

친수성기를 가진 실란을 이용한 지르코니아의 표면의 개질 연구

이 수[†] · 문성진

창원대학교 화공시스템공학과
(2016년 5월 14일 접수; 2016년 5월 19일 수정; 2016년 5월 23일 채택)

Study on the surface modification of zirconia with hydrophilic silanes

Soo Lee[†] · Sung Jin Moon

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, 641-773, Korea
(Received May 14, 2016; Revised May 19, 2016; Accepted May 23, 2016)

요약 : 마이크로지르코니아는 높은 내약품성, 높은 전기저항성 등의 우수한 열적 기계적 성질을 가지므로 다양한 분야에 사용되어 진다. 또한 지르코니아 표면을 친수화시키면, 물에 대한 분산성이 우수하여 분산이 용이할 뿐만 아니라 대부분의 오염물질은 소수성을 띠기 때문에 오염물질에 대한 저항성을 높일 수도 있다. 본 연구에서는 지르코니아 표면에 γ -aminopropyltrimethoxysilane (APS)을 사용하여 서로 다른 pH 조건에서의 가수분해와 축합반응을 통한 친수성기의 도입과 물에 대한 분산성을 조사하고 γ -ureidopropyltrimethoxysilane (UPS)을 사용한 결과와도 비교하였다.

친수화로 개질된 마이크로지르코니아에의 지르코니아 표면의 수산기와 가수분해된 실란의 수산기와의 공유결합의 존재는 FT-IR ATR spectroscopy 및 ninhydrin 반응을 통해 확인하였다. 그러나, SEM/EDS의 결과로는 지르코니아 표면에 도입된 Si의 존재는 확인할 수 없었다. 또한, 입도 분석 결과 마이크로지르코니아는 개질 반응 중 일부 입자의 파쇄 및 aggregation이 일어남을 알 수 있었다. APS로 개질한 경우 pH가 중성일 때 수분산성이 향상되었으나, 0.5~2% 농도의 UPS로 개질된 경우는 모든 경우 수분산성이 향상되며 분산안정성도 우수하였다.

주제어 : 마이크로지르코니아, 아미노실란, 우레이도실란, 친수성, 수분산 안정성

Abstract : Since microzirconia has excellent thermal and mechanical properties with high chemical and electrical resistance, it can be used in various fields. When the surface of zirconia becomes hydrophilic, its dispersibility in water will be improved as well as the resistance to most hydrophobic contaminants will be increased.

In this study, we investigated the introduction of a hydrophilic groups on the microzirconia surface through hydrolysis and condensation reactions with two different silanes containing hydrophilic functional groups, such as γ -aminopropyltrimethoxysilane (APS) and γ -ureidopropyltrimethoxysilane (UPS) at different pH and concentration conditions. A covalent bond

[†]Corresponding author
(E-mail: slee@changwon.ac.kr)

formation between the surface hydroxyl groups of zirconia and that of hydrolyzed silanes was confirmed by ninhydrin test and FT-IR spectroscopy. However, the presence of Si on the surfaces of both silane modified microzirconias was unable to detect by SEM/EDS technique. In addition, particle size analysis results provide that the size of microzirconia was changed to smaller or bigger than that of original zirconia due to crushing and aggregation during the modification process.

The water dispersibility was improved for only APS modified zirconia (AS-2 and AS-3) under neutral pH condition, but the water dispersibility and stability for all cases of 0.5~2% UPS modified zirconia (US series) were much improved.

