

실리콘 코팅을 이용한 poly(ethylene naphthalate) 고온용 방열 필름의 제조

이 수[†] · 나차수

창원대학교 화공시스템공학과
(2007년 2월 3일 접수 ; 2007년 6월 4일 채택)

Preparation of Poly(ethylene naphthalate) Film Coated with Silicones for High Temperature Insulator

Soo Lee[†] · Cha Soo Na

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, 641-773, Korea

(Received Feb. 3, 2007 ; Accepted June 4, 2007)

Abstract : The surface of poly(ethylene naphthalate) film applicable to high temperature insulator for convection microwave oven was modified with silicone coating solutions in the presence of silane crosslinking agent. The structure and properties of the PEN films were investigated by using Fourier transform IR spectroscopy, viscometry, microscopy, and tensile tests. The experimental results showed that the coating with silicone enhanced thermal stability up to 200°C, and slightly lowered the tensile strength and elongation of the PEN films. Judging from dimensional stability results the silicone coated PEN films can not be used for higher temperature insulator above 230°C. Serious dimensional contraction of films was obtained during heat treatment at 250°C even for 1h. However, the surface of those films still have same chemical structure of silicones. Therefore, If we use PEN film prestretched at 230°C as base one it will be possible to prepare a high temperature insulator up to 230°C.

Conclusively, a silicone coated PEN film can be suitable for the application to convection microwave oven door insulator at high temperature up to 230°C.

Keywords : Poly(ethylene naphthalate), silicones, high temperature insulation

1. 서론

고내열 convection형 전자렌지의 수요는 일반 저온용 전자렌지에 비해 수요가 점차 증가하고 있으며, 고객의 측면에서 볼 때 전자렌

지의 기능이 종전에는 대우는 기능 정도로 사용했으나, 최근에는 고객들의 요구가 다양하여 통닭구이, 생선구이, 밥과 국의 조리 등 고온용 오븐렌지의 다기능 추세로 흘러가고 있다. 그러므로 점차 고온용이며, convection형의 전자렌지를 찾게 되었다. 고내열 convection형 전자렌지는 일본의 가전 업체에서 개발되어,

[†] 주저자 (e-mail : slee@changwon.ac.kr)

국내가전 3사 삼성전자, LG전자, 대우전자에서 제품으로 생산되고 있다[1]. 하지만 고내열 convection형 전자렌지 내측판은 일반용 전자렌지와 달리 강화유리를 사용하고 있으며, 이러한 내열용 강화유리는 원가 상승 요인이 되는 제품의 중량, 운송 과정중의 깨어짐, 공정에 따른 인원 증가 및 제품 가격 상승 및 4면의 side sealing 작업에 의한 경화 시간 소비 등 여러 가지 고비용 저효율에 따른 어려움이 있다. 이러한 상황에서 현재 국내에서는 170°C 전후를 견디는 PET계 일반용 전자렌지 door 필름을 생산하고 있으며, 국내가전 3사 삼성전자, LG전자, 대우전자는 물론 일본 마쯔시다, 사프 등으로 door 필름을 수출하고 있다. 여기에서 한걸음 더 나아가 고온용 convection형 전자렌지 door용 유리를 대체할 수 있는 고분자 필름 재료의 개발을 위하여 본 연구에서는 poly(ethylene naphthalate) (PEN) 필름을 실리콘 고분자에 의한 표면 코팅만으로 고비용 저효율의 강화 유리를 대체하여 가격 및 기술 경쟁력이 있는 고온용 convection형 전자렌지 door용 필름의 제조를 시도하였다[2-7].

