Elastomers and Composites
Vol. 51, No. 4, pp. 350~354 (December 2016)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2016.51.4.350

Studies on the Surface Properties of PMMA after Accelerated Weathering

Young Bum Kwon, Jin Uk Ha*, Ye Jin Hwang*, and Jeong Seok Oh†

School of Materials Science and Engineering, Polymer Science and Engineering, RIGET, Gyeongsang National University, 501 Jinju-daero, Jinju 52828, S. Korea
**Lightweight & Convergent Materials R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, Chungnam 31214, S. Korea*

(Received December 14, 2016, Revised December 19, 2016, Accepted December 22, 2016)

Abstract: The surface properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA) were investigated after accelerated weathering. Glossinesses, contact angles, surface free energies, thermal stability, and mechanical properties were investigated. The glossiness of the weathered PMMA was decreased with increasing exposure time. Contact angles and surface free energies were not overtly changed because the amount of oxygen on the surface was remained. PMMA was compounded with anti-block and antistatic agents using a co-rotating twin screw extruder to improve the durability. The PMMA composites showed better glossinesses after accelerated weathering while maintaining the contact angles, surface energy, thermal stability, and mechanical properties without significant changes.

Keywords: PMMA, accelerated weathering, glossiness, surface energy, antistatic

Introduction

Poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 우수한 광학적 물성을 가지고 있으면서 저렴하여 산업에 광범위하게 사용되고 있다.[1] 자동차 부품의 경우 리어 리플렉터, 계기판 등에 사용된다. 햇빛, 먼지, 수분 등과 같은 외부 요인에 장기간 노출되는 자동차의 경우, 이로 인한 표면 물성의 변화 및 오염이 발생하므로 이를 최소화 할 수 있는 재료 기술 개발이 요구된다. 리어 리플렉터의 경우 야간 주행 시 전방에 위치한 차량의 전원 혹은 램프의 오작동 시에도 후방 차량 운전자에게 차량의 위치를 식별할 수 있도록 하는 안전관련 보조 장치로서 내후 내구성 및 오염 등에 의한 성능 저하는 안전에 저해 요인이 된다.

재료 개질을 위한 방법으로는 화학적 코팅 방법[2,3]과 플라즈마,[4-8] 이온 주입,[9] 코로나 방전,[10] UV/Ozone[11,12] 등의 물리적 방법을 이용한 표면 처리 기법이 많이 연구되었다. 투명성이 요구되는 부품의 경우 투명도를 유지하면서도 오염된 수분의 부착을 방지하기 위한 개발이 요구되고 있다. 이를 위한 방법으로 anti-block성질의 amide[13]와 플라스틱 소재가 지니는 정전 특성(static electricity)을 감소 혹은 제거하기 위해 대전방지제[14,15] 등이 연구되고 있다. 이를 적용하는 방법으로는 외부도포법과 내부혼입법이 있다. 외부 도포법은 제품 성형 후 표면에 도포하여 기능을 부여하는 방법이다. 내부 혼입법은 성형 중이거나 그 이전에 첨가하여 고분자와 혼합한 후 성형하면서 표면에 얇은 막이 형성되도록 하는 공법으로 외부 도포법에 비하여 간단하며 시간에 따라 서서히 표면으로 이동하므로 효과가 지속 가능하다.

외부 환경의 영향에 대한 가속 시험방법 중의 하나로 내후성 시험이 있고 이는 옥외 폭로 시험법과 실험실 촉진 내후 시험법으로 나뉜다.[16] 플라스틱이 외부 기상 변화에 어떻게 영향을 받는지 확인하는 방법은 실제 환경에 장기간 노출시켜 관찰하는 것이다. 이를 위해 옥외 폭로 시험법이 사용되는데 이는 자연 환경 그대로 이용한다는 장점이 있지만 제품 개발 시 성능을 미리 평가하기에는 너무 시간이 많이 걸리는 단점이 있다. 그리하여 더 빨리 결과를 얻기 위한 방법으로 인공광원을 이용한 실험실 촉진 내후 시험법이 개발되었다.

