

## UV 경화형 단량체계 실리카 분산체의 점도 특성 및 유변학적 거동

안재범 · 조봉상\*<sup>†</sup> · 유의상\*\* · 노시태\*

노루비케미칼  
410-814 충청남도 천안시 서북구 백석동 527-6  
\*한양대학교 화학공학과  
425-791 경기 안산시 사1동 1271  
\*\*한국생산기술원  
426-171 경기도 안산시 상록구 사1동 1271-18  
(2011년 6월 10일 접수, 2011년 11월 9일 채택)

## The Viscosity and Rheology of the Silica Dispersion System with UV Curable Monomers

Jae-Beom Ahn, Bong-Sang Cho\*<sup>†</sup>, Eui-Sang Yoo\*\* and Si-Tae Noh\*

Noroo Bee Chemical Co, 527-6 Baekseok-dong, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 410-814, Korea  
\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 1271 Sa-1 dong, Ansan-si, Gyeonggi 425-791, Korea  
\*\*KITECH Textile Ecology Laboratory, 1271-18 Sa-1 dong, Ansan-si, Gyeonggi 426-171, Korea  
(Received 10 June 2011; accepted 9 November 2011)

### 요 약

Beads mill 분산 공정을 통하여 8 wt%의 나노 사이즈 흡드 실리카(일차 입자크기 12 nm)를 광경화형 아크릴 시스템용 단량체에 분산하여 실리카 분산체를 제조하였다. 이러한 분산체는 유/무기 하이브리드 코팅 재료에 응용이 가능하다고 알려져 있다. 하이드록시기 유무, 용해도 상수(solubility parameter, Sp, 극성도  $\delta_p$ 의 범위; 5.204-6.286(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>), 분자 크기가 다른 4 종의 단량체를 사용하였다. 극성 용매인 이소프로필알코올(IPA)을 혼합하여 용매가 실리카 분산체의 안정성에 미치는 영향도 관찰하였다. 제조된 실리카 분산체는 레오미터를 이용하여 전단속도에 따른 전단 점도 거동과 주기적 진동흐름 하에서 동적 거동을 측정하여 분산체의 안정성을 유변학적 관점에서 관찰하였다. 단일 단량체계 및 혼합 단량체계 실리카 분산체에서 하이드록시기를 가진 단량체의 함량이 증가될수록 실리카 분산체는 손실탄성률(G'')이 저장탄성률(G')보다 큰 입자가 응집되지 않는 안정한 졸의 거동을 나타내었다. 하이드록시기를 갖지 않은 단량체계 실리카 분산체는 분자 크기와 상관없이 입자가 응집되는 겔의 거동을 나타내었다. 단량체에 IPA를 혼합한 실리카 분산체는 IPA의 함량이 증가할수록 안정한 졸의 거동을 보였다.

**Abstract** – We made 8 wt% silica dispersion system with fumed silica and photo curable acrylic monomer by beads mill process. These dispersions could be applied in organic/inorganic hybrid coating systems. These dispersions could be applied in organic/inorganic hybrid coating systems. The 4 species of photo curable acrylic monomer which was presence of hydroxyl group, different solubility parameter, and different molecular size were used in the silica dispersions. Stability of polar solvent, isopropyl alcohol, in silica dispersions was investigated. We investigated the stability of silica dispersions by using steady-state and dynamic rheology. As the monomer has hydroxyl group increased in mono and binary monomer silica dispersions, they showed non flocculated stable sol (loss modulus (G'') > storage modulus (G')). When polar solvent IPA was added into slightly flocculated silica dispersions, they changed to non flocculated stable sol.

Key words: Photo Curable Acrylic Monomer, Silica, Silica Dispersion, Rheology, Solvation Effect

### 1. 서 론

흡드 실리카(fumed silica)는 SiCl<sub>4</sub>의 열 가수분해 공정으로 제조되므로 무정형의 공극이 없는 입자로 얻어지며 표면에 많은 하이드록시기가 있기 때문에 친수성을 나타낸다. 흡드 실리카의 일차 입자는 SiO<sub>2</sub>의 구형 입자가 융합하여 형성된 분지화된 집합체로 구성

되어 있다. 일차 집합체가 더욱 복잡하게 모일 경우 덩어리의 형태의 입자가 되어 흡드 실리카는 100 m<sup>2</sup>/g 이상의 매우 높은 표면적을 가지게 된다.

높은 표면적과 표면에 많은 하이드록시기를 갖는 흡드 실리카를 비극성 용매에 분산하는 경우 실리카 집합 구조는 입자표면의 하이드록시기들간의 수소 결합에 의해서 “floculation”이라 불리는 좀 더 큰 3차원 집합구조를 형성하게 된다. 이러한 실리카 입자 간의 3차원 망상구조는 분산체의 점도 상승을 가져오며 분산체는 겔과 같

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: zahori@hanyang.ac.kr

은 거동을 표시한다. 그러나 흙드 실리카를 극성 용매에 분산하면 극성 용매 분자들이 실리카 집합체표면의 하이드록시기와 우선적으로 수소결합을 형성하므로 입자 간의 수소결합이 억제되어 분산체의 점도증가는 많이 일어나지 않는다[1].

실리카 분산체에 관한 기초적인 연구는 1920년대부터 수행되기 시작했으며 대부분 친수성 실리카 입자를 물에 분산시킨 수분산체의 유변학적 거동에 대한 연구가 진행되고 있다[2-4]. 그러나 현재에는 이러한 수분산체의 전하 안정화 이론인 DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 이론만으로는 실리카 졸에서 관찰되는 모든 유변학적 거동을 설명할 수 없다는 것은 잘 알려진 사실이다.

한편, 수용성 계보다 상대적으로 매우 적은 연구가 수행되었지만, 유기 용제에서 실리카의 거동도 1970년대부터 조사되기 시작하였다. Benitez 등은 친수성 흙드 실리카가 메탄올, 에탄올, 아세톤, 다이옥산 등에 안정적인 분산체를 형성한다고 발표하였다[5]. 또한 1990년대에는 stober 법으로 제조된 실리카 입자도 유기용제에 분산시키는 경우 Benitez 등의 결과와 유사하게 안정한 분산체가 형성된다고 알려졌다[6,7].

최근 나노 기술의 발전으로 인하여 이러한 흙드 실리카를 유/무기 하이브리드 코팅 재료에 도입하는 연구가 많이 진행되고 있다[8]. 유/무기 하이브리드 코팅 재료에서 유기성분은 일반적으로 코팅도막의 유연성을 부여하는 기능을 가지며, 무기성분은 도막의 경도와 내충격성 등을 향상시키는 역할을 한다. 더욱이 나노 입자화된 무기성분을 코팅재료에 도입함으로써 도막의 투명성을 유지하면서 내스크래치성과 내마모성 등 도막의 표면물성이 향상되는 코팅 재료를 얻는 것이 가능해졌다[9]. 유/무기 하이브리드 코팅재의 개발과 발전은 졸-겔기술의 개발과 발전에 깊이 연관되어 있다. Siloxane에 결합되어 있는 유기 성분은 매우 높은 유연성을 부여할 수 있으며, 유기성분의 관능기의 종류에 따라서는 UV 경화형 하이브리드 코팅재료와 같은 도막에서 유기 네트워크를 추가로 형성하는 형태로 설계될 수 있다[10].

