

## 폴리카보네이트 판 위에 졸-겔 과정을 이용한 하드 코팅

지영준 · 김해영 · 윤여성<sup>1</sup> · 이승우<sup>2</sup> · 신재섭<sup>†</sup>

충북대학교 화학과, <sup>1</sup>자동차부품연구원, <sup>2</sup>키타큐슈시립대학교 환경화학프로세스공학과  
(2005년 6월 29일 접수, 2005년 8월 18일 채택)

### Hard Coatings on Polycarbonate Plate by Sol-Gel Process

Young Jon Ji, Hae Young Kim, Yeo Seong Yoon<sup>1</sup>, Seung Woo Lee<sup>2</sup>, and Jae Sup Shin<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

<sup>1</sup>Korea Automotive Technology Institute, Chonan, Chungnam 330-912, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical Processes and Environments, University of Kitakyushu, Kitakyushu, Japan

(Received June 29, 2005; Accepted August 18, 2005)

**요약:** 자동차의 유리를 폴리카보네이트로 대체하기 위하여 폴리카보네이트 판 위에 하드 코팅을 시도하였다. 본 연구에서는 tetraethyl orthosilicate (TEOS), methyltriethoxysilane (MTES)으로부터 졸-겔 과정을 이용하여 코팅 막을 형성하였는데 이 때 가장 우수한 물성을 갖는 배합 조건을 찾아보았다. 폴리카보네이트 판의 전처리, TEOS와 MTES의 비율, 용매의 선택, aging 시간, 산 촉매의 양, 코팅의 횟수 등을 변화시켜가면서 형성된 코팅 막의 물성을 측정하였다. 측정 결과 폴리메틸메타크릴레이트를 이용한 전처리가 접착력 향상에 매우 효과적이었으며 이러한 졸-겔 과정으로부터 연필 경도 2 H 정도의 아주 매끄러운 코팅 막이 형성되었다.

**Abstract:** The hard coatings on the polycarbonate plate were performed with the object of substitution the glass in the car to the polycarbonate plate. In this research, tetraethyl orthosilicate (TEOS), methyltriethoxysilane (MTES) were used to prepare the coatings by sol-gel process. The optimum conditions and formulation to get the excellent physical properties were determined. The pretreatment condition of polycarbonate plate, the mole ratio of TEOS and MTES, selection of the solvent, the aging time, the amount of acid catalyst, and the number of folds of coating were characterized. Pretreatment with poly(methyl methacrylate) was very effective to increase the adhesion strength. The smooth coating which got the 2 H class in pencil hardness was formed in this research by sol-gel process.

**Keywords:** sol-gel process, hard coating, polycarbonate

### 1. 서 론

기존에 사용되는 자동차용 유리는 중량이 무겁고 파손이 쉽게되는 등의 문제점이 있으며 최근 대두되고 있는 친·발수성 등의 고기능성을 부여하기 위한 표면 처리가 어려워 기술개발이 시급한 분야로 인식되고 있다. 차량용 유리를 폴리카보네이트와 같은 플라스틱으로 대체하게 되면, 폴리카보네이트의 밀도가 유리보다 낮을 때 절반이하이므로 중량이 30% 이상 감소하게 되므로, 구동모터의 소형화 및 전체 도어모듈의 경량화

가 가능하여 연비 향상 및 초박형 도어설계가 가능해진다. 또한 곡면성형 및 컬러링이 용이하게 되어 차량의 미관이 향상되고 공기역학적인 형상을 달성하기 쉬워진다. 따라서 자동차의 생산에 있어 경제성과 국제 경쟁력을 크게 향상시킬 수 있다. 그리고 차량충돌 및 차량 전복 시 승객이탈을 방지하며 외부에서 파손이 어려워 각종 차량 도난 및 파손 방지 등에도 효과가 예상된다. 그리고 기존의 유리는 복합유리 사이에 고분자 필름이 들어있어 재활용 시 이를 분리, 제거해야하는 번거로움이 있으나 플라스틱 유리는 완전한 재활용이 가능하다. 또한 기존 유리에 비하여 친·발수성,

<sup>†</sup> Corresponding author: e-mail: jsshin@chungbuk.ac.kr

UV차단성, 전도성 등의 고기능성을 부여하기가 용이하여 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

폴리카보네이트와 같은 투명 고분자 재료는 광 투과율이 90% 정도이고 내충격성이 우수하여 유리를 대체하여 자동차, 건축, 테코레이션, 광학렌즈 등의 분야에 많이 사용되어 왔다. 하지만 이들 고분자 재료는 내스크래치 성질이 좋지 않아 적용상에 제한이 있다. 예를 들면, 하드 코팅된 폴리카보네이트는 1980년대 말부터 유리를 대체하여 자동차의 헤드램프렌즈 용으로 사용되고 있는데 자동차 헤드램프렌즈에 사용되는 코팅의 물성은 운전자의 시야 확보를 필요로 하는 자동차 창용으로는 내스크래치성이 충분하지 못해서 적용을 하지 못하고 있는 상태이다. 따라서 보다 우수한 내스크래치성을 갖는 코팅 시스템을 개발하는 것이 필요하다.

졸-겔 법은 액상에서 가수분해에 의해 형성된 졸을 겔화시켜 산화물을 제조하는 방법이다. 졸-겔 법을 이용하면 높은 순도의 생성물을 제조하는 것이 가능하며 또한 두 개 이상의 성분을 사용하는 경우에 매우 균일한 생성물을 얻는 것이 가능하다. 그리고 비교적 낮은 온도에서의 합성이 가능하며 박막, 섬유, 나노 입자 등 다양한 형태의 생성물을 제조할 수 있는 장점이 있다. 특히 비교적 낮은 온도에서 플라스틱의 표면에 얇은 박막을 입히는 것이 가능하다. 졸-겔 법의 단점으로는 일반적으로 반응물들의 가격이 비싸며, 아주 큰 크기의 생성물 제작이 힘들다는 것이다. 그리고 생산 공정 중에 자주 일어나는 수축이나 균열에 대비해야 하며 반응물을 다루는 데 있어서 특별한 기술이 필요하다[1-13].

