

아크릴계 공중합체에서 이소보닐 메타크릴레이트의 함량에 의한 물리적 특성 변화

김기상 · 심상연[†]

강릉원주대학교 공과대학 생명화학공학과
(2016년 9월 9일 접수; 2016년 12월 25일 수정; 2016년 12월 27일 채택)

The Effects of the Content of Isobornyl Methacrylate in Acrylate Copolymers on Physical Properties

Ki Sang Kim · Sang-Yeon Shim[†]

*Department of Biochemical Engineering, College of Engineering
Gangneungwonju National University, Gangneung, 210-702, Korea*

(Received September 9, 2016; Revised December 25, 2016; Accepted December 27, 2016)

요약 : 내열, 코팅 및 접착특성이 우수한 아크릴계 공중합체를 설계, 제조하였다. 공중합체용 모노머로 methyl methacrylate(MMA), isobornyl methacrylate(IBMA) 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 사용하여 괴상 중합 및 유화 중합으로 반응하여 > 95% 이상 고수율로 중합체를 제조하였다. ¹H-NMR로 화학구조를 확인하였고 DSC, DMA, TGA분석으로 내열성을 확인한 결과 유리전이온도가 123 °C 이상 140 °C 까지 높게 나타났다. 또한, IBMA 성분이 증가함에 따라 저장 탄성율, 열분해온도 모두 증가하였다. 인장강도는 IBMA의 함량이 전체 모노머 조성물중 10%에서 30%로 증가함에 따라 괴상 및 유화 중합체 모두에서 22에서 30 MPa로 강도가 증가하였으며 IBMA의 소수성 특성으로 접착각은 70도에서 88도까지 증가함을 확인하였다.

주제어 : 아크릴계 공중합체, 괴상중합, 유화중합, 내열성, 접착각

Abstract : The acrylate copolymer having good thermal stability, coating and adhesion properties was designed and prepared. We prepared copolymers in >95% high yield using methyl methacrylate, isobornyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate monomers by the bulk and emulsion polymerization techniques. The ¹H-NMR spectrum was used to identify chemical structure and glass transition temperatures increased from 123 °C to 140 °C confirmed by DSC, DMA and TGA analysis. In addition, as the content of IBMA increased, storage modulus and thermal decomposition temperature increased. As the content of IBMA increased from 10% to 30% in the composition for the entire monomer, tensile strength increased from 22 to 30 MPa in both

[†]Corresponding author
(E-mail: syshim@gwnu.ac.kr)

polymers prepared by bulk and emulsion techniques. The contact angle increased from 70 to up to 88 degrees due to hydrophobic property of IBMA.

Keywords : acrylate copolymers, bulk polymerization, emulsion polymerization, thermal stability, contact angle

1. 서론

최근 들어 고분자 재료의 표면 특성 및 표면 물성 변화에 대한 관심이 높아지면서 이에 대한 연구가 급격히 증가하고 있다. 표면 물성은 재료와는 전혀 다른 특성을 가질 수 있으며 재료 고유의 물성을 유지한 상태에서 표면특성을 조절 가능함으로써 각종 구조물이나 섬유, 생체재료, 전자재료, 멤브레인 등 다양한 분야에서 활용도가 높아지고 있다[1-5].

Poly(methyl methacrylate)(PMMA)는 투명성, 내후성 및 내마모성 등이 우수한 고분자로서 각종 광학 렌즈 및 투명판에 이용되고 있으며 투명 및 코팅 특성이 우수하여 각종 재료의 코팅 조성물에도 사용되고 있다. 그러나, PMMA는 비교적 낮은 유리 전이 온도(T_g)를 나타내어 다양한 재료로 활용하는데 한계를 갖고 있으며 이를 극복하기 위하여 다른 단량체와 공중합하여 물성을 개선하려는 연구가 진행되고 있다[6-8]. 그러나, 전자재료나 의료용 재료 같은 고기능성 재료 위주로 개발되고 있어 응용범위가 한정되어 왔다. 한편, 일반적인 코팅용도로는 주로 광경화형 아크릴계가 이용되고 있는데 재료 특성상 공기에 대한 안정성이 낮아 넓은 부위에 코팅이 어렵고 작업시간에 제한이 있어 작업 속련도가 요구되어 왔다[9-12].

