Korean Chem. Eng. Res., 57(2), 177-184 (2019)
https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.2.177
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

Methyltrimethoxysilane과 Trimethylethoxysilane을 이용한 비불소계 발수 코팅 도막의 제조

김동구 · 이병화* · 송기창†

건양대학교 의료신소재학과
35365 대전 서구 관저동로 158
*대흥화학공업(주) 기술연구소
17746 경기도 평택시 산단로 64번길 68
(2019년 1월 7일 접수, 2019년 3월 5일 수정본 접수, 2019년 3월 5일 채택)

Preparation of Non-Fluorinated Water Repellent Coating Films Using Methyltrimethoxysilane and Trimethylethoxysilane

Dong Gu Kim, Byoung Hwa 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, 64, Beon-gil, Sandan-ro, Pyeongtack-si, Gyeonggi-do, 17746, Korea*
(Received 7 January 2019; Received in revised form 5 March 2019; accepted 5 March 2019)

요 약

Methyltrimethoxysilane (MTMS)과 trimethylethoxysilane (TMES)을 전구체로 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 영향이 연구되었다. 코팅 도막의 소수성은 접촉각 측정, 표면 형상 분석 및 적외선 분광법을 사용하여 연구되었다. TMES/MTMS의 몰 비를 0에서 30까지 변화 시켰을 때, 코팅되지 않은 냉연강판의 접촉각은 30°인 반면에 TMES/MTMS의 몰 비가 1인 경우는 접촉각이 104°로 크게 증가하여 발수성이 향상되었다. 또한 TMES/MTMS의 몰 비가 10, 15, 25, 30인 경우는 각각 접촉각이 109°, 114°, 117°, 144°로 TMES/MTMS의 몰 비가 증가할수록 냉연강판의 접촉각이 점차 증가하는 경향을 보였다. 이때 코팅 도막의 소수성은 표면 거칠기의 증가와 코팅 표면에서의 메틸 성분의 함량 증가로 인해 향상되었다. 특히 TMES/MTMS의 몰 비가 30인 경우에는 TMES의 메틸기로 인한 발수성뿐만 아니라 표면 입자의 존재로 인해 전체적인 표면 거칠기가 크게 증가하였기 때문에 144°의 초발수성을 나타내었다.

Abstract – Non-fluorinated water repellent coating solutions were obtained using methyltrimethoxysilane (MTMS) and trimethylethoxysilane (TMES) as precursors. The solutions were spin-coated on a cold-rolled steel sheet and cured thermally to prepare water repellent coating films. During this process, the effect of molar ratio of TMES/MTMS was studied for the hydrophobic properties of the coating films. Hydrophobic properties of coating films were characterized using contact angle measurement, surface morphology analysis and infrared spectroscopy. When the molar ratio of TMES/MTMS was varied from 0 to 30, the contact angle of the un-coated cold-rolled steel sheet was 30°, whereas when the molar ratio of TMES/MTMS was 1, the contact angle increased to 104° and water repellency was significantly improved. In the case of TMES/MTMS molar ratios of 10, 15, 25 and 30, the contact angles of coating films showed 109°, 114°, 117° and 144°, respectively. At this time, the hydrophobicity of the coating films was improved by the increase of the surface roughness and the content of the methyl component at the coating surface. In particular, when the molar ratio of TMES/MTMS was 30, the overall surface roughness was greatly increased due to the presence of surface particles as well as the water repellency due to methyl groups of TMES, resulting in super hydrophobicity of 144°.

Key words: Methyltrimethoxysilane, Trimethylethoxysilane, Non-florinated, Water repellent, Coating films, Contact angle, Cold-rolled steel sheet

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr
‡이 논문은 충남대학교 강용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
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

최근 발수제는 발유성 및 소수성 등의 특수 기능을 가지므로 자가세척(self-cleaning), 오일/물 분리(oil/water separation), 유체 저항 감소(fluid drag reduction) 등의 기능을 부여하는 표면개질제로 널리 이용되고 있다[1]. 많은 연구자들이 불소를 소수성 표면을 구현하는 가장 낮은 표면 에너지 물질로 선택하여 불소화합물을 이용한 불소계 발수제가 널리 이용되고 있다[1]. 그러나 불소화합물은 가격이 비싸고 환경적으로 위험한 성질로 인해 사용이 제한되고 있다. 이는 발수제에 포함되어 있는 PFOA (perfluorooctanoic acid)나 환경호르몬으로 분류되는 PFOS (perfluorooctane sulfonate)가 쉽게 동물이나 식물에 축적되며, 구강이나 흡입을 통해 인체에 쉽게 흡수되므로 간의 손상 및 암을 일으키는 독성물질로 분류되어 최근 전 세계적으로 PFOS/PFOA 관련 제품의 판매 및 제조에 대한 규제가 강화되고 있기 때문이다[2,3]. 따라서 불소계 발수제의 대안으로는 왁스, 파라핀, 폴리우레탄, 덴드리머, 실리콘 등의 물질이 사용되고 있다[4]. 그 중 실리콘계 물질은 실록산 고분자 또는 장쇄 지방산을 도입하여 발수 코팅제를 제조하는 방법으로 실리콘 계열의 발수제는 안정된 화학구조를 가지고 있어 발수성이 뛰어나고, 부식성이 없으며 산화되지 않는 화합물로서 불소화합물을 대체할 수 있는 가장 적합한 물질이라고 판단된다[5]. 따라서 실리콘계 물질을 이용하는 비불소 발수 코팅제에 관한 연구가 많은 연구자들을 통해 활발히 진행되고 있다.

