

## 유-무기 하이브리드 코팅액 제조를 위한 지르코니아 표면의 소수화 개질 연구

이 수<sup>1†</sup> · 문성진<sup>1</sup> · 박정주<sup>2</sup>

<sup>1</sup>창원대학교 화공시스템공학과

<sup>2</sup>한경 TEC 기술연구소

(2017년 5월 17일 접수: 2017년 5월 29일 수정: 2017년 6월 1일 채택)

### Study on the hydrophobic modification of zirconia surface for organic-inorganic hybrid coatings

Soo Lee<sup>1†</sup> · Sung Jin Moon<sup>1</sup> · Jung Ju Park<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, 51140, Korea

<sup>2</sup>R & D Center, Hankyung TEC, Jinju, 52611, Korea

(Received May 17, 2017; Revised May 29, 2017; Accepted June 1, 2017)

**요약** : 백색을 띠고 물리적·화학적으로 안정한 지르코니아는 열전도도가 낮고 강도와 인성, 내식성이 우수하여 단열재, 내화물과 같은 고온 재료와 각종 산업용 구조세라믹스에 사용되고 있다. 이러한 지르코니아를 낮은 경도 및 굴절률 등과 같은 단점을 가진 고분자 코팅제에 도입하게 되면 화학적, 전기적, 광학적인 특성이 향상된다. 이와 같이 유기 소재에 무기 소재를 혼합하여 사용하는 유-무기 하이브리드 코팅을 목적으로 본 연구에서는 지르코니아 표면에 trimethylchlorosilane(TMCS)과 hexamethyldisilazane(HMDZ)을 사용하여 실릴화반응을 통한 -CH<sub>3</sub>기를 도입하여 소수성을 나노지르코니아 표면에 도입하였다. 소수화된 지르코니아 표면에서의 TMCS와 HMDZ에 의해 도입된 Si-CH<sub>3</sub>의 존재는 FT-IR ATR spectroscopy를 통해 확인하였고, silicon 원소의 존재를 FE-SEM/EDS와 ICP-AES를 통해 확인하였다. 또한, 개질 전후의 지르코니아를 아크릴레이트 단량체에 분산하여 침강속도를 확인하여 분산성이 향상되는 것을 확인하였다. 지르코니아 입자의 크기 및 분포는 입도 분석기를 통해 확인하였으며, BET 분석을 통해 개질 반응 전후의 비표면적은 18 m<sup>2</sup>/g 정도로 큰 변화가 없었다.

**주제어** : 지르코니아, 소수화, 클로로실란, 메틸실라잔, 유-무기 하이브리드 코팅

**Abstract** : Zirconia has white color and physical, chemical stability, also using in high temperature materials and various industrial structural ceramics such as heat insulating materials and refractories due to their low thermal conductivity, excellent strength, toughness, and corrosion resistance. If hydrophobically modified zirconia is introduced into a hydrophobic acrylate coating

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: [slee@changwon.ac.kr](mailto:slee@changwon.ac.kr))

solution, the hardness, chemical, electrical, and optical properties will be improved due to the better dispersibility of inorganic particle in organic coating media. Thus, we introduced  $-CH_3$  group through silylation reaction using either trimethylchlorosilane(TMCS) or hexamethyl-disilazane(HMDZ) on zirconia surface. The Si- $CH_3$  peaks derived from TMCS and HMDZ on hydrophobically modified zirconia surface was confirmed by FT-IR ATR spectroscopy, and introduction of silicon was confirmed by FE-SEM/EDS and ICP-AES. In addition, the sedimentation rate result in acrylate monomer of the modified zirconia showed the improved dispersibility. Comparison of the sizes of a pristine and the modified zirconia particles, which were clearly measured not by the normal microscope but by particle size analysis, provided a pulverizing was occurred by physical force during the silylation process. From the BET analysis data, the specific surface area of zirconia was approximately  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  and did not significantly change during modification process.

*Keywords* : Zirconia, Hydrophobicity, Chlorosilane, Methylsilazane, Organic-inorganic hybrid coating

## 1. 서론

원자번호 40번 원소인 지르코늄은 널리 알려진 큐빅 다이아몬드의 구성 원소이다. 지르코늄은 천연 금속 중에서 중성자를 흡수하는 정도가 가장 낮아 원자로의 구조물로도 이용되며, 지르코늄 합금은 내열성과 내부식성이 뛰어나다. 이러한 지르코늄의 산화물인 지르코늄 다이옥사이드, 즉 지르코니아는 유백색의 색상을 띠는 물질이며 물리적 성질 및 생체적합성이 뛰어나다 뿐만 아니라 열에 의하여 기전력을 발생시키고 높은 산소이온전도성을 나타내며, 물리적·화학적으로 안정하기 때문에 기계적 성질, 열적 성질 및 전기적 성질이 우수하다. 이러한 특성 때문에 단열재, 내화물과 같은 고온에서 사용되는 재료와 각종 산업용 구조세라믹스 및 고체 전해질로도 사용이 가능하다 [1-3].

