

실리카 나노입자 표면 개질이 UV 경화형 실리카/폴리우레탄 아크릴레이트 나노복합체의 기계적 성질에 미치는 영향

서보경 · 박성환 · 하기룡[†]

계명대학교 공과대학 화학공학과

(2016년 5월 21일 접수, 2016년 6월 20일 수정, 2016년 6월 20일 채택)

Effects of Surface Modification of Silica Nanoparticles on the Mechanical Properties of UV-curable Silica/Polyurethane Acrylate Nanocomposite

Bokyung Seo, Seonghwan Park, and KiRyong Ha[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Korea

(Received May 21, 2016; Revised June 20, 2016; Accepted June 20, 2016)

초록: 본 연구에서는 실리카 입자 표면을 (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine(TPDT)로 처리하여 아미노기를 도입한 후, 마이클 부가 반응이 가능한 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylate(AHM)과 반응시켜 자유 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 도입하였다. 순수 실리카, TPDT 혹은 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 충전제로 사용하여 urethane acrylate계 수지와 광중합법으로 나노복합체를 제조하였다. UV 수지 중합체와 순수 실리카, TPDT로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 각각 3.0 wt% 포함하는 나노복합체의 탄성률을 측정된 결과, TPDT/AHM으로 개질된 실리카 나노복합체의 탄성률이 333.1 MPa으로 UV 수지 중합체보다 30.8% 증가하였음을 확인하였다.

Abstract: In this study, we prepared silica nanoparticles with methacrylate groups on the silica surface using a two-step modification process. First, silica particles were silanized with (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine(TPDT), and then a Michael addition reaction was performed between the N-H groups from the TPDT modified silica surface and the acrylate groups of 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylate(AHM). UV-curable urethane acrylate nanocomposites were subsequently prepared by incorporating (0-5 wt%) pristine silica, TPDT modified silica or TPDT/AHM modified silica as fillers. The incorporation of only 3.0 wt% of TPDT/AHM modified silica particles increased Young's modulus to 333.1 MPa which represents a 30.8% improvement over UV-cured urethane acrylates and the best performance of all three fillers.

Keywords: silica, surface modification, Michael addition reaction, UV-curing, mechanical property.

서 론

최근 충전제의 크기를 나노수준에서 제어하여 고기능성을 부여하는 나노복합체가 정보전자, 의용생체, 에너지, 환경 및 수송 등 다양한 분야에서 기존 소재의 한계를 뛰어넘는 차세대 소재로 급부상하고 있으며, 나노기술은 국가경쟁력의 핵심 성장 동력이 되고 있다.¹ 나노복합재료는 개별 재료의 단점을 보완하면서 각기 다른 재료의 우수한 성질을 조합 및 개선할 수 있기 때문에 개별 소재가 가지는 물성의 한계를

극복할 수 있는 새로운 고기능성의 신소재이다. 특히, 실리카 나노충전제는 대표적인 무기성분으로 고분자의 기계적 강도와 열적 성능 향상에 효과적이기 때문에 다양한 복합체 제조에 널리 사용되고 있다.²

UV 경화법은 고온 및 장시간의 경화 조건을 필요로 하는 열 경화 방식에 비해 빠른 속도로 경화되기 때문에 높은 생산성을 달성할 수 있는 장점이 있다. 또한 UV 경화형 수지는 열가소성 플라스틱, 목재 및 종이와 같이 고온 열 경화를 시키기 곤란한 기재에도 경화가 가능하다는 장점이 있다.^{3,4}

본 연구에서는 나노복합체의 충전제로서 널리 사용되고 있는 실리카 입자를 나노복합체의 충전제로 사용하였다. 실리카 표면의 실란올(Si-OH)기는 친수성을 띠며, 실리카 표면에 존재하는 실란올기의 반응성은 규소 원소에 치환된 -OH기

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

수에 비례한다고 알려져 있다.⁵ 친수성인 실리카 입자를 소수성 고분자의 충전제로 사용하기 위하여서는 실란 커플링제로 실리카 표면을 개질하여 고분자 매트릭스와 친화성을 증진하여 사용하고 있다. 실란 커플링제는 유기와 무기의 특성을 동시에 가지는 구조로서 일반식은 $R_n-Si-(OR')_3$ 이며, R_n 은 고분자 매트릭스와 친화성이 높거나 반응이 가능한 관능기이며, $-(OR')$ 기는 가수분해 반응에 의하여 $-OH$ 기를 형성할 수 있는 관능기이다. 따라서 $-(OR')$ 의 가수분해로 생성되는 $-OH$ 기가 무기재료 표면의 $-OH$ 기와 축합반응으로 공유 결합이 이루어지는 것으로 알려져 있다.^{6,7}

실리카를 나노충전제로 사용하기 위하여서는 충전제와 고분자 매트릭스와의 계면에서의 화학 결합이 중요하다. 따라서 UV 경화형 수지의 나노충전제로 사용하는 실리카는 표면에 자유라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 도입하여 충전제로 사용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 실리카 표면에 methacrylate기를 도입하기 위하여 널리 사용되고 있는 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)는 linker $\{-(CH_2)_n\}$ 의 길이가 $n=3$ 으로 짧아서 미 반응으로 남아 있는 실리카의 실란올기와 실리카와 결합한 MPTMS의 methacrylate기의 C=O기와 수소결합을 형성하여 methacrylate기의 움직임이 제한을 받으며 또한 실리카 입자에 의한 입체 장애로 인하여 실리카에 결합된 methacrylate기의 반응성이 낮아져서 충전제와 수지 매트릭스 사이의 공유결합을 제한시키는 것으로 알려져 있다.⁸

