

Sol-Gel 법에 의한 친수성 무기-유기 혼성 코팅 용액의 제조

이동일 · 장상홍* · 송기창†

건양대학교 화학공학과

320-711 충남 논산시 내동 26

*우리테크

302-070 대전시 서구 평촌동 88-1

(2003년 7월 30일 접수, 2003년 9월 6일 채택)

Preparation of Hydrophilic Inorganic-Organic Hybrid Coating Solutions by Sol-Gel Method

Dong-Il Lee, Sang-Hong Jang* and Ki-Chang Song†

Department of Chemical Engineering, Konyang University, 26, Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

*Uri-Tech, 88-1, Pyungchon-dong, Seo-gu, Daejeon 302-070, Korea

(Received 30 July 2003; accepted 6 September 2003)

요 약

소수성 고분자 필름의 무적성을 향상시키기 위하여 우수한 친수성을 보이는 무기-유기 혼성 코팅용액을 Sol-Gel법으로 합성하였다. 코팅용액은 무기물인 콜로이드 실리카 용액(Ludox)에 유기 조성을 함유한 화합물인 APS(3-aminopropyl triethoxysilane)를 첨가하여 제조하였다. 실란 커플링제인 APS는 콜로이드 실리카와 주변의 매트릭스인 고분자 필름(PET)에 각각 강한 결합을 형성하여 두 개의 서로 다른 물질을 강하게 연결하는 결합제 역할을 한다. 산성과 중성인 조건에서(pH 2, 7) APS가 첨가되어 제조된 경우에는 순간적으로 용액은 겔이 되어 고분자 필름 위에 코팅 할 수 없었다. 반면 염기성 조건에서(pH 9, 11) 만들어진 혼성 코팅용액으로 고분자 필름 위에 코팅한 경우에는 코팅 필름의 표면이 거의 균열이 없는 미세 구조를 보이며, 낮은 접촉각을 보여 우수한 친수성을 나타내었다.

Abstract – In order to improve the anti-fogging property of hydrophobic polymer films, inorganic-organic hybrid coating solutions with a good hydrophilic property were synthesized by the sol-gel method. The coating solutions were prepared by adding 3-aminopropyl triethoxysilane (APS) to a colloidal silica solution(Ludox). APS as a silane coupling agent forms strong bonds to the colloidal silica and surrounding polymer matrix (PET), and links two different materials together. Solutions prepared by the addition of APS at acidic and neutral conditions (pH 2, 7) resulted in gels which can not be used as coating solutions. On the other hand, those at basic conditions (pH 9, 11) resulted in coatings that were less prone to cracking and showed a good hydrophilic property.

Key words: Aminopropyl Triethoxysilane, Hydrophilic, Sol-Gel Method, Inorganic-Organic, Silane Coupling Agent, Coating Solution, Silica

1. 서 론

일반적으로 우리의 생활 주변에서 쉽게 볼 수 있는 PMMA, PET나 PC 같은 투명한 고분자의 표면에 김 서림 현상이 일어나면 빛의 산란으로 투명성이 저하되어 사용 시에 큰 장애를 느끼게 된다. 이런 김 서림 현상은 표면을 친수성으로 개질하거나, 친수성 코팅을 하여 응축되는 수증기가 고체 표면 위에 얇게 퍼지도록 함으로 제거 될 수 있다. 현재 고분자 필름에 친수성을 부여하기 위한 많은 방법들이 사용되고 있다. 가장 보편적인 방법으로는 고분자 필름의 표면에 친수성 계면 활성제를

