

다기능 유무기하이브리드 하드코팅제를 위한 나노실리카 개질

황송혜 · 강두환 · 강호종[†]

단국대학교 고분자공학과

(2016년 6월 23일 접수, 2016년 7월 18일 수정, 2016년 7월 21일 채택)

Modification of Nano Silica for Multi-functional Organic/Inorganic Hybrid Hard Coating

Song Hye Hwang, Doo Whan Kang, and Ho-Jong Kang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 16890, Korea

(Received June 23, 2016; Revised July 18, 2016; Accepted July 21, 2016)

초록: 나노실리카 표면을 아크릴레이트와 불소기로 개질하여 다기능 유무기하이브리드 하드 코팅액을 제조하고 이들 코팅막 물성 변화를 살펴보았다. FTIR 확인 결과, 개질된 나노 실리카는 C-F와 C=C 흡수피크를 가짐으로 표면이 불소기와 아크릴레이트기로 개질되었음을 알았다. 개질된 나노실리카가 첨가된 아크릴레이트 하드 코팅제를 광경화시킨 경우, 나노실리카와 아크릴레이트 코팅제의 광 결합에 의하여 나노실리카 표면 불소기가 코팅도막 표면에 존재하여 코팅막 접촉각이 현저히 증가하여 우수한 내오염성을 가질 것으로 예측된다. 아울러 표면 경도 또한 증가하여 고경도와 내오염성 모두를 증가시키는 다기능 유무기하이브리드 코팅제를 제조하였다.

Abstract: Surface modification of nano silica was carried out using fluorine and acrylate. The physical properties of coated films were characterized. C-F and C=C absorption band of FTIR spectra confirmed that hydroxyl groups on the surface of nano silica was substituted by fluorine and acrylate, respectively. A noticeable increase in contact angle on coated surface was found due to the appearance of fluorine on coated surface by hybrid UV crosslinking between nano silica and acrylate coating material. It was expected that this hydrophobic surface may result in good anti-stain properties. In addition, the hardness of surface was also improved by modified nano silica. This means that the developed organic/inorganic hybrid coating material has multi-functional characteristics to enhance both anti-stain and hardness as well.

Keywords: nano silica, modification, multi-functional organic/inorganic hard coating, anti-stain, pencil hardness.

서 론

모바일 디스플레이는 외부에서 가해지는 힘 또는 다양한 오염원에서 유지될 수 있도록 디스플레이를 보호하는 코팅막의 형성이 필요하다.¹ 이러한 보호 코팅 물질로는 광경화성 수지인 아크릴레이트가 주로 사용되고 있으며 표면 경도 증가를 위하여 다양한 관능기를 갖는 아크릴레이트의 사용² 혹은 졸겔법에 의한 유무기 하이브리드 코팅이³ 이루어진다. 내오염성 향상을 위해서는 아크릴레이트 코팅제에 불소 화합물을 첨가하여 표면을 소수성으로 만드는 것이 일반적인 방법이다.⁴ 하지만, 아크릴레이트의 다양한 관능기 혹은 유무기하이브리드에 의한 경도 조절은 사용 재료의 특성 상 큰 취성을 갖고 있어 유연성을 갖는 고분자 디스플레이용 필름 적용

에는 매우 제한적이다. 따라서 반응성 나노실리카와 아크릴레이트의 광 경화에 의한 유무기 하이브리드 코팅에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁵

내오염성 개선은 코팅 표면의 물리적 혹은 화학적 처리에 의하여 가능하다. 코팅 표면에 마이크로에서 나노 크기의 패턴을 이용한 표면 거칠기 조절이 가능하며 이를 통하여 연잎과 같이 접촉각이 150°까지 도달하는 초 발수 특성을 갖는다.^{6,8} 하지만, 이러한 물리적인 방법은 광학특성이 요구되는 디스플레이용 필름에 적용하기는 제한성을 갖는다. 광학용 필름의 경우 화학적 표면 처리에 의하여 내오염성 개선이 이루어지고 있다. 플루오로알킬실란(fluoroalkylsilane)⁹⁻¹² 이용한 졸-겔 코팅은 표면에너지가 낮고 소수성, 소유성 특징을 가지며 사용 목적에 따라 윤활성, 내마모성, 내스크래치성과 같은 기능을 부여할 수 있다. 이와 함께 다양한 불소 컴파운드를 아크릴레이트 코팅액에 첨가하여 표면 특성을 변화시키기도 한다.^{12,13}

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dankook.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

본 연구에서는 나노실리카의 표면을 불소기로 개질한 후 실란커플링제를 이용하여 아크릴레이트기를 추가적으로 도입시켜 이를 UV 경화용 아크릴계 코팅제에 첨가하여 유무기 하이브리드 코팅제를 제조하고 PET 필름에 코팅하여 코팅 표면의 접촉각 및 경도 변화 그리고 광학특성을 살펴보았다.

