

Colloidal Silica와 Methyltrimethoxysilane간의 졸겔 반응으로 합성된 코팅제 특성 연구

Properties of Sol-gel Coating Materials Synthesized from Colloidal Silicas and Methyltrimethoxysilane

강동필^{1,a}, 박효열¹, 안명상¹, 이태희¹, 명인혜¹, 강귀태²

(Dong-Pil Kang^{1,a}, Hyo-Yul Park¹, Myung-Sang Ahn¹, Tae-Hui Lee¹, In-Hye Myung¹, and Gui-Tae Kang²)

Abstract

Hardness and surface property of coated gel materials are considerably different according to kinds (particle size/stabilized ion) of colloidal silica (CS), kinds of silanes, content ratio of silane versus CS, and reaction degree in sol solution. We report the properties of sol-gel coating materials in which the factors of reaction are kinds of CS, contents ratio of CS and MTMS, and reaction time of sol. The contact angles of the coated films obtained from the mixed CS system showed a little good relationship with MTMS content increase to those from HSA CS reaction system and the change of contact angle didn't have much effect on reaction time of sol. In the coating films obtained from HSA CS reaction system, the surface was much rough in case of that the content MTMS decreased and the reaction of sol kept long. The surface roughness of films obtained from the mixed CS reaction system showed similar tendency, though its degree was a little different. In synthesis of sol-gel coating materials, we could identify that choice of CS kinds and content ratio of CS and silane were important and it was desirable the reaction time of sol is not long.

Key Words : Sol-gel, Coating material, Colloidal silica, Methyltrimethoxysilane

1. 서론

주 사슬이 무기화학적 특성을 가진 Si-O 결합으로 되어 있는 실리콘 고분자는 규소원자에 유기기가 들어 존재하여 선형고분자가 가능하지만 기계적 강도가 약하여 용도가 극히 제한적이다[1]. 그러나 실리콘을 고밀도로 network화 하면 유무기적 특징과 기계적 강도를 갖는 고온 고신뢰성 소재의

제작이 가능하다[2].

알콕시 실란들은 산 또는 염기 촉매하에서 가수분해 및 축합반응이 일어나 continuous liquid phase인 졸상을 거쳐 겔상의 고체재료가 된다[3]. 실란들로 구성된 졸들이 겔화되었을 때 쉽게 깨어지는 문제점이 있고 원료가 고가이어서 범용으로 사용되는데 한계가 있다. 이것은 축합반응을 통하여 겔화되는 과정에 수분이 탈리되면서 많은 부피 축소가 일어나며 생성된 겔 재료가 지나치게 딱딱하여 외부 충격에 대한 흡수 능력이 부족하기 때문이다. 그러나 물이나 알콜에 안정하게 분산된 나노 입자의 colloidal silica(CS)와 3 또는 4가의 알콕시 실란들과 함께 졸겔 반응을 시키면 유리질에 가까운 유무기 복합재료가 되어 코팅막의 경도, 내

1. 한국전기연구원 신소재응용연구그룹

(경남 창원시 성주동 28-1)

2. (주)엔벨

a. Corresponding Author : dpkang@keri.re.kr

접수일자 : 2004. 4. 7

1차 심사 : 2004. 6. 7

2차 심사 : 2004. 7. 22

심사완료 : 2004. 8. 16

후성, 후막 코팅성 등이 향상되며, 겔화된 재료는 500 °C 이상에서도 안정하고 투명하여 표면 개질 및 보호용의 코팅재 또는 바인더 소재로 이용되고 있다.

