

아크릴 에멀전 중합에서의 계면활성제 영향에 관한 연구

송 주 호 · 박 상 준* · 박 상 권 · 이 명 천 · 임 중 주[†]

동국대학교 화학공학과, *경원대학교 화학공학과
(1999년 1월 11일 접수, 1999년 5월 25일 채택)

A Study on the Effect of Surfactants in Acrylic Emulsion Polymerization

Ju-Ho Song, Sang-Joon Park*, Sang-Kwon Park, Myung-Cheon Lee, and Jong-Choo Lim[†]

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

*Department of Chemical Engineering, Kyungwon University, Sunghnam 461-701, Korea

(Received January 11, 1999; accepted May 25, 1999)

요약: 아크릴계 접착제는 주로 용제를 사용하여 제조되어 왔으나 용제의 사용에 따른 화제의 위험성과 환경적인 부작용으로 인해 점차 법률적으로 규제의 대상이 되고 있음에 따라 용제를 사용하지 않는 수계 에멀전 중합을 이용한 제조 방법이 중요하게 대두되고 있다. 따라서 본 연구에서는 40 °C의 반응기에 methacrylic acid(MAA), n-butyl acrylate(n-BA), 그리고 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA) 등 3가지 종류의 단량체를 사용하여 유화 중합을 수행하였으며, 실험에 사용된 계면활성제는 음이온 계면활성제로 sodium dodecyl sulfate(SDS), 비이온 계면활성제로 ethylene oxide 계통을 사용하였다. 실험 결과 혼합 계면활성제 시스템에서의 전환율이 단일 계면활성제 시스템에서의 전환율 보다 더 높게 나왔으며, 비이온 계면활성제만을 사용한 유화 중합은 안정성이 떨어져 상 분리가 일어났다. 반면에 음이온 계면활성제 또는 혼합 계면활성제를 사용한 유화 중합 시스템은 매우 안정한 상태를 유지하여 12주 이상의 저장 안정성을 보였다. 혼합 계면활성제 시스템에서 에멀전 입자는 비이온 계면활성제 시스템에 비해 작은 크기를 가지며, 계면활성제의 양이 증가할수록 입자 크기는 감소하였다. 계면활성제의 형태와 사용량, 그리고 혼합 비율 등은 에멀전 입자의 Tg와 분자량에 거의 영향을 미치지 않았다. 실험 결과를 종합하여 보면, 50개의 친수성기를 가지고 소수성 chain의 탄소수가 16~18인 비이온 계면활성제를 40~60% 정도 사용한 약 4 g 정도의 혼합 계면활성제 시스템이 에멀전의 안정성과 접착력면에서 가장 최적의 제조 조건임을 알 수 있었다.

Abstract: Acrylic pressure-sensitive adhesive has been made utilizing organic solvents, but nowadays it is made by solvent-free system due to environmental problems. In this study, emulsion polymerizations were carried out at 40 °C with methacrylic acid(MAA), n-butyl acrylate(n-BA) and 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA) as monomers in the presence of anionic(sodium dodecyl sulfate, SDS) and nonionic(ethylene oxide types) surfactant mixtures. The overall conversion of the polymerization reaction in a mixed surfactant system was found to be higher than that in a single surfactant system. Emulsion stability in mixed or anionic surfactant systems was found to be over 12 weeks, which was better than that in nonionic surfactant system. Emulsion particle size decreased as surfactant content increased. The Tg and molecular weight of emulsion polymer were independent of the type, the amount and the mixing ratio of surfactants. Based on the results of stability and peel strength, the optimum nonionic surfactant ratio in total 4 g of surfactant mixture systems is found to be 40~60% by weight where the nonionic surfactant has 50 ethylene oxide groups and 16~18 carbon atoms in hydrophobic alkyl chain.

Key words: Surfactant, Emulsion polymerization, Adhesive, Stability

1. 서 론

감압성 접착제중 아크릴계 접착제는 용제형 아크릴계 접착제와 무용제형 아크릴계 접착제로 크게 나눌 수 있다. 일반적인 아크릴계 접착제의 단량체 조성은 알킬기의 탄소수가 4~17개인 alkyl acrylate나 methacrylate로 이루어지며, 그 조성비는 접착 성분으로 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA), n-butyl acrylate(n-BA), 2-ethyl acrylate(2-EA) 등의 단량체가 50~90%, 응집 성분으로 methacrylate, vinyl acetate, styrene 등의 단량체가 10~40%, 관능 성분으로 acrylic acid, methacrylic acid(MAA) 등의 단량체가 2~20% 정도이다[1-3].

용제형 아크릴계 접착제는 무용제형 아크릴계 접착제에 비하여

접착강도, 내습성, 내수성, 그리고 내열성 등이 우수하여 현재 많이 사용되고 있으나 용제의 사용에 따른 화제의 위험성과 환경적인 부작용으로 인해 점차 법률적으로 규제의 대상이 되고 있으며 이에 따른 대체 접착제 개발의 필요성이 대두되고 있다. 이에 따라 선진국에서는 무용제 아크릴계 접착제 제조에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다. Samour and Satas[4]는 ethyl acrylate와 ethylhexyl acrylate 등의 단량체를 사용하여 접착제를 제조하였고, Lehmann and Curts[5]는 2-ethylhexyl acrylate와 n-butyl acrylate 그리고 glycidyl methacrylate를 사용하여 접착제를 제조하였다. 또한 Maskaf[6]는 2-ethylhexyl acrylate와 vinyl acetate 등을 사용하여 접착제를 제조하였다. Unzueta & Forcada[8]는 methyl methacrylate & n-butyl acrylate의 unseeded semi-continuous 에멀전 중합에 관한 논문에서 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제의 혼합비에 대한 연구 결과를 발표하였다. 이 연구에서 에멀전 중합 반응상태를 starved state와 flooded state로 구분하여 설명하였고,

[†] 주 저자 (e-mail: jongchoo@cakra.dongguk.ac.kr)

Table 1. Types of Surfactants Used in This Study

Surfactants	Manufacturer	Structure	
Nonionic Surfactant	Monopol LE 1025	Dongnam Co.	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{15}H$
	EMALEX 720	Nihon Emulsion Co.	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{20}H$
	EMALEX 730	Nihon Emulsion Co.	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{30}H$
	Koremul LE 50	Hannong Co.	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{50}H$
	Koremul CE 20	Hannong Co.	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{20}H$
	Koremul SE 20	Hannong Co.	$C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_{20}H$
Anionic Surfactant	SDS	Aldrich	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$

계면활성제의 혼합비에 따른 전환율, 입자 크기와 수, 분산도 등을 연구하였다. Chu & Piirma[9]는 styrene 중합에서 계면활성제 농도에 따른 총 입자 표면적을 조사하여 중합에 사용되는 계면활성제의 농도를 가지고 에멀전의 입자 크기를 예측하는 실험식을 발표하였다. 그러나 국내에서는 단지 선진국의 기술 정보에 의존하여 극히 소량 생산하고 있는 실정이라서 기술 개발의 필요성이 절실히 요구되고 있다[3-12].

