

내마모성과 굴곡특성이 개선된 메타크릴레이트 공중합체 합성에 관한 연구

차은진, 김문선*, 이용철
성균관대학교
(moonsunkim@empal.com*)

Study on Synthesis of Methacrylate Copolymer with an Improving Abrasion Resistance and Flexibility

Eun-Jin Cha, Moon-Sun Kim*, Yong-Chul Lee
Department of Chemical Engineering, Sungkwan University
(moonsunkim@empal.com*)

서론

휴대폰과 같은 휴대용 소형 전자제품의 외부표면은 내구성을 향상시키기 위해 증착, 도금, 인쇄로 이어지는 다단계공정을 통하여 가공되었으나 최근 작업과정에서 발생하는 VOC(volatile organic compound) 및 분진 등으로 인한 환경비부담 증가, 다단계 공정에 따른 생산원가의 상승 등으로 인몰드 필름을 이용하는 대체공정 개발이 필요하게 되었다 [1,5~6].

인몰드 필름은 다양한 형상 및 선명한 색상을 갖는 필름으로써 단시간 내에 제작 가능하고 접착공정을 통해 여러 제품의 외장에 간단하게 적용할 수 있다는 장점은 있다. 최근과 같이 전자제품의 사용기간이 짧고 디자인 사이클이 단축되는 시장환경에서는 인몰드 필름의 적용은 합리적인 추세로 간주하고 있다. 인몰드 필름을 제조하는 방법은 주로 이형필름(releasing film) 상에 보호층(protecting layer) 및 접착층(adhesion layer)으로 구성되는 전사재료(transfer material)로 구성하거나 또는 이형필름 상에 보호층, 화상잉크층 및 접착층으로 구성되는 방법이 있다. 보호층은 필름의 구성재료로서 성형제품의 표면을 보호하면서 성형제품에 전사되는 역할을 하며 일반적으로 열경화성 수지 및 자외선 경화형 수지가 이용된다[2~4].

내구성 보호를 위해 기존 하드코팅액 formulation을 사용하는 것이 가능하나 소형 전자제품의 외형은 자동차 부품과는 달리 경사면과 굴곡형이 많아 접착공정에서 필름의 연신이 발생한다. 기존 UV경화수지인 경우 연신이 거의 발생하지 않아 외관이 미려하지 않거나 모서리에서 깨짐현상이 발생한다. 이런 문제를 해결하기 위해 UV 경화공정을 거쳐 내구성이 유지되면서 굴곡성이 우수한 메타크릴레이트 공중합체 수지의 합성이 필요하였다 [1,7~10].

본 연구에서는 UV경화공정 후에도 연신성을 가질 수 있는 메타크릴레이트 공중합체를 합성하였으며 이 수지는 PET 인몰드 필름을 제조하는데 사용할 예정이다.

실험

본 연구에서 GMA 및 MMA 의 공중합체인 poly(GMA - co - MMA)를 합성하였으며 Fig. 1과 같은 조건과 방법으로 진행하였다.

첫 번째 단계로서 글리시딜 메타아크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA, 대정화금주식회사), 메틸 메타아크릴레이트(methyl methacrylate, MMA, 대정화금주식회사), 부틸 아세테이트(butyl acetate, 대정화금주식회사)의 혼합물 29.97 ml와 로릴 멀캡탄(lauryl mercaptan, 대정화금주식회사) 및 2,2-아조비스이소부티로나이트릴(2,2-azobisisobutyronitrile, AIBN, 대정화금주식회사) 혼합물 0.21 g을 반응시켰다. 이 반응은 약 90 °C 및 질소분위기 하에서 1시간 동안 반응시킨 후 1 시간동안 90 °C로 유지시킨 후 혼합물 A를 제조하였다. 두 번째 단계로 GMA 및 MMA 혼합물 17.63 ml 와 로릴 멀캡탄 및 AIBN 혼합물 0.63 g을 혼합하여 반응시켰다. 이 반응은 90 °C 및 질소분위기 하에서 반응시킨 후 동일한 온도조건 하에서 3 시간동안 유지시켰다. 연속하여 이에 대한 반응생성물에 AIBN 0.24 g 을 첨가한 후 90 °C의 조건 하에서 유지시켰으며, 이후 반응생성물은 120 °C로 온도를 상승시켜 동일한 온도 조건 하에서 2 시간동안 상태를 유지하였다. 끝으로 두 번째 단계의 최종생성물은 60 °C까지 냉각한 후 세 번째 단계의 반응을 위해 질소 도입관은 공기 도입관으로 교체하였다. 최종적인 세 번째 단계로 첫 번째 단계의 생성물 및 두 번째 단계의 생성물을 혼합한 후 여기에 아크릴산(acrylic acid, AA, 대정화금주식회사)과 메소퀴논(methoquinone, Junsei Chemical Co, Ltd., Japan) 및 트리페닐포스핀(triphenyl-phosphine, PPH, 대정화금주식회사) 혼합물 8.18 g 을 교반 및 반응시키면서, 온도는 110 °C로 상승시킨 후 8 시간동안 동일한 온도 조건 하에서 상태를 유지하였다. 이후 중합을 억제하기 위하여 메소퀴논 0.03 g 을 첨가하였으며, 생성물은 냉각한 후 최종생성물인 비휘발성 생성물이 50 %가 되도록 에틸 아세테이트(ethyl acetate, 대정화금주식회사)를 첨가였다. 이와 같은 세 단계의 합성과정을 통해 최종생성물인 GMA와 MMA의 공중합체, 즉 poly(GMA-co-MMA)의 고분자수지를 합성하였으며 Fig. 2와 같은 반응조를 사용하였다.

