

실란화 반응에 의한 종이 표면의 소수성 자기조립 단분자막 형성

오민정 · 이형¹ · 백기현[†]

(2010년 2월 5일 접수: 2010년 3월 19일 채택)

Formation of Hydrophobic Self-assembled Monolayers on Paper Surface with Silanes

Oh Min Jeong, Lee Hyoung¹ and Ki-Hyon Paik[†]

(Received February 5, 2010; Accepted March 19, 2010)

ABSTRACT

This study was conducted to modify the surface properties of papers by formation of hydrophobic self-assembled monolayer(SAM) on paper surface with silanes. A base paper I(0.5% AKD) and base paper II(1.0-1.5% AKD) were reacted with silanes(PFDTES, DMDCS, MODDCS) by immersion method and vapor deposition method. Hydrophobic SAMs(contact angle value $>120^\circ$) were obtained on all papers after treatment with 10 μ l PFDTES for 15min, with 50 μ l DMDCS for 30min, with 50 μ l MODDCS for 300min. When applying PFDTES to paper surface, lower silane concentration and shorter reaction time were required, whereas MODDCS with long alkyl chain required the longest reaction time of 300min. The stöckight sizing degree of silane treated papers were increased between 105sec(base paper I) and 130sec(base paper II). The wet tensile strength of PFDTES-treated base papers(I, II) increased by 10-34% after SAM formation. However, the wet tensile strength of the DMDCS-treated base paper(I) was found to decrease from 0.067kN/m to 0.038kN/m; this may due to the cellulose degrading as a result of generated hydrogen chloride when hydroxyl group of cellulose were reacted with DMDCS. No apparent changes of PPS roughness on silane-treated papers are observed. The ATR-IR spectrum showed absorption peak located at 465 and 1200cm⁻¹ which can be assigned to the Si-O-C asymmetric stretching and Si-O-C bonds, respectively.

• 고려대학교 생명과학대학 환경생태공학부 (Division of Environmental Science and Ecological Engineering, College of Life Science and Biotechnology, Korea University, Seoul 136-701, Korea)

¹ 한솔제지(주) 기술환경팀(Technology and Environment Team, Hansol Paper, Ltd., Chunan-Si, 330-920, Korea)

[†] 주저자(Corresponding Author): E-mail: khpaik@korea.ac.kr

1. 서론

나노 박막 제조 기술의 하나인 자기조립 단분자막 (self-assembled monolayer, SAM)은 주어진 기질의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 유기 분자막으로 기질 표면에 원하는 기능과 구조를 형성할 수 있다. SAM은 기질의 표면과 막을 이루는 분자들 사이가 직접적인 화학결합으로 강하게 결합되어 있고, 열적·화학적 안정도와 물리적 강도가 우수하므로 표면개질, 화학센서, 금속의 산화 방지막 등 매우 광범위한 분야에 응용되고 있다. 이들 연구는 주로 금속 기판이나 유리표면과 같은 경질의 기질에서 많이 다루어지나 연질인 종이의 표면개질 분야에도 그 활용가치가 있을 것으로 보인다.

분자사슬이 규소와 산소로 되어 있는 실리콘 (silicone) 구조 내에 Si를 한 개 갖는 실리콘 화합물이 실란이다. 이 중에서도 최소 한 개 이상의 탄소-규소 결합구조를 가지는 실란을 유기실란이라 한다. 탄소-규소 결합은 매우 안정하고 비극성이기 때문에 낮은 표면 에너지와 소수성 효과를 얻을 수 있다.

SAM의 형성 방법은 다양한 종류의 용매를 사용하여 용액상에서 반응시키거나, 흡착물이 충분한 휘발성을 가진 분자일 경우 증기상의 반응을 이용하기도 한다¹⁾. 이러한 처리 중에 실란화(silanization)반응이 일어나서 SAM이 완결된다. 즉 -OH기 등을 가진 친수성 기질 표면에 존재하는 얇은 수분막에 흡착물이 물리적으로 흡착, 실란의 반응기가 가수분해되고 실란올을 형성, 흡착물과 반응기 사이의 계면에서 실록산 공유결합이 일어나고 단분자막은 고체 표면에 그래프팅, 마지막 단계에서는 흡착물 실란올 분자의 반응기 간에 교차결합이 발생하게 되고, 그 결과 폴리실록산 망상조직이 형성된다²⁾.

SAM 형성은 표면의 말단 작용기, 실란에 결합 원소, 용액의 농도와 반응시간, 수분 및 온도 등에 영향을 받는다. SAM의 잘 정렬된 구조적 특성으로 인하여 표면의 말단 작용기를 이용하여 표면의 특성을 분자 단위에서 제어할 수 있다. 예를 들어, SAM 형성 시 말단에 -CH₃기와 같은 비극성 작용기가 있다면 낮은 표면 에너지를 가지는 소수성 표면이 형성되고, -OH기나 -COOH기와 같은 극성의 작용기가 있었다면 친수성이 된다. 플루오르알킬(fluoroalkyl) 말단기를 가진 실란

의 경우 낮은 표면 에너지의 소수성 표면 뿐 아니라 내유성 표면을 형성할 수 있다³⁾.

