

폴리카보네이트 판 위에 (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane과 Colloidal Silica의 졸-겔 반응을 이용한 하드 코팅

김주연 · 오미혜¹ · 윤여성¹ · 신재섭[†]

충북대학교 화학과, ¹자동차부품연구원
(2007년 3월 7일 접수, 2007년 5월 2일 채택)

Hard Coatings on Polycarbonate Plate by Sol-Gel Reactions of (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane and Colloidal Silica

Ju Youn Kim, Mee Hye Oh¹, Yeo Seong Yoon¹, and Jae Sup Shin[†]

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

¹Korea Automotive Technology Institute, Chonan, Chungnam 330-912, Korea

(Received March 7, 2007; Accepted May 2, 2007)

요약: 자동차의 유리를 폴리카보네이트로 대체하기 위하여 폴리카보네이트 판 위에 하드 코팅을 시도하였다. 본 연구에서는 (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS), colloidal silica (CS), (3-aminopropyl)triethoxysilane (APS)으로부터 졸-겔 과정을 이용하여 코팅을 형성하였는데, 이 때 가장 우수한 물성을 갖는 조건들을 찾아보았다. GPTMS와 CS를 에탄올 용매 안에서 가수분해 시킨 후에, APS를 첨가하여 코팅 액을 제조하고 이 코팅 액을 가지고 폴리카보네이트 판 위에 코팅을 실시하였다. 제조된 코팅 액으로부터 경도 2H의 투명하고 고른 면을 갖는 코팅 막을 형성할 수 있었으며, 형성된 코팅 막은 매우 우수한 내마모성과 접착력을 나타내었다.

Abstract: The hard coatings on the polycarbonate plate were performed with the object of substitution the glass in the car to the polycarbonate plate. In this research, (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS), colloidal silica (CS), and (3-aminopropyl)triethoxysilane (APS) were used to prepare the coatings by sol-gel process. The optimum conditions and formulation to get the excellent physical properties of the coating were determined. GPTMS and CS were hydrolyzed in ethanol, and then APS was added in this solution. Using these solution the hard coating were applied to the polycarbonate plate. The smooth coating which got the 2 H class in pencil hardness was formed. And this coating showed excellent abrasion resistant and adhesion property.

Keywords: sol-gel process, hard coating, polycarbonate

1. 서 론

현재 우리가 사용하고 있는 자동차용 유리는 중량이 무겁고 파손이 쉽게 되는 등의 문제점이 있어서 플라스틱 소재로 대체하려는 시도가 오래 전부터 있어 왔다. 예를 들어 차량용 유리를 폴리카보네이트와 같은 플라스틱으로 대체하게 되면, 폴리카보네이트의 밀도가 유리보다 비교할 때 절반 이하이므로 중량이 30% 이상 감소하게 된다. 따라서 구동모터의 소형화 및 전체 도어모듈의 경량화가 가능해져서 연비의 향

상 및 초박형 도어설계가 가능해진다. 또한 곡면성형 및 컬러링이 용이하게 되어 차량의 미관이 향상되고 공기역학적인 형상을 달성하기 쉬워진다. 그러므로 자동차의 생산에 있어 경제성과 국제 경쟁력을 크게 향상시킬 수 있다. 그리고 차량충돌 및 차량 전복 시 승객이탈을 방지하며 외부에서 파손이 어려워 각종 차량 도난 및 파손 방지 등에도 효과가 예상된다. 그리고 기존의 유리는 복합유리 사이에 고분자 필름이 들어있어 재활용 시 이를 분리, 제거해야 하는 번거로움이 있으나 플라스틱은 재활용면에서 유리보다 우수하다. 또한 유리에 비하여 친·발수성, UV차단성, 전도

[†]Corresponding author: e-mail: jsshin@chungbuk.ac.kr

성 등의 고기능성을 부여하기가 용이하여 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

폴리카보네이트와 같은 투명 고분자 재료는 광 투과율이 90% 정도이고 내충격성이 우수하여 유리를 대체하여 자동차, 건축, 장식품, 광학렌즈 등의 분야에 많이 사용되어 왔다. 하지만 이들 고분자 재료는 내스크래치 성질이 좋지 않아 적용상에 제한이 있다. 예를 들면, 하드 코팅된 폴리카보네이트는 1980년대 말부터 유리를 대체하여 자동차의 헤드램프렌즈 용으로 사용되고 있는데 자동차 헤드램프렌즈에 사용되는 코팅의 물성은 운전자의 시야 확보를 필요로 하는 자동차 창용으로는 내스크래치성이 충분하지 못해서 적용을 하지 못하고 있는 상태이다. 따라서 보다 우수한 내스크래치성을 갖는 코팅 시스템을 개발하는 것이 필요하다.

