

Alumina Sol을 코팅한 BOPP 복합체의 제조 및 기체 투과 특성

오재원·고영덕*·송기창·홍성욱*[†]

건양대학교 화공생명학과, *한밭대학교 화학공학과
(2009년 1월 19일 접수, 2009년 2월 18일 수정, 2009년 2월 23일 채택)

Preparation of Alumina Sol Coated BOPP Composites and Their Gas Permeation Characteristics

Jae Won Oh, Youngdeok Ko*, Ki Chang Song, and Seong Uk Hong*[†]

Department of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan 320-711, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received January 19, 2009, Revised February 18, 2009, Accepted February 23, 2009)

요약: 졸-겔 공정은 비교적 간단하고 사용이 편리하며 저렴한 설비투자비가 소요되면서도 우수한 물성 및 차단특성을 갖는 코팅 박막을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 졸-겔 공정으로 코팅된 필름은 산소 등의 영향에 의해 부패되기 쉬운 식품, 음료, 약품, 의약품 등의 포장재나 단열제로 응용 가능하다. 본 연구에서는 aluminum isopropoxide를 출발물질로 하여 alumina sol을 제조한 후 실란 커플링제를 첨가하여 코팅 용액을 제조하였다. 또한, 제조된 alumina sol 용액을 이축연신 폴리프로필렌(BOPP)에 코팅하여 복합 필름을 만들고 산소 투과 특성을 측정하여 결과 순수한 BOPP에 비해서 산소 투과도가 약 85% 정도 감소되는 효과를 보였다.

Abstract: Sol-gel process is relatively simple, easy to use, cheap to install, and results in thin coating layers with superior physical and gas barrier properties. Films coated by the sol-gel process can be used as insulating films or packaging films for foods, chemicals, drugs, and beverages, etc. In this study, alumina sol was synthesized from aluminum isopropoxide and silane coupling agent was added to make coating solutions. In addition, biaxially oriented polypropylene (BOPP) was coated using several alumina sol solutions and their oxygen permeabilities were measured. The experimental results indicate that in the best case, the oxygen permeability of coated film was reduced by 85% compared to that of pure BOPP.

Keywords: sol-gel process, gas barrier, composite, coating solutions

1. 서론

우리나라는 식품의 부패로 인한 식품 손실률이 10% 이상인 나라로서 향후 기체 차단성 고분자 포장재의 사용이 확대될 것으로 예상되며[1] 그 동안 많은 연구가 있어왔다[2-5]. 이축연신 폴리프로필렌(BOPP)은 가격이 저렴하고 수분에 대한 차단 특성이 우수하며 열, 용제 및 냄새에 대한 차단 특성도 비교적 만족스러운 편이나 산소 차단 특성이 좋지 못한 것으로 알려져 있다[1]. 고분자 필름의 산소 차단 특성을 향상시키기 위해서는 기체 차단성이 매우 우수한 polyvinylidene chlor-

ide (PVDC)를 코팅하거나 고분자 필름 사이에 lamination하는 방법이 있다[1]. 그러나, PVDC는 연소 시 염소화합물을 발생하여 대기오염을 일으키므로 더 이상 사용하기 어려운 실정이다.

다른 방법으로 실리카(SiO₂)나 산화알루미늄(Al₂O₃)과 같은 무기물을 고분자 필름에 코팅하는 방법이 있다[6]. 이들 무기물의 코팅은 주로 진공에서 물리적 증착(PVD)에 의해 이루어지는데 일산화규소(SiO)나 산화알루미늄을 가열하여 승화시켜야 하므로 높은 에너지를 사용한다. 또한, 압출 시에 고온의 수지와 접촉하므로 증착 층에 균열이 발생할 수 있고 알루미늄 증착 필름의 경우 투명성이 떨어지는 단점이 있다.

[†]주저자(e-mail : suhong@hanbat.ac.kr)

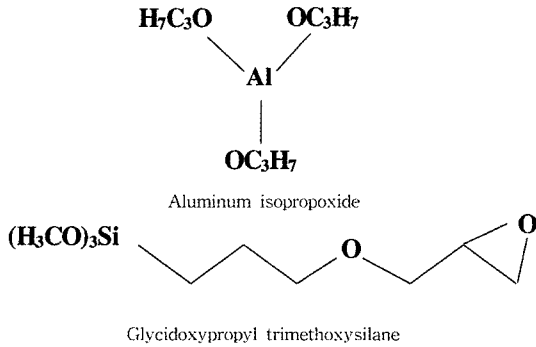


Fig. 1. Structures of chemicals used in preparation of coating solutions.

