

졸-겔법에 의한 PVA/Silica 하이브리드 필름의 제조 및 특성

김태형 · 이진화 · 이동규

충북대학교 공업화학과
(1999년 11월 22일 접수 ; 1999년 12월 3일 채택)

Properties and Preparation of PVA/Silica Hybrid Films by Sol-Gel Method

Tae-Hyoung Kim · Jin-Hwa Lee · Dong-Kyu Lee

Dept. of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l Univ., 361-763 Korea
(Received November 22, 1999 ; Accepted December 3, 1999)

Abstract : Transparent films were prepared using the sol-gel process by mixing TEOS with PVA solution that was solved in EtOH and distilled water homogeneously. HCl, CH₃COOH and NH₄OH were used as catalysts of the sol-gel process, and for improving the flexibility of films glycerol was used as plasticizer. In case of each catalyst, transparency and tensile strength were increased, and glass transition temperature (T_g) was shifted to higher temperature with increasing TEOS ratio. Also, in case of adding the plasticizer, the flexibility of films was increased. On the contrary, transparency, thermal stability and tensile strength were decreased with increasing HCl and NH₄OH ratio. Also, the range of being made of film type was expanded when CH₃COOH was used than HCl and NH₄OH.

I. 서론

생활에서 재료의 사용이 점점 증가됨에 따라 보다 좋은 성능을 갖는 고기능성 세라믹 재료의 필요성이 증가되고 있는데, 이를 충족시키고자 마이크로 단위의 복합체 대신에 유기-무기 재료를 분자수준에서 복합화 하여 새로운 성능을 갖을 수 있는 재료의 개발을 위한 연구가 끊임없이 진행되고 있다.¹⁾

1980년대 초에 개발되어 최근에 활발히 연구 및 발전되고 있는 졸-겔 법에 의한 유-무기 하이브리드 재료는 ORMOSIL(Organically Modified Silicate), ORMOCER (Organically Modified Ceramic), CERAMER(Ceramic Polymer), POLYCERAM (Polymer Ceramic) 등으로 불리어지면서 다양한 분야에 응용되고 있고, 계속해서 새로운 소재의 개발연구가 진행되고 있다.²⁾ Tetraethoxysilane(이하 TEOS) 혹은 Tetramethoxysilane(이하 TMOS)와 같은 실리콘 알콕사이드를 산 또는 염기촉매 하에서 가수분해와 중축합반응을 하여 실리카를 생성하는 이른바 졸-겔 공정은 저온에서 세라믹을 합성하는 새로운 기술인데, 이와 같은 졸-겔법을 사용하

면 열에 약한 유기화합물과 세라믹을 하이브리드화(hybridization)하는 것이 가능해진다. 대다수의 유기-무기 하이브리드는 화학적 결합을 통한 하이브리드인데, 이것은 Si-C 결합을 통해 직접 결합되는 물질도 포함한다. 공유결합에 의해 결합되지 않는 나머지를 일컬어 물리적 하이브리드라고 칭하는데, 이것은 수소결합을 통해서 연결성을 갖는다.^{3,4)}

유기고분자를 TEOS와 같은 실리콘 알콕사이드와 하이브리드화 시키면, 수소결합과 공유결합에 의해 상용성을 갖게 되고, 강도뿐만 아니라 유리전이온도를 상승시킨다.⁵⁾ 최근에, 유기성분으로 polydimethylsiloxane, poly(ethylene oxide), polyoxazoline, polyimide 등을 사용하여 실리카와 같은 무기성분과 하이브리드화 시키는 연구가 계속해서 진행되고 있다. 무기성분으로는 실리카 뿐만 아니라, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 등도 많이 사용되고 있다. 이러한 하이브리드는 투명성이 우수하고, 유연성, 내마모성 및 내찰상성이 우수하므로, 광학소재, 도료, 코팅, 전자재료, 산소차단막, 생체적합성 소재 및 다공질체 등에 응용이 가능하다.⁶⁾