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

2. 실험

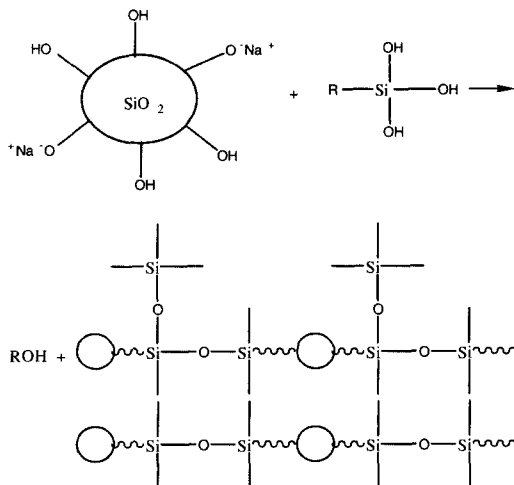
2.1 시약 및 합성장치

CS는 (주)유니캡사의 Ludox HSA(고형분: 30 %, particle size: 12 nm, pH: 4.2)와 날코사의 Nalco 2327(고형분: 30 %, particle size: 20 nm, pH: 9.3), 그리고 MTMS는 Toshiba(TSL 8113)을 합성에 사용하였다. 용매로는 isopropyl alcohol (IPA, Oriental), 액성 조절용 촉매로는 acetic acid (AA, 동양화학)를 사용하였고, 졸을 합성하는데 이용된 장치는 온도제어와 교반속도 조절이 가능한 반응조를 사용하였다.

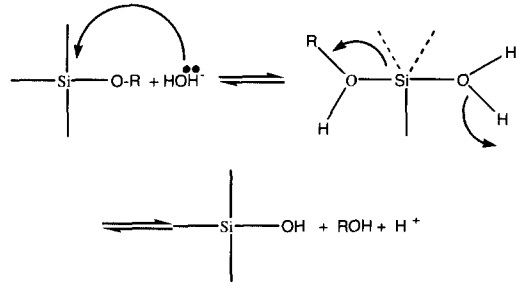
2.2 이론 및 코팅졸과 필름의 제작

졸겔 반응에 영향을 미치는 인자로는 pH, 반응 온도와 시간, 용질농도, 촉매종류와 농도 등이 있으며, 수반되는 hydrolysis와 condensation의 반응 개념은 다음과 같다[4].

■ Colloidal silica와 hydroxysilane의 축합반응



■ Acid catalyzed alkoxysilane hydrolysis



실란들이 산성조건 하에서 실란올로 가수분해되고 축합반응을 거쳐 silsesquioxane이 만들어지는 동종간의 반응에 비하여 실리카 표면과의 반응이 어느 정도 효과적으로 진행되느냐에 따라서, 그리고 실란에서 methyl기를 가진 3가인 MTMS와 methyl기가 없는 4가인 TMOS(tetramethoxy -silane)의 비율을 어떻게 하느냐에 따라 졸 용액의 표면 에너지가 상당히 다르게 된다[5]. 실리카는 단지 표면에서 화학적으로 반응할 뿐이며, 부피축소는 실란올의 축합반응에 의해 발생하므로 실리카의 함량에 따라 겔화될 때, 부피축소정도는 상당히 차이가 난다. 그런가 하면 겔화될 때, 실리카 입자간의 공극을 최소화하기 위하여 크기가 다른 실리카 입자들의 적절한 조합이 필요하다.

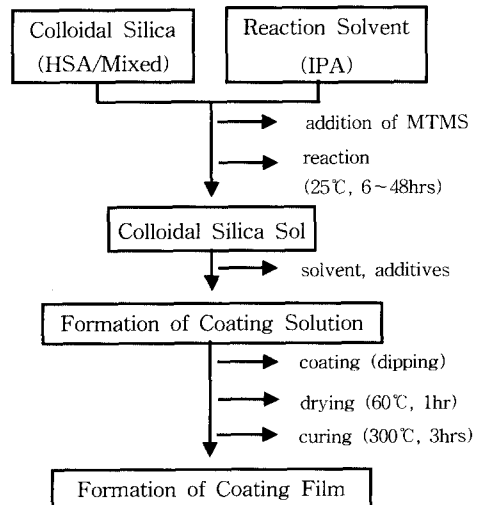


그림 1. 코팅필름을 형성하는 과정.

Fig. 1. Schematic representation of formation of coating film.

표 1. HSA CS와 MTMS의 반응에서 실란 함량과 반응시간별로 합성한 졸의 코팅특성.

Table 1. Sol species synthesized from CS HSA and different MTMS contents.

Species	MTMS ^a	Time (hr)	Formation of Coating Film
CM50- 6	50	6	transparence
CM50-12		12	rough
CM50-24		24	rough
CM50-48		48	rough
CM75- 6	75	6	transparence
CM75-12		12	transparence
CM75-24		24	transparence
CM75-48		48	rough
CM100- 6	100	6	transparence
CM100-12		12	transparence
CM100-24		24	transparence
CM100-48		48	transparence
CM125- 6	125	6	transparence
CM125-12		12	transparence
CM125-24		24	transparence
CM125-48		48	transparence

^a volume ratio of MTMS versus HSA CS 100

표 2. HSA/2327 CS와 MTMS의 반응에서 실란 함량과 반응시간별로 합성한 졸의 코팅특성.

