

# 알콕시 실란기능화 양친성 고분자 전구체를 이용한 유-무기 하이브리드 졸 제조 및 이를 이용한 발수 코팅

이대곤 · 김나혜 · 김효원<sup>†</sup> · 김주영<sup>†</sup>

강원대학교 기능소재공학과  
(2019년 12월 02일 접수, 2019년 12월 20일 채택)

## Preparation of O-I hybrid sols using alkoxy-silane-functionalized amphiphilic polymer precursor and their application for hydrophobic coating

Dae-Gon Lee, Nahae Kim, Hyo Won Kim<sup>†</sup> and Juyoung Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25931, Gangwon-do, S. Korea  
(Received December 02, 2019, Accepted December 20, 2019)

**요약:** 본 연구에서는 소수성 PPO 사슬과 친수성 PEO 사슬들이 동시에 존재하고, 반응성 알콕시 실란기를 가지고 있는 알콕시 실란 기능화 양친성 고분자 전구체 (Alkoxy-silane-functionalized Amphiphilic Polymer, AFAP)를 합성하여, 이를 TEOS과의 Hydrolysis- Polycondensation 반응에서 분산안정제 및 반응속도 조절제로 이용하여서 유-무기 하이브리드 나노입자가 안정적으로 분산된 졸 (Sol)을 제조하였다. 제조된 Sol에 불소 함유 실란화합물을 혼합·반응하여서 불소함유 유-무기 하이브리드 Sol을 제조하였고, 이를 유리 기체에 코팅하고 저온 경화를 통해 기재위에 경화필름을 형성하였다. 형성된 경화 필름은 AFAP 및 불소 함유 실란화합물의 첨가량, 용매 종류에 따라서 표면 경도 및 발수 특성이 변화하였다. 최적의 용매 및 불소 함유 실란화합물 첨가량에서 태양전지나 디스플레이에 적용 가능한 투명하면서도 견고한 유-무기 하이브리드 형태의 코팅필름 형성이 가능하였다.

**Abstract:** In this study, alkoxy-silane-functionalized amphiphilic polymer (AFAP), which have hydrophilic segment and hydrophobic segment functionalized by alkoxy-silane group at the same backbone, was synthesized and used as a dispersant and control agent for reaction rate in the preparation of colloiddally stable organic-inorganic (O-I) hybrid sols. After reaction with fluorosilane compounds, fluorinated O-I hybrid sols were prepared and coated onto glass substrate to form hydrophobic O-I hybrid coating films through low-temperature curing process. Surface hardness and hydrophobicity of cured coating films were varied with type of solvent and composition of AFAP and fluorinated alkoxy-silane compounds. At appropriate solvent and composition of fluorinated alkoxy-silane compounds, O-I hybrid coating film having high transparency and surface hardness could be prepared, which could be applicable to cover window of solar cell and displays.

**Keywords:** organic-inorganic (O-I) hybrid, sol-gel, hydrophobic coating, surface hardness, transparency

### 1. 서론

최근 표면 코팅용 소재는 전기/전자, 반도체, 디스플레이, 건축, 에너지 (환경) 기타 일반산업소재 등 여러 적용분야에서 발수코팅, 외부오염방지코팅, 김서림방

지코팅, 내스크래치 등 여러 가지 기능을 발현할 수 있는 기능성 코팅층이 요구되어지고 있다. 일반적으로 불소코팅에 쓰이는 물질로는 불소/실록산 결합 (Si-O-Si)을 기반으로 하는 소재가 존재하며, 낮은 표면에너지를 갖는 불소화합물로 인해서 발수/발유성, 내화학성, 내절연성, 친환경성 등 여러 가지 표면 특성을 부여할 수 있으며, 무기물층을 이루는 실록산 결합을 형성하여 코팅층의 내마모성을 향상시킬 수 있는 유-무기

<sup>†</sup> Corresponding author: Juyoung Kim (juyoungk@kangwon.ac.kr)  
Hyo Won Kim (khw0605@gmail.com)

하이브리드 형태의 고기능성 소재가 많은 각광을 받고 있다 [1-5].

현재의 기술에 의하면 제조된 코팅막의 굴절률과 두께를 조절하기 위해서 친수성의 무기 산화물로 이루어진 박막을 여러층으로 쌓아올린 다층구조로 되어 있어 사용 중 쉽게 오염될 뿐만 아니라 오염물질의 제거가 쉽지 않다. 또한 용매 등을 사용하여 오염물질을 제거할 경우에는 디스플레이 박막표면의 손상을 유발할 수 있다. 기능성 코팅필름, 유리 등의 표면에 오염방지 기능을 부여하기 위해서는 낮은 표면에너지지를 갖는 물질인 불화탄소 고분자를 이용하여 코팅표면 최외각에 형성시켜야 하며, 이러한 불소화합물들을 단독으로 사용하여 코팅층을 형성할 경우 기재인 무기 산화물과 반응가교성이 나빠 코팅표면의 내마모성 특성이 저하되어 내구성의 문제가 제시되고 있다. 표면처리를 통해 기재 위에 불소 화합물만을 단독으로 사용하여 코팅막을 형성하는 경우에도 오염 제거성 및 기관과의 부착력과 형성된 코팅막의 내구성이 떨어짐을 관찰할 수 있다. 이외에도 polysiloxazane 화합물의 경우, 표면에너지가 불소화합물보다 상대적으로 높기 때문에 불소화합물을 이용하여 형성시킨 코팅막보다 오염방지 성능이 떨어진다. 3차원 구조를 형성하기 위한 기능기의 수가 적절하지 않을 경우에는 충분한 가교결합이 이루어지지 않기 때문에 오염물이 기재표면에 잔존하게 되고 손에 의한 지문 또한 형성된 코팅막 표면에 잔존하게 된다. 이와 같이 형성된 코팅막들의 단점을 보완하기 위해 과불소기를 갖는 실란화합물을 기재 표면 위에 표면개질제로 사용하여 코팅막을 형성하였지만, 이러한 코팅제 역시 충분한 발수성, 오염 방지성 및 오염 제거성을 동시에 나타내지 못하고 있으며, 내구성 측면에서의 문제점이 항상 제시되고 있다 [6-15].

