

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0067662

(43) 공개일자 2020년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 183/02 (2006.01) B05D 1/00 (2006.01)

B05D 3/02 (2006.01) B05D 7/04 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01) C09K 3/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09D 183/02 (2013.01)

B05D 1/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0154755

(22) 출원일자 2018년12월04일

심사청구일자 2018년12월04일

(71) 출원인

건양대학교산학협력단

충청남도 논산시 대학로 121 (내동)

(72) 발명자

송기창

대전광역시 유성구 전민로 18 (전민동)

이병화

서울특별시 광진구 광나루로56길 29 현대프라임아파트 10동 404호

박중호

대전광역시 서구 관저북로 80 원앙마을2단지아파트 202동 611호

(74) 대리인

특허법인도담, 김대영

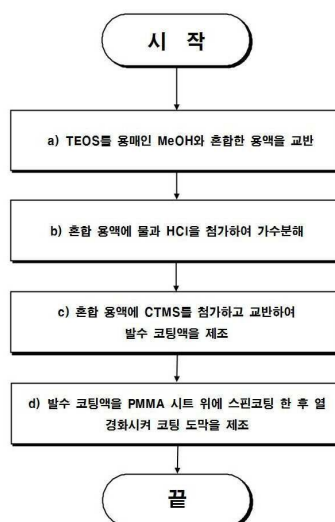
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 테트라에톡시실란과 클로로트리메틸실란으로부터 폴리메틸 메타크릴레이트 기재상의 발수성 코팅 도막 제조방법

(57) 요약

본 발명은 출발물질로서 테트라에톡시실란(TEOS)과 클로로트리메틸실란(CTMS)을 사용하여 물과의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 발수 코팅용액을 합성하되, 이 용액을 PMMA 시트 위에 도포하고 열처리하여 수접촉각, UV-Vis 투과율 및 미세구조가 양호한 특성을 나타낼 수 있는 테트라에톡시실란과 클로로트리메틸실란으로부터 폴리메틸 메타크릴레이트 기재상의 발수성 코팅 도막 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 3/0254 (2013.01)

B05D 7/04 (2013.01)

B05D 7/24 (2013.01)

C09D 5/00 (2019.08)

C09D 7/61 (2018.01)

C09K 3/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2458703

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 중소벤처기업부

연구사업명 중소기업기술혁신개발지원사업(혁신형기업과제)

연구과제명 Cr-Free 비불소계 냉연강관용 친환경 방청 코팅제

기 여 율 1/1

주관기관 건양대학교 산학협력단

연구기간 2017.05.05 ~ 2019.05.14

명세서

청구범위

청구항 1

- a) TEOS를 용매인 MeOH와 혼합한 용액을 교반하는 단계;
 - b) 상기 용액에 물과 HCl을 첨가하여 가수분해시키는 단계;
 - c) 상기 용액에 CTMS를 첨가하고 교반하여 발수 코팅액을 제조하는 단계;
 - d) 상기 발수 코팅액을 PMMA 시트 위에 스핀코팅(spin-coating)한 후 열 경화시켜 코팅 도막을 제조하는 단계;
- 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 테트라에톡시실란과 클로로트리메틸실란으로부터 폴리메틸 메타크릴레이트 기재상의 발수성 코팅 도막 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 a)단계는 상온에서 10분간 교반하는 것을 특징으로 하는 테트라에톡시실란과 클로로트리메틸실란으로부터 폴리메틸 메타크릴레이트 기재상의 발수성 코팅 도막 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 b)단계는 $H_2O/TEOS$ 의 몰비를 1.8 내지 3.6으로 하고, TEOS 대비 0.065 내지 0.07 mole의 HCl을 첨가하여, 2시간 동안 상온에서 가수분해하는 것을 특징으로 하는 테트라에톡시실란과 클로로트리메틸실란으로부터 폴리메틸 메타크릴레이트 기재상의 발수성 코팅 도막 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 c)단계는 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6 내지 0.8로 2시간 동안 상온에서 교반하는 것을 특징으로 하는 테트라에톡시실란과 클로로트리메틸실란으로부터 폴리메틸 메타크릴레이트 기재상의 발수성 코팅 도막 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 d)단계는 1,000 rpm으로 스핀코팅(spin-coating)한 후 120℃에서 2시간 동안 열 경화시키는 것을 특징으로 하는 테트라에톡시실란과 클로로트리메틸실란으로부터 폴리메틸 메타크릴레이트 기재상의 발수성 코팅 도막 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 발수성 코팅 도막 제조방법에 관한 것으로, 자세하게는 출발물질로서 테트라에톡시실란(TEOS)과 클로로트리메틸실란(CTMS)을 사용하여 물과의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 발수 코팅용액을 합성하되, 이 용액을 PMMA 시트 위에 도포하고 열처리하여 수접촉각, UV-Vis 투과율 및 미세구조가 양호한 특성을 나타낼 수 있는

테트라에톡시실란과 클로로트리메틸실란으로부터 폴리메틸 메타크릴레이트 기재상의 발수성 코팅 도막 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 발수성 표면개질은 기재의 젖음성을 낮추고 스스로 오염물을 세정하는 자기세정 효과로 여러 분야에 응용성이 뛰어나 크게 주목받고 있는 기술이다.
- [0003] 일반적으로 표면의 발수성을 구현할 때는 낮은 표면 에너지를 갖는 소재를 이용하는 화학적 접근법과 소재 표면에 표면 거칠기를 부여하여 액체와 소재 간의 접촉면을 줄이는 구조적 방법이 사용된다.
- [0004] 화학적 접근법에서는 낮은 표면 에너지를 갖는 불소 소재가 가장 많이 사용된다. 불소계 발수제는 발수 성능이 우수할 뿐 아니라 화학적으로 안정하며, 사실상 무독성으로 알려져 다양한 산업소재와 생활소재를 대상으로 수십년간 광범위하게 사용되어 왔다. 또한, 낮은 표면에너지 특성으로 인해 발수성뿐만 아니라 발유성도 동시에 나타냄으로써 방오가공에도 유용하게 사용되어 왔다.
- [0005] 그러나 최근에 불소계 발수제에서 환경 호르몬인 PFOS(perfluorooctane sulfonate)와 PFOA(perfluorooctanoic acid)가 검출됨에 따라 국제사회가 불소계 발수제에 대한 규제를 강화하고 있다.
- [0006] 따라서 친환경적인 발수제의 개발이 요구되고 있으며 기존의 불소계 발수제에서 벗어난 비극성의 탄화 수소류를 이용한 친환경적인 발수제의 연구가 활발히 진행 중이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2011-0118475호 (2011.10.31)

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) Bakhshi, M., Ozeiri M., Sharif A. and Aalaie, J., "Effect of Hydrophobic Modification on the Structure and Rheology of Aqueous and Brine Solutions of Scleroglucan Polymer", Korean J. Chem. Engin., 34(3), 903-912(2017).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 출발물질로 TEOS와 CTMS를 사용하고 이 물질들과 H₂O와의 가수분해 및 중축합반응을 진행시켜 발수성 코팅용액을 제조 후 이를 플라스틱인 PMMA 시트 위에 도포시켜 코팅 도막의 발수성, 표면 상태 및 경도와 같은 물성 변화를 향상시킨 테트라에톡시실란과 클로로트리메틸실란으로부터 폴리메틸 메타크릴레이트 기재상의 발수성 코팅 도막 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기와 같은 목적을 위해 본 발명은 a) TEOS를 용매인 MeOH와 혼합한 용액을 교반하는 단계; b) 상기 용액에 물과 HCl을 첨가하여 가수분해시키는 단계; c) 상기 용액에 CTMS를 첨가하고 교반하여 발수 코팅액을 제조하는 단계; d) 상기 발수 코팅액을 PMMA 시트 위에 스핀코팅(spin-coating)한 후 열 경화시켜 코팅 도막을 제조하는 단계; 로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 이때 상기 a)단계는 상온에서 10분간 교반하는 것이 바람직하다.
- [0012] 또한, 상기 b)단계는 H₂O/TEOS의 몰비를 1.8 내지 3.6으로 하고, TEOS 대비 0.065 내지 0.07 mole의 HCl을 첨가하여, 2시간 동안 상온에서 가수분해하는 것이 바람직하다.
- [0013] 또한, 상기 c)단계는 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6 내지 0.8로 2시간 동안 상온에서 교반하는 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 상기 d)단계는 1,000 rpm으로 스핀코팅(spin-coating)한 후 120℃에서 2시간 동안 열 경화시키는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0015] 본 발명을 통해 PMMA 기재상에 수접촉각, UV-Vis 투과율 및 경도와 부착력과 미세구조가 양호한 발수성 코팅 도막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 발수 코팅액의 제조 공정을 나타낸 순서도,
 도 2는 본 발명에 따른 실리콘 수지의 합성 반응식,
 도 3은 CTMS / TEOS의 몰비가 다른 발수 코팅용액의 사진,
 도 4는 CTMS / TEOS의 몰비가 다른 PMMA 표면의 접촉각을 나타낸 사진,
 도 5는 CTMS / TEOS의 몰비가 다른 발수 코팅막의 FT-IR 스펙트럼,
 도 6은 CTMS / TEOS의 몰비가 다른 발수 코팅막의 UV- 가시 스펙트럼,
 도 7은 CTMS / TEOS의 몰비가 다른 코팅막 표면의 SEM 미세 구조를 나타낸 사진,
 도 8은 H₂O / TEOS의 몰비를 달리하여 제조된 발수 코팅용액의 사진,
 도 9는 H₂O / TEOS의 몰비가 다른 PMMA 표면의 접촉각을 나타낸 사진,
 도 10은 H₂O / TEOS의 몰비가 다른 발수 코팅막의 UV- 가시 스펙트럼,
 도 11은 H₂O / TEOS의 몰비가 다른 코팅막 표면의 SEM 미세 구조를 나타낸 사진,
 도 12는 다른 몰비의 MeOH / TEOS로 제조된 발수 코팅용액의 사진,
 도 13은 다른 몰비의 MeOH / TEOS로 제조된 PMMA 표면의 접촉각을 나타낸 사진,
 도 14는 MeOH / TEOS의 몰비가 다른 발수 코팅막의 UV- 가시 스펙트럼,
 도 15는 다양한 몰비의 MeOH / TEOS로 제조된 코팅막 표면의 SEM 미세 구조를 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명 테트라에톡시실란과 클로로트리메틸실란으로부터 폴리메틸 메타크릴레이트 기재상의 발수성 코팅 도막 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0018] 1. 발명의 개요