유기 실록산 구조를 기본으로 하는 하이브리드 코팅재료는 플라스틱, 세라믹, 유리, 금속, 종이 및 나무 등 매우 다양한 기재들의 표면물성 중 기계적 물성과 내화학성을 증진시키기 위하여 사용되고 있다.

반면에 무기성분의 망상구조로 도막이 형성되는 졸-겔코팅소재나 또는 코팅재료 내에서 유기 작용기를 포함한 유/무기 하이브리드 시스템과 다르게 유기 경화 시스템에 무기 나노입자를 단순 충전제로 사용하는 코팅 시스템에서도 도막의 표면 물성과 성능을 향상시킬 수 있다[9]. 코팅산업은 높은 반응속도와 휘발성유기용매의 미사용 등의 장점으로 UV 경화형을 포함한 광경화형 코팅시스템의 적용범위가 빠르게 확대되고 있으며, 화학소재의 성분이나 경화기 구면에서도 아크릴 시스템, 불포화 폴리에스테르/스티렌 시스템,

thiol/ene 시스템 및 양이온 시스템으로 다변화되고 있다. 자유 라디칼 중합기구를 통하여 경화반응이 진행되는 아크릴 시스템은 폴리우레탄계 도막에 비하여 경도, 투명성 및 외관 특성 등을 향상시킬 수 있기 때문에 코팅 및 도료 분야뿐만 아니라 새로운 광경화형 대체소재로서 많이 사용되고 있다[11].

광경화형 아크릴 시스템은 다른 시스템과 유사하게 올리고머, 모노머 또는 반응성 희석제, 광개시제 및 첨가제 등으로 구성되어 있으며, 용매를 배합하여 사용하기도 한다. 그러나 이러한 아크릴 시스템에 내스크래치성과 내마모성 등을 향상시키기 위하여 무기입자를 충전제로 배합하는 경우 경화도막의 투명성과 가공 유연성 및 내충격성의 저하와 더불어 시스템의 점도 상승과 도막 외관의 결함 등의 문제를 야기할 수 있다.

나노 재료는 크기, 입자 형태의 특성면에서 무기 충전제로 인하여 야기될 수 있는 문제점을 극복할 수 있는 잠재적 소재로 알려져 있다[12,13]. 그러나 나노 재료는 입자 표면의 특성과 아크릴계 용액과의 계면특성에 따라 배합 시스템의 점도와 유변학적 거동이 크게 달라지므로 나노입자 충전 광경화 도막의 물성과 성능을 제어하는 것이 매우 어렵다. 이전 연구에서 용해도 상수가 서로 다른 다양한 용매 및 이들의 혼합용매에 나노 크기의 실리카 입자를 분산시키고 분산매의 용해도 상수변화에 따른 분산계의 유변학적 거동을 살펴 보았다[14]. 본 연구에서는 광경화형 아크릴 시스템의 최적조건을 산출하기 위한 기초 연구로서 아크릴 단량체를 분산매로 사용하여 나노 실리카를 분산시킨 계에서 분산매의 하이드록시기 함량, 극성도, 분자크기 차이에 따른 분산계의 유변학적 거동을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 물질

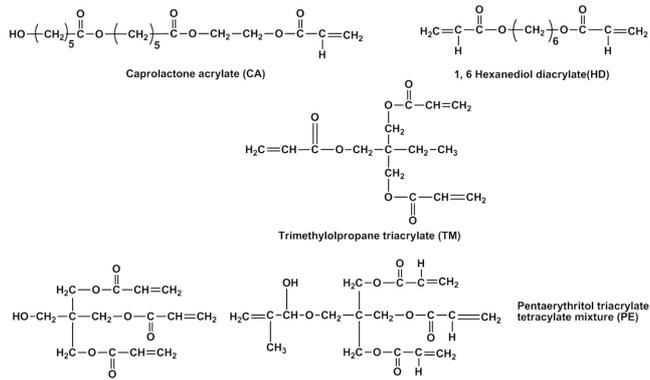
흙드 실리카는 Aerosil 200(A200; Evonik Degussa corporation)을 사용하였다. 이것은 친수성 실리카로서 BET 표면적이  $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며 1차 구형 입자(primary spherical particle)는 12 nm, 약 2.5[Si OH] group/nm<sup>2</sup> 또는 0.84 mmol/g<sup>3</sup>의 당량 특성을 가진다. A200은 120 °C 진공 oven에서 24시간 동안 건조하여 수분을 제거한 후 사용하였다. 실리카 분산체를 제조하기 위해 사용된 UV 경화형 단량체는 Caprolactone acrylate(CA, 미원스페셜티케미칼(주)), 1,6 Hexanediol diacrylate(HD, 미원스페셜티케미칼(주)), Trimethylolpropane triacrylate(TM, 미원스페셜티케미칼(주)), Pentaerythritol triacrylate & tetracrylate 혼합물(PE, AGI 社, Pentaerythritol triacrylate: Pentaerythritol tetracrylate=45:55)는 추가 정제없이 사용하였다. Isopropyl alcohol(IPA, 대정화금)은 4Å 분자체에서 24시간 동안 보관 수분 제거 후 사용하였다. Table 1에는 본 연구에 사용된 UV 경화형 단량체

Table 1. Characteristics of UV curable monomers used in this study

Chemical description	Abbreviation	<sup>1</sup> Hildebrand Solubility parameter (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>				Molecular weight	Viscosity (cps, 25 °C)
		Total ( $\delta_T$ )	Dispersion Factor ( $\delta_D$ )	Polarity factor ( $\delta_P$ )	H-bond Factor ( $\delta_H$ )		
Caprolactone acrylate	CA	9.143	6.373	6.286	1.863	344	67.0~82.0
1,6-Hexanediol diacrylate	HD	9.698	7.563	5.204	3.216	226.27	5.0~15.0
Pentaerythritoltriacrylate and tetraacrylate mixture	PE <sup>2)</sup>	10.108	6.760	5.953	4.588	352	900~1200
Trimethylolpropane triacrylate	TM	9.787	6.925	5.468	4.235	292.32	80~120

<sup>1</sup>)Value from group contribution

<sup>2</sup>)Solubility parameter value for pentaerythritol triacrylate



Scheme 1. Molecular structure of UV curable monomers used in this study.

의 특성을 나타냈었고, Scheme 1에는 단량체의 구조를 나타내었다.

2-2. 실리카 분산체의 제조

본 연구에서는 실리카 입자를 2단계 방법을 사용하여 분산체를 만들었다. 분산하고자 하는 용매에 A200를 비산먼지 형성을 최소화하면서 투입하고 분산기를 이용하여 저속 교반으로 예비 분산을 시킨다. 그 다음은 냉각 자켓이 달린 비드밀링기를 사용하여 5,000 rpm에서 20분 동안 분산하였다. 이때 사용된 비드는 1 mm zirconia bead를 사용하였다. 분산도는 입도계를 이용하여 그 측정값이 5 μm을 넘지 않도록 하여 분산을 종료하였다. 시료의 표시는 용매성분 A의 함량-UV 경화형 단량체 B B의 함량-Si 실리카 함량의 의미로 AxBy-Siz의 형태로 나타냈다. 실리카 분산체 제조는 실리카 포함 총량을 항상 100으로 조정하였다. Table 2에 본 실리카 분산체에 대한 조성을 나타내었다.

