

졸-젤 공정을 이용한 광경화형 폴리우레탄 변형 아크릴레이트/실리카 하이브리드 필름의 제조

남대우 · 남병욱* · 차봉준** · 김백진†

한국생산기술연구원 청정공정팀, *한국기술교육대학교 응용화학공학과, **명지대학교 환경생명공학부
(2006년 9월 15일 접수, 2007년 1월 19일 채택)

Preparation of UV-Curable Polyurethane Modified Acrylate/SiO₂ Hybrid Film Using Sol-Gel Process

Dae-Woo Nam, Byeong-Uk Nam*, Bong-Jun Cha**, and Baek-Jin Kim†

Clean Technology Research Team, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH),
Ilgang-Myun, Cheonan 330-825, Korea

*Department of Applied Chemical Eng., Korea University of
Technology and Education (KUT), Byeongcheon-Myun, Cheonan 330-708, Korea

**Department of Environmental Eng. and Biotechnology,
Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received September 15, 2006; accepted January 19, 2007)

초록 : 폴리우레탄 변형 아크릴레이트(PUA)/실리카 하이브리드 필름은 자외선 경화에 의해 제조되었고, 필름의 표면물성은 경도시험과 접착력 테스트를 통해 분석되었다. 이들 필름은 유기, 무기함량을 mole비로 조성하여 실험하였으며, 무기조성은 실리카 입자의 함량을 기준으로 설정하였다. 필름 층 내의 실리카 입자는 함량에 따라 혹은 분산정도에 따라 내스크래치성이나 필름자체 경도 등의 물성이 많은 차이를 보였는데, 이는 PUA 필름 층 내의 실리카 입자들이 균일하게 분포되어 가교결합되어 있었기 때문이다.

Abstract : Polyurethane modified acrylate(PUA)/SiO₂ hybrid films were prepared by ultraviolet curing and their surface properties were investigated by hardness and adhesion test. The films were examined by the manipulation of mole-ratio of organic to inorganic components. Under the silica content controlled, highly desirable films were achieved and scratch resistance and hardness property of film were also enhanced, which indicates that the crosslinked silica particles are homogeneously dispersed within PUA film.

Keywords : sol-gel, organic-inorganic hybrid, UV-curing, polyurethane modified acrylate.

서 론

근래 들어 부품소재의 관심이 고조됨에 따라 핵심소재 개발에 있어 고부가가치 창출이 요구되면서 고기능성을 가지는 여러 소재들이 각종 첨단분야에서 개발되고 있다. 특히 자동차 산업이나 전기·전자, 건축, 정보통신 분야에 이르기까지 새로운 고기능성 소재가 개발되고 있는데 그 중에서 가공 및 성형이 우수한 고성능 플라스틱 소재산업이 대표적이다. 플라스틱은 가볍고 내충격성이 강하며, 가공 및 성형이 우수하여 양적인 면에서 이미 철과 금속의 사용량을 초과하였다. 게다가 그 용도와 사용범위에 맞게 개발되어 현재 범용적으로 사용되고 있는 플라스틱을 포함하여 그 종류가 매우 증

가하였다. 하지만, 플라스틱 자체로는 그 물성이 한계가 있고, 내약품성 및 내용제성, 내후성 등이 떨어져 지금은 복합재료나 하이브리드 혹은 코팅에 의해 기존의 물성을 보완하는 새로운 기술이 많이 이용되고 있다. 그 중 코팅 기술은 플라스틱의 표면경도 및 부착성, 내약품성 및 내용제성을 개선시키고, 광택이 우수하여 예술적 감각에도 부응하여 그 용도가 폭발적으로 증가하여 왔다.¹⁻³

코팅에 필요한 플라스틱 소재로는 폴리카보네이트(PC), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 등이 있다. 이 중 PC는 매우 투명하고 내충격성이 우수하여 유리를 대체할 소재로 각광받고 있으며, 기후변화에 강하고 열관율이 낮아 건축, 자동차, 전자재료, 방탄 및 재해방지용은 물론 기타 가전제품 등 생활에 밀접한 부분까지 광범위하게 사용되고 있다. 하지만, PC는 유리와 비교했을 때, 그 성질이 무르고 부드러워 긁힘이 심하고 표면이 쉽게 손상되는 경우가 있다. 이런 부분들을 보완하기 위해 코팅 기술을 도입하였으며, 현재는 기

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bjkim@kitech.re.kr

존의 코팅 기술을 개선하여 졸-겔법을 도입한 유무기 하이브리드가 주목받고 있다.⁴⁻⁶

졸-겔법은 수용액 상 혹은 알코올 용액 상에서 금속 알콕사이드계 전구체에 의한 가수분해, 축합반응을 통하여 세라믹을 제조하는 방법이다. 이러한 졸-겔법은 산 또는 염기 촉매에 의한 금속 알콕사이드계와 물의 가수분해로 시작되며, 촉매의 함량 또는 물의 함량에 따라 졸과 겔의 특성을 조절할 수 있다.^{7,8} 이 과정을 통해 유무기 하이브리드 제조에 필요한 중간체가 생산이 되는데, 80년대 초에 제안된 이것은 ORMOSIL(ORGanically MODified SILicate)이라 불리우며, 최근 새로운 개념의 나노재료로써 각광 받고 있다. 이러한 ORMOSIL은 고분자 내에 유기적으로 결합되어 기존 필름의 부족한 내열성, 내마모성, 내스크래치성 등을 보완하며, 코팅 기술의 획기적인 대안이 되고 있다.⁹⁻¹¹

