

내수성이 우수한 PET 필름용 친수성 코팅액의 제조

이 수[†]

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과
(2014년 10월 14일 접수; 2014년 12월 4일 수정; 2014년 12월 5일 채택)

Preparation of Water-Resistant Hydrophilic Coating Solutions for PET film

Soo Lee[†]

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Korea
(Received October 14, 2014; Revised December 4, 2014; Accepted December 5, 2014)*

요약 : 고분자 필름의 표면에 친수성의 증가시키는 것은 그 자기 세정 및/또는 방담 특성을 가지게 하는데 중요한 접근 방법이다. 일반적으로 친수성 표면은 비이온 계면활성제를 코팅하거나 표면에너지를 증가시킴으로써 제조할 수 있다. 본 연구에서는 가격이 저렴하고 톨루엔 용제에 잘 용해될 뿐 만아니라 커플링제와 반응할 수 있는 하이드록시기를 가지고 있는 Tween, Span 및 PEG-PPG 블록공중합체를 선택하여 실험을 수행하였다. 배합 조건에 따라 PET 필름 표면의 친수도에 큰 영향을 미침을 확인하였다. 그러나, PET 필름의 표면에 단순히 이들 계면활성제의 도입은 수세 후에는 높은 내구성을 보여주지 않았다. 내구성을 높이기 위해 에폭시 및 이소시아네이트와 같은 두 종류의 커플링제를 사용하였다. 코팅액에 6 중량 %isophrone 다이소시아네이트 (IPDI)를 함유한 코팅액으로 코팅된 PET 필름 표면의 물에 대한 접촉각은 8.7°까지 낮아졌으며, 이는 매우 높은 친수성에 대한 간접적인 증거이다. 또한, 코팅된 PET 필름의 광 (파장 500 nm) 투과율 값은 높은 투명 특성을 유지하면서 87%에서 85%로 약간 감소하였다. 이 PET 필름은 자기 세정 특성이 필요한 필름산업에 적합한 소재로 사용될 수 있다.

주제어 : 표면 친수성, 비이온계면활성제, 에폭시화합물, 다이소시아네이트, 자기세정

Abstract : To increase of surface hydrophilicity of polymeric thin films is an important approaching technique for introduction of self-cleaning and/or antifogging properties on the surfaces of those films. In general, hydrophilic surface can be produced by coating non ionic surfactants or by increasing surface energy. Various non-ionic surfactants, such as Tween, Span, and PEG-PPG block copolymers were selected for our experiments, because they are cheap and well soluble in toluene system as well as they contain several reactive hydroxy functional groups with coupling agents. Blending conditions influence the PET film surface hydrophilicities. However,

[†]Corresponding author
(E-mail: slee@changwon.ac.kr)

the introduction of only these surfactants on the surface of PET films did not show the high durability of hydrophilic properties after washing with water. To improve the durability two types of coupling agents such as epoxide and diisocyanate were adopted. Contact angle of water on hydrophilically coated PET film surface with 6 wt% of isophrone diisocyanate(IPDI) containing coating solution was reached to 8.7°, which was an indirect evidence for very high surface hydrophilicity. A light(500 nm of wavelength) transmittance value of coated PET film was changed only from 87% to 85% with keeping a good transparent property. This film can be usable for self-cleaning film industries.

Keywords : surface hydrophilicity, nonionic surfactant, epoxide, IPDI, self-cleaning

1. 서론

일반적으로 온도와 습도 차이에 의한 발생하는 안개는 여러 소재 분야에서 많은 불편을 초래하고 있다. 이러한 기재 표면에 안개가 발생하지 않게 하기 위해서는 기재 표면을 친수화함으로 가능하다. 친수화도막을 만드는 방법은 크게 3가지로 나뉜다. 첫째로 친수성물질을 고분자에 물리적으로 혼합시키는 방법으로 단기간에 사용되는 소재에 활용할 수 있는 방법[1]이며, 둘째로는, 표면에 직접 poly(ethylene glycol) (PEG)과 같은 친수성 물질을 바인더를 이용하여 그래프트시키는 방법으로 유리소재에 많이 활용되고 있는 방법이다[2-3]. 그러나 이 방법은 건물의 유리창처럼 대형 소재에의 적용은 불가능하다[4-5]. 셋째로는 친수성기를 가진 물질을 열이나 자외선에 의하여 경화되는 코팅액에 혼합하여 도포하는 방법이다. 이 방법은 첫 번째 방법에 비해 내구성은 매우 우수하나, 도막의 친수성으로 인해 소재와 코팅면 사이로 수분이 침투하여 도막이 제거되는 단점이 있다[6].

