

콜로이드 실리카와 Tween 20을 이용한 장기 내수성을 가진 김서림 방지 기능성 코팅 표면의 제조

김민서, 이주홍, 이건희, 김태형, 송기창
건양대학교 의료신소재학과
e-mail: songkc@konyang.ac.kr

Preparation of anti-fogging coating surface with long-term durability using colloidal silica and Tween 20

Minseo Kim, Juhong Lee, Geonhoe Lee, Tachyeong Kim, Gichang Song
Department of Chemical Engineering, Konyang University, Korea

요약

김서림은 수증기가 이슬점보다 낮은 온도를 가진 표면에서 공기 중의 수분이 응축되어 나타나는 현상이다. 이를 해결하기 위해 본 연구에서는 ICP-TES과 Tween20을 화학적으로 결합하여 T20을 제조하고, 이를 콜로이드 실리카 및 실란 커플링제와 반응하여 김서림 방지 코팅 용액을 제조하였으며, 이를 PET 필름 위에 코팅하여 김서림 방지 코팅 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 특성은 FT-IR, 접촉각, 김서림 방지 시험을 통해 관찰하였다. ICP-TES와 Tween20은 우레탄 반응을 통해 화학적으로 결합되었음을 확인하였다. T20이 첨가된 김서림 방지 코팅 필름은 15일 간 10°의 우수한 친수성을 나타냈으며, 수분 환경의 노출에도 김서림 방지 효과를 유지함을 확인하였다.

1. 서론

김서림은 수증기가 이슬점보다 낮은 온도를 가진 표면에서 작은 물방울로 응축되어 빛을 난반사를 유도하는 현상을 말한다. 이 현상은 주로 우리 일상생활과 관련이 있는데, 옥실 거울, 안경, 수경, 카메라 렌즈 등과 투명성이 요구되는 가진 광학 장치가 이용되는 분야에서 자주 발생하는 문제점이다 [1,2]. 김서림이 발생하면 광학 및 분석 장비 분야는 시야 방해 및 분석 정밀도를 감소시킬 수 있으며, 태양 전지 분야에서는 빛 투과도를 감소시켜 에너지 효율을 낮출 수 있다[3]. 그러므로, 김서림 발생의 방지는 광학 분야에서 많이 요구되는 기술이다.

김서림 방지는 표면에 물방울이 응축될 때 작은 물방울이 형성되지 못하고, 퍼지도록 표면을 친수성으로 개질하여 적용할 수 있다.

친수성으로의 표면 개질은 일반적으로 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째는 친수성 물질이 화학적 결합 없이 중합체에 물리적으로 결합하는 것이다. 일반적으로 용매나 용융 혼합과 같은 간단한 과정으로 효과적인 안개 방지 표면을 얻을 수 있다. 그러나 이러한 표면 개질법은 코팅 표면이 약한 힘에도

쉽게 제거될 수 있으므로 안정적인 장기간의 습윤성을 보장할 수 없다. 두 번째로는 표면에 직접 화학적 변형을 가하는 것이다. 예를 들어, Maechler 등[4]은 Polycarbonate (PC) 기재 위에 poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene-maleic anhydride)의 구성의 유무기 하이브리드 코팅을 제조했다. poly(vinyl alcohol) (PVA) 층은 친수성을 제공하며, poly(ethylene-maleic anhydride)층은 PVA와 PC 사이의 공중합 역할을 했다. 이 코팅은 저온-고온 전환 및 습한 환경 노출에 대한 김서림 생성에 저항하는 것으로 확인되었다. Zhang 등[5]은 플라즈마 처리된 유리나 poly(ethylene terephthalate) (PET) 기재 위에 poly(acrylic acid) (PAA)을 일부 교차결합한 후 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 함께 사용하여 유무기 하이브리드 코팅을 형성했다. PAA/PVA 비율을 적절히 조절하면서 수소 결합 재구성을 통한 자가치유 능력을 나타내었다. Howarter 등[6]은 실란 유형의 결합제로 전처리된 유리 표면에 계면활성제인 polyethylene glycol oligomer (f-PEG)을 이식하여 유무기 하이브리드 코팅을 준비했다. 이 코팅은 유무기 하이브리드를 위한 친수성과 오염 저항을 위한 소수성을 모두 갖는 이중 기능을 나타냈다.