이에 대한 대안으로 졸-겔 공정을 이용하여 코팅을 하는 방법이 있다. 졸-겔 공정은 비교적 간단하고 사용이 편리하며 저렴한 설비투자비가 소요되면서도 우수한 물성 및 차단특성을 갖는 코팅 박막을 얻을 수 있다는 장점이 있다[7]. 졸-겔 공정으로 코팅된 필름은 산소 등의 영향에 의해 부패되기 쉬운 식품, 음료, 약품, 의약품 등의 포장재나 진공 단열제로 응용 가능하다.

본 연구에서는 aluminum isopropoxide를 출발물질로 하여 alumina sol을 제조한 후 실란 커플링제를 첨가하여 코팅 용액을 제조하였다. 또한, 제조된 alumina sol 용액을 플라즈마로 표면 처리한 이축연신 폴리프로필렌(BOPP)에 코팅하여 복합 필름을 만들고 산소 투과 특성과 광 투과율을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

고분자 필름으로 순수한 BOPP 필름(두께 20 μm)과 플라즈마 처리한 BOPP 필름(두께 16 μm)를 사용하였다. 알루미늄 졸을 제조하기 위한 전구체로 aluminum isopropoxide (AIP, 98%, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, Aldrich)를 사용하였으며 무기물 전구체의 가수분해에는 증류수를 사용하였다. 반응 촉매로써 염산(HCl, 35.0%, Duksan Chemical)을 사용하였고, 코팅을 위한 현탁액은 상업용으로 제조된 실리카 현탁액(Ludox LS, Aldrich)을 사용하였다. 실란커플링제로서 glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$ 98%, Aldrich)을 사용하였으며, poly(vinyl alcohol) (PVA, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, Aldrich)을 유기 고분자로 사용하였다. 또한, 경화제로 ethylene diamine (EDA, $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, Aldrich)를 사용하였다. AIP와 GPTMS의 분자구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

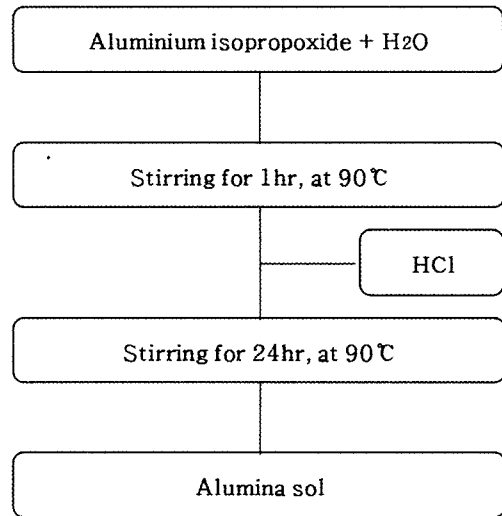


Fig. 2. Schematic diagram for synthesis of alumina sol.

2.2. 알루미늄 졸 합성

Aluminum isopropoxide (AIP)를 증류수와 1:100의 물 비로 혼합한 후 90°C에서 1시간 동안 가수분해를 실시하였다[8]. 이 용액에 염산을 첨가한 후 90°C에서 24시간 교반하여 투명하고 안정한 alumina sol을 제조하였다. 알루미늄 졸 제조공정의 간략한 모식도를 Fig. 2에 나타내었다.

2.3. 알루미늄 졸을 이용한 코팅용액 제조

제조된 알루미늄 졸 30 g에 표면개질을 위해 실란커플링제인 GPTMS 12 g (0.05 mol)을 첨가하고 60°C에서 4시간 교반하여 가수분해와 중축합반응을 유도시킨 후 상온으로 냉각하였다. 여기에 경화제인 ethylene diamine (EDA) 0.6 g을 첨가하고 1시간 동안 다시 교반하여 최종 코팅용액을 제조하였다. Fig. 3에 알루미늄 졸을 이용한 코팅용액 제조 공정의 간략한 모식도를 나타내었다.