이상의 방법을 이용하여 유리, 실리콘, 석영, 알루미늄, 섬유, 나일론 및 다양한 플라스틱 표면에 친수 특성을 부여하기 위하여 다양한 방법을 좀 더 자세히 밝히면 다음과 같다. Song 등[7]은 PET 필름에 colloidal silica와 epoxy silane을 이용하여 pH 변화에 따른 친수 코팅 도막의 특성을 측정하였고, Fadzeelah 등은 유리에 sol-gel dip coating method로 TiO₂/SiO₂ double layers 필름을 제조하였다[8-10]. Tonooka 등은 유리에 무기산화물과 은합금을 적용시켜 초친수 solar-heat-reflective 코팅에 대한 정보를 제공하였다[11]. Park 등은 전구체를 이용하여 dipping or

spraying coating법으로 균일한 조성의 TiO₂ 코팅막을 제조하고 UV 조사에 따른 TiO₂ 코팅막의 접촉각 변화로 친수 특성을 밝히기도 하였다[12].

기존의 무기산화물(TiO₂, Cd₂O₃, ZnO, ZrO₂)을 이용한 코팅 방법 이외에도 비이온성 계면활성제와 coupling agent를 이용한 방법도 제안되고 있으며, Amir 등은 유리와 알루미늄에 epoxy silane의 ring opening 반응을 이용하여 초친수 코팅도막을 제조하고 aminoethylaminopropyltrimethoxysilane의 함량과 비이온성 계면활성제의 유무가 따른 친수도에 미치는 영향을 비교 분석하였다[13]. 또한, 유리 표면에서 perfluorinated polyethylene glycol oligomer의 -OH기와 silane의 화학반응을 이용한 초친수 코팅 방법을 제안하였다[4-5, 14]. 또한, PMMA 필름에 surface-modified silica와 비이온성 계면활성제를 자외선 경화형 다관능 아크릴계 모노머를 이용하여 하드코팅하였다[15].

일반적으로 코팅액 및 코팅 필름의 특성을 확인하기 위하여 XRD, FTIR, UV-Vis spectroscopy, SEM, AFM, contact anglemeter 등 다양한 분석 방법이 알려져 있으며, 그 중 코팅 도막의 친수성을 확인하기 위해서 공통적으로 접촉각의 변화를 확인하는데 접촉각은 물질의 표면에너지에 의해 영향을 받으며 표면에너지는 다음의 Young's equation에 의해 결정된다[16].

$$\cos \theta_Y = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}$$

γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} 은 각각 liquid/vapor, solid/vapor, solid/liquid의 계면장력(계면 자유에너지)을 의미한다. 물질의 표면을 코팅하여 그에 따른

표면에너지 변화를 계산할 수 있고 접촉각의 변화에 따른 다양한 형태의 표면 젖음 현상을 관찰할 수 있다[17].

본 연구에서는 필름 표면에 무기산화물을 함유하지 않고 계면활성제와 에폭시계 또는 우레탄계 커플링제로만 구성된 간단한 코팅을 통하여 친수성을 대폭 향상시킬 수 있는 친수성 코팅액을 제조하여 PET 필름에 도포하여 방담 특성을 접촉각, 광투과도, 스팀스프레이 테스트 방법으로 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 PET 필름은 (주)이에스디코리아사의 코로나 처리된 제품을 이용하였다. 또한, 방담코팅액의 제조를 위하여 사용된 계면활성제와 용제는 국산 대정화학 및 덕산화학 시약 1급을

그대로 사용하였으며, 가교제로 사용된 isophorone ipisocyanate(IPDI)는 Alfa사의 시약을 그대로 사용하였으며 polyethylene glycol diglycidyl ether와 촉매인 dibutyltin dilaurate는 Aldrich Chemical사의 시약을 구입하여 사용하였다.

2.2. 분석 방법

(1) 코팅액의 점도 측정

제조한 코팅액의 점도를 측정하기 위해 아래의 cone/plate viscometer (Brookfield, RVDV-II+)을 사용하였다. Spindle은 CPE-40을 사용하였고 circulator를 이용하여 미리 25°C로 점도계를 예열한 뒤, 마이크로 피펫을 이용하여 시료 1 μl를 sample cup에 넣은 뒤 측정하였다.

(2) 화학적 구조 확인

제조된 코팅액과 코팅 필름 표면의 반응 전후

Table 1. Chemical structures of typical surfactants and coupling agents

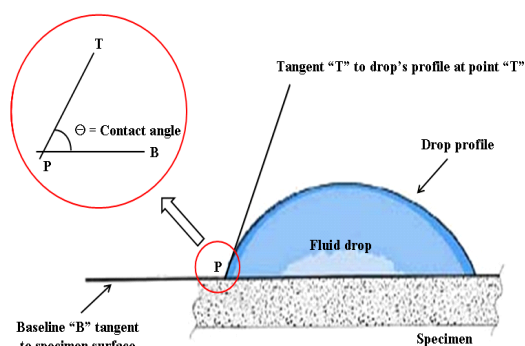
	Structure
PEG-b-PPG-b-PEG	
Span20	
Tween20	
Polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDE)	
Isophorone diisocyanate (IPDI)	

의 화학적 구조 변화를 확인하기 위해서 적외선 ATR spectrometer (일본, Shimadzu FT-IR 6300)를 사용하였다.