점착제를 제조하기 위한 유화 중합 공정에서 계면활성제는 에멀전 안정성에 중요한 역할을 하며 실제 공정에서 최소량의 계면활성제를 사용하여 최적의 물성을 갖는 점착제를 제조하기 위한 계면활성제의 조건을 결정하는 것은 산업적으로 큰 가치가 있다. 따라서 본 연구에서는 무용제 아크릴계 점착제를 에멀전 중합으로 제조함에 있어 계면활성제의 종류와 양, 그리고 혼합 비율이 에멀전의 전환율, 입자 크기와 수, 분산량 및 Tg, 그리고 점착력에 어떤 영향을 미치는가에 관하여 실험하였다. 특히 중합 결과 생성된 에멀전이 상 분리가 일어나지 않는 안정한 상태를 오랫동안 유지하도록 하는 데 주요한 점을 두고 계면활성제의 종류, 양, 혼합 비율 등을 조절하면서 실험을 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 단량체는 아크릴 계통의 단량체로서 Aldrich사의 n-butyl acrylate와 2-ethylhexyl acrylate를 주된 단량체로 하고 기능성 단량체로서 Junsei chemical사의 methacrylic acid를 사용하였다. 계면활성제는 음이온 및 비이온 계면활성제를 사용하였으며 음이온 계면활성제는 Aldrich사의 sodium dodecyl sulfate(SDS), 비이온 계면활성제는 동남합성, 한농화성, Nihon Emulsion Co. 등에서 제조한 polyoxyethylene 계통의 계면활성제를 사용하였다 (Table 1 참조). 개시제는 redox type으로서 덕산화학에서 제조한 $(NH_4)_2S_2O_8$ 와 Aldrich사에서 제조한 $NaHSO_3$ 를 사용하였고, 중화제는 덕산화학에서 제조한 sodium bicarbonate($NaHCO_3$), 연쇄 이동제로는 Fluka에서 제조한 1-dodecanethiol을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

실험에 사용된 유화 중합 방법은 unseeded semi-continuous 공정으로 Table 2의 조성으로 초기 투입 혼합물과 원료 혼합물을 각각 제조한 후 반응기 안에 초기 투입 혼합물을 넣고 펌프를 사용하여 반응기에 원료 혼합물을 투입하였다. 초기 투입 혼합물과 원료 혼합물에 투입된 계면활성제 비율(초기 투입 혼합물: 원료 혼합물 = 1:3)과 계면활성제를 제외한 모든 성분들의 양은 고정시키고 계면활성제의 종류와 양, 그리고 혼합 비율들을 변화시켜가며 실험을 하였다. 실험 순서는 반응 온도를 40 °C로 설정한 후 반응기 안

Table 2. Formulation for Unseeded Semi-Continuous Emulsion Polymerization

	Initial charge		Feed	
	Component	Amount	Component	Amount
Surfactant	SDS Polyoxyethylene type	variable variable	SDS Polyoxyethylene type	variable variable
Initiator	Fe^{3+} $NaHSO_3$	0.05 g 0.70 g	$(NH_4)_2S_2O_8$	0.7 g
Neutralizer			$NaHCO_3$	2.5 g
Water	distilled deionized water	50.00 g	distilled deionized water	50.0 g
CTA			1-dodecanethiol	0.5 g
Monomer			MAA	8.0 g
			n-BA	72.0 g
			2-EHA	72.0 g

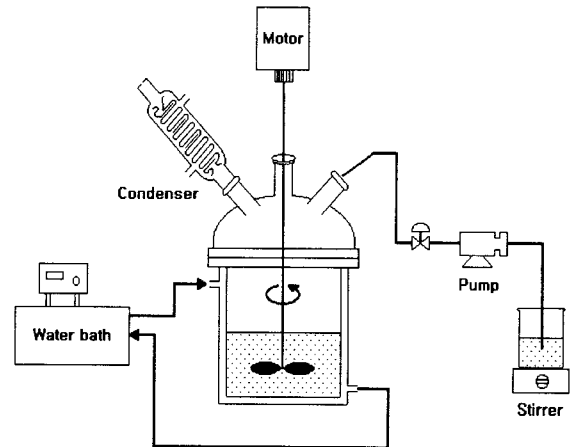


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

에 초기 투입 혼합물을 넣는다. 그리고 원료 혼합물을 펌프를 이용하여 일정한 속도로 2.5시간 동안 투입하며 rpm은 원료 공급 시간에 따라 50~200으로 조절하였다. 원료 공급이 끝난 후 4시간 더 반응시킨 후 실험을 종결시켰다. 본 실험에서 사용한 유화 중합 실험 장치를 Figure 1에 나타내었다.

2.3. 물성 측정 방법

2.3.1. 전환율

전환율은 실험에 사용된 단량체의 총량과 sample 채취 순간 (feeding 동안은 30분 간격, feeding 후에는 1시간 간격) 반응기에 존재하는 고분자 양의 비로 정의하였으며, 여기서 sample 채취 순간 반응기에 존재하는 고분자의 양은 다음과 같은 방법으로 구하였다. 먼저 각 sample 채취 순간에 반응기에 존재하는 에멀전의 고형분량(solid%)과 각 sample 채취 순간까지 반응기에 투입된 전체 혼합물 양을 곱하며 이 값에다 sample 채취 순간까지 투입된 물과 단량체를 제외한 모든 성분들(계면활성제, 개시제 등)의 양을 빼고 이 결과 얻어진 값을 반응에 사용된 단량체의 총량으로 나누어 전환율을 구하였다. 고형분량은 에멀전을 1 mL 채취한 후 50 °C의 오븐에서 약 1주일간 건조시킨 후 측정하였고[8] 물은 모두 제거되었다고 가정하였다.