Table 2. Sol species synthesized from mixed CS and different MTMS contents.

Species	MTMS ^a	Time (hr)	Formation of Coating Film
mCM50- 6	50	6	transparence
mCM50-12		12	transparence
mCM50-24		24	transparence
mCM50-48		48	rough
mCM75- 6	75	6	transparence
mCM75-12		12	transparence
mCM75-24		24	transparence
mCM75-48		48	rough
mCM100- 6	100	6	transparence
mCM100-12		12	transparence
mCM100-24		24	transparence
mCM100-48		48	rough
mCM125- 6	125	6	transparence
mCM125-12		12	transparence
mCM125-24		24	rough
mCM125-48		48	rough

^a volume ratio of MTMS versus mixed CS 100

본 연구에서는 단독 CS(HSA)와 혼합 CS(HSA, 80 wt% / 2327, 20 wt%)의 100에 대하여 MTMS의 양을 50, 75, 100, 125 wt%의 네 가지로 비율을 달리하여 졸을 합성하였다. 졸 합성방법으로 CS 100ml에 acetic acid(AA)를 pH 4가 되게 첨가하고 반응용매로서 IPA를 40 ml를 첨가하여 균일한 반응액으로 만든 후, MTMS를 가하고 25 °C 조건에서 300 rpm으로 6, 12, 24, 48시간씩 반응시켜 졸을 제조하였다.

코팅 필름은 slide glass 표면에 dip coater를 이용하여 4 cm/min 속도로 상승시키면서 제조하였다. 코팅된 샘플은 60 °C에서 건조하였으며 300 °C에서 가열 경화하였다(그림 1). 졸의 합성조건과 코팅시 필름성형 특징들을 표 1, 2에 나타내었다.

2.3 도막특성 실험

2.3.1 접촉각 측정

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

2.3.2 Roughness 측정

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

2.3.3 내열성 측정

48시간 반응시킨 졸을 알루미늄 foil에 코팅하여 60 °C에서 건조시킨 후, TGA(Dupont사)를 사용하여 20 °C/min으로 승온하면서 측정하였다. TGA의 측정값으로부터 CS 대비 MTMS의 비에 따른 코팅물질의 분해온도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각

코팅표면의 접촉각은 막의 거칠기와 구성재료의

표면에너지에 의존하는데 CS 입자의 표면에너지는 이온적 특성을 가지고 있어 물보다 매우 크며, CS 표면에서 methyl기를 가진 실란이 효과적으로 코팅되면서 계면반응이 일어난다면 표면에너지는 크게 낮아질 것이다. 접촉각이 90보다 큰 소수성 표면을 가진 물질의 표면이 거칠어져서 표면적이 증대된다면 물의 접촉각은 더욱 크게 측정될 것이고 친수성 표면을 가진 물질의 표면이 거칠어지면 접촉각이 더욱 작아지는 것으로 되어 있다.

산성 CS인 HSA는 염기성 CS들보다 실란과 혼합 시, 열 발생량이 다소 많은 것으로 보아 용해열이 초기반응속도를 다소 빠르게 하는데 영향을 줄 것으로 예상되고 있다.

그림 2는 HSA 산성 CS와 MTMS의 반응에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 코팅막의 접촉각을 나타낸 것이다. CS로 HSA만을 사용한 줄에서 MTMS 함량이 50, 75로 낮은 경우, 48시간을 제외하고는 반응시간과 무관하게 안정된 접촉각을 보이고 있는데, 반응시간과 더불어 줄의 소수성 증가에 의한 접촉각 상승기여도와 표면균질성 향상에 의한 저하기여도가 상쇄되어 큰 변화가 생기지 않는 것으로 보인다. MTMS의 함량이 적을 때, 계면반응이 어느 정도 진행된 이후에는 더 반응할 실란이 없기 때문에 계면반응이 진행된 입자들끼리 반응이 진행되어 입자가 성장하게 되므로 이 때의 줄은 어느 정도 무극성 표면의 큰 입자와 계면반응이 거의 일어나지 않아 극성표면을 가진 CS들이 혼재하는 상황이 되므로 코팅 시 아주 불균일한 도막이 형성되며 코팅표면에는 미반응의 CS들이 상당량 포함되어 있기 때문에 접촉각이 낮은 것으로 보인다. 48시간 반응시킨 줄에서 접촉각이 특별히 낮은 것은 표면거칠기에 더 크게 기여하고 있다.

