

졸-겔 공정에 의한 PVP/Silica 하이브리드 필름의 제조 및 특성

김 태 형 · 이 동 규

충북대학교 공업화학과
(2001년 6월 22일 접수 ; 2001년 8월 10일 채택)

Preparation and Characteristics of PVP/Silica Hybrid Film by Sol-Gel Process

Tae-Hyoung Kim · Dong-Kyu Lee

*Department of Industrial Chemical Engineering,
Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 361-763, Korea
(Received June 22, 2001 ; Accepted August 10, 2001)*

Abstract : The transparent organic-inorganic hybrid films were prepared by the Sol-Gel process. PVP(polyvinylpyrrolidone) was used in organic component and TEOS (tetraethoxysilane) was used in inorganic component. HCl, CH₃COOH, and NH₄OH were used as the Sol-Gel catalyst. The characteristics according to not only the variation of organic and inorganic contents but also the variation of catalyst species and contents were investigated. On the whole, the compatibility was remained between organic and inorganic components, and also as the TEOS contents were increased, mostly the transparency and the mechanical, thermal properties were improved. In addition, as content of catalysts was increased, the films showed characteristics that were closer to PVP than silica. Although the transparency of films was preserved in HCl and CH₃COOH, only the film containing more than 40wt% TEOS in NH₄OH showed different phenomena.

Keywords : sol-gel, hybrid, tetraethoxysilane.

1. 서 론

문명의 발전은 '새로운 재료의 개발에 의존한다'는 Laod Taylor의 진술처럼, 과학자들은 새로운 계를 개발하는데 끊임없는 노력을 기울여 왔고[1], 재료의 사용이 점점 증가함에 따라 보

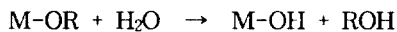
다 좋은 성질을 지닌 재료의 필요성이 대두됨으로써 한가지 물질로 이루어진 재료로는 원하는 성질을 얻기 어렵기 때문에 서로 다른 성질을 갖는 물질들을 복합화 하여 이러한 요구를 만족시키려 하였다[2].

Wilkes[3]와 Schmidt[4] 등에 의해 ORMOSIL

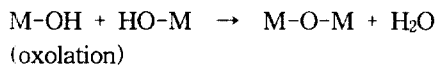
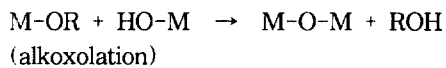
(Organically Modified Silicate), ORMOCER (Organically Modified Ceramic), CERAMER (Ceramic Polymer), POLYCERAM (Polymer Ceramic) 등으로 불리워지면서 다양한 분야에 응용되고 있는 유·무기 하이브리드는 물성면에 있어서 새로운 물성을 기대할 수 있고, 분상상의 크기를 나노메타 수준으로 하면 가성치를 초월한 물성이 기대되므로 이에 관한 연구인 소위 나노복합체(nanocomposite)에 관한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다[5,6].

하이브리드 재료를 제조하는 방법에는 졸-겔 공정이 가장 효과적인데, 이는 균일성이 높고 고순도화가 가능하며 저온합성이 가능하기 때문이다. 이 졸-겔 공정은 다음과 같이 금속 알콕사이드의 가수분해와 중축합반응으로 구성된다 [9-11].

<Hydrolysis>



<Polycondensation>



이와 같이 졸-겔 공정을 사용하면 열에 약한 유기화합물을 세라믹과 하이브리드화시켜 성능향상을 기대할 수 있는데 대다수의 유·무기 하이브리드는 Si-C 결합을 갖는 화학적 하이브리드이고 나머지를 물리적 하이브리드라 칭하는데, 이 물리적 하이브리드는 수소결합을 통해 연결성을 지니고 그를 통한 성능향상을 기대할 수 있다.

