

## 졸겔법을 이용한 친수성 필름 제조 과정에서의 유변학적 물성 변화 연구

강현욱, 박정국\*, 하종주, 김성현  
고려대학교 화공생명공학과  
고려대학교 환경시스템 공학과\*

### Study on the Variation of Rheological Properties in the Process of Hydrophilic Film Prepared by Sol-Gel Method

Hyun Uk Kang, Jung Kook Park\*, Jong Ju Ha, Sung Hyun Kim  
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University  
Department of Environmental System Engineering, Korea University\*

#### 서론

최근 의료나 재료 부분에서 재료의 표면 처리에 관해 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구중 재료의 표면을 친수성으로 바꾸는 기술은 여러 가지가 있으나 대부분 고온에서 처리하는 방법이어서 그 기제가 고분자 계통일 경우 적용하기 어려운 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 졸겔법을 적용하였다. 졸겔법(sol-gel method)은 균일상의 세라믹 혹은 유리 제품을 제조함에 있어 상온에서 금속의 알콕사이드 전구체를 콜로이드 상태의 졸에서 반응시킨 후, 건조 경화시켜 균일한 무기 산화물을 얻는 방법이다(Stöber et al., 1968). 졸겔법은 저온에서 조업이 가능하고, 높은 화학적 균일성을 제공하며, 박막 또는 나노 입자의 제조가 쉬운 장점이 있다. 이러한 장점 때문에 졸겔법은 고분자 필름 등에 친수성을 부여하기 위한 최적의 방법이다.

본 연구는 졸겔법을 이용하여 친수성 코팅을 위한 용액을 제조하고, 이 과정에서 일어나는 가수분해 및 중축합 반응에 대한 기본적 메카니즘과 유변학적 물성의 연관성을 확인하며, 친수성 필름을 제조하기 위한 최적조건을 찾고자 한다.

#### 이론

최근 졸겔법을 이용하여 제조된 용액을 필름 코팅용으로 사용하는 여러 연구가 진행되고 있다. 이때 고분자 필름의 경우 높은 온도에서의 열처리가 어려우므로 낮은 온도에서 용액을 필름에 부착시키기 위해서 유기 바인더를 사용한다(Van Ooij et al., 1993 ; Martinson et al., 1995 ; Chu et al., 1997 ; Daniels and Francis, 1998).

졸겔법은 크게 세가지 반응으로 진행된다. 첫째 강산, 강염기 조건 하에서 가수분해가 일어나며, 다음으로 강산에서는 흡착이, 약산 및 염기에서는 축합이 일어나게 된다. 이러한 반응 과정에서 pH가 변함에 따라 반응 속도가 달라지게 되며(Pohl and Osterholtz, 1985), 이에 따라 입자의 성장 및 결합 방향도 달라져서 최종적으로 코팅된 필름의 물성도 변한다. 그림 1.에서는 이러한 졸겔법의 반응을 간략히 나타내었다. 또한, 초기 조성에 따라 과잉공급물이 바뀌게 되고, 이에 따라 반응 경로도 변하게 된다. 이러한 영향을 알아보기 위하여 본 실험에서는 pH와 초기 조성을 달리하면서 그 효과를 관찰하였다.

#### 실험

코팅을 위한 현탁액으로 상업용으로 제조된 실리카 현탁액 (Ludox-LS, Aldrich Chemicals)을 사용하였다. Ludox, 에탄올, 물을 중량 비로 혼합한 후 20분동안 교반하였다. 반응에 첨가되는 촉매로써 질산과 암모니아를 교반 중에 첨가하여 용

액의 pH를 원하는 값으로 조절하였다. 이 용액에 일정량의 GPS(Glycidoxypopyl trimethoxy-silane, Aldrich Chemicals)를 바인더로 첨가하고 24시간 동안 교반하였다. 교반된 용액에 가교제인 ethylene diamine (Aldrich Chemicals)을 첨가한 후 용액의 점도가 약 15cP일 때, PET 필름을 담금 코팅(dip-coating) 시켰다. 이렇게 코팅된 필름을 80°C로 유지되는 건조기 내에서 건조 및 경화시켰다. 제조공정을 그림 2에 나타내었다.

제조된 필름의 친수성은 표면에 물 입자를 떨어뜨린 후 Contact angle goniometer (Erma Model G-1)를 이용하여 접촉각을 측정하여 확인하였다.

### 결과 및 토론

그림 3.과 4에 반응 진행에 따른 pH의 변화와 점도의 변화를 나타내었다. 그림 4.에서 중성에서의 점도 상승이 가장 느림을 알 수 있는데, 이는 가수분해가 느리게 진행되어 전체적으로 반응이 느리게 진행되기 때문이다. 강산성에서의 반응은 실리카 표면에 GPS가 흡착하고 나서 축합이 이루어지며 이는 점도의 급격한 상승으로 나타났다. 반면 약산성에서는 GPS 입자들 간의 축합에 의한 결합이 우선시되어 실리카 입자에 흡착되는 양이 적어 점도가 완만하게 상승되었다. 이러한 실리카 입자 표면에 흡착되는 GPS의 양의 차이로 인해 코팅액의 필름에 대한 접착성이 변하였고, 이 때문에 그림 5.에서 보는 것처럼 낮은 pH에서 제조된 필름이 열처리 후에 균열이 발생하지 않았고, 낮은 접촉각을 보였다.

