

## 알루미나 졸과 아크릴레이트 단량체를 이용한 UV경화형 유-무기 하이브리드 하드코팅 막 제조

황지현 · 송기창<sup>†</sup>

건양대학교 화공생명학과  
320-711 충남 논산시 내동 26  
(2010년 10월 12일 접수, 2010년 12월 9일 채택)

## Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coating Films Using Alumina Sols and Acrylate Monomers

Ji Hyeon Hwang and Ki Chang Song<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University 26 Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea  
(Received 12 October 2010; accepted 9 December 2010)

### 요 약

본 연구에서는 알루미나 졸과 아크릴레이트 단량체를 이용하여 UV 경화형 유-무기 하이브리드 하드코팅 용액을 제조하였다. Aluminum isopropoxide로부터 얻어진 알루미나 졸에 실란커플링제인 methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS)을 첨가하여 제조된 졸을 무기물 성분으로 사용하였다. 유기물 성분으로는 다양한 아크릴레이트 단량체인 pentaerythritol triacrylate(PETA), 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA), dipentaerythritol hexaacrylate(DPEHA)를 혼합하여 사용하였다. 이후 무기물 성분과 유기물 성분을 혼합하여 유-무기 하이브리드 코팅 용액을 제조한 후, 이를 polycarbonate 기판 위에 스핀 코팅 후 UV 경화를 실시하여 도막을 형성하였다. 이때 무기물 성분 중의 MPTMS의 첨가량과 UV 경화 시간 변화가 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 MPTMS가 0.20 mole 첨가 될 경우 코팅 막은 3H의 우수한 연필경도를 나타내었으며 haze값이 2%로 내마모성도 우수하였다.

**Abstract** – In this study, UV-curing type organic - inorganic hybrid hard coating solutions were prepared from alumina sols and acrylate monomers. The mixture of alumina sols, prepared from aluminum isopropoxide, and a silane coupling agent, methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS), was used as an inorganic component. Also, the mixture of acrylate monomers, pentaerythritol triacrylate(PETA), 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA) and dipentaerythritol hexaacrylate(DPEHA), was used as an organic component. The organic-inorganic hybrid coating solutions were obtained by mixing the inorganic component and organic component, deposited on polycarbonate substrates by spin coating and densified by UV-curing. The effect of the amount of MPTMS in the inorganic component and the irradiation time during UV-curing was studied on the properties of coating films. As a result, when 0.20 mole of MPTMS was used, the pencil hardness of coated films showed an excellent pencil hardness of 3H and also exhibited a good abrasion resistance of 2% in haze.

**Key words:** Methacryloxypropyl Trimethoxysilane, Alumina Sols, UV-curing, Organic-inorganic Hybrid, Acrylate Monomers, Hard Coatings

### 1. 서 론

대표적인 투명 플라스틱 소재로는 polycarbonate(PC), poly(methyl methacrylate)(PMMA) 등을 들 수 있다. 이중 PC는 투명하고 내충격성이 우수하여 유리를 대체할 소재로 각광받고 있으며, 기후변화에 강하고 열팽창률이 낮아 건축재료, 자동차 소재, 전자재료, 방탄 및 재해방지용은 물론 가전제품 등의 일상 생활의 밀접한 부분까지 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 PC는 유리와 비교했을 때, 그 성

질이 무르고 부드러운 굽힘이 심하고 표면이 쉽게 손상되는 경우가 있다. 이런 부분들을 보완하기 위해 표면 코팅 기술이 도입되었다[1-3].

또한 코팅 기술의 발전과 함께 기존의 재료를 단순히 이용하는 단계 넘어서 새로운 개념의 재료를 창출하고 개발하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 기존의 재료들은 자연계에 존재하는 재료의 특성 그대로, 즉 유기 재료나 무기 재료로써 사용되었다. 그러나 기술이 발달함에 따라 유기 재료적인 특성과 함께 무기 재료적인 특성을 동시에 가지고 있는 소재에 대한 필요가 요구되고 있다. 이러한 시대적인 요구로서 유-무기 하이브리드 재료에 대한 연구가 진행되고 있는데 유-무기 하이브리드 재료는 기존의 무기 재료와 유기 재료의

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

단점을 서로 보완하고 장점을 동시에 이용할 수 있는 재료이다[4]. 유-무기 하이브리드 재료는 Sol-Gel법을 이용하여 용이하게 제조되어 질 수 있다[4]. 이러한 Sol-Gel법을 응용한 유-무기 하이브리드 재료는 플라스틱 재료의 광학적 특성을 유지 또는 향상시키면서 동시에 소재의 표면을 보호하는 코팅제로 사용이 가능하다. 특히 플라스틱 소재용 내마모성 하드코팅은 유-무기 하이브리드 코팅의 주 응용분야이며, polysiloxane을 이용한 유-무기 하이브리드 하드코팅은 오래전부터 실리콘 코팅이라는 이름으로 이미 산업체에서 폭넓게 응용되어 왔다[4]. 이때 유-무기 하이브리드 하드코팅의 경화 방식으로는 열경화 또는 UV 경화 방식이 사용되고 있다[5].

UV 경화 방식은 경화가 수십 초 안에 이루어지기 때문에 건조온도 안에서 고온, 장시간의 경화 조건을 필요로 하는 열경화 방식에 비해 경화속도가 빨라 생산성이 향상되며, 에너지가 절감되는 장점이 있다[6]. 또한 UV 경화 방식은 열을 직접적으로 가하지 않기 때문에 열가소성 플라스틱, 목재, 종이 등의 고온 열경화가 곤란한 기재에도 코팅이 가능하다는 장점이 있다[6].

본 연구에서는 보편적으로 유-무기 하이브리드 하드코팅에서 무기물로서 사용되는 실리카 졸보다 표면 경도가 높은 알루미늄 졸을 사용하였다[7,8]. Aluminum isopropoxide로부터 얻어진 알루미늄 졸에 실란커플링제인 methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS)을 혼합하여 제조된 졸을 무기물 성분으로 사용하였다. 또한 유기물 성분으로는 다양한 아크릴레이트 단량체인 pentaerythritol triacrylate (PETA), 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA), dipentaerythritol hexaacrylate (DPEHA)의 혼합물을 사용하였다. 이후 무기물 성분과 유기물 성분을 혼합하여 유-무기 하이브리드 코팅 용액을 제조한 후, 이를 polycarbonate 기판 위에 스핀코팅 후 UV 경화를 실시하여 도막을 형성하였다. 이 과정 중 무기물 성분 중의 MPTMS의 첨가량과 UV 경화 시간 변화가 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시약

본 연구에서는 aluminum isopropoxide(98%, Aldrich), 3-methoxypropyl trimethoxysilane(MPTMS, 98%, Jason Commercial, Korea), 메탄올(99%, Samchun Chemical, Korea),  $\text{HNO}_3$ (65%, Duksan Chemical, Korea)을 이용하여 알루미늄 졸을 제조하였다. 또한 pentaerythritol triacrylate(PETA, Miwon Commercial, Korea), 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA, Miwon Commercial, Korea), dipentaerythritol hexaacrylate(DPEHA, Miwon Commercial, Korea), methylethyl ketone(MEK, 98%, Samchun Chemical, Korea), 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(IRG-184, Ciba Specialty Chemicals)을 이용하여 유기물 성분을 제조하였다.

