

유화중합을 이용한 수분산성접착제의 중합조건에 관한 연구

이행자 · 박지선 · 이상록 · 김종민 · 장상목[†]

동아대학교 화학공학과
604-714 부산시 사하구 하단동 840번지
(2009년 4월 28일 접수, 2009년 6월 18일 채택)

Study of Emulsion Polymerization Condition of Aqueous Adhesive

HaengJa Lee, JiSun Park, SangRok Lee, JongMin Kim and SangMok Chang[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, 840, Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea
(Received 28 April 2009; accepted 18 June 2009)

요 약

본 연구에서는 유화중합을 이용한 수분산성 아크릴계접착제의 최적의 합성조건을 구하기 위하여 주단량체로 2-EHA (2-ethylhexyl acrylate), n-BA(n-butyl acrylate), MMA(methyl metacrylate), 기능성 단량체로 2-HEMA(2-hydroxyethylmethacrylate), AAc(acrylic acid), 유화제로는 음이온성 유화제인 SLS(Sodium Lauryl Sulfate), 그리고 개시제로 APS (Ammonium persulfate)를 사용하여 전환율, 입자 크기, 박리강도, 유리전이온도에 대한 유화제, 개시제, 단량체 함량의 영향을 고찰하였다. 반응온도 82 °C, 유화제(SLS/monomer) 3.75%, 개시제(APS/monomer) 0.612%에서 95% 이상의 전환율을 얻을 수 있었고, 유화제나 개시제의 양이 너무 많을 때는 박리접착강도가 감소하는 경향을 보였으며, 65% 2-EHA/monomer, 20% BA/monomer, 10% MMA/monomer에서 최대 전환율과 최대 박리접착강도를 얻을 수 있었다.

Abstract – To study the optimal synthesis conditions of aqueous acrylic adhesive using emulsion polymerization, the effects of monomer, surfactant and initiator on the adhesive properties, such as conversion rate, particle size, peel strength, and glass transition temperature, were investigated. 2-EHA, n-BA and MMA were used as main monomers, 2-HEMA and AAc as functional monomers, SLS as surfactant and APS as initiator, respectively. The conversion rate was over 95% at 3.75% surfactant(SLS/monomer), 0.612% initiator(APS/monomer) and 82 °C reaction temperature. When the excess amount of surfactant or initiator was used, the peel strength represented decreasing tendency. The maximum conversion rate and peel strength were obtained at 65% 2-EHA/monomer, 20% BA/monomer, and 10% MMA/monomer.

Key words: Emulsion Polymerization, Aqueous Adhesive, Peel Strength, Glass Transition Temperature, Main Monomer, Functional Monomer, Surfactant, Initiator

1. 서 론

유화중합은 주로 부가중합에 의하여 중합될 수 있는 고분자의 생산에 사용되는 중합방법 중 하나이다. 유화중합에 의하여 상업적으로 생산되고 있는 고분자 단량체로는 스티렌, 부타디엔, 아크릴계, 클로로프렌, 비닐아세테이트, 염화비닐과 에틸렌 등이 있다.

유화중합 반응계는 단량체, 물(분산매), 계면활성제, 그리고 분산매에 용해되는 개시제로 이루어진다. 유화중합은 반응열의 제거가 용이하고 빠른 중합속도로 높은 분자량의 고분자를 생산할 수 있는 장점을 지니고 있다. 괴상중합, 용액중합 및 현탁중합의 경우에는 높은 분자량의 고분자를 생산하기 위해서 개시제의 농도 혹은

중합온도를 낮추어야 하기 때문에 생산량의 감소가 수반될 수 밖에 없다. 유화중합에 의하여 생산되는 중합체는 계면활성제와 같은 저분자량의 불순물을 함유하고 있으며, 이들을 분리하기가 어려우므로 중합체의 용도가 높은 순도를 요구하는 경우에는 유화중합의 방법을 사용하지 않는 것이 보통이다. 유화중합은 현탁중합과 용액중합과 같이 분산매가 필요하므로 실제 중합이 일어나는 반응기의 유효부피(effective reaction volume)가 벌크중합에 비하여 작다는 단점을 가지고 있다.

유화중합 반응초기에 단량체 분말 내에 대부분 존재하고, 일부분은 미셀 속에 함유되어 있으며, 소량만이 물에 용해되어 있다. 개시제는 수용성이므로 수용액상에서 개시제가 분해되어 라디칼이 생성되며, 생성된 라디칼은 수용액상에 용해되어 있는 단량체 분자와 반응하여 성장하게 되며, 그 속도는 라디칼의 반응성과 수용액상내 용해된 단량체 농도에 의존한다. 일반적인 유화중합 반응

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: smjang@dau.ac.kr

[‡]이 논문은 부산대학교 박상욱 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

계 내에서 미셀과 라텍스 입자가 각각 $10^{15} \sim 10^{18}$ 개/ml 정도로 존재하므로 라디칼들은 대부분 미셀이나 기존 라텍스 입자에 의하여 포획된다. 그러나 단량체가 물에 잘 용해될수록 석출되는 라디칼들은 서로 뭉쳐 상호 정지반응을 일으키며 새로운 입자를 형성할 확률이 커진다. 라텍스 입자가 생성되거나 커지면 수용액상에 용해되어 있거나 공기와 수용액의 계면에 있는 계면활성제 분자 혹은 미셀이 와해됨으로써 유리되어 나오는 계면활성제 분자가 라텍스 입자표면에 추가로 흡착되어 안정화되므로 임계미셀농도(critical micelle concentration, CMC) 이상에서 시작한 유화중합의 반응온도 혼합물은 그 표면장력이 전환율이 증가함에 따라 거의 일정한 값을 나타내다가 어느 전환율 이상에서부터 점차 증가하는 거동을 나타낸다[1].

