Polymer (Korea), Vol. 27, No. 2, pp 142-151 (2003)

PMMA 판재의 제조 및 기계적 특성

길기승 · 김의식 · 김대수†
충북대학교 화학공학과, 컴퓨터정보통신연구소
(2002년 8월 26일 접수, 2003년 2월 11일 채택)

Preparation and Mechanical Properties of PMMA Panels

Kee Sung Kil, Eui Sik Kim, and Dae Su Kim †
Department of Chemical Engineering, Research Institute of Computer and Information Communication, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
†e-mail : dskim@chungbuk.ac.kr
(Received August 26, 2002;accepted February 11, 2003)

초록 : PMMA 판재를 생산하기 위한 두 가지 형태의 방법이 있는 데 셀 주형 방법과 벨트 주형 방법이다. 그러나 이 방법들은 생산성이나 생산 단가 면에서 각각의 단점을 갖고 있다. 그러므로 고분자 가공 연구자들은 플라스틱 필름을 주형으로 이용하여 PMMA 판재를 생산하는 새로운 가공 방법의 개발에 많은 관심을 갖게 되었는데 그 이유는 이러한 새로운 가공 방법이 벨트 주형 방법의 생산 단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 셀 주형 방법의 생산성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 그러한 새로운 주형 방법의 개발에 대한 하나의 해결책을 주기 위하여 본 연구에서는 MMA 배합물의 조성 및 경화 조건이 PMMA 판재의 가공성 및 기계적 강도에 미치는 영향을 조사하였다. 폴리(비닐 아세테이트) 필름이 PMMA 판재의 생산을 위한 플라스틱 필름 주형으로 사용되었다. 우수한 가공성 및 경화 후 우수한 기계적 특성을 나타내는 MMA 배합물을 결정하기 위하여 성분 및 그들의 조성이 단계적으로 최적화 되었다. 결합제 및 개질제로 작용하는 아크릴산이 PMMA 판재의 기계적 특성의 향상에 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다.

ABSTRACT : PMMA panels are made by two fabrication methods; cell molding and belt molding processes. But these methods have disadvantages in productivity and cost. So plastic processing engineers are very interested in developing a new production method for PMMA panels using plastic films as molds because the new method can reduce production cost of belt molding method as well as can improve productivity of cell molding method. To give a solution for developing such a new molding method, the effects of methyl methacrylate compound composition and curing reaction condition on the processability and mechanical strength of PMMA panels were investigated in this study. Poly(vinyl acetate) film was used as molds in producing PMMA panels. To determine an MMA compound showing good processability and good mechanical properties after curing, ingredients and their compositions were optimized step by step. Acrylic acid, as a coupling agent and a modifier, played an important role in increasing mechanical strength of PMMA panels.

Keywords : *PMMA panel, MMA compound, mechanical properties, curing, molding.*

1. 서론

아크릴 수지는 비교적 오랜 역사를 지니고 있기 때문에 그 들의 화학적 구조와 종류 및 특성에 대한 연구 자료가 비교적 많이 축적되어 있다.[1-4] 대표적인 아크릴 수지인 poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 투명성이 아주 양호하고 내열성, 내후성 및 기계적 특성도 비교적 우수하기 때문에 주로 광학적 특성이 요구되는 분야 및 건축 내 · 외장재로 널리 사용되고 있다. PMMA 수지 및 그들의 블렌드와 그들의 공중합체에 대한 연구는 근래에도 활발히 진행되고 있으며, 주로 전통적인 관심사인 기계적 물성의 향상 뿐만 아니라 및 광학적 특성 등의 특수 기능성의 향상에 초점을 맞추고 있다.[5-12]

PMMA 판재는 비교적 투명하고 표면 질감이 우수하며 가공성이 좋을 뿐만 아니라 사용 중 유지 및 보수성이 뛰어나 건축 내 · 외장재로 다양하게 사용되고 있

으나 그 제조 방법이 한정되어 있을 뿐만 아니라 MMA 수지 배합물의 조성에 따라 PMMA 판재의 여러 가지 물성이 크게 변하므로 PMMA 판재의 제조 방법 및 MMA 수지 배합물의 개발에 대한 세심한 연구가 필요하다.

PMMA 판재의 제조에 사용되는 대표적인 가공 방법으로는 셀 주형 성형법과[13-16] 벨트 주형 성형법을[17,18] 들 수 있다. 이 두 가지 가공 방법 중 먼저 상업적으로 사용되어 온 셀 주형 성형법은 비교적 간단한 가공 방법으로서 두 장의 유리판 또는 금속판의 표면에 이형제를 도포하여 셀 형태의 주형을 만들어서 배합된 MMA 수지 배합물을 주형 내부의 빈 공간에 주입한 후 물을 가열 매개체로 이용하여 온도를 올려서 열에 의해 중합하여 경화시키는 방법이다. 이 가공 방법은 설비가 비교적 간단하여 초기 투자비가 적게 드는 장점이 있으나 제조하고자 하는 PMMA 판재의 두께별로 각각의 셀 주형을 별도로 만들어서 하나씩 성형하여야 하므로 생산성이 극히 떨어진다. 뿐만 아니라 주형의 위치에 따라서 온도의 편차가 있기 때문에 MMA 수지 배합물의 경화 과정에서의 배합물의 부피 수축이 발생하면서 주형의 변형이 촉진되어 제조되는 PMMA 판재의 두께 및 물성이 불균일할 뿐만 아니라 물의 비점인 100 ℃ 이상에서 고온 경화가 불가능하기 때문에 만들어진 PMMA 판재의 고온 물성에도 한계가 있다. 또한 성형한 PMMA 판재의 표면 광택을 조절하고 두께를 맞추기 위해서 사포로 표면을 연마해 주어야 하므로 별도의 설비와 공정이 필요하기 때문에 생산성이 저하되는 단점이 있다.

벨트 주형 성형법은 상하 두 개의 강철 벨트를 주형으로 사용하여 이 사이에 일정한 간격을 유지한 상태에서 MMA 수지 배합물을 주입하고 벨트를 가열하여 온도를 올려서 경화시키는 방법으로 셀 주형 성형법과는 달리 연속적인 생산 공법으로서 생산성은 극히 우수하나 엄청난 규모의 설비와 투자비가 필요하고 성형된 PMMA 판재는 광택을 조절하기 위해서 셀 주형법과 같이 표면을 사포로 연마해 주어야 하는 단점이 있다.