위와 같은 이유로 최근 수요가 증가되고 있는 스마트 전자기기에 쓰이고 있는 터치패널 및 디스플레이에 이러한 기능성 코팅층을 형성시키기 위해서는 발수와 발유의 특성을 모두 발현하는 양형성 표면의 제조가 필수적이며, 이와 동시에 높은 광투과도와 내마모성의 특성을 지니기 위해 무기물 층의 형성이 필요하다. 이를 위해 무기물과 유기물 개별 소재의 장점을 유지하면서도 개별 소재의 단점을 보완할 수 있는 유-무기 하이브리드화 소재의 개발이 필수적으로 요구되고 있으며, 특히 스마트 전자기기가 발달하면서 터치기능을 활용하는 디스플레이의 수요가 증가하고 있어 외부 자극 및 충격으로부터 표면특성을 오랜 시간 발현하기 위한 내구성이 중요시되고 있다. 또한 디스플레이의 선명한 화질을 구현하기 위해 반사방지 (AR)코팅, 내지문 (AF)코팅, 내스크래치 등 외부 오염 및 자극으로부터 표면을 보호하기 위한 기능성 코팅층이 필수적으

로 요구되어지고 있다. 이러한 기능성 코팅층의 표면 특성을 발현하기 위해서는 표면에너지가 낮은 화합물과 강한 내구성을 필요로 하는 무기물질의 복합적인 유-무기 하이브리드 형태의 발수코팅액이 반드시 필요로 한다.

유-무기 하이브리드 형태의 소재는 각기 다른 성질을 가지고 있는 유기물과 무기물 소재를 복합화시킴으로써 각기 다른 소재의 우수한 성질들을 공유하여 소재의 특성 및 한계를 개선하는데 그 목적이 있으며, 개별소재의 단점을 보완할 수 있는 특징이 있어 기존소재가 가지고 있는 물성의 한계를 극복할 수 있는 차세대 신소재라고 할 수 있다. 이러한 유-무기 하이브리드 소재는 또한 여러 가지 기계적 강도와 물리, 화학적 성질을 개선할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 이 소재는 무기물의 내구성 특성을 유지하면서 이와 동시에 유기물의 가공 특성을 지니고 있는 이상적인 복합소재이다 [2-6]. 이 소재는 내열성, 내한성, 내마모성, 내후성, 친환경성, 생체친화성, 내화학적, 내방오성, 내산성 등 여러 가지 특성이 우수하지만 제조된 제품의 가격이 비싸기 때문에 비교적 가격이 저렴하면서 물성이 우수한 무기물질인 실리카와 유기고분자를 이용한 유-무기 하이브리드 형태의 소재개발이 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 이 때문에 많은 연구진들은 TEOS를 가지고 많은 연구 개발을 진행하고 있다. TEOS의 가수분해 및 축합반응을 통해 실란올 (Si-OH) 및 실록산 (Si-O-Si) 결합을 형성시켜 기재 표면에 실리카를 형성시켜 코팅막을 제조할 수 있으며, 이 실란올 (Si-OH)은 규소 원소에 치환된 수산기 (-OH)를 말하며 이 수가 증가할수록 반응성이 커진다. 이 실란올 (Si-OH)기는 유-무기 하이브리드화 반응에서 중요한 역할을 하는 기능기이므로, 따라서 유-무기 하이브리드화 기술에서 반응기의 역할을 하는 실란올의 제조 및 안정화와 이들을 이용한 무기물 표면의 기능 부여 및 제어가 유-무기 하이브리드 형태의 코팅필름 제조에서 핵심기술에 속한다[3, 6].

이 소재의 제조방법으로는 블렌딩 (blending)법, 졸-겔 (sol-gel)법, in-situ 고분자 반응법이 존재하며, 그 중에 졸-겔법은 전구체의 가수분해와 축합반응이 이루어지는 동시에 유기 고분자나 단량체를 첨가하여 유-무기 하이브리드 형태의 소재를 제조할 수 있는 방법이며, 이 방법의 장점으로는 낮은 온도와 압력에서 이루어질 수 있다는 점이다.

디스플레이 및 터치패널에 적용되기 위한 내지문 코팅표면을 형성시키기 위해서는 양형성 표면의 마이크로 또는 나노구조를 형성시켜야 하며, 이러한 구조체를 형성시키기 위한 방법으로는 정전기적 자기조립법에 의해 나노 입자의 흡착법, 고분자의 상분리나 마이셀 응용법 그리고 졸-겔법에 의해 나노입자를 코팅하

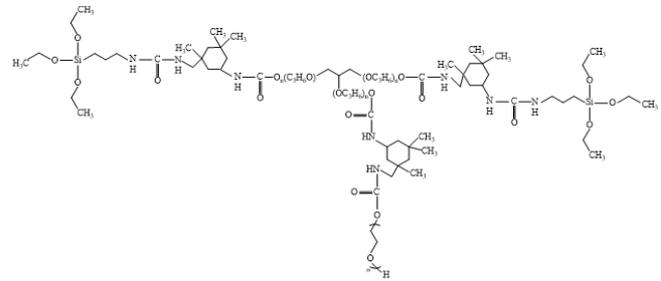
**Table 1.** Recipe from preparation of O-I hybrid sols

I-O hybrid solution	Weight ratio of AFAP to TEOS (g)	AFAP (g)	TEOS (g)	Solvent (g)	0.1M HCl (g)
AT-1	1 : 1	6	6	40	1.5522
AT-3	1 : 3	6	18	40	4.6657
AT-5	1 : 5	6	30	40	7.7761
AT-8	1 : 8	6	48	40	12.4418
AT-10	1 : 10	6	60	40	15.5522

는 방법 등이 사용되어져 왔다. 이 외에도 리소그래피 방법을 통해 구조화된 미세구조를 갖는 표면제도가 있으나 이 방법의 문제점은 내구성의 표면특성이 떨어진 다. 최근에는 초발수 코팅 기술에 있어 단순 자가세정 능력을 부여하는 것 이외에 전도성이나 내반사성 등의 복합적인 기능성 및 내구성을 부여하는 연구를 진행하고 있다 [5-6].

