

ATR FT-IR과 pyro-GC/MS를 이용한 다층박막필름의 분석

박성일¹ · 이정현² · 이명천^{1†}

¹동국대학교 화학공학과, ²현대자동차연구소 재료분석팀
(2019년 09월 04일 접수, 2019년 09월 18일 수정, 2019년 09월 20일 채택)

Analysis of Multi-layered Thin Film Using ATR FT-IR and pyro-GC/MS

Sung Il Park¹, Jung-Hyun Lee² and Myung Cheon Lee^{1†}

¹Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Choong-gu, Pildong-ro 1-gil,
Seoul 04620, Korea

²Hyundai Automotive R&D Division, Material & Analysis Team, Hyundaiyeonguso-ro, Namyang-eup,
Hwanseong-si, Gyeonggi-do 18280, Korea

(Received September 04, 2019; Revised September 18, 2019; Accepted September 20, 2019)

요약: PET기재 필름 위에 코팅된 다층박막 필름의 층별성분을 ATR FT-IR과 Pyro GC/MS(Gas Chromatography/Mass Spectroscopy)를 이용하여 분석을 시도하였다. 필름의 단면은 액체질소에 담근 후 파괴시켜 얻었으며 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 이 결과 코팅층의 총 두께는 70 μ m였으며 3개의 층으로 관찰되었다. 각 층의 두께는 너무 얇기 때문에 표면층을 제외하고는 직접분석이 어려워 적절한 용매로서 각 층을 드러나게 한 후 ATR FT-IR과 pyro-GC/MS를 이용하여 분석을 시도하였다. 이 결과 3개 층은 공통적으로 우레탄-아크릴레이트 공중합체로 밝혀졌다. 또한 무기 혹은 금속성분의 첨가여부는 XPS와 SEM-EDAX를 이용하여 분석하였으며 도장층 ①에는 나노크기의 실리카 입자가 도장층 ②에서는 알루미늄 박편이 존재함을 알게 되었다.

Abstract: The material constitution of multi-layered thin film coated on the PET base film was analyzed using ATR FT-IR and pyro GC/MS combination. The cross section of the film was acquired by cracking the film after dipping in liquid nitrogen and was observed using optical microscope. Total thickness of the coated film was 70 μ m and three layers were observed. Since each layer were too thin to analyze directly except the surface layer, analyzable area of each layers were exposed by using a proper solvent and were investigated using ATR FT-IR and pyro GC/MS. Results shows that three layers were commonly consisted of urethane-acrylate copolymers. Also, inorganic and/or metal inclusions detected by XPS and SEM-EDAX were exhibited by nano size SiO₂ particles in layer① and aluminum flakes in layer②.

Keywords: Multi-layer, Coating, pyro-GC/MS, ATR FT-IR, Solvent

1. 서론

고분자 다층 필름은 단층 필름이 가질 수 없는 뛰어난 경도, 내구성, 신축성, 미관, 광학특성 등으로 인해 적용 분야는 매우 다양하며 그 사용량이 증가하고 있다. 이러한 다층 필름의 제조방법에는 복수의 소재를 한 번에 압출하여 중첩하는 방법인 공압출법(co-extrusion)과 압출 성형설비나 접착제를 이용해서 한 층씩 필름을 적층하는 라미네이트법(lamination), 그리고 IMD(In Mold Decoration) 공정 등이 있다. 도장의 경우도 단층으로 도

장하는 경우보다는 사물의 외관보호, 미관향상, 기능성 그리고 내구성 등을 위해 다층으로 제조하는 경우가 많은데 예를 들어 차량용 외, 내장재의 경우 프라이머 도장공정, 베이스 코트 도장공정, 클리어코트 도장공정 등과 같이 여러 차례의 도장 공정을 거쳐 제조된다[1-5]. 또 다른 예를 들면 음식용 패키징에 사용되는 필름의 경우도 대부분 다층박막필름으로 제조되는데 그 역할이 배리어, 접착, 프린팅, 표면보호 등의 역할로 다양하게 분류되고 있으며 층별 두께도 수 μ m에서 수 백 μ m까지 다양할 수 있다[6,7].

경우에 따라 미지 성분의 다층박막필름의 층별 성분 분석을 해야 하는 경우가 생기는데 일단 필름화가 된

[†] Corresponding author: Suk-Hun Sur (shsur@nate.com)

후에는 층별 분리가 쉽지 않기 때문에 많은 어려움을 겪는 것이 보통이다. 이 분야의 대부분의 연구는 수 나노 수준의 무기다층박막에 대한 것들이며 유기다층박막에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 그 이유는 나노 수준의 무기다층박막의 경우 오제전자분광(AES)기기나 X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS)기기와 같이 최외각 표면으로부터 수십 나노 수준까지는 깊이에 따른 성분 프로파일 분석이 가능한 기기들이 존재하지만 유기다층박막의 경우 전체두께가 일단 수 십 μm 이상이 되기 때문에 깊이에 따른 성분 프로파일 분석이 어려워진다. 유기다층박막을 깊이 수 십 μm 까지 분석할 수 있는 기기로는 비행시간형 2차이온질량분석법(TOF-SIMS)[8]이 가능할 수 있으나 특정 성분에 대한 분석은 가능하지만 미지 시료에 대해서는 깊이 들어갈수록 분해된 물질의 개수가 기하급수적으로 늘어나 분석이 어려워진다.

