

## Tetraethoxysilane과 Chlorotrimethylsilane으로부터 PMMA 기재 위에 발수성 코팅 도막 제조

박종호 · 이병화\* · 송기창†

건양대학교 의료신소재학과  
35365 대전광역시 서구 관저동로 158  
\*대흥화학공업(주) 기술연구소  
17746 경기도 평택시 산단로 64번길 68  
(2018년 11월 19일 접수, 2018년 12월 8일 수정본 접수, 2018년 12월 11일 채택)

## Preparation of Water-Repellent Coating Films from Tetraethoxysilane and Chlorotrimethylsilane on PMMA Substrates

Jong Ho Park, Byung Wha Lee\* and Ki Chang Song†

Department of Biomedical Materials, Konyang University, 158 Gwanjeodong-ro, Seog-u, Daejeon, 35365, Korea  
\*Research Institute of Daeheung Chemical Industry Co. 68, Sandan-ro 64beon-gil, Pyeongtaek-si, Gyeonggi-do, 17746, Korea  
(Received 19 November 2018; Received in revised form 8 December 2018; accepted 11 December 2018)

### 요 약

출발물질로서 TEOS (tetraethoxysilane)와 CTMS (chlorotrimethylsilane)를 사용하여 물과의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 발수 코팅 용액을 합성하였다. 또한 이 용액을 PMMA 시트 위에 도포하고 열처리하여 비불소계 발수 코팅 도막을 제조하였다. 코팅 도막은 수접촉각, UV-Vis 투과율 및 미세구조 관찰에 의해 분석되었다. CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6~1.0으로 변화시켜 제조된 코팅 도막은 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.8일 때 107°의 최대 접촉각을 나타내었다. 또한 코팅 도막은 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6~0.8일 때 90%의 높은 가시광선 투과율을 보였다. 그러나 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9~1.0인 경우에는 거친 표면의 불균일한 형상으로 인해 코팅 도막은 70% 이하의 낮은 투과율을 보였다.

**Abstract** – Water-repellent coating solutions were synthesized by hydrolysis and polycondensation reactions with water using tetraethoxysilane (TEOS) and chlorotrimethylsilane (CTMS) as precursors. The solutions were coated on a PMMA sheet and thermally cured to prepare non-fluorinated water-repellent coating films. Coating films were characterized by water contact angles, UV-Vis transmittance and surface morphology. The contact angle of coating films prepared by varying the molar ratio of CTMS/TEOS to 0.6~1.0 exhibited a maximum value of 107° when the CTMS/TEOS molar ratio was 0.8. The coating films showed a high transmittance over the visible range up to 90% when the CTMS/TEOS molar ratios were 0.6~0.8. However, when the molar ratios of CTMS/TEOS were 0.9~1.0, the transmittance of coating films was lower than 70% due to an uneven shape of the rough surface.

Key words: Water-repellent coating solutions, Tetraethoxysilane, Chlorotrimethylsilane, PMMA sheet, Non-fluorinated, Contact angles

### 1. 서 론

발수성 표면개질은 기재의 젖음성을 낮추고 스스로 오염물을 제거하는 자기세정 효과로 여러 분야에 응용성이 뛰어나 크게 주목받고 있는 기술이다[1]. 일반적으로 발수 표면을 구현할 때는 두 가지 접근 방법이 있는데 낮은 표면 에너지를 갖는 소재를 이용하는 화

학적 접근법과 소재 표면에 표면 거칠기를 부여하여 액체와 소재 간의 접촉면을 줄이는 구조적 방법이 있다[2]. 화학적 접근법 중 하나로 낮은 표면 에너지를 갖는 불소 소재가 가장 많이 사용된다. 불소계 발수제는 발수능력이 우수할 뿐 아니라 화학적으로 안정하며, 사실상 무독성으로 알려져 다양한 산업소재와 생활소재를 대상으로 수십년간 광범위하게 사용되어 왔다. 또한 낮은 표면에너지 특성으로 인해 발수성 뿐만 아니라 발유성도 동시에 나타냄으로써 방오가공에도 유용하게 사용되어 왔다[3]. 그러나 최근에 불소계 발수제에서 환경호르몬인 PFOS (perfluorooctane sulfonate)와 PFOA (perfluorooctanoic acid)가 검출됨에 따라 국제사회가 불소계 발수

†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.

제에 대한 규제를 강화하고 있다[4]. 따라서 친환경적인 발수제에 대한 개발이 중요시되고 있으며 기존의 불소계 발수제에서 벗어난 비극성의 탄화 수소류를 이용한 친환경적인 발수제에 대한 연구가 활발히 진행 중이다[3].

Yang 등[5]은 TEOS (tetraethoxysilane)와 MTES (methyltriethoxysilane)를 출발물질로 사용하여 졸-겔법에 의해 발수성 코팅 용액을 제조하고 이 용액을 스테인리스 매쉬 위에 코팅하여 비불소계 발수 코팅 도막을 제조하였다. 그들은 MTMS/TEOS의 몰 비나 TEOS의 농도가 증가함에 따라 코팅 도막 위의 메틸기의 양이 증가하거나 표면 거칠기가 증가하므로 발수성이 증가한다고 보고하였다. Kim 등[2]은 TEOS와 MTMS (methyltrimethoxysilane)를 출발물질로 사용하고 염기성 촉매인  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 가해 졸-겔법에 의해 발수성 코팅 용액을 제조하고, 이 용액을 냉연강판 위에 코팅하여 비불소계 발수 코팅 도막을 제조하였다. 그들은 MTMS/TEOS의 몰 비를 1~20으로 변화시켜 제조한 코팅 도막의 접촉각은 이 몰 비가 10일 때 최대 수치인  $108^\circ$ 를 나타낸다고 보고하였다.

한편 CTMS (chlorotrimethylsilane)는 세 개의 메틸기와 한 개의 염소기를 갖는 발수제로 물과의 가수분해 반응에 의해 trimethylsilanol이 형성된다. 또한 trimethylsilanol이 TEOS의 가수분해에 의해 생성된 siloxane prepolymer와 반응하게 되면 메틸기가 end-capping된 발수성의 silicon resin이 형성된다[6].

본 연구에서는 출발물질로 TEOS와 CTMS를 사용하고, 출발물질들과  $\text{H}_2\text{O}$ 와의 가수분해 및 중축합반응을 진행시켜 발수성 코팅 용액인 silicon resin을 제조하였다. 그 후 이 용액을 플라스틱인 PMMA 시트 위에 도포시켜 발수성 코팅 도막을 제조하였다. 이 과정 중 CTMS/TEOS와  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 의 몰 비 변화 등의 반응변수가 코팅 도막의 발수성, 표면 상태 및 연필경도와 같은 물성 변화에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료

실리카 졸의 전구체로서 TEOS (tetraethoxysilane, 98%, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 발수성을 나타내는 메틸기를 갖는 실란으로서 CTMS (chlorotrimethylsilane, 98%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 또한 용매로서 메탄올( $\text{MeOH}$ , 99%, Samchun Chemical)과 촉매로서 염산( $\text{HCl}$ , 35%, Duksan Chemical)을 사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용하였다.