가볍고 유연하며 인성(toughness)을 지닌 유기물과 내열성 및 투명성이 우수한 무기물 특성을 모두 함유할 수 있는 유기-무기 하이브리드는 균열이 없는 재료를 제조할 수 있다는 가능성과 후막을 제조할 수 있다는 가능성뿐만 아니라, 20 μ m 이상의 코팅이 가능하여 다양한 분야에 응용이 가능하다. 대표적인 응용의 예로서는 광학소재, 도료, 전자재료, 산소차단막, 생체적합성 소재, 다공질체 등으로의 응용을 들 수 있다 [7-9]. 이들 중에는 이미 상품화가 완료된 분야와 비교적 활발한 연구가 진행되고 있는 분야가 있는데, 최초로 상업화가 된 것은 도료분야이다. 이것은 정제과정을 거치지 않고도 쉽게 만들 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 촉매의 종류와 함량에 따라 유

기성분인 PVP와 무기성분인 TEOS와 반응시켜 투명한 하이브리드 필름을 제조하여 그 특성을 조사하였다. 제조된 필름은 in-situ로 무기 망상 구조 내에 PVP가 침투되어 있다. 수소결합여부를 위해 FT-IR 분석을, 기계적 특성을 살펴보기 위해 UTM을, 투명성을 조사하기 위해 Hazemeter로 분석하였다. 또한, 열적 특성을 조사하기 위해 TGA 분석을 행하였고, 필름의 표면형상을 관찰하기 위해 SEM 분석을 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 Kanto Chemical Co. 제품의 polyvinylpyrrolidone(이하 PVP) (K=90, Mw 360,000)을 유기성분으로, 97%의 순도를 갖는 Aldrich Chemical Co. 제품의 tetraethoxysilane(이하 TEOS)을 무기성분으로 정제 없이 사용하였다. 사용된 용매는 99.9%의 순도를 갖는 J. T. Baker Co. 제품의 에탄올과 2차 증류수를 공동용매로 사용하였다. 졸-겔 반응을 진행시키기 위해 36%의 염화수소를 함유하는 Osaka Co. 제품의 염산(이하 HCl), 99%의 순도를 갖는 Shinyo Pure Chemicals Co. 제품의 아세트산(이하 CH₃COOH), 29.2%의 NH₃를 함유하는 Mallinckrodt Co. 제품의 수산화암모늄(이하 NH₄OH)를 촉매로 사용하였다.

2.2. 실험방법

먼저 적당한 점성을 갖을 수 있도록 2차 증류수와 에탄올을 사용하여 7wt%의 PVP 용액을 제조한 다음, TEOS를 첨가하고, 균일성을 갖게 하기 위해 상온에서 10분간 교반하였다. 그런 다음, 투명한 상태가 유지되는 이 용액에 HCl, CH₃COOH, NH₄OH를 첨가하고 교반하였다. 이 용액을 진공 하에서 기포를 제거한 다음, 유리판 위에서 블레이드 캐스팅 방법을 사용하여 캐스팅하였다. 그 후, 50 $^{\circ}$ C로 유지되는 진공 건조기 내에서 건조하여 투명한 하이브리드 필름을 제조하였다. 위의 과정을 간단히 정리하여 Scheme 1에 나타내었다. 유기와 무기성분의 함량변화 실험에서는 각각의 촉매를 TEOS 1몰당 0.6mol을 사용하였고, 촉매변화 실험에서는 TEOS를 30wt%로 고정하고 졸-겔 촉매로 가장 많이 사용하고 있는 HCl을 TEOS 1몰당 0.2mol에서

1.0mol로 변화시키면서 실험하였는데, 이와 같은 출발물질의 조성을 Table 1에 일괄 표시하였다.

2.3. 분석방법

유기성분과 무기성분의 상용성을 알아보기 위해 건조하기 전의 용액을 NaCl 셀에 바르고 FT-IR(Model Jasco FT/IR-300E) 분석하여 수소결합 여부를 확인하였다. 기계적 특성을 조사하기 위해 1cm×6cm 크기의 사각형으로 약 20

μm 두께의 샘플필름을 3개 제조하여 UTM (Model LR 30K, LLOYD INSTRUMENTS)으로 분석하였는데, 이 때 인장속도는 10mm/min로, 척간 거리는 30mm로 하여 분석하였고, 3개 필름의 평균값을 취하였다. 투명성을 조사하기 위해 적당한 크기의 샘플을 제조하여 Hazemeter (Model TC-H III, Tokyo Denshoku Co.)로 분석하였다. 필름의 열안정성을 조사하기 위해 TGA(Model TGA 2950, Dupont Co.)로 분석하였는데, 이 때 승온속도는 10°C/min, 온도범위