아크릴계접착제의 기술과 응용은 Gehman에 의해 처음 기술되었으며, Satas에 의해 기술적인 면에서 보다 자세하게 기술되었고, 접착과 접착이론은 Kinloch에 의해 일반화되었다[2-4]. 유화중합에 의한 아크릴계고분자는 페인트, 접착제, 왁스, 섬유 바인더 등의 산업 전반에 적용되어 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[5-7]. 그 중에서도 특히 접착제의 경우 거의 모든 산업에서 사용되고 있을 뿐만 아니라, 일반 가정에서도 빈번하게 사용되고 있는 접착제의 대부분은 유기 용제형 접착제로서 이는 휘발성 유기 성분에 의한 환경과 건강에 대한 유해성 때문에 규제를 받고 있다. 이에 비해 수분산성 접착제는 접착 성능을 크게 요구하지 않는 분야에서 사용되어 왔으나, 유기 용제형 접착제에 비하여 취급이 용이하며, 작업 환경상 안정적이며 화재의 위험이 없고, 작업 환경을 오염시키지 않는다는 점에서 주목을 받고 있다. 게다가 고성능, 고기능 접착제 분야에 대한 수분산성 접착제로서의 개발이 요구되고 있는 실정이다[8-11]. 그러나 수분산성 접착제의 단점은 용제가 물이기 때문에 건조 속도가 느리고, 소수성의 접착면, 비다공질의 피착체에 대한 접착성이 떨어지며, 경화제의 선택 범위가 좁으므로 접착제 층의 기계적 강도가 입자용합에 의한 피막형성 이후에 발휘되므로 초기 접착력이 떨어진다. 게다가 유화제 및 분산제의 존재로 인하여 내수성이 저하된다.

그러나 접착제 점도와 분산체 고분자의 분자량이 무관하여 용제계 고분자에 비해 고분자량을 갖는 고분자를 사용할 수 있고, 고형분의 농도범위를 다양하게 얻을 수 있으므로 내노화성이 좋고, 저점도, 저고형분 영역에서의 접착성이 양호하여 다른 고분자와의 상용성이 좋다는 장점이 있다[12].

접착제 소재면에서의 아크릴중합은 내후성, 내열성이 우수하고, 광범위한 유리전이온도의 설계가 가능하며, 반응기의 도입이 비교적 용이한 특징을 가지고 있기 때문에 새로운 접착제 용도로 응용이 기대되고 있으나, 결정화도와 가교결합이 떨어져 초기접착제, 내수접착제, 내열접착제 및 비극성 피착체의 접착력 면에서 유기 용제형 접착제에 비해서 현저히 떨어진다. 따라서 수분산성 아크릴접착제를 설계하는데 있어서 유리전이온도의 최적화 및 아크릴 고분자의 극성변수들을 고려하여 수분산성접착제를 중합하여야 한다[13-15].

본 연구에서는 이러한 점들을 고려하여, 주단량체로 2-EHA, n-BA, MMA, 기능성단량체로 2-HEMA, AAc, 유화제로 SLS, 그리고 개시제로 APS를 사용하여 유화중합방법으로 수분산성 아크릴계접착제를 중합하여, 전환율, 입자크기, 박리강도, 유리전이온도 등 접착제 물성에 대한 유화제, 개시제, 단량체 함량의 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시약물질

중합에 사용된 단량체는 Junsei chemical사의 2-EHA(2-ethylhexyl acrylate), n-BA(n-butyl acrylate), MMA(methyl metacrylate)를 주단량체로 하고, 기능성단량체로는 Junsei chemical사의 1급 시약인 AAc(acrylic acid), 2-HEMA를 사용하였다. 유화제로는 Junsei chemical사의 SLS(sodium lauryl sulfate), 개시제로는 Junsei chemical사의 1급 시약 APS(ammonium persulfate)를 사용하였다.

2-2. 유화중합반응

본 실험에 사용한 장치개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 교반기, 냉각기, 시료 주입구, 온도계, 개시제 투입용 뷰렛이 장착된 2 l 용량의 5구 분리형 플라스크 반응기를 사용하였고, 스테인리스 재질의 날개모양 교반기는 회전속도가 0~600 rpm까지 조절가능하다. 반응온도는 항온조를 사용하여 조절하였고, 질소기류를 60 ml/min로 조절하여 투입하였다. 환류냉각기를 설치하여 반응도중 증발에 의한 반응조건 변화를 방지하였고, 접합부분은 실리콘오일을 사용하여 밀폐하였다.