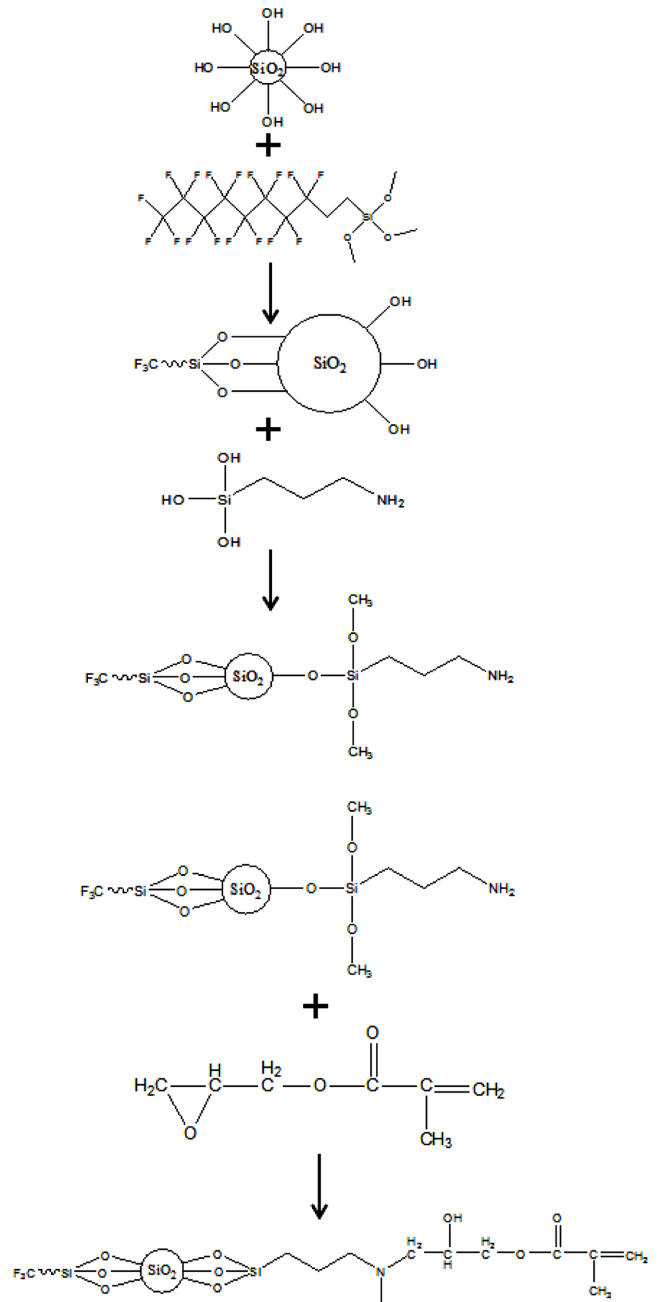
실 험

재료. 나노실리카의 표면개질을 위하여 Duksan Chemical에서 에탄올과 tetrahydrofuran(THF, 99.0%)을 Samchun Chemical에서 증류수를 각각 공급받아 사용하였다. 나노실리카는 150 °C의 건조오븐에서 3시간 건조된 Evonik Degussa사의 Aerosil 90(평균 1차 입경 20 nm, 표면적 90 m²/g)을 사용하였다. Gelest사 (3-aminopropyl) trimethoxysilane(TMA)과 (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl) trimethoxysilane (17FTMS)을, 그리고 실란커플링제로 glycidyl methacrylate (GMA)를 Duksan Chemical에서 공급받아 정제없이 그대로 사용하였다. 아크릴레이트 코팅제로는 (주)도온 사의 상업용 하드코팅제인 UH200을 사용하였다.

