

스티렌페놀계 계면활성제 기반 친환경 수계 점착제 합성 및 특성 분석

송영규^{1,2} · 이상호¹ · 박영일¹ · 김진철^{1,†}

¹한국화학연구원, 정밀·바이오화학연구본부, 정밀화학융합기술연구센터

²노루비케미칼, R & D 센터

(2020년 12월 04일 접수, 2020년 12월 16일 수정, 2020년 12월 17일 채택)

Synthesis and Characterization of Water-borne Pressure Sensitive Adhesives Polymerized using Styrenated Phenol Type Surfactants

Young Kyu Song^{1,2}, Sang-Ho Lee¹, Young Il Park¹, and Jin Chul Kim^{1,†}

¹Center for Advanced Specialty Chemicals, Division of Specialty and Bio-based Chemicals Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Ulsan 44412, Republic of Korea

²R&D Center, Noroobee Chemicals, Cheonan, 31094, Republic of Korea

(Received December 04, 2020, Revised December 16, 2020; Accepted December 17, 2020)

요약: 수계 압력감응점착제(PSA)는 유해성 휘발성유기용매 사용을 최소화할 수 있는 친환경 기술로써 학계와 산업계에서 큰 관심을 받아왔다. 수계 PSA의 합성은 유화중합을 이용하는데 이 때 이용되는 페놀계 계면활성제는 환경 및 인체유해성이 높아 이를 대체할 수 있는 신규 계면활성제 개발이 산업적으로 요구된다. 본 논문에서는 환경유해성 페놀계 CO-436 계면활성제를 대체할 수 있는 스티렌페놀계 계면활성제를 이용하여 수계 PSA를 합성하고 스티렌페놀계 계면활성제의 종류 및 농도에 따른 수계 PSA의 물성과 산업계 응용 가능성에 대해 알아보하고자 한다.

Abstract: Waterborne pressure sensitive adhesives (PSA) has been received much attentions from both academia and industries as an environmental friendly-technology because it can significantly reduce use of hazardous organic volatile solvents. However, in the process of the mass production of waterborne PSAs, hazardous phenol type amphiphilic compounds have essentially been used as surfactants for the emulsion polymerization. For the reason, tremendous research efforts have been made to develop environment-friendly organic surfactant which can replace the phenol type surfactants. In this study, we verify the potential of a new class of surfactants based on the styrenated phenol derivatives as an alternative to the phenol type surfactants.

Keywords: Waterborne pressure sensitive adhesives, surfactants, styrenated phenol, emulsion polymerization, peel strength, tack strength, dispersion stability, critical micelle concentration

1. 서론

압력감응점착제(Pressure Sensitive Adhesives, PSAs)는 작은 압력을 가해 피착제(substrate)에 붙이거나 피착제에서 제거할 수 있는 고분자 점탄성체(viscoelastic materials)이다 [1]. PSA는 산업적으로 주로 전자·정보 소재 표면 보호 필름, 의료용 패치, 자동차 내·외장 구

조용 테이프 등으로 널리 이용되고 있는데 최근에는 국·내외 환경 규제 정책 강화로 인해 친환경 수계 압력감응점착제(water-borne PSAs) 개발에 대한 관심이 산업계를 중심으로 높아지고 있다 [1-3]. 그러나 수계 PSA는 유계 PSA (solvent-borne PSA)에 비해 내수성 및 접착 강도 면에서 한계점을 지니고 있어 고성능 소재로써 산업적으로 널리 이용되는데 아직 많은 제약이 있다 [4-11]. 또한, 수계 PSA의 경우 수용액 하에서 유화중합(emulsion polymerization)을 통해서 제조되는데 현

[†] Corresponding author: Jin Chul Kim (jckim81@kRICT.re.kr)

Table 1. The formulation used in the emulsion polymerization

Synthesis Step	Chemicals	Weight (g)
Seed Emulsion Preparation	DI-water	25
	Surfactant	Table 2
	BA	87
	2-EHA	10
	GMA	2
Polymerization Step 1	AA	1
	DI-water	50
	NaHCO ₃	0.2
	Seed Emulsion	6
Polymerization Step 2	DI-water	5
	SPS	0.15
	Seed Emulsion	94
Termination Step	DI-water	25
	SPS	0.35

Table 2. The concentrations of surfactants used in the emulsion polymerization of PSAs