코팅 필름의 시편은 PET 필름 표면에 toluene 으로 희석된 코팅액을 bar coater (RDS20)를 이용하여 45.7 μm 두께로 도포한 후 80°C 오븐에서 10분간 건조하여 제조하였으며, 필요시 자외선 조사에 의한 경화과정도 거쳐서 제조하였다.

(3) 물에 대한 접촉각의 측정

코팅 필름 표면의 친수도를 확인하기 위하여 contact angle meter (Erma Inc., G-1)를 이용하여 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 1 μl 의 증류수를 마이크로주사기를 이용하여 시편 표면에 떨어뜨려 접촉각을 5회 이상 측정하여 평균값을 기록하였다. 측정된 접촉각이 작으면 증류수와 친화력이 큰 것을 의미하며 친수성이 높다고 볼 수 있다.



Scheme 1. Diagram of contact angle measurement[16].

(4) 코팅 필름 표면의 물방울 지름의 크기 측정

1 μl 의 증류수를 코팅 도막 표면에 떨어뜨린 후 일정시간이 지난 뒤 디지털 현미경을 이용하여 각 물방울의 지름을 측정하였다. 5회 이상 측정하여 평균값을 기록하였다.

(5) 물에 대한 내구성 평가

코팅 도막의 물에 대한 내구성을 확인하기 위해 90°로 세운 시편에 20 cm 거리에서 분무기를 이용하여 일정량의 증류수를 분사하여 필름의 물방울 맺힘을 확인하였다. 그 후 시편을 완전히

건조한 후 앞에서와 같은 실험을 20차례 반복하였다.

(6) 스팀 테스트에 의한 방담 특성

코팅 도막의 방담 특성을 확인하기 위해서 수증기가 올라오는 뜨거운 물이 들어 있는 바이알 병 위에 필름의 코팅면이 아래로 가게 놓은 뒤 10초간 쬐어 코팅 도막의 김서림을 확인하였다.

(7) 빛 투과도 측정

필름의 빛 투과도를 확인하기 위해 UV/Vis spectrophotometer(일본, Shimadzu, UV-2100)를 이용하여 자외-가시선 영역(180-780 nm)에서 빛 투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면활성제 종류에 따른 코팅 도막의 친수도 및 방담 특성

각각의 계면활성제의 친수도를 알기 위하여 hydrophilic-lipophilic balance(HLB) 값에 따른 접촉각의 상관관계를 조사하였으나, Table 2에 나타난 바와 같이 상관관계는 확인할 수 없었으며, HLB 값이 8.6인 Span20의 경우 9.0°로 접촉각이 가장 낮았다.

Table 2. Contact angles of PET films coated with various surfactants







Surfactant	HLB	Contact angle (°)	Waterdrop diameter (mm)
PET film	-	55.7	1.9
PEG- <i>b</i> -PPG- <i>b</i> -PEG	18~23	-	3.2
Span20	8.6	9.0	4.0
Tween20	16.7	12.0	4.0
Tween40	15.6	13.0	3.4
Tween60	14.9	12.7	3.9
Tween80	15.0	12.7	3.5

위 결과와 마찬가지로 1 μl 의 물방울을 코팅

도막 표면에 떨어뜨린 후 디지털 현미경을 이용하여 각 물방울의 지름을 측정된 결과도 물에 대한 접촉각과 마찬가지로 Span20을 코팅한 PET 필름 표면의 물방울 지름이 가장 높았다.

또한, 계면활성제가 코팅된 PET 필름의 방담 특성을 확인하기 위해 끓는 물을 이용하여 수증기를 10초간 쬐어 사진을 촬영하여 방담 특성을 확인하여 Table 3에 나타내었다. 그 결과 계면활성제가 코팅되지 않은 PET 필름의 경우 성애가 맺혀 있는 것을 확인하였고, 계면활성제가 코팅된 필름의 경우 모든 시편이 성애가 맺히지 않는 것을 확인하였다. 그리고 코팅도막의 물에 대한 내구성을 확인하기 위해 90°로 세운 시편에 20 cm 거리에서 분무기를 이용하여 일정량의 증류수를 분사하여 필름의 물방울 맺힘을 확인한 후 시편을 완전히 건조하여 스티프 테스트 실험을 반복하여 그 결과도 Table 3에 나타내었다. 분무 실험을 5회 반복할 때 까지 필름 표면의 계면활성제로 인해 물방울이 넓게 퍼지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 횟수를 반복할수록 계면활성제의 대부분이 물에 씻겨나가 물방울이 맺히는 것을 확인하였다.

