

제미니형 비이온 반응성 계면활성제를 이용한 수성접착제의 제조 및 특성

신혜린 · 정노희[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2019년 7월 31일 접수, 2019년 8월 16일 심사, 2019년 9월 2일 채택)

Preparation and Properties of Water-based Adhesive Using Gemini Type Nonionic Reactive Surfactants

Hye-Lin Shin and Noh-Hee Jeong[†]

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea
(Received July 31, 2019; Revised August 16, 2019; Accepted September 2, 2019)

초 록

수용성 접착제의 접착력을 향상시키기 위해 제미니형 비이온 반응성 계면활성제를 합성하여 수계 접착제에 적용하였다. 제미니형 비이온 반응성 계면활성제는 말레산 및 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 다른 폴리 옥시 에틸렌 세틸 에테르를 사용하여 합성하였다. 합성된 계면활성제는 FT-IR 및 ¹H-NMR에 의해 확인되었다. 합성된 화합물은 밝은 노란색 왁스의 형상이었고, 화합물의 운점은 78 °C 이상이었다. 측정된 임계 미셀 농도(*c.m.c*)는 $1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4}$ mol/L이었고 표면장력은 25.9~32.0 mN/m이었다. 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가함에 따라 유화력이 향상되었다. Ross-Miles 법에 의한 화합물의 발포 높이는 1.4~4.5 cm이었다. 본 연구에서 합성된 계면활성제는 수성 접착제의 유화 중합에서 유화제로 사용되었으며 그 물성을 평가하였다. 준비된 접착제의 고체 함량은 59%이었다. 접착제의 평균입자크기는 164~297 nm이었다. 접착제의 초기 접착성의 볼 번호는 20~32이었으며, 박리 강도는 1.8~2.1 kg/mm이었다. 점도 유지율은 30 days 동안 99%로 확인되었다. 합성된 제미니형 비이온 반응성 계면활성제는 접착력을 위한 유화제로 사용될 것으로 기대된다.

Abstract

In order to improve the adhesion of water-based adhesive, gemini type nonionic reactive surfactants were synthesized and applied to water-based adhesives. The surfactants were synthesized by using maleic acid and polyoxyethylene cetyl ether having different length of ethylene oxide and confirmed by FT-IR and ¹H-NMR. Their appearance was light yellow wax. The cloud point of the compound was more than 78 °C. The measured critical micelle concentration (*c.m.c*) was $1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4}$ mol/L and surface tension at *c.m.c* was 25.9~32.0 mN/m. As the number of ethylene oxide increased, the emulsifying power was improved. The foaming height of each compound by Ross-Miles method was 1.4~4.5 cm. The synthesized surfactants was then used as an emulsifier in emulsion polymerization of water-based adhesives and its physical properties were evaluated. The solid contents of prepared adhesives was 59%. The average particle size and initial tackiness of the prepared adhesives were 164~297 nm and ball no. of 20~32, respectively. The peel strength was 1.8~2.1 kg/mm. The retention rate of adhesives viscosity was evaluated to 99% during 30 days. Therefore, synthesized gemini type nonionic reactive surfactants are expected to be applied as an emulsifier for the high adhesive force.

Keywords: Water-based adhesive, Gemini type nonionic reactive surfactants, Critical micelle concentration, Solid contents, Peel strength

1. 서 론

접착제란 물체와 물체 사이의 표면을 접착시키는데 사용하는 물질

로서 국제표준화기구(ISO)에서는 접착이란 두 면이 물리적 또는 화학적인 힘, 또는 그 양자에 의해 일체화되는 상태를 말하며, 접착제는 두 가지 이상의 물체를 일체화하는 것을 가능하게 하는 물질로 정의하고 있다[1]. 접착제는 정밀화학 제품 중에서 선박, 자동차, 섬유, 신발, 전기전자, 건축 등에 필수적인 중간투입물로 활용되고 있으며 이 산업에 관련된 조립제조업 분야가 높은 성장세를 지속하고 있어 고부가가치 접착소재에 대한 수요가 증가하고 있다. 고기능성 접착소재란 원래의 접착기능 이외에 성능을 부여하거나 수성접착제, 광경화형 접

[†] Corresponding Author: Chungbuk National University,
Department of Engineering Chemistry, Cheongju 28644, Korea
Tel: +82-043-261-2440 e-mail: nhjeong@cnu.ac.kr

착제, 반응성 접착제 등과 같이 일반적인 접착환경과 다른 조건에서 접착되거나 내열성, 내수성 및 대량 생산이 용이한 작업성 등이 월등히 향상된 접착소재를 말한다[2]. 기능성 또한 다양화되어 접착소재는 단순 기능에서 고기능의 복합 형태로 변화하고 있으며 모든 산업의 조립생산과 접합에 있어 요구되는 핵심소재이기 때문에 새로운 기능이 부여된 접착소재의 필요성이 증대하고 있다[3].

접착제는 사용하는 원료에 따라 고무계, 아크릴계, 실리콘계 등으로 구별하며 제조하는 방법에 따라 용제형, 수성형, 핫멜트형 등으로 나뉜다[4]. 용제형 접착제는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 휘발성 용매를 이용하여 제조하며, 수성접착제는 물을 용매로 사용하여 제조하는 접착제이다. 용제형 접착제는 빠른 건조 시간과 우수한 접착력이라는 장점을 가지고 있지만 휘발성 용제를 함유하고 있어 가공과정 및 작업환경에서 환경오염 및 인체유독성 문제로 인하여 많은 규제를 받고 있다. 따라서 최근에는 친환경 접착제로서 수성접착제의 생산이 증가하고 제조기술의 개발이 증가하는 추세이다[5].

수성접착제는 유화중합을 통하여 고분자 에멀전과의 우수한 상용성, 폭넓은 점도 및 고형분 함량 조절 등 작업성이 우수하고 빠른 중합속도로 높은 분자량의 고분자를 생산할 수 있으며 화재 위험성이 적다는 장점이 있다[6]. 또한 수성접착제 제조 시 비이온 유화제가 많이 이용되고 있다. 유화중합을 이용한 접착제의 경우 중합 후 유화제의 영향으로 낮은 내수성, 낮은 접착성 등 접착물성을 저하시키는 문제점이 있다. 반응성 계면활성제는 유화중합 시 반응이 가능한 작용기를 함유하기 때문에 반응성 계면활성제를 유화제로 사용하게 되면 중합 시 모노머로도 작용하여 중합 후의 남은 유화제의 양을 감소시키기 때문에 향상된 물성을 가진 접착제를 얻을 수 있다[7,8].

