

광학용 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸 기반의 코팅액 제조 및 특성 평가

강우규, 장건익 

충북대학교 재료공학과

Fabrication and Characteristics of Non-Solvent Silica-Acryl Monomer Hybrid Sol for Optical Device

Woo Kyu Kang and Gun Eik Jang

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

(Received February 13, 2019; Revised March 6, 2019; Accepted March 11, 2019)

Abstract: A solvent free, highly concentrated silica-acryl monomer hybrid sol was synthesized using aqueous colloidal silica as a precursor. The effects of the silica particle size, type of surface treatment agent employed, and silica content on the formation of the hybrid sol were systematically studied. The optical and physical properties of the coating solution prepared using the hybrid sol were also characterized. The viscosity of the hybrid sol tended to decrease as the particle size of the silica and the molecular weight of the surface treatment agent increased. The PET substrate coated with MPTMS-Mix (mixture, 70 wt%) solution showed the highest surface hardness (6 H) and low surface roughness ($R_a = 0.044 \mu\text{m}$), which could be attributed to an increase in packing density caused by the infiltration of small particles into the pores formed between larger particles.

Keywords: Non-solvent hybrid sol, Surface treatment, Transmittance, Roughness

1. 서론

투명 플라스틱 소재는 유연성, 경량성, 가공의 용이성, 우수한 내충격성 등의 뛰어난 장점을 갖고 있어서 광학용 유리 소재를 대신하여 디스플레이용 소재, 광학장치, 렌즈 등의 분야에서 폭넓게 활용되고 있다. 그러나 플라스틱 소재는 낮은 표면 경도, 취약한 마모성 및 낮은 내열성 등 단점을 갖고 있다. 최근 이러한 단점을 해결하기 위해 졸-겔법을 이용하여 무기 입자를 포함하고 있는 하이브리드 복합체들이 다양한 코팅 산

업분야에 응용되고 있다 [1-3].

이와 같은 하이브리드 복합체는 상의 크기가 점차 작아져서 마이크론 영역 이하로 작아지면 거시적인 크기의 상으로 구성된 복합체에서 발현될 수 없는 새로운 효과들이 나타나게 된다. 이와 같은 나노 입자들이 균일하게 분산되어 있는 나노 하이브리드 복합체는 새로운 특성의 재료를 개발할 수 있게 하였다. 구성요소의 상의 크기가 더욱 작아져서 상의 구분이 없어지고 상들이 분자 구조적으로 결합되는, 원소의 분자복합체와 같은 경우 상분리 없이 분자 구조적으로 균일한 재료가 된다. 이와 같은 분자구조체를 유무기 하이브리드 재료라고 칭하고, 세라믹(무기물)의 화학제조공정인 졸-겔 공정을 이용하여 용이하게 유무기 하이브리드 재료를 제조할 수 있다 [3-8].

최근 연구에서 알록사이드를 가수분해하여 유무기

✉ Gun Eik Jang; gejang@chungbuk.ac.kr

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.
 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.

하이브리드 졸을 제조하는 응용연구가 많이 진행되고 있지만, 이러한 유무기 하이브리드 졸은 가수분해 시, 필연적으로 존재하는 수분, 용제가 잔존하고, 모노머와 화학적으로 결합이 어려울 뿐만 아니라 출발원료의 가격이 고가 때문에 산업화되기 어려운 단점이 있었다 [9,10]. 출발원료를 알콕사이드 대신 수성 colloidal silica를 사용한 코팅액으로 내마모성과 경도 등의 효과를 향상시킨 연구 결과가 보고되었지만, 수분이나 기타 용제를 함유함으로써 [9,10] 기재에 코팅 시 용제의 휘발에 따른 환경 문제 및 후박 코팅에 어려움이 있어 그 응용에 한계가 있었다 [11-17].

본 논문에서는 수성 colloidal silica로부터 수분과 용제를 포함하지 않는 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸을 합성하였다. 수계 colloidal silica의 입자 크기, 표면처리제의 종류, 표면처리제의 농도와 같은 공정변수가 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 또한 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸에 광개시제를 혼합하여 입자의 크기에 따른 코팅막의 표면경도, 부착력을 고찰하였다.