실리콘 고분자에 있는 규소(Si)와 산소(O)는 전기음성도의 차이가 크기 때문에 이온결합에 가까우며 에너지적으로 매우 안정되어 열과 산화에 강하며 따라서 고온에서 사용되는 경우 안정적인 재료이다. 또한, 분자 구조상 실록산 결합(Si-O-Si)에 기인하는 무기적 특성 때문에 내열성, 화학적 안정성, 전기절연성, 내마모성, 광택성 등이 우수하며 측쇄의 유기적 특성에 의하여 우수한 반응성, 용해성 작업성을 갖고 있다. 이러한 실리콘 고분자를 가수분해가 가능한 알콕시, 염소, 비닐 및 glycidyl, methacryloxy 등을 함유하고 있는 실란 결합제(silane coupling agent)와 반응시킨다면 외부 환경에 안정하고 강한 접착강도를 형성할 수 있는 계면에서 화학결합을 형성시켜 고온에서의 안정성을 증대시킬 수 있을 것이다[8-15].

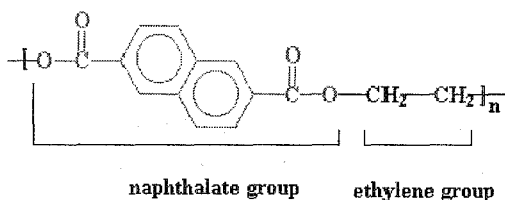
이러한 자료를 기초로 본 연구에서는 230°C 이상을 견디는 고내열 플라스틱 필름을 제조하는 최적의 실리콘계 코팅제 배합 조건을 설정하고, 제조된 필름의 열적 성질 및 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

표면코팅액 및 접착제의 원료인 실리콘계 고분자인 실리콘 수지(resin, 점도 20cP, 분자량= 2000-7000, 밀도=1.06)와 실리콘 검(gum, 점도= 150 cP, 분자량=20,000-30,000) 및 실란계 가교제(동점도=2.5 cP, 분자량=248.35 g/mol, 끓는점=190°C)와 촉매는 Dow Corning사의 제품을 적절히 혼합하여 사용하였으며, 용제인 톨루엔, 에탄올은 일제 Junsei 시약을 정제없이 사용하였다.

연구에 사용된 폴리에스터 필름은 화학적 구조가 Scheme 1에 나타낸 바와 같은 SKC의 poly(ethylene naphthalate) (PEN)로 두께는 100 μ m이었으며 코로나처리가 되어 있는 것을 사용하였다. 또한 필름의 일반적 물성은 Table 1에 나타낸 바와 같다.



Scheme 1. Chemical structure of PEN 필름.

Table 1. Characteristics of base PEN film

Item	Unit	PEN film	Test Method
T _g	°C	123	DSC
T _c	°C	220	DSC
T _m	°C	273	DSC
Base Thickness	μ m	100	-
Tensile Strength	kgf/mm ²	18	KS A-1107-6
Elongation	%		KS A-1107-6
Hydrolysis	hr	200	

2.2. 분석

실체현미경(일본, Nikon사, SFX-DX)을 이용하여 기관 표면의 묻어남성을 관찰하였고, 적외선 분광법(일본, Shimadzu사, FT-IR 8900, ATR)을 이용하여 필름 성분 관능기의

변화 및 실리콘 코팅의 온도에 따른 변화를 측정하였다. 코팅 필름의 성능을 측정하기 위하여 Instron(미국, Instron사)를 이용하여 인장강도와 elongation을 조건에 따라 측정하였다. 내열성 측정은 고온(200 - 250°C)에서의 실험을 위하여 전기로(미국 Bahnstead사, FB1410B)를 이용하였다.

2.3. 점착제의 배합

전자렌지용 내열 필름을 개발하기 위해서는 두 가지 배합을 제조하였는데, 그 중 필름 전면부 표면 코팅액은 에탄올에 희석하여 필름에 10um 두께로 도포한 후 120°C에서 25초 정도 열처리하였으며, 필름 후면 도포용 점착제는 Table 1에 나타난 바와 같이 여러 조성의 실리콘 수지와 실리콘 겜을 톨루엔을 용제로 희석하여 제조한 후, 0.5 - 2%의 실란계 경화제를 첨가하여 40um 정도로 도포한 후 130°C에서 2분간 열처리하여 도포하였다. Table 2에 4000으로 표시된 물질은 백금계 촉매를 나타낸다. 각 배합 조건에 따른 점도변화를 Brookfield사의 cone/plate 점도계로 측정하였으며, 이를 PEN 필름에 도포하여 응집력 및 점착력을 관찰하였다. 응집력 및 점착력 측정은 KS A-1107에 따라 실시하였으며, 그 결과도 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 최적 점착제 배합은 Sample B의 조성을 기준으로 제조하여 성능을 평가하였다.