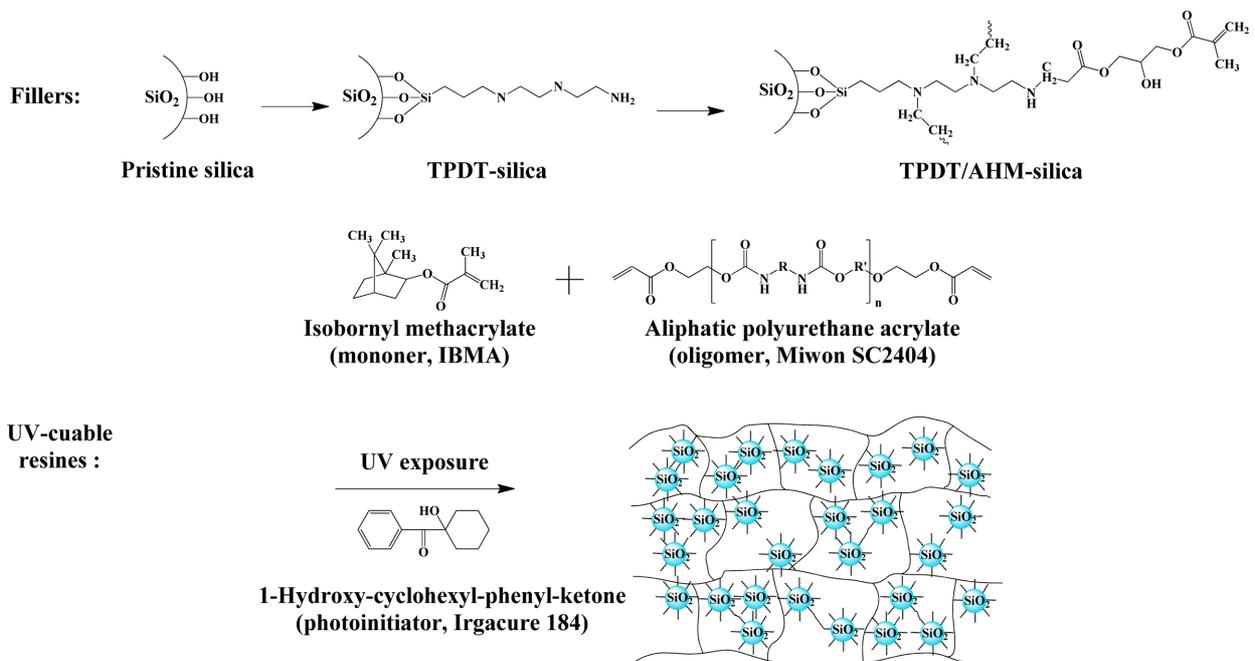
따라서 실리카 표면에 methacrylate기를 도입하기 위하여 1

분자 당 1차 아미노기 1개와 2차 아미노기를 2개씩 가지는 TPDT를 사용하여 1차로 실리카 표면에 아미노기를 도입한 후, 한 쪽은 마이클(Michael) 부가 반응이 가능한 acrylate기를 가지고 다른 한 쪽은 마이클 부가 반응성이 없는 methacrylate기를 가지는 AHM의 acrylate기와 aza-마이클 부가 반응을 수행하였다. 실리카 표면에 대한 methacrylate기의 도입을 두 단계로 진행하여, 실리카 표면의 미 반응된 실란올기와 methacrylate기의 C=O기와의 사이를 멀어지게 함으로써 수소결합을 감소시켜 methacrylate기의 반응성을 향상시키고자 하였다.⁹

또한 위 마이클 부가 반응으로 개질된 실리카를 충전제로 사용하여 제조한 나노복합체의 물성 향상을 비교하기 위하여 개질되지 않은 순수 실리카와 실리카를 TPDT만 사용하여 아미노(amino)기를 도입한 실리카들도 충전제로 각각 사용하였다.

본 연구실의 이전 연구에서는 반응성 희석제로서 isobornyl acrylate(BOA)를 사용하였으나,¹⁰ 나노복합체의 T_g (유리전이 온도, glass transition temperature) 상승과 인장강도를 증가시키기 위하여, 반응성 희석제인 isobornyl methacrylate(IBMA)로 변경하여 사용하였으며, 올리고머는 aliphatic urethane acrylate(SC 2404), 광개시제는 Irgacure 184를 사용하여 UV를 조사하는 광중합법을 사용하였다. 본 연구의 실험에 대한 모식도를 Scheme 1에 나타내었다.

또한 실리카 나노 충전제의 투입량을 이전 연구에서의 최대 1.0 wt%에서¹⁰ 최대 5.0 wt%까지 증가시키기 위하여, 다음과 같은 방법을 도입하였다. 즉, 반응성 희석제와 올리고머



Scheme 1. Scheme for the preparation of UV-curable urethane acrylate/silica nanocomposites.

혼합물이 실리카 충전제를 습윤(wetting)하는 시간을 충분히 보장하기 위하여, 1시간 간격으로 실리카 충전제를 1.0 wt% 씩 순차적으로 투입하고, 기계식 교반기와 균질기 순으로 사용하였다.

실 험

시약 및 재료. Silica(Aerosil 200®, 평균 1차 입자 입경 12 nm, 표면적 200 m²/g, 2.5 -OH/nm², Evonik Degussa), ethanol(99.9%, DUKSAN), DI water(MR-RU890, 18 MΩ-cm, Mirae Sci. Corp., Korea), (3-trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine(TPDT, 95%, Gelest), 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylate(AHM, Sigma Aldrich), 2,6-di-tert-butyl-p-cresol(inhibitor, BHT, TCI), isobornyl methacrylate (IBMA, TCI), aliphatic difunctional urethane acrylate(M.W. =5200 g/mol, 15% IBOA diluted in SC 2404, Miwon Specialty Chemical, Korea), 1-hydroxy-cyclohexylphenyl ketone(photoinitiator, Irgacure 184, Ciba Specialty Chemicals) 시약들은 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다.

