콜로이드 실리카 알콕시실란을 함유한 졸겔반응 경화박막 특성연구

명인혜, 안명상, 강영택, 강동필
한국전기연구원

Properties of Sol-Gel Thin Films Containing Colloidal Silica and Alkoxysilanes

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

Abstract : We synthesized sol according to kinds(particle size/stabilized ion) of colloidal silica(CS), content ratio of alkoxysilane versus CS and reaction degree in sol solution and studied the surface property of coated gel materials. The contact angle of the thin films prepared from LHSA/N1030 CS/tetramethoxysilane(TMOS)/methyltrimethoxysilane(MTMS) sol-gel reaction system showed a little good relationship with content ratio of TMOS/MTMS silanes. The surface roughness of LHSA CS/TMOS/MTMS reaction system showed flatter than that of LHSA/N1030 CS. The thermal degradation of LHSA CS/TMOS/MTMS coating flim occurred at 550℃

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

1. 서 론

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 고은 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 4가의 알콕시 실란들과 함께 졸겔반응을 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 [2-3].

2. 실 험

단독 CS(LHSA)와 혼합 CS(LHSA/N1030, 50/50) 100에 대하여 AA를 첨가하여 pH 4로 조절한 후, TMOS/MTMS의 함량비를 부피비로서 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).

접촉각, 표면거칠기, 내열성을 측정함으로써 졸합성에서 얻어진 경화박막들의 코팅표면 특성을 관찰하였다.

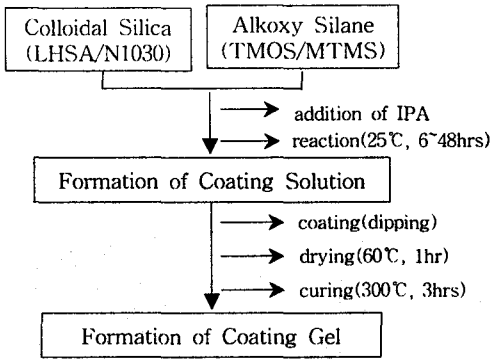

그림 1. 졸겔코팅막의 형성 과정.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각

표 1은 CS로 LHSA와 LHSA/N1030를 사용하여 TMOS/MTMS 함량별과 반응시간에 따라 접촉각을 나타낸 것이다. CS 대비 MTMS의 함량 증가와 더불어 접촉각이 증가할 것으로 예상되지만 CS의 종류, 실란함량, 반응시간 등에 따라 접촉각이 상승하는 형태는 상당히 차이가 있었다. LHSA 단독계보다는 혼합계 CS로 제작된 도막에서 MTMS 함량과 접촉각과의 상관성이 다소 우수하지만 졸의 반응시간과 겔화된 코팅막의 표면특성은 크게 영향을 받지 않았다. 이것은 코팅이후 용매가 건조될 때 미반응 실란들이 표면쪽으로 이동하거나 경화반응을 위해 가열할 때 실란의 메칠기들이 공기와 접하고 있는 표면을 향하도록 재배치가 효과적으로 일어나기 때문에 접촉각이 졸의 반응시간에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

표 1. 졸겔코팅막의 접촉각(dgree).

time	LHSA/TMOS/MTMS				LHSA/N1030/TMOS/MTMS			
	TMOS/MTMS composition				TMOS/MTMS composition			
	50/50	25/75	0/100	0/125	50/50	25/75	0/100	0/125
6hr	83.89	84.88	84.89	112.60	81.50	80.34	92.16	97.38
12hr	83.89	84.88	81.76	93.86	81.50	82.15	97.34	95.65
24hr	83.89	83.43	80.54	93.86	81.50	83.14	95.01	94.92
48hr	72.71	80.54	78.91	83.86	77.23	81.06	93.05	93.63

3.2 Roughness

그림 2와 3은 CS로 LHSA와 LHSA/N1030 CS를 사용하여 TMOS/MTMS 함량별과 반응시간에 따라 표면거칠기를 나타낸 그래프이다. 표면거칠기는 LHSA 단일 CS인 경우 MTMS의 함량이 적고 졸의 반응시간이 길어질수록 표면거칠기가 크게 나빠지는 특징을 보이고 있다. 혼합 CS계에서는 MTMS 함량에 상관없이 반응시간이 증가할수록 표면거칠기가 나빠지는 경향으로 나타났다.