계면활성제는 한 분자 안에 친수성과 소수성 부분을 동시에 가지며 서로 다른 계면에 흡착하여 표면자유에너지를 감소시키는 물질이다. 이들은 흡착성, 배향성, 미셀형성성 및 조막성 등 기본적인 성질이 복합적으로 작용하는 복합 특성에 따라 분산제, 가용화제, 세정제, 정전기 방지제, 유화제 등으로 사용되며 토목, 제지, 도료, 화장품, 고분자공업, 식품, 섬유, 의약품 등 많은 산업 분야에서 이용되고 있다[9]. 비이온성 계면활성제의 친수성기로는 에테르기(-O-), 수산기(-OH), 아미드기(-CONH-) 등이 있으며 이 친수성기들은 물 분자와 수소결합을 통해 수화되면서 친수기로 작용하게 된다[10]. 비이온계면활성제는 이온성 계면활성제와 비교하여 낮은 임계미셀농도(critical micelle concentration, *c.m.c.*), 높은 가용화력, 큰 회합수(agggregation number), 낮은 기포력 및 전해질 농도와 상대적으로 낮은 독성 등의 특성을 가지고 있다. 또한 hydrophile-lipophile balance (HLB)를 비교적 자유로이 변화시킬 수 있는 이점 때문에 이온성 계면활성제보다 비교적 그 응용성이 높아 샴푸, 세제, 세정제 등의 생활용품을 비롯한 넓은 분야에서 이용되고 있다[11].

제미니형 계면활성제는 일반적으로 한 분자 내에서 한 개 이상의 친수기와 소수기, 하나의 연결부를 가지고 있는 화합물로 높은 표면장력 저하능력과 낮은 *c.m.c.* 및 물에 대한 우수한 용해성과 유화력, 높은 흡착효율을 가지고 있어 하나의 소수기와 친수기를 가지는 기존 계면활성제의 구조적 한계로 인한 물성의 한계에 좋은 대안으로 주목받고 있다[12].

본 연구에서는 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 다른 폴리옥시에틸렌(POE) 세틸에테르(cetyl ether) 4종과 말레산을 사용하여 제미니형 비이온 반응성 계면활성제를 합성하였다. 합성한 화합물들을 FT-IR과 ¹H-NMR으로 구조를 분석하였고, 합성화합물의 에틸렌옥사이드의 부가몰수에 따른 기초 계면 물성인 표면장력, 임계미셀농도, HLB, 유화

Table 1. Used Materials in Synthesis of Surfactants and Preparation of Adhesives

Materials	Assay (%)	Makers
POE(5) cetyl ether	99	SFC. Co., Ltd.
POE(15) cetyl ether	98	
POE(10) cetyl ether	98	Sigma aldrich
POE(20) cetyl ether	98	
POE(23) lauryl ether	98	
Acryl amide	98	Samchun Chem.
Ethyl acrylate	99.5	
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid	99.5	
Maleic acid	99	
Poly(vinyl alcohol)500 (PVA500)	95	
Sodium acetate	98.5	
Calcium acetate	98	
Ammonium persulfate	98	
Sodium carbonate anhydrous	99	
Butyl acrylate	99	
2-Ethyl hexyl acrylate	99.5	
Methacrylic acid	99.5	
Ammonium solution	30	
Benzene	99.5	
Vinyl acrylate	99.5	
Isopropyl alcohol	99.5	T.C.I

력, 기포력과 산가, 담점을 측정하였다.

또한 합성한 계면활성제를 유화제로서 접착제를 제조할 때 첨가하여 접착제의 기본 물성인 고형분, 평균입자크기, 초기접착력, 최대접착력, 박리강도 및 경시 안정성을 측정하였다. 제미니형 비이온 반응성 계면활성제를 사용하여 제조한 수성 접착제와 기존의 비이온 계면활성제를 사용하여 제조한 접착제와 물성을 비교하여 평가하였다.

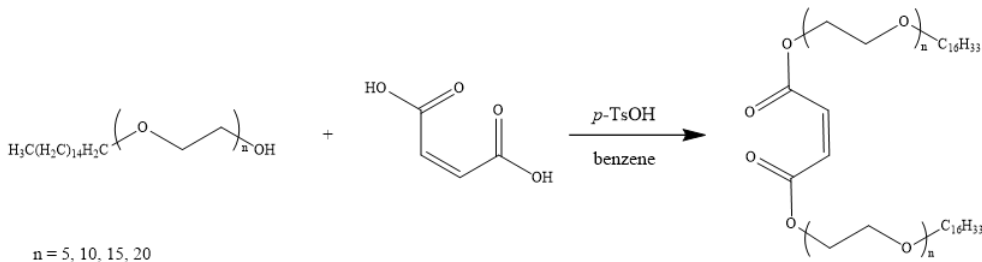
2. 실험

2.1. 재료 및 장치

제미니형 비이온 반응성 계면활성제 합성 및 수성접착제 제조에 사용된 시약은 Table 1에 표시하였다. 제미니형 비이온 반응성 계면활성제 합성 및 수성접착제 제조에 사용한 시약은 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 합성 및 제조를 위한 장치는 500 mL의 4구 플라스크, 적하깔때기, 환류냉각기, 온도계 등으로 구성하였다.

2.2. 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 합성

제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 합성은 분자 내 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 각각 5, 10, 15, 20개를 가진 POE cetyl ether와 maleic acid를 이용하여 합성하였다. 합성에 관한 반응식과 과정은 Scheme 1과 Figure 1에 나타내었다. POE(5) cetyl ether 46.27 g (0.1 mol)과 maleic acid 5.22 g (0.045 mol)를 용매인 benzene 200 mL와 혼합한 용액을 교반시키면서 70 °C로 온도가 상승한 후 촉매로 사용된 *p*-TsOH 1.03 g을 첨가한 후 70 °C에서 6 h 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 Na₂CO₃ 0.64 g (0.006 mol)를 넣고 30 min 동안 교반시켜 중



Scheme 1. Synthesis of dicetyl POE(n) maleate.

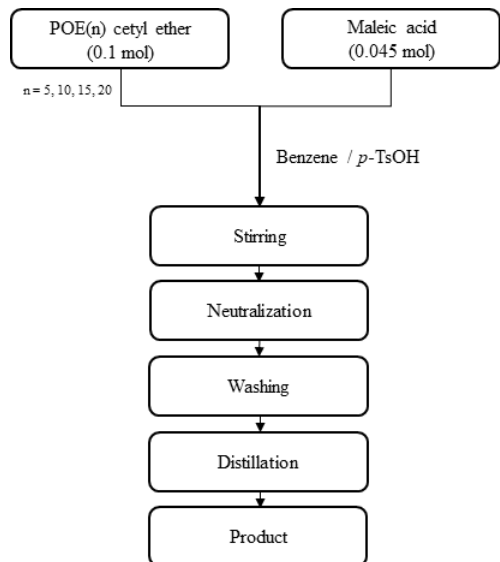


Figure 1. Flow chart for the synthesis of dicetyl POE(n) maleate.

화시켰다. 분액깔때기를 이용하여 증류수로 3회 수세한 뒤 유상과 수상을 분리하였다. 분리된 유상을 회전농축증발기를 이용하여 감압 증류하여 용매를 제거한 후 최종 합성된 dicetyl POE(n) maleate (DCP(n)M)를 얻었다.