Keywords : microzirconia, Aminosilane, Ureidosilane, Hydrophilicity, Dispersion stability

1. 서론

일반적으로 지르코니아는 내열성, 내화학성, 내용매성, 높은 강도, 높은 전기저항성 등의 우수한 열적 기계적 성질을 가지기 때문에 단열재, 내화물과 같은 고온재료와 각종 산업용 구조세라믹스에 사용되며, 유기 물질에 비해 악조건에서도 사용할 수 있어 filter 및 촉매담체 등으로 사용되고 있다[1,2]. 순수한 지르코니아는 ZrO_2 로 표기되며, 비중은 5.73으로 세라믹 중에서는 비교적 높은 편이며 용점 2,700 °C, 굴절률 2.2를 가지고 있다. 상온에서는 대부분의 산 및 알칼리 수용액에 용해되지 않으며, 질산이나 고온의 산 조건에서 용해된다[3]. 지르코니아는 화학조성 차이와 온도 변화에 따른 결정구조변화로 불안정 지르코니아, 안정화 지르코니아, 부분안정화 지르코니아로 크게 3가지 상태로 구분되며 순수한 지르코니아는 가열시 구조적으로 불안정하여 1500~1600 °C에서 소결하면 부피팽창에 따른 응력에 의해 상온에서 파괴되나 가열할 때 금속산화물을 첨가하면 결정 구조가 변하지 않는 강한 강도를 지니는 안정화 지르코니아를 합성할 수 있으며 yttria와 같은 희토류산화물들을 이용하여 상온에서도 안정화 또는 부분 안정화될 수 있도록 하는 방법도 잘 알려져 있다[4]. 또한, 마이크로지르코니아 분말을 얻기 위한 제조방법에는 졸-젤법, 수열합성법, 공침법 등이 있는데, 졸-젤의 경우 최적의 코팅 특성을 얻기 위한 공정 변수, 특히 졸의 합성 조건을 확립해야 한다[5]. 수열합성법의 경우 경제적인 측면에서 유리하며, 비교적 저온에서 결정화 분말을 직접 제조할 수 있다는 장점을 가지나 대량생산에는 부적합하다[6,7]. 본 연구에서 사용된 마이크로지르코니아는 가격이 저렴하고

생성수율이 좋으며, 간단한 장치만으로 분말 특성을 적절히 조절할 수 있는 공침법을 사용하여 합성하여 사용하였다[8]. 최근에는 이러한 마이크로 또는 나노 크기의 지르코니아를 전자부품이나 광학 소재에 코팅제로써 사용에 관한 특허가 많이 알려져 있다[9-11]. 이 때 사용되는 고분자 코팅 시스템은 유기용제를 base로 한 것을 쓰기도 하나 환경적인 측면에서 수계 고분자 코팅시스템이 보다 유리할 것으로 판단된다. 수계 고분자 코팅액에 지르코니아 분말을 도입하기 위해서는 무엇보다도 지르코니아가 물에 잘 분산되어야 한다. 즉, 지르코니아 표면에 친수성을 도입하는 것이 매우 중요하다.

지르코니아의 표면을 친수성을 띠는 물질로 개질시키게 되면 물에 대한 분산성이 향상되어, 수용성고분자 코팅제와의 혼화성이 우수하게 되어 광학소재의 코팅에 쉽게 응용할 수 있을 뿐만 아니라 대부분의 오염물질은 소수성을 띠기 때문에 오염물질에 대한 저항성을 높일 수도 있다[12-13].

지금까지 알려진 지르코니아의 표면개질은 소수성인 실리콘수지를 이용하여 표면의 친수성 및 소수성을 조절하는 연구[14]와 물에 대한 분산성 향상 방법으로 2관능 acid를 이용한 개질 방법[15-16]이 거의 유일하다. 그러나 이 경우 유기산을 사용하였기에 열적안정성은 떨어지는 단점을 가지고 있다.

이러한 이유로 본 연구에서는 마이크로 지르코니아의 물에 대한 분산성을 향상시키며 내열성에도 영향을 주지 않는, 친수성 관능기를 함유한 2종의 무기계 바인더인 γ -aminopropyltrimethoxysilane(APS)과 γ -ureidopropyltrimethoxysilane(UPS)을 이용하여

가수분해 조건과 실록산의 축합반응 조건이 개질된 지르코니아의 물에 대한 분산성에 미치는 영향을 조사하였으며, 최종 개질된 마이크로 지르코니아의 표면 상태에 도입된 친수성 관능기 존재를 정성적 방법인 ninhydrin 반응 및 FT-IR spectroscopy, SEM/EDS 등의 기기분석의 방법으로 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서는 지르코니아 합성법 중 하나인 공침법[8]을 사용하여 합성한 평균직경 20-30 μm 크기의 분말 형태의 마이크로지르코니아를 사용하였다.

