

# 콜로이드 실리카 실란을 함유한 졸겔반응 코팅제 특성연구

강동필, 안명상, 나문경, 명인혜, 강영택

한국전기연구원

## Properties of Sol-Gel Materials Containing Colloidal Silica Silane

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

### Abstract

Colloidal Silica(CS)/silane sol solutions were prepared in variation with synthesizing parameters such as ratio of CS to silane and reaction time. In the case of LHSA CS/tetramethoxysilane(TMOS)/methyltrimethoxysilane(MTMS) CS/silane sol, coating film had stable contact angle with increasing reaction time excepting for 48 hours. Also, the LHSA CS/TMOS/MTMS coating film had more enhanced flat surface with increasing the amount of MTMS and increasing reaction time. In the case of thermal stability, thermal dissociation of LHSA CS/MTMS sol did not occur up to 550°C.

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

### 1. 서론

주사슬이 무기화학적 특성을 가진 Si-O 결합으로 되어 있는 실리콘 고분자는 규소원자에 유기기들이 존재하여 선형고분자가 가능하지만 기계적 강도가 약하여 용도가 극히 제한적이다. 그러나 실리콘을 고밀도로 네트워크화 하면 유무기적 특징과 기계적 강도를 갖는 고온 고신뢰성 소재의 제작이 가능하다.

알콕시 실란들은 산 또는 염기 촉매하에서 가수분해 및 축합반응이 일어나 continuous liquid phase인 졸상을 거쳐 겔상의 고체재료가 된다[1]. 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 흡수능력이 부족하기 때문이다. 그러나 물이나 알콜에 안정하게 분산된 나노입자의 colloidal silica(CS)와 3 또는 4개의 알콕시 실란들과 함께 졸겔반응을 시키면 유리질에 가까운 유무기 복합재료가 되어 코팅막의 경도, 내후

성, 후막 코팅성 등이 향상되며, 겔화된 재료는 500°C 이상에서도 안정하고 투명하여 표면 개질 및 보호용의 코팅제 또는 바인더 소재로 이용되고 있다[1-2].

본 연구에서는 CS/silane의 함량비, 반응시간 등을 달리하여 졸을 합성하고, 합성된 졸을 slide glass에 코팅한 후 300°C에서 경화시킨 코팅막의 특성들을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시약 및 합성장치

CS는 (주)유니캡사의 Ludox HSA(LHSA, particle size: 12nm, pH: 4.2)를 사용하였다. 실란으로 MTMS와 TMOS는 Toshiba의 TSL 8113과 TSL 8114를 사용하였다. 용매로는 isopropyl alcohol(IPA, Oriental)을 사용하였고, 액성 조절용 촉매로는 acetic acid(AA, 동양화학)를 사용하였다. 졸을 합성하는데 이용된 장치는 온도제어와 교반 속도 조절이 가능한 반응조를 사용하였다.

2.2 코팅졸 및 필름의 제작

CS(LHSA) 100에 대하여 AA를 첨가하여 pH 4로 조절한 후, TMOS/MTMS의 함량비를 50/50, 25/75, 0/100, 0/125로 다르게 첨가하여 졸을 합성하였다. 반응용매로서는 IPA 40을 첨가하였고 25℃ 조건에서 300rpm으로 6, 12, 24, 48시간동안 반응시켜 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(그림 1). 졸의 합성조건과 코팅시 필름형성 특성들을 표 1, 2에 나타내었다.

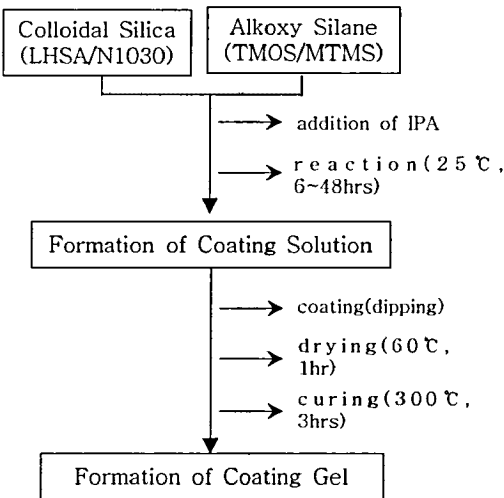


그림 1. 졸겔코팅막 형성과정

표 8. 졸겔합성의 조건

Exp. No.	CS	TMOS	MTMS	IPA
1	LHSA (100)	25	75	40
2		50	50	40
3		0	100	40
4		0	125	40

표 9. 반응시간별 코팅필름 특성

Exp. No.	Reaction Time (hr)	Formation of Coating Film
1	6	rough
	12	rough
	24	rough
	48	rough
2	6	a little transparent
	12	rough
	24	rough
	48	rough
3	6	transparent
	12	transparent
	24	a little transparent
	48	a little transparent
4	6	transparent
	12	transparent
	24	transparent
	48	a little transparent

