

골판지 접착 강도 향상을 위한 전분 특성 분석과 가교제의 적용

정철헌¹ · 박종문^{1†} · 이진호²

접수일(2012년 4월 5일), 수정일(2012년 4월 16일), 채택일(2012년 4월 18일)

Analysis of Starch Properties and Application of Cross-linking Agent for Improving Adhesive Strength of Corrugated Board

Chul-Hun¹ Jung¹, Jong-Moon Park^{1†}, Jin-Ho Lee²

Received April 5, 2012; Received in revised form April 16, 2012; Accepted April 18, 2012

ABSTRACT

Structural stability and shock absorption are important properties for corrugated board. In order to maintain structural stability, adhesive properties between top/bottom liners and corrugated medium are not only essential but also important for productivity and product quality. Borax has been an essential ingredient in corrugating adhesive solution. Borax increases viscosity, bonding between starchs and green adhesive bond. The objective of this research is to improving adhesive strength and viscosity stability by adding cross-linking agent instead of borax.

Rheology and penetration of main starch gelatinization slurry were affected by borax addition level. Borax increased viscosity and decreased viscosity stability, while cross-linking additives increased viscosity stability and adhesive strength by anchoring effect.

Keywords: *Corrugated board, starch, adhesive gelatinization, viscosity, penetration, adhesive strength, cross-linking agent*

1. 충북대학교 농업생명환경대학 임산공학과 (Chungbuk National University, College of Agriculture, Life & Environment Sciences, Dept. of Forest Product & Engineering, Cheongju, Chungbuk, 361-763, South Korea)

2. 한국화학연구원 산업바이오화학연구센터(Korea Research Institute of Chemical Technology, Chemical Biotechnology Research Center, 141 Gaejeongro, Yuseong, Daejeon, 305-600, South Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: jmpark@cbu.ac.kr

1. 서론

골판지는 골심지로 골을 성형한 후 양면 또는 편면에 라이너를 접착하여 만든 산업 포장용 판지이다. 포장재로 사용되는 골판지는 구조적 안정성과 완충성이 중요하며 골판지 원지를 서로 접착시키는 접착제의 역할도 매우 중요하다.

전분 접착제를 제조하는데 있어 현재 가장 널리 사용되고 있는 two tank 시스템은 메인 파트와 캐리어 파트로 나누어 접착제를 제조한 후 메인(main) 전분과 캐리어(carrier) 전분을 혼합하여 제조하는 방식이다. Two tank 시스템에서 캐리어 전분은 가성소다와 가열로 전분입자를 팽윤시켜 완전 호화액으로 제조하고, 미팽윤 전분입자로 이루어진 메인 전분 슬러리에 캐리어 전분 슬러리를 낙하하여 혼합한 후 최종 전분 접착제로 제조한다. 화학적으로 호화시킨 캐리어 전분은 미호화된 전분 입자의 침전을 방지하고 유동성을 부여해주는 전분을 말하며, 미호화된 메인 전분은 차후 골판지가 가열되면서 접착제의 주된 접착작용을 한다.^{1,2)}

골판지 접착제의 접착은 침투접착, 계면접착, 응집접착이 3가지의 접착기작에 의하여 이뤄지는데 이중 침투접착은 접착제가 골심지와 라이너원지 표면에 침투하여 고화되는 앵커효과(anchor effect)를 통해 접착력을 발휘한다. 전분 접착제의 접착 불량 형태는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 그들은 지퍼보드(zipper board)와 화이트 글루라인(white glue line)이다. 이와 같은 전분 접착제의 접착불량 현상은 전분 호화액의 유동 특성에 크게 영향을 받는다.³⁾

접착제에 있어서 성분간의 상용성은 접착제의 내부 구조 및 그 물성을 지배하는 인자이고 접착 특성도 지배한다.⁴⁾ 골판지용 전분 접착제의 구성 성분은 물, 전분, 가성소다, 봉사로 나눌 수 있다. 전분은 물에 녹지 않는 불용성이지만 가열하면 팽윤 및 용해되어 호액이 된다.⁵⁾ 특히 봉사는 two tank 제호 시스템에서 매우 중요한 성분으로 접착제의 점도를 상승시켜주고, 전이률에 의해 접착제가 골심지로 전이될 때 효율적인 유동성을