TPDT로 표면 개질 후 AHM을 이용한 마이클 부가 반응.¹⁰ 실리카 입자들의 TPDT 개질과 TPDT로 개질된 실리카 입자를 AHM을 사용하여 마이클 부가 반응으로 methacrylate기를 도입하는 실험은 본 연구실에서 이미 발표한 논문에 따라 수행하였다.¹⁰ 대표적인 표면 개질법은 다음과 같다.

95:5(v:v%) ethanol 수용액 260 mL을 300 rpm으로 10분간 균일하게 혼합하였다. 혼합 후, TPDT를 TPDT/Si-OH=2의 몰 비로 투입하여 20분 동안 미리 가수분해 반응을 수행하였다. 가수분해 반응 후 실리카 6.0 g을 투입하여 2시간 동안 50 °C에서 실란화 반응을 시켰다. TPDT로 실리카의 실란화 반응 후, AHM을 AHM/TPDT=8배(17.12 g)로 투입하여 3시간 동안 50 °C에서 마이클 부가 반응을 수행하였다. 반응 후 반응시킨 용액을 원심분리기를 이용해 분리시킨 후, 상등액을 버리고 95:5(v:v%) ethanol 수용액으로 3회 및 탈 이온수로 3회 더 세척하였다. 세척이 끝난 실리카를 탈 이온수에 분산시킨 후 탈 이온수에 분산된 실리카를 액체 질소로 동결시켜 동결 건조기(IIShinBioBase, TFD5503)로 48시간 건조하여 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 제조하였다.

유-무기 하이브리드 코팅액 제조. 500 mL 비이커형 반응기에 IBMA 40 g과 SC 2404 140 g을 투입 후, 혼합물의 점도를 낮추기 위하여 핫플레이트로 40 °C에 도달할 때까지 가열하였다. 혼합물의 온도가 40 °C에 도달하면, 기계식 교반기 (HT-120DX, DAIHAN Scientific Co., Ltd.)를 이용하여 기포 발생을 최소화하기 위해 50 rpm에서부터 200 rpm으로 천천히 교반 속도를 증가시켰다. 충분히 교반된 UV 수지에 1시간마다 실리카를 1.0 wt%씩 투입하여 충전제인 실리카가 UV 수지에 충분히 습윤되는 시간을 제공하였다. 또한 100 mL 비

이커에 IBMA 20 g에 광개시제인 Irgacure 184를 UV 수지 전체 질량에 대하여 3.0 wt%(6.0 g)을 용해시킨 후, 실리카가 분산된 UV 수지에 투입하여 120 rpm에서 30분간 더 교반시켰다. 기계식 교반기를 균질기(IKA, ULTRA TURRAX T 25)로 교체하여 19000 rpm으로 5분간 더 분산하였으며, 진공오븐에서 30분 동안 기포를 제거하였다.

본 연구에서는, 충전제인 실리카 함량을 5.0 wt%로 증가시키기 위하여, 기계식 교반기로 교반하면서 실리카를 순차적으로 투입하는 습윤 공정을 추가한 것이 특징이다.

광중합형 인장강도 시편 제작. 중합되는 실리카 나노복합체와 슬라이드 글라스간의 분리가 쉽도록, 슬라이드 글라스를 이형제(Bullson, rain OK)로 코팅한 후, ASTM D 638 Type V 규격에¹¹ 부합하도록 제작된 실리콘 몰드를 사용하여 인장강도 시험용 시편을 제작하였으며 자세한 시편 제조 방법은 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1에서와 같이, 유-무기 하이브리드 코팅액을 실리콘 몰드에 채운 다음, 공기 중의 산소를 차단하기 위해 슬라이드 글라스로 덮어 UV chamber(Electro-Lite, ELC-500(365 nm, 30 mW/cm²))에서 NIR(Near infrared) 스펙트럼 측정 결과에 따라 광중합이 완료되는 7분 동안 조사하여 시편을 제조하였다.

분석. UV 조사 시간에 따른 실리카 나노복합체의 중합 속도 및 중합 완료 시점을 확인하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR, Thermo Scientific, iS50)를 사용하였다. 7000~4000 cm⁻¹ 범위의 NIR 범위에서 투과법(transmission)으

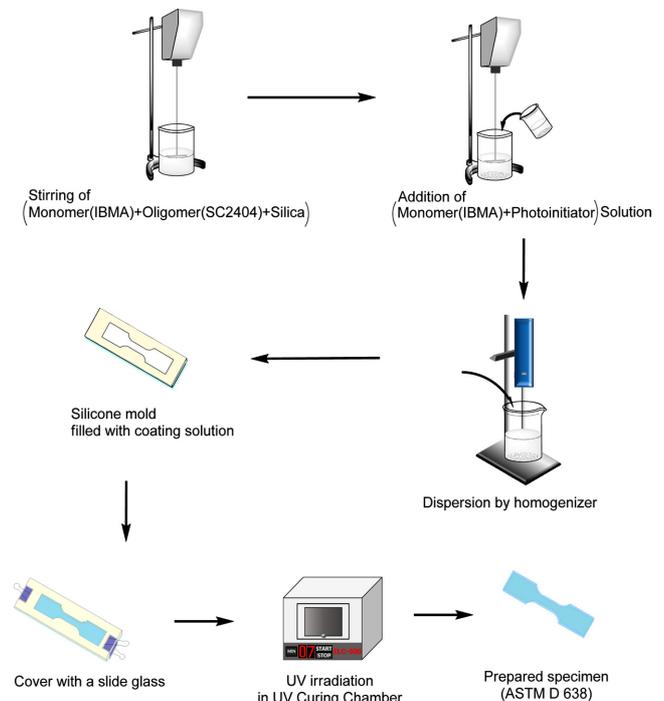


Figure 1. Preparation procedures of UV-cured tensile specimens.

