

수용성 및 알칼리 가용성 점착제의 수용성 및 알칼리 가용성 측정

최정혜¹ · 이명천^{2†}

¹삼성디스플레이 디스플레이연구소, ²동국대학교 화학공학과
(2013년 5월 28일 접수, 2013년 6월 11일 수정, 2013년 6월 14일 채택)

Determination of the Solubility of Water-Soluble or Alkali-Soluble Pressure Sensitive Adhesives

Jeong Hye Choi¹ and Myung Cheon Lee^{2†}

¹Display Research Center, Samsung Display, Yongin, 446-711, Korea

²Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received May 28, 2013; Revised June 11, 2013; Accepted June 14, 2013)

요약: 최근에 날로 강화되는 환경 규제, 그리고 수요자의 필요에 의해 수용성 그리고 알칼리 가용성 점착제에 대한 많은 제품 개발이 이루어지고 있다. 본 연구실에서는 그러한 특성을 정량적으로 정확하게 측정할 수 있는 시험법을 개발하여 KS 및 ISO 시험법으로 제정하였다. 본 연구에서는 이 시험법을 이용하여 수용성과 알칼리 가용성 점착제의 시간에 따른 수용화와 알칼리 가용화 정도를 측정하였고 측정결과 분석을 통해 본 시험법이 안정된 수용성 및 알칼리 가용화 데이터를 생성하고 있음을 보여주었다.

Abstract: Because of recent requirement for environmentally-friendly adhesive, water and/or alkali soluble pressure sensitive adhesives are being developed and produced. Our research laboratory newly developed the test method for measuring the water and alkali solubility of the adhesives. Also, we made the test method published both in KS and ISO. In this research, the test of measuring the water and/or alkali solubility of the test adhesive samples as a function of time at various temperatures was carried out using the proposed test method. The results showed this proposed test method made stable output data for the change of solubility as a function of time in the proper range of temperature.

Keywords: water-soluble, alkali-soluble, test method, PSA, solubility

1. 서 론

감압성 점착제는 그 제조기술 수준이 크게 발전하여 다양한 기능의 점착테이프가 생산되고 있다[1-5]. 최근 강화되고 있는 환경규제로 점착테이프 시장에서는 과거의 용제형 대신 수계 점착제의 필요성이 대두되고 있으며[6-10] 수계 점착제의 경우 종이기재에 코팅되어 [11] 테이프 자체의 recycling 및 repulping이 가능한 수용성 및 수분산성 그리고 알칼리 가용성 점착제의 사용 범위가 점차 늘어나고 있고[12-15], 국제적으로는 국가 간의 수출입에 있어서도 recycling이 가능한 점착

테이프를 사용한 포장제품만이 수입 가능하도록 규제하는 추세이다. 그러나 점착제의 수용성과 알칼리 가용성에 대한 정량적인 평가 방법이 없어 그 시험방법 개발이 요구되어 왔다.

점착제의 수용성 및 알칼리 가용성 측정에 관련하여 국제 규격은 현재 제정되어 있지 않으며 일부 국가별 표준만 존재할 뿐이다[16,17]. 일부 관련된 단체규격으로는 TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry), UM (Useful Method) 213의 “Repulpability of Splices”가 있으나 이는 점착제 자체에 대한 것이 아니고 일반 테이프 형태 종이의 repulping성을 측정하는 표준화된 기술이다.

수용성 및 알칼리 가용성 점착제로는 현재 아크릴계

[†]Corresponding author: Myung Cheon Lee (leemc@dongguk.edu)



Figure 1. The picture of water containing bottles with specimen holder.

점착제가 가장 널리 사용되고 있으며[18,19] 테이프 형태로 포장용으로 이용되고 있다. 수용성 점착제로는 천연 고분자인 녹말(starch)과 덱스트란(dextran)이 대표적이며 우표의 점착제 등으로 사용되고 있다. 알칼리 가용성 점착제로는 modified-starch 형태로 병 라벨에 가장 많이 사용되고 있다.

