

콜로이드 실리카와 알콕시 실란의 솔-젤 코팅제 합성과 특성

강동필[†] · 박효열 · 안명상 · 명인혜 · 이태주 · 최재훈* · 김현중*
한국전기연구원 신소재응용연구그룹, *서울대학교 임산공학과
(2004년 11월 15일 접수, 2005년 4월 27일 채택)

Properties of Sol-Gel Materials Synthesized from Colloidal Silica and Alkoxy Silanes

Dong-Pil Kang[†], Hoy-Yul Park, Myeong-Sang Ahn, In-Hye Myung,
Tae-Ju Lee, Jae-Hoon Choi*, and Hyun-Joong Kim*
Advanced Materials and Application Research Laboratory,
Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea
*Department of Forest Products, College of Agriculture and Life Science,
Seoul National University, Seoul 151-921, Korea
(Received November 15, 2004; accepted April 27, 2005)

초록 : 콜로이드 실리카 종류, 콜로이드 실리카/실란의 함량비, 반응시간 등의 반응조건에 따라 두 종류의 콜로이드 실리카/실란 솔을 합성하였다. 이러한 졸을 이용하여 솔-젤 코팅막을 제조하여 물리적 화학적 특성을 조사하였다. 그 결과 1034A 콜로이드 실리카계로부터 얻어진 솔-젤 코팅막의 접촉각과 표면균질성은 HSA계 솔-젤 코팅막에 비하여 우수하였다. 그리고 1034A 콜로이드 실리카계로부터 얻어진 솔-젤 코팅막은 550 °C까지 열분해없이 안정하였고 methyltrimethoxysilane(MTMS) 함량이 증가할수록 코팅막의 두께가 두꺼워 졌다. 1034A 콜로이드 실리카계 솔-젤 코팅막의 경도는 MTMS의 함량 증가에 따라 감소하였으나 HSA계는 큰 영향을 받지 않았다. 표면에너지는 MTMS 함량 증가와 더불어 전반적으로 감소하는 경향을 보였다.

Abstract: Two kinds of colloidal silica(CS)/silane sol solutions were prepared in variation with synthesizing parameters such as kinds of CS, ratio of CS to silane and reaction time. Such sol solutions were obtained from 1034A CS/methyltrimethoxysilane(MTMS) and HSA CS/MTMS solutions. In the case of 1034A CS/MTMS CS/silane sol, coating film had high contact angle and more enhanced flat surface than those in the case of HSA CS/MTMS sol. In the case of thermal stability, thermal dissociation of 1034A CS/MTMS sol did not occur up to 550 °C. The thickness of coating film obtained from 1034A CS/MTMS sol increased with increasing the amount of MTMS. The hardness of coating films obtained from 1034A CS/MTMS sol decreased with increasing the amount of MTMS. Surface free energy of CS/silane sol-gel coating film decreased with increasing amount of MTMS.

Keywords: sol-gel, colloidal silica, tetramethoxysilane, methyltrimethoxysilane, coating film.

1. 서론

물이나 알콜에 안정하게 분산된 나노 입자의 콜로이드 실리카(colloidal silica, CS)는 3 또는 4가의 알콕시 실란들과 솔-젤 반응으로 유리질에 가까운 유무기 혼성 복합재료의 합성이 가능하다. 이런 복합 재료들은 코팅막의 경도, 내후성, 후막 코팅성, 내열성 등이 우수하고 투명하여 표면 개질 및 보호용의 코팅제 또는 바인더 소재로 이용되고 있다.

솔-젤 반응에 영향을 미치는 인자로는 산도, 반응온도와 시간, 용질 농도, 촉매종류 등이 있으며, 가수분해반응과 축합반응을 수반한다.^{1,2}

실란들이 산성조건 하에서 실란올로 가수분해가 되고 축합반응을 거쳐 silsesquioxane이 만들어지는 동종간의 반응에 비하여 실리카 표면과의 반응정도나 실란에서 메틸기를 가진 3가인 MTMS와 유기

기가 없는 4가인 tetramethoxysilane(TMOS)의 함량비에 따라 솔 용액의 표면에너지가 상당히 다르게 된다.³ 실리카는 단지 표면에서 화학적으로 반응할 뿐이며 부피축소는 실란올의 축합반응에 의해 발생하므로 실리카의 함량에 따라 젤화될 때 부피축소 정도는 상당히 차이가 난다. 그런가 하면 젤화될 때 실리카 입자간의 공극을 최소화하기 위하여 크기가 다른 실리카 입자들의 적절한 조합이 필요하다.

