

플라스틱 기재 위에 polysilazane을 이용한 UV 경화형 하드코팅 도막 제조

양준호 · 조용주* · 송기창†

건양대학교 의료신소재학과
32992 충남 논산시 대학로 121
*유림특수화학(주) 기술연구소

18520 경기도 화성시 정남면 여의동길 78

(2017년 11월 23일 접수, 2017년 12월 15일 수정본 접수, 2017년 12월 15일 채택)

Preparation of UV Cured Hard Coating Films Using Polysilazane on Plastic Substrates

Jun Ho Yang, Yong Ju Cho* and Ki Chang Song†

Department of Biomedical Materials, Konyang University, 121 Daehak-ro, Nonsan-si, Chungcheongnam-do, 32992, Korea

*Research Institute of YooLim Specialty Chemicals Co. 78 Yeouidong-gil, Jeongnam-myeon, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, 18520, Korea
(Received 23 November 2017; Received in revised form 15 December 2017; accepted 15 December 2017)

요 약

유기 및 무기 폴리실라잔을 우레탄 아크릴레이트와 혼합시킴에 따라 UV 경화형 하드 코팅 용액을 제조하였다. 이 용액을 polymethylmethacrylate (PMMA) 시트에 흐름 코팅한 후 UV 경화시킴에 의해 UV 경화형 하드 코팅 도막을 제조하였다. 이 과정 중 폴리실라잔의 종류 및 첨가량을 변화시켜 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 그 결과 유기 폴리실라잔의 경우 95°의 수접촉각을 보여 높은 소수성을 나타내었으며, 7H의 연필경도와 92%의 가시광선 투과율을 보였다. 반면에 무기 폴리실라잔을 코팅한 도막은 8H의 높은 연필경도와 기재와의 우수한 접착력 및 82°의 수접촉각을 나타내었다.

Abstract – UV-curable hard coating solutions were prepared by mixing organic or inorganic polysilazane with urethane acrylate. UV-cured hard coating films were also obtained by flow coating, subsequently UV-curing on polymethylmethacrylate (PMMA) sheets. The effect of types and amounts of polysilazane was investigated on properties of obtained coating films. As a result, the coatings obtained by using organic polysilazane showed a high hydrophobic property with water contact angle of 95°, pencil hardness of 7H and high transparency of 92% in the visible wavelength range. On the other hand, the PMMA sheets made by using inorganic polysilazane exhibited a pencil hardness of as high as 8H, good adhesion to the substrate and water contact angle of 82°.

Key words: UV Curable, Hard Coating Solutions, Inorganic Polysilazane, Organic Polysilazane, Pencil Hardness, PMMA Sheets

1. 서 론

Polymethylmethacrylate (PMMA), polyethyleneterephthalate (PET) 나 polycarbonate (PC)와 같은 플라스틱 소재의 경우 투명하고 유연하여 광학렌즈, 모바일 폰, 터치 패널과 같은 광학기기의 소재로 주목받고 있지만 표면경도 및 내충격 물성이 낮고 열 변형에 취약하므로 광학기기의 소재로 적용되기에 어려움이 있다[1]. 이를 보완하기 위해 투명 플라스틱 소재의 표면에 하드코팅을 실시함에 의해 소재의 표면경도를 높이고 있다[2].

하드코팅 용액의 경화 방식으로는 열에너지를 이용해 경화시키는 열경화법과 가시광선 보다 파장이 짧은 UV 광을 이용해 경화시키는 UV 경화법이 있다[3]. UV 경화법은 경화가 수분 내에 이루어지므로 건조 오븐 내에서 고온과 장시간의 경화 조건을 필요로 하는 열경화법에 비해 경화속도가 빨라 생산성이 향상되며, 에너지가 절감되는 장점이 있다[4]. 또한 UV 경화법은 열을 직접적으로 가하지 않으므로 열가소성 플라스틱, 목재, 종이 등의 고온 열경화가 곤란한 기재에도 코팅이 가능하다는 장점이 있다[3].

폴리실라잔(polysilazane)은 실리콘 화합물의 일종으로 Si-N 결합 골격을 갖는 고분자로 무기 폴리실라잔과 유기 폴리실라잔으로 구분된다. 무기 폴리실라잔(perhydropolysilazane, PHPS)은 탄소를 포함하지 않고 Si-H, N-H 및 Si-N 만으로 구성되어 있는 “-(SiH₂-NH)-”을 반복 단위로 하는 무기 고분자이다[5]. 무기 폴리실라잔은

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: songkc@konyang.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

공기 중의 수분 및 산소와의 반응성이 우수하므로 450 °C 이상의 고온에서 NH₃와 H₂ 분자를 방출하면서 치밀한 고경도 SiO₂ 막을 형성시킬 수 있으므로 각종 도막의 표면경도를 향상시키는데 많이 사용된다[5]. 또한 유기 폴리실라잔(polyorganosilazane)은 “-(SiR¹R²-NR³)-”(여기서 R¹, R², R³는 수소 원자나 유기물 치환체)을 반복 단위로 하는 무기 고분자로 무기 폴리실라잔에 비해 유기물과의 혼화성이 좋으며 하드코팅제로 많이 사용된다[6].