지르코니아의 표면개질을 위하여 사용된 실란은 Aldrich Chemical사의 APS와 JDC사의 UPS를 사용하였다. 또한, pH조절을 위한 HCl, NH_4OH 및 세척을 위한 에탄올은 Duksan Chemical사의 시약을 그대로 사용하였다. 그리고 아민기의 존재유무를 파악하기 위해 Aldrich Chemical사의 ninhydrin을 사용하였다.

2.2. APS 가수분해 및 지르코니아와의 축합반응

지르코니아 표면 개질을 위하여 상온(19 $^{\circ}\text{C}$)에서 0.5 % APS/Water를 제조하여 HCl로 pH 4.4로 조절한 뒤 1시간 동안 가수분해를 실시한 후, NH_4OH 를 이용하여 여러 조건의 pH에서 지르코니아 1 g과 축합반응을 실시하였다. APS와 지르코니아의 축합반응을 마친 후 centrifuge(한국, Hanil, model MF-80)를 사용하여 3500 rpm에서 침전시킨 후 물과 에탄올로 충분히 세척한 후 상온에서 12시간 건조 후 열풍건조기(80 $^{\circ}\text{C}$)에서 2시간 건조한 후 무게를 측정하여 수율을 확인하였다.

2.3. UPS 가수분해 및 지르코니아와의 축합반응

UPS을 이용한 표면개질은 2.2에서 설명한 APS의 경우와 달리 상온에서 용액을 pH 5로 고정하여 각 농도별로 UPS/에탄올 용액을 제조한 후 72시간 동안 상온에서 가수분해를 실시한 후 지르코니아 약 1 g과 축합반응을 12시간 동안 실시하였다. 후처리는 APS의 경우와 같이 원심분리 및 세척을 실시한 후 건조하였다.

2.4. 분석기기 및 분석방법

APS와 UPS로 표면개질된 마이크로지르코니아의 화학적 구조는 FT-IR ATR spectrophotometer(일본, Shimadzu, IRTracer-100)를 사용하였고, 표면 morphology를 확인하기 위하여 SEM/EDS(일본, Jeol, JSM-5610)을 이용하였다. 표면 개질된 지르코니아의 물에 대한 분산성을 확인하기 위하여 10 wt%로 물에 분산하여, 10 ml 메스플라스크에 주입하여 시간에 따른 침강율을 확인하였다. 또한, APS와 UPS 자체의 친수성을 확인하기 위하여 Contact angle meter(일본, ERMA, G-1)을 사용하여 접촉각을 확인하였다. 또한, Particle size analyzer(프랑스, Cilas 1090)을 이용하여 표면개질 전후의 지르코니아를 5 wt% 농도로 물에 분산하여 입자 크기와 분포를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH에 따른 APS로 개질된 지르코니아

APS의 물에 대한 접촉각이 14 $^{\circ}$ 로 친수성이 매우 우수하므로 마이크로지르코니아의 표면개질을 위하여 APS를 선정하였다. 먼저, pH 4.4에서 가수분해된 APS를 지르코니아와 여러 조건의 pH에서 축합반응을 시킨 후의 수율을 Table 1에 나타내었다. APS로 표면 개질한 지르코니아(AS

Table 1. Recovery yield of ZrO_2 reacted with APS

	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4	AS-5	AS-6
pH	4.4	5	6	7	8	9
ZrO_2 (g)	1.0037	1.0121	1.0054	1.0017	1.0078	1.0033
ZrO_2 reacted with APS(g)	0.9620	0.9845	0.9688	0.9585	0.9525	0.9456
Recovery Yield (%)	95.85	97.27	96.36	95.69	94.51	94.25

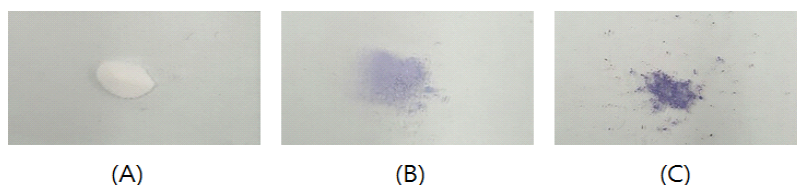


Fig. 1. Ninhydrin test results of modified ZrO_2 with APS;
(A) Original ZrO_2 , (B) AS-3, (C) AS-5.

series)는 95% 정도의 회수율을 나타내었다.