졸-겔 법은 액상에서 가수분해에 의해 형성된 졸을 겔화시켜 산화물을 제조하는 방법이다. 졸-겔 법을 이용하면 높은 순도의 생성물을 제조하는 것이 가능하며 또한 두 개 이상의 성분을 사용하는 경우에 매우 균일한 생성물을 얻는 것이 가능하다. 그리고 비교적 낮은 온도에서의 합성이 가능하며 박막, 섬유, 나노입자 등 다양한 형태의 생성물을 제조할 수 있는 장점이 있다. 특히 비교적 낮은 온도에서 플라스틱의 표면에 얇은 박막을 입히는 것이 가능하다. 졸-겔 법의 단점은 일반적으로 반응물들의 가격이 비싸며, 생산 공정 중에 수축이나 균열이 자주 발생하기 때문에 아주 큰 크기의 생성물 제작이 어려우며, 반응물을 다루는데 있어서 특별한 기술이 필요하다는 것이다[1-13].

본 연구에서는 코팅 막의 강도를 높이기 위하여 (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS)와 colloidal silica의 Si-O 결합을 이용한 무기 중합 반응과 동시에, epoxy기와 amine기를 이용한 유기 중합 반응을 실시하여, 폴리카보네이트 판 위에 코팅을 시도하였다. 이렇게 본 연구에서는 유기와 무기가 복합된 고분자 구조를 형성할 수 있으므로 매우 강인한 구조를 갖는 코팅 막이 형성될 것으로 기대된다. 본 연구에서는 이러한 반응의 최적 배합 조건을 찾아보고, 또한 어느 정도로 강도를 높일 수 있는가와 내마모성 등을 살펴 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 연구에서 사용한 monomer인 (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS), colloidal silica (30 wt% 용액) (CS), (3-aminopropyl)triethoxysilane (APS)는 Aldrich 제품을 그대로 사용하였으며, 질산, 에탄올 등은 실험용

1급 시약을 사용하였고, 코팅에 사용할 폴리카보네이트 기판은 에스폴리텍으로부터 제공받았다. 본 연구에서 사용한 Infrared spectrophotometer는 FT-IR 680 (Jasco International)을 사용하였으며, UV spectrophotometer는 PU 650 (Beckman)을 사용하였고, scanning electron microscopy (SEM)는 Hitachi S-2500C와 Hitachi S-5200을 사용하여 얻었으며, microscope는 Olympus Mic-D를 사용하였다. 연필경도계는 Pencil hardness tester 221D를 사용하였으며, 연필경도계에서 사용한 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였다. 접착력 시험은 3M Scotch tape를 이용하여 측정하였으며, 내마모 시험은 Taber abraser Model KPM-042 (CS-10 wheel)을 이용하여 실시하였다.

2.2. 코팅 액의 제조

단량체로는 GPTMS와 CS를 기본으로 하고, GPTMS의 에폭시기와 반응할 아민으로 APS를 사용하였으며, 여기에 이것들의 가수분해를 위한 물과, 용매로 사용한 에탄올과, 촉매로 사용한 질산을 이용하여 코팅 액을 형성하였다. 코팅 액은 최적의 조건을 찾기 위하여 위의 조성들을 매우 다양하게 변화시켜 가면서 형성하여 보았는데 그 중에 가장 대표적인 경우를 소개하면 다음과 같다.

100 mL의 둥근 바닥 플라스크에 2.95 g (0.0125 mol)의 GPTMS와 10.0 g (SiO₂ 0.050 mol)의 CS 용액을 넣은 다음에, 여기에 2.30 g (0.050 mol)의 에탄올과 1.35 g (0.075 mol)의 증류수 그리고 0.0010 mmol의 질산을 첨가하였다. 이 용액을 20°C에서 24 h 동안 가수분해 반응을 시켰다. 여기에 1.12 g (0.00625 mol)의 APS를 첨가하고 20 min 동안 반응을 시킨 후에 폴리카보네이트 판 위에 코팅을 실시하였다(GCA process).

GCA 과정에서 가수분해 과정이 24 h로 시간이 많이 걸리므로 위의 과정에서 이 과정만을 60°C로 올려서 5 h 동안 가수분해반응을 시켜 보았다(GCAH process).

위의 두 과정을 Figure 1에 나타내었다.