2.3.2. 입자 크기와 수

입자 크기는 particle size analyzer(Brookhaven Instrument Co. model 90plus)를 사용하여 측정하였고 입자 수(N_p)는 다음의 식을 사용하여 구하였다[9,13,14].

$$N_p = \frac{M X_T}{\frac{4}{3} \pi \rho_{emulsion} \left(\frac{d_p}{2}\right)^3}$$

여기서 M은 반응기에 투입된 단량체의 양, X_T 는 전환율, $\rho_{emulsion}$ 는 에멀전의 밀도, d_p 는 에멀전 입자의 크기를 나타낸다[8]. 여기서 입자 크기를 구할 때 미반응 단량체를 제거하지 않고 측정을 하였는데 그 이유는 입자 크기를 위의 기기를 사용하여 측정할 때 증류수에 희석(에멀전: 증류수 = 1:3000)하여 측정하였고, 미반응 단량체는 소수성 성질을 띠기 때문에 희석시켰을 경우 에멀전과 상분리를 일으키게 되고 에멀전만을 채취하여 측정하면 되기 때문이다. 따라서 미반응 단량체를 제거하지 않은 상태에서 입자크기를 particle size analyzer를 사용하여 측정하였으며, 이는 미반응 단량체를 제거한 상태에서 측정된 입자 크기와 다소 차이가 있을 수 있으나 실제로 미반응 단량체는 극히 소량이기 때문에 전체적인 경향에는 큰 차이가 없을 것으로 생각된다.

2.3.3. 유리전이온도(glass transition temperature, T_g), 분자량 및 peel strength

T_g 는 TA Instrument Co.의 differential scanning calorimeter (DSC 2910 model)를 사용하여 측정하였고 분자량은 Waters사의 gel permeation chromatography(GPC, Waters TM 486 model)를 사용하여 측정하였다. Peel strength의 측정은 한국산업규격 KS A 1107의 방법으로 점착체를 크라프트지에 도포하여 1일간 건조시킨 후 강판에 붙여 우장 과학 산업에서 제조한 180° peel test기를 사용하여 측정하였다. 그리고 제조된 점착체의 물성을 비교하기 위한 기준 점착제로 3 M에서 제조된 스카치 매직 테이프 810D를 사용하였다[15].

2.3.4. 저장 안정성

제조된 에멀전을 투명한 용기에 넣은 후 20 °C로 온도가 설정된 항온조에 넣어 보관하면서 육안으로 상 분리 여부를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단일 계면활성제와 혼합 계면활성제 시스템 비교

단일 계면활성제와 혼합 계면활성제를 사용했을 경우 에멀전의 전환율이 어떻게 변하는가를 알아보기 위해 단일 계면활성제로는 음이온 계면활성제인 SDS와 비이온 계면활성제인 polyoxyethylene lauryl ether(PLE, EO number 15)를 각각 사용하여 실험하였고, 비이온 계면활성제와 음이온 계면활성제의 혼합 시스템에서는 비이온 계면활성제가 중량기준 60% 되도록 하여 사용하였다.

3.1.1. 전환율

Figure 2에서 보듯이 혼합 계면활성제를 사용한 경우의 전환율은 약 85% 정도이고 음이온 계면활성제만을 사용한 경우는 약 80%, 비이온 계면활성제만을 사용한 경우는 약 75% 정도로 단일 계면활성제의 전환율이 혼합 계면활성제의 전환율에 비해 다소 낮음을 알 수 있었다. 특히 비이온 계면활성제만을 사용한 시스템은 음이온 계면활성제만 사용한 경우와 혼합 계면활성제를 사용한 경우에 비해 전환율이 낮았다.

일반적으로 유화 중합의 시스템은 크게 'monomer starved system'

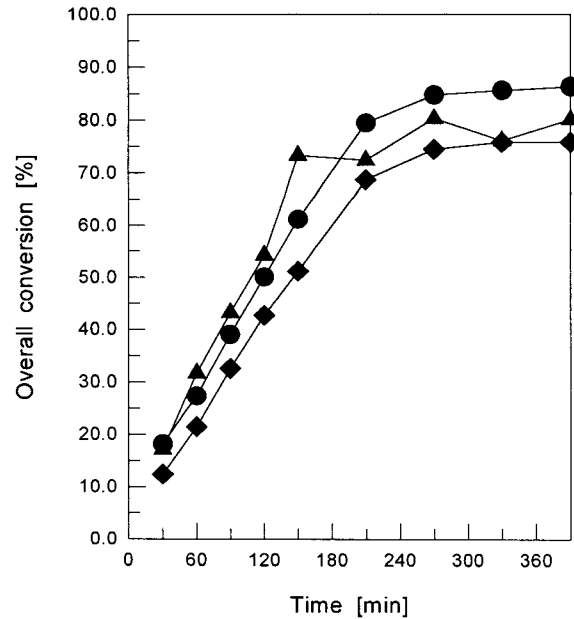


Figure 2. Effect of surfactant composition on overall conversion in systems containing mixtures of nonionic and anionic surfactants with a total surfactant content of 4 g: (●) 60% nonionic + 40% anionic; (◆) 100% nonionic; (▲) 100% anionic.

과 'monomer flooded system'으로 크게 구분할 수 있는데[8] Masa 등은 이런 시스템의 구분을 kinetics 거동으로 정의하였다. 즉 에멀전 입자당 평균 라디칼 수 (\bar{n})는 중합 속도, 입자 수 등의 함수인데 monomer starved state는 \bar{n} 이 반응동안 0.5 이하의 값에서 1보다 약간 더 큰 값으로 약간 증가하는 상태이고 monomer flooded state는 \bar{n} 이 1보다 더 큰 값에서 수십의 값으로 크게 증가하는 상태라고 정의하였다. 이런 시스템들의 특성을 살펴보면 monomer starved state는 반응 초기에 적당한 inhibition period를 가지며 0.8~0.9의 순간 전환율에 정상 상태로 도달하기 위해 중합 속도가 급격히 상승하는 특징을 가지고 있다. 반면에 monomer flooded state는 큰 inhibition period를 가지며 낮은 중합 속도와 반응기안의 높은 단량체 농도를 특징으로 한다. 이때 이 시스템의 고분자 조성은 투입 단량체 혼합물의 조성과 다르며, 입자 크기는 starved state보다 훨씬 더 크다. 또한 비이온 또는 낮은 농도의 혼합 계면활성제 시스템에서 나타나는 경향이 있다[8].

