

계면활성제의 종류에 따른 수성 아크릴 접착제의 물성변화

박종권 · 정노희[†]

충북대학교 공업화학과, 대한민국
(2017년 5월 11일 접수, 2017년 5월 29일 심사, 2017년 7월 12일 채택)

Properties of Water-based Acrylic Adhesives Depending on Surfactants

Jong-Kwon Park and Noh-Hee Jeong[†]

Dept. of Eng. Chem., Chungbuk Univ., Cheongju 28644, Korea
(Received May 11, 2017; Revised May 29, 2017; Accepted July 12, 2017)

초 록

본 실험은 다양한 계면활성제를 이용해 수성 아크릴 에멀전 접착제를 제조하고 그 특성을 조사하였다. 제조한 접착제의 특성으로 고형분, 전환율, 입도분포, 초기접착력 등의 물성을 통해 비교하였다. 접착제의 고형분을 측정된 결과는 60% 이상의 높은 값을 나타냈으며 에멀전 중합의 전환율은 합성한 계면활성제를 2 wt% 농도로 첨가하였을 때 97%로 측정되었다. 입도분포의 분석 결과는 양이온 계면활성제를 첨가한 경우에 290~470 nm의 작은 입자의 접착제가 제조되었고 초기접착력과 접착 발현시간 또한 증가되었다. 최대 접착력은 단일의 계면활성제(POE 23)를 사용했을 때 2.55 kgf의 값을 나타냈고 다른 계면활성제를 사용한 경우보다 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. 양이온 제미니 계면활성제를 첨가하여 제조한 접착제의 부식방지력은 48 h 동안 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract

In this study, aqueous acrylic emulsion adhesives were prepared using various surfactants and their properties were also investigated. Solids content, conversion, particle size distribution and initial adhesion properties of the prepared adhesives were compared with each other. The solid content of the adhesives was evaluated 60% and the conversion rate of the emulsion polymerization was 97% at 2 wt% concentration of synthesized surfactants. The particle size distribution analysis revealed that the size distribution of adhesive particles was 290~470 nm when the synthesized cationic surfactant was added. The initial adhesion and adhesion time were also improved. The maximum adhesive strength was found to be 2.55 kgf when using a single surfactant (POE 23), and superior to that of using other surfactants. It was confirmed that the corrosion inhibition of the adhesive prepared by adding the cationic gemini surfactant was maintained for 48 hours.

Keywords: cationic surfactant, adhesive, corrosion inhibition, initial adhesion, maximum adhesion

1. 서 론

산성비와 같은 산성 용액에 의한 철 표면의 부식현상은 산업적으로 부식을 방지하기 위해 상당한 비용을 발생시킨다[1]. 양이온 계면활성제는 친수기의 전하가 양으로 하전 되는 계면활성제를 말하며 살균, 대전방지, 부식방지 성능 등을 가진 것으로 알려져 있다. 그중 4급 암모늄계 양이온 계면활성제는 일반적으로 물에 해리되었을 때 전기적인 특성에 의해 금속의 표면에 흡착된 후 부식방지의 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[2,3]. 기존의 연구를 통해 임계미셀농도에 근접한 용액에서 계면활성제가 금속의 표면에 흡착된 후 표면에 보호층을 형성하고 이를 통하여 부식을 억제하는 효과를 가진 것으로 알려져 있다

[4]. 선행된 연구결과로 양이온 계면활성제가 철과 같은 금속의 표면에 직접적인 흡착을 통하여 부식 방지성을 얻지만 이러한 방법은 용액 내에 첨가되는 물질이나 계면활성제의 수용액의 농도가 변화되면 부식 방지성능이 감소되는 문제점을 가지고 있다[5-8]. 따라서 보다 일정한 부식 방지력을 나타내며 주위 변화에 영향받지 않는 제형이나 제품에 대한 연구가 필요하다. 일반적으로 에멀전형 접착제는 저렴한 가격과 사용의 편리함 때문에 건축자재, 화장품포장, 의료용 등에 널리 사용되고 있으며, 또한 수성이라는 친환경적 장점 때문에 벤젠이나 톨루엔과 같은 용제를 사용함에 따라 그로 인해 인체에 미치는 영향과 환경오염 등과 같은 문제점이 끊임없이 제기되고 있는 용제형 접착제를 대체하고 있다[9-14]. 하지만 수성 에멀전 접착제는 긴 건조시간을 필요로 하고 접착력, 유지력, 초기접착력과 같은 접착 물성의 발현이 용제형 접착제에 비교하였을 때 크게 떨어진다는 단점을 가지고 있다[15].

