

Alumina Sol의 제조 시 사용되는 해교제 종류가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

이병화[†] · 임형준 · 이인표 · 안치용

대흥화학공업(주) 부설연구소
17746 경기도 평택시 산단로 64번길 68
(2016년 10월 11일 접수, 2016년 10월 18일 수정본 접수, 2016년 10월 25일 채택)

Effect of Types of Peptizing Agents Used for Preparation of Alumina Sols on the Properties of Coating Films

Byoung-Hwa Lee[†], Hyung-Jun Lim, In-Pyo Lee and Chi-Yong Ahn

Research Institute of Daehung Chemical Co., Ltd, 68, Sandan-ro 64beon-gil, Pyeongtaek, Gyeonggi, 17746, Korea
(Received 11 October 2016; Received in revised form 18 October 2016; accepted 25 October 2016)

요 약

졸-겔법에 의해 출발물질로 aluminum isopropoxide를 사용하여, 메탄올용매 내에서 가수분해 시킨 후 해교제인 초산, 질산 또는 염산을 각각 첨가하여 해교 시켜 3종류의 alumina sol을 제조하였다. 또한 이 sol에 실란커플링제인(3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane을 첨가하여 코팅 용액을 제조한 후, 이 용액을 polycarbonate 기재 위에 담금 코팅 후 열 경화시켜 코팅 도막을 형성하였다. 이 과정 중 해교제의 종류 변화가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 해교제로서 강산인 염산이나 질산을 사용한 코팅 도막은 H나 2H의 연필경도와 5B의 부착력을 나타내어 우수한 물성을 나타내었다. 반면에 해교제로서 약산인 초산을 사용한 경우에는 HB의 연필경도와 3B의 부착력을 보여 좋지 못한 물성을 나타내었다.

Abstract – Three different alumina sols were prepared by hydrolyzing aluminum isopropoxide as a starting material in methanol solvent, followed by peptizing with acetic acid, nitric acid or hydrochloric acid as a peptizing agent by the Sol-Gel Method. Also, coating solutions were obtained by adding a silane coupling agent, (3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane to the alumina sols, deposited on polycarbonate substrates by dip-coating and densified by thermal curing. The effect of types of peptizing agents was studied on the properties of coating films. As a result, coating films, prepared with hydrochloric acid or nitric acid as a peptizing agent, showed excellent properties of pencil hardness of H or 2H and adhesion of 5B. On the other hand, coating films, prepared with acetic acid as a peptizing agent, exhibited poor properties of pencil hardness of HB and adhesion of 3B.

Key words: Sol-Gel Method, Alumina Sols, Peptizing Agents, (3-Glycidioxypropyl) Trimethoxysilane, Coating Films, Thermal Curing

1. 서 론

PC (polycarbonate), PMMA[poly (methyl methacrylate)] 및 PET [(polyethylene terephthalate)]와 같은 투명 플라스틱 기재들은 투명하고 내충격성이 우수하여 유리를 대체할 소재로 각광받고 있으며, 기후변화에 강하고 열팽창률이 낮아 건축재료, 자동차 소재, 전자재료, 보안경, 가전제품 등의 일상생활에 광범위하게 사용되고 있다[1]. 그러나 표면 경도가 낮고, 마모성에 대한 내구력이 약하며 낮은 내

용제성 및 열적 안정성을 갖는 단점이 있다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 플라스틱 기재의 표면에 하드코팅을 하는 기술이 도입되었으며, 기존의 재료를 단순히 이용하는 단계를 넘어서 새로운 개념의 재료를 창출하고 개발하려는 연구가 많이 진행되고 있다[2]. 특히 졸-겔법에 의해 무기 나노입자를 이용한 유-무기 하이브리드 소재들이 다양한 코팅 산업 분야에 응용되고 있다[3]. 현재 상업화 되어 있는 대부분의 하드코팅 조성액은 실란커플링제를 사용하여 실리카 입자와 같은 무기 나노입자를 유기 용매 중에 분산시켜 제조한다. 실란커플링제로서 GPTMS [(3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane], VTES(vinyltriethoxysilane) 및 MPTMS [3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate] 등을 사용하여 무기 나노입자 표면을 개질하여 유기물인 플라스틱 기재 위에 부착시키는 연구가 진행 중에 있다[4,5].

Alumina sol은 알루미늄 수화물이 콜로이드 형태로 용매에 분산된

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: onda100@dhcbond.com

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.

상태를 의미한다. Alumina sol은 보통 Yoldas법에 의해 출발물질로 aluminum alkoxide를 사용하여 과량의 물로 가수분해 시켜 제조한다[6]. 그러나 이렇게 제조된 alumina sol은 용매가 물로 구성되어 있어 유기물과의 혼화성이 좋지 못하다는 문제점이 있어 왔다. 본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 출발물질인 aluminum alkoxide를 과량의 메탄올에 용해시킨 후 소량의 물과의 가수분해 반응을 거쳐 수화물 입자를 제조한 후 이 입자를 메탄올 중에 분산시켜 alumina sol을 제조하였다. 이렇게 제조된 alumina sol은 용매가 메탄올로 구성되었으므로 유기물과의 혼화성이 우수하고, 투명하여 물이 용매로 구성된 기존 alumina sol의 단점을 보완할 수 있다고 판단된다.

