

## 솔-젤법을 이용한 aminoalkoxysilane 산소차단필름의 제조

김 현 준<sup>†</sup>

<sup>†</sup>경기대학교 첨단산업공학부 화학공학전공

### The Preparation of Sol-Gel Derived Aminoalkoxysilane Films and its Application for Oxygen Barrier

Hyunjoon Kim<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering, Kyonggi University

#### ABSTRACT

The oxygen barrier films were formed on poly(ethylene terephthalate) (PET) substrate by a sol-gel process using aminoalkoxysilanes. The coating layers were characterized by FT-IR and SEM. The oxygen permeability coefficients of coating films were measured by variable volume method, and then the influences of solvent ratio in sol and film drying temperature on the oxygen barrier properties were investigated. The aminoalkoxysilane coating films exhibited much higher oxygen barrier properties than PET film. The oxygen permeability coefficient of the film coated with each of APTEOS and APTMOS was measured to be  $2.96 \times 10^{-6}$  and  $3.05 \times 10^{-5}$  GPU, respectively, while that of PET film was  $1.16 \times 10^{-4}$  GPU.

**Key words :** Sol-gel, Aminoalkoxysilane, Oxygen barrier, Permeability

#### 1. 서 론

유기 고분자는 가볍고, 유연하며 성형 가공성이 우수한 반면에 세라믹은 내열성, 기계적 강도, 투명성 등이 우수하여 이 두 재료를 조합하는 복합재료의 개발에 관한 노력이 이어져 왔다. 유기물과 무기물을 조합해서 복합재료를 만들 때, 예전에는 유기재료에 무기 filler를 첨가해서 강도나 열안정성 등을 향상시켰으나 요즘에는 유기-무기재료를 분자분산 수준에서 복합화하는 연구가 계속 진행 중이다. 이러한 방향의 연구분야 중의 하나로서 주목 받고 있는 솔-젤법은 상온에서 반응이 가능하고 물질의 조성 변화가 용이하여 원하는 물성을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 장점과 실용적 응용성을 가지고 있다. 특히 무기 전구체 뿐만 아니라 유기물을 반응물로 첨가하여 반응시킴으로써 유기물과 무기물의 중간 성격을 갖는 유기-무기 복합재료를 손쉽게

제조할 수 있으며, 반응과정 중 액상의 솔 상태를 거치게 되므로 성형이 용이하고, 따라서 그 응용범위도 다양하다[1-3]. 여러 응용범위 중에서 최근 산소 차단성을 가진 투명필름의 제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이때 tetraethoxysilane (TEOS) 또는 tetramethoxysilane (TMOS)이 무기 전구체로서 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 일반적으로 TEOS 또는 TMOS만을 전구체로 사용할 경우 건조 시의 수축문제로 코팅표면에 균열이 발생하므로, 이러한 문제를 해결하기 위해 vinyltriethoxysilane (VTES), methyltriethoxysilane (MTES), 그리고 phenyltriethoxysilane (PhTES) 등과 같은 실란커플링제 (silane coupling agent)를 코팅술에 첨가하는 연구가 많이 진행되어 왔다[4-6]. 실란커플링제는 organically modified silicon (ORMOSIL)으로도 명명되고 있으며, 코팅층의 균열방지를 위한 유연성 부여와 함께 고분자 필름과의 계면 접착력 향상을 위해서도 사용되고 있다. 높은 산소 차단성을 위해서는 코팅층과 고분자 필름간의 계면 접착력이 매우 중요한데, 이러한 용도로 가장 많이 사용되어온 실란커플

<sup>†</sup>E-mail : hjkim68@kyonggi.ac.kr

플러징제로는 aminoalkoxysilane을 들 수 있다. Tadanaga 등은 지지체와 TEOS 코팅층의 접착력을 향상시키기 위해서 3-aminopropyltriethoxysilane(APTEOS)을 Nylon 6 필름에 전처리 하였다[7]. Hu 등은 poly(ethylene naphthalate) 필름을 APTEOS로 전처리하고, 계면 접착력과 표면특성의 변화를 연구하였다[8]. Zhu 등은 poly(ethylene terephthalate) (PET)의 표면 개질을 위해 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTAMOS)을 사용했다[9]. 이와 같이 aminoalkoxysilane은 솔-젤 공정에서 계면접착력 향상을 위한 용도로만 주로 사용되어 왔으며, 이를 전구체로 사용한 경우는 드물다. 따라서 본 연구에서는 표면 균열과 계면 접착력 문제점을 해결하고, aminoalkoxysilane만의 기체차단성을 확인하기 위해서 PET필름에 aminoalkoxysilane만을 전구체로 하는 솔용액을 코팅하여 필름을 제조하였으며, 이에 대한 산소차단성을 조사하였다. 이 때 코팅용액의 조성 및 전구체의 종류에 따른 산소투과도의 변화를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