우리는 colloidal silica(CS)와 [3-(methacryloxy)propyl]trimethoxysilane(MAPTS)을 이용하여 ORMOSIL을 합성하고, 졸-겔법을 통해 입자의 크기와 산도를 조절하여 고분자 내에 입자의 분산이 용이한 ORMOSIL을 합성하였으며, 아크릴계 수지와 혼합하여 유무기 하이브리드 필름을 제조하였다.

실 험

시약. 본 실험에 사용된 [3-(methacryloxy)propyl]trimethoxysilane(MAPTS)은 Aldrich 제품을 사용하였고, colloidal silica(CS; 15 nm, pH 4.5)는 국내 신홍규산 제품을 그대로 사용하였다. 필름 형성에 필요한 우레탄 변형 아크릴레이트(PUA) 올리고머로는 미원상사에서 제공받은 6관능의 PU610(M.W. : 1800)을 사용하였고, 코팅액의 점성과 반응성을 조절할 아크릴레이트 단량체로는 M600(DPEHA; M.W. : 524.51)을 사용하였다. 그리고, 광중합 개시제로는 Ciba-Geigy사의 2-hydroxy 2-methyl 1-phenyl propane 1-one(Darocur1173)을 사용하였으며, 졸-겔 반응에 필요한 공용매와 유무기 하이브리드 재료의 혼용성을 위한 공용매로는 각각 isopropanol(IPA)과 methylisobutyl ketone(MIBK)을 사용하였다.

기기. 합성된 입자의 크기와 분포를 확인하기 위하여 레이저 광산란에 의한 입도분석기(Malvern Instruments Ltd., zeta sizer 3000HS)를 이용하였고, 생성되는 입자의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR(Nicolet, Magna-IR 550 Series 2)을 이용하였다. 그리고, ORMOSIL의 열적 특성과 무기함량을 측정하기 위해 TGA(Pyris 1 Thermogravimetric analyzer)를 이용하였고, 입자들간의 분포와 제조한 필름의 형태학을 확인하기 위하여 FE-SEM(Hitachi S-4700, field emission-scanning electron microscopy)을 이용하였다.

ORMOSIL의 합성 및 입자 크기 제어. CS와 MAPTS를 결합한 ORMOSIL 입자를 합성하기 위해서는 적절한 환경이 조성되어야 한다. 우선 MAPTS의 $-OCH_3$ 기의 $-OH$ 치환이 용이하게 하기 위해 물과 그 촉매로는 HCl을 사용하였다. 그리고 CS와 MAPTS의 공용매로는 저급알코올인 IPA를 사용하였으며, 증가하게 될 ORMOSIL의 입자크기 조절을 고려하여 CS와 MAPTS를 mole비([MAPTS]/[CS])로 그 함량을 조절하였다. 합성방법은 다음과 같

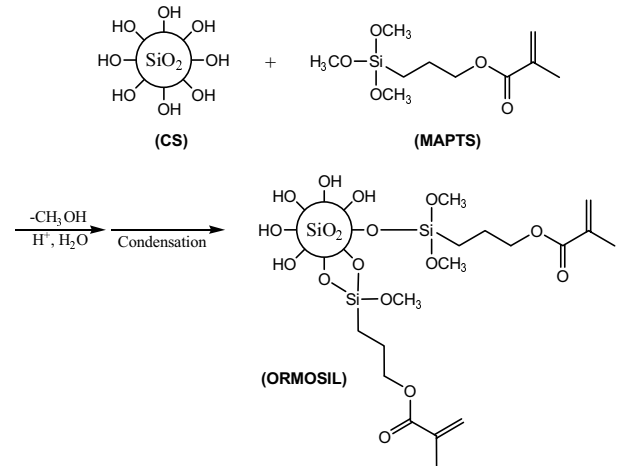


Figure 1. Reaction scheme of ORMOSIL.

다. 우선 둥근플라스크에 CS와 MAPTS를 mole비([MAPTS]/[CS]=0.05~0.4)를 조절하여 IPA에 용해시켰으며, 물은 MAPTS mole수의 2.5배를 첨가하였다. 그리고, MAPTS의 가수분해를 돕기 위해 촉매로 HCl을 MAPTS의 0.15 wt%를 첨가하였다. 반응온도는 60 °C로 고정하였으며, 반응시간은 6시간으로 설정하였다. ORMOSIL의 합성을 위한 졸-겔 반응은 Figure 1에 도식화하였다.