본 연구실에서는 시간에 따른 점착제 및 점착제의 수용화 및 알칼리 가용화되는 정도를 정량화하기 위한 측정방법에 대해 연구개발하였다. 이를 위해 시편의 모양 및 크기, 시편의 고정 장치, 시편 고정 장치를 담그는 병의 모양 및 크기 등을 새롭게 디자인하였으며 이 시험법을 KS (KSM-3726)[20]와 ISO (ISO-25179)[21]에 각각 제정되도록 하였다.

본 연구에서는 이 시험법을 이용하여 수용성 점착제와 알칼리 가용성 점착제 및 점착제의 시간 변화와 온도에 따른 수용성 및 알칼리 가용성 정도를 정량적으로 측정하여 표시하였으며 이 방법의 타당성을 판단하기 위해 각 데이터의 coefficient of determination, R을 도입하여 수치화하여 분석하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 점착제 제품은 수용성 점착제로서 아크릴계인 일본 왕자사 제품(JPSA)을 사용하였으며, 알칼리 가용성 점착제로는 acryl-amide계인 한국의 영진사 제품(YJPSA)을 사용하였고, 알칼리 가용성 점착제로는 한국의 정수화학사 제품(JSBL)을 사용하였다. 이들 점착제 및 점착제를 이용하여 피착재(backing)인 크라프트지(craft paper)에 코팅한 후 건조하여 테이프 형태의 시편을 제조하였다. 수용성의 시험을 위한 물은 탈이온수(deionized water)를 사용하였으며, 알칼리 수용액은 NaOH 1.0% 용액을 사용하였다.

2.2. 실험 장치

본 연구에서는 정해진 시간별로 샘플을 채취하여 무

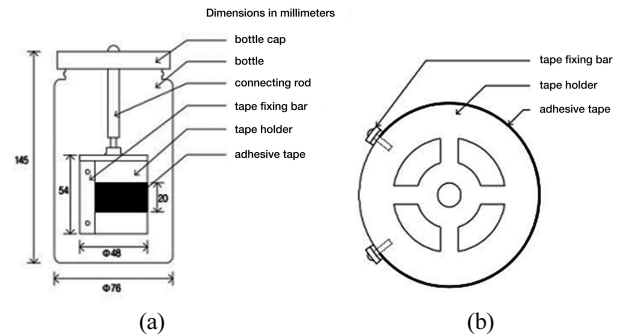


Figure 2. The structure of test instrument with part name; (a) size and name of bottle and tape holder, (b) top view of tape holder.

게변화를 측정할 수 있도록 다수의 샘플을 동시에 한 개의 교반기에 넣어 동일한 온도조건과 교반조건을 부여하도록 하였다. 동일한 온도와 용액조건에서 적어도 10개 이상의 무게변화 데이터를 얻을 수 있도록 교반기내에서는 12개의 고정기(holder)가 달린 판을 사용하였다.

각각의 시편이 들어가는 용기는 500 mL 병을 사용하였으며 시편을 고정하는 시편고정자는 원통형으로 제작하여 테이프형태의 시편이 원통 바깥쪽을 수평으로 둘러싸는 형태로 고정되도록 하였다. 이는 대부분의 교반기가 원형을 그리며 교반하는 것에 맞추어 디자인한 것이며 교반 중에도 시편이 움직이지 않도록 고려된 것이다.

수용성 점착제의 온도 조건, 교반 조건, 그리고 시간에 따른 수용화 상태 및 정도를 관찰하기 위한 성능평가 항목을 결정하기 위해서 시편의 크기, 시편 고정 방법, 고정틀의 재질, 고정틀의 제원 등을 고려하여 디자인한 후 시편을 제작하였으며, 용기의 크기, 재질, 입구 형태, 밀봉 방식 등을 고려하여 시편을 담글 용기를 디자인한 후 이를 제작하였다. 제작된 시험 장치를 각각 Figures 1, 2에 나타내었다.

