

유무기 하이브리드 코팅 용액을 이용한 고굴절 하드코팅 막의 제조

최진주 · 김남우 · 안치용 · 송기창[†]

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 대학로 121
(2014년 4월 1일 접수, 2014년 4월 30일 수정본 접수, 2014년 5월 2일 채택)

Preparation of Hard Coating Films with High Refractive Index using Organic-Inorganic Hybrid Coating Solutions

Jin Joo Choi, Nam Uoo Kim, Chi Yong Ahn and Ki Chang Song[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 121 Daehak-ro, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea
(Received 1 April 2014; Received in revised form 30 April 2014; accepted 2 May 2014)

요 약

출발물질인 TTIP로부터 이산화티탄 졸을 합성하여 무기물로 사용하고 유기물로서 실란커플링제인 methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTMS), aminopropyl triethoxysilane (APS), glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS), vinyltriethoxysilane (VTES)을 2종 혹은 3종씩 복합 사용하여 유-무기 하이브리드 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 코팅 용액을 기재인 PC시트 위에 스핀 코팅시키고, 열경화 시켜 하드코팅 막을 제조하였다. 2종 실란커플링제를 혼합하여 제조된 코팅 막들은 기재와의 부착력과 연필경도가 우수하지 못했으나, 3종 실란커플링제를 혼합하여 제조한 코팅 막은 2H~4H의 향상된 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내었다. 이산화티탄 졸의 첨가량이 20 g인 코팅 막의 굴절률은 1.56을 나타내었으나 이산화티탄 졸의 첨가량을 20 g에서 30 g으로 증가시킨 경우, 코팅 막의 굴절률이 1.63으로 향상되었다.

Abstract – Inorganic-organic hybrid coating solutions were synthesized using titania sol from titanium isopropoxide (TTIP) as an inorganic component and mixture of two or three types of silane coupling agents, such as methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTMS), aminopropyl triethoxysilane (APS), glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS) and vinyltriethoxysilane (VTES) as an organic component. The hard coating films were obtained by spin-coating on the polycarbonate sheets and curing the inorganic-organic hybrid coating solutions. The coating films made from the mixture of two types of silane coupling agents showed poor pencil hardness and adhesion, while those from the mixture of three types of silane coupling agents exhibited an improved pencil hardness of 2H~4H and adhesion of 5B. The refractive indexes of coating films were increased from 1.56 to 1.63 at 550 nm by increasing the content of titania sols from 20 to 30 g.

Key words: Inorganic-organic Hybrid Coating Solutions, Hard Coating Films, Titania Sol, Silane Coupling Agent, High Refractive Index

1. 서 론

최근 플라스틱 소재의 용이한 가공성 및 가벼움 등의 장점으로 인하여 쉽게 깨지고 무거운 유리를 대신할 소재로서 투명 플라스틱들의 상업적 사용이 증가하는 추세에 있다. Polymethylmethacrylate (PMMA), polyethyleneterephthalate (PET)나 polycarbonate (PC)와 같은 투명 플라스틱들은 광학장치, 렌즈, 보안경, 디스플레이 장치 등의 다양한 분야에서 활용되고 있다. 특히 PC의 경우, 내충격성이 우수하여 쉽게

깨지지 않고, 투명성 고분자로서 광 투과율이 90% 정도를 보이며, 유리보다 절반 이하의 밀도를 갖기 때문에 30% 이상의 중량이 감소하는 장점을 가지고 있다. 더욱이 PC는 유리의 굴절률 1.50~1.52보다 높은 1.58의 굴절률을 갖기 때문에 렌즈 등의 광학적 용도에 있어 유리 대용품으로서 많이 사용되어지고 있다[1].

그러나 이러한 플라스틱 소재는 유리보다 무른 표면으로 인하여 표면 경도가 낮아 내 스크래치성이 좋지 않으므로 표면이 쉽게 손상을 입어 투명성이 떨어지는 등의 사용상의 제한을 갖게 된다. 따라서 플라스틱 소재를 유리 대용품으로 사용하기 위해 플라스틱 표면을 보호하는 멜라민 수지, 아크릴 수지 및 폴리우레탄 수지 등의 유기물계 하드코팅제가 실용화되어 있다[2]. 그러나 유기물계 하드코팅제를 플라스틱 표면에 코팅한 경우에는 코팅 도막과 기재인 플라스틱 소재 사이의 굴절률 차이가 크므로 빛의 간섭현상에 의한 간섭

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: songkc@konyang.ac.kr

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.

무늬가 발생하는 등의 문제가 발생하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 플라스틱 기재의 굴절률에 가까운 하드 코팅 막을 제조하는 기술이 개발되고 있다[1,2].

Sol-Gel법에 의해 제조된 유-무기 혼성 코팅제는 플라스틱 재료의 광학적 특성을 유지하거나 향상시키면서도 표면보호에 유용한 하드 코팅제로 알려져 있다[3-5]. 한편 Sol-Gel법에 의해 제조된 유-무기 혼성 코팅제는 무기물로서 실리카(SiO_2)를 주로 사용하며, 유기물로서 glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS), methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTMS), aminopropyl triethoxysilane (APS), vinyltriethoxysilane (VTES) 등의 실란커플링제를 사용하여 이것들을 혼합함에 의해 제조되고 있다[3-5]. 그러나 실리카와 실란커플링제의 조성만으로는 1.40~1.50 정도의 낮은 굴절률을 보여, PC의 굴절률과 비슷한 1.58 이상의 높은 굴절률을 보이는 코팅 막의 제조에는 한계가 있었다.

