

다양한 이축연신 비율에 따른 투명 폴리이미드 나노복합체 필름

김영민 · 장진해[†]

금오공과대학교 에너지융합소재공학부

(2012년 1월 9일 접수, 2012년 3월 12일 수정, 2012년 3월 13일 채택)

Transparent Polyimide Nanocomposite Films with Various Equi-biaxial Stretching Ratios

Youngmin Kim and Jin-Hae Chang[†]

School of Energy and Integrated Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received January 9, 2012; Revised March 12, 2012; Accepted March 13, 2012)

초록: Bicyclo(2,2,2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride(BTDA)와 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene(BAPB) 단량체를 사용하여 중합한 폴리아미드산(poly(amic acid))에 용액 삽입법을 이용해서 다양한 함량의 유기화 점토를 넣은 후 열 이미드화 방법을 통해 투명한 나노복합체 polyimide(PI) 필름을 합성하였다. 0-1.5 wt%의 다양한 함량의 유기화 점토를 포함하는 복합체 필름을 제조한 후, 필름의 광 투과성, 모폴로지, 그리고 가스차단성을 각각 측정하였다. 1.0 wt%의 Cloisite 30B가 포함된 복합체에서 가장 우수한 가스차단성이 측정되었으며, 유기화 점토의 함량이 증가하게 되면 가스차단성은 오히려 감소하였다. PI 복합체 필름은 우수한 광 투과성을 가지며 대체로 무색을 나타내었다. 하지만 점토의 함량이 증가함에 따라 광 투과성은 조금씩 감소하였다. Cloisite 30B가 포함된 투명한 PI 복합체 필름의 광 투과성과 가스차단성을 더 자세히 연구하기 위하여 100-140%까지 다양한 비율로 이축연신하였다. 120% 이상 연신된 PI 복합체 필름에서 고분자 매트릭스에 점토가 균일하게 분산되어 박리되었음을 확인하였으며, 가장 높은 가스 차단성은 130%로 이축연신된 필름에서 확인하였다.

Abstract: A series of transparent polyimide (PI) nanocomposite films was synthesized from bicyclo(2,2,2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene (BAPB) with various organoclay contents via solution intercalation polymerization to poly(amic acid)s, followed by thermal imidization. Varying organoclay loading in a range of 0 to 1.5 wt% produced variations in the optical transparency, morphology, and oxygen barrier property of the hybrids. An optimum oxygen barrier property was observed for the hybrids containing 1.0 wt% Cloisite 30B; these properties were degraded gradually by further increases in the clay content. The PI hybrid films were found to exhibit excellent optical transparency and almost no color. However, the transparency of the hybrid films decreased slightly with increasing organoclay content. Transparent PI hybrid films containing 1.0 wt% Cloisite 30B were stretched equi-biaxially with various stretching ratios in a range of 100-140% to investigate their optical transparency and oxygen permeability in detail; the variations of clay dispersion and morphology were also determined as a function of equi-biaxial stretching ratio. PI hybrid films with $\geq 120\%$ stretching were found to contain homogeneously dispersed clay in the polymer matrix and exfoliated nanocomposites. The highest barrier to oxygen permeation was found at an equi-biaxial stretching ratio of 130%.

Keywords: transparent polyimide, organoclay, nanocomposite, equi-biaxial stretching.

서 론

고온에서 우수한 기계적 특성과 열 안정성을 보여주기 때문에 방향족 폴리이미드(aromatic PI)는 중요하고 슈퍼-엔지니어링 고분자 재료 중 하나이다. 이러한 우수한 특성을 지닌 방향족

PI는 오래 전부터 전자 재료, 우주 항공분야 및 군사 분야에 널리 사용되고 있다.¹⁻⁵ 하지만, 이러한 방향족 PI가 가지는 고유한 질은 갈색은 고분자 사슬 중 분자간(inter-molecular) 또는 분자 내(intra-molecular)의 전자전이 복합화(charge transfer complex; CTC) 효과에 의해 나타나는 것으로 알려져 있으며^{6,9} 이로 인해 광학적 응용 분야에는 극히 제한적인 수밖에 없다.

무색투명한 PI를 만들기 위해 사용되는 몇 가지 방법으로,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: changjinhae@hanmail.net

직선형의 구조를 줄이기 위해 주사슬에 굽어진 구조의 단량체를 포함하거나, 분자 쌓임을 방해하기 위해 주사슬에 치환체 그룹을 도입하거나, 또는 플루오르 그룹과 같은 강한 전자 끌개기의 도입 등의 방법 등을 사용하고 있다.¹⁰⁻¹² 일반적으로 낮은 cutoff 파장(λ_c)과 무색투명한 PI 필름들의 합성은 CTC 형성을 억제하거나, 혹은 분자간의 상호작용을 감소시키는 단량체를 사용함으로 대부분 가능한 것으로 알려졌다.¹³⁻¹⁵ 하지만, 무색투명한 PI 필름을 만들기 위해서는 대부분 PI로의 반응이 가능한 새로운 단량체의 합성과 설계에 상당히 의존할 수밖에 없다.¹⁶⁻¹⁸

유기-무기 복합체의 특성은 나노미터 크기로 형성된 복합체의 계면 접착력이 극대화되기 때문에 기존의 복합체보다 열적, 기계적 성질이 더 우수하며, 특히 고분자/점토 복합체 재료는 그동안 일반적으로 만들어졌던 마이크로 스케일의 고분자 복합체에 비해 비록 더 적은 양의 점토를 첨가하여도 월등 우수한 물성을 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 고분자/점토 복합체에서는 점토가 분산되어 박리되는 정도에 따라 복합체 물성에 크게 영향을 주는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁻²¹