본 연구에서는 양이온 계면활성제를 수성 에멀전 접착제 제조에 응용하여 그에 따른 접착제의 물성변화를 측정하였다. 수성 에멀전 접착제를 중합 시 물성에 영향을 줄 수 있는 요인들은 중합 방법, 모노

[†] Corresponding Author: Chungbuk Univ.,
Dept. of Eng. Chem., Cheongju 28644, Korea
Tel: +82-43-261-2440 e-mail: nhjeong@chungbuk.ac.kr

Table 1. Used Material for Preparation of Adhesive

Material	Grade (Assay %)	Maker
2-Ethyl hexyl acrylate	95%	Junsei chemical
n-Butyl acrylate	97%	Junsei chemical
Ethyl acrylate	97%	Junsei chemical
Vinyl acrylate	95%	Junsei chemical
Methacrylic acid	95%	Junsei chemical
Acryl amide	98%	Junsei chemical
Sodium acetate	95%	Sam-chun chemical
Calcium acetate	95%	Sam-chun chemical
Alkyl alcohol (C ₈ -C ₁₆) ethoxylate (NFE 40)	Extra	Dongnam chemical
Polyoxyethylene 23 lauryl ether (POE 23)	Extra	Junsei chemical
2-Propyl alcohol	97%	Sam-chun chemical
Ammonium persulfate	Extra	Sam-chun chemical

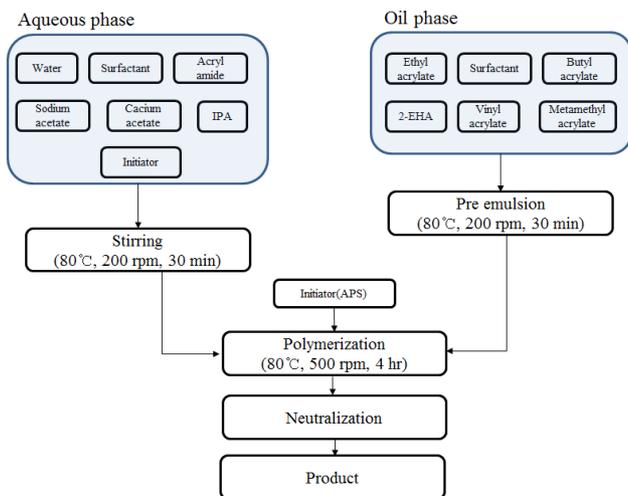


Figure 1. Flow chart for preparation of water based adhesive.

며 종류, 개시제 및 계면활성제의 종류와 양, 입자 크기 및 분포 등이 있으며 이에 관한 연구를 진행하였다. 제조한 수성 에멀전 접착제의 계면활성제 조성 변화가 최종 접착제의 입도분포에 미치는 영향과 고형분, 초기접착력, 최대접착력, 접착발현시간, 부식방지력 등과 같은 물성에 미치는 영향을 비교 및 검토하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

실험재료는 Table 1에 나타내었고 고순도의 시약을 사용하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 본 실험에 사용한 양이온 계면활성제는 실험실에서 합성한 것을 이용하였다.

2.2. 수성 에멀전 접착제의 제조

에멀전 접착제에 사용한 계면활성제는 비이온 계면활성제인 alkyl alcohol(C₈-C₁₆) ethoxylates (NFE 40), polyoxyethylene 23 lauryl ether(POE 23)와 이온성 계면활성제인 양이온 제미니 계면활성제와 일반적인 양이온 계면활성제 cetyl trimethylammonium bromide (CTAB)를 이용하였으며 각각의 접착제 제조는 사용한 계면활성제의

함량(wt%)을 변화시켜 제조하였다. 제조방법은 Figure 1에 나타났다. 1 L 반응기에 증류수 160 mL를 넣고 계면활성제와 개시제로 ammonium persulfate 5% 용액을 5 mL를 넣은 다음 120 rpm 속도로 교반하여 반응기의 내부 온도를 75 °C로 유지시키면서 수상을 제조한다. 유상의 제조는 별도의 용기에 증류수 160 mL와 비이온 계면활성제를 넣고 용해시킨 다음 n-butyl acrylate 280 g, 2-ethylhexyl acrylate 70 g, methyl metacrylate 40 g, methyl acrylate 10 g 등을 넣고 3000 rpm의 속도로 교반하여 유화시켜 pre-emulsion을 만든 후 pre-emulsion을 10 wt%를 먼저 반응기 안에 넣고 온도를 40 °C로 유지하며 중합을 시작하였다. 초기 반응 후 반응기의 온도를 75~80 °C까지 상승시킨 후 교반속도를 500 rpm으로 증가시켜 남은 90 wt%의 프리에멀전을 일정한 속도로 4 h 동안 반응기 안에 투입시키면서 교반하였다. 이때 개시제 5 mL도 같은 속도로 함께 적하 시킨다. 반응 후 미반응 모노머가 남아 있을 경우에 대비하여 중합시간을 2 h 추가하였으며, 중합된 에멀전의 pH를 6.5~7.0으로 조절하였다.

2.3. 수성 에멀전 접착제의 물성평가

2.3.1. 전환율 및 고형분

5 mL 피펫을 이용하여 약 1 h 간격으로 시료를 채취하여 알루미늄 접시에 담아 무게를 측정한다 다음 진공상태의 오븐에서 24 h 동안 건조시켜 반응하지 않은 모노머와 불순물을 제거한 다음 80 °C 오븐에 넣고 무게를 측정하여 전환율 및 고형분을 중량법으로 계산하였다.