부여한다.⁶⁾ 다만 봉사를 함유한 물이 몇몇 작물에 대해 유독물질로 작용하며, 하수 처리 공정의 제어를 방해하는 문제를 일으킨다고 알려져 있다.⁷⁾

본 연구에 적용한 가교제는 acrylamide로 판지의 층간 결합력을 향상시키는데 사용하는 첨가제이다. 전분과 혼합사용 시에 전분의 수율 개선과 결합강도 향상에 기여를 하는 첨가제이다. 이런 분지상 구조의 가교제를 사용하면 전분 입자간 결합 형성을 돕는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 전분 접착제의 결합력을 발휘하는 메인 전분의 호화특성을 분석하고, 새로운 가교제를 적용하여 전분 접착제의 효율적인 침투성과 접착력을 향상시킬 수 있는 방안을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 골판지 원지

현재 시중에서 골판지 원단 제조에 사용하는 골판지용 표면 라이너(KLB 175)와 골심지(K180)를 입수하여 실험에 사용하였다.

2.1.2 전분 및 약품

현재 시중에서 골판지용 전분 접착제 제조용으로 사용하고 있는 옥수수 생전분과 골판지용 캐리어 전분을 분양받아 실험에 사용하였으며, 봉사는 시약등급의 것을 사용하였다.

2.1.3 가교제

본 실험에서 사용한 가교제는 K사로부터 분양받아 사용하였다. 사용한 가교제는 acrylamide로 구성된 고분자이며, 시중에서 판지의 층간결합 향상 용도로 사용하고 있다.

본 실험에서 사용된 가교제의 특징을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of cross-linking agent

	Ionic character	Viscosity(cPs, 10%, 21℃)	pH
Cross-linking agent	Anionic	5	3.5-4

2.2 실험 방법

2.2.1 봉사와 가교제 첨가에 따른 메인 전분의 호화 특성

국내 전분공급회사인 D사의 Rapid Visco Analysis (RVA4500, Perten)를 이용하여 봉사와 가교제의 호화 특성 영향을 분석하였다. 메인 전분 슬러리는 Tables 2, 3과 같이 조제하였다. 본 연구에 사용한 메인 전분의 함수율은 12% 이므로 2.27 g을 투입하여, 고품분 환산시 2.0 g을 투입하였다. 총 25.0 g 중에 메인 전분 2.0 g을 투입하여 농도를 8.0%로 맞추었다. 봉사는 0, 0.03, 0.05, 0.12 g을 각각 투입하여 메인 전분 대비 0, 1.5, 2.5, 3.5%를 투입하였고, 가교제는 0, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18 g을 각각 투입하여 메인 전분 대비 0, 3, 5, 7, 9%를 투입한 후 호화 특성을 분석하였다.

2.2.2 골판지용 전분 접착제의 제호방식

본 연구에 있어서 제호방식은 케리어 파트와 메인 파트로 나누어 전분 호액을 제호하는 Stein Hall - two tank 방식을 적용하였으며, 봉사와 가교제를 각각 첨가하여 호액을 제조한 후, 접착력을 비교 분석하였다. 각 방식의 제호는 실제 현장에서 적용되는 방식으로 하였다.

골판지 접착제 제호 시 배수율은 3.8%로 하였으며, 캐리어 파트의 배합비는 모두 Table 4와 동일하게 하였고, 메인 파트 배합비는 Tables 5, 6에 나타내었다.

2.2.3 골판지용 전분 접착제의 접착력 평가

전분 접착제의 접착력 평가 방법은 크게 나누어 두 가지 방법이 있다. 첫째로는, 골판지 원지의 일정한 면적에 실험실용 코터를 이용하여 일정량의 접착제를 도포한 후, 접착제가 발라지지 않은 골판지 원지를 대고 열을 가하여 접착시킨 후 인장강도 측정기로 접착력을 측정하는 방법이다. 두 번째로는 골이 성형된 골심지의 골에 일정량의 접착제를 도포한 후에 다른 원지를 부착하여 가열 건조한 후에 압축강도 측정기를 이용하여 TAPPI Method T821에 의거하여 핀 테스트(pin test)를 실시하는 방법이다. 접착강도를 좌우하는 영향인자는 여러 가지가 있다. 정확한 골정위치에 접착제를 발라주어야 하며, 접착제를 바른 후 라이너를 골심지에 눌러 접착시키는 압력을 조절해야 하며, 찌그러지지 않고 골의 형태를 유지하여야 한다. 이러한 다양한 영향 인자가 변하지 않도록 하기 위해 본 연구에서는 첫 번째 방법으로 접착력을 20회 반복하여 측정하였다.

