

Silica/GPTMS/Epoxy 복합 물질로 코팅된 필름의 마모 특성

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

Abrasion properties of Films coated by Silica/GPTMS/Epoxy Hybrid Materials

Jeong Hoon Park, Seong Woo Kim*, Choi mi
 Department of Chemical Engineering Kyonggi University, Department of Chemical
 Engineering Kyonggi University, Korean Agency for Technology and Standards
 (wookim@kyonggi.ac.kr*)

서론

유기-무기 하이브리드 물질은 플라스틱의 내마모성 하드코팅 분야에서 오래전부터 폭 넓게 사용되어져 왔다.¹ 무기물의 우수한 경도, 내열성, 투명성과 유기물의 유연성, 인성 등의 특성을 서로 조합하여 단단하면서도 유연한 물질을 형성하는 유기-무기 하이브리드 물질은 내마모성 코팅분야에서 요구하는 조건을 충족 시킬만한 복합소재이다. 이 때 유기-무기 하이브리드 물질이 고기능성을 발휘하려면, 유기-무기성분을 분자수준에서 균일하게 분산시키는게 중요한데, 졸-겔공정으로 이러한 물질의 제조가 가능하다. 졸-겔 공정은 무기망목을 형성하는 화학적 공정으로서, 금속(Si, Ti, Al, Zr 등)알콕사이드의 가수분해와 축합반응을 통해 형성된 무기 구조체가 용액상에 미세하게 분산되어 있는 상태인 졸을 건조와 숙성의 과정을 거쳐 겔로 만들어 무기망목구조체를 형성하는 공정이다. 기존의 세라믹 공정과 달리 액상반응, 분자단위 전구체 사용에 의한 미세구조 조절가능, 저온 공정등의 특성을 가진 졸-겔공정은 유기-무기 나노 복합제 제조를 위한 최적의 조건을 가지고 있다.²

졸-겔 공정으로 형성된 무기망목구조에 유기물의 조합을 하는 방법으로 무기졸상에 유기 고분자를 용해시켜 분산시키거나, 유기기가 치환되어 있는 알콕사이드류인 실란(silane)를 직접 사용하여 유기-무기 하이브리드를 형성할 수 있다. 그러나 전자는 이미 형성된 무기망목구조를 사용하기 때문에, 미세복합구조를 얻는데 한계가 있고, 후자는 유기-무기상이 분자수준으로 결합된 우수한 복합구조를 얻을 수 있으나, 고가의 실란을 사용하기 때문에 경제성에 문제가 있다. 그래서 상대적으로 단가가 낮은 유기물질을 사용하면서도 동시에 미세복합구조를 형성하기 위해, 반응성 유기 단량체를 직접 무기졸에 도입하여 무기망목형성과 동시에 유기망목을 형성시켜 IPN(Interpenetrating Networks) 구조의 복합물을 만드는 방법이 있다.³ 이러한 구조를 만들 수 있는 대표적 물질이 바로 에폭시 수지인데, 이는 유기-무기 복합물 내에 유연성을 부여함은 물론 고유의 뛰어난 기계적 특성, 접착성, 투명성 등은 내마모성 코팅분야의 적용에 유리한 조건을 갖추고 있다.

따라서 본 연구에서는 내마모성 코팅용 유기-무기 하이브리드 코팅제를 제조하기 위하여 실리카 전구체로서 TEOS(tetraethoxysilane)를 사용하였으며, 유기성분으로 DEGBA(diglycidyl ether of bisphenol-A)형태의 에폭시 수지와 무수물 계통의 경화제를 사용하였다. 또한 두상간의 결합력을 향상시켜 더욱 향상된 내마모성을 부여하기 위하여, 실란 커플링제로 GPTMS(3-glycidopropyltrimethoxysilane)를 사용하였다. 제조된 하이브리드 코팅층의 마모저항성은 PET 필름에 코팅을 하여, 표면의 마모에 의한 haze(%)값의 변화를 통하여 측정하였다. 또한 졸과 겔의 IR 분석을 통하여 생성된 유기/무기 하이브리드내의 결합구조와 GPTMS의 작용에 대한 메카니즘을 규명하였고, 또한 모폴로지, 열적거동, 투명성 등을 관찰함으로써 GPTMS가 하이브리드 물질의 상 거동 및 결합에 미치는 영향을 조사하

였다.