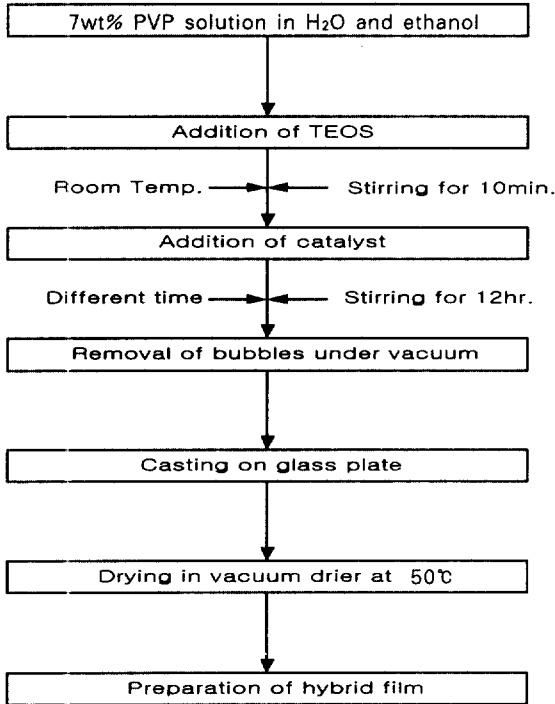
Table 1. Composition of Starting Materials

Samples	7wt% PVP Solution(wt%)	TEOS (wt%)	Solvent**	HCl (mol)	CH ₃ COOH (mol)	NH ₄ OH (mol)
PVPTE*-1	100	-	H ₂ O+EtOH	-	-	-
PVPTE-2	90	10	H ₂ O+EtOH	0.6	-	-
PVPTE-3	80	20				
PVPTE-4	70	30				
PVPTE-5	60	40				
PVPTE-6	50	50				
PVPTE-7	90	10				
PVPTE-8	80	20				
PVPTE-9	70	30				
PVPTE-10	60	40				
PVPTE-11	50	50				
PVPTE-12	90	10	H ₂ O+EtOH	-	-	0.6
PVPTE-13	80	20				
PVPTE-14	70	30				
PVPTE-15	60	40				
PVPTE-16	50	50				
PVPTE-17	70	30				
PVPTE-18			0.4			
PVPTE-19			0.6			
PVPTE-20			0.8			
PVPTE-21			1.0			

* Nomenclature : PVPTE stands for PVP and TEOS

** Ratio of solvents : H₂O(30wt%) and EtOH(70wt%)

는 상온에서 600℃까지 질소분위기 하에서 분석하였다. 필름의 표면 형상을 알아보기 위해 SEM(Model Hitachi S-2500C)으로 분석하였다.



Scheme 1. Experimental procedure for preparation of hybrid film.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

유기성분과 무기성분 사이는 원래 잘 섞이지 않기 때문에 대부분의 경우에 상분리 현상이 발생되기 마련이지만, 적당한 유기고분자와 졸-겔 용매, 즉 공동용매를 선택하면 이러한 상분리 현상을 없애고 혼화성을 갖게 할 수 있다. 이러한 혼화성은 투명성뿐만 아니라 수소결합에 의해 확인될 수 있다[10].

PVP와 TEOS 사이의 수소결합 여부를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하여 Fig. 1에 나타내었다. 약 3400cm⁻¹에서의 N-H 피크와 약 1600cm⁻¹에서의 C-O 피크가 Fig. 1(a)의 순수한 PVP 보다 Fig. 1(b)의 하이브리드 필름에서 약간 오른쪽으로 이동된 것으로 보아 수소결합이 이루어져 있음을 알 수 있었다. 또한 하이브

리드 필름에 약 1100cm⁻¹ 부근에서 새로운 -Si-O-Si- 결합피크가 발생되는 것으로 보아 졸-겔 공정이 성공적으로 진행되었음을 확인하였다 [11,12].

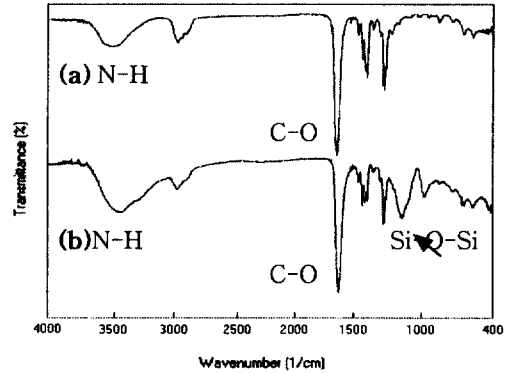


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) PVP film and (b) hybrid film containing 30wt% TEOS under 0.6mol HCl.

