

GPS와 실리카 입자를 이용한 친수성 코팅 용액 제조과정에서의 유변학적 고찰

강현욱, 박정국*, 김성현
고려대학교 화공생명공학과, 고려대학교 환경시스템공학과*

Study on the Rheological Properties of GPS modified silica sol in the preparation of hydrophilic coating solution

Hyun Uk Kang, Jung Kook Park, Sung Hyun Kim
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
Department of Environmental System Engineering, Korea University*

서론

최근 물질의 표면이 특정 물성을 갖게 변화시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 물질의 표면을 친수성으로 바꾸는 기술은 여러 가지가 있으나 대부분 고온에서 화학적 흡착 등으로 처리하는 방법이어서 그 기제가 고분자 계통일 경우 적용하기 어려운 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근 상온에서 졸겔법(sol-gel method)을 이용해 만든 용액을 기재 위에 얇은 박막으로 입힌 다음 건조시켜 실리카 겔 필름을 만드는 방법이 많이 이용되고 있다. 금속의 유무기 화합물을 물, 알코올, 촉매를 첨가시켜 일정온도에서 반응시키면 가수분해가 진행되고 반응 조건에 따라 흡착 및 중축합이 일어나 용액의 젤화가 진행되면서 점도가 상승하게 된다. 이 때 어느 정도의 점도가 갖추어지면 방사성이 생기게 되므로 섬유형태나 필름 형태로 제작이 가능한데, 특히 필름 형태로 만드는 경우 고분자 기재 위에 코팅하는 방식을 이용하면 비교적 낮은 점도 하에서도 쉽게 제조가 가능하다. 이런 방사성의 유무는 출발 용액의 조성, 촉매, 반응온도, pH 등에 의해 결정된다. 특히 졸겔법에서의 이러한 반응은 용액의 pH에 따라 다른 방향으로 진행된다.(Pohl and Osterholtz, 1985)

그러나 그 반응 과정에서의 메카니즘과 물성의 연관 관계 등은 아직도 많은 연구가 추가적으로 필요한 실정이다. 본 연구는 졸겔법을 이용하여 친수성 코팅을 위한 용액을 제조하는 과정에서 일어나는 가수분해 및 중축합 반응에 대한 기본적인 메카니즘과 유변학적 물성의 연관성을 확인하며, 이를 통해 친수성 필름을 제조하기 위한 최적조건을 찾고자 한다.

본론

본 연구에서는 친수성 코팅을 위하여 실리카 입자가 들어있는 용액에 실란계 유기 바인더를 첨가하였다. 유기 바인더는 용액 속에서 졸겔화 과정을 거쳐 실리카 입자들을 서로 연결시켜 줌으로써 용액의 겔화를 유도하게 된다. 이 과정에서 졸겔법은 세가지 반응으로 크게 진행된다. 초기에는 유기 바인더가 들어있는 용액에서 물이 유기 바인더에 친핵성 공격을 하여 가수분해가 일어난다. 이때 유기 바인더는 불안정한 전이구조형태를 이루다가 알코올이 떨어져 나가면서 실란올을 형성하게 된다. 이러한 반응은 산이나 염기에서 빠른 속도로 진행된다. 그러나 그 후의 반응은 용액의 pH에 따라 달라진다. 강산성 분위기에서는 형성된 실란올이 실리카 입자의 표면에 흡착하는 과정이 우선적으로 일어나고 약산성 및 염기 분위기에서는 실란올끼리의 축합이 우선적으로 일어난다. 이들 반응에 영향을 미치는 요인으로서는 용매, 농도, pH, 온도, 반응시간, 촉매의 성질 등이 있으나, 그 중 pH에 의한 영향과 첨가된 물의 양에 의한 농도의 변화가 가장 중요한 원인이 된다.

일반적으로 염기성 촉매 하에서는 축합 반응속도가 빨라서 치밀한 구조의 콜로이드 입

자가 생성되나, 강산성 촉매 하에서는 흡착 반응이 축합보다 빨라서 선형 구조의 생성물이 얻어진다.