건조기에서 꺼낸 시료는 데시케이터 안에서 냉각한 후 그 무게를 소수점 이하 3자리까지 측정하고 측정값을 다음 식에 따라 대입하여 전환율 및 고형분을 백분율(%)로 산출하였다.

$$\text{Solid content (\%)} = \frac{W_d}{W_s} \times 100$$

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{W_d}{W_s T_s} \times 100$$

W_d : Sample weight of after drying

W_s : Sample weight of before drying

T_s : Ideal solid content (%)

Table 2. Solid Contents of Prepared Adhesive by Various Surfactants

Adhesive by different surfactant	NFE 40	POE 23	NFE 40 + Gemini	NFE 40 + DT	NFE 40 + CTAB	NFE 40 + Gemini + DT
Solid content(%)	56.8	58.3	62.1	61.9	57.9	61

NFE 40 : Alkyl alcohol(C₈C₁₆) ethoxylates

POE 23 : polyoxyethylene 23 lauryl ether

Gemini : α, ω -alkane-bis(N-alkanoyloxyethyl -N,N-dimethyl)-diammonium bromide

DT : N-dodecyl-N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium chloride

CTAB : Cetyl trimethylammonium bromide

2.3.2. 평균 입도분포

제조된 접착제의 평균 입도 크기를 확인하기 위해서 동적광산란광도계(Dynamic light scattering, Zetasizer Nano ZS, Malvern Co., UK)를 사용하였다. 제조된 접착제 0.5 g을 취하여 50 mL의 증류수에 희석시킨 후 평균값으로 입도크기를 측정하였다. 측정된 값의 정확도를 위하여 각각 5회 이상 측정하여 평균값을 나타내었다.

2.3.3. 초기접착력

한국 산업규격 KS A 1107 접착테이프 및 점접 시트의 시험 방법에 의거하여 시험하였다. 시험편은 그래프트지를 사용하여 너비 25 mm, 길이 300 mm로 절단하여 5매를 채취하였다. 시험편에 접착제 시료를 50 μ m의 두께로 일정하게 도포시킨 후 건조기에서 10 min 건조시킨 후 상대습도 65 \pm 2%, 온도 25 \pm 1 $^{\circ}$ C인 표준상태에서 24 h 건조 후 만든 시험편을 사용하였고, 30 $^{\circ}$ 각도로 경사판을 조절한 Ball Teck 측정기(Dow Ball Tackiness Tester, Kee-Pae Trading, Korea)를 이용, 경사판에 점착면을 위로하여 시험편을 설치하고 시험용 폴리에스테르 필름을 시험편의 점착면 위의 위치에 붙였다.

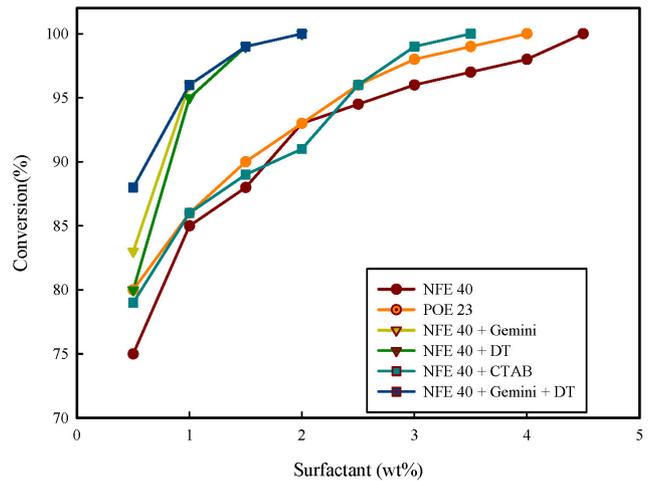
Steel ball은 고탄소 크롬 베어링 강재로 지름이 1/32 inch (Ball No. 1)에서부터 32/32 inch (Ball No. 32)까지 범위의 것을 사용하였고, 볼의 크기를 변화시켜 시험편당 5회씩 측정하여 완전히 정지하고 5 s 이상 움직이지 않는 가장 큰 볼을 초기접착력으로 하였다. 이렇게 5매의 시험편의 평균치를 구해 초기접착력을 구하였다.

2.3.4. 최대접착력

한국 산업규격 KS A 1107에 의거하여 너비 및 길이가 각각 25 mm 250 mm로 절단하여 5개 시편을 크라프트지를 사용하여 제작하였다. 시료를 50 μ m의 두께로 일정하게 도포시킨 후, 건조기에서 10 min 건조시킨 후 상대습도 65 \pm 2%, 온도 25 \pm 1 $^{\circ}$ C인 표준상태에서 24 h 건조 후 만든 시험편을 사용하였고, 중합된 접착제를 시험편에 붙여 압착시킨 다음 24 h 이상 충분히 건조 후 180 $^{\circ}$ 박리 시험기를 이용하여 300 \pm 30 mm의 속도로 측정하여 평균치를 구하였다. 측정에 사용한 장비는 Instron사의 3344이다.

2.3.5. 접착제의 부식방지력

접착제의 부식방지력은 양이온 제미니 계면활성제의 부식방지력 시험을 변형하여 실험을 진행하였다. 부식방지력에 대한 평가는 weight-loss법을 사용하였고 실험방법은 다음과 같다[20]. 제조한 접착제를 이용하여 표면 전처리된 시료를 코팅한다. 코팅 후 충분히 건조(24 hr)시킨 시료를 미리 준비한 1 M의 염산 용액에 침지시킨 후 최소 30 min 간격으로 측정하고 3 h 지난 후 1 h 단위로 측정하였다. 측정시간이 48 h 지났을 때 실험을 종료하였다. 이후 무게감량을 측정 한 결과를 통하여 접착제의 부식방지력을 평가하였다.



