

IPTES를 이용한 실리카/에폭시 하이브리드 물질의 제조 및 특성 연구

박정훈, 김성우*
 경기대학교 화학공학과
 (wookim@kyonggi.ac.kr*)

Preparation and Characteristics of Silica-Epoxy Hybrid Materials by addition of IPTES

Jeong Hoon Park, Seong Woo Kim*
 Department of Chemical Engineering, Kyonggi University
 (wookim@kyonggi.ac.kr*)

서론

유기-무기 하이브리드 물질은 고기능성을 부여하는 신재료로서 플라스틱의 내마모성 코팅, 유리의 친수성/소수성 코팅, 금속의 내식성 코팅, 그밖에 정전기 방지, 기체차단성, 가스감지 등 다양한 코팅분야에서 폭넓게 응용되고 있다.¹ 그중에 졸-겔 공정²을 통하여 제조한 실리카/에폭시 하이브리드 물질은 내화학적, 내열성, 기계적 특성등의 고기능성을 발현할 수 있는 잠재성을 가진 재료이다.³ 특히 실리카의 뛰어난 경도, 투명성과 에폭시 수지의 유연성에 의한 크랙방지효과와 고유의 우수한 기계적 특성, 접착성등이 결합함으로써 내마모성 코팅에 적용에 있어 유리한 조건을 가지고 있다. 또한 단량체인 에폭시 수지를 직접 사용하기 때문에, 유기/무기 네트워크 구조가 동시에 발생하여, IPN(Interpenetrating Networks)구조를 형성할 수 있어서 분자단위로 더욱 균일하게 분포된 하이브리드의 제조가 가능하다.

이러한 실리카/에폭시 하이브리드 물질의 유기-무기상간의 결합력을 향상을 위하여 커플링제가 많이 사용되는데, 이중에 내마모성 코팅분야를 포함하여 가장 많이 사용되어 온 물질은 GPTMS(3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane)등의 에폭시 실란류이다.^{3,4} 이 물질은 에폭시기의 고리열림을 유발할 수 있는 촉매를 사용하여, 실리카와 에폭시 수지간의 공유결합에 의한 가교가 가능하여 널리 사용되고 있는 실란제이다.

우리는 앞선 연구에서 내마모성에 적용하기 위한 실리카/에폭시 하이브리드 물질을 실리카 전구체인 TEOS(tetraethoxysilane)와 DEGBA(diglycidyl ether of bisphenol-A)형태의 에폭시 수지 그리고 무수물 계통의 경화제를 사용하여 제조하였고, 이 때 커플링제로써 GPTMS를 사용함으로써, 향상된 내마모성의 하이브리드 코팅제를 제조할 수 있었다. 본 연구에서는 이러한 무수물 경화 시스템의 에폭시를 사용하는 실리카/에폭시 하이브리드 물질을 제조함에 있어, 내마모성을 더욱 향상시키기 위하여 실란 커플링제로써 IPTES(3-isocyanatopropyltriethoxysilane)를 사용하였다. IPTES는 히드록시기와 높은 반응성으로 우레탄 결합을 형성하는 이소시아네이트기를 가지고 있어, 히드록시기를 가진 재료에 응용할 경우 아주 효과적인 실란제이다. 에폭시 수지도 역시 히드록시기를 가지고 있어 IPTES가 많이 응용되어지고 있다.⁵ 또한 에폭시 수지의 경우에는 히드록시기와 공유결합을 형성함은 물론 120°C 이상에서는 에폭시기와도 반응하여 기계적 물성을 더욱 향상시키는 2-oxazolidone 결합구조를 형성하여, 더욱 향상된 내마모성을 얻을 수 있었다.

이러한 IPTES와 에폭시 수지의 최적 반응조건과 결합메카니즘을 규명하기 위하여 하이브리드 졸과 겔의 IR 분석을 실시하였고, 또한 모폴로지, 열적거동, 투명성등을 관찰하여 IPTES가 상거동 및 결합에 미치는 영향을 조사하였다. 하이브리드 코팅층의 내마모성은 제조된 하이브리드 졸을 PET 표면에 코팅한 후 표면 마모에 의한 haze(%값)의 변화를 관찰하여 측정하였다.

실험

무기네트워크를 구성하는 실리카의 전구체는 Acros Organics Company에서 구입한 TEOS(tetraethoxysilane)를 사용하였으며, 유기성분을 이루는 에폭시 경화물은 DGEBA 형태의 에폭시 수지(YD-128), 경화제(Methyltetrahydrophthalic anhydride)를 질량비 55:45로 하여, 여기에 경화촉진제(3차아민)를 약 2phr정도 첨가한 무수물 경화시스템을 사용하였으며, 모두 국도화학에서 제공받았다. 또한 유기-무기상의 결합력을 증가시키기 위한 실란 커플링제로 Aldrich사의 IPTES(3-isocyanatopropyltriethoxysilane)를 사용하였으며, IPTES와 에폭시의 우레탄 반응촉매로 Air Product사의 PC-8(cyclohexanamine)을 2phr정도 첨가하였다.