Table 3. Antifogging properties of PET films coated with various surfactants

	before	1st	3th	5th	20th
PET film					
Span20					
Tween20					
Tween40					
Tween60					
Tween80					

다음으로 Table 4에 나타낸 것과 같이 Span20과 Tween20 또는 Tween40의 비율을 조절하여 혼합한 후 PET 필름에 도포하여 물에 대한 접촉각 및 물방울 지름을 확인하였다. 그 결과 Span20과 Tween20의 비율이 5:5 일 때 6.8°로 가장 낮은 접촉각을 확인하였으며, 물방울 지름은

Table 4. Contact angles of PET films coated with various compositions of surfactants

Span20	Tween20	Tween40	calculated HLB	Contact angle (°)	Waterdrop diameter (mm)
10	-	0	8.6	9.0	4.0
8	-	2	10.0	10.0	4.1
5	-	5	12.1	7.0	4.5
2.3	-	7.7	13.9	12.7	3.2
0	-	10	15.6	13.0	3.4
7	3	-	11.0	9.3	4.1
5	5	-	12.7	6.8	4.3
3	7	-	14.3	7.5	3.7
0	10	-	16.7	12.0	4.0

Span20과 Tween40을 5:5로 혼합한 코팅액이 4.50 mm로 가장 큰 것을 확인하였다.

이를 바탕으로 Span20과 Tween20 및 블록공중합체인 PEG-*b*-PPG-*b*-PEG를 각각 7.7 wt%를 함유한 톨루엔 코팅액(A-1 코팅액)을 제조하여 PET 필름에 얇게 도포하고 70°C에서 30분 동안 열처리하여 최종 코팅도막을 제조하여 표면의 방담 특성을 평가하여 Table 5에 나타내었다. 즉, 접촉각은 8.0° 이고 물방울 지름은 4.14 mm로 이전의 계면활성제를 단독으로 이용한 코팅액의 경우 보다 낮은 값을 나타내었다. 그러나 물에 대한 내구성은 스팀 테스트 결과 5회 이내로 여전히 낮아 부착성의 개선이 요구되었다.

Table 5. Antifogging properties of A-1 coating solution

Contact angle (°)	Waterdrop diameter (mm)	Water spray
8.0	4.14	5th ↓
Result of water spray experiment		
before	1st	5th
used. The photometric stability constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere. The entrance and exit same great circle of the sphere (170°) of arc between contact angle of 0.14 rad (8°) at 1	used. The photometric stability constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere. The entrance and exit same great circle of the sphere (170°) of arc between contact angle of 0.14 rad (8°) at 1	used. The photometric stability constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere. The entrance and exit same great circle of the sphere (170°) of arc between contact angle of 0.14 rad

3.2. 부착성 향상을 위한 coupling제의 도입

계면활성제로만 구성된 코팅액의 경우 필름에의 부착성이 낮아 실제 사용 시 물에 의해 계면활성제가 씻겨나가 방담 성능이 저하되기 때문에 이를 방지하기 위하여 예폭시계 coupling제인 polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDE)을 사용하여 계면활성제를 화학적으로 고정하였다. 코팅액 A-1에 18.5 wt%의 PEGDE를 첨가한 용액에 인산을 촉매로 70°C에서 15분 동안 교반하여 B-1 코팅액을 제조하였다. 반응 전후의 각 용액의 점도는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 PEGDE와 계면활성제 사이에서 ring-opening 반응이 일어나 점도가 증가하였음을 확인할 수 있었다.

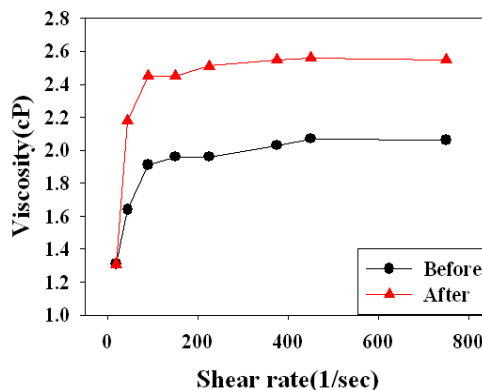


Fig. 1. Viscosities of B-1 coating solution before and after coupling reaction.

다음으로 계면활성제와 PEGDE 사이의 반응을 확인하기 위한 적외선분광 ATR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 반응 전후 모두 3400 cm⁻¹ 부근에서 -OH peak가 완만하게 나타났고 epoxy 반응 중 일부 ester기가 인산에 의해 가수분해되어 -OH peak가 반응 후에는 좀 더 늘어난 것으로 확인되었다. 그리고 2870 cm⁻¹에서 용제로 사용한 toluene의 C-H stretching peak를 확인하였고 반응 후에는 70°C에서 반응을 진행되었기 때문에 toluene이 증발하여 반응 전보다 낮은 peak가 나왔다. 또한 계면활성제에 포함된 ester기의 C=O 이중결합, C-O 단일결합이 각각 1730 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹에서 peak가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 1100 cm⁻¹에서의 높은 흡수 peak는 PEG-*b*-PPG-*b*-PEG가 포함되어 있기 때문에 aliphatic ether C-O-C에서 기인한다고 볼 수 있다. 1100 cm⁻¹과 900 cm⁻¹ 부근에서 epoxy기의 peak를 확인 할 수 있는데 계면활성제와 PEGDE 사이에서 ring opening 개환 반응이 진행되어 반응 후에는 peak가 소멸된 것을 확인할 수 있었다.