### 2-2. 실험방법

먼저 TEOS를 용매인  $\text{MeOH}$ 와 혼합한 후 상온에서 10 min간 교반하였다. 그 후 이 용액에 일정량의 물과  $\text{HCl}$ 을 첨가하여 2 hr 동안 상온에서 가수분해 시켰다. 또한 이 용액에 CTMS를 첨가하고 2 hr 동안 상온에서 교반하여 발수 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 제조된 용액을 사용해 PMMA 시트 위에 1,000 rpm으로 스핀 코팅(spin-coating)을 실시한 후  $120^\circ\text{C}$ 에서 2 hr 동안 열 경화시켜 최종의 발수 코팅 도막을 제조하였다(Fig. 1).

### 2-3. 분석방법

#### 2-3-1. FT-IR 분석

형성된 코팅 도막의 발수성을 확인하기 위하여 FT-IR (Cary 630,

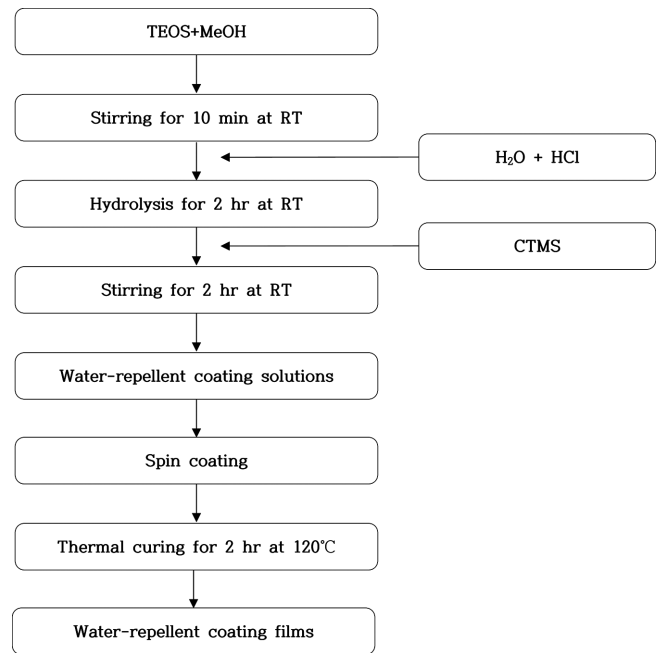


Fig. 1. Preparation process of water repellent coating solutions.

Agilent Technologies)을 사용하여 코팅 용액의 화학적 구조를 조사하였다.

#### 2-3-2. 접촉각

코팅 도막의 접촉각을 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.

#### 2-3-3. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, Core Tech., Korea)에 연필경도 측정용 연필을  $45^\circ$  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 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 여러 번 떼어내어 코팅 층과 기재와의 부착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로  $11 \times 11$ 로 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.

#### 2-3-5. 투과율

여러 조건으로 제조된 코팅 도막의 가시광선 영역에서의 투과율

변화를 측정하기 위해 제조된 코팅 용액들을 열 경화시켜 코팅 도막으로 제조한 후, UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 200~800 nm 파장의 범위에서 투과율을 측정하였다.

2-3-6. 주사전자현미경 분석(SEM)

발수 코팅 도막의 표면 형상을 고분해능 주사전자현미경(FE-SEM, Miralmh, TESCAN Co.)을 이용하여 표면구조를 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. CTMS/TEOS의 몰 비가 코팅 도막의 물성에 끼치는 영향

출발물질인 TEOS는 아래 Fig. 2와 같이 물과 촉매인 HCl과의 가수분해 및 중축합반응에 의해 silanol을 거쳐 siloxane prepolymer가 생성되게 된다. 한편 발수제인 CTMS는 Fig. 2와 같이 물과의 가수분해 반응에 의해 trimethylsilanol이 형성된다. 이 경우에서 CTMS 양이 과량인 경우에는 반응의 부산물인 HCl 촉매에 의한 trimethylsilanol의 자체 축합반응(self-condensation)에 의해 hexamethyldisiloxane이 형성되게 된다[6]. 또한 Fig. 2에서 생성된 siloxane prepolymer와 Fig. 2에서 형성된 trimethylsilanol이 반응하게 되면 Fig. 2와 같이 메틸기가 end-capping된 발수성 silicon resin이 형성되게 된다.

Fig. 3은 Table 1과 같이 CTMS/TEOS의 몰 비를 각각 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0으로 달리하여 제조된 코팅 용액의 사진이다. CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6 미만으로 CTMS 양이 부족한 경우에는 발수성 용액이 얻어지지 않았다. 한편 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6, 0.7, 0.8로 CTMS의 양이 적당한 경우에는 Fig. 2와 같이 메틸기로 충분히

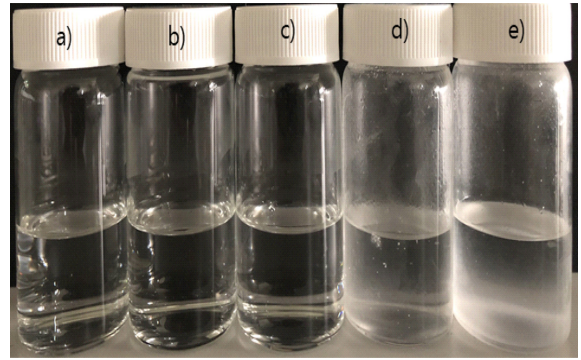


Fig. 3. Photographs of water repellent coating solutions prepared with different molar ratios of CTMS/TEOS. a) 0.6, b) 0.7, c) 0.8, d) 0.9, e) 1.0

end-capping된 발수성 silicon resin이 형성되므로 투명하고 침전물이 없는 안정된 상태의 용액이 얻어졌다. 반면에 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9와 1.0으로 CTMS가 과량인 경우에는 이는 Fig. 2의 그림에서 설명하였듯이 hexamethyldisiloxane의 생성으로 인해 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 용액 중에 형성되지 못하므로 반투명하며 바닥에 침전물이 생기는 불안정한 상태의 용액이 제조되었다. 침전물은 점도가 높은 투명한 형태의 고분자로 hexamethyldisiloxane으로 사료된다.

