

플라스틱 수지 표면보호를 위한 하드코팅제

글 _ 최진주, 송기창
건양대학교 화공생명학과

1. 서론

광학장치, 렌즈, 보안경, 디스플레이 장치 등의 분야에서 폭 넓게 활용되고 있는 소재로서 PMMA (poly-methylmethacrylate), PET (polyethyleneterephthalate)나 PC (polycarbonate)와 같은 투명 플라스틱이 있다. 이 중에서도 가장 많이 사용되고 있는 투명 플라스틱은 PC로서 광투과율이 90% 정도이고, 내충격성이 높으며, 굴절률이 1.58로 높아 유리의 굴절률(1.50~1.52)과 비교해도 높은 수치를 보이기 때문에 렌즈 등의 광학적 용도에 있어 유리 대용품으로 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 플라스틱 수지는 유리와 달리 대부분 연질의 표면을 갖고 있어 마찰에 의해 긁히기 쉬우며, 용제 등에 대한 내성이 좋지 않아 그대로 사용할 경우에는 쉽게 손상되어 투명성이 떨어지는 등의 사용상의 제한을 가지고 있다.

이러한 제한점들을 개선하기 위해 플라스틱 표면에 하드코팅을 하는데, 하드코팅제는 유기코팅제와 무기코팅제로 나뉜다. 유기코팅제로서는 멜라민, 아크릴 및 우레탄 등이 사용되고 있다. 반면에 무기코팅제는 실리콘계가 주종을 이루고 있으며, 졸-겔법을 이용해 실리콘계 무기물에 유기 실란커플링제를 반응시켜 얻어진 유-무기 하이브리드 코팅제가 다양하게 사용되고 있다. 졸-겔법을 이용하면 무기계 전구체에 유기물을 첨가하여 반응시킴으로써 무기물과 유기물의 중간 성격을 갖는 유-무기 하이브리드 코팅제를 손쉽게 제조할 수 있다. 이 경우 무기물과 유기물이 나노단위로 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. 본 고에서는 투명 플라스틱 소재의 표면보호를 위해 사용되는 유-무기 하이브리드 코팅제의 경화 방식인 열경화 및 자외선 경화에 대해 소개하고자 한다.

2. 열경화형 하드코팅제

Polysiloxane을 이용한 유-무기 하이브리드형 열경화형 하드 코팅은 이미 오래 전부터 실리콘 코팅으로 산업체에서 폭넓게 응용되어져 왔다. 실리콘계 하드코팅액은 플라스틱 표면에 경도가 높은 피막을 형성시켜 스크래치의 발생에 의한 표면 손상을 방지함과 동시에 내후성, 내약품성, 내용제성 등을 향상시켜 플라스틱의 적용분야를 더욱 폭넓게 할 수 있는 가능성을 지닌다.

유기 실란커플링제로부터 졸-겔법을 통해 형성되는 하드코팅제는 형성된 피막이 silicic acid의 탈수축합 반응에 의해 유리와 같은 silicate 구조를 기본 골격으로 가지게 됨으로써 강한 표면경도를 갖게 되며 이 장점은 각종 플라스틱 소재들의 표면 보호 코팅에 활용될 수 있다.

출발물질로서 glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS)과 methacryloxy propyltrimethoxysilane (MPTMS)을 사용하여 하드코팅 용액을 제조하여 PC시트에 코팅한 경우의 투과율을 Fig. 1에 나타내었다. 결과에서 알 수 있는 것과 같이 코팅되지 않은 PC시트의 투과율보다도 하드코

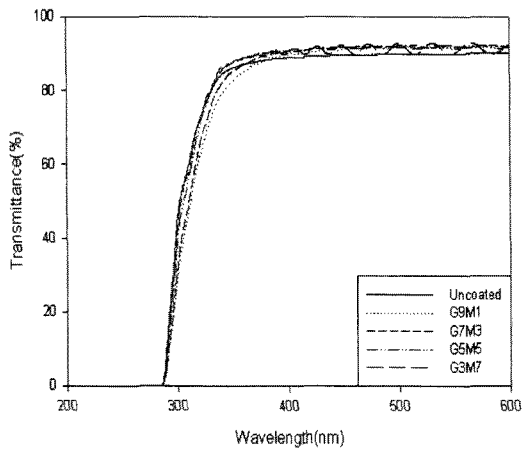


Fig. 1. 각각 다른 성분의 하드코팅 용액으로 코팅된 PC시트의 투과율.

