

반응성 유화제를 이용한 피부용 수성 아크릴 점착제의 합성 및 특성

이상철^{*,**} · 정노희^{*,†}

^{*}충북대학교 공과대학 공업화학과, ^{**}대양포리줄
(2019년 4월 17일 접수, 2019년 4월 30일 심사, 2019년 5월 2일 채택)

Synthesis of Water-based Acryl Pressure Sensitive Adhesive for Skin Using Reactive Emulsifier

Sang-Chul Lee^{*,**} and Noh-Hee Jeong^{*,†}

^{*}Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

^{**}Daeyang Polysol Co., LTD, Sandanro 87, Heungdeok-gu, Cheongju 28577, Korea

(Received April 17, 2019; Revised April 30, 2019; Accepted May 2, 2019)

초 록

본 연구에서는 3-butenic acid와 폴리옥시에틸렌(20) 스테아릴 에테르를 사용하여 비닐기를 가진 반응성 유화제를 합성하였다. 합성 반응성 유화제는 FT-IR 및 ¹H-NMR에 의해 확인되었다. 또한, 아크릴계 점착제의 제조에서 합성된 반응성 유화제와 통상적으로 사용되는 비이온성 유화제를 사용하여 각각의 점착제의 특성을 비교하였다. 고형분 함량은 56.8~57.4%의 범위에서 측정되었다. 초기 접착의 경우, 반응성 유화제로 제조된 S20BA는 #13으로 측정되었다. 제조된 점착제의 박리강도는 0.66~1.05 kgf의 범위에서 측정되었고 S20BA를 사용한 경우 가장 높은 박리 강도가 측정되었다. 내열성 시험 결과, S20BA의 내열성이 840 °C로 가장 높았다. 피부용 점착제에 대한 응용성을 평가하기 위하여 pH는 중성 7로 측정되었으며, 일차 피부 자극 시험의 결과로 비자극성으로 측정되었다.

Abstract

In this study, a reactive emulsifier with vinyl groups was synthesized by using 3-butenic acid and polyoxyethylene(20) stearyl ether. The synthesized reactive emulsifier was confirmed by FT-IR and ¹H-NMR. In addition, the reactive emulsifier synthesized in the preparation of aqueous acrylic pressure sensitive adhesives was used and the properties of the respective pressure sensitive adhesives were compared to those of using commonly used nonionic emulsifiers. The solid content was measured in the range of 56.8~57.4%. In the case of the initial adhesion, the S20BA made with a reactive emulsifier was measured as #13. Peel strengths of the prepared adhesives were measured in the range of 0.66~1.05 kg_f and the highest peel strength was observed for S20BA. As a result of the heat resistance test, S20BA showed the highest as 840 °C. In order to evaluate the applicability of adhesives for skin, the pH value was measured as 7, neutral and also it was found to be non-irritation from primary skin irritation test results.

Keywords: Reactive surfactants, Reactive emulsifier, Adhesive, Solids content, Peel strength

1. 서 론

점착제(pressure sensitive adhesive, PSA)는 물, 용매, 빛, 열 등을 사용하지 않고 지압과 같은 극히 작은 압력으로 다른 물체의 표면에 접착이 가능하고, 이것을 다시 떼어낼 때 피착물을 오염시키지 않고 쉽게 떨어지는 특징을 가지며 감압 점착제라고도 한다[1-3]. 점착제는 제조 방법에 따라 용제형, 수성형, 무용제형으로 나뉘지며, 용제형은 고무

계, 아크릴계 및 실리콘계 점착제가 있으며 톨루엔, 벤젠 등과 같은 휘발성 유기화합물(VOCs)을 용매로 사용하여 제조되고, 수성형 점착제는 아크릴계와 고무계 점착제가 대표적이고 물을 용매로 사용하여 환경 친화적이지만 내수성 및 접착력 등이 용제형에 비해 떨어지는 단점을 가지고 있다. 무용제형은 Hotmelt형 점착제가 대부분을 차지한다[4,5]. 용제형 점착제는 VOC가 포함되어 작업환경 및 가공에서 환경오염 및 인체유독성 때문에 규제를 받고 있다[6]. 수성형 점착제는 취급이 용이하고 작업 환경상 안전적이며 화재의 위험이 적고 작업환경을 오염시키지 않는다는 점에서 주목받고 있다. 수성형 점착제는 고형분의 농도 범위를 다양하게 얻을 수 있고 내노화성이 좋고 다른 에멀전 고분자와의 상용성이 좋은 장점을 가지고 있지만, 용제형 점착제보다 긴 건조시간이 필요하며, 초기접착력, 피착제와의 접착력 및

