

종이 기록물 보수용 테이프 접착제 합성 및 열화 안전성 연구

신중순,[†] 이귀복

[†] 중부대학교 인쇄미디어학과, 국립중앙도서관 도서관 연구소 자료 보존실
(2012년 4월 23일 접수, 2012년 5월 15일 최종 수정본 접수, 2012년 5월 18일 게재 확정)

The Stability of Aging and Synthetic Development of Paper Mending Tape for Conservation of Archive Document

Joung-Soon Shin,[†] Kwi-Bok Lee

[†] Dept, of Printing Media, Joongbu University,
Preservation Center, Korea Research Institute Forlibrary and Information, The
National Library of Korea

(Accepted on April 23, 2012, Requisitioned last revision on May 15, 2012,
Publication decision on May 18, 2012)

Abstract

Polyacrylate dispersion(emulsion) as adhesive material was superior in quality such as preservation characteristics and reversibility. The tapes for repairing archival documents manufactured with four different types of formulation resulted in pH 7~8.8, soluble solid 50~52%, and viscosity 1,300~2,500 cps. Sample 4 of those was most excellent. Probably, sample 4 included inorganic materials such as MgO, silica gel, and zeolite.

For selecting carrier of tape, tracing papers, were applied for manufacturing tapes and tested for adhesive strength and peel strength. Adhesive strength of tracing papers, was 3.1~3.8(N/10mm), 2.2~2.8(N/10mm), and 1.7-2.3(N/10mm), respectively. Peel strength was similar in all samples.

To determine characteristic of conservation to the selected carriers, stability of

deterioration was examined at conditions of 105°C and 80°C 65% for 7 days.

Keywords: Conservation, polyacrylate dispersion, tracing papers, stability of deterioration.

1. 서론

점착이란 점착의 일종으로 영구 점착에 대한 일시적 점착을 말한다. 점착형성에 wetting이 가능하여 분자간 상호 작용이 존재한다는 점에서 점착과 유사하지만 고화의 현상이 수반되지는 않는다. 특징은 물, 용제, 열 등을 사용하지 않고 상온에서 단시간 약간의 압력을 가하여도 점착이 가능한 것을 말한다.

점착의 본질은 ‘변형에 대한 저항’으로서 상온에서도 녹는 viscous polymer가 점탄성 거동을 나타내므로 외압이 제거되었을 때 표면을 고착하기에 충분한 viscosity를 갖는다. 응집력과 탄성이 있어 강하게 점착하는 반면, 손으로 떼어도 평활면에 점착제가 묻어 남지 않아야 한다. 다만 후처리에 의하여 영구점착이 되게 할 수도 있다.

점착제는 용제형, hot melt, aqueous dispersion의 세 가지 형태로 가공이 이루어진다. 용제형 점착제는 100년 이상 유럽에서 알려져 왔다.¹⁾ P. P. Beiersdorf는 rubber solution을 이용한 adhesive plasters 제조에 대한 특허를 1882년에 얻었다.²⁾ Rubber/resin을 사용한 점착제는 전체 생산에 있어서 아직까지도 우위적인 위치를 차지하고 있다. hot-melt 점착제는 70년대 초반에 소개되었다. 이에 대한 공정은 heated mixer, Kneader 또는 mixing extruder에서 이루어진다. Coating은 web과 같은 방향 또는 다른 방향으로 회전하는 roll applicator나 knife, multi-roll system, dies에 대하여 140~180° 정도에서 이루어진다.³⁾ Acrylic polymer를 기본으로 하는 dispersion type 점착제는 50년대 초반 이래로 사용되어 왔다.⁴⁾ 우선 이와 같은 점착제는 높은 내노화성이 요구되거나 연질 PVC film과 같이 피착제의 물성이 점착제의 물성에 영향을 주는 특수한 경우에 주로 사용되었다. 대량 생산 제품에 사용되는 acrylic type dispersion의 놀랄만한 성과는 1970년대 중반 유럽에서 이루어졌다.