Kim 등[6]은 졸-겔법에 의해 tetraethoxysilane (TEOS)을 NH_4OH 촉매 하에서 가수분해 시켜 실리카 입자를 제조한 후 methyltrimethoxysilane (MTMS)과 반응시켜 메틸기가 표면에 부착된 실리카 입자로 구성된 발수 코팅제를 제조하고, 이를 강판 위에 코팅하여 MTMS/TEOS의 몰 비가 10인 경우에서 108°의 높은 접촉각을 보인다고 보고하였다. 또한 Yang 등[7]은 TEOS와 methyltriethoxysilane (MTES)을 출발물질로 사용하여 졸-겔법에 의해 발수 코팅 용액을 제조하고, 이 용액을 스테인리스 매쉬 위에 코팅하여 실리콘계 발수 코팅 도막을 제조하였다. 그들은 MTMS/TEOS의 몰 비나 TEOS의 농도가 증가함에 따라 코팅 도막 위의 메틸기의 함량이 증가하거나 표면 거칠기가 증가하므로 발수성이 증가한다고 보고하였다. 최근에 Park 등[8]은 출발물질로서 TEOS와 chlorotrimethylsilane (CTMS)을 사용하여 물과의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 메틸기가 end-capping된 발수성 silicon resin을 제조하였다. 또한 이 용액을 PMMA 시트 위에 도포하고 열처리하여 실리콘계 발수 코팅 도막을 제조하였다. 그들은 CTMS/TEOS의 몰 비를 0.6~1.0으로 변화시켜 제조 된 코팅 도막은 CTMS/TEOS의 몰 비가 0.8일 때 107°의 최대 접촉각을 나타낸다고 보고하였다.

지금까지 비불소계인 실리콘계 발수제 연구에 있어서는 110° 이상의 접촉각을 보이는 불소계 발수제에 비해 110° 미만의 접촉각을 보여 발수성이 현저히 떨어지는 단점이 있어왔다. 본 연구에서는 전구체인 MTMS를 사용해 옥살산 촉매 하에서 H_2O와의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 siloxane prepolymer를 합성한 후 메틸기가 3개인 trimethylethoxysilane (TMES)과 반응시켜 메틸기로 end-capping 된 siloxane polymer를 합성하였다. 그 후 이 용액을 기재인 냉연강판 위에 도포시켜 발수 코팅 도막을 제조하여 110° 이상의 접촉각을 보이는 도막을 구현하였다. 이 과정 중 TMES/MTMS 몰 비, H_2O/MTMS의 몰 비, 촉매인 옥살산의 첨가량 등의 반응 변수가 코팅 도막의 발수성, 표면 상태 및 연필경도와 같은 물성 변화에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

본 연구에서는 실리콘계 발수제의 합성을 위한 출발물질로서 물과의 가수분해가 가능한 3개의 메톡시기를 갖는 methyltrimethoxysilane [MTMS, $CH_3Si(OCH_3)_3$, 98%, Sigma-Aldrich]과 3개의 메틸기를 갖는 trimethylethoxyilane [TMES, $C_2H_5OSi(CH_3)_3$, 98%, Sigma-Aldrich]을 사용하였다. 또한 용매로서 메탄올(MeOH, CH_3OH, 99.5%, Samchun-Chemical)을 사용하였다. 그리고 MTMS와 TMES의 가수분해 및 중축합 반응의 촉매로서 옥살산($C_2H_2O_4$, 99.5%, Jin-Chemical)을 사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 실험방법

먼저 MTMS와 MeOH를 혼합한 후 상온에서 30분간 교반하여 용액을 제조하였다. 그 후 H_2O와 촉매인 옥살산을 혼합하여 앞서 제조된 용액에 첨가하여 상온에서 3시간 동안 교반하여 가수분해 시켰다. 마지막으로 TMES를 첨가하고 상온에서 24시간 동안 교반하여 발수 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 발수 코팅 용액을 사용하여 냉연강판 위에 1,000 rpm으로 스핀 코팅(Spin-coating)을 진행한 후 180 °C에서 2시간 동안 열 경화시켜 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. 접촉각 측정

접촉각 측정기(Pheonix-mini, Surface Electro Optics)를 사용하여 코팅 도막의 접촉각을 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. AFM 분석

코팅 도막의 표면 거칠기(조도)를 AFM(SPM-9700, Shimadzu)을 이용하여 관찰하였다. 10 μm×10 μm 범위 내에서 코팅 도막에 탐침(cantilever)을 근접시킨 후 탐침과 도막 간의 상호 작용력을 레이저 초점을 맞춘 검출기로 측정하여 미소영역의 3차원적인 표면형상을 확인하였다.

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 Mitsubishi

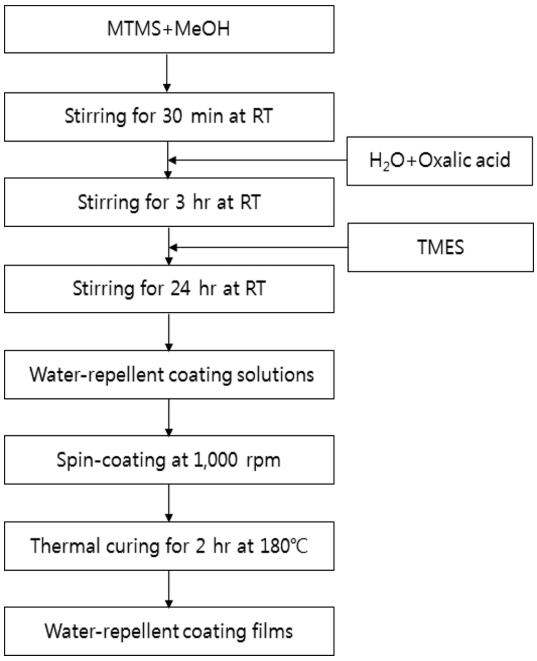

Fig. 1. Preparation method of water-repellent coating films.

연필을 사용하였고, 6B~B, HB, F, H~9H 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-5. 부착력

코팅 도막의 부착력은 ASTM D 3359에 의하여[9] 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. TMES/MTMS의 몰 비가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

출발물질인 methyltrimethoxysilane (MTMS)은 Fig. 2(a)와 같이 H_2O와 촉매인 옥살산(oxalic acid)과의 가수분해 반응을 통해 methylsilanol이 형성된 후 자기들끼리의 중축합반응에 의해 siloxane prepolymer가 생성되게 된다. 또한 발수제인 trimethylethoxysilane (TMES)은 Fig. 2(b)와 같이 H_2O와의 가수분해 반응을 통해 trimethylsilanol이 형성된다. 한편 Fig. 2(a)에서 생성된 siloxane prepolymer의 말단기에는 OH기가 존재 하므로 Fig. 2(b)에서 형성된 trimethylsilanol의 OH기와의 탈수 축합 반응에 의해 Fig. 2(c)와 같이 메틸기(-CH_3)로 end-capping된 발수성 siloxane polymer가 형성되게 된다.