본 연구에서 졸-겔법에 의해 aluminum alkoxide를 가수분해 시킴에 의해 생성된 수화물 입자는 입자들 사이에 응집이 일어나 메탄올 용매 내에서 침전을 일으키게 된다. 이때 입자들에 산을 첨가하여 용매 내의 입자들을 분산시켜 투명한 졸을 제조하는 과정을 해교(peptization)라고 한다[7]. 본 연구에서는 해교 과정 중 초산, 질산 및 염산과 같은 다양한 해교제를 사용하여 alumina sol을 제조하였으며, 이 해교제들이 생성된 alumina sol의 입도 및 투과율 변화에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 이 alumina sol을 PC 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 연필경도, 부착력 및 투과율에 미치는 해교제 종류의 영향을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에서는 출발물질로 aluminum isopropoxide (AIP, 98%, Samchun Chemical)를 사용하였고 또한 용매로서 메탄올(MeOH, 99%, Samchun Chemical)을 사용하였다. 해교제로서 질산(nitric acid, NA, 60%, Samchun Chemical), 초산(acetic acid, AA, 99.5%, Samchun Chemical) 및 염산(hydrochloric acid, HA, 35%, Samchun Chemical)을 사용하였으며 물로서는 2차 증류수를 사용하였다. 실란 커플링제로는 (3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS, 99% Shin-Etsu)을 사용하였고, 가교제로서 ethylene diamine (EDA, 99%, Samchun Chemical)을 사용하였다.

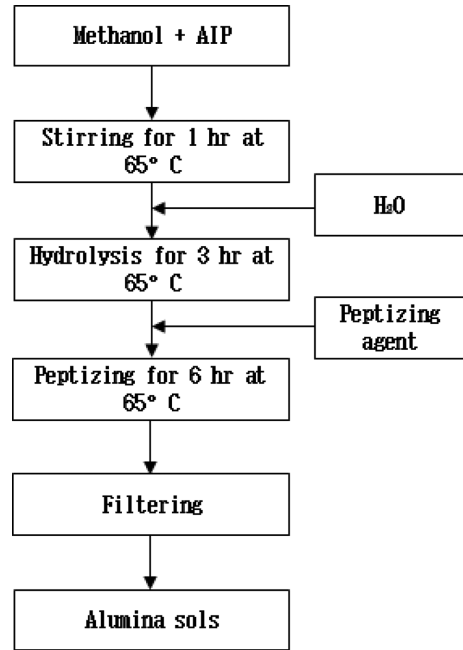


Fig. 1. Flow diagram for preparing alumina sols.

2-2. 합성방법

먼저 온도계, 냉각기 및 교반기가 연결된 1,000 mL의 4구 둥근 플라스크에 Table 1과 같이 0.05 mole의 AIP와 6 mole의 MeOH를 첨가하고 65 °C에서 1 hr 동안 교반하여 AIP를 용해하였다. 그 후 AIP의 가수분해 반응을 위해 0.3 mole의 H₂O를 첨가하여 3 hr 동안 반응시킨 후, 해교제로서 다양한 종류의 산(AA, NA, HA)을 첨가한 뒤 65 °C의 온도 하에서 6 hr 동안 해교시켜 alumina sol을 제조하였으며, 이상의 alumina sol의 제조 공정도를 Fig. 1로 나타내었다. 이후 제조된 alumina sol에 0.05 mol의 GPTMS를 첨가하고 1 hr 동안 교반시킨 후 열 경화제인 EDA 0.0125 mol을 첨가하여, 30 min 동안 교반시켜 최종의 코팅 액을 제조하였다. 그 후 이 코팅 액을 사용하여 1 mm 두께의 PC (polycarbonate) 기재 위에 dip coating 시킨 후 80 °C에서 2 hr 동안 열 경화시켜 코팅 도막을 형성하였으며, 이상의 코팅 도막의 제조공정을 Fig. 2로 나타내었다.

Table 1. Synthesis condition of methanol-based alumina sols

Sample code	AIP (mole)	MeOH (mole)	H ₂ O (mole)	AA (mole)	NA (mole)	HA (mole)	GPTMS (mole)	EDA (mole)
A1				0.01	0	0		
A3				0.03	0	0		
A5				0.05	0	0		
A7				0.07	0	0		
A9				0.09	0	0		
N1				0	0.01	0		
N3				0	0.03	0		
N5	0.05	6	0.3	0	0.05	0	0.05	0.0125
N7				0	0.07	0		
N9				0	0.09	0		
H1				0	0	0.01		
H3				0	0	0.03		
H5				0	0	0.05		
H7				0	0	0.07		
H9				0	0	0.09		

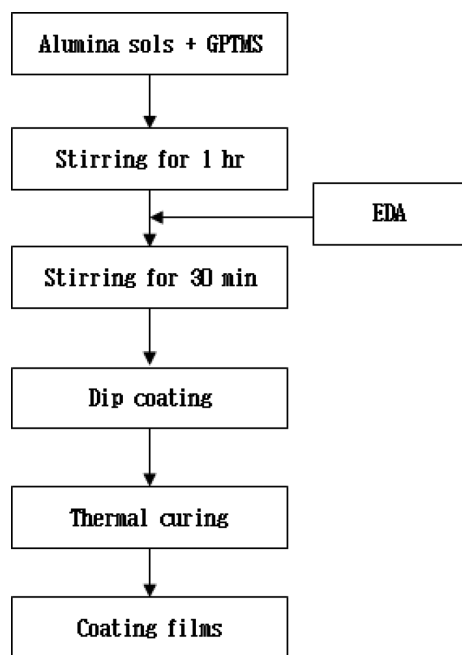


Fig. 2. Flow diagram for preparing coating films from alumina sols.

2-3. 분석방법

2-3-1. XRD (X-ray diffractometer) 측정

Alumina sol의 가수분해 온도에 따른 결정구조 변화를 보기 위해 120 °C에서 건조시켜 분말을 만든 후 X-선 회절분석기(MiniFlex600, Rigaku)로 결정구조를 분석하였다.

