

## 나노 실리카 하이브리드 박막의 산소 투과 특성

김성우<sup>†</sup>

경기대학교 화학공학과  
(2007년 2월 7일 접수 ; 2007년 6월 19일 채택)

### Oxygen Permeation Characteristics of Nano-silica Hybrid Thin Films

Seong Woo Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea  
(Received Feb. 7, 2007 ; Accepted June 19, 2007)

#### 요 약

본 연구에서는 졸-겔 공법을 이용하여 가스 차단 특성을 갖는 SiO<sub>2</sub>/EVOH(에틸렌 비닐알콜 공중합체) 하이브리드 물질을 제조하였다. 제조된 여러 조성의 하이브리드 졸을 표면 처리한 biaxially oriented polypropylene (BOPP) 기지재에 스�핀 코팅 방식을 이용하여 코팅하였다. X선 회절 및 DSC 분석에 의해 하이브리드 내의 EVOH 상과 실리카 상 사이의 결합에 따른 결정화 거동의 변화를 조사하였다. 또한 SiO<sub>2</sub>/EVOH 하이브리드 겔의 모폴로지 관찰을 통하여, 100 nm 이하의 실리카 입자들이 균일하게 분산된 매우 치밀한 상 미세구조를 갖는 하이브리드 물질을 제조하기 위해 필요한 Tetraethylorthosilicate (TEOS) 무기전구체의 최적 함량이 존재함을 알 수 있었다. 첨가된 TEOS 함량이 최적 함량보다 낮거나 높은 경우에는 큰 도메인의 입자 클러스터들이 형성되어 매우 불안정한 모폴로지를 나타내는 상분리 현상이 관찰되었다. 이러한 모폴로지 결과는 하이브리드 코팅 필름의 산소 투과도의 변화 결과와 일치하였는데, TEOS 함량이 0.01 - 0.02 mol로 첨가되어 제조된 하이브리드로 코팅된 필름의 경우 매우 우수한 산소 차단 특성을 나타냈으며, 0.04 mol 이상으로 첨가되었을 때는 상 분리 및 미세 균열 발생으로 인하여 그 차단 특성이 급격하게 감소하는 것으로 나타났다.

**Abstract :** In this study, SiO<sub>2</sub>/poly(ethylene-co-vinyl alcohol)(EVOH) hybrid coating materials with gas barrier property could be produced using sol-gel method. The biaxially oriented polypropylene (BOPP) substrate with surface pretreatment was coated with the prepared hybrid sols containing various inorganic silicate component by a spin coating method. Crystallization behavior of the hybrids was investigated in terms of analysis of X-ray diffraction and cooling thermogram from DSC experiment. From the morphological observation of the SiO<sub>2</sub>/EVOH hybrid gel, it was confirmed that there existed an optimum content of inorganic silicate precursor, Tetraethylorthosilicate (TEOS), to produce hybrid materials with dense microstructure, exhibiting uniformly dispersed silica particles with average size below 100 nm. When TEOS was added at below or above the optimum content, particle clusters with large domain were observed, resulting in phase separation. This

<sup>†</sup> 주저자 (e-mail : [wookim@kyonggi.ac.kr](mailto:wookim@kyonggi.ac.kr))

morphological result was found to be in good agreement with that of oxygen permeability of the hybrid coated films. In the case of film coated with hybrid prepared from addition of 0.01 - 0.02 mol of TEOS, a remarkable improvement in barrier property could be obtained, however, with the addition of TEOS more than 0.04 mol, the barrier property was dramatically reduced because of phase separation and micro-crack formation on the film surface.

*Keywords: sol-gel, SiO<sub>2</sub>/EVOH hybrid, microstructure, barrier property,*

