

실란을 이용한 표면 사이징

Formation of hydrophobic surface on paper with silanes

오민정, 백기현

고려대학교 생명과학대학 환경생태공학과

1. 서론

제지산업의 경쟁력 확보를 위해서 타 산업에 대한 관심과 더불어 제지 기술에 나노 기술을 응용하는 방안에 대한 논의와 실용화를 위한 연구가 이루어지고 있다. 최근 나노 기술에 대한 관심이 높아지면서 각 산업분야에서 나노기술의 응용을 통해 고부가가치 기능성 제품의 개발로 경쟁력을 확보하기 위해서 다양한 시도가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 나노 박막 제조 기술의 하나인 자기조립 단분자막(self-assembled monolayers, SAMs)에 주목하여 종이 표면개질에의 응용가능성을 살펴보고자 하였다.

자기조립 단분자막(self-assembled monolayers, SAMs)은 주어진 기질의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 유기 분자막으로 기질 표면에 원하는 기능과 구조를 형성할 수 있다. SAM은 기질의 표면과 막을 이루는 분자들 사이가 직접적인 화학결합으로 강하게 결합되어 있고, 열적·화학적 안정도와 물리적 강도가 우수하다. 또한 복잡한 형태의 기질에서도 결합이 쉽게 이루어져서 nanotechnology에서 많이 이용되고 있다. 표면개질, 화학센서, 금속의 산화 방지막 등 매우 광범위한 분야에 응용되고 있으며 이 기술의 적용이 종이의 물성을 개선하는 데에도 유용할 것으로 보여진다. 이들 연구는 주로 금속 기판이나 유리표면과 같은 경질의 기질에서 많이 다루어지나 연질인 종이의 내수성 부여에도 그 활용가치가 있을 것으로 보인다.

본 연구에서는 세 종류의 silanes을 이용한 SAM형성을 통해 종이의 표면을 소수성으로 개질해보고자 하였고 silanes의 농도와 반응시간의 변화가 종이 표면의 개질에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

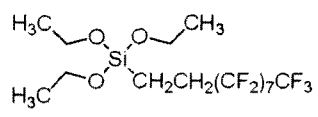
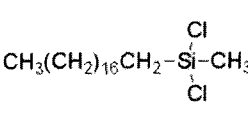
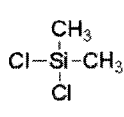
2.1 공시재료

공시재료로서 필터페이퍼(Whatman No.1)와 A사에서 분양받은 표면사이징이 안된 원지 2종 (Sample 1, 2)과 세 종류의 실란을 이용하였다. 세 종류의 실란은 분자 내 알킬 체인의 종류와 길이 및 염소의 유·무에 차이가 있는 PFDTES (1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane), MODDCS (Methyl- octadecyldichlorosilane), DMDCS (dimethyl-dichlorosilane)을 사용하였다.

Table 1. Specification of sample papers

	Sample1	Sample2
Color	White	Yellow
Pulp	Hw-BKP 100%	Hw-BKP 100%
Filler (Talc+GCC)	10~13%	7~10%
AKD (내첨사이즈제)	0.5%	1.0~1.5%

Table 2. Properties of silanes

Items	PFDTES	MODDCS	DMDCS
Chemical structure			
Molecular formula	C ₁₆ H ₁₉ F ₁₇ O ₃ Si	C ₁₉ H ₄₀ Cl ₂ Si	(CH ₃) ₂ SiCl ₂
Mw (g/mol)	610.38	367.51	129.06
Boiling point (°C)	209-230	185	68-70

2.2 실험방법

2.2.1 전처리 방법

필터페이퍼와 원지 2종은 22×40mm 크기로 잘라 사용하였다. 염소계 실란이 수분에 민감한 특성을 고려하여 종이는 105℃의 드라이 오븐에서 2시간 이상 건조하였다. 또한

반응병과 시린지 등도 동일한 조건에서 건조, 방랭 후 사용하였다.

2.2.2 SAM(Self-assembled monolayers) 형성

표면 SAM 형성을 위해 두 가지의 방법을 시도하였다.