나노실리카의 표면개질. 250 mL 2구 플라스크를 사용하여 나노실리카 1 g과 THF 100 mL를 넣은 후 초음파 분산기로 1시간 동안 분산시킨 후 17FTMS를 나노실리카 1 g 당 1-4 mmol 반응비로 30분 동안 떨어뜨려 60 °C에서 3시간 동안 격렬하게 반응시켜 동결건조기를 이용하여 표면이 불소기로 개질된 나노실리카를 얻었다. 에탄올 80 mL와 증류수 20 mL를 혼합하여 넣은 후, 불소기로 표면이 개질된 나노실리카에 (3-aminopropyl) trimethoxysilane을 나노실리카 1 g당 3 mmol로 10분 동안 첨가하면서 25 °C에서 0.5~2시간 동안 교반하여 TMA로 표면 개질된 나노실리카를 얻고 이를 동결건조기로 냉동 건조하였다. 불소기와 TMA로 표면이 개질된 나노실리카 1 g과 THF 100 mL를 반응기에 넣은 후 초음파 분산기로 1시간 동안 분산시킨 후 3 mmol의 GMA를 혼합 후 30분 동안 격렬하게 교반하여 아크릴기가 도입된 나노실리카를 얻고 이를 동결건조기로 건조하여 아크릴코팅제의 첨가제로 사용하였다(Scheme 1).

개질된 나노실리카는 Thermo Scientific사 FTIR을 이용하여 1200-1260 cm⁻¹에서 C-F의 흡수피크, 1730 cm⁻¹에서 C=O의 흡수피크, 1610-1680 cm⁻¹에서 아크릴레이트기의 C=C 흡수피크를 확인하였다.

유무기하이브리드 하드코팅 막 제조. 유무기 하이브리드 코팅제는 불소기와 아크릴기로 표면 개질된 나노 실리카를 상업용 아크릴 코팅제에 1-5 wt% 첨가한 후 각각 1시간 30분간 초음파 분산하여 코팅제를 제조하였다. 제조된 코팅제는 #14 wire bar를 이용하여 PET 필름(SKCS사, 두께 100 μm) 위에 코팅하고 UV 경화를 위하여 60 lux 수은 램프 광원이 장착된 진용엔지니어링(Korea)사 경화시스템을 이용하여 3 m/



Scheme 1. Modification of nano silica by 17FTMS, TMA, and GMA.

min의 속도로 광경화하여 코팅 두께가 10 μm인 유무기하이브리드 코팅 필름을 얻었다.

코팅된 필름의 물성 측정. 코팅한 필름의 표면 접촉각은 Electro Optics사의 Phoenix 300 접촉각 측정기를 사용하여 증류수를 기준물질로 측정하였다. 나노실리카가 첨가된 코팅제를 PET 필름 위에 도포하여 코팅 후 UV 광 경화 과정을 거쳐 코팅된 표면에 증류수를 한 방울 떨어뜨리고 코팅 막

표면과 증류수 방울의 접촉된 각도를 측정하였다.

Mitsubishi사의 연필((2B~8H)이 장착된 Core Tech사 연필 경도계(CT-PC2)를 사용하여 KS M ISO 15184 방법으로 측정하였다. 사용한 하중은 750 g였으며 스캔 속도는 120 mm/min로 하였다.

적분구가 장착된 Perkin-Elmer사의 UV-Visible spectroscopy (Lambda 950)를 이용하여 380-780 nm의 파장 영역에서 코팅한 필름의 광 투과도와 헤이즈를 측정하였다. 투과도는 580 nm에서의 광 투과도를 사용하였으며 헤이즈는 전보에서와⁴ 같이 네 가지 투과 패턴을 측정하여 계산하였다.

VEECO Instrument사 박막 두께 측정기(surface profiler, D150)를 사용하여 코팅 필름의 표면 특성을 측정하였다.

결과 및 토론

나노실리카 표면을 17FTMS와 반응시켜 얻어진 표면이 불소기로 개질된 나노실리카의 FTIR spectra를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 1270 cm^{-1} 에서 C-F의 흡수피크를 확인하였고, 이를 통해 나노실리카의 표면이 불소기로 개질되었음을 알았다. 이러한 C-F의 흡수피크는 나노실리카와 17FTMS의 반응비를 증가시킴에 따라 증가하는 것을 알았으며 따라서 반응비 증가에 따라 표면 개질도가 높아진다는 것을 확인하였다.

