

Sol-Gel 법에 의해 Colloidal Silica와 Glycidoxypopyl Trimethoxysilane으로 부터 하드코팅 용액의 제조

김대현 · 송기창 · 정재식* · 이범석**†

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
*(주)에이엠아이
415-862 경기도 김포시 통진읍 귀전리 658-5
**한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2007년 5월 30일 접수, 2007년 6월 13일 채택)

Preparation of Hard Coating Solutions using Colloidal Silica and Glycidoxypopyl Trimethoxysilane by the Sol-Gel Method

Dae Hyun Kim, Ki Chang Song, Jae Shik Chung* and Bum Suk Lee**†

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

*Advanced Materials Institute, 658-5 Gwijeon-ri, Tongjine-up, Gimpo, Gyeonggi 415-862, Korea

**Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 30 May 2007; accepted 13 June 2007)

요 약

투명 플라스틱 필름의 표면강도를 향상시키기 위하여 유-무기 혼성 코팅용액을 Sol-Gel 법을 이용하여 합성하였다. 코팅용액은 입자 직경이 12 nm 크기의 무기물인 colloidal silica 용액(Ludox)에 유기물인 GPTMS(glycidoxypopyl trimethoxysilane)를 첨가하여 제조하였다. 그 후에 기재인 PC(polycarbonate) 필름에 담금 코팅(dip-coating)시키고, 상온에서 10분 동안 건조시킨 후, 80 °C에서 30분 동안 열 경화시켜 하드 코팅 막을 제조하였다. 이 과정 중 코팅용액의 pH 변화와 GPTMS 첨가량의 변화가 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. pH 4의 산성 조건에서 제조된 코팅용액으로 PC 필름 위에 코팅한 경우는 중성이나 염기성 조건으로 제조된 경우 보다 우수한 연필경도 및 기재와의 부착력을 보였다. 또한 GPTMS의 첨가량이 증가할수록 코팅 막의 연필경도 및 기재와의 부착력이 증가하였다.

Abstract – In order to improve the surface hardness of transparent plastic films, organic-inorganic hybrid coating solutions were synthesized by the sol-gel method. The coating solutions were prepared by adding GPTMS (glycidoxypopyl trimethoxysilane) to a colloidal silica (12 nm) suspension. PC(polycarbonate) substrates were dipped into the coating solutions and dried at room temperature for 10 min before being cured at 80 °C for 30 min. The effect of the solution pH and GPTMS content was investigated on the properties of coating films. The pencil hardness and adhesion to substrates of the coating films, prepared at acidic condition (pH 4), showed better properties than those at neutral or basic conditions. Also, the pencil hardness and adhesion to substrates of the coating films increased with increasing GPTMS content.

Key words: Glycidoxypopyl Trimethoxysilane, Colloidal Silica, Hard Coating, Sol-Gel Method, Organic-Inorganic, Films

1. 서 론

일반적으로 투명 플라스틱(PMMA, PET, PC)은 가볍고 열에 의한 성형이 쉬우며, 내구성 및 내약품성 등이 우수하기 때문에 자동차, 컴퓨터, 핸드폰과 같은 전기부품 및 일반적인 가정용품에 이르기까지 그 적용 범위가 넓다. 가장 일반적으로 사용되고 있는 투명

플라스틱은 polycarbonate(PC)로서 광 투과율이 90% 정도이고, 내충격성이 우수하여 유리를 대체하여 자동차, 건축, 장식품, 광학렌즈 등의 분야에 널리 사용되고 있다[1]. 그러나 이 플라스틱 수지는 유리화 온도보다 대부분 연질의 표면을 가지고 있어 쉽게 긁히거나 내약품성이 약한 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 플라스틱 표면에 하드코팅을 하게 되는데, 하드코팅제로서 Sol-Gel 법에 의해 제조된 유-무기 혼성 코팅제가 다양하게 사용되고 있다[2, 3].

Sol-Gel 법은 고순도의 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여 용

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bslee@kier.re.kr

액 중에서의 가수분해 반응과 중축합 반응을 거쳐 기능성 코팅용액, 금속 산화물 나노입자, 기능성 세라믹스를 경제적으로 제조하는 방법이다[4]. 이 방법에서는 높은 화학적 균일성을 지닌 생성물을 얻을 수 있으며, 특히 무기계 전구체에 유기물을 첨가하여 반응시킴으로써 무기물과 유기물의 중간 성격을 갖는 유-무기 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[4].