따라서 유기 다층박막필름을 분석하기 위해서는 용매를 이용하여 층별로 벗겨가면서 층별 분석을 하든가 아니면 필름의 단면을 층별로 분석하는 방법이 사용될 수 있다[9-12]. 용매를 이용하는 방법은 해당 물질을 적절한 수준으로 용해시킬 수 있는 용매를 찾는 것이 중요하며 필름의 단면을 분석하는 방법은 최소 수 μm 의 영역을 분석할 수 있는 기기를 이용하여야 한다. 수 μm 영역의 분석은 micro FT-IR이나 Raman Spectroscopy가 이용될 수 있음이, 1 mm 이상 정도의 영역은 ATR FT-IR이 분석이 가능함이 알려져 있다.

본 연구에서 분석하고자 하는 다층박막필름시료는 모든 층이 노출되는 단면을 얻기는 하였으나 층별분석을 보다 심도 있게 하기 위해 용매를 이용하여 층을 분리해 가며 분석하는 방법을 선택하였다. 광학 현미경을 이용하여 필름의 단면을 관찰하였고 층의 총 개수를 확인하였다[13]. 확인된 층을 바탕으로 용해도상수가 서로 다른 5종의 유기용매를 사용하여 각각의 층을 분리하였다. 분리된 필름을 가지고 ATR FT-IR 분석을 실시하였고, 이를 확인하기 위해 pyro-GC/MS 기기를 이용하여 개별 필름의 성분 분석을 추가로 실시하였다. pyro-GC/MS는 0.1 mg의 적은 양으로도 용매에 녹이기 힘든 고분자, 가교된 고분자, 공중합체 또는 고분자 블렌드로 이루어진 필름을 분석할 수 있는 장점을 지니고 있다. 따라서 pyro-GC/MS로 Natural/Synthetic Laquer의 성분을 분석하거나 미지의 플라스틱의 성분들을 분석한 많은 예가 보고되고 있다[14-21]. 유기성분 분석 외에 무기/금속 첨가물 성분을 확인하기 위해 XPS로 1차적인 무기/금속 원소를 확인하였으며 Scanning Electron Microscope (SEM)을 이용하여 필름 내 입자의 형태를 파악하였다. 또한 SEM을 찍은 해당 면적에 대하여 Energy Dispersive Spectroscopy (EDAX)로 측정하여 무

기/금속 성분의 상대적인 질량비율을 계산하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

시료의 층을 제거하기 위해 사용한 용매는 총 5종을 사용하였다. 사용한 용매는 N,N-Dimethylformamide (DMF), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), Acetone, Dichloromethane (DCM), Chloroform이며 Sigma-Aldrich에서 시약급으로 구매하였다. 다층 도장 필름은 업체로부터 제공 받았다.

2.2. 다층 필름의 전체 층의 개수 확인

시료를 1 cm × 1 cm 크기로 절단하고 플라스틱 튜브에 넣었다. 튜브를 액화 질소 용기에 하루 동안 담근 후 시료를 꺼내어 물리적인 힘으로 파단시켜 파단면이 드러나도록 하였다[22]. 파단면을 X200 배율로 광학현미경을 이용하여 관찰하여 필름단면에 드러난 층의 개수와 두께를 파악하였다.

2.3. 유기용매를 이용한 시료의 전처리

성분 구성이 알려지지 않은 필름 각 층을 드러내내기 위해 사용한 용매의 종류와 용해도계수를 아래의 Table 1에 나타내었다. 시료의 층별 구성성분은 모르는 상태이기 때문에 용매의 선정은 Table 1에 나타난 바와 같이 용해도계수 값이 다양하게 분포되도록 선정하였다. 최외곽층부터 시작하여 용매의 종류를 바꾸어가며 한 층씩 일정면적을 제거하였으며 이 결과 DMC는 도장층 ①과 도장층 ②, 그리고 기재필름을 분리하였으며 NMP로는 도장층 ②와 도장층 ③을 분리하였다.

2.4. 다층필름 내 층별 물질 분석

용매를 이용하여 층별로 일정 면적을 드러내게 하였으며 드러난 부분을 ATR FT-IR을 이용하여 측정된 후 성분분석을 시도하였다. ATR FT-IR측정은 진공 조건에서 측정하였다. ATR결정은 직경 약 1 mm의 원판형태이며 이를 이용하여 시료의 표면을 측정하기 위해 시

Table 1. The kinds and solubility parameters of five different solvents

	Solvent	Solubility parameter (MPa ^{1/2})
1	DMF	24.90
2	NMP	22.96
3	DCM	20.20
4	Acetone	19.70
5	Chloroform	19.00

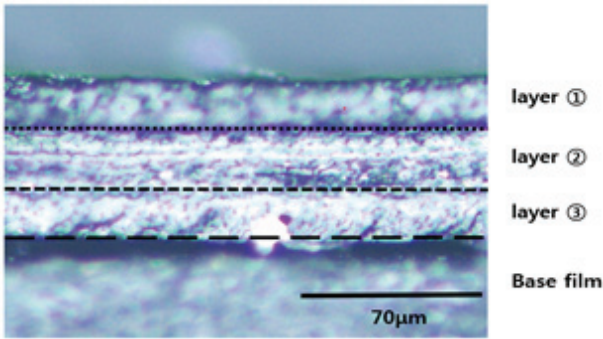


Figure 1. Optical microscopic image of thin film cross section area (X200).