지금까지 많은 연구자들이 폴리실라잔을 이용해 유리나 플라스틱 기재 위에 하드코팅을 수행하였다. Zhang 등[5]은 무기 폴리실라잔을 유리 기재 위에 코팅한 후 150 °C에서 열처리 시 9H의 연필경도를 보이거나 PET 기재 위에 코팅 후 100 °C에서 열처리 시에는 4H의 연필경도를 보인다고 보고하였다. Kozuka 등[7]은 Si 기재 위에 실리콘 알콕사이드인 tetraethylorthosilicate를 코팅하면 300 °C의 열처리 시 9H의 연필경도를 보이거나, 무기 폴리실라잔을 NH₃ 증기 분위기 하에서 코팅하여 생성된 도막은 열처리 없이도 9H의 연필경도를 보인다고 보고하였다. 또한 Naganuma 등[8]은 PET 필름 위에 무기 폴리실라잔을 코팅한 후 산소 분위기 하에서 172 nm의 파장으로 진공 UV 조사함에 의해 형성된 실리카 코팅 도막은 6H 이상의 연필경도를 보이며 PET 기재 위에 강력하게 부착된다고 보고하였다.

투명 플라스틱인 PMMA 기체의 연필경도는 4H 정도를 보이며, 여기에 UV 경화 도료를 코팅해도 6H 정도의 연필경도를 나타낸다고 알려져 있다[3]. 본 연구에서는 투명 플라스틱인 PMMA의 표면경도를 7H 이상으로 향상시키기 위하여 유기 및 무기 폴리실라잔을 각각 올리고머인 우레탄 아크릴레이트와 혼합시킴에 따라 UV 경화형 하드 코팅 용액을 제조하였다. 또한 폴리실라잔이 함유된 하드코팅 용액을 PMMA 기재 위에 흐름 코팅 후 UV 경화를 실시하여 하드 코팅 도막을 제조하였다. 이 과정 중 폴리실라잔의 종류 및 첨가량 등의 제조 변수가 코팅 도막의 연필경도 및 수접촉각 등의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 재료

본 연구에서는 유기 폴리실라잔으로 Durazane 1800 (Merck, Germany)과 무기 폴리실라잔으로서 과수소화 폴리실라잔(perhydropolysilazane, PHPS)인 DHC-18A (20 wt%, DNF Co., Korea)를 사용하였으며 두 종류의 폴리실라잔의 화학구조식을 Fig. 1로 나타내었다. UV 경화 도료를 위한 유기용매로는 toluene (99.9%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 또한 UV 경화를 위한 올리고머로는 urethane

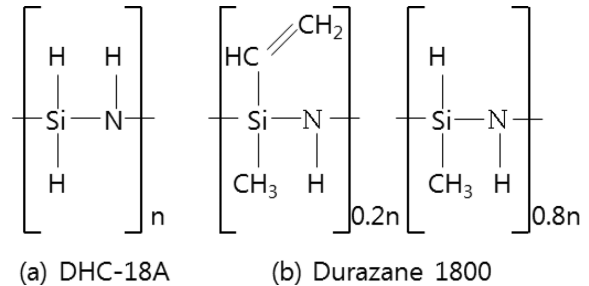


Fig. 1. Chemical structures of a) inorganic polysilazane DHC-18A and b) organic polysilazane Durazane 1800.

acrylate (99.9%, Sigma-Aldrich)와 단량체로는 hexane-1,6 diol diacrylate (99.9% Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 광개시제로는 hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (99.9%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다.

2-2. 코팅 용액과 코팅 도막의 제조

먼저 교반기와 냉각기, 온도계 등을 1 L 용량의 4구 반응기에 장착한 후 질소 가스 분위기 속에서 유기용매(toluene)에 광개시제를 첨가하여 상온에서 20분 동안 혼합하였다. 이 용액에 아크릴 단량체와 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 첨가하고 상온에서 20분 동안 교반하였다. 또한 함량이 조절된 폴리실라잔을 이 용액에 첨가한 후 상온에서 2시간 동안 반응시켜 Table 1의 조성을 갖는 UV 경화형 코팅 용액을 제조하였다(Fig. 2). 그 후 이 용액을 두께 1 mm인 PMMA 기재 위에 흐름 코팅(flow coating) 시켜 도막을 형성하고 건조 오븐에서 60 °C에서 3분 동안 건조하였다. 또한 UV 경화를 위해 이 도막을 고압 수은 UV 램프를 사용하여 10분 동안 UV 경화시켜 최종의 코팅 도막을 제조하였으며 이때 수은 램프의 세기는 0.6 J/cm²로 조절하였다.

2-3. 분석방법

2-3-1. FT-IR 분석

FT-IR(Cary 630, Agilent Technologies)을 사용하여 폴리실라잔이 함유된 코팅 용액의 화학적 구조를 확인하였다.

2-3-2. 투과율

여러 조건으로 제조된 시료의 가시광선 영역에서의 투과율 변화를 측정하기 위해 코팅 용액들을 PMMA 기재 위에 코팅하고 UV 경화시켜 코팅 도막으로 제조한 뒤, UV-visible spectrometer (UV-

Table 1. Synthesis conditions of UV curable hard coating solutions from polysilazane

Sample code	Type of polysilazane	Polysilazane (g)	Urethane acrylate (g)	Hexane-1,6 diol diacrylate (g)	Toluene (g)	Photo initiator (g)
M1	Durazane 1800	0	30	2.0	66.5	1.5
M2	Durazane 1800	2.0	30	2.0	66.5	1.5
M3	Durazane 1800	5.0	30	2.0	66.5	1.5
M4	Durazane 1800	10.0	30	2.0	66.5	1.5
M5	Durazane 1800	15.0	30	2.0	66.5	1.5
D1	DHC-18A	0.5	30	2.0	66.5	1.5
D2	DHC-18A	1.0	30	2.0	66.5	1.5
D3	DHC-18A	1.5	30	2.0	66.5	1.5
D4	DHC-18A	2.0	30	2.0	66.5	1.5
D5	DHC-18A	3.0	30	2.0	66.5	1.5