2.4. 전자렌지용 고내열 코팅 PEN 필름의 제조 및 성능 분석

전자 렌지용 고내열 코팅 필름의 제조는 Fig.1에 나타난 바와 같이 아랫면에는 실리콘계 프라이머와 점착제 및 보호 이형 필름으로 구성되고, 윗면에는 고온을 견디는 실리콘계

특수 코팅을 하여 제조한다. 이 때 각각의 도포 방법 및 두께 조정은 base 필름의 특성과 용도에 따라 결정되어진다.

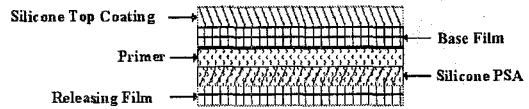


Fig. 1. Diagram of film coated with silicones for high temperature protection.

이렇게 제조된 내열 필름의 내열성 test를 위해, 아랫면에 프라이머와 점착제가 도포된 PEN 필름 시편과 점착제가 도포되지 않고 실리콘 화합물로 표면 코팅만 된 PEN 필름 시편을 각각 만들어, 150°C, 200°C, 230°C, 250°C에서 1-10시간 정도 방치한 후, 각 필름의 표면 형상 변화를 현미경과 육안으로 관찰하였으며, 화학적 구조 변화는 FT-IR ATR spectrum을 통하여 확인하였다. 또한, 기계적 강도의 변화를 알기 위하여 Instron을 이용 최대 인장강도와 elongation을 측정하여 비교하였다.

또한, 내열 필름의 내후성 test를 위해 tape를 기관에 부착하여 일광 옥외 폭로시켜 22주 방치한 후 육안으로 필름의 변화 여부와 FT-IR ATR spectrum을 통하여 화학적 구조 변화도 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리콘 코팅제의 열적 성질

전자 렌지 door용 필름의 표면 코팅제로 사용된 실리콘 화합물은 톨루엔으로 희석하여,

Table 2. Adhesive and cohesive forces of silicone pressure sensitive adhesives*

Sample	Composition**		Adhesive forces (g _f /25mm)	Cohesive forces (g _f /25mm)
	Resin(g)	Gum(g)		
A	99.5	0.5	600	680
B	99.0	1.0	700	1000
C	98.5	1.5	715	900
D	98.0	2.0	720	900
E	97.0	3.0	840	850

* coated on PEN film with 1% of silane crosslinking agent.

** solvent: toluene 60.0 g.

적절한 점도를 유지시켜 사용하였다.

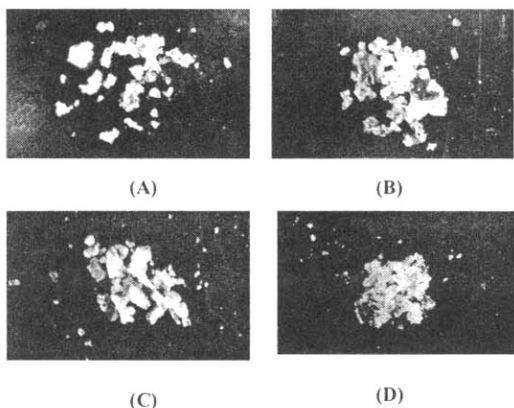


Fig. 2. Photos of silicone coating solution after heat treatment: (A) 100°C, 45min; (B) 150°C, 20min; (C) 250°C, 10min, and (D) 250°C, 1hr.

