

아크릴레이트 변성 나노실리카에 의한 고경도 하드 코팅액 제조

황송혜 · 강두환 · 강호종[†]

단국대학교 고분자공학과

(2015년 12월 31일 접수, 2016년 2월 29일 수정, 2016년 3월 4일 채택)

Modified Nano Silica by Acrylate for High Performance 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 December 31, 2015; Revised February 29, 2016; Accepted March 4, 2016)

초록: 나노실리카 표면을 아크릴레이트로 개질한 후 이를 상업용 아크릴레이트 하드코팅액에 첨가하여 유무기하이브리드 하드 코팅액을 제조하고 UV 경화에 의하여 PET 필름에 코팅한 후 도막의 물성을 살펴보았다. FTIR 실험 결과, 나노실리카 표면의 하이드록실기 감소를 확인하여 하이드록실기가 아크릴레이트로 치환되었음을 알았다. 아크릴레이트 하드 코팅액과 아크릴레이트로 개질된 나노실리카의 유무기하이브리드 UV 경화에 의하여 표면 연필경도와 내마모성 증가를 확인하였으며, 또한 개질된 나노실리카 첨가는 광투과 특성에는 영향을 미치지 않는 반면, 표면 거칠기 증가에 따른 광산란에 의하여 헤이즈가 증가함을 알았다.

Abstract: The surface modification of nano silica was carried out with acrylate and then organic/inorganic hybrid coating material was prepared using commercially available acrylic hard coating material with the modified nano silica. UV curing was carried out for the prepared coating material on poly(ethylene terephthalate) (PET) film and physical properties were evaluated. FTIR results show that the hydroxyl groups on the surface of nano silica were successfully modified with acrylate. It was found that inorganic/organic UV curing between acrylate and acrylate modified nano silica resulted in the improvement of surface hardness and anti-scratching behavior with maintaining optical transmittance but the increase of haze was noticed due to the increase of light scattering on the rough surface by nano silica.

Keywords: nano silica, modification, organic/inorganic hard coating, pencil hardness, transmittance.

서 론

모바일 디스플레이 사용 증가에 따라 다양한 사용 환경에서 디스플레이를 보호할 수 있는 하드코팅 소재에 대한 관심이 증가되고 있다.¹ 디스플레이용 하드코팅 소재는 우수한 경도와 광학투과도를 동시에 가져야 한다. 우수한 광투과 특성을 위하여 광경화용 아크릴레이트 수지가 하드코팅 재료로 널리 사용되어 왔으나, 최근 기관으로 사용되는 고분자 필름 두께가 얇아지며 동시에 기관 유연성이 중요해짐에 따라 코팅소재의 우수한 휨성과 경도 개선이 절실히 요구되고 있다.²

경도 개선을 위하여 다양한 관능기를 갖는 아크릴레이트를 사용한 하드코팅 소재가 개발되었으나,³ 유기소재만으로 두께가 얇은 고분자 필름 코팅에서 원하는 경도 증가를 만족시

키기에는 한계가 있다. 이를 극복하기 위하여 유무기 하이브리드를 이용한 하드코팅 소재의 개발이 진행되고 있다.⁴ 유무기하이브리드 코팅제는 전구체 분자의 가수분해와 축합반응으로 3차원적 구조를 갖는 무기산화물을 얻는 졸-겔 반응이 일반적으로 적용된다.⁵ 졸-겔 반응으로 얻어진 화합물은 높은 경도와 내열성 그리고 다양한 알콕사이드 물질을 혼합하여 광흡수, 전도성 등 다양한 기능성을 부여할 수 있어 전자재료용 코팅재료로 널리 사용되어지고 있다.⁶ 하지만, 얻어지는 3차원적 구조물은 상대적으로 brittle하여 유연성을 갖는 고분자 필름에 적용하여 휨성이 우수한 기관을 제조하기 위한 코팅제로 사용하기에는 문제점이 있다.

