

MTMS와 TMES로부터 제조된 코팅 도막의 발수성에 미치는 촉매와 용매 종류의 영향

김동구 · 이병화* · 송기창†

건양대학교 의료신소재학과
35365 대전시 서구 관저동로 158
*대흥화학공업(주) 기술연구소

17746 경기도 평택시 산단로 64번길 68
(2019년 6월 29일 접수, 2019년 8월 2일 수정본 접수, 2019년 8월 21일 채택)

Effects of Types of Catalysts and Solvents on the Water Repellency of Coating Films Prepared from MTMS and TMES

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 64 beon-gil, Pyeongtaek-si, Gyeonggi-do, 17746, Korea

(Received 29 June 2019; Received in revised form 2 August 2019; accepted 21 August 2019)

요 약

Methyltrimethoxysilane (MTMS)과 trimethylethoxysilane (TMES)을 출발물질로 사용하여 여러 종류의 용매에 용해시킨 후 다양한 종류의 촉매를 사용해 물과의 가수분해 및 중축합반응을 진행시켜 비불소계 발수 코팅 용액을 제조하였다. 또한 이 코팅 용액을 냉연 강판 위에 스핀 코팅하고 열 경화시켜 발수 코팅 도막을 제조 하였다. 이 과정 중 촉매와 용매의 종류 변화가 생성된 코팅 도막의 발수성에 미치는 영향을 연구하였다. 강산인 염산과 질산을 촉매로 사용한 경우에는 용액 내에 siloxane polymer들의 응집이 발생한 흰색의 불투명 상태를 나타냈다. 반면에 약산인 아세트산, 인산과 옥살산을 사용한 경우에는 투명하고 침전이 없는 안정한 용액 상태를 보였다. 이로 인해 강산인 염산과 질산을 사용한 경우의 코팅 도막의 접촉각은 각각 58°와 92°로 낮은 발수성을 보인 반면에 약산인 아세트산, 인산과 옥살산으로 제조된 경우에는 각각 101°, 103°, 116°의 접촉각을 보여 높은 발수성을 나타내었다. 또한 이소프로판올과 에탄올을 용매로 사용한 경우에는 용액 내에서 siloxane polymer들의 응집이 일어나 불투명한 침전이 발생한 상분리 현상을 보인 반면 메탄올, 에틸아세테이트와 메틸에틸케톤을 용매로 사용한 경우에는 투명하고 침전이 없는 안정된 상태를 나타내었다.

Abstract – Methyltrimethoxysilane (MTMS) and trimethylethoxysilane (TMES) as starting materials were dissolved in various types of solvents, and hydrolysis with water and polycondensation reaction were carried out using various types of catalysts to prepare non-fluorinated water-repellent coating solutions. The coating solutions were spin-coated on cold-rolled steel sheets, and thermally cured to prepare water-repellent coating films. The effect of types of catalysts and solvents on the water repellency of the resulting coating films was investigated during this process. When hydrochloric acid and nitric acid, which are strong acids, were used as catalysts, the solutions showed a white opaque state due to the aggregation of siloxane polymers. On the other hand, when acetic acid, phosphoric acid, and oxalic acid, which are weak acids, were used, they were in a stable and transparent state without precipitation. As a result, the contact angles of the coated films, prepared from hydrochloric acid and nitric acid, were 58° and 92°, respectively, showing low water repellency. On the other hand, when acetic acid, phosphoric acid, and oxalic acid were used, the contact angles of the coated films were 101°, 103° and 116°, respectively, showing high water repellency. In addition, when isopropanol and ethanol were used as solvents, phase separation occurred in the solutions due to the aggregation of siloxane polymers. On the other hand, when methanol, ethyl acetate, and methyl ethyl ketone were used as solvents, the solutions were transparent and showed a stable state without sedimentation.

Key words: Methyltrimethoxysilane, Trimethylethoxysilane, Non-fluorinated, Water repellency, Coating films, Catalysts, Solvents, Cold-rolled steel sheets

†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.

1. 서 론

냉연강판은 냉각 압연된 코일의 표면 오염을 제거한 후 600~850 °C로 가열, 유지하여 조질 압연 공정을 통해 형상개선을 한 제품으로 표면이 미려하고 가공성이 우수한 소재이다[1]. 뛰어난 가공성과 우수한 기계적 성질을 갖췄지만 붉은 녹이 쉽게 발생하여 도금이나 도장, 화학처리와 같은 표면처리를 통해 사용되는 기초 철강재이다. 주요 용도로는 일반용, 가공용, 고가공용으로 분류된다. 일반용 제품은 굴곡가공 및 간단한 가공에 적합한 경제적인 냉연강판으로 자동차 부품, 가전기구, 드럼, 파이프, 건축 및 토목자재, 농기구, 사무용품 및 여러 종류의 도장용 원판 소재로 널리 이용된다. 가공용 제품은 일반용 냉연강판보다 가공성이 우수한 용도에 적합하며 자동차 부품, 음향기기, 난방기구 등에 이용된다. 또한 고가공용 제품은 성형이 복잡하고 가공도가 심한 부품에 사용되며 주로 자동차 부품의 패널, 리어 팬더 등에 이용된다[1].

최근 발수제는 발수성 및 소수성 등의 특수 기능을 가지므로 자가 세척(self-cleaning), 오일/물 분리(oil/water separation) 및 유체 저항 감소(fluid drag reduction) 등의 특수한 기능을 표면에 부여함으로써 표면 개질제로 많이 이용되고 있다[2]. 많은 연구자들이 불소 화합물을 발수성 표면을 만들기 위한 표면에너지가 낮은 물질로 사용해 왔으나 불소 화합물은 고가이며 환경적으로 위험한 성질로 인해 적용이 많이 제한되고 있으며, C8 타입과 C6 타입의 화합물이 많이 사용되고 있다. C8 타입의 불소화합물로 유명한 PFOS(perfluorooctane sulfonate)는 면역 및 생식능력을 저하시키고 갑상선 질환 등의 원인 물질로 판명되어, 2009년 스톡홀름 당사자 회의에서 국제 환경 유해 물질로 지정된 바 있다[3]. 이러한 C8 타입의 불소제의 대체재로 C6 타입의 불소제가 사용되었으나, C6 타입의 불소제도 인체 유해의 위험성이 여전히 존재하며, 실제로 국제 환경보호 단체인 그린피스(Greenpeace)에서는 C6 타입의 불소 화합물도 역시 C8 타입과 유사한 화학구조를 가지고 있다는 보고를 통해, 불소가 포함되지 않은 대체물질의 사용을 촉구하고 있다[4]. 이에 따라, 환경 및 인체에 무해하면서 발수성 및 발수지속성이 우수한 비불소계 발수제 물질에 대한 연구가 지속적으로 요구되고 있다.

