

식품연포장용 라미네이트 수성 감압점착제의 친환경적 적용에 대한 연구

이진경^{1,2} · 심명식² · 진인주^{1†}

¹인하대학교 고분자공학과, ²(주)아팩 기술연구소
(2016년 3월 10일 접수, 2016년 4월 23일 수정, 2016년 5월 8일 채택)

Design and Properties of Laminating Waterborne PSA for Eco-friendly Flexible Food Packaging

Jin-Kyoung Lee^{1,2}, Myoung-Sik Shim², and In-Joo Chin^{1†}

¹Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

²R&D Center, Advanced Polymer Emulsions Company, Ltd., Kyung-gi Do, Ansan 15422, Korea

(Received March 10, 2016; Revised April 23, 2016; Accepted May 8, 2016)

요약: 본 연구는 식품연포장 적층 라미네이트에 주로 사용되는 유성점착제를 대체하기 위해 아크릴 수성화방법을 활용하여 친환경적인 수성 점착제를 설계하였다. 방법으로는 음이온/비이온 그리고 인산에스테르 계면활성제들의 조합과 분자량조절제(chain transfer agent, CTA)의 양을 달리하고, 기능성단량체(functional monomer)의 종류를 달리하였다. 합성된 점착제의 가교 정도와 분자량의 영향을 각각 실험군 8종으로 점착제를 설계 합성하고 조사하였다. 그리고 별도로 분자량이 서로 다른 styrene/alpha-methyl styrene/acrylic acid (SAA) semipolymer 분산제(Mw = 13,000과 Mw = 8,600)를 기존의 계면활성제를 대신하여 사용해 감압점착제(Pressure Sensitive Adhesive, PSA)의 물성을 조사하였다. 합성된 10종의 감압점착제가 유연포장용 기본 물성 규격에 적합한지를 DSC, 입자크기, adhesion, 분자량의 물성 분석으로 평가하였다. 실험 결과 계면활성제는 음이온/비이온 조합으로, CTA는 0.2%로 기능성 단량체는 HEA, GMA를 사용한 점착제 2개의 실험군에서 유연포장에 적용 가능한 분자량과 유연성, 낮은 점착력, 작은 입자의 물성을 확인하였다.

Abstract: In this study, we designed an environment friendly, water-based adhesive using the acrylic emulsion method as a replacement for solvent-based adhesives, which are most commonly used in layered laminates for flexible food packaging. We designed adhesives with different combinations of anionic, non-ionic, and phosphoric ester surfactants, and with different concentrations of chain transfer agent (CTA). We also examined the effect of the degree of cross-linking by synthesizing and comparing 8 test group adhesives with different types of functional monomers. Additionally, we synthesized 2 other test group pressure-sensitive adhesives (PSA) using styrene/alpha-methyl styrene/acrylic acid (SAA) semipolymer dispersing agents (with molecular weights of 13,000 g/mol and 8,600 g/mol, respectively) to replace the conventional surfactants. We evaluated whether the 10 test group pressure-sensitive adhesives met the basic physical property criteria required for flexible food packaging by carrying out a physical analysis of their glass transition temperature (Tg), particle size, adhesion, and molecular weight. In our test, 2 test group adhesives manufactured with the combination of anionic and non-ionic surfactants, CTA concentration of 0.2%, and functional monomers of hydroxyethyl acrylate (HEA) and glycidyl methacrylate (GMA) demonstrated molecular weight and flexibility suitable for flexible packaging, with low adhesiveness and small particle size.

Keywords: waterborne, pressure sensitive adhesive (PSA), lamination, flexible food packaging, eco-friendly adhesive

1. 서론

식품포장에 사용되는 연포장재는 유연하고, 얇은 여

러 가지 필름을 겹겹이 적층(multilayer)하여, 식품보존을 위한 베리어 기능을 부여시킨다. 여기에 사용되는 고분자 필름에는 PE, OPP, CPP, PET, 나일론이 일반적으로 사용된다. 이러한 필름들을 이용한 연포장재는 식품포장재를 대표하는 다양한 필름과 금속박막, 종이

