

졸-겔법에 의해 Tetraethoxysilane과 Methyltrimethoxysilane으로부터 발수코팅제 제조

김동구 · 이병화* · 송기창†

건양대학교 의료신소재학과
35365 대전시 서구 관저동로 158

*대흥화학공업(주) 기술연구소
17746 경기도 평택시 산단로 64번길 68

(2018년 4월 2일 접수, 2018년 4월 27일 수정본 접수, 2018년 5월 1일 채택)

Preparation of Water-Repellent Coating Solutions from Tetraethoxysilane and Methyltriethoxysilane by Sol-Gel Method

Dong Gu Kim, Byung Wha Lee* and Ki Chang Song†

Department of Biomedical Materials, Konyang University, 158 Gwanjeodong-ro, Seo-gu, Daejeon, 35365, Korea

*Research Institute of Daeheung Chemical Industry Co. 68, Sandan-ro 64beon-gil, Pyeongtaek-si, Gyeonggi-do, 17746, Korea

(Received 2 April 2018; Received in revised form 27 April 2018; accepted 1 May 2018)

요 약

출발물질로서 테트라에톡시실란(TEOS)과 메틸트리메톡시실란(MTMS)을 사용하여 졸-겔법에 의해 발수성 코팅용액을 제조하였다. 이 용액을 냉연강판 위에 스핀 코팅하고 열처리하여 비불소계 발수 코팅 도막을 제조 하였다. 이 과정에서 MTMS/TEOS의 몰 비, 물 농도 및 암모니아 농도가 코팅 도막의 발수성에 미치는 영향을 연구하였다. MTMS/TEOS의 몰 비를 1~20으로 변화시켜 제조 한 코팅 도막의 접촉각은 MTMS/TEOS 몰 비가 10 일 때 최대 수치인 108°를 나타내었다. 반면에 물의 첨가량을 증가시키에 따라 코팅 도막의 접촉각이 증가하여 발수성이 향상되었다. 또한 암모니아의 첨가량이 커질수록 실리카 입자의 크기가 커져 실리카 입자의 표면 거칠기가 증가하므로 발수성이 증가하였다.

Abstract – Water-repellent coating solutions were prepared by sol-gel method using tetraethoxysilane (TEOS) and methyltrimethoxysilane (MTMS) as precursors. The solutions were spin-coated on a cold-rolled steel sheet and thermally cured to prepare a non-fluorine water-repellent coating films. The effects of molar ratios of MTMS/TEOS, water concentration and ammonia concentration on the hydrophobic properties of the coating films were studied. The contact angle of water on coating films prepared by varying the molar ratio of MTMS/TEOS to 1~20 showed a maximum value of 108° when the MTMS/TEOS molar ratio was 10. With increasing water content, the coating films showed the larger contact angles and the better the water repellency. As the amount of ammonia added was increased, the contact angles of coating films were increased, showing the better the water repellency. It is considered that the larger the amount of ammonia added, the larger the size of the silica particles generated, which increases the surface roughness of the silica particles, thereby increasing the water repellency.

Key words: Sol-Gel Method, TEOS, MTMS, Non-fluorine, Water Contact Angle, Water-repellent Coating Solutions

1. 서 론

고체 표면에서 물과의 접촉각이 90° 이상일 때를 발수성이라 한다[1]. 일반적으로 발수 표면을 구현할 때에는 두 가지 접근 방법이 있는데, 낮은 표면 에너지를 갖는 소재를 이용하는 화학적 접근법

과 소재 표면에 표면 거칠기를 부여하여 액체와 소재 간의 접촉면을 줄이는 구조적 방법이 있다[2]. 화학적 접근법 중 하나로 낮은 표면 에너지를 갖는 불소기 소재가 가장 많이 사용된다. 불소기는 원자들 중 가장 큰 전기 음성도를 가져 탄소와 결합 시 매우 안정한 공유결합을 형성할 수 있어 낮은 표면 에너지를 형성할 수 있다[2]. 불소기를 이용한 발수코팅제는 발유성 및 소수성 등의 특수 성능을 가져 자가 세척(self-cleaning), 오일/물 분리, 유체 저항 감소(fluid drag reduction) 등의 기능을 부여하는 표면개질제로 널리 이용되고 있다[2].

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: songkc@konyang.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kim 등[3]은 불소화합물인 과불화 알코올을 toluene diisocyanate 및 polycarbonate diol과 반응시켜 불소가 함유된 폴리우레탄 코팅 용액을 제조한 후 플라스틱 기재 위에 코팅하여 111°의 접촉각을 보인다고 보고하였다. 또한 Feng 등[4]은 polytetrafluoroethylene (PTFE)을 포함한 에멀전을 스테인리스 스틸에 스프레이 코팅하여 발수성 및 발유성을 나타내는 필름을 제조하였다고 보고하였다. 그러나 불소화합물은 가격이 비싸고 구강이나 흡입을 통해 인체에 쉽게 흡수되어 간 손상 및 암을 일으키는 독성물질로 분류되어 최근 전 세계적으로 사용에 대한 규제가 강화되고 있다[5]. 따라서 최근에는 가격이 저렴하며 환경 위해성이 없는 실리콘계 출발물질인 tetraethoxysilane (TEOS)을 출발물질로 사용하여 졸-겔법에 의해 발수 코팅제를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

졸-겔법은 균일상의 세라믹 혹은 유리 제품을 제조함에 있어서 기존에 사용되던 규산염의 고온 용융 방법 대신에 훨씬 낮은 온도인 상온에서 좋은 반응성을 갖는 금속 알콕사이드 전구체를 이용하여 콜로이드 상태의 졸에서 겔로 반응시킨 후 건조 및 경화 과정을 통해 균일한 무기 산화물을 얻는 방법이다[6]. 졸-겔법은 높은 화학적 균일성을 얻을 수 있으며, 박막 또는 나노 입자 등의 특별한 형상의 제품을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 졸-겔법에 의해 출발물질로 TEOS를 사용하여 물과 암모니아와 반응시키면 가수분해 및 축합반응이 진행되면서 실리카 입자로 구성된 졸이 형성된다. 이렇게 형성된 실리카 입자에 methyltriethoxysilane (MTES), trimethylchlorosilane (TMCS), hexamethyldisilazane (HMDZ)과 같은 실란화제(silylating agent)를 반응시키면 발수성이 구현된다. 그러나 지금까지의 연구에서 methyltrimethoxysilane (MTMS)을 실란화제로 이용한 논문은 거의 보고되지 않았다.

