

VOC 절감을 위한 알키드 수지의 O/W 에멀전 제조

이영상^{1†} · 이의수² · 하진국²

¹(주)효성 기술원 상용화 연구소, ²동국대학교 생명화학공학과
(2009년 7월 31일 접수, 2009년 9월 21일 수정, 2009년 11월 6일 채택)

Synthesis of O/W Emulsion of Alkyd Resin for Reducing of VOC

Young Sang Lee^{1†}, Euy Soo Lee², and Jin Kuk Ha²

¹The Technology Commercialization Center, R&D Business Labs of Hyosung Corporation, Anyang, Gyeonggi 431-080, Korea

²Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received July 31, 2009; Revised September 21, 2009; Accepted November 6, 2009)

요약: 유화제로 UNIQ-1 (isopropylamine alkyl aryl sulphonate)과 UNIQ-2 (alkoxylated glycol ether)를 혼합사용 하고, 오일 상으로 도료용 수지로 사용되는 유장 45% 알키드 수지를 사용하여 전상유화 방법으로 o/w 에멀전을 제조하였다. 에멀전 제조과정에서 HLB, 교반속도, 제조 온도가 입자크기에 미치는 영향을 조사하였으며, 입자크기는 HLB 값의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 또한, 저장온도 및 자연광에 대한 안정성을 평가하였다. 최종적으로 제조된 에멀전의 평균 입자 크기는 193 nm 이었으며, 기존 유성 수지에 비해 VOC 사용량을 90% 절감하였다.

Abstract: O/W emulsions were prepared with the phase inversion emulsification methods. The emulsifiers were used the UNIQ-1 (isopropylamine alkyl aryl sulphonate) and UNIQ-2 (alkoxylated glycol ether). Investigated effect that HLB value, agitator velocity and manufacture temperature get in mean particle size of emulsions. Mean particle size receives much effect of HLB value. Also, estimated stability about storage temperature and light. Emulsion's mean particle size was 193 nm lastly, reduced VOC amount used 90% than existing alkyd resin.

Keywords: emulsion, emulsifier, VOC, alkyd, polyester, resin

1. 서 론

고분자를 합성하는 수단으로 이용되는 반응은 크게 축합 중합반응(condensation polymerization)과 부가중합(addition polymerization)으로 구분할 수 있다. 알코올과 지방산의 에스테르 형성 반응으로 얻어지는 일종의 폴리에스테르인 알키드 수지는 1847년 Berzelious가 글리세린과 주석산으로부터 수지를 처음으로 합성한 이래, 1901년 Smith의 글리프탈수지 합성과 1927년 Kienle의 건성유 지방산에 의한 유 변성수지의 합성 등을 기초로 하여 도료용 합성수지로 발전해 왔다[1]. 동식물성 기름이나 지방산 및 다염기산과 다가 알코올의 축합중합에 의해 만들어지는 알키드 수지는 유장(oil length), 오일 및 다가 알코올의 종류, 산가, 하이드록시가 등을

쉽게 조합할 수 있어 다양한 종류의 제품이 가능하다. 또한 다른 도료용 수지와 상용성이 우수하여 페놀수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 아크릴 단량체 및 이소시아네이트 등으로 변성이 용이하다. 근래에 휘발성 유기화합물(VOC) 규제 등의 이유로 그 사용량이 감소하고 있으나, 아직까지 도료용 수지의 상당부분을 차지하고 있다.

최근 새집증후군(sick house syndrome)을 비롯하여, 도료, 접착제 등 각종 건축자재에서 포름알데히드를 비롯한 휘발성 유기화합물과 같은 인체에 치명적인 유해물질이 끊임없이 방출되고 있고, 이는 일반적으로 생각하는 것보다 더욱 심각하다. 최근 일본에서 3,800여 가구를 대상으로 조사한 결과에 의하면 실내공기가 실외보다 7.8배 정도 더 오염된 것으로 나타났으며, 아파트 등의 신축 건물 오염도는 더욱 심각해 기침, 폐렴 등을 유발하는 것으로 알려진 포름알데히드 농도

[†]Corresponding author: Young Sang Lee (y.s.lee@hyosung.com)