Surfactant	Emulsion Code	Weight (phm)
CO-436	P436-1	1
	P436-2	2
	P436-3	3
MSP	PMSP-1	1
	PMSP-2	2
	PMSP-3	3
TSP	PTSP-1	1
	PTSP-2	2
	PTSP-3	3

2.4. 수계 PSA 필름 제조

수계 고분자 에멀전에 CX-100 (25 wt% 수용액) 1 wt%를 첨가한 후 drawdown coater를 이용하여 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 필름 위에 코팅한 후 80°C에서 30분 동안 환류 오븐(convection oven)에서 건조하였다. 이후 코로나 처리된 폴리에틸렌 필름을 제조된 PSA 필름에 덮고 2 kg 고무 롤러(rubber roller)를 이용하여 부착한 후 환류 오븐에 넣고 60°C에서 24시간 동안 건조하였다. 각 수계 고분자 에멀전으로부터 얻어진 수계 PSA의 명명은 Table 3과 같다.

2.5. 입자 크기 및 분산 안정성 분석

수계 PSA의 평균 입자 크기 및 제타전위(zeta potential)는 25°C에서 DLS (Zetasizer Nano ZS90, Malvern

Table 3. The concentrations of surfactants used in the emulsion polymerization of PSAs

Emulsion Code	PSA Code
P436-1	PSA-436-1
P436-2	PSA-436-2
P436-3	PSA-436-3
PMSP-1	PSA-MSP-1
PMSP-2	PSA-MSP-2
PMSP-3	PSA-MSP-3
PTSP-1	PSA-TSP-1
PTSP-2	PSA-TSP-2
PTSP-3	PSA-TSP-3

Instruments)를 이용하여 수계 고분자 에멀전을 증류수로 희석한 후 측정하였다. 수계 PSA의 장기분산안정성은 터비스캔(Turbiscan AGS, Agilent)을 이용하여 시료 높이방향에 따른 각 지점에서의 고분자 에멀전(30 wt%)의 광투과율(%Transmittance) 변화를 추적하여 분석하였다. 광투과율 변화 데이터는 14일 동안 1일 간격으로 누적하여 기록하였다.

2.6. 열특성 분석

수계 PSA의 열분해온도는 TGA (TGA Q500, TA Instruments)를 이용해 10°C/min의 속도로 승온하여 50°C에서 500°C까지 측정하였다. PSA의 유리전이온도는 DSC (DSC Q1000, TA Instruments)를 사용해 -60°C에서 -40°C 범위에서 10°C/min의 속도로 승온하여 2차 승온 실험 데이터(2nd heating cycle)를 기록하였다.

2.7. PSA 점·접착 특성 분석

수계 PSA의 180° 박리강도는 박리강도는 만능시험기(Universal Testing Machine, UTM, Lloyd LF Plus, Lloyd Instruments, Ametek Inc.)를 이용하여 박리속도(peel rate)는 305 mm/min로 측정하였다. 시편은 25 mm x 130 mm 크기의 PE 필름 위에 수계 PSA를 코팅하고 이를 스테인리스스틸 위에 2 kg 고무롤러를 이용하여 부착하여 제조하였다. 초기점착력(tack strength) 시험은 ASTM D2979 시험법에 따라 Polyken probe tack이 장착된 inverted prove machine (PT-1000, ChemInstruments, Inc.)을 이용하여 측정하였다. Prove의 직경은 5 mm, PSA 필름과의 접촉 시간(contact time)은 1 s, 탈착속도는 610 mm/min였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 계면활성제 임계마이셀농도

CMC 측정을 통해서 마이셀(Micelle)이 형성되는 농도를 보았다(Fig. 3). TSP의 경우, 가장 낮은 농도에서 가장 빨리 임계값에 도달하는데 이는 분자 구조 내에 소수성 부분의 무게 분율이 CO-436 및 MSP에 비해 크기 때문인 것으로 판단된다. 세 계면활성제 모두 표면장력이 임계치에 도달한 후 농도 변화에 대하여 일정한 값을 나타내었으므로 각 임계농도를 계면활성제의 임계마이셀 농도로 정하였다(CO-436 = 2.03 mM, MSP = 2.13 mM, TSP = 0.17 mM). MSP의 경우 CO-436과 비슷한 임계마이셀농도를 나타내었고 가장 소수성 부분이 많은 TSP의 경우 측정한 계면활성제 중 낮은 값을 나타내었다.

