

## 친환경 접착제 제조용 아크릴계 반응성 유화제의 합성

정노희<sup>1,†</sup> · 박종권<sup>1</sup> · 강윤석<sup>2</sup>

<sup>1</sup>충북대학교 공과대학 공업화학과, <sup>2</sup>기린화장품  
(2016년 1월 29일 접수; 2016년 2월 29일 수정; 2016년 3월 14일 채택)

### Synthesis and Charaterization of Polymerizable Acryl's Emulsifier to prepare Green Glue

Noh-Hee Jeong<sup>†</sup> · Jong-Kwon Park · Yun-Seok Kang

<sup>1,†</sup>Department of Engineering Chemistry, College of Engineering  
Chungbuk National University Chemistry, Cheong-ju 361-763, Korea

<sup>2</sup>KIRIN COSMETICS Co., Ltd. 1 Osong-ro, Osong-eup, Heungdeok-gu, Cheongju-city, Korea  
(Received January 29, 2016; Revised February 29, 2016; Accepted March 14, 2016)

**요약** : 이 연구에서는 계면활성제에 작용기를 첨가하여 유화제 뿐만 아니라 합성에서의 모노머로 작용할 수 있는 반응성 계면활성제를 합성하였다. 반응성 계면 활성제는 메타아크릴 산, 아크릴산과 비이온성 계면 활성제인 폴리 옥시 에틸렌 라우릴 에테르 (POE 23)를 사용하여 합성되었으며 벤젠을 용매로서 사용하였고, P-TsOH를 촉매로서 사용 하였다. 합성된 계면 활성제는 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼, 원소 분석을 하였다. 물성 평가는 HLB, Cloud point, 표면 장력, 임계 미셀 농도를 측정 하였다. HLB 값은 11.62~12.09 범위로 평가 하였다. cmc 값은 표면 장력 법으로 측정하였을 때  $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$  의 값을 가졌다. 실험을 통해 측정된 Cloud point은 35, 39°C 이었다. 합성 계면 활성제의 유화 특성은 polyoxyethylene lauryl ether보다 낮았다. 또한, 유화력은 벤젠에서 보다 대두유에서 더 좋았다. 실험결과 합성 수율은 93.27 ~ 94.49%로 확인되었다.

**주제어** : 반응성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, brij 35, 아크릴산, POE 23

**Abstract** : In this study, we synthesized reactive surfactant which have functional radical group for effective chemical reaction. Reactive surfactant have been synthesized using synthesis of polyoxyethylene lauryl ether(POE 23) which is nonionic surfactant and methacrylic acid, acrylic acid. benzene was used as the solvent, p-TsOH was used as the catalyst. synthesized surfactant was confirmed by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR spectra, and elemental analysis. Evaluation of physical properties was measured HLB, cloud point, surface tension, the critical micelle concentration, emulsifying power. HLB number was evaluated 11.62 to 12.09 range. The Critical Micelle Concentration(cmc) values evaluated was  $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$  mol/L by surface tension method. The

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: nhjeong@cbnu.ac.kr)

cloud point was 35°C, 39°C each. The emulsifying properties of the synthesized surfactants was lower than polyoxyethylene lauryl ether. In addition, soybean oil was better than benzene. The experimental results confirmed the ester bond, the yield of 93.27%, 94.49% was found.

*Keywords* : Reactive surfactants, non-ionic surfactants, brij 35, acrylic acid, POE 23

## 1. 서론

계면활성제는 서로 다른 상의 경계면에 계면 차이로서 계면 흡착을 행하여 계면의 경계를 완화시키고 표면 장력을 저하시켜 계면의 활성을 부여하는 물질을 말한다. 계면활성제의 구조는 물에 녹기 쉬운 친수성기와 기름에 녹기 쉬운 소수성기를 갖고 있는 물질이다. 서로 다른 경계면에서 활성을 갖고 분리되어 있는 두 물질을 섞이게 하거나 경계면에 흡착을 행하는 역할을 한다[1]. 최근 세계 기술개발 동향으로는 생분해성 계면활성제, 저자극성 계면활성제, 다기능성 계면활성제 등이 주류를 이루고 있다[2].