불소(fluorine)는 작은 원자 직경과 큰 전기음성도로 인하여 표면 자유에너지를 낮추기에 가장 효과적인 원자이며⁴⁾, 불소원자가 수소나 탄소원자로 치환될 때, -CF₃<-CF₂H<-CF₂<-CH₃<-CH₂-의 순으로 표면 자유 에너지가 증가하고 -CF₃ 분자가 물질의 표면 에너지를 가장 크게 낮출 수 있다⁵⁾. 규소 원자에 염소 원자가 직접적으로 결합되어 있는 형태는 클로로실란(chlorosilane)으로 매우 반응성이 높고 독특한 무기 반응성을 보인다. 클로로실란은 표면에 -OH기를 가지는 기질과 결합하여 매우 안정적인 -Si-O결합을 형성한다⁶⁾.

단분자막의 질은 반응 조건에 매우 민감하기 때문에 SAM 형성의 재현성을 높이기 위한 최적의 반응 시간에 대해서 많은 연구들이 이루어졌다. 흡착물은 보통 수분이내로 빠르게 기질 표면에 흡착되나 분자의 밀도를 최대화하고 SAM의 결점을 최소화하기 위해서는 충분한 반응시간이 필요하다. 안정된 단분자막 형성을 위한 적정 반응시간으로 24시간이 넘는 긴 반응 시간을 제시하는 연구가 있는 반면 3분의 반응 시간이면 충분하다는 보고도 있다⁷⁻¹⁰⁾.

SAM 형성에 있어서 물이 아주 중요한 역할을 하는데, SAM 형성 시 물의 함유량이 너무 많아지면 알킬실록산끼리의 고분자중합이 일어나 SAM 형성이 잘되지 않는다. 하지만 물이 완벽하게 없을 때에는 불완전하게 SAM이 형성 되기 때문에 물의 함유량을 적절히 조절하는 것이 중요하다^{11,3)}. 그러나 SAM 형성에 사용하는 염소계 실란과 용매는 물과의 접촉을 피하는 것이 중요하다. 염소계 실란의 -Cl기는 수분이 존재하면 서서히 가수분해되어 실릴화반응에서 기질 표면에 불균일한 부분을 형성할 수 있기 때문이다¹²⁾.

SAM 형성 반응은 25°C 이상의 온도에서는 반응 분자의 운동성을 향상시키고, 형성된 단분자막의 결점을 줄여준다. 반응 온도의 상승은 기질 표면에 물리 흡착된 용매 분자와 외부 물질의 탈착 속도를 증가시키고 흡착물 사슬의 재정렬이나 lateral arrangement와 같은 반응이 활성화 에너지 장벽을 넘을 수 있도록 돕는다¹³⁾. Yamada 등¹⁴⁾은 반응 온도의 영향은 SAM 형성 반응의 초기에 특히 중요하다고 보았다. 그 이유는 반응물의 흡착과 재정렬 등의 대부분이 반응 초기에 일어나기 때문이다.

본 연구에서는 세 종류의 실란(silanes)을 이용한 SAM형성을 통해 종이의 표면에 소수성을 부여하기 위한 SAM 형성의 최적 조건을 구명하고 SAM 형성이 종이의 물리적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

공시재료는 한솔제지(주)에서 분양받은 표면사이징이 안된 코팅원지 2종(감열원지와 감압원지)과 2 종류의 실란을 이용하였다. 감열원지와 감압원지는 각각 0.5%, 1.0-1.5% 농도의 AKD로 내첨사이징된 원지이다. 코팅 원지 2종의 다른 품질 특성은 Table 1과 같다. 세 종류의 실란은 Table 2와 같이 분자 내 알킬 체인의 종류와 길이 및 염소의 유·무에 차이가 있는 Aldrich사의 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilane (PFDTES), methyl-octadecyldichlorosilane(MODDCS), dimethyl-dichlorosilane(DMDCS)를 사용하였다.

SAM 형성 과정이 수분조건에 민감한 특성을 고려하여 용매로는 Sigma-aldrich사의 순도 99.8% 무수톨루엔을 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 전처리

SAM 형성 과정이 수분조건에 민감한 특성을 고려하여 종이는 103°C의 건조기에서 2시간 이상 건조한 후 방랭하여 사용하였다. 또한 반응병과 시린지 등도 동일한 조건에서 건조·방랭 후 사용하여 반응 과정 중 수분과의 접촉을 최소화 하였다. 염소계 실란의 -Cl기는 수분과 결합하여 가수분해되기 쉽기 때문에 실험 단계 중에 공기 중 노출을 최소화하고 냉장 보관하였다.

2.2.2 자기조립 단분자막 형성

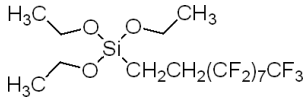
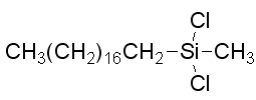
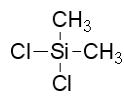
2.2.2.1 침지법

103°C의 건조기에서 2시간 이상 건조 후 방랭한 유리용기에 무수톨루엔 40ml와 실란 3종의 농도를 각각

Table 1. Properties of base papers

Properties	Base Paper I (Thermo-sensitive Paper)	Base Paper II (Pressure-sensitive Paper)
Basis weight	43.5g/m ²	45.0g/m ²
Pulp	Hardwood-BKP 100%	Hardwood-BKP 100%
Freeness(ml CSF)	370~400	350~380
Filler (Talc+GCC)	10~13 %	7~10 %
AKD (internal sizing agent)	0.5 %	1.0~1.5 %
Tensile strength(MD/CD)	3.5/2.0 (kgf/15mm)	4.0/2.5 (kgf/15mm)