본 연구에서는 고가이면서 환경 위해성이 높은 불소 소재를 대체하기 위해 가격이 저렴하며 환경 위해성이 없는 실리콘계 출발물질인 TEOS와 MTMS를 사용하여 발수 코팅제를 제조하였다. 먼저 TEOS를 이용하여 졸-겔 반응으로 실리카 입자를 제조하였고, 실리카 입자 표면에 MTMS를 결합시켜 발수성이 부여하도록 하였다. 이 과정 중 MTMS와 TEOS의 물 비 변화와 물의 첨가량 변화와 같은 반응 변수가 코팅 도막의 발수성, 표면 상태 및 연필경도와 같은 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 재료

본 연구에서는 실리카 졸의 제조를 위한 전구체로서 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, TEOS, 98%, Sigma-Aldrich)을 사용하였으며, 발수성을 나타내는 메틸기를 가지는 실란으로서 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS, 99%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 또한 용매로서 메탄올(MeOH, 99%, Samchun Chemical)과 촉매로서 암모니아수(NH₄OH, 95%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 실험방법

먼저 TEOS와 MeOH 그리고 촉매인 NH₄OH를 혼합한 후 70 °C에서 30 min간 교반하였다. 그 후에 일정량의 물을 첨가하고 1 hr 동안 70 °C에서 가수분해 시켰다. 또한 MTMS를 첨가하고 24 hr

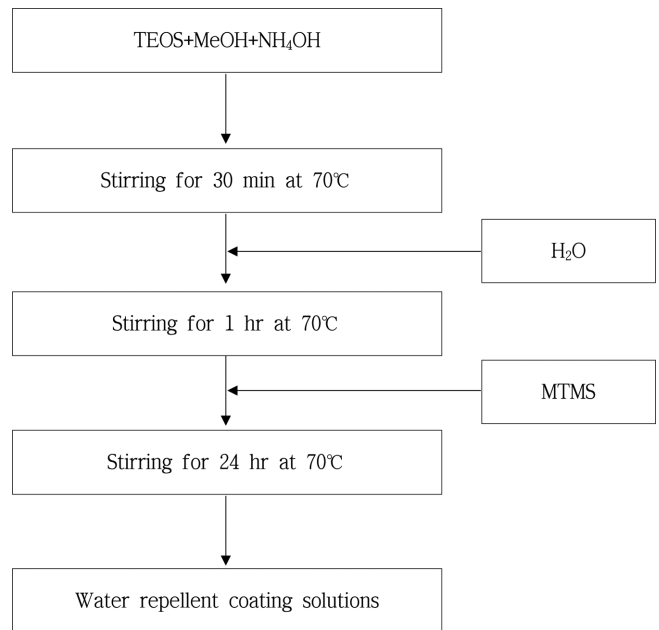


Fig. 1. Preparation process of water repellent coating solutions.

동안 70 °C에서 교반하여 발수코팅액을 제조하였다(Fig. 1). 그 후 냉연강판 위에 스핀 코팅(spin-coating)을 실시한 후 200 °C에서 2 hr 동안 열 경화시켜 발수코팅 도막을 제조하였다.

2-3. 분석방법

2-3-1. FT-IR분석

졸-겔법에 의해 형성된 실리카 입자 위의 메틸기의 부착 정도를 확인하기 위하여 FT-IR Cary 630, Agilent Technologies)을 이용하여 코팅 용액의 화학적 구조를 확인하였다.

2-3-2. 접촉각 측정

코팅 도막의 접촉각을 측정하기 위하여 접촉각 측정기(Pheonix-Mini, Surface Electro Optics)를 사용하여 관찰하였다. Zoom microscope를 이용하여 표면의 영상을 최적의 배율이 되도록 확대시키고 표면에 물방울을 떨어뜨린 후 모니터와 SurfaceWare9 프로그램을 이용하여 정량적으로 해석하여 접촉각을 측정하였다. 그 후 컴퓨터와 CCD camera를 연결한 후 측정된 영상을 frame grabber를 이용하여 컴퓨터에 전송한 데이터를 PC 화면에서 관찰하여 접촉각을 측정하였다.

2-3-3. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, Core Tech., Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45°각도로 끼우고, 일정 하중(1 kg)을 가하여 5회 정도 밀어 긁힘 정도를 확인 하면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, 6B~B, HB, F, H~9H 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-4. 부착력

코팅 도막의 부착력은 ASTM D 3359에 의하여[7] 열 경화된 코팅 도막 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 여러 번 떼어내어 코팅 층과 기재와의

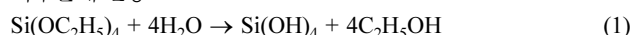
부착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11 × 11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프를 부착한 후 급격히 잡아 당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상이면 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

3. 결과 및 토론

3-1. MTMS/TEOS의 몰 비가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

Fig. 1의 발수코팅제의 제조 공정에서 TEOS, 알코올, 암모니아의 혼합물에 물을 첨가하면 아래와 같은 TEOS의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 실리카 입자가 생성 되는 것으로 알려져 있다[5].