나노실리카는 물리화학적 특성이 우수하여 다양한 정밀화학공업에 널리 사용하며 특히 플라스틱에 혼합하여 기계적 및 유변 물성을 조절하는 첨가제로 널리 사용되고 있다.^{7,8} 나노실리카는 Stöber법,⁹ 졸 침전법¹⁰ 그리고 침강법¹¹ 등에 의하여 제조될 수 있으며 제조된 나노실리카의 표면은 하이드록실기로 구성되어 있어 대기 중의 수분에 의한 응집, 유동성 감

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dankook.ac.kr

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

소 그리고 고분자와의 혼합에 의하여 분산성 등에 많은 문제점을 갖기 때문에 표면 개질이 필수적이다. 나노 실리카의 표면을 개질하는 방법으로는 alkylchlorosilane과 탈염산 반응을 통한 Si-O-Si 결합 형성,¹² 실리카 표면의 하이드록실기를 thionyl chloride로 치환시켜 SiCl기에 Grignard 시약을 반응시키는 방법,¹³ 알코올과의 탈수 축합 반응을 통한 에테르 결합 형성¹⁴ 그리고 친수성의 나노실리카의 하이드록실기를 알킬기나 아릴록시 그룹으로 치환하는 에스테르화 반응이¹⁵ 대표적이다.

본 연구에서는 나노실리카의 표면을 실란커플링제를 이용하여 아크릴레이트기로 개질하여, 이를 UV 경화용 아크릴계 코팅제에 첨가하여 유무기 하이브리드 코팅제를 제조하고 이를 PET 필름에 코팅하여 코팅 표면의 경도 및 광학특성 그리고 내마모성을 함께 살펴보았다.

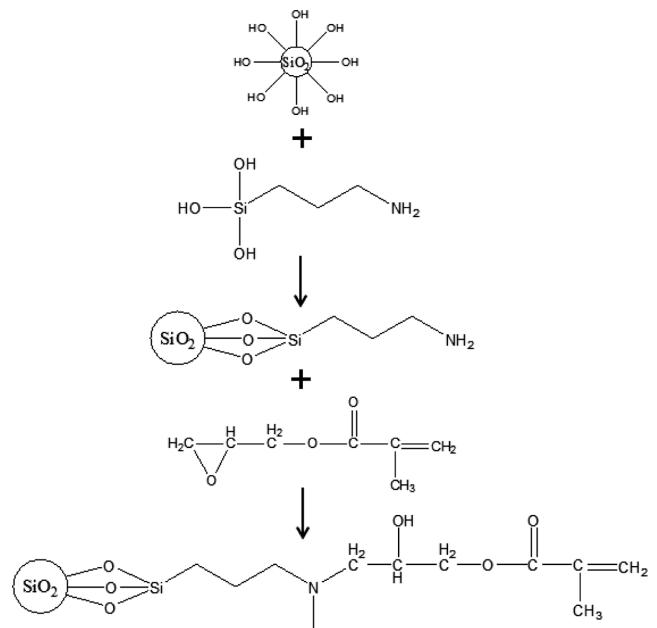
실 험

재료. 본 연구에서는 Evonik Degussa사의 Aerosil 90(평균 1차 입경 20 nm, 표면적 90 m²/g)의 나노실리카를 150 °C의 건조오븐에서 3시간 건조하여 사용하였다. 표면개질 용매는 에탄올(Duksan)과 증류수(Samchun) 및 tetrahydrofuran(THF, 99.0%, Duksan)을 사용하였다. 실란커플링제인 (3-aminopropyl) trimethoxysilane(TMS)는 Gelest사에서 공급받았으며 glycidyl methacrylate(GMA)는 Duksan에서 공급받아 그대로 사용하였다. 아크릴레이트 하드 코팅제는 Don사의 UH200을 공급받아 사용하였다.

나노실리카의 표면개질. 250 mL 2구 플라스크에 온도계, 분액 깔대기를 장치하고 에탄올 80 mL과 증류수 20 mL를 혼합하여 넣은 후, 나노실리카 2 g에 TMS를 1-3배로 혼합하여 10분 동안 적가하면서 25 °C에서 0.5~2시간 동안 교반하여 TMS로 표면 개질된 나노실리카를 얻고 이를 동결건조기로 냉동 건조하였다. TMS로 표면이 개질된 나노실리카 1 g과 THF 100 mL를 넣은 후 초음파 분쇄기로 1시간 동안 분산시킨 후 GMA를 나노실리카에 1-3배 혼합 후 30분 동안 격렬하게 교반하여 아크릴기가 도입된 나노실리카를 얻고 이를 동결건조기로 건조하여 아크릴코팅제의 첨가제로 사용하였다(Scheme 1).