본 연구에서는 미충전 PMMA 및 anti-block제 와 대전방지제를 충전한 복합재료를 제조하고 이를 실험실 촉진 내후 시험 후의 광택도, 접촉각과 표면자유에너지, 표면 원소 함량, 열적 안정성 및 기계적 물성을 조사하였다.

Experimental

1. 시편 제조

PMMA 수지로 LG MMA사의 광학용 재질을 사용하였으며 기능성 재료로는 amide 기반의 anti-block제(PMC, ARMOSLIP-E)와 대전방지제(Grace Continental Ltd, GCA-

†Corresponding author E-mail: ohjs@gnu.ac.kr

Table 1. Weather-O-Meter Test Condition

Step	Function	Irradiance	B/P Temp	Air Temp	Humidity	Time (h:m)
1	LIGHT	0.55W/m^2	70°C	47°C	50%	0:40
2	LIGHT+SPRAY FRONT	0.55W/m^2	70°C	47°C	50%	0:20
3	LIGHT	0.55W/m^2	70°C	47°C	50%	1:00
4	DARK+SPRAY FRONT+BACK			38°C	95%	1:00
5	FINAL STEP-GO TO STEP 1					

STAT®IC-1)를 각각 0.4 wt%와 0.3 wt% 첨가하였다. 이를 twin screw extruder (Bautek)를 사용하여 co-rotating 방식으로 혼합하였다. 사용된 screw diameter는 19 mm, L/D는 40을 적용하였으며 80°C에 pre-dry하고 kneading zone 온도는 230°C를 설정하였다. 측정 시편은 Ube사의 180톤 전동사출기를 사용하여 제조되었으며, 사출가공온도와 노즐부 온도는 230°C이며, H1 220°C, H2 220°C, H3 210°C, H4 200°C로 설정되었으며, 금형 온도는 50°C, 냉각시간은 30초로 설정하였다.

2. 촉진 내후성 시험

시험 방법은 자동차 외장 재료 촉진 평가법인 SAE J2527 (Performance Based Standard for Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using a Controlled Irradiance Xenon-Arc Apparatus)를 적용하고 filter는 EXTENDED UV-Q/B, UV sensor는 340 nm를 사용하였다. 상세 step 조건은 Table 1에 나타내었다. 이 조건에 따라 168 hrs(1주)부터 840 hrs(5주)까지 조사하였다.

3. 광택도

광택도는 반사계(BYK-Gardner, Micro Tri Gloss)를 이용하여 60도 경면에서 KS M ISO 2813 방법에 따라 측정하였다.

4. 접촉각 및 표면자유에너지

시편의 접촉각은 접촉각 측정기 (KRUSS, DSA 100)을 이용하여 sessile drop method로 측정하였다. 액체는 증류수와 diiodomethane을 이용하여 항온항습 조건에서 실시하였다.

표면자유에너지의 계산은 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 방법[17-19]을 사용하였다.

$$\frac{(1+\cos\theta)\cdot\sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P}\sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D}$$

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D$$

여기서 σ_l, σ_s, σ_l^P, σ_l^D, σ_s^P, σ_s^D는 각각 액체와 고체의 표면장력과 이에 대한 극성과 분산 성분이다.

5. 표면 원소 분석

내후 노화에 따른 표면 원소의 변화 분석을 위해 에너지분산형 분광분석법(EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Oxford Instruments, X-Max 50)을 이용하여 분석하였다.

6. 열적 안정성

TGA(Thermogravimetric Analyzer, TA Instrument, SDT Q600)을 이용하여 열적 안정성을 조사하였다. 실험은 질소 분위기하에서 20°C/min의 승온 속도로 20°C에서 600°C까지 실시하였다.