로 4 cm^{-1} resolution으로 32번 scan하여 측정하였다.

개질된 실리카의 형태학적 특성을 관찰하기 위하여 실리카 입자를 백금으로 도금한 후, 주사전자현미경(FE-SEM, FEI, NOVA NanoSEM 450)을 사용하여 1.0 kV의 가속 전압으로 25만 배율로 확대하여 분석하였다.

실리카 나노복합체의 인장 물성을 측정하기 위하여 만능재료 시험기(UTM, QMESYS, QM100SE)를 사용하여 ASTM D 638 규격의 시편을 10 mm/min의 속도로 인장시험을 수행하였다. 같은 조건에서 시편을 5개씩 제작하여 인장강도 시험을 수행하여 평균값을 구하였다.

실리카 나노복합체의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열중량 분석기(TGA, TA instruments, Q600)를 사용하여 질소 분위기 하에서 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 상온에서 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 시료의 무게 변화를 측정하였다.

T_g 측정은 동적 기계적 특성 분석기(DMA, PerkinElmer, N535-0001)를 사용하여 측정하였으며 1 Hz의 측정 주파수에서 $-30\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 범위에서 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하면서 측정하였다.

결과 및 토론

실리카 표면에 아미노기 및 Methacrylate기 도입 확인.
TPDT로 개질된 실리카와 TPDT로 1차 개질 후 마이클 부가

반응으로 2차로 AHM과 반응시켜 methacrylate기를 도입한 실리카의 개질 여부를 확인하기 위하여 FTIR을 사용하여 측정하였다. 이러한 FTIR 분석으로 실리카 표면에 대한 TPDT와 TPDT/AHM에 의한 개질이 성공적으로 이루어졌으며, 자세한 결과는 이 전 논문에 상세히 기술하였다.¹⁰

TPDT 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카 형태분석. 순수 실리카, TPDT만으로 개질한 실리카와 TPDT/AHM으로 개질한 실리카의 형태학적인 분석을 위하여 SEM으로 측정하여 Figure 2에 나타내었다.

실리카 평균 입자 크기는 xT microscope Server를 통하여 실리카 입자 35개의 크기를 평균하였다. Figure 2(a)의 순수 실리카의 평균 입경이 $10.79\pm 3.30\text{ nm}$ 에 비해 Figure 2(b), (c)와 같이 TPDT로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카는 각각 11.23 ± 2.95 및 $16.22\pm 3.64\text{ nm}$ 로 순수 실리카에 비해 각각 0.44 및 5.43 nm 증가하였다. 이는, TPDT 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카는 실리카 입자가 아미노기 및 methacrylate기에 의해 다층으로 둘러싸였기 때문에 입경이 증가하는 것으로 판단된다.

광중합 및 전환율 측정. UV 조사 시간에 따른 UV 수지의 전환율을 측정하기 위하여 실리카를 포함하는 용액을 2 mm 두께의 실리콘 금형을 사용하여 조립한 유리 금형에 코팅액을 채워서 6160 cm^{-1} 에서 나타나는 H-C=C의 overtone 피크 면적의 변화를 FTIR 분광기를 사용하여 측정하였다.¹² UV 조

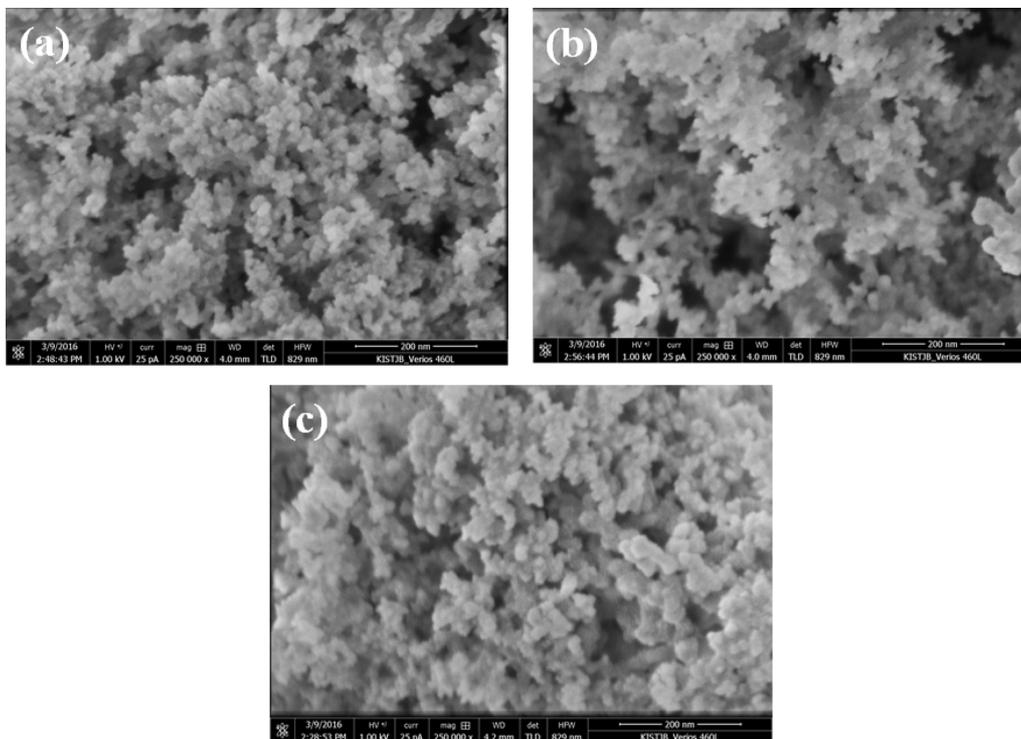


Figure 2. SEM images of (a) pristine silica; (b) modified silica with TPDT; (c) modified silica with TPDT/AHM.

