

(MMA-co-GMA-co-AA)형 아크릴레이트 공중합체를 도포한 투명필름의 제조

김지혜 · 김문선^{*,†} · 홍성철 · 김병우

성균관대학교 화학공학과
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300
*성균관대학교 바이오/나노융합재료연구단
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300
(2010년 7월 10일 접수, 2010년 8월 31일 채택)

Preparation of Transparent Film by Coating of Acrylate Copolymer as MMA-co-GMA-co-AA

Jihye Kim, Moon-Sun Kim^{*,†}, Sungchul Hong and Byung-Woo Kim

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chungchun-dong, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi 440-746, Korea
*Bio/Nano-Fusion Material Research Center, Sungkyunkwan University, 300 Chungchun-dong, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi 440-746, Korea
(Received 10 July 2010; accepted 31 August 2010)

요 약

본 연구에서는 투명 보호필름에 적용할 수 있는 내구성과 연신성이 우수한(MMA-co-GMA-co-AA) 형의 아크릴레이트 공중합체를 합성하였으며 MMA와 AA 간의 중합효율을 높이기 위하여 GMA를 매개체로 선택하였다. GMA의 함량이 증가할수록 아크릴레이트 공중합체의 분자량과 내구성은 개선되었으나 연신성은 떨어졌고 AA의 함량이 증가할수록 공중합체의 분자량과 내구성은 낮아졌으나 반대로 연신성은 개선되었다. MMA의 함량이 30 g인 조건에서, 아크릴레이트 공중합체 막의 내구성과 연신성을 개선할 수 있는 GMA/MMA의 최적 몰 비는 1.6, AA/GMA의 최적 몰 비는 1.8이었으며 공중합체의 평균분자량과 T_g는 각각 13,300 g/mol, 136.5 °C였다. 아크릴레이트 공중합체를 1.4 g/m² 도포된 필름의 표면경도는 1 H였으며 5, 15% 연신조건에서 연신성이 모두 양호하였다. 도포량을 4.1~4.6 g/m²으로 높으면 표면경도는 3 H로 개선되었다.

Abstract – In the study, acrylate copolymer as MMA-co-GMA-co-AA with a high hardness and flexibility was synthesized for applying to the clear protection film, where GMA was used as a mediator to enhance polymerization-efficiency between MMA and AA. With an increase of GMA content, molecular weight and hardness of acrylate copolymer increased, however, flexibility decreased. With an increase of AA content, its molecular weight and hardness decreased, however, flexibility increased. Molar ratio of GMA/MMA and AA/GMA were optimized as 1.6 and 1.8, respectively, at 30 g of MMA to enhance hardness and flexibility of acrylate copolymer film. Molecular weight and T_g of the acrylate copolymer were 13,300 g/mol and 136.5 °C, respectively. Hardness of the coated film at 1.4 g/m² of spread was 1 H and no crack was observed at expansion ratio of 5% and 15%, respectively. Hardness of film was improved to 3 H by increasing spread of 4.1~4.6 g/m².

Key words: Acrylate Copolymer, Acrylic Copolymer, GMA as a Mediator, Flexibility, Hardness

1. 서 론

자외선을 에너지원으로 사용하는 광경화형 수지의 도포공정은 비교적 간단한 설비와 저렴한 비용으로 높은 표면경도를 얻을 수 있어 최근 사용범위가 점차 확대되고 있다. 광경화 방식은 열경화 방식과 달리 용제 휘발에 따른 환경오염이 적고 저온 경화가 가능하며 빠른 경화속도로 에너지 효율이 높다는 장점을 가지고 있다[1,2]. 이러한 광경화 수지는 외력에 대응할 수 있는 내구성을 부여하기 때문에 중

이, 목재, 플라스틱, 금속, 유리 등 다양한 기체에 적용이 가능하다[3].

다양한 광경화형 아크릴계 수지의 중합과 응용기술에 대한 연구가 수십 년 간 진행되고 있다. Kim과 Huang[4], El-Hamouly 등[5]은 glycidyl methacrylate(GMA)와 methyl methacrylate(MMA)를 사용하여 중합조건별 공중합체의 결합구조를 밝혔다. Abusafieh 등[6]은 MMA와 acrylic acid(AA)을 이용하여 MMA-AA 결합형태의 반응메카니즘을 발표하였으며 Chae와 Song[7]은 GMA와 benzophenone oxime allylurethane(BAU)를 사용하여 epoxy와 oxime-urethane 그룹이 포함된 공중합체를 합성하였다. Gonza'lez 등[8]과 Fernandez-Garcia 등[9]은 GMA와 butyl acrylate(BA)를 사용하여 반응조건별

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mun-seon@nate.com

로 합성된 공중합체들의 물성을 비교하였다. 이렇게 합성된 아크릴 수지는 그 특성에 따라 다양한 용도에 적용되고 있다. Kim과 Huang[4]은 아크릴수지의 투명성과 내구성을 유지하면서 열적 특성을 향상시켜 멤브레인 소재로 사용하였으며 Chang과 Chou[10]는 목재에 광경화 아크릴 투명수지를 도포하여 변색방지 효과가 있음을 확인하였다. Hwang 등[11]은 마루바닥재용 도료에 자외선 경화용 에폭시아크릴수지 공중합체를 혼합하여 도막의 안정성을 개선하였는데, 이 연구로부터 가교결합에 의해 도막의 열안정성이 개선되고 표면경도가 향상됨을 알았다. Kim[12]은 폴리카보네이트 필름표면에 색상도포제가 함유된 아크릴레이트 혼합액을 도포하여 필름표면의 내구성을 연필경도 6B에서 2H로 향상시켰다.

최근 소형전자제품의 시장이 확대되고 사용량이 증가하면서 제품 외장에 사용될 수 있는 투명한 보호필름의 요구가 증가하고 있다. 소형전자제품은 중대형 전자제품에 비해 급격한 경사면과 굴곡이 많아 보호필름을 사출성형품 표면에 접착되는 공정에서 부분적인 필름의 연신현상이 발생하는데, 기존의 광경화형 아크릴수지를 사용하는 경우 내구성은 우수하나 도포막의 연신율이 거의 없어 제품 모서리에 접착된 필름에서 미세한 깨짐현상(cracking)이 발생하였다[13]. 지금까지 연구된 광경화형 아크릴계 수지는 높은 가교결합으로 표면의 내구성은 우수하나 연신성(flexibility)이 떨어지는 단점을 가지고 있었다[14,15].

