

표면 개질된 지르코니아를 함유한 유-무기 하이브리드 코팅액으로 도포된 PET 필름의 특성

이 수[†] · 김상엽 · 김영준

창원대학교 화공시스템공학과
(2018년 6월 20일 접수: 2018년 9월 10일 수정: 2018년 9월 17일 채택)

Characterization of PET films coated with organic-inorganic hybrid coating system containing surface modified zirconia

Soo Lee[†] · Sang Yup Kim · Young Jun Kim.

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, 51140, Korea
(Received June 20, 2018; Revised September 10, 2018; Accepted September 17, 2018)*

요약 : 최근 우수한 유연성과 화학적 안정성 등을 가진 고분자 수지와 우수한 기계적 성질 등을 나타내는 무기 재료로 이루어진 나노 복합 시스템으로써 유-무기 하이브리드 코팅 필름에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 아크릴레이트 단량체로써 사용된 *o*-phenylphenoxyethyl acrylate (OPPEA)는 1.576의 높은 굴절률을 나타내고, Bisphenol A ethoxylate diacrylate (BAEDA)는 굴절률은 낮지만 경화된 고분자의 경도를 향상시킨다. 또한, 무기 소재로써 사용된 지르코니아는 산화지르코늄으로써 우수한 내구성과 광학특성 등을 나타낸다. 본 연구에서는 광학 특성을 향상시키기 위한 목적으로 아크릴레이트 단량체 중 BAEDA의 함량을 조절하여 필름을 제조한 뒤 연필 경도계와 아베굴절계를 이용하여 광학 특성 변화를 확인하였고, UV-vis spectrophotometer을 이용해 투과도를 비교하여 최적의 조건을 확립하였다. 그리고 실란 커플링제인 γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS)를 사용하여 지르코니아를 소수화 처리하여 아크릴레이트 단량체에 대한 분산성을 향상시키고, 개질 전후의 물에 대한 분산성 변화를 조사하여 물에 대한 친화력이 감소하였음을 확인하였고, FT-IR ATR spectrophotometer를 통해 MPS에 의해 도입된 1716 cm^{-1} 에서의 에스터 C=O 결합 peak의 존재를 통해 MPS에 의한 지르코니아 표면의 개질 반응이 진행되었음을 확인하였다. 또한, 지르코니아의 표면에 도입된 규소 원자의 존재는 X 선 형광법을 이용하여 확인하였다. 그리고 화학적으로 개질된 지르코니아를 아크릴레이트 단량체에 도입하여 광경화 필름을 제조하였을 때, 굴절률은 아크릴레이트 자체 필름보다 1.2% 향상되었음을 확인하였고, SEM/EDS mapping 분석을 통해 PET 필름에 코팅된 개질 후 지르코니아가 아크릴레이트 코팅층에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 아크릴레이트, 지르코니아, 아크릴실란, 유-무기 하이브리드 코팅, 광경화

[†]Corresponding author
(E-mail: slee@changwon.ac.kr)

Abstract : In recent years, researches on organic-inorganic coating films have conducted a nanocomposite system composed of organic resin matrices having excellent flexibility and chemical stability and inorganic materials having excellent mechanical properties. The *o*-phenylphenoxyethyl acrylate (OPPEA) used as the acrylate monomer has a high refractive index of 1.58, and the bisphenol A ethoxylate diacrylate (BAEDA) has a low refractive index but improves the chemical stability of the organic resin. In addition, zirconia used as an inorganic material exhibits excellent durability and optical properties. In this study, the BAEDA contents in acrylate monomer were controlled to produce a film with suitable optical transparency. And optimum conditions were established by comparing the changes in surface properties of PET films detected with pencil hardness tester, Abbe's refractometer, and UV-vis spectrophotometer. The hydrophobicity and the dispersibility of zirconia in acrylate monomer were much improved after modification with γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS), which is a silane coupling agent. And the existence of ester C=O bond peak at 1716 cm^{-1} introduced by MPS through FT-IR ATR spectrophotometer confirmed the completion of surface modification of zirconia with MPS. In addition, the presence of silicon atom on the surface modified zirconia was also proved using X-ray fluorescence spectrometer. When the photocurable hybrid coating was prepared by introducing chemically modified zirconia into acrylate monomer, the refractive index of this coated PET film was improved by 1.2%, compared to the only acrylate coated PET film. The homogeneous distribution of zirconia in acrylate coating layer on PET film was also identified through SEM/EDS mapping analysis technique.

Keywords : acrylate, zirconia, acrylsilane, organic-inorganic hybrid coating, UV curing

1. 서론

지난 수십 년 동안, 유기고분자 및 무기산화물로 이루어진 유-무기 하이브리드재료에 대한 많은 관심과 연구가 진행되어 왔다[1]. 이러한 유-무기 하이브리드재료는 매트릭스인 고분자소재의 용이한 가공성과 유연성과 동시에 무기소재의 우수한 기계적 성질 및 열안정성을 동시에 보유하고 있어 보통의 단일 재료보다 더 좋은 기계적 특성을 나타내어 나노 무기소재를 함유한 고굴절률 소재[2, 3], 비선형 광학 재료[4] 및 광학 코팅 소재[5] 등 광범위한 고기능 소재산업의 재료로 사용된다. 최근에는 고전력 LED 패키징용 고굴절 유-무기 하이브리드 재료로 굴절률이 1.54 정도인 실리콘고분자에 지르코니아를 혼입하여 높은 투명도와 굴절률이 1.57-1.63인 유-무기 하이브리드 재료도 알려진 바가 있다[6, 7].