비이온 계면활성제만을 사용한 중합 시스템은 낮은 전환율과 비교적 큰 입자 크기를 나타내는 것으로 보아 이 중합 시스템이 monomer flooded system임을 확인할 수 있었고 이에 반해서 혼합 계면활성제 시스템의 경우 높은 전환율을 나타내는 것으로 보아 단량체가 반응기에 투입되자마자 중합이 이루어지는 monomer starved system임을 확인할 수 있었다. 한편 음이온 계면활성제 시스템의 경우는 비이온 계면활성제 시스템과 혼합 계면활성제의 시스템의 중간 정도의 거동을 보였다.

3.1.2. 입자 크기와 수 및 분포도

Figure 3에서 보듯이 비이온 계면활성제와 음이온 계면활성제의 혼합 계면활성제를 사용했을 경우 입자 크기는 약 250 nm이고 비이온 계면활성제만을 사용했을 경우 입자 크기는 약 277 nm임을 알 수 있었으며 반응 초기 입자 크기의 증가를 살펴보면 비이온 계면활성제를 사용했을 경우가 혼합 계면활성제를 사용했을 경우보다 입자 크기의 증가폭이 더 큼을 알 수 있었다.

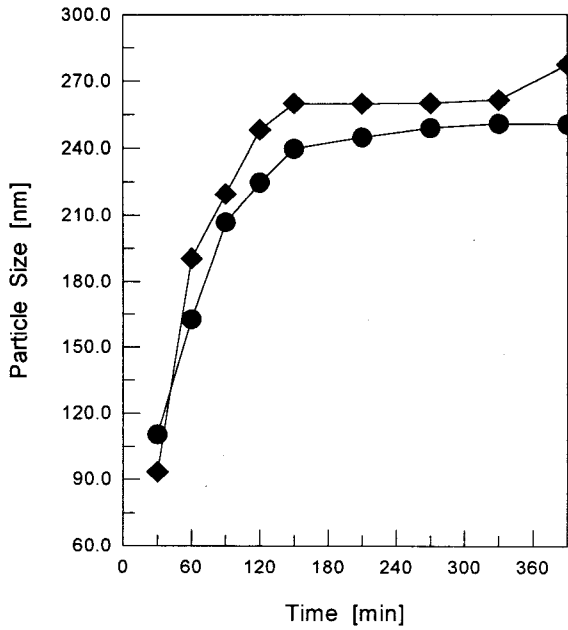


Figure 3. Effect of surfactant composition on particle size in systems containing mixtures of nonionic and anionic surfactants with a total surfactant content of 4 g: (●) 60% nonionic + 40% anionic; (◆) 100% nonionic.

Figure 3에서 중합 30분 후의 입자 크기를 보면 혼합 계면활성제 시스템의 입자가 비이온 계면활성제 시스템의 입자에 비하여 크음을 알 수 있다. 그러나 중합 1시간 이후부터는 비이온 계면활성제 시스템의 입자가 혼합 계면활성제 시스템의 입자보다 더 커짐을 알 수 있다. 이런 현상은 비이온 계면활성제 중합의 경우 에멀전 입자 표면에 흡착된 전하가 없어 전기적 반발력을 제공하지 못하기 때문에 혼합 계면활성제 시스템에 비하여 입자사이에 합일(coalescence)이 더욱 활발히 일어나 입자의 크기가 커졌다고 생각할 수 있다. 이것을 확인하기 위해 입자 수를 계산하였고 이 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4의 결과에서 볼 수 있는 것처럼 중합 30분 후의 입자 수를 보면 비이온 계면활성제의 경우는 약 4.4×10^{19} 개이고 혼합 계면활성제의 경우는 3.9×10^{19} 개로 혼합 계면활성제 시스템에 비하여 비이온 계면활성제 시스템의 경우에 입자 수가 더 많이 존재하나 중합 1시간 이후부터의 입자 수를 비교해보면 혼합 계면활성제의 에멀전 입자 수가 비이온 계면활성제의 에멀전 입자 수 보다 많아짐을 알 수 있고 이것은 비이온 계면활성제 시스템에서 합일이 더 많이 일어남을 보여준다.

한편 Figure 4에서 보듯이 반응이 30분에서 1시간으로 진행될 때 비이온 계면활성제 시스템과 혼합 계면활성제 시스템 모두 입자 수가 현저히 감소하고 반응 1시간 이후부터는 입자 수가 거의 변함이 없음을 알 수가 있는데, 이것은 이 중합 반응에서 입자의 성장이 2단계로 걸쳐 일어난다고 생각할 수 있다. 즉 중합 초기에는 입자의 성장이 합일에 의해 주도되고 중합 1시간 이후부터는 propagation에 의해 입자가 성장함을 알 수 있다.

Figure 5는 비이온 계면활성제(PLE, EO number 15) 비율이 60%인 혼합 계면활성제 시스템에서 최종 에멀전 입자의 크기 분포도를 나타낸 것이다. Figure 5는 particle size analyzer로 측정된 것으로 가장 많이 측정되는 입자의 크기를 기준으로 100의 값을 부여하고 다른 크기의 입자들을 기준 값 100에 대해 상대 값으로 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 입자들은 약 250 nm의 균일한 크기를 갖는 monodisperse한 상태를 알 수 있다.

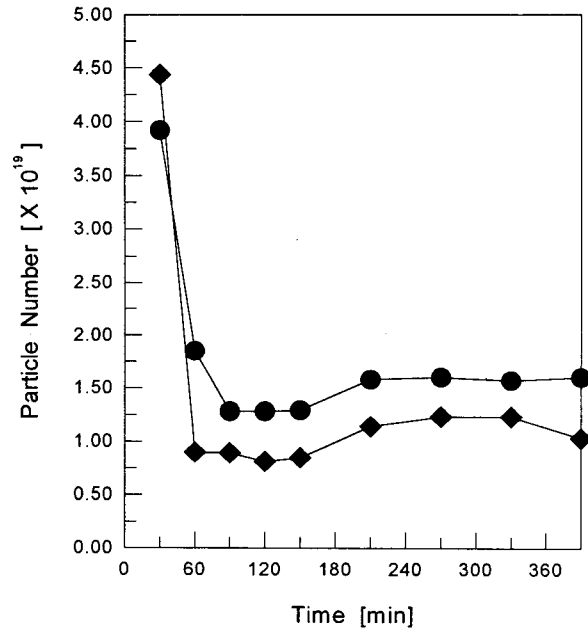


Figure 4. Effect of surfactant composition on particle number in systems containing mixtures of nonionic and anionic surfactants with a total surfactant content of 4 g: (●) 60% nonionic + 40% anionic; (◆) 100% nonionic.

