

실란기가 도입된 폴리우레탄 아크릴레이트 합성 및 자외선 경화 특성 분석

김정수[†]

한국생산기술연구원 소재부품융합연구부
(2021년 06월 17일 접수, 2021년 09월 06일 수정, 2021년 09월 13일 채택)

Synthesis of Silane Group Modified Polyurethane Acrylate and Analysis of Its UV-curing Property

Jung Soo Kim[†]

Material & Component Convergence R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH),
15588, Republic of Korea

(Received June 17, 2021, Revised September 06, 2021; Accepted September 13, 2021)

요약: 본 연구에서는 실란기가 도입된 UV 경화형 우레탄 아크릴레이트를 사용하여 투명성 및 접착성/이형성을 갖춘 silver nanoparticle 전사용 접착 조성물을 제조하였다. Silver nanoparticle이 PET 위에 패터닝되어 있는 Ag/PET 필름과 전사 대상인 PC필름 사이에 제조한 접착 조성물을 도포하고 UV로 광경화한 후, PET를 제거하여 Ag/PC 필름을 제조하였다. 실란기가 도입된 UV 경화형 우레탄 아크릴레이트는 polycaprolactone diol (PCL)과 isophrone diisocyanate (IPDI), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES)를 사용하여 합성하였다. APTES의 실란기는 특수 처리된 Ag표면과 반응하여 계면접착력이 개선될 수 있으며, 실란기가 도입된 우레탄 아크릴레이트와 희석제로 투입하는 기능성 아크릴 희석제에 의하여 PC필름과의 접착력을 향상시켰다. 우레탄 아크릴레이트 합성은 FT-IR을 이용하여 분석하였으며, APTES의 몰비와 아크릴 희석제 조성에 따라, 접착 특성과 광학 특성, 전사 특성 등을 비교하였다. 결과적으로, PUA2S1_0.5의 조건으로 제조된 접착 조성물에서 가장 우수한 전사 특성을 확인하였다.

Abstract: In this study, we prepared a silver nanoparticle transferable adhesive composition with transparency and adhesive properties using UV-curable urethane acrylate containing silane groups. The urethane-based adhesive composition was applied between the Ag/PET film in which silver nanoparticles were patterned on PET and the PC film to be transferred. Immediately after UV-curing with UV, PET was removed to complete the manufacture of Ag/PC film. UV-curable urethane acrylate containing silane groups was synthesized using polycaprolactone diol (PCL), isophrone diisocyanate (IPDI), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), and (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). The silane group of APTES can improve interfacial adhesion by reacting with the specially treated silver nanoparticle surface of the Ag/PET film. In addition, we improved the adhesion between silver nanoparticle and PC film by mixing UV-curable urethane acrylate containing a silane group and a functional acrylic diluent used as a diluent. We analyzed the synthesis process of urethane acrylate using FT-IR, and compared the adhesive properties, optical properties, and transfer properties according to the molar ratio of APTES and the acrylic diluent composition. As a result, the best transfer properties were confirmed in the adhesive composition prepared under the conditions of PUA2S1_0.5.

Keywords: PUA, Silane coupling agent, Functional acrylate, Silver nanoparticle, Transfer adhesive

[†] Corresponding author: Jung Soo Kim (kimjungsoo11@kitech.re.kr)

1. 서론

최근 전자/전기적인 특성과 기계적인 유연성을 함께 갖는 차세대 투명전극 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 투명전극이란 비저항이 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ 이하이고 면저항이 $10^3 \Omega/sq$ 이하로 전기 전도성이 우수하면서도 동시에 380~750 nm의 가시광선 영역에서 80% 이상의 빛을 투과시키는 두 가지 성질을 만족시키는 박막을 의미한다[1-3].

투명하면서 유연성을 갖는 전극을 제작하기 위해서는 PET (polyethylene terephthalate)나 PES (polyethersulfone)와 같은 유연성을 가진 기판 위에 전도성 박막을 형성하여야 하고, 전도성 물질로는 transparent conducting oxide (TCO), indium tin oxide (ITO), silver nano, carbon nanotube (CNT), graphene, polyacetylene (PA), polypyrrole (PPy), polyaniline (PANI), polythiophene (PT) 등을 사용할 수 있다. 하지만, ITO는 희토류인 인듐의 전략자원화 및 유연소재로의 적용이 어렵고, 탄소 기반의 나노물질은 상대적으로 낮은 투과율과 전기 전도성으로 인해 금속 나노 물질이 투명 도체로 주목받게 되었는데, 그 중에서 가시광선 영역에서의 높은 광 투과도(80% 이상)와 낮은 면저항($100 \Omega/sq$ 이하)을 보유하고 가격 경쟁력이 우수한 silver nanoparticles가 가장 주목을 받고 있다[4-6].