함유하는 용액을 단순 도포하는 방법[1] 또는 고분자 필름 제조 중에 친수성 계면 활성제를 수지에 혼합하여 넣는 방법[2] 등이 실용화되어 있다. 전자의 방법은 소수성 고분자 필름의 표면에 친수성 계면활성제를 도포하여 친수성을 부여하는 것으로 이 방법에서는 단기간의 친수성은 뛰어나지만 계면활성제의 균일한 도포가 어렵고, 계면활성제가 물방울에 의하여 유출되기 쉬우므로 친수성이 오랫동안 지속되지 못하는 결점이 있다. 또한 후자의 방법은 고분자 필름 제조 시 친수성 계면활성제를 수지와 함께 혼합하는 방법으로, 혼합된 계면활성제가 필름 표면으로 방출됨으로써 친수성이 나타나는데, 이 방법에서는 고분자 필름으로부터의 계면활성제의 방출이 빨라 친수성이 오래 지속되지 못한다는 단점이 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

위의 방법들의 단점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 무기신소재의 제조에 널리 사용되고 있는 Sol-Gel법을 이용, 무기-유기 혼성 코팅 용액을 개발해 소수성 고분자 필름 표면에 코팅, 경화시킴에 의해 비교적 장기 친수성을 나타내는 필름을 개발하고자 한다. Sol-Gel법은 고순도의 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여 용액 중에서의 가수분해 반응과 중축합 반응을 거쳐 기능성 코팅용액, 금속 산화물 나노 입자, 기능성 세라믹스를 경제적으로 제조하는 방법이다[3-4]. Sol-Gel법은 특히 무기계 전구체에 유기물을 첨가하여 반응시킴으로써 무기물과 유기물의 중간 성격을 갖는 무기-유기 혼성체를 손쉽게 제조할 수 있다. 이 경우 무기물과 유기물이 나노 단위로 균일하게 혼성된 복합체를 형성함에 의해 무기물이 갖는 내마모성, 투명성 등의 장점과 유기물이 갖는 유연성, 성형성 등의 장점을 모두 갖는 새로운 특성의 물질을 얻을 수 있다[5-9]. 본 연구에서는 무기물인 콜로이드 실리카 용액(Ludox)에 유기 조성을 가진 실란커플링제인 APS(3-aminopropyl triethoxysilane)를 첨가하여 Sol-Gel법에 의해 무기-유기 혼성 코팅용액을 제조하였다.

APS[$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$]는 실란커플링제로 한쪽은 3개의 ethoxy 관능기(OC_2H_5)와 다른 한쪽은 amine 관능기(NH_2)로 구성되어 있다. 전자는 물에 의해 가수분해 되어 수산기(-OH)로 된 뒤 실리카 입자와 같은 무기질 표면의 -OH기와 수소결합을 형성하며, 또한 후자인 amine 관능기는 고분자 필름 표면의 carbonyl기, 탄소 이중결합 혹은 epoxy기 등과 반응하여 접착하기 어려운 무기물과 유기물의 결합력을 향상시키는 역할을 한다. Fig. 1은 실란커플링제인 APS가 무기물인 실리카 입자와 유기물인 PET를 결합시키는 도식도이다. APS 중의 ethoxy기는 먼저 물에 의해 가수분해 되어 수산기로 된 후 실리카 입자 표면의 -OH기와 수소결합을 형성한다. 또한 APS중의 amine기는 PET film 표면의 carbonyl기 ($\text{C}=\text{O}$)와 반응하여 APS를 PET chain중에 삽입되게 한다[10]. 이런 기능의 APS가 함유된 무기-유기 혼성 코팅 용액은 기재인 PET 필름과의 접착성이 좋아, 코팅층이 물에 의해 쉽게 유출되지 않으므로 장기 친수성을 나타내리라 판단된다.

지금까지 실란커플링제로 GPS(glycidoxypopyl trimethoxysilane), MTES(methyltriethoxysilane), PTES(phenyltriethoxysilane) 등을 사용하여 무기물인 실리카와 유기물인 고분자 필름 사이의 접착력을 향상시키기 위한 많은 연구들이 수행되어 왔다[11-12]. 그러나 실란커플링제로 APS를 사용하여 실리카와 고분자 필름을 접착시키고자 하는 연구는 거의 수행된 예가 없다. 따라서 본 연구에서는 실란커플링제로 APS를 사용하여, 이를 무기물인 실리카 입자와 결합하여 무기-유기 혼성 코팅용액을 제조한 후 고분자 필름인 PET(polyethylene terephthalate) 위에 담금 코팅(dip-coating)하여 친수성 필름을 제조하였다. 이 과정 중 코팅 용액의 pH변화와 혼성 용액 중의 APS의 첨가량 변화가 제조된 필름의 친수성 및 표면 미세구조와 같은 물성 변화에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

