

CS/MTMS/ES 졸겔코팅제 경화박막의 특성

명인혜, 강동필, 안명상, 나문경, 강영택
한국전기연구원

**Characteristics on Cured Thin Film of Sol-Gel Materials
Synthesized from CS/MTMS/ES**

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

Abstract - Colloidal Silica(CS)/methyltrimethoxy silane(MTMS) and CS/MTMS/epoxy silane(ES) sol solutions were prepared in variation with synthesizing parameters such as kinds of CS, kinds of silane and reaction time. In order to understand its physical and chemical properties, sol-gel coating films on glass were fabricated. In the case of CS/MTMS sol, the coating films had high contact angle and more enhanced flat surface than those in the case of CS/MTMS/ES sol. Also, the coating films obtained from single CS had a better flat surface than those obtained from mixed CS. In the case of thermal stability, thermal dissociation of CS/MTMS and CS/MTMS/ES sol-gel coating films did not occur up to 550°C and 440°C respectively. The thickness of coating films obtained from CS/MTMS sol increased than those of CS/MTMS/ES sol. In addition, the coating films obtained from single CS were more thicker than those obtained from mixed CS.

1. 서 론

졸겔 반응에 영향을 미치는 인자로는 산도, 반응온도와 시간, 용질농도, 촉매종류 등이 있으며, 가수분해반응과 축합반응을 수반한다[1-2].

실란들이 산성조건 하에서 실란올로 가수분해가 되고 축합반응을 거쳐 silsesquioxane이 만들어 지는 동종간의 반응에 비하여 실리카 표면과의 반응정도는 실란의 치환기에 따라 졸 용액의 표면에너지가 상당히 다르게 된다 [3]. 실리카는 단지 표면에서 화학적으로 반응할 뿐이며 부피축소는 실란올의 축합반응에 의해 발생하므로 실리카의 함량에 따라 겔화될 때 부피축소정도는 상당히 차이가 난다. 그런가 하면 겔화될 때 실리카 입자간의 공극을 최소화하기 위하여 크기가 다른 실리카 입자들의 적절한 조합이 필요하다.

본 연구에서는 CS 종류에 대해서 MTMS나 MTMS/ES를 첨가하고 반응시간을 인자로 하여 졸들을 합성하고 겔화된 코팅막의 특성들을 조사하였다.

2. 본 론

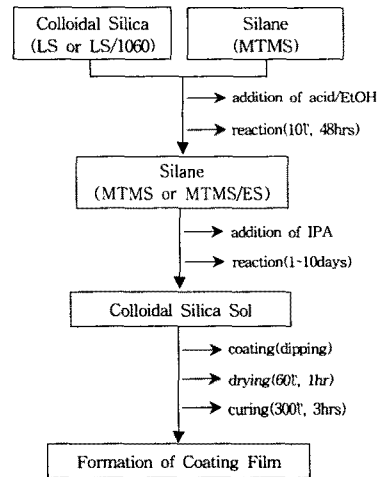
2.1 시약 및 혼합성장치

CS는 (주)유니캡사의 Ludox LS(LLS, 고형분: 30%, particle size: 12 μ m, pH: 8.2)와 날코사의 Nalco 1060(N1060, 고형분: 50%, particle size: 60 μ m, pH: 8.5)를 사용하였다. 실란으로 MTMS와 ES를 Toshiba의 TSL 8113과 TSL 8350을 사용하였다. 용매로는 ethanol(EtOH, Samchun)과 isopropyl alcohol(IPA, (주)국제화공약품)을 사용하였고, 경화촉매로는 acetic acid(AA, Junsei)와 phosphoric acid(PA, DCC)를 사용하였다. 졸을 합성하는데 이용된 장치는 온도제어와 교반

속도 조절이 가능한 반응조를 사용하였다.

2.2 코팅졸 합성 및 필름의 제작

단독(LS CS) 또는 혼합 CS(LS/1060 CS, 50/50)로서 합성실험을 하였다. 각 CS 100에 대해서 AA/PA(9/1) 산용액으로 산도를 pH3.5로 조절한 다음, 1단계로 MTMS 10과 EtOH 10을 첨가하고 48시간 동안 반응 후, 2단계로 MTMS 70이나 MTMS/ES 60/10을 첨가하여 1일, 4일, 7일, 10일 동안 반응시켜 졸을 제조하였다. 반응은 10°C에서 300rpm 교반속도로 진행되었다. 코팅 필름은 dip coater를 이용하여 slide glass를 4cm/min 속도로 하강-상승시키면서 제조하였다. 코팅된 샘플은 60°C에서 1시간 동안 건조하였으며 300°C에서 3시간 동안 가열 경화하였다(scheme 1). 졸의 합성조건과 코팅 시 필름형성 특징들을 table 1, 2에 나타내었다.