최근에는 아크릴계 중합체를 이용한 점착제와 block copolymer를 이용한 hot melt 타입의 점착제를 이용한 테이프의 시장 규모가 점차 커지고 있다. 점착제로 많이 사용되고 있는 polyacrylates는 우선 분자 내 이중결합이 없는 saturated polymer로서 그 고유한 성질면에서 산화에 대한 저항이 뛰어나므로 내후성이 우수하다. 또한 요구되는 필요 물성에 따라 polymer 조성의 변경이나 functional group의 도입 등으로 인해 개질이 용이하다. 생산성면에서 보면 emulsion이나 solution 중합을 하여 상온, 상압에서 비교적 쉽게 만들 수 있다.⁵⁾

본 연구는 기록물 보수용 안전 테이프에 적합한 emulsion 형 접착제를 합성하여 물리·화학적 특성 및 종이 기록물의 열화에 미치는 영향을 비교 분석하여 안정성을 검증한 후 기록물 보수에 적합한 테이프 접착제를 개발하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시료 제작

2-1-1. 아크릴계 접착제의 제조

온도계, 교반기, 자동투입장치, 환류 냉각기를 구비한 1리터 용량의 유리 반응기에 탈이온수 150g, 계면활성제(SDBS) 2g 각각 주입하였다. 상기 유리 반응기를 교반하면서 80℃로 승온시키고 이를 5분간 유지한 후 과황산암모늄 0.5g을 투입하고 10분간 교반하여 용해시켰다.

이와 별도로, Table 1과 같이 부틸아크릴레이트 135g, 2-에틸헥실아크릴레이트 150g, 메타아크릴산 15g이 혼합된 단량체 혼합물에 계면활성제(SDBS) 10g, 탈이온수 150g를 섞어 유화액을 제조하였다. 제조한 유화액을 2시간 동안 반응기에 연속 투입함과 동시에 5중량% 과황산 암모늄 수용액 20g을 연속하여 투입하였다.

유화액 투입이 끝난 후 반응기의 온도는 2시간 동안 80℃ 유지한 다음 상온으로 냉각하여 아크릴계 에멀전을 제조하였다. 상기 아크릴계 에멀전에 28 중량% 암모니아 수용액을 첨가하여 pH를 7.0~8.0로 조절하여 Sample 1을 제조하였다.

시료 Sample 2의 실험 조건은 Sample 1과 유사하며, 배합비만 차이가 난다. 그 차이점은 유화액 배합량이 부틸아크릴레이트 135g, 2-에틸헥실아크릴레이트 155g, 메타아크릴산 10g이 혼합된 단량체 계면활성제(SDBS) 10g, 탈이온수가 150g이었다.

Sample 3의 실험 조건은 Sample 1과 유사하며 배합량은 부틸아크릴레이트 145g, 2-에틸헥실아크릴레이트 155g, 메타아크릴산 5g에 혼합된 단량체의 혼합물이 계면활성제 10g, 탈이온수가 300g이었다.

시료 Sample 4의 실험 조건은 Sample 1과 유사하며, 유화액 배합량은 부틸아크릴레이트 135g, 2-에틸헥실아크릴레이트 155g, 메타아크릴산 5g, 하이트록시레틸케타아크릴레이트 10g, 무기 재료(MgO 외 2종) 5g이 혼합된 단량체 혼합물에 계면활성제(SDBS) 10g, 탈이온수가 150g이었다.