사 시간을 0, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 및 480초로 증가시킬 때, 1% 실리카 입자를 포함하는 UV 수지에 대한 6160 cm⁻¹ 피크 면적의 변화를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 보면, UV 조사 시간에 따라 우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate)의 중합으로 C=C 이중결합이 C-C 단일결합으로 전환되어 6160 cm⁻¹ 피크 면적이 계속해서 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서 1.0 wt% 실리카 입자를 포함하는 UV 수지 코팅액의 UV 조사 시간에 따른 전환율을 식(1)을 사용하여 계산하였다.

$$\% \text{ Conversion} = \frac{1 - (\text{Area of } 6160 \text{ cm}^{-1} \text{ peak})_t}{(\text{Area of } 6160 \text{ cm}^{-1} \text{ peak})_0} \times 100 \quad (1)$$

(Area of 6160 cm⁻¹ peak)₀는 6160 cm⁻¹ 피크의 자외선 조사 전 면적을 나타내고, (Area of 6160 cm⁻¹ peak)_t는 t초 동안 자외선 조사 후 피크 면적을 각각 나타낸다.

식 (1)을 사용하여 전환율을 계산하면, UV 수지는 0초에서 10초까지는 5.24% 중합하지만 10초에서 20초 사이에는 약 30.73%가 더 중합하여 35.90%가 중합되었다. 20초 이상의 UV 조사에서도 피크 면적이 계속해서 감소하였으며, UV를 조사한지 360초가 되면 전환율이 약 98.37%, 420초에서는 98.42%, 480초에서 98.46%로 360초 이후에는 전환율의 차이가 거의 없었다. 본 연구에서 사용한 0~5 wt%의 충전제 함량에서는 중합속도의 차이가 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 UV 조사 시간을 420초로 고정하여 사용하였다.

또한 올리고머는 본 연구와 같은 SC 2404를 사용하였지만, 반응성 희석제로 IBOA를 사용한 이전 연구에서는 같은 UV 경화 조건에서의 경화 완료 시간은 5분이었다.¹⁰ 이는 IBMA의 methacrylate기는 IBOA의 acrylate기와 비교하면 여분의 메틸(methyl)기가 -C=C- 탄소의 알파위치에 있어서 입

체장애로 인하여 acrylate기를 가지는 IBOA보다 중합 반응성이 낮기 때문에 중합시간이 5분에서 7분으로 증가하는 것으로 판단된다.^{13,14}

인장강도 측정. 표면 개질법이 다른 실리카 투입량이 복합체의 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 충전제 함량을 1.0, 3.0 및 5.0 wt%로 변화시켜 제조한 시편들을 UTM으로 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)을 측정하여 계산한 탄성률(modulus) 값들의 변화를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 보면, 실리카 함량이 0, 1.0, 3.0 wt%로 증가하면 탄성률이 증가하지만, 5.0 wt%에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 즉, 실리카의 함량이 0에서 1.0과 3.0 wt%로 증가함에 따른 탄성률의 상승은 실리카에 의한 보강효과와 실리카와 고분자 매트릭스 사이의 접촉 면적이 증가함에 따른 것으로 판단된다.¹⁵ 그러나 실리카의 함량이 5.0 wt%에서는 오히려 탄성률이 감소하는 것을 확인하였으며, 이는 충전제 함량이 5.0 wt%로 증가함에 따라 실리카 충전제 사이의 인력으로 인한 응집(agglomeration) 현상으로 실리카의 고른 분포가 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다.¹⁶ 그러므로 본 연구에서는 실리카 3.0 wt%를 포함하는 나노복합체를 중점적으로 연구하였다.

Figure 4의 결과에서 탄성률 값이 최대를 나타내는 3.0 wt%의 실리카 충전제를 포함하는 나노복합체들의 탄성률 값을 비교하여 보면, 순수 UV 수지 중합체는 254.7±2.6 MPa, 순수 실리카를 충전제로 사용하는 나노복합체는 316.3±3.0 MPa, TPDT만으로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체는 328.6±2.8 MPa, TPDT/AHM으로 개질된 실리카 충전제를 포함하는 나노복합체는 333.1±4.1 MPa를 각각 나타내었다. 즉, 순수 실리카, TPDT로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 각각 3.0 wt%를 포함하는 나노복합체는 순수 UV 수

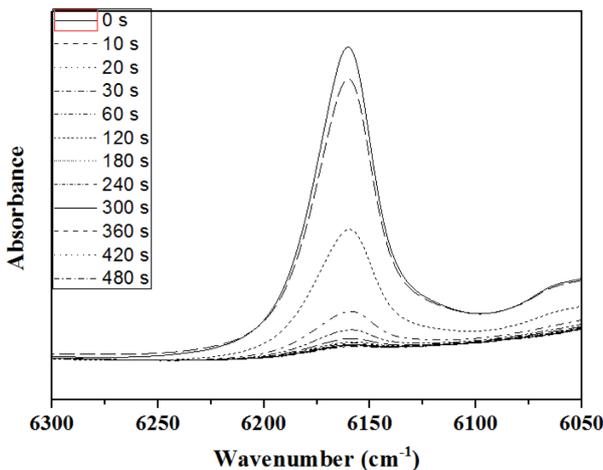


Figure 3. FTIR spectra of 6160 cm⁻¹ peak intensity change with UV irradiation time.