PMMA 판재의 제조에 사용되는 기존의 이러한 두 가지 주형 성형법의 단점을 보완하기 위해서 새로운 성형 가공법에 대한 연구가 산업계를 중심으로 진행되어 왔으며 그 중 가장 큰 관심을 끌고 있는 가공 방법이 플라스틱 필름을 주형으로 사용하는 것을 핵심으로 하고 있다. 이 방법은 플라스틱 필름 위에 MMA 수지 배합물을 균일한 두께로 코팅한 다음 배합물의 위 부분도 플라스틱 필름으로 덮어주어 필름을 운반체 및 주형으로 사용하여 연속적으로 PMMA 판재의 성형을 가능하게 하는 성형 방법이다. 본 연구에서는 이러한 성형 공정에 적합한 PMMA 판재용 MMA 수지 배합물을 결정하여 우수한 성형 가공성 및 물성을 지닌 PMMA 판재를 제조하기 위한 한 가지 해결책을 마련하고자 한다. 그러므로 MMA 수지 배합물의 경화 온도 및 배합물을 구성하는 성분인 MMA 수지, 충전제, 경화제, 가교제, 소포제 및 연쇄 이동제 등의 조성이 PMMA 판재의 물성에 미치는 영향과 특성을 연구 고찰하였다.

2. 실험

시약 및 재료. PMMA 판재 제조용 MMA 수지 배합물을 만들기 위하여 본 연구에서 사용한 시약 및 재료의 특징과 용도를 간략히 열거하면 다음과 같다. Methyl methacrylate (MMA, LG MMA Co.)가 단량체로 사용되었고, PMMA (IF850, LG MMA Co.)가 MMA 시럽 제조용 PMMA 고분자로 사용되었다. MMA 수지의 가교중합을 위하여 이관능성의 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA, Sartomer Co.)를 가교제로 사용하였다. MMA 수지와 충전제 사이의 결합을 증진시키기 위하여 실란 커플링제인 A-174 (Shinetsu Co.)와 산성 커플링제인 아크릴산을 사용하였다. PMMA 시럽 제조과정에서 교반에 의해 생성되는 기포를 제거하기 위하여 DC-1400 (한국 다우코닝)을 소포제로 사용하였다. BYK-W980 (불포화 polyamine amide와 acidic polyester의 염 용액, BYK-Chemie GmbH)은 충전제 표면에 수지가 잘 퍼지도록 하기 위한 습윤 분산제 (wetting agent)로 사용하였으며, *n*-dodecylmercaptan (*n*-DDM, Chevron Philips)은 MMA 수지의 중합반응을 조절하기 위한 연쇄이동제 (chain transfer agent)로 사용하였다. MMA 시럽의 중합반응의 개시를 위한 개시제로는 액상의 중합 반응 개시제인 cumyl peroxy neodecanoate (CPN, Luperox 188-M-70)와 *t*-butyl peroxy 2-ethyl hexanoate (BPEH, Luperox 26), 그리고 고상의 중합반응 개시제인 benzoil peroxide (BPO)를 사용하였다. 알루미나 무기 충전제로 사용된 H-320, BW-153, CW-325LV, 그리고 BW-53 (Sumitomo Chem. Co.)은 주성분이 $Al(OH)_3$이고 평균 입경이 각각 9, 15, 25, 55 micron이었다.

PMMA 판재 성형 시 주형용 필름으로는 두께 40 micron의 poly(vinyl acetate) (PVAc) 필름 (HI-SELON C-200AX, 일합필름)을 사용하였다. PVAc 필름이 일반 MMA 배합물의 경화 시 동반되는 수축에 대한 대응성이 좋을 뿐만 아니라 가스 차단성 또한 우수하여 MMA 수지 배합물의 경화 시 공기와의 접촉을 방지하여 PMMA 판재의 표면 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었기 때문에 본 연구에서는 PVAc 필름을 사용하였다.

MMA 시럽 및 배합물 제조. MMA 시럽 및 배합물을 제조하기 위하여 다음과 같은 방법을 사용하였다. 온도 조절이 가능하고 중심부에 교반 장치가 장착된 믹서 내에 MMA 단량체를 1000 g 투입하여 단량체의 온도가 약 60 ℃가 될 때까지 60~80 rpm으로 혼련하였다. 단량체의 온도가 60 ℃에 도달하면 혼련을 멈추고 믹서 내에 200 g의 PMMA 비드 (bead)를 여러 차례 나누어 투입한 후 믹서 내부의 온도를 60±3 ℃로 유지시키면서 60분간 혼련하여 PMMA 비드가 완전히 용해된 시럽 형태의 MMA 용액을 얻었다.

이렇게 준비된 MMA 시럽과 가교제, 커플링제, 습윤분산제, 연쇄이동제, 개시제 등을 다시 믹서에 투입한 후 내부의 온도를 60±3 ℃로 유지시키면서 15분 동안 일차 혼련을 한 다음 여기에 충전제를 투입하여 15분 동안 이차 혼련을 한 후 MMA 배합물의 점도를 확인하였다. 이 때 MMA 배합물의 점도를 6000~8000 cp 정도로 조절하는 것이 PMMA 판재의 가공 공정 측면에서 적당하므로 이 범위를 벗어나지 않도록 주의 깊게 조절하였다. 배합물의 점도가 6000~8000 cp 범위 내에 들면 소포제를 일정량 투입하며 10분간 3차 혼련한 후 0~40 mmHg로 진공을 걸어 기포를 제거하였다. 진공에 의한 기포 제거가 끝나면 PMMA 판재용 MMA 배합물의 점도가 11000~13000 cp 정도가 되었다.

이렇게 제조된 MMA 배합물과 두께 틀 주형 및 PVAc 필름을 이용하여 PMMA 판재를 제조하였다. 먼저 편평한 알루미늄 판 위에 PVAc 필름을 주름지지 않게 깔고, 가로 150 mm, 세로 100 mm, 그리고 높이 13 mm (or 6 mm, or 19 mm)인 두께 틀 주형을 올려 놓고 두께 틀 주형의 아래 부분으로 수지가 새지 않도록 밀착하여 고정시킨 후, MMA 배합물을 약간 넘칠 정도로 가득 부어 넣고 코팅 나이프로 두께 틀 위 부분을 일정한 속도로 긁어 주어 편평하게 한 다음 공기가 삽입되지 않도록 밀착 롤러를 이용하여 PVAc 필름을 위 부분에 덮어 주고 그 위에 두께 틀의 아래 부분에 있는 것과 동일한 알루미늄 판을 얹어 고정하였다.

이렇게 준비한 주형 몸체를 60 ℃로 예열된 강제 순환식 오븐에 넣어 60분 동안 일차 경화시킨 후 꺼내어 두께 틀 주형을 주형 몸체에서 분리하였다. PMMA 판재의 위 아래 부분에 PVAc 필름이 부착되어 있는 상태로 MMA 수지 배합물의 후경화를 위하여 130~150 ℃로 예열된 강제 순환식 오븐에 넣어 오븐 온도 및 PMMA 판재의 두께에 따라 60~240분 동안 후경화 시켰다. 후경화가 완료된 PMMA 판재를 공기 중에서 자연 냉각한 다음 PVAc 필름을 제거하여 PMMA 판재를 얻었으며 시편을 제작하여 기계적 특성을 조사하였다.