코팅재료는 용도에 따라 투명성, 광택성, 내열성 및 접착성 등이 요구되며 특히 기존재료와 코팅필름이 탈락되는 현상을 최대한 제어하여야 한다. 계면간 접착특성은 재료간 dipole 결합 강도를 높이는 방법이 주로 이용되는데 코팅 조성물의 친수성(hydrophilicity) 특성을 높여 dipole 강도를 증가시킨다[13-15]. 현재 주로 이용되고 있는 단량체는 acrylic acid(MA)이며 친수 특성이 우수하여 접착특성이 향상되고 있으나 중합시 acid가 radical inhibitor 역할을 하여 분자량이 낮아 어느 정도 강도를 갖는 필름제조가 어렵다는 문제점이 지적되어 오고 있다. 또한 아크릴계

코팅제는 T_g 가 ~ 100 °C로 내열 특성에 한계가 있어 아크릴계 특성을 유지하면서 내열온도를 높이는 코팅제의 개발은 용도의 다양성을 위하여 중요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 범용 코팅재료로서 내열특성과 접착특성을 동시에 가지면서 작업시간에 제한이 없는 코팅 조성물을 설계, 합성한 후 내열성, 기계적 강도 및 접착각 등 물리적 특성을 분석하여 코팅재료로서의 활용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

2.1.1. 시약

Methyl methacrylate (MMA)와 isobornyl methacrylate (IBMA)는 Aldrich Chemical사 제품으로 정제 혹은 그대로 사용하였으며 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)는 Junsei Chemical제를 진공 증류하여 사용하였다. 개시제로 사용한 azobisisobutyronitrile (AIBN)은 에탄올에 재결정하여 사용하였다. Potassium persulfate, sodium phosphate dibasic, sodium lauryl sulfate(SLS)는 Showa제를 사용하였다.

2.1.2. 실험장치

공중합체에서 각 단량체의 도입을 확인하기 위하여 $^1\text{H-NMR}$ Spectrometer (Jeol 300M, 300 MHz Multi-probe)을 이용하여 CDCl_3 용매에 시료를 녹여 측정하였다. 내열특성은 DSC (TA5000/MDSC2910 system)를 이용하여 질소 분위기 하에서 5 °C/min의 속도로 승온하여 측정하였으며 TGA (TA Instruments Q500)는 질소 분위기하에서 10 °C/min의 속도로 승온하여 분석하였다. DMA (TA Instruments Q800)는 질소 분위기에서 2 °C/min의 승온속도로 가열하였고 1Hz, strain 0.1 %에서 측정하였다. 인장강도는

Instron (Model 3367)을 이용하여 측정하였다. 접촉각은 Surface & Electro-Optics Co., Ltd.의 Phoenix300을 이용하여 측정하였으며 시료는 슬라이드 글라스 위에 합성한 중합체를 일정량 코팅한 후 60 °C 오븐에서 30분간 건조 후 냉각된 film을 사용하였다. 측정은 Sessile drop (water-in-air) 방법으로 시료당 5개를 5-10초 이내에 측정하여 평균값을 이용하였다.

2.2. 공중합체의 합성

2.2.1. 괴상 중합

시험관에 일정량의 단량체와 개시제를 vortex 로 완전히 혼합하여 용해시킨 후 공기 중 수분이 침투하지 않게 고무마개로 막고 시험관 안의 상태를 진공 분위기로 조성한 후 60 °C의 오븐에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응 후 남아있을 미반응물의 제거를 위해 중합체를 methylene chloride(MC)에 용해한 후 hexane에 침전, 분리하여 > 95% 수율로 순수한 생성물을 얻었다.