하이브리드 졸을 제조하는 과정은 다음과 같다. 유기성분을 구성하는 Modified epoxy solution을 제조하기 위하여, 에폭시 수지와 IPTES 그리고 우레탄 반응촉매인 PC-8의 혼합액을 60°C-140°C까지의 다양한 온도에서 약 3-4시간동안 교반하였다. 이 때, FT-IR로 분석하여 2270cm⁻¹부근의 NCO기의 흡수피크가 완전히 사라질 때까지 반응시켰다. 반응이 완료된 에폭시 용액은 에폭시 경화제를 첨가하여 30분가량 교반한 후, 3차아민 경화촉매를 첨가하고 다시 1시간동안 추가로 교반하였다. 그리고 이와 동시에 TEOS:Ethanol:H₂O를 1:2:2의 몰비로 혼합하고 소량의 HCl 산촉매를 첨가한 후, 1시간 동안 교반하여 실리카 졸을 제조하였다. 그다음 실리카 졸을 에폭시 혼합용액에 서서히 첨가하여 혼합한 후, 약 1시간 동안 교반하여 주었다.

제조된 하이브리드 졸을 PET 필름위에 Spin coating 방식으로 코팅한 후, 100°C에서 3시간동안 열풍 건조기를 이용하여 건조 및 경화시켰으며, 또한 하이브리드 졸을 그대로 같은 조건에서 경화시켜 하이브리드 겔을 제조하였다.

제조된 하이브리드 졸과 겔은 실리카 함량, 실란제의 함량(IPTES), 그리고 IPTES와 에폭시의 경화온도에 따라 FT-IR 분석 및 FE-SEM을 통한 상구조 분석, DSC를 통한 유리전이 거동 분석을 실시하였으며, PET에 코팅된 필름은 UV-Visible spectrometer를 이용하여 투명성, 그리고 Taber형 마모테스터와 haze meter를 이용하여 마모에 의한 haze(%)값을 통하여 마모저항성을 측정하였다.

결과 및 토의

FT-IR 분석 반응온도에 따른 IPTES와 에폭시 수지 혼합물의 반응 전, 후의 IR 흡수피크는 Figure 1과 같다. 우선 반응전의 흡수피크인 (a)와 온도에 따른 반응후의 흡수피크인 (b)-(f)를 비교하면 우선 2270cm⁻¹ 부근의 NCO기의 흡수피크가 반응 전후로 사라진 것을 볼 때, IPTES의 NCO기가 모두 반응한 것을 알 수 있었다. 그리고 반응 후에 생성된 결합의 형태는 NCO기가 반응한 후 생성된 C=O결합의 흡수피크를 통해 확인할 수 있는데, 반응온도에 따라 생성물의 흡수피크는 크게 60°C에서 반응한 (b), 80-100°C인 (c)와 (d), 120-140°C인 (e)-(f)의 세부류로 분류할 수 있다. (b)의 경우 우레아 결합내의 C=O의 피크(1640cm⁻¹)가 발견되었으며, 이는 NCO기가 여러가지 기타 부반응으로 생성된 피크로 에폭시와의 반응과는 무관한 피크로 보여진다. 그리고 (c),(d)에서는 히드록시기와 결합된 우레탄 결합 C=O피크(1725cm⁻¹)와 약간의 trimer결합의 C=O피크(1690cm⁻¹)가 보여지며, 따라서 에폭시수지의 히드록시기와 IPTES의 NCO기가 반응했음을 확인할 수 있었다. 마지막으로 (e),(f)에서는 우레탄 결합 C=O(1725cm⁻¹)외에 2-oxasolidone결합의 C=O피크(1756cm⁻¹)를 확인할 수 있었는데, 이 결합은 IPTES의 NCO기가 에폭시기와 결합하여 생성되는 고리 결합이며, 또한 에폭시 고리피크(909cm⁻¹)가 이 온도 영역에서 감소한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 우레탄 결합과 동시에 2-oxasolidone결합을 형성하는 120°C-140°C가 최적의 반응조건임을 확인할 수 있었으며, 2-oxasolidone 결합은 기계적 특성을 향상시키는 결합구조로 알려져 있어, 내마모성의 향상도 기대할 수 있다.