UV경화를 이용한 PUA/실리카 하이브리드 제조. 합성된 ORMOSIL은 아크릴계 수지와 혼합하여 광경화를 통해 PUA/실리카 하이브리드로 제조하였다. ORMOSIL과 아크릴계 수지는 상호간에 상용성이 떨어지므로 필름 형성 시 레벨링이 떨어질 수 있다. 그러므로, 공용매로 MIBK를 사용하였고, 용매함량은 아크릴계 수지의 함량과 동일 시 하였다. ORMOSIL과 아크릴계 수지의 함량 비는 7:3으로 정하였고, PU610과 M600의 함량 비 역시 7:3으로 설정하였으며, 광개시제로 사용될 Darocur1173은 아크릴계 수지의 0.05 wt%를 사용하였다. 그리고, 함량설정을 마친 용액들은 둥근플라스크에 넣고, 70 °C에서 3시간 동안 교반하였으며, 교반 중에 있는 용액들은 형광등이나 햇빛에 노출되어 광반응을 일으킬 수 있으므로 암실에서 실험을 진행하였다.

필름 형성. 제조된 PUA/실리카 하이브리드 용액의 필름 형성을 위해 기질로 PC를 준비하였으며, 코팅은 스펠코터를 이용하였다. 필름 형성시 코팅액의 총 고형분은 용매(MIBK)를 이용하여 동일하게 맞추었고, 스펠코터 위에 코팅액을 몇방울 떨어뜨려 1500 rpm 속도로 7초간 회전시켜 PC sheet 위에 코팅하였다.

자외선 경화. PUA/실리카 하이브리드 필름의 광경화를 위해 사용된 자외선 경화기는 수은 램프 20 W/cm²의 세기로 248 nm의 파장을 이용하였다. 광량은 광원에 대한 노출시간과 광원과의 거리로 조절하였으며, 습도가 낮고 빛에 의한 영향을 받지 않는 곳에서 실험하였다. 실험은 다음과 같다. 우선 경화하기 전에 코팅막이 형성된 PC의 잔여용매를 제거하기 위해 25 °C에서 30분간 방치하였다. 코팅 막의 잔여용매는 자외선 경화 시에 필름의 균열을 유발하고, 높은 온도에서의 용매제거는 자칫 광개시제의 증발을 초래할 수 있으므로 주의해야 한다. 그리고, 용매제거 과정을 거친 PC를 자외선 경화기에 넣고, 수은 램프와의 거리를 5 cm로 조절하였으

며, 경화시간을 30분으로 설정하고 실험을 실시하였다.

연필경도 테스트. ASTM D 3363의 연필경도 테스트는 45도의 각도로 세워진 연필에 1 kg의 하중을 가하여 필름의 경도를 측정하는 것으로 B, HB, H, 2H 등 연필의 종류에 따라 경도수치를 측정하는 방법이다. 이에 CK 상사의 전동식경도계를 이용하여 제시된 규격에 맞게 시험하였다.

접착력 테스트. ASTM D 3359-B의 접착력 테스트의 측정방법은 다음과 같다. 우선 필름의 표면에 1 mm의 간격으로 열한개의 선을 교차하게 그어 100칸을 만든다. 이 부분에 접착테이프를 붙여 신속하게 떼어내고, 100개의 필름조각 중 남아있는 필름조각을 헤아리는 방법으로 떼어진 필름의 수와 그 형태를 판단하여 1B~5B의 수치로 측정하였다.

결과 및 토론

ORMOSIL의 합성 및 입자크기 제어. PUA/실리카 하이브리드 필름의 제조에 앞서 CS와 MATPS의 합성, 입자의 분산과 크기 제어를 연구하였다. CS는 실리카 입자표면에 음의 하전을 띠고 있기 때문에 알코올용액 상에서 정전기적 인력으로 인해 고르게 분산되어 있다. 안정한 실리카가 용매 첨가에 따라 혹은 MAPTS와 촉매의 주입에 어떠한 영향을 미치는지, 입자의 표면에 발생하는 반응을 알아보았다. 참고로 FE-SEM에 의한 CS입자와 ORMOSIL 입자의 분산 형태학은 Figure 2에 나타내었다. 실리카 입자들은 약 15 nm의 일정한 크기로 응집된 형태없이 단분산되어 있었고, CS 표면에 MAPTS를 결합한 ORMOSIL은 그 크기가 약간 성장한 형태로 입자가 고르게 분산되어 있음을 확인하였다.