2.4. 알루미늄 졸과 실리카 현탁액을 이용한 코팅용액 제조

실리카 현탁액인 Ludox와 에탄올과 물을 1:1:1 중량 비로 혼합하고 안정화제로써 염산을 소량 첨가하여 용액의 pH를 원하는 값으로 조절한 후 상온에서 30분 동안 교반하였다. 여기에 알루미늄 졸 30 g과 GPTMS 12 g (0.05 mol)을 첨가하고 60°C에서 4시간 동안 교반시킨 후 상온으로 냉각하였다. 여기에 경화제인 ethylene diamine (EDA) 0.6 g을 첨가하고 1시간 동안 다시 교반하

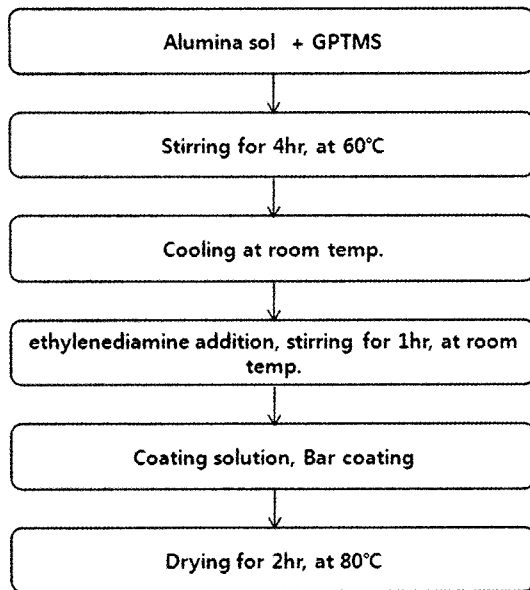


Fig. 3. Schematic diagram for surface modification of alumina sol and preparation of composite membranes.

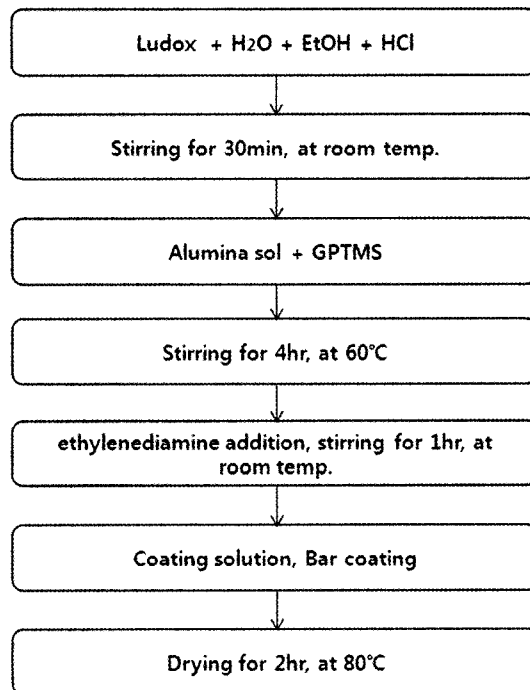


Fig. 4. Schematic diagram for preparation of coating solutions (containing alumina sol and Ludox) and composite membranes.

여 최종 코팅용액을 제조하였다. Fig. 4에 알루미늄 졸과 실리카 현탁액을 이용한 코팅용액 제조 공정의 간략한 모식도를 나타내었다.

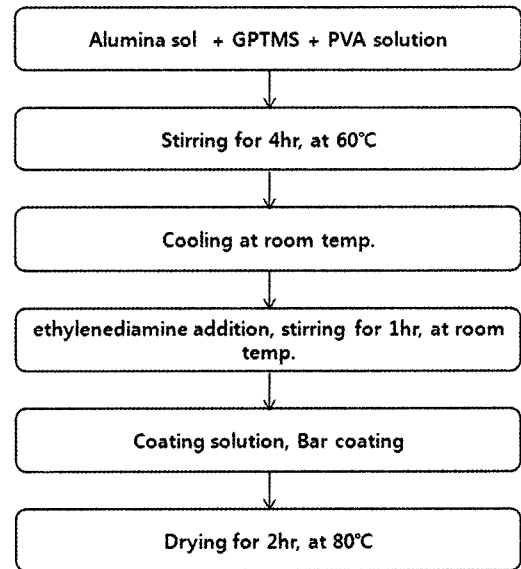


Fig. 5. Schematic diagram for preparation of coating solutions (containing alumina sol and PVA) and composite membranes.