또한, 지르코니아는 대표적으로 임플란트 지지체, 교정용 브라켓 등 치과 용도[4]로도 많이 사용되어져 왔으나 취성파괴로 인한 열적 및 기계적 충격으로 인해 구조재료로서 사용이 제한되어져 왔다.

지르코니아는 불안정한 지르코니아와 안정화 지르코니아, 부분안정화 지르코니아로 나뉘는데, 이는 첨가제와 조건에 따라 각각 다른 특성을 가지게 된다[5]. 그리고 우리나라에서는 산업적 용도로 나노지르코니아를 사용하고 있다. 이러한 나노 분말의 합성 방법은 분말을 제조하는 방식에

따라서 top down 방식과 bottom up 방식이 있는데, top down 방식은 물리적 방법으로 입자가 큰 분말을 볼밀링 등을 이용해 작게 만드는 것이고, bottom up 방식은 화학적 방법으로 원자나 분자들이 반응하게 하여 조립해 나가는 방식이다. 또한, 나노지르코니아 분말 합성에는 반응상태에 따라 고상반응법, 액상반응법, 기상반응법으로 구별되는데, 그 중 액상반응법은 고상법과 기상법에 비해 제조비용이 낮고 고순도 분말의 제조가 용이하며, 균일한 조성 및 크기가 제어된 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다. 그리고 액상법에 의해 제조된 분말은 출발원료 및 합성법을 변화시켜 구형, 막대형 등과 같은 분말의 형상을 제조할 수 있고, 크기 또한 제어할 수 있다[6]. 이러한 액상반응법을 이용하여 지르코니아를 합성하는 방법은 졸-겔법[7], 에멀전-석유증발법, 산화물, 수산화물 또는 염화물을 출발 물질로 하는 공침법과 수열합성법[8]이 있다. 본 연구에서 사용된 나노지르코니아 합성법은 공침법으로, 간단한 장치만으로 분말 특성을 적절히 조절할 수 있고 소성온도가 낮아 제조하기 용이하며, 한번에 다량으로 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다[9]. 이렇게 얻어진 나노지르코니아는 광학 소재의 코팅제로서 많이 사용되고 있다. 이런 용도로 사용되는 고분자 수지 재료는 가공성이 용이하고 저중량의 장점을 가지고 있으나 필름 경도가 낮아 스크래치가 쉽게 발생하고, 높은 굴절률을 기대하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다[10]. 이를 보

완하기 위하여 최근에는 유기 소재에 무기 소재를 혼합하여 사용하는 유무기 하이브리드 코팅에 관한 연구가 많이 진행되어져 왔으며, 화학적, 전기적, 광학적 특성이 우수하여 여러 분야에 사용되고 있다[11].

또한, 합성된 나노지르코니아와 같은 산화물은 표면에 하이드록시기(-OH)를 보유하고 있기 때문에 친수성으로 인한 오염 발생을 촉진시킬 수 있어 표면에 소수성 고분자 물질을 이용하여 그 표면을 물리적인 결합으로 코팅하여 이를 방지하는 방법이 있으나 강한 결합력을 기대할 수는 없을 뿐 만 아니라 결합력이 약해 분리되는 문제점이 발생할 수 있다. 또 다른 방법으로는 유기 실란 및 유기인산을 사용하여 무기 산화물과의 화학적인 결합을 이용한 표면 개질이 있다[12]. 대표적인 예로 유기 조성을 가진 화합물인 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane을 가수분해하여 실라놀기(Si-OH)로 변환시킨 뒤 무기산화물 표면의 -OH와 수소결합을 형성함으로써 접착이 어려운 무기물과 유기물의 결합력을 향상시켰다[13]. 이에 덧붙여 고분자 소재에 잘 분산된 구조를 갖는 금속 산화물 재료는 및 우수한 유연성을 코팅제에 부여할 수 있는데, 지르코니아계 하이브리드 코팅은 고굴절률과 우수한 내마모성과 고경도, 높은 열 및 화학안정성 및 유기 폴리머의 유연성과 경량과 같은 장점을 가지고 있어 다양한 범위의 소재에 적용할 수 있다[14-15].

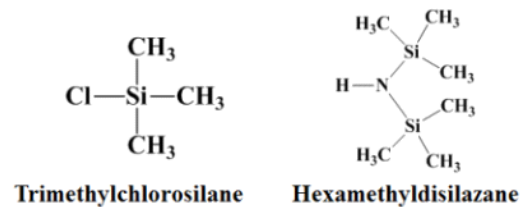
본 연구에서는 최적의 지르코니아계 하이브리드 코팅액 제조를 위하여 공침법으로 합성된 지르코니아의 표면을 화학적으로 소수화시키는 연구를 수행하였다. 즉, 아크릴레이트 단량체에 대한 분산성을 향상시키기 위해 -CH<sub>3</sub> 관능기를 가지는 trimethylchlorosilane(TMCS)와 hexamethyldisilazane(HMDZ)을 이용한 실릴화 반응을 실시하여 아크릴레이트 단량체에 대한 분산성을 확인하였고, 자외선경화를 통하여 필름의 표면에 분산된 지르코니아 입자의 분포 상태를 EDS mapping을 통해 조사하였다. 개질된 지르코니아의 표면의 변화를 FT-IR spectroscopy, FE-SEM/ EDS, ICP-AES를 통해 분석하였다. 또한, 입자크기 및 비표면적의 변화를 particle size analyzer, BET를 통해 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서는 나노지르코니아 합성법 중 하나인 공침법을 이용하여 출발물질인 지르코늄옥시클로라이드를 염기성 조건에서 공침시킨 후 원심분리기로 정제하고 하소 공정을 거쳐 합성한 2차 입자 평균입자의 크기가 약 1 μm 크기의 분말 형태의 지르코니아를 사용하였다.