Scheme 1. Schematic representation of coating films.

Table 1. The Reaction Condition of Sol-Gel Process

Exp. No.	kind of CS	1 step reaction	2 step reaction
1	LS 100 (12 μ m)	MTMS/EtOH 10/10	MTMS/IPA 70/35
2	LS 100 (12 μ m)	MTMS/EtOH 10/10	MTMS/ES/IPA 60/10/35
3	LS/1060 50/50 (12 μ m/60 μ m)	MTMS/EtOH 10/10	MTMS/IPA 70/35
4	LS/1060 50/50 (12 μ m/60 μ m)	MTMS/EtOH 10/10	MTMS/ES/IPA 60/10/35

Table 2. Sol Species Synthesized According to Reaction Time

Exp. No.	Time	Formation of Coating Film
1	1day	transparence
	4days	transparence
	7days	a little hazy
	10days	a little hazy
2	1day	transparence
	4days	transparence
	7days	hazy
3	1day	rough
	4days	rough
	7days	rough
	10days	rough
4	1day	rough
	4days	rough
	7days	rough
	10days	rough

2.3 특성실험

2.3.1 접촉각 측정

Dynamic contact angle meter(Surface and Electro-Optics사)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 시편 표면에 떨어뜨린 물의 양은 10 μ 이였으며 10초 후에 접촉각을 측정하였다. 반응시간이 다른 시편들에 대한 접촉각을 측정하여 각 코팅필름의 발수성을 비교하였다.

2.3.2 Roughness 측정

표면의 평균거칠기(Ra)는 Alpha-step 500 surface profiler를 사용하여 scan length: 2000 μ , vertical range/resolution: 300 μ /25A, scan time: 10 sec, scan speed: 20 μ /s, sampling rate: 50 Hz의 조건으로 측정되었다. Ra 값은 다섯 번 측정한 값을 평균하여 얻었다.

2.3.3 내열성 측정

7일 반응시킨 졸을 테프론에 코팅하여 60 $^{\circ}$ C에서 건조시킨 다음 200 $^{\circ}$ C에서 3시간 경화반응 후, TGA(TA사 Q 50)를 사용하여 20 $^{\circ}$ /min으로 승온하면서 측정하였다. TGA의 측정값으로부터 각 시편의 코팅물질 분해온도를 비교하였다.

2.4 결과 및 고찰

2.4.1 접촉각

Figure 1은 CS/silane으로부터 합성된 졸겔코팅막의 접촉각을 나타낸 것이다. 샘플 1은 LS CS/MTMS로부터 얻어졌고, 샘플 2는 LS CS/MTMS/ES로부터 얻어진 샘플이다. 샘플 1은 반응시간이 점차적으로 길어지면서 CS 표면에 MTMS가 코팅처리되고, 실란을 축합물이나 졸반응의 진행정도가 커짐으로 CS 표면에 소수성기가 존재하게 되는데 이는 표면에너지를 감소시키고 접촉각을 상승시킨다. 반응시간 10일에도 접촉각의 점진적 상승이 예상되었으나 실란을 축합물들의 표면확산이 어렵고 코팅표면이 거칠어짐으로써 접촉각이 감소하였다. 샘플 2 또한 반응시간이 증가됨에 따라서 점진적인 접촉각의 상승이 예상되나, 반응 10일후에 코팅표면의 거칠기 영향으로 접촉각이 다소 감소하였음을 확인할 수 있다. 샘플 2의 접촉각 크기는 샘플 1에 비하여 현저히 낮았는데 이것은 샘플 2의 졸겔코팅재료에 포함되어 ES에 의한 영향으로 보인다. ES의 에폭시기는 -C-C-O-가 삼각고리 형태로 결합된 유기기이고, 이것은 산에 의해 고리열린 반응을 하기 쉬우며, 고리열린반응이 일어날 때 수산화기가 생성되기 쉽다. 소량의 ES 첨가는 친수성 수산화기가 형성된 졸을 생성하고, 그 코팅막은 접촉각을 감소시키는 영향을 준다. 샘플 3과 4는 샘플 1과 2의 반응조건과 유사하나, CS로써 LS와 1060 혼합 CS를 사용하였다. 실험결과 혼합 CS를 사용하더라도 접촉각에는 큰 변화를 주지 않았고, 접촉각 경향성이 샘플 1, 2와 유사하였다.