2.3. 코팅 막의 형성

앞에서 합성한 용액들을 폴리카보네이트 기판 위에 떨어뜨려 코팅을 실시하였다. 용액을 떨어뜨릴 폴리카보네이트 기판의 크기는 8.0 cm × 6.0 cm이고 코팅 용액은 1.3~1.7 mL를 떨어뜨렸다. 이렇게 코팅이 이루어진 후에 상온에서 10 min 동안 폴리카보네이트 기판을 수직으로 봉에 매달아두고 나서, 130°C의 오븐에서 15 h 동안 열처리를 하여 아주 단단한 코팅 막을 형성하였다.

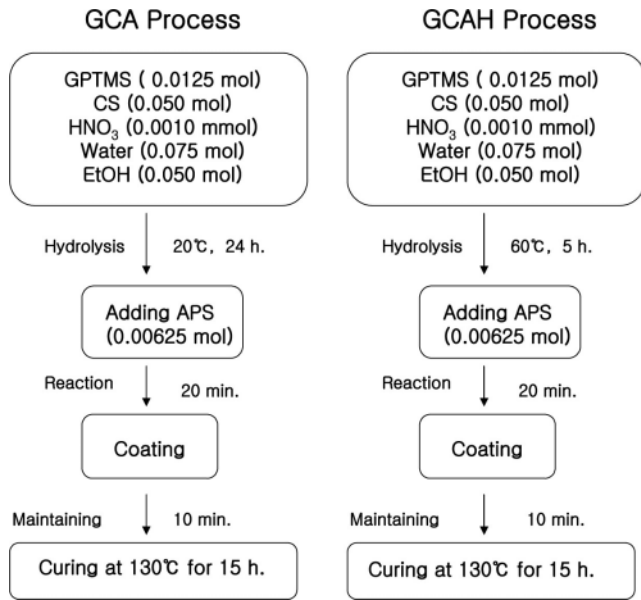


Figure 1. The hard coating process with GPTMS, CS, and APS.

2.4. 코팅막 분석

코팅되어진 폴리카보네이트의 표면의 경도를 측정하기 위하여 연필경도계를 사용하였다.

연필경도는 경도 측정기에 연필경도 측정용 연필을 45도 각도로 끼우고 1 kg의 하중을 가하면서 이것을 밀어가며 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데 1H로부터 9H까지 그리고 F, HB, 1B 등의 강도를 나타내는 연필들을 사용하였다.

접착력은 cross-cut test 방법을 이용해서 실시하였다. 폭이 2 cm 정도 되는 3M Scotch tape를 코팅된 표면에 붙일 때 이것을 표면과 90도가 되게 어느 정도 남기고 부친다. 이 때 남아 있는 부분을 이용해 이것을 수직으로 잡아당긴 후에 코팅 면이 폴리카보네이트 판위에 남아 있는가를 관찰하였다.

내마성의 정도는 Taber abraser Model KPM-042를 이용하여 실시하였으며 사용한 wheel은 CS-10 wheel이었다. 코팅된 시료를 내마모 측정기 위에 놓고 여기에 500 g의 하중을 걸고 500 회전을 시킨 후에, UV Spectrophotometer를 이용하여 370 nm에서 흡광도를 측정하여 얼마나 표면이 흐려지는가를 측정하여 내마모성을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

본 연구의 목적은 자동차의 유리들을 폴리카보네이트 판으로 교체하기 위하여 폴리카보네이트의 표면의 강도를 높이기 위한 방법을 찾는 것이다. 자동차의 유

리를 폴리카보네이트와 같은 플라스틱으로 교체할 수 있으면 매우 많은 이로운 점을 갖게 된다. 첫째로 자동차의 연비를 향상시킬 수 있으며 둘째로 자동차 사고 시 사람의 생명을 보호할 수 있고 셋째로 창에 많은 기능성을 부여하기가 쉬워진다. 그러나 폴리카보네이트와 같은 플라스틱판은 표면의 강도가 낮아서 쉽게 긁히게 되는 단점이 있다. 본 연구에서 이것을 해결하기 위한 방법으로 GPTMS, CS, APS 등을 사용하여 졸-겔 반응으로 폴리카보네이트 판 위에 하드 코팅을 실시하여 보았다. 여기서 GPTMS는 CS나 APS와 Si-O-Si 형태의 결합을 형성하면서 반응할 수 있는 methoxysilane 기를 갖고 있으며 또한 APS의 amine 기와 반응할 수 있는 epoxy 기를 갖고 있다. 따라서 여기서 형성되는 코팅에는 이 두 가지 반응의 중합이 복합되어 있는 구조를 갖는 유, 무기 복합 형태의 막이 형성된다.

