

실리카-에폭시 하이브리드 물질의 제조 및 특성

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

Preparation and Characteristics of Silica-Epoxy Hybrid Materials

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

서론

졸-겔법은 고분자 필름의 기체 차단성, 내화학적, 마모저항성등의 기능성 코팅분야에서 널리 응용되고 있으며, 저온공정의 특성상 유기-무기 하이브리드 물질의 제조에 많이 사용되어지고 있다¹. 특히 마모저항 코팅분야에서 유기-무기 하이브리드 물질은 무기물의 뛰어난 마모저항성에 유기물의 유연성을 부여하여 크랙등의 문제를 방지할 수 있기 때문에 많은 연구가 진행중에 있다^{2,3}.

현재 마모저항 코팅제의 제조에 있어서, Alkoxy silane에 기초한 졸-겔법이 널리 사용되고 있으며, 특히 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane(GPTMS)등의 실란제를 이용하여, 유기-무기성분을 동시에 도입하는 방법이 많이 사용되고 있다³. GPTMS는 가수분해, 축합반응으로 무기 실록산 네트워크를 형성하는 알콕사이드기와 유기네트워크를 형성할 수 있는 에폭사이드기를 가지고 있기 때문에, 다른 비반응성 유기기를 가진 실란제(예-Methyl-triethoxysilane)보다 고밀도의 물질을 얻어낼 수 있다⁴. 하지만 이러한 실란제는 고가의 물질이기 때문에, 경제적 측면에서 많은 양을 사용하는 것은 바람직하지 못하다.

이러한 경제적인 부담을 최소화 하기 위한 방법으로 유기-무기 하이브리드 물질의 유기성분으로 에폭시 수지를 직접 사용 할 수 있다. 특히 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol-A)형태의 에폭시 수지는 내약품성, 기계적 특성, 내열성, 접착성이 좋은 것으로 알려져 있다⁵. 따라서 마모저항성 유기-무기 하이브리드 코팅제의 제조에 있어서 에폭시 수지를 사용은 유기성분 도입에 의한 크랙 방지 효과뿐 아니라, 고유의 기계적 특성으로 마모저항성의 향상에도 기여한다. 이러한 에폭시의 가교반응을 일으키기 위해서는 일반적으로 경화제나 경화촉매가 필요하다. 실리카-에폭시 하이브리드 물질의 제조에 있어서 이러한 경화제, 경화촉매는 유기네트워크 뿐만 아니라 무기 네트워크에도 영향을 미친다. 특히 아민계 경화제나 촉매를 사용할 경우, 염기촉매 작용을 하여 실란올의 축합반응을 촉진⁵하여 급격한 반응을 일으킬 수 있다.

본 연구에서는 유기-무기 하이브리드 물질의 무기성분으로 실리카 전구체인 tetraethoxysilane(TEOS)와 유기성분으로 DGEBA형태의 에폭시 수지를 사용하여, 마모저항성 박막 코팅용액을 제조하였다. 또한 유기-무기상간의 결합력을 향상시키기 위하여 GPTMS를 커플링제로 사용⁶하였고, 에폭시 수지의 경화제로서 아민계통의 경화제와 무수물 계통의 경화제를 각각 사용하였다. 이러한 하이브리드 물질내 에폭시 수지의 최적 경화조건을 도출하기 위하여, DSC kinetics분석을 실시하였으며, 무기성분의 함량, 실란제와 경화제의 종류 및 함량에 따라 하이브리드 겔을 제조하여, FT-IR분석과 상구조, 열적거동, 투명성의 변화를 관찰하였다. 또한 하이브리드 졸을 PET 필름에 코팅하여, 코팅된 필름의 산소투과도 및 마모저항성의 변화를 조사하여, 실제 마모저항성 코팅용으로 응용하기 위한 졸의 최적조건을 도출하였다.

실험

유기네트워드를 구성하는 에폭시 혼합물의 조성과 함량은 사용한 경화제의 종류에 따라 다르다. 아민계 경화 시스템의 경우, DGEBA 형태의 에폭시 수지(YD-128, 국도화학)와 희석제(n-Buthyl Glycidyl Ether), 경화제(D-230 JEFFAMINE, Polyoxypropylendiamine)를 각각 질량비로 65:12:23으로 하였고, 무수물계 경화 시스템의 경우, 에폭시 수지(YD-128), 경화제(Methyltetrahydrophthalic anhydride)를 질량비로 55:45하여, 여기에 경화촉진제(3차아민)를 약 2phr 정도 첨가하였다. 또한 각각의 에폭시 시스템은 DSC를 통하여 각각 70°C-140°C사이의 온도범위에서, 3-6시간의 경화시간으로 에폭시 경화반응의 Kinetics 분석을 실시하여 코팅 필름의 유기네트워크 형성을 위한 최적 경화시간과 온도를 정하였다.