Cheong 등[6]은 무기물로서 일반적으로 사용하는 실리카계 대신에 굴절률이 높은 이산화티탄 소재인 titanium tetraisopropoxide (TTIP)를 사용하고 이것에 실란커플링제인 GPTMS를 첨가하여 유-무기 혼성 하드코팅 용액을 제조한 후 기재인 PC 시트 위에 코팅시켜 1.53~1.61의 굴절률을 보이는 하드코팅 필름을 제조하였다. 그들은 코팅 용액 중의 GPTMS 첨가량이 증가할수록 코팅 막의 굴절률은 감소하나, 연필경도는 증가한다고 보고하였다. 그러나 거의 모든 조성에서 PC 시트와 코팅 막 사이의 부착력이 좋지 못하다는 문제점을 보고하였다. 본 연구에서는 위의 연구에서 문제가 되었던 부착력을 향상시키기 위해 출발물질로서 TTIP를 사용하여 이산화티탄(TiO_2) 졸을 합성하여 무기물로 사용하고 유기물로서 Cheong 등의 연구와는 달리 MPTMS, APS, GPTMS, VTES 등의 실란커플링제를 2종 또는 3종으로 복합으로 사용하여 고품질률을 보이는 유-무기 하이브리드 하드코팅 용액을 제조하였다. 이 과정에서 사용하는 실란커플링제의 종류 및 물비율 등의 조성변화가 코팅 막의 연필경도, 부착력, 굴절률 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 원료

본 연구에서는 이산화티탄 졸의 제조를 위한 출발물질로서 titanium tetraisopropoxide (TTIP, 97%, Aldrich), TTIP를 용해시키기 위한 용매로서 메탄올(MeOH, 99.9%, Samchun Chemical)을 사용하였고, 촉매로서 염산(HCl, 35~37%, Samchun Chemical)을 사용하였다. 또한 실란커플링제로는 glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS, 98%, Aldrich), methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTMS, 98%, Aldrich), aminopropyl triethoxysilane (APS, 99%, Tokyo Chemical Industry) 및 vinyltriethoxysilane (VTES, 97%, Samchun Chemical)을 사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 실험방법

상온에서 TTIP 0.068 mole을 용매인 메탄올(MeOH) 0.624 mole에 용해시킨 후 촉매인 HCl 0.029 mole을 첨가하여 1 hr 동안 교반시켜 투명한 이산화티탄 졸을 제조하였으며, 이 이산화티탄 졸의 용액 상태를 Fig. 1로 나타내었다. 이렇게 제조된 20 g의 이산화티탄 졸에 MPTMS, APS, GPTMS, VTES 등의 실란커플링제를 2종 또는 3종으로 첨가한 후 이산화티탄 졸 내의 TTIP의 가수분해를 위하여 4



Fig. 1. Photograph of titania sol.

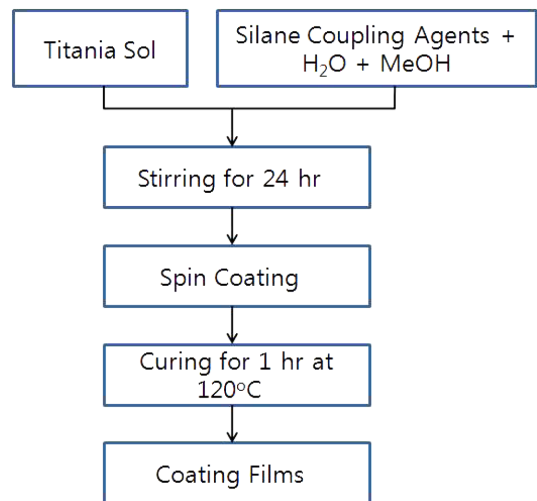


Fig. 2. Flow chart for preparation of hard coating solutions.

mole의 증류수를 첨가하여 반응시켰으며 이 때 안정한 상태의 용액이 될 때까지 30 min 동안 반응시켰다. 그 후 용액의 균질화를 위해 용매인 메탄올 10 mole을 첨가하여 24 hr 동안 교반하였으며, 제조된 코팅 용액들의 도막 형성을 위해 두께 2 mm의 PC 기판 위에 3,500 rpm에서 1 min 동안 스핀 코팅(spin-coating)을 실시하여 120 °C에서 1 hr 동안 열 경화시켜 코팅 막을 제조하였다. 이상의 하드 코팅 막의 제조공정을 Fig. 2로 나타내었다.

2-3. 시료 분석

2-3-1. 이산화티탄 졸의 입도 및 XRD 분석

Light scattering을 이용한 입도분석기(Nicomp, model 380, USA)를 이용하여 이산화티탄 졸의 입도를 측정하였고, 이산화티탄 졸의 결정구조 분석을 위해 이산화티탄 졸을 건조 후 120 °C에서 열처리하여 분말로 만든 후 이것을 XRD (D/Max-IIIC, Rigaku)를 사용하여 결정구조를 측정하였다.

2-3-2. 고형물 함유량

제조된 용액 내의 고형물 함유량을 측정하기 위해 105 °C에서 적외선 습윤계(FD-610, Kett, Japan) 분석을 실시하였다.

2-3-3. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하면서 이것을 밀어 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-4. 접착력

ASTM D 3359[7]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-3-6. 미세구조

PC 기재 위에 코팅된 막의 미세구조를 관찰하기 위하여 코팅 막의 표면 형상을 주사전자현미경(SEM, MIRA LMH, TESCAN)을 사용하여 관찰하였으며, 3,000배의 배율로 확대하여 미세구조를 관찰하였다.