(가) Solution-immersion

무수톨루엔 40ml와 실란 3종을 농도를 달리하여 각각 혼합한 용액에 3종의 종이를 침윤시켜 일정 시간 반응시킨다. 반응 후 종이는 무수톨루엔과 에탄올로 워싱 하여 130℃ 드라이오븐에서 1시간30분간 polymerization과정을 거친다.

(나) Chemical Vapor deposition

무수톨루엔 4ml와 DMDCS의 농도를 달리하여 혼합한 용액을 기화하기 위해 반응 챔버 외부의 온도를 80℃로 유지하여 일정 시간 반응시킨다. 반응 후 워싱 과정과 polymerization은 solution-immersion process와 동일하게 시행하였다.

(다) 표면 특성 측정

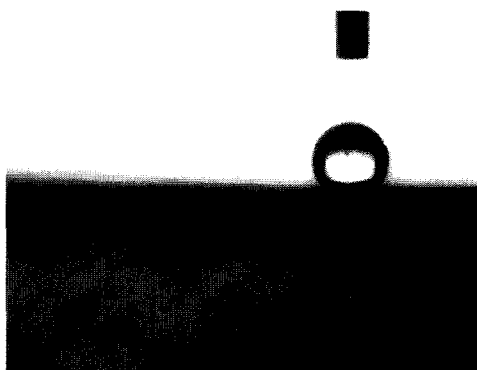
SAM 형성을 통해 얻어진 종이의 hydrophobic surface를 Contact angle (Surface Electro Optics, phoenix 300)과 FT-IR (Spectrum RXI, Perkinelmer)을 이용한 표면 특성 측정을 통해 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

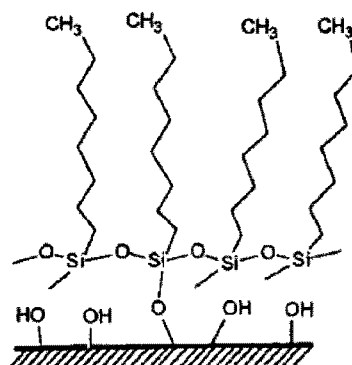
3.1 반응시간과 실란의 농도에 따른 접촉각

SAM(Self-assembled monolayers, 자기조립단분자막)의 기본적인 구조는 표면과 결합할 수 있는 Reaction group과 주로 Alkyl 사슬로 구성된 backbone으로 구성되며 마지막 End group은 소수성과 같은 기능성을 부여할 수 있는 Functional기로 구성된다. 셀룰로스 표면의 OH기와 MODDCS, DMDCS의 할로젠족(Cl)이 반응하여 단분자막을 형성하고 종이 표면에 소수성을 부여한다. 반응기의 종류에 따라 반응성도 달라져 PFDTES의 Reaction group인 에톡시기는 할로젠족보다 반응성이 떨어진다.

Fig 1. Water contact angle of the DMDCS treated filter paper. Fig 2. Structure of SAM on cellulose substrate.



**Self-Assembly
(Horizontal polymerization)**



Silanes 처리를 하지 않은 필터페이퍼는 셀룰로스 섬유에 흡수되어 물을 즉각 흡수하여 접촉각 측정이 어려우나, SAM이 형성된 필터페이퍼의 경우 소수성 표면의 형성으로 인해 130°가 넘는 접촉각을 보인다. 대부분의 silanes에서 10 μ l 가량의 미량 처리만으로도 50°이상의 접촉각 증가를 관찰할 수 있다. 이 경우 반응시간은 길어진다. 50 μ l 이상의 농도로 처리한 경우 반응시간 15분-30분 경과 후에 접촉각 증가가 평형에 이르는 것이 관찰된다. Sample 1, 2 원지의 경우 내첨사이징이 되어 있어 필터페이퍼와 같은 접촉각의 현저한 증가가 관찰되지는 않으나 농도와 반응시간의 증가에 따라 10-30°가량의 접촉각 증가가 관찰된다.

Fig3. CA of PFDTES Treated Filterpaper.

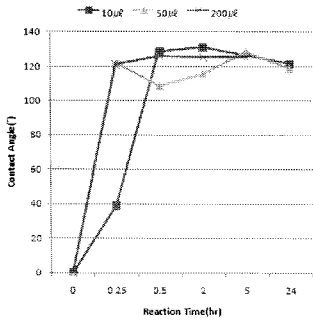


Fig4. CA of PFDTES Treated Sample 1.