Fig. 4는 CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0으로 각각 달리하여 제조된 코팅 도막의 접촉각 측정 결과이다. CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6에서 0.7로 증가함에 따라 접촉각은 82°에서 97°로

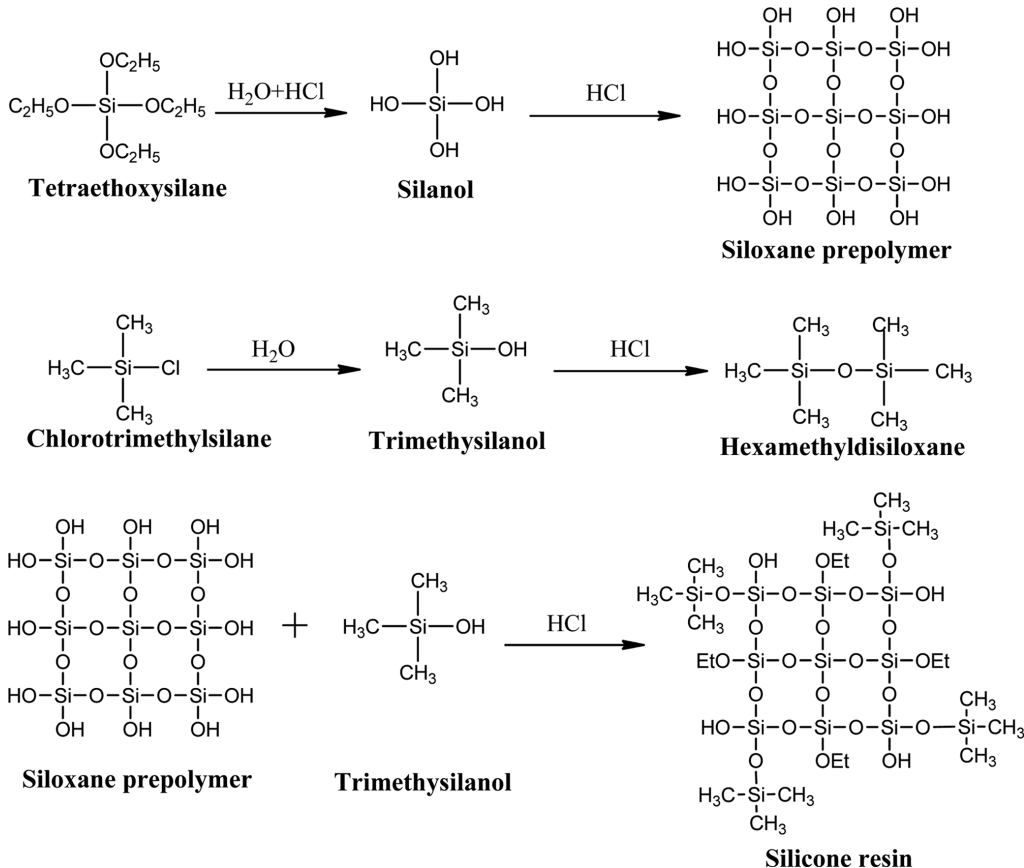
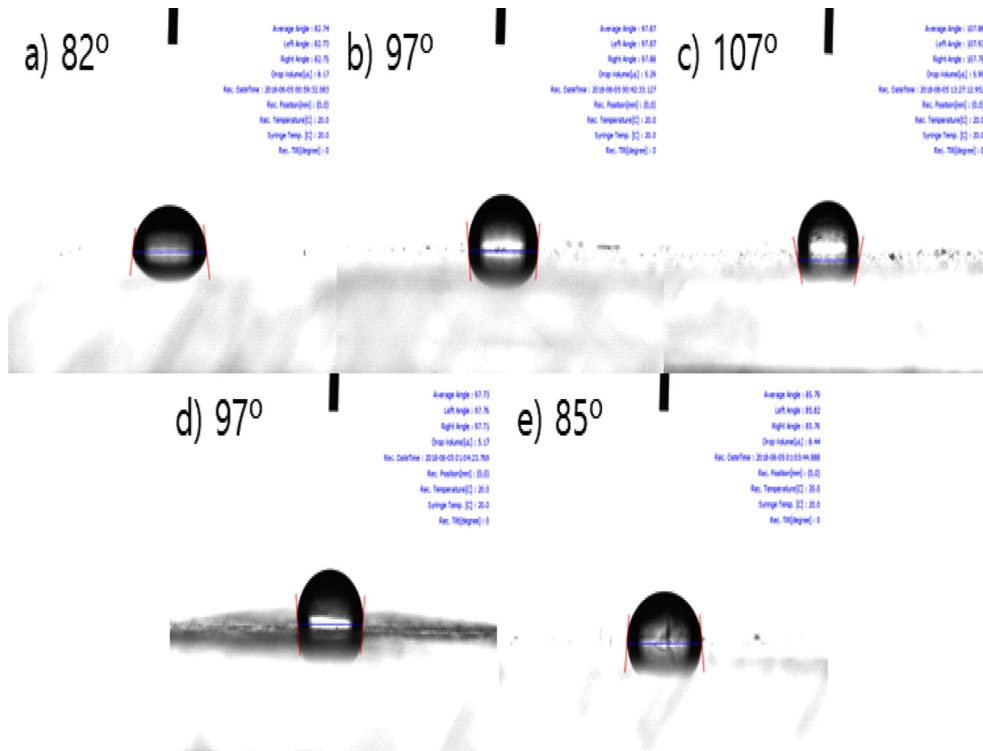


Fig. 2. Synthesis reaction equations of silicon resin.  
 Korean Chem. Eng. Res., Vol. 57, No. 1, February, 2019

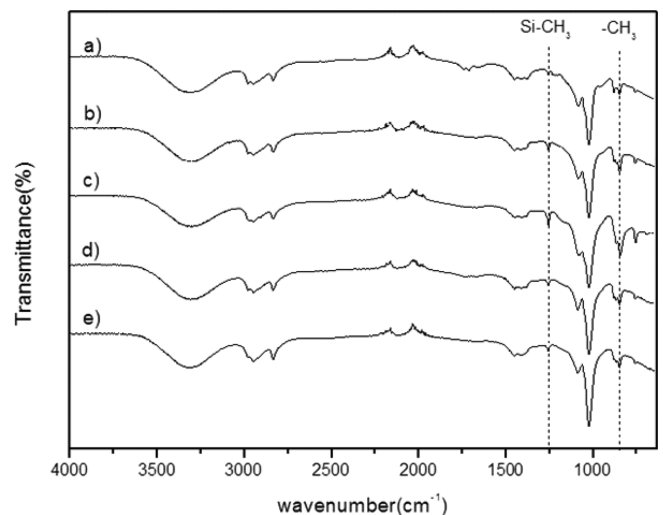
**Table 1. The composition of water-repellent coating solutions prepared with different molar ratios of CTMS/TEOS**

Sample code	CTMS/TEOS molar ratio	CTMS (mole)	TEOS (mole)	H <sub>2</sub> O (mole)	MeOH (mole)	HCl (mole)
CT1	0.6	0.013	0.022	0.08	0.3	0.0015
CT2	0.7	0.016	0.022	0.08	0.3	0.0015
CT3	0.8	0.018	0.022	0.08	0.3	0.0015
CT4	0.9	0.020	0.022	0.08	0.3	0.0015
CT5	1.0	0.022	0.022	0.08	0.3	0.0015

**Fig. 4. Contact angles of PMMA surfaces prepared with different molar ratios of CTMS/TEOS. a) 0.6, b) 0.7, c) 0.8, d) 0.9, e) 1.0**

