

## 실록산기를 함유한 아크릴 공중합체의 제조 및 점착특성

윤근병 · 노영주\* · 이동호†

경북대학교 고분자공학과, \*㈜삼성전자 LCD 총괄  
(2007년 1월 25일 접수, 2007년 2월 14일 채택)

### Preparation and Adhesive Properties of Acrylate Copolymer with Siloxane Group

Keun-Byoung Yoon, Young-Joo Noh\*, and Dong-Ho Lee†

Department of Polymer Science, Engineering College, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

\*LCD Business, Samsung Electronics Co. Ltd., Chunan-city 330-300, Korea

(Received January 25, 2007; accepted February 14, 2007)

아크릴계 에멀전의 내수성 및 촉감을 향상시키기 위해 유연하고 낮은 표면에너지를 가지는 실록산 단량체 및 올리고머와의 공중합체를 제조하였다. 아크릴 작용기를 갖는 실록산 단량체와 올리고머를 합성하고, n-butyl acrylate와 methyl methacrylate를 사용하여 실록산 함유 아크릴 삼원공중합체를 제조하고 표면자유에너지의 변화 및 점착특성을 조사하였다. 삼원공중합체의 Tg는 실록산 단량체의 주입 양이 증가함에 따라 감소하였으나, 올리고머의 경우는 양 말단의 아크릴기에 의해 가교반응이 일어남으로써 삼원 공중합체의 Tg는 증가하였다. 실리콘 단량체와 올리고머를 첨가함에 따라 tack 값과 표면에너지가 감소하는 것으로 내수성 및 촉감이 향상된 것을 확인하였다.

Siloxane monomer and oligomer were introduced to n-butyl acrylate and methyl methacrylate copolymer for improvement of water resistance and tactile sensation of acryl-type emulsion. Terpolymerization of n-butylacrylate, methyl methacrylate and siloxane monomer or oligomer was carried out in aqueous solution. The glass transition temperature (Tg) of terpolymer decreased with increasing siloxane monomer, however, the Tg of terpolymer increased with increasing siloxane oligomer due to the crosslinking of acrylated end group. The adhesion property and surface energy of the obtained terpolymer decreased with introducing siloxane monomer or oligomer in terpolymer. Decrement of tack and surface energy means the enhancement of water resistance and tactile sensation of the emulsion.

**Keywords:** siloxane monomer/oligomer, acryl emulsion, surface energy, tack test

### 1. 서 론

아크릴계 에멀전은 일반적으로 점착성, 점착성, 내후성 및 가교 기능이라는 특성과 에멀전이라는 형태에 의한 다른 고분자 에멀전과의 상용성 우수, 높은 함량의 고형분, 점도 조절 용이 및 작업성이 우수하다는 특징을 갖고 있다. 이러한 아크릴계 에멀전은 직물가공용, 직물 코팅용, 피혁 도장, 수성페인트, 인쇄잉크용, 바닥광택용 등 광범위하게 사용되고 있고 계속 증가 추세에 있다. 또한 아크릴계 에멀전이 많이 사용되는 이유는 아크릴 단량체는 다른 비닐계 단량체와 공중합하여 원하는 물성을 얻는 것이 비교적 용이하고 내후성이 뛰어난 장점이 있기 때문이다[1,2].

아크릴계 에멀전은 용제형과 수계형으로 나누어 지는데, 용제형은 환경 문제를 일으킬 수 있는 요인들에 의해 규제가 강화되고 있다[3,4]. 수계형은 용제형에 비해 내수성이 떨어지는데, 비연속적 피막이 형성되며 에멀전 제조시에 첨가한 계면활성제, 소포제, 점도조절제 등의 저분자량의 성분을 함유하기 때문이다[5,6]. 수계형의 단점을 보완하기 위하여 반응형 또는 분해형 계면활성제를 사용하고, 분자량이