본 연구에서는 졸-겔 법을 이용해서 폴리카보네이트 판 위에 하드코팅을 시도해 보았으며 최적의 배합 조건을 찾아보고, 또한 어느 정도로 강도를 높일 수 있는가를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

본 연구에서 사용한 monomer인 tetraethyl orthosilicate (TEOS), methyltriethoxysilane (MTES)는 Aldrich 제품을 그대로 사용하였으며 acetic acid, ethanol, methanol, isopropanol 등은 실험용 1급 시약을 사용하였다. 코팅에 사용할 폴리카보네이트 기판은 세화폴리텍과 삼양사로부터 공급받았다. 본 연구에서 사용한 Infrared spectrophotometer는 FT-IR 680-Jasco International사 기기를 사용하였으며, scanning electron microscopy (SEM)는 Hitachi S-2500C와 Hitachi S-5200을 사용하여 얻었으며, microscope는 Olympus Mic-D를 사용하였다. 연필경도계는 Pencil hardness tester 221D를 사용하였으며, 연필 경도

계에서 사용한 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였다. 접착력 시험은 3M Scotch tape를 이용하여 측정하였다.

### 2.2 폴리카보네이트 판의 전처리

폴리카보네이트 판 위에 코팅을 했을 때 코팅과 폴리카보네이트 판의 접착력을 향상시키기 위하여 폴리카보네이트 판을 poly(methyl methacrylate) [PMMA]로 전처리 코팅을 하였다. 사용한 PMMA의 평균분자량은 120,000이었다. 전처리 방법은 아래와 같다. PMMA 0.5 g을 30 mL의 아세톤에 녹인 후에 이 용액을 폴리카보네이트 판 위에 떨어뜨렸다. 이 폴리카보네이트 판을 실험 봉 위에 상온에서 10분 동안 매달아 두었다. 그 다음 이 폴리카보네이트 판을 90°C의 오븐에 넣고 10분 동안 건조시켰다.

### 2.3 코팅 용액의 조성

단량체로 사용한 TEOS와 MTES를 기본으로 하고 여기에 이것들의 가수분해를 위한 물과, 용매로 사용할 알코올들과, 촉매로 사용할 아세트산을 이용하여 코팅액을 형성하였다. 우선 사용할 TEOS와 MTES의 양을 정확하게 측정된 후에 이것을 용매로 사용할 알코올에 녹이고 계속 빠르게 교반을 하면서 여기에 물을 첨가하였다. 이렇게 30분 동안을 잘 저어준 다음에 촉매인 아세트산을 아주 가는 주사기를 이용하여 매우 천천히 방울방울 떨어뜨렸다. 아세트산을 첨가하는데 걸리는 시간은 첨가하는 양에 따라 다르지만 15~30분이 소요되었다. 아세트산의 첨가가 끝난 후에 2시간 동안 상온에서 교반해 주었다.

### 2.4 코팅 막의 형성

용액을 만든 후에 적당한 시간 동안 일정한 온도의 오븐에서 숙성 과정을 거치게 된다. 이렇게 숙성 과정을 거친 용액을 폴리카보네이트 기판 위에 떨어뜨려 코팅을 실시하였다. 이렇게 코팅이 이루어진 후에 130°C의 오븐에서 일정한 시간동안 열처리를 하여 아주 단단한 코팅 막을 형성하였다.

### 2.5 연필경도 실험

연필경도는 경도 측정기에 연필경도 측정용 연필을 45도 각도로 끼우고 일정한 하중을 가하면서 이것을 밀어가며 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데 1 H로부터 9 H까지 그리고 F, HB, B 등의 강도를 나타내는 연필들을 사용하였다.

### 2.6 접착력 실험

접착력은 cross-cut test 방법을 이용해서 실시하였다. 폭이 2 cm 정도 되는 3 M Scotch tape를 코팅된 표면

**Table 1.** The composition of the component for aging test in the coating process

(unit: mol)						
TEOS	MTES	H <sub>2</sub> O	Acetic acid	IPA	Ethanol	Methanol
0.010	0.10	0.44	0.0080	0.050	0.15	0.10

에 붙일 때 이것을 표면과 90도가 되게 어느 정도 남기고 부친다. 이 때 남아있는 부분을 이용해 이것을 수직으로 잡아당긴 후에 코팅 면이 폴리카보네이트 판위에 남아있는가를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 토론

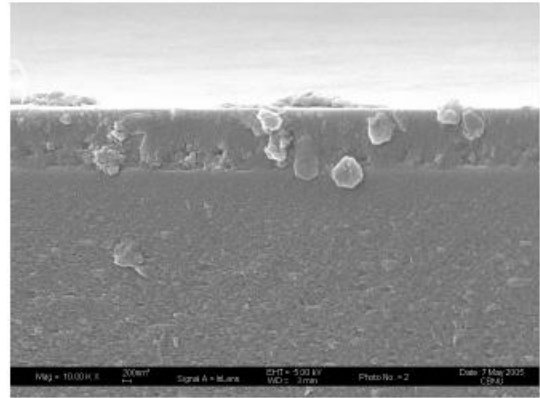
이 연구의 목적은 폴리카보네이트 판을 유리의 대용으로 사용할 수 있게 하기 위해 폴리카보네이트 판 위에 하드 코팅을 하는 것이다. 하드 코팅의 방법으로 졸-겔 과정을 사용하였으며 실제적인 응용 가능성을 고려하여 비교적 단순한 실란 화합물인 TEOS와 MTES를 선택하였다. 우선 첫 번째 실험으로 폴리카보네이트 판을 전처리를 하지 않고 한 번에 코팅하는 방법을 시도하였다. 이렇게 전처리를 하지 않고 코팅을 할 수 있으면 전체 공정을 매우 단순하게 할 수 있으므로 이것의 가능성을 먼저 검토하였다.