골판지 원단 제조용 골심지와 라이너를 공급받아 200 mm × 235 mm로 재단한 후 실험실용 로드바를 이용

Table 2. Specification of main starch slurry depending on borax addition level

	Water	Main starch	Borax(%)				Total
			0	1.5	2.5	3.5	
Weight(g)	22.7	2.27	0	0.03	0.05	0.12	25.0

Table3. Specification of main starch slurry depending on cross-linking agent addition level

	Water	Main starch	Cross-linking agent(%)					Total
			0	3	5	7	9	
Weight(g)	22.7	2.27	0	0.06	0.10	0.14	0.18	25.0

Table 4. Formulation of carrier part for starch solution

	Water	Carrier starch	NaOH(33% soln.)		Total
			NaOH	Water	
Weight(g)	110.0	13.7	2.1	4.2	130.0
Concentration(%)			12.5		

Table 5. Formulation of carrier part for starch solution containing borax

	Water	Main starch	Borax(%)				Total			
			0	1.5	2.5	3.5				
Weight(g)	180.0	64.0	0	1.0	1.6	2.2	244.0	245.0	245.6	246.2
Concentration(%)							35.5			

Table 6. Formulation of carrier part for starch solution containing cross-linking agent

	Water	Main starch	Cross-linking agent(%)					Total			
			0	3	5	7	9				
Weight(g)	180.0	64.0	0	1.9	3.2	4.4	5.7	244.0	245.9	247.2	249.7
Concentration(%)							35.5				

하여 접착제를 골심지에 균일하게 도포하고 라이너를 접착시킨 후 실험실용 드럼드라이어를 통해 호화하여 접착하였다. 접착제로 접착된 샘플을 50 mm × 50 mm로 재단한 후 실험실용 인장 강도 시험기(Hounsfield test equipment)와 Fig. 1과 같이 본 연구를 위해 제작한 악세서리와 양면테이프를 사용하여 접착력을 측정하였다. 접착력 측정 시 접착층이 아닌 원지층에서 파괴가 일어날 경우와 원지의 층간 결합력보다 높은 접착력이 측정 시에는 결과 값에서 제외하였다.

양면 접착 후 0.28 kgf/cm²의 압력으로 1분간 가한 후 100 mm/min.의 속도로 접착력을 측정하였으며, 이때 피착면의 접착층이 뜰어질 때 최고 힘을 측정하였다.

2.2.4 전분 접착제 침투성 측정

전분 접착제의 침투 능력을 관찰하기 위해 공초점 주사 전자현미경(CLSM, Confocal laser scanning microscope, Leica, TCS SP2 AOBS)을 이용하여 200배율로 관찰하였다. 봉사와 가교제의 투입량을 변화시켜 전분 접착제를 제조한 후 형광염료(acridine orange) 용액을 증량

대비 1%로 첨가하여 골심지 원지에 전분 접착제 도포량이 약 6 g/m²이 되도록 균일하게 도포하였다.

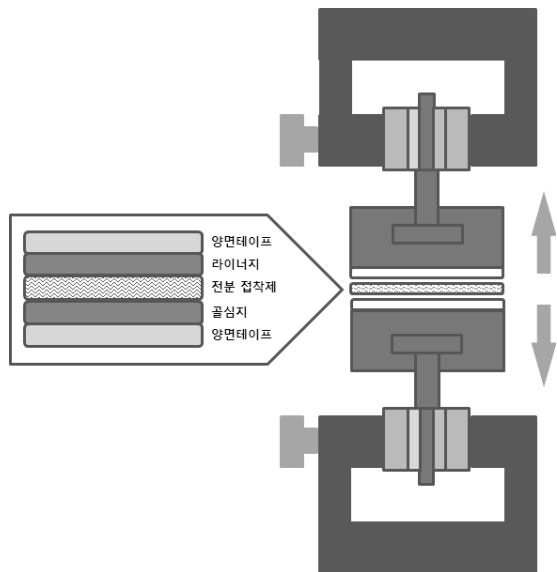


Fig. 1. Evaluation of adhesive strength by using UTM.