표면이 개질된 나노실리카는 Thermo Scientific사 FTIR을 이용하여 1300~1000 cm⁻¹에서의 Si-O-Si의 흡수피크와 3739 cm⁻¹에서의 Si-OH 흡수피크를 확인하고 Si-O-Si의 흡수피크 면적비를 기준으로 Si-OH 피크 변화를 상대 비교하여 나노실리카 표면에 고립된 OH 기가 TMS와 반응하여 생긴 피크 면적 감소를 확인하였다.¹⁶

유무기하이브리드 하드코팅 막 제조. 아크릴기로 표면 개질된 나노 실리카를 상업용 아크릴계 코팅제에 각각 1-5 wt% 씩 첨가한 후 초음파분산기를 이용하여 1시간 30분간 초음



Scheme 1. Modification of nano silica by TMS and GMA.

파 분산하여 유무기 하이브리드 코팅제를 제조하였다. 제조된 코팅제를 #14 wire bar를 이용하여 PET 필름(SK사, 두께 100 μm) 위에 코팅한 후 진용엔지니어링(Korea)사의 UV 경화장치를 이용하여 60 lux 수은 램프 광원, 3 m/min의 속도로 UV 광 경화 과정을 거쳐 10 μm 두께로 유무기하이브리드 코팅된 PET 필름을 얻었다.

코팅된 필름의 물성 측정. 코팅된 PET 필름의 연필경도는 Core Tech. 사의 연필경도계(pencil hardness tester, CT-PC2)를 사용하여 KS MISO 15184 방법으로 측정하였다. Mitsubishi사의 Uni 연필(2B~8H)의 끝을 90°로 마모시킨 후 750 g의 하중 아래 120 mm/min로 코팅 표면을 긁은 후 표면의 scratch가 생기지 않는 가장 높은 값을 측정하여 나타내었다. 표면 내마모성은 코팅된 필름을 wool을 이용하여 일정한 힘으로 45초 동안 100회 왕복하여 긁은 후 표면의 scratch의 발생 유무를 확인하였다. Scratch가 나타날 경우 X, 나타나지 않을 경우 O로 표시하였다.

코팅한 필름의 광투과도를 측정하기 위해 Perkin-Elmer 사의 UV-visible spectroscopy(Lambda 950)를 사용하였다. 380 ~780 nm의 파장 영역에서 투과율을 측정하여 580 nm에서의 광투과도를 나타내었다. 헤이즈는 UV-visible spectroscopy에 적분구를 장착하고 전보에서와 같이 네 가지 투과 패턴을 측정하여 계산하였다.¹⁷

코팅 필름의 표면 특성을 확인하기 위하여 표면 거칠기는 VEECO Instrument 사의 박막 두께 측정기(surface profiler, D150)를 사용하여 코팅된 표면 거칠기를 7회 측정 후 평균치를 나타내었다.

결과 및 토론

Figure 1에 나노실리카(a) 및 표면을 TMS로 개질한 나노실리카(b, c, d)의 FTIR spectra를 나타내었다. 3739 cm^{-1} 에서의 나노실리카 표면에 고립된 Si-OH의 흡수피크를 확인하였으며, 반응 시 TMS의 첨가가 많아질수록 Si-OH의 흡수피크가 감소함으로 보아 나노실리카 표면에 고립된 OH가 TMS에 의하여 개질되었음을 알았다.