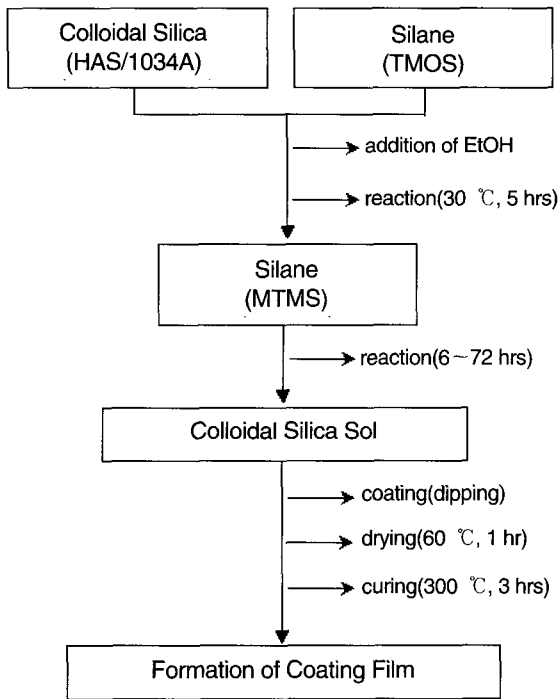
본 연구에서는 CS 종류 및 CS/TMOS에 대한 MTMS의 함량비, 솔의 반응시간 등을 인자로 하여 솔들을 합성하고 젤화된 코팅막의 특성들을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 종합성장지

CS는 (주)유니캠사의 Ludox HSA(고형분 : 30%, particle size : 12 nm, pH : 4.2)와 날코사의 Nalco 1034A(고형분 : 34%, particle size : 20

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: dpkang@keri.re.kr



Scheme 1. Schematic representation of coating films.

nm, pH : 2.8)를 사용하였다. 실란으로 MTMS와 TMOS를 Toshiba의 TSL 8113과 TSL 8114를 사용하였다. 용매로는 에탄올(EtOH, Samchun)을 사용하였고, 솔을 합성하는데 이용된 장치는 온도제어와 교반속도 조절이 가능한 반응조를 사용하였다.

2.2 코팅솔 합성 및 필름의 제작

단독 CS로서 HSA와 1034A에 대해서 각각 합성실험을 행하였다. 각 CS 100에 대해서 1단계로 TMOS 30과 EtOH 30을 첨가하고 5시간 동안 반응 후, 2단계로 MTMS 60, 80, 100, 120 mL씩 비를 달리하여 첨가하여 6, 24, 48, 72시간 반응시켜 솔을 제조하였다. 반응은 30 °C 온도조건에서 300 rpm 교반속도로 진행되었다. 코팅 필름은 dip coater를 이용하여 slide glass를 4 cm/min 속도로 하강-상승시키면서 제조하였다. 코팅된 샘플은 60 °C에서 1시간 동안 건조하였으며 300 °C에서 3시간 동안 가열 경화하였다(Scheme 1). 솔의 합성조건과 코팅 시 필름형성 특징들을 Table 1, 2, 3에 나타내었다.

2.3 접촉각 측정

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

2.4 Roughness 측정

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

2.5 내열성 측정

1034 A계에서 48시간 반응시킨 솔을 알루미늄 호일에 코팅하여 60 °C에서 건조시킨 후 TGA(Dupont사)를 사용하여 20 °C/min으로

Table 1. The Reaction Condition of Sol-Gel Process

Kind of CS	pH	1 Step reaction	2 Step reaction
HSA 100 (12 nm)	4.2	TMOS 30 + EtOH 30	MTMS 60
			MTMS 80
			MTMS 100
			MTMS 120
1034A 100 (20 nm)	2.8	TMOS 30 + EtOH 30	MTMS 60
			MTMS 80
			MTMS 100
			MTMS 120

Table 2. Sol Species Synthesized from CS HSA and Different MTMS Contents

Species	MTMS	Time(hr)	Formation of coating film
HSA60-6	60	6	hazy
HSA60-24	60	24	a little hazy
HSA60-48	60	48	transparence
HSA60-72	60	72	transparence
HSA80-6	80	6	hazy
HSA80-24	80	24	a little hazy
HSA80-48	80	48	transparence
HSA80-72	80	72	transparence
HSA100-6	100	6	hazy
HSA100-24	100	24	a little hazy
HSA100-48	100	48	transparence
HSA100-72	100	72	transparence
HSA120-6	120	6	hazy
HSA120-24	120	24	a little hazy
HSA120-48	120	48	transparence
HSA120-72	120	72	transparence

Table 3. Sol Species Synthesized from CS 1034A and Different MTMS Contents

Species	MTMS	Time(hr)	Formation of coating film
1034A60-6	60	6	hazy
1034A60-24	60	24	transparence
1034A60-48	60	48	transparence
1034A60-72	60	72	transparence
1034A80-6	80	6	hazy
1034A80-24	80	24	transparence
1034A80-48	80	48	transparence
1034A60-72	80	72	transparence
1034A100-6	100	6	hazy
1034A100-24	100	24	transparence
1034A100-48	100	48	transparence
1034A100-72	100	72	transparence
1034A120-6	120	6	hazy
1034A120-24	120	24	transparence
1034A120-48	120	48	transparence
1034A120-72	120	72	transparence

승온하면서 측정하였다. TGA의 측정값으로부터 MTMS의 함량에 따른 코팅물질의 분해온도를 비교하였다.