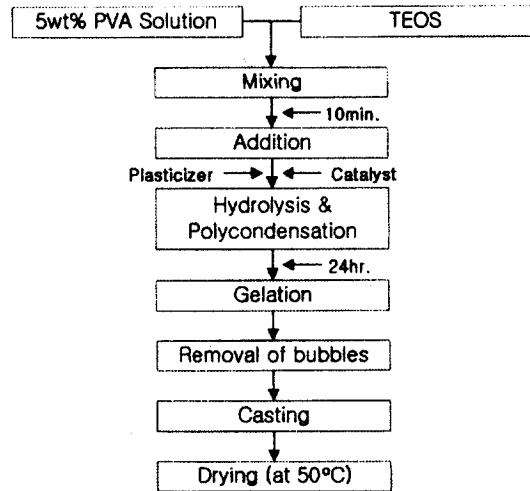
본 논문에서는 유기성분으로 Polyvinylalcohol (PVA)을, 무기성분으로 TEOS를 사용하여 투명한

필름을 제조하고 기존의 물성과 비교를 위하여 물리적 성질인 신장율과 인장강도를 측정하였고, 열적 성질변화를 관찰하기 위해 열중량분석인 TGA와 열시차분석인 DSC 분석을 하였으며 투명도를 조사하기 위해 Hazemeter를 사용하였다.

II. 실험

II-1. 출발물질

출발 유기성분으로 Yakuri Pure Chemicals Co.의 분자량 60,000정도의 PVA를 사용하였고, 무기성분으로는 Aldrich Chemical Co.의 TEOS를 정제없이 사용하였다. 증류수와 Samchun Pure Chemical Co.의 에탄올을 공용매로 사용하였고, 촉매로는 Osaka Inc.의 염산과 Shinyo Pure Chemicals Co.의 초산, 그리고 Mallinckrodt Co.의 수산화암모늄을 사용하였다. 또한, PVA의 가스제로 Tedia Co.의 글리세롤을 사용하였다.



Scheme 1. Procedure of film preparation.

II-2. 실험방법

전체적인 실험과정을 Scheme 1에 간단히 요약했

Table 1. Experimental Conditions of The Materials.

Samples	5wt% PVA solution	TEOS	HCl	Acetic acid	NH ₄ OH	Glycerol
PVTE-1	100	-	-	-	-	-
PVTE-2	80	20	-	-	-	-
PVTE-3	70	30	0.5	-	-	-
PVTE-4	60	40	-	-	-	-
PVTE-5	50	50	-	-	-	-
PVTE-6	70	30	-	-	-	10
PVTE-7	70	30	-	-	-	20
PVTE-8	70	30	0.5	-	-	30
PVTE-9	70	30	-	-	-	40
PVTE-10	70	30	-	-	-	50
PVTE-11	80	20	-	-	-	-
PVTE-12	70	30	-	-	-	-
PVTE-13	60	40	-	0.5	-	-
PVTE-14	50	50	-	-	-	-
PVTE-15	40	60	-	-	-	-
PVTE-16	30	70	-	-	-	-
PVTE-17	70	30	0.3	-	-	-
PVTE-18	70	30	0.5	-	-	20
PVTE-19	70	30	0.7	-	-	-
PVTE-20	70	30	0.9	-	-	-
PVTE-21	70	30	-	-	0.3	-
PVTE-22	70	30	-	-	0.5	-
PVTE-23	70	30	-	-	0.7	20
PVTE-24	70	30	-	-	0.9	-