시간에 따른 실리카 입자의 크기 변화. CS 입자 자체가 안정한지 혹은 고르게 분산되어 있는지의 여부에 대해 관찰하였다. CS에 아무것도 첨가하지 않고 둥근플라스크에 넣었으며, 그대로 60 °C

에서 교반하였다. 그리고, 교반 중에 일정한 시간 간격으로 용액을 추출하여 입도분석기를 통해 입자크기를 측정하였다. Figure 3(a)에 의하면 시간이 지나도 입자크기는 93~97nm 사이에서 고르게 측정되었으며, 측정 시 마다 재현성을 재확인할 수 있었다. 하지만, 실제 CS의 입자 크기는 15 nm이지만 좀더 높게 측정된 것은 입도 분석기의 특성상 레이저의 회절 및 산란방식에 의해 입자를 측정하므로 입자의 응집군을 입자 하나로 인식하여 생긴 결과이다. 그러

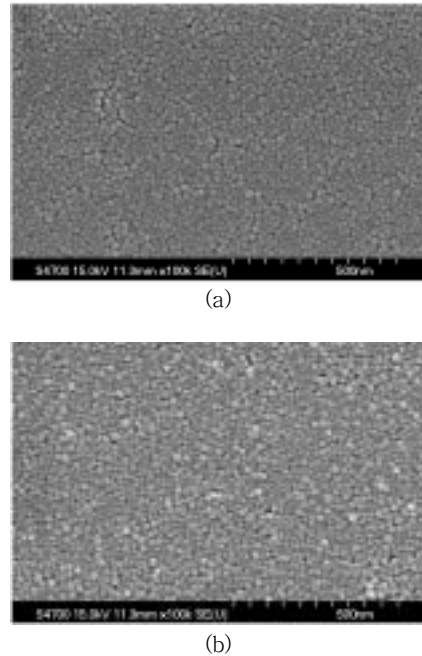


Figure 2. (a) Colloidal silica and (b) ORMOSIL ([MAPTS]/[CS]=0.1).

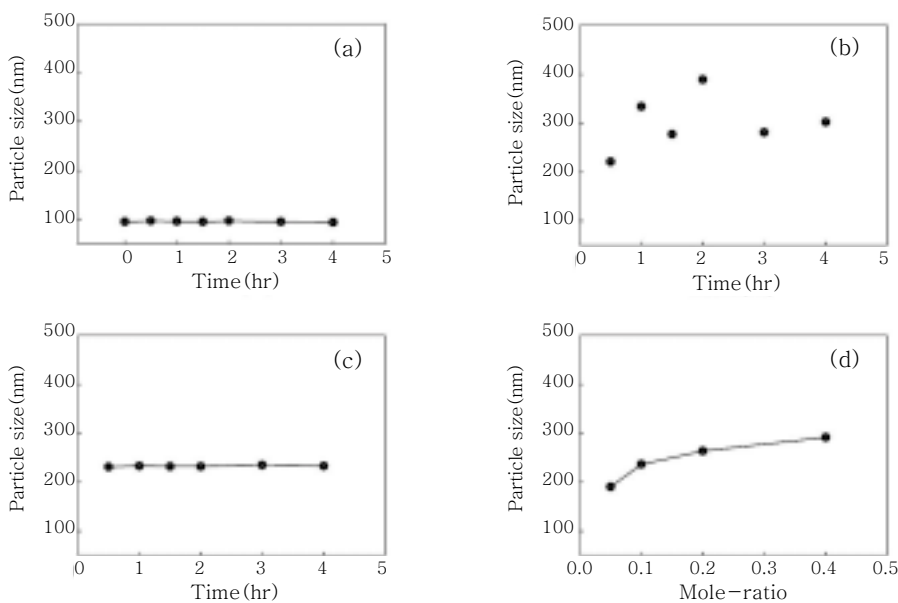


Figure 3. Particle size of (a) CS, (b) CS by IPA effect, (c) CS by ORMOSIL solution, and (d) ORMOSILs by mole-ratio ([MAPTS]/[CS]).

나, 측정 시의 결과가 큰 범위를 벗어나지 않으므로 분산성이 높다고 결론내릴 수 있었다.

IPA 주입 시 시간에 따른 실리카 입자의 크기 변화. 이번에는 CS에 IPA를 주입하여 교반하였다. 졸-겔 반응 시에는 용매로 극성의 물과 반응할 MAPTS의 알코올 배출 등을 고려하여 같은 백락의 저급 알코올을 사용하는 것이 일반적이다. 실험조건은 역시 60°C에서 행하여졌으며, 4시간 동안 용액을 추출하여 입자크기를 측정하였다. 용액추출 시 육안으로는 특별히 다른 형태는 보이지 않았으나, 입자 크기를 측정하였을 때, 결과치에 크기변화가 있었음을 알 수 있었다(Figure 3(b)). 이는 IPA가 CS 입자표면 전하의 균형을 저해하고 입자의 분산성을 떨어뜨려 입자의 크기가 고르게 나오지 않은 결과이다.

