

메타크릴레이트기가 접목된 실리카 나노입자를 포함하는 자외선 경화 우레탄 아크릴레이트 나노복합체의 기계적 성질

서보경 · 박성환 · 김성훈 · 하기룡[†]

계명대학교 공과대학 화학공학과

(2015년 12월 4일 접수, 2016년 1월 26일 수정, 2016년 2월 3일 채택)

Mechanical Properties of UV-cured Urethane Acrylate Nanocomposite with Methacrylate-grafted Silica Nanoparticles

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

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

(Received December 4, 2015; Revised January 26, 2016; Accepted February 3, 2016)

초록: 본 연구에서는 (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine(TPDT)으로 실리카 표면에 N-H기를 도입하여 Michael 부가 반응이 가능한 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylate(AHM)과 반응시킴으로써 methacrylate기를 도입하였다. 또한 순수 실리카와 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)만으로 개질된 실리카를 충전제로 사용하여 urethane acrylate계 수지와 광중합법으로 나노복합체를 제조하였다. UV 수지 중합체와 순수 실리카, MPTMS로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 각각 0.5 wt% 포함하는 나노복합체들의 탄성률 값이 386.6, 433.6, 462.4 및 517.6 MPa로 TPDT/AHM으로 개질된 실리카 나노복합체의 탄성률이 가장 우수함을 확인하였다.

Abstract: In this study, we prepared silica nanoparticles with methacrylate groups on their surface by two-step modification process. Silica particles were first silanized with (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TPDT), after that Michael addition reaction was performed between N-H groups on the TPDT modified silica surface with acrylate groups of 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylate (AHM). We also used pristine silica and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) modified silica as fillers to make nanocomposites with urethane acrylate resin. We studied effects of above mentioned silica types on the mechanical properties of UV-cured nanocomposites. We found Young's modulus values of UV cured resin, nanocomposites with 0.5 wt% pristine silica, with 0.5 wt% MPTMS modified silica and with 0.5 wt% TPDT/AHM modified silica were 386.6, 433.6, 462.4 and 517.6 MPa, respectively. The highest modulus was found in the nanocomposite of 0.5 wt% TPDT/AHM modified silica.

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

서 론

최근 휘발성 유기 물질(volatile organic compound, VOC)의 배출을 규제하는 법률들이 입법됨에 따라, 무용제형 광중합법과 같이 VOC 배출을 줄이기 위한 여러 가지 방법들이 제안되어 실용화 되고 있다.¹ 잉크, 코팅, 접착 산업에 있어서도 과거에는 대량의 휘발성 유기화합물을 용제로 널리 사용하였으나, 에너지 절약과 환경오염에 대응하기 위한 여러 가지 방법들이 연구 개발되고 있다.² 광중합이란 일반적으로 자외선(UV, ultraviolet) 조사에 의한 광개시제로부터 생성된 라

디칼이나 양이온에 의한 개시반응으로 반응성 단량체와 올리고머가 연쇄 반응을 통하여 경화되는 과정이다.² UV나 가시광선(visible ray) 또는 전자 빔(EB, electron beam) 등을 이용하는 광중합에 대한 이론적인 논의는 1960년대부터 시작되었지만, 실제 상업적인 응용은 광경화성 불포화 폴리에스터(unsaturated polyester) 도료를 개발하면서 시작되었다고 알려져 있다.² 광중합은 열 경화에 비해 반응이 빠르게 일어나기 때문에 생산성 증가와 제품의 품질 향상에 따른 경제적 효과를 기대할 수 있다. 또한 VOC의 방출량이 매우 적으며 중합 후에는 내화학성이나 기계적 물성이 우수한 재료를 만드는 것도 가능하다.² 이러한 UV 수지계에 포함되는 반응성 단량체로는 이중결합을 가지는 acrylate계가 많이 사용되고 있으며 이러한 반응성 단량체는 두 가지 역할을 수행할 수 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

