

여러 종류의 Colloidal Silica와 실란에 의한 졸겔반응

강동필, 박효열, 안명상, 명인혜, 이태주

한국전기연구원

Sol-Gel reaction by various Colloidal Silicas and Silanes

Dong-Pil Kang, Hoy-Yul Park, Myeong-Sang Ahn, In-Hye Myung, and Tae-Ju Lee

Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract

Colloidal Silica(CS) HSA/2327과 methyltrimethoxysilane(MTMS), 1034A와 tetramethoxysilane (TMOS)/MTMS 간의 졸겔 반응조건이 코팅도막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 CS종류, CS 대비 TMOS/MTMS의 함량비, 반응시간 등을 달리하여 졸을 합성하고, 합성된 졸을 slide glass에 코팅한 후 300℃에서 경화시킨 도막의 특성들을 조사하였다. HSA/2327/MTMS에 의한 졸로부터 제조된 코팅도막은 졸 반응시간 의존성이 거의 없으며 반응초기부터 접촉각이 상당히 안정되어 있고 특히 낮은 MTMS 함량을 가진 졸들이 더욱 안정된 표면물성을 보였다. 1034A/TMOS/MTMS에 의해서 제조된 코팅도막은 적절한 소수성의 형성과 표면조도의 향상과 더불어 안정된 접촉각 양상을 나타내었다. 표면거칠기는 HSA/2327 혼합 CS계에 의해서는 반응시간이 길고 MTMS 함량이 높아질 때 비교적 표면조도가 나빠지는데 반응시간과 더불어 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 1034A CS계에서는 반응시간과 MTMS 함량의 조건에 영향을 받지 않고 표면조도와 균질성이 우수하였다.

Key Words : sol-gel, colloidal silica, tetramethoxysilane, methyltrimethoxysilane

1. 서론

졸-겔공정을 이용한 유무기 하이브리드 재료는 80년대 초에 처음 제안되어서 ORMOSIL (organically modified silicate), ORMOCER (organically modified ceramic), CERAMER (ceramic polymer), POLYCERAM (polymer ceramic) 등으로 불리며 다양한 응용에 적용되어 왔다[1, 2, 3]. 유무기 하이브리드 재료는 용액상태에서 제조되기 때문에 용액 코팅공정의 적용이 가능하여 다양한 코팅에 적극적으로 활용되고 있다. 무기 세라믹 코팅이 갖는 단점들, 고온의 사용과 균열의 형성 등과 유기 고분자코팅이 갖는 단점들, 낮은 내열성과 낮은 보호성 등을 상호보완하여 극복할 수 있는 새로운 코팅재료로서 최근 각광을

받고 있다. 특히, 분자구조적으로 결합되어 구성상들의 구분이 없는 분자복합체의 특성상 투명한 재료의 제조가 가능하여 유리와 플라스틱과 같은 투명한 소재의 코팅에 주로 응용되고 있다. 그리고 코팅공정 온도가 상대적으로 낮아서, 유기물의 기능성을 무기물의 망목구조에 용이하게 도입시킬 수 있어 기능성 발현이 용이하여 매우 유용한 코팅재료이다. 플라스틱소재 코팅의 경우, 코팅재료에 분산되어 도입된 무기물 분자나 나노충진재(SiO₂ 또는 Al₂O₃)의 사용으로 내마모성을 증대시킬 수 있다. 그리고 유리의 코팅 경우, 유리의 우수한 기계적 강도이외에 코팅재료의 기능성화에 의해서 특수한 광학적 효과나 기능성이 추가될 수 있다. 유무기 하이브리드 재료 코팅의 주요 장점은 경도(무기 망목구조의 양)와 유연성(유기 가교의 성질 및 양)의 자유로운 조합이다. 또한 유기 분자들의 무기 망목구조에의 공유결합에 의한 망목구

조의 수식으로 유무기 하이브리드 재료의 화학적 기능성화는 화학적으로 안정된 기능을 구현할 수 있다[4].

