한국환경과학회 봄 학술발표회지 제15권(제1호), 471~474, 2006
Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, May, 19~20, 2006

PH4)

과불소 알킬 아크릴레이트를 이용한 수계 친환경 점착제 개발에 관한 연구

서현수*, 유수용, 문명준, 이민규
부경대학교 응용화학공학부

1. 서 론

기존의 용제형 아크릴 점착제는 휘발성 유기화합물(VOC)의 방출이라는 환경문제를 발생시키기 때문에 무공해형 점착재로서 아크릴 에멀젼 중합을 이용한 무용제 수용성 점착제의 개발에 관심과 연구가 점차 증가하고 있다. 그러나, 무용제형 점착제는 용제형 점착제에 비해 내수성, 내열성 등의 물성이 떨어지기 때문에 용제형 점착제 수준의 물성을 얻기 위해서는 많은 연구가 필요하다(Kwak 등, 2005a). 아크릴계 점착제는 기능성 단량체를 이용하여 용도에 맞게 물성을 조절할 수 있는 장점이 있다. 수계형 아크릴 에멀젼 중합 시 중합 물질에 영향을 줄 수 있는 인자로는 단량체 종류, 유리전이 온도(T_g), 분자량, 입자 크기, 계면활성제의 종류, 온도, 중합속도, 가교제, 개시제등이 있다. 아크릴 타입은 그 우수한 성질 때문에 공업용 점착 테이프로서 그 용도가 넓을 뿐만 아니라 금속, 유리, 그 외 세라믹 기판 등 어디에나 적용이 가능하다. 기능성 점착제에 적용시키기 위해서는 점착물성 외에도 내수성, 내열성, 내산성, 내알칼리성 등 다양한 내성이 필요하다. 그 중에서도 내수성은 수계형 아크릴 점착제의 단점으로서 내수성을 향상시킬 필요가 있다(Kwak 등, 2005b).

또한, 불소계 기능재료는 독특한 표면 및 계면특성을 나타내기 때문에 각종 재료의 표면 기능성부여 및 활용분야에서 매우 중요한 비중을 차지하고 있다(Park 등, 1999). Park(1998)은 용액형 아크릴 4원공중합체의 점착물성 등을 연구하여 재박리형 점착제로서 사용가능함을 연구하였고, Kwon 등(1998)은 관능기로서 자기가교성과 가교화 기점을 지닌 glycidyl methacrylate와 acrylic acid 공용에 의한 유화형 점착제의 합성과 점착물성 등을 연구하였다. Kwak 등(2005a)은 단량체의 조성을 변화시켜 자동차보호용 점착제의 물성과 점착특성을 연구하였고, Tobing과 Klein(2001)은 iBMA를 이용하여 수계형 점착제를 제조하고 전단강도와 인장강도 등을 측정한 연구를 하였다.

본 연구에서는 아크릴산 고급에스테르류를 주성분으로 하는 수계형 아크릴 점착제 제조 시 폴리머 분자층에 임의의 극성기인 과불소 알킬아크릴레이트를 유도함으로서 기존 수계형 점착제보다 내수성과 내열성 등의 물성을 개선한 수계 친환경 과불소 알킬 아크릴레이트(WFPSA)를 제조하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 시약으로는 perfluoroalkyl acrylate(FA, Daiken), glycidly methacrylate

(GMA, Junsei Chemical), n-butyl acrylate(BA, Junsei Chemical), isobuthyl methacrylate(i-BMA, Junsei Chemical), 2-ethylhexyl acrylate (2-EHAM, Samcun Pure Chemical), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA, Junsei Chemical), acrylonitrile(AN, Kanto Chemical), methyl acrylic acid(MAAc, Samcun Pure Chemical)를 사용하였으며, 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate (SLS, Daejung)와 4급암모늄염인 EM-29(Nicca Chemical)를 사용하였으며 개시제로는 ammonium persulfate (APS, ADRICH)를 사용하였고, 용매로는 정제된 물을 사용하였다.

2.2. 실험방법

과불소 알킬 아크릴레이트를 이용한 친환경 점착제의 합성은 Fig. 1과 같이 교반기, 나선형 환류냉각기, dropping funnel, 온도계가 장착된 500 mL 사구플라스크를 사용하여 N_2 기류 하에서 반응시켰다. 온도 조절은 heating mantle과 온도 controller(Model, TC 200P)를 사용하였고 아크릴 모노머의 분산을 위해 초음파 분산기(BRANSON, SONIFIER 450)를 사용하였다. 먼저 500 mL 비이커에는 단량체인 FA, BA 적정량을 차례대로 투입 하여 혼합하였다. 다른 500 mL 비이커에는 정제된 물 165 g을 음이온 계면활성제인 SLS와 4급 암모늄염인 EM-29를 넣어 서서히 용해시켰다. 이 두 비이커에 담겨진 용액을 상온에서 교반시켜 프리에멀젼을 제조하였으며, 프리에멀젼의 안정성을 유지하기 위하여 초음파분산기(BRANSON, SONIFIER 450)로 교반하였다. 그 후 4구 플라스크 반응기에 정제된 물 60 g을 넣고 15분 정도 교반 한 뒤 약 85℃에서 dropping funnel 이용하여 프리에멀젼 용액을 3시간동안 적하 시켰다. 프리에멀젼 용액의 적하와 동시에 개시제인 APS를 소량의 물에 녹여 일정한 주기로 서서히 투입 시키면서 반응시켰다. 완료되면 반응의 안정성을 위해서 2시간의 숙성기간을 거쳐 실내 온도까지 냉각시켰다.

