

Organic/Organic Core-Shell 아크릴 접착바인더의 플라즈마 처리영향 (II)

설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2009년 8월 28일 접수, 2009년 12월 9일 수정, 2009년 12월 10일 채택)

Plasma Treatment Effect of Organic/Organic Core-Shell Acrylic Adhesive Binder (II)

Soo Duk Seul[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received August 28, 2009; Revised December 9, 2009; Accepted December 10, 2009)

초록: Methyl methacrylate(MMA), ethyl acrylate(EA), *n*-butyl acrylate(BA), styrene(St) 단량체를 수용성 개시제인 ammonium persulfate(APS)와 음이온 유화제인 sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)를 사용하여 organic/organic core-shell 구조의 접착바인더를 중합 후 부직포와 피혁에 함침시키고 플라즈마 표면 처리 후 속도론적인 해석과 기계적인 물성을 평가하였다. Core-shell 바인더 중합시 전환율은 단량체의 조성이 등몰에서 MMA/EA, MMA/BA core-shell 복합입자 모두 90% 이상이 되었다. 등몰에서 부직포/부직포에 core-shell 복합입자를 함침시키고 플라즈마 처리 후의 상태접착 박리강도는 MMA/St, EA/BA, BA/MMA, EA/St, EA/MMA의 순으로 되었고, 또한 부직포/피혁에 core-shell 복합입자를 함침시키고 플라즈마 처리 후의 상태접착 박리강도는 MMA/BA, BA/EA, MMA/EA, St/MMA, EA/St의 순으로 되었다.

Abstract: Adhesive binders with core-shell structure of organic/organic pair were prepared by emulsion polymerization of acrylic monomers, such as methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA), *n*-butyl acrylate (BA), and styrene (St). Ammonium persulfate (APS) was used as an water soluble initiator in the presence of an anionic surfactant, sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS). Non-woven fabric and leather were impregnated with the adhesive binder. The surface of the impregnated fabric and leather were treated with plasma technique and then kinetics analysis and mechanical properties were measured. The conversions of the polymerization of core-shell binder (MMA/EA, MMA/BA) were greater than 90%. When the core-shell binder was prepared at equimolar conditions, the increasing effect of the core-shell binder on the state peel strength of the impregnated and plasma-treated non-woven/non-woven fabric has the order of MMA/St, EA/BA, BA/MMA, EA/St, and EA/MMA. When the core-shell binder was prepared at non-equimolar conditions, the increasing effect of the core-shell binder on the state peel strength of the non-woven fabric/leather has the order of MMA/BA, BA/EA, MMA/EA, St/MMA, and EA/St.

Keywords: impregnation, plasma treatment, emulsion polymerization, contact angle.

서 론

용제형 접착바인더는 용제 방출에 따른 환경오염이 심각하며 화재나 폭발위험성을 발생시키기 때문에 이러한 문제를 해결하기 위하여 화재와 폭발위험성이 없고 원료의 원가 면에서 저렴한 특성이 있는 아크릴계 유화중합을¹ 이용한 무용제형 접착바인더의 개발연구가 점차 증가하고 있다.²⁻⁴

아크릴계 core-shell 복합입자는 자동차나 신발산업의 점·접착제, 도료, 부직포, 피혁 등에 응용시켜 동일 입자내의 상반된 물성 즉, 내한성과 내열성 또는 강도와 탄성 등을 동시에 가질 수 있어 제품의

물성을 다양하게 변화시킬 수 있다.^{5,6}

플라즈마 표면처리기술은⁷ 진공플라즈마 기술에서 대기압 플라즈마 기술로 연구개발이 전환되고 있다. 대기압 플라즈마 표면처리공정은 진공플라즈마 처리공정에 비하여 간단한 장치와 지속적이며 신속하게 대량 처리가 가능한 방식으로 접착재료의 표면처리, 폐기물 처리 등으로 응용분야가 다양하다.

Matsumotoe 등은^{8,9} 메틸 메타아크릴레이트와 스티렌을 core-shell 단량체로 선택하여 단계적 에멀전 중합으로 경질 core/연질 shell과 연질 core/경질 shell 형태의 두 라텍스 복합체를 합성하여 core-shell 복합체 구조 확인을 통하여 최적조건을 구하고 Lee 등은¹⁰ 메틸 메타아크릴레이트와 스티렌의 core-shell 입자를 부직포바인더 용 소재로 개발하기 위하여 입자안정성과 기계적 강도를 높이기 위한

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sdseol@dau.ac.kr

최적의 중합반응조건을 산출하였다.

본 연구의 목적은 고기능성 아크릴계 접착바인더를 제조하기 위하여 아크릴계 단량체로 MMA, EA, BA 및 St을 core 및 shell 입자로 하여 최적의 배합비로 중합시킨 후에 core-shell 복합입자의 종류별에 따른 접촉각 측정으로 속도해석과 제조된 접착바인더를 부식포/부식포, 부식포/피혁에 각각 함침시키고 아르곤기체(유속 100 mL/min)에서 플라즈마 표면 처리를 시킨 후에 처리시간별 core-shell 복합입자의 종류와 함량에 따른 접착박리강도를 구하여 상호비교하는 것이다.

실 험

시약. 아크릴계 core-shell 접착바인더 합성에 사용된 core 및 shell 단량체는 MMA, BA, St, EA로 Aldrich Co.의 1급 시약을 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate(APS)를 Junsei Chemical Co.의 1급 시약을 유화제로는 sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)를 Junsei Chemical Co.의 1급 시약으로 사용하였다. 중합 시 사용된 물은 deionizer water(DW) (DF-500, Crystalab., U.S.A)를 이용하여 만든 탈이온수(deionizer water)를 사용하였다.