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 본 실험에서 사용된 유화중합공정은

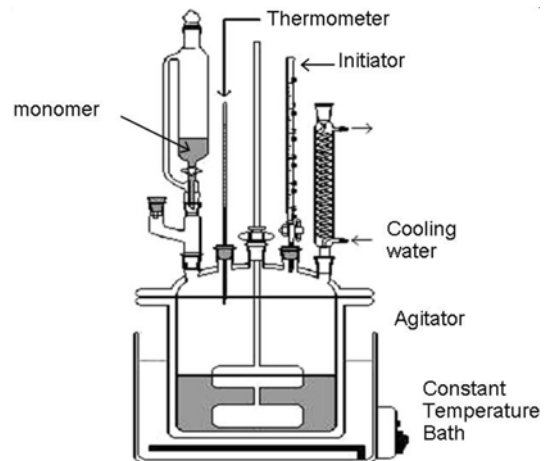


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for emulsion polymerization.

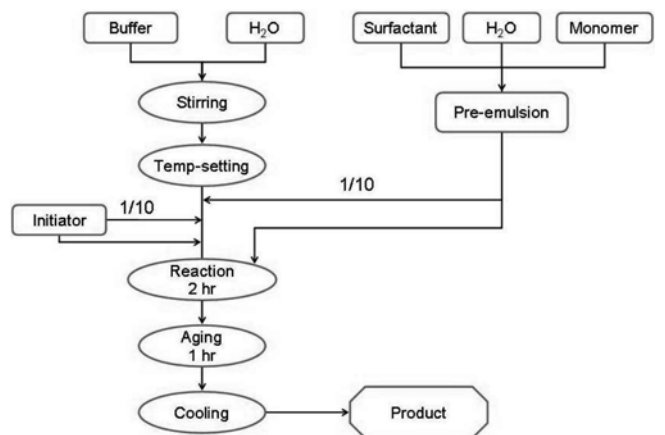


Fig. 2. Schematic diagram of emulsion polymerization by using a pre-emulsion process.

단량체 분할투입방식인 pre-emulsion 첨가법이다. 계면활성제를 용해한 물에 단량체를 가하여 고속으로 교반시켜 단량체 유화액(pre-emulsion)을 만든다. 반응기에 이온교환수와 완충용액을 넣어 질소기류 하에서 교반하면서 반응온도 82 °C까지 상승시킨 다음, 전체 단량체 유화액의 10%를 첨가하고, 총 소요 개시제(APS 수용액) 양의 10%를 투입하여 중합반응을 시작한다. 2시간에 걸쳐 나머지 단량체 유화액과 개시제를 일정 속도로 주입하면서 중합반응을 진행시킨다. 단량체 유화액과 개시제의 주입이 끝난 후에도 반응온도 82 °C를 유지하면서 1시간 동안 숙성하여 중합반응을 종결하였다.

2-3. 전환율 계산

반응시간에 따른 전환율(%)은 식 (1)과 같이 무게감량법으로 계산하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{100W_d}{W_i T_s} \quad (1)$$

여기서 W_d : 채취한 시료 무게(g)

W_i : 건조 후의 시료 무게(g)

T_s : 100% 전환 시 이론적인 고행분 값(분율)

고행분은 일정시간 간격으로 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 1시간 동안 120 °C로 건조시켜 구하였다.

2-4. 유리전이온도 분석

유리전이온도 T_g 를 이용한 성분조절은 접착제 제조방법에 있어서 가장 보편적으로 사용되는 방법이다. T_g 는 Fox식을 이용하여 이론적으로 계산할 수 있다[16]. Fox식은 2성분 계에 적용되는 식이지만, 3성분 계에서도 사용된 예가 있으며 본 연구에서도 주단량체 3성분 계까지 확장시켜 식 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}} \quad (2)$$

여기서 T_g : 공중합체의 유리전이온도

T_{g1} : $T_g(2\text{-EHA})=203\text{ K}$

T_{g2} : $T_g(\text{n-BA})=218\text{ K}$

T_{g3} : $T_g(\text{MMA})=378\text{ K}$

W_1, W_2, W_3 는 각 조성의 무게분율

2-5. 샘플 라텍스의 입자크기측정

유화중합에 의해서 제조된 라텍스 입자크기측정은 Beckman Coulter사의 LS230을 이용하여 LS(Light Scattering) 법으로 분석하였다. 라텍스 샘플의 전처리하는 라텍스 1ml를 50ml의 탈이온수에 50배 희석시킨 후, 초음파 세척기를 이용하여 라텍스 입자를 고르게 분산시키고 샘플을 LS230에 넣어 입자크기를 측정하였으며, LS230에 의해 측정된 평균 입경은 z-평균값(D_z)으로 나타내었다.

