표면처리된 무기산화물 입자의 열차단 특성에 관한 연구

김동호 · 김구니[†]

한국신발 · 피혁연구소

(2013년 2월 6일 접수, 2013년 3월 3일 수정, 2013년 3월 8일 채택)

Study on Heat-shield Property of Surface-treated Inorganic Oxide Particles

Dong Ho Kim and Gu Ni Kim[†]

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received February 6, 2013; Revised March 3, 2013; Accepted March 8, 2013)

요약: 본 연구에서는 표면처리된 Ga-doped ZnO (GZO)를 사용해서 태양열 차단 코팅제를 제조하였으며, 표면처리 화합물의 종류와 처리조건에 따른 입자의 분산성, 가시광선투과율, 자외선차단율, 적외선차단율, 단열특성 등에 대해서 고찰하였다. IPA나 아크릴 바인더를 사용했을 때에는 무기산화물 입자의 분산특성이 낮았으나, 무기산화물 입자를 우레탄(우레아)기와 아크릴기 그리고 실리카를 포함하는 하이브리드 화합물로 표면처리한 경우에는 입자의 분산성이 향상되어 침전되는 입자가 거의 발생되지 않았고 가시광선 투과율과 헤이즈(haze)가 크게 향상되었다. 그리고 실제 단열특성을 평가하기 위해서 단열평가 장치와 sunlamp를 사용하였으며, 평가결과 열차단 필름을 사용한 경우 PET 필름 자체만 사용했을 때와 비교해서 내부온도가 4.8°C 이상 낮은 것으로 확인되었다.

Abstract: In this study, we produced heat-shield coating materials using surface-treated Ga-doped ZnO (GZO) and investigated the dispersity of particle, visible light transmittance, ultraviolet light cut off, infrared light cut-off, heat-shielding property by surface-treating compounds and treatment conditions. In the case of using IPA or acryl binder for heat-shield coating, the dispersity of inorganic oxide particles was poor but in the case of using surface-treated inorganic oxide particles by hybrid compound having urethane (urea) group, acryl group and silica, dispersity of particle, visible light transmittance and haze were improved. We used the measurement kit and sunlamp for measuring heat-shielding property and confirmed that the internal temperature of the measurement kit using heat-shield film was lower more than 4.8°C in comparison with using PET film for itself.

Keywords: heat-shield, surface-treatment, inorganic oxide particle, infrared light cut off

1. 서론

최근의 건축물들은 외관의 고급스러움과 전망을 확보하기 위해서 건물의 많은 부분을 투명한 재질로 마감하는 추세이다. 일반 유리는 태양광의 대부분을 통과시키기 때문에 여름에는 태양의 복사열이 실내로 들어와 실내온도를 높이고, 겨울의 경우 실내의 난방열이 실외로 빠져나가 실내온도를 낮추므로 냉·난방비가 증가하게 된다. 이렇게 창호의 비중이 높아질수록 에너지 손실도 커지게 되므로 적외선 및 자외선을 효과적으로 차단할 수 있는 기능성 코팅제의 필요성이 증가

되고 있다. 태양광은 크게 나누어 자외선, 가시광선, 적외선으로 분류되며 온도를 상승시키는 가장 큰 요인은 적외선이며, 이들 영역의 에너지가 흡수되어 건축물의 실내온도가 상승하게 된다. 열차단 코팅제란 온도 상승에 기여하는 적외선 영역의 태양광을 차단하여 실내의 온도상승을 억제할 수 있는 코팅제를 말한다[1,2].

기존의 태양열 차단을 위한 방법으로 광학적 특수 유리인 로이유리를 이용하여 여름철의 뜨거운 태양광을 차단하는 방법이 사용되어 왔는데, 로이유리는 적외선 차단 효과가 미비하고 열선의 장파반사 효과로 인하여 실내 복사열의 외부유출을 차단하기 때문에 오히려 실내 온도가 상승하여 특히 여름철에는 에너지 소비량이 증가

[†]Corresponding author: Gu Ni Kim (gnkim@kift.re.kr)

되고 생산비용이 높은 문제점으로 인해 코팅 필름에 대한 선호도가 높아지고 있다. 따라서 이러한 특성을 갖는 열차단 코팅제와 코팅필름 제조 방법에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔다[3,4].