NFE 40 : Alkyl alcohol(C₈C₁₆) ethoxylates

POE 23 : polyoxyethylene 23 lauryl ether

Gemini : α, ω -alkane-bis(N-alkanoyloxyethyl-N,N-dimethyl)-diammonium bromide

DT : N-dodecyl-N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium chloride

CTAB : Cetyl trimethylammonium bromide

Figure 2. Conversion of prepared adhesives with different surfactants.

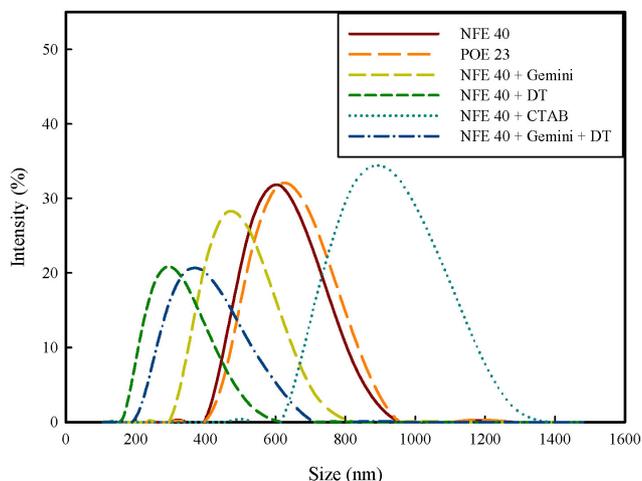
3. 결과 및 고찰

3.1. 전환율 및 고형분

기존의 수성 에멀전 접착제 제조방법에 합성한 양이온 계면활성제를 첨가하여 유화중합을 진행하였다. 유화제는 에멀전의 입자 크기를 결정하기 때문에 중합반응 안정성 등 물성에 큰 영향을 준다. 따라서 유화제의 종류와 농도에 따른 유화중합의 전환율을 측정하였고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 0.5 wt%의 계면활성제 농도에서 전환율이 약 58%의 값을 나타내고 1.5 wt%의 농도 이후에는 85%로 급격히 증가하다가 2 wt%의 농도에서 전환율이 약 97%로 나타났다. 또한 농도가 증가됨에 따라 일정한 값을 유지하는데 그 이유로 반응에 참여하는 모노머가 유화중합을 하는데 거의 소모되어 계면활성제의 양이 늘어나도 반응하지 않기 때문에 상승 폭이 완만해졌다는 것을 알 수 있었다. 위의 연구 결과로 알 수 있는 사실은 합성한 계면활성제가 단일 사슬의 계면활성제보다 낮은 농도의 임계미셀 농도를 가지고 있어 보다 유화중합이 낮은 농도에서 이루어져 다른 비이온 계면활성제 단독계나 혼합계 보다 낮은 계면활성제 농도에서 높은 전환율을 나타냈다고 생각된다. 또한, 제조한 접착제의 고형분 농도를 구하고 그 값을 Table 2에 나타내었다. 실험결과 56.8~60%의 고형분의 농도를 갖는 것을 확인하였다. 이러한 결과로 알 수 있는 사실은 고형분이 60% 이상일 경우 용제형 접착제에 상응하는 건조성을 부여하는 것이 가능하고 이러한 고농도의 접착제는 건조에 들어가는 에너지를 절감시켜 생산성 향상에도 도움이 되므로 용제형 접착제에

Table 3. Initial Tackiness of Prepared Adhesive with Different Surfactant

Adhesive by different surfactant	NFE 40	POE 23	NFE 40 + Gemini	NFE 40 + DT	NFE 40 + CTAB	NFE 40 + Gemini + DT
Initial tackiness (#)	22	23	4	32	24	30



NFE 40 : Alkyl alcohol(C₈-C₁₆) ethoxylates

POE 23 : polyoxyethylene 23 lauryl ether

Gemini : α, ω -alkane-bis(N-alkanoyloxyethyl-N,N-dimethyl)-diammonium bromide

DT : N-dodecyl-N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium chloride

CTAB : Cetyl trimethylammonium bromide

Figure 3. Particle size analysis of prepared adhesives with different surfactants.

상응하는 초기접착력을 발휘할 수 있을 것이라 생각된다. 합성한 양이온 계면활성제를 비이온 계면활성제와 혼합하여 접착제를 제조 시 높은 고형분의 접착제를 얻은 이유라 생각되는 것으로 양이온 계면활성제의 소수기 개수가 2개이기 때문에 일반적인 계면활성제 보다 모 노머에 우수한 유화특성을 가지므로 이와 같은 결과가 나타난 것이라 생각된다.