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

첫 번째는 코팅작업을 용이하게 하기 위하여 점도를 감소시키는 역할을 하고, 두 번째는 광중합되는 중합체의 물성을 향상시키는 역할이다.³

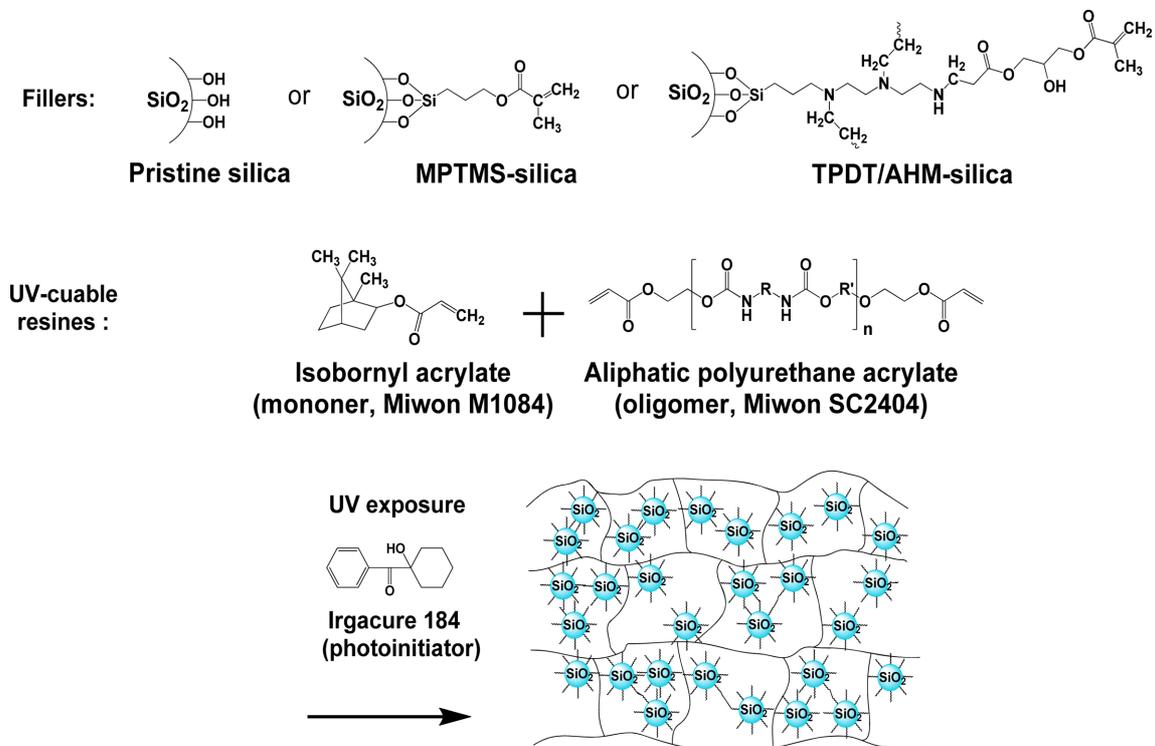
본 연구에서 사용하는 실리카 입자가 유-무기 나노복합체의 충전제로써 우수한 물성을 유기 고분자 매트릭스에서 발휘하기 위해서는 실리카 입자를 고분자 매트릭스에 균일하게 분산시키는 것과 계면에서의 화학결합 생성이 매우 중요하다. 그러나 실리카 표면에 존재하는 실란올기(Si-OH)로 인해 친수성을 나타내기 때문에, 소수성인 고분자 매트릭스와 상용성이 낮은 문제점이 있다. 따라서 친수성의 실리카 표면을 개질하여 소수성인 유기 고분자와의 친화력을 향상시키는 과정이 필요하다.^{4,5} 또한 실리카 표면에 자유 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 도입하기 위하여 널리 사용되고 있는 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)는 linker-(CH₂)_n의 길이가 n=3으로 짧아서 미반응으로 남아 있는 실리카의 실란올기와 실리카와 결합한 MPTMS의 methacrylate기의 C=O기와 수소결합을 형성하여 methacrylate기의 움직임이 제한을 받는 것으로 알려져 있다.⁶ 또한 실리카 입자에 의한 입체 장애로 인하여 실리카에 결합된 methacrylate기의 반응성이 낮아져서 충전제와 수지 매트릭스 사이의 공유결합을 제한시키는 것으로 알려져 있다.⁶

따라서 본 연구에서는 실리카 표면에 methacrylate기를 도입하기 위하여 한분자 당 1차 아미노기 1개와 2차 아미노기

를 2개씩 가지는 (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TPDT)을 사용하여 1차로 실리카 표면을 개질한 후, 한쪽은 Michael 부가 반응이 가능한 acrylate기를 가지고 다른 한쪽은 Michael 부가 반응성이 없는 methacrylate기를 가지는 3-(acryloyloxy)-2 hydroxypropylmethacrylate(AHM)의 acrylate기와 Michael 부가 반응을 수행하였다.⁷ 실리카 표면에 대한 methacrylate기의 도입을 두 단계로 하여, 실리카 표면의 미반응 실란올기와 methacrylate기의 C=O기와와의 사이를 멀어지게 함으로써 수소결합을 감소시켜 methacrylate기의 반응성을 향상시키고자 하였다.

Michael 부가 반응은 친핵성인 ‘Michael donor’와 친전자성인 ‘Michael acceptor’ 사이에서 일어나는 반응으로 유기 합성에서 C-C 결합 형성 반응의 하나로 널리 사용되고 있다. 그 중 질소를 donor로 가지는 Michael 부가 반응은 촉매가 없어도 빠르게 C-N 결합을 형성하는 반응이며 상대적으로 1차 아미노기에 비해 상대적으로 친핵성이 강한 2차 아미노기는 ‘Michael acceptor’와 Michael 부가 반응이 가능하다.⁷ 위 Michael 부가 반응으로 개질된 실리카를 충전제로 사용하기 위하여 개질되지 않은 순수 실리카와 실리카를 MPTMS를 사용하고 1단계로 methacrylate기를 도입한 실리카들을 충전제로 사용하여 제조한 나노복합체들의 물성을 상호 비교하였다.

충전제를 포함하는 나노복합체를 제조하기 위하여, 반응성 희석제 역할을 수행하는 광중합용 단량체는 isobornyl acrylate



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

(IBOA), 올리고머는 aliphatic urethane acrylate, 광개시제는 Irgacure 184를 사용하여 UV를 조사하는 광중합법을 사용하였다. 본 연구의 실험에 대한 모식도를 Scheme 1에 나타내었다.

즉, 본 연구에서는 다양한 방법으로 methacrylate기를 도입한 실리카 입자를 충전제로 사용하여, 광중합법으로 나노복합체를 제조하고, 실리카 충전제 종류와 투입량이 나노복합체의 유리전이온도(T_g , glass transition temperature) 및 기계적 강도에 미치는 영향에 대하여 체계적으로 연구를 수행하였다.

실 험

시약 및 재료. Silica(Aerosil 200®, 평균 입자 입경 12 nm, 표면적 200 m²/g, 2.5 -OH/nm², Evonik Degussa), ethanol (99.9%, DUKSAN), DI water(MR-RU890, 18 M Ω -cm, Mirae Sci. Corp., Korea), acetic acid(99.5%, OCI Company Ltd.), 3-trimethoxypropyltrimethoxysilane(MPTMS, 95%, Gelest), (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine(TPDT, 95%, Gelest), 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate (AHM, Aldrich), 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol(inhibitor, BHT, TCI), isobornyl acrylate(IBOA, Miramer M1140, Miwon Specialty Chemical, Korea), 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.