료의 측정 부분은 최소 직경 1 mm 이상이 되도록 하였다. 고분자 공중합체와 같은 복잡한 구조의 경우 FT-IR로는 정확한 물질 분석이 어렵다. 이를 위해 추가로 pyro-GC/MS를 이용하여 물질분석을 실시하였으며 두 분석기기의 측정결과를 상호비교분석 함으로써 정확한 물질분석이 이루어지도록 하였다.

2.5. 각 층에 존재하는 무기/금속 화합물 분석

개별 층 내 존재하는 무기 화합물의 존재를 파악하기 위해 XPS (Veresprobe II, ESCA)을 이용하여 분석하였다. 표면에 조사될 X-ray의 에너지 광원으로로서 Al K α 를 이용하였다. 측정에서 나온 스펙트럼을 분석하여 예상되는 무기/금속 첨가제의 종류를 분석하였다.

무기/금속 첨가제의 형태를 관찰하기 위해 SEM (HITACHI-S-3000N, HITACHI INSTRUMENTS사)를 사용하였다. 층의 표면을 백금으로 코팅하였으며 배율은 X800~X80,000 사이로 조정하면서 입자의 형태를 관찰하였다. 그리고 SEM으로 찍은 영역 내 무기 화합물의 존재를 검증하기 위해 EDAX (HITACHI-S-3000N, HITACHI INSTRUMENTS사)를 이용하였다. 결과 스펙트럼 그래프로부터 존재하는 무기/금속 원소 종류를 파악하고 피크 면적으로부터 무기 원소의 상대적인 질량 비율 값을 얻었다.

3. 결론 및 고찰

3.1. 다층필름의 파단면 관찰

Fig. 1은 액체질소를 이용하여 절단시킨 시료의 절단면을 광학현미경을 이용하여 관찰한 모습이다. 이 사진에서 보면 점선을 따라 필름의 층 구분이 확인되었으며 전체 층의 개수는 베이스필름을 포함하여 총 4개의 층이 존재하고 있음을 확인하였다. 베이스 필름을 제외한다면 도장층 전체의 두께는 약 70 μ m, 각 층의 두께는 도장층 ①이 약 20 μ m, 도장층 ②가 약 30 μ m, 도장

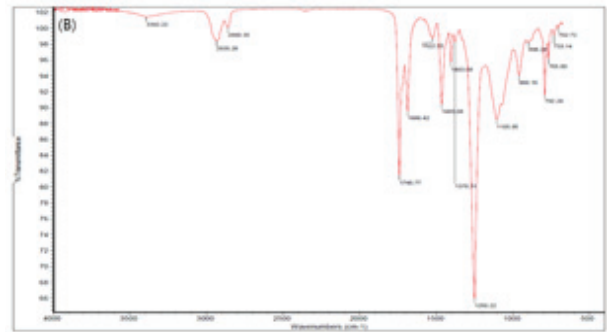


Figure 2. ATR FT-IR spectrum of the layer ①.

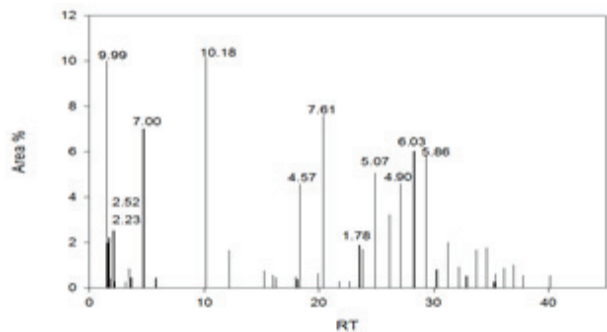


Figure 3. Pyro-GC/MS chromatogram of the layer ①.

층 ③이 약 20 μ m 정도로 측정되었다.

3.2. 도장층 ①

3.2.1. ATR FT-IR 측정

Fig. 2는 시료의 도장층 ① 영역에 대하여 ATR FT-IR로 측정된 결과이다. 3,392, 2,400, 1,741, 1,666, 1,522, 1,250, 1,100 cm^{-1} 에서 각각 N-H, NCO, C=O, C=C, N-H deformation, C-O-C stretching, C-N stretching 피크가 관찰되었다. FT-IR 라이브러리와 비교해 보면 도장층 ①을 이루고 있는 물질은 우레탄-아크릴레이트 공중합체일 것으로 판단된다[23,24].

3.2.2. Pyro-GC/MS 측정

Fig. 3에는 도장층 ① 영역에 대하여 pyro-GC/MS로 측정하여 검출된 분해 성분들을 측정시간대비 피크 면적 비율로 나타내었으며 Table 2에는 도장층 ① 영역에 대하여 pyro-GC/MS에서 검출된 주요 성분들을 정리하였다. 분석 결과 hydroxyl group monomer가 두 가지 검출되었으며 isocyanate와 반응이 가능한 diol group monomer 두 종류가, 링구조를 포함하는 cyclohexyl methacrylate와 allylcyclohexane monomer가 그리고 isocyanate는 hexamethylene 1,6-diisocyanate가 검출되었다. acryl성분이 있음을 증명해주는 물질로는 butyl