먼저, 사용된 실리콘 화합물 자체의 온도에 따른 정상 및 화학 구조의 변화를 측정 한 결과, 액상이던 원액이 Fig. 2(A)에 나타난 바와 같이 100°C에서 가열하면, 10분 후부터 끓기 시작하여, 20분 정도에서 얇은 피막을 형성하였으며, 45분 후에는 완전한 고상 성분만 남았다. 150°C에서 가열하면, 9분 후부터 끓기 시작하여, 20분 후에 완전한 고상 성분만 남았으며, 250°C에서 가열하면 10분 후에 완전한 고상 성분만 남으며, 250°C에서 1시간을 방치하여도 더 이상 형태의 변화는 없었다.

3.2. 실리콘 점착제의 배합에 따른 점도 분석

Fig. 3과 Fig. 4는 30°C에서의 Brookfield사의 cone/plate type 점도계를 이용하여 spindle 51을 사용하였을 때 얻은 실리콘 레진과 검의 혼합(99:1) 원액과 실란 가교제의 점도 변화를 각각 나타낸 것이다.

Fig. 5는 본 연구에서 사용된 최종 실리콘 점착제(B)와 실란계 경화제의 양에 따른 점도의 변화를 나타낸 것으로 경화제의 함량에 따라 점도가 150cP에서 180cP 정도로 상승되었다. 이 때 용제는 톨루엔이었으며, 점착제와 용제의 양은 1:3으로 고정하여 측정하였다.

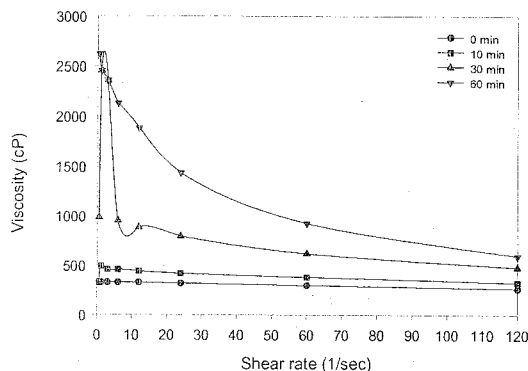


Fig. 3. Shear viscosities of silicone resin and gum (99:1) mixtures at different premixing times.

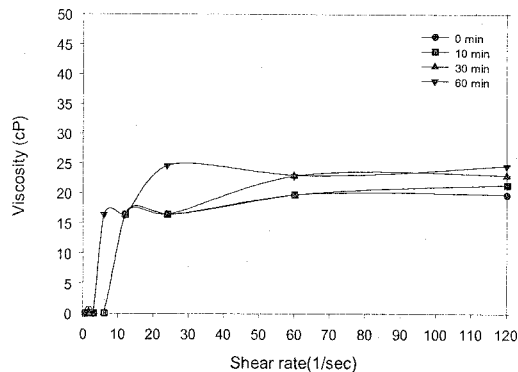


Fig. 4. Shear viscosity of silane crosslinking agent at different premixing times.

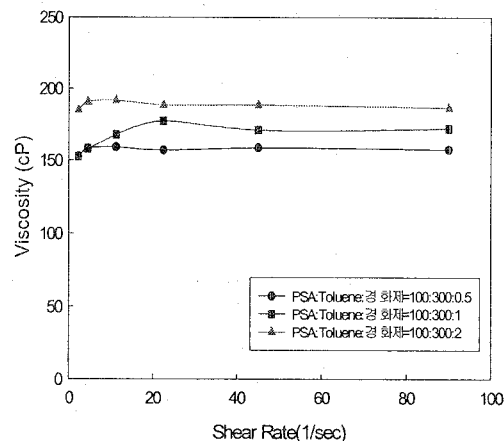


Fig. 5. Shear viscosities of silicone PSA containing various amount of silane crosslinking agents.

3.3. 내열 PEN의 열처리 후의 수축율 변화

Table 3에 나타난 바와 같이 표면에 실리콘 코팅만 된 PEN 필름의 경우 200°C에서 3시간 방치하여도 필름의 수축이 전혀 발생하지 않았으며, Table 4에서와 같이 230°C에 방치한 경우 방치 시간에 따라 2% 내외의 수축율을 보였다.