MPTMS에 의한 실리카 표면 개질 반응. 실리카는 흡착된 수분을 제거하기 위해 130 °C의 오븐에서 3시간 건조 후 desiccator 내에서 실온으로 냉각하여 사용하였다. Ethanol 수용액은 순수 ethanol과 탈이온수를 95:5(v:v%)로 혼합하고 acetic acid를 이용하여 pH를 4.5로 조절하여 사용하였다. 500 mL round flask에 pH가 조절된 ethanol 수용액 260 mL을 넣고 MPTMS/Si-OH의 몰 비를 15배(18.54 g)가 되도록 MPTMS를 round flask에 첨가한 후 300 rpm으로 교반하면서 90분간 미리 가수분해시켰다. 가수분해 반응 후 건조된 실리카 6.0 g를 투입하여 MPTMS와 실리카 표면의 실란올기와 충분한 반응을 위해 2시간 교반하면서 반응시켰다. 반응 후 미반응 MPTMS를 제거하기 위해 반응시킨 용액을 원심분리기를 이용해 4000 rpm에서 30분 동안 분리시킨 후, 상등액을 버리고 95:5(v:v%) ethanol 수용액으로 3회, 순수 ethanol로 2회 및 탈이온수로 3회 더 세척하였다. 세척이 끝난 실리카는 900 mL flask 2개에 옮겨 담고, 탈이온수에 실리카를 투입한 후 초음파로 분산시켰다. 탈이온수에 분산된 실리카를 액체 질소로 동결시킨 후 동결 건조기(IIShinBioBase, TFD5503)로 48시간 건조하여 충전제로 사용하였다.⁷

TPDT로 표면 개질 후 AHM을 이용한 Methacrylate기 도입. 95:5(v:v%) ethanol 수용액 260 mL을 500 mL round flask에 넣고 30분 동안 교반 후, TPDT를 TPDT/Si-OH=2의 몰 비로 투입하여 20분 동안 미리 가수분해 반응을 수행하였다. 가수분해 반응 후 건조된 실리카 6.0 g를 투입하여 2시간 동안 50 °C에서 실란화 표면 개질 반응을 시켰다. 실리카를 TPDT로 실란화 반응 후, AHM을 AHM/TPDT=8배(17.12 g)로 투입하여 3시간 동안 50 °C에서 Michael 부가 반응을 수행하였다. 부가 반응 시, AHM의 acrylate와 methacrylate기들의 중합 반응을 방지하기 위하여 AHM 양 대비 0.1 wt%의 BHT를 AHM에 충분히 용해시킨 후 TPDT로 개질된 실리카 분산액에 투입하여 Michael 부가 반응을 수행하였다. 개질 반응이 종료되면 MPTMS를 사용한 실리카 표면 개질 반응과 동일한 방법으로 여과, 세척 및 냉동 건조하여 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 제조하였다. 원소분석(EA, elemental analysis) 결과, 개질 반응에 의하여 TPDT의 전체 N-H기들 중 약 48%가 반응하였음을 알 수 있었다.⁸

유무기 하이브리드 코팅액 제조. 20 mL 갈색 바이알 병에 반응성 희석제인 IBOA 7.5 g에 광개시제인 Irgacure 184를 전체 UV 수지에 대하여 3 wt%(0.45 g)을 넣어 용해시킨 후, 개질 혹은 개질되지 않은 실리카를 UV 수지에 대하여 0.1, 0.3, 0.5 및 1.0 wt%(0.015, 0.045, 0.075 및 0.15 g)을 천천히 투입하면서 균질기(IKA, ULTRA TURRAX T 25)를 사용하여 19000 rpm으로 2분간 분산하였다. 실리카를 단량체에 충분히 분산한 후 올리고머인 SC2404 7.5 g를 추가로 넣고 균질기로 다시 4분 더 분산하여 진공오븐에서 30분 동안 기포를 제거하였다.

광중합형 인장강도 시편 제작. 슬라이드 글라스를 이형제(Bullson, rain OK)로 도포하여 중합되는 실리카 나노복합체와 슬라이드 글라스간의 분리가 쉽도록 코팅한 후, ASTM D 638 규격에⁹ 부합하도록 제작된 2 mm 두께의 poly(ethylene-vinyl acetate)(EVA) foam spacer를 유리 슬라이드에 부착하여, 금형을 제조하였으며 자세한 제조 방법은 Figure 1에 나타내었다. 제조한 코팅액을 주사기로 금형에 주입한 다음, 질소 분위기로 치환된 클로브 박스(KOREA KIYON, KK-011-AS)에 넣고 UV chamber(Electro-Lite, ELC-500(365 nm, 30 mW/cm²))를 사용하여 5분 동안 조사하여 인장 강도 시험용 시편을 제작하였다.

분석. 실리카 나노복합체의 중합여부를 확인하기 위하여 FTIR(Thermo Scientific, iS50)을 사용하였으며, 중합 속도 및 중합 완료 시점을 확인하기 위해 일정 시간마다 적외선 스펙트럼을 측정하여 경화도를 확인하였다. 7000~400 cm⁻¹ 범위의 near-infrared(NIR)과 mid-infrared(MIR) 범위에서 투과법(transmittance)으로 4 cm⁻¹ resolution으로 32번 scan하여 측정하였다. T_g 측정은 시차주사 열량 측정기(DSC, TA instrument, Q20)를 사용하여 질소 분위기 하에서 측정하였다. -20~80 °C