#### 3.1. 전처리를 하지 않고 하는 코팅 방법

##### 3.1.1. 숙성 효과

졸-겔 과정을 이용한 코팅에서 숙성은 매우 중요한 역할을 한다. 그러므로 본 연구에서 사용한 용액은 어느 정도의 aging이 적당한지 살펴보았다. Table 1에 숙성에 따른 물성 변화를 시험하기 위한 용액의 조성을 나타내었다. TEOS와 MTES의 몰 비는 1:10이며 사용하는 물의 몰수는 TEOS와 MTES가 지니고 있는 alkoxy기의 양과 같게 하였다. 용매는 isopropanol (IPA), 에탄올, 메탄올 이렇게 세 가지 알코올의 혼합액을 사용하였는데 점진적인 건조과정을 유도하기 위하여 혼합 용매를 사용하였다.

Table 1에서와 같이 코팅 용액을 만든 뒤에 이것을 23°C 오븐에서 숙성을 하여 숙성에 따른 물성 변화를 살펴보았다. 이러한 코팅 용액을 만드는 과정에서 일어나는 화학반응은 TEOS나 MTES가 갖고 있는 ethoxy기가 물에 의해 가수분해 되어 hydroxy기로 변환되며 이렇게 형성된 hydroxy기는 서로 반응하거나, ethoxy기와 반응하여 물이나 에탄올이 제거되면서 Si-O-Si 결합을 형성하게 된다. 이렇게 해서 분자량이 커지게 되며 최종적으로는 망상구조를 갖는 중합체를 형성하게 된다.



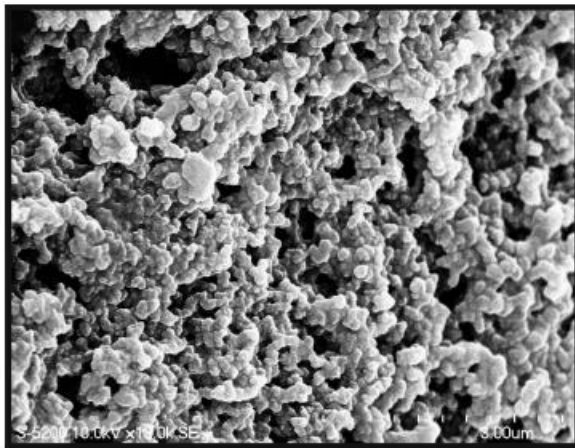
**Figure 1.** SEM for the cross section of coated polycarbonate plate.

이러한 반응들은 모두 가역반응으로 역반응도 진행되고 있다. 본 실험에서는 23°C 오븐에서 숙성을 하였는데 숙성을 하기 전에는 전혀 코팅이 불가능 하였다. 그리고 24시간 동안 숙성을 하고 난 후에는 약간 개선되기는 하지만 아직도 수축 현상이 심해서 코팅이 불가능하였다. 그리고 48시간 후에는 수축현상이 많이 개선되었으며 가장자리 부근에서 약간의 수축현상이 관찰되었다. 72시간 후에는 전혀 코팅에 문제가 없었으며 아주 깨끗한 코팅이 되었다.

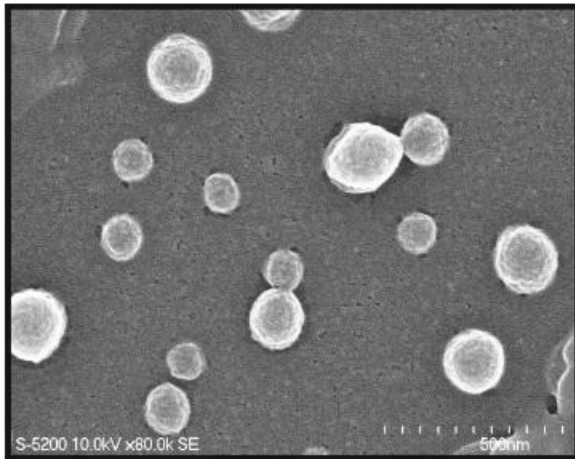
코팅 상태는 매우 양호하며 표면이 아주 매끄러운 굴곡이 전혀 없는 코팅이 이루어졌다. 육안으로 보기에 깨끗한 코팅도 현미경으로 보면 아주 미세한 crack이 관찰될 때가 있기 때문에 본 연구에서는 코팅의 상태를 관찰할 때 현미경을 사용하였다. 이 sample의 경우는 현미경 관찰 하에서도 아주 깨끗한 코팅임을 확인할 수 있었다. 이렇게 형성된 코팅의 두께를 측정하기 위하여 코팅된 판을 부러뜨린 후에 그 단면을 SEM으로 관찰하여 보았다. 그 결과를 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1의 결과를 보면 코팅된 면의 두께는  $1.5 \pm 0.3 \mu\text{m}$ 이었으며 비교적 매우 균일한 두께를 갖고 있었다. 매 실험마다 똑 같은 두께를 갖게 하기는 매우 어려웠으나 오차 범위 내에서의 조절은 가능하였다. 이렇게 해서 얻어진 코팅의 강도를 연필 경도를 이용해서 측정하여 보았다. 측정된 연필경도는 F이었으며 Scotch tape를 이용한 접착력 시험에서는 코팅 면이 전혀 일어나지 않았다.