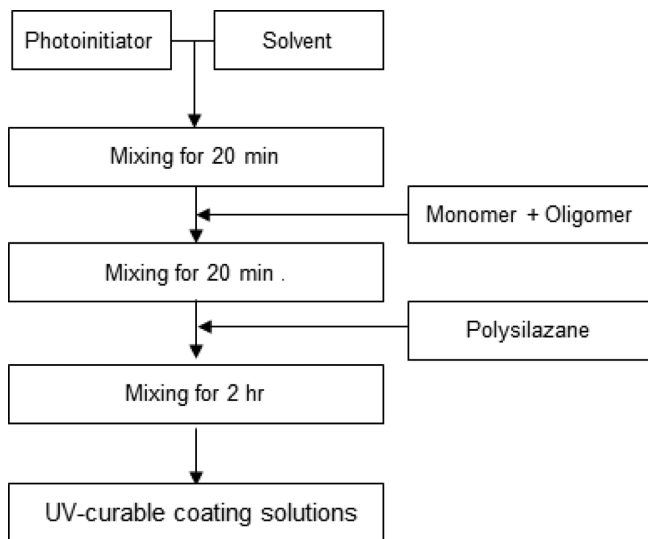


Fig. 2. Experimental procedure for preparation of UV-curable hard coating solutions from polysilazane.

2450, Shimadzu)를 사용하여 200~800 nm 파장의 범위에서 투과율을 측정하였다.

2-3-3. 접촉각

코팅 도막의 접촉각을 측정하기 위하여 접촉각 측정기(Phoenix-Mini, Surface Electro Optics)를 사용하여 관찰하였다. Zoom microscope를 이용하여 표면의 영상을 최적의 배율이 되도록 확대시키고 표면에 물방울을 떨어뜨린 후 모니터와 SurfaceWare9 프로그램을 이용하여 정량적으로 해석하여 접촉각을 측정하였다. 그 후 컴퓨터와 CCD camera를 연결한 후 측정된 영상을 frame grabber를 이용하여 컴퓨터에 전송한 데이터를 PC 화면에서 관찰하여 접촉각을 측정하였다.

2-3-4. 표면 형상

코팅 도막의 표면 형상을 광학현미경(OLYMPUS CX31)을 사용하여 400배로 관찰하였다. 광학현미경을 이용하여 영상을 최적의 배율이 되도록 설정하고 표면의 사진을 Panasis 프로그램을 이용하여 분석하였다.

2-3-5. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, Core Tech., Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45°각도로 깎우고, 일정 하중(1 kg)을 가하여 5회 정도 밀어 긁힘 정도를 확인 하면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, 6B-B, HB, F, H-9H 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-6. 부착력

코팅 도막의 부착력은 ASTM D 3359에 의하여[9] UV 경화된 코팅 도막 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 여러 번 떼어내어 코팅 층과 기재와의 부착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프를 부착한 후 급격히 잡아 당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상이면 4B, 85개 이상은

3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

3. 결과 및 토론

3-1. 유기 폴리실라잔의 첨가가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

플라스틱 기재용 UV 경화는 우레탄 아크릴레이트와 같은 올리고머, hexane-1,6 diol diacrylate와 같은 아크릴계 단량체, 톨루엔과 같은 용매로 구성된 UV 경화 도료를 사용하여 플라스틱 기재 위에 코팅 후 UV 광의 조사에 의해 경화 반응이 일어나게 된다. 본 연구에서는 UV 경화 도료에 Fig. 1로 나타낸 유기 폴리실라잔(Durazane 1800)을 첨가하여 폴리실라잔 함량 변화가 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 가시광선 투과율 및 수접촉각 등의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

Fig. 3은 유기 폴리실라잔인 Durazane 1800의 첨가량을 다양하게 조절하여 제조된 Table 1의 M1, M2, M3, M4, M5 시료의 사진이다. 그림에서 보는 것처럼 유기 폴리실라잔이 UV 경화 도료와 잘 혼합하여 모든 용액이 투명하며 안정된 상태를 나타내었으며 전체적으로 노란색을 띄고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 유기 폴리실라잔 첨가량을 조절하여 제조한 UV 경화형

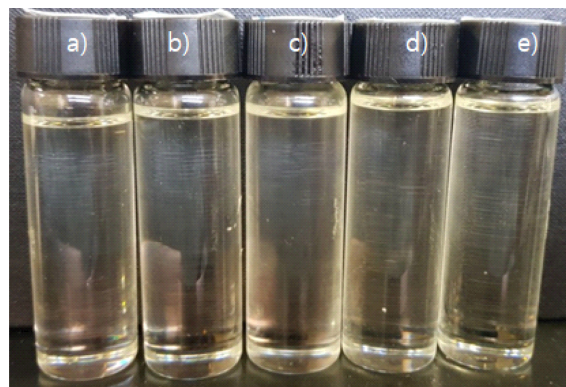


Fig. 3. Photographs of UV-curable hard coating solutions prepared with different amounts of organic polysilazane. a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5 in Table 1.