2-6. 박리접착강도 및 내수접착강도 시험

박리접착강도 시험은 접착된 두 개의 피착체를 벗겨내는 시험법이다. 피착체 중의 하나는 측정하는 동안 모양이 변형될 수 있는 유연한 재료를 사용하여야 한다. 가장 일반적인 박리접착강도 측

정법은 T-박리접착강도 측정법으로 KS M 3725(접착제의 박리접착 강도 시험방법)에 상세히 기술되어 있다. 같은 두께의 두 개의 피착체는 접착물질로 연결되며, 시편의 끝은 인장 측정기의 물리는 부분과 같은 위치에 놓이고 실온에서 주어진 속력으로 분리된다. 제조된 라텍스의 내수접착강도 실험은 박리실험의 샘플 준비 과정을 거쳐 실온에서 1일 방치한 후 물에 24시간 침적시켰다. 다시 60 °C 오븐에서 건조시킨 후 인장시험기 FS-1010를 이용하여 T-peel 측정법으로 측정하였다[17].

본 실험에서는 KS M 3725의 규격에 따라 Dong Won Scientific System의 FS-1010를 이용하여 면범포를 폭 25 mm, 길이 300 mm로 절단한 뒤 라텍스를 도포한 후 24시간 실온에서 시편을 건조하여 180°의 분리각도와 100 mm/min의 분리속도로 시험하였다. 샘플 당 3회 박리시험을 행하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 유화제농도 영향

유화제는 에멀전의 입자 크기를 결정하기 때문에 중합반응 안정성에 큰 영향을 준다. 일반적으로 아크릴 유화중합에는 비이온성 및 음이온성 유화제가 많이 사용된다. 두 종류의 유화제를 병용하여 양쪽의 특성을 살리는 경우도 있지만, 본 실험에서는 음이온성 유화제인 SLS만 사용하여, SLS 첨가량에 따른 전환율, 입자반경, 그리고 박리접착강도 변화를 분석하였다. 단량체 2-EHA 260 g, n-BA 80 g, MMA 40 g, AAc 12 g, 2-HEMA 8 g으로, 개시제 APS는 2.5 g, 완충제 Na_2CO_3 는 2.48 g, NaHCO_3 0.63 g으로 이온교환수 279.39 g으로 일정하게 고정시키고 유화제 SLS 양을 5, 10, 15, 20, 25 g으로 변화시켜 총단량체 기준으로 하여 유화제 비율을 1.25, 2.50, 3.75, 5.00, 6.25 wt%/monomer로 증가시켜 가면서 실험하였다. 이 성분에서 확장된 Fox식으로 계산한 유리전이온도 T_g 는 -56.3 °C이다.

Fig. 3은 유화제 첨가량에 따른 입도분포를 나타낸 것이다. Fig. 3를 살펴보면 모든 경우에 있어서 정규분포를 나타내었지만, 유화제의 농도가 3.75 wt%/monomer인 경우, 가장 좁은 입도분포를 나타낼 수 있었다. 즉, 어느 범위에서 일정한 크기의 라텍스가 많이 형성되었음을 알 수 있다.

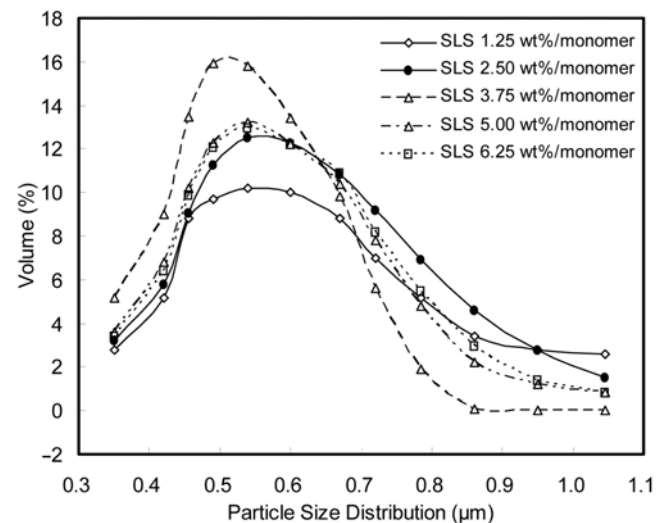


Fig. 3. Effect of surfactant(SLS) content on the particle size distribution.

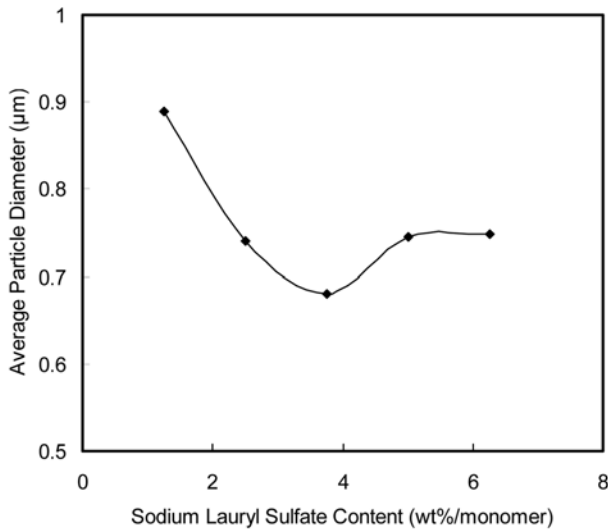


Fig. 4. Effect of surfactant(SLS) content on the average particle size.