증가하며, CTMS/TEOS의 몰 비가 0.8에서 107°의 가장 높은 접촉각을 보였다. 이는 CTMS의 양이 증가함에 따라 Fig. 2에 나타난 것처럼 silicon resin 표면에 end-capping된 메틸기의 양이 증가하므로 발수성이 증가된 걸로 판단된다. 반면에 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.0으로 과량인 경우에는 도막의 접촉각이 각각 97°, 85°를 보여 CTMS/TEOS의 몰 비가 증가함에 따라 접촉각이 감소되는 경향을 보였는데, 이는 Fig. 2의 그림에서 설명하였듯이 CTMS/TEOS의 몰 비가 과량인 경우에는 hexamethyldisiloxane의 침전물 생성으로 인해 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 용액 중에 형성되지 못하므로 코팅 도막의 접촉각이 낮아지는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0으로 각각 달리하여 제조된 코팅 도막의 FT-IR 분석결과이다. CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6에서 0.8로 증가함에 따라 1254 cm<sup>-1</sup>에서의 -Si-CH<sub>3</sub> stretching vibration과 842 cm<sup>-1</sup>에서의 -CH<sub>3</sub> stretching vibration에 기인된 흡수 피크가 증가하여 발수성이 증가함을 알 수 있었다[6]. 반면에 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9와 1.0인 경우에는 1254 cm<sup>-1</sup>에서의 -Si-CH<sub>3</sub> stretching vibration과 842 cm<sup>-1</sup>에서의 -CH<sub>3</sub> stretching vibration에 기인된 흡수 피크가 감소하여 발수성이 감소하였으며 이와 같은 실험 결과는 Fig. 4의 접촉각 측정 결과와 잘 일치하고

**Fig. 5. FT-IR spectra of water-repellent coating films prepared with different molar ratios of CTMS/TEOS. a) 0.6, b) 0.7, c) 0.8, d) 0.9, e) 1.0**

있다.

Fig. 6은 CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0으로 각각 달리하여 제조된 코팅 도막의 가시광선 투과율을 나타낸 그림이다.

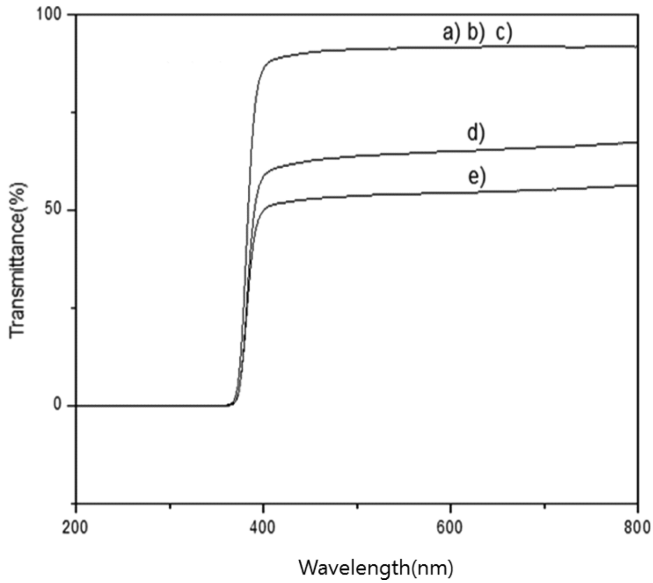


Fig. 6. UV-visible spectra of water-repellent coating films with different molar ratios of CTMS/TEOS. a) 0.6, b) 0.7, c) 0.8, d) 0.9, e) 1.0

CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6, 0.7, 0.8인 경우에는 90%의 투과율을 보였으나 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.0인 경우에는 70% 이하의 낮은 투과율을 보였다.

Fig. 7은 CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6, 0.8, 0.9, 1.0으로 달리하여 제조된 코팅 도막의 표면 형상을 나타낸 SEM 사진이다. CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6, 0.8인 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 깨끗하고 균일한 도막이 형성되었으나, CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.0으로 CTMS가 과량인 경우에는 hexamethyldisiloxane의 침전물 생성으로 인해 메틸기로 충분하게 end-capping된 silicon resin이 형성되지 못하므로 거친 표면의 불균일한 형상이 얻어짐을 알 수 있었으며, 이 결과는 Fig. 6의 투과율 분석 결과와 잘 일치하고 있다.

CTMS/TEOS 몰 비를 달리하여 제조된 코팅 용액으로 얻어진 PMMA 시트의 연필경도와 부착력을 Table 4의 CT1, CT2, CT3, CT4, CT5 시료로 나타내었다. CTMS/TEOS 몰 비가 0.6, 0.7, 0.8로 CTMS가 적당히 첨가된 경우에는 코팅 도막이 균일하고 깨끗하여 HB와 F의 비교적 양호한 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내었다. 반면에 CTMS/TEOS 몰 비가 0.9, 1.0으로 CTMS가 과량