본 연구에서 관심이 있는 광학용 코팅액에 사용되는 유기 소재인 아크릴레이트 단량체는 경화 후 필름의 광특성 조절이 용이하고 광경화 후에 우수한 물성과 광학 특성을 나타내며 화학적

으로 안정하여 많이 사용되고 있다. 이러한 아크릴레이트의 경화방식으로는 광경화법과 열경화법이 있는데, 그 중 광경화법은 광개시제로부터 자유라디칼을 형성한 후, 다관능 아크릴레이트 단량체의 라디칼 중합반응을 통해 경화하는 것이다. 광경화성 코팅은 열경화성 코팅에 비해, 빠른 건조 시간, 낮은 에너지 소비량, 열에 민감한 기판의 코팅에 적용 가능 등과 같은 이점을 나타낸다. 또한, 아크릴레이트 단량체의 구조 및 관능기수에 따라 경화 메커니즘이 달라지고 생성된 고분자의 물성이 변한다. 또한, 산소 노출 정도도 광경화 메커니즘에 큰 영향을 미치므로 자외선에 노출될 때 단량체에 확산되는 산소를 최소화하기 위해서는 광개시제를 추가로 첨가하여야 한다 [8-9].

또한 렌즈, 디스플레이 등에서 응용할 수 있는 가능성 때문에 굴절률이 높은 유-무기 하이브리드 코팅의 제조에 큰 관심이 집중되고 있다. 대부분의 유기 고분자는 높은 투명성과 고굴절률의 특성을 갖고 쉽게 가공될 수 있으며, 평면 디스플레이, 발광 다이오드와 같은 광전자 장치의 성

능을 크게 향상시킬 수 있다. 이러한 다양한 고분자 중합체를 무기 성분과 결합시켜 굴절률을 더욱 크게 증가시키는 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 고분자 코팅의 굴절률을 높이기 위해 무기충진재로서 TiO_2 , ZnO , ZrO_2 와 같은 금속 산화물이 사용되었다[10].

이 중 원자 번호 40번 원소인 지르코늄은 원소기호가 Zr이며, 밀도는 6.41 g/cm^3 으로 주기율표에서 4족에 속해 있는 전이금속이다. 지르코니아는 산화지르코늄을 말하며, 흰색의 결정체를 이루고 있다. 지르코니아는 우수한 열안정성과 내약품성, 내구성, 기계적 성질 등을 나타내고 있으며, 이를 이용하여 단열재, 각종 산업용 세라믹 구조물, 부식 방지 코팅재료 등으로 사용되고 있다[11-13]. 여기에 더하여 지르코니아 성분을 사용하는 고굴절률 박막을 제조하는 사례도 발표되었다. 이렇게 생성된 지르코니아를 포함하는 필름은 일반적으로 높은 굴절률을 갖는다. 하지만 이와 관련된 공정은 까다롭거나 고가의 장치를 사용하거나 필름의 투명도가 떨어지는 단점이 있다[14].

이러한 지르코니아와 같은 무기산화물이 고분자 단량체에 잘 분산된 상태를 이루기 위해서는 무기 입자가 단량체에 잘 섞여 들어갈 수 있는 코어-셸 입자 구조를 나타내는 것이 효과적이다. 코어-셸 입자 구조란 코어 물질을 중심으로 셸을 형성하는 물질이 주변을 둘러싸는 구조로 이루어져 있는데, 각각 코어와 셸에 어떤 특징을 갖는가에 따라서 금속-금속, 세라믹 물질-유기물 등 다양한 조합으로 만들어져 여러 특성을 갖는 물질을 제조할 수 있다[15]. 또한, 표면 특성을 변화시키기 위해 개질제를 도입하여 분산체에 적합하게 개질하는 방법을 통하여 분산성을 제어하는 연구가 진행되고 있는데[16], 그 중에서 실란 커플링제를 사용하는 방법이 가장 많이 시도되었다. 즉, 고분자 필름에 무기 입자를 첨가하게 되면 응집됨과 동시에 불균일한 분포를 이루게 되는데, 소수성기 도입 및 가수분해가 가능한 실란 커플링제를 이용하여 표면이 소수화로 개질된 무기 입자를 첨가하게 되면 유기 매트릭스 고분자와의 친화력이 높아져 비교적 균일한 분포를 이루고 있게 된다[17-18]. 본 연구실에서도 지르코니아 입자를 trimethylchlorosilane 및 hexamethyldisilazane과 반응시켜 지르코니아 표면을 소수화시켜 분산특성을 조사하여 발표한 바도 있다[19].