전구체로 사용한 3-aminopropyltriethoxysilane[APTEOS,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ; 99%]과 3-aminopropyltrimethoxysilane [APTAMOS,  $\text{NH}_2-\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ; 97%]은 Sigma Co.의 제품을 정제 없이 사용하였다. Methanol, ethanol, tetrahydrofuran (THF) 등의 용매들은 Duksan Pure Chemical사의 특급시약을 그대로 사용하였다. 차단막의 지지체로 사용한 poly(ethylene terephthalate) (PET) 필름은 (주)SKC에서 제공한 필름을 사용하였다.

### 2.2. Aminoalkoxysilane 필름의 제조

Aminoalkoxysilane과 용매를 1 : 5-15의 몰비로 혼합한 용액에 가수분해를 위해 증류수를 첨가하였다. 이 때 aminoalkoxysilane과 물의 몰비는 화학양론비인 3으로 하였다. 이 용액을 24시간동안 실온에서 교반시킨 후, poly(ethylene terephthalate) (PET) 위에 캐스팅하고, 이를 25-80°C에서 24시간 동안 경화 및 건조시켜 차단막을 제조하였다.

### 2.3. 특성분석

본 연구에서 제조한 차단막의 코팅층에 대한 분자구조를 알아보기 위해서 FT-IR (JASCO-430) 스펙트로미터를 사용하였다. Aminoalkoxysilane 코팅층만을 KBr과 혼합하여 펠렛을 제조한 후 분석하였으며, 400-4000 $\text{cm}^{-1}$ 의 파수 범위에서 이루어졌다. 또한 주사전자

현미경 (SEM) (JSM-6400)을 이용하여 차단막의 표면과 단면을 관찰하였다.

### 2.4. 산소 투과도 측정

코팅된 필름의 산소 차단성을 조사하기 위해 본 연구실에서 제작한 투과도 측정장치를 이용하여 산소투과도를 측정하였다[10]. 먼저 앞에서 제조한 차단막을 투과 셀에 설치하고 기체공급부와 투과부를 진공 상태로 만들어 준다. 그 후 압력 조절기와 압력센서를 이용하여 공급부의 압력을 1기압으로 일정하게 유지시킨 후 밸브를 열어 산소를 투과셀로 공급한다. 산소는 투과 셀에 장착되어 있는 차단막을 통과하여 진공의 투과부로 나오며, 시간에 따른 투과부의 압력증가를 압력센서로부터 측정한다. 이때 산소 투과도 계수는 시간에 따른 압력증가율이 일정하게 되는 정상상태에 도달한 후 시간-압력 곡선의 기울기로부터 계산하였다.

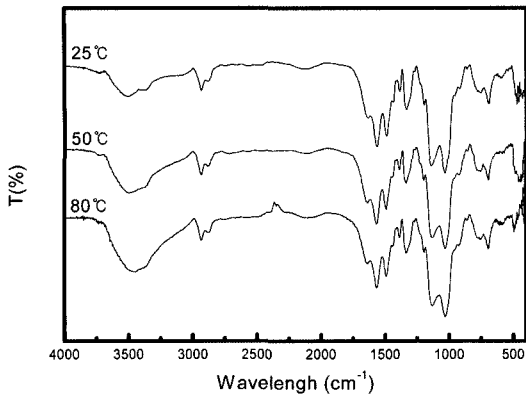
투과도 측정 장치는 항온장치에 넣어 온도를 30°C로 일정하게 유지하였다. 투과도 계수,  $P$ ,는 GPU단위를 사용하였으며, 1GPU는  $10^{-6}\text{cm}^3$  (STP)/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 이다.