2.3. 실험 방법(KSM 3726, ISO 25179)

수용성 점착제와 알칼리 가용성 점착제를 피착재인 크라프트지에 자동 코터기로 일정하게 코팅한 후 건조시켜 점착테이프를 제조하거나, 또는 제조된 기존 점착테이프를 사용하여, 시편을 가로 10 cm, 세로 2 cm 크기로 절단하여 0.001 mg까지 정확히 무게를 측정한다. 다음 고정틀에 고정시킨 후 시험용기(test bottle)에 넣었다. 이때, 500 mL 시험용기에 350 mL 탈이온수 혹은 NaOH 수용액을 각각의 용기에 취한 다음 교반 장치에 넣고 서서히 가열하여 NaOH 수용액이 설정 온도가 되도록 하였다. 온도 조건을 24, 40, 60°C에서 변화시키면서 반복하였다. 교반 조건은 실험을 가속화하기 위

Table 1. The Change of Weight Loss of Water-Soluble PSA (JPSA) at Various Temperatures

Sample	Stirring Temp. (°C)	Weight loss (wt%)	Coefficient of determination (R)
JPSA 24	24	50.1	0.99
JPSA 40	40	51.1	0.97
JPSA 60	60	99.7	1

함이며 150 rpm에서 변화시켜 반복하였다. 알칼리 가용성 점착제의 경우 pH가 8.0~9.0에서 이루어지도록 한다. 이때 사용하는 알칼리 수용액은 NaOH, 농도는 1.0 wt%이다. 시편을 용기에 담근 후 교반 속도를 150 rpm으로 맞춘 후 시간 간격마다 시편을 꺼내어 고정틀에 고정시킨 채로 70°C 진공 오븐(vacuum oven)에 넣어 약 12 h 건조시킨 다음 시편을 꺼내 고정틀에서 분리시킨 후 무게를 재고 80°C의 건조기(drying oven)에서 시편의 무게가 항량이 될 때까지 건조시켜 시간에 따른 점착제가 물과 알칼리 수용액에 해리되는 무게를 측정하여 실험하였다.

2.4. 분석

본 연구에서는 수용성 및 수분산성 점착제와 알칼리 가용성 점착제를 크라프트지에 코팅하기 위해 83.3 μm 두께용 금속 애플리케이터(applicator)를 사용하여 자동 코터기로 일정하게 코팅한 후 50°C 건조 오븐에서 30 min 동안 건조시켜 점착테이프 시료를 제조한 후 수용성 및 알칼리 가용성을 정량화하는 방법을 확인하기 위해 다음과 같이 분석하였다.

점착제가 시간에 따라 수용화 그리고 알칼리 가용화 되는 정도를 측정하기 위해 순수한 크라프트지에 점착제 코팅 후의 무게를 측정한 다음 시험용기에 넣고 교반 장치로 교반시킨 후 정해진 시간 간격마다 시험용기로부터 시료를 채취하여 80°C 건조기에 넣어서 항량이 될 때까지 건조시킨 후 해리되고 남은 점착제의 무게를 계산하였다. 원래의 점착제 층 무게에 대한 용액에 의하여 해리되고 남은 점착제 층의 무게비율을 중량 측정법(gravitational method)으로 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{점착제층 중량변화(}\%) = \frac{\text{점착제의 건조 질량}}{\text{점착제의 초기 질량}} \times 100$$

그리고 반응 변수의 변동이 적합된 회귀선에 의해 얼마나 많이 설명될 수 있는가를 나타낸 수치인 결정 계수(coefficient of determination : R or r^2)를 이용하여 이론치와 실험치가 잘 부합되는가를 설명하였다.