계면활성제는 화학 구조, 합성 방법, 용도별로 분류하는데 보편적으로 수용액에서 녹아 친수성 부분에서의 이온 여부에 따라 이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제로 구분한다. 이온성 계면활성제로는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 등이 있다. [3]

비이온성 계면활성제는 친수기가 전하를 띠지 않는 계면활성제를 뜻하며 수용액에 녹아 작용기의 해리가 일어나지 않는다. 수용액에서 해리되지 않는 친수성기로는 수산기, 에테르기, 아민기, 아미드기와 같은 종류가 있다. 이 친수성기는 쌍극자모멘트를 갖고 있어 물분자와 수소 결합을 통하여 수화되면서 친수기로 작용하게 되고 작용기가 증가할수록 물에 수화가 더 잘되고 용해도가 증가한다. 비이온성 계면활성제는 피부에 자극이 적고 친수성기의 중합도를 고안하여 용해성을 조절하기 쉽다. 비이온성 계면활성제의 종류로는 에테르형, 에스테르형, 에스테르에테르형, 아미드형 등이 있다.[4-8] 이러한 형태의 계면활성제는 여러 산업 분야에서 많이 이용되고 있다. 주변 생활에 많이 쓰이는 세제용도 외에 공업적으로 토목, 건축, 의약품, 농약, 고무, 식품, 섬유 등 각종 산업분야에서 유화제, 소포제, 기포제, 응집제, 분산제 등의 용도로 광범위하게 사용되고 있다 [10-13]. 본문에서는 접착제 제조에 일반적으로

사용되는 비이온성계면활성제인 Polyoxyethylene lauryl ether(brij 35, POE 23)의 활용성을 높이기 위하여 메타아크릴산, 아크릴산 사용하여 반응성 계면활성제를 합성하였으며 메타아크릴산, 아크릴산을 각각 부가시켜 합성한 계면활성제와 기존의 계면활성제를 비교 분석해보고자 하였다. FT-IR, FT-RAMAN, <sup>1</sup>H-NMR 를 통해 구조를 분석하고 HLB 산정, Cloud Point, 유화력, cmc, 표면장력 등을 보며 산업적인 전망을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료 및 장치

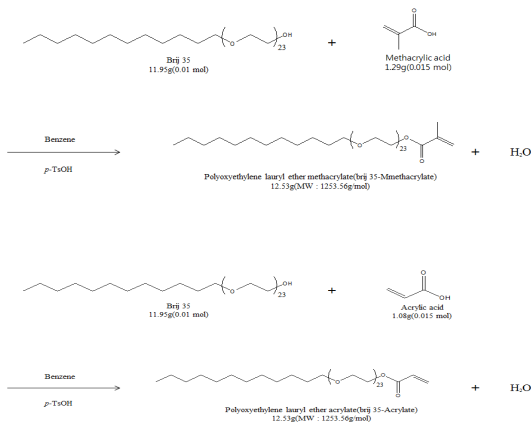
본 실험에 사용한 시약들은 제조사와 함께 Table 1에 나타내었다. 실험은 온도 컨트롤러, 교반기, 환류 냉각기를 부착시킨 500 mL 용량의 둥근 바닥 3구 플라스크를 사용하여 진행하였다.

Table 1. Experiment Material.

Materials	Grade (Assay%)	Makers
Polyoxyethylene lauryl ether	First pure	Junsei Chemical Co., Ltd.
Methacrylic acid	99.9	Junsei Chemical Co., Ltd.
Acrylic acid	99.5	Samchun Pure Chemical Co., Ltd.
p-Toluene sulfonic acid monohydrate	99	Samchun Pure Chemical Co., Ltd.
Benzene	99.5	Samchun Pure Chemical Co., Ltd.

**2.2. 반응성 계면활성제의 합성**

등근바닥 3 구 플라스크에 POE 23(0.01 mol) 과 용매 벤젠 50 mL를 혼합한 용액을 넣고 부가 물인 메타아크릴산(0.015 mol)과 아크릴산(0.015 mol)을 각각 넣고 반응온도 70°C, 300 rpm에서 3시간 교반시켜준다. 다음 촉매제인 *p*-TsOH (0.01 wt%)를 넣어주고 70°C, 300 rpm으로 교반하면서 5시간 동안 반응시켰다. 그 후 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 넣어주어 70°C, 300 rpm에서 30분 동안 교반하여 합성한 계면활성제에 남아 있는 산을 제거하였다. 85°C에서 증류를 통해 용매를 제거시키고 정제하여 순수한 합성물을 얻었다. 계면활성제의 합성 반응과정은 Scheme 1에 나타내었고 전체적인 반응공정은 Fig. 1에 나타내었다.



