

## 페닐기 함유 열경화성 폴리유기실록산 코팅제 특성

이진혁 · 강두환 · 강호종<sup>†</sup>

단국대학교 공과대학 고분자공학과, 광 에너지 소재 연구센터  
(2014년 12월 24일 접수, 2015년 1월 30일 수정, 2015년 2월 4일 채택)

### Characteristics of Heat Curable Polyorganosiloxane Coating Materials

Jin Hyouk Lee, Doo Whan Kang, and Ho-Jong Kang<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 448-701, Korea  
(Received December 24, 2014; Revised January 30, 2015; Accepted February 4, 2015)

**초록:** Dimethyldimethoxysilane(DMDMS), methyltrimethoxysilane(MTMS)과 phenyltrimethoxysilane(PTMS)을 이용하여 폴리유기실록산 열 경화성 코팅액을 제조하고 가교도와 페닐기 함량이 코팅액과 도막 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. Si-NMR 측정에서 얻어진 D T<sup>Me</sup> T<sup>Ph</sup> 구조 코팅액 조성이 사용된 DMDMS, MTMS, PTMS의 몰 비로부터 얻어진 이론치와 일치함을 확인할 수 있었다. 가교밀도가 높을수록 그리고 페닐 함량이 낮을수록 실록산 결합의 증가에 의하여 코팅액 분자량이 증가됨을 알 수 있으며 페닐기 증가는 코팅액 굴절률 증가에 매우 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 가교밀도가 높을수록, 페닐기 함량이 감소할수록 코팅도막 경도는 증가되었으며 내열특성 또한 우수해짐을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 같은 실록산 결합을 갖는 폴리유기실록산 코팅제라도 치환도에 따른 가교도 조절과 페닐기 함량에 따라 코팅액 물성이 달라짐을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** Polyorganosiloxane having controlled cross-linking density and phenyl group content were prepared by dimethyldimethoxysilane (DMDMS), methyltrimethoxysilane (MTMS) and phenyltrimethoxysilane (PTMS). The effect of cross-linking density and phenyl group content on the physical properties of siloxane resin and its coated film have been investigated. Si-NMR results confirmed that synthesized siloxane resins have equivalent D T<sup>Me</sup> T<sup>Ph</sup> structures according to applied mole ratios of DMDMS, MTMS and PTMS. Polyorganosiloxane having higher cross-linking density with high phenyl content showed the high molecular weight and increasing phenyl content resulted in higher refractive index as well as better thermal stability. Cross-linking density is more important factor than phenyl content to obtain higher pencil hardness of coated film on the glass. Our results concluded that even polyorganosiloxanes having similar siloxane structures show different physical properties as function of cross-linking density and phenyl content in polyorganosiloxane.

**Keywords:** siloxane resin, DT structure, degree of cross-linking, phenyl contents, refractive index, pencil hardness.

## 서 론

실록산(siloxane)은 우수한 물성에 의하여 1940년대 미국에서 대량 생산이 본격화 되면서 다양한 종류의 제품으로 제조되었으며 최근 전자 산업의 발달에 따라 보다 광범위한 분야에 응용이 이루어지고 있다.<sup>1</sup> 실록산 구조는 규소 원자와 산소 원자 결합(Si-O-Si)으로 이루어지며, 규소 원자와 결합한 유기기의 개수에 따라 구조가 결정된다.<sup>2</sup> 따라서 1관능성(M, monofunctional), 2관능성(D, difunctional), 3관능성(T, trifunctional), 4관능성(Q, quadrifunctional or tetra-functional)으로

표시되는 소단위(unit) MDTQ로 실록산 구조를 나타낼 수 있다.<sup>2,4</sup>

실리콘 오일이나 실리콘 고무로 사용되는 polydimethyl-cyclosiloxane(PDMS)은 2관능성 소단위(D)로 구성되어 선형적인 구조를 가지고 있어 유연성과 소수성이 우수한 반면 상대적으로 낮은 경도를 갖게 된다.<sup>1,3,4</sup> 실록산 수지는 이와는 달리 3관능성 소단위(T)와 4관능성 소단위(Q)가 많이 포함되어 있어 가교 구조를 가지는 실록산 결합의 고분자이다.<sup>2,5,6</sup> 따라서 2관능성 화합물로부터 제조된 화합물의 특성인 유연성보다는 3, 4관능성의 특징인 고경도를 지니게 된다. 이와 함께 주사슬의 메틸기를 페닐기로 치환시키면 굴절률이 증가되는 것으로 알려져 있으나 이를 정량적으로 도입시키는 방법 및 그 특성은 잘 알려져 있지 않으며, 이들 화합물을 이용하여 고경도 코팅제로 응용한 연구 또한 알려져 있지 않고 있다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dku.edu

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

실록산 수지의 가교도는 소단위의 비 즉, T/Q, M/Q, M/T의 비로 나타내거나 식 (1)과 같이 규소원자(Si)당 유기기(R)의 비율인 R/Si의 비로 치환도(degree of substitution)로 계산할 수 있으며 이는 이들의 가교 정도를 의미한다.<sup>1,2,7</sup>

$$d.s. = \sum \left( \frac{\text{mole}\% R_n \text{SiOMe}_{(2-n)} \times n}{100} \right) \quad (1)$$

여기서, OMe는 메톡시실란, n은 Si에 결합된 R의 개수를 말하며 T 소단위의 경우, n은 1이고 D 소단위일 경우, n은 2이다. 즉, d.s.가 2에 가까울수록 규소 원자 하나에 알킬기가 두 개 결합된 D 소단위가 많은 선형 실록산을 의미하며 1에 근접할수록 T 소단위가 많은 가교도가 높은 가교 실록산을 의미한다. Si 원자에 결합된 페닐기의 함량은 페닐기와 메틸기의 몰 비율로 식 (2)와 같이 나타낸다.<sup>1,2,7</sup>

$$Ph/Me = \frac{\sum (\text{Phenyl mole})}{\sum (\text{Methyl mole})} \quad (2)$$