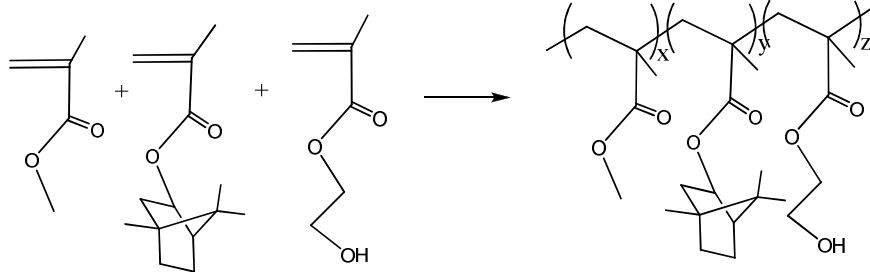
2.2.2. 유화 중합

100 ml의 둥근 바닥 플라스크에 다양한 조성의 반응물들을 주입하고 질소 분위기하에서 30분 교반한 후 70 °C로 승온하고 그 온도에서 24시간 교반하였다. 반응 후 상온으로 냉각 후 400 mesh 나일론 필터로 필터 후 라텍스를 제조하였다. NMR분석용 시료는 라텍스에 함유된 수분을 증발시켜 제거한 후 남은 고체를 MC에 용해하고 hexane에 침전시켜 순수한 생성물을 분리, 정제한 후 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공중합체의 제조

공중합체 제조를 위하여 MMA, IBMA 그리고 HEMA 를 단량체로 하여 괴상 및 유화 중합법으로 합성하였다. (Scheme 1) 또한, 중합에 따른 조성비는 Table 1, 2에 나타내었다.



Scheme 1. Synthetic scheme of (MMA-IBMA-HEMA) copolymers

Table 1. The Feed Ratios of Bulk Polymerization

ID	MMA	IBMA	HEMA	AIBN
IBHE-1-1	8	1	1	0.3
IBHE-2-1	7	2	1	0.3
IBHE-3-1	6	3	1	0.3

Table 2. The Feed Ratios of Emulsion Polymerization

ID	MMA	IBMA	HEMA	k ₂ S ₂ O ₈	Na ₂ HPO ₄	SLS	H ₂ O
LIBH-1-1	8	1	1	0.015	0.015	0.075	40
LIBH-2-1	7	2	1	0.015	0.015	0.075	40
LIBH-3-1	6	3	1	0.015	0.015	0.075	40

공중합체 구성성분으로 MMA는 투명 및 코팅 특성이 우수한 것으로 알려지고 있으며 IBMA는 bulky side-chain을 갖고 있어 내열성을 나타낼 것으로 기대되며 접착특성을 위하여 기존에 많이 사용하는 MA 대신에 radical trapping 효과가 약 하면서 큰 dipole 강도를 갖고 있어 접착 특성이 우수한 HEMA를 도입하여 내열성과 접착성 그리고 코팅특성이 우수한 공중합체를 제조하였다. 공중합체 조성은 HEMA는 10%로 일정하게 유지한 상태에서 MMA 대비 IBMA의 양을 늘리면서 물성변화를 관찰하였다. 또한, 괴상 및 유화 중합법으로 각각 합성하여 괴상중합체의 경우 유기용제에 녹여 코팅실험을 실시하였고 유화중합체의 경우는 라텍스가 제조되어 수용성 코팅이 가능하도록 하였다. Figure 1에 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 나타내었는데 3.6 ppm에서 MMA의 $\text{CH}_3\text{-O-}$, 1.8 ppm에서 IBMA의 alkyl-H, 4.0 ppm에서 HEMA의 $\text{-O-CH}_2\text{-}$ 의 peak가 관찰되었다. 따라서 각 조성물들이 공중합체내에 함유하고 있음을 확인하였다.