복합물의 내마모성 IPTES와 에폭시수지의 최적반응온도는 Figure 2의 마모저항성

측정결과로 볼 때, 앞의 IR결과와 일치하게 120°C에서 가장 높은 마모저항성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 140°C에서는 약간 마모저항성이 감소하였는데, 이는 반응온도의 증가에 따른 부반응의 증가와 같은 원인에 의해 나타난 결과로 추측된다.

실리카/에폭시 하이브리드 내에서 최적의 IPTES 함량을 확인하기 위하여, IPTES 첨가량에 따른 마모저항성을 측정한 결과, IPTES의 첨가량이 증가할수록 haze(%)값은 점점 감소하다가, 첨가량 0.5g에서부터는 더 이상 감소하지 않고, 거의 비슷한 값을 유지하였다. 따라서 하이브리드 내의 IPTES의 최적 첨가량은 0.5g임을 확인할 수 있었다.

실리카/IPTES/에폭시 하이브리드내에서의 최적의 실리카와 에폭시의 상대적 함량을 결정하기 위하여, 에폭시를 1.1g, IPTES를 0.5g으로 고정하고 TEOS의 첨가량을 변화시켜 하이브리드 코팅 필름의 마모저항성을 측정(Figure 3)하였다. TEOS의 함량이 증가할수록 실리카의 함량이 증가하였고, 최적의 함량은 가장 낮은 마모저항성을 나타낸 TEOS함량 0.07mol임을 확인할 수 있었으며, TEOS 0.09mol에서는 갑자기 마모저항성이 크게 감소하였는데, 이는 높은 실리카 함량에 따른 크랙이 발생하였기 때문으로 여겨진다.

코팅층을 이루는 구성성분에 따른 마모저항성을 비교하여 보았다. 실리카/IPTES/에폭시 하이브리드 물질로 코팅된 필름은, 실란제를 첨가하지 않은 하이브리드 필름은 물론, Silica/GPTMS/에폭시 하이브리드 물질로 코팅된 필름보다도 우수한 마모저항성을 보여주었다. 또한 비교된 두 코팅 필름에서 IPTES가 단지 GPTMS 양의 1/2만이 첨가되었으며, 따라서 확실하게 IPTES가 GPTMS보다 더 효과적인 실란제임을 확인할 수 있었다.

유리 전이 거동 에폭시 네트워크상에서 실리카 함량을 서서히 증가시키면, 초기에는 실리카가 에폭시 가교를 제약하여, Tg가 감소하는 경향을 보인다. Figure 4은 다양한 구성성분에 따른 DSC에 의한 Tg측정 결과이다. 거의 비슷한 실리카 함량을 가진 여러 종류의 하이브리드 중에서 GPTMS를 사용하였거나 실란제를 사용하지 않은 경우는 모두 순수한 에폭시와 Tg가 거의 같거나 감소하였으나, IPTES를 사용한 경우는 Tg가 완전 사라졌다. 이는 IPTES의 작용에 의해서, 이미 실리카가 에폭시 사슬의 분자운동을 제한하였음을 의미하며, 따라서 마모저항성의 결과와 같이 IPTES가 GPTMS보다 커플링제로써 더 효과적으로 작용하였음을 확인하였다.

복합물의 투명성과 상구조 Silica/IPTES/Epoxy 하이브리드 코팅필름의 투명성은 PET 지지재나 Silica/Epoxy 하이브리드보다는 향상되었으나, Silica/GPTMS/Epoxy 하이브리드, Epoxy 코팅필름과는 거의 비슷한 투명성을 보여주었다. Figure 5은 Silica/IPTES/Epoxy 하이브리드 겔의 SEM 모폴로지로서, 흰색으로 보이는 영역이 실리카가 주가 되는 영역으로 추측되며, 비록 100nm정도 크기의 실리카 밀집지역과 클러스터 형태의 영역이 존재하나, 에폭시의 영역으로 보이는 상 내부에도 작은 규모의 미세한 실리카가 고르게 분산되어 있으며, 큰 규모의 상분리가 없는 비교적 균일한 상구조를 이루고 있음을 확인하였다.

참고 문헌

1. B. S. Bae, "Inorganic-Organic Hybrid Materials Coating", Polym. Sci. and Tech. 12(5), 716-723(2001)
2. C. J. Brinker, G. W. Scherrer, "Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press: sandiago, CA(1990).
3. S. R. Davis, A. R. Brough, A. Atkinson, "Formation of Silica/epoxy hybrid network polymers", J. Non-cryst. Solids. 315, 197-205(2003).
4. R.-P. Winkler, E. Arpac, H. Schirra, S. Sepeur, I. Wegner, H. Schmidt, "Aqueous wet coatings for transparent plastic glazing", Thin Solid Films 351, 209-211(1999).
5. C. -L. Chiang, C. -C. M. Ma, "Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposites by sol-gel method", Eur. Polym. J. 38, 2219-2224(2002).