3.1. CS의 함량이 코팅의 물성에 미치는 영향

우선 CS의 함량에 따른 영향을 살펴보기 위하여 CS의 함량을 변화시켜 가면서 코팅 액을 형성하여 하드 코팅을 시켜 보았다. 이 때 GPTMS는 0.0125 mol, HNO₃는 0.0010 mmol, 증류수는 0.15 mol, 에탄올은 0.050 mol을 각각 사용하였으며 가수분해는 20°C에서 24 h 동안 실시하였으며 curing은 15 h 동안 실시하였다. 코팅을 실시한 후에 코팅의 투명도, 연필 경도, 접착력, 코팅의 표면 상태 등을 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 그리고 그 표면의 상태를 광학 현미경으로 살펴 본 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Table 1의 결과를 살펴보면 CS를 0.025 mol 사용한 GCA1의 경우에 투명도와 접착력은 우수하였으나 연필 경도는 1H를 나타내었으며 Figure 2에서 보듯이 코팅의 표면이 깨끗하지 못하였다. 그러나 CS를 0.050 mol 사용한 GCA2의 경우는 투명도와 접착력 모두 우수하였으며 연필 경도는 2H를 나타내었고 Figure 2에서 보듯이 코팅의 표면 또한 깨끗하였다. CS를 0.10 mol 사용한 GCA3의 경우에는 GCA2의 결과와 비슷한 결과가 얻어졌지만 표면의 성질이 Figure 2에서 보듯이 GCA2의 경우보다 덜 깨끗하였다. 그리고 CS를 0.20 mol 사용한 GCA3의 경우에는 코팅이 형성되지 않았다. 이 결과로부터 최적의 코팅을 얻기 위해서는 사용한 GPTMS와 CS 사이에 적절한 함량비가 존재한다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 산 촉매의 양이 코팅의 물성에 미치는 영향

본 연구에서는 산 촉매로 질산을 사용하였는데 질산의 양의 변화가 코팅의 물성에 미치는 영향을 살펴 보았다. 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

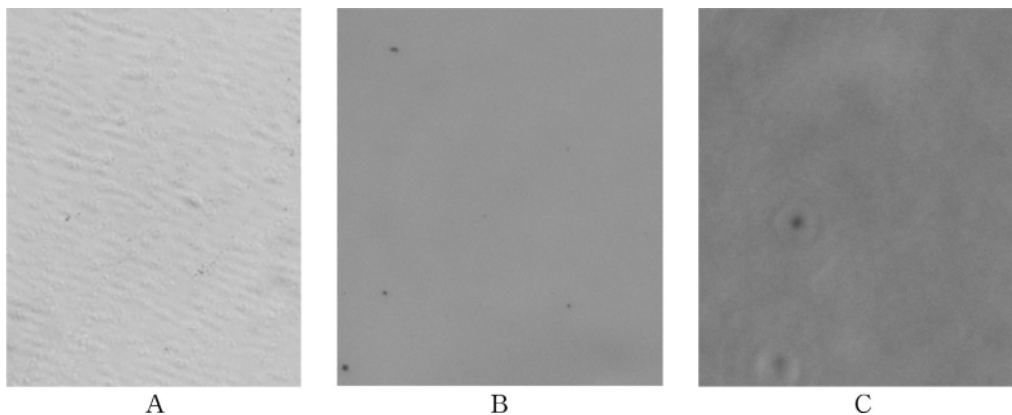
Table 1. The effect of the amount of colloidal silica on the coating property in GCA costing process¹

Sample No.	CS (mol)	Transparency	Hardness	Adhesion	Coating surface ³
GCA1	0.025	100%	1H	100%	△
GCA2	0.050	100%	2H	100%	○
GCA3	0.10	100%	2H	100%	△
GCA4 ²	0.20	NA	NA	NA	NA

¹ GPTMS 0.0125 mol, HNO₃ 0.0010 mmol, water 0.15 mol, ethanol 0.050 mol, APS 0.00625 mol, hydrolysis 24 h, reaction 20 min, curing 15 h.

² The coating was not available.

³ ○ : very good, △ : not bad.



A: GCA1, B: GCA2, C: GCA3

Figure 2. Micrographs of the coating film by GCA process.**Table 2.** The effect of the amount of catalyst on the coating property in GCA coating process¹

Sample No.	HNO ₃ (mmol)	Transparency	Hardness	Adhesion	Coating surface ²
GCA5	0.00050	100%	1H	100%	○
GCA6	0.0010	100%	2H	100%	○
GCA7	0.0050	100%	1H	100%	○
GCA8	0.010	100%	HB	100%	△

¹ GPTMS 0.0125 mol, CS 0.050 mol, water 0.15 mol, EtOH 0.050 mol, APS 0.00625 mol, hydrolysis 24 h, reaction time 20 min.

