



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위 청구논문

지도교수 김 환 기

방향족 에폭시 실란트리올 합성 및
양이온 광중합

Synthesis of Aromatic Epoxy Silanetriol
and Cationic Photo-Polymerization

2015 년 2 월

건국대학교 대학원

응용화학과

이 상 영

방향족 에폭시 실란트리올 합성 및
양이온 광중합

Synthesis of Aromatic Epoxy Silanetriol
and Cationic Photo-Polymerization

이 논문을 이학 석사학위 청구논문으로 제출합니다

2014 년 11 월

건국대학교 대학원

응용화학과

이 상 영

이상영의 이학 석사학위 청구논문을 인준함

심사위원장

명 노 승

심사위원

김 환 기

심사위원

전 영 진

2014 년 12 월

건국대학교 대학원

목 차

목차	i
그림목차	iii
국문초록	iv
제 1 장 서론	1
제 1 절 연구 배경.....	1
제 2 절 기술 배경.....	3
1. 자외선경화.....	3
2. 양이온 광중합	6
3. 에폭사이드 양이온 광중합	8
제 3 절 연구 목적.....	10
제 2 장 실험 및 기기	16
제 1 절 시약	16
제 2 절 실험방법	17
1. 3,3’-Diallylbisphenol A Diglycidyl ether (DBDGE) 합성	17
2. DBDGE 의 하이드로실릴화 반응(DBDGE-Si 합성)	17
3. DBDGE-Si 알콕시 실란의 가수분해 (DBDGE-Si-H).....	18
4. 졸-겔 합성 (DBDGE-Si-SG)	18
5. UV 경화형 하드코팅 용액의 제조.....	18

제 3 절 측정방법 및 기기	20
1. Coating.....	20
2. ^1H NMR.....	20
3. FT-IR.....	20
4. TGA	21
5. Photo-DSC	21
6. AFM	21
7. Contact Angle	22
8. Pencil Hardness.....	22
9. Transmittance.....	22
제 3 장 결과 및 토의	25
제 4 장 결론	36
참고문헌.....	37
ABSTRACT	40

그림 목차

<그림. 1>	플로우코팅(a), 스펀코팅(b), 침지코팅(c) 공정	11
<그림. 2>	Diaryliodonium salt(a)와 Triarylsulfonium salt(b)의 일반적인 구조	12
<그림. 3>	diaryliodonium salt의 광분해 메커니즘	13
<그림. 4>	양이온 중합이 가능한 모노머	14
<그림. 5>	에폭사이드의 양이온 광중합 메커니즘	15
<그림. 6>	DBDGE의 합성	23
<그림. 7>	DBDGE의 하이드로실릴화	24
<그림. 8>	DBDGE의 ^1H NMR 데이터	28
<그림. 9>	DBDGE-Si의 ^1H NMR 데이터	29
<그림. 10>	(a)DBDGE-Si, (b)DBDGE-Si-H, (c)DBDGE-Si-SG의 FT-IR 흡수 스펙트럼	30
<그림. 11>	각 모노머의 Photo-DSC 데이터	31
<그림. 12>	각 모노머의 경화 전(상단), 경화 후(하단) TGA 데이터	32
<그림. 13>	각 모노머의 AFM 데이터	33
<그림. 14>	PMMA와 각 모노머의 투과도 데이터	34
<그림. 15>	PMMA와 각 모노머의 접촉각 데이터	35

국문초록

방향족 에폭시 트리실란을 합성 및 양이온 광중합

에폭시와 실록산기를 포함하는 모노머의 합성과 양이온 광중합을 연구하였다. 3,3'-Diallylbisphenol A Diglycidyl ether (DBDGE)의 합성은 2,2'-Diallylbisphenol A 와 Epichlorohydrin 으로부터 합성하였으며 DBDGE 에 Pt 촉매를 사용하여 하이드로실릴화 반응을 통해 DBDGE-Si 를 합성하였다. 산 촉매 하에서 DBDGE-Si 의 가수분해를 진행하였고 (DBDGE-Si-H), 콜로이달 실리카와 Sol-Gel 공정을 통해 (DBDGE-Si-SG) 총 4 개의 모노머를 준비하였다. 각각의 모노머는 양이온 광중합으로 코팅막을 형성하여 물리적, 화학적 특성을 조사하였다. ^1H NMR 과 FT-IR 을 통해 구조를 확인하였고, 열적 안정성과 경화시간 등을 TGA 와 Photo-DSC 통해 연구했으며 AFM 과 접촉각, 연필경도, 투과도 실험을 통해 물리적 특성을 연구하였다.

주제어: 하드코팅, 자외선경화, 양이온 광중합, 하이드로실릴화, 에폭시

제 1 장 서론

제 1 절 연구 배경

현대 산업사회는 고도의 정보화 시대로서 각종 정보를 시각적으로 표시할 수 있는 디스플레이 산업의 중요성이 증대하고 있으며, 디스플레이는 기계적 충격에 강하고 휘어질 수 있는 디스플레이를 시작으로 두루마리처럼 말거나, 궁극적으로 접을 수 있는 플렉시블 디스플레이로 발전할 것으로 전망하고 있다[3]. 기존 디스플레이 기판으로 많이 쓰이고 있는 유리기판은 뛰어난 표면경도와 투명성을 가지고 있지만 높은 취성과 낮은 유연성으로 인해 플렉시블 디스플레이 기판으로 사용되는 데 어려움이 있다. 플렉시블 디스플레이의 구현을 위한 기판으로는 대표적으로 메탈 호일, 박형 유리, 플라스틱 기판이 검토되고 있으며 이 기판들 중에서도 플라스틱 기판이 다른 두 종류의 기판 소재에 비해 무게가 가볍고 가공이 용이하다는 등의 특징으로 가장 적합한 소재로 평가되고 있다[4]. 하지만 플라스틱 기판은 유리에 비해 표면경도, 내화학적, 내열성, 투과도 등에서 많은 문제점을 안고 있다. 이 같은 문제점을 보완하기 위한 방법으로 플라스틱 표면에 하드코팅 하는 방법이 있다. 하드코팅에는 열 경화 방식과 자외선 경화 방식이 있는데 자외선 경화 방식은 열 경화 방식에 비해 경화속도가 빨라 생산성이 향상되고 에너지가 절약된다는 장점을 가지고 있다. 또한 저온에서의 경화가 가능하기 때문에 열에 약한 플라스틱의 하드코팅으로 적합하다.

이러한 자외선을 이용한 광학 하드 코팅 기술은 크게 전자부품·광학부품 등의 접착·건조, 인쇄 잉크의 건조, 도료 · 도장 코팅제의 건조 · 경화, 기타 특수 용도의 4 가지 분야에서 널리 이용되고 있으며 광학 하드 코팅 시장은 그 최종 제품군과 함께 과거 몇 년간 대폭적으로 성장하였으며, 이러한 성장 경향은 향후 지속될 전망이다.