하이브리드 졸의 제조과정은 다음과 같다. 우선 경화제를 제외한 에폭시 수지(희석제 포함)를 GPTMS와 혼합한 후, 4시간동안 70°C에서 교반하여 얻은 용액과 TEOS:Ethanol:H₂O=1:2:2 몰비로 혼합하고 소량의 HCl 산촉매를 첨가한 후, 1시간 동안 교반하여 얻은 실리카 용액을 각각 동시에 제조하였다. 그 다음 두 용액을 혼합하고, 소량의 HCl과 H₂O를 추가적으로 첨가한 후, 1시간 동안 추가 교반하여 주고, 마지막으로 경화제를 첨가하여, 30분~1시간동안 교반하였다.

제조된 하이브리드 졸은 PET 필름위에 Spin coating 방식으로 코팅한 후, 아민계 경화제를 사용한 경우 80°C에서 2시간, 무수물계 경화제를 사용한 경우 100°C에서 3시간동안 열풍 건조기를 이용하여 건조 및 경화시켰으며, 하이브리드 겔을 역시 같은 조건으로 건조시켜 제조하였다.

제조된 하이브리드 겔은 무기성분(TEOS), 실란제(GPTMS), 경화제의 함량에 따른 투명성의 관찰과 FT-IR 분석 및 FE-SEM을 통한 상구조 분석, DSC를 통한 유리전이 거동 분석을 실시하였으며, PET에 코팅된 필름의 경우, 산소 투과도 및 마모저항성을 측정하였다.

결과 및 토의

Epoxy resin의 경화반응 에폭시수지(YD-128)의 경화 시스템에 따른 DSC Kinetics 측정한 결과, 반응초기에는 반응 전환율이 온도에 영향을 받았지만, 2-3시간 경과후에는 큰 차이를 보이지 않았다. 코팅에 적용할 경우의 경화조건은 PET 기지재의 열적특성에 제한을 받게 되므로, 이를 고려한 최적의 반응 온도와 시간은 반응이 90%이상 이루어지면서, 기지재의 열변형이 일어나지 않는 조건으로서 아민계 경화제를 사용한 경우 80°C에서 2시간, 무수물계 경화제를 사용한 경우 100°C에서 3시간으로 결정하였다.

FT-IR 분석 실록산 네트워크의 형성은 Si-O-Si 결합의 흡수 피크인 1100cm⁻¹ 주변에 넓게 분포된 흡수영역의 관찰로부터 확인할 수 있었으며, 특히 아민계 경화제를 사용한 경우, 아민기의 염기촉매작용으로 실록산의 형성을 촉진하여 피크의 강도가 더 높게 나타났다. 무수물계 경화제를 사용한 경우는 염기촉매 작용을 보이지 않았다. GPTMS의 에폭사이드 C-H stretching 흡수 영역⁴⁷은 약 3060cm⁻¹부근에서 나타났으며, 분석결과는 Figure 1에 나타내었다. 아민계 경화제의 첨가에 의해 얻은 GPTMS의 겔의 경우 피크의 강도가 경화제를 첨가하지 않은 겔과 비교할 때 거의 감소하지 않은 반면, 무수물계 경화제를 첨가하여 얻은 겔의 경우 피크의 강도가 크게 감소한 것을 확인할 수 있었는데, 이는 아민계 경화제를 사용할 경우 염기촉매 작용에 의하여 촉진된 실록산 네트워크가 유기네트워드의 형성을 제한하는 반면, 무수물계 경화제를 사용할 경우 무기네트워드의 가교 정도가 상대적으로 낮아, 에폭사이드기의 반응이 용이하여 유기네트워드를 형성하기가 더 쉽기 때문이다. 따라서 무수물계 경화제를 사용한 경우 GPTMS가 더 효과적으로 유기네트워드의 형성과 공유결합을 형성하여 두상간의 결합력이 증대 되었을 것으로 생각된다.