결과적으로, 수축율 결과로만 판단하면 비록 실리콘 코팅을 하더라도, PEN 필름 자체의 내열성의 한계로 인해 230°C에서 초기의 필름의 수축이 심각하였으나, 이 후에는 10시간까지 방치하여도 더 이상의 변화는 일어나지 않았다. 본 실험에서 얻은 결과로 판단할 때 사용된 PEN 필름은 필름 압출 과정에서 1축연신한 것으로 판단되며, 가로와 세로의 수축율은 변화가 예상한 바와 같이 약간 달랐음을 확인하였다. 즉, 이러한 수축 현상을 방지하기 위해서는 필름 제조시 미리 230°C에서 열처리를 통한 수축을 완료시킨 필름을 사용한다면 230°C에서도 충분히 견디는 소재가 될 것으로 판단된다.

또한, PEN 필름은 실리콘계 접착제가 도포되지 않은 부분은 말려 올라가는 현상이 있었으며, 말린 부분은 열 노출 후 필름이 깨어지

는 현상도 일부의 sample에서 나타났다.

3.4. 내열 PEN 필름의 열처리 후의 표면 변화

PEN 필름을 이용하여 표면에 내열성 실리콘 코팅을 실시하여 200°C, 230°C, 및 250°C에 10시간까지 방치한 후의 외관을 조사한 결과 200°C와 230°C에서는 10시간 방치까지 외형의 변화는 발견하기가 어려웠다.

점착제까지를 도포한 PEN 테이프의 경우는 200°C에서 10시간 방치까지는 외형의 변화가 없었으며, 230°C에서는 2시간 방치까지는 필름의 수축이 일부 있었으나, 그 이후에는 수축은 더 이상 발생하지 않았다.

결과적으로, 전자렌지에서는 장시간을 한번에 사용하지는 않지만, 장시간 요리에는 최소 1시간 정도가 소요되기 때문에, PEN 필름을 이용한 전자렌지 door 필름은 230°C 정도가 최대 사용 허용 온도가 되리라 판단된다.

3.5. 내열 PEN 필름의 열처리 후의 표면의 화학 구조 변화

Fig. 6에 나타난 것은 실리콘으로 내열 코팅과 접착제가 도포된 PEN 테이프의 열처리 전

Table 3. Dimensional changes of silicone coated PEN films after heat treatment at 200°C

Heat Treating Time (h)	Dimension (cm x cm)	Dimensional Change [cm (%) x cm (%)]
1	7.000 x 2.000	7.000(0.0) x 2.000(0.0)
2	7.000 x 2.000	7.000(0.0) x 2.000(0.0)
3	7.000 x 2.000	7.000(0.0) x 2.000(0.0)
10	7.000 x 2.000	7.000(0.0) x 2.000(0.0)

Table 4. Dimensional changes of silicone coated PEN films after heat treatment at 230°C

Heat Treating Time (h)	Dimension (cm x cm)	Dimensional Change [cm (%) x cm (%)]
1	7.000 x 2.000	6.862(-1.97) x 1.968(-1.60)
2	7.000 x 2.000	6.851(-2.13) x 1.996(-0.20)
3	7.000 x 2.000	6.801(-2.84) x 1.970(-1.50)
5	7.000 x 2.000	6.810(-2.71) x 1.965(-1.75)
10	7.000 x 2.000	6.821(-2.56) x 1.942(-2.90)

후의 내열 코팅면의 적외선 스펙트럼으로, (A)는 PEN 필름 자체이며, (B)는 에탄올에 희석한 실리콘 코팅액을 도포한 직후의 스펙트럼으로, 200°C에서 1시간 열처리 후 용제인 에탄올이 완전히 제거되었고(C), 250°C로 3시간 열처리하여도 코팅된 필름 표면의 화학적 구조는 전혀 변화가 없었다.