유연성을 가진 기판 위에 전도성 박막을 형성하기 위해서는 전도성 물질을 고정하거나 전사할 수 있는 접착재료가 필요하고, 이러한 재료들은 투명유연전극의 요구 물성에 부합해야 하며, 환경오염 및 작업 안정성, 빠른 경화 등의 공정기술이 고려되어야 한다. 대표적으로 UV경화기술은 대기 중으로 방출되는 휘발성 유기 화합물(VOC)을 줄이고 경화 속도가 빨라 친환경적이고, 연속 공정에 적합하다[7,8].

UV 경화코팅이 가능하면서 전도성 물질의 고정 및 전사에 적합한 주요 접착재료에는 에폭시 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트 및 우레탄 아크릴레이트 등의 올리고머가 있다. 그 중에서도 우레탄 아크릴레이트는 우수한 기계적 특성과 내화학성으로 인해 UV 경화 코팅의 올리고머로서 널리 사용되어 왔다[9-11]. 우레탄 합성에 사용되는 물질의 종류는 매우 다양하고, 그 조합에 따라 원하는 성질을 가진 고분자를 만들 수 있어 코팅, 접착제, 섬유, 폼 및 열가소성 엘라스토머 등 요구 조건에 맞추어 제조가 가능하다[12].

최근 우레탄 아크릴레이트의 물성을 개선하고 기능성을 부여하기 위해 많은 연구가 이루어져 왔다. 주로 실리콘 및 불소, 실란, 에폭시 기반의 우레탄 아크릴레이트로 개질하거나 하이퍼 브랜치 형태로 합성하거나, 바이오 소재 등을 적용하기도 한다[13-20].

실란 커플링제는 분자 내에 유기재료 및 무기재료와 결합하는 관능기를 겸비하여, 유기재료와 무기재료를 연결하는 기능을 하기 때문에, 복합재료의 기계적 강도 향상, 접착성의 조절, 수지 개질, 표면 개질 등에 사용될 수 있다. 열경화성 수지부터 엘라스토머, 열가소성 수지에 이르기까지 거의 모든 유형의 유기 폴리머가 실란 커플링제와 호환 가능하다. 여기서 실란은 전처리로서 기판에 적용되거나, 수지 혼합 및 합성 과정에 첨가될 수 있다[21]. 실란커플링제는 일반적으로 $R'-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ 로 나타내는데, OR은 가수분해 가능한 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기이다. OR기는 가수분해하여 반응성이 높은 실란올기(-SiOH)를 생성하여 풍부한 표면과 반응할 수 있다. R' 그룹은 실란기를 도입할 구조물의 말단과 결합할 수 있는 속성에 따라 선택되는데, 아미노(amino)기, 글리시딜(glycidyl)기, 머캅토(mercapto)기, 비닐(vinyl)기 등이 포함된다[22]. 우레탄 아크릴레이트 기반의 UV 경화시스템에 적용할 때는 구조물 말단에 실란기를 부여하거나 조성물에 실란 아크릴을 조액할 수 있다.

자유라디칼 기반 UV경화 시스템에 대한 기능성 아크릴 희석제는 점도를 낮추고, 최종 경화된 우레탄 수지의 성능을 보완하기 위하여 추가적으로 사용된다[23]. 일반적으로 우레탄 올리고머를 포함하는 조성물은 대부분 점도가 높기 때문에 대부분 이를 포함한다. 단일 기능기를 갖는 반응성 희석제는 일반적으로 모듈러스를 감소시키고 연성을 증가시키는 반면, 2개 혹은 그 이상의 기능성 반응성 희석제는 반응속도를 높이고, 가교 밀도를 증가시켜 유연성이 떨어질 수 있다[24].

이에 따라, 본 연구에서는 polycaprolactone diol (PCL)과 isophrone diisocyanate (IPDI) 기반의 우레탄을 합성하면서 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) 조성비에 변화를 주어 우레탄 올리고머의 말단을 아크릴기와 실란기로 캐핑하였다. 또한, 접착 조성물의 점도를 낮추고 PC과의 접착력을 증대시키기 위하여 다관능성 아크릴레이트 2종을 도입하였으며, 조성에 따른 접착특성 비교를 통하여 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

폴리우레탄 아크릴레이트를 제조하기 위한 폴리올로 polycaprolactone diol (Mw: 2000 g/mol, (주)홍일폴리캠, 대한민국)을, 이소시아네이트로 isophrone diisocyanate (Sigma Aldrich, USA)를 사용하였고, 반응 종결을 위한 capping agent로는 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, Sigma Aldrich, USA)와 (3-aminopropyl)triethoxysilane

(APTES, Sigma Aldrich, United States)를 사용하였다. 기능성 희석제로는 2-hydroxyethyl acrylate (HEA, Sigma Aldrich, USA)와 1, 6-hexanediol diacrylate (HDDA, Sigma Aldrich, USA)를 사용하였으며, dibutyltin dilaurate (DBTDL, Sigma Aldrich, USA)를 반응 촉매로 사용하였다. 광개시제로는 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (Sigma Aldrich, USA)를 사용하였다. silver nanoparticle 이 도포되어 있는 Ag/PET 필름은 (주)도프에서 제공받았으며, silver nanoparticle이 헥사메톡시멜라민 (hexamethoxymethyl melamine, HMMM)과 디노닐나프탈렌디설포닉산(dinonylnaphthalene disulfonic acid, DNNSA) 등의 부착력 증강제에 의하여 고정되어 있다[6]. PC 필름은 150 μm 두께의 Sabic 제품(Saudi Arabia)을 사용하였다.