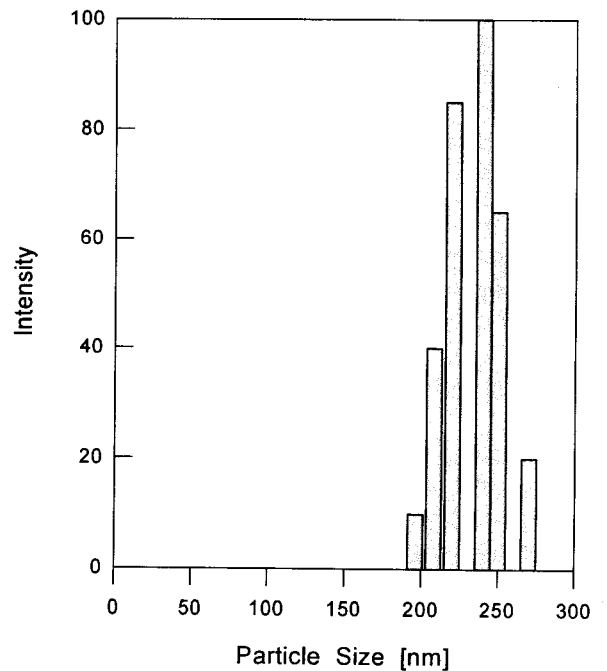


Figure 5. Particle size distribution in mixed surfactant system.

3.1.3. Tg 측정 결과

계면활성제의 형태(혼합 계면활성제, 비이온 계면활성제, 음이온 계면활성제)에 관계없이 Tg는 약 $-48 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 거의 일정한 결과를 나타내었다. 본 실험 시스템에서 Tg에 영향을 미치는 주요 인자는 중합에 사용된 단량체의 종류, 양과 혼합 비율로 일반적으로 Tg를 계산하는 Fox equation은 다음과 같다[16].

$$T_g = \sum_i W_i T_{g_i}$$

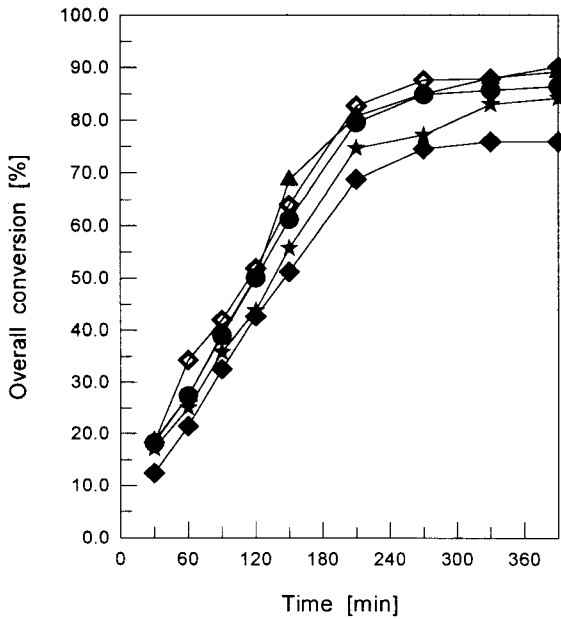


Figure 6. Effect of surfactant composition on overall conversion in systems containing mixtures of nonionic and anionic surfactants with a total surfactant content of 4 g: (◆) 20% nonionic + 80% anionic; (▲) 40% nonionic + 60% anionic; (●) 60% nonionic + 40% anionic; (★) 80% nonionic + 20% anionic; (◇) 100% nonionic.

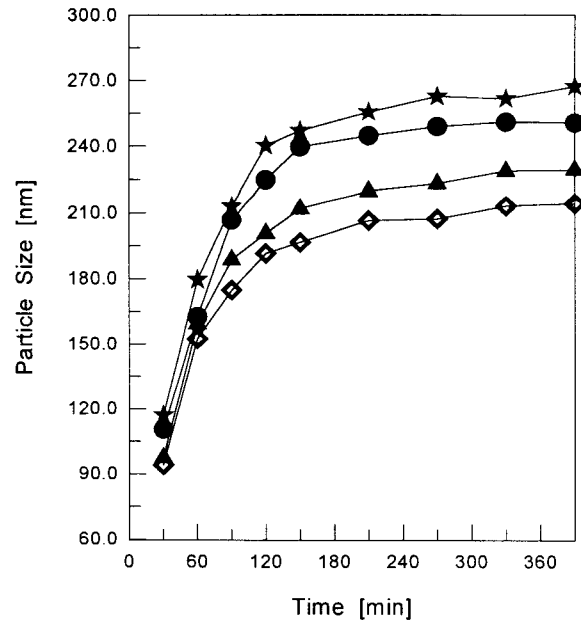


Figure 7. Effect of surfactant composition on particle size in systems containing mixtures of nonionic and anionic surfactants with a total surfactant content of 4 g: (◆) 20% nonionic + 80% anionic; (▲) 40% nonionic + 60% anionic; (●) 60% nonionic + 40% anionic; (★) 80% nonionic + 20% anionic.

여기서 W_i 는 성분 i 의 질량비, T_{g_i} 는 성분 i 의 T_g 를 나타낸다.

본 실험에 사용된 단량체인 MAA, 2-EHA & n-BA의 T_g 가 각각 228 °C, -70 °C & -54 °C이고 이것을 위 식에 대입하면 약 -47 °C의 에멀전 T_g 값을 얻을 수 있으며 이는 측정 결과와 거의 일치함을 알 수 있다.

3.1.4. 저장 안정성

한편 비이온 계면활성제만을 사용한 에멀전은 약 8주 후에 응집이 일어남을 관찰할 수 있었는데 이는 에멀전의 입자 사이에 전기적 반발력을 부여하는 음이온 계면활성제가 없음으로 인한 결과이다.