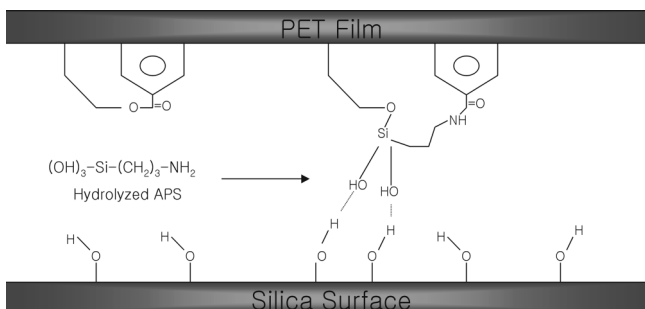


Fig. 1. An illustration of the structure of hydrolyzed APS when it couples a PET film to a silica surface.

2. 실험

2-1. 재료

콜로이드 실리카로서 Dupont사의 상품명 Ludox(LS)를 정제 없이 사용하였다. 이 시약은 12 nm 크기의 입자를 가지며, 30 wt%의 SiO_2 가 물에 분산된 형태이다. 또한 실란커플링제로서 Aldrich Chemical사의 3-aminopropyl triethoxysilane[APS, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$]를 사용하였다.

2-2. 코팅용액과 코팅 필름의 제조

먼저 Ludox와 물을 1:1 중량비로 혼합하고, 그 현탁액을 30 min 동안 교반하였다. 그 후 반응에 첨가되는 안정화제로서 일정량의 HNO_3 (Orichemical Industries, 60%)과 NH_4OH (Yakuri Pure Chemical, 28%)를 교반 중에 첨가하여 용액의 pH를 원하는 값으로 조절한 후, 이 용액에 일정량의 APS를 바인더로 첨가하여 30 °C로 유지되는 항온조에서 2시간 동안 교반하였다. 그 후 OHP용 polyethylene terephthalate(PET) 필름(3 M)을 일정한 속도로 담금 코팅(dip-coating) 시키고, 80 °C로 유지되는 건조기 내에서 2 시간 동안 경화 및 건조를 시켜 코팅용 필름을 제조하였다. 이 때 제조용액의 pH, APS 첨가량 등의 반응 변수가 제조된 필름의 친수성 및 표면 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이상의 제조 공정을 Fig. 2로 나타내었다.

2-3. 제조된 필름의 특성 측정

코팅 층의 친수성 정도를 알기 위하여 contact angle goniometer(DSA10, Marktech)를 이용하여 물방울의 접촉각을 측정하였다. 이 때 증류수를 사용하였으며 디지털 카메라를 이용하여 사진으로 촬영해 친수성 정도를 나타내었다. 기재인 고분자 필름(PET) 위에 코팅된 코팅 층의 접착 상태를 보기 위하여 필름 표면의 미세구조를 주사전자현미경(XL30SPEG, Philips)을 사용하여 관찰하였다. 이 때 가속 전압은 15 kV이었으며 3,000 배로 확대하여 미세구조를 관찰하였다. 또한 투과전자현미경(CM20, Philips)을 이용하여 코팅용액 중 실리카 입자의 모양과 크기를 살펴보았다.

