

Tween계 비이온 계면활성제를 이용하여 중합한 에멀션점착제의 점착물성

임태균 · 이명천†

동국대학교 화공생물공학과
100-715 서울시 중구 필동로 1길 30
(2013년 11월 13일 접수, 2013년 12월 8일 수정본 접수, 2013년 12월 12일 채택)

Adhesive Properties of Emulsion PSA Polymerized Using Tween Series Nonionic Surfactants

Tae Kyun Lim and Myung Cheon Lee†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, 30 Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 13 November 2013; Received in revised form 8 December 2013; accepted 12 December 2013)

요 약

에멀션형 점착제 분야에서 노닐페닐계 비이온 계면활성제를 대체할 수 있는 친환경 비이온 계면활성제를 찾기 위해 Tween계 비이온 계면활성제를 선정하여 에멀션형 점착제를 제조한 후 이를 노닐페닐계 비이온 계면활성제인 NP-40을 사용한 점착제와 점착물성을 비교해 봄으로써 그 대체 가능성을 확인하였다. 이 결과 Tween 60과 Tween 80의 경우 NP-40의 경우보다 박리강도와 유지력 면에서 매우 우수한 점착물성을 보임을 알 수 있었다.

Abstract – In making emulsion type pressure sensitive adhesive (PSA), environmentally friendly Tween series non-ionic surfactants were used to find out the possibility of substituting the traditional nonyl-phenyl nonionic surfactant (NP-40) by comparing their adhesive properties. Results exhibited that the PSA used Tween series nonionic surfactants showed much better adhesive properties in peel strength and holding power than that used NP-40.

Key words: Adhesive, Emulsion, Surfactant, Sorbitan, Nonyl-phenyl, Tween

1. 서 론

에멀션형 점착제는 가격이 싸고 사용성의 편리함 때문에 건축내 외장, 목공, 화장품, 의료용 등에 널리 사용되고 있다. 또한 물을 사용한다는 친환경적 장점 때문에 기존의 용제형 점착제를 지속적으로 대체해 가고 있다. 그러나 친환경적이라고 인식되어져 왔던 에멀션형 점착제가 물성을 향상시키기 위해 첨가되는 각종 첨가제로 인해 환경을 오염시킬 수 있다는 연구결과가 계속 발표됨으로써 보다 완벽한 친환경 에멀션에 대한 요구가 높아지고 있다.

에멀션 점착제의 중합에 사용되는 계면활성제는 그 종류에 따라 중합시 수행하는 역할이나 기대하는 효과가 다르다. 일반적으로 계면활성제의 주 역할은 계면장력을 낮추어 입자 표면의 기계적 강도를 높혀 주기 위함이다. 에멀션 점착제를 비이온 계면활성제를 사용하여 중합한 경우 그 사용량에 상당히 민감하게 작용한다.

특히 비이온 계면활성제가 점착제의 표면에 과잉으로 분포하는 경

우가 발생하게 되는데, 이는 화학 및 물리적 요소 사이에서 복잡한 상호 작용에 의해 생성되는 것으로 판단된다[1]. 계면활성제의 농도에 따른 겔 함량과 전환율 분석에 따르면 3 wt% 이상에서 겔함량은 급격히 감소하는 경향을 보이며, 5 wt% 사용하였을 경우 겔이 거의 생성되지 않는 것으로 나타난다. 또한 전환율의 관점에서는 계면활성제가 5 wt%의 농도로 사용될 경우 전환율은 거의 100%에 달하는 것으로 나타났다[2].