사용한 에틸렌옥사이드의 부가몰수에 따라 POE(5) cetyl ether를 사용할 시 합성물을 DCP(5)M으로, POE(10) cetyl ether를 사용할 시 DCP(10)M, POE(15) cetyl ether를 사용할 시 DCP(15)M, POE(20) cetyl ether를 사용할 때 DCP(20)M으로 명명하였다.

2.3. 수성접착제의 제조

합성한 제미니형 비이온 반응성 유화제를 사용하여 접착제를 제조할 때 기존에 사용한 유화제인 POE(23) lauryl ether(Brij 35)의 50 wt%로 대체하였다. 제조과정은 Figure 2에 나타내었다. 수상과 유상의 두 단계를 나누어 제조하는데, 수상 반응기 안에 증류수 53.10 g, PVA500 3.40 g, POE(23) lauryl ether 2.60 g, acrylamide 1.30 g, sodium acetate 0.30 g, calcium acetate 0.20 g을 넣고 200 rpm의 속도로 75 °C에서 30 min 동안 반응시킨다. 유상은 증류수 53.10 g, 계면활성제 2.60 g, ethyl acrylate 21.60 g, butyl acrylate 112.70 g, 2-ethyl hexyl acrylate 19.70 g, vinylacrylate 13.30 g, methacrylic acid 2.70 g을 첨가한 뒤, 균질기로 3,000 rpm으로 유화시켜 프리에멀전을 제조한다. 수상 반응기에 개시제로 ammonium persulfate를 사용하여 77 °C에서 프리에멀전의 10 wt%를 먼저 넣은 후 30 min 동안 반응시킨 뒤 150 min 동안 남은 프리에멀전을 적하하여 중합시켰다. 적하가 끝난 후 90 min

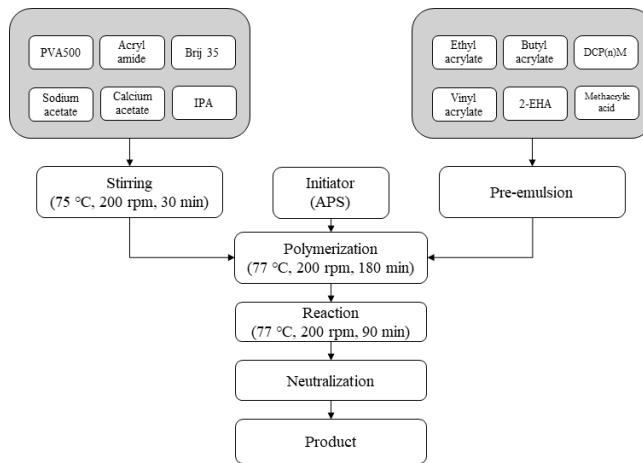


Figure 2. Flow chart for preparation of water based adhesive.

동안 반응시켰다. 이후 30%의 암모니아수를 사용하여 pH 7로 중화시킨 후 수성접착제를 얻었다. 제조한 접착제의 명명은 POE(23) lauryl ether를 단독으로 사용한 Brij35A, 첨가한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 종류에 따라 DCP(5)M은 DCP(5)M-35A, DCP(10)M은 DCP(10)M-35A, DCP (15)M은 DCP(15)M-35A, DCP(20)M은 DCP(20)M-35A으로 명명하였다.

2.4. 계면활성제의 구조 분석 및 물성 실험

계면활성제의 구조 분석을 위해 FT-IR (480 plus, Jasco), ¹H-NMR (Avance 500 MHz, Bruker)을 사용하였고 표면장력 및 임계미셀농도 측정에는 표면장력 측정기(Sigma 70 Tensiometer, KSV Instruments)를 사용하였다. 접착제의 분석에는 입도분석기(Zetasizer Nano S, Malvern Instruments) 인장강도 시험기(KPU-050, KEE-PAE Trading Co.)과 ball tack tester (KPB-801, Kee-Bae Trading Co.) 점도계(DV-E viscometer, Bruker)를 사용하였다. FT-IR 분석은 KBr 디스크를 제조하여 분석하였다. 또한 ¹H-NMR을 이용하여 chemical shift를 측정하였고 용매로는 CDCl₃를 사용하였다. 합성된 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 물성을 평가하기 위해 산가, HLB, 담점, 표면장력 및 임계미셀농도, 유화력, 기포력 및 기포안정성을 측정하였고 아래와 같은 방법으로 실험하였다.

2.4.1. 산가

화학적 분석 방법 중 하나인 산가를 측정하였다. 산가는 시료 1 g 내에 함유되어 있는 유리산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg 수를 말한다. 시료 1 g을 에탄올과 에테르가 1 : 2 vol% 비율로 혼합된 혼합액 100 mL에 용해시킨 후 페놀프탈레인 지시약을 2~3방울을 넣는다. 0.1

N-KOH-ethanol 용액을 사용하여 지시약에 의해 용액이 분홍색으로 30 s 동안 유지될 때까지 적정하였다. 아래 식을 이용하여 산가를 계산하였다[13].

$$\text{Acid value} = 0.1\text{N-KOH-ethanol 소비량(mL)} \times 5.611 / \text{시료량(g)} \quad (1)$$

2.4.2. HLB

계면활성제를 구성하고 있는 친유기와 친수기의 상대적 강도에 따라 친유성 혹은 친수성의 균형을 수치로 나타낸 것을 HLB라고 하며 Griffin법을 이용하여 산정하였고 식은 아래와 같다[14].

$$\text{HLB} = 20 \times M_h / M \quad (2)$$

M은 전체분자량, M_h 는 친수성 부분의 분자량을 의미한다.

2.4.3. 담점(cloud point)

담점은 비이온성 계면활성제가 나타내는 특성 중 하나이다. 완전히 용해되어 있는 계면활성제 수용액이 온도 변화에 의해 특정한 온도에서 계면활성제의 용해도가 급격히 낮아져 투명했던 용액이 흐려지는 점의 온도를 담점이라고 한다. 시험관에 1 wt% 계면활성제 수용액 25 mL를 넣고 온도계를 설치한 후 항온수조를 이용하여 계면활성제 수용액의 온도를 서서히 증가시킨다. 계면활성제 수용액이 흐려지는 점의 온도를 측정하고 시험관을 꺼내어 실온에서 냉각시키며 다시 맑아지는 점의 온도를 측정한다. 5회 이상 반복하여 평균값을 나타내었다[7].