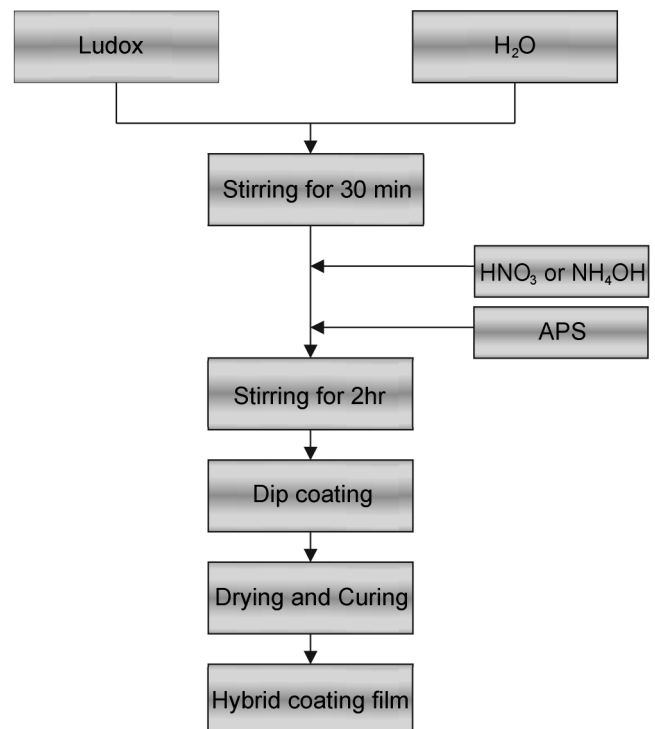


Fig. 2. Flow chart for preparation of hybrid coating film.

3. 결과 및 고찰

3-1. 코팅용액의 pH가 코팅필름의 특성에 미치는 영향

본 연구에서는 표면에 친수성 OH기가 존재하여 친수성을 나타내는 실리카 입자를 기재인 PET 필름 위에 코팅, 건조하여 친수 효과를 나타내고자 한다. 그러나 실리카 입자가 기재인 소수성의 PET 필름과 접촉되지 않으므로 이 실리카 입자를 PET 필름 위에 강력히 접촉시키기 위해 바인더로 실란커플링제인 APS를 사용하였다. APS가 콜로이드 실리카 현탁액(Ludox)에 첨가될 때 APS 중의 ethoxy기는 물에 의해 가수분해 된다. 가수분해 된 APS가 용액 중의 실리카 입자 위에 흡착되는 것은 용액의 pH에 크게 의존하게 된다. Table 1에서는 일정량의 R(APS/silica 질량분율)값을 가지고 여러 pH조건에서 제조된 코팅용액의 상태를 살펴보았다. APS가 첨가되기 전의 모든 용액의 상태는(R=0) 졸 상태를 유지하였으나, pH가 산성과 중성인 조건(pH 2, 7)에서는 APS가 첨가되는 순간 용액이 겔이 되었고, 반면 pH가 염기성 조건(pH 9, 11)에서는 용액은 졸이 되었다. 즉 APS는 염기성 조건에서 안정화 된다는 것을 알 수 있다. 이것은 산성과 중성인 조건에서 APS가 첨가되면 용액이 겔이 되어서 코팅 용액을 제조할 수 없는 반면 염기성 조건에서는 코팅 용액이 얻어짐을 의미한다. 또한 모든 pH조건에서 과량의 APS(R=0.2)가 첨가될 경우에는 코팅용액은 순간적으로 겔이 됨을 알 수 있다. 이에 대해서는 현재 다양한 분석기기를 이용해 그 원인을 규명 중에 있다.

Fig. 3에서는 염기성 조건에서 일정량의 APS(R=0.15)를 첨가시켜 제조된 코팅 필름의 물에 대한 접촉각 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 APS는 pH가 염기성 조건(pH 9, 11)에서는 각각 낮은 접촉각(7°, 6°)을 보여주어 친수성을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 4는 용액의 pH가 염기성 조건에서(pH 9, 11) 일정량의 APS(R=0.15)가 첨가되어 제조된 코팅 필름 표면의 미세구조를 3,000배의 배율로 관찰한 SEM사진이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 염기성 조건으로 제조된

Table 1. The state of coating solutions prepared from different conditions. R is the weight ratio of APS to silica.