이들 입도분포를 평균하여 평균 입자 크기 z-평균값을 구하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 살펴보면 유화제의 농도가 3.75 wt%/monomer인 경우, 라텍스 입자 크기가 가장 작음을 알 수 있다. 이는 유화제의 농도가 증가하면 더 많은 개수의 미셀들이 형성됨으로써 보다 많은 입자핵생성이 일어나게 되고 따라서 입자크기가 작아지게 되기 때문으로 생각된다. 그러나 과도한 유화제가 첨가되면 유화제 자체가 핵생성을 일으키는 것이 아니라 반대로 불순물이 되어 엉기어 역으로 입자의 크기를 크게 만드는 것으로 생각된다. 그래서 유화중합반응에 있어서 최적의 유화제농도를 구하는 것이 중요하다고 생각된다. 입자 경이 작고 분포가 좁아야 접착성이 향상될 것이기 때문이다.

유화제 첨가량에 따른 전환율과 박리접착강도를 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 살펴보면, 유화제의 농도가 3.75 wt%/monomer인 경우 전환율이 95%로 가장 높았고, 박리접착강도 4.4 kgf/2.5 cm로 가장 높았다. 전환율과 박리접착강도의 상관관계를 살펴보면,

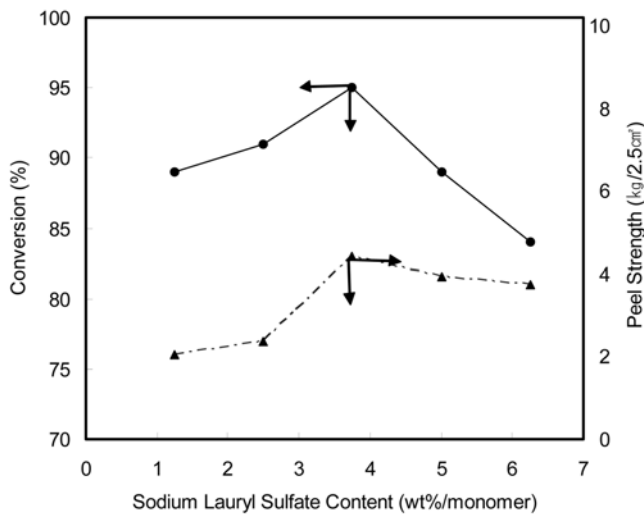


Fig. 5. Effect of surfactant(SLS) content on the conversion rate and peel strength.

3.75 wt%/monomer인 경우를 제외하고는 그다지 상관관계가 없어 보인다. 박리접착강도가 전환율보다는 입도분포와 평균입자크기에 더 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 즉, 입도분포가 보다 조밀하고 평균입자크기가 작을수록 박리접착강도가 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

3-2. 중합 개시제농도 영향

고분자 유화중합에서 생성되는 고분자 입자의 수는 용액상의 개시제농도에 의해 결정되므로 일반적으로 개시제농도가 높을수록 반응속도가 증가한다. 고분자 양에 비해 개시제 양이 과도하게 많으면 라텍스 입자표면에 달라붙지 않은 채로 별개의 고분자 입자가 생성되어 에멀전의 안정성을 저하시키는 경우도 있다.

일반적으로 유화중합에 사용되는 개시제로는 수용성인 과황산칼륨, 과황산암모늄, 또는 히드로과산화물 등이 사용되나, 부분적으로 물에 용해되는 과산화물도 사용되어 왔으며, 저온에서도 빠른 개시반응이 진행되는 산화환원계도 많이 사용되고 있다. 본 실험에서는 과황산암모늄인 APS를 개시제로 사용하여 APS 첨가량에 따른 전환율, 입자반경, 그리고 박리접착강도 변화를 분석하였다. 유화제농도 영향의 실험결과에 따라, 단량체 2-EHA 260 g, n-BA 80 g, MMA 40 g, AAc 12 g, 2-HEMA 8 g으로, 유화제 SLS 양을 15 g으로, 완충제 Na₂CO₃ 2.4 g, NaHCO₃ 0.63 g으로, 이온교환수 279.39 g으로 일정하게 고정시키고 개시제 APS 양을 1.2, 2.5, 3.7, 5.0 g으로 변화시켜 총 단량체 기준으로 하여 개시제 비율을 0.30, 0.612, 0.925, 1.225 wt%/monomer로 증가시켜 가면서 실험하였다. 이 성분에서 확장된 Fox식으로 계산한 유리전이온도 T_g는 -56.3 °C이다. 각각의 성분에 대한 결과를 Fig. 6~8에 나타내었다.

