

콜로이드 실리카 종류와 산도영향에 따른 졸겔코팅제 특성연구

강동필, 안명상, 나문경, 명인혜, 강영택
한국전기연구원

Properties of Sol-Gel Materials Synthesized According to Kinds of Colloidal Silica and Acidity

Dong-Pil Kang, Myeong-Sang Ahn, Moon-Kyong Na, In-Hye Myung, Young-Taec Kang
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract - Colloidal Silica(CS)/methyltrimethoxy silane(MTMS) sol solutions were prepared in variation with synthesizing parameters such as kinds of CS, acidity and reaction time. In order to understand its surface properties, sol-gel coating films on glass were fabricated. The coating film obtained from CS/MTMS sol had stable contact angle and more enhanced flat surface at reaction time of 24 hours. In case of the initial and final period of reaction, the coating films had unstable contact angle and more rough surface. In addition, surface of CS/MTMS sol-gel coating film was more rougher with increasing of acidity.

1. 서 론

주 사슬이 무기화학적 특성을 가진 Si-O 결합으로 되어 있는 실리콘 고분자는 규소원자에 유기기가 존재하여 선형고분자가 가능하지만 기계적 강도가 약하여 용도가 극히 제한적이다[1]. 그러나 실리콘을 고밀도로 네트워킹화 하면 유무기적 특징과 기계적 강도를 갖는 고온 고신뢰성 소재의 제작이 가능하다[2].

알콕시 실란들은 산 또는 염기 촉매하에서 가수분해 및 축합반응이 일어나 continuous liquid phase인 졸상을 거쳐 겔상의 고체재료가 된다[3]. 실란들로 구성된 졸들이 겔화되었을 때 쉽게 깨어지는 문제점이 있고 원료가 고가이어서 범용으로 사용되는데 한계가 있다. 이것은 축합반응을 통하여 겔화되는 과정에 수분이 탈리되면서 많은 부피축소가 일어나며 생성된 겔 재료가 지나치게 딱딱하여 외부 충격에 대한 흡수 능력이 부족하기 때문이다. 그러나 물이나 알콜에 안정하게 분산된 나노입자의 Colloidal Silica(CS)와 3 또는 4개의 알콕시 실란들과 함께 졸겔 반응을 시키면 유리질에 가까운 유무기 복합재료가 되어 코팅막의 경도, 내후성, 후막 코팅성 등이 향상되며, 겔화된 재료는 500℃이상에서도 안정하고 투명하여 표면 개질 및 보호용의 코팅제 또는 바인더 소재로 이용되고 있다.

본 연구에서는 CS들의 입자크기에 따른 종류와 산도에 따른 졸들을 합성하고 여러 가지 반응시간을 주어 겔화된 코팅막의 물성들을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 시약 및 합성장치

CS는 (주)유니켄사의 Ludox HSA(LHSA, 고형분: 30%, particle size: 12nm, pH: 3.5-5)와 날코사의 Nalco 1034A(NI034A, 고형분: 34%, particle size: 20nm, pH: 2.8), 그리고 Nalco 2326(N2326, 고형분: 15%, particle size: 5nm, pH: 9.0)을 사용하였다. 실란으로 methyltrimethoxy silane(MTMS)는 Toshiba TSL 8113를 사용하였다. 반응용매로는 isopropyl alcohol(IPA, Oriental)을 사용하였고, 액성 조절용 촉매로는 acetic acid(AA, 동양화학)를 사용

하였다. 졸을 합성하는데 이용된 장치는 온도제어와 교반속도조절이 가능한 반응조를 사용하였다.

2.2 졸의 합성과 필름의 형성

단독 CS(LHSA: A계)와 혼합 CS(LHSA 60wt% + N2326 40wt%: B계 / LHSA 30w% + N2326 40w% + NI034A 30w%: C계) 100에 대하여 MTMS의 함량을 80%로 첨가하고 AA/IPA(1/4) 희석액을 첨가하여 pH를 3.6, 3.9, 4.2로 조절하였다. CS 100에 반응용매로서 IPA를 40ml 첨가하여 약 30분간 교반 후, MTMS를 가하여 300rpm, 20℃ 조건에서 6, 12, 24, 48시간 반응하여 졸을 제조하였다.

코팅 필름은 slide glass 표면에 dip coater를 이용하여 4cm/min 속도로 하강-상승시키면서 제조하였다. 코팅된 샘플은 60℃에서 건조하였으며 300℃에서 가열 경화하였다. 졸의 합성조건과 코팅시의 특성들을 합성제 A, B, C에 따라 표 1, 2, 3에 나타내었다.