기존의 열차단 코팅 필름으로는 아조벤젠계 화합물, 스피로피란계 화합물 등의 유기 포토크로믹 염료를 사용하는 열차단 코팅제에 대한 연구결과가 보고되어 있다 [5-7]. 이러한 염료 type의 코팅 필름은 초기에는 효과가 있으나 필름의 내구성이 낮아서 시간이 경과되면 변색이나 벗겨짐 현상이 발생되고 적외선 차단효과 기능이 급격하게 저하되고 자외선과 적외선뿐만 아니라 가시광선까지 차단하여 시야 확보가 어려우므로 건축용 필름으로는 적합하지 않다. 또 다른 종류의 차열필름으로는 금속성 반사필름이 있으며, 이러한 필름은 가시광선 투과율이 낮아 내부가 어두워지는 문제와 외부에서 반사가 심하여 민원의 소지가 있고 거울처럼 보이는 미려현상 등의 문제점을 가지고 있다.

그러므로 가시광선 투과율이 높아 내부조도가 높으면서 자외선과 적외선을 효과적으로 차단하는 비반사 투명 열차단 필름에 대한 요구가 꾸준히 증가되고 있으며, 최근에는 밴드갭이 크기때문에 가시광선 영역에서 상당히 투명하며, 양이온의 도핑을 통해서 적외선 차단특성을 나타낼 수 있는 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO)을 이용한 열차단 코팅제에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[8-14].

일본의 Oka Tomoko, Komura Akimasa와 같은 연구자들은 안티몬이 도핑된 산화주석(antimony tin oxide, ATO)에 바인더수지와 계면활성제를 혼합한 열차단 코팅제에 대한 연구결과를 발표하였으며[15,16], 이러한 경우 충분한 적외선 차단특성을 나타내기 위해서는 코팅막이 두껍게 코팅되어야 하므로 가시광선 투과율이 크게 낮아지는 단점이 발생되었다. 또 다른 연구결과에서는 텅스텐브론즈 화합물이나 다른 종류의 금속산화물을 함유한 열차단필름의 제조에 대해 기술하고 있지만 가시광선 투과율 및 근적외선 부근에서의 차단효과가 낮았다 [17,18].

본 연구에서는 전도성 무기산화물을 적외선 및 자외선 차단 소재로 사용한 태양열 차단 코팅제에 대한 연구를 진행하였으며, 전도성 무기산화물로는 Ga-doped ZnO (GZO)를 사용하여 표면처리에 의한 입자의 분산성과 열차단 특성 향상효과를 평가하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 무기산화물 입자로는 Ga-doped ZnO (GZO, Hakusui)를 추가적인 정제과정없이 사용하였다. 열차단

Table 1. Lists of Abbreviation or Trade Name for the Materials Used in This Study

Material	Abbreviation (trade name)
Ga-doped ZnO	GZO
Pentaerythritol triacrylate	PETA
Urethane acrylate oligomer	EB 1290
1-Hydroxy cyclohexyl phenyl ketone	Irgacure 184
Isophorone diisocyanate	IPDI
2-Hydroxyethyl methacrylate	HEMA

코팅제용 아크릴 바인더 제조를 위한 아크릴 화합물로는 pentaerythritol triacrylate (PETA, SK-cytec)와 urethane acrylate oligomer (EB 1290, SK-cytec)를 사용하였으며, UV 개시제로는 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184, Ciba Specialty Chemicals)을 사용하였다. 그리고 코팅제의 고형분함량 조절을 위해서 isopropyl alcohol (IPA, Junsei)을 사용하였다. 무기산화물의 표면처리를 위해서 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (Shin-Etsu), aminopropyl triethoxysilane (ShinEtsu), isophorone diisocyanate (IPDI, Sigma Aldrich), hydroxy group을 포함한 아크릴 모노머인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, Junsei), isopropyl alcohol (IPA, 용매, Junsei), triethylamine (촉매, Junsei)을 추가적인 정제없이 사용하였다. 그리고 본 연구에서 사용된 물질들에 대한 약자 또는 상품명을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 무기산화물 입자의 표면처리

먼저, 아크릴기를 포함하는 실란커플링제(acryl-functional silane coupling agent)로 표면처리된 무기산화물 입자는 다음의 과정을 통해서 제조하였다. 교반기, 온도계, dropping funnel이 장착된 5구 분리형 반응기에 GZO 50 g과 IPA 100 g을 계량한 다음 500 rpm의 속도로 30 min 동안 교반하고 초음파분쇄기(ultrasonicator)를 사용해서 1 h 동안 분산시킨 다음 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane 10 g을 투입하고 80°C의 오일조에서 500 rpm의 속도로 5 h 동안 반응시켜 아크릴기로 표면처리된 GZO 입자를 포함하는 용액(GZO-SCA)을 제조하였다.