Table 2. Properties of silanes

Items	PFDTES	MODDCS	DMDCS
Chemical structure			
Molecular formula	C ₁₆ H ₁₉ F ₁₇ O ₃ Si	C ₁₉ H ₄₀ Cl ₂ Si	(CH ₃) ₂ SiCl ₂
Mw (g/mol)	610.38	367.51	129.06
Boiling point (°C)	209-230	185	68-70

10 μ l, 50 μ l, 200 μ l, 1000 μ l로 달리하여 혼합하였다. 실란 농도가 상이한 각각의 용액에 2종의 종이를 침지시켰는데, SAM 형성 반응이 수분에 민감하므로 뚜껑이 있는 유리 용기를 사용하여 반응시간 동안 공기 중 수분과의 접촉을 차단하였다. 반응시간은 각 농도마다 15분, 30분, 120분, 300분, 1440분으로 하였다. 염소계 실란으로 반응시킨 종이는 무수톨루엔으로 2회 이상 세척한 후, 다시 에탄올로 4회 이상 세척하였다. 이는 반응 부산물인 HCl을 제거하고 표면에 남아있는 시약이나 반응물들을 완벽하게 씻어내 다음 단계인 열처리 (annealing) 과정에서 안정한 단분자막을 형성하기 위한 과정이다. 시편을 세척한 후 130 $^{\circ}$ C 건조기에 넣고 90분간 열처리 과정을 거쳤다. 열처리 과정은 셀룰로오스 표면의 -OH기와 실란의 반응기 간의 화학결합을 안정화하기 위한 SAM형성 반응의 필수적인 과정이다¹⁵⁾.

2.2.2.2 화학증착법

액상의 DMDCS를 기화하여 셀룰로오스 섬유에 결합시키기 위해서는 DMDCS의 끓는점인 68-70 $^{\circ}$ C 이상으로 반응 챔버 내부의 온도를 유지해야 한다. 따라서 반응 챔버의 외부를 온도조절기가 달린 열선으로 감싸 필요한 내부 온도를 유지하였다. 또 염소계 실란의 경우, 반응이 수분에 민감하므로 유리 챔버 내부에 CaCl₂를 흡습제로 넣고 반응 전에 초고순도(99.999% 이상)의 질소 가스를 챔버 내부로 흘려주어 수분의 영향을 최소화하였다. 무수톨루엔 4ml에 DMDCS의 농도를 각각 10 μ l, 50 μ l, 1000 μ l로 달리하여 혼합하였다. 혼합한 용액을 기화시키기 위해 반응 챔버 외부의 온도는 80 $^{\circ}$ C를 유지하고 반응시간은 각 농도 별로 각 30분, 60분, 240분으로 하였다. 반응 후 세척 과정과 열처리 과정은 침지법과 동일하게 시행하였다.

2.3 분석

사이즈도는 접촉각과 스테키히트 사이즈도를 측정하였다. 접촉각 측정은 TAPPI 표준시험법 T458에 준하여¹⁶⁾ 접촉각 측정기(Surface Electro Optics, Model: phoenix 300)에서, 그리고 스테키히트 사이즈도는 KS M 7025 규정¹⁷⁾에 따라 실시하였다.

자기조립 단분자막 형성 확인은 Spectrum RXI (Perkinelmer)를 이용하여 ATR-IR(적외선 분광분석기)의 특정 파장대의 피크 관찰을 통해 실란의 반응기

와 셀룰로오스 표면의 -OH기 간의 실릴화(silylation)를 통해 형성된 Si-O-C 결합, Si-O-Si 결합 등을 확인하였다.

습윤강도는 KS M 3781 규정에 따라 시험하였고 기기는 Universal Testing Machine(Instron 3366)를 사용하였다¹⁸⁾.

표면 거칠기는 TAPPI 표준시험법 T555에 규정에 따라 PPS표면 거칠기를 측정하였다¹⁹⁾. 기기는 L&W PPS tester(Clamping pressure: 1MPa, Back plate: rubber)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실란 농도와 반응시간에 따른 접촉각

3.1.1 침지법

3.1.1.1 PFDTES 농도와 반응시간에 따른 접촉각

Fig. 1의 원지 I(AKD 0.5%)는 SAM형성 전에는 접촉각이 75.5 $^{\circ}$ 을 보이고 SAM형성 후 40-50 $^{\circ}$ 정도의 접촉각 증가를 관찰할 수 있다. Fig. 2의 원지 II는 내침사이징(AKD 1.0-1.5%)으로 인하여 106.6 $^{\circ}$ 의 접촉각을 나타내고 실란과 반응 후 10-20 $^{\circ}$ 정도 접촉각이 상승한 것을 볼 수 있다. SAM이 형성된 종이의 경우 에톡시(-OC₂H₅) 반응기가 셀룰로오스의 -OH기와 반응하고 표면에 perfluorodecyl기(-C₁₀H₄F₁₇)와 같은 비극성 말단 작용기의 노출로 인하여 접촉각이 120 $^{\circ}$ 가 넘는 소수성 표면을 보였으나, AKD 사이즈제로 내침사이징이 되어 있는 원지 II는 접촉각의 증가폭이 적었다.

원지의 종류에 관계없이 SAM형성 후에 접촉각의 최대치는 120-130 $^{\circ}$ 범위에 존재하였고, 실란 농도가 높으면 접촉각이 약간 증가하는 경향을 보였다. 접촉각이 최대치에 도달하기까지의 반응시간은 초기 15분에서 30분 이내이다. 적정 반응시간에 대해서는 다양한 연구 결과들이 있으나⁷⁻¹⁰⁾, SAM은 기질 표면에 단분자막이 형성되는 것으로 반응 완결 시까지 비교적 긴 시간이 필요로 하지 않는다.