이에 따라 입자의 성장 및 결합 방향도 달라져서 최종적으로 코팅된 휠름의 물성도 변한다. 또한, 초기 조성에 따라 과잉공급물이 바뀌게 되고, 이에 따라 반응 경로도 변하게 된다. 이러한 영향을 알아보기 위하여 본 실험에서는 pH와 초기 조성을 달리하면서 그 효과를 관찰하였다.

실험

코팅 용액의 제조를 위해 상업용으로 제조된 실리카 현탁액 (Ludox-LS, Aldrich Chemicals)과 에탄올, 물을 중량 비로 혼합한 후 20분동안 교반하였다. 실험은 25°C에서 진행되었다. 반응에 첨가되는 촉매로써 질산과 암모니아를 교반 중에 첨가하여 용액의 pH를 원하는 값으로 조절하였다. 이 용액에 일정량의 GPS(Glycidoxypopyl trimethoxy-silane, Aldrich Chemicals)를 유기 바인더로 첨가하고 24시간 동안 교반하면서 유변 물성을 측정하였다. steady shear viscosity는 brookfield DVII LV 점도계를 이용하였으며, shear rate에 따른 점도 변화는 TI의 AR2000 rheometer를 이용하여 측정하였다. 교반된 용액에 가교제인 ethylene diamine (Aldrich Chemicals)을 첨가한 후 일정시간 후 PET 휠름을 담금 코팅(dip-coating) 시켰다. 이렇게 코팅된 휠름을 80°C로 유지되는 건조기 내에서 건조 및 경화시켜 최종 휠름을 제조하였다.

결과 및 토론

그림 1은 정해진 조성비의 용액에서 초기 pH의 변화에 따라 시간이 지나면서 용액의 점도가 어떻게 변화하는지를 나타낸 것이다. steady shear rate의 경우 높은 전단 속도에서 구해지며 이 경우 용액 내에서의 입자들간의 구조적 배열보다는 입자자체의 크기와 양에 의존한다. 이 그림에서 중성에서 가장 낮은 점도 상승을 보이는 것은 중성에서 가수분해 반응이 느려 유기 바인더간의 결합이 느리게 진행되기 때문이다.

그림 2는 pH 2의 조건에서 반응 시간에 따른 점도 변화를 본 것이다. 낮은 전단속도 부근에서 구조적 불안정성을 보였으나, $10s^{-1}$ 이상의 전단속도에서는 뉴턴 유체의 거동을 보이고 있다. 또한 반응 시간이 경과되면서 입자의 성장으로 인한 점도의 상승을 볼 수 있다.

그림 3과 4는 pH2, 낮은 전단속도 영역에서 용액의 구조적 불안정성을 살펴본 것이다. 그림 3은 Ludox와 물, 에탄올, GPS의 용액중 Ludox의 양을 달리 하면서 전단속도에 따른 점도의 변화를 본 것으로, Ludox가 적을수록, 다시 말해 GPS가 실리카 입자에 비해 상대적으로 많을수록 낮은 전단속도에서 높은 점도값을 보임을 알 수 있다. 또한 그림 4에서는 반응이 많이 진행되지 않을수록 높은 점도를 보임을 알 수 있다. 이는 용액내 GPS의 양이 낮은 전단속도 영역에서 용액내 입자 간 배열 구조 형성에 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다. 즉 강산성에서 GPS가 실리카 입자 표면에 흡착하기 위해 실리카 입자를 둘러싸 큰 수력학적 부피를 가지게 하며 이 때문에 낮은 전단속도에서 높은 점도를 가지다가 높은 전단속도 영역에서는 그러한 배열구조가 해체되면서 점도가 낮아진다.