Table 1. Composition of aquatic Polyacrylates

Item Composition	Sample 1		Sample 2		Sample 3		Sample 4	
	Quantity (g)	Composition (%)	Quantity (g)	Composition (%)	Quantity (g)	Composition (%)	Quantity (g)	Composition (%)
Butylacrylate	135	21.3	135	21.4	145	22.8	135	21
2-Ethylhexyl	150	23.7	155	24.7	155	24.3	155	24
Methacrylate	15	2.4	10	1.6	5	0.7	5	0.7
Surfactant (SDBS)	12	1.9	10	1.6	10	1.5	10	3.1
Ammonium Persulfate (5%, w/w)	20.5	3.2	20.5	3.2	20.5	3.2	20.5	1.5
Deionized Water	300	47.5	300	47.5	300	47.5	300	47.5
Hydroxy Ethylhexyl acrylate	-	-	-	-	-	-	10	1.5
Inorganic materialis (Mgo와 1)	-	-	-	-	-	-	5	0.7
Total	632.5	100	630.5	100	635.5	100	640.5	100

2-1-2. 기재 및 점착제 처리량에 따른 테이프 제작

합성 제조한 폴리아크릴레이트 시료 Sample 1, Sample 2, Sample 3, Sample 4를 automatic film-coating apparatus를 이용하여 시험용 테이프를 제작하였다. 이 때 건조 장치는 dry oven, 기재(carrier)는 tracing paper이었다.



Figure 1. Coating process of tape for repairing archival document.

실험용 테이프 제작은 Figure 1에서 보는 바와 같이 적정 도포량 20~30g/m²을 기준으로 같은 방법으로 제작하였다. 먼저 일정량의 접착제 평량하여 피렛으로 채취하고 채취된 접착제를 시험 원지에 바른다. 그리고 automatic film-coating apparatus로 일정한 하중을 주어 시험 원지에 접착제를 코팅하고 코팅된 접착제를 건조기(100℃)에서 5분간 건조한 후, 건조가 완료된 접착지에 실리콘지를 부착한다. 특히 접착지와 실리콘지를 automatic film-coating apparatus로 균일하게 압착시켰다.

2-1-3. 보수용 테이프 기재별 적용 열화 안전성 특성 분석

시험 제작된 Sample 1, 2, 3, 4의 tracing paper(45g/m²) 보수용 테이프의 보존 특성 평가를 실험하였다. 실험 방법은 먼저 가열 열화 조건을 105℃(Tappi: 453pm-85)⁶⁾으로 7일간 열화하거나 또는 가열·가습 열화 조건을 80℃, 65%(Tappi: 544 pm-85)⁷⁾로 7일

열화하였고, 대상 지종은 한지, 복사지, 신문용지이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 테이프 접착제의 고분자적 성질

기록 보수용 접착제의 특성은 훼손된 기록물의 보수 또는 예방 보존을 위한 용도로써 보수 후 재처리시 원본 상태로 되돌릴 수 있는 가역 기능을 지니되 접착 물질이 기록물에 부착시 보존 특성을 유지할 수 있는 기능성을 갖추어야 한다. 특히 문서 및 서류에 해롭지 않은 범위의 약 알칼리인 범위를 유지하고 가능한 산성에 의한 해를 방지하기 위해서 완충 능력이 있어야 하며, 한쪽 면에는 안정성(stability)과 견고성(durability) 사이에 최고의 타협을 위한 박엽지의 특별한 종이로 이루어지고, 투명하고 부드럽게 제조 되어야 할 뿐만 아니라 실리콘 처리 종이에 의하여 접착제 차단(masking) 때문에 쉽고 안전한 조작이어야 한다.

기록물 보수용 polyacrylate 접착제의 물리적 특성 및 접착 mechanism⁸⁾은 Figure 2, 3과 같았다.

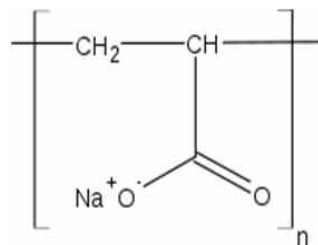


Figure 2. Sodium polyacrylate is a polymer with the formula $[-CH_2-CH(COONa)-]_n$.