### 2-2. 합성방법

#### 2-2-1. 알루미늄 졸의 합성

먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1,000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 aluminum isopropoxide(AIP)와 메탄올을 넣고 65 °C에서 1 hr 동안 교반하여 AIP를 용해하였다. 이때 메탄올/AIP의 몰비는 120으로 고정하였다. 이후 가수분해 반응을 위해 물을 첨가하여 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{AIP}$  몰비 10) 3 hr 반응 후, 해교제로서  $\text{HNO}_3$ 을 ( $\text{HNO}_3/\text{AIP}$  몰비 0.1) 첨가한 뒤 65 °C의 온도 하에서 20 hr 동안 교반하였다.

이후 제조된 알루미늄 졸은 여과를 통하여 투명한 알루미늄 졸이 제조되었으며, 이때 알루미늄 졸의 최종 pH는 3~4로 유지되었다.

제조된 알루미늄 졸 20 g에 MPTMS의 첨가량을 0.05 mole, 0.10 mole, 0.20 mole, 0.30 mole로 다양하게 변화시켜 1 hr 동안 50 °C에서 반응시켜, 알루미늄 졸 내의 보에마이트 입자의 표면을 친수성에서 소수성으로 표면개질시켰다. 그 후 다양한 양(0-1 mole)의 물을 첨가하여 3 hr 동안 50 °C에서 교반시켜 최종의 무기물 성분을 제조하였다.

#### 2-2-2. UV 경화용 유-무기 하이브리드 하드코팅 용액의 제조

유기물 성분을 제조하기 위해 다양한 아크릴레이트 단량체와 용매, 광개시제를 사용하였다. 먼저 광중합반응을 위한 광개시제인 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(IRG-184) 4 g을 용매인 methylethylketone(MEK) 6 g에 첨가하여 30 min 동안 교반하여 용해시켰다. 그 후 3관능성 아크릴레이트 단량체인 PETA 30 g, 2관능성 아크릴레이트 단량체인 HDDA 5 g, 6관능성 아크릴레이트 단량체인 DPEHA 5 g을 광개시제가 용해된 용액 10 g에 첨가하여 유기물 성분 50 g을 제조하였다. 마지막으로 위의 2-2-1절에서 제조한 알루미늄 졸을 0~50 g으로 첨가량을 조절하여 유기물 성분 50 g에 첨가한 후, 50 °C에서 3 hr 동안 교반시켜 최종의 UV 경화형 유-무기 하이브리드 하드코팅 용액을 제조하였다.

제조된 코팅 용액은 spin coater(spin1200, Midas, Korea)를 이용하여 2,000 rpm에서 30 sec 동안 두께 2 mm의 PC(Shinwha Banding, Korea) 기판에 코팅하였다. 코팅 막 위의 잔여 용매는 UV 경화 시에 필름의 균열을 유발한다고 알려져 있으므로[9], UV 경화 전에 PC 코팅 막 위의 잔여 용매를 제거하기 위해 상온에서 10 min 동안 방치시켰다. 한편 UV 경화를 위해 UV-A 영역인 365 nm 파장을 사용하여 30 sec간 자외선을 조사하여 코팅 막을 형성시켰다. 이 때 수은 램프의 세기는 2.51 J/cm<sup>2</sup>로 조절하였다. 또한 UV 경화된 기재를 130 °C에서 1 hr 동안 열경화시켰다.

### 2-3. 분석 방법

#### 2-3-1. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CORE TECH, Korea)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.

#### 2-3-2. 접착력

ASTM D 3359[10]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 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.

#### 2-3-3. 내마모성

기재인 PC 시트 위에 코팅된 막의 내마모성을 측정하기 위하여 Taber abraser(QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500 g의 무게 하에서, 70 rpm의 속도로 50회부터 300회까지 마모시킨 후 UV-Visible spectrometer(UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 600 nm의 파장에서 관찰하였다. Haze에 대한 평가는 Taber abraser 시험 후 haze

meter(NDH-300A, Nippon Denshoku)를 사용하여 투과율 손실(haze %)을 측정하여 코팅 막의 내마모성을 비교 관찰하였다.

#### 2-3-4. 미세구조

기재인 PC 시트 위에 코팅된 막의 표면 형상과 코팅 막의 단면을 field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM, JSM-6335F, JEOL)를 사용하여 관찰하였다. 이 때 가속전압은 10 kV이었으며 코팅된 막 표면은 3,000배로 확대하여 미세구조를 관찰하였다.

#### 2-3-5. 점도

제조된 용액의 점도를 측정하기 위하여 점도 측정기(LVDV-11+P, BROOKFIELD, USA)를 사용하였다. 이때 Spindle은 62를 사용하였으며, 20 °C의 정온 하에서 6 rpm의 회전속도로 용액의 점도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3-1. Methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS) 첨가량이 코팅 막의 물성에 미치는 영향

Table 1은 UV 경화형 유-무기 하이브리드 코팅 용액의 제조 시 알루미나 졸 내의 보에마이트 입자의 표면개질을 위해 첨가되는 MPTMS 첨가량 및 유-무기 하이브리드 코팅 용액 중의 무기물 성분 첨가량 변화에 따른 코팅 막의 물성을 나타낸 표이다. 예를 들면 Table 1에서 I10-M0.05 시료의 의미는 알루미나 졸 20 g에 MPTMS 0.05 mole을 첨가해 무기물 성분을 제조한 후, 이 무기물 성분 10 g을 PETA 30 g, HDDA 5 g, DPEHA 5 g 및 광개시제로 구성된 유기물 성분 50 g에 첨가하여 유-무기 하이브리드 코팅 용액을 제조함을 의미한다. 이 표에서 알 수 있듯이 MPTMS 0.05 mole이 알루미나 졸에 첨가된 경우는 전체적으로 무기물 성분의 첨가량 변화(10-50 g)에도 불구하고 코팅 막의 연필경도가 H로 낮았으나, MPTMS가

0.10 mole 이상으로(0.10, 0.20, 0.30 mole) 첨가 시에는 코팅 막은 2H~3H의 우수한 연필경도를 나타내었다. 한편 이 표에서 I0시료는 무기물 성분 첨가 없이 유기물 성분으로만 구성된 조성을 의미하는데, 연필경도 H의 낮은 물성을 나타내었다. 그러나 MPTMS 첨가량이 0.10 mole 이상인 무기물 성분이 도입됨에 따라 코팅 막은 2H 이상의 연필경도를 나타내, 무기물 성분 첨가의 효과를 알 수 있었다.

