

CS/TMOS/MTMS에 의한 졸겔반응 코팅제 특성 연구

명인혜, 강동필, 박효열, 안명상, 이태희, 이태주

한국전기연구원

Properties of Sol-Gel Materials Synthesized using CS/TMOS/MTMS

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

Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract

CS HSA, 1034A와 TMOS, MTMS 실란 간의 졸겔 반응조건이 코팅도막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 CS종류, CS 대비 TMOS/MTMS의 함량비, 반응시간 등을 달리하여 졸을 합성하고, 합성된 졸을 slide glass에 코팅한 후 300℃에서 경화시킨 도막의 특성들을 조사하였다. CS 대비 MTMS의 함량 증가와 더불어 접촉각이 증가할 것으로 예상되지만 CS의 종류, 실란함량, 반응시간 등에 따라 증가하는 모양은 상당히 차이가 있었고 HSA CS계 보다는 1034A CS계로 제작된 도막에서 MTMS 함량과 접촉각과의 상관성이 다소 우수하였다. 표면거칠기는 HSA CS계인 경우에 반응시간과 MTMS 함량에 따라 민감하게 변했지만 1034A CS계에서는 HSA계의 졸에 비해 표면 거칠기가 향상되어 반응시간과 MTMS 함량의 조건에 영향을 받지 않고 표면조도와 균질성이 우수하였다.

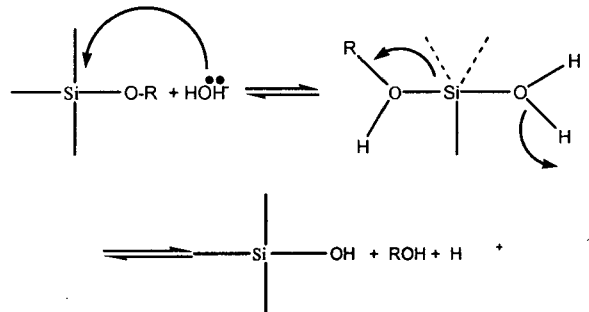
Key Words : sol-gel, colloidal silica, tetramethoxysilane, methyltrimethoxysilane

1. 서론

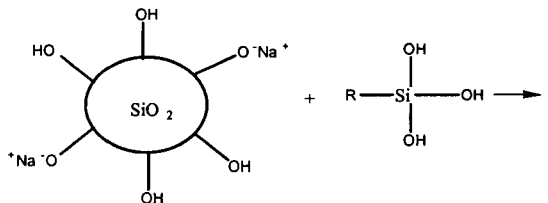
물이나 알콜에 안정하게 분산된 나노 입자의 colloidal silica(CS)와 3 또는 4가의 알콕시 실란들과 함께 졸겔 반응을 시키면 유리질에 가까운 유기 복합재료가 되어 코팅막의 경도, 내후성, 후막 코팅성 등이 향상되며, 겔화된 재료는 500℃ 이상에서도 안정하고 투명하여 표면 개질 및 보호용의 코팅제 또는 바인더 소재로 이용되고 있다.

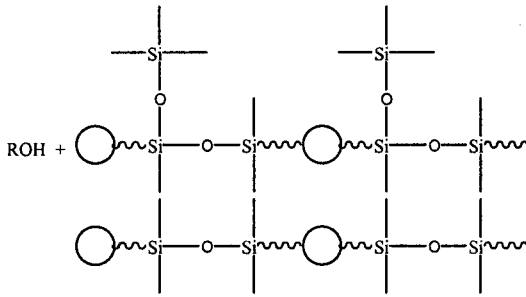
졸겔 반응에 영향을 미치는 인자로는 pH, 반응 온도와 시간, 용질농도, 촉매종류와 농도 등이 있으며, 수반되는 hydrolysis와 condensation의 반응 개념은 다음과 같다[1, 2].

- Acid catalyzed alkoxy silane hydrolysis



- Colloidal silica와 hydroxysilane의 condensation





실란들이 산성조건 하에서 실란올로 가수분해되고 축합반응을 거쳐 silsesquioxane이 만들어지는 동종간의 반응에 비하여 실리카 표면과의 반응이 어느 정도 효과적으로 진행되는냐에 따라서, 그리고 실란에서 methyl기를 가진 3가인 MTMS(methyltrimethoxysilane)와 methyl기가 없는 4가인 TMOS(tetramethoxysilane)의 비율을 어떻게 하느냐에 따라 졸 용액의 표면에너지가 상당히 다르게 된다[3]. 실리카는 단지 표면에서 화학적으로 반응할 뿐이며 부피축소는 실란올의 축합반응에 의해 발생하므로 실리카의 함량에 따라 겔화될 때 부피축소정도는 상당히 차이가 난다.