그림 5와 6은 경화과정에서의 점도 변화를 나타낸 것이다. pH 3이상에서는 경화시간이 지나면서 급속히 경화가 진행되어 점도도 급격히 높아진다. 이러한 경향은 산성일수록 강하다. 그러나 실리카 입자의 zero charge point인 pH 2 이하에서는 그림 6과 같이 시간이 지날수록 점도가 감소하며, 시간이 흐른 후에도 겔화는 일어나지 않는다. 이는 강산성 분위기에서 경화제인 EDA가 GPS의 에폭시 그룹과 휠름의 접착에만 관여하고 실리카 입자들간의 경화에는 기여하지 않기 때문으로 보인다.

결론

본 연구에서는 고분자 휠름의 표면의 성질을 바꾸기 위해 졸겔법으로 코팅액을 만드는 과정에서 용액의 pH와 조성에 따라 실제 공정에 가장 중요한 요소가 되는 점도가 어떻게 변화하는지를 살펴보았다. 코팅액은 반응이 진행되면서 입자의 성장에 의해 steady shear viscosity가 서서히 증가하며, 강산성 분위기에서 낮은 전단속도 영역에서는 유기 바인더인 GPS와 실리카 입자간의 내부 배열에 의해 높은 점도를 가지고, 높은 전단속도 영역에서는 이러한 배열이 깨지면서 뉴턴유체의 거동을 보였다. 그리고 경화과정에서 실리카 입자의 zero charge point 이하의 pH를 이용함으로써 휠름과 코팅액 간의 접착성은 유지하면서, 용액내 입자들간의 겔화는 방지하여 가공성을 높일 수 있었다.

감사

본 연구는 한국과학재단(KOSEF) 유변공정연구센터(ARC)의 연구 지원에 의해 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Batcheler, G.K., *J. Fluid Mech.*, **83**, 97 (1977)
2. Blizzard, J.D., and L.J. Cottingham, U.S. Patent 5,403,535 (1995)
3. Brinker, C.J., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 31 (1988)
4. Chu, L., M.W. Daniels and L.F. Francis, *Chem. Mater.*, **9**, 2577 (1997)
5. Daniels, M.W., J. Sefcik, L.F. Francis, and A.V. McCormick, *J. Colloid Interface Sci.*, **219**, 351 (1999)
6. Gellermann, C., W. Storch, and H. Wolter, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**, 173 (1997)
7. Martinson, R.E., J.J. Stofko, M. Sarkar, S.T. Hedrick and W.K. Larson, U.S. Patent 5,445,866 (1995)
8. Plueddemann, E.P., "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York (1982)
9. Pohl, E.R. and F.D. Osterholtz, "Molecular Characterization of Composite Interfaces", Plenum Press, New York (1985)
10. Stöber. W., A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968)
11. Van Ooij, W.J., C. Golden, R.D. Boston and E.J. Woo, U.S. Patent 5,204,219 (1993)

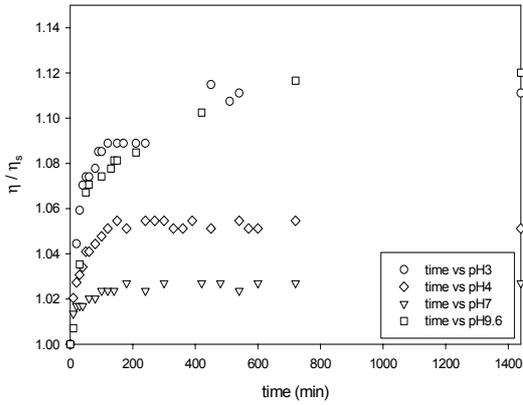


그림 1 반응시간에 따른 점도 변화
(Ludox:Water:Ethanol:GPS=10:10:10:1 중량비)

