

실리카/PVA 하이브리드 물질로 코팅된 BOPP 필름의 차단 특성

성원영, 김성우*
 경기대학교 화학공학과
 (wookim@kyonggi.ac.kr*)

Barrier properties of BOPP film coated by Silica/PVA hybrid materials

Won Young Sung, Seong Woo Kim*
 Department of Chemical Engineering, Kyonggi University
 (wookim@kyonggi.ac.kr*)

서론

현재 일상 생활에서 널리 사용되고 있는 포장 재료는 coextrusion 혹은 lamination 공정에 의해 제조되고 있다.⁽¹⁾ 하지만 이러한 공정들은 비싼 투자비용과 복잡한 공정 변수들을 갖는 반면에 재활용이 불가능하다는 단점을 갖기 때문에 이러한 문제점 해결을 위한 한 가지 방법으로 현재 줄-겔 공정을 이용한 유기-무기 하이브리드 박막 코팅이 광범위하게 연구되고 있다.

이러한 줄-겔 공정을 이용한 박막 제조는 상대적으로 온화한 공정 조건에서 높은 가스 차단 특성 및 물성을 갖는 박막을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 기술이다.⁽²⁾ 이 때 높은 차단 특성 및 기계적 특성을 갖는 무기물 실리카 물질은 유연성 부족으로 박막 제조 시 필연적으로 균열이 발생하는 단점을 갖기 때문에 그러한 단점들을 개선하기 위해 유기 성분을 함께 혼합함으로써 박막에 유연성을 제공하여 이러한 균열 발생을 효과적으로 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 사용된 유기 성분들이 갖는 특성들을 동시에 지닌 새로운 하이브리드 물질을 얻을 수 있다.^(3,4) 이러한 하이브리드의 유기 성분으로서는 현재 고분자 물질과 실란제가 가장 광범위하게 사용되고 있으며, 특히 고분자 물질은 높은 유연성 및 좋은 성형성 등의 장점으로 인해 폭넓게 연구되고 있다. 지금까지 PVA, PVAc, PAN 및 공중합체 등과 같은 다양한 종류의 고분자 물질을 사용한 하이브리드 박막 제조에 관한 연구가 많이 보고되었다.^(5,6)

따라서 본 연구에서는 무기물질 전구체로서 tetraethoxysilane(TEOS)와 유기 고분자로서 Poly(vinyl alcohol)(PVA)를 사용하여 우수한 산소 차단 특성을 갖는 투명한 하이브리드 박막을 제조하였다. 유기/무기 성분들의 다양한 조성과 코팅 층과 기질 사이의 접착력 향상을 위한 다양한 표면 처리(코로나, 폴리우레탄 수용액)가 산소가스 차단 특성에 미치는 영향을 조사하였고, XRD, FT-IR 및 UV-Vis 등의 분석들을 통해 이들 유기/무기 상 사이의 상호 작용 및 결정화 거동을 조사하여 이들 결과를 토대로 우수한 산소가스 차단 특성을 갖는 투명한 하이브리드 코팅 필름을 얻기 위한 최적의 공정 조건을 도출하고자 하였다.

실험

본 연구에서는 (주)울촌화학에서 제공된 30 μ m 두께의 biaxially oriented polypropylene (BOPP) 필름이 코팅 지지체로 사용되었다. 하이브리드 박막 및 겔 제조를 위한 무기물 개시제로서 Tetraethoxysilane(TEOS, C₈H₂₀O₄Si; ACROS Organics, 98%)가 사용되었고, 이 TEOS의 가수분해를 위해 H₂O와 EtOH 용매 하에 산촉매(HCl) 조건에서 1시간 반응시켰다. 이 때 유기 고분자로서 H₂O에 용해시킨 Poly(vinyl alcohol)(PVA, [CH₂-CH(OH)]_x-[CH₂-CH(COOCH₃)]_y; 85.5-87.5mol% HD, 5-5.6cps viscosity, MW 24000-27000) 수용액이 이 TEOS 졸과 혼합되었고, 두 용액이 서로 균일하게 혼합될 수 있도록 다시 2시간 동안 교반하였다. 얻어진 코팅 졸은 BOPP 기질 위에 spin coating 방

식으로 6000RPM에서 30초 동안 코팅되어 60°C 건조기에서 24시간 동안 건조되었다. 이때 코팅 층과 기질 사이의 접착력을 개선시키기 위해 폴리우레탄 수용액, 코로나 방전을 이용하여 기질 표면을 개질하였다.