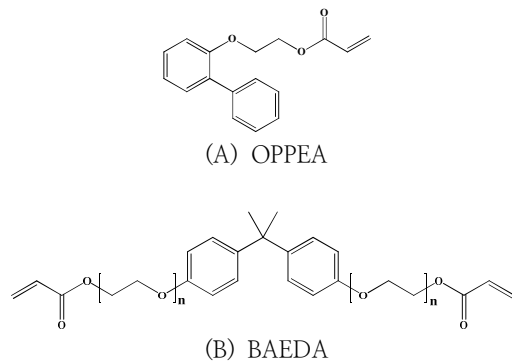
본 연구에서는 유-무기 하이브리드 코팅 필름을 제조하기 위해 유기고분자 소재로서 고굴절률을 가진 아크릴레이트 단량체인 *o*-phenylphenoxyethyl acrylate (OPPEA)를 주성분으로 하고 가교 성분으로 bisphenol-A ethoxylate diacrylate (BAEDA, EO/Phenol = 1.5)를 사용하여 광경화 필름을 제조한 후 그 필름의 특성을 연필 경도계 및 아베 굴절계를 통해 확인하여 최적의 배합 조건을 확립하였다. 무기소재인 지르코니아의 입자 표면을 아크릴레이트기를 함유한 실란커플링제인 γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS)를 이용한 표면 개질 반응을 통해 아크릴레이트 단량체에 대한 분산성을 향상시켰다. 표면 개질이 완료된 지르코니아의 화학적 구조와 표면 형상은 FT-IR spectrophotometer, X 선 형광분석법 및 FE-SEM/EDS를 통해 각각 분석하였으며 물과 아크릴레이트 단량체에 대한 분산성도 확인하였다. 끝으로 표면개질된 지르코니아를 아크릴레이트 단량체에 도입하여 유-무기 하이브리드 코팅액을 제조하고 PET 필름에 도포하여 아베 굴절계 및 가시광선분광법을 이용하여 광학적 특성 확인과 아크릴레이트 필름에 도입된 지르코니아의 입자 분포를 SEM/EDS를 통한 지르코니움 원소의 mapping 분석으로 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서는 아크릴레이트 단량체로 다음의 Scheme 1에 나타낸 바와 같은 한농화성의 *o*-phenylphenoxyethyl acrylate(OPPEA)와 Aldrich사의 bisphenol-A ethoxylated diacrylate(BAEDA)를 사용하였다. 자외선 광경화를 위한 광개시제는 Aldrich사의 Irgacure 184를 사용하였다.

나노지르코니아는 지르코늄옥시클로라이드를 전구체로 수열합성법을 이용하여 합성한 1차 평균 입자크기가 30-40 nm이며 2차 평균입자 크기가 10 μm 인 (주)한경티이씨의 지르코니아를 사용하였고, 표면 개질 반응을 위한 실란 커플링제로서 정도화학의 methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPS)을 사용하였다. 그리고 반응 및 세척을 위한 용제로서 대정화학의 에탄올 또는 헥산을 사용하였다.



Scheme 1. Chemical structures of acrylic monomers.

2.2. MPS를 이용한 지르코니아의 표면 개질 반응

무기 소재인 지르코니아의 표면 개질을 위하여 Scheme 2의 반응 과정과 같이 실란계 개질제인 MPS를 Table 1에 나타낸 바와 같이 먼저 지르코니아를 헥산 또는 94.5 % 에탄올에 지르코니아 대비 10 mol%의 MPS를 첨가하여 60 °C에서 가수분해를 진행한 후 60 °C에서 30분간 축합반응을 실시하여 각각 MHZ와 MEZ 샘플을 제조하였다. 축합반응을 완료한 다음 미반응 실란을 제거하기 위해 원심분리기(Korea, Hanil, MF-80)를 통해 3500 rpm으로 10분간 원심분리한 후 미반응 실란을 포함한 용제를 제거한 후 헥산 또는 에탄올로 3회 반복하여 세척과정을 거쳤다. 세척 후 개질된 지르코니아를 50 °C의 열

풍건조기에서 24시간 이상 건조를 실시하여 표면 개질된 지르코니아 분말을 얻었다.

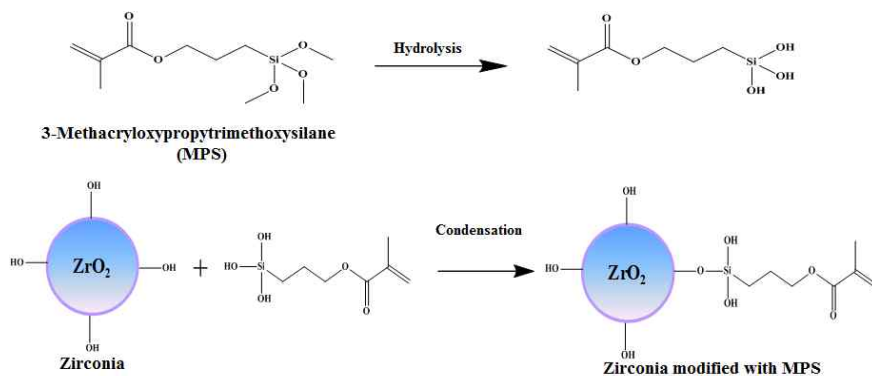
Table 1. Composition of MHZ and MEZ

Component (g)	MHZ	MEZ
ZrO ₂	1.0	1.0
<i>n</i> -Hexane	70	0
94.5 % Ethanol	0	70
MPS	0.2	0.2

2.3. OPPEA 코팅액의 광경화 조건

자외선 조사에 의한 OPPEA의 경화조건을 조사하기 위해 Table 2에 나타낸 바와 같이 OPPEA에 광개시제인 Irgacure 184를 1.5에서 8 mol%로 변화하며 첨가한 후 vortex mixer (Heidolph, Reax top, Germany)를 사용하여 30초간 교반하고, 최종 60초간 초음파(Seongdong, SD-200H, Korea) 처리를 하였다. 코팅 도막은 5 cm x 5 cm 크기로 자른 PET film(Kolon, 두께 35 μm)을 이소프로판올(대정화학, 99.5%)로 세척한 후 제조한 OPPEA 코팅액을 bar coater를 이용하여 일정한 두께로 코팅한 후 미리 예열한 자외선 경화기(470 W, d = 5 cm)에서 180초 동안 경화를 진행하였다.