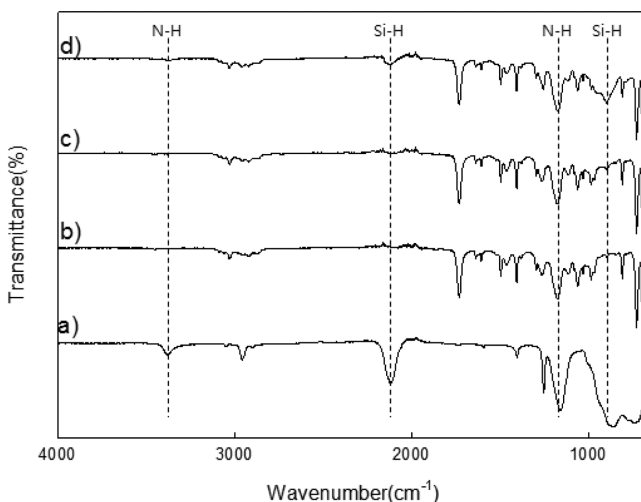


Fig. 4. FT-IR spectra of UV-curable hard coating solutions prepared with different amounts of organic polysilazane. a) Durazane 1800, b) M1, c) M3, d) M5 in Table 1.

하드 코팅 용액을 FT-IR 분석 한 결과이다. a)의 유기 폴리실라잔인 Durazane 1800에서는 3380 cm^{-1} 와 1160 cm^{-1} 에서 N-H stretching vibration에 기인된 흡수피크를 확인 할 수 있고, 또 2140 cm^{-1} 와 885 cm^{-1} 에서의 Si-H stretching vibration에 기인된 흡수피크를 확인하였다[10]. 한편 b)의 폴리실라잔이 첨가되지 않고 UV 경화 도료로만 제조된 시료에서는 N-H와 Si-H stretching vibration에 기인된 흡수피크를 발견할 수 없었다. 반면에 c)와 d)의 유기 폴리실라잔인 Durazane 1800이 각각 5 g과 15 g이 첨가된 Table 1의 M3와 M5 시료에서는 3380 cm^{-1} 와 1160 cm^{-1} 에서의 N-H stretching vibration 피크와 2140 cm^{-1} 와 885 cm^{-1} 에서의 Si-H stretching vibration에 기인된 흡수피크를 발견할 수 있었다. 이는 유기 폴리실라잔인 Durazane 1800이 UV 경화 도료와 잘 혼합되어 있음을 의미한다.

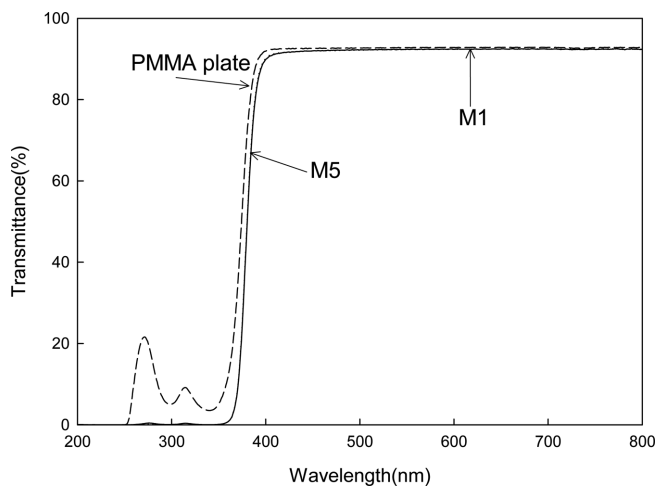


Fig. 5. UV-visible transmittance spectra of hard coating films prepared with different amounts of organic polysilazane in Table 1.

Fig. 5는 유기 폴리실라잔 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 투과율이다. 첨가량의 변화와 관계없이 모든 시료가 높은 투과도를 나타내고 있다. 코팅되지 않은 PMMA 기재의 투과율은 93%이나 UV 경화 도료로만 코팅된 경우(M1)와 유기 폴리실라잔이 15 g 코팅된 경우(M5)는 92%으로 거의 비슷한 투과도를 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 6은 유기 폴리실라잔 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 수접촉각이다. 코팅되지 않은 PMMA 기재의 접촉각은 73° 이고 UV 경화 도료로만 코팅된 M1 시료는 75° 의 수접촉각을 보인 반면 유기 폴리실라잔이 첨가된 M2, M3, M4, M5 시료는 각각 90° , 92° , 95° , 92° 의 높은 수접촉각을 보여 유기 폴리실라잔의 첨가는 코팅 도막의 발수 능력을 크게 향상시킴을 알 수 있었다. 이는 PET 필름 위에 과수소화 폴리실라잔(PHPS)을 코팅하여 102° 의 수접촉각을 보고 하였던 Zhang 등[5]의 연구 결과와 일치하며 그들은 폴리실라잔의 발수 특성을 코팅제의 구조 중에 있는 Si-H 결합의 존재에 기인한다고 설명하였다.

Fig. 7은 유기 폴리실라잔 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 표면을 나타낸 광학현미경 사진이다. 대부분의 시료는 표면에 크랙이 없는 균일하고 매끄러운 도막 형상을 나타내나, 유기 폴리실라잔이 과량으로 첨가된 M5 시료의 경우 표면에 알갱이가 응집된 구조를 보임을 알 수 있었다. 이는 폴리실라잔이 과량으로 첨가된 경우(15 g)에는 반응성이 좋아 UV 경화 전의 건조 오븐에서의 건조 과정 중에 공기 중의 수증기와 반응하여 입자를 형성했다고 판단된다.