2-3-7. 굴절률

코팅 막의 굴절률은 silicon wafer 위에 코팅된 코팅 막을 ellipsometer (M2000D, RCT)를 이용하여 측정하였으며, 입사각의 각도는 70°로 하여 200~1,000 nm (n_D)의 파장에서 굴절률을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 이산화티탄 졸의 입도 및 XRD 구조

Fig. 3은 출발물질인 TTIP를 용매인 메탄올(MeOH)에 용해시킨 후, 촉매인 HCl를 첨가하여 1 hr 동안 교반하여 제조된 이산화티탄 졸의 입도분석 결과를 보여주고 있다. 입도분석 결과, 이산화티탄 졸의 평균 입경은 7.8 nm로 나타났다. 또한 이산화티탄 졸을 코팅 막의 열경화 온도인 120 °C에서 건조하여 분말로 만든 후 300 °C에서 소성하여 XRD를 이용하여 결정성을 분석한 결과 이산화티탄 분말은 Fig. 4에 나타난 것과 같이 2θ=25.3°에서 강한 회절 피크를 나타내는 anatase 구조임을 확인할 수 있었다[8].

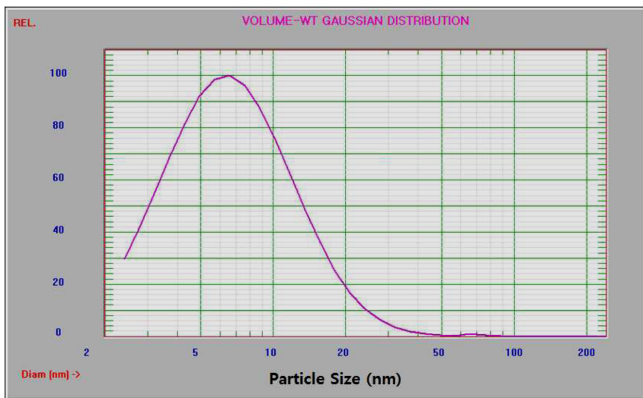


Fig. 3. Particle size distribution of titania sol.

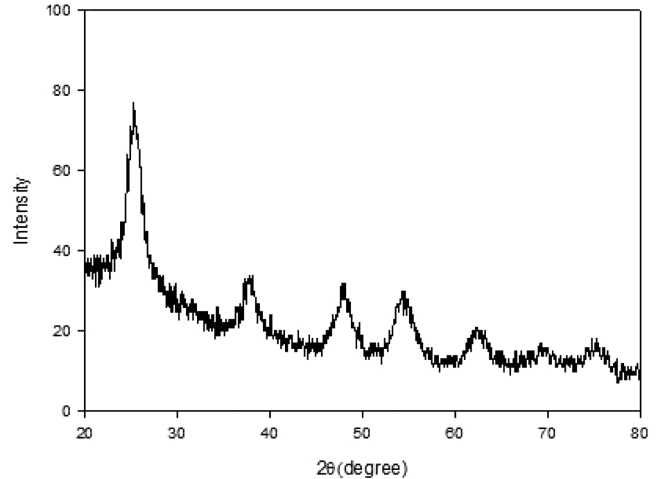


Fig. 4. XRD Pattern of titania sol.

Table 1. Recipe for the coating solutions prepared with different molar ratios of two types of silane coupling agents

| Sample No. | Titania sol (g) | MPTMS (moles) | APS (moles) | GPTMS (moles) | VTES (moles) |
|------------|-----------------|---------------|-------------|---------------|--------------|
| MA1 | 20 | 0.7 | 0.3 | 0 | 0 |
| MG2 | 20 | 0.7 | 0 | 0.3 | 0 |
| MV3 | 20 | 0.7 | 0 | 0 | 0.3 |
| MA4 | 20 | 0.3 | 0.7 | 0 | 0 |
| MG5 | 20 | 0.3 | 0 | 0.7 | 0 |
| MV6 | 20 | 0.3 | 0 | 0 | 0.7 |

3-2. 2종 실란커플링제를 사용 시 코팅 막의 물성

Table 1은 3-1 절에서 제조된 이산화티탄 졸 20 g에 MPTMS, APS, GPTMS, VTES의 실란커플링제 중 2종의 실란커플링제의 총량을 1.0 mole로 조정하여 제조된 하드코팅 용액의 조성을 나타내고 있다. 2종 실란커플링제는 MPTMS를 기본으로 하고 APS, GPTMS, VTES 중의 하나의 실란커플링제를 사용하여 7:3 혹은 3:7의 몰 비로 제조하였다. 이때 혼합 실란커플링제의 조성 변화가 코팅용액의 상태 및 코팅 막의 연필경도 및 부착력에 미치는 영향을 Table 2로 나타내었다.