또한, 가교를 통한 경도 향상을 위하여 Table 3에 나타낸 바와 같이 2관능성 아크릴레이트인 BAEDA의 함량에 따른 아크릴레이트 코팅액도 제조하여 같은 방법으로 경화를 진행하였다.



Scheme 2. Modification of zirconia with MPS.

Table 2. Compositions of UV cured OPPEA polymers

Component (g)	OP1	OP2	OP3	OP4	OP5
OPPEA	5.00				
Irgacure 184	0.060 (1.5 mol%)	0.115 (3 mol%)	0.175 (4.5 mol%)	0.230 (6 mol%)	0.310 (8 mol%)

Table 3. Compositions of UV cured acrylate polymers

Component (g)	OB1	OB2	OB3	OB4	OB5
OPPEA	5.00	4.85	4.75	4.65	4.50
BAEDA	0.00 (0 %)	0.15 (3 %)	0.25 (5 %)	0.35 (7 %)	0.50 (10 %)
Irgacure 184	0.23 (6 mol%)				

Table 4. Composition of acrylate coating solutions for PET film

Component (g)	OBZ1	OBZ2	OBMZ1	OBMZ2	OBMZ3	OBMZ4
OPPEA	4.75 (95 wt%)					
BAEDA	0.25 (5 wt%)					
Irgacure 184	0.23 (6 mol%)					
Original ZrO ₂	0.025 (0.5 wt%)	0.25 (5 wt%)	-	-	-	-
MHZ1	-	-	0.0125 (0.25 wt%)	0.025 (0.5 wt%)	0.05 (1 wt%)	0.25 (5 wt%)

2.4. 아크릴레이트 코팅 PET 필름 제조

표면 개질 전후의 지르코니아를 함유한 코팅 필름의 특성을 비교하기 위해 Table 4에 제시된 조건으로 아크릴레이트 단량체와 지르코니아 및 광개시제가 포함된 코팅액을 vortex mixer를 이용하여 10분간 2400 rpm으로 혼합하였다. 그리고 IPA에 세척된 30 μ m의 PET film 위에 bar coater를 이용하여 도포한 후 자외선 경화기에 180초 동안 조사하여 코팅 필름을 제조하였다.

2.5. 분석기기 및 분석방법

MPS로 표면개질된 지르코니아의 화학적 구조 변화를 확인하기 위해 FT-IR ATR spectrophotometer(일본, Shimadzu, IRTracer-100)과 X-ray Fluorescence Spectrometer(일본, Shimadzu, XRF-1800/WD)를 사용하였고, FE-SEM/EDS(체코, TESCAN, CZ/MIRA I LMH)를 이용하여 개질 전후의 지르코니아 표면 형상도 확인하였다. 또한, 지르코니아의 수소화 정도를 확인하기 위하여 3 wt%로 물 또는 에틸

아크릴레이트에 분산하여 일정 시간 후의 분산성을 확인하였다. 코팅필름의 인장강도와 연신율을 확인하기 위해서 만능 재료 시험기(Korea, Daesung, OSBKA-500)를 이용하였다.

표면 개질 전후의 지르코니아를 첨가한 OPPEA가 코팅된 PET 필름의 표면 연필경도를 확인하기 위해 연필경도계(한국, Coretech, CT-PC1)을 이용하여 45° 각도로 500 g의 하중을 가하여 경도가 다른 연필로 여러 번 왕복하여 측정하였고 코팅필름에 스크래치가 나타나기 전의 연필경도를 측정값으로 사용하였다. 또한, 광투과도는 UV/Vis spectrophotometer(미국, Labomed, UVD-2950)를 이용하였고, 굴절률은 아베 굴절계(일본, ATAGO, NAR-1T)를 이용하여 측정하였다. PET 필름에 도입된 지르코니아의 입자분포 상태는 SEM/EDS(일본, Jeol, JSM-5610)의 지르코늄 원자의 mapping 분석을 통하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고굴절 아크릴레이트의 광경화 최적조건

3.3.1. 광개시제 함량에 따른 OPPEA의 경화 시간

자외선조사에 의한 경화조건을 조사하기 위해 Table 5에 나타난 바와 같이 OPPEA 자체에 광개시제인 Irgacure 184을 단량체에 대해 변화시킨 자외선 조사 시간에 따른 고분자 도막 형성 여부를 확인한 결과를 Table 5에 나타난 바와 같이 광개시제의 함량이 6 mol%인 OP4 코팅액을 180초 동안 조사하면 충분하였다.

Table 5. UV irradiation time for OPPEA polymerization series solution

Sample	OP1	OP2	OP3	OP4	OP5
Irgacure 184 (mol%)	1.5	3	4.5	6	8
Time(s)	Polymerizability				
120	x	x	x	x	x
150	x	x	x	x	o
180	x	x	x	o	o
210	x	x	x	o	o
240	x	x	x	o	o
270	x	x	o	o	o
300	x	x	o	o	o

3.3.2. BAEDA를 첨가한 아크릴 코팅액의 특성

OP4 조건의 OPPEA 코팅액에 가교특성을 부여하기 위하여 아크릴기를 2개 함유한 BAEDA를 Table 6에 나타난 바와 같이 변화시킨 후 광경화를 진행시킨 결과 BAEDA를 5 % 이상 첨가한 OB3 코팅 도막(300 μ m)부터 연필경도가 H로 측정되었으며 아베굴절계를 이용하여 측정한 1 cm x 2 cm OB series 코팅필름의 굴절률은 OPPEA에 첨가하는 BAEDA의 양이 증가할수록 낮아지는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 OPPEA 자체의 굴절률이 1.57이고 BAEDA 자체의 굴절률이 1.55로 상대적으로 낮은 굴절률을 가진 BAEDA의 첨가량이 증가함에 따른 것으로 판단된다. 그리고 OPPEA가 광경화에 의하여 고분자를 형성하면 이중결합이 단일결합으로 바뀌며 단량체의 굴절률보다 높아지는 현상도 보였다.