큰 고분자 유화제 혹은 올리고머형 유화제를 사용하는 방법이 시도되고 있다[2,6]. 이러한 유화제로는 실리콘계 대표적으로 사용된다. 주사술에 Si-O결합을 갖는 실리콘계 중합체 및 올리고머는 유연성, 내약품성, 열안정성 등이 우수하고, 낮은 표면에너지 등의 특성을 보유하고 있기 때문에 유기화합물이 갖지 못하는 고유한 물성을 나타낸다. 현재 기능성 올리고머로는 thiolene type silicone, cationic epoxy silicones 및 silicone acrylate가 있으나, 이중 silicone acrylate는 저장성, 내마모성 및 내후성이 뛰어난 뿐만 아니라 부반응이 없고, 작업환경이 우수하여 가장 많이 사용되고 있다[7-10].

본 연구에서는 아크릴계 에멀전의 내수성 및 촉감을 향상시키기 위해 유연하고 낮은 표면에너지를 가지는 실록산 단량체 및 올리고머와의 공중합체를 제조하였다. 아크릴 작용기를 갖는 실록산 단량체와 올리고머를 합성하고, 이를 n-butyl acrylate와 methyl methacrylate를 단량체로 하여 실록산 함유 아크릴 삼원공중합체를 제조하였으며 표면자유에너지의 변화 및 점착특성을 조사하였다.

† 주 저자 (e-mail: leedh@knu.ac.kr)

## 2. 실험

### 2.1. 시 약

실록산 단량체와 올리고머의 합성에 사용한 시약은 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane (HMTS, Aldrich Co.), methacryloyl chloride (Aldrich Co.), hydroxypropyl methacrylate (HPMA, Aldrich Co.), dichlorodimethylsilane (DCDMS, Aldrich Co.)을 정제없이 사용하였으며, 용매로 사용한 톨루엔(Duksan Chem. Co.)과 이소프로필알코올 및 반응 촉매로 사용한 triethylamine (TEA, Aldrich Co.)은 증류하여 사용하였다. 유화 중합에서 사용한 단량체인 n-butyl acrylate (nBA, Junsei Chem. Co.)와 methyl methacrylate (MMA, Junsei Chem. Co.)는 질소 기류 하에서 감압 증류하여 사용하였다. 그리고 촉매인  $H_2PtCl_6$  (Strem Chem.)와 유화제인 sodium lauryl sulfate (SLS, Aldrich Co.) 및 개시제인 potassium persulfate (KPS, Aldrich Co.)는 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

### 2.2. 실록산 단량체의 합성

질소로 채워진 250 mL 3구 플라스크에 용매인 톨루엔(50 mL), HMTS (24.73 mL, 0.1 mol), 1,3-propandiol (7.23 mL, 0.1 mol)을 각각 주입하고, 촉매인  $H_2PtCl_6$ 를 isopropanol에 녹인 것을 6.7 mL ( $[Si-H]/[Pt] = 5000, 3.0 \times 10^{-6}$  mol/L) 주입한 후, 60 °C에서 3 h 동안 반응시켰다. 미반응 1,3-propandiol과 용매로 쓰인 toluene, isopropanol은 감압 증류하고, chloroform을 이용하여 촉매와 불순물을 제거하고 감압 증류로 chloroform을 제거하여 중간 생성물(Mw : 296.13, b.p. : 297 °C)을 얻었다.