Fig. 6은 개시제 첨가량에 따른 입도분포를 나타낸 것이다. Fig. 6을 살펴보면 0.612와 0.925 wt%/monomer의 경우에는 좁은 분포범위에서 정규분포를 나타내었지만, 0.30과 1.225 wt%/monomer의 경우에는 광범위한 분포로 분산되어져 있다는 것을 알 수 있다. 개시제의 농도가 0.612 wt%/monomer인 경우, 가장 좁은 입도분포를 나타낼 수 있었다. 즉, 이 범위에서 가장 균일한 크기의 라텍스가 많이 형성되었음을 알 수 있다.

이들 입도분포를 평균하여 평균입자크기 z-평균값을 구하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 살펴보면 개시제의 농도가 0.612 wt%/

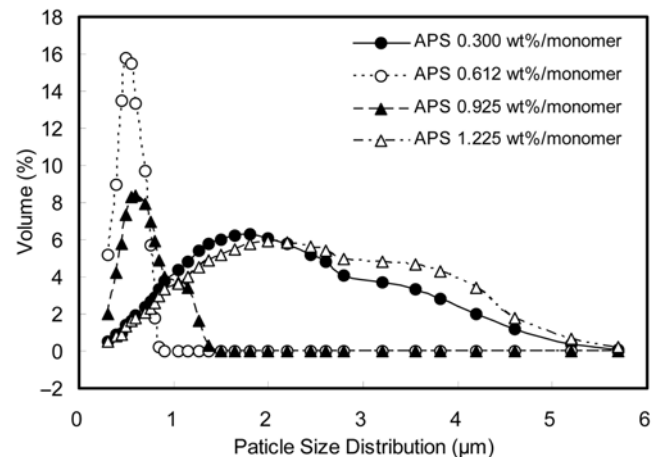


Fig. 6. Effect of initiator(APS) content on the particle size distribution.

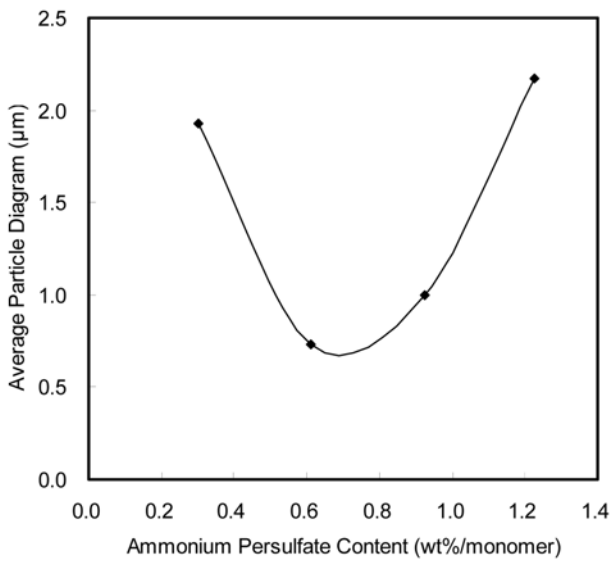


Fig. 7. Effect of initiator(APS) content on the average particle size.

monomer인 경우, 라텍스 입자크기가 가장 작음을 알 수 있다. 이는 고분자 양에 비해 개시제 양이 과도하게 많으면 라텍스 입자표면에 달라붙지 않은 채로 별개의 고분자 입자가 생성되어 에멀전의 안정성을 저하시키기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다. 따라서 유화중반응에 있어서 최적의 개시제농도를 구하는 것이 중요하다고 생각된다. 입자반경이 작고 분포가 좁아야 접착성능이 향상될 것이기 때문이다.

개시제 첨가량에 따른 전환율과 박리접착강도를 분석하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 살펴보면, 개시제농도가 0.612 wt%/monomer인 경우 전환율이 95%로 가장 높았고, 박리접착강도는 4.4 kgf/2.5 cm로 가장 높았다. 전환율과 박리접착강도의 상관관계를 살펴보면, 0.612 wt%/monomer의 경우를 제외하고는 그다지 상관관계가 없어 보이고 박리접착강도가 전환율보다는 입도분포와 평균입자크기에 더 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 즉, 입도분포가 보다 조밀하고 평균입자크기가 작을수록 박리접착강도가 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

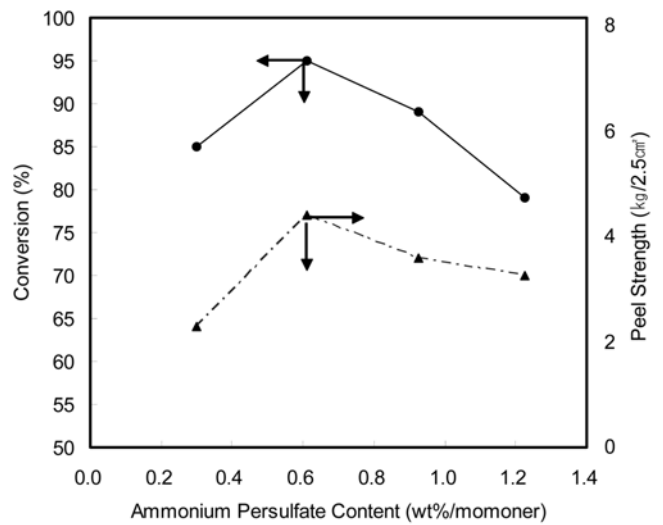


Fig. 8. Effect of initiator(APS) content on the conversion rate and peel strength.

