

인계 난연 단량체와의 공중합을 통한 난연성 수성 아크릴 에멀전 점착제 제조

전민석 · 정지훈 · 김구니[†]

한국신발피혁연구원 하이브리드소재연구소
(2019년 09월 27일 접수, 2019년 12월 02일 수정, 2019년 12월 23일 채택)

Synthesis of flame retardant acrylic emulsion pressure sensitive adhesives by co-polymerization with phosphoric flame retardant monomer

Min Seok Jeon, Ji Hun Jung and Gu Ni Kim[†]

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

(Received September 27, 2019, Revised December 02, 2019; Accepted December 23, 2019)

요약: 본 연구에서는 인계 난연성 단량체를 점착성 아크릴 단량체인 butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate, acrylic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate와 고형분 65%에서 공중합을 진행하여 난연성 수성 아크릴 에멀전 점착제를 합성하였다. 이때 전환율은 100%를 보이며 인계 난연 단량체의 첨가량에 따라 점착제의 점도에 차이가 발생하였고 최대 5500cps의 점도를 나타내었다. FT-IR로 아크릴 점착제의 구조분석을 진행하였고, differential scanning calorimeter (DSC) 열적 특성을 측정하였다. 인계 난연 단량체의 첨가에 따라 유리전이온도(Tg)는 미첨가시 -44.1°C에서 최대첨가량 15part에서 -31.4°C로 증가하였다. 박리강도는 미첨가시 2100gf/inch였으며 첨가량 15part에서는 200gf/inch를 나타내었고 난연성 수성 아크릴 에멀전 점착제의 방염성을 평가하여 난연성 점착제로서의 특성 확인하였다.

Abstract: In this work, flame retardant acrylic emulsion pressure sensitive adhesives were newly polymerized combining phosphorous flame retardant monomer and acrylic monomer like butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate, acrylic acid, and 2-hydroxyethyl methacrylate. The process of polymerization showed 100% of conversion at solid content of 65%, and viscosity of acrylic emulsion was increased up to 5500 cps when phosphorous flame retardant monomer was added into acrylic emulsion. The structure of flame retardant acrylic emulsion was identified using FT-IR and thermal properties like glass transition temperature (Tg) were checked by differential scanning calorimeter (DSC). Acrylic emulsion without phosphorous flame retardant monomer had Tg of -44.1°C and peel strength of 2,100gf/inch, however, flame retardant acrylic emulsion showed maximum Tg (-31.4°C) and peel strength of 200gf/inch when 15 part of phosphorous flame retardant monomer was added. Flammability test was also conducted to confirm the application of flame retardant acrylic emulsion as the flame retardant additive.

Keywords: Acrylic emulsion, Pressure sensitive adhesive, flammability

1. 서론

점착제(pressure sensitive adhesive, PSA)는 손쉽게 압력을 가함으로써 점착력을 발휘하기 때문에 일상생활에서 흔히 사용되고 있으며 점착테이프, 스티커와 같은 일상용품에서부터 공업용 점착제, 의료용 점착제

등 그 범위를 넓혀가고 있다 [1]. 이러한 점착제는 고무계, 실리콘계, 아크릴계 등으로 구별이 되며 아크릴계가 큰 비중을 차지하고 있다[2]. 큰 비중을 차지하는 아크릴계 점착제는 간단한 구조의 탄소사슬로 이루어져 있기에 쉽게 불에 타는 성질을 가지며 이때 유독한 가스를 배출하게 된다. 이러한 특성은 일상생활에 흔히 사용되는 아크릴계 점착제의 큰 단점으로 작용하고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위한 방법으로 아크릴계

[†] Corresponding author: Gu Ni Kim (gnkim@kiflt.re.kr)