3.2. 입도분포

접착제에서 계면활성제의 역할은 미셀의 형성, 접착제의 유화, 입자의 크기, 분산, 안정화 등이다. 따라서 유화제에 따라 접착제의 입자 크기 등의 물성이 달라질 수 있다. 따라서 Figure 3에 계면활성제의 종류에 따른 입자의 크기를 나타냈다. 단일 비이온 계면활성제 NFE 40을 사용한 경우 600 nm의 평균 입자 크기를 가지는 것을 확인할 수 있었으며 다른 비이온 계면활성제인 POE 23을 사용한 경우도 비슷한 크기인 630 nm의 평균 입자 크기를 가지는 것을 입도분석 결과를 통하여 알 수 있었다. 비이온 계면활성제를 적용하여 제조한 접착제는 비교적 일정한 크기를 가지고 있었다. 본 연구를 통하여 합성한 양이온 계면활성제를 NFE 40에 첨가하여 제조한 접착제의 입자의 평균 크기를 살펴보면 두 종류의 계면활성제를 적용하여 제조한 접착제의 평균 입자 크기가 NFE 40 + Gemini의 경우 470 nm의 크기를 나타내고 NFE 40 + DT의 경우 290 nm, NFE 40 + Gemini + DT를 사용하였을 시 365 nm의 크기를 나타내며 보다 다분산성이라는 것을 알 수 있다. 이러한 특성이 나타나는 이유는 비이온 계면활성제와 양이온 계면활성제를 혼합하여 미셀을 생성할 때 양이온 계면활성제가 비이온 계면활성제 사이에 위치하게 되며 보다 조밀한 미셀을 형성하게 되어 이러한 현상이 나타나는 것이라 생각되어진다. 종이의 표면

을 확대하여 보면 균일하지 못한 표면을 확인할 수 있으며 작고 미세한 입자를 형성할수록 보다 큰 입자보다 표면에 보다 많은 입자의 접착제가 조밀하게 흡착 가능할 것으로 생각된다. 이러한 현상이 양이온 계면활성제를 첨가하였을 경우 나타나는 일반적인 현상인지 확인하기 위하여 대표적인 단일 사슬을 가진 양이온 계면활성제 CTAB를 첨가하여 접착제를 제조하여 평균 입자 크기를 측정하여 본 결과 비이온 계면활성제를 단독으로 사용했을 때보다 오히려 입자의 크기가 증가하는 현상을 보였다. 따라서 합성한 양이온 계면활성제가 보다 유화증합에 적합하다는 것을 알 수 있었다.

3.3. 초기접착력 측정

Table 3은 계면활성제의 종류를 변화시켜 만든 접착제의 초기접착력을 나타낸 값이다. 비이온 계면활성제 NFE 40과 POE 23의 측정값은 각각 #22와 #23의 초기접착력을 나타내었다. 합성한 양이온 계면활성제를 첨가하여 제조한 접착제의 초기접착력을 살펴보면 Gemini의 초기접착력은 #4의 낮은 값을 나타냈다. 그러나 DT를 첨가한 접착제의 경우 #32를 나타내었다. 일반적인 초기접착력은 분자량이 작을수록, 유연할수록, 무를수록 증가하고 반대로 분자량이 크고, 딱딱할수록 초기접착력이 감소한다. 이러한 사실을 바탕으로 Gemini를 첨가하여 제조한 접착제의 특성이 DT를 첨가하여 제조한 접착제보다 높은 분자량을 가지고 있고 더 딱딱할 것으로 생각된다. 단일 사슬의 양이온 계면활성제를 첨가하였을 때 물성을 알아보기 위해 CTAB를 첨가하여 제조한 접착제의 초기접착력을 측정해 값이 #24로 비이온 계면활성제만 첨가된 접착제와 큰 차이를 보이지 않았다. 마지막으로 Gemini와 DT를 혼합하여 제조하였을 경우, DT를 첨가하여 제조한 접착제보다 물성이 다소 떨어지지만 #30이라는 우수한 초기접착력을 나타내는 것을 알 수 있었다.

3.4. 접착발현시간 측정

합성한 접착제를 Instron사의 3344 기기를 이용하여 접착발현시간을 측정하였고 그 결과를 Figure 4와 Figure 5에 나타내었다.

Figure 4에서 사용한 접착제는 비이온 계면활성제 NFE 40과 합성한 양이온 계면활성제 DT를 사용하여 제조한 접착제의 접착 물성의 변화에 대한 것이다. 접착제를 사용하여 피착제를 접착 후 1 min 간격으로 접착력을 측정하였고 1 min 지난 후 접착물성은 0.377 kgf를 나타냈다. 4 min 경과 후 접착물성은 0.836 kgf로 큰 차이를 보이지 않고 이후 시간의 흐름에 따라 접착 물성의 변화는 오히려 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 피착제로 사용된 종이의 파단 때문에 생기는 현상이다. 각각의 접착제에 대한 접착 발현 시간을 측정하였으며 실험 결과를 Figure 5에 나타냈다. 양이온 계면활성제 DT가 들어간 접착제가 가장 빠른 접착 물성을 보이는 것을 측정할 수 있었으며 비이온 계면활성제가 단독으로 들어간 접착제의 경우 접착 물성 발현까지 10 min 이상의 시간을 필요하는 것을 알 수 있었다. 합성한 계면활성제 Gemini를 첨가한 접착제의 경우 접착물성의 발현시간이 다른 비이온 계면활성제와 비슷한 경향을 보였다. Gemini와 DT를 혼합하여 제조한 접착제의 경우 접착물성은 Gemini를 단독으로 사용한 경우 보다 낮지만 빠른 접착 물성을 발현하는 것을 측정을 통해 알 수 있었다.