3-3. 주단량체 성분비 영향

수분산성 접착제에 있어서 접착력과 유리전이온도에 지배적인 영향을 미치는 주단량체의 영향을 살펴보기 위하여 유화제, 개시제, 그리고 기능성단량체의 성분은 유화제와 개시제 농도 영향의 실험 결과에 따라, 주단량체 2-EHA, n-BA, MMA의 질량 380 g으로, 기능성단량체 AAc 12 g, 2-HEMA 8 g으로, 유화제 SLS 양을 15 g으로, 개시제 APS 양을 2.5 g으로, 완충제 Na₂CO₃ 2.48 g, NaHCO₃ 0.63 g으로, 이온교환수 279.39 g으로 일정하게 고정시키고 주단량체의 비율을 변화시켜 가면서 실험하였다. 주단량체 2-EHA의 질량을 260, 200, 140 g으로 하고 각각의 경우 n-BA와 MMA의 질량을 변화시켜 실험하였다. 편의상 2-EHA, n-BA, MMA의 질량의 비가(260-20-100), (260-40-80), (260-60-60), (260-80-40), (260-100-20)인 C그룹과 (200-30-150), (200-60-120), (200-90-90), (200-120-60), (200-150-30)인 D그룹과 (140-40-200), (140-80-160), (140-120-120), (140-160-80), (140-200-40)인 E그룹으로 나누어 분석하였다. 각 경우 확장된 3성분 Fox식으로 계산한 유리전이온도 T_g는

Table 1. Comparison of conversion rate, glass transition temperature (T_g), peel strength with monomer composition

Exp. No.	2-EHA (g)	BA (g)	MMA (g)	Conversion rate (%)	T _g (°C)	Peel Strength ^{d)}	Adhesion Force Against Water ^{d)}
C-1	260	20	100	91	-40.88	2.05	1.97
C-2	260	40	80	93	-46.26	3.85	2.37
C-3	260	60	60	89	-51.39	2.75	3.18
C-4	260	80	40	95	-56.30	4.40	2.10
C-5	260	100	20	90	-61.00	3.68	1.57
D-1	200	30	150	85	-22.94	2.3	1.65
D-2	200	60	120	84	-32.18	2.68	1.92
D-3	200	90	90	83	-40.75	3.38	2.51
D-4	200	120	60	78	-48.73	3.78	2.18
D-5	200	150	30	92	-56.19	2.07	2.98
E-1	140	40	200	82	-2.01	1.18	0.88
E-2	140	80	160	81	-16.23	2.18	1.67
E-3	140	120	120	78	-29.03	2.3	3.06
E-4	140	160	80	86	-40.62	3.67	2.33
E-5	140	200	40	87	-51.15	2.63	2.58

^{d)}Unit : Kgf/2.5 cm

-56.49 °C에서 1.57 °C까지 광범위하였다.

각 경우에 있어서 전환율과 박리접착강도, 내수접착강도 그리고 유리전이온도를 비교하여 Table 1에 정리하였다. 전환율, 박리접착강도, 그리고 내수접착강도가 높고 일정한 값을 유지하는 것이 C 그룹인 것을 알 수 있다. 특히 C-4의 경우 전환율 95%와 박리접착강도 4.40 kgf/2.5 cm로 가장 좋은 접착성능을 보였다. 이는 접착력이 우수한 2-EHA와 BA가 접착력이 없는 MMA의 양보다 지배적이기 때문인 것으로 생각된다. 반대로 2-EHA와 BA의 양보다 MMA의 양이 더 많았던 E-1의 경우 전환율과 박리접착강도가 가장 낮음을 알 수 있다. 특히, MMA가 25 wt%/monomer 이상인 경우 실험한 모든 샘플에서 박리접착강도가 급격히 떨어짐을 알 수 있었다. 또한 유리전이온도가 -55~45 °C 범위에서 비교적 높은 박리접착강도를 얻을 수 있어 유리전이온도가 단량체의 성분비를 결정할 때 중요한 자료가 된다는 것을 알 수 있었지만, 유리전이온도와 박막접착강도 사이의 정량적 상관관계를 얻을 수 없었다. 유리전이온도와 박막접착강도 사이의 상관관계를 구하기 위하여 기능성단량체를 포함하여 Fox식을 5성분까지 확장하여 유리전이온도를 계산하여 보았으나 그룹별로 유리전이온도가 거의 동일한 값을 나타내었다. 이는 주단량체로 2-EHA, n-BA, MMA 중에 2-EHA의 질량을 일정하게 유지하고 n-BA와 MMA만 변화시켰을 때, 유리전이온도 변화에 대하여 n-BA와 MMA의 영향에 비하여 기능성단량체 2-HEMA와 AAc의 영향이 크기 때문에 사료되어진다. 그리고 특이한 점은 박리접착강도와 내수접착강도 사이에는 어느 정도 연관성은 있지만 100%로 일치하지 않는다는 점이다. 박막접착강도가 가장 높은 성분과 내수접착강도가 가장 높은 성분이 상이하다는 점이다. 이러한 점을 고려할 때 사용용도에 따라서 최적의 합성조건을 구하여 합성하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 유화중합을 이용하여 수분산성 아크릴계 접착제를 제조하여, 최적의 합성조건을 구하고자 하였다. 주단량체로 2-EHA, n-BA, MMA, 기능성단량체로 2-HEMA, AAc, 유화제로는 음이온성 유화제인 SLS, 그리고 개시제로 APS를 사용하여 전환율, 입자 크기, 박리 강도, 유리전이온도에 대한 유화제, 개시제, 단량체 함량의 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