[†]Corresponding author: In-Joo Chin (ichin@inha.ac.kr)

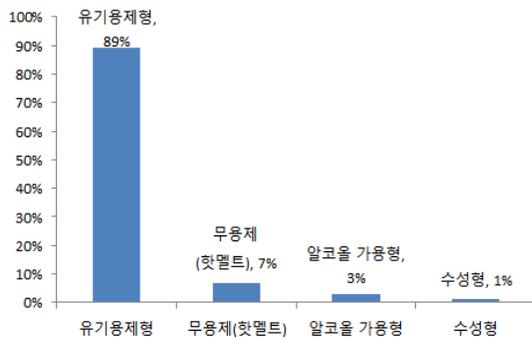


Figure 1. Market of adhesives for food packaging.

등과 더불어 라미네이션이라는 방법으로 적층으로 만들어 필름의 여러 용도에 맞도록 기능성을 준다. 이렇게 만들어진 필름들은 상품의 보존과 편리, 수송 그리고 배리어성 등의 기능을 가지며, 상품의 가치를 높이고, 나아가 상품의 구매력과 상품력을 좌우하는 마케팅으로 이용되고 있다.

현재 연포장 라미네이팅 접착 시장은 Figure 1에 기록하였다.

유기용제형이 89%로 가장 많이 사용된다. 이것이 지구환경과 노동 작업 환경에 문제가 제기되었지만, 그동안 서양에 비해 일본과 한국은 대체개발 연구가 늦어지고 있다. 그 이유로는 포장재에 요구되는 성능과 수성에 대한 불신, 비적극적인 기업의 대체대응 등을 들 수 있다. 그 외에는 무용제형(하트멜트) 7%, 알코올 가용형 제품 3%, 수성형 1%로 연포장 접착제의 마켓을 형성하고 있다. 포장산업에서 수성화를 꾀하는 이유는 접착력이 약하고, 생산성이 유성에 비해 현저히 떨어지고, 건조 대기시간을 필요로 하며, 겨울철 동결과 작업상 공정라인에 잔유물의 잔류 가능성과 세척 문제 등 여러 문제를 안고 있다. 선진국에서는 1990년대에 용제 사용에 대한 법규가 강화되어 유기용제형 제품은 감소하고 있다. 그 결과 현재 세계적으로 접착제 소재의 54%가 수계이며, 하트멜트가 15% 정도를 차지하고 있으며 아울러 환경친화적 제품이 증가하고 있다. 일본도 2005년 6월 개정된 대기오염방지법에 의한 배출 규제가 본격화되었고, 2010년 VOC 배출총량 30% 삭감을 목표로 하고 있다. 한편, 라미네이트 포장재 제조에 관해서는 거의 모든 기존시설이 규제의 대상이 된다. 때문에 VOC 배출 억제는 필수가 되어, 라미네이트 산업과 식품포장 및 그라비아 인쇄 관련 부문 등에서 수성화작업이 요구되고 있다[1].

한편, 유기용제형 접착제를 사용한 식품포장에는 안전성과 관련된 문제도 제기되고 있다. 식품포장에 사용되는 개개 필름들이 가지고 있는 소재의 이취와 용제가 함유된 수지 그리고 첨가제들이 식품으로 전이되어, 식품의 오염과 이취를 발생한다. 여기에는 프린

팅 잉크와 접착제, 각각의 레진과 레진에 포함된 첨가제들이 오염원으로 작용되며[1-3], 식품포장 접착제 중 우레탄 접착제의 TDI, MDI 올리고머의 잔류와 전이로 인한 인체 위해성이 제기되고 있다[2].

용제형 접착제의 경우 수성 접착제에 비해 우수한 내수성, 내열성, 점착력 및 낮은 건조설비 비용의 장점으로 많은 산업현장에서 선호하여 사용되고 있으나, 휘발성 유기화합물(VOC)의 방출로 쾌적한 작업환경을 만들지 못한다는 단점을 가지고 있다. 그리고 용제형 접착제가 가지는 우수한 물리화학적 성질을 개선하여, 무공해형 접착제로서 아크릴 에멀전 중합을 이용한 접착제의 개발에 관심과 연구가 필요하다[3-5].