실록산 수지의 합성은 2관능성 소단위가 주로 도입된 실리콘 오일이나 실리콘 고무와는 달리 각 구조의 도입은 단량체인 알콕시실란이나 염화실란을 공기수분해하고, 수세와 축합을 통해 제조되는 것이 일반적이다.<sup>1,3,6</sup> 가수분해는 단량체와 물을 반응시켜 Si-O-Si의 실록산 결합을 형성하는 기본적인 반응 공정이다. 이 때 단량체는 말단에 Si-OH가 되나 Si-OH는 불안정하여 안정한 상태인 Si-O-Si로 전환된다. 그러나 소량의 Si-OH 화합물이 남아 있으므로 이를 완전히 Si-O-Si로 전환시키기 위해 다시 축합시켜 주는 것이 일반적인 실록산 화합물의 제조방법이다.<sup>2,7,9</sup>

본 연구에서는 dimethyldimethoxysilane(DMDMS), methyltrimethoxysilane(MTMS) 및 phenyltrimethoxysilane(PTMS)을 단량체로 하여, D, T<sup>Me</sup>, T<sup>Ph</sup> 소단위를 정량적으로 도입하여 d.s.와 Ph/Me가 다른 DT 구조의 실록산 수지를 합성하여 가교도와 페닐의 함량의 따른 분자량 및 굴절률 변화와 열적 특성 그리고 이들 수지를 코팅제로서의 도막을 형성하여 이들의 연필경도와 부착성을 확인하여 보았다.

## 실 험

**재료.** Dimethyldimethoxysilane(DMDMS), methyltrimethoxysilane(MTMS), phenyltrimethoxysilane(PTMS), acetic acid, propylene glycol monomethyl ether acetate(PGMEA)를 Sigma-Aldrich Co.에서 특급시약으로 구입하여 그대로 사용하였다. Figure 1에 이들의 화학적 구조를 나타내었다.

**폴리유기실록산 수지 합성.** 교반기, 환류냉각기, 온도계, 적가기를 장착한 500 mL 2구 플라스크에 PGMEA 148 g과 acetic acid 2 g, 증류수 79.39 g을 가하고 상온에서 30분 교반한 뒤, 적가기에 MTMS 200 g을 60분 동안 적가하였다.<sup>10,11</sup>

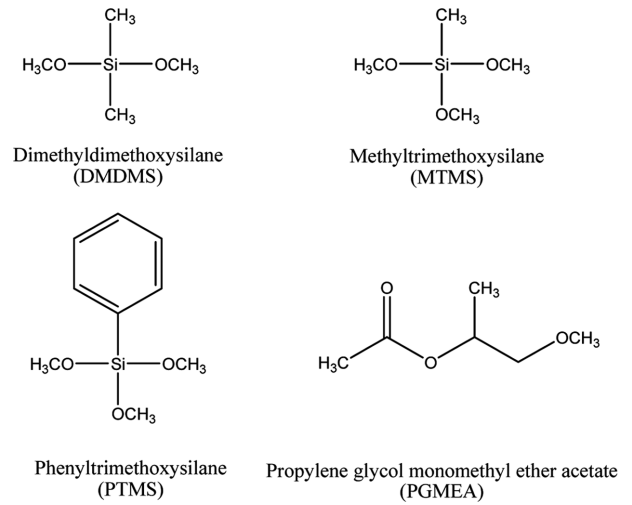


Figure 1. Chemical structures of used materials.

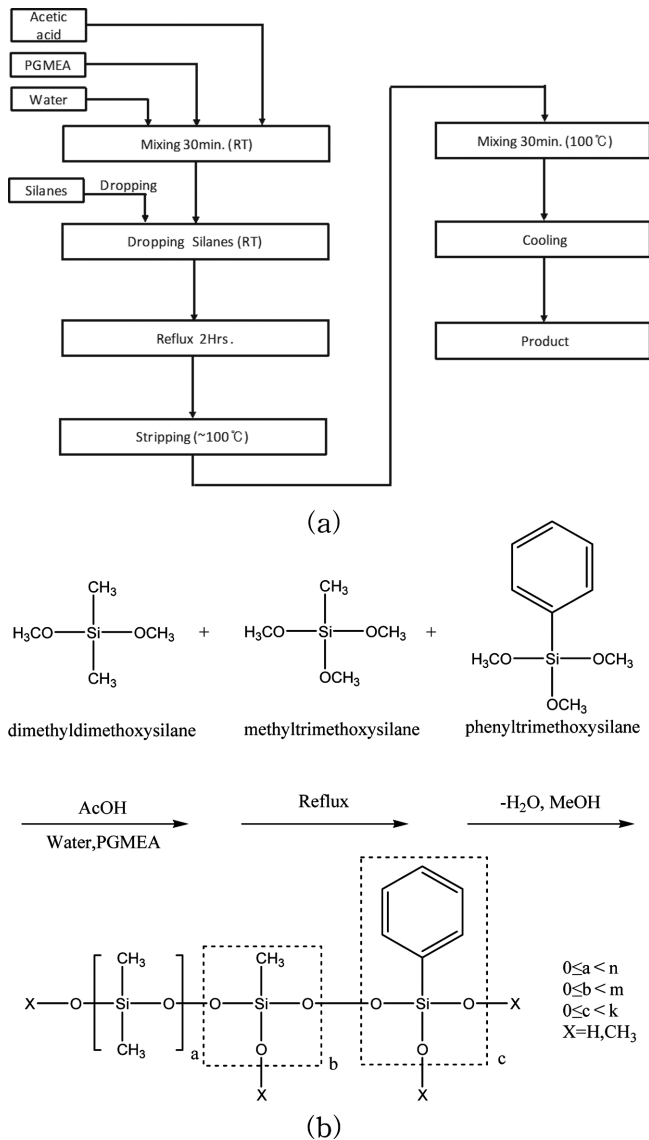
Table 1. Reactants in Preparation of Siloxane Resin Having Various d.s. and Ph/Me Ratio