* Nomenclature : PVTE stands for PVA and TEOS

는데, 먼저 공용매인 2차 증류수와 에탄올을 사용하여 균일한 5wt%의 PVA 용액을 제조한 다음, TEOS를 첨가하고 약 10분간 교반하였다. 그 다음, 용액에 촉매를 첨가하여 가수분해와 중축합반응을 시켰고, 유연성을 주기 위해 가스제를 첨가하였다. 그 후, 약 24시간 동안 겔화를 시킨 다음, 기포를 억제하기 위해 데시케이터 내에서 진공으로 기포를 제거하였다. 그 용액을 유리판 위에서 나이프캐스팅 방법으로 캐스팅을 수행한 다음, 50°C로 유지되는 진공건조기에 넣고 약 4일간 진공건조를 수행하여 투명하고 얇은 필름을 제조하였다. 전체적인 반응원료와 조성을 Table 1에 나타내었는데, 순수한 PVA 필름과의 비교를 위해 TEOS의 함량뿐만 아니라, 촉매의 종류와 함량 및 가스제의 양을 변화시켜 실험하였다.

II-3. 특성분석

인장강도와 신장율을 알아보기 위해, 10mm/min의 인장속도로 UTM(Model LR 30K, Lloyd Instruments) 분석을 수행하였고, 투명성을 알아보기 위해 Hazemeter(Model TC-H III, Tokyo Denshoku Co.) 분석을 행하였다. 또한, 열안정성을 알아보기 위해, 10°C/min의 승온속도로 상온에서 600°C까지의 범위에서 TGA(Model TA4100, TA Instrument) 분석을 하였고, 유리전이온도와 상용성을 알아보기 위해, 10°C/min의 승온속도로 DSC(Model 910S, Dupont Co.) 분석을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 하이브리드 필름

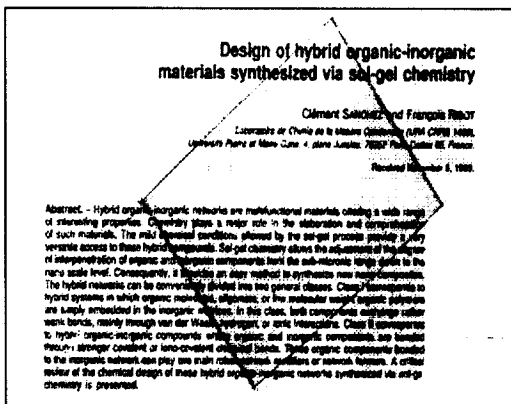


Fig. 1. Real appearance of prepared film.

최종적으로 제조한 하이브리드 필름에 대한 실제 모습이 Fig. 1에서 보여지는데, 모든 샘플에 대해 그림과 같이 투명성이 유지된다. 최종적으로 형성된 하이브리드의 구조에 대한 모식도에서는 실리카 망상구조에 의해 PVA 분자사슬이 둘러싸이고, 이 PVA 분자사슬은 그 망상구조에 침투되어지며, 이러한 현상은 유기성분과 무기성분 사이의 수소결합으로부터 발생하게 된다고 알려져 있다[7]. Fig. 1에서 나타난 필름의 투명성은 이 수소결합에 의한 것이고, 이 투명성으로부터 유기성분과 무기성분 사이의 혼화성(compatibility)을 확인할 수 있다.

III-2. 필름의 신장율 및 인장강도

가. 인장강도

염산과 초산촉매 하에서 TEOS의 증가에 따른 인장강도를 Fig. 2에 나타내었는데, TEOS의 함량이 증가함에 따라 보다 무기적인 특성 때문에 인장강

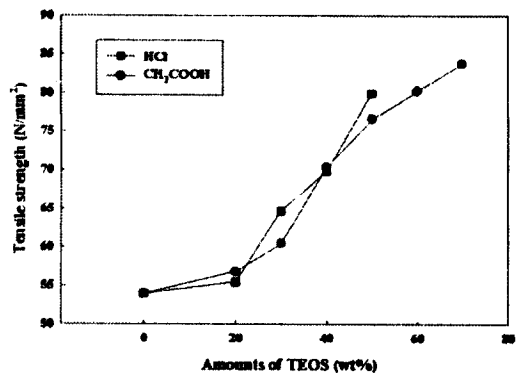


Fig. 2. Tensile strength of films containing 0.5mol HCl and CH₃COOH through increasing TEOS.