7. 기계적 물성

UTM (Universal Testing Machine, MTDI UT-100F)를 ASTM D638 방법에 따라 50 mm/min의 속도로 인장강도를 측정하였다. 굴곡강도와 굴곡탄성률은 UTM을 ASTM D790 방법에 따라 3-point bending 방법에 따라 측정하였다. 충격 강도는 Izod 충격시험기(Tinius Olsen IT 406)를 ASTM D256방법에 따라 측정하였다. 열변형 온도는 시험기(Qmesys, QM950H)를 ASTM D648 방법에 따라 측정하였다. Melt flow index는 시험기(Qmesys, QM280)를 ASTM D1238 방법에 따라 측정하였다.

Results and Discussion

외부 환경 조건하에서 미충전 PMMA의 광학적 특성 변화를 측정하기 위해 168시간(1주일), 336시간(2주일), 504시간(3주일), 672시간(4주일) 및 840시간(5주) 동안 weathering 조건하에서 노화시킨 후 광택도 변화를 측정하였다. Figure 1은 시간에 따른 미충전 PMMA의 광택도 변화 결과를 나타내었다. 168시간까지는 광택도의 변화가 없었으나 336시간 이후부터는 차츰 감소하다가 672시간 이후부터는 변화가 거의 없음을 보였다.

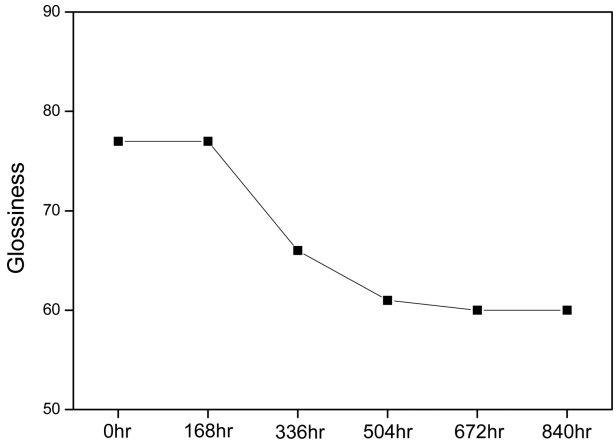

Figure 1. The glossinesses of unfilled PMMA as a function of accelerated weathering time.

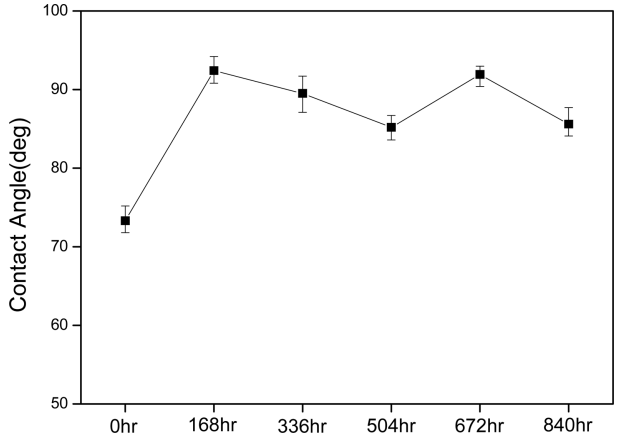

Figure 3. The contact angles of unfilled PMMA as a function of accelerated weathering time.

PMMA의 주요 특성중의 하나인 광학특성이 장기간 외부 노출 시 감소함을 알 수 있다. 특히 이런 특성을 이용하는 응용 분야, 예를 들어 자동차 리어 리플렉터 등의 경우 내구 수명이 단축됨을 예상할 수 있다. 이를 개선하기 위하여 anti-block제 및 대전방지제를 첨가하였다. 미충전 PMMA의 경우 336시간 노출시 광택도가 감소를 시작하고 672시간 노출시 최저치에 근접함으로 첨가제의 개선 효과를 확인하고자 이 2가지 노출시간에 대해 PMMA 복합재료의 광택도를 측정하였다. Figure 2는 336시간 및 672시간 동안 내후 노화후의 미충전 PMMA 및 복합재료의 광택도 측정 결과를 나타내었다.