이렇게 얻은 개질된 지르코니아 표면에 도입된 아민기를 확인하기 위해 Fig. 1에 나타난 바와 같이 ninhydrin 반응을 통해 정성적으로 확인한 결과 AS-5와 같은 염기성 조건에서 개질한 경우가 중성 조건에서 개질한 AS-3의 경우에 비해 아민 도입이 훨씬 많은 것으로 판단되었다. 또한, Fig. 2에 나타난 바와 같이 FT-IR ATR spectrum을 통해 화학적 구조를 확인한 결과 AS-5가 AS-3에 비해 1570 cm^{-1} 부근에서의 APS의 특성 peak의 변화를 확인할 수 있었다.

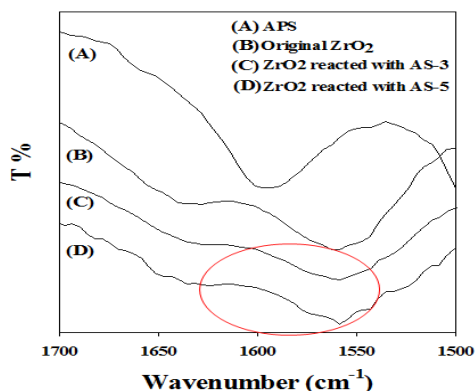


Fig. 2. FT-IR ATR spectra of modified ZrO_2 with APS.

Fig. 3의 SEM 사진을 확인한 결과 pH가 높아 질수록 지르코니아 표면에 APS가 뭉쳐진 모습을 보인 반면에, AS-3, 4와 같은 중성 조건에서의 지르코니아 표면은 개질 전의 지르코니아와 유사한 모습을 보였다. 그러나 개질 후의 지르코니아 표면에서의 silicon의 존재 유무를 SEM/EDS로 확인한 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 silicon 양이 너무 적어서 확인할 수는 없었다.

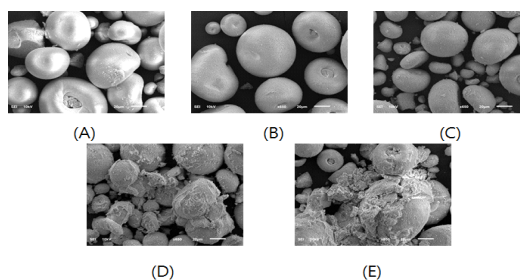


Fig. 3. SEM photos of ZrO_2 ; (A) Original ZrO_2 , (B) AS-3, (C) AS-4, (D) AS-5, (E) AS-6.

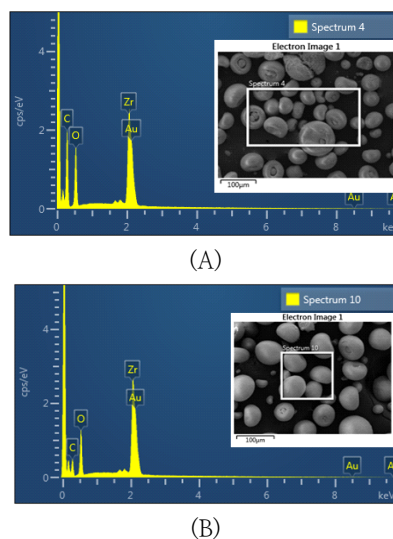


Fig. 4. SEM-EDS images of (A) original ZrO_2 , (B) AS-3.