숙성 과정에서 일어나는 모든 화학반응은 가역반응이다. 처음에 입자가 커지는 방향으로 반응이 진행하게 되는데 어느 정도 입자들이 분포를 갖게 되면서부터 큰 입자와 작은 입자들 사이에는 서로 다른 길을 가게 된다. 앞에서 형성된 입자들은 점점 커지다가 그 지름이 약 100 nm 정도로 커지게 되면 용해도가 매우 작



(a)

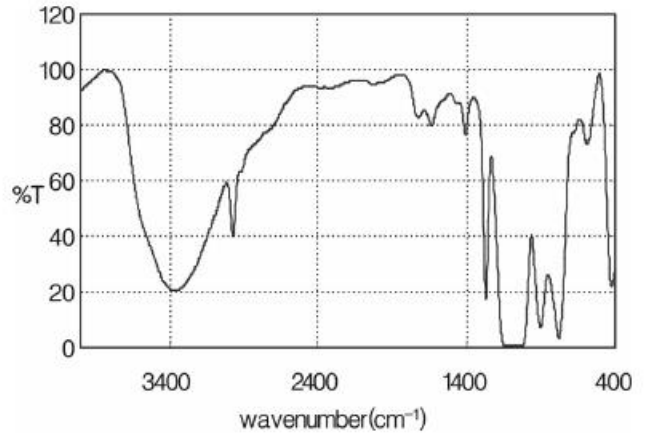


(b)

**Figure 2.** SEM of the silica sol with TEOS and MTES.

아저서 역반응에 의한 영향이 점차 적어진다. 그러므로 작은 입자들은 용해도가 커서 계속 녹아서 단량체를 용액 중으로 공급하게 되고 이렇게 만들어진 단량체들은 큰 입자들과 반응을 하게 된다. 결국 용액 내에 존재하는 입자의 수는 감소하고 남아있는 입자의 크기는 증가하는 현상이 일어난다. 이러한 현상을 Ostwald ripening이라고 부른다[9]. 숙성 과정에서는 이러한 반응들이 계속해서 일어난다. 본 연구에서 사용한 용액들은 3~4일 정도의 숙성에서 가장 좋은 물성을 나타내었으며 더 이상의 숙성은 물성에 별 영향을 주지 않았다. 이렇게 숙성이 끝나고 난 후에 형성된 졸 용액을 ethanol을 이용하여 100배로 희석시킨 후에 24시간 동안 진공 건조를 하고 나서 SEM을 이용하여 그 형태를 살펴보았다. 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2의 SEM 사진을 보면 (a) 사진은 SEM을 찍기 위해 졸 용액을 유리 판 위에 올려놓을 때 용액이 많이 있는 곳에서 얻어진 SEM 사진이며 (b) 사진은



**Figure 3.** IR spectrum of the coating membrane using TEOS and MTES.

졸 용액이 아주 작게 있는 곳에서 얻어진 SEM 사진이다. (a) 사진의 배율은 아래에 그려진 하얀 막대의 길이가 3.00 μm를 나타내며 (b) 사진의 배율은 아래에 그려진 하얀 막대의 길이가 500 nm를 나타낸다. 본 실험에서 얻어진 졸 용액의 입자의 크기는 평균 150 nm 크기를 갖으며 모두 둥근 모양을 하고 있었다.

최종적인 열처리는 130°C의 오븐에서 2시간 동안 실시하였다. 그 다음 형성된 코팅 막을 가지고 IR 스펙트럼을 얻어 보았다. 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3을 보면 3000~3700 cm<sup>-1</sup>에서 반응하고 남은 O-H의 stretching에 의한 흡수가 나타나며 2975 cm<sup>-1</sup>에서 MTES에 존재하는 aliphatic C-H의 stretching에 의한 흡수가 나타났다. 그리고 1000~1150 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si의 asymmetric stretching에 의한 강한 흡수가 나타나고 있으며, 780 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si의 symmetric stretching에 의한 흡수가 나타나고, 430 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si의 bending vibration에 의한 흡수가 나타나며, 780 cm<sup>-1</sup>에서 남아있는 Si-OH의 stretching에 의한 흡수가 나타나고, 1270 cm<sup>-1</sup>에서 Si-CH<sub>3</sub>의 stretching에 의한 흡수가 나타났다. 이것으로 TEOS와 MTES에 의해 형성된 고분자를 확인할 수 있었다.

### 3.1.2 TEOS의 몰 비 변화

본 연구의 목적은 폴리카보네이트 판 위에 충분한 경도를 갖는 유리 막을 코팅하는 것이므로 TEOS 만을 사용할 수 있다면 아주 좋겠지만 실제로 TEOS 만을 사용하면 코팅이 불가능하므로 하나의 methyl기를 갖는 MTES를 사용하게 되었다. 이 경우에 어느 정도까지 TEOS를 사용할 수 있는지를 살펴보았다. Table 2에는 TEOS의 몰 비 변화에 따른 코팅 용액의 조성을 나타내었다.

실험 1의 경우를 살펴보면 TEOS없이 MTES 만을



**Table 2.** The compositions to characterize the effect of TEOS mole ratio in the coating process

(unit: mol)							
Ex.	TEOS	MTES	H <sub>2</sub> O	Acetic acid	IPA	Ethanol	Methanol
1		0.11	0.44	0.0080	0.050	0.15	0.10
2	0.010	0.10	0.44	0.0080	0.050	0.15	0.10
3	0.030	0.10	0.52	0.0090	0.060	0.18	0.12
4	0.040	0.10	0.56	0.010	0.060	0.19	0.13
5	0.050	0.10	0.60	0.011	0.070	0.20	0.15
6	0.10	0.10	0.80	0.014	0.090	0.27	0.18