† Corresponding Author: Chungbuk National University,
Department of Engineering Chemistry, Cheongju 28644, Korea
Tel: +82-43-261-2440 e-mail: nhjeong@chungbuk.ac.kr

유지력 등의 점착 물성이 떨어지기 때문에 이를 보완하는 연구가 지속해서 요구되고 있다[7,8]. 피부용 점착제의 경우 다양한 피부타입에 잘 부착되어야 하고 점착제의 잔여물이나 피부를 손상시키는 물질을 남기지 않으면서 잘 제거되어야 하며, 피부를 자극시키지 않아야만 한다[9-11]. 또한 피부용 점착제의 경우 다양한 조건에서도 유지할 수 있는 점착력, 내수성 등의 물성이 요구된다. 지금까지는 용제형 점착제를 사용하고 있지만, 사람의 몸에 직접 붙이기 때문에 더욱 높은 수준의 인체 안정성이 요구되며, 이를 충족할 수 있는 수성 점착제가 개발이 부족한 실정이다[12]. 그러므로 피부용 점착제 시장은 용제형 점착제를 대체할 수 있는 물성을 가진 수성형 점착제의 필요성이 커지고 있어 이에 관한 연구가 늘어나고 있다[13-15]. 수성형 점착제는 에멀전이라는 형태에 의한 다른 고분자 에멀전과의 우수한 상용성, 높은 고형분 함량화, 폭넓은 점도 조정 및 작업성이 우수하다는 특성을 갖고 있어 피부용 점착제로의 응용이 연구되어지고 있다[16,17]. 에멀전을 만드는 데 필요한 유화제의 경우 비이온성 유화제가 많이 사용되고 있는데 유화 중합 점착제의 경우 중합 후 유화제가 불순물로 작용하여 낮은 점착성, 낮은 내수성 등의 점착물성을 저하시키는 문제점이 있다[18]. 이를 보완하기 위해 반응성을 가진 유화제를 사용함으로써 중합 시 모노머로써도 작용하여 중합 후 남는 유화제 양을 줄여 친환경성과 향상된 물성을 가진 점착제를 얻을 수 있다[19].

본 연구에서는 유화제로 널리 사용되는 polyoxyethylene(20) stearyl ether와 3-butenoic acid를 이용하여 반응성 유화제를 합성하였다. 합성한 화합물은 FT-IR과 ¹H-NMR 분석으로 구조를 확인하였다. 합성한 반응성 유화제와 기존에 사용되는 비이온성 유화제들을 각각 사용하여 수성형 점착제를 제조하였다. 제조한 점착제의 기본 물성인 고형분, 점도, 평균입자크기, 초기점착력, 점착력을 측정하여 반응성 유화제 합성 원료인 polyoxyethylene(20) stearyl ether 및 다른 비이온성 유화제보다 높은 물성을 갖는지에 대한 수성형 점착제의 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

반응성 유화제의 합성 및 수성 아크릴 점착제 제조에 사용된 시약은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

반응성 유화제 합성과 수성 점착제 제조에 사용한 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다. 합성 및 제조를 위한 장치는 1,000 mL 용량의 4구 실린더형 플라스크, 적가칼때기, 환류냉각기, 온도계 및 질소 주입관 등으로 구성하였다.

2.2. 반응성 유화제의 합성

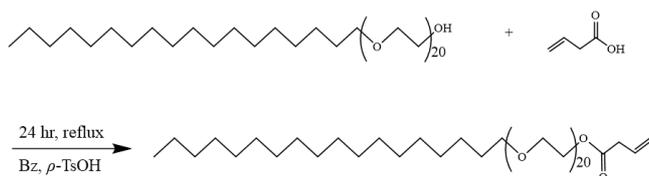
반응성 유화제의 합성은 비이온성 유화제 polyoxyethylene(20) stearyl ether 60.0 g (0.05 mol)과 용매인 benzene 500 mL와 촉매 *p*-TsOH 0.6 g (0.003 mol)을 1,000 mL 실린더형 4구 플라스크에 혼합한 용액에 3-butenoic acid 0.4 g (0.05 mol)을 첨가 후 80 °C, 24 h 동안 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후 Na₂CO₃ 0.37 g (0.003 mol)을 첨가 후 70 °C, 30 min 동안 합성한 유화제에 잔류하는 촉매를 중화하여 제거하였다. 제거한 용액과 증류수를 분액깔때기에 넣은 후 층분리를 통해 유상층을 얻었다. 얻은 유상층 용액을 회전농축증발기로 감압 증류하여 용매를 제거한 후 벤젠으로 3회 세척한 뒤 건조를 통해 최종 반응성 유화제를 얻었다. 유화제의 합성 반응과 과정은 Scheme 1과 Figure 1에 나타내었다.