3.2. 혼합 계면활성제 시스템에서 비이온/음이온 계면활성제 비율의 영향

3.2.1. 전환율

음이온 계면활성제(SDS)와 비이온 계면활성제(PLE)의 비율에 따라 전환율이 어떻게 변하는가를 알아보기 위해 계면활성제의 총량은 4 g, 초기 투입 혼합물과 원료 혼합물의 비는 1:3으로 고정시킨 상태에서 비이온 계면활성제의 비율을 20%, 40%, 60%, 80%, 100%로 변화시켜가며 실험을 하였다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 비이온 계면활성제의 비율이 증가할수록 전환율이 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 그리고 비이온 계면활성제만을 넣어 주었을 때는 혼합 계면활성제를 사용했을 때보다 현저히 전환율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 현상은 비이온 계면활성제가 많이 존재할수록 중합 시스템은 monomer flooded 반응 시스템으로 가려는 경향이 생기기 때문에 단량체가 중합되지 못하고 반응기내에 축적되는 양이 많아져 전환율은 감소하는 경향을 나타낸 것으로 해석할 수 있다.

3.2.2. 입자 크기와 수

유화 중합에 사용되는 계면활성제중 비이온 계면활성제의 비율에 따른 입자 크기의 변화를 실험한 결과 Figure 7에서 볼 수 있

듯이 비이온 계면활성제의 비율이 증가함에 따라 입자 크기가 증가하는 현상을 보였다.

일반적으로 혼합 계면활성제 시스템에서 비이온 계면활성제 비율이 증가할수록 가용화력이 증가하고, 가용화력의 증가는 회합체 수의 증가를 의미한다. 따라서 비이온 계면활성제의 비율이 증가할수록 중합 초기의 마이셀 크기가 커지고 또한 가용화력도 증가하여 최종 에멀전의 입자 크기가 커지는 결과를 초래하게 된다. 또한 Figure 8의 시간에 따른 에멀전 입자 수의 변화를 보면 비이온 계면활성제 비율이 증가함에 따라 중합 초기의 입자 수가 감소함을 보여주고 이 결과 최종 에멀전 입자 수도 감소하는 경향을 보여준다. 비이온 계면활성제의 비율이 증가할수록 중합 초기의 입자 수가 감소한다는 것은 중합 초기의 활성 마이셀의 수, 즉 중합이 이루어지는 장소의 수가 작아짐을 의미하며 따라서 1개의 마이셀 당 포획되는 단량체의 양이 많아짐을 의미한다. 따라서 비이온 계면활성제의 비율이 증가할수록 1개의 마이셀 당 포획되는 단량체의 양이 많기 때문에 입자내의 단량체가 더 많이 중합되어 입자 크기는 커지게 된다. 만약 동일한 전환율이라고 가정한다면 중합 장소 수가 작을수록 제한된 양의 단량체가 개개의 마이셀로 확산되어 중합되는 양이 증가하게 되어 입자 크기가 커져야 한다. 그러나 실제 전환율이 비이온 계면활성제의 비율이 증가함에 따라 감소하지만 전환율의 감소폭이 작고, 입자 수의 감소 폭이 더 크기 때문에 최종 에멀전의 입자 크기는 증가하게 된다.

3.2.3. T_g , 분자량, peel strength 측정 결과 및 저장 안정성

비이온 계면활성제의 비율이 변해도 T_g 와 분자량은 각각 약 -48 °C, 150000으로 거의 일정한 값을 나타내었다. Peel strength는 비이온 계면활성제의 비율이 40~60%일 때 약 0.8 Kgf 정도의 값을 가졌으며, 이 값은 peel strength 비교 기준 제품인 3M 점착 테이프의 peel strength값 0.38 Kgf와 비교하여 높은 값을 나타내었다. 이에 반해 비이온 계면활성제의 비율이 20%, 80%일 때의 peel strength는 3M 점착 테이프의 peel strength와 비슷한 값을 보였다.

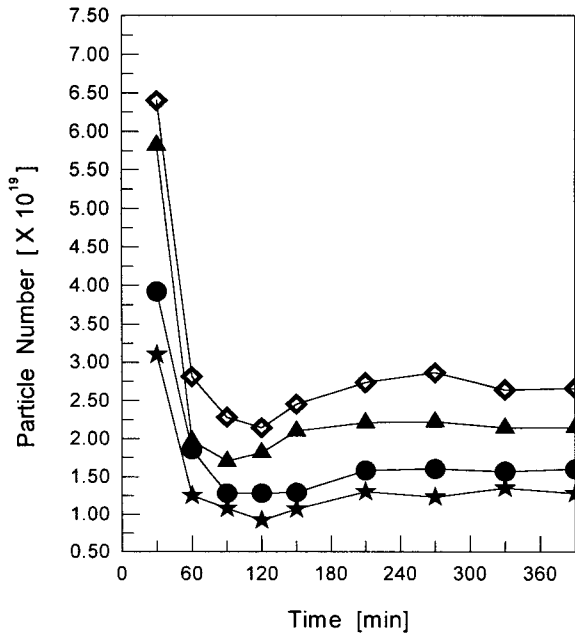


Figure 8. Effect of surfactant composition on particle number in systems containing mixtures of nonionic and anionic surfactants with a total surfactant content of 4 g: (◆) 20% nonionic + 80% anionic; (▲) 40% nonionic + 60% anionic; (●) 60% nonionic + 40% anionic; (★) 80% nonionic + 20% anionic.

한편 혼합 계면활성제 시스템에서 비이온 계면활성제 비율에 상관없이 모두 12주 이상의 저장 안정성을 보였다.

3.3. 혼합 계면활성제 시스템에서 계면활성제 총량 변화에 따른 입자 변화

3.3.1. 전환율

에멀전 중합시 첨가한 계면활성제의 총량에 따른 전환율의 변화를 알아보기 위해 혼합 계면활성제의 비이온 계면활성제 비율을 60%로 고정시키고, 계면활성제의 총량을 2, 4, 8 g으로 변화시켜가며 실험을 하였다. 이때 초기 투입 혼합물과 원료 혼합물에서의 계면활성제 비율은 1:3으로 고정시켰다. Figure 9에서 볼 수 있는 것처럼 계면활성제의 총량이 2 g일 때는 전환율이 약 73%인 반면에 계면활성제의 총량이 4 g, 8 g일 때는 각각 86%, 91%로 계면활성제의 총량이 증가함에 따라 전환율이 증가함을 알 수 있다. 특히 계면활성제 양이 2 g에서 4 g으로 증가할 때는 전환율이 크게 증가하는 결과를 나타내었다.