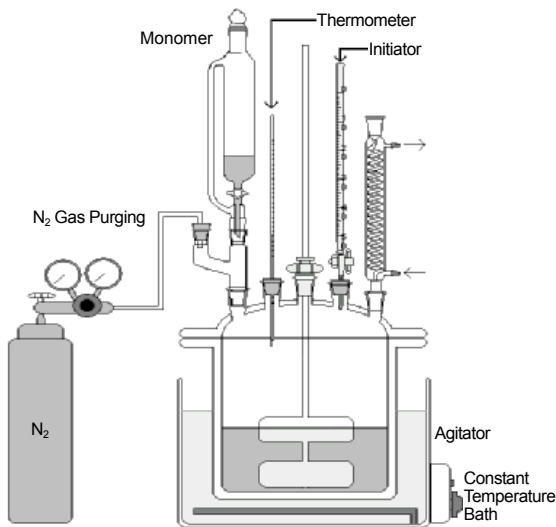


Figure 1. Experimental apparatus for multi core-shell polymerization.

Table 1. Polymerization Recipe of Core Polymer(Reaction Time 4 hr, Reaction Temperature 85 °C)

Polymer (core)	DW (g)	SDBS (g)	MMA (g)	EA (g)	BA (g)	St (g)	APS (g)	Conversion (%)
MMA(CM-1)	800	0.01	60				0.5	91.2
MMA(CM-2)	800	0.02	60				0.5	93.0
MMA(CM-3)	800	0.03	60				0.5	96.5
EA(CE-1)	800	0.01		60			0.5	87.1
EA(CE-2)	800	0.02		60			0.5	88.4
EA(CE-3)	800	0.03		60			0.5	96.2
BA(CB-1)	800	0.01			60		0.5	89.3
BA(CB-2)	800	0.02			60		0.5	90.7
BA(CB-3)	800	0.03			60		0.5	91.4
St(CS-1)	800	0.01				60	0.5	84.3
St(CS-2)	800	0.02				60	0.5	95.1
St(CS-3)	800	0.03				60	0.5	88.8

실험장치. 중합에 사용된 장치는 Figure 1과 같으며 반응기는 용량 1 L의 파이렉스 상하분리형의 5구 플라스크를, 교반날개는 스테인레스 재질의 날개가 상하 4개인 패들형을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~100 °C까지 조절되는 항온조를 사용하였다.

Core 입자 합성. Core 중합은 입자의 안정성을 높이기 위해 pre-emulsion화하는 방법을 선택하였으며, 1 L 5구 플라스크에 이온교환수를 주입하고 용존산소를 제거하였다. SDBS를 이온교환수에 녹이고, 이 유화제 용액에 core에 사용될 단량체를 소량씩 첨가하여 단량체 pre-emulsion을 제조한 후 이온교환수를 첨가하여 희석하였다. 120분에 걸쳐 나머지 단량체 pre-emulsion APS 수용액을 주입하여 중합을 진행시키고 85 °C에서 60분간 숙성하여 core 중합을 마쳤다. 반응액의 조성은 Table 1에 정리하였다.

다중 Core-Shell 복합입자 합성. 1차 shell 중합은 앞서 제조한 각종 core 입자와 shell 단량체를 DW가 담긴 반응기에 주입한 다음 가열시킨 후 shell에 사용될 단량체를 dropping funnel에 넣고, APS 수용액과 함께 4시간에 걸쳐 주입한 후 30분 가량 잔류 단량체를 제거하였다. 그 다음 관능성 단량체를 포함하고 있는 2차 shell 단량체를 1차 shell 중합과 동일한 방법으로 주입하여 중합반응을 진행시킨 후 core-shell 복합입자를 제조하였다. Table 2에 반응액의 조성을 정리하였다.

전환율 측정. 반응시간에 따른 전환율(%)은 무게 감량법으로 계산하였다. 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 1시간 동안 100 °C 건조기에서 2일간 건조시켜 구하였으며, 다음 식으로 전환율을 계산하였다.

$$\text{전환율}(\%) = \frac{100 W_d}{W_i T_s} \quad (1)$$

W_d : 채취한 시료무게 (g)

W_i : 건조 후의 시료무게 (g)

T_s : 100% 전환시의 이론적인 고형분값 (분율)

입자경 및 입도분포 측정. Core-shell 복합입자의 입자크기 및 분포는 입도분석기(PSA; Shimazu Ltd., SALD-2001, Japan)와 Malvern사의 Masteriser 2000을 사용하여 측정하였다.

Table 2. Polymerization Recipe of Shell Polymer

Polymer (core/shell)	CM (g)	CE (g)	CB (g)	CS (g)	MMA (g)	EA (g)	BA (g)	St (g)	Conversion (%)
MMA/EA(CME)	60					60			92.3
MMA/BA(CMB)	60						60		96.5
MMA/St(CMS)	60							60	93.4
EA/MMA(CEM)		60			60				85.4
EA/BA(CEB)		60					60		88.9
EA/St(CES)		60						60	90.3
BA/MMA(CBM)			60		60				91.4
BA/EA(CBE)			60			60			88.4
BA/St(CBS)			60					60	86.4
St/MMA(CSM)				60	60				89.4
St/EA(CSE)				60		60			87.6
St/BA(CSB)				60			60		93.4

퓨리에 변환 적외선 분광분석. Core-shell 복합입자의 구조분석을 위하여 AgCl 디스크에 도포 건조 또는 KBr 펠렛으로 만들어 분석하였으며 Nicolet사의 model 60STR FT-IR 분광분석기를 이용하였다.

입자형태 관찰. 중합한 core-shell 복합입자를 고형분이 되도록 증류수로 묽히고, 탄소를 증착시킨 copper grid로 떠서 상온에서 건조시킨 후, 투과전자현미경(TEM; JEM-200CX, JEOL, Japan)을 이용하여 입자의 형태를 관찰하였다.

플라즈마 표면처리. 중합한 core-shell 복합입자를 부직포에 함침시킨 각 시료(가로×세로=2×10 cm)를 플라즈마 표면처리장치(NW-SDS 3020-S, NOWPLASMA Co.)로 플라즈마 발생장치의 출력전압을 1600 volt로 설정 후 아르곤기체의 유속 100 mL/min의 분위기에서 시간별로 시료를 표면처리 후 접촉각 측정장치(TANTEC 1834, Denmark)로 접촉각을 측정하였다.

