



골판紙製造 新技術



韓國紙技工社
代表 金 舜 哲

골판지 제조 신기술

1. 머리말
2. 종이원료는 무엇으로 만들어지는가?
3. 펄프의 종류
4. 종이의 제조
5. 종이의 Formation과 물성
6. 원지는 어떻게 사용해야 하는가
7. 골판지(Corrugated Fiberboard)의 제조
8. 양면기(Double Facer)
9. 상자의 압축강도
(이상 통권 제2호~통권 제9호 게재)

10. 접착제

10-1. 골판지용 접착제

골판지용 접착제에는 규산소다($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 전분, 초산비닐, 합성수지계 등의 여러가지가 사용되고 있으나 최근에는 전분이 그 주종을 이루고 있다.

전분은 식물중의 엽록소(Chlorophyll)가 공기중의 탄소 가스(CO_2)와 지중에서 흡수한 물을 태양빛으로 광합성시켜 만든 것으로 이것이 주간에는 식물의 엽록소가 많은 잎의 가까운 곳에 저장되었다가 야간에는 가수분해를 일으켜 뿌리나 종자부분에 이동저장한다.

이렇게 하여 생성된 전분을 추출하여 만든 순수 전분입자는 식물의 종류에 따라 특유한 모형과 규칙배열을 가지며, 0.002~0.17mm내외의 직경을 갖는다.

풍건(Air Dry)시는 20%의 수분을 가지며, 직열(直熱)하면 200℃내외에서 탈수되어 호정(糊精)으로 변한다.

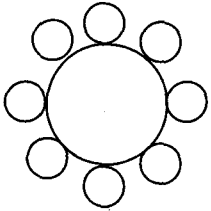
그리고 개개의 전분입자는 골격부로된 아미로펙틴(Amylopectin ≒ 70~80%점유)과 그 골격에 내포된 아미라제(Amylase ≒ 30~20%점유)로 형성되어 있는데, 이 중에서 아미로펙틴이 알카리성하에서는 가수분해는 일으키지 않으나, 미셀(Micell)붕괴 팽윤(崩壞 膨潤)하여 호화 또는 산화되는데, 이것이 바로 접착제 작용을 갖게 된다.

전분은 우리의 주식물임으로 잘 알려진 접착제인데도 불구하고 골판지업계에 이용되기 시작한 것은 1936년에서 시작되었다.

이와같이 이용이 늦어진 것은 전분입자는 물속에서 쉽게 침전하므로 항상 균일한 농도를 유지할 수 없고, 제조부분에서 소모부분으로 일정량을 운반할 수 없으며, 일정한 점도유지가 어렵기 때문이었다. 그런데 1936년에 미국의 Stein Hall社에 근무하던 J.V. Bauer가 팽윤 전분과 미 팽윤 전분을 혼합하여 pipe를 통한 운반이 가능토록 연구함에 따라 전분 접착제로 사용하게 되었다.

그는 전분의 일부를 가성소다와 함께 가열하여 균일한 호액으로 한다음, 호화되지 않은 많은 전분과 섞어 침전하지 않고 유동성이 있는 상태를 만들었다. 이것은 호화된 전분입자의 주변에 일반전분이 달라붙어 침전도 되지않고 유동성이 있기 때문이다.

그래서 J.V.Bauer는 호화된 입자가 전분을 운반해 준다 하여 이를 Carrier라 이름짓고, 접착작용을 하는 생전분을 주된 접착작용을 한다해서 Main이라 구분했다.



호화된 carrier의 starch 입자

미호화된 starch 입자가 호화 팽윤된 carrier 입자를 포위하고 있어 유동성이 좋다.

오랫동안 규산소다($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 사용해왔던 일본도 1956년에야 일본 단보루협회가 Stein Hall社의 양해를 받아 처음으로 전분을 사용하게 되었으며, 그전에는 모두 규산 Soda에 의존하고 있었는데 규산소다는 그 분자식이 보이는 것처럼 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)가 가수분해되어 강알칼리(NaOH)가 되기 때문에 Can등의 금속포장시는 녹슬게 하였고, 식품포장에도 유해했으며, 그 건조속도 또한 늦어 여러가지의 어려움이 많았다.