에멀션형 점착제 제조에는 비이온 계면활성제와 음이온 계면활성제를 혼합하여 사용하며 그 종류에 따라 점착물성이 변화하게 된다 [3-5]. 그러나, 환경 규제 강화와 생태계 보존 의식이 높아짐에 따라 에멀션 중합에 사용되는 계면활성제의 환경적합성 문제가 제기되고 있다. 지금까지 에멀션형 점착제 중합에 널리 사용되어 온 비이온 계면활성제인 노닐페닐(nonyl phenyl)의 에틸렌옥사이드 부가물은[6,7] 환경 중에서의 생분해 대사물질이 수생생물에 대하여 내분비 교란 작용뿐 아니라 강한 독성을 나타내는 것으로 알려져 있다[8,9].

따라서, 비이온 계면활성제의 중요한 원료인 nonyl phenol 및 octyl phenol이 환경에 적합하지 않은 물질로 주목을 받음에 따라 친환경 합성이 가능하고 우수한 생분해성과 함께 낮은 독성을 나타내는 비이온 계면활성제에 대한 연구개발이 진행되고 있다. 친환경 계면활성제로서 천연 유래의 자기분해성 계면활성제의 개발이 행해지고 있는데 천연물에서는 레시틴, 사포닌, 콜산 등이 실용화되고 있으며, 천

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leemc@dongguk.edu

‡ 이 논문은 동국대학교 화공생물공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연 유래품으로서는 슈거에스테르, 폴리글리세린에스테르, 솔비탄, 글루코스 등이 사용되고 있다[10,11].

친환경 계면활성제로서 솔비탄계 계면활성제는 환경친화형 비이온 계면활성제로서 Span과 Tween과 같은 일부 제품의 경우 이미 상품화되어 있고 가격은 비교적 저렴하여 다양한 용도에 널리 사용되고 있다. 에멀션형 점착제 제조에는 적절한 HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance) 값을 가진 Tween series가 주로 사용되는데 그 구조는 polyoxyethylene sobitan monooleate이다.

Tween계 비이온 계면활성제는 가격면이나 그 능력면에서 친환경 비이온 계면활성제 중에서는 기존 노닐페닐계를 대체할 수 있는 가장 유력한 물질로 판단되어지며 주로 고부가 제품의 점착제 용도 제조에 이용되어 왔다. 그러나 다양한 용도의 점착제 제조에 필요한 다양한 구조의 Tween계 비이온 계면활성제에 대한 연구는 매우 드문 실정이다.

본 연구에서는 다양한 구조의 Tween계 비이온 계면활성제를 이용하여 친환경적인 수성 아크릴 에멀션을 중합하고 그 물성을 측정하여 이 계면활성제의 구조 변화가 점착력에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 이 결과를 이용하여 Tween계 비이온 계면활성제가 기존 노닐페닐계 비이온 계면활성제를 대체할 수 있는 가능성 있는 물질인지를 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 시험재료 및 장치

본 실험에서 사용한 단량체는 Sigma Aldrich사의 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate), n-부틸아크릴레이트(n-butyl acrylate), 메타크릴릭산(methacrylic acid), 아크릴산(acrylic acid)을 사용하였고, 개시제로는 열분해 개시제인 ammonium persulfate(APS, Sigma Aldrich Co.)를 사용하였다. 연쇄이동제로는 n-도데칸티올(n-Dodecanethiol,

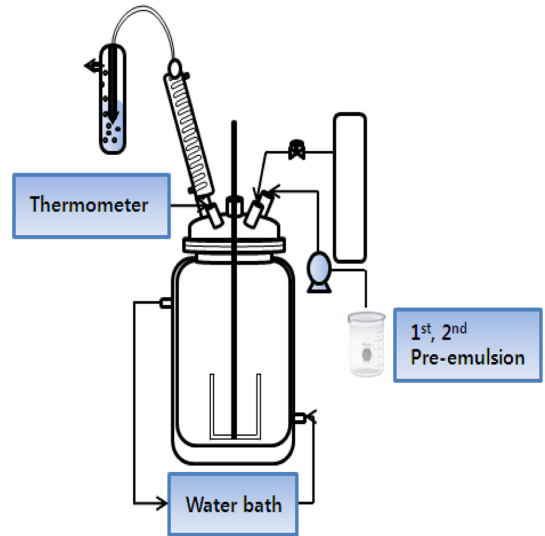
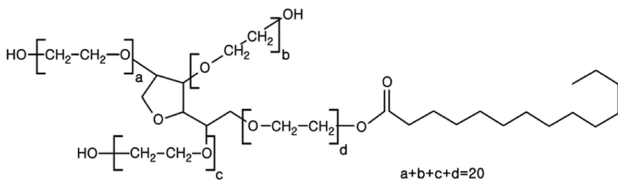


