

**GPS를 이용한 고분자 필름용 친수성 코팅용액의 제조**

박정국, 송기창\*, 강현욱\*\*, 김성현\*\*  
 고려대학교 환경시스템공학과, 건양대학교 화학공학과\*  
 고려대학교 화학공학과\*\*

**preparation of hydrophilic coating solution  
 for polymer substrate using glycidoxypropyltrimethoxysilan**

Jung Kook Park, Ki Chang Song\*, Hyun Uk Kang\*\*, Sung Hyun Kim\*\*  
 Department of Environmental System Engineering, Korea University  
 Department of Chemical Engineering, Konyang University\*  
 Department of Chemical Engineering, Korea University\*\*

**서론**

졸-겔법은 균일상의 세라믹 혹은 유리 제품을 제조함에 있어서 기존에 사용되던 규산 염의 고온 용융 방법 대신에 상온에서 우수한 반응성을 갖는 금속 알콕사이드 전구체를 이용하여 콜로이드 상태의 졸에서 겔로 반응을 시킨 후 건조 및 경화 과정을 통해 균일한 무기 산화물을 얻는 방법이다 [1-3]. 졸-겔법은 기존의 고온 용융 방법에 비하여 훨씬 낮은 온도에서 생성물을 얻을 수 있고, 높은 화학적 균일성을 얻을 수 있으며, 박막 또는 나노 입자 등의 특별한 형상의 제품을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나, 전구체의 가격이 비싸고, 건조 과정에서 균열이 잘 생기며, 기계적 강도가 낮은 단점을 가지고 있다. 또한 최근 각광 받고 있는 복합 재료인 ORMOSIL은 기존의 알콕사이드 화합물에 한가지 이상의 유기 반응기를 도입하거나, 다른 유기물을 함께 혼성시킴으로써 유기와 무기의 양쪽 성질을 모두 나타나게 한 화합물이다. 그럼으로써 분자 혹은 나노미터의 크기에서 유무기 복합 재료를 형성한다 [4]. 이는 유기 무기 재료 간의 혼화성 증가, 도료, 접착제 혼합물 및 무기물에 탄성 부여 및 건조시 균열 생성 방지 등의 목적으로 사용되고 있다. ORMOSIL은 유기물이 가지는 탄성을 유지하며 동시에 무기물이 가지는 내열성, 내마모성등의 특성을 함께 가지고 있으므로 흔히 CERAMER(ceramic polymer), ORMOCER(organically modified ceramic) 등으로도 불리고 있으며 사용되는 유기물의 특성에 따라 최종 물성에 많은 변화를 나타낸다. 최근 가장 활발히 연구가 진행되고 있는 분야는 하드코팅, 대전방지 코팅, 내오염 코팅, 김서림 방지를 위한 친수성 코팅 등의 기능성 코팅 분야이다. 이중에서 유-무기 하이브리드를 이용한 친수성 코팅은 김서림 방지 특성과 함께 내마모성 증가를 동시에 이룰 수 있는 장점이 있어 장기적인 김서림 방지 코팅의 용도로서 많은 연구가 진행되고 있다 [5-7].

**이론**

금속의 유-무기 화합물에 물, 알코올, 촉매를 첨가하여 일정온도에서 반응시키면 졸-겔화가 진행되면서 가수분해 및 축합이 일어나게 된다. 가수 분해 과정은 산이나 염기의 조건에서 물을 첨가함으로써 이루어지는데, 물 분자 내에 존재하는 산소가 실리콘에 친핵성 공격을 함으로써 일어난다. 이때 실리콘 화합물이 불안정한 전이구조를 형성하고, 알코올

이 떨어져 나가면서 실란올이 된다. 축합 반응은 실란올이 실란올 또는 알콕사이드를 공격하여 실리콘 화합물이 불안정한 전이구조가 되고, 이때 물이나 알코올이 빠져 나가면서 실록산(Si-O-Si)결합을 형성하는 것이다. 이들 반응에 영향을 주는 요소들은 용매, 농도, pH, 온도와 시간, 촉매의 성질, 첨가된 물의 양 등이 있으나, 그 중에서 촉매에 의한 영향과 첨가된 물의 양에 의한 영향이 가장 크다.