가수분해 반응



물 중축합 반응



알코올 중축합 반응



위의 반응에 의해 생성된 실리카 입자는 표면의 -SiOH 그룹으로 인해 친수성을 보인다. 그러나 친수성 실리카 입자에 MTMS를 반응시키면 MTMS의 -SiCH₃ 그룹이 실리카 입자 표면의 -SiOH 그룹과 반응하여 실리카 입자의 표면을 친수성에서 소수성으로 표면 개질 시킨다[8].

Fig. 2는 Table 1의 조성과 같이 MTMS와 TEOS의 몰비를 각각 1, 2, 5, 10, 14, 20으로 달리하여 제조된 발수코팅액의 사진이다. MTMS/TEOS 몰 비가 1, 2로 적을 경우에는 흰색의 반투명한 용액이 얻어졌으며 용액의 바닥에 생성된 입자들이 가라앉은 불안정한 현상을 보였다. 이는 상대적으로 MTMS의 양이 적으므로 MTMS가 TEOS로부터 생성된 실리카 입자 위에 충분히 부착되지 못하므로

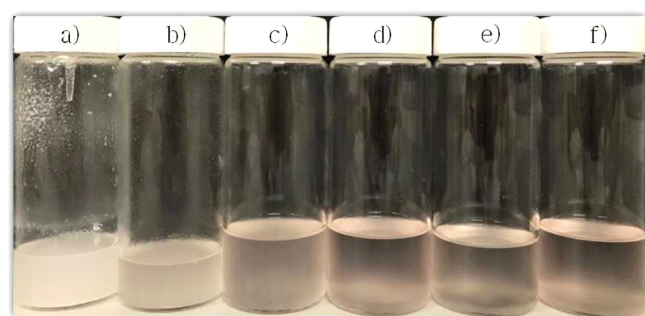


Fig. 2. Photographs of water repellent coating solutions prepared with different molar ratios of MTMS/TEOS. a) 1, b) 2, c) 5, d) 10, e) 14, f) 20.

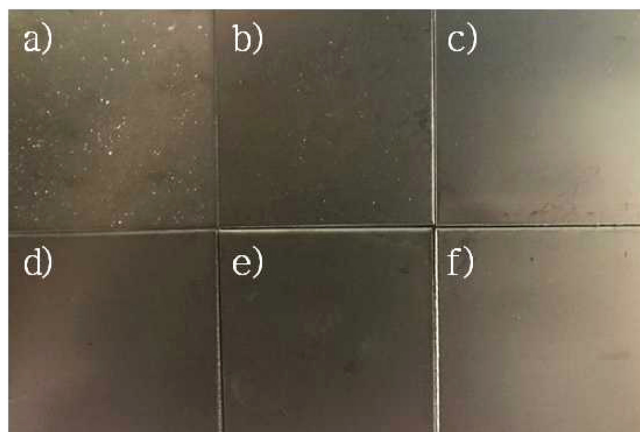


Fig. 3. Surface images of cold-rolled steel sheets prepared with different molar ratios of MTMS/TEOS. a) 1, b) 2, c) 5, d) 10, e) 14, f) 20.

반발력을 유도하지 못해 입자들 사이의 응집이 일어나 반투명한 용액이 형성된다고 판단된다. 반면에 MTMS/TEOS 몰 비가 5, 10, 14, 20으로 클 경우에는 투명하고 입자의 침강이 없는 안정된 상태의 용액이 얻어졌다. 이는 용액 중에 상대적으로 MTMS의 양이 많았으므로 생성된 실리카 입자의 표면에 MTMS가 많이 부착하여 입자 사이의 반발력을 유도하므로 입자들의 응집을 방지하여 투명한 용액이 얻어졌다고 판단된다.

Fig. 3은 MTMS/TEOS의 몰 비를 각각 1, 2, 5, 10, 14, 20으로 달리하여 제조한 발수액으로 코팅한 냉연강판의 표면 상태를 나타낸 사진이다. MTMS/TEOS 몰 비가 1, 2인 경우에는 Fig. 2에서 생성된 입자들이 기재 표면에 남아 불균일한 표면이 형성되었다. 반면에 MTMS/TEOS 몰 비가 5, 10, 14, 20인 경우에는 코팅 도막의 상태가 투명하고, 균일한 상태를 보였다.

Fig. 4는 MTMS/TEOS의 몰 비를 각각 1, 2, 5, 10, 14, 20으로 달리하여 제조된 발수액으로 코팅된 냉연강판 표면의 접촉각 측정 결과이다. MTMS/TEOS 몰 비가 1, 2, 5, 10, 14, 20일 때의 접촉각은 각각 75°, 83°, 103°, 108°, 87°, 85°를 나타내어 MTMS/TEOS 몰 비가 10인 경우에서 최대인 108°의 접촉각을 나타낼 수 있었다. MTMS/TEOS 몰 비가 1-10에서는 MTMS 양이 많아질수록 생성된 실리카 입자 표면의 OH기에 메틸기가 더 많이 부착해 발수성이 향상되므로 더 큰 접촉각을 나타낸다고 판단된다. 반면에 MTMS/TEOS 몰 비가 14, 20으로 과량으로 MTMS가 첨가된 경우에는 과잉의 MTMS가 입자 표면 중의 OH기와 반응하기 보다는 자기들끼리 축합반응이 일어나므로 오히려 발수성이 낮아져 접촉각이 낮아진다고 사료된다.