Table 2는 유기 폴리실라잔 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 측정 한 결과이다. 코팅 되지 않은 PMMA 기재의 연필

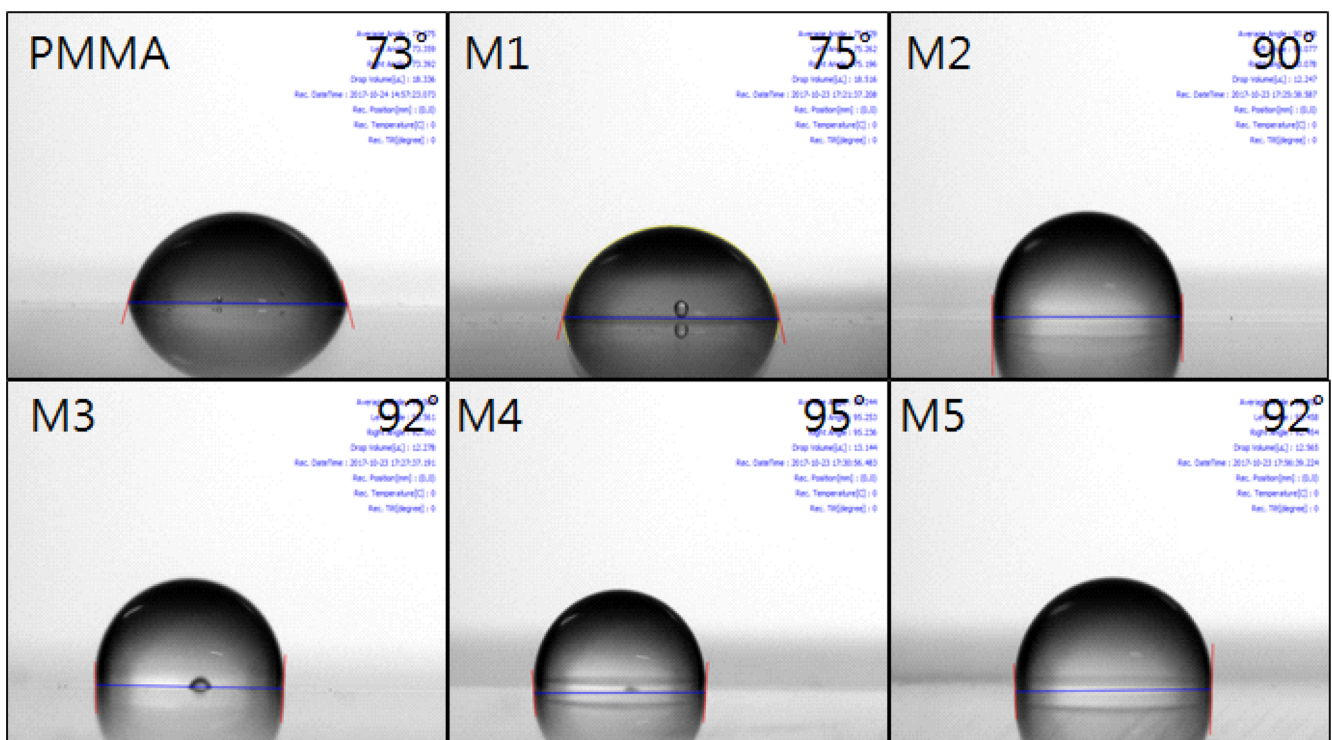


Fig. 6. Water contact angles of hard coating films prepared with different amounts of organic polysilazane in Table 1.

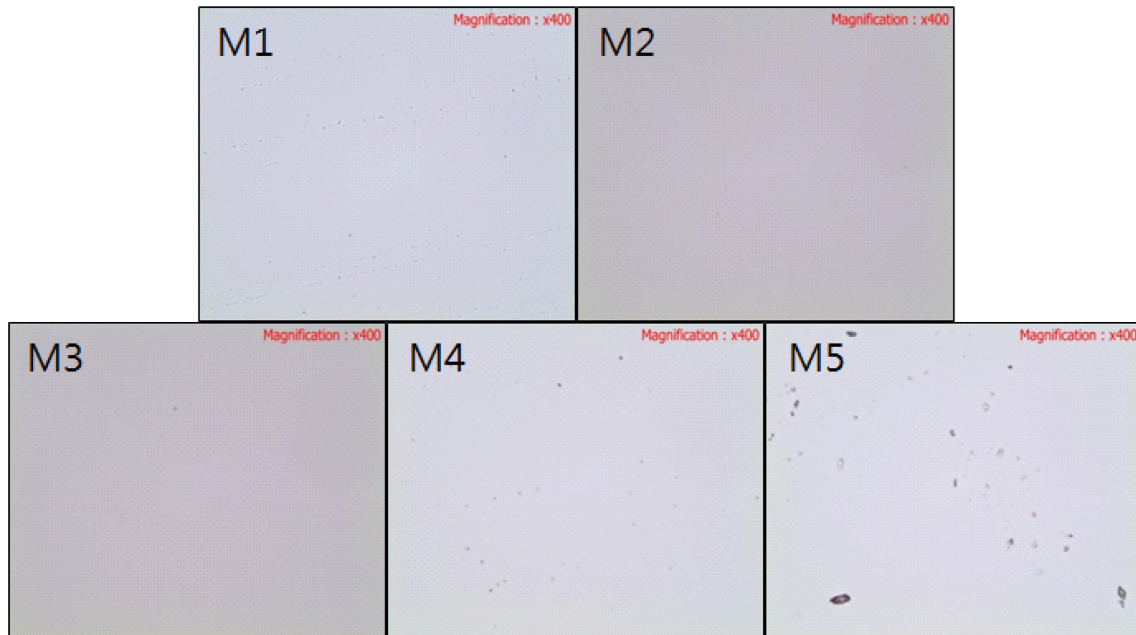


Fig. 7. Optical microscopic surface images of hard coating films prepared with different amounts of organic polysilazane in Table 1.