2.2. PUA_S 합성 및 접착 조성물 및 전사필름 제조

본 연구에 사용한 합성기에는 교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구가 장착되었고, 실리콘 오일에서 중탕 가열하며 합성하였다. 반응기에 PCL과 IPDI를 80°C에서 30 min 동안 반응시킨 후 촉매인 DBTDL을 투입하여 약 3 h 동안 우레탄을 하였다. 그 후 온도를 60°C로 낮춘 뒤 사슬 연장 및 NCO-를 capping 해주기 위하여 APTES와 HEMA를 몰비에 따라 첨가한 후 약 2 h 동안 반응을 진행하여 우레탄 아크릴레이트를 합성하였다. APTES와 HEMA의 몰비에 따른 우레탄아크릴레이트와 희석제인 기능성 아크릴레이트 및 광개시제를 포함하는 조성물의 정보는 Table 1에 나타내었다.

전사 필름은 우레탄 아크릴레이트 기반의 조액을 Ag/PET 위에 일정량 도포한 후 그 위에 PC 필름을 덮어 라미네이트 장비로 압착하고 즉각적으로 UV를 조사하여 경화시켰다. 전사 특성 및 면저항 특성은 PET 필름을 제거한 후 측정하였다.

2.3. PUA_S 기반의 접착조성물 물성

2.3.1. FT-IR 분석

우레탄 아크릴레이트의 구조는 Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR, Agilent Technologies, Cary 630)를

통해 확인하였다. 또한, 합성과정에 대하여 NCO기를 추적하여 반응의 종결을 확인하였다.

2.3.2. 점도 분석

제조된 polyurethane resin의 점도는 회전 점도측정기 (DV2TLVTJ0, BROOKFIELD, USA)를 사용하여 측정하였다. 이때 상온에서 5 rpm의 속도로 5분간 측정하였으며 spindle은 SC4-18를 사용하였다.

2.3.3. 접착 특성

전단 접착강도를 측정하기 위해 Universal Testing Machine (UTM, Tinius Olsen사, H5KT Benchtop tester)을 사용하였다. 시편은 두께 1.5 t인 PC 필름을 10 cm \times 2.5 cm로 사용하였으며 ASTM D1002 시험법을 적용하였다. UV 경화는 SANKYO DENKI사의 F15T8BL 램프를 사용하였으며 462 mW/cm²의 세기를 가지는 램프 4개를 장착한 챔버에서 15분간 처리하였다.

2.3.4. 광학 특성

광학 특성으로는 조건에 따라 제조된 PUA_S 기반 조액을 PET 필름 사이에서 UV 경화하여 필름형태로 제조한 뒤, 황색도(Yellow Index, YI)와 광투과도(Transmittance)를 측정하였다. 황색도는 GretagMacbeth사의 COLOR-EYE 3100를 사용하였고, ASTM E 313에 근거하여 YI를 측정하였다. 투과도의 경우 Varian사의 Carry 5000 UV-vis-NIR spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

2.3.5. 표면 특성

접촉각은 증류수와 ethylene glycol (EG, SAMCHUN, South Korea)를 용매로 하여 contact angle meter (S.E.O, Phoenix-MT(T))로 측정하였다. 표면에너지는 owens-wendt method에 의하여 계산하였다.

2.3.6. 광경화 특성

경화 반응 시간을 측정하기 위하여 photo-DSC 분석을 진행하였다. PerkinElmer사의 DSC 8000을 사용하였

Table 1. Composition of urethane acrylate oligomers and acrylic monomers

Name	Composition (mol)				Catalyst (wt. %)	Acrylic monomer (phr)			Viscosity (Cp)
	PCL	IPDI	HEMA	APTES		DBTDL	PUA_S	HEA	
PUA2S1_0.5	0.06	0.12	0.086	0.043	0.03	100	50	100	350
PUA1S1_0.5	0.06	0.12	0.065	0.065	0.03	100	50	100	357
PUA1S2_0.5	0.06	0.12	0.043	0.086	0.03	100	50	100	365
PUA2S1_0.0	0.06	0.12	0.086	0.043	0.03	100	0	150	391
PUA2S1_1.0	0.06	0.12	0.086	0.043	0.03	100	100	50	320
PUA2S1_1.5	0.06	0.12	0.086	0.043	0.03	100	150	0	319

Table 2. Adhesion and optical properties of PUA_S based resin according to composition of acrylic monomers

