

3-aminopropyltrimethoxysilane(APTMOS)을 코팅한 PET 필름의 산소차단성 연구

이성구* · 김현준†

*한국생산기술연구원 청정생산기술연구부

†경기대학교 화학공학과

The Oxygen Barrier Properties of 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMO) Coatings on PET Film

Sungkoo Lee* and Hyunjoon Kim†

*Green Engineering Team, Korea Institute of Industrial Technology

†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 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMO). The effects of solvent type, coating times and incorporation of fumed silica on oxygen permeability coefficient were investigated. The APTMO coating film prepared from methanol as a solvent exhibited higher oxygen barrier properties than that using THF. The oxygen permeability coefficient of coated film with APTMO/methanol by coating 7 times was measured to be 2.28×10^{-6} , while that of PET film was 1.16×10^{-4} GPU. The addition of fumed silica does not affect the oxygen barrier properties. It may be explained that silica particles disrupt chain packing, which leads to an increase in free volume for permeation.

Key Words : PET, sol-gel, 3-aminopropyltrimethoxysilane, oxygen barrier

1. 서 론

최근 디스플레이 분야에서는 초경량, 저전력의 휴대가 간편하면서도 화질이 우수한 초박막의 디스플레이를 절실히 요구하고 있다. 이러한 수요성향 및 사회적 요구에 따라 정보표시소자는 유리기반의 디스플레이에서 플라스틱 기반으로의 전환이 빠르게 이루어질 것이라 예상된다. 플라스틱 기반의 디스플레이 연구 개발은 기존의 유리 기반형 디스플레이에 비해 그 두께 및 무게를 현저히 줄일 수 있을 뿐만 아니라 특히 flexible 디스플레이 개발의 원동력이 될 수 있다. 기존의 평판 디스플레이 기판으로 사용되는 유리 기판은 박막화할 경우, 깨지기 쉽고 휴대폰 등 이동형 디스플

레이로 사용하기에 제약이 따른다. 게다가 유리 기판은 휘어지기 어려운 단점이 있으므로 이러한 단점을 극복하기 위한 플라스틱 기판형 디스플레이 개발은 매우 중요하다. PET(poly(ethylene terephthalate)), PMMA(polymethylmethacrylate), PC(polycarbonate) 등의 투명 플라스틱은 가볍고 가공이 용이하며 우수한 내충격성 등의 장점을 가지고 있기 때문에 휴대폰용 윈도우 렌즈를 비롯한 안경 등 투명성이 요구되는 각종 용도로 이용되고 있다. 그러나 플라스틱, 즉 고분자 필름을 디스플레이 기판으로 사용하기 위해서는 높은 투명도와 균일도 등의 광학적 특성, 우수한 표면 경도와 함께 우수한 기체 차단성이 요구된다. 플라스틱은 유리기판에 비해 기체에 대한 차단특성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 즉 고분자 필름은 공기 중의 수분이나 산소를 투과시키므로 소자의 수명이 급격히 저하되는 현상을 보이게 된다.

†E-mail : hjkim68@kyonggi.ac.kr

솔-젤법(sol-gel method)은 상온에서 반응이 가능하고 물질의 조성 변화가 용이하여 원하는 물성을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 장점과 실용적 응용성을 가지고 있다. 특히 무기 전구체뿐 만 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 응용 범위 중 고분자 필름의 기체 차단성을 향상시키기 위한 연구 또한 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 코팅솔에 첨가하는 연구가 많이 진행되어 왔다[4-6]. 실란커플링제는 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 사용되어 온 실란커플링제로는 aminoalkoxysilane을 들 수 있다. 그러나 aminoalkoxysilane은 계면접착력 향상을 위한 용도로만 주로 사용되어 왔으며, 이를 전구체로 사용한 경우는 드물다. 이전의 연구에서 표면 균열과 계면 접착력 문제점을 해결하고 aminoalkoxysilane만의 기체 차단성을 확인하기 위해서 PET필름에 aminoalkoxysilane만을 전구체로 하는 솔용액을 코팅하여 필름을 제조하였으며, aminoalkoxysilane의 종류와 용매의 비율, 건조 온도에 따른 산소 차단성의 변화를 보고한 바 있다[7]. 본 연구에서는 이전의 연구결과를 바탕으로 차단성이 보다 우수하다고 밝혀진 3-aminopropyltrimethoxysilane(APTMOS)을 PET 필름에 코팅하고, 이때 사용되는 용매의 종류와 코팅 횟수에 따른 산소 차단성의 변화를 살펴보았다. 또한 inorganic filler로서 fumed silica를 코팅액에 첨가하고 이에 대한 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 재료

3-aminopropyltrimethoxysilane(APTMOS, 97%, Sigma Co.), 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane[GPTMS, 98%,

Sigma Co.]과 inorganic filler로 사용한 fumed silica [TS 530]는 정제 없이 사용하였으며, 용매로 사용한 methanol과 tetrahydrofuran(THF)은 특급시약을 그대로 사용하였다. 차단막의 지지체로 사용한 PET 필름은 (주)SKC에서 제공한 필름을 사용하였다.