사용 기기 및 측정 방법.

기계적 특성 : 건축 내·외장재로의 적용을 고려할 경우 제조된 PMMA 판재의 물성 중 가장 중요한 것 중의 한 가지가 기계적 강도이므로 PMMA 판재의 굴곡 특성을 조사하였다. 3점 굴곡 시험을 진행하기 위하여 만능재료시험기 (Instron Series IV)를 사용하였으며, ASTM D-790 규격에 준하여 PMMA 판재의 굴곡 강도 및 굴곡 탄성율을 측정하였다. 만능재료시험기의 cross head speed는 1 mm/min으로 고정하여 실험하였으며, span-to-depth ratio가 4:1이 되도록 판상의 PMMA 시편 (100 mm ×25 mm×13 mm)을 제작하고 실험 장치를 구성하여 실험하였다.

밀도 : 제조된 PMMA 판재 조각을 물에 담가 본 결과 물에 가라 앉았기 때문에 밀도가 1보다 크다는 것을 알 수 있었으므로 정밀한 메스 실린더와 저울을 이용하여 PMMA 판재 조각의 부피와 질량을 측정할 수 있었으며 이렇게 구한 질량을 부피로 나눔으로써 밀도를 구할 수 있었다.

점도 : 제조된 PMMA 판재용 MMA 배합물의 점도를 측정하기 하여 일반적으로 널리 사용되는 Brookfield 점도계를 이용하였다. MMA 배합물의 점도가 비교적 크기 때문에 2번 스핀들을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

기본 MMA 배합물의 결정 및 기계적 특성. 본 연구에서는 문헌 조사[1,4,12] 및 예비 실험을 통해 결정된 기본 MMA 배합물의 조성을 토대로 최적의 가공성 및 물성을 나타낼 수 있는 PMMA 판재용 MMA 배합물의 성분 및 조성에 대해 연구하였다. Table 1에 PMMA 판재용 기본 MMA 배합물의 조성을 나타내었다.

기본 MMA 배합물을 사용하여 제조된 13 mm 두께의 PMMA 판재는 굴곡 강도가 740 kg_f/cm^2인 것으로 측정되었다. 기본 MMA 배합물을 사용하여 제조된 13

Table 1. Ingredients and Composition of The Basic MMA Compound

material	contents (parts)
MMA syrup	100.0
EGDMA	3.0
A-174	1.8
BYK-W980	0.2
DC-1400	0.1
BW-153	180.0
BPEH	0.3
CPN	0.3

mm 두께의 PMMA 판재의 경우 기계적 물성은 양호하나 배합물의 일차 경화 시 경화 반응에 의한 급격한 발열로 인해 경화속도가 불균일하여 성형된 PMMA 판재의 표면이 평활하지 못하고 부분적으로 균열이 발생되어 MMA 배합물의 성분 및 조성의 조정이 필요한 것으로 나타났다. 기본 MMA 배합물의 물성은 60 ℃에서 1시간 동안 일차 경화를 하고 130 ℃에서 3시간 동안 후경화한 PMMA 판재의 시편을 가지고 측정하였다.

기본 MMA 배합물의 경화 조건 설정. MMA 배합물의 경화 조건은 성형 가공되는 PMMA 판재의 성능에 커다란 영향을 미치므로 적정한 경화 조건을 이용하여 MMA 배합물을 경화시키는 것은 아주 중요하다. 본 연구의 기본 MMA 배합물은 분해 온도가 다른 두 개의 개시제를 함유하고 있으며, 이러한 수지 계의 경우 판재의 두께가 10 mm 이하로 비교적 얇은 경우 경화 반응 조건이 일차 경화에서는 60 ℃에서 1시간이고 이차 경화는 130 ℃에서 2시간이 일반적이다. 일반적으로 고분자의 중합 전환율에 따른 물성의 증가는 중합 후반부로 갈수록 지수 함수적으로 급격히 상승한다. 그러므로 후경화인 이차 경화 반응 중에 MMA 수지의 중합 반응에 의한 분자량의 상승 및 가교구조의 형성이 본격적으로 진행되므로 후경화 조건이 PMMA 판재의 물성에 더 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구의 기본 MMA 배합물에 대한 최적의 이차 경화 온도 및 경화 시간을 설정하고자 PMMA 판재의 두께, 이차 경화 온도, 경화 시간에 대해서 실험하였다. 후경화 온도, 후경화 시간 및 PMMA 판재의 두께에 따른 굴곡 강도의 변화를 Table 2에 정리하여 나타내었다.

Figure 1(a)는 후경화 온도 및 후경화 시간이 두께 6 mm인 PMMA 판재의 굴곡 강도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 후경화 온도가 높을수록 경화 반응이 빨리 진행되므로 빠른 경화 시간에서 더 높은 굴곡 강도를 나타내고 있다. 그렇지만 후경화 온도가 150 ℃인 경우에는 후경화 시간이 2시간을 경과함에 따라서 오히려 굴곡 강도가 떨어지는 경향을 나타내고 있다. 이는 열에 의한 PMMA 수지의 열화에 기인하는 것으로 사료

Table 2. Flexural Strength of PMMA Panels with Different Thickness Cured at Various Postcure Temperatures

temp. (℃)	time(h) / thicknes s(mm)	1			2			3			4		
		6	13	19	6	13	19	6	13	19	6	13	19
130		740	710	685	780	740	730	810	760	745	-	780	760
140		765	730	710	795	770	755	800	780	770	-	795	780
150		795	760	730	805	800	790	800	810	805	-	810	810

