

연속 교반 반응기를 이용한 고분자 유화제 합성 및 에멀션 접착 물성

임승민 · 이명천[†]

동국대학교 화학공학과
(2023년 05월 30일 접수, 2023년 07월 06일 채택)

Synthesis of Polymeric Surfactants Using CSTR and Their Emulsion PSA Properties

Seung-Min Lim · Myung-Cheon Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea
(Received May 30, 2023; Accepted July 06, 2023)

요약: 본 연구에서는 연속교반탱크반응기(CSTR)를 이용하여 다양한 분자량과 산가의 고분자 음이온 유화제를 합성하였다. CSTR은 회분식 및 반회분식 반응기에 비해 생산 속도가 빠르고 제품 특성이 더 일정하다는 장점이 있다. 고분자 유화제는 소수성 그룹으로 부틸 아크릴레이트를 사용하고 친수성 그룹으로 아크릴산을 공중합하여 제조되었다. 합성된 고분자 유화제는 알칼리 수용액을 통해 이온화하여 음이온성 유화제로 사용하였다. 제조된 고분자 유화제의 유화물성을 알아보기 위해 산가, 임계미셀농도(CMC), 분자량 등의 물성을 측정하였다. 이 결과 고분자 유화제의 산가는 60~380, 수 평균 분자량은 8,000~13,000 g/mol이었다. 또한 CMC는 0.01 g/ml로 상용 유화제와 비슷한 값을 나타내었다. 제조된 고분자 유화제의 유화성능을 알아보기 위해 아크릴계 에멀션 접착제를 합성하여 접착물성을 측정하였다. 이때 고분자 유화제의 산가 150과 분자량 8,500 g/mol일 때 최대 박리강도 21.24 N/25mm를 나타내었다. 이 값은 상용 음이온 유화제인 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) 혹은 상용 음이온/비이온 유화제 조합인 SDS/TRX(Triton X-100) 조합을 사용한 접착제보다 더욱 우수한 접착 특성을 보였다.

Abstract: In this research, polymeric anionic surfactants having various molecular weights and acid values were synthesized using a continuous stirred tank reactor (CSTR). The CSTR has an advantage of higher production rate and more constant product properties compared to batch and semi-batch reactors. The polymeric surfactants were made using butyl acrylate as a hydrophobic group and acrylic acid as a hydrophilic group. The synthesized polymeric surfactants were ionized with alkali solution and were used as an anionic surfactant. To investigate the properties as a surfactant, the properties of the synthesized surfactant, such as acid value, critical micelle concentration (CMC) and molecular weight, were measured. The results showed that the acid values of the polymeric surfactants were 60 to 380 and a number average molecular weight were 8,000 to 13,000 g/mol. Also, it was found that the CMC was around 0.01 g/ml, which showed similar level values with ordinary surfactant. To prove the performance of the polymeric surfactant, acrylic emulsion PSAs were synthesized using the acquired polymeric surfactant. The results showed that the maximum peel strength of 21.24 N/25mm when acid value was 150 and molecular weight was 8,500 g/mol. The values of peel strength and initial tack of acrylic emulsion PSAs using polymeric surfactant synthesized in this study showed much higher than those of reference PSAs synthesized using ordinary anionic surfactant, SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) and SDS/TRX (Triton X-100).

Keywords: CSTR, Polymeric Surfactant, Emulsion, PSA, Adhesive

[†] Corresponding author: Myung Cheon Lee (leemc@dongguk.edu)

1. 서론

고분자 중합 산업에서 중합체를 생산하는 일반적인 방법으로는 회분식, 반회분식 및 연속식 공정이 있다. 회분식 공정의 경우, 중합을 이루는 모든 구성 요소는 초기에 중합을 위해 반응기에 투입된다. 따라서 반응 중 문제가 발생하면 공정을 정지시키는 것 외에는 대응할 방법이 없는데 일단 공정이 중단되면 회분식 공정에 사용되는 재료, 시간 및 경제성의 손실이 심각하게 발생될 수 있다. 반회분식 공정은 회분식 공정보다 더 다양한 작업 조건을 처리할 수 있지만 장비가 복잡해지며 설치비용이 더 많이 발생한다. 반회분식의 공정은 일부 원료는 회분식으로 나머지 원료는 연속식으로 투입하는 방법으로 회분식 공정과 체계적으로 유사하다. 반응물이 반응기에 연속적으로 투입되기 때문에 반응 중 발생하는 상황에 즉시 개입할 수 있는 장점이 있다 [1]. 추가적으로 연속 공정이 개발되어 산업분야에서 사용되고 있다. 그러나 연속 공정은 여러 개의 반응기를 직렬로 연결하여 고순도 제품을 대량으로 생산하도록 설계되어 있다.

연속 교반 공정은 반회분식 반응기(semi-batch reactor)를 기본으로 하며, 이 반응기는 반응물을 연속적으로 투입하여 생성물을 생산하도록 설계되었으며 필요에 따라 여러 개의 반응기를 직렬로 연결하여 반응시킬 수 있다. 또한, 반응물의 조성이 변경되면 다른 조성물이 생산되지만 짧은 시간이 지난 후에 일정 조성의 생성물을 연속적으로 얻을 수 있다. 또한 하나의 반응기만으로도 연속적으로 고분자를 중합할 수 있으며 반응기를 채우고 반응을 시작하여 반응기를 채우는데 필요한 시간을 줄일 수 있으며 반응 후 반응기를 비우고 세척하는 줄일 수 있다. 또한 연속 중합은 배치 간 변동을 방지하여 보다 균일하고 일관된 물성의 중합체를 생성할 수 있는 장점이 있으며 [2], 저분자량의 올리고머를 생산하는데 매우 유리하다.

본 연구에서는 이 연속 교반 반응기를 이용하여 저분자량의 아크릴 올리고머를 연속적으로 생산하고자 하였다. 이 공정을 이용하여 아크릴 올리고머를 제조하였으며 이 중합체를 활용하기 위해 수계 아크릴계 에멀션 점착제에 사용할 올리고머 수준의 분자량을 가진 고분자 유화제로 적용하여 보았다.