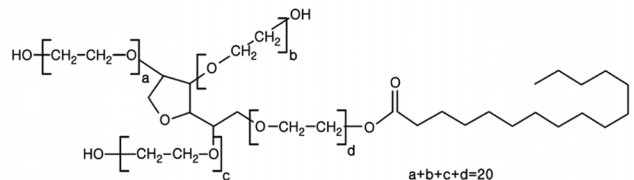
Fig. 2. Schematic diagram of polymerization apparatus.

Kanto Chemical Co.)을 사용하였으며, 반응 후 중화제는 암모니아수(NH₃, 삼전)를 사용하였다[12-14].

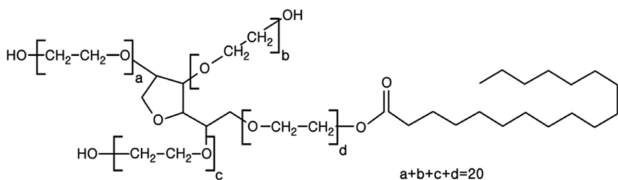
음이온 계면활성제로는 ammonium nonylphenol ether sulfate (CO-436, Rhodia), 비이온 계면활성제로는 다양한 종류를 사용하였는데 우선 노닐페닐계로서 NP-40(동남합성)을 사용하였고 Tween계 계면활성제로는 Sigma-Aldrich사의 Tween 20, Tween 40, Tween 60과 Tween 80을 사용하였으며 그 구조식은 Fig. 1에 나타내었다. 실험에서 사용된 유화중합 장치는 Fig. 2에 나타낸 것 과 같이 항온순환수조, 미량 펌프, 환류냉각기, 교반기, 질소탱크, 이중자켓 반응기로 구성되어 사용하였다.



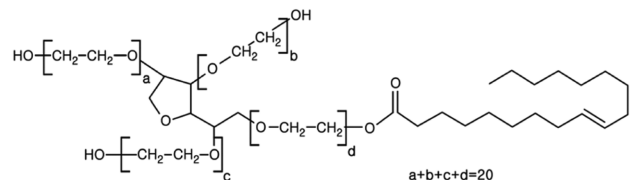
(a) Tween 20



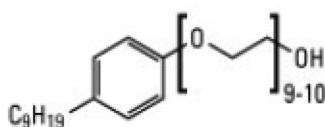
(b) Tween 40



(c) Tween 60



(d) Tween 80



(e) NP40

Fig. 1. Chemical structure of Tween series and NP-40 nonionic surfactants.

2-2. 중합방법

반응기 안에 3차 증류수와 계면활성제, 열 분해형 개시제를 첨가한 후 질소 기류 하에서 120 rpm의 속도로 교반시킨다. 그 다음 비이커에 3차 증류수, 계면활성제를 넣고 녹인 다음 단량체인 2-에틸헥실아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴릭산, 아크릴산과 연쇄이동제인 n-도데칸티올(DDT)을 넣고 교반시켜 프리 에멀션(pre-emulsion)을 만든다. 이 때 반응기는 온도조절장치를 통해 나온 물을 순환시켜 1차투입(initial charge)의 온도 65 °C에 프리 에멀션을 단량체 기준으로 30 wt%를 10분간 반응기 안에 넣고, 1시간 동안 반응시킨다. 그리고 2차투입(continuous feeding)은 온도를 65 °C에 도달하도록 한 후 남은 70 wt%를 미량펌프를 통해 일정한 속도로 2시간 동안 반응기에 투입하고 반응을 종결하기 위해 추가적으로 1시간 동안 교반시켰다[15].

