

콜로이달 실리카와 실란으로부터 합성된 나노하이브리드 코팅 박막의 특성

나문경, 안명상, 강동필
한국전기연구원

Properties of Nano-Hybrid Coating Films Synthesized from Colloidal Silica-Silane

Moon-Kyong Na, Myeong-Sang Ahn, Dong-Pil Kang
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract : In recent years the interest in organic/inorganic hybrid materials has increased at a fast rate. Nano organic-inorganic hybrid composites have shown advantages for preparing hard coating layers. Especially, nano hybrid composite has low environmental pollution. It has high transparency, hardness, toughness, thermal dissociation temperature, hydrophobicity by using nano sized inorganic material. There are many ways in which these materials may be synthesized, a typical one being the use of silica and silanes using the sol-gel process. The structure of sol-gel silica evolves as a result of these successive hydrolysis and condensation reactions and the subsequent drying and curing. The sol-gel reactions are catalyzed by acids and produce silica sol solutions. The silica sol grows until they reach a size where a gel transition occurs and a solid-like gel is formed. Colloidal silica(CS)/silane sol solutions were synthesized in variation with parameters such as different acidity and reaction time. In order to understand their physical and chemical properties, sol-gel coating films were fabricated on glass. From all sol-gel solutions, seasoning effect of sol-gel coating layer on glass was observed.

Key Words : nano-hybrid materials, sol-gel reaction, colloidal silica, silane

1. 서 론

졸-겔법은 1970년대 들어서 양질의 유리와 세라믹스의 제조로 각광받기 시작하여 최근에는 박막 코팅공정의 발전으로 여러 산업분야에서 응용이 되어지고 있다. 졸-겔법이란 졸-겔 세라믹스를 제조하는 방법이다. 졸은 콜로이드나 무기물 단분자 고체 분자들이 분산되어 있는 현탁액 상태로, 반응이 지속됨에 따라 분산된 고체 분자들이 고분자화 되어 연속적인 고체 망상 구조(network structure)를 이루어 유동성을 잃은 겔(gel)상태가 된다. 그리고 겔을 열처리함으로써 세라믹스를 만든다. 졸-겔법에 해 코팅된 막은 화학적, 기계적 보호기능, 광학기능, 전자기 가능 촉매 기능 등을 하게 된다.^{1), 2)}

화학적 내구성과 보호기능을 하는 보호 코팅재료로는 SiO₂가 주로 사용된다.³⁾ 본 연구에서는 산도가 Colloidal silica(CS) 종류와 실란의 영향 및 졸의 반응시간 등을 인자로 하여 졸들을 합성하고 겔화된 코팅막의 특성들을 조사하였다.

2. 실험

CS는 (주)유니캡사의 HSA(고형분: 30%, particle size: 12nm, pH: 4.2)와 LS(고형분: 30%, particle size: 20nm, pH: 8.2)를 사용하였다. 실란으로 Toshiba의 methyl

trimethoxysilane(MTMS)와 γ -Glycidoxypropyltrimethoxy silane(ES)를 사용하였다. 용매로는 ethanol(EtOH, Samchun)과 isopropylalcohol(IPA, Samchun)을 사용하였다. 졸을 합성하는데 이용된 장치는 온도 조절과 교반 속도 조절이 가능한 반응조를 사용하였다.

각 CS 100에 대해서 1단계로 MTMS 10과 EtOH 10을 첨가하고 24시간 동안 반응 후, 2단계로 MTMS 70과 IPA 35를 첨가하고 LS에는 MTMS 60, ES 10과 IPA를 35의 비로 첨가하여 1일, 4일, 7일 동안 반응시켜 졸을 제조하였다. 반응은 30℃ 온도조건에서 300rpm 교반속도로 진행되었다. 코팅 필름은 dip coater를 이용하여 slide glass를 4cm/min 속도로 하강-상승시키면서 제조하였다. 코팅된 샘플은 60℃에서 1시간 동안 건조하였으며 150℃에서 1시간 동안 가열 경화하였다. 졸의 합성조건과 코팅 시 필름형성 특징들을 표 1, 2에 나타내었다.