IPA : isopropanol

사용해서 코팅 용액을 형성하였을 때는 24시간의 숙성만으로도 코팅이 잘 이루어졌다. 연필경도는 HB 정도로 아주 표면이 매끄러운 코팅이 이루어졌다. 실험 6의 경우에서와 같이 TEOS와 MTES의 몰 비를 1:1로 사용하면 코팅한 표면이 모두 갈라지고 일어나서 코팅 자체가 불가능하였다. 10일 정도의 장기간의 숙성에도 상태가 전혀 좋아지지 않았다. 실험 5의 경우에는 TEOS와 MTES의 몰 비가 1:2인데 이때는 5일 동안 숙성을 하면 코팅한 막이 폴리카보네이트 위에 붙어 있기는 한데 아주 작은 충격에도 표면이 일어났다. 즉 접착력에 상당히 큰 문제가 있음을 알 수 있었다. 그리고 표면도 아주 고르지 못한 문제가 발생했다. 5일 동안 숙성을 하지 않으면 코팅 자체가 어려웠으며 이 경우에도 연필경도를 측정하려고 하면 막이 일어나서 측정이 어려웠다. 실험 3의 경우인 TEOS와 MTES의 몰 비가 3:10인 경우는 1~2일간의 숙성으로는 코팅이 어려웠으나 5일 정도의 숙성으로는 비교적 깨끗한 코팅 막을 얻을 수 있었다. 연필경도는 F가 아주 여유 있으며 1H가 약간 가능하기는 하지만 접착력에 문제가 발생하였다. 실험 4의 경우인 TEOS와 MTES의 몰 비가 4:10인 경우는 실험 4의 경우와 비교하였을 때 조금 더 문제가 있었다. 그리고 접착력 문제도 더욱 심각하였다. 실험 2의 경우인 TEOS와 MTES의 몰 비가 1:10인 경우는 코팅 상태가 매우 양호하였으며 아주 매끄럽고 균일한 코팅 막을 형성할 수 있었다. 이 때 숙성 시간은 3~4일이 가장 적당하였다. 그리고 이때 얻어진 코팅 막의 연필경도는 F이었다. 이와 같이 상당한 안정성을 보여주는 실험 2가 폴리카보네이트 판에 전처리를 하지 않고 한 번에 코팅을 끝내는 경우에서는 가장 좋은 배합으로 결론을 지을 수 있다.

### 3.1.3. 용매 변화

처음에 용매를 선택할 때 비교적 순차적으로 증발하는 것이 코팅 막의 형성에 도움을 줄 것으로 생각해 IPA, 에탄올, 메탄올 각각의 몰 비를 1:3:2의 비율로 사

**Table 3.** The compositions to characterize the solvent effect in the coating process

(unit: mol)								
Ex.	TEOS	MTES	H <sub>2</sub> O	Acetic acid	IPA	Et	Me	Bu
1	0.01	0.10	0.44	0.008	0.05	0.15	0.10	
2	0.01	0.10	0.44	0.008	0.10	0.15	0.05	
3	0.01	0.10	0.44	0.008	0.15		0.15	
4	0.01	0.10	0.44	0.008	0.30			
5	0.01	0.10	0.44	0.008		0.30		
6	0.01	0.10	0.44	0.008			0.30	
7	0.01	0.10	0.44	0.008				0.30

IPA: isopropanol

Et: ethanol

Me: methanol

Bu: butanol

용하였다. 그렇지만 이들 각각의 양이 코팅에 어떤 영향을 주는가를 실험하기 위하여 이들의 양을 변화시켜 보았다. 그 배합 비를 Table 3에 나타내었다.

n-Butanol을 사용하였을 때는 숙성 시간을 많이 단축할 수 있었지만 표면의 매끄러운 정도에는 문제가 있었다. IPA의 양을 늘리면 역시 숙성의 시간을 어느 정도 단축할 수 있으나 표면의 성질은 조금씩 떨어짐을 볼 수 있었다. 그러므로 IPA의 양은 될 수 있으면 소량을 첨가하는 것이 좋을 것으로 판단된다. 에탄올만을 사용한 경우인 실험 5와 실험 1의 경우를 비교해 보면 거의 우열을 가리기 힘들었지만 실험 1의 경우가 숙성의 초기 상태에서 코팅 막의 물성이 더 좋은 것으로 판단해 볼 때 실험 1이 약간 더 좋은 조성이라고 판단된다.

### 3.1.4. 아세트산 촉매 양의 변화

촉매로 사용된 아세트산의 양을 변화시켜 가면서 코팅 막을 형성하여 보았다. 조성은 Table 1에 나타나 있는 것과 같은 배합으로 하고 여기에 아세트산의 양만을 변화시켜 가면서 실험하였다. 실험은 모두 7차례 실시하였는데 사용한 아세트산의 몰수를 0.001, 0.002, 0.004, 0.008, 0.016, 0.032, 0.064 몰로 조절하였다. 그 결과를 살펴보면 0.008 몰을 기준으로 할 때 아세트산의 양을 증가시키는 경우에 물성에 아주 큰 변화는 없었지만 아세트산의 양이 늘어날수록 표면의 매끄러운 정도는 주 조금씩 나빠짐을 관찰할 수 있었다. 그러나 그 정도 차이는 아주 작았다. 결론적으로 아세트산의 양을 0.008 몰로부터 8배나 증가시켜 보았지만 코팅 막의 물성에 아주 심각한 차이는 드러나지 않았다. 또한 요구되는 숙성 시간의 길이도 차이가 거의 없었다. 아세트산의 양을 0.004 몰 사용하였을 때는 5일 동안 숙성한 후에 형성된 코팅 막의 물성은 연필 경도가

**Table 4.** The composition of the component for aging test in the coating process with pretreatment

(unit: mol)				
TEOS	MTES	H <sub>2</sub> O	Acetic acid	Ethanol
0.050	0.10	0.60	0.011	0.40

HB이었으며 측정 중에 표면이 일어남이 관찰되었다. 아세트산의 양을 0.001 몰 또는 0.002 몰 사용하였을 때는 열처리 후에 표면에 아주 작은 구멍들이 보이고 표면 상태에 약간의 문제가 발생하였다. 그리고 연필 경도도 F 이었다. 이러한 실험 결과를 보면 사용할 아세트산 양의 최적 조건은 이 배합에서는 0.008 몰이라고 결론지을 수 있다.

**3.2. 전처리를 하고 하는 코팅 방법**

전처리를 하지 않고 코팅을 할 경우에 코팅을 할 수 있는 조성의 범위가 매우 좁았으며 코팅이 잘 안될 경우에 그러한 현상의 가장 중요한 요인 중에 하나가 접착력 문제임으로 전처리를 시도하였다. 전처리 방법에는 여러 가지가 있지만 가장 쉽게 접근할 수 있는 방법으로 PMMA의 코팅을 선택하였다. 선택한 PMMA는 평균분자량이 120,000이었으며 이것을 아세톤에 녹인 다음에 폴리카보네이트 판위에 코팅하였다. 그리고 10 분간 상온에서 건조시킨 후에 90°C에서 10분 동안 건조시켰다. 이렇게 전 처리에서 형성된 코팅 층의 두께를 SEM으로 확인 한 결과  $0.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$  이었다.