반응한 후 미반응 단량체가 남아 있을 경우에 대비하여 추가 중합 시간을 주었으며, 이때 Redox 개시제를 만들어 투입하고 그로부터 2시간 후 반응을 종결하였다.

이후 중합된 에멀션의 pH 농도와 점도를 측정 한 후 해당 pH가 6.5에 가깝도록 조절하기 위해 암모니아수를 첨가하였으며, 이 단계에서 점도가 증가하는 증점효과 또한 고려하여 처리 후 점도를 재확인하는 것으로 중합을 모두 마쳤다. 모든 반응 조성물은 Table 1에 나타내었다.

2-3. 접착물성 측정

본 실험에서 유화중합으로 합성된 수성 접착제의 물성 특성을 확인하기 위해 유지력, 초기 접착력, 박리강도를 분석하였다. 접착제를 제조하기 위한 피착제(backing)로 크라프트지를 사용하였다. 수성 접착제를 크라프트지에 코팅하기 위해서 바코터기로 1회 코팅한 다음 80 °C 열풍 건조 후 약 30분 동안 건조시켜 접착제 시편을 제조하여

Table 1. Typical recipe of emulsion polymerization in this research

Step	Material	Amount(g)
Initial Charge (Including Initiator 1)	Water	61
	Tween Series	2.2
	Water	19.6
	APS	0.3
Pre-emulsion*(30%)	NaHCO ₃	1.9
	Water	18
	CO-436	1.2
	2-EHA	22.6
	n-BA	22.6
	AA	1.4
Pre-emulsion*(70%)	MAA	1.6
	H ₂ O ₂	0.16
	Water	36
	CO-436	2.6
	2-EHA	51
	n-BA	51
Additional Polymerization	AA	4
	MAA	3.7
	n-DDT	0.08
	H ₂ O ₂	0.3
Neutralization	Water	2.1
	Initiator	0.3
	Ammonium solution (20%)	6

다음과 같이 접착 물성을 측정하였다.

2-3-1. 유지력 측정

한국산업규격 KS A 1107에 의거하여 시험편은 크라프트지를 사용하여 너비, 길이가 각각 25, 250 mm으로 제작하였고, 시험편은 KS D 3698에 규정하는 두께 1.5~2.0 mm의 STS 304 강판을 너비, 길이 각각 50, 125 mm으로 제작하여 사용하였다. 시험편의 표면은 KS L 6004 규격에 규정하는 280번의 내수 연마지로 가볍게 연마한 다음 이소프로필알콜로 완전히 세척한 것을 사용하였다. 중합된 접착제를 사용 시험편에 도포하여 바코터기를 1회 코팅한 다음 상온 80 °C에서 건조 후 만든 시험편을 세척한 시험편의 한 끝에 시험편의 25×25 mm의 면적이 접하도록 붙여 압착 롤러를 이용 약 30 cm/min 속도로 왕복 1회 압착시킨다. 그리고 30분 후 시험편의 한끝을 고정시키고 시험편 및 시험편이 수직으로 매달리도록 접어 포갠 부분의 끝에 하중 1 kg의 추를 부착하여 시험편이 시험편에서 떨어질 때까지의 시간을 측정하여 3개의 평균치로 유지력을 구하였고, 그 장치의 모습을 Fig. 3에 나타내었다. 측정에 사용된 장비는 ChemInstruments사의 10Bank shear RT-10이다.