2-3-2. FT-IR 분석

Alumina sol로부터 얻어진 분말의 화학조성을 조사하기 위해 FT-IR spectroscopy (Cary 630, Agilent Technologies)를 사용하였다.

2-3-3. 입도 분석

여러 조건으로 합성된 alumina sol의 입도를 레이저 회절법을 이용한 입도분석기(SOS 1, K-ONE scatteroscope)를 사용하여 측정하였다.

2-3-4. TEM (transmission electron microscopy) 측정

여러 조건으로 합성된 alumina sol 내의 입자 분포 상태를 관찰하기 위해 transmission electron microscopy (TEM, Tecnai G2 F30, FEI Company)를 사용하였다.

2-3-5. 투과율 측정

여러 조건으로 제조된 시료의 용액 및 코팅 도막의 투과율을 측정하기 위하여 UV-visible spectrometer (T60 U, PG Instrument)를 사용하여 300 nm에서 800 nm의 파장에서 투과율을 측정하였다.

2-3-6. 부착력 측정

ASTM D 3359[8]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 밀착 정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 갈집을 내어

100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3 M 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.

3. 결과 및 토론

3-1. Acetic acid (AA)를 해교제로 사용 시 물성에 미치는 영향

Fig. 3은 AA를 해교제로 사용하여 제조한 alumina sol의 입도분석 결과이다. A1, A3, A5, A7, A9 졸의 평균 입도는 각각 1.12 μm , 0.78 μm , 0.62 μm , 0.40 μm , 0.38 μm 로 전반적으로 크게 나타났으며 AA의 첨가량이 증가할수록 평균 입도가 작아지는 경향을 보였다.

Fig. 4는 AA의 첨가량을 변화시켜 제조한 alumina sol의 가시광선 영역에서의 투과율로 약산인 AA의 약한 산도로 인해 해교가 충분히 일어나지 못해 입자들이 서로 응집되어 큰 응집체들이 생성되므로 투과율이 10% 이하의 낮은 수치를 보였다.

Fig. 5는 AA의 첨가량을 변화시켜 제조한 alumina sol을 PC 기재 위에 코팅한 후 열경화 시켜 얻어진 코팅 도막의 투과율 변화이다. PC 기재의 투과율은 90%로 가시광선(400~800 nm) 영역에서 높은 투과율을 나타낸 반면 AA가 첨가된 alumina sol로 코팅된 도막들은 이보다 낮은 70% 이하의 투과율을 보였는데, 이는 약산인 AA로 인해 입자사이의 해교가 충분히 일어나지 못해 크기가 큰 응집체의

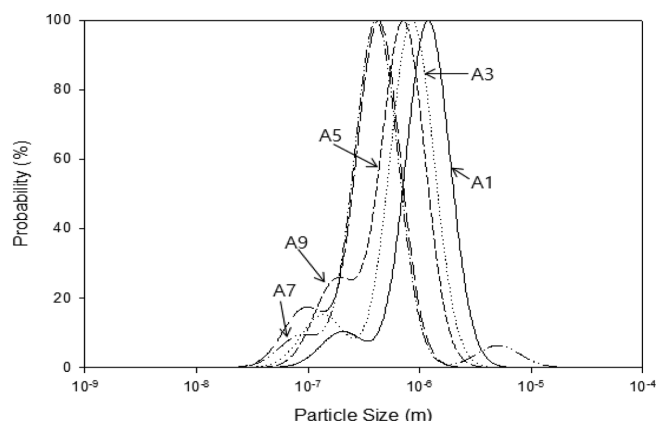


Fig. 3. Particle size distributions of alumina sols prepared with different amounts of acetic acid.

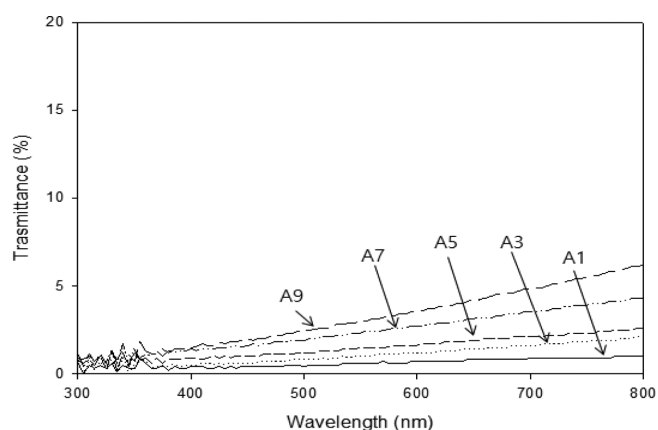


Fig. 4. UV-visible transmission spectra of alumina sols prepared with different amounts of acetic acid.

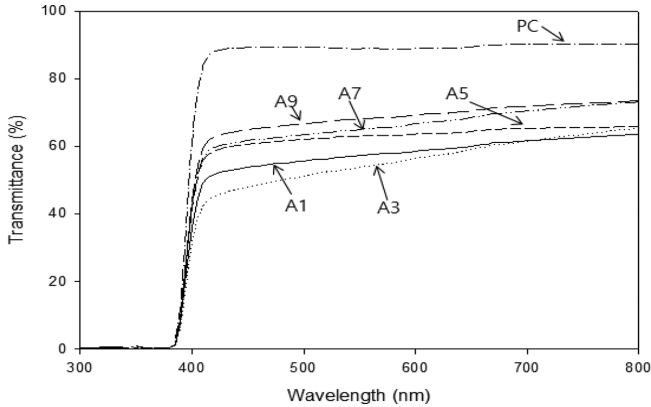


Fig. 5. UV-visible transmission spectra of coating films prepared with different amounts of acetic acid.

alumina sol이 제조되므로 투과율이 떨어지는 것으로 판단된다. 그러나 AA 첨가량이 증가할수록 투과율이 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 6은 AA의 첨가량 변화에 따른 alumina sol의 입자 상태를 TEM을 사용해 측정된 결과이다. AA 첨가량이 각각 0.01, 0.05, 0.09 mole일 때 모든 시료에서 입자들이 서로 응집되어 큰 응집체를

형성하는 것을 알 수 있었으며, 이로 인해 Fig. 3의 AA가 첨가된 alumina sol들의 평균 입도가 $0.38 \mu\text{m}$ 이상으로 큰 크기를 보임을 알 수 있었다.