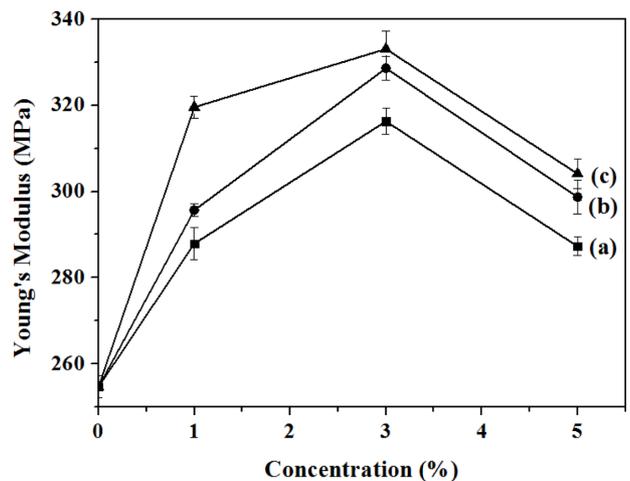


Figure 4. Effects of modified silica contents on moduli of nano-composites: (a) with pristine silica; (b) modified silica with TPDT; (c) modified silica with TPDT/AHM.

지 중합체보다 탄성률이 각각 24.2, 29.0 및 30.8% 더 증가함을 확인하였다. 이러한 탄성률 증가는 표면에 아미노기 또는 methacrylate기가 도입된 실리카와 우레탄 아크릴레이트계의 UV 수지와와의 계면에서의 결합으로 인하여 접착력이 향상되었기 때문으로 판단된다.¹⁷

Methacrylate기가 도입된 TPDT/AHM으로 개질된 실리카는 우레탄 아크릴레이트계 수지와 공유결합을 형성할 수 있어서, 계면에서의 결합이 가장 강할 것으로 판단된다. 그러나 TPDT로 개질된 실리카 표면에 존재하는 아미노기는 우레탄 아크릴레이트 수지의 N-H기 및 C=O기와 수소 결합이 가능할 것으로 판단된다. 일반적으로 수소결합의 세기는 $O-H \cdots O > N-H \cdots N$ 로 알려져 있으며,¹⁸ 순수 실리카를 포함하는 나노복합체는 실리카 입자 표면에 존재하는 실란올기의 -OH 기 사이의 수소 결합 때문에 응집체를 쉽게 형성하게 된다. 따라서 고분자 매트릭스와 공유결합이 가능한 methacrylate기를 가지는 TPDT/AHM으로 개질된 실리카 > 고분자 매트릭스와 강한 수소 결합이 가능한 TPDT로 개질된 실리카 > 실리카 표면의 -OH 사이의 수소 결합으로 실리카 응집체를 형성하는 순수 실리카 순으로 하여 보강효과가 나타나는 것으로 판단된다. 이러한 결과로, TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체의 탄성률이 가장 높으며, 그 다음으로 TPDT로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체, 마지막으로 순수 실리카를 포함하는 나노복합체의 순으로 나타난다고 판단된다.¹⁸

또한 나노복합체의 기계적 물성을 자세히 연구하기 위하여 실리카 충전제 함량을 최대 탄성률을 나타내는 3.0 wt%로 고정하여 UTM을 사용하여 측정된 응력-변형 곡선 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5의 응력-변형 곡선으로부터 항복점의 응력 및 신장률과 파괴점의 응력 및 신장률을 측정하고, 강인성(toughness)을 나타내는 응력-변형곡선 아래의 면적은 OriginPro 8(© OriginLab Corporation)를 사용하여 계산하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면, 순수 UV 수지 중합체, 순수 실리카 나노복합체, TPDT로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체의 경우에 항복강도는 각각 22.6 ± 2.2 , 23.7 ± 2.3 , 24.8 ± 1.5 과 25.8 ± 1.7 MPa로 조금씩 증가

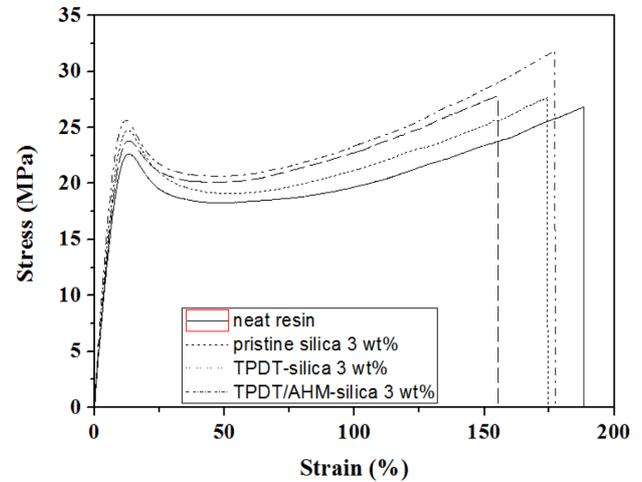


Figure 5. Effects of silica types on the tensile properties of UV-cured nanocomposites.

하고, 항복 신장률은 13.4 ± 0.4 , 13.4 ± 0.3 , 12.9 ± 0.2 및 $12.2 \pm 0.3\%$ 로 조금씩 감소함을 알 수 있었다. 또한 파괴점에서의 인장강도는 26.8 ± 2.3 , 27.8 ± 2.7 , 27.7 ± 2.0 및 30.6 ± 2.0 MPa로 증가하고, 신장률은 188.3 ± 3.1 , 154.9 ± 4.2 , 174.1 ± 4.0 및 $167.7 \pm 4.3\%$ 순으로 조금씩 감소하는 것을 알 수 있었다.