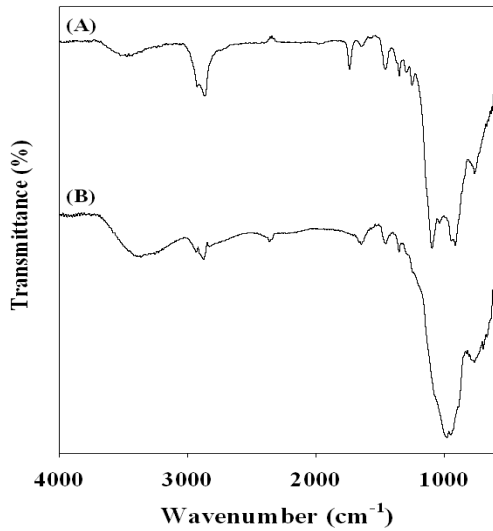


Fig. 2. FT-IR spectra of B-1 coating solution: (A) before, (B) after reaction.

제조된 코팅액 B1을 PET 필름에 코팅하여 물에 대한 접촉각 및 물방울 지름을 측정하고 물에 대한 내구성을 평가한 결과 접촉각은 10° 이하의 값을 가지고 물방울 지름은 4.743 mm이다. 물에 대한 내구성을 확인한 결과 Table 6에 나타난 바와 같이 처음 증류수를 분사하였을 때는 코팅표면에 물방울이 맺히지 않고 넓게 퍼지는 것이 보였지만 5회 반복하였을 때 필름 표면의 코팅이 대부분 물에 씻겨나가 물방울이 맺히는 것을 확인하였다. 키플링제로 사용한 PEGDE를 넣었을 때와 계면활성제만 코팅하였을 때를 비교해보면 내구성 실험 결과는 예상과는 달리 큰 차이를 나타내지는 않았다.

Table 6. Antifogging properties of B-1 coating solution

before	1st	5th
used. The photometric stability is constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere that may be of any size, but the area of any part of the sphere do not exceed 4.0% of the total area. The entrance and exit ports of the sphere shall be on the same great circle of the sphere and the angle between the two ports shall be 170°.	used. The photometric stability is constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere that may be of any size, but the area of any part of the sphere do not exceed 4.0% of the total area. The entrance and exit ports of the sphere shall be on the same great circle of the sphere and the angle between the two ports shall be 170°.	used. The photometric stability is constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere that may be of any size, but the area of any part of the sphere do not exceed 4.0% of the total area. The entrance and exit ports of the sphere shall be on the same great circle of the sphere and the angle between the two ports shall be 170°.

필름에의 부착성 향상을 위하여 또 다른 키플링제인 지방족인 Isophorone diisocyanate (IPDI) 와의 촉매로 dibutyltin dilaurate를 사용하여 우

레탄기를 도입하였다. 이 때 분자량이 300인 PEG를 6 wt% 추가적으로 주입하여 표면 경화를 보다 잘 일어 날 수 있도록 하여 C series 코팅액을 제조하였다.

Table 7. Compositions and antifogging properties of C series coating solutions with IPDI

Components	Composition (wt%)	
	C-1	C-2
IPDI	6	8
PEG _b -PPG _b -PEG	1	1
PEG 300	6	6
Span20	8	8
Tween20	8	8
Toluene	71	69
antifogging properties		
Contact angle (°)	8.7	15.5
Waterdrop diameter (mm)	3.6	3.1
Durability	15th ↑	15th ↑

코팅액 C-1에서의 계면활성제와 IPDI coupling제 사이의 반응을 확인하기 위한 적외선 분광 ATR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 (A)의 IPDI와 (B)의 polyol을 혼합한 (C)에서 두 물질들의 특징이 모두 나타나고 2260 cm⁻¹에서 높게 나타나는 isocyanate(-NCO) peak가 열처리 이후 줄어든 것으로 urethane 반응이 진행 된 것을 확인할 수 있었다. 상온에서 건조한 (D)와 70°C에서 건조한 (E)를 비교해보면 (D)에서 isocyanate (-NCO)기가 완전히 사라지지 않았고 (E)에서 3400 cm⁻¹의 -OH peak가 줄어든 것으로 보아 urethane 반응이 완결되려면 충분한 열처리가 필요한 것을 알 수 있었다. 그리고 (D)와 (E)의 1720 cm⁻¹ (C=O ester carbonyl stretching), 1540 cm⁻¹ (우레탄 N-H stretching), 1100 cm⁻¹ (C-O bending) peak가 urethane 반응이 진행됨에 따라 크게 늘어난 것을 확인하였다.

