

Colloidal silica와 Trimethoxysilane으로 합성된 졸겔 코팅제 물성연구

강동필, 박효열, 안명상, 이태희, 명인혜, 이태주

한국전기연구원

Properties of Sol-Gel Coating Materials Synthesized from Colloidal Silicas and Trimethoxysilane

Dong-Pil Kang, Hoy-Yul Park, Myeong-Sang Ahn, Tae-Hui Lee, In-Hye Myung and Tae-Ju Lee

Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract

CS와 실란의 반응시 생성된 실란올들이 동종간의 반응에 비하여 실리카 표면과의 반응이 진행되는 효과에 따라서, 그리고 실란들의 종류에 따라 경화밀도와 재료특성이 상당히 달라지게 된다. 본 논문에서는 CS/MTMS 졸반응에서 CS의 종류, CS/MTMS의 함량비, 졸의 반응시간 등을 인자로 하여 졸들을 합성하고 겔화된 도막의 물성들을 조사하였다. 그 결과 MTMS의 함량과 비례하여 친수성은 증가하고 표면조도는 나아지는 것을 알 수 있었고 반응시간에 비례하여 친수성은 감소하고 표면조도는 안 좋아지는 것을 알 수 있었다. 그리고 내열성은 MTMS의 함량이 적을수록 좋은 결과를 나타내었다.

Key Words : sol-gel, coating material, colloidal silica, methyltrimethoxysilane

1. 서 론

알콕시 실란들 또는 colloidal silica(CS)와 알콕시 실란들은 산성 촉매하에서 가수분해 및 축합반응이 진행되어 continuous liquid phase인 졸상을 거쳐 겔상의 고체재료가 된다[1]. 즉, 물이나 알콜에 안정하게 분산된 나노입자의 CS들은 3 또는 4가의 알콕시 실란들과 졸겔반응을 거쳐 유리질에 가까운 유무기 복합재료가 되는데, 이와 같은 겔 재료는 500℃까지 안정하고 투명성과 코팅성을 가지고 있어 표면 개질 및 보호용의 코팅제 또는 바인더 소재로 이용되고 있다.

실란들로 구성된 졸들이 겔화 되었을 때 쉽게 깨어지는 문제점이 있어 소재적 특성이 우수하여도 응용분야가 상당히 제한적이다[2]. 이것은 축합반응을 통하여 겔화되는 과정에 수분이 탈리되면서 많은 부피축소가 일어나며 생성된 겔 재료가 지나치게 딱딱하여 외부 충격에 대한 흡수능력이 부족하기 때문이다.

CS와 실란의 반응시 생성된 실란올들이 동종간의 반응에 비하여 실리카 표면과의 반응이 진행되는 효과에 따라서, 그리고 실란들의 종류에 따라 경화밀도와 재료특성이 상당히 달라지게 된다[3].

본 논문에서는 CS와 methyltrimethoxysilane(MTMS)의 졸반응에서 CS의 종류, CS/MTMS의 함량비, 졸의 반응시간 등을 인자로 하여 졸들을 합성하고 겔화된 도막의 물성들을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 합성장치

CS는 (주)유니캡사의 Ludox HSA(고형분 : 30%, particle size : 12nm, pH : 3.5~5)와 날코사의 Nalco 2327(고형분 : 30%, particle size : 20nm, pH : 9.3), 그리고 MTMS는 Toshiba의 TSL 8113을 사용하였다. 반응용매로는 isopropyl alcohol(IPA, Oriental), 액성 조절용 촉매로는 acetic acid(AA, 동양화학)를 사용하였다. 졸을 합성하는

데 이용된 장치는 온도제어와 교반 속도 조절이 가능한 반응조를 사용하였다.

2.2 코팅액의 제조와 필름의 형성

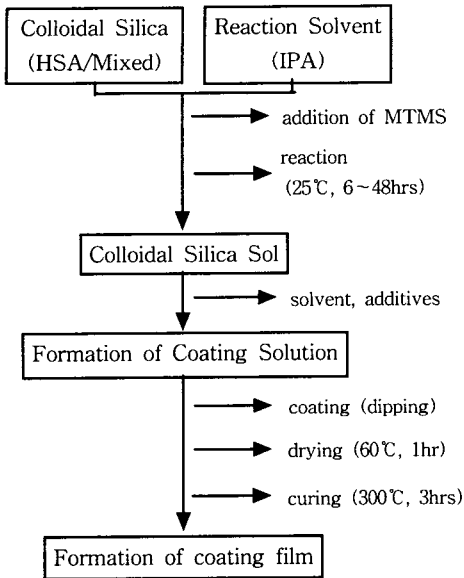


그림 1. 코팅필름의 형성.

단독 CS(HSA)와 혼합 CS(HSA, 80wt%/2327, 20wt%)의 100에 대하여 MTMS의 량을 50, 75, 100, 125wt%의 네 가지로 비를 달리하여 합성하였다. CS 100에 반응용매로서 IPA를 40ml를 첨가하여 약 30분간 교반한 후 MTMS를 가하여 300rpm, 25°C조건에서 6, 12, 24, 48시간씩 반응하여 졸을 제조하였다.