Kim 등은[5] 실리콘계 화합물인 tetraethoxysilane (TEOS)과 methyltriethoxysilane (MTMS)을 출발물질로 사용하여 졸-겔법에 의해 비불소계 발수성 코팅용액을 제조하였다. 이 용액을 냉연강판 위에 스핀 코팅하고 열처리하여 발수 코팅 도막을 제조하였다. 이 과정에서 MTMS/TEOS의 몰 비, 몰 농도 및 암모니아 농도가 코팅 도막의 발수성에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 Park 등은[6] 출발물질로서 TEOS와 chlorotrimethylsilane (CTMS)을 사용하여 물과의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 발수 코팅 용액을 합성하였다. 그 후 이 용액을 PMMA 시트 위에 도포하고 열처리하여 비불소계 발수 코팅 도막을 제조하였다. 한편 Kim 등은[2] MTMS와 trimethylethoxysilane (TMES)을 출발물질로 사용하여 비 불소계 발수 코팅 용액을 제조하였다. 이 코팅 용액을 냉연 강판 위에 스핀 코팅하고 열 경화시켜 발수 코팅 도막을 제조 하였다. 이 과정 중 코팅 도막의 소수성에 미치는 TMES/MTMS의 몰 비 영향을 연구 하였다.

본 연구에서는 환경 유해를 최소화하는 비불소계 발수제를 제조하는 것을 목적으로 하였다. 이를 위해 실리콘계 화합물인 3개의 메톡시기를 갖는 MTMS와 3개의 메틸기를 갖는 TMES를 출발물

질로 사용하였다. 우선 MTMS와 TMES를 다양한 종류의 용매에 용해시킨 뒤 일정량의 물과 촉매를 첨가한 뒤 가수분해 시켜 발수 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 발수 코팅 용액을 기재인 냉연강판 위에 스핀 코팅 시킨 뒤 열 경화시켜 발수 코팅 도막을 제조하였다. 이 과정 중 TMES/MTMS의 몰 비 영향만을 연구한 이전의 연구[2]와는 달리 출발물질인 MTMS와 TMES의 가수분해 및 중축합 반응을 위한 촉매의 종류 변화와 MTMS와 TMES의 용해를 위한 용매의 종류 변화가 코팅 도막의 발수성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

본 연구에서는 출발물질로서 물과의 가수분해가 가능한 3개의 메톡시기를 갖는 methyltrimethoxysilane [MTMS, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 98%, Sigma-Aldrich]과 3개의 메틸기를 갖는 trimethylethoxysilane [TMES, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, 98%, Sigma-Aldrich]을 사용하였다. 그리고 MTMS와 TMES의 가수분해 및 중축합 반응의 촉매로서 Table 1과 같이 염산(HCl, 99%, Sigma-Aldrich), 질산(HNO_3 , 99%, Sigma-Aldrich), 아세트산(CH_3COOH , 99%, Sigma-Aldrich), 인산(H_3PO_4 , 99%, Sigma-Aldrich) 및 옥살산($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 99.5%, Jin-Chemical)을 각각 사용하였다. 또한 용매로서 Table 2와 같이 메탄올(CH_3OH , 99.5%, Samchun-Chemical), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95%, Samchun-Chemical), 이소프로필알코올($\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 99%, Sigma-Aldrich), 에틸아세테이트($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 99%, Sigma-Aldrich) 및 메틸에틸케톤($\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$, 99%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품 처리 과정 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 실험방법

먼저 출발물질인 MTMS를 다양한 종류의 용매에 용해시킨 뒤 상온에서 30분간 교반하여 용액을 제조하였다. 그 후 일정량의 물과 촉매를 MTMS 용액에 첨가한 뒤 상온에서 3시간 동안 교반하

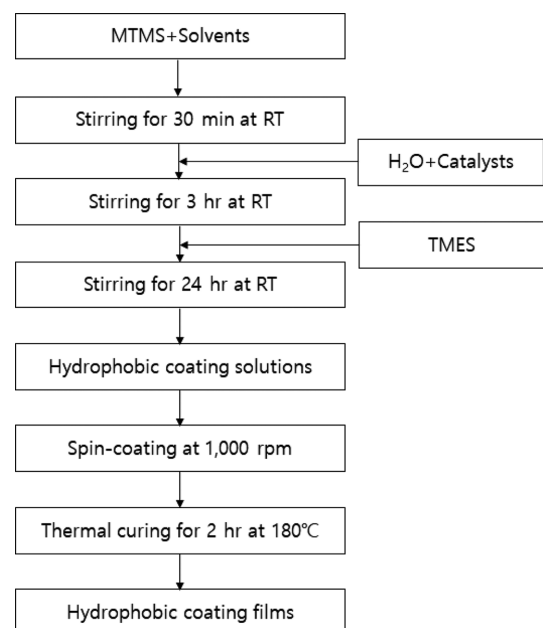


Fig. 1. Preparation method of water-repellent coating films.

여 가수분해 시켰다. 또한 발수제인 TMES를 이 용액에 첨가하고 상온에서 24시간 동안 교반하여 발수 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 발수 코팅 용액을 냉연강판 위에 1,000 rpm으로 스핀 코팅 (Spin-Coating) 시킨 뒤 180 °C에서 2시간 동안 냉연강판을 열 경화시켜 Fig. 1과 같이 발수 코팅 도막을 제조하였다.

2-3. 분석방법

2-3-1. FT-IR분석

형성된 코팅 도막의 발수성을 확인하기 위하여 FT-IR (Cary 630, Agilent Technologies)을 사용하여 코팅 용액의 화학적 구조를 조사하였다.

2-3-2. 분산 안정성 측정

코팅 용액의 분산 안정성을 측정하기 위하여 Turbiscan (Classic2, Lean On Tech.)을 사용하여 관찰하였다. 파장이 880 nm인 근적외선 광원을 사용하여 시료가 담긴 측정 셀의 아래쪽에서 위쪽으로 분석 시 매 40 μm 간격으로 scanning하여, 입자가 분산되어 있는 분산상과 연속상인 용매의 부피 비율로 나타낸 back scattering을 측정하여 시료의 분산 안정성을 측정하였다.