점착제에 난연제를 혼합하여 사용하고 있고 이때 사용되는 난연제는 할로겐계, 안티몬계 등이 사용되고 있으나 난연제에 의해 점도, 응집강도,택성과 같은 중요 물성들의 저해를 초래 할 수 있다[3-4]. 또한 난연제 중에서도 할로겐계인 브롬계 난연제의 경우 난연 효과가 가장 우수하여 과거에서부터 가장 많이 사용되고 있는 난연제이지만 소각될 경우 다이옥신(dioxine)과 같은 유해 물질이 방출되는 문제가 지적되어 환경규제 대상으로 지정되어 있다[5]. 유독한 할로겐계 난연제의 대체제로써 인계 난연제가 있으며 인계 난연제의 경우 할로겐계 대비 친환경적이고 독성이 적으며 화재발생 시 연기에 대한 안정성이 있고 특히 아크릴 공중합체와 혼합되어 있을 경우 protective char를 형성하여 난연성을 발휘하는 것으로 알려져 있다[6-9].

본 연구에서는 난연제의 첨가로 인한 점착제의 물성 손실을 줄이고 친환경적인 아크릴 점착제의 제조를 위해 인계 난연성 단량체와 일반적으로 사용되는 점착성 아크릴 단량체를 유화 중합을 통해 공중합을 진행하였다.

2. 실험

2.1. 시약

아크릴 단량체는 Butyl acrylate (BA), 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA), Methyl methacrylate (MMA), Acrylic acid (AAc), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA)를 정제없이 사용하였고, 유화제는 반응성유화제(SE-1025), 비이온유화제(CA-90)를 사용하였다. 수용성 개시제인 Potassium persulfate (KPS)와 인계 난연 단량체인 2-(phosphonoxy)ethyl methacrylate (PM)을 사용하여 중합하였다.

2.2. 중합방법

교반기, 냉각기, 질소주입구 및 시료주입구가 장착된 분리형 5부 반응용기 하나에 Deionized Water를 첨가 후 $82 \pm 1^\circ\text{C}$ 승온시킨다. 다른 하나의 반응용기에 단량체와 유화제를 투입하여 200 rpm 하에서 유화제가 완전히 녹을 때까지 교반한 후 단량체를 유화시켜 pre-emulsion을 제조하였다. 첫 번째 반응용기에 pre-emulsion 1%와 Initial charge를 첨가하여 약 20분 간 방치하여 반응을 개시하였다. SEED 1%를 털어낸 두 번째 반응용기에 반응성유화제용액 (①)을 첨가한 후 유화중합이 개시된 첫 번째 반응용기에 Pre-emulsion을 4시간 동안 dropping 한다. Pre-emulsion dropping 시작 이후 1시간 30분 경과 후 후첨가유화제 (②)를 첨가해 주고, 3시간 이후에는 인계 난연 단량체를 유화제에 유화하여 1시간 동안 dropping 하였다. Pre-emulsion

Table 1. Formulation of acrylic emulsion pressure sensitive adhesives

Sample	
Reactor	Deionized water
	SEED monomer
Initiator	KPS
	Deionized water
Initial charge	KPS
	Deionized water
Pre-emulsion	Deionized water
	CA-90
	SE-1025
	BA
	EHA
	MMA
	MAC
	2-HEMA
	DM
	①
Deionized water	
②	SE-1025
	CA-90
인계난연 단량체용액	Deionized water
	PM
	SE-1025
	CA-90
	KPS
	Deionized water

dropping과 함께 dropping이 끝나도록 하였으며, dropping이 다 끝나고 1시간 동안 숙성 후 40°C 이하로 냉각하여 반응을 종결하였다.

2.3. 전환율 및 점도 측정

합성한 수성 아크릴 에멀전 점착제의 전환율을 측정하기 위하여 측정하고자 하는 시료의 약 1 g을 Al dish에 옮긴 후 IR램프가 장착된 고형분측정기(HB43, Mettler Toledo)로 120°C 에서 30분간 건조하여 고형분을 측정하였다. 이 후 다음 식을 이용하여 전환율을 계산하였다[10].

수성 아크릴 에멀전 점착제의 점도 측정하고자 25°C 의 일정한 온도조건에서 Brookfield 회전형 점도계(DV-II, Brookfield)를 이용하여 Spindle No.4 6 rpm에서 측정하였다.