**3.2.1. 숙성 효과**

전처리를 하지 않고 코팅을 했을 때는 코팅을 할 수 있는 조성의 폭이 매우 좁아서 실험 조건을 다양하게 변화시키기 어려웠다. 그러나 PMMA를 가지고 전처리를 했을 경우는 코팅을 할 수 있는 조성의 폭이 매우 넓어졌다. Table 4는 전처리를 하고 코팅을 했을 경우에 숙성의 효과를 알아보기 위한 실험에서의 조성을 나타내고 있다. 이 때 최종적인 열처리는 130°C의 오븐에서 2시간 동안 실시하였다.

전처리 없이 코팅을 시도했을 때는 23°C 오븐에서 용액을 숙성시켰는데 이 때 숙성에 걸리는 시간은 대부분 3일에서 5일 정도이었다. 이 시간을 단축시켜 보기 위해서 숙성시킬 때의 온도를 높여 보았다. 일단 60°C에서 실시하였는데 1시간에서 8시간까지 시간대별로 시도를 해 보았다. 이 중에 가장 깨끗한 코팅이 이루어진 것은 5시간 숙성시켰을 때이다. 1시간에서 3시간까지는 코팅이 불가능했으며 4시간의 숙성에서도 코팅이 가능하기는 하였으나 형성된 코팅 면이 5시간 한 것과 비교해서 아주 매끄럽지 못하였다. 이렇게 짧은 시간동안의 숙성에서 코팅이 불가능한 이유는 수축 현상이

**Table 5.** The compositions to characterize the effect of TEOS mole ratio in the coating process

(unit: mol)					
Ex.	TEOS	MTES	H <sub>2</sub> O	Acetic acid	Ethanol
1		0.11	0.44	0.0080	0.30
2	0.010	0.10	0.44	0.0080	0.30
3	0.030	0.10	0.52	0.0090	0.36
4	0.040	0.10	0.56	0.010	0.38
5	0.050	0.10	0.60	0.011	0.40
6	0.060	0.10	0.64	0.012	0.43
7	0.070	0.10	0.68	0.012	0.46
8	0.080	0.10	0.72	0.013	0.49
9	0.090	0.10	0.76	0.013	0.52
10	0.10	0.10	0.80	0.014	0.54

매우 크기 때문이었다. 또한 8시간 숙성 후에 코팅을 하게 되면 코팅 표면에 작은 알갱이들이 보이게 된다. 이것은 숙성에서 너무 큰 입자들이 형성되어 이것이 고른 표면 형성을 방해 한 것으로 판단된다. 따라서 60°C에서 최적의 숙성 시간은 5시간으로 판단된다. 그 다음으로는 70°C에서 숙성을 시도하였다. 여기에서도 1시간부터 6시간까지 시간대 별로 숙성을 시도하였다. 그 결과를 보면 70°C에서는 3시간의 숙성에서 가장 좋은 코팅이 형성되었다. 2시간이나 4시간의 숙성에서도 코팅은 가능하였으나 3시간 숙성했을 때가 가장 표면이 매끄럽고 물성이 우수한 코팅 면이 형성되었다. 이렇게 70°C에서 3시간 동안 숙성시킨 용액은 상온에서 매우 안정하여 일주일 정도 사용하는데 아무 문제가 없었다. 80°C에서도 숙성을 시도하여 보았다. 그러나 반응의 조절이 매우 어려웠으며 이온도에서 숙성한 좋은 저장에도 문제가 있었다.

**3.2.2. TEOS의 몰 비 변화**

Table 5는 TEOS와 MTES의 비율에 따른 코팅 상태를 살펴보기 위한 실험에서 용액의 조성비를 나타낸 것이다.

용매는 전처리를 하지 않고 코팅을 할 때는 3가지 알코올의 혼합 용매를 사용하였는데 PMMA를 가지고 전처리를 한 후에 코팅을 하는 경우에는 에탄올 한 가지 용매를 사용하였을 때와 비교해 보았을 때 측정 가능한 차이가 거의 보이지 않았다. 따라서 이번 경우에는 에탄올 하나를 용매로 선택하였다. 위와 같은 조성으로 용액을 만들고 70°C에서는 3시간 동안 숙성한 다음에 폴리카보네이트 판 위에 코팅을 하고 130°C에서는 2시간 동안 열처리를 한 후에 형성된 코팅의 연필 경도를 측정하였다. 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 6의 결과를 살펴보면 MTES에 대한 TEOS의 몰 비가 0.7까지는 아주 깨끗한 코팅을 얻을 수 있었다. 열처리 후의 연필 경도는 MTES만을 사용하였을

**Table 6.** The effect of TEOS mole ratio to the pencil hardness of the coating

Ex.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TEOS mole ratio to MTES	-	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
The condition of the surface	O	O	O	O	O	O	O	△	×	×
Pencil hardness	F	1H(-)	1H(-)	1H	1H	1H(+)	1H(+)	-	-	-

**Table 7.** The pencil hardness of many folds of coating\*

The number of folds	Pencil hardness
1	2H(-)
2	2H(-)
3	1H(+)
4	1H(+)
5	1H
6	1H

\* Mole ratio of TEOS to MTES: 0.7

The heat treatment of the coating at 130°C: 2 hrs.

때는 F이었지만 TEOS의 양이 점차 늘어날수록 조금씩 증가하여 물 비가 0.7에 이르러서는 1H(+)를 나타내었다. 여기서 +나 -의 의미는 경도를 조금 더 세심하게 나누는 것으로 1H(+)의 경우는 2H 연필로 다섯 번 그었을 때 3~4번은 굵긴 자국이 나지 않는 경우를 말한다. 실험 8의 경우는 열처리 후에 겉으로 보기에는 깨끗한 코팅이 얻어졌지만 코팅 안을 잘 들여다보면 아주 작은 균열들을 찾을 수 있었다. Table 6에서 표면 상태를 나타내는 O, △, × 세 가지 기호는 각각 좋은 상태, 좋지 않은 상태, 만들어 지지 않은 상태를 나타낸다.

