필름 성형법에 의한 PMMA 인조석의 제조

길기승 · 김의식 · 김대수†
충북대학교 화학공학과, 컴퓨터정보통신연구소
(2002년 9월 13일 접수, 2003년 3월 10일 채택)

Preparation of PMMA Marbles by Film Molding Method

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 September 13, 2002;accepted March 10, 2003)

초록 : 상업적으로 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 인조석을 생산하기 위한 두 가지 성형 방법으로 셀 성형법과 벨트 성형법이 있다. 그렇지만 셀 성형법은 생산성 면에서, 벨트 성형법은 설비비 및 생산단가 면에서 각각 단점을 갖고 있다. 그러므로 본 연구에서는 플라스틱 필름을 주형으로 이용하여 PMMA 인조석을 생산하는 새로운 성형 가공 방법에 대한 연구를 통해 벨트 성형법 및 셀 성형법의 단점을 극복하고자 하였다. PMMA 인조석의 생산을 위한 주형용 플라스틱 필름으로는 폴리(비닐 아세테이트) 필름을 사용하였다. 우수한 필름 성형 가공성을 나타낼 뿐만 아니라 경화 후 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있는 메틸 메타크릴레이트 배합물을 제조하고 이를 사용하여 필름 성형법에 의해 PMMA 인조석을 제조하였다. 필름 성형법에 의해 제조된 PMMA 인조석의 성능은 셀 성형법과 벨트 성형법에 의해 각각 제조된 상업용 PMMA 인조석의 성능에 비해 동등 이상의 우수한 성능을 나타내었다. 그러므로 본 연구에서 개발된 필름 성형법은 PMMA 인조석의 생산을 위해 상업적으로도 적용 가능성이 큰 것으로 사료된다.

ABSTRACT : Two commercial processing methods have been used to produce poly(methyl methacrylate) (PMMA) marbles; cell molding method and belt molding method. Cell molding method has low productivity and belt molding method has high equipment cost as well as high production cost. A new production method for PMMA marbles using plastic films as molds was studied in this investigation to overcome the shortcomings of cell molding and belt molding method. As plastic film molds for producing PMMA marbles, poly(vinyl acetate) film was used. A methyl methacrylate compound, which has good processability in film molding and shows good mechanical properties after curing, was prepared and used to produce PMMA marbles by film molding method. Properties of the PMMA marbles produced by film molding method were similar to, or higher than, those of commercial PMMA marbles produced by cell molding and belt molding method respectively. The film molding method is considered to have high possibility in commercial application.

Keywords : *PMMA marbles, MMA compound, film molding, properties.*

1. 서론

건축 내장재 및 외장재로 사용되고 있는 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 인조석은 내후성과 기계적 강도가 우수하고 무늬 및 색상의 조절이 용이하며 표면 질감이 우수하고 가공성이 좋을 뿐만 아니라 사용 중 유지 및 보수성이 뛰어나기 때문에 다양한 분야에 건축 재료로 사용되고 있다.[1-3] 그렇지만 PMMA 인조석은 제조 방법이 한정되어 있을 뿐만 아니라 메틸 메타크릴레이트(MMA) 수지 배합물의 조성에 따라 PMMA 인조석의 여러 가지 물성이 크게 변하므로 PMMA 인조석의 제조를 위한 새로운 성형 방법 및 MMA 수지 배

합물의 개발에 대한 세심한 연구가 필요하다. 이러한 요구에 부응하여 PMMA 인조석의 생산을 위한 새로운 성형 가공 방법을 개발하기 위한 기초연구로서 최적 MMA 수지 배합물의 성분 및 조성을 결정하고자 하는 연구를 보고한 바 있다.[4]

대표적인 아크릴 수지라고 할 수 있는 PMMA는 광학적 투명성이 아주 양호하고 열적·기계적 특성이 우수하기 때문에 건축 내장재 및 외장재로서 뿐만 아니라 광학적 투명성이 요구되는 분야인 유리 대체 재료로서도 널리 사용되고 있다.[5-7] PMMA의 이러한 우수한 특성 때문에 PMMA 수지 블렌드 및 PMMA 공중합체에 대한 연구는 근래에도 활발히 진행되고 있으며, 이러한 연구는 주로 전통적인 관심사인 열적, 기계적 특성의 향상 뿐만 아니라 여러 광학 재료에서 필요로 하는 특수 광학적 특성 등의 기능성의 향상에 초점을 맞추고 있다.[8-17]

현재 PMMA 인조석을 제조하기 위해 상업적으로 사용되는 대표적인 성형 가공 방법으로는 셀 성형법과[18-21] 벨트 성형법을[22,23] 들 수 있다.