한편 코팅 막과 기재와의 부착력은 MPTMS 첨가량이 0.10 mole 인 경우에는 무기물 성분 첨가량 변화에도 불구하고 모든 코팅 막에서 5B로 우수하였다. 그러나 MPTMS 첨가량이 0.05, 0.20, 0.30 g 인 경우에는 무기물 성분이 과량 첨가된 경우에(30 g 이상) 0B 혹은 3B로 좋지 못한 부착력을 나타내었다. 이는 일정량의(50 g) 유기물 성분에 과량의 무기물 성분 첨가로 인해 유기물 성분과 무기물 성분 사이에 상분리 현상이 발생했기 때문으로 사료된다.

Fig. 1은 MPTMS 및 무기물 성분 첨가량 변화에 따라 제조한 코팅 막을 70 rpm, 100회전의 조건에서 500 g의 내마모 휠로 마모한 후 코팅 막의 내마모도를 haze meter를 이용하여 측정한 결과이다. 먼저 MPTMS가 0.05 mole 첨가된 알루미나 졸로 제조된 경우에는 코팅 막의 백화 현상이 나타나 유기물 조성만의 haze값(23%)보다 좋지 못한 35~58%의 수치를 보였다. 반면에 MPTMS 첨가량이 0.20 mole인 경우에는 가장 낮은 haze값을 보였으며, 무기물 성분의 양과 무관하게 거의 일정한 haze값(2%)을 보였다. MPTMS가 0.10 mole 또는 0.30 mole 첨가된 경우에는 MPTMS가 0.20 mole 첨가된 경우 보다 haze값이 높았고, 무기물 성분 첨가량이 증가할수록 haze값이 커짐을 관찰할 수 있었다. 이상의 haze값 측정을 통하여 MPTMS가 0.20 mole 첨가된 코팅 막이 가장 우수한 내마모성을 보인다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 MPTMS 첨가량에 따라 제조된 코팅 막의 표면상태를

Table 1. Pencil hardness and adhesion of hard coating films prepared with different amounts of MPTMS.

Sample code	Inorganic Components			Organic Components			Properties of coating films	
	Addition amount	Alumina sol	MPTMS	PETA	HDDA	DPEHA	Pencil hardness	Adhesion
	(g)	(g)	(mol)	(g)	(g)	(g)		
I0	0	0	0	30	5	5	H	5B
I10-M0.05	10	20	0.05	30	5	5	H	5B
I20-M0.05	20	20	0.05	30	5	5	H	5B
I30-M0.05	30	20	0.05	30	5	5	H	0B
I40-M0.05	40	20	0.05	30	5	5	H	0B
I50-M0.05	50	20	0.05	30	5	5	H	0B
I10-M0.10	10	20	0.10	30	5	5	2H	5B
I20-M0.10	20	20	0.10	30	5	5	3H	5B
I30-M0.10	30	20	0.10	30	5	5	3H	5B
I40-M0.10	40	20	0.10	30	5	5	3H	5B
I50-M0.10	50	20	0.10	30	5	5	3H	5B
I10-M0.20	10	20	0.20	30	5	5	3H	5B
I20-M0.20	20	20	0.20	30	5	5	3H	5B
I30-M0.20	30	20	0.20	30	5	5	3H	5B
I40-M0.20	40	20	0.20	30	5	5	3H	3B
I50-M0.20	50	20	0.20	30	5	5	3H	3B
I10-M0.30	10	20	0.30	30	5	5	3H	5B
I20-M0.30	20	20	0.30	30	5	5	3H	5B
I30-M0.30	30	20	0.30	30	5	5	3H	5B
I40-M0.30	40	20	0.30	30	5	5	3H	0B
I50-M0.30	50	20	0.30	30	5	5	3H	0B

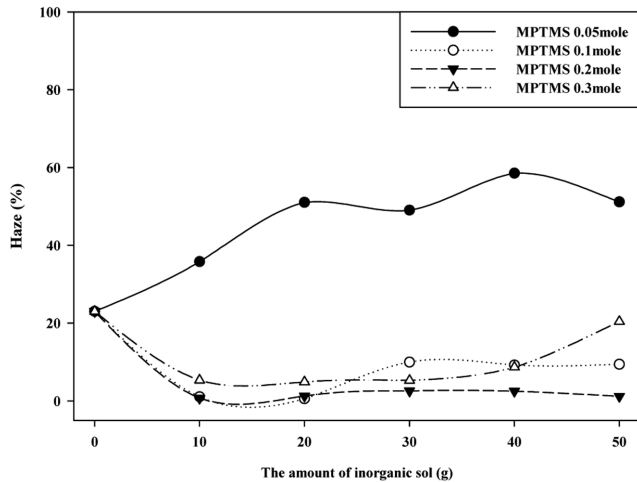


Fig. 1. Haze values of the coating films prepared with different amounts of MPTMS after Taber abrasion test with a load of 500 g.

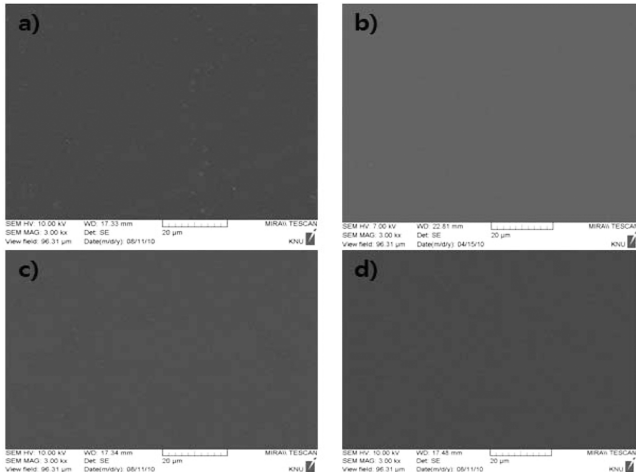


Fig. 2. SEM images of surfaces of coating films prepared with different amounts of MPTMS. (a) 0.05 mole, (b) 0.10 mole, (c) 0.20 mole and (d) 0.30 mole.