본 연구에서는 이와 같은 문제를 개선하기 위해 기존의 내구성을 유지하면서 개선된 연신성을 갖는 도포용 아크릴레이트 공중합체의 합성을 목적으로 하고 있다. MMA와 AA는 열중합반응의 전하성(conversion)이 떨어지기 때문에 GMA를 매개체(mediator)로 선택하였으며 GMA와 MMA를 사용하여 (GMA-co-MMA)형의 아크릴 공중합체를 합성하는 1, 2 단계와 (GMA-co-MMA)형 중합체에 AA를 결합하여 (MMA-co-GMA-co-AA)형의 아크릴레이트 공중합체를 합성하는 3 단계로 구분하여 진행하였다. 합성된 아크릴레이트 공중합체는 투명성이 우수한 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET) 필름 위에 습식 도포법으로 고정시켰으며 MMA와 GMA, GMA와 AA 간의 다양한 몰 비 중합에 따른 아크릴레이트 공중합체의 유리전이온도(T_g)와 분자량을 비교하고 도포된 필름의 내구성과 연신성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에서는 소형전자제품의 보호필름으로 사용할 수 있는 자외선 경화용 아크릴레이트 공중합체의 합성을 위해 Fig. 1과 같은 화학구조를 갖는 glycidyl methacrylate(GMA, 대정화금, 대한민국), methyl methacrylate(MMA, 대정화금, 대한민국), acrylic acid(AA, 대정화금, 대한민국)를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 butyl acetate(BA, 대정화금, 대한민국)를 중합용매로 사용하였다.

시슬전달제(chain-transfer agent)는 1-dodecylmercaptan(DM, New Jersey, U.S.A.)을, 중합개시제는 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN, 대정화금, 대한민국)을, 반응억제제는 4-methoxyphenol(MPh, Junsei Chemical Co., Ltd. Japan) 및 triphenylphosphine(PPh₃, 대정화금, 대한민국)을 각각 사용하였다. 또 라디칼 광개시제와 경화제는 각각 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone(HCPK, Ciba-Geigy Co., Italy)과 1-hexane diisocyanate(HDIC, Nippon Polyurethane Industry Co.,

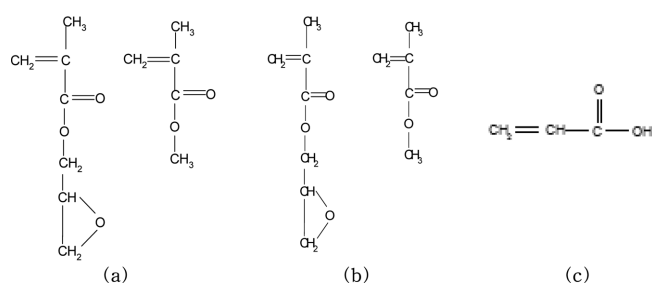


Fig. 1. Chemical structures of (a) MMA, (b) GMA and (c) AA.

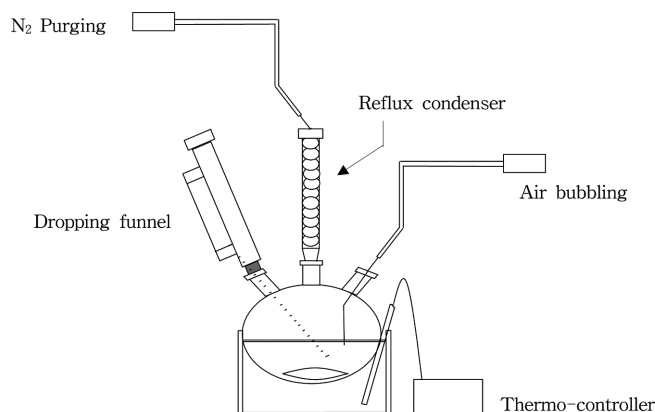


Fig. 2. Schematic diagram of the equipment for polymerization of acrylate copolymer as MMA-co-GMA-co-AA.

Japan)를 사용하였다. 합성된 아크릴레이트 공중합체 수지의 도포적성을 평가하기 위하여 빛투과율이 92%인 이축연신된 PET필름(SM30, 23 μ m, SKC, 대한민국)을 기재로 사용하였다.

2-2. 실험 방법

아크릴레이트 공중합체의 합성은 Fig. 2와 같이 도시한 장치를 이용하였으며 Fig. 3과 같은 방법으로 합성하였다.

아크릴레이트 공중합체의 합성은 GMA와 MMA를 중합하여 (GMA-co-MMA)형 아크릴 공중합체를 얻는 1, 2 단계와 반응된 (GMA-co-MMA)형 수지에 AA를 추가적으로 결합시켜 (MMA-co-GMA-co-AA)형의 아크릴레이트 공중합체를 합성하는 3 단계로 나누어 순차적으로 실시하였다. GMA와 MMA의 중합공정에서 MMA의 총 사용량은 30 g(1 단계: 7.5 g, 2 단계: 22.5 g)으로 일정하며 GMA의 총 사용량은 30~93 g 범위 내에서 GMA/MMA 몰 비 조건에 따라 선택적으로 조절하였다. Fig. 2의 반응기(파인렉스, 부피: 500 mL)에 GMA 7.5~23.35 g, MMA 7.5 g, DM 0.13 g과 BA 100 g을 넣고 개시제로서 AIBN을 0.75 g 첨가한 다음, 90 $^{\circ}$ C 온도조건에서 2 시간 동안 질소분위기 하에서 교반시켰다. 1 단계에서 얻은 반응물에 다시 GMA 22.5~69.75 g, MMA 22.5 g, DM 0.37 g, AIBN 2.25 g을 넣고 1 단계 반응조건과 동일한 조건에서 5 시간 동안 교반시켰다. 여기에 AIBN 1 g을 첨가한 다음 90 $^{\circ}$ C에서 1 시간동안 반응시켰다. 이 반응물을 120 $^{\circ}$ C로 승온하여 2 시간 동안 반응시킨 후 60 $^{\circ}$ C로 냉각시킴으로써 (GMA-co-MMA)형 아크릴 공중합체를 얻었다. 1, 2 단계 반응을 거쳐 얻은 반응물에 AA 42.6~85.2 g, MPh 0.2 g, PPh₃ 0.54 g을 각각 첨가하고 110 $^{\circ}$ C에서 산소 기포를 주입하면서 8 시간 동안 반응시켰다. 최종적으로 MPh 0.14 g을 넣어 반응을 종결시켰