Exp. No.	Factor		Calculated ratio(%)		
	d.s.	Ph/Me	D	T	T <sup>Ph</sup>
1	1.0	0.00		100.0	
2	1.0	0.25		80.0	20.0
3	1.0	0.50		66.7	33.3
4	1.0	0.75		57.1	42.9
5	1.0	1.00		50.0	50.0
6	1.3	0.00	30.0	70.0	
7	1.3	0.25	30.0	44.0	26.0
8	1.3	0.50	30.0	26.7	43.3
9	1.3	0.75	30.0	14.3	55.7
10	1.3	1.00	30.0	5.0	65.0

Exp. No.	Monomer reactants(g)					
	DMDMS	MTMS	PTMS	PGMEA	Water	AcOH
1		200		148	79.37	2
2		150	54.59	164.25	74.41	2.05
3		110	79.94	159.5	65.45	1.9
4		95	103.9	171.95	66.03	1.99
5		80	116.45	172.8	65.5	1.96
6	52.95	140		152.6	71.43	1.93
7	48.14	80	68.81	171.2	64.94	1.97
8	44.62	45	106.23	178.2	60.2	1.96
9	42.58	23	130.41	184	57.45	1.96
10	39.71	7.5	141.93	180.75	53.58	1.89

적가 후 98-103 °C로 승온시킨 다음 반응물의 온도가 100 °C가 될 때까지 دن스탁 트랩으로 물과 알코올을 제거하면서 30분 유지하였다. 반응물을 냉각하여 투명한 점성의 수지를 얻



**Figure 2.** Synthesis of polyorganosiloxane; (a) schematic synthesis process; (b) synthesis reactions.

었다. 이 수지 물질을 150 °C에서 30분 동안 증류하여 미반응물 및 축합생성물을 제거하여 T 소단위로 만으로 구성된 실록산 수지(Exp.No. 1)을 제조하였다. 같은 방법으로 MTMS와 PTMS를 Table 1과 같이 사용하여 T<sup>ph</sup> 소단위를 함께 갖는 Exp. No.2-5를 합성하였다. 이와 함께 dimethyldimethoxysilane를 함께 사용하여 DT 소단위로 구성된 실록산 수지(Exp. No. 6-10)를 제조하였다. 이들의 합성 개략도와 반응식을 Figure 2에 나타내었다. 제조된 수지에 PGMEA를 가하여 35 wt% 용액을 만들어 실록산 코팅제를 제조하였다.

**폴리유기실록산 코팅제 분석.** 실록산 수지는 CDCl<sub>3</sub> 용매에 녹여 실온에서 Zeol Co.의 400 MHz Zeol 400을 사용하여 <sup>29</sup>Si-NMR을 측정하였다. 일반적으로 실록산 결합은 규소와

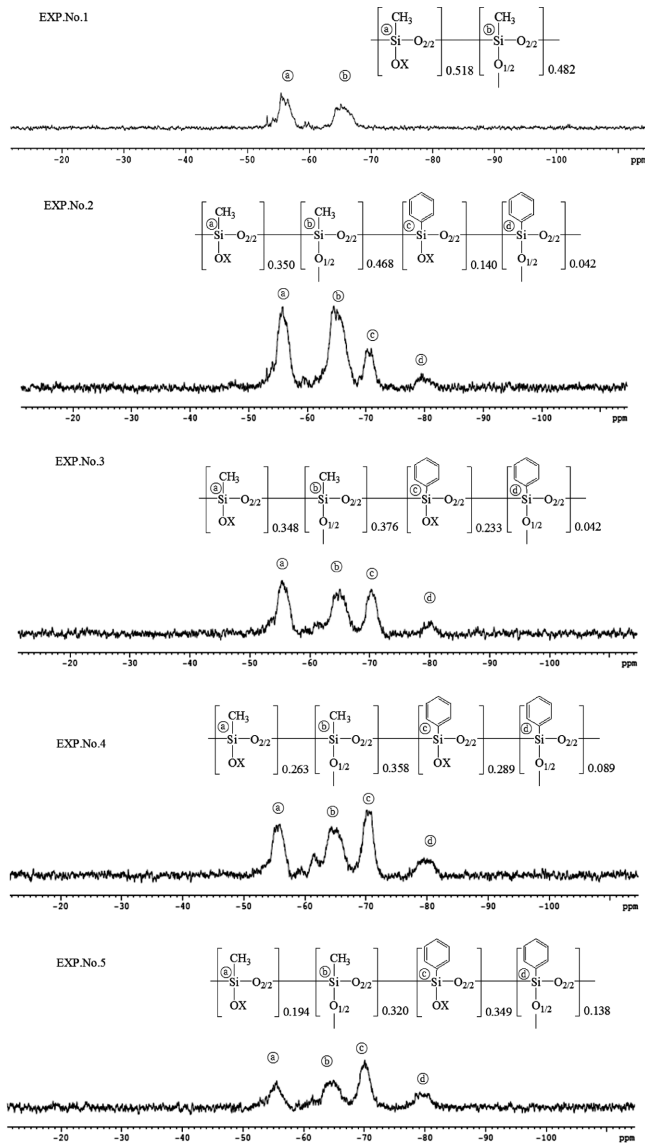
산소간의 결합으로 규소 원자와 산소가 반복적으로 구성되면 같은 소단위라 하더라도 더 낮은 ppm대에서 피크가 나타나며 이를 메틸 T의 경우에는 메틸 T3(-65 ppm)라 하고, 규소에 결합된 산소가 더 이상 연결되지 않고 H나 CH<sub>3</sub>로 봉쇄되어 실라놀(Si-OH), 메톡시(Si-OCH<sub>3</sub>)로 되었을 때에는 메틸 T2(-55 ppm), 메틸 T1(-47 ppm)라고 한다. 따라서 T3는 T 구조를 갖는 실록산 결합에서 봉쇄된 관능기 없이 모두 실록산 결합을 이루는 상태를 말하며, T2는 3개의 실록산 결합 중 2개만을, T1은 실록산 결합 1개만을 갖는다는 것을 의미하며, T2와 T1의 합을 Si-OX(X는 H, CH<sub>3</sub>)라 하여 정량분석에 사용할 수 있다. 이와 함께 Si-NMR로부터 메틸D(-20 ppm), 페닐 T2(-70 ppm), 페닐 T3(-80 ppm)를 함께 확인할 수 있다.<sup>12</sup> Agilent 사의 model No.1260 GPC를 사용하여 실록산 수지의 중량 평균분자량을 측정하였다. 이때 Agilent Technolo PL Gel 5 μm Mixed-C 컬럼을 사용하였으며 15분간 THF를 1 mL/min 속도로 흘려주며 측정하였다. ATAGO 사의 NAR-IT SOLID Abbe 굴절계를 사용하여 상온 25 °C에서 불휘발분을 일정하게 조절된 상태에서 실록산 수지의 굴절률을 측정하였다. 수지의 열안정성을 측정하기 위하여 Mettler Toledo Co.의 TG50을 사용하여 측정온도 25-500 °C에서 30 °C/min의 속도로 승온시키면서 질소 분위기하에서 질량 감소를 측정하였다. 얻어진 thermogram으로부터 질량 감소가 2와 4 wt%에서의 분해온도로 합성수지의 열안정을 비교하였다.