Figure 2에 나노실리카와 TMS의 반응조건이 표면 개질에 미치는 영향을 확인하기 위하여 각 반응조건에서 얻어진 FTIR Si-O-Si 흡수피크의 면적 값을 1로 변환하여 고정시키고, 그에 따른 각각의 3739 cm^{-1} 에서의 Si-OH의 흡수피크의 면적 값을 비교하여 반응전의 나노실리카의 Si-OH를 100%로 하여 이들의 감소 정도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 TMS의 양이 증가할수록, 그리고 반응시간이 증가할수록 나노실리카 표면에 고립된 OH기가 TMS로 개질되어 나노실리카 표면 개질에 의하여 생긴 아민기가, Scheme 1에서 보는 바와 같이 GMA와 반응이 더 잘 이루어지며, 따라서 개

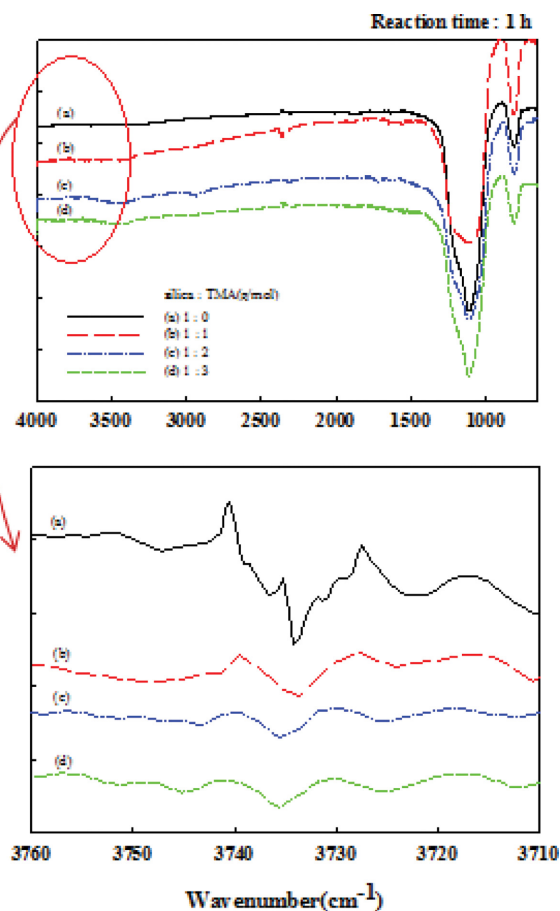


Figure 1. FTIR spectra of nano silica (a); modified nano silica by TMS (b, c, d).

질된 나노실리카 표면에 아크릴레이트기가 더 많이 존재할 것으로 예측된다.

Figure 3에 TMS로 개질된 나노실리카 표면을 GMA로 개질한 나노실리카의 FTIR spectra를 개질 전의 나노실리카와 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 1730 cm^{-1} 에서 C=O의 흡수피크, $1610\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=C 흡수피크를 확인하여 표면이 아크릴레이트로 개질되었음을 알았다.

Figure 4와 Table 1에 나노실리카와 TMS의 반응시간을 달리하여 아크릴레이트로 변성된 나노실리카를 첨가한 유무기 하이브리드 코팅제를 이용하여 PET 필름에 코팅한 도막의 연필경도와 내마모 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 개질 전의 나노실리카는 1 H의 연필경도를 보이는 반면, 아크릴레이트로 개질된 나노실리카를 첨가하는 경우 2 H의 연필경도를 보였다. 이와 함께 내마모 특성은 개질전의 나노실리카를 첨가하면 나노실리카의 함량을 증가시켜도 내마모성이 증가하지 않으나, 개질된 나노실리카를 첨가하면 개

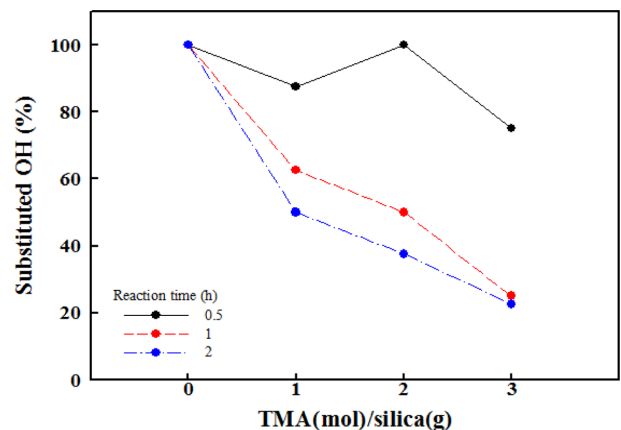


Figure 2. Effect of reaction time and TMS/silica ratio on the modification of hydroxyl group by TMS on nano silica surface.