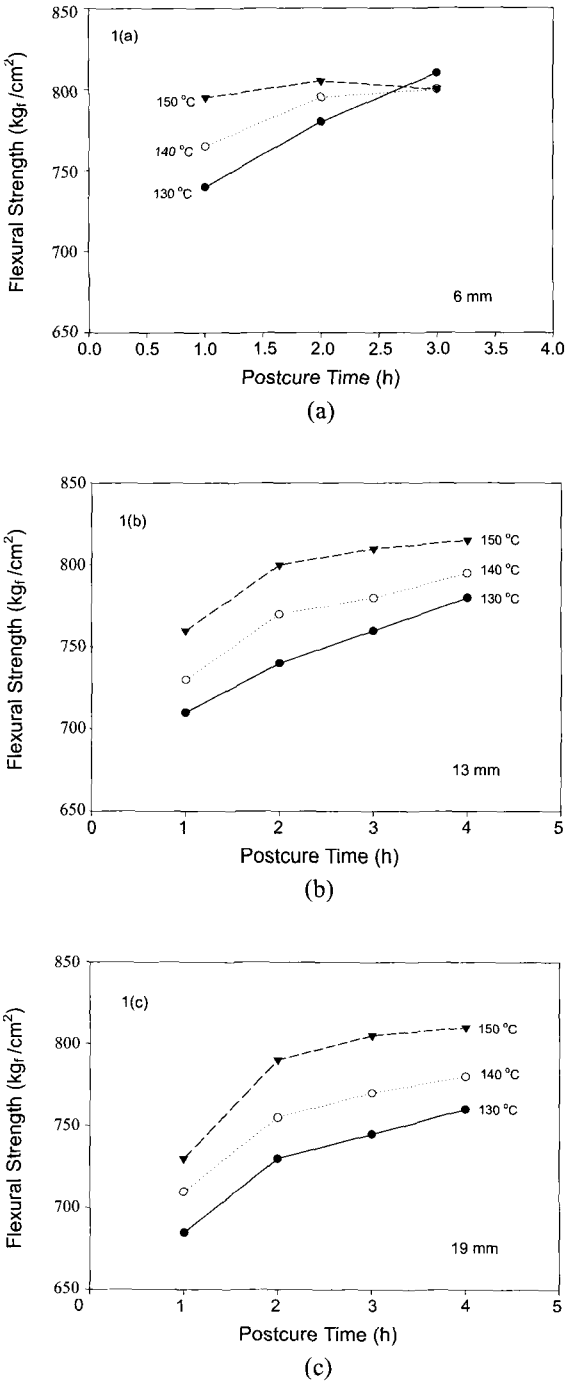

Figure 1. Effect of postcure time and temperature on the flexural strength of PMMA plates with different thickness. (a) 6 mm, (b) 13 mm, and (c) 19 mm.

된다. 반면에 후경화 온도가 130 ℃인 경우에는 경화 시간의 증가에 따라 경화 반응이 계속 진행되므로 본 연구에서 실험한 6 mm 두께의 PMMA 판재의 경화 시간 범위인 3시간 이내의 범위에서 굴곡 강도가 계속

올라가는 경향을 나타내고 있다.

Figure 1(b)는 후경화 온도 및 후경화 반응 시간이 두께 13 mm인 PMMA 판재의 굴곡 강도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 두께가 6 mm인 PMMA 판재의 경우와 마찬가지로 후경화 온도가 높을수록 경화 반응이 빨리 진행되므로 빠른 경화 시간에서 더 높은 굴곡 강도를 나타내고 있다. 그렇지만 두께 6 mm인 PMMA 판재의 경우와는 달리 후경화 온도가 150 ℃인 경우에도 후경화 시간이 증가함에 따라 굴곡 강도가 계속 증가하는 경향을 나타내고 있어 경화 반응의 진행에 따른 물성의 증가 효과가 열에 의한 PMMA 수지의 열화에 기인하는 물성의 저하 효과보다 큰 것으로 나타났다. 후경화 온도가 130, 140, 150 ℃인 경우 모두 경화 시간의 증가에 따라 경화 반응이 계속 진행되어 본 연구에서 실험한 경화 시간 범위인 4시간 이내의 범위에서 굴곡 강도가 계속 올라가는 경향을 나타내고 있다.

Figure 1(c)를 보면 알 수 있듯이 후경화 온도 및 후경화 반응 시간이 두께 19 mm인 PMMA 판재의 굴곡 강도에 미치는 영향은 두께가 13 mm인 PMMA 판재의 경우와 비슷한 거동을 나타내었다. 그렇지만 Table 2의 데이터를 보면 알 수 있듯이 두께 13 mm인 PMMA 판재의 경우보다는 같은 경화 시간에서 굴곡 강도가 많이 낮은 것으로 보아 PMMA 수지의 경화 반응이 더 느리게 진행됨을 알 수 있다.

Table 2에 정리한 PMMA 판재의 굴곡 강도 결과를 토대로 후경화인 이차 경화 온도 및 시간을 설정하는 것이 가능하다. 적정 온도 이하에서는 후경화 온도의 상승이 최종 PMMA 판재의 물성의 상승 요인이 되며 PMMA 판재의 두께별로 적정한 후경화 온도 및 시간을 정리하면 다음과 같다.

- 6 mm일 경우 : 130 ℃에서 2시간, 140 ℃에서 1~2시간, 150 ℃에서 1시간
- 13 mm일 경우 : 130 ℃에서 3시간 이상, 140 ℃에서 2~3시간, 150 ℃에서 1~2시간
- 19 mm일 경우 : 130 ℃에서 4시간 이상, 140 ℃에서 3시간 이상, 150 ℃에서 2~3시간

충전제의 영향. PMMA 판재의 물리적 특성 및 경제성을 고려하여 MMA 배합물에 충전제를 첨가하는 실험을 실시하였다. PMMA 판재의 충분한 물성을 확보하기 위하여 알루미나 충전제의 함량은 기본 수지인 MMA 시럽의 함량 대비 180 phr (parts per hundreds of MMA syrup)이 첨가되었으며 각각의 충전제의 입자 크기는 9, 15, 25, 55 micron 이었다. 입자의 크기가 다른 충전제를 함유하고 있다는 점을 제외하면 각각의 MMA 배합물은 성분 및 조성이 기본 MMA 배합물 (Table 1)과 동일하였다.

Figure 2는 충전제의 함량이 180 phr로 일정할 경우, 충전제의 크기의 변화에 따른 MMA 배합물의 경화 전 초기 점도의 변화를 나타내고 있다. 충전제의 입자가 크면 클수록 MMA 배합물의 점도가 낮아짐을 알 수 있다. 이는 충전 입자의 크기가 커짐에 따라 같은 전단 속도의 하에서 받는 전단 저항이 상대적으로 작다는 것을 의미하며 이러한 사실은 단단한 입자가 어느 정도 이상 함유된 유체의 흐름 특성에 대한 연구를 통해 이미 잘 알려져 있는 사실이기도 하다.[19,20] 구형 입자의 경우 직경이 2배 크면 표면적은 4배, 부피는 8배가 크다. 충전제의 함량이 일정할 뿐만 아니라 모두 같은 재질이어서 밀도도 같기 때문에 부피분율은 일정하다. 하지만 직경이 2배 큰 입자를 함유하는 경우 입자 전체의 표면적은 2배 줄어든다. 그러므로 입자 크기가 클수록 전단 저항이 상대적으로 작아 점도가 작게 관측된다고 판단할 수 있다. 입자의 크기가 9 micron인 충전제를 함유하고 있는 MMA 배합물의 경우는 초기 점도가 너무 높아 PMMA 판재의 제조 공정 상 어려운 점이 있는 것으로 사료된다. 충전제의 함량이 180 phr인 경우 MMA 배합물의 흐름성을 고려해 볼 때 15 micron이나 25 micron 크기의 충전제가 가장 적당한 것으로 사료된다.