| | R=0 | R=0.05 | R=0.1 | R=0.15 | R=0.2 |
|------|-----|--------|-------|--------|-------|
| pH2 | Sol | Gel | Gel | Gel | Gel |
| pH7 | Sol | Gel | Gel | Gel | Gel |
| pH9 | Sol | Sol | Sol | Sol | Gel |
| pH11 | Sol | Sol | Sol | Sol | Gel |

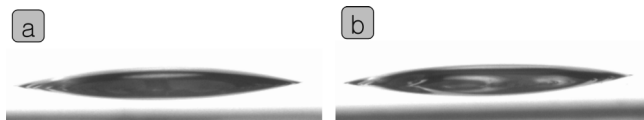


Fig. 3. Photographs of contact angles with water for coating films prepared with APS(R=0.15) added at different pH; (a) pH 9 and (b) pH 11.

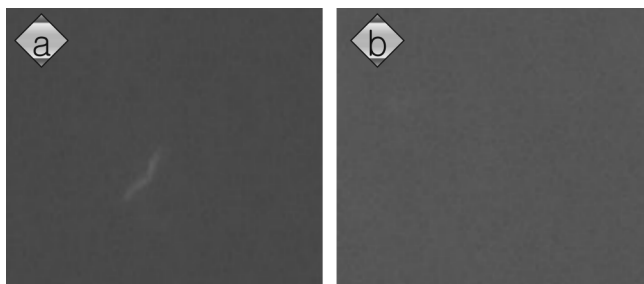


Fig. 4. SEM photomicrographs of the surfaces of coating films prepared with APS(R=0.15) added at different pH; (a) pH 9 and (b) pH 11.

필름의 미세구조는 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보였다. 이상의 결과는 Park 등의 연구[11]에서 실란커플링제인 GPS(glycidoxypyl trimethoxysilane)를 사용한 경우에는 산성 조건에서 제조된 코팅 필름은 물에 대한 낮은 접촉각을 보이며 표면이 거의 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보이는 반면, 염기성 조건으로 제조된 코팅 용액으로부터 제조된 코팅필름은 물에 대한 접촉각이 높아 친수성이 좋지 않으며 균열이 심한 미세구조를 보이는 현상과는 반대의 결과이다. GPS계의 경우에는 Song 등[13]에 의하면 일정량의 GPS가 콜로이드 실리카 현탁액에 첨가될 때 용액내에서 가수분해 된 GPS는 콜로이드 실리카의 표면에 흡착되거나, 실리카 표면에 흡착되지 않고 자기들끼리 축합, 성장하여 졸 상태로 존재하게 되는데 이 두개의 메커니즘은 서로 경쟁적이며, 용액의 pH에 크게 의존하게 된다. 즉 용액의 pH가 산성일 경우에는 가수분해 된 GPS가 실리카 입자와의 흡착반응이 선호되며, 그 결과 친수성을 갖는 실리카 입자가 PET필름 표면에 고르게 코팅되어 코팅 필름은 우수한 친수성을 나타내며, 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보이게 된다. 반면 용액의 pH가 염기성인 경우에는 가수분해 된 GPS의 상호간의 축합 반응이 선호되어, GPS가 실리카의 표면에 흡착되지 않으므로 PET 필름 위에 실리카 입자가 잘 고정화되지 않아, 코팅 필름은 친수성이 좋지 않으며 균열이 심한 미세구조를 보이게 된다. 본 연구의 APS계의 경우에서도 GPS의 경우처럼 용액 내에서 가수분해 된 APS가 콜로이드 실리카 위에 흡착되거나, 흡착 없이 자기들끼리 축합, 성장하여 졸 상태로 존재하게 되는데 이 과정은 용액의 pH에 크게 의존한다고 사료된다. 즉 산성, 중성 조건에서는 APS끼리의 축합, 성장이 선호되어 용액은 순식간에 겔이 된다고 추정되며, 염기성의 경우에는 APS의 실리카 입자 표면 위의 흡착이 선호된다고 사료된다.