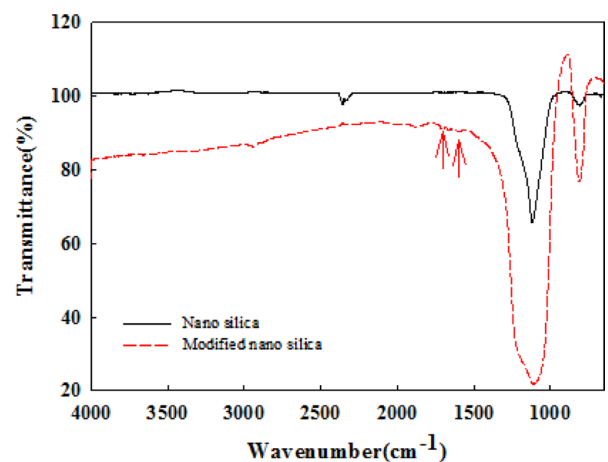


Figure 3. FTIR spectra of nano silica and modified nano silica by GMA (TMS/Silica=4:1, reaction time 2 h).

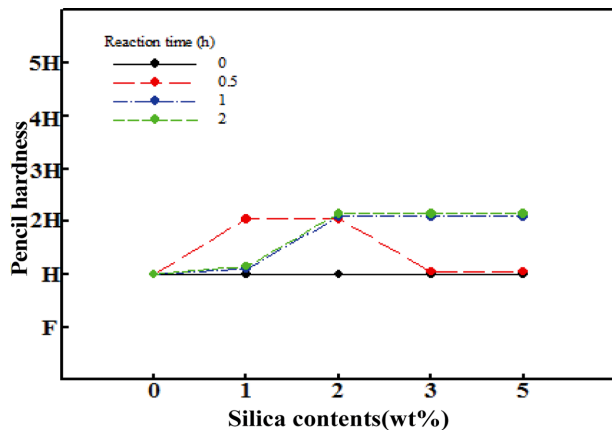
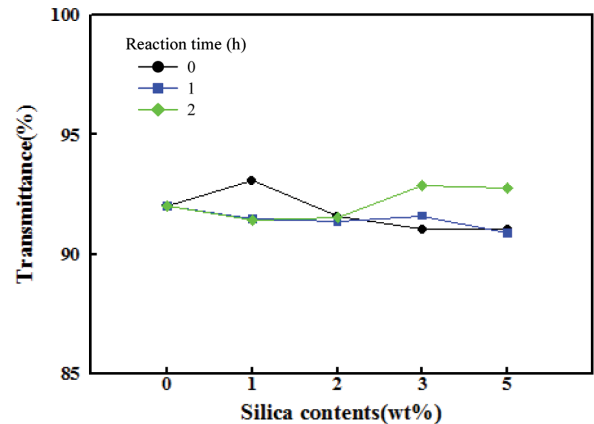


Figure 4. Pencil hardness of organic/inorganic hybrid coated film with nano silica and modified nano silica.

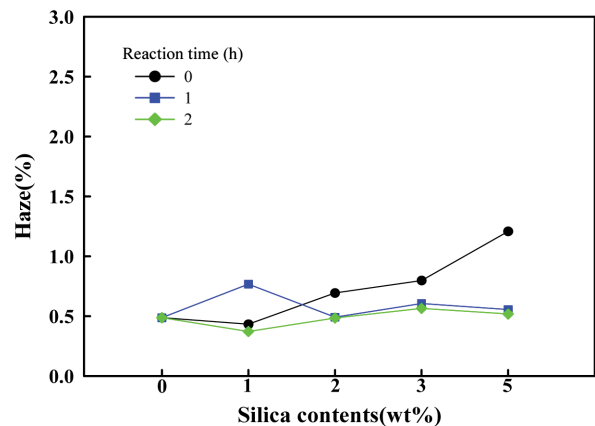
Table 1. Results of Wool Test for Organic/Inorganic Hybrid Film with Nano Silica and Modified Nano Silica