충전제를 함유한 MMA 배합물을 경화하여 제조한 PMMA 판재는 충전제의 입자 크기에 상관 없이 표면에 균열 및 백화 현상이 생기고 표면 평활성도 양호하지 않은 것으로 나타났다. 그러나 충전제의 입자 크기가 25 micron 이하인 경우에 경화 중 나타나는 휨에 대한 안정성은 비교적 양호한 것으로 나타났다. 충전제의 입자 크기가 55 micron인 경우에는 배합물의 점도가 낮을 뿐만 아니라 충전제 자체의 밀도가 너무 크기 때문에 경화 반응이 진행되는 동안에 중력에 의해 충전제가

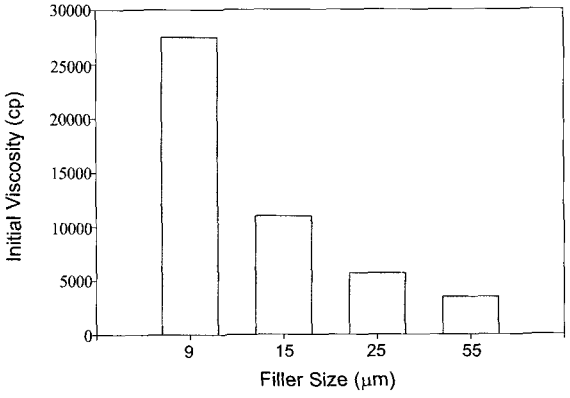

Figure 2. Initial viscosity of MMA compounds containing fillers of different size.

가라 앉게 되어 수지와 충전제 사이의 층이 분리되는 현상이 나타나 휨에 대한 저항성이 다소 떨어지는 것으로 관측되었다.

충전제의 입자 크기에 따른 PMMA 판재의 굴곡 강도의 변화 및 PMMA 판재의 부위별 밀도의 변화를 Table 3에 정리하였다. 입자 크기가 55 micron 이상인 경우에는 수지와 충전제 사이의 층간 분리가 일어난 것이 육안으로도 관측되었기 때문에 PMMA 판재의 굴곡 강도의 변화 및 PMMA 판재의 부위별 밀도의 변화를 측정하는 것이 실질적인 적용을 고려해 볼 때 의미가 별로 없었으므로 측정하지 않았다.

Figure 3은 PMMA 판재의 위치에 따른 굴곡 강도의 변화를 충전제의 크기의 변화에 따라 나타내었다. PMMA 판재의 상부의 굴곡 강도가 하부의 굴곡 강도에 비해 더 낮은 값을 나타내고 있다. PMMA 판재의 상부 굴곡 강도는 삼점 굴곡 시험 시 PMMA 판재를 누르는 중간 부분의 도구가 PMMA 판재의 하부를 누르도록 PMMA 판재를 위치시켜 상부쪽으로 볼록하게 변형을 주며 측정한 것이다. 하부 굴곡 강도는 반대로 PMMA 판재를 누르는 중간 부분의 도구가 PMMA 판재의 상부를 누르도록 PMMA 판재를 위치시켜 하부쪽으로 볼록하게 변형을 주며 측정한 것이다. 이러한 결과는 비록 충전제의 입자의 크기가 25 micron 이하인 경우 육안으로 보기에는 PMMA 판재가 균일하게 보이지만, PMMA 수지의 밀도에 비해 충전제의 밀도가 훨씬 크기 때문에 25 micron 이하의 입자 크기에서도 충전제가 아래로 가라 앉는 현상이 미약하게 나타난 데 원인이 있는 것으로 보인다. 충전제의 크기가 커질수록 PMMA 판재의 굴곡 강도의 크기는 전반적으로 낮아졌으며, 판재의 상하부 굴곡 강도의 차이도 충전제가 가라 앉는 현상으로 인해 점점 더 커짐을 알 수 있다. 충전제의 입자 크기가 커질수록 굴곡 강도가 감소하는 이유는 같은 함량의 충전제가 첨가되더라도 입자 크기가 작으면 충전제 전체의 표면적이 상대적으로 넓어져 충전제와 수지와의 계면이 넓어질 뿐만 아니라 분산 입자의 수도 많고 충전제의 분산도 양호해지기 때문에 crack propagation을 억제하는 효과를 나타내기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

Table 3. Flexural Strength and Density of PMMA Panels Containing Fillers of Different Size

	size	9 μm	15 μm	25 μm	55 μm
flexural strength (kg_f/cm^2)	up	850	790	650	apparent separation observed
	down	880	830	760	
	Δ	-30	-40	-110	
density (kg/cm^3)	up	1.7166	1.7523	1.7540	
	down	1.7190	1.7560	1.7616	
	Δ	-0.0024	-0.0037	-0.0076	

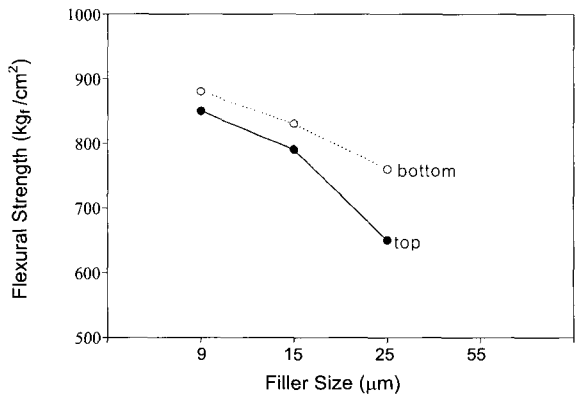

Figure 3. Flexural strength at the top and bottom of PMMA plates containing fillers of different size.

Figure 4는 PMMA 판재의 위치에 따른 밀도의 변화를 충전제의 크기의 변화에 따라 나타내었다. PMMA 판재의 상부의 밀도가 하부의 밀도에 비해 더 낮은 값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 Figure 3에 나타난 굴곡 강도의 결과와도 일치하는 것으로 PMMA 수지의 밀도에 비해 충전제의 밀도가 훨씬 크기 때문에 25 micon 이하의 입자 크기에서도 충전제가 아래로 가라 앉는 현상이 일부 나타났음을 의미한다. Figure 4에서도 알 수 있듯이 9 micron 의 입자를 함유한 경우보다는 25 micron 입자를 함유한 PMMA 판재의 상하부 밀도 차이가 더욱 더 큰 것으로 나타나고 있어 충전제 입자의 크기가 클수록 충전제가 가라앉는 현상이 심하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 즉, PMMA 판재의 상부보다는 하부에 보다 많은 충전제가 분포하고 있음을 나타내고 있다.

충전제의 입자 크기가 작을수록 점도 증가가 심하여 배합 시간이 많이 소요되므로 PMMA 판재의 충분한

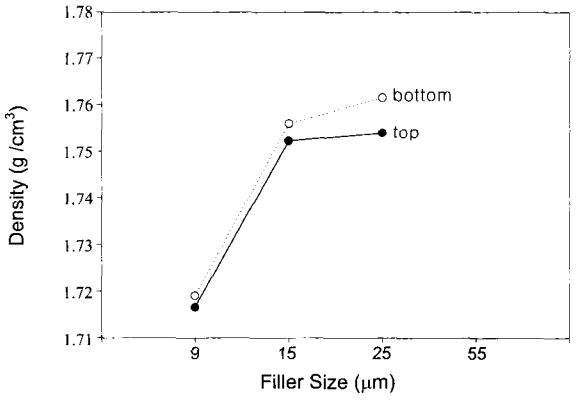

Figure 4. Density at the top and bottom of PMMA plates containing fillers of different size.