Schmidt[5]는 Sol-Gel 법을 이용해 alumina, titania, zirconia 등의 나노입자를 silane, carboxylic acid 또는 β -diketone 등의 유기물과 반응시킴에 의해 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 또한 Winkler 등[6]은 Sol-Gel 법을 이용하여 silica, alumina, zirconia 등의 무기물을 유기 실란커플링제인 GPTMS(glycidoxypopyl trimethoxysilane)와 반응시킴에 의해 유-무기 혼성 용액을 제조한 후 PC 필름 하드코팅제로 이용하는 것을 검토하였다. Tanglumlert 등[7]은 Sol-Gel 법에 의해 fumed silica와 GPTMS를 출발물질로 사용하여 유-무기 혼성 용액을 제조한 후 PMMA[poly(methyl methacrylate)] 기재 위에 담금 코팅(dip-coating) 후 코팅 막의 표면강도는 GPTMS 함유량 증가에 따라 증가한다고 보고하였다.

본 연구에서는 Sol-Gel 법을 이용해 입자직경이 12 nm 크기의 무기물인 colloidal silica 용액(Ludox)에 유기조성물인 GPTMS를 첨가하여 유-무기 혼성 코팅 용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 혼성 코팅 용액을 기재인 PC 필름 위에 담금 코팅시킴으로써 코팅 막을 형성하는 과정 중, 코팅 용액의 pH 변화와 GPTMS 함유량 변화가 형성된 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 코팅용액 및 코팅 막의 제조

코팅을 위한 현탁액으로 상업용으로 제조된 colloidal silica 현탁액(30%, Ludox LS, Aldrich Chemical)을 사용하였다. 처음에 Ludox, 에탄올(EtOH), H₂O를 1:1:1의 (33.3 g : 33.3 g : 33.3 g) 중량 비로 혼합한 후 1시간 동안 교반하였다. 그 후 일정량의 HNO₃(60%, DC Chemical)를 교반 중에 첨가하여 용액의 pH를 원하는 값으로 조절 한 후, 이 용액에 실란커플링제인 GPTMS(98%, Aldrich Chemical)를 바인더로 첨가하고 30 °C로 온도를 유지하면서 24시간 동안 교반하였다. 교반된 용액에 가교제인 ethylene diamine(99%, Aldrich Chemical)을 GPTMS와 1:2의 몰 비로 첨가하고 1시간 동안 교반시켜 최종 코팅 용액을 제조하였다.

제조된 코팅 용액은 담금 코팅을 이용하여 1분 동안 1 mm 두께의 PC 시트(Makrolon, Song Asia Plastic Technology)에 코팅시켰다. 또한 기재에 용액을 코팅한 후 표면에 부착시키기 위하여 1차 건조와 2차 경화를 실시하였으며, 1차 건조는 10분간 상온 건조시켰으며, 2차 경화로서 80에서 30분 동안 열 경화를 시켰다. 그 후 상온에서 냉각시킨 코팅 막의 물성을 측정하였으며, 이상의 제조공정을 Fig. 1로 나타내었다.

2-2. 코팅 용액 및 막의 물성 측정

2-2-1. 코팅용액의 입도 분석

코팅 용액 중의 silica 입자의 입도는 light scattering을 이용한 입

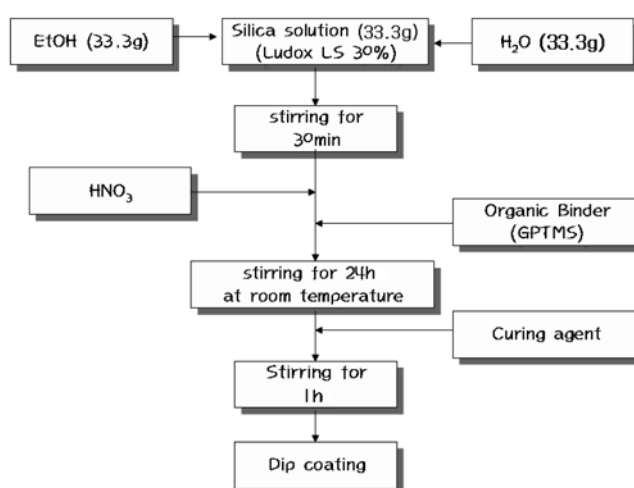


Fig. 1. Flow chart for preparation of hybrid coating films.

도분석기(Nicomp, model 380, USA)를 이용하여 측정하였다.

2-2-2. 연필경도

연필경도는 경도 측정기(221-D, Mitsubishi pencil hardness tester)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하면서 이것을 밀면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-2-3. 접착력

ASTM D 3359에 근거하여[8] 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3 M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-2-4. 투과율

가시광선 영역에서의 코팅 층의 투과율을 측정하기 위하여 UV-Visible spectrometer(UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 200 nm부터 800 nm까지 범위에서 관찰하였다.