### 3.2.3. 겹 코팅

폴리카보네이트의 표면은 코팅 면에 비해서 매우 무르므로 코팅이 두껍게 될 경우에는 조금 더 강도가 올라갈 것으로 기대되어 겹 코팅을 시도하여 보았다. 전처리를 하지 않고 겹 코팅을 시도하면 두 번째 코팅을 할 때 먼저 코팅되어 있던 면이 폴리카보네이트 판 위에서 분리되어 일어나버리는 현상이 발생하였다. 그러나 PMMA를 이용한 전처리를 한 후에는 이러한 현상이 발생하지 않았으며 겹 코팅이 가능하였다. 두 번째 코팅은 첫 번째 코팅이 끝난 후에 상온에서 10분간 건조를 시킨 후에 실시하였다. TEOS와 MTES의 물 비를 0.7로하고 2번부터 6까지 겹 코팅을 하고 130°C에서는 2시간 동안 열처리를 한 후에 형성된 코팅의 연필 강도를 측정하였다. 그 결과를 Table 7에 나타내었다.

Table 7의 결과를 살펴보면 처음 코팅을 한 후에 측정된 연필 강도는 2H(-)였으며 여기에 겹 코팅을 하고 측정된 연필 강도는 역시 2H(-)이었다. 계속해서 3번과 4번의 코팅을 하고 측정된 연필 강도는 1H(+)를 나타내었다. 그러나 5번과 6번의 코팅을 하고 난 후에 측정된 연필 강도는 1H로 다시 약간 감소하는 경향을 보였

**Table 8.** The pencil hardness of many folds of coating\*

The number of folds	Pencil hardness
1	1H
2	1H
3	1H
4	1H
5	1H(+)
6	1H(+)

\* Mole ratio of TEOS to MTES: 0.5

The heat treatment of the coating at 130°C: 2 hrs.

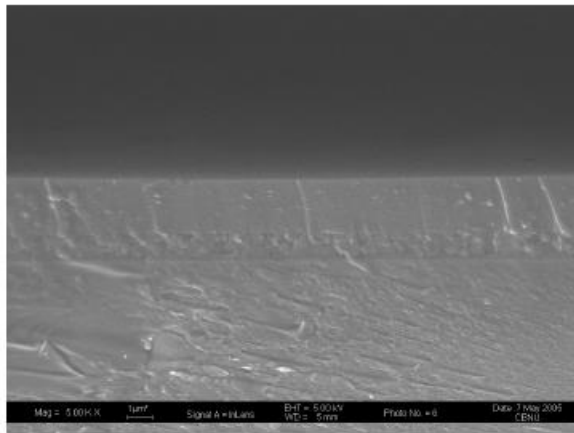
다. 겹 코팅의 횟수가 늘어나는 데도 불구하고 연필 강도가 낮아진 것은 열처리가 충분하지 못하다는 것을 의미한다. 온도를 올리는 것은 폴리카보네이트 판에 영향을 주기 때문에 불가능하므로 열처리의 시간을 늘리는 방법을 시도해 보았다. 위의 경우와 같은 조건으로 열처리의 시간을 3시간으로 늘려 보았다. 이 경우의 연필 강도는 2H(-)이었다. 2시간을 했을 때와 비교해 보면 같은 2H(-)이지만 아주 약간 나아졌다. 다시 4시간으로 증가시켜 보았더니 코팅에 금이 가면서 깨어졌다. 결론적으로 TEOS와 MTES의 물 비를 0.7로 하는 것은 충분한 열처리를 하는 것을 소화하기 힘들다고 생각할 수 있다. 그러므로 이 물 비에서는 최고의 상태를 얻기 어렵다고 결론지을 수 있다. 그래서 TEOS와 MTES의 물 비를 0.5로 하여 겹 코팅을 실시하였다. 그 결과를 Table 8에 나타내었다.

Table 8의 결과를 보면 첫 번째 코팅을 하였을 때 130°C에서는 2시간 동안 열처리를 한 후에 형성된 코팅의 연필 강도는 1H이었는데 두 번째 코팅에서도 1H이었으며 3번째와 4번째 코팅에서도 역시 1H이었다. 그러나 5번째부터는 1H(+)로 약간 증가하는 경향을 보였으며 6번째의 겹 코팅에서는 같은 1H (+)를 나타내었지만 아주 약간의 강도 증가를 보여 주었다. 따라서 TEOS와 MTES의 물 비를 0.5로 하는 경우에 열처리 시간을 더 늘리면 강도가 증가할 것으로 예측된다. 그래서 130°C에서 열처리 시간을 늘려가면서 강도를 측정해 보았다. 열처리 시간을 3시간으로 했을 경우에 측정된 연필 강도는 1H이었으며 4시간으로 늘려보니 1H(+)로 증가하였으며 다시 5시간으로 늘려보니 역시 1H(+)를 나타내었다. 그러나 더 이상의 열처리 시간의 증가가 강도의 증가에 영향을 주지 못했다. 이 결과는 TEOS와 MTES의 물 비를 0.5로 하는 경우에 열처리는

**Table 9.** The pencil hardness of many folds of coating\*

The number of folds	Pencil hardness
1	1H(+)
2	1H(+)
3	2H(-)
4	2H(-)
5	2H
6	2H

\* Mole ratio of TEOS to MTES: 0.5  
The heat treatment of the coating at 130°C: 5 hrs.



**Figure 4.** SEM of the sol gel coated PC plate

130°C에서 5시간이 최적이며 더 이상의 열처리가 강도에 영향을 없는 것으로 보아 이것으로 충분한 열처리가 이루어졌다고 결론지을 수 있다. 따라서 TEOS와 MTES의 몰 비를 0.5로 하고 열처리는 130°C에서 5시간으로 하여 겹 코팅을 실시하였다. 그 결과를 Table 9에 나타내었다.