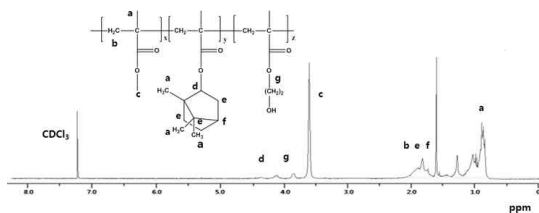


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of IBHE-1-1 copolymer

3.2. 공중합체의 내열 특성

공중합체의 T_g 를 DSC를 이용하여 측정된 결과 IBMA의 양이 10%에서 30%로 증가함에 따라 괴상 중합의 경우 123에서 135 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가하였으며 latex의 경우 121에서 128 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가함을 확인하였다. (Fig. 2)

또한, DMA를 이용하여 저장 탄성율과 T_g 를 측정된 결과 DSC 데이터와 유사하게 IBMA의 함량이 증가함에 따라 T_g 는 130에서 143 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가하는 경향을 나타내었으며 저장 탄성율의 경우도 IBMA의 bulky한 특성으로 IBMA 함량이 증가함에 따라 분자사슬의 움직임이 둔화되어 stiff한 필름이 제조되어 점도가 증가하는 것으로 보여진다. (Fig. 3, 4)

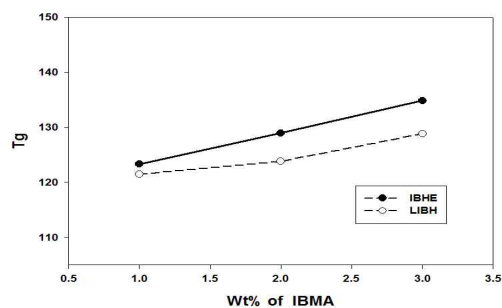


Fig. 2. T_g of MMA/IBMA/HEMA copolymers.

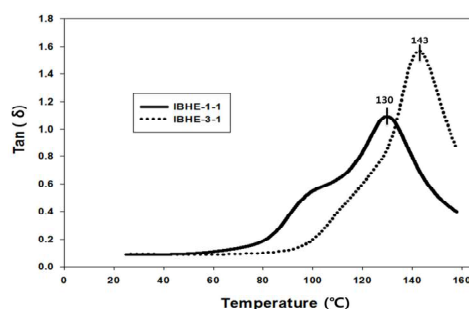


Fig. 3. $\text{Tan } \delta$ of IBHE copolymers.

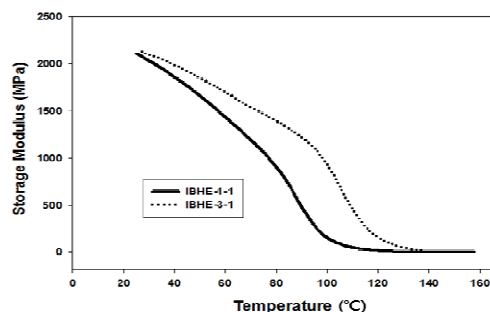


Fig. 4. Storage modulus of IBHE copolymers on DMA analysis.

Fig. 5는 TGA 분석 결과를 보여주고 있는데 괴상 중합체의 경우 200 $^{\circ}\text{C}$ 근처에서 초기 분해가 일어나고 있으며 라텍스의 경우는 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분해가 시작되었다. 또한 괴상, 유화 중합체 모두 IBMA의 함량이 10에서 30%로 증가함에 따라 열분해온도가 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