Table 2. Pencil hardness and adhesion of coating films prepared with different coating solutions

Sample code	Pencil hardness	Adhesion
PMMA plate	4H	-
M1	6H	5B
M2	7H	5B
M3	7H	5B
M4	7H	5B
M5	7H	5B
D1	8H	5B
D2	8H	5B
D3	8H	5B
D4	8H	5B
D5	8H	5B

경도는 4H인 반면 폴리실라잔이 첨가되지 않고 UV 경화 도료로만 제조된 M1의 경우 연필경도가 6H로 두 단계 상승하였다. 그러나 유기 폴리실라잔이 첨가된 M2, M3, M4, M5의 경우 모두 7H로 연필경도가 M1 시료 보다 한 단계 상승하므로 UV 경화 도료에 유기 폴리실라잔의 첨가는 코팅 도막의 연필경도를 약간 향상시킴을 알 수 있었다. 반면에 부착력은 모든 시료에 있어 5B를 나타내 코팅 도막이 기재에 잘 부착되어 있음을 알 수 있었다.

3-2. 무기 폴리실라잔의 첨가가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

본 절에서는 무기 폴리실라잔인 과수소화 폴리실라잔(perhydropolysilazane, PHPS)을 UV 경화 도료에 첨가하여 무기 폴리실라잔의 첨가가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

Fig. 8은 무기 폴리실라잔인 DHC-18A의 첨가량을 다양하게 조절하여 제조된 Table 1의 D1, D2, D3, D4, D5 시료의 코팅 용액 사진이다. 그림에서 보는 것처럼 모든 용액이 흰색 투명한 상태를 나타내 유기 폴리실라잔의 경우 노란색을 띄고 있는 상태와 대조를 보임을 알 수 있었다.

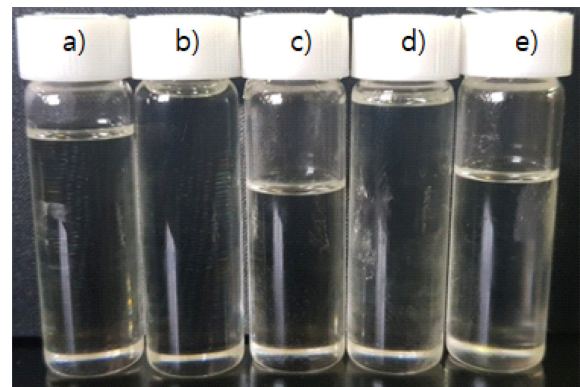


Fig. 8. Photographs of UV-curable hard coating solutions prepared with different amounts of inorganic polysilazane. a) D1, b) D2, c) D3, d) D4, e) D5 in Table 1.

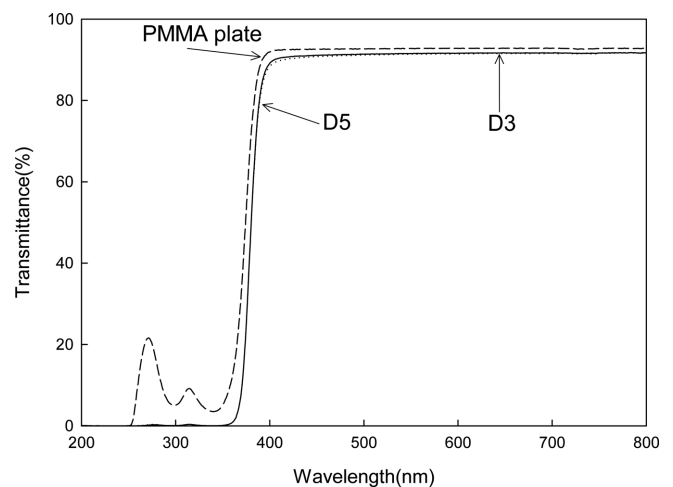


Fig. 9. UV-visible transmittance spectra of hard coating films prepared with different amounts of inorganic polysilazane in Table 1.