² ○ : very good, △ : not bad.

Table 2의 결과를 보면 질산을 0.00050 mmol 사용한 GCA 5의 경우는 얻어진 코팅의 투명도와 접착력은 우수하였으며 연필 경도는 1H이었고 코팅의 표면은 깨끗하였다. 그리고 질산을 0.0010 mmol 사용한 GCA 6의 경우는 얻어진 코팅의 투명도와 접착력은 우수하였으며, 연필 경도는 2H이었고 코팅의 표면은 깨끗하였다. 그리고 질산을 0.010 mmol 사용한 GCA 8의 경우는 얻어진 코팅의 투명도와 접착력은 우수하였으며 연필 경도는 HB이었으며 표면은 깨끗하지 못하였다. 따라서 본 실험에서 최적의 산 촉매 양은 0.0010 mmol임을 알 수 있었으며 이때의 용액의 pH는 4~5 사이를 유지하였다.

3.3. 반응시간이 코팅의 물성에 미치는 영향

다음은 반응 시간의 변화가 코팅의 물성에 어떠한 영향을 미치는가를 살펴보았다. 그 결과를 Table 3에 정리하였다.

Table 3의 결과를 보면 반응시간이 5 min과 10 min인 경우에 형성된 코팅의 연필 경도는 HB 정도이지만 반응 시간이 증가하여 20 min이 이르러서는 연필 경도가 2H까지 증가하였다. 그러나 반응 시간이 25 min일 경우에는 코팅의 표면이 깨끗하지 못하였으며 반응 시간이 30 min일 경우에는 코팅의 표면이 울퉁불퉁하여 상태가 매우 안 좋았다. 즉 25 min이 지나서 부터는 용액의 점도가 너무 증가하여 코팅 과정을 잘 수행하기가 매우 어려워졌다.

Table 3. The effect of the reaction time on the coating property in GCA coating process¹

Sample No.	Reaction time	Transparency	Hardness	Adhesion	Coating surface ²
GCA9	5 min	100%	HB	100%	○
GCA10	10 min	100%	HB	100%	○
GCA11	15 min	100%	1H	100%	○
GCA12	20 min	100%	2H	100%	○
GCA13	25 min	100%	2H	100%	△
GCA14	30 min	100%	2H	100%	×

¹ GPTMS 0.0125 mol, CS 0.050 mol, HNO₃ 0.0010 mmol, water 0.15 mol, EtOH 0.050 mol, APS 0.00625 mol, hydrolysis 24 h, curing time 15 h.

² ○ : very good, △ : not bad, X : bad.

Table 4. The effect of the kind of solvent on the coating property in GCA coating process

Sample No.	Solvent	Transparency	Hardness	Adhesion	Coating surface ²
GCA15	methanol	100%	HB	100%	○
GCA16	ethanol	100%	2H	100%	○
GCA17	isopropanol	100%	2H	100%	○
GCA18	n-butanol	100%	1H	100%	△
GCA19	THF	×	2H	100%	△
GCA20	DCM	×	×	100%	△

¹ GPTMS 0.0125 mol, CS 0.050 mol, HNO₃ 0.0010 mmol, water 0.15 mol, solvent 0.050 mol, APS 0.00625 mol, hydrolysis 24 h, reaction time 20 min, curing time 15 h.

² ○ : very good, △ : not bad.

Table 5. The effect of the amount of solvent on the coating property in GCA coating process¹

Sample No.	EtOH	Transparency	Hardness	Adhesion	Coating surface ²
GCA21	0.050	100%	2H	100%	○
GCA22	0.10	100%	HB	100%	○
GCA23	0.20	100%	1B	100%	○

¹ GPTMS 0.0125 mol, CS 0.050 mol, HNO₃ 0.0010 mol, water 0.15 mol, APS 0.00625 mol, hydrolysis 24 h, reaction time 20 min.

² ○ : very good.

3.4. 용매가 코팅의 물성에 미치는 영향

본 연구에서는 용매는 주로 에탄올을 사용하였는데 다른 용매들을 사용하였을 때는 어떠한 결과가 얻어지는가를 살펴보았다. 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4의 결과를 보면 에탄올과 isopropanol을 사용하였을 때 얻어진 코팅의 투명도와 접착력 모두 우수하였으며 코팅의 표면 또한 깨끗하였고 연필 경도는 2H를 나타내었다. 그러나 메탄올을 사용하였을 때는 연필 경도가 HB로 낮아졌으며 butanol을 사용하였을 때는 연필 경도가 1H로 낮아지고 코팅의 표면 또한 깨끗하지가 못하였다. 이것을 보면 용매의 선택에 있어서 적당한 친수성과 소수성의 균형이 매우 중요함을 알 수 있었다. 그리고 hydroxy 기를 갖고 있지 않아서 수소 결합을 형성하지 못하는 THF나 DCM을 용

매로 사용하였을 때는 투명한 코팅을 얻기가 어려웠으며, 깨끗한 코팅 표면을 얻기도 어려웠다. 가장 좋은 결과가 얻어진 에탄올을 선택해서 용매의 양에 따른 영향을 살펴보았다. 그 결과를 Table 5에 정리하였다.