Table 6. Pencil hardness and refractive indices of OB series films

Sample	OB1	OB2	OB3	OB4	OB5
Pencil hardness	F	F	H	2H	2H
Refractive index	1.608	1.608	1.600	1.596	1.586

광투과도의 경우 가시광선 영역인 550 nm 파장을 기준으로 87.5 %인 OB1의 경우보다 BAEDA가 가장 많이 첨가된 OB5의 경우에 88.0 %로 투과도가 더욱 증가하였다. 그러나, OPPEA보다 낮은 굴절률을 가지고 있는 BAEDA의 과량 첨가는 굴절률의 감소가 우려되어 고굴절률을 가지는 코팅액에 사용하기 위하여는 OB3의 조성의 가장 적절하다고 판단하였다. OB3 series 코팅액을 경화하여 제조한 코팅필름의 인장강도 및 연신율을 그리고 굴절률을 만능 재료 시험기로 측정된 결과는 Table 7에 나타난 바와 같이 인장강도는 BAEDA의 첨가량이 증가할수록 인장강도가 강해지는 것을 확인하였고 연신율은 크게 변화하지 않았다.

Table 7. Tensile strength of OB series films

Sample	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)
OB1	70.27	5.06
OB2	77.40	5.17
OB3	81.75	5.22
OB4	108.00	5.17
OB5	112.30	5.11

3.2. MPS에 의한 지르코니아의 표면개질 및 특성

Table 8. Compositions of MHZ series

Component (mole)	MHZ1	MHZ2	MHZ3	MHZ4
ZrO ₂	1.0			
MPS	0.1	0.5	1.0	2.0

hexanes 용매로 Table 8에 나타난 바와 같이 ZrO_2 : MPS의 비가 1 : 0.1, 0.5, 1, 2의 몰비로 반응하여 제조한 MHZ series 분말의 FT-IR ATR 스펙트럼을 확인한 결과 Fig. 1에 나타난 바와 같이 MPS의 화학적 구조는 일반적으로 1720 cm^{-1} 부근에서 C=O 결합 peak를 나타내고, 1636 cm^{-1} 에서는 C=C 결합 peak가 나타난다[20]. Methacrylate기가 도입된 지르코니아인 MHZ의 FT-IR ATR spectra를 확인한 결과 Fig. 1(C)에 나타난 바와 같이 약 1716 cm^{-1} 에서 C=O, 1620 cm^{-1} 에서 C=C 결합 피크의 존재를 확인하여 MPS에 의해 마이크로 지르코니아 입자 표면이 개질되었음을 확인할 수 있다. 또한, 표면 개질 시 MPS의 농도를 높여도 C=O 및 C=C peak 강도의 큰 차이가 없어 최소한의 반응비인 ZrO_2 : MPS = 1 : 0.1의 몰비 조건에서도 표면 개질은 충분하다고 판단된다.

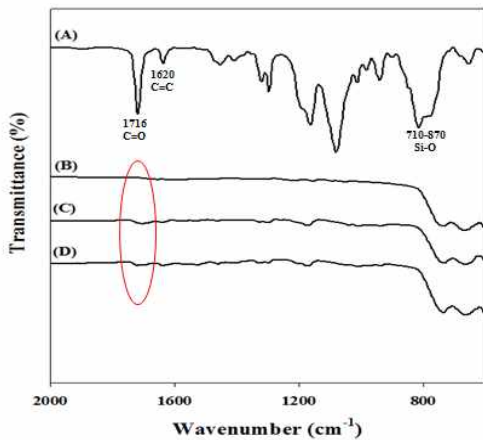


Fig. 1. FT-IR ATR spectra of ZrO_2 modified with MPS: (A) MPS, (B) Original ZrO_2 , (C) MHZ-1, (D) MHZ-4.

MPS에 의해 methacrylate기가 도입된 지르코니아 입자의 Fe-SEM으로 측정된 표면형상은 Fig. 2와 같이 반응 전후의 지르코니아의 표면상태 및 입자크기의 차이는 확인할 수 없었으며, 개질 후 지르코니아 표면에 도입된 규소 원자를 EDS 분석을 통한 측정하였으나 너무 소량 존재로 인하여 실리콘의 존재는 확인할 수 없었다.

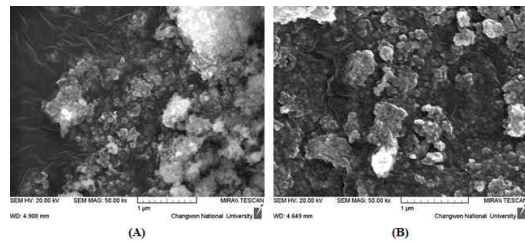


Fig. 2. FE-SEM images of (A) Original ZrO_2 , and (B) MHZ-1.

그러나 Fig. 3에 나타난 바와 같이 x-선 형광 분석을 통하여 지르코니아에 0.3 wt% 정도의 도입된 규소의 존재를 확인할 수 있었다.