3.1.1.2 DMDCS의 농도와 반응시간에 따른 접촉각

Fig. 3의 원지 I과 Fig. 4의 원지 II는 SAM형성 전에는 각각 75.5 $^{\circ}$ 와 106.6 $^{\circ}$ 의 접촉각을 보이거나 SAM형성 후에는 120 $^{\circ}$ 정도에서 접촉각의 최대치를 관찰할 수 있

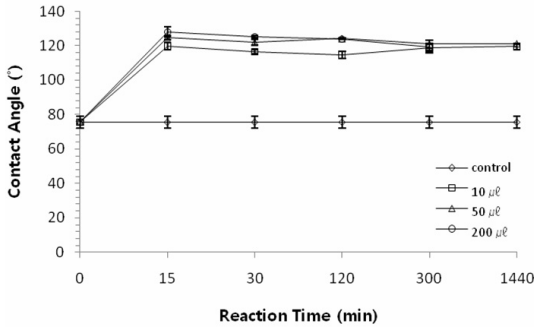


Fig. 1. Effects of silane concentration and reaction time on contact angle of PFDTES-treated base paper I(AKD 0.5%).

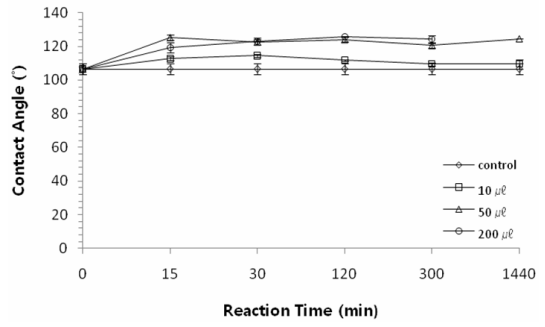


Fig. 2. Effects of silane concentration and reaction time on contact angle of PFDTES-treated base paper II(AKD 1.0-1.5%).

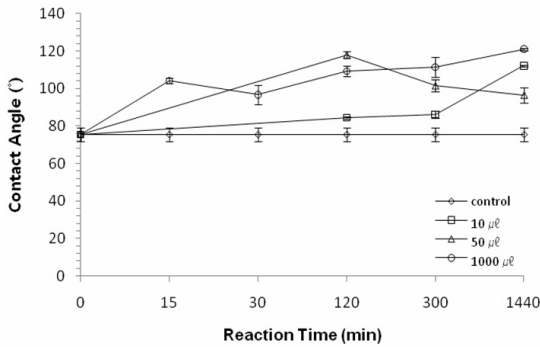


Fig. 3. Effects of silane concentration and reaction time on contact angle of DMDCS-treated base paper I(AKD 0.5%).

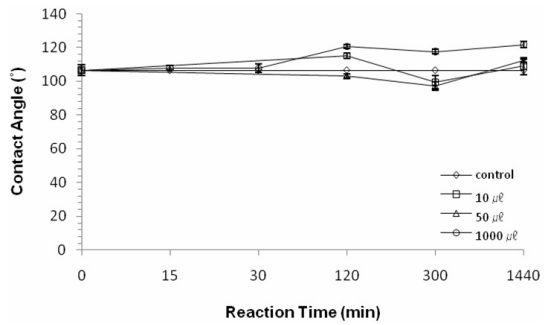


Fig. 4. Effects of silane concentration and reaction time on contact angle of DMDCS-treated base paper II(AKD 1.0-1.5%).

다. 그러나 실란 처리를 한 후자의 경우 높은 내침사이 징으로 인하여 접촉각이 무처리에 비하여 단지 10° 정도만 더 증가하였다.

PFDTES 처리 시와 유사하게 DMDCS 처리에서도 원지의 종류에 관계없이 120-130°의 최대 접촉각 수치를 나타내고 있고, 용액의 농도가 높을수록 접촉각의 수치가 약간 더 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

DMDCS는 반응기인 염소가 셀룰로오스 표면의 -OH기와 반응하여 단분자막을 형성하고 Fig. 5와 같이 비극성 메틸 말단기의 노출을 통해서 종이 표면에 소수성을 부여한다. 최대 접촉각에 도달하는 반응시간은 PFDTES보다 더 길며, 용액의 농도도 더 높아야 한다. 하지만 반응이 포화상태에 도달한 이후 말단기 차이로 인한 두 약품간의 접촉각의 큰 차이는 관찰되지 않았다. 또한 DMDCS은 반응기에 두 개의 염소를 가진 실란으

로 수분에 민감하기 때문에 DMDCS를 이용한 SAM 형성 시에는 PFDTES를 이용한 경우보다 반응 전과 반응 중에 수분과의 접촉을 차단하는 것이 중요하다.

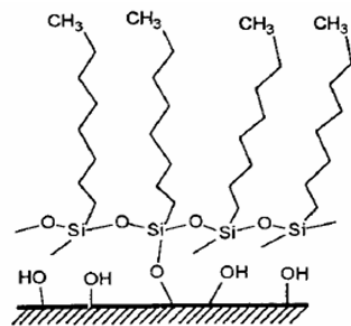


Fig. 5. Structure of SAM on cellulose substrate²⁰⁾.