Table 1. Materials for the Synthesis of Reactive Emulsifier

Materials	Assay (%)	Makers
Polyoxyethylene(20) stearyl ether	99.5	Sigma Aldrich
3-Butenoic acid	99.5	Sigma Aldrich
Benzene	99.5	Samchun Chem.
p-Toluene sulfonic acid	99.5	Samchun Chem.
Sodium carbonate	99.5	Samchun Chem.

Table 2. Materials for Preparation of PSA

Materials	Assay (%)	Makers
Alkyl (C ₈ ~C ₁₆) alcohol ethoxylate	98	Dongnam Chem.
Polyoxyethylene glycol octylphenyl ether	98	Dow Chem.
n-Butyl acrylate	99.5	Samchun Chem.
2-Ethylhexyl acrylate	99.5	Sigma Aldrich
Methyl methacrylate	99.5	Junsei
Methacrylic acid	99.5	Samchun Chem.
Ammonium persulfate	98	T.C.I
Distilled Water	-	-



Scheme 1. Synthesis of octadecyl-polyethyleneglycol(20) 3-butenoate.

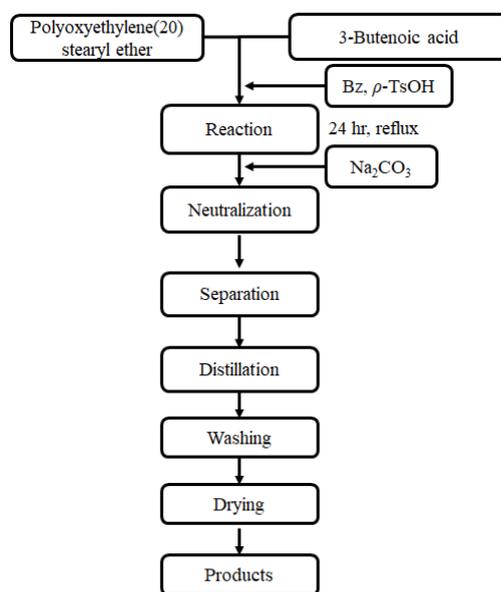


Figure 1. Synthetic process of octadecyl-polyethyleneglycol(20) 3-butenoate.

2.3. 수성 아크릴 점착제의 제조

합성한 반응성 유화제를 수성 아크릴 점착제 제조 시 유화제로써

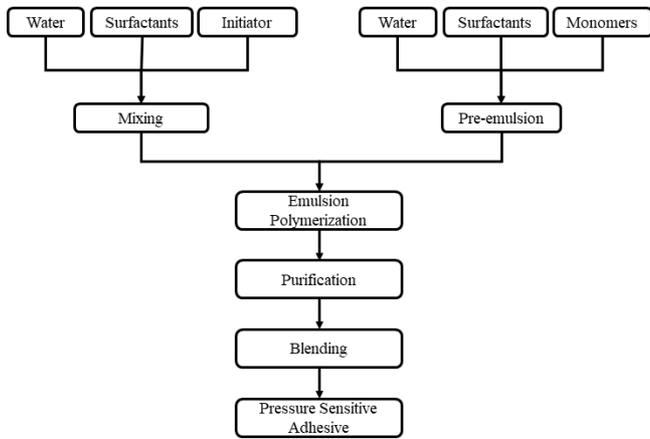


Figure 2. Flowchart for the preparation of water-based PSA.