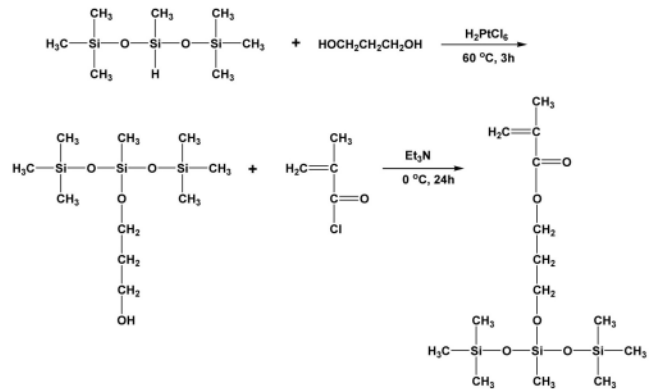
얻어진 중간 생성물을 질소로 채워진 250 mL 3구 플라스크에 용매인 toluene 50 mL를 넣은 후 촉매인 TEA 14 mL (0.1 mol)을 주입한 후 methacryloyl chloride 9.7 mL (0.1 mol)를 0 °C에서 소량씩 적하시키고, 24 h 동안 반응시켰다. 생성된 염은 원심분리기를 이용하여 분리하고, 감압 증류를 통해 용매와 미반응물을 제거하였다. 생성물을 chloroform에 녹인 후 미량의 염은 증류수로 3회 세척하여 제거하고, 감압 증류를 통해 최종 생성물인 실리콘 단량체(Mw:364.16, b.p.: 387.5 °C)를 얻었다(Scheme 1)[11,12].

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm) :  $\delta = 6.0$  (d, 1H,  $CH_2=$ ),  
5.4 (d, 1H,  $CH_2=$ ), 4.2 (t, 2H,  $-CH_2-$ ),  
3.7 (t, 2H,  $-CH_2-$ ), 1.7 (t, 2H,  $-CH_2-$ )  
FT-IR :  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 1724 (methacrylate C=O), 1638 (methacrylate C=C)  
1050~1150 (siloxane Si-O-Si)

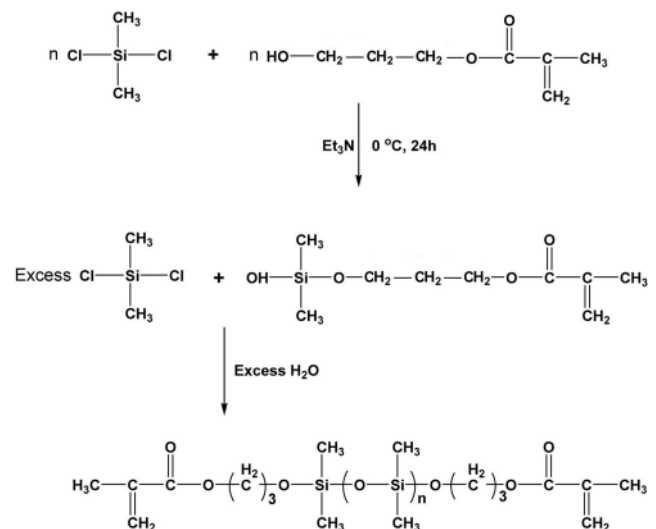
### 2.3. 실록산 올리고머의 합성

질소로 채워진 3구 플라스크에 용매인 톨루엔(50 mL)에 촉매로 사용되는 TEA를 7 mL (0.05 mol) 주입시킨 후, DCDMS과 HPMA를 5:1 몰 비로 주입시키고, 0 °C에서 24 h 동안 반응시켰다. 중간 생성물은 실록산 단량체 합성과 같은 방법으로 정제하여 올리고머 합성에 사용하였다.

얻어진 중간 생성물은 톨루엔(50 mL)이 채워진 250 mL 3구 플라스크에 주입하고, 촉매인 TEA 28 mL (0.2 mol), DCDMS 10.4 mL (0.1 mol), 증류수를 순서대로 주입하고 0 °C에서 24 h 동안 반응시켰다. 반응 후 생성된 염과 미반응 물질은 실록산단량체 합성과 동일한 방법으로 처리하여 최종 생성물을 얻었다[11-14]. 아크릴레이트 작용기를 갖는 실록산 올리고머의 합성 과정을 Scheme 2에 나타내었다.



Scheme 1. Synthesis of siloxane monomer.