불소기로 표면 개질한 나노실리카와 개질된 나노실리카의 미 반응 하이드록실기를 아크릴레이트기로 개질한 나노실리카의 FTIR spectra를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 두 나노실리카 모두 1200-1260 cm^{-1} 에서 C-F의 흡수피크를 확인하였고, 이를 통해 나노실리카의 표면이 불소기로 개질이 되었음을 알았다. 표면을 불소기와 아크릴레이트기로 모두 개질한 나노실리카는 1730 cm^{-1} 에서 C=O의 흡

수피크, 1610-1680 cm^{-1} 에서 아크릴레이트기의 C=C 흡수피크를 확인하여 표면이 아크릴레이트로 개질되었음을 확인하였다.

Figure 3에 17FTMS로만 표면 개질한 나노실리카와 17FTMS와 GMA으로 표면 개질한 나노실리카가 첨가된 유무기하이브리드 코팅 도막의 표면 접촉각을 첨가된 나노실리카의 함량에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 나노실리카를 넣지 않은 아크릴레이트 코팅제로 코팅한 표면 접촉각은 86°이며 개질하지 않은 나노실리카를 첨가했을 때는 86°의 값을 유지하는 경향을 보였다. 17FTMS로만 표면을 개질한 나노실리카를 첨가했을 때 접촉각은 95°까지 증가하였으나, 함량을 5 wt%로 늘리자 86°로 다시 감소하였다. 이와는 달리 17FTMS와 GMA로 표면 개질한 나노실리카를 첨

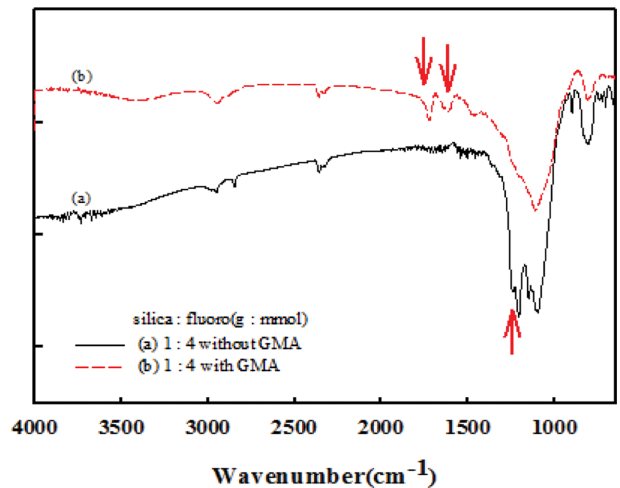


Figure 2. FTIR spectra of modified nano silica by 17FTMS and modified nano silica with 17FTMS and acrylate.

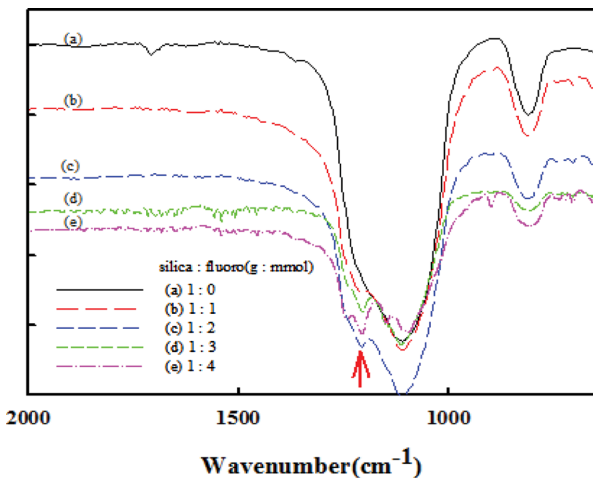


Figure 1. FTIR spectra of nano silica and modified nano silica by 17FTMS.