전분을 그 저장부위에 따라 구분하여 보면

· 지상계로는 — 각종열매, 대소맥과 옥수수(Corn), 쌀 등이 있으며

· 지하계로는 — 각종의 뿌리, 고구마, 감자 타피오카 등이 있는데 그 주성분인 전분은 우리의 주식이 되고 있다.

이것을 또 그 입자의 크기와 분자의 크기로 구분하여 보면

Cornstarch — 입자경이 적고 각상(角狀)과 구상(球狀)으로 되어 있으며, 그 크기는 10~25 μ 정도

감자, 타피오카 — 전체적으로 그 경(徑)이 크고 환상구형(丸狀球型)이며, 10~35 μ 정도

소맥 — 아주 적은 5 μ 이하 이거나, 45 μ 정도로 큰 것이 대부분이고, 그 중간크기는 극히 적다.

화학적 구조로 보면 글루코스(Glucose)가 100개 내지 100만개 정도로 화학 결합한 것인데, 그 결합된 모형이 일직선상으로 된 직쇄상(直鎖狀) 결합($\alpha - 1.4$ 결합)한 것과, 여러군데 가지로 연결된 분기결합($\alpha - 1.6$ 결합)으로 된 것이 있다.

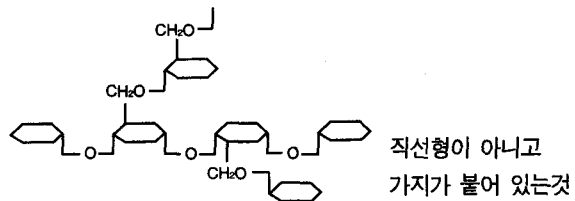
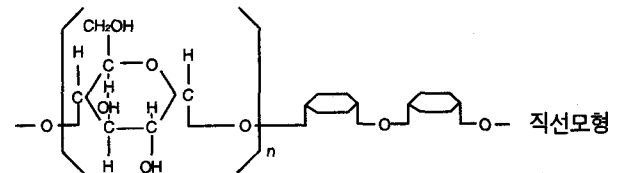
여기에서 한줄로 길게 결합된 것은 되쌀처럼 끈기가 적은 것인데 이를 Amylase라 부르고 찹쌀처럼 끈기가 있는 것은 모두 여러개의 가지를 가진 결합인데 이것은 Amylopectin이라 부른다.

어떤 전분이나 Amylase 또는 Amylopectin이 섞여 있지만, 그중에는 찹쌀처럼 Amylopectin의 함량이 많은 것

이 있는가 하면, Amylase 함량이 많도록 품종을 개량한 High-Amylase의 Cornstarch도 있다.

전분의 분자식을 보면 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) $_n$ 탄소가 6개, 수소가 10개, 그리고 산소가 5개로 된 결합물이 N개만큼 연결된 것이다. 여기에서 N이란 100개로부터 100만개까지 있으며, 그 연결된 상태는 직선의 것 또는 가지에 붙어있는 것 등이다.

이것을 시성식(示性式)으로 표시하여 보면 다음 그림과 같이 산소(O)를 연결고리로 하여 수백 수만개로 연결되었는데, 이 연결된 상태가 직선모양인 것이 Amylase이며, 가지(枝)쳐있는 것이 Amylopectin이다.



다음표는 각종의 전분별 Amylase, Amylopectin의 함유비율을 표시한 것인데, 대체적으로 Amylase는 전분입자의 중심부에, 그리고 Amylopectin은 외피부분에 함유되어 있다.

전분은 요드액((KI 2gr+H₂O5CC+I₂1.3gr)+H₂O = 100cc)과 접촉하면 청적색으로 발색되는데, 그 색깔은 요드분자를 라선형으로 감고 있는 직선상의 전분이 몇개의 Glucose로 되어 있느냐에 따라 색깔이 다르며, 라선당

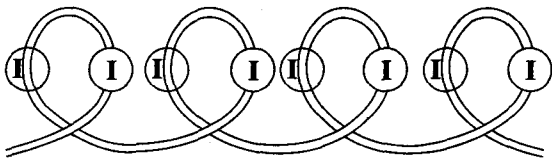
구분	Amylase	Amylopectin
마령서	24~26 %	76~74 %
감자	19~21 %	81~79 %
소맥	31~32 %	69~68 %
쌀	16~19 %	84~81 %
Cornstarch	23~25 %	77~75 %
차진 Cornstarch	1 이하	99 이상 %
찰쌀	1 이하	99 이상 %
High Amylase Cornstarch	50~70 %	50~30 %

Glucose가 많을수록 청색이 된다.