3.2. 필름의 기계적 특성

하이브리드 필름에 있어 무기성분인 TEOS의 함량이 증가함에 따라 무기적 특성을 지니기 때문에 인장강도는 증가하게 된다[13]. TEOS 함량에 따른 인장강도 증가의 경향성을 Fig. 2(a)에 나타내었다. 전체적으로 비교해볼 때, HCl과 CH₃COOH 하에서는 비슷한 경향성을 보이지만, NH₄OH 하에서는 변화가 거의 없었다. 이는 NH₄OH 하에서는 반응시간이 그 만큼 감소되기 때문인 것으로 사료된다. 또한, HCl과 CH₃COOH의 비교에 있어서는 CH₃COOH의 경우 인장강도가 약간 더 증가하는데, 이는 HCl보다 CH₃COOH 촉매하에서 TEOS의 축합반응 속도가 빠르기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 2(b)에서보는 바와 같이, HCl 증가에 따른 인장강도를 살펴보면, HCl의 함량이 증가할수록 인장강도가 감소되는 현상을 관찰할 수 있다. 산함량이 증가하면 가수분해속도가 축합속도보다 빨라진다[14]. 따라서 산함량이 증가할수록 가수분해 생성물이 많아지고 이 가수분해 생성물이 PVP와의 수소결합을 많이 생성함으로써 PVP의 특성 중 하나인 유연성을 지니게 된다. 그러므로, 이러한 유연성 증가로 인해 인장강도가 감소된다고 생각된다.

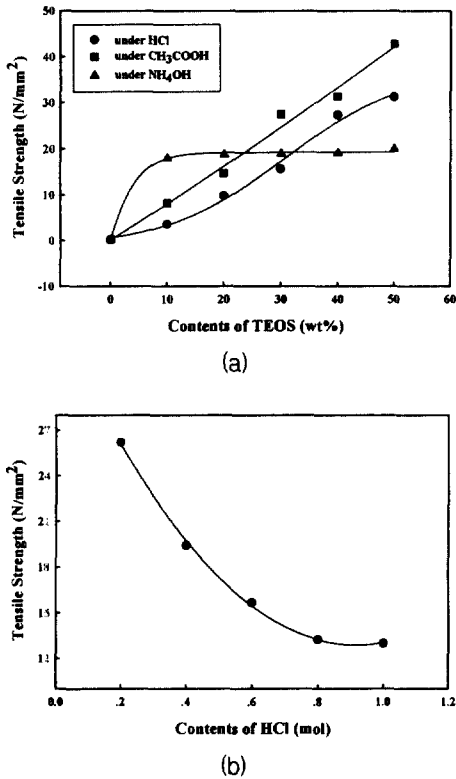


Fig. 2. Tensile strength of films containing; (a) different catalysts through TEOS increase and (b) 30wt% TEOS through HCl increase.

3.3. 필름의 투명성

서론 부분에서 언급했듯이, 유기-무기 하이브리드 필름을 제조하는데 있어 가장 중요시 했던 것은 투명한 정도이다. 필름 자체에 이러한 투명성이 유지되어야만 그 만큼 응용할 수 있는 범위가 확장되고, 두 성분사이의 혼화성을 쉽게 관찰할 수 있기 때문이다. 투명성의 정도는 디지털로 표시되는 Hazemeter를 사용했는데, 헤이즈가 낮을수록 투명성은 높아지게 된다. TEOS의 함량이 증가함에 따라 무기적 특성인 투명성을 잘 나타내므로 하이브리드 필름의 투명성 역시 증가되는데, 이러한 경향성을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서보는 바와 같이, HCl과 CH₃COOH를 비교할 때, CH₃COOH의 경우에서 약간 더 투명성이 좋아지는 현상이 보이는데, 이는 CH₃COOH가 콜로이드화제로 작용하기 때문인 것으로 사료된다[15].

NH₄OH를 사용했을 경우에는 약간 다른 현상을 관찰하였는데, TEOS의 함량이 30wt%일 때까지는 투명성이 아주 미세하게 좋아지다가, TEOS의 함량이 40wt% 이상 일때 투명성이 감소하는 현상을 보였는데, 이 경향성을 Fig. 3(b)에 나타내었다. 이는 40wt% TEOS를 함유하고 있는 필름에 있어 상대적으로 실리카 망상구조가 커지기 때문에 건조시에 PVP와의 혼화성이 감소하다가 50wt%의 TEOS를 함유하는 필름에서 그 현상이 뚜렷하게 나타나기 때문인 것으로 예측된다.