Fig. 3은 코팅되지 않은 냉연강판과 Table 1과 같이 TMES/MTMS의 몰 비를 각각 1, 10, 15, 25, 30으로 달리하여 제조된 발수 코팅 용액으로 도포된 냉연강판의 표면 상태를 나타낸 사진이다. 코팅되지 않은 냉연강판에 비해 TMES/MTMS의 몰 비가 1~25의 조성으로 제조된 냉연강판(TM1～TM4)은 약간의 변색은 있었으나 전체적으로

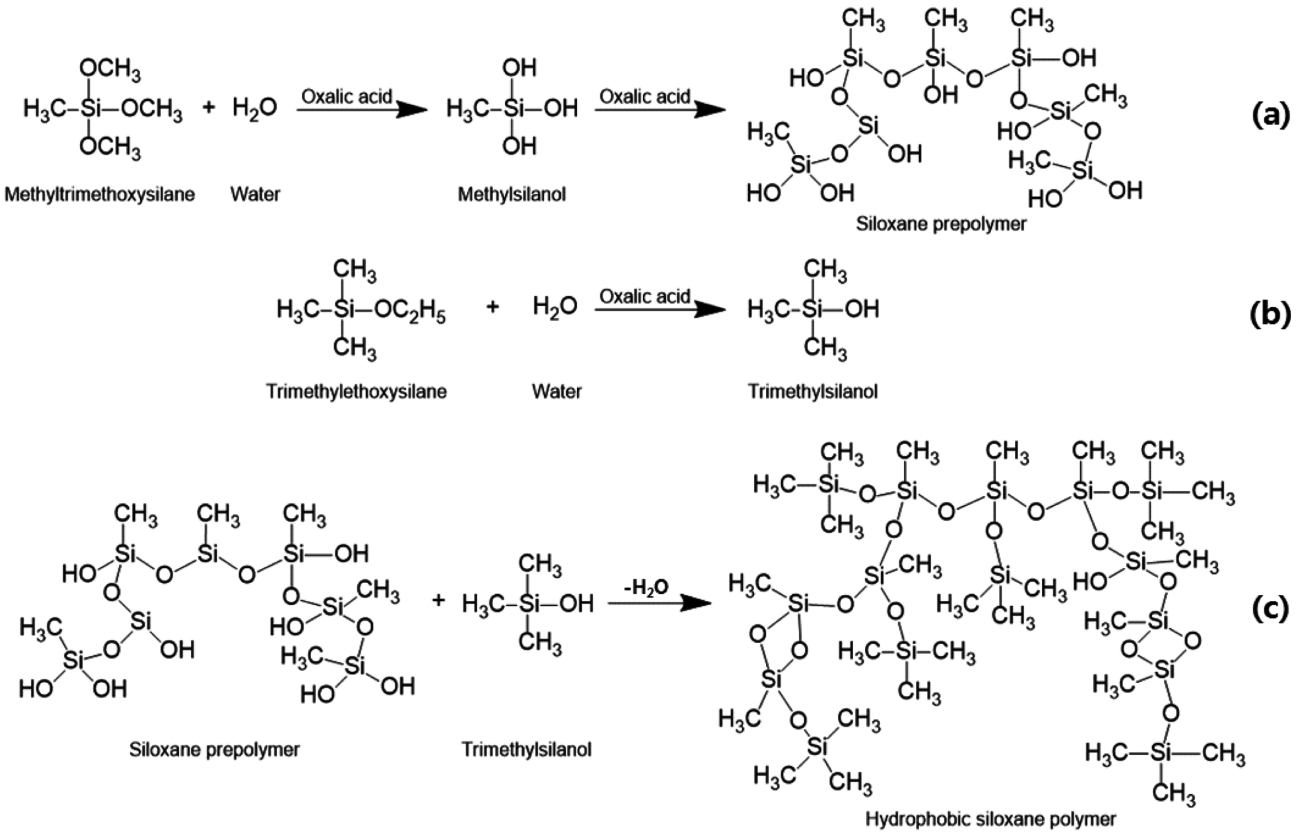

Fig. 2. Synthesis reaction equations of hydrophobic siloxane polymer.

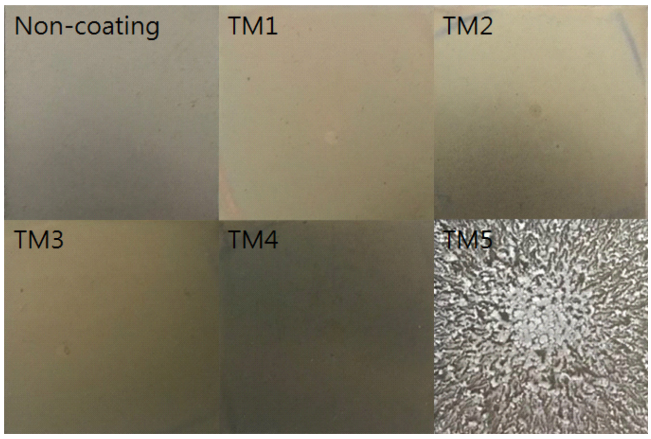

Fig. 3. Surface images of the cold-rolled steel sheets prepared with different molar ratios of TMES/MTMS in Table 1.

투명하고 균열이 없는 코팅 상태를 나타내었다. 반면에 TMES/MTMS의 몰 비가 30일 때(TM5)는 입자들이 응집된 균일하지 못한 표면 상태를 나타내었다.