Scheme 2. Synthesis of siloxane oligomer.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm) :  $\delta = 6.0$  (d, 1H,  $CH_2=$ ),  
5.4 (d, 1H,  $CH_2=$ ), 4.0 (t, 2H,  $-CH_2-$ ),  
3.5 (t, 2H,  $-CH_2-$ ), 1.8 (t, 2H,  $-CH_2-$ )  
FT-IR :  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 1724 (methacrylate C=O), 1638 (methacrylate C=C)  
1050~1150 (siloxane Si-O-Si)

### 2.4. 실록산 함유 아크릴 공중합체 제조

질소로 채워진 3구 중합 반응기에 용매인 증류수 200 g을 넣고, 30 g의 증류수에 nBA, MMA, 실록산 단량체 또는 올리고머를 넣고 유화제인 sodium lauryl sulfate (SLS) 0.3 g을 주입한다. 60 °C 정도가 되었을 때, 개시제인 potassium persulfate (KPS)를 3% 수용액 상태로 만들어 0.3 g을 주입시키고 80 °C에서 3 h 동안 반응시킨 후 실록산 함유 아크릴 공중합체를 얻었다.

### 2.5. 분석

실록산 단량체와 올리고머, 공중합체의 구조는  $^1H$ -NMR (Bruker 400,  $CDCl_3$ )과 FT-IR (Jusco 620 V)로 조사하였으며, 공중합체의 열적 성질은 시차열분석기(DSC, TA 10)를 사용하여 질소 기류 하에서 20 °C/min의 속도로 측정하였다. 합성된 공중합체의 표면특성과 표면개질 효과를 조사하기 위해, 필름을 제조하고 표면의 접촉각

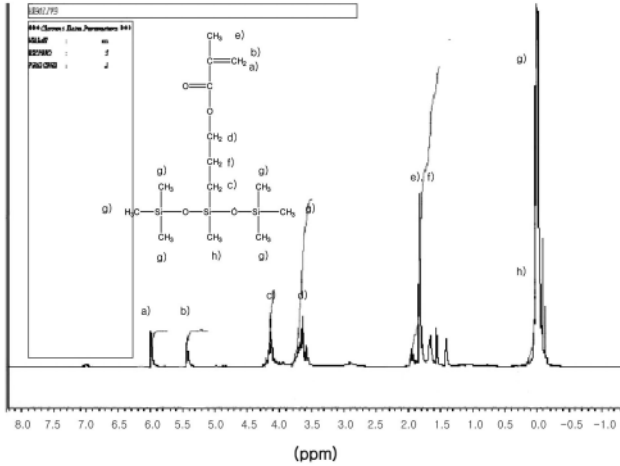


Figure 1. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of siloxane monomer.

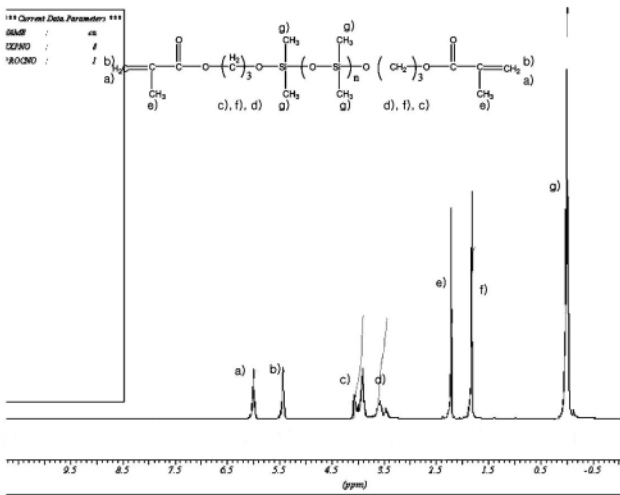


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of siloxane oligomer.