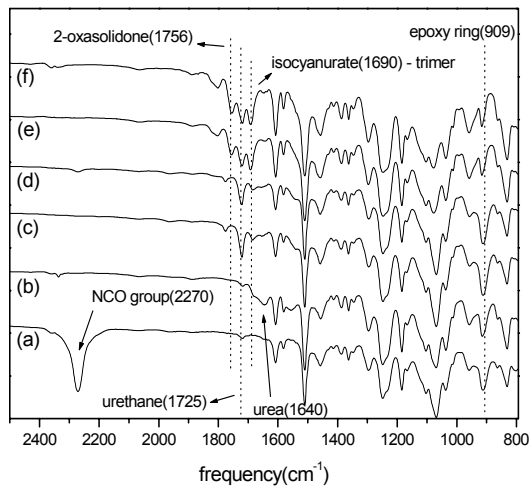


Figure 1. FTIR absorption spectra of the IPTES/Epoxy solution, (a) before reaction, (b) 60°C, (c) 80°C, (d) 100°C, (e) 120°C, (f) 140°C, (IPTES 0.5g, epoxy 1.1g, PC-8 2phr)

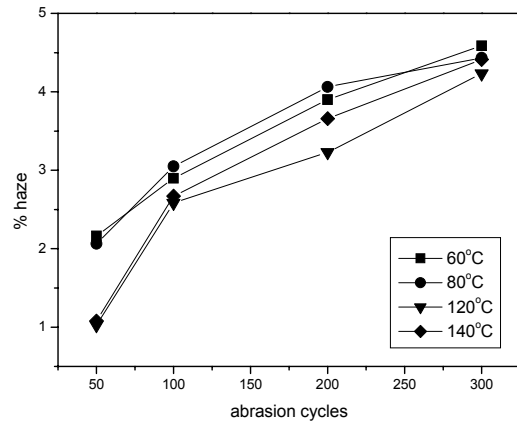


Figure 2. Haze of Silica/IPTES/Epoxy hybrid coating films after abramer treatment as a function of reaction temperature. (기준: TEOS 0.05mol, epoxy 1.1g, IPTES 0.5g)

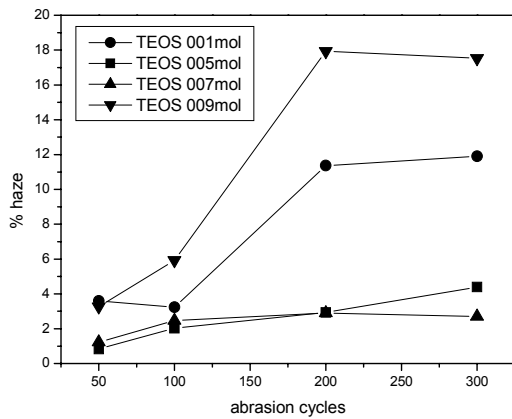


Figure 3. Haze of Silica/IPTES/Epoxy hybrid coating films after abramer treatment as a function of TEOS contents. (epoxy 1.1g, IPTES 0.5g)

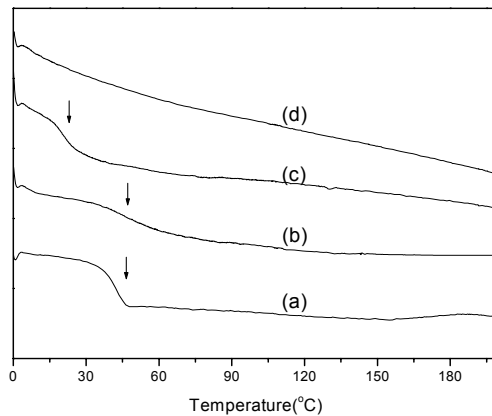


Figure 4. DSC thermograms of the hybrid gel, (a) epoxy gel, (b) Silica/epoxy, (c) Silica/GPTMS/epoxy, (d) Silica/IPTES/epoxy, (기준 : TEOS 0.01mol, IPTES 0.5g or GPTMS 1g, epoxy 1.1g)

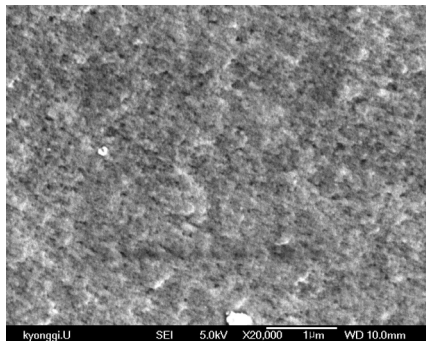


Figure 5. Micro-morphology of the Silica/IPTES/Epoxy hybrid gel (TEOS 0.01mol, IPTES 0.5g, epoxy 1.1g)