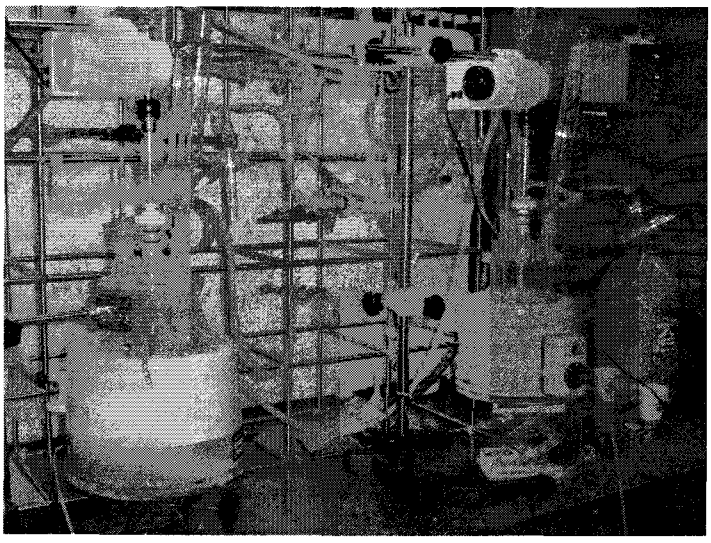

Fig. 1. Picture of experimental apparatus.

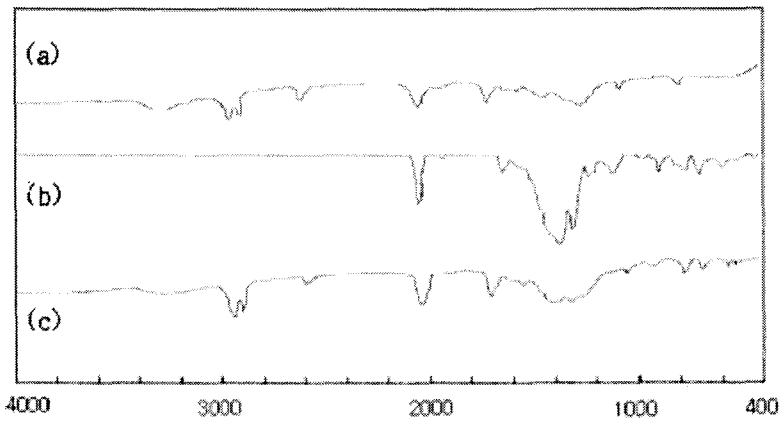

Fig. 2. FT-IR spectra of (a) AC, (b) FA and (c) WFPSA.

3. 결과 및 토론

Fig. 2는 perflouoalkyl acrylate(FA)와 불소를 첨가하지 않은 acrylate copolymer (AC)와 수계 친환경 과불소 알킬 아크릴레이트(WFPSA)의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. FA의 경우 1,736 cm^{-1}에서 카르보닐기(C=O)의 특정 피크를 확인할 수 있었고, 1,200-1,300 cm^{-1} 근처에서 C-F의 신축 피크가 넓은 범위에 걸쳐 강하게 나타나고 있다. 또한 FA를 첨가시키지 않는 AC는 1,000-1,050 cm^{-1}에서 CH-CH_2- 피크가 나타나며, 1,736 cm^{-1}에서 카르보닐기(C=O)가 뚜렷하게 나타났다. WFPSA의 FT-IR 분석 결과를 보면 카르보닐기(C=O)가 1,736cm^{-1}에서 CH-CH_2- 피크가 1,000-1,050 cm^{-1}의 같은 위치에서 나타났고 1,200-1,300 cm^{-1} 근처에서 C-F의 피크가 나타났다. 따라서 합성된 물질에서 FA와 아크릴레이트에서 나타나는 관능기들의 특성 피크가 보여 WFPSA가 합성된 것을 확인 할 수 있었다.

참 고 문 헌

Park, I. J., D. K. Kim and S. B. Lee, 1999, Fluorine-Containing surface Modification Agents, Prospectives of Industrial Chemistry, 2(2), 13-19

Park, H. S., 1998, Synthesis and Physical Properties of Solution Type Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives, J. Korean Fiber Soc., 35(1), 44-51.

Kwon, S. Y., K. J. Seo, H. S. Park and T. O. Kim, 1998, Synthesis and Physical Properties of Emulsion Type Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives, J. Korean Fiber Soc., 35(3), 142-148.

Kwak, Y. C., J. Y. Hwang, S. H. Ahn, M. S. Kim, H. S. Park and H. S. Hahm, 2005a, Synthesis and Adhesion Characteristics of Water-Borne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives, J. Korean Oil Chemists' Soc., 22(2), 191-199.

Kwak, Y. C., J. Y. Hwang, S. H. Ahn, M. S. Kim, H. S. Park, H. S. Hahm, C. H. Yoon and K. C. Sung, 2005b, Resistant Properties of Water-Borne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives for Automobile Protection, J. Korean Oil Chemists' Soc.,

22(3), 289-297.

Tobing, S. D, and A. Klein, 2001, Molecular Parameter and Their Relation to the adhesive Performance of Emulsion Acrylic Pressure-Sensitive Adhesive. Ⅱ. Effect of Crosslinking, J. Appl. Polym. Sci, 79, 2558-2564.