지금까지 유무기 하이브리드 코팅을 제조하는데 많은 조성 및 공정이 개발되었으나, 주로 유기 및 무기물을 다층으로 제작하는 다층법(multi layer method)이 이루어져 왔다.

본 연구에서는 실란커플링제인 GPTMS를 이용하여 콜로이드 실리카와 계면활성제인 Tween 20을 화학적으로 실리카 입자에 결합하여 장기적 김서림 방지 성능을 갖는 코팅 필름을 제조하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

본 실험에서는 LUDOX LS colloidal silica (30 wt%)와 Dibutyltin dilaurate (DBTDL, 95%), 실란커플링제로 사용된 (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS, ≥ 98%)은 Sigma Aldrich사에서 구입하였다. 3-(Triethoxysilyl)propyl isocyanate (ICPTES, 95.0%)는 TCI에서 구입하였으며 Polysorbate 20 (Tween 20, Mw = 1,227.54)은 Dukan에서 구입하였다. 2-Butanone (MEK, 99.5%), Hydrochloric acid (HCl, 37%) 그리고 Ethyl alcohol (EtOH, 99.5%)은 Samchun Chemical에서 정제없이 사용하였다. 또한 코팅용 기체는 가로, 세로가 각각 72 mm, 23 mm이며, 두께는 1mm인 PET 필름을 사용하였다.

2.2 T20의 합성

먼저, Fig. 1과같이 계면활성제인 Tween 20을 NCO가 함유된 실란인 ICPTES와 반응시켜 변형시켰다. ICPTES와 Tween 20을 몰비 1 : 2로 용매인 MEK에 첨가하여 실온에서 30분 동안 혼합하였다. 그런 다음, DBTDL를 ICPTES와 Tween 20의 총 중량의 0.2 wt%를 첨가하여 50°C의 온도 조건에서 5시간 동안 교반하여 우레탄 반응을 진행하였다.

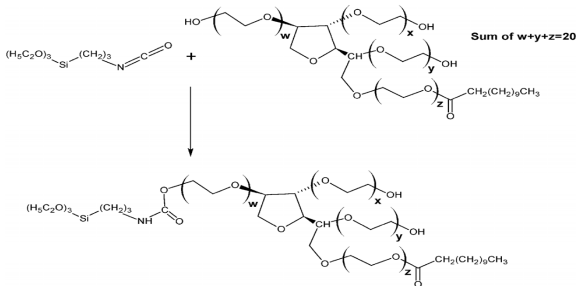


Fig 1. Synthetic route for the hydrophilic agent, T20.

2.3 GTSiO₂ 졸의 합성

콜로이드 실리카와 EtOH 그리고 증류수를 1 : 1 : 1 비율로 혼합하고, 상기 혼합물에 HCl를 첨가하여 pH를 5로 적정하였다. 그런 다음, 실란커플링제인 GPTMS를 콜로이드 실리카 내 실리카 중량의 50 wt%를 첨가한 후, 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 마지막으로, T20을 2 g 첨가하여 김서

림 방지 코팅 용액을 완성하였다.

2.4 김서림 방지 코팅 제조

김서림 방지 코팅 제조 과정은 Fig. 2를 통해 나타내었다. 먼저, 기재인 PET 필름을 에탄올에 침지하여 30분 동안 초음파 세척한 후, 증류수로 여러 번 세척하였다. 그런 다음, PET 기재 표면에 10분간 산소 플라즈마(100W, 50kHz)를 조사하여 기재 표면에 OH기를 형성시켰다. 코팅 용액을 전처리된 PET 기재 위에 적정량 떨어뜨리고, 60 μm 두께의 바 코팅을 이용하여 코팅 용액을 얇게 도포한 뒤, 80 °C에서 2시간 동안 열경화를 진행하여 최종의 코팅 도막을 제조하였다.

