

에틸렌 비닐 알코올 공중합체를 혼합한 실리카 하이브리드 박막의 차단 특성

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

Barrier properties of silica hybrids thin film mixed with ethylene-vinyl alcohol copolymer

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

서론

Ethylene과 vinylalcohol의 공중합체인 ethylene-vinyl alcohol(EVOH)은 고분자 수치 중에서 가장 우수한 가스 차단 특성을 갖는 고분자 수치로 알려져 있다. 이러한 EVOH는 산소 차단성 뿐만 아니라 낮은 밀도 및 용이한 가공성 등의 우수한 물성들을 갖기 때문에 현재 Ethylene과 vinyl기의 공중합비에 따라 식품 및 비-식품 포장재료로서 광범위하게 활용되고 있다. 하지만 이러한 장점들에도 불구하고, EVOH는 습도에 민감하게 반응하여 높은 습도하에서 그 산소 차단 특성이 현저하게 저하되기 때문에 지금까지 EVOH를 투습도가 낮은 폴리올레핀 계열의 고분자와 함께 coextrusion 혹은 lamination 공정을 통해 다층화 함으로써 이러한 단점을 보완하여 왔다.⁽¹⁾ 하지만 이러한 공정은 공정상의 복잡한 조건들과 높은 투자 비용이 소요되는 등 많은 문제점들을 갖고 있다.

지금까지 EVOH를 이용한 하이브리드 박막 제조에 관하여 보고된 연구 결과가 없었다. 따라서 본 연구에서는 처음으로 이러한 EVOH 고분자를 유기성분으로 사용하여 우수한 산소 차단 특성을 갖는 유기/무기 하이브리드 박막의 제조를 시도하였다.^(2,3) 하지만 EVOH 고분자를 사용하여 제조된 하이브리드 박막은 EVOH의 높은 분자량에 기인하여 실리카와의 심각한 상-분리 현상이 발생하게 되고, 이러한 상간의 상-분리 현상은 하이브리드 박막 제조 시 얻어진 최종 생산물의 물성을 떨어뜨리는 원인이 된다. 따라서 이러한 상-분리 발생을 효과적으로 억제하고자 하이브리드 내에 실란제를 첨가하여 두 상간의 상호 결합력을 증진시키고자 하였다. 지금까지 다양한 실란제를 이용한 유기/무기 상간의 상-분리 억제를 위한 연구 및 그에 따른 많은 성과들이 보고된 바 있다.^(4,5) 따라서 본 연구에서도 실란제 도입을 통해 실리카상과 고분자상 사이에 공유 결합과 같은 강한 화학적 결합을 형성시킴으로써 두 상간에 필연적으로 발생하게 되는 상-분리 현상을 억제하여 보다 우수한 차단 특성 및 투명성을 갖는 하이브리드 박막을 얻음과 동시에 투습도가 낮은 실리카 상에 의해 EVOH의 습도에 대한 영향을 억제할 수 있으리라 생각되었다.

본 연구에서는 무기 성분으로써 tetraethoxysilane(TEOS)와 유기 고분자로서 EVOH를 사용하여 유기/무기 하이브리드 박막을 제조하였다. 이 때 유기/무기 두 상 사이에 강한 공유 결합 혹은 수소 결합을 형성을 통해 상-분리 현상을 억제시키기 위해 실란제로서, 3-glycidopropyltriethoxysilane(GPTMS)를 사용하였다. 이렇게 얻어진 하이브리드 박막 및 겔의 특성을 FE-SEM, XRD, IR 등을 이용하여 분석하였고, 이들 결과들과 하이브리드 박막의 산소가스 차단 특성 사이의 상관 관계를 조사하였다.

실험

본 연구에서는 코팅 기질로써 (주)울촌화학에서 제공된 BOPP 필름이 사용되었다. 유기/무기 하이브리드 박막을 제조하기 위해 무기 물질로 tetraethoxysilane(TEOS, C₈H₂₀O₄Si