## 1. 서론

졸-겔 공정은 일반적으로 금속 알콕사이드를 사용하여 상대적으로 저온에서 가수분해와 축합반응을 통해 우수한 특성을 갖는 유리나 세라믹을 제조하는 방법으로서, 공정 조건(사용 물질, 조성, 반응 시간, pH, 온도 등)을 적절히 조절함으로써 다양한 무기입자 구조와 특성을 갖는 생성물을 손쉽게 얻을 수 있는 방법이다 [1,2]. 그러나 졸-겔 공정을 통해서 금속 알콕사이드 전구체에 의해서만 얻어진 무기 박막은 무기 성분 자체의 경직성으로 인해 건조 및 겔화 과정 중 미세 크랙이 발생하거나 고분자 기지재 표면과의 접착성이 결여되어 사용 중에 박리됨으로써 그 기능을 최대한 구현하는데 한계가 있다. 따라서 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 무기물질에 유기물질을 도입한 유기-무기 하이브리드 물질의 개발이 졸-겔 공정을 통해서 시도되었다[3-5]. 졸-겔 공정은 분산상의 크기를 분자 단위로 제어 할 수 있을 뿐 아니라, 저온 공정이 가능하여 유기 고분자의 분해과정 없이 그 특성을 유지할 수 있는 방법이며, 이를 이용하여 제조된 유기-무기 하이브리드 물질은 무기 물질이 갖는 높은 가스 차단성 및 기계적 강도와 우수한 열적 안정성 등의 장점 뿐 만 아니라 유기 성분이 지닌 유연성 및 성형성과 기지재 표면과의 접착성 등의 특성을 균형적으로 갖춘 새로운 개념의 나노 복합소재로 인식되고 있다. 따라서 이러한 유기-무기 하이브리드 물질은 플라스틱의 기체 차단성, 내마모성, 친수성, 소수성, 금속의 내식성, 정전기 방지, 가스 감지 등의 다양한 기능을 부여하기 위한 코팅소재로서 향후 여러 산업분야에서 폭넓게 응용될 것으로 기대된다 [6-8].

지금까지 가장 많이 사용되고 있는 금속 알

콕사이드로는 알콕시 실란류를 들 수 있으며, 그 중에서도 Tetraethylorthosilicate(TEOS)가 가격이 낮고 반응속도가 상대적으로 느려 졸-겔 공정을 쉽게 제어할 수 있는 유리한 점 때문에 가장 보편적으로 사용되고 있는 무기물질 전구체이다. 또한 하이브리드 물질을 구성하는 유기상으로는 그 동안 poly(vinyl alcohol), poly(vinylpyrrolidone), poly(vinyl acetate), poly(ethylene oxide), epoxy 등의 유기 고분자 물질 혹은 관능성 트리알콕시 실란류가 주로 사용되었다[9-12]. 졸-겔 공정을 통해 얻은 하이브리드 물질의 최종 물성에 영향을 미치는 여러 요인 중에서 하이브리드 내의 유기상과 무기상간의 결합력이 매우 중요한 요인으로 알려져 있다. 두 상간의 결합력이 증진되면 상분리 현상이 일어나지 않는 균질하고 안정한 상 미세구조를 갖는 하이브리드 물질의 제조가 가능하며, 또한 이러한 물질은 우수한 물성을 구현하게 된다. 따라서 두 상간의 계면결합을 향상시키기 위하여 vinyltriethoxysilane (VTES),  $\gamma$ -glycidoxy propyltrimethoxysilane (GPTMS), 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES), 3-isocyanatopropyl triethoxysilane (IPTES) 등의 다양한 종류의 실란 커플링제를 도입하여 유기-무기 하이브리드 물질을 제조하고, 그 특성을 조사한 여러 연구 결과들이 보고되었다 [12-15].

본 연구에서는 앞서 소개한 졸-겔 공정을 이용하여 나노 크기의 실리카 무기입자와 유기 고분자를 결합한 저점도의 코팅용 유기-무기 하이브리드 물질을 제조하고, 이를 고분자필름 표면에 적절한 두께로 코팅하여 가스 차단 특성을 갖는 고분자 필름을 얻고자 하였다. 일반적으로 식품 및 의약품을 포장하는 기존의 고분자 필름은 산소를 차단하여 내용물의 부패를 방지하고, 향기를 보존하며, 또한 자외선을 차

단하기 위하여 다층 복합필름 형태로 제조되고 있다. 그러나 이러한 복합필름의 제조에 이용되는 공압출 혹은 라미네이션 공법은 다수의 압출기 및 다이, 적절한 접착제, 여러 단계의 조업공정 등을 필요로 하기 때문에 설비투자비가 많이 소요될 뿐만 아니라 공정을 제어하기가 매우 어렵고, 또한 특성이 각각 다른 소재로 적층되어 있어서 재활용에 한계가 있다는 것이 그 단점으로 지적되고 있다. 따라서 최근에는 이러한 가스 차단 용도의 다층 필름이 지니고 있는 높은 제조 비용과 재활용의 한계 및 투명성의 결여 등의 문제점을 해결하기 위하여 다양한 기술을 이용한 가스 차단성 소재의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 압출공정의 판상 분산 발현기술에 의한 차단성 고분자 블랜드 소재[16], 졸-겔 공법을 이용한 차단성 유기/무기 하이브리드 소재[9,10,13,17], 플라즈마 CVD를 이용한 차단성 박막 코팅 소재[18]가 기존의 전형적인 다층 형태의 차단성 필름을 대체하고 있는 추세이다.