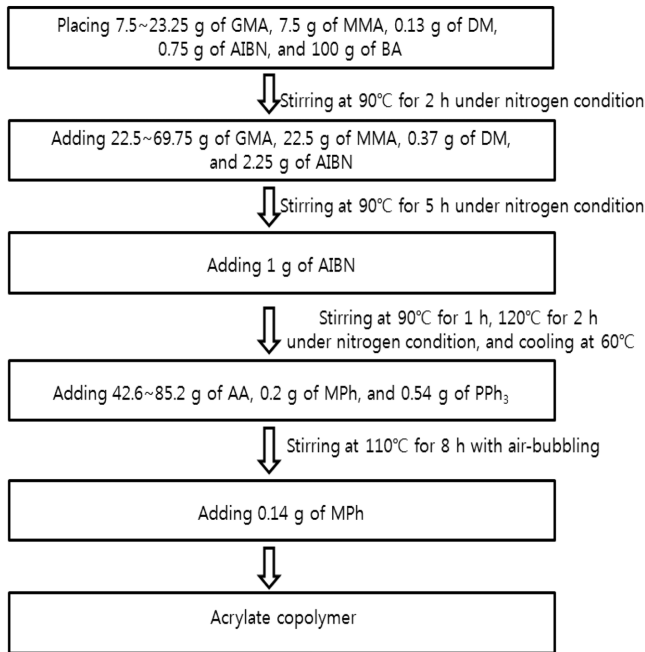
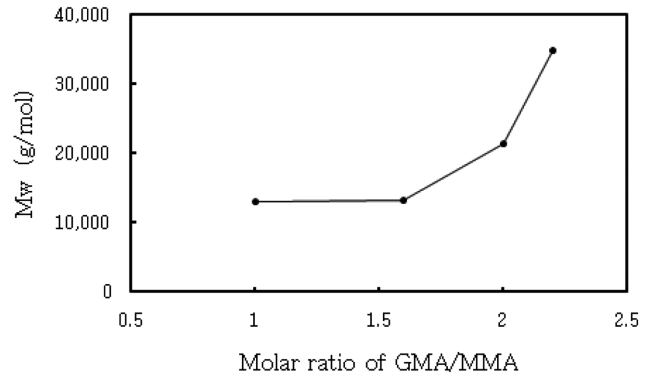


Fig. 3. Synthesis method for acrylic copolymer.

다. 여기에 광개시제인 HCPK 0.5 g과 경화제인 HDIC 1.0 g을 넣은 (MMA-co-GMA-co-AA)형의 아크릴레이트 공중합체를 isopropyl alcohol이나 ethyl acetate와 혼합하여 도포용액을 제조하고 습식코터(KPM-300, Kee-Pae Trading Co., 대한민국)와 코팅바(Webster Co., U.S.A. #6)를 이용하여 PET 필름 위에 5~100 mm/sec 속도로 3~5 μm 의 균일한 두께로 도포하였다. 도포된 필름을 상온에서 30분 방치시킨 후 100~130 $^{\circ}\text{C}$ 조건에서 5~10초간 건조시켜 용제를 충분히 제거한 다음, 700 mJ/cm^2 의 조건으로 광경화반응을 실시하였다.

합성된 수지의 분자량은 Gel Permeation Chromatograph(GPC, 1100S, Agilent, U.S.A)를 사용하여 측정하였으며 유리전이온도(T_g)는 Dynamic Mechanical Analyzer(DMA, SS6100, Seiko Exstar, Japan)를 이용하여 상온에서 240 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온시키면서 10 Hz의 조건에서 측정하였다. 단계별로 합성된 고분자의 구조는 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR, IFS-66/S, Bruker, Germany)를 이용하여 분석하였다. 도포된 필름의 표면경도는 연필경도측정기(COAD606, 오션과학, 대한민국)로 측정하였으며, 연필심의 각도 45 $^{\circ}$, 하중 1 kg의 조건에서 도포막 표면의 상처발생 유무를 관찰하였다(JIS K 5400). 연신성 평가는 Universal Testing Machine(UTM, 5565, Instron Co. U.S.A.)을 사용하여 30 RH%, 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 20분 동안 열고정시킨 후 5%와 15%로 연신시키면서 도포막의 깨짐 현상 상태를 관찰하였다. 도포된 필름의 투명성은 헤이즈미터(SEP-H, Nikon Seimitsu Kogaku, Japan)를 이용하여 빛투과율 수치를 이용하여 평가하였다.

Fig. 4. Effect of molar ratio of GMA/MMA on molecular weight (M_w) of acrylic copolymer.

3. 결과 및 고찰

3-1. Poly(MMA-co-GMA-co-AA) 공중합체의 특성

30 g의 일정한 MMA 함량조건에서 GMA의 농도가 (MMA-co-GMA-co-AA)형의 아크릴레이트 공중합체의 분자량에 미치는 영향을 구명하기 위하여 GMA/MMA의 몰 비와 공중합체 분자량과의 관계를 Fig. 4와 같이 나타내었다. 분석에 사용한 시료의 구성은 Table 1과 같다.

친수성을 띠는 AA와 소수성을 갖는 MMA의 반응은 전화성이 떨어지지 때문에 중합효율의 개선을 위해 매개체로 GMA를 선택하였다[16,17]. MMA와 반응한 GMA는 옥실란기(oxirane group)의 개환반응을 통해 AA와의 결합이 가능하며 아민, 디아민, 히드록시 아민, 카복실 산, 인산, 무수 인산, 티오우레아 등과도 결합이 가능하다[18,19]. GMA/MMA의 몰 비가 1.0, 1.6, 2.0, 2.2로 증가함에 따라 합성된 아크릴레이트 공중합체의 분자량(M_w)은 13,000 g/mol, 13,300 g/mol, 21,300 g/mol, 34,900 g/mol로 증가하였다. 이 때 polydispersity index(PDI, M_w/M_n)는 각각 2.51, 2.54, 2.78, 2.82이며 GMA/MMA의 몰 비가 증가할수록 PDI 값이 조금씩 증가하였다. 몰 비 2.2의 중합반응에서 공중합체의 겔화현상이 관찰되기 시작하였다. 합성된 공중합체의 분자량이 8,000 g/mol(GMA/MMA의 몰 비 : 0.8) 이하인 경우, 도포된 필름의 경도는 B 수준으로 불량해졌다. 필름 위에 도포된 아크릴레이트 공중합수지는 표면경도와 연신성을 동시에 만족해야 하기 때문에 최적화된 분자량의 선택이 중요하며 실험결과를 토대로, GMA/MMA의 몰 비 1.6을 최적조건으로 결정하였다[20].