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 발수 코팅액의 제조 공정을 나타낸 순서도로서, 본 발명은 a) TEOS를 용매인 MeOH와 혼합한 용액을 교반하는 단계; b) 상기 용액에 물과 HCl을 첨가하여 가수분해시키는 단계; c) 상기 용액에 CTMS를 첨가하고 교반하여 발수 코팅액을 제조하는 단계; d) 상기 발수 코팅액을 PMMA 시트 위에 스핀코팅(spin-coating)한 후 열 경화시켜 코팅 도막을 제조하는 단계; 로 이루어지는 것을 특징으로 한다. 이때 상기 a)단계는 상온에서 10분간 교반하는 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 상기 b)단계는 H₂O/TEOS의 몰비를 1.8 내지 3.6으로 하고, TEOS 대비 0.065 내지 0.07 mole의 HCl을 첨가하여, 2시간 동안 상온에서 가수분해하는 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 상기 c)단계는 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6 내지 0.8로 2시간 동안 상온에서 교반하는 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 상기 d)단계는 1,000 rpm으로 스핀코팅(spin-coating)한 후 120℃에서 2시간 동안 열 경화시키는 것이 바람직하다.

[0024] 2. 실험

- [0025] 2-1. 재료
- [0026] 실리카 졸의 전구체로서 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, TEOS, 98%, Sigma-Aldrich)을 사용하였으며, 발수성을 나타내는 메틸기를 갖는 실란으로서 클로로트리메틸실란(chlorotrimethylsilane, CTMS, 98%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 또한, 용매로서 메탄올(MeOH, 99%, Samchun Chemical)과 촉매로서 염산(HCl, 35%, Duksan Chemical)을 사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용하였다.
- [0028] 2-2. 실험방법
- [0029] 먼저, 도 1과 같이 TEOS를 용매인 MeOH와 혼합한 후 상온에서 10 min 동안 교반하였다. 그 후 이 용액에 일정량의 물과 HCl을 첨가하여 2 hr 동안 상온에서 가수분해시켰다. 또한, 이 용액에 CTMS를 첨가하고 2 hr 동안 상온에서 교반하여 발수 코팅용액을 제조하였다. 그 후 제조된 용액을 사용해 PMMA 시트 위에 1,000 rpm으로 스핀코팅(spin-coating)을 실시한 후 120℃에서 2 hr 동안 열 경화시켜 최종의 발수 코팅 도막을 제조하였다.
- [0031] 2-3. 분석방법
- [0032] 2-3-1. FT-IR 분석
- [0033] 형성된 코팅 도막의 발수성을 확인하기 위하여 FT-IR(Cary 630, Agilent Technologies)을 사용하여 코팅용액의 화학적 구조를 조사하였다.
- [0035] 2-3-2. 접촉각
- [0036] 코팅 도막의 접촉각을 측정하기 위하여 접촉각 측정기(Pheonix-Mini, Surface Electro Optics)를 사용하여 관찰하였다. Zoom microscope를 이용하여 표면의 영상을 최적의 배율이 되도록 확대시키고 표면에 물방울을 떨어뜨린 후 모니터와 SurfaceWare9 프로그램을 이용하여 정량적으로 해석하여 접촉각을 측정하였다. 그 후 컴퓨터와 CCD camera를 연결한 후 측정된 영상을 frame grabber를 이용하여 컴퓨터에 전송한 데이터를 PC 화면에서 관찰하여 접촉각을 측정하였다.
- [0038] 2-3-3. 연필경도
- [0039] 연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, Core Tech., Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정 하중(1kg)을 가하여 5회 정도 밀어 급힘 정도를 확인하면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, 6B~B, HB, F, H~9H 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.
- [0041] 2-3-4. 부착력
- [0042] 코팅 도막의 부착력은 ASTM D 3359에 의하여[6] 열 경화된 코팅 도막 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 여러 번 떼어내어 코팅 층과 기재와의 부착정도를 관찰하였다.
- [0043] 코팅된 지지체 표면에 1mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다.
- [0044] 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상이면 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하의 0B로 나타내었다.
- [0046] 2-3-5 투과율
- [0047] 여러 조건으로 제조된 코팅 도막의 가시광선 영역에서의 투과율 변화를 측정하기 위해 제조된 코팅용액들을 열 경화시켜 코팅 도막으로 제조한 후, UV-Visible spectrometer(UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 200~800nm 파장의 범위에서 투과율을 측정하였다.

[0049] 2-3-6. 주사전자현미경 분석(SEM)

[0050] 발수 코팅 도막의 표면 형상을 고분해능 주사전자현미경(FE-SEM, Miralmh, TESCAN Co.)을 이용하여 표면구조를 분석하였다.

[0052] 3. 결과

[0053] 3.1 CTMS/TEOS의 몰 비가 코팅 도막의 물성에 끼치는 영향

[0054] 도 2는 본 발명에 따른 실리콘 수지의 합성 반응식이다.

[0055] 출발물질인 tetraethoxysilane(TEOS)은 아래 도 2(a)와 같이 물과 촉매인 HCl과의 가수분해 및 중축합반응에 의해 silanol을 거쳐 siloxane prepolymer가 생성된다.

[0056] 한편, 발수제인 chlorotrimethylsilane(CTMS)은 도 2(b)와 같이 물과의 가수분해 반응에 의해 trimethylsilanol이 형성된다. 이 경우에서 CTMS 양이 과량인 경우에는 반응의 부산물인 HCl 촉매에 의한 trimethylsilanol의 자체 축합반응(self-condensation)에 의해 hexamethyldisiloxane이 형성되게 된다.

[0057] 또한, 도 2(a)에서 생성된 siloxane prepolymer와 도 2(b)에서 형성된 trimethylsilanol이 반응하게 되면 도 2(c)와 같이 메틸기가 end-capping된 발수성 silicon resin이 형성되게 된다.

[0058] 아래의 [표 1]은 상이한 몰비의 CTMS / TEOS로 제조된 발수 코팅용액의 조성을 나타낸다.

표 1

[0059]

Sample code	CTMS/TEOS molar ratio	CTMS (mole)	TEOS (mole)	H ₂ O (mole)	MeOH (mole)	HCl (mole)
CT1	0.6	0.013	0.022	0.08	0.3	0.0015
CT2	0.7	0.016	0.022	0.08	0.3	0.0015
CT3	0.8	0.018	0.022	0.08	0.3	0.0015
CT4	0.9	0.020	0.022	0.08	0.3	0.0015
CT5	1.0	0.022	0.022	0.08	0.3	0.0015

[0060] 도 3은 CTMS / TEOS의 몰비가 다른 발수 코팅용액의 사진으로, [표 1]과 같이 CTMS/TEOS의 몰 비를 각각 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0으로 달리하여 제조된 코팅용액의 사진이다.