Table 2. Peak analysis results of Pyro-GC/MS chromatogram for layer ①

Retention time (min)	Area %	Library
1.73	1.97	Vinylacetamide
2.11	2.52	1,5-Hexadiene
2.17	0.29	Butyl ethylene
10.15	10.18	5-Hexen-1-ol
15.19	0.77	Isobutyl methacrylate
18.32	4.57	1,5-Pentanediol
20.37	7.61	1,6-Hexanediol
23.82	1.70	Hexamethylene 1,6-diisocyanate
24.87	5.07	9-Decen-1-ol
28.25	4.90	3-Butenoic acid,
28.28	6.03	Cyclohexyl methacrylate
29.35	5.86	allylcyclohexane monomer

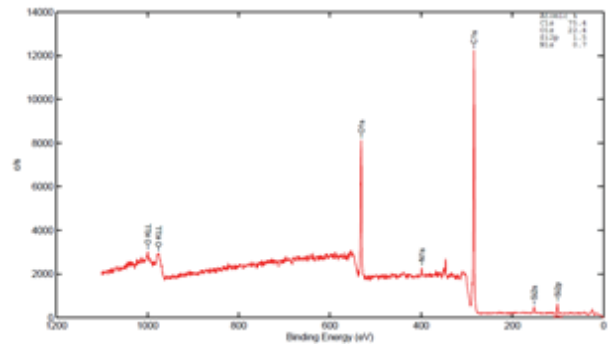
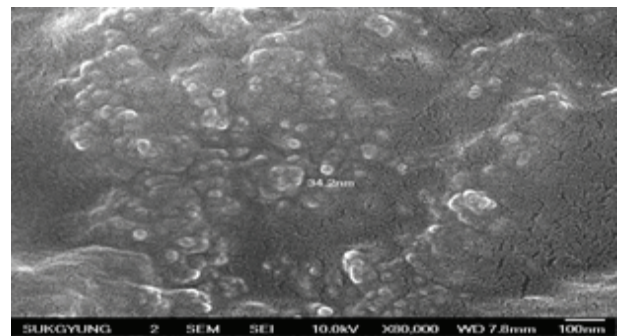
ethylene, isobutyl methacrylate, 3-butenic acid, cyclohexyl methacrylate 등이 검출되었다. 이러한 성분들의 구성으로 볼 때, 도장층 ①영역은 우선 urethane-acrylate 공중합체임이 다시 증명되었으며 IR스펙트럼에 비해 더욱 상세한 정보를 제공해주고 있다.

중합에 사용한 isocyanate는 hexamethylene 1,6-diisocyanate 임을 알 수 있으며 isocyanate와의 반응을 위한 diol의 경우 1,5-pentanediol과 1,6-hexanediol의 혼합물일 것으로 예측된다. 사용된 아크릴의 경우 cyclohexyl methacrylate 단량체가 검출되었는데 이것은 MMA(methyl methacrylate) 단량체와 링구조화된 hexadiene 단량체와의 결합으로 형성된 것으로 판단된다. 아크릴계단량체로는 MMA와 BA(butyl acrylate)와 AA(acrylic acid)가 사용된 것으로 예측된다. 5-hexen-1-ol과 9-decen-1-ol은 아크릴계 단량체와 주쇄로 연결되고 측쇄에 하이드록시기를 가짐으로 diisocyanate와의 결합을 통하여 표면을 좀 더 단단하게 만들기 위한 가교결합제로 사용된 것으로 예상된다.

3.2.3. XPS 측정

Fig. 4는 도장층 ①영역 표면을 XPS로 측정하여 결합 에너지(Binding energy) 대비 검출된 성분 원소들의 피크 세기를 나타낸 그래프이다.

101.26eV에서 Si 원소의 2p 전자, 532eV에서 O 원소의 1s 전자 피크의 세기가 각각 3,140, 857c/s로 측정되었다. 앞서 보고된 문헌에서는 SiO₂화합물의 O 1s 전자의 피크가 비슷한 Binding energy 값인 532eV에서 검출되었다고 보고된 바 있다[25]. 이를 근거로 도장층 ①영역에서는 실리콘 무기 화합물이 존재할 가능성이

**Figure 4.** XPS spectrum of layer ①.**Figure 5.** SEM microphotograph of the layer ① (X80,000).

있고 필름 내부에 SiO₂형태로 있을 것으로 예상되었으며 이를 증명하기 위해 SEM-EDAX 측정을 실시하였다.

3.2.4. SEM-EDAX 측정

도장층 ① 영역에 존재할 가능성이 있는 무기화합물의 형태를 관찰하고 성분을 분석하기 위해 SEM-EDAX를 이용하여 측정하였다. Fig. 5는 도장층 ① 영역 표면을 SEM으로 관찰하여 측정한 사진이며 배율은 X80,000로 설정하였다. 표면에서 많은 수의 입자가 관찰되었으며 입자들이 산재해있는 모습으로 존재하였다. 입자의 직경은 약 20~40 nm수준으로 측정되었다.

Fig. 6는 Fig. 5의 해당 영역에 EDAX를 측정 후 검출된 성분 원소들의 피크 세기를 그래프로 나타낸 것이며 Table 3은 해당 원소 피크 세기를 질량비율로 환산해 나타낸 것이다.