Table 7. RVA paste properties of main starches depending on borax addition level

Type	Pasting temp. (°C)	Max. vis. (cPs)	Breakdown (cPs)	Setback (cPs)
Borax 0%	83.2	1760	376	514
Borax 1.5%	76.8	3000	1840	1820
Borax 2.5%	77.5	4250	2940	3550
Borax 3.5%	78.3	5240	3920	4600

Table 8. RVA paste properties of main starches depending on cross-linking agent(CLA) dosage

Type	Pasting temp. (°C)	Max vis. (cPs)	Breakdown (cPs)	Setback (cPs)
CLA 0%	83.2	1760	376	514
CLA 3%	79.1	2500	389	554
CLA 5%	79.1	2700	356	338
CLA 7%	78.4	2810	405	287
CLA 9%	79.2	2880	481	139

3. 결과 및 고찰

3.1 메인 전분 슬러리의 호화 특성

3.1.1 붕사(borax) 첨가량에 따른 호화 특성

Fig. 2는 RVA를 이용하여 메인 전분 슬러리에 붕사를 0, 1.5, 2.5, 3.5% 첨가하였을 때, 전분의 호화 특성을 비교한 그래프이다. 골판지용 전분 접착제의 메인 전분은 접착제 제조시 반호화 상태에서 골정에 도포된 후 드라이어로 들어가 호화되면서 접착 능력을 발현한다. 이 과정 중 붕사는 물속에서 미호화된 메인 전분 입자와 결합하여 전분의 결합력을 강화하고 전분 접착제의 초기 접착력을 향상시키기 위해 첨가한다. Fig. 2와 Table 7과 같이 붕사를 첨가하였을 때 호화 개시 온도가 5-7°C 정도로 소폭 감소하였으나, 호화 시 최대 점도의 경우 붕사 무첨가와 비교하여 붕사의 첨가에 따라 점도가 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 최고 점도와 95°C에서 150초간 유지시킨 후의 점도간 차이를 나타내는 breakdown과 냉각 후 점도가 상승하는 정도를 나타내

는 setback은 붕사를 첨가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 붕사가 전분의 약한 결합력을 보완하여 호화 시 점도를 향상시켜주는 역할을 하지만 전분의 노화와 정에서는 전분 호액의 점도 유지에는 큰 영향을 끼쳐 불안정한 점도 상태를 유발시키는 것을 알 수 있다.

3.1.2 가교제(cross-linking agent) 첨가에 따른 호화 특성

Fig. 3과 Table 8은 기능성 첨가제를 0, 3, 5, 7, 9% 첨가하였을 때, 메인 전분의 호화 특성을 비교한 결과들이다. 가교제 타입의 기능성 첨가제를 투입하였을 경우, 전분 호화 개시온도를 약 4°C 정도로 소폭 감소시켰으며, 호화 후 최대 점도도 증가시키는 경향을 나타내었다. 하지만 첨가량이 증가할수록 최대 점도의 상승에는 큰 영향을 끼치지 않고 소폭 상승하였다. 전분 호화 후 점성의 변화를 볼 수 있는 breakdown과 setback은 비교적 낮은 수치를 나타내었다. 이는 가교제 타입의 첨가제가 붕사와 같이 전분 입자의 결합력을 높여 초기 점도를 향상시켰으며, 차후 전분의 노화를 억제하여 전

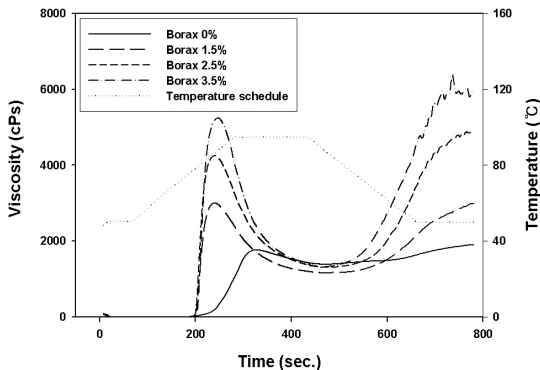


Fig. 2. Effect of borax addition on gelatinization of main starch slurry.