[0061] CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6, 0.7, 0.8로 CTMS의 양이 적당한 경우에는 도 2(c)와 같이 메틸기로 충분히 end-capping된 발수성 silicon resin이 형성되므로 투명하고 침전물이 없는 안정된 상태의 용액이 얻어졌다.

[0062] 반면에 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9와 1.0으로 CTMS가 과량인 경우에는 도 2(b)의 그림에서 설명하였듯이 hexamethyldisiloxane의 생성으로 인해 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 용액 중에 형성되지 못하므로 반투명하며 바닥에 침전물이 생기는 불안정한 상태의 용액이 제조되었다. 침전물은 점도가 높은 투명한 형태의 고분자로 hexamethyldisiloxane으로 사료된다.

[0063] 도 4는 CTMS / TEOS의 몰비가 다른 PMMA 표면의 접촉각을 나타낸 사진으로, CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0으로 각각 달리하여 제조된 코팅 도막의 접촉각 측정 결과이다.

[0064] CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6에서 0.7로 증가함에 따라 접촉각은 82°에서 97°로 증가하며, CTMS/TEOS의 몰 비가 0.8에서 107°의 가장 높은 접촉각을 보였다. 이는 CTMS의 양이 증가함에 따라 도 2(c)에 나타난 것처럼 silicon resin 표면에 end-capping된 메틸기의 양이 증가하므로 발수성이 증가된 걸로 판단된다.

[0065] 반면에 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.0으로 과량인 경우에는 도막의 접촉각이 각각 97°, 85°를 보여 CTMS/TEOS의 몰 비가 증가함에 따라 접촉각이 감소되는 경향을 보였는데, 이는 도 2의 그림에서 설명하였듯이 CTMS/TEOS의 몰 비가 과량인 경우 hexamethyldisiloxane의 침전물 생성으로 인해 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 용액 중에 형성되지 못하므로 코팅 도막의 접촉각이 낮아지는 것으로 판단된다.

- [0066] 도 5는 CTMS / TEOS의 몰비가 다른 발수 코팅막의 FT-IR 스펙트럼으로, CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0으로 각각 달리하여 제조된 코팅 도막의 FT-IR 분석결과이다. CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6에서 0.8로 증가함에 따라 1254 cm^{-1} 에서의 -Si-CH₃ stretching vibration과 842 cm^{-1} 에서의 -CH₃ stretching vibration에 기인된 흡수피크가 증가하여 발수성이 증가함을 알 수 있었다.
- [0067] 반면에 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9와 1.0인 경우에는 1254 cm^{-1} 에서의 -Si-CH₃ stretching vibration과 842 cm^{-1} 에서의 -CH₃ stretching vibration에 기인된 흡수 피크가 감소하여 발수성이 감소하였으며 이와 같은 실험 결과는 도 4의 접촉각 측정 결과와 잘 일치하고 있다.
- [0068] 도 6은 CTMS / TEOS의 몰비가 다른 발수 코팅막의 UV- 가시 스펙트럼으로, CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0으로 각각 달리하여 제조된 코팅 도막의 가시광선 투과율을 나타낸 그림이다.
- [0069] CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6, 0.7, 0.8인 경우에는 90%의 투과율을 보였으나 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.0인 경우에는 70% 이하의 낮은 투과율을 보였다.
- [0070] 도 7은 CTMS / TEOS의 몰비가 다른 코팅막 표면의 SEM 미세 구조를 나타낸 사진으로, CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6, 0.8, 0.9, 1.0으로 달리하여 제조된 코팅 도막의 표면 형상을 나타낸 SEM 사진이다.
- [0071] CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6, 0.8인 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 깨끗하고 균일한 도막이 형성되었으나, CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.0으로 CTMS가 과량인 경우 hexamethyldisiloxane의 침전물 생성으로 인해 메틸기로 충분하게 end-capping된 silicon resin이 형성되지 못하므로 거친 표면의 불균일한 형상이 얻어짐을 알 수 있었으며, 이 결과는 도 6의 투과율 분석 결과와 잘 일치하고 있다.
- [0072] CTMS/TEOS 몰 비를 달리하여 제조된 코팅용액으로 얻어진 PMMA 시트의 연필경도와 부착력을 [표 4]의 CT1, CT2, CT3, CT4, CT5 시료로 나타내었다.
- [0073] CTMS/TEOS 몰 비가 0.6, 0.7, 0.8로 CTMS가 적당히 첨가된 경우에는 코팅 도막이 균일하고 깨끗하여 HB와 F의 비교적 양호한 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내었다. 반면에 CTMS/TEOS 몰 비가 0.9, 1.0으로 CTMS가 과량으로 첨가된 경우에는 도 7에서 알 수 있듯이 불균일한 코팅 표면이 얻어지므로 코팅 도막의 연필경도가 6B로 낮고, 부착력도 0B로 좋지 못하였다.
- [0075] 3.2 H₂O의 첨가량 변화가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향
- [0076] [표 2]는 상이한 몰비의 H₂O / TEOS로 제조된 발수 코팅용액의 조성이다.

표 2

[0077]

Sample code	H ₂ O/TEOS molar ratio	CTMS (mole)	TEOS (mole)	H ₂ O (mole)	MeOH (mole)	HCl (mole)
H1	0.9	0.016	0.022	0.02	0.3	0.0015
H2	1.8	0.016	0.022	0.04	0.3	0.0015
H3	2.7	0.016	0.022	0.06	0.3	0.0015
H4	3.6	0.016	0.022	0.08	0.3	0.0015
H5	4.6	0.016	0.022	0.10	0.3	0.0015

- [0078] 도 8은 H₂O / TEOS의 몰비를 달리하여 제조된 발수 코팅용액의 사진으로, CTMS/TEOS의 몰 비가 0.7일 때 [표 2]와 같이 H₂O/TEOS의 몰 비를 각각 0.9, 1.8, 2.7, 3.6, 4.6으로 달리하여 제조된 코팅용액의 사진이다.
- [0079] H₂O/TEOS의 몰 비가 0.9~3.6으로 적당한 경우에는 도 2(a)의 TEOS의 가수분해와 중축합반응에 의해 적당한 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되고, 도 2(c)와 같이 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 침전이 없는 안정된 형태의 졸 상태를 보였다.
- [0080] 반면에 H₂O/TEOS의 몰 비가 4.6으로 H₂O가 과량인 경우에는 도 2(a)의 TEOS의 가수분해와 중축합반응이 과다하게 일어나 큰 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되므로, 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin

이 형성되어 용액은 불투명하며 침전이 있는 불안정한 상태를 보였다.

[0081] 도 9는 H_2O / TEOS의 몰비가 다른 PMMA 표면의 접촉각을 나타낸 사진으로, H_2O /TEOS의 물 비를 0.9, 1.8, 2.7, 3.6, 4.6으로 달리하여 제조된 코팅 도막의 접촉각 사진이다.

[0082] H_2O /TEOS의 물 비가 0.9, 1.8, 2.7, 3.6인 경우에는 코팅 도막의 접촉각이 각각 85° , 101° , 106° , 107° 로 H_2O /TEOS의 물 비가 증가할수록 접촉각이 커져 발수성이 증가하는 경향을 보였다.

[0083] 반면에 H_2O /TEOS의 물 비가 4.6으로 과량인 경우에는 85° 의 낮은 접촉각을 보였는데 이는 TEOS의 과도한 가수분해 및 중축합반응으로 인해 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 형성됨에 기인된다.

[0084] 도 10은 H_2O / TEOS의 몰비가 다른 발수 코팅막의 UV- 가시 스펙트럼으로, H_2O /TEOS의 물 비를 각각 0.9, 1.8, 2.7, 3.6, 4.6으로 달리하여 제조된 코팅 도막의 투과율 그림이다. H_2O /TEOS의 물 비가 0.9~3.6까지는 투명한 코팅 도막이 형성되어 90%의 높은 투과율을 보였다. 그러나 H_2O /TEOS의 물 비가 4.6인 경우에는 불투명한 코팅 도막이 형성되어 50%의 낮은 투과율을 나타내었다.

[0085] 도 11은 H_2O / TEOS의 몰비가 다른 코팅막 표면의 SEM 미세 구조를 나타낸 사진으로, H_2O /TEOS의 물 비를 각각 0.9, 2.7, 4.6으로 달리하여 제조된 코팅 도막 표면의 형상을 나타낸 SEM사진이다. H_2O /TEOS의 물 비가 0.9와 2.7인 경우에는 안정적인 졸 상태로 인해 깨끗하고 균일한 코팅 도막이 형성되었으나, H_2O /TEOS의 물 비가 4.6으로 H_2O 가 과량으로 첨가된 경우에는 TEOS의 가수분해와 중축합반응이 과다하게 일어나 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 얻어지므로 불균일하고 거친 표면이 형성된 것을 확인할 수 있었으며 이것은 도 10의 투과율 결과와 잘 일치하고 있다.