Table 2는 AA를 사용하여 제조된 alumina sol의 상태와 이로부터 제조된 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 나타낸 표이다. 이 표로부터 알 수 있듯이 AA를 사용하여 얻어진 용액들은 모두 침전이 발생하므로 Fig. 4에서 용액의 투과율이 좋지 못함을 알 수 있으며, AA를 첨가하여 제조된 코팅 도막은 4B에서부터 HB의 좋지 못한 연필경도를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 이 시료들은 2B 또는 3B의 좋지 못한 부착력을 보임을 알 수 있었다.

3-2. Nitric acid (NA)를 해교제로 사용 시 물성에 미치는 영향

Fig. 7은 NA를 해교제로 사용 시 NA 첨가량 변화가 alumina sol의 입도 분포에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. N1, N3, N5, N7, N9 시료의 평균 입경은 각각 $0.540 \mu\text{m}$, $0.220 \mu\text{m}$, $0.012 \mu\text{m}$, $0.006 \mu\text{m}$, $0.004 \mu\text{m}$ 로 나타나 해교제로 AA를 사용한 경우에서 $0.38 \mu\text{m}$ 에서 $1.12 \mu\text{m}$ 의 평균 입도를 나타낸 경우 보다 크게 입도가 감소하였으며, NA 첨가량이 증가할수록 평균 입도가 크게 작아지는 경향을 보였다.

Fig. 8은 NA의 첨가량을 변화시켜 제조한 alumina sol의 가시광선

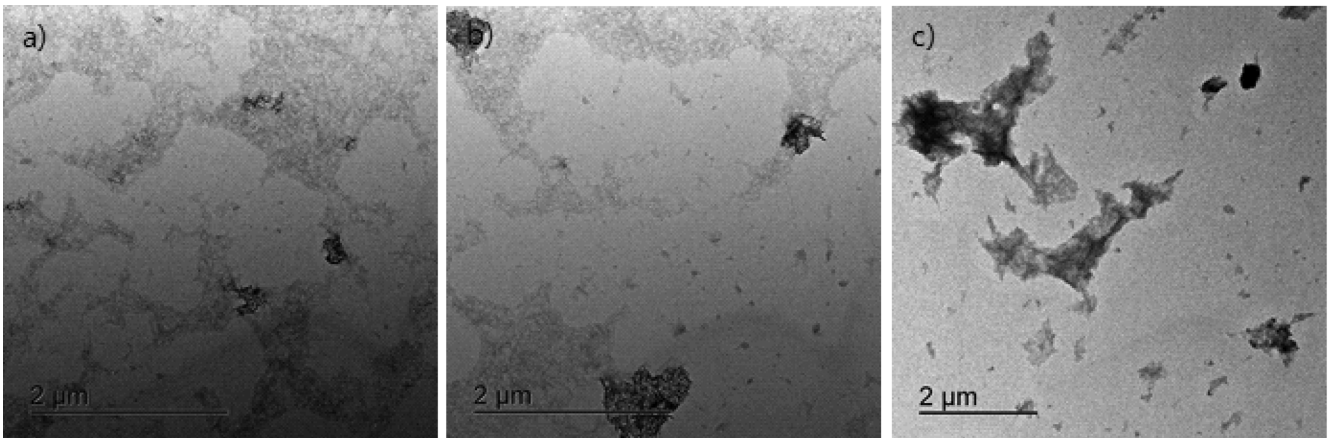


Fig. 6. TEM images of alumina sols prepared with different amounts of acetic acid. a) 0.01 mole, b) 0.05 mole, c) 0.09 mole.

Table 2. Results of state of coating solutions and pencil hardness and adhesion of coating films prepared with different peptizing agents

Sample code	State of coating solutions	Pencil hardness	Adhesion
A1	Precipitation	-	-
A3	Precipitation	-	-
A5	Precipitation	3B	2B
A7	Precipitation	4B	3B
A9	Precipitation	HB	3B
N1	Precipitation	-	-
N3	Transparent and stable sol	F	5B
N5	Transparent and stable sol	H	5B
N7	Transparent and stable sol	HB	5B
N9	Transparent and stable sol	5B	5B
H1	Precipitation	-	-
H3	Transparent and stable sol	H	5B
H5	Transparent and stable sol	2H	5B
H7	Transparent and stable sol	H	5B
H9	Transparent and stable sol	F	5B

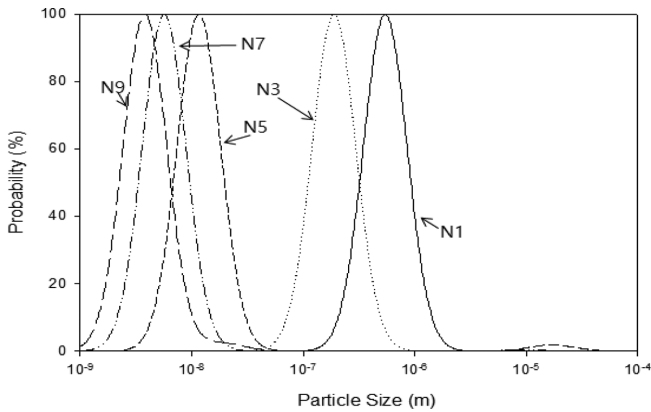


Fig. 7. Particle size distributions of alumina sols prepared with different amounts of nitric acid.