2-3-3. 수접촉각 측정

코팅 도막의 수접촉각을 측정하기 위하여 접촉각 측정기(Phoenix-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.

2-3-4. 연필경도

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

2-3-5. 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 잘 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수가 100개면 5B, 95개 이상이면 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

3. 결과 및 토론

3-1. 촉매의 종류가 발수 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

출발물질인 methyltrimethoxysilane (MTMS)은 Fig. 2(a)와 같이 H₂O와 촉매와의 가수분해 반응을 통해 methylsilanol이 형성된 후

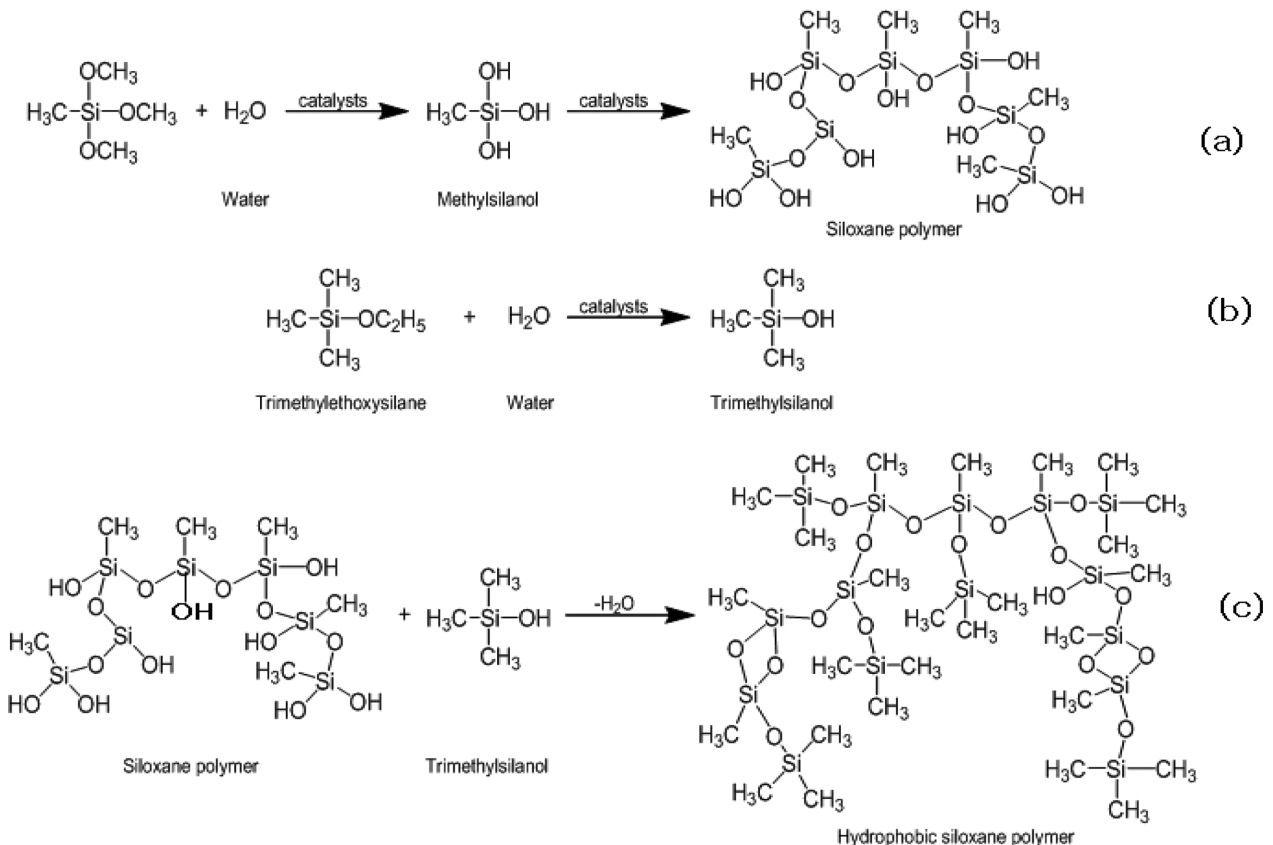


Fig. 2. Synthesis reaction equations of hydrophobic siloxane polymer.

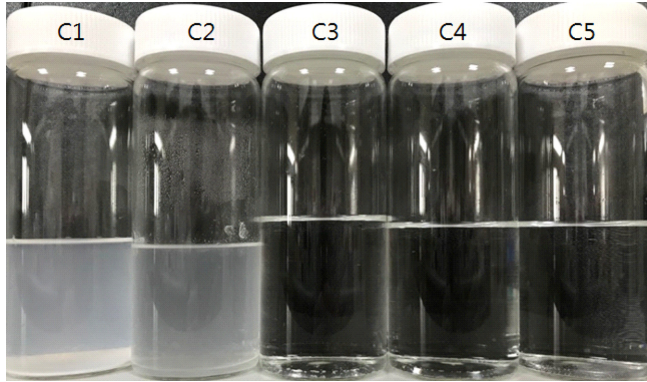


Fig. 3. Photographs of water-repellent coating solutions prepared with different catalysts in Table 1.

자기들끼리의 중축합반응에 의해 siloxane polymer가 생성되게 된다. 또한 발수제인 trimethylethoxysilane (TMES)은 Fig. 2(b)와 같이 H_2O 와 촉매와의 가수분해 반응을 통해 trimethylsilanol이 형성된다. 한편 Fig. 2(a)에서 생성된 siloxane polymer의 말단기에는 OH기가 존재 하므로 Fig. 2(b)에서 형성된 trimethylsilanol의 OH기와 탈수 축합 반응에 의해 Fig. 2(c)와 같이 메틸기(-CH₃)로 end-capping된 발수성 siloxane polymer가 형성되게 된다[2]. 본 연구에서는 위의 발수성 siloxane polymer의 합성 과정 중 촉매의 중