[0086] [표 4]의 H1, H2, H3, H4, H5 시료는 H_2O /TEOS의 물 비를 각각 0.9, 1.8, 2.7, 3.6, 4.6으로 달리하여 제조된 코팅용액으로 얻어진 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 나타내고 있다.

[0087] H_2O /TEOS의 물 비가 0.9, 1.8, 2.7, 3.6인 경우에는 코팅 도막이 균일하고 깨끗하므로 HB와 F의 비교적 양호한 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 보였다. 반면에 H_2O /TEOS의 물 비가 4.6으로 H_2O 가 과량으로 첨가된 경우에는 도 11에서 알 수 있듯이 불균일하고 거친 코팅 표면이 얻어지므로 코팅 도막의 연필경도가 6B로 낮고, 부착력도 0B로 좋지 못하였다.

[0089] 3.3 메탄올의 첨가량 변화가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

[0090] 메탄올(MeOH)은 반응 혼합물들의 상 분리를 방지하기 위한 분산용매로서 첨가되며 반응물들의 가수분해 및 중축합반응에도 영향을 미치므로 코팅 도막의 물성에 큰 영향을 미친다.

[0091] [표 3]은 상이한 몰비의 MeOH / TEOS로 제조된 발수 코팅용액의 조성이다.

표 3

Sample code	MeOH/TEOS molar ratio	CTMS (mole)	TEOS (mole)	H_2O (mole)	MeOH (mole)	HCl (mole)
M1	9.1	0.016	0.022	0.08	0.2	0.0015
M2	13.6	0.016	0.022	0.08	0.3	0.0015
M3	18.2	0.016	0.022	0.08	0.4	0.0015
M4	22.7	0.016	0.022	0.08	0.5	0.0015

[0093] 도 12는 다른 몰비의 MeOH / TEOS로 제조된 발수 코팅용액의 사진으로, CTMS/TEOS의 물 비가 0.7일 때 [표 3]과 같이 MeOH/TEOS의 물 비를 각각 9.1, 13.6, 18.2, 22.7로 달리하여 제조된 코팅용액의 사진이다.

[0094] MeOH/TEOS의 물 비가 9.1인 경우에는 분산용매인 MeOH의 첨가량이 적어 반응물인 TEOS의 가수분해와 중축합반응이 과다하게 일어나 큰 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되므로 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한

silicon resin이 형성되어 침전이 있는 불투명하고 불안정한 용액 상태를 보였다.

- [0095] 반면에 MeOH/TEOS의 물 비가 13.6~22.7인 경우에는 MeOH의 양이 충분하므로 TEOS의 가수분해와 중축합반응에 의해 적당한 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되고, 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 투명하고 침전이 없는 안정된 졸 상태를 보였다.
- [0096] 도 13은 다른 물비의 MeOH / TEOS로 제조된 PMMA 표면의 접촉각을 나타낸 사진으로, MeOH/TEOS의 물 비를 각각 9.1, 13.6, 18.2, 22.7로 달리하여 제조된 코팅 도막의 접촉각 사진이다.
- [0097] MeOH/TEOS의 물 비가 9.1로 MeOH의 첨가량이 적은 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 형성되므로 76°의 낮은 접촉각을 보였다. 그러나 MeOH/TEOS의 물 비가 13.6인 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 107°의 높은 접촉각을 보였고, MeOH/TEOS의 물 비가 18.2, 22.7로 증가함에 따라 코팅 도막은 각각 96°, 83°의 접촉각을 보여 접촉각이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 용매인 메탄올량의 증가에 따른 발수성 코팅용액의 희석 효과 때문으로 판단된다.
- [0098] 도 14는 MeOH / TEOS의 물비가 다른 발수 코팅막의 UV- 가시 스펙트럼으로, MeOH/TEOS의 물 비를 각각 9.1, 13.6, 18.2, 22.7로 달리하여 제조된 코팅 도막의 투과율이다.
- [0099] MeOH/TEOS의 물 비가 9.1로 제조된 코팅 도막은 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되지 못하므로 불투명한 코팅 도막이 형성되어 50%의 낮은 투과율을 보였다.
- [0100] 반면에 MeOH/TEOS의 물 비가 13.6, 18.2, 22.7인 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 투명한 상태의 코팅 도막을 얻을 수 있어 90%의 투과율을 보였다.
- [0101] 도 15는 다양한 물비의 MeOH / TEOS로 제조된 코팅막 표면의 SEM 미세 구조를 나타낸 사진으로, MeOH/TEOS의 물 비를 각각 9.1, 13.6, 22.7로 달리하여 제조된 코팅 도막의 SEM 사진이다.
- [0102] MeOH/TEOS의 물 비가 9.1로 MeOH가 적게 첨가된 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되지 못하므로 코팅 표면이 불균일하고 거친 것을 확인할 수 있었으나, MeOH/TEOS의 물 비가 13.6, 22.7로 MeOH가 적당량 첨가된 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 균일하고 깨끗한 표면 형상을 나타내었다. 이상의 결과는 도 14의 투과율 결과와 잘 일치하고 있다.
- [0103] [표 4]는 다양한 코팅용액으로 제조된 코팅 필름의 연필 경도 및 접착력으로 [표 4]의 M1, M2, M3, M4 시료는 MeOH/TEOS의 물 비를 각각 9.1, 13.6, 18.2, 22.7로 달리하여 제조된 코팅용액으로 얻어진 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 나타내고 있다.

표 4

Sample code	Pencil hardness	Adhesion
CT1	HB	5B
CT2	HB	5B
CT3	F	5B
CT4	6B	0B
CT5	6B	0B
H1	HB	5B
H2	F	5B
H3	F	5B
H4	F	5B
H5	6B	0B
M1	6B	0B
M2	F	5B
M3	B	5B
M4	B	5B

- [0105] MeOH/TEOS의 물 비가 9.1인 경우에는 코팅 도막이 불균일하고 거칠므로 6B의 좋지 않은 연필경도와 0B의 낮은 부착력을 보여 좋지 못한 물성을 나타내었다. 반면에 MeOH/TEOS의 물 비가 13.6인 경우에는 F의 우수한 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내었다. 또한, MeOH/TEOS의 물 비가 18.2, 22.7인 경우에는 MeOH의 희석 효과로

인해 2등급 떨어진 B의 낮은 연필경도를 나타내었으나 부착력은 5B로 우수하였다.

[0107] 4. 결론

[0108] 앞서 살펴본 바와 같이 TEOS를 전구체로 사용하고 반응 변수인 CTMS, H₂O, MeOH와의 몰 비를 달리하여 제조된 발수성 코팅용액을 PMMA 시트 위에 스핀 코팅 후 열 경화시켜 발수성 코팅 도막을 제조하는 과정 중 TEOS와 CTMS, H₂O, MeOH와의 몰 비 변화가 발수성 코팅 도막의 물성에 미치는 영향은 다음과 같다.

[0109] 1. CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6에서 0.7로 증가함에 따라 접촉각이 82°에서 97°로 증가하다가 몰 비가 0.8에서 107°로 가장 높은 접촉각을 보였다. 이는 CTMS의 양이 증가함에 따라 silicon resin 표면에 end-capping된 메틸기의 양이 증가하므로 발수성이 증가된 걸로 판단된다. 반면에 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.0으로 과량인 경우에는 도막의 접촉각이 각각 97°, 85°를 보여 몰 비가 증가함에 따라 접촉각이 감소되는 경향을 보였다.

[0110] 2. H₂O/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.8, 2.7, 3.6인 경우에는 코팅 도막의 접촉각이 각각 85°, 101°, 106°, 107°로 H₂O/TEOS의 몰 비가 증가할수록 접촉각이 커져 발수성이 증가하는 경향을 보였다. 반면에 H₂O/TEOS의 몰 비가 4.6으로 과량인 경우에는 85°의 낮은 접촉각을 보였는데 이는 TEOS의 과도한 가수분해 및 중축합반응으로 인해 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 형성됨에 기인된다.

[0111] 3. MeOH/TEOS의 몰 비가 9.1로 메탄올의 첨가량이 적은 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 형성되므로 76°의 낮은 접촉각을 보였다. 그러나 MeOH/TEOS의 몰 비가 13.6인 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 107°의 높은 접촉각을 보였고, MeOH/TEOS의 몰 비가 18.2, 22.7로 증가함에 따라 코팅 도막은 각각 96°, 83°의 접촉각을 보여 접촉각이 감소하는 경향을 보였는데 이는 용매인 메탄올량의 증가에 따른 발수성 코팅용액의 희석 효과 때문으로 판단된다.