2.2. APTMOS 필름의 제조

APTMOS와 용매로서 각각 methanol과 THF를 1:15의 몰비로 혼합한 용액에 가수분해를 위해 증류수를 첨가하였다. 이 때 APTMOS와 물의 몰비는 화학양론비인 3으로 하였다. Fumed silica를 첨가한 경우, 함량비로 10 wt%를 위에서 제조한 솔에 첨가하였다. 이 용액을 24시간 동안 실온에서 교반시킨 후, PET 필름 위에 스핀 코팅하고, 이를 25°C~80°C에서 24시간 동안 젤화 및 건조시켜 차단막을 제조하였다. Fig. 1에 APTMOS의 가수분해와 축합과정을 도식적으로 나타내었다.

2.3. 산소 투과도 측정

코팅된 필름의 산소 차단성을 조사하기 위해 본 연구실에서 제작한 투과도 측정장치를 이용하여 산소 투과도를 측정하였다[8]. 산소 공급부의 압력은 1기압으로 일정하게 유지 하였으며, 투과부의 압력증가를 압력센서로 부터 측정하고, 시간에 따른 압력 증가율이 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, 1 GPU는 $10^{-6} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 이다.

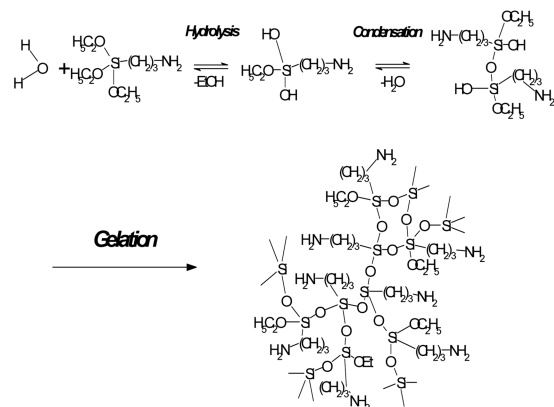


Fig. 1. Schematic representation of the sol-gel reaction of APTMOS.

3. 결과 및 고찰

기존의 aminoalkoxysilane 산소차단필름의 제조와 특성연구에서는 용매의 함량과 건조온도에 따른 산소 차단성의 영향을 보고한 바 있다[7]. 본 연구에서는 기존 연구결과를 바탕으로 APTMOS를 전구체로 하는 솔제조시 먼저 용매의 종류에 따른 산소 차단성의 변화를 조사하고자 하였다. 용매로서는 극성 양성자성 용매인 methanol과 극성 비양성자성 용매인 THF를 사용하였으며, 이 때 APTMOS와 용매의 비는 기존의 연구결과에서 가장 우수한 산소 차단성을 보인 1:15로 하였다. 다양한 건조온도에서 각각의 용매를 사용하여 제조한 코팅필름의 산소투과도 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 실험 결과, 용매로서 methanol을 사용한 필름의 산소차단효과가 보다 우수함을 알 수 있었다. 비양성자성 용매는 hydroxyl 이온과 수소결합을 이루지 못하므로 hydroxyl 이온을 보다 nucleophilic하게 하며, 반면에 양성자성 용매는 hydronium 이온을 보다 electrophilic하게 한다. 따라서 양성자성 용매인 methanol은 nucleophilic deprotonated silanol 그룹과 수소결합을 형성하여 base-catalyzed condensation을 지연시키고 acid-catalyzed condensation을 촉진시킨다. 반면 비양성자성 용매인 THF는 base-catalyzed condensation을 촉진시킨다. 일반적으로 솔-젤 반응에서 acid-catalyzed condensation은 선형 형태의 사슬을 형성시키고, 반면 base-catalyzed condensation은 가지 형태의 사슬을 형성시킨다고 보고된 바 있다[9]. 결국 methanol을 사용할 경우 선형 사슬구조에 의한 자유부피의 감소로 인해 산소투과도가 보다 낮았다고 볼 수 있다.