지르코니아의 소수화 표면 개질을 위하여 사용된 실란은 Scheme 1에 있는 화학구조식을 가지는 Aldrich사의 TMCS와 HMDZ를 사용하였다. 그리고 세척을 위해 Daejung사의 헥산, 에탄올을 사용하였다. 또한, 표면 개질된 지르코니아의 아크릴레이트에 대한 분산성을 알아보기 위하여 한 농화성의 *o*-phenylphenoxyethyl acrylate(OPPEA)를 사용하였다.



Scheme 1. Chemical structures of silane.

### 2.2. 소수화 개질을 위한 TMCS와

#### 지르코니아의 반응

지르코니아와 TMCS를 1 : 1.5의 무게비로 반응하기 위해 Table 1에 나타난 조성대로 지르코니아와 에탄올을 혼합한 용액에 TMCS와 hexane을 혼합한 용액을 첨가하여 50 °C의 water bath에서 24시간 동안 반응하였다. 반응 후 원심분리기를 이용하여 3500 rpm으로 15분 실시한 후 층을 분리한 다음, vortex mixer로 2400 rpm으로 hexane과 혼합하여 3회 세척하였다. 세척 후 열풍건조기와 진공건조기를 이용하여 24시간 동안 완전 건조하였다.

Table 1. Compositions of S sample

Reagent	Weight (g)
ZrO <sub>2</sub>	3.00
Ethanol	27
TMCS	4.50
<i>n</i> -Hexane	25.5

### 2.3. 소수화 개질을 위한 HMDZ와 지르코니아의 반응

Table 2에 나타난 조성대로 24시간 동안 ethanol에 숙성한 지르코니아를 원심분리기를 이용해 ethanol을 분리한 후 hexane과 HMDZ를 첨가하여 50 °C의 water bath에서 24시간 동안 반응하였다. 후처리는 TMCS 개질과 같은 방법으로 실시하였다.

Table 2. Compositions of H sample

Reagent	Weight (g)
ZrO <sub>2</sub>	5.00
HMDZ	7.50
<i>n</i> -Hexane	24.5

### 2.4. 코팅 도막의 제조

1 wt%의 지르코니아를 2 mole%의 중합개시제인 1-hydroxycyclohexyl ketone을 함유하고 있는 아크릴레이트 단량체인 OPPEA에 vortex mixer로 5분간 2400 rpm으로 분산한 후 세척된 코오롱사의 PET film(30 μm)위에 바코터를 이용하여 도포한 후 500 W출력을 가진 수은 램프를 이용하여 자외선을 250초 동안 조사하여 코팅 도막을 제조하였다.

### 2.5. 분석기기 및 방법

TMCS와 HMDZ로 개질된 지르코니아의 화학적 구조 변화 peak를 확인하기 위해 FT-IR ATR spectrophotometer(일본, Shimadzu, IRTracer-100)를 사용하였고, 개질된 지르코니아 입자의 표면 morphology를 확인하고, 지르코니아 원소당 존재하는 silicon의 양을 알아보기 위하여 FE-SEM/EDS(체코, TESCAN, CZ/MIRA I LMH)를 이용하였다. 그리고 표면 개질된 지르코니아를 아크릴레이트 모노머에 대한 분산성을 확인하기 위하여 1 wt%로 OPPEA에 분산하여

일정 시간이 지난 후의 침강 정도를 확인하였으며, 이를 경화시켜 필름을 제조하고 그 표면에 분산되어 있는 지르코니아 입자의 분산 상태를 SEM/EDS(일본, Jeol, JSM-5610)의 mapping을 통해 확인하였다. 표면 개질 전후의 지르코니아 입자의 평균 크기와 분포는 particle size analyzer(프랑스, Cilas 1090)을 이용하였다. 또한, 표면 개질된 지르코니아 표면에 존재하는 silicon 원소의 함량을 알아보기 위해 ICP(일본, Shimadzu, ICPE9000)을 사용하였고, 비표면적을 확인하기 위하여 BET(일본, BEL Japan, BELSORP-mini II)를 사용하였다. 코팅 도막의 가시광선 영역의 투과도를 확인하기 위해 UV/Vis Spectrometer (일본, Shimadzu, UV2100)를 이용해 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. TMCS로 소수화 개질된 지르코니아의 특성