2.4. 열적특성 측정

난연 아크릴 에멀전의 열적특성을 평가하기 위해 differential scanning calorimeter (DSC, DSC-Q100)를 사

Table 2. Conversion and viscosity of acrylic emulsion pressure sensitive adhesives

Sample	P-0	P-5	P-10	P-15
Conversion	100%	100%	100%	100%
Viscosity	4000cps	4200cps	5000cps	5500cps

Solid content(%) = $W_d/W_s \times 100$

Conversion = $W_d/(W_s T_s) \times 100$

W_d : Sample weight of after drying

W_s : Sample weight of before drying

T_s : Ideal solid content(%)

용하여 측정하였다. 측정온도 범위는 $-90 \sim 100^\circ\text{C}$ 이고 heating rate는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 설정하였다.

2.5. 점착력 평가

난연성 수성 아크릴 에멀전 점착제를 이용하여 상태 점착력, 내열점착력, 유지력을 평가 하였으며, 상태 점착력 평가는 중합이 완결된 아크릴 에멀전 점착제를 corona 처리된 PET film에 $60 \mu\text{m}$ 건조두께가 되도록 코팅한다. 120°C 오븐에 2 min 건조시킨 후 50°C 에서 24시간 숙성하여 시편을 제작하였다. 시편은 폭 2.5cm, 길이 10cm 규격으로 잘라 스테인리스 강판 위에 부착 하였으며, 점착력 평가는 만능인장시험기(UTM, Zwick-1435, Zwick) 장비를 사용하여 180° peel strength를 $300 \text{ mm} / \text{min}$ 의 속도로 평가 하였다. 내열 점착력 평가는 상태 점착력 평가와 같은 시편을 70°C 에서 3일간 방치 후 박리평가를 진행하였다. 유지력 평가는 상태 점착력 평가와 같은 시편을 사용하여 500g의 고정 하중을 주었을 때 떨어진 시간과 박리된 거리를 측정하였다.

2.6. 방염성 평가

PVC 시트에 길이 25cm 폭 15cm의 코팅한 PVC 인테리어점착시트에 한국소방검정공사의 KOFEIS 1001의 얇은포 방염기준을 적용하여 하였다. 잔염시간, 잔신시간, 탄화거리, 탄화면적을 측정하여 방염성을 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인계 난연 단량체의 첨가량에 따른 전환율 및 점도

인계 난연 아크릴 에멀전을 합성한 후 전환율과 점도의 변화를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 인계 난연 단량체가 첨가되지 않은 아크릴 에멀전의 전환율은 100%를 보이며 점도는 4,000cps의 점도를 나타내었다. 인계 난연 단량체가 첨가된 경우도 100%의 전환율을

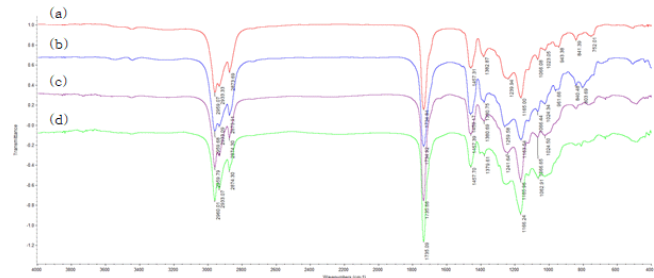


Figure 1. FT-IR spectrum of flame retardant acrylic emulsion pressure sensitive adhesives;(a) P-0, (b) P-5, (c) P-10, (d) P-15.