다음으로 개질된 지르코니아를 증류수에 10 wt%로 분산하여 각각의 침강속도를 확인한 결과 APS가 염기일 때 표면개질이 잘 일어나 물에 대한 분산성이 좋을 것이라는 예상과는 달리 Fig. 5

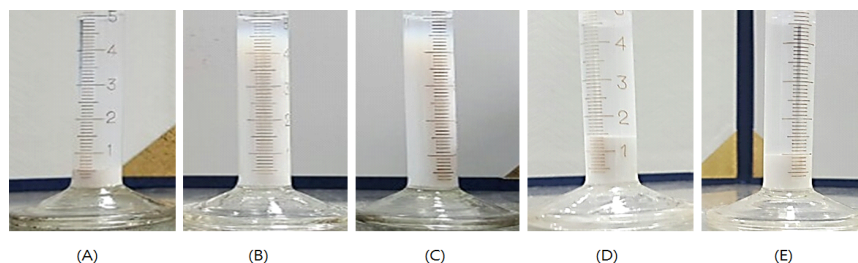


Fig. 5. Water dispersibility of modified ZrO_2 with APS under various pHs;
(A) Original ZrO_2 , (B) AS-3, (C) AS-4, (D) AS-5, (E) AS-6.

에 나타난 바와 같이 pH가 중성일 때에 축합반응을 시킨 지르코니아인 AS-3과 AS-4의 분산성이 매우 향상되는 결과를 얻었다.

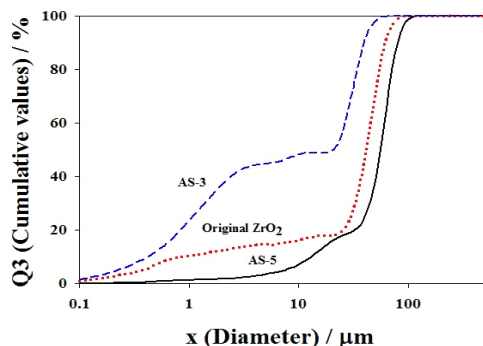


Fig. 6. Cumulated particle size diameter distribution of modified zirconia with APS.

염기성에서 축합반응을 시킨 AS-5 및 AS-6의 경우 물에 분산이 잘 되지 않는 이유는 가수분해된 APS가 염기성일 때 축합반응속도가 너무 빠르게 진행되어 지르코니아 입자들 간의 가교(crosslinking)가 일어나 입자가 커졌기 때문으로

판단된다. 이러한 결과는 앞에서 설명한 SEM 결과(Fig. 3)와 Fig. 6에 나타난 입도 분석 결과와도 잘 일치한다. 표면개질을 위해 3500 rpm 이상에서 혼합하므로 AS-3의 경우와 같이 입자는 더 작아질 수 있었으나, 염기성에서 개질한 AS-5의 경우는 전체적으로 입자 크기가 상당히 증가하였다.

3.2 농도에 따른 UPS로 개질된 지르코니아

또 다른 친수성 실란인 ureidopropyltrimethoxysilane(UPS)을 이용하여 농도에 따른 표면 개질을 실시하였다. APS의 경우와는 달리 pH를 5로 고정하여 가수분해한 후 지르코니아와 축합반응을 시킨 후 회수율을 Table 2에 나타내었다. UPS 농도에 따라 축합 반응한 지르코니아(US series)도 APS의 경우와 같이 95%의 수율을 나타내었으며 세척과정에서 5%의 손실이 발생한 것으로 판단된다.

이렇게 얻은 개질된 지르코니아 표면에 UPS의 도입을 Fig. 6에 나타난 FT-IR ATR spectrum을 통해 확인한 결과 샘플 US-1과 US-3 모두에서 1600 cm^{-1} 및 1650 cm^{-1} 부근의 UPS의 화학적 결합 특성 peak의 존재를 통해 반응이 잘 진행되었음을 알 수 있었다.