박리접착강도 측정. 중합한 core-shell 복합입자를 부직포(가로×세로=2×10 cm)에 30분 동안 함침시킨 후 80 °C에서 40분간 건조하여 플라즈마 처리 또는 미처리시킨 각 시료를 한국공업규격(KS)에 접착제의 박리접착강도시험방법(M3725)에 의해 이루어졌다. 접착제는 동성 NSC사의 NPA-8000을 경화제 NH-100을 접착제에 대하여 3~5% 첨가하여, 150 rpm으로 약 10분간 충분히 교반하여 2시간이내 150~250 gm⁻²의 양을 솔 도포로 도포하고, open time은 약 1분으로 하여 피착제를 상호접착한 후 약 5 kgf의 하중으로 10분 정도 압착하여 30분(초기접착강도), 24시간(후기접착강도), 48시간(상태접착강도) 방치하여 접착강도 측정기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)를 이용하여 T형 박리강도시험을 각 시료별로 5회이상 실시하여 그 평균값을 사용하였다.

결과 및 토론

전환율. 유화제는 계면활성제로서 중합 안정성에 필수 불가결한 성분이지만 유화제의 농도가 높을 경우 중합시 새로운 입자의 생성을 유발할 수 있으며 또한 너무 낮을 경우 응고나 불안정한 에멀전 상태가 되므로 중합 안정성이 있는 범위에서 최적의 유화제의 양으로 core나

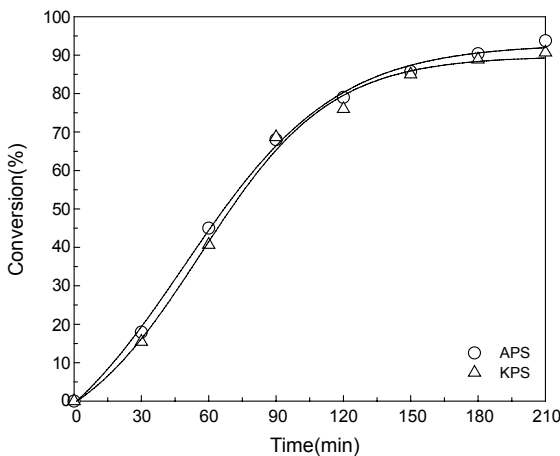


Figure 2. The effect of kind of initiator on the conversion of PMMA core polymerization.

shell 입자를 제조해야 한다.

Figure 2는 중합개시제를 선정하기 위해 동량의 APS와 potassium persulfate(KPS)를 사용하여 PMMA core 중합시켜 전환율을 측정 비교한 것이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 APS가 KPS를 사용한 경우보다 전환율이 약간 높음을 알 수 있다. 이것은 APS가 KPS에 비해 더 강한 수용성을 가지고 있어 수상에서 라디칼 분해속도가 빨라 에멀전 입자성장에 영향을 준 것으로 보여진다.

Table 1에서 보는 바와 같이 중합에서 PMMA와 PBA core 입자 모두 유화제의 농도가 증가하면 많은 미셀(micelle)이 형성되어 동시에 여러 장소에서 반응이 개시되고 입자들이 성장하므로 전환율은 시간변화에 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, 수용해도가 커질수록 미셀에서 보다 수용액 상에서 개시될 기회가 커지므로 그림에서 보는 바와 같이 상대적으로 수용해도가 큰 PMMA가 PBA보다 전체적으로 높은 전환율을 가진다.

최적의 개시제와 유화제의 농도에서 core-shell 중합과정에서 core 및 shell 단량체의 조성비가 중요하다. Figures 3과 4는 MMA core와 EA shell의 중합에서 단량체의 조성비를 80/20~20/80로 변화시켜 전환율을 측정하는 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 모두 조성이 등물(50/50)인 경우 최종 90% 이상 높게 나타내었다. 이러한 현상은 각

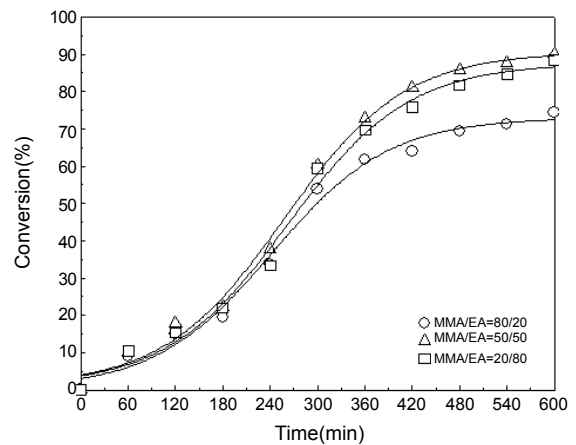


Figure 3. The effect of monomer constitution on the conversion of PMMA/PEA core-shell polymerization.

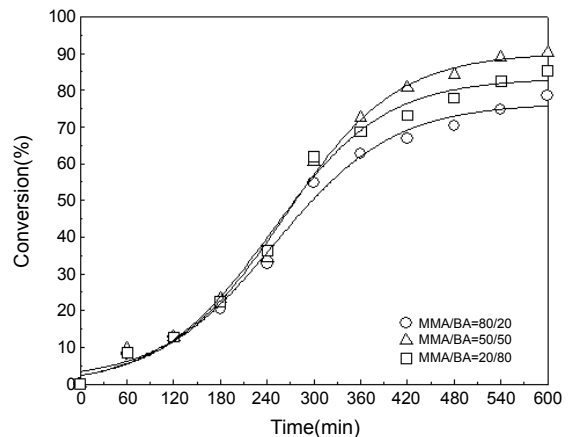


Figure 4. The effect of monomer constitution on the conversion of PMMA/PBA core-shell polymerization.