2.6 SEM 두께 측정

1034A CS계에서 48시간 반응시킨 졸을 유리표면에 dip 코팅한 시료를 절단하여 MTMS 함량에 따른 코팅도막의 두께를 Hitachi사의 S-2700을 사용하여 측정하였다.

2.7 Pendulum Hardness 측정

HSA/1034A CS계에서 24시간 반응시킨 솔을 유리표면에 dip 코팅하여 MTMS 함량에 따른 도막표면의 pendulum hardness 값을 Konig Pendulum Hardness Tester(Sheen사)를 사용하여 조사하였다.

2.8 Microhardness 측정

HSA/1034A CS계에서 24시간 반응시킨 솔을 유리표면에 dip 코팅하여 MTMS 함량에 따른 도막표면의 microhardness 값을 H100 XYp Microhardness Tester(Fischerscope 사)를 사용하여 조사하였다. 측정방법은 10 mN의 힘으로 20초 동안 loading과 unloading을 통하여 plastic hardness(HUp)와 elastic portion 값을 측정하였다.

2.9 색차 측정

HSA/1034A CS계에서 24시간 반응시킨 솔을 유리표면에 dip 코팅하여 MTMS 함량에 따른 도막표면의 색차를 Spectrophotometer SP 820 λ(Techkon사)를 사용하여 시편의 L^* (lightness), a^* (redness), b^* (yellowness)를 조사하여 코팅하기 전과의 색차(color difference)를 측정하였다. 이 때, slide glass와 코팅 후의 시편 모두 투명하기 때문에 색차를 측정할 때 시편을 92.42±0.13의 L^* 값, 2.47±0.03의 a^* 값과 -9.47±0.12의 b^* 값을 가지는 백상지 위에 두고 색차를 측정하였다.

2.10 표면자유에너지 측정

24시간 반응시킨 솔을 유리표면에 dip 코팅하여 MTMS 함량에 따른 도막표면의 표면자유에너지를 측정하기 위해 water, formamide, diiodomethane을 사용하여 얻어진 접촉각 값을 Lewis Acid/Base식에 대입하였다. 접촉각 측정기기는 Phoenix 300(Surface and Electro-Optics 사)를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 접촉각

코팅재료 표면의 접촉각은 막의 거칠기와 구성재료의 표면에너지에 의존하는데 CS 입자의 표면에너지는 이온적 특성을 가지고 있어 물보다 매우 크며 CS 표면에서 메틸기를 가진 실란이 코팅되듯이 계면에서 반응이 일어난다면 표면에너지는 크게 낮아질 것이다. 접촉각이 90°보다 큰 소수성 표면을 가진 물질의 표면이 거칠어져서 표면적이 증대된다면 접촉각은 더욱 크게 측정될 것이고 친수성 표면을 가진 물질의 표면이 거칠어지면 접촉각이 더욱 작아지는 것으로 되어 있다.

CS로 HSA를 사용한 솔의 경우, 실란으로 MTMS만을 사용했을 때 보다 TMOS/MTMS를 사용하였을 때 TMOS의 영향으로 표면에너지가 감소하여 전체적으로 접촉각이 낮아지는 것을 확인한 바 있다.^{4,5}

Table 4는 CS HSA/TMOS/MTMS 반응계에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 젤도막의 접촉각을 나타낸 것이다. 반응시간이 6시간으로 짧은 경우, 장시간 반응시킨 솔보다 실란올화된 정도나 솔반응의 진행정도가 적어 실란분자들끼리 축합이 주로 진행되고 CS 입자표면과의 반응이 아주 부분적이어서 도막형성 시, 저분자 실란들이 표

Table 4. Contact Angle of CS HSA/TMOS/MTMS Sol-Gel Coating Films

(단위 : °)

Reaction time	MTMS contents			
	60%	80%	100%	120%
6 hr	77.77	81.14	80.06	81.56
24 hr	68.82	70.09	69.61	70.79
48 hr	67.30	70.64	60.57	63.20
72 hr	71.72	71.96	69.83	69.51

Table 5. Contact Angle of CS 1034A/TMOS/MTMS Sol-Gel Coating Films

(단위 : °)

Reaction time	MTMS contents			
	60%	80%	100%	120%
6 hr	85.15	86.39	87.14	88.35
24 hr	82.13	85.41	87.76	88.65
48 hr	82.63	84.58	83.41	83.48
72 hr	85.44	86.66	87.25	88.54