MAPTS(물과 HCl 포함) 첨가 시 시간에 따른 실리카 입자의 크기 변화. 마지막으로 Figure 3(b)에 ORMOSIL을 합성하기 위해 MAPTS를 첨가하고 반응에 필요한 물과 촉매 HCl의 적당량을 첨가하였다. 역시 반응온도는 60°C로 유지하였고, 교반 중에 시간에 따른 입자크기는 입도분석기를 통해 측정하였다(Figure 3(c)). 30분이 지났을 무렵 용액을 추출하여 측정한 결과 그 크기는 230 nm 정도를 나타내고 있었다. 그 이후 시간이 지나도 측정치는 범위를 벗어나지 않았다. 이는 입자의 분산 정도나 분포에 있어서도 매우 안정한 결과이다. HCl이 첨가되면서 IPA로 인해 불안정했던 입자표면 전하의 균형이 제대로 형성되고, 더불어 가수분해가 용이한 환경이 조성되어졌다고 생각된다. 유기기 coupling agent인 MAPTS의 -OCH₃와 CS 입자 표면의 -OH와의 반응은 급격하게 이루어진다. 이것은 졸-겔 반응에 의한 단분산 입자의 성장이론을 통해¹² ORMOSIL 입자가 만들어지며, 입자의 크기는 MAPTS의 함량과 관련된다. 이 반응은 이미 수 분만에 mole 비에 해당하는 입자 크기를 얻는다고 할 수 있다. 하지만, MAPTS의 한정된 양으로 인해 입자는 더 이상 성장하지 않으며, 후에 실리카 입자와 MAPTS 말단의 미반응된 치환기들은 서로 응축결합을 하게 되므로 반응은 미세하게 발생한다.¹³

CS와 MAPTS의 mole비([MAPTS]/[CS])에 따른 입자크기 변화. 생성된 ORMOSIL의 입자크기가 CS와 MAPTS의 mole비에 따라 어떠한 영향을 받는지 실험을 통해 알아보았으며, 그 결과를 Figure 3(d)와 Table 1에 나타내었다. CS와 MAPTS와의 mole비는 0.05~0.4까지 조절하였으며, 가수분해에 필요한 물과 HCl의 함량은 MAPTS함량에 기준하였다. 그리고, 반응온도는 60°C, 반응시간은 PUA/실리카 하이브리드 필름의 제조를 감안하여 6시간으로 설정하였다. 앞에서 MAPTS와 반응하지 않은 CS입자의 크기는 입도분석기를 통해 93~97nm 정도에서 측정되었다. 그러나, Figure 3(d)를 보면 CS에 결합하는 MAPTS의 함량이 많을수록 입자크

Table 1. Particle Size of CS and ORMOSILs by Mole-Ratio

	Mole-ratio	Particle size (nm)
CS	-	95.0
ORMOSIL 1	0.05	190.4
ORMOSIL 2	0.1	236.4
ORMOSIL 3	0.2	263.8
ORMOSIL 4	0.4	291.5

기는 증가한다. 하지만, 그 이상 더 자라지 않고, 일정한 크기를 유지하게 된다. 이는 MAPTS 말단의 치환기가 소진되거나 혹은 그들의 입체장애, 결합할 수 있는 CS 입자 표면의 치환기나 그 공간이 포화되었기 때문이다. 이로 인해 잔류한 MAPTS 분자는 에어징에 의해 입자 사이에 용해되거나, 후에 광경화를 통해 아크릴레이트와 중합할 수 있다.

이러한 ORMOSIL 입자들의 mole비에 따른 열적 특성과 화학적 구조를 검토하기 위해 TGA와 FT-IR을 측정하였다. 우선 열중량 분석 측정을 위해 각각의 ORMOSIL들을 건조오븐에 넣어 3일 이상 잔여용매를 제거하였으며, 각 시료의 일정량을 TGA를 통해 분당 20°C/min의 속도로 800°C까지 측정하였다. 측정결과 Figure 4에 제시된 것처럼 합성된 ORMOSIL의 무게감소는 각각 430°C 전, 후에서 일어난다. 430°C 이전에는, MAPTS를 함유한 ORMOSIL의 무게감소는 함유하지 않은 CS에 비해 더 적은 무게감소를 나타내며, 무게감소율은 MAPTS의 증가에 따라 감소한다. 이러한 결과는 MAPTS의 부가가 ORMOSIL의 열적 안정성을 증가시킴을 의미한다. 다른 한편으로는 Figure 3(d)에 언급한 바와 같이 MAPTS의 증가에 따라 입자크기는 증가하며 입자크기의 증가는 ORMOSIL 입자의 열적 안정성을 증가시킬 수 있다. 끝으로 430°C 이후에는 무게감소가 일어나는데, 이것은 MAPTS의 첨가량에 따라 증가하며, 아크릴기의 열분해를 기인한다. 즉, mole비의 증가로 CS의 입자성장을 보이며, 성장한 입자의 크기는 열적 안정성에도 충분히 기여할 수 있음을 나타낸다.