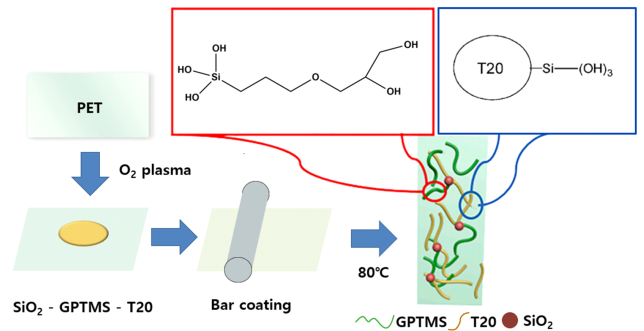


Fig 2. Fabrication of hydrophilic coating film using colloidal silica and T20

2.5 물성 측정

코팅 내의 N=C=O 및 Si-OH 결합 진동은 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR, Cary 630, Agilent Technologies)을 통해 관찰되었다. 코팅 도막의 물 접촉각(water contact angle, WCA)은 카메라가 장착된 접촉각 측정기(Phoenix 10, Surface Electro Optics)를 사용하여 측정하였다. 한편 코팅 도막의 김서림 방지 특성은 비이커에 담긴 80 °C의 뜨거운 물의 표면 5 cm 위에 시료를 올려 30초 후에 김서림 발생 여부를 관찰하여 평가하였으며, 15일간 상온에 시료를 방치하고, 매 특정 기간마다 김서림 발생을 관찰하여, 장기 지속성 시험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 FT-IR 측정

Fig. 3은 ICPTES, Tween 20, T20에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타낸 사진이다. 2276cm⁻¹에서의 흡수 피크는 ICPTES의 -NCO 그룹의 진동을 나타내며, 이는 순수한 Tween 20 및 T20에서는 나타나지 않았다. 1735cm⁻¹의

흡수 피크에서는 C=O 그룹의 신축 진동으로 Tween 20 및 T20에서는 나타났으나, T20에서는 나타나지 않았다. T20에서 1536cm^{-1} (-NH 흡수에 할당됨)의 새로운 밴드가 나타나는데, 이는 Tween 20과 ICTPES 사이에 우레탄 결합이 형성되었음을 입증한다. 그리고, 950cm^{-1} 에서 형성된 피크를 통해 Si-OH기가 형성됨을 확인하였다.

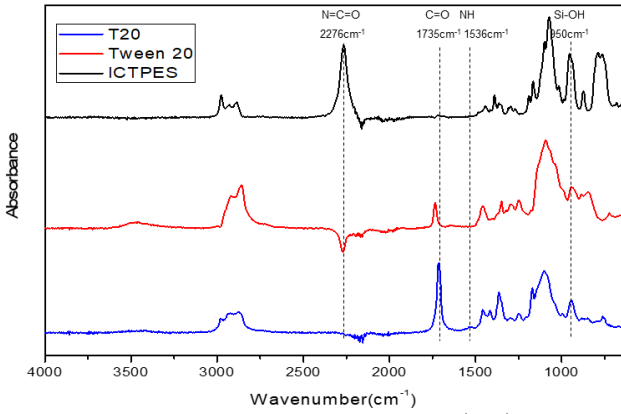


Fig 3. FTIR spectra of the modified Tween 20 (T20) at synthesis.

3.2 접촉각 측정

Fig. 4은 T20의 첨가 유무에 따른 코팅의 WCA를 보여준다. 실험실 환경에서 3일 간격으로 같은 곳을 계속하여 측정하여 비교하였다. 3일까지는 T20의 첨가 유무와 상관없이 약 10° 정도의 낮은 접촉각으로 우수한 친수성을 나타냈지만, 6, 9, 12, 15일 후에는 T20을 첨가하지 않은 시료(GSiO_2)에서는 17.1° , 19.5° , 24.3° , 30.2° 로 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 반면, T20을 첨가한 시료(GTSiO_2)는 접촉각의 변화를 나타내지 않았다. 이를 통해 T20의 첨가에 우수한 지속성 및 친수성을 유지할 수 있음을 확인하였다.