; ACROS Organics, 98%)를 사용되었고, 이 TEOS는 EtOH, H₂O와 1:2:2 몰비로 혼합되어 산촉매(HCl)하에서 1시간 동안 반응시킨 후, 유기 고분자로서 EtOH와 H₂O에 용해시킨 Ethylene-Vinyl Alcohol(EVOH, 32mol% ethylene content, [CH₂CH₂]_x-[CH₂CH(OH)]_y) 수용액이 혼합되었다. 혼합 전 EVOH 수용액은 다양한 조성의 3-glycidopropyl triethoxysilane(GPTMS, C₉H₂₀O₅Si ; ACROS Organics, 97%)와 혼합되어 GPTMS의 에폭시기와 EVOH의 히드록시기 사이에 결합 형성을 위해 충분히 교반시켰다. 그 후에 TEOS 졸과 혼합되어 다시 2시간 동안 교반한 후 기질 위에 spin coater(KW-4A)에 의해 6000RPM에서 30초 동안 코팅되었다. 얻어진 코팅 필름은 60°C 건조기에서 24시간 동안 건조되었고, 산소가스 투과도 측정 전 24시간 동안 60°C 건조기에서 다시 건조되었다.

얻어진 하이브리드 물질 내에서 GPTMS가 유기/무기 두 성분 사이의 상호 작용에 미치는 영향을 조사하기 위해 하이브리드 겔이 FT-IR을 이용하여 조사하였고, 그에 따른 하이브리드 물질의 구조가 또한 FE-SEM을 통해 관찰하였다. 최종 생성물의 특성을 분석하기 위해 UV-Vis spectrometer가 이들 3성분계 하이브리드 코팅 필름의 투명성을 조사하고자 사용되었고, 최종적으로 ASTM D3985에 명시된 방법에 의해 제작된 투과도 장치를 이용하여 코팅 필름의 차단 특성을 조사하여, 이들 GPTMS에 의한 하이브리드 박막의 특성 변화 거동을 조사하였다.

결과 및 토의

FT-IR spectra 분석

그림 1과 2는 하이브리드 졸에 첨가된 GPTMS가 실리카상과 EVOH상 사이의 상호 결합 형성에 어떠한 영향을 미치는지 조사한 IR 분석 결과이다. 약 3060과 1260cm⁻¹ 부근에서 에폭시의 전형적인 peak가 GPTMS 함량이 증가함에 따라 증가함이 관찰되었고 에폭시기와 EVOH 사이의 화학적인 결합에 의해 형성되리라 생각되는 1120cm⁻¹부근에서의 에테르의 C-O peak는 실록산 네트웍과 관련된 peak에 묻혀 그 반응여부를 확신할 수 없었다. 반면에 그림 1에 나타난 바와 같이 약 3445cm⁻¹ 부근에서의 히드록시기와 관련한 peak가 GPTMS 함량이 증가함에 따라 오른쪽으로 이동되었고, 그림 2에서는 1260cm⁻¹ 부근의 에폭시기의 전형적인 C-O peak가 역시 GPTMS 함량 증가에 따라 오른쪽으로 이동되었음이 관찰되었다. 그림 1과 2의 결과를 통해서, GPTMS의 고리 열림에 의한 EVOH의 히드록시기와의 공유결합 형성 여부를 본 IR 측정 결과로는 입증할 수 없었으나, GPTMS의 에폭시기와 EVOH의 히드록시기 사이의 수소 결합이 형성되었음을 예측할 수 있었다.

하이브리드 겔의 모폴로지 분석

우수한 투명성과 산소 차단 특성을 갖는 하이브리드 박막을 제조하기 위해서는 유기/무기 두 상들 사이에 강한 결합력이 요구된다. 이들 두 상들이 서로 강하게 결합함으로써 상-분리 현상이 효과적으로 억제되고 그로 인해 얻어진 균일한 표면 모폴로지가 이들 하이브리드 박막의 특성에 중요한 영향을 줄 것이라 생각되었다. 따라서 이 두 유기/무기 상들 사이에 강한 결합력을 부여하기 위해 첨가된 GPTMS 실란제가 두 상들 사이에서 효과적인 결합 매개체로 작용하였는지를 조사하기 위해 3성분계 하이브리드 겔을 FE-SEM을 통해 관찰하였고, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 실란제가 첨가되지 않은 하이브리드 겔은 유기/무기 두 상 간의 심한 상-분리가 발생함을 알 수 있었다. 이 때, GPTMS 첨가로 이러한 상-분리 발생은 크게 감소하였으며, GPTMS 함량이 점진적으로 증가함에 따라 상-분리 발생 또한 현저하게 감소하였다. 특히 GPTMS가 총 실리카 함량의 0.15mol%로 첨가되었을 때, 매우 균일하고 안전된 모폴로지를 얻을 수 있었다. 반면에 그 이상의 함량이 첨가되었을 때는 오히려 상-분리 현상이 증가함으로써 다량의 GPTMS 첨가가 두 유기/무기 상 사이의 결합 형성을 방해하는 역할을 하였다. 따라서

이들 유기/무기 상 사이의 상-분리를 가장 효과적으로 제어할 수 있는 GPTMS의 최적 함량이 총 실리카 함량의 0.15mol%로 얻어졌다.

