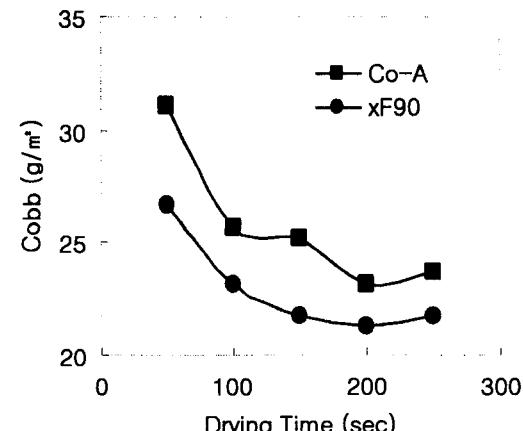


Fig. 6. Effect of drying time on sizing degrees.

실험 결과는 건조 초기(50초 건조)에 상용품인 Co-A에 비해 우수한 사이즈 효과를 보이고 있다. 이는 정착제 xF90이 AKD의 사이즈효과를 조기에 발현 시키는 좋은 증거라 할 수 있다.

3.4 급속 반응형 AKD Emulsion (FCA), (FCB) 안정성 평가.

제조한 AKD 급속 반응형 AKD emulsion의 안정성은 점도, 현미경, 수분 산성을 통하여 관찰하였다. 현미경과 수분산 test 결과 8주 후에도 예상과 매우 안정한 상태를 유지 하였다. 점도는 상용품과 더불어 상온에서 보관하며 변화를 관찰하였으며 Table 3에서와 같이 안정성을 유지 하였다.

Table 3. Viscosity of AKD emulsion

	weeks					
	1	2	3	4	6	8
C-A	6	6	7	6	6	6
C-B	6	6	7	7	7	7
FCA	6	7	6	6	7	6
FCB	7	7	7	7	7	7

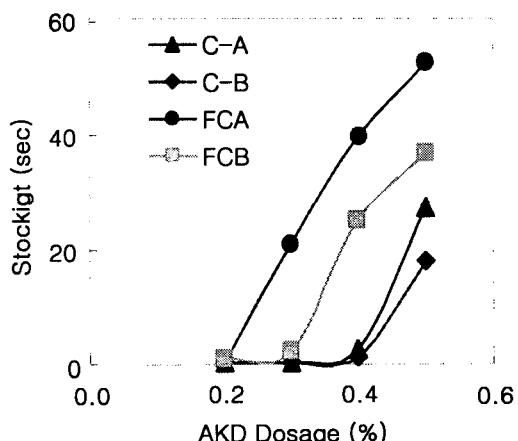
* Characteristics analyzed at 25°C

* Viscosity cps (Brookfield)

3.5 급속 발현형 AKD Emulsion(FCA)의 투입비에 따른 사이징 효과

제조한 급속 반응형 AKD emulsion (FCA, FCB)을 정착제를 사용하지 않고

투입비를 0.2, 0.3, 0.4, 0.5%로 조절하여 commercial A, B(C-A, C-B)와 사이즈 효과를 비교하였다(Fig. 7).



Without fixing agent, filler, retention system. Dried for 200(sec) on rotary drum dryer

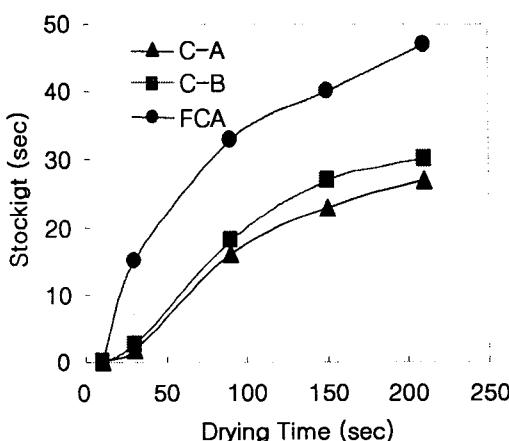
Fig. 7. Effect of AKD dosage on sizing degrees.

그림에서와 같이 FCA와 FCB가 낮은 투입량에서도 우수한 사이징 효과를 보이고 있으며 특히 FCA가 우수한 효과를 보였다. 투입량이 증가하여도 C-A, C-B에 비하여 FCA가 우수한 사이징 효과를 보였다.

3.6 건조시간에 따른 사이징 효과

3.5항의 실험 결과를 토대로 AKD emulsion 을 0.4% 투입하고 기타 첨가제

를 투입하지 않은 상태에서 건조시간에 따른 사이징 효과를 조사하였다. 시료는 가장 우수한 효과를 보인 FCA를 선정하여 사용하였고 상용품은 C-A, C-B를 모두 사용하여 비교하였다. Fig. 8은 plate dryer를 사용하였고, Fig. 9는 rotary drum dryer를 사용하여 건조한 실험결과이다.