Name	Adhesion strength (MPa, PC/PC)	Yellowness (PUA_S/PET*)	Transmittance (% , PUA_S/PET*)	Surface energy (mJ/m ²)
PUA2S1_0.5	3.0	2.11	85.8	40.1
PUA1S1_0.5	2.8	2.14	85.5	46.5
PUA1S2_0.5	2.3	1.96	84.7	48.2
PUA2S1_0.0	3.1	2.08	83.9	39.2
PUA2S1_0.5	3.0	2.11	85.8	40.1
PUA2S1_1.0	2.7	2.05	85.4	44.1
PUA2S1_1.5	2.4	2.09	84.8	57.7

* PET (yellowness: 1.93, Transmittance: 84.4%)

으며, PUA_S와 HEA, HDDA의 비율이 100:100:50 phr인 조액을 대상으로 하여 2, 10, 40 mW/cm²의 세기로 측정하였다. 상온에서 질소 기체를 주입하며 1분의 안정화 시간을 갖은 후에 반응이 끝날 때까지 진행하였다.

2.3.7. 전사 특성

전사 전후의 표면 이미지는 광학현미경과 SEM, EDS를 이용하여 분석하였다. 광학 현미경은 OLYMPUS사의 CKX41SF를 사용하였으며, SEM은 HITACHI사의 SU8010, EDS는 Thermofisher사의 PATHFINDER를 사용하여 분석하였다.

2.3.8. 면저항 특성

Ag/PET film으로부터 silver nanoparticles이 PC film으로 잘 전사되었는지 확인하기 위하여 면저항을 측정하였다. Mitsubishi chemical 사의 MCP-T360를 사용하였으며 4pin probe로 측정하였다. 전사 전 Ag/PET film과 전사 후 Ag/PC film을 측정하여 비교하였으며, 각각 3 point를 측정하여 평균 값을 기입하였고, 측정 시 저항 값의 변화가 없을 때까지 측정을 수행하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. FT-IR

Fig. 2는 Fig. 1의 합성공정에서 PCL, IPDI, HEMA, APTES를 반응시켜 생성되는 NCO terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. 첫 번째 검은색의 피크에서는 PCL의 화학구조로서 3,400 cm⁻¹에서의OH group을 확인할 수 있고, 두 번째인 붉은색의 피크는 IPDI를 나타내는데, 2,270 cm⁻¹에서의 NCO stretch 피크를 관찰할 수 있다. 세 번째의 파란색 피크는 PCL, IPDI, HEMA를 혼합하여 반응 1시간 후에 생성된 NCO

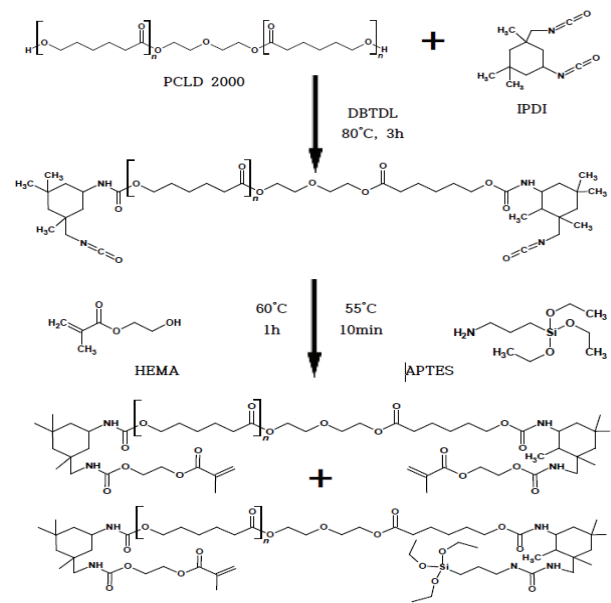


Figure 1. Scheme of silane capped urethane acrylate oligomers.

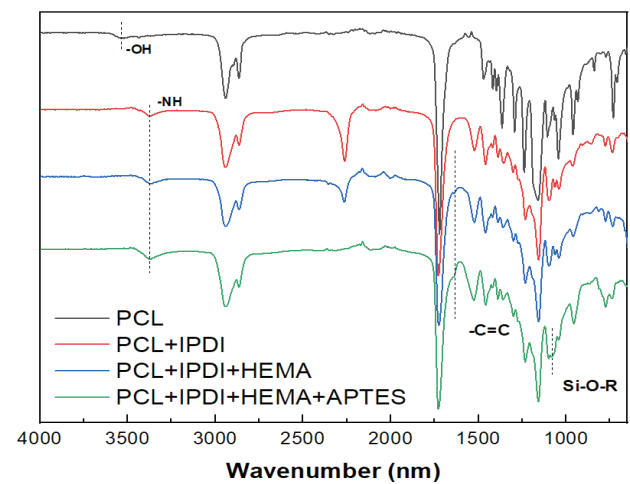


Figure 2. FT-IR spectra of urethane acrylate oligomers.

terminated prepolymer의 화학구조이다. 또한, $3,300\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NH bending과 $1,610\sim 1,560\text{ cm}^{-1}$ 에서의 COO stretch 피크가 나타나는 것으로 우레탄 합성을 확인하였다. $2,270\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NCO stretch 피크가 감소하는 것이 멈추었을 때가 약 1시간 가량 소요되었으며, 바로 APTES를 투입하여 NCO stretch 피크가 사라질 때까지 반응을 시켰다. 네 번째 녹색피크는 반응 완료 후의 피크를 나타내며, NCO 피크가 반응 10분에 소멸되었으며, 1100 cm^{-1} 에서 Si-O-R에 해당하는 피크가 관찰되었다. 최종 합성된 실란기 도입 우레탄 아크릴레이트는 PUA_S로 표기하였고, 합성 몰비와 기능성 아크릴레이트의 조성비는 Table 1에 나타내었다.