2. 실험 방법

무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 출발원료로 수성 colloidal silica (D_{50} : 20 nm, 60 nm, 90 nm, 실리카 함량: 30 wt%, Grace사)는 시판되는 제품을 사용하였고, 실리카 졸의 표면처리하기 위한 Vinyl-trimethoxy silane (VTMS, Aldrich, 98%), Methacryloxypropyl trimethoxy silane (MPTMS, ShinEtsu, 99.5%), Acryloxypropyl trimethoxy silane (ACPTMS, ShinEtsu, 98%)은 별도의 정제 없이 사용하였으며, 모노머인 Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA, ENTIS사)는 공업용을 정제 없이 사용하였다.

제조공정은 그림 1에서와 같이 실리카 졸을 이온교환한 후 isopropyl alcohol 분위기로 전환하였다. 이후 silane coupling agent로 표면처리하고 evapoating을 통해 solvent를 제거함으로써 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸을 완성하였다.

20 nm, 60 nm, 90 nm의 입자를 갖는 수성 colloidal silica를 각각 강산성 양이온교환수지(SCR-B type)에 통과시켜 pH 2~4를 갖는 산성 colloidal silica로 제조하였다.

산성 colloidal silica을 표면처리 후에 isopropyl

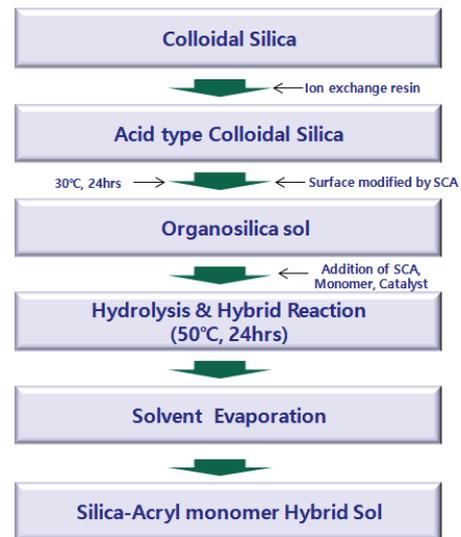


Fig. 1. Flow chart for preparation of hybrid coating sol.

alcohol 상태인 organosilica sol을 제조하였다. 이때의 실리카 농도는 30%이며, 실리카 입자의 크기에 따라 옅은 하늘색에서 백색의 색상을 나타내었다.

각 표면처리제는 실리카 1 mol당 0.1 mol, 촉매인 HCl은 표면처리제 1 mol당 0.005 mol을 투입하고, 각 함량별로 TMPTA를 투입하여 50°C에서 24시간 동안 가수분해 및 하이브리드화를 하였다.

하이브리드 졸 내에 실리카의 함량이 각각 50 wt%, 60 wt%, 70 wt% 되도록 증발법을 통해 용제를 제거하여 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸을 제조하였다.

각 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸에 UV 광개시제(Irgacure 184, BASF사)만 0.1 wt% 첨가하여 UV 경화형 도료를 제조하여 PET 필름에 코팅하고 1,000 mJ의 광량으로 UV 경화하여 15 μ m 정도 두께의 코팅막을 제조하였다.

합성된 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 점도는 Viscometer (Brookfield사, DV II pro), 투과도는 Spectrophotometer (Conica Minolta사, CM-3500d), 졸 내의 실리카 함량은 TG-DSC (Hitachi사, STA7200RV), FT-IR은 FT-IR (Thermofisher scientific사, Nicolet 6700)를 이용하여 측정하였다. 무용제 하이브리드 졸을 이용하여 코팅한 코팅막의 막강도는 PENCIL HARDNESS TESTER (금강기기사), 광투과율은 UV-visible Spectrophotometer (JASCO사, V-770), 표면거칠기(Ra) 분석은 Laser Microscope (Olympus사, OLS40-SU)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 특성