이러한 기술은 장시간 외부의 극한환경에 노출되어 있는 태양전지 및 항공기의 표면이 열지 않고 오염되지 않아야하면서 부여된 기능성을 오랜 시간 발현하기 위한 내마모성의 특성을 동시에 가져야하며, 표면에 물의 젖음을 최소화함으로써 열 교환효율을 증대시킬 수 있는 열교환기, 사람의 지문 및 오염물질에도 물질의 표면이 더럽혀지지 않음과 동시에 선명한 화질을 유지해야하는 터치기능이 부여된 디스플레이 및 스마트 전자기기와 가전기구, 비에 젖지 않거나 또는 외부 환경에서 오염되지 않으면서 냄새가 배이지 않아 세탁을 최소화할 수 있는 섬유, 외부물질에 오염되지 않고 자가세정을 통해 깨끗함을 유지할 수 있는 자동차, 곰팡이나 세균을 방지할 수 있는 욕실 등 오염과 여러 외부 환경으로부터 표면을 보호하기 위해서 기능성이 부여된 표면은 여러 분야에서 적용될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 알콕시 실란 기능화 양친성 고분자 전구체인 Alkoxysilane-functionalized Amphiphilic Polymer (AFAP)를 가지고 TEOS의 Hydrolysis-Condensation 반응 시 분산 안정제 및 반응속도 조절제로 이용하여 유-무기 하이브리드 나노 입자가 용매에 분산된 안정한 Sol을 제조하였으며, 제조된 유-무기 하이브리드 Sol에 불소 함유 실란화합물을 첨가 반응시켜서 불소가 도입된 유-무기 하이브리드 나노입자를 제조하여 이를 코팅을 통해 형성된 코팅 필름의 물성을 조사하였다. 불소 함유 유-무기 하이브리드 Sol 제조 시 사용된 AFAP와 TEOS의 반응비, 불소 화합물의 첨가량, 사용된 용매에 따라서 형성된 코팅 필름의 물성 변화 및 나노 구조의 변화를 조사하여서 유-무기 하이브리드의 유-무기 성분비, 용매의 종류, 불소 함유량

**Figure 1.** Schematic presentation for Alkoxysilane-functionalized Amphiphilic Polymer Precursor (AFAP) precursor.

의 상관성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 실험에서는 알콕시 실란 기능화 양친성 반응성 고분자 전구체인 AFAP 합성에는 Glycerol Propoxylate (GP, Mw = 266 g/mol, Sigma Aldrich, USA), 2,4-Toluene Diisocyanate (2,4-TDI, Mw = 174.16 g/mol, Sigma Aldrich, USA), (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES, Mw = 221.372 g/mol, Sigma Aldrich, USA), Polyethylene Glycol (PEG, Mw = 1305~1595 g/mol, Sigma Aldrich, USA), 용매로는 Acetone (Ac, Mw = 58.08 g/mol, Sigma Aldrich, USA)을 사용하였으며, 유-무기 하이브리드 졸 (Organic-Inorganic hybrid sol, 이하 O-I hybrid sol)의 제조시 Tetraethyl orthosilicate (TEOS, Mw = 208.33 g/mol, Sigma Aldrich, USA), DI water, Hydrochloric acid (HCl, ACS reagent, 37 %, Aldrich Chemical) 용매로는 Ethanol (EtOH, Mw = 46.07 g/mol, Sigma Aldrich, USA), 1-methoxy-2-propanol (PGME, Mw = 90.1 g/mol, Sigma Aldrich USA), Cyclohexanone (Mw = 98.15 g/mol, Sigma Aldrich, USA), Methyl Isobutyl Ketone (MIBK, Mw = 100.16 g/mol, DAEJUN G Chemical, Korea)를 사용하였고, 불소화합물로는 1H, 1H, 2H-Per fluoroctyltriethoxysilane (FAS, Mw = 510.36 g/mol, Sigma Aldrich, USA)를 사용하였다.

### 2.2. AFAP 전구체 합성

알콕시 실란 기능화 양친성 반응성 고분자 전구체인 AFAP는 기계식 교반기, 질소 유입구가 장착된 3구 유리 반응기 내에서 3단계 합성공정을 통해 본 연구진의 특허를 근거로 진행하였다 [16]. 합성된 전구체인 AFAP는 Hydrolysis-Condensation 반응 시 분산 안정제 및 반응속도 조절제로 사용되며, 소수성 PPO 사슬과 친수성 PEO 사슬이 화학적으로 결합된 물질이고, 비이

은성 양친성 반응성 전구체이다. Fig. 1에 상기 과정으로 합성된 양친성 고분자 전구체의 모식도를 나타내었다.

### 2.3. 유-무기 하이브리드 sol 제조

Table 1. 에 AFAP과 TEOS를 다양한 비율로 첨가하여 Hydrolysis- Condensation 반응을 통해 제조된 유-무기 하이브리드 Sol의 조성을 나타내었다. 질소 주입구가 장착된 500 ml 파이렉스 3구 유리반응기에서 합성된 AFAP를 EtOH, Cyclohexanone, PGME와 같은 여러 가지 용매에 각각 용해시킨 후, 각각의 반응 용매에서 용해된 AFAP 용액을 상온에서 교반시키면서 TEOS를 첨가하였고, 이후에 0.1M HCl을 순서대로 첨가한 후 80~85 °C에서 교반 반응시켜 Hydrolysis-Condensation 반응을 진행하였으며 12시간 후에 반응을 종결시켰다. Hydrolysis-Condensation 반응시, R Value (H<sub>2</sub>O/Si의 몰비)는 3으로 고정하여 이에 해당하는 0.1M HCl 수용액을 첨가하였다. 이러한 방법으로 제조되는 유-무기 하이브리드 sol에 존재하는 나노 입자의 크기를 조절하기 위해서 AFAP와 TEOS의 첨가 비율, 사용된 용매에 따라 다양하게 변화시켰다. 합성된 양친성 고분자 전구체 AFPA와 TEOS의 무게비에 따라 Hydrolysis-Condensation 반응을 통해 제조된 유-무기 하이브리드 Sol을 AT sol이라고 명명하였고, AFAP와 TEOS의 무게비를 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 8, 1 : 10으로 해서 제조된 AT sol은 AT1, AT3, AT5, AT8, AT10으로 각각 명명하였다.