성능이 얻어지는 범위에서 충전제의 입자 크기를 조절하는 것이 바람직하다. 그러므로 MMA 배합물의 제조에 걸리는 시간 손실을 줄이기 위한 적정한 점도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 판재의 상하부의 물성 차이도 작은 충전제를 선정하는 것이 바람직하며 실험 결과 15 micron의 입자 크기를 갖는 BW-153의 사용이 적절함을 알 수 있었다.

연쇄이동제의 영향. 기본 MMA 배합물 및 기본 MMA 배합물에 충전제가 첨가된 MMA 배합물의 경우 일차 경화 시 급격한 발열 반응에 의한 온도 상승으로 경화되는 PMMA 판재의 내부 온도가 최고 128 ℃에 이르기 때문에 경화 반응이 너무 급격히 진행되어 표면 평활성이 떨어지고 균열 및 백화 현상이 나타나는 문제가 발생하였다. 그러므로 일차 경화 반응을 다소 억제하여 경화 반응 속도를 저하시킬 필요가 있으므로 기본 MMA 배합물에 연쇄이동제를 첨가하여 이러한 문제를 개선하기 위한 실험을 실시하였다. 기본 MMA 배합물에 충전제인 BW-153 180 phr을 첨가하고, 여기에 첨가되는 연쇄이동제의 함량을 0.2, 0.4, 0.6 phr로 변화시켜 제조한 MMA 배합물을 사용하여 제조한 13 mm 두께의 PMMA 판재의 특성을 살펴본 결과 연쇄이동제 (*n*-DDM)를 0.4 phr 이상 함유한 PMMA 판재의 경우 연쇄이동반응이 효과적으로 진행되어 경화 반응 속도가 느려짐으로써 모두 균열 및 백화현상이 개선된 것으로 관측되었다. 그러나 PMMA 판재의 표면 평활성은 여전히 양호하지 않은 것으로 관측되었다.

개시제의 영향. 앞서 제조한 여러 MMA 배합물을 사용하여 성형한 PMMA 판재의 경우 모두 표면 평활성이 좋지 않다는 문제가 있었으므로 이러한 문제점을 해결하기 위하여 MMA 배합물 내부에 첨가되는 반응 개시제의 종류 및 양에 변화를 주어 13 mm 두께의 PMMA 판재를 제조한 후 그 결과를 조사하였다. Table 4에 나타냈듯이 기본 MMA 배합물의 조성 및 성분을 기준으로 충전제인 BW-153을 180 phr, 연쇄이동제인 *n*-DDM을 0.4 phr, 그리고 개시제인 CPN과 BPO를 각각 0~0.3 phr 함유한 배합물에 대해 실험하였다.

경화 반응 시스템을 두 가지 개시제에 의한 이중 경화 반응 시스템에서 세 가지 개시제에 의한 삼중 경화 시스템으로 변경하여 경화 중 순간적인 급격한 발열 반응을 억제하여 표면 평활성을 개선하고자 실험하였다. Table 4의 아래 부분에 나타낸 결과를 보면 알 수 있듯이 삼중 경화 반응 시스템에 대한 실험에서 개시제 (CPN/BPO/BPEH)간 배합비가 0.2/0.1/0.3 일 때가 표면 평활성이 양호하게 나타났으나 기계적 강도인 굴곡 강도는 개선되지 않고 오히려 저하되어 550~600 kg_f/cm^2

Table 4. Composition and Properties of MMA Compounds Containing Different Amount and Types of Initiators

material	contents (parts)			
MMA syrup	100.0	100.0	100.0	100.0
EGDMA	3.0	3.0	3.0	3.0
A-174	1.8	1.8	1.8	1.8
BYK-W980	0.2	0.2	0.2	0.2
DC-1400	0.1	0.1	0.1	0.1
BW-153	180.0	180.0	180.0	180.0
n-DDM	0.4	0.4	0.4	0.4
BPEH	0.3	0.3	0.3	0.3
CPN	-	0.1	0.15	0.2
BPO	0.3	0.2	0.15	0.1
surface flatness	poor	good	fair	poor

정도로 낮게 나타나는 문제점이 나타났다. 시약 공급자가 제공한 자료 및 문헌에[21] 의하면 BPEH의 분해반응에 대한 반감기는 94 ℃에서 60분, BPO의 분해반응에 대한 반감기는 100 ℃에서 19.8분인데 반해 CPN의 분해반응에 대한 반감기는 93 ℃에서 1분이므로 CPN을 첨가함에 따라서 개시반응이 단계적으로 진행되므로 표면 평활성이 다소 좋아질 수 있지만 CPN의 양이 많아지면 초기에 반응이 급격히 일어나게 되므로 평활성을 다시 떨어뜨리는 작용을 하는 것으로 사료된다. 세 가지 개시제를 이용함으로써 급격한 발열을 다소 조절하여 평활성의 개선은 이룰 수 있었지만 이미 중합반응이 개시되어 자라던 사슬이 다른 개시제로부터 새로 만들어진 라디칼에 의해 연쇄이동반응이 일어나 상대적으로 분자량을 저하시키는 요인이 되므로 기계적 강도는 오히려 떨어지는 것으로 사료된다.

가교제의 영향. 개시제의 성분 및 함량을 조절함으로써 PMMA 판재의 표면 평활성은 개선되었지만 물성이 저하되는 결과를 초래하였으므로 개시제의 배합비를 고정한 상태에서 MMA 배합물의 성분 및 조성에 변화를 주어 물성을 향상시키는 것이 필요하게 되었다. PMMA 판재의 물성에 커다란 영향을 주는 요인 중의 하나가 물리적 분자 구조이므로 이를 조절하기 위하여 Table 5에 나타난 조성과 같이 가교제의 함량을 변화시켜 PMMA 판재의 물성에 미치는 영향을 살펴 보았다.