셀 성형법이 두 가지 성형 가공 방법 중 먼저 상업적으로 이용되어 왔다. 이 방법은 공정 측면에서 비교적 간단한 가공 방법으로서 두 장의 유리판 표면에 이형제를 도포하고 그 사이에 두께 및 크기를 조절하기 위한 spacer를 끼워 속이 빈 셀 형태의 주형을 만들어서 배합된 MMA 수지 배합물을 주형 내부의 빈 공간에 주입한 후 물을 가열 매개체로 이용하여 중합하여 경화시키는 방법이다. 이 성형 가공 방법은 설비가 간단하기 때문에 초기 투자비가 아주 적게 드는 장점이 있으나 제조하고자 하는 PMMA 인조석의 두께별로 각각의 셀 주형을 별도로 만들어서 하나씩 수작업에 의해 성형 가공하여야 하므로 생산성이 매우 떨어진다. 또한 성형한 PMMA 인조석의 표면 광택을 조절하고 두께를 맞추기 위해서 사포로 표면을 연마해 주어야 하는 단점이 있다.

벨트 성형법은 상부 및 하부에 위치한 두 개의 강철 벨트를 주형으로 사용하여 두 개의 벨트 사이를 일정한 간격으로 유지한 상태에서 만들어지는 빈 공간에 MMA 수지 배합물을 주입하고 벨트를 가열하여 중합하여 경화시키는 방법으로 셀 성형법과는 달리 연속적인 생산이 가능한 성형 가공 방법으로서 생산성이 아주 우수하다. 그러나 엄청난 규모의 설비가 필요하기 때문에 생산 단가를 상승시키는 요인이 될 뿐만 아니라 성형된 PMMA 인조석은 표면 광택을 조절하기 위해서 셀 주형법의 경우와 마찬가지로 표면을 사포로 연마해 주어야 하는 단점이 있다.

본 연구에서는 PMMA 인조석의 제조에 이용되는 이러한 두 가지 성형법의 단점을 보완하기 위해서 플라스틱 필름을 주형으로 이용하는 새로운 성형 가공법에 대한 연구를 진행하였다. 이 새로운 성형 가공법의 공정 및 특징을 고찰하였고 이 방법에 의해 제조된 PMMA 인조석의 성능을 조사하여 셀 성형법 및 벨트 성형법에 의해 제조된 상업용 PMMA 인조석의 성능과 비교하여 고찰하였다.

2. 실험

시약 및 재료. MMA 수지 배합물을 제조하기 위하여 MMA(LG MMA Co.)가 단량체로 사용되었고, PMMA (IF850, LG MMA Co.)가 MMA 시럽 제조용 PMMA 고분자로 사용되었다. MMA 수지의 가교중합을 위하여 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA, Sartomer Co.)를 가교제로 사용하였다. 무기 충전제로 사용된 BW-153(Sumitomo Chem. Co.)은 주성분이 $Al(OH)_3$이고 평균 입경이 15 μm이었다. MMA 수지와 충전제 사이의 결합을 증진시키기 위하여 실란 커플링제인 A-174(Shinetsu Co.) 및 산성 커플링제인 아크릴산을 사용하였다. PMMA 시럽 제조과정에서 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 분산제로 사용하였으며, *n*-dodecylmercaptan(*n*-DDM, Chevron Philips)은 MMA 수지의 중합반응 속도 및 분자량을 조절하기 위한 연쇄이동제로 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 중합 반응 개시제인 benzoil peroxide (BPO)를 사용하였다.

MMA 수지 배합물의 필름 성형 가공을 위한 주형용 필름으로는 두께 40 μm의 poly(vinyl acetate) (PVAc) 필름 (HI-SELON C-200AX, 일합필름)을 사용하였다.

MMA 시럽 및 배합물 제조. 먼저 MMA 시럽의 제조를 위해 온도 조절 및 교반이 가능한 대형 믹서 내에 MMA 단량체를 일정량 투입하여 단량체의 온도가 약 60 ℃가 될 때까지 60~80 rpm으로 교반하였다. 단량체의 온도가 60 ℃에 도달하면 이미 투입된 MMA 함량의 20 wt%에 해당하는 양의 PMMA 비드(bead)를 믹서 내에 여러 차례 나누어 투입한 후 믹서 내부의 온도를 60±3 ℃로 유지시키면서 60분간 교반하여 PMMA 비드가 완전히 용해된 MMA 시럽을 얻었다.