류가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

Fig. 3은 Table 1과 같이 용매로서 메틸에틸케톤(MEK)을 사용한 후 촉매의 종류를 염산(C1), 질산(C2), 아세트산(C3), 인산(C4), 옥살산(C5)으로 각기 달리하여 제조된 발수 코팅 용액의 상태를 나타낸 사진이다. 강산인 염산(C1)과 질산(C2)을 촉매로 사용한 경우에는 용액 내에 siloxane polymer들의 응집이 발생한 흰색의 불투명 상태를 나타냈다. 이는 강산을 사용한 경우에는 Fig. 2(a)의 MTMS의 가수분해와 중축합반응이 과도하게 일어나 큰 분자량의 siloxane polymer를 형성하나, 연이은 Fig. 2(b)와 (c)의 메틸기의 end-capping 반응이 큰 분자량의 siloxane polymer 형성 반응에 비해 충분히 일어나지 못하므로, 고분자들의 응집이 일어나 불투명한 용액 상태를 보이는 것으로 사료된다. 반면에 약산인 아세트산, 인산, 옥살산을 사용한 경우에는 투명하고 침전이 없는 안정한 용액 상태를 보였다. 약산을 사용한 경우는 Fig. 2(a)의 MTMS의 가수분해와 중축합반응이 적당히 일어나므로 적당한 분자량의 siloxane polymer를 형성하고, 연이은 Fig. 2(b)와 (c)의 메틸기의 end-capping 반응이 적당한 분자량의 siloxane polymer 위에 충분히 일어나 발수성 siloxane polymer가 형성되므로, 투명하고 침전이 없는 용액이 형성된다고 판단된다.

Fig. 4는 촉매의 종류에 따라 달리 제조된 발수 코팅 용액의 분산 안정도를 Turbiscan을 사용해 평가한 결과이다. 강산인 염산(C1)과 질산(C2)을 사용하여 제조된 경우에는 측정 셀의 아래 20 mm 높

Table 1. The composition of water-repellent coating solutions prepared with different catalysts

| Sample code | Type of catalysts | MTMS (mole) | TMES (mole) | H ₂ O (mole) | MEK (mole) | Catalysts (mole) |
|-------------|-------------------|-------------|-------------|-------------------------|------------|------------------|
| C1 | Hydrochloric acid | | | | | |
| C2 | Nitric acid | | | | | |
| C3 | Acetic acid | 0.002 | 0.047 | 0.01 | 0.06 | 0.00004 |
| C4 | Phosphoric acid | | | | | |
| C5 | Oxalic acid | | | | | |

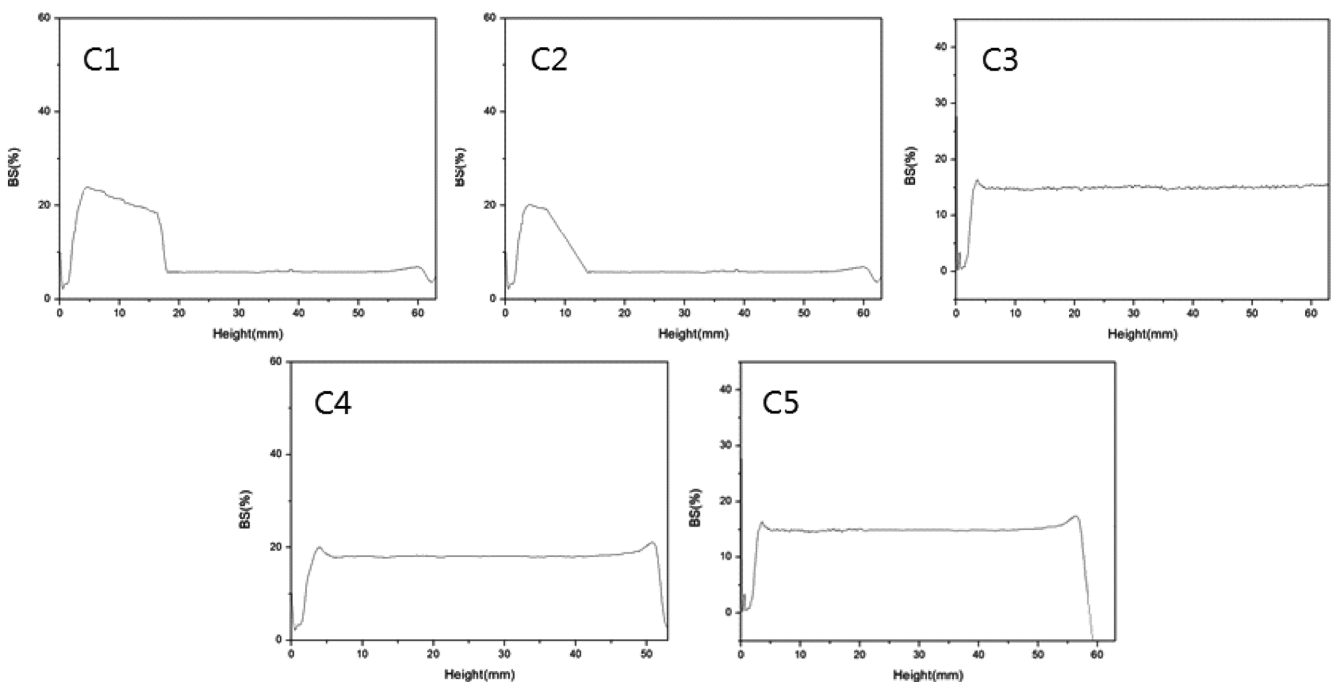


Fig. 4. Dispersion stability of the water-repellent coating solutions prepared with different catalysts in Table 1.

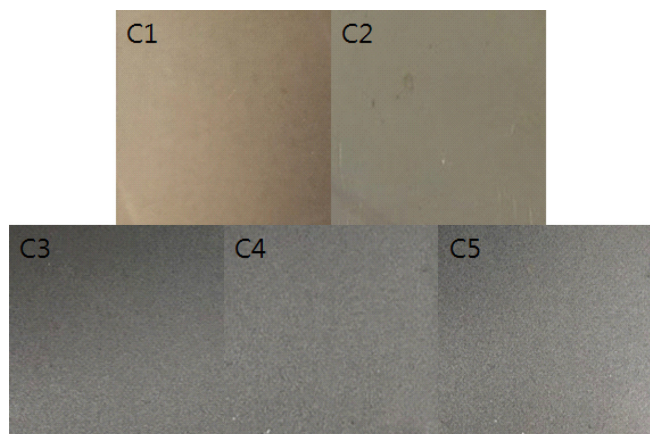


Fig. 5. Surface images of the cold-rolled steel sheets prepared with different catalysts in Table 1.