최근에는 오존층 파괴, 폐기물 처리, 지구온난화 등의 환경문제가 국제적 이슈로 부각되면서 몬트리올 의정서, 바젤협약 등 국제적 차원의 환경 규제 움직임이 급속히 확산됨에 따라 그동안 환경오염의 주원인 산업 중 하나로 인식되어 온 화학 업계의 위기감이 심각해지고 있다. 정밀화학 산업에서는 용제형에서 수성형, 무용제형의 환경친화적 재료의 사용과 개발로 바뀌고 있다. 세계적으로 특히 선진국에서 주도적으로 실시되고 있는 VOC의 규제 강화, 그리고 여러 산업의 수성화를 위한 주된 이유는 지구환경보호와 관련되며, 모든 산업이 무독성 내지 저독성 제품을 만들기 위해 노력하고 있고, 유독성물질의 국제적 규제가 강화되는 추세에 따른 대응의 하나이기 때문이다[6-8].

기존의 수계 아크릴 접착제에는 저분자량의 계면활성제를 사용한다. 그런데 이 계면활성제는 시간과 보관 환경 여건에 따라 필름 계면 이동을 함으로써 시간에 따른 접착물성 변화와 수분 저항성의 한계를 보여 왔다. 그래서 기존 계면활성제의 마이셀과 동일한 개념으로 emulsion중합 장소를 제공할 수 있는 고분자 분산제를 계면활성제를 대신하여 중합할 경우 점착력, 내수성, 내열성, 점착력의 시간의존성, 저장안정성 등을 크게 저하시킨다는 예가 보고되었다[8,9]. 그래서 본 연구에서는 기존의 계면활성제를 혼합하여 사용한 경우와 semipolymer 분산제를 계면활성제 대신 사용하고 아크릴과 그라프트 시키도록 설계하여, 기존유화방법과 비교하였고, 식품포장용 드라이 라미네이팅 접착제의 최적물성조건을 설정하고자 하였다. 결과적으로 최적의 물성을 내는 합성 방법과 환경친화적으로 가기 위한 방법이 어느 것인지 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

아크릴 유화중합 접착제 제조에 사용된 단량체 methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA), butyl acrylate (BA)은 덕산화학의 시약을 그대로 사용하였고, 기능성

Table 1. Formulations of Various Acrylic Emulsion PSA (parts by weight)

Formulation / Sample no	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	
Monomer (wt%)	EA	76.6	76.8	76.8	76.8	75.8	75.8	73.8	73.8
	MMA	3	3	3	3	3	3	3	3
	MAAc	2	2	2	1	2	2	2	2
	AAc	1	1	1	2	1	1	1	1
	BA	9	9	9	9	9	9	9	9
Comonomer (wt%)	IBOMA	-	-	-	-	1	-	-	-
	1,6HDDA	-	-	-	-	-	1	-	-
	HEA	-	-	-	-	-	-	3	-
	GMA	-	-	-	-	-	-	-	3
CTA	nDMC	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Surfactant (wt%)	Se-10n	3	3	1.6	3	3	3	3	3
	LA-10n	1	1	1	1	1	1	1	1
	Re-610	-	-	1.4	-	-	-	-	-
Initiator	KPS	3	3	3	3	3	3	3	3
buffer	NH ₄ OH	1	1	1	1	1	1	1	1