TMES/MTMS의 몰 비를 각각 1, 10, 15, 25, 30으로 달리하여 제조된 발수 코팅 용액으로 도포된 냉연강판의 접촉각 측정 결과를 Fig. 4로 나타내었다. 코팅되지 않은 냉연강판의 접촉각은 30°인 반면에 TMES/MTMS의 몰 비가 1인 경우(TM1)는 접촉각이 104°로 크게 증가하여 발수성이 향상되었다. 또한 TMES/MTMS의 몰 비

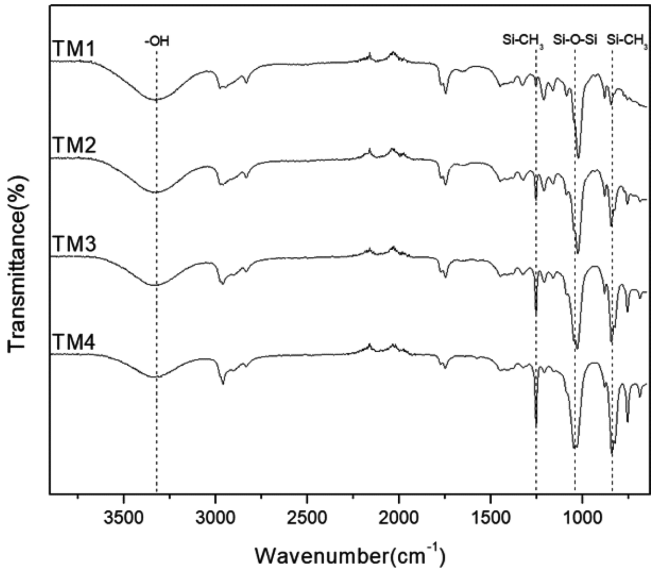

Fig. 5. FT-IR spectra of water-repellent coating solutions prepared with different molar ratios of TMES/MTMS in Table 1.

가 10(TM2), 15(TM3), 25(TM4), 30(TM5)인 경우는 각각 접촉각이 109°, 114°, 117°, 144°로 TMES/MTMS의 몰 비가 커질수록 냉연강판의 접촉각이 점차 증가하는 경향을 보였다.

TMES/MTMS의 몰 비가 증가함에 따라 발수성이 증가하는 원인을

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

Sample code	TMES/MTMS molar ratio	TMES (mole)	MTMS (mole)	H_2O (mole)	MeOH (mole)	Oxalic acid (mole)
TM1	1	0.002	0.002	0.01	0.06	0.000008
TM2	10	0.02	0.002	0.01	0.06	0.000008
TM3	15	0.03	0.002	0.01	0.06	0.000008
TM4	25	0.05	0.002	0.01	0.06	0.000008
TM5	30	0.06	0.002	0.01	0.06	0.000008

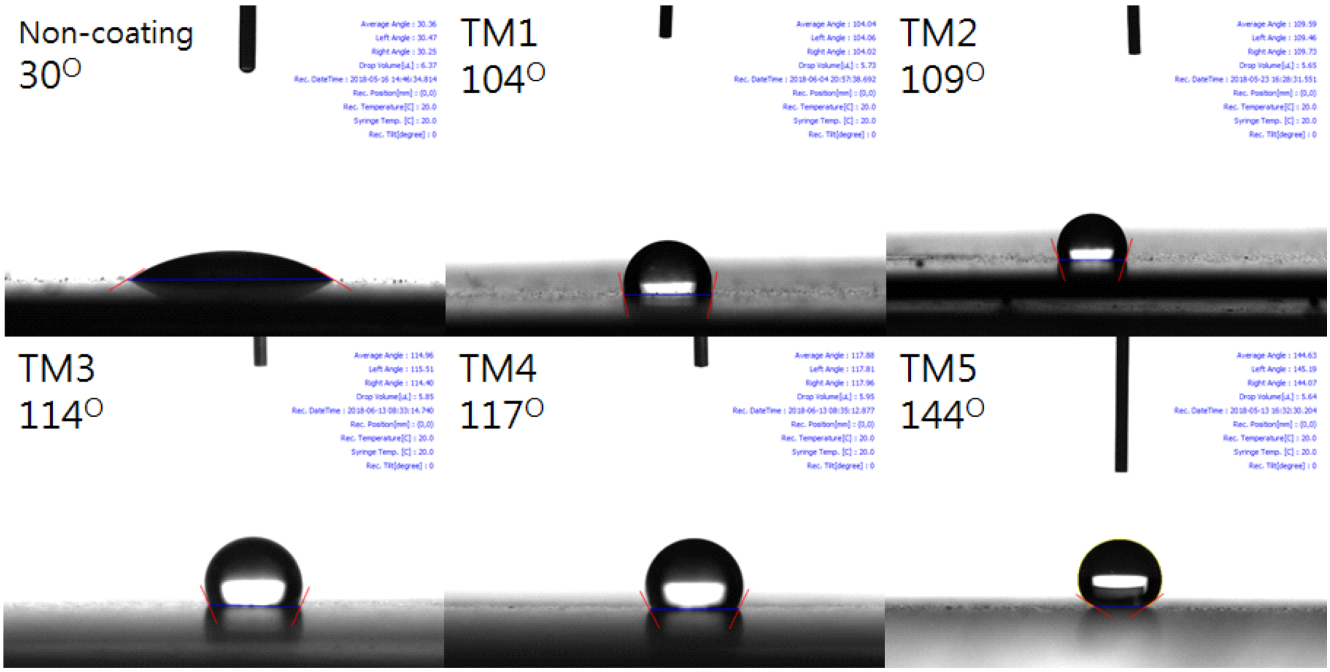

Fig. 4. Contact angles of surfaces of cold-rolled steel sheets prepared with different molar ratios of TMES/MTMS in Table 1.