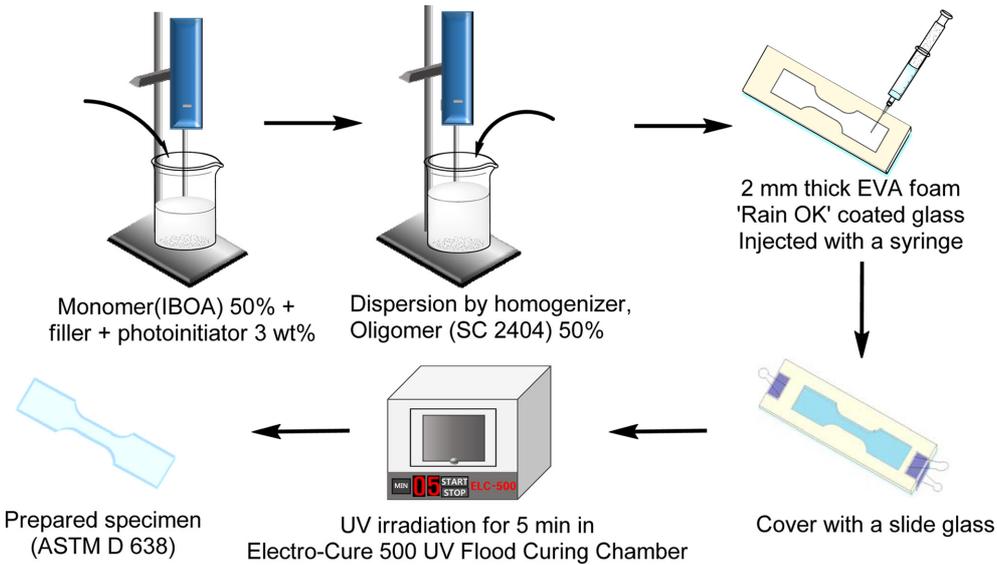


Figure 1. Preparation procedure for UV-cured tensile specimens.

범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 1차로 가열하고 급냉한 후, 한 번 더 10 °C/min로 승온하여 2차 DSC 곡선의 변곡점으로 T_g 를 측정하였다. 실리카 나노복합체의 인장 물성을 확인하기 위하여 UTM 1T 측정기(KUNHWA TECH)를 사용하여 ASTM D 638 규격의 시편을 사용하여 10 mm/min의 속도로 인장시험을 수행하였다. 같은 조건의 시편을 5개씩 제작하여 인장강도 시험을 수행하여 평균값과 표준분산 값을 계산하였다. UV 투과도를 측정하기 위하여 UV spectrophotometer(JASCO INTERNATIONAL CO., LTD., V-570)를 사용하여 2 mm 두께의 시편을 사용하여 190~900 nm 영역에서의 투과도를 측정하였다.

을 확인하였다. 또한 2990, 2938 및 1704 cm^{-1} 에서 새로운 피크들이 나타났으며, 2990 및 2938 cm^{-1} 는 MPTMS의 $-CH_3$ 및 $-CH_2$ 기의 신축 진동 피크, 1863 cm^{-1} 는 실리카의 overtone 피크, 1704 및 1630 cm^{-1} 피크는 MPTMS로 인해 도입되는 $-C=O$ 및 $-C=C-$ 결합을 각각 나타낸다.^{7,10} 특히, 순수 MPTMS의 $C=O$ 피크는 1717 cm^{-1} 에서 나타나지만, 본 실험의 실리카에 결합된 $C=O$ 피크는 1704 cm^{-1} 에서 나타남을 확인하였다. 이는, 실리카에 결합된 MPTMS의 methacrylate의 $C=O$ 기와 실리카 표면에 남아있는 실란올기와 수소 결합을 형성하여 파수가 낮은 쪽으로 이동한 것으로 판단한다. 즉, MPTMS

결과 및 토론

실리카 표면에 Methacrylate기 도입 확인. MPTMS만을 사용하여 methacrylate기를 도입한 실리카와 TPDT로 실리카 표면을 1차 개질 후 2차로 Michael 부가 반응으로 AHM과 반응시켜 methacrylate기를 도입한 실리카의 개질 여부를 확인하기 위하여 FTIR을 사용하여 측정한 스펙트럼들을 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2(a)는 순수 실리카의 스펙트럼으로 3745, 1863 및 1632 cm^{-1} 에서 주요 피크들이 나타났다. 3745 cm^{-1} 는 고립된 실란올 피크, 1863 cm^{-1} 는 실리카의 overtone 피크, 1632 cm^{-1} 는 실리카 입자 표면에 흡착된 H_2O 에 의한 $-OH$ 굽힘 진동 피크임을 확인하였다.

Figure 2(b)는 MPTMS만으로 개질된 실리카의 스펙트럼으로, 실리카 표면의 실란올기가 MPTMS와 실란화 반응으로 인하여 농도가 줄어서 3745 cm^{-1} 피크의 세기가 줄어드는 것

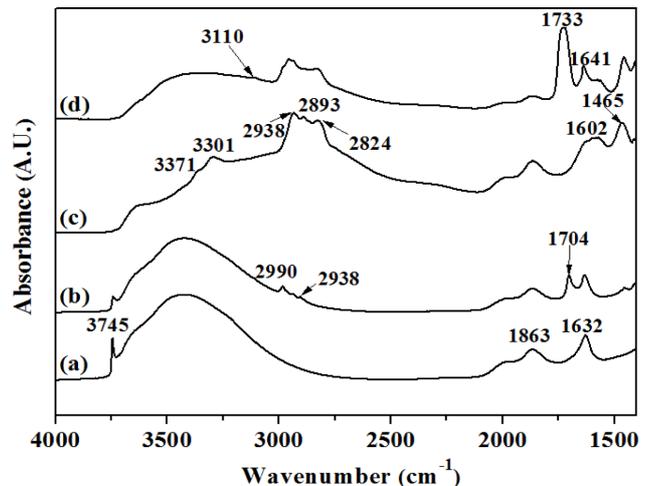


Figure 2. FTIR spectra of (a) pristine silica; (b) modified silica with MPTMS; (c) modified silica with TPDT; (d) modified silica with TPDT/AHM.

로 개질된 실리카의 실란화 반응이 일어난 층은 1~2층의 얇은 층으로 구성되어 있어서 methacrylate의 C=O기 대부분이 실리카 표면의 남아있는 실란올기와 수소결합을 형성하는 것으로 판단한다.