(ERMA, Contact Angle Meter) 측정을 통하여 표면자유에너지를 계산하였다. 또한 tack test는 10<sup>-1</sup>~10<sup>2</sup> rad/s까지의 low frequency 영역에서 Rheometer (UDS 200, Physica)를 이용하여 storage modulus를 측정하여 접착 특성을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 공중합체 합성

공중합에 사용하기 위한 실록산 단량체 및 올리고머를 합성하고, <sup>1</sup>H-NMR로 구조를 확인하였다(Figure 1과 2). 실록산 단량체의 아크릴기 탄소-탄소 이중 결합의 a와 b에 해당하는 수소 피크는 5.4-6.0 ppm에서 관찰되었고, 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane (HMTS)와 methacryl기 사이 프로필기의 peak에 해당하는 c, f, d는 4.2, 3.7, 1.7 ppm에서 나타났고, 아크릴기의 메틸기와 실록산의 메틸기의 peak에 해당하는 e, g, h는 각각 1.9, 0.02-0.1 ppm에서 관찰되어 실록산 단량체의 합성을 확인하였다.

Figure 2의 실록산 올리고머에서는 아크릴기의 탄소-탄소 이중 결합의 a와 b에 해당하는 수소 피크는 5.4와 6.0 ppm에서 관찰되었으며, 아크릴기를 가지는 실록산 올리고머의 안정성을 위해 Si-O와 아크릴

Table 1. Tg of Copolymers Containing Siloxane Monomer and Oligomer

Sample No.	Feed ratio (weight, g)			Tg (°C)	Content of M <sub>3</sub> (mol%)
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>		
Mono	7.9	2.1	-	-16.4	-
Mono1	7.9	2.1	0.5	-18.7	0.10
Mono2	7.9	2.1	1.0	-20.3	0.13
Mono3	7.9	2.1	1.5	-20.2	0.13
Mono4	7.9	2.1	2.0	-20.8	0.15
Oligo1	7.9	2.1	0.5	-10.3	swelling
Oligo2	7.9	2.1	1.0	-11.3	swelling
Oligo3	7.9	2.1	1.5	-10.1	swelling
Oligo4	7.9	2.1	2.0	-12.1	swelling

M<sub>1</sub> = n-butyl acrylate, M<sub>2</sub> = methyl methacrylate, M<sub>3</sub> = siloxane monomer or oligomer

기 사이에 존재하는 -CH<sub>2</sub>-의 peak에 해당하는 c, f, d는 4.0, 3.5, 1.8 ppm에 나타났고, 아크릴기의 메틸기와 실록산의 메틸기의 peak에 해당하는 e, g는 각각 2.3 ppm과 0.0 ppm에서 나타났다. 각 peak의 면적 비로 수소 수를 확인함으로써 실록산 단량체와 올리고머의 구조를 확인하였다.

수용액 상에서 아크릴계 단량체인 n-butylacrylate (nBA)와 methyl-methacrylate (MMA) 및 합성한 실록산 단량체 및 올리고머를 개시제인 potassium persulfate (KPS)를 이용하여 공중합하였다. 생성된 공중합체의 Tg와 조성을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

삼원공중합체 내에 유연한 실록산 단량체의 함량이 증가함에 따라 Tg가 약 4 °C 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 bulky한 실록산기가 도입된 아크릴계 단량체 도입에 따라 Tg가 감소하기 때문이다[13,14]. 하지만 실록산 올리고머를 도입한 공중합체의 Tg는 약 6 °C 이상 증가하였다. 이는 실록산 올리고머의 양 말단에 존재하는 아크릴기의 가교 반응이 일어나기 때문으로 추측된다.

삼원공중합체 내의 실록산 단량체의 함량은 <sup>1</sup>H-NMR로 조사하였다. 실리콘 단량체의 탄소-탄소 이중 결합에 해당하는 수소 피크(5.4, 6.0 ppm)가 나타나지 않는 것으로 공중합이 된 것을 확인하였고, 실리콘 단량체의 함량은 2.3 ppm 근처에서 나타나는 nBA의 측쇄의 -CH<sub>2</sub>-와 1.2 ppm에 나타나는 MMA의 메틸기 및 0.08 ppm 근처에서 나타나는 Si-CH<sub>3</sub>의 특성 피크의 면적비를 통해 계산하였다. 공중합체내에서의 실리콘 단량체의 함량은 공급량을 증가할수록 0.08 ppm의 Si-CH<sub>3</sub> 피크가 상대적으로 증가하였으며, 함량은 0.10에서 0.15 mol%로 나타났다. 하지만 bulky한 실록산 단량체의 입체장애에 의해 일부만 공중합체에 도입되었다. 실리콘 올리고머를 도입한 삼원공중합체는 말단의 아크릴레이트의 가교반응에 의해 대부분의 용매에 완전히 용해 되지 않아 정확한 함량은 측정이 불가능하였다.