2종의 실란커플링제인 MPTMS와 APS를 7:3의 몰 비로 제조한 MA1은 부착력은 5B로 우수하였으나, 연필경도가 2H로 좋지 못하였고 또한 코팅 막의 표면상태가 고르지 못하였다. 또한 MPTMS와 APS가 3:7의 몰 비로 제조된 MA4는 침전물과 함께 흰색의 불투명한 용액으로 제조되어 코팅에 적합하지 못했다. 이것은 아미노실란인 APS가 실록산 결합 형성에 대한 촉매 작용을 하므로[9], 과량의 APS가 이산화티탄 졸과 반응함에 따라 APS가 촉매로 작용하여 겔화를 촉진시킨 것으로 판단된다. 2종의 실란커플링제인 MPTMS와 GPTMS를 사용한 MG2와 MG5는 부착력이 0B로 나타나 부착력이 좋지 않았으며, 코팅 용액이 노란색을 띄는 황변 현상이 나타났다. 한편 2종의 실란커플링제로 MPTMS와 VTES를 사용한 MV3와 MV6은 황변이 없는 무색투명한 용액이 제조되었으며, 코팅 막의 표면상태가 고르며, 연필경도가 3H로 우수하였으나 부착력은 각각 4B와 3B로 우수하지 못했다. 한편 여러 조성으로 제조된 용액들의 고형분 함유량은 MV6가 18.9%로 가장 낮고, MG5가 27.8%로 가장 높은 경향을 보였다.

Fig. 5는 기재인 코팅되지 않은 PC시트와 MA1, MV3 용액을 PC

Table 2. The effect of the coating solutions prepared with different molar ratios of two types of silane coupling agents on the property of coating films

| Sample No. | State of coating solutions | Solid content | Pencil hardness | Adhesion |
|------------|------------------------------------|---------------|-----------------|----------|
| MA1 | colorless and transparent solution | 24.2% | 2H | 5B |
| MG2 | yellow, transparent solution | 27.1% | 3H | 0B |
| MV3 | colorless and transparent solution | 23.3% | 3H | 4B |
| MA4 | White, turbid gel | - | - | - |
| MG5 | yellow, transparent solution | 27.8% | F | 0B |
| MV6 | colorless and transparent solution | 18.9% | 3H | 3B |

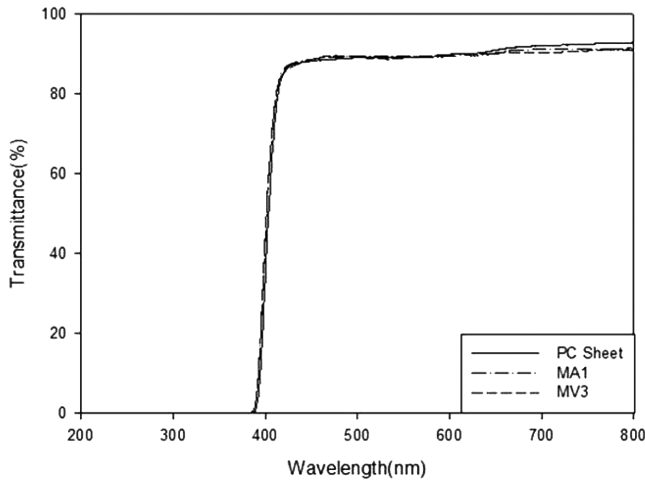


Fig. 5. Transmittance of coating films prepared from solutions with two types of silane coupling agents in Table 1.

시트에 스핀 코팅한 코팅 막을 가시광선 영역에서 투과율을 측정한 그림이다. 코팅되지 않은 PC시트의 투과율은 약 90%를 보였으며 MA1과 MV3 용액을 코팅한 PC시트의 투과율도 비슷한 결과를 보이고 있다.

MA1과 MV3 용액의 코팅 막 표면을 SEM을 통해 관찰한 사진을 Fig. 6으로 나타내었다. 3,000배의 배율로 측정된 결과 MA1과 MV3 용액의 코팅표면은 모두 균열이 없는 매끈한 구조를 보이고 있다.

3-3. 3종 실란커플링제를 사용 시 코팅 막의 물성

3-2절에서 2종 실란커플링제를 혼합하여 제조된 코팅 막들은 기재와의 부착력과 연필경도가 우수하지 못했다. 이런 단점을 보완하기 위해서 본 절에서는 2종 실란커플링제 실험에서 부착력이 좋지 못했던 GPTMS를 제외하고 MPTMS, APS와 VTES의 3종 실란커플링제를 혼합하여 제조한 하드코팅 용액의 조성과 코팅 막의 물성을 각각 Table 3과 4로 나타내었다.

3종 실란커플링제의 첨가물 비를 달리하여 제조된 하드 코팅용액의 고형분 함량을 Table 4에 나타내었다. MPTMS가 0.70 mole 첨가된 MAV20-1 용액과 MAV20-2 용액은 각각 23.9와 24.2%의 고형분 함량을 나타내었으나 MPTMS가 0.50 mole 첨가된 MAV20-3 용액은 22.8%의 고형분 함량을 나타내었다. Ji 등[9]에 의하면 MPTMS의 함량이 증가함에 따라 아크릴 이중 결합의 중합에 의한 고분자 사슬 형성이 촉진되는데, 이에 따라 3종 실란커플링제의 몰 비율 변화에서 MPTMS의 첨가량이 많은 MAV20-1과 MAV20-2 용액이 MAV20-3 용액 보다 더 높은 고형분 함량을 나타낸다고 판단된다. 한편 APS가 0.40과 0.35 mole로 과량 첨가된 MAV20-4와 MAV20-5 코팅 용액