이렇게 준비된 MMA 시럽의 양 100을 기준으로 하여 가교제인 EGDMA 3 phr, 커플링제인 A-174 1.8 phr, 아크릴산 0.3 phr, 습윤분산제인 BYK-W980 0.3 phr, 연쇄이동제인 *n*-DDM 0.4 phr, 그리고 개시제인 CPN 0.2 phr, BPO 0.1 phr, BPEH 0.3 phr을 대형 믹서에 투입한 후 내부의 온도를 60±3 ℃로 유지시키면서 15분 동안 1차 혼합한 다음 여기에 무기 충전제인 BW-153을 180 phr 투입하여 15분 동안 2차 혼합하였다. 이 때 MMA 배합물의 점도를 6000～8000 cp 정도로 조절하는 것이 PMMA 인조석의 가공 공정 측면에서 적당하므로 이 범위를 벗어나지 않도록 주의 깊게 조절하였다. 배합물의 점도가 6000～8000 cp 범위 내에 들면 소포제인 DC-1400을 0.1 phr 투입하며 10분간 3차 혼합하면서 진공을 걸어 기포를 제거하였다. 진공에 의한 기포 제거가 끝나면 MMA 수지 배합물의 점도가 11000～13000 cp 였다.

물성 측정 기기 및 방법. 필름 성형법에 의해 제조된 PMMA 인조석 조각을 물에 담가 본 결과 가라 앉았기 때문에 밀도가 1보다 크다는 것을 알 수 있었으므로 정밀한 눈금 실린더와 저울을 이용하여 PMMA 인조석 조각의 부피와 질량을 측정할 수 있었으며 이렇게 구한 질량을 부피로 나눔으로써 밀도를 구할 수 있었다. 오차를 줄이기 위하여 5회 이상 측정하여 평균값을 취하였다.

건축 내·외장재로의 적용을 고려할 경우 PMMA 인조석의 물성 중 가장 중요한 것은 기계적 특성이다. 그러므로 PMMA 인조석의 굴곡 특성 및 인장 특성을 조사하였다. 먼저 3점 굴곡 시험을 진행하기 위하여 만능재료시험기 (Instron Series IV)를 사용하였으며, ASTM D-790 규격에 준하여 PMMA 인조석의 굴곡 강도 및 굴곡 탄성율을 측정하였다. 만능재료시험기의 cross head speed는 1 mm/min으로 고정하여 실험하였으며, span-to-depth ratio가 4:1이 되도록 판상의 PMMA 시편을 제작하고 실험 장치를 구성하여 실험하였다. PMMA 인조석의 인장 특성 실험은 ASTM D-638 규격에 준하여 실험하였다. 굴곡 시험의 경우와 같은 만능재료시험기를 이용하였으며 굴곡 시험의 경우와 마찬가지로 cross head speed는 1 mm/min으로 고정하여 실험하였다. 시편의 제작 및 측정 과정에서 수반되는 오차를 줄이기 위하여 5개 이상의 시편에 대해 시험하여 평균값을 취하였다.

제조된 PMMA 인조석의 주요 용도가 건축용 내·외장재인 점을 고려해볼 때 표면 물성 또한 실질적인 응용 시 매우 중요하므로 경도(hardness)를 측정하였다. 아크릴 판재의 경도를 측정하기 위하여 바콜(Barcol) impresser Type 935를 이용하여 측정하였으며, 측정방법은 ASTM D-2583 규격을 이용하였다.

PMMA 인조석의 충격 강도는 ASTM D-256 규격에 준하여 상온에서 실험하였다. Izod type의 형태로 시편을 만들어 충격 시험을 진행하였다. Izod type의 형태의 시편의 충격 시험에 적합한 CEAST 충격시험기(RESIL IMPACTOR)를 사용하여 충격 강도를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

필름 성형 공정 개발. 본 연구에서 고안된 필름 성형법에 의해 PMMA 인조석을 생산하는 전체 공정에 대한 흐름도를 Figure 1에 개략적으로 나타내었다. 필름 성형법의 핵심 요소는 플라스틱 필름을 주형의 일부분으로 사용할 뿐만 아니라 연속 공정이 가능하다는 것과 플라스틱 필름의 표면 형상을 성형 가공되는 PMMA 인조석 표면에 그대로 전사되도록 하여 인조석 표면의 질감 조절이 가능하므로 인조석 표면 특성의 조절을 위해 사포를 사용하는 등의 연마 가공이 불필요하다는 것이다.