FT-IR(JASCO-430)을 이용하여 실리카상과 PVA상 사이의 상호 작용 발생 여부 및 그 형태를 조사하고자 하였고, 이 결과를 토대로 유기/무기 두 상 사이에 형성된 결합이 하이브리드 박막의 구조 및 투명성에 미치는 영향을 조사하기 위해 FE-SEM과 UV/Vis spectrometer(ATI UNICAM)을 이용하였다. 최종적으로 다양한 조성으로 준비된 하이브리드 코팅 필름의 산소 투과도는 ASTM D3985에 명시된 방법에 따라 제작된 투과도 장치를 이용하여 측정되었고, 이들 하이브리드 물질의 특성들을 통해 우수한 산소 차단 특성을 갖는 투명한 하이브리드 코팅 필름을 제조하기 위한 최적 조건을 도출하였다.

결과 및 토의

FT-IR spectra 분석

우수한 투명성과 산소 차단 특성을 갖는 하이브리드 박막을 제조하기 위해서는 두 유기/무기 상간에 강한 접착력을 통한 상-분리가 없는 균일한 표면 구조 형성이 요구된다. 따라서 이들 두 상간의 상호 결합 여부 및 그 형태를 조사하기 위해 TEOS 함량 변화에 따른 TEOS/PVA 하이브리드 겔의 FT-IR spectra를 분석하여 그림 1의 결과를 얻었다. 약 3453cm^{-1} 부근에서 순수한 실리카 겔의 히드록시기를 나타내는 peak가 폭넓은 영역에서 관찰되었다. 그림에서 보인바와 같이 이 peak는 하이브리드 겔 내에 TEOS 함량이 증가함에 따라 점차 오른쪽 영역으로 이동되는 것이 관찰되었다. 이러한 peak의 이동은 실리카 네트워크 내에 존재하는 히드록시기와 PVA의 히드록시기 사이에 수소 결합 형성으로 인한 이동으로 생각된다. 결과적으로 TEOS 함량의 증가는 이들 두 유기/무기 성분의 히드록시기들 사이의 수소 결합의 정도가 증가함을 나타내며, 이는 유기/무기 상 사이에 강한 결합이 형성되었음을 의미한다.

UV-Visible spectra 분석

TEOS/PVA 하이브리드 코팅 필름의 TEOS 함량 변화에 따른 코팅 필름의 투명성 거동을 조사한 결과를 그림 2에 나타내었다. IR 분석 결과에서 알 수 있듯, 실리카상과 PVA 고분자상 사이의 수소 결합에 의한 강한 결합이 형성됨으로써 모든 조성 범위에서 투명한 코팅 필름이 얻어졌으며, 특히 TEOS 함량이 증가함에 따라 실리카 네트워크의 증가로 두 상간의 결합력이 증대되어 코팅 필름의 투명성이 뚜렷하게 증가하는 결과를 보여주었다. 반면에, TEOS가 0.04mol 이상 첨가된 경우 오히려 투명성이 감소한 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 다량의 TEOS가 하이브리드의 코팅 필름의 투명성을 저해시킨 것이 아니라, 하이브리드 박막 내에 상대적으로 많은 실리카 네트워크의 존재로 인해 코팅 필름의 유연성 저하되고 그로 인해 발생한 균열에 의해 빛이 산란됨으로써 나타난 결과로 보여진다.

하이브리드 겔의 모폴로지 분석

그림 3은 TEOS/PVA 하이브리드 겔의 표면 모폴로지를 보여준 것이다. IR 분석을 통해 확인되었듯이, 실리카상과 PVA상 사이의 강한 수소 결합 형성을 통해 두 상들 사이에 상-분리가 없는 균일한 모폴로지를 얻을 수 있었다. 이러한 균일한 모폴로지는 TEOS와 PVA의 모든 조성비에서 관찰되었으며, 그림에서 보여주듯이, 약 20~10nm 크기의 작은 실리카 입자들이 어떤 큰 실리카 클러스터들의 형성없이 PVA 고분자 모체 내에 균일하게 분산되었음을 알 수 있었다.