2.5. 알루미늄 졸과 poly(vinyl alcohol)(PVA)를 이용한 코팅용액 제조

알루미늄 졸 30 g에 GPTMS 12 g (0.05 mol)과 25% PVA 수용액 10 g을 첨가한 후 60°C에서 4시간 동안 교반시킨 후 상온으로 냉각하였다. 여기에 경화제인 ethylene diamine (EDA) 0.6 g을 첨가하고 1시간 동안 다시 교반하여 최종 코팅용액을 제조하였다. Fig. 5에 알루미늄 졸과 PVA를 이용한 코팅용액 제조 공정의 간략한 모식도를 나타내었다.

2.6. BOPP에 알루미늄 졸 코팅

제조된 알루미늄 졸 용액을 bar coater (No. 12)를 사용하여 순수한 BOPP와 플라즈마 처리한 BOPP 표면에 코팅하였다. 용액을 코팅한 후 고분자 표면에 부착시키기 위하여 80°C에서 2시간 동안 열 경화를 시켰다.

2.7. 산소 투과도 측정

일본 Yanaco사의 기체 투과 장치(GTR-W30)에 Yanaco사의 GC를 on-line으로 연결하여서 코팅된 필름의 산소 투과도를 측정하였다. Column은 Yanaco사의 MS-5A를 사용하였고 detector는 TCD를 사용하였으며 carrier gas로는 헬륨을 사용하였다. 실험 조건은 35°C, 2기압에서 실시하였으며 일부 샘플의 경우에는 35~45°C 범위에서 온도를 변화시키면서 실험하였다.

Table 1. Composition of Coating Solutions

	Alumina sol (g)	GPTMS (g)	Ludox (g)	ETOH (g)	H ₂ O (g)	PVA solution (g)
AG1	30	7.1	-	-	-	-
AG2	30	12	-	-	-	-
AG3	30	16.5	-	-	-	-
AG4	40	12	-	-	-	-
AG5	50	12	-	-	-	-
ALG	30	12	10	10	10	-
LG	-	12	10	10	10	-
AGP	30	12	-	-	-	10

2.8. 광 투과율 측정

UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 파장 200~800 nm의 범위에서 광 투과율을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 gamma-AlOOH 형태의 boehmite의 형성은 알루미늄 알콕사이드의 가수분해온도가 80°C 이상일 때 형성된다고 알려져 있다[8]. 이렇게 합성한 boehmite를 methacrylate, epoxy 또는 vinyl 기를 갖고 있는 실란 커플링제와 inorganic network을 형성시켜 용매 중에 분산되도록 하였고 열 경화 과정 중에 2차적인 organic network 형성을 유도하여 보다 높은 표면 경도 및 산소 차단 특성을 갖도록 하였다. 본 연구에서 사용한 다양한 종류의 코팅 용액의 조성을 Table 1에 나타내었다. 이 용액을 순수한 BOPP와 플라즈마 처리된 BOPP 필름에 각각 코팅하고 35°C, 2기압에서 실시한 산소 투과 실험 결과를 Table 2에 나타내었다. 코팅을 하지 않은 BOPP의 경우에는 산소 투과도가 약 1.6 barrer 정도였다. 모든 경우에 있어서 플라즈마로 처리된 BOPP의 경우에 산소 투과도의 감소 정도가 컸다. 이는 BOPP를 플라즈마로 처리함으로써 알루미늄 졸과

의 접합이 향상되었기 때문으로 사료된다.

실란커플링제의 양이 산소 투과도에 미치는 영향을 연구하기 위해 다른 성분의 양은 고정시키고 실란커플링제인 GPTMS의 양을 0.03 mol (AG1), 0.05 mol (AG2), 0.07 mol (AG3)로 변화시키면서 코팅용액을 제조하고 순수한 BOPP에 코팅하여 기체 차단 필름을 제조한 후 산소 투과 실험을 실시하였다(Table 2). GPTMS의 양이 0.03 mol인 경우 산소 투과도는 0.69 barrer였으며 GPTMS의 양이 0.05 mol로 증가한 경우 0.49 barrer로 떨어졌으나 더 이상 첨가하여도 산소 투과도에 미치는 영향은 없었다.