Table 5의 결과를 보면 용매의 양에 따라 형성된 코팅의 연필 경도가 차이가 남을 알 수 있다. 이것은 용매의 양이 코팅의 물성에 미치는 영향이 매우 큼을 보여 주는데 이것은 농도에 따라서 반응에 필요한 시간이 더 필요하기 때문이다. 즉 농도가 낮아지면 충분한 반응에 필요한 시간이 그만큼 더 필요해진다. 따라서 GCA23의 경우에도 충분한 반응시간이 주어진다면 더 높은 연필 경도를 보여주는 결과가 얻어질 수 있을 것으로 생각된다.

Table 6. The effect of the curing time on the coating property in GCA coating process¹

Sample No.	Curing time	Transparency	Hardness	Adhesion	Coating surface ²
GCA24	3 h	100%	1H	100%	○
GCA25	5 h	100%	1H	100%	○
GCA26	10 h	100%	2H	100%	○
GCA27	15 h	100%	2H	100%	○
GCA28	24 h	100%	2H	100%	○
GCA29	48 h	100%	2H	100%	○

¹ GPTMS 0.0125 mol, CS 0.050 mol, HNO₃ 0.0010 mmol, water 0.15 mol, EtOH 0.050 mol, APS 0.00625 mol, hydrolysis 24 h, reaction time 20 min.

² ○ : very good.

Table 7. The effect of the reaction time on the coating property in GCAH coating process¹

Sample No.	Reaction time	Transparency	Hardness	Adhesion	Coating surface ²
GCAH1	2 min	100%	1H	100%	○
GCAH2	4 min	100%	2H	100%	○
GCAH3	6 min	100%	2H	100%	△
GCAH4	8 min	100%	3H	100%	△

¹ GPTMS 0.0125 mol, CS 0.050 mol, HNO₃ 0.0010 mmol, water 0.15 mol, EtOH 0.050 mol, APS 0.00625 mol, hydrolysis 24 h, curing time 15 h.

² ○ : very good, △ : not bad.

3.5. Curing 시간이 코팅의 물성에 미치는 영향

그리고 적당한 열처리 시간을 알기 위해서 curing 시간에 따른 코팅의 물성 변화를 살펴보았다. 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 6의 결과를 보면 curing 시간이 10 h 이상일 때에는 모두 연필 경도가 2H를 보여 주었다. 이것으로 보아 curing 시간은 15 h이면 충분할 것으로 판단된다.

3.6. GCAH 과정

GCA 과정에 있어서 20°C에서 24 h 동안 가수분해 반응을 시키는 과정은 실제의 공정에 적용하기에는 조금 길다고 생각되기 때문에 이 과정의 반응 시간을 줄이기 위해서 60°C로 올려서 5 h 동안 가수분해반응을 시켜 보았다. 이 과정을 거쳐서 코팅 액을 제조하는 과정을 GCAH 과정이라고 명하였다. 이러한 과정을 거쳐 코팅 액을 형성하였을 때 적당한 반응 시간을 알아보기 위해서 반응 시간에 따른 코팅의 물성 변화를 살펴보았다. 그 결과를 Table 7에 나타내었다.

Table 7의 결과를 보면 반응 시간이 4 min일 경우 코팅의 투명도, 접착력, 코팅의 표면 상태 모두 우수하였으며 연필 경도는 2H를 나타내었다. 그러나 반응 시간이 6 min을 넘어가면 표면 상태가 깨끗하지 못하였다. 반응 시간이 8 min일 경우에는 연필 경도가 3H로 증가하였지만 점성이 너무 커서 좋은 코팅을 얻기

가 어려웠다. GCA 과정과 비교해 보면 GCAH2의 경우와 GCA2의 경우에 최종적으로 얻어진 코팅의 물성은 거의 비슷하였다. GCAH 과정이 GCA 과정에 비해 가수분해 시간이 많이 단축되기는 하지만 최적 반응 시간이 4 min 정도로 너무 짧아서 실제 대용량의 생산 과정에 적용하기에는 조금 무리라고 판단된다. GCAH 과정에서 60°C에서 5 h 동안 가수분해반응을 시켰는데 이 시간을 적당히 줄이면 최적의 반응 시간을 조금 길게 가져 갈 수 있을 것으로 판단된다.