제 2 절 기술 배경

1. 자외선 경화

도료나 코팅용 수지를 경화시키는 전형적인 방식은 열에 의한 경화 방식이다. 오랫동안 널리 이용되어온 열 경화 방식은 적용처가 다양하고 작업의 용이함 등 여러 가지 장점을 가지고 있지만 경화시간이 길고 휘발성 유기 용매의 사용으로 환경문제를 야기시키며, 작업 조건이 나쁘다는 등의 문제점을 가지고 있어 새로운 경화 방식의 개발이 필요했다. 자외선 경화 방식은 이러한 열 경화 방식의 단점을 극복할 수 있다. 자외선 경화의 일반적인 원리는 자외선 경화형 수지 중에 있는 광개시제가 자외선 조사에 의해 에너지를 받아 생성된 라디칼이나 양이온에 의해 중합 반응을 개시하면 순간적으로 중합반응이 일어나는 원리이다[1,2]. 따라서 수 초 내에 경화가 가능하고 생산성이 우수하다. 또한 용제를 사용하지 않기 때문에 환경문제가 없으며 성능면에서도 내마모성, 내수성, 내용제성, 내후성, 내열성 등 우수한 장점을 가지고 있다. 자외선 경화는 경화 메커니즘에 따라 라디칼 중합형과 양이온 중합형으로 나눌 수 있다. 라디칼 중합형은 중합가능한 모노머의 종류가 많고 적용되는 피착제 재질의 범위가 넓다. 또한 가열 경화 병용 타입이나 혐기성 접착제와의 복합타입 등으로 부품 형상, 우수한 기계적 물성을 요구하는 필름 형상 등에 널리 사용되어 왔다. 반면 라디칼 중합은 산소에 의한 반응 저감, 높은 수축률, 낮은 점도의 아크릴

단량체에 의한 피부자극 등의 문제점을 가지고 있다. 이에 반해 양이온 중합은 산소 저항성이 있어 산소에 의한 경화 저해가 없고 이는 뛰어난 표면 경화로 발현된다. 또한 양이온 중합은 브뤼스테드-로우리 산에 의해 개시되는데 염기나 친핵성 물질이 없다면 무한한 라이프 타임을 갖는다. 이 밖에도 양이온 중합은 초박막으로 경화가 가능하며 열경화와 거의 같은 경화물의 특성을 가진다. 양이온 중합의 단점으로는 양이온 중합을 개시하는데 중요한 역할을 하는 브뤼스테드-로우리 산이 부식성을 띠고 있어 금속기재에 적용하는데 문제를 발생할 수 있고 라디칼 중합에 비해 경화 속도가 느리다는 점과 수분에 민감하다는 점이 있다[1,2].

자외선 경화를 이용한 코팅법에도 여러종류가 있다. 코팅액을 기질 표면 위에 도포하는 방법에 따라 나누어 지게 되는데 크게 5 가지 방법이 있다.

- 플로우 코팅 (Flow coating) : 피착물에 코팅액을 위에서 아래로 흐르도록 도장하는 방법으로 도장방법이 쉽고 용매의 손실이 적다는 장점이 있지만 피도장물의 상부와 하부의 미세한 코팅 두께 차이가 단점이다.
- 스핀 코팅 (Spin coating) : 회전하는 피착물 위에 코팅액을 공급하여 원심력에 의해 액을 피착물 위에 넓게 퍼트려 코팅하는 방법이다. 코팅막의 두께는 코팅액의 점도와 회전판의 각속도에 의해서 결정되고 균일하게 도포를 할 수 있다는 장점이 있다.

- 분사 코팅 (Spray coating) : 코팅액의 점도가 낮은 경우에 적절한 방법으로 스프레이 노즐을 통해서 피착물에 분사하여 코팅한다. 필름표면이 불규칙한 경우에도 코팅액이 균일하게 분포될 수 있다는 장점을 가지고 있다.
- 침지코팅 (Dip coating) : 코팅두께의 정확한 조절이 필요하지 않는 경우나 불규칙한 표면을 갖는 피착물에 적절한 방법이다. 코팅액에 코팅하려는 피착물을 수직으로 디핑했다가 일정한 속도로 수직을 유지하면서 천천히 들어 올려 코팅한다. 간단한 장비로 코팅이 가능하지만 고점도의 코팅액일 경우에 흘러내림이 원할하지 않아 막에 요철이 발생할 수 있고 형성된 막 가장자리 부분에 방울이 만들어 질 수 있다.
- 나이프 코팅 (Knife coating) : 가장 간단하여 많이 사용되는 방법으로 코팅액을 나이프나 블레이드에 의해 도포해주는 방법이다. 막의 두께는 바닥과 나이프의 간격, 나이프의 이동 속도, 코팅액의 점도 등에 의해서 결정된다. 정밀한 두께의 막을 얻을 수 있는 코팅 방법이다.

이 밖에도 코팅법에는 여러 가지가 있으며 코팅액, 피착물의 특성에 따라 적절한 방법을 선택하여야 한다.

2. 양이온 광중합

최근 몇 년 동안 효율적인 광개시제의 합성과 개발로 양이온 광중합의 관심이 증대되고 있다[5]. 이상적인 양이온 광개시제는 다음과 같은 특성들이 요구된다.

- 자외선이나 가시광선, 전자선에서 나오는 파장의 빛을 흡수하는 발색단을 가지고 있어야 한다.
- 광반응에서 높은 양자효율을 가져야 한다.
- 부산물에 의해 중합이 방해되지 말아야 한다.
- 광원이 없을 때 안정성이 좋아야 한다.
- 모노머나 용매에 용해가 잘 되어야 한다.
- 무색이며, 합성하기 쉬워야 한다.

위와 같은 특징들을 모두 만족시키기는 어렵지만 적용되는 분야에 따라서 조건을 적절히 조절해야 할 필요가 있다.

양이온 광개시제는 화합물의 구조적 성질과 광화학 반응에 따라 크게 이온화 양이온 광개시제와 비이온화 양이온 광개시제로 분류가 되며 이온화 양이온 광개시제에는 오니움 염과 유기금속 염이 있고 비이온화 양이온 광개시제에는 유기실란과 잠재성 황산 등이 있다[6,7]. 이 중에서도 오니움 염은 가장 많이 사용되고 있는 양이온 중합 광개시제이다. 오니움 염의 구조는 유기양이온으로 구성되어 있고 무기음이온을 쌍이온으로 가지며 빛을 흡수할 수 있는 방향족 기나 아릴 케톤기와 같은 발색단을 가지고 있다. 대표적인 오니움 염으로는

디아릴이오도니움 염과 트리아릴설포니움 염 등이 있으며 이들의 일반적인 구조를 그림 1 에 나타내었다. 이 두 광개시제는 안정하고 감광성이 뛰어나며 저장성이 좋고 양자효율이 높다는 특징으로 가장 많이 사용되고 있다.

오니움 염의 광분해에 의한 산 생성은 두가지 방법이 있다.

-비가역반응에 의한 산의 생성

-가역반응에 의한 산의 생성

첫 번째 타입은 디아릴이오도니움 염, 트리아릴설포니움 염을 포함한 거의 대부분의 오니움 염 광개시제들이 비가역적 반응을 한다. 비가역 반응에 의해 생성된 산은 염기나 친핵성 물질의 부재에서 안정한 상태에 있다. 따라서 경화가 끝난 다음에도 계속 존재하게 되고 계속해서 중합을 개시할 수 있다. 반면 두 번째 타입은 적은 농도의 산이 생성되기 때문에 빛이 없어지면 중합이 금방 중단되고 열에 의해 산이 중성화된다. 따라서 이러한 개시제는 후반응이 일어나면 곤란하거나 산에 의한 영향을 많이 받을 때 사용하게 된다. 가역적 광분해를 일으키는 개시제로는 디알킬펜아실설포니움염과 디알킬 1-4-하이드록시페닐설포니움 염 등이 있다[6]. 오니움 염의 광분해 메커니즘을 그림 2 에 나타내었다. 광 에너지를 받아 불균형하게 쪼개짐이 일어나면 라디칼, 양이온, 양이온-라디칼과 같은 여러 가지 반응물로 광분해 되고 광분해 과정에서 생성된 양성자산에 의해 중합이 개시된다[8].

양이온 광중합이 가능한 모노머는 대표적으로 에폭사이드와 비닐 에테르가 많이 이용되고 있으며, 에폭시 수지내의 옥시란기이나 비닐에테르 내의 이중결합에서처럼 전자가 풍부한 중심을 가진 재료에 적절하다. 그림 3 은 양이온 광중합이 가능한 모노머들이다. 이들 중에서 에폭시 수지는 양이온 자외선 경화에서 가장 중요한 모노머이며 다음과 같은 특징들을 가지고 있다. 가장 큰 특징은 경화 시 낮은 수축률이다. 자유라디칼 중합의 경우에는 5~20%의 수축률이 발생하지만 에폭시의 수축률은 1~2%에 불과하다[9]. 이런 낮은 수축률은 우수한 기재 접착력으로 발현된다. 또한 화학적 저항성이 높고 유연하며 내충격성이 좋은 특징들을 가지고 있다. 이 밖에도 옥세탄은 산소 저항성이 크고 수분의 영향을 거의 받지 않으며 전기적 성질이 좋다. 또한 높은 온도와 염기 조건에서도 우수한 안정성을 띄고 있다. 비닐 에테르의 양이온 광중합은 고분자로의 변환율이 높고, 반응 속도가 빠르다[10,11].