본 연구에서는 혼합, 단독 CS를 이용하여 CS들의 종류 및 CS/MTMS의 함량비, CS/TMOS/MTMS 함량비, 졸의 반응시간 등을 변화시키면서 졸을 합성하고 겔화된 도막의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 합성장치

CS는 (주)유니캡사의 Ludox HSA(고형분: 30%, particle size: 12nm, pH: 4.2)와 날코사의 Nalco 2327(고형분: 30%, particle size: 20nm, pH: 9.3), Nalco 1034A(고형분 : 34%, particle size : 20nm, pH : 2.8)를 이용하였다. 실란으로는 MTMS (Toshiba, TSL 8113)와 TMOS(Toshiba, TSL 8114)를 합성에 사용하였다. 용매는 isopropyl alcohol(IPA, Oriental)과 ethanol(EtOH, Samchun)을 이용하였고, 액성 조절용 촉매로는 acetic acid(AA, 동양화학)를 사용하였다. 졸을 합성하는데 이용된 장치는 온도제어와 교반속도 조절이 가능한 반응조를 사용하였다.

2.2 코팅졸 및 필름의 제작

코팅졸은 혼합 CS계(HSA/2327)와 단독 CS계(1034A)로 분리하여 제조하였다. 혼합 CS계는 HSA 80%와 2327 20%가 혼합된 CS 100%에 대하여 AA를 첨가하여 pH 3.8이 되게 하고 반응용매로서 IPA를 40% 첨가하여 균일한 반응액으로 만든 후 MTMS를 60, 80, 100, 120%의 네 가지 비로 달리하여 6, 12, 24, 48시간 동안 반응하였다. 단독 CS계는 1034A CS 100%에 대해서 1단계로 TMOS 30%와 EtOH 30%를 주입하고 5시간 동안 반응 후, 2단계로 MTMS 60, 80, 100, 120% 비로 달리하여 주입하여 6, 24, 48, 72 시간 동안 반응시켜 졸을 제조하였다. 반응은 25℃ 온도조건에서 300rpm 교반속도로 진행되어졌다.

코팅 필름은 slide glass 표면에 dip coater를 이용하여 4cm/min 속도로 상승시키면서 제조하였다. 코팅된 샘플은 60℃에서 건조하였으며 300℃에서 가열 경화하였다(그림 1).

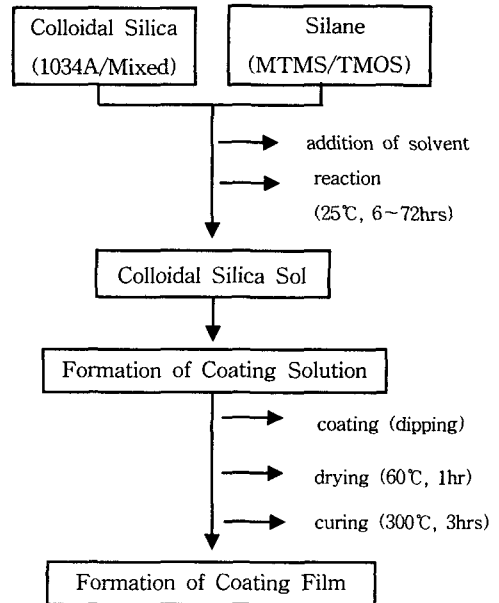


Figure 1. Schematic representation of coating films.

2.3 도막특성 실험

2.3.1 접촉각 측정

Dynamic contact angle meter(Surface and Electro-Optics사)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 적가한 물의 양은 10 μ l이었으며 적가 10초 후에 접촉각을 측정하였다. MTMS의 첨가량과 반응시간이 다른 시편들에 대한 접촉각을 측정하여 각 코팅필름의 발수성을 비교하였다.

2.3.2 Roughness 측정

표면의 평균조도 (Ra)는 alpha-step 500 surface profiler를 사용하여 scan length 2,000 μ m, vertical range/resolution : 300 μ m/25A, scan time : 10sec, scan speed : 20 μ m/s, sampling rate : 50Hz의 조건으로 코팅시편에 대하여 측정되었다. Ra 값은 다섯 번 측정된 값을 평균하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각

그림 2는 HSA/2327 혼합 CS에 대해서 MTMS 함량과 반응시간에 따른 접촉각을 나타낸 그래프이다. 혼합 CS계의 반응에서는 MTMS의 함량이 낮은 60과 80에서는 48시간을 제외하고는 반응시