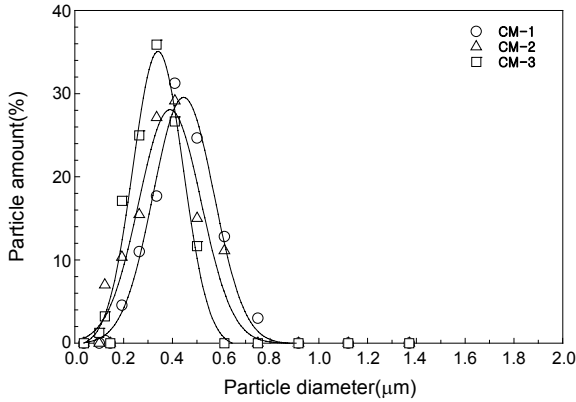


Figure 5. Particle size and size distributions of PMMA core polymer at different SDBS concentration during core polymerization.

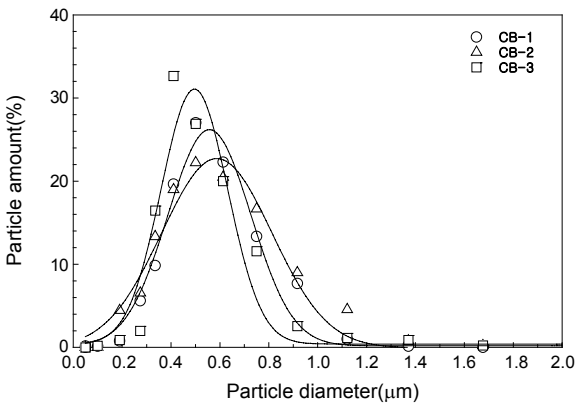


Figure 6. Particle size and size distributions of PBA core polymer at different SDBS concentration during core polymerization.

단량체의 종류와 조성비 차이로 최적이지 않을 경우 입자의 표면 근처에서 중합반응이 생겨 전환율에 변화가 생길 수 있다. 이후 core-shell 중합은 각 단량체 조성별 등몰로 조정하여 중합시켰다.

입자직경 및 입도분포. Figures 5와 6은 PMMA와 PBA의 core의 중합과정에서 유화제의 농도가 입자의 크기와 분산에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 두 경우 모두 유화제의 농도가 증가할수록 평균 입자 직경이 PMMA의 경우에는 0.35 μm에서 0.5 μm로 되고 PBA의 경우에는 0.5 μm에서 0.6 μm로 증가되어 PBA core가 PMMA보다 큼을 알 수 있고, 동시에 분산도도 증가하였다. 여기서, 연질의 PBA core는 경질의 PMMA에 비해 중합과정에서 상대적으로 응집이 많이 발생하여 중합도중 새로운 입자 생성이 감소되므로, 평균 입자직경이 증가되었다.¹¹ 최적의 개시제와 유화제의 농도에서 각 단량체별 core-shell 중합에서 생성된 core-shell 복합입자의 평균 입자직경 및 분포를 Figure 7 (a), (b)에 나타내었다. Figure 7 (a)에서는 입자직경은 MMA core에 대하여 shell 단량체인 EA, BA, St 순으로 증가되고 Figure 7 (b)에서는 입자직경은 BA/MMA, BA/St는 0.5 μm로 거의 동일하고 BA/EA는 0.34 μm로 작게 되었다.

푸리에 변환 적외선 분광분석. Figure 8은 PMMA/PBA=50/50인 core-shell 복합입자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 1192 cm⁻¹ 부근에서 PMMA와 PBA의 아크릴레이트 C-O 신축진동, 2963 cm⁻¹에서 PBA의 알킬기 CH₃ 신축진

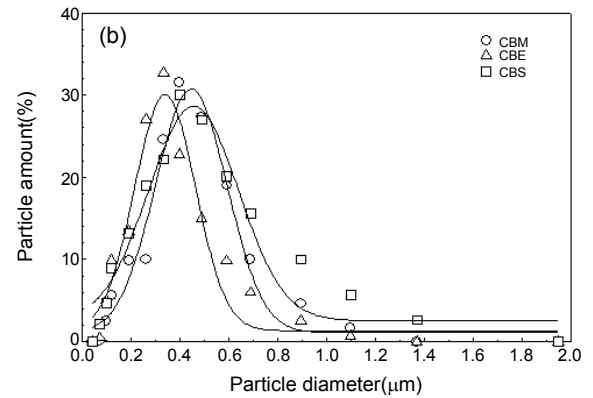
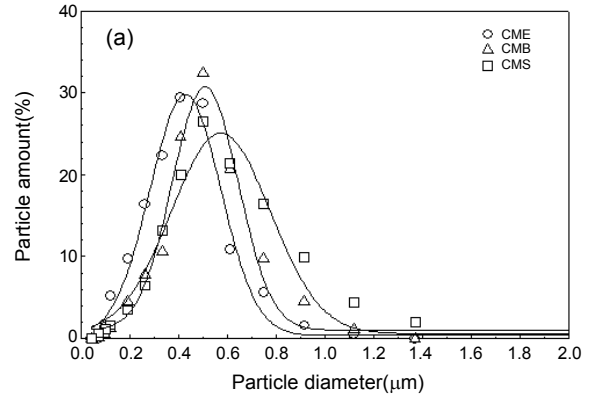


Figure 7. Particle size and size distributions of various core-shell composite particle during core-shell polymerization: (a) MMA/EA, MMA/BA, MMA/St; (b) BA/MMA, BA/EA, BA/St

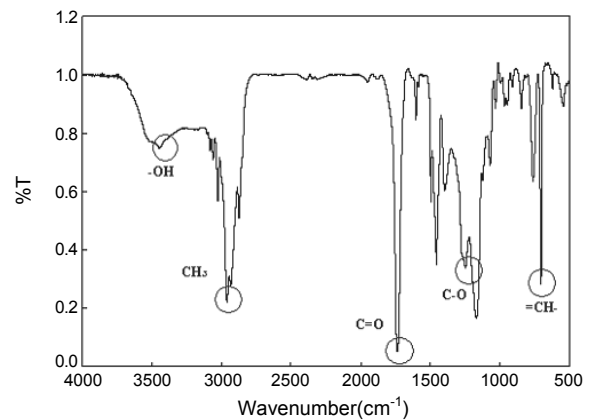


Figure 8. FT-IR spectra of PMMA/PBA core-shell composition particle.