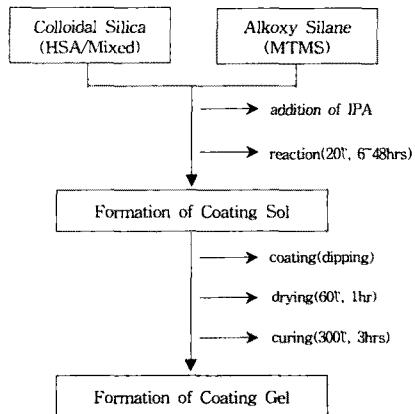


그림 1. 졸겔코팅막의 형성과정

표 1. A계의 pH 조건에 따른 코팅막 특성

| kinds of CS | pH | time(hr) | formation of coating film |
|-------------|-----|----------|---------------------------|
| LHSA (12nm) | 3.6 | 6 | rolled edge, rough |
| | | 12 | rolled edge |
| | | 24 | transparent |
| | | 48 | rough |
| | 3.9 | 6 | rolled edge, rough |
| | | 12 | rolled edge, rough |
| | | 24 | rolled edge, rough |
| | | 48 | rough |
| | 4.2 | 6 | rolled edge, rough |
| | | 12 | rolled edge, rough |
| | | 24 | rolled edge, rough |
| | | 48 | rough |

표 2. B계의 pH 조건에 따른 코팅막 특성

| kinds of CS | pH | time(hr) | formation of coating film |
|--------------------------|-----|----------|---------------------------|
| LHSA/N2326 (12nm/5nm) | 3.6 | 6 | rolled edge, rough |
| | | 12 | rolled edge |
| | | 24 | rolled edge, rough |
| | | 48 | transparent |
| | 3.9 | 6 | rolled edge, rough |
| | | 12 | rolled edge, rough |
| | | 24 | rolled edge, rough |
| | | 48 | transparent |
| | 4.2 | 6 | rolled edge, rough |
| | | 12 | rolled edge |
| | | 24 | rolled edge, rough |
| | | 48 | rolled edge, rough |

표 3. C계의 pH 조건에 따른 코팅막 특성

| kinds of CS | pH | time (hr) | formation of coating film |
|--------------------------------------|-----|-----------|---------------------------|
| LHSA/N2326/N1034A (12nm/5nm/20nm) | 3.6 | 6 | rolled edge, rough |
| | | 12 | rolled edge, rough |
| | | 24 | rolled edge |
| | | 48 | transparent |
| | 3.9 | 6 | rolled edge, rough |
| | | 12 | rolled edge, rough |
| | | 24 | rolled edge, rough |
| | | 48 | rolled edge, rough |
| | 4.2 | 6 | rolled edge, rough |
| | | 12 | rolled edge, rough |
| | | 24 | rolled edge |
| | | 48 | rolled edge |

2.3 특성실험

2.3.1 발수성의 측정

Dynamic Contact Angle Meter(Surface and Electro-Optics사)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 적정한 물의량은 10 μ l이었으며 적가 10초 후에 접촉각을 측정하였다. 각 반응계별 pH와 반응시간에 따라 발수성을 하였다.

2.3.2 Roughness의 측정

Roughness는 alpha-step 500 surface profiler를 사용하여 scan length: 2000 μ m, vertical range/resolution: 300 μ m/25A, scan time: 10sec, scan speed: 20 μ m/s, sampling rate: 50Hz의 조건으로 코팅시편에 대하여 측정되어졌다. Ra값은 다섯 번 측정한 값을 평균하여 얻었다.

2.4 결과 및 고찰

2.4.1 발수성

그림 2는 LHSA CS/MTMS 졸겔코팅막(A계)의 반응시간 및 산도에 따른 접촉각을 측정한 결과이다. A계의 경우 24시간 반응 시켰을 때 발수성이 가장 낮고 반응초기인 6, 12 시간과 반응이 많이 진행된 48시간의 경우 발수성이 높다. pH가 증가함에 따라 발수성이 낮아지는 경향을 확인할 수 있다.

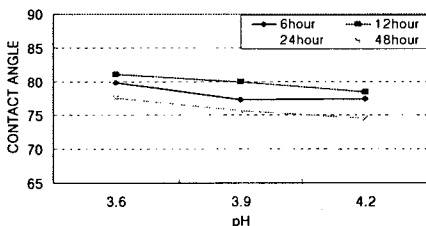


그림 2. A계의 반응시간과 pH에 따른 발수성

그림 3과 4는 혼합 CS계인 B계(LHSA/N2326)와 C계(LHSA/N2326/N1034A)의 경우, 코팅막의 접촉각을 나타낸 그림이다. pH 3.6의 경우는 단일 CS계와 유사한 경향을 보이지만, pH 3.9와 4.2의 경우에는 약간의 접촉각의 차이가 있었다. pH 3.9와 4.2일 때에는 반응시간에 따라서 단일 CS계와 경향성은 비슷하였으나 혼합 CS계에서는 접촉각의 차이가 거의 나지 않고 유사한 각도를 나타내었다.