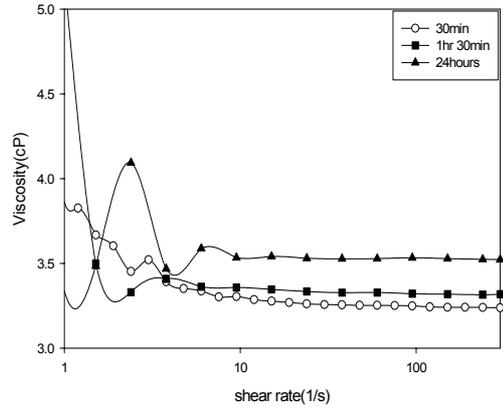


그림 2 전단속도에 따른 점도 변화
(pH2, Ludox:Water:Ethanol:GPS=10:10:10:1)

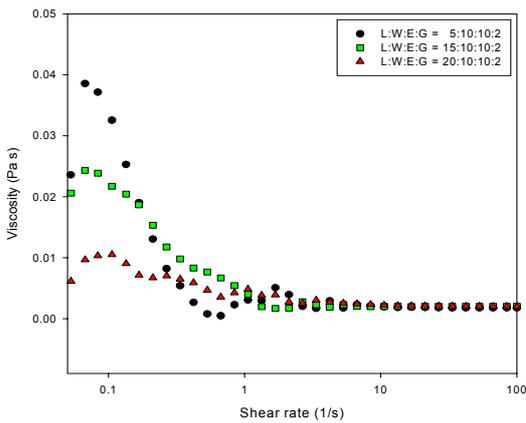


그림 3 전단속도에 따른 점도 변화
(pH 2)

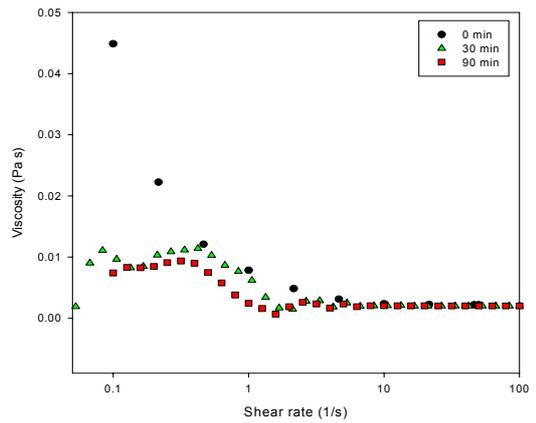


그림 4 전단속도에 따른 점도 변화
(pH2, Ludox:Water:Ethanol:GPS=10:10:10:1)

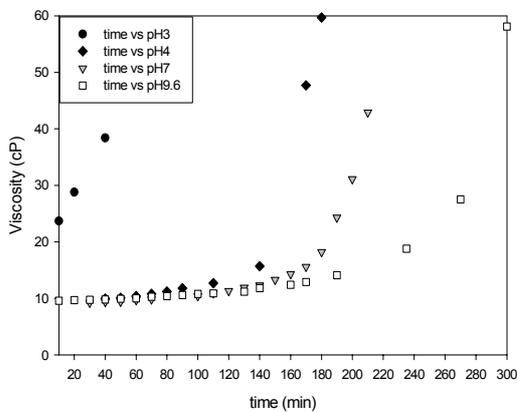


그림 5 경화시간에 따른 점도변화
(Ludox:Water:Ethanol:GPS=10:10:10:1)

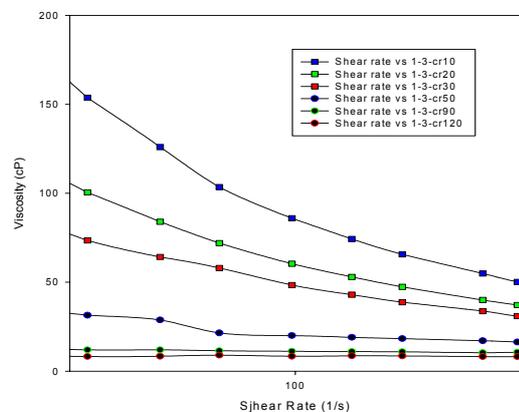


그림 6 pH2에서의 경화과정중의 점도변화
(Ludox:Water:Ethanol:GPS=10:10:10:1)