2.4.4. 표면장력 및 임계미셀농도

합성한 계면활성제의 표면장력은 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ mol/L 범위에서 측정하였다. 계면활성제 수용액을 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ mol/L의 농도로 준비하고 표면장력 측정기의 내장된 디스펜서에 10 mL를 주입한다. 표면장력 측정기 내부에 설치된 베셀에 증류수 20 mL를 넣는다. 표면장력 측정기의 내장된 프로그램을 이용하여 온도, 농도, 주입물질 등의 측정조건을 설정 후 Wilhelmy plate법으로 측정하였다[15]. 이때 사용한 백금 플레이트는 시험시작 전 증류수와 아세톤을 사용하여 세척 후 건조시킨 뒤 사용하였으며, 정확도를 위해 5회 이상 반복하여 평균값을 나타내었다. 측정된 표면장력 값을 이용한 분자의 분자 당 최소 면적(A_{min})과 최대표면흡착 농도(Γ_{max})를 아래의 Gibbs 흡착식을 이용하여 산출하였다.

$$\begin{aligned} \Gamma_{max} &= (1 / RT)(-d\gamma / d\ln C)T \\ &= (4.606 RT) - 1 (-\partial \gamma / \partial \log C)T \end{aligned} \quad (3)$$

$$A_{min} = 1014 / (N\Gamma_{max}) \quad (4)$$

T는 Kelvin 온도, R은 기체상수로 8.314 J/mol이며 $(-\partial \gamma / \partial \log C)T$ 는 log C에 대한 표면장력 기울기를 나타내고 N은 아보가드로 수 6.023×10^{23} 이다.

2.4.5. 유화력

계면활성제의 유화력 측정방법은 Rosano와 Kimura의 방법을 개량하여 측정하였다[16]. 200 mL 비커에 0.1 wt% 계면활성제 수용액 50

mL와 식물유 중 하나인 대두유와 유기용매 중 하나인 벤젠을 각각 50 mL를 넣고 균질기를 이용하여 3,000 rpm에서 15 min간 유화시켰다. 유화된 시료를 100 mL의 메스플라스크에 가한 뒤 실온에서 방치한 후 25 h 동안 시간의 흐름에 따라 수상은 하층, 유상은 상층으로 층분리가 일어나는데 이때 전체용적에 대한 유화상의 비를 측정하여 유화상의 부피가 감소되는 비율을 구하여 표시하였다.

2.4.6. 기포력 및 기포안정성

계면활성제의 기포력은 KS M ISO 696:2008의 규정에 따라 Ross-Miles 법에 의해 측정되었다[17]. 0.1 wt%의 계면활성제 수용액을 50 mL 취한 뒤 200 mL의 0.1 wt%의 계면활성제 수용액을 직선으로 떨어뜨려 기포를 발생시킨 뒤 기포 높이를 측정하고 5 min이 지난 후의 기포 높이를 측정하여 기포 안정성을 나타내었다. 5회 이상 반복 측정하여 평균치를 표시하였다.

2.5. 수성접착제의 물성 실험

제조한 수성접착제의 물성 평가를 위해 고형분, 평균입도분포, 초기 접착력, 최대접착력, 박리강도 및 경시안정성 실험을 하였다.

2.5.1. 고형분

수성접착제의 수분을 제외한 고형분의 무게 측정법은 한국산업규격 KS M 3705의 접착제 시험 방법 통칙 규정에 의하여 시험하였다. 데시케이터를 이용하여 습기를 제거한 알루미늄 접시를 이용하여 시료 1 g을 넣고 105 °C의 열풍 순환식 건조기에서 180 min 동안 건조시켰다. 건조기에서 꺼낸 시료는 데시케이터 내에서 상온으로 냉각시킨 후 무게를 소수점 이하 3자리까지 측정하고 다음 식으로 측정값을 산출하여 고형분의 함량을 백분율(%)로 나타내었다.

$$\text{Solid content (\%)} = (W_a / W_b) \times 100 \quad (5)$$

W_a 는 건조 후의 시료무게, W_b 는 건조 전의 시료무게를 의미한다.

2.5.2. 평균입도분포

합성한 계면활성제를 첨가하여 제조한 접착제의 평균입도분포를 확인하기 위해 입도분석기를 사용하였다. 분석 샘플은 0.1 g의 접착제를 50 mL 증류수에 희석시킨 후 입도크기를 측정하였다. 측정된 값을 정확도를 위해 5회 이상 측정하여 평균값으로 나타내었다.

2.5.3. 초기접착력

초기접착력을 측정하기 위해 한국산업규격 KS A 1107 접착테이프의 시험 방법에 준하여 시험하였다[18]. 시험편은 크라프트지를 가로 25 mm, 길이 300 mm로 자른 뒤 시험편에 50 μ m로 균일하게 도포시킨 뒤 건조기에서 온도 25 ± 1 °C인 상태에서 24 h 건조 후 만든 시험편을 사용하였다. Ball tack tester를 사용하여 경사를 30°로 설치한 후 시험편을 장착하였다. Steel ball은 고탄소 크롬 베어링 강재로서 지름의 크기가 1 / 32 inch에서부터 32 / 32 inch의 것을 사용하였고, 볼을 굴러 완전히 멈추고 5 s 이상 움직이지 않는 볼 중 가장 큰 볼을 초기 접착력으로 하였다. 5회 이상 측정하여 각 시료 별로 시험편의 평균값을 구해 초기접착력을 구하였다.

2.5.4. 최대접착력과 박리강도

한국산업규격 KS A 1107에 의거하여 폭이 25 mm, 길이가 250 mm

Table 2. Appearance, Yield, Acid Value, HLB and Cloud Point of Syn-thesized DCP(n)M

Compound	Appearance	Yield (%)	Acid value	HLB	Cloud point (°C)
DCP(5)M		88.5	5.6	11	78
DCP(10)M	Yellow wax	86.6	3.9	13	80
DCP(15)M		86.2	3.4	15	85
DCP(20)M		85.7	2.2	16	> 100

인 크라프트지를 사용하여 시험편을 제작하였다. 시료를 50 μm 의 두께로 균일하게 도포시킨 후 건조기에서 25 ± 1 °C인 상태에서 24 h 건조하여 시험편을 제작하였다. 건조시킨 시험편을 압착시킨 상태로 24 h 이상 충분히 건조 후에 180° 박리시험법으로 300 ± 30 mm/min의 속도로 측정하고 평균치를 구했다.

2.5.5. 경시 안정성

경시 안정성에 관한 시험은 한국산업규격 KS M 3705에 의거하여 시험하였다. 제조한 수성접착제의 초기 점도를 측정 후 30 days 동안 온도 25 ± 1 °C에 방치 후 각 시료의 점도를 측정하여 유지율을 아래의 식을 통해 계산하여 평가하였고 층분리, 색조변화, 입자 응집 및 도포 균질성 변화를 측정하였다.

$$\text{Retention rate (\%)} = (V_a / V_b) \times 100 \quad (6)$$

V_a 는 30 days 후의 접착제의 점도, V_b 는 초기의 점도를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면활성제의 합성 및 분석결과

합성한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 형상, 수율 및 산가 등 실험 결과를 Table 2에 나타내었다. 합성한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제는 모두 미황색의 왁스상이며 수율은 85~88 %로 얻어졌으며, 산가는 2~6, Griffin의 식으로 계산된 HLB 값은 11~16, 측정된 담점은 78 °C 이상이였다.