2-3. 측정

실리카 분산체의 점도 거동은 Brookfield LVDV-II+Pro를 사용하여 25 °C에서 분산 직후 측정하였다. 실리카 분산체의 유변학적 거동을 조사하기 위하여 TA instrument사의 AR-2000를 이용하여 전단속도에 따른 전단점도의 거동인 정상전단흐름을 조사하고, Advanced Rheometric Expansion System(ARES) 기능을 사용하여 주기적 진동흐름 하에서 동적 거동을 조사하였다. 모든 시험은 펠티에 플레이트를 사용하여 25 °C에서 측정하였다. 실리카 분산체의 점도에 따라 두 종류의 cone and plate geometry를 사용하였다. 저점도에서는 직경이 60 mm이고 cone angle이 1°인 큰 고정기를 사용하였고, 고 점도에서는 직경이 40 mm이며 cone angle이 2°인 작은 고정기를 사용하였다. 정상전단흐름은 우선 전단속도의 범위를 10<sup>-1</sup>~10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>으로 하였다. 동적 거동은 각각의 시료에 대하여 dynamic stress sweep을 사용하여 linear-viscoelastic(LVE) 영역에서 stress의 범위를 결정한 후에 새로운 시료를 load시키고 미리 결정된 LVE stress를 이용하여 frequency sweep을 수행하였다. 이때 dynamic stress sweep 실험을 토대로 전단 변형률 값은 1로 고정하고 진동을 10<sup>-1</sup>~10<sup>2</sup>(rad/s)로 증가시키면서 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')을 측정하였다. 동적 거동을 측정하기 전에 1 s<sup>-1</sup>에서 60초 간 먼저 전단력을 주었고 120초 동안 정지시켰다. 이러한 공정은 시료에 존재하는 전단 이력을 제거하기 위해 필요하며 시료가 평형 상태가 되게 한다[15].

Table 2. Recipe of silica dispersion contained various UV curable acrylate monomers

Sample No	UV curable monomer (wt%)				Solvent (wt%)	SiO <sub>2</sub> (wt%)
	CA	PE	HD	TM		
CA10-Si 8	92.0					8.0
CA8HD2-Si 8	73.6		18.4			8.0
CA6HD4-Si 8	55.2		36.8			8.0
CA2HD8-Si 8	36.8		55.2			8.0
HD10-Si 8			92.0			8.0
IP8CA2-Si 8	18.4				73.6	8.0
IP6CA4-Si 8	36.8				55.2	8.0
IP4CA6-Si 8	55.2				36.8	8.0
IP2CA8-Si 8	73.6				18.4	8.0
CA10-Si 8	92.0					8.0
IP8PE2-Si 8		18.4			73.6	8.0
IP6PE4-Si 8		36.8			55.2	8.0
IP4PE6-Si 8		55.2			36.8	8.0
IP2PE8-Si 8		73.6			18.4	8.0
PE10-Si 8		92.0				8.0
IP8HD2-Si 8			18.4		73.6	8.0
IP6HD4-Si 8			36.8		55.2	8.0
IP4HD6-Si 8			55.2		36.8	8.0
IP2HD8-Si 8			73.6		18.4	8.0
HD10-Si 8			92.0			8.0
IP8TM2-Si 8				18.4	73.6	8.0
IP6TM4-Si 8				36.8	55.2	8.0
IP4TM6-Si 8				55.2	36.8	8.0
IP2TM8-Si 8				73.6	18.4	8.0
TM10-Si 8				92.0		8.0

3. 결과 및 토론

3-1. 혼합 UV 경화형 단량체계 실리카 분산체의 유변학적 거동

한쪽 말단에 하이드록시기 가진 CA와 이중 결합 만을 가지고 있는 단량체 HD를 단독 또는 혼합하여 실리카를 분산한 계에 대해 유변학적 거동을 살펴 보았다. CA는 하이드록시기 영향으로 용해도 상수의 극성값(δ<sub>p</sub>=6.286)이 가장 크고 HD(δ<sub>p</sub>=5.204)는 하이드록시기와 같은 관능기가 없기 때문에 극성값이 가장 낮게 나타났다[16].

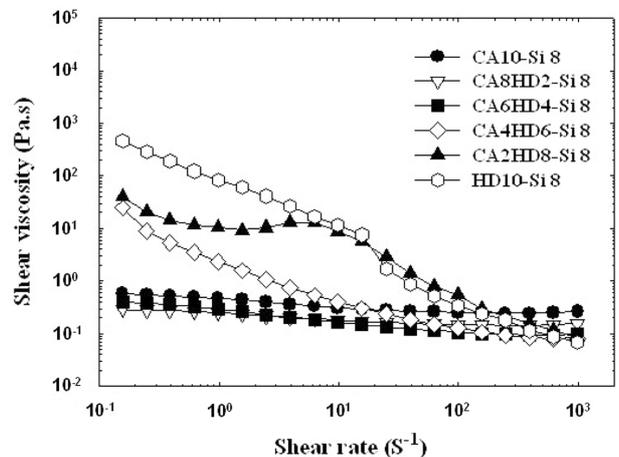


Fig. 1. Shear viscosity as a function of the shear rate for CAxHDy-Si 8 series.

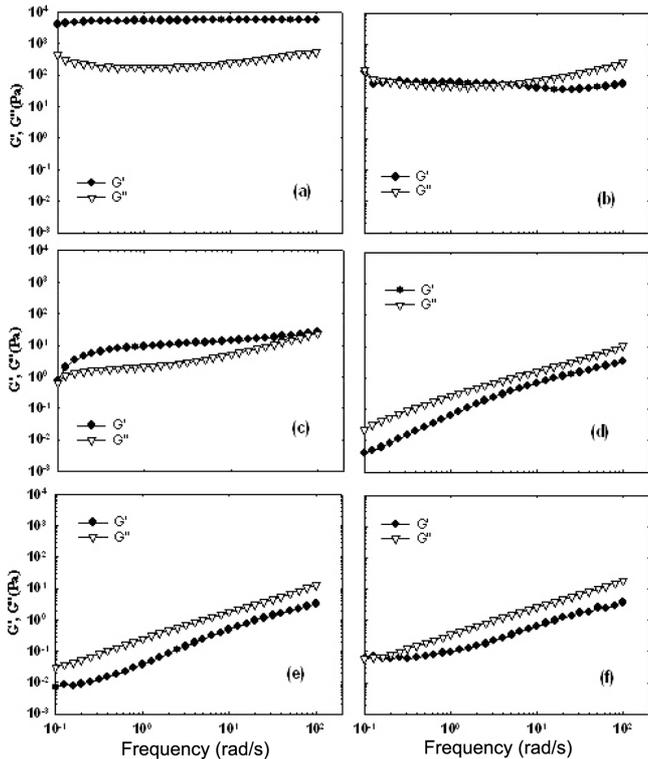


Fig. 2. Elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli as function of the frequency for CAxHDy-Si 8 dispersion series: (a)HD10-Si 8 dispersion, (b)CA2HD8-Si 8 dispersion, (c)CA4HD6-Si 8 dispersion, (d)CA6HD4-Si 8 dispersion, (e)CA8HD2-Si 8dispersion, (f)CA10-Si 8 dispersion.