제조된 필름의 친수성은 그림 6.에 나타내었다. 필름의 친수성은 pH가 증가할수록 같이 증가하다가 pH 4 이상에서는 거의 일정하게 유지되었다. 이는 표면의 균열에 의해 접촉각이 증가하기 때문으로 여겨진다. 특히 이러한 효과는 GPS와 실리카 입자의 질량분율(R)이 증가할수록 더 현저하게 나타났다.

실리카 입자의 부피 분율에 따른 점도 변화를 그림 7에 나타내었다. 일반적으로 현탁액의 점도는 다음과 같은 Batchelor 식으로 표현된다(Batchelor, 1977).

$$\eta/\eta_s 1 + 2.5 \phi + 6.2 \phi^2 \quad (1)$$

여기에서  $\phi$ 는 입자의 부피분율,  $\eta_s$ 는 용매의 점도이다. 실험적으로 나타나는 점도는 다음과 같았다.

$$\eta/\eta_s 1 + 12.68 \phi \quad (2)$$

이는 실리카 입자의 크기가 Batchelor 식이 적용되는 미크론 크기보다 작은 수십 나노미터여서 입자의 수력학적 부피가 실제부피보다 월등히 크기 때문으로 보여진다.

### 결론

졸겔법을 이용하여 콜로이드 실리카 입자 표면에 실란 커플링제인 GPS를 흡착, 축합반응 시켜 친수성 코팅용 용액을 제조하였다. 이 과정에서 용액의 pH를 변화시키면서 pH 2, GPS와 실리카의 질량비가 0.33일 때 가장 좋은 친수성 코팅 필름을 얻을 수 있었다. 코팅 용액의 친수성은 용액내 GPS의 양이 적을 경우 pH에 크게 의존하며, 강산성 조건에서 더 좋은 투과도를 보였다. 이러한 결과를 통해 산성에서 그리고 GPS가 적을 때 실리카 입자 표면에 GPS가 흡착된 후 GPS 입자 사이의 축합이 진행되어 결과적으로 더 좋은 친수성, 접착성, 강도를 가지는 필름을 만들 수 있었다. 한편 이를 용액의 반응 과정에서의 점도 변화와 비교하여 반응 메커니즘을 확인해 볼 수 있었다. 코팅 용액은 기본적으로 뉴턴 유체와 유사한 거동을 보이거나, 반응이 진행되면서 입자간의 결합에 의한 점도의 증가가 서서히 나타나게 됨을 알 수 있었다.

### 감사

본 연구는 유변공정연구센터(한국과학재단 ERC)의 연구 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

**참고문헌**

Batcheler, G.K., 1977, The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles, *J. Fluid Mech.*, **83**, 97.  
 Chu, L., M.W. Daniels and L.F. Francis, 1997, Use of (Glycidoxypropyl) trimethoxysilane as a Binder in Colloidal Silica Coatings *Chem. Mater.*, **9**, 2577.  
 Daniels, M.W. and L.F. Francis, 1998, Silane Adsorption Behavior, Microstructure, and Properties of Glycidoxypropyltrimethoxysilane-Modified Colloidal Silica Coatings, *J. Colloid Interface Science*, **205**, 191.  
 Ikuta, N, Z. Maekawa, H. Hamada, H. Ichihashi, E. Nishio and I. Abe, 1990, Controlled Interphases in Composite Materials : *Proc. of the Third Int. Conf. on Composite Interfaces*, 757.  
 Martinson, R.E., J.J. Stofko, M. Sarkar, S.T. Hedrick and W.K. Larson, 1995, U.S. Patent 5,445,866  
 Plueddemann, E.P., 1982, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York.  
 Pohl, E.R. and Osterholtz, F.D., 1985, "Molecular Characterization of Composite Interfaces", Plenum Press, New York.  
 Stöber, W., A. Fink and E. Bohn, 1968, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62.  
 Van Ooij, W.J., C. Golden, R.D. Boston and E.J. Woo, 1993, U.S. Patent 5,204,219