이까지는 back scattering이 일정치 않다가 높이 20 mm 이상에서 5%의 일정한 back scattering을 보였는데, 이는 용액 내의 siloxane polymer가 측정 셀의 아래 20 mm 이하 부분에서 응집으로 인한 침전이 발생했음을 의미한다. 반면에 아세트산(C3), 인산(C4)과 옥살산(C5)을 사용한 경우에는 back scattering이 각각 15%, 20%와 15%로 측정 셀의 높이에 따라 일정하게 유지되어 siloxane polymer들이 안정적으로 용액 내에 분산되어 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과는 Fig. 3의 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 5는 촉매의 종류를 염산(C1), 질산(C2), 아세트산(C3), 인산(C4)과 옥살산(C5)으로 다양하게 변화시켜 제조된 발수 코팅 용액으로 코팅한 냉연강판의 표면을 비교한 결과이다. 강산인 염산과 질산을 사용한 경우는 표면에서 부식 반응을 일으켜 표면이 매끄럽지 못하고 변색이 일어난 것을 확인할 수 있었다. 반면에 약산인 아세트산, 인산과 옥살산을 사용한 경우에는 용액이 투명하고 안정된 상태이므로 부식으로 인한 변색이 일어나지 않은 깨끗한 표면 상태를 보여주었다.

촉매의 종류 변화가 냉연강판 위에 형성된 코팅 도막의 수접촉각

에 미치는 영향을 Fig. 6으로 나타내었다. 강산인 염산(C1)과 질산(C2)을 사용한 경우에는 접촉각이 각각 58°와 92°로 낮은 수치를 보이는 반면에, 약산인 아세트산(C3), 인산(C4)과 옥살산(C5)으로 제조된 경우에는 각각 101°, 103°, 116°의 접촉각을 보여 높은 발수성을 나타냈으며, 특히 옥살산을 사용한 경우가 116°의 수접촉각을 보여 가장 강한 발수성을 보였다. 강산인 염산이나 질산을 사용한 경우에는 메틸기로 end-capping되지 못한 실록산기(Si-OH)가 siloxane polymer의 표면에 많이 존재하므로 접촉각이 100° 이하로 측정된 것으로 사료된다. 반면에 약산인 아세트산, 인산과 옥살산을 사용한 경우에는 siloxane polymer의 표면에 메틸기로 end-capping된 Si-CH₃가 많이 존재하므로 101° 이상의 높은 접촉각을 보인다고 판단된다.

촉매의 종류가 코팅 도막의 발수성에 미치는 영향을 규명하기 위해 Fig. 7에 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. 촉매의 종류가 염산

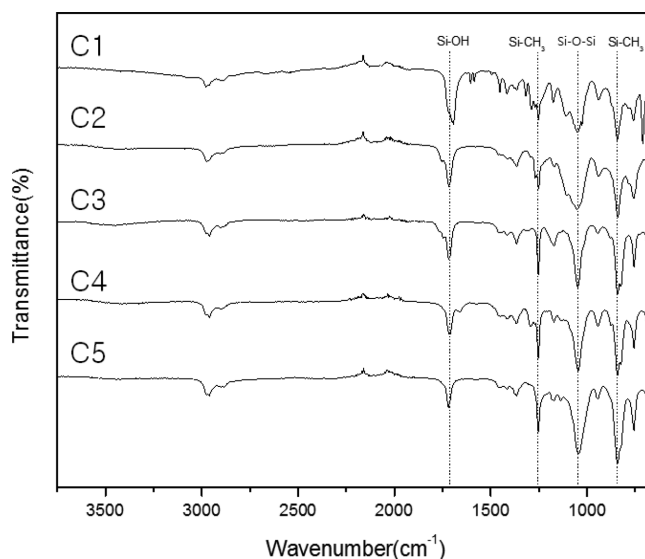


Fig. 7. FT-IR spectra of water-repellent coating solutions prepared with different catalysts in Table 1.



Fig. 6. Contact angles of surfaces of cold-rolled steel sheets prepared with different catalysts in Table 1.

Table 2. The composition of water-repellent coating solutions prepared with different solvents

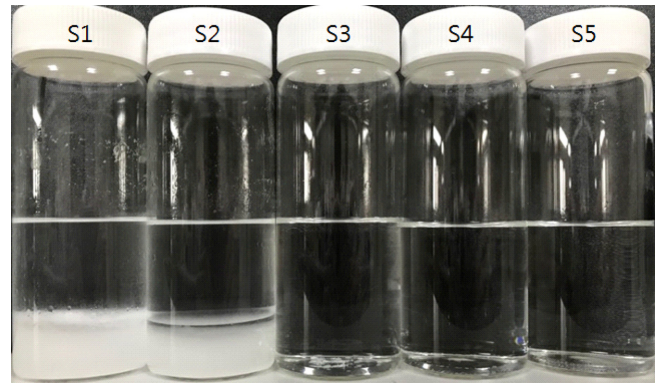
| Sample code | Type of solvents | MTMS (mole) | TMES (mole) | H ₂ O (mole) | Solvents (mole) | Phosphoric acid (mole) |
|-------------|---------------------|-------------|-------------|-------------------------|-----------------|------------------------|
| S1 | Isopropanol | | | | | |
| S2 | Ethanol | | | | | |
| S3 | Methanol | 0.002 | 0.047 | 0.01 | 0.06 | 0.00004 |
| S4 | Ethyl acetate | | | | | |
| S5 | Methyl ethyl ketone | | | | | |

Table 3. Pencil hardness and adhesion of coating films prepared with different catalysts in Table 1

| Sample code | Pencil hardness | Adhesion |
|-------------|-----------------|----------|
| C1 | 5B | 0B |
| C2 | 5B | 0B |
| C3 | 3H | 5B |
| C4 | 3H | 5B |
| C5 | 3H | 5B |

(C1), 질산(C2), 아세트산(C3), 인산(C4), 옥살산(C5) 순으로 갈수록 1254 cm^{-1} 와 756 cm^{-1} 에서의 $-\text{Si}-\text{CH}_3$ stretching vibration에 기인된 흡수피크가 발달하여 소수성이 증가함을 알 수 있었다[8]. 반면에 친수성과 관련된 1715 cm^{-1} 에서의 $\text{Si}-\text{OH}$ stretching vibration은 염산, 질산, 아세트산, 인산, 옥살산의 순으로 갈수록 감소하는 경향을 보였다. 또한 모든 시료에 있어 1086 cm^{-1} 에서의 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ stretching vibration이 발달된 것으로부터 출발물질인 MTMS의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 기본 구조를 이루는 실록산($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) 그룹이 잘 형성된 것을 알 수 있었다.