## 3. 결과 및 고찰

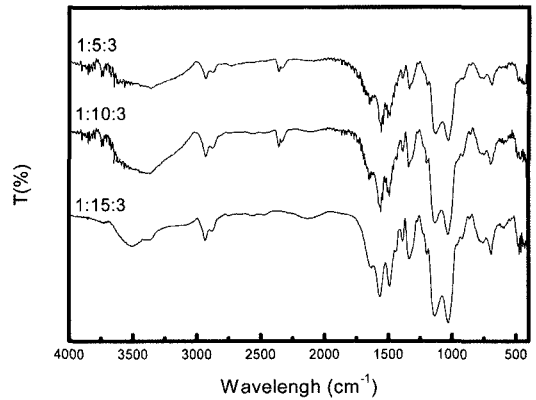
### 3.1. 특성분석

Aminoalkoxysilane의 가수분해 및 축합 반응 정도와 분자구조에 대해 알아보기 위해 FT-IR 분석을 수행하였다. Fig. 1은 aminoalkoxysilane/용매의 몰비가 15로 일정할 때 25°C, 50°C, 80°C의 다양한 건조온도에 따른 코팅층의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 3000-3500 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 넓은 피크는  $-\text{Si}(\text{OC}_x\text{H}_y)_3$ 의 가수분해로부터 생겨난 silanol(Si-OH) 그룹에 의한 피크이며, 1000 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$  as, Si-O-Si) 부근에서의 피크는 축합 반응을 통하여 형성된 siloxane 결합을 의미한다. 건조온도에 따른 silanol과 siloxane 피크의 상대적 크기를 비교하면, 건조온도가 25°C일 때 silanol과 siloxane 피크의 상대적 차이가 다른 온도에서 건조한 경우보다 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 건조온도가 25°C일 때 더 많은 siloxane 결합이 형성되었다고 예측할 수 있다.

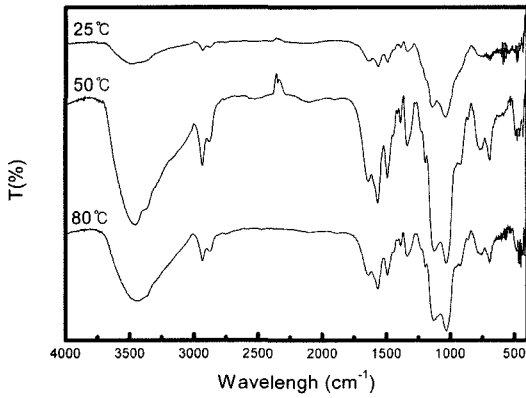
Fig. 2는 건조 온도를 25°C로 유지하면서 aminoalkoxysilane과 용매의 비율을 각각 5, 10, 15로 서로 다르게 한 코팅층의 FT-IR 분석 결과를 나타낸다. 앞서 언급한 바와 같이 silanol과 siloxane 피크의 상대적 차이를 이용해 코팅층의 구조를 예측할 수 있었다. aminoalkoxysilane/용매의 몰비가 15일 경우 더 많은 siloxane 결합이 형성되었음을 알 수 있다. 건조온도와



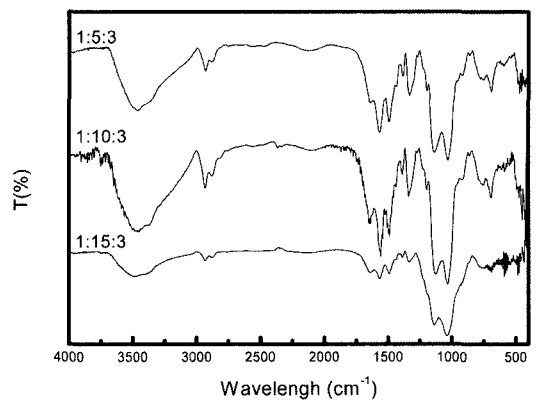
(a)



(a)



(b)



(b)

**Fig. 1.** FT-IR spectra of aminoalkoxysilane films prepared at various drying temperatures (a) APTEOS and (b) APTMOS.

**Fig. 2.** FT-IR spectra of aminoalkoxysilane films with various solvent ratios (a) APTEOS and (b) APTMOS.

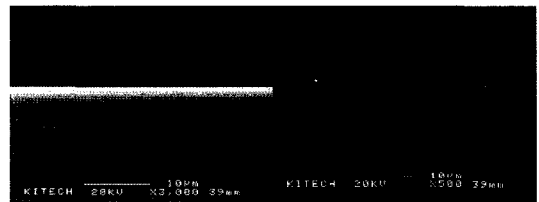
용매와의 비율에 따른 구조적 차이에 대한 이유는 아직 명확하지 않으며, 차후 이 부분에 대한 추가 연구 및 분석이 필요하다고 판단된다.