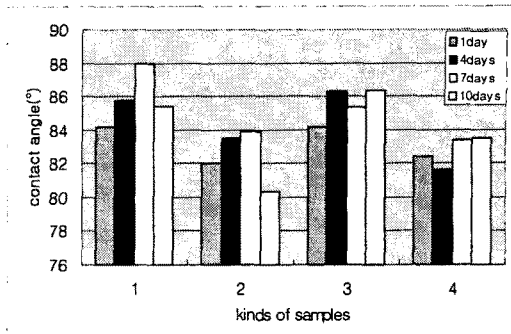


Figure 1. Contact angle of sol-gel coating films according to reaction time.

2.4.2 Roughness

Figure 2는 LS CS나 LS/1060 CS 종류에 따라서 MTMS나 MTMS/ES 실란으로 졸합성된 코팅막의 표면 거칠기를 나타낸 것이다. LS CS/MTMS에 의한 졸겔코팅막의 샘플 1은 반응 7일까지 아주 표면균질성이 우수하였으나, 반응 10일후의 장시간 반응이 진행되었을 때에는 입자간의 네트워크반응이 지나치게 일어나 고분자화가 진행되는데 분자가 큰 용액일수록 표면에너지가 증가하여 코팅 시 용액이 균일한 도막을 이루는데 불리해져 표면이 거칠어지는 것으로 보인다. LS CS/MTMS/ES 졸겔코팅막에 의한 샘플 2는 반응초기에 CS/MTMS와 ES가 균일상을 이루기가 쉽지 않고 반응시간이 증가할수록 표면균질성이 우수해진다. 그러나 마찬가지로 반응 10일후에는 지나친 네트워크반응의 진행으로 표면이 거칠어졌다. 입자크기가 다른 LS(12nm)와 1060(60nm) CS를 혼합하여 MTMS와 졸겔합성한 코팅막(샘플 3)의 표면거칠기는 LS 단일 CS로 사용한 코팅막, 샘플 1보다 거칠어졌다. CS 입자크기가 다른 CS 입자에 MTMS로 표면처리된 상태가 다른 것들이 공존하게 되고 이는 표면을 거칠게 하는 요인으로 작용하였다. 하지만 혼합 CS와 MTMS 코팅막의 표면거칠기는 반응시간이 증대됨에 따라서 감소하였고, 안정한 균일상을 이루는데 어느 정도의 반응시간이 요구됨을 의미한다. LS/1060 CS/MTMS/ES 졸겔코팅막에 의한 샘플 4 또한, 샘플 2와 마찬가지로 반응초기에 균일상을 형성하기 쉽지 않아 표면이 아주 거칠어졌고, 반응시간이 증가됨에 따라서 표면균질성이 향상되었으나 입자가 다른 CS 표면처리에 의해 표면균질성이 우수하지는 않았다.

결과적으로, 단일 CS/MTMS와 CS/MTMS/ES 졸겔코팅막의 표면균질성은 반응시간이 4일에서 7일되었을 때 우수하였고, 혼합 CS에 의한 코팅막은 7일 이후의 장시간 반응을 시켰을 때 우수하였다.

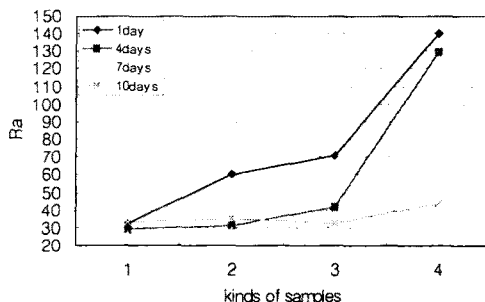


Figure 2. Roughness of sol-gel coating films according to reaction time.