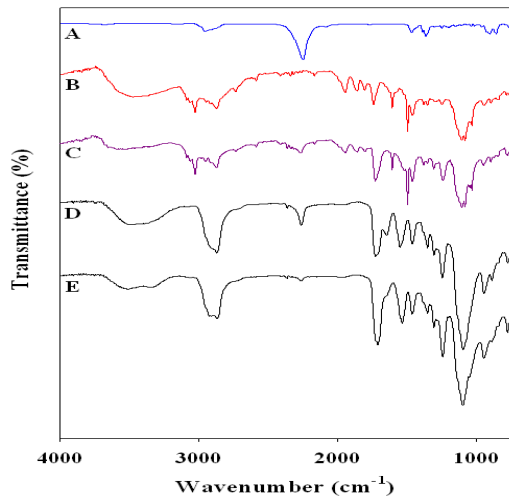


Fig. 3. FT-IR spectra of (A) IPID, (B) surfactants, (C) C-1, (D) drying at room temperature, and (E) drying at 70°C.

Table 7. Antifogging properties of C series coating solutions

	C-1	C-2
Before	used. The photometric stabi constant throughout the ser 7.1.3 Use an integrating the sphere may be of any areas do not exceed 4.0 % sphere. The entrance and same great circle of the sph rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at	used. The photometric stabi constant throughout the ser 7.1.3 Use an integrating the sphere may be of any areas do not exceed 4.0 % sphere. The entrance and same great circle of the sph rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at
1st	used. The photometric stabi constant throughout the ser 7.1.3 Use an integrating the sphere may be of any areas do not exceed 4.0 % sphere. The entrance and same great circle of the sph rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at	used. The photometric stabi constant throughout the ser 7.1.3 Use an integrating the sphere may be of any areas do not exceed 4.0 % sphere. The entrance and same great circle of the sph rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at
5th	used. The photometric stabi constant throughout the ser 7.1.3 Use an integrating the sphere may be of any areas do not exceed 4.0 % sphere. The entrance and same great circle of the sph rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at	used. The photometric stabi constant throughout the ser 7.1.3 Use an integrating the sphere may be of any areas do not exceed 4.0 % sphere. The entrance and same great circle of the sph rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at
10th	used. The photometric stabi constant throughout the ser 7.1.3 Use an integrating the sphere may be of any areas do not exceed 4.0 % sphere. The entrance and same great circle of the sph rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at	used. The photometric stabi constant throughout the ser 7.1.3 Use an integrating the sphere may be of any areas do not exceed 4.0 % sphere. The entrance and same great circle of the sph rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at
15th	used. The photometric stabi constant throughout the ser 7.1.3 Use an integrating the sphere may be of any areas do not exceed 4.0 % sphere. The entrance and same great circle of the sph rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at	used. The photometric stabi constant throughout the ser 7.1.3 Use an integrating the sphere may be of any areas do not exceed 4.0 % sphere. The entrance and same great circle of the sph rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at

제조된 2종의 코팅액(C-1, C-2)을 이용한 코팅도막의 방담 특성을 확인하기 위하여 물에 대

한 접촉각 및 물방울 지름을 측정하여 Table 6에 나타내었다. 그리고 코팅도막의 물에 대한 내구성을 확인하기 위해 일정량의 증류수를 분사하여 필름의 물방울 맺힘을 확인하고 Table 7에 나타내었다. 그 결과 IPDI의 함량이 8%인 경우 접촉각이 15.5° 로 6%일 때(8.7°)보다 높은 값을 가지며 물방울 지름도 3.06 mm 로 더 작은 값을 가지는 것을 확인하였다. 두 도막 모두 15회 이상 실험을 반복하여도 물방울이 맺히지 않고 물에 대한 높은 내구성을 가지는 것을 확인하였다.

3.3. PEG-*b*-PPG-*b*-PEG 함량에 따른 코팅도막의 방담 특성 변화

Table 8에 나타낸 바와 같이 PEG-*b*-PPG-*b*-PEG의 함량을 0에서 5 wt%로 다르게 배합하여 코팅액을 제조하였다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 코팅액의 점도는 PEG-*b*-PPG-*b*-PEG의 함량이 증가할수록 높았다. 그리고 도막의 친수 특성은 PEG-*b*-PPG-*b*-PEG가 1%일 때 가장 접촉각이 낮게 측정되었고 PEG-*b*-PPG-*b*-PEG의 함량을 더 높일수록 오히려 접촉각이 커지는 것을 확인하였다. 접촉각이 8.7° 로 가장 친수도가 높은 코팅액 C-1 용액을 공업적으로 활용하기 위하여 5배, 10배 희석시켜 용액의 점도를 측정 한 결과 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 5배 정도 희석하였을 때 거의 용제의 점도와 유사함을 확인할 수 있었다.