실험

실리카-에폭시 하이브리드 물질을 제조하기 위하여 실리카의 전구체로서 Acros Organics Company에서 구입한 TEOS(tetraethoxysilane)를 사용하였으며, 에폭시 경화물은 국도화학에서 제공받은 DGEBA 형태의 에폭시 수지(YD-128)와 경화제(Methyltetrahydrophthalic anhydride) 그리고 경화촉진제(3차아민)를 사용하였고, 에폭시와 경화제를 55:45의 질량비 혼합하고, 여기에 경화촉진제를 약 2phr정도 첨가한 무수물 경화시스템을 채택하였다. 그리고 유기-무기상의 결합력을 증가시키기 위한 실란 커플링제로 역시 Acros Organics Company의 GPTMS(3-glycidopropyltrimethoxysilane)를 사용하였다.

하이브리드 졸의 제조과정은 다음과 같다. 에폭시 수지와 GPTMS를 혼합한 후, 4시간 동안 70°C에서 교반하였다. 그리고 이 혼합액에 에폭시 경화제를 첨가하고 30분동안 교반한 후, 경화촉매를 추가로 첨가하여 다시 1시간 동안 교반하였다. 또한 이와 동시에 실리카 졸을 제조하였는데, TEOS:Ethanol:H₂O를 1:2:2의 몰비로 혼합하고 소량의 HCl 산촉매를 첨가한 후, 1시간 동안 교반하여 제조하였다. 마지막으로 제조된 실리카 졸을 에폭시 혼합용액에 서서히 첨가하고, 1시간동안 교반하여 최종 하이브리드 졸을 완성하였다.

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

제조된 하이브리드 졸과 겔은 실리카와 에폭시의 함량비 그리고 실란제 함량(GPTMS)에 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 GPTMS의 에폭시기 무수물 경화시스템하에서 고리열림 반응을 하여, 에폭시 네트워크와의 공유결합을 형성할 수 있는가는 GPTMS가 실리카/에폭시 하이브리드내에서 효과적인 커플링제 역할을 할 수 있는가를 판가름하는 가장 중요한 요소이다. Figure 1은 이러한 GPTMS의 고리열림반응 여부를 확인하기 위하여, GPTMS+무수물 경화제+경화촉매를 100°C에서 3시간동안 경화시키기 전과 후, 그리고 최종 졸-겔 반응까지 완료한 겔의 IR분석 결과이다. GPTMS의 고리열림반응의 여부를 확인하는 가장 확실한 피크는 909cm⁻¹부근의 에폭시 고리 흡수피크이다. (a)는 이러한 에폭시기 흡수피크의 정확한 위치를 나타내기 위해 순수한 GPTMS의 피크를 나타내었다. 경화전(b) 피크에는 이러한 에폭시 고리 피크가 경화제 피크에 가려 판별이 힘들었지만, 경화후(c) 909cm⁻¹부근의 피크가 완전히 사라진 것을 확인할 수 있었다. 추가로 GPTMS의 또 다른 반응기인 알콕시기의 졸-겔반응까지 완료시킨 (d)에서 나타난 907cm⁻¹부근의 피크는 가수분해 반응으로 생겨난 Si-O(H)결합 피크로 에폭시기의 피크와는 무관한 것으로 추측되며, 따라서 GPTMS는 무수물 경화제와 반응하여, 고리열림반응을 통한 공유결합을 형성하는 것으로 생각된다. 그리고 알콕시기에 의한 실록산 네트워크의 형성은 Si-O-Si 결합의 흡수 피크인 1100cm⁻¹ 주변에 넓게 분포된 흡수영역의 관찰로부터 확인할 수 있었다.

복합물의 내마모성 내마모성 실리카/에폭시 하이브리드 코팅제의 최적 GPTMS함량을 결정하기 위하여, TEOS 0.05mol, epoxy 1.1g을 기준으로 하여 GPTMS함량에 따른 마모저항성(Figure 2)를 측정하였다. GPTMS함량이 0.1g-1.0g까지는 마모저항성이 점점 증가하고, 1.0g-2.5g까지는 다시 조금씩 마모저항성이 감소하는 것을 발견하였다. 이는 실란제 함량의 증가로 유기-무기상간의 결합성이 증가하여 마모저항성이 증가하다가, 실란제의

효과가 최고점에 이르면, 더 이상의 실란제의 증가는 오히려, 유기성분의 증가효과를 가져와 오히려 마모저항성이 감소하는 경향을 보이기 때문으로 생각되어진다. 따라서 최적의 GPTMS 함량을 1.0g으로 정하였다.