Fig. 5는 MTMS/TEOS 몰 비를 각각 1, 2, 5, 10으로 달리하여 제조된 발수코팅액의 FT-IR 분석 결과이다. MTMS 양이 많아질수

Table 1. The composition of water repellent coating solutions prepared with different molar ratios of MTMS/TEOS

Sample code	MTMS/TEOS molar ratio	MTMS (mole)	TEOS (mole)	MeOH (mole)	H ₂ O (mole)	NH ₄ OH (mole)
MT1	1	0.050	0.050	0.45	0.08	0.009
MT2	2	0.067	0.033	0.45	0.08	0.009
MT5	5	0.083	0.017	0.45	0.08	0.009
MT10	10	0.091	0.009	0.45	0.08	0.009
MT14	14	0.093	0.007	0.45	0.08	0.009
MT20	20	0.095	0.005	0.45	0.08	0.009

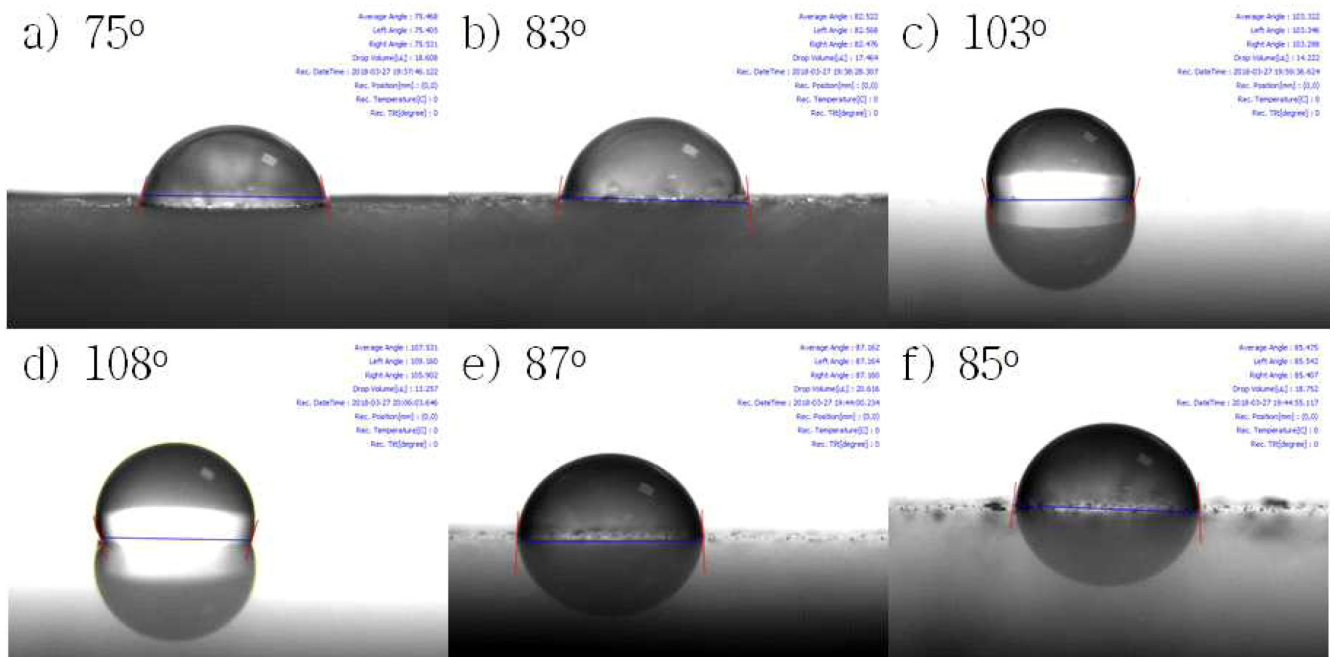


Fig. 4. Contact angles of surfaces of cold-rolled steel sheets prepared with different molar ratios of MTMS/TEOS. a) 1, b) 2, c) 5, d) 10, e) 14, f) 20.

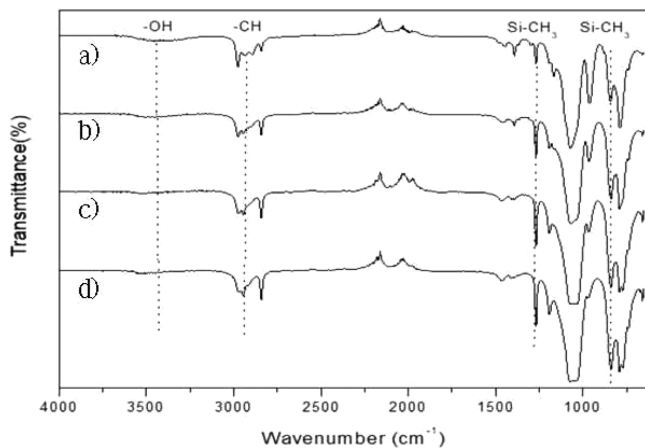


Fig. 5. FT-IR spectra of water-repellent coating solutions prepared with different molar ratios of MTMS/TEOS. a) 1, b) 2, c) 5, d) 10.

록 2902 cm⁻¹에서의 -CH stretching vibration에 기인된 흡수피크와 1254 cm⁻¹와 756 cm⁻¹에서의 -Si-CH₃ stretching vibration에 기인된 흡수피크가 발달하여 소수성이 증가함을 알 수 있었다. 반면에 친수성과 관련된 3400 cm⁻¹에서의 -OH stretching 피크는 MTMS 양이 많아질수록 감소함을 알 수 있었다[9].

Table 4의 MT1, MT2, MT5, MT10, MT14, MT20 시료는 MTMS/TEOS 몰 비를 달리하여 제조된 발수코팅액으로 코팅된 냉연강판의 연필경도와 부착력을 나타내고 있다. MTMS/TEOS 몰 비가 1, 2로 MTMS가 적게 첨가된 경우에는 Fig. 3에서 알 수 있듯이 불균일한 코팅 표면이 얻어지므로 코팅 도막의 연필경도가 2B로 낮고, 부착력도 0B로 좋지 못하였다. 반면에 MTMS/TEOS 몰 비가 5, 10, 14, 20인 경우에는 코팅 도막이 균일하고 깨끗하여 2H의 연필경도와 5B의 부착력을 보여 우수한 물성을 나타내었다.