동, 1726 cm⁻¹에서 PMMA의 에스테르 C=O 신축진동을 볼 수 있다.
입자형태. Figure 9는 core 단일입자와 core-shell 복합입자의 형태를 비교한 TEM 사진이다. 그림에서 PMMA core (a)의 입자표면은 일그러진 모양을 나타내고 있고, PSt core의 경우는 입자의 표면이 매끈한 모양을 보이고 있다. PMMA/PSt 복합입자(d)는 PMMA/PBA 복합입자(c)에 비하여 shell 표면의 PSt가 그림 (b)와 같이 매끄럽기 때문이다. 만약, core에 PSt가 shell 부분에 PMMA가 존재한다면 일그러진 모양을 나타낼 것이다.¹²

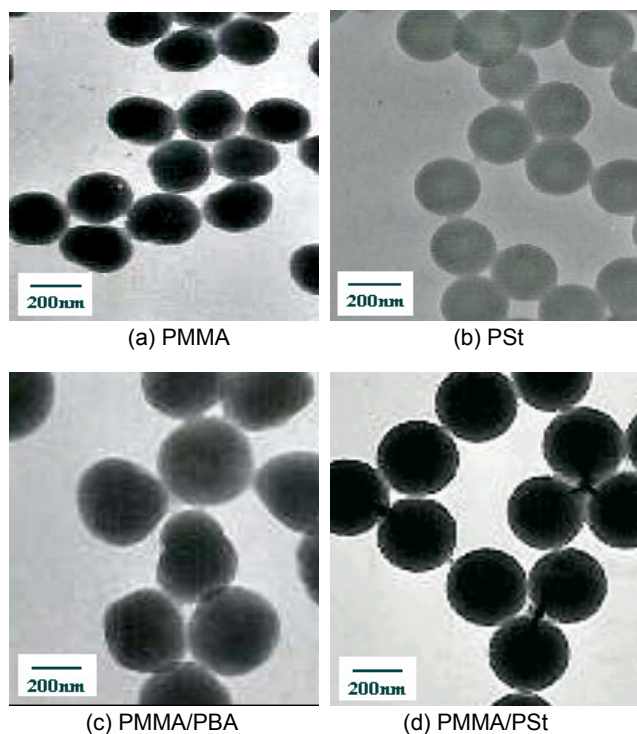


Figure 9. TEM micrograph of various particles.

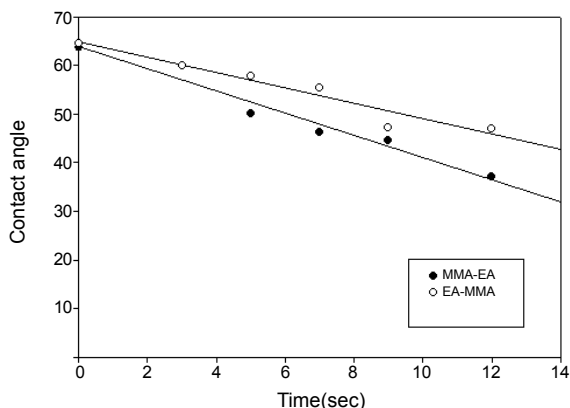


Figure 10. Variation of contact angle of various core-shell composite particles with plasma treatment time.

플라즈마 표면처리. 플라즈마 처리에 의한 시료표면의 접촉각 감소는 단순한 시료 표면의 세척효과 뿐만 아니라 젖음성 향상으로 접촉제와의 상용성을 향상시켜 보다 좋은 접착강도를 나타낸다.

각 core-shell 복합입자에 30분 동안 부직포를 함침시킨 후 80 °C에서 40분간 건조시킨 부직포 표준시료를 플라즈마 표면처리반응기에 넣고 처리시간을 변화시켜 접촉각을 측정하였다.

Figure 10은 MMA/EA와 EA/MMA, Figure 11은 MMA/BA와 BA/MMA 및 Figure 12는 EA/St와 St/EA의 core-shell 복합입자의 시간변화에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다. Figure 13은 MMA/EA와 EA/MMA, Figure 14는 MMA/BA와 BA/MMA 및 Figure 15는 EA/St와 St/EA의 접촉각 변화 자료를 적분법으로 해석하여 도식한 것이고 기울기로부터 반응속도 상수를 측정된 결과를 해

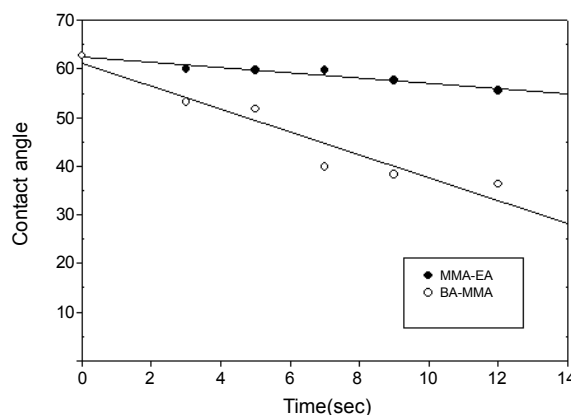


Figure 11. Variation of contact angle of various core-shell composite particles with plasma treatment time.

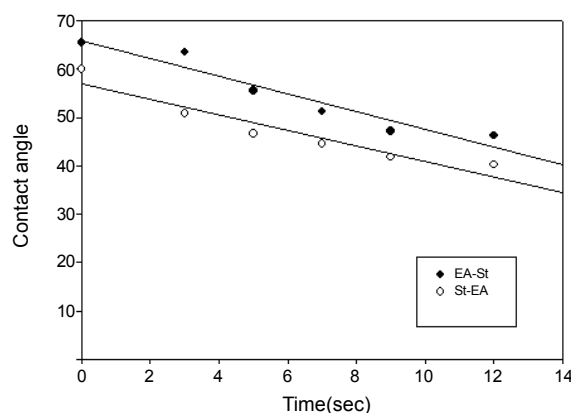


Figure 12. Variation of contact angle of various core-shell composite particles with plasma treatment time.