친환경 화학제품에 대한 관심이 높아지면서 아크릴계 감압 점착제(PSA)용 수계 에멀션에 대한 관심도 높아지고 있다. 에멀션 점착제는 무독성, 노화 방지성, 내후성으로 인해 산업 분야에서 널리 사용된다. 또한, 용매가 아닌 물을 현탁액으로 사용하는 유화중합은 보다 지속가능하고 친환경적인 다양한 고분자를 생산할 수 있는 방법으로 여겨져 아크릴계 점착제 합성 분야에서 널리 활용되고 있다 [3]. 전형적인 유화 중합 구성 성분에는 중합된 수지의 특성에 영향을 미치는 여러 성분(예: 단량체, 개시제, 계면활성제 및

완충제)을 포함한다 [4]. 계면활성제는 양친매성 물질로서 친수성기 및 소수성기 부분을 함유하여 표면장력 및 계면장력을 감소시킨다.

계면 활성제의 양친매성은 안정적인 라텍스 입자와 낮은 라텍스 점도를 얻기 위해 유화 중합에서의 필수 구성 요소이다 [5]. 그러나 상업적으로 많이 사용되는 대부분의 유기합성 계면활성제는 환경, 특히 수중 생태계에 부정적인 영향을 미칠 수 있다 [6]. 특히 노닐페닐 부분을 포함하는 계면활성제는 수중 동물에 많이 축적되어 먹이 사슬과 함께 인체에 유입되어 부작용을 일으킬 수 있음이 밝혀졌다 [7,8].

친환경 에멀션에 대한 연구로서 첫 번째 방법은 유화중합에서 친환경 계면활성제로 사용되는 방법이다. 최근에는 자연에서 얻은 친환경적인 계면활성제를 사용하고 있으며 대표적인 것이 alkyl poly glycosides, sorbitan esters, sucrose esters 등이다. 이처럼 자연에서 유래한 물질을 이용하여 계면활성제를 합성하는 것은 번거롭고 비용이 많이 드는 문제가 발생한다 [9-11].

두 번째 방법은 계면활성제가 없는 유화 중합이다. Dobie와 Boodhoo 등은 양이온성 자유 라디칼 개시제(2,2-azobis(2-methyl propionamide) dihydrochloride)를 사용하여 중합을 개시하고 양전하를 띤 말단기를 통해 라텍스에 안정성을 부여하는 이중 목적을 제공하였다 [12]. 상업적인 계면활성제 대신 유화 중합을 위해 양친매성 고분자 계면활성제를 사용하는 것도 하나의 방법이다 [13-15]. 이러한 양친매성 고분자 계면활성제의 주요 특징은 노닐페놀 및 알킬페놀과 같은 환경 유해 그룹을 포함하지 않는다는 것이다.

전통적인 에멀션 점착제 산업에서 SDS, NP 시리즈, Tween 시리즈와 같은 상용 계면 활성제는 분자량이 낮고 수지와와의 상용성 문제로 표면으로 이동하는 현상(migration)이 발생하여 경시변화와 물성감소를 유발하기 쉽다. 결과적으로 젖음성, 접착력, 내수성, 기계적 및 열적 안정성과 같은 점착제의 특성이 저하된다는 문제가 보고되고 있다 [16]. 이와 반대로, 고분자 계면활성제는 저분자 계면활성제가 갖는 migration 현상을 피할 수 있다 [17]. 또한, 고분자 유화제는 거품을 생성하는 정도가 낮으며 에멀션의 우수한 화학적 및 기계적 안정성과 같은 몇 가지 장점을 에멀션 수지에 제공한다. 특히, 고분자 계면활성제는 전해질에 대한 라텍스의 안정성을 증가시킬 수 있으며 입체 안정제로서 라텍스 입자에 조밀하고 두꺼운 보호층을 형성할 수 있다 [18-20]. PSA와 동일한 단량체를 사용하여 합성된 고분자 유화제는 유화 중합 시 PSA 분자와의 상용성이 우수하여 계면활성제가 고분자 필름 표면으로 느리게 이동하고 물에 의한 팽윤을 방지한다 [16,17]. 에멀전 중합에 사용되는 단량체와 유사한 구조의 단량체를 활용한 고분자 유화제의 합성에 대한 연구는 여러 편 보고되어 있다. Burguière 등은 Atom transfer radical 중합(ATRP)에 의해 스티렌

과 아크릴산의 일련의 이중 블록, 삼중 블록 및 별 블록 공중합체를 합성하여 유화 중합에서 안정적인 미셀을 형성하도록 하였다[21]. Gaillard 그룹은 폴리 아크릴산(PAA)와 폴리(*n*-부틸 아크릴레이트)(PBA) 블록으로 구성된 블록 공중합체는 가역적 부가 단편 연쇄 이동(RAFT) 중합을 사용하여 합성하고 유화 중합에 사용된다고 보고했다[22].

아크릴 단량체를 사용하여 합성한 ASR (Alkali soluble resin)을 유화중합에서 계면활성제로 사용하기 위한 연구는 계속 진행되고 있다[23-26]. ASR는 소수성 부분과 카복실산 작용기로 이루어져있고, 알칼리성 물에 용해될 때 카복실산은 탈양성자화된다. 합성된 ASR은 이온화를 통해 물에 녹을 수 있고 수성 분산액에서 고분자 입자의 정전기적 안정화를 높이는 역할을 수행한다. 그러나 이들 연구의 대부분은 ATRP이나, RAFT와 같은 특수한 중합을 사용하거나 회분식 반응기 형태의 용액중합 또는 유화중합을 통해 진행되었기에 현재 산업계에서 대규모 생산에 한계가 있는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 연속 생산이 가능하며 회분식, 반회분식 반응기보다 공정 효율성이 높은 연속 교반 반응기를 이용하여 아크릴계 고분자유화제를 제조하였다. 고분자 유화제는 아크릴 PSA 분자와의 상용성을 위해 유화 중합에서 사용되는 단량체를 선택했다. 고분자 유화제는 소수성 그룹으로 부틸 아크릴레이트(Butyl acrylate, BA) 및 친수성 그룹으로 아크릴산(Acrylic acid, AA)을 사용하였다. 합성된 고분자 유화제는 알칼리 가용성 수지로서 알칼리 용액을 통한 이온화에 의해 음이온성 고분자 유화제로 제조하였다. 제조된 음이온성 고분자 유화제는 아크릴 에멀션 점착제 합성에 사용하여 계면활성제로서 향상된 역할을 수행하는지 확인하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서의 고분자 유화제는 단량체로서 부틸 아크릴레이트와 아크릴산을 공중합하여 제조하였으며, 개시제로는 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN, Azobisisobutyronitrile)을 사용하였다. 단량체들은 용매로서 사용한 사이클로헥세인(Cyclohexane, Daejung Chem)에 녹여 용액중합을 시도하였다. 합성된 BA/AA 공중합 수지를 포함한 용액은 수산화칼륨 수용액(Potassium hydroxide)과 혼합하여 이온화시킨 후 분액 깔대기를 이용하여 상분리하여 BA/AA 수용액을 제조하였다. 아크릴 에멀션 점착제 제조 시에 사용된 단량체로는 부틸 아크릴레이트, 아크릴산을 사용하였으며, 사슬이동제(Chain transfer agent, CTA)로는 *n*-도데칸티올(*n*-Dodecanethiol), 개시제로는 과황산암모늄(Ammonium persulfate, APS) (이상 Sigma Aldrich Co.)을 전처리 없이 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 고분자 유화제 제조