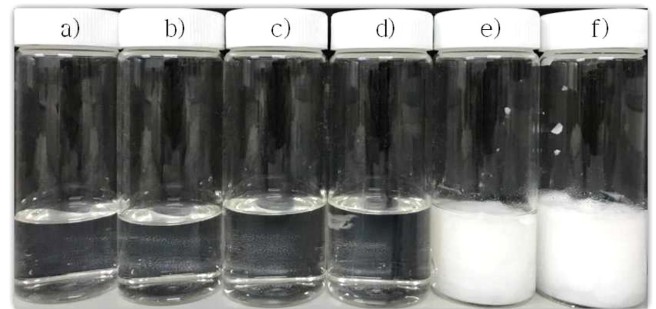


Fig. 6. Photographs of water repellent coating solutions prepared with different moles of H₂O. a) 0.02, b) 0.04, c) 0.06, d) 0.08, e) 0.10, f) 0.20.

3-2. 물의 첨가량 변화가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

Fig. 6은 MTMS/TEOS 몰 비가 10일 때 Table 2와 같이 물의 첨가량을 0.02~0.20 mole로 변화하여 제조된 발수코팅액의 사진이다. 물의 첨가량이 0.02~0.08 mole로 상대적으로 물이 적게 첨가되었을 경우에는 용액이 투명하며 물과 같은 점도를 나타내어 코팅에 적합하였다. 반면에 물의 첨가량이 0.10~0.20 mole로 과량일 때는 출발 물질인 TEOS와 MTMS의 가수분해 및 중축합반응이 촉진되어 과도한 실리카 입자들이 생성되므로 흰 색의 점도가 매우 높은 겔이 생성되어 코팅이 불가능하였다.

Fig. 7은 Table 2의 조성 중 물의 첨가량을 0.02 mole, 0.04 mole, 0.06 mole, 0.08 mole로 변화시켜 제조한 발수액으로 코팅한 냉연강판의 표면 상태를 나타낸 사진이다. 이 경우에는 용액이 투명하고 침전이 없는 안정된 상태이므로 냉연강판의 코팅 표면 또한 투명하고 균일한 상태인 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 물의 첨가량을 변화시켜 제조한 발수액으로 코팅한 냉연강판의 접촉각 측정 사진으로 물이 0.02 mole, 0.04 mole, 0.06

Table 2. The Composition of water repellent coating solutions prepared with different water content when MTMS/TEOS molar ratio is 10

Sample code	MTMS/TEOS molar ratio	MTMS (mole)	TEOS (mole)	MeOH (mole)	H ₂ O (mole)	NH ₄ OH (mole)
H2	10	0.091	0.009	0.45	0.02	0.009
H4	10	0.091	0.009	0.45	0.04	0.009
H6	10	0.091	0.009	0.45	0.06	0.009
H8	10	0.091	0.009	0.45	0.08	0.009
H10	10	0.091	0.009	0.45	0.10	0.009
H20	10	0.091	0.009	0.45	0.20	0.009

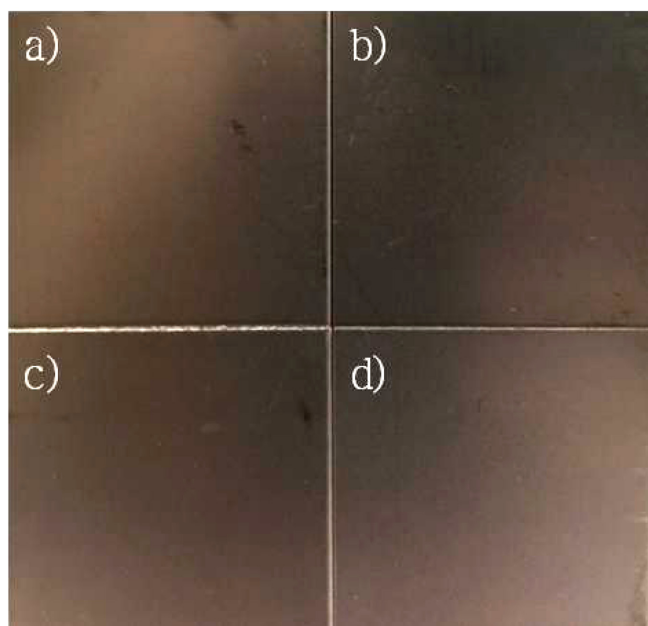


Fig. 7. Surface images of cold-rolled steel sheets prepared with different moles of H₂O. a) 0.02, b) 0.04, c) 0.06, d) 0.08.

mole, 0.08 mole 첨가될 경우에는 각각 60°, 66°, 103°, 106°의 접촉각을 나타내어 물의 양이 많아질수록 접촉각이 커져 발수성이 우수하였다. 이는 물의 첨가량이 많아질수록 위의 (1)-(3)의 반응을 촉진시켜 더 큰 크기의 실리카 입자가 생성되며, 이로 인해 실리카 입자의 표면 거칠기가 증가하므로 발수성이 향상된 것으로 판단된다. 물의 첨가량이 실리카 입자 크기에 미치는 영향에 대해 Lim 등[10]은 TEOS에 가해진 물의 첨가량이 많을수록 입자의 핵생성 속도보다 입자의 성장속도가 빠르므로 더 큰 크기의 실리카 입자가 합성된다고 보고하였다.

Table 4의 H2, H4, H6, H8 시료는 물의 첨가량을 달리하여 제조된 발수액으로 코팅된 냉연강판의 연필경도와 부착력을 나타내고 있다. 모든 시료에 있어 2H의 연필경도와 5B의 부착력을 보여 우수한 물성을 나타내었다.