Table 8. Composition of coating solution(C series) with various amounts of block copolymer

Components	Composition (wt%)*			
	C-3	C-1	C-4	C-5
IPDI	6	6	6	6
PEG- <i>b</i> -PPG- <i>b</i> -PEG	0	1	2	5
Toluene	72	71	70	67
antifogging properties				
Contact angle (°)	15.3	8.7	10.5	11.3
Waterdrop diameter (mm)	3.16	3.59	3.73	3.30

* PEG300 6 wt%, Span20 8 wt%, Tween20 8 wt%

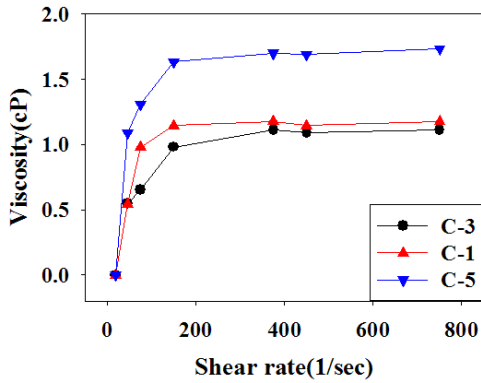


Fig. 4. Viscosities of coating solutions with various amounts of block copolymer.

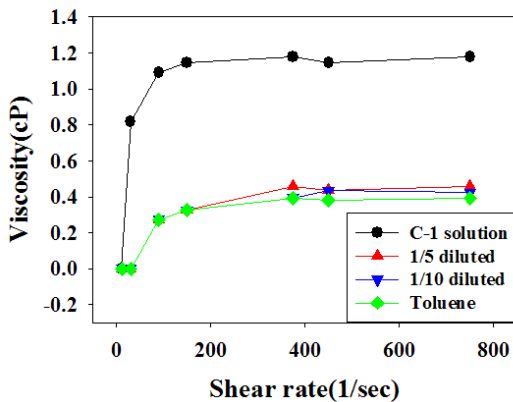


Fig. 5. Viscosity of C-1 solution and diluted solutions.

또한, 5배로 희석된 A1으로 코팅된 도막의 물에 대한 내구성을 확인하기 위해 90°로 세운 시편에 20 cm 거리에서 분무기를 이용하여 일정량의 증류수를 분사한 후 스팀 테스트 결과를 Table 9에 나타내었다. 이 경우 10회 반복하였을 때 물방울이 맺히는 것을 확인하였다.

끝으로, 코팅 전과 후의 PET film의 UV/vis 투과도를 측정된 결과 Fig. 6에 나타난 바와 같이 500 nm에서 2% 정도 떨어져서 투과도가 87%에서 85%로 약간 줄었으나, 투과도는 여전히 잘 유지되고 있음을 확인하였다.

Table 9. Antifogging properties of diluted C-1(1/5) coating solution

Film	Before	1st	5th	10th
no coated	used. The photometric stability constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere may be of any diameter do not exceed 4.0% of sphere. The entrance and exit same great circle of the sphere rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at the light trap in position, with		used. The photometric stability constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere may be of any diameter do not exceed 4.0% of sphere. The entrance and exit same great circle of the sphere rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at	
coated with Diluted C-1	used. The photometric stability constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere may be of any diameter do not exceed 4.0% of sphere. The entrance and exit same great circle of the sphere rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at	used. The photometric stability constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere may be of any diameter do not exceed 4.0% of sphere. The entrance and exit same great circle of the sphere rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at	used. The photometric stability constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere may be of any diameter do not exceed 4.0% of sphere. The entrance and exit same great circle of the sphere rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at	used. The photometric stability constant throughout the test. 7.1.3 Use an integrating sphere may be of any diameter do not exceed 4.0% of sphere. The entrance and exit same great circle of the sphere rad (170°) of arc between an angle of 0.14 rad (8°) at

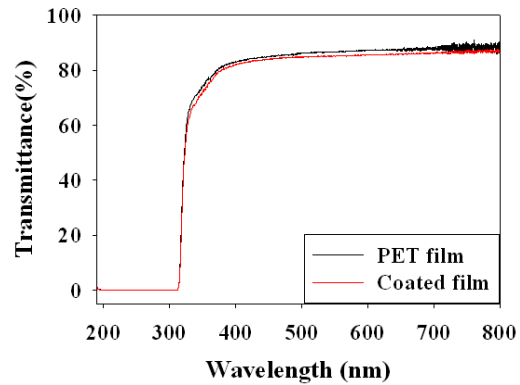


Fig. 6. UV/Vis transmittance of PET film before (upper) and after coating(lower) with diluted C-1.

4. 결론

무기산화물을 함유하지 않고 비이온계면활성제와 커플링제로만 구성된 간단한 코팅을 통하여 친수성을 대폭 향상시킬 수 있는 친수성 코팅액을 제조하여 PET 필름에 방담 성질을 부여하는 실험을 통하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 친수성 계면활성제와 소수성 계면활성제의 종류에 따른 코팅 도막의 방담특성 및 내구성 실험 결과 Span20과 Tween20의 비율이 5:5일 때 6.8°로 가장 낮은 접촉각을 가진다. 물에 대한 내구성은 5회 미만으로 물에 쉽게 씻겨나가 물방울이 맺히는 것을 확인하였다.