Sol-gel process에 의한 하이브리드 화합물로 표면처리된 GZO는 다음과 같은 과정을 통해서 제조하였다. 교반기, 온도계, dropping funnel, 질소주입 장치가 장착된 5구 분리형 반응기에 IPDI 22 g을 계량한 다음 aminopropyl triethoxysilane 22 g을 투입하고 200 rpm의 속도로 2 h 동안 반응시켜 말단에 이소시아네이트기를 포함하는 실란화합물을 제조하였다. 그 후에 HEMA 13 g을 투입하고 질소를 주입하면서 50°C의 오일조에서 5 h 교반

Table 2. Compositions of Heat-shield Coating

(unit : g)

Materials	HSC-IPA	HSC-AB	HSC-ST-1	HSC-ST-2
EB 1290 (acrylate oligomer)	-	60	60	60
PETA (pentaerythritol triacrylate)	-	40	40	40
GZO	30	50	-	-
GZO-SCA	-	-	160	-
GZO-Hybrid	-	-	-	207
Irgacure 184	-	5	5	5
IPA	70	225	135	150

하여 아크릴기 말단의 에톡시실란 화합물을 제조하였다. 그다음 GZO 50 g, 0.1 N TEA 수용액 2 g, IPA 100 g을 투입하고 80°C의 온도에서 5 h 교반하여 실리카, 우레탄(우레아)기, 아크릴기를 포함하는 하이브리드 화합물로 표면처리된 GZO 용액(GZO-Hybrid)을 제조하였다.

2.2.2. 열차단 코팅제 제조

2.2.2.1. IPA에 분산된 GZO 코팅제

GZO 입자를 IPA에 분산시킨 열차단 코팅제는 GZO 입자 30 g을 IPA 70 g과 혼합한 후 mechanical stirrer로 30 min 동안 교반한 다음 초음파분쇄기를 사용해서 1 h 동안 분산시켜서 제조하였다. 이렇게 제조된 코팅제는 bar-coater를 사용해서 PET 필름에 코팅하고(GZO 도막 두께 : $\sim 10 \mu\text{m}$) 60°C에서 10 min간 건조해서 열차단 필름을 제조하였으며, 200~2,700 nm의 파장(wavelength) 범위에서 투과율(transmittance)을 평가하였다. IPA에 분산된 GZO 코팅제(HSC-IPA)의 조성은 Table 2에 나타내었다.

2.2.2.2. 아크릴바인더를 사용한 열차단 코팅제

교반기와 온도계가 장착된 반응기에 EB 1290 (acrylate oligomer) 60 g, PETA (pentaerythritol triacrylate) 40 g, GZO 50 g, Irgacure 184 (UV 개시제) 5 g, IPA 225 g을 투입하고 300 rpm의 속도로 1 h 동안 교반한 다음 초음파분쇄기를 사용해서 1 h 동안 분산시켜서 무기산화물 입자가 포함된 자외선 경화형 열차단 코팅제를 제조하였다. 그리고 제조된 코팅제는 bar-coater를 사용해서 PET 필름에 코팅도막 전체두께가 30 μm 가 되도록 코팅하고 60°C에서 10 min간 건조시킨 후 자외선 경화장치를 사용해서 700 mJ/cm²의 광량으로 도막을 경화시켜서 열차단 필름의 물성 및 열차단 특성을 평가하였다. 아크릴 바인더를 사용한 열차단 코팅제(HSC-AB)의 조성은 Table 2에 나타내었다.