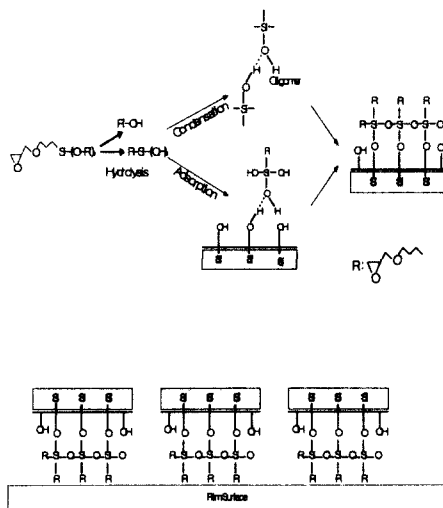


그림 1. 반응 메카니즘

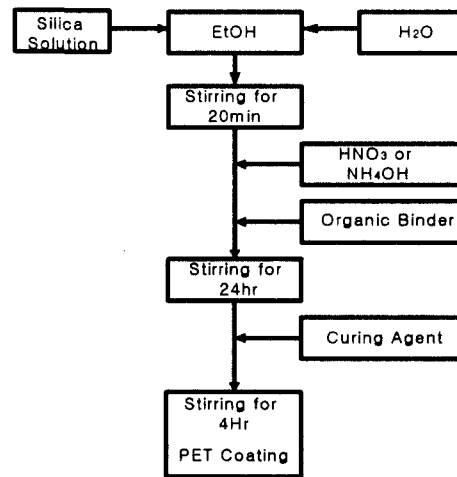


그림 2. 실험 방법

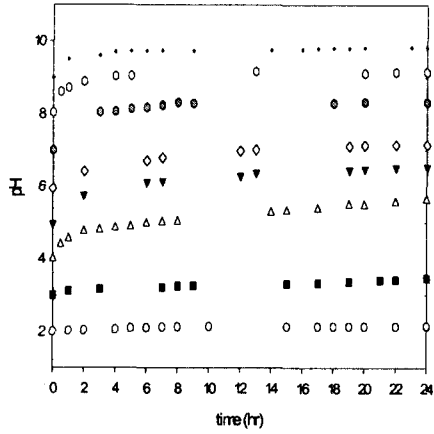


그림 3. 반응시간에 따른 pH변화

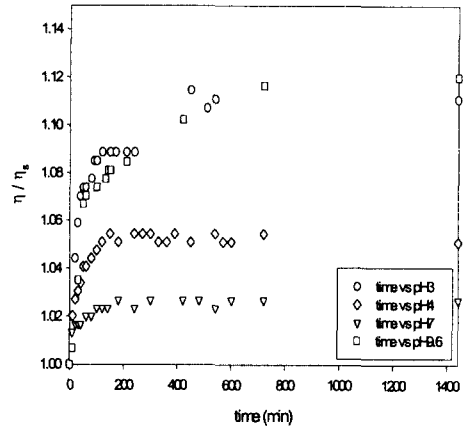


그림 4. 반응시간에 따른 점도변화

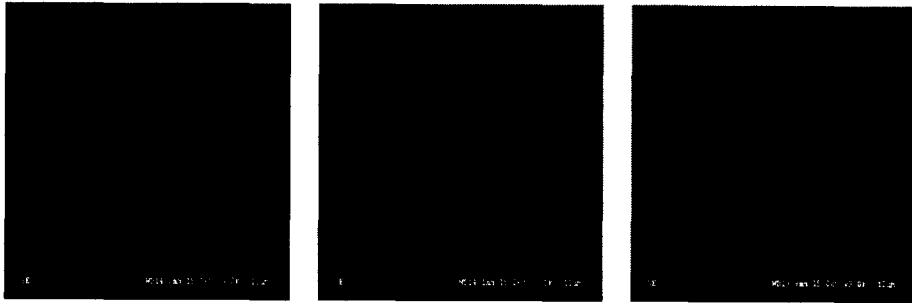


그림 5. SEM 분석 (a) solution pH2, (b) solution pH 6, (c) solution pH 8

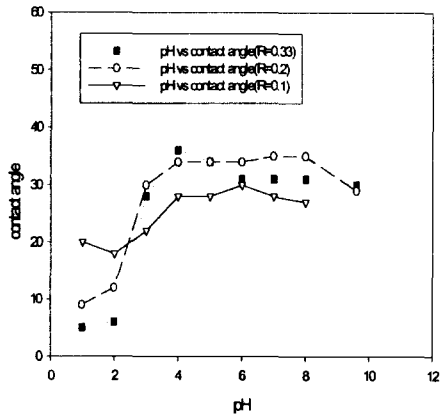


그림 6. pH에 따른 표면 접촉각의 변화

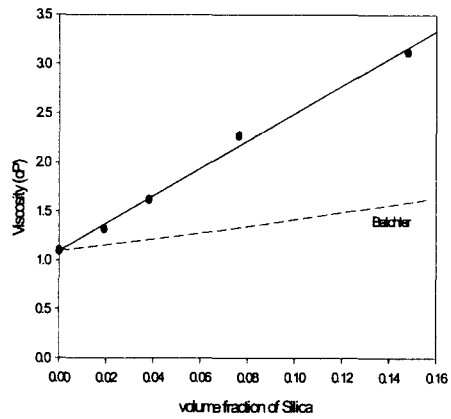


그림 7. 입자의 부피 분율에 따른 점도의 변화