복합체의 가스 차단성은 점토의 함량, 중량비와 함께 그것의 정렬, 분산 등의 여러 요인에 의존한다.^{22,23} 이미 많은 연구에서 박리된 점토 입자의 종류와 중량 비율이 고분자/점토 나노복합체의 가스 차단성 제어에 있어 매우 중요한 역할을 하는 것으로 알려졌다.²⁴⁻²⁶ 고분자/점토 나노복합체는 이전에 알려진 종래의 복합체 체계에서의 가스 차단성보다 나은 성질을 나타내는 것으로 알려져 있지만 고분자 매트릭스 사슬의 방향과 무기물 필러의 종류, 그리고 삽입, 박리, 중간체와 같은 분산구조에 대해서는 체계적인 설명이 없었다. 고분자-규산염 층상 나노복합체의 가스 차단성에 대해 Bharadwaj²⁷와 Nilesen²⁸은 가스의 진행 과정 및 무기물의 배향에 기반을 둔 모델을 만들었다. 이 모델은 복합재료 중에 첨가된 무기물의 길이, 농도, 상대적인 정렬도의 상관관계를 설명해 주었으며, 오랫동안 나노복합체를 이용하여 더 나은 가스 차단 재료를 설계하는데 많은 도움을 주었다.²⁹

양축 배향은 쉬트를 한 방향으로 잡아당긴 뒤(uniaxial stretching) 다시 직교하는 방향으로 잡아당기는 이축연신과 또는 각자의 축을 동시에 늘이는 이축연신(equi-biaxial stretching)으로 이루어진다.³⁰ 몇몇 연구에서³¹⁻³⁴ 종류가 다른 이축연신에 의해 변화된 고분자 매트릭스의 결정화 및 형태학적 행동에 대한 결과가 보고되었다. 예를 들어, Joel 등은³² 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 매트릭스와 규산염으로 이루어진 나노복합체에서의 일축 또는 이축연신에 의해 나타나는 효과를 발표하였다. 그들은 등방성의 복합체 형태를 만들어 미리 형성된 사출성형품에서 높은 전단특성을 발견했으며 그것을 TEM 사진으로부터 확인하였다.

본 연구에서는 투명한 폴리이미드를 합성하기 위해 bicyclo(2,2,2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride(BTDA)

와 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene(BAPB)을 용매인 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)에서 반응시켜 전구체 용액을 얻었으며, 이런 전구체 상태에서 유기화점토인 Cloisite 30B의 함량을 0-1.5 wt%로 다양하게 분산시켜 열 이미드화(thermal imidization) 방법을 통해 투명한 PI 복합체 필름을 제조하였다.

본 연구에서는 또한 Cloisite 30B 1.0 wt%를 포함하는 투명한 PI 나노복합체 필름을 100-140%의 다양한 비율로 동시에 이축연신하여 연신에 따른 물성의 변화를 평가하였다. 다양한 양축 연신 비율에 따라 얻어진 PI 복합체 필름들은 광학적 투명성, 모폴로지 및 가스 차단성 등을 조사하였다.

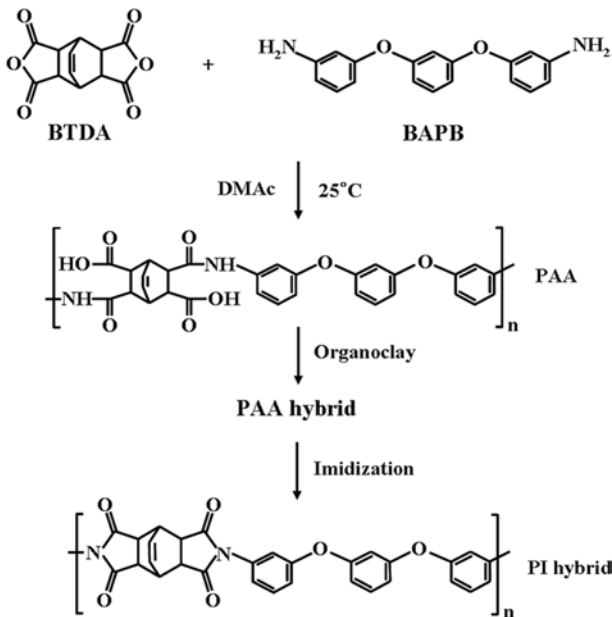
실 험

재료. 유기화 개질된 Cloisite 30B는 Southern Clay Products로부터 구매하였다. 사용된 모든 시약들은 TCI (Tokyo, Japan)와 Aldrich Chemical(Yongin, Korea)에서 구매하였다. DMAc는 사용하기 전에 정제된 후 molecular sieves를 이용하여 건조하였지만, 다른 모든 시약들은 특별히 따로 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

PI 복합체 필름의 제조. 폴리아미산(PAA)은 DMAc를 용매로 사용하여 BTDA와 BAPB를 낮은 온도조건에서 합성하였다. 합성 방법은 다음과 같다; BTDA(1.37 g; 5.57×10^{-3} mol)와 DMAc(10 mL)을 100 mL 3구 플라스크에 넣고, 질소기체 하에서 30분간 0 °C에서 혼합물을 교반하였다. 이 용액에 DMAc(10 mL)와 BAPB(1.63 g; 5.57×10^{-3} mol)의 혼합물을 합하여 함께 교반하였다. 이후 DMAc 용액을 1시간 동안 0 °C에서 격렬하게 교반하고, 그 뒤 실온에서 14시간 교반하였다. PAA의 고형분은 15 wt%이었다.