Table 9의 결과를 살펴보면 첫 번째 코팅과 2번째 코팅에서는 연필 강도가 1H(+)를 나타내었으며 3번째 코팅과 4번째의 코팅에서는 연필 강도가 2H(-)를 나타내었고 5번째와 6번째의 코팅에서는 연필 강도가 2H를 나타내었다. 더 이상의 코팅에서는 강도의 증가가 보이지 않았다.

3번의 코팅을 한 코팅 면을 직각으로 자른 단면의 SEM 사진을 얻어 보았다. 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4를 살펴보면 코팅 면의 두께가  $5.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$ 이었으며, 전 처리한 PMMA 층이나 겹 코팅한 면은 관찰되지 않았다. 전 처리한 PMMA 층의 두께가 평균  $0.5 \mu\text{m}$ 이고, 이 연구에서 사용한 코팅 용액의 한번 코팅에 의한 평균 두께가  $1.5 \mu\text{m}$ 인 것을 감안하면 비교적 그 두께가 비례적으로 늘어남을 알 수 있었다.

**Table 10.** The best composition of the sol for the hard coating\*

TEOS	MTES	HCl	H <sub>2</sub> O	ethanol
0.050 mol	0.10 mol	0.20 mmol	0.60 mol	0.43 mol

\* Aging: 3 hrs at 70°C  
Mole ratio of TEOS to MTES: 0.5  
The heat treatment of the coating at 130°C: 5 hrs.  
The number of folds of the coating: 5  
Pencil hardness of the coating: 2 H

**3.2.4. 염산 촉매의 사용**

아세트산을 촉매로 사용하면 약산이므로 다루기 비교적 용이하다는 장점이 있으나 사용 후에 아세트산이 코팅 내에 남는다는 단점이 있다. 아세트산은 유기물이므로 코팅의 강도에는 좋다고 말할 수 없다. 그러므로 염산을 촉매로 사용하여 코팅을 실시하였다. TEOS는 0.050 몰, MTES는 0.10 몰, H<sub>2</sub>O는 0.60 몰, 에탄올 0.40 몰을 사용하고 염산을 촉매로 첨가하여 코팅을 실시하였다. 0.30 mmol 이상을 첨가하였을 경우에는 코팅에 금이 가서 깨끗한 코팅을 얻을 수 없었다. 0.20 mmol에서 가장 표면이 깨끗한 코팅이 형성되었다. 아세트산을 촉매로 사용하였을 경우와 비교를 해 보면 겉으로 들어나는 코팅 물성의 차이는 거의 없었다.

**3.2.5. 최적의 코팅 조건**

위에서 얻어진 모든 결과를 종합해 볼 때 가장 높은 강도를 얻을 수 있는 조성을 Table 10에 나타내었다.

Table 10에 나타내었듯이 TEOS와 MTES의 몰 비는 0.5로 하고 숙성은 70°C에서 3시간동안 하였으며 5번을 겹쳐서 코팅을 하고 열처리는 130°C에서 5시간동안 하였다. 이렇게 해서 최종적으로 얻은 코팅의 연필 강도는 2 H이었다.

**4. 결 론**

전처리 없이 한 번의 코팅을 실시할 경우에는 TEOS 0.010 몰, MTES 0.10 몰, 물 0.44 몰, 아세트산 0.0080 몰, IPA 0.050 몰, 에탄올 0.15 몰, 메탄올 0.10 몰을 사용하여 코팅을 하였을 때 가장 물성이 좋은 코팅이 형성되었다. 이 때 숙성은 23°C에서 72시간 동안 하였으며 열처리는 130°C에서 2시간 동안 하였다. 이 때 얻어진 코팅의 연필 경도는 F이었다. PMMA를 이용하여 전처리를 하였을 경우는 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 이 경우에는 TEOS 0.050 몰, MTES 0.10 몰, 물 0.60 몰, 염산 0.00020 몰, 에탄올 0.43 몰을 사용하여 코팅을 하였을 때 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었다.



이 때 속성은 70°C에서 3시간 동안 하였으며 5번을 겹쳐서 코팅을 하고 열처리는 130°C에서 5시간 동안 하였다. 이 경우에 얻어진 코팅의 연필 강도는 2 H이었다.

### 감사의 글

이 연구는 자동차부품연구원 2004년도 “고기능성 플라스틱 경량 windshield 개발” 과제의 위탁 과제인 “폴리카보네이트의 내스크레치성 향상을 위한 코팅제 개발” 과제에 의한 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. S. K. Medda, D. Kundu, and G. De, *J. Non-Cryst. Solids*, **318**, 149 (2003).
2. H. S. Yang, O. H. Kwon, J. D. Lee, J. S. Rho, and Y. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 823 (1996).
3. Y. T. Lee, D. S. Jeong, and H. J. Jeong, *Polymer (Korea)*, **19**, 753 (1995).
4. H. K. Kim, J. G. Kim, J. A. Yu, and J. W. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 287 (2001).
5. D. Rats, V. Hajek, and L. Martinu, *Thin Solid Films*, **340**, 33 (1999).
6. S. E. Yoon, H. G. Woo, and D. P. Kim, *Polymer (Korea)*, **24**, 389 (2000).
7. T. H. Lee, E. S. Kang, and B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 23 (2003).
8. Y. J. Eo, D. J. Kim, B. S. Bae, K. C. Song, T. Y. Lee, and S. W. Song, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 409 (1998).
9. D. G. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **8**, 268 (1997).
10. D. K. Hwang, J. H. Moon, Y. G. Shul, K. T. Jung, D. H. Kim, and D. W. Lee, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 783 (2003).
11. M. S. Lee and N. J. Jo, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **24**, 175 (2002).
12. T. P. Chou and G. Cao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 31 (2003).
13. J. D. Mackenzie and E. P. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 23 (2000).