Table 4. The Maximum Peel Strength of Prepared Adhesive with Different Surfactant

Adhesive by different surfactant	NFE 40	POE 23	NFE 40 + Gemini	NFE 40 + DT	NFE 40 + CTAB	NFE 40 + Gemini + DT
Maximum peel strength (kgf)	1.94	2.55	1.94	2.04	2.14	2.04

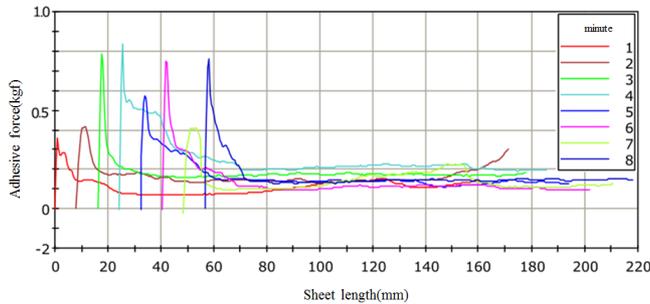
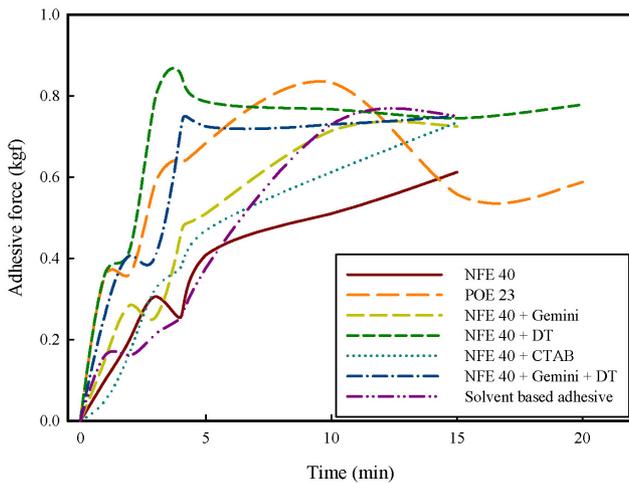


Figure 4. Prepared adhesive (NFE 40 + DT) of peel test by instron-3344.



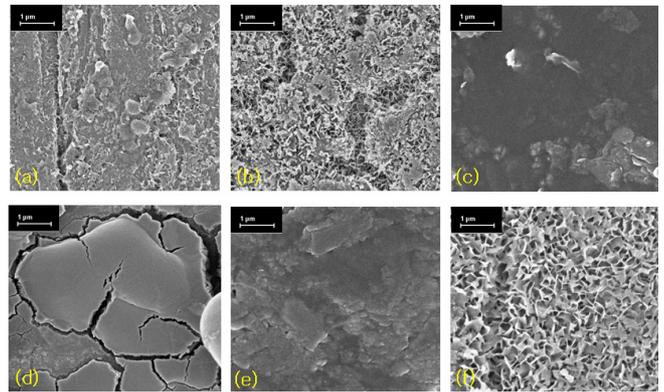
NFE 40 : Alkyl alcohol(C₈-C₁₆) ethoxylates
 POE 23 : polyoxyethylene 23 lauryl ether
 Gemini : α,ω-alkane-bis(N-alkanoyloxyethyl-N,N-dimethyl)-diammonium bromide
 DT : N-dodecyl-N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium chloride
 CTAB : Cetyl trimethylammonium bromide

Figure 5. The expression rate of prepared adhesive used different surfactants.

제조한 접착제와 비교하기 위하여 용제형 접착제의 접착 발현 속도를 측정해 보았다. 그 결과 용제형 접착제의 경우도 접착물성의 발현까지 10 min 시간이 필요한 것을 확인하였고 합성한 계면활성제 DT를 적용하면 유화중합의 결과 유연한 성질을 가지는 접착제가 제조되고 이로 인하여 기존의 접착제보다 빠른 접착 물성 발현을 나타낼 수 있다는 사실을 알게 되었다.

3.5. 최대접착력 측정

계면활성제의 종류를 변경하며 제조한 접착제의 최대 물성 측정에 관한 결과를 Table 4에 나타냈다. 최대 접착력을 측정하기 위하여 피착제를 준비하여 접착제를 도포하고 충분한 건조시간(48 hr)이 지난 후에 측정하였다. 그 결과 비이온 계면활성제 POE 23을 이용하여 제조한 접착제의 최대 접착력이 2.55 kgf 값을 갖는 것을 확인하였고 다른 비이온 계면활성제인 NFE 40을 사용한 경우는 그 값이 1.94 kgf를 나타내는 것을 측정하였다. Gemini와 DT를 첨가하여 제조한 경우에는 각각 1.94 kgf와 2.04 kgf 값을 가지는 것을 확인하였다. 또한 다른