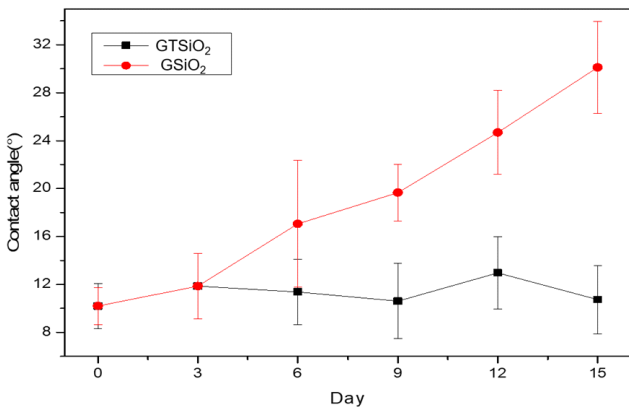


Fig 4. Laboratory environment of CA 15 days with or without T20 addition.

3.3 내수성 측정

Fig 5는 T20의 첨가 유무에 따른 김서림 방지 코팅 필름의 김서림 방지 효과를 나타낸 사진이다. 제조 직후에는 T20 유

무에 상관없이 모든 시료에서 김서림 방지가 나타났지만, 상온의 물에 24시간 침지한 후에는 T20이 첨가되지 않은 김서림 방지 필름(GSiO_2)은 표면에 김서림 현상이 나타나 표면 투명도가 감소한 반면, T20이 첨가된 김서림 방지 필름(GTSiO_2)은 표면에 김서림 방지 효과를 나타내며, 투명성을 유지하는 것을 확인하였다. 이는 친수성이 높은 표면 및 초친수성 표면에 존재하는 수증기 입자가 물방울을 형성하지 않고 빠르게 얇은 막을 형성하기 때문으로 판단된다.

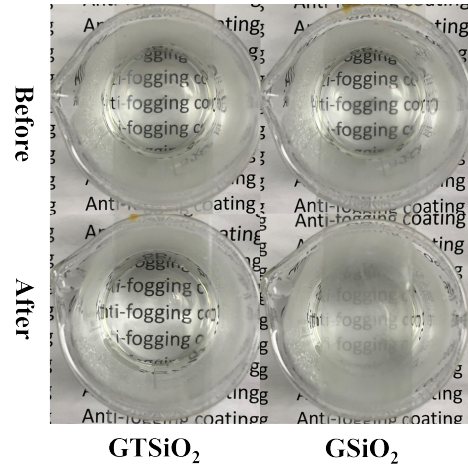


Fig 5. Performance of the substrate T20 coating, as examined by steam tests (After soaking in water at 25°C for 24 h).

4. 결론

실란커플링제인 GPTMS와 콜로이드 실리카와 합성된 계면활성제인 T20을 이용하여 내수성이 있는 코팅을 제조하였다. 제조된 김서림 방지 코팅은 FT-IR, 접촉각, 김서림 방지 시험을 진행하였다. FT-IR 분석을 통해 ICTPES와 Tween 20이 우레탄 결합을 통해 화학적으로 결합되었음을 확인하였다. T20 첨가하여 제조된 필름은 접촉각이 상온에서 15일간 약 10° 의 친수성을 유지하였으며, 극한의 수분 환경에서도 김서림 방지 능력이 유지됨을 통해 우수한 내수성을 나타냄을 확인하였다.

참고문헌

- [1] Oguri, K., Iwataka, N., Tonegawa, A., Hirose, Y., Takayama, K., & Nishi, Y. (2001). Misting-free diamond surface created by sheet electron beam irradiation. *Journal of Materials Research*, 16(2), 553-557.
- [2] Leonard, R. L., Terekhov, A. Y., Thompson, C., Erck, R. A., & Johnson, J. A. (2012). Antifog coating for bronchoscope lens. *Surface engineering*, 28(6), 468-472.

- [3] Briscoe, B. J., & Galvin, K. P. (1991). The effect of surface fog on the transmittance of light. *Solar Energy*, 46(4), 191-197.
- [4] Maechler, L., Sarra-Bournet, C., Chevallier, P., Gherardi, N., & Laroche, G. (2011). Anti-fog layer deposition onto polymer materials: a multi-step approach. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31, 175-187.
- [5] Zhang, X., & He, J. (2015). Hydrogen-bonding-supported self-healing antifogging thin films. *Scientific Reports*, 5(1), 9227.