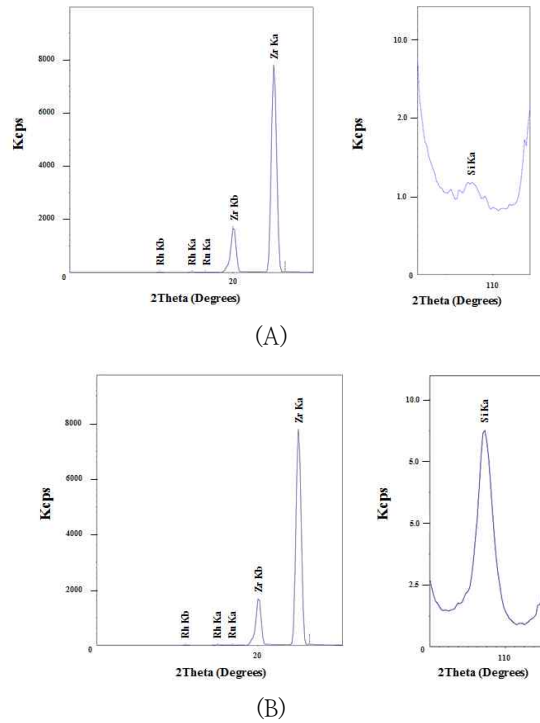


Fig. 3. WD-XRF spectrum of (A) original ZrO_2 and (B) MHZ-1.

또한, methacrylate기가 도입된 지르코니아는 물 및 ethyl acrylate를 용제로 각각 3 wt%만큼 분산하여 시간에 따른 초기분산도를 확인한 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 미개질 지르코니아는 물에 대한 분산성이 우수하였으며, 개질된 지르코니아는 에틸 아크릴레이트에 분산이 잘 이루어짐

을 보였다. 그러므로 본 연구에서 추구하는 고굴절 아크릴레이트 코팅액을 제조하기 위해 OPPEA를 matrix로 하는 광경화 코팅액의 제조에는 MPS로 개질된 지르코니아를 사용할 경우보다 균일한 지르코니아를 함유한 유-무기 코팅 도막의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

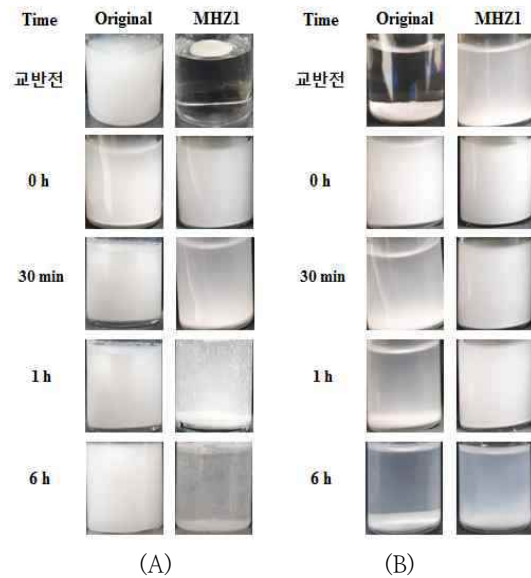


Fig. 4. Dispersibility of modified ZrO₂ powders in (A) water, and (B) ethyl acrylate.

3.3. 지르코니아가 함유된 아크릴레이트 코팅 PET 필름의 특성

여러 조건에서 코팅된 PET 필름의 표면 연필 경도를 측정 결과 지르코니아 개질유무에 상관없이 지르코니아의 함량을 1 %까지 증가를 시켜도 연필경도는 H로 변하지 않았다.

광학적 특성으로 굴절률 및 투과도를 확인한 결과 Table 9에 나타난 바와 같이 아크릴레이트와 지르코니아를 첨가하여 광중합하여 얻은 샘플의 경우, 지르코니아의 첨가에 따른 굴절률 상승을 확인하였으며, MPS로 개질된 지르코니아를 첨가한 샘플의 경우 미개질의 지르코니아를 첨가

한 샘플과는 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 600 nm에서의 투과도를 비교하였을 때, PET 필름에서부터 OBMZ3 코팅 필름까지 87%, 87.9%, 88.2%, 78.9%, 84.7%, 83.7%, 77.5%순으로 나타내었다. MPS에 의한 개질 전후의 0.5 wt%의 지르코니아를 첨가한 아크릴레이트 코팅필름을 비교하였을 때, 개질한 지르코니아를 첨가한 아크릴레이트 코팅필름의 경우 투과도가 개질 전의 지르코니아 첨가한 코팅 필름의 투과도보다 높아지는 것으로 볼 때, 지르코니아 입자의 분산도가 향상되었음을 확인할 수 있었다. 하지만 지르코니아 첨가량이 증가할수록 불투명도가 심해지므로 투과도가 감소하는 경향을 나타내었다.

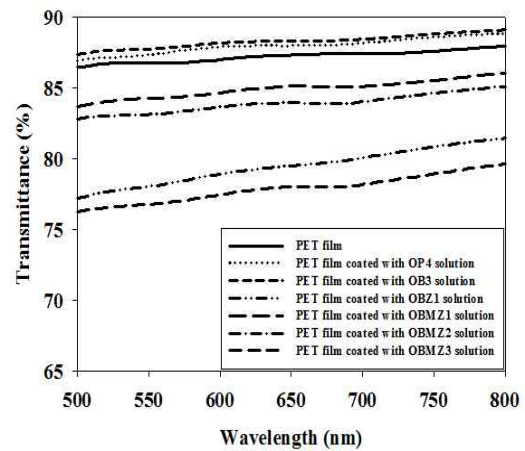


Fig. 5. Transmittance of PET films coated with acrylate coating solutions.