그래서 100%의 Amylopectin으로 된 찹쌀전분은 직선상의 고리가 짧고, 길다해야 25~30개의 Glucose정도인만큼, Iode분자에 대한 한개의 라선에는 3개정도의 Glucose가 있을뿐임으로 적색을 나타내고, 23%의 Amylase를 가진 Cornstarch는 검푸른 색깔로 나타난다.

고리당 Glucose기	라선당 Glucose 수	색
12	2	무색
12~15	2	갈색
20~30	3~5	적색
35~40	6~7	자색
45~	9	청색

요드분자를 라선형으로 감고 있는 Glucose 고리



10 - 2. 전분의 물성

전분은 물에는 녹지 않으나, 가온하면 팽윤하여 호액이 된다. 그리고 그때에 끈적거리는 점성(粘性)이 나타나는데 이 끈적거리는 정도를 점도(粘度)로서 표시한다.

일정량의 호액을 만들어 접착제로 쓰일 때는 그에 적합한 점도가 있다. 그런데 전분호액은 다음의 그림과 같이 시간이 지남에 따라 그 점도가 계속해서 변한다.

일정농도의 전분을 1분당 1.5℃의 비로 온도를 올려주면 팽윤호화되기 시작하는데, 그때의 온도를 '호화개시온도'라 한다.

호화개시온도는 각종 전분마다 다른데, Cornstarch의 경우는 62~72℃가 된다. 호화개시온도를 지나, 계속해서 1분당 1.5℃비로 계속 온도를 올려주면 점도가 올라가다가 95℃전후에서 급격히 점도가 떨어지는데, 이점을 'Break down point'라 한다. 일단 95℃로한 전분호액을 그대로 60분을 방치하면 점도는 상당한 Curve로 내려온다. 그리고 95℃에서 이번에는 역으로 분당 1.5℃씩 온도를 50℃까지 내려주면 점도는 올라가는데, 이를 'Starch의 노화'라

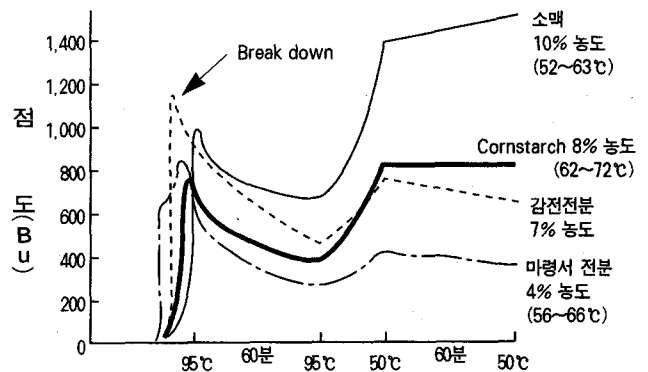
부른다. 노화는 원래의 Starch로 복귀하려는 힘을 표시하는 것인데, Amylase함율이 없는 찹쌀 Starch는 90분을 방치해도 노화되지 않는 특성을 가지고 있다. 다음은 각종 전분의 노화(老化)상태와 Cornstarch 농도와 온도, 시간에 따른 점도 변화곡선을 표시한 것이다.

그리고 50℃에서 온도를 유지하면서 60분간 방치하면 다시 약한 Curve로 점도가 떨어지나, 소맥의 경우는 오히려 올라간다.