본 연구에서는 CS들의 종류 및 CS/TMOS에 대한 MTMS의 함량비, 졸의 반응시간 등을 인자로 하여 졸들을 합성하고 겔화된 도막의 특성들을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 합성장제

CS는 (주)유니캡사의 Ludox HSA(고형분 : 30%, particle size : 12nm, pH : 4.2)와 날코사의 Nalco 1034A(고형분 : 34%, particle size : 20nm, pH : 2.8)를 이용하였다. 실란은 MTMS(Toshiba, TSL 8113)와 TMOS(Toshiba, TSL 8114)를 합성에 사용하였고 용매로는 ethanol(EtOH, Samchun)을 사용하였다. 졸을 합성하는데 이용된 장치는 온도제어와 교반속도 조절이 가능한 반응조를 이용하였다.

2.2 코팅졸 및 필름의 제작

단독 CS계로서 HSA계와 1034A계로 나누어 실험을 행하였다. 각 CS계 100%에 대해서 1단계로 TMOS 30%와 EtOH 30%를 주입하고 5시간 동안

반응 후, 2단계로 MTMS 60, 80, 100, 120% 비로 달리하여 순차적으로 주입하여 6, 24, 48, 72 시간씩 반응시켜 졸을 제조하였다. 반응은 20°C 온도조건에서 300rpm 교반속도로 진행되어졌다.

코팅 필름은 slide glass 표면에 dip coater를 이용하여 4cm/min 속도로 하강-상승시키면서 제조하였다. 코팅된 샘플은 60°C에서 1시간 동안 건조하였으며 300°C에서 3시간 동안 가열 경화하였다.

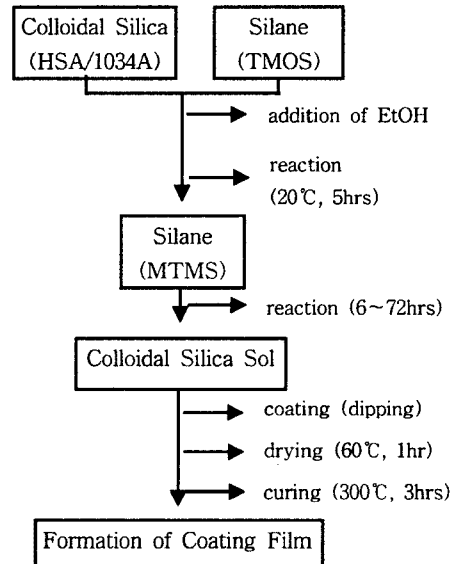


Figure. 1. Schematic representation of coating films.

2.3 도막특성 실험

2.3.1 접촉각 측정

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

2.3.2 Roughness 측정

표면의 평균조도 (Ra)는 alpha-step 500 surface profiler를 사용하여 scan length 2,000 μ m, vertical range/resolution : 300 μ m/25A, scan time : 10sec, scan speed : 20 μ m/s, sampling rate : 50Hz의 조건으로 코팅시편에 대하여 측정되었다. Ra 값은 다섯 번 측정된 값을 평균하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각

CS로 HSA를 사용한 졸의 경우, 선행된 연구에서 실란으로 MTMS를 단독으로 사용한 경우보다 TMOS/MTMS를 사용하였을 때 TMOS에 의한 퍼짐성 향상의 기여로 표면에너지가 감소하여 전체적인 접촉각이 낮아졌다. MTMS 함량이 60, 80, 100, 120일 때, 반응시간이 6시간으로 짧은 경우 장시간 반응시킨 졸보다 졸반응이 미비하여 계면 반응에 참여할 MTMS의 양이 적어 입자들의 표면 처리된 상태가 크게 다른 것들이 공존함으로써 불안정하게 높은 접촉각을 나타내고 있다. MTMS의 함량이 60에서 80으로 증가하여 실란의 양이 증가되면 소수성의 증가로 접촉각이 상승하지만 80에서 120까지는 비교적 안정된 접촉각을 나타내었다. 반응시간이 24, 48, 72시간으로 점차 길어지면 졸반응의 진행으로 졸의 소수성 증가로 접촉각이 상승해야하나 표면조도의 거칠기 영향으로 접촉각 상승기여도가 상쇄되어 접촉각이 크게 감소하였다. 특히 MTMS 함량이 100, 120일 때, 반응시간이 48시간인 경우에는 접촉각이 낮았는데 이는 표면 거칠기 큰 저하에 의존하여 더 크게 기여 받고 있는 것으로 추정된다.