고분자/유기화 점토 복합체들을 만드는 방법은 모든 유기화 점토 함량별로 같았다. 따라서 대표적인 예로 1.0 wt%짜리 Cloisite 30B를 포함하는 PI 복합체 제조 방법만을 설명하겠다. 분산된 Cloisite 0.3 g, PAA 용액 30 g, 그리고 과량의 DMAc(100 mL)를 2시간 동안 실온에서 격렬하게 교반하여 열처리하기 전에 미리 분산시킨다. 유리판 위에 용액을 부은 후에 1시간 동안 50 °C에서 용매를 증발시켰다. 이 필름들은 1시간 동안 진공오븐에서 80 °C로 건조하였다. 이때 필름의 두께는 약 100 μm 이었다. PAA 필름들은 다양한 압력조건 하에서 110, 140, 170, 200 °C, 그리고 230 °C로 각 온도당 30분씩, 뒤에 250 °C에서 30분 동안 순차적인 가열을 통하여 유리판 위에서 추가로 이미드화한다. 화학구조에 따른 합성 과정은 Scheme 1에서 보여주었다.

합성 실험 중에 유기화 점토를 1.5 wt% 이상을 첨가하여 PI 복합체 필름 합성도 시도하였다. 그러나 여러 차례 반복되는 중합 중에 발생한 거품들 때문에 2.0 wt% Cloisite 30B/PI 복합체의 중합은 실패하였다. 2.0 wt%의 Cloisite 30B가 함유



Scheme 1 Synthetic route of PI nanocomposite.

Table 1. Thermal Heat Treatment Conditions for PAA and PI Films

Samples	Temp(°C) / Time(hr) / Pressure(Torr)
PAA	0/1/760 → 25/14/760
PAA hybrid	25/2/760 → 50/1/760 → 80/1/1
PI hybrid	110/0.5/1 → 140/0.5/1 → 170/0.5/60 → 200/0.5/760 → 230/0.5/760 → 250/0.5/760

된 PI 복합체 중에 포함된 과량의 유기화 점토는 PI 복합체 필름의 형성을 방해하는 것으로 여겨진다.

Table 1에 PI 복합체 필름들의 제작에 사용한 열 이미드화 조건들을 열거하였다. PI는 DMAc에 녹여서 그 용매를 용액 점도 측정에 사용하였다. DMAc에 녹인 PI 복합체 필름들의 고유 점도는 30 °C에서 0.1 g/dL의 농도로 측정하여 0.51에서 0.68의 범위에서 관찰되었다(Table 2 참조). 이들 점도 값들은 복합재료에 포함된 점토를 제외한 것으로서, 이 결과로부터 유기화 점토 함량이 PI 합성에 전혀 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

PI 복합체 필름의 이축연신. 용액 캐스팅한 필름을 지름 120 mm × 120 mm(length × width)으로 자른 후에 필름을 이축연신 기계에서 220 °C로 100-140% 범위의 연신율과 1 mm/s의 변형률로 이축연신하여 66-79 μm 두께의 시트를 얻었다. 다양한 %에 따른 연신은 서로 다른 필름을 사용하였기 때문에 연신 후의 필름의 두께도 약간의 차이가 있었다. 연신 온도가 220 °C를 유지하지 못하면, 얻어진 필름이 찢어지거나 물결치는 구조로 뒤틀려져서 일정한 두께의 필름을 얻을 수 없었다.

순수한 PI와 PI 복합체 필름들은 같은 방법으로 제조되었으며, 필름을 이축연신하는 동안에는 복합체 필름에 백화 현상은 나타나지 않았다. 그러나 필름을 150%로 연신하였을 때에는 표면이 균일한 필름을 얻을 수 없었다.

특성조사. Fourier transform infrared(FTIR) 결과는 KBr을 사용하여 2000-1000 cm⁻¹의 범위에서 FTIR 460(JASCO)로 얻었다. Wide-angle X-ray diffraction(XRD) 측정은 Ni-filtered Cu-Kα 방사선을 이용하여 Rigaku(D/Max-III B) X-ray diffractometer로 상온에서 측정하였으며, 스캔 속도는 2θ = 2-32° 범위에서 2°/min이었다.

PI 복합체 필름의 transmission electron microscopy(TEM) 사진들은 Leo 912 OMEGA transmission electron microscope에서 가속전압 120 kV로 얻었다. 고분자 필름의 색상 농도는 Minolta spectrophotometer(Model CM-3500d)로 측정하였으며, 고분자 필름의 ultraviolet-visible(UV-vis) 결과는 Shimadzu UV-3600으로 측정하였다. 필름의 O₂ 차단성은 ASTM E96 방법에 의해 Mocon DL100을 사용하였으며, 측정 조건은 23 °C, 1기압이었다.