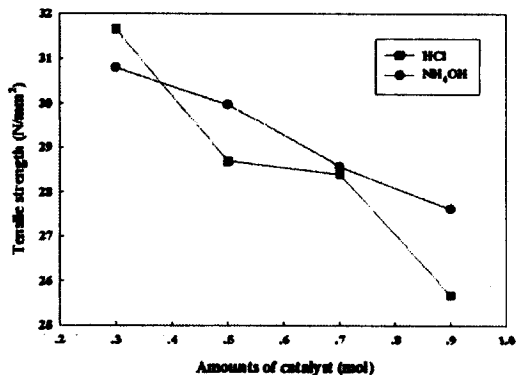


Fig. 3. Tensile strength of films containing 30wt% TEOS through increasing HCl and NH₄OH.

도는 증가하게 된다. 또한, 필름파쇄 현상이 발생되기 때문에, 염산촉매의 경우 TEOS는 50wt% 이하로 제한되었고, 초산촉매의 경우 70wt% 이하로 제한되었다. 이는 초산촉매 하에서 축합반응에 의해 실리카 망상구조가 보다 잘 생성되기 때문인 것으로 예상된다. 촉매증가에 따른 인장강도의 증감을 Fig. 3에 나타내었다. 산촉매와 염기촉매의 양이 증가함에 따라 가수분해 생성물이 많아지므로 유기성분과의 연결이 보다 증가하기 때문에 촉매함량의 증가에 따라 인장강도는 감소하게 된다.

나. 신장율

염산과 초산촉매 하에서 TEOS의 증가에 따른 신장율을 Fig. 4에 나타내었다. 신장율은 인장강도와는 반대의 현상이 나타나게 되는데, TEOS의 양이 증가함에 따라 그림에서 보는 바와 같이 신장율은 감소하게 된다. 또한, 촉매의 양이 증가함에 따라 유기성분과 연결할 수 있는 영역이 많아지게 됨으로써 보다 유기적인 성질을 띠므로 신장율은 증

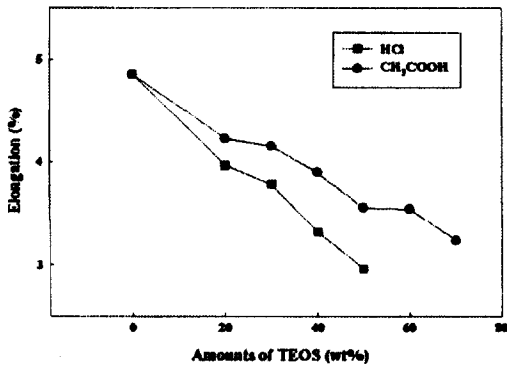


Fig. 4. Elongation of films containing 0.5mol HCl and CH₃COOH through increasing TEOS.

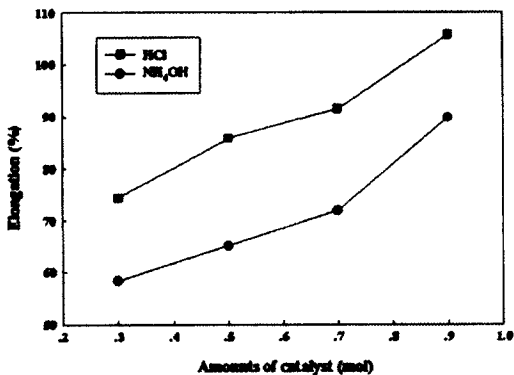


Fig. 5. Elongation of films containing 30wt% TEOS through increasing HCl and NH₄OH.

가하게 되는데, 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 3과 Fig. 5를 비교해보면, 수산화암모늄촉매가 염산촉매보다 인장강도가 크고, 신장율이 낮기 때문에 염산촉매가 보다 유기적인 성질을 띠는 것으로 사료된다. 필름에 신장율을 증가시키기 위해 가소제를 첨가하였는데, 이 가소제의 함량에 따른 신장율의 변화가 Fig. 6에 나타나 있다. 그림에서와 같이, 가소제의 양이 증가함에 따라 신장율은 증가할 뿐만 아니라, 가소제가 없는 필름과 비교해 볼 때 그 증가폭이 크다는 것을 알 수 있다.