TPDT/AHM으로 개질한 실리카를 도입한 경우에는 실리카 표면에 도입된 methacrylate기와 우레탄 아크릴레이트의 공유결합으로 입자가 다중 가교점으로 작용하여 인장강도는 30.6 ± 2.0 MPa로 가장 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

또한 Table 1에 응력-변형 곡선의 아래 면적을 계산하여 강인성을 나타내었다. 순수 UV 수지 중합체, 순수 실리카, TPDT로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카 3.0 wt%를 포함하는 복합체들의 강인성은 38.8 ± 0.7 , 34.0 ± 1.1 , 37.6 ± 0.9 및 39.1 ± 0.9 MJ/m³인 것을 확인하였다. 실리카를 충전제로 포함하는 나노복합체의 인장강도는 증가하지만, 신장률은 조금 감소하고, 강인성은 거의 변화가 없는 나노복합체의 특성을 잘 나타냄을 확인하였다.¹⁹

실리카 나노복합체의 열적 안정성. 순수 UV 수지 중합체, 순수 실리카, TPDT 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카 3.0 wt%를 각각 포함하는 복합체들의 열적 안정성을 확인하기 위하여 질소분위기 하에서 TGA를 사용하여 질량 손실을

Table 1. Mechanical Properties of 3.0 wt% Silica Nanocomposites

	Yield point		Breaking point		Toughness (MJ/m ³)
	Stress (MPa)	Strain (%)	Stress (MPa)	Strain (%)	
Neat resin	22.6 ± 2.2	13.4 ± 0.4	26.8 ± 2.3	188.3 ± 3.1	38.8 ± 0.7
Pristine silica/UV resin	23.7 ± 2.3	13.4 ± 0.3	27.8 ± 2.7	154.9 ± 4.7	34.0 ± 1.1
TPDT-silica/UV resin	24.8 ± 1.5	12.9 ± 0.2	27.7 ± 2.0	174.1 ± 4.0	37.6 ± 0.9
TPDT/AHM-silica/UV resin	25.8 ± 1.7	12.2 ± 0.3	30.6 ± 2.0	167.7 ± 4.3	39.1 ± 0.9

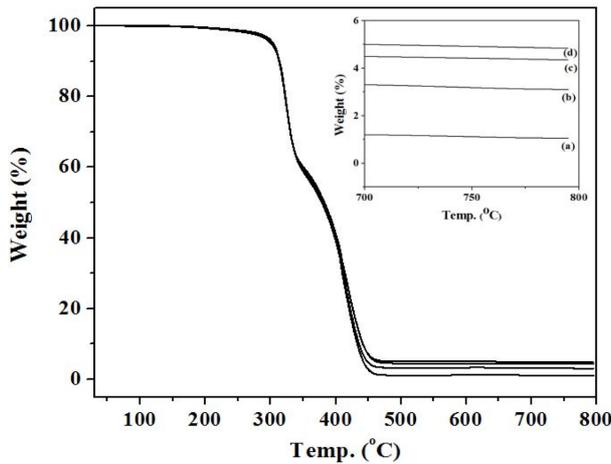


Figure 6. TGA thermograms of 3.0 wt% UV-cured silica nanocomposites; (a) neat resin; (b) with pristine silica; (c) modified silica with TPDT; (d) modified silica with TPDT/AHM.

측정하였으며 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6을 보면, 나노복합체들은 분해는 순수 UV수지 중합체와 비슷하게 2단계로 진행되는 것으로 나타났다. 첫 번째 분해는 지방족 폴리우레탄의 hard segment 부분이 이소시아네이트와 알코올로 분해되기 때문이며, 두 번째 분해는 남은 부분의 분해가 이루어지기 때문이다.²⁰ 순수 UV 수지 중합체는 800 °C에서 1.05%의 질량이 남아있으며, 순수 실리카를 충전제로 사용한 복합체는 3.11%, TPDT로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체는 4.35%, TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체는 4.84%의 질량이 남아있는 것으로 확인되었다. TPDT나 TPDT/AHM으로 개질된 실리카는 순수 실리카를 포함하는 복합체보다 800 °C에서 남아 있는 질량이 1.25 및 1.73% 더 높음을 확인하였다. 이는 실리카 입자 표면에 존재하는 실란커플링제인 TPDT의 Si 성분과 N 성분으로 인한 char 형성에 기인한다고 판단된다.

동역학적 거동 분석. 개질된 실리카 표면에 결합되어 있는 methacrylate기들이 다중 가교점으로 작용할 수 있기 때문에 개질된 실리카가 나노복합체의 저장탄성률(storage modulus, E'), 손실탄성률(loss modulus, E'')과 $\tan \delta$ 에 미치는 영향을 연구하였다. 고분자의 유리전이온도(T_g)는 저장탄성률의 큰 감소 또는 $\tan \delta$ 피크의 최대점의 온도로 유추할 수 있다.²¹ 실리카 충전제 없이 순수 UV 수지 중합체와 각각 3.0 wt%의 순수 실리카, TPDT로 개질된 실리카와 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 충전제로 사용하여 광중합법으로 제조한 나노복합체의 점탄성 거동을 DMA를 사용하여 측정하여 Figure 7에 나타내었다.

저장탄성률은 시료에 저장된 에너지 즉, 탄성거동을 의미하며 순수 UV 중합체보다 실리카 나노복합체들의 저장탄성률 E' 이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. -30 °C에서 순

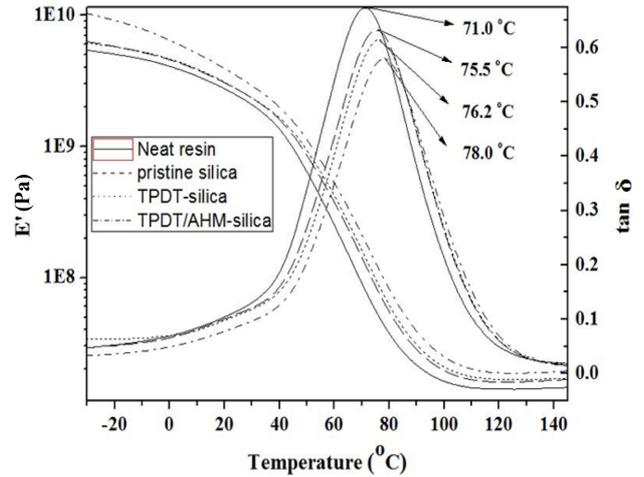


Figure 7. DMA curves of the 3.0 wt% UV-cured nanocomposites; (a) neat resin; (b) with pristine silica; (c) with TPDT modified silica; (d) with TPDT/AHM modified silica.