2.2.2.3. 표면처리된 무기산화물을 사용한 열차단 코팅제

먼저, 아크릴기를 포함하는 실란커플링제로 표면처리

된 GZO 입자를 사용한 열차단 코팅제는 다음의 과정을 통해서 제조하였다. 실험 2.2.1.의 방법으로 제조한 표면처리된 GZO 입자를 포함하는 용액(GZO-SCA) 160 g에 EB 1290 60 g, PETA 40 g, Irgacure 184 5 g, IPA 135 g을 투입하고 300 rpm의 속도로 1 h 동안 교반해서 자외선 경화형 열차단 코팅제(HSC-ST-1)를 제조하였다.

하이브리드 화합물로 표면처리된 GZO를 포함하는 열차단 코팅제는 다음과 같은 과정을 통해서 제조하였다. 실험 2.2.1.의 방법으로 제조된 GZO 입자 분산액(GZO-Hybrid) 207 g에 EB 1290 60 g, PETA 40 g, Irgacure 184 5 g, IPA 150 g을 투입하고 300 rpm의 속도로 1 h 동안 교반해서 자외선 경화형 열차단 코팅제(HSC-ST-2)를 제조하였다. 제조된 열차단 코팅제는 bar-coater를 사용해서 PET 필름에 30 μm 두께로 코팅하고 60°C에서 10 min간 건조시킨 다음 자외선 경화장치를 사용해서 700 mJ/cm²의 광량으로 도막을 경화시켜서 도막물성 및 열차단 특성을 평가하였다.

2.2.3. 경화도막 물성 평가

경화도막의 접착력은 ASTM D3359에 근거하여 경화된 도막상에 가로, 세로 1 mm 간격으로 10개의 선을 그어 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 셀로판테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 총 100칸의 격자 중 남아있는 칸의 개수로 도막과 소재와의 밀착 정도를 관찰하였다. 경화도막의 경도는 JIS K5600에 근거하여 평평하고 견고한 수평면 위에 시편을 올려놓고 연마지를 사용해서 연필심의 끝단을 평평하게 만든 연필 정도용 연필을 45도의 각도로 연필경도계에 장착하여, 0.5~1 mm/s의 이동속도로 7 mm 이상 이동한 후 육안으로 코팅 면의 상처 정도를 확인한다. 내마모성은 경화도막의 표면에 하중 1 kg의 steel wool을 20회 왕복하여 스크래치가 발생하는 정도를 Δ 헤이즈 수치로 판정하였다.

2.2.4. 광학적 특성 및 구조 분석

표면처리된 무기산화물의 구조 분석을 위해서 FT-IR

Figure 1. Measurement kit for measuring heat-shielding property ((a) front, (b) front, turning on the sunlamp, (c) inside and sensor, and (d) temperature in measurement kit).

(JASCO FT-IR 430)을 사용하였다. 그리고 코팅필름의 투과율은 Shimadzu사의 UV-visible spectrophotometer (model : UV-2100)로 측정하였으며 헤이즈는 JIS K7105 규격에 근거하여 헤이즈측정기(model : NDH-2000)를 사용하여 측정하였다.

2.2.5. 단일효과 평가

열차단 코팅필름의 실제 단일성을 평가하기 위해서 실제 건축물과 유사한 형태의 평가장치(size : 30 cm × 24 cm × 23 cm, 내부 공간 : 0.017 m³)를 제작하였다. 동일한 조건의 단일효과 평가장치의 한쪽 면에는 PET 필름만을 장착하고 다른 쪽 면에 단일 코팅된 필름을 장착한 다음 sunlamp를 사용하여 시간에 따른 내부온도 변화를 평가하였다. 단일효과 평가장치는 Figure 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무기산화물 입자의 표면처리 확인

표면처리된 무기산화물 입자는 IPA로 세척하고 필터하는 과정을 3회 반복하여 미반응 화합물을 제거한 다음 90°C에서 1 h 동안 건조하여 KBr pellet으로 제조하고 FT-IR을 측정하였으며 IR 결과는 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(b)에서는 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane의 C=O stretch (1,723 cm⁻¹)와 C-O-C stretch (1,200 cm⁻¹) 피크들이 생성된 것으로 GZO의 표면이 아크릴기를 포함하는 실란커플링제로 개질된 것을 확인할 수 있었다. Figure 2(c)에서는 HEMA에 의한 C=O stretch (1,715 cm⁻¹)와 C-O-C stretch (1,204, 1,250 cm⁻¹), IPDI의 이소시아네이트기와 아미노기(aminopropyl triethoxysilane) 또는 히드록시기(HEMA)와의 반응에 의해서 생성된 우레탄(우레아)기에 의한 N-bending (1,556 cm⁻¹) 그리고 triethoxysilane의 가수분해, 축합반응에 의한 SiO₂ 피크(~1,100 cm⁻¹)가 생성된 것으로 GZO가 하이브리드 화합물로 표면개질된 것을 확인할 수 있었다[19,20].