2-2-5. 미세구조

기재인 PC 필름 위에 코팅된 막의 미세구조를 관찰하기 위하여 코팅 층의 두께와 막의 표면 형상을 주사전자현미경(JSM-6335F, JEOL)을 사용하여 관찰하였다. 이 때 가속전압은 10 kV이었으며 여러 배율로 확대하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 용액의 pH 변화가 코팅 막의 특성에 미치는 영향

본 연구에서는 무기물로서 우수한 표면경도를 나타내는 silica 입자를 PC 필름 위에 부착하여 경도를 향상시키고자 하였다. 그러나

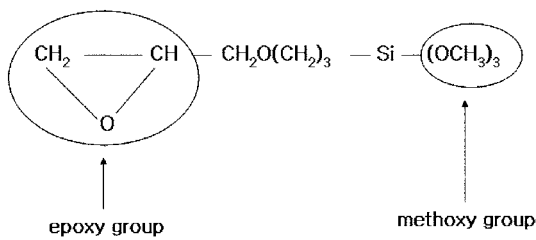


Fig. 2. Chemical structure of GPTMS monomer.

친수성인 silica 입자가 기재인 소수성의 PC 필름 위에 부착되지 않으므로 이 silica 입자를 PC 필름 위에 강력히 부착시키기 위해, 바인더로서 실란커플링제인 GPTMS(glycidoxypopyl trimethoxysilane)를 사용하였다. GPTMS ($\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$, R:epoxy group)는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 한쪽은 3개의 가수분해가 가능한 methoxy 관능기와 다른 한쪽은 epoxy 관능기를 포함한 유기 사슬로 구성되어 있다. 전자는 물에 의해 가수분해 되어 실라놀기(Si-OH)로 된 뒤 silica 입자와 같은 무기질 표면의 $-\text{OH}$ 기와 수소결합을 형성함으로써 silica 입자를 GPTMS와 연결시키는 역할을 한다. 후자는 지방족 amine 계통의 경화제와 반응하여 가교결합에 의해 3차원 구조의 고분자가 되어, 기재인 플라스틱 필름 표면의 유기 관능기와 화학적 결합이 일어나 플라스틱 필름을 GPTMS와 연결시키는 역할을 한다.

GPTMS가 물에 첨가되면 처음에는 GPTMS가 물에 잘 용해되지 않으나, 소량의 산이나 염기의 존재 하에서 세 개의 methoxy group은 가수분해 되어 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 이 된다. 가수분해 된 GPTMS는 실라놀기(Si-OH)를 포함하므로 silica 입자 표면의 $-\text{OH}$ 기와 수소결합을 형성함으로써 silica 입자의 표면에 흡착되거나, silica 표면에 흡착되지 않고 자기들끼리 중축합 되어 성장이 일어나 졸 상태로 존재하게 된다. 이 두 개의 반응 메커니즘은 서로 경쟁적이며, 용액의 pH에 크게 의존하게 된다[9, 10]. Song 등[9]은 ^{29}Si NMR 연구를 통해 용액의 pH가 산성 조건에서는 가수분해 된 GPTMS는 silica 입자 표면에 흡착이 선호되는 반면, 중성이나 염기성 조건에서는 silica 입자 표면에 흡착되기 보다는 GPTMS 분자 상호간의 중축합반응이 선호됨을 밝혀내었다. 본 연구에서는 여러 pH 조건에서 제조된 혼성 코팅 용액을 기재인 PC 필름 위에 담금 코팅시킴으로써 코팅 막을 형성하게 되는데, 이 과정 중 코팅 용액의 pH 변화가 형성된 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

Table 1은 여러 pH 조건에서 얻어진 코팅 용액에 GPTMS/코팅용액의 질량 비율인 R이 0.07의 일정 조건에서 제조된 코팅 막의 물

Table 1. Properties of coating films prepared from colloidal silica suspensions with GPTMS added (R=0.07) at different pH conditions

Solution pH	State of coating solution	Pencil hardness	Adhesion
2	Gelling	-	-
3	Transparent solution	6H	0B
4	Transparent solution	8H	5B
5	Transparent solution	7H	4B
6	Transparent solution	7H	4B
7	Transparent solution	6H	3B
8	Transparent solution	6H	3B
9	Gelling	-	-
10	Gelling	-	-

성을 나타낸 표이다. 경화제로 사용된 EDA(ethylene diamine) 첨가 직후, 강산성(pH 2) 또는 강염기성 조건(pH 9, 10)에서 제조된 용액은 즉시 겔화가 일어나 코팅이 불가능하였다. 반면에 약산성(pH 3-6), 중성(pH 7) 또는 약염기성(pH 8) 조건으로 제조된 용액은 투명하며, 겔화되지 않고 장시간(8시간) 코팅 가능한 안정된 상태를 보였다. 코팅된 코팅 막의 연필경도는 pH 4-6의 조건에서는 7H 또는 8H의 우수한 경도를 나타내었으며, 특히 pH 4 조건에서 제조된 코팅 막의 연필경도는 8H로 가장 우수한 물성을 보여주었다. 반면 pH 3이나 pH 7, 8의 조건에서 얻어진 코팅 막의 연필경도는 6H의 다소 약한 경도를 나타내었다. 또한 용액의 pH 변화에 따른 코팅 막의 기재와의 부착력은 연필경도와 비슷한 경향을 나타내었다. 즉 pH 4-6의 조건으로 제조된 코팅 막의 부착력은 4B 또는 5B로 우수한 물성을 나타내었으며, 특히 pH 4의 경우 5B의 가장 좋은 부착력을 나타내었다. 반면 pH 3이나 pH 7, 8의 조건으로 제조된 코팅 막은 0B 또는 3B의 좋지 못한 부착력을 나타내었다.