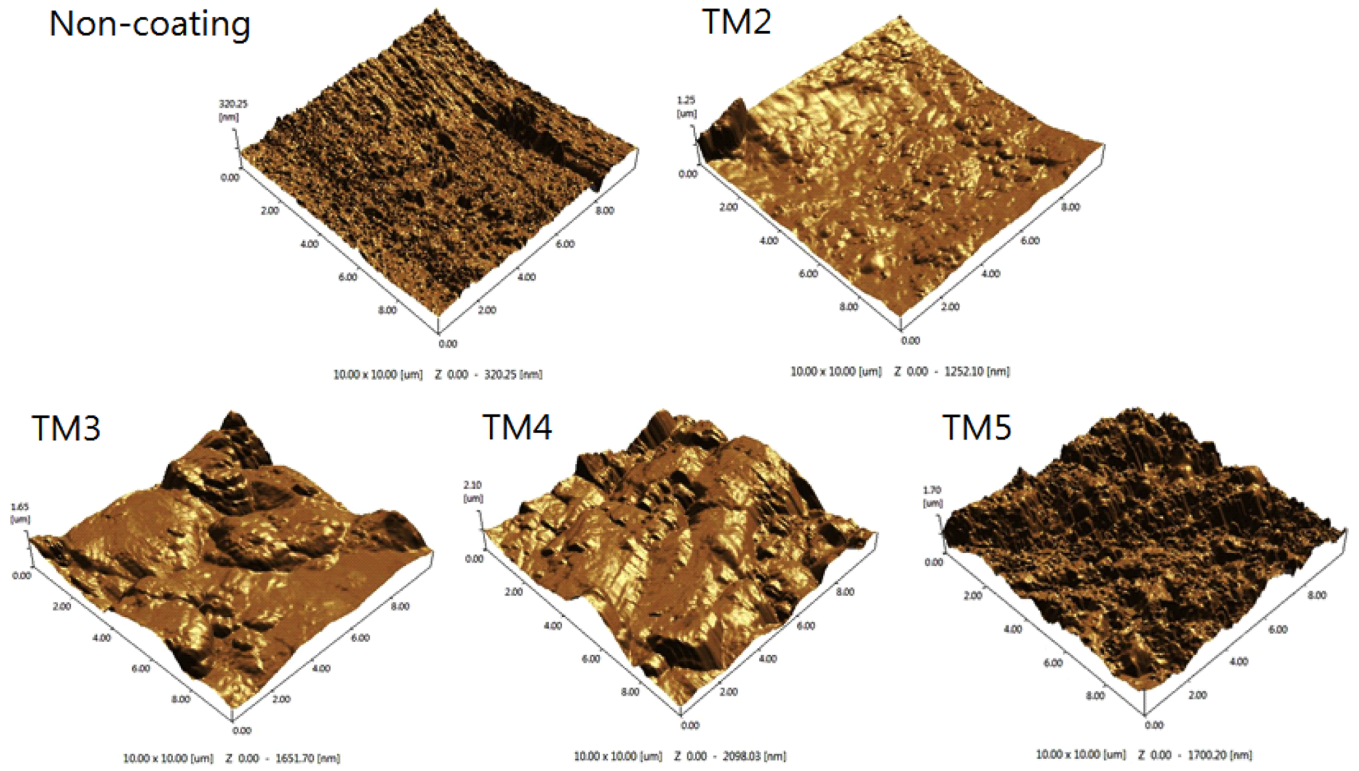

Fig. 6. Photographs of the surfaces of cold-rolled steel sheets prepared with different molar ratios of TMES/MTMS in Table 1.

규명하기 위해 Fig. 5에 Table 1의 TM1~TM4 시료에 대한 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. TMES/MTMS의 몰 비가 증가함에 따라 1254 cm^{-1}와 756 cm^{-1}에서의 -Si-CH_3 stretching vibration에 기인된 흡수피크가 발달하여 소수성이 증가함을 알 수 있었다[10]. 반면에 3400 cm^{-1} 에서의 -OH stretching vibration은 TMES/MTMS의 몰 비가 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데 이는 가수분해 된 siloxane prepolymer의 말단에 존재하는 OH기를 치환하는 trimethylsilane의 비율이 증가하기 때문으로 판단된다. 또한 TM1~TM4 시료 모두에 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.

본 연구에서는 TMES/MTMS의 몰 비 변화에 따른 코팅 표면의 거칠기를 AFM 분석을 통해 Fig. 6으로 나타내었다. 코팅을 하지 않은 냉연강판의 평균 표면 거칠기(Ra, average roughness)는 27 nm인 반면에 TM2, TM3, TM4 조성에서의 Ra값은 각각 129 nm, 184 nm, 280 nm로 TMES/MTMS의 몰 비 증가에 따라 평균 표면 거칠기가 증가하였다. 한편 TM5는 작은 입자들이 표면에 존재하므로 Ra값이 520 nm로 크게 증가함을 알 수 있었는데 이 시료는 코팅 표면의 메틸기의 함유량 증가로 인한 발수성뿐만 아니라 표면의 입자 존재로 인해 전체적인 표면 거칠기가 증가하였으므로 Fig. 4에서 144°의 초발수성을 나타낸 것으로 판단된다.

Table 4에서는 TMES/MTMS의 몰 비를 달리하여 제조된 발수 코팅 용액으로 도포된 냉연강판의 연필경도와 부착력을 나타내고 있다. TM1, TM2, TM3, TM4 시료는 코팅 도막이 균일하고 깨끗하여 3H의 연필경도와 5B의 부착력을 보여 우수한 물성을 나타내었다. 반면에 TMES/MTMS의 몰 비가 30인 TM5의 경우에는 표면의 입자 형성에 의한 불균일한 코팅 도막이 얻어지므로 4B의 낮은 연필경도와 0B의 좋지 못한 부착력을 보였다.

3-2. H_2O의 첨가량 변화가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

Fig. 7은 Table 2와 같이 TMES/MTMS의 몰 비가 25일 때 H_2O/MTMS의 몰 비를 각각 1, 5, 7, 9, 12, 15로 변화시켜 제조한 발수 코팅 용액으로 도포된 냉연강판의 표면 상태를 나타낸 사진이다. H_2O/MTMS의 몰 비가 1과 5로 상대적으로 H_2O가 적게 첨가된 경우에는(H1, H2) 코팅 용액의 상태가 투명하므로 냉연강판의 표면 역시 투명하며 균일한 상태를 보였다. 반면에 H_2O/MTMS의 몰 비가 7~15인 경우에는(H3~H6) H_2O가 과량으로 첨가됨에 따라 MTMS의 가수분해 및 중축합 반응이 촉진되므로 큰 분자량의 siloxane

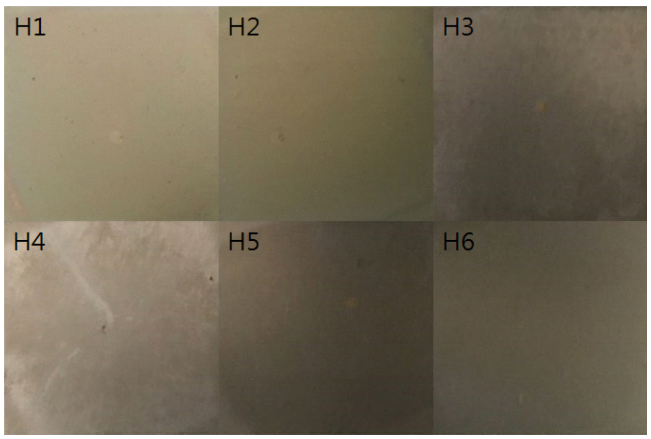

Fig. 7. Surface images of the cold-rolled steel sheets prepared with different molar ratios of H_2O/MTMS in Table 2.