Figure 2(c)는 TPDT로 개질한 실리카의 스펙트럼이다. 3371, 3301, 2938, 2893, 2824, 1602 및 1465 cm⁻¹에서 주요 피크들이 나타났다. 3371 및 3301 cm⁻¹는 1차 아미노기의 N-H 신축 피크이며, 2차 아미노기의 N-H 신축 피크는 3301 cm⁻¹의 1차 아미노기의 N-H 신축 피크와 중첩되어 구별하기 어려운 것으로 알려져 있다.^{11,12} 2938 cm⁻¹ 피크는 -CH₂ 비대칭 신축 피크, 2893 cm⁻¹ 피크는 -CH₃ 대칭 신축 피크, 2824 cm⁻¹는 -CH₂ 대칭 신축 피크, 1602 cm⁻¹에서 넓게 나타나는 피크는 순수 실리카 표면에 흡착된 H₂O에 의한 -OH 굽힘 진동 피크와 실리카 입자 표면에 TPDT가 도입되면서 나타나는 1차 N-H기의 굽힘 진동 피크가 중첩되어 피크가 넓게 나타나는 것으로 판단되며, 1465 cm⁻¹는 -CH₂ 굽힘 진동 피크이다.

Figure 2(d)는 TPDT로 개질된 실리카를 AHM으로 개질한 실리카의 스펙트럼이다. Figure 2(d)에서 보면, 3110, 1733과 1641 cm⁻¹에서 주요 피크들이 나타났다. 즉, 3110 cm⁻¹ 피크는 methacrylate기의 C=CH₂ 신축 피크이며 1733 cm⁻¹ 피크는 1722 cm⁻¹의 acrylate기 및 methacrylate기의 C=C기와 공액된 C=O기의 피크가 TPDT로 개질된 실리카 표면과 반응 후, C=C기가 줄어들어서 공액 현상이 감소되어 1733 cm⁻¹의 높은 파수로 이동하여 나타났으며 1641 cm⁻¹ 피크는 methacrylate기의 C=C 신축에 의한 피크를 나타낸다.^{13,14}

MPTMS와 TPDT/AHM으로 개질된 실리카에 도입되는 methacrylate를 정량적으로 비교하기 위하여 1863 cm⁻¹에서 나타나는 bulk SiO₂의 overtone 및 combination 진동 피크를 기준으로¹⁵ 1704 cm⁻¹에서 나타나는 MPTMS로 개질된 실리카의 C=O 피크와 1733 cm⁻¹에서 나타나는 TPDT/AHM으로 개질된 실리카의 C=O 피크의 면적비를 계산한 결과 0.32와 6.42를 각각 나타내었다. 즉 TPDT/AHM으로 개질된 실리카가 MPTMS로 개질된 실리카보다 overtone 피크에 대한 C=O 피크 면적비가 약 20배 증가하여 나타났다. 불포화된 C=C에 결합된 methacrylate의 C=O기와 포화되어 있는 C=C에 결합된 acrylate의 C=O기의 몰흡광계수 값의 차이 및 수소 결합의 영향 때문에 C=O기의 몰흡광계수 값이 다를 수 있기 때문에 직접적인 비교는 어렵지만 TPDT/AHM으로 개질한 실리카에 MPTMS만 사용하여 개질한 실리카보다 methacrylate기가 약 20배 더 많이 도입되는 것으로 판단된다.

광중합 및 전환율 측정. UV 조사 시간에 따른 UV 수지의 전환율을 측정하기 위하여 실리카를 포함하는 용액을 2 mm 두께의 spacer를 사용하여 조립한 유리 금형에 주사기로 코팅액을 주입하여 UV 조사 시간에 따른, 6160 cm⁻¹에서 나타나는 H-C=C의 overtone 피크 면적의 변화를 FTIR을 사용하여 NIR 영역에서 측정하였다.¹⁶ 순수 UV 수지에 대하여 0,

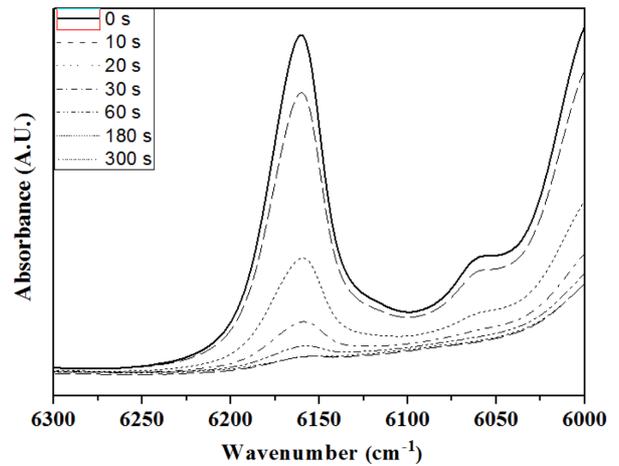


Figure 3. FTIR spectra of peak intensity change at 6160 cm⁻¹ with UV irradiation time.

10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 및 300초 UV 조사 시간에 따른 6160 cm⁻¹ 피크 면적의 변화를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 보면, UV 조사 시간 따라 urethane acrylate의 중합으로 C=C이 C-C로 전환되어 6160 cm⁻¹ 피크 면적이 계속 감소하는 것을 알 수 있었다.

따라서 순수 UV 수지 코팅액들의 UV 조사 시간에 따른 전환율을 식(1)을 사용하여 분석하였다.

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

(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, 순수 UV 수지는 0초에서 10초까지는 18.2% 중합하지만 10초에서 20초 사이에는 약 50.7%가 더 중합하여 68.9%가 중합되었다. 20초 이상의 UV 조사에서도 피크 면적이 계속해서 조금씩 감소하였으며, UV를 조사한지 180초가 되면 전환율이 약 97.9%를 나타내고, 300초의 UV 조사에서는 전환율이 98.4%로서 중합이 거의 완료된다고 판단하였다. 또한 다양한 방법으로 개질된 실리카 충전제를 0.5 wt% 도입한 코팅액의 UV 조사 시간에 따른 전환율은 순수 UV 수지의 전환율과 큰 차이가 없었으며, 300초 UV 조사에서 모든 코팅액이 98.2~98.6%의 전환율을 나타내어 경화시간을 300초, 즉 5분으로 고정하여 모든 실험을 수행하였다.