인장시험을 위해 합성된 공중합체 poly(GMA - co - MMA)의 시료를 채취하였으며, 시료는 10×40×0.15 mm 의 인장시편으로 제작하였다. 이와 같은 시료들을 사용하여 인장시험을 수행하였으며, 인장시험은 Instron사의 UTM 5565 를 이용하여 5 KN 과 십자헤드 속도(cross-head speed)를 2 mm/min의 속도로 측정하여 기계적 특성을 확인하였다. 합성된 공중합체 poly(GMA - co - MMA)의 열적 특성을 분석하기 위해 시료가 채취되었으며, 열적 특성들 중 Perkin-Elmer사의 DSC-7을 이용하여 25~200 °C의 온도범위에서 10 °C/min 속도로 승온하면서 공중합체에 대한 Tg 값을 측정하였다.

결과 및 고찰

제조된 공중합체는 254 nm UV 광을 이용하여 10 경화후에 물성을 측정하였으며 PET 필름에 1 μ m 두께로 코팅을 한 다음 경화공정을 거쳐 굴곡성과 내구성을 평가하였다. 공중합체의 Tg는 158°C이며 코팅된 필름의 신율은 1.5%였다. 내마모성은 기존 하드코팅막에 비해 95% 수준이었다. 내구성을 보완하기 위해 중합조건을 변화시킨 결과, 굴곡성이 떨어지는 결과를 확인하였다. 따라서 현 수준에서는 공중합체의 조성은 현 수준으로 유지하는 것이 타당하며 코팅두께, UV 경화시간의 최적화를 통해 보완할 예정이다.

결론

본 연구결과를 토대로 인몰드 필름의 제조가 가능하며 합성조건외 수정 및 제조공정 연구를 통해 외국에서 전량 수입사용하고 있는 휴대폰 케이스 외장용 인몰드 필름을 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

참고문헌

- [1] Y.Nakamura, USP 5993588 (1999)
- [2] Y.Nakamura, USP 6245182 (1999)
- [3] Daniel L.Holguin. Eng-PiChang, USP 6372074 (2002)
- [4] Daniel L.Holguin, Eng-PiChang, USP 6706355 (2001)
- [5] S.Mohanty and N.Krishnamurti, *Appl.polym. sci.*, 62,1993 (1996)
- [6] F.M.B.Coutinho,MC.Delpech,and L.S.Alves,*J.Appl.polym. sci.*, 80,566 (2001)
- [7] M. Braithwaite, S.Davidson, R.Holman,C.Lowe,P. K. T.Oldring,M. S. Salim,and C. Wall,Chemistry&technology of UV&EB formulation for coatings,inks & paints,ed. P. K. T. Oldring,SITA Technology,London (1991)
- [8] S.P.Pappas, Radiation curing, Plenum Press, New York (1992)
- [9] J. C. Jung, *Polymer(Korea)*,10. 570 (1986)
- [10] C. E. Hoyle and J. F. Kinstle, Radiation curing of polymeric materials, American Chemical Society, Washigton DC (1990)

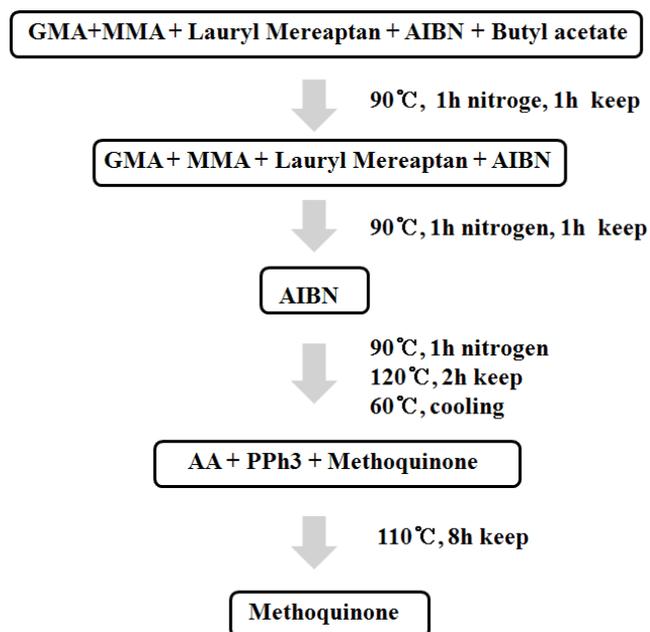
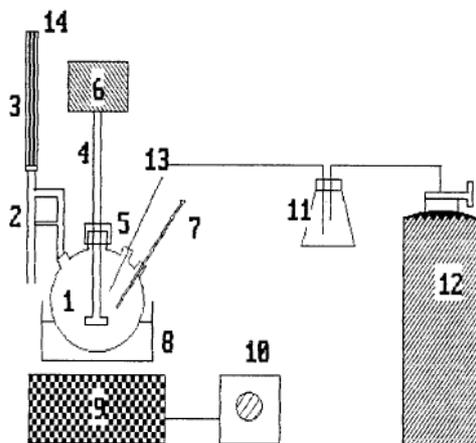


Fig. 1. A synthetic method for poly(GMA-co-MMA).



- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| 1. 4-neck flask | 8. Water bath |
| 2. Graduated distillation trap | 9. Hot plate |
| 3. Reflux condenser | 10. Transformer |
| 4. Stirrer | 11. Gas trap |
| 5. Seel set | 12. Nitrogen |
| 6. Motor | 13. Nitrogen inlet |
| 7. Thermometer | 14. Nitrogen outlet |

Fig. 2. A schematic diagram of synthetic reactor for poly(GMA-co-MMA).