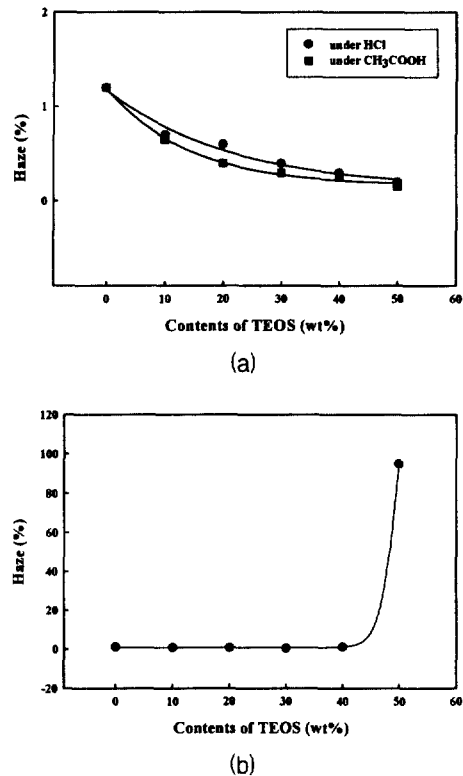


Fig. 3. Transparency of films containing (a) HCl and CH₃COOH catalysts through TEOS increase and (b) NH₄OH catalyst through TEOS increase.

3.4. 열적 특성

HCl 하에서 순수한 PVP와 TEOS 증가에 따른 열중량 변화 곡선을 Fig. 4에 나타내었는데 TEOS의 함량이 증가함에 따라 잔유량이 많아

지기 때문에 그 만큼 열안정성이 증가함을 알 수 있었다. 그림에서 볼 때, 순수한 PVP의 열분해는 약 370°C 부근에서 발생됨을 알 수 있다.

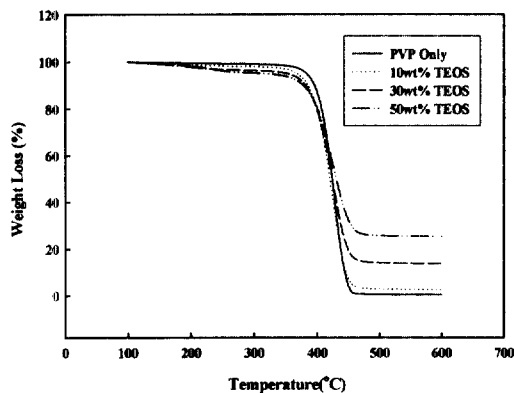


Fig. 4. TGA curves of films containing HCl catalyst through TEOS increase.

마찬가지로 CH_3COOH 하에서 TEOS 함량에 따른 열중량 변화 곡선을 Fig. 5에 나타내었는데, HCl과 동일하게 TEOS의 함량이 증가함에 따라 열안정성이 증가함을 알 수 있다. 이 두 촉매를 비교해볼 때, 순수한 PVP를 제외하고 TEOS가 함유된 필름의 잔유량을 살펴 보면 HCl보다 CH_3COOH 의 경우에서 더 많이 남아있음을 관찰할 수 있는데, 이는 CH_3COOH 를 사용했을 경우, 축합반응이 보다 잘 일어나서 실리카 망상구조를 HCl보다 잘 형성시키기 때문인 것으로 예측된다.

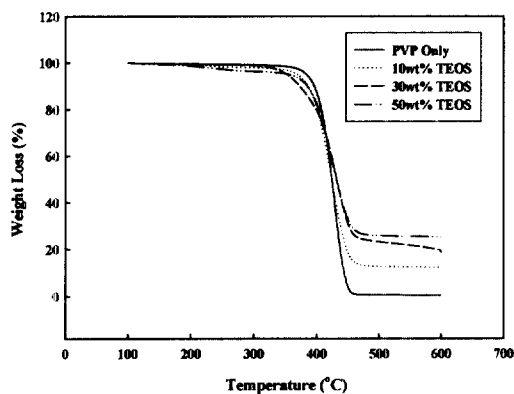


Fig. 5. TGA curves of films containing CH_3COOH catalyst through TEOS increase.