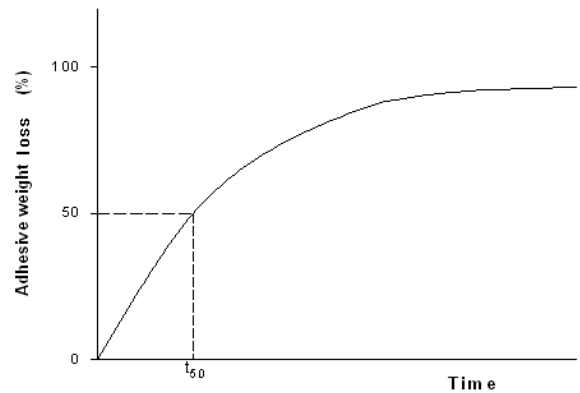


Figure 3. Example of adhesive weight loss vs. time graph.

① R or r^2
 = 회귀선에 의해 설명되는 y의 변동의 비율

$$= \frac{\text{회귀 제곱합}}{\text{y의 총 제곱합}} = \frac{S_{xy}^2 / S_{xx}}{S_{yy}} = \frac{S_{xy}^2}{S_{xx} S_{yy}}$$

② R or r^2 : 선형 관계의 강도, $0 \leq r^2 \leq 1$

즉 $R(r^2)$ 의 값이 1에 가까울수록 안정적인 해리 상태가 이루어졌다고 판단할 수 있다. 이론값에 해당하는 그래프를 Figure 3에 나타내었다.

3. 실험 결과

본 연구에서는 수용성 및 알칼리 가용성 점착제가 물과 알칼리 수용액에 각각 수용화 및 알칼리 가용화 되는 정도와 형태를 시간에 따라서 세 가지 온도 즉 24, 40, 60°C의 조건에서 관찰하였다.

3.1. 수용성 점착제

본 연구에서는 수용성 및 수분산성 점착제 JPSA (일본 왕자사 제품) 시료가 물에 수용화되는 정도를 확인하기 위해 탈이온수를 사용하였고 이를 세가지 온도에 대해 미치는 영향을 조사하였다. Table 1에는 JPSA의 최종 해리율과 결정계수값을 나타냈다. 최종 해리율은 24°C와 40°C에서는 50% 정도로 비교적 낮았으나 60°C에서

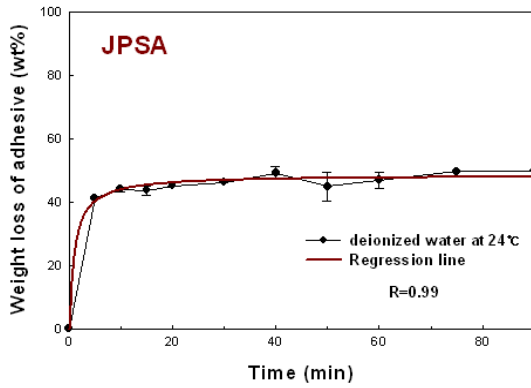


Figure 4. The change of weight loss of water-soluble PSA (JPSA) in deionized water at 24°C.

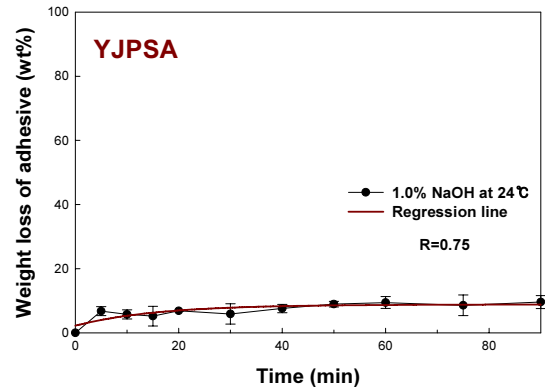


Figure 7. The change of weight loss of waterborne PSA (YJPSA) in 1.0% NaOH solution at 24°C.