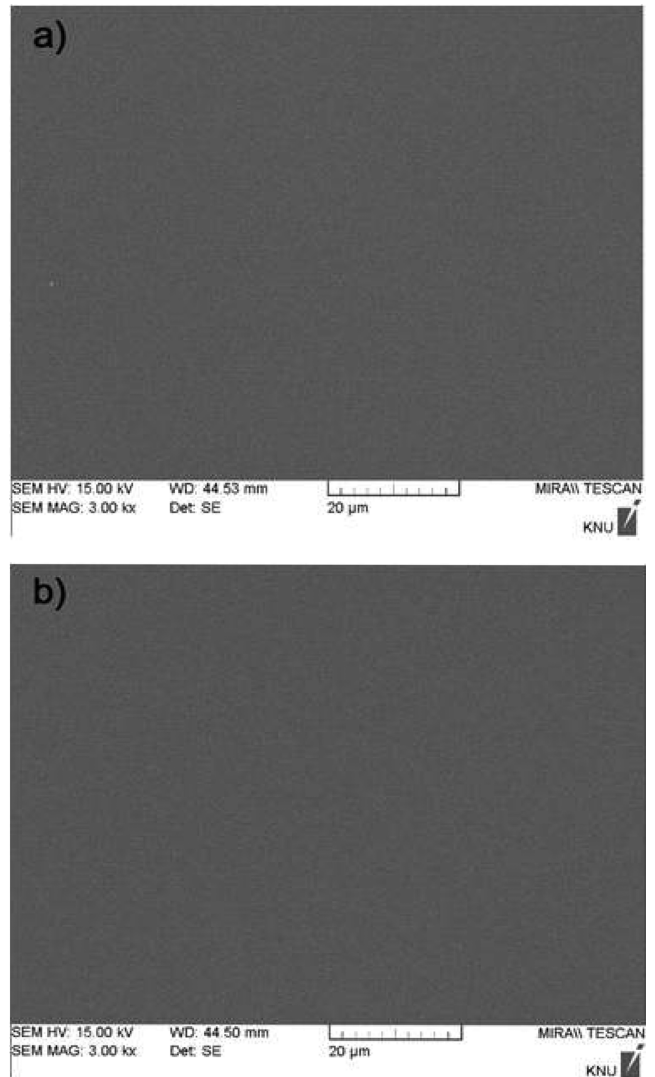


Fig. 6. SEM photomicrographs of the coating surface of polycarbonate sheets spin-coated with solutions in Table 1; (a) MA1 and (b) MV3.

의 경우에는 제조 중에 용액이 겔화되어 코팅 막 형성이 불가능했다. 이것은 전술한 바와 같이 APS와 같은 아미노 실란의 첨가는 실록산 결합 형성에 대한 촉매 작용을 하므로, 이에 따라 과량의 APS가 첨가된 MAV20-4와 MAV20-5 시료는 이산화티탄 졸과의 빠른 반응성을 나타내어 용액이 겔화된 것으로 판단된다.

Table 4에서 MAV30-1, MAV30-2, MAV30-3 용액은 이산화티탄 졸의 첨가량을 30 g으로 증가시키고, 복합 실란커플링제의 전체 첨가량을 각각 1.00, 0.50, 0.25 mole로 변화시켜 제조한 시료로 고풍

Table 3. Recipe for the coating solutions prepared with different molar ratios of three types of silane coupling agents

| Sample No. | Titania sol (g) | MPTMS (moles) | APS (moles) | VTES (moles) |
|------------|-----------------|---------------|-------------|--------------|
| MAV20-1 | 20 | 0.70 | 0.20 | 0.10 |
| MAV20-2 | 20 | 0.70 | 0.10 | 0.20 |
| MAV20-3 | 20 | 0.50 | 0.25 | 0.25 |
| MAV20-4 | 20 | 0.40 | 0.40 | 0.20 |
| MAV20-5 | 20 | 0.30 | 0.35 | 0.35 |
| MAV30-1 | 30 | 0.50 | 0.25 | 0.25 |
| MAV30-2 | 30 | 0.25 | 0.125 | 0.125 |
| MAV30-3 | 30 | 0.125 | 0.0625 | 0.0625 |

분 함량은 복합 실란커플링제의 전체 첨가량이 1.00 mole에서 0.25 mole로 감소함에 따라 22.0%에서 20.3%로 감소하는 경향을 보였다. 이것은 복합 실란커플링제의 전체 함유량이 용액의 고형분 함량에 큰 영향을 미치는 것을 의미한다.

3종의 실란커플링제를 사용하여 얻어진 코팅 막은 Table 4에 나타난 바와 같이 대체로 2H~4H 수준의 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내어 Table 2의 2종 실란커플링제의 사용 시 보다 우수한 연필경도와 부착력을 나타내고 있다. 또한 복합 실란커플링제의 총 첨가량이 1.00 mole이며 실란커플링제의 첨가 물 비가 같은 MAV20-3과 MAV30-1 시료의 경우 MAV20-3 시료는 2H의 연필경도를 나타낸 반면, MAV30-1 시료는 3H의 연필경도를 나타내 표면경도가 증가하였다. 이는 무기물로 사용된 이산화티탄 졸의 첨가량이 20 g에

서 30 g으로 증가되었기 때문으로 판단된다.

Figs. 7(a), (b)는 Table 4에 나타난 코팅 용액들을 PC시트 위에 코팅하여 얻어진 코팅 막의 투과율을 나타낸 결과이다. Fig. 7(a)에 나타난 이산화티탄 졸이 20 g 첨가된 MAV20-1, MAV20-2, MAV20-3 코팅 막의 투과율은 3종 실란커플링제의 몰 비율 변화와 무관하게 코팅 막의 투과율이 모두 90% 이상으로 나타났다. 이산화티탄 졸 30 g을 첨가한 Fig. 7(b)의 경우에는 MAV20-1과 MAV20-2는 코팅 막의 투과율이 모두 90% 이상으로 나타났지만, 복합 실란커플링제가 0.25 mole 첨가된 MAV30-3 코팅 막은 90% 미만의 투과율을 보이고 있다. 이것은 아래의 SEM 분석에서 알 수 있듯이 코팅 막의 크랙 발생에 의한 투과율 저하로 판단된다.