Figure 5의 FT-IR 결과에서는 3400~3500 cm⁻¹에서의 O-H, 2850 cm⁻¹에서의 C-H, 1750 cm⁻¹에서의 C=O, 1100~1150 cm⁻¹에서 나타나는 Si-O-Si를 확인할 수 있었다. CS와는 달리 ORMOSIL에서는 2850 cm⁻¹에서의 C-H와 아크릴기를 확인할 수 있는 1750 cm⁻¹에서의 C=O가 나타나며, mole비 함량이 큰 것에서 C=O 그룹의 피크가 강하게 흡수됨을 보였다. 무엇보다도 졸-겔 반응의 유기적 조직체라 할 수 있는 1100~1150 cm⁻¹에서의 Si-O-Si 그룹의 피크는 CS보다 ORMOSIL에서 강한 흡수를 나타내었으며, mole비가 작은 0.1보다는 0.4에서 더욱 강한 흡수를 나타내었다. 이것을 통해 MAPTS의 농도가 증가하면서 Si-O-Si 결합이 더 많이 발생되었음을 알 수 있었다.

자외선 경화를 이용한 PUA/실리카 하이브리드 제조. 합성된 ORMOSIL을 이용하여 PU610과 M600, 그리고, Darocur 1173과 함께 PUA/실리카 하이브리드 필름을 제조하였다. 이 과정에 따

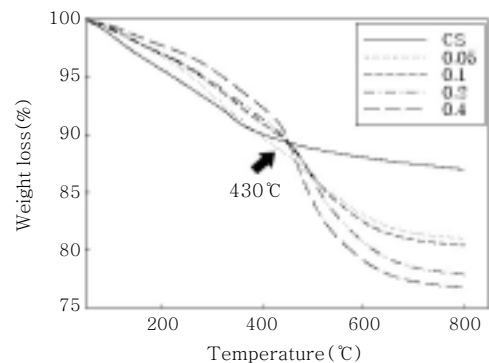


Figure 4. TGA curves of CS and ORMOSILs.

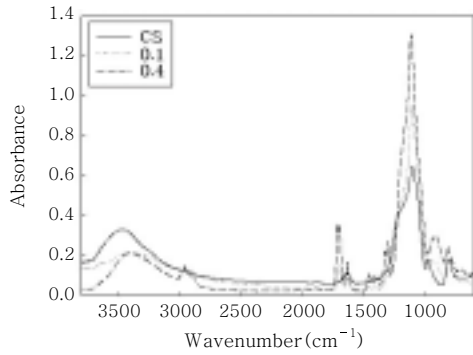


Figure 5. FTIR spectra of CS and ORMOSILs.

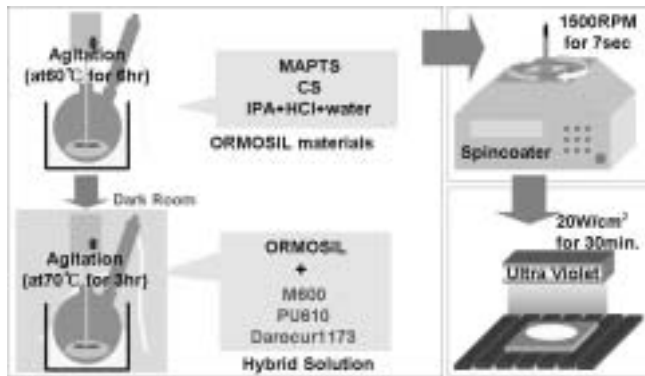


Figure 6. Preparation of organic-inorganic hybrid films with ORMOSILs.

Table 2. Formulations of Organic-Inorganic Hybrid Film with ORMOSILs (wt%)

	ORMOSIL	PU610	M600	Darocur 1173
Film1	-			
Film2	ORMOSIL 1			
Film3	ORMOSIL 2	19.95	8.55	1.50
Film4	ORMOSIL 3			
Film5	ORMOSIL 4			

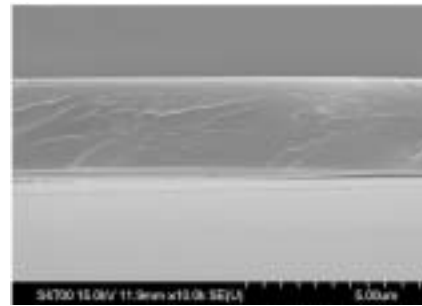
^aContent ratio of ORMOSIL to acrylic resin = 7 : 3.

Table 3. Formulations of Organic-Inorganic Hybrid Film with Content Ratio of ORMOSIL and Acrylic Resin (wt%)

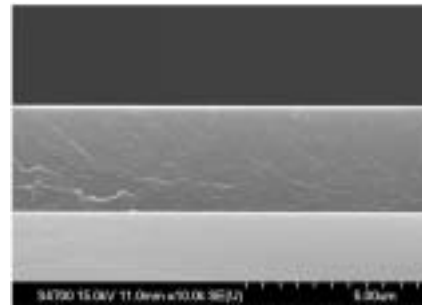
	ORMOSIL 3	PU610	M600	Darocur 1173
Film6	50	33.25	14.25	2.50
Film7	60	26.60	11.40	2.00
Film8	70	19.95	8.55	1.50
Film9	80	13.30	5.70	1.00

른 자외선 경화를 이용한 유기 하이브리드의 제조방법은 Figure 6에 도식화 하였다. 그리고 각 ORMOSIL과 아크릴계 수지, 광개시제의 함량 등은 Table 2에 나타내었다.