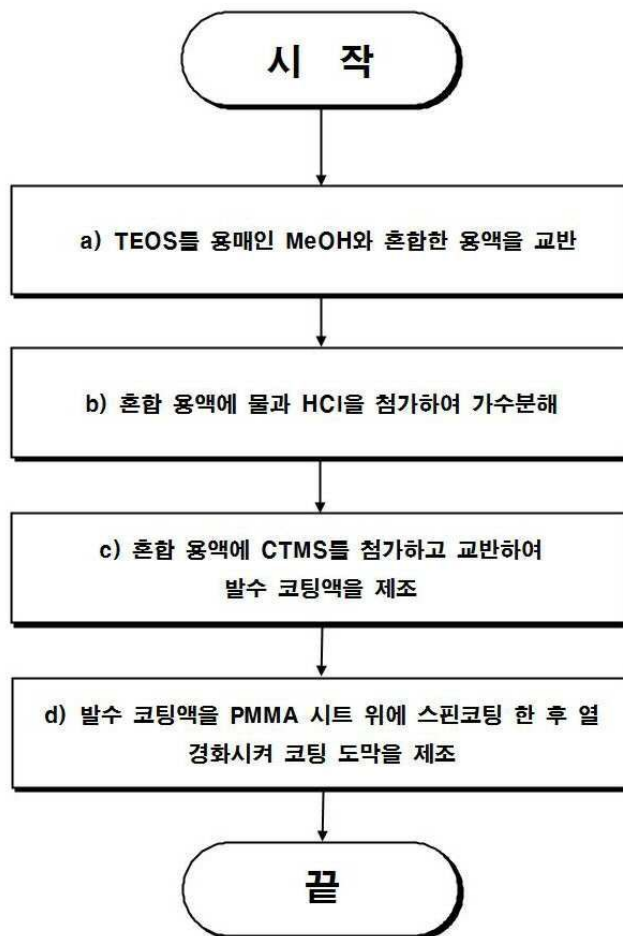
[0113] 요약하면 출발물질로서 테트라에톡시실란(TEOS)과 클로로트리메틸실란(CTMS)을 사용하여 물과의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 발수 코팅 용액을 합성하였다. 또한, 이 용액을 PMMA 시트 위에 도포하고 열처리하여 비불소계 발수 코팅 도막을 제조하였다. 코팅 도막은 수접촉각, UV-Vis 투과율 및 미세구조 관찰에 의해 분석되었다.

[0114] CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6~1.0으로 변화시켜 제조된 코팅 도막은 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.8일 때 107°의 최대 접촉각을 나타내었다. 또한, 코팅 도막은 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6~0.8일 때 90%의 높은 가시광선 투과율을 보였다. 그러나 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9~1.0인 경우에는 거친 표면의 불균일한 형상으로 인해 코팅 도막은 70% 이하의 낮은 투과율을 보였다.

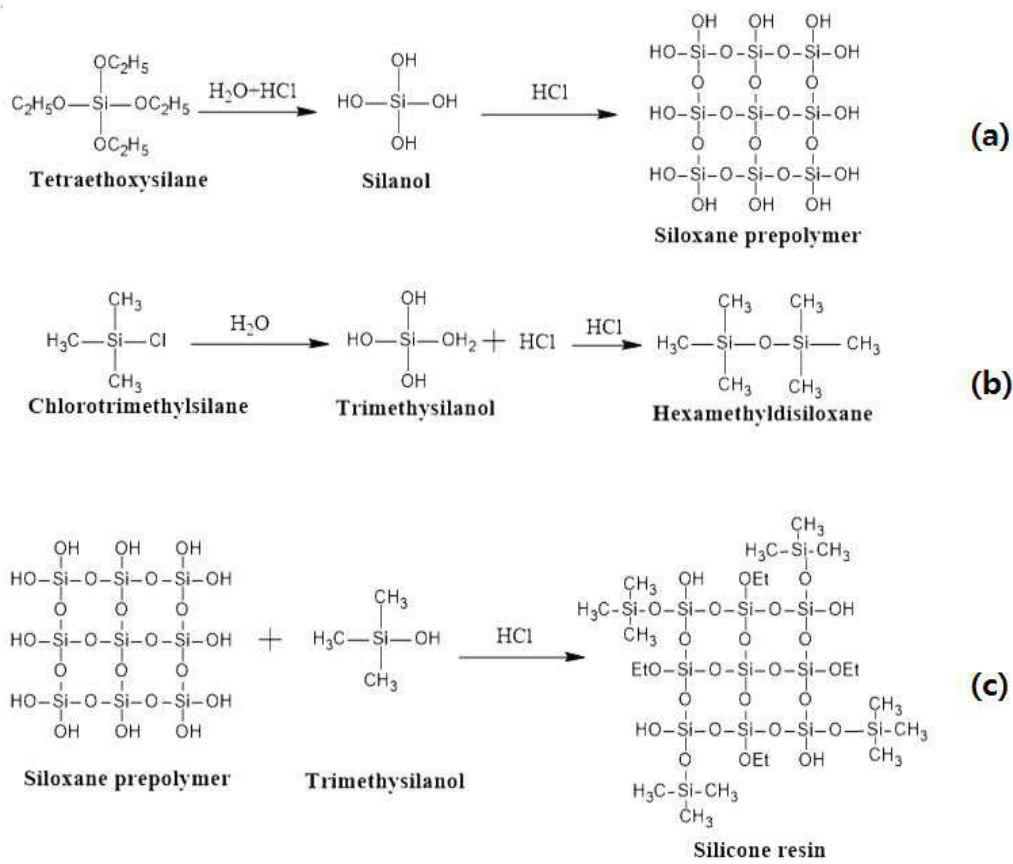
[0115] 본 발명의 권리는 위에서 설명된 실시예에 한정되지 않고 청구범위에 기재된 바에 의해 정의되며, 본 발명의 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 청구범위에 기재된 권리범위 내에서 다양한 변형과 개작을 할 수 있다는 것은 자명하다.