본 연구에서는 가스 차단 특성을 갖는 유기-무기 하이브리드 물질을 제조하기 위하여 무기 물질의 전구체로서 TEOS를 사용하고, 유기 고분자 물질로는 우수한 가스차단 특성으로 인하여 식품 및 비-식품용 차단성 포장재료로서 활용되고 있는 ethylene-vinyl alcohol copolymer(EVOH)를 사용하였다. XRD, DSC, UV-VIS Spectrometer, FE-SEM, AFM 등을 이용하여 제조된 하이브리드 겔의 특성 및 모폴로지를 분석, 관찰하였으며, 또한 코로나 및 수분산 폴리우레탄 용액에 의해 표면 처리된 biaxially oriented polypropylene (BOPP) 고분자 필름에 하이브리드 졸을 스핀 코팅하여 얻은 필름의 산소 투과 특성의 변화를 무기전구체 함량에 따라 조사하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 하이브리드 졸 제조를 위한 무기 물질 전구체로서 TEOS( $C_8H_{20}O_4Si$ ; ACROS Organics, 98%)를 사용하였으며, 유기 성분으로는 에틸렌 함량 32 mol%의 EVOH(EP-F101A, Kuraray Co.)를 사용하였다. TEOS의 가수분해 반응을 위해 2차 증류수를 사용하였으며, 공통 용매로는 에틸 알코올

(SAMCHUN Chemical, 95%), 산 촉매로는 희석된 염산(DUKSAN PURE Chemical, 35.0%)을 각각 사용하였다. 코팅용 고분자 필름 기지 재료로는 (주)울촌화학에서 제공된 40  $\mu m$  두께의 BOPP 필름을 코로나 및 수용성 폴리우레탄 접착제로 표면처리하여 사용하였다.

TEOS, 에탄올, 물을 1 : 2 : 2의 몰비로 혼합하고 HCl 산 촉매를 첨가하여 혼합물의 pH를 1.0으로 맞춘 후 상온에서 1시간 동안 교반하여 부분적으로 가수분해된 TEOS 졸을 제조하였다. 이 때 TEOS의 함량은 0.0025, 0.01, 0.02, 0.04, 0.07, 0.10 mol로 변화시켜 여러 조성의 TEOS 졸을 제조하였다. EVOH 용액은 물과 에탄올을 일정 비율로 섞은 20 ml의 용매 혼합물에 1 g의 EVOH 수지를 60°C에서 용해시켜 제조하였다. TEOS의 부분 가수분해에 의해 얻은 졸을 EVOH 고분자 용액에 서서히 첨가하고 상온에서 2시간 동안 교반하여 졸겔 반응의 가수분해 및 축합반응이 일어나게 함으로써 균일한 하이브리드 코팅 졸을 제조하였다. 코팅필름은 1.5 ml의 하이브리드 졸을 BOPP 필름 표면 전체에 균일하게 적시도록 적하하고, 스핀 코터(KW-4A)를 이용하여 1 단계에서 1000 r.p.m. 속도로 10초 동안, 2 단계에서는 6000 r.p.m 속도로 60초 동안의 코팅과정을 거쳐 1  $\mu m$  정도의 균일한 두께의 코팅층이 형성되도록 하여 얻었다. 코팅된 필름은 60°C의 온도를 유지한 대류 건조기에서 하루 동안 건조되었다. 또한 특성 분석을 위한 하이브리드 겔은 Petri dish 표면을 폴리이미드 필름으로 덮고, 그 위에 하이브리드 졸을 적층하여 15일 동안 실온에서 건조함으로써 얻어졌다. 모든 건조된 코팅 필름 및 하이브리드 겔 샘플은 분석을 행하기 전 외부 수분의 영향을 배제하기 위해 데시케이터에 보관하였다.

코팅필름의 산소투과도는 ASTM D3985에 명시된 방법에 의해 자체 설계되고 제작된 투과도 장비를 이용하여 측정하였다. 하이브리드 겔에서 분산된 EVOH 수지의 결정화 거동을 관찰함으로써 유기 상과 무기 실리카 상과의 상호 작용을 조사하기 위하여 wide angle x-ray diffraction (WAXD; Bruker)와 differential scanning calorimetry (DSC 2010)을 이용하였으며, 하이브리드 겔의 모폴로지는 field emission scanning electron microscope (FE-SEM; JSM-6700A)를 이용하여 관찰하였