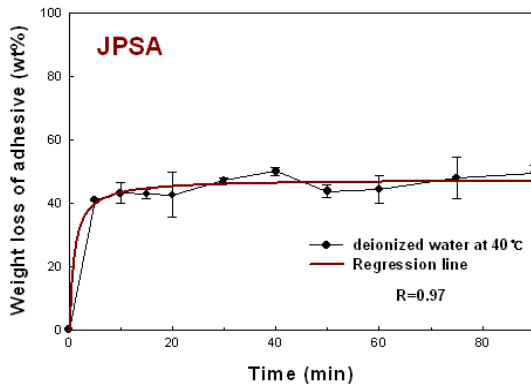


Figure 5. The change of weight loss of water-soluble PSA (JPSA) in deionized water at 40°C.

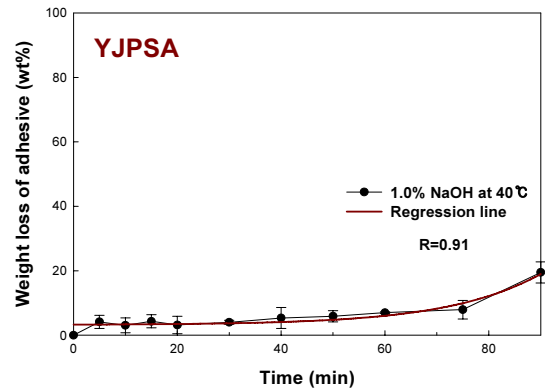


Figure 8. The change of weight loss of waterborne PSA (YJPSA) in 1.0% NaOH solution at 40°C.

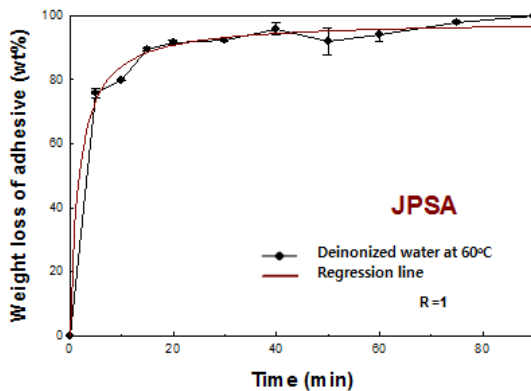


Figure 6. The change of weight loss of water-soluble PSA (JPSA) in deionized water at 60°C.

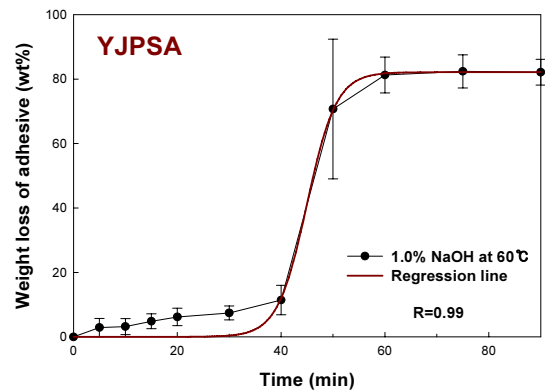


Figure 9. The change of weight loss of waterborne PSA (YJPSA) in 1.0% NaOH solution at 60°C.

는 거의 대부분이 해리가 됨을 알 수 있었다. 또한 결정계수 값들을 보면 모두 1에 가까운 값을 나타내어 regression에 의한 곡선과 거의 일치하여 안정된 결과값을 보여줌을 알 수 있었다.