간과 무관하게 안정된 접촉각을 보이고 있는데 반응시간과 더불어 졸의 소수성 증가에 의한 접촉각 상승기여도와 표면조도 저하기여도가 상쇄되어 큰 변화가 생기지 않는 것으로 보인다. MTMS 함량 60%에 48시간 반응시킨 경우는 가장 낮은 접촉각을 나타내었지만 78정도로 다른 경우와 크게 차이 나지 않게 나타나고 있다. 졸로부터 제조된 코팅막은 졸 반응시간 의존성이 거의 없으며 반응초기부터 접촉각이 상당히 안정되어 있고 특히 낮은 MTMS 함량을 가진 졸들이 더욱 안정된 표면물성을 보였다. 이것은 코팅이후 용매가 건조될 때 미반응 실란들이 표면쪽으로 이동하거나 경화반응을 위해 가열할 때 실란의 메칠기들이 공기과 접촉하고 있는 표면을 향하도록 재배치가 일어날 수 있는 조건이 되어 졸의 반응진행정도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다. HSA/2327 혼합 CS계는 선행된 연구의 HSA 단독계 졸보다는 MTMS 함량과 접촉각과의 상관성이 좋은 결과를 보이고 있으며, 혼합계의 반응조건에서 반응경과 시간과 더불어 접촉각이 일정하게 증가하는 경향을 보이는 것으로 보아 혼합계의 반응속도가 낮아 실리카 입자들 표면에서의 계면반응이 균일하게 일어난 분율이 MTMS 량의 증가와 더불어 높아지는데 기인된 것으로 보인다.

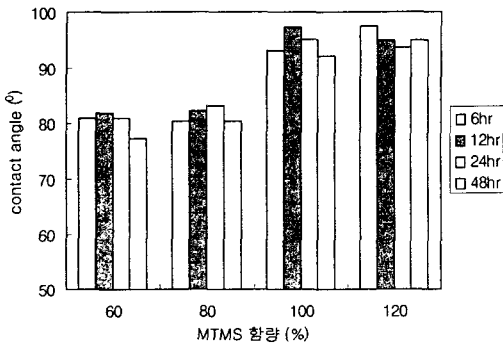


Figure 2. Mixed CS HSA/2327/MTMS 반응에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 젤화된 코팅막의 접촉각.

그림 3은 1034A CS/TMOS/MTMS에 의해 젤화된 코팅도막으로 MTMS 함량과 반응시간에 따라서 접촉각을 나타낸 그림이다. MTMS 함량증가와 더불어 소수성의 증가로 접촉각이 상승하고 있고

전체적인 접촉각이 안정된 형태를 보이며 일관된 경향의 접촉각 양상을 보인다. 코팅 표면의 향상으로 표면조도의 영향은 크게 작용하지 않은 것으로 추측된다.

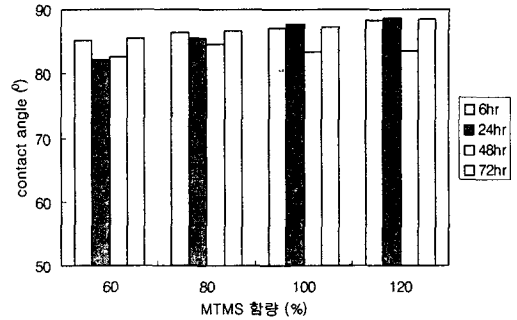


Figure 3. CS 1034A/TMOS/MTMS 반응에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 젤화된 코팅막의 접촉각.

결과적으로 HSA/2327 혼합 CS를 사용한 반응계에서 실란과 CS와의 계면반응이 효과적으로 진행되어 대체로 안정되고 균일한 반응상이 되는 것으로 추정된다. 1034A를 사용한 졸의 경우에는 적절한 소수성의 형성과 표면조도의 향상과 더불어 안정된 접촉각 양상을 나타내었다.

3.2 Roughness

박막코팅재료에서 표면조도는 재료를 구성하는 성분들의 균질성에 크게 영향을 받는 것으로 되어 있다. CS표면은 친수성이고 MTMS로부터 만들어지는 silsesquioxane이나 실란으로 표면처리된 CS들은 소수성 표면을 가지는데 이들의 상대적인 비나 입자 크기의 균질성에 의해 표면조도가 결정되어질 것이다. 다만 졸이 유리 표면에 코팅될 때 용액에서 친수성이 강한 실란올이나 계면반응이 적게 일어난 CS들이 유리표면에 먼저 접근할 것으로 보인다.