다. 이 때, 모폴로지 분석용 시료는 액체질소에 의한 급냉 및 절단, 금 코팅과정을 통하여 준비하였다. 코팅 표면의 모폴로지와 코팅에 의한 표면 거칠기의 변화를 조사하기 위해 atomic force microscope(AFM; Nanoscope 3100)을 이용하여  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  면적의 샘플 표면을 접촉 모드로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 토의

유기-무기 하이브리드 물질이 안정한 상 미세구조를 갖고 우수한 물성을 구현하기 위해서는 각 상간의 결합의 정도가 매우 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 결합은 화학적 반응에 의한 공유결합 혹은 수소결합, 이온결합 등과 같은 물리적인 결합에 의해 향상될 수 있다. 실리콘 알콕사이드와 유기 고분자를 혼합하여 하이브리드 물질을 제조하는 경우 실란 커플링제를 도입하여 공유결합을 유도하거나, 또는 유기 고분자에 존재하는 반응성 관능기와 실리카 네트워크의 실란올기(silanol group, Si-OH)와의 화학 반응에 의한 공유결합이나 수소결합을 유도하여 두 상간의 결합을 증진시킬 수 있다.

본 연구에서 하이브리드 물질을 구성하는 유기 물질로 사용된 EVOH 공중합체 고분자는 에틸렌 비닐 알코올 분자 사슬 분절 내에 포함된 히드록실기(-OH)에 의해 무기물 전구체 TEOS로부터 가수분해에 의해 생성된 실란올기와의 축합반응을 통한 공유결합 또는 수소결합을 형성할 수 있을 것으로 예상되어, 두 상간의 결합의 증진을 위한 실란 커플링제를 첨가하지 않고  $\text{SiO}_2/\text{EVOH}$  하이브리드 물질의 제조를 시도하였다. 두 상간의 계면 결합을 파악하기 위하여 XRD를 이용하여 실리카/EVOH 하이브리드 겔 내 EVOH 고분자의 결정화 거동을 실리카 성분의 조성에 따라 조사하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타냈다. 순수한 준결정성 EVOH 고분자의 전형적인 결정 특성 피크가  $2\theta = 20.5^\circ$  에서 나타났으며, TEOS가 0.02 mol 함유된 하이브리드 겔의 경우 순수한 EVOH와 동일한 위치에서의 피크가 관찰되었다. 그러나 TEOS 함량이 증가할수록 이러한 피크의 크기가 감소하여, 결국 TEOS가 0.07mol 이상 다량 첨가되었을 때는 그 피크를 관찰할 수 없었다. 이는 하이브리드 물질 내에

서 분산된 실리카 무기 성분이 EVOH 고분자의 결정 성장에 저해 요인으로 작용하여 나타난 결과라고 볼 수 있으며, 특히 두 상간의 결합이 강할수록 그 영향은 뚜렷하게 나타나게 될 것이다. 또한 하이브리드 물질 제조시 첨가되는 TEOS 함량이 증가하면 물과의 가수분해에 의해 실리카 네트워크 표면에 존재하는 실란올기(Si-OH)가 증가하게 되고, 이러한 실리카 입자는 EVOH 공중합체의 비닐알콜기와는 수적 수소 결합의 증가에 의해 강한 물리적 결합이 형성됨으로써 EVOH의 결정 성장을 더욱 뚜렷하게 억제하였다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 졸-겔 공정을 통해 제조된  $\text{SiO}_2/\text{EVOH}$  하이브리드 물질을 구성하는 유기 고분자 분절과 무기 실리카 입자 사이에 수소 결합에 의한 물리적인 상호 결합이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 두 상간의 물리적 결합 형성은 DSC 분석에 의한 EVOH 고분자의 결정화 현상 관찰에서도 확인할 수 있었다.

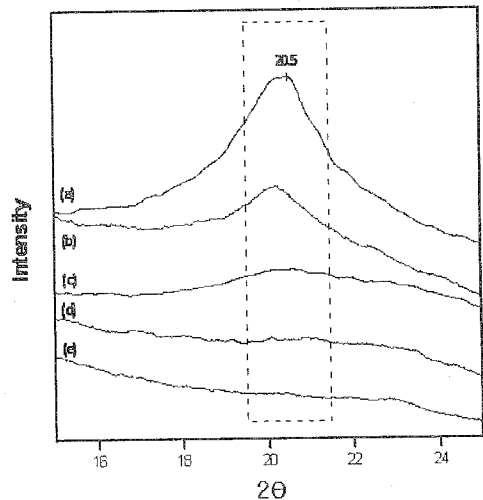


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of silica/EVOH hybrids with different TEOS contents: (a) EVOH, (b) 0.02mol, (c) 0.04mol, (d) 0.07mol, and (e)  $\text{SiO}_2$ .