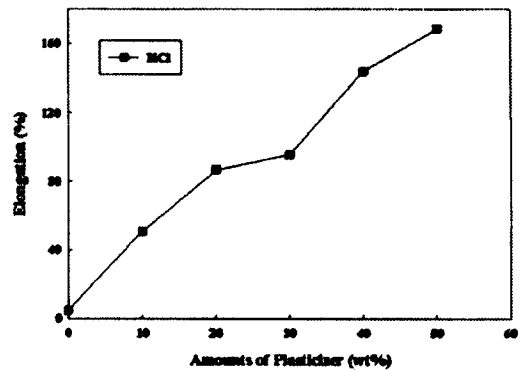


Fig. 6. Elongation of films containing 30wt% TEOS and 0.5mol HCl through increasing plasticizer.

III-3. 필름의 투명도

졸-겔 공정을 통해 제조되는 모든 필름은 반응계가 균일하고 투명한 용액상으로부터 만들어지기 때문에 전체적으로 투명성을 유지한다. 순수한 PVA 보다 투명성이 우수한 실리카유리의 전구체인 TEOS를 사용할 경우, 그 함량이 증가함에 따라 투

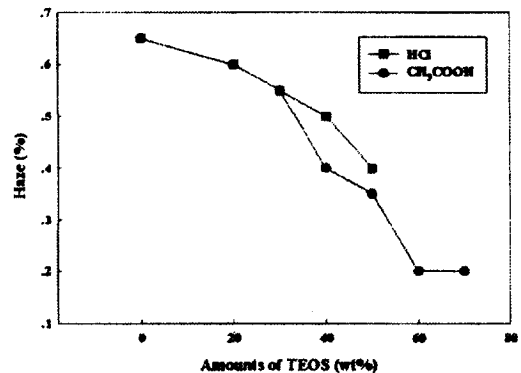


Fig. 7. Transparency of films containing 0.5mol HCl and CH₃COOH through increasing TEOS.

명성은 향상되는데 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그리고 촉매변화에 따른 투명성의 변화를 Fig. 8에 나타내었는데, 염산보다 수산화암모늄촉매가 투명성이 우수하다는 결과를 얻었다. 이는 염산보다 수산화암모늄에 있어 실리카 망상구조가 보다 잘 형성되기 때문인 것으로 예견된다.

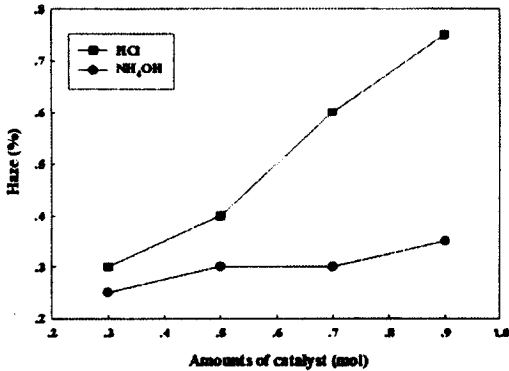


Fig. 8. Transparency of films containing 30wt% TEOS through increasing HCl and NH₄OH.

III-4. 필름의 열적 특성

가. 열안정성

순수한 PVA로부터 만들어진 필름과 TEOS의 함량을 증가시켜 제조한 필름 사이의 열안정성을 알아보았는데, TEOS가 증가함에 따라 열안정성이 향상되는 것으로 무기적 특성을 잘 나타냄을 확인하였다. 이 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 촉매변화에 따른 열중량 변화는 Fig. 10과 Fig. 11에서 나타내었는데, 촉매의 함량이 증가함에 따라 유기적인 특성을 가지기 때문에 필름의 잔유량은 감소하게 된