Figure 5는 가교제인 EGDMA의 함량에 따른 PMMA 판재의 굴곡 강도의 변화를 나타내고 있다. EGDMA의 함량이 증가함에 따라 PMMA 판재의 기계적 강도가 약간 증가하는 경향을 나타내고 있는 데 이러한 결과는 가교제인 EGDMA의 함량이 증가함에 따라 PMMA 수지의 가교 밀도가 증가하는 데 원인이 있는 것으로 생각된다. 그러지만 전반적으로 보면 PMMA 판재의 굴

Table 5. Composition of MMA Compounds Containing Different Amount of EGDMA

material	contents (parts)			
MMA syrup	100.0	100.0	100.0	100.0
EGDMA	2.0	3.0	4.0	5.0
A-174	1.8	1.8	1.8	1.8
BYK-W980	0.2	0.2	0.2	0.2
DC-1400	0.1	0.1	0.1	0.1
BW-153	180.0	180.0	180.0	180.0
n-DDM	0.4	0.4	0.4	0.4
CPN	0.2	0.2	0.2	0.2
BPO	0.1	0.1	0.1	0.1
BPEH	0.3	0.3	0.3	0.3

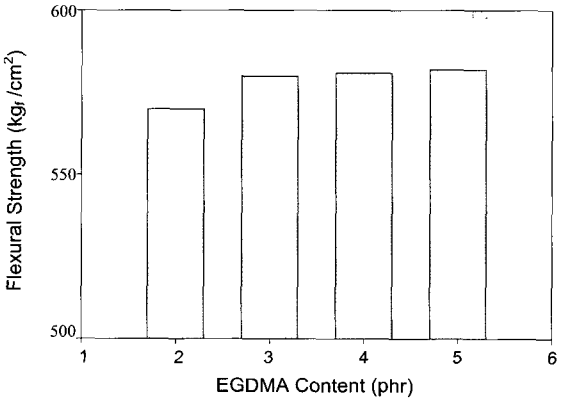

Figure 5. Flexural strength of PMMA plates containing different amount of EGDMA.

곡 강도가 600 kg_f/cm^2 이하로 나타나 기계적 강도가 충분히 높지 않음을 알 수 있다.

가교제 EGDMA를 3.0 phr 이상 사용 시 PMMA 판재의 물성에는 큰 변화가 없이 거의 일정한 경향을 나타내고 있으므로 3.0 phr 정도의 EGDMA를 첨가하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

습윤분산제의 영향. 앞의 실험 결과로부터 알 수 있듯이 가교제의 함량 변화를 통한 PMMA 판재의 물성 개선에는 한계가 있었으므로 MMA 배합물에 첨가되는 습윤분산제의 함량 변화에 따라 제조된 PMMA 판재의 물성을 조사해 보기로 하였다. 습윤분산제는 PMMA 수지가 충전제 표면에 잘 퍼질 수 있도록 도와주는 역할을 하는 것으로 첨가에 따른 물성의 향상을 기대할 수 있다. 그러므로 Table 6에 나타낸 조성과 같이 MMA 배합물 내부에 첨가되는 습윤분산제의 양에 변화를 주어 PMMA 판재를 제조한 후 물성을 조사하였다.

Figure 6은 습윤분산제인 BYK-W980의 함량에 따른 PMMA 판재의 굴곡 강도의 변화를 나타내고 있다. 습윤분산제인 BYK-W980의 함량이 증가함에 따라 PMMA 판재의 기계적 강도가 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내고 있는 데 이러한 결과는 습윤분산제인 BYK- 980의 함량이 너무 많게 되면 오히려 PMMA 수지의 물성에 악영향을 주는 가소제와 같은 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

가교제의 경우와 마찬가지로 습윤분산제의 경우에도 함량 변화가 PMMA 판재의 물성에 미치는 영향은 그다지 크지는 않았으나 습윤분산제의 함량 0.3 phr에서 제조된 PMMA 판재의 물성이 가장 양호한 것으로 나타났다.

커플링제의 영향. 앞 절의 실험 결과로부터 알 수 있듯이 가교제나 습윤분산제 등의 함량 변화를 통한 PMMA 판재의 기계적 물성 개선에는 한계가 있었으므로 MMA 시럽과 충전제 사이의 계면 결합력을 증진시키기 위하여 첨가되는 기본 실란계 커플링제 외에 아크릴산을 커플링제 및 PMMA 수지 개질제로 MMA 배합물에 첨가하여 아크릴산의 함량 변화에 따라 제조된 PMMA 판재의 물성을 조사해 보기로 하였다. Table 7에 나타난 조성과 같이 MMA 배합물 내부에 첨가되는 아

Table 6. Composition of MMA Compounds Containing Different Amount of BYK-W980

material	contents (parts)			
MMA syrup	100.0	100.0	100.0	100.0
EGDMA	3.0	3.0	3.0	3.0
A-174	1.8	1.8	1.8	1.8
BYK-W980	0.1	0.2	0.3	0.6
DC-1400	0.1	0.1	0.1	0.1
BW-153	180.0	180.0	180.0	180.0
n-DDM	0.4	0.4	0.4	0.4
CPN	0.2	0.2	0.2	0.2
BPO	0.1	0.1	0.1	0.1
BPEH	0.3	0.3	0.3	0.3

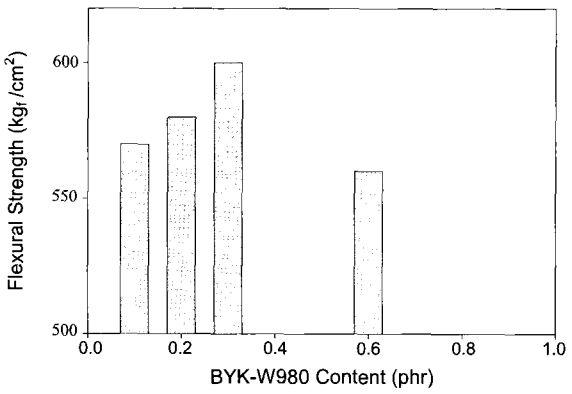

Figure 6. Flexural strength of PMMA plates containing different amount of BYK-W980.

크릴산의 함량에 변화를 주어 PMMA 판재를 제조한 후 기계적 물성을 조사하였다. 가교제나 습윤분산제의 경우와는 달리 아크릴산의 함량 변화가 PMMA 판재의 물성에 미치는 영향은 아주 큰 것으로 나타났다.

Figure 7은 아크릴산의 함량에 따른 PMMA 판재의 굴곡 강도의 변화를 나타내고 있다. 커플링제 및 PMMA 수지 개질제로서 첨가되는 아크릴산의 함량이 증가함에 따라 PMMA 판재의 기계적 강도가 상당히 증가하는 경향을 나타내고 있는 데 이러한 결과는 아크릴산이 PMMA 수지와 충전제 사이의 계면 접착력을 증가시켰을 뿐만 아니라 PMMA 수지 자체의 개질제로서도 작용을 했기 때문인 것으로 생각된다.

MMA 배합물에 커플링제 및 PMMA 수지 개질제로서 첨가되는 아크릴산에 의해 기계적 물성을 상당히 개선할 수 있었지만 0.4 phr 이상 사용 시 후경화 후 PVAc 필름이 PMMA 판재에 강하게 접착되어 필름의 박리가 어려운 문제가 발생하게 되어 PMMA 판재의 표면 특성을 저하시키므로 실험 결과 0.3 phr의 아크릴산을 첨가하는 것이 PMMA 판재의 물성 면이나 가공성 면에서 유리한 것으로 판단되었다.