지르코니아 입자 함유 OPPEA 유-무기 코팅액으로 PET 필름에 코팅한 후의 코팅도막에 존재하는 지르코니아 입자의 분포를 SEM/EDS mapping을 통해 확인하였다. 그 결과 Fig. 6에 나타난 바와 같이 미개질 지르코니아를 첨가한 OBZ1 코팅 도막과 MPS로 개질된 지르코니아를 첨가한 코팅 도막을 비교하였을 때, MPS로 개질한 지르코니아를 0.25 mol% 함유한 경우 지르코

Table 9. Refractive indices of acrylate coating films

Property	OB-3	OBZ1	OBMZ1	OBMZ2	OBMZ3
Refractive index	1.6000	1.6040	1.6045	1.6050	1.6045

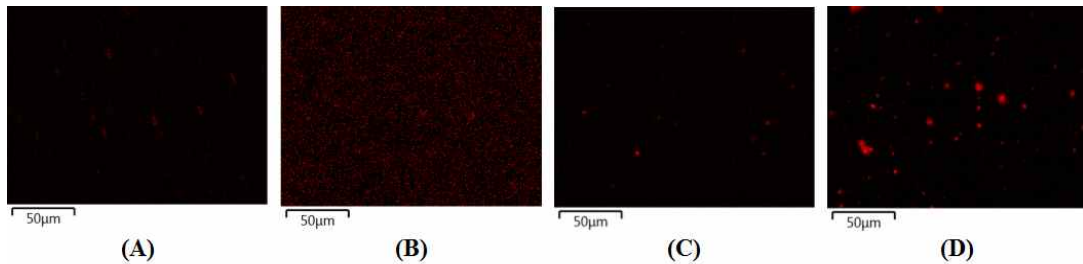


Fig. 6. Zr mapping results of coated PET films with : (A) OBZ1, (B) OBMZ1, (C) OBMZ2, (D) OBMZ3.

니아 입자들의 분산이 매우 향상되었음을 나타내었으며, 지르코니아가 0.5 mole% 이상이 첨가된 경우는 지르코니아 입자들이 자체적으로 응집되는 현상을 나타내었다. 또한, Fig. 7에 나타난 바와 같이 개질 후의 지르코니아를 5 mol% 함유한 코팅 도막을 조사한 결과 유기고분자 코팅층 표면에서도 지르코니아가 매우 잘 분산되어 있음도 확인되었다.

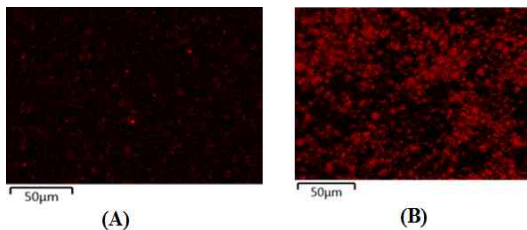


Fig. 7. Zr mapping results of coated PET films with 5 wt% of : (A) OBZ2, (B) OBMZ4.

4. 결론

무기 소재인 지르코니아를 아크릴레이트 고분자에 도입한 유-무기 하이브리드 코팅 도막을 제조하기 위해 OPPEA와 BAEDA를 단량체로 하여 최적의 자외선 광중합 조건을 설정하고, 코팅 도막에 함유된 지르코니아를 균일하게 분포할 수 있도록 MPS를 이용하여 지르코니아 입자의 표면 개질을 진행하였다. 이렇게 얻은 코팅액을 PET 필름에 도포하여 필름의 성능 향상을 확인하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. OPPEA를 기초로 한 아크릴레이트 단량체에 BAEDA를 일정량 첨가하여 광경화 필름을 제조하였을 때, BAEDA의 첨가량이 많아질수록 필름의 경도 향상 및 투과도 향상을 확인할 수 있었으나, 굴절률이 감소하여 5% BAEDA의 첨가가 최적이었으며 광경화 시간은 180 초 정도가 적절하였다.
2. 지르코니아의 표면 개질 반응은 hexan을 용제로 10 mole%의 MPS 조건에서 가수분해 반응과 동시에 축합반응을 30분 동안 진행하였으며, 반응이 완료된 지르코니아의 화학적 구조 변화를 FT-IR ATR 분석을 통해 확인하였을 때 1716 cm^{-1} 의 에스터 C=O 결합 peak의 존재로 확인하였다.
3. MPS를 통해 소수화가 진행된 지르코니아를 물에 분산한 결과 미개질 지르코니아에 비해 분산성이 현저히 떨어지며 아크릴레이트 용액에 대한 분산성능 크게 향상되었으며, 개질 전후의 입자 표면을 FE-SEM 및 지르코니아 mapping 분석을 통해 확인한 결과 개질 후의 지르코니아를 5 mol% 함유한 코팅 도막의 경우 유기고분자 코팅층 표면에서도 지르코니아를 매우 잘 분산되어 있음도 확인되었다.
4. 표면 개질 전후의 지르코니아를 아크릴레이트 필름에 첨가하여 광학 특성 변화를 확인하였을 때, 지르코니아 첨가로 인한 굴절률 향상을 확인하였고, 그 중에서 MPS에 표면 개질된 지르코니아를 0.5 mole% 첨가된 OBMZ2의 굴절률이 가장 높았다.