3.1.1.3 MODDCS의 농도와 반응시간에 따른 접촉각

Fig. 6의 원지 I과 Fig. 7의 원지 II는 SAM 형성 전에는 각각 75.5°와 106.6°의 접촉각을 보이거나 SAM 형성 후에는 120° 정도에서 접촉각의 최대치를 관찰할 수 있다. AKD 함량이 높은 원지 II는 실란 처리에 의한 접촉각 증가가 미미하다.

MODDCS는 다른 두 실란보다 긴 알킬사슬을 지니기 때문에 잘 정렬된 단분자막을 형성하여 120° 이상의 접촉각을 나타내기까지 더 긴 반응시간을 필요로 한다. 1000μl의 농도에서 MODDCS는 120°이상의 접촉각을 보이기까지 DMDCS와 PFDTES에 비해 두 배 이상의 반응시간이 필요하다.

DMDCS와 MODDCS는 염소계 실란으로 두 시약의 차이는 주쇄인 알킬 사슬 길이 차이에 있다. 비극성

인 알킬 사슬이 길어질수록 소수성이 증가되고 접촉각도 증가할 것으로 예상하고 이를 비교하고자 DMDCS와 MODDCS를 선정하였다. 그러나 균일한 SAM이 형성된 이후의 최종적인 접촉각에는 두 실란 간에 큰 차이가 없었고 다만 긴 알킬사슬을 가진 MODDCS의 반응시간이 DMDCS에 비해 4배 이상 길게 필요했다.

염소계 실란의 경우 반응기인 -Cl기와 셀룰로오스의 -OH기 간의 실릴화(silylation)을 통하여 Si-O-C 결합이 생성되고, 반응 부산물로 HCl이 생성된다^{21,22)}. 따라서 염소계 실란으로 반응시킨 종이는 무수톨루엔과 에탄올로 여러 차례 세척을 실시해야 한다. 이는 반응 부산물인 HCl을 제거하고 표면에 남아있는 시약이나 반응물들을 씻어내기 위한 과정이다. 그러나 MODDCS 처럼 안정된 SAM형성을 위해 긴 반응시간을 요하는

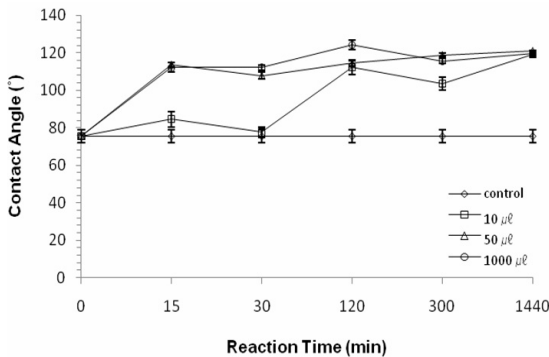


Fig. 6. Effects of silane concentration and reaction time on contact angle of MODDCS-treated base paper I(AKD 0.5%).

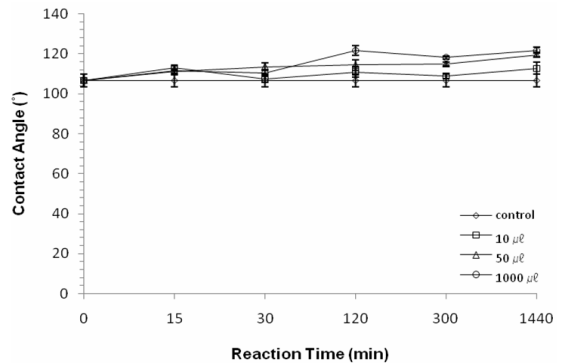


Fig. 7. Effects of silane concentration and reaction time on contact angle of MODDCS-treated base paper II(AKD 1.0-1.5%).

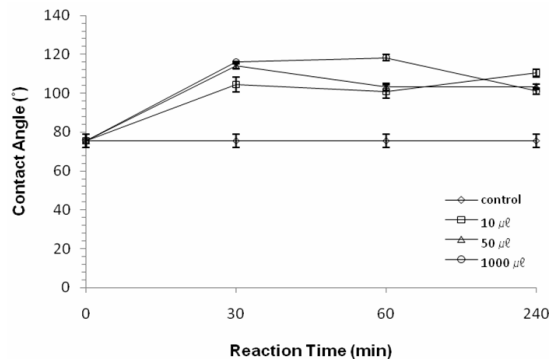


Fig. 8. Effects of silane concentration and reaction time on contact angle of DMDCS-treated base paper I(AKD 0.5%) by gas phase.

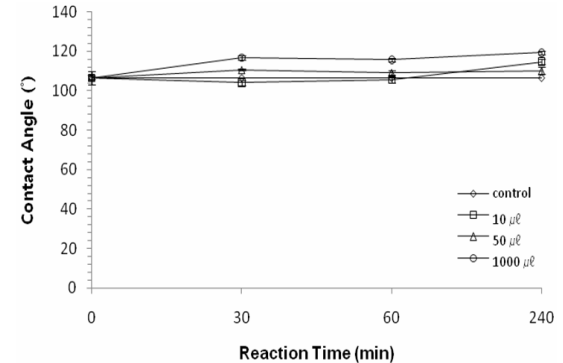


Fig. 9. Effects of silane concentration and reaction time on contact angle of DMDCS-treated base paper II(AKD 1.0-1.5%) by gas phase.

경우에는 HCl 제거를 위한 세척 과정을 거치더라도 셀룰로오스가 HCl에 노출되는 시간이 길어져 섬유 손상으로 인한 종이 습윤 강도의 저하를 야기할 수 있다.