TMPTA의 함량을 조절하여 실리카 농도가 50 wt%, 60 wt%, 70 wt%인 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸을 각각 제조하였다. 평균입경 20 nm를 갖는 실리카 졸에 VTMS를 표면처리하여 제조된 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸은 실리카 농도 50 wt%, 60 wt% 상태에서는 원활하게 제조되었으나 70 wt% 농도에서는 겔 형태로 제조되었다. 평균입경 60 nm, 90 nm를 갖는 실리카 입자에서는 3가지 농도(50 wt%, 60 wt%, 70 wt%)에서 모두 양호하게 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸이 제조되었다. 그림 2는 표면처리제를 VTMS, ACPTMS, MPTMS로 처리한 하이브리드 졸의 점도를 나타내었다. 무용제

실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 점도는 MPTMS (분자량: 290.4), ACPTMS (분자량: 234.3), VTMS (분자량: 148.2) 순으로 높았으며, 이는 표면처리제의 분자량이 클수록 실리카와 TMPTA를 연결하는 유기물 간의 연결 고리가 길어져 유동성이 증가한 것으로 판단된다. 즉, VTMS보다는 ACPTMS이 분자량이 더 크고, ACPTMS보다는 MPTMS가 더 긴 유기물 간의 연결 고리를 가지고 있어 표면처리 실리카의 표면과 TMPTA를 연결함에 있어 유동성이 훨씬 증가되고 따라서 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 점도가 낮아지는 것으로 사료된다. 실리카의 입경에 따른 점도를 보면 입경이 클수록 점도는 낮아지는 것을 확인할 수 있는데 이는 실리카의 입경이 클수록 비표면적이 작아지고 따라서 표면의 단위면적당 표면처리제의 반응성이 높아지기 때문에 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 유동성 구현에는 유리한 것으로 판단된다.

그림 3은 표면처리를 VTMS, ACPTMS, MPTMS로 처리한 하이브리드 졸의 입도 분석 결과이다. 표면처리

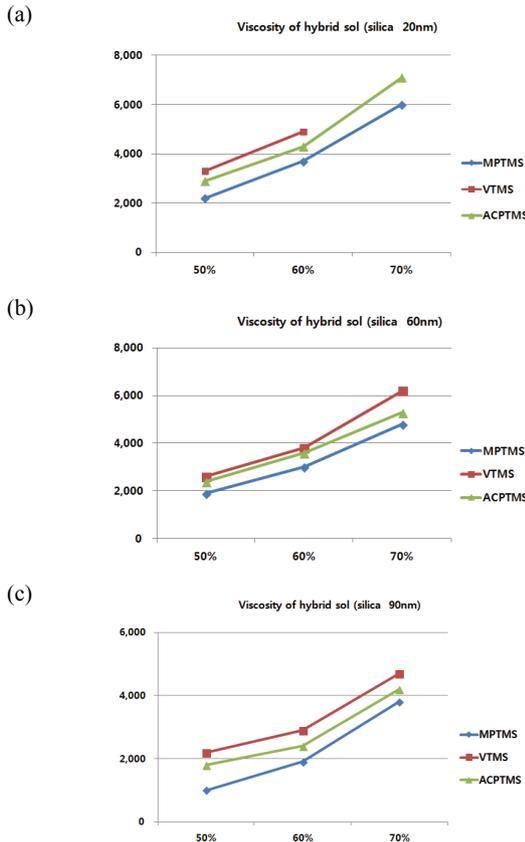


Fig. 2. Viscosities of hybrid sol as a function of particle size of silica. (a) Particle size of silica: 20 nm, (b) particle size of silica: 60 nm, and (c) particle size of silica: 90 nm.