Figure 2. IR spectra of surface-treated GZO particles ((a) GZO (untreated), (b) GZO-SCA, and (c) GZO-Hybrid).

3.2. 열차단 코팅제의 열차단 특성

3.2.1. 바인더의 종류에 따른 열차단 특성

Figure 3에서는 GZO 입자를 IPA에 분산시킨 코팅제(HSC-IPA)와 아크릴바인더를 사용한 열차단 코팅제(HSC-AB)의 투과율 스펙트럼을 나타내었다. GZO 입자를 IPA에 분산시킨 열차단 코팅제는 bar-coater를 사용해서 PET 필름에 GZO 두께가 10 μm 정도 되도록 코팅하고 60°C에서 10 min간 건조해서 열차단 필름을 제조하였으며, 200~2,700 nm의 파장대 범위에서 투과율을 평가하였다. 아크릴바인더를 사용한 열차단 코팅제는 PET 필름에 코팅도막 두께 30 μm (GZO 입자 두께 : 9~10 μm)로 코팅하고 60°C에서 10 min간 건조시킨 다음 자외선 경화장치를 사용해서 700 mJ/cm²의 광량으로 도막을 경화시켜서 투과율을 평가하였다.

IPA를 단독으로 사용한 경우(HSC-IPA)에는 GZO 입자의 분산이 잘 되지 않았으며 전파장대에서 투과율이 낮았고 초음파분쇄 시간을 늘려도 분산성은 향상되지 않았다. 그러므로 IPA에 분산된 GZO 코팅제로는 균일한 도막형성이 어려운 것으로 평가되었다. 아크릴 바인더를 사용한 HSC-AB의 경우에는 IPA를 사용했을 때와

Figure 3. Transmittance spectra of the GZO-coated films.

Figure 4. Transmittance spectra of the heat-shield films using acryl binder and surface-treated GZO.

비교해서 적외선 차단특성과 가시광선 투과율이 크게 향상되었지만 분산의 문제로 인해서 코팅필름의 투명성이 낮은 수준이었다.

3.2.2. 표면처리 방식에 따른 열차단 특성

Figure 4에서는 아크릴바인더를 사용한 열차단 코팅제(HSC-AB), 아크릴기를 포함하는 실란커플링제로 표면처리된 GZO를 사용한 열차단 코팅제(HSC-ST-1), 하이브리드 화합물로 표면처리된 GZO를 사용한 열차단 코팅제(HSC-ST-2)의 투과율 스펙트럼을 나타내었다. 표면처리된 GZO 입자를 사용한 열차단 코팅제들은 bar-coater를 사용해서 PET 필름에 코팅도막 두께 30 μm (GZO 입자 두께 : 9~10 μm)로 코팅하고 60°C에서 10 min간 건조시킨 다음 자외선 경화장치를 사용해서 700 mJ/cm^2 의 광량으로 도막을 경화시켜서 투과율을 평가하였다.

실란커플링제로 표면처리된 GZO 입자가 포함된 코팅

(a)

(b)

Figure 5. FE-SEM images of GZO particles on the glass plate ((a) HSC-AB (b) HSC-ST-2).

제인 HSC-ST-1은 아크릴 바인더를 사용했을 때와 비교해서 적외선 차단특성은 유사하고, 가시광선 투과율이 약간 높아지는 결과를 나타내었다. 하이브리드 화합물로 표면처리된 GZO 입자가 포함된 코팅제의 경우에는 침전되는 입자가 거의 발생되지 않았으며, 아크릴 바인더를 사용했을 때와 비교해서 자외선 차단특성은 유사하였으나 가시광선 투과율이 크게 높아지는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 무기산화물 입자의 표면처리에 의해서 분산성이 향상되었기 때문으로 추정되었다[21,22]. 그리고 아크릴바인더를 사용한 경우와 하이브리드 화합물로 표면처리된 GZO 코팅제를 유리판 위에 건조시킨 후 FE-SEM을 사용해서 입자의 크기 및 형태를 확인하였으며, 결과를 Figure 5에 나타내었다. 아크릴 바인더만을 사용한 경우에는 입자들이 서로 모여있는 형태로 존재하였으며, 하이브리드로 표면처리된 경우에는 100~200 nm의 입자들이 더 잘 분산되어 있는 것을

Figure 6. Temperature change in the measurement kit according to radiation time.