Fig. 1은 이 계에 대한 전단 속도에 따른 전단 점도를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 HD10-Si 8은 457 Pa·s, CA2HD8-Si 8은 40 Pa·s, CA4HD6-Si 8은 24 Pa·s로 HD의 함량이 낮아짐에 따라 전단 속도가  $0.1 \text{ s}^{-1}$ 일 때의 점도가 점점 낮아지는 거동을 보인다. 이 세가지 분산체는 전단 속도에 따라 점도가 낮아지는 비 뉴턴 흐름을 보여 주고 있다. 반면 그 외의 분산체는 전단 속도가  $0.1 \text{ s}^{-1}$ 일 때 전단 점도가  $0.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 로 전단 속도에 따라 전단 점도가 일정한 뉴턴 흐름을 나타낸다. CA의 함량이 일정 비율 증가함에 따라 실리카 입자의 실란올기와 CA의 하이드록시기 간의 수소 결합이 먼저 일어나고, 실리카 표면 하이드록시기 간의 수소 결합에 의한 3 차원 망상구조형성을 억제한 결과이다. 극성이 높은 용매(또는 단량체)가 실리카 입자와 수소결합을 하여 실리카 표면에 용매화 층을 형성한다. Fig. 2는 주기적 진동하에 동적 거동을 나타낸 것이다. 실리카 분산체에 대한 진동스펙트럼(즉, 진동에 따른 저장탄성률( $G'$ )과 손실탄성률( $G''$ )의 변화)은 계에 존재하는 미세구조를 증명할 수 있다[17]. CA 함량이 40 wt%인 Fig. 2(c)까지는  $G'$ 이  $G''$ 보다 높은 겔의 형태를 나타낸다. CA 함량이 그 이상이 되면 진동에 따라 탄성률이 의존하는 안정한 sol의 형태를 보여 준다. 입자겔의  $G'$ 은 그 망상구조의 강직성과 관련이 있다고 보고되었다[18]. HD10-Si8은 약 4,000 Pa, CA2HD8-Si8은 약 134Pa, CA4HD6-Si8은 약 10 Pa로 CA의 함량이 늘어 남에 따라  $G'$ 은 점점 낮아지는 경향이 나타난다. CA의 함량이 증가함에 따라 망상구조의 강직성이 줄어들며 결국에는 안정한 졸의 형태를 나타내게 된다.

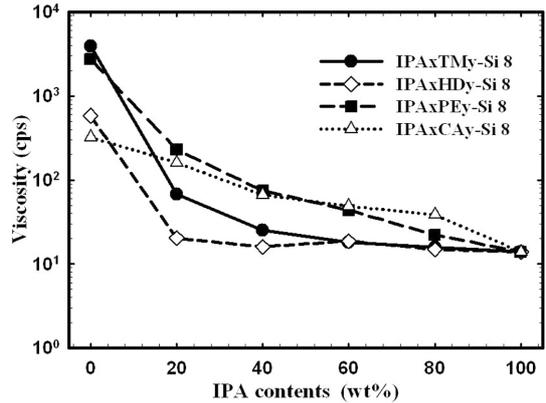


Fig. 3. Log scale viscosity of silica dispersions as a function of IPA contents for IPAxTMy-Si 8, IPAxHDy-Si 8, IPAxPEy-Si 8 and IPAxCAy-Si 8 series.

3-2. UV 경화형 단량체, IPA 혼합 실리카 분산체계의 점도 거동

극성이 서로 다른 두 단량체를 혼합하였을 때 유변학적 거동은 극성이 높은 물질의 함량이 높아지면 입자들이 응집되지 않는 안정한 졸의 형태를 보여 준다는 것을 알았다. 본 절에서는 극성이 다른 단량체와 극성이 높은 용매인 IPA를 혼합하여 실리카를 분산했을 때의 점도 거동을 살펴보았다. 도료와 코팅제의 실질적인 계에서는 도장 작업성, 저장 안정성의 이유로 용매를 20~60 wt% 투입하여 사용하는 것이 일반적이다. 따라서 용매를 혼합하여 거동을 살펴보는 것은 산업적이 응용 면에서 매우 중요하다. Fig. 3은 UV 경화형 단량체, 용매 IPA를 사용한 실리카 분산체의 점도 거동을 IPA의 함량에 따라 나타낸 것이다. IPA가 혼합되지 않은 경우 TM10-Si8은 3,900cps, PE10-Si8는 3,199cps, HD10-Si8는 580cps 그리고 CA10-Si8은 439 cps를 나타내었다. 이러한 점도 차이는 극성기 유무에 따라 해석하기보다는 UV 단량체의 점도와 더 밀접하게 관계가 있다고 볼 수 있다. Table 1에서 단량체의 점도를 순서대로 배열해 보면 PE > CA > TM > HD 순 이다. 그러나 분산체의 점도를 분산매의 점도를 나눈 상대 점도의 개념에서 보면 HD > TM > CA > PE의 순 이다. IPA를 혼합한 경우에는 하이드록시기를 함유한 CA와 PE는 IPA의 함량이 많아짐에 따라 점도가 완만히 하강하는 경향을 보이는 반면 하이드록시기를 함유하지 않은 HD와 TM의 경우 IPA의 함량이 늘어남에 따라서 점도가 급격히 하강하는 것을 볼 수 있다. 하이드록시기를 가진 단량체계 실리카 분산체는 IPA에 의한 점도의 영향이 적은 반면, 하이드록시기가 없는 단량체계 실리카 분산체는 IPA 함량에 따라 영향을 더 많이 받는다는 것을 알 수 있다.

3-3. UV 경화형 단량체, IPA 혼합 실리카 분산계의 유변학적 거동

Fig. 4, 5는 가장 극성이 큰 단량체인 CA와 IPA의 함량을 변화시키면서 혼합한 후에 실리카 함량은 8 wt%로 고정 분산한 실리카 분산체 IPAxCAy-Si8 계의 유변학적 거동의 변화를 나타낸 것이다. UV 경화형 단량체는 알칸의 성질 때문에 소수성이 나타나고 아크레이트 관능기가 증가함에 따라 친수성은 증가하는 경향이 있다. 즉 단관능 알칸은 다관능 알칸에 비해 더욱 소수의 성질을 나타낸다 [17]. Fig. 4는 전단 속도에 따른 전단 점도의 거동을 나타낸 것이다. IPA의 함량에 관계 없이 모든 분산체가 전단속도에 따라 전단 점도가 0.01~0.1 Pa·s로 일정한 뉴턴 흐름의 거동을 나타내고 있다. Fig. 5는  $G'$ 과  $G''$ 을 진동에 따라 나타낸 것이다. 모든 그래프가 진동에

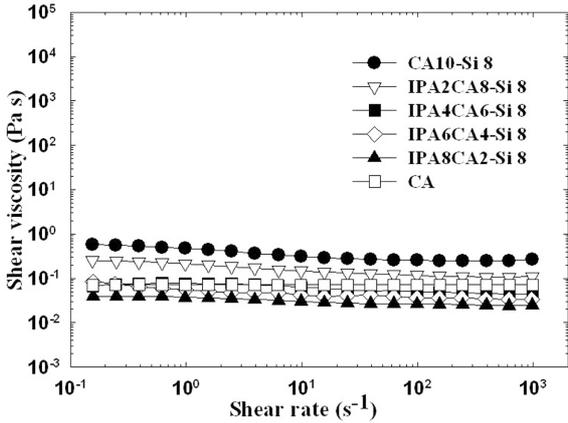


Fig. 4. Shear viscosity as a function of the shear rate for IPACAY-Si 8 series and CA.