Fig. 5는 GMA/MMA의 몰 비에 따른 합성된 아크릴레이트 공중합체의 T_g 값 변화를 보여주고 있다.

GMA/MMA의 몰 비가 1.0, 1.6, 2.0, 2.2로 증가함에 따라 수지의 T_g 는 120.5, 121.5, 122.3, 122.6로 증가하였다. GMA와 MMA 간의 공중합체에서 GMA의 함량이 증가함에 따라 T_g 값이 감소했다는 연구결과도 있으나[21] 본 연구에서는 AA(T_g : 130)를 포함한 (MMA-

Table 1. Composition of samples with a varying molar ratio of GMA/MMA

Molar ratio of GMA/MMA	MMA(g)	GMA(g)	AA(g)	DM(g)	AIBN(g)	BA(g)	MPh(g)	pPh ₃ (g)	HCPK(g)	HDIC(g)
1.0	30.0	42.7	24.3	0.5	4.0	100	0.2	0.54	0.5	1.0
1.6	30.0	70.0	39.9	0.5	4.0	100	0.2	0.54	0.5	1.0
2.0	30.0	84.0	41.4	0.5	4.0	100	0.2	0.54	0.5	1.0
2.2	30.0	93.1	53.1	0.5	4.0	100	0.2	0.54	0.5	1.0

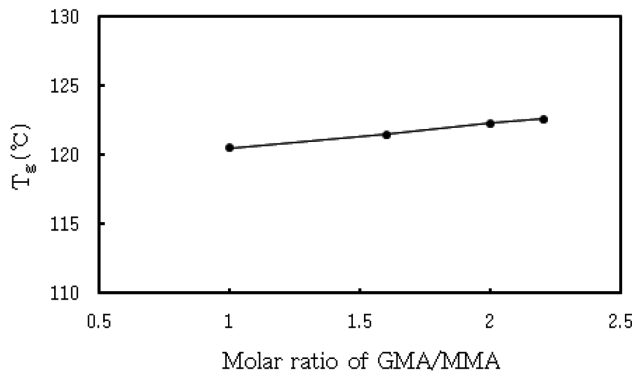


Fig. 5. Effect of molar ratio of GMA/MMA on T_g of acrylate copolymer.

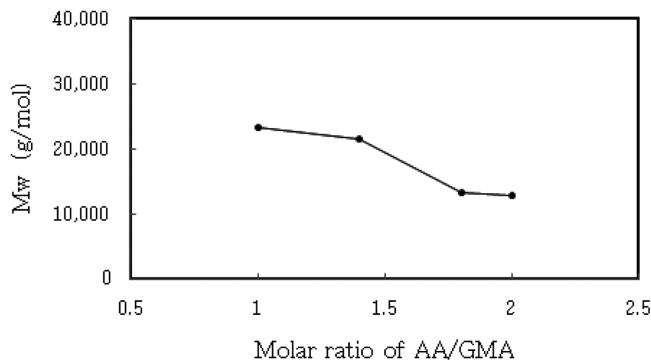


Fig. 6. Effect of molar ratio of AA/GMA on molecular weight (M_w) of acrylate copolymer.

co-GMA-co-AA)형으로 구성된 최종 아크릴레이트 공중합체를 분석했기 때문에 GMA의 함량에 따라 아크릴레이트 공중합체의 T_g 는 증가하였다. GMA가 가지고 있는 α -메틸기는 사슬 엉킴(chain entanglement) 현상을 일으켜 분자주쇄의 C-C 결합의 자유회전(free rotation)을 어렵게 하기 때문에 GMA의 농도가 높을수록 사슬의 운동성이 떨어졌다[22].

GMA/MMA의 몰 비를 1.6으로 고정한 조건에서, AA의 함량이 아크릴레이트 공중합체의 분자량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig. 6은 AA/GMA의 몰 비 조건과 아크릴레이트 공중합체의 분자량 간의 관계를 보여주고 있다. 분석에 사용한 시료의 구성은 Table 2와 같다.

AA/GMA의 몰 비가 1.0, 1.4, 1.8, 2.0으로 증가함에 따라 아크릴레이트 공중합체의 분자량은 23,200, 21,500, 13,300, 12,900 g/mol로 감소하였다. 이 때 분자량의 PDI는 2.78, 2.71, 2.69, 2.63이며 AA/GMA의 몰 비가 증가할수록 PDI 값이 조금씩 낮아졌다. GMA와 MMA, GMA와 AA 간의 중합반응은 BA를 용매로 하는 용액중합반응으로, GMA와 MMA 간의 중합에서는 GMA 함량이 올라갈수록 중합체의 분자량이 증가하였지만 AA와 GMA의 간의 중합반응에서

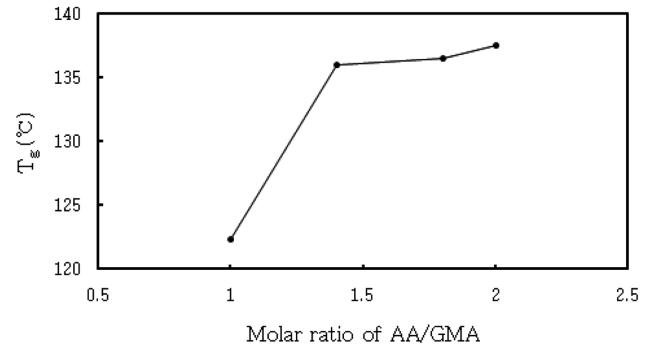


Fig. 7. Effect of molar ratio of AA/GMA on T_g of acrylate copolymer.

는 AA를 첨가할수록 열경화에 의한 펜던트 반응이 발생하면서 저분자량의 아크릴레이트 공중합체를 형성하기 때문에 아크릴레이트 공중합체의 평균분자량은 낮아졌다.