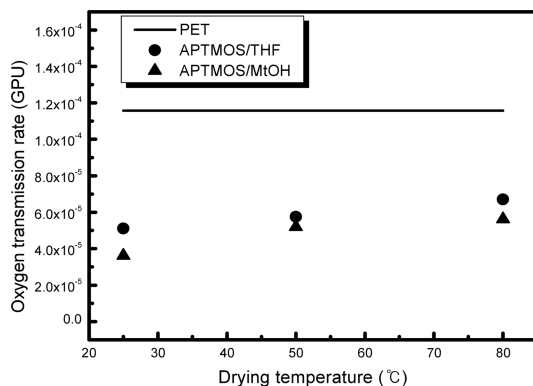


Fig. 2. Oxygen transmission rate of APTMOS/methanol and APTMOS/THF coated on PET film as a function of drying temperature.

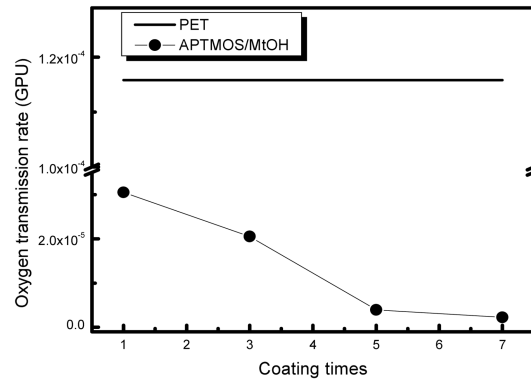


Fig. 3. Oxygen transmission rate of APTMOS/methanol coated on PET film as a function of coating times.

보다 높은 산소차단성을 얻기 위해 PET 필름위에 APTMOS 코팅술을 다층 코팅하였으며, 이에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 용매 종류의 영향 연구에서 methanol을 사용한 경우의 산소 차단성이 보다 우수하였으므로 다층코팅 연구에 이용된 코팅술의 용매는 methanol을 사용하였다.

실험 결과, 7회까지 다층코팅이 가능하였으며, 그 이상의 다층코팅의 경우 크랙이 발생하여 산소차단막으로 사용할 수 없었다. 그림에서 볼 수 있듯이 7회 다층코팅 후의 산소투과도가 2.28×10^{-6} GPU로서 코팅하지 않은 PET 필름(1.16×10^{-4} GPU)에 비해 매우 우수한 산소 차단성을 보임을 알 수 있었다.

산소차단성 향상을 위한 또 하나의 방법으로 솔제조시 fumed silica를 10 wt% 함량비로 첨가하여 제조한 코팅필름의 산소투과도 실험결과 3.43×10^{-5} GPU로서 silica를 함유하지 않은 코팅필름(3.05×10^{-5} GPU)에 비해 오히려 약간 높은 값을 가졌다. 기체투과를 나타내는 여러 모델 중 Maxwell model에 의하면 비다공성 filler를 첨가할 경우 투과 경로의 굴곡도 증가에 의해 기체의 투과도는 감소할 것이라 예측할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 반대의 경향을 보였으며, 이는 inorganic filler에 의해 사슬간의 충전밀도가 낮아지고 또한 filler간의 기공 때문에 기체 투과도가 오히려 약간 상승했다고 볼 수 있다. Fumed silica와 같은 inorganic filler를 자유부피가 매우 큰 고분자에 적용할 경우에 기체의 투과도가 오히려 증가한다고 보고된 연구결과가 다소 있으며[10,11], 따라서 향후 silica 함량 변화에 따른 산소투과도 변화 연구가 계속적으로 수행되어야 한다고 판단된다.

본 연구에서 기존 실란커플링제로 주로 사용되어온 APTMOS 용액만으로 균일하고, 표면 결함이 없는 유

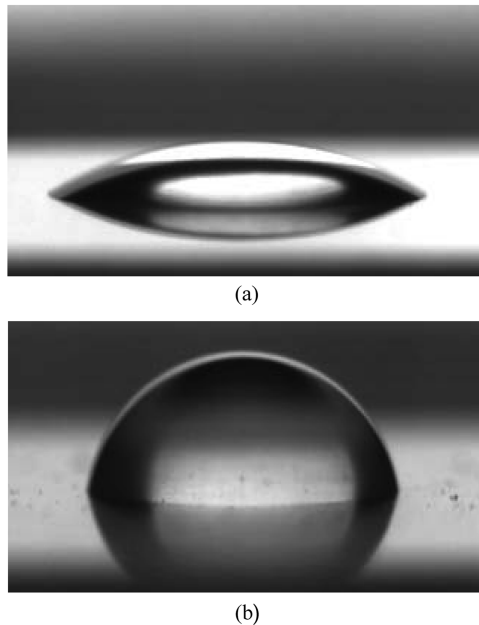


Fig. 4. The contact angle images of (a) APTMOS coating and (b) GPTMS coating on APTMOS coated film.