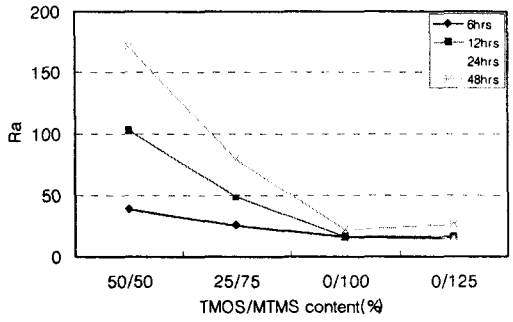

그림 2. LHSA/TMOS/MTMS 코팅막의 표면거칠기.

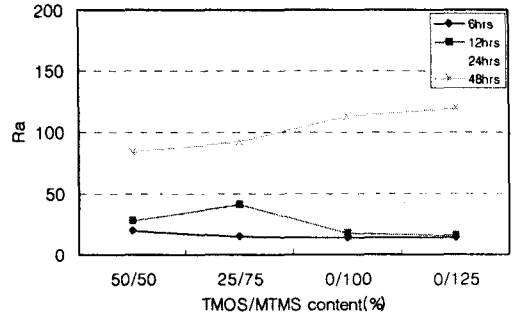

그림 3. LHSA/N1030/TMOS/MTMS 코팅막의 표면거칠기.

3.3 내열성

그림 4의 TGA 측정 결과는 코팅후 60℃에서 용매만을 증발건조하여 측정한 것이기 때문에 300℃까지의 무게감소는 축합(경화)반응이 일어나면서 알콜이나 수분의 탈리에 기인한 것이고 550℃이상에서 발생하는 무게감소가 코팅재료의 열분해에 기인된 것으로 볼 수 있다. 550℃ 까지는 분해 없이 잘 견디고 MTMS의 함량이 50%인 경우 600℃ 까지 분해 없이 잘 견디는 것으로 확인되었다.

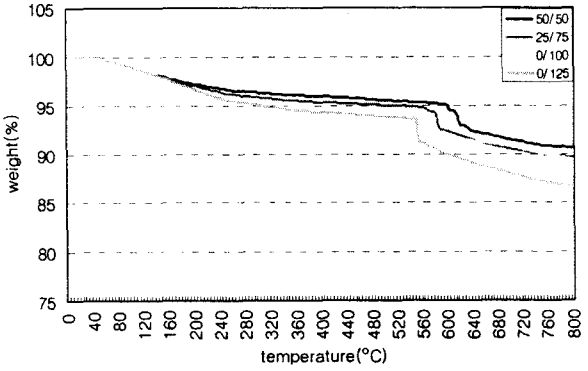

그림 4. LHSA/TMOS/MTMS 졸겔코팅막의 TGA.

4. 결 론

CS와 실란간의 졸겔반응조건이 코팅도막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 CS종류, CS 대비 MTMS의 함량비, 반응시간 등을 달리하여 졸을 합성하고, 합성된 졸을 slide glass에 코팅한 후 300℃에서 경화시킨 도막의 특성들을 조사하였다.

1) 혼합 CS를 사용한 반응계에서 실란과 CS와의 계면반응이 효과적으로 진행되어 대체로 안정되고 균일한 반응상이 되는 것으로 추정된다.

2) LHSA 단일 CS인 경우 MTMS의 함량이 적고 졸의 반응시간이 길어질수록 표면거칠가 나빠졌고, 혼합 CS를 사용한 경우에는 반응시간이 길어질수록 표면거칠기가 나빠졌다.

3) CS와 MTMS로부터 제조된 하드코팅막은 550℃ 까지는 분해 없이 잘 견디고 MTMS의 함량이 50%인 경우 600℃ 까지 분해 없이 잘 견디는 것으로 확인되었다.

참고 문헌

[1] 윤석은, 우희권, 김동표, "자외선 경화형 유기/무기 복합코팅에 의한 폴리카보네이트의 내마모성 향상 연구", Polymer(Korea), 24권, 3호, p. 389, 2000.

[2] P. M. Chevalier and Duran L. Ou, "Organosilsesquioxane Particle Prepared by Controlled Sol-Gel Process or Heterocondensation with Colloidal Silica Particles : A Novel Route Towards Nanoporous Silica Particle by a Templating Effect", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 26, p. 597, 2003.

[3] M. A. Fanovich and S. A. Pellice, "Organic-inorganic Hybrid Materials Based on Silsedquioxane Derived from (3-Methacryloxypropyl)Trimethoxysilane and Their Blends with Vinylester Resins", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 23, p. 45, 2002.