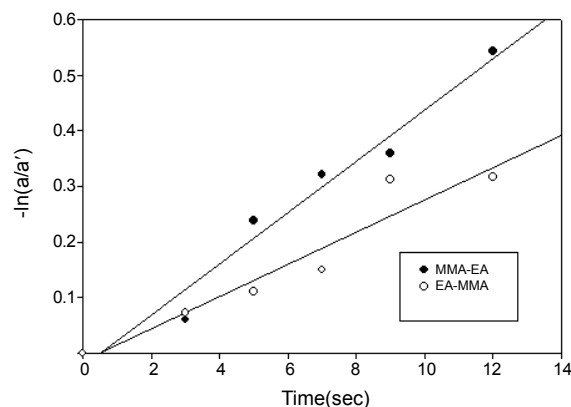


Figure 13. First-order kinetics by the integral method. MMA/EA : $k=0.043 \text{ sec}^{-1}$, BA/MMA : $k=0.034 \text{ sec}^{-1}$.

당 그림에 각각 표시하였다.

Figure에서 보는 바와 같이 플라즈마 처리시간에 따라 피착소재의 세척효과의 증가로 표면의 젖음성이 좋아져서 접촉각이 감소되는 경향을 나타낸 것이다. 이 중 MMA-BA 복합입자의 감소속도가 가장 낮은 반응속도 값을 얻어서 결과적으로 MMA/BA 복합입자가 부직포/피착소재에 대하여 가장 우수한 접착력을 나타내었다. 이렇게 접촉각 감소속도가 선형화되면 피착소재의 표면의 세척이나 젖음성 향

상을 위한 부가적인 선처리제(primer)가 없어도 환경친화적인 표면 처리작업이 진행되며 관련자료를 반응속도해석 모델화로 온도 변화에 따라 산출된 활성화에너지를 비등온반응장치의 설계식에 적용시켜 최적의 플라즈마 표면처리장치 설계가 가능하다.¹³

부직포/부직포의 바리 접착강도. 중합시킨 core-shell 복합입자에 함침시킨 부직포 시료를 일정한 유입가스 Ar의 기체유속(100 mL/min)에서 플라즈마 처리시간 12초로 표면처리시킨 시료와 함침이나 플라즈마 처리하지 않은 각 시료를 각각 접착제로 접착시켜 초기, 후기 및 상태접착강도를 Figure 16(a)~(e)에 표시하고 상호 비교하였다.

Figure 16(a)는 MMA/EA와 EA/MMA core-shell 복합입자를 함침시키고 플라즈마 처리시킨 시료와 함침이나 플라즈마 처리시키지 않은 각 시료를 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 EA/MMA가

초기접착강도가 플라즈마 처리하지 않은 경우 5~6 kgf, 후기접착강도가 7.9 kgf, 상태접착강도가 8.75 kgf로 급격히 증가하였고 플라즈마 처리한 경우 전체적으로 0.2 kgf씩 증가되었고 EA/MMA가 MMA/EA에 비하여 shell입자의 유리전이온도가 높기 때문에 접착력이 증가되었다.⁴ Figure 16(b)는 BA/MMA core-shell 복합입자는 MMA/BA 복합입자에 비하여 후기 및 상태접착강도가 급격히 증가되었고, Figure 16(c)는 MMA/St, St/MMA core-shell 모두 후기 접착강도 값까지 급격히 증가하다가 상태접착강도는 완만히 증가 또는 동일한 값을 나타내었다. Figure 16(d)에서는 EA/BA core-shell 복합입자는 완만히 증가되었고 상태접착강도는 함침시키지 않은 부직포시료와 유사한 접착강도 값을 나타내었다. 그러나, BA/EA는 EA/BA core-shell 복합입자에 비하여 경화속도가 느려 플라즈

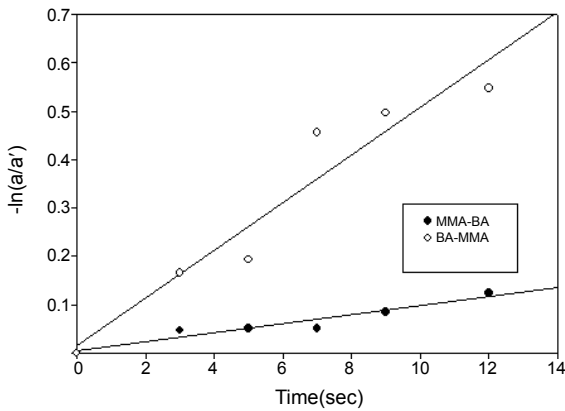


Figure 14. First-order kinetics by the integral method. MMA/BA : $k=0.010 \text{ sec}^{-1}$, BA/MMA : $k=0.0594 \text{ sec}^{-1}$.

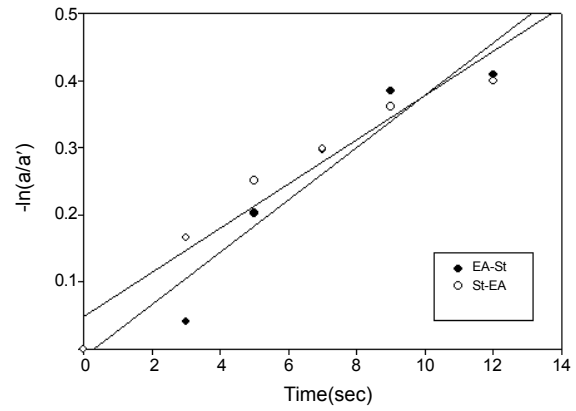


Figure 15. First-order kinetics by the integral method. EA/St : $k=0.038 \text{ sec}^{-1}$, St/EA : $k=0.039 \text{ sec}^{-1}$.