최적의 실리카와 에폭시의 상대적 함량을 결정하기 위하여, 에폭시 1.1g, GPTMS 1g으로 고정하고, TEOS의 함량을 변화시켜 마모저항성(Figure 3)을 측정하였다. 그 결과 실리카 함량의 증가에 따라 마모저항성이 증가하였고, TEOS 0.05-0.07mol에서 마모저항성이 최고를 나타내었다가 다시 감소하는 경향을 보여 주었다. 마모저항성이 다시 감소한 것은 크랙의 발생 때문으로 생각되며, 따라서 최적의 TEOS 함량은 0.05-0.07mol임을 확인하였다.

유사한 실리카 함량대에서 GPTMS 사용 유무에 따른 마모저항성의 차이를 비교하여 보았다. GPTMS를 사용하지 않은 실리카/에폭시 하이브리드 코팅만으로도 PET 기지재나 epoxy만으로 코팅한 필름에 비해 상당한 마모저항성 증가를 보여주었으며, GPTMS의 첨가로 마모저항성이 더 증가한 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 GPTMS는 실리카/에폭시 하이브리드의 실란 커플링제로써 작용하여, 유기-무기상의 상결합력을 향상시켜 마모저항성 증가에 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

복합물의 투명성과 상구조 Figure 4는 GPTMS의 사용유무에 따른 UV-Visible spectrometer를 사용한 각 파장별 투과율을 나타내었다. TEOS 0.01mol, epoxy 1.1g 기준의 실리카/에폭시 하이브리드 코팅 필름(a)은 PET(b)보다 낮은 투명성을 나타내었으며, 이는 유기-무기 상결합력의 부족으로 소규모의 상분리가 발생하였기 때문으로 생각되어진다. 그러나 동일 실리카 함량의 실리카/GPTMS/에폭시 하이브리드 코팅 필름(c)은 PET(b)보다 높은 투명성을 보여주고 있으며, 따라서 GPTMS에 의한 커플링 효과로 상분리가 사라졌음을 확인할 수 있다. 그러나 이것도 순수한 에폭시 코팅의 투명성보다 높은 투명성은 보여주지 못하였다.

이러한 실리카/에폭시 하이브리드 코팅필름의 상분리 발생과 GPTMS 첨가에 의한 상분리 억제효과는 Figure 5에 나타난 하이브리드 겔의 SEM morphology 관찰 결과와 일치한다. GPTMS를 사용하지 않은 (a)의 경우 실리카가 응집되어 있는 영역이 에폭시 유기상에 불균일하게 분포되고 미세기공이 형성된 상구조를 보여준 반면, GPTMS를 첨가한 (b)의 경우 나노크기의 실리카 입자들이 미세하게 잘 분산되어 균일한 상구조를 나타내었다. 이러한 결과들로 볼 때 GPTMS가 에폭시와 실리카 네트워크 사이의 커플링제로써 효과적으로 작용하였음을 알 수 있다.

유리 전이 거동 TEOS(실리카)의 함량에 따른 에폭시 네트워크의 유리전이 거동을 측정하여 보았다. 순수한 에폭시 겔의 경우 약 50°C에서 Tg가 나타났으며, TEOS 0.01mol이 포함된 겔의 경우, 오히려 줄어든 25°C정도에서 Tg가 나타났다. 이것은 실리카에 의한 에폭시 가교구조의 제한에 의한 효과로 생각된다. 실리카 함량을 더욱 증가하여 TEOS 0.05-0.07mol을 첨가한 결과, Tg는 에폭시 겔보다도 높은 70-75°C로 증가하였는데, 이는 실리카가 지배상이 되어감에 따라 실리카 네트워크에 의해 에폭시의 가교가 제약을 받았기 때문으로 여겨진다.

참고 문헌

1. H. Schmidt, B. Seiferling, G. Philipp, and K. Deichmann, "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", eds. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, vol. 3, Wiley, New York, 1988.
2. J. O. Park, "Organic-Inorganic Polymer Hybrid by Sol-Gel Process", Polym. Sci. and Tech. 8(3), 261-268(1997)
3. L. Matejka, O. Dukh, "Organic-Inorganic Hybrid Network", Macromol. Symp. 171, 181-188(2001)