TMCS의 FT-IR spectrum(Fig. 1(A))은 2965 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C-H stretching peak가 나타나고, 852, 1250 cm<sup>-1</sup>에서 Si-C-H 결합 peak가 나타난다[16-17]. 그러나 본 실험에 사용된 TMCS는 1070 cm<sup>-1</sup>과 820 cm<sup>-1</sup>에서 화학 구조 상 존재하지 않는 Si-O-C와 Si-O- 결합 peak가 각각 나타난 것으로 보아 일부 TMCS가 반응전에 가수 분해되어 자체끼리 축합되었기 때문으로 판단된다[18]. 그리고 건조가 완료된 지르코니아를 FT-IR ATR 분석을 통해 화학적 구조를 확인한 결과, Fig. 1(C)에 나타난 바와 같이 1250 cm<sup>-1</sup> 부근에서 미미하지만 TMCS의 Si-C-H 결합의 존재를 통하여 S sample의 소수화 개질을 확인할 수 있었다. 또한, Zr-O 결합 peak인 600-800 cm<sup>-1</sup>에서의 피크의 영향은 거의 발견되지 않았으나 전체 투과도는 개질전의 지르코니아에 비해 증가하였다[19].

TMCS에 의해 개질된 나노지르코니아의 표면 형상을 확인하기 위하여 FE-SEM을 통해 Fig. 2에 나타난 결과 개질하지 않은 지르코니아와 개질된 지르코니아의 입자 크기는 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 개질반응으로 인한 입자의 크기 변화에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 보인다. 이는 뒤에 제시된 PSA에 의한 입자 분포의 결과와 동일한 것이다. 또한, 개질된 지르코니아 표면에서의 silicon 존재 유무를 확인하기 위해

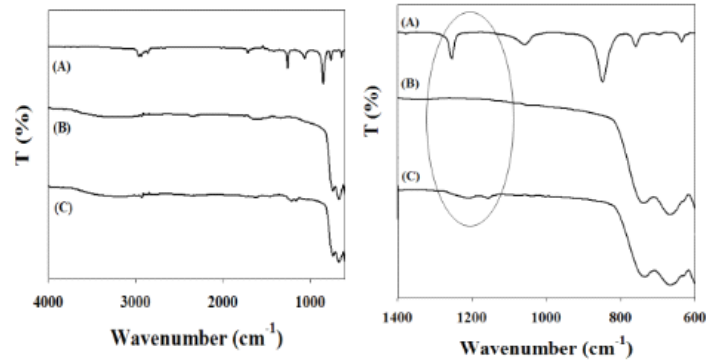


Fig. 1. FT-IR ATR spectra of ZrO<sub>2</sub> with TMCS; (A) TMCS, (B) original ZrO<sub>2</sub>, (C) S sample.

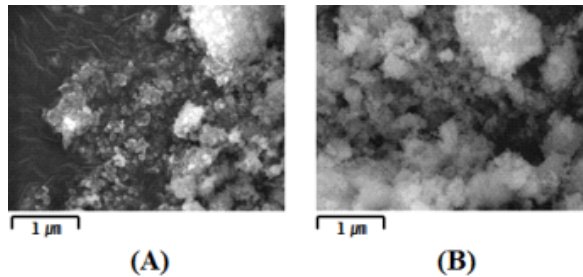


Fig. 2. FE-SEM photos of ZrO<sub>2</sub>; (A) original ZrO<sub>2</sub>, (B) S sample.

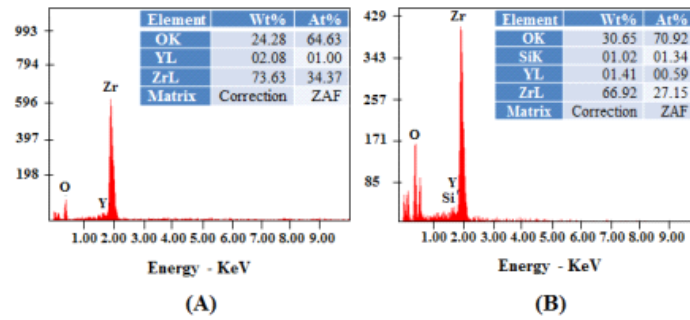


Fig. 3. FE-SEM/EDS images of ZrO<sub>2</sub>; (A) original ZrO<sub>2</sub>, (B) S sample.

EDS로 측정된 Fig. 3의 원소 함량 결과 개질하지 않은 나노지르코니아에서 존재하지 않았던 silicon 원자가 평균 지르코니아 입자 20개당 1개 정도 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

전자현미경으로 쉽게 분석할 수 없었던 개질 전후의 입자 크기 변화와 입자크기 분포는 Fig. 4와 Fig. 5에 나타난 바와 같이 입도 분석기로 얻은 결과를 이용하여 확인할 수 있었다. 그 결과

TMCS로 개질된 S 샘플의 입자 크기가 약간 감소하였다. 이는 개질 반응 후 세척할 때 사용된 3500 rpm의 원심분리기로 인한 물리적인 힘이 영향을 미친 것으로 판단된다.

또한, TMCS에 의한 개질 전후의 나노지르코니아 비표면적을 알아보기 위하여 N<sub>2</sub> 기체 흡착을 통한 BET 분석을 하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 77 K에서 지르코니아 입자 표면의 N<sub>2</sub>

흡착 등온선은 매우 유사하였으며, Table 3에 나타난 지르코니아의 기공부피 및 평균기공지름 등도 거의 유사하였으며, 개질전의 나노지르코니아의 비표면적은 18.5 m<sup>2</sup>/g이고, 개질된 나노지르코니아는 19.4 m<sup>2</sup>/g로 큰 차이를 나타내지 않았다.