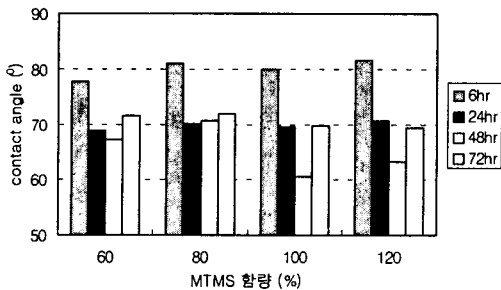


Figure 2. CS HSA/TMOS/MTMS 반응에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 젤화된 코팅막의 접촉각.

CS로 1034A를 사용한 졸의 경우, HSA를 사용한 경우보다 전체적인 접촉각이 85도 이상으로 커진 것을 확인할 수 있다. HSA를 사용할 경우에는 pH 반응조건이 4.2이고 1034A를 이용한 경우에는 2.8이었다. pH가 낮을 경우, CS와 실란의 혼합 시 열 발생량이 다소 많아 용해열이 초기반응속도를

다소 빠르게 하는데 영향을 줄 것으로 예상되고, 즉 1034A를 사용할 경우, HSA를 사용할 때 보다 전체적인 반응속도가 빨라짐으로써 소수성의 기여가 향상되므로 접촉각이 상승된다. MTMS 함량증가와 더불어 소수성의 증가로 접촉각이 상승하고 있고 전체적인 접촉각이 안정된 형태를 보이며 일관된 경향의 접촉각 양상을 보인다. MTMS 함량이 100, 120일 때, 반응시간이 48시간인 경우에는 접촉각이 HSA를 사용한 졸보다 접촉각이 크게 상승하였는데 HSA를 사용한 졸의 경우보다 1034A를 사용하였을 때 코팅 표면의 향상으로 표면조도의 영향은 크게 작용하지 않은 것으로 추측된다.

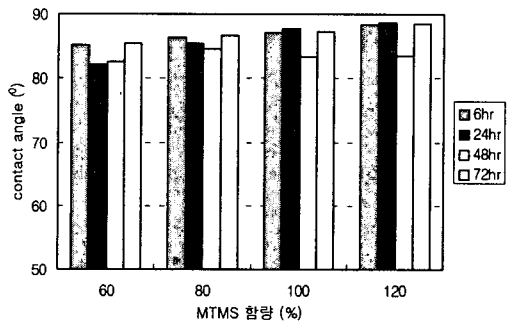


Figure 3. CS 1034A/TMOS/MTMS 반응에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 젤화된 코팅막의 접촉각.

HSA와 1034A를 사용한 졸을 소수성과 표면조도와의 상관성으로 접촉각 양상을 살펴보았는데 1034A를 사용한 졸의 경우 적절한 소수성의 형성과 표면조도의 향상과 더불어 반응계에서 실란과 CS와의 계면반응이 효과적으로 진행되어 대체로 안정되고 균일한 반응상이 되는 것으로 추정된다.

3.2 Roughness

HSA 반응계에서는 MTMS의 함량이 60, 80%로 낮을 때는 반응시간이 길수록 표면조도가 나빠졌지만 60%에서 80%로 MTMS 함량이 증가할 때 표면조도가 나아졌다. MTMS 함량이 100, 120%로 많을 때도 48, 72시간의 장시간 반응에서 표면조도가 아주 좋지 않았지만 MTMS 함량이 100%일 때 24시간 반응에서 표면 조도가 아주 우수하였다. MTMS의 첨가량이 60%인 경우는 반응시간에 따