확인할 수 있었다.

분산방법에 따른 투과율을 평가한 결과, 가시광선 투과율(at 550 nm)은 HSC-IPA 10.4%, HSC-AB 32.9%, HSC-ST-1 36.7%, HSC-ST-2 77.1%로 우레탄(우레아)/아크릴기로 표면 처리한 경우 가시광선 투과율이 가장 우수하였다. 자외선차단율(at 350 nm)은 HSC-IPA 95.5%, HSC-AB 99.7%, HSC-ST-1 99.7%, HSC-ST-2 99.5%로 아크릴 바인더 사용 또는 표면처리의 경우 거의 대부분의 자외선이 차단되었다. 적외선차단율(at 2,000 nm)은 HSC-IPA 53%, HSC-AB 95.6%, HSC-ST-1 96%, HSC-ST-2 98.1%로 IPA 분산 코팅제의 경우에는 적외선 차단이 미흡하였으나 아크릴 바인더나 표면처리한 경우에는 2,000 nm의 파장에서 우수한 적외선 차단특성을 나타내었다.

3.3. 단열효과 평가

3.3.1. 바인더에 따른 단열효과

무기산화물 입자를 포함하는 열차단 코팅제를 사용한 열차단 필름의 실제 단열성을 평가하기 위해서 실험 2.2.5.의 방법으로 제작한 단열성 평가장치(내부 공간 : 0.017 m³)로 단열효과를 평가하였다. PET 필름의 영향을 배제하기 위해서 동일한 조건의 단열효과 평가 장치의 한쪽 면에는 PET 필름만을 장착하고 다른 쪽 면에 단열 코팅된 필름을 장착한 다음 평가장치의 중간 위치에서 sunlamp를 조사하면서 내부 온도변화를 측정하였다. PET 필름 자체와 열차단필름을 장착했을 때의 sunlamp 조사시간에 따른 내부온도 변화를 Figure 6에 나타내었다.

단열성 평가장치의 유리창에 PET 필름만을 부착한 경우에는 열차단 특성이 거의 나타나지 않았으며 유리창 자체와 거의 유사한 온도증가를 나타내는 것이 확인되었다. PET 필름을 부착한 경우 18°C이었던 초기 내부

Table 3. Internal Temperature of the Measurement Kit According to Radiation Time

	Temperature in the measurement kit (°C)				
	0	1 h	2 h	3 h	4 h
Control (PET film for itself)	18	36.2	38.8	39.4	40.2
HSC-IPA	18	35.3	37.1	37.5	38.1
HSC-AB	18	32.5	34.4	34.7	35.4
HSC-ST-1	18	32.4	34.5	34.8	35.3
HSC-ST-2	18	32.1	34.3	34.5	35.1

온도가 sunlamp 4 h 조사 후에는 40.2°C로 높아져서 22.2°C의 온도상승이 관찰되었다. GZO를 포함하는 코팅제를 사용한 필름의 경우에는 PET 필름만 장착했을 때와 동일한 조건에서 sunlamp 4 h 조사 후에 평가장치의 내부온도가 control보다 낮은 것으로부터 열차단 코팅 필름에 의한 단열효과를 확인하였다. 그리고 이러한 결과는 sunlamp로부터 조사된 적외선 파장대의 빛이 GZO 층에서 흡수되었기 때문으로 추정되었다[23,24]. 그리고 IPA를 사용한 경우에 비해 아크릴 바인더나 표면처리한 경우 적외선 차단효과가 더 높기때문에 단열효과도 향상되어 동일한 조사시간에서 평가장치의 내부온도가 더 낮았으며 이러한 결과는 Table 3에 나타내었다.