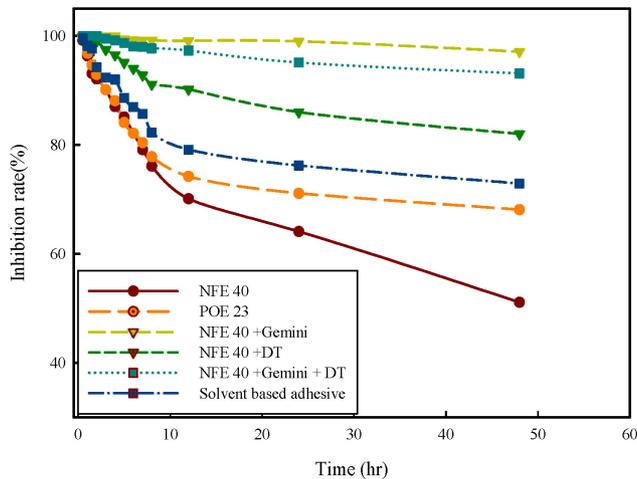
(a) NFE 40 (b) POE 23 (c) NFE 40 + Gemini (d) NFE 40 + DT
 (e) NFE 40 + Gemini + DT (f) Solvent based adhesive
 NFE 40 : Alkyl alcohol(C₈-C₁₆) ethoxylates
 POE 23 : polyoxyethylene 23 lauryl ether
 Gemini : α,ω-alkane-bis(N-alkanoyloxyethyl-N,N-dimethyl)-diammonium bromide
 DT : N-dodecyl-N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium chloride

Figure 6. Iron surface image after oxidation of prepared adhesive used different surfactant in 1M HCl.

계면활성제와의 비교를 위하여 CTAB와 용제형 접착제의 물성을 측정하였고 그 결과 값이 2.14 kgf와 2.04 kgf인 것을 확인할 수 있었다. Gemini, DT와 CTAB를 각각 첨가하여 제조한 결과는 비이온 계면활성제인 NFE 40의 특성 때문에 NFE 40 단독으로 제조한 접착제와 비슷한 특성을 보이는 것이라 여겨진다.

3.6. 접착제의 부식방지성 측정

다양한 계면활성제를 이용하여 제조한 접착제의 부식방지력을 SEM을 통해 관찰한 결과를 Figure 6에 나타냈고 그 결과를 살펴보면 비이온 계면활성제 NFE 40과 POE 23을 이용하여 제조한 접착제 (a), (b)의 경우 철의 표면이 침식이 많이 되어 있는 것을 확인할 수 있다. Gemini를 첨가하여 제조한 접착제 (c)의 경우 철의 표면이 부식이 되지 않고 표면에 변화가 거의 보이지 않는 것으로 보아 높은 부식방지력을 나타내는 것을 알 수 있다. (d)는 비이온계면활성제와 DT를 첨가하여 제조한 접착제를 표면에 적용한 것으로 (c)와는 다르게 철의 표면에 부식이 진행된 것을 관찰할 수 있다. Gemini와 DT를 혼합하여 제조한 접착제 (e)의 표면을 살펴보면 높은 부식방지력을 보이지만 (c)보다 부식방지력이 다소 떨어진다는 것을 알 수 있다. 그러나 다른 계면활성제를 적용한 접착제 보다 뛰어난 부식방지능을 나타내는 것을 알 수 있다. 마지막으로 (f)의 용제형 접착제의 경우 부식의 진행이 다른 접착제에 비해 많이 진행된 것을 확인할 수 있다. 그 이유라 생각되는 것은 용매를 사용한 접착제의 경우 수성 에멀전 접착제보다 용매가 빠르게 휘발되어 생기는 입자표면에 형성된 피막의 고르지 못한 면 때문에 생기는 현상이라 생각된다. 시간 경과에 따른 부식방지력의 측정 결과를 Figure 7에 나타내었다. 제조한 접착제의 부식방지력을 각각 측정한 결과를 살펴보면 Gemini를 첨가하여 제조한 접착제가 48 h 동안 99%라는 높은 부식방지력을 나타내었다. 그 이유라 생각되는 것은 합성한 계면활성제 Gemini를 적용한 접착제가 표면에서 고른 흡착을 나타내고 표면에 고르게 배향하며 계면활성제가 가지는



NFE 40 : Alkyl alcohol(C₈-C₁₆) ethoxylates
 POE 23 : polyoxyethylene 23 lauryl ether
 Gemini : α, ω -alkane-bis(N-alkanoyloxyethyl-N,N-dimethyl)-diammonium bromide
 DT : N-dodecyl-N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium chloride

Figure 7. Anti-corrosion rate (%) of prepared adhesive with different surfactants in 1 M HCl.

부식방지력 때문에 높은 부식방지력을 가지는 것이라 생각된다. 또한, 일반 비이온 계면활성제를 적용한 접착제의 경우 표면에 고르게 흡착하지만 표면에 배향하고 있는 계면활성제가 부식방지제의 역할을 하지 못하여 부식이 일어난 것이라 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서 계면활성제의 종류에 따른 접착제를 제조하고 접착제에 대한 물리·화학적 특성에 대하여 연구한 결론은 다음과 같다. 다양한 계면활성제를 이용해 접착제를 제조한 결과 비이온 계면활성제를 단독으로 사용한 것보다 적은 계면활성제 양으로 97%의 전환율과 60% 이상의 고형분을 얻을 수 있었다. 양이온 계면활성제를 첨가하여 제조한 접착제의 입도분포가 290~470 nm를 나타내어 비이온 계면활성제를 이용한 접착제보다 작은 입도분포를 가졌다. 초기접착력은 양이온 계면활성제 DT를 이용해 제조한 접착제가 #32 값을 가졌으며, 최대접착력의 측정 결과는 비이온 계면활성제 POE 23을 이용한 접착제가 2.55 kgf 값을 나타내어 가장 우수하다는 것을 확인하였다. 또한 부식방지 실험을 통해 48 h 동안 부식방지력이 나타나 양이온 계면활성제의 특성 중 하나인 부식방지성이 접착제 제조 후에도 유지되는 것을 확인하였다. 이 연구결과를 통해 계면활성제의 종류와 입자 크기를 조절하므로 방청효과를 가지는 접착제의 개발에 유용할 것으로 판단된다.