그림 3은 HSA/2327 혼합 CS와 MTMS의 줄겔 반응에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 코팅막의 접촉각을 나타낸 것이다. 혼합 CS계의 반응에서도 MTMS의 함량이 낮은 50과 75에서는 HSA 단독계와 거의 유사한 경향을 보이고 있으며, MTMS 50에 48시간 반응시킨 경우, 접촉각이 78 정도로 다른 경우와 크게 차이나지 않게 나타나고 있다. 줄로부터 제조된 코팅막의 줄 반응시간 의존성이 거의 없이 반응초기부터 접촉각이 상당히 안정되어 있고 특히 낮은 MTMS 함량을 가진 줄들이 더욱 안정된 표면물성을 보였다. 이것은 코팅이후 용매가 건조될 때, 미반응 실란들이 표면쪽으로 이동하거나, 경화반응을 위해 가열할 때, 실란의 메칠기들이 공기와 접촉하고 있는 표면을 향하도록 재

배치가 일어날 수 있는 조건이 되어 줄의 반응진행 정도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 하지만 HSA 단독계의 줄보다는 혼합 CS계를 사용한 줄에서 MTMS 함량과 접촉각과의 상관성이 좋은 결과를 보이고 있으며, 혼합계의 반응조건에서 반응경과시간과 더불어 접촉각이 일정하게 증가하는 경향을 보이는 것으로 보아 혼합계의 반응속도가 낮아 실리카 입자들 표면에서의 계면반응이 균일하게 일어난 분율이 MTMS 함량의 증가와 더불어 높아지는데 기인된 것으로 보인다. 결과적으로 혼합 CS를 사용한 반응계에서 실란과 CS와의 계면반응이 효과적으로 진행되어 대체로 안정되고 균일한 반응상이 되는 것으로 추정된다.

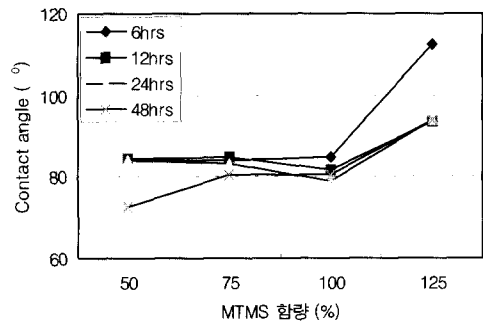


그림 2. CS HSA/MTMS 반응에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 겔 코팅막의 접촉각.
Fig. 2. Contact angle of CS HSA/MTMS sol-gel coating films.

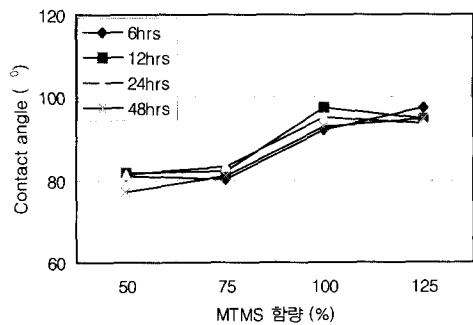


그림 3. Mixed CS/MTMS 반응에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 겔 코팅막의 접촉각.
Fig. 3. Contact angle of mixed CS/MTMS sol-gel coating films.

3.2 Roughness

박막코팅재료에서 표면거칠기는 재료를 구성하는 성분들의 균질성에 크게 영향을 받는 것으로 되어 있다. CS표면은 친수성이고 MTMS로부터 만들어지는 silsesquioxane이나 실란으로 표면처리된 CS들은 소수성 표면을 가지는데 이들의 상대적인 비나 입자 크기의 균질성에 의해 표면거칠기가 결정되어질 것이다. 다만, 졸이 유리 표면에 코팅될 때, 졸 용액에서 친수성이 강한 실란올이나 계면반응이 적게 일어난 CS들이 유리표면에 먼저 접근할 것으로 보인다.