#### 3.2. 접착 특성

Tack 특성은 순간 접착성을 나타내는 것으로 가벼운 힘으로 접촉 후 단시간에 접착력을 발휘할 수 있는 기능으로 표현된다[15]. 공중합체의 tack 평가는 low frequency 영역(10<sup>-1</sup>~10<sup>2</sup> rad/s)에서의 storage modulus 값을 측정함으로써 tack을 평가하였다. Tack은 주로 10<sup>-1</sup>~10<sup>0</sup> rad/s에서 측정하며, storage modulus 값이 작을수록 tack이 증가하고, 반대로 storage modulus 값이 클수록 tack은 감소하는 것을 의미한다[16].

Figure 3은 Table 1의 공중합체의 storage modulus 값을 나타낸 것

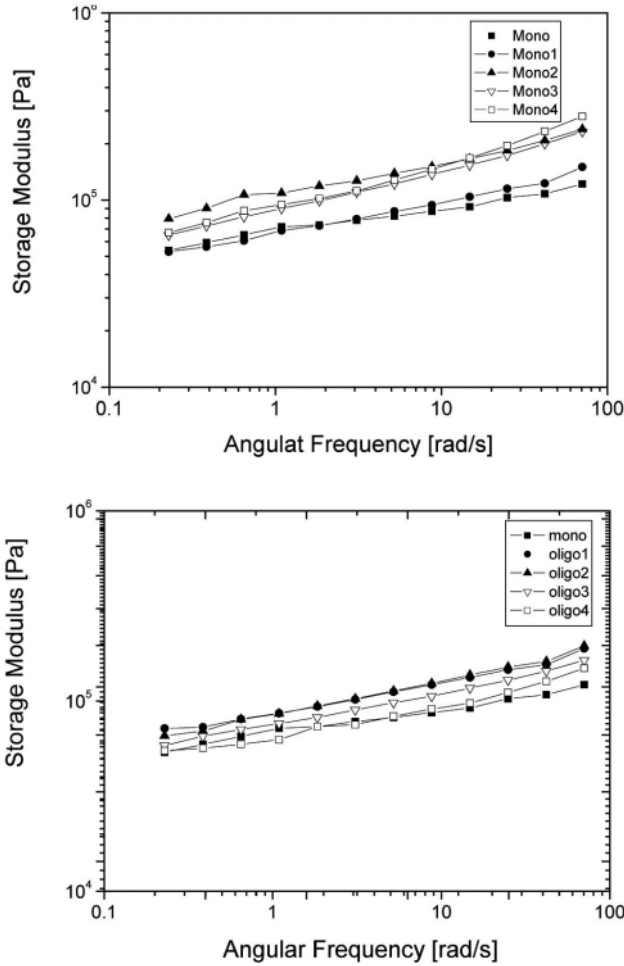


Figure 3. Relationship of storage modulus and angular frequency.

이다. 실록산 단량체와 올리고머를 도입한 삼원공중합체의 storage modulus 값이 기준 물질인 Mono (nBA/MMA 공중합체)에 비해서 증가하였는데, 이는 tack의 감소를 의미하며, 실록산 단량체 및 올리고머의 도입으로 인해 촉감이 향상됨을 간접적으로 확인할 수 있었다.

표면자유에너지는 물과 diiodomethane의 각 시편에 대한 평균 접촉각으로 계산하였는데, sessile drop 방법으로 평균 접촉각을 측정하고, 식 (1)과 같이 측정액의 비극성에너지( $\gamma_{sd}^d$ )와 극성에너지( $\gamma_{sp}^p$ )를 Young식을 이용하여 계산하였다[17].