References

- X. Gao, S. Liu, H. Lu, F. Gao, and H. Ma, Corrosion inhibition of iron in acidic solutions by monoalkyl phosphate esters with different chain lengths, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(7), 1941-1952 (2015).
- F. L. Fei, J. Hu, J. X. Wei, Q. J. Yu, and Z. S. Chen, Corrosion performance of steel reinforcement in simulated concrete pore solutions in the presence of imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor, *Constr. Build. Mater.*, **70**, 43-53 (2014).

- L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, and F. Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, *Corros. Sci.*, **63**, 82-90 (2012).
- M. A. Hegazy, A. Y. El-Etre, M. El-Shafaiea, and K. M. Berry, Novel cationic surfactants for corrosion inhibition of carbon steel pipelines in oil and gas wells applications, *J. Mol. Liq.*, **214**, 347-356 (2016).
- M. A. Hegazy, S. M. Rashwan, M. M. Kamel, and M. S. El Kotb, Synthesis, surface properties and inhibition behavior of novel cationic gemini surfactant for corrosion of carbon steel tubes in acidic solution, *J. Mol. Liq.*, **211**, 126-134 (2015).
- S. M. Tawfik, Ionic liquids based gemini cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution, *J. Mol. Liq.*, **216**, 624-635 (2016).
- E. A. Badr, Inhibition effect of synthesized cationic surfactant on the corrosion of carbon steel in 1 M HCl, *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**(5), 3361-3366 (2014).
- A. M. Al-Sabagh, N. Gh. Kandil, O. Ramadan, N. M. Amara, R. Mansoura, and E. A. Khamisa, Novel cationic surfactants from fatty acids and their corrosion inhibition efficiency for carbon steel pipelines in 1 M HCl, *Egypt. J. Pet.*, **20**(2), 47-57 (2011).
- K. Chari, Y. S. Seo, and S. Satija, Competitive adsorption at the air-water interface from a self-assembling polymer-surfactant mixture, *J. Phys. Chem. B*, **108**(31), 11442-11446 (2004).
- S. C. Biswas and D. K. Chattoraj, Kinetics of adsorption of cationic surfactants at silica-water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**(1), 12-20 (1998).
- Z. Bao, W. Li, Z. Fu, and L. Chen, A review of the application of renewable resources in preparing acrylic polymer latex, *Polym. Renew. Resour.*, **7**(1), 13-20 (2016).
- O. T. Berbert, B. D. Kehler, S. D. Spence, and G. A. McMaster, Multilayer adhesive absorbent laminate, *US Patent 20,160,016,718* (2016).
- S. Fujii, S. Sawada, S. Nakayama, M. Kappl, K. Ueno, K. Shitajima, and Y. Nakamura, Pressure-sensitive adhesive powder, *Mater. Horiz.*, **3**, 47-52 (2016).
- A. Shinsuke and Y. Toyama, Polarizing plate with pressure-sensitive adhesive layer, *US Patent 20,160,085,006* (2016).
- S. M. S. Mohaghegh, M. Barikani, and A. A. Entezami, The effect of grafted poly(ethylene glycol monomethyl ether) on particle size and viscosity of aqueous polyurethane dispersions, *Colloids Surf. A*, **276**, 95-99 (2006).
- Y. S. Kwak, S. W. Park, and H. D. Kim, Preparation and properties of waterborne polyurethane-urea anionomers: Influences of the type of neutralizing agent and chain extender, *Colloid Polym. Sci.*, **281**(10), 957-963 (2003).
- D. Santos, R. Galhano, E. R. Silva, J. C. Bordado, A. C. Cardoso, M. R. Costa, and M. M. Mateus, Natural polymeric water-based adhesive from cork liquefaction, *Ind. Crops Prod.*, **84**, 314-319 (2016).
- S. J. Rego, A. C. Vale, G. M. Luz, J. F. Mano, and N. M. Alves, Adhesive bioactive coatings inspired by sea life, *Langmuir*, **32**(2), 560-568 (2016).
- J. B. Kwon, S. H. Park, S. Y. Kim, J. Jo, C. W. Han, K. T. Park, and K. R. Ha, Emulsion polymerization of pressure-sensitive acrylic adhesives using alkali-soluble resin as a polymeric emulsifier and their characterization, *Polymer(Korea)*, **40**(1), 77-84 (2016).
- S. Z. Yao, X. H. Jiang, L. M. Zhou, Y. J. Lv, and X. Q. Hu, Corrosion inhibition of iron in 20% hydrochloric acid by 1,4/1,6-bis-(octyl pyridinium)butane/hexane dibromide, *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 301-305 (2007).