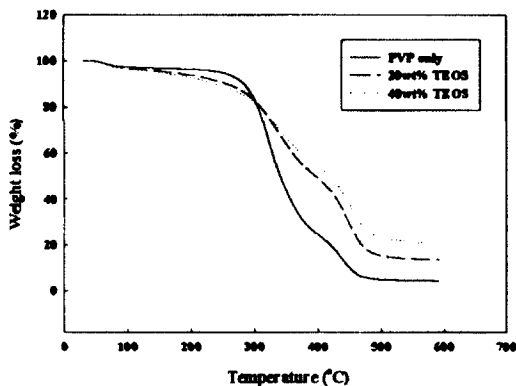


Fig. 9. TGA curves of films containing 0.6mol HCl through increasing TEOS.

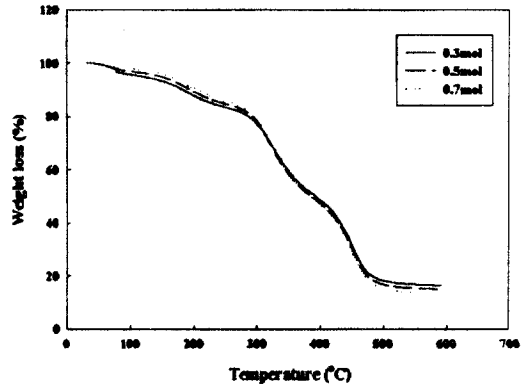


Fig. 10. TGA curves of films containing 30wt% TEOS through increasing HCl.

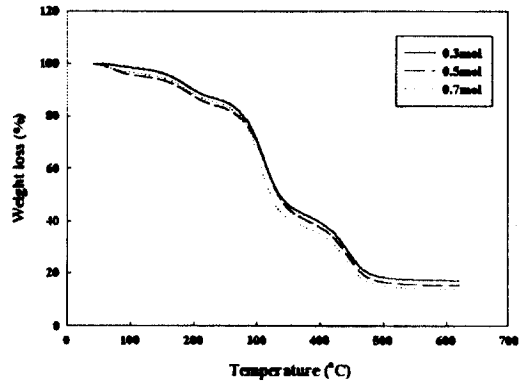


Fig. 11. TGA curves of films containing 30wt% TEOS through increasing NH₄OH.

다. 따라서, 촉매의 양이 증가할수록 열안정성은 저하된다.

나. 유리전이온도

순수한 PVA의 Tg는 약 28°C에서 관찰되는데, TEOS의 함량이 증가함에 따라 약 37°C까지 이동된다. 이 결과를 Fig. 12에 나타내었는데, TEOS의 함량이 증가함에 따라 PVA 분자사슬의 회전운동이 제한된다는 점과 분산된 실리카에 의한 분자운동이 강화된다는 이유 때문에 Tg는 고온쪽으로 이동되는 것이다.⁵⁾ 염산촉매와 수산화암모늄촉매의 증가의 경우도 마찬가지로 촉매함량이 증가함에 따라 Tg는 고온쪽으로 이동되는데, 유기성분과의 연결성이 증가해서 그 만큼 유기고분자의 분자사슬의 운동이 제한되기 때문이다. 그 결과가 각각 Fig. 13과 Fig. 14에서 보여지고 있다. 두 촉매를 비교했을 때, 수산화암모늄촉매보다 염산촉매의 경우에서 Tg는 보다 고온쪽으로 이동되는 현상을 볼 수 있다.

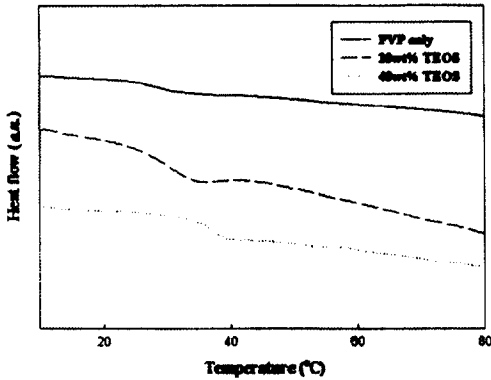


Fig. 12. DSC curves of films containing 0.5mol HCl through increasing TEOS.