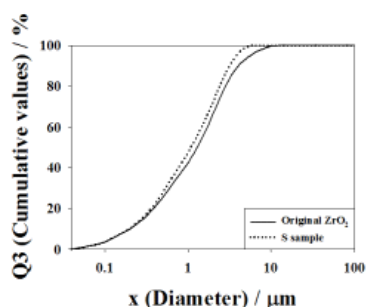


Fig. 4. Cumulated particle size diameter distributions of modified zirconias with TMCS.

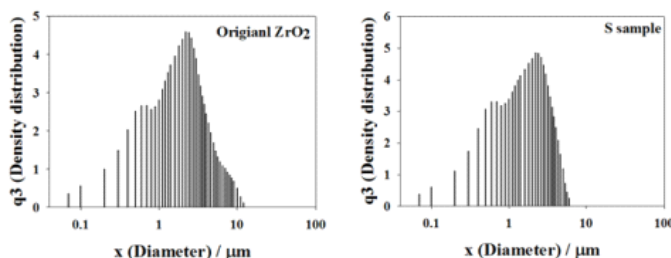


Fig. 5. Particle size diameter distributions of modified zirconias with TMCS.

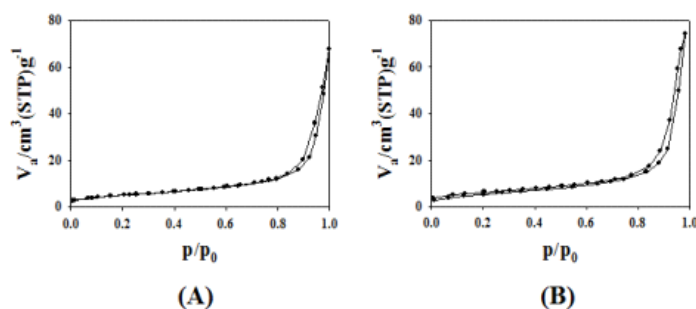


Fig. 6. N<sub>2</sub> adsorption isotherm at 77 K of ZrO<sub>2</sub>; (A) original ZrO<sub>2</sub>, (B) S sample.

Table 3. N<sub>2</sub> adsorption characteristics of ZrO<sub>2</sub>

Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Mean pore diameter (nm)
original ZrO <sub>2</sub>	18.5	0.094	20.40
S sample	19.4	0.115	23.76

### 3.2. HMDZ로 소수화 개질된 지르코니아의 특성

HMDZ의 FT-IR spectrum(Fig. 7(A))은 3381, 1182 cm<sup>-1</sup> 부근에서 N-H 결합 stretching peak가 나타나고, 930-950 cm<sup>-1</sup> 부근에서 Si-N-Si 결합 peak, 2956, 1400, 1260, 840 cm<sup>-1</sup> 부근에서 Si-C 결합 peak가 나타난다. 또한, CH<sub>3</sub>의 C-H 결합 peak는 2898 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난다[20-21]. 건조가 완료된 지르코니아를 FT-IR ATR 분석을 통해 화학적 구조를 확인한 결과, Fig. 7(C)에 나타난 바와 같이 Si-N 결합 peak가 사라지는 것을 알 수 있으며, 1260 cm<sup>-1</sup> 부근에서 HMDZ의 Si-C peak의 존재를 통하여 H 샘플의 소수화 개질을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 1에 나타난 TMCS로 개질된 경우와 마찬가지로 Zr-O 결합 peak인 600-800 cm<sup>-1</sup>에서의 피크에는 영향은 거의 없었으나 전체 투과도는 개질전의 지르코니아 보다 상당히 증가하였다[19].

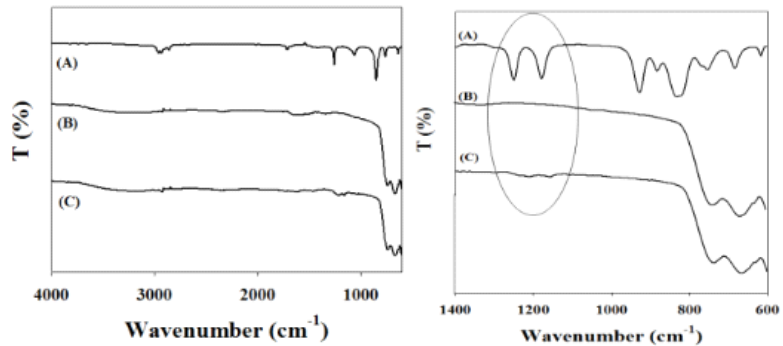


Fig. 7. FT-IR ATR spectra of modified ZrO<sub>2</sub> with HMDZ; (A) HMDZ, (B) Original ZrO<sub>2</sub>, (C) H sample.