코팅 막의 표면 형상을 Fig. 8에서 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. Fig. 8d의 MAV30-3 코팅 막을 제외하면 Figs. 8(a-c) 시료 모두 균일하고 매끈한 코팅 막을 보이고 있다. 이것은 용액 내의 VTES가 코팅 표면의 수분 접촉각을 높이며 코팅 층의 표면장력을 감소시키는 역할을 하여 코팅 층에서의 모세관 압력의 감소를 유도하여 코팅 용액의 건조 시 코팅 막의 균열 생성을 감소시키는 결과를 가져오게 된다는 연구 결과에 의해 설명될 수 있다[10,11]. 그러나 Fig. 8d의 MAV30-3 코팅 막은 복합 실란커플링제의 전체 첨가량이 0.25 mol로 감소되면서 용액 내의 VTES의 함유량이 0.0625 mole로 적어져 모세관 압력의 감소를 유도하지 못하므로 건조 시 균열 생성을 막지 못한 것으로 판단된다. 반면에 크랙이 나타나지 않은 MAV20-2, MAV20-3, MAV30-1 코팅 막들은 VTES가 0.20 또는 0.25 mole로 적당량 첨가되어 코팅 층의 표면장력을 감소시키는 역할을 하므로

Table 4. The effect of the coating solutions prepared with different molar ratios of three types of silane coupling agents on the property of coating films

| Sample No. | State of coating solutions | Solid content | Pencil hardness | Adhesion |
|------------|------------------------------------|---------------|-----------------|----------|
| MAV20-1 | colorless and transparent solution | 23.9% | 4H | 5B |
| MAV20-2 | colorless and transparent solution | 24.2% | 3H | 5B |
| MAV20-3 | colorless and transparent solution | 22.8% | 2H | 5B |
| MAV20-4 | White, turbid gel | - | - | - |
| MAV20-5 | White, turbid gel | - | - | - |
| MAV30-1 | colorless and transparent solution | 22.0% | 3H | 5B |
| MAV30-2 | colorless and transparent solution | 20.8% | 3H | 5B |
| MAV30-3 | colorless and transparent solution | 20.3% | 4H | 5B |

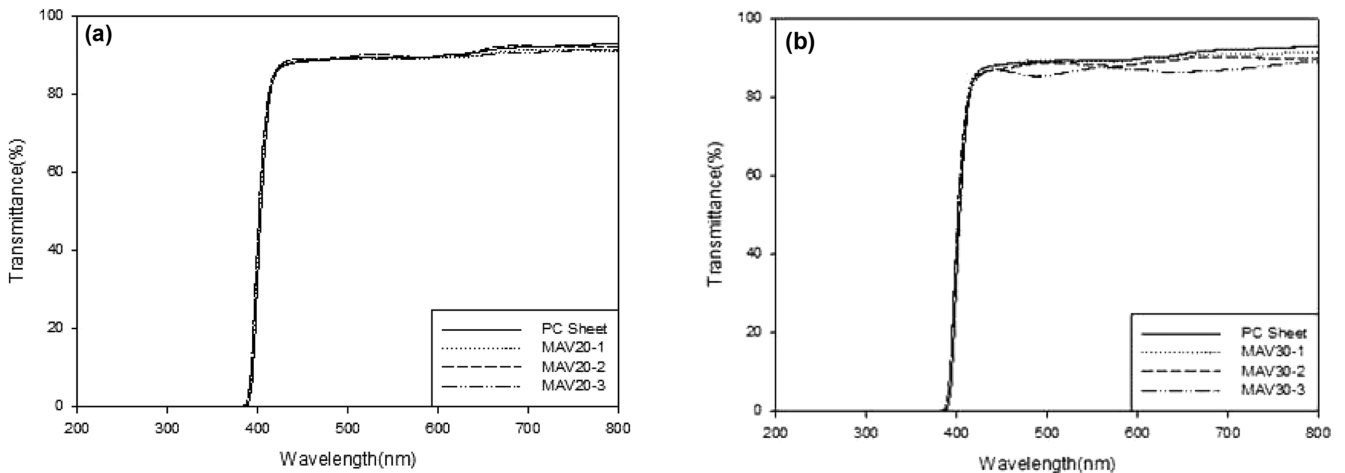


Fig. 7. Transmittance of coating films prepared from solutions with (a) 20 g of titania sol and (b) 30 g of titania sol in Table 3.