배합된 MMA 배합물을 필름 성형법에 의해 성형 가공하기 위하여 주형의 위 아래 부분을 PVAc 필름이

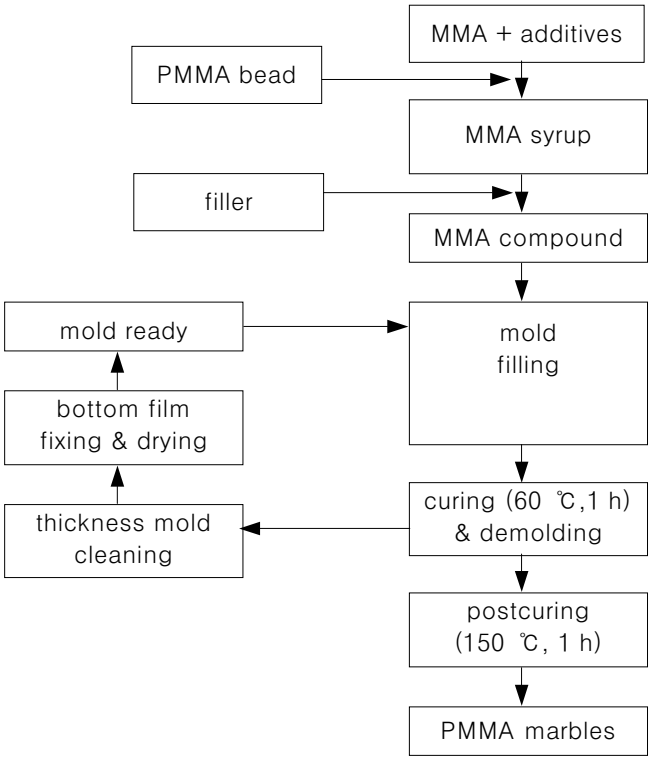


Figure 1. Procedure for producing PMMA marbles by film molding method.

담당하도록 설계하였다. 주형 몸체를 이동시키기 위한 캐리어 윗면에 PVAc 필름을 편평하게 깔고 그 위에 상하부가 열린 두께 주형 틀을 놓고 두께 주형 틀의 아래 부분을 PVAc 필름과 잘 밀착시켜 여기에 부어 넣는 MMA 배합물이 새어 나가지 않도록 하였다. 두께 주형 틀에 MMA 배합물을 가득 채운 다음 성형 가공되는 MMA 배합물이 일정한 두께를 갖도록 주형의 위 부분을 코팅 나이프로 긁어 주어 편평하게 하고 그 위에 다시 PVAc 필름을 덮는데 이 때 MMA 배합물과 PVAc 필름 사이에 공기 층이 생기지 않도록 설계하였다. 이러한 과정을 거치면 두께 주형 틀에 의해 만들어진 공간에 MMA 배합물을 주입하는 캐스팅 과정이 완료되며 곧 바로 MMA 수지의 중합 반응을 위한 경화 과정이 뒤따르도록 공정을 설계하였다.

MMA 배합물의 최적 경화반응 조건은 경화된 PMMA 인조석의 표면 특성 및 기계적 물성을 고려하여 설정된 연구 결과를[4] 참조하여 설정하였다. 그러므로 1차 경화 반응을 60 ℃에서 1시간 진행시킨 후 두께 주형 틀로부터 PMMA 인조석을 분리하여 후경화 반응을 150 ℃에서 1시간 진행시키면 표면 평활성이 우수하고 균열도 없을 뿐만 아니라 물성도 우수한 PMMA 인조석을 얻을 수 있었다.

필름 성형용 수평식 주형 설계. 본 연구에서는 필름 성형법에 가장 적합한 두께 주형 틀의 구조를 결정하기 위하여 Figure 2에 나타낸 세 가지 형태의 수평식

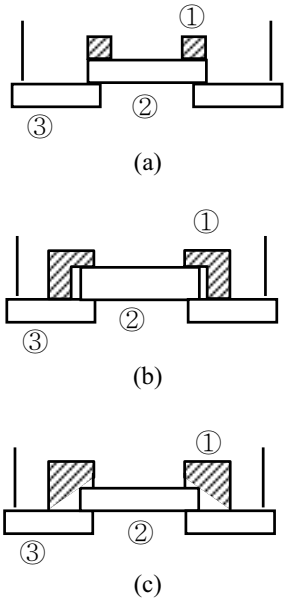


Figure 2. Possible structures of the mold body for film molding method. (a) free mold (thickness), (b) fixable mold, and (c) fixed mold.

주형의 구조에 대해 검토 및 분석하였다. Figure 2의 그림은 두께 주형 틀의 가로 방향, 즉 두께 주형 틀에 MMA 배합물을 채우기 위해 진행하는 방향의 중간 부분을 절단한 모습을 나타내고 있으며 맨 윗부분 ①이 두께 주형 틀에 해당하고 이를 받치고 있는 부분 ②가 캐리어의 상판, 그리고 ③이 캐리어의 몸체부분에 해당한다.