5. SEM/EDS mapping을 통해 필름에 존재하는 지르코니아의 입자 분포를 확인하였을 때, MPS로 표면개질된 지르코니아가 0.25 mole% 첨가된 OBMZ1이 가장 균일한 분포를 나타내었으며 가시광선 영역에서의 광투과도를 비교하였을 때, 표면 개질 전 지르코니아의 첨가로 인해 78.9%로 투과도가 감소하는 것을 확인하였으나 표면 개질 반응 후 지르코니아를 첨가하였을 때 83.7 %로 투과도가 감소가 상당히 줄어들음을 확인할 수 있었다.
6. 결론적으로 MPS를 이용한 개질 반응을 이용하여 지르코니아의 표면을 개질한 후 아크릴레이트 고분자에 도입한다면 지르코니아 입자가 균일하게 분포하여 무기 및 유기 소재의 특성을 동시에 갖는 광학 특성이 향상된 유-무기 하이브리드 필름을 제조할 수 있으며, 이를 이용하여 다양한 산업 재료에 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2015-2018년 산업통상자원부 경제협력권 산업육성사업(지역주도형 R&D)의 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. K. G. Sharp, Inorganic/Organic Hybrid Materials, *Adv. Mater.*, 1998, Vol. **10**, No. 15, 1243-1248 (1998).
2. Y. Liu, C. Lü, M. Li, B. Yang, "High refractive index organic-inorganic hybrid coatings with TiO₂ nanocrystals", *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, **328**(1-3), pp. 67-72 (2008).
3. Y. Y. Yu, H. H. Yu, "High refractive index organic-inorganic composites with TiO₂ nanocrystal", *Thin Solid Films*, Vol. **529**, pp. 195-199 (2013).
4. S. Muhammad, H. Xu, Z. Su, K. Fukuda, R. Kishi, Y. Shigeta, M. Nakano, "A new type of organic-inorganic hybrid NLO-phore with large off-diagonal first hyperpolarizability tensors: a two-dimensional approach", *Dalton Trans.*, Vol. **42**, pp. 15053-15062 (2013).
5. K. Arai, T. Mizutani, Y. Kimura, M. Miyamoto, "Unique structure and properties of inorganic-organic hybrid films prepared from acryl/silica nano-composite emulsions", *Prog. Organic Coatings*, Vol. **93**, pp. 109-117 (2016).
6. Y.-T. Lin, Y.-H. Li, I.-A. Lei, C.-Y. Kuo, C. Lee, W.-Y. Chiu, T.-M. Don, "Enhanced reliability of LEDs encapsulated with surface-modified zirconia/silicone hybrids under thermal shock", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **206**, pp. 136-143 (2018).
7. P.-T. Chung, S.-H. Chiou, C.-Y. Tseng, A. S.-T. Chiang, "Preparation and Evaluation of a Zirconia/Oligosiloxane Nanocomposite for LED Encapsulation", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. **8**, pp. 9986-9993 (2016).
8. F. Wang, J. Hu, W. Tu, "Study on microstructure of UV-curable polyurethane acrylate films", *Prog. Organic Coatings*, Vol. **62**, pp. 245-250, (2008).
9. K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, "Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I", *Prog. Organic Coatings*, Vol. **48**, pp. 92-100, (2003).
10. M. Sangermano, B. Voit, F. Sordo, K. J. Eichhorn, G. Rizza, "High refractive index transparent coatings obtained via UV/thermal dual-cure process", *Polym.*, Vol. **49**, pp. 2018-2022, (2008).
11. G. K. Chuah, "An investigation into the preparation of high surface area zirconia", *Cat. Today*, Vol. **49**, pp. 131-139, (1999).
12. B. Sathyaseelan, E. Manikandan, I. Baskaran, K. Senthilnathan, K. Sivakumar, M. K. Moodley, R. Ladchumanananda-sivam, M. Maaza, "Studies on structural

- and optical properties of ZrO_2 nanopowder for opto-electronic applications", *J. of Alloys and Compounds*, Vol. **694**, pp. 556-559, (2017).
13. F. Tariq, "The effect of extended aging on the optical properties of different zirconia materials", *J. of Prosthodontic Research*, Vol. **61**, No. 3, pp. 305-314, (2017).
 14. K. Luo, S. Zhou, L. Wu, "High refractive index and good mechanical property UV-cured hybrid films containing zirconia nanoparticles", *Thin Solid Films*, Vol. **517**, pp. 5974-5980, (2009).
 15. H. S. Lee, H. S. Jeong, J. H. Seo, J. C. Park, "Core-shell nanoparticles", *KIC News*, Vol. **12**, No. 3, pp. 23-36, (2009).
 16. T. Mori, Y. Okada, H. Kamiya, "Effect of surface modification of silica particles on interaction forces and dispersibility in suspension", *Adv. Powder Tech.*, Vol. **27**, pp. 830-838, (2016).
 17. K. Xu, S. Zhou, L. Wu, "Dispersion of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane-functionalized zirconia nanoparticles in UV-curable formulations and properties of their cured coatings", *Prog. Organic Coatings*, Vol. **67**, pp. 302-310, (2010).
 18. W. Ran, S. Lin, G. L. Rempel, Q. Pan, "Synthesis and properties of UV curable waterborne polyurethane acrylate nanocomposite films based on the surface modification of $\gamma-Al_2O_3$ ", *Polym.*, Vol. **41**, No. 3, pp. 385-393, (2017).
 19. S. Lee, S. J. Moon, J. J. Park, "Study on the hydrophobic modification of zirconia surface for organic-inorganic hybrid coatings", *J. of Kor. Oil Chemists' Soc.*, Vol. **34**, No. 2, pp. 260-270, (2017).
 20. J. Jiang, W. Wang, H. Shen, J. Wang, J. Cao, "Characterization of silica particles modified with γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane", *App. Surf. Science*, Vol. **397**, pp. 104-111, (2017).