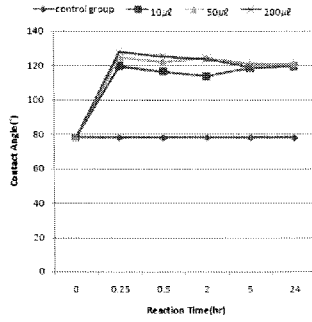


Fig5. CA of PFDTES Treated Sample 2.

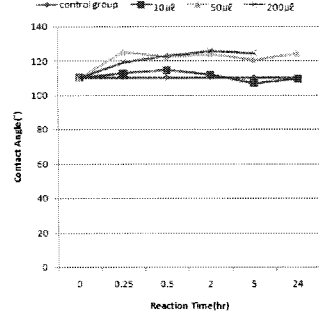


Fig6. CA of MODDCS Treated Filterpaper.

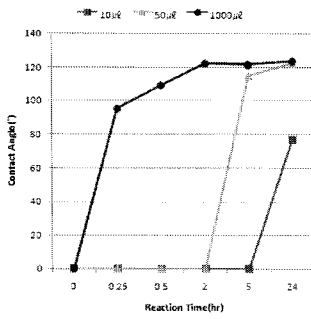


Fig7. CA of MODDCS Treated Sample 1.

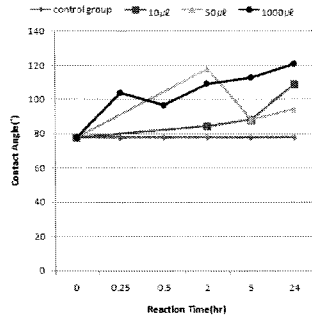


Fig8. CA of MODDCS Treated Sample 2.

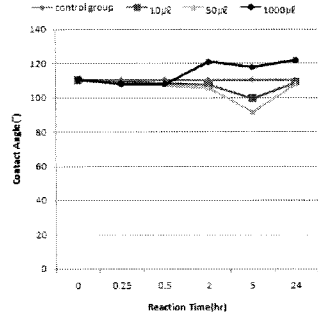


Fig9. CA of DMDCS Treated Filterpaper.

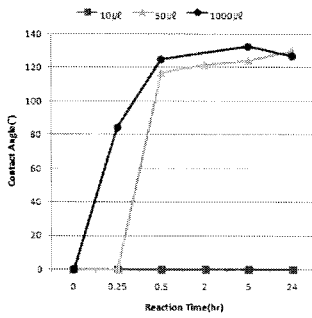


Fig10. CA of DMDCS Treated Sample 1.

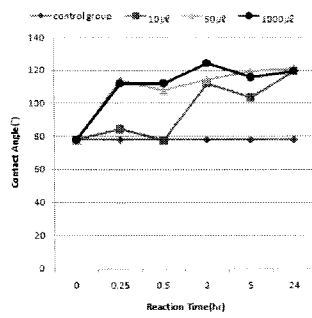


Fig11. CA of DMDCS Treated Sample 2.

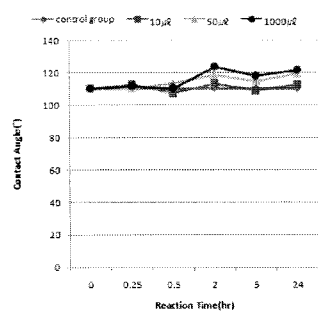


Fig12. CA of DMDCS Treated Filterpaper (gas phase).

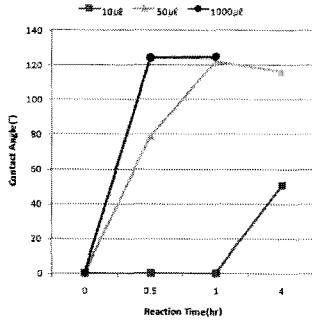


Fig13. CA of DMDCS Treated Sample 1 (gas phase).