단량체와 가교단량체로 Isobornyl methacrylate (IBOMA), 1,6-hexane diol diacrylate (1,6-HDDA), hydroxy ethyl acrylate (HEA), glycidyl methacrylate (GMA), acrylic acid (AAc), methacrylic acid (MAAc)를 Junsei Chemical 사의 1급 시약으로 사용하였다. 그리고 styrene/alpha-methyl styrene/acrylic acid (SAA)수지 johncryl #678 (Mw = 8,500), johncryl #67 (Mw = 13,000)을 BASF chemical (USA)에서 구매하여 사용하였다. 음이온 유화제로 alpha-sulfo-1[1{nonylphenoxy} methyl]-2-(2-propenyl-oxo)ethoxy]-poly(oxy-1,2-ethandyl), ammonium salt (Asahi Denka, ADECA REA SOAP SE-10N)과 인계 계면활성제로 polyoxy ethylene nonylphenyl ether phosphate (Rhodia, RE-610), 비이온성 유화제로 Ethoxylated C12 - C14 alcohols KONION LA-10N (KPX 그린케미칼(주))을 사용하였다. 개시제는 potassium persulfate (KPS), ammonium persulfate (APS)는 삼전순약공업(주)에서 1급 시약으로, 중화제로 ammonium hydroxide (NH₄OH)를 덕산화학의 1급 시약을 사용하였다. 분자량조절제(CTA)로는 n-dodecyl mercaptan을 덕산화학 시약으로, 그리고 4차 증류된 증류수를 용매로 사용하였다.

2.2. 실험장치

에멀전 중합 시 사용된 장치는 용량 1 L의 파이렉스 상하 분리형 5구 플라스크가 온도 조절이 가능한 항온수조에 넣을 수 있게 설치하였고, 질소가 충전될 수 있는 장비와 온도 조절과 디스플레이가 되는 장치, 그리고 교반을 위한 날개 4개가 있는 임펠러가 사용되었다. 교반 회전 속도가 조절되고, 반응 온도를 실시간

볼 수 있도록 반응기 내에 온도계를 설치하였다. 반응 중에 단량체와 물의 손실을 방지하기 위한 환류 냉각기를 설치하였다. 그리고 교반기 축 부분은 실리콘 재질의 슬리브 조인트를 사용하고, 테프론테이프로 봉인하여 사용하였다. 본 연구와 관련된 다양한 유화중합과 PSA 합성은 일반적인 방법에 준하여 실시하였다.

2.3. 점착제 설계 기준

기본적인 연포장용 점착제의 물성 조건을 갖는 모노머 조성을 정하고, 가교단량체와 기능성단량체를 각각 다른 실험군으로 합성하였다. 카르복실레이트계 단량체의 양은 최대총량의 3%를 넘지 않는 선에서 내수성과 초기점착력, 유지력을 고려하여 MAAc/AAc의 함량이 2 : 1로 설계해 점착력의 최적 조건[10]을 선정하였다. 계면활성제의 경우 음이온/비이온 계면활성제의 혼합사용 시 에멀전의 안정성을 가져오며, 비이온 계면활성제가 많을수록 회합성과 입자가 커지므로[11], 음이온과 비이온의 비율을 3 : 1로 정하였고, 투입량도 총량이 4%를 넘지 않도록 정하여 배합비를 설계하였다. 그리고 일반적인 유화중합 방법을 변형하여 3가지 방법으로 실시하였다. 첫째, 음이온/비이온 계면활성제와 분자량조절제의 양과 비율을 달리하여 반응성과 입자와 점도와의 관계를, 기능성모노머의 종류를 달리하여 점착 물성의 관계를, 둘째, 음이온/비이온/인계 계면활성제를 조합하고 반응성과 점착 물성을 확인하였다. 이의 실험군 8종의 배합조건은 Table 1에 기록하였다. 셋째 분자량이 서로 다른 SAA 분산제를 아크릴에 그래프트하여 합성한 실험군 2종이 수성화에

Table 2. Formulations of SAA Grafted Acrylic Emulsion PSA

Step	Component	Amount (g)	Amount (g)
Initial charge	Water	200	200
	SAA resin	#678	#67
	NH ₄ OH	Variable	Variable
main formulate	BA	82.0	82.0
	EA	9.5	9.5
	MMA	3.0	3.0
	MAAc	2.0	2.0
	nDMC	0.5	0.5
	APS	3.0	3.0

미치는 영향과 기존방법과 비교하였다.

2.4. Pre-emulsion 제조

비이커 500 mL에 미온수의 이온교환수와 음이온(SE-10N) 및 비이온(LA-10N), 인계(RE-610)를 배합 비율대로 배합한 후 30 rpm으로 교반하면서 계면활성제를 용해하였다. 그리고 중합에 사용될 단량체들을 30 min 동안 천천히 주입하면서 교반하여 초기 에멀전을 제조하였다.