Table 2. The composition of water-repellent coating solutions prepared with different molar ratios of H_2O/MTMS

Sample code	H_2O/MTMS molar ratio	TMES (mole)	MTMS (mole)	H_2O (mole)	MeOH (mole)	Oxalic acid (mole)
H1	1	0.05	0.002	0.002	0.06	0.000008
H2	5	0.05	0.002	0.010	0.06	0.000008
H3	7	0.05	0.002	0.014	0.06	0.000008
H4	9	0.05	0.002	0.018	0.06	0.000008
H5	12	0.05	0.002	0.024	0.06	0.000008
H6	15	0.05	0.002	0.030	0.06	0.000008

prepolymer가 형성되어 불투명한 용액이 형성되므로 코팅 표면도 불투명하며, 불균일한 상태를 나타내었다.

H_2O의 첨가량이 발수 코팅 도막의 접촉각에 미치는 영향을 Fig. 8로 나타내었다. H_2O/MTMS의 몰 비를 1, 5, 7, 9, 12, 15로 달리하여 제조된 도막은 각각 100°, 117°, 115°, 107°, 90°, 68°의 접촉각을 보였다. H_2O/MTMS의 몰 비가 1, 5인 경우에는(H1, H2) H_2O/MTMS의 몰 비가 증가됨에 따라 코팅 도막의 접촉각이 100°에서 117°로 증가하여 H_2O/MTMS의 몰 비가 5에서 최대치인 117°를 보였다. 이는 Fig. 2(a)의 MTMS의 가수분해 및 중축합 반응을 통하여 적당한 분자량의 siloxane prepolymer가 생성되고, 연이은 Fig. 2(b-c)의 반응에 의해 메틸기로 end-capping된 발수성 siloxane polymer가 형성되게 된다. 이 과정 중 H_2O/MTMS의 몰 비가 증가됨에 따라 Fig. 2(b)의 trimethoxysilane의 가수분해 반응이 촉진되므로 더 많은 trimethylsilanol이 형성되게 되며, 이로 인해 더 많은 메틸기로 end-capping된 발수성 siloxane polymer가 형성되므로 H_2O/MTMS의 몰 비가 증가됨에 따라 코팅 도막의 접촉각이 증가하여 H_2O/MTMS의 몰 비가 5에서 117°의 높은 접촉각을 얻게 된다.

그러나 H_2O/MTMS의 몰 비가 7에서 15로 H_2O 양이 과량인 경우(H3~H6)에는 도막의 접촉각은 H_2O/MTMS의 몰 비가 증가함에 따라 115°에서 68°로 크게 감소하였다. 이는 H_2O의 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 2(a)의 MTMS의 가수분해 및 중축합 반응이 촉진되므로 더 큰 분자량의 siloxane prepolymer가 생성되어, 말단에 더 많은 OH기가 존재하게 되나, Fig. 2(b)의 반응을 통해 생성된 제한된 양의 trimethylsilanol의 불충분한 치환에 의해 siloxane polymer 내에 end-capping되지 못한 OH기의 수가 증가되므로 접촉각이 감소되는 것으로 판단된다.

Table 4의 H1, H2, H3, H4, H5, H6 시료는 H_2O의 첨가량 변화에 따라 제조된 냉연강판의 연필경도와 부착력을 나타내고 있다. H1, H2의 경우 코팅 도막이 균일하고 깨끗하므로 3H의 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내었다. 반면에 H_2O의 첨가량이 증가함에 따라 불균일한 코팅 도막이 형성 되므로 연필경도는 H3, H4에서 B 그리고 H5, H6에서 3B로 크게 감소하였고, 부착력 역시 H3에서 4B, H4, H5에서 3B로 감소하는 경향을 보이다 H6에서 0B로 가장 좋지 못한 결과를 나타내었다.

3-3. 옥살산(oxalic acid) 첨가량 변화가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향

Fig. 9는 Table 3과 같이 H_2O/MTMS의 몰 비를 5로 하고 oxalic acid/MTMS의 몰 비를 각각 0.0004, 0.0008, 0.0020, 0.0040, 0.0079, 0.0100으로 변화시켜 제조한 발수 코팅 용액으로 제조한 냉연강판의 표면 상태이다. Oxalic acid/MTMS의 몰 비가 0.0004, 0.0008, 0.0020, 0.0040인 경우(O1, O2, O3, O4)에는 발수 코팅 용액은 투명하고