Table 2. Recovery yield of ZrO_2 reacted with UPS

	US-1	US-2	US-3	US-4
UPS Concentration (%)	0.5	1	1.5	2
ZrO_2 (g)	1.0225	1.0319	1.0154	1.0268
ZrO_2 reacted with UPS (g)	0.9669	0.9738	0.9700	0.9760
Recovery Yield (%)	94.56	94.37	95.53	95.05

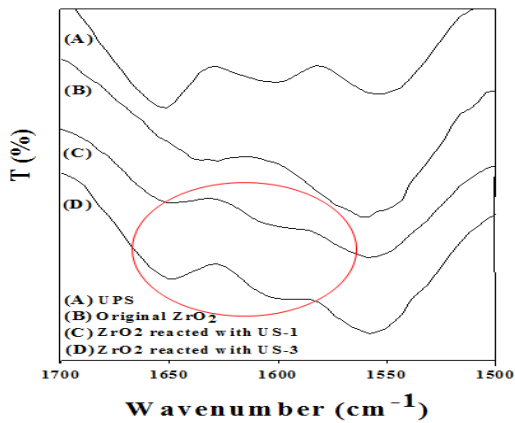


Fig. 7. FT-IR ATR spectra of modified ZrO₂

Fig. 7의 SEM 사진을 확인한 결과 UPS의 농도가 증가하더라도 지르코니아 표면은 개질 전의 지르코니아와 유사한 모습을 보였다. 그러나 개질 후의 지르코니아 표면에서의 silicon의 존재 유무

를 SEM/EDS로 확인한 결과 앞에서 밝힌 APS의 경우와 마찬가지로 Fig. 8에 나타난 바와 같이 silicon 양이 너무 적어서 확인할 수는 없었다.

다음으로 UPS로 개질된 지르코니아를 증류수에 10 wt%로 분산하여 각각의 침강속도를 확인한 결과, Fig. 9에 나타난 바와 같이 US series는 모두 물에 분산이 잘되었으며, 안정성도 우수하였다. 즉, 0.5~2.0 %의 UPS로 지르코니아를 개질할 경우 1단계에서 가수분해와 축합반응을 실시하여도 수분산성을 향상시킬 수 있다. 결과적으로 UPS로 지르코니아를 개질할 경우가 APS로 개질할 경우와 비교할 때에 비해 공정이 간단함을 알 수 있었다.

끝으로, Fig. 10에 나타난 입도 분석 결과 US-1의 입자크기가 개질전의 지르코니아와 비교하면 매우 작아짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 앞의 APS로 개질된 경우와 마찬가지로 3000 rpm 이상에서 혼합하는 과정에서 생긴 것으로 판단되며, 이 공정을 개선한다면 마이크로무기산

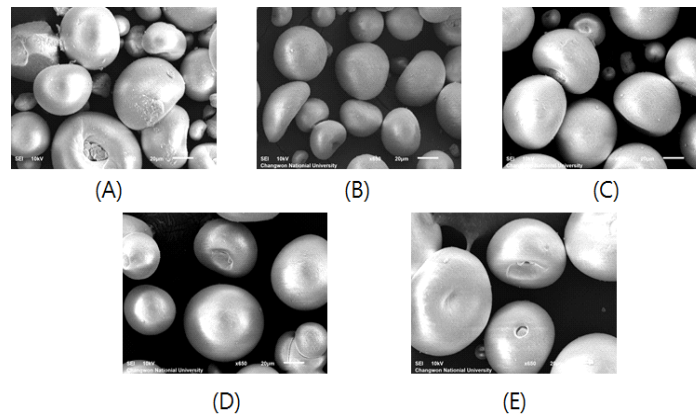


Fig. 8. SEM photos of ZrO₂; (A) Original ZrO₂, (B) US-1, (C) US-2, (D) US-3, (E) US-4.