2.3 도막특성 실험

2.3.1 접촉각 측정

Dynamic contact angle meter(Surface and Electro-Optics사)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 적가한 물의 양은 10μl이었으며 적가 10초 후에 접촉각을 측정하였다. 반응시간에 따라서 시편들의 접촉각을 측정하여 각 코팅필름의 발수성을 비교하였다.

2.3.2 Roughness 측정

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

2.3.3 내열성 측정

졸을 알루미늄 foil에 코팅하여 60℃에서 건조시킨 후 TGA(Dupont사)를 사용하여 20℃/min으로 승온하면서 측정하였다. TGA의 측정값으로부터 코팅물질의 분해온도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각

코팅표면의 접촉각은 막의 조도와 구성재료의

표면에너지에 의존하는데 CS 입자의 표면에너지는 이온적 특성을 가지고 있어 물보다 매우 크며 CS 표면에서 methyl기를 가진 실란이 효과적으로 코팅되듯이 계면반응이 일어난다면 표면에너지는 크게 낮아 질 것이다. 접촉각이 90보다 큰 소수성 표면을 가진 물질의 표면조도가 거칠어 저서 표면적이 증대된다면 물의 접촉각은 더욱 크게 측정될 것이고 친수성 표면을 가진 물질의 표면조도가 거칠어지면 접촉각이 더욱 작아지는 것으로 되어 있다.

그림 2는 CS로 LHSA를 사용한 졸에서 TMOS/MTMS 함량별 및 반응시간별 접촉각을 나타낸 그래프이다. MTMS 함량이 50, 75로 낮은 경우 48시간을 제외하고는 반응시간과 무관하게 안정된 접촉각을 보이고 있는데 반응시간과 더불어 졸의 소수성 증가에 의한 접촉각 상승기여도와 표면조도 향상에 의한 저하기여도가 상쇄되어 큰 변화가 생기지 않는 것으로 보인다. 단지 MTMS의 함량이 적으면 계면반응이 어느 정도 진행된 이후 계속하여 반응조건이 유지되면 더 반응할 실란이 없기 때문에 계면반응이 진행된 입자들끼리 반응이 진행되어 입자가 성장하게 되므로 어느 정도 무극성 표면의 큰 입자와 계면반응이 거의 일어나지 않아 극성표면을 가진 CS들이 혼재하는 상황이 되므로 코팅시 아주 불균일한 도막이 형성되며 코팅표면에는 미반응의 CS들이 상당량 포함되어 있기 때문에 접촉각이 낮은 것으로 보인다. 즉 48시간 반응시킨 졸에서 접촉각이 특별히 낮은 것은 표면이 거칠기에 더 크게 기여하고 있다.