Scheme 1. Synthesis of Reactive Surfactant.

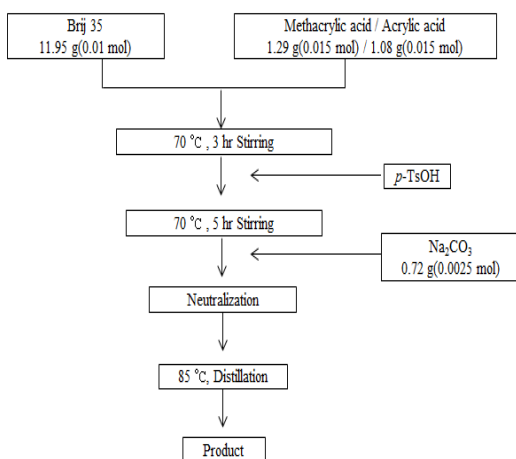


Fig. 1. Flowchart of experimental procedure.

**2.3. 기기 분석**

**2.3.1. 적외선 스펙트럼**

합성한 물질에 대한 구조 및 관능기를 확인하기 위해 사용하였다.

**2.3.2. <sup>1</sup>H-NMR**

합성한 물질에 대한 NMR 측정은 Bruker 사의 Avance 500 MHz를 이용하였고, 내부 표준물질로는 Tetramethyl silane을 사용하였고, 이에 대한 용매로는 CDCl<sub>3</sub>를 사용하였다.

**2.4. HLB 산정**

계면활성제는 친수기와 친유기를 지니고 있는 것으로, 그 계면활성제가 친수성이 되거나 친유성이 되는가는 그 친수기와 친유기의 성질의 상대적 강도에 따라 결정된다[9]. HLB 산정은 Davies의 계산방법을 도입하여 다음과 같이 계산하였다.

$$HLB = 7 + \sum (\text{hydrophilic group number}) - \sum (\text{hydrophobic group number})$$

**2.5. Cloud point**

투명한 용액이 온도의 변화에 의해 흐려지는 온도를 Cloud point라 한다. 100 mL 증류수에 1 wt%의 합성한 계면활성제가 1시간동안 교반하여 혼합액을 만든다. 항온 수조를 이용하여 혼합액의 온도를 서서히 증가시켜주며 뿌옇게 변하는 온도를 측정한다. 이 실험을 3회 반복하여 평균값을 취하였다.

**2.6. 표면장력 측정**

합성한 물질을 이용하여 제조한 소포제의 표면장력을 측정하기 위하여 소포제 0.5%를 넣은 용액을 25°C에서 표면장력계 CBVP-43을 사용하여 KSM ISO 4311 규정에 따라 측정하였다.

이 때 사용한 백금판은 측정하기에 앞서 증류수, 아세톤 순으로 세척한 후, 알코올 램프를 이용하여 가열한 다음 다시 증류수로 세척 한 후 건조하여 사용하였다. 정확성을 위해 3회 이상 반복하여 평균값으로 하였다.

**2.7. 유화력**

유화력은 Kimura의 방법을 적용하여 측정하였다[14]. 200 mL 비커에 1% 농도의 시료 수용액

50 mL와 벤젠 및 식물유인 Soybean oil 등 유화 시험액 50 mL를 취하고 Homogenizer를 사용하여 11,000 rpm으로 3분간 교반하여 유화시킨다. 눈금이 새겨진 길이 30 cm의 메스플라스크에 넣고 일정시간마다 유화상의 전체 부피에 대한 비율을 구하여 유화력으로 표시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 합성 결과

Polyoxyethylene lauryl ether(POE 23)과 메타아크릴산, 아크릴산을 합성하여 각각 POE 23-methacrylate, POE 23-acrylate의 반응성계면활성제를 합성하였다. 합성수율은 각각 93.27%, 94.49%로 얻어졌으며, 합성화합물 모두 상온에서 고체 상태로 굳어졌다. 합성화합물에 대한 기기분석으로 FT-IR, FT-Raman,  $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하였다.