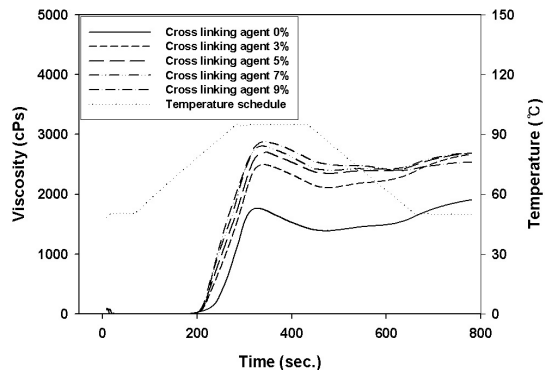


Fig. 3. Effect of cross-linking agent on gelatinization of main starch slurry.

분 호액의 점성을 보다 안정적으로 유지시킨다는 것을 알 수 있었다.

3.2 봉사와 가교제 첨가에 따른 접착특성

Fig. 4는 골판지용 전분 접착제를 제조 할 때 메인 전분에 봉사를 1.5, 2.5, 3.5% 첨가한 경우와 봉사를 대체하여 가교제를 3, 5, 7, 9% 투입한 경우의 접착력을 측정 한 결과이다. 골판지용 전분 접착제의 접착기작은 접착제가 라이너와 골심지 표면에 침투하여 고화된 후 표면에 잔류된 접착제와 결합하여 접착력을 발휘한다. 봉사를 2.5% 투입하였을 경우, 접착력이 가장 높았지만, 3.5% 투입할 경우에는 접착력이 크게 감소되었다. 이는 본 실험에서 전분 접착제가 실험실용 드럼드라이어 를 통해 호화 정착되며 접착력이 발휘되어야하는데, 봉사를 3.5% 첨가하였을 경우에는 전분 호화액의 점성 증가로 원지로의 침투가 용이하지 않아 접착기작인 앵커효과의 부족으로 인한 접착력 저하결과라고 사료된다. 봉사를 대체하여 가교제 타입의 기능성 첨가제를 투입하였을 경우에는 투입량이 증가할수록 접착력이 상승하였지만 7% 이후에는 봉사 2.5%를 투입한 접착제의 접착력과 유사한 접착력을 발휘하였다. 이로 미루어 보아 가교제 타입의 첨가제가 봉사만큼의 접착능력을 발휘하지만 7%이상 첨가 시에는 접착력의 증가가 일어나지 않았다.

3.3 공초점 주사 전자현미경(CLSM)을 이용한 전분 침투성 분석

접착은 침투접착, 계면접착, 응집접착의 3가지 메카니즘으로 이뤄지는 것으로 알려져 있으나, 골판지 라이

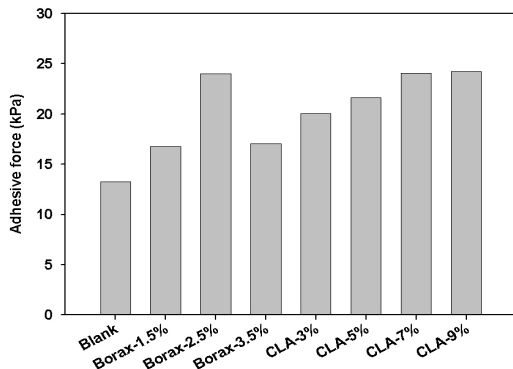


Fig. 4. Bonding strength properties of starch adhesive.

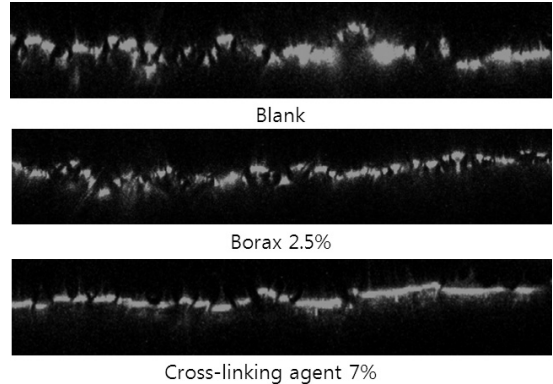


Fig. 5. Starch penetration into paper's thickness direction after borax 2.5% addition and cross-linking agent 7% addition.