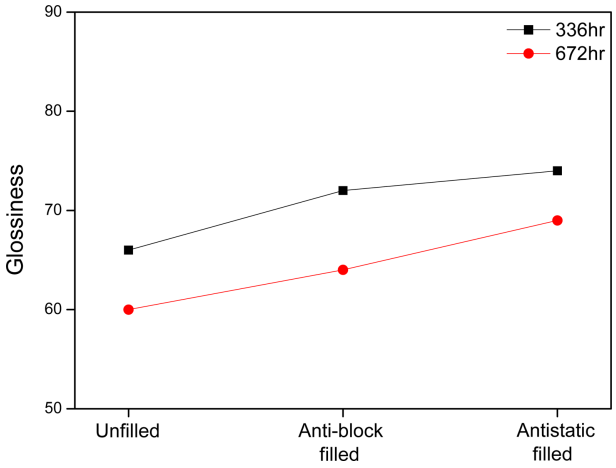

Figure 2. The glossinesses of unfilled and filled PMMA exposed to 336 hrs and 672 hrs of accelerated weathering.

복합재료 모두 미충전 PMMA보다 향상 된 결과를 보였다. 대전방지제 충전 복합재료인 경우 anti-block제 충전 복합재료보다 향상된 결과를 보였다. Anti-block 충전제의 경우 저분자이므로 노화시간에 따라 증발이 생겨 효과가 저감하는 것으로 추정된다.

외부 수분 등에 대한 오염을 평가하고자 접촉각과 표면자유에너지를 측정하였다. Figure 3는 시간에 따른 미충전 PMMA의 증류수에 대한 접촉각 결과를 나타내었다. 168시간 내후 노화 후 접촉각은 증가하고 이후 840시간까지 오차 범위 내에서 큰 변화가 없었다. 내후 노화 조건이 UV 340 nm로 조사하므로 polyketone과 poly(phenylene sulfide)의 UV/

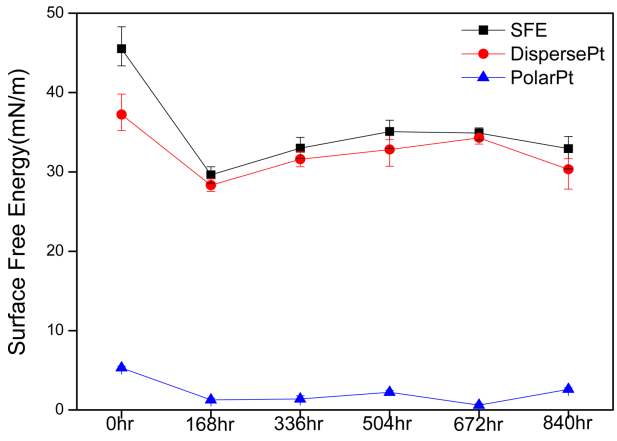

Figure 4. The surface free energies of unfilled PMMA as a function of accelerated weathering time.

Table 2. EDS Analysis of Unfilled and Filled PMMA before and after Accelerated Weathering

Exposure Time (hrs)	0			336			672		
	Unfilled	Anti-block	Antistatic	Unfilled	Anti-block	Antistatic	Unfilled	Anti-block	Antistatic
C (%)	77.73	77.59	78.96	78.32	77.28	75.20	78.37	78.24	77.69
O (%)	22.27	22.41	20.92	21.68	22.72	24.80	21.63	21.76	22.31