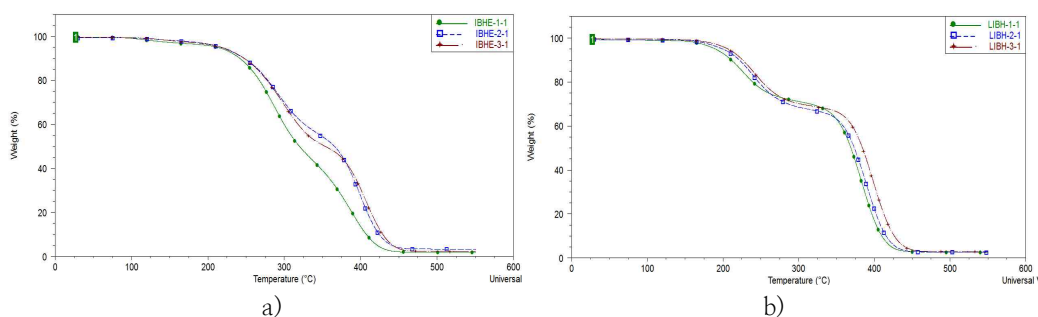


Fig. 5. TGA curves of MMA/IBMA/HEMA copolymers on a) IBHE series b) LIBH series.

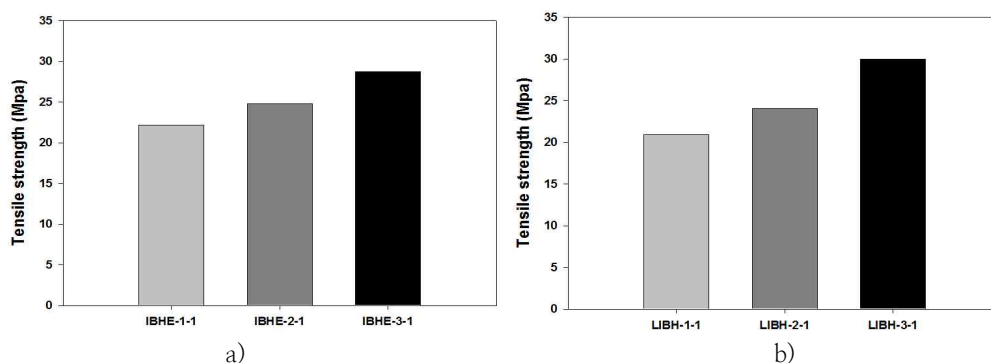


Fig. 6. Tensile strength of MMA/IBMA/ HEMA copolymers on a) IBHE series b) LIBH series.

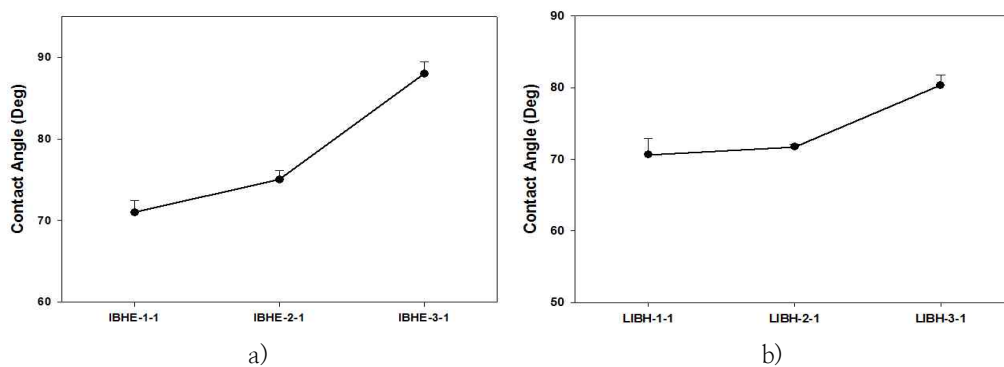


Fig. 7. Contact angles of MMA/IBMA/HEMA copolymers on a) IBHE series b) LIBH series

3.3. 공중합체의 인장강도 및 접촉각

공중합체를 슬라이드 글라스에 코팅, 건조 후에 초음파기를 이용하여 코팅한 필름을 박리, 분리하여 인장강도를 측정하였다. 그 결과 공중합체 내에 IBMA의 함량이 증가할수록 인장강도가 증가하였는데 이것은 IBMA의 bulky side-chain이 사슬움직임을 둔화시켜 stiff한 필름이 제조되어