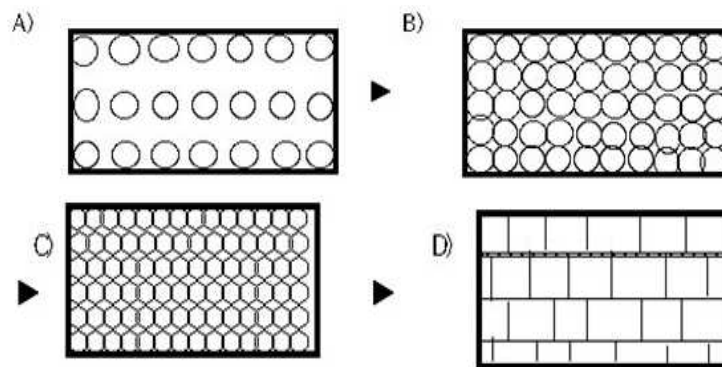


Figure 3. The mechanism of polyacrylate as pressure sensitive adhesive.

수성 접착제는 아크릴을 주성분으로 하며 물의 증발로 폴리머 피막이 형성되고 이 피막이 갖는 힘의 점착력을 이용하여 접착한다. Figure 3과 같이 A)&B)의 경우 Open time이라 할 수 있으며, 에멀전 상태로 존재하는 시기이고, C)는 가사 시간이라 할 수 있으며 tacky성이 있어 피착재를 부착 키는 시기, D)는 폴리머 피막이 형성되어 점착강도가 발휘되는 시기(점착 과정: A→B→C→D)이다.

합성 제조한 수성 폴리아크릴레이트의 품질 특성을 Table 2에서 나타난 바와 같이 고형분을 50~52%, pH 7~8.8로 시료 Sample. 4가 pH 8.8로 무기 알칼리계 화합물에 의한 영향으로 높게 나타났다. 점도는 1300~2500cp로 시료 Sample 4의 점도가 높으며 일반적인 형태는 백색 점조액으로 외관은 유사하였다.

Table 2. Quality and Characteristics of Aquatic Polyacrylates

Sample No. / Properties	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Type	Ivory White Emulsion	Ivory White Emulsion	Ivory White Emulsion	Ivory White Emulsion
pH	7	8	7.5	8.8
Solid Content (%)	50%	50%	50%	52%
Viscosity (cp)	1680	1980	2500	1300
Solubility	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

3-2. 보수용 시험 안전 테이프 제조 시험 결과

Table 3은 접착제 Sample 1~4 시료를 이용하여, automatic film-coating apparatus를 이용하여 실험 실적 수작업으로 제작한 시료의 물리·화학적 특성을 시험한 결과이다.

Table 3과 같이 점착력은 3.2~3.8N/10mm로 대등하였지만 시료 No. 4가 3.8N/10mm로 다소 높게 나타났다. 인장 강도는 54~6N/10mm로 거의 대등하게 나타났으며 박리력은 6.2~6.6g/20mm로 유사한 박리력을 보였으며, 색차(ΔE)는 9~15로 나타내었다. 그러나 점착 시료 Sample 4는 색차(ΔE) 4~5로 우수한 보존성을 보였다.

Table 3. Physical-Chemical Characteristics of Paper Mending Tapes according to Carriers and Adhesives

Carrier	Adhesive Type		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
	Properties					
Tracing Paper	Adhesive Strength(N/10mm)		3.2	3.6	3.1	3.8
	Tensile Strength (N/10mm)		57	56	54	55
	Peeling Force (g/20mm)		6.5	6.3	6.6	6.2
	Aging Properties (15day)	Brightness (%)	78.5	78.0	78.4	78.7
Color Difference (ΔE)		15.2	12.5	10.7	4.5	

3-3. 보수용 테이프 적용 열화 안전성 특성 분석

종이 기록물은 다양한 종이 재료로 생산되었지만 특히 한지, 신문용지의 구성비가 높고 1980년도 이후 프린터의 사용이 일반화되면서 복사용지 기록물도 많이 생산되고 있다. 따라서 본 연구는 열화 대상 원지로 복사지, 한지, 신문용지를 대상으로 합성 테이프 부착 보존 특성을 평가였다.