하이브리드 겔의 결정화 거동

하이브리드 코팅 필름에 있어서 유기 고분자의 결정화는 최종 코팅 필름의 차단 특성 및 투명성에 큰 영향을 주는 요인으로 작용한다. 이미 IR 및 SEM을 이용한 분석들을 통해 두 유기/무기 상 사이에 좋은 상호 결합이 형성되었음을 확인하였으며, 이는 결정성 고분자인 PVA의 결정화 거동에 큰 영향을 주었으리라 생각되었다. 따라서 하이브리드 겔 내의 PVA 고분자의 결정화 거동을 DSC를 이용하여 조사하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 측정 결과, 약 98°C에서 순수한 PVA 겔의 결정화 온도가 측정되었고, 이러한 PVA의 결정화 온도는 TEOS와의 혼합에 의해서 하이브리드 겔 내에서 완전히 사라졌음을 알 수 있었다. 이는 TEOS의 첨가로 인해 형성된 실리카 네트워크가 PVA 모체 내에 균일하게 분포됨으로써, PVA의 결정화 거동을 효과적으로 억제시켜 나타난 결과로, TEOS 함량이 소량 첨가된 경우에서도 마찬가지로 결과를 보여주었다. 이와 같은 실리카 네트워크에 의한 PVA의 결정화 억제는 실리카상과 PVA상 사이에 강한 결합이 형성됨으로써 나타난 결과로 위의 투명성 측정 결과에 대한 원인으로 볼 수 있다.

산소 차단 특성

그림 5는 TEOS 함량 변화에 따라 코팅된 필름의 산소 투과도 측정 결과를 나타낸 것이다. 이 때, 기질과 코팅 사이의 접착력을 증가시키고 그에 따른 산소 차단 특성의 변화를 관찰하기 위해 BOPP 기질 표면을 다양한 처리 방법들(폴리우레탄 수용액, 코로나)을 이용하여 표면 처리한 후 하이브리드 코팅 용액으로 코팅하였다. 얻어진 코팅 필름들은 표면 처리에 의해서 좋은 접착 상태를 보여주었지만, 투과도 측정 결과, 표면 처리 여부에 관계없이 TEOS가 0.04mol 이하로 첨가된 하이브리드 코팅 필름의 경우에서 매우 우수한 산소 차단 특성을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 앞서 설명한 분석 결과들을 통해서 알 수 있었던 것처럼, 모든 조성 범위에서 유기/무기 두 상들 사이에 강한 결합 형성을 통해 균일한 하이브리드 박막이 형성되었고, 그 결과 우수한 산소 차단 능력을 갖는 필름이 얻어진 것으로 생각된다. 하지만 0.04mol 이상으로 다량의 TEOS가 첨가된 코팅 필름은 오히려 높은 산소 투과도 값이 얻어졌다. 이는 다량의 실리카 네트워크에 의한 필름의 유연성 부족으로 코팅 필름에 미세 균열이 발생하여 나타난 것으로, SEM을 이용한 코팅 표면을 관찰함으로써 확인되었다. 반면에, 폴리우레탄 수용액으로 표면 처리된 필름의 경우 코로나 처리 혹은 미-처리된 코팅 필름보다 훨씬 적은 균열이 발생했음이 또한 관찰되었다. 이는 폴리우레탄 처리 층이 건조 과정에서 코팅층의 수축을 야기하는 모세관력을 감소시키는 완충제로 작용함으로써 균열 발생을 억제하였고, 그 결과로서 기타 다른 코팅 필름의 투과도 보다 훨씬 개선된 차단 특성을 보여주었다. 결과적으로 0.04mol 이하의 TEOS가 첨가된 하이브리드 코팅 필름은 표면 처리 유무에 관계없이 우수한 산소 차단 특성 및 투명성을 나타내었으며, 특히 TEOS가 0.04mol 첨가된 하이브리드 코팅 필름은 약 $0.807(\text{cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm})$ 의 산소 투과도를 보여주었고, 이는 순수한 BOPP의 그것보다 약 55배정도 향상된 차단성을 갖는 하이브리드 코팅 필름을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

1. M. A. Barger, W. J. Schrenk, D. F. Pawlowski, C. N. Brown, *ANTEC*, 550, (1993)
2. L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1990)
3. M. J. V. Bommel, T. N. M. Bernardis, A. H. Boonstra, *J. Non-Crystal. Solids*, **128**, 231, (1991)
4. G. H. Hsiue, W. J. Kuo, Y. P. Huang, R. J. Jeng, *Polymer*, **41**, 2813 (2000)
5. K. Azuta, K. Tadanaga, T. Minami, *J. Cer. Soc. Jap.*, **107(3)**, 293 (1999)
6. W. Zhou, J. H. Dong, K. Y. Qiu, Y. Wei, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1607 (1998)