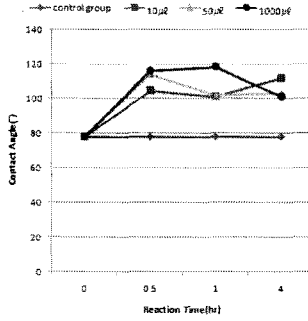
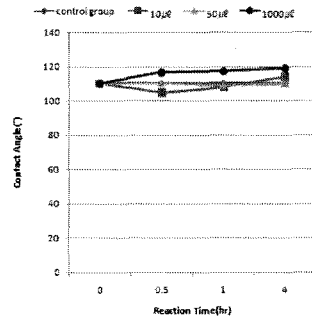


Fig14. CA of DMDCS Treated Sample 2 (gas phase).



3.2 FT-IR을 이용한 표면 SAM 형성 여부 확인

Silanes과 셀룰로스 표면의 OH기가 결합하여 이루어진 Si-O-C, Si-C bond는 FT-IR spectra의 특정 파장 대의 피크 관찰을 통해 확인할 수 있다. 4000-400cm⁻¹ 영역에서 Resolution 4.0cm⁻¹, 스캔수 24회의 scan parameters에서 측정하여 다음과 같은 결과를 관찰하였다. 필터페이퍼와 sample2 원지는 1200cm⁻¹, 765cm⁻¹, 465cm⁻¹에서의 파장 대의 피크를 통해 셀룰로스와 Si의 결합을 확인할 수 있다. sample1 원지에서는 1202.79cm⁻¹ 영역에서 두드러지는 피크를 통해 Si-O-C bond의 존재를 확인할 수 있다.

Fig 15. FT-IR spectra of filterpapers.

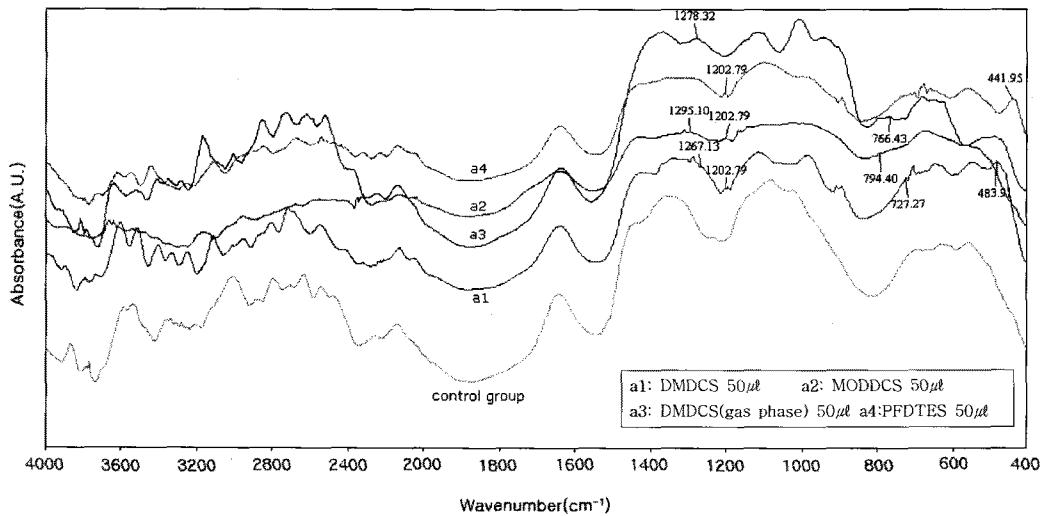


Fig 16. FT-IR spectra of Sample 1.