도면

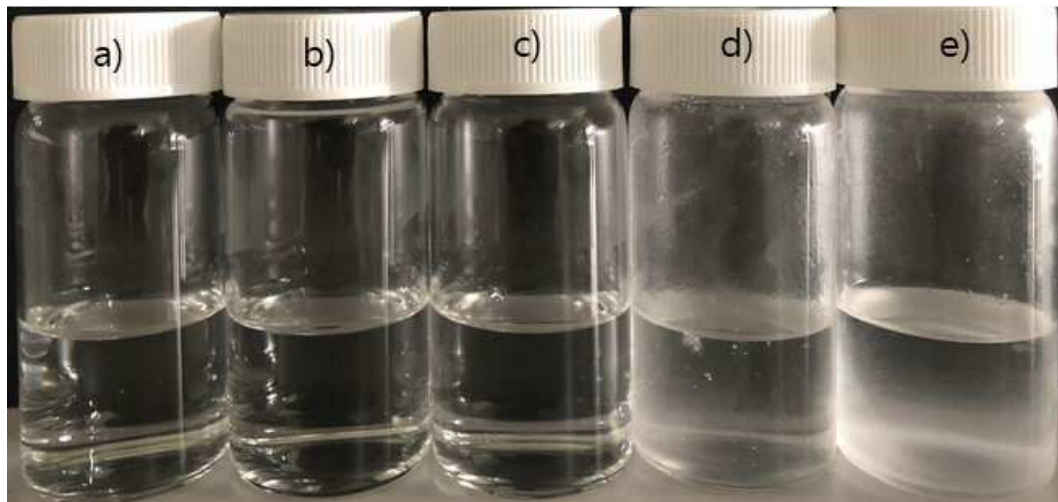
도면1



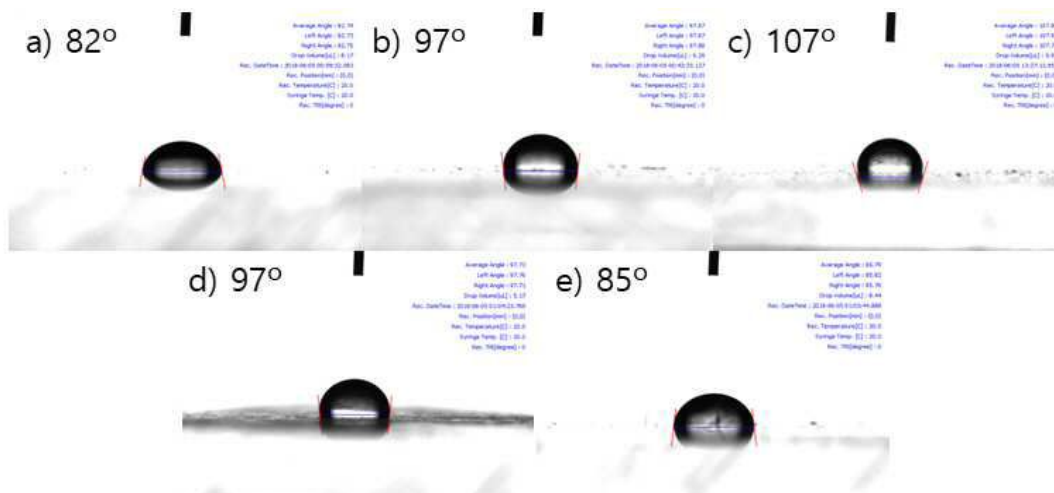
도면2



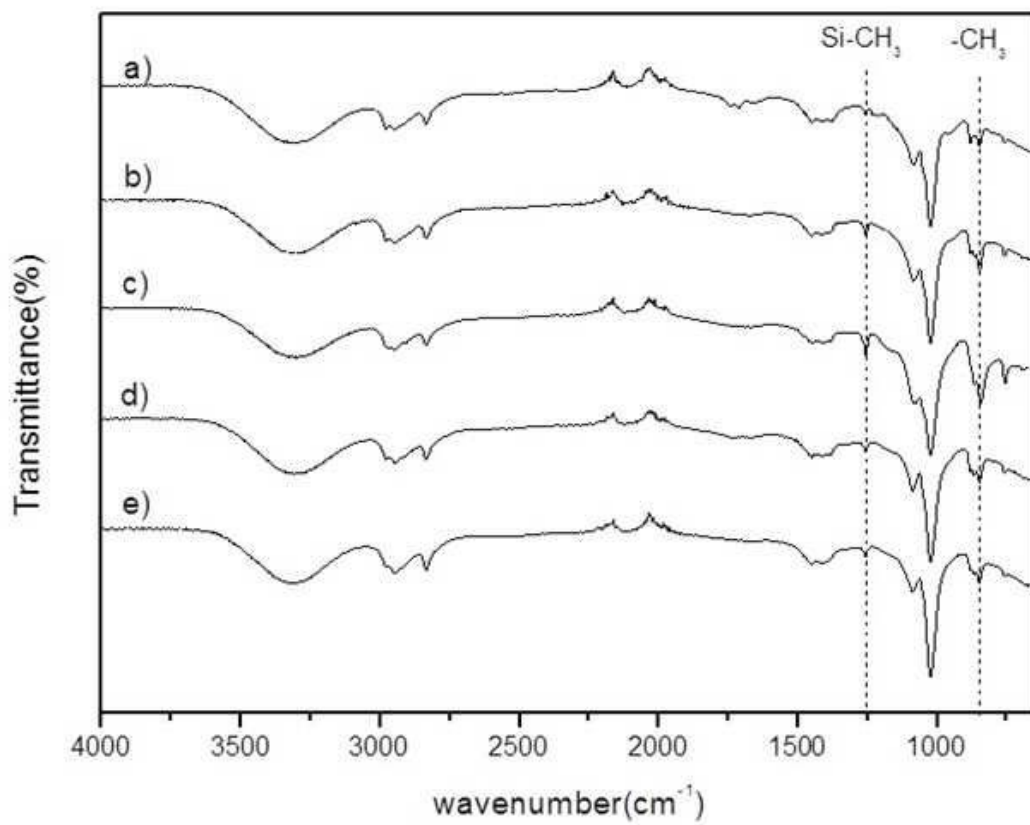
도면3



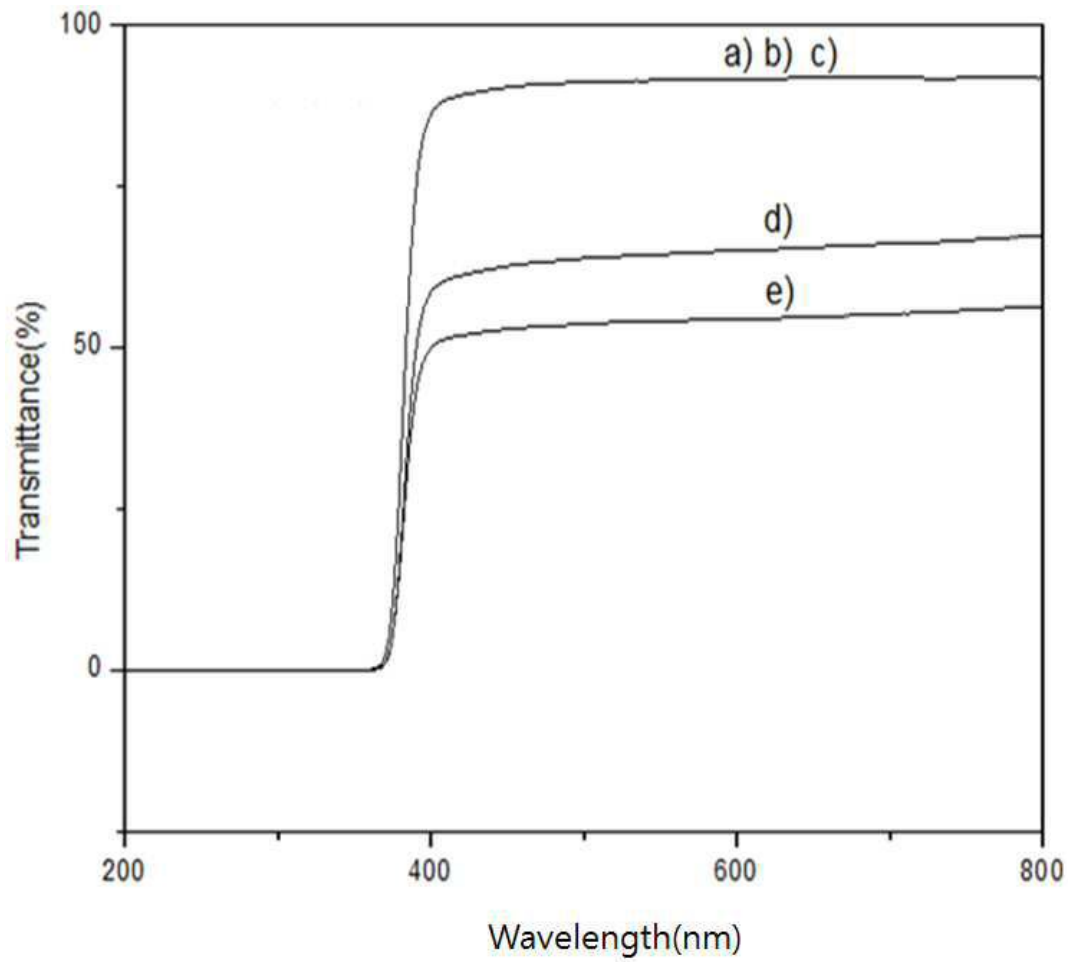
도면4