Figure 2는  $\text{SiO}_2/\text{EVOH}$  하이브리드의 냉각 단계에서 관찰된 EVOH 공중합체의 결정화 거동 현상을 보여주고 있다. 이 결과에서도 순수 EVOH의 경우 결정화 피크가  $159.6^\circ\text{C}$ 에서 나

타났으며, TEOS 함량이 0.02 mol 첨가된 하이브리드 샘플의 경우 결정화 피크는 그 면적이 축소되고 135.8°C인 낮은 온도 방향으로 이동되었는데, 이는 EVOH 고분자의 결정화가 하이브리드 겔 내의 분산된 실리카 네트워크에 의해 억제되었음을 의미한다. 이러한 결정화 억제 현상 (crystallization inhibition phenomena)은 상용화된 (compatibilized) 고분자 블렌드 시스템에서 빈번하게 관찰되는 현상으로, 그 원인은 고분자 블렌드를 구성하는 서로 특성이 다른 각 수지들 간 형성된 강한 결합으로 인하여 블렌드를 이루는 특성의 결정성 고분자 수지가 혼합된 다른 수지의 영향을 받아 결정화가 억제되는 것으로 알려져 있다. 따라서 유기-무기 하이브리드 물질의 경우에도 고분자 블렌드 시스템의 결정화 현상과 유사한 메커니즘을 근거로 설명될 수 있을 것으로 사료된다. 한편, TEOS 함량이 0.04 mol 이상으로 혼합된 하이브리드 겔의 경우 그 결정화 피크는 나타나지 않았는데, 이는 XRD 분석 결과와 마찬가지로 유기상과 강한 물리적 결합으로 혼합된 무기 실리카 네트워크의 함량이 증가하여 고분자 사슬의 유동성을 최대한 제한함으로써 결정화가 이루어지지 않았기 때문이라고 볼 수 있다.

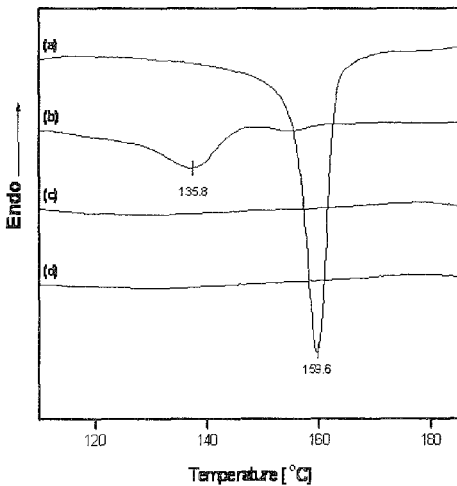


Fig. 2. DSC cooling thermogram of silica/EVOH hybrid gels with various TEOS contents: (a) EVOH, (b) 0.02 mol, (c) 0.04 mol, and (d) 0.07 mol.

본 연구에서는 하이브리드 겔의 표면의 모폴로지 관찰을 통하여 SiO<sub>2</sub>/EVOH 하이브리드 물질내의 각 상의 미세구조와 상분리 현상을 파악하고자 하였다. Figure 3은 TEOS 함량에 따른 하이브리드 겔의 모폴로지를 FE-SEM으로 30000배 확대하여 관찰한 사진이다. 사진에서 보듯이 TEOS 0.01 mol 첨가되었을 때, 50 nm 이하 크기의 실리카 입자들이 전체 매트릭스내에 균일하게 분산되어 있으며, 상분리 현상

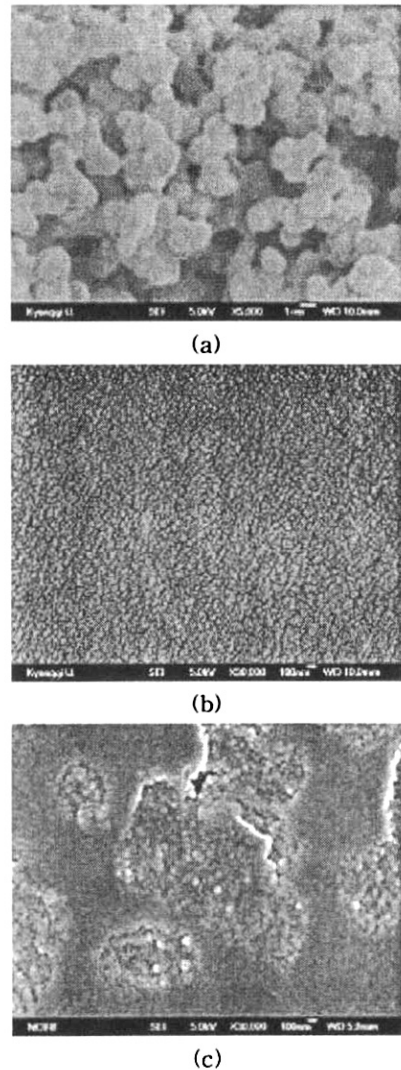


Fig. 3. FE-SEM micrographs of silica/EVOH hybrid gels with various TEOS contents: (a) 0.0025mol, (b) 0.01mol, and (c) 0.04mol.