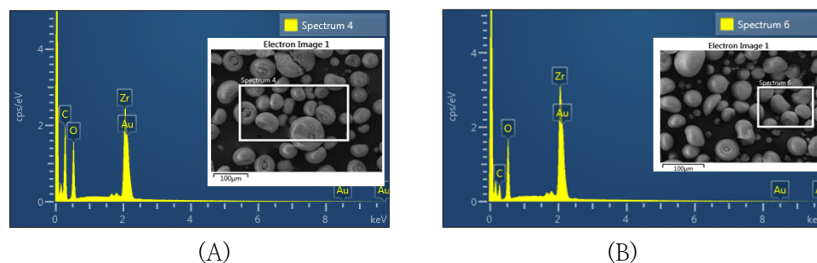


Fig. 9. SEM-EDS images of (A) original ZrO₂, (B) US-1.

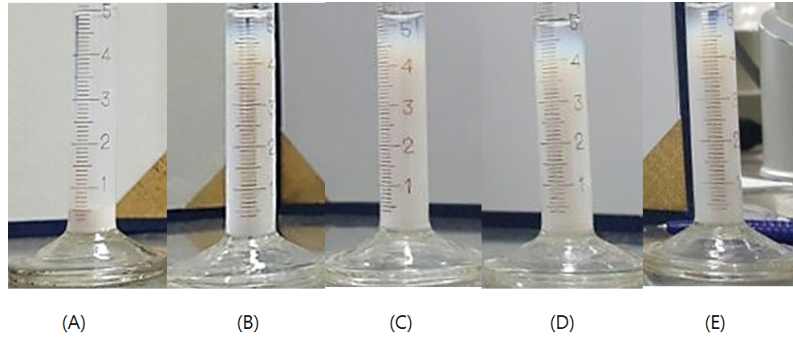


Fig. 10. Water dispersibility of modified ZrO_2 with UPS under various concentrations: (A) Original ZrO_2 , (B) US-1, (C) US-2, (D) US-3, (E) US-4.

화물 입자의 표면개질과 나노화를 동시에 진행시킬 수 있을 것으로 기대된다.

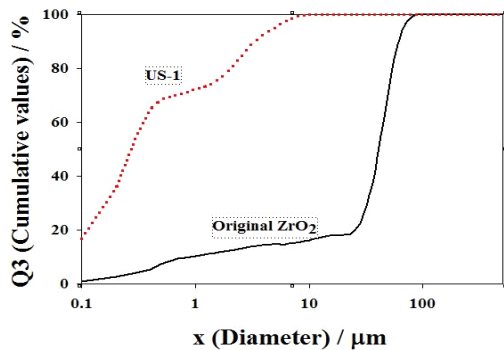


Fig. 11. Cumulated particle size diameter distribution of modified zirconia with UPS.

4. 결론

본 연구에서는 지르코니아의 수분산성을 향상시키기 위해 친수성기를 가지는 APS 및 UPS를 각 조건에서 가수분해를 한 후 마이크로지르코니아와의 축합반응을 통해 친수성 지르코니아를 제조한 후 물에 대한 분산성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. APS를 pH의 조건을 변화시켜 가수분해한 후 지르코니아와의 축합반응을 통해 표면

개질된 지르코니아를 제조하여 그의 물에 대한 분산성을 확인한 결과 염기성에서 개질된 경우가 분산이 좋을 것이라는 예상과는 달리 중성에서 더 우수하였다.