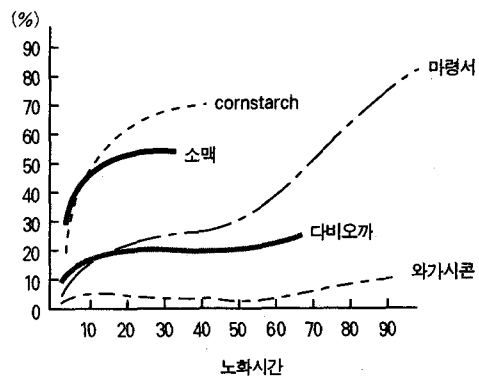
Strach는 불용성이면서도 가열하면 팽윤 용해되는데, 어느 물질을 첨가하면 그 호화개시온도가 오르거나 내려간다.

액체 Ammonia, Alkali용액, Natrium Rhodanate용액 등과 같이 수소결합을 파괴하는 매체중에서는 가열없이도 호화된다.

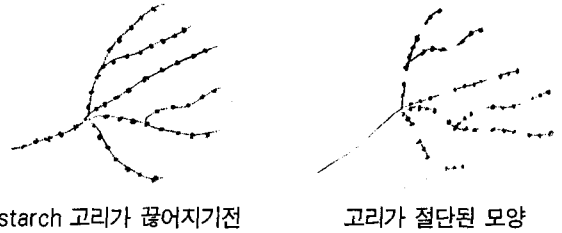
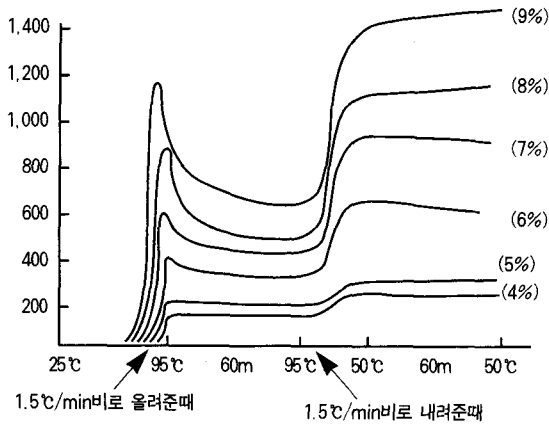
각종 전분의 점도곡선(Brabender Amylograph) ()내는 호화개시온도



전분별 노화상태도



Cornstarch의 농도와 점도변화(Brabender Amylo graph)



10-3. 접착제의 제조

전분을 접착제로 만드는 방법은 맨처음 전분을 접착제로 개발한 Stein Hall회사의 Stein Holl방식과 Henry pratt 방식, Hot drop 방식(= 중점도방식)을 비롯해서 최근에는 Cormat 자동제호방법 등이 있는데 대표적인 Stein-Hall 2중점도 제호식과 Cormat 제호법을 보면 다음과 같다

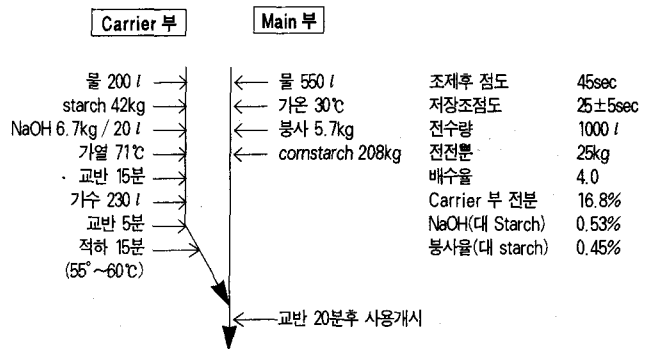
옥수수 전분 원료 조성표

구분	분율(%)
수분	13
단백질	0.3
유지	0.04
회분	0.06
아황산	0.003
전분	잔량

전분규격표(가공품)

구분	평균	한계치
수분	12	± 1.0%
전분	87.5	± 1.0
고단백	0.03	± 0.03
가용성단백	0.02	
회분	0.06	
아황산	0.002	
PH	4.5~5.0	
250mesh 이상입자	95%이상	
비고	황색은 백색보다 단백질 분량이 많아 발포가 심하고 점도가 낮다.	