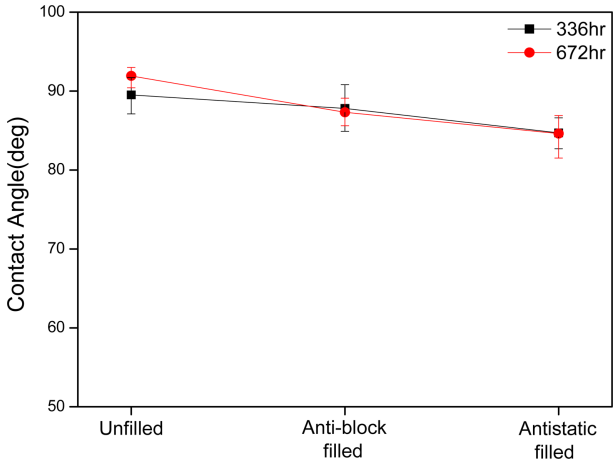

Figure 5. The contact angles of unfilled and filled PMMA exposed to 336 hrs and 672 hrs of accelerated weathering.

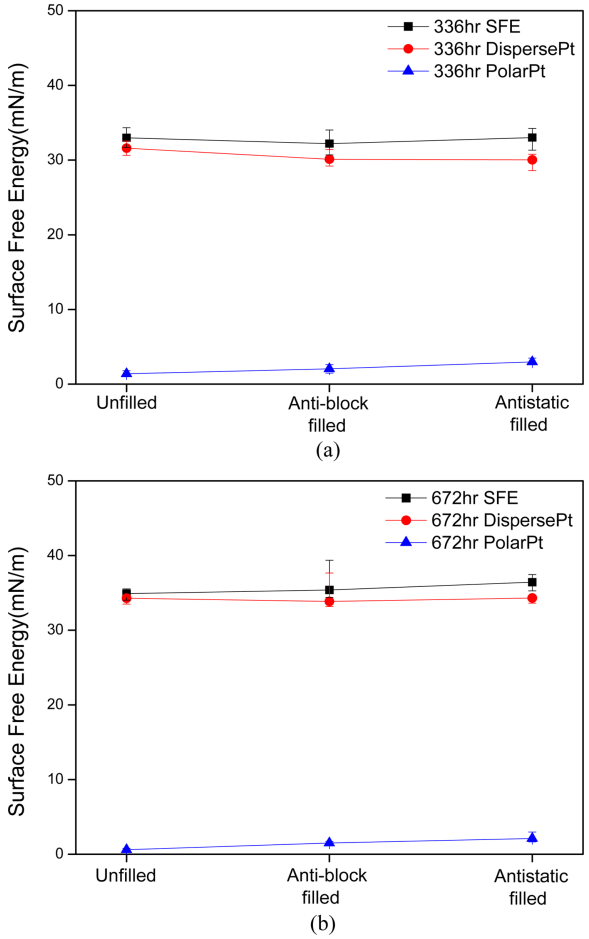

Figure 6. The surface free energies of unfilled and filled PMMA exposed to (a) 336 hrs and (b) 672 hrs of accelerated weathering.

Ozone 표면처리의 결과에서처럼 조사량이 증가함에 따라 접촉각이 감소하는 것을 예상하였으나[11,12] 감소하지 않은 이유는 내후성이 우수한 PMMA는 UV 램프에 의한 산화층이 표면에 형성되지 않는 것으로 추정된다. Table 2는 내후 노화 전후의 탄소와 산소의 함량을 나타내는 것으로 미충전 PMMA의 경우 산소함량의 변화가 미미한 것으로 보아 표면자유에너지 결과와 일치함을 확인할 수 있었다. Figure 4는 촉진 노화 시간에 따른 미충전 PMMA의 표면자유에너지 결과를 나타내었다. 2가지 액체를 이용하여 표면자유에너지를 구하였다. 내후 노화 후 표면자유에너지가 감소하고 이후 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 극성 성분의 경우 노화 후에도 증가하지 않아 친수성이 증가 하지 않음을 알 수 있다.