### 2.4. 불소 함유 실란화합물을 이용한 유-무기 하이브리드 발수 코팅액의 제조

불소함유 유-무기 하이브리드 Sol을 제조하기 위해서, 먼저 불소 함유 실란화합물 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (FAS)를 0.1 M HCl을 첨가하여 Hydrolyzed FAS를 제조하였고 이를 H-FAS로 명명하였다. 여러 가지 반응 용매를 이용하여 제조된 유-무기 하이브리드 나노입자가 분산된 AT sol에 Hydrolyzed FAS인 고휘분 대비 0.3~5 %까지 첨가한 후, 상온에서 12시간 동안 교반시켜 균일한 용액을 제조하였다. 제조된 발수코팅액은 AT<sub>xx</sub>-F00라고 명명하였다(00 = AT sol 고휘분에 따른 FAS의 첨가비율).

예를 들면 AFAP와 TEOS의 무게비가 1 : 10이고 FAS 첨가량이 AT sol 고휘분의 3 %일 때 AT10-F03이라고 명명하였다. 제조된 발수 코팅액은 투명하였고, 이후 EtOH, Cyclohexanone, PGME, MIBK 각각의 유기 용매를 사용하여 희석하였고, 최종적으로 고휘분 10 %의 여러 가지 불소 함유 실란화합물이 첨가된 유-무기 하이브리드 발수코팅액을 제조하였다.

### 2.5. 유-무기 하이브리드 sol을 이용한 코팅층 형성 공정

글라스 슬라이드를 HCl 10 wt%/ H<sub>2</sub>O 90 wt%의 수용액에 담지 후에 초음파 처리를 통해 표면처리를 진행하였고, 표면처리 된 글라스 슬라이드를 EtOH에 담지 후에 초음파 처리를 통해 글라스 슬라이드의 표면을 세척하였다. 표면처리된 글라스 슬라이드를 여러 가지 비율로 제조된 불소함유 유-무기 하이브리드 발수코팅액에 담지하여 dip-coating을 실시하였고, 코팅된 시료는 100 °C에서 10분간 열경화를 통한 코팅표면을 제조하였다.

### 2.6. 분석

합성된 AFAP의 분자량을 파악하기 위해 젤 투과 크로마토그래피 (Gel permeation chromatograph, GPC, EcoSEC HLC-8320GPC, Tosoh)를 이용하여 합성된 전구체의 분자량 분석을 실시하였으며, 시료 용해 상태는 완전용해 상태에서 진행되었고, 표준물질은 Polystyrene, 사용된 전개용매로는 THF를 사용하였다. 컬럼은 2 x TSKgel SupermultiporeHZ-H + TSKgel SuperHZ-2500 (4.6 x 150 mm), 시료용액여과는 0.45 μm PTFE filter를 사용하였고 그리고 40 °C에서 시료농도 3mg/ml, 주입량 30 μl, 0.35 ml/min의 유속으로 분석을 진행하였다. 분자구조는 푸리에 변환 적외선 분광법 (Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR, Thermo scientific, US)을 이용하여 4000-400 cm<sup>-1</sup> 영역에서 전구체 화합물의 구조 분석을 실시하였고, Hydrolysis-Condensation 반응 시 분산 안정제 및 반응 속도 조절제로 사용된 AFAP와 TEOS를 사용하여 제조된 나노 콜로이드의 입자 크기는 동적 광산란 (DLS, Dynamic Light Scattering, Zetasizer Nano ZSP, Malvern Instrument, UK)을 사용하여 측정하였다. 제조된 AT sol의 분자구조를 파악하기 위해 핵자기 공명 분광기 500 MHz(Nuclear Magnetic Resonance 500, Avance-500, Bruker, German)을 이용하여 29Si NMR spectra를 분석하였다. AT sol을 사용하여 제조된 경화 필름의 무기물 함량을 조사하기 위해 열중량분석기 (TGA, Thermogravimetric analyzer)를 이용하여 수분을 제거하고 질소분위기 하에서 25~800 °C 범위에서 분석을 진행하였다. 코팅막의 경도를 확인하기 위해 연필경도를 이용하여 1Kg Load 조건에서 표면물성을 확인하였으며, 코팅막의 두께를 측정하기 위해 두께측정기 (Digimatic micrometer, Mitutoyo, Japan)를 이용하여 진행하였고, 코팅막의 발수각을 확인하기 위해 DI Water를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 코팅막의 표면 거칠기를 관찰하기 위해 원자현미경 (AFM, Atomic Force Microscope)를 통해 진행하였고, 코팅막 시료표면에 존

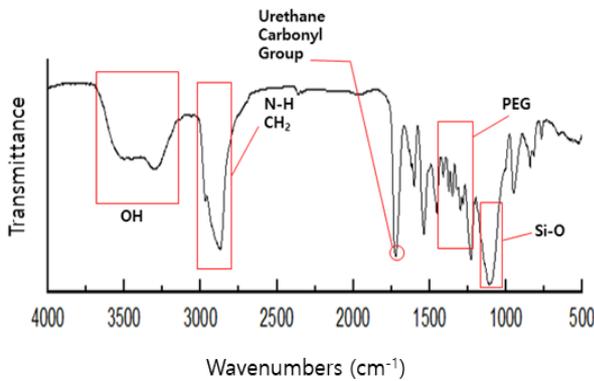


Figure 2. FT-IR spectrum of various AFAP precursors.

재하는 원소들의 상대적인 원소함량을 조사하기 위해 엑스레이 광전자 분광기 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 진행하였다. 코팅막의 투명도를 조사하기 위해 UV-visible Spectroscopy를 이용하여 350~800 nm Wavelength에 범위에서 분석을 진행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. AFAP 전구체의 특성 분석

Fig. 2에 합성된 여러 가지 양친성 고분자 전구체의 화합물 구조를 파악하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광법 (Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR, Thermo scientific, US)을 이용하여서 4000~400  $\text{cm}^{-1}$  영역에서의 스펙트럼을 나타내었다.

우선 2280~2260  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 Isocyanates group인 -NCO peak가 나타내지 않는 것으로 보아 Hydroxyl group인 -OH와 반응을 통해 Urethane bonding이 형성된 것을 확인했고, 2990~2850  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 지방족 화합물에 있는 -CH<sub>3</sub>-과 -CH<sub>2</sub>-가 존재하는 것을 확인하였으며, 950~900  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 Vinyl group에 존재하는 CH<sub>2</sub> out of plane wagging peak가 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 3350~3250  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 PEG에 의한 -OH peak를 확인하였다. 또한 1740~1720  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 알데히드에 의한 C=O peak를 확인하였다.