면 쪽으로 이동하여 상분리되어 불균일계가 됨으로써 표면거칠기의 증가와 더불어 접촉각이 증가하는 것으로 보인다. MTMS의 함량이 60에서 80으로 증가하여 저분자성 실란의 양이 증가하면, 표면으로 분리되는 실란량도 증가하여 접촉각이 상승하지만 80에서 120까지는 비교적 안정된 접촉각을 나타내는 것으로 보아, 젤화 직전에 표면으로 확산되어 접촉각에 영향을 주는 실란량이 표면에서 포화되는 것으로 보인다. 반응이 24시간일 때까지는 현탁상이 유지되면서 반응초기에 표면거칠기가 높은 것으로 보아 반응시간과 더불어 구성재료들의 불균일상이 점점 사라지는 것으로 보인다. 반응시간이 48과 72시간으로 점차 길어지면, 접촉각의 점진적 증가가 예상되나, 실란을 축합물들의 표면확산이 어렵고 표면거칠기 영향으로 접촉각이 상당히 불안정한 결과를 보이고 있다.

CS로 1034A를 사용한 솔의 경우(Table 5), 접촉각이 82° 이상으로 HSA를 사용한 경우보다 전체적으로 접촉각이 큰 것을 알 수 있다. HSA CS(pH 4.2)에 비해 1034A CS(pH 2.8)는 입자가 크고 산성도가 높다는 차이가 있는데 pH가 낮을 경우, CS와 실란의 혼합시 열 발생량이 많아 용해열이 초기반응속도를 다소 빠르게 하는데 영향을 주었을 것으로 예상되며, 반응속도가 빨라짐으로써 실란 동종간의 반응과 실란과 CS 계면과의 반응들이 어느 정도 영향을 받은 결과일 것으로 추정된다.

MTMS 함량 증가와 더불어 소수성의 증가로 접촉각이 상승하고 있으며 전체적인 접촉각이 안정되고 일관된 경향을 보이고 있다. MTMS 함량이 100, 120이면서 반응시간이 48시간인 경우, HSA보다는 1034A를 사용한 솔의 접촉각이 크게 상승하였는데 코팅면의 표면거칠기가 크게 영향을 주고 있다. 입자의 크기가 증가하면 표면적은 크게 감소하며 표면의 안정화이온의 종류와 양에 따라 젤도막 조도와 표면에너지의 차이가 확인되고 있는데, CS 1034A의 경우가 훨씬 안정된 젤도막을 형성하였다.

3.2 Roughness

박막코팅재료에서 표면거칠기는 재료를 구성하는 성분들의 균질성에 크게 영향을 받는 것으로 되어 있다. CS 표면과 실란올은 친수성이고 실란 및 실란의 반응 중간체들 또는 실란으로 표면처리된 CS들은 소수성 표면을 가지는데 이들의 상대적인 비나 입자 크기의 균질성에 의해 표면거칠기가 결정되어질 것이다. 다만 졸이 유리 표면에 코팅될 때 솔 용액에서 친수성이 강한 실란올이나 계면반응이 적게 일어난 CS들이 유리표면에 먼저 접근할 것으로 보인다.

HSA 반응계에서의 실험결과를 Figure 1에 나타내었다. MTMS의 첨가량이 60%로 적은 경우, 반응시간에 따라 표면거칠기가 심하게 변하는 것은 계면반응에 참여할 MTMS의 양이 적어 입자들의 표면처리된 상태가 크게 다른 것들이 공존하는 것으로 보이며 60%에서 80%로 MTMS 함량이 증가할 때, 공통적으로 표면이 좋아지는 것은 균일상을 이루는데는 일정이상의 실란량이 필요하다는 것을 의미한다. MTMS 함량이 100, 120%로 많을 때의 장시간 반응에서 표면이

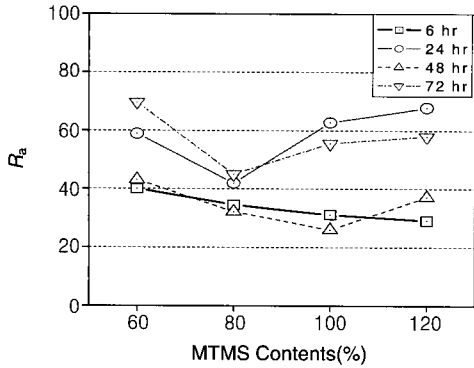


Figure 1. Roughness of CS HSA/TMOS/MTMS sol-gel coating films.