2.5. Functional monomer 함유 점착제의 합성

반응기에 이온교환수, 계면활성제, 완충제를 가하고 질소기류 하에서 교반하면서 일정한 온도로 승온한다. 전체 단량체 유화물의 일부 약 5 wt%를 첨가하고, 반응기의 내부온도를 80°C로 고정시킨 다음, 3%로 희석된 개시제 KPS 총 소요 개시제 양의 20 wt%를 투입하고 30 rpm의 교반속도로 30 min간 초기 중합을 개시한다. 개시는 반응물의 색이 천천히 열어지면서 거의 투명해진 이후 약한 청색을 띠는 것으로 확인하였으며, 개시가 확인된 이후 남아있는 유화물과 개시제를 약 3~4 h에 걸쳐 투입 한다. 투입이 끝난 후 pH는 NH₄OH로 조절하고, 1 h 동안 숙성시킨 후, 40°C 이하로 냉각해 반응을 종료한다. 이 실험에서는 계면활성제의 음이온/비이온 양과 비율, 음이온/비이온/인계 의 양과 비율을 달리하였고, 각각 기능성모노머의 종류와 양을 달리하여 설계하였다. 이중 카르복실레이트계 단량체의 총량은 3%를 넘지 않도록 하였고, 점착제의 내수성을 고려하여 MMAc/AAc함량은 2 : 1이 되도록 설계하여 점착력의 최적 조건을 설계하였다.

2.6. Semipolymer SAA grafted acrylic 점착제의 합성

분자량이 서로 다른 SAA 수지를 반응기에 먼저 모노머 배합 비율이 Tg 20°C를 넘지 않도록 조절하여 설정하여 넣고, 증류수와 함께 pH 조절을 위해

NH₄OH를 가해 염기성으로 한 다음, 반응기의 온도를 80°C로 올린다. 30 min 후 개시제와 미리 제조된 모노머 초기에멀전을 4 h 동안 미량씩 투입하여 반응시킨다. 종결 후 1 h 숙성시킨다. 온도를 상온으로 냉각시킨 후 반응을 종결하였다. 배합 비율은 Table 2에 표시하였다.

2.7. 물성 분석

실험군 8종 PSA의 물성특성 분석은 다음과 같이 하였다. 유리전이온도는 DSC (NETZSCH, The rmal analyzer, DSC404F1)로 중합물을 건조 후 일정량을 계량하여 측정하였다. 유연포장용 점착제의 물성인 Tg -20°C~20°C의 범위가 잘 측정되도록, 온도 조건을 -70°C에서 10 °C/min으로 승온하여 200°C까지 측정하였다. 분자량과 분자량분포는 Guard column이 장착된 GPC (waters 2414 RI와 1515 pump, model 730data model GPC system)로 수평균(Mn), 중량평균(Mw), 그리고 분자량 분포(Mn/Mw)를 측정하였고, 이동상은 THF에 점착제 시료를 용해하여 10 µl를 GPC에 주입하여 1.0 ml/min의 속도로 흘러 보내면서 분자량을 측정하였다. 결과물의 데이터는 중량평균분자량으로 표시하였다. PSA의 입자크기분석은 Electro phoretic Light Scattering & Zeta Potential Analyzer (OTSUKA ELS-8000)으로 에멀전과 분산제입자의 분산도와 입자크기를 He-Ne Laser (633 nm)를 source로 사용하여, 광산란법에 의하여 측정하였다. 점착력은 ASTM D3330에 따라 시험하고[12], 장비는 comtech U.T.M (대하교역상사(주))을 사용하였다. 시편 제작은 PSA배합물을 배향된 폴리프로필렌(OPP)필름 1.5 mil상에 코팅하여, 두께가 약 0.2 mil인 필름을 얻었다. 상기 코팅된 필름을 3 min 동안 104°C의 오븐에 배치하여 필름을 건조하였으며 그 두께는 약 0.1 mil된 시편을 사용하였다. 건조된 필름은 오븐에서 제거하고 점착제를 또 다른 1.5 mil CPP or OPP필름과 적층시키고, 고무롤러로 2 kg 압력을 적용한다. OPP-OPP, OPP-CPP 적층을 시험시편으로 하였다. 제조된 라미네이트 적층시편은 스테인레스 180°C 박리 점착으로 300 mm/min 속도에서 샘플너비 25.4 mm로 상온 25°C에서 점착력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 식품연포장 점착제의 규격물성의 결정