Fig. 3은 pH 3에서 8의 범위로 다양하게 pH가 조절되어 합성된 용액에 일정량의 GPTMS(R=0.07)를 첨가하여 제조된 용액을 PC 필름 위에 코팅하여 얻어진 막 표면의 미세구조를 3,000배의 배율로 관찰한 SEM 결과이다. 코팅 막 표면의 미세구조가 용액의 pH에 크게 의존함을 알 수 있다. 용액의 pH가 4, 5, 6의 산성 조건에서 제조된 막은 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보인 반면, 용액의 pH가 3 또는 중성(pH 7), 약염기성(pH 8) 조건으로 제조된 막의 미세구조는 크게 균열이 있는 것을 알 수 있다. 이것은 용액의 pH가 중성이나 염기성 조건에서는 위에서 언급한 바와 같이 가수분해 된 GPTMS가 자기들끼리의 중축합 반응이 선호되는 현상으로 설명된다[9, 10]. 즉 첨가된 GPTMS가 silica 입자 위에 흡착이 일어나지 못하므로 코팅 막의 기재와의 결합력을 향상시키는데 도움이 되지 못하므로, 코팅된 필름의 건조 및 경화 시 발생하는 모세관력에 의해 막의 표면에 균열이 발생하게 된다. 반면에 용액의 pH가 산성일 경우(pH 4, 5, 6) silica 입자 표면 위의 흡착이 선호되므로, 기재인 PC 필름과의 화학적 결합이 강화되어 건조나 경화 시 발생하는 모세관력에 충분히 견디므로 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보이게 된다. 이런 코팅 막의 pH 변화에 따른 미세구조의 차이는 Table 1에서의 코팅 막의 연필경도 및 부착력에 영향을 주게 된다. 즉 pH 4-6 조건의 균열이 없는 매끈한 미세구조의 코팅 막은 pH 3, pH 7-8 조건에서의 균열이 있는 코팅 막에 비해 연필경도 및 부착력에서 우수한 물성을 보이게 된다.

Fig. 4는 용액의 pH를 다양하게 변화 시킨 후, 일정한 양의 GPTMS(R=0.07)를 첨가한 조건에서 얻어진 코팅 필름의 투과율 변화를 살펴본 그림이다. 그림에서 나타나는 바와 같이 용액이 pH 4 조건으로 제조된 경우에는 가시광선 영역에서의 필름의 투명성은 기재의 투과율(90%) 보다 높은 92%의 투과율을 나타내었다. 반면 pH 6이나 pH 8의 조건으로 제조된 필름은 기재와 비슷한 투과율을 보여주고 있다.

3-2. GPTMS 양의 변화가 코팅 필름의 특성에 미치는 영향

본 절에서는 이전의 pH 변화 실험에서 가장 좋은 물성을 보였던 pH 4 조건에서 GPTMS 첨가량의 변화가 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. Table 2는 pH 4 조건에서 GPTMS 양의 변화에 따른 코팅 필름의 물성을 나타낸 표이다. 과량으로 GPTMS가 첨가된 경우에는 (R=0.20, 0.25) 경화제인 EDA의 첨가 직후 겔화가 일