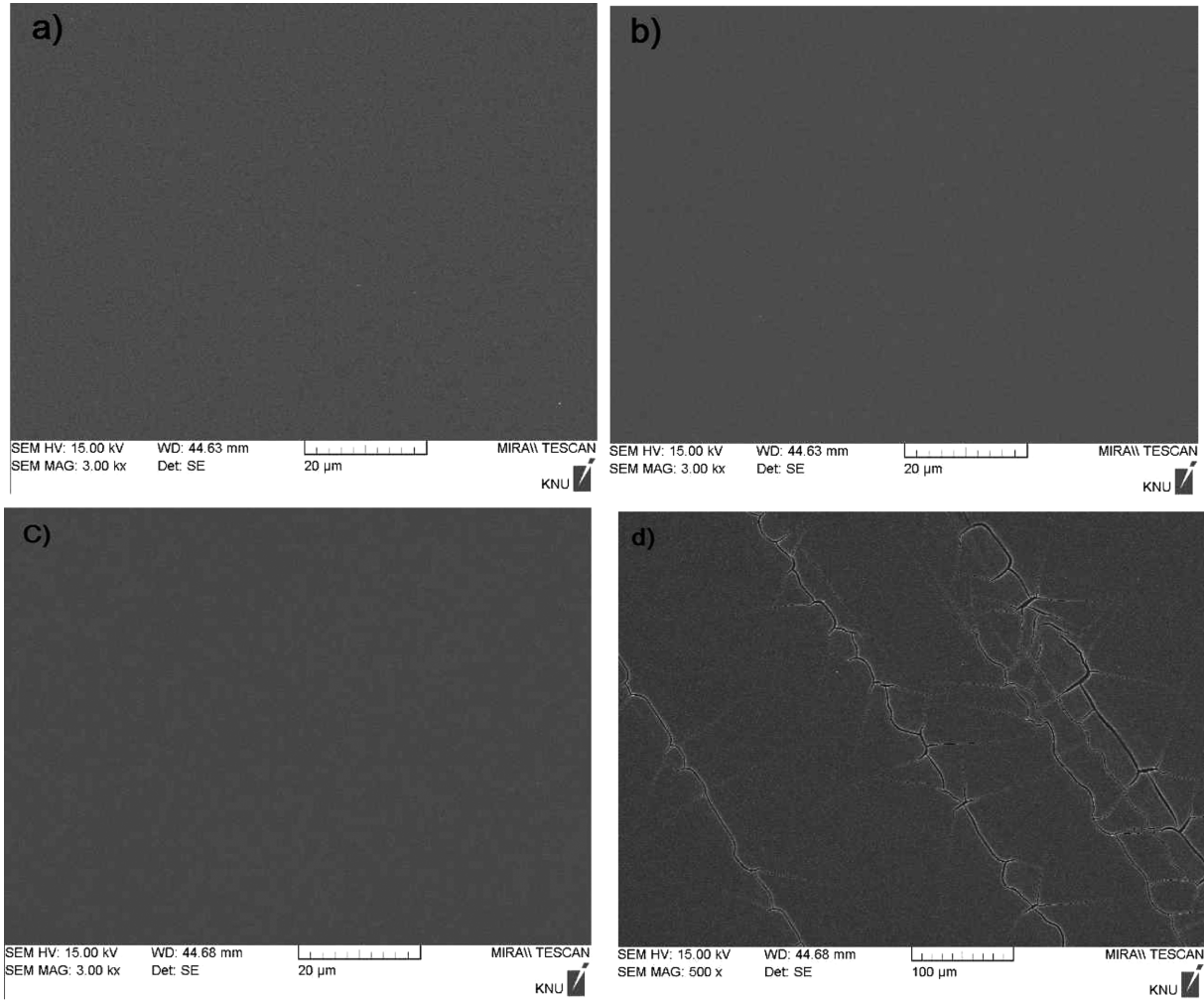


Fig. 8. SEM photomicrographs of the coating surface of polycarbonate sheets spin-coated with solutions in Table 3; (a) MAV20-2, (b) MAV20-3, (c) MAV30-1 and (d) MAV30-3.

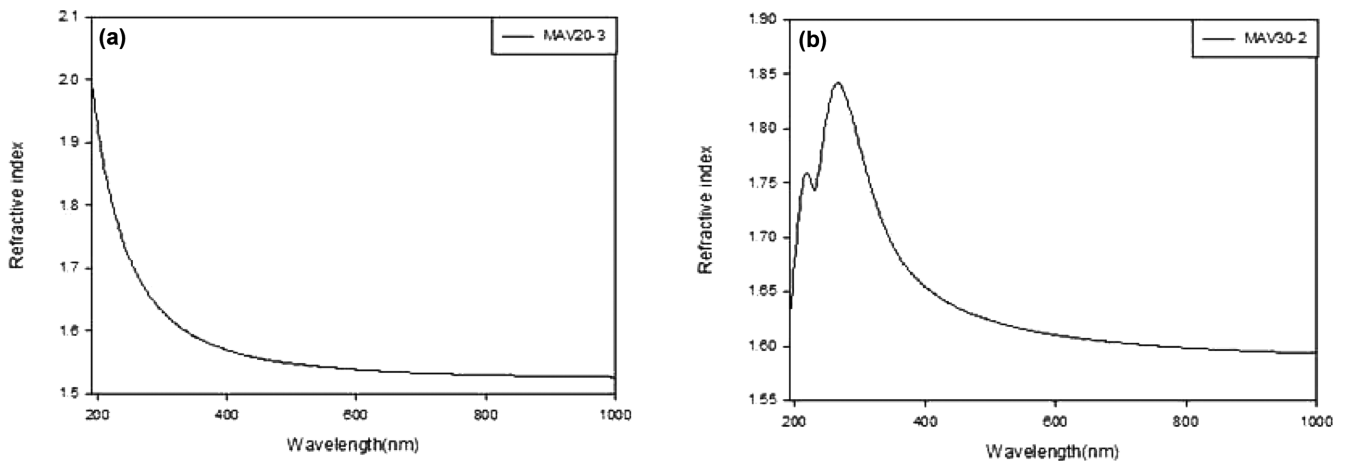


Fig. 9. Refractive indexes of coating films prepared from solutions in Table 1; (a) MAV20-3 and (b) MAV30-2.