2-3-2. 초기 접착력 측정

시험편의 치수는 너비 10~15 mm, 길이 300 mm으로 제작하였고, 붙의 재질은 KSD 3525에서 규정하는 고탄소 크롬 베어링강 강재의

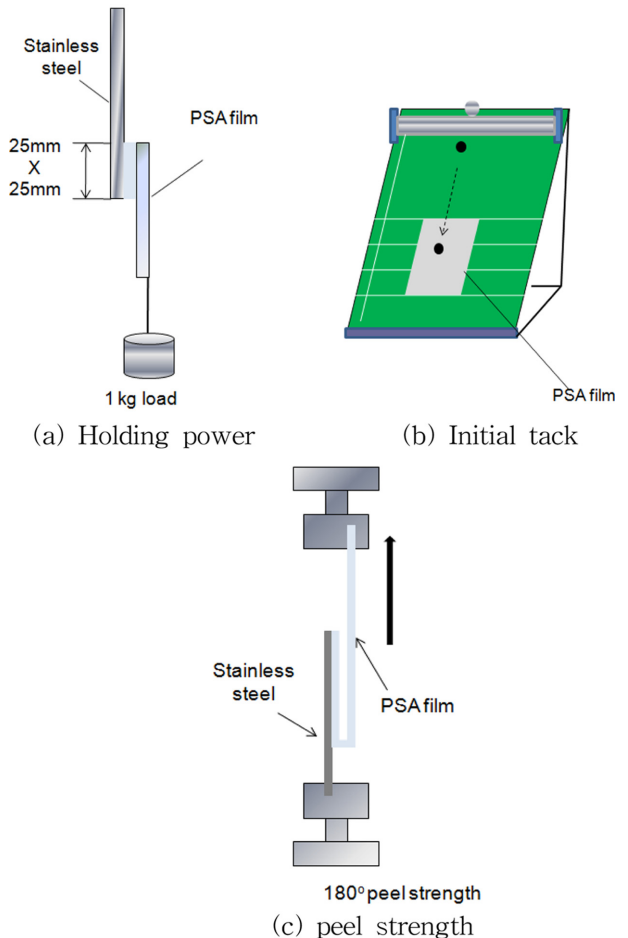


Fig. 3. The diagrams of instruments for measuring holding power (a), Initial tack (b) and peel strength (c).

2종을 사용하였다. 볼의 크기는 KS B 2001에서 규정하는 볼의 호칭의 1/16부터 1까지의 크기인 것을 사용하였고 경사판의 각도는 30°로 하였다. 중합된 점착제를 사용 시험편에 도포하여 바코터기로 1회 코팅한 다음 상온 80 °C에서 건조 후 만든 시험편을 볼 구름 시험 장치 위에 부착하였다. 볼은 이소프로필알콜로 세척한 다음 볼의 크기를 변경시켜 측정부 내에 완전히 정지(5초 이상 볼이 움직이지 않을 것)하는 볼 중의 제일 큰 것을 찾아내어 그 전후 크기의 볼을 1회씩 총 3회 굴러서 제일 큰 볼을 찾아내었다. 초기 점착력(볼 번호)은 그 볼 호칭의 32배 수치로 계산할 수 있고 3매의 시험편의 평균치를 구해 초기 점착력을 구하였다. 측정에 사용된 장비는 Daeyoung precision사의 ball tack tester이다.