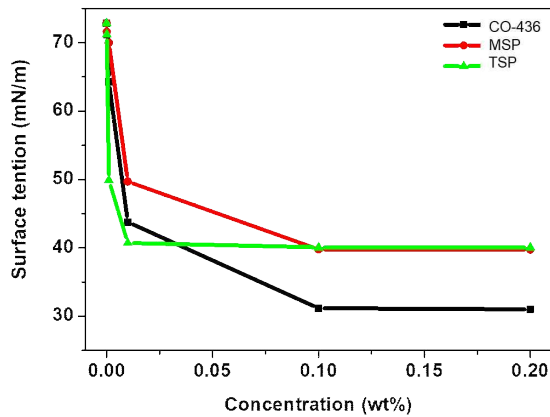


Figure 3. (a) Variation in surface tensions of the surfactants as a function of surfactant concentrations.

3.2. 수계 PSA 화학구조분석

합성된 FT-IR 분광법을 이용하여 합성된 PSA의 화학구조를 확인하였다. Fig. 4는 각 수계 PSA의 중합 전후에 멸전 상태에서의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 중합 후 단량체가 가진 비닐기 (-C=C-, vinyl group)의 특성 peak (1580~1650 cm⁻¹)가 완전히 소멸하는 것을 확인할 수 있다.

3.3. 분산 입자 크기 분포 및 안정성

Fig. 5는 DLS 분석법을 통해 얻어진 각 수계 에멀전의 분산입자의 크기 및 분포를 나타낸다. 계면활성제가 증가할수록 수계 에멀전의 분산입자 크기가 작아지고 분포가 좁아짐을 볼 수 있다. 이는 계면활성제 농도가 증가함에 따라 단위 부피당 마이셀의 수가 증가하기 때문이다. 수계 에멀전의 제타전위 값은 P436의 경우 -55 mV, PMSP의 경우 -50 mV, PTSP의 경우 -45 mV로 세 가지

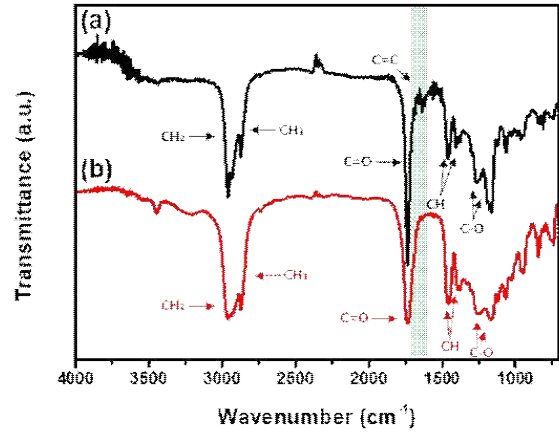


Figure 4. Representative IR spectra of (a) monomer emulsion and (b) the synthesized PMSP-1. The green band indicates the presence and disappearance of the C=C bond characteristic peak in the acrylate monomers before and after the emulsion polymerization.

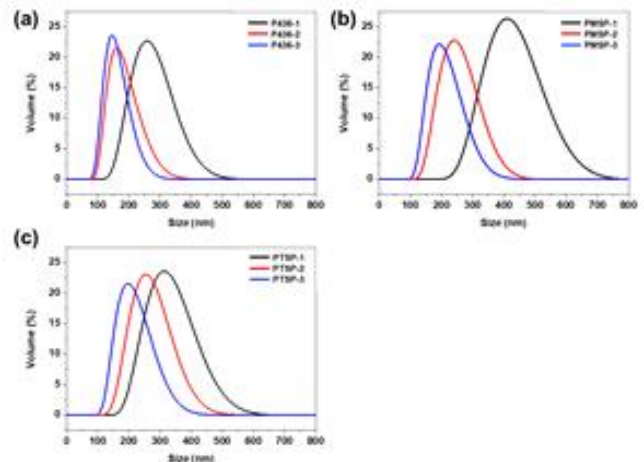


Figure 5. Particle sizes and size distributions of the polymer emulsions: (a) P436, (b) PMSP, and (c) PTSP emulsions.

종류의 계면활성제 모두 안정적인 수계 에멀전을 형성함을 알 수 있다.