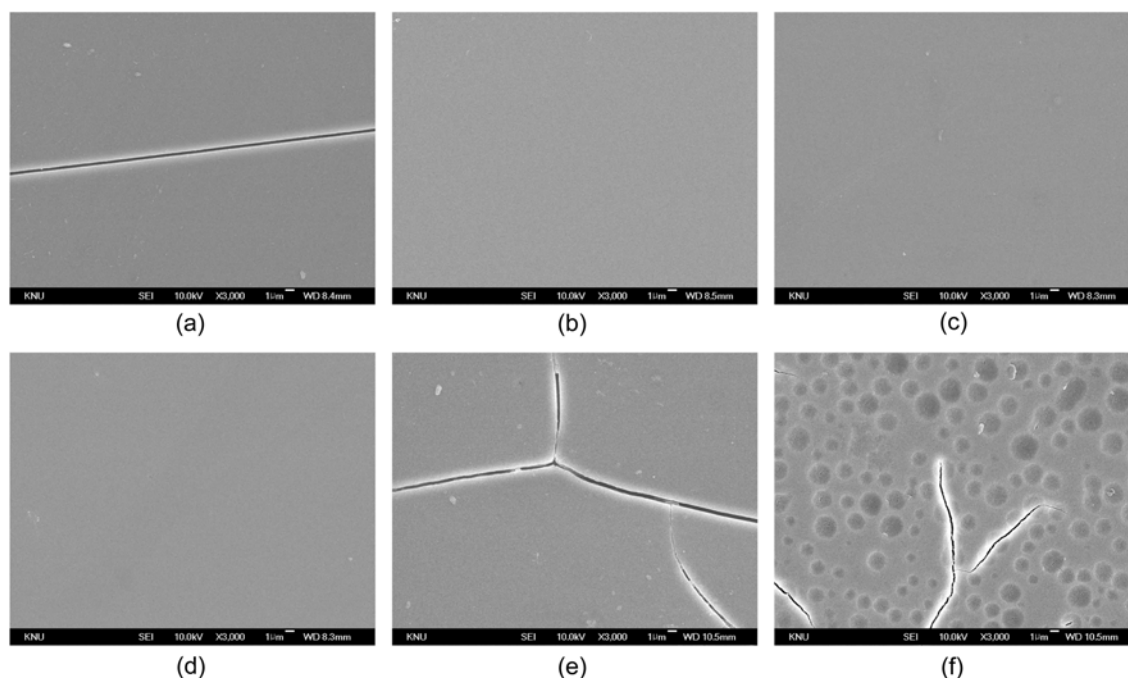


Fig. 3. SEM photomicrographs of the surfaces of coating films prepared from colloidal silica suspensions with GPTMS ($R=0.07$) added at different pH: (a) pH 3, (b) pH 4, (c) pH 5, (d) pH 6, (e) pH 7 and (f) pH 8.

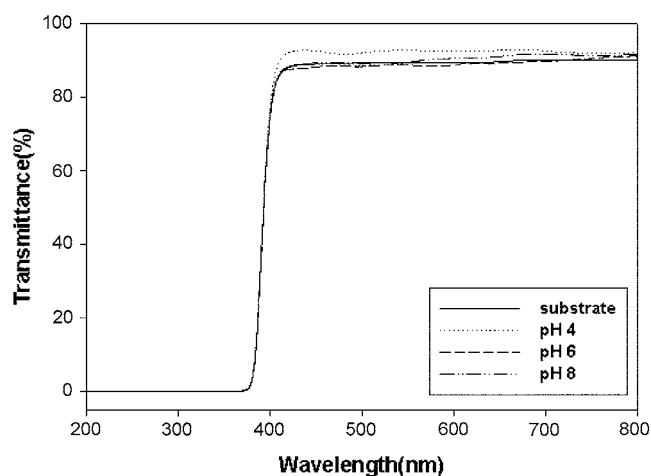


Fig. 4. Light transmittance of the surfaces of coating films with GPTMS ($R=0.07$) added at different pH.

Table 2. Properties of coating films obtained from colloidal silica suspensions prepared with different amounts of GPTMS at pH 4

R (GPTMS/coating solution weight ratio)	State of coating solution	Pencil hardness	Adhesion
0.01	Transparent solution	2H	0B
0.03	Transparent solution	4H	3B
0.05	Transparent solution	6H	3B
0.07	Transparent solution	8H	5B
0.10	Transparent solution	8H	5B
0.15	Transparent solution	8H	5B
0.20	Gelling	-	-
0.25	Gelling	-	-

어나 코팅이 불가능하였으나, R값이 0.01~0.15의 조성에서는 코팅이 가능하였고, 이때 용액은 장시간(8시간) 동안 겔화되지 않고 코

팅 가능한 상태를 보여주었다. GPTMS의 첨가량이 적은 R값이 0.01~0.05인 경우 코팅 막은 비교적 좋지 못한 연필경도(2H~6H)와 부착력(0B~3B)을 보여주었다. 반면 적당량의 GPTMS가 첨가된 R값이 0.07~0.15인 경우에는 8H의 높은 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 보여주었다.

Fig. 5는 pH 4 조건으로 제조된 후, GPTMS의 양을 변화시켜 제조된 코팅 필름의 미세구조를 3,000배의 배율로 관찰한 SEM 분석 결과이다. GPTMS 함유량이 적은 R값이 0.03과 0.05인 경우 코팅 필름의 균열이 발생하였고, R값이 일정량($R=0.07$)이상 첨가되었을 경우 균열이 없는 매끈한 코팅 표면을 얻을 수 있었다. 이 현상은 코팅용액 내에서의 GPTMS의 역할을 설명해 주는 것으로, 적당량의 GPTMS가 첨가되면 colloidal silica와 기재인 PC 필름과의 화학적 결합을 견고히 해줘, 건조 및 경화 과정에서의 액체 용매의 증발에 의해 발생하는 모세관력에 의한 필름 표면의 균열현상을 방지하게 된다[10]. GPTMS 첨가량 변화에 따른 코팅 막의 이러한 미세구조의 차이는 앞의 Table 2에서의 코팅 막의 연필경도 및 부착력에 영향을 미치게 된다. 즉 GPTMS가 적당량 첨가된 R값이 0.07~0.15의 코팅 막은 균열이 없는 매끈한 구조를 보이므로, 균열이 있는 미세구조를 보이는 GPTMS가 적게 첨가된 R값이 0.03, 0.05 조건에서의 코팅 막에 비해, 연필경도 및 부착력이 우수하다고 판단된다.