GMA/MMA의 몰 비를 1.6으로 고정시킨 조건에서 AA/GMA의 몰 비에 따른 아크릴레이트 공중합체 T_g 의 변화를 Fig. 7과 같이 나타내었다.

AA/GMA의 몰 비를 1.0, 1.4, 1.8, 2.0으로 증가시키면 공중합체의 분자량은 감소하였으나 공중합체의 T_g 는 122.3 °C, 136.0 °C, 136.5 °C, 137.5 °C로 조금씩 증가하였다. T_g 가 높은 AA(130 °C)와 반응한 영향도 있지만 GMA와 AA 간의 중합으로 고분자 주쇄에 생성된 하이드록실기가 활성화되면서 가교결합 밀도가 증가하면서 아크릴레이트 공중합체의 T_g 가 높아졌다[23,24].

아크릴레이트 공중합체 합성을 위한 1,2,3 단계별 중합체의 FT-IR 분석 결과는 Fig. 8과 같으며 Fig. 9와 같은 2,3 단계에서 합성된 중합체의 화학구조를 예상할 수 있다.

Fig. 9(a)와 같이 2 단계에서는 MMA와 GMA 간의 아크릴 공중

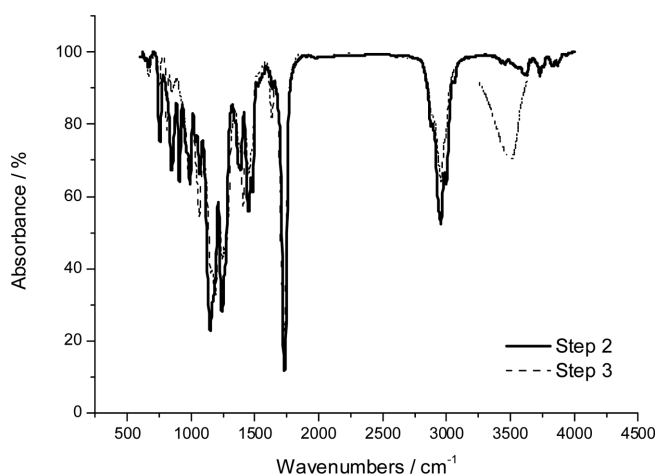


Fig. 8. FT-IR spectra of the copolymers synthesized by 2nd- (MMA-co-GMA) and 3rd-step (MMA-co-GMA-co-AA).

Table 2. Composition of samples with a varying molar ratio of AA/GMA

Molar ratio of AA/GMA	MMA(g)	GMA(g)	AA(g)	DM(g)	AIBN(g)	BA(g)	MPh(g)	pPh ₃ (g)	HCPK(g)	HDIC(g)
1.0	30.0	70.0	22.1	0.5	4.0	100	0.2	0.54	0.5	1.0
1.4	30.0	70.0	31.0	0.5	4.0	100	0.2	0.54	0.5	1.0
1.8	30.0	70.0	39.9	0.5	4.0	100	0.2	0.54	0.5	1.0
2.0	30.0	70.0	44.3	0.5	4.0	100	0.2	0.54	0.5	1.0

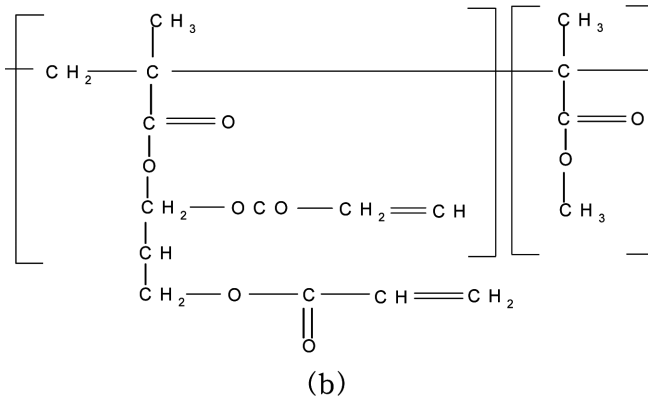
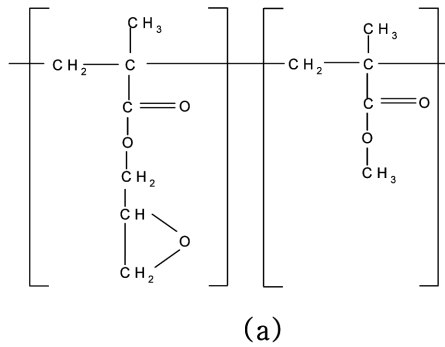


Fig. 9. Chemical structures of copolymers by (a) 2nd- (MMA-co-GMA) and (b) 3rd-step (MMA-co-GMA-co-AA).

합체 중합이 진행되었으며[16,17] 3 단계 반응에서는 Fig. 9(b)와 같이 GMA의 옥실란기(oxirane group)의 개환반응이 진행되면서 AA와의 결합에 따른 아크릴레이트 공중합체 합성이 이루어졌다[5].

3-2. Poly(MMA-co-GMA-co-AA) 공중합체가 도포된 필름의 특성

합성된 아크릴레이트 공중합체를 PET 필름 위에 박막 습식도포하여 보호필름을 제조하였으며 Fig. 10은 아크릴레이트 공중합체의 도포량과 도포필름의 빛투과율 간의 관계를 보여주고 있다.

기재로 사용된 PET 필름(23 μm)의 빛투과율은 92.0%이며 GMA/MMA의 몰 비 1.6와 AA/GMA의 몰 비 1.8에서 중합된 아크릴레이트 공중합체 수지의 도포량을 0.6, 1.4, 2.1, 3.8, 4.1 g/m^2 로 증가시키

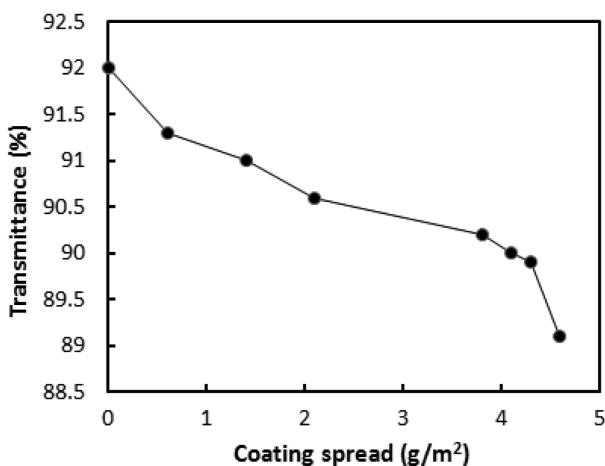


Fig. 10. Effect of spread on transparency of the coated film.