3-3. NH₄OH의 첨가량 변화가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

Fig. 9는 MTMS/TEOS 몰 비가 10이고, 물의 첨가량이 0.08 mole일 때 Table 3과 같이 암모니아 첨가량을 0.003~0.015 mole로 변화시켜 제조된 발수코팅액의 사진이다. 암모니아 첨가량이

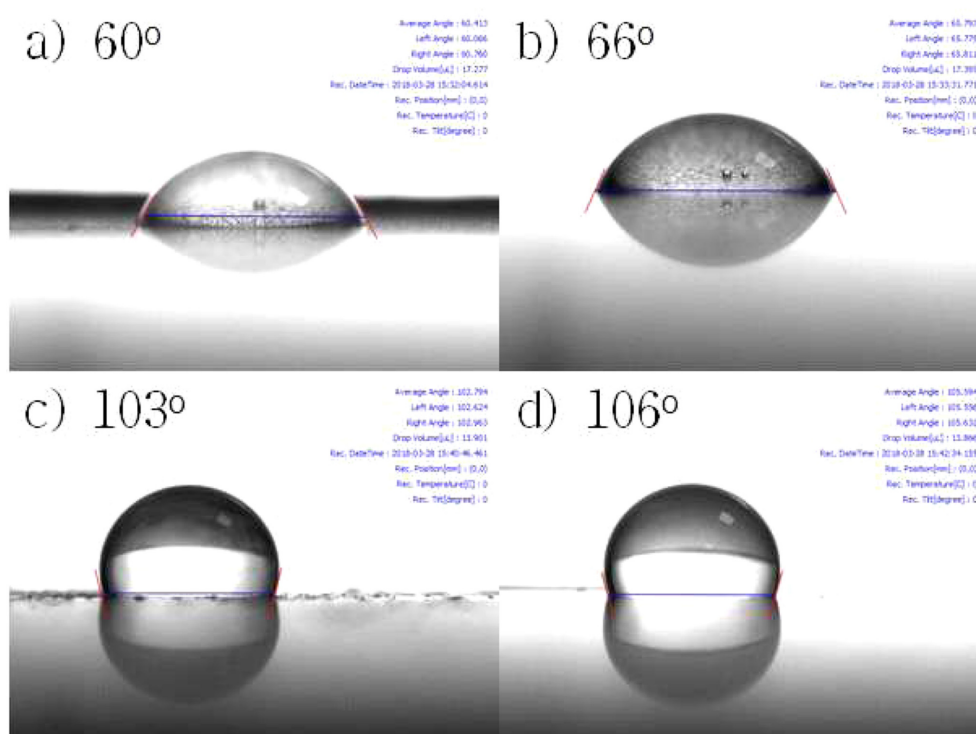


Fig. 8. Contact angles of surfaces of cold-rolled steel sheets prepared with different moles of H₂O. a) 0.02, b) 0.04, c) 0.06, d) 0.08.

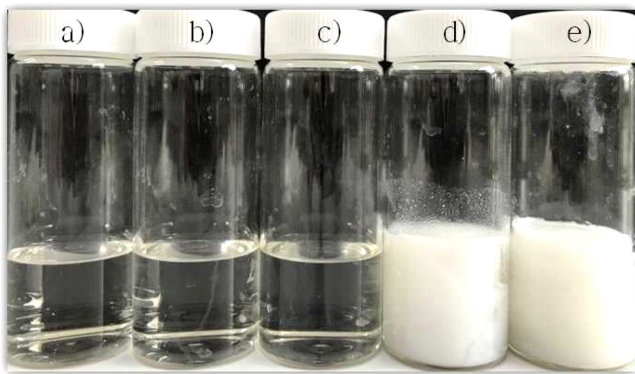


Fig. 9. Photographs of water repellent coating solutions prepared with different moles of ammonia. a) 0.003, b) 0.006, c) 0.009, d) 0.012, e) 0.015.

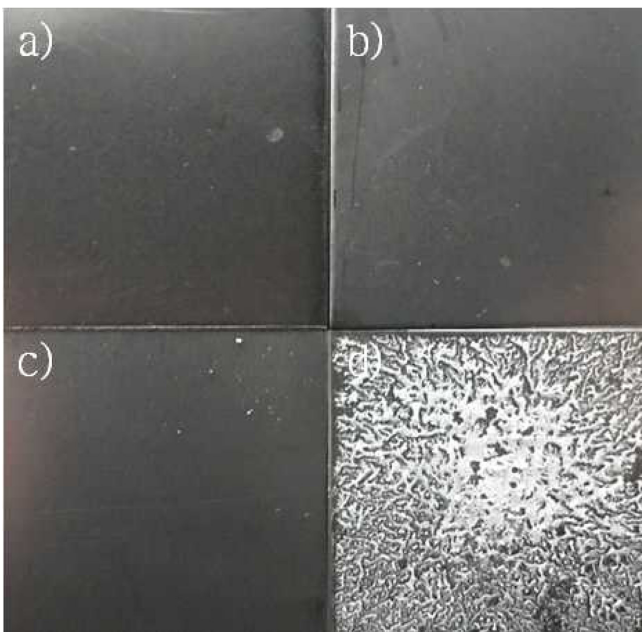


Fig. 10. Surface images of cold-rolled steel sheets prepared with different moles of ammonia. a) 0.003, b) 0.006, c) 0.009, d) 0.012.