#### 3.2. 적외선 스펙트럼

위의 방법으로 합성하여 얻은 합성 화합물의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 과 FT-Raman 분석결과를 Fig. 2에 각각 나타내었다. 합성된 반응성계면활성제 POE 23-Methacrylate, POE 23-Acrylate의 FT-IR 과 FT-Raman 스펙트럼을 살펴보면 에스테르의 C=O기의 신축진동피크가 각각  $1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1730\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타났다. 에스테르의 C-O-C기의 신축진동피크는 각각  $1112\text{ cm}^{-1}$ ,  $1113\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타났다. 그리고 C=C기의 신축진동피크는 각각  $1644\text{ cm}^{-1}$ ,  $1645\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이러한 사실들로 반응성계면활성제가 합성되었음을 확인하였다.

#### 3.3. $^1\text{H-NMR}$

위의 방법으로 합성하여 얻은 합성화합물의 구조를 확인하기 위하여  $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 얻은 스펙트럼 중 POE 23-Methacrylate, POE 23-Acrylate의 스펙트럼을 Fig. 4에 도시하였다.

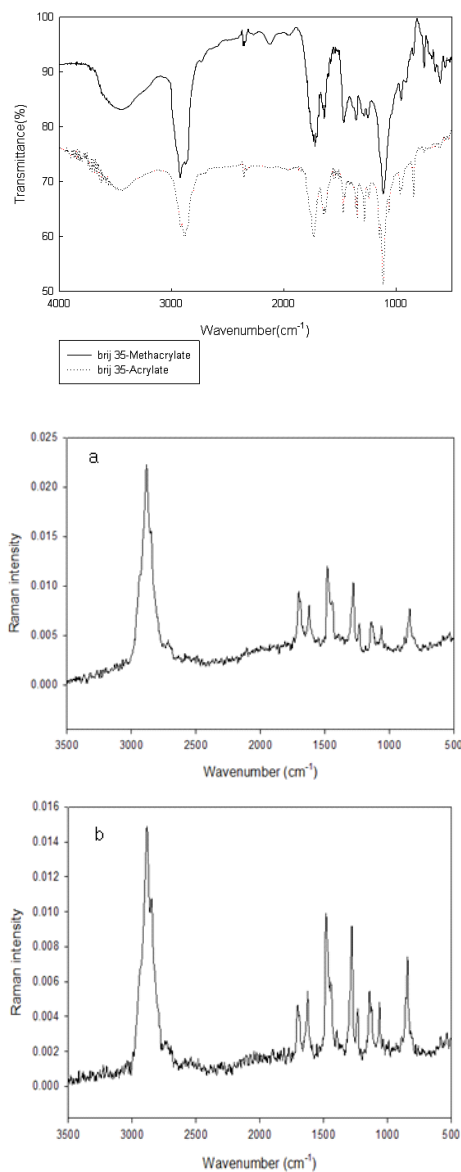


Fig. 2. FT-IR & Raman Spectrum of synthesized surfactants (a) POE 23-Methacrylate and (b) POE 23-Acrylate.

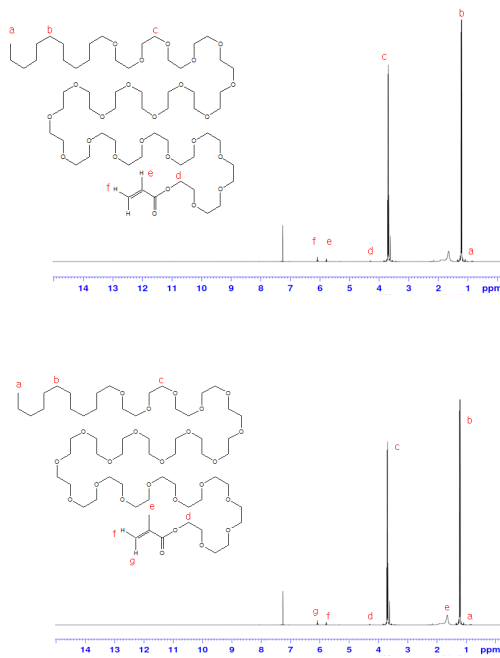


Fig. 4. <sup>1</sup>H-NMR Chemical shift of synthesized surfactants

Chemical shift는 Table 2에 표시하였다.