3. 에폭사이드 양이온 광중합

에폭사이드의 중합을 그림 4 에 나타내었다. 자외선 조사를 받은 개시제에서 생성된 브뢴스테드-로우리 산이 에폭사이드를 양성자화 시키면서 개시반응이 시작된다. 양성자화된 에폭사이드가 고리 개화 반응을 일으키면서 카르보늄이온을 만들어 내고 이때 양성자화된 에폭사이드나 카르보늄이온에 다른 에폭사이드가 첨가되면서 중합반응이 진행된다. 정지반응은 SbF_6^- 나 PF_6^- 와 같은 금속할로젠화물 이온에 의해

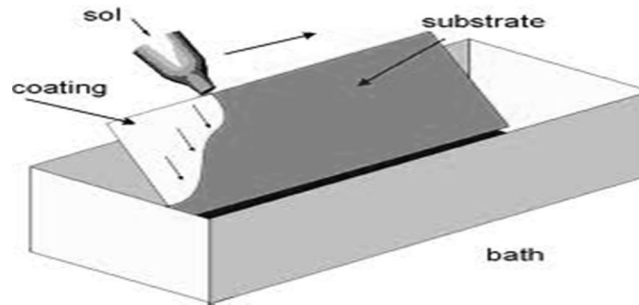
일어나고 이 반응에서 새로운 산이 생성되 새로운 개시반응을 진행시킨다.
따라서 친핵성 물질의 부재하에 광 조사후에도 중합반응이 계속되는
리빙중합을 하게 된다[1].

제 3 절 연구 목적

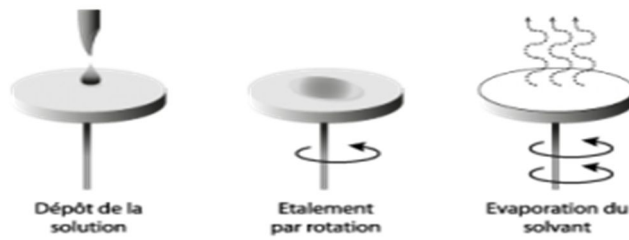
디스플레이 산업이 발전하면서 기존에 사용하던 유리기관보다는 저렴하고 내 충격성이 좋은 플라스틱에 관심을 두고 있다. 플라스틱 소재로는 PMMA (polymethylmethacrylate), PC (polycarbonate), PET (polyethyleneterephthalate) 와 같은 투명 플라스틱이 있다. 이 중에서도 PC 는 투명하고 내충격성이 우수하여 유리를 대체할 소재로 각광받고 있으며 디스플레이 뿐 만 아니라 건축, 자동차, 전자재료, 방탄, 기타 가전제품까지 광범위하게 사용되고 있다[13]. 하지만 PC 는 유리와 비교했을 때, 연질의 표면을 가지고 있어 성질이 무르고 부드러워 긁힘이 심하고 표면이 쉽게 손상된다. 또한 내화학적, 투명도 등에도 문제점을 가지고 있다. 이런 부분들을 보완하기 위해 코팅 기술을 도입하였다.

양이온 광중합에서 에폭시-실리콘 모노머는 에폭시와 실리콘의 장점을 동시에 제공하기 때문에 매우 매력적이다. 실록산 결합은 열과 자외선에 안정하고 유연성을 가졌으며 에폭시기는 수축률이 낮고 좋은 물리적 특성들을 가지고 있다[14-17].

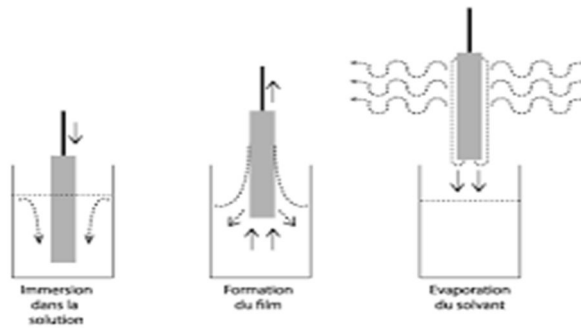
본 연구에서는 에폭시와 페닐 실란이 첨가되어 있는 모노머의 양이온 광중합을 통해서 플라스틱 기관 위에 코팅하여 향상된 물성을 측정하고자 한다.



(a)

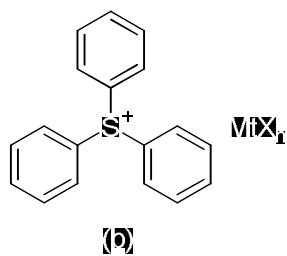
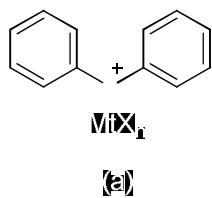


(b)

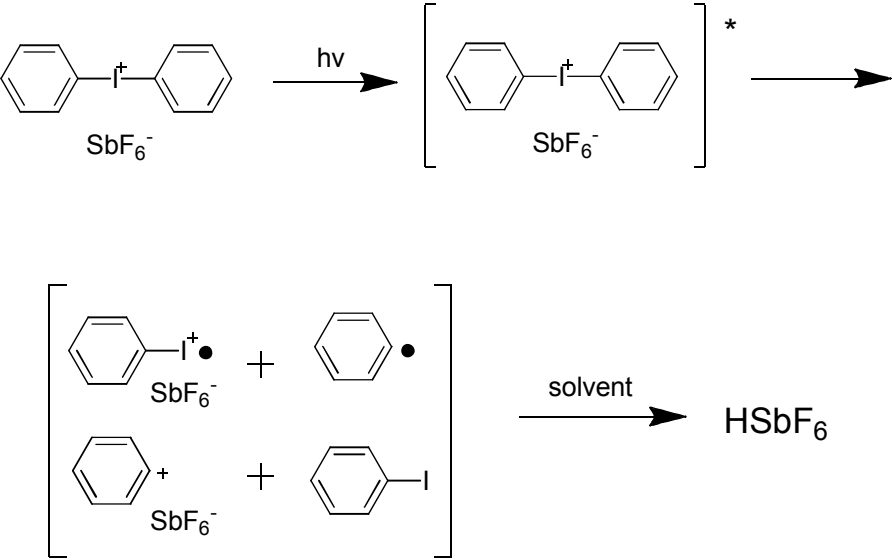


(c)