이 일어나지 않은 매우 안정된 나노 미세구조를 보여주고 있다. 반면에 0.0025 mol의 TEOS가 첨가된 시료의 경우 소량 존재하는 실리카 입자들이 EVOH 고분자 결정의 성장 억제에 기여하지 못함으로써 약 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  크기의 EVOH 결정들이 관찰되었다. 또한 TEOS 전구체가 0.04 mol 이상으로 다량 첨가되었을 때는 하이브리드 내에서 실리카 입자 분포가 균일하지 못한 불안정한 모폴로지를 나타냈으며, 이로부터 상 분리 현상이 발생하였음을 알 수 있다. 이러한 결과는 졸-겔 반응을 통하여 생성된 실리카 입자 농도가 상대적으로 높은 하이브리드 물질의 경우 겔화 과정에서 나노 크기의 작은 실리카 입자들이 입자 표면에 존재하는 실란올기(Si-OH)들의 축합반응 혹은 상호 인력에 의해 쉽게 응집되어 큰 도메인의 실리카 클러스터들이 형성되었기 때문으로 생각된다.

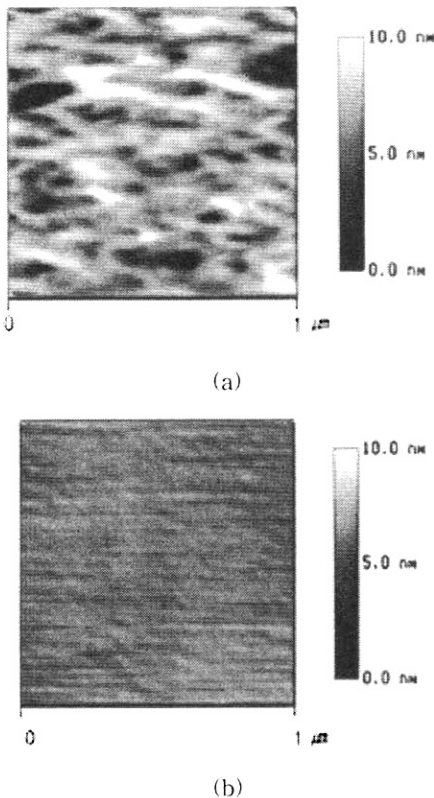


Fig. 4. AFM images of surface of (a) BOPP substrate and (b) silica/EVOH hybrid coating film.

Figure 4는 순수 BOPP 기지재와  $\text{SiO}_2/\text{EVOH}$  하이브리드(TEOS함량 0.01 mol) 졸에 의해 코팅된 필름의 표면을 AFM으로 관찰한 사진이다. 순수 BOPP 필름의 표면은 미세 기공과 홈이 존재하는 굴곡된 형상의 표면 모폴로지를 나타내며, 그 거칠기를 나타내는 RMS(root mean square) 값이 3.41 nm로 얻어졌다. 그러나  $\text{SiO}_2/\text{EVOH}$  하이브리드 코팅 필름의 경우 그 평균 거칠기가 0.36 nm로서 매우 매끈한 표면 구조를 보여주고 있다. 이러한 코팅필름의 향상된 표면 모폴로지는 졸-겔 공정을 통해 제조된 나노 실리카 입자를 함유하는 하이브리드 물질이 고분자 필름 표면에 존재하는 많은 미세 기공 및 홈 등을 효과적으로 채울 수 있었기 때문에 얻어졌다고 생각된다.