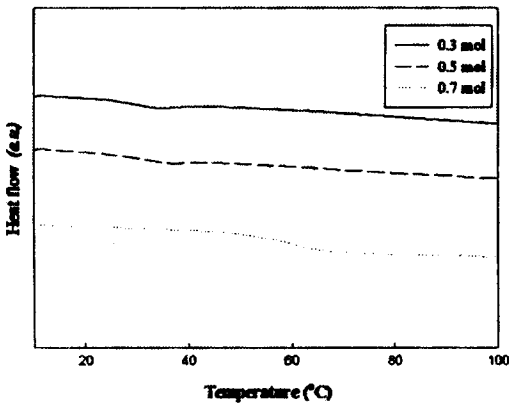


Fig. 13. DSC curves of films containing 30wt% TEOS through

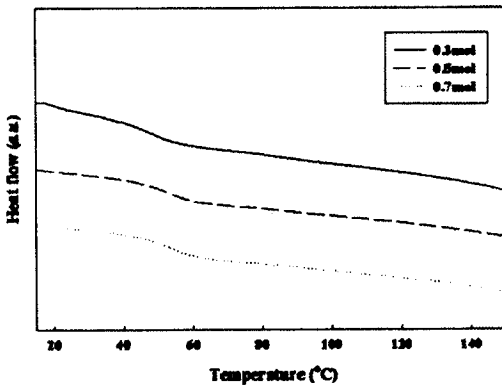


Fig. 14. DSC curves of films containing 30wt% TEOS through increasing HCl, increasing NH₄OH.

이는 유기성분인 PVA 분자사슬의 회전운동을 제한하는데 있어 염산축매가 보다 우수하다는 것을 알 수 있다.

IV. 결론

졸-겔법에 의해 PVA와 TEOS 사이의 혼화성을 갖게 하여 투명한 하이브리드 필름을 제조하고 이에 대한 특성을 조사한 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TEOS 함량이 증가할수록 투명성 뿐만 아니라, 인장강도도 향상되었는데, 이는 실리카 유리의 전구체로 주로 사용되는 TEOS가 높은 투명성과 경도를 지니고 있기 때문이다.
2. 필름에 가소제를 첨가했을 때, 가소제의 함량이 증가함에 따라 유연성이 향상되었고, PVA 만으로 형성된 필름보다 유연성은 훨씬 좋아졌다.
3. 염산과 수산화암모늄축매의 함량을 증가시키에 따라 투명성은 감소되고 열안정성 또한 저하되었는데, 이는 유기성분인 PVA와의 연결성이 많아지기 때문이라고 사료된다.
4. 다른 축매보다 초산축매 하에서 필름 생성범위가 보다 확장되었는데, 이는 축합속도가 빨라서 실리카 망상구조가 더 잘 형성되는 것이라고 사료된다.
5. TEOS의 증가와 염산 및 수산화암모늄축매의 증가에 따라 PVA 분자사슬의 회전운동이 제한되고 분자운동이 강화되기 때문에 T_g는 고온쪽으로 이동되었다.

참고문헌

1. 박정옥, "고분자 과학과 기술", 8(3), 261(1997)
2. Chang-Woo Ryu et al., *J. Theories and Applications of Chem. Eng.*, 3(2), 3273(1997)
3. Bruce S. Dunn et al., "*Sol-Gel Optics IV*", 3136, 20(1997)
4. Takeo Saegusa, *Pure & Appl. Chem.*, 67(12), 1965(1995)
5. 失野彰-郎 et al., *高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu)*, 53(4), 218(1996)
6. Fumio Suzuki et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 39, 371(1990)
7. Ryo Tamaki and Yoshiki Chujo, *J. Appl. Organometal. Chem.*, 12, 755(1998)