그림 4는 HSA/2327 혼합 CS에 대해서 MTMS 함량과 반응시간에 따른 표면거칠기를 나타낸 그래프이다. 혼합 CS계에서는 반응시간이 길어질수록 표면조도는 나빠져 나타나고 있으나 MTMS의 함량이 낮은 60, 80의 경우 반응 초기에도 우수한 표면조도를 보이고 있다. MTMS 함량이 높아질 때 표면조도가 나빠지는데 MTMS 함량이 100,

120%로 많을 때 12시간 반응시킨 졸을 제외하고는 반응시간과 더불어 약간씩 증가하는 경향을 보였다.

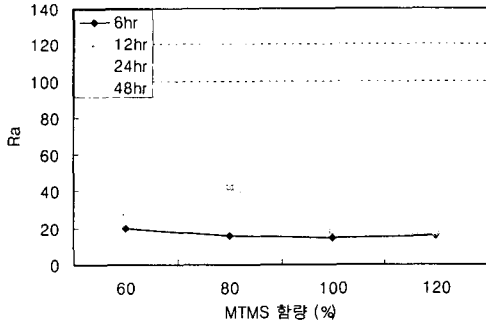


Figure 4. Mixed CS HSA/2327를 사용하였을 때 반응시간과 MTMS함량에 따른 Ra값.

그림 5는 1034A CS/TMOS/MTMS에 의해 겔화된 코팅도막으로 MTMS 함량과 반응시간에 따라서 표면거칠기를 나타낸 그림이다. 1034A CS계에서는 MTMS 함량이 120%로 많을 때 72시간 반응시킨 졸을 제외하고는 반응시간과 MTMS 함량의 조건에 영향을 받지 않고 표면조도와 균질성이 우수하였다.

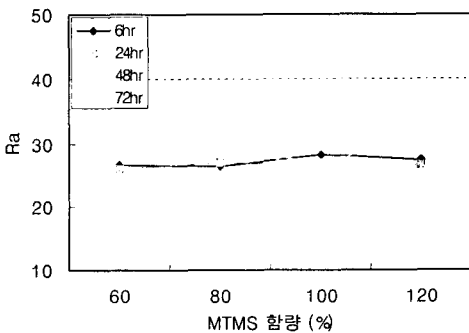


Figure 5. CS 1034A를 사용하였을 때 반응시간과 MTMS함량에 따른 Ra값.

4. 결론

CS HSA/2327과 MTMS, 1034A와 TMOS/MTMS 간의 졸겔 반응조건이 코팅도막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 CS종류, CS 대비 TMOS/MTMS의 함량비, 반응시간 등을 달리하여

졸을 합성하고, 합성된 졸을 slide glass에 코팅한 후 300°C에서 경화시킨 도막의 특성들을 조사하였다.

1) CS 대비 MTMS의 함량 증가와 더불어 접촉각이 증가할 것으로 예상되지만 CS의 종류, 실란함량, 반응시간 등에 따라 증가하는 모양은 상당히 차이가 있었다. HSA/2327/MTMS에 의한 졸로부터 제조된 코팅도막은 졸 반응시간 의존성이 거의 없으며 반응초기부터 접촉각이 상당히 안정되어 있고 특히 낮은 MTMS 함량을 가진 졸들이 더욱 안정된 표면물성을 보였다. 비교적 MTMS 함량과 접촉각과의 상관성이 다소 우수하였다. 1034A/TMOS/MTMS에 의해서 제조된 코팅도막은 적절한 소수성의 형성과 표면조도의 향상과 더불어 안정된 접촉각 양상을 나타내었다.

2) 표면거칠기는 HSA/2327 혼합 CS계에 의해서는 반응시간이 길어질수록 표면조도는 나쁘게 나타나고 MTMS 함량이 높아질 때 비교적 표면조도가 나빠지는데 MTMS 함량이 100, 120%로 많을 때 12시간 반응시킨 졸을 제외하고는 반응시간과 더불어 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 1034A CS계에서는 반응시간과 MTMS 함량의 조건에 영향을 받지 않고 표면조도와 균질성이 우수하였다.

졸겔 하드코팅재에서 CS의 종류에 따라서 CS/실란의 함량비와 적절한 반응시간의 선택은 아주 중요함을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] P. Judeinstein and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, Vol. 6, No. 511, 1996.
- [2] U. Schubert, N. Husing and A. Lorenz, *Chem. Mater.*, Vol. 7, No. 2010, 1995.
- [3] J. E. Mark, *Heterogeneous Chem. Rev.*, Vol 3, No. 307, 1996.
- [4] 배병수, "유무기 하이브리드 코팅제", *Polymer Science and Technology*, Vol. 12, No. 5, p. 716, 2001.