3.1.2 화학증기증착법

3.1.2.1 DMDCS의 농도와 반응시간에 따른 접촉각

SAM 형성에 가장 흔히 사용되는 방법은 용액상에서 반응시키는 것이다. 그러나 흡착물이 충분한 휘발성을 가진 분자일 경우 증기상(vapor-phase)의 반응 방법을 이용하기도 한다. 세 실란 중 DMDCS는 끓는점이 68-70°C로 기화하여 셀룰로오스 섬유에 결합시키기가 용이하여 침지법 이외에도 증기증착법(vapor deposition method)의 방법으로 처리하여 SAM 형성에 있어서 어떤 방식이 효율적인가를 알아보려고 하였다. Fig. 8의 감열원지 I과 Fig. 9의 감압원지 II 역시 30분의 반응 시간 이후 110° 이상의 접촉각을 형성하였다. 따라서 농도가 일정 수준 이상이 되면 두 가지 반응 방법 간 접촉각에는 차이가 없고 그보다 낮은 농도에서는 증기증착법이 더 긴 반응시간 필요로 한다는 것을 알 수 있다.

3.2 스테키히트 사이즈도

Fig. 10에서 감압원지 I과 감열원지 II의 스테키히트(stöckigt) 사이즈도는 각각 80과 23을 나타내었다. 특히 원지 II는 원지 I보다 두 배 이상의 농도로 내침 사이징이 되어 있는 것을 스테키히트 사이즈도 결과에서도 확인할 수 있었다. 내침 사이징이 된 원지 I과 II 에서도 PFDTES와 DMDCS로 SAM 형성 한 이후의 사이즈도는 더 증가한 결과를 보였다. 감압원지와 감열원지의 경우 DMDCS 처리군이 PFDTES 처리군보다 높은 스테키히트 사이즈도를 보였다.

3.3 자기조립 단분자막 형성 확인

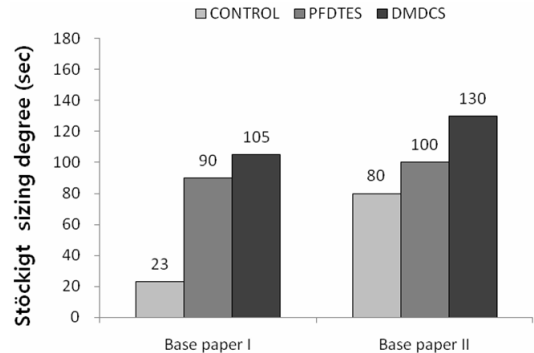


Fig. 10. Stöckigt sizing degree(sec) of silane treated papers.

실란과 셀룰로오스 표면의 -OH기가 결합하여 형성된 Si-O-C, Si-C 결합은 ATR-IR 스펙트럼의 피크 관찰을 통해 확인할 수 있다. 4000-400cm⁻¹ 영역에서 resolution 4.0cm⁻¹, 스캔 수 24회의 scan parameters에서 측정하였으며 Table 3은 실란 화합물의 결합과 그에 해당하는 IR 파장대의 위치를 나타내고 있다¹⁾.

Fig. 11의 원지 I의 ATR-IR 스펙트럼에서는 1202.79cm⁻¹ 영역에서 두드러지는 피크를 통해 Si-O-C 결합 및 실록산 구조(siloxane components)내 메틸기의 변형 진동(deformation vibration)을 보여주는 피크의 존재를 확인할 수 있다. Fig. 12의 원지 II의 IR 스펙트럼에서는 1150-1000cm⁻¹ 영역 대에서 셀룰로오스의 C-O 결합을 확인할 수 있고 또 물리적으로 흡착된 실란 분자의 반응기 간에 발생하는 교차결합을 보여주는 Si-O-Si 비대칭 스트레칭(asymmetric stretching) 등 폭 넓고 복잡한 파장을 관찰할 수 있다. 따라서 실란과 셀룰로오스 표면의 -OH기가 결합하여 자기조립 단분자막이 형성됨을 확인할 수 있었다.

Table 3. Locations of the ATR-IR band spectra and their assignments for silane compounds

Peak(cm ⁻¹)	Assignment
1274	CH3 deformation vibrations of the siloxane components
1200	Si-O-C bond
1150-950 broad band	Si-O-Si asymmetric stretching and/or Si-O-C bond C-O bonds in cellulose
765	Si-C asymmetric stretching
465	Si-O-C asymmetric stretching

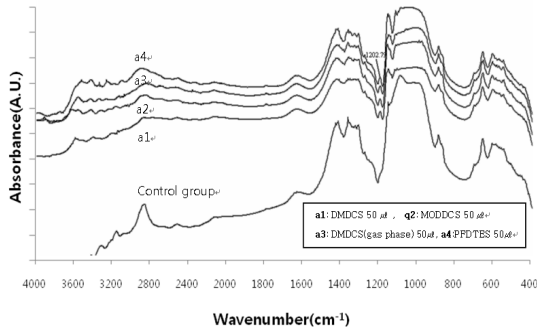


Fig. 11. ATR-IR spectra of silane treated base paper I (AKD 0.5 %).