코팅 필름은 slide glass 표면에 dip coater를 이용하여 4cm/min 속도로 상승시키면서 제조하였다. 코팅된 샘플은 60°C에서 건조하였으며 300°C에서 가열 경화하였다. 졸의 합성조건과 코팅시의 특징들을 표 1에 나타내었다.

2.3 특성 실험

2.3.1 발수성의 측정

Dynamic Contact Angle Meter(Surface and Electro-Optics사)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 적가한 물의 량은 10 μ l이었으며 적가 10초 후에 접촉각을 측정하였다. MTMS의 첨가량과 반응시간이 다른 시편들에 대한 접촉각을 측정하여 각 코팅필름의 발수성을 비교하였다.

표 1. MTMS 조성과 반응조건.

Species	MTMS ^a	Time (hr)	Formation of coating film
CM50- 6	50	6	rolled edge
CM50-12		12	rolled edge
CM50-24		24	transparence
CM50-48		48	transparence
CM75- 6	75	6	rolled edge, rough
CM75-12		12	rolled edge
CM75-24		24	transparence
CM75-48		48	transparence
CM100- 6	100	6	rough
CM100-12		12	transparence
CM100-24		24	transparence
CM100-48		48	transparence
CM125- 6	125	6	rough
CM125-12		12	transparence
CM125-24		24	transparence
CM125-48		48	transparence

^a volume ratio of MTMS versus CS 100

2.3.2 Roughness의 측정

Roughness는 Alpha-step 500 surface profiler를 사용하여 scan length 2000 μ m, vertical range/resolution : 300 μ m/25A, scan time : 10sec, scan speed : 20 μ m/s, sampling rate : 50Hz의 조건으로 코팅시편에 대하여 측정되어졌다. Ra값은 다섯 번 측정된 값을 평균하여 얻었다.

2.3.3 내열성의 측정

48시간 반응시킨 졸을 알루미늄 foil에 코팅하여 상온에서 건조시킨 후 TGA(Dupont사)를 사용하여 20°C/min으로 승온하면서 측정하였다. TGA의 측정값으로부터 CS 대비 MTMS의 비에 따른 코팅 물질의 분해온도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 발수성의 측정

CS로 HSA만을 사용한 졸에서 반응시간이 6시간, 12시간의 경우 125를 제외한 MTMS 함량과 무관하게 안정된 접촉각을 보인다 반응진행으로 인한 졸의 소수성 증가와 표면조도 변화로 인하여 접촉각의 변화가 예상되었고, 낮은 반응시간은 거의 변화가 보이지 않았지만 24시간을 지나면서 확

연히 접촉각의 증가를 관찰할 수 있다. MTMS 함량에 따른 변화는 MTMS의 함량이 증가할수록 접촉각은 낮아지는 경향이 있다. 이 경향은 6시간, 48시간에 어느 정도 뚜렷하게 나타나고 있다. MTMS가 가장 높은 125인 경우 반응초기의 접촉각이 낮게 나오며, 특히 MTMS가 가장 적은 50의 경우 반응시간이 길어지면 접촉각이 높아지는 특징을 보였다

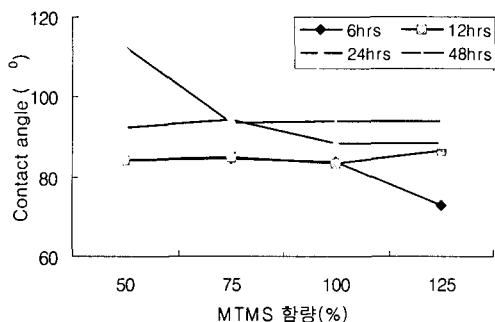


그림 2. Colloidal silica HSA를 사용하였을 때, 반응시간과 MTMS 함량에 따른 접촉각.

혼합 CS계의 반응 졸은 MTMS의 함량 의존성이 별로 없이 모든 함량의 sol의 접촉각이 상당히 안정되어 있으며 반응시간이 짧은 졸들이 더욱 안정된 표면물성을 보였다. 반응 시간이 길어지면 접촉각이 약간씩 증가하는 양상을 보이며 24시간 이후에는 접촉각의 차이가 확연히 드러나고 MTMS가 CS의 표면에 효과적으로 반응하여 대체로 안정된 균일상을 보이고 있다.

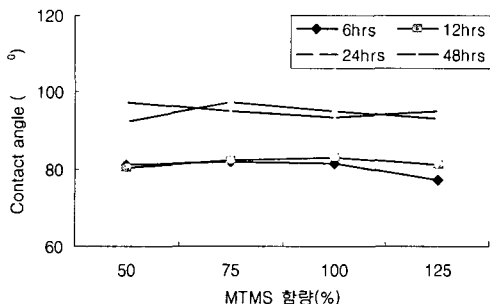


그림 3. Mixed colloidal silica를 사용하였을 때 반응시간과 MTMS 함량에 따른 접촉각.