결과 및 토론

IR분석. PAA의 형성과 아미산으로부터 형성된 폴리이미드의 합성은 FTIR 결과로부터 확인하였다. PAA와 PI의 IR 피크는 Figure 1에 나타내었다. 1700과 1602 cm⁻¹에서의 C=O 스트레칭 피크는 각각 카복실산(carboxylic acid) 그리고 PAA의 아미드(amide) 그룹 때문이고, 이미드에서는 더 높은 파장으로 이동되어 각각 약 1782 cm⁻¹(C=O, in phase)과 1712 cm⁻¹(C=O, out of phase)에 나타났다. 또한 1378 cm⁻¹에서는 이미드에서만 관찰이 되는 C-N-C 스트레칭에 해당하는 고유 특성 피크를 보여줌으로 최종 이미드의 형성을 확인하였다.^{35,36}

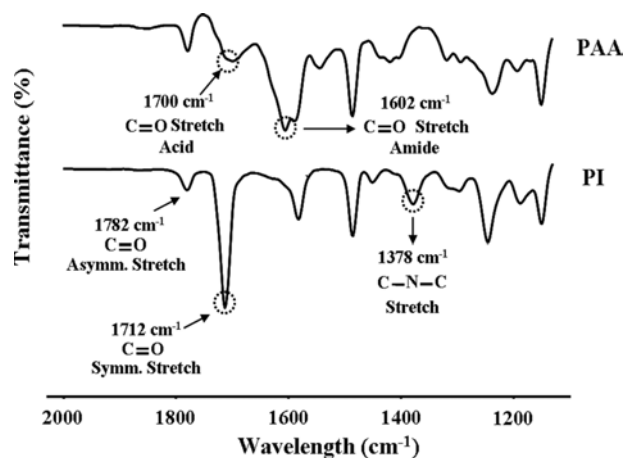


Figure 1. FTIR spectra of PAA and PI.

유기화 점토 분산. Figure 2에 $2\theta = 2\text{--}32^\circ$ 영역에서 유기화 점토(Cloisite 30B)에 대한 XRD 곡선을 나타내었다. Cloisite 30B의 특성 피크는 $2\theta = 4.76^\circ$ ($d = 18.58 \text{ \AA}$)과 $2\theta = 20.00^\circ$ ($d = 4.44 \text{ \AA}$)에서 찾을 수 있었다. 또한 Figure 2는 순수한 PI와 0-1.5 wt%의 다양한 점토 함량에 따른 PI 복합체 필름에 대한 XRD 곡선도 함께 보여주고 있다. $2\theta = 16.67^\circ$ ($d = 5.31 \text{ \AA}$)에서의 광범위한 피크는 흔히 발견되는 순수한 PI에 대한 비결정의 XRD 패턴이다. 0-1.5 wt%의 Cloisite 30B를 포함하는 PI 복합체에는 점토의 뚜렷한 피크가 전혀 발견되지 않았다. 이 결과로 본 복합체는 점토가 나노 단위로 분산되었음을 알 수 있었다.

100-140% 범위의 다양한 이축연신율에 따른 Cloisite 30B의 1.0 wt%를 포함하는 PI 복합체 필름의 XRD 곡선을 Figure 3에 나타내었다. 연신 비 증가에 따라 $2\theta = 5\text{--}10^\circ$ 영

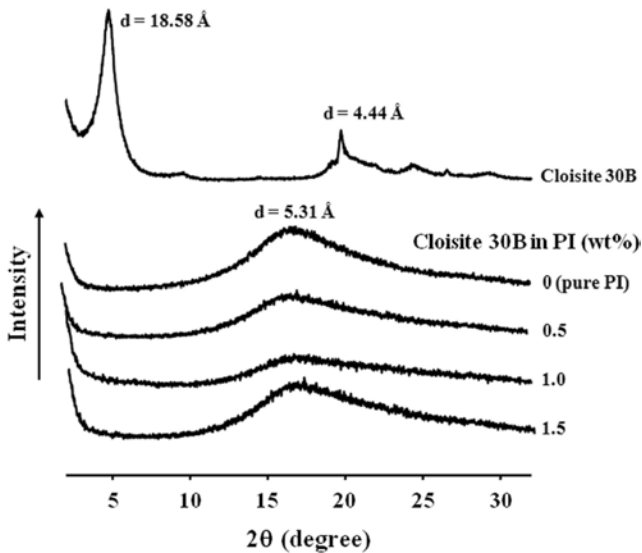


Figure 2. XRD patterns of Cloisite 30B and PI hybrid films with various Cloisite 30B contents.

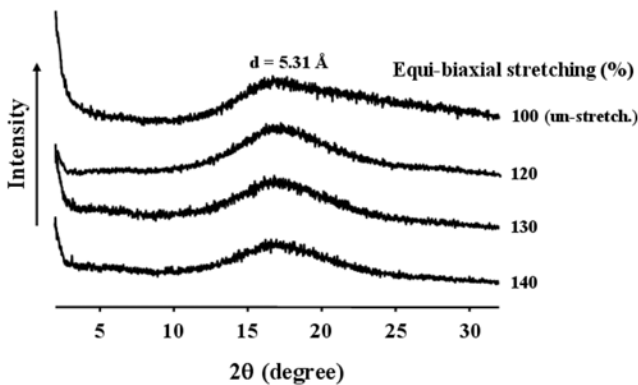


Figure 3. XRD patterns of PI hybrid films containing 1.0 wt% Cloisite 30B with various equi-biaxial stretching ratios.

역에서 피크 세기가 매우 미약하게 증가하였지만 이것은 연신 과정에서 일어날 수 있는 결정성의 작은 변화로 생각된다. 하지만 Figures 2와 3에서도 역시 뚜렷한 점토의 피크는 전혀 관찰되지 않았다. 이것은 각각의 복합체에 대한 점토층이 균일하게 분산되어 있고, PI/Cloisite 30B가 나노복합체로 형성된다는 것의 직접적인 증거임을 나타낸다.^{37,38}

실험에 보여 주었듯이 XRD로 점토층의 층간거리 측정은 정확히 가능하지만, 점토층의 공간적인 분산에 대해서는 명확하게 결정짓을 수 없다. 게다가, 일부 점토층은 명확하게 규정된 상이 존재하지 않아, 피크 강도의 증감을 체계적으로 결론짓는 것이 몹시 어렵다.^{39,40} 따라서 나노 스케일의 복합체 형성을 전적으로 XRD 결과를 가지고 설명하기에는 한계가 있으므로 결국 PI 필름에 분산된 점토의 분산성을 확실하게 규명하기 위해 전자현미경인 TEM을 사용하였다.