3.2. PUA_S 기반의 접착조성물 물성

3.2.1. 점도 분석

Table 1은 PUA_S 합성에 사용된 PCL, IPDI, HEMA, APTES의 투입 몰비와 PUA_S, HEA, HDDA의 아크릴레이트 조성비, 조액의 점도를 나타내었다. 조액의 점도는 상온에서 Brookfield 점도계를 이용해 측정하였으며, 실란 아크릴의 몰비가 증가할수록 점도가 소폭 증가하는 것을 확인하였고, 고유점도가 낮은 HEA의 조성이 높아질수록 점도가 감소하는 경향이 나타났다.

3.2.2. 접착 및 광학, 표면 특성

Table 2는 실란기의 몰비와 아크릴레이트의 조성비에 따른 PUA_S의 PC/PC필름 사이의 접착강도, 황색도, 투과도 및 표면에너지를 나타내었다. PUA_S 합성에 있어 HEMA의 몰비가 증가할수록 광경화 반응에 참여하는 아크릴의 수가 늘어나 강도향상에 기여한 것으로 판단된다. APTES의 몰비 증가는 silver nanoparticle을 감싸고 있는 부착 증진제 등[6]의 OH기와 결합수가 증가하여 부착성 향상에는 기여할 있으나, PC필름과의 접착력을 저해시킨다. 일반적으로 부피가 큰 프리폴리머에 아크릴 희석제를 조액함으로써, 점도를 낮추어 사용성, 가공성을 증가시키고, 젖음성 등이 개선되어 접착강도 증가에 영향을 미칠 수 있다. 뿐만 아니라 매트릭스나 타겟한 유/무기물 소재의 화학적 구조에 적합한 종류를 적용함에 따라 다양한 물성을 향상시킨다. 단일 아크릴기를 갖고 있는 HEA의 조성이 증가할수록 2관능성 HDDA의 비율이 상대적으로 줄기 때문에 아크릴기가 감소하여 접착강도가 감소하는 것으로 나타났다. PUA_S와 같은 프리폴리머와의 혼합된 상태에서는 올리고머 사슬들의 부피로 인하여 접착력에 큰 영향을 미치지 않을 수 있어, HEA의 경우 접착특성 향상보다 용제의 역할을 했다고 판단된다. HDDA는 2개의 아크릴기가 경화물의 가교밀도를 증가시켜 강직성이 향상되고 경화반응 속도를 높이는 데에 기여할 수 있

Table 3. Sheet resistance of transferred silver nanoparticle onto PC films using PUA_S

Name	Sheet resistance (Ω/sq)
PUA2S1_0.5	60
PUA1S1_0.5	-
PUA1S2_0.5	-
PUA2S1_0.0	370
PUA2S1_1.0	110
PUA2S1_1.5	-

다. 우리는 PC/PC필름 사이의 접착강도가 3 MPa 이상 나오는 조건의 PUA2S1_0.5 조액을 이용하여 광경화 특성 및 전사특성을 추가적으로 확인하였다. PUA_S와 HEA, HDDA로 혼합된 조액의 경화물은 각 물질의 상용성이 양호하고, 각각의 구성요소들이 투명한 성질을 갖고 있어, 황색도와 투과율이 모두 양호한 수준으로 나타났다. 접착각은 증류수와 ethylene glycol을 용매로 하여 측정 후, Owens-Wendt method에 의하여 표면에너지를 계산하였다. 실란기의 증가에 따라, 물에 대한 접착각이 감소하여 표면에너지가 증가하는 것으로 관찰되었으며, hydroxy기를 갖고 있는 HEA의 조성이 높아질 경우에도 물에 대한 접착각이 낮아지고 표면에너지가 상승하는 것을 확인하였다.

3.2.3. 광경화 특성

조성물의 경화 반응 시간을 예측하기 위하여 photo-DSC 분석을 진행하였다. PUA2S1_0.5 샘플에 대하여 2, 10, 40 mW/cm^2 의 세기로 측정하였는데, 2 mW/cm^2 의 세기로 조사할 경우, 1.8분경에 경화가 가장 활발하게 진행되며, 3.4분의 시간이 경과하여야 추가적인 반응이 일어나지 않는 것을 확인하였다. 10 mW/cm^2 의 세기로 조사할 경우에는 1.6분에 모든 경화 반응이 완료되며, 40 mW/cm^2 의 세기로 조사할 경우에는 1.4분에 경화 반응이 완료된다. 빛의 세기가 증가할수록 발열 반응이 강하게 나타나며, 반응속도가 증가함을 알 수 있다. 아크릴 희석제는 2차 라디칼 반응이고, PUA_S는 3차 라디칼 반응성으로 단계적인 반응이 이뤄질 수 있으므로, 본 연구에서는 미반응 물질이 잔존하지 않도록 UV 조사시간을 충분히 설정하였다.