Fig. 6은 Turbiscan 분석을 통해 얻어진 25°C에서의 수계 PSA의 분산안정성을 나타낸다. 계면활성제의 농도가 높아질수록 분산입자의 크기가 작아져 분산입자의 표면적이 커지므로 분산안정성이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 특히, P436 및 PTSP의 경우 계면활성제의 농도가 높아짐에 따라 입자의 침강(sedimentation)과 응집(flocculation 또는 coalescence) 현상이 두드러지는 것을 확인할 수 있다. 이에 비해 PSA-MSP의 경우 분산안정성이 뛰어난 것을 볼 수 있는데 이는 PSA-MSP의 친수성-소수성 균형(hydrophilic-hydrophobic balance)이

다른 수계 PSA 에멀전보다 우수하기 때문에 판단되나 정확한 원인은 불명으로 추후 추가적인 분석이 요구된다.

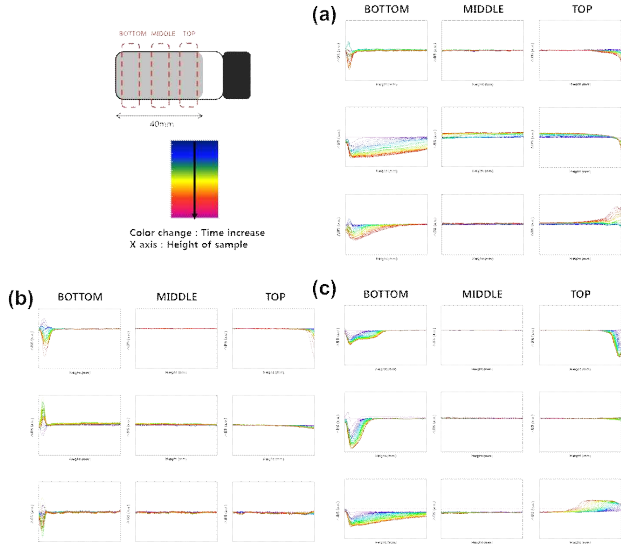


Figure 6. Long-term dispersion stability of (a) P436, (b) PMSP, and (c) PTSP emulsions measured by using Turbiscan at 25°C.

3.4. 수계 PSA 열적 특성

Fig. 7은 수계 PSA의 T_d 를 나타낸다. 계면활성제의 종류 및 농도와 무관하게 약 200°C 정도까지 열분해안정성을 나타낸다. Fig. 7은 수계 PSA의 T_g 를 나타내며

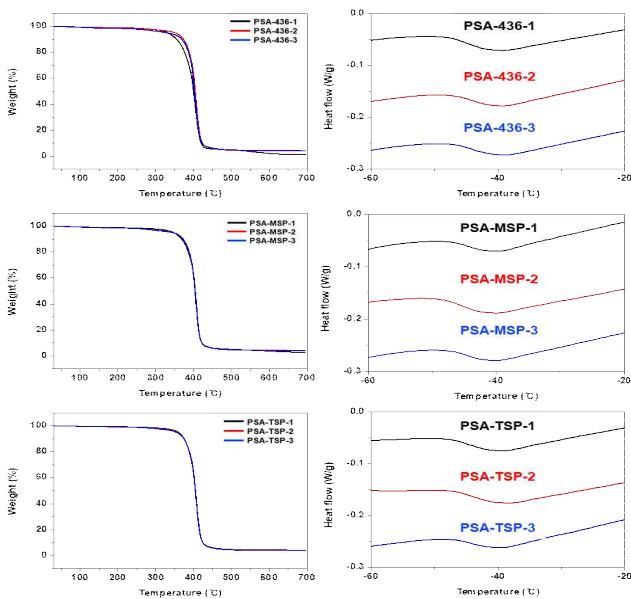


Figure 7. TGA pyrograms and DSC thermograms of the synthesized PSAs.

종류의 상관없이 약 -45~43°C 범위에서 나타남을 확인할 수 있다. 전반적으로 PSA-MSP와 PSA-TSP의 T_d 및 T_g 범위는 상용 아크릴 점착제의 열적 특성과 유사한 값을 가졌다.

3.5. 수계 PSA 점착 성능

Fig. 8은 수계 PSA의 박리강도 (a) 및 초기점착력 (b)를 나타낸다. PSA-MSP와 PSA-TSP의 경우 PSA-CO436과 비교하여 동등 이상의 성능을 나타냄을 확인할 수 있다. PSA-TSP 대비 PSA-MSP의 경우 더 높은 성능을 보여주었는데 이는 Fig. 9의 수계 PSA 필름 표면 광학현미경 사진에서 보이는 바와 같이 수계 PSA와 필름 사이에 수분이 포집(entrapped)되는 현상 때문으로 판단된다. 이는 PSA-TSP가 다른 수계 PSA와 비교하여 상대적으로 분자 구조 내 더욱 소수성 분자 구조가 많기 때문으로 판단된다.