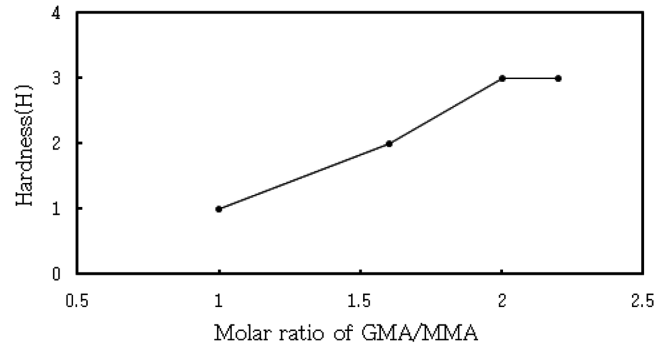


Fig. 11. Effect of molar ratio of GMA/MMA on hardness of the coated film.

면 도포된 필름의 빛투과율은 91.3, 91.0, 90.6, 90.2, 90.0%로 저하되었다. 4.3, 4.6 g/m^2 로 도포량을 올리면 도포된 필름의 빛투과율은 89.9, 89.1%로 떨어졌다. 보호필름의 경우 투명성뿐만 아니라 필름의 내구성(표면경도)도 중요한 관리항목이므로 도포량에 따른 내구성 수준도 고려하여야 한다. 도포량이 0.6, 1.4, g/m^2 인 경우 필름의 내구성은 1 H였으며 2.1, 3.8 g/m^2 로 도포량을 증가시키면 내구성은 2 H로 개선하였다. 또 4.1, 4.3, 4.6 g/m^2 로 도포량이 증가하면 내구성도 3 H로 개선되었다. 투명성과 내구성을 고려하여 필름용도에 따라 도포량을 최적화하는 것이 바람직하다.

GMA의 농도가 도포된 필름의 내구성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 Fig. 11과 같이 GMA/MMA의 몰 비를 1.0, 1.6, 2.0, 2.2로 변화시키면서 필름의 표면경도를 비교하였다.

GMA/MMA의 몰 비를 1.0, 1.6, 2.0으로 증가시키면 필름의 표면경도는 1, 2, 3 H로 상승하였으나 몰 비가 2.2인 조건의 경우 GMA 함량이 증가하였음에도 불구하고 경도는 3 H로 일정하였다. 표면경도를 높이기 높이기 위해서는 단량체의 관능기 수를 증가시키거나 경질의 올리고머 또는 단량체와의 가교결합을 유도하는 것이 바람직하다[25,26]. 본 연구와 같이 GMA/MMA의 몰 비를 2.2로 높였음에도 불구하고 경도가 개선되지 않은 것은 과량 첨가된 GMA가 반응에 참여하지 못하고 미반응 상태로 존재하고 있기 때문이다[13].

아크릴레이트 공중합체 수지를 도포한 보호필름은 내구성 뿐만 아니라 고온 접착공정에서 연신성도 요구되기 때문에 Table 3과 같이 5, 15% 연신조건에서의 깨짐현상 여부를 비교하였으며 필름의 깨짐현상 모습을 Fig. 12에 나타내었다.

GMA/MMA의 몰 비 1.0, 1.6의 조건에서 합성된 공중합체 도포막은 5, 15% 연신조건에서 깨짐현상이 없었으나 2.0, 2.2의 몰 비 조건에서 합성된 공중합체 도포막은 5, 15% 연신조건에서 깨짐현상이 Fig. 12(b)와 같이 관찰되었었다. 아크릴레이트 도포막의 연신성을 개선하기 위해서 낮은 T_g 를 갖는 단량체를 첨가하거나 사슬이 긴 단량체

Table 3. Effect of molar ratio of GMA/MMA on flexibility of the film coated by acrylate copolymer as MMA-co-GMA-co-AA

Molar ratio of GMA/MMA	Flexibility	
	5%	15%
1.0	○	○
1.6	○	○
2.0	×	×
2.2	×	×

(○: no crack, ×: crack)

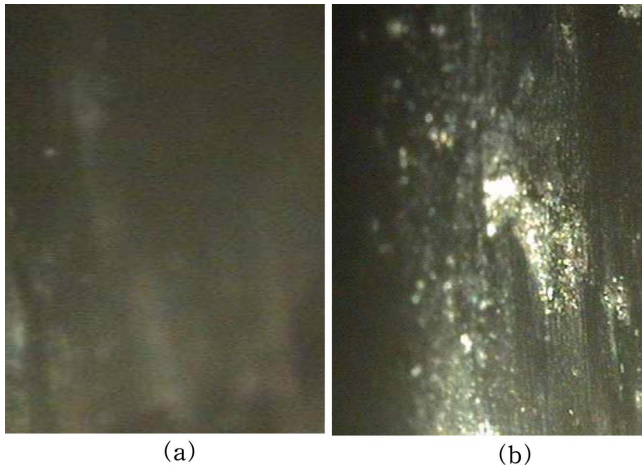


Fig. 12. SEM images of (a) acrylate copolymer surface with no-crack and (b) with crack (magnification: $\times 100$).

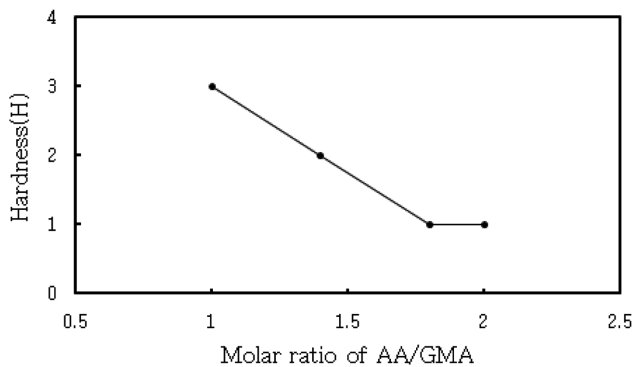


Fig. 13. Effect of molar ratio of AA/GMA on hardness of the coated film.