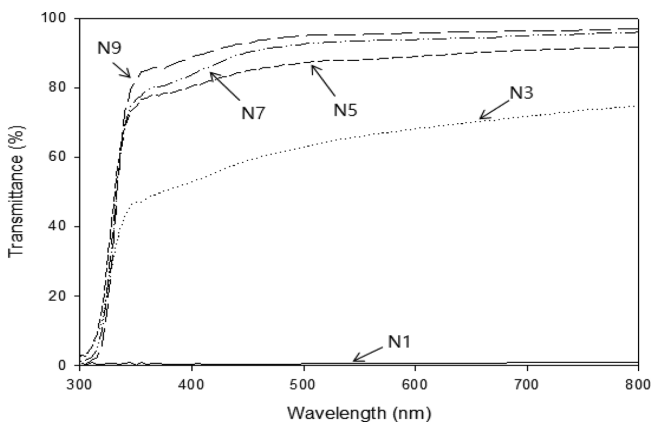


Fig. 8. UV-visible transmission spectra of alumina sols prepared with different amounts of nitric acid.

영역에서의 투과율로 NA를 해교제로 사용 시에는 NA가 강산이므로 입자 사이의 해교력이 AA 보다 커 입자 사이의 분산이 충분히 일어나므로 투과율이 AA 보다 크게 증가함을 알 수 있었다. 그러나 NA가 적게 첨가된 N1 시료는 60% 이상의 투과율을 보이는 다른 시료들과는 달리 3% 이하의 낮은 투과율을 보였다. 또한 NA의 첨가량이 증가함에 따라 alumina sol의 입자 크기가 작아지므로 용액의 투과율이 크게 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 9는 NA의 첨가량을 변화시켜 제조한 alumina sol을 PC 기재

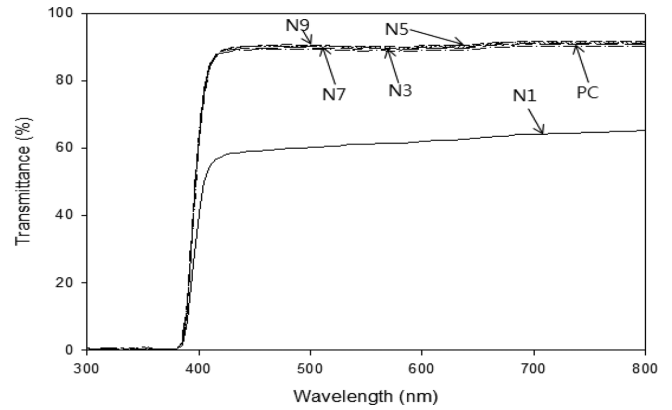


Fig. 9. UV-visible transmission spectra of coating films prepared with different amounts of nitric acid.

위에 코팅한 후 열 경화 시켜 얻어진 코팅 도막의 투과율 변화이다. 코팅 안 된 PC 기재의 투과율은 90%로 가시광선 영역에서 높은 투과율을 나타내며, NA로 제조된 alumina sol들은 N1 시료를 제외한 모든 조성에서 PC 기재와 비슷한 투과율을 보인 반면에 N1 시료는 60%의 낮은 투과율을 보였다. 이는 소량의 NA 첨가로 인해 해교가 충분히 이뤄지지 않아 alumina sol의 입도가 커지므로 투과율이 감소된 것으로 사료된다.

Fig. 10은 NA 첨가량을 변화시켜 제조한 졸의 입자 상태를 TEM을 사용해 측정된 결과이다. NA 첨가량이 0.01 mole로 상대적으로 적은 경우에는 AA의 경우와 마찬가지로 입자 사이의 응집이 심해 큰 응집체가 형성됨을 알 수 있었다. 반면에 NA 첨가량이 0.05 mole과 0.09 mole로 적당한 경우에는 입자 사이의 응집 현상이 적었으며, NA 첨가량이 증가할수록 입자 크기가 작아지는 경향을 보였다. 이 결과로부터 NA 첨가량이 증가할수록 해교가 잘 일어난다는 것을 알 수 있었다.

코팅 용액과 코팅 도막의 물성을 나타낸 Table 2에서 NA로 제조된 용액들은 NA가 적게 첨가된 N1 시료에서 침전이 발생하였으나, 다른 시료들은 투명하며 안정된 상태를 나타내었다. NA로 제조된 코팅 도막은 5B에서 H의 연필경도를 보여, AA를 사용 시 보다 연필경도가 우수하였으며, N5 조성에서 H의 높은 연필경도를 나타내었으며, 이 조성의 경우에는 부착력도 5B로 우수하였다.