3.1.1. 적외선 스펙트럼

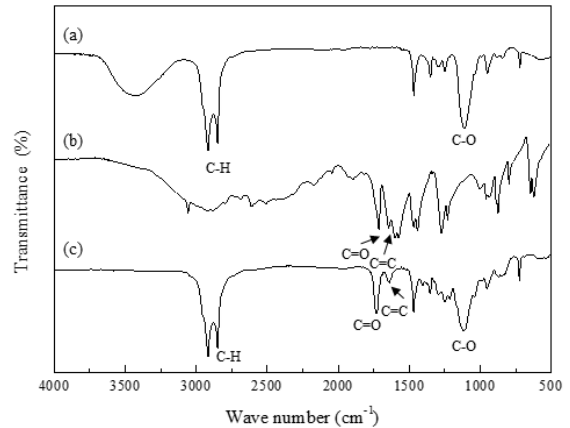
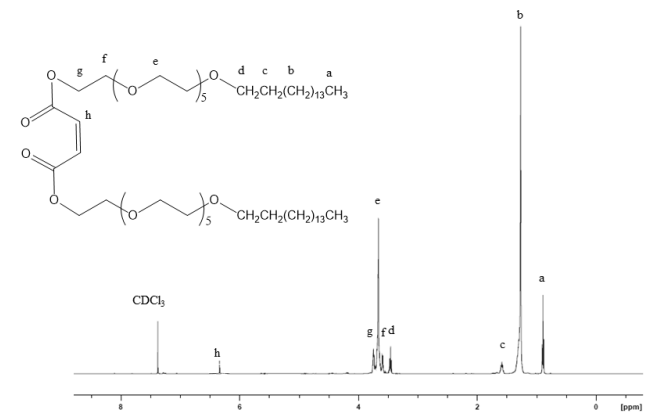
합성한 4종의 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 작용기는 동일하므로 대표적으로 DCP(5)M에 대한 FT-IR의 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. 각각의 합성물들의 작용기로 C=C 결합의 피크는 1,644~1,646 cm^{-1} 부근에서 확인하였고, 1,728~1,730 cm^{-1} 에서 -C=O의 피크가 나타났으며 또한 1,112~1,115 cm^{-1} 의 부근에서 C-O 피크를 확인하였다. 합성물의 구조적인 특징에서 얻어지는 피크를 통하여 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 작용기를 확인할 수 있고, 합성물들의 자세한 각각의 피크값은 Table 3에 나타내었다.

3.1.2. 수소핵자기공명 스펙트럼

합성한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. 합성한 계면활성제에서 보여지는 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 0.84~0.86 ppm에서 탄화수소 사슬 말단 메틸기에 대한 수소, 1.26~1.28 ppm에서 탄화수소 사슬의 메틸렌기의 수소, Figure 4에서 c와 d의 메틸렌기의 수소에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이

Table 3. FT-IR Spectra of Dicyl POE(n) Maleate

	Frequency (cm^{-1})			
	C-H	C-O	C=O	C=C
DCP(5)M	2,850, 2,916	1,115	1,728	1,646
DCP(10)M	2,848, 2,917	1,113	1,729	1,646
DCP(15)M	2,849, 2,916	1,112	1,730	1,645
DCP(20)M	2,850, 2,915	1,112	1,730	1,644

**Figure 3. FT-IR spectra of (a) POE(5) cetyl ether, (b) maleic acid, (c) dicyl POE(5) maleate.****Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ chemical shift of dicyl POE(5) maleate.**

각각 1.57~1.59 ppm, 3.46~3.49 ppm에서 나타났으며 3.57~3.59 ppm에서 f의 메틸렌기에 대한 수소, 3.66~3.68 ppm에서 에틸렌옥사이드의 에틸렌기에 대한 수소, 3.74~3.77 ppm에서 에스테르 옆 메틸렌기에 대한 수소, 6.32~6.39 ppm에서 이중결합의 수소가 나타남을 확인하였다. 메틸렌에 대한 신호의 면적에 대한 비율은 메틸렌의 수소의 개수에 비례한다. 에틸렌옥사이드의 부가물수에 따른 합성된 계면활성제의 스펙트럼은 동일하게 측정되었으며 3.66~3.68 ppm에서 관측되는 에틸렌옥사이드의 에틸렌기 스펙트럼의 면적을 적분한 결과 에틸렌옥사이드의 길이가 5개에서 20개로 증가함에 따라 각각 40, 80, 120, 160의 값을 가지는 것을 확인하였다. 따라서 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 분석에 의하여 제미니형 비이온 반응성 계면활성제가 합성되었음을 확인하였다.

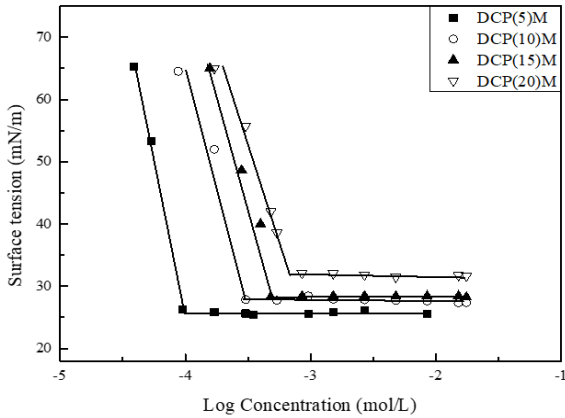


Figure 5. Surface tension of the synthesized dicetyl POE(n) maleate.

3.2. 계면활성제의 물성 평가

3.2.1. 산가

합성한 계면활성제의 산가는 각각 DCP(5)M은 5.6, DCP(10)M은 3.9, DCP(15)M은 3.4, DCP(20)M은 2.2로 측정되었다. 측정된 산가는 합성된 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가할수록 감소하는 경향을 확인하였다.

3.2.2. HLB

제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 HLB 값은 Griffin의 산정 방식에 의하여 DCP(5)M은 11, DCP(10)M은 13, DCP(15)M은 15, DCP(20)M은 16으로 계산되었다. 계면활성제의 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가함에 따라 친수성이 증가하여 계면활성제의 HLB는 증가하였다. HLB가 8~16 days 경우 O/W 에멀전 유화제로 사용이 가능하다. 13~15는 세제, 15 이상은 가용화제로도 사용이 가능하다.

3.2.3. 담점(cloud point)

합성물에 대한 담점은 DCP(5)M은 78 °C, DCP(10)M은 80 °C, DCP(15)M은 85 °C, DCP(20)M은 100 °C 이상으로 나타났다. 담점은 물이 존재하는 0~100 °C의 값으로 측정되는데 DCP(20)M이 가장 높은 담점의 값을 가진 것을 확인하였다. 담점 이상의 온도에서는 계면활성제의 용해도가 떨어지므로 합성한 계면활성제를 사용한 수성접착제의 중합온도는 78 °C 이하로 조정하였다.