**코팅물성 분석.** 제조된 코팅 액은 가로 100 mm, 세로 100 mm, 두께 2 mm의 유리판에 바코터(Bar Coater #5)를 사용하여 상온에서 코팅하였다. 바코터 #5의 습도막 두께는 11.43 μm로 코팅액 불휘발분인 35~37 wt%로 적용 시 경화 후 건조 도막을 4.0~4.2 μm의 두께로 균일하게 코팅하였다. 각종 코팅액을 바코터로 유리판 위에 코팅한 후 상온에서 30분 동안 건조하여 희석된 용제를 일부 증발시킨 뒤 150 °C 전기 오븐에서 30분 동안 열 경화시켜 도막을 얻었다.<sup>6</sup>

코팅막의 표면 경도 측정은 KS M ISO 15184:2013의 방법에 따라 Core Tech사의 연필경도계(pencil hardness tester, CT-PC2) 위에 코팅된 유리판을 올려놓고 45° 각도로 Mitsubishi사 Uni 측정용 연필(KS G 2603, 6B-9H)을 끼운 뒤 1 Kg 하중 하에서 측정하였다. 코팅막 표면의 스크래치가 생기지 않은 가장 높은 값을 경도 수준으로 결정하였다. ASTM D 3359의 방법에 따라 cutter로 1 mm 간격으로 흠을 내어 눈금을 100개로 만든 다음 3M사의 Scotch Magic Tape Cat. 810D를 사용하여 일정한 힘으로 떼어내기를 3회 진행하여 유리판과 도막의 부착성 등급을 결정하였다.

## 결과 및 토론

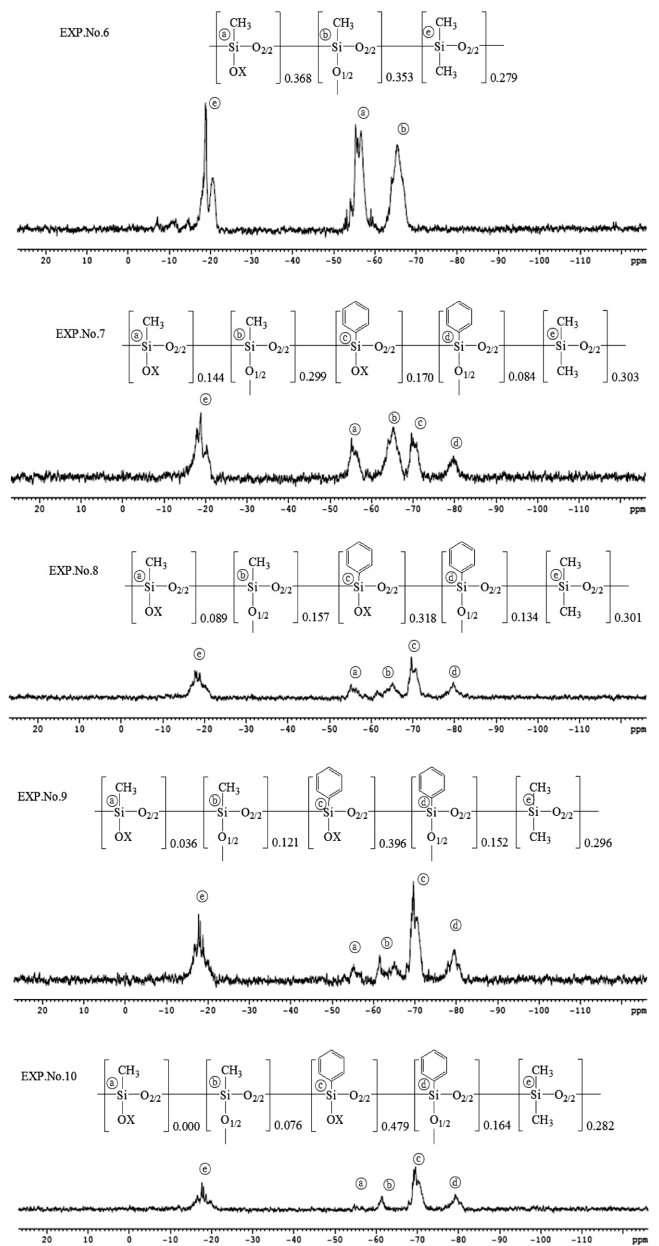
**폴리유기실록산 합성 및 물성.** 기본적인 D 소단위 도입을 위해 DMDMS를 사용하였고, D 소단위로 된 실록산 수지의