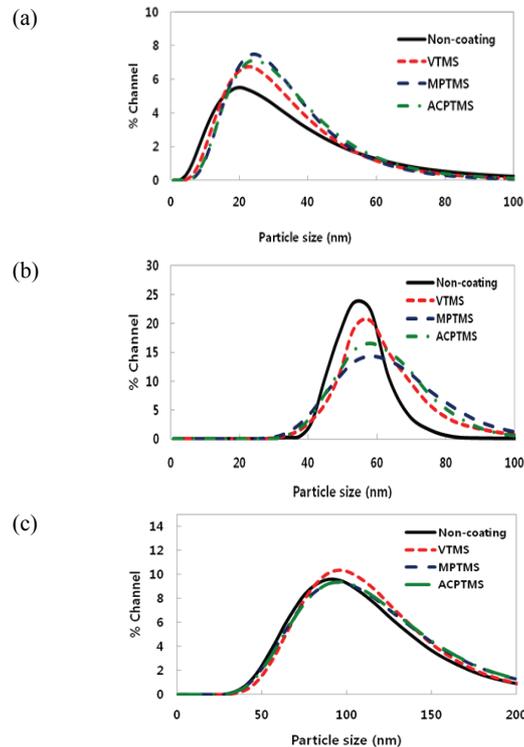


Fig. 3. Particle size distributions of hybrid sol with various surface treatment agent. (a) Particle size of silica: 20 nm, (b) particle size of silica: 60 nm, and (c) particle size of silica: 90 nm.

Table 1. Transmittance of hybrid sol.

Sample No.	Particle size (nm)	Surface treatment	Silica (wt%)	Transmittance (%)
MPT2070	20	MPTMS	70	88.86
MPT6070	60	MPTMS	70	87.30
MPT9070	90	MPTMS	70	86.69

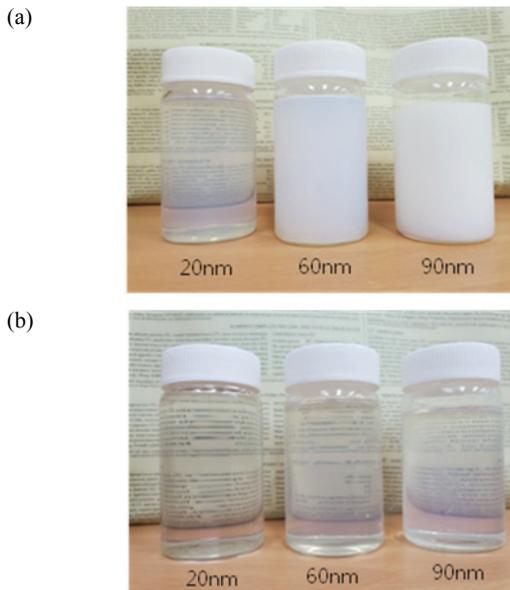


Fig. 4. Photograph of colloidal silica and hybrid sol. (a) Colloidal silica and (b) non-solvent hybrid sol.

제의 종류 및 입자 크기에 관계없이 하이브리드 졸의 입도가 수성 실리카 졸의 입도보다 약간 값을 나타내었다. 이는 표면처리제가 입자의 표면에 부착되어 입도 측정 시 입체장애 효과에 따른 것으로 판단된다.

각 조성의 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 광특성을 확인하기 위해 투과도 분석을 진행하였다. MPTMS 표면처리된 실리카 농도 50%, 60%, 70%의 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 투과도는 표 1에서 보이는 것처럼 86~89% 정도로 높게 나타났다.

그림 4는 원료인 수성 콜로이드 실리카와 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 외관 사진이다. 수성 콜로이드 실리카의 입경은 커질수록 유백색을 띠는 것과 달리 하이브리드 졸은 입경에 관계없이 투명하게 나타났다. 이는 무용제 실리카-아크릴 모노머 하

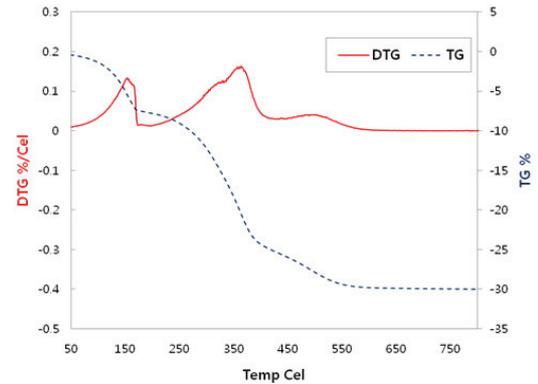


Fig. 5. TG/DTG graph of MPT2070 hybrid sol.