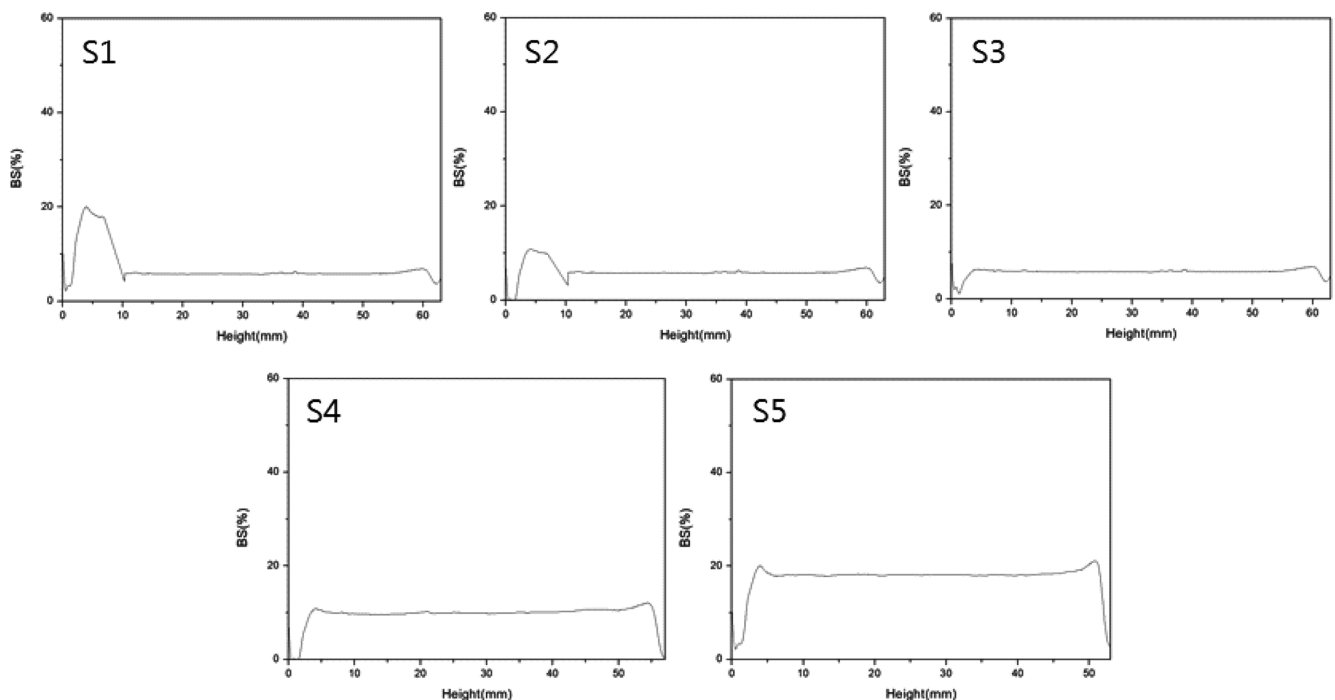
Table 3은 촉매의 종류에 따라 제조된 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 나타낸 표이다. 강산인 염산(C1)과 질산(C2)으로 제조된 시료들은 5B의 낮은 연필경도와 0B의 낮은 부착력을 보였는데 이는 표면에 부식이 일어나 불균일한 상태를 보이기 때문으로 사료된다. 반면에 약산인 아세트산(C3), 인산(C4)과 옥살산(C5)으로 제조

**Fig. 8. Photographs of water repellent coating solutions prepared with different solvents in Table 2.**

된 시료들은 표면에 부식이 없으므로 3H의 우수한 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내었다.

3-2. 용매의 종류가 발수 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

Fig. 8은 이전 절의 촉매 종류 연구에서 기재 표면에 부식이 일어나지 않으며, 우수한 발수성을 나타낸 인산을 촉매로 사용한 가운데 용매의 종류를 알코올계인 이소프로판올(S1), 에탄올(S2), 메탄올(S3)과 케톤계인 에틸아세테이트(S4), 메틸에틸케톤(S5)으로 각기 달리하여 제조된 발수 코팅 용액의 상태를 나타낸 사진이다. 알

**Fig. 9. Dispersion stability of the water-repellent coating solution prepared with different solvents in Table 2.**

코올 용매 중에서 이소프로판올과 에탄올의 경우에는 용액 내에서 siloxane polymer들의 응집이 일어나 불투명한 침전이 발생한 상 분리 현상을 보인 반면에, 메탄올의 경우에는 투명하고 응집이 없는 안정된 용액 상태를 보였다. 알코올 용매 하에서 합성된 siloxane polymer의 용해도는 용매인 알코올의 분자량에 의해 결정되는데, 알코올의 분자량이 작을수록 합성된 siloxane polymer의 알코올 내에서의 용해도가 증가하게 된다[9]. 따라서 분자량이 상대적으로 작은 메탄올 용매 하에서 siloxane polymer의 합성이 이루어질 때, 용액은 침전이 없는 안정된 상태를 보이는 반면 분자량이 상대적으로 큰 에탄올과 이소프로판올에서는 용액의 안정성이 떨어져, Fig. 8에서 보는 것과 같이 siloxane polymer의 응집에 의해 불투명한 침전이 발생한 것을 관찰할 수 있었다. 한편 케톤계 용매인 에틸아세테이트(S4)와 메틸에틸케톤(S5)을 용매로 사용한 경우에는 투명하고 침전이 없는 안정된 상태를 보였다. 이는 케톤족인 에틸아세테이트와 메틸에틸케톤의 siloxane polymer에 대한 용해도가 알코올인 이소프로판올, 에탄올, 메탄올보다 더 우수하므로 용액이 투명하고 안정된 상태를 보인다고 판단된다[10].

Fig. 9는 용매의 종류를 변화시켜 제조된 발수 코팅 용액의 분산 안정도를 Turbiscan을 사용해 분석한 결과이다. 이소프로판올(S1)과 에탄올(S2)의 경우 측정 셀의 높이 10 mm까지는 back scattering 수치가 일정하지 않다가 측정 셀의 10 mm 이상부터는 5%로 일정하게 유지되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 용액 내에서 제조된 발수 코팅 용액이 안정적으로 분산되지 못하고 10 mm 밑 부분 즉, 측정 셀의 바닥 부분에 응집으로 인한 침전이 발생한 것을 알 수 있었다. 그러나 메탄올(S3), 에틸아세테이트(S4)과 메틸에틸케톤(S5)의 경우에는 back scattering이 측정 셀의 높이에 관계없이 일정하게 유지되었는데, 이는 siloxane polymer의 침전이 용액 중에서 발생되지 않아 용액은 안정적으로 분산성을 유지하는 것을 의미한다.