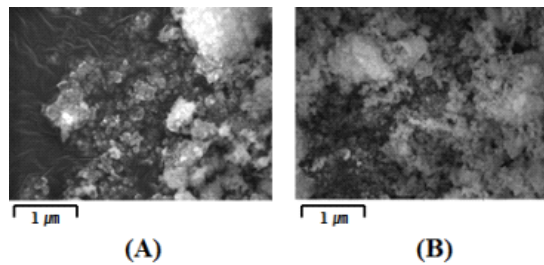


Fig. 8. FE-SEM photos of ZrO<sub>2</sub>; (A) Original ZrO<sub>2</sub>, (B) H sample.

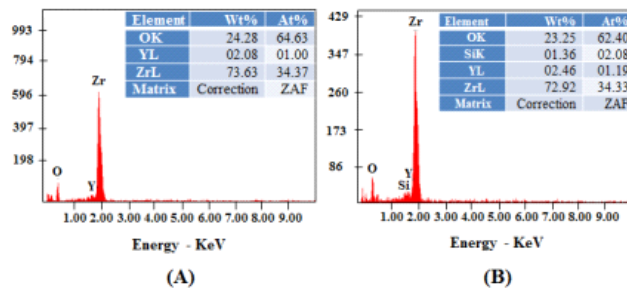


Fig. 9. FE-SEM/EDS images of ZrO<sub>2</sub>; (A) Original ZrO<sub>2</sub>, (B) H sample.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 HMDZ에 의해 개질된 지르코니아의 표면 형상도 앞에서의 TMCS에 의해 개질된 나노지르코니아의 경우와 같이 개질 전후의 지르코니아의 입자 크기는 큰 차이를 나타내지 않았으나, Fig. 9에 나타난 바와 같이 EDS 측정 결과 HMDZ로 개질된 지르코니아는 silicon 원자가 평균 지르코니아 입자 16.5개 당 1개 정도 존재하는 것을 확인할 수 있었으며 이는 TMCS에 의해 개질된 나노지르코니아의 경우보다 20% 정도 더 많은 소수화 반응이 진행된

결과이다.

Fig. 10과 Fig. 11에 나타난 바와 같이 입도 분석기를 이용하여 확인한 HMDZ로 개질된 지르코니아의 입자 크기도 TMCS로 개질된 경우와 같이 원심분리기를 사용에 의한 물리적인 힘에 기인하였기 때문에 판단된다.

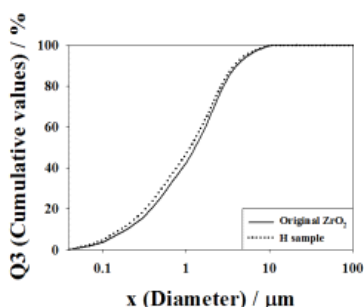


Fig. 10. Cumulated particle size diameter distribution of modified zirconias with HMDZ.

또한, 개질된 지르코니아 표면의 silicon 원소의 함량을 보다 정밀하게 측정하기 위하여 ICP-AES를 통해 확인한 결과 HMDZ로 개질된 지르코니아의 silicon 농도는 44.82 ppm을 나타내었다.

HMDZ 개질 전후의 BET 분석을 통한 지르코니아 비표면적은 Table 4에 나타낸 바와 같이 개질전의 지르코니아의 비표면적은 18.5 m<sup>2</sup>/g이고, 개질된 지르코니아는 17.9 m<sup>2</sup>/g로 큰 차이를 나타내지 않았으나, 앞서의 TMCS에 의한 개질된 나노지르코니아의 비표면적(19.4 m<sup>2</sup>/g) 보다는 조금 감소하였음을 보였다.

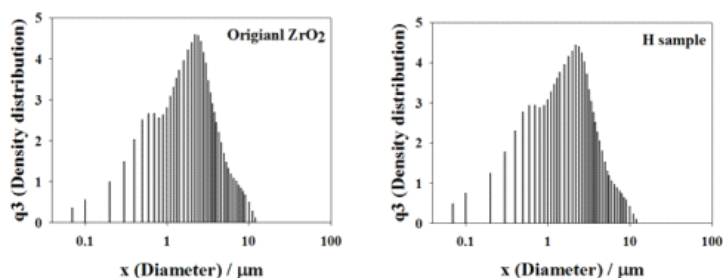


Fig. 11. Particle size diameter distributions of modified zirconias with HMDZ.

### 3.3. 소수화 개질된 지르코니아 코팅액의 분산 특성

다음으로 개질 전후의 지르코니아를 아크릴레이트 단량체인 OPPEA에 1 wt%로 분산하여 4시간 후의 침강 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 개질하지 않은 지르코니아는 분산을 오래 유지하지 못하고 가라앉는 반면, TMCS로 개질된 S 샘플과 HMDZ로 개질된 H 샘플 모두 분산을 잘 유지하였으며, 이를 통해 표면 개질로 인한 나노지르코니아의 아크릴레이트 단량체에 대한 분산성이 향상되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

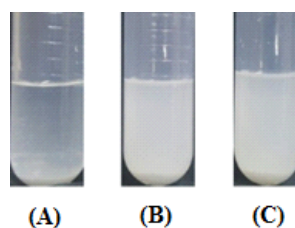


Fig. 12. Dispersibility of ZrO<sub>2</sub> in OPPEA; (A) original ZrO<sub>2</sub>, (B) S sample, (C) H sample.