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad \text{식 (1)}$$

- $\gamma_s$  : 고체의 표면에너지
- $\gamma_{LV}^d$  : 액체의 표면에너지(비극성 성분)
- $\gamma_{LV}^p$  : 액체의 표면에너지(극성 성분)

Table 2와 Figure 4에 측정된 공중합체의 접촉각과 계산된 표면자유에너지를 나타내었다.

공중합체내의 실록산 단량체 및 올리고머가 도입됨에 따라 물과 diiodomethane의 접촉각은 크게 증가하고, 이로부터 계산한 표면에너지가 급격히 감소하였다. 이는 공중합체 내에 실록산이 도입됨으로 소수성이 커지기 때문으로 실록산 화합물 자체의 유동성과 표면활성

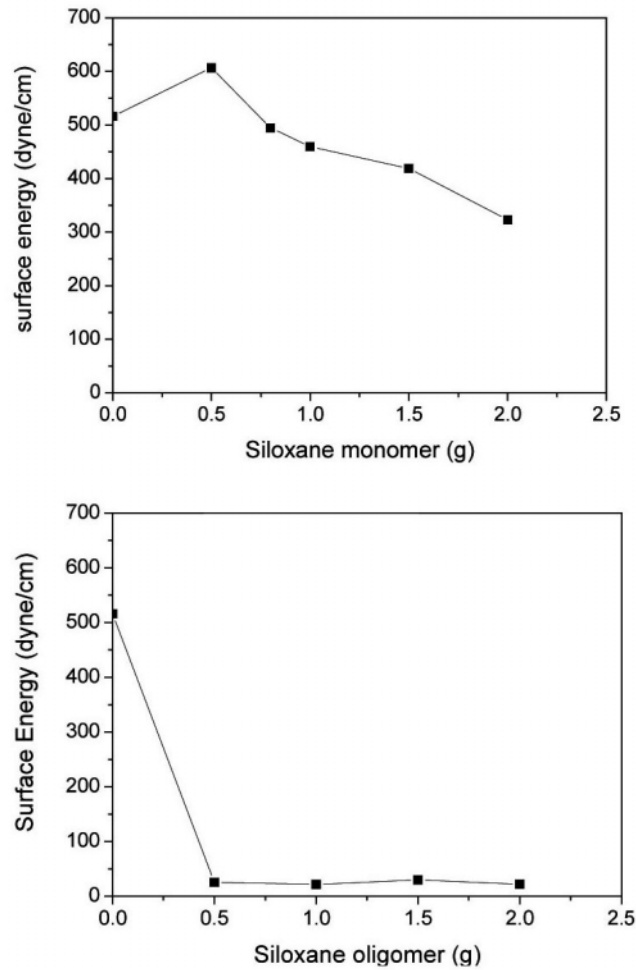


Figure 4. Effect of siloxane amount on surface energy of copolymers.

Table 2. Contact Angle & Surface Energy of Copolymers

Sample No.	Contact angle ( $\theta$ )		Surface energy (dyne/cm)
	Water	diiodomethane	
Mono	42	50.2	515.7
Mono1	98.8	66.2	606.5
Mono2	117.3	63.9	459.2
Mono3	98.8	72.8	418.8
Mono4	93.7	79.3	322.6
Oligo1	86	66.3	25.3
Oligo2	90.5	74.3	21.4
Oligo3	101.3	62.2	29.5
Oligo4	107	74.3	21.9

$M_1$  = n-butyl acrylate,  $M_2$  = methyl methacrylate,  $M_3$  = siloxane monomer or oligomer

으로 인하여 도막의 상층부로 부상하고자 하는 특성이 있기 때문에 실록산 화합물 첨가 시 코팅 액 표면에 실록산 그룹이 적절히 분포되어 표면장력을 낮추는 것으로 생각된다[18,19]. 특히 실록산 올리고머의 경우 소량 주입하여도 표면에너지는 급격히 감소하여 25 dyne/cm 값을 나타내었다. 이는 실록산 단량체 및 올리고머에 존재하는 -Si-O-결합의 길이에 영향을 받기 때문이다[20].