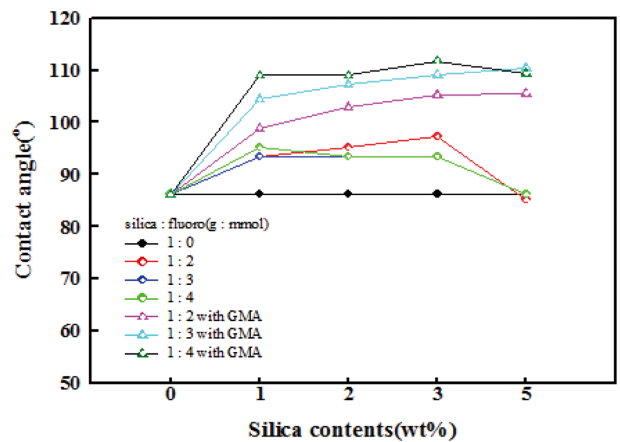


Figure 3. Contact angle of organic/inorganic hybrid coated films with 17FTMS modified nano silica and 17FTMS/GMA modified nano silica.

가했을 때 접촉각은 100° 이상으로 증가하였으며, 나노실리카와 17FTMS 반응비를 4배로 하였을 때 113°로 가장 높은 접촉각을 가졌다. 이러한 결과는 표면이 하이드록실기로 이루어진 나노실리카의 첨가는 아크릴레이트 코팅 막의 소수성 증가에 영향을 미치지 못하는 반면, 소수성을 가진 불소기로 표면이 개질된 나노실리카는 아크릴레이트 표면의 소수성을 증가시키기 때문이다. 하지만, 과량의 나노실리카의 첨가는 상대적으로 크기가 작은 나노실리카가 코팅도막의 아래로 가라앉아 불소기에 의한 소수성의 증가가 감소되었다. 불소기에 의한 이러한 소수성의 증가는 나노실리카의 표면을 아크릴레이트와 불소기로 개질하는 경우 더 증가됨을 보인다. 이러한 결과는 그림에서 보는 바와 같이, 나노실리카에 불소기만으로 개질하는 경우 나노실리카가 아크릴레이트 코팅액에 묻히는 결과를 초래하여 불소기가 하드코팅 표면으로 나오지 못하는 반면, 아크릴레이트와 함께 개질된 나노실리카는 UV 경화과정에서 아크릴레이트 코팅액과 나노실리카가 광 경화를 통하여 유무기하이브리드 구조를 이루며, 따라서 나노실리카가 아크릴레이트 코팅액에 묻히는 현상이 감소하며, 따라서 나노실리카에 존재하는 불소기가 표면으로 나와 이에 따른 소수성 증가를 초래하는 것으로 생각된다.

Figure 4에 17FTMS로 표면 개질한 나노실리카와 17FTMS와 GMA로 표면 개질한 나노실리카의 함량에 따른 코팅막 표면의 거칠기를 나타내었다. 그림에서와 같이 17FTMS로만 표면 개질한 나노실리카를 코팅액에 첨가하였을 때 표면 거칠기는 표면이 개질되지 않은 나노실리카를 첨가했을 경우와 비교하면 급격하게 표면 거칠기가 증가하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 아크릴레이트와 불소기의 화학적 비상용성에 따른 결과로 생각할 수 있다. 이러한 표면 거칠기의 변화는 아크릴레이트에 불소화합물을 첨가한 연구 결과에서도^{12,13} 동일하게 확인되고 있다. 이와는 달리 17FTMS와 GMA로 표

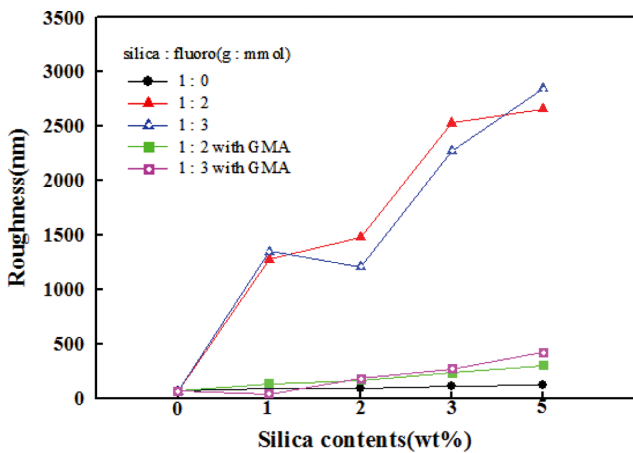


Figure 4. Surface roughness of organic/inorganic hybrid coated PET films with 17FTMS modified nano silica and 17FTMS/GMA modified nano silica.