2. 표면 상태를 확인해 본 결과 염기성 조건일 때 가수분해된 APS의 축합 반응속도가 너무 빨라져 입자들 간의 가교가 일어나 오히려 수분산성을 저하하는 결과를 보였다.
3. APS로 개질된 지르코니아는 SEM 분석결과 중성 조건인 경우 표면이 매우 매끄러웠으며, 염기성인 경우는 뭉친 형태를 나타내었다. 아민기의 도입은 ninhydrin 반응 및 FT-IR ATR spectrum을 통하여 확인하였다.
4. 0.5~2.0% 농도의 UPS로 pH 5의 산성조건에서 표면 개질된 지르코니아는 모든 경우 물에 대한 분산성이 매우 좋음을 알 수 있었다. 또한, 개질 과정 중 중간 입자의 크기가 500 nm 정도로 감소하였음도 확인하였다.
5. 결론적으로, UPS를 이용한 마이크로지르코니아 개질 공정을 활용한다면 마이크로무기산화물 입자의 표면개질과 나노화를 동시에 진행시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2015년 산업통상자원부 경제협력권 산업육성사업(지역주도형 R&D)의 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. H. J. Noh, J. K. Lee, D. S. Seo and K. H. Hwang, Preparation of Zirconia Nanocrystalline Powder by the Hydrothermal Treatment at Low Temperature, *J. Kor. Cer. Soc.*, **39**(3), 308-314 (2002).
2. C. H. Han and S. J. Kim, Preparation of Nano-sized Zirconia Powders by the Impregnation Method, *J. Kor. Cer. Soc.*, **49**(5), 454-460 (2012).
3. H. Yoon, M. Y. Shin and J. J. Ahn, Properties of Yttria Partially Stabilized Zirconia Nano-Powders Prepared by Coprecipitation Method, *J. Miner. Soc. Korea*, **19**(2), 81-88 (2006).
4. H. Yoon, C. S. Park, M. Y. Shin and J. J. Ahn, A Study on Characterization and Synthesis of Nano-sized Zirconia Powders, *Petrological Society of Korea and Mineralogical Society of Korea*, 48-52 (2004).
5. B. H. Kim, K. Hong and D. W. Shin, A study on the Improvement of Oxidation and Corrosion Resistance of Stainless Steel by Sol-Gel Ceramic Coating; (1) Synthesis of Zirconia Sol and Fabrication of Its Thin Film, *J. Kor. Cer. Soc.*, **31**(9), 1060-1068 (1994).
6. H. J. Lee, T. N. Kim, S. C. Bea, M. W. Go and J. K. Ryu, Hydrothermal Synthesis and Mechanical Characterization of ZrO_2 by Y_2O_3 Stabilizer Contents, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(10), 518-523 (2010).
7. H. J. Lee, M. W. Go and T. N. Kim, Hydrothermal Synthesis and Mechanical Characterization of 3mol% Y_2O_3 - ZrO_2 by Urea Contents, *Kor. J. Mater. Res.*, **21**(8), 425-431 (2011).
8. G. G. Hong and H. L. Lee, Properties of Al_2O_3 -15v/o ZrO_2 (+3m/o Y_2O_3) Powder Prepared by Co-Precipitation Method, *J. Kor. Cer. Soc.*, **26**(2), 210-220 (1989).
9. Fujifilm Cor., U. S. Patent Appl. 20160118253 (2016).
10. Asahi Glass Co., U. S. Patent Appl. 20160096975 (2016).
11. DAI NIPPON PRINTING Co.. United States Patent Application 20160103262
12. T. Meng, R. Xie, X-J. Ju, C-J. Cheng, S. Wang, P-F. Li, and et al., Nano-structure Construction of Porous Membranes by Depositing Nanoparticles for Enhanced Surface WettAbility, *J. Membrane Sci.*, **427**, 63-72 (2013).
13. R. S. Faibish, and Y. Cohen, Fouling-resistant Ceramic-supported Polymer Membranes for Ultrafiltration of Oil-in-water Microemulsions, *J. Membrane Sci.*, **185**, 129-143 (2001).
14. P. Klonos, I. Y. Sulym, K. Kyriakos, I. Vangelidis, S. Zidropoulos, D. Sternik, M. V. Borysenko, A. Kyritsis, A. Deryło-Marczewska, V. M. Gun'ko, and P. Pissis, Interfacial phenomena in core-shell nanocomposites of PDMS adsorbed onto low specific surface area fumed silica nanooxides: Effects of surface modification, *Polymer*, **68** (2015) 158-167.
15. L-H. Zhang, L-J. Gao, and X-Q. Li, Experimental Research on Chemical Modification for Nano Zirconia Surface, *Hydrometallurgy of China*, **31**(3), 184-186 (2012).
16. L-H. Zhang, L-J. Gao, and X-Q. Li, Research on Stability of Aqueous Disperse System of Nano Zirconia Modified by Adipic Acid, *Hydrometallurgy of China*, **32**(3), 194-196(2013).