구조 (a)는 PMMA 인조석의 두께를 결정하는 주형 틀이 고정되지 않아 성형 가공 과정 중에 다소 움직일 수 있기 때문에 PMMA 인조석의 일정한 두께 유지에 어려움이 있을 뿐만 아니라 MMA 배합물의 경화 반응 과정에서 중합에 의해 유도되는 밀도의 변화에 따른 PMMA 인조석 내부의 응력에 의한 두께 주형 틀의 변형에 대처하기 어려운 구조를 나타내고 있다.

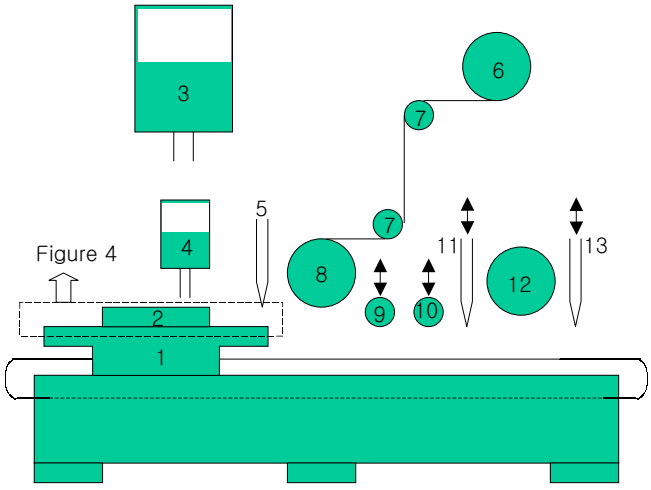
구조 (c)는 두께 주형 틀이 캐리어에 고정된 일체형 구조이므로 성형 가공 과정에서 두께 주형 틀의 움직임을 방지할 수 있어 PMMA 인조석의 두께 제어 면에서는 장점이 있지만 두께 주형 틀에 문제가 발생할 경우 주형 몸체 부분 전체를 교체해야 하는 단점이 있을 뿐만 아니라 하부 PVAc 필름의 투입 과정이 용이하지 않기 때문에 하부면에 별도의 이형 처리를 해 주어야 하는 단점도 있다.

따라서 구조 (a)와 구조 (c)의 단점을 극복하고 두 구조의 장점을 어느 정도 살릴 수 있는 구조의 설계가 필요하며 결과적으로 구조 (b)가 바로 그러한 특징을 갖고 있다. 구조 (b)는 두께 주형 틀을 캐리어 몸체에 한 시적으로 고정하는 형태로 두께 주형 틀을 캐리어 몸체에 고정하기 위한 과정이 필요하다는 점만을 제외하면 PMMA 인조석의 두께를 일정하게 유지할 수 있을 뿐만 아니라 주형 틀 하부에 필름 투입이 용이하여 성형 가공성 측면에서 볼 때 적용 가능성이 가장 좋은 구조로 판단되었다. 그러므로 본 연구에서 고안한 필름 성형 장치는 구조 (b)를 적용하여 제작하였다.

필름 성형 공정 해석. 본 연구에서 고안한 필름 성형 장치에 대한 개략도를 Figure 3에 나타내었다. 뿐만 아니라 Figure 3에 표시한 사각형 점선 내부의 두께 주형 틀 부분을 보다 상세히 Figure 4에 도시하였다. 이 장치를 이용하여 PMMA 인조석을 제조하는 공정의 각 단계에 대해 살펴보면 다음과 같다.