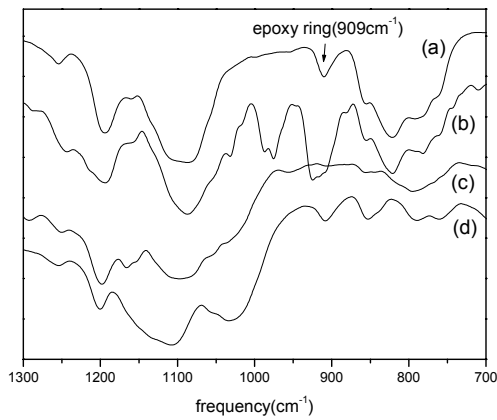


Figure 1. FTIR absorption spectra in the range 1300–700 cm^{-1} of the sample of (a) GPTMS, (b) GPTMS with curing agent, (c) GPTMS gel finished ring-opening reaction, (d) GPTMS gel finished sol-gel reaction. (GPTMS: curing agent = 1:1(mass ratio), curing catalyst 2phr)

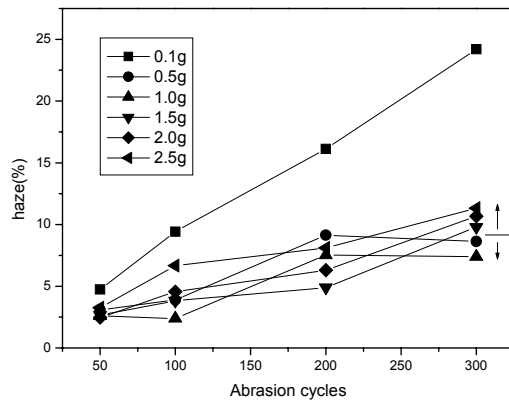


Figure 2. Haze of Silica/GPTMS/Epoxy hybrid coating films after abramer treatment as a function of GPTMS contents. (TEOS 0.05mol, epoxy 1.1g)

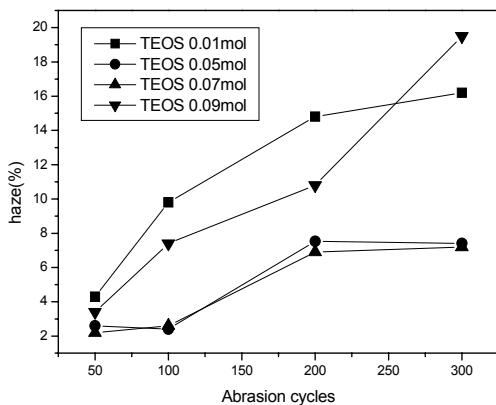


Figure 3. Haze of Silica/GPTMS/Epoxy hybrid coating films after abramer treatment as a function of TEOS contents. (GPTMS 1g, epoxy 1.1g)

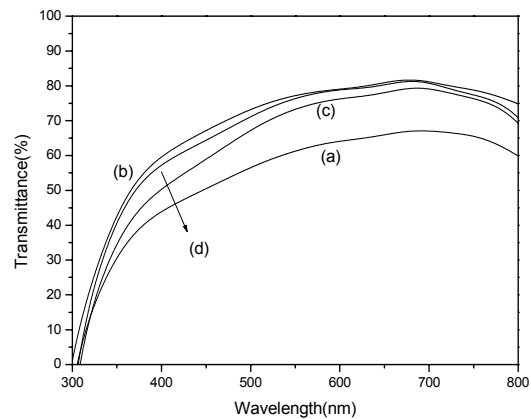
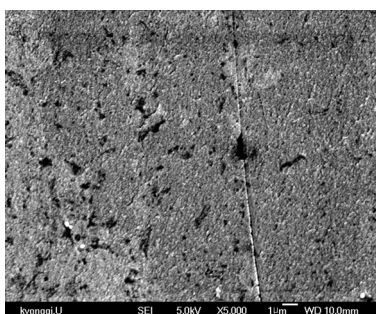
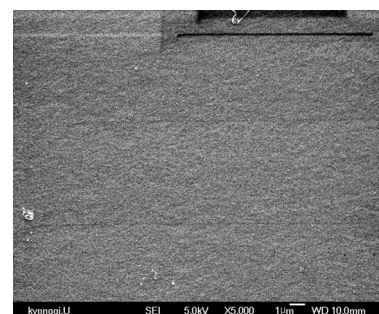


Figure 4. Transparency of hybrid coating films. (a) Silica/epoxy, (b) Silica/GPTMS/epoxy, (c) PET, (d) epoxy. (TEOS 0.01mol, epoxy 1.1g)



(a)



(b)

Figure 5. Micro-morphology of the hybrid gel, (a) without GPTMS, (b) with GPTMS. (기준 : TEOS 0.01mol, epoxy 1.1g, GPTMS 1g)