반응온도 82, 유화제(SLS/monomer) 3.75%, 개시제(APS/monomer) 0.612에서 95% 이상의 전환율을 얻을 수 있었고, 유화제나 개시제의 양이 너무 많을 때는 박리 접착 강도가 감소함을 알 수 있었다. 유리전이온도가 낮고 접착력이 우수한 2-EHA가 많을수록 접착력이 증가하는 경향을 보였으며, 65% 2-EHA/monomer, 20% BA/monomer, 10% MMA/monomer에서 최대 전환율과 최대 박리접착강도를 얻을 수 있었다. 내수접착강도 시험에서는 거의 모든 시편들이 박리접착강도의 저하를 나타내었으며, 박리접착강도와 내수접착강도 사이에는 어느 정도 연관성은 있지만 100%로 일치하지 않았다. 박막접착강도가 가장 높은 성분과 내수접착강도가 가장 높은 성분이 상이하다는 점을 고려할 때 사용 용도에 따라서 최적의 합성조건을 구하여 합성하는 것이 중요하다는 사실을 알 수 있었다.

감 사

이 연구는 동아대학교 학술연구지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Gilber, R. G., *Emulsion Polymerization*, Academic press, 14-15 (1995).
- German, D. R., *Acrylic adhesives*, in *Handbook of Adhesives*, I. Skeist(ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, Ch. 25(1990).
- Satas, D., *Acrylic adhesives*, in *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, D. Satas (ed), Van Nostrand Reinhold, New York, Ch. 15(1989).
- Kinloch, A. L., *Adhesion and Adhesives : Science and Technology*, Chapman and Hall, New York(1987).
- Kendall, K. and Padget, J. C., "Latex Coalescence," *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2, 3**, 149-154(1982).
- Henry, F., Cansell, F., Guillaume, J. L. and Pichot, C., "Study of the Polymer Latex Coalescence by Dielectric Measurements at Microwave Frequency—Feasibility of the Method," *Colloid. Polym. Sci.*, **267**, 167-178(1989).
- Trejo-O'Reilly, J. A. and Flore, R., *Mater. Lett.*, "Studies of the Mechanical Properties of Styrene-butyl Acrylate-methacrylic Acid Polymer Films," *Mater. Lett.*, **15**(4), 248-252(1992).
- Eckersley, S. T., "Drying Behavior of Acrylic Latexes," *Prog. Org. Coat.*, **23**(4), 387-402(1994).
- Foster, A. B., Lovell, P. A. and Rabojohns, M. A., "Control of Adhesive Properties Through Structured Particle Design of Water-borne Pressure-sensitive Adhesives," *Polymer*, **50**, 1654-1670(2009).
- Thickett, S. C. and Gilbert, R. G., "Emulsion Polymerization : State of the Art in Kinetics and Mechanism," *Polymer*, **48**, 6965-6991(2007).
- Chern, C. S., "Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics," *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 443-486(2006).
- Seo, I. S. and Lee, M. C., "Effects of Intra-particle Composition on the Adhesive Properties and Water Dispersion of Water Dispersible Acrylic Emulsion Pressure Sensitive Adhesive," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(5), 444-448(2007).
- Tobing, S. D. and Klelin, A., "Molecular Parameters and Their Relation to the Adhesive Performance of Acrylic Pressure-sensitive Adhesives," *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**(12), 2230-2244(2001).
- Garrett, J., Lovell, P. A., Shea, A. J. and Viney, D. R., "Water-borne Pressure-sensitive Adhesives : Effects of Acrylic Acid and Particle Structure," *Macromol. Symp.*, **151**(1), 487-496(2000).
- Laureau, C., Vicente, M., Barandiaran, M. J. and Leiza, J. R., "Effect of the Composition Profile of 2-ethyl Hexyl Acrylate/methyl Methacrylate Latex Particles on Adhesion," *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**(5), 1258-1265(2001).
- Kim, O. and Choi, H., "Studies on the Miscibility and Properties of Biodegradable Polymer Blends of Pullulan and Poly(vinyl alcohol)," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(3), 307-312(2003).
- Choi, M. J., Kim, D. H. and Kim, G. N., "Studies on the Surface Changes and Adhesion of EVA Foam by Plasma Treatment," *J. Adhesion and Interface*, **9**(1), 9-15(2008).