합성 점착제 중 물성이 우수한 Sample 4로 제작된 시료를 가열, 가습의 열화 조건으로 백색도 변화를 실험한 그 결과를 Figure 4, 5에 각각 나타내었다.⁹⁾ Figure 4, 5의 결과와 같이 가열 열화 조건이 가열·가습 열화 조건보다 백상지, 한지의 경우는 백색도 변화가 미미하지만, 신문용지는 가열 조건의 열화가 가열, 가습보다 백색도의 감소가 큰 것으로 나타났다.

또한 열화 시간에 따른 백색도 변화에서 각 시료는 열화 시간이 경과함에 따라 서서히 백색도가 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이는 합성 점착테이프의 역량보다는 기록 원지의 재료적 특성에 따른 영향으로 신문용지^{10, 11)}에는 리그닌, 중성 지방, 산성 물질 등이 다량 함유되었어 열화 시간이 진행됨에 따라 변색이 크게 나타났으며, 한지나 복사지의 경우 안전성이 우수한 것으로 나타났다.

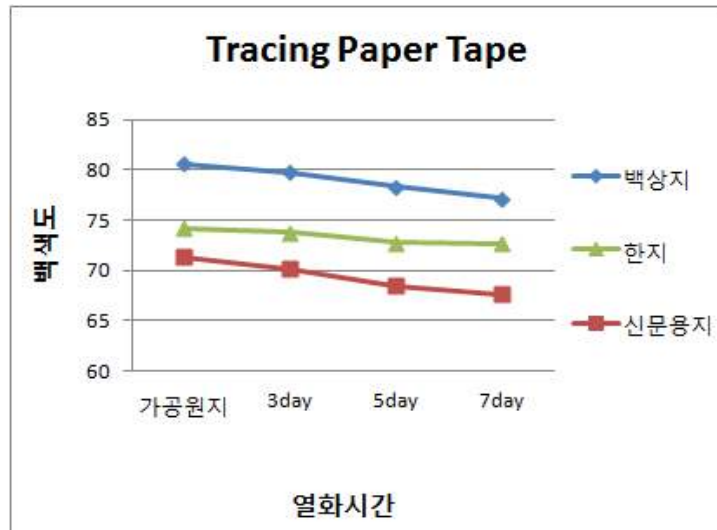


Figure 4. Brightness variation by accelerated aging time at 105°C.

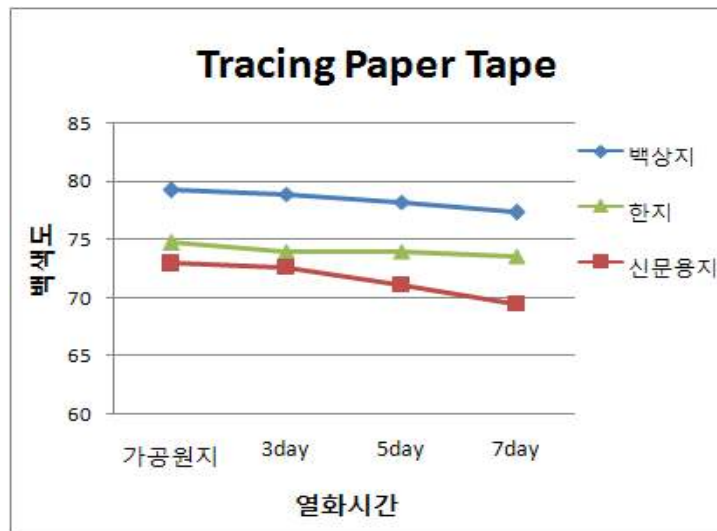


Figure 5. Brightness variation by accelerated aging time at 80°C, 65%.