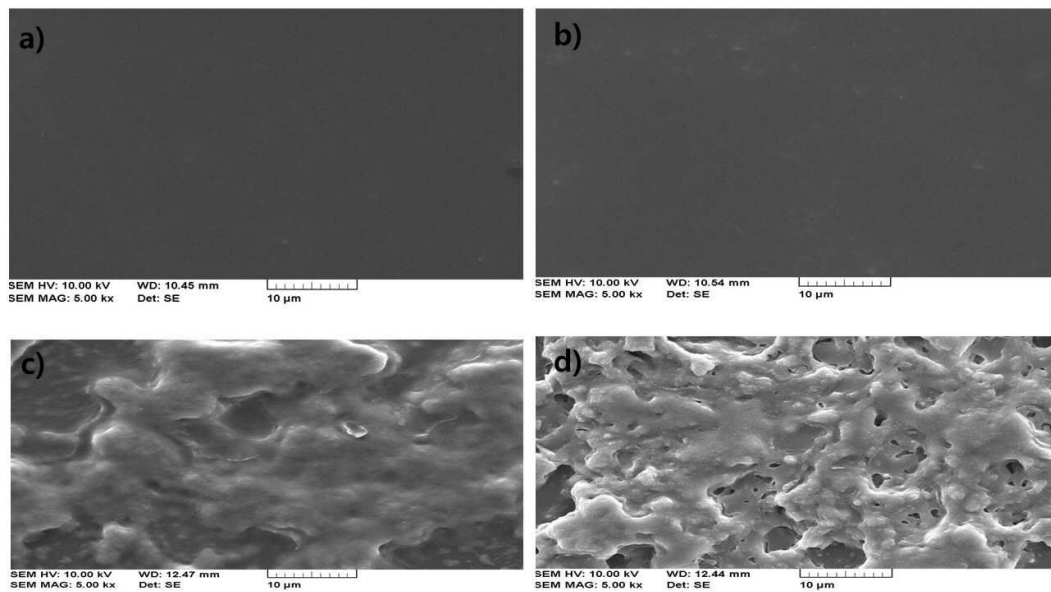
도면5



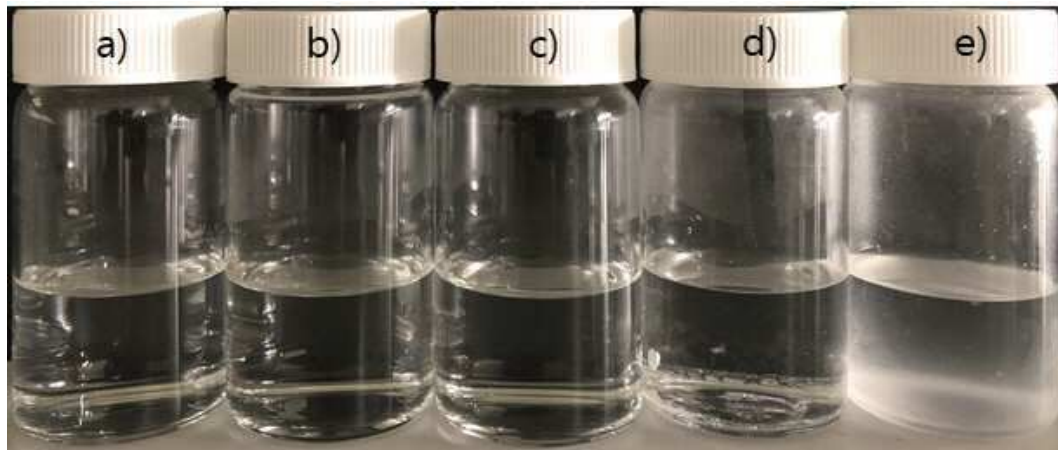
도면6



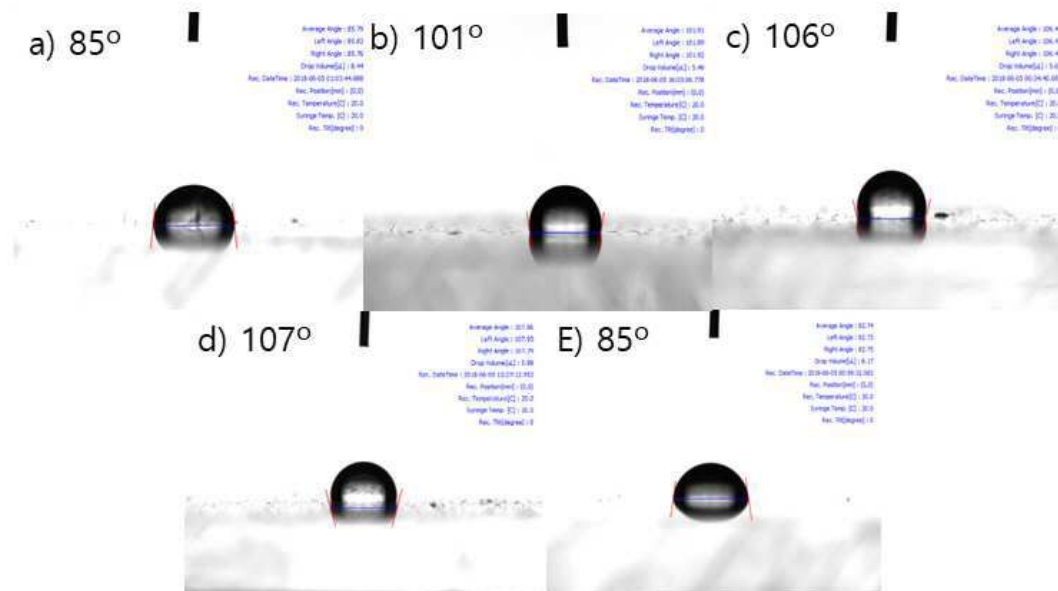
도면7



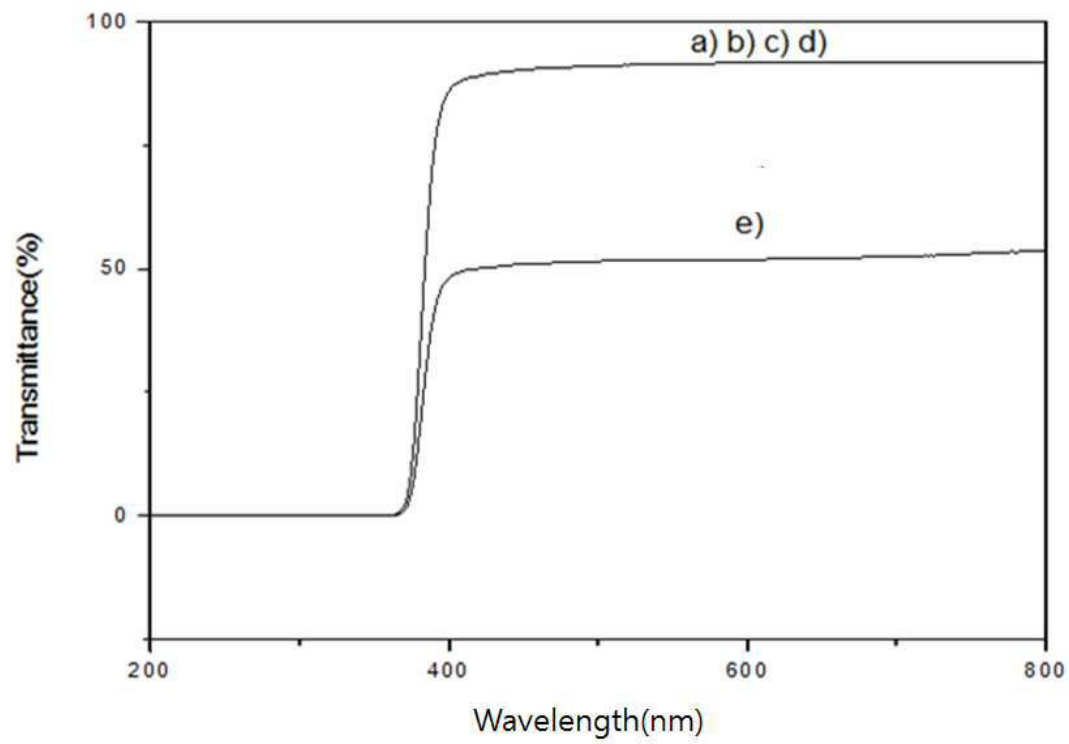
도면8