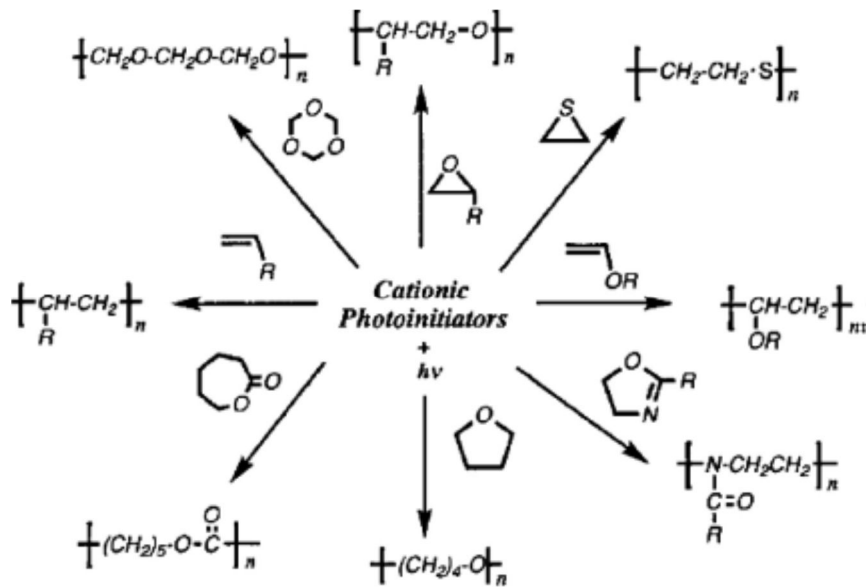
<그림. 1> 플로우코팅(a), 스핀코팅(b), 침지코팅(c) 공정



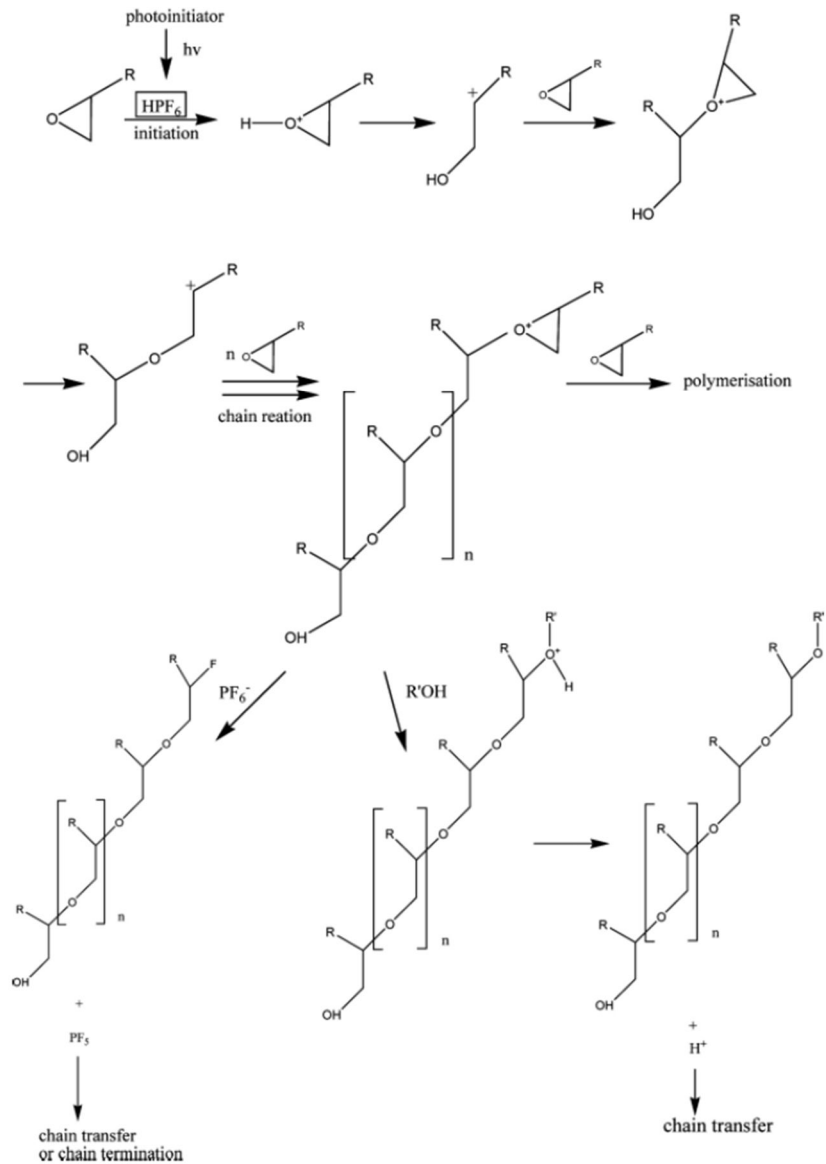
<그림. 2> Diaryliodonium salt (a)와 Triarylsulfonium salt (b)의
일반적인 구조



</



<그림. 4> 양이온 중합이 가능한 모노머 [18]



<그림. 5> 에폭사이드의 양이온 광중합 메커니즘 [1]

제 2 장 실험 및 기기

제 1 절 시약

2,2'-Diallyl bisphenol A, Epichlorohydrin, Platinum(IV) oxide, 83%, Triethoxysilane, Dimethylformamide, colloidal Silica (CS) Ludox AS-40, Potassium carbonate, Sodium chloride, hydrochloric acid 를 SK chemical, 삼전화학, 알드리치, 다우 코닝에서 구입하여 정제없이 표준 상태로 사용하였다. 또한, 일반 시약인 Acetone, Acetonitrile, Ethyl Acetate, Toluene 은 정제하지 않고 사용하였다.

양이온 광개시제인 (4-dodecyloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate 는 이전에 보고된 문헌을 참고하여 합성하였다[19].

제 2 절 실험방법

1. 3,3'-Diallylbisphenol A Diglycidyl ether (DBDGE) 합성

2,2'-diallylbisphenol A (10.00g, 0.032mol)를 acetonitrile 60.62mL 에 녹인 후 250mL 2 구 플라스크에 넣고 환류관을 설치한 후 질소 대기 상태를 만들어준다. Potassium carbonate (26.89g, 0.195mol), epichlorohydrin (30.00g, 0.324mol)을 차례로 넣고 80℃에서 24 시간 교반시킨다. 상온으로 냉각시킨 후 무기질을 필터를 통해 제거하고 용매를 증발 시켜 농축한다. 농축액을 ethyl acetate 100mL 에 녹이고 증류수로 세척한다. 분별 깔때기를 이용해 유기 층을 분별한 후 NaCl 포화수용액으로 한번 더 세척한다. 유기 층을 분별한 후 anhydrous magnesium sulfate 로 교반하면서 잔여 수분을 제거한 후 용매를 증발 시켜 생성물을 얻는다.

2. DBDGE 의 하이드로실릴화 반응(DBDGE-Si 합성)

DBDGE (6.32g, 0.015mol), 촉매 Platinum(VI) oxide 0.05g 와 용매 toluene 31.52mL (27.42g, 0.297mol)을 100mL 3 구 플라스크에 넣고 환류관과 온도계를 설치한 후 질소 대기 상태를 만들고 5 분 교반한다. 5 분 뒤 Triethoxysilane (5.43g, 0.033mol)을 넣고 110℃에서 24 시간 환류시킨다. 24 시간 뒤에 반응물의 온도를 상온까지 내려주고 규조토

(celite 545)를 이용해 미세한 백금 촉매를 걸러준 후 용매를 증발 시켜 생성물을 얻는다.

3. DBDGE-Si 알콕시 실란의 가수분해 (DBDGE-Si-H)

DBDGE-Si (5.00g, 0.0067mol)와 0.1N HCl 수용액 1.08mL 을 100mL 2 구 플라스크에 넣고 상온에서 8 시간 교반한다. 가수 분해에 사용되는 물의 양은 DBDGE-Si 알콕사이드의 1.5 몰 당량을 첨가했다. 생성된 알코올은 감압증류를 통하여 제거하고 이때 온도는 40℃를 넘지 않도록 한다.

4. 졸-겔 합성 (DBDGE-Si-SG)

2 구 플라스크에 Colloidal Silica (AS-40)을 DBDGE-Si-H 의 1.5 질량 당량으로 넣고 DBDGE-Si-H 를 넣은 후, 촉매 DMF(dimethylformamide)를 전체양의 5wt% 넣어준 후 mechanic stirrer 로 40℃에서 8 시간 반응하였다.

5. UV 경화형 하드코팅 용액의 제조

먼저 광중합반응을 위한 광개시제인 (4-dodecyloxyphenyl)phenyl iodonium hexafluoroantimonate 를 소량의 acetone 에 용해시켰다. 그 후 합성한 DBDGE, DBDGE-Si, DBDGE-Si-H, DBDGE-Si-SG 를

광개시제가 acetone 에 용해된 용액에 첨가하고, 30 분간 교반시켜
최종의 UV 경화형 하드코팅 용액을 제조한다.