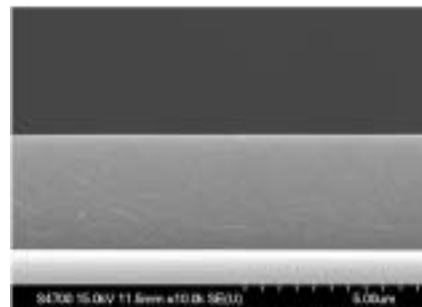
각각의 ORMOSIL은 고형분을 측정하여 함량조절을 하였으며, 여기에 첨가된 아크릴계 수지와 광개시제의 함량은 모두 동일시 하였다. 참고로 필름 1은 ORMOSIL을 포함하지 않고, 아크릴계 수



(a)



(b)



(c)

Figure 7. FE-SEM image of cross section for organic-inorganic hybrid film. (a) film 1, (b) film 3, and (c) film 5.

지만을 이용하여 형성시킨 필름을 나타내며, 각각의 ORMOSIL들은 Table 1에 근거하였다. Table 3은 ORMOSIL과 아크릴계 수지의 함량비를 조절하여 나타내었으며, 필름 6~9까지 각각 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 등 4가지의 조성으로 조정하였다. 이렇게 제조된 필름으로 FE-SEM을 이용하여 단면 형태학을 측정하였으며, 이들의 표면 물성을 확인하기 위해 각각 ASTM D 3363과 ASTM D 3359-B 규격에 의거한 표면경도 측정과 접착력 실험을 실행하였다. Figure 7은 제조된 유기 하이브리드 필름의 단면 형태학을 나타내는 사진이다. Figure 7(a)는 아크릴계 수지만을 이용하여 제조한 필름 1이고, Figure 7(b)와 (c)는 각각 MAPTS와 CS를 0.1과 0.4의 mole비로 합성한 ORMOSIL2와 4를 이용하여 필름 3과 필름 5를 제조한 것이다. 이들 제조법에 의하면 필름들은 모두 약 4~5 μm의 두께로 형성되며, PUA/실리카 하이브리드 필름으로 제조할 경우 형태나 표면거칠기 등은 상당히 원만함을 알 수 있었다. 하지만, 아크릴계 수지만을 이용한 필름의 경우는 제조 후 그 형태가 양호하였

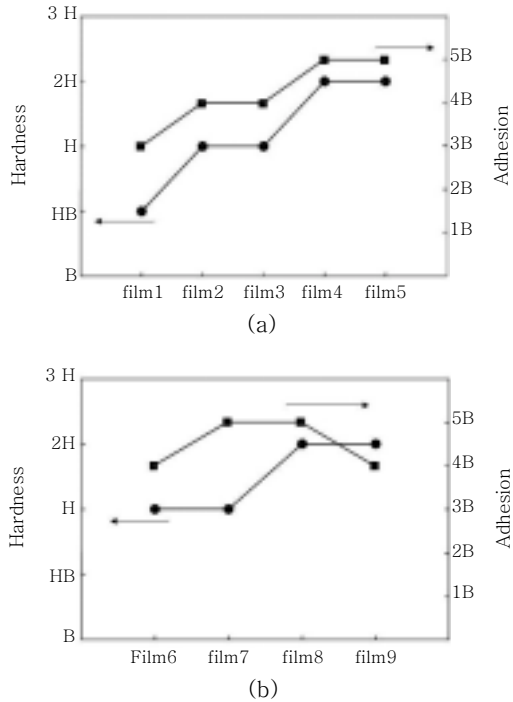


Figure 8. Hardness and adhesion results of organic-inorganic hybrid films. (a) effect by mole-ratio of ORMOSILs, and (b) effect by content ratio of ORMOSIL and acrylic resin.

으나, 열적, 기계적 강도가 현저히 떨어져 FE-SEM의 전자빔의 에너지에 의해 분해되어 필름하층이 붕괴되어 형태학으로는 관찰이 어려웠다. 필름 층내의 ORMOSIL 입자의 분포나 함량 등이 물성에 어떠한 영향을 주는지는 필름의 형태학만으로는 확인할 수 없기 때문에 이들 필름표면의 물성 등을 측정하기 위해 ASTM D 3363에 의거한 연필경도 측정과 ASTM D 3359-B에 의거한 접착력 측정을 도입하였다. Figure 8의 그림은 각 필름들의 연필경도와 접착력 결과를 나타내는 그래프이다. Figure 8(a)에 의하면 필름 1보다는 다른 필름들의 연필경도나 접착력 수치의 결과가 훨씬 높다는 것을 알 수 있다. 필름 1은 무기조성이 전혀 없는 것으로 아크릴계 수지의 필름보다는 PUA/실리카 하이브리드 필름의 물성이 확연히 뛰어나다는 것을 볼 수 있다. 그리고, 필름 2, 3보다는 필름 4, 5가 더 높게 측정되었는데, 이것은 ORMOSIL이 물성에 기인하는 것으로, 앞서서도 언급했듯이 MAPTS와 CS의 mole비가 점차 커질수록 입자는 성장하며, 열적 물성 뿐만 아니라 기계적 물성에도 그 기여가 높다 할 수 있다. 즉, 성장한 입자는 필름 층 내에 골고루 분산되어 아크릴계 수지와 밀접하게 가교결합되어 필름의 물성을 더욱 견고히 하는 것이다. Figure 8(b)는 유기물 함량에 따른 필름의 물성에 대한 그래프를 나타낸다. 필름 9로 갈수록 필름의 무기조성이 증가하고, 반면 유기조성은 감소한다. 무기함량이 증가할수록 경도와 접착력 모두 강한 물성을 보이나, 필름 9의 접착력은 다소 감소하였음을 그림을 통해 확인할 수 있다. 그리고, 실험을 통해서도 유기물 조성이 7:3일 때, 가장 좋은 수치를 나타냈고, 8:2 그 이상의 조성에서는 필름 형성이 어려웠다. 그리고, 무기조성이 전혀 없는 필름 1을 보아도 알 수 있듯이 아크릴계 수지로만 이루어진 필름의 물