Fig. 6은 일정한 pH 4 조건에서 GPTMS/코팅용액 질량 비율인 R값을 변화시켜 얻어진 용액을 PC 필름 위에 코팅한 후 코팅 막의 두께를 알아보기 위해 코팅 단면을 측정된 SEM 사진이다. R값이 0.01인 경우에는 $1.14\ \mu\text{m}$ 의 값을 보이다가 GPTMS의 양이 증가할수록 코팅 두께도 증가하여 R값이 0.15인 경우에는 $13.02\ \mu\text{m}$ 의 두께를 보였다. 이런 경향은 Kang 등[11]이 colloidal silica와 MTMS (methyltrimethoxysilane)를 출발물질로 사용하여 slide glass 위에 코팅 막을 형성한 결과와 일치된 결과를 나타내었으며, 그들은 이에 대해 실란커플링제인 MTMS 함량 증가에 따라 colloidal silica와

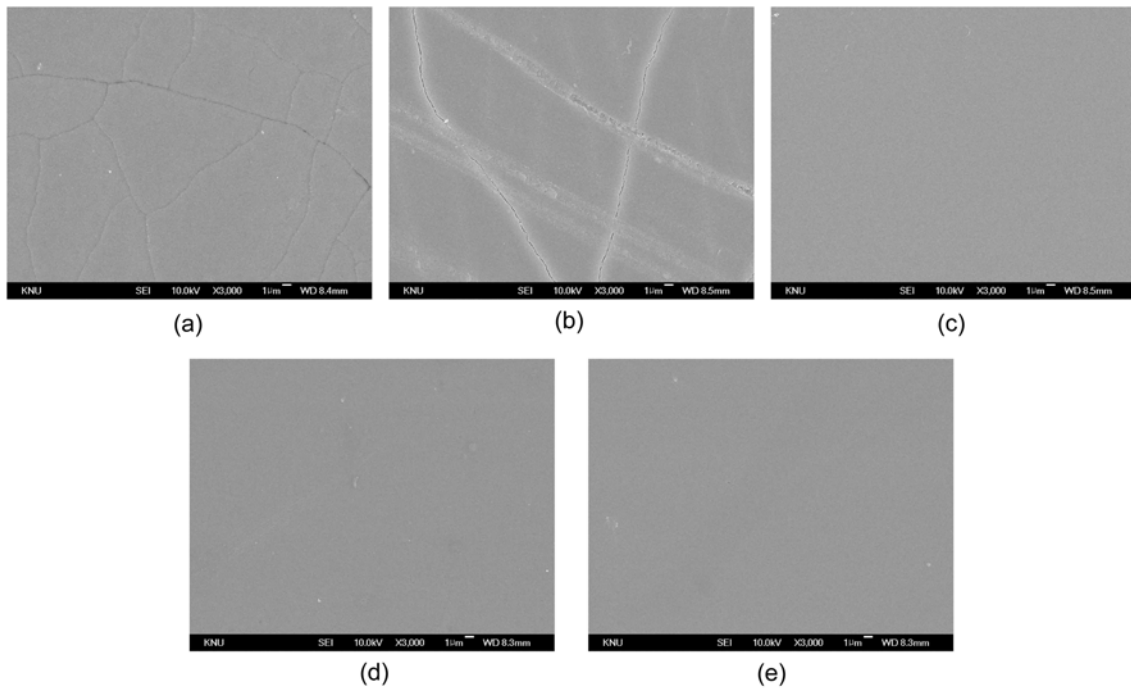


Fig. 5. SEM photomicrographs of the surfaces of coating films prepared from colloidal silica suspensions with different amounts of GPTMS at a constant pH condition (pH 4): (a) $R=0.03$, (b) $R=0.05$, (c) $R=0.07$, (d) $R=0.10$ and (e) $R=0.15$.