3.2.4. 전사 특성

전사 전후의 표면 이미지는 광학현미경과 SEM, EDS를 이용하여 분석하였다. Fig. 3은 각각의 샘플에 대하여, 전사 전의 Ag/PET 이미지와 Ag가 전사된 후 PET 위에 잔존하는 silver nanoparticle 이미지, PC에 silver nanoparticle이 전사된 이미지를 비교하였다.

Name	Ag/PET film	The remains of silver nanoparticle on PET film	Transferred silver nanoparticle onto PC film
PUA2S1_0.5			
PUA1S1_0.5			
PUA1S2_0.5			
PUA2S1_0.0			
PUA2S1_1.0			
PUA2S1_1.5			

Figure 3. Silver nanoparticle images transferred from Ag/PET film onto PC film using PUA_S.

HEMA와 APTES의 몰비가 2:1인 PUA2S1_0.5 샘플에서 PET에 잔존하는 Ag가 거의 보이지 않고, PC로 전사된 Ag가 명확하게 관찰되었다. 그물망 형상으로 분포되어 있는 Ag가 끊어진 부위가 거의 없이 전사되었으며, 몰비가 1:1, 1:2 인 샘플에서는 Ag가 전사되지 않고 PET 위에 그대로 남아 있거나, PC로 전사되었다 해도 그물 형상이 이어지지 않고 끊겨있는 것을 확인하였다. HEMA와 APTES의 몰비를 2:1로 고정하고 HEA의 함량 변화에 따른 전사 현상을 비교한 결과 HEA가 0phr

과 100 phr 투입된 PUA2S1_0.0, PUA2S1_1.0 샘플에서도 양호한 전사상태가 관찰되었다. PUA2S1_1.5 경우에는 HDDA의 부재로 접착력이 저하되어 전사가 이뤄지지 않은 것으로 사료된다. Ag/PC의 면저항 측정 결과, Ag/PET에서 40-60 Ω/sq의 저항 값을 나타내었던 것이 Ag가 PC로 전사되면서 PUA2S1_0.0, PUA2S1_0.5, PUA2S1_1.0에서 각각 370 Ω/sq, 60 Ω/sq, 110 Ω/sq으로 나타났으며, 이 중 PUA2S1_0.5에서는 전사 전의 Ag/PET와 유사한 수준을 유지하는 것을 확인하였다.