Reaction time (h)	Silica contents (wt%)	Wear resistance
0	0	×
	1	×
	2	×
	3	×
	5	×
0.5	0	×
	1	×
	2	×
	3	○
	5	○
1	0	×
	1	○
	2	○
	3	○
	5	○
2	0	×
	1	○
	2	○
	3	○
	5	○

질 반응시간과 함량증가에 의하여 내마모 특성이 개선되었다. 이러한 현상은 개질 전의 나노실리카는 아크릴레이트에 단순한 무기 첨가제의 역할을 하는 반면, 표면이 아크릴레이트로 개질된 나노실리카를 첨가하면 UV 경화 시 코팅액과 가교결합을 하여 유기 무기 하이브리드의 3차원적인 구조를 형성하기 때문이다. Figure 5와 Table 1에서 보는 바와 같이 반응시간이 짧아 상대적으로 표면에 개질된 아크릴레이트의 양



(a)



(b)

Figure 5. Effect of surface modified nano silica on optical properties of organic/inorganic hybrid coated PET film; (a) transmittance; (b) haze.

이 적을 것으로 예측되는 0.5시간 반응시킨 나노실리카는 함량을 3 wt% 이상 증가시키면 연필경도가 다시 감소하며 내마모성 또한 2 wt% 첨가하여도 변화가 없었다. 이는 나노실리카 표면에 개질된 아크릴레이트의 양에 따라 연필경도 및 내마모성이 개선됨을 의미한다. 따라서 이에 대한 정량적인 확인이 연구되어야 할 것이다.

Figure 5에 아크릴레이트로 표면 개질된 나노실리카가 유기 무기 하이브리드 코팅 PET 필름의 광학적 특성에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 개질 전의 나노실리카는 광투과도 90% 이상을 나타내며 함량에 따라 다소 감소하며, 이는 그림에서 보는 바와 같이 나노실리카에 의한 표면 및 내부 산란에 의하여 헤이즈가 증가되기 때문이다. 이러한 우수한 광학특성은 본 연구에서 사용된 나노실리카의 크기는 가시광선 파장보다 작으며 따라서 나노실리카에 의한 광산란 혹은 굴절이 작기 때문이다. 다소간의 광투과도 감소는 나노실리카의 응집과 관계가 있을 것으로 판단된다. 개질된 나노실리카를 첨가하여도 광투과도는 크게 변화가 없었

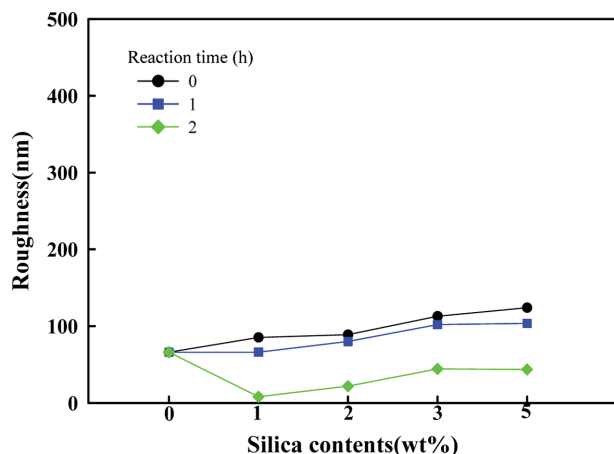


Figure 6. Surface roughness of organic/inorganic hybrid coated PET films with nano silica and modified nano silica.