BA/AA 공중합체는 1 L용량의 연속교반중합 반응기를 이용하여 제조되었다. 반응시작 전에 반응기에 충전용액으로 용매 150 ml에 개시제 0.3 g을 녹여 투입하였고, 반응기 내부에 산소를 제거하기 위해서 질소가스를 지속적으로 투입하였다. BA/AA 공중합체를 합성은 라디칼 중합으로 열 개시를 위해 85°C로 가열된 오일을 반응기 외부 자켓에 순환시켰다. 제조된 반응물 용액은 10 ml/min 속도로 투입 및 배출하였다. 따라서 반응물은 반응기에서 체류시간인 15분 동안 반응한 후 반응기를 빠져나오도록 하였다. BA/AA 공중합체의 중합에 사용된 물질의 조성은 Table 1에 나타내었다. 반응 용액에서 단량체인 부틸 아크릴레이트와 아크릴산의 함은 150 g이며 투입비율은 아크릴산의 몰 비를 15%에서 75%까지 변화시켜 다양한 산가의 고분자 음이온 유화제(Polymeric Anionic Surfactant, PAS)가 만들어지도록 하였다.

합성된 고분자 유화제 용액은 2 N 수산화칼륨 용액을 이용하여 중량비로 6:4로 섞어 이온화시켜 주었고 분액 깔대기를 이용하여 2일 동안 상온에 보관하여 상 분리된 고분자 용액을 얻어냈다. 분리된 용액은 110°C의 진공 오븐에서 건조하여 고분자 유화제 분말로 제조하였다.

Table 1. Recipe of PAS samples synthesized in CSTR

Samples	Initiator conc. (phr)	AA contents (mol %)	BA contents (mol %)
PAS 1	1	15	85
PAS 2		22.5	77.5
PAS 3		30	70
PAS 4		37.5	62.5
PAS 5		45	55
PAS 6		55	45
PAS 7		60	40
PAS 8		65	35
PAS 9		70	30
PAS 10		75	25
PAS 11	1	30	70
PAS 12	2		
PAS 13	3		
PAS 14	4		

2.2.2. 에멀션 점착제 제조

본 반응에 사용할 Pre-emulsion을 만들기 위해 비커에 3차 증류수와 고분자 유화제를 넣고 녹인 다음 단량체인 2-에틸헥실 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아크릴산 그

리고 사슬이동제인 n-도데칸티올을 천천히 넣어주면서 800 rpm을 교반시켜 주었다. 1시간 동안 교반 후에, 열 개시제인 APS 용액을 추가로 첨가하여 10분 동안 교반을 더 진행한 후 pre-emulsion을 완성하였다. 4구의 이중 자켓 반응기 안에 3차 증류수와 탄산수소나트륨, 개시제 용액을 첨가한 후 질소 기류 하에서 120 rpm 속도로 교반시켰다. 이때, 만들어진 pre-emulsion의 10 g을 같이 첨가하였다. 반응기는 온도조절장치를 통해 나온 물을 순환시켜 65°C에 도달하도록 하였고 1시간 동안 교반하여 seed-emulsion을 형성하였다. 미량펌프를 통해 일정한 속도로 2시간 동안 남은 pre-emulsion을 반응기에 투입하고 투입이 끝난 후에 20분 동안 추가적인 반응시간을 주었다. 반응 후 미반응 단량체를 있을 경우를 대비하여, 개시제를 추가하여 1시간의 추가 중합시간을 유지한 후 반응을 종결하였다. 중합이 끝난 에멀션은 실온으로 냉각하고 필터를 통해 여과하여 최종 생성물로 사용하였다. 에멀션 중합에 사용한 모든 반응 조성물은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Basic recipe for polymerization of emulsion PSA

Step	Material	Amount (g)
Initial charge	Water	64
	APS	0.02
Pre-emulsion	Water	70.1
	PAS	6
	2-EHA	75
	BA	75
	APS	0.24
Additional polymerization	Water	2
	APS	0.04

2.3. 물성 평가

2.3.1. 분자량

고분자 유화제의 평균 분자량 및 분자량 분포는 GPC (Gel Permeation Chromatography, Waters Ins.)를 이용하여 측정하였다. 분자량을 측정하기 위해 이온화시키지 않은 고분자 유화제를 완전히 건조하였다. 건조된 고분자 유화제는 Tetrahydrofuran (THF)에 1 wt%로 녹여져 실린지 필터를 이용해 불순물을 제거한 후 분자량 측정에 이용하였다.

2.3.2. 산가

고분자 유화제의 산가 측정은 ASTM 표준에 의거하여 이온화하지 않은 고분자 유화제를 완전히 건조하여 산가 측정에 이용하였다. 고분자 유화제를 Ether : Ethanol = 2 : 1 혼합물 100 ml에 완전히 용해시켰다. 이 후에 1% phenolphthalein · ethanol 지시약을 2방울 가한 후 섞어준다. 0.1 N KOH · Ethanol 용액을 종말점인 미홍색이 나타날 때까지

적정하였다. 이때 색은 30초 이상 유지되도록 하였다.

2.3.3. 임계 미셀 농도(CMC, critical micelle concentration)

고분자 유화제가 음이온 계면활성제 역할을 수행하는 정도를 확인하기 위해 임계 미셀 농도를 측정하였다. 고분자 유화제의 임계 미셀 농도는 추세선을 이용하여 결정하였다. 표면 장력 측정은 Du Noüy ring tensiometer (K100, Krüss, Germany)를 사용하였다.