Figure 5는 코로나 및 수용성 폴리우레탄 접착제로 표면처리한 BOPP 기지재에  $\text{SiO}_2/\text{EVOH}$  하이브리드 졸로 코팅한 필름의 TEOS 함량 변화에 따른 산소 투과도 측정 결과를 보여준다. TEOS 0.02mol 이하의 낮은 TEOS 함량에서는 낮은 산소 투과도(2.1 ~ 3.8  $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$ )를 보여주고 있으나 그 이상의 함량일 때는 TEOS 함량이 증가함에 따라 산소투과도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 첨가된 TEOS 함량이 적을 때는(0.01 mol) Figure 3의 SEM 사진에서도 확인 하였듯이 상분리 현상이 억제되고 나노 실리카 입자들이 매우 균일하게 매트릭스내에 분포된 치밀한 미세구조를 구현함으로써 효과적으로 산소 투과도를 차단하였을 뿐만 아니라 다량 함유된 EVOH 고분자로 인하여 유연성이 충분히 부여됨으로써 코팅층의 미세 균열 발생이 뚜렷하게 억제되었기 때문이라고 볼 수 있다. 이러한 균열 발생 현상은 TEOS 함량이 각각 다른 하이브리드 졸에 의해 코팅된 필름의 표면을 관찰한 Figure 6의 SEM 사진에서 확인할 수 있다. 또한 연속상을 구성하는 EVOH의 히드록시기와 표면처리에 의해 기지재 필름표면에 생성된 극성기와의 물리적 결합으로 인한 코팅층과 기지재와의 접착력 증가도 차단 특성의 향상에 기여한 것으로 생각된다. 반면에 TEOS가 0.04mol 이상 첨가되었을 때에는 코팅 필름의 산소 투과도가 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 Figure 3과 Figure 6의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 하이브리드 겔 내에 상분리 현상이 발생하고, 또한 겔의 유연성 감소로 인하여 코

팅층 표면에 미세 균열이 발생함으로써 산소 투과 매체가 이러한 미세 기공을 통하여 쉽게 투과되었기 때문이라고 사료된다. 특히 TEOS 함량이 0.06 mol 이상에서는 하이브리드 겔에서 EVOH 상이 분산상으로 전환되는 상 전이가 일어나 표면처리된 BOPP 필름 표면과의 계면 결합력이 급격하게 감소함으로써 산소투과도가 급격하게 증가한 것으로 나타났다. 한편, 많은 양의 TEOS가 첨가된 경우에 폴리우레탄 수용액으로 표면 처리된 코팅필름의 산소투과도가 corona 처리된 코팅필름보다 낮은 것으로 나타났는데, 이는 중간층을 이루는 폴리우레탄층이 건조과정중 발생하는 미세관 응력에 대해 완충 역할을 함으로써 크랙 발생이 상당히 억제되었기 때문이라고 볼 수 있다.

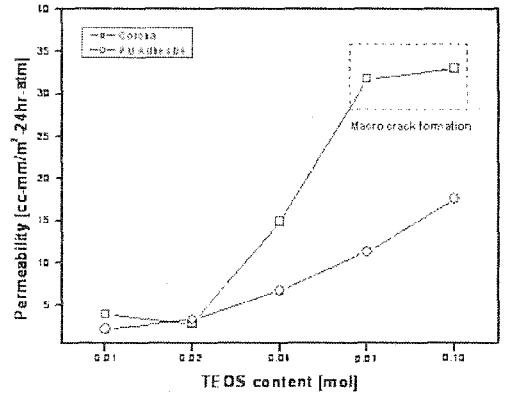


Fig. 5. The oxygen permeabilities of silica/EVOH hybrid coating films as a function of TEOS contents.