3.7. 코팅 막의 분석

GCA2와 GCAH2의 경우에 형성된 코팅의 IR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3의 IR 스펙트럼을 보면 1080~1100 cm⁻¹에서 Si-O-Si stretching vibration에 의한 흡수를 볼 수 있으며 3100~3600 cm⁻¹에서 넓게 나타나는 남아 있는 OH 기에 의한 흡수를 볼 수 있다.

본 연구에서 형성된 코팅의 열적 성질을 알아보기 위하여 GCA2에서 형성된 코팅 막을 가지고 TGA를 실시하여 보았다. 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4의 TGA 결과를 살펴보면 200°C에서부터 중량이 감소하기 시작하며 400°C까지 서서히 감소하다가 400°C에서부터는 매우 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 우리가 형성한 코팅은 유기와 무기가 복합된 구조를 가지고 있으므로 무기 구조에 의해 형성된 부분

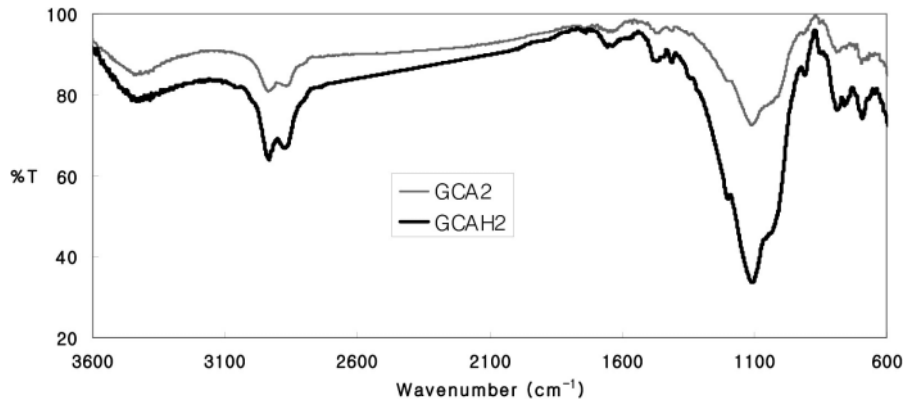


Figure 3. IR spectrum of the coating film by GCA2 and GCAH2 process.

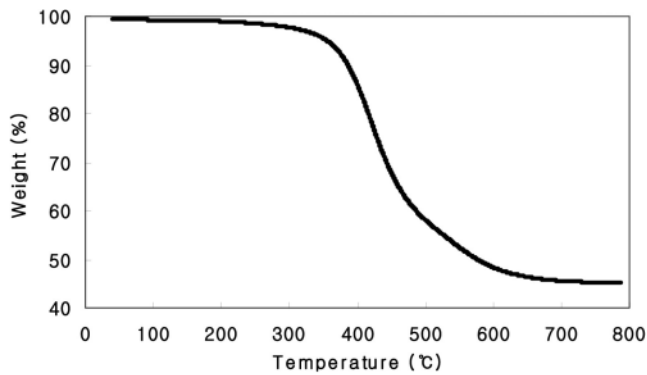


Figure 4. TGA of the coating film by GCA2 process.

들에 의해 400°C까지 무난하게 형성된 코팅이 견디는 것으로 판단된다.

형성된 코팅의 정확한 두께와 균일한 정도를 살펴 보기 위하여 형성된 코팅을 수직으로 자른 후에 자른 단면을 SEM으로 관찰해 보았다. 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5의 결과를 살펴보면 GCA2에 의해 얻어진 코팅 막의 평균 두께는 13.5 μm이었으며 GCAH2에 의해 얻어진 코팅 막의 평균 두께는 27 μm이었다. 그리고 모두 균일한 두께를 갖는 코팅 막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

형성된 코팅의 내마모성을 살펴보기 위하여 Taber abraser Model KPM-042를 이용하여 내마모성을 측정하여 보았다. 이 때 사용한 wheel은 CS-10이었으며 코팅된 시료를 내마모 측정기 위에 놓고 여기에 500 g의 하중을 걸고 500 회전을 시킨 후에, UV Spectrophotometer를 이용하여 370 nm에서 흡광도를 측정하여 얼마나 표면이 흐려지는가를 측정하였다. 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6의 결과를 보면 코팅을 하지 않은 순수한 폴리카보네이트 표면은 내마모성 측정 전과 후에 흡광도의 차이가 매우 크게 나타났으며 GCA2와 GCAH2