본 실험에서 적용하고자 하는 식품연포장이 요구되는 점착제의 물성은 입자가 작고, 점도가 낮으며, 분자량은 200,000 이상, 초기점착력이 0.2~0.5 Kg/in이고, 유리전이온도가 -20°C로, 아래와 같은 연포장 점착제가 요구하는 물성을 결정하였다. 이것을 정리한 연포

Table 3. Optimum Condition of Flexible Lamination Film PSA

Properties	General Specification	Optimum Condition
Viscosity (cps)	< 50	50~100
pH	6.9	7
Tg (°C)	20	20°C 이하
Peel Adhesion	1000 g/in 이하	500 g/in 이하
Particle size	0~1 μm	0~500 nm

장용 점착제가 요구하는 기준 물성은 Table 3에 표시하였다.

3.2. 계면활성제의 종류에 따른 점착제의 영향

S-1, S-2 실험군 에멀전 PSA에서 음이온/비이온 계면활성제를 혼합시스템으로 사용하며, 일반적으로는 비이온 계면활성제의 양이 많을수록 전환율이 감소하고, 입자 크기도 증가하고, 가용 화력이 증가하여 희합한다. 그래서 음이온 계면활성제를 혼합한 경우 유효안정성과 저장안정성을 가져오며, 계면활성제의 양이 증가할수록 입자 크기는 감소하며, 사용량과 비율은 Tg와 분자량에 관계가 없으므로, 이렇게 혼합하여 사용하는 경우가 많은데 이는 비이온성 계면활성제가 음이온 계면활성제보다 유효효과가 떨어지고, 입자의 크기 조절이 용이하지 않기 때문이다[13]. 실험한 결과, S-1, S-2 실험군 음이온/비이온 조합에서는 반응성은 안정하였고, 입자크기는 180~200 nm, 점착력이 180~210 g/in로 측정되었다. S-3 실험군 인계 계면활성제를 사용한 경우는 반응성이 좋지 않았고, 겔이 형성되어 인계 계면활성제를 사용한 점착제의 점착력은 35~145 g/in로 측정되어서, 식품 연포장용 점착제로서의 물성에는 적합하지 않았다. 이 실험으로서 계면활성제의 조합은 음이온/비이온 조합으로 하고, 사용량은 2 : 1이 적합하였다.

3.3. 분자량 조절제와 카르복실레이트 모노머함량에 따른 점착물성과 분자량

MAAc와 AAc의 조성과 분자량조절제의 양을 정하기 위하여, 본 실험에서 요구하는 중량평균분자량은 200,000 g/mol 이상, 초기점착력이 적고 유지력이 좋은 설계로 일반적으로 사용하는 산의 총량을 3%로 하였다. 그리고 실험군 S-1과 S-4에서 MAAc와 AAc의 양을 2 : 1과 1 : 2로, 분자량 조절제는 0.4%와 0.2%로 변화하여 점착 물성의 영향과 분자량의 변화를 보았다.

합성한 실험군에서 S-1과 S-2에서 분자량조절제 양을 0.4%와 0.2%로 사용한 PSA의 중량평균분자량이 약 140,000과 210,000 g/mol으로 본 실험에서는 분자량 조절제는 0.2%가 적합하였다. 그리고 MAAc와 AAc의

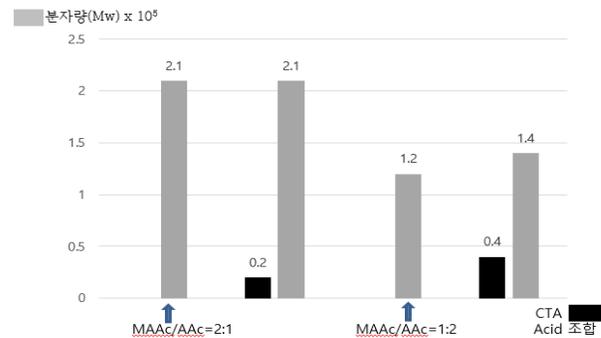


Figure 2. Relationship between the molecular weight of the acid composition and amount of CTA.