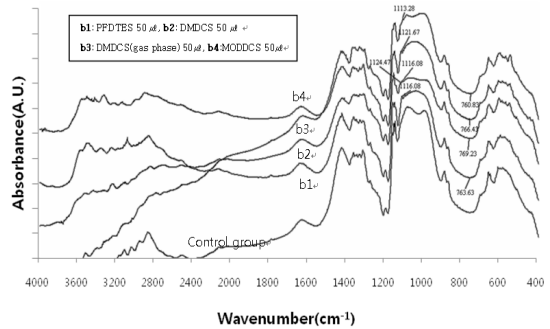


Fig. 12. ATR-IR spectra of silane treated base paper II (AKD 1.0-1.5 %).

3.4 습윤강도

SAM은 기질 표면의 특성을 변화시키기 위한 목적으로 형성된 단분자막으로 종이 내 섬유 간의 결합력과 관련된 습윤강도와 같은 종이의 물리적 특성에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 예상하였으나, Fig. 13에 나타난바와 같이 PFDTES을 처리한 종이의 습윤강도가 다소 증가한 것으로 나타난다. 원지 II와 원지 I은 각각 0.025kN/m, 0.007kN/m의 강도 증가를 보인다. 원지 II가 원지 I보다 습윤강도가 높는데 이것은 전자의 경우 내침사이징이 강한테 기인한다.

DMDCS을 처리한 함열원지는 무처리 대조군과 비교했을 경우 습윤강도의 저하를 보이는데 이는 염소계 실란의 SAM 형성 반응 부산물인 HCl에 의한 섬유 강도의 저하로 인한 것이다^{21,22}.

3.5 PPS 표면 거칠기

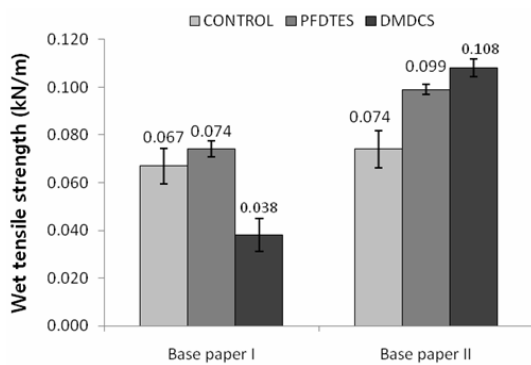


Fig. 13. Wet tensile strength(kN/m) of silane treated papers.

전술한 습윤강도의 결과와 마찬가지로 종이의 표면 거칠기 또한 기질 표면에 형성된 단분자막에 의해 크게 영향을 받지 않는 물리적 성질이다. Fig. 14의 각 종이 무처리 대조군의 표면 거칠기 측정 결과는 원지 II가 원지 I보다 높다. 실란의 종류와 관계없이 처리 전과 후의 표면 거칠기에는 변화가 없다는 것을 보여준다

4. 결론

반응조건(농도와 시간)을 조절하여 세 종류의 실란(PFDTES, MODDCS, DMDCS)으로 종이 표면의 자기조립 단분자막 형성을 유도해 접촉각 120° 이상의 소수성 표면을 형성시켰다.

세 종류의 실란 중 PFDTES는 접촉각이 최대치에 이르기까지 반응시간이 15-30분 정도로 가장 짧았다.

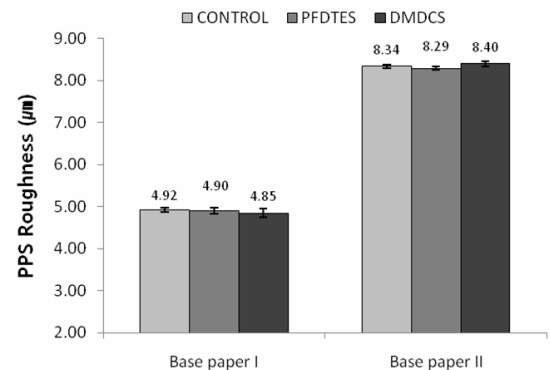


Fig. 14. PPS Roughness(μm) of silane treated papers.

PFDTES는 10 μ l 가량의 미량 처리만으로도 종이 표면에 단분자막을 형성하고 120° 이상의 접촉각을 나타내었다. DMDCS은 반응기에 두 개의 염소를 가진 실란으로 수분에 민감하기 때문에 SAM 형성 시에는 수분과의 접촉을 차단하는 것이 중요하였다. 접촉각이 최대치에 이를 때까지의 반응시간은 30분 이상으로 PFDTES의 15분 보다 길다. MODDCS는 120° 이상의 접촉각을 형성하기까지 세 실란 중 가장 긴 반응시간이 필요하였다. 50 μ l 농도로 처리시 5시간 반응 이후에 110° 이상의 접촉각이 형성되고 1000 μ l 처리시에는 반응 2시간 이내에 120°의 접촉각이 나타난다. PFDTES가 DMDCS와 MODDCS에 비해 반응이 일어날 때 수분 조건에 덜 민감하다는 것 이외에 반응이 포화상태에 도달한 이후 세 실란의 말단기 차이로 인한 접촉각의 큰 차이는 없다.

DMDCS는 침지법과 화학증기증착법의 두 가지 방법으로 SAM 형성을 시도하였는데, 농도가 50 μ l 이상으로 일정 수준이 되면 두 가지 반응 방법 간 접촉각에는 차이가 없고 그보다 낮은 농도에서는 증기증착법이 더 긴 반응시간을 필요로 한다.

PFDTES로 DMDCS보다 빠른 시간 내에 더 높은 접촉각에 도달했으나 스테키히트 사이즈도는 후자에서 더 높다. 또한 감압원지 II는 감열원지 I보다 두 배 이상의 농도로 내침 사이징이 되어 있는 종이의 경우 스테키히트 사이즈도가 SAM 처리 후에도 당연히 높았다.