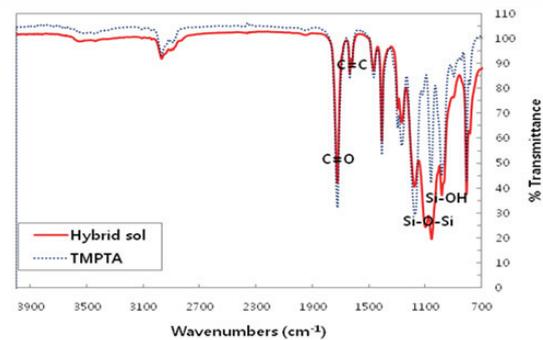


Fig. 6. FT-IR of TMPTA and hybrid sol.

이브리드 졸과 실리카(RI 1.45)와 TMPTA (RI 1.473)의 굴절률 차가 비슷하기 때문에 판단된다.

그림 5는 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸(MPT2070)의 TG-DSC 분석 결과이다. 800°C까지 5°C/min로 승온하여 강열 감량을 측정하였고, 실리카의 함량이 약 70 wt%인 것을 확인하였다. 300~500°C 구간에서 유기물인 TMPTA가 분해되면서 중량 감소가 발생하는 것으로 판단된다.

그림 6은 모노머인 TMPTA와 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 FT-IR 분석이다. 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸은 모노머에서 확인되는 1,730 cm⁻¹ 근처의 C=O의 신축 진동에 의한 피크와 1,640 cm⁻¹ 근처에서 나타난 C=C의 신축 진동에 의한 흡수피크의 강도가 낮게 나타났다. 반면, 1,080 cm⁻¹과 1,120 cm⁻¹ 근처에서 Si-O-Si의 비대칭 신축 진동에 의한 흡수피크가 확인되었으며, 775 cm⁻¹ 근방에서도 Si-O-Si의 대칭 신축 진동에 의한 흡수피크가 나타났다. 하지만 910 cm⁻¹ 근처에서는 Si-OH 결합에 관련한 흡수피크는 현저히 줄어들었다. 이는 Bae [15]

나 Park [16]의 연구 결과에서 제조된 하이브리드 졸은 단순히 모노머와 실리카가 물리적으로 혼합되어 있는 것이 아닌 화학적인 복합체로 형성되었기 때문에 판단된다.

3.2 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 코팅액이 적용된 코팅층의 특성

표 2는 PET 필름에 UV 경화한 각 조성의 코팅막 연필 경도(ASTM3363에 근거)와 부착력(ASTM3359에 근거) 값이다 [18,19]. 실리카를 포함하는 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 코팅막이 TMPTA 단독 코팅막보다 높은 표면경도를 나타내었는데, 이는 실리카, 표면처리제 및 TMPTA가 UV 경화 시 유무기 하이브리드화하여 3차원 네트워크 구조의 화학적 결합이 이루어졌기 때문인 것으로 판단되며, 입자 크기 및 실리카 함량에 따른 표면경도는 실리카 입경이 작을수

록, 실리카 농도가 높을수록 높게 나타났다. 특히 3종의 입경을 혼합한 시편(MPTMS-Mix 70)이 가장 높은 경도치를 보였는데 이는 큰 입자 공극 사이에서 작은 입자로 인한 충전율이 향상시켰기 때문이다. 실리카 함량이 50 wt%인 시편에서는 박리 현상이 일부 발견되었지만 부착력은 전반적으로 우수하게 나타났다.

그림 7은 각 조성의 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸 코팅막의 투과율 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 코팅막의 투과율은 입자 크기에 관계없이 큰 차이가 없음을 나타내었다. 이것은 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸 내에서 입자들이 응집 없이 균일하게 분산되었기 때문에 판단된다.

그림 8은 각 조성의 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸 코팅막의 3차원 전자현미경 사진이다.

Table 2. Pencil hardness and adhesion of silica hybrid coated on PET film.