첨가하였다. 제조 방법은 Figure 2에 나타내었다. 수상과 유상의 프리에멀전 두 단계를 먼저 나누어 제조하는데, 수상에서는 4구 플라스크 반응기 안에 증류수를 200 mL (11.1 mol), 반응성 유화제 3 g (0.002 mol)과 개시제 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5% 용액 5 mL (0.001 mol) 투입 후 130 rpm 속도로 교반하여 반응기의 내부 온도를 75 °C로 유지시킨다. 프리에멀전은 증류수 200 mL (11.1 mol)에 octadecyl-polyethyleneglycol(20) 3-butenate를 15 g (0.01 mol) 용해시킨 후, n-butyl acrylate 165 g (1.29 mol), 2-ethylhexyl acrylate 350 g (1.90 mol), methyl methacrylate 30 g (0.30 mol), methacrylic acid 18 g (0.21 mol)을 첨가하여 균질기(WiseTis Homogenizer, WisdLaboratory Instruments, Korea)로 2,000 rpm으로 유화시킨다. 프리에멀전 제조 후 수상에 유상 에멀전 10%를 먼저 반응기에 투입 후 75 °C의 온도에서 30 min간 예비 반응 후 나머지 90%를 3 h 동안 일정 속도로 반응 촉매 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5% (0.007 mol) 용액 30 mL와 함께 적하시키며 반응시킨다. 적하 완료 후 미반응 모노머를 제거하기 위해 2 h 동안 온도와 속도를 유지하며 더 교반한다. 교반 후 40 °C 이하로 냉각한 뒤 pH를 조절하기 위해 NH_4OH 를 첨가하고 방부제 및 소포제를 투여하여 최종 수성 아크릴 점착제를 얻었다. 위의 동일한 방식으로 비이온성 유화제를 사용하여 제조하였고, 반응성 유화제인 octadecyl-polyethyleneglycol(20) 3-butenate로 제조한 점착제는 S20BA, 비이온성 유화제인 polyoxyethylene(20) stearyl ether로 제조한 점착제는 S20, polyoxyethylene glycol octylphenyl ether로 제조한 점착제는 TX-100, alkyl ($\text{C}_8\sim\text{C}_{16}$) alcohol ethoxylate로 제조한 점착제는 NFE40로 명명하였다.

2.4. 기기 분석

반응성 유화제에 대한 관능기 및 구조를 확인하기 위해 FT-IR (480 plus, Jasco) 측정을 하였으며, 시료는 KBr 디스크로 제조하여 분석을 진행하였다. 반응성 유화제에 대한 분석은 $^1\text{H-NMR}$ (DPX-500, Bruker)을 이용하여 chemical shift를 측정하였으며, 용매로는 D_2O 를 사용하였다.

2.5. 물성 평가

2.5.1. 고형분 측정

한국산업규격에 규정된 점착제의 일반 시험 방법인 KS M 3705 시험 방법으로 시험하였다. 수성형 점착제 내의 수분을 제외한 고형분의 무게 측정은 시료 1 g을 알루미늄 접시에 소수점 이하 두 자리까지 무게를 측정 후, 열풍 순환식 건조기에서 105 °C, 180 min 동안 건조

시킨다. 그 후 무게를 다시 측정하여 각각의 알루미늄 접시의 무게를 뺀 수치를 건조된 무게 측정치를 건조 전 무게 측정치로 나누어 백분율(%)로 산출하였다.

2.5.2. 초기점착력

초기점착력을 확인하기 위해 한국산업규격 KS A 1107 시험 방법으로 시험하였다. 시험편은 그래프트지를 사용하여 너비 25 mm, 길이 300 mm로 절단하여 점착제의 종류별로 5개의 시험편에 50 μm 의 두께로 도포시킨 뒤 건조기에서 10 min간 건조시킨다. 건조한 시험편을 30° 각도로 경사판을 조절한 Ball-Tack 측정기(KPB-801)에 설치하여 측정하였다.

Steel ball은 고탄소 크롬 베어링 강재로 지름이 1/32 inch에서부터 32/32 inch까지 범위의 것을 사용하였고, 제일 작은 볼에서부터 점차 큰 볼로 각 5회 측정하여 완전히 정지하고 5 s 이상 움직이지 않는 가장 큰 볼을 찾았다. 각 시료 5매의 최대값을 구해 초기점착력을 구하였다.

2.5.3. 점도 및 pH

수성 아크릴 점착제의 점도와 pH를 점도계(Spindle RV No. 3, 10 r/min, Brookfield)와 pH meter (Sartorius, Germany)를 사용하여 측정하였다. 점도의 경우 초기 점도와 제조 후 4 weeks 뒤의 점도 측정을 통해 안정성을 평가할 수 있으며, pH는 피부용 점착제로서의 사용을 위한 인체 적용 가능성을 평가하였다.

2.5.4. 입도분포

수성 아크릴 점착제의 평균 입자크기를 확인하기 위해서 입도분포 분석기(Zetasizer Nano ZS, Malvern Co.)를 사용하였다. 분석 샘플 제작은 50 mL 증류수에 0.1 g의 점착제를 희석한 후 평균값으로 입자크기를 측정하였다. 측정된 값의 정확도를 위해 각각 5회 이상 측정하여 평균값으로 나타내었다.