Table 2. <sup>1</sup>H-NMR Chemical shift of long chain fatty Acid Esters

Compounds	δ (Chemical Shift)
POE 23-Methacrylate	0.96(1H), 1.29(8H), 1.93(1H), 3.54(42H) 4.32(1H), 5.72(1H), 6.15(1H)
POE 23-Acrylate	0.96(1H), 1.29(8H), 3.54(42H), 4.32(1H) 5.80(1H), 6.05(1H)

**3.4. 표면장력 및 임계미셀 농도**

합성화합물에 대한 표면장력은 각각 25°C에서  $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$  mol/L 농도범위 내에서 각각 33.5~34.6 dyne/cm, 31.7~32.2 dyne/cm로 확인되었다. 부가물의 알킬 사슬수에 따라 POE 23-Methacrylate의 표면장력이 POE 23-Acrylate의 표면장력보다 크게 측정된 것을

확인하였다. 임계미셀농도는 표면장력법에 의해 얻어진 Figure 5의 변곡점으로부터 확인하였다. 25°C에서  $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$  mol/L 농도범위 내에서 확인되었다.

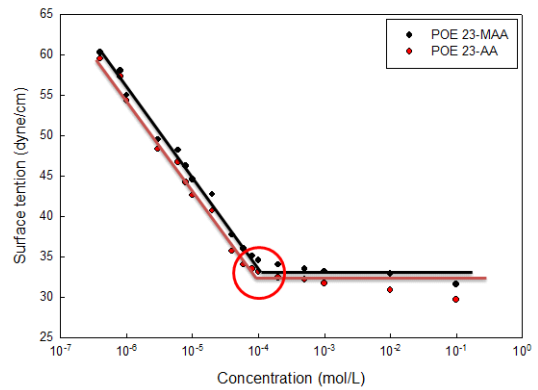


Fig. 5. Surface tension of POE 23-Methacrylate and POE 23-Acrylate at 25°C.

**3.5. 유화력**

합성화합물에 대한 유화력은 각각 25°C에서 진행되었고 유화된 연속상인 1% 농도의 시료 수용액과 분산상인 오일이 시간이 지남에 따라 유상은 유화상의 상층으로 수상은 유화상의 하층으로 층분리되는데 이때 초기의 전체용적에 대한 유화상의 비를 측정하여 그 실험 결과를 Fig. 6, 7에 기용매인 벤젠과 식물성유인 Soybean oil에서 측정된 결과를 나타내었다.

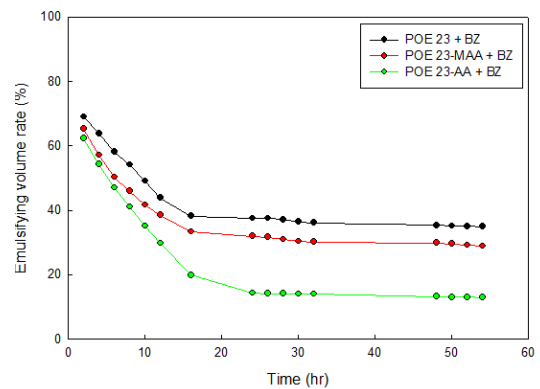


Fig. 6. Emulsifying volume of POE 23-Methacrylate for benzene at 25°C.

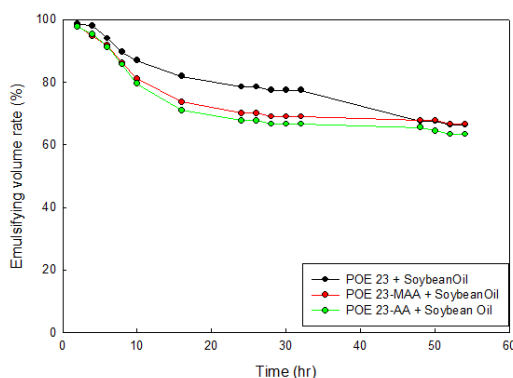


Fig. 7. Emulsifying volume of POE 23-Acrylate for soybean oil at 25°C.