JPSA의 시간과 온도에 따른 수용성 변화는 Figures

4~6에 각각 나타내었는데 그 결과를 살펴보면 우선 24°C와 40°C에서는 교반 시간 초기에 점착제의 수용화가 급격히 증가하다가 약 5 min 후에는 수용화가 거의 평형에 도달함을 알 수 있다. 60°C에서는 초기 10 min 동안 약 80 wt% 정도의 해리율을 보이고 이후 40 min

Table 2. The Change of Weight Loss of Alkali-Soluble PSA (YJPSA) at Various Temperatures

Sample	Stirring Temp. (°C)	Conc. of NaOH (wt%)	Weight loss (wt%)	Coefficient of determination (R)
YJPSA 24	24	1.0	8.14	0.75
YJPSA 40	40	1.0	21.79	0.91
YJPSA 60	60	1.0	79.29	0.99

Table 3. The Change of Weight Loss of Alkali Soluble PSA with NaOH Contents and Temperatures, JSBL

Sample	Stirring Temp. (°C)	Conc. of NaOH (wt%)	Weight loss (wt%)	Coefficient of determination (R)
JSBL24	24	1.0	97.31	0.94
JSBL40	40	1.0	90.77	0.97
JSBL60	60	1.0	100.0	0.90

경과 후에는 평형에 서서히 도달함을 보이고 있다. 따라서 본 실험 범위 내에서는 교반 시간 초기에 점착제가 급격히 수용화되는 경향을 나타내어 수용성이 매우 우수한 점착제로 판단되었다.

본 경우는 비록 점착제의 수용성이 모든 온도범위에서 초반에 급격하게 일어나지만 결정계수 값이 모두 1에 가까운 값을 보여 물에 대한 해리는 모든 온도조건에서 매우 안정적으로 이루어졌다고 판단된다. 다만 상온에서 40°C까지는 최종 해리율이 50% 정도에 그쳤으나 60°C에서 100%에 가까운 해리율을 보여 필요에 따라 적절한 시험온도가 필요함을 보여주고 있다.

3.2. 알칼리 가용성 점착제

본 연구에서는 알칼리 가용성 점착제로서 일반 테이프용으로 사용되는 YJPSA (영진사 제품)와 병 라벨에 사용되는 점착제인 JSBL (정수화학사 제품)을 각각 사용하였다. 본 연구에서는 1% NaOH 수용액을 이용하였으며 교반 온도를 24, 40, 60°C로 변화시켜 시간과 온도 변화에 따른 알칼리 가용성 특성을 조사하였다.

3.2.1. 일반 테이프용 점착제(YJPSA)

Figure 7에서는 24°C에서 YJPSA의 알칼리 가용성을 교반시간에 따라 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 교반 온도가 24°C인 경우에는 교반 시간에 따라 해리되는 양이 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 그리고 교반 온도가 각각 40°C인 경우(Figure 8) 75 min 정도 지난 이후 약간의 증가가 보여지나 그 양은 크지 않았다. 반면, 60°C인 경우(Figure 9)에는 교반 시간이 지남에 따라 점착제의 가용화가 증가하는 경향을 나타내었고, 약 40 min 이후에는 급격히 해리가 증가하고 60 min 경과

후 거의 평형에 도달함을 알 수 있었다. 각 온도에서 최종 해리된 양과 결정계수 값을 Table 2에 나타내었는데 온도가 24, 40, 60°C 경우에 최종 해리율은 각각 8.14, 21.79, 79.29 wt%, 그리고 결정계수는 0.75, 0.91, 0.99 값을 보이고 있다. 24°C에서 결정계수값이 상대적으로 작은 것은 해리율이 낮아 상대적으로 실험오차가 커졌기 때문으로 판단된다.

따라서 이 경우는 너무 낮은 온도에서 시험하면 낮은 해리율때문에 알칼리 가용성 시험을 하기에 적절하지 않으며 적어도 60°C 정도의 온도에서 그리고 적어도 40 min 이상의 교반시험을 해야 알칼리 가용화하는 특성을 제대로 파악할 수 있게 된다.