연한 차단 필름을 얻을 수 있었으나, aminoalkoxysilane 만의 코팅은 공기중에서의 안정성 문제로 그 이용이 제한된다고 보고한 바 있다[12]. 따라서 공기 중에서 특히 습기 하에서의 안정성 개선을 위해 GPTMS를 사용하여 APTMOS 코팅표면의 친수성을 감소시키려고 하였다. GPTMS는 colloidal silica 또는 무기 alkoxide와 고분자간의 상호 결합을 용이하게 하는 실란커플링제로 많이 이용되고 있는 ORMOSIL의 한 종류로서, Metroke 등[13]은 GPTMS를 첨가한 유-무기 하이브리드 코팅소재 연구에서 유리 표면의 친수성을 감소시킨다고 보고한 바 있다. Fig. 4는 APTMOS 코팅 필름 위에 GPTMS/THF 솔을 코팅한 표면의 접촉각 측정 사진을 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 GPTMS 처리에 의해 친수성이 현저하게 감소하였음을 볼 수 있다. GPTMS로 표면 처리한 코팅필름의 산소투과도 측정 결과, GPTMS로 처리하기 전과 같은 값을 가졌으며, 이로부터 산소차단성을 부여하는 층은 APTMOS층임을 알 수 있었다.

4. 결 론

APTAMOS만을 이용하여 PET 지지체 위에 표면 결합이 없는 산소차단층을 형성하였으며, 용매의 종류 및 코팅 횟수, 그리고 fumed silica 첨가의 영향을 연

구하였다. 용매로서 methanol을 사용한 필름의 산소차단효과가 보다 우수함을 알 수 있었다. 이는 methanol을 사용할 경우 acid-catalyzed condensation 촉진으로 선형 사슬구조가 형성되고 이로 인해 자유부피가 감소하였기 때문으로 볼 수 있다. 다층 코팅 실험 결과, 7회까지 다층코팅이 가능하였으며 7회 다층코팅 후의 산소투과도가 2.28×10^{-6} GPU로서 코팅하지 않은 PET 필름(1.16×10^{-4} GPU)에 비해 매우 우수한 산소차단성을 보임을 알 수 있었다. Fumed silica를 10 wt% 함량 비로 첨가하여 제조한 코팅필름의 산소투과도 실험결과 3.43×10^{-5} GPU로서 silica를 함유하지 않은 코팅필름(3.05×10^{-5} GPU)에 비해 오히려 약간 높은 값을 가졌다. 이는 사슬간의 층진을 막기 때문으로 해석할 수 있다. APTMOS 코팅층의 공기중에서의 안정성 향상을 위해 GPTMS층을 표면위에 코팅하였으며, 친수성이 크게 낮아짐을 확인하였다.

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. Kim, H., "The Preparation of Sol-Gel Derived Aminoalkoxysilane Films and its Application for Oxygen Barrier", *J. Semiconductor & Display Equipment Technology.*, Vol. 5, pp. 17-21, 2006.
8. 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.
9. Brinker, C.J., “Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effect on Structure”, *J. Non-cryst. Solids*, Vol. 100, pp. 31-40, 1988.
10. He, Z., Pinnau, I., and Morisato, A., “Nanostructured Poly(4-methyl-2-pentyne)/Silica Hybrid Membranes for Gas Separation”, *Desalination*, Vol. 146, pp. 11-15, 2002.
11. Ahn, J., Chung, W., Pinnau, I. and Guiver, M.D., “Polysulfone/Silica Nanoparticle Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation”, *J. Membrane Sci.*, Vol. 314, pp. 123-133, 2008.
12. Jang, K. and Kim, H., “The Gas Barrier Coating of 3-Aminopropyltriethoxysilane on Polypropylene Film”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. 41, pp. 19-24, 2007.
13. Metroke, T.L., Kachurina, O. and Knobbe, E.T., “Spectroscopic and Corrosion Resistance Characterization of GLYMO-TEOS Ormosil Coatings for Aluminum Alloy Corrosion Inhibition” *Progress in Organic Coatings*, Vol. 44, pp. 295-298, 2002.

접수일: 2009년 5월 27일, 심사일: 2009년 6월 9일
게재확정일: 2009년 6월 15일