3-2. APS의 함유량이 코팅필름의 특성에 미치는 영향

본 절에서는 일정 pH조건(pH 11) 하에서 APS함유량의 변화가 코팅 필름의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 5는 pH 11 조건 하에서 APS의 첨가량을 달리하여 제조된 용액으로 코팅 된 PET필름의 물에 대한 접촉각 변화를 살펴 본 그림이다. APS가 전혀 첨가되지 않거나(R=0), 미량의 APS가 첨가 되었을 경우(R=0.05)에는 그림에서와 같이 각각 높은 접촉각(18.3°, 19.7°)을 보였으나 APS를 적정량 투입 하였을 경우(R=0.1, 0.15)에는 각각 낮은 접촉각(7°, 6°)을 보았다. 이는 필름의 친수성이 APS의 첨가량에 크게 의존함을 의미한다.

Fig. 6은 pH 11의 일정한 조건 하에서 APS의 첨가량 변화에 따라 제조된 필름표면의 미세구조를 3,000배의 배율로 관찰한 SEM분석 결과이다. APS가 전혀 첨가되지 않은 경우(R=0)와 비교적 소량 첨가된 경우에는 (R=0.05) 필름의 미세구조는 균열이 많이 발생하였지만, APS가 적당량 이상 첨가된 필름(R=0.10, 0.15)의 미세구조는 균열이 발생되지 않은 치밀한 구조를 보여주고 있다. 이러한 결과는 용액 내에서의 APS의 역할을 설명해 주는 것으로 APS가 첨가되면 필름 위에 코팅되어 있는 콜로이드 실리카 입자 위에 흡착이 일어나 기재인 PET필름과 실리카 입자 사이의 결합을 견고히 해주므로 건조 및 경화 공정에서의 액체

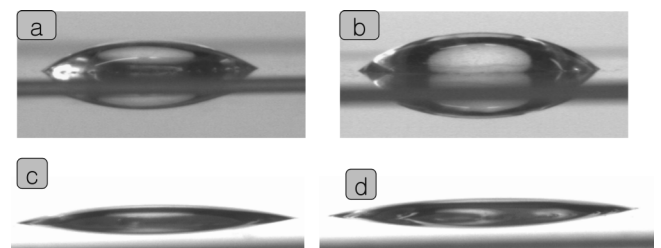


Fig. 5. Photographs of contact angles with water of the coating films prepared with different amounts of APS at pH 11; (a) R=0, (b) R=0.05, (c) R=0.1 and (d) R=0.15.

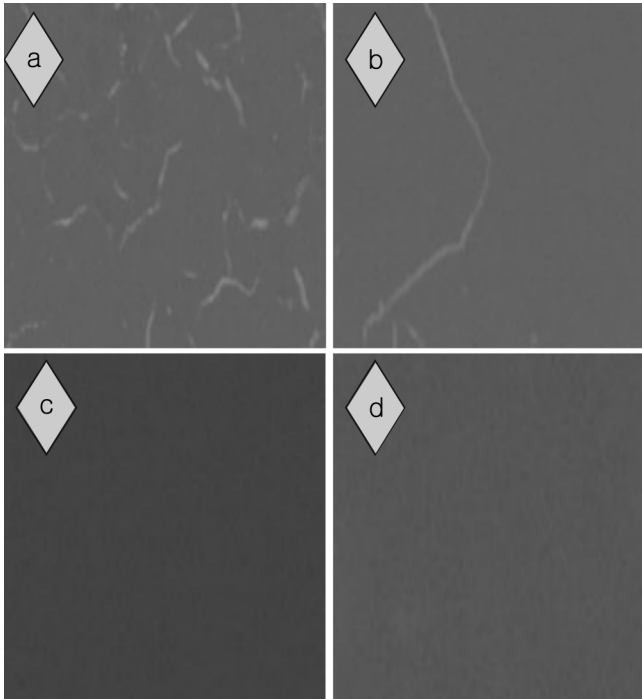


Fig. 6. SEM photomicrographs of the surfaces of coating films prepared with different amounts of APS at pH 11; (a) $R=0$, (b) $R=0.05$, (c) $R=0.1$ and (d) $R=0.15$.