실험에서 사용된 혼합 계면활성제의 음이온/비이온 계면활성제의 비율은 동일하기 때문에 계면활성제의 critical micelle concentration(CMC)는 동일하며 따라서 계면활성제의 양을 증가시키에 따라 마이셀의 수는 증가하게 된다. 마이셀의 증가는 중합 장소가 증가함을 의미하기 때문에 에멀전의 전환율이 증가하는 결과를 가져온 것으로 생각된다.

3.3.2. 입자 크기와 수

Figure 10에서 볼 수 있듯이 혼합 계면활성제 총량이 2 g에서 8 g으로 증가함에 따라 에멀전 입자 크기가 379 nm에서 140 nm로 감소함을 알 수 있었다.

각 실험에 사용한 혼합 계면활성제의 CMC는 동일하며 따라서 계면활성제의 양이 증가할수록 마이셀 수, 즉 에멀전 중합 장소가 증가하게 되고 만약 최종 전환율이 일정하다고 가정할 때 제한된

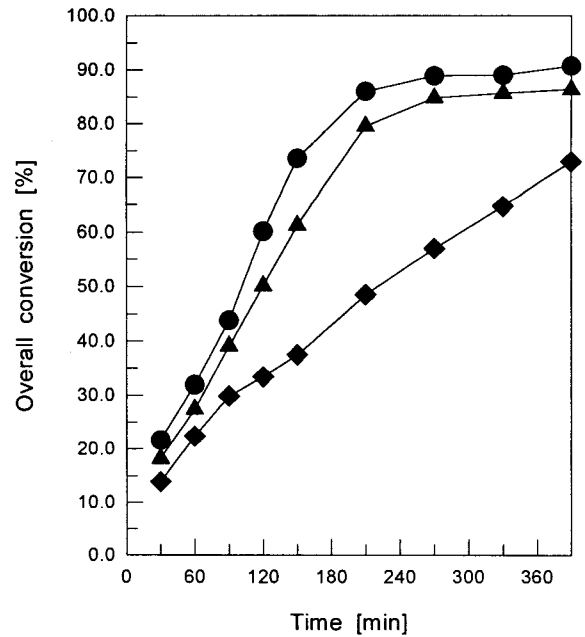


Figure 9. Effect of amount of surfactant on overall conversion where weight fraction of nonionic surfactant in the total surfactant mixture is 0.6: (◆) total surfactant 2 g; (▲) total surfactant 4 g; (●) total surfactant 8 g.

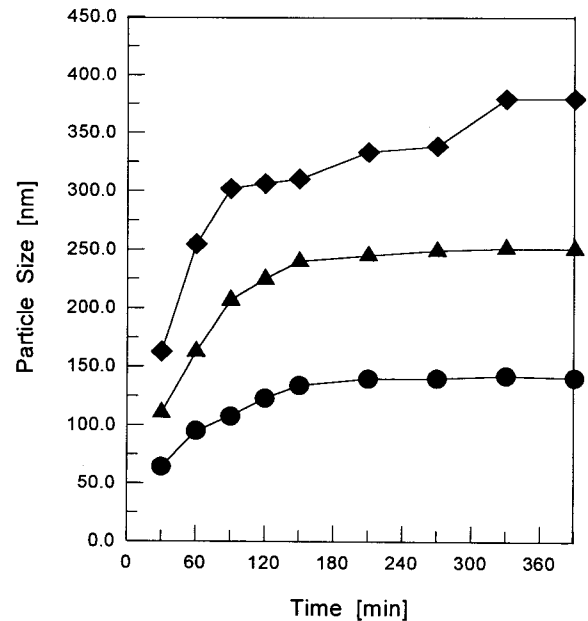


Figure 10. Effect of amount of surfactant on particle size where weight fraction of nonionic surfactant in the total surfactant mixture is 0.6: (◆) total surfactant 2 g; (▲) total surfactant 4 g; (●) total surfactant 8 g.

양의 단량체가 개개의 마이셀로 확산되는 양이 줄어들게 되어 입자의 크기는 작아져야 한다. 이것을 확인하기 위하여 시간에 따른 라텍스 입자 수를 조사한 결과, Figure 11에서 보듯이 계면활성제의 양이 2 g에서 8 g으로 증가함에 따라 중합 초기의 입자 수가 9.4×10^{18} 개에서 2.37×10^{20} 개로 현저히 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 중합 초기의 입자 수가 많다는 것은 중합 반응시 생성된

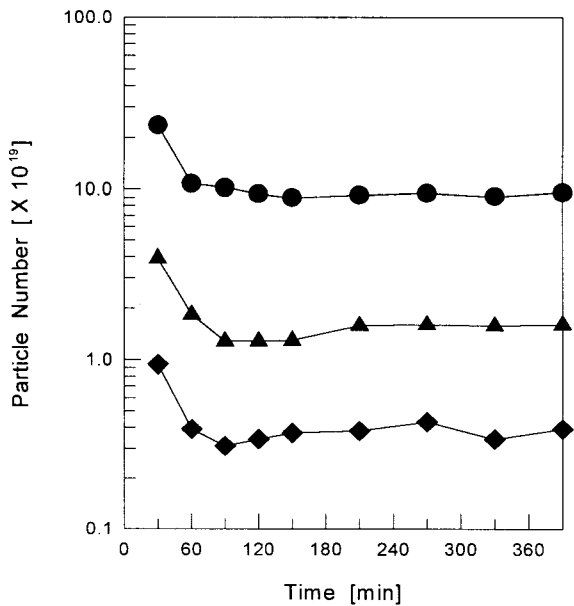


Figure 11. Effect of amount of surfactant on particle number where weight fraction of nonionic surfactant in the total surfactant mixture is 0.6: (◆) total surfactant 2 g; (▲) total surfactant 4 g; (●) total surfactant 8 g.

마이셀의 수가 많다고 생각할 수 있고 동일한 양의 단량체를 사용한 경우 반응기에 투입된 단량체가 개개의 마이셀로 확산되는 양이 줄어들게 되어 입자의 크기가 작아지게 된다.

한편 Smith-Ewart 이론에 의하면 에멀전 입자 수는 계면활성제 양의 약 0.6승에 비례하는데[14] 반하여 비이온 계면활성제(PLC, EO number 15) 비율이 60%인 혼합 계면활성제 중합 시스템에서는 에멀전 입자 수가 계면활성제 양의 약 2.3승에 비례함을 알 수 있었다. 이와 같이 실험 결과가 Smith-Ewart 이론의 결과와 비교하여 크게 나온 이유는 Smith와 Ewart는 높은 소수성 성질을 띠는 styrene을 가지고 실험을 하였고 본 실험에서는 소수성 성질을 띠지만 styrene보다는 비교적 친수성인 단량체들을 사용했기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 유화중합에서 소수성 단량체들을 사용했을 경우에는 Smith-Ewart 이론이 잘 성립하지만 친수성 단량체들을 사용할 경우에는 대부분의 경우 잘 맞지 않는다.