UV-Vis 투과도 측정. 순수 UV 수지 중합체, 순수 실리카, MPTMS 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카 0.5 wt%를 각각 포함하는 복합체들의 자외선-가시광선(UV-Vis) 투과도를 측정하여 460~600 nm 영역의 투과도를 Figure 4에 나타내었다.

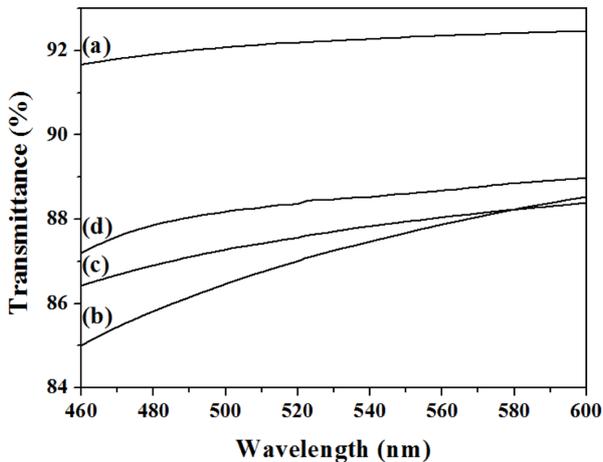


Figure 4. Transmittance of the 0.5 wt% UV-cured silica nanocomposites; (a) neat resin; (b) with pristine silica; (c) with MPTMS modified silica; (d) with TPDT/AHM modified silica (2 mm thickness, 460~600 nm region).

측정 결과, 550 nm 파장에서의 순수 UV 수지 중합체의 투과도는 92.3%, 순수 실리카를 포함하는 중합체는 87.7%, MPTMS로 개질된 실리카를 충전제로 사용한 중합체는 88.0%, TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 충전제로 사용한 중합체는 88.6%로 나타났다. 위 결과를 보면, 실리카 충전제를 포함하지 않는 순수 UV 수지 중합체의 투과도가 가장 높게 나타났으며, 그 다음으로는 TPDT/AHM으로 개질된 실리카의 높은 분산성으로 인하여 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 복합체, MPTMS로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체, 순수 실리카 나노복합체로 나타났다. 특히, 순수 실리카 나노복합체는 실리카 입자 사이의 강한 응집력으로 분산 상태가 고르지 못하여 투과도가 가장 낮게 나타난 것으로 판단된다.

즉, 550 nm에서의 투과도 순서는 순수 UV 수지 중합체 > TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 복합체 > MPTMS로 개질된 실리카를 포함하는 복합체 > 순수 실리카를 포함하는 복합체로 나타났다.

유리전이 온도 확인. 개질 실리카 표면에 결합되어 있는 methacrylate기들이 다중 가교점(multi-crosslinking site)으로 작용할 수 있기 때문에, 개질 실리카가 나노복합체의 T_g 에 미치는 영향을 연구하였다. 실리카 충전제 없이 순수 UV 수지 중합체와 각각 0.5 wt%의 순수 실리카, MPTMS로 개질된 실리카와 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 충전제로 사용하여 광중합법으로 제조한 나노복합체의 T_g 를 DSC를 사용하여 측정된 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5의 DSC 측정 결과를 보면, 순수 UV 수지 중합체의 T_g 는 45.2°C로 가장 낮은 값을 나타내었으며 순수 실리카를 충전제로 사용한 복합체의 T_g 는 46.5°C, MPTMS로 개질

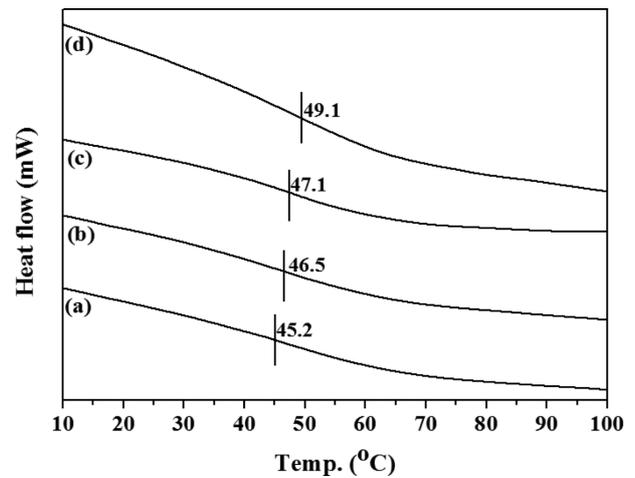


Figure 5. DSC curves of the 0.5 wt% UV-cured nanocomposites; (a) neat resin; (b) with pristine silica; (c) with MPTMS modified silica; (d) with TPDT/AHM modified silica.

된 실리카로 충전된 복합체의 T_g 는 47.1°C, TPDT/AHM으로 개질된 실리카로 충전된 복합체의 T_g 는 49.1°C로 측정되었다. 즉, 순수 실리카와 실리카 표면을 MPTMS로 개질한 실리카와 TPDT/AHM으로 개질한 실리카를 포함하는 복합체의 T_g 는 충전제를 사용하지 않은 순수 UV 수지 중합체보다 T_g 가 1.3, 1.9 및 3.9°C 각각 상승하였다. 이와 같이, 실리카 표면이 methacrylate기를 가지도록 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체들은 UV 수지와 반응할 수 있는 methacrylate기를 포함하고 있어 수지 매트릭스와 반응하여 다중 가교점으로 작용하여 고분자 사슬의 움직임을 방해하기 때문에 T_g 가 상승하는 것으로 판단된다.¹⁷

특히, TPDT/AHM으로 개질된 실리카 입자는 MPTMS로 개질된 실리카와 비교하면, 약 20배 정도 더 많은 methacrylate기가 도입되기 때문에 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 복합체의 T_g 가 MPTMS로 개질된 실리카를 포함하는 복합체보다 더 많이 상승하는 것을 알 수 있었다. 순수 실리카를 포함하는 복합체의 T_g 는 순수 UV 수지 중합체보다 1.3°C 상승하였는데 이는 충전제로 사용한 실리카 입자들에 의하여 UV 수지 중합체의 거동에 제한을 받아 T_g 가 상승한 것으로 판단된다.¹⁸

즉, 중합체들의 T_g 는 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 복합체 > MPTMS로 개질된 실리카를 포함하는 복합체 > 순수 실리카를 포함하는 복합체 > 순수 UV 수지 중합체 순으로 나타났다.