Figure 5는 336시간 및 672시간 동안 내후 노화 후의 미충전 PMMA 및 복합재료의 접촉각 측정 결과를 나타내었다. 미충전 PMMA과 복합재료의 접촉각은 큰 차이가 없는 결과를 보였다. Figure 6는 336시간 및 672시간 동안 내후 노화 후의 표면자유에너지 결과를 나타냈었다. 복합재료 모두 미충전 PMMA보다 향상된 광택도를 보이면서도 비슷한 표면자유에너지 결과를 보여 표면의 산화층이 형성되지 않음을 보였다. Table 2로부터 충전 PMMA의 경우도 미충전 PMMA와 마찬가지로 내후 노화 전후의 산소 함량 변화가 미미한 것으로 보아 표면자유에너지 결과와 일치함을 확인할 수 있었다.

Figure 7는 672시간 촉진 노화후 미충전 및 충전 PMMA의 열적 안정성을 TGA로 측정한 결과이다. PMMA 복합재료가 다소 열적 안정성이 우수한 결과를 보였다.

우수한 표면 물성을 보인 대전방지제 충전 PMMA 기계적

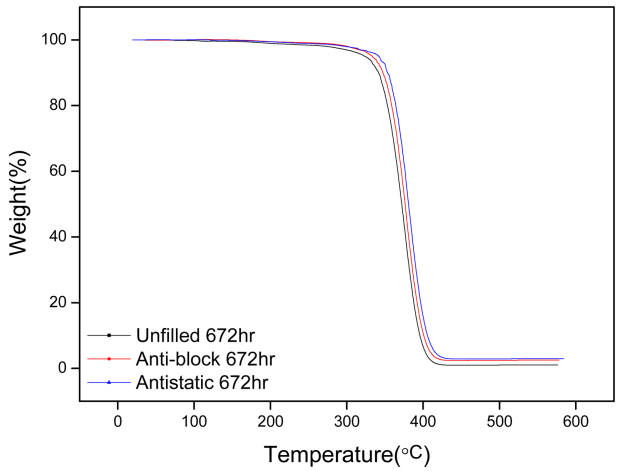

Figure 7. TGA thermograms of unfilled and filled PMMA exposed to 672 hrs of accelerated weathering.

Table 3. Mechanical Properties of Unfilled and Antistatic Agent filled PMMA

Samples \ Properties	Tensile Strength (kgf/cm^2)	Flexural Strength (kgf/cm^2)	Flexural Modulus (kgf/cm^2)	HDT (°C)	Impact Strength (KJ/m^2)	MFI (g/10 min)
Unfilled	550	1,200	36,000	98	1.5	10.2
Filled	552	1,154	35,765	97	1.5	10.9

물성을 미충전 PMMA와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 굴곡강도, 굴곡탄성률이 소폭 감소하였으나 제품 응용시 문제가 되지 않는 수준이라고 판단된다.

Conclusion

본 연구에서는 미충전 PMMA와 anti-block제 및 대전방지제 충전 PMMA 복합재료의 촉진 내후 노화 후의 광택도, 접촉각과 표면자유에너지, 표면 원소 함량 및 열적 안정성을 조사하였다. 미충전 PMMA는 촉진 내후 노화 후 광택도가 감소함을 보였다. 이를 개선하기 위하여 anti-block제와 대전방지제 충전으로 광택도 내구성이 향상되었고 대전방지제가 가장 우수한 결과를 보였다. 내후성이 우수한 PMMA의 경우 UV 조사 조건에서도 표면에 산화층이 형성되지 않아 접촉각 및 표면자유에너지의 변화가 미미하였다. 대전방지제가 충전된 PMMA는 열적 안정성이 우수하고 기계적 물성의 감소도 크지 않았다. 이를 통해 향후 대전방지제가 충전된 PMMA의 경우 내후 및 오염 등의 내구성능이 요구되는 분야에 응용되리라 기대된다.