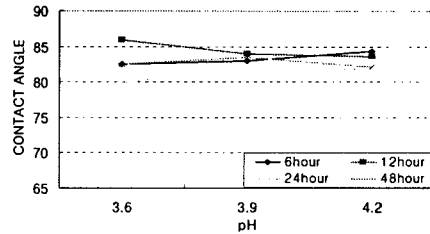


그림 3. B계의 반응시간과 pH에 따른 발수성

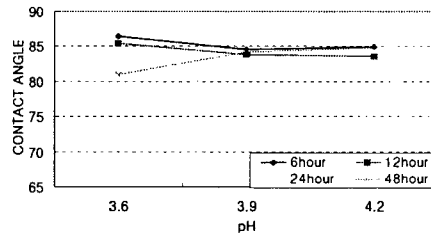


그림 4. C계의 반응시간과 pH에 따른 발수성

2.4.2 Roughness

그림 5는 LHSA CS/MTMS 졸겔코팅막(A계)의 반응시간 및 산도에 따른 표면거칠기를 나타낸 것이다. 단일 CS계에서는 반응시간에 따라 코팅막의 표면이 거칠어졌는데 48시간 반응에서는 표면균질성이 아주 저하되었다. pH의 증가에 따라서는 표면이 거칠어지는 것으로 확인되었는데, 반응 12와 24시간후에는 표면균질성이 아주 우수하였다.

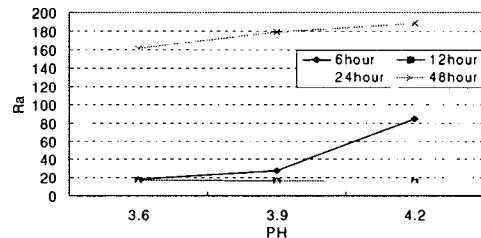


그림 5. A계의 반응시간과 pH에 따른 roughness

그림 6과 7은 혼합 CS계, B계와 C계의 경우의 표면거칠기를 나타낸 그림이다. 반응초기에는 CS와 MTMS가 균일상을 이루기가 쉽지 않고 반응시간이 증가할수록 표면균질성이 우수해지지만, 반응후기에는 입자간의 네트워크반응이 지나치게 일어나 고분자화가 진행되어서 코팅 시 용액이 균일한 도막을 이루는데 불리해져 표면이 거칠어지는 것으로 보인다. 단일 CS계와 유사하게 표면균질성이 우수한 코팅막을 이루는데는 반응 24시간일 경우 적합하게 나타났다. pH가 증가함에 따라 표면균질성

이 나빠지는 경향이 단일 CS계와 동일하게 나타났다.

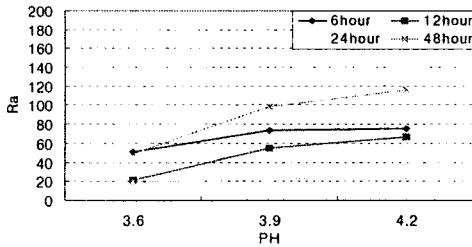


그림 6. B계의 반응시간과 pH에 따른 roughness

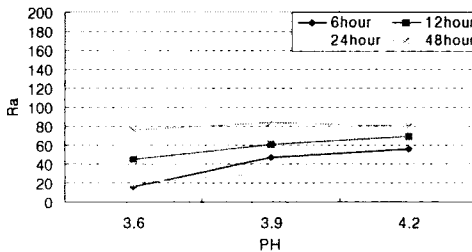


그림 7. C계의 반응시간과 pH에 따른 roughness

3. 결 론

CS/MTMS 졸 반응에서 CS의 종류, pH, 졸의 반응시간 등을 인자로 하여 졸을 합성하고 겔화된 도막의 물성들을 조사하였다.

LHSA CS/MTMS 단일 CS계의 졸겔코팅막은 반응시간에 따라서는 발수성 경향성이 불안정하였고, 코팅막 표면이 아주 거칠어졌다. pH 증가에 따라서는 발수성이 낮아졌고, 표면이 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다.

LHSA/N2326, LHSA/N2326/N1034A CS/MT-MS 혼합 CS계의 졸겔코팅막은 24시간 반응시켰을 때, 발수성과 표면균질성이 상당히 안정이 되어 있으며, 반응 초기와 반응 후기에는 접촉각과 표면거칠기가 커지는 양상을 나타내었다. pH가 증가하면 접촉각은 안정이 되고 표면균질성은 나빠지는 경향을 보였다.

졸 내부의 재료와 성분들의 균질성은 pH에 크게 영향을 받는 것으로 보이는데 CS 표면의 친수성과 MTMS 나 이것으로부터 만들어지는 silsesquioxane들은 상당히 소수성을 가질 것으로 보인다. CS와 MTMS 재료를 간의 interface binding의 정도는 CS의 친수성을 소수성화 하는 과정으로 추정할 수 있다.

[참 고 문 헌]

- [1] S. E. Yoon, H. G. Woo and D. P. Kim, "Study on the Improved Abrasion Resistance of Polycarbonate Substrate by UV-curable Organic/Inorganic Hybrid Coatings", Polymer(Korea), Vol. 24, No. 3, pp. 389, 2000.
- [2] M. S. Lee and N. J. Jo, "Coating of methyltriethoxysilane-modified colloidal silica on polymer substrates for abrasion resistance", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 3, pp. 287, 2001.
- [3] E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, "Sol gel processing of silica", J. Non-Crystalline Solid, Vol. 87, pp. 185, 1986.