POE 23-Methacrylate, POE 23-Acrylate 모두 유기용매인 벤젠보다 식물성유인 Soybean oil에서 유화력이 큰 것을 확인하였다. 이것은 계면활성제의 미셀의 크기와 이들의 배열 그리고 탄화수소 사슬의 배향 등 여러 가지 요인과 연관되어 있을 것으로 판단된다. 그리고 유화안정성에서도 매우 양호하다는 것을 보여주고 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 반응성계면활성제 2종을 합성하였다. 합성화합물에 대한 분석을 하였고 결론은 다음과 같다.

1. 폴리옥시에틸렌계 계면활성제를 합성하였을 때 부가물인 메타아크릴산, 아크릴산에 따라 합성수율은 93.27%, 94.49% 로 반응이 진행된 것을 확인하였다.
2. Cloud point는 반응물인 POE 23의 경우 10 0°C가 넘으며 POE 23-Methacrylate, POE 23-Acrylate는 각각 35°C, 39°C 로 Cloud point가 낮아짐을 확인하였다.
3. 임계미셀농도(c.m.c)와 표면장력은 POE 23-Methacrylate의 경우 25°C에서  $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$  mol/L 농도범위 내에서 33.5~34.6 dyne/cm이었고 POE 23-Acrylate는 25°C에서

$1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$  mol/L 농도범위 내에 31.7~32.2 dyne/cm이었다.

4. 유화력은 25°C에서 유기용매인 벤젠보다 식물 유인 Soybean oil에서 유화가 잘되는 것을 확인하였다. 20시간 경과 후 에멀전이 일정한 형태를 유지하는 것을 확인하였다.
5. 유화력은 합성한 계면활성제에 비해 벤젠과 식물유 모두에서 POE 23이 높은 것을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2015년도 충북대학교 학술연구지원 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음

#### References

1. M. J. Rosen, "SURFACTANTS AND INTERFACIAL PHENOMENA", *Wiley-Interscience*, **3**, 1, (2004).
2. B. J. Song, "Korea Institute for Industrial Economics and Trade", *Surfactant Industry Industry Competitiveness Survey*, 9-12, (2012).
3. Y. H. Jo, "Basic Principle of the surface active agent and a gemini surfactant", *Science and Technology Policy*, (1988).
4. M. Albert, "ChappellConfounding factors and tertiary-phase control by a surfactive agent on smectite sorption of atrazine", *Iowa State University*, (2004).
5. K. Shamel, "Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Method", *J. Mol. Sci*, **13**, (2012).
6. C. U. Kim, Y. H. Kim, K. S. Lee, Jun-Min Lee, "The Effects of Various Foreign Substances on the Cloud Point of Nonionic Surfactant Aqueous Solution", *J. Korean Ind. Eng. chem*, **11**, 756-761, (2000).
7. A. Popadyuk, I. Tarnavchyk, N. Popadyuk, A. Kohut, V. Samaryk, S. Voronov, "A

- novel copolymer of N-[(tert-butylperoxy)methyl]acrylamide and maleic anhydride for use as a reactive surfactant in emulsion polymerization", *Reactive & Functional Polymers*, **73**, 1290-1298, (2013).
8. H. N. Gil, B. H. Lee, "Thermodynamic Study on the Micellar Properties of TTAB/Brij 35 mixed surfactant systems", *Journal of the Korean Chemical Society*, **51**, 2, (2007).
  9. K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, Lindman B, "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution". 2nd. ed. Chichester, West Sussex, John, Wiley & sons England, 1-2, (2003).
  10. D. R. Karsa, "Surfactants in Polymers", Coatings, Inks and Adhesives. V.1. Blackwell Publishing, Oxford, England, 219-220, (2003).
  11. J. Y. Jeong, "Properties of Foamed Concrete according to Using Methods and Types of Foaming Agent", Kong-ju university, (2010).
  12. Y. W. Kim, "Antifoaming Theory and Antifoamer Application", Lubricating Oil Industries Association, **111**, 8-17, (2004).
  13. Robert Pelton, Ted Flaherty, "Review Defoamers: linking fundamentals to formulations", *Polymer International*, **52**, (2003).
  14. Kimura D, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **24**, 521, (1975)