HSC-IPA 코팅제를 사용한 열차단 필름의 경우 sunlamp 4 h 조사 후 평가장치의 내부온도가 38.1°C로 control보다 2.1°C 낮았다. 그리고 IPA를 사용했을 때보다 아크릴 바인더를 사용했을 때의 단열효과가 더 우수한 것이 확인되었으며 이러한 결과는 Figure 3의 투과율 스펙트럼에서 아크릴 바인더를 사용했을 때 적외선 차단율이 더 높은 결과와도 일치한다.

3.3.2. 표면처리 GZO를 사용한 코팅제의 단열효과

표면처리된 GZO를 사용한 코팅제의 경우도 IPA나 아크릴 바인더를 사용한 열차단 코팅제와 동일한 방식으로 코팅필름의 단열효과를 평가하였으며, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 표면처리한 경우와 아크릴 바인더를 사용했을 때의 단열특성은 유사하였으며, 이러한 결과는 Figure 4에서 보여지는 것처럼 하이브리드 화합물로 표면처리한 경우 가시광선투과율이 향상되지만 적외선 차단율은 비슷했기 때문에 단열효과는 유사한 것으로 추정된다. 하이브리드 화합물로 표면처리된 GZO를 사용한 코팅제인 HSC-ST-2로 제조한 열차단 필름의 경우 sunlamp 4 h 조사 후 평가장치의 내부온도가 35.1°C로 control보다 5.1°C 낮아서 가장 우수한 단열특성을 나타내었다.

Table 4. Properties of Heat-shield Film

Coating	Haze (%)	Pencil hardness	Adhesion (/100)	Anti-abrasion (Steel wool rubbing, △haze)
HSC-IPA	28	below B	0	51
HSC-AB	5.3	3H	100	0.44
HSC-ST-1	5.0	3H	100	0.49
HSC-ST-2	2.9	3H	100	0.45

Figure 7. Temperature change in the measurement kit for the heat-shield coatings containing surface-treated GZO.

3.4. 코팅도막 물성

아크릴 바인더를 사용한 열차단 코팅제와 표면처리된 GZO 입자를 사용한 열차단 코팅제를 전체 두께 30 μm 로 코팅한 다음 UV 조사해서 경화시킨 도막의 특성을 평가하여 결과를 Table 4에 나타내었다. GZO를 IPA에 분산시킨 코팅제를 사용한 코팅필름의 경우에는 도막의 경도, 부착력, 내마모성 그리고 헤이즈가 아주 낮게 평가되었다.

아크릴 바인더나 표면처리된 GZO 입자를 사용한 열차단 코팅제를 사용한 코팅도막의 경우 경도는 3 H이었으며, 1 kg 하중의 steel wool을 20회 왕복하여 스크래치 발생정도를 확인한 결과 평가 후에 약간의 흔적이 남는 정도(Δ 헤이즈 : 0.5 이하)로 마모특성은 우수하였으며, 부착력도 우수한 것으로 평가되었다(평가 후 남아있는 격자 수 : 100/100). 코팅제 제조방식에 따른 경화도막의 기계적 물성을 비교한 결과 표면경도, 접착력, 내마모성은 무기산화물 입자 자체특성보다는 사용된 아크릴 화합물의 물성에 영향을 많이 받기 때문에 입자의 처리 방식에 상관없이 유사한 값을 나타내는 것으로 추정되었다. 그리고 아크릴 바인더를 사용한 HSC-AB의 경우 IPA사용한 HSC-IPA에 비해서는 헤이즈가 우수하지만 하이브리드로 표면처리한 경우에 비해서는 투명성이 떨어지고 헤이즈 수치도 5.3%로 높았다. 그리고 하이브리드

화합물로 표면처리한 GZO를 사용한 열차단 코팅제의 경우 입자의 분산성 향상으로 인해 헤이즈 특성이 가장 우수한 것으로 평가되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 전도성 무기산화물을 사용한 태양열 차단 코팅제에 대한 연구를 진행하였으며, 아크릴 바인더와 표면처리 방식을 사용했을 때 입자의 분산성, 전광선투과율, 열차단 특성, 도막물성에 대해서 고찰했으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 표면처리한 무기산화물 입자를 IPA로 세척하여 미반응 화합물을 제거한 입자의 IR 스펙트럼에서 우레탄(우레아), 아크릴, 실리카에 의한 peak이 생성된 것으로 무기산화물이 표면처리된 것을 확인하였다.