**Figure 3.** Si-NMR spectra of polyorganosiloxane made by MTMS and PTMS (d.s.=1.0).

물성 향상을 위해 T 소단위를 갖는 단량체인, MTMS와 PTMS를 사용하여 T<sup>Me</sup> 소단위와 T<sup>Ph</sup> 소단위를 도입하였다. 제조한 실록산 수지의 Si-NMR을 측정하여 Figures 3-4에 나타내었다. Figures 3-4의 (a)-(e)에서 보면 D 소단위의 Si-methyl기 및 T 소단위의 Si-methyl(T<sup>Me</sup>), T 소단위 Si-phenyl(T<sup>Ph</sup>)의 흡수 스펙트럼이 각각 -20, -65, -80 ppm에서 나타나고 있어 각 블록 소단위가 T, DT로 도입된 실록산 중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Figures 3-4에서 각 피크 스펙트럼 적분값으로부터 메틸 D, 메틸 T, 페닐 T 소단위의 함량을 측정하여 Table 2에 나타내었으며 이로부터 T1과 T2 합으로부터 OX-mole%를 계산하여 함께 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 합성에서 사용된 DMDMS,



**Figure 4.** Si-NMR spectra of polyorganosiloxane made by DMDMS, MTMS, and PTMS (d.s.=1.3).

MTMS 및 PTMS의 몰비에 따라 이론적으로 계산된 값과 실측된 Ph/Me, d.s. 값이 서로 실험오차 범위 내에서 일치함을 알 수 있어 실록산 수지 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다. T1과 T2는 Si-OX의 함량은 총 몰량에 대한 백분율로 나타낼 수 있다. 표에서 확인된 바와 같이 Si-OX 함량이 높을수록 페닐함량(Ph/Me)이 높고, 치환도(d.s.)가 높음을 알 수 있다. 이는 알콕시가 3관능기인 MTMS와 PTMS가 실록산으로 결합되는 것보다 DMDMS가 실록산으로 결합되는 속도가 느리기 때문이며 또한 입체적 장애로 인하여

**Table 2. Calculated d.s. and Ph/Me and Measured d.s. and Ph/Me Based on Chemical Composition of D, T<sup>Me</sup> (T1 and T2) and T<sup>Ph</sup>**

Exp. No.	<sup>29</sup> Si-NMR peak				
	Me-T2	Me-T3	Ph-T2	Ph-T3	Me-D
	-66 ppm	-65 ppm	-70 ppm	-80 ppm	-80 ppm
1	1.00	0.93			
2	1.00	1.34	0.40	0.12	
3	1.00	1.08	0.67	0.12	
4	1.00	1.36	1.10	0.34	
5	1.00	1.65	1.80	0.71	
6	1.00	0.96			0.76
7	1.00	2.07	1.18	0.58	2.10
8	1.00	1.76	3.56	1.50	3.37
9	1.00	3.41	11.08	4.28	8.31
10	1.00	1.00	6.34	2.17	3.73

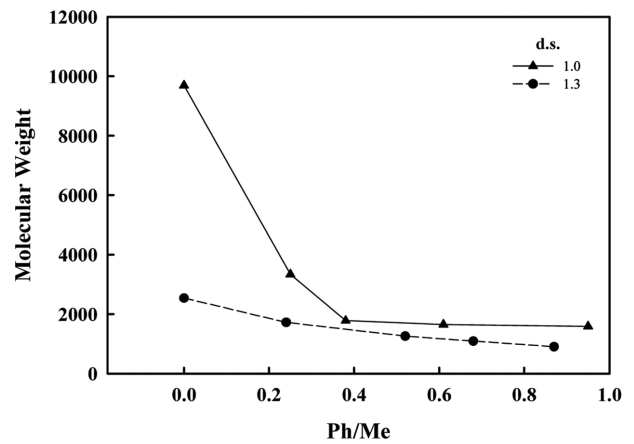
  

EXP. No.	Measured value		Calculated value		OX Mol	
	Ph/Me	d.s.	Ph/Me	d.s.	Total mol	OX mole%
1	0	1.0	0	1.0	1.93	51.8
2	0.22	1.0	0.25	1.0	2.86	49.0
3	0.38	1.0	0.50	1.0	2.87	58.2
4	0.61	1.0	0.75	1.0	3.80	55.3
5	0.95	1.0	1.00	1.0	5.16	54.3
6	0	1.28	0	1.3	2.72	36.8
7	0.24	1.30	0.25	1.3	6.93	31.5
8	0.53	1.30	0.50	1.3	11.19	40.8
9	0.73	1.30	0.75	1.3	28.08	43.0
10	1.01	1.28	1.00	1.3	13.24	47.9