3.2.2. 병 라벨용 점착제(JSBL)

Figures 10~12에서는 24, 40, 60°C 각각의 온도에서 JSBL의 알칼리 가용성을 교반시간에 따라 나타내었다. 이 그림들에서 보면 모두 JSBL의 알칼리 가용성은 교반 시간 초기에 점착제의 가용화가 급격히 증가하다가 약 5 min 후에는 가용화가 서서히 평형에 도달하는 것을 볼 수 있다. 따라서 1% NaOH 수용액에서는 본 실험범위의 온도변화에 거의 무관하게 교반 시간 초기에 점착제가 대부분 가용화되는 경향을 나타내어 알칼리 가용성이 우수한 점착제로 판단되었다.

향후 NaOH 수용액의 농도변화에 따른 알칼리 가용성을 조사해 본다면 온도변화에 따른 해리율 변화가 생길 가능성은 있다고 예상된다. 각 온도에서 최종 해리된 양과 결정계수 값을 Table 3에 나타내었는데 온도가 24, 40, 60°C 경우에 최종 해리율은 각각 97.31, 90.77, 100.0 wt%, 그리고 결정계수는 0.94, 0.97, 0.90 값을 보이고 있다. 본 제품의 경우 앞의 두 제품과 비교

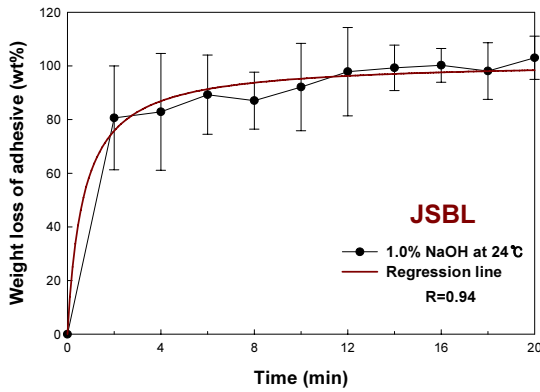


Figure 10. The change of weight loss of waterborne PSA (JSBL) in 1.0% NaOH solution at 24°C.

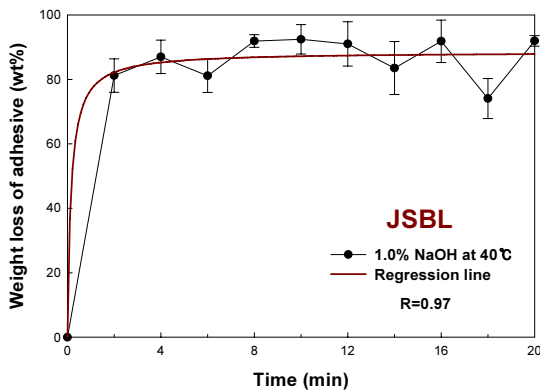


Figure 11. The change of weight loss of waterborne PSA (JSBL) in 1.0% NaOH solution at 40°C.

하여 상대적으로 실험오차가 큰 모습을 보이고 있는데 그 이유는 본 실험조건에서 해리가 짧은 시간에 급격히 이루어졌기 때문으로 판단되며 이러한 이유 때문에 결정계수 값 또한 1보다 어느 정도 작은 값을 보였다고 생각된다.

이 경우는 우선 1% NaOH 수용액에서의 급격한 알칼리 가용성 때문에 보다 낮은 농도의 NaOH 수용액을 적용한 시험이 필요하며 이러한 조건에서 실험오차가 적은 안정된 온도조건을 찾는다면 보다 정확한 정량시험이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수용성 및 알칼리 가용성 점착제의 수용화 및 알칼리 가용화 정도를 시간에 따라 정량적으로 측정하기 위해 시편의 크기, 시편 고정 방법, 고정틀의 재질, 고정틀의 제원 등을 정하였고 이 시편을 담글 용기의 크기, 재질, 형태, 밀봉 방식 등을 디자인