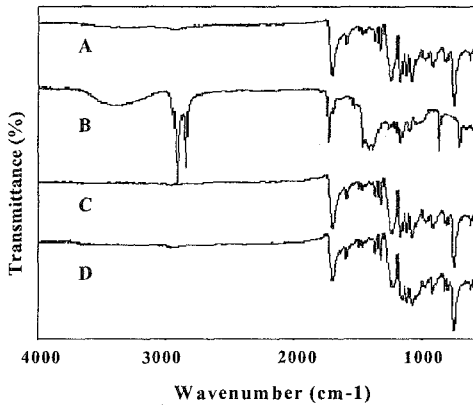


Fig. 6. FT-IR ATR spectra of top coated layer of PEN tapes : (A) PEN film, (B) top coated layer, (C) top coated layer after heat treatment at 200°C for 1h, and (D) top coated layer after heat treatment at 250°C for 3h.

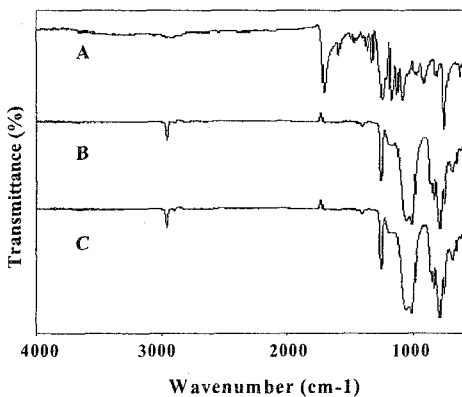


Fig. 7. FT-IR ATR spectra of PSA coated back layer of PEN tapes : (A) PEN film, (B) back layer after heat treatment at 200°C for 10h, and (C) back layer after heat treatment at 250°C for 5h.

Fig. 7에 나타난 점착제가 도포된 후면(adhesion face)의 적외선 스펙트럼으로 200°C에서 10시간 방치(B)하거나 250°C에서 5시간(C) 방치하여도 하더라도 어떠한 점착제의 화학적 구조의 변화도 없었다.

3.6. 내열 PEN 필름의 열처리 후의 기계적 성질

내열 코팅된 PEN 필름 시편(두께 0.1mm x 폭 3.4mm x 길이 15mm)의 경우 Fig. 8에 나타난 바와 같이 200°C에서는 인장강도나 elongation의 변화가 그리 크지 않았으며, Fig. 9의 경우와 같은 230°C에서도 10시간 정도의 노출은 절반이상의 심각한 강도 저하와 elongation 저하를 보였다.

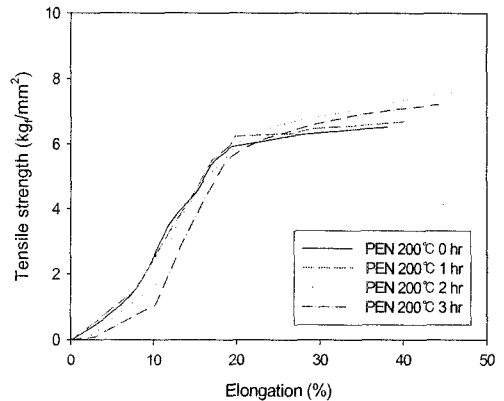


Fig. 8. Stress-strain curves of silicone coated PEN films after heat treatment at 200°C.

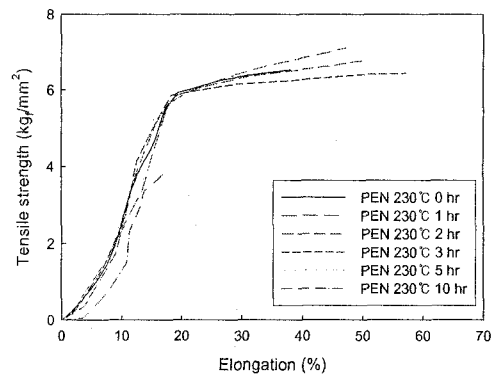


Fig. 9. Stress-strain curves of silicone coated PEN films after heat treatment at 230°C.