3.3.3. Tg, 분자량, peel strength 측정 결과 및 저장 안정성

실험에서 사용한 계면활성제의 양의 변화에 관계없이 Tg와 분자량은 각각 약 -48 °C, 150000으로 거의 일정함을 알 수 있었다. 그리고 계면활성제를 2 g, 8 g 사용했을 경우 peel strength가 약 1.2 Kgf로 가장 큰 값을 나타내었고, 계면활성제가 4 g 사용되었을 때는 약 0.8 Kgf의 peel strength 값을 보였다. 일반적으로 계면활성제의 양이 증가함에 따라 입자 크기가 작아지고 따라서 필름에 에멀전을 도포시 입자의 packing이 증가하게 되어 peel strength가 증가하게 된다. 따라서 계면활성제의 양이 4 g에서 8 g으로 증가함에 따라 입자의 크기가 작아져 peel strength가 증가하게 된다. 그런데 계면활성제 양을 2 g 사용했을 경우 4 g에 비해 peel strength가 크게 나온 이유는 peel strength를 측정할 때 cohesive failure와 adhesive failure를 구분하여 측정하여야 하는데 이 구분을 하지 않고 측정된 결과라고 생각된다. 따라서 2 g의 경우는 cohesive failure의 결과가 4 g에서 8 g의 경우는 adhesive failure의 결과가 측정된 것으로 생각된다. 한편 혼합 계면활성제 시스템에서 계면활성제의 양과 무관하게 모두 12주 이상의 저장

안정성을 나타내었다.

4. 결 론

이번 실험 결과 전환율을 증가시키기 위해서는 단일 계면활성제 보다는 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제의 혼합 계면활성제를 사용하는 것이 더 효과적이고, 혼합 계면활성제중 비이온 계면활성제의 비율이 작은 것이 더 높은 전환율을 가진다는 결론을 얻었다. 또한 혼합 계면활성제의 양을 2, 4, 8 g을 사용하여 실험한 결과 각각 73%, 86%, 91%의 전환율을 보여 혼합 계면활성제의 양이 증가할수록 전환율은 높아짐을 알 수 있었다.

입자 크기를 측정한 결과 비이온 계면활성제를 사용했을 때보다 혼합 계면활성제를 사용할 때 더 작은 입자 크기를 가짐을 알 수 있었다. 또한 혼합 계면활성제중 비이온 계면활성제 비율이 작을수록 더 작은 크기를 나타내었다. 그리고 혼합 계면활성제의 양을 2, 4, 8 g으로 증가시켜가며 실험한 결과 입자 크기는 각각 379, 250, 140 nm로 혼합 계면활성제의 양이 증가할수록 입자 크기는 작아지는 결과를 나타내었다.

시간에 따른 입자 수를 측정한 결과 중합 초기에는 입자 수가 급속히 감소하였으며 중합 반응 1시간 후부터는 반응이 종결할 때까지는 입자 수가 거의 일정하였다. 이것은 이 반응 시스템에서 입자의 성장은 2단계에 걸쳐 일어나며 반응 초기에는 합일이, 반응 1시간 이후부터는 propagation이 입자 성장의 주를 이룬다고 생각된다.

Tg와 분자량은 측정 결과 계면활성제의 양, 비율에 상관없이 각각 약 -48 °C, 150000을 나타내었다. 이 결과로 미루어 Tg와 분자량은 계면활성제에 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있었다. 그리고 제조된 에멀전을 20 °C로 설정된 항온조에 넣고 저장 안정성을 관찰한 결과 혼합 계면활성제를 사용한 에멀전은 모두 12주 이상의 저장 안정성을 보였다.

Peel strength를 측정한 결과 혼합 계면활성제에서 비이온 계면활성제의 비율이 40%~60%일 때 약 0.8 Kgf 정도의 peel strength로 다른 비이온 계면활성제 비율에 비해 가장 큰 값을 나타내었으며 혼합 계면활성제의 양이 4 g에서 8 g으로 증가함에 따라 peel strength는 증가하는 현상을 나타내었다.

접착제는 에멀전의 안정성과 높은 peel strength가 요구되며 생산비 절감을 위해 소량의 계면활성제가 사용되어야 한다. 이런 모든 조건을 만족시키는 계면활성제의 최적 조건은 본 실험에서의 결과를 기준으로 할 때 4 g 정도의 혼합 계면활성제 시스템에서 비이온 계면활성제 비율이 약 40~60%일 때가 가장 적당함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 이학오, "최근 기능성 접착제의 진보와 활용", 제39호, 산업기술정보센터.
2. Donatas Satas, "Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology", 604, Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1982).
3. 방광은, 박용인, 고분자 과학과 기술, 6[6], (1995).
4. C. M. Samour & D. Satas, U.S. Patent 3492260, January 27, (1970).
5. G. W. H. Lehmann & H. A. J. Curts, U.S. Patent 3563953, (1971).
6. R. Maska, U.S. Patent 3701758, (1972).
7. Henry R. Dunning, "Pressure Sensitive Adhesive", 428, Noyes

- Data Co., New Jersey, (1977).
8. Elias Unzueta and Jacqueline Forcada, *Journal of Polymer*, **36**, 22, (1995).
 9. Hou-Hsein Chu, Irja Piirma, *Journal of Polymer Bulletin*, 21, (1989).
 10. “제1회 정밀화학 심포지움”, 한국공업화학회, (1991).
 11. “환경 친화적 및 의료용 콜로이드 기술”, 한국과학기술원, (1998).
 12. “제2회 정밀화학 심포지움”, 한국공업화학회, (1992).
 13. Robert D. Athey, Jr., “Emulsion Polymer Technology”, 304, Dekker, New Jersey, (1991).
 14. Li-Jen Chen, Shi-Yow Lin, Chorng-Shyan Chern, Shuo-Cheng Wu, *Colloid and Surface, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 122, (1997).
 15. 한국산업규격 KS A 1107, “점착 테이프 및 점착 시트의 시험 방법”.
 16. Joel R. Fried, “Polymer Science and Technology”, Prentice Hall Inc., New Jersey, (1995).