PI 복합체의 모폴로지. 나노복합체 형성의 더욱 직접적인 증거는 마이크로탐을 이용해 절단면을 관측할 수 있는 TEM을 이용해서 얻었다. Figure 4에 각각 1.0 wt%의 Cloisite 30B가 포함된 PI 복합체 필름의 TEM 사진을 나타내었다. 사진 속의 어두운 검은 선은 1 nm 두께의 점토 쉬트의 교차 지

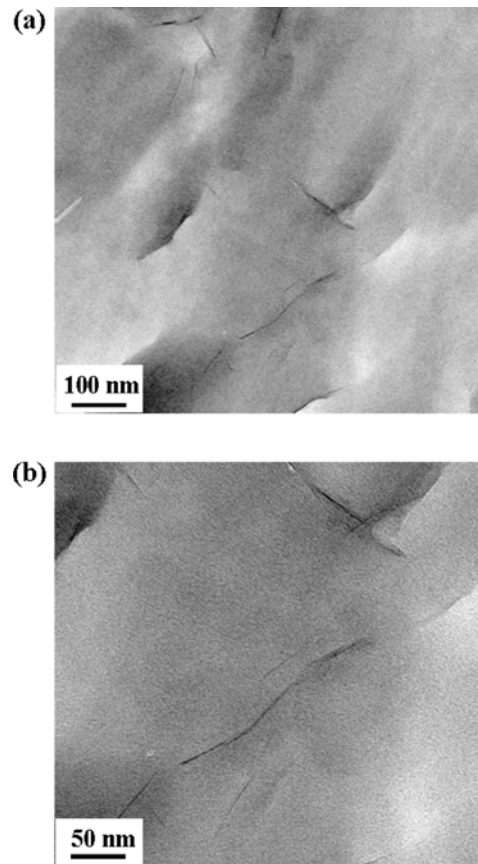


Figure 4. TEM micrographs of 1.0 wt% Cloisite 30B in PI hybrid films increasing the magnification levels from (a) to (b).

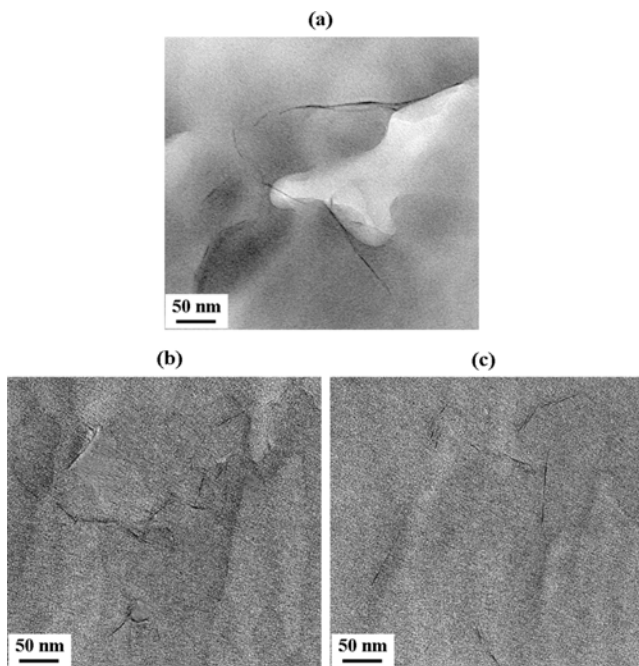


Figure 5. TEM micrographs of PI hybrid films containing 1.0 wt% Cloisite 30B with various equi-biaxial stretching ratios: (a) 120; (b) 130; (c) 140%.

점이고, 어두운 선 사이의 공간은 내부 층의 공간이다. 이러한 점토는 고분자 매트릭스 속 대부분의 영역에서 잘 분산되어 있고 일부는 뭉쳐 있지만, 마이크로미터 크기의 입자는 발견되지 않았다(Figure 4(b) 참조). 뭉친 점토의 평균 입자 크기는 TEM 사진에서 미루어 10 nm 이하의 두께이고 나노복합체의 스케일을 확인하였다.

Figure 5(a)-(c)에 120-140%로 이축연신된 1.0 wt%의 유기화 점토를 포함하는 PI 복합체 필름의 TEM 사진을 나타내었다. 연신율이 120% 이상인 점토층은 PI 매트릭스 내에서 무작위로 박리되거나 분산되었다. 이 TEM 사진으로부터 점토층 대부분이 PI 매트릭스에 균일하게 박리되거나 분산됨을 알 수 있었고, 동시에 이런 사실은 이미 Figure 3의 XRD의 결과를 확인할 수 있었다.

광학 투과성. 다양한 Cloisite 30B 함량의 PI 복합체 필름의 광학특성은 Table 2에 나열하였다. PI 복합체 필름의 색상 강도는 유기화 점토의 함량에 영향을 받았고, 유기화 점토 함량이 높은 복합체 필름보다 낮은 유기화 점토 함량의 PI 복합체 필름이 낮은 yellow index(YI) 값을 가졌다. 0.5 wt%의 유기화 점토 PI 복합체 필름의 YI 값은 2.81이고 점토의 함량이 1.0과 1.5 wt%로 증가하면 YI는 각각 3.55와 6.56으로 상당히 증가하였다.