를 첨가하는 방법이 사용되며[16,22] GMA는 α -메틸기를 가지고 있어 가교결합 밀도를 높여 깨짐현상을 일으킬 우려가 있으므로 GMA/MMA의 몰 비를 1.6 이하로 조절하는 것이 바람직하다.

GMA/MMA의 몰 비를 1.6으로 일정하게 유지하면서 AA 농도가 필름의 내구성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig. 13과 같이 AA/GMA의 몰 비의 증가에 따른 아크릴레이트 도포막의 표면경도를 비교하였다.

AA/GMA의 몰 비를 1.0, 1.4, 1.8로 증가시키면 도포막의 표면경도는 3 H, 2 H, 1 H로 낮아졌으며 2.0의 몰 비 조건에서는, AA 농도가 증가하였음에도 불구하고 경도는 변화없이 1 H를 유지하였다. AA와 GMA 간의 반응은 벌크중합반응으로 과잉공급된 AA는 미반응 상태로 잔존하고 있는 GMA와 반응하여 저분자량의 공중합체를 생성하게 되며 AA의 농도가 높아질수록 아크릴레이트 공중합체의 평균분자량은 낮아지고 표면경도도 낮아지게 된다[15,19].

Table 4는 GMA/MMA의 몰 비를 1.6으로 일정하게 유지하면서 AA 함량이 아크릴레이트 공중합체 도포막의 연신성에 미치는 영향을 보여주고 있다.

AA/GMA의 몰 비가 1.0인 경우, 아크릴레이트 공중합체 도포막은 5%, 15% 연신조건에서 깨짐현상이 발견되었으며 몰 비가 1.4인 경우, 5%의 낮은 연신조건에서는 양호하였으나 15%의 높은 연신조건에서는 깨지는 현상이 있었다. 그러나 AA 농도가 높아진 1.8, 2.0의 몰 비 조건의 경우, 5, 15% 연신평가에서 깨지는 현상은 없었다. 이

Table 4. Effect of molar ratio of AA/GMA on flexibility of the film coated by acrylate copolymer as MMA-co-GMA-co-AA

Molar ratio of AA/GMA	Flexibility	
	5%	15%
1.0	×	×
1.4	○	×
1.8	○	○
2.0	○	○

(○: no crack, ×: crack)

실험으로부터 (MMA-co-GMA-co-AA)형의 아크릴레이트 공중합체의 경우, AA 농도가 증가할수록 공중합체는 유연해지고 AA 농도가 감소할수록 공중합체는 깨지기 쉬워진다는 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 연구에서는 소형전자제품에 적용할 수 있는 투명 보호필름을 제조하기 위하여 내구성과 연신성이 우수한 (MMA-co-GMA-co-AA) 형의 아크릴레이트 공중합체를 합성하였으며 아래와 같은 결론을 얻었다.

GMA/MMA의 몰 비가 1.0, 1.6, 2.0, 2.2의 조건에서 합성된 아크릴레이트 공중합체의 분자량(M_w)은 13,000, 13,300, 21,300, 34,900 g/mol이었으며 유리전이온도(T_g)는 120.5, 121.5, 122.3, 122.6 $^{\circ}\text{C}$ 였다. GMA/MMA 몰 비 조건이 1.0, 1.6, 2.0으로 GMA 농도가 증가하면 도포막의 표면경도는 1, 2, 3 H로 상승하였으나 몰 비 2.2의 조건에서 경도는 3 H로 일정하였다. GMA/MMA의 몰 비 조건을 1.0, 1.6으로 GMA 농도를 증가하면 5, 15% 연신조건에서 도포막은 깨지지 않았으나 2.0, 2.2의 몰 비 조건과 같이 GMA 농도를 더 증가시키면 5, 15% 연신조건에서 도포막은 깨졌다. 따라서 내구성과 연신성을 만족할 수 있는 최적의 GMA/MMA 몰 비 조건은 1.6이었다.

AA/GMA의 몰 비 조건이 1.0, 1.4, 1.8, 2.0으로 증가하면 아크릴레이트 공중합체의 분자량(M_w)은 23,200, 21,500, 13,300, 12,900 g/mol로 감소하였으며 T_g 는 122.3, 136.0, 136.5, 137.5 $^{\circ}\text{C}$ 로 조금씩 증가하였다. AA/GMA의 몰 비 조건이 1.0, 1.4, 1.8로 증가시키면 도포막의 표면경도는 3, 2, 1 H로 낮아졌으며 2.0의 몰 비 조건에서 경도는 1 H이었다. AA/GMA의 몰 비 조건이 1.0인 경우, 5, 15% 연신조건에서 도포막의 깨짐현상이 발견되었으나 몰 비 조건이 1.4인 경우, 5%의 낮은 연신평가에서는 깨짐현상은 없었고 15%의 높은 연신평가에서만 깨짐현상이 발견되었다. 몰 비 조건이 1.8, 2.0인 경우 5, 15% 연신조건에서 모두 깨짐현상이 없었다. 따라서 아크릴 도포막의 내구성과 연신성을 만족할 수 있는 AA/GMA의 최적 몰 비 조건은 1.8이었다.

GMA/MMA의 몰 비 1.6와 AA/GMA의 몰 비 1.8에서 중합된 아크릴레이트 공중합체의 도포량을 0.6, 1.4, 2.1, 3.8, 4.1 g/m²로 증가시키면 필름의 빛투과율은 91.3, 91.0, 90.6, 90.2, 90.0%로 저하되었으며 4.3, 4.6 g/m²로 도포량을 올리면 필름의 빛투과율은 89.9, 89.1%로 떨어졌다. 도포량이 0.6, 1.4 g/m²인 경우 필름의 내구성은 1 H이었으며 2.1, 3.8 g/m²로 도포량을 증가하면 내구성은 2 H로 증가하였다. 또 4.1, 4.3, 4.6 g/m²로 도포량을 증가시키면 내구성도 3 H로 개선되었다.