Fig. 10은 용매의 종류를 달리하여 제조된 발수 코팅 용액으로 코팅한 냉연강판의 표면 상태를 비교한 결과이다. 용매로서 이소프로

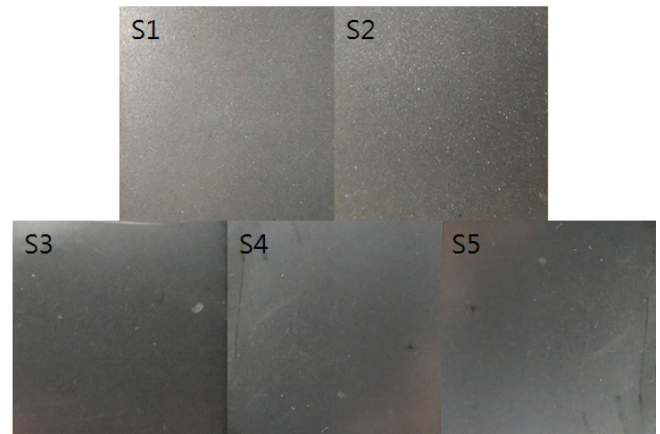


Fig. 10. Surface images of the cold-rolled steel sheets prepared with different solvents in Table 2.

판올(S1)과 에탄올(S2)을 사용하여 제조된 발수 코팅 용액의 경우 용액 내에서 siloxane polymer들의 응집이 일어나 불투명한 상태를 보이므로, 코팅 도막에서도 siloxane polymer들의 응집으로 인한 침전물이 존재하는 불규칙한 표면 상태를 관찰할 수 있었다. 반면에 메탄올(S3), 에틸아세테이트(S4)와 메틸에틸케톤(S5)을 사용하여 제조된 발수 코팅 용액의 경우 투명하고 침전이 없는 안정된 상태를 보이므로 코팅 표면의 상태도 투명하고 침전물이 없는 깨끗한 상태를 보였다.

용매의 종류 변화가 냉연강판 표면의 발수성에 미치는 영향을 보기 위하여 Fig. 11에 수접각 측정 결과를 나타내었다. 알코올계 용매인 이소프로판올(S1)과 에탄올(S2)로 제조된 경우에는 각각 100°, 101°의 비교적 낮은 접촉각을 보였다. 반면에 메탄올(S3)과 케톤계 용매인 에틸아세테이트(S4), 메틸에틸케톤(S5)으로 제조된 경우에는 각각 103°, 104°, 109°의 비교적 높은 접촉각을 보였다.

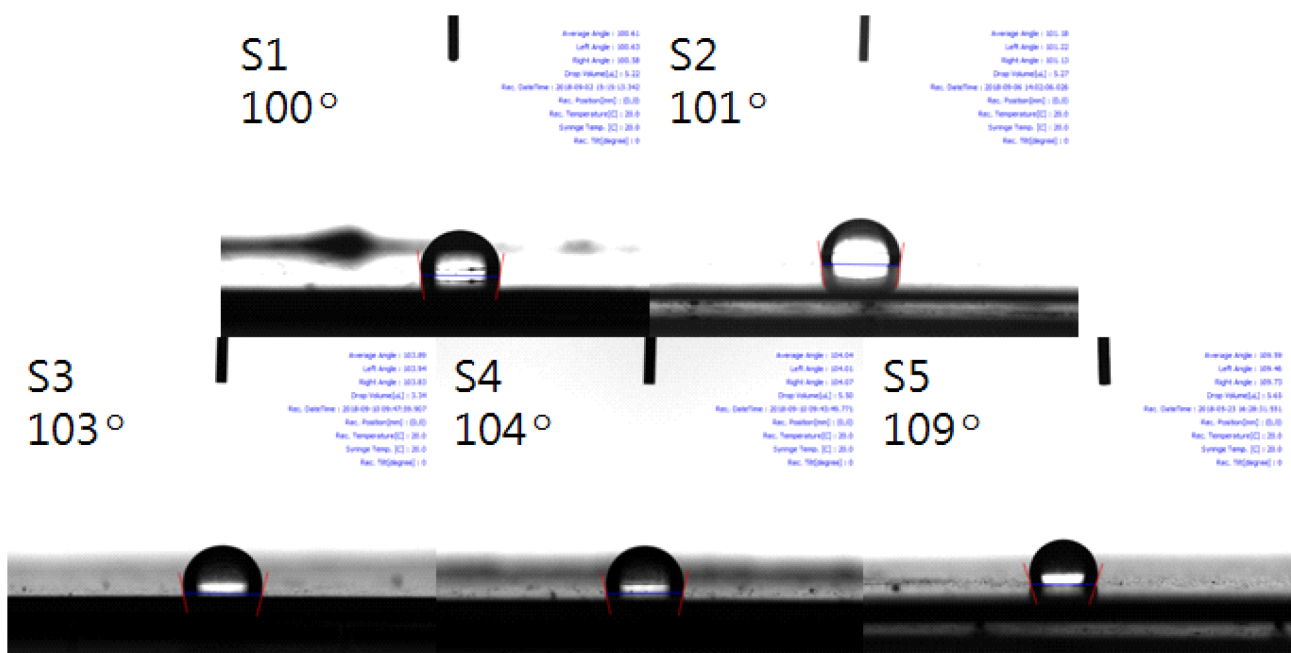


Fig. 11. Contact angles of surfaces of cold-rolled steel sheets prepared with different solvents in Table 2.

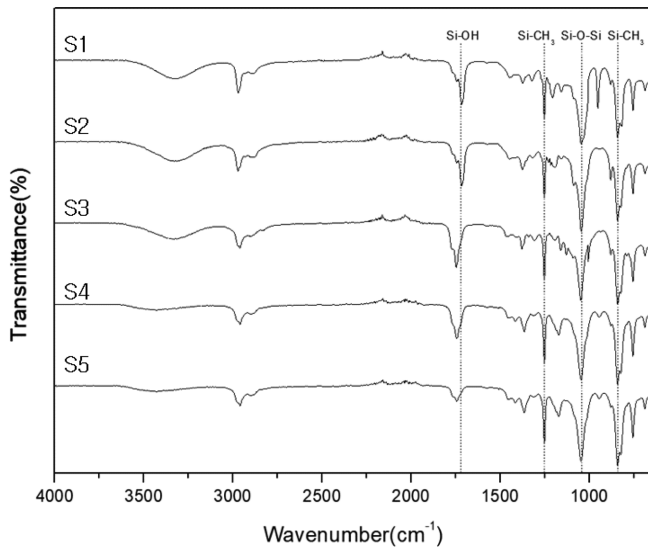


Fig. 12. FT-IR spectra of water-repellent coating solutions prepared with different solvents in Table 2.