2.5.5. 점착력

한국산업규격 KS A 1107에 의거하여 너비 및 길이가 각각 25 mm, 250 mm인 각 시료별로 5개의 시험편을 크라프트지를 사용하여 제작하였다. 시료를 50 μm 의 두께로 일정하게 도포시킨 후 상온에서 24 h 건조하였다. 건조 후 SUS 304로 된 너비 50 mm, 길이 125 mm인 시험편에 1 kg 고무롤러를 이용하여 5회 왕복 압착시켰다. 30 min 후 인장력테스트기(Instron, Dacell Co.)를 이용하여 300 mm/min의 속도로 시험편 5매의 최대 점착력, 최소 점착력 및 박리강도를 측정하였다. 시험방법은 180° 박리시험법으로 진행하였고 5회 반복 측정하여 평균치를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응성 유화제의 합성 및 분석

Polyoxyethylene(20) stearyl ether와 3-butenic acid를 합성하여 반응성 유화제 octadecyl-polyethyleneglycol(20) 3-butenate를 얻었다. 합성한 반응성 유화제의 합성결과로 수율은 85~90%이며, 상온에서 고체 상태로 얻어졌다. 최종 화합물에 대한 기기분석으로 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 이용하여 합성화합물의 구조를 확인하였다.

Table 3. FT-IR Spectra in Raw Materials and Synthesized Emulsifier

	Frequency (cm ⁻¹)		
	-(CH ₂) _n -	C=C	-C-O-
polyoxyethylene(20) stearyl ether	2940	-	1215
3-butenoic acid	2934	1677	1201
octadecyl-polyoxyethyleneglycol(20) 3-butenate	2944	1681	1214

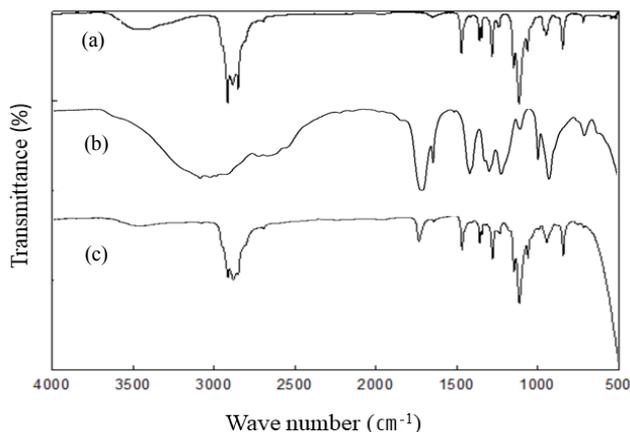


Figure 3. FT-IR spectra of the raw materials and synthesized emulsifier. (a) polyoxyethylene(20) stearyl ether, (b) 3-butenoic acid, (c) octadecyl-polyoxyethyleneglycol(20) 3-butenate.

Figure 4. ¹H-NMR chemical shift of octadecyl-polyoxyethyleneglycol(20) 3-butenate.

3.1.1. FT-IR 스펙트럼

합성한 유화제의 구조를 확인하기 위한 FT-IR의 분석 결과를 Figure 3과 Table 3에 나타내었다. FT-IR 스펙트럼에서 화합물의 주요 특성 피크를 살펴보면, C-H기의 신축진동 피크는 2,840~3,000 cm⁻¹, alkene의 C=C기 피크는 1,640~1,680 cm⁻¹, ether의 C-O-C기 피크는 1,100~1,110 cm⁻¹에서 나타났다.

합성에 사용한 원료 polyethylene(20) stearyl ether와 합성한 반응성 유화제의 피크를 비교하였을 때, 원료에는 없는 이중결합 C=C 피크가 생긴 것을 확인하였다. 또한, 원료 피크 3,300 cm⁻¹에 나타나는 -OH

Table 4. Solid Contents of PSAs Prepared with Different Emulsifiers

	S20BA	S20	TX-100	NFE40
Solid content (%)	57.0	56.8	57.4	57.3

Table 5. Initial Tackiness of PSAs Prepared with Different Emulsifiers

	S20BA	S20	TX-100	NFE40
Initial tackiness	13	7	13	7

피크가 사라진 것을 확인하였다.

다른 원료인 3-butenoic acid에 나타난 1,700 cm⁻¹대의 C=C 이중결합 피크가 반응성 유화제 피크에 나타난 것을 확인하였으며, 3,100 cm⁻¹에서 나타나는 -COOH 피크가 사라진 것을 확인하였다.