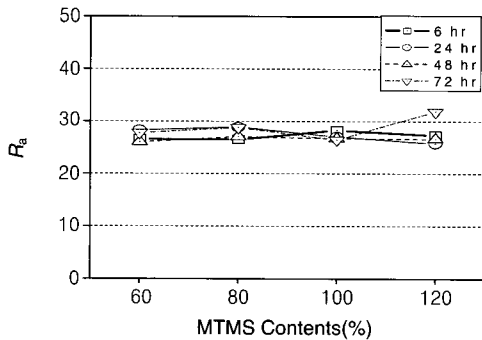


Figure 2. Roughness of CS 1034A/TMOS/MTMS sol-gel coating films.

좋지 않았지만 MTMS 함량이 100%일 때, 48시간 반응에서 표면균질성이 아주 우수하였다. 24시간보다 48시간 반응시킨 코팅도막의 표면균질성이 전반적으로 우수한 것은 안정한 단일상을 이루는데 어느 정도의 반응시간이 필요함을 의미한다. MTMS의 함량이 120%로 많은 반응계에서는 반응시간이 길어지면 입자간의 네트워크반응이 지나치게 일어나 고분자화가 진행되는데 분자가 큰 용액일수록 표면에너지가 증가하여 코팅 시 용액이 균일한 도막을 이루는데 불리해져 표면거칠기 정도가 증가하는 것으로 보인다. 반응시간에 따른 코팅막의 차이에서 반응시간이 6시간으로 짧은 경우, 저분자성 실란류가 확산되어 표면균질성이 상당히 우수하면서 MTMS의 함량이 증가함에 따라 표면거칠기 정도가 우수하지만 72시간으로 반응시간이 길어지면 CS 표면에서 네트워크반응이 계속되어 큰 입자로 성장하게 되고 퍼짐성이 나빠지며 균일한 도막형성이 안 되는 것으로 보인다. 이와 같은 현상은 HSA를 사용한 반응에서 더욱 두드러지게 나타나며 HSA CS를 사용할 경우의 솔 합성에서는 MTMS 함량이 80에서 100%로 요구되고 반응시간도 48시간이 적당할 것으로 보인다.

1034A CS계에서는 Figure 2에서 나타난 결과처럼 반응시간과 MTMS 함량의 조건에 영향을 받지 않고 표면균질성이 우수하였다.

3.3 내열성

TGA는 일정속도로 승온하면서 각 온도별 무게감소를 통한 재료의 열분해온도를 측정하여 어느 정도의 온도까지 안정하게 사용할 수 있는지를 확인하는 수단이다.⁶ TGA 측정 결과를 Figure 3에 나타내었다. 코팅 후 60 °C에서 용매만을 증발건조하여 측정한 것이기 때문에 300 °C까지의 무게감소는 축합(경화)반응이 일어나면서 알

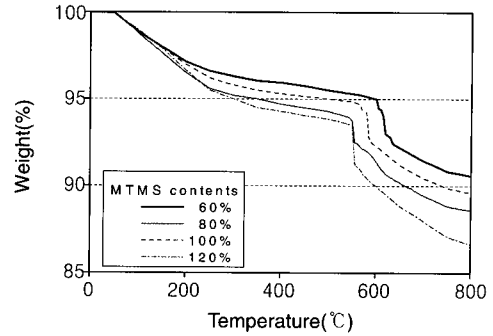


Figure 3. TGA thermogram of CS 1034A/TMOS/MTMS sol-gel coating films.

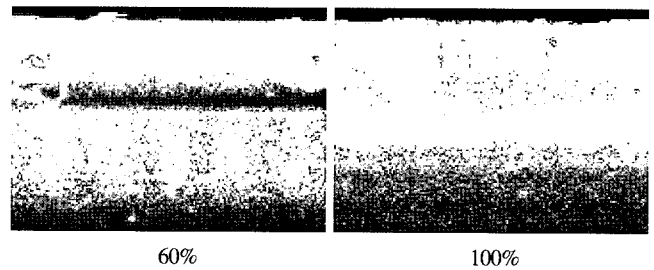


Figure 4. SEM images of CS 1034A/TMOS/MTMS sol-gel coating films.

콜이나 수분의 탈리에 기인한 것이고 550 °C 이상에서 발생하는 무게감소가 코팅재료의 열분해에 기인된 것으로 볼 수 있다. CS/silane 코팅막은 550 °C까지 분해없이 잘 견디며 MTMS의 함량이 60%인 경우, 분해온도가 600 °C 이상인 것으로 확인되었다. MTMS 함량이 증가될수록 유기기 성분이 증가되고, 열분해온도는 낮아진다. 실란의 첨가량에 따라 열분해온도가 다르지만 800 °C까지 무게손실은 10% 이내인 것으로 평가되고 있다.

3.4 코팅 두께

CS 1034A/TMOS/MTMS 계의 48시간 반응시킨 솔을 코팅한 도막 측면의 SEM 사진을 Figure 4에 나타내었다.