AIP를 출발물질로 하여 alumina sol을 제조 시 물을 용매로 사용하는 Yoldas법에는 가수분해 온도가 80 °C 이상일 때 γ -AlOOH 형

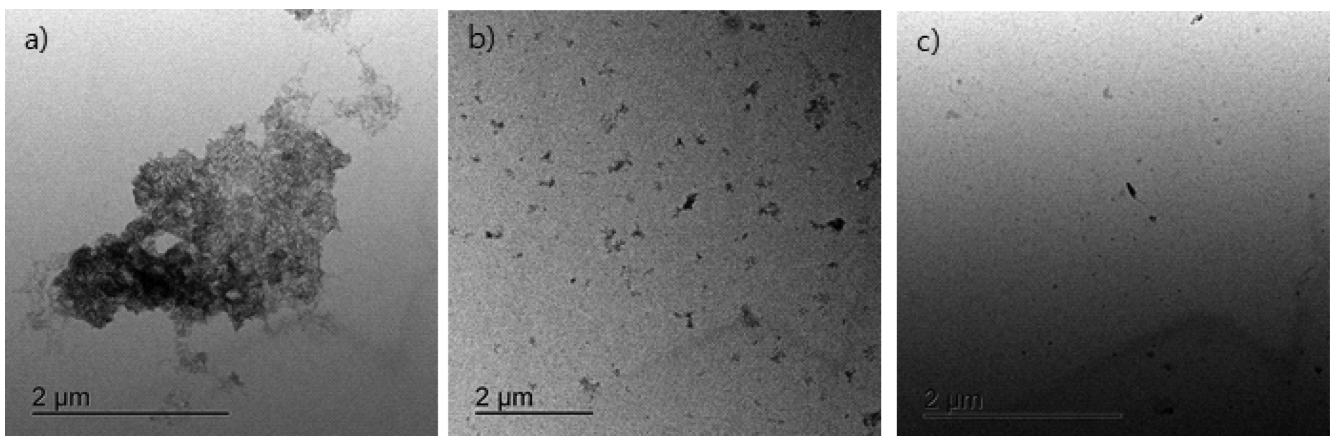


Fig. 10. TEM images of alumina sols prepared with different amounts of nitric acid. a) 0.01 mole, b) 0.05 mole, c) 0.09 mole.

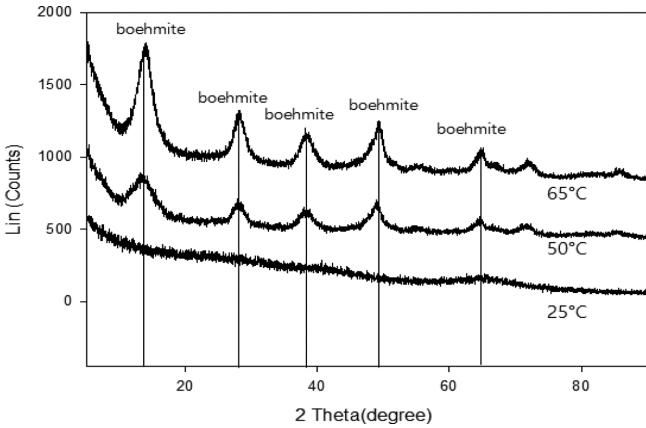


Fig. 11. XRD patterns of alumina sols hydrolyzed at different temperatures.

태의 boehmite 입자가 형성된다고 보고되고 있다[9]. 본 연구에서는 Yoldas법과는 달리 alumina sol의 제조 시 용매로 메탄올을 사용하였으며, 여기에 소량의 물을 첨가하여 가수분해 반응을 진행시켰다. 이때 가수분해 온도를 각각 25 °C, 50 °C, 65 °C로 변화시켜 가수분해 온도 변화가 생성된 alumina sol의 결정상에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 11은 Table 1의 N5 조성의 시료를 여러 온도에서 가수분해 시킨 후 용매를 휘발시키고 건조시켜 분말화한 후 결정상을 측정된 그림이다. 25 °C에서 가수분해 된 alumina sol은 무정형상을 나타낸 반면 50 °C와 65 °C에서 가수분해 된 alumina sol은 boehmite 결정상을 나타내는 것을 확인할 수 있어 Yoldas법에서 보다 더 낮은 온도에서 boehmite 결정상이 형성됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 12는 Table 1의 N5 시료를 65 °C에서 가수분해 시킨 후 건조시켜 얻어진 분말의 FT-IR spectra이다. 3,300~3,500 cm⁻¹에서의 강하고 넓은 흡수대는 H₂O 분자의 OH 신축진동에 관계되는 것이며, 1,640 cm⁻¹에서의 흡수 피크는 H-O-H 굽힘 진동에 의한 것이며, 1,072 cm⁻¹에서와 770 cm⁻¹ 부근에서의 흡수 피크는 boehmite 결정 내의 Al-OH 굽힘 진동에 의한 것으로 사료된다[9]. 이 결과는 65 °C에서 가수분해 된 alumina sol의 결정 구조가 boehmite를 나타냄을 의미하는 것으로 Fig. 11의 XRD 결과와 잘 일치하고 있다.

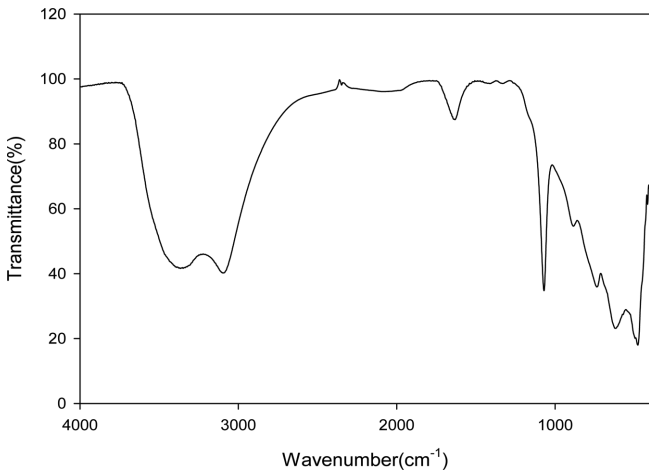


Fig. 12. FT-IR spectra of alumina sols hydrolyzed at 65°C.

3-3. Hydrochloric acid (HA)를 해교제로 사용 시 물성에 미치는 영향

Fig. 13은 HA 첨가량을 변화시켜 제조한 alumina sol의 입도분석 결과이다. H1, H3, H5, H7, H9 시료의 평균 입도는 각각 0.630 μm, 0.150 μm, 0.012 μm, 0.008 μm, 0.006 μm를 나타냈으며 HA의 첨가량이 증가할수록 평균 입도가 작아지는 경향을 보였다.