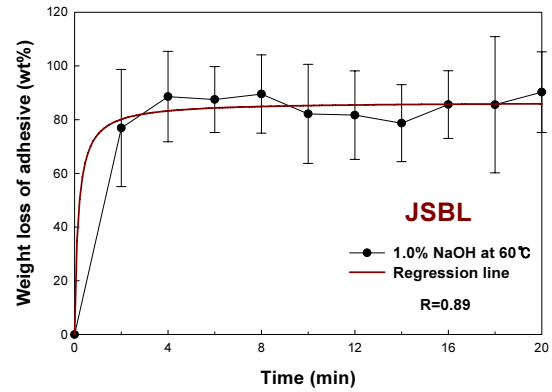


Figure 12. The change of weight loss of waterborne PSA (JSBL) in 1.0% NaOH solution at 60°C.

한 후 이를 제작하였다. 이를 이용하여 수용성 점착제와 일반 테이프용 그리고 병 라벨용 알칼리 가용성 점착제를 각각 물과 알칼리 수용액에 담가 교반하면서 시간에 따른 수용화 그리고 알칼리 가용성을 정량적으로 측정하였고 본 실험법이 얼마나 잘 수용성 및 알칼리 가용성을 측정할 수 있는냐는 결정계수 값으로 판단하였다. 이 결과 얻은 결론은 수용성 및 알칼리 가용성은 온도조건과 pH 조건에 크게 영향을 받을 수 있어 점착제 종류에 따른 적절한 온도조건과 pH 조건을 갖추면 결정계수 값이 1에 가까운 값을 얻어 높은 신뢰성을 얻을 수 있지만, 반대로 적절한 조건을 갖추지 못하면 1보다 낮은 값을 보이며 본 측정법이 높은 신뢰성 얻지 못하게 된다. 다양한 종류의 수용성 및 알칼리 가용성 점착제에 대해 고정된 온도와 pH 조건을 적용하는 것은 문제가 생길 수 있으며 선행 연구를 통하여 제품마다의 적절한 조건을 찾아 이를 고정시켜 적용해야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. S. P. Bunker and R. P. Wool, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **40**, 451 (2002).
2. C. W. G. Ansell, S. J. Masters, and E. J. Millan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3321 (2001).
3. S. D. Tobing and A. Klein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2230 (2001).
4. S.-W. Lee, J.-W. Park, Y.-E. Kwon, and H.-J. Kim, *J. Adhesion and Interface*, **12**, 67 (2011).
5. D.-H. Cho, S.-I. Choi, H.-M. Go, and S.-D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **12**, 16 (2011).
6. Daisuke Kamiya and Hiroshi Iesako, *日本接着學會誌*, **37**, 30 (2001).
7. Y. Karahito, *일본고무협회지*, **73**, 208 (2000).

8. M. Inoue, *日本接着學會誌*, **35**, 97 (1999).
9. T. Sukoyakichi, *接着*, **40**, 14 (1996).
10. Y. S. Lee, E. S. Lee, and J. K. Ha, *J. Adhesion and Interface*, **11**, 9 (2010).
11. M. Inoue, *接着の技術*, **12**, 15 (1993).
12. M. Kusahiko, *接着*, **43**, 1, (1999).
13. U. Hitoo, *接着の技術*, **19**, 18 (1999).
14. Y. Ikeda, *日本接着學會誌*, **33**, 19 (1997).
15. S. Kousan, *接着*, **37**, 22 (1993).
16. T. Chibata, *日本接着學會誌*, **35**, 85 (1999).
17. S. Hitokou, *接着の技術*, **14**, 64 (1994).
18. S. Kousan, *日本接着學會誌*, **35**, 25 (1999).
19. O. Gasiyou, *接着*, **40**, 18 (1996).
20. KSM 3726, 접착제-물이나 알칼리 용액에 녹는 감압접착제의 가용성 측정 (2006).
21. ISO 25179, Adhesives-Determination of the solubility of water-soluble or alkali-soluble pressure sensitive adhesives (2010).