인장강도 측정. 실리카 개질 방법과 투입 함량이 복합체의 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 충전제 함량을 0.1, 0.3, 0.5 및 1.0 wt%로 투입하여 제조한 시편들을 UTM으로 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)을 측정하여 탄성률(modulus)을 Figure 6에 나타내었다.

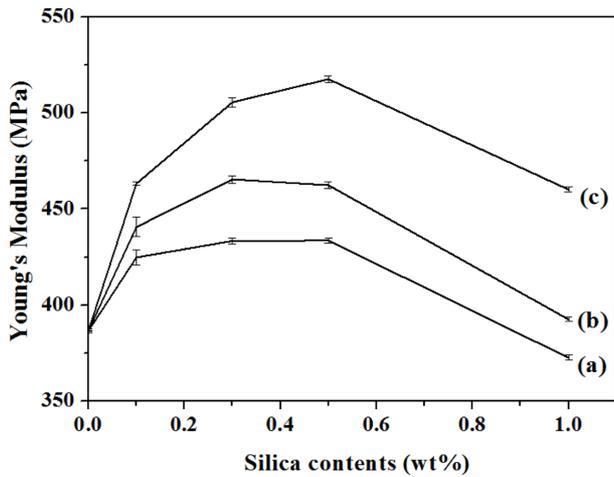


Figure 6. Effects of modified silica contents on moduli of nano-composites.

Figure 6에서 보면, 실리카 함량이 0.1, 0.3 및 0.5 wt%로 증가하면 탄성률도 증가하는 경향을 보였다. 즉, 실리카의 함량이 0.1~0.5 wt%로 증가함에 따른 탄성률의 상승은 실리카에 의한 강도 보강과 실리카와 고분자 매트릭스와의 접촉 면적이 증가함에 따른 것으로 판단된다.¹⁹ 그러나 실리카의 함량이 1.0 wt%에서는 오히려 탄성률이 감소하는 것을 확인하였으며, 이는 충전제 함량이 1.0 wt%로 증가함에 따라 실리카 충전제 사이의 인력으로 인한 뭉침 현상으로 실리카 충전제의 고른 분포가 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다.²⁰

Figure 6의 결과에서 탄성률 값이 최대를 나타내는 실리카 충전제를 0.5 wt% 포함하는 나노복합체에 대한 탄성률 값들을 비교하여 보면, 순수 UV 수지 중합체는 386.6 MPa, 순수 실리카 충전제를 포함하는 나노복합체는 433.6 MPa, MPTMS만으로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체는 462.4 MPa, TPDT/AHM으로 개질된 실리카 충전제를 포함하는 나노복합체는 517.6 MPa를 각각 나타냈다. 즉, 순수 실리카, MPTMS로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 각각 0.5 wt%를 포함하는 나노복합체는 순수 UV 수지 중합체보다 탄성률이 각각 12.2, 19.6 및 33.9% 더 증가함을 확인하였다. 이러한 탄성률 증가 순서는 UV 수지와 충전제 사이의 계면에서의 결합력 차이로 생각된다.

즉, 충전제의 계면에서의 결합력은 TPDT/AHM로 개질된 실리카 표면에 존재하는 methacrylate기 함량이 MPTMS로 개질된 실리카보다 약 20배 높고, 순수 실리카에는 UV 수지와 화학결합을 할 수 있는 methacrylate는 존재하지 않지만 UV 수지에 존재하는 acrylate기의 C=O기와 수소 결합이 가능한 실란올기들이 다수 존재한다. 따라서 무기 충전제인 실리카와 UV 수지와의 계면 결합력은 TPDT/AHM로 개질된 실리카 > MPTMS로 개질된 실리카 > 순수 실리카로 생각되며, 위 탄성률 결과들도 이러한 사실을 뒷받침하고 있다.

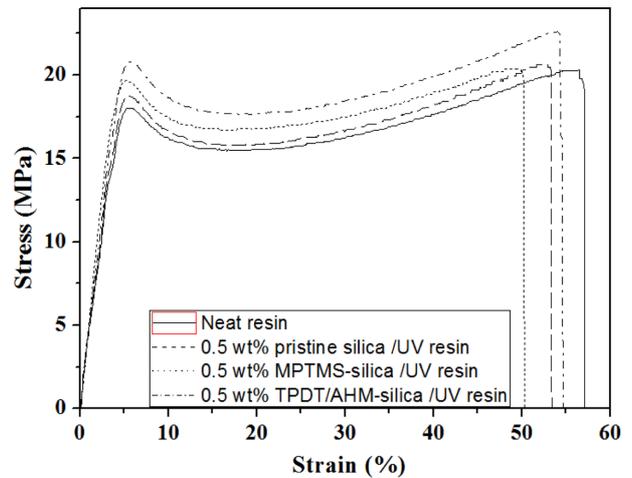


Figure 7. Effects of silica types on the tensile properties of UV-cured nanocomposites.

또한 나노복합체의 기계적 물성을 자세히 연구하기 위하여 실리카 충전제 함량을 최대 탄성률을 나타내는 0.5 wt%로 고정하여 UTM을 사용하여 측정된 응력-변형 곡선 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7의 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, 항복 강도는 순수 UV 수지 중합체, 순수 실리카 나노복합체, MPTMS로 개질된 실리카 나노복합체와 TPDT/AHM으로 개질된 실리카 나노복합체의 경우에 각각 18.0, 18.8, 19.7, 20.8 MPa로 위 탄성률 결과와 같은 순서로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 항복점 신장률은 순수 UV 수지 중합체의 변형인 5.6%와 비교하여 5.2~5.7% 범위에 존재하기 때문에 큰 변화는 관찰되지 않았다.