2.3.4. 유화 안정성

고분자 유화제가 에멀션의 유화안정성에 어느 정도 역할을 수행하는지 확인하기 위해 유화중합에서 사용되는 pre-emulsion을 통해 유화 안정성을 평가하였다. Table 2의 Pre-emulsion 레시피를 사용하였으며, pre-emulsion은 비커에 고분자 유화제를 3차 증류수에 완전히 녹인 후에 단량체를 첨가하여 준비하였다. 800 rpm으로 1시간 교반한 후에 바이알에 옮겨 담아 pre-emulsion의 상분리되는데 걸리는 시간을 측정하여 유화안정성을 측정하였다.

2.3.5. 박리 강도

고분자 유화제를 이용하여 합성한 아크릴 에멀전 점착제를 크라프트지 위에 바 코터기로 코팅한 후에 120°C 오븐에서 10분간 건조하여 시험편을 제조한 후 점착물성을 측정하였다. 박리강도는 ASTM D 3330에 의하여 측정하였다. 시험편은 크라프트지에 에멀전 코팅액을 코팅건조하여 너비 25 mm, 길이 250 mm가 되도록 준비하였다. 부착용 시험판은 KS D 3698에 의거하여 STS 304 강판을 너비 50 mm, 길이 125 mm로 제작하여 사용하였다. 120°C 오븐에서 건조된 시험편은 시험편의 끝 부분에 25 × 25 mm²의 면적이 닿도록 한 후 압착 롤러를 이용하여 부착하였다. 이때, 300 mm/min 속도로 왕복 1회 압착시킨다. 제작된 시험편은 30분 후에 사용하였으며 180° peel test 기기(AFG 500 N, Mecmesin)를 이용하였다. 300 ± 30 mm/min 속도로 측정하였으며 3매의 시험편에 대한 평균값을 기록하였다.

2.3.6. 초기 점착력

Loop tack은 ASTM D 6195에 의거하여 측정하였다. 시험편은 100 × 25 mm²의 크기로 제작되었고 상단 클램프를 통해 고정하였다. 시험기를 300 mm/min 속도로 설정하여 시편과 피착물이 완전히 서로 붙을 때까지 작동시킨다. 이때 피착물은 STS 304 강판을 사용하였다. 박리 시험기를 위쪽으로 실행하여 표면에서 시편이 박리하는데 필요한 최대 힘을 3매의 시험편에 대한 평균값으로 기록하였다.

Rolling ball tack은 ASTM D3121-17에 따라 측정하였다. 시험편의 크기는 48 × 380 mm²이며 경사판의 각도는 30°였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아크릴산 함량에 따른 고분자 유화제 제조

고분자 유화제 제조시 반응물의 아크릴산의 함량을 15~75% 범위 내에서 변화를 주어 산가와 분자량에 변화를 주었다. 분자량과 산가는 중합 후 얻어지는 고분자 용액을 건조하여 측정하였으며 임계 미셀 농도와 유화안정성은 고분자 유화제 용액을 알칼리 용액으로 이온화하여 건조된 고분자 유화제로 측정하였다. Fig. 1에는 아크릴산의 함량이 증가함에 따라 수 평균 분자량이 점진적으로 증가하는 경향을 나타냄을 볼 수 있는데 이는 아크릴산의 높은 반응성 때문에 상대적으로 더 큰 분자량의 중합체가 형성되었기 때문으로 판단된다. 또한 Fig. 2에서는 아크릴산 함량 증가에 따라 직선적으로 산가가 증가하는 것을 확인하였는데 아크릴산 함량 70 wt%에서 약 300 정도의 높은 산가 값을 나타냄을 볼 수 있다.

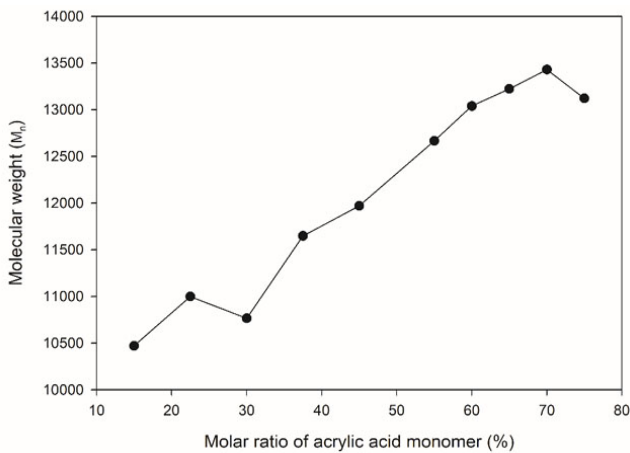


Figure 1. The molecular weight change of PAS 1~10.

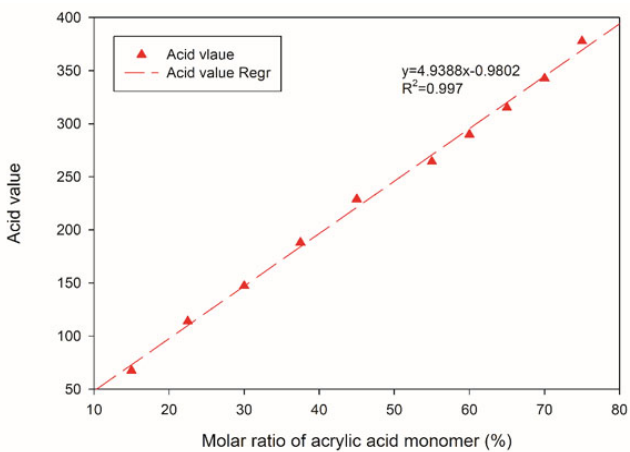


Figure 2. The acid value change of PAS 1~10.

합성된 고분자 유화제가 계면활성제의 성능을 어느 정도 갖고 있는지 확인하기 위해 계면활성제가 갖는 주요 특성 중 하나인 임계 미셀 농도를 측정하였다. 이때 고분자 유화제의 임계 미셀 농도는 시료의 표면장력 기울기가 다른 두 추세선의 접점을 그 값으로 결정하였다. Fig. 3은 아크릴산 함량 15~45%의 PAS시료(PAS 1~5)의 농도 변화에 따른 표면장력 변화를 Fig. 4는 아크릴산 함량 55~75%의 PAS시료(PAS 6~10)에 대한 농도 변화에 따른 표면장력 변화를 나타내고 있다.