너와 골심지간 결합에 있어서 침투접착이 매우 중요하다. 따라서 전분 침투 깊이를 측정하였다. Fig. 5는 봉사와 첨가제를 투입하지 않은 전분 접착제, 봉사 2.5%를 첨가한 전분 접착제, 그리고 가교제 타입의 첨가제를 7% 첨가한 전분 접착제의 침투능력을 공초점 주사 전자현미경을 통해 관찰한 결과이다. 무첨가 전분 접착제의 평균 침투 깊이는 26 μm , 봉사 2.5% 첨가 전분 접착제의 평균 침투 깊이는 15 μm , 가교제 타입의 첨가제를 투입한 전분 접착제의 평균 침투 깊이는 14 μm 로 전분 접착제 점성이 원지로의 침투 능력에 큰 영향을 끼치는 것으로 판단된다. 그리고 가교제 타입의 첨가제가 전분 입자의 원지 침투를 용이하게 하여 보다 견고하고 균일한 앵커효과를 발현한 결과라 사료된다.

4. 결론

골판지용 전분 접착제의 접착 강도 향상을 위해 메인 전분 파트의 구성 성분인 봉사 첨가에 따른 호화 특성 영향을 분석하였으며, 효과적인 전분 접착제의 강도 발현을 위해 봉사와 그것을 대체할 수 있는 가교제의 첨가에 따른 호화 특성과 접착 능력을 비교 분석하였다. 또한 접착제의 효율적인 접착 능력 발현을 관찰하기 위해 공초점 주사 전자현미경을 이용하였다.

골판지용 전분 접착제의 주된 접착 역할을 하는 메인 파트의 중요 구성성분인 봉사는 전분 입자의 약한 결합을 보강하여 초기 결합력 상승과 전분 호액의 유동 특성

을 개선하기 위해 사용하지만, 전분 접착제가 호화 시 과도한 점도 상승과 전분의 노화 안정성을 감소시키는 것으로 판단된다. 가교제 타입의 기능성 첨가제의 경우, 첨가 시 가교결합에 의한 점도 상승효과와 전분의 노화를 억제하여 안정적인 점도 유지 효과를 나타내었다. 따라서 지퍼보드와 화이트 글루라인과 같은 접착 불량 현상을 억제할 수 있을 것이라고 판단된다.

붕사와 기능성 첨가제의 접착력을 비교한 결과, 붕사는 접착제의 접착력을 향상시키지만 과량 첨가 시에는 과도한 점도 상승으로 인해 원지로의 침투가 불균일하여 접착력을 저하시켰다. 가교제 타입의 기능성 첨가제는 균일한 침투로 앵커효과를 확실히 발현하여 접착 능력이 향상되었으며, 7% 투입 시 가장 우수한 접착력을 나타내었다. 하지만 7% 이상으로 과량 투입 시 큰 상승효과를 기대하기 어려울 것이라 판단되었다.

전분 접착제의 접착 강도 향상을 위해 앵커효과를 보다 확실히 발현시킬 수 있는 새로운 가교제의 첨가가 원지로의 흡수 침투성 제어로 골판지 접착 불량 감소와 연속 생산하는 접착제 제조 공정 운전성에 대한 점도 안정성 및 접착력 향상에 기여할 것으로 기대된다.

사사

본 연구는 한국연구재단에서 시행한 기초 연구 사업 (과제번호: 2011-0026734)의 일환으로 수행되었습니다.

인용문헌

1. Perkins, S. R., Schnell, P. G., Brittain, J. A., The Corrugated Containers Manufacturing process. TAPPI Press, Atlanta, pp. 37-55 (2000).
2. Bessen, A. H., The Corrugator, Jelmar Publishing co., Inc., pp. 129-135 (1999).
3. 이진호, 박종문, 이상현, 골판지 접착 불량에 대한 전분 과 원지 특성의 영향, Journal of Korea TAPPI, 38(2): 43-51 (2006).
4. 수정호, 접착제의 구조물성과 접착특성, Journal of Korea TAPPI, 29(1): 73-83 (1997).
5. 김순철, 골판지 기술, pp. 177-220 (1998).
6. Nordquist, C. E., Corrugated Adhesives Preparation, TAPPI Press, Atlanta, pp. 15-48 (2001).
7. McPherson, R., Preparation and use of corrugating adhesive made without borax, Tappi Journal. 72(5): 135-138 (1989).