제 3 절 측정방법 및 기기

1. Coating

합성된 코팅액을 닥터 블레이드를 이용해 바 코팅 ($25\mu\text{m}$)을 한 다음 온도 50°C 오븐에 넣어 용매를 제거하여 준다. 다음 SunLight Usetec. 자외선 컨베어 경화기를 사용하여 코팅을 하였다. 메탈램프와 수은램프를 겸용으로 하였으며 광원은 2.5Kw 이다.

2. ^1H NMR

수소 핵자기 공명 분광기 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer; ^1H NMR) 는 Bruker DRX (400MHz) spectrometer 를 사용하였다. 용매로는 DMSO 를 사용하였고, 내부 기준물질은 TMS (tetramethylsilane) 를 사용하였다.

3. FT-IR

적외선 분광 광도계 (Fourier Transform Infrared Spectrometry)는 을 Thermo Fisher Scientific 사의 Nicolet is5 를 사용하였다. 합성한 모노머를 KBr 판에 도포한 후 측정하여 주요 작용기를 관찰하였고 특히 O-H 와 Si-O-Si 피크를 확인하였다.

4. TGA

열 중량 분석기 (Thermogravimetry analysis; TGA) Perkin-Elmer TGA 10 을 사용하였다. 공기가스를 1 분당 10mL 흘려주었으며, 1 분당 20℃씩 800℃까지 올려주었다. 각각 코팅 전과 후의 물질의 분해 온도와 줄어드는 질량의 퍼센트 (%) 를 기록하였다.

5. Photo-DSC

광 시차 주사 열량 측정 (Differential Scanning Calorimetry) Perkin-Elmer DSC 6000 을 사용하였다. 질소가스를 1 분당 20ml 흘려주었으며 내부 온도는 50℃로 하였고 1 분간 열적 안정화를 시켜주었다. 최고 5 분 까지 온도 50℃을 유지하면서 자외선 영역 250nm-400nm 의 빛을 조리개 3%를 개방하여 조사하였다.

6. AFM

원자 간력 현미경 (Atomic force microscope) Brucker Multimode N3-AM 을 사용하였고 Tip 은 0.01-0.02ohm-cm Antimony(n) Doped Si 가 사용되었다. 측정 방법으로는 비접촉 (Tapping mode) 방식으로 하였다.

7. Contact Angle

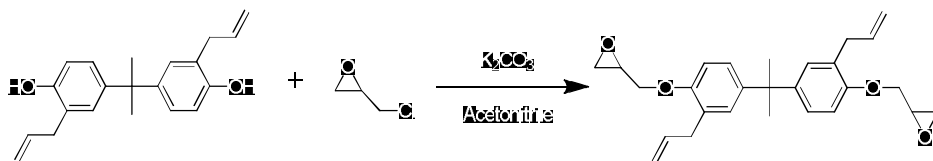
접촉각 (Contact Angle) 은 KRUSS 사의 DSA100S 를 사용하였다. 측정 물질은 순수한 증류수를 사용하고, 각각 모노머들이 코팅된 시편들에 대한 접촉각을 측정하여 각 코팅필름의 발수성을 비교하였다.

8. Pencil Hardness

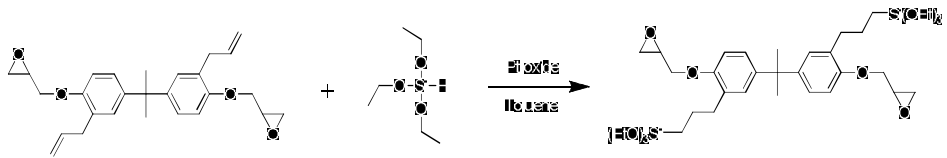
연필경도 (Pencil Hardness)는 KIPAE 사의 Promate™ 5000M 을 사용하였다. 경도 측정기에 코팅된 시편을 놓고 연필경도 측정용 연필을 45 도 각도로 끼우고 1Kg 의 하중을 가하면서 이것을 밀어가며 측정하였다. 연필 경도계에 사용된 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데 H-9H 그리고 F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필들을 사용하였다.

9. Transmittance

투과도 (Transmittance) 는 SCINCO 사의 VMS-1S 를 사용하였다. 가시광선 영역에서의 코팅 막의 투과율을 측정, 비교하기 위해 400nm 에서 1000nm 의 영역에서 관찰하였다.