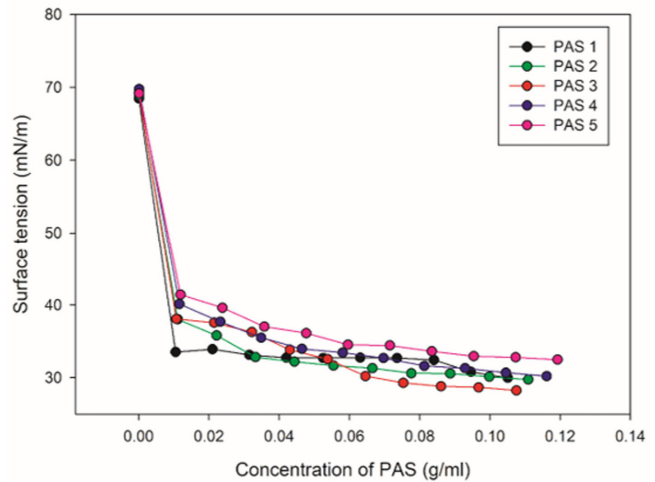


Figure 3. Surface tension change of PAS 1~5.

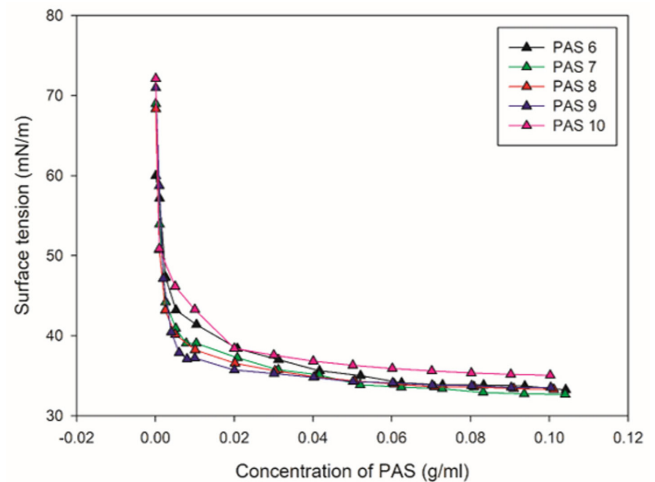


Figure 4. Surface tension change of PAS 6~10.

Fig. 3과 Fig. 4 모두에서 표면장력이 급격히 떨어지는 농도 범위가 관찰되었으며 CMC 값은 아크릴산 함량 15~75% 범위에서 큰 변화는 없었고 그 값은 0.01 g/ml 정도였다. 이 값은 고분자 유화제 분자량 10,000 g/mol을 기준으로 했을 때 0.001 mol/L로서 상업용 음이온 유화제로 가장

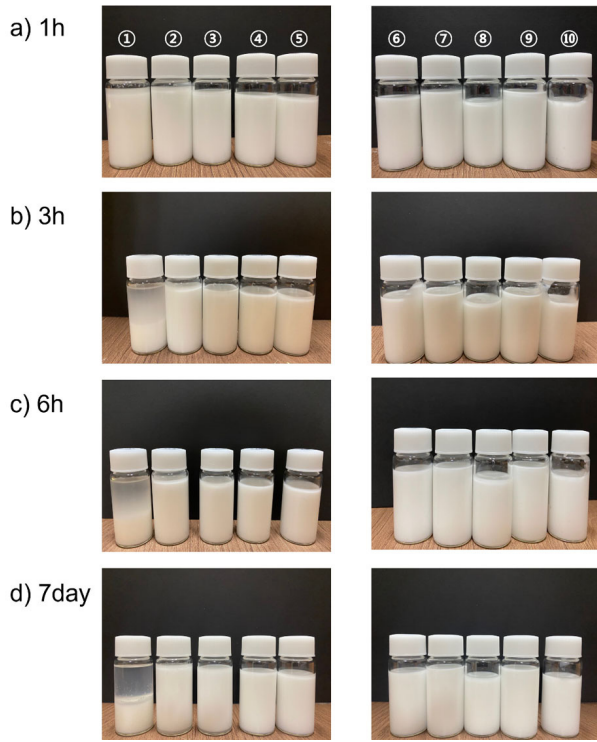


Figure 5. Storage stability of pre-emulsion samples, ①~⑩ which contain PAS 1~10 in order.

널리 쓰이는 SDS의 CMC값 0.002 g/mol (0.0085 mol/L)과 비교된다.

합성된 고분자 유화제가 유화제로서 어느 정도의 유화 안정성을 부여하는지를 평가하기 위해 아크릴 단량체에 고분자 유화제만을 첨가하여 pre-emulsion을 만든 후 저장안정성을 관찰하였다. Fig. 5는 PAS 1~10을 사용하여 만든 pre-emulsion의 시간에 따른 저장안정성 모습을 보이고 있다. PAS 1~10의 산가는 67~378이며, PAS의 샘플 번호가 클수록 산가는 증가한다. Fig. 5에서 보면 1번부터 10번까지의 샘플들은 모두 고분자유화제를 사용한 것이며 고분자유화제 내의 아크릴산 함량은 차례대로 15% (PAS 1)부터 75% (PAS 10)까지 사용한 샘플들이다.

아크릴산 함량 15%의 PAS1은 3시간이 지나면서 상분리가 시작되어 유화안정성이 상대적으로 가장 떨어짐을 보였다. 아크릴산 함량 22.5% 이상의 PAS들은 모두 7일 이상의 유화안정성을 보이고 있다.

3.2. 고분자 유화제의 분자량에 따른 물성

아크릴산 함량을 30%로 고정시킨 후 개시제의 함량을 1~4 phr로 변화시켜 고분자 유화제의 분자량 조절을 시도하였다. 이에 대한 분자량과 산가 값 변화 결과는 Fig. 6에 보였다. 각각의 시료명은 Table 1에 보인 바와 같이 PAS 11~14로 명명하였다. Fig. 6에서 보면 PAS 11~14는 산가

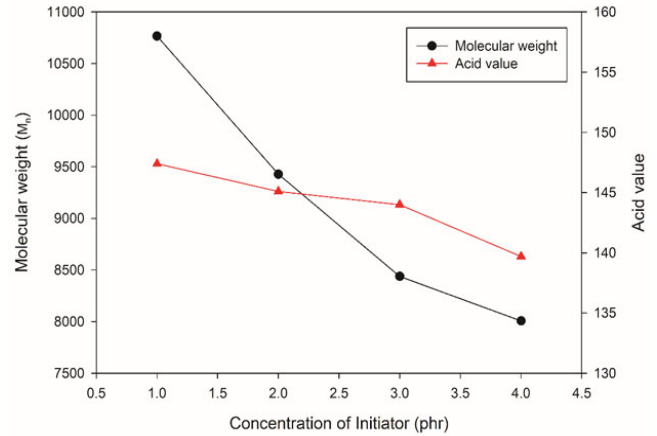


Figure 6. The change of molecular weight and acid value of PAS 11~14 as the concentration of initiator increases.