복합물의 투명성과 상구조 경화제의 종류와 GPTMS의 첨가여부에 따른 하이브리

드 졸의 투명성은 Figure 2와 같다. (a)와 (c)에서 확인할 수 있듯이 경화제의 종류에 상관없이 GPTMS가 첨가되지 않은 하이브리드 졸(또는 겔)의 경우 상분리가 발생하여 불투명한 흰색을 띄는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 (b)와 (d)에서와 같이 GPTMS를 첨가한 경우 상분리가 발생하지 않은 투명한 졸(또는 겔)을 형성하였으며, 이러한 결과는 Figure 3에 나타난 하이브리드 겔의 SEM morphology 관찰 결과와도 일치한다. GPTMS를 사용하지 않은 (a)와 (c)의 겔의 경우 미세입자들이 응집된 Cluster 형태의 무기 실리카상이 에폭시 유기상에 불균일하게 분포되고 미세기공이 형성된 상구조를 보여준 반면, GPTMS를 첨가한 (b)와 (d)의 겔의 경우 나노크기의 실리카 입자들이 미세하게 잘 분산되어 균일한 상구조를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 GPTMS는 에폭시와 실리카 네트워크 사이의 커플링제로서 효과적으로 작용함을 알 수 있다.

유리 전이 거동 경화제의 종류와 TEOS의 함량에 따른 에폭시 네트워크의 유리전이 거동의 측정 결과는 Figure 6과 같다. (a)는 순수한 에폭시 겔의 측정결과로서 무수물계 경화제를 사용한 경우 105°C, 아민계 경화제를 사용한 경우 60°C 정도에서 유리전이가 나타났는데, 이는 무수물계 경화제를 사용한 경우의 에폭시 네트워크 가교도가 더 높으며, 아민계 경화제는 에폭시 네트워크만의 가교에 있어서도 별로 효과적이지 못하였음을 보여준다. TEOS가 0.01mol 함유된 TEOS/Epoxy/GPTMS의 겔인 (b)의 경우는 순수한 에폭시 겔보다 훨씬 낮은 40°C 부근에서 유리전이가 나타났는데, 이것은 실록산 네트워크에 의해 에폭시의 가교가 제약을 받았기 때문으로 생각된다. 또한 TEOS가 0.03mol 이상 함유된 (c)와 (d)겔의 경우 유리전이 거동이 거의 사라졌다. 이는 증가된 실록산 네트워크가 유기네트워크 사슬의 분자운동을 제한함으로써 유리전이온도가 급격히 증가하여 실험 온도 범위에서는 관찰할 수 없었기 때문으로 생각된다.

산소 투과도 코팅필름의 GPTMS의 함량에 따른 산소투과도를 측정한 결과는 Figure 7과 같다. GPTMS를 사용하지 않은 경우, 크랙의 형성과 상분리에 의한 미세기공의 발생으로 높은 투과도를 나타냈으나, GPTMS의 함량이 증가함에 따라 크랙의 발생이 억제되고 상분리가 사라지면서 투과도가 점점 감소하였다. 또한 GPTMS 함량의 증가에 따라 유기성분의 증가로 약간의 투과도가 다시 증가하는 경향을 보였지만, 큰 차이는 보이지 않았다. 아민계 경화제를 사용한 경우 급속한 겔화로 코팅이 불가능하였지만, GPTMS(mol)/TEOS(mol)=0.5 이상에서는 GPTMS의 겔화지연 효과로 코팅이 가능하였다. 이러한 결과로부터 하이브리드 졸의 코팅에 적용하기 위한 최적 GPTMS의 함량은 아민계 경화제를 사용한 경우 GPTMS(mol)/TEOS(mol)=0.7, 무수물계 경화제를 사용한 경우 GPTMS(mol)/TEOS(mol)=0.3으로 결정하였다. 또한 전구체로서 TEOS를 이용하여 안정된 상구조와 우수한 물성을 갖는 실리카/에폭시 복합물을 제조하기 위해서는 일반적으로 이용되는 아민계통의 경화제보다는 무수물 계통의 경화제가 유리하다는 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. K. Azuta, K. Tadanaga, and T. Minami, J. Ceram. Soc. Japan, 107, 293-296 (1999).
2. M.S. Lee, N.J. Jo, J. Sol-Gel Sci. and Tech. 24, 175 (2002)
3. R. Nass, E. Arpac, W. Glaubitt. and H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 370.
4. P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, and R. Bertani, Chem. Mater. 11, 1672 (1999).
5. G.H. Hsiue, Y.L. Liu, H.H. Liao, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 39, 986 (2001).
6. S.R. Davis, A.R. Brough, A. Atkinson, J. Non-Cryst. Solids, 315 (2003) 197
7. P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Signorini, R. Bozio, and M. Maggini, J. Non-Cryst. Solids, 265 (2000) 68