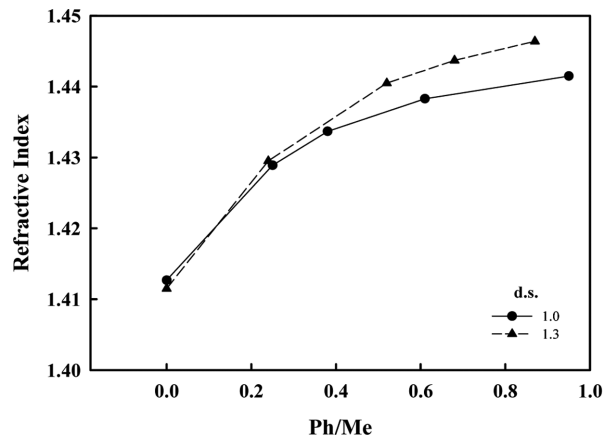
PTMS의 페닐 구조가 MTMS의 메틸 구조보다 실록산 결합이 더 어렵게 일어나기 때문이다.<sup>2,7,13</sup>

Figure 5에 가교도와 페닐 함량이 합성 실록산 수지의 분자량에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 d.s.와 Ph/Me에 변화에 따른 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 측정하여 그 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이  $M_w$ 는 수지의 치환도가 낮을수록 즉, 가교도가 높을수록 그리고 페닐함량이 낮을수록 증가되는 것을 알 수 있다. 이는 가교도가 높을수록 페닐함량이 낮을수록 실록산 결합이 증가됨에 기인된 것으로 볼 수 있다. 앞의 NMR 결과에서 언급한 바와 같이 DMDMS가 실록산으로 결합되는 속도가 느리며 PTMS의 페닐 구조가 MTMS의 메틸 구조보다 입체적 장애로 인하여 실록산 결합이 더 어렵게 일어나기 때문이다.

T로만 구성되어 있는 실록산 수지의 경우, Figure 5에서 확인된 바와 같이 페닐기의 함량이 낮을수록 분자량이 급격이



**Figure 5. Effect of d.s. and Ph/Me on the molecular weight of polyorganosiloxane.**



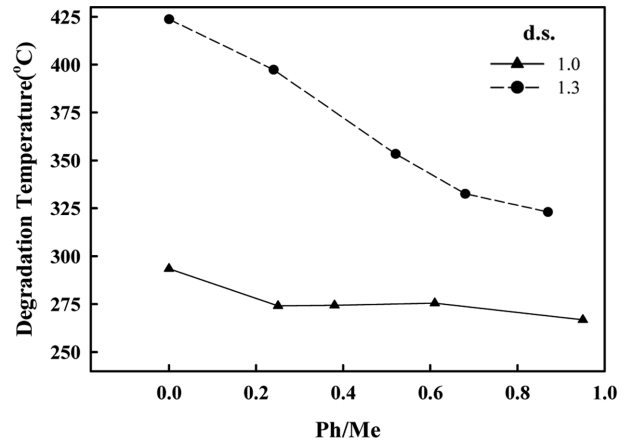
**Figure 6. Effect of d.s. and Ph/Me on the refractive index of polyorganosiloxane.**

증가됨을 보인다. 이는 합성 시 부분적으로 반응물이 젤화되기 때문이다. 이러한 현상을 최소화하기 위해서는 D 구조를 갖는 단량체를 첨가하거나 말단 봉쇄 기능을 갖는 M 화합물을 적절한 양으로 첨가하여 반응시킴으로써 원하는 구조의 화합물을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 축중합에서 벌크 중합보다 분자량의 갑작스런 증가 방지하기 위하여 젤화가 쉬운 T, Q 소단위의 구성을 높일 수 있는 방법으로 용제를 사용하였다.<sup>7,11,13</sup>

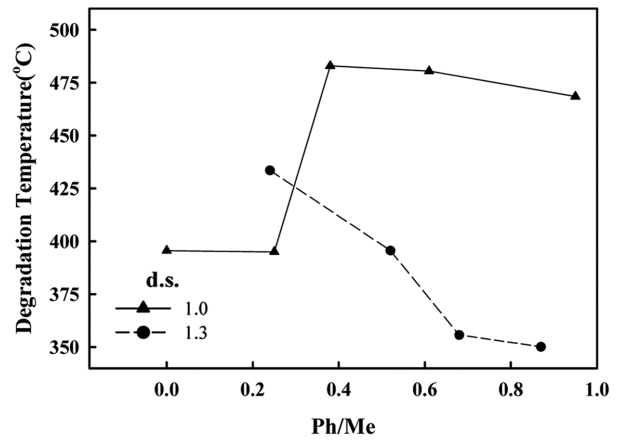
실록산 수지의 굴절률을 코팅액 상태에서 상온에서 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 용액의 굴절률은 페닐함량이 가장 많은 시료의 경우 1.446으로 측정되어 페닐함량이 증가할수록 굴절률은 증가하였으며 d.s.에 따른 굴절률 변화는 페닐함량이 높아지게 되면 가교밀도가 낮은 d.s. 1.3에서의 굴절률이 높은 것을 알 수 있다. 굴절률 결과는 실록산 수지의 고형분을 35 wt%로 일정한 상태에서 희석 용제인 PGMEA가 65 wt% 포함된 용제형 실록산 수지