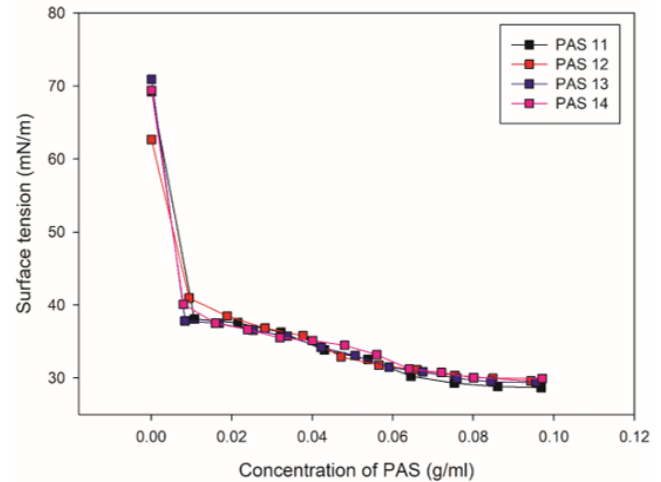


Figure 7. Surface tension change with PAS (PAS 11~14) concentrations.

140대이며, 수 평균 분자량은 8,000~10,000 g/mol범위에 있음을 알 수 있다. Fig. 6에서는 개시제의 함량이 증가함에 따라 분자량은 점차 감소하였고 이때 산가 또한 점차 감소하는 모습을 보이고 있다. 개시제 함량이 증가함에 따라 분자량이 감소하는 것은 라디칼 반응의 전형적인 모습이며 이는 분자의 개수가 많아지기 때문이다. 또한 개시제의 양이 많아질수록 고분자유화제의 산가는 작아짐을 볼 수 있다.

Fig. 7은 PAS 11~14 시료의 농도에 따른 표면장력 변화를 나타내고 있다. 이때 CMC 값은 시료별로 큰 차이 없이 대략 0.01 g/ml 값을 보이고 있어 분자량 8,000~11,000 범위에서는 표면장력을 감소시키는 효과에는 큰 차이가 없음을 나타내고 있다.

Fig. 8은 PAS 11~14를 사용하여 만든 pre-emulsion의 시간에 따른 저장안정성 모습을 나타내고 있다. Fig. 8에서 보

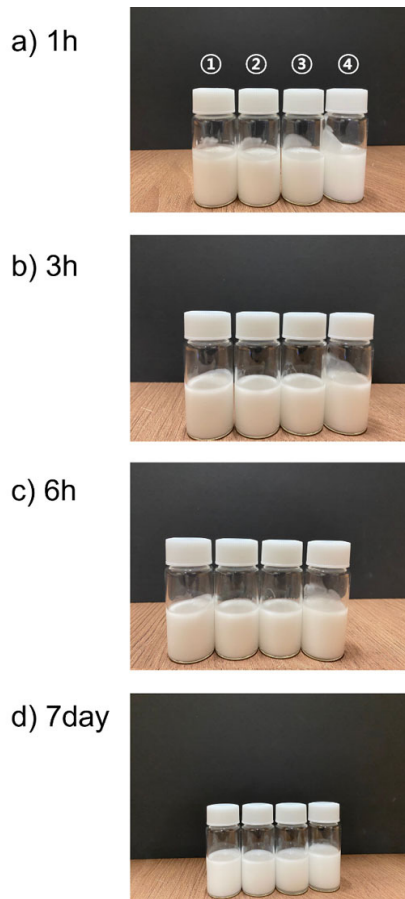


Figure 8. Storage stability change of pre-emulsion samples contained PAS 11~14 during 7 days.

인 시료들은 맨 왼쪽부터 ①~④ 번호를 부여했는데 이는 차례대로 PAS 11~14에 해당된다. 약 1주일간의 저장 안정성 시험 동안 대부분의 시료들은 저장안정성에 큰 변화를 보이지 않았고 안정적인 상태를 유지하였다. 이는 고분자 유화제의 분자량이 8,000 g/mol까지 적어져도 에멀션 입자를 안정화하는 유화제로서의 역할은 큰 문제가 없음을 보여주고 있다.

3.3. 고분자 유화제를 사용한 아크릴 에멀션점착제의 점착 물성

3.1절과 3.2절에는 본 연구에서 합성된 고분자 유화제가 음이온 계면활성제의 역할을 수행할 수 있음을 확인하였고 이를 이용하여 아크릴 에멀션 점착제 중합에 사용하였다. 이때 사용한 고분자 유화제는 유화안정성을 지속적으로 보이는 아크릴산 함량 22.5~70.0%가 포함된 PAS 2~8을 이용하였다. PAS의 음이온 계면활성제 대체 효과를 확인하기 위해서 3가지 조합의 대조군으로 상업용으로 널리 사용되고 있는 음이온 계면활성제인 SDS를 사용한 것, SDS와 상업용 비이온계면활성제인 Triton-X100 (TRX)을 같이 사용한 것 그리고 고분자 유화제 PAS 3와 TRX를 같이 사용한

3가지의 대조군의 유화제 조합에 대한 에멀션 점착제의 점착물성을 비교하여 보았다.

PAS 2~8을 이용하여 합성한 아크릴 에멀션 점착제와 3가지 대조군의 박리강도 비교는 Fig. 9에 그리고 초기택 비교는 Fig. 10에 각각 나타내었다. 두 그림에서 보면 PAS 3를 단독으로 사용한 점착제가 SDS 및 SDS/TRX 대조군과 다른 PAS를 사용한 점착제에 비해 박리강도와 초기택 모두에 우수한 물성을 보였다. 이는 PAS 3의 경우 BA/AA = 70/30의 비율로 합성된 공중합체로 적절한 산가와 분자량이 에멀션 입자를 안정적으로 형성하게 함으로써 점착물성에 많은 기여를 한 것으로 판단된다. AA의 양이 일정 수준이상으로 많아지면 자체적으로 수소결합되는 정도가 커져 입자끼리의 응집이 많아지게 되는 것으로 알려져 있다. 산가가 높은 PAS 7과 PAS 8의 경우 점착력이 상대적으로 많이 떨어짐을 볼 수 있다[28].