한편 aminoalkoxysilane 필름의 표면과 단면의 형태를 관찰하기 위해 주사전자현미경을 이용하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Aminoalkoxysilane 용액만으로 균일하고, 표면 결함이 없는 유연한 차단 필름을 얻을 수 있었다. 이는 aminoalkoxysilane의 aminopropyl 그룹이 실리카 네트워크의 깨지기 쉬운 성질을 감소 시키기 때문으로 볼 수 있다.

**3.2. 산소 투과도**

Fig. 4에 다양한 용매의 비율로 코팅된 aminoalkoxysilane 필름의 건조온도에 따른 산소 투과도를 나타내었다. 용매와의 비율이 15이고 건조온도가 25°C일 경

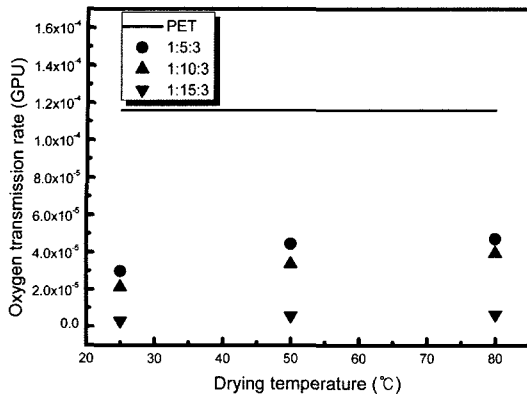


(a)

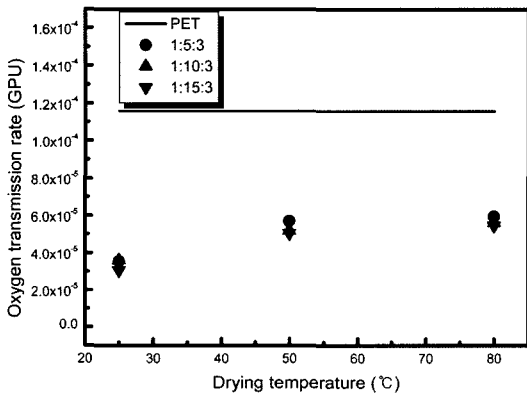


(b)

**Fig. 3.** SEM photographs of surface and cross section of coating film (a) APTEOS and (b) APTMOS



(a)



(b)

Fig. 4. Oxygen transmission rate of aminoalkoxysilane coating films with various solvent ratios as a function of drying temperature (a) APTEOS and (b) APTMOS.

우 APTEOS와 APTMOS를 코팅한 필름 모두에서 산소 차단성이 가장 우수한 결과를 나타내었다. PET 필름의 산소 투과도는 APTEOS로 코팅한 후에  $1.16 \times 10^{-4}$  GPU에서  $2.96 \times 10^{-6}$  GPU로 감소하였고, APTMOS로 코팅한 경우의 산소 투과도는  $3.05 \times 10^{-5}$  GPU로 감소하였다. 이러한 결과는 앞에서 논의한 FT-IR 결과와 잘 부합하는 결과라 할 수 있다. 또한 aminoalkoxysilane의 종류에 따른 입체 구조적인 차이의 영향을 알아보기 위해서 APTEOS와 APTMOS로 코팅한 필름의 산소 투과도를 비교하였다. Fig. 5의 산소 투과도 결과에서 보듯이 APTEOS 코팅필름이 APTMOS 코팅필름보다 더 낮은 산소 투과도 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 기존의 연구 결과에 의하면 organoalkoxysilane의 입체구조는 가수분해 안정성에 대해 많은 영향을 미친다[11]. 일반적으로 alkoxy 그룹의 크기가 클수록

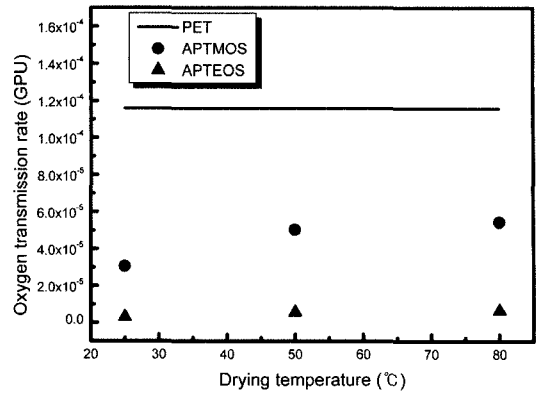


Fig. 5. Oxygen transmission rate of APTEOS and APTMOS coating films as a function of drying temperature.

alkoxysilane의 가수분해가 지연된다고 알려져 있다 [12]. 다시말해 Si에 결합된 alkoxy 그룹의 크기가 감소할수록 입체장애효과와 전자주기 능력이 감소하므로 organoalkoxysilane의 가수분해 속도는 대부분 증가한다. APTMOS의 경우 크기가 보다 작은 methoxy그룹을 가지고 있으므로, APTEOS에 비해 가수분해가 빠르게 진행되고, 완전히 가수분해된 상태에서 빠른 축합 반응을 거치게 된다. 결과적으로 고도로 가교된 큰 솔분자들이 젤 형태로 연결됨에 따라 분자들 간의 간격이 보다 큰 구조를 형성하게 된다고 볼 수 있다[13].