4. 결 론

기록물 보수용 안전 테이프에 적합한 emulsion 형 점착제를 합성하여 물리·화학적 특성 및 종이 기록물 열화에 미치는 영향을 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 보수용 테이프에 적합한 점착제 4종을 합성 제조하여 시험 분석한 결과 pH 7~8.8, 고성분 50~52%, 점도 1,300~2,500cp 로 나타났으며, Sample 4는 pH 8.8이며, 무기 재료 (MgO, 실리카겔, 젤오나이트)인 특수 물질이 함유되어 높은 알칼리를 나타내었고 물리·화학적 성질 및 보존성도 다른 시료와 비교하여 우수하였다.
2. 합성 점착제 중 물성이 양호한 Sample 4와 tracing paper 로 제작된 tracing paper tape의 물리·화학적 특성은 점착력 3.2~3.8N/10mm로 대등하였지만, 시료 Sample 4가 3.8N/10mm로 다소 높게 나타났다. 인장 강도와 박리력은 유사한 강도를 유지하였다.
3. 점착제 시료 Sample 4를 15일간 열화 시험한 결과 Sample 1~3 시료는 색차(ΔE) 9~15로 변색이 심하게 나타났으며 Sample 4는 색차(ΔE) 4~5로 우수한 보존성을 보였다.
4. Sample 4로 제작된 tracing paper tape을 이용하여 백상지, 한지, 신문용지에 점착하여 가열, 가습 열화 시험한 결과 열화 시간이 경과함에 따라 한지와 백상지의 백색도 변화는 적게 나타났지만 신문용지는 백색도 감소가 큰 것으로 나타났다. 또한 가열 조건(105℃)이 가열, 가습 조건(80℃, 65%)보다 백색도 감소가 큰 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 행정안전부 국가 기록원의 지원을 받아 기록물 보존 기술 연구 개발(R&D) 사업의 일환으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) In: I. Benedek and M.M. Feldstein, Editors, Handbook of pressure-sensitive adhesives and products: vol. 1: fundamentals of pressure-sensitivity; vol.2: technology of pressure-sensitive adhesives and products; vol. 3 : applications of pressure-sensitive products., CRC-Taylor & Francis, Boca Raton, London, New

- York(2009).
- 2) C. Y. Hui, Y. Y. Lin, J. M. Baney and E. J. Kramer, The mechanics of contact and adhesion of periodically rough surfaces, *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **39**, pp. 1195~1214(2001).
 - 3) H. Lakrout, P. Sergot and C. Creton, Direct observation of cavitation and fibrillation in a probe tack experiment on model acrylic pressure-sensitive-adhesives, *J Adhes* **69**, pp.307~359(1999).
 - 4) Creton C, Fabre P. Tack. In: Dillard DA, Pocius AV, editors. Adhesion science and engineering; vol. 1: the mechanics of adhesion. Amsterdam: Elsevierp, 535-76(2002).
 - 5) H. Lakrout, C. Creton, D. Ahn and K. R. Shull, Influence of molecular features on the tackiness of acrylic polymer melts, *Macromolecules* **34**, pp.7448~7458 (2001).
 - 6) Tappi : 453pm-85 가열 열화 조건 105℃.
 - 7) Tappi : 544pm 가열 · 가습 열화 조건 80℃, 65%.
 - 8) J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons Inc., New York(1961).
 - 9) G. Thomson, "A New Look at Colour Rendering, Level of Illumination, and Protection from Ultraviolet Radiation in Museum Lighting", *Stud. Conservat*, vol. **6**, pp.49~70(1961).
 - 10) 윤대현 외 "기록물 보존학" (주)계문사, pp.68~69(2001).
 - 11) BL Browing "Analysis of Paper", Marcel Pekker, Inc, pp.1~20(1977).