3.1.2. ¹H-NMR 스펙트럼

2.2.의 방법으로 합성한 반응성 유화제에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼의 결과를 Figure 4에 도시하였다. 합성한 계면활성제에서 관측되는 ¹H-NMR 스펙트럼은 장쇄 알킬기의 말단 메틸기의 수소 0.85 ppm에서 나타났으며, 1.26 ppm의 시그널에서 장쇄 메틸렌기, 1.58 ppm의 시그널 범위에서 (-CH₂CH₂C=O-)의 메틸렌기, 2.32 ppm의 시그널에서 (-CH₂CH₂C=O-)의 메틸렌기, -(CH₂CH₂O)_n-이 3.61 ppm, 3-butenoic acid에 의한 -CH₂-C=O이 3.14 ppm, CH₂=CH-CH₂-이 5.84 ppm, CH₂=CH-CH₂-이 5.26 ppm으로 나타났다. 이와 같이 FT-IR와 ¹H-NMR 기기 분석을 통하여 목적한 반응성 유화제가 합성되었음을 확인하였다.

3.2. 수성 아크릴 점착제의 물성 평가

3.2.1. 고형분 측정

기존의 수성 아크릴 점착제 제조 방법에 합성한 반응성 유화제를 첨가하여 유화중합을 진행하였다. 점착제의 고형분은 한국산업규격 KS M 3705 방법으로 측정하고 그 값을 Table 4에 나타내었다. 반응성 유화제를 사용한 S20BA의 경우 이론 고형분인 57.0%가 나왔으며, 다른 유화제를 사용한 점착제들의 경우 56.8~57.4%의 범위 내의 고형분 농도를 갖는 것으로 측정되어 이는 98% 이상의 전환율을 갖는 것으로 확인하였다.

3.2.2. 초기점착력

유화제의 종류를 달리하여 만든 점착제의 초기점착력을 Table 5에 나타내었다. 일반적으로 사용되는 유화제들과 본 연구에서 합성한 반응성 유화제를 각각 사용하여 제조한 점착제의 초기점착력을 ball-tack 시험을 통해 측정하였다.

실험을 통한 측정값은 S20BA와 TX-100이 가장 높은 #13으로 측정되었으며, S20과 NFE40의 경우 #7로 측정되었다. S20BA의 경우 반응성 유화제를 합성하기 위해 사용된 S20의 초기점착력보다 향상된 초기

Table 6. Viscosity and pH of PSAs Prepared with Different Emulsifiers

	S20BA	S20	TX-100	NFE40
Viscosity (cPs/25 °C)	1,540	1,576	17,320	2,430
pH	7	7	7	7

Table 7. Particle Size of PSAs Prepared with Different Emulsifiers

	S20BA	S20	TX-100	NFE40
Particle size (nm)	210	190	955	207

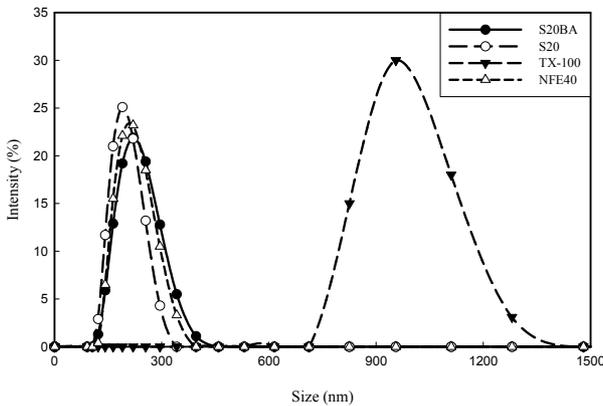


Figure 5. Particle size distribution of prepared PSAs with different emulsifiers. S20BA : Octadecyl-polyethyleneglycol(20) 3-butenate, S20 : Polyoxyethylene(20) stearyl ether, TX-100 : Polyoxyethyleneglycol octylphenyl ether, NFE40 : Alkyl (C₈-C₁₆) alcohol ethoxylate.

점착력을 나타낸 것을 확인하였으며, 이는 합성된 점착제 간의 젖음의 차이로 S20BA가 S20보다 젖음이 커서 접촉시간이 증가하고 접촉면적이 확대되어 초기 점착력이 크게 나옴을 알 수 있다.

3.2.3. 점도 및 pH

각각의 유화제를 사용하여 제조한 점착제의 점도 및 pH를 측정하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 점도의 경우 공정에서의 작업성에 영향을 미치며 대체적으로 고점도로 갈수록 작업성이 떨어진 다. S20BA, S20과 NFE40의 경우 1,540~2,430 cps/25 °C의 범위에서 나타나 점도가 낮은 것을 확인하였으며, TX-100의 경우 17,320 cps/25 °C로 다른 점착제들에 비해 높은 수치로 측정되었다.

pH의 경우 제조한 점착제들은 피부용 점착제로 사용을 위해 인체에 유해한 자극이 되지 않는 7로 측정되었다.