알루미늄 졸의 첨가량 변화가 코팅 필름의 산소 투과도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 다른 성분의 양은 고정시키고 알루미늄 졸의 양을 각각 30 g (AG2), 40 g (AG4), 50 g (AG5)로 변화시키면서 코팅용액을 제조하고 플라즈마로 처리된 BOPP에 코팅하여 기체 차단 필름을 제조한 후 산소 투과 실험을 실시하였다(Table 2). 알루미늄 졸의 양이 30 g일 경우에 산소 투과도는 0.39 barrer였으며 알루미늄 졸의 양이 50 g로 증가한 경우에는 0.26 barrer로 30% 정도 떨어졌다.

다음에는 실리카 현탁액 첨가가 산소 투과도에 미치는 영향을 살펴보았다. 코팅 용액이 알루미늄 졸만 함유한 경우(AG2)에 비해서 실리카 현탁액을 함께 포함한 경우(ALG)에 순수한 BOPP와 플라즈마 처리된 BOPP 모두에서 산소 투과도가 감소했으며, 플라즈마 처리 BOPP의 경우에 약 30%로 감소 정도가 더 컸다. 그러나 알루미늄 졸을 포함하지 않고 실리카 졸(LG)만을 포함한 코팅 용액으로 코팅한 경우에는 알루미늄 졸을 함유한 코팅 용액(AG2)으로 코팅한 경우에 비해서 산소 투과도가 2배 정도 높았다. 따라서 실리카 현탁액만으로는 기체 차단 특성이 크지 않음을 알 수 있었다.

코팅 용액에 PVA를 첨가하여 최종 코팅 필름에 유연성을 제공함으로써 균열이 없는 우수한 산소차단 특성을 갖는 하이브리드 물질을 제조하려고 하였다. PVA가 포함되지 않은 경우(AG2)에 비해서 PVA가 포함된

Table 2. Oxygen Permeability of BOPP Films

	Uncoated	AG1	AG2	AG3	AG4	AG5	ALG	LG	AGP
Pure BOPP	1.57	0.69	0.49	0.51	-	-	0.45	1.1	-
Plasma-treated BOPP	1.62	-	0.39	-	0.30	0.26	0.26	-	0.31

(1) Experiments were performed at 35°C and 2 atm.

(2) 1 barrer = 1×10^{-10} (cm³ (STP)-cm/cm²-cmHg-s)

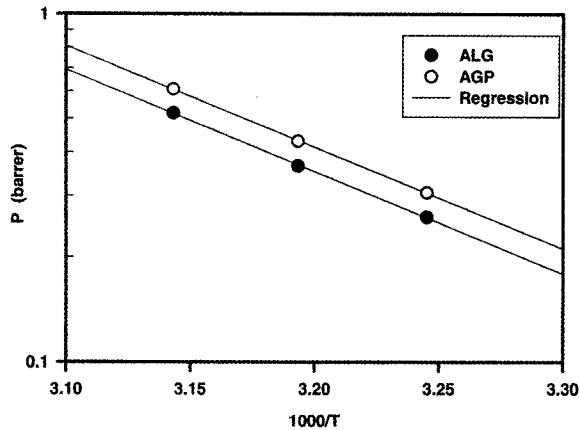


Fig. 6. Effect of temperature on oxygen permeability.

경우(AGP)는 0.31 barrer로 산소 투과도가 20% 정도 감소하였다.

산소 투과도에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위해 플라즈마로 처리된 BOPP에 AGP와 ALG 코팅 용액으로 각각 코팅하여 얻어진 필름에 대해 35~45°C의 범위에서 온도를 변화시키면서 산소 투과 실험을 실시하였다. 산소의 압력은 2기압이었으며 Fig. 6에 실험 결과를 나타내었다. 전형적인 Arrhenius 거동을 보여 온도가 증가할수록 투과도가 증가함을 알 수 있다. 전 온도 범위에 걸쳐서 AGP의 산소 투과도가 ALG의 산소투과도보다 20% 정도 높았다.