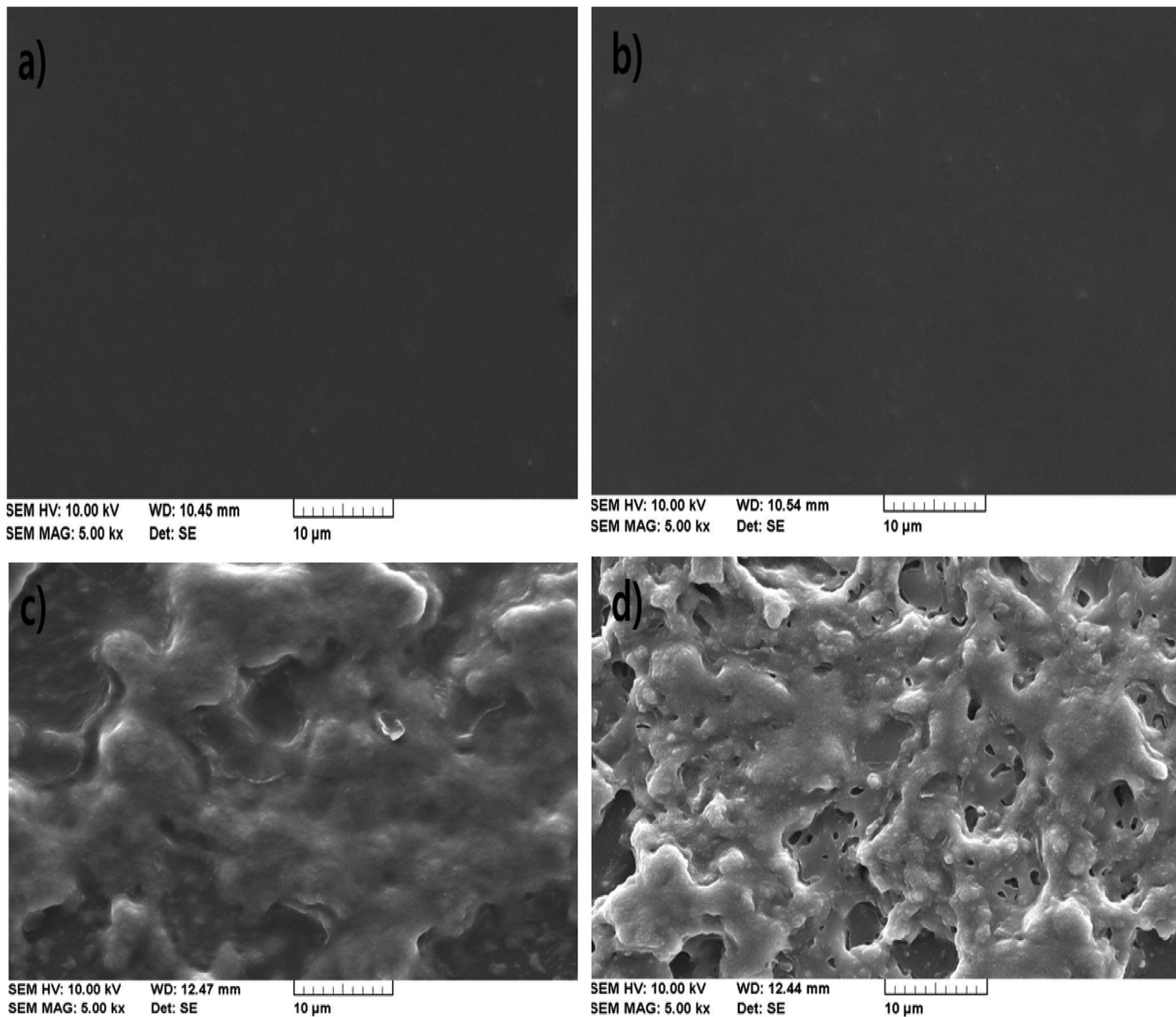
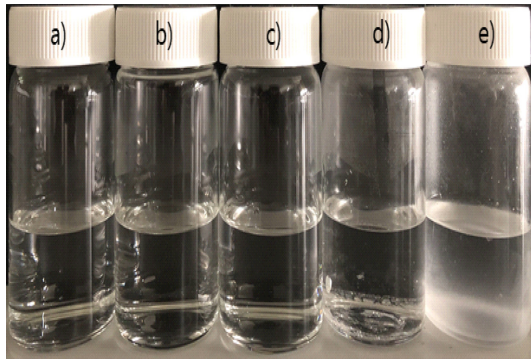


Fig. 7. SEM microstructures of surfaces of coating films prepared with different molar ratios of CTMS/TEOS. a) 0.6, b) 0.8, c) 0.9, d) 1.0

으로 첨가된 경우에는 Fig. 7에서 알 수 있듯이 불균일한 코팅 표면이 얻어지므로 코팅 도막의 연필경도가 6B로 낮고, 부착력이 0B로 좋지 못하였다.

**3-2. H<sub>2</sub>O의 첨가량 변화가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향**

Fig. 8은 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.7일 때 Table 2와 같이 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비를 각각 0.9, 1.8, 2.7, 3.6, 4.6으로 달리하여 제조된



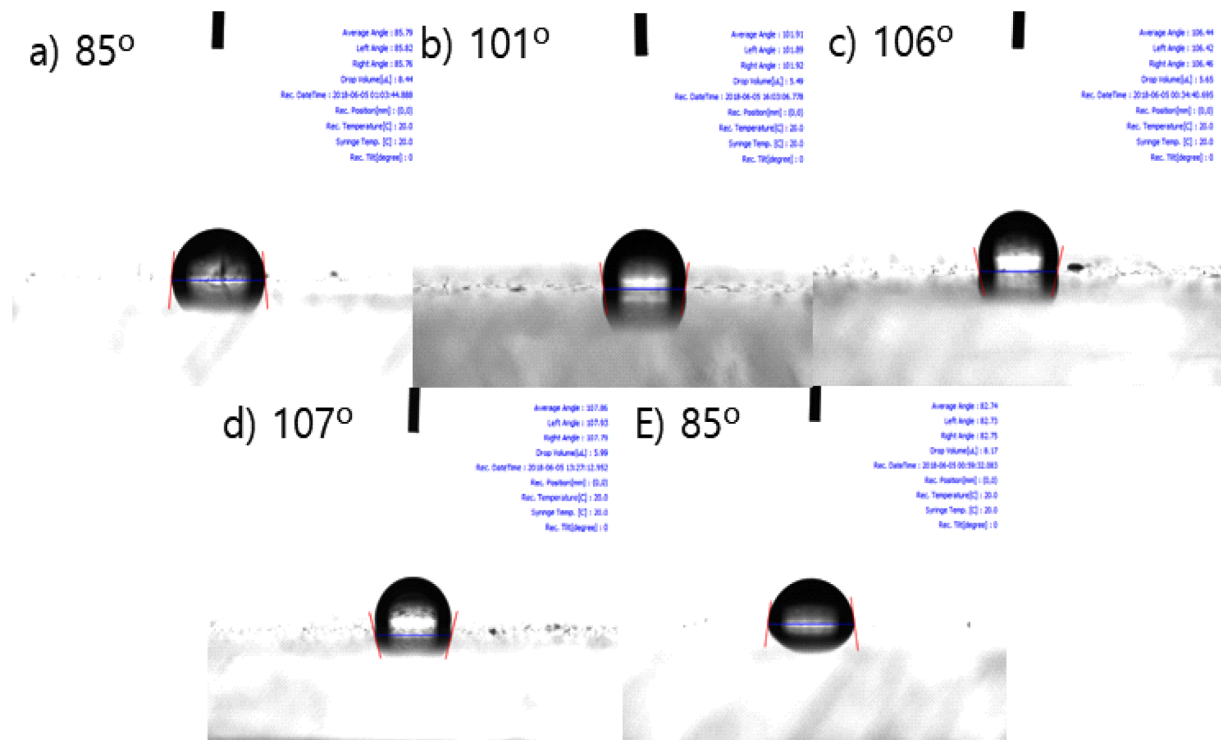
**Fig. 8. Photographs of water repellent coating solutions prepared with different molar ratios of H<sub>2</sub>O/TEOS. a) 0.9, b) 1.8, c) 2.7, d) 3.6, e) 4.6**

코팅 용액의 사진이다. H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 0.9 미만으로 H<sub>2</sub>O 양이 부족한 경우에는 Fig. 2의 TEOS의 불충분한 가수분해와 중축합반응에 의해 적은 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되므로, 발수성 용액이 얻어지지 못했다. 한편 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 0.9~3.6으로 H<sub>2</sub>O 양이 적당한 경우에는 Fig. 2의 TEOS의 가수분해와 중축합반응에 의해 적당한 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되고, Fig. 2와 같이 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 침전이 없는 안정된 형태의 졸 상태를 보였다. 반면에 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 4.6으로 H<sub>2</sub>O가 과량인 경우에는 Fig. 2의 TEOS의 가수분해와 중축합반응이 과도하게 일어나 큰 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되므로, 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 형성되어 용액은 불투명하며 침전이 있는 불안정한 상태를 보였다.