Cornstarch를 이용한 Single Facer호액처방(표준)(1.260 l 제호장치)

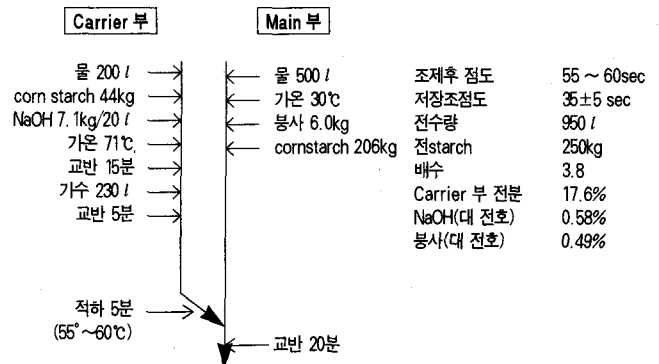


호화 온도표

구분	마鈴서	강냉이	보리	쌀	타피오카
팽윤 온도	46.2	50	50	53.77	66.2
호화 온도	53.7	55	65	58.7	66.2
호화 완료	62.5	62.5	67.5	61.2	70.0

전분호를 상온에서 장기간 방치하면 점도가 떨어지는데 이것은 Amylase에 따른 glucose분자가 아래 그림과 같이 절단(100~10,000)되기 때문이다. 그래서 Formain등의 살균제가 이용되었으나 현재는 유독성으로 금지되고 있다.

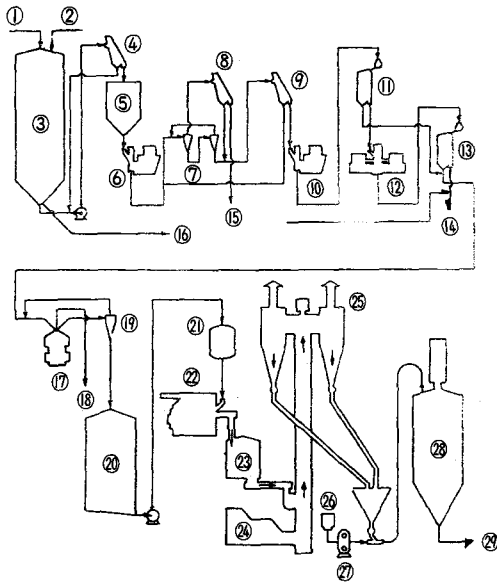
Double facer에 쓰이는 1260 l 용량의 제호장치 일때 (표준)



Cornstarch의 NaOH에 의한 호화온도의 변화.
(Cornstarch농도 8%, NaOH(%)는 물에 대한 % 브라밴드
아일로 그래프로 측정)

NaOH농도(%)	Slurry(PH)	호화기온도(°C)	Peak T (°C)	점도 PH
3.0	12.5	61.8	69.7	11.8
2.5	12.4	64.0	70.9	11.7
2.0	12.3	65.7	71.8	11.5
1.5	12.2	68.5	74.4	11.4
1.0	12.1	69.9	75.1	11.3
0.5	11.7	70.9	76.3	10.9
0	5.3	70.9	93.7	5.6

Starch 제조공정도와 성분분석표



녹말(starch)제조공정도

- ① 세척한 감방이 ② 침투액(약산) ③ 침투탱크 ④ screen ⑤ corn hopper ⑥ 1차 마쇄 ⑦ corn의 눈 제거용 cyclone ⑧ corn 눈 screen ⑨ 2차 screen ⑩ 2차 마쇄 ⑪ 3차 screen ⑫ 3차 마쇄 ⑬ Fiber screen ⑭ Fiber 제거 ⑮ 눈(Gern)제거 ⑯ 침투수 제거 ⑰ centriscreen ⑱ Gluten 제거 ⑲ starch clone ⑳ slurry tank ㉑ Head Tank ㉒ centri screen ㉓ Mixing Box ㉔ 가열로 ㉕ Starch 건조장치 ㉖ starch hopper ㉗ Blower ㉘ starch tank ㉙ starch 배출

(a)제조시 주의해야 할점

(ㄱ) Carrier부

- ① 물, 전분 NaOH의 수량을 정확하게
- ② 가열시간, 가열온도, 교반시간을 정확하게
온도가 낮으면 장기간 교반해도 점도가 높고, 온도가 높으면 풀이 투명화되어 Main과 혼합하는데 어렵고 저장 중 점도저하의 원인이 된다.