복합체 필름의 광학성질은 UV-vis 흡수 스펙트럼의 cutoff 파장(λ_0)으로도 확인할 수 있는데, 이 값을 역시 Table 2에 나타내었다. PI 복합체 필름의 λ_0 값은 Cloisite 30B 함량을 0

Table 2. Optical Transparencies of PI Hybrid Films

Cloisite 30B in PI(wt%)	IV ^a	YI ^b	λ_0 (nm)	400 nm ^{trans} (%)
0(pure PI)	0.68	1.70	280	91
0.5	0.51	2.81	282	89
1.0	0.59	3.55	283	88
1.5	0.53	6.56	289	86

^aInherent viscosities were measured at 30 °C by using 0.1 g/100 mL solution in a *N,N'*-dimethylacetamide.

^bYellow index.

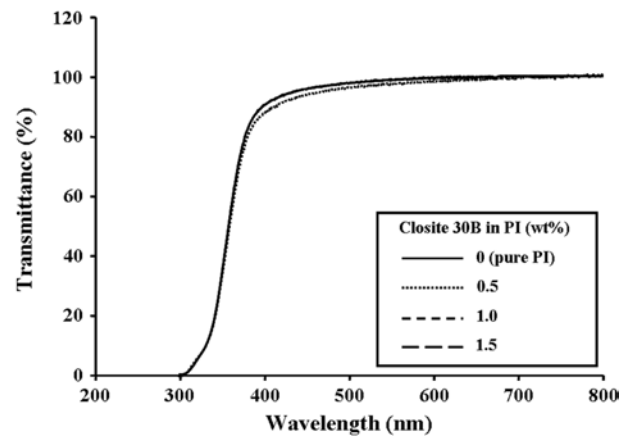


Figure 6. UV-vis. transmittances(%) of PI hybrid films with various Cloisite 30B contents.

에서 1.5 wt%로 증가시켰을 때 280에서 289 nm로 약간 증가하였다. 무색의 PI 복합체 필름은 400 nm에서 거의 85%의 높은 가시광선 투과율과 우수한 광학특성을 보여주었다(Figure 6 참조).

다양한 연신율을 가진 PI 복합체 필름들의 광학특성은 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보여주듯이 연신하지 않은 PI 복합체 필름의 YI는 3.55이었지만, 연신율이 120%에서 140%로 증가해도 PI 복합체 필름들의 YI는 각각 3.56-3.67로 거의 일정한 값을 보였다. 이 결과는 연신 시에 백화

Table 3. Optical Transparencies of PI Hybrid Films Containing 1 wt% Organoclay with Various Equi-biaxial Stretching Ratios

Equi-biaxial stretching ^a (%)	YI ^b	λ_0 (nm)	400 nm ^{trans} (%)
100(un-stretch.)	3.55	283	88
120	3.62	285	86
130	3.67	291	87
140	3.56	290	86

^aEqui-biaxial stretching at 220 °C with 1 mm/sec draw speed.

^bYellow index.

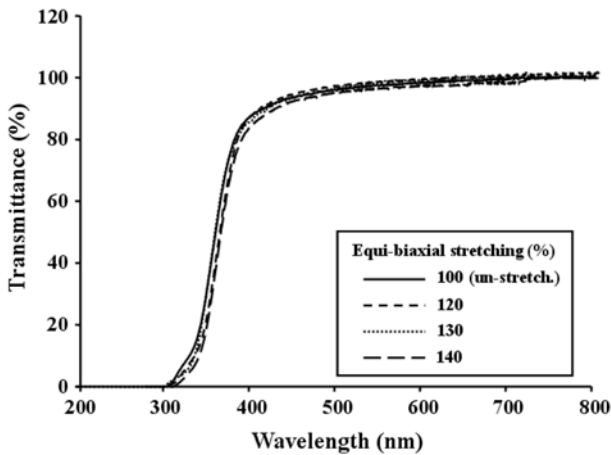


Figure 7. UV-vis. transmittances(%) of PI hybrid films containing 1.0 wt% Cloisite 30B with various equi-biaxial stretching ratios.

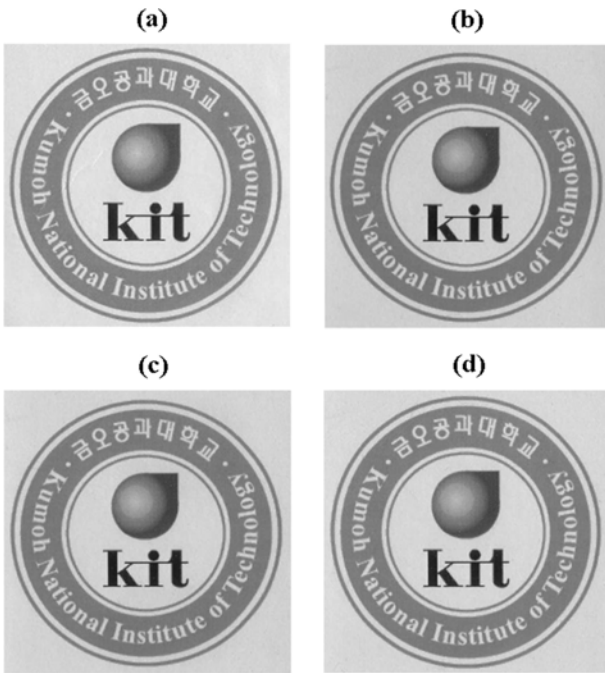


Figure 8 Photographs of PI hybrid films containing 1.0 wt% Cloisite 30B with various equi-biaxial stretching ratios: (a) 100 (un-stretch); (b) 120; (c) 130; (d) 140%.