SAM 형성 원지의 ATR-IR 스펙트럼에서 무처리 대조군에는 존재하지 않는 1200 cm^{-1} , 765 cm^{-1} , 465 cm^{-1} 파장 대의 피크 관찰을 통해 Si-O-C 결합, Si-C 결합 등 셀룰로오스와 Si의 결합을 확인할 수 있었다.

SAM은 기질 표면에 형성된 단분자막으로 종이 표면에 내수성을 부여하나 섬유 간의 결합력과 관련된 강도와 같은 종이의 물리적 특성에는 크게 영향을 미치지 않는다. 다만 원지 I에 DMDCS을 처리한 경우 0.052kN/m의 습윤강도 저하가 발생하였다. 이는 염소계 실란의 SAM 형성 반응 부산물인 HCl에 의한 것으로 반응시간이 길어질 경우 셀룰로오스 섬유의 강도 저하를 초래하였다. 그러나 내침사이징 강도가 높으면(원지 II) 산에 의한 습윤강도 상실을 극복할 수 있었다. 한편 표면 거칠기는 기질 표면에 형성된 단분자막에 의해 크게 영향을 받지 않는다

인용문헌

- Allara, D. L., Parikh, A. N., Rondelez, F., Evidence for a unique chain organization in long chain silane monolayers deposited on two widely different solid substrates, *Langmuir*, 11(7): 2357-2360 (1995).
- Brzoska, J. B., Azouz, I. B., Rondelez, F., Silanization of solid substrates: A step toward reproducibility, *Langmuir*, 10(11): 4367-4373 (1994).
- 지영식, 강성민, 최인성, 자기조립단분자막을 이용한 표면처리 기술, *고분자과학과기술*, 17(2): 172-181 (2006).
- Shang, H. M., Wang, Y., Limmer, S. J., Chou, T. P., Takahashi, K., Cao, G. Z., Optically transparent superhydrophobic silica-based films, *Thin Solid Films*, 472(1-2): 37-43 (2005).
- Hare, E. F., Shafrin, E. G., Zisman, W. A., Properties of films of adsorbed fluorinated acids, *J. Phys. Chem.*, 58(3): 236-239 (1954).
- A guide to silane solutions from Dow Corning. <http://www.dowcorning.com/content/publish-edlit/SILANE-GUIDE.pdf>.(2005).
- Love, J. C., Wolfe, D. B., Haasch, R., Chabynyc, M. L., Paul, K.E., Whitesides, G. M., Nuzzo, R. G., Formation and structure of self-assembled monolayers of alkanethiolates on palladium. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(9): 2597-2609 (2003).
- Wasserman, S. R., Tao, Y.-T., Whitesides, J. M., Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates, *Langmuir*, 5(4): 1074-1087 (1989).
- Banga, R., Yarwood, J., Morgan, A. M., Evans, B., Kells, J., FTIR and AFM studies of the kinetics and self-assembly of alkyltrichlorosilanes and (perfluoroalkyl) trichlorosilanes onto glass and silicon, *Langmuir*, 11(11): 4393-4399 (1995).
- Silberzan, P., Le'ger, L., Ausserre', D., Benattar, J. J., Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers, *Langmuir*, 7(8): 1647-1651 (1991).
- Tripp, C. P., Hair, M. L., An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica, *Langmuir*, 8(4): 1120-1126 (1992).
- Mathias, T., Brent, S. M., Kasenya, G., And Franz, G.,

- An ellipsometric study of thin films on silica plates formed by alkylchlorosilylation reagents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 148(1): 182-189 (1992).
13. Kawasaki, M., Sato, T., Tanaka, T., Takao, K., Rapid self-assembly of alkanethiol monolayers on sputter-grown Au (111), *Langmuir*, 16(4): 1719-1728 (2000).
 14. Yamada, R., Wano, H., Uosaki, K., 2000, Effect of temperature on structure of the self-assembled monolayer of decanethiol on Au(111) surface, *Langmuir*, 16(13): 5523-5525 (2000).
 15. Ulman, A., Formation and structure of self-assembled monolayers, *A. Chem. Rev.*, 96(4): 1533-1554 (1996).
 16. Tappi press, Surface wettability of paper(angle of contact method), Tappi test method T458 om-84, Atlanta, USA. (1983).
 17. 한국표준협회, 종이의 사이즈도 시험 방법 (스테키히트), KS M 7025, http://www.standard.go.kr/code02/user/0B/03/SerKS_View.asp?ks_no=KSM7025 (2007).
 18. 한국표준협회, 종이 및 판지-습윤강도 측정, KS M ISO 3781, https://www.standard.go.kr/code02/user/0B/03/SerKS_View.asp?ks_no=KSMISO3781# (2007).
 19. Tappi press, Roughness of paper and paperboard (Print-surf method), Tappi test method T555 om-99, Atlanta, USA. (1999).
 20. Fadeev, A.Y., McCarthy, T. J., Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon, *Langmuir*, 16(18): 7268-7274 (2000).
 21. Shenghai, L., Haibo, X., Suobo, Z., Xianhong, Wang., Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose, *Chem. Commun.*, 46: 4857-4859 (2007).
 22. Zimmermann, J., Reifler, F. A., Fortunato, G., Gerhardt, L. C., Seeger, S., A simple, one step approach to durable and robust superhydrophobic textiles, *Advanced Functional Materials*, 18(22): 3662-3669 (2008).