<그림. 6> DBDGE 의 합성



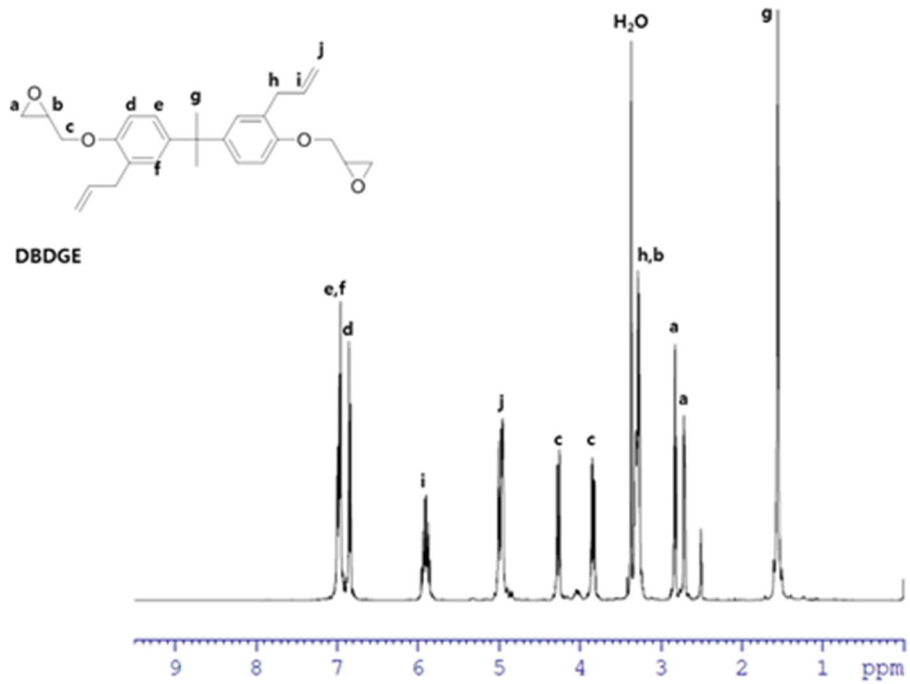
<그림. 7> DBDGE 의 하이드로실릴화

제 3 장 결과 및 토의

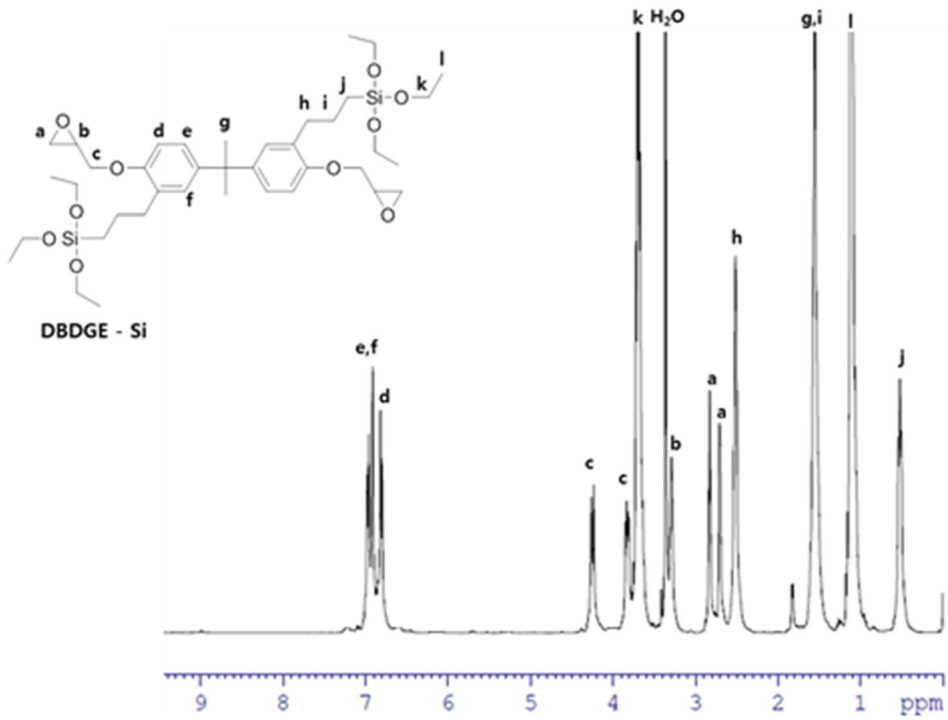
2,2'-Diallylbisphenol A 를 출발물질로 epichlorohydrin 과 반응하여 DBDGE 를 합성하고, DBDGE 에 Pt 촉매를 사용해 하이드로실릴화 반응을 하여 DBDGE-Si 를 합성했다. 계속해서 가수분해와 Sol-gel 법을 통해 DBDGE-Si-H 와 DBDGE-Si-SG 를 합성하였다. 각 모노머는 ^1H NMR 과 FT-IR 을 통해 합성을 확인했다. 먼저 DBDGE 의 ^1H NMR 결과를 그림 8 에 나타내었다. 2.7, 2.9ppm 에 에폭시 peak 가 나타났다. 에폭시 수소는 같은 위치임에도 불구하고 각각 다른 peak 로 나타나게 되는데 이는 에폭시의 고리구조가 수소의 자유회전을 막아 같은 위치의 수소가 화학적 이동이 달라지게 되어 각각의 peak 로 나타나게 된다. 다음 Pt 촉매를 이용한 하이드로실릴화 반응을 통해 DBDGE-Si 를 합성하였다. 5~6ppm 의 알릴 peak 가 사라지고 새롭게 0.5~1.5ppm 에 에폭시 실란의 peak 를 확인해 합성이 제대로 이루어졌음을 확인하였다. DBDGE-Si-H 와 DBDGE-Si-SG 는 FT-IR 분석을 통해 합성을 확인하였고 이를 그림 10 에 나타내었다. 먼저 가수분해가 일어나는 DBDGE-Si-H 는 3500cm^{-1} 의 OH 구조가 새롭게 생겨난 것을 확인 할 수 있었으며 Sol-Gel 법으로 합성한 DBDGE-Si-SG 는 3500cm^{-1} 의 흡수피크가 조금 줄어들었고 1080cm^{-1} 영역대에서 실록산기(Si-O-Si)의 흡수피크가 강하게 나타나고 있다. 각 모노머의 경화효율과 경화시간을 알아보기 위하여 개시제 (4-

dodecyloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate)를 모노머의 5wt% 첨가한 후 Photo-DSC 를 측정하였다<그림.11>. 모든 모노머들은 수초내에 경화반응을 보였으며 경화효율은 DBDGE 가 제일 높게 측정되었다. DBDGE 의 알릴부분이 자외선에 의해 라디칼이 형성되면서 기존 개시제의 경화효율과 더해져 높은 광반응을 보였다. 경화 후 열적안정도를 확인하기 위해 모노머의 경화 전과 경화 후 각각 TGA 분석을 하였다. 모든 모노머가 경화 후에 열적 안정도가 높아졌는데 특히 DBDGE 와 DBDGE-Si-SG 가 뛰어난 열적안정도를 보여주었다. DBDGE-Si-H 의 에폭시는 열에 불안정하여 수분을 제거하는 공정에서 저온으로 진행하여 완벽한 수분제거를 하지 못했다. 따라서 100℃전부터 무게감소가 일어났고 DBDGE-Si-SG 또한 미반응된 Sillca-sol 에 의해서 100℃전부터 무게감소가 일어났다. AFM 측정에서 각 코팅막의 표면을 살펴볼 수 있었다. DBDGE-Si 는 에폭시의 중합과정에서 실리콘 부분이 윗부분으로 올라오게 되는데 AFM 을 통해 이 실리콘 부분을 확인 할 수 있었다. DBDGE-Si-H 의 검은 부분은 OH 기가 수분을 잡고 있어 나타났으며, DBDGE-Si-SG 는 실리카줄이 균일하게 분포된 모습을 확인하였다. 각 모노머들의 경화 후 코팅막의 투과도를 측정하기 위해 PMMA 플라스틱 판 위에 자외선경화 후 투과도를 측정하였고 그 결과를 그림 13 에 나타내었다. 가시광선 영역인 550nm 에서 코팅하지 않은 PMMA 의 투과도는 91%를 나타내고 있고 DBDGE-Si-SG 를 제외한 세 모노머의 투과도는 90%를 나타내고 있어 거의 동등 수준의

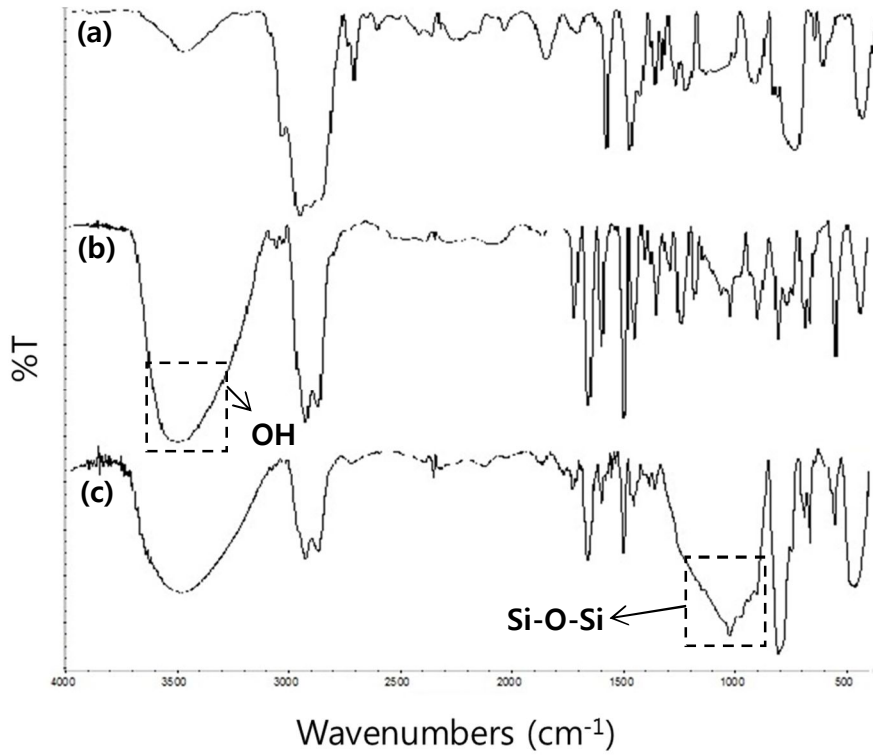
투명성을 보였다. 반면 DBDGE-Si-SG 는 실리카의 영향으로 투과도가 떨어지는 결과를 얻었다. 각 코팅막의 표면경도는 DBDGE-Si 가 2H 로 가장 높게 측정 되었다. 이는 PMMA 의 표면경도인 H 보다 더 높게 측정되어 기존 플라스틱의 표면경도를 높이는 결과를 얻었다. DBDGE, DBDGE-Si-H 는 2B, DBDGE-Si-SG 는 4B 의 결과를 얻었다. 코팅막의 접촉각은 막의 거칠기와 표면에너지에 의존하게 되는데 소수성 표면이라면 접촉각은 크게 측정될 것이고 친수성 표면이라면 접촉각은 작게 측정될 것이다. 합성한 모노머 중 DBDGE-Si 가 가장 크게 측정되었고 탄소-실란 결합은 매우 안정하고 비극성이기 때문에 낮은 표면 에너지와 소수성 효과를 얻을 수 있다. 반면 가수분해로 OH 기를 갖게 된 DBDGE-Si-H 는 OH 기의 친수성이 되면서 작은 접촉각이 나타났다. DBDGE-Si-SG 또한 미반응된 실리카졸과 OH 의 영향으로 작은 접촉각을 나타냈다.