0.003~0.009 mole로 상대적으로 적은 경우에는 용액이 투명하며 물과 같은 점도를 나타내어 코팅에 적합하였다. 반면에 암모니아 첨가량이 0.012 mole인 경우에는 과량의 암모니아의 첨가로 인해 과도한 실리카 입자들이 생성되어 불투명하며 점도가 높은 흰색 용액이 생성되었다. 또한 암모니아 첨가량이 0.015 mole일 때는 겔이 생성되어 코팅이 불가능하였다.

Fig. 10은 Table 3의 조성 중 암모니아 첨가량을 0.003 mole,

0.006 mole, 0.009 mole, 0.012 mole로 변화시켜 제조한 발수액으로 코팅한 냉연강판의 표면 상태를 나타낸 사진이다. 암모니아 첨가량이 0.003~0.009 mole로 적은 경우에는 코팅 용액이 투명하고 침전이 없는 안정된 상태이므로 냉연강판의 코팅 표면도 크랙이 없는 균일한 상태를 나타내고 있다. 반면에 암모니아 첨가량이 0.012 mole로 과량인 경우에는 입자들이 응집된 균일하지 못한 표면 상태를 나타내고 있다.

Fig. 11은 암모니아의 첨가량을 변화시켜 제조한 발수액으로 코팅한 냉연강판의 접촉각 측정 사진으로 암모니아가 0.003 mole, 0.006 mole, 0.009 mole, 0.012 mole 첨가된 경우에는 각각 77°, 78°, 106°, 121°의 접촉각을 나타내어 암모니아의 양이 많아질수록 접촉각이 커져 발수성이 우수하였다. 이는 암모니아 첨가량이 많아질수록 더 큰 크기의 실리카 입자가 생성되며, 이로 인해 실리카 입자의 표면 거칠기가 증가하므로 발수성이 향상된 것으로 판단된다. 한편 암모니아 첨가량이 실리카 입자의 크기에 미치는 영향에 대해 Ibrahim 등[11]은 촉매인 암모니아 양이 증가함에 따라 TEOS의 물과의 가수분해 및 중축합반응이 빨라져 핵 생성이 적게 되고, 입자의 성장속도가 빨라지므로 입자의 크기가 커진다고 보고하였다.

암모니아의 첨가량을 달리하여 제조된 발수액으로 코팅된 냉연강판의 연필경도와 부착력을 Table 4의 N3, N6, N9, N12 시료로 나타내었다. 암모니아 첨가량이 0.003 mole, 0.006 mole, 0.009 mole인 경우에는 표면이 균일하게 코팅 되었으므로 2H의 연필경도와 5B의 부착력을 보여 우수한 물성을 나타내었다. 반면에 암모니아가 0.012 mole로 과량 첨가된 경우에는 입자들이 응집된 균일하지 못한 표면 상태로 인해 연필경도는 6B, 부착력은 0B로 좋지 못한 물성을 나타내었다.

Table 4. Pencil hardness and adhesion of coating films prepared with different coating solutions

Sample code	Pencil hardness	Adhesion
MT1	2B	0B
MT2	2B	0B
MT5	2H	5B
MT10	2H	5B
MT14	2H	5B
MT20	2H	5B
H2	2H	5B
H4	2H	5B
H6	2H	5B
H8	2H	5B
N3	2H	5B
N6	2H	5B
N9	2H	5B
N12	6B	0B

Table 3. The Composition of water repellent coating solutions prepared with different ammonia content when MTMS/TEOS molar ratio is 10

Sample code	MTMS/TEOS molar ratio	MTMS (mole)	TEOS (mole)	MeOH (mole)	H ₂ O (mole)	NH ₄ OH (mole)
N3	10	0.091	0.009	0.45	0.08	0.003
N6	10	0.091	0.009	0.45	0.08	0.006
N9	10	0.091	0.009	0.45	0.08	0.009
N12	10	0.091	0.009	0.45	0.08	0.012
N15	10	0.091	0.009	0.45	0.08	0.015

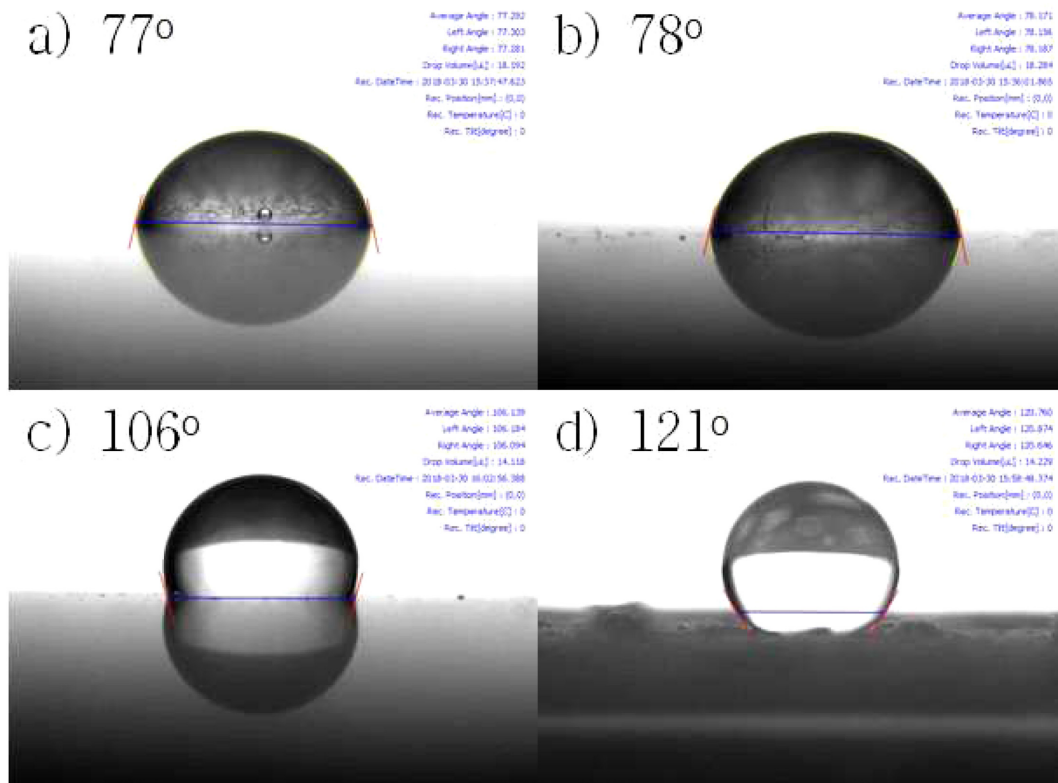


Fig. 11. Contact angles of surfaces of cold-rolled steel sheets prepared with different moles of ammonia. a) 0.003, b) 0.006, c) 0.009, d) 0.012.