3.2.4. 표면장력 및 임계미셀농도

합성한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 표면장력을 Figure 5에 나타냈고 25 °C에서 측정된 결과인 임계미셀농도와 표면장력, 최대표면흡착농도 및 분자 당 최소면적을 Table 4에 나타내었다. 각각의 제미니형 비이온 반응성 계면활성제에 대한 $c.m.c.$ 는 1.0×10^{-4} ~ 7.0×10^{-4} mol/L의 범위에서 표면장력은 25.9~32.0 mN/m로 측정되었다. 실험 결과를 통해서 낮은 농도의 계면활성제에서 높은 표면장력 저하능력을 확인하였다. 또한 계산된 최대표면흡착농도(Γ_{max})는 감소하는 경향을 보였으며 분자 당 최소면적(A_{min})은 증가하는 결과를 확인하였다.

에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가할수록 $c.m.c.$ 의 값이 증가하는데 이는 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가하게 되면 분자가 갖는 극성이 커지면서 그에 따른 입체장애가 생길 수 있는데 이를 극복하기 위해서는 보다 큰 농도가 필요하게 되기 때문인 것으로 생각된다.

Table 4. Surface Properties of Synthesized DCP(n)M Measured at 25 °C

Compounds	$c.m.c.$ (mol/L)	γ_{cmc} (mN/m)	Γ_{max} (mol/cm ³)	A_{min} (nm ²)
DCP(5)M	1.02×10^{-4}	25.87	7.76	0.21
DCP(10)M	3.02×10^{-4}	27.88	7.70	0.23
DCP(15)M	4.90×10^{-4}	28.39	5.56	0.30
DCP(20)M	6.92×10^{-4}	31.95	5.05	0.33

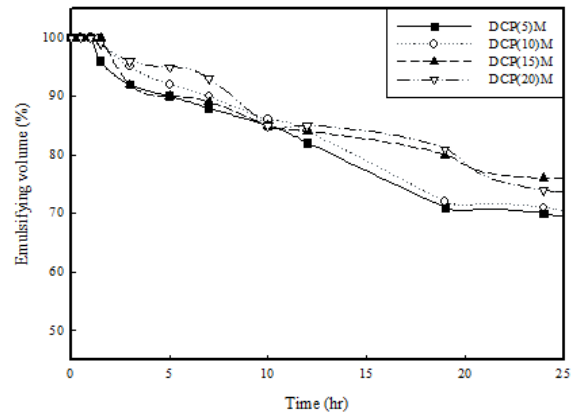


Figure 6. Emulsifying volume of dicetyl POE(n) maleate in benzene at 25 °C.

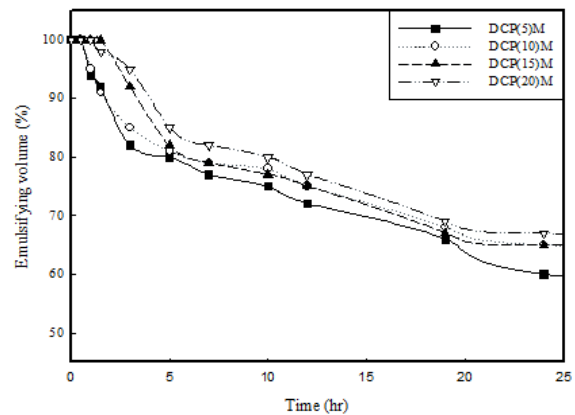


Figure 7. Emulsifying volume of dicetyl POE(n) maleate in soybean oil at 25 °C.

3.2.5. 유화력

앞에서 계산한 HLB 값에 의하여 합성한 계면활성제는 O/W형 유화제로 사용하는데 적합하다는 것을 알 수 있었다. 용매 종류에 따른 유화력 실험 결과를 Figures 6과 7에 나타내었다. 벤젠에서의 유화력 측정결과 시간이 흐를수록 유화상이 서서히 감소하는 경향을 보였으며, 그 결과로 10 h 후 유화력이 85% 이상 유지되는 것을 확인하였다. 또한 24 h 후 전체적으로 유화력이 $73 \pm 3\%$ 를 유지하는 것을 확인하였다. 대두유에서 측정결과 시간의 흐름에 따라 유화력이 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있으며 10 h 후 75% 이상 유지되었으며 24 h 후의 유화력은 $64 \pm 3\%$ 를 유지하는 것을 확인하였다. 이를 통해 합성한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 유화력은 식물유인 대두유

Table 5. Solid Contents of Prepared Water-based Adhesives

	Brij35A	DCP(5)M-35A	DCP(10)M-35A	DCP(15)M-35A	DCP(20)M-35A
Solid content (%)	59.1	59.8	59.4	59.2	59.7

Table 6. Initial Tackiness of Prepared Water-based Adhesives

	Brij35A	DCP(5)M-35A	DCP(10)M-35A	DCP(15)M-35A	DCP(20)M-35A
Initial tackiness (No.)	16	32	24	24	20

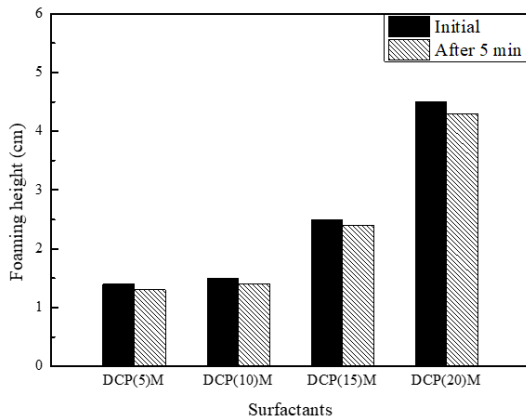


Figure 8. Initial and after 5 minutes foaming height of synthesized dicetyl POE(n) maleate.

보다 유기용매인 벤젠에서 더 우수한 유화력을 보인 것을 확인하였다. 또한 합성한 계면활성제의 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가할수록 유화상이 상대적으로 높게 유지되는 경향을 가지는 것을 확인하였다.

3.2.6. 기포력 및 기포안정성

기포력과 기포 안정성을 측정된 결과를 Figure 8에 나타내었다. 초기 기포 높이는 DCP(5)M은 1.4 cm, DCP(10)M은 1.5 cm, DCP(15)M은 2.5 cm, DCP(20)M은 4.5 cm를 나타내었다. 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가하면 친수성이 향상하므로 기포력에 영향을 주는 것으로 생각된다. 또한, 5 min 뒤의 기포 높이를 측정하였을 때 DCP(5)M은 1.3 cm, DCP(10)M은 1.4 cm, DCP(15)M은 2.4 cm, DCP(20)M은 4.3 cm의 결과로 92.8~96.0%의 기포안정성을 확인하였다.