앞선 XPS 측정 결과와 같이 Si 원소가 검출되었으며 Si 원소에 대한 질량 비율은 10.48%로 측정이 되었다. 이를 토대로 도장층 ① 내부에 실리콘 무기 화합물이 존재하고 있으며 입자(bead)형태로 존재하고 있을 것으로 판단된다. 일반적인 도장 필름들 중에서 최외곽에 존재하는 도장 필름은 내산성, 내스크래치성과 같은 물리화학적 특성을 요구한다. 내스크래치성을 향상시키기 위해 여러 방법들이 존재하는데 그 중 한 방법이 나

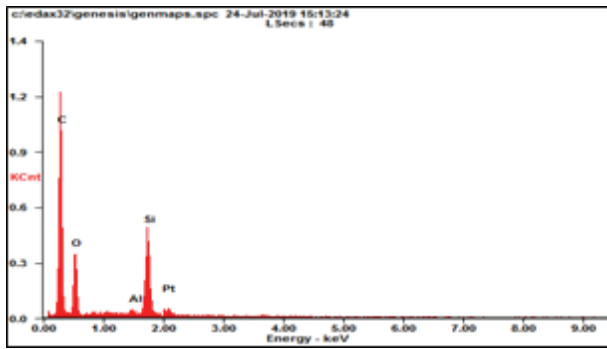


Figure 6. EDAX spectrum of the layer ①.

Table 3. The weight ratio of each element measured by EDAX for layer ①

	Element	Wt%
1	C	60.05
2	O	25.66
3	Al	00.44
4	Si	10.48

노 크기의 무기 입자를 첨가하여 고분자 수지에 적절히 분산시키는 것이다[26]. 도장층 ① 영역에 존재하는 실리콘 무기 화합물은 이러한 최 외곽 도장 필름에 요구되는 물리화학적 특성을 만족시키기 위해 첨가되었을 것으로 예상된다.

3.3. 도장층 ③

3.3.1. ATR FT-IR 측정

Fig. 7에는 도장층 ③ 영역에 대하여 ATR FT-IR 모드로 측정된 결과이다. 3,393, 1,731, 1,686, 1,522, 1,464, 1,245, 1,150 cm^{-1} 에서 각각 N-H, C=O, C=C, N-H deformation, C-H stretching, C-O-C stretching, C-N stretching 피크가 관찰되었다. 이러한 스펙트럼은 FT-IR 라이브러리 그리고 도장층 ①의 IR 스펙트럼과 비교해 보면 우레탄-아크릴레이트 공중합 물질로 예상된다 [23,24].

3.3.2. Pyro-GC/MS 측정

Fig. 8에는 도장층 ③ 영역에 대하여 Pyro-GC/MS로 측정하여 검출된 분해 성분들을 측정 시간대별 피크 면적 비율로 나타내었으며 Table 4에는 도장층 ③ 영역에 대하여 Pyro-GC/MS에서 검출된 주요 성분들을 정리하였다. 분석 결과 아크릴계로는 methyl methacrylate, butyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-ethyl hexyl acrylate, isobornyl acrylate 등이 포함됨을 보이고 있다.

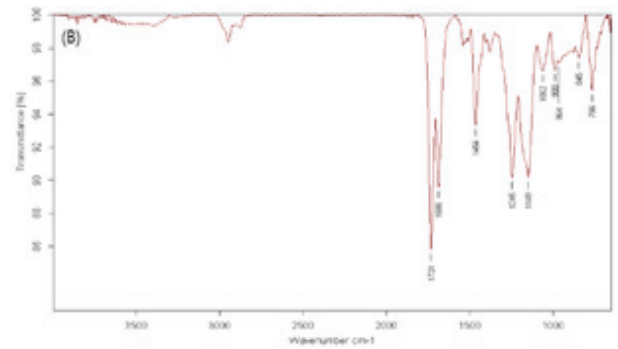


Figure 7. ATR FT-IR spectrum of the layer ③.

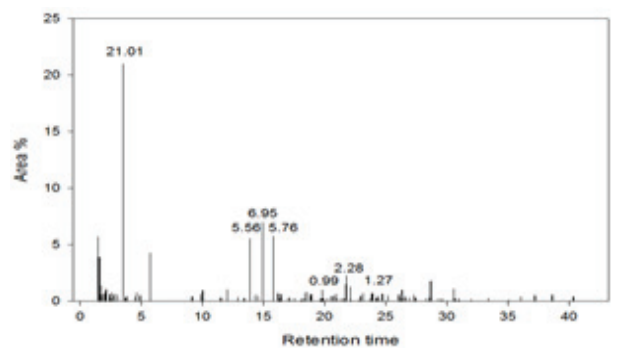


Figure 8. Pyro-GC/MS chromatogram of the layer ③.

Table 4. Peak analysis results of pyro-GC/MS chromatogram for layer ③

Retention time (min)	Area %	Library
3.50	21.01	Methyl methacrylate
13.89	5.56	Camphene
14.92	6.95	Butyl acrylate
15.79	5.76	2-Hydroxyethyl methacrylate
16.44	0.62	1,5-Pentanediol
19.81	0.99	2-Ethylhexyl acrylate
21.79	2.28	Hexamethylene 1,6-diisocyanate-
22.08	1.27	Isobornyl acrylate

또한 hexamethylene 1,6-diisocyanate 성분과 1,5-pentanediol 이 검출된 것으로 미루어 우레탄성분이 있음이 예측되었다. 도장층 ③ 영역은 가교결합을 부여하기 위해 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)를 사용하여 이 물질이 가지고 있는 hydroxyl group과 hexamethylene 1,6-diisocyanate과의 반응을 유도했을 것으로 예상된다.