또한 파괴점에서의 신장률은 순수 UV 수지 중합체가 57.0%로 가장 큰 값을 나타내었으며, 파괴점에서의 응력인 인장강도는 20.3 MPa로 가장 낮은 값을 나타내었다. 그에 반해 TPDT/AHM으로 개질한 실리카를 도입한 경우에는 높은 가교밀도로 인해서 인장강도가 22.6 MPa으로 가장 높게 나타났으며, 순수 실리카와 MPTMS로 개질된 실리카를 포함하는 나노복합체의 인장강도들은 각각 20.6 및 20.4 MPa임을 확인하였다. 또한 파괴점에서의 신장률은 순수 UV 수지 중합체의 57.0%와 비교하여 순수 실리카, MPTMS로 개질된 실리카, TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 복합체들은 53.0, 50.0 및 55.0%로 조금 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 인장강도는 증가하면서 파괴점 신장률은 소량 감소하는 전형적인 나노복합체의 특징을 나타내고 있다.²¹

또한 Table 1에는 응력-변형 곡선의 아래 면적을 계산하여

Table 1. Mechanical Properties of Silica Nanocomposites

	Yield point		Breaking point		Toughness (MJ/m ³)
	Stress (MPa)	Strain (%)	Stress (MPa)	Strain (%)	
Neat resin	18.0±0.30	5.6±0.05	20.3±0.73	57.0±0.81	9.48±0.028
pristine silica/UV resin	18.8±2.15	5.5±0.09	20.6±0.85	53.0±0.64	9.48±0.025
MPTMS-silica/UV resin	19.7±0.32	5.2±0.04	20.4±1.46	50.0±0.72	8.75±0.033
TPDT/AHM-silica/UV resin	20.8±0.25	5.7±0.06	22.6±0.87	55.0±0.75	9.37±0.023

강인성을 나타내었다. 순수 UV 수지 중합체, 순수 실리카, MPTMS로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM 개질된 실리카 0.5 wt%를 포함하는 복합체들의 강인성은 9.48, 9.48, 8.75 및 9.37 MJ/m³인 것을 확인하였다. 위 신장률 결과를 보면, 순수 UV 수지 중합체는 파괴점에서의 신장률이 57.0%로 가장 높아 강인성이 가장 높은 값을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 복합체의 강인성은 순수 UV 수지 중합체보다 1.2%만 감소하여, 탄성률과 인장강도는 많이 증가하지만 강인성 감소는 낮은, 나노복합체의 특성을 잘 나타냄을 확인하였다.²¹

결 론

본 연구에서는 다양한 방법으로 실리카 표면에 methacrylate기를 도입한 실리카를 충전제로 사용하여 광중합법으로 나노복합체를 제조하여, 실리카 입자에 대한 methacrylate기 도입 방법이 복합체의 물성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 순수 UV 수지 중합체, 순수 실리카, MPTMS로 개질된 실리카 및 TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 충전제로 사용하여 복합체를 제조한 결과, TPDT/AHM으로 개질된 실리카를 포함하는 복합체의 탄성률과 인장강도가 가장 높은 값을 나타냄을 확인하였다. 즉, TPDT/AHM으로 개질된 실리카 0.5 wt%를 포함하는 복합체는 실리카 표면에 도입된 다량의 methacrylate기와 고분자 매트릭스와의 계면에서의 높은 가교 반응으로 인하여, 충전제를 포함하지 않는 순수 UV 수지 중합체보다 T_g 는 3.9 °C, 탄성률은 33.9%, 그리고 인장강도는 11.3% 증가하였으며, 550 nm에서의 투과도는 3.7%, 강인성은 1.2% 각각 감소하여 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

1. H. S. Do, D. J. Kim, and H. J. Kim, *J. Adhes. Interf.*, **4**, 41 (2003).
2. S. A. Oh, K. B. Park, C. I. Park, and W. Bae, *Clean Technology*, **1**, 19 (2006).
3. J. W. Yoo and D. S. Kim, *Polym. Korea*, **23**, 376 (1999).
4. E. F. Vansant, P. Van Der Voort, and K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
5. S. M. Senani, C. Bonhomme, F. Ribot, and F. Babonneau, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **50**, 152 (2009).
6. R. H. Halvorson, R. L. Erickson, and C. L. Davidson, *Dent. Mater.*, **19**, 327 (2003).
7. S. K. Song, J. H. Kim, K. S. Hwang, and K. Ha, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 181 (2011).
8. S. Lee and K. Ha, *Korean J. Chem. Eng.*, submitted, 2016.
9. ASTM D 638. Standard test method for tensile properties of plastics (2003).
10. P. Innocenzi and G. Brusatin, *J. Non-Cryst. Solids*, **333**, 137 (2004).
11. E. Satu, I. L. Eero, and N. Lauri, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 9650 (2004).
12. G. K. Dirk and B. Thomas, *Langmuir*, **11**, 3061 (1995).
13. S. M. Lee and K. R. Ha, *Polym. Korea*, **39**, 300 (2015).
14. D. W. Mayo, F. A. Miller, and R. W. Hannah, *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Chap. 7 (2004).
15. M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano, and A. Turturro, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3563 (2004).
16. J. W. Stansbury and S. H. Dickens, *Dent. Mater.*, **17**, 71 (2001).
17. T. W. Yoo, J. S. Woo, J. H. Ji, B. M. Lee, and S. S. Kim, *Biomater. Res.*, **16**, 32 (2012).
18. J. Y. Yoon, J. H. Kim, and T. H. Kim, *Elast. Compos.*, **44**, 34 (2009).
19. X. Xu, B. Li, H. Lu, Z. Zhang, and H. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2007 (2008).
20. S. C. Park, H. G. Kim, and K. E. Min, *Polym. Korea*, **37**, 100 (2013).
21. Q. Wu, M. Henriksson, X. Liu, and L. A. Berglund, *Biomacromolecules*, **8**, 3687 (2007).