Table 1. Characteristics of emulsifier

Emulsifier	Chemical description	Surfactant type	HLB	Physical form at 25°C
UNIQ-1	Isopropylamine alkyl aryl sulphonate	Anionic	11.4	Liquid
UNIQ-2	Alkoxyated glycol ether	Nonionic	16.9	Solid

가 국제보건기구(WHO) 기준치인 0.08 ppm의 2~5배에 달하고 있어 실내공기 오염의 심각성을 경고하고 있다. 유럽의 경우 2007년까지 도료의 휘발성 유기화합물의 허용량을 350 g/l로 규정하고 있고, 2010년부터는 휘발성 유기화합물의 사용을 금지하고 있으며 국내도 이와 비슷한 실정이다.

이에 따라 도료의 휘발성 유기화합물을 절감하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 특히 휘발성 유기화합물 대신 청정 재료인 물(H₂O)을 사용한 수용화에 관한 연구가 진행되고 있다. 보통 알키드 수지는 폴리머 주쇄에 일정량의 음이온성기를 도입하고 중화제로 중화하여 수용화할 수 있으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 그러나 카르복시산기와 같은 친수성기를 도입한 수용성 알키드 수지는 특히 내약품성과 내수성 등의 물성 저하가 수반되기 쉽다. 이를 해결하기 위해 내수성이 우수한 분자구조를 설계[3]하거나, 건조 시 가교반응에 의한 친수성 관능기를 소멸시키는 방법 등이 연구되어져 있다[4].

그러나 기존에 사용되던 알키드 수지를 수용성 알키드 수지로 대체하기 위해서는 원료 및 배합, 공정의 변화와 개발에 장시간의 노력이 요구되며, 그에 따른 기존 도료와의 물성 차이 또한 클 것으로 사료된다. 그러므로 기존 수지를 그대로 이용하여 휘발성 유기화합물 규제에 대처할 수 있는 방법이 필요하다. 최근 이에 대한 대처 방법 중 하나로 유화제를 이용하여 유성 알키드 수지를 직접 수용화하는 방법이 제시되고 있으나, 아직까지 이에 대한 적용 사례보고가 미비한 실정이다.

보통의 에멀전 형태는 o/w (oil in water)와 w/o (water in oil)이다. O/W 에멀전을 만드는 방법에는 크게 유화제가 함유된 오일 상을 수상에 첨가하는 직접 유화법(direct emulsification)과 유화제가 함유된 오일 상에 물을 첨가하는 전상 유화법(phase inversion emulsification)이 있으며, 여러 가지 장점 때문에 일반적으로 직접 유화법이 많이 사용되어 왔다. 그러나 최근에는 미세하고 균일한 입자를 갖는 에멀전의 제조가 요구되어짐에 따라 미세한 입자를 얻을 수 있는 전상 유화법이 많이 사용되고 있는 추세이다[5]. 이외에도 미세 에멀전을 제조하는 방법에는 D상 유화법[6], 전상 온도 유화법[7], 액정 유화법[8] 및 비수 유화법[9] 등 계면활성제의 효율을 높이는 방법과 고압 유화기

를 이용한 기계적 방법[10]들이 개발되어져 있다. 특히 비수유화법의 경우 Griffin이 경험적으로 확립한 HLB (hydrophobic lipophilic balance)값[11]의 영향을 받지 않으면서도 미세 에멀전을 만들 수 있다고 보고 [12]되고 있으나, 이는 용매로 물을 사용하지 않고 물 대신 다가 폴리올을 사용하고 있다.

본 연구에서는 도료로 사용되는 유장 45% 알키드 수지를 고형 수지 형태로 합성하였다. 에멀전 제조시 두 종류 혹은 그 이상의 유화제를 혼합 사용하는 것이 각각을 단독으로 사용하는 경우보다 안정한 에멀전이 얻어진다고 보고[13,14]된 바 있으며, 그에 따라 알키드 수지를 수용화 시키기 위해 UNIQ-1, 2 두 가지 알키드 수용화용 유화제를 혼합하여 사용하였다. 입자크기에 미치는 영향을 조사하기 위해 유탁액 형성의 중요인자인 HLB 값, 교반속도, 온도를 변화시켜 실험하였다. 최종적으로 미세하고 균일한 입자를 얻을 수 있는 전상 유화법을 사용하여 평균 190 nm 정도의 입자크기를 갖는 o/w 에멀전을 제조하였으며, 안정성을 평가하였다. 제조된 알키드 에멀전의 휘발성 유기화합물 함유량은 50 g/l 이내이며, 이는 기존 유성 알키드 수지의 휘발성 유기화합물 함유량의 10% 수준이다.