합성된 AFAP 전구체는 물과 혼합시 매우 안정된 나노 콜로이드 수용액을 형성하며 DLS 측정을 통해서 확인한 결과, 측정된 입자크기는 23~38 nm 범위에 있었다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 분석을 통한 합성된 전구체의 수평균분자량 2,211g/mol, 중량평균분자량은 4,400g/mol로 확인되었다.

Table 2. DLS results for AT sol prepared with various weight ratio of AFAP to TEOS

Sample	AFAP : TEOS (weight ratio)	solvent	Size (nm)
AT1	1 : 1	Ethanol+water	18.14
AT3	1 : 3		38.01
AT5	1 : 5		37.46
AT8	1 : 8		20.50
AT10	1 : 10		17.59

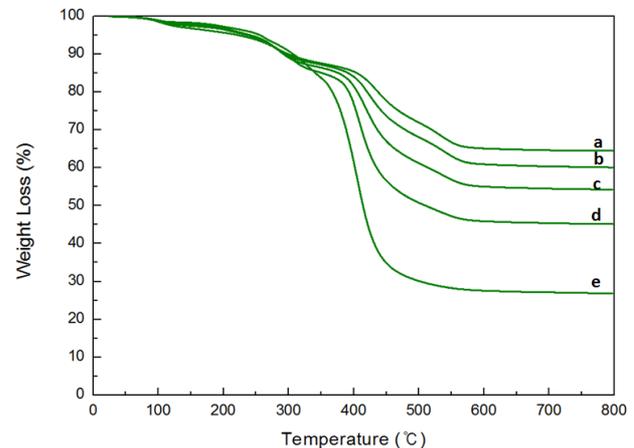


Figure 3. TGA results for cured coating AT films prepared at various weight ratio of AFAP to TEOS : (a) AT10, (b) AT8, (c) AT5, (d) AT3, (e) AT10.

#### 3.2. AFAP 전구체를 이용하여 제조된 유-무기 하이브리드 sol 및 발수코팅액의 나노 콜로이드 입자의 특성 분석

Table 2. 에는 다양한 AFAP : TEOS의 무게비를 가지고 Hydrolysis- Condensation 반응을 통해 제조된 유-무기 하이브리드 Sol인 AT sol의 DLS 측정결과를 나타내었다. 제조된 유-무기 하이브리드 나노 입자의 크기는 TEOS/AFAP의 중량 비에 따라 변화하였으며, 입자 크기는 10~40 nm 범위에 있었다. 이러한 결과는 TEOS Sol과 AFAP가 강한 수소결합을 형성하여 TEOS Sol의 표면 위에 위치하여 TEOS Sol의 나노입자들끼리 응축 및 응집되는 것을 방지하는 역할을 수행한 것으로 생각되며, 이로 인해 분산성을 유지할 수 있어 나노 크기의 Sol을 제조할 수 있는 것이라 생각된다.

Fig. 3에는 AFAP과 TEOS의 Hydrolysis-Condensation 반응을 통해 제조된 유-무기 하이브리드 Sol을 코팅 후 경화시켜 제조된 코팅막의 무기물 함량을 조사하기 위해서 25~800 °C의 범위에서 온도변화에 따른 유기물질 및 무기물질의 무게변화를 조사하기 위해 TGA 분석을 수행한 결과를 나타내었다. TEOS/AFAP 중량비

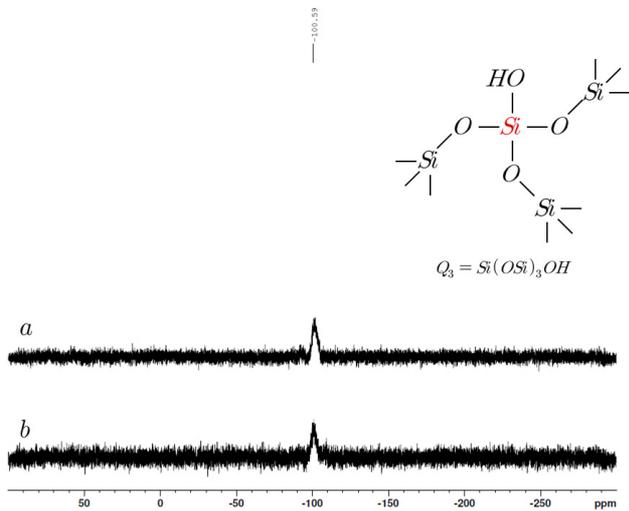


Figure 4. <sup>29</sup>Si NMR spectra of amphiphilic sol : (a) AT10, (b) AT10-F03.

가 높을수록 무기물 함량이 높았으며, AT1, 3, 5, 8, 10 순서대로 26.85 %, 45.13 %, 54.21 %, 60.09 %, 64.45 %의 무기물함량이 조사되었다.

Fig. 4에는 유-무기 하이브리드 Sol의 <sup>29</sup>Si NMR spectra를 통한 그래프를 나타내었으며, R (OH/Si) 값을 3으로 고정하여 제조된 실리콘 화합물은 -100.59 ppm 영역에서 피크가 나타난 것으로 볼 때, 하나의 분리된 수산화기 그룹을 포함하는 3분기 실리콘 영역인 Q<sup>3</sup>의 구조를 갖는 실리콘 화합물이 제조된 것을 확인하였다 [17-20].