그림 4는 HSA CS와 MTMS를 사용한 졸겔반응에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 표면거칠기를 나타낸 것이다. HSA 단독반응계에서 MTMS의 함량이 낮을수록 그리고 반응시간이 길수록 표면거칠기가 나빠졌으며, MTMS의 함량이 100 정도에서 표면균질성이 우수하였다. 그러나 반응시간이 24시간 이상으로 길어지면서 표면거칠기가 다소 증가하는 특징을 보이고 있다. MTMS의 첨가량이 50인 경우는 반응시간에 따라 표면거칠기가 심하게 변하는 것으로 보아 계면반응에 참여할 MTMS의 함량이 적어 입자들의 표면처리된 상태가 크게 다른 것들이 공존하는 것으로 보이며, MTMS의 함량이 125로 아주 많은 반응계에서는 반응시간이 길어지면 입자간의 축합반응이 일어나 고분자화가 진행되는데 이렇게 된 것일수록 코팅시 균일한 도막을 이루는데 불리한 결과들을 나타낼 것이고, 실험결과에서도 약간의 표면거칠기가 증가되는 것으로 관찰되고 있다. 즉 반응시간이 길어지면 CS표면에 실란의 반응이 진행되고 표면처리된 입자들끼리 계속 축합반응이 진행되어 시간이 길어질수록 표면처리가 잘된 큰 입자로 성장하여 퍼짐성이 나빠지며 균일한 도막형성이 되지 않는 것으로 보인다. 이와 같은 현상은 HSA만을 사용한 반응에서 더욱 두드러지게 나타났다.

그림 5는 HSA/2327 혼합 CS와 MTMS의 졸겔반응에서 반응시간과 MTMS 함량에 따른 표면거칠기를 나타낸 그림이다. 혼합 CS계에서도 반응시간이 길어질수록 표면거칠기는 나쁘게 나타나고 있으나, MTMS의 함량이 낮은 50과 75의 경우, 반응 초기에도 우수한 표면을 보이고 있다. MTMS 함량이 높아질 때, 표면거칠기가 나빠지는데 반응시간과 더불어 약간씩 증가하는 경향을 보였다. HSA 단일계에 비해서 혼합계가 MTMS 함량이 50과 75로 낮은 경우, 표면균질성이 우수하였다.

CS의 종류가 다른 2가지 반응계에서 반응속도

가 빠른 HSA CS 반응계에서 CS 대비 실란의 양이 적을 경우, 모든 CS와 유사한 속도로 실란이 반응을 하기 보다는 반응이 진행된 CS들끼리 계속 진행되거나 또는 실란들끼리 반응하여 저축합도를 가진 실란올이 우선 형성되어 실란분자들이 거의 소모될 때쯤 CS표면과 반응하게 됨으로서 표면에너지와 입자크기라 상당히 다른 것들이 혼재하여 생기는 현상으로 보인다.

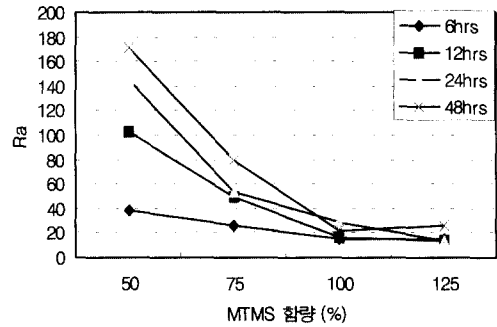


그림 4. CS HSA/MTMS 반응에서 반응시간과 MTMS함량에 따른 겔 코팅막의 표면거칠기.

Fig. 4. Roughness of CS HSA/MTMS sol-gel coating films.

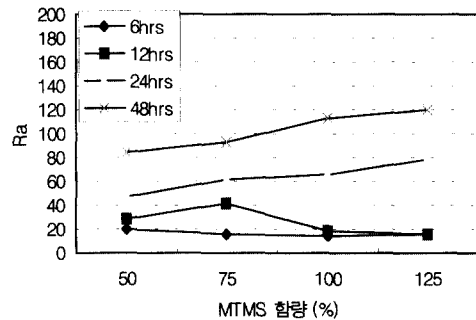


그림 5. Mixed CS/MTMS 반응에서 반응시간과 MTMS함량에 따른 겔 코팅막의 표면거칠기.

Fig. 5. Roughness of mixed CS/MTMS sol-gel coating films.