2. 실험

2.1. 시약

도료에 사용되는 유장 45%의 중유성 알키드수지 합성에 사용한 지방산으로는 SOFA (soyabean oil fatty acid, (주)삼우유화)를 사용하였다. 다염기산으로는 99.8% 이상의 PA (phthalic anhydride, (주)애경유화), 다가 알코올로는 94% Glycerin (LG화학), PE (pentaerythritol, 삼양화학실업), 환류용제로는 m-xylene을 40% 이상 함유한 혼합 Xylene (mixed isomer, (주)SK)을 사용하였다. 수용화에 사용된 물은 이온교환수를 사용하였으며, Table 1의 UNIQUMA사 유화제를 사용하였다.

2.2. 알키드 수지 합성 및 수용화

에멀전 생성과정은 섞이지 않는 두 물질이 기계적으로 교반될 때 형성되며, 유화제(Table 1)를 첨가시킨 상은 연속상(continuous phase 또는 external phase)이 되고, 다른 환상은 계속 방울(미셀)로 남게 된다. O/W 에멀전에서 연속상은 물이 된다.

2.2.1. 알키드 합성

교반기와 수분 분리기, 환류냉각기, 질소 유입구가 장착된 2리터 용량 4구 둥근 바닥 플라스크에 지방산, 다염기산, 다가 알코올을 넣고, xylene으로 환류 시키면서 반응온도 215°C에서 6 h 반응시켜 산가 5~7, 유장 45%의 알키드 수지를 합성하였다. 합성된 수지의 고형분은 90%로 조정하였다. 산가가 높을 경우 수용화 과정에서 수지들이 뭉치는 현상이 발생할 수 있으므로 수산화칼륨(KOH) 등으로 중화하여 사용할 수 있으나, 본 연구에서는 기존의 유성 알키드 수지와 동일한 산가를 유지하기 위해 중화과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2.2. 수용화

교반기, 환류 냉각기, 질소 유입구가 장착된 2리터 용량 4구 둥근바닥 플라스크에 질소 기류 하에서 합성된 알키드 수지와 두 가지 유화제를 혼합하여 넣고 일정 교반속도로 교반하며 일정 온도로 승온한다. 승온 30 min 후 물을 2 h 동안 적하하며 온도를 유지하고, 적하가 끝나면 20 min 유지 후 냉각한다.

유탁액 및 에멀전 형성의 중요한자인 기계적 교반속도, HLB 값과 온도가 입자 크기에 미치는 영향을 관찰하기 위해 첨가순서, 불휘발분, 유화제 사용량 등의 조건들은 동일하게 하였으며, 그 외 실험 조건은 Table 2에 나타내었다. 불휘발분은 50%로 설계하였고, 혼합 유화제의 조성에 따른 HLB 값은 UNIQ-1/UNIQ-2의 혼합비를 무게비로 변화시켜 조절하였다. 혼합 유화제의 첨가량은 4.5 wt%로 고정하여 실험하였다. 이 첨가량은 기초실험 결과로 확인된, 실온에서 한 달 이상 안정한 에멀전 상태로 유지할 수 있는 최소 첨가량이며, 오일 상으로 액상 파라핀을 사용하여 전상 유화법으로 o/w 에멀전을 제조한 연구[5]에서도 이와 비슷한 유화제 사용량이 보고된 바 있다.

2.3. 기기 및 측정

점도는 Brookfield viscometer를 이용하여 저 점도는 LV 2, 60 rpm, 고 점도는 LV 3, 30 rpm으로 측정하였다. 입자크기 및 분포는 BeckmanCoulter사의 particle size analyser (LS230)를 사용하여 small volumn module에서 optical model을 이용, 2회 연속 측정하였다. 에멀전의 pH는 Metrohm사의 713 pH meter로 측정하였다.