## 4. 결 론

Aminoalkoxysilane [3-aminopropyltrithoxysilane (APTEOS), 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTAMOS)] 만을 이용하여 PET 지지체 위에 표면 결합이 없는 코팅층을 형성하였으며, 높은 산소차단성을 나타내었다.

Aminoalkoxysilane/용매의 비율이 15일 때, 그리고 건조온도가 25°C일 때, FT-IR 결과를 통해서 siloxane 결합이 가장 많이 형성되었음을 확인하였으며, 산소투과도 결과도 이와 같은 경향의 결과를 나타내었다. APTEOS와 APTMOS의 산소차단성을 조사한 결과, ethoxy 그룹을 가진 APTEOS로 코팅한 필름이 methoxy 그룹을 가진 APTMOS로 코팅한 필름보다 입체 구조적 차이에 의해 더 좋은 산소차단효과를 나타내었다.

## 감사의 글

본 연구는 2005학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구구제) 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Judeinstein, P. and Sanchez, C., "Hybrid Organic-Inorganic Materials; a Land of Multidisciplinarity", *J. Mater. Chem.*, Vol. 6, pp. 511-525, 1996.
2. Uhlmann, D. R. and Teowee, G., "Sol-Gel Science and Technology; Current State and Future Prospects", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. 13, pp. 153-162, 1998.
3. Haas, K. H., Amberg-Schwab, S., Rose, K. and Schottner, G., "Functionalized Coatings Based on Inorganic-Organic Polymers and Their Combination with Vapor Deposited Inorganic Thin Films", *Surface Coatings Technol.*, Vol. 111, pp. 72-79, 1999.
4. Jang, J., Bae, J. and Kang, D., "Role of Silane Coupling Agents for Performance Improvement of Poly(vinyl acetate)/tetraethylorthosilicate Hybrid Composites Prepared by a Sol-Gel Process", *Polym. Int.*, Vol. 50, pp. 1247-1251, 2001.
5. Chu, L., Daniels, M. W. and Francis, L. F., "Use of (Clycidoxypropyl)trimethoxysilane as a Binder in Colloidal Silica Coatings", *Chem. Mater.*, Vol. 9, pp. 2577-2582, 1997.
6. Schrotter, J. C., Smaih, M. and Guizard, C., "Polyimide-Siloxane Hybrid Materials: Influence of Coupling Agents Addition on Microstructure and Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 61, pp. 2137-2149, 1996.
7. Tadanaga, K., Iwashita, K., Minami, T. and Tohge, N., "Coating and Water Permeation Properties of SiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method on Nylon-6 Substrates", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. 6, pp. 107-111, 1996.
8. Hu, B., Ottenbrite, R. M. and Siddiqui, J. A., "Adhesive Properties of Aminopropyltriethoxysilane Modified Poly(ethylene naphthalate) Film", *Polymer Preprints*, Vol. 41, pp. 252-253, 2000.
9. Zhu, P., Teranishi, M., Xiang, J., Masuda, Y., Seo, W. S. and Koumoto, K., "A Novel Process to Form a Silica-like Thin Layer on Polyethylene Terephthalate Film and its Application for Gas Barrier", *Thin Solid Films*, Vol. 473, pp. 351-356, 2005.
10. Kim, H., Lim, C. and Hong, S. I., "Gas Permeation Properties of Organic-Inorganic Hybrid Membranes Prepared from Hydroxyl-Terminated Polyether and 3-isocyanatopropyltriethoxysilane", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. 36, pp. 213-221, 2005.
11. Livage, J., Brinker, J. C., Clark, D. E. and Ulrich, D. R., "Better Ceramics Through Chemistry", *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh, Pa., pp. 717-720, 1986.
12. Brinker, C. J. and Scherer, G. W., "Sol-gel Science", Academic Press, New York, 1990.
13. Wright, J. D. and Sommerdijk, N. A. J. M., "Sol-Gel Materials", Gordon and Breach Science, 2001.