Fig. 9는 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비를 0.9, 1.8, 2.7, 3.6, 4.6으로 달리하여 제조된 코팅 도막의 접촉각 사진이다. H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.8, 2.7, 3.6인 경우에는 코팅 도막의 접촉각이 각각 85°, 101°, 106°, 107°로 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 증가할수록 접촉각이 커져 발수성이 증가하는 경향을 보였다. 반면에 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 4.6으로 과량인 경우에는 85°의 낮은 접촉각을 보였는데 이는 TEOS의 과도한 가수분해 및 중축합반응으로 인해 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 형성됨에 기인된다.

**Table 2. The composition of water-repellent coating solutions prepared with different molar ratios of H<sub>2</sub>O/TEOS**

Sample code	H <sub>2</sub> O/TEOS molar ratio	CTMS (mole)	TEOS (mole)	H <sub>2</sub> O (mole)	MeOH (mole)	HCl (mole)
H1	0.9	0.016	0.022	0.02	0.3	0.0015
H2	1.8	0.016	0.022	0.04	0.3	0.0015
H3	2.7	0.016	0.022	0.06	0.3	0.0015
H4	3.6	0.016	0.022	0.08	0.3	0.0015
H5	4.6	0.016	0.022	0.10	0.3	0.0015



**Fig. 9. Contact angles of PMMA surfaces prepared with different molar ratios of H<sub>2</sub>O/TEOS. a) 0.9, b) 1.8, c) 2.7, d) 3.6, e) 4.6**

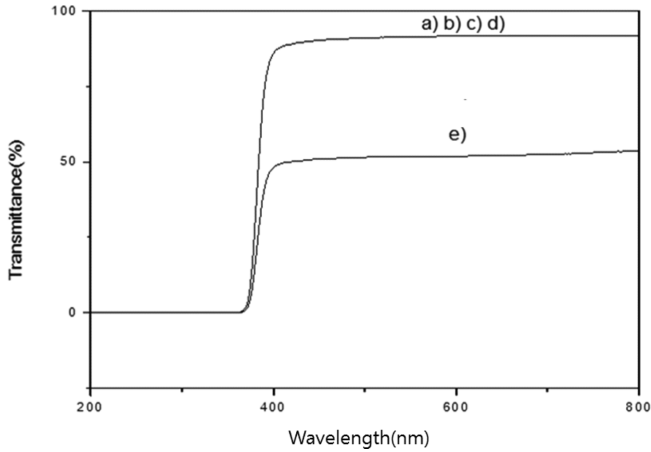


Fig. 10. UV-visible spectra of water-repellent coating films with different molar ratios of H<sub>2</sub>O/TEOS. a) 0.9, b) 1.8, c) 2.7, d) 3.6, e) 4.6

Fig. 10은 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비를 각각 0.9, 1.8, 2.7, 3.6, 4.6으로 달리하여 제조된 코팅 도막의 투과율 그림이다. H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 0.9~3.6까지는 투명한 코팅 도막이 형성되어 90%의 높은 투과율을 보였다. 그러나 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 4.6인 경우에는 불투명한 코팅 도막이 형성되어 50%의 낮은 투과율을 나타내었다.

Fig. 11은 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비를 각각 0.9, 2.7, 4.6으로 달리하여 제조된 코팅 도막 표면의 형상을 나타낸 SEM사진이다. H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 0.9와 2.7인 경우에는 안정적인 졸 상태로 인해 깨끗하고 균일한 코팅 도막이 형성되었으나, H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 4.6으로 H<sub>2</sub>O가 과량으로 첨가된 경우에는 TEOS의 가수분해와 중축합반응이 과다하게 일어나 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 얻어지므로 불균일하고 거친 표면이 형성된 것을 확인할 수 있었으며 이것은 Fig. 10의 투과율 결과와 잘 일치하고 있다.

Table 4의 H1, H2, H3, H4, H5 시료는 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비를 각각 0.9, 1.8, 2.7, 3.6, 4.6으로 달리하여 제조된 코팅 용액으로 얻어진 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 나타내고 있다. H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.8, 2.7, 3.6인 경우에는 코팅 도막이 균일하고 깨끗하므로 HB와 F의 비교적 양호한 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 보였다. 반면에 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 4.6으로 H<sub>2</sub>O가 과량으로 첨가된 경우에는 Fig. 11에서 알 수 있듯이 불균일하고 거친 코팅 표면이 얻어지므로 코팅 도막의 연필경도가 6B로 낮고, 부착력도 0B로 좋지 못하였다.

3-3. 메탄올의 첨가량 변화가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

메탄올(MeOH)은 반응 혼합물들의 상 분리를 방지하기 위한 분산용매로서 첨가되며 반응물들의 가수분해 및 중축합반응에도 영향을 미치므로 코팅 도막의 물성에 큰 영향을 미친다. Fig. 12는 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.7일 때 Table 3과 같이 MeOH/TEOS의 몰 비를 각각 9.1, 13.6, 18.2, 22.7로 달리하여 제조된 코팅 용액의 사진이다. MeOH/TEOS의 몰 비가 9.1인 경우에는 분산용매인

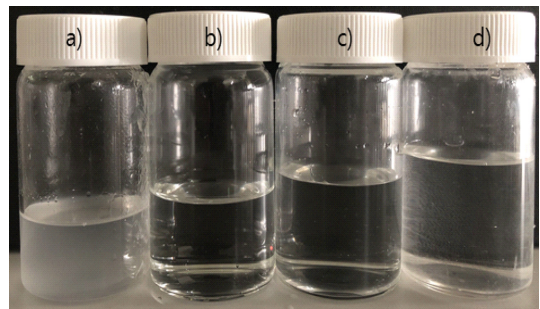


Fig. 12. Photographs of water repellent coating solutions prepared with different molar ratios of MeOH/TEOS. a) 9.1, b) 13.6, c) 18.2, d) 22.7