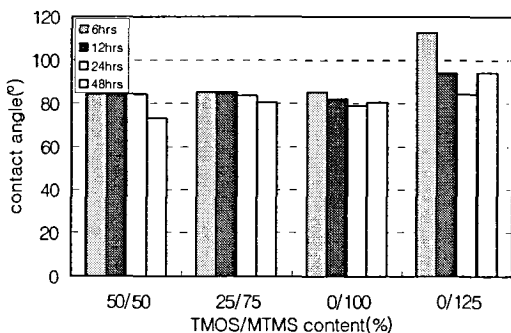


그림 2. LHSA CS/TMOS/MTMS 졸겔코팅막의 접촉각

### 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 졸 용액에서 친수성이 강한 실란올이나 계면반응이 적게 일어난 CS들이 유리표면에 먼저 접근할 것으로 보인다.

그림 3은 LHSA CS/TMOS/MTMS 졸겔코팅막의 TMOS/MTMS 함량별 및 반응시간별 표면거칠기를 나타낸 그래프이다. LHSA 반응계에서 MTMS의 함량이 낮을수록 그리고 반응시간이 길수록 표면조도가 나빠졌으며 MTMS의 함량이 100 정도에서 조도가 우수하였다. 그러나 반응시간이 24시간이상으로 길어지면서 표면조도가 다소 증가하는 특징을 보이고 있다. MTMS의 첨가량이 50인 경우는 반응시간에 따라 표면조도가 심하게 변하는 것으로 보아 계면반응에 참여할 MTMS의 양이 적어 입자들의 표면처리된 상태가 크게 다른 것들이 공존하는 것으로 보이며, MTMS의 함량이 125로 아주 많은 반응계에서는 반응시간이 길어지면 입자간의 축합반응이 일어나 고분자화가 진행되는데 이렇게 된 것일수록 코팅시 균일한 도막을 이루는데 불리한 결과들을 나타낼 것이고 실험결과도 약간의 조도증가가 관찰되고 있다. 즉 반응시간이 길어지면 CS표면에 실란의 반응이 진행되면 표면처리된 입자들끼리 계속 축합반응이 진행되어 시간이 길어질수록 표면처리가 잘 된 큰 입자로 성장하여 퍼짐성이 나빠지며 균일한 도막형성이 되지 않는 것으로 보인다.

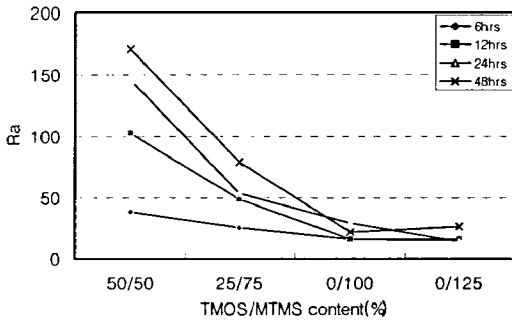


그림 3. LHSA CS/TMOS/MTMS 졸겔코팅막의 표면거칠기

3.3 내열성

그림 4는 TMOS/MTMS 함량별 LHSA CS/TMOS/MTMS 졸겔코팅막의 TGA 그래프이다. TGA 측정 결과는 코팅후 60°C에서 용매만을 증발건조하여 측정했기 때문에 300°C까지의 무게감소는 축합(경화)반응이 일어나면서 알콜이나 수분의 탈리에 기인한 것이고 550°C이상에서 발생하는 무게감소가 코팅재료의 열분해에 기인된 것으로 볼 수 있다. 550°C까지는 분해 없이 잘 견디고 MTMS의 함량이 50%인 경우 600°C까지 분해 없이 잘 견디는 것으로 확인되었다. MTMS 함량이 증가할수록 유기기의 증가로 분해온도는 감소하는 것이 확인할 수 있다. 실란의 첨가량에 따라 다르지만 800°C까지도 무게손실은 10%이내인 것으로 평가되고 있다.

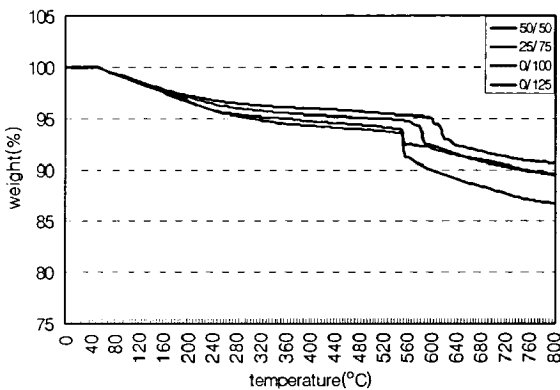


그림 4. LHSA CS/TMOS/MTMS 졸겔코팅막의 TGA thermogram

4. 결론

CS와 실란간의 졸겔반응조건이 코팅막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 LHSA CS/TMOS/MTMS의 함량비, 반응시간을 달리하여 졸을 합성하고, 합성된 졸을 slide glass에 코팅한 후 300°C에서 경화시킨 도막의 특성들을 조사하였다.

- 1) CS 대비 MTMS의 함량 증가와 더불어 접착각이 증가할 것으로 예상되지만 반응시간과 더불어 졸의 소수성 증가에 의한 접착각 상승기여도와 표면조도 향상에 의한 저하기여도가 상쇄되어 큰 변화가 생기지 않는 것으로 보인다.
- 2) 표면거칠기는 MTMS의 함량이 적고 졸의 반응시간이 길어질수록 표면조도가 크게 나빠지는 특징을 보이고 있다.
- 3) CS와 MTMS로부터 제조된 하드코팅막은 550°C까지는 분해 없이 잘 견디고 MTMS의 함량이 증가할수록 열분해온도는 감소하였다.

참고 문헌

[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, p. 389, 2000.

[2] 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", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 23, p. 45, 2002.