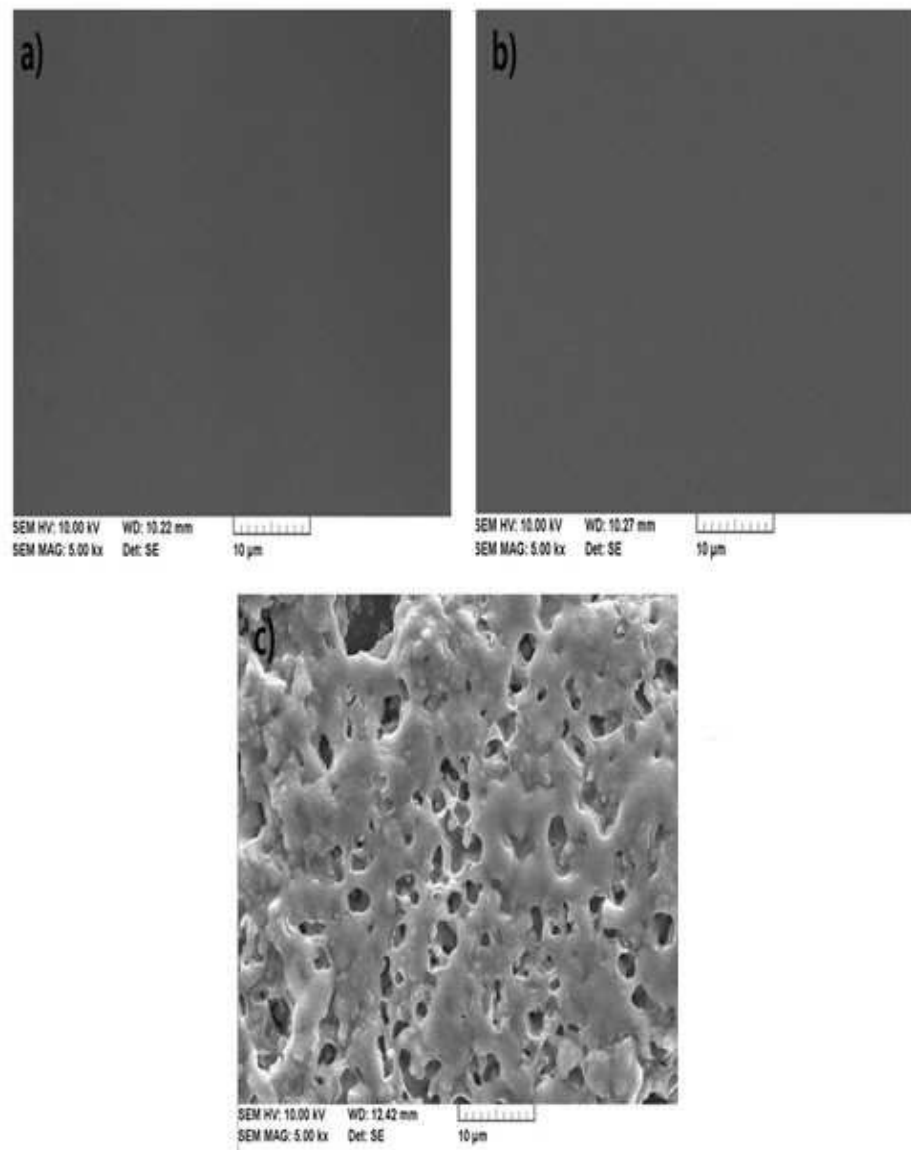
도면9



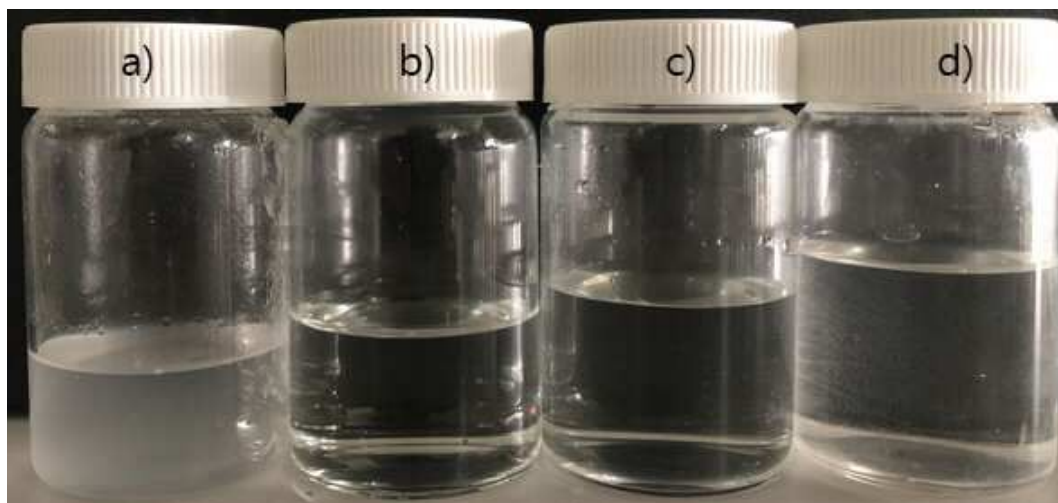
도면10



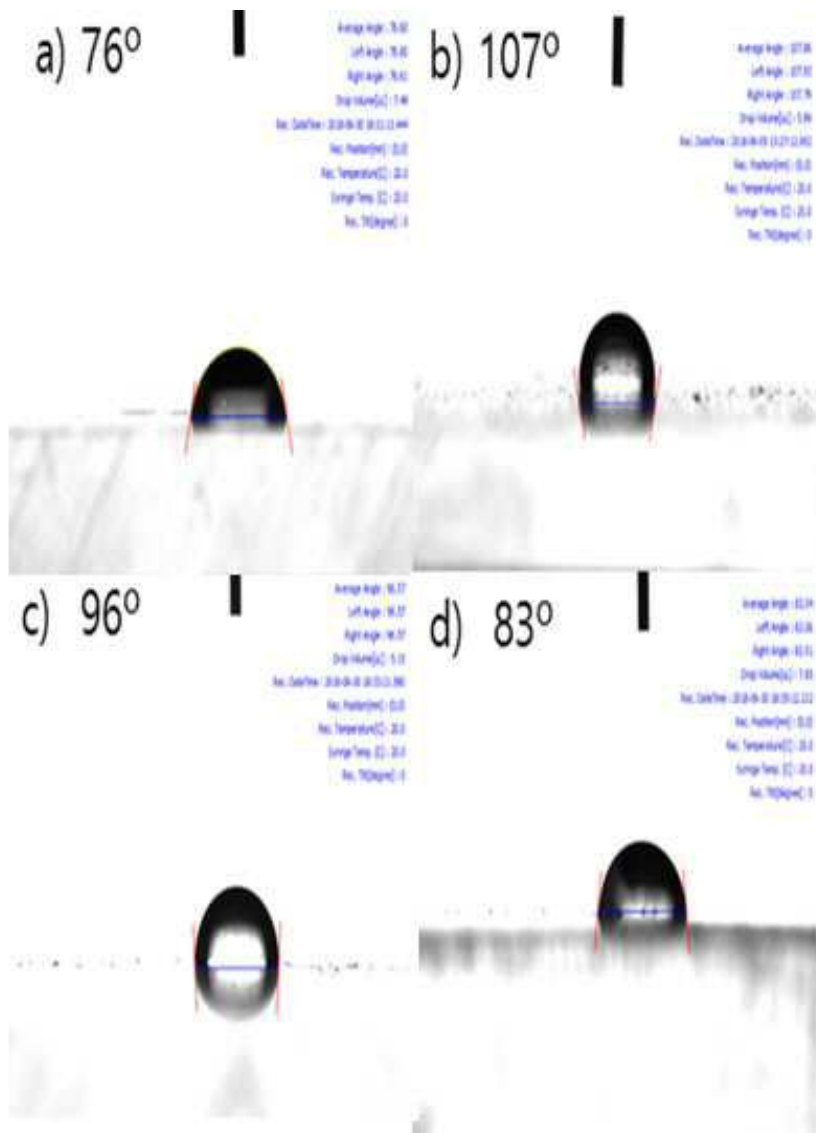
도면11



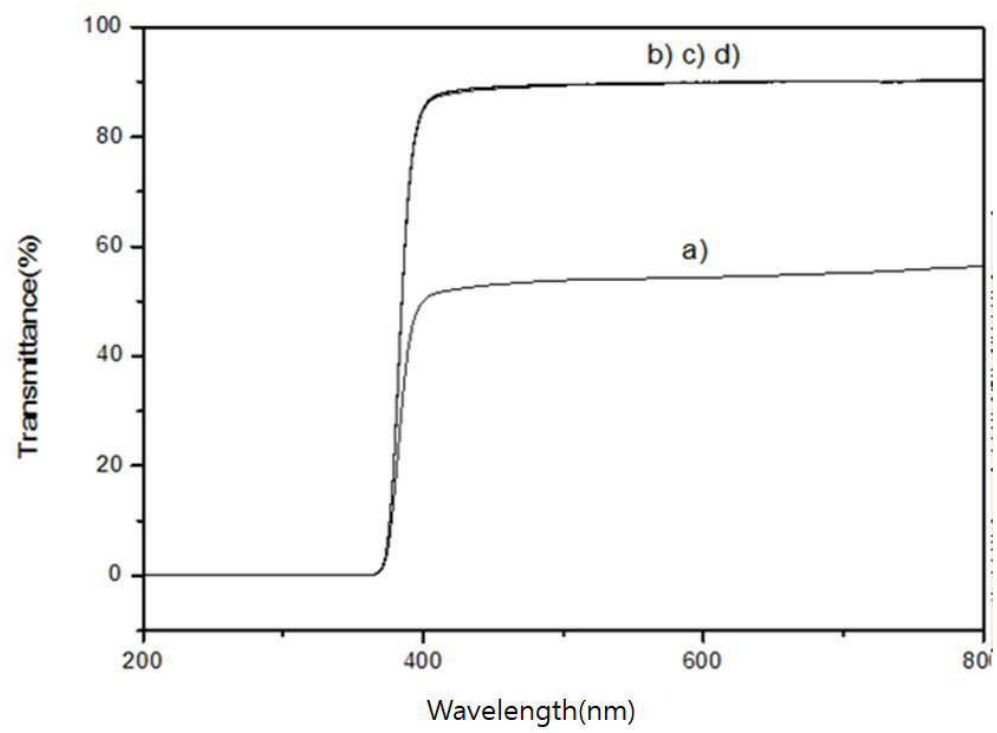
도면12



도면13



도면14



도면15