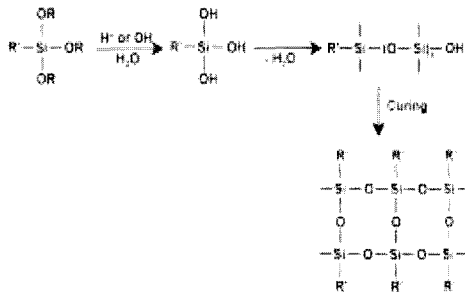


Fig. 2. 관능기를 가진 실리콘계 하드코팅제.

팅 용액으로 코팅된 PC시트의 투과율이 더 우수하다는 것을 알 수 있다. 이로써 줄-겔법에 의해 제조된 하드코팅 용액을 플라스틱 소재에 적용하였을 때 플라스틱 소재의 장점인 투명도를 유지할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 2에 표시된 Si에 결합된 유기성분, R의 종류에 따라 여러 가지 유기계 특성을 발현하는 기능성 코팅재가 사용될 수 있다.

실리콘계 하드코팅 중에서 광학 및 안경렌즈용 코팅은 상품화에 성공한 대표적인 사례로 알려져 있다. 기존의 안경유리를 플라스틱으로 대체한 제품은 1945년 PPG CR-39에서 diethyleneglycol bis (allylcarbonate) (굴절률=1.49)의 개발로부터 시작되었으며, 렌즈 두께를 줄이기 위해 안경렌즈로 사용되는 소재의 굴절률을 높이는 연구가 계속되어져 현재에는 굴절률 1.67에 이르는 고굴절 플라스틱 렌즈가 많이 사용되고 있다.

열경화형 하드코팅제로는 주로 무기물로서 굴절률이 낮은 실리카와 유기물로서 glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS), phenyl trimethoxysilane (PTMS), vinyltriethoxysilane (VTES), methyltriethoxysilane (MTES) 등의 실란커플링제를 이용하여 제조하고 있다. 그러나 실리카와 실란커플링제의 조성만으로는 1.50 정도의 낮은 굴절률을 보여, PC의 굴절률과 비슷한 1.58 이상의 높은 굴절률을 보이는 하드코팅제의 제조에는 한계가 있다. 실리카를 이용한 굴절률이 낮은 하드코팅제를 PC와 같은 굴절률이 높은 플라스틱 표면에 코팅할 경우에는 경화된 도막의 굴절률과 기재인 PC와의 굴절률 차이가 크므로, 빛의 간섭현상에 의한 간섭무늬가 표면에 나타나는 등의 광학상의 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 도막을 형성하는 코팅 막의 굴절률을 기재의 굴절률에 가깝게 하는 방법이 제안되고 있다. 따라서 실리카 대신에 굴절률이 높은 무기물인 TiO₂를 사용한 고굴절률 하드코팅제의 개발이 현재 활발히 진행되고 있다. 고굴절률을 보이는 TiO₂의 전구체로 TTIP(titanium isopropoxide)를 사용하여 고굴절률 하드코팅 용액을 제조한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 결과를 보면 GPTMS 몰비율 변화에 따라 최대 1.605까지 코팅막은 고굴절률을 나타냈으며, 연필경도도 3H를 나타내어 고굴절 하드코팅 용액으로서의 상업화 적용에 가능성을 보이고 있다.