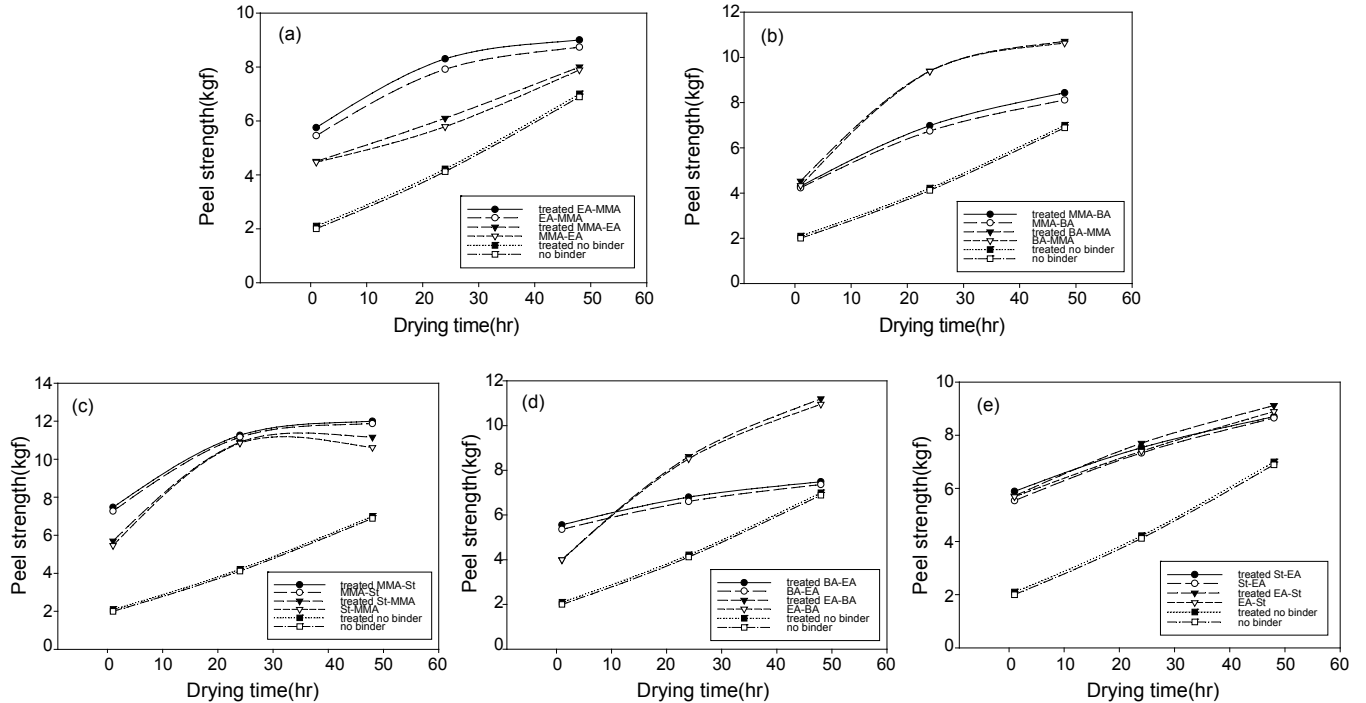


Figure 16. Variation of state peel strength of various material with drying time for plasma treated and conventional techniques: (a) EA/MMA, MMA/EA; (b) MMA/BA, BA/MMA; (c) MMA/St, St/MMA; (d) BA/EA, EA/BA; (e) St/EA, EA/St.

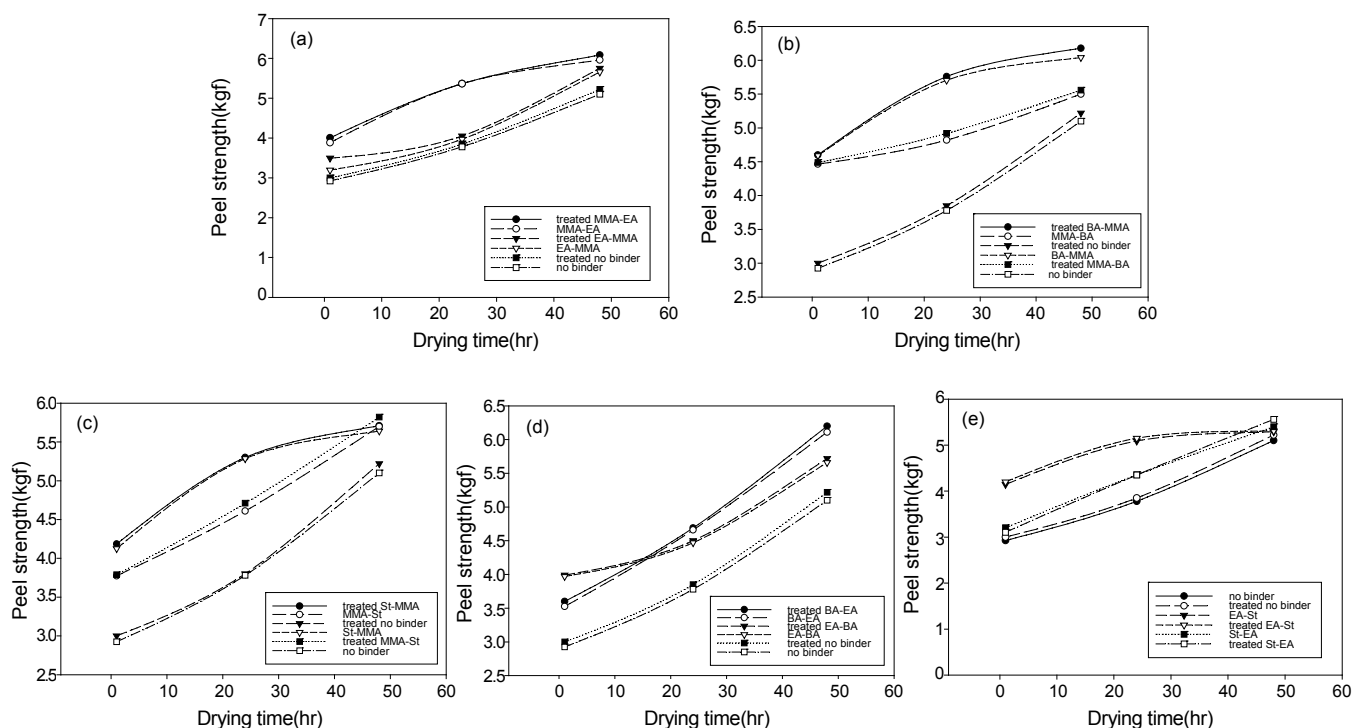


Figure 17. Variation of state peel strength of various material with drying time for plasma treated and conventional techniques: (a) MMA/EA, EA/MMA; (b) BA/MMA, MMA/BA; (c) St/MMA, MMA/St; (d) BA/EA; EA/BA; (e) EA/St, St/EA.