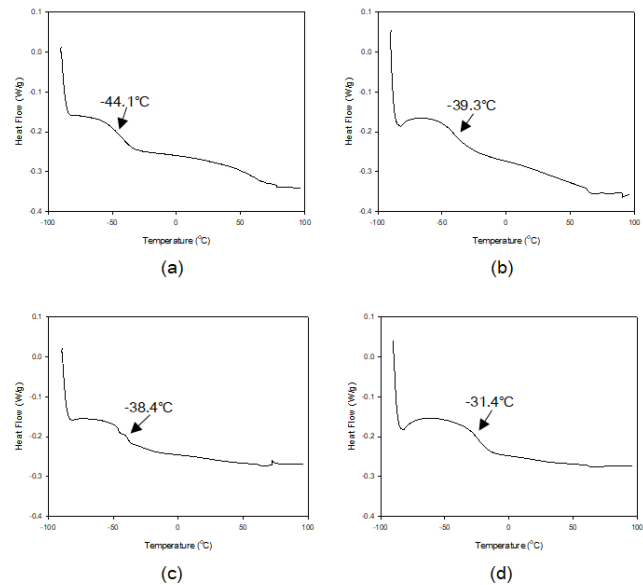


Figure 2. Spectra of DSC for acrylic emulsion pressure sensitive adhesives. ;(a) P-0, (b) P-5, (c) P-10, (d) P-15

보였고 인계 난연 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 점도가 증가하여 최대 첨가량인 15pt에서 5,500cps의 점도를 나타내었다.

3.2. FT-IR 확인

수성 아크릴 에멀전 점착제의 IR spectrum 측정결과를 Fig. 1에 나타내었다. 합성한 수성 아크릴 에멀전 점착제는 전환율 100%이며 $1,680 \sim 1,620 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 아크릴기의 alkene peak는 관찰되지 않았다. 인계 난연 단량체는 phosphonate의 peak으로써 확인이 가능하지만, $1,350 \sim 1,150 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 인과 산소의 이중결합 stretching bond peak와 $1,040 \sim 910 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 인과 산소의 단일결합 stretching bond peak가 수성 아크릴 에멀전 점착제의 peak와 겹쳐져 인계 난연 단량체의 peak를 특징지을 수 없었다.

Table 3. Peel strength of acrylic emulsion pressure sensitive adhesives

Sample	P-0	P-5	P-10	P-15
Peel strength (gf/inch)	2100	1500	200	200
Heat aging peel strength (gf/inch)	2200	1500	400	300
Holding power	0mm	1min	30sec	30sec

3.3. 인계 난연 아크릴 에멀전의 열적특성

DSC를 이용하여 인계 난연 아크릴 에멀전의 유리전이온도(Tg)를 측정하였고 결과를 Fig. 2.에 나타내었다. 인계 난연 단량체가 첨가되지 않은 P-0의 경우 Tg가 -44.1°C 였지만 인계 난연 아크릴 에멀전에서 인계 난연 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 Tg가 -39.3°C , -38.4°C , -31.4°C 로 증가하였다. 다른 아크릴 단량체 없이 단독으로 중합할 경우 단단한 gel이 쉽게 생성되는 강직한 특성의 2-(phosphonooxy)ethyl methacrylate 때문에 첨가량이 증가함에 따라 Tg가 증가된다고 추정된다.

3.4. 인계 난연 아크릴 에멀전의 점착특성

중합된 인계 난연 아크릴 에멀전의 점착특성을 확인하기 위하여 상태점착력, 내열점착력, 유지력의 3종의 점착특성을 평가하였으며, Table 3.에 결과를 나타내었다. 인계 난연 단량체가 첨가되지 않은 아크릴 에멀전의 경우 상태점착력이 2,100gf/inch, 내열노화점착력 2,200gf/inch, 유지력이 박리거리 0mm로 우수한 물성을 나타내었지만 인계 난연 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 점착물성이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 특히 첨가량이 10part 이상에서는 큰 폭으로 감소하는 것을 확인 하였는데 이는 첨가량의 증가에 따른 Tg의 증가와 hard monomer인 인계 난연 단량체의 증가에 따른 tack의 감소로 인한 것으로 추정된다[11]. 점착특성의 저하는 실제 제품으로 생산시 품질 저하의 문제가 발생 할 수 있으며 이러한 점착특성 저하를 보강하기 위하여 인계 난연 단량체의 첨가량 조절 및 점착부여제(Tackifier)를 이용하여 해결이 가능하다고 판단된다.