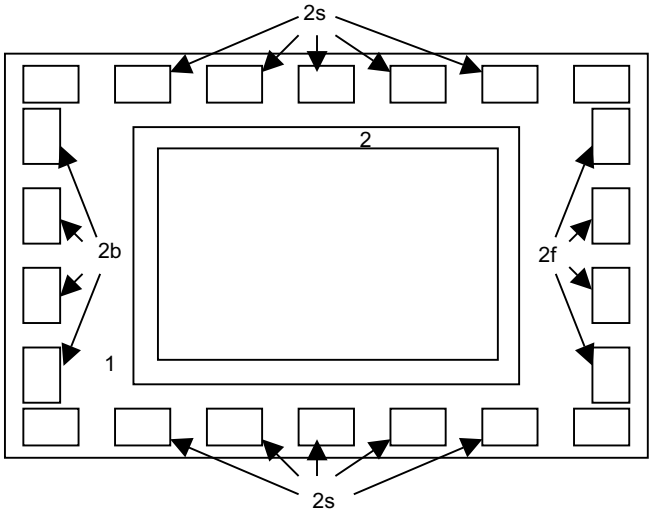
(1) MMA 배합물 주입

먼저 준비된 두께 주형 틀(2)을 캐리어(1)의 상부에 단단히 고정시킨다. 본 연구에서는 두께가 13 mm인 두께 주형 틀을 사용하였다. 이 때 두께 주형 틀의 밑 부분과 캐리어의 윗면 사이에 PVAc 필름을 넣고 나중에 투입되는 MMA 배합물이 새지 않도록 두께 주형 틀의



(1) carrier (2) mold (3) MMA compound tank (4) regulating tank (5) coating knife (6) film roll (7) guide roll (8) upper film coating roll (9) film fixing roll (front, back) (10) film fixing roll (side) (11) film cutter (front) (12) guide roll (13) film cutter (back)

Figure 3. A schematic diagram of the processing apparatus for film molding.



1. carrier 2. mold 2f. front pins 2b. back pins 2s. side pins.

Figure 4. Top view of the mold body.

아래 부분을 잘 밀착시키는 것에 주의를 기울인다. 그런 다음 미리 배합한 MMA 배합물을 주입 용기(3)에 투입한다. 코팅 나이프(5)와 상부 필름 도포 롤(8)의 높이를 두께 주형 틀의 상부와 같게 하고, 전후 필름 고정 롤(9) 및 좌우 필름 고정 롤(10)의 높이를 두께 주형 틀의 하부와 높이를 일치시킨 후 캐리어를 이동시켜 두께 주형 틀의 앞부분이 MMA 배합물 완충 주입 용기(4)에 도달하면 캐리어를 멈추고 MMA 배합물 주입 용기를 열어서 배합물을 투입하여 배합물이 두께 주형 틀 내에 충분히 채워지도록 하면서 캐리어를 이동시킨다. 여기서 코팅 나이프는 두께 주형 틀 내부의 배합물의 높이를 균일하게 하는 역할을 하며, 상부 필름 도포 롤은 두께 주형 틀 상부에 상부 필름을 부착시키는 역할을 하게 된다. 이때 배합물과 상부 필름 사이에 공기가 유입되지 않게 주의해야 한다. 두께 주형 틀의 앞부분이 전후 필름 고정 롤의 위치에 오면 롤을 내려 두께 주형 틀을 받치고 있는 캐리어 상판의 앞 부분에 위치한 핀(2f)에 필름을 고정시키며 전후 필름 절단기(11)로 필름을 절단한 후 전후 필름 고정 롤을 원래 위치로 복귀시킨다. 좌우 필름 고정 롤은 두께 주형 틀의 좌우 핀(2s)에 상부 필름의 좌우를 고정시킨다. 배합물 완충 주입용기까지 두께 주형 틀의 후반이 이동되면 배합물 주입 용기의 아래 부분을 닫는다.

두께 주형 틀을 받치고 있는 캐리어 상판의 좌우 뒷부분에 위치한 후반 핀이 전후 필름 고정 롤에 오면 롤을 내려 캐리어 상판 뒷부분의 후반 핀(2b)에 필름을 고정시키며 두께 주형 틀의 후반 부분이 후반 필름 절단기(13)를 지나면 필름 유도 롤(12)을 내려 유도 롤에 장착된 핀이 필름을 잡게 한 후 후반 필름 절단기로 필름을 절단한다. 필름 권출기(6)는 두께 주형 틀 성형 시 상부 필름을 계속적으로 공급하는 역할을 하며 필름의 전후 장력을 일정하게 유지하는 역할도 한다. 필름 펼침 롤(7)은 상부 필름의 폭 방향 주름을 방지하는 역할을 한다. 본 연구에서는 캐리어의 속도를 1.5 m/분으로 설정하였다.

(2) 1차 경화

필름 성형 장치로부터 MMA 배합물이 주입된 두께 주형 틀을 1차 경화로에 투입하여 1차 경화 반응을 시킨다. 1차 경화 조건은 60 ℃, 1시간으로 설정하였다. 본 연구에서는 PMMA 인조석의 제조를 위한 새로운 성형 가공 공정의 연구 및 개발에 초점을 맞추었기 때문에 필름 성형 장치로부터 MMA 배합물이 주입된 두께 주형 틀을 경화로에 투입하여 경화시키는 반연속 공정의 형태로 비교적 간단하게 설계되었지만 상업적으로는 필름 성형 장치와 경화 장치를 연결하여 연속 공정으로 설계하는 것도 가능하다.