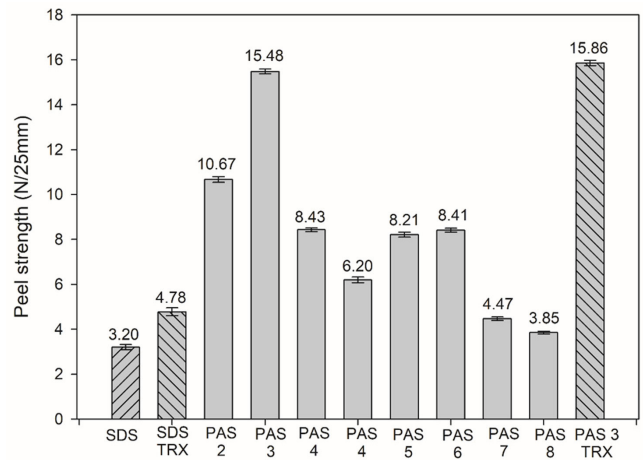


Figure 9. The peel strength values of various acrylic emulsion adhesives with various surfactants.

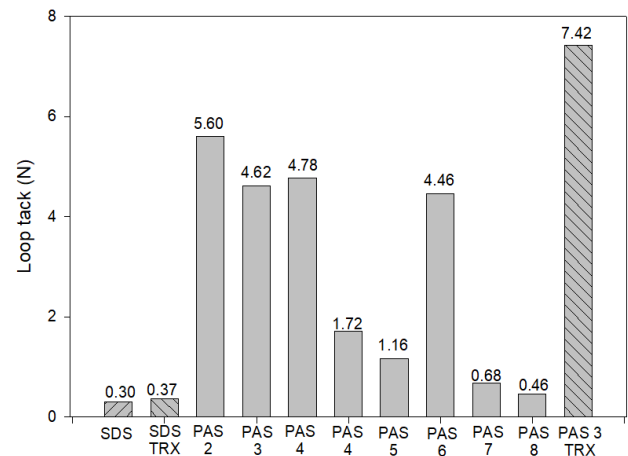


Figure 10. The loop tack values of various acrylic emulsion adhesives with various polymeric surfactants.

보통의 PSA 합성에는 음이온 계면활성제 외에도 비이온 계면활성제가 같이 사용된다[27]. 음이온 계면활성제의 경우 에멀션 입자 형성에 안정성을 부여하고 비이온 계면활성제의 경우 승온 및 냉각과정에서 열 안정성을 부여한다. Fig. 9와 Fig. 10에서 보면 적절한 산가와 분자량을 가진 PAS 3 계면활성제를 사용한 점착제가 PAS 3와 비이온 계면활성제로서 TRX를 함께 사용한 점착제가 PAS 3 단독으로 사용한 점착제와 비슷한 수준의 높은 점착물성 수준을 보임을 알 수 있는데 이는 PAS 3가 계면활성제로서의 역할을 충분히 하고 있다는 것을 보여주고 있는 것이다. 또한 SDS/TRX의 일반적인 계면활성제 조합을 사용한 시료와 비교해 보아도 훨씬 높은 점착물성을 보임으로써 고분자 유화제가 에멀션 점착제의 점착성능을 높이는 데 큰 역할을 할 수 있음을 보여주고 있다. 이는 입자의 주성분을 이루는 아크릴 수지와 고분자 유화제의 아크릴 성분이 서로 상용성이 높고 고분자 유화제 또한 점착성이 있기 때문일 것

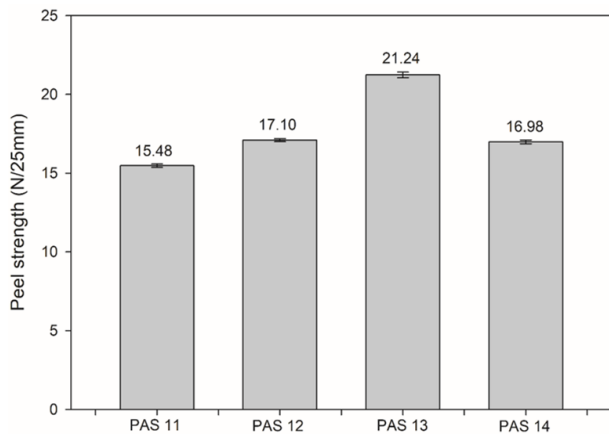


Figure 11. The peel strength values of various acrylic emulsion adhesives with changed polymeric surfactants.

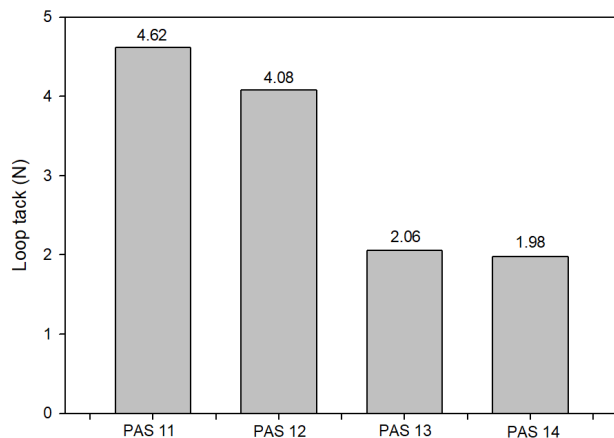


Figure 12. The loop tack values of various acrylic emulsion adhesives with changed polymeric surfactants.

로 추측된다. PAS 3을 사용한 시료에 비이온 유화제인 TRX를 함께 사용한 시료의 본 연구에서 제조한 시료 중 가장 높은 박리강도와 초기택을 보였는데 이는 입자형성을 가장 안정적으로 할 수 있었기 때문으로 판단된다.