2.4. O/W 에멀전의 안정성 평가

온도 및 시간에 따른 에멀전의 안정성을 평가하기 위해 7, 25, 45°C에서 30일 동안 평균 입자크기 변화를 관찰하였다. 광 안정도 측정은 자연광에 노출시킨 후 10일 동안 평균 입자크기 변화를 측정하여 관찰하였다.

Table 2. Manufacture condition of emulsions

	HLB	Agitator velocity (rpm)	Temperature (°C)
EMUL-1	14.15	300	70
EMUL-2	14.76	300	70
EMUL-3	13.05	300	70
EMUL-4	12.20	300	70
EMUL-5	11.40	300	70
EMUL-6	14.15	150	70
EMUL-7	14.15	400	70
EMUL-8	14.15	300	45
EMUL-9	14.15	300	90

Table 3. Properties of made emulsions

	Viscosity (ps)	Non volatility (%)	Mean particle diameter (μm)	pH
EMUL-1	3.10	49.13	0.303	4.274
EMUL-2	0.83	49.23	11.030	4.281
EMUL-3	0.71	49.18	0.193	4.066
EMUL-4	4.30	49.45	0.812	4.197
EMUL-5	3.60	49.42	1.448	4.291
EMUL-6	3.20	49.32	0.238	4.021
EMUL-7	3.80	49.51	0.288	3.982
EMUL-8	100.00 ↑	49.19	0.260	3.861
EMUL-9	67.00	49.26	0.234	3.705

3. 결과 및 고찰

Table 2와 같은 조건으로 제조된 에멀전의 기초 물성을 Table 3에 나타내었다. 불휘발분과 pH는 모든 실험 조건에서 거의 동일한 결과를 나타내었다. 기본적으로 13.05~14.15의 HLB 값과 70°C, 300 rpm의 교반속도에서 0.3 μm 이하의 평균 입자 크기를 가지는 에멀전이 제조되었으며, 0.7~3.8 ps의 점도 값을 나타내었다. 교반속도 변화를 주었던 EMUL-6, 7은 별다른 변화가 없었으며, 온도 변화를 주었던 EMUL-8, 9는 점도가 매우 높게 나타났는데, 온도가 점도에 미치는 영향에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 특히 HLB 값이 변화범위 내에서 최대, 최소 값이었던 EMUL-2, 5의 경우 평균 입자 크기가 최대 11.03 μm으로 다른 실험 결과들과 큰 차이를 나타내었으며, 상온 방치 시 하루 만에 상 분리 현상이 발생하였다. 이는 유화제를 이용한 유성 알키드의 에멀전 제조 시 HLB 값이 입자 크기뿐 아니라 저장 안정성에도 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

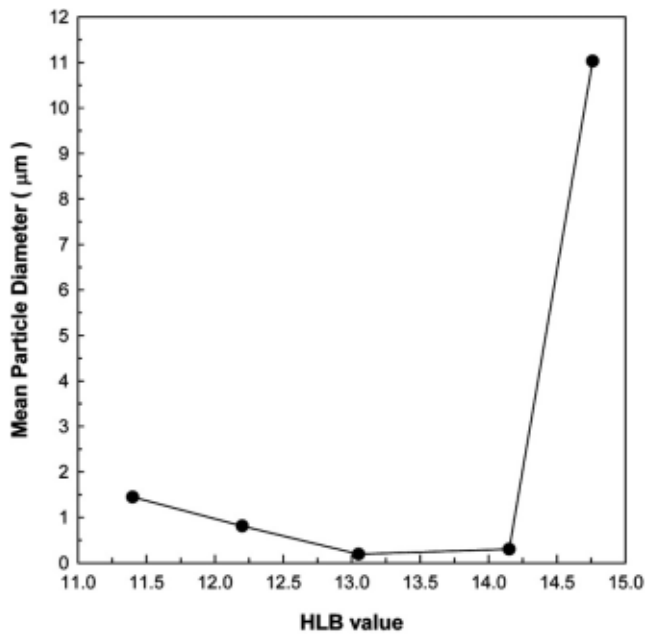


Figure 1. Mean particle size change for HLB value at 300 rpm, 70°C.