FE-SEM을 이용하여 측정한 것이다. MPTMS 첨가량이 각각 0.10 mole, 0.20, 0.30 mole인 경우에는 모두 깨끗한 표면 상태를 보였다. 그러나 MPTMS 첨가량이 0.05 mole의 경우에는 Fig. 1에서 언급한 바와 같이 코팅 표면에 부분적으로 백화현상이 일어나, 표면이 깨끗하지 못함을 알 수 있었다.

### 3-2. 물 첨가량 변화가 코팅 막에 미치는 영향

본 연구에서는 알루미나 졸 20 g에 일정한 양의(0.20 mole)

MPTMS를 첨가하여 1 hr 동안 50 °C에서 반응시킨 후 다양한 양의 물(0~1 g)을 첨가하여 3 hr 동안 반응시켜, 알루미나 졸 내의 보에 마이트 입자의 표면을 친수성에서 소수성으로 개질시켜 무기물 성분을 제조하였다. 그 후 이 무기물 성분 30 g을 유기물 성분 50 g에 첨가하여, 유-무기 하이브리드 코팅 용액을 제조하였다. 이때 무기물 성분 중의 물 첨가량 변화가 유-무기 하이브리드 코팅 막의 물성 변화에 미치는 영향을 Table 2로 나타내었다. 물을 첨가하지 않거나 (I30-H0 시료), 물의 첨가량이 0.1 mole(I30-H0.1 시료), 0.3 mole (I30-H0.3 시료)로 적은 경우에는 UV 경화 시에 코팅 막의 경화가 되지 않았으며, 뒤 이온 열 경화 후에도 코팅 막에 백화현상이 일어나고, 주름이 생기며 코팅 막 상태가 좋지 못해 연필경도 및 부착력 측정이 어려웠다. 반면에 물의 첨가량이 0.7 mole(I30-H0.7 시료), 1.0 mole(I30-H1.0 시료)로 과량 첨가될 경우에는 연필경도는 유기물 성분만으로 제조된 코팅 막의 H에서 3H로 향상되었으나, 부착력은 각각 2B, 0B로 유기물 성분만(I0 시료)으로 제조된 코팅 막의 5B보다 좋지 못했다. 한편 물이 0.5 mole(I30-H0.5 시료) 첨가된 경우에는 연필경도가 3H로 우수하였으며, 부착력 역시 5B로 우수하여 물의 첨가량에 최적의 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Table 2에서의 무기물 성분의 제조 시 물 첨가량 변화에 따른 용액의 상태와 투과율을 측정한 결과이다. 물이 0 mole 또는 0.1 mole로 적게 첨가되었을 경우에는 용액의 투과율이 좋지 못했으며, 용액 중에 침전이 발생하였다. 반면에 물 첨가량이 0.3 mole 이상일 경우에는 용액의 투과율이 90% 이상을 보이며, 침전이 없는 투명한 상태를 보이는 것을 알 수 있었다. 이는 실란커

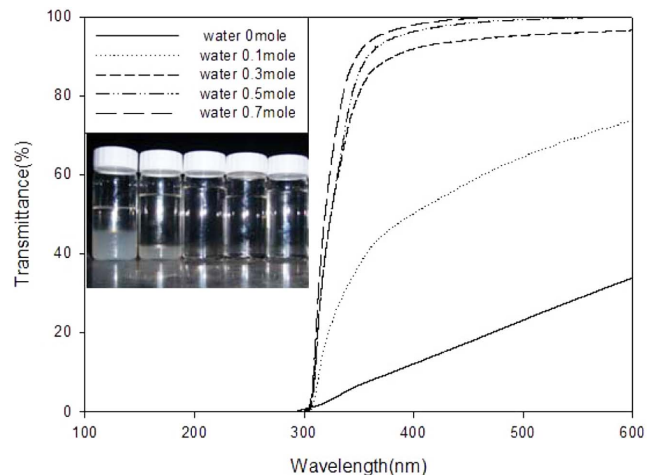


Fig. 3. UV-visible transmittance spectra and states of inorganic components prepared with different amounts of water.

Table 2. Pencil hardness and adhesion of hard coating films prepared with different amounts of water

Sample code	Inorganic Components				Organic Components			Properties of coating films	
	Addition amount	Alumina sol	MPTMS	H <sub>2</sub> O	PETA	HDDA	DPEHA	Pencil hardness	Adhesion
	(g)	(g)	(mol)	(mol)	(g)	(g)	(g)		
I0	0	0	0	0	30	5	5	H	5B
I30-H0	30	20	0.20	0	30	5	5	-	-
I30-H0.1	30	20	0.20	0.1	30	5	5	-	-
I30-H0.3	30	20	0.20	0.3	30	5	5	-	-
I30-H0.5	30	20	0.20	0.5	30	5	5	3H	5B
I30-H0.7	30	20	0.20	0.7	30	5	5	3H	2B
I30-H1.0	30	20	0.20	1.0	30	5	5	3H	0B