#### 4. 결 론

1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane과 1,3-propanediol, acryloyl chloride를 이용하여 아크릴기를 갖는 실록산 단량체를 합성하였고, dichlorodimethylsilane과 hydroxypropyl methacrylate를 이용하여 아크릴기를 갖는 실록산 올리고머를 합성하였다. 합성된 실록산 단량체와 올리고머를 주 단량체인 n-butylacrylate, methyl methacrylate에 공급비를 달리하여 삼원공중합을 행하였다. 생성된 삼원공중합체의 Tg는 실록산 단량체의 주입 양이 증가함에 따라 감소하였으나, 올리고머의 경우는 양 말단의 아크릴기에 의해 가교반응이 일어남으로써 삼원공중합체의 Tg는 증가하였다. Tack test와 표면에너지의 측정 결과 실리콘 단량체와 올리고머를 첨가하였을 때, 실록산 단량체 보다는 올리고머를 사용한 경우 tack의 감소 폭이 좁고, 표면에너지가 현저히 낮아짐을 볼 수 있었다. 이는 실록산 단량체 보다는 실록산 올리고머가 발수 효과가 크고, 접착 특성의 변화가 작은 것으로 촉감이 향상됨을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Plessis, G. Arzamendi, J. M. Alberdi, M. Agnely, J. R. Leiza, and J. M. Asua, *Macromolecules*, **34**, 6138 (2001).
2. R. Jovanović, K. Ouzineb, T. F. McKenna, and M. A. Dubé, *Macromol. Symp.*, **206**, 43 (2004).
3. J. S. Yoon and H. J. Jin, *Polym. Sci. Tech.*, **7**, 412 (1996).
4. M. Schneider, C. Graillat, A. Guyot, I. Bétrémieux, and T. F. McKenna, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1935 (2002).
5. KR patent 455,761 (2004).
6. P. Bajaj, M. Goyal, and R. B. Chavan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1771 (1994).
7. J. Crivello and D. Bi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **32**, 683 (1994).
8. C. Y. Kan, D. S. Liu, X. Z. Kong, and X. L. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3194 (2001).
9. P. L. Kuo, K. C. Chen, and T. L. Wang, *Polymer*, **38**, 5203 (1997).
10. C. Iojoiu, J. M. Abadie, V. Harabagiu, M. Pinteala, and B. C. Simionescu, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2115 (2000).
11. F. Cazaux and X. Coquetet, *Eur. Polym. J.*, **31**, 521 (1995).
12. S. H. Yoo, J. H. Lee, J. C. Lee, and J. Y. Jho, *Macromolecules*, **35**, 1146 (2002).
13. J. S. Clarson and J. A. Semlyen, *Siloxane Polymers*, 332 Prentice Hall Inc., New Jersey (1993).
14. Y. S. Kim, M. A. Bae, and K. S. Yoon, *J. Kor. Chem. Soc.*, **45**, 230 (2001).
15. J. F. Kenney, T. H. Haddock, R. L. Sun, and H. C. Parreira, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 355 (1992).
16. H. Lakrout, C. Creton, D. Ahn, and K. R. Shull, *Macromolecules*, **34**, 7448 (2001).
17. J. Comyn, *Inter. J. Adhesion & Adhesives*, **12**, 145 (1992).
18. A. W. Neuman, *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **4**, 105 (1974).
19. A. M. El-Naggar, M. H. Zohdy, S. S. Mohammed, and E. A. Alam, *Nucl. Instr. Meth, Phys. Res.*, **B 201**, 595 (2003).
20. A. Galliano, S. Bistac, and J. Schultz, *J. Colloid and Interface Sci.*, **265**, 372 (2003).