Sample No.	Pencil hardness	Adhesion
TMPTA	HB	0B
MPTMS 2050	3H	1B
MPTMS 2060	4H	0B
MPTMS 2070	5H	0B
MPTMS 6050	2H	1B
MPTMS 6060	3H	0B
MPTMS 6070	4H	0B
MPTMS 9050	2H	1B
MPTMS 9060	2H	0B
MPTMS 9070	3H	0B
MPTMS-Mix 70	6H	0B

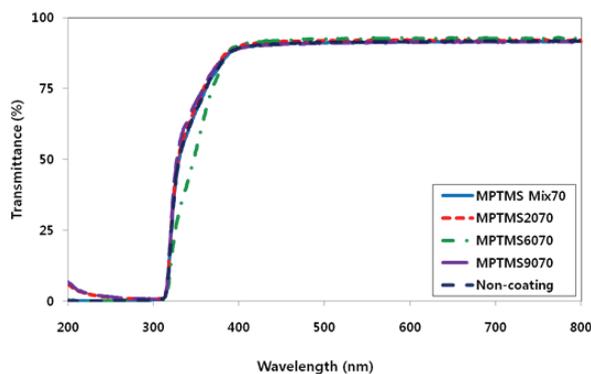


Fig. 7. Optical transmittance of silica hybrid coated on PET film in visible wavelength range.

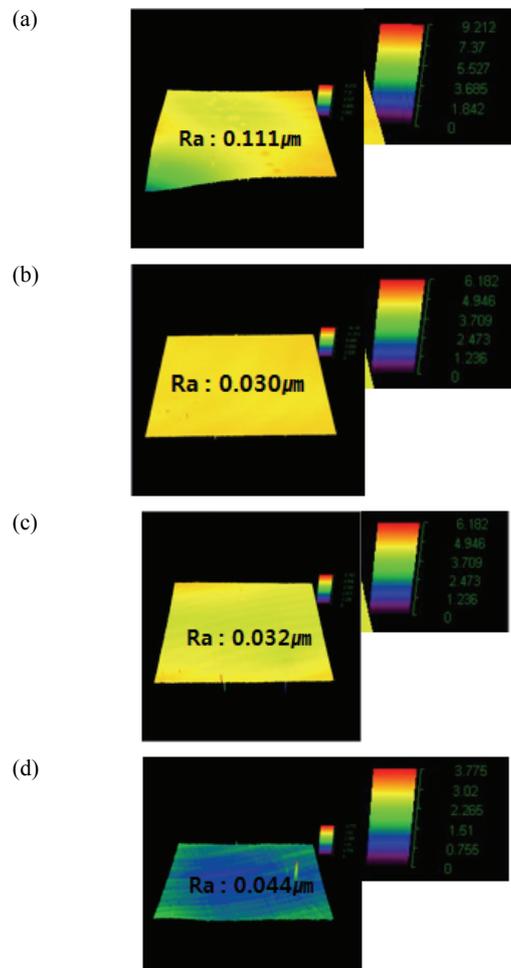


Fig. 8. 3D microscope photograph of silica hybrid coated on PET film. (a) MPTMS 2070, (b) MPTMS 6070, (c) MPTMS 9070, and (d) MPTMS-Mix 70.