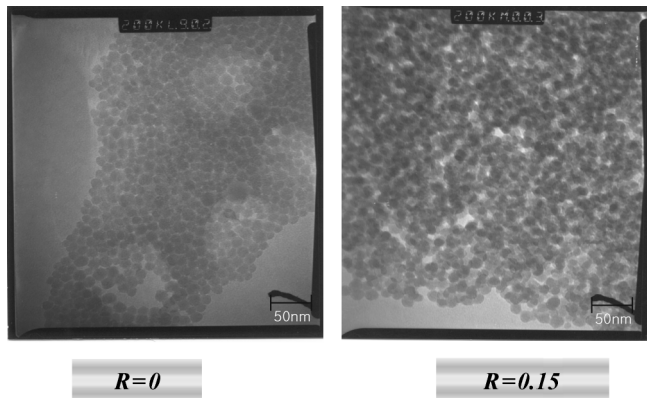


Fig. 7. TEM photomicrographs of colloidal silica suspensions without APS ($R=0$) and with APS ($R=0.15$).

용매의 증발에 의해 기인되는 모세관력에 의한 필름 표면의 균열 현상을 방지하게 된다[11, 13].

Fig. 7은 일정한 pH조건(pH 11)에서 제조된 코팅 용액의 TEM사진으로 APS가 첨가되지 않은 용액($R=0$)에서의 실리카 입자의 크기(12 nm) 보다는 APS가 첨가된 용액($R=0.15$)에서의 실리카 입자의 크기(14 nm)가 더 커진 것을 알 수 있다. 이는 염기성 조건에서 APS가 첨가된 경우에는 APS가 용액 중의 실리카 입자 표면에 흡착되는 것을 의미한다.

Fig. 8은 pH 11의 조건에서 일정량의 APS($R=0.15$)를 첨가하여 제조된 무기-유기 혼성 용액으로 PET필름 위에 코팅한 후 코팅층의 두께를 알아보기 위해 코팅 단면을 측정된 SEM사진이다. 코팅 두께가 대략 430 nm로 균일하며 두꺼운 막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이는 무기-유기 혼성 코팅 용액의 장점을 나타내는 것으로 Sol-Gel법에 의한 기존의 무기 산화물 코팅액의 코팅 두께는 100-200 nm 정도로 얇아, 수 μm 코팅 두께의 후막을 제조하기 위해서는 수십 번의 반복 코팅이 필요한 반면, 무기-유기 혼성 코팅 용액의 코팅 두께는 1회 코팅 두께가

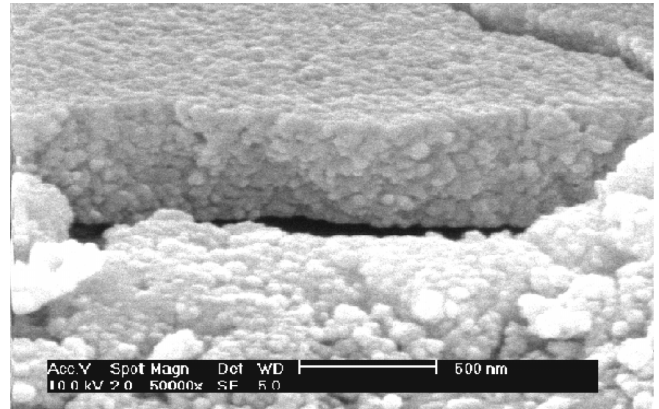


Fig. 8. SEM photomicrograph of the cross section of coating film prepared from APS ($R=0.15$) added at pH 11.

430 nm 정도로 두꺼워 수 μm 두께의 후막을 손쉽게 제조할 수 있다는 것을 의미한다.