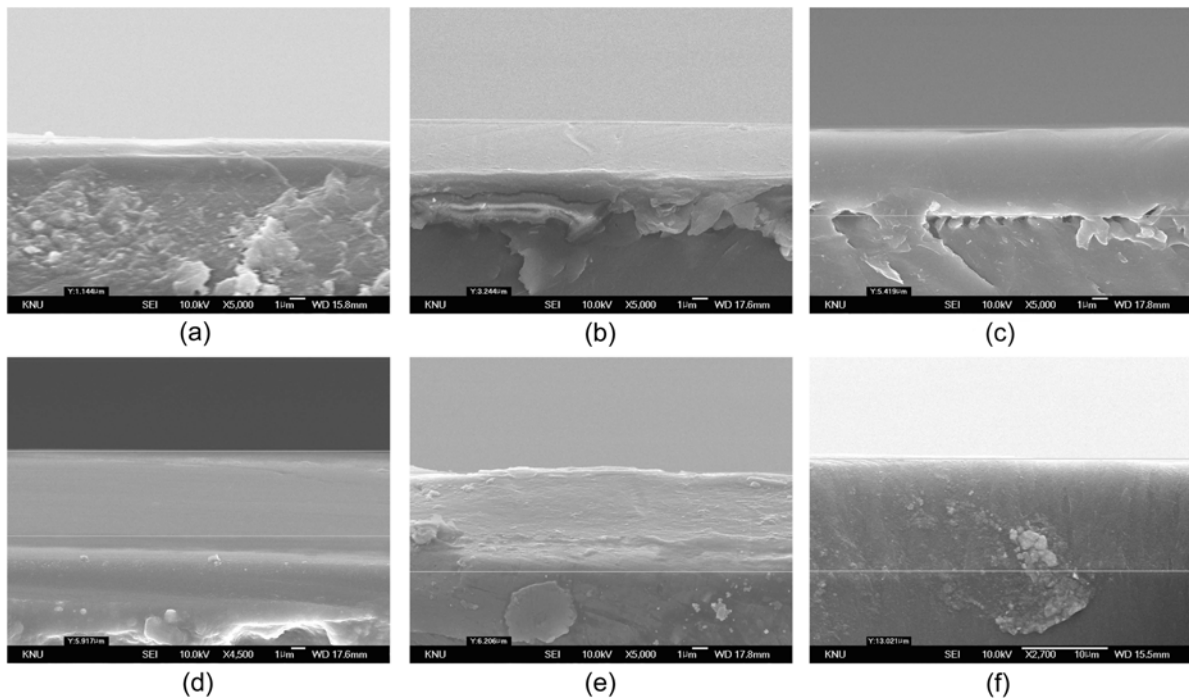


Fig. 6. SEM photomicrographs of the cross sections of coating films prepared from colloidal silica suspensions with different amounts of GPTMS at a constant pH condition (pH 4): (a) $R=0.01$, (b) $R=0.03$, (c) $R=0.05$, (d) $R=0.07$, (e) $R=0.10$ and (f) $R=0.15$.

MTMS와의 네트워크 반응 정도가 커짐으로 코팅 두께가 두꺼워진다고 설명하였다.

Fig. 7은 pH 4 조건에서 GPTMS 양을 변화시켜 제조된 용액 중의 silica 입자의 직경을 입도분석기로 측정한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 GPTMS의 양이 증가할수록 입자직경이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 위에서 언급한 것과 같이 GPTMS

의 양이 증가할수록 silica 입자의 표면에 GPTMS 분자의 흡착이 많이 일어나 입자의 크기가 커지는 것으로 설명될 수 있다. 이 결과로부터 Fig. 6의 GPTMS 함유량이 많아질수록 코팅 막의 두께가 커지는 현상을 설명할 수 있다.

Fig. 8은 pH 4 조건으로 제조된 후, GPTMS의 양을 변화시켜 얻어진 코팅 막의 투과율 변화를 살펴본 그림이다. 그림에서 나타난

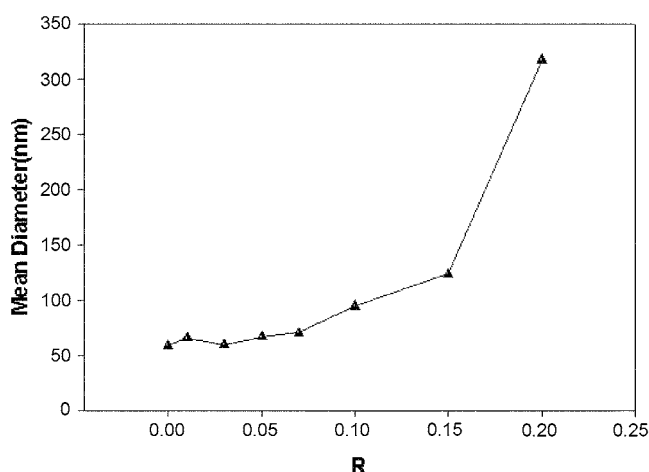


Fig. 7. Mean diameters of the colloidal silica suspensions with different amounts of GPTMS at a constant pH condition (pH 4).