NH_4OH 의 경우에서도 열안정성의 경향은 비슷하게 발생되었다. 이를 Fig. 6에 나타내었는데, TEOS의 함량이 증가함에 따라 열안정성은 증가하는 경향성을 보였다. 앞의 두 촉매와 비교해보면 잔유량이 훨씬 적어지는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 두 촉매에 비해 열안정성이 저하되는 것이라 할 수 있다.

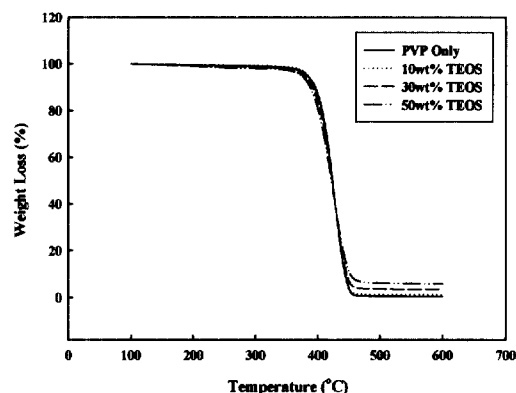


Fig. 6. TGA curves of films containing NH_4OH catalyst through TEOS increase.

그리고, HCl의 증가에 따른 열중량 변화 곡선을 Fig. 7에 나타내었는데 촉매의 함량이 증가함에 따라 열안정성은 저하되는데, 이는 가수분해 생성물이 증가함에 따라 PVP와의 연결성이 많아지기 때문인 것으로 사료된다.

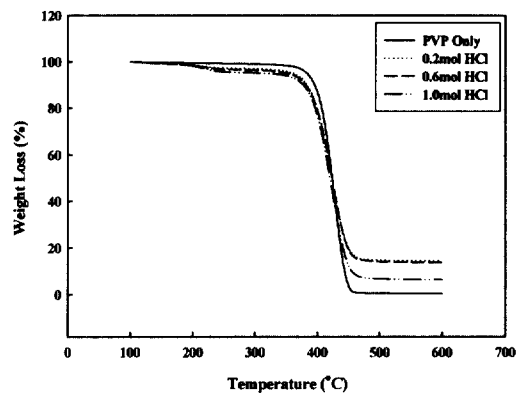
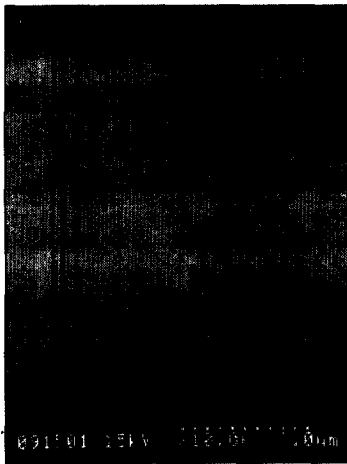


Fig. 7. TGA curves of films containing 30wt% TEOS through HCl increase.

3.5. 필름의 표면형상

제조된 하이브리드 필름의 표면형상을 알아보기 위해 SEM 분석을 실행하였다. Fig. 8(a)는 순수한 PVP 필름의 표면이고, Fig. 8(b)는 HCl 하에서 TEOS를 50wt% 함유한 하이브리드 필름의 표면인데, 그림에서 보는 바와 같이 특별한 현상은 관찰되지 않았던 것으로 보아 투명성이 유지되고 있는 것으로 추측하였다. 이는 앞의 Hazemeter 결과와도 일치하는 것이다. 그리고, Fig. 9(a)와 Fig. 9(b)는 각각 CH_3COOH 와 NH_4OH 하에서 TEOS를 50wt% 함유한 하이브

리드 필름의 표면이다. CH_3COOH 의 경우, HCl과 마찬가지로 특별한 현상이 관찰되지 않은 것으로 미루어 투명성이 유지되고 있는 것이라 추측된다. 하지만, NH_4OH 의 경우 약 $4\text{--}8\mu\text{m}$ 정도의 균일한 실리카 입자들이 관찰되었다. 이는 PVP와 TEOS 사이의 혼화성이 없어짐에 따라 상분리 현상이 발생된 것으로 예측되는데, 염기 촉매 하에서는 선형적인 구조보다는 망상구조로 실리카 입자가 성장하기 때문에 혼화성이 저하되는 것으로 사료된다.