UV-Visible spectra 분석

TEOS/GPTMS/EVOH 3성분계 하이브리드 코팅 필름의 투명성이 GPTMS와 TEOS 함량 비에 따라 조사되었고, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. TEOS/EVOH 2성분계 하이브리드 코팅 필름은 실리카상과 EVOH상 사이의 심한 상-분리로 인해 필름의 투명성이 크게 저하되었지만, 여기에 GPTMS를 첨가함으로써 두 유기/무기 상간의 상호 결합력이 증대되어 상-분리 발생을 억제시킴으로써 최종 코팅 필름의 투명성이 개선되었음을 알 수 있었다. 이 때 GPTMS의 함량비가 증가함에 따라 코팅 필름의 투명성이 역시 증가하였다. 하지만 GPTMS가 0.15mol% 첨가되었을 때 가장 투명한 필름이 얻어졌고, 그 이상의 함량이 첨가되었을 때 오히려 투명성이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 위의 모폴로지 분석에서 얻어진 결과와 일치함을 보여줌으로써, 0.15mol%의 GPTMS 함량비가 이 하이브리드 시스템에서 두 유기/무기 성분 사이에서 강한 상호 작용에 의해 우수한 투명성을 갖는 코팅 필름을 제조하기 위한 최적의 함량비임을 알 수 있었다.

산소 차단 특성

그림 5는 다양한 조성으로 준비된 3성분계 하이브리드 겔의 산소 투과도 측정 결과를 나타낸 것이다. TEOS/EVOH 2성분계 하이브리드의 산소 차단 특성은 두 상들 사이의 심한 상-분리 발생에도 불구하고 TEOS가 0.04mol이하로 첨가된 박막에서 우수한 차단 특성을 갖는 것으로 조사되었고, 이는 자체적으로 우수한 산소 차단 특성을 갖는 EVOH에 기인한 것으로 생각된다. 하지만 위의 결과에 보았듯이, 이들 유기/무기 상들 사이의 상-분리에 기인하여 코팅 필름의 투명성이 현저하게 저하되었음을 알 수 있었고, 이러한 상-분리 발생은 최종적인 산소 차단 특성에도 영향을 주었으리라 예상되었다. 이러한 예상은 그림 4에서 보여준 결과와 일치하였다. 소량의 GTPMS 첨가되었을 때에는 그 함량이 증가함에 따라 산소 투과도가 뚜렷하게 감소하였고 GPTMS가 총 실리카의 0.15mol% 첨가되었을 때, 투과도 값이 약 $4.5(\text{cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm})$ 로 GPTMS가 첨가되지 않은 2성분계 하이브리드 코팅 필름의 투과도 보다 약 79% 감소하였다. 하지만 그 이상의 GPTMS가 첨가되었을 경우 오히려 투과도가 크게 증가하였고, GTPMS가 0.3mol% 이상 첨가되었을 때에는 오히려 2성분계 하이브리드 박막의 투과도 보다 더 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 다량의 GPTMS가 첨가됨으로써 EVOH와의 상호 작용에 관여하지 않는 GPTMS의 에폭시기가 실리카상과 EVOH상 사이의 상호 작용을 오히려 방해함으로써 나타난 결과로 생각된다. 결론적으로 GPTMS가 총 실리카의 0.15mol% 첨가되었을 때, 실리카와 EVOH 두 상 사이에서 가장 효과적인 결합 중간체로 작용함으로써 상-분리 발생을 억제시키고, 그로 인해 보다 투명하고 우수한 산소 차단 특성을 갖는 하이브리드 코팅 필름을 제조할 수 있는 최적 조건임을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. G. W. Lohfink, M. R. Kamal, *Polymer Engineering and Science*, **33**(21), 1404 (1993)
2. K. Azuta, K. Tadanaga, T. Minami, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **107**(3), 293 (1999)
3. S. A. Schwab, M. Hoffmann, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1/2**, 141 (1998)
4. S. Yano, K. Iwata, K. Kurita, *Materials Science and Engineering*, **C6**, 75 (1998)
5. Z. Zhang, Y. Tanigami, R. Terai, H. Wakabayashi, *J. Non-Crystal. Solids*, **189**, 212 (1995)