Without fixing agent, filler, retention system. Dried on Plate dryer

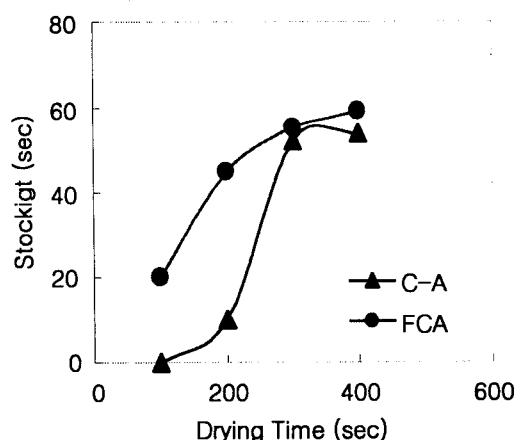
Fig. 8. Effect of drying time on sizing degrees.

두가지 건조방식에서 모두 급속발현형 AKD emulsion FCA가 상용품 C-A, C-B에 비해 짧은 건조시간에서 우수한 사이징효과 발현을 보였다.

두가지 건조방식을 비교 할 때 사이즈도의 발현은 plate 건조방식에서 더 빠

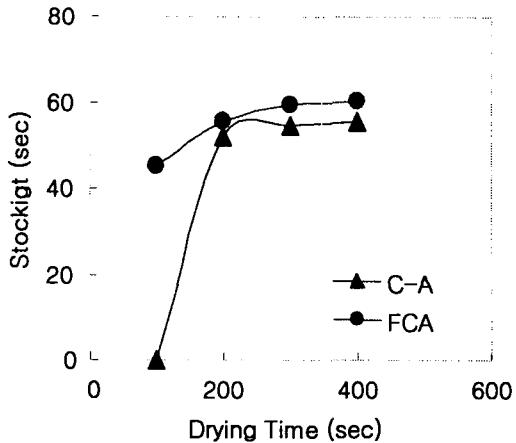
른 사이징 효과 발현을 보였다.

Fig 10은 AKD emulsion 0.4%에 보류제를 적용하여 건조시간에 따른 사이징 효과를 비교하였으며 전체적으로 보류제를 적용하지 않은 결과에 비해 우수한 결과를 보였다. 또한, 급속반응형 AKD emulsion FCA와 상용품 C-A의 비교에서 FCA의 사이징 효과 발현이 더 짧은 건조시간에 발현되었다.



Without fixing agent, filler, retention system. Dried on rotary drum dryer

Fig. 9. Effect of drying time on sizing degrees.



With retention system.

Dried on rotary drum dryer

Fig. 10. Effect of drying time on sizing degrees.

4. 결 론

중성초자에서 AKD의 적용시 사이즈도의 발현속도가 늦은 단점은 표면 사이즈피업량 조절에 어려움을 가져와 표면 사이즈제의 사용량이 많아져 원가상승의 원인이 되고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 AKD의 고착을 도와줄 것으로 판단되어 지는 분자구조를 가진 작용기를 도입하여 AKD 급속반응 정착제와 급속 반응형 AKD emulsion을 제조하였으며, AKD의 사이징 급속 발현을 확인하기 위하여 건조시간에 따른 AKD의 사이징 효과를 기존의 상용중인 제품들과 비교하였다

실험 결과 AKD를 급속발현 시킬 것으로 예측한 작용기가 포함된 정착제와 AKD emulsion에서 짧은 건조시간에도 기존 사용품에 비해 우수한 사이징효과가 발현되는 것을 확인하였다.

이는 이 작용 group이 AKD의 고착을 가속화 함으로서 AKD 분자의 배향을 도와주는 것으로 판단된다.

인용문헌

1. Crouse, B. and Wimer, D., Neutral / Alkaline Papermaking Short Course, TAPPI Press , Atlanta, p. 5 (1990).
2. Roberts, J. C., Paper Chemistry, Blackie academic & Professional, London, 140~160(1996).
3. Roberts, J., PIRA Conference. Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board (1999).
4. Davis, J. W., Robertson, W. H., and Weisgerber, G., Tappi J., 39(1), 21(1956).
5. Downey, W .F., U.S. Pat. No. 2,627,477 (1953).
6. Eklund, D. and Lindstrom, T., Paper Chemistry, DT Paper Science Publications (1991).