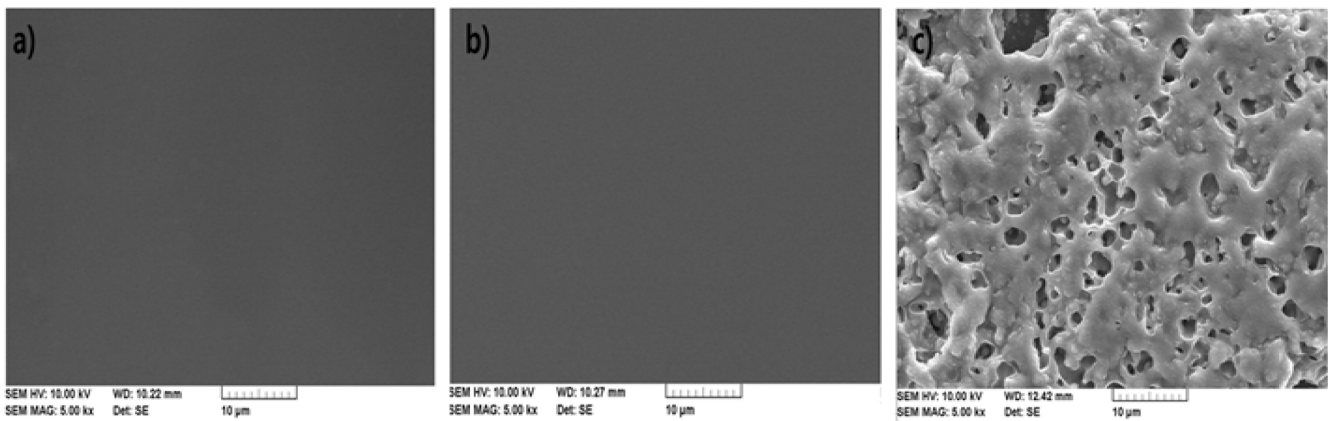


Fig. 11. SEM microstructures of surfaces of coating films prepared with different molar ratios of H<sub>2</sub>O/TEOS. a) 0.9, b) 2.7, c) 4.6

Table 3. The composition of water-repellent coating solutions prepared with different molar ratios of MeOH/TEOS

Sample code	MeOH/TEOS molar ratio	CTMS (mole)	TEOS (mole)	H <sub>2</sub> O (mole)	MeOH (mole)	HCl (mole)
M1	9.1	0.016	0.022	0.08	0.2	0.0015
M2	13.6	0.016	0.022	0.08	0.3	0.0015
M3	18.2	0.016	0.022	0.08	0.4	0.0015
M4	22.7	0.016	0.022	0.08	0.5	0.0015

MeOH의 첨가량이 적어 반응물인 TEOS의 가수분해와 중축합반응이 과다하게 일어나 큰 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되므로 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 형성되어 침전이 있는 불투명하고 불안정한 용액 상태를 보였다. 반면에 MeOH/TEOS의 몰 비가 13.6~22.7인 경우에는 MeOH의 양이 충분하므로 TEOS의 가수분해와 중축합반응에 의해 적당한 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되고, 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 투명하고 침전이 없는 안정된 졸 상태를 보였다.

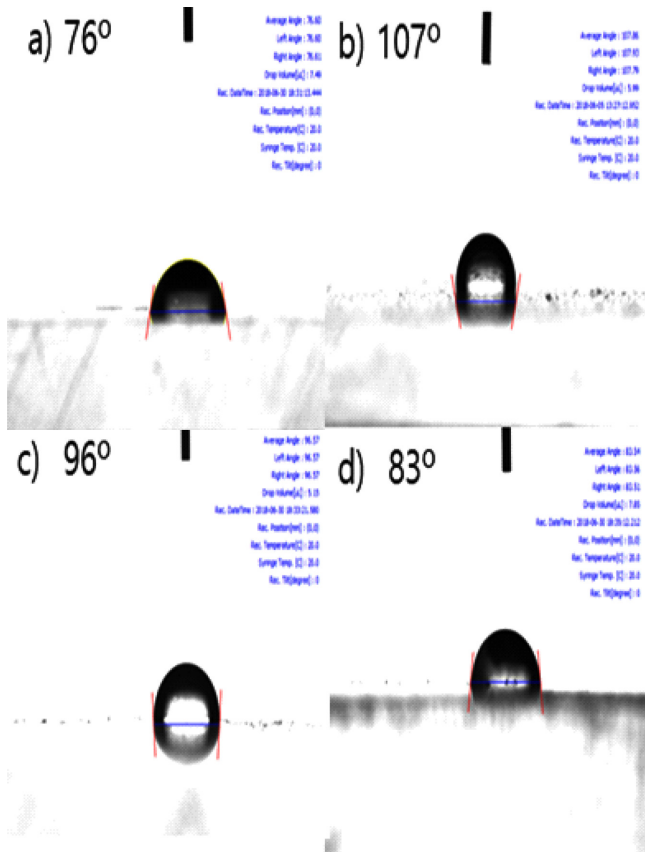


Fig. 13. Contact angles of PMMA surfaces prepared with different molar ratios of MeOH/TEOS. a) 9.1, b) 13.6, c) 18.2, d) 22.7

Fig. 13은 MeOH/TEOS의 몰 비를 각각 9.1, 13.6, 18.2, 22.7로 달리하여 제조된 코팅 도막의 접촉각 사진이다. MeOH/TEOS의 몰 비가 9.1로 MeOH의 첨가량이 적은 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 형성되므로 76°의 낮은 접촉각을 보였다. 그러나 MeOH/TEOS의 몰 비가 13.6인 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 107°의 높은 접촉각을 보였고, MeOH/TEOS의 몰 비가 18.2, 22.7로 증가함에 따라 코팅 도막은 각각 96°, 83°의 접촉각을 보여 접촉각이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 용매인 메탄올 양의 증가에 따른 발수성 코팅 용액의 희석 효과 때문으로 판단된다.

Fig. 14는 MeOH/TEOS의 몰 비를 각각 9.1, 13.6, 18.2, 22.7로 달리하여 제조된 코팅 도막의 투과율이다. MeOH/TEOS의 몰 비가 9.1로 제조된 코팅 도막은 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되지 못하므로 불투명한 코팅 도막이 형성되어 50%의 낮은 투과율을 보였다. 반면에 MeOH/TEOS의 몰 비가 13.6, 18.2, 22.7인 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 투명한 상태의 코팅 도막을 얻을 수 있어 90%의 투과율을 보였다.

Fig. 15는 MeOH/TEOS의 몰 비를 각각 9.1, 13.6, 22.7로 달리하여

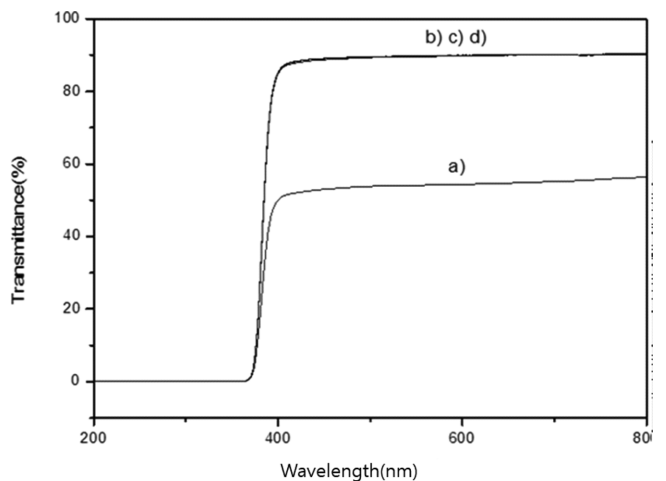


Fig. 14. UV-visible spectra of water-repellent coating films with different molar ratios of MeOH/TEOS. a) 9.1, b) 13.6, c) 18.2, (d) 22.7