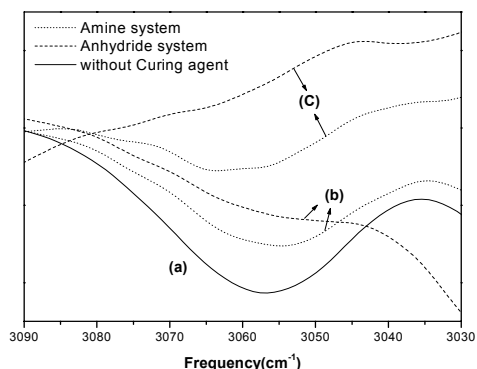


Figure 1. FTIR absorption spectra in the range 3090-3030 cm^{-1} of the gel sample of (a) GPTMS without curing agent, (b) GPTMS with curing agent, (c) TEOS-GPTMS-Epoxy system. (Amine curing agent : G/T=0.7, Anhydride curing agent : G/T=0.3)

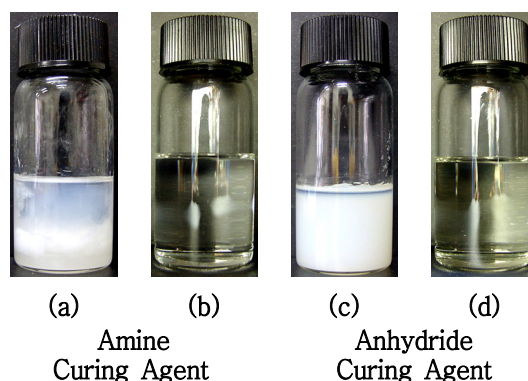


Figure 2. Transparency of the TEOS/Epoxy hybrid sol (a) without GPTMS, (b) with GPTMS (G/T=0.7), (c) without GPTMS, (d) with GPTMS (G/T=0.3).

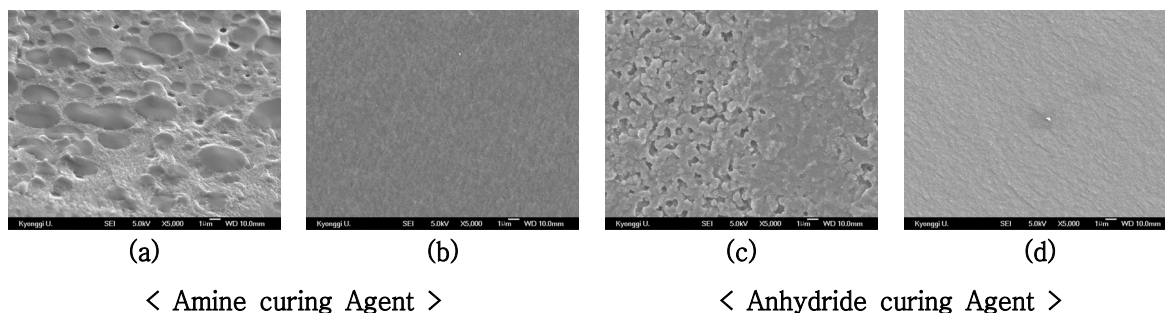


Figure 3. Micro-morphology of the hybrid gel (a),(c) without GPTMS, (b),(d) with GPTMS. (Amine curing agent : GPTMS/TEOS=0.7, Anhydride curing agent : GPTMS/TEOS=0.3)

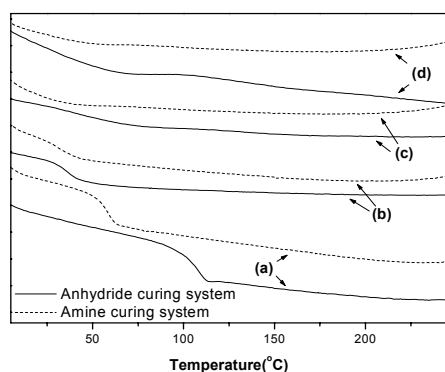


Figure 4. DSC thermograms of the hybrid gel of TEOS-GPTMS-Epoxy system (Amine curing agent : GPTMS/TEOS=0.7, Anhydride curing agent : GPTMS/TEOS=0.3). (a) net epoxy gel, (b) TEOS 0.01mol, (c) TEOS 0.03mol, (d) TEOS 0.05mol.

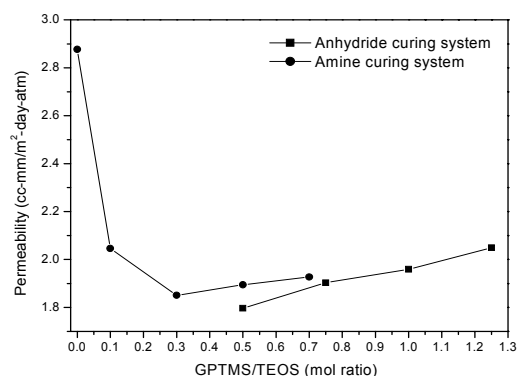


Figure 5. Oxygen Permeabilities as a function of GPTMS/TEOS mol ratio.