비율이 2 : 1과 1 : 2로 한 실험군 S-2과 S-4의 경우 분자량이 약 210,000 g/mol과 약 120,000 g/mol로 측정되었다. 그래서 본 실험에서는 산 총량을 3%로 이하로 하고 비율은 내수성을 고려하여 MAAc/AAC = 2 : 1에 분자량조절제를 약 0.2%로 정한 에멀전 점착제 합성한 실험군이 본 연구에 적합하였다.

이 실험군의 점착력은 300~400 g/in을 나타내었다. 이 실험군의 분자량조절제와 칼복실레이트모노머의 조합에 따른 중량평균분자량관계는 Figure 2에 표시하였다.

3.4. 가교모노머와 기능성모노머를 달리한 에멀전 중합의 점착 물성

본 실험에서 요구하는 물성을 내기 위해 가교모노머와 기능성모노머를 첨가하여 내부 유지력과 피착제 간의 점착력 향상을 살펴보았다. IBOMA, 1,6-HDDA의 가교모노머로 제조한 S-5, S-6 실험군의 점착제는 분자량 측정과 점착력 측정이 불가하였고, 반응성과 점착제와 피착제 간의 가교밀도가 강해져서 최소량을 사용했는데도, 반응성도 좋지 않았다. 본 실험의 요구 물성에는 적합하지 않다고 판단하였다.

반면 HEA, GMA의 반응성 모노머를 사용한 S-7, S-8 실험군에서는 반응성이 좋았고, 점착력이 350~400 g/in의 낮은 점착력을 나타내어 기준에 적합하였다. 반응성 모노머는 1개 내지 2개를 동시에 사용하여 도 그 물성이 적용되었다.

3.5. SAA 수지를 함유한 PSA의 점착물성과 입자안정성

기존의 계면활성제를 대신하여 저분자량의 고분자 수지 SAA수지를 이용하여 아크릴 점착제를 제조하였다. 분자량이 높았던 Johncryl #67 (Mw = 13,000)의 경우, 반응성이 안 좋아 엉김현상이 생겼고, 반응성이나 에멀전 안정성 면에서는 Johncryl #678 (Mw = 8,600)이 적당하였으나, 본 연구의 유연성 적용에는 맞지 않았다.

Colloid의 안정성 측면에서 부드러운 한 alkali swelable fortified resin이 개발된다면, 점착제나 점착제 및 유효중합의 보조제로 많은 활용도가 있을 것이나, 이

Table 4. Properties of PSA prepared by Conventional Emulsion Polymerization

Properties	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
Reactivity	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎
Gel formation	○	○	△	○	△	○	○	○
Adhesion (g/in)	220	380	98	187	-	-	350	396
Particle size(nm)	185	204	981	240	634	287	278	266
Molecular weight(Mw)	1.4×10^5	2.0×10^5	-	1.2×10^5	-	-	2.1×10^5	2.2×10^5

at, ◎ (very good), ○ (good), △ (bad)

번에 적용된 SAA 수지는 경질이라 적용이 불가하였다. 그러나 계면활성제를 대신할 수 있는 분산제로 유화중합이 가능한 적용 실험으로 적합하였다. 제조된 PSA의 물성에서 필름 형성은 잘되나, 단단한 경질로서 연포장제의 접착제로서의 적용은 어려웠다. 고분자 분산물의 다양화로 제품화 디자인으로 접근하여야 할 것으로 판단되었다. 실험군 PSA로 필름 적용 시 기재가 파괴되어 점착력과 분자량 측정이 불가하였다.