3.2.4. 입도분포

유화제 종류에 따라 제조한 점착제의 입도 분포를 측정한 결과를 Figure 5과 Table 7에 나타내었다.

평균입도분포는 S20BA의 경우 210 nm, S20의 경우 190 nm, NFE40의 경우 207 nm로 비슷한 평균입도사이즈를 갖는 것을 확인하였다. TX-100의 경우 955 nm로 높은 평균입도사이즈를 갖는 것을 확인하였는데, 이는 III-2-3에서 측정된 점도가 TX-100이 다른 점착제보다 높은 값을 나타낸 원인으로 유화 중합은 미립자 중합체의 분산체이므로 입자의 밀도 분포가 높아져서 점도가 높게 나타남을 알 수 있다.

Table 8. Peel Strength of PSAs Prepared with Different Emulsifiers

	S20BA	S20	TX-100	NFE40
1 (kgf)	1.13	0.90	0.77	0.65
2 (kgf)	1.02	0.96	0.80	0.69
3 (kgf)	1.04	0.92	0.75	0.67
4 (kgf)	1.06	0.94	0.74	0.62
5 (kgf)	1.00	0.88	0.79	0.67
Average (kgf)	1.05	0.92	0.77	0.66

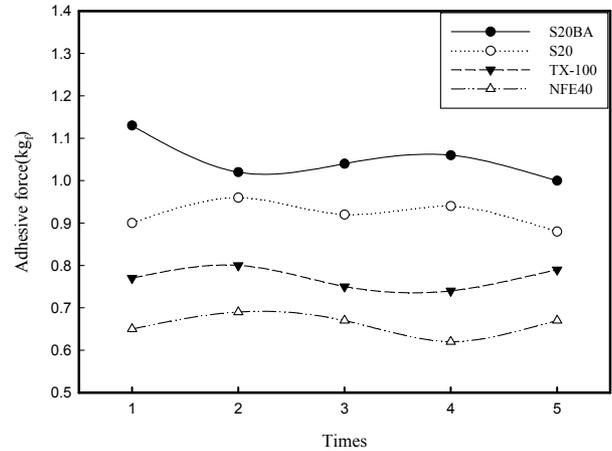


Figure 6. Peel test of prepared PSAs with different emulsifiers. S20BA : Octadecyl-polyethyleneglycol(20) 3-butenate, S20 : Polyoxyethylene(20) stearyl ether, TX-100 : Polyoxyethyleneglycol octylphenyl ether, NFE40 : Alkyl (C₈-C₁₆) alcohol ethoxylate.

3.2.5. 점착력

수성 아크릴 점착제 제조 시 사용한 유화제에 따른 점착제들의 점착력을 측정한 값과 평균값을 Figure 6과 Table 8에 나타내었다.

비이온성 유화제를 사용한 점착제 S20의 경우 최대 점착강도 1.16 kgf, 최소 점착강도 0.68 kgf, 박리강도 0.92 kgf로 측정되었으며, TX-100의 경우 최대 점착강도 1.01 kgf, 최소 점착강도 0.56 kgf, 박리강도 0.77 kgf로 측정되었으며, NFE40의 경우 최대 점착강도 0.88 kgf, 최소 점착강도 0.43 kgf, 박리강도 0.66 kgf로 가장 낮은 점착강도를 갖는 것으로 측정되었다. 반응성 유화제로 제조한 점착제 S20BA의 경우 최대 점착강도 1.30 kgf, 최소 점착강도 0.80 kgf, 박리강도 1.05 kgf로 가장 높은 점착력을 갖으며, S20보다 향상된 점착강도를 갖는 것을 확인하였다. 이 결과로 보아 반응성 유화제가 단량체의 기능을 수행하여 점착력의 증가로 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 octadecyl-polyethyleneglycol(20) 3-butenate 반응성 유화제를 합성하였다. 또한, 합성한 반응성 유화제를 이용하여 수성 아크릴 점착제를 제조하여 고흡분, 평균 입자 크기, 초기점착력, 점착력 등과 같은 특성에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응성 유화제는 3-butenic acid와 polyoxyethylene(20) stearyl ether를 이용하여 합성하였다. 구조는 FT-IR과 ¹H-NMR로 분석했으며, 합성 수율은 85~90%의 고체의 형태를 얻었으며, 점착제는 고흡분

56.8~57.4%로 합성하였다.

2. 초기 점착력은 다른 비이온성 유화제를 사용한 점착제와 비교할 때 초기 점착력이 동등 또는 우월하게 측정되어 끈적임이 강함을 확인하였다.