를 아베 굴절계로 측정된 것으로 페닐 함량에 따른 굴절률 변화 경향은 파악할 수 있지만 실록산 수지 자체의 굴절률에 대해서는 판단하기 어렵다. 페닐기는 메틸기보다 거시 구조를 갖기 때문에 페닐 함량이 증가할수록 굴절률은 증가하는 것이 일반적이다. 이러한 경향은 가교밀도가 낮은 즉, 상대적으로 분자량이 낮은 실록산 수지에서 두드러짐을 알 수 있다. 페닐기만 도입된 폴리실록산의 경우에는 굴절률은 높지만 물리적 성상이 상온에서 고체로서 존재하여 코팅제로 사용하기에는 제약성이 있다. 따라서 본 연구와 같이 DMDMS를 함께 사용하여 가교밀도를 낮추어 코팅성을 유지하면서 동시에 고굴절률을 갖는 실록산 수지는 광학재료로 그 가치가 있다. LED 실리콘계 봉지재로 사용하는 페닐계 폴리실록산은 페닐과 메틸을 적절히 혼합하여 굴절률 1.5 이상을 구현한 것으로, 현재 실리콘계 조성물로 굴절률 1.6 이상은 제한이 있다고 알려져 있다.<sup>14,15</sup>

실록산 결합을 갖는 실리콘 오일, 실리콘 수지 등은 180 °C 부근에서 연속적으로 사용이 가능하고 250 °C에서는 순간적인 사용이 가능하나 그러나 지속적인 고온 사용에서는 질량 감소가 나타난다.<sup>7,8,16</sup> 실록산 수지를 코팅제로 적용하는 경우 200 °C 이상에서 서서히 중량감소가 나타난다. 실록산 수지를 합성할 때 미반응성 저분자량 물질을 제거하는데, 제거되는 정도에 따라서 200 °C 부터 중량 변화가 나타난다. 즉, 실록산 코팅제의 열안정성은 200 °C에서 잔존 저분자 물질의 열분해에 기인되며 따라서 2와 4 wt%의 초기 질량 감소 온도를 확인하여 열안정성으로 Figure 7에 나타내었다. 200 °C에서 용제로 사용된 PGMEA가 완전히 제거되고, 각 도막의 말단기가 열에 의해 실록산 결합이 강화된다. 이때 페닐기가 도입되지 않은 Ph/Me=0인 코팅액과 페닐함량이 높은 Ph/Me=1.0인 코팅액의 가열감량 2와 4 wt%에서의 질량감소 온도를 비교하면 2 wt% 감소의 경우, Figure 7(a)에서 보는 바와 같이 페닐함량이 낮고 가교도가 낮아질수록 가열감량 온도가 증가되는 반면 4 wt% 감량온도는 Figure 8(b)처럼 페닐 함량이 높고 치환도가 낮은 상태에서 감량온도가 높아짐을 알 수 있었다. 중량감소 2 wt%까지의 감량온도가 낮은 경우, 가교도가 높고 페닐함량이 많으면 T3보다는 T2가 많아짐으로써 열에 의한 경화부산물인 물과 알코올이 발생되어 가열감량이 낮아지는 것으로 생각된다. 이와는 달리 중량감소 4 wt%까지의 감량온도가 높아지면, 열에 의한 경화 부산물이 거의 제거되어 높은 페닐함량과 높은 가교밀도를 갖는 구조에 의하여 가열감량 온도가 상승되는 것으로 판단할 수 있다. 이는 Si-NMR을 통해 Si-OX를 포함한 T1과 T2와 실록산 결합만으로 구성된 T3의 비율을 계산하여 얻어진 결과(Table 2)와 Figure 8(a)를 함께 비교함으로써 확인할 수 있다. 감량온도의 증가는 열안정성이 개선됨을 의미한다.<sup>2,6,12</sup> 즉, 실록산 코팅제의 내열특성 향상을 위하여 가교(치환) 정도와 실록산 수지 내의 메틸과 페닐의 비가 고려되어야 함을 할



(a)

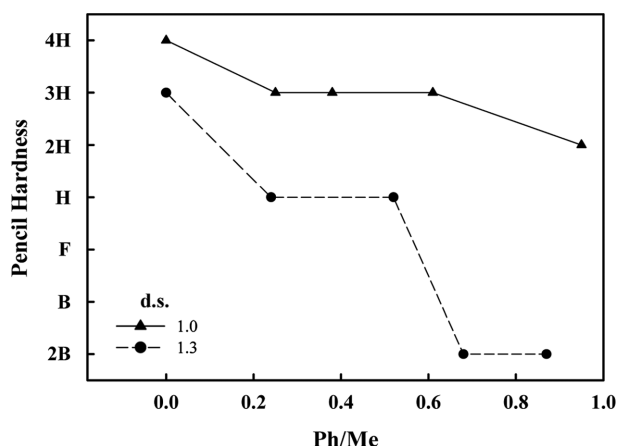


(b)

**Figure 7.** Effect of d.s. and Ph/Me on the thermal stability of polyorganosiloxane; (a) at 2 wt% weight loss temperature; (b) at 4 wt% weight loss temperature.

수 있다.