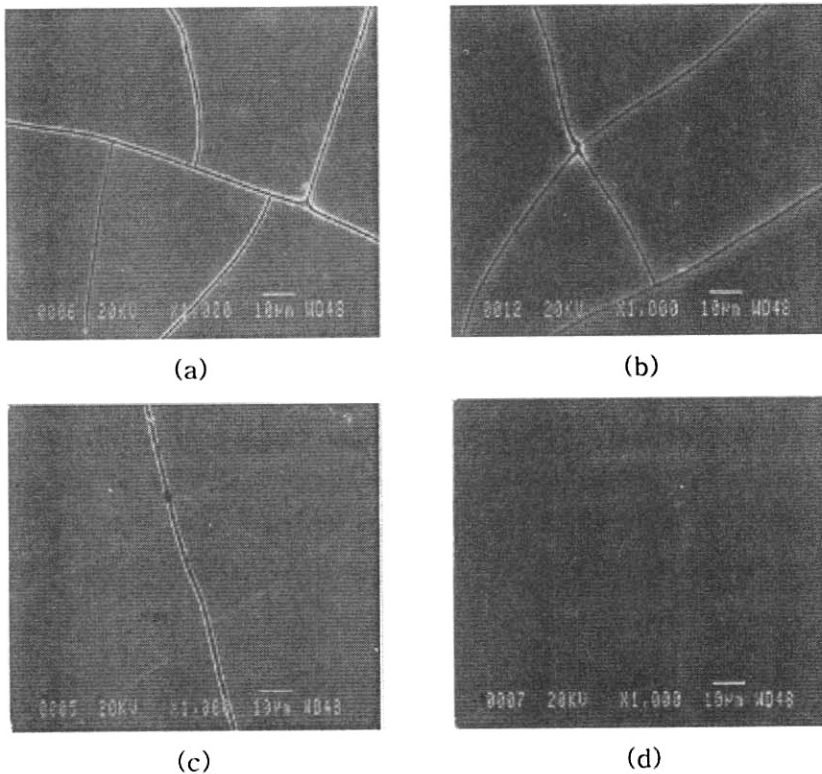


Fig. 6. Surface morphology of silica/EVOH hybrid coating film with different TEOS contents: (a) SiO<sub>2</sub>, (b) 0.07 mol, (c) 0.04 mol, and (d) 0.01 mol.

#### 4. 결론

본 연구에서는 졸-겔 공법을 이용하고 에틸렌 비닐 알코올 공중합체(EVOH)를 유기 성분으로 사용하여 가스 차단 특성이 우수한 나노 SiO<sub>2</sub>/EVOH 하이브리드 물질을 제조하였다. 제조된 하이브리드 겔의 결정화 거동 분석을 통하여 유기상과 무기 실리카 네트워크 사이에 수소결합에 의한 물리적인 상호 결합이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 무기 실리카 입자의 함량에 따른 결정화의 변화 거동을 파악하였다. SiO<sub>2</sub>/EVOH 하이브리드 시스템에서 무기 실리카 성분의 조성이 37.5 - 54.6 wt% (TEOS content: 0.1 - 0.2 mol) 일 때, 상분리 현상이 최대한 억제되었으며, 50 nm 이하 크기의 실리카 입자들이 균일하게 분산된 매우 치밀한 구조의 상 모폴로지를 나타냈다. 또한 이러한 무기 성분 조성 범위에서 제조된 하이브리드 물질로 코팅된 필름의 산소 투과도는 2.1 ~ 3.8 cm<sup>3</sup>·mm/m<sup>2</sup>·24hr·atm 로 얻어졌으며, 산소 차단 효과가 BOPP 필름에 비하여 18 ~ 32배 정도 증진되었다. 차단 특성이 우수한 코팅 필름을 얻기 위해서는 하이브리드 물질의 조성 뿐만 아니라 하이브리드 코팅층과 기저재와의 계면 접착력도 중요한 인자임을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2006년도 경기대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", p. 2, Academic Press, Sandiago (1990).
2. J. D. Wright and A.J.M. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials : Chemistry and Applications", p. 1, Gordon and Breach Science Publishers, Netherlands (2001).
3. K. H. Haas, S. Schwab, and K. Rose, *Thin Solid Films*, **351**, 198 (1999).
4. S. Yano, K. Iwata, and K. Kurita, *Materials Science and Engineering*, **C6**, 75 (1998).
5. S. R. Davis, A. R. Brough, and A. Atkinson, *J. Non-Crystalline Solids*, **315**, 197 (2003).
6. K. H. Haas, S. A. Schwab, K. Rose, G. Schottner, *Surface and Coatings Tech.*, **111**, 72 (1999).
7. H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, and M. Mennig, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19**, 39 (2000).
8. R. A. Caruso and M. Antonietti, *Chem. Mater.*, **13**, 3272 (2001).
9. K. Azuta, K. Tadanaga, T. Minami, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **107**(3) 293 (1999).
10. W. Y. Sung and S. W. Kim, *Theories. & Application of Chem. Eng.* **9**, 2734 (2003)
11. A. B. Wojcik, A. Ting, and L. C. Klein, *Materials Science and Engineering*, **C6**, 115 (1998).
12. M. Ochi, R. Takahashi, and A. Terauchi, *Polymer*, **42**, 5151 (2001).
13. S. Y. Lee, J. D. Lee, S. M. Yang, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1233 (1999).
14. H. H. Qin, J. H. dong, K. Y. Qiu, and Y. Wei, *J. Polym. Sci.:Part A*, **38**, 321 (2000).
15. J. H. Park and S. W. Kim, *Theories. & Application of Chem. Eng.* **10**, 2112 (2004)
16. J. H. Yeo, C. H. Lee, and S. W. Kim, *Adv. in Polym. Tech.* **20**, 191 (2001)
17. S. A. Schwab, M. Hoffmann, and A. Burger, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **19**, 125 (2000).
18. D. S. Wu, W. C. Lo, C. C. Chiang, and Y. J. Gao, *Surface and Coating Tech.*, **198**, 114 (2005).