(3) PMMA 인조석 탈형

1차 경화가 완료되면 일차적으로 경화된 PMMA 인조석을 두께 주형 틀로부터 분리한다. PMMA 인조석의 위아래면 주형으로 사용되는 PVAc 필름이 제조되는 PMMA 인조석의 표면 특성을 결정하므로 1차 경화된

PMMA 인조석을 두께 주형 틀로부터 분리하는 과정에서 두께 주형 틀의 상하부를 이루고 있는 필름이 분리되지 않도록 주의한다.

(4) 후경화

두께 주형 틀로부터 분리된 PMMA 인조석의 상하부 PVAc 필름이 PMMA 인조석으로부터 분리되지 않고 부착되어 있는 상태로 후경화를 시킨다. 후경화 조건은 PMMA 인조석의 두께에 따라 결정되며, 주로 경화 온도 및 시간에 차이가 난다. 본 연구에서는 두께 13 mm의 PMMA 인조석의 충분한 경화를 위해 150 ℃에서 1시간 동안 후경화 하였다.

(5) 두께 주형 틀 청소

1차 경화 후 일차적으로 경화된 PMMA 인조석을 두께 주형 틀로부터 탈형한 다음 두께 주형 틀의 내부를 청소하고 왁스로 1~2 회 닦아 준다.

(6) 하부 필름 도포 및 건조

청소된 두께 주형 틀의 하부에 PVAc 필름을 도포하고 팽팽하게 당겨 캐리어 상판의 핀에 고정시킨 후 두께 주형 틀을 그 위에 고정시킨다. 이때 두께 주형 틀을 받치는 캐리어의 상판과 필름 사이에 이 물질이나 공기가 유입되지 않도록 주의한다. 두께 주형 틀을 고정시킨 후 두께 주형 틀 몸체를 건조시켜 필름의 팽창을 방지함으로써 주름이 없게 하여 경화된 PMMA 인조석의 표면 특성을 떨어뜨리는 것을 방지한다.

(7) 주형 대기

준비된 두께 주형 틀 몸체를 필름 성형 작업선에 대기시킨다. 이때 두께 주형 틀 안으로 이 물질이 투입되지 않게 주의한다.

PMMA 인조석의 물성. 본 연구에서 고안한 필름 성형 장치를 이용하여 제조된 PMMA 인조석의 주요 물성을 Table 1에 정리하여 나타내었다. 뿐만 아니라 Table 1은 본 연구에서 필름 성형법에 의해 제조된 PMMA 인조석의 주요 물성을 기존의 상업적인 PMMA 인조석의 물성과 비교하여 나타내고 있다. 본 연구에서 고안된 성형 가공 방법인 필름 성형법을 이용하여 제조한 PMMA 인조석의 물성이 기존의 공정인 벨트 성형법이나 셀 성형법에 의해 제조된 PMMA 인조석의 물성에 비해 전혀 손색이 없음을 알 수 있다. 그러므로 본 연구를 통해 고안된 PMMA 인조석의 제조 공법은 상업적인 적용 가능성이 아주 큰 것으로 판단된다.

Table 1. Properties of PMMA Marbles Produced by Various Molding Methods

property	unit	film molding (this work)	belt molding	cell molding
density	g/ cm^3	1.75	1.71	1.80
hardness(Barcol)	°	65	65	61
tensile strength	$kg_f \cdot cm/cm^2$	350	370	180
flexural strength	kg_f/cm^2	750	750	540
flexural modulus	kg_f/cm^2	107700	90600	82000
impact strength(IZOD)	$kg_f \cdot cm/cm^2$	1.45	1.49	1.27

PMMA 인조석의 제조를 위해 현재 상업적으로 널리 이용되고 있는 셀 성형법과 벨트 성형법은 모두 PMMA 인조석을 경화시킨 후 표면 특성을 부여하기 위하여 표면을 연마하는 별도의 공정이 필요하여 생산성이 저하되는 단점이 있다. 뿐만 아니라 셀 성형법의 경우는 혼합물을 각각의 셀별로 일일이 주형하여 물속에 함침시켜 온도를 올려서 경화해야 하므로 생산성이 극히 저하되고 PMMA 인조석으로서의 중요한 물성인 굴곡강도, 탄성율, 경도 및 후가공 특성이 떨어지는 단점이 있으며, 벨트 성형법의 경우는 두 개의 스틸 벨트를 사용하여 연속적으로 두 벨트 사이에 PMMA 배합물을 주형하여 성형하기 때문에 생산성은 우수하지만 수백미터의 스틸 벨트를 기본으로 하는 거대한 설비가 필요한 단점이 있다.