### 실험

코팅을 위한 현탁액은 상업용으로 제조된 silica 현탁액 (Ludox LS, Aldrich Chemicals)을 사용하였다. 처음에 Ludox, 알코올, 물을 1:1:1 (36.3g:36.3g:36.3g) 중량 비로 혼합하고, 그 현탁액을 일정시간 교반하였다. 그 후 반응에 첨가되는 안정화제로써 9.52M 농도의 질산을 교반 중에 소량 첨가하여 용액의 pH를 원하는 값으로 조절한 후, 이 용액에 일정량의 실란계 커플링제인 GPS (glycidoxypropyltrimethoxysilane, Aldrich Chemicals)를 바인더로 첨가하고 30°C로 유지되는 항온조에서 24시간 동안 교반하였다. 교반된 용액에 가교제인 ethylene diamine (Aldrich Chemicals)을 바인더로 사용된 GPS와 1:2의 몰비로 첨가하고 반응시켜 코팅 용액을 제조하였다. Ethylene diamine 첨가 후 4시간 이내에 50nm×100mm 크기의 OHP용 polyethyleneterephthalate (PET) 필름(3M)을 일정속도로 담금 코팅(dip-coating) 시키고 80°C로 유지되는 건조기 내에서 건조 및 경화시켜 농업용 필름을 제조하였다. 이때 용액의 pH, GPS 첨가량 등의 반응변수가 제조된 필름의 친수성 및 표면특성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 결과 및 토론

본 연구에서는 표면에 친수성 -OH기가 존재하여 친수성을 나타내는 silica입자를 기재인 Polyethyleneterephthalate (PET) 필름(3M) 위에 코팅, 건조하여 무적효과를 나타내하고자 한다. GPS가 colloidal silica suspension (Ludox)에 첨가될 때, 이론에서 언급한 가수분해 및 중축합반응이 일어나게 된다. 가수분해된 GPS는 실라놀기(Si-OH)를 포함하므로 colloidal silica의 표면의 -OH기와 수소결합을 형성함으로써 colloidal silica의 표면에 흡착되거나, colloidal silica 표면에 흡착되지 않고 자기끼리 중축합 반응에 의한 성장이 일어나 줄 상태로 존재하게 된다. 이 두 개의 반응 메카니즘은 서로 경쟁적이며, 용액의 pH에 크게 의존하게 된다. 이러한 GPS의 거동은 제조된 필름의 물성에 큰 영향을 미친다. 용액의 pH가 코팅된 필름의 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Figure. 1은 R (GPS/Silica 질량분율)=0.1, 0.2, 0.33인 세 조건 하에서 각기 제조된 용액의 pH 변화에 따른 필름의 접촉 각 변화를 살펴본 그림이다. 세 경우 모두 용액의 pH가 강산성인 경우 (pH 1, 2, 3)가 용액의 pH가 약산성, 중성, 염기성의 경우 (pH 4, 5, 6, 7, 8, 9.6)보다 낮은 접촉 각을 보여 코팅된 필름이 더욱 친수성임을 알 수 있다. 또한 필름의 접촉 각이 용액의 pH에 의존하는 정도는 GPS의 첨가량이 많은 경우인 R=0.2, 0.33일 때가 GPS의 첨가량이 적은 R=0.1의 경우보다 훨씬 더 큼을 알 수 있다. 이러한 현상은 일정한 GPS의 첨가량 조건에서 용액의 pH 변화에 따른 코팅필름 표면에 코팅된 실리카 입자의 결합력에 의존한다고 사료된다. Figure 2에서 알 수 있듯이 용액의 pH가 강산성인 경우는 필름 표면에서 균열이 발생하지 않아, 필름 표면의 친수성이 좋아져 낮은 접촉 각을 보이게 된다. 반면 용액의 pH가 염기성으로 갈수록 코팅 표면의 균열의 정도가 심해져, 필름 표면의 친수성이 좋아지지 않으므로 접촉 각이 커지는 경향을 보이게 된다.