Table 4. Pencil hardness and adhesion of coating films prepared with different solvents in Table 2

| Sample code | Pencil hardness | Adhesion |
|-------------|-----------------|----------|
| S1 | 3B | 0B |
| S2 | 3B | 0B |
| S3 | 3H | 5B |
| S4 | 3H | 5B |
| S5 | 3H | 5B |

이는 Fig. 8에서 알 수 있듯이 이소프로판올(S1)과 에탄올(S2)로 제조된 경우에는 용액 내에 불투명한 침전이 발생한 반면 메탄올, 에틸아세테이트(S4)와 메틸에틸케톤(S5)로 제조된 경우에는 침전이 없는 안정하고 투명한 용액이 형성되었기 때문으로 판단된다.

발수성에 미치는 용매의 종류 변화 영향을 관찰하기 위하여 Fig. 12에 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. 용매의 종류가 이소프로판올(S1), 에탄올(S2), 메탄올(S3), 에틸아세테이트(S4), 메틸에틸케톤(S5)의 순서로 갈수록 1254 cm^{-1} 와 756 cm^{-1} 에서의 -Si-CH_3 stretching vibration에 기인된 흡수피크가 발달하여 소수성이 증가함을 알 수 있었다[8]. 이는 siloxane polymer의 말단에 존재하는 OH기를 치환하는 trimethylsilane 중의 CH_3 기의 비율이 알코올계 용매 보다는 케톤계 용매를 사용 시가 더 많다는 것을 의미한다. 반면에 친수성을 나타내는 1715 cm^{-1} 에서의 Si-OH stretching vibration은 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤의 순서로 갈수록 감소하는 경향을 보였다. 또한 모든 시료에 있어 1086 cm^{-1} 에서의 Si-O-Si stretching vibration이 발달된 것으로부터 출발물질인 MTMS의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 기본 구조를 이루는 실록산(Si-O-Si) 그룹이 잘 형성된 것을 알 수 있었다.

Table 4에 용매의 종류를 변화시켜 제조된 냉연강판의 연필경도와 부착력을 나타내었다. 메탄올과 에탄올로 각각 제조된 S1과 S2의 경우 용액 내에서 응집이 발생하여 분산 안정성이 낮으므로 코팅 표면 또한 불안정해 연필경도가 3B, 부착력이 0B로 낮게 측정되었다. 반면 침전이 없는 안정한 용액 상태를 보였던 메탄올, 에틸아세테이트와 메틸에틸케톤으로 각각 제조된 S3, S4, S5 시

료는 연필경도와 부착력이 각각 3H와 5B의 우수한 물성을 나타내었다.

4. 결 론

출발물질인 methyltrimethoxysilane과 trimethylethoxysilane을 다양한 종류의 용매에 각각 용해시킨 뒤, 여러 종류의 촉매를 사용해 물과의 가수분해 및 중축합반응을 진행시켜 발수성 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 발수성 코팅 용액을 냉연강판 위에 코팅 하고 열경화 시켜 발수성 코팅 도막을 제조하였다. 이 과정 중 촉매의 종류와 용매의 종류 변화가 발수성 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 메틸에틸케톤을 용매로 사용하고 촉매의 종류를 염산, 질산, 아세트산, 인산과 옥살산으로 각각 달리하여 제조된 발수성 코팅 도막의 상태는 강산인 염산과 질산을 촉매로 사용한 경우에는 각각 58° 와 92° 의 접촉각을 보여 낮은 발수성을 보였다. 반면에 약산인 아세트산, 인산과 옥살산으로 제조된 경우에는 각각 101° , 103° , 116° 의 접촉각을 보여 높은 발수성을 나타내었다.

(2) 인산 촉매 하에서 용매의 종류를 알코올계인 이소프로판올, 에탄올, 메탄올과 케톤계인 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤으로 각각 달리하여 제조된 발수 코팅 도막은 이소프로판올과 에탄올의 경우에는 각각 100° , 101° 의 비교적 낮은 접촉각을 보였다. 반면에 메탄올, 에틸아세테이트와 메틸에틸케톤으로 제조된 경우에는 각각 103° , 104° , 109° 의 비교적 높은 접촉각을 보였다.

감 사

본 연구는 중소벤처기업부의 2017년 기술혁신개발사업의 일환으로 연구되었습니다.

References

1. Park, K. C., "Leveling of Aged Low Carbon Steel Sheets In Order To Prevent Shape Defects After Stamping," *Transactions of Materials Processing*, **24**(4), 241-247(2015).
2. Kim, D. G., Lee, B. H. and Song, K. C., "Preparation of Non-Fluorinated Water Repellent Coating Films Using Methyltrimethoxysilane and Trimethylethoxysilane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(2), 177-184(2019).
3. Lv, C., Wang, H., Liu, Z., Wang, C., Li, H., Zhao, Y. and Zhu, Y., "A Fluorine-free Superhydrophobic PPS Composite Coating with High Thermal Stability, Wear Resistance, Corrosion Resistance," *Progress in Organic Coatings*, **110**, 47-54(2017).
4. Kim, T. K., Kang, H. J. and Park, J. H., "Synthesis of Non-fluorinated Polystyrene Methacrylate Water Repellent and Its Properties on Textile Fibers," *Textile Coloration and Finishing*, **29**(2), 55-61(2017).
5. Kim, D. G., Lee, B. W. and Song, K. C., "Preparation of Water-Repellent Coating Solution from Tetraethoxysilane and Methyltriethoxysilane by Sol-Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(3), 327-334(2018).
6. Park, J. H., Lee, B. W. and Song, K. C., "Preparation of Water-

- Repellent Coating Films from Tetraethoxysilane and Chlorotrimethylsilane on PMMA Substrates,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(1), 124-132(2019).
7. ASTM D 3359, “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test,” *ASTM International*, 927-929(1997).
8. 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).
9. Malay, O., Yilgor, I. and Menciloglu, Y. Z., “Effects of Solvent on TEOS Hydrolysis Kinetics and Silica Particle Size Under Basic Conditions,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **67**(2), 351-361(2013).
10. <http://www.clearcoproducts.com/pdf/library/Solubility1.pdf>.