3.1. HLB 값에 따른 입자크기 변화

Figure 1에 300 rpm, 70°C 조건으로 유화제 혼합비에 따라 정해진 HLB에 따른 입자크기 변화를 나타내었다. HLB 값이 11.4일 때 입자크기는 1.448 µm이며 HLB 값이 증가함에 따라 입자크기가 점차 감소하는 것으로 보인다. HLB 값이 13.05일 때 입자크기는 0.193 µm로 최소 값을 나타내며 HLB가 14.15일 때 0.303 µm를 나타내다가 HLB 값이 더 커지면 입자크기가 급속히 증가하는 것으로 나타났다. HLB 값이 13.05~14.15 사이일 때 입자크기가 0.3 µm 이내로 미세하게 만들어지는 것으로 보이며, HLB 값이 입자크기에 큰 영향을 주는 것으로 사료된다.

3.2. 교반속도 및 온도에 따른 입자크기 변화

Figure 2와 Figure 3에 동일한 HLB 값(14.15)에서 교반속도 및 온도에 따른 입자크기 변화를 나타내었다. 교반속도 및 온도의 경우 본 연구의 변화조건에서는 입자크기에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. Figure 2에서 교반속도가 증가함에 따라 입자크기가 미세하게 감소하는 것으로 보이며, 이는 전상 유화법에서 물 첨가 전 빠른 교반이 미세한 미셀을 형성하는데 도움을 준다고 알려진 일반적인 이론과 일치한다. Figure 3에서 보는 바와 같이 온도 또한 입자크기에 큰 영향을 미치지 않고 있으며, 에멀전 제조 시 고형 수지의 원활한 교반을 위해서 70°C가 적당한 것으로 사료된다.

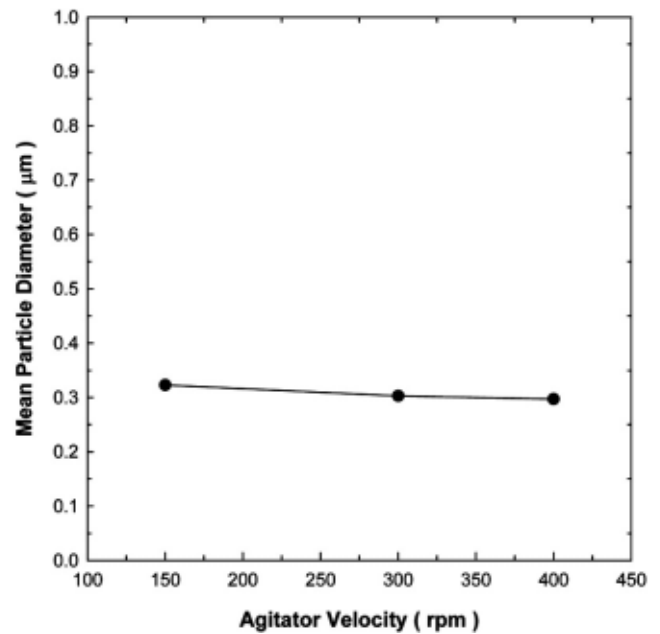


Figure 2. Mean particle size change for agitator velocity at HLB value 14.15, 70°C.

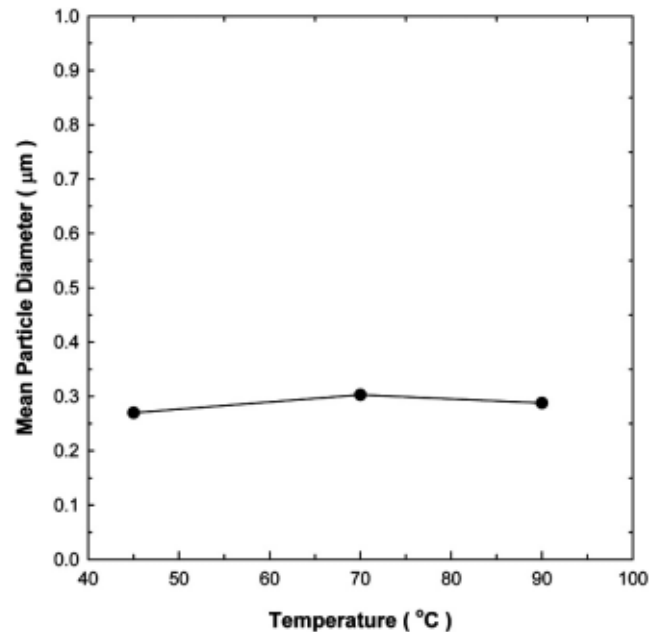


Figure 3. Mean particle size change for manufacture temperature at HLB value 14.15, 300 rpm.