Figure 2는 GPS의 첨가량이 서로 다른 각각 R(GPS/Silica 질량비) = 0.33의 조건으로 제조된 후 용액의 pH를 2에서 9.6의 범위로 다양하게 변화시켜 합성된 용액을 PET 필름 위에 코팅하여 얻어진 필름 표면의 미세구조를 SEM으로 3,000배의 배율로 관측한 결과

로써, 코팅 표면의 미세구조가 용액의 pH에 크게 의존함을 보여준다.

용액의 pH가 2, 4의 강산성 조건에서 제조된 필름의 미세구조는 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보인 반면, 용액의 pH가 6, 8, 9.6으로 중성이나 염기성 조건으로 제조된 필름의 미세구조는 크게 균열이 가 있는 것을 알 수 있다. 이것은 용액의 pH가 중성이나 염기성 분위기에서는 가수분해된 GPS가 자기들끼리의 중축합 반응이 선호되며, 실리카 표면 위에 흡착이 일어나지 않는 현상으로 설명된다.

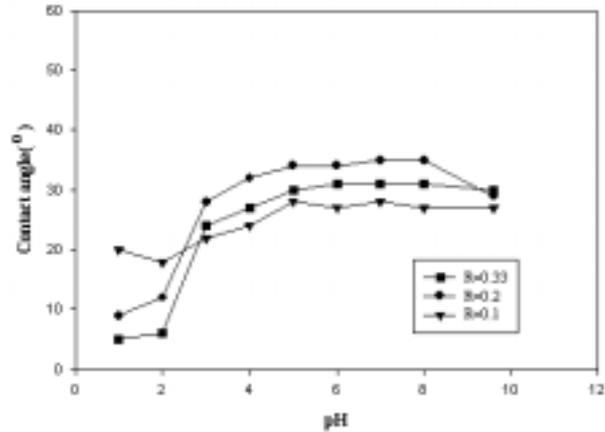


Figure 1. Change of contact angles of the films as a function of solution pH at different R ratios.

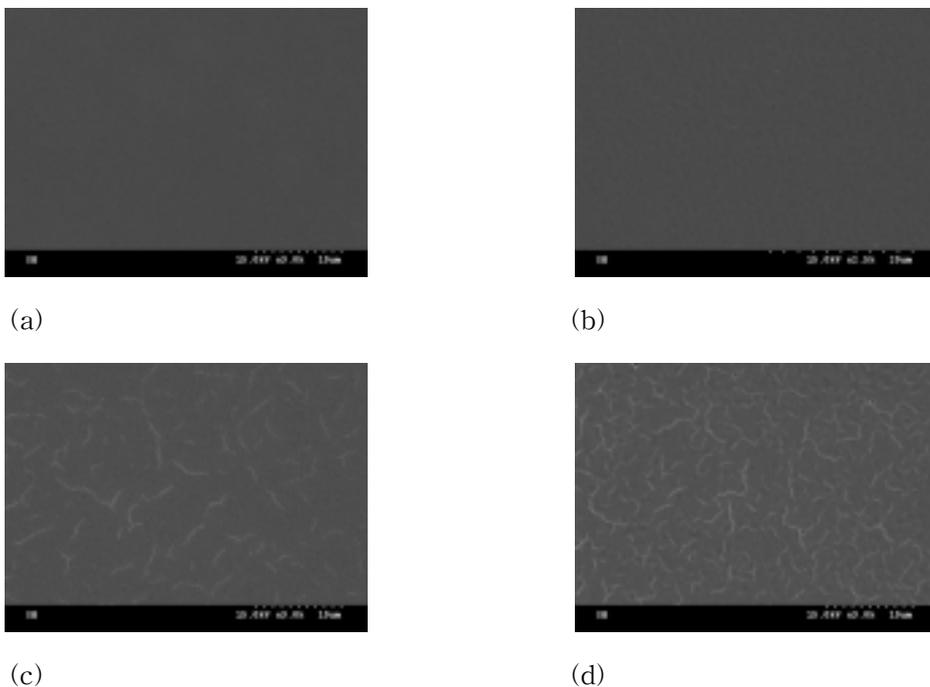


Figure 2. SEM photomicrographs of the surfaces of coatings prepared from (a) solution pH 2, (b) solution pH 4, (c) solution pH 8, and (d) solution pH 9.6 with a constant amount of GPS ( $R=0.33$ )