개질 전후의 5 wt% 지르코니아가 분산된 아크릴레이트 단량체인 OPPEA 코팅액을 PET 필름에 도포한 후 500 W의 자외선으로 경화하여

Table 4. N<sub>2</sub> adsorption characteristics of ZrO<sub>2</sub>

Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Mean pore diameter (nm)
Original ZrO <sub>2</sub>	18.5	0.094	20.40
H sample	17.9	0.110	24.53



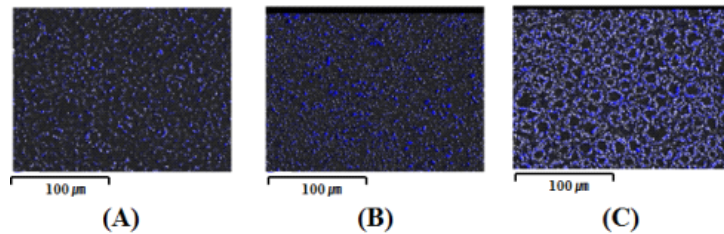


Fig. 13. EDS mapping of  $ZrO_2$  in OPPEA coating film;  
(A) Original  $ZrO_2$ , (B) S sample, (C) H sample.

연은 코팅 표면의 지르코니아 입자의 분산상태를 SEM/EDS를 통해 확인하여 mapping 처리한 결과 Fig. 13에 나타난 바와 같이 TMCS 및 HMDZ에 의해 개질된 지르코니아를 함유한 코팅 도막이 보다 규칙적으로 분산되어 있음을 알 수 있었다. 특히 Fig. 13(C)에 나타난 바와 같이 HMDZ로 개질된 지르코니아의 경우 규칙적으로 입자들이 원형으로 떠를 이루고 있었다.

위와 같이 자외선으로 경화한 코팅 PET 필름의 광투과도를 UV/Vis를 통해 측정된 결과 Fig. 14에 나타난 바와 같이 가시광선 영역인 550 nm에서 79.6 %의 투과도를 나타내는 PET film에 개질 전 지르코니아를 분산한 OPPEA 필름 (Fig. 14(B))을 코팅하였을 때, 77.87 %로 감소하였지만 개질된 지르코니아(Fig. 14(C, D))는 각각 81.4, 82.3 %의 투과도로 오히려 PET film보다 높아지는 것을 알 수 있었다.

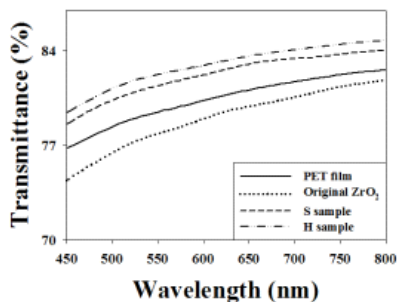


Fig. 14. Visible light transmittance of organic-inorganic coated PET films.

#### 4. 결론

유-무기 하이브리드 코팅제에 지르코니아를 도

입하기 위한 목적으로 지르코니아 표면에 소수성기를 가지는 TMCS와 HMDZ와의 실릴화 반응을 통해 소수화된 지르코니아를 제조한 후 그 표면의 특성과 아크릴레이트 단량체에 대한 분산성향상을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지르코니아 표면에 TMCS와 HMDZ와의 실릴화 반응은 상온에서 24시간으로 충분하였으며, 반응의 확인은 FT-IR ATR spectrum으로 Si-CH<sub>3</sub>기의 특성 peak의 존재로 확인하였으며, 정량적으로는 지르코니아 표면에 도입된 silicon이 함량을 FE-SEM/EDS와 ICP-AES를 통해 측정하였다.
2. 지르코니아 표면의 소수화 반응은 HMDZ로 개질한 경우 TMCS로 개질한 경우에 비해 20% 정도 많이 반응이 진행되었다.
3. 개질 전후의 입자 크기는 FE-SEM으로는 확인할 수 없었으며, 입도 분석기를 통한 입자의 분포를 볼 때 물리적인 힘에 의한 분쇄로 인하여 입자 크기가 반응 후 약간 작아진 것을 확인할 수 있었다. BET 분석을 통해 지르코니아의 비표면적 역시 반응 전 후에 크게 변하지는 않았으며, TMCS로 개질한 경우가 HMDZ로 개질한 경우 보다 약간 증가하였다.
4. 개질 전과 후의 지르코니아를 아크릴레이트 단량체인 OPPEA에 분산한 결과 두 가지 방법으로 소수화된 지르코니아의 분산성이 향상됨을 알 수 있었다.