3.3. 에멀전 입자크기 및 분포

본 연구에서 최적조건으로 판단되는 300 rpm, 70°C, HLB 값 13.05에서 제조된 EMUL-3의 입자크기 및 분포를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 입도분포는 Gaussian 분포를 하고 있으며 평균 입자 크기는 0.193 µm (193 nm)로 직접 유화법에서 얻을 수 있다고 알려진 수십 µm 크기의 에멀전보다 작

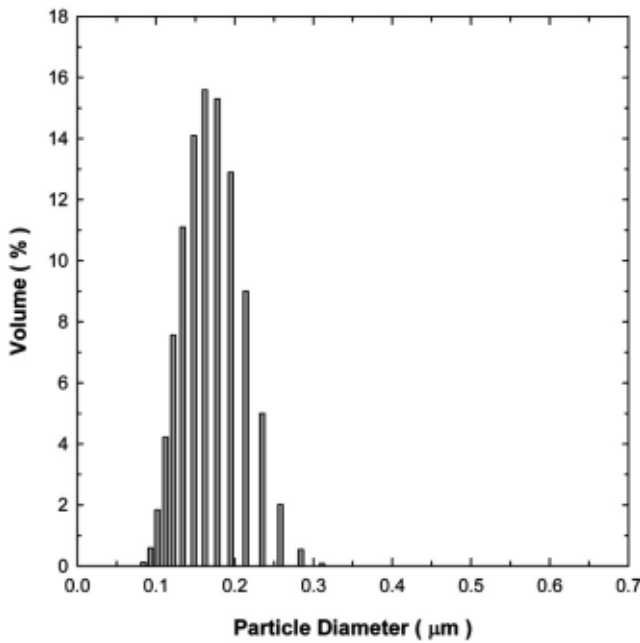


Figure 4. Particle size distribution of o/w emulsion (EMUL-3).

은 나노 크기 입자를 얻을 수 있었다. 이는 두 가지 유화제를 적절히 혼합하여 본 연구에 사용된 알키드 수지에 알맞은 유화제와 최적 HLB 값을 사용했기 때문인 것으로 사료된다.

3.4. 에멀전 안정성

에멀전의 안정성 시험은 일반적인 저장조건에서 에멀전의 저장수명을 예측하기 위함이며, 열역학적으로 불안정한 에멀전의 온도변화는 에멀전 안정성 관찰에 중요한 인자이다. 많은 시각적인 방법을 제외하고 입자크기 변화의 측정은 에멀전의 불안정성을 설명하는 가장 적당한 방법이다. Figure 5는 EMUL-3을 사용하여 7, 25, 45°C에서 30일 동안의 시간에 따른 온도 안정성 실험 결과를 나타낸 것이다. 7°C와 25°C에서 평균 입자 크기 증가는 시간 경과에 대해 0.192 µm에서 0.194 µm 정도로 거의 변화가 없이 안정함을 알 수 있다. 45°C일 때 시간에 따라 평균 유화 입자크기가 증가하는 것으로 보이나, 그 증가량은 0.192 µm에서 0.198 µm로 극히 미비하였다. 자연광에 의한 광안정성 시험도 Figure 6에서와 같이 평균 유화입자 크기 변화가 거의 없이 안정함을 볼 수 있었다.

4. 결 론

도료로 사용되는 유장 45% 알키드 수지를 불휘발분 90%의 고형분 형태로 합성하였다. 합성된 알키드 수지는 UNIQ-1 (isopropylamine alkyl aryl sulphonate)와