Fig. 14는 HA의 첨가량을 변화시켜 제조한 alumina sol의 가시광선 영역에서의 투과율로 HA를 해교제로 사용 시에는 HA가 강산이므로 입자 사이의 해교력이 AA 보다 커 전반적으로 투과율이 AA를

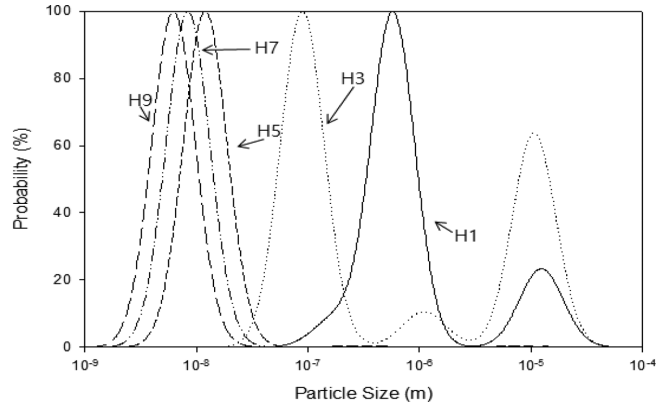


Fig. 13. Particle size distributions of alumina sols prepared with different amounts of hydrochloric acid.

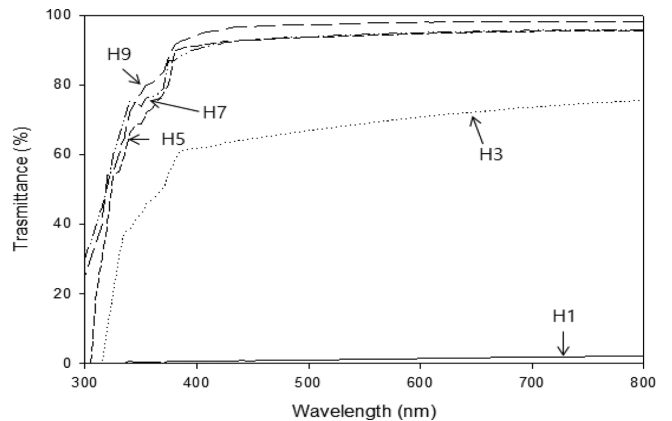


Fig. 14. UV-visible transmission spectra of alumina sols prepared with different amounts of hydrochloric acid.

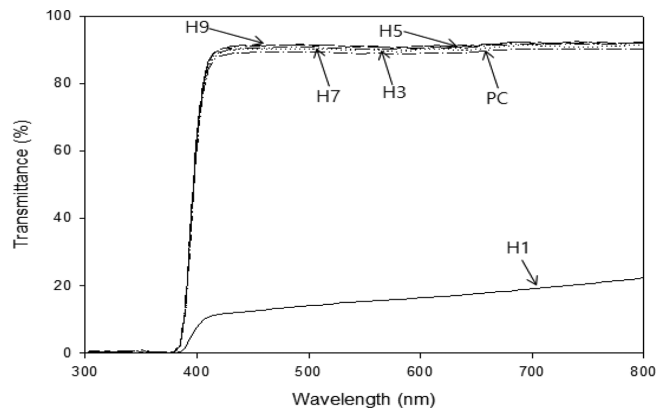


Fig. 15. UV-visible transmission spectra of coating films prepared with different amounts of hydrochloric acid.

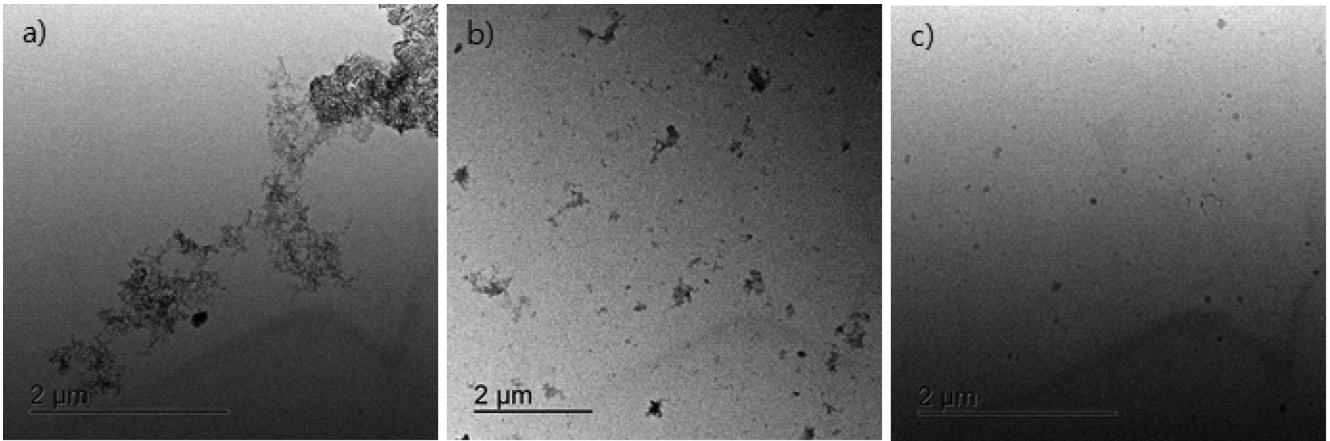


Fig. 16. TEM images of alumina sols prepared with different amounts of hydrochloric acid. a) 0.01 mole, b) 0.05 mole, c) 0.09 mole.