감 사

본 연구는 국토해양부 ‘건설기술혁신사업’(과제번호: 08기술혁신 B01)과 중소기업청 ‘산학연협력 기업부설연구소 지원사업’(과제번호: 000367230109)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- Kardar, P., Ebrahimi, M., Bastanib, S. and Jalili, M., "Using Mixture Experimental Design to Study the Effect of Multifunctional Acrylate Monomers on UV Cured Epoxy Acrylate Resins," *Prog. Org. Coat.*, **64**(1), 74-80(2009).
- Wang, H., Xu, S. and Shi, W., "Photopolymerization Behaviors of Hyperbranched Polyphosphonate Acrylate and Properties of the UV Cured Film," *Prog. Org. Coat.*, **65**(4), 417-424(2009).
- Do, H. S., Kim, D. J. and Kim, H. J., "Application of UV-Curable Materials," *J. Adhes. Interface*, **4**(3), 41-51(2003).
- Kim, U. Y. and Huang, R. Y., "Hydrophilic Polymer Membranes Containing Carboxylic Groups," *Eur. Polym. J.*, **15**(4), 325-332(1979).
- El-Hamouly, S. H., Aziz, W., El-Shamy, E. H. and Abd-El-Nour, K. N., "Ultrasonic Detection of Photo Cross-Linking in Some Acrylate Copolymers," *Polym. Degrad. Stab.*, **37**(1), 41-49(1992).
- Abusafieh, A., Gobran, R. and Kalidindi, S. R., "Synthesis and Characterization of a Poly(Methacrylate-Acrylic Acid) Copolymer for Bioplant Applications," *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**(1), 75-87(1997).
- Chae, K. H. and Song, H. B., "Crosslinking Reaction of Glycidyl Methacrylate Copolymers Containing Oxime-Urethane Groups Using Photogenerated Pendant Amines," *Polym. Bull.*, **40**(6), 667-674(1998).
- González, I., Asua, J. M. and Leiza, J. R., "The Role of Methyl Methacrylate on Branching and Gel Formation in the Emulsion Copolymerization of BA/MMA," *Polym.*, **48**(9), 2542-2547(2007).
- Fernandez-Garcia, M., Canamero, P. F. and Fuente la de, J. L., "Synthesis and Characterization of Functional Gradient Copolymers of Glycidyl Methacrylate and Butyl Acrylate," *React. Funct. Polym.*, **68**(9), 1384-1391(2008).
- Chang, S. T. and Chou, P. L., "Photodiscoloration Inhibition of Wood Coated with UV-Curable with UV-Curable Acrylic Clear Coatings and Its Elucidation," *Polym. Degrad. Stab.*, **69**(3), 355-360(2000).
- Hwang, H. D., Choi, J. H., Moon, J. I. and Kim, H. J., "Thermal Stability and Surface Hardness of UV-curable Epoxy Acrylate Coatings for Wooden Flooring," *Mokchae Konghak*, **36**(6), 121-129(2008).
- Kim, H. J., "The Physical Properties of Polycarbonate Films Coated with Hard and Color Coating Materials," *J. Kor. Chem. Eng.*, **47**(3), 316-320(2009).
- Jian, Z., Yong, H., Ming, X. and Jun, N., "Preparation and Properties of Dual-Cure Polyurethane Acrylate," *Prog. Org. Coat.*, **66**(1), 35-39(2009).
- Palanisamy, A. and Rao, B. S., "Tetrafunctional Acrylates Based on β -Hydroxy Alkyl Amides as Crosslinkers for UV Curable Coatings," *Prog. Org. Coat.*, **56**(4), 297-303(2006).
- Tasic, S., Bozic, B. and Dunjic, B., "Synthesis of New Hyperbranched Urethane-Acrylates and Their Evaluation in UV-Curable Coatings," *Prog. Org. Coat.*, **51**(4), 321-328(2004).
- Lim, J. K., Kim, D. K. and Hwang, J. Y., "Synthesis and Properties of Photocurable Aliphatic Epoxy Acrylate (I)," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **14**(6), 818-823(2003).
- Peng, D., Zhang, X., Feng, C., Lu, G., Zhang, S. and Huang, X., "Synthesis and Characterization of Amphiphilic Graft Copolymers with Hydrophilic Poly(acrylic acid) Backbone and Hydrophobic Poly(methyl methacrylate) Side Chain," *Polym.*, **48**(18), 5250-5258(2007).
- Kalal, J., Svec, F. and Marousek, V., "Reactions of Epoxide Groups of Glycidyl Methacrylate Copolymers," *J. Polym. Sci.*, **47**(1), 155-166(1974).
- Navarro-Rodriguez, D., Rodriguez-Gonzalez, F. J., Romero-Garcia, J., Jimenez-Regado, E. J. and Guillon, D., "Chemical Modification of Glycidyl Methacrylate Polymers with 4-Hydroxy-4'-Methoxybiphenyl Groups," *Eur. Polym. J.*, **34**(7), 1039-1045(1998).
- Nakamura, Y., "Thermo and Active Energy Ray Curable Resin Composition Used for Protecting Layer of Transfer Material Transfer Material Surface Protecting Material and Process for Producing Molded Article Excellent in Abrasion Resistance and Chemical Resistance," US Patent, No. 5,993,588(1997).
- Schwalm, R., "UV Coatings-Basics, Recent Developments and New Applications," *Elsevier, Netherlands*, 160-178(2007).
- Safa, K. D. and Nasirabrizi, M. H., "Ring Opening Reactions of Glycidyl Methacrylate Copolymer to Introduce Bulky Organosilicon Side Chain Substituents," *Polym. Bull.*, **57**(3), 293-304(2006).
- Choi, Y. H., Kang, J. K. and Lee, W. K., "Effect of Functional Monomers on Pressure-Sensitive Adhesives of Acrylic Emulsion," *J. Adhes. Interface*, **10**(1), 1-10(2009).
- Garay, M. T., Llamas, M. C. and Iglesias, E., "Study of Polymer-Polymer Complexes and Blends of Poly(N-Isopropylacrylamide) with Poly(Carboxylic Acid): 1. Poly(Acrylic Acid) and Poly(Methacrylic Acid)," *Polym.*, **38**(20), 5091-5096(1997).
- Schwalm, R., Haußling, L., Reich, W., Beck, E., Eeck, P., Enenkl, P. and Menzel, K., "Tuning the Mechanical Properties of UV Coatings towards Hard and Flexible Systems," *Prog. Org. Coat.*, **32**, 191-196(1997).
- Choi, M. H. and Chung, I. J., "Effect of Curing Kinetics on the Cross-link Density and Mechanical Property of Resol Type of Phenolic Resin," *J. Korean. Chem. Eng.*, **36**(3), 399-406(1998).