강도가 증가하는 것으로 판단된다. 접촉각의 경우는 IBMA의 소수성(hydrophobicity)특성으로 IBMA의 함량이 증가할수록 접촉각이 증가하는 경향을 나타내고 있으며 슬라이드 글라스에서 코팅 건조된 필름의 박리가 상대적으로 조금 용이함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

코팅성이 우수하고 내열성과 접착성이 우수한 공중합체를 괴상 및 유화 중합법으로 합성하였다. 제조된 공중합체는 코팅성이 우수하여 슬라이드 글라스에 고강도 필름으로 코팅할 수 있었으며 괴상 중합체의 경우는 chloroform(CHCl_3)에 녹여 코팅하였고 유화 중합체는 라텍스가 제조되어 water-based 코팅이 가능하였다. 중합체 조성물 중 IBMA의 함량이 증가할수록 유리전이온도(T_g), 저장 탄성율, 열분해온도 등 내열성이 우수하였으며 인장강도도 증가하였다. 또한, IBMA의 소수성 특성으로 공중합체에서 IBMA의 성분이 증가할수록 접촉각은 증가하는 경향을 나타내었다.

References

1. S.H. Cho, S.R. White, and P.V. Braun, Self-healing polymer coating, *Advanced Materials*, **21**(6), 645 (2009).
2. P.A. Levkin, F.Svec, and J.M.J. Frechet, Polous polymer coatings, *Advanced Functional Materials*, **19**(12), 1993 (2009).
3. D. Zahner, J. Abagat, F. Svec, J.M.J. Frechet, and P.A. Levkin, A facial approach to superhydrophilic-superhydrophobic patterns in porous polymer films, *Advanced Materials*, **23**(27), 3030 (2011).
4. C.K. Tan, and D.J. Blackwood, Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings, *Corrosion Science*, **45**(3) 545 (2003).
5. R.J. Varley, and K.H. Leong, Polymer coatings for oilfield pipelines, *Active Polymer Coating*, **233**, 385 (2016).
6. P. Kotlink, K. Doubravova, J. Horalek, L. Kubac, and J. Akrman, Acrylic copolymer coatings for protection against UV rays, *J. of Cultural Heritage*, **15**(1) 44 (2014).
7. T.V. Nguyen, P.N. Tri, T.D. Nguyen, R.E. Aidani, V.T. Trinh, and C. Decker, Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings, *Polymer Degradation and Stability*, **128**, 65 (2016).
8. E.C. Hulmer, Notes on the formulation and application on acrylic coatings, *Studies in Conservation*, **17**, 211 (2015).
9. Z. Zhang, J. Chao, and F. Chu, Study on the synthesis and property of water-based UV-curable epoxy acrylate with low viscosity, *Advanced graphic communication, Packaging Technology and Materials*, **369**, 941 (2015).
10. M. Sangermano, A. Chiolerio, and G. Marti, P. Martino, UV-cured acrylic conductive inks for microelectronic devices, *Macromolecular Materials and Engineering*, **298**(6) 607 (2012).
11. M. Sangermano, a. Vitale, N. Razza, A. Favetto, M. Paleari, and P. Ariano, Multilayer UV-cured organic capacitors, *Polymer*, **56**(15) 131 (2015).
12. J. Zhao, W. Millians, S. Tang, T. Wu, L. Zhu, and W. Ming, Self-stratified antimicrobial acrylic coatings via one-step UV curing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**(33) 18467 (2015).
13. M.R. Chashmejahanbin, A. Salimi, and A.E. Langroudi, The study of the coating adhesion on PP surface modified in different plasma/acrylic acid solution, *International J. of Adhesion and Adhesives*, **49**, 44 (2014).
14. J. Friedrich, L. Wigant, W. Unger, A. Lippitz, H. Wittrich, and D. Prescher, Barrier properties of plasma-modified PP and PET, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **9**, 1165 (1995).
15. F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P.J. Pigram, Adhesion of polymers, *Progress Polym. Sci.*, **34**, 948 (2009).