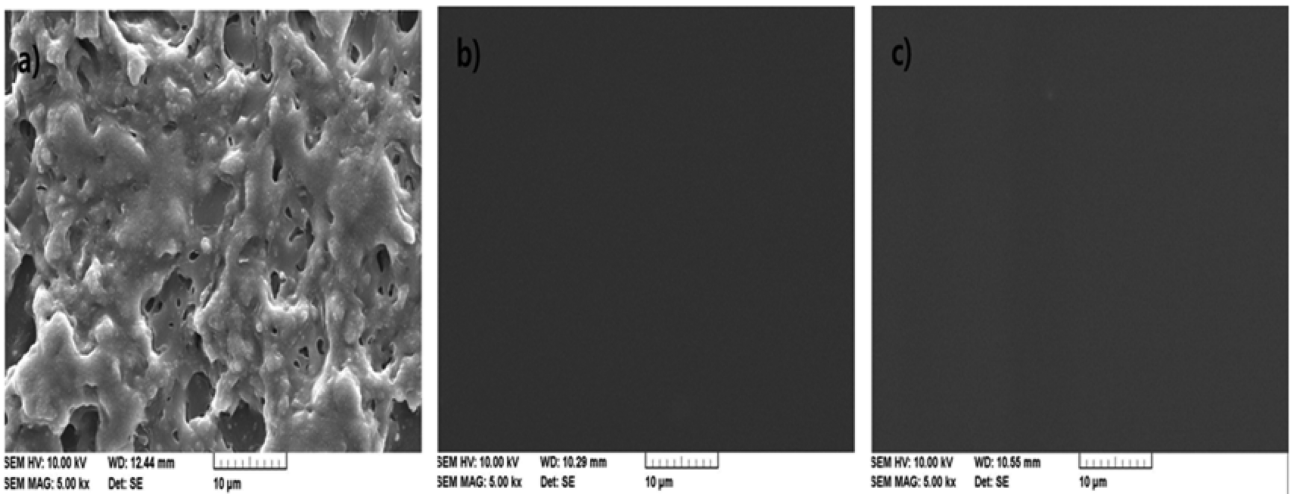


Fig. 15. SEM microstructures of surfaces of coating films prepared with different molar ratios of MeOH/TEOS. a) 9.1, b) 13.6, c) 22.7

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

Sample code	Pencil hardness	Adhesion
CT1	HB	5B
CT2	HB	5B
CT3	F	5B
CT4	6B	0B
CT5	6B	0B
H1	HB	5B
H2	F	5B
H3	F	5B
H4	F	5B
H5	6B	0B
M1	6B	0B
M2	F	5B
M3	B	5B
M4	B	5B

제조된 코팅 도막의 SEM 사진이다. MeOH/TEOS의 몰 비가 9.1로 MeOH가 적게 첨가된 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되지 못하므로 코팅 표면이 불균일하고 거친 것을 확인할 수 있었으나, MeOH/TEOS의 몰 비가 13.6, 22.7로 MeOH가 적당량 첨가된 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 균일하고 깨끗한 표면 형상을 나타내었다. 이상의 결과는 Fig. 14의 투과율 결과와 잘 일치하고 있다.

Table 4의 M1, M2, M3, M4 시료는 MeOH/TEOS의 몰 비를 각각 9.1, 13.6, 18.2, 22.7로 달리하여 제조된 코팅 용액으로 얻어진 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 나타내고 있다. MeOH/TEOS의 몰 비가 9.1인 경우에는 코팅 도막이 불균일하고 거칠므로 6B의 좋지 않은 연필경도와 0B의 낮은 부착력을 보여 좋지 못한 물성을 나타내었다. 반면에 MeOH/TEOS의 몰 비가 13.6인 경우에는 F의 우수한 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내었다. 또한 MeOH/TEOS의 몰 비가 18.2, 22.7인 경우에는 MeOH의 희석 효과로 인해 2등급 떨어진 B의 낮은 연필경도를 나타내었으나 부착력은 5B로 우수하였다.

#### 4. 결 론

TEOS를 전구체로 사용하고 반응 변수인 CTMS, H<sub>2</sub>O, MeOH와의 몰 비를 달리하여 제조된 발수성 코팅 용액을 PMMA 시트 위에 스핀 코팅 후 열 경화 시켜 발수성 코팅 도막을 제조하였다. 이 과정 중 TEOS와 CTMS, H<sub>2</sub>O, MeOH와의 몰 비 변화가 발수성 코팅 도막의 물성에 미치는 영향에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) CTMS/TEOS의 몰 비가 0.6에서 0.7로 증가함에 따라 접촉각이 82°에서 97°로 증가하다가 몰 비가 0.8에서 107°로 가장 높은 접촉각을 보였다. 이는 CTMS의 양이 증가함에 따라 silicon resin 표면에 end-capping된 메틸기의 양이 증가하므로 발수성이 증가된 걸로 판단된다. 반면에 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.0로 과량인 경우

에는 도막의 접촉각이 각각 97°, 85°를 보여 몰 비가 증가함에 따라 접촉각이 감소되는 경향을 보였다.

(2) H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 0.9, 1.8, 2.7, 3.6인 경우에는 코팅 도막의 접촉각이 각각 85°, 101°, 106°, 107°로 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 증가할수록 접촉각이 커져 발수성이 증가하는 경향을 보였다. 반면에 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰 비가 4.6으로 과량인 경우에는 85°의 낮은 접촉각을 보였는데 이는 TEOS의 과도한 가수분해 및 중축합반응으로 인해 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 형성됨에 기인된다.

(3) MeOH/TEOS의 몰 비가 9.1로 메탄올의 첨가량이 적은 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping되지 못한 silicon resin이 형성되므로 76°의 낮은 접촉각을 보였다. 그러나 MeOH/TEOS의 몰 비가 13.6인 경우에는 메틸기로 충분히 end-capping된 silicon resin이 형성되므로 107°의 높은 접촉각을 보였고, MeOH/TEOS의 몰 비가 18.2, 22.7로 증가함에 따라 코팅 도막은 각각 96°, 83°의 접촉각을 보여 접촉각이 감소하는 경향을 보였는데 이는 용매인 메탄올 양의 증가에 따른 발수성 코팅 용액의 희석 효과 때문으로 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, D. G., Lee, B. W. and Song, K. C., "Preparation of Water-Repellent Coating Solutions from Tetraethoxysilane and Methyltrimethoxysilane by Sol-Gel Method," *Korean J. Chem. Engin.*, **56**(3), 327-334(2018).
- 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).
- 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).
- Yang, H., Pi, Pihui, Cai, Z. Q., Wen, X., Wang, X., Cheng, J. and Yang, Z. R., "Facile Preparation of Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Silica Film on Stainless Steel Mesh via Sol-Gel Process," *Applied Surface Science*, **256**, 4095-4102(2010).
- 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(1-8)(2014).
- ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).