또한, PEN으로 제조된 내열성 door 필름을 일광에 노출하여 방치한 결과 접착제 부분이 나, 실리콘 코팅 부분 모두 22주 동안은 적외선 스펙트럼으로 판단할 때 화학적 변화를 관찰할 수가 없었다.

4. 결론

PEN 필름을 이용한 convection oven용 고내열 door 필름을 개발하기 위한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Convection 전자렌지 door용 PEN 필름의 표면 코팅제로 사용된 실리콘 화합물은 ethanol(1:5)로 희석하여, 적절한 점도를 유지시켜 사용하였으며, 원액은 100°C에서 가열하면, 20분 후에 얇은 피막을 형성하고, 45분 후에는 완전한 고상 성분이 되었으며, 250°C에서 1시간을 방치하여도 성상의 변화는 없었다.
2. 내열 실리콘 표면 코팅만 된 PEN의 경우 200°C에서 3시간 방치하여도 필름의 수축이 전혀 발생하지 않았으며, 230°C에 방치한 경우 방치 시간에 따라 2% 내외의 수축율을 보였다. 수축율로만 판단하면 원단 PEN 필름 제조시 230°C에서 열처리를 통한 수축을 완료시킨 필름을 원재로 사용하면 충분히 230°C의 내열성을 나타낼 것으로 판단된다.
4. 실리콘으로 내열 코팅과 접착제가 도포된 PEN door 필름은 200°C, 230°C 및 250°C 까지 열에 노출되더라도 코팅 표면과 접착제의 화학적 구조는 변화가 없었다.
5. 코팅된 PEN 필름의 경우 200°C에서는 기계적 성질 변화가 그리 크지 않았으며, 230°C에서도 10시간 정도의 노출은 심각한 인장강도와 elongation 저하를 보였다.
6. PEN 필름을 이용하여 얻은 door 필름은 최고 내열온도가 230°C이며, 사용가능 온도는 200°C 정도로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 기술개발사업의 결과로 산업자원

부의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Samsung Electronics Co. Ltd., Korean Pat. 2001536900000(1999. 5. 12).
2. J. S. Wall, B. Hu, J. A. Siddiqui, and R. M. Ottenbrite, *Langmuir*, **17**(19), 6027 (2001).
3. G. Schoukens, P. Samyn, S. Maddens, and T. Van Audenaerde, *J. App. Polym. Sci.*, **87**(9), 1462 (2003).
4. M. Cakmak, Y. D. Wang, and M. Simhambhatla, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(12), 721 (1990).
5. B. Hu, J. A. Siddiqui, and R. M. Ottenbrite, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**(10-11), 1631 (2002).
6. J. Greener, A. H. Tsou, T. N. Blanton, *Polym. Eng. Sci.*, **39**(12), 2403 (1999).
7. F. J. Calleja, L. GiriI, and H. G Zachmann, *J. Mat. Sci.*, **32**(5), 1117 (1997).
8. S. Pavlidou, S. Mai, T. Zorbas, and C. D. Papaspyrides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**(2), 1300 (2004).
9. A. I. Dubkova, *Glass and Ceramics*, **20**(1), 16 (1963).
10. V. Galiatsatos, *J. Inorg. Organometal. Polym.*, **1**(4), 449 (1991).
11. S. A. Kühle and J. Garnaes, *Appl. Phys. A: Mat. Sci. Proc.*, **72**(7), (2001).
12. Y. Wu, F. J. McGarry, B. Zhu, J. R. Keryk, and D. E. Katsoulis, *Polym. Eng. Sci.*, **45**(11), 1522 (2005).
13. S. H. Jang, *Polym. Sci. Tech.*, **12**(5), 676 (2001).
14. S. Özgümü, T. B. Yim, I. Acar, and E. Küçükolu, *Polym. Adv. Techn.*, **18**(3), 213 (2007).
15. T. Cao, H. Tang, X. Liang, A. Wang, G. W. Auner, S. O. Salley, and K.Y. Simon Ng, *Biotech. Bioeng.*, **94**(1), 167 (2006).