3.2 Roughness의 측정

박막코팅재료에서 표면조도는 재료를 구성하

는 성분들의 균질성에 크게 영향을 받는 것으로 되어있다. CS표면은 친수성이고 MTMS나 이것으로부터 만들어지는 silsesquioxane들은 소수성을 갖는데 이들 재료들간의 interface binding의 정도는 CS 친수성의 소수성화에 결정적으로 기여한다. 다만 졸이 유리 표면에 코팅될 때 졸 용액에서 친수성이 강한 MTMS나 이것들의 반응물들보다는 CS에 바인딩이 적게 된 것들이 유리표면에 먼저 접근할 것으로 보인다. 6시간 반응시킨 경우 MTMS의 첨가량에 따라 표면조도 변화가 심한 것으로 보아 졸 재료들 간에 불균일상이 존재하는 것으로 보이며 12시간정도 반응시켜도 MTMS의 함량이 아주 많은 조성에서는 약간의 불균일상이 존재하는 것으로 보인다. 12시간 반응된 상태는 최외각 재료 조성이 어느 정도 안정된 것으로 보이며 MTMS의 양이 많을수록 접촉각이 높은 것으로 나타나고 있다. 24시간 이후는 코팅표면의 조도는 상당히 안정되어 있음을 볼 수 있다.

혼합 CS계에서 MTMS의 함량이 낮은 50, 75의 경우 반응 초기에도 우수한 표면조도를 유지하는 것을 알 수 있고 MTMS 함량이 높을수록 표면조도가 불안정하면서 반응시간과 더불어 약간씩 증가하는 경향을 보였다. HSA 단일계에 비해서 혼합계가 MTMS가 50, 75로 낮은 경우 표면조도와 균질성이 우수하였다.

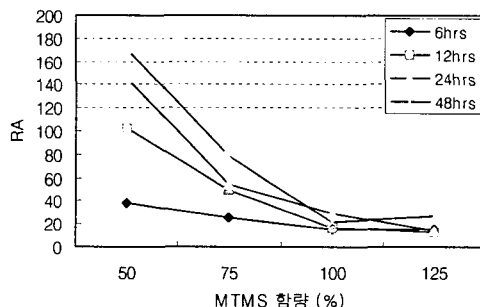


그림 4. Colloidal silica HSA를 사용하였을 때, 반응시간과 MTMS함량에 따른 RA값.

3.3 내열성

TGA를 이용한 내열성의 측정결과 550°C까지는 분해 없이 잘 견디고 50%의 경우 600°C까지 분해 없이 잘 견디는 것으로 결과가 나왔다. 800°C 이상에서도 15%정도의 손실만을 가진다. 함량에 따른 비교를 하면 50%가 가장 오래 견디고 가장 손실량이 적게 나타났다.

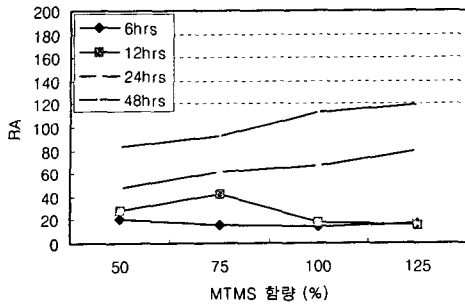


그림 5. Mixed Colloidal silica를 사용하였을 때, 반응시간과 MTMS함량에 따른 RA값

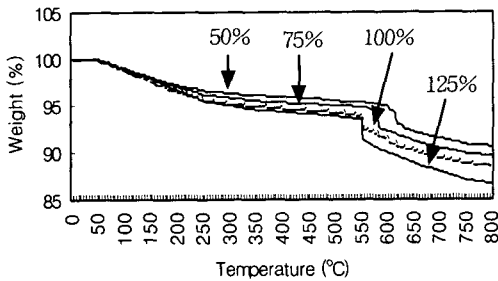


그림 6. 반응 48시간에서 단일 Colloidal silica HSA의 MTMS 함량에 따른 TGA.

4. 결론

단일계의 경우 MTMS의 함량이 증가할수록 친수성이 감소하고 표면조도는 좋아진다. 그리고 반응시간이 증가함에 따라서 친수성은 증가하고 표면조도는 나빠지는 경향이 있다. 혼합계의 경우 MTMS의 함량이 증가해도 친수성은 거의 변화가 없고 표면조도는 나빠지는 경향이다. 그리고 반응시간이 증가함에 따라 친수성은 감소하고 표면조도는 나빠지는 경향이다. 내열성은 MTMS의 함량이 낮을수록 더 오래 견디고 손실량은 더 적게 나타났다..

참고 문헌

- [1] Kim M.S, Jo N.J, "Coating of Methyltriethoxysilane-Modified Colloidal Silica on Polymer Substrates for Abrasion Resistance", J Sol-Gel Science and Technology, Vol. 24, p. 175-180, 2002.
- [2] Kim S.I, Kim G.Y, "Optimum Synthesis and

Characterization of Precursor Solution for a Hard Coating Silica Film Prepared by Sol-Gel Process", Bull. Korean Chem. Soc, Vol. 21, No. 8, p.817-821, 2000.

- [3] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie, "sol gel processing of silica", J Non-Crystalline Solid, Vol. 87, p.185-198, 1986.