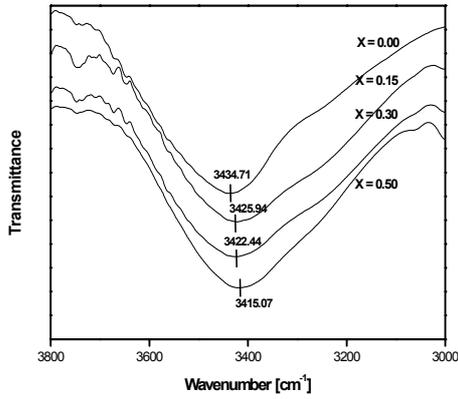


그림 1. 3성분계 하이브리드 겔의 3400cm⁻¹ 영역에서의 FT-IR spectra

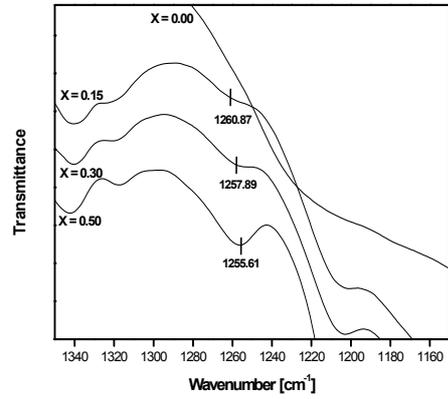
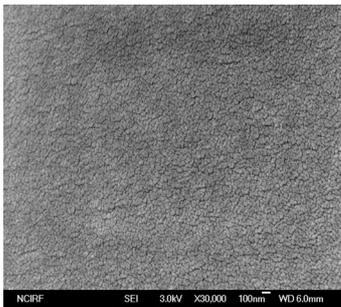
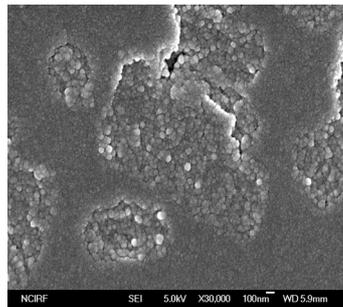


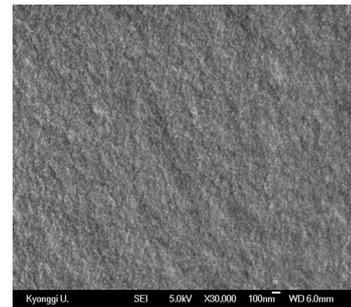
그림 2. 3성분계 하이브리드 겔의 1260cm⁻¹ 영역에서의 FT-IR spectra



(a) 순수 실리카 겔



(b) TEOS/EVOH



(c) TEOS/GPTMS/EVOH

그림 3. 하이브리드 겔의 표면 모폴로지 (×30,000)

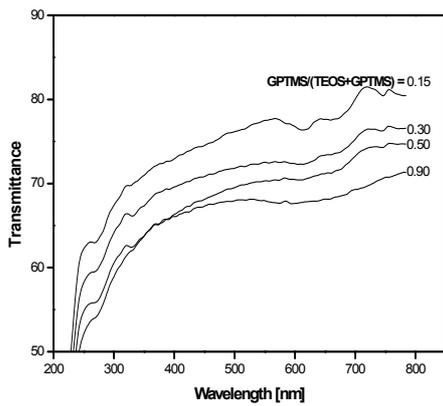


그림 4. TEOS/GPTMS/EVOH 3성분계 하이브리드 코팅 필름의 UV-visible spectra

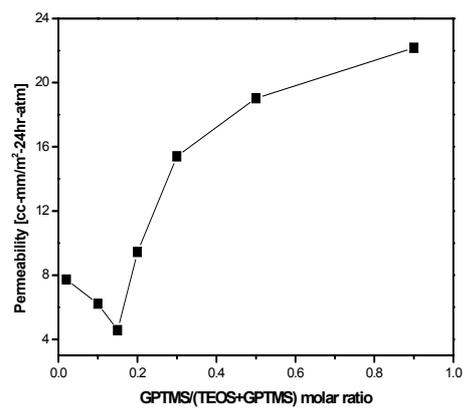


그림 5. GPTMS 함량 변화에 따른 3성분계 하이브리드 코팅 필름의 산소 투과도 (TEOS+GPTMS=0.04mol)