3.3. 제조된 유-무기 하이브리드 sol의 코팅표면 물성 평가

AFAP 전구체를 첨가하지 않은 상태에서 산 촉매 조건에서 TEOS만을 사용하여 Hydrolysis-Condensation 반응을 통해 제조된 Sol을 100 °C에서 경화하였을 때, 경화는 이루어지지만 형성된 경화 필름은 균열이 심하게 생기며, 기재와의 부착력이 떨어졌다. 그러나 AFAP 전구체를 분산안정제 및 반응속도 조절제로 이용하여서 제조된 AT Sol은 Glass Slide위에 100 °C에서 10분간 저온경화를 통해서 매우 균일한 코팅막을 형성하였다. 형성된 코팅막은 균일한 코팅표면을 이루었으며 두께는 1.5~3.1 μm 범위에 있었다. 이는 코팅공정을 통해 코팅막을 이룬 후 건조시킬 때, AT 나노입자가 서로 응축하여 코팅막이 형성되는 것이며, 이후 열처리를 통해 잔존하는 미반응 실란기, 에톡시 실란기들이 서로 추가적인 축합반응을 통해 고체의 실리카 나노입자로 전환되는데, 이 때 AFAP 분자들은 형성되는 실리카 나노입자들이 큰 입자로 응축, 응집되는 것을 방지하는 역할을 하여 매우 균일한 실리카 나노 입자들이

Table 3. Transmittance and Surface hardness under 1 Kg Load and Thickness of coating films that prepared by various composition ratios of UAN and TEOS

Sample	Transmittance (%)	Pencil Hardness (H)	Thickness (μm)
AT1	82.79	-	2.7
AT3	91.20	1	2.8
AT5	90.99	5	1.5
AT8	91.20	6	2.2
AT10	91.20	6	3.1

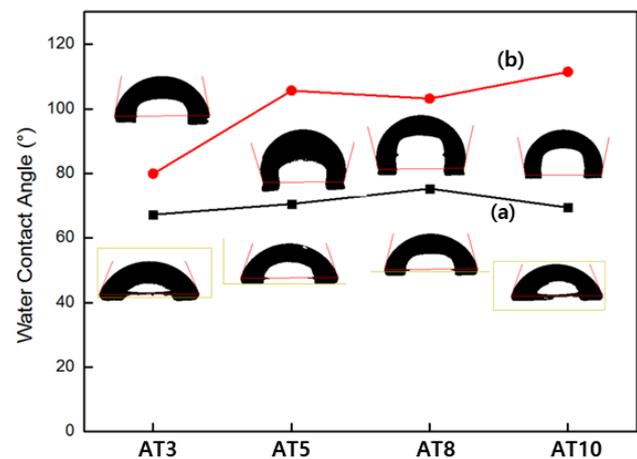


Figure 5. Water contact angle for coating films prepared using (a) ATxx sol and (b) ATxx-F05 sol.

코팅면에 형성되는 작용을 하는 것으로 생각된다. 동시에 형성된 실리카 나노 입자들을 연결하는 작용을 하여 미세 균열이나 pinhole이 없는 매우 균일한 코팅 필름을 형성할 수 있는 역할도 수행하는 것으로 생각된다.

Table 3. 에 AT sol 용액이 코팅된 글라스 슬라이드의 투명도와 표면 경도를 측정한 결과를 각각 나타내었다. TEOS/AFAP의 비율이 높은 용액들의 경우에 모두 우수한 투명성과 1 Kg 하중에서의 연필경도에서 더 높은 표면경도를 나타내었으며, 무기물 함량이 낮은 AT1과 AT3의 경우 낮은 투명도와 낮은 표면경도를 나타내었다.

3.4. 발수코팅액의 코팅 표면 물성 평가

Fig. 5는 여러 가지 조성으로 제조된 유-무기 하이브리드 Sol에 불소 함유 실란화합물을 고형분의 5 % 만큼 첨가했을 때, AFAP/TEOS의 첨가비에 따른 변화를 나타낸 그래프이며, 이 값을 아래의 Table 4. 에 나타내

**Table 4.** Water contact angle for ATxx and ATxx-F05

Sample	Water Contact Angle (°)	
	No FAS	Adding FAS 5wt%
AT3	62.25	79.9
AT5	70.57	105.6
AT8	75.24	103.1
AT10	69.44	111.4

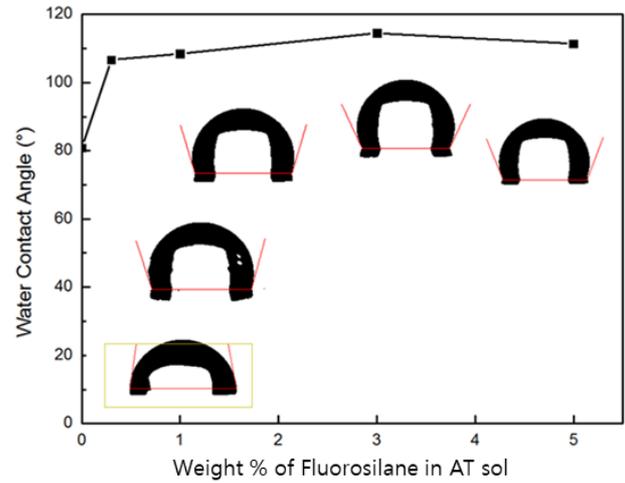
**Table 5.** AT10-F's water contact angle according to the amount of H-FAS

Sample	Water Contact Angle (°)
AT10	80.2
AT10-F003	106.7
AT10-F01	108.5
AT10-F03	114.5
AT10-F05	111.4

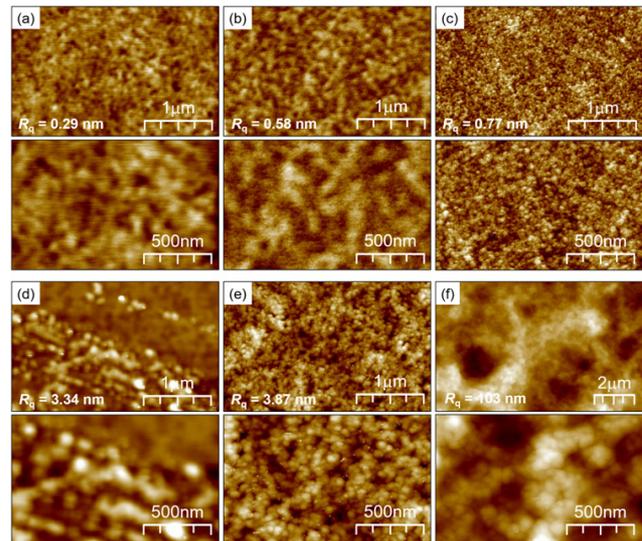
**Table 6.** Transmittance, surface hardness and thickness of cured coating films of AT10-F03 prepared by various solvents

Solvent used for AT10-F03 preparation	Transmittance (%)	Pencil Hardness(H)	Thickness (μm)
EtOH	91.62	3	3.25
EtOH + PGME	87.83	6	4.45
EtOH + MIBK	51.55	6	4.7
EtOH + Cyclohexanone	75.11	5	3.25
PGME	75.11	5	2.45
PMGE + EtOH	88.46	6	2.9
Cyclohexanone	75.11	3	3.55
Cyclohexanone + EtOH	92.18	6	3.1