3. 자외선 경화형 하드코팅

자외선(UV) 경화 방식은 매우 짧은 시간(1~10초)에 완전 경화되기 때문에 고온과 장시간의 경화조건을 필요로 하는 열경화 방식에 비해 경화속도가 빨라 생산성이 향상되며, 에너지가 절감되는 장점이 있다. 또한 자외선 경화 방식은 열을 직접적으로 가하지 않기 때문에 열가소성 플라스틱, 목재, 종이 등의 고온 열경화가 곤란한 기재의 하드코팅이 가능하다. 필요한 부분에만 에너지 투입이 가능하므로 에너지 절감이 용이하다. 또한 전 세계적으로 환경문제에 대한 관심이 높아지면서 각국의 환경규제에서도 보여지듯, 법률 제정으로 VOCs (volatile organic compounds)를 규제하고 있어 휘발성 유기 용제

Table 1. GPTMS 몰비율에 따른 코팅 막 특성

Sample No.	GPTMS(mol)	State of coating solutions	Refractive index	Pencil hardness	Adhesion
G1	0	White, turbid solution	-	-	-
G2	0.1	White, turbid solution	-	-	-
G3	0.5	Dark brown, transparent solution	1.605	3H	5B
G4	1	Brown, transparent solution	1.583	4H	0B
G5	2	Orange, transparent solution	1.550	5H	0B
G6	4	Yellow, transparent solution	1.530	5H	0B

를 방출시키지 않는 자외선 경화 방식은 열경화 방식보다 더 환경 친화적인 방법이며, 지난 30여 년간 연구가 꾸준히 진행되어 왔다.

자외선 경화에서는 자외선조사에 의해 광 개시제로부터 생성된 라디칼(radical) 또는 양이온(cation)에 의해 개시반응이 시작되어 반응성을 가진 올리고머 또는 모노머의 이중 결합을 가교시켜 경화하는 방식으로 반응이 진행된다. 자외선 경화형 도료의 조성은 주로 반응성 올리고머, 희석제인 반응성 모노머, 광 개시제와 첨가제로 구성되어 있다.

3.1. 올리고머(Oligomer)

올리고머란 고중합도인 고분자보다 단위체가 낮은 정도로 중합하여 생성되는 중합체로 분자량이 대략 1,000 이하의 것을 말한다. 올리고머는 코팅 도막의 골격이 되며, 도막의 주요 물성을 결정짓는다. 초기에는 주로 불포화 폴리에스테르 (unsaturated monomer polyester) 수지를 스타이렌 모노머(styrene monomer)에 희석하여 사용하였지만 현재는 아크릴레이트, 비아크릴레이트 등의 형태로 고기능화 물성을 갖춘 올리고머가 개발되어 사용되고 있다. 일반적으로 올리고머로서 많이 사용되고 있는 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트 등의 올리고머의 종류와 각각의 장점과 단점을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. UV 경화제용 올리고머의 특성과 종류

	종류	장점	단점
올리고머	에폭시 아크릴레이트	경화성, 내열성, 내약품성	내후성, 고점도
	폴리에스테르 아크릴레이트	저가, 다양한 종류	내약품성
	우레탄 아크릴레이트	경화성, 내약품성, 밀착성, 다양한 종류와 물성	고가, 고점도
	폴리이서 아크릴레이트	저가, 저점도	내약품성, 강도
	폴리부타디엔 아크릴레이트	내수성, 내약품성, 유연성	경화성, 경도
	실리콘 아크릴레이트	이형성, 저온특성	고가

3.2. 모노머(Monomer)

모노머를 단독으로 사용함으로써 자외선경화를 통해서 최종 물성을 얻을 수 없으므로 올리고머와 함께 사용하게 된다. 모노머는 일반적으로 점도를 줄이기 위한 반응 희석제로 주로 사용되고 있으며, 수지 배합물의 실용성 작업성을 확보함과 동시에, 자외선이 조사될 때는 스스로 중합에 참여한다. 여러 모노머의 장점과 단점을 Table 3으로 나타내었다.