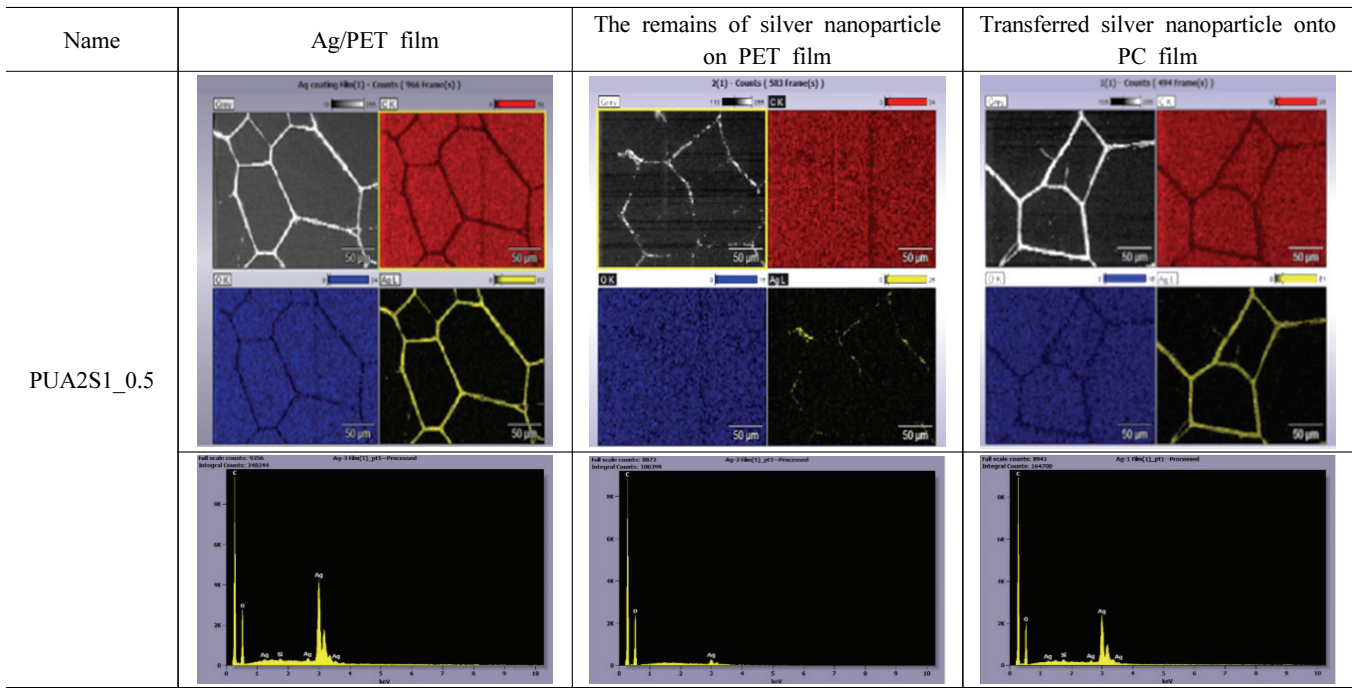


Figure 4. EDS images of Ag nano transferred from Ag/PET film onto PC film using PUA_S.

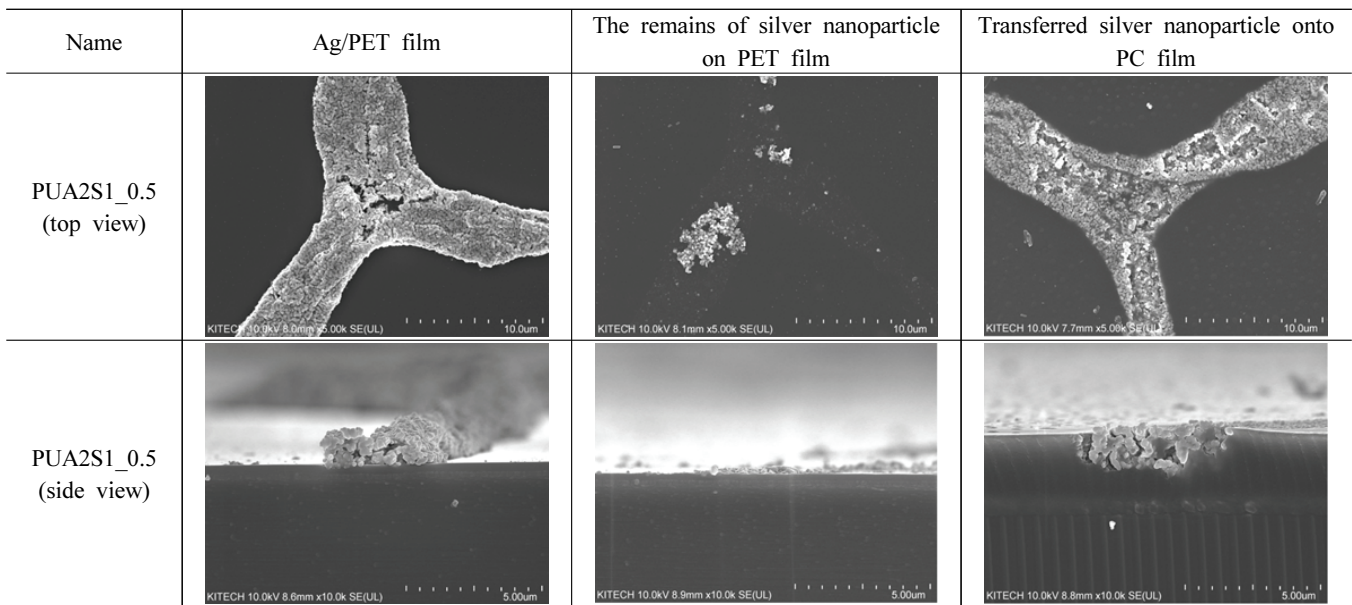


Figure 5. SEM images of silver nanoparticle transferred from Ag/PET film onto PC film using PUA_S.

Fig. 4에서는 PUA2S1_0.5에 대한 EDS 분석을 하였는데, 붉은색이 C, 파란색이 O, 노란색이 Ag를 나타낸다. Ag/PET와 Ag/PC 에서 Ag의 노란 부분이 명확하게 나타나며, 아래 원소 분석에서도 명확히 구분할 수 있다. Fig. 5의 SEM 이미지에서도 마찬가지로 전사 후의 PET에는 잔존하는 Ag가 거의 없는 것을 확인하였으며, Ag/PC에서 나타난 바와 같이 PUA_S 기반 조액의 경화

층이 약 3-5 um 두께로 Ag를 잘 보존하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구를 통하여 silver nanoparticle과의 접착성이 향상된 조액을 제조하였으며, 폴리우레탄 합성 시, HEMA