MTMS 함량이 60%일 때에는 20 μm이고 100%일 때에는 32 μm로 MTMS 함량 증가와 더불어 코팅 두께도 증가하였다. MTMS 함량 증가에 따라 CS사이의 MTMS 네트워크반응 정도가 커짐으로 코팅 두께가 두꺼워진 것으로 보인다.

3.5 Pendulum Hardness

일반적으로 pendulum hardness는 코팅막의 경도를 측정하는데 널리 쓰이는 방법으로 코팅막의 표면에 pendulum을 왕복시키면서 측정한 왕복시간을 통하여 경도를 나타낸다.

Figure 5는 CS로 HSA와 1034A를 사용하여 TMOS/MTMS계의 24시간 동안 반응시킨 솔 코팅도막의 pendulum hardness의 측정결과이며 CS의 종류와 TMOS/MTMS의 배합비에 따른 pendulum hardness 측정기를 통한 도막의 경도는 거의 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

3.6 Microhardness

Microhardness는 도막표면을 다이아몬드로 만들어진 Vickers Indenter를 Figure 6과 같이 일정하게 힘을 가하면서(loading), indenter가 침투하는 최대깊이(h_{max})와 일정하게 힘을 제거하였을 때 도막이 회복하는 양(h_{cor})을 측정하여 식 (1)과 (2)를 통하여 도막의 미세경도 plastic hardness(HU_p)와 도막의 탄성정도를 표현하는 elastic portion

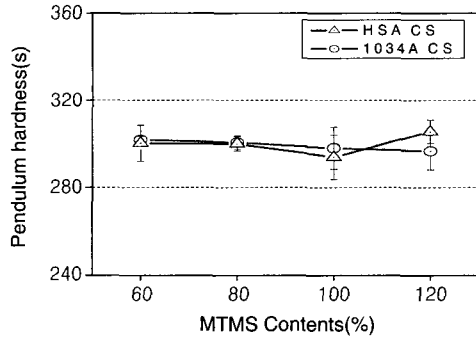


Figure 5. Pendulum hardness of CS HSA/1034A/TMOS/MTMS sol-gel coating films.

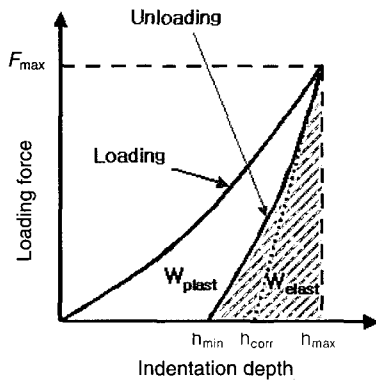


Figure 6. Schematics of indentation.

(η_{IT})을 구하는 것이다.^{7,8}

$$HU_{pl} = \frac{F_{max}}{26.43 \times (h_{corr})^2} \quad (1)$$

$$\eta_{IT} = \frac{W_{elast}}{W_{plast} + W_{elast}} \quad (2)$$

Microhardness는 pendulum hardness보다 더 세밀한 경도를 측정할 수 있으며, 도막의 탄성적인 성질을 고려한 도막의 경도를 측정할 수 있다.

Figure 7과 8은 CS로 HSA와 1034A를 사용하여 TMOS/MTMS계의 24시간 동안 반응시킨 솔에 대한 plastic hardness값과 elastic portion 값을 보여주고 있다.

CS로 HSA를 사용하는 경우, plastic hardness와 elastic portion 값을 Figure 7에 나타내었는데 MTMS 함량에 따라 plastic hardness는 뚜렷한 경향을 나타내지 않지만 전반적으로 약간 증가하는 값을 나타내고 있다. 이는 도막 내의 탄성적인 영역을 나타내는 elastic portion 값 또한 약간 감소하는 경향을 보여주어 일치됨을 확인할 수 있다. 그러나 MTMS의 함량이 증가할수록 hardness가 감소하지 않고 다소 불안정한 것은 CS의 반응계가 불안정한 것에 기인해 보인다.

CS로 1034A를 사용하는 경우, plastic hardness와 elastic portion의 값을 Figure 8에 나타내었다. MTMS의 함량이 증가함에 따라 plastic hardness가 감소하는 경향을 보였으며, pendulum hardness보다 다소 큰 변

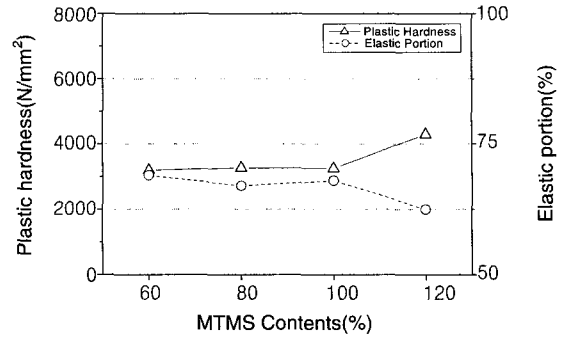


Figure 7. Plastic hardness and elastic portion of CS HSA/TMOS/MTMS sol-gel coating films.