3. 제조한 점착제의 점착력, 내열도 시험 결과는 반응성 유화제인 S20BA가 박리강도 1.05 kg_r와 내열도 830 s로 측정되어 가장 높은 물성을 보여 S20보다 물성이 향상되었음을 알 수 있으며, 피부용 점착제로 사용되고 있는 용제형 점착제의 점착력이 평균 0.70 kg_r로 이보다 점착력이 좋은 것을 확인하였다.

4. 피부용 점착제로의 응용 적합성을 평가하기 위해 pH 측정과 1차 피부자극시험을 하였다. pH는 중성인 7로 측정되었고, 사람 피부에 직접 부착을 하여 테스트 한 1차 피부자극시험 결과도 무자극으로 판정되어 피부용 점착제로 적합함을 확인하였다.

References

1. W. C. Dale, M. D. Paster, and J. K. Haynes, Mechanical properties of acrylic pressure sensitive adhesives and their relationships to industry standard testing, *J. Adhes.*, **31**, 1-20 (1989).
2. S. M. Sun, M. L. Li, and A. Liu, A review on mechanical properties of pressure sensitive adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **41**, 98-106 (2013).
3. S. D. Tobing and A. Klein, Molecular parameters and their relation to the adhesive performance of acrylic pressure-sensitive adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2230-2244 (2001).
4. S. D. Tobing and A. Klein, Mechanistic studies in tackified acrylic emulsion pressure sensitive adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1965-1976 (2000).
5. H. J. Lee, J. S. Park, S. R. Lee, J. M. Kim, and S. M. Chang, Study of emulsion polymerization condition of aqueous adhesive, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 470-475 (2009).
6. S. D. Tobing and A. Klein, Effect of network morphology on adhesive performance in emulsion blends of acrylic pressure sensitive adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2109-2117 (2001).
7. P. K. Rana and P. K. Sahoo, Synthesis and pressure sensitive adhesive performance of poly(EHA-co-AA)/silicate nanocomposite used in transdermal drug delivery, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3915-3921 (2007).
8. J. Kajtna and M. Krajnc, Solventless UV crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 822-831 (2011).
9. X. Wang, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, Mechanism of emulsion polymerization of styrene using a reactive surfactant, *J. Polym. Sci.*, **39**, 3093-3105 (2001).
10. H. Lakrout, P. Sergot, and C. Creton, Direct observation of cavitation and fibrillation in a probe tack experiment on model acrylic pressure-sensitive-adhesives, *J. Adhes.*, **69**, 307-359 (2006).
11. Z. Czech and M. Wesolowska, Development of solvent-free acrylic pressure-sensitive adhesives, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3604-3612 (2007).
12. H. J. Kim and H. Mizumachi, Miscibility and peel strength of acrylic pressure sensitive adhesives: Acrylic copolymer-tackifier resin systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 201-209 (1995).
13. J. Mallegol, J. P. Gorce, O. Dupont, C. Jeynes, P. J. McDonald, and J. L. Keddie, Origins and effects of a surfactant excess near the surface of waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives, *Langmuir*, **18**, 4478-4487 (2002).
14. H. S. Joo, Y. J. Park, H. S. Do, H. J. Kim, S. Y. Song, and K. Y. Choi, The curing performance of UV-curable semi-interpenetrating polymer network structured acrylic pressure-sensitive adhesives, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **21**, 575-588 (2012).
15. A. Falsafi and M. Tirrell, Compositional effects on the adhesion of acrylic pressure sensitive adhesives, *Langmuir*, **16**, 1816-1824 (2000).
16. I. S. Seo and M. C. Lee, Effects of intra-particle composition on the adhesive properties and water dispersity of water dispersible acrylic emulsion pressure sensitive adhesive, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(5), 444-448 (2007).
17. A. Lopez, E. D. Conraires, E. Canetta, C. Creton, J. L. Keddie, and J. M. Asua, Waterborne polyurethane-acrylic hybrid nanoparticles by miniemulsion polymerization: applications in pressure-sensitive adhesives, *Langmuir*, **27**, 3878-3888 (2011).
18. L. Li, M. Tirrell, G. A. Korba, and A. V. Pocius, Surface energy and adhesion studies on acrylic pressure sensitive adhesives, *J. Adhes.*, **76**, 307-334 (2001).
19. S. H. Song, Y. S. Kim, and U. R. Cho, A study on synthesis of starch-acryl pressure sensitive adhesive by soap-free emulsion polymerization, *Elastomers Compos.*, **44**, 429-435 (2009).