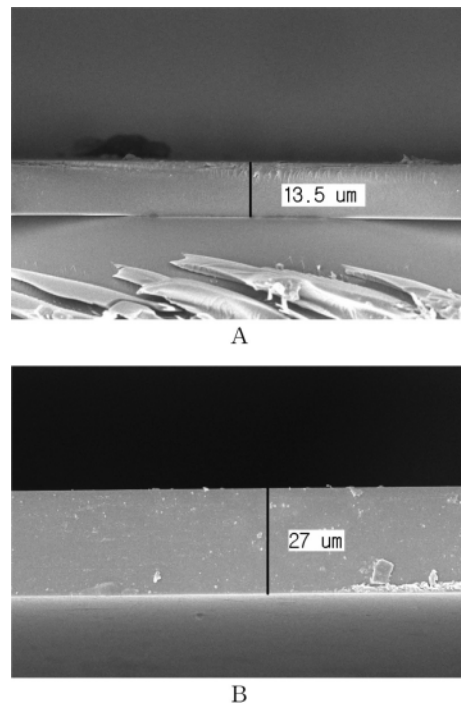
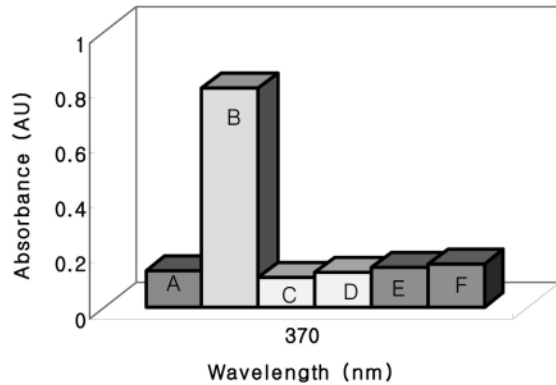


Figure 5. SEM for the cross section of the coating film by GCA2 (A) and GCAH2 (B) process.

에 형성된 코팅 표면은 모두 내마모성 측정 전과 후에 흡광도의 차이가 작았다. 이 결과는 본 연구에서 얻어진 코팅이 매우 우수한 내마모성을 갖는다는 것을 보여 주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 GPTMS와 CS에 물을 첨가해서 가수분해한 후에, 여기에 APS를 첨가하여 코팅 액을 형성하였다. 이렇게 형성한 코팅 액을 사용하여 폴리카보네이트 판 위에 코팅을 실시하고 형성된 코팅의 물성



- A: original PC : before abrasion resistance test
 B: original PC : after abrasion resistance test
 C: GCA2 process : before abrasion resistance test
 D: GCA2 process : after abrasion resistance test
 E: GCAH2 process : before abrasion resistance test
 F: GCAH2 process : after abrasion resistance test

Figure 6. Abrasion resistance of the coating film.

을 살펴보았다. 우선 최적의 물성을 나타내는 조성을 찾았으며 이 때 형성된 코팅은 매우 우수한 투명도와 접착력을 나타내었으며 코팅된 표면 또한 매우 균일하고 깨끗하였다. 그리고 형성된 코팅의 연필 경도는 2H를 나타내었다.

감 사

이 연구는 2006년도 산업자원부 “고기능성 플라스틱 경량 windshield 개발” 과제의 위탁 과제인 “내스크레치성이 우수한 폴리카보네이트용 코팅제 개발” 과제에 의한 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. K. Medda, D. Kundu, and G. De, *J. Non-Cryst. Solids*, **318**, 149 (2003).
2. H. S. Yang, O. H. Kwon, J. D. Lee, J. S. Rho, and Y. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 823 (1996).
3. Y. T. Lee, D. S. Jeong, and H. J. Jeong, *Polymer (Korea)*, **19**, 753 (1995).
4. H. K. Kim, J. G. Kim, J. A. Yu, and J. W. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 287 (2001).
5. D. Rats, V. Hajek, and L. Martinu, *Thin Solid Films*, **340**, 33 (1999).
6. S. E. Yoon, H. G. Woo, and D. P. Kim, *Polymer (Korea)*, **24**, 389 (2000).
7. T. H. Lee, E. S. Kang, and B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 23 (2003).
8. 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).
9. D. G. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **8**, 268 (1997).
10. D. K. Hwang, J. H. Moon, Y. G. Shul, K. T. Jung, D. H. Kim, and D. W. Lee, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 783 (2003).
11. M. S. Lee and N. J. Jo, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **24**, 175 (2002).
12. T. P. Chou and G. Cao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 31 (2003).
13. J. D. Mackenzie and E. P. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 23 (2000).