5. 자외선으로 경화한 코팅 PET 필름의 가시광선 영역인 550 nm에서의 광투과도는 개질 전 지르코니아를 분산한 OPPEA 필름의 경우 77.87 %로 감소하였지만 소수화로 개질된 지르코니아의 경우 각각 81.4, 82.3 %로 오히려 PET film보다 높아지는 것을 알 수 있었다.
6. 결론적으로 TMCS와 HMDZ를 통한 실릴화 반응을 이용하여 지르코니아 표면에 개질한다면 입자의 물리적 특성의 변화없이 아크릴레이트 단량체에 대한 분산성을 향상시킬 수 있어, 이를 활용하여 유기 및 무기소재의 특성을 모두 갖는 분산성과 투과도가 우수한 자외선 경화형 유-무기 하이브리드 코팅액을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 2015-2017년 산업통상자원부 경제협력권 산업육성사업(지역주도형 R&D)의 지원에 의하여 연구되었음.

### References

1. K. U. Jung, T. G. Lee, and C. S. Mun, Super hydrophilic properties of ZrO<sub>2</sub> thin film containing TiO<sub>2</sub> photo-catalysis, *Kor. J. Mat. Res.*, **18**(4), 211 (2008).
2. B. Sathyaseelan, E. Manikandan, I. Baskaran, K. Senthilnathan, K. Sivakumar, M. K. Moodley, R. Ladchumananandasivam, and M. Maaza, Studies on structural and optical properties of ZrO<sub>2</sub> nanopowder for opto-electronic applications, *J. Alloys and Comp.*, **694**, 556 (2017).
3. K. A. Aly, N. M. Khalil, Y. Algamal, and Q. M. A. Saleem, Estimation of lattice strain for zirconia nano-particles based on Williamson-Hall analysis, *Mat. Chem. Phys.*, **193**, 182 (2017).
4. M. J. Kim, I. S. Kim, B. H. Choi, and W. G. Kim, Surface characteristics of ground and post-sintered zirconia, *Kor. J. Dent. Tech.*, **38**(3), 157 (2016).
5. H. Y. Yun, C. S. Park, M. Y. Shin, and J. J. Ahn, Study on synthesis and characterization of zirconia nano powder, *Petro. Soc. Kor.*, **48** (2004).
6. H. Cheng, Li. Wu, J. Ma, Z. Zhang, and L. Qi, The effects of pH and alkaline earth ions on the formation of nanosized zirconia phases under hydrothermal conditions, *J. Euro. Cer. Soc.*, **19**, 1675 (1999).
7. H. Kumazawa, T. Inoue, and E. Sada, Synthesis of fine spherical zirconia particles by controlled hydrolysis of zirconium alkoxide in the high temperature range above 50 °C, *Chem. Eng. J.*, **55**, 93 (1994).
8. G. Dell'Agli and G. Mascolo, Hydrothermal synthesis of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions at low temperature, *J. Euro. Cer. Soc.*, **20**, 139 (2000).
9. K. Y. Oh, Properties of yttria stabilized zirconia-alumina powders prepared by coprecipitation method, *J. Kor. Cer. Soc.*, **34**(11), 1113 (1997).
10. J. J. Choi, N. U. Kim, C. Y. Ahn, and K. C. Song, Preparation of hard coating films with high refractive index using Organic-Inorganic hybrid coating solutions, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **52**(3), 388 (2014).
11. S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites-A review, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1232 (2013).
12. R. S. Faibish, and Y. Cohen, Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions, *J. Memb. Sci.*, **185**, 129 (2001).
13. J. K. Park, K. C. Song, H. U. Kang, and S. H. Kim, Preparation of hydrophilic coating film using GPS(Glycidoxypropyl

- Trimethoxysilane), *Hwahak Konghak*, **40**(6), 735 (2002).
14. Y. Cui, Z. Chen, and X. Liu, Preparation of UV-curing polymer-ZrO<sub>2</sub> hybrid nanocomposites via autohydrolysis sol-gel process using zirconium oxychloride octahydrate coordinated with organic amine, *Prog. Org. Coat.*, **100**, 178 (2016).
  15. H. Althues, J. Henle, and S. Kaskel, Functional inorganic nanofillers for transparent polymers, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1454 (2007).
  16. A. Tadjarodi, M. Haghverdi, V. Mohammadi, and M. Rajabi, Synthesis and characterization of hydrophobic silica aerogel by two step(Acid-Base) Sol-Gel process, *J. Nanostructures*, **3**, 181 (2013).
  17. A. P. Rao, A. V. Rao, and G. M. Pajonk, Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents," *Appl. Surf. Sci.*, **253**(14), 6032 (2007).
  18. S. Scholz, S. Kaskel, Surface functionalization of ZrO<sub>2</sub> nanocrystallites for the integration into acrylate nanocomposite films, *J. Col. Interface Sci.*, **323**, 84 (2008).
  19. K. Luo, S. Zhou, L. Wu, and G. Gu, Dispersion and functionalization of nonaqueous synthesized zirconia nanocrystals via attachment of silane coupling agents, *Langmuir*, **24**, 11497 (2008).
  20. W. F. A. Besling, A. Goossens, B. Meester, and J. Schoonman, Laser-induced chemical vapor deposition of nanostructured silicon carbonitride thin films, *J. Appl. Phys.*, **83**, 544 (1998).
  21. S. Y. Park, N. Kim, U. Y. Kim, S. I. Hong and H. Sasabe, Plasma polymerization of hexamethyldisilazane, *Polym. J.*, **22**(3), 242 (1990).