

졸-겔 공법을 이용한 Silica/BTMSPA/Epoxy 복합 물질의 제조 및 특성

김성우*, 박정훈¹
 경기대학교 화학공학과, ¹(주)동진세미켄
 (wookim@kyonggi.ac.kr*)

Preparation and Characteristics of Silica/BTMSPA/Epoxy Hybrid Materials using Sol-Gel Process

Seong Woo Kim*, Jeong Hoon Park¹
 Dongjin Semichem Co., Department of Chemical Engineering, Kyonggi University
¹Dongjin Semichem LTD.
 (wookim@kyonggi.ac.kr*)

서론

졸-겔 공정을 이용한 유기-무기 복합 재료의 제조는 분산상의 크기를 분자 단위로 제어 할 수 있을 뿐 아니라, 저온 공정이 가능하여 플라스틱의 내마모성 코팅, 유리의 친수성/소수성 코팅, 금속의 내식성 코팅, 그밖에 정전기 방지, 기체차단성, 가스감지 등 다양한 기능성 코팅분야에서 폭넓게 응용되고 있다.^{1,2} 이러한 졸-겔 공정으로 제조된 복합물 중에 실리카와 에폭시의 하이브리드 물질은 내화학적, 내열성, 기계적 특성 등의 고기능성을 발현할 수 있는 잠재성을 지닌 재료이다.³ 특히 실리카의 뛰어난 경도, 투명성과 에폭시 수지의 유연성에 의한 크랙방지효과와 고유의 우수한 기계적 특성, 접착성 등이 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 졸-겔 공정으로 제조된 유기/무기 하이브리드 물질은 유기-무기상간의 상분리 방지와 결합력 향상을 위하여 GPTMS(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane), IPTES(3-isocyanatopropyltriethoxysilane)등의 실란 커플링제를 사용한다.^{3,4} 이 물질들은 다양한 유기 반응성과 무기 알콕사이드기를 포함하여, 유기-무기상을 수소결합이나 공유결합으로 연결시켜 주어 더욱 우수한 물성의 복합물질을 제조할 수 있다.⁵

우리는 앞선 연구에서 내마모성 코팅제에 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 GPTMS와 IPTES를 사용함으로써 향상된 내마모성의 하이브리드 코팅제를 제조할 수 있었다. 본 연구에서는 이러한 무수물 경화 시스템의 에폭시를 사용하는 실리카/에폭시 하이브리드 물질을 제조함에 있어, 유기/무기 상간의 결합력을 효과적으로 증진시킴으로써 우수한 내마모 특성을 갖는 코팅필름을 얻기 위하여 실란 커플링제로서 BTMSPA(Bis(γ -trimethoxysilylpropyl)amine)를 사용하였다. BTMSPA는 에폭시 수지의 에폭사이드기와 쉽게 반응하는 아민기를 가지고 있을 뿐만 아니라 2차 아민보다 졸-겔 반응의 겔화를 촉진하는 염기촉매작용이 약한 1차 아민을 가지고 있어서 더욱 안정적인 졸-

겔 반응이 가능하였다.

BTMSPA와 에폭시 수지의 결합 메카니즘은 하이브리드 졸과 겔의 IR 분석을 통하여 규명하고자 하였으며, 또한 모폴로지, 열적거동, 투명성, Topology 등을 관찰하여 BTMSPA가 상 거동 및 결합에 미치는 영향을 조사하였다. 하이브리드 코팅층의 마모 특성은 제조된 하이브리드 졸을 PET 표면에 코팅한 후 표면 마모에 의한 haze(%)값의 변화를 관찰하여 측정하였다.

실험

실리카/에폭시 하이브리드 물질을 제조하기 위하여 무기네트워크를 구성하는 실리카의 전구체로서 TEOS(tetraethoxysilane, Acros Organics Co.)를 사용하였으며, 유기성분을 이루는 에폭시 경화시스템은 DGEBA 형태의 에폭시 수지(YD-128, 국도화학)와 경화제(Methyltetrahydrophthalic anhydride)를 질량비 55:45로 혼합하고 2 phr 함량의 경화촉진제(3차아민)를 첨가하여 제조하였다. 또한 유기-무기상의 결합력을 증진시키기 위하여 Aldrich사의 BTMSPA(Bis(γ -trimethoxysilylpropyl)amine)를 실란 커플링제로서 사용하였다.

실리카 전구체인 TEOS와 물, 에탄올을 1:2:2의 몰비로 혼합하여 잘 교반하여 주면서 용액의 산도가 pH 1 ~ 1.5정도가 되도록 산촉매인 HCl을 첨가한 다음, 약 1시간가량 교반하여 실리카 졸을 제조하였다. 에폭시 수지와 BTMSPA를 혼합하여 실온에서 1시간동안 교반하여 유기성분을 구성하는 개질 에폭시 용액을 얻었으며, 이 용액에 실리카 졸과 에폭시 경화제 및 경화촉매를 첨가하여 혼합 교반함으로써 코팅용 하이브리드 졸을 제조하였다.