Figure 8에 실록산 코팅제를 이용하여 유리판 위에 도막을 형성하고 이들의 연필경도를 측정하여 나타내었다. 오직 메틸 T 소단위를 가지는 폴리유기실록산에서 연필경도가 최대 4H를 나타내었으며 가교도가 높고, 페닐함량이 낮을수록 연필경도는 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 페닐기의 함량이 많은 알콕시실란을 원료로 하여 가수분해에 의한 축중합 반응을 시킬 때 상대적으로 입체장애 효과가 크게 발생되어 잔존하는 Si-OR이나 Si-OH가 150 °C에서 30분 동안 열 경화시키는 조건에서도 역시 잔존하기 때문인 것으로 사료된다.<sup>2,4,17-19</sup> 이를 근거로 Si-NMR로 확인된 T2 소단위로 인해 열 경화된 도막의 치밀함이 예상과 다르게 나타나 경도가 저하되었다고 판단할 수 있다. 알콕시실란의 경우, 말단 메톡시는 염화실란에 비해 가수분해 속도가 느리다고 보고되어 있고, 본 연구에서 사용한 PTMS가 가수분해될 때의 입체장애 효과로 인해 Si-OR, Si-OH가 많이 잔존될 수 있다는 점



**Figure 8.** Effect of d.s. and Ph/Me on the pencil hardness of polyorganosiloxane.

과 150 °C 온도에서 30분의 열 경화로는 최종적으로 Si-OH와 Si-OR이 모두 제거된 상태로 변화될 수 없다는 점을 고려할 때 어느 정도의 연필경도의 저하를 예측할 수 있다.<sup>20,21</sup>

ASTM D 3359 측정법에 따라 코팅 도막의 표면 부착성을 측정한 결과 본 연구에서 얻은 모든 코팅제의 도막은 5B 수준으로 유리판과의 부착성은 매우 우수함을 알 수 있다. 부착성은 Si-OR, Si-OH의 유무에 관련이 있으며, 유리판 표면의 친수성 관능기의 히드록시 부분이, 실록산 수지의 친수성 부분과 서로 1차 및 2차 결합으로 부착성이 나타난다. 따라서 합성 실록산 수지의 우수한 부착성은 실록산 수지 내에 Si-OR, Si-OH과 같은 친수성 부분이 많이 잔존되어 있음을 의미한다.

## 결 론

2, 3 관능기의 알콕시실란을 사용하여 축합중합에 의하여 가교도와 페닐함량이 조절된 용제형 실록산 코팅 수지를 제조하고 이에 따른 수지 물성 및 도막 물성을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Si-NMR 정량정성 분석 결과, 사용된 2, 3 관능기 알콕시실란의 몰비에 따라 메틸 D, 메틸 T 그리고 페닐 T 구조를 갖는 T와 DT 구조를 갖는 실록산 수지가 합성되었음을 확인하였다. 가교도가 높을수록 그리고 페닐함량이 증가될수록 분자량이 증가되었으며 페닐함량이 증가는 굴절률의 증가와 열안정성의 증가를 초래함을 알 수 있었다. 코팅액으로 제조된 도막은 가교도가 높을수록 그리고 페닐기의 함량이 낮을수록 경도는 증가하였으며 최대 4H의 연필 경도를 가짐을 확인하였으며 합성된 모든 실록산 수지는 5B의 우수한 유리와의 부착성을 가짐을 알 수 있었다.

**감사의 글:** 본 연구는 경기도의 경기도지역협력연구사업 (GRRC단국 2014-B03, 복합기능 광소자 코팅액 개발(7/9))에 의하여 수행된 연구로 이에 감사합니다.

## 참 고 문 헌

1. I. N. Jung, *3<sup>rd</sup> Generation Silicone Chemistry*, Free Academy, Seoul, Korea, p 398 (2009).
2. W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicone*, Academic Press, New York, p 573 (1968).
3. F. O. Stark, J. R. Falender, and A. P. Wright, *Silicones, Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Exeter, Vol 2, p 305 (1982).
4. G. G. Freeman, *Silicones: An Introduction to Their Chemistry and Applications*, Iliffe Books, London, p 119 (1962).
5. G. E. Zaikov, *Degradation and Stabilization of Polymers: Theory and Practice*, Nova Publishers, New York, p 238 (1995).
6. W. Heilen, *Silicone Resins and Their Combinations*, Vincent Network GmbH & Co. KG, Hannover, p 102 (2005).
7. R. R. McGregor, *Silicones and Their Uses*, Mellon Institute, McGraw-Hill, New York, p 302 (1954).
8. A. Tomanek, *Silicones & Industry: A Compendium for Practical Use, Instruction and Reference*, Hanser Gardner Pubns, Munich, Germany, p 172 (1993).
9. T. L. Cottrell, *The Strength of Chemical Bonds*, 2nd Ed., Butterworths Publications, New York, p 317 (1958).
10. E. P. Plueddeman, *Silane Coupling Agents*, Springer, New York, p 235 (1982).
11. J. H. Lee, S. H. Kang, J. Y. Park, J. M. An, J. H. Park, and J. H. Yoo, Korean Patent 10-2011-0070546 (2013).
12. A. L. Smith, *The Analytical Chemistry of Silicones*, John Wiley & Sons, Inc., Midland, p 576 (1991).
13. Y. Makoto, N. Koji, M. Masashi, and T. Kasumi, Korean Patent 10-2005-7007440 (2005).
14. J. S. Kim, S. C. Yang, S. Y. Kwak, Y. Choi, K. W. Paik, and B. S. Bae, *J. Mater. Chem.*, **22**, 7954 (2012).
15. D. S. Thompson, L. D. Boardman, and C. A. Leatherdale, US Patent 7655486 B2 (2010).
16. P. R. Dvornic and M. J. Owen, *Silicon-Containing Dendritic Polymers*, Springer, Midland, p 444 (2009).
17. B. Arkles, J. R. Steinmetz, J. Zazyczny, and P. Mehta, *J. Adhe. Sci. Tech.*, **6**, 193 (1992).
18. H. Jiang, Z. Zheng, and X. Wang, *Vib. Spectrosc.*, **46**, 1 (2008).
19. H. Schmidt, H. Scholze, and A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Sol.*, **63**, 1 (1984).
20. N. García, E. Benito, J. Guzmán, and P. Tiemblo, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5052 (2007).
21. T. N. M. Bernards, M. J. Van Bommel, and A. H. Boonstra, *J. Non-Cryst. Sol.*, **134**, 1 (1991).