(ㄴ) Carrier와 Main의 혼합

- ① Carrier를 Main에 적하할 때 온도는 60℃이하 ~55℃정도가 좋다, 온도가 높으면 적하되면서 접촉한 Main전분을 호화하게 되어, 점도가 상승하고 또 접합시에 흡수력이 약하여 건조에 지장이 있다.
- ② Carrier 적하완료 직전에 최적점도 갖게 적하할것, 절하완료 후에 최고점도가 된다면 장기간 교반치 않으면 점도안정이 불가하다.
- ③ Main 점도를 수시 check하고 작업자와 첨합상태 비교 조사할 것.

10-3-1. Coromat 전자중 제호장치

굴판지용 접착제의 제조방법에는 여러가지가 있지만 현재는 Stein Hall, No - Carrier, Minocar 등의 세가지 방법이 많이 쓰인다. 그리고 이들은 computer 제어식으로 전공정이 자동화되어 가고 있다.

Stein Hall 방식은 일부 소량의 (10~20%)의 전분에 열과 알칼리를 가하여 완전한 gel상으로 만든다음, 여기에 냉수와 대량의 생전분을 배합하는 방식이다. 그리고 맨나중에 봉사를 가하여 반응을 중지시키고 있다.

No - Carrier법은 전분전량에 Alkali를 가하여 팽윤시켜 소정의 점도에 달하면 역시 봉산을 넣어 반응을 중지시키는 방법이다.

그리고 Minocar방식은 약 절반가량의 전분에 알칼리를 넣어 팽윤시켜 소정의 점도가 되면 나머지 절반의 전분을 투입시켜 팽윤을 정지시키고, 맨끝으로 봉사를 넣는 방식인데 이 방법들을 비교하여 보면 다음과 같다.

	Stein Hall법	No-Carrier법	Minocar법
물(1차)	1000kg	1900kg	2300kg
가온(°C)	50	35	35
1차전분	100kg	600kg	300kg
NaOH/물	15/30kg	19/435kg	17/37kg
1차 혼합시간	20분	20분	20분
물(2차)	1300kg	—	—
전분(2차)	500kg	—	300kg
봉산	10kg	—	10kg
봉산	—	12kg	—
혼합시간(2차)	20분	20분	20분
공정제어	우수	가	양호
팽윤온도	가	양호	우수
유동성	가	우	우수
흡습성	가	우	가

Coromat 제호장치는 이상의 3가지를 어느 것이나 선택적으로 사용할 수 있으며, IBM Computer를 장착하여 상기 세가지 중의 배합비를 선택적으로 변경시켜 27가지의 접착제를 조제할 수 있다. 그리고 일정기간동안 사용된 전분의 사용량과 각 Batch의 농도와 점도를 기록해주고 약품의 잔량, 풀의 저장량 등을 Printer와 Screen으로 Display시켜준다.

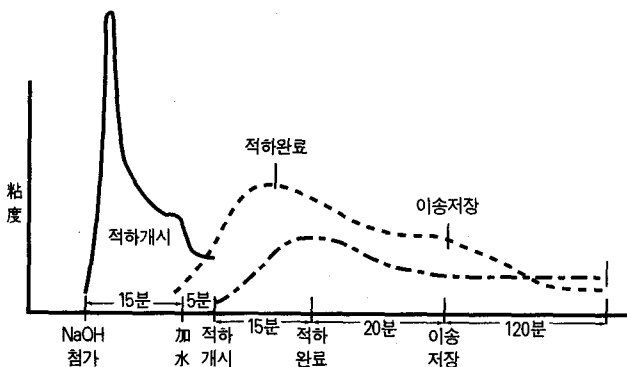
Coromat의 주요장치를 보면 20KW의 고속 교반기를 가진 3500 l의 Vertical형 혼합탱크, 전분, 알칼리, 물, 붕사 등을 저장조에만 공급해주면 3곳의 Load-Call에 의해서 증기, 물, 전분, 알칼리, 붕산, 붕사, 방부제 등을 지시한 만큼 배합시킨다. 그리고 In-line에 접속된 점도계의 지시에 따라 전분의 팽윤 교반을 선택적으로 작동한다. 더욱이 Coromat장치는 공장내의 폐수 예를 들면, Flexo ink의 세척수 Corrugator의 냉각수등도 이용할 수 있는 장점도 있다. 물론 이런 폐수를 이용함에 따라 용수의 PH가 변하겠지만, 이런 것은 자동으로 Alkali량을 조절하여 주기 때문에 점도관리에 무관하다.