Acknowledgments

이 조사 연구는 중소기업청 구매조건부 신제품 개발사업 (Grant No; S2241438) 의 연구지원으로 수행되었기에 감사 드립니다.

References

1. B. H. Lee, Y.-W. Chang, and H. M. Lim, “Preparation and Characterizations of Polymethylmethacrylate (PMMA)/Acrylate Rubber (ACM) Blend for Light Diffuser Applications”, *Elast. Compos.*, **50**, 49 (2015).
2. N. Y. Abu-Thabit and A. S. Hamdy, “Stimuli-responsive Polyelectrolyte Multilayers for fabrication of self-healing coatings - A review”, *Surface and Coatings Technology*, **303**, 406 (2016).
3. A. Noreen, K. M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, and A. F. Zahoor, “Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review”, *Progress in Organic Coatings*, **91**, 25 (2016).
4. D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, “Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **208**, 281 (2003).
5. C. Jie-Rong, W. Xue-Yan, and W. Tomiji, “Wettability of poly(ethylene terephthalate) film treated with low-temperature plasma and their surface analysis by ESCA”, *J. Appl. polym. Sci.*, **72**, 1327 (1999).
6. N. Inagaki, K. Narushim, N. Tuchida, and K. Miyazaki, “Surface characterization of plasma?modified poly (ethylene terephthalate) film surfaces”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys.*, **42**, 3727 (2004).
7. S.-H. Kim, D.-J. Choi, J.-S. Lee, and H.-S. Choi, “Surface Characterization of the d-PMMA Thin Films Treated by Oxygen Plasma”, *Polymer(Korea)*, **33**, 23 (2009).
8. S. Okuji, M. Sekiya, M. Nakabayashi, H. Endo, N. Sakudo, and K. Nagai, “Surface modification of polymeric substrates by plasma-based ion implantation”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **242**, 353 (2006).
9. K. Dworecki, M. Drabilc, T. Hasegawa, and S. Wasik, “Modification of polymer membranes by ion implantation”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **225**, 483 (2004).
10. S. Suzer, A. Argun, O. Vatansever, and O. Aral, “XPS and water contact angle measurements on aged and corona-treated PP”, *J. App. Polym. Sci.*, **74**, 1846 (1999).
11. Y.-J. Jang and J. Jang, “ Surface Treatment and Dyeability of Poly(phenylene sulfide) Films by UV/O_3 Irradiation”, *Textile Coloration and Finishing*, **23**, 284 (2011).
12. M.-S. Kim, Y.-J. Jang, and J. Jang, “Photo-oxidation and Dyeability of Poly Ketone by UV/O_3 Irradiation”, *Textile Coloration and Finishing*, **25**, 25 (2013).
13. M. X. Ramirez, D. E. Hirt, and L. L. Wright, “AFM Characterization of Surface Segregated Erucamide and Behenamide”, *Nano Letters*, **2**, 9 (2002).
14. T. Textor and B. Mahltig, “A Sol-Gel based Surface Treatment for Preparation of Water Repellent Antistatic Textiles”, *Applied Surface Science*, **256**, 1668 (2010).
15. M. E. L. Wouters, D. P. Wolfs, M. C. van der Linde, J. H. P. Hovens, and A. H. A. Tinnemans, “Transparent UV Curable Antistatic Hybrid Coatings on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method”, *Prog. in Organic Coatings*, **51**, 312 (2004).
16. M. Verma and L. Crewdson, “A Study of the Color Change of Automotive Coatings Subjected to Accelerated and Natural SAE Weathering Tests for Exterior Materials Durability”, SAE Technical Paper 940856 (1994).
17. D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the Surface Free Energy of Polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
18. D. H. Kaelble, “Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids”, *J. Adhes.*, **2**, 66 (1970).
19. D. Janssen, R. De Palma, S. Verlaak, P. Heremans, and W. Dehaen, “Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide”, *Thin Solid Films*, **515**, 1433 (2006).