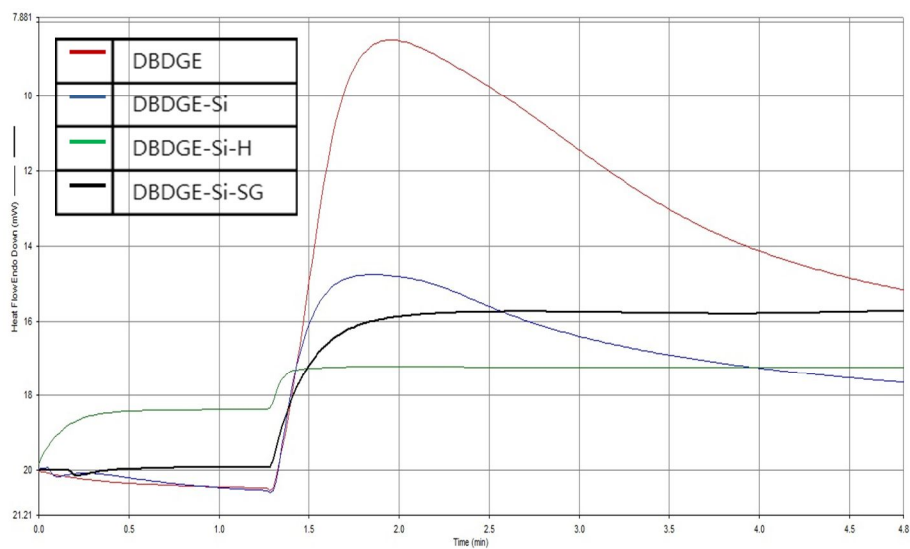
<그림. 8> DBDGE 의 ^1H NMR 데이터



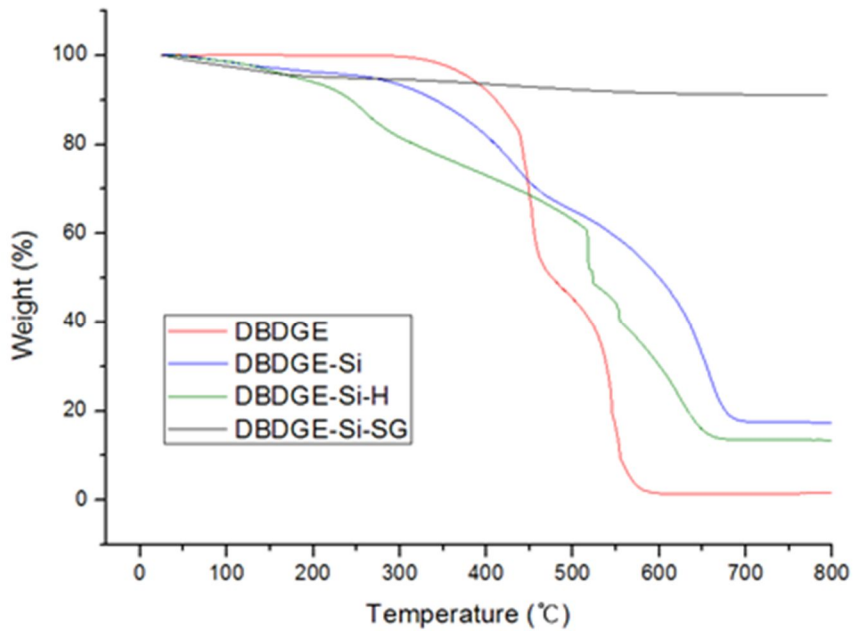
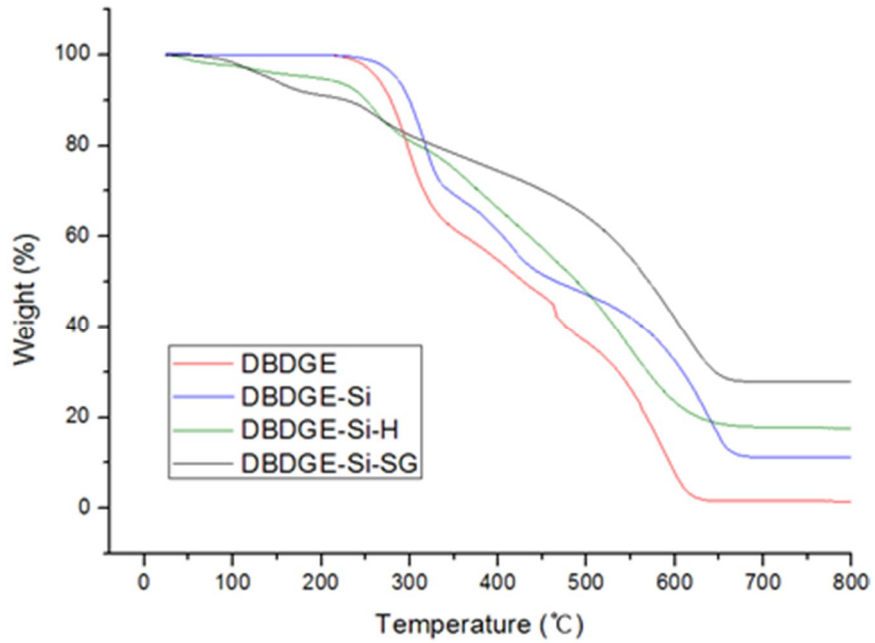
<그림. 9> DBDGE-Si 의 ^1H NMR 데이터



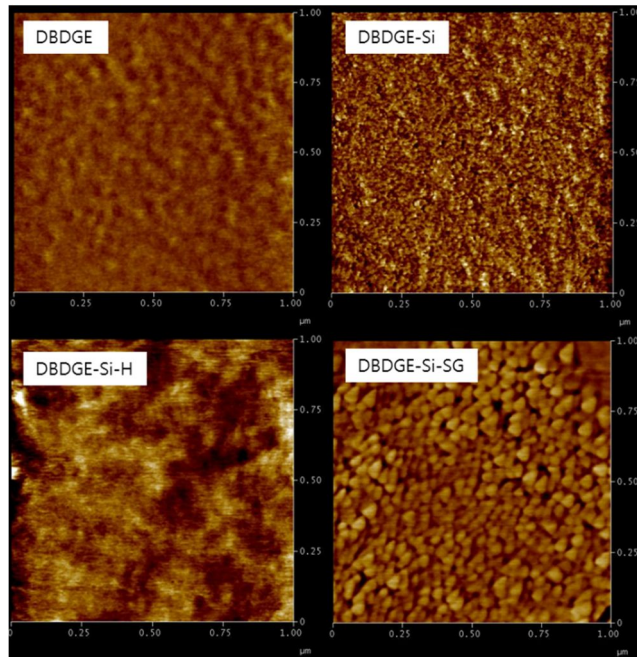
<그림. 10> (a)DBDGE-Si, (b)DBDGE-Si-H, (c)DBDGE-Si-SG 의
FT-IR 흡수 스펙트럼