사진에서처럼 MPTMS 2070 (20 nm, 70 wt%)인 코팅막(a)의 표면거칠기(Ra)가 0.111 μm 로 입자크기가 더 큰 MPTMS 6070 (60 nm, 70 wt%), MPTMS 9070 (90 nm, 70 wt%), MPTMS-Mix 70 (복합입도, 70 wt%)의 코팅막보다 오히려 2배 이상 높은 값을 나타냈다. 이는 입자크기가 작아짐에 따라 점도가 증가하고 코팅액의 유동성이 감소하여 동일 경화조건에서 코팅막의 표면 거칠기가 높아진 것으로 판단된다. 따라서 코팅막의 막 강도를 높이고 균일한 코팅막을 형성하기 위해서는 입자 크기를 세분화하고 복합화하는 기술이 추가적으로 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 성 colloidal silica을 전구체로 하여 무용제 실리카-아크릴 모노머 고농도 하이브리드 졸을 합성한 후, UV 코팅액으로 제조하였다. 실리카의 입자 크기, 표면처리제의 종류, 실리카의 함량 등과 같은 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸의 제조에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다. 또한, 합성된 하이브리드 졸을 이용하여 코팅막을 제조한 후 필름의 투과율과 표면거칠기 등을 평가하였다. 실리카의 입자 크기가 커지고 표면처리제의 분자량이 증가함에 따라, 하이브리드 졸의 점도는 낮아지는 경향을 보였다. 실리카의 함량이 70 wt%인 경우 표면처리제로 MPTMS를 사용하고 실리카의 입자크기가 90 nm인 하이브리드 졸(MPTMS 9070)의 점도가 4,200 cps로 가장 낮았다. 하이브리드 졸의 FT-IR 그래프에서 910 cm^{-1} 근방에서는 Si-OH 결합에 관련한 흡수피크는 없었으며, 1,400 cm^{-1} 근방에서 Si-C 결합에 관련한 흡수피크가 분석되었다. 따라서 제조된 하이브리드 졸은 단순히 모노머와 실리카가 단순히 혼합되어 있지 않고 화학적으로 결합된 복합체임을 확인하였다. 무용제 실리카-아크릴 모노머 하이브리드 졸에 UV 광개시제를 0.1 wt% 첨가하여 UV 경화형 코팅액을 제조한 PET 필름 위에 코팅하였다. 1,000 mJ의 광량으로 UV 경화하고 15 μm 두께의 코팅막을 제조한 후 표면경도 및 표면거칠기를 평가하였다. 측정 결과, MPTMS-Mix 70 (복합입도, 70 wt%) 시료의 코팅막이 가장 높은 표면경도(6 H)와 낮은 표면거칠기(Ra, 0.044 μm)를 나타냈다.

ORCID

Gun Eik Jang

<https://orcid.org/0000-0002-0862-8543>

REFERENCES

- [1] M. Menning, P. W. Oliveira, and H. Schmidt, *Thin Solid Films*, **351**, 99 (1999).
- [2] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **178**, 302 (1994).
- [3] J. M. Urrega, M. C. Matias, V. Lorenzo, and M. U. de la Orden, *Mater. Lett.*, **45**, 293 (2000).
- [4] G. H. Hsiue, Y. L. Liu, and H. H. Liao, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 986 (2001).
- [5] G. Bonilla, M. Martínez, A. M. Mendoza, and J. M. Widmaier, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2977 (2006).
- [6] T. H. Kim, L. W. Jang, D. C. Lee, H. J. Choi, and M. S. John, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 191 (2002).
- [7] C. Agashe, B. R. Marathe, M. G. Takwale, and V. G. Bhide, *Thin Solid Films*, **164**, 261 (1988). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90146-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90146-0)]
- [8] A. Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreiholz, B. Bläsi, A. Heinzl, D. Sporn, W. Döll, and V. Wittwer, *Thin Solid Films*, **351**, 73 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(98\)01780-5](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(98)01780-5)]
- [9] S. K. Oh, *Thesis, Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coating Solutions by Sol-Gel Method*, Kunyang University, Nonsan (2009).
- [10] O. H. Park, Y. J. Eo, Y. K. Choi, and B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 235 (1999).
- [11] D. H. Son, Korea University of Technology and Education (2006).
- [12] H. E. Bergna and W. O. Roberts, *Surfactant Sci. Ser.*, **131**, 139 (2006).
- [13] Y. J. Ji, Y. J. Shin, Y. R. Shin, J. Y. Kim, Y. S. Yoon, and J. S. Shin, *J. Adhesion Interface*, **7**, 10 (2006).
- [14] 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).
- [15] O. H. Park, Y. J. Eo, Y. K. Choi, and B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **16**, 235 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1008717219952>]
- [16] D. H. Son, D. S. Kim, S. H. Lee, S. H. Kim, G. D. Lee, and S. S. Park, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 53 (2012).
- [17] S. K. Oh, J. S. Chung, B. S. Lee, and K. C. Song, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 274 (2008).
- [18] ASTM D 3363, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test", ASTM International.
- [19] ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test", ASTM International.