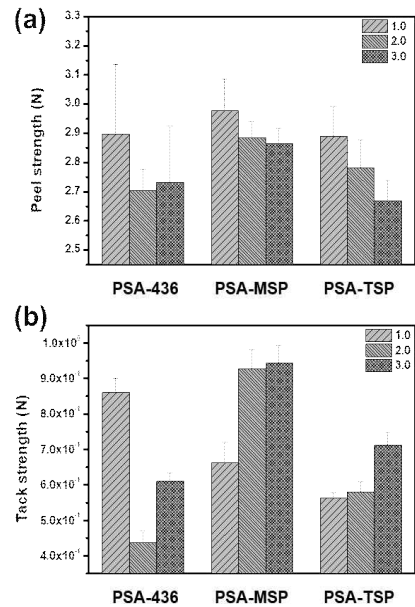


Figure 8. (a) Peel and (b) tack strength of the synthesized PSAs.

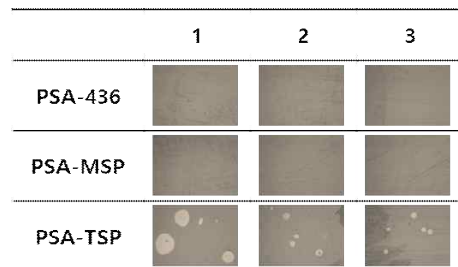


Figure 9. The optical microscope images of PSA surfaces coated on PE.

4. 결론

본 논문에서는 환경유해성 페놀계 CO-436 계면활성제를 대체할 수 있는 스티렌페놀계 계면활성제를 이용하여 수계 PSA를 합성하고 산업계 응용 가능성에 대해 알아보았다. 본 연구에서 사용된 스티렌페놀계 계면활성제는 CO-436과 유사한 임계미셀농도와 제타전위 값을 나타내었고 유화중합 후 고분자 에멀전의 안정성에서 CO-436의 동등 이상의 성능을 보여주었다. 또한, 수계 점착제의 박리 강도 면에서 스티렌페놀계 계면활성제로부터 제조된 수계 PSA가 CO-436 계면활성제로부터 제조된 수계 PSA 과 동등 이상의 성능을 보여주었고 특히, PSA-MSP는 PSA-436 대비 큰 성능 향상을 보여주었다. 위와 같은 결과들로부터 본 연구에서 사용된 스티렌페놀계 계면활성제는 저독성 계면활성제로써 수계 PSA 유화중합에 상업적으로 이용될 가능성이 있음을 확인하였다.

감사의 글

스티렌페놀계 계면활성제인 MSP 및 TSP는 ㈜ 한농화성에서 제공하였습니다. 수계 PSA 합성에 이용된 개시제 및 단량체는 ㈜포스텍글로벌에서 제공하였습니다. 본 연구는 산업통상자원부 소재부품산업전문기술개발사업-물 없는 컬러산업육성, 고속 전사 날염용 고발색 잉크 개발 (10078335)의 재정 지원을 받아 수행하였습니다.

References

1. I. Benedek, *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, second ed., Marcel Dekker Inc, New York (2004).
2. R. Jovanovic, M.A. Dube, *J. Macromol. Sci. C*, **44**, 1 (2004)
3. D. K. Ahn, N. H. Lee, M. K. Han, J. H. Pang, H. G. Lee, J. Y. Yeom, S. H. Moon, *J. Adhes. Interface*, **8**, 28 (2007).
4. Z. Czech, R. Milker, *Mater. Sci. Poland.*, **23**, 1015 (2005).
5. E. Aramendia, M.J. Barandiaran, J. Grade, T. Blease, J.M. Asua, *Langmuir*, **21**, 1428 (2005).
6. Z. Czech, R. Milker, A. Malec, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **12**, 189 (2006).
7. J. Kajtna, B. Likozar, J. Golob, M. Krajnc, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **28**, 382 (2008).
8. J. Kajtna, J. Golob, M. Krajnc, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 186 (2009).
9. J. -K. Lee, I. -J. Chin, *J. Adhes. Interface*, **17**, 89 (2016).
10. J. -K. Lee, M. -S. Shin, I. -J. Chin, *J. Adhes. Interface*, **17**, 49 (2016).
11. S. H. Park, T. H. Lee, Y. I. Park, S. M. Noh, J. C. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* **53**, 111 (2017).