수 UV 중합체의 저장탄성률은 5427 MPa이며 순수 실리카 및 TPDT로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 충전제로 사용한 나노복합체는 6312, 6165와 10347 MPa로 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 충전제로 사용한 나노복합체가 가장 큰 저장탄성률 값을 가졌으며, 순수 UV 중합체가 가장 낮은 저장탄성률 값을 나타내었다.

$\tan \delta$ 는 손실 탄성률과 저장 탄성률의 비(E''/E')로서, $\tan \delta$ 피크 값은 T_g 를 나타내는 것으로 알려져 있다. Figure 7에서 나타난 바와 같이, $\tan \delta$ 의 피크 값이 71.0, 75.5, 76.2와 78.0 °C로 증가하여 나타났다. 순수 실리카, TPDT로 개질된 실리카와 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체의 T_g 는 순수 UV 수지 중합체보다 4.5, 5.2 및 7.0 °C 각각 상승하였는데 이는 충전제로 사용한 실리카 입자와 UV 수지 중합체 사이의 결합을 통하여 고분자 사슬의 거동이 제한을 받아 T_g 가 상승한 것으로 생각된다.²²

또한 순수 UV 수지, 순수 실리카, TPDT로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체의 고무상 평탄 영역(rubbery plateau region)인 140 °C에서의 저장탄성률은 14.4, 16.5, 17.0 및 19.2 MPa으로 나타났으며, 이는 고분자 매트릭스와 실리카 입자간의 강한 계면 결합으로 T_g 이상의 높은 온도에서도 실리카 나노복합체의 고분자 사슬의 거동이 효과적으로 억제되고 있음을 의미한다.²³

위 DMA 결과로부터, TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 3.0 wt%를 포함하는 나노복합체의 유리상 및 고무상에서의 저장탄성률 및 T_g 가 가장 높은 값을 나타내었다. 즉, 중합체들의 저장탄성률 및 T_g 는 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 복합체 > TPDT로 개질된 실리카를 포함하는 복합체 > 순수 실리카를 포함하는 복합체 > 순수 UV 수지 중합체 순으로 나타났다.

결 론

본 연구에서는 마이클 부가 반응으로 methacrylate기가 도입된 실리카를 충전제로 사용하여 광중합법으로 나노복합체를 제조하여, 실리카 입자 표면에 도입된 관능기가 복합체의 물성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다.

순수 실리카, TPDT로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 충전제로 사용한 나노복합체를 제조하여 기계적 물성을 측정된 결과, 3.0 wt% TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 복합체의 탄성률과 인장강도가 가장 높은 값을 나타냄을 확인하였다.

즉, TPDT/AHM으로 개질된 실리카 3.0 wt%를 포함하는 복합체는 실리카 표면에 도입된 다량의 methacrylate기와 고분자 매트릭스와의 계면에서의 공유결합에 의한 높은 가교반응으로 인하여, 충전제를 포함하지 않는 순수 UV 수지 중합체보다 T_g 는 7.0 °C, 탄성률은 30.8% 그리고 인장강도는 11.3% 각각 증가하였으며, 강인성은 순수 UV 중합체와 거의 변화가 없는 전형적인 나노복합체의 특성을 잘 나타내었다.

감사의 글: 이 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2013R1A1A2009433).

참 고 문 헌

- O. Y. Kim, S. H. Han, and C. K. Kim, *Polym. Korea*, **29**, 102 (2005).
- H. N. Jeon, J. H. Kim, and K. Ha, *Polym. Korea*, **36**, 372 (2012).
- J. H. Hwang and K. C. Song, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 277 (2011).
- C. Decker, F. Masson, and R. Schwalm, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 17 (2003).
- R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, and H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **96**, 2205 (1996).
- M. C. B. Salon and M. N. Belgacem, *J. Colloids Surf. A*, **366**, 147 (2010).
- Gelest, Inc., *Silane Coupling Agents*, Mossisville, PA, USA, 2006.
- R. H. Halvorson, R. L. Erickson, and C. L. Davidson, *Dent. Mater.*, **19**, 327 (2003).
- S. Lee and K. Ha, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 2469 (2016).
- B. K. Seo, S. H. Park, S. H. Kim, and K. Ha, *Polym. Korea*, **40**, 421 (2016).
- ASTM D 638. Standard test method for tensile properties of plastics (2003).
- J. W. Stansbury and S. H. Dickens, *Dent. Mater.*, **17**, 71 (2001).
- X. Yu, B. Yi, and X. Wang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3997 (2008).
- B. R. Nayak, and L. J. Mathias, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5661 (2005).
- X. Xu, B. Li, H. Lu, Z. Zhang, and H. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2007 (2008).
- S. C. Park, H. G. Kim, and K. E. Min, *Polym. Korea*, **37**, 100 (2013).
- S. H. Yoo, H. J. Song, and C. K. Kim, *Polym. Korea*, **36**, 721 (2012).
- S. H. Dickens, J. W. Stansbury, K. M. Choi, and C. J. E. Floyd, *Macromolecules*, **36**, 6043 (2003).
- Q. Wu, M. Henriksson, X. Liu, and L. A. Berglund, *Biomacromolecules*, **8**, 3687 (2007).
- D. W. Kim, M. J. Lim, I. S. Kim, J. C. Seo, and H. S. Han, *Proc. Org. Coat.*, **77**, 1045, (2014).
- L. H. Sperling, *Introduction To Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons. Inc., Hoboken NJ, p 230 (2005).
- T. W. Yoo, J. S. Woo, J. H. Ji, B. M. Lee, and S. S. Kim, *Biomater. Res.*, **16**, 32 (2012).
- H. G. Kim, *Polym. Korea*, **40**, 9 (2016).