3.6. 각 실험에 대한 연포장재용 PSA 제조물의 물성과 특성분석

일반 에멀전 중합에 의한 연포장용 PSA로는 실험군 S-7과 S-8이 적합한 것으로 생각되며, 입자크기는 280~350 nm에 주요 분포하였고, 중량평균분자량은 200,000 g/mol 이상으로 분석되었다. 유리전이온도는 약 $-20^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 이었고, 점착력은 300~400 g/in이었다. 물성 면에서 유연성이 있고, 박리성, 유지력 면에서 적합하다고 판단된다. 각 실험군의 최종 물성분석 결과를 Table 4에 표시하였다.

본 연구에서 제조한 PSA의 S-7과 S-8 실험군은 OPP, CPP 필름 적용에 낮은 초기점착력과 낮은 점도를 확인하였다. 산업에 적용하기 위해서는 더 많은 연구가 이루어져야 하고, 저온 안정성과 경시변화를 보완할 필요가 있겠다. 현재 산업에서는 라미네이션 공정에 외국산 수성 에멀전이 일부 적용되고 있고, 국내 대표 에멀전 회사에서는 제품이 개발 중에 있어서 접착 수성화에 접근이 되어 있는 상태이다. 머지않아 국내에서도 라미네이션 수성화 포장 산업에 필름 제조사들도 적극적으로 친환경적 적용에 동참하였으면 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 낮은 점착력과 점도 그리고 유연성의 요구 물성을 나타내는 식품 연포장용 점착제를 일반적인 에멀전 합성 방법에 의하여 다양한 방법으로 수성화 접근을 시도하였다. 일반 유화방법에 의한 합성에서 본 연구에 적합한 물성의 점착제를 제조할 수

있었다. 수성화 방법을 달리한 여러 방법에서의 접근에서, 계면활성제의 배합과 종류를 달리한 것은 인계 계면활성제는 반응성이 안 좋았고, 가교단량체와 기능성단량체를 달리한 경우, IBOMA와 1,6-HDDA는 겔화와 가교도가 상승하여, 재질이 파괴되고, 중량평균분자량과 점착력 측정이 불가하였지만, HEA, GMA 사용 실험군은 적합한 유연성을 얻을 수 있었다. 계면활성제를 대체로 사용한 semipolymer 분산제인 SAA수지의 분자량 차이를 이용한 합성 방법으로 제조한 실험군에서는 SAA수지의 Tg가 높아, 이번 연포장적용에는 불가하였지만, 고분자 분산제를 계면활성제 대신 사용하는 데는 문제가 없었다. 이것으로서 계면활성제를 대신한 고분자 분산제도 유화중합 접근이 가능하다는 연구 실험 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 기능성단량체를 사용한 감압점착제 실험군 S-7, S-8에서 유연성과 내수성을 가지는 저점착의 만족할만한 유연포장용 점착제 물성을 확인하였다.

감 사

본 연구는 (주)아팩 기술연구소와 인하대학교 학술연구비 지원에 의하여 진행하였으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Food Packaging and Adhesive, *Korea Packaging world series*, **168**, 104 (2007).
2. Å. Marand, D. Karlsson, M. Dalene, and G. Skarping, *Analytica Chimica Acta*, **510**, 109 (2004).
3. A. J. Kinloch, "Adhesion and Adhesives" Science and Technology (1986).
4. P. Tordjeman and E. Papon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1201 (2000).
5. W. W. Mooncai, *Adhesives Age*, **31**, 33 (1998).
6. Y. J. Whang, *KIET*, **12**, 23 (2004).

7. J. K. Cho, K. M. Kim, J. S. Na, K. W. Jung, and D. K. Lee, *Polymer science and technology*, **19**(6), (2008).
8. M. C. Park and M. C. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(1), 48 (2004).
9. I. Piirma, "Polymeric surfactant (Surfactant Science)", I. Piirma, **42**, 1, Marcel Dekker, New York (1992).
10. I. S. Seo and M. C. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 444 (2007).
11. J. H. Song, S. J. Park, S. K. Park, M. C. Lee, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(4), 523 (1999).
12. Standard test method for peel Adhesion of Pressure Sensitive Tape at 180 angle, ASTM D3330-04 (2010).
13. J. H. Song, S. J. Park, S. K. Park, M. C. Lee, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(4), 523 (1999).