Coromat제조장치에서 만든 이들 세가지 접착제의 특성은 서로 다른 점이 있어 Stein Hall법은 저속의 Corrugator에, 그리고 No-Carrier법은 저속이나 고속의 Corrugator에도 무난하다.

10-4. 전분 접착제의 관리

접착불량의 요인에는 여러가지가 있겠으나, 크게 나누어 기계정비의 불량, 접착제 자체의 불량, Liner나 골심지의 부적 등 세가지로 나누어 생각해 볼 수 있다.

예를 들면 Doctor Roll이나 Applicator Roll 등의 가공



과 그 사용방법이 적절하더라도 Pre-Heater 등의 drain 배출 불량 등으로 충분한 열을 공급하지 못한다거나 Glure, Doctor Roll 등의 표면 마모 불균일, Ballast Roll이나 Dryer Canvas의 불균일 마모, 장력 불균일 등은 기계적인 요인이 될 것이며, 접착제의 점도가 너무 높다거나 낮다거나, 접착제의 적절보관, 제조불량 등은 접착제의 문제점으로 될 수 있다.

또 골심지는 강화골심지처럼 수지등의 배합이 많아 size도가 높다거나(일반적으로 강화 골심지도 100 sec stockigt 이내 유지요함) 표면이 지나치게 평활하고 흡습성이 적은 Liner도 접착불량의 요인이 된다.

Starch호액(糊液)은 근본적으로 점도가 불안정한 것이다. 심하게 충격을 주면 점도가 떨어지고 (이것을 Thixotropy라 부른다)안정된 상태로 놓아두면 약간씩 점도가 올라간다. 그리고 장시간 보관하면 Glucose chain이 끊어지면서 점도가 계속 떨어지는데, 이것은 효소나 Bacteria가 있을때는 더욱 빠른 속도로 점도가 떨어진다. 점도가 변화하면 접착력이 변화될 뿐 아니라 Doctor Roll과 Applicator Roll 간에 형성되는 Starch의 film두께가 달라져서 풀의 전이량이 변화된다. 그래서 가급적이면 호액의 점도를 일정하게 유지할 필요가 있다. Starch는 노화현상에 따라 본연의 전분으로 돌아가서 높은 점도를 나타내지만 Pump Applicator Roll과 Doctor Roll의 충격, Main tank의 Agitator, Bacteria(amylase)등으로 점도가 저하된다. 그 충격에 따른 점도 저하는 Applicator와 Glue roll Clear > Gear pump > Main tank agitator 등의 순서이나 bacteria 분해가 가장 큰때도 있지만 적어도 다음 graph의 점도곡선은 유지해야 한다.

점도의 측정은 공업적으로 Cup-tester를 이용해서 측정을 간단히 하고 있다. 이것은 Henry Pratt사가 고안한 tester로서 tester내부에 붙어있는 두개의 지시바늘 사이의 호액이 3φ의 구멍으로 빠져나가는 시간(sec)으로 표시하는데 36~90sec정도의 범위 내에서 조정 이용된다.

Henry Pratt cup tester(또는 A-cup tester)는 배출공이 3φ로 적어서 쉽게 막힐 위험이 많고 또 측정시간이 길다. 그래서 일본의 아라가와 임산(주)는 B-cup tester를 권장하고 있는데 그 규격은 다음과 같다.