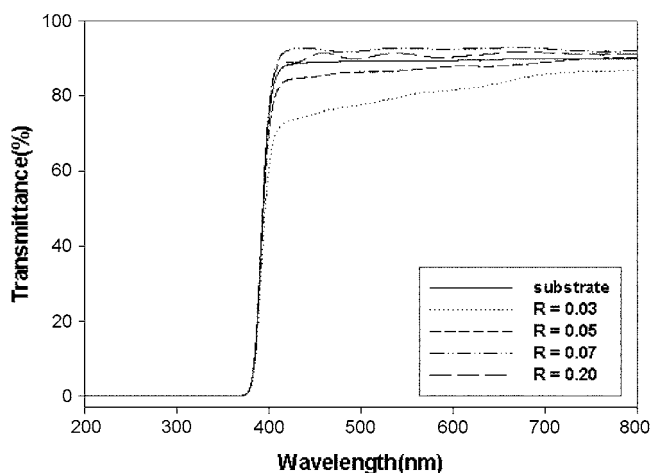


Fig. 8. Light transmittance of the surfaces of coating films with different amounts of GPTMS at a constant pH condition (pH 4).

바와 같이 R값이 0.07 이상의 조건으로 제조된 경우에는 가시광선 영역에서의 필름의 투과율은 기재의 투과율(90%) 보다 높은 수치를 나타내었다. 반면 R값이 0.03이나 0.05로 GPTMS가 적게 첨가된 경우에는, Fig. 5에서 관찰되었던 코팅 막 표면의 균열 현상 때문에 빛의 산란이 일어나 기재 보다 낮은 투과율을 보여주고 있다.

4. 결 론

플라스틱 필름 표면의 약한 표면강도를 보완할 수 있는 하드 코팅용액을 Sol-Gel 법을 이용해 제조하였다. 코팅용액은 입자직경이 12 nm 크기의 무기물인 colloidal silica 수용액(Ludox)에 유기 조성물인 GPTMS를 첨가하여 제조하였다. 그 후 기재인 PC 필름에 담금 코팅시키고, 열 경화시켜 하드 코팅 필름을 제조하였다. 이 과정 중 코팅 용액의 pH 변화와 첨가된 GPTMS 양의 변화가 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

(1) 80 °C의 저온 및 30분의 짧은 시간 조건에서 PC 필름 위에서 열 경화 시, 우수한 표면강도를 나타내는 하드코팅 용액을 Sol-Gel

법을 이용하여 제조하였다.

(2) 약산성(pH 3-6), 중성(pH 7), 약염기성(pH 8) 조건에서 제조된 용액은 장시간(8시간) 코팅 가능한 안정된 상태를 보였으나, 강산성(pH 2) 및 강염기성(pH 9, 10) 조건에서는 경화제인 EDA의 첨가 직후 겔이 되었다. 제조된 코팅 막은 90% 이상의 투과율을 보였고, 코팅 막의 연필경도 및 기재에의 부착력은 pH 4 조건에서 가장 우수하였다.

(3) pH 4 조건에서 GPTMS 양이 적정량($R=0.07$) 이상 첨가 시 코팅 막은 기재 보다 높은 투과율을 보였고, GPTMS 첨가량이 증가할수록 코팅 막의 연필경도 및 부착력이 증가하였다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 “저가용 금속알콕사이드 합성 및 이를 이용한 에너지 절약형 유리타일” 연구의 일환으로 연구되었습니다.

참고문헌

1. 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).
2. Mackenzie, J. D. and Bescher, E. P., “Physical Properties of Sol-Gel Coatings”, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19**, 23-29(2000).
3. Schottner, G., Rose, K. and Posset, U., “Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses-State of the Art, Current Developments and Perspectives”, *ibid.*, **27**, 71-79(2003).
4. Brinker, C. J. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston(1990).
5. Schmidt, H. K., “Organically Modified Silicates and Ceramics as Two-Phasic Systems: Synthesis and Processing”, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**, 557-565(1997).
6. Winkler, R. P., Arpac, E., Schirra, H., Sepeur, S., Wegner, I. and Schmidt, H., “Aqueous Wet Coatings for Transparent Plastic Glazing”, *Thin Solid Films*, **351**, 209-211(1999).
7. Tanglumlert, W., Prasassarakich, P., Supaphol, P. and Wongkasemjit, S., “Hard-Coating Materials for Poly(methyl methacrylate) from Glycidoxypopyltrimethoxysilane-modified Silatrane via a Sol-Gel Process”, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 2784-2790(2006).
8. ASTM D 3359, “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test”, ASTM International.
9. Song, K. C., Park, J. K., Kang, H. U. and Kim, S. H., “Synthesis of Hydrophilic Coating Solution for Polymer Substrate Using Glycidoxypopyltrimethoxysilane”, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **27**, 53-59(2003).
10. Park, J. K., Song, K. C., Kang, H. U. and Kim, S. H., “Preparation of Hydrophilic Coating Film Using GPS(Glycidoxypopyl Trimethoxysilane)”, *Korean J. Chem. Eng.*, **40**(6), 735-740(2002).
11. Kang, D. P., Park, H. Y., Ahn, M. S., Myung, I. H., Lee, T. J., Choi, J. H. and Kim, H. J., “Properties of Sol-Gel Materials Synthesized from Colloidal Silica and Alkoxy Silanes”, *Polymer(Korea)*, **29**(3), 242-247(2005).