3.3. 광개시제(Photoinitiator)

광개시제는 UV도료에 첨가 되어, 자외선광원으로부터 에너지를 흡수하여 중합반응(polymerization)을 개시시키는 물질을 말한다. 이러한 UV도료의 경화 방법에는 경화 메커니즘에 따라 크게 자유라디칼(free radical polymerization)중합과 양이온(cationic polymerization)중합으로 분류 되는데, 현재 사용하는 도료의 대부분이 자유라디칼 중합으로 생산된다.

이 자유 라디칼 중합은 분자간 수소 추출형(inter-molecular hydrogen abstraction)과 분자간 광분열형(intramolecular photocleavage)으로 분류된다. 분자간 수소 추출형에는 benzophenone 계열과 thioxantone 계열이 있는데, 분자간 수소 추출형은 실제로는 단독으로 광중합에 관여하지 못하고 수소 증여체로서 주로 삼급 amine류와 함께 중합 반응을 일으킨다.

Table 3. UV 경화제로 사용되는 모노머의 특성과 종류

	종류	장점	단점
모노머	알킬 아크릴레이트	저점도 (일부제외)	자극적인 냄새, 피부자극성
	폴리이서 아크릴레이트	저점도, 희석성	내약품성
	관능기 COOH, P(=O)OH	부착성	안정성

분자간 광분열은 분자 자체가 UV 에너지를 흡수하여 라디칼을 형성하는 것으로 UV 수지에 가장 많이 사용된다. 대표적인 것으로 투명 코팅에 사용되는 알파 하이드록시 케톤계와 유색 코팅에 적합한 알파 아미노 케톤계, BDK 등이 있다.

광개시제의 배합 비율은 적용 용도와 설비에 따라 많은 차이를 보이고 있지만, 일반적으로 투명 코팅에서는 2-5% 정도로 배합한다. 광개시제는 경화 후의 완제품의 경도, 내후성, 접착 강도 등의 물리적 특성, 도막 두께, 광개시제의 흡수 파장 영역, 초기 색상 및 황변성, 냄새, 안료/염료의 사용 유무, 사용되는 UV lamp 종류, 독성, 원가 등을 고려하여 선택해야 한다.

4. 결론

쉽게 깨져버리는 유리나 무거운 금속과 같은 재료들의 광범위한 활용에서 한계를 가지게 되므로 가공성이 쉬운

플라스틱 재료들의 적용이 활발해져가고 있음에 따라 플라스틱 소재들의 표면 보호를 위한 하드 코팅의 연구 역시 상당한 수준에 이르고 있다. 그러나 아직도 실용화에 한계를 가지고 있는 하드코팅 분야들이 있지만 활발한 연구 활동을 통해 그 실용화 가능성에 대하여 많은 관심들이 모아지고 있다.

본 고에서는 졸-겔법에 의한 하드코팅제의 제조방법에 대해 살펴보았다. 플라스틱 소재가 유리를 대체할 수 있기 위해서는 탁월한 물성을 지닌 하드코팅제의 개발이 필수적이므로, 조만간 이것이 실현되기를 기대해 본다.

참고문헌

1. M. S. Lee and N. J. Jo, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **12** [6] 643-648 (2001).
2. J. D. Mackenzie, and E. P. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19** 23-29 (2000).
3. G. Schottner, K. Rose, and U. Posset, *ibid.*, **27** 71-79 (2003).
4. D.W. Johnson, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** 1597-1602 (1985).
5. K. H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, and G. Schottner, *Surface and Coatings Technology*, **111** 72-79 (1999).
6. I. E. Muskat and F. Strain, *U. S. Patent*, **2** 370, 565 (1945).
7. 홍진후, "UV 경화 코팅", 조선대학교 출판부, 광주 (2002).

●● 최진주



- 2010년 건양대학교 화공생명학과 학사
- 2010년-현재 건양대학교 화학공학과 석사과정

●● 송기창



- 1983년 고려대학교 화학공학과 학사
- 1985년 KAIST 화학공학과 석사
- 1989년 KAIST 화학공학과 박사
- 2000년 스위스 취리히공대 방문교수
- 1992년-현재 건양대학교 화공생명학과 교수