3.3. 수성접착제의 물성 평가

3.3.1. 고형분

제조한 수성접착제의 고형분 함량을 구하고 Table 5에 나타내었다. 수성접착제의 고형분 함량에 따라 접착제의 물성에 영향을 줄 수 있는데 실험 결과 제조한 수성접착제의 고형분은 59%대의 고형분 함량을 가지는 것을 확인하였다.

3.3.2. 평균입도분포

합성한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제를 첨가하여 제조한 수성접착제의 입도 분포 측정 결과를 Figure 9에 나타내었다. 평균입도 분포는 DCP(5)M-35A의 경우 164 nm, DCP(10)M-35A의 경우 168 nm, DCP(15)M-35A의 경우 257 nm, DCP(20)M-35A의 경우 297 nm, Brij35A는 394 nm로 확인하였다. 합성한 제미니형 비이온 반응성 계

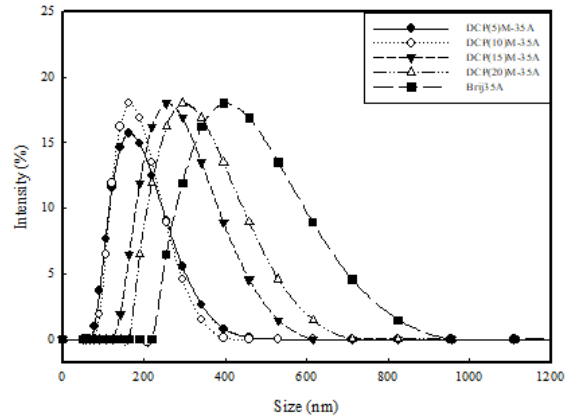


Figure 9. Particle size distribution of water-based adhesives obtained using synthesized dicetyl POE(n) maleate.

면활성제를 첨가하여 제조한 수성접착제의 평균입자크기가 비이온 계면활성제만 단독으로 사용하여 제조한 접착제보다 더 작은 평균입자크기를 갖고 비이온 계면활성제만 단독으로 사용하였을 때의 수성접착제의 입도분포가 보다 다분산성인 것을 확인하였다. 첨가한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 에틸렌옥사이드 부가몰수가 증가할수록 평균입자크기가 증가하는 경향을 확인하였다.

3.3.3. 초기접착력

사용한 계면활성제의 종류에 따라 제조한 수성접착제의 초기접착력을 Table 6에 표시하였다. 기존의 비이온 계면활성제를 단독으로 사용한 것과 제미니형 비이온 반응성 계면활성제를 첨가했을 때의 초기접착력 변화에 대하여 알아보았다.

비이온 계면활성제 POE(23) lauryl ether 단독으로 사용하여 제조한 수성접착제의 측정값은 #16으로 가장 낮은 값을 나타내었고, 제미니형 비이온 반응성 계면활성제를 넣고 제조한 접착제의 경우 에틸렌옥사이드 사슬의 길이가 가장 짧은 DCP(5)M-35A가 가장 큰 #32이며, 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가할수록 초기접착력이 줄어드는 경향을 보였다. 그 이유는 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가할수록 제조한 접착제의 평균입자크기가 증가하는 것을 들 수 있는데 종이 표면은 균일하지 않기 때문에 접착제의 입자가 작을수록 접착면에 조밀하게 도포될 수 있어 접착력이 증가하는데 영향을 줄 수 있는 것으로 판단된다.

3.3.4. 최대접착력 및 박리강도

에틸렌옥사이드의 부가몰수에 따라 합성한 계면활성제를 이용하여 제조한 접착제의 최대 접착력과 박리강도 측정 결과를 Figures 10과 11

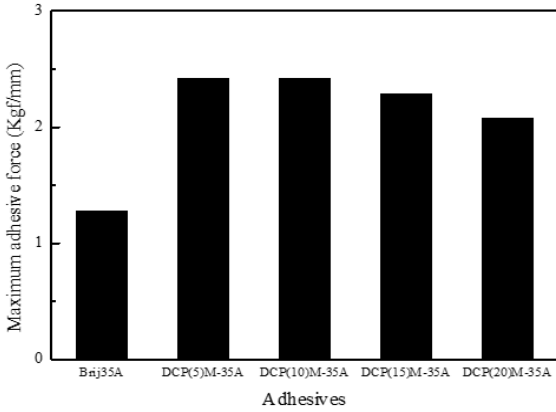


Figure 10. Maximum adhesive force of water-based adhesives using synthesized dicetyl POE(n) maleate.

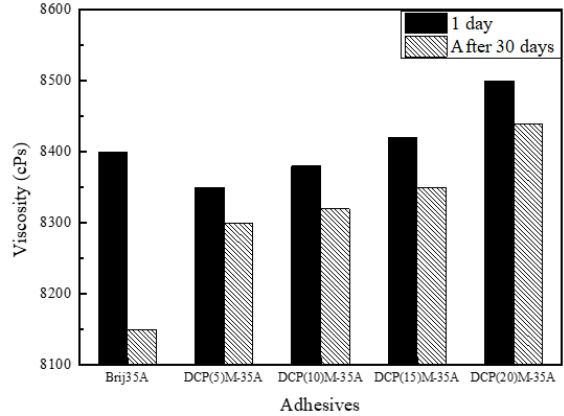


Figure 12. Viscosity of prepared water-based adhesives after 30 days.

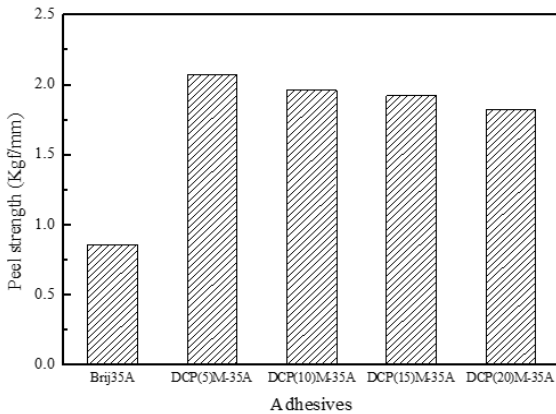


Figure 11. Peel strength of water-based adhesives using synthesized dicetyl POE(n) maleate.

에 나타내었다. 최대 접착력과 박리강도를 측정하기 위하여 피착제를 준비하여 접착제를 50 μm의 일정한 두께로 도포하고 충분한 건조시간을 두기 위해 24 h이 지난 후에 측정하였다. 그 결과 비이온 계면활성제 POE(23) lauryl ether를 이용하여 제조한 접착제의 최대 접착력이 1.28 kg/mm, 박리강도는 0.86 kg/mm 값을 갖는 것을 확인하였고 합성한 계면활성제를 첨가하여 제조한 접착제는 DCP(5)M-35A의 경우 최대 접착력이 2.42 kg/mm, 박리강도는 2.07 kg/mm, DCP(10)M-35A의 경우 최대 접착력이 2.42 kg/mm, 박리강도는 1.96 kg/mm, DCP(15)M-35A의 경우 최대 접착력이 2.29 kg/mm, 박리강도는 1.92 kg/mm, DCP(20)M-35A의 경우 최대 접착력이 2.08 kg/mm, 박리강도는 1.82 kg/mm의 값을 갖는 것을 확인하였다. 실험 결과에 따르면 합성한 계면활성제를 첨가하여 제조한 수성접착제의 경우가 합성한 계면활성제를 사용하지 않은 접착제보다 높은 접착력을 나타내고 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가할수록 접착력이 감소하는 경향을 보였다. 그 이유로는 초기접착력과 마찬가지로 수성접착제의 평균입자크기에 의한 접착면에 균일한 도포의 영향일 것으로 생각된다.