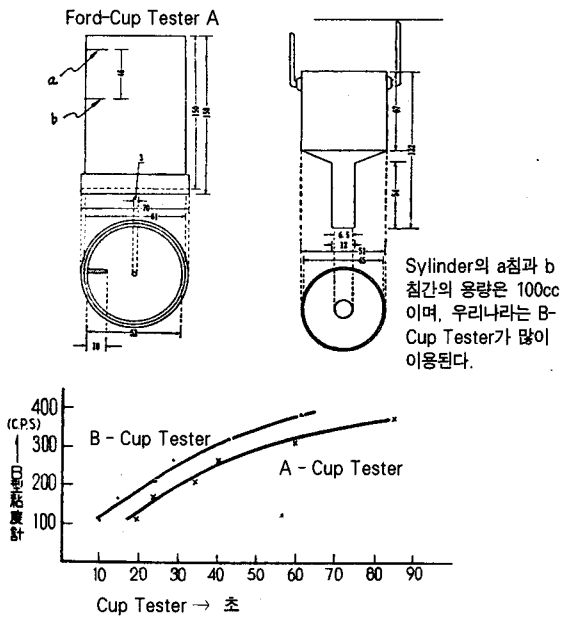
A-cup tester는 정확성을 체크하기 위해서 23.9℃ 물

100cc가 3φ 구멍을 통과하는데 15sec가 되도록 해야 한다.

그리고 A B-cup tester의 점도값은 아래 그림의 Graph 와 같이 항시 A-cup test의 점도치가 높다.

A·B의 cup tester는 공업용의 tester이며 보다 정밀을

ARAKAWA 林産社의 Ford B - Cup Tester



요하는 점도는 Centipoise Tester를 이용한 것이다.

이것은 20℃의 물속에서 회전하는 회전체의 회전수와 측정액 속에서의 회전수의 비로서 표시하는데 20℃의 물속의 회전수를 Centipoise 1(cps)이라 기준하고 있다.

대체로 골판지 공장에서 사용되는 전분호액의 사용 위치 별 점도는 다음과 같다.

	CPS	A - cup tester	B-cup tester(sec)
Single facer에서	200~100	36~18.0	22~9.0
Double facer에서	500~300	90~58.0	120~42

10-4-1. Gel Point 원리

점도관리에 못지않게 Gel Point도 중요하다.

Gel Point란 호액의 유동성이 정지되는 이른바 응고현상이 시작되는 점이라 볼 수 있고, 이때부터 접착력이 발생한다. 호액의 Gel point가 낮으면 유동성이 나빠 호액의 전

이가 어렵고 높으면 Gel화 하는데 시간이 걸려 접착력 발생이 일어나지 않는다. 특히 Glue Machine의 경우 골심지가 Glue를 받아 열판부로 들어가는 거리는 일정한데 Gel point가 너무 높으면 열판 내부에 들어가면서 바로 접착력이 발생하지 못하고, 너무 낮으면 열판부에 들어가기 전에 Gel화해서 열판부에 들어가도 접착력이 일어나지 않는다. 이런 현상은 Single Facer의 Close time과 Open time에도 똑같은 이론이 적용된다.

그래서 일정 점도를 가진 호액은 또한 일정한 Gel point를 유지하고 있어야 한다. 물론 저속에서는 높은 Gel point가 필요하고, 고속의 경우는, 낮은 Gel Point가 필요하므로 이에 적용되는 Gel Point를 유지해야 함은 물론이다.

전분호액의 Gel Point는 호액의 유동상태가 중지되는 점을 말한다. 이렇게 유동상태가 정지된 호액은 막대로 찍어 들어올릴때 호액이 따라올라오지 않고 똑똑 떨어지게 된다.

Gel Point는 다음과 같이 측정한다.

먼저 큰 Beaker에 물을 넣고 그속에 전분호액을 넣은 시험관을 꽂아 전분을 저으면서 서서히 가온한다. 이렇게 하면 온도가 올라가면서 시험관 속의 호액이 유동성을 잃어간다. 이점이 바로 Gel Point인데, 이때가 되면 교반봉으로 호액을 찍어 들어올려도 길게 늘어붙지 못하고 토막토막 잘라진다.

시료는 38~43℃의 현장호액을 취하고, Bath 온도는 77℃ 이하로 조절한다. Alkali가 없는 전분호액의 Gel Point는 74℃ 정도이지만 Alkali가 함유되면 60~66℃에서 Gel Point에 도달한다. 그래서 고속의 Corrugator에서는 Alkali를 보다 많이 넣어 낮은 온도에서 Gel Point가 되도록 조절해야 한다. <계 속>