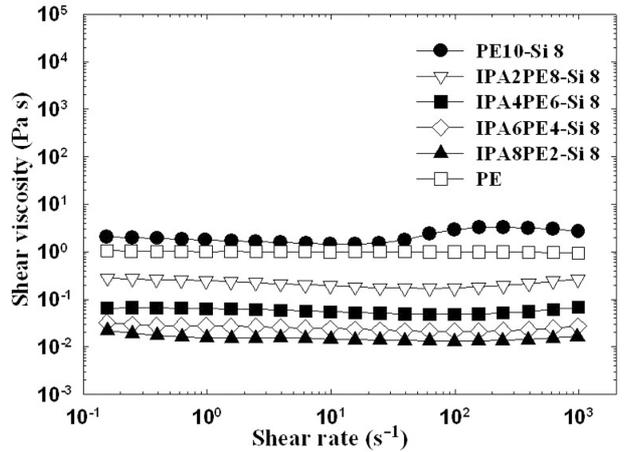


Fig. 6. Shear viscosity as a function of the shear rate for IPAXPEY-Si 8 series and PE.

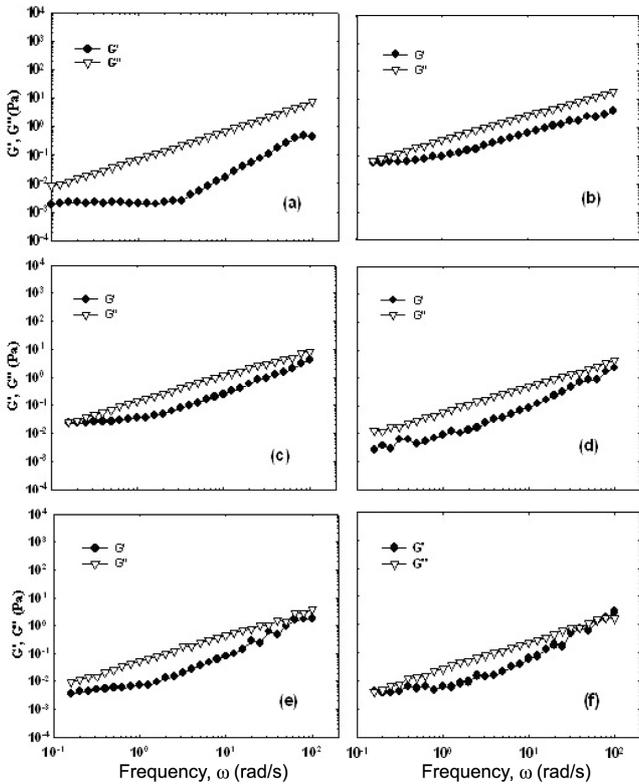


Fig. 5. Elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli as function of the frequency for IPACAY-Si8 dispersion series: (a)CA, (b)CA10-Si8 dispersion, (c)IPA2CA8-Si8 dispersion, (d)IPA4CA6-Si8 dispersion, (e)IPA6CA4-Si8 dispersion, (f)IPA8CA2-Si 8 dispersion.

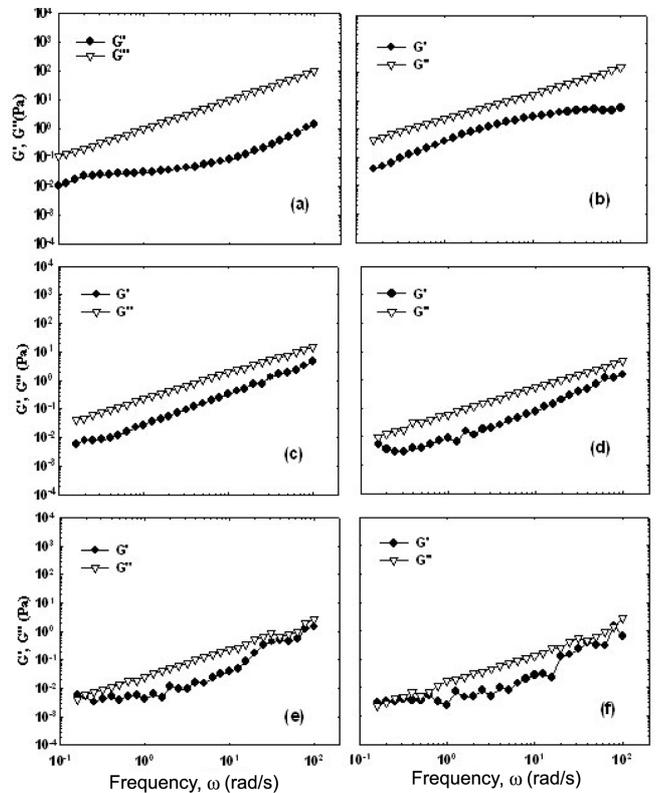


Fig. 7. Elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli as function of the frequency for IPAXPEY-Si8 dispersion series: (a)PE, (b)PE10-Si8 dispersion, (c)IPA2PE8-Si8 dispersion, (d)IPA4PE6-Si8 dispersion, (e) IPA6PE4-Si8 dispersion, (f)IPA8PE2-Si 8 dispersion.

따라 탄성률이 증가하며  $G''$ 이  $G'$ 보다 높은 안정한 sol의 형태의 동적 거동을 나타낸다. 이것은 CA가 하이드록시기를 포함하여 실리카 입자의 표면 실란올기와 수소 결합을 많이 할 수 있고 구조상 입체 장애 효과에 의한 점도 상승이 일어나지 않는 선형 구조를 가지기 때문이다. 따라서 극성이 높은 용매의 결과와 동일하게 실리카 입자에 대한 용매화 효과로 실리카가 응집되지 않는 안정한 졸 형태의 분산체를 형성하는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 6, 7은 하이드록시기를 포함하고 이중결합이 여러 개 있는 다관능성 단량체인 PE와 IPA의 함량을 변화시키면서 혼합한 후에

실리카 함량은 8 wt%로 고정 분산한 실리카 분산체 IPAXPEY-Si8의 유변학적 거동을 나타낸 것이다. Fig. 6은 IPA의 함량에 관계없이 모든 분산체가 전단 속도에 따라 전단 점도가 일정한 뉴턴 흐름의 거동을 나타내고 있으며 PE 단독의 거동과 동일하다. IPACAY-Si8과 유사한 거동을 나타내며 단량체의 점도의 영향 (CA: 67~82 cps/25 °C, PE: 900~1,200 cps/25 °C)과 선형구조가 아닌 벌크한 구조 영향으로 전단 속도가 낮은 영역에서는 점도는 IPACAY-Si8에 비해 상대적으로 높게 나타나고 있다. Fig. 7은  $G'$ 과  $G''$ 을 주기적 진동에 따라 나타낸 것이다. 모든 그래프가 진동에 따라 탄성률이

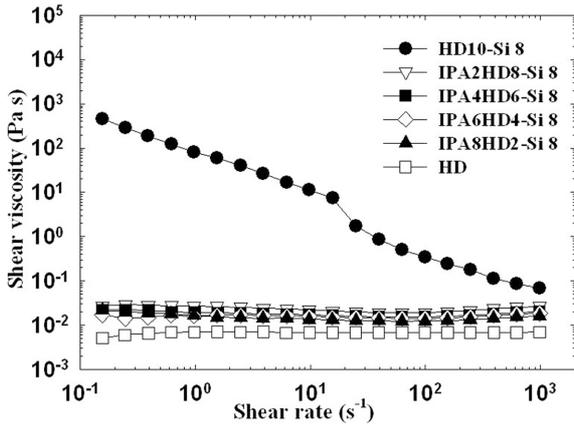


Fig. 8. Shear viscosity as a function of the shear rate for IPAxHDy-Si 8 dispersion series and HD.