면 개질한 나노실리카를 첨가하였을 때는 코팅 표면의 거칠기가 개질 전 나노실리카를 첨가한 것과 비교하면 소폭 증가에 그치는 것을 알았다. 이러한 현상은 앞에서 언급된 바와 같이 표면개질에 의하여 나노실리카 표면에 존재하는 아크릴레이트와 아크릴레이트 코팅액의 아크릴레이트의 광 가교 결합에 의하여 화학적 비상용성이 최소화됨에 따른 결과로 해석할 수 있다.

Figure 5에 17FTMS로 표면 개질한 나노실리카와 17FTMS와 GMA로 개질한 나노실리카를 첨가한 코팅막의 투과도와 헤이즈를 첨가 나노실리카의 함량에 따라 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 17FTMS로 표면 개질한 나노실리카를 첨가하였을 때 투과도는 88-89%의 값을 가지며 표면이 개질되지 않은 나노실리카를 첨가한 코팅액에 비하여 광 투과도가 감소하였다. 헤이즈는 개질된 나노실리카를 첨가하는 경우 증가됨을 보인다. 즉, 아크릴레이트에 첨가된 불소기는 코팅막의 헤이즈를 증가시키며 그 결과 광 투과도의 감소를 초래하였다. 이러한 헤이즈의 증가는 Figure 4에서 확인된 표

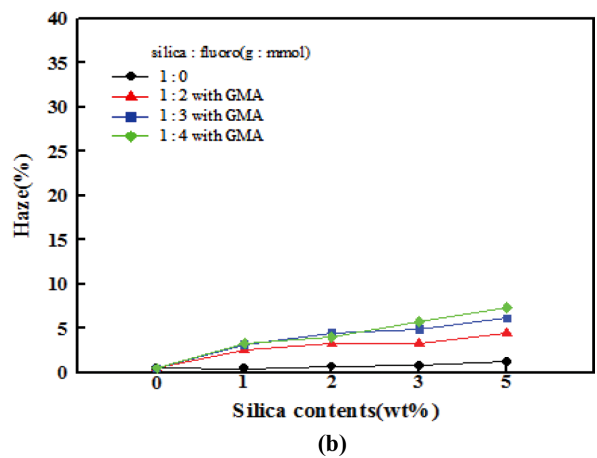
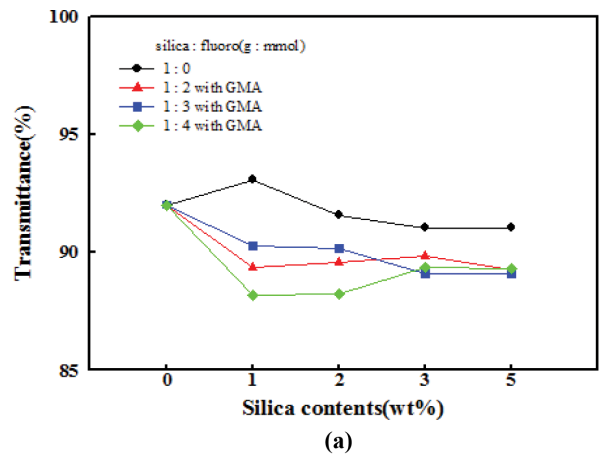


Figure 5. Effect of 17FTMS/GMA modified nano silica on optical properties of organic/inorganic hybrid coated PET films: (a) transmittance; (b) haze.

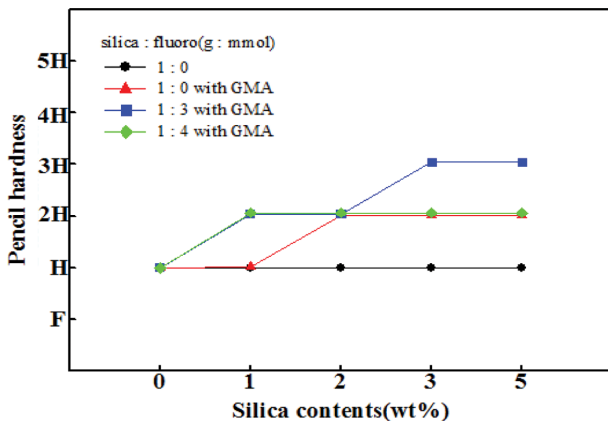


Figure 6. Pencil hardness of organic/inorganic hybrid coated film with nano silica and 17FTMS/GMA modified nano silica.