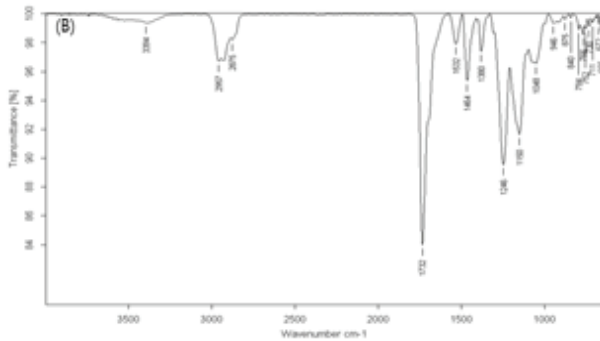


Figure 9. FT-IR ATR spectrum of the layer ②.

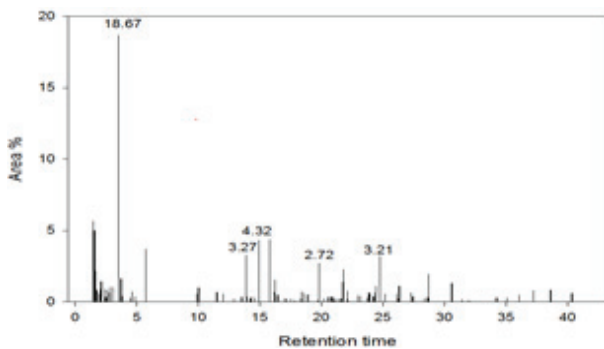


Figure 10. Pyro-GC/MS chromatogram of the layer ② and layer ③.

3.4. 도장층 ②

3.4.1. ATR FT-IR 측정

Fig. 9은 도장층 ②영역에 대하여 ATR FT-IR 스펙트럼 모습이다. 3,394, 1,732, 1,532, 1,464, 1,246, 1,150 cm^{-1} 에서 각각 N-H, C=O, N-H deformation, C-H stretching, C-O-C stretching, C-N stretching 피크가 관찰되었다. 이 스펙트럼은 FT-IR 라이브러리, 그리고 도장층 ①과 도장층 ③의 IR 스펙트럼과 비교하여 우레탄-아크릴레이트계 물질일 것으로 예상된다[27]. 앞선 두 도장층과 매우 유사한 스펙트럼을 보이고 있으나 사용된 아크릴의 종류 그리고 diisocyanate의 종류는 다를 것으로 예상된다.

3.4.2. Pyro-GC/MS 측정

Fig. 10은 도장층 ② 혼합물에 대한 Pyro-GC/MS로 측정하여 나온 성분 단량체들을 측정 시간대비 피크면적 비율로 나타낸 그래프이다.

Table 5에는 도장층 ②영역에 대하여 Pyro-GC/MS에서 검출된 성분들을 정리하였다. 분석 결과 아크릴계 단량체인 methyl methacrylate가 검출되었으며 다른 아크릴계 단량체인 butyl acrylate와 isooctyl acrylate가 포함됨을 보이고 있다. 또한 hexamethylene diisocyanate 성분과 Isophorone diisocyanate 성분이 동시에 검출되어

Table 5. Peak analysis results of pyro-GC/MS chromatogram for layer ②

Retention time (min)	Area %	Library
1.75	0.76	2-Methylbutadiene
2.04	0.87	1,5-Hexadiene
2.47	0.33	3-Butenyl alcohol
2.57	0.82	Methallyl alcohol
3.49	18.67	Methyl methacrylate
13.88	3.27	Camphene
13.94	0.35	1,4-Butanediol
14.90	4.32	Butyl acrylate
16.44	0.49	1,5-Pentanediol
18.39	0.71	1,6-Hexanediol
19.81	2.72	Isooctyl acrylate
21.79	2.28	Hexamethylene-diisocyanate
24.43	4.32	Isophorone diisocyanate

두 가지 isocyanate가 사용된 것으로 보인다. 1,4-butanediol, 1,5-Pentanediol, 1,6-hexanediol이 검출된 것으로 미루어 우레탄성분이 있음이 예측되었다. 한편 3-butenyl alcohol 과 methallyl alcohol이 검출되었는데 이 두 물질은 아크릴단량체와 주쇄로서 공중합을 이루고 diisocyanate와는 측쇄를 통해 가교결합을 형성하는 용도로 사용되었을 것으로 판단된다.

3.4.3. XPS 측정

아래의 Fig. 11은 도장층 ②영역 표면을 XPS로 측정하여 Binding Energy 대비 검출된 성분 원소들의 피크 세기를 나타낸 그래프이다.

100.8eV, 117.6eV Si 원소의 2p 전자, Al 원소의 1s 전자가 검출되었으며 그 세기는 각각 780, 347.5c/s이다. 531.2eV에서 O 원소의 1s 전자 피크의 세기가 각각 3140로 측정이 되었다. 앞서 보고된 문헌에서는 Al_2O_3 화합물의 O 1s 전자의 피크가 비슷한 Binding Energy 값인 531.2eV에서 검출되었다고 보고된 바 있다[28]. 이를 근거로 도장층 ②영역에서는 실리콘 또는 알루미늄 무기 화합물이 최소 1종류 이상 존재할 가능성이 있을 것으로 예상된다.