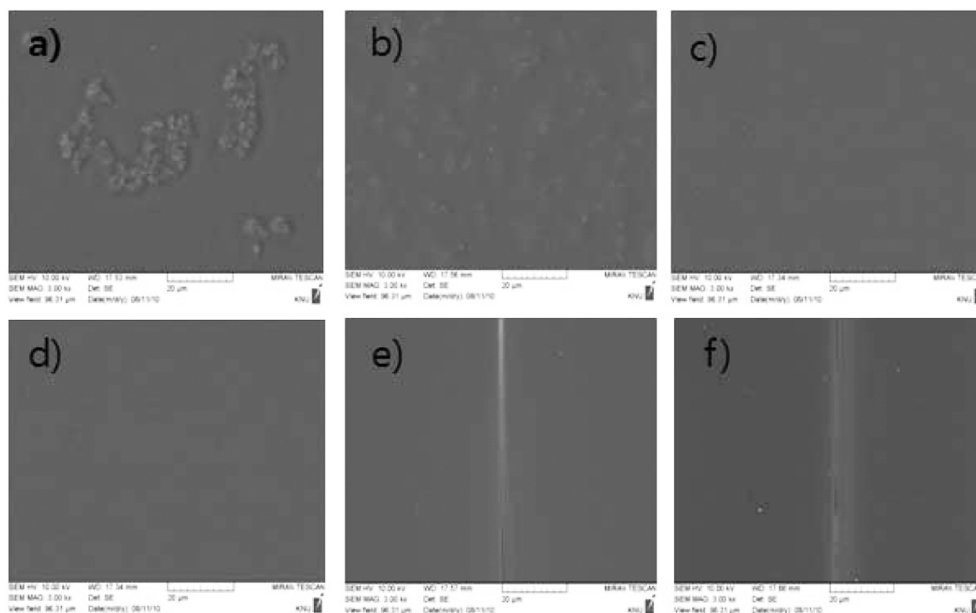


Fig. 4. SEM images of surfaces of coating films prepared with different amounts of water. a) 0 mole, (b) 0.1 mole, (c) 0.3 mole, (d) 0.5 mole, (e) 0.7 mole and (f) 1.0 mole.

플링제인 MPTMS를 가수분해 시키기 위해 첨가되는 물의 중요성을 나타내는데, 적당한 양의 물 첨가가 불가피하다는 것을 의미하고 있다.

Fig. 4는 Table 2에서의 무기물 성분의 제조 시 물 첨가량 변화에 따라 제조된 유-무기 하이브리드 코팅 막 표면의 미세구조를 FE-SEM을 통하여 측정된 결과이다. 물의 첨가량이 0.3, 0.5 mole 조건에서는 표면에 crack이 없는 매끈한 구조를 보여주었다. 반면에 물의 첨가량이 적어 백화 현상이 일어난 0, 0.1 mole의 경우에는 표면이 울퉁불퉁한 모습을 보였다. 또한 물의 첨가량이 과량인 0.7, 1.0 mole의 경우에는 표면에 심한 crack이 발생되었다. 이는 물이 과량 첨가될 경우에는 무기물 성분과 유기물 성분 사이의 상분리 현상이 일어나 부착력이 좋지 않아, crack이 발생된다고 사료된다.

### 3-3. 무기물 성분의 첨가량 변화가 코팅 용액과 막의 물성에 미치는 영향

Fig. 5는 3-1절과 3-2절의 연구에서 최적의 조건인 MPTMS 첨가량 0.2 mole, 물 첨가량 0.5 mole의 조건으로 무기물 성분을 제조한 후, 무기물 성분의 양을 0~50 g으로 변화시켜 일정 양의(50 g) 유기물 성분과 혼합하여 유-무기 하이브리드 용액을 제조하여 얻어진 코팅 막의 단면을 FE-SEM을 이용하여 측정된 결과이다. 모든 시료가 PC 기재 위에 코팅 막이 잘 형성되어 있음을 알 수 있었다. 또한 각 시료의 도막 두께는 무기물 성분의 함유량이 0, 10, 20, 30, 40, 50 g으로 증가할수록 각각 8.65, 6.91, 6.77, 6.30, 6.26, 5.64  $\mu\text{m}$ 로 감소하였다. 무기물 성분의 함유량이 증가할수록 코팅 막의 두께가 감소하는 현상은 Fig. 6의 무기물 성분 함량 증가에 따른 유-무기 하이브

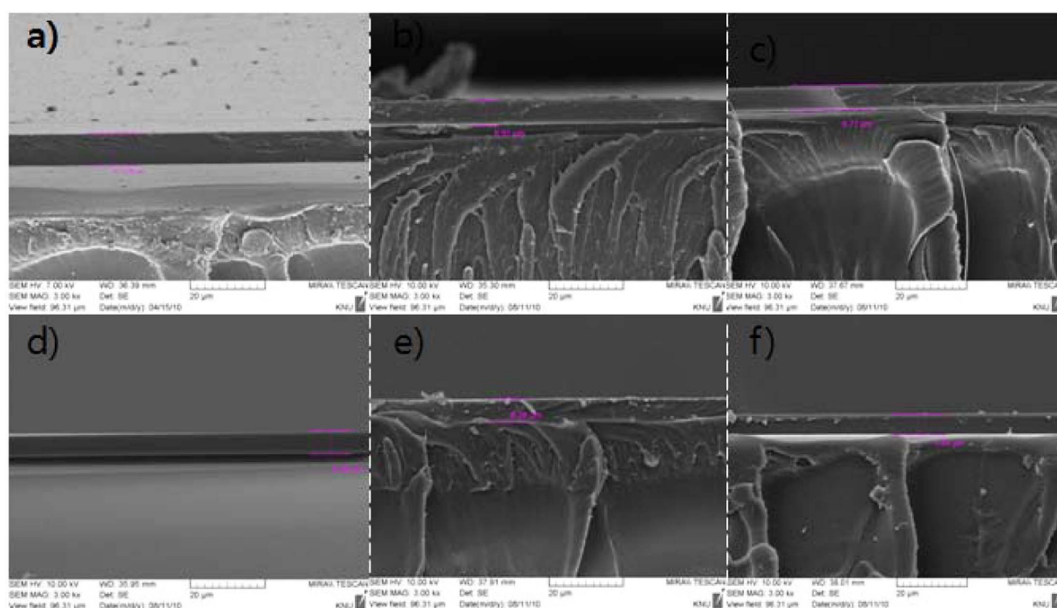


Fig. 5. SEM images of cross-sections of coating films prepared with different amounts of inorganic components. (a) 0 g, (b) 10 g, (c) 20 g, (d) 30 g, (e) 40 g and (f) 50 g.

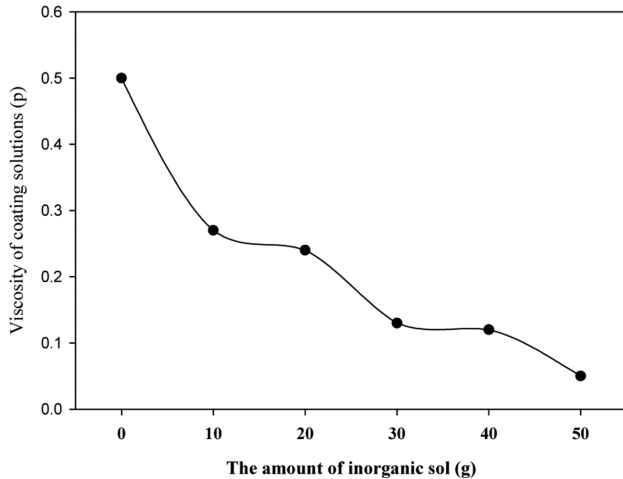


Fig. 6. Viscosities of organic-inorganic hybrid coating solutions prepared with different amounts of inorganic components.