현상이 일어나지 않았을 뿐 아니라 연신 비율이 황색 지수에 무관함을 의미한다.

Figure 7에 100-140% 범위의 연신율을 가진 PI 복합체 필름들의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 보였다. 연신율에 무관하게 λ_0 값은 283-291 nm 범위에서 나타났다(Table 3). 또한 연신율에 무관하게 연신된 PI 복합체 필름들은 400 nm에서 거의 85% 이상의 높은 가시광선 투과율과 우수한 광학특성을 보였다(Table 3 참조).

본 실험에서 합성하여 120-140% 범위로 균일하게 연신한 PI 필름의 사진을 Figure 8에 나타내었다. 이미 Table 3에서 보았듯이, 연신율에 무관하게 필름의 투명도나 색상은 매우 우수하였고 필름을 통해 글씨를 읽는 데에는 전혀 문제가 되지 않을 정도로 색상에도 큰 차이는 없었다.

산소 투과도. 고분자 복합체의 투과도에 대한 모델은 분산 상태와 공간 배향성을 이용해서 설명이 가능하다. 고분자 매트릭스에 분산된 충전제 입자로 구성되는 복합체의 투과도는 여러 연구에서 보고되었다.^{27,28,41,42} 특히, 판상의 형태를 지닌 점토로 인해 나타나는 투과도의 감소는 박리된 상태가 응집된 나노복합체의 형태보다 매우 우수하다. 고분자 나노복합체에서 고분자 사슬 부분이 가지는 이동성은 한정된 환경 때문에 투과도에 영향을 미치게 되고, 따라서 순수 고분자의 투과도와는 명백히 다르다. 투과도 감소의 2가지 중요한 요인은, 결국 고분자 사슬 부분의 유동성과 가스가 통과 시 생기는 구불구불한 확산 경로로 설명된다.⁴³⁻⁴⁵

본 연구는 정렬된 점토의 일정한 배향을 이용한 산소 차단성 막의 효과를 조사하였으며 결과를 상대투과도인 P_c/P_p 의 관점에서 설명하고자한다. 여기서 P_p 는 순수 고분자의 투과도이고 P_c 는 복합체의 투과도이다. 0에서 1.5 wt%의 점토가 분산된 복합체 필름의 산소 투과도 값을 Table 4에 요약하였다. 1.0 wt% PI 복합체 필름의 산소 투과도 값은 순수한 PI 필름보다 83%(0.203 cc/m²/day) 낮아졌다. 다른 나노복합체에서 보여 준 것처럼, 감소된 투과도는 고분자 매트릭스에서 큰 중첩비를 가진 분산된 점토층이 존재하기 때문이다.^{46,47} 그러나 유기화 점토의 함량이 1.5 wt%에 이르면 산소 투과도가 0.340 cc/m²/day로 오히려 증가한다. 이 결과로부터 임계 점토 함량 이상을 투입하게 되면 점토 입자가 서로 응집하여 필름에 핀 홀(pin hole)이 생겨 반대로 투과도가 증가함을 알 수 있었다.

Table 4에서 PI 복합체 필름은 Cloisite 30B의 함량이 1.0 wt%일 때 가장 우수한 산소 차단성을 보여 주었다. 따라서 Cloisite 30B의 함량이 1.0 wt%인 PI 복합체 필름을 다양한 비율로 연신시켜 연신율에 따른 산소 투과도를 보고자 하

Table 4. Oxygen Barrier Properties of PI Hybrid Films with Various Organoclay Contents

Cloisite 30B in PI(wt%)	Thickness (μ m)	O ₂ TR ^a (cc/m ² /day)	P_c/P_p ^b
0.0 (pure PI)	68	1.202	1.00
0.5	64	0.897	0.75
1.0	66	0.203	0.17
1.5	65	0.340	0.28

^aOxygen transmission rate.

^bComposite permeability/polymer permeability (i.e., relative permeability rate).

Table 5. Oxygen Barrier Properties of PI Hybrid Films Containing 1.0 wt% Organoclay with Various Equi-biaxial Stretching Ratios

Equi-biaxial stretching ^a (%)	Thickness (μm)	O ₂ TR (cc/m ² /day)	P_c/P_p^b
100(un-stretch.)	66	0.203	1.00
120	79	0.134	0.66
130	71	0.027	0.13
140	68	0.156	0.77

^aEqui-biaxial stretching at 220 °C with 1 mm/sec draw speed.

^bComposite permeability/polymer permeability (i.e., relative permeability rate).

었다. 연신율에 따른 산소 투과도 값을 Table 5에 나타내었다. 이축연신율이 100에서 130%로 변화하면, PI 복합체 필름의 산소 투과도는 0.203에서 0.027 cc/m²/day(87% 감소)로 급격하게 감소하였다. 이러한 경향은 필름 매트릭스를 통해 가스 분자가 통과하는 구불구불한 확산 경로가 연신되어 길어지게 되는 것과 산소와 점토분자간의 상호작용에 의한 요인으로 설명할 수 있다.^{48,49} 나아가, 연신율이 더 높아지면 분자 사슬의 전체 모양이 더욱 견고해져서 산소 투과도가 더 낮아질 것으로 기대된다. 그러나 이축연신율이 140%일 때는, 산소 투과도가 0.156 cc/m²/day(23% 감소)로 오히려 증가하였다. 이런 산소 투과도의 증가는 과도한 이축연신으로 복합체 필름에 마이크로 크기의 구멍이 생겼다고 생각된다.