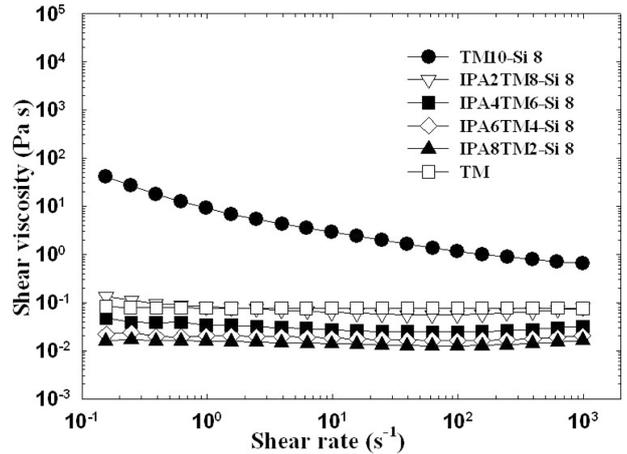


Fig. 10. Shear viscosity as a function of the shear rate for IPAxTMy-Si 8 series and TM.

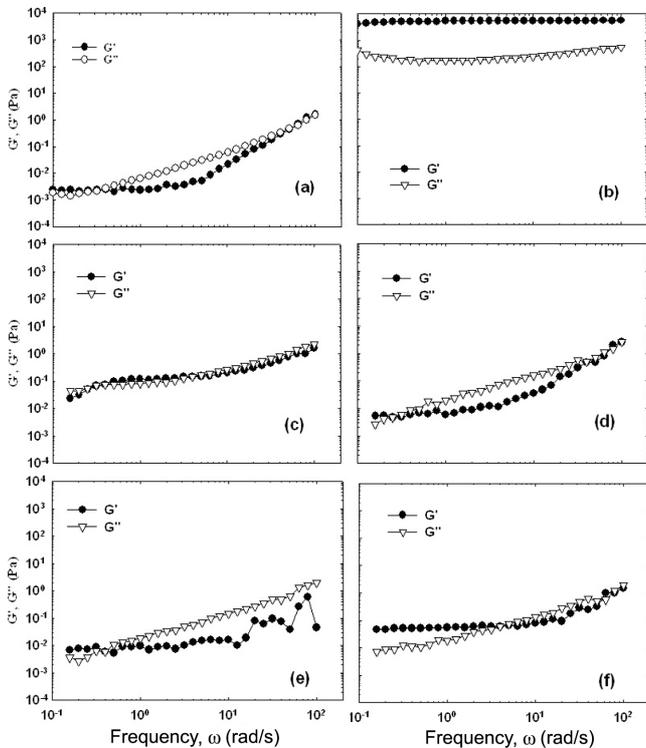


Fig. 9. Elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli as function of the frequency for IPAxHDy-Si 8 dispersion series: (a)HD, (b)HD10-Si 8 dispersion, (c)IPA2HD8-Si 8 dispersion, (d)IPA4HD6-Si 8 dispersion, (e) IPA6HD4-Si 8 dispersion, (f)IPA8HD2-Si 8 dispersion.

의존하지 않고  $G''$ 이  $G'$ 보다 높은 즉 입자가 응집되지 않는 안정한 sol 형태의 동적 거동을 나타낸다. Fig. 3의 IPAxCAx-Si8과 IPAxPEx-Si8의 점도 거동과 비교해 보면 이 두 단량체는 친수성이 강하고 하이드록시기를 포함하고 있기 때문에 다른 소수성의 단량체와 달리 IPA 혼합량이 증가하더라도 급격한 점도 하강이 일어나지 않는다. 단량체의 하이드록시기가 IPA와 함께 수소 결합에 의한 실리카 표면에 용매화 효과를 부여한다는 것을 보여준다.

Fig. 8, 9는 하이드록시기를 포함하지 않고 선형 구조를 가진 2관능성 단량체인 HD에 IPA의 함량을 변화시키면서 혼합한 후에 실리카 함량은 8 wt%로 고정 분산한 실리카 분산체 IPAxHDx-Si8의 유변학적 거동의 변화를 나타낸 것이다. HD10-Si8은 전단 속도에

따라 전단 점도가 낮아지는 의소성유체의 거동을 나타내다가 IPA가 혼합되어 있는 그 외의 분산체는 전단 속도에 따라 전단 점도가 일정한 거동을 나타내는 뉴턴 흐름 거동으로의 전환이 급격히 일어난다. 이것은 Fig. 3의 점도 거동과 유사하다는 것을 알 수 있다. 즉 IPA가 혼합되지 않았을 경우 실리카 표면의 실라놀기와 수소 결합을 할 수 없어 입자가 응집되어 있는 겔의 형태를 나타내다가 IPA 함량이 늘어남에 따라 점도가 수소 결합에 의한 용매화 효과로 인해 점도가 급격히 낮아지고 일정해지는 뉴턴 흐름 거동을 나타낸다. Fig. 9는 분산체의 미세 구조가 IPA의 혼합량에 따라 강하게 의존하는 것을 볼 수 있다.  $G'$ 을 비교해 보면 HD10-Si 8( $G' \approx 4,755$  Pa@ 0.16 rad/s), IPA2HD8-Si 8( $G' \approx 0.02$  Pa), IPA4HD6-Si 8( $G' \approx 0.005$  Pa), IPA6HD4-Si 8( $G' \approx 0.0069$  Pa), IPA8HD2-Si 8( $G' \approx 0.047$  Pa)이며 IPA의 함량에 따라 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 또한 HD10-Si8은  $G'$ 이  $G''$ 보다 높은 겔의 형태를 나타내며 IPA의 함량이 늘어남에 따라  $G''$ 이  $G'$ 보다 높은 안정한 졸의 형태로 전환되어 간다.

Fig. 10, 11은 하이드록시기를 포함하지 않고 벌크한 구조를 가진 3관능성 단량체인 TM에 IPA의 함량을 변화시키면서 혼합한 후에 실리카 함량은 8 wt%로 고정 분산한 실리카 분산체 IPAxTMy-Si8의 유변학적 거동을 나타낸 것이다. 전단 속도에 따라 전단 점도를 나타내고 있는 Fig. 10은 IPAxHDy-Si8과 유사한 경향을 보이고 있다. 0.1 s<sup>-1</sup>의 전단 속도에서의 전단 점도는 HD10-Si8은 9 Pa·s이고 TM10-Si8은 41 Pa·s의 점도를 나타낸다. 이러한 차이는 선형 구조와 벌크한 구조의 분자 차이와 단량체의 점도 차이로 볼 수 있다. 그러나 IPA가 20 wt% 이상 혼합되면 점도는 전단 속도에 일정한 뉴턴 흐름 거동을 나타낸다. Fig. 12, 13은 IPAxHDy-Si 8 series와 유사한 거동을 나타내고 있다.  $G'$ 을 비교해 보면 TM10-Si8 ( $G' \approx 5.7$ Pa), IPA2TM8-Si8( $G' \approx 0.25$  Pa), IPA4TM6-Si8( $G' \approx 0.007$ Pa), IPA6TM4-Si8( $G' \approx 0.04$  Pa), IPA8TM2-Si8( $G' \approx 0.15$  Pa)이며 IPA의 함량이 늘어남에 따라 줄어드는 것을 알 수 있다. TM10-Si8과 IPA2TM8-Si8은 탄성이 있는 겔의 거동을 하며 그 외의 분산체는 입자의 응집이 없는 점탄성 거동을 나타내거나 순수한 점성 거동을 나타낸다.