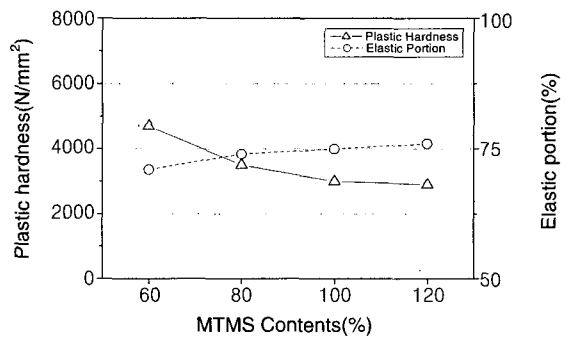


Figure 8. Plastic hardness and elastic portion of CS 1034A/TMOS/MTMS sol-gel coating films.

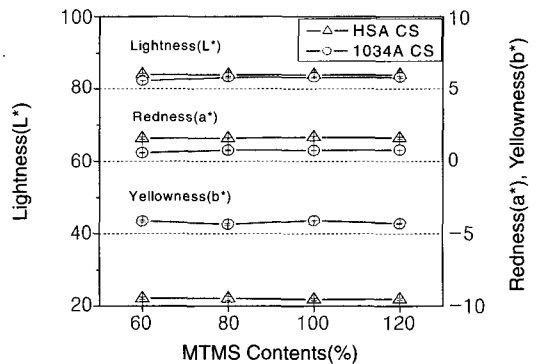


Figure 9. Lightness, Redness and Yellowness of CS 1034A/HSA/TMOS/MTMS sol-gel coating films.

화를 보였다. MTMS는 soft segment를 이루기 때문에 MTMS가 증가함에 따라 elastic portion이 증가하고 또한 plastic hardness가 감소한다는 것을 확인할 수 있다.

3.7 색차 측정

CS로 HSA와 1034A를 사용하여 TMOS/MTMS계의 24시간 동안 반응시킨 솔을 MTMS의 함량에 따른 도막표면의 lightness(L*)값, redness(a*)값과 yellowness(b*)값의 측정결과를 Figure 9에 나타내었다.

MTMS의 함량에 따른 색상의 차이는 나타나지 않으며, CS의 종류에 따른 차이에서는 1034A계 CS가 HSA계보다 더 노란 빛을 띄는 것을 알 수 있다.

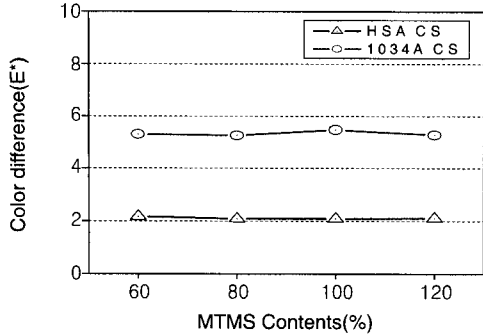


Figure 10. Color difference of CS 1034A/HSA/TMOS/MTMS sol-gel coating films.

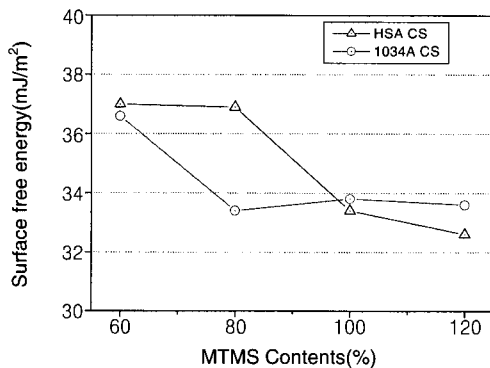


Figure 11. Surface free energy of CS 1034A/HSA/TMOS/MTMS sol-gel coating films.

그 결과, HSA계와 1034A계 모두 투명하지만 코팅하기 전의 slide glass와의 색차를 측정하였을 때, Figure 10과 같이 HSA계보다 1034A계의 CS가 색차가 크게 나타난다. 이는 HSA계의 CS와 1034A계의 CS의 yellowness의 차에 의해서 발생한다는 것을 알 수 있다.

3.8 표면자유에너지

HSA 및 1034A CS들과 TMOS/MTMS를 사용하여 24시간 동안 반응시킨 솔로부터 얻어진 코팅도막의 표면자유에너지의 결과를 Figure 11에 나타내었다.