PET 필름 표면에 제조된 하이브리드 졸을 스핀 코팅 방식으로 코팅하고 건조기를 이용하여 100°C에서 3시간동안 경화반응과 건조과정을 동시에 진행하였다. 특성 분석용 하이브리드 겔은 동일한 조건에서 하이브리드 졸을 건조하고 경화시켜 얻었다.

실리카 및 실란제(BTMSPA)의 함량에 따라 하이브리드 졸과 겔 샘플을 제조하여 FT-IR을 이용한 반응 및 결합 메카니즘 분석과 FE-SEM을 통한 하이브리드의 상구조 분석, DSC를 통한 유리전이 거동 분석을 실시하였으며, 이 샘플들을 PET 기지재에 코팅하여 코팅 필름의 UV-Visible spectrometer를 이용한 투명성 측정 및 AFM(Atomic Force Microscopy)에 의한 Topology 분석, 그리고 Taber형 마모테스터와 haze meter를 이용하여 마모에 의한 haze(%)값을 측정하여 코팅표면의 마모저항성을 측정하였다.

결과 및 토의

Fig.1은 BTMSPA와 에폭시 수지의 반응 전, 후의 IR분석 결과이다. 에폭시 수지의 에폭사이드 흡수피크가 열경화가 완료된 후의 피크인 (c)에서 완전히 사라진 것을 발견할 수 있었다. 또한 3310cm^{-1} 부근에서 약하게 나타나는 BTMSPA의 NH결합의 흡수피크도 열경화 후에 그 흔적이 사라졌으며, 아민과 에폭사이드의 결합에 의하여 생성된 OH기의 흡수피크가 3340cm^{-1} 부근에서 발견되었다. TEOS 0.01mol 를 함께 혼합하여 졸-겔 반응과 열경화를 순차적으로 실시한 (d)에서도 같은 경향을 보이는 IR 흡수피크를 얻었으며, 1000cm^{-1} - 1200cm^{-1} 부근에서 넓게 분포된 실록산 결합을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때, BTMSPA는 에폭시 네트워크와 공유결합을 형성하여 하이브리드의 유기-무기상간의 강한 결합을 유도하는 효과적인 커플링제로서 작용하였음을 알 수 있었다.

실리카/에폭시 하이브리드 물질에서 최적 BTMSPA 함량을 도출하기 위한 BTMSPA의 첨가량에 따른 마모저항성 측정결과는 Figure 2와 같다. 코팅 필름의 마모저항성은 TEOS 0.05 mol, BTMSPA 1.0g의 함량으로 첨가할 때 가장 우수한 내 마모 특성을 보여주었다. 이러한 결과를 통하여 우수한 실리카/에폭시 하이브리드 코팅 물질을 제조하기 위한 최적 실리카 및 커플링제 함량이 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 BTMSPA를 커플링제로 사용한 실리카/에폭시 하이브리드 물질은 커플링제를 첨가하지 않은 경우보다 약 4배의 haze(%)의 감소는 물론 GPTMS나 IPTES를 커플링제로 사용한 경우보다도 약 2-3배 정도의 haze(%)의 감소를 나타냄으로써 하이브리드 물질의 우수한 마모저항성을 발현하기 위한 효과적인 커플링제임 보여주었다. 이는 BTMSPA의 아민기의 높은 반응성으로 강한 공유결합에 의한 두 상간의 결합력의 증진과 함께 졸-겔 반응에 있어서 아민촉매작용으로 산/염기 촉매 동시 작용을 일으킴으로써 더욱 견고한 실리카 네트워크를 형성하였기 때문으로 사료된다.

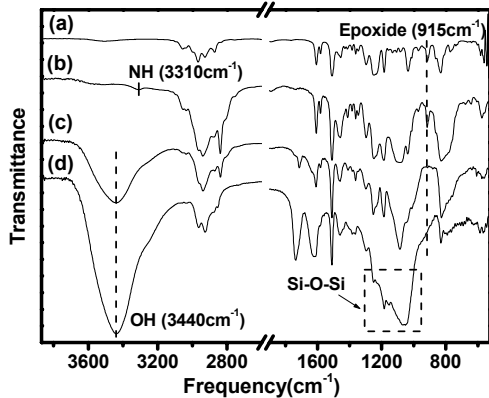


Figure 1. FTIR absorption spectra of the samples of (a) Epoxy resin, (b) BTMSPA/Epoxy, (c) heat treatment(100°C, 3hr), (d) TEOS/BTMSPA/Epoxy hybrid gel. (TEOS 0.01mol, BTMSPA 1g, Epoxy resin 1.1g)