2. 내구성 및 부착성 향상을 위한 커플링제로 에폭시계인 PEGDE를 사용하여 계면활성제를 사용하였으나, 계면활성제만 코팅하였을 때와 비교해서 예상과는 달리 큰 차이를 나타내지는 않았다.
3. 비방향족인 IPDI를 사용하여 배합비가 IPDI가 6%, Span20과 Tween20이 각각 8%, PEG-*b*-PPG-*b*-PEG가 1%, PEG 300가 6%일 때 물에 대한 접촉각이 8.7°로 가장 낮은 값을 나타내며 친수성이 가장 우수하였다. 또한 부착성도 10회 정도로 향상시킬 수 있었다.
4. 블록공중합체 계면활성제인 PEG-*b*-PPG-*b*-PEG 함량에 따른 코팅 도막의 방담 특성 변화는 1 wt% 첨가일 경우 친수성에 가장 좋은 영향을 나타내었다.
5. 코팅 전과 후의 PET film의 UV/vis 투과도를 측정한 결과 500 nm에서 2% 정도 저하되어 투과도는 잘 유지되고 있었다.

감사의 글

이 연구에 참여한 연구자는 「BK21플러스 사업」의 지원비를 받았음.

References

1. V. Plasman, T. Caulier, and N. Boulos, Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films, *Plast. Addit. Compd.*, **7**, 30-33 (2005).
2. F. C. Cebeci, Z. Z. Wu, L. Zhai, R. ER Cohen, and M. F. Rubner, Nanoporosity-driven superhydrophilicity: A means to create multifunctional antifogging coatings, *Langmuir*, **22**, 2856-2862 (2006).
3. N. Nuraje, R. Asmatulu, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, Durable antifog films from layer-by-layer molecularly blended hydrophilic polysaccharides, *Langmuir*, **27**, 782-791 (2011).
4. J. A. Howarter, and J. P. Youngblood, Self-cleaning and next generation anti-fog surfaces and coating, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**(6), 455-466 (2008).
5. J. A. Howarter, and J. P. Youngblood, Self-cleaning and anti-fog surfaces via stimuli-responsive polymer brushes, *Advanced Materials*, **19**(22), 3838-3843 (2007).
6. M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, and A. Fujishima, The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst. *J. Mater. Sci.*, **34**, 2569-2574 (1999).
7. K. C. Song, J. K. Park, H. U. Kang, and S. H. Kim, Synthesis of Hydrophilic Coating Solution for Polymer Substrate Using Glycidoxypopyltrimethoxysilane, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 53-59 (2003).
8. A. K. N. Fadzeelah, Hydrophilic of SiO₂/TiO₂ double layers thin film prepared by sol-gel dip coating method, Published In Humanities, Science and Engineering Research (SHUSER), *IEEE Symposium on Date 2012*, 53-57 (2012).
9. J. Li, Y. Lu, P. Lan, X. Zhang, W. Xu, R. Tan, W. Song, and K.-L. Choy, Design, preparation, and durability of TiO₂/SiO₂ and ZrO₂/SiO₂ double-layer antireflective coatings in crystalline silicon solar modules, *J. Solar Energy*, **89**, 134-142 (2013).
10. M. Nakamura, Hydrophilic and photocatalytic properties of the SiO₂/TiO₂ double layers, *Thin Solid Films*, **496**(1), 131-135 (2006).
11. K. Tonooka, and N. Kikuchi, Super-hydrophilic and solar-heat-reflective coatings for smart windows, *Thin Solid Films*, **532**, 147-150 (2013).
12. J. K. Park and H. K. Klm, Development of TiO₂ Film for Hydrophilic Glass, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(1), 104-108 (2002).
13. E.-L. Amir, G. Salimeh, R. Azam, and G. Diba, Synthesis and morphological study on the nanocomposite hydrophilic coatings, *Appl. Surface Sci.*, **255**(11), 5746-5754

- (2009).
14. Dsm Ip Assets B.V., Hydrophilic coating comprising a polyelectrolyte, U. S. Pat. 8512795 B2 (2013).
 15. C.-C. Chang, F.-H. Huang, H.-H. Chang, T.-M. Don, C.-C. Chen, and L.-P. Cheng, Preparation of Water-Resistant Antifog Hard Coatings on Plastic Substrate, *Langmuir*, **28**(49), 17193-17201 (2012).
 16. T. Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **95**, 65-87. (1805). (from Wikipedia).
 17. S. Farris, L. Introzzi, P. Biagioni, T. Holz, A. Schiraldi, and L. Piergiovanni, Wetting of Biopolymer Coatings: Contact Angle Kinetics and Image Analysis Investigation *Langmuir*, **27**(12), 7563-7574 (2011).