CS 입자의 표면에너지는 앞에서 언급한 것처럼 물보다 매우 큰 값을 가지고 있으며, CS 표면에서 메틸기를 가진 실란이 효과적으로 코팅되듯이 계면반응이 일어나면 표면에너지는 크게 낮아질 것이다. MTMS의 함량이 증가함에 따른 도막의 표면자유에너지는 감소하고 있는데, 이는 메틸기를 가지고 있는 실란이 CS의 표면을 에워싸듯이 반응하여 CS의 표면에너지값을 낮추어 준다는 것을 의미한다.⁹

코팅된 필름에서 CS 입자표면이 필름표면으로 노출되지 않을수록 표면에너지가 낮아질 것인데 MTMS의 첨가량이 80일 경우, 두가지 CS계에서 표면에너지가 크게 차이가 나고 있다. 즉, 1034A CS 일 경우, MTMS 함량이 80이면 필름표면이 실란성분으로 구성되어 표면에너지가 낮아지는 반면, HSA CS 경우는 그렇지 못한 것으로 보인다. 이것은 후자의 경우에 입자가 적어 표면적이 커진데 기인한 것으로 추정되지만 표면이온상태의 차이에 영향이 있을 것으로 보인다.

4. 결론

CS와 TMOS/MTMS 실란들간의 솔-젤 반응조건이 코팅도막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 CS 종류, CS 대비 TMOS/MTMS의 함량비, 반응시간 등을 달리하여 솔을 합성하고, 경화시킨 코팅막의 특성들을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) CS 대비 MTMS의 함량 증가와 더불어 접촉각은 전반적으로 증가하지만 CS의 종류, 실란함량, 반응시간 등에 따라 증가하는 모양은 상당히 차이가 있었다. HSA CS계의 경우 접촉각이 대체로 낮으면서 실란함량과 반응시간에 따라 접촉각의 변화가 크며 2일까지는 접촉각이 감소하다가 그 이상에서는 증가하였다. 1034A CS계로 제작된 도막의 접촉각은 80° 이상으로 높으면서 실란함량과 반응시간에 거의 영향을 받지 않았다.

2) 표면거칠기는 HSA CS계인 경우에 반응시간과 MTMS 함량에 따라 민감하게 변했지만 1034A CS계에서는 반응시간과 MTMS 함량의 조건에 영향을 받지 않고 표면균질성이 우수하였다. 접촉각과 표면거칠기의 경향으로 확인했을 때, HSA CS/MTMS 반응계에서는 MTMS 함량과 반응시간이 안정한 솔 합성의 중요인자로 나타났다.

3) 1034A CS계와 TMOS/MTMS로부터 제조된 하드코팅막은 550 °C까지는 분해없이 열적으로 안정하였다. MTMS의 함량이 낮은 60%인 경우에는 분해온도가 600 °C 이상인 것으로 확인되었다.

4) SEM으로 측정된 코팅 두께는 1034A CS/TMOS/MTMS계 반응에서 MTMS 함량이 증가할수록 CS 입자간 네트워크반응 정도의 증가로 두꺼워지는 경향을 나타내었다.

5) Pendulum hardness와 microhardness를 통한 경도의 측정을 통해 1034A CS계는 MTMS의 함량 증가에 따라 경도가 감소하였으나 HSA CS계는 큰 경향성이 없었다.

6) HSA와 1034A계의 색차는 큰 차이를 나타내지 않는다.
7) 표면에너지는 MTMS 함량 증가와 더불어 전반적으로 감소하는 경향을 보였다.

솔-젤 하드코팅제에서 CS 종류, CS/실란의 함량비 및 적절한 반응시간의 선택은 균일한 코팅막을 얻는데 중요함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 논문은 2004년도 두뇌한국 21사업에 의하여 지원되었음.

참고문헌

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, *Polymer(Korea)*, **24**, 389 (2000).
3. M. A. Fanovich, S. A. Pellice, P. G. Galliano, and R. J. J. Williams, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **23**, 45 (2002).
4. C. M. F. Soares, O. A. dos Santos, J. E. Olivo, H. F. de Castro, F. F. de Moraes, and G. M. Zanin, *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, **29**, 69 (2004).
5. D. P. Kang, H. Y. Park, M. S. Ahn, I. H. Myung, T. H. Lee, and T. J. Lee, *KIEEME Annual Spring Conference 2004*, 154 (2004).
6. A. V. Rao, M. M. Kulkarni, D. P. Amalnerkar, and T. Seth, *J. Non-Cryst. Solids*, **330**, 187 (2003).
7. DIN 50359-1, *Testing of Metallic Materials-Universal Hardness Test- Part 1 : Test Method* (1997).
8. ISO 14577-1, *Metallic materials-instrumented indentation test for hardness and materials parameters- Part 1: Test method* (2002).
9. C. Perruchot, M. M. Chehimi, M. Delamar, S. F. Lascelles, and S. P. Armes, *J. Colloid Interf. Sci.*, **193**, 190 (1997).