라 표면조도가 심하게 변하는 것으로 보아 계면반응에 참여할 MTMS의 양이 적어 입자들의 표면처리된 상태가 크게 다른 것들이 공존하는 것으로 보이며, MTMS의 함량이 120%로 아주 많은 반응계에서는 반응시간이 길어지면 입자간의 축합반응이 일어나 고분자화가 진행되는데 이렇게 된 것일수록 코팅 시 균일한 도막을 이루는데 불리해지고 실험결과도 약간의 조도증가가 관찰되고 있다. 즉 반응시간이 길어지면 CS표면에 실란의 반응이 진행되면 표면 처리된 입자들끼리 계속 축합반응이 진행되어 시간이 길어질수록 표면처리가 잘 된 큰 입자로 성장하여 퍼짐성이 나빠지며 균일한 도막형성이 안 되는 것으로 보인다. 이와 같은 현상은 HSA를 사용한 반응에서 더욱 두드러지게 나타났다.

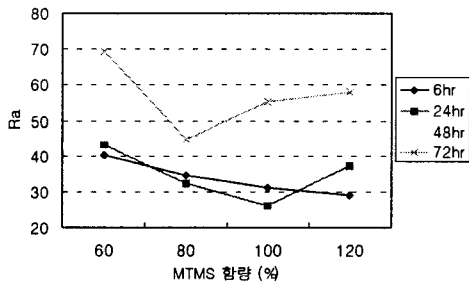


Figure 4. CS HSA/TMOS/MTMS를 사용하였을 때, 반응시간과 MTMS함량에 따른 Ra값.

MTMS 함량과 졸의 반응시간에 민감하게 변화하는 HSA계의 표면조도에 비해 1034A CS계에서는 반응시간과 MTMS 함량의 조건에 영향을 받지 않고 표면조도와 균질성이 우수하였다.

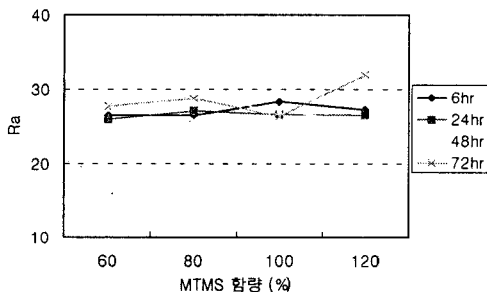


Figure 5. CS 1034A/TMOS/MTMS를 사용하였을 때 반응시간과 MTMS함량에 따른 Ra값.

4. 결론

CS HSA, 1034A와 TMOS, MTMS 실란 간의 졸겔 반응조건이 코팅도막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 CS 종류, CS 대비 TMOS/MTMS의 함량비, 반응시간 등을 달리하여 졸을 합성하고, 합성된 졸을 slide glass에 코팅한 후 300°C에서 경화시킨 도막의 특성들을 조사하였다.

CS 대비 MTMS의 함량 증가와 더불어 접촉각이 증가할 것으로 예상되지만 CS의 종류, 실란함량, 반응시간 등에 따라 증가하는 모양은 차이가 있었다. HSA CS계 보다는 1034A CS계로 제작된 도막에서 MTMS 함량과 접촉각과의 상관성이 다소 우수하였다. 표면거칠기는 HSA CS계인 경우에 반응시간과 MTMS 함량에 따라 민감하게 변했지만 1034A CS계에서는 HSA계의 졸에 비해 표면 거칠기가 향상되어 반응시간과 MTMS 함량의 조건에 영향을 받지 않고 표면조도와 균질성이 우수하였다.

졸겔 하드코팅재 제조에서 CS 종류와 CS 종류에 따른 CS/실란 함량비 선택은 중요하고 졸의 반응시간을 적절히 조절하는 것 또한 중요한 기술이다.

참고 문헌

- [1] D. Satas and A. Tracton, "Coatings technology handbook", 2nd Ed, Chapman and Hall, 1990.
- [2] S. E. Yoon and H. G. Woo, "자외선 경화형 유기/무기 복합코팅에 의한 폴리카보네이트의 내마모성 향상연구", Polymer(Korea), Vol. 24, No. 3, p. 389, 2000.
- [3] M. A. Fanovich and S. A. Pellice, "Organic-inorganic hybrid materials based on silses-quioxane derived from (3-Methacryloxypropyl) trimethoxysilane and their blends with vinyl ester resins", J. Sol-Gel Science and Technology, Vol. 23, p. 45, 2002.