리드 용액의 점도 측정 결과로부터 알 수 있듯이 용액의 점도가 감소하기 때문에 사료된다.

Fig. 7은 Table 1에서 MPTMS 첨가량 0.2 mole, 물 첨가량 0.5 mole의 조건으로 무기물 성분을 제조한 후, 무기물 성분의 첨가량을 0~50 g으로 변화시켜 일정량의(50 g) 유기물 성분과 혼합하여 제조된 코팅 막의 내마모도를 측정한 결과이다. 이때 코팅 막의 내

마모도를 측정하기 위해 Taber abraser의 부하 하중과 회전수를 변화시켜 코팅 막을 마모시켰으며, 마모 정도는 UV-Vis spectrometer를 사용해 600 nm 파장에서 코팅 막의 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 막의 내마모도 정도는 다음과 같이 투과도 손실% [Transmittance Loss(%)]를 정의하여 결정하였으며, 투과도 손실%가 클수록 시료의 내마모도가 좋지 못함을 의미한다.

$$\text{Transmittance Loss(\%)} = 100(B-A)/B$$

여기서

A=시료의 내마모도 측정 후의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

B=시료의 내마모도 측정 전의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

Fig. 7(a), (b)는 내마모도 측정 시 각각 500 g과 1 kg 하중으로 70 rpm에서 100회씩 마모시킨 측정 결과를 나타내고 있으며 두 경우 모두 비슷한 실험 결과를 보여주고 있다. 즉, 유기물만으로 제조된 코팅 막(I0)은 무기물 성분이 함유된 유-무기 하이브리드 코팅 막에 비해 투과도 손실%가 커짐을 알 수 있으며, 모든 시료에 있어 마모 횟수의 회전수가 증가함에 따라 코팅 막의 투과도 손실%가 커짐을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 유기물에 무기물을 첨가하여 유-무기 하이브리드화하면 코팅 막의 내마모성이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 8, 9는 각각 500 g, 1 kg 하중으로 Taber abraser를 사용하여 70 rpm에서 100회씩 마모시킨 후의 코팅 막의 표면을 FE-SEM을 통해 측정한 결과이다. Fig. 8(a)의 코팅 처리가 되지 않은 순수한

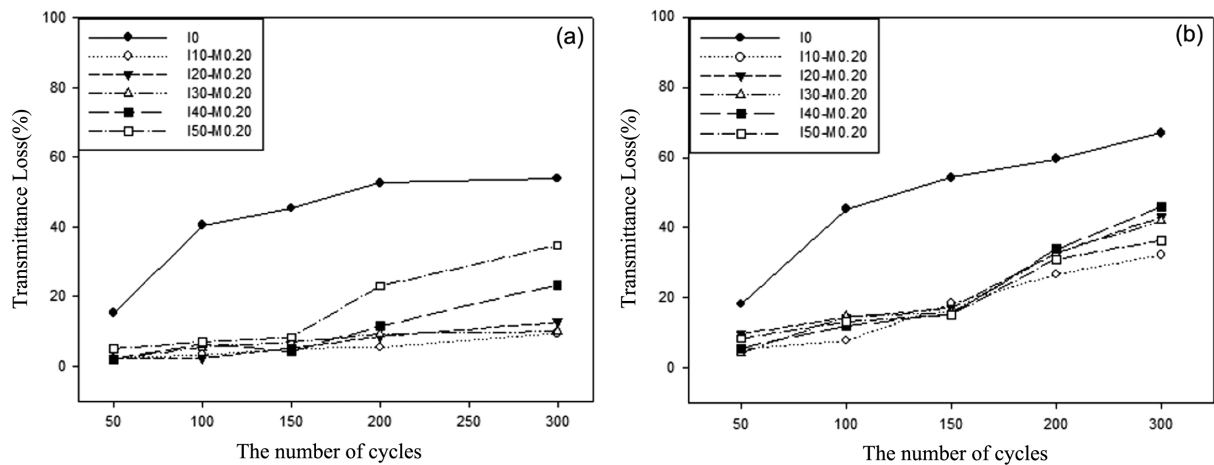


Fig. 7. Transmittance loss% of coating films as a function of the number cycles after Taber abrasion test with a load of (a) 500 g and (b) 1 kg.

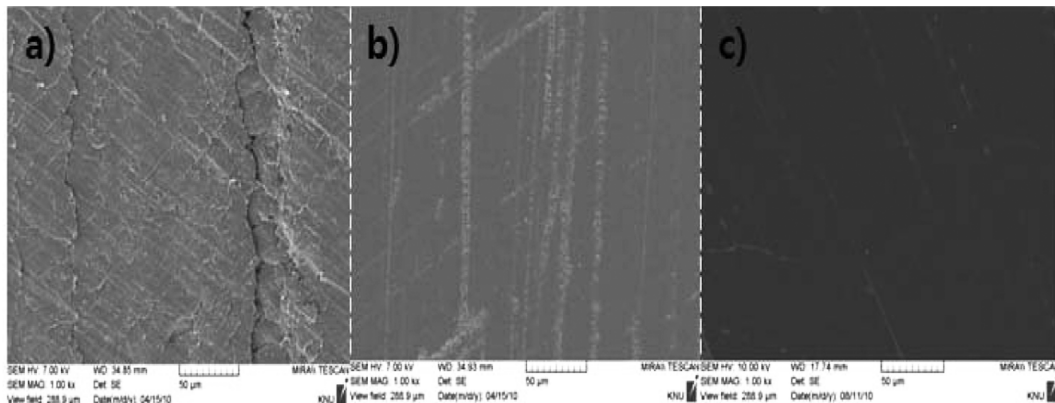


Fig. 8. SEM images of surfaces of (a) un-coated PC substrate, (b) I0 sample in Table 1 and (c) I10-M0.20 sample in Table 1 after Taber abrasion test with a load of 500 g.