음이온 유화제의 경우 에멀션 제조 시 입자 표면에 존재하여 정전기적 효과에 의해 입자끼리 달라붙지 않게 하여 에멀션의 안정성을 부여한다. 그러나 분자량이 너무 커진다면 입자 사이의 거리가 멀어지고 에멀션 중합시 단량체의 입자 안으로의 진입이 방해받게 되어 높은 박리강도와 응집력을 갖기 힘들어진다. 아크릴산 30%인 고분자 유화제(PAS 3)를 사용한 에멀션 점착제의 박리강도가 가장 우수한 것으로 나타나고 있는데 이 시료에 대해 분자량을 줄일 경우 점착력에 어떤 효과를 보이는지 알아보기 위해 분자량을 조절하여 그 결과를 관찰하여 보았다. 분자량을 조절하는 방법으로 PAS 3 고분자 유화제 시료 제조 시 개시제의 함량을 높여 그 효과를 관찰하였다. Fig. 6에서 보면 개시제 함량 1%에서 4%로 늘렸을 때 분자량이 10,800에서 8,500 g/mol로 감소하였고 분자량 9,000 g/mol 정도에서 박리강도가 최대 약 40% 더 증가함을 Fig. 11에서 볼 수 있다. 이 경우 점착 후 탈착 시 응집파괴가 더욱 뚜렷하게 발생함을 관찰하였다. 이때 박리강도는 증가하였으나 초기택 값이 감소함을 Fig. 12에서 볼 수 있는데 이는 고분자 유화제의 분자량이 작아져서 입자사이의 간격이 줄어들었고 입자형성도 안정적으로 이루어져 점착제의 응집력이 증가함에 따른 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 연속 교반 반응기를 이용하여 고분자 유화제를 합성하였고 이를 이용하여 에멀션 점착제를 합성한 후 그 유화물성을 조사하였다. 이때 연속 교반 반응기로 내부에 투입되는 투입량과 반응물의 조성을 변경하여 CMC나 분자량 그리고 산가 등의 특성이 변화된 고분자 유화제를 합성할 수 있었다. 합성된 고분자 유화제를 알칼리 용액으로 이온화하여 음이온 고분자 유화제를 제조하였고, 아크릴 에멀션 중합에 음이온 고분자 유화제를 사용하여 점착물성이 우수한 에멀션 점착제를 성공적으로 합성하였다. 합성된 고분자 유화제는 부틸 아크릴레이트 및 아크릴산으로 이루어졌으며 분자량을 8,000~13,000 g/mol 범위의 값을, 산가는 60~380 범위의 값을 갖도록 하여 그 물성을 조사하였다. 산가 150과 분자량 8,500 g/mol을 가진 고분자 유화제를 이용한 에멀션 점착제가 21.24 N/25 mm의 가장 높은 박리강도 값을 보였다. 또한 PAS 3과 비이온 계면활성제인 Triton X-100을 함께 사용하여 제조된 점착제는 박리강도와 초기택의 두 가지 물성을 동시에 가장 만족시키는 결과를 보였다. 따라서 생산성이 우수한 연속 교반 반응기를 이용하여 제조된 고분자 음이온 유화제는 에멀션 중

합에 성공적으로 적용될 수 있었고 이를 이용하여 제조된 에멀션 점착제는 우수한 점착성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 소재부품개발사업(과제번호 20010915)의 지원으로 진행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

1. J. Ilare and M. Sponchioni, *Adv. Chem. Eng.*, **56**, 229-257 (2020).
2. J. M. Asua, *Macromol. React. Eng.*, **10**, 311-323 (2016).
3. Y. Zhang, and M. A. Dubé, *Polym. Reaction Eng. of Dispersed Systems*, 65-100 (2018).
4. Jovanović, R. and M. A. Dubé, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, **44**, 1-51 (2004).
5. S. A. Ostroumov, *Hydrobiologia*, **500**, 341-344 (2003).
6. R. L. Sphear, L. T. Brooke, T. P. Markee and M. D. Kahl, *Environ. Toxicol. Chem.*, **29**, 2104-2111 (2010).
7. A. Soares, B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell and J. N. Lester, *Environ. Int.*, **34**, 1033-1049 (2008).
8. C-R. Gabriel, M. T. Viana, F. J. Marquez-Rocha, A. F. Licea, E. Ponce and R. Vazquez-Duhalt, *Chemosphere*, **68**(4), 662-670 (2007).
9. L. Chen, *J. Surfactants Deterg.*, **16**, 197-202 (2012).
10. J. Grant, H. Lee, R. C. W. Liu and C. Allen, *Biomacromolecules*, **9**, 2146-2152 (2008).
11. A. Szuts, and P. Szabo-Revesz, *Int. J. Pharm.*, **433**, 1-9 (2012).
12. C. G. Dobie and K. V. K. Boodhoo, *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, **49**, 901-911 (2010).
13. H. Li, Y. Zhang, Y. Liu, R. P. Sijbesma, J. P. A. Heuts, Q. Zhang, *Polym. Chem.*, **8**, 3971-3976 (2017).
14. C. Lafay, B. Charleux, M. Save, C. Chassenieux, O. Guerret and S. Magnet, *Polym.*, **47**, 1935-1945 (2006).
15. X. Yan, Z. Zhai, Z. Song, S. Shang and X. Rao, *Ind. Crops. Prod.*, **108**, 371-378 (2017).
16. S. Bakker, J. Aarts, A. Catarina, C. Esteves, G. A. Metselaar and A. Schenning, *Macromolecules*, **307**, 2100829 (2022).
17. A. Pérez, E. Kynaston, C. Lindsay and N. Ballard, *Prog. Org. Coat.*, **168**, 106882 (2022).
18. I. Piirma, *Polymeric Surfactants*, 1st ed. (1992).
19. J. M. H. Kusters, D. H. Napper, R. G. Gilbert, and A. L. German, *Macromolecules*, **25**, 7043-7050 (1992).
20. E. M. Coen, R. A. Lyons and R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **29**, 5128-5135 (1996).
21. C. Burguiere, C. Chassenieux and B. Charleux, *Polym.*, **44**, 509-518 (2002).
22. N. Gaillard, A. Guyot and J. Claverie, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 684-698 (2003).
23. H. Hwu and Y. Lee, *Polym.*, **41**, 5695-5705 (2000).
24. E. Gonzalez, C. Tollan, A. Chuvilin, M. Paulis and M. J. Barandiaran, *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 2419-2427 (2015).
25. J. Scheerder, R. Dollekens and H. Langermans, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46168 (2018).
26. M. Bandirea, R. Balk and M. J. Barandiaran, *Polym.*, **10**, 88 (2018).
27. T. K. Lim, and M. C. Lee, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **35**, 824-837 (2020).
28. T. Itoch, M. Okuno, Y. Moriya, H. Shimomoto and E. Ihara, *Polym.*, **256** (2022).