3.4.4. SEM-EDAX 측정

도장층 ②영역에 존재할 가능성이 있는 무기화합물을 다시 한 번 검증하기 위해 SEM-EDAX를 이용하여 측정하였다. Fig. 12는 도장층 ②영역 표면을 SEM으로 관찰하여 측정한 사진이며 배율은 X800로 설정하였다. 표면에서 많은 수의 불규칙한 입자(flake)들이 관찰되었

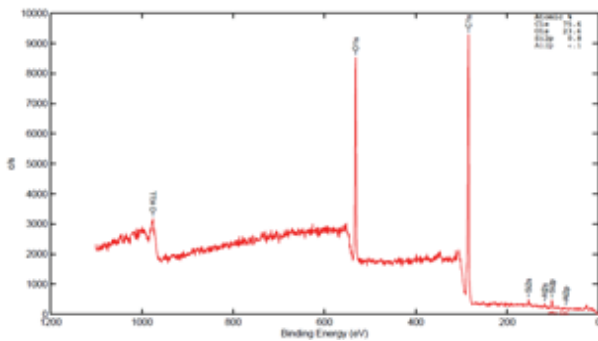


Figure 11. XPS spectrum of layer ②.

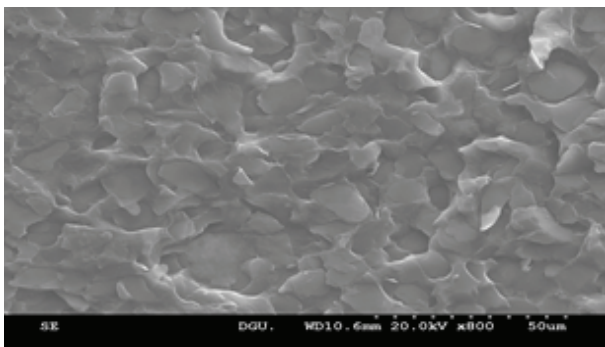


Figure 12. SEM microphotograph of the layer ②. (X800).

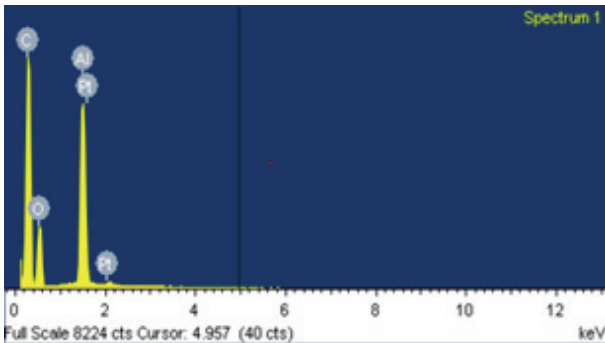


Figure 13. EDAX spectrum of the layer ②.

으며 입자들이 서로 포개어진 상태로 쌓여 있는 모습으로 존재하였다. 입자의 직경은 약 15-20 μm 수준으로 측정되었다.

Fig. 13은 Fig. 12의 해당 영역에 EDAX 측정 후 검출된 성분 원소들의 피크 세기를 그래프로 나타낸 것이며 Table 6은 해당 원소 피크 세기를 질량비율로 환산해 나타낸 것이다.

앞선 XPS 측정 결과와는 다르게 Al 원소만 검출되었으며 Si 원소는 검출되지 않았다. Al 원소의 질량 비율은 8.81%로 측정이 되었다. 이를 토대로 도장층 ②영역 필

Table 6. The weight ratio of each element measured by EDAX for layer ②

	Element	Wt%
1	C	61.46
2	O	29.24
3	Al	8.81
4	Pt	0.48

름 내부에 알루미늄 무기 화합물이 존재하고 있으며 불규칙한 입자(flake)형태로 존재하고 있을 가능성이 매우 높아졌다고 예상된다. 도장층에 들어가는 알루미늄 성분은 필름의 외관평가에 영향을 끼치기 때문에 입자 형태 선정은 매우 중요하다는 것이 앞선 문헌에 보고된 바 있다[6]. Fig. 11에 첨가되어있는 알루미늄 입자는 불규칙한 혈소판 모양의 flake 타입의 성분인 것으로 관찰되었다. Flake 타입의 알루미늄 성분은 필름의 인장력을 향상시켜 도장 과정에서 발생할 수 있는 필름의 손상으로부터 보호하는 것으로 알려져 있는데 도장층 ②영역은 flake 타입의 알루미늄 성분으로 인해 가공 중 발생할 수 있는 손상으로부터 필름의 품질을 지키는 목적으로 사용되었을 것이라 판단된다.

3.5. 분석결과 종합

모든 도장층에 대한 분석결과를 종합하면 다음의 Table 7과 같다. 모든 층이 비슷한 성분으로 이루어져 있어 층과 층 사이의 결합력이 좋아 별도의 접착층이 사용되지 않은 것으로 예상된다.