었다. 무기물 함량이 50 % 이상인 AT5, AT8, AT10의 경우 AFAP/TEOS의 첨가 비율이 낮기 때문에 무기물 층을 이루는 실리카 나노입자에 잔존하는 미반응 실란기, 에톡시 실란기들과 낮은 표면에너지를 가져 표면 위로 위치하게 되는 Fluoro-alkylsilane들이 화학적인 결합을 통해 위로 배향 할 수 있는 양이 많아 접촉각이



**Figure 6.** AT10-F's water contact angle according to the amount of H-FAS.



**Figure 7.** AFM topographies of AT10-F03 films spun-cast on glass substrates at various solvents : (a) PGME + EtOH, (b) PGME, (c) Cyclohexanone, (d) EtOH, (e) Cyclohexanone + EtOH, (f) EtOH + MIBK.

증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 6에서는 Fluoro-alkylsilane의 첨가량의 변화에 따른 AT10-F의 물 접촉각 그래프를 나타내었으며, 이 값을 Table 5. 에 나타내었다. 유-무기 하이브리드 Sol인 AT10 Sol에 고형분의 3, 5 % 이상 Fluoro-alkylsilane을 첨가하여도 형성된 코팅필름의 발수각이 더 이상 증가하지 않는 것으로 확인할 수 있었다. 이는 형성된 코팅 필름의 표면적이 제한되어 있고, 실리카 나노입자와 화학적으로 결합하여 표면 위로 배향할 수 있는 불소

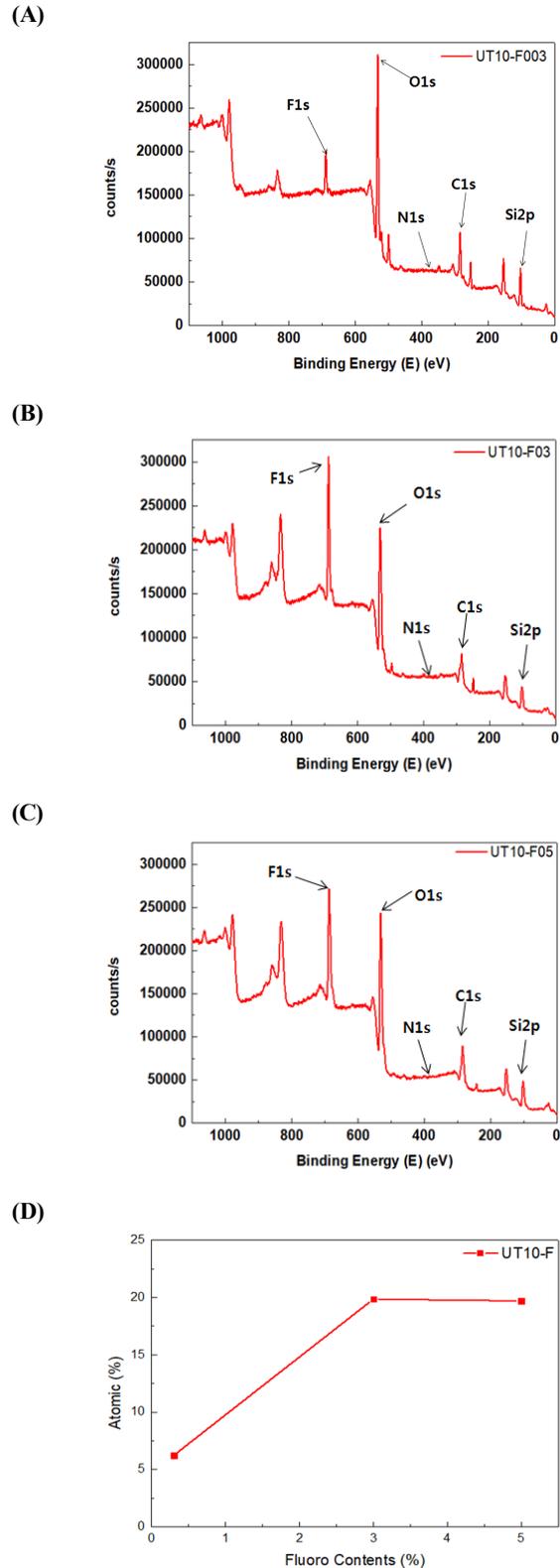
계 실란화합물들이 제한되기 때문이라고 생각되며다. 이를 통해 필요이상 고가의 불소함유 실란화합물을 첨가하지 않고, 최대의 발수각을 형성할 수 있는 적정 첨가량을 발현할 수 있는 조성은 AT10 Sol 고형분의 3 wt %라고 생각된다.

반응용매와 희석용매의 종류에 따른 발수성의 변화를 확인하였고, 이를 Table 6. 에 나타내었다. 단일용매를 사용한 경우 110 °이상의 발수각을 형성시키기 어려웠으며, 혼합용매를 사용했을 때 더 높은 발수각을 발현할 수 있는 것을 확인하였으며, 기관에 코팅할 시 발수코팅액의 젖음성 또한 증가됨을 확인할 수 있었다.

**3.5. 코팅 표면의 형태학적 및 원소 분석**

Fig. 7에는 원자현미경을 통해 코팅표면의 미세구조와 거칠기를 관찰하였으며, 반응용매 및 희석용매의 종류에 따라 다양한 거칠기라 나타나는 것을 확인하였다. Fig. 7 (f)에서 보여지는 것과 같이 형성된 코팅필름의 거칠기가 103 nm의 거칠기를 보이는 것을 확인하였으며, 이는 코팅막의 투명성을 저하시키는 원인으로 생각되며, 또한 거칠기의 크기가 100 nm 크기 이상으로 증가하여 발수각을 더 이상 증가시키지 못한 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 7 (a), (b), (c), (d), (e)에서 보여지는 것과 같이 수 nm 크기의 거칠기를 형성한 코팅 필름의 경우는 매우 평탄한 표면을 형성하여 높은 투명성을 형성할 수 있는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 거칠기의 크기가 너무 작아 평탄한 구조에서 더 높은 발수각을 발현할 수 없었던 것으로 생각된다.