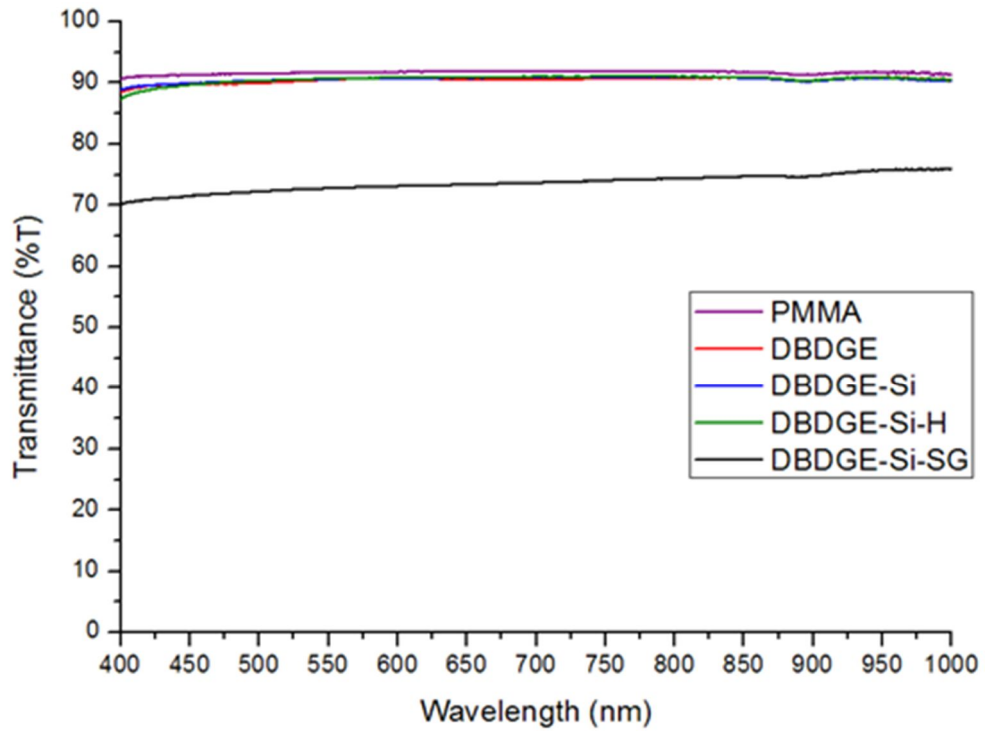
<그림. 11> 각 모노머의 Photo-DSC 데이터



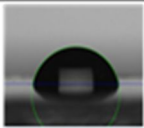
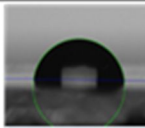
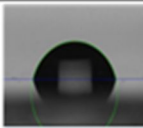
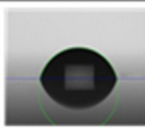
<그림. 12> 각 모노머의 경화 전(상단), 경화 후(하단) TGA 데이터



<그림. 13> 각 모노머의 AFM 데이터



<그림. 14> PMMA 와 각 모노머의 투과도 데이터

Sample	PMMA	DBDGE	DBDGE-Si	DBDGE-Si-H	DBDGE-Si-SG
Picture					
Angel	78.8	77.7	81.5	74.2	74.1

<그림. 15> PMMA 와 각 모노머의 접촉각 데이터

제 4 장 결론

플라스틱의 약한 표면강도를 보완하고 여러 물성을 향상시키기 위해 양이온 광중합이 가능한 모노머들을 합성하였다. 2,2'-Diallylbisphenol A 를 출발물질로 하여 DBDGE, DBDGE-Si, DBDGE-Si-H, DBDGE-Si-SG 를 각각 합성하여 ^1H NMR 과 FT-IR 을 통하여 합성을 확인하였다. 합성된 모노머로 코팅액을 만들고 자외선 경화를 이용해 코팅막을 만든 후 TGA, Photo-DSC, 투과도, AFM, 접촉각, 연필경도를 통해 특성을 확인하였다. 모든 모노머는 양이온 개시제와 자외선에 의해 광 반응을 보였으며, 표면경도로는 DBDGE-Si 가 2H 로 기존 PMMA 의 경도인 H 보다 높게 측정되었다. 열적 안정성 면에서는 DBDGE-Si-SG 가 경화 후 뛰어난 열적 안정성을 보여주었다. 디스플레이에 사용되기 위해서는 투과도 역시 좋아야 하는데 DBDGE-Si-SG 를 제외한 세 모노머의 투과도는 90%로 PMMA(91%)와 거의 동등한 투과도를 보이고 있다. DBDGE-Si 는 높은 표면경도와 투과도, 발수성을 보이고 있어 다른 모노머들 보다 플라스틱의 단점을 가장 많이 보완하였다.

참 고 문 헌

<동양문헌>

- [1] 박진희, 조윤경, 김현중, “접착소재를 위한 양이온 광개시제와 광중합 모노머”, 접착 및 계면, 제 8 권 (제 3 호), 2007
- [2] 박진희, 조윤경, 도현성, 임동혁, 김현중, “양이온 광중합과 접착소재로서의 응용”, KIC News, Volume 10, No.4, 2007

<서양문헌>

- [3] Jin Jang, Displays Develop a New Flexibility, Materialstoday, Vol.9, 46-52, 2006,
- [4] Jay Lewis, Materials Challenge for Flexible Organic Devices, Materialstoday, Vol.9, 38-45, 2006
- [5] Crivello JV and Dietliker K, in Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings Inks and Paints, Vol 3, Ed by Oldring PKT, SITA Technology, London, p 327, 1991.
- [6] J. V. crivello and K. Dietliker, Photoinitiators for free radical cationic & Anionic Photopolymerisation, John Wiley and Sons, 1998.

- [7] J. V. Crivello, *Ionic Polymerization Related Processes*, ed. Judit E. Puskas, 359, 45, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989
- [8] J. V. Crivello, *Macromol. Symp.*, 217, 47–61, 2004
- [9] P. Manus, *Polum. Paint. Colour J.*, 179, 524, 1989
- [10] O. Nuyken and M. Ruile, *Ionic Polymerization Related Processes*, ed. Judit E. Puskas, 359, 117, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- [11] J. V. Crivello, J. L. Lee, D. A. Conlon, *J. Radiat. Curing*, 10(1), 6, 1983.
- [12] C. Luo, J. Zhao, Y. Zhao, *Polym. Bull* 69:337–345, 2012
- [13] Lee, M.S. and Jo, N.J., *Abrasion-Resistance and Optical Properties of Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid Coatings*, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 12 (6), 643–648, 2001.
- [14] Wang WJ, Perng LH, Hsiue GH, Chang FC, *Polymer* 41: 6113–6122, 2000
- [15] Jang M, Crivello JV, *J Polymer Sci A: Polymer Chem* 41: 3056–3073, 2003
- [16] Crivello JV, Lee JL, *J Polymer Sci A: Polymer Chem* 28: 479–503, 1990
- [17] Crivello JV, *J Polymer Sci A: Polymer Chem* 32: 683–697, 1994

- [18] J. V. Crivello, Journal of polymer science: part A: Polymer Chemistry, 37, 4241–4254, 1999.
- [19] J. V. CRIVELLO and J. L. LEE, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 27, 3951–3958, 1989.
- [20] P.I. Wang, T.M. Lu, Materials Chemistry and Physics 129, 678–682, 2011
- [21] S. Putzien, E. Louis, O. Nuyken, J V Crivello, F E. Kuhn, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 126, 1188–1197, 2012.
- [22] JV. Crivello, B Y. Yang, W G. Kim, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 33, 2415–2423, 1995.

ABSTRACT

Synthesis of Aromatic Epoxy Silanetriol and Cationic Photo-Polymerization

Lee, Sangyoung

Applied chemistry Science

Graduate School of Konkuk University

A study of the photoinduced initiated cationic polymerization of four monomers which are structured epoxy group with silicone. 3,3''-diallylbisphenol A diglycidyl ether (DBDGE) was synthesized from 2,2'-diallylbisphenol A and epichlorohydrin, and followed hydrosilation with Pt(II) to form DBDGE-Si. Hydrolysis of DBDGE-Si was proceeded in acid condition (DBDGE-Si-H). And sol-gel process was proceeded with DBDGE-Si-H and colloidal silica (DBDGE-Si-SG). The physical and chemical properties of the photocured films have been investigated. The structure is characterized by ^1H nuclear magnetic resonance and fourier transform infrared. Heat resistance and curing time were studied by thermogravimetric analysis and photo-differential scanning calorimetry. The results of atomic force microscope, contact angle,

pencil hardness and transmittance showed improved physical properties.

Keyword: Hard coating, UV-curing, cationic photo-polymerization, hydrosilylation, epoxy