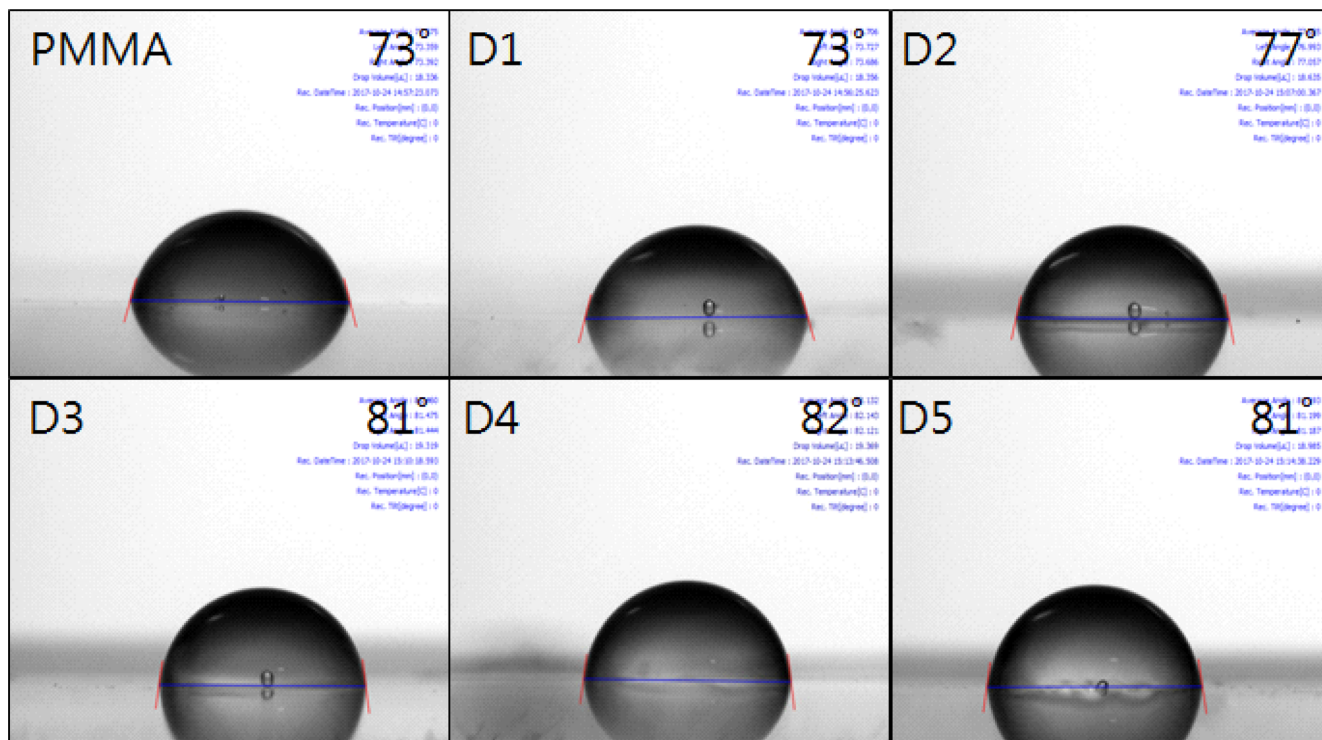


Fig. 10. Water contact angles of hard coating films prepared with different amounts of inorganic polysilazane in Table 1.

Fig. 9는 무기 폴리실라잔의 첨가량을 변화하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 투과율이다. PMMA 기재의 투과율은 93%이나 무기 폴리실라잔이 코팅된 Table 1의 D3와 D5 시료의 경우에는 PMMA 기재 보다 약간 낮은 91%의 투과율을 나타내, 유기 폴리실라잔이 코팅된 경우(92%)와 비슷한 투과율을 보였다.

Fig. 10은 무기 폴리실라잔의 첨가량을 변화하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 수접촉

각이다. 코팅되지 않은 PMMA 기재의 경우 수접촉각은 73°이고 무기 폴리실라잔이 첨가된 D1, D2, D3, D4, D5 시료의 경우 각각 73°, 77°, 81°, 82°, 81°의 수접촉각을 보여 무기 폴리실라잔의 첨가량이 증가함에 따라 약간씩 접촉각이 증가하나 유기 폴리실라잔이 첨가된 경우에서 최대 95°의 수접촉각을 보인 경우와 비교 시 발수 효과가 크지 못함을 알 수 있었다.

Fig. 11은 무기 폴리실라잔의 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 광학 현

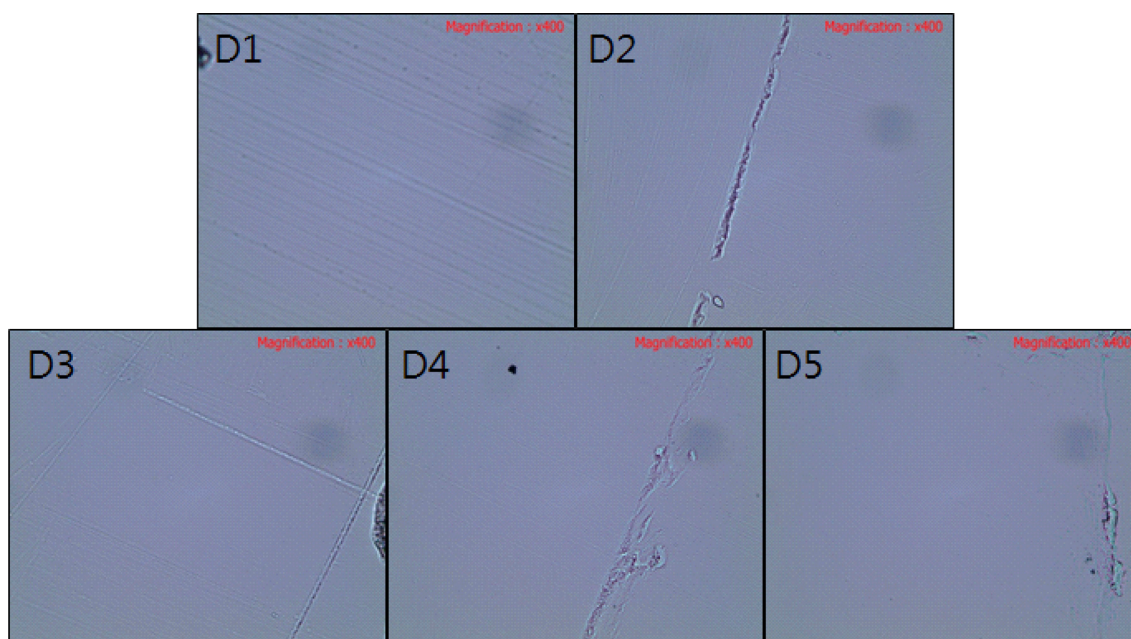


Fig. 11. Optical microscopic surface images of hard coating films prepared with different amounts of inorganic polysilazane in Table 1.