2-3-3. 박리강도 측정

한국산업규격 KS A 1107에 의거하여 시험편은 크라프트지를 사용하여 너비, 길이가 각각 25, 250 mm로 채취하였고, 시험편은 유리 판 너비, 길이 각각 50, 125 mm로 절단하여 사용하였다. 시편제작은 위의 유지력 평가에서와 같은 방법으로 제작한다. 제작된 시험편은 약 30분 후 180° 박리강도 측정 기기를 사용하여 300±30 mm/min의 속도로 측정된 점착력의 평균치로 구하였다. 측정에 사용한 장비는 Mecmesin사의 AFG 500N이다. 박리속도의 증가에 따라 박리강도는 크게 차이를 보이게 되고, 전이가 발생하기 전 가장 높은 박리강도를 나타낼 수 있는 박리속도가 바로 300±30 mm/min이다[3]. 모든 점착력 테스트를 진행한 장비는 Fig. 3에 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에 사용한 네 종류의 비이온 계면활성제와 NP-40을 사용한 각각의 경우에 대한 초기 점·점착력을 Fig. 4에 나타내었다. 비교 값인 NP-40 비이온 계면활성제를 사용하여 중합한 에멀션 점착제의 초기 점착력은 8로 나타났다. 이는 일반적인 점착테이프에서 보여주는 값이며, 이를 기준 값으로 하였다. 우선 Tween 20, 40, 60으로 갈수록 초기 점착력이 증가하는 모습을 보이는데 이는 유리전이온도가 상대적으로 매우 낮은 소수성 가지가 음이온 계면활성제의 소수성 가지의 길이에 비해 점차 길어짐에 따라 입자내부로 아크릴계 분자들과 혼합되어 유리전이온도를 낮추는 효과 때문일 것으로 판단된다.

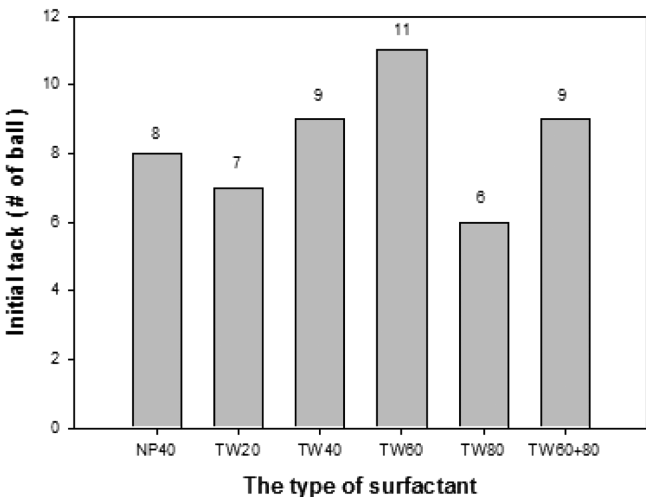


Fig. 4. Initial tack of emulsions according to type of surfactant.

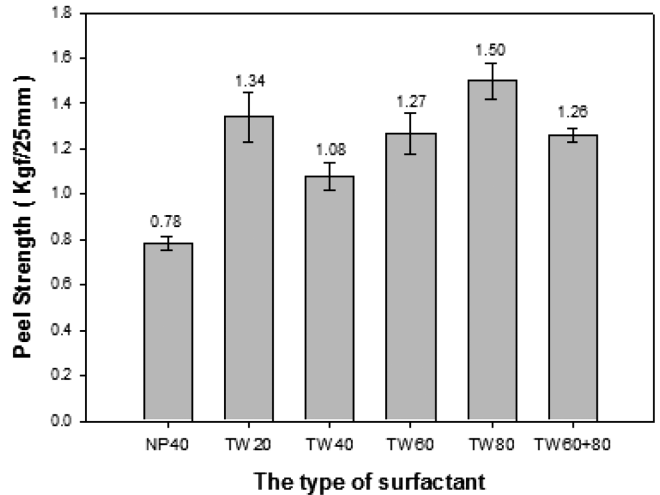


Fig. 5. Peel strength of emulsions according to type of surfactant.

Tween 80의 경우 이러한 경향과는 달리 상대적으로 매우 낮은 초기 점착력을 보이는데 이는 소수성 가지 중간부분에 존재하는 이중결합이 중합도중 생겨난 라디칼들에 의해 반응에 참여하여 강한 응집력을 보였기 때문일 것으로 판단된다. Tween 60과 80 각각의 효과를 상대적으로 줄이기 위하여 Tween 60과 Tween 80을 각각 50:50 혼합하여 중합한 후 초기 점착력을 측정된 결과(TW60+80) 각각의 중간 정도의 값을 보임을 알 수 있다.