성은 현저히 떨어졌고, 5:5 이하에서는 필름 형성은 용이하였으나 그 물성이 감소함을 실험을 통해 확인하였다.

결론

졸-겔 공정을 이용하여 PUA/실리카 하이브리드 필름을 자외선 경화를 이용하여 제조하였다. 무기조성의 CS와 MAPTS는 졸-겔법을 통해 ORMOSIL로 합성되었고, 이들 mole비([MAPTS]/[CS]) = 0.05~0.4)에 의한 조성에 따라 입자크기를 조절할 수 있었다. 그리고, mole비와 함께 입자크기의 성장을 확인하였는데, 이들의 성장은 열적, 기계적 안정성을 도모한다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 각각 ORMOSIL을 이용하여 PUA/실리카 하이브리드 필름을 제조하였다. 형성된 필름의 표면물성은 합성된 ORMOSIL의 mole비에 따라 많은 차이를 보였는데, ORMOSIL을 포함하지 않은 아크릴계 수지의 필름보다는 PUA/실리카 하이브리드 필름의 표면물성이 우수하였고, 미리 합성된 높은 mole비의 ORMOSIL을 넣은 수지의 필름의 물성이 높게 측정되었다. 이것은 필름 층 내에 분산된 ORMOSIL 입자의 영향에 기인한 것이다. 즉, 졸-겔 반응으로 성장한 입자의 표면에 존재하는 아크릴 관능기는 아크릴계 수지와 결합하고, 필름 내의 조직을 견고히 하며, 입자의 크기와 유기물 사이의 결합력은 비례하게 된다. 그리고, ORMOSIL과 PUA의 조성에 따라 표면물성을 측정된 결과, 7:3일 때 가장 우수한 결과치를 보였으며, 무기함량이 지나치게 많으면 필름 형성이 어렵거나 유기조성이 많으면 표면물성이 떨어지는 등의 결과를 실험을 통해 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. M. Woutens, D. Wolfs, M. Van der linde, J. Hovens, and A. Tinnemans, *Prog. Org. Coat.*, **51**, 312(2004).
2. Y. Y. Yu and W. C. Chen, *Mater. Chem. & Phys.*, **82**, 388 (2003).
3. D. P. Kang, H. Y. Park, M. S. Ahn, and I. H. Myung, *Polymer(Korea)*, **29**, 242(2005).
4. T. Gunji, Y. Makabe, N. Takamura, and Y. Abe, *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, 683(2005).
5. D. Vangeneugden, S. Paulussen, O. Goossens, R. Rege, and K. Rose, *Chem. Vap. Deposition*, **11**, 491(2005).
6. Y. K. Lee, J. S. Kim, and Y. K. Son, *Polymer(Korea)*, **23**, 443(1999).
7. M. A. Fanovich, S. A. Pellice, P. G. Galliano, and R. J. J. Williams, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **23**, 45(2002).
8. C. Perruchot, M. M. Chehimi, M. Delamar, S. F. Lascelles, and Armes, *J. Colloid Interf. Sci.*, **193**, 190(1997).
9. G. D. Kim, D. A. Lee, J. W. Moon, J. D. Kim, and J. A. Park, *Appl. Organometal. Chem.*, **13**, 361(1999).
10. C. H. Kim, E. K. Kim, I. J. Chin, K. D. Park, and Y. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **19**, 240,(1995).
11. D. A. Jasson, M. -L. Abel, A. Arkhireeva, J. N. Hay, P. A. Smith, and J. F. Watts, *Surf. Interface Anal.*, **36**, 765 (2004).
12. C. J. Brinker and G. W. Schere, *Sol-Gel Sci.; the Physics & Chemistry of Sol-Gel Processing*, 277 (1990).
13. C. J. Brinker and G. W. Schere, *Sol-Gel Sci.; the Physics & Chemistry of Sol-Gel Processing*, 358 (1990).