Table 7. Composition of MMA Compounds Containing Different Amount of Acrylic Acid

material	contents (parts)				
MMA syrup	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
EGDMA	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
A-174	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Acrylic Acid	0.0	0.2	0.3	0.4	0.5
BYK-W980	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
DC-1400	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
BW-153	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
n-DDM	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CPN	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
BPEH	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
			best		

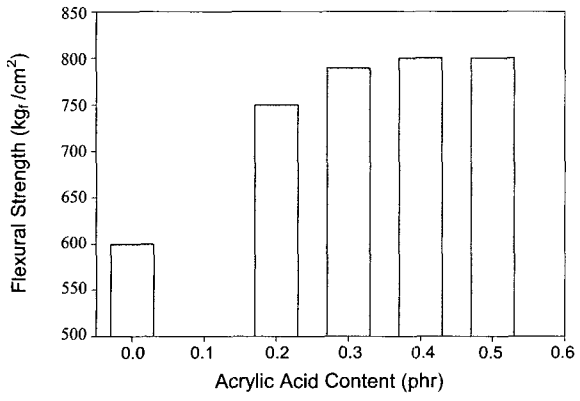

Figure 7. Flexural strength of PMMA plates containing different amount of acrylic acid.

MMA 배합물의 성분 및 조성 결정. 플라스틱 필름을 주형으로 이용, 성형하여 PMMA 판재를 제조하는 새로운 공정을 설계하는 데 있어서 기본적으로 고려해야 할 점은 크게 두 가지 측면으로 나눌 수 있다. 한 가지는 가공성 측면이고 다른 한 가지는 제조된 PMMA 판재의 성능에 대한 측면이다. 우수한 성능의 PMMA 판재를 제조하기 위해서는 PMMA 판재 제조용 MMA 수지 배합물이 매우 중요하다. 최적의 MMA 배합물은 플라스틱 필름에 의한 성형 가공성이 우수하여 후경화 후에 필름의 박리가 용이할 뿐만 아니라 PMMA 판재의 표면의 평활도가 우수하고 백화 및 균열 현상을 최소화할 수 있다. PMMA 판재의 기계적 물성 또한 궁극적으로 MMA 배합물의 성분 및 조성에 의해 가장 큰 영향을 받는다.

본 연구에서는 먼저 PMMA 판재의 경화 반응 및 표면 물성을 조절하기 위하여 연쇄이동제 및 개시제의 종류 및 함량을 변화시켜 가면서 이들의 조성을 최적화 하였다. 그렇지만 앞에서 열거한 실험 결과로부터 알 수 있듯이 가교제나 습윤분산제의 함량 변화를 통한 PMMA 판재의 기계적 물성 개선에는 한계가 있었으므로 PMMA 판재의 우수한 기계적 물성을 확보하기 위하여 가교제, 습윤분산제, 커플링제의 종류 및 함량을 변화시켜 가면서 이들의 성분 및 조성을 최적화 하였으며 Table 7에 그 성분 및 조성이 나타나 있다.

4. 결론

플라스틱 필름을 주형으로 이용하여 PMMA 판재를 생산하는 새로운 가공 방법의 개발은 기존의 가공 방법인 벨트 주형 방법의 생산 단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 셀 주형 방법의 생산성을 향상시킬 수 있기 때문에 많은 관심을 끌고 있다. 그러므로 PMMA 판재의 새로운 가공 방법의 개발에 대한 하나의 실마리를 제공하기 위하여 본 연구에서는 MMA 배합물의 조성 및 경화 조건이 PMMA 판재의 가공성 및 기계적 강도에 미치는 영향을 조사하여 우수한 성능을 나타낼 수 있는 MMA 배합물의 성분 및 조성을 결정하였을 뿐만 아니라 PMMA 판재의 두께에 따른 후경화 조건에 대한 지표도 마련하였다. MMA 배합물의 여러 가지 성분 중 충전제의 결합제 및 PMMA 수지의 개질제로 작용하는 아크릴산이 PMMA 판재의 기계적 특성의 향상에 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다. PVAc 필름을 주

형으로 이용하여 본 연구에서 성분 및 조성이 결정된 MMA 배합물을 성형하여 제조한 PMMA 판재는 표면 상태가 양호하고 굴곡 강도가 800 kg_f/cm^2인 것으로 나타나 상업적인 응용이 가능한 것으로 나타났다.

References

1. M. B. Horn, *Acrylic Resins*, Reinhold Publishing Co., New York, 1960.
2. E. H. Riddle, *Monomeric Acrylic Esters*, Reinhold Publishing Co., New York, 1954.
3. H. Coyard, P. Deligny, N. Tuck, and P. Oldring, *Resins for Surface Coatings: Acrylics and Epoxies*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
4. P. K. T. Oldring, *Formulation - Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints*, SITA Technology Ltd, Vol. **6**, 1998.
5. P. M. Stefani, C. C. Riccardi, P. M. Remiro, and I. Mondragon, *Polym. Eng. Sci.*, **41**(11), 2013 (2001).
6. J. G. Mallette, A. Marquez, O. Manero, and R. Castro-Rodriguez, *Polym. Eng. Sci.*, **40**(10), 2272 (2000).
7. J. M. Cheriere, L. Belec, and J. L. Gacougnolle, *Polym. Eng. Sci.*, **37**(10), 1664 (1997).
8. M. Taimoori, H. Modarress, A. A. Saboury, and A. A. Moosavi-Movahedi, *Polym. Eng. Sci.*, **41**(5), 867 (2001).
9. B. J. P. Jansen, S. Rastogi, H. E. H. Meijer, and P. J. Lemstra, *Macromolecules*, **34**(12), 3998 (2001).
10. A. P. Smith, H. Ade, C. M. Balik, C. C. Koch, S. D. Smith, and R. J. Spontak, *Macromolecules*, **33**(7), 2595 (2000).
11. A. Guillermo, C. Lartigue, and J. P. C. Addad, *Macromolecules*, **31**(3), 769 (1998).
12. R. B. Duggins, U.S. Patent 3,775,364, 1973.
13. S. M. Shobert, U.S. Patent 2,390,129, 1945.
14. C. Rossetti and R. S. A. Acacias, U.S. Patent 3,551,541, 1970.
15. J. E. Petri, U.S. Patent 3,131,242, 1964.
16. M. M. Bernard, N. J. Newark, and E. Clayton, U.S. Patent 2,369,593, 1945.
17. S. Tayama and N. Kusakawa, Japan Patent 01-053,893,B, 1989.
18. S. Tayama and N. Kusakawa, Japan Patent Application 57-173,553, 1982.
19. C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, VCH, New York, 1994 ; p 459.
20. P. J. Carreau, D. De Kee, and R. P. Chhabra, *Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications*, Hanser, New York, 1997 ; p 346.
21. G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, 1991 ; p 215.