Fig. 5에는 Tween계 비이온 계면활성제 종류에 따른 에멀션 점착제의 박리강도 변화를 나타내고 있다. NP-40 비이온 계면활성제를 첨가해 중합한 에멀션 점착제가 갖는 박리강도는 약 0.8 kgf/25 mm이었으나 네 종류의 Tween계 비이온 계면활성제를 첨가해 중합한 에멀션 점착제는 모두 훨씬 높은 박리강도를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이는 Tween계 비이온 계면활성제의 친수성 에틸렌옥사이드 그룹이 직선형 NP-40보다 곁가지들이 훨씬 조밀하게 에멀션입자 표면에 분포하였고 또한 분자량이 상대적으로 매우 커 점착력에 도움을 주었기 때문으로 판단된다.

Fig. 6에서는 Tween계 비이온 계면활성제의 종류에 따른 유지력 변화를 나타내고 있다. 기준 물질으로 선정된 NP-40을 이용해 중합

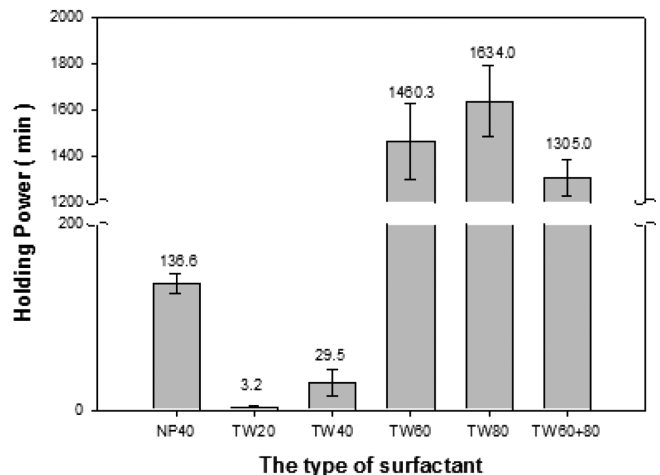


Fig. 6. Holding power of emulsions according to type of surfactant.

한 에멀션점착제의 경우 약 137분으로 나타났지만, Tween 20과 40 계면활성제를 사용한 경우 NP-40보다 훨씬 낮은 값인 30분 이하의 유지력을 보인 반면 Tween 60과 80의 경우 1400분 이상의 매우 높은 유지력 값을 보였다. 우선 Tween 20과 40의 경우 소수성기들의 가지 길이가 음이온 계면활성제의 소수성기들의 가지 길이와 크게 차이가 나지 않아 친수성기인 에틸렌옥사이드 그룹들이 음이온 계면활성제의 친수성기들과 함께 표면에 더욱 조밀하게 분포하여 소수성 아크릴계 단량체 및 개시제의 출입을 제한하여 입자의 분자량이 매우 낮아졌기 때문일 것으로 판단된다. 그러나 소수성기의 길이 특정 값 이상으로 커진 Tween 60과 80의 경우 음이온 계면활성제들과의 길이 차이로 친수성기들의 표면 분포가 덜 조밀해져 단량체의 출입이 상대적으로 자유로워졌고 일부 소수성기들은 아크릴분자들과 얽힘(entanglement)을 형성하여 유지력이 향상되었을 것으로 생각된다. Tween 80의 경우 소수성기 중간에 존재하는 이중결합이 라디칼 반응에 참여하여 더욱 단단한 입자를 형성하고 이로 인해 Tween 60보다 더 큰 유지력값을 보인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 총 4종의 친환경 Tween계 비이온 계면활성제를 사용하여 에멀션 점착제를 제조한 후 접착물성을 측정한 결과, Tween 60의 경우 초기점착력, 박리강도 그리고 유지력의 모든 물성면에서 기존의 NP-40을 이용하여 제조한 에멀션 점착제의 점착력 보다 훨씬 우수한 결과를 보였다. 반면 Tween 20과 Tween 40의 경우 초기 점착력과 박리강도 면에서 우수한 물성을 보였으나 매우 낮은 유지력 값을 보였고 Tween 80의 경우 박리강도와 유지력 값에서 가장 우수한 물성을 보였으나 상대적으로 초기점착력 부분에서 기존의 NP-40을 사용한 에멀션 점착제보다 약간 낮은 값을 보였다. 이상의 결과를 볼 때 우선 에멀션 점착제 제조 시 사용되는 비이온 계면활성제의 종류에 따라 접착물성에 많은 영향을 줄 수 있음을 알 수 있었고 친환경 Tween계 비이온 계면활성제의 종류에 따라 기존의 노닐페닐계 계면활성제인 NP-40을 사용해 중합한 경우 보다 더 우수한 접착물성을 보임을 알 수 있었다.