3.5. 인계 난연 아크릴 에멀전의 방염성 평가

인계 난연 아크릴 에멀전을 이용한 난연성평가를 진행하였으며 결과를 Table 4.에 표기하였다. 인계 난연 아크릴 에멀전을 PVC시트에 코팅하였으나, 난연성평가시 난연성이 크게 발휘되지 않아 전소되는 것을 확인 할 수 있었다. Table 5.와 같이 인계난연제를 혼합하여 사용한 경우 인계 난연 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 난연특성이 크게 개선되는 것을 확인하였으며

Table 4. Flammability Test of acrylic emulsion pressure sensitive adhesives

Sample	P-0	P-5	P-10	P-15
잔염시간 (sec)	큰불 발생	큰불 발생	큰불 발생	큰불 발생
잔신시간 (sec)	-	-	-	-
탄화거리 (cm)	-	-	-	-
탄화면적 (cm^2)	전소	전소	전소	전소

Table 5. Flammability Test of acrylic emulsion pressure sensitive adhesives with flame retardants.

Sample	P-0	P-5	P-10	P-15
Flame retardant	인계 20pt	인계 20pt	인계 20pt	인계 20pt
잔염시간(sec)	8	6	3	1
잔신시간(sec)	6	2	2	0
탄화거리(cm)	전소	15	10	7
탄화면적(cm^2)	전소	34	20	14

인계 난연 단량체와 혼합한 난연제의 상승효과로 인한 것이라고 추정된다.

4. 결론

인계 난연 단량체를 아크릴 단량체와 공중합하여 하여 인계 난연 아크릴 에멀전을 공중합하였다. 중합한 인계 난연 아크릴 에멀전은 인계 난연 단량체 첨가량 15part까지 첨가하여 공중합 하였으며 이때의 고형분 함량은 65%이다. 합성한 인계 난연 아크릴 에멀전의 열적특성을 확인한 결과 인계 난연 단량체가 첨가되지 않은 경우 -44.1°C 의 Tg를 나타내며 인계 난연 단량체가 첨가된 경우 첨가량 5, 10, 15part 각각 -39.3°C , -38.4°C , -31.4°C 를 나타내었다. 이는 인계 난연 단량체가 hard monomer의 성질을 나타내기 때문이며 이로 인해 첨가량이 증가됨에 따라 점착 물성은 감소하는 경향을 나타내었다. 미첨가시 상태점착력의 경우 2100gf/inch의 강도를 보였지만 15part의 인계 난연 단량체가 첨가된 경우 상태점착력이 200gf/inch를 나타내었다. 인계 난연 아크릴 에멀전을 이용하여 PVC시트에서의 방염성평가 결과 인계 난연 단량체의 첨가량이 증가됨에 따라 추가적인 난연제의 혼합시 방염성이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 중소벤처기업부의 구매조건부신제품개발사업(S2590426)의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

1. S.S. Baek, S. J. Jang, S. H. Hwang, *Elastomers and Composites*, **49**(3), 199 (2014).
2. Y. H. Choi, J. K. Kang, W. K. Lee, *Journal of Adhesion and Interface*, **10**(1), 1 (2009).
3. J. J. Burack, P. A. Yurcick, *US patent*, 6114426.
4. K. P. Parsons, M. R. Buckingham, J. H. Diamond, S. J. Ilkka, P. Nowak, *US patent*, 5851663.
5. Y. G. Han, S. K. Min, C. Y. Park, *Elastomers and composites*, **49**(4), 313 (2014).
6. K. H. Baek, J. Y. Lee, S. H. Hong, J. H. Kim, *Applied Chemistry*, **8**(1), 83 (2004).
7. C. I. Lindsay, S. B. Hill, M. Hearn, G. Manton, N. Everall, A. Bunn, J. Heron, I. Fletcher, *Polym Int*, **49**, 1183 (2000).
8. G. Camino, L. Costa, M. Luda, *Polimeri*, **15**(2), 37 (1994).
9. G. Clouet, M. Knipper, J. Brossas, *Polym Degr Stab*, **17**, 151 (1987).
10. J. K. Park, N. H. Jeong, *Appl. Chem. Eng.*, **28**(4), 454 (2017).
11. R. Jovanovic, M. A. Dube, *Ind. ENG. Chem. Res.*, **44**(17), 6668 (2005).