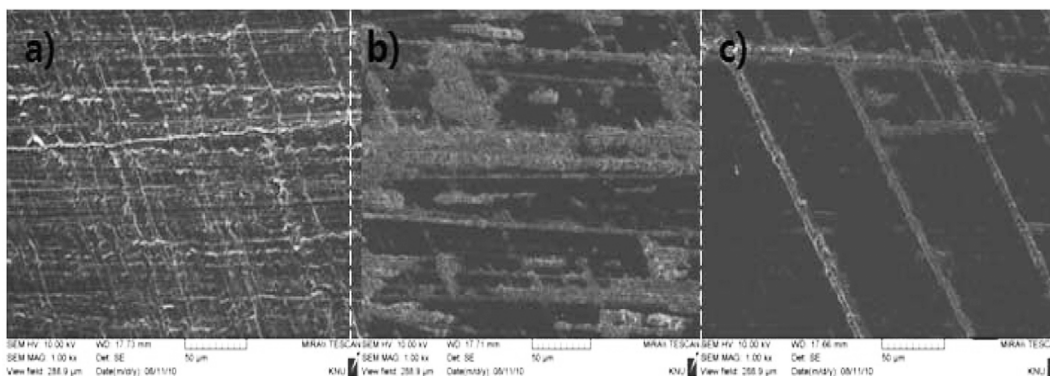


Fig. 9. SEM images of surfaces of (a) un-coated PC substrate, (b) I0 sample in Table 1 and (c) I10-M0.20 sample in Table 1 after Taber abrasion test with a load of 1 kg.

PC기판은 내마모도 측정 후에 표면 마모가 심하게 되어 거친 모습을 보여 주고 있으며, Fig. 8(b)의 유기물 성분만으로 제조된 Table 1의 I0 시료의 코팅 막은 Fig. 8(a)보다는 덜하나, 마모가 많이 진행되었음을 알 수 있다. 반면에 Fig. 8(c)의 무기물 성분이 첨가된 Table 1의 I10-M0.20 시료의 코팅 막은 마모가 거의 진행되지 않았음을 알 수 있다.

한편 Fig. 9의 1 kg 하중으로 마모된 시료들은 대체적으로 500 g 하중으로 마모된 시료를 보다 마모가 많이 일어났으며, Fig. 8의 결과와 비슷하게 무기물 성분이 첨가된 시료(Table 1의 I10-M0.20)가 그중 가장 적게 마모가 일어났음을 보여주고 있다.

### 3-4. 광 경화시간이 코팅 막의 물성에 미치는 영향

UV 경화 시 광개시제는 빛을 흡수하여 자유라디칼을 형성하여 반응을 개시하기 위해 첨가된다. 이러한 광 개시에 의한 중합은 radical polymerization, charge transfer polymerization, cation-radical polymerization으로 나눌 수 있다[11]. 또한 생성된 자유라디칼은 반응성이 높으므로 중합이 빨리 진행되어 수지의 점도는 증가하게 된다[12]. 상대적으로 많은 양의 광개시제는 빠르고 효과적인 광 경화를 위해 바람직하지만, 균일하게 용해되거나 혼합되지 않을 경우 최종 물성에 좋지 않은 영향을 미친다고 알려져 있다[12]. Table 3에서는 Table 1의 I30-M0.20 시료에 대해 UV power 0.085 W/cm<sup>2</sup>의 조건 하에서 광 경화시간을 0~300 sec로 변화시켜 얻어진 코팅 막의 연필경도와 부착력을 살펴보았다. 광 경화시간이 0 sec인 경우에는 코팅 막의 경화가 일어나지 않아, 연필경도와 부착력의 측정이 불가능하였다. 반면에 광 경화시간이 10, 20 sec인 경우에는 부착력은 5B로 우수하였으나, 연필경도가 각각 H, 2H로 미흡하였다. 한편 광 경화시간이 30 sec 이상 조사되어 얻어진 코팅 막은 3H의 우수한 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 보임을 알 수 있어, 우수한 물성의 코팅 막을 얻기 위해서는 UV 경화 시 2.51 J/cm<sup>2</sup> 이상의 에너지가 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 10은 Table 1의 I30-M0.20 시료를 PC 기판 위에서 다양한 시간 동안 UV 경화시킨 후, 1 kg 하중으로 100회씩 마모시켜 내마모도 측정을 한 후 코팅 막의 투과도를 측정된 결과이다. UV 경화

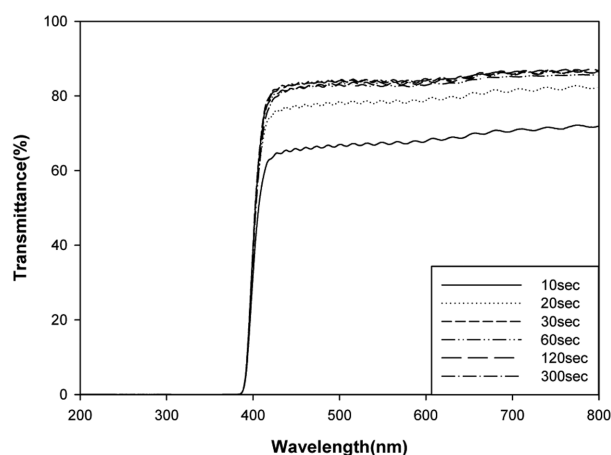


Fig. 10. UV-visible transmittance spectra of coating films as a function of irradiation times of UV light after Taber abrasion test of 100 cycle.

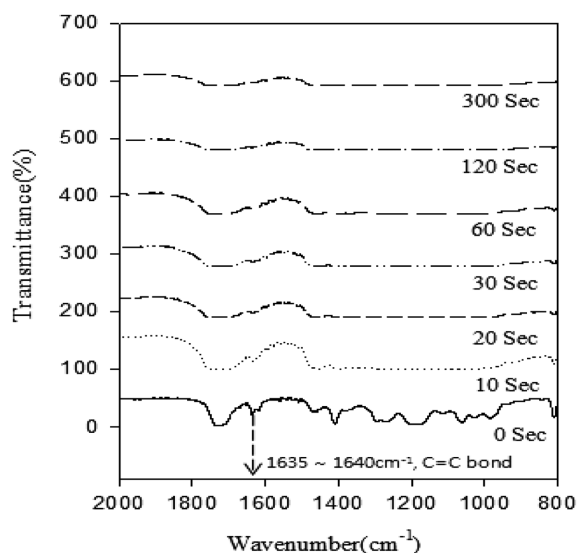


Fig. 11. FT-IR spectra of coating films as a function of irradiation times of UV light.

Table 3. Pencil hardness and adhesion of coating films as a function of UV irradiation times

Irradiation time (sec)	0	10	20	30	60	120	300
Intensity of radiation (J/cm <sup>2</sup> )	0	0.92	1.76	2.51	5.00	10.55	24.35
Pencil hardness	-	H	2H	3H	3H	3H	3H
Adhesion	-	5B	5B	5B	5B	5B	5B

시간이 10, 20 sec를 제외하고는 30 sec 이상 경화된 시료에서 높은 투과율(80%)을 보였다. 이것은 UV 경화 시간이 30 sec 이상 되어야 광 경화가 충분히 일어남을 의미하며, Table 3의 결과와 잘 일치하고 있다.