4. 결 론

본 연구에서는 고가이면서 환경 위해성이 높은 불소 소재를 대체하기 위해 가격이 저렴하며 환경 위해성이 없는 실리콘계 출발물질인 TEOS와 MTMS를 사용하여 발수 코팅제를 제조하였다. 이 과정에서 MTMS와 TEOS의 몰 비 변화, 물의 첨가량 변화, 암모니아 몰 수 변화와 같은 반응 변수가 코팅 도막의 발수성, 표면 상태 및 연필경도와 같은 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) MTMS/TEOS의 몰 비를 1~20으로 달리하여 제조된 발수액으로 코팅된 냉연강판 표면의 접촉각을 측정한 결과 MTMS/TEOS 몰 비가 10인 경우에서 최대인 108°의 접촉각을 나타내었다. MTMS/TEOS 몰 비가 1~10에서는 MTMS 양이 많아질수록 생성된 실리카 입자 표면의 OH기에 메틸기가 더 많이 부착해 발수성이 향상되므로 더 큰 접촉각을 나타낸다고 판단된다. 반면에 MTMS/TEOS 몰 비가 14~20으로 과량으로 MTMS가 첨가된 경우에는 과잉의 MTMS가 실리카 입자 표면 중의 OH기 중에 반응하기 보다는 자기들끼리 축합반응이 일어나므로 오히려 발수성이 낮아져 접촉각이 낮아진다고 사료된다.

(2) 물의 첨가량을 변화시켜 제조한 발수액으로 코팅한 냉연강판의 접촉각은 물이 0.02 mole, 0.04 mole, 0.06 mole, 0.08 mole 첨가될 경우에는 각각 60°, 66°, 103°, 106°의 접촉각을 나타내어 물의 양이 많아질수록 접촉각이 커져 발수성이 우수하였다.

(3) 암모니아의 첨가량을 변화시켜 제조한 발수액으로 코팅한 냉연강판의 접촉각 측정 결과 암모니아가 0.003 mole, 0.006 mole,

0.009 mole, 0.012 mole 첨가될 경우에는 각각 77°, 78°, 106°, 121°의 접촉각을 나타내어 암모니아의 양이 많아질수록 접촉각이 커져 발수성이 우수하였다. 이는 암모니아 첨가량이 많아질수록 더 큰 크기의 실리카 입자가 생성되며, 이로 인해 실리카 입자의 표면 거칠기가 증가하므로 발수성이 증가된 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 중소벤처기업청의 2017년 기술혁신개발사업의 일환으로 연구되었습니다.

References

- Bakhshi, M., Ozeiri, M., Sharif, A. and Aalaie, J., "Effect of Hydrophobic Modification on the Structure and Rheology of Aqueous and Brine Solutions of Scleroglucan Polymer," *Korean J. Chem. Engin.*, **34**(3), 903-912(2017).
- Kim, T, Jeong, J. and Chung, I., "Preparation of Superhydrophobic Surfaces Using Agglomeration Control of Silica Nanoparticles by Organic Solvent and Non-fluoride Self-assembled Monolayers," *J. Adhesion and Interface*, **16**(3) 116-121(2015).
- Kim, N. W., Ahn, C. Y. and Song, K. C., "Preparation of Water Repellent Polyurethane Coating Films Using Perfluoroalkyl Alcohol," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(3), 387-393(2016).
- Feng, L., Zhang, Z. Y., Mai, Z. H., Ma, Y. M., Liu, B. Q., Jiang, L. and Zhu, D. B., "A Superhydrophobic and Superoleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water," *Angew. Chem. Int. Edit.*, **43**, 2012-2014(2004).

5. Jeevajothi, K., Subasri, R. and Raju, K. R. C. S., "Transparent, Non-fluorinated Silica Coatings with Improved Mechanical Properties," *Ceramics International*, **39**, 2111-2116(2013).
6. Lee, D. I., Jang, S. H. and Song, K. C., "Preparation of Hydrophilic Inorganic-Organic Hybrid Coating Solutions by Sol-Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(6), 768-772(2003).
7. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
8. Jeevajothi, K., Crossiya, D. and Subasri, R., "Non-fluorinated, Room Temperature Curable Hydrophobic Coatings by Sol-Gel Process," *Ceramics International*, **38**, 2971-2976(2012).
9. Kuo, C. F. J., Chen, J. B., Shih, C. Y. and Huang, C. Y., "Silicon Resin Synthesized by Tetraethoxysilane and Chlorotrimethylsilane Through Hydrolysis-Condensation Reaction," *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**(11), 40317(2014).
10. Lim, Y. H., Kim, D. K. and Jeong, Y. K., "Effect of Reaction Parameters on Silica Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method," *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **23**(6), 442-446(2016).
11. Ibrahim, I. A. M., Zikry, A. A. F. and Sharaf, M. A., "Preparation of Spherical Silica Nanoparticles: Stober Silica," *J. Amer. Sci.*, **6**(11), 985-989(2010).