표 1. Synthesis condition of sol solution

Materials	Kind of CS	1 step reaction		2 step reaction
		MTMS/EtOH	MTMS/IPA	
HSA/MTMS	HSA	10/10	70/35	
	(12nm, pH: 4.2)			
LS/MTMS	LS	10/10	70/35	
	(12nm, pH: 8.2)			
LS/MTMS/ES	LS	10/10	60/10/35	
	(12nm, pH: 8.2)			

표 2. Characteristics of sol-gel coating films

Materials	Reaction times	Formation of coating film
HSA/MTMS	1day	a little hazy, rough
	4days	a little hazy, rough
	7days	hazy, rough
LS/MTMS	1day	transparent, flat
	4days	transparent, flat
	7days	transparent, flat
LS/MTMS/ES	1day	a little hazy, rough
	4days	transparent, flat
	7days	transparent, flat

3. 결과 및 고찰

반응시간에 따른 합성된 졸의 코팅 상태를 살펴보기 위해 측정된 접촉각을 표 3에 나타내었다. HSA CS 같은 경우는 안정된 졸을 형성하는데 반응 시간이 오래 걸리는 것이 표 2를 통해 알 수 있다. 측정된 접촉각도 3가지 코팅막 중 가장 높게 나타남을 통해 막의 표면에너지가 높고 발수성이 높게 나타난다. LS CS는 안정된 막을 형성하며 접촉각도 낮게 나타난다. ES가 첨가된 졸의 코팅막의 경우 ES의 친수성 작용기로 인해 접촉각이 낮게 나타난다.

그림 1에는 코팅막의 roughness를 나타내었다. roughness 측정 결과도 접촉각 결과와 유사하게 나타나고 있다. 2단계 반응 1일 후에는 모두 높게 나타나고 있다. HSA CS를 이용한 코팅막의 경우는 roughness도 높게 나타나고 있다. LS CS를 이용한 코팅막은 안정된 막을 형성하며 반응시

표 3. Contact angle of sol-gel coating films according to reaction time

Reaction time	Kinds of materials		
	HSA/MTMS	LS/MTMS	LS/MTMS/ES
1day	70.1	84.2	82.0
4days	71.9	85.7	83.5
7days	69.6	87.9	83.9

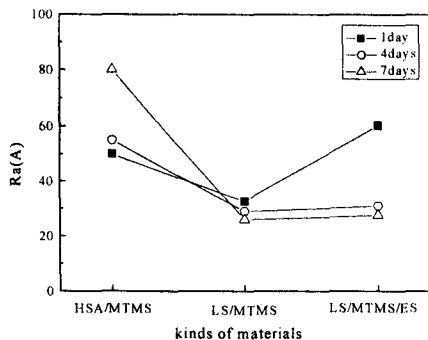


그림 1. Roughness of sol-gel coating films according to reaction times

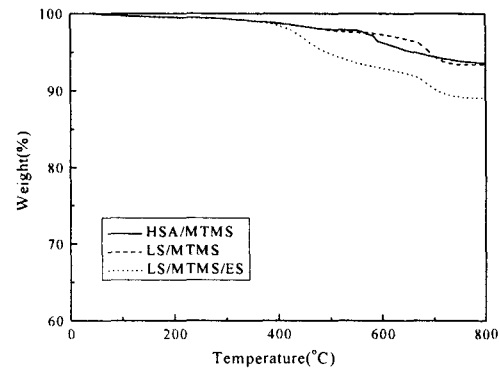


그림 2. TGA thermograms of sol-gel coating films.

간에 따른 막의 roughness 변화가 적게 나타나고 있다. ES의 첨가로 초기 roughness는 높게 나타나지만 반응시간에 따라 안정된 졸을 형성하며 코팅막의 roughness도 감소하고 있다.

그림 2에는 합성된 졸의 TGA 분석 결과를 나타내었다. 산성인 HSA CS부터 합성된 졸은 열분해 온도가 550°C이고, 염기성인 LS CS로부터 합성된 졸은 열분해 온도가 600°C로 높게 나타나고 있다. ES가 첨가된 졸은 열분해 온도가 400°C로 낮아지고 있다.

4. 결론

화학적 내구성과 보호 코팅 기능용 박막 형성을 위해 산성과 염기성 CS를 이용하여 졸을 합성하였다. HSA CS로부터 합성된 졸의 코팅막은 균일막을 형성하는데 합성 시간을 길게 필요로 하는 반면, LS CS로부터 합성된 졸은 낮은 발수성, 균일한 표면을 나타내며 열분해 온도도 높게 나타나고 있다. ES의 첨가한 경우 막에 유연성을 부여할 수 있지만 열분해 온도가 낮아지고 있다.

참고 문헌

- [1] M.F. Soares, A. Santos, E. Olivo, F. Castro, F. Morase, M. Zanin, J. Mol. Catal. B: Enzy. Vol. 29, p. 69, 2004
- [2] D.W. Johnson, Jr., Am. Ceram. Soc. Bell., Vol. 64 No. 12 p. 1597, 1985
- [3] R.K. Iker, in Science of Ceramic Chemical Processing, edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1986)