미경 사진이다. 폴리실라잔이 첨가된 경우 균일하고 매끈한 표면 상태를 보였던 경우와는 달리 무기 폴리실라잔을 첨가 한 경우에는 표면에 크랙이 가거나 주름이 생겨 외관이 불량함을 알 수 있었다. 이는 무기 폴리실라잔은 수분과의 반응성이 좋으므로 무기 폴리실라잔을 첨가한 용액을 PMMA 기재 위에 코팅 시 건조 과정 중에 공기 중의 수분과 빨리 반응하므로 겔화가 촉진되어 크랙이나 주름이 발생함을 알 수 있었다.

Table 2는 무기 폴리실라잔의 양을 조절하여 제조한 하드 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 측정한 결과이다. 코팅 되지 않은 PMMA 기체의 연필경도는 4H인 반면 무기 폴리실라잔이 첨가된 경우에는 모든 시료들이 8H의 연필경도를 보여 네 단계 상승하였으며, 유기 폴리실라잔이 첨가된 경우의 7H 보다 연필경도가 한 단계 더 향상되었음을 알 수 있었다. 또한 UV 경화 도료로만 코팅 된 경우의 6H 보다 두 단계 상승된 연필경도를 보여 무기 폴리실라잔의 첨가는 코팅 도막의 연필경도를 크게 상승시킴을 알 수 있었다. 한편 모든 시료들의 부착력은 5B로 코팅 도막이 PMMA 기재 위에 잘 부착되어 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

UV 경화 도료에 폴리실라잔의 종류 및 첨가량을 달리하여 UV 경화형 하드코팅 용액을 제조한 후 이를 PMMA 기재 위에 흐름 코팅 한 후 UV 경화 시켜 코팅 도막을 형성하였다. 이 과정 중 여러 반응 변수가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 폴리실라잔의 함량을 변화시킨 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 UV 경화하여 얻어진 코팅 도막의 수접촉각을 측정한 결과 코팅 하지 않은 PMMA 기재와 UV 경화 도료로만 코팅된 시료의 경우 각각 73°와 75°의 수접촉각을 보인 반면 유기 폴리실라잔이 첨가된 시료는 최대 95°의 높은 수접촉각을 보여 유기 폴리실라잔의 첨가는 코팅 도막의 발수 능력을 크게 향상시킴을 알 수 있었다. 반면에 무기 폴리실라잔이 첨가된 경우 최대 82°의 수접촉각을 보여 유기 폴리실라잔이 첨가된 경우와 비교 시 발수 효과가 크지 못했다.

(2) 폴리실라잔의 첨가량을 조절하여 제조한 코팅 용액을 PMMA 기재 위에 UV 경화하여 얻어진 코팅 도막의 연필경도를 측정한 결과 코팅 되지 않은 PMMA 기체의 연필경도는 4H이나 UV 경화 도료로만 제조된 시료의 연필경도는 6H로 두 단계 상승하였다. 유기 폴리실라잔이 첨가된 시료의 경우 첨가량에 상관없이 모두 7H로 동일해 UV 경화 도료에 유기 폴리실라잔의 첨가는 코팅 도막의 연필경도를 한 단계 향상 시켰다. 반면에 무기 폴리실라잔 첨가량을 변화시켜 제조된 경우에는 모든 시료들의 연필경도가 8H로 유기 폴리실라잔의 경우의 7H 보다 연필경도가 한 단계 더 상승함을 알 수 있었다.

(3) 유기 폴리실라잔의 첨가량을 조절하여 제조한 하드 코팅 용

액을 PMMA 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 표면을 광학 현미경으로 측정한 결과 대부분의 시료는 크랙이 없는 균일하고 매끄러운 도막 형상을 나타내었으나, 무기 폴리실라잔을 첨가 한 경우에는 표면에 크랙이 가거나 주름이 생겨 외관이 불량함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 중소기업청 2016년도 산학연협력 기술개발사업의 연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- 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.*, **45**(5), 442-447(2007).
- 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 Methacryloxypopyl Trimethoxysilane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(2), 274-278(2008).
- Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coating Films Using Alumina sols and Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(3), 277-284(2011).
- Yuan Y., Liu R., Wang C., Luo J. and Liu X., "Synthesis of UV-Curable Acrylate Polymer Containing Sulfonic Groups for Anti-Fog Coatings," *Progress in Organic Coatings*, **77**, 785-789(2014).
- Zhang, Z., Shao, Z., Luo, Y., An P., Zhang, M. and Xu C., "Hydrophobic, Transparent and Hard Silicon Oxide Coating from Perhydropolysilazane," *Polym. Int.*, **64**, 971-978(2014).
- Marceaux, S., Bressy, C., Perrin, F. X., Martin C. and Margailan, A., "Development of Polyorganosilazane-Silicon Marine Coatings," *Progress in Organic Coatings*, **77**, 1919-1928(2014).
- Kozuka, H. and Fujita, M. and Tamoto, S., "Polysilazane as the Source of Silica: the Formation of Dense Silica Coatings at Room Temperature and the New Route to Organic-Inorganic Hybrids," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **48**, 148-155(2008).
- Naganuma, Y., Horiuchi, T., Kato, C. and Tanaka, S., "Low Temperature Synthesis of Silica Coating on a Poly(ethylene terephthalate) Film from Perhydropolysilazane Using Vacuum Ultraviolet Light Irradiation," *Surface & Coatings Technology*, **225**, 40-46(2013).
- ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
- Bauer, F., Decker, U., Dierdorf, A., Ernst, H., Heller, R., Liebe H. and Mehnert, R., "Preparation of Moisture Curable Polysilazane Coatings. Part I. Elucidation of Low Temperature Curing Kinetics by FT-IR Spectroscopy," *Progress in Organic Coatings*, **53**, 183-190(2005).