3.3 내열성

TGA는 일정속도로 가온하면서 각 온도별 무게

감소를 통한 재료의 열분해온도를 측정하여 어느 정도의 온도까지 안정하게 사용할 수 있는지를 확인하는 수단이다. 그림 6은 단일 CS HSA와 MTMS의 반응에서 CS 대비 MTMS 함량에 따른 TGA를 나타낸 그래프이다. TGA 측정 결과는 코팅 후, 60 °C에서 용매만을 증발 건조하여 측정한 것이기 때문에 300 °C까지의 무게 감소는 축합(경화)반응이 일어나면서 알콜이나 수분의 탈리에 기인한 것이고 550 °C 이상에서 발생하는 무게감소가 코팅재료의 열분해에 기인된 것으로 볼 수 있다. 550 °C까지는 분해없이 잘 견디고 MTMS의 함량이 50 %인 경우, 600 °C까지 분해 없이 잘 견디는 것으로 확인되었다. 실란의 첨가량에 따라 다르지만, 800 °C까지도 무게손실은 10 %이내인 것으로 평가되고 있다.

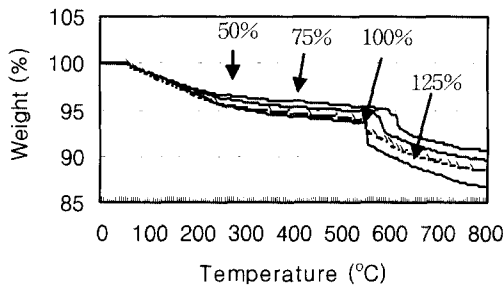


그림 6. 단일 CS HSA와 MTMS의 반응에서 CS 대비 MTMS 함량에 따른 TGA thermogram.

Fig. 6. TGA thermogram of CS HSA/MTMS sol-gel coating films.

4. 결론

본 논문에서는 산성 CS로 된 HSA/MTMS 반응계와 혼합 CS로 된 mixed CS/MTMS 반응계에서 CS/MTMS의 함량비와 졸의 반응시간을 인자로 하여 졸들을 합성하고 겔화된 도막의 특성들을 조사하였다.

MTMS 함량과 더불어 접착각은 어떤 형태로든 증가하는 공통된 경향을 보였지만 비례적 상관성은 HSA 단독계보다는 혼합 CS 반응계의 겔화 필름도막에서 다소 우수하였다. 졸의 반응시간에 따른 접착각의 변화는 크게 영향을 받지 않는 결과

를 보였다. 반면 표면거칠기는 HSA 단일 반응계의 경우, MTMS의 함량이 적고 졸의 반응시간이 길어질수록 표면거칠기가 크게 증가된 결과를 보였으며, 혼합계에서도 다소 차이는 있지만 유사한 경향성을 보였다. MTMS의 함량이 낮고 반응속도가 빠른 반응계에서는 반응한 CS들끼리 중합이 진행되어 상당히 큰 입자로 성장한 소수성의 것들과 실란 부족으로 반응에 참여하지 못하여 친수성 상태인 CS들이 혼재하게 되어 도막형성 시, 안정된 균일막을 이루기가 어렵게 되었다.

결론적으로 졸겔 하드코팅제에서 CS의 적절한 선택과 CS/실란의 함량비의 선택은 아주 중요하며, 적당한 반응시간이 존재함을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] S. E. Yoon and H. G. Woo, "Study on the improved abrasion resistance of polycarbonate substrate by UV-curable organic/inorganic hybrid coatings", *Polymer (Korea)*, Vol. 24, No. 3, p. 389, 2000.
- [2] M. S. Lee and N. J. Jo, "Coating of methyltriethoxysilane-modified colloidal silica on polymer substrates for abrasion resistance", *J. Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 3, p. 287, 2001.
- [3] E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, "Sol gel processing of silica", *J. Non-Crystalline Solid*, Vol. 87, p. 185, 1986.
- [4] D. Satas and A. Tracton, *Coatings technology handbook*, 2nd Ed, Chapman and Hall, 1990.
- [5] M. A. Fanovich and S. A. Pellice, "Organic-inorganic hybrid materials based on silsesquioxane derived from (3-Methacryloxypropyl) trimethoxysilane and their blends with vinyl ester resins", *J. Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 23, p. 45, 2002.