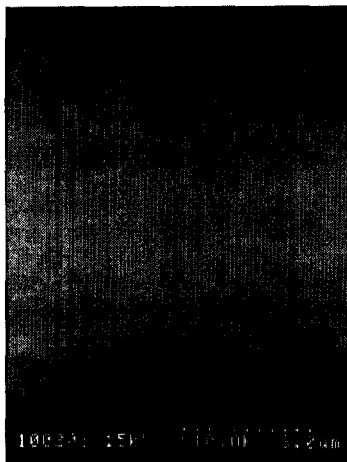


(a)

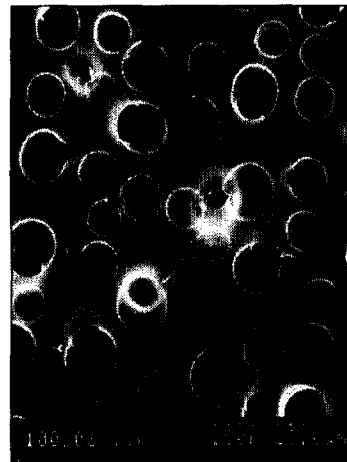


(b)

Fig. 8. SEM photograph of (a) PVP film and (b) hybrid film containing 50wt% TEOS under HCl.



(a)



(b)

Fig. 9. SEM photograph of hybrid films containing 50wt% TEOS under (a) CH_3COOH and (b) NH_4OH .

4. 결론

졸-겔 공정을 통해 투명한 하이브리드 필름을 블레이드 캐스팅 방법으로 제조하여 각각의 필름의 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 획득된 모든 샘플은 TEOS의 함량에 있어서 50wt%로 제한되었는데, 그 이상이 되면 필름 파쇄 현상이 발생되어 필름을 생성할 수 없었다.
2. PVP와 TEOS 사이의 혼화성은 FT-IR에 의해 수소결합 여부를 확인함으로써 증명되었고, 새로운 실록산 피크가 약 1100cm^{-1} 부근에서 발생하는 것으로 보아 졸-겔 반응이 진행되었음을 알 수 있었다.
3. HCl, CH_3COOH , NH_4OH 하에서 TEOS의 함량이 증가할수록 인장강도와 투명성은 증가하였다.
4. HCl, CH_3COOH , NH_4OH 하에서 TEOS 함량이 증가함에 따라 열안정성은 증가되었고, HCl의 함량이 증가함에 따라 열안정성은 감소하였다.
5. HCl과 CH_3COOH 에 비해 NH_4OH 를 사용했을 경우, 투명성을 유지하다가 TEOS를 40wt% 이상 첨가했을 때, 상분리에 의해 투명성이 약간 감소했고, TEOS를 50wt% 함유했을 때 완전의 불투명하게 되었다. 이때, 필름 표면에서 약 $4\text{-}8\mu\text{m}$ 정도 크기의 균일한 실리카 미립자를 관찰하였다.
2. 박정옥, *J. Polymer Science and Technology*, **8**, 261 (1997).
3. G. L. Wilkes, B. Orlor, and H. Huang, *J. Polym. Prep.*, **26**, 300 (1985).
4. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 681 (1985).
5. 류창우, *J. Theories Appl. Chem. Eng.*, **3**, 3273 (1997).
6. J. C. Salamone, *J. Polym. Materials Encyclopedia*, **6**, 4782 (1996).
7. H. Schmidt and B. Seiferling, *J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 739 (1986).
8. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 419 (1989).
9. H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **5**, 115 (1995).
10. T. Saegusa, *J. Pure Appl. Chem.*, **67**, 1965 (1995).
11. V. Tantishaiyakul, N. Kaewnopparat, and S. Piroxicam, *Inter. J. Pharmaceutics*, **181**, 143 (1999).
12. A. Kuznetsova, E. A. Wovchko, and J. T. Yates, Jr., *J. Langmuir*, **13**, 5322 (1997).
13. H. H. Huang, B. Orlor, and G. L. Wilkes, *J. Macromolecules*, **20**, 1322 (1987).
14. L. Klein, "Introduction to Sol-Gel Processing", p. 65, Kluwer Academic Publishers, Massachuserris (1998).
15. F. Suzuki and K. Onozato, *J. Appl. Polym. Science*, **39**, 371 (1990).

참고문헌

1. J. M. Zeigler and F. W. G. Fearon, "Silicon-Based Polymer Science a Comprehensive Resource", p. 206, American Chemical Society, Washington (1990).