마 처리에 무관하게 후기와 상태접착강도가 낮게 되었다. Figure 16(e)의 EA/St, St/EA core-shell 복합입자는 모두 유사한 접착강도 값을 나타내었다.

전체적으로 MMA/St, EA/BA, BA/MMA, EA/St, EA/MMA의 순으로 복합입자들의 상태접착강도가 우수하였다. 특히, MMA/St가 가장 우수한 것은 피착소재(부직포/부직포)에 대하여 MMA와 St의 유리전이온도가 각각 105 °C, 100 °C로 다른 복합입자에 비하여 훨씬 높기 때문이다.⁴

부직포/피혁의 바리접착강도. 중합시킨 core-shell 복합입자에 함침시킨 부직포 시료를 일정한 유입가스 Ar의 기체유속(100 mL/min)에서 플라즈마 처리시간 12초로 표면처리시킨 시료와 함침이나 플라즈마 처리하지 않은 시료를 각각 action leather에 접착제로 접착시켜 초기, 후기 및 상태 접착강도를 Figure 17(a)~(e)에 표시하여 상호 비교하였다.

Figure 17(a)는 MMA/EA와 EA/MMA core-shell 복합입자를 함침시키고 플라즈마 처리시킨 시료와 함침이나 플라즈마 처리하지 않은 각 시료를 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 MMA/EA core-shell 복합입자가 EA/MMA core-shell 복합입자에 비하여 후기접착강도가 2 kgf 이상 급격히 증가되었고, EA/MMA core-shell 복합입자는 함침시키지 않은 시료에 비하여 미소한 증가 값을 나타내었다. 플라즈마로 표면처리시킨 시료는 모두 미소한 증가 값을 나타내었다. Figure 17(b)은 BA/MMA 복합입자는 MMA/BA 복합입자에 비하여 후기 및 상태접착강도가 급격히 증가되었고, Figure 17(c)에서는 St/MMA 복합입자는 MMA/St 복합입자에 비하여 초기 및 후기접착강도는 급격히 증가하다가 상태접착강도는 모두 유사한 값을 나타내고, Figure 17(e)의 EA/St와 St/EA 복합입자와 유

사한 결과를 나타내었다. Figure 17(d)에서는 EA/BA core-shell 복합입자는 BA/EA core-shell 복합입자에 비하여 초기접착강도는 증가되었으나 후기 및 상태접착강도는 오히려 감소되었다. 이러한 결과는 피착소재인 부직포/피혁에서 EA/BA가 BA/EA core-shell 복합입자에 비하여 플라즈마 처리에 무관하게 경화속도가 느리게 진행됨을 알 수 있다.

전체적으로 MMA/BA, BA/EA, MMA/EA, St/MMA, EA/St core-shell 복합입자들의 상태접착강도가 5.3~6.2 kgf로서 부직포/부직포보다 낮은 값을 나타내었다.

결론

아크릴계 core-shell 접착바인더를 개발하기 위하여 core 및 shell 단량체로 MMA, EA, BA, St를 사용하여 조성비를 변화시켜 에멀전 중합시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 단량체의 조성비를 90/10~10/90로 변화시켜 전환율을 측정 한 결과 조성이 등몰(50/50)에서 MMA/BA core-shell 복합입자가 90% 이상 되었다.
- 2) Core-shell 복합입자를 함침시킨 부직포의 플라즈마 표면처리에 의한 접촉각 변화 속도는 1차 반응에 접근되었다.
- 3) Core-shell 복합입자를 함침시킨 부직포/부직포에 대한 상태 바리접착강도는 조성비가 등몰인 MMA/St, EA/BA, BA/MMA, EA/St, EA/MMA 복합입자의 순으로 우수하였다.
- 4) Core-shell 복합입자를 함침시킨 부직포/피혁에 대한 상태 바리 접착강도는 MMA/BA, BA/EA, MMA/EA, St/MMA, EA/St 복합입자의 순으로 우수하였다.

감사의 글: 본 연구는 동아대학교 학술연구비 지원에 의해서 진행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 2th Ed., Wiley-Interscience, N.Y., 1981.
2. T. O. Ahn, T. W. Hwang, and J. Y. Jho, *Polymer*, **21**, 290 (1997).
3. K. Cho, *Polymer*, **39**, 14 (1998).
4. D. H. Sim, J. E. Ban, M. S. Kim, and S. D. Seul, *Polymer (Korea)*, **32**, 5 (2008).
5. R. Patsiga, M. Litt, and V. Stannett, *J. Phys. Chem.*, **64**, 801 (1960).
6. F. Vazquez, *Polym. Int.*, **41**, 1 (1996).
7. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer (Korea)*, **32**, 3 (2008).
8. C. F. Lee, *Polymer*, **41**, 1337 (2000).
9. T. Matsumoto, M. Okubo, and T. Imai, *Kobunshi Robunshu*, **33**, 575 (1976).
10. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 45 (1982).
11. S. D. Seul, *et al.*, *J. of the KIIS*, **18**, 4 (2003).
12. S. Y. Lee and S. D. Seul, *Polymer (Korea)*, **25**, 5 (2001).
13. E. B. Nauman, *Chemical Reactor Design*, John Wiley & Sons, New York, 1987.