와 APTES의 몰비를 2:1로하고 PUA_S: HEA: HDDA의 조성비가 1:0.5:1일 때가 다양한 물성에서 우수한 결과를 확인하였다. 제조된 조액은 APTES의 투입 몰비가 증가함에 따라 점도가 증가하였고, HEA의 투입 조성비가 증가할수록 점도가 감소하는 현상을 확인하였다. 또한, APTES의 몰비가 증가하거나, 단일 관능기를 갖는 HEA의 조성비가 증가하면 PC/PC의 접착강도가 저하되는 문제가 있었으며, 황색도와 투과율은 조건과 관계없이 모두 투명한 경화상태를 확인하였다. 광학현미경을 통한 전사상태 이미지를 비교한 결과, HEMA와 APTES의 몰비가 2:1인 PUA2S1_0.0, PUA2S1_0.5, PUA2S1_1.0 샘플에서 잔존하는 Ag가 많지 않고 양호한 상태로 전사되는 것을 확인하였으며, 이중 PUA2S1_0.5에서는 면저항 값도 60 Ω /sq 수준으로 전사 전의 Ag/PET와 유사한 수준으로 유지되는 것을 확인하였다. PC/PC 접착강도에서도 3 MPa 이상의 우수한 강도를 나타냈기 때문에 동 조건하에서 EDS와 SEM을 추가적으로 분석하였다. EDS 분석 결과 전사 단계별로 Ag의 원소량이 명확하게 구분되었고, SEM 이미지에서도 우수한 전사상태를 나타내는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 산하 한국산업기술평가관리원이 연구 지원한 산업소재 핵심기술개발사업(20004044)의 일환으로 수행되었기에 감사드립니다.

References

1. He, Z., Zhou, G., Byun, J. H., Lee, S. K., Um, M. K., Park, B. & Chou, T. W., *Nanoscale*, **11**(13), 5884 (2019).
2. S.E. Im, S.Y. Kim, S.J. Kim, & J.H. Kim, *Applied Chemistry for Engineering*, **26**(6), 640 (2015).
3. S.J. Kim, K. Choi, & S.Y. Choi, *Korean J. Met. Mater.*, **53**(12), 890 (2015).
4. M.H. Chung, S.Y. Kim, D.H. Yoo, & J.H. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **25**(3), 240 (2014).
5. J. Lee, P. Lee, H. Lee, D. Lee, S.S. Lee, & S.H. Ko, *Nanoscale*, **4**(20), 6408 (2012).
6. Y.W. Shin, K.B. Kim, S.J. Noh, & S.Y. Soh, *Appl. Chem. Eng.*, **29**(2), 162 (2018).
7. M., Alishiri, A., Shojaei, M. J., Abdekhodaie, & H., Yeganeh, *Materials Science and Engineering: C*, **42**, 763 (2014).
8. Z., Jiao, X., Wang, Q., Yang, & C., Wang, *Polymer Bulletin*, **74**(7), 2497 (2017).
9. I. V., Khudyakov, K. W., Swiderski, & R. W., Greer, *Journal of Applied Polymer Science*, **99**(2), 489 (2006).
10. Z., Jiao, X., Wang, Q., Yang, & C., Wang, *Polymer Bulletin*, **74**(7), 2497 (2017).
11. B. H., Lee, & H. J. Kim, *Polymer Degradation and Stability*, **91**(5), 1025 (2006).
12. M. D., Valčić, S. M., Cakić, I. S., Ristić, J. D., Cakić, M. J., Cvetinoy, & C. J. János, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **104**, 102738 (2021).
13. A., Milinavičiūtė, V., Jankauskaitė, & P., Narmontas, *Materials Science*, **17**(4), 378 (2011).
14. W., Han, B., Lin, Y., Zhou, & J., Song, *Polymer Bulletin*, **68**(3), 729 (2012).
15. W., Han, B., Lin, H., Yang, & X., Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, **128**(6), 4261 (2013).
16. L., Han, J., Dai, L., Zhang, S., Ma, J., Deng, R., Zhang, & J., Zhu, *RSC Advances*, **4**(90), 49471 (2014).
17. H. A., Mohamed, B. M., Badran, A. M., Rabie, & S. M. M., Morsi, *Progress in Organic Coatings*, **77**(5), 965(2014).
18. H. A., Mohamed, S. M. M., Morsi, B. M., Badran, & A. M. Rabie, *Polymer Bulletin*, **74**(2), 531 (2017).
19. Z., Grigale-Sorocina, M., Kalnins, J., Simanovska, E., Vindedze, I., Birks, & E., Brazdauska, *Materials Science*, **22**(1), 54(2016).
20. J. H., Chun, J. M., Cheon, B. Y., Jeong, & N. J. Jo, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**(3), 2687 (2016).
21. S., Shokoohi, A., Arefazar, & R. Khosrokhavar, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **27**(5), 473 (2008).
22. S., Ifuku, & H. Yano, *International Journal of Biological Macromolecules*, **74**, 428 (2015).
23. X., Wang, & M. D. Soucek, *Progress in Organic Coatings*, **76**(7-8), 1057 (2013).
24. F., Liao, X. R., Zeng, H. Q., Li, X. J., Lai, & F. C. Zhao, *Journal of Central South University*, **19**(4), 911 (2012).