References

1. Mallegol, J., Gorce, J.-P., Dupont, O., Jeynes, C., McDonald, P. J. and Keddie, J. L., "Origins and Effects of a Surfactant Excess near the Surface of Waterborne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives,"

- J. Am. Chem. Soc.*, **118**(11), 4478-4487(2002).
2. Lee, H. J., Jang, S. H., Chang, S. M. and Kim, J. M., "Study on Polymerization Condition of Water-based Acrylic Adhesion," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(5), 609-614(2010).
3. Zosel, A. and Schuler, B., "The Influence of Surfactants on the peel strength of Water-based Pressure Sensitive Adhesives," *J. Adhes.*, **70**(1-2), 179-195(1999).
4. Kim, N. S. and Kim, S. H., "Effect of Protective Colloid on the Synthesis of Poly(Vinyl acetate-co-Ethyl acrylate)," *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **27**(2), 216-221(2010).
5. Youn, H. J. and Lee, H. L., "Development of Multi-function Mulch papers and Evaluation of Their Performance," *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, **30**(3), 38-45(1998).
6. Lindgren, Å., Sjöström, M. and Wold, S., "Quantitative Structure-Effect Relationships for Some Technical Nonionic Surfactants," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**(7), 863-875(1996).
7. Uppgård, L., Lindgren, Å., Sjöström, M. and Wold, S., "Multivariate Quantitative Structure-Activity Relationships for the Aquatic Toxicity of Alkyl Polyglucosides," *J. Surfactants Deterg.*, **37**(2), 131-138(2000).
8. Han, I. S., "Environmentally friendly Nonionic Surfactant," *Surfactant/Adhesive*, **22**(3), 2-7(2005).
9. Gautam, K. K. and Tyagi, V. K., "Microbial Surfactants: A Review," *J. Oleo Sci.*, **55**(2), 155-166(2006).
10. Maneerat, S. J., "Biosurfactants from Marine Microorganism," *Sci. Tech.*, **27**(6), 1263-1272(2005).
11. Schramm, L. L., Stasiuk, E. N. and Marangoni, D.G., "Surfactants and Their applications," *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **99**(2), 3-48(2003).
12. Park, M. C. and Lee, M. C., "Effects of Polymeric Emulsifiers on the Properties of Acrylic Emulsion Pressure-Sensitive Adhesives," *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**(2), 1456-1460(2004).
13. Park, M. C. and Lee, M. C., "Adhesive Properties of Acrylic Emulsion Pressure Sensitive Adhesives with Polymeric Emulsifier," *Polymer*, **27**(6), 596-602(2003).
14. Seo, I. S. and Lee, M. C., "Effects of Intra-particle Composition on the Adhesive Properties and Water Dispersibility of Water Dispersible Acrylic Emulsion Pressure Sensitive Adhesive," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(5), 444-448(2007).
15. Li, B. and Brooks, B. W., "Semi-batch Processes for Emulsion Polymerisation," *Polym. Int.*, **29**(1), 41-46(1992).