2) IPA를 단독으로 사용해서 열차단 코팅제를 제조한 경우 무기산화물 입자의 분산이 잘 되지 않아서 전파장대에서 투과율이 낮았으며, 아크릴 바인더를 사용한 경우에는 IPA를 사용했을 때와 비교해서 적외선 차단 특성과 가시광선 투과율이 향상되었지만 분산의 문제로 인해서 코팅필름의 투명성이 여전히 낮은 수준이었다. 아크릴 바인더나 아크릴기를 포함하는 실란커플링제로 표면처리한 GZO를 사용했을 때에는 입자의 균일한 코팅이 어려웠지만, GZO 입자를 하이브리드 화합물로 표면처리한 경우에는 입자의 분산성이 향상되어 침전되는 입자가 거의 발생되지 않았고 가시광선 투과율이 크게 높아지는 결과를 나타내었다.

3) 표면처리된 무기산화물을 사용한 열차단 필름의 경우에는 단일특성 평가 시 sunlamp로부터 조사된 적외선 파장대의 빛이 흡수되었기 때문에 PET 필름만 장착했을 때와 비교해서 sunlamp 조사 후 평가장치의 내부 온도가 2.1~5.1 $^{\circ}\text{C}$ 낮았다. 그리고 IPA를 사용했을 때보다 표면처리한 경우나 아크릴 바인더를 사용했을 때의 단일효과가 더 우수한 것이 확인되었으며 이러한 결과는 투과율 스펙트럼에서 적외선 차단율이 더 높은 결과와도 일치하였다.

4) 아크릴 바인더를 사용한 열차단 코팅제와 표면처리된 입자를 사용한 열차단 코팅필름의 기계적물성은 무기산화물 입자 자체특성보다는 사용된 아크릴 화합

물의 물성에 영향을 많이 받기 때문에 코팅제의 종류에 상관없이 유사한 값을 나타내었으며, 3 H의 경도를 갖고 내마모성 및 부착력이 우수하였다. 그리고 GZO 입자를 하이브리드 화합물로 표면처리 시 입자의 분산성의 향상으로 인해 아크릴 바인더를 사용했을 때보다 헤이즈가 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 시행한 중소기업기술개발사업(융복합기술개발사업, 과제번호 : SD123150)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 윤기정, 송오성, *대한금속재료학회지*, **46**, 755 (2008).
- 박원규, 김태현, *세라미스트*, **14**, 23 (2011).
- 문선혜, 권한술, 허정호, *대한건축학회 학술발표대회 논문집*, **26**, 625 (2006).
- 月刊朝鮮*, **74**, 발행인; 朝鮮日報社 (1986).
- 주식회사 코오롱, 대한민국특허 10-1996-0021518 (1996).
- SUMITOMO METAL, 일본특허 9-300516 (2008).
- 주식회사 마프로, 대한민국특허 10-2010-0112464 (2010).
- S. H. Yi and J. Y. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**, 351 (2010).
- S. M. Hyun and K. Hong, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**, 149 (1996).
- Y. S. Kim and W. P. Tai, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4911 (2007).
- C. Shin and H. Lee, *Appl. Chem.*, **14**, 25 (2010).
- H. J. Kim, C. Shin, and H. Lee, *Appl. Chem.*, **14**, 13 (2010).
- J. Nayak and S. Kimura, *J. Lumines.*, **129**, 12 (2009).
- N. Bouropoulos and I. Tsiaoussis, *Mater. Lett.*, **62**, 3533 (2008).
- MITSUBISHI, 일본특허 56-156606 (1997).
- FUJI XEROX, 일본특허 63-281837 (2002).
- (주)씨에프씨테라메이트, 대한민국특허 10-1019498 (2010).
- (주)나울, 대한민국특허 10-0525307 (2003).
- S. George, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Son (2001).
- D. L. Pavia, *Introduction to Spectroscopy*, Western Washington University (1996).
- Zhou, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **25**, 417 (2004).
- Khrenov, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 95 (2005).
- T. Izumi and K. Izumi, *J. Alloy. Compd.*, **480**, 123 (2009).
- J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press (1972).