4. 결 론

콜로이드 실리카 입자 표면에서 실란커플링제인 APS의 흡착 현상을 이용하여 새로운 무기-유기 혼성 코팅 용액을 Sol-Gel법에 의해 합성하였다. 그 후 코팅용액을 기재인 PET필름 위에 담금 코팅(dip-coating)하여 얻어진 코팅 필름의 친수성 및 표면의 미세구조를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 콜로이드 실리카 현탁액에 APS를 첨가시 산성과 중성의 조건에서는 겔이 되어 코팅 용액을 제조할 수 없었고, 염기성의 조건에서는 코팅 용액이 졸이 되어 코팅 용액을 제조할 수 있었다. 염기성 조건에서 제조된 코팅 필름은 물에 대한 낮은 접촉각을(6-7°) 보여 우수한 친수성을 보였고, 코팅된 필름 표면의 미세구조도 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보였다.

(2) 염기성 조건에서 (pH 11) 코팅된 필름의 접촉각은 APS의 양에 크게 의존하였다. APS가 첨가되지 않거나 소량의 양이 첨가되었을 경우 ($R=0, 0.05$)에는 물에 대한 높은 접촉각을(18-20°) 보였고, APS가 적정량 첨가되었을 경우($R=0.1, 0.15$)에는 물에 대한 낮은 접촉각을(6-7°) 보였다. 또한 염기성 조건에서 APS의 첨가량 변화에 따른 필름의 미세구조를 관찰한 결과 APS가 첨가되지 않은 경우에는 심한 미세 균열이 발생하였지만, APS가 첨가된 필름의 미세구조는 균열이 발생되지 않은 치밀한 구조를 보여주었다. 이는 APS가 첨가되면 콜로이드 실리카 입자 위에 흡착이 일어나 기재인 PET 필름과 실리카 입자 사이의 결합을 견고히 해줄을 의미한다.

(3) TEM 분석 결과 염기성 조건에서 콜로이드 졸에 APS가 첨가되면 APS가 실리카 입자 위에 흡착이 일어나 실리카 입자의 크기가 더욱 커짐을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었습니(KRF-2002-002-D00057).

참고문헌

1. Lim, J. U., "Coating Method and the Equipment of Anti-fogging Agent

- for Agricultural Polymeric Film," Korea Patent No. 25056(1995).
2. Lee, H. S., "Preparation Method of Functional Additives for Agricultural Polymeric Film," Korea Patent No. 65086(1998).
3. Brinker, J. C. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press(1990).
4. Dislich, H., "Sol-Gel 1984→2004(?)," *J. Non-Crystal. Solids*, **73**, 599-602(1985).
5. Wojcik, A. B. and Klein, L. C., "Transparent Organic/Inorganic Hybrid Gels: A Classification Scheme," *Appl. Organometallic Chem.*, **11**(2), 129-135(1997).
6. Wojcik, A. B. and Klein, L. C., "Transparent Inorganic/Organic Copolymers by the Sol-Gel Process: Copolymers of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS), Vinyl Triethoxysilane (VTES) and (Meth) acrylate Monomers," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **4**(1), 57-64(1995).
7. Saegusa, T., "Organic/Inorganic Polymer Hybrid," *Macromolecular Symposia*, **98**, 719-720(1995).
8. Mascia, L., "Polymide-Silica Hybrid Materials by Sol-Gel Processing," *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 641-644(1994).
9. Schmidt, H., "New Type of Non-crystalline Solids between Inorganic and Organic Materials," *J. Non-Crystal. Solid*, **73**, 681-691(1985).
10. Fadeev, A. Y. and McCarthy, T. J., "Surface Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) to Prepare Surface with Silica-Like Reactivity," *Langmuir*, **14**, 5586-5593(1998).
11. Park, J. K., Song, K. C., Kang, H. U. and Kim, S. H., "Preparation of Hydrophilic Coating Film Using GPS(Glycidoxypopyl Trimethoxysilane)," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(6), 735-740(2002).
12. 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).
13. Song, K. C., Park, J. K., Kang, H. U. and Kim, S. H., "Synthesis of Hydrophilic Coating Solution for Polymer Substrate Using Glycidoxypopyl Trimethoxysilane," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **27**(1), 53-59(2003).