플라즈마 처리된 BOPP를 다양한 종류의 코팅 용액으로 코팅하여 얻어진 필름의 광 투과도를 Fig. 7에서 나타내었다. AG2, AGP, ALG의 산소 투과도는 0.26~0.39 barrer로 비슷하였으나 광 투과도는 BOPP > AG2 > AGP >> ALG 순이었다. ALG의 경우 산소 투과도는 0.26 barrer로 가장 낮았으나 광 투과도가 좋지 못하므로 투명도가 요구되는 곳에서는 사용하기가 어려워 보이며, 산소투과도와 광 투과도를 모두 고려할 때 AG series와 AGP가 가장 좋은 조성인 것으로 판단된다.

4. 결 론

순수한 BOPP와 플라즈마 처리된 BOPP 필름을 다양한 조성의 코팅용액을 사용하여 코팅하고 산소 투과도와 광 투과도를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 순수한 BOPP 필름을 사용하였을 경우에 비해 플라즈마로 처리된 BOPP의 경우에 산소 투과도의 감소 정도가 컸다. 이는 BOPP를 플라즈마로 처리함으로써 알루

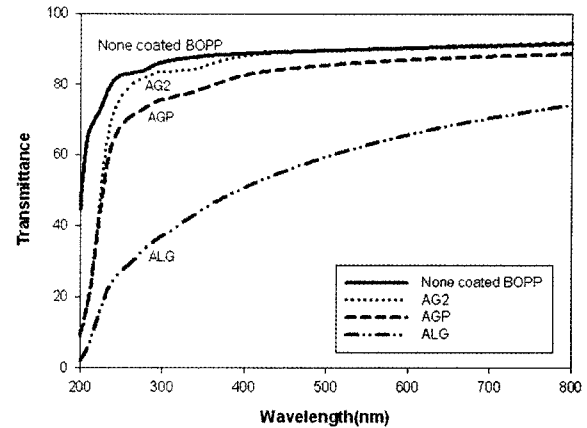


Fig. 7. Light transmittance of BOPP films.

미나 졸과의 접합이 향상된 때문인 것으로 사료된다.

2) 알루미나 졸의 양이 30 g에서 50 g로 증가하면 산소 투과도가 30% 정도 떨어졌다.

3) 실란커플링제인 GPTMS의 양이 0.03 mol에서 0.05 mol로 증가하면 산소 투과도가 30% 정도 감소하였으나 그 이후에는 변화가 없었다.

4) 알루미나 졸 코팅 용액에 실리카 현탁액을 포함한 경우 10~30% 정도 산소 투과도가 감소하였으나 실리카 현탁액만을 사용한 경우에는 기체 차단 특성이 좋지 못했다.

5) 코팅 용액에 PVA가 포함된 경우 산소 투과도가 20% 정도 감소하였다.

6) 산소 투과 실험과 광 투과도 실험 결과를 종합하면 AG series와 AGP가 가장 좋은 코팅 용액 조성인 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한밭대학교 교내연구비의 지원과 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업(건양대학교)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. K. Han and C. Y. Park, "식품 포장용 기능성 고분자 포장필름", *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 174 (2001).
2. J. S. Park, J. W. Rhim, B. G. Park, S. H. Kong, and S. Y. Nam, "Preparation and gas barrier properties of chitosan/clay nanocomposite film", *Membrane*

- Journal*, **15**, 247 (2005).
3. J. S. Park, J. W. Rhim, H. S. Goo, I. H. Kim, and S. Y. Nam, "Membrane application of polymer/layered silicate nanocomposites", *Membrane Journal*, **15**, 255 (2005).
 4. J. S. Park, J. W. Rhim, Y. S. Chung, Y. M. Lee, and S. Y. Nam, "Gas permeable properties of elastomer/clay nanocomposite membrane", *Membrane Journal*, **16**, 144 (2006).
 5. Y. Ko and S. U. Hong, "Permeation characteristics of air and water vapor through ABS/filler hybrid films", *Membrane Journal*, **18**, 256 (2008).
 6. Y. C. Kim and C. G. Park, "폴리에스터 필름의 포장재 활용", *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 197 (2001).
 7. K. Tadanaga, K. Iwashita, T. Minami, and N. Tohge, "Coating and water permeation properties of SiO₂ thin films prepared by the sol-gel method on nylon-6 substrates", *J. of Sol-Gel Sci. Technol.*, **6**, 107 (1996).
 8. K. C. Song and I. J. Chung, "Preparation of aluminum hydroxide gels by the sol-gel method", *Korean J. Chem. Eng.*, **7**, 81 (1990).