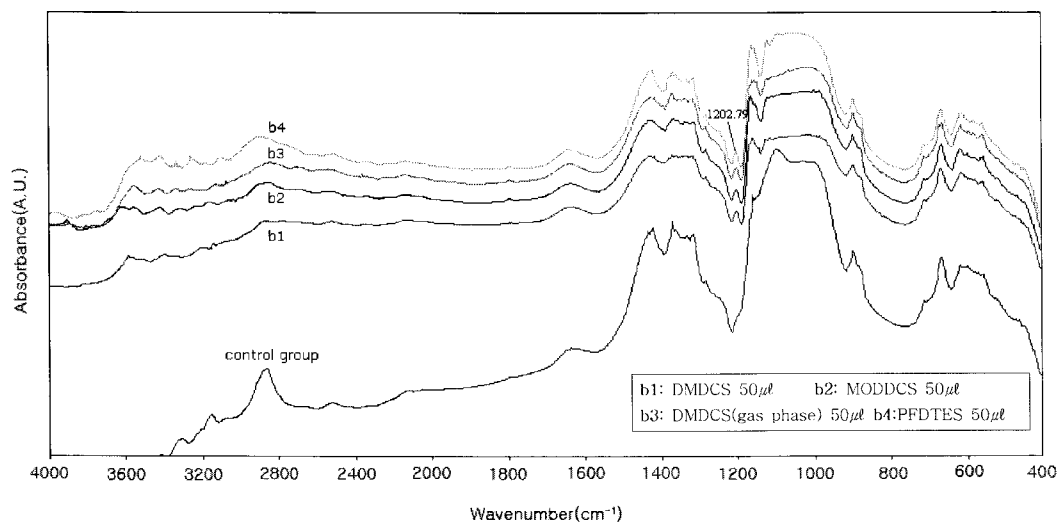


Fig 17. FT-IR spectra of Sample 2.

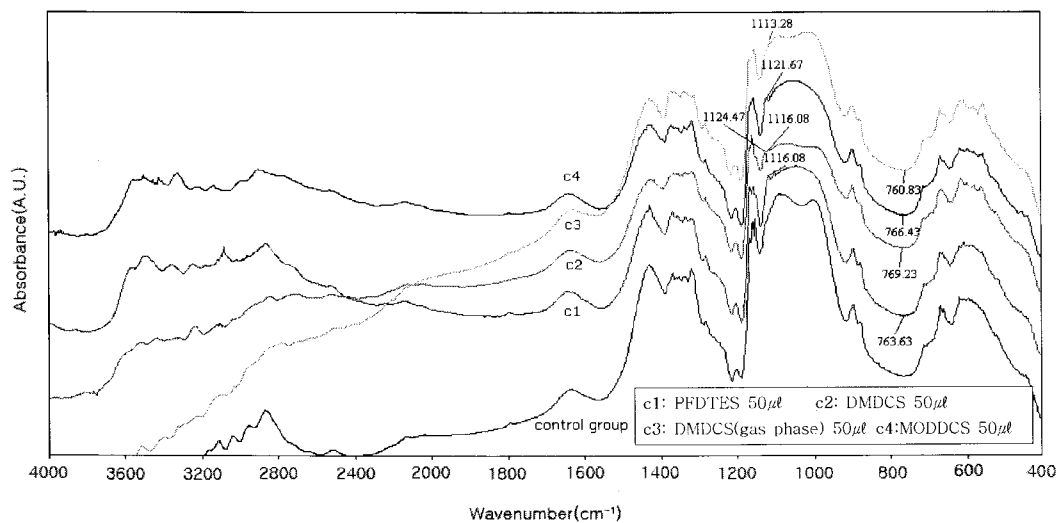


Table 3. Locations of the FT-IR band spectra and their assignments for silane compounds.

Peak(cm-1)	Assignment
1274	CH ₃ deformation vibrations of the siloxane components
1200	Si-O-C bond
1150-950 broad band	Si-O-Si asymmetric stretching and/or Si-O-C bond C-O bonds in cellulose
765	Si-C asymmetric stretching
465	Si-O-C asymmetric stretching

4. 결 론

반응조건과 반응시간을 조절하여 종이 표면의 자가단분자조립막(SAM)을 유도해 접촉각 130° 이상의 hydrophobic surface를 얻을 수 있다. 할로젠족(Cl)의 반응기를 가진 Chloro-silanes은 다른 반응기에 비해 반응성이 크나 수분에 민감하여 반응 시에 수분 조건을 통제해야 하는 점에 어려움이 있다. PFDTES의 경우 염소계 실란에 비해 수분의 영향을 받지 않고 낮은 농도와 짧은 반응시간에도 높은 접촉각 증가를 보인다.

5. 참고문헌

1. Alexander Y. Fadeev¹ and Thomas J. McCarthy, Langmuir 2000, 16, 7268-7274
2. Shenghai Li, Suobo Zhang, and Xianhong Wang, Langmuir 2008, 24, 5585-5590
3. Lichao Gao and Thomas J. McCarthy, J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128, 9052-9053
4. 지영식, 강성민, 최인성, Polymer Science and Technology Vol. 17, No. 2, April 2006
5. 한국기계연구원 최대근, 실리카, 석영 및 유리의 표면처리.