4. 결론

성분이 알려지지 않은 미지의 유기 다층박막시료에 대해 구성성분 분석을 시도하였다. 총 두께 70 μm 층에 대해 수직으로 깊이에 따른 성분분포 분석을 시행한다는 것은 매우 어려운 기술이며 시료의 단면에 대해 분석기기를 직접 접촉하여 분석하기에는 층별 두께가 너무 얇아 분석기기의 분석범위 한계에 못 미치는 문제가 있었다. 또한 시료는 용매에 녹지 않아 샘플링에 성공한다 해도 용매에 녹여 분석하는 방법을 적용하기 어려운 문제가 있었다. 이러한 상황에서 우선 시료의 단면 모습을 통해 층의 개수와 층별 두께를 파악한 후 5종의 다양한 용매를 사용하여 표면에서부터 층을 마찰을 통해 벗겨낸 후 드러난 층의 표면에 대해 ATR FT-IR과 pyro-GC/MS 분석을 시도하였다. ATR FT-IR은 최소직경 1 mm의 영역만 확보하여도 분석이 가능한 기기이며 pyro-GC/MS는 0.1~0.2 mg 정도 적은 양의 시료를 용매에 녹이지 않고 직접 열분해시켜 분석이 가능한 기기이다. 따라서 이 두 가지 기기의 조합으로 시료의 유기

Table 7. Results of analysis for the total layers

Layer	acrylics	isocyanate	diol	hydroxy	Inorganic
Layer①	MMA, BA, AA	HMDI	1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol	5-hexen-1-ol, 9-decen-1-ol	SiO ₂
Layer②	MMA, BA, isooctyl acrylate	HMDI, IPDI	1,4-butanediol, 1,5-Pentanediol, 1,6-hexanediol	3-butenyl alcohol, methallyl alcohol	Al flake
Layer③	MMA, BA, HEMA, 2-EHA, isobornyl acrylate	HMDI	1,5-Pentanediol	HEMA	

성분 분석을 성공적으로 할 수 있었다. 또한 무기/금속 첨가제 분석을 위해서 XPS와 SEM-EDAX 분석을 추가로 실시하였다. 시험 및 분석 결과 층은 베이스필름 위에 모두 3개 층이었으며 공통적으로는 우레탄-아크릴레이트 공중합체였으며 diisocyanate, diol, hydroxyl, acryl의 조합으로 중합한 물질임을 알 수 있었으며 hydroxyl group 포함물질은 가교결합을 유도하기 위해 사용한 물질임을 알게 되었다. 또한 도장층 ①에는 실리카 입자가 도장층 ②에는 Al 박편이 포함되어 있음을 알게 되었다.

References

1. S.K. Kim, M.K. Kim, *Korean Soc. Mech. Eng.*, 1730-1740 (2005)
2. B.G. Kim, G.H. Park, Y.H. Lee, S.M. Noh, J.W. Lee, S.K. Park, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 670-675 (2010)
3. C.B. You, *Transactions of KSAE*, **19**, 32-37 (2011)
4. J.W. Lee, U.R. Cho, *Elastomers and Composites*, **48**, 167-171 (2013)
5. J.W. Lee, M.C. Li, U. R. Cho, *Elastomers and Composites*, **49**, 160-166 (2014)
6. M.J. Lim, D.W. Kim, J.C. Seol, *Korean Journal of Packaging Science & Technology*, **23**, 9-15 (2017)
7. A. Mieth, E. Hoekstra, C. Simoneau, *European Commission JRC Technical Reports*, 2-69 (2016)
8. C. Zhou, et al., Determination of chemical composition in multilayer polymer film using TOF-SIMS, *Analyt. Methods*, **10**, 2444-2449 (2018)
9. N. Everall, *Appl. Spectrosc.*, **54**, 1515-1520 (2000).
10. P. Guillory, T. Deschaines, P. Henson, *Mater. Today*, **12**, 38-39 (2009)
11. E. Widjaja, M. Garland, *Mater. Today*, **14**, 114-117 (2011)
12. M. Zou, R. Brüll, B. Barton, G. Geertz, *Analyst*, (2019)
13. Burmester, *Archaeometry*, **25**, 45-58 (1983)
14. Niimura N., Miyakoshi T., Onodera J., Higuchi T., *Chem. Soc. Jpn*, **9**, 724-729 (1995)
15. Niimura N., Miyakoshi T., Onodera J., Higuchi T., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **37**, 199-209 (1996)
16. Niimura N., Miyakoshi T., Onodera J., Higuchi T., *Rapid Commun. Mass Spectrom*, **10**, 1719-1724 (1996)
17. Herreraa M., Matuschek G., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, 35-42 (2003)
18. Niimura N., Miyakoshi T., *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn*, **51**, 439-457 (2003)
19. Lu R., Kamiya Y., Miyakoshi T., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 172-179 (2007)
20. M.A. Mohd, "Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications", BoD-Books on Demand, (2012)
21. X.M. Ma, R. Lu, T. Miyakoshi, *Polymers*, **6**, 132-144 (2014)
22. 삼성중합화학주식회사, 유현식, Korea patent, 10-2000-0054452 (2010)
23. E. Foy, J.B. Farrell, C.L. Higginbotham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 217-227 (2008)
24. PPG Industries Ohio Inc, US patent, 7,732,555 B2 (2010)
25. Finster J., *Surf. Interface Anal.*, **12**, 309 (1988)
26. J.C. Kim, Y.I. Park, S.H. Lee, S. M. Noh, *Polym. Sci. Technol.*, **26**, 523-528 (2018)
27. Y.P. Wu, C.Y. Zhu, Y.H. Lin, Z. Yan, H. Yang, C.L. Zhou, A. Singh, *Materials Science Forum*, **814**, 262-267 (2015)
28. Shalvoy, R.B., Davis, B.H., Reucroft, P.J., *Surf. Interface Anal.*, **2**, 12 (1980)