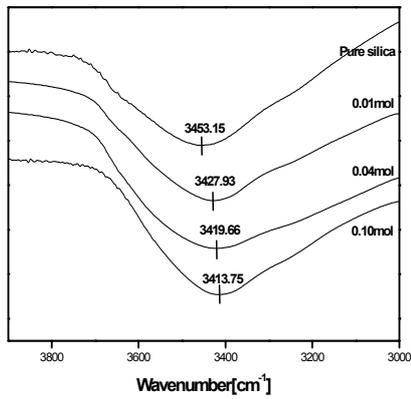


그림 1. TEOS 함량 변화에 따른 TEOS/PVA 하이브리드 겔의 FT-IR spectra

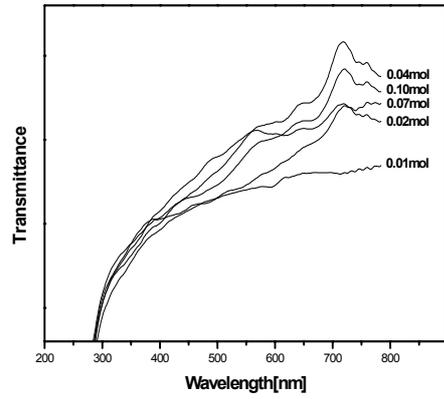
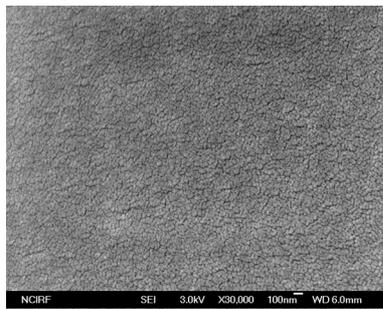
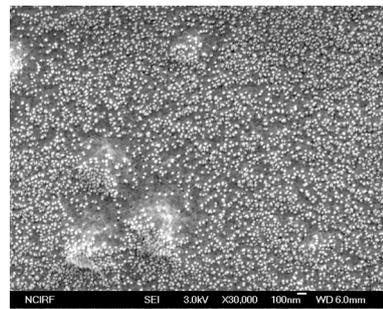


그림 2. TEOS 함량 변화에 따른 TEOS/PVA 하이브리드 코팅 필름의 투명성



(a) 순수 실리카 겔



(b) TEOS/PVA 하이브리드 겔

그림 3. TEOS/PVA 하이브리드 겔의 표면 모폴로지 (×30,000)

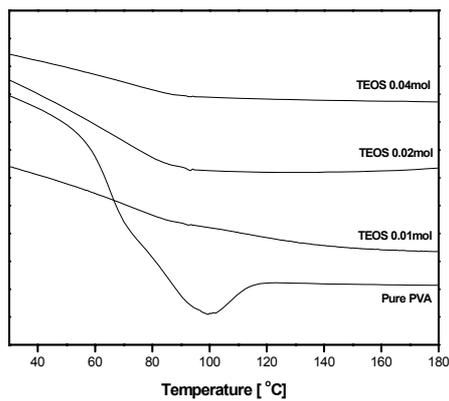


그림 4. TEOS 함량 변화에 따른 TEOS/PVA 하이브리드 겔의 결정화 거동

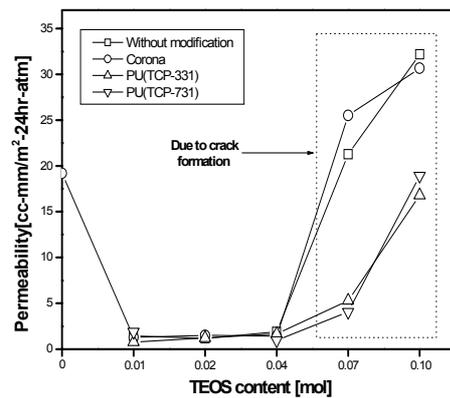


그림 5. 다양한 방법으로 표면 처리된 BOPP 기질 위에 코팅된 TEOS/PVA 하이브리드 박막의 산소 투과도