2.4.3 내열성

TGA 측정 결과를 figure 2에 나타내었다. 코팅 후 200℃에서 경화시킨 샘플이므로 300℃까지의 미세한 무게감소는 축합(경화)반응이 일어나면서 알콜이나 수분의 탈리에 기인한 것이다. 샘플 1, 3의 550℃이상에서 발생하는 무게감소는 CS/MTMS 코팅재료의 열분해에 기인된 것이다. 샘플 2, 4의 440℃ 부근에서 발생하는 무게감소는 CS/MTMS/ES 코팅재료에 의한 열분해로 에폭시 유기기를 가진 ES의 첨가로 샘플 1, 3보다 내열성이 저하되었다. 단일 CS(LS)와 혼합 CS(LS/1060)에 의한 코팅막의 열분해온도 차이는 거의 나타나지 않았다. CS/MTMS 졸겔코팅막은 550℃까지 분해없이 잘 견디며 800℃까지 무게손실은 6%이내 인 것으로 확인되었고, CS/MTMS/ES 코팅막은 440℃까지 열분해없이 견디며 800℃까지 무게손실은 12%이내인 것으로 확인되었다.

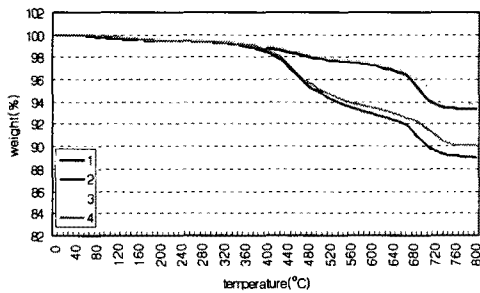


Figure 3. TGA thermogram of sol-gel coating films.

3. 결 론

단일 CS와 입자크기가 다른 혼합 CS를 사용하고, MTMS와 MTMS/ES 실란을 첨가하여 졸을 합성하였다. 졸을 경화시킨 겔코팅막의 특성들을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) CS/MTMS 졸겔코팅막은 반응시간이 증가함에 따라서 점진적으로 접촉각이 상승하였는데 10일 이후의 반응시간에서는 코팅표면이 거칠어져서 접촉각이 감소하는 경향을 나타내었다. CS/MTMS/ES 졸겔코팅막은 ES 첨가로 인해 에폭시기의 고리열림반응이 진행되고, 고리열림반응으로 형성된 친수성 수산화기로 인해서 CS/MTMS 코팅막보다 접촉각이 감소하였다. 단일 CS와 입자크기가 다른 혼합 CS에 따른 졸겔코팅막의 접촉각은 거의 차이를 확인할 수 없었다.

2) 단일 CS/MTMS와 CS/MTMS/ES 졸겔코팅막의 표면균질성은 반응시간이 4일에서 7일되었을 때 아주 우수하였다. CS/MTMS에 ES를 첨가한 코팅졸은 반응 초기에 불균일하고 이로 인해 표면이 거칠어졌다. 입자크기가 다른 혼합 CS를 사용한 졸겔코팅막의 표면균질성은 단일 CS만을 사용한 코팅막보다 저하되었다. 입자크기가 다른 CS들이 공존하게 되면 CS 표면에 MTMS/ES 실란으로 표면처리된 상태가 다른 것들이 존재하게 되므로 표면이 거칠어지는 요인으로 작용하였다.

3) CS/MTMS 코팅막은 550℃까지 분해없이 잘 견디며 800℃까지 무게손실은 6%이내 인 것으로 확인되었고, CS/MTMS/ES 코팅막은 440℃까지 열분해없이 견디며 800℃까지 무게손실은 12%이내인 것으로 확인되었다. 에폭시기를 가진 ES 첨가로 CS/MTMS/ES 코팅막이 CS/MTMS 졸겔코팅막보다 유기기 성분이 증가되었고, 열분해온도는 감소하였다.

[1] D. Satas and A. Tracton, "Coatings technology handbook, 2nd Ed", Chapman and Hall, 1990.
 [2] 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.
 [3] M. A. Fanovich, S. A. Pellice, P. G. Galliano and R. J. J. Williams, "Organic/Inorganic Hybrid Materials Based on Silsesquioxanes Derived from (3-Methacryloxypropyl) Trimethoxysilane and Their Blends with Vinylester Resins", J. Sol-Gel Science and Technology, Vol. 23, pp. 45, 2002.