또한 이러한 결과를 보충하기 위해 UV 경화 시간을 변화시켜 얻어진 코팅 막의 FT-IR 결과를 Fig. 11로 나타내었다.  $1,635\sim 1,640\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되는 C=C 결합은 UV 경화가 진행됨에 따라 20 sec 경과 시 C=C 결합에 의한 피크가 급격히 작아지다가 30 sec 이상이 되면 거의 확인할 수 없을 정도로 소멸됨을 알 수 있었다. 따라서 UV 경화를 30 sec 이상 진행해야 중합반응이 완료됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 아크릴레이트 단량체와 알루미늄 졸을 이용하여 UV 경화형 유-무기 하이브리드 하드코팅 용액을 제조하였다. 무기물 성분으로는 aluminum isopropoxide로부터 얻어진 알루미늄 졸에 실란커플링제인 MPTMS를 첨가하여 사용하였으며, 유기물 성분으로는 2, 3, 6관능기의 아크릴레이트 단량체를 혼합하여 사용하였다. 이후 유기물 성분과 무기물 성분을 혼합하여 유-무기 하이브리드 용액을 제조하였으며, 얻어진 용액을 PC 기판 위에 스핀코팅한 후 UV 경화시켜 코팅 막을 형성하였다. 이때 MPTMS의 첨가량 변화, UV 경화 시 조사 시간 변화 등의 변수가 코팅 막에 미치는 영향을 연구하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 알루미늄 졸의 표면개질을 위해 첨가되는 MPTMS 첨가량이 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. MPTMS 0.05 mole이 알루미늄 졸에 첨가된 경우는 전체적으로 무기물 성분의 첨가량 변화(10~50 g)에도 불구하고 코팅 막의 연필경도가 H로 낮았으나, MPTMS가 0.10 mole 이상으로 첨가 시에는 코팅 막은 2~3H의 우수한 연필경도를 나타내었다. 특히 MPTMS가 0.20 mole 첨가될 경우 코팅 막은 3H의 우수한 연필경도를 나타내었으며 haze값이 2%로 내마모성도 우수하였다.

(2) 무기물 성분 중의 물 첨가량 변화가 유-무기 하이브리드 코팅 막의 물성 변화에 미치는 영향을 조사하였다. 물을 첨가하지 않거나, 물의 첨가량이 적은 경우에는 UV 경화 시에 코팅 막의 경화가 되지 않았으며, 뒤 이온 열 경화 후에도 코팅 막에 백화현상이 일어나고, 주름이 생기며 코팅 막 상태가 좋지 못해 연필경도 및 부착력 측정이 어려웠다. 반면에 물의 첨가량이 과량인 경우에는 연필경도는 3H로 향상되었으나, 부착력이 각각 2B, 0B로 좋지 못했다. 한편 물이 0.5 mole 첨가된 경우에는 연필경도가 3H로 우수하였으며, 부착력 역시 5B로 우수하여 물의 첨가량에 최적의 존재함을 알 수 있었다.

(3) 유기물 성분만으로 제조된 코팅 막은 무기물이 함유된 유-무기 하이브리드 코팅 막에 비해 투과율 손실%가 커짐을 알 수 있었다. 또한 마모 횟의 회전수가 증가함에 따라 코팅 막의 투과율 손실%가 커짐을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 유기물에 무기물을 첨

가하여 유-무기 하이브리드화 하면 코팅 막의 내마모성이 증가함을 알 수 있었다.

(4) UV경화 시 UV 조사시간을 증가시킴에 따라 코팅 막 중의 C=C 결합에 의한 피크가 급격히 작아지며, UV 조사시간 30 sec 이상부터는 이 피크가 거의 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 UV 경화에 의한 중합반응은 UV 조사시간을 30 sec 이상 진행해야 완료됨을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Wouters, M. E. L., Wolfs, D. P., van der Linde, M. C., Hovens, J. H. P. and Tinnemans, A. H. A., "Transparent UV Curable Anti-static Hybrid Coatings on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method," *Prog. Org. Coat.*, **51**, 312-320(2004).
2. Yu, Y. Y. and Chen, W. C., "Transparent Organic-Inorganic Hybrid Thin Films Prepared from Acrylic Polymer and Aqueous Mono-dispersed Colloidal Silica," *Mater. Chem. & Phys.*, **82**, 388-395 (2003).
3. Kang, D. P., Park, H. Y., Ahn, M. S. and Myung, I. H., "Properties of Sol-Gel Materials Synthesized from Colloidal Silica and Alkoxy Silanes," *Polymer(Korea)*, **29**, 242-247(2005).
4. Oh, S. K., Chung, J. S., Lee, B. S. and Song, K. C., "Preparation of Hard Coating Solutions by Sol-Gel Reaction of Glycidoxypopyl Trimethoxysilane and Methacryloxypropyl Trimethoxysilane," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **46**(2), 274-278 (2008).
5. Bae, B. S., "Inorganic-Organic Hybrid Materials Coating," *Polymer Science and Technology*, **12**(5), 716-723(2001).
6. Hong, J. H., UV Curing Coating, Chosun University Press, Kwang Ju(2002).
7. Kim, D. H., Song, K. C., Chung, J. S. and Lee, B. S., "Preparation of Hard Coating Solutions using Colloidal Silica and Glycidoxypopyl Trimethoxysilane by the Sol-Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**(5), 442-447(2007).
8. Cheong, I. Y., Cho, K. I., Cheong S. H., Park, H. N. and Song, K. C., "Preparation of Hard Coating Solutions with High Refractive Index for Polycarbonate Sheet by the Sol-Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**(5), 335-339(2007).
9. Nam, D. W., Nam, B. U., Cha, B. J. and Kim, B. J., "Preparation of UV-Curable Polyurethane Modified Acrylate/SiO<sub>2</sub> Hybrid Film Using Sol-Gel Process," *Polymer(Korea)*, **31**, 111-116(2007).
10. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
11. Yoo, J. W., Kim, D. S., "UV Curing and Mechanical Properties of Urethane-Acrylate Resins," *Polymer(Korea)*, **23**(3), 376-383(1999).
12. Rabek, J. F., *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers*, John Wiley & Sons, New York, NY(1987).