결 론

본 연구는 *in-situ* 용액 삽입방법을 통해 광학적 성질이 우수한 PI/Cloisite 30B 복합체 필름들을 합성하였고, 다양한 점토 함량을 포함한 나노복합체 필름들은 광학특성, 모폴로지, 그리고 가스 투과도를 측정하였다. 나노복합체 필름의 최적의 물성 특성은 Cloisite 30B 1.0 wt% 함량에서 관찰되었다.

1.0 wt%의 Cloisite 30B를 포함하는 PI 복합체 필름은 220 °C에서 100-140% 범위로 양방향으로 동시에 이축연신하였다. 복합체 필름의 광학 투명성과 가스 투과도를 이축연신율에 따라 변화시켜 분석하였다. 본 연구로부터 이축연신은 PI 나노복합체 필름들의 산소 차단성을 향상시키는데 매우 효과적임을 알았으나 광 투과성은 이축연신율의 변화와는 무관함을 알았다.

감사의 글: 본 논문은 지식 경제부 산업원천 기술개발사업으로 지원된 연구임.

참 고 문 헌

- C.-L. Chung and S.-H. Hsiao, *Polymer*, **49**, 2476 (2008).
- H.-W. Wang, R.-X. Dong, H.-C. Chu, K.-C. Chang, and W.-C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
- X. L. Wang, Y. F. Li, C. L. Gong, T. Ma, and F. C. Yang, *J. Fluor. Chem.*, **129**, 56 (2008).
- Z. Ge, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1252 (2008).
- S. H. Hsiao and Y. J. Chen, *Eur. Polym. J.*, **38**, 815 (2002).
- M. Hasegawa, M. Horiuchi, and Y. Wada, *High Perform. Polym.*, **19**, 175 (2007).
- T. L. Li and S. L. C. Hsu, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3368 (2007).
- X. Zhao, J. Lin, H. Yang, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 808 (2008).
- M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
- T. Omote, T. Yamaoka, and K. Koseki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 389 (1989).
- J. W. Xu, M. L. Chung, T. S. Chung, C. B. He, and R. Wang, *Polymer*, **44**, 4715 (2003).
- W. Jang, D. Shin, S. Choi, S. Park, and H. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
- S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. Kim, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **29**, 204 (2005).
- C. P. Yang, Y. Y. Su, S. J. Wen, and S. H. Hsiao, *Polymer*, **47**, 7021 (2006).
- C. P. Yang and Y. Y. Su, *Polymer*, **46**, 5778 (2005).
- C. P. Yang, S. L. C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2064 (2005).
- I. H. Choi and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 480 (2010).
- U. Min and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 495 (2010).
- W. Jang, D. Shin, S. Choi, S. Park, and H. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
- F. Li, S. Fang, J. J. Ge, P. S. Honigfort, J. C. Chen, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **40**, 4571 (1999).
- H.-S. Jin and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
- K. Ghosal, B. D. Freeman, R. T. Chern, J. C. Alvarez, J. G. De la camoa, A. E. Lozano, and J. De Abajo, *Polymer*, **36**, 793 (1995).
- P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, and K. Okamoto, *Chem. Mater.*, **14**, 4654 (2002).
- C. Joly, M. Smailhi, L. Porcar, and R. D. Noble, *Chem. Mater.*, **11**, 2331 (1999).
- T. Ebeling, S. Norek, A. Hasan, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1461 (1999).
- D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).
- R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
- L. E. J. Nielson, *Macromol. Sci. Chem.*, **5**, 929 (1967).
- V. Mittal, *Barrier Properties of Polymer Clay Nanocomposites, Nanotech Sci Tech Series*, Nova Science Publishers, Inc., New York, p.73 (2009).
- J. R. Coolier, *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 72 (1969).
- G. Fan, L. Di Maio, L. Incarnato, P. Scarfato, and D. Acierno, *Packag. Technol. Sci.*, **13**, 123 (2000).
- S. Jeol, F. Fenouillot, A. Rousseau, K. Masenelli-Varlot, C. Gauthier, and J. F. Briois, *Macromolecules*, **40**, 3229 (2007).
- F. Perrin-Sarazin, M.-T. Ton-That, M. N. Bureau, and J. Denault,

- Polymer*, **46**, 11624 (2005).
34. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329 (2003).
35. M. B. Saeed and M. S. Zhan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1844 (2006).
36. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Hartcourt, Washington, Chapter 2 (2001).
37. Z. M. Liang, J. Yin, J. H. Wu, Z. X. Qiu, and F. F. He, *Eur. Polym. J.*, **40**, 307 (2004).
38. C. H. Davis, L. J. Mathias, J. W. Gilman, D. A. Schiraldi, J. R. Shields, P. Trulove, T. E. Sutto, and H. C. Delong, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2661 (2002).
39. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
40. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
41. C. H. Ju, J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
42. S. S. Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
43. J. H. Petropoulos, *Adv. Polym. Sci.*, **64**, 93 (1985).
44. D. J. Chaiko and A. A. Leyva, *Chem. Mater.*, **17**, 13 (2005).
45. C. F. Cristian and A. V. Manuel, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2625 (2005).
46. B. Xu, Q. Zheng, Y. Song, and Y. Shangguan, *Polymer*, **47**, 2904 (2006).
47. T. Sakaya and N. Osaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 197 (2006).
48. R. S. Rajeev, E. Harkin-Jones, K. Soon, T. McNally, G. Menary, C. G. Armstrong, and P. J. Martin, *Eur. Polym. J.*, **45**, 332 (2009).
49. Y. Ke, C. Long, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).