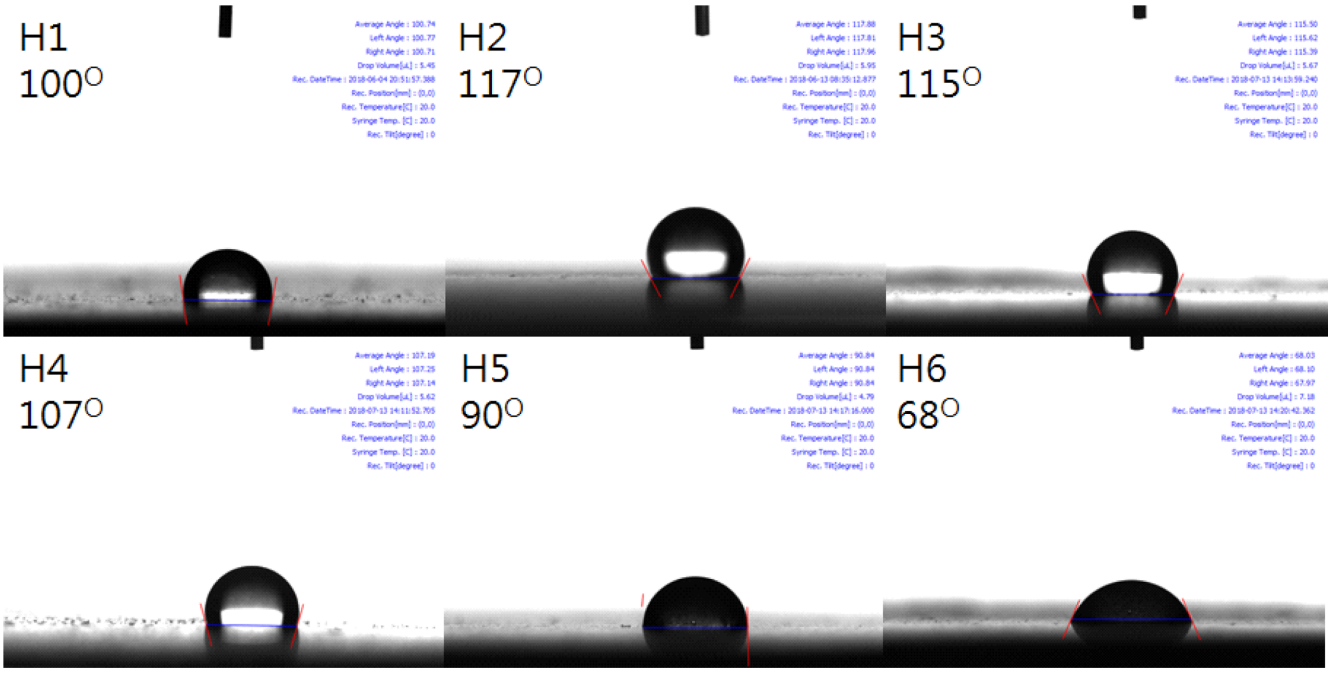

Fig. 8. Contact angles of surfaces of cold-rolled steel sheets prepared with different molar ratios of H_2O/MTMS in Table 2.

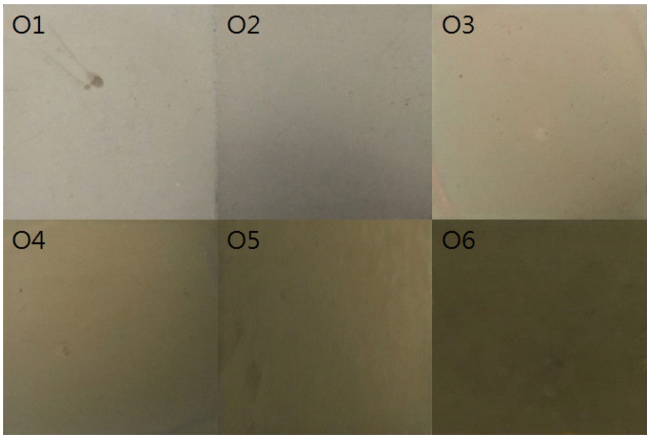

Fig. 9. Surface images of the cold-rolled steel sheets prepared with different molar ratios of oxalic acid/MTMS in Table 3.

침전물이 없으므로 냉연강판 위에 코팅 시에도 투명하고 깨끗한 표면이 얻어졌다. 그러나 oxalic acid/MTMS의 몰 비가 0.0079, 0.0100으로 옥살산의 양이 과량인 경우(O5, O6)에는 발수 코팅 용액 내에 응집이 일어나 투명하지 못한 용액이 얻어지므로 냉연강판에 코팅하였을 경우에도 코팅 표면이 투명하지 못하고 표면에 미세한 입자들이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 촉매인 옥살산이 과량으로 첨가됨에 따라 MTMS의 가수분해 및 중축합 반응이 촉진되므로 큰 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되어 불투명한 용액이 형성되므로 코팅 표면도 불투명하며, 불균일한 상태를 나타내었다.

Oxalic acid/MTMS의 몰 비가 발수 코팅 도막의 접촉각에 미치는 영향을 Fig. 10으로 나타내었다. Oxalic acid/MTMS의 몰 비를 0.0004~0.0100으로 변화시켰을 때 0.0004에서(O1) 89°, 0.0008에서(O2) 90°, 0.0020에서(O3) 108°로 접촉각이 점차 증가해 0.0040에서(O4) 117°로 최대치를 보이다, 0.0079에서(O5) 106°, 0.0100에서(O6) 103°로 접촉각이 다시 감소하였다. 코팅 도막이 발수성을 나타내기 위해서는 Fig. 2와 같이 siloxane prepolymer의 OH기와 trimethylsilanol의 OH기가 탈수-축합 반응을 통해서 siloxane polymer의 말단기가 메틸기로 end-capping되어야 한다. 따라서 촉매인 옥살산의 첨가량이 많아질수록 Fig. 2의 (a-c)반응이 촉진되어 더 많은 메틸기로 end-capping된 siloxane polymer가 형성되므로 코팅 도막의 발수성이 증가되게 된다. 그러나 oxalic acid/MTMS의 몰 비가 0.0079, 0.0100으로 옥살산 양이 과량인 경우에는(O5, O6) oxalic acid/MTMS의 몰 비가 증가됨에 따라 Fig. 2(a)의 반응이 촉진되어 더 큰 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되어 말단에 더 많은 OH기가 존재 하게 되나, Fig. 2(b)의 반응을 통해 생성된 제한된 양의 trimethylsilanol의 불충분한 치환에 의해 siloxane polymer 내의 end-capping되지 못한 OH기의 수가 증가되므로 접촉각이 감소되는 것으로 판단된다.

Table 3. The composition of water-repellent coating solutions prepared with different molar ratios of oxalic acid/MTMS

Sample code	Oxalic acid/MTMS molar ratio	TMES (mole)	MTMS (mole)	H_2O (mole)	MeOH (mole)	Oxalic acid (mole)
O1	0.0004	0.05	0.002	0.010	0.06	0.0000008
O2	0.0008	0.05	0.002	0.010	0.06	0.0000016
O3	0.0020	0.05	0.002	0.010	0.06	0.000004
O4	0.0040	0.05	0.002	0.010	0.06	0.000008
O5	0.0079	0.05	0.002	0.010	0.06	0.000016
O6	0.0100	0.05	0.002	0.010	0.06	0.000020