면 거칠기의 증가에 따른 표면 산란의 증가에 기인되었다. 17FTMS와 GMA로 개질한 나노실리카의 첨가에 따른 광 투과도의 감소를 초래하나 광 투과도가 85%보다 높은 값을 가짐에 따라 디스플레이용으로 사용하기에 문제는 없으나 상대적으로 높은 헤이즈의 개선을 위하여 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Figure 6에 17FTMS/GMA로 표면 개질한 나노실리카를 코팅제에 첨가하였을 때 코팅 표면의 연필경도를 나타내었다. 그림에서와 같이 표면을 아크릴레이트기만으로 개질하였을 때 연필경도는 2H까지 증가함을 보였고, 불소화합물의 g: mmol 비를 3배로 하고 아크릴레이트기도 함께 표면 개질했을 때 연필경도는 3H의 값을 보여 우수한 표면 경도를 가졌다. 이러한 결과는 코팅막 표면에 존재하는 불소기가 연필경도 측정 시 연필과 코팅막의 마찰력을 최소화하여 연필에 의한 코팅막의 스크래칭이 최소화됨에 따른 결과로 유추된다.

결론

본 연구에서는 나노실리카의 표면을 불소기와 아크릴레이트로 개질하였다. 개질된 나노실리카를 아크릴레이트 하드 코팅제에 첨가하여 PET 필름에 코팅 후 광 경화에 의하여 유무기하이브리드 하드 코팅막을 형성하여 이들의 물성을 살펴 보아 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FTIR 결과로부터 나노실리카 표면의 하드록실기가 불소기와 아크릴레이트기로 성공적으로 개질되었음을 확인하였다.
2. 불소기와 아크릴레이트로 개질된 표면을 갖는 나노실리카는 각각의 기능성에 의하여 최대 113°의 접촉각을 갖는 소수성 표면과 나노실리카의 아크릴기는 코팅액의 아크릴레이트와 광 경화에 의하여 표면 경도가 3H 이상의 높은 코팅막을 얻었다. 따라서 높은 표면 경도와 내오염성을 동시에 갖는 다기능 유무기하이브리드 코팅제를 얻었다.
3. 제조된 유무기하이브리드 코팅액으로 코팅한 필름의 광 투과성은 85% 이상의 값을 가져 디스플레이용 필름 적용이 가능하였으나, 헤이즈는 불소기로 개질된 실리카를 1 wt% 첨가하였을 때 3% 이상의 값을 보여 디스플레이용 필름에 적용하기 위해서는 이를 개선할 필요가 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2016년도 경기도지역협력연구사업 (GRRC단국 2014-B03, 광전소자 기능성 코팅액 제조 및 코팅 공정 개발)에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. K. Oh, J. S. Chung, B. S. Lee, and K. C. Song, *Korean Chem. Eng.*, **46**, 274 (2008).
2. A. K. O'Brien, N. B. Cramer, and C. N. Bowman, *J. Polym. Sci.*, **44**, 2007 (2006).
3. Z. Ahmad and J. E. Mark, *Chem., Mater.*, **13**, 3320 (2001).
4. S. Myashita, Japan Patent 6,308,327 (1994).
5. H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 205 (1994).
6. T. G. Cha, J. W. Yi, M. W. Moon, K. R. Lee, and H. Y. Kim, *Langmuir*, **26**, 8319 (2010).
7. T. Y. Kim, B. Ingmar, K. Bewilogua, K. Oh, and R. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **436**, 199 (2007).
8. Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Langmuir*, **18**, 5818 (2002).
9. Y. Takada, *Hyomen Gijutsu*, **47**, 580 (1996).
10. S. Myashita, Japan Patent 6,308,327 (1994).
11. Y. Takada, *Hyomen Gijutsu*, **47**, 580 (1996).
12. J. M. Berquier, U. S. Patent 5,368,892 (1994).
13. P. Chartier, M. J. Azzopardi, N. Codazzi, P. Chaussade, Y. Naoumenko, F. Gauthier, and O. Guiselin, European Patent, 692,463 (1995).
14. J. H. Kim, Dankook University, Ph.D. dissertation (2013).