본 연구에서는 이런 두 가지 성형법의 단점을 보완하여 별도로 PMMA 인조석 표면을 연마하지 않고도 은은한 질감을 가진 무광 표면 등을 PVAc 필름의 표면에 따라 자유롭게 만들 수 있을 뿐만 아니라 기계적 물성도 뛰어난 PMMA 인조석을 만들 수 있는 새로운 제조 공정을 연구 개발하였다. 필름 성형 가공을 주축으로 하는 이 새로운 제조 공정에서는 플라스틱 필름을 주형으로 사용하여 이형성을 부여함과 동시에 표면의 광택을 조절하는 것이 가능하며 반연속적 및 연속적으로 성형 가공할 수 있는 장점이 있기 때문에 비교적 적은 자본으로 설비의 설치가 가능하고 우수한 생산성의 확보가 가능하므로 상업화 하기에 우수한 방법으로 판단된다.

4. 결론

PMMA 인조석을 생산하기 위한 기존의 성형 가공 방법인 셀 주형법의 생산성을 향상시키기 위해서 뿐만 아니라 벨트 주형법의 설비비 및 생산 단가를 낮추기 위하여 플라스틱 필름을 주형으로 사용하여 PMMA 인조석을 생산하는 새로운 성형 가공 방법을 연구 개발하였다. PVAc 필름은 PMMA 인조석의 성형 가공을 위한 주형용 플라스틱 필름으로서 뿐만 아니라 경화된 PMMA 인조석의 표면 특성을 결정하는 중요한 역할을 담당하였다. 배합된 MMA 수지 배합물은 우수한 필름 성형

가공성을 나타냈을 뿐만 아니라 우수한 기계적 특성을 나타내는 PMMA 인조석으로 경화되었다. 본 연구에서 고안된 필름 성형법에 의해 제작된 PMMA 인조석의 성능은 셀 성형법과 벨트 성형법에 의해 각각 제작된 상업용 PMMA 인조석의 성능에 비해 동등 이상의 우수한 성능을 나타내었다. 그러므로 본 연구에서 새로이 개발된 필름 성형법은 PMMA 인조석의 생산을 위해 상업적으로도 적용 가능성이 큰 것으로 판단된다.

References

1. M. B. Horn, *Acrylic Resins*, Reinhold Publishing Co., New York, 1960.
2. 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. K. S. Gil, E. S. Kim, and D. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **27**, 142 (2003).
5. P. K. T. Oldring, *Specialty Finishes - Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints*, SITA Technology Ltd, Vol **5** (1997).
6. P. K. T. Oldring, *Formulation - Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints*, SITA Technology Ltd, Vol **6** (1998).
7. P. K. T. Oldring, *Waterborne & Solvent Based Acrylics and Their End User Applications*, SITA Technology Ltd, 1999.
8. P. M. Stefani, C. C. Riccardi, P. M. Remiro, and I. Mondragon, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2013 (2001).
9. M. D. Elkovitch, L. J. Lee, and D. L. Tomasko, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2108 (2001).
10. J. G. Mallette, A. Marquez, O. Manero, and R. Castro-Rodriguez, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2272 (2000).
11. C. B. Lin and L. C. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1931 (2000).
12. J. M. Cheriere, L. Belec, and J. L. Gacougnolle, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1664 (1997).
13. M. Taimoori, H. Modarress, A. A. Saboury, and A. A. Moosavi-Movahedi, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 867 (2001).
14. B. J. P. Jansen, S. Rastogi, H. E. H. Meijer, and P. J. Lemstra, *Macromolecules*, **34**, 3998 (2001).
15. A. P. Smith, H. Ade, C. M. Balik, C. C. Koch, S. D. Smith, and R. J. Spontak, *Macromolecules*, **33**, 2595 (2000).
16. Y. Aoki and T. Tanaka, *Macromolecules*, **32**, 8560 1999.
17. R. B. Duggins, U.S. Patent 3,775,364, 1973.
18. S. M. Shobert, U.S. Patent 2,390,129, 1945.
19. C. Rossetti and R. S. A. Acacias, U.S. Patent 3,551,541, 1970.
20. J. E. Petri, U.S. Patent 3,131,242, 1964.
21. M. M. Bernard, N. J. Newark, and E. Clayton, U.S. Patent 2,369,593, 1945.
22. S. Tayama and N. Kusakawa, Japan Patent 01-053,893,B, 1989.
23. S. Tayama and N. Kusakawa, Japan Patent Application 57-173,553, 1982.