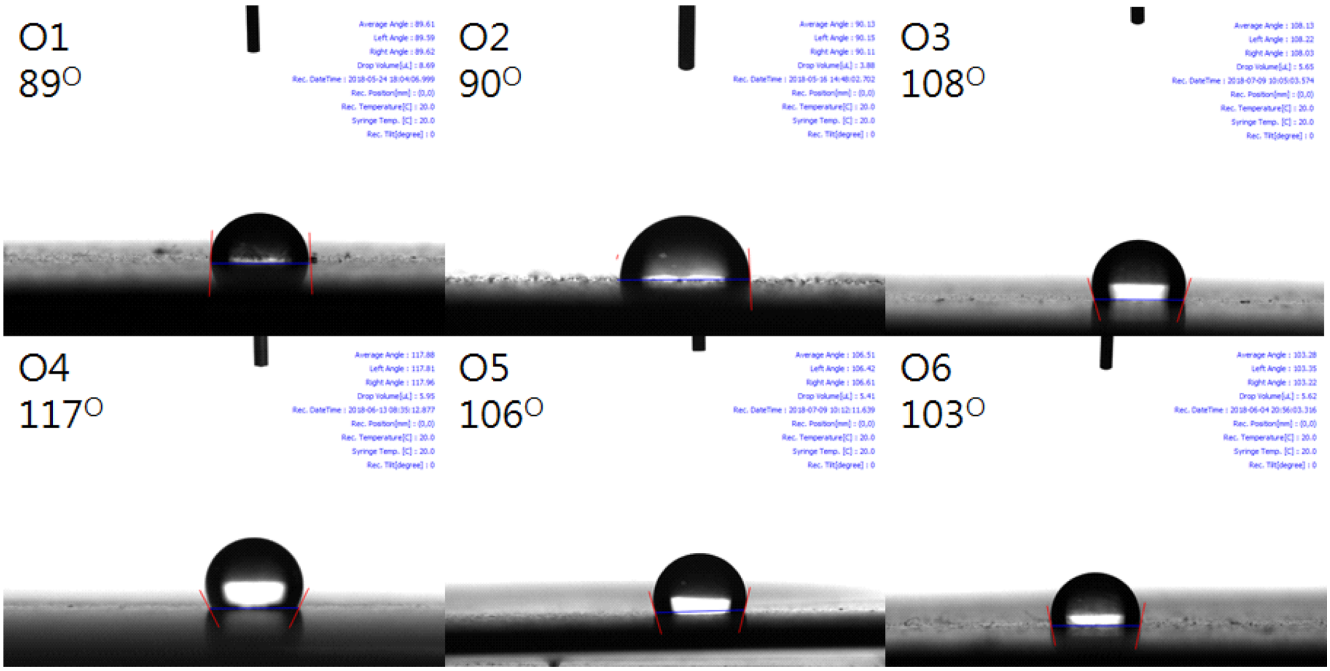

Fig. 10. Contact angles of surfaces of cold-rolled steel sheets prepared with different molar ratios of oxalic acid/MTMS in Table 3.

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

Sample code	Pencil hardness	Adhesion
TM1	3H	5B
TM2	3H	5B
TM3	3H	5B
TM4	3H	5B
TM5	4B	0B
H1	3H	5B
H2	3H	5B
H3	B	4B
H4	B	3B
H5	3B	3B
H6	3B	0B
O1	3H	5B
O2	3H	5B
O3	3H	5B
O4	3H	5B
O5	B	0B
O6	B	0B

Table 4의 O1, O2, O3, O4, O5, O6 시료는 oxalic acid/MTMS의 몰 비에 따라 제조된 발수 코팅 용액으로 코팅된 냉연강판의 연필경도와 부착력을 나타내고 있다. Oxalic acid/MTMS의 몰 비가 0.0004, 0.0008, 0.0020, 0.0040인 경우인 O1, O2, O3, O4의 경우 투명하고 깨끗한 도막이 얻어지므로 3H의 우수한 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내었다. 반면에 oxalic acid/MTMS의 몰 비가 0.0079, 0.0100인 O5와 O6의 경우에는 불균일한 코팅 도막의 형성으로 인하여 B의 낮은 연필경도와 0B의 좋지 못한 부착력을 보였다.

4. 결 론

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

(1) 코팅되지 않은 냉연강판의 접촉각은 30°인 반면에 TMES/MTMS의 몰 비가 1인 경우는 접촉각이 104°로 크게 증가하여 발수성이 향상되었다. 또한 TMES/MTMS의 몰 비가 10, 15, 25, 30인 경우는 각각 접촉각이 109°, 114°, 117°, 144°로 TMES/MTMS의 몰 비가 증가할수록 냉연강판의 접촉각이 점차 증가하는 경향을 보였다. 한편 TMES/MTMS의 몰 비가 30인 경우는 TMES의 메틸기로 인한 발수성뿐만 아니라 표면 입자의 존재로 인해 전체적인 표면 거칠기가 크게 증가하였기 때문에 144°의 초발수성을 나타내었다.

(2) H_2O/MTMS의 몰 비가 1과 5로 상대적으로 H_2O가 적게 첨가된 경우에는 코팅 용액의 상태가 투명하므로 냉연강판의 표면 역시 투명하며 균일한 상태를 보였다. 반면에 H_2O/MTMS의 몰 비가 7~15인 경우에는 H_2O가 과량으로 첨가됨에 따라 MTMS의 가수분해 및 중축합 반응이 촉진되므로 큰 분자량의 siloxane prepolymer가 형성되어 불투명한 용액이 형성되므로 코팅 표면도 불투명하며, 불균일한 상태를 나타내었다.

(3) Oxalic acid/MTMS의 몰 비가 0.0004, 0.0008, 0.0020, 0.0040인 경우 투명하고 깨끗한 도막이 얻어지므로 3H의 우수한 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내었다. 반면에 oxalic acid/MTMS의 몰 비가 0.0079, 0.0100으로 옥살산이 과량으로 첨가된 경우에는 불균일한 코팅 도막의 형성으로 인해 B의 낮은 연필경도와 0B의 좋지 못한 부착력을 보였다.

감 사

본 연구는 중소벤처기업청의 2017년 기술혁신개발사업의 일환으로 연구되었습니다.

References

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. Kim, T. K., Kang, H. J. and Park, J. H., "Synthesis of Non-fluorinated Polystearyl Methacrylate Water Repellent and Its Properties on Textile Fibers," *Textile Coloration and Finishing*, **29**(2), 55-61(2017).
5. Castellino, V., Cheng, Y.-L. and Acosta, E., "The Hydrophobicity of Silicone-based Oils and Surfactants and Their Use in Reactive Microemulsions," *Journal of Colloid and Interface Science*, **353**, 196-205(2011).
6. 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).
7. 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).
8. 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*., in press (2019).
9. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
10. 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).