점도 거동과 유변학적 거동을 다음과 같이 정리할 수 있다. CA, PE를 사용한 경우 단량체의 하이드록시기 또는 IPA의 하이드록시기와 실리카 표면의 실라놀기 간의 수소 결합이 동시에 일어나며

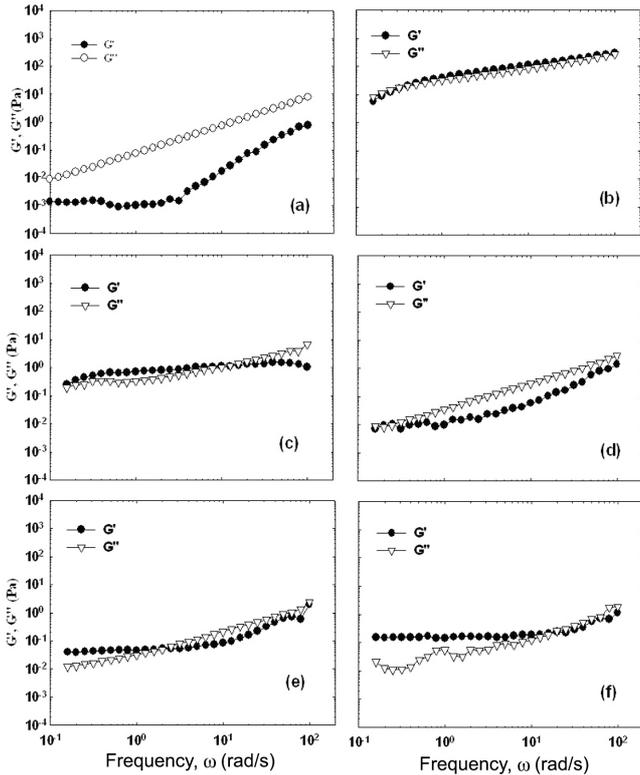


Fig. 11. Elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli as function of the frequency for IPAxTMy-Si8 dispersion series: (a)TM, (b)TM10-Si8 dispersion, (c)IPA2TM8-Si8 dispersion, (d)IPA4TM6-Si8 dispersion, (e)IPA6TM4-Si8 dispersion, (f)IPA8TM2-Si8 dispersion.

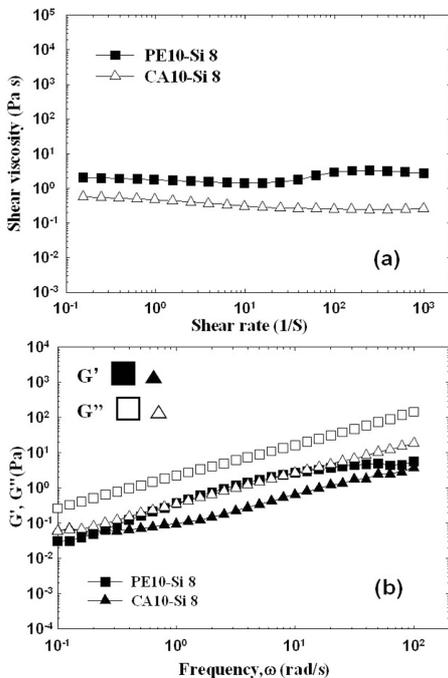


Fig. 12. Effect of molecular shape of OH contained monomer on the rheology of PE10-Si 8 and CA10-Si 8 dispersion: (a)steady state rheology (b)dynamic rheology.

IPA에 비해 단량체의 점도가 상대적으로 높기 때문에 점도의 하강이 완만히 일어난다. 이는 전단 속도에 따른 전단 점도가 일정한 안

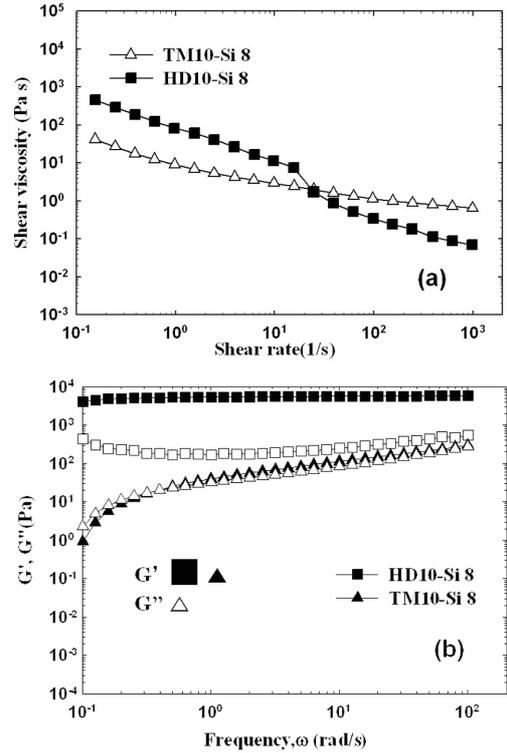


Fig. 13. Effect of molecular shape of monomers without hydroxyl group on the rheology of HD10-Si 8 and TM10-Si 8 dispersion: (a)steady state rheology (b)dynamic rheology.

정한 졸의 상태를 의미하는 것이며 동적 거동에서도  $G''$ 이  $G'$ 보다 높은 안정한 졸의 거동을 하고 있다. 하이드록시기를 함유하지 않는 HD와 TM의 점도 거동의 경우는 TM의 경우는 약 40 wt%, HD의 경우는 20 wt% 이상의 IPA가 혼합되면 점도가 일정하게 낮게 유지되었다. 이는 유변학적 거동도 동일한 결과를 보이고 있다. 하이드록시기 유무가 실리카 분산체의 점도거동에 영향을 준다는 것을 알 수 있었으며 이러한 현상은 Khan 등이 제시한 용매화 효과로 설명이 가능하다. 그들은 실리카 분산체의 졸과 겔의 구분은 분산매의 수소 결합 능력이라고 밝혔다. 그들의 연구 결과에 따르면 흡수 실리카 입자는 수소 결합을 할 수 있는 용매 내에서는 안정한 졸을 형성하고 반대로 수소 결합 능력이 낮은 용매 내에서는 실리카 표면의 실란올기 사이의 수소결합에 의한 망상구조의 겔을 형성한다. 용매 분자가 실리카 표면의 실란올기와 수소 결합을 형성함으로써 용매 분자가 실리카 분자 표면에 배열을 하게 된다. 이것으로 실리카 입자를 코팅하는 용매화층을 만든다. 이 용매화층 내부에서 용매 분자의 강한 결합력은 입자가 서로 접촉하는 것을 막는 근거리 반발력을 나타낼 수 있다. 그러나 수소 결합 능력이 적은 용매의 경우는 겔이 형성되는데, 이는 용매화 층이 형성되지 못하고 실리카 입자 표면의 실란올 그룹 간의 직접적인 수소 결합 때문이다[19].