사용한 시료들 보다는 크게 증가하나, NA 사용 시와는 거의 비슷한 투과율을 보임을 알 수 있었다. 그러나 HA가 적게 첨가된 H1 시료는 해교가 충분히 일어나지 못해 5% 이하의 낮은 투과율을 보였다. 또한 HA 첨가량이 증가될수록 용액의 투과율이 크게 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 15는 HA 첨가량을 변화시켜 제조한 코팅 도막의 투과율을 나타낸 것으로 H1 시료를 제외한 모든 시료는 가시광선 영역에서 PC 기재와 비슷한 90%의 투과율을 보였다. 반면에 H1 시료는 20% 이하의 낮은 투과율을 보였는데, 이는 소량의 HA의 첨가로 인해 해교가 충분히 이루어지지 않아 큰 입자가 형성되므로 투과율이 떨어진 것으로 사료된다.

Fig. 16은 HA의 첨가량 변화에 의해 생성된 alumina sol의 TEM 사진이다. HA가 상대적으로 0.01 mole로 적게 첨가된 경우에는 입자 사이의 응집이 심하게 일어나 응집체를 형성한 것을 알 수 있었으나, HA 첨가량이 0.05 mole과 0.09 mole인 경우에는 해교가 충분히 일어나 입자 사이의 응집이 적었으며, HA 첨가량이 많아질수록 입자 크기가 적어짐을 알 수 있었다.

코팅 용액과 코팅 도막의 물성을 나타낸 Table 2에서 HA로 제조한 용액들은 HA가 적게 첨가된 H1 시료에서 침전이 발생하였으나, 다른 시료들은 투명하며 안정된 상태를 나타내었다. HA로 제조된 코팅 도막은 F에서 2H의 연필경도를 보여, AA를 사용 시 보다 연필경도가 우수하였으며, H5 조성에서 2H의 가장 높은 연필경도를 나타내었으며, 이 조성의 경우에는 부착력도 5B로 우수하였다.

4. 결 론

출발물질인 aluminum isopropoxide (AIP)를 기존의 물이 아닌 메탄올에 용해한 후 소량의 물을 첨가하여 가수분해 시켜 제조한 수화물 입자를 다양한 해교제인 초산(AA), 질산(NA), 염산(HA)을 사용하여 해교시켜 alumina sol을 합성하였다. 그 후 이 alumina sol에 실란커플링제인 GPTMS를 첨가한 후 PC 기재 위에 코팅하고 열경화 시켜 코팅 도막을 제조하였다. 이 과정 중 해교제 종류가 alumina sol 및 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 25 °C, 40 °C, 65 °C에서 각각 가수분해하여 제조된 alumina sol을 건조시켜 얻어진 분말을 XRD를 사용해 결정 구조를 조사한

결과 50 °C 이상에서 가수분해 시 boehmite 결정이 얻어지므로 Yoldas법을 사용 시의 80 °C 보다 더 낮은 온도에서 boehmite 결정상을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

(2) Alumina sol의 제조 시 해교과정에서 약산인 AA를 첨가하여 제조된 졸은 해교가 충분히 일어나지 못해 0.38 μm 이상의 큰 평균 입도를 나타내었으며, 이로 인해 AA를 첨가한 모든 용액에서 침전이 생기므로 안정성에 문제가 있음을 알 수 있었다.

(3) Alumina sol의 제조 시 강산인 NA나 HA를 첨가하여 제조된 졸은 해교가 충분히 일어나 평균 입도가 AA를 첨가 시 보다 작았으며, 대부분의 경우 용액의 투과율이 80% 이상으로 높았다.

(4) Alumina sol에 실란커플링제인 GPTMS를 사용하여 코팅 도막을 형성 시 해교제로서 강산인 염산이나 질산을 사용한 코팅 도막은 Acid/AIP=1.0의 조건에서 H나 2H의 연필경도와 5B의 부착력을 나타내어 우수한 물성을 나타내었다. 반면에 해교제로서 약산인 초산을 사용한 경우에는 최대 HB의 연필경도와 3B의 부착력을 보여 좋지 못한 물성을 나타내었다.

감 사

본 연구는 중소기업청 기술혁신개발사업(과제번호 : S2219716)의 연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coating Films Using Alumina Sols and Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(3), 277-284(2011).
- Wouters, M. E. L., Wolfs, D. P., van der Linde, M. C., Hovens, J. H. P. and Tinnemans, A. H. A., "Transparent UV Curable Antistatic Hybrid Coatings on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method," *Prog. Org. Coat.*, **51**, 312-320(2004).
- Yu, Y. Y. and Chen, W. C., "Transparent Organic-Inorganic Hybrid Thin Films Prepared from Acrylic Polymer and Aqueous Monodispersed Colloidal Silica," *Mater. Chem. & Phys.*, **82**, 388-395 (2003).
- Kang, D. P., Park, H. Y., Ahn, M. S. and Myung, I. H., "Properties of Sol-Gel Materials Synthesized from Colloidal Silica and

- Alkoxy Silanes," *Polymer(Korea)*, **29**, 242-247(2005).
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. Song, K. C. and Chung, I. J., "The Structure Formation of Aluminum Hydroxide Gels under HCl and NH₄OH Conditions," *J. Non-Cryst. Solids*, **108**(1), 37-44(1989).
 7. Song, K. C. and Chung, I. J., "Rheological Properties of Aluminum Hydroxide Sols during Sol-Gel Transition," *J. Non-Cryst. Solids*, **107**(2), 193-198(1989).
 8. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
 9. Park, J. L., Kim, T. H., Sung, J. S. and Song, K. C., "Preparation of Alumina Sol for Nanoporous Alumina Membrane by Sol-Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 96-101(2004).