다. 하지만, 광투과도와는 달리 나노실리카의 첨가 양에 증가에 따른 헤이즈 증가는 현저히 감소되었다. 즉, 나노실리카 첨가에 의한 헤이즈 변화는 코팅 필름의 표면 특성에 기인되며, 따라서 아크릴레이트로 표면 개질된 나노실리카를 첨가하는 경우, 아크릴레이트 코팅제와 나노실리카의 UV 경화에 의한 하이브리드가 형성됨에 따라 상대적인 우수한 표면 특성을 보일 것으로 예측된다. Figure 6에 나노실리카 첨가에 따른 표면 거칠기 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 나노실리카 첨가에 의하여 표면 거칠기가 현저히 증가하며, 이러한 표면 거칠기의 증가는 개질된 나노실리카를 사용하는 경우 현저히 개선되었다. 따라서 개질된 나노실리카에 의한 헤이즈의 개선은 유무기하이브리드 형성에 따른 표면 거칠기 개선의 결과로 해석된다. 이상의 연구결과로부터 아크릴레이트로 개질된 나노실리카의 첨가된 유무기 하이브리드 코팅제로 코팅한 필름은 광투과도가 90% 이상, 그리고 헤이즈가 0.5% 이하로 디스플레이용 광학 필름에서 요구하는 광투과도 85%보다 높은 값을 가짐에 따라 전자소자용 유무기하이브리드 코팅제로서 적용이 가능하였다.

결 론

본 연구에서는 나노실리카의 표면을 아크릴레이트로 개질하고 이를 아크릴레이트 하드코팅제에 첨가하여 PET 필름에 코팅 후 광경화에 의하여 유무기하이브리드 하드 코팅 막을 형성하여 이들의 물성을 살펴본다 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FTIR 결과로부터 나노실리카 표면의 하드록실기가 TMS로 개질되어 GMA와 추가 반응을 통하여 나노실리카 표면에 아크릴레이트가 성공적으로 개질되었다.

2. 아크릴레이트로 개질된 나노실리카가 첨가된 아크릴 코

팅제로 코팅된 박막의 연필경도가 1 H에서 2 H로 증가되며, wool test 결과 내마모성이 현저히 증가하는 것으로 보아 나노실리카 표면의 아크릴레이트와 아크릴레이트 코팅제의 광경화에 의하여 유무기 하이브리드 구조를 형성했음을 알았다.

3. 나노실리카의 첨가는 나노미터 크기의 입자크기에 의하여 광투과도에는 큰 영향을 미치지 않는 반면, 나노실리카 상호간의 응집현상에 의하여 표면 거칠기를 증가시켜 표면에서의 광 산란을 초래하여 헤이즈가 증가되었다. 이러한 헤이즈 증가는 나노실리카의 표면을 아크릴레이트로 개질하면 아크릴레이트 코팅제와의 광경화에 의하여 표면 거칠기가 개선되며 따라서 헤이즈 또한 감소하였다.

감사의 글: 본 연구는 2015년도 경기도지역협력연구사업 (GRRC단국 2014-B03, 광전소자 기능성 코팅액 제조 및 코팅 공정 개발)에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. K. Oh, J. S. Chung, B. S. Lee, and K. C. Song, *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**, 274 (2008).
2. J. Segurolo, N. Allen, M. Edge, and I. Roberts, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 153 (1999).
3. A. K. O'Brien, N. B. Cramer, and C. N. Bowman, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 2007 (2006).
4. H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 205 (1994).
5. Z. Ahmad and J. E. Mark, *Chem. Mater.*, **13**, 3320 (2001).
6. L. Chu, M. W. Daniels, and L. F. Francis, *Chem. Mater.*, **9**, 2577 (1997).
7. F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, Wiley, New York, 1971.
8. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
9. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1962).
10. Y. W. Chang, W. S. Kim, and W. S. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 496 (1996).
11. Y. C. Ou, Z. Z. Yu, A. Vidad, and J. B. Donet, *Rubb. Chem. Tech.*, **67**, 834 (1994).
12. M. L. Hair and C. P. Tripp, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **105**, 95 (1995).
13. H. E. Bergna, *The Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society, Washington, DC (United States), 1994.
14. M. Fuji, T. Takei, T. Watanabe, and M. Chikazawa, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **154**, 13 (1999).
15. M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1967.
16. M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano, and A. Turturro, *J. Phys. Chem.*, **108**, 3563 (2004).
17. J. H. Kim, Master dissertation, Dankook University (2013).