### 3.4. UV 경화형 단량체의 구조에 따른 실리카 분산체의 유변학적 거동 비교

Fig. 12는 친수성 단량체인 CA10-Si8와 PE10-Si8 분산체에 대한 전단 속도에 따른 전단 점도의 거동 및 동적 거동을 나타낸 것이다. CA10-Si8은 0.24~0.58 Pa·s를 PE10-Si8은 2.05~3.30 Pa·s의 전단 점도의 범위의 뉴턴흐름의 특성을 나타낸다. 이러한 점도의 차이는

PE(900~1,200 cps)와 CA(67~82 cps)의 점도 차이에서 기인한 것이다. 그러나 Fig. 12(b)의 동적 거동의 결과에서는 두 분산체의 G'이 G''보다 높게 나타나는 것으로 보아 실리카가 응집되지 않는 안정한 졸의 거동을 나타낸다. G'을 비교해 보면 PE-Si 8이 CA-Si8보다 약 10배 정도 높은 값을 갖는데 이것은 전단 점도에서의 차이와 유사하다. 따라서 하이드록시기를 가지고 있는 단량체의 경우는 실리카에 대한 용매화 효과로 인해 안정한 졸을 나타내며 전단 점도 및 G'은 단량체 자체 점도의 영향을 받을 수 있다. Fig. 13은 하이드록시기를 가지지 않는 TM10-Si8과 HD10-Si8의 유변학적 거동을 나타낸 것이다. 전단 속도에 따른 점도가 감소하는 비뉴턴의 흐름을 나타낸다. 동적 거동에서는 HD10-Si8은 진동에 따라 탄성률이 독립적인 겔을 나타내는 반면 TM10-Si8은 진동에 의존하는 실리카가 약하게 응집되어 있는 겔을 나타낸다. TM의 경우 점도는 80~120 cps인 데 비해 HD의 점도는 5~15 cps이다. 하이드록시기가 없는 단량체에서 이러한 분산체의 특성은 단량체의 점도보다는 구조적인 차이에 기인한 것으로 볼 수 있다. HD10-Si8의 경우는 점도도 낮고 실리카와 수소 결합을 하여 용매화 효과를 부여할 수 있는 능력이 적어 실리카 간의 수소 결합에 의한 망상구조를 형성하게 한다. TM10-Si8의 경우 실리카와 수소 결합을 할 수 있는 능력은 적지만 분자가 커서 실리카의 실란올기 간의 수소 결합을 입체 장애로 막는 역할을 하기 때문인 것으로 보인다[18].

#### 4. 결 론

하이드록시기를 포함하지 않은 단량체 분산매에서 실리카 분산체는 분자 크기가 커짐에 따라 입체장애 효과로 인해 저장 탄성률이 낮은 실리카가 약하게 응집된 겔이 형성되나, 친수성 용매인 IPA를 첨가하는 경우에는 겔에서 안정한 졸로 변화시킬 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 하이드록시기를 포함한 단량체 분산매의 실리카 분산계에서는 단량체의 점도가 증가할수록 손실 탄성률이 높은 졸이 형성되었다. 이것은 UV 경화형 단량체로 이루어진 분산매나 용매를 포함한 분산매에 흡수 실리카를 분산시킨 분산계의 유변학적 성질에 하이드록시기 유무, 극성도, 분자 크기 및 점도 등이 모두 영향을 미치고 있으나, 하이드록시기를 갖는 단량체의 함유량이 가장 큰 영향을 미치고 있음을 의미한다. 따라서 아크릴계 광경화형 유/무기 하이브리드 코팅재료의 최적설계와 가공물성의 최적화에는 분산입자/분산매 계면사이의 수소결합과 분산매 내의 실리카의 함량이나 크기에 대한 정밀한 검토가 필요하다고 생각된다.

#### 참고문헌

1. Degussa Technical Bulletins: Basic Characteristics of Aerosil (No. 11), Degussa Corp, Akron, OH(1993).
2. Greenberg, S. A., Jarnutowski, R. and Chang, T. N., "The Behavior of Polysilicic Acid. II. The Rheology of Silica Suspensions," *J. Colloid Sci.*, **20**(1), 20-43(1965).
3. Allen, L. H. and Matjevic, E., "Stability of Colloidal Silica: I. Effect of Simple Electrolytes," *J. Colloid Interface Sci.*, **31**(3), 287-296 (1969).

4. Harding, R. D., "Stability of Silica Dispersions," *J. Colloid Interface Sci.*, **35**(1), 172-174(1971).
5. Benitez, R., Contreras, S. and Goldfarb, J., "Dispersions of Methylated Silica in Mixed Solvents," *J. Colloid Interface Sci.*, **36**(1), 146-150(1971).
6. Vincent, B., Kiraly, Z., Emmett, S. and Beaver, A., "The Stability of Silica Dispersions in Ethanol/Cyclohexane Mixtures," *Colloids Surf.*, **49**, 121-132(1990).
7. Kiraly, Z., Turi, L., Dekany, I., Bean, K. and Vicent, B., "Van Der Waals Attraction Between Silica Particles in a Binary Solvent System," *Colloid Polym Sci.*, **274**(8), 779-787(1996).
8. Bauer, F., Ernst, H., Decker, U., Findeisen, M., Glasel, H. J., Hartman, E., Langguth, H., Mehnert, R. and Penker, C., "You Have Full Text Access to This Content Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting Onto Nanoparticles, 1. FTIR and Multi-nuclear NMR Spectroscopy to the Characterization of Methacryl Grafting," *Macromol. Chem. Phys.*, **201**(18), 2654-2659(2000).
9. Schwalm, R., *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*, Elsevier(2007).
10. Gigant, K., Posset, U., Schottner, G., Baia, L., Kiefer, W. and Popp, J., "Inorganic-Organic Cross-Linking in UV Curable Hard Coats Based Upon Vinyltriethoxysilane-Tetraethoxysilane-Polyfunctional Acrylate Hybrid Polymers: A Raman Spectroscopic Study," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 369-373(2003).
11. Im, J. K., "Preparation and Properties of Photocurable Aliphatic Epoxy Modified Acrylates and Hyperbranched Acrylates," Ph. D. Dissertation, Hanyang University, Seoul, Korea(2005).
12. Peschel, G., Belouschek, P., Muller, M. and Konig, R., "The Interaction of Solid Surfaces in Aqueous Systems," *Colloid Polym. Sci.*, **260**(4), 444-452(1982).
13. Sawitowski, T., "The Use of Nanoadditives to Improve Scratch Resistance of Radiation Curable Coatings," *Proc. RadTech 2006, Conference*, Chicago, IL(2006).
14. Ahn, J. B. and Noh, S. T., "The Rheology of the Silica Dispersion System with Single and Mixed Solvent," *Appl. Chem. Eng.*, **20**(6), 685-691(2009).
15. Raghavan, S. R. and Khan, S. A., "Shear-induced Microstructural Changes in Flocculated Suspensions of Fumed Silica," *J. Rheol.*, **39**(6), 1311-1325(1995).
16. Lujean, B. and Josh, O., *Paint and Coating Industry.*, March, (2003).
17. Russel, W. B., Saville, D. A. and Schowalter, W. R., *Colloidal dispersion*, Cambridge Univ. Press, New York(1989).
18. Raghavan, S. R., Hou, J., Baker, G. L. and Khan, S. A., "Colloidal Interactions between Particles with Tethered Nonpolar Chains Dispersed in Polar Media: Direct Correlation between Dynamic Rheology and Interaction Parameters," *Langmuir.*, **16**(3), 1066-1077(2000).
19. Raghavan, S. R., Khan, S. A. and Walls, H. J., "Rheology of Silica Dispersions in Organic Liquids: New Evidence for Solvation Forces Dictated by Hydrogen Bonding," *Langmuir.*, **16**(21), 7920-7930(2000).