figure 3은 위에서 제조된 필름에 대한 코팅용액의  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectra를 나타낸다. pH 2, 4에선 Si의 peak는  $T^1$ 와  $T^2$ 가 두 개 혹은 하나가 나타나지만, 용액의 pH가 염기성 조건으로 가게 되면  $T^2$ 와  $T^3$ 의 peak가 각각 나타난다. 여기서  $T^0$ ,  $T^1$ ,  $T^2$ ,  $T^3$ 는 각각 실록산(Si-O-Si) 결합이 없거나, 한 개, 두 개, 세 개가 존재할 때 나타나는 peak이다. 그러므로 염기성 조건에서 제조된 필름은 입자들이 코팅필름의 결합력을 향상시키는데 도움이 되지 못하며, 코팅된 필름의 건조 및 경화 시 발생하는 모세관력에 의해 균열이 발생하게 된다. 반면에 용액의 pH가 강산성인 경우에는 가수분해된 GPS가 자기들끼리의 중축합보다는 실리카 표면 위의 흡착이 선호되므로, 실리카 입자들끼리의 결합이 강화되어 건조나 경화시 발생하는 모세관력에 충분히 견뎌 균열이 없는 미세구조를 보이게 된다.

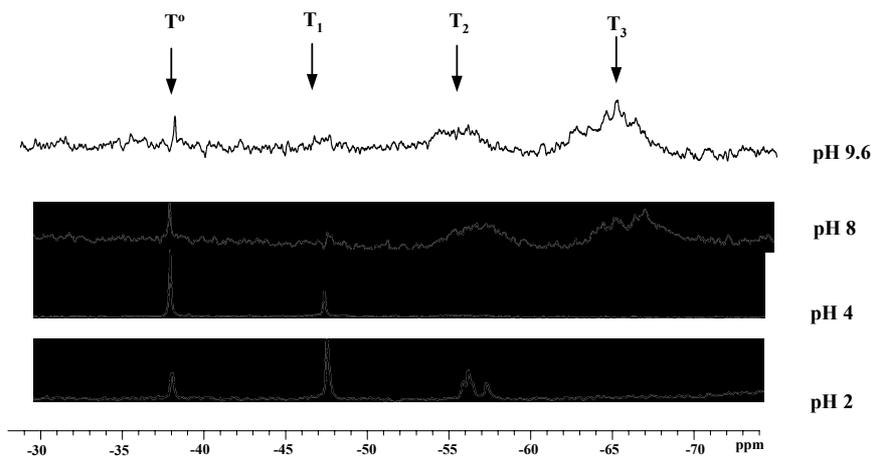


Figure 3.  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectra for the silica suspensions with GPS(R=0.33) added at different pH.

### 감사

본 연구는 고려대학교 한국과학재단(KOSEF)유변 공정 연구센터(ARC)의 연구지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, 1990.
2. C.J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates : effects on structure", J. Non-Cryst. solids, 100 (1988) 31.
3. C.J. Brinker, K.D. Keefer and C.S. Ashley, "Sol-gel transition in simple silicates", J. Non-Cryst. solids, 48 (1982) 47.
4. Helmut Schmidt and Herbert Wolter, "Organically Modified Ceramics and their Applications" J. Non-Cryst. solids, 121 428-435 (1988).
5. Song, K. C. and Chung, I. J.: HWAHAK KONGHAK, 34, 389(1996)
6. Chu, L, Daniels, M. W. and Francis, L. F.: Chem. Mater., 9, 2577(1997)
7. Daniels, M. W., Sefcik, J., Francis, L. F. and McCormick, A. V. :J urnal of Colloid and Interface Science, 219, 351(1999)