균일하고 매끄러운 코팅 막을 형성하게 된다고 판단된다.

20 g의 이산화티탄 졸과 총 1.0 mole의 복합 실란커플링제가 첨가된 MAV20-3 용액의 코팅 막은 Fig. 9(a)에 나타난 바와 같이 550 nm (n_D)에서 약 1.56의 굴절률을 보이고 있다. 그러나 이산화티탄 졸의

첨가량을 20 g에서 30 g으로 증가시키고 복합 실란커플링제의 총 첨가량을 0.5 mole로 조절한 MAV30-2 용액의 코팅 막은 550 nm (n_D)에서 약 1.63의 굴절률을 보이고 있다. 이것은 고굴절률을 나타내는 이산화티탄 졸의 첨가량은 증가되고 저굴절률을 나타내는 실란커플

링제의 첨가량은 감소되었기 때문에 판단된다.

4. 결 론

출발물질인 TTIP를 용매인 메탄올에 용해시킨 후, 촉매인 HCl를 첨가하여 이산화티탄 졸을 제조한 후, 실란커플링제인 MPTMS, APS, GPTMS, VTES를 2중 혹은 3중씩 복합 사용하여 고굴절 하드 코팅 용액을 제조하였다. 코팅용액을 기재인 PC시트 위에 스핀 코팅 시키고, 열경화 시켜 하드코팅 막을 제조하였다. 이 과정 중 복합 실란커플링제의 조성 변화가 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TTIP를 용매인 메탄올에 용해시킨 후, HCl를 첨가하여 제조된 이산화티탄 졸의 입도분석 결과, 이산화티탄 졸의 평균 입경은 7.8 nm로 나타났다.

(2) 2중의 실란커플링제인 MPTMS와 APS를 7:3의 몰 비로 제조한 시료는 부착력은 5B로 우수하였으나, 연필경도가 2H로 좋지 못하였고 또한 코팅 막의 표면상태가 고르지 못하였다. 또한 MPTMS와 APS가 3:7의 몰 비로 제조된 시료는 침전물과 함께 흰색의 불투명한 용액으로 제조되어 코팅에 적합하지 못했다. 또한 2중의 실란커플링제로 MPTMS와 GPTMS를 사용한 시료들과 MPTMS와 VTES를 사용한 시료들은 기재와의 부착력이 우수하지 못했다.

(3) 2중 실란커플링제를 사용하여 제조된 코팅 막들의 부착력과 연필경도를 향상시키기 위해서 2중 실란커플링제 실험에서 부착력이 좋지 못했던 GPTMS를 제외한 MPTMS, APS와 VTES의 3중 실란커플링제를 혼합하여 제조한 코팅 막은 2H-4H의 향상된 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내었다.

(4) 이산화티탄 졸의 첨가량이 20 g인 코팅 막의 굴절률은 550 nm (n_d)에서 1.56을 나타냈다. 그러나 이산화티탄 졸의 첨가량을 20 g에서 30 g으로 증가시킨 경우, 코팅 막의 굴절률이 1.63으로 향상되었다.

감 사

본 연구는 2012년 중소기업청 산학연 공동기술개발 컨소시엄 사업(과제명: 플라스틱 렌즈용 고굴절 이산화티탄 복합산화물졸 개발) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Lee, M. S. and Jo, N. J., "Abrasion-Resistance and Optical Properties of Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid Coatings," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(6), 643-648(2001).
2. Kwak, S., Shim, J., Yoon, H. G. and Lee, K. H., "Inorganic Thin Film Coating on the Display Plastic Substrate," *Polymer Sci. Tech.*, **14**(2), 181-191(2003).
3. Mackenzie, J. D. and Bescher, E. P., "Physical Properties of Sol-Gel Coatings," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19**, 23-29(2000).
4. Schottner, G., Rose, K. and Posset, U., "Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses-State of the Art, Current Developments and Perspectives," *ibid.*, **27**, 71-79(2003).
5. Kim, S. W., "Characterization of UV Curable Hybrid Hard Coating Materials Prepared by Sol-Gel Method," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(1), 298-303(2011).
6. Cheong, I. Y., Cho, K. I., Cheong, S. H., Park, H. N. and Song, K. C., "Preparation of Hard Coating Solutions with High Refractive Index for Polycarbonate Sheet by the Sol-Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(4), 335-339(2007).
7. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
8. Song, K. C. and Pratsinis, S. E., "The Effect of Alcohol Solvents on the Porosity and Phase Composition of Titania," *J. Colloid Interface Sci.*, **231**, 289-298(2000).
9. Ji, Y. J., Shin, Y. J., Shin, Y. R., Kim, J. Y., Yoon, Y. S. and Shin, J. S., "Hard Coatings on Polycarbonate Plate by Sol-Gel Reactions of [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane," *J. Adhesion & Interface*, **7**(1), 10-15(2006).
10. Park, S. J., Jin, J. S. and Lee, J. R., "Enhancement of Interfacial Adhesion of Glass Fibers-reinforced Unsaturated Polyester Matrix Composite : Effect of 3-methacryloxypropyltrimethoxy Silane Treatment Containing 3-aminopropyltriethoxy Silane," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(2), 143-147(2001).
11. Lee, S. Y., "A Study on Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Films using Sol-Gel Method," Master Dissertation, KAIST, Daejeon(1998).