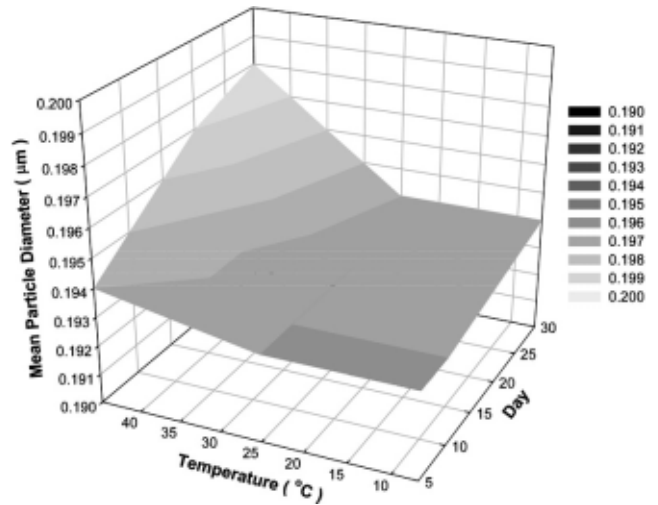


Figure 5. Mean particle size change of o/w emulsion for time at 7°C, 25°C and 45°C (EMUL-3).

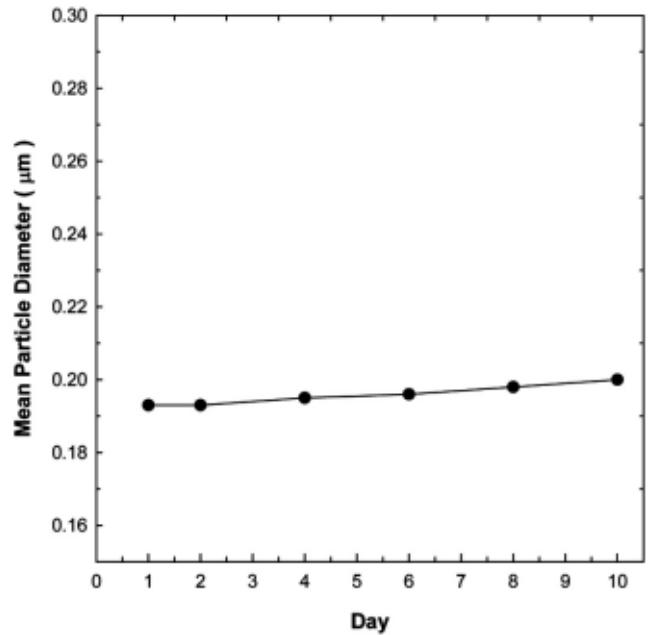


Figure 6. Mean particle size change of o/w emulsion at day light (EMUL-3).

UNIQ-2 (alkoxylated glycol ether)를 유화제로 사용하여 전상 유화법을 이용, 이온교환수를 연속 상으로 하여 o/w 에멀전을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 기존에 연구되어진 수용성 알키드 수지 제조 방법과는 다르게 별도의 설비 및 공정 변화 없이, 유화제 및 유화 공정만으로 기존 알키드 수지를 수용화할 수 있었다.

2) 적당한 유화제 및 최적 제조 조건을 찾음으로써 평균 입자크기 193 nm를 갖는 에멀전을 제조할 수 있었다.

3) 본 연구에 사용된 알키드 수지의 경우 입자크기는 교반속도, 온도에 의한 영향을 거의 받지 않으며, HLB 값에 민감하게 변화하였다.

4) 기존 유성 알키드 수지의 휘발성유기 화합물을 10% 수준으로 줄임으로써 도료에 적용 시 VOC 절감에 큰 효과가 기대된다.

참 고 문 헌

1. 外村貞一, 色村, **64**, 537 (1991).
2. Y. H. Cho, K. J. Kang, and S. T. Noh, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 698 (1994).
3. D. J. Golob, *Mod. Paint Coat.*, **79**, 69 (1989).
4. M. A. Lerman, *J. Coat. Tech.*, **48**, 37 (1976).
5. G. H. Kim *et al.*, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 538 (1995).
6. 平井義和, 鷺谷廣道, *Fragrance Journal*, **4**, 34 (1993).
7. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258 (1969).
8. 鈴木敏幸, *Fragrance Journal*, **4**, 23 (1993).
9. 鈴木喬, 特許公告 昭和57-29213 (1982).
10. 植田光一, *Fragrance Journal*, **4**, 57 (1993).
11. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **5**, 249 (1954).
12. R. V. Peterson and R. D. Hamill, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **19**, 627 (1968).
13. H. S. Lee and J. S. Kim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 196 (1993).
14. W. Van Nieuwenhuysm, *ibid*, **53**, 425 (1976).