3.3.5. 경시안정성

제조한 수성접착제의 경시안정성을 평가하기 위해 30 days 간 제조한 접착제의 점도를 측정하였으며 그래프를 Figure 12에 나타내었다. 시험편을 육안으로 색조 및 층 분리의 변화를 확인 시 변화가 없음

을 확인하였다. 또한 제조한 접착제를 어플리케이터를 이용하여 도포 후 접착제의 균질 여부를 확인한 결과 굽은 입자 없이 도포되었다. 점도는 합성한 계면활성제를 사용하지 않은 접착제의 경우 점도 유지율이 97%인 것을 확인하였으며 합성한 계면활성제를 사용한 접착제의 경우는 점도유지율이 99%인 것을 확인하였다. 합성한 계면활성제를 사용하지 않은 접착제가 상대적으로 낮은 점도 유지율을 가지는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 POE(n) cetyl ether와 maleic acid를 이용하여 제미니형 비이온 반응성 계면활성제를 합성하였고 기초 물성을 검토하였다. 또한 합성한 계면활성제를 유화제로 첨가한 수성접착제를 제조하여 고형분, 평균입자크기, 초기접착력, 최대접착력, 박리강도와 경시안정성 같은 특성에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제는 FT-IR, ¹H-NMR로 분석하였고 4가지 화합물은 미황색의 왁스상이며, 수율은 85~89%, 산가는 2~6, Griffin법에 의한 HLB는 11~16 값으로 계산되었고 담점은 78 °C 이상으로 측정되었다.
2. 합성한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 임계미셀농도와 그에 따른 표면장력은 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가함에 따라 1.0 × 10⁻⁴~7.0 × 10⁻⁴ mol/L 범위에서 25.9~32.0 mN/m이었고 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가할수록 표면장력이 증가하였고 c.m.c.도 증가하는 경향을 나타냈다.
3. 합성한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 유화력 실험에 대한 결과는 대두유보다 유기용매인 벤젠에서 상대적으로 우수한 유화력을 지닌 것을 확인하였고 기포력 실험의 결과는 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가할수록 기포력이 증가하는 경향을 나타냈다.
4. 합성한 제미니형 비이온 반응성 계면활성제를 유화제로 첨가하여 제조한 수성접착제의 고형분은 59%이며, 평균입자크기는 164, 168, 257, 297 nm인 것을 확인하였으며, 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가할수록 평균입자크기가 증가하는 것으로 나타났다.
5. 초기 접착력은 첨가된 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 감소할수록 No. 20~32로 증가하였으며, 최대 접착력도 2.1 kg/mm에서 2.4 kg/mm로 증가하는 것을 확인하였고 30 days 간 측정된 접착제의 점도 유지율은 초기 점도가 99% 수준으로 유지되는 것을 확인하였다.

References

1. J. Oh, D. Lim, S. Kim, and H. Kim, Environmental friendly adhesives using natural materials, *Adhesion and Interface*, **9**(3), 34-42 (2008).
2. J. Cheon, Technology trend of high functional adhesive material, *Adhesion and Interface*, **17**(2), 72-76 (2016).
3. J. Han, D. Lee, and K. W. Cho, Adhesion science and technology, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**(4), 43-58 (2004).
4. H. J. Kim and D. J. Kim, Development trends of pressure sensitive adhesives, *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**(5), 10-17 (2002).
5. H. Han, Adhesive characteristics of water-paint and silane adhesive mixture, *J. Korea Acad. Ind. Coop. Soc.*, **16**(8), 5721-5727 (2015).
6. W. Choi, H. Kim, K. Cho, D. Lee, and K. Min, The effect of chemical properties of comonomer on adhesion properties of acrylic pressure sensitive adhesives, *Polymer (Korea)*, **31**(5), 369-373 (2007).
7. N. Jeong, J. Park, and Y. Kang, Synthesis and characterization of polymerizable acryl's emulsifier to prepare green glue, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **33**(1), 51-57 (2016).
8. S. Song, Y. Kim, and U. Cho, A study on synthesis of starch-acryl pressure sensitive adhesive by soap-free emulsion polymerization, *Elastomers and Composites*, **44**(4), 429-435 (2009).
9. E. Choi, Y. Jeon, J. Lee, and N. Jeong, Synthesis and properties of gemini type's diethylene glycol dicarboxylates, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **27**(3), 257-265 (2010).
10. C. Kim, Y. Kim, J. Lee, K. Lee, and K. Koo, Effect of nonionic surfactant type on oil removal from soil, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(1), 88-93 (2001).
11. H.-K. Kwun, H. Hwang, J. Lee, and N. Jeong, Synthesis of reactive surfactant of polyoxyethylene derivatives, *J. Ind. Sci. Technol. Inst. (Chungbuk National University, Korea)*, **21**(2), 119-124 (2007).
12. X. Zhong, J. Guo, L. Feng, X. Xu, and D. Zhu, Cationic gemini surfactants based on adamantane: synthesis, surface activity and aggregation properties, *Colloids Surf. A*, **441**, 572-580 (2014).
13. A. Berthod, S. Tomer, and J. G. Dorsey, Polyoxyethylene alkyl ether nonionic surfactants: Physicochemical properties and use for cholesterol determination in food, *Talanta*, **55**, 69-83 (2001).
14. W. C. Griffin, Classification of surface active agents by HLB, *J. Cosmet. Sci.*, **1**, 311-326 (1949).
15. T. Tamura, Y. Kaneko, and M. Ohyama, Dynamic surface tension and foaming properties of aqueous polyoxyethylene n-dodecyl ether solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 493-499 (1995).
16. P. H. Elworthy and C. B. Macfarlane, surface activity of a series of synthetic non-ionic detergents, *J. Pharm. Pharmacol.*, **14**(S1), T16-131T (1962).
17. L. Zhen, D. Huang, and R. Li, Ultrasonic-microwave synthesis of polyoxyethylenated stearyl ether maleic acid diester gemini surfactants, *Res. Chem. Intermediates*, **41**(12), 9773-9783 (2015).
18. J. Yoon, W. Park, J. Park, S. Choi, B. Kim, and S. Oh, A study on the adhesion performance of acrylate using tack rolling ball test, *J. Korea Inst. Build. Constr.*, **18**(2), 173-174 (2018).