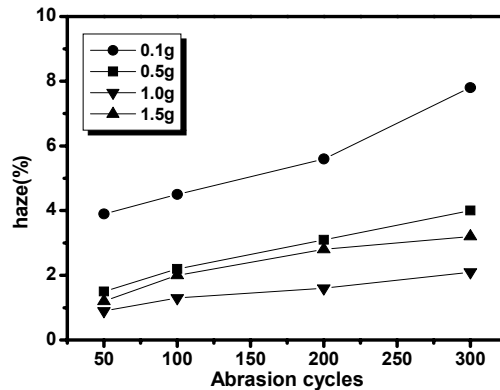


Figure 2. Haze(%) as a function of number of abrasion cycles for silica/BTMSPA/epoxy hybrid coated films with varying BTMSPA content. (Epoxy system 2g, TEOS 0.05mol)

다양한 종류의 실리카/에폭시 하이브리드 코팅 필름들의 투명성을 Figure 3에 나타내었다. BTMSPA를 커플링제를 사용한 코팅 필름(a)이 커플링제를 사용하지 않은 코팅 필름(d)은 물론, IPTES(b)와 GPTMS(c) 실란제를 사용한 하이브리드 코팅 필름보다도 높은 투명성을 나타냈으며 순수 PET 필름보다는 약 20% 증가한 투명성을 나타내었다. 이러한 결과는 PET 기지재의 표면 거칠기가 하이브리드 코팅에 의하여 감소하였고 커플링제의 작용에 의하여 하이브리드의 유기/무기 상간의 혼화성의 증가로 미세 상분리가 충분히 억제됨으로써 더욱 치밀한 구조를 갖는 매끄러운 표면을 형성하였기 때문으로 생각된다. AFM을 이용한 하이브리드 코팅 필름의 topology 관찰 결과에서도 실리카/BTMSPA/에폭시 하이브리드 코팅 필름은 0.3179 nm의 RMS(Root mean Square)수치를 보여주어 1.275 nm의 RMS 값을 갖는 PET 기지재보다 매끄러운 표면 거칠기를 보여주었으며, GPTMS 등의 다른 커플링제를 사용한 하이브리드 코팅 필름보다도 낮은 RMS값을 나타냈다. 이러한 결과로부터 코팅필름의 표면 거칠기가 투명성에 영향을 미칠 수 있음을 확인할 수 있

었다.

Silica/BTMSPA/Epoxy 하이브리드 겔의 서로 다른 BTMSPA 함량에서의 상 모폴로지를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 0.5g의 BTMSPA가 첨가된 겔(a)은 아민기에 의한 염기촉매작용으로 실리카 밀집구조 성장이 이루어진 것으로 보이는 100nm 이상의 큰 입자구조체를 보여주는 반면, 1.0g이 첨가된 겔(b)은 더욱 미세한 입자로 이루어진 균질한 상 구조를 보여주었다. 이러한 결과로부터 (b)의 경우는 첨가된 BTMSPA의 양이 복합물 내에서 효과적인 커플링제 작용을 할 수 있는 최적 함량인 반면, (a)의 경우는 BTMSPA의 함량이 충분하지 못하여 염기촉매 작용이 결합 작용보다 더욱 우세하게 나타남으로써 얻어진 결과라고 사료된다. 이러한 상 구조의 결과는 앞서 제시한 마모 특성 측정 결과와 일치함을 알 수 있었다.

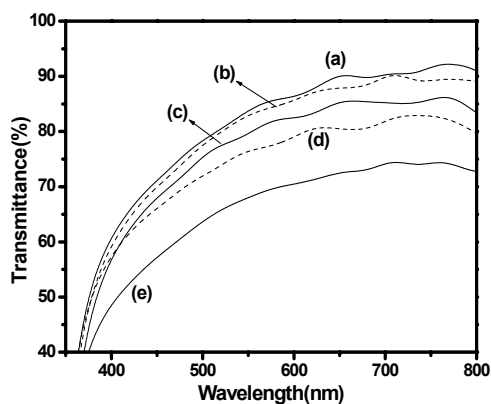


Figure 3. Transparency of various hybrid coated films.; (a) silica /BTMSPA/epoxy hybrids, (b) silica/IPTES/epoxy hybrids, (c) silica/GPTMS/epoxy hybrids, (d) silica/epoxy hybrids, (e) PET substrate

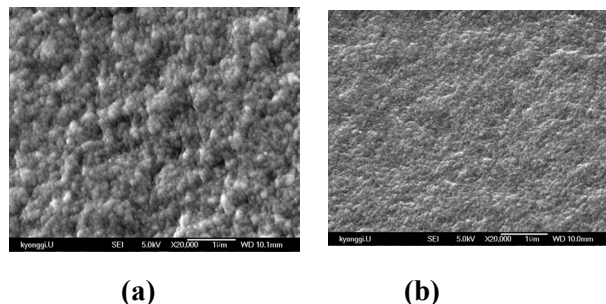


Figure 4. Micro-morphology of silica/BTMSPA/epoxy hybrid gel (TEOS 0.05mol, Epoxy 1.1g). ; hybrid gel added the BTMSPA contents of (a) 0.5g, (b) 1.0g

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. 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).
5. B. J. Bauer, C. L. Jackson, D. W. Liu, J. D. Barnes, "Epoxy/SiO₂ Interpenetrating Polymer Networks", Polym. Adv. Tech., 7, 333(1996).