Fig. 8에는 Fluoro-alkylsilane의 다양한 첨가비로 제조된 불소 함유 유-무기 하이브리드 Sol의 저온경화를 통해 코팅막을 형성시켰을 때, 코팅 표면의 성분 원소의 상대적인 량을 파악하기 위해 XPS 분석을 실시하였으며, 코팅표면에 존재하는 불소 원소가 더 이상 증가하지 않는 불소 함유 실란화합물의 적정 첨가량을 확인하였다. 형성된 코팅필름을 저온경화 할 때, 불소계 실란화합물이 무기물층 위에 배향되는 상대적인 량을 파악했으며, 결합 에너지 688.25~688.84 eV에서 불소 원소를 검출할 수 있었다. 이는 Fig. 8 (a), (b), (c)에서 보여지는 것과 같이 각기 다른 불소원소량을 확인할 수 있었으며, Fig. 8 (d)에서 보면 Fluoro-alkylsilane의 함량이 3 % 이상일 때 무기물 층 위에 배향할 수 있는 불소원소의 수는 증가하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 유-무기 하이브리드 Sol 고형분의 3 % 이상의 불소 화합물을 첨가하여도 코팅막을 형성할 때 무기물 층 위로 배향할 수 있는 불소화합물의 수가 제한되어 불소원소의 양이 증가하지 않는 것을 확인하였으며, 이는 제한된 코팅표면에 형성되어 있는 실리카 나노입자



**Figure 8.** XPS results of various coating films : (a) AT10-F003, (b) AT10-F03, (c) AT10-F05, (d) Fluorine content change at the surface of AT10-F coating films.

에 잔존하는 미반응 실란기, 에톡시 실란기가 제한되어 있어 화학적으로 결합하여 표면 위로 배향할 수 있는 낮은 표면에너지를 갖는 불소화합물의 수가 제한되기 때문이라 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 소수성 PPO 사슬과 친수성 PEO 사슬들이 동시에 존재하고, 반응성 알콕시실란기를 가지고 있는 양친성 고분자 전구체인 AFAP를 TEOS의 Hydrolysis-Polycondensation 반응시 분산안정제 및 반응속도 조절제로 이용하여서 다양한 종류의 유-무기 하이브리드 나노 입자가 분산된 유-무기 하이브리드 sol을 제조하였다. XPS 분석을 통해 코팅필름 표면에 존재할 수 있는 불소 세그먼트의 양을 확인하였고, 이는 불소 함유 실란화합물의 적정 첨가량은 AT sol 고형분의 3 %인 것을 확인했다. 단일용매와 혼합용매 종류의 변화에 따라 여러 가지 형태학적 구조와 여러 가지 표면 특성을 발현하는 것을 확인할 수 있었다. 양친성 고분자 전구체를 분산안정제 및 반응속도 조절제로 이용하여 TEOS의 전형적인 Hydrolysis-Condensation 반응을 통해 제조된 유-무기 하이브리드 Sol에 적정 불소 함유 실란화합물을 첨가하여 제조된 불소 함유 유-무기 하이브리드 형태의 Sol은 안정하며, 저온 (100 °C)에서 짧은 경화시간 (10 min)을 통해 형성된 코팅필름은 높은 표면경도 특성 (6 H)을 발현하였으며, 높은 광투과도 (92.18 %)를 나타내면서도 110.98 ° 이상의 발수각을 발현할 수 있는 불소 함유 유-무기 하이브리드 형태의 코팅 필름을 형성할 수 있었다(AT10-F03\_Cyclohexanone + EtOH).

#### 감사의 글

본 연구는 2019년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다 (과제 번호 : 10077505).

#### References

1. 유복렬, 정동의, *Polymer science and Technology*, **20** (2), 124-130 (2009)
2. 이용택, 이수복, 박인준, 하종욱, 이상구, 박은영, *Polymer (Korea)*, **32**(4), 397 - 402 (2008)
3. 유복렬, 박인준, 조성무, 홍영택, *Polymer Science and Technology*, **21** (4), 416 - 425 (2012)
4. 박경선, 이보현, 성명모, *Polymer Science and Technology of Chemistry*, **15** (3) (2004)
5. 지영식, 강성민, 최인성, *Polymer Science and Technology*, **17** (2) (2006)
6. 임호선, *KIC News*, **15** (1), 11 - 22 (2012)
7. Jinbin Lin, HongLing, Chen, Ting, Fei, Jinlong Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **421**, 51 - 62 (2013)
8. Yongxin Wang and Bharat Bhushan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 743 - 755 (2015)
9. Kuei-Chien Chang, Yu-Kai Chen, Hui Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, **107**, 1530 - 1538 (2008)
10. H.M. Shang, Y. Wang, S.J. Limmer, T.P. Chou, K. Takahashi, G.Z. Cao, *Thin Solid Films*, **472**, 37 - 43 (2005)
11. Maedeh Ramezania, Mohammad Reza Vaezia, Asghar Kazemzadehb, *Applied Surface Science*, **317**, 147 - 153 (2014)
12. Satish A. Mahadika, Mahendra S. Kavalea, S.K. Mukherjeeb, A. Venkateswara Raoa, *Applied Surface Science*, **257**, 333 - 339 (2010)
13. Guiyuan Wang, Hairen Wang and Zhiguang Guo, *Chem Commun*, **49**, 7310 - 7312 (2013)
14. Ampornphan Siriviriyannun, Toyoko Imae, *Chemical Engineering Journal*, 254 - 259, **246** (2014)
15. So-Young Heo, Byeong-Ju Park, Jong-Ryul Jeong, Soon-Gil Yoon, *Journal of Alloys and Compounds*, **602**, 255 - 260 (2014)
16. 김주영, 김나혜, *대한민국 특허*, KR 10-1269074
17. Liang Junyan, Wang Li, Bao Jingxian and He Ling, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 20134 - 20144 (2015)
18. Claudia M. Grozea, Muhammad Rabnawaz, Guojun Liu, Ganwei Zhang, *Polymer*, **64**, 153 - 162 (2015)
19. Zonglin Chu and Stefan Seeger, *The Royal Society of Chemistry*, **43**, 2784 - 2798 (2014)
20. Sanjay S. Latthe, Hiroaki Imai, V. Ganesan, A. Venkateswara Rao, *Microporous and Mesoporous Materials*, **130**, 115 - 121 (2010)