

다양한 점토를 이용한 폴리(비닐 알코올) 나노 복합체 필름의 특성 연구

함미란*** · 김정철** · 장진해*†

*금오공과대학교 에너지융합소재 공학부, **한국생산기술연구원
(2012년 11월 25일 접수, 2012년 12월 22일 수정, 2013년 1월 8일 채택)

Characterization of Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Films with Various Clays

Miran Ham***, Jeong-Cheol Kim**, and Jin-Hae Chang*†

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

**Energy and Applied Optics Team, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju, 500-480, Korea

(Received November 25, 2012; Revised December 22, 2012; Accepted January 8, 2013)

초록: 순수한 점토 5 wt%를 포함하는 poly(vinyl alcohol)(PVA) 나노 복합체 필름을 수용액상에서 합성하였다. 합성된 PVA 복합체 필름에는 구조적으로 각각 다른 사포나이트(SPT), 몬모릴로나이트(MMT), 헥토라이트(SWN), 수용성 벤토나이트(PGV) 및 마이카(Mica) 등의 점토를 사용하였다. 이처럼 여러 가지 순수한 점토가 포함된 PVA 복합체 필름에 대해 열적-광학적 성질 및 모폴로지를 평가하였으며, 전자 현미경을 통해 관찰된 PVA 복합체 필름의 나노 구조에서는 점토가 매트릭스에 잘 분산된 부분도 있었지만, 일부에서는 뭉친 부분도 발견되었다. 점토를 사용한 PVA 복합체 필름의 경우에 열적 성질이나 가스 차단성을 증가시키는 데에는 매우 효과적이었지만, 이와는 반대로 광학 투명성에서는 그렇지 못하였다.

Abstract: Poly(vinyl alcohol) (PVA) hybrid films containing 5 wt% pristine clay mineral were synthesized in the water solution. The various PVA hybrid films were synthesized from structurally different pristine clays: saponite (SPT), montmorillonite (MMT), hectorite (SWN), hydrophilic bentonite (PGV), and mica (Mica). The thermo-optical properties and morphologies of the PVA hybrid films were evaluated with various pristine clays. The nanostructure of the hybrid films was observed using transmission electron microscopy, which showed that the clay layers were well dispersed into the matrix polymer, although some clusters or agglomerated particles were also detected. The addition of pristine clay was more effective with regard to improving the thermal properties and gas barrier characteristics, whereas the optical transparency of the PVA hybrid films deteriorated with pristine clay.

Keywords: poly(vinyl alcohol), clay, nanocomposite, film.

서 론

폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol), PVA)은 일반적으로 초산 비닐 단량체를 라디칼 중합한 후 알칼리 검화(saponification)하여 제조된다.¹ PVA는 검화도(degree of saponification, DS)에 따라 점도 및 용해도 등이 많이 달라지지만, 대개의 경우 수용성이라는 특이한 성질을 가지며, 무색 투명, 무독성이고 접착성이 좋다. 또한 PVA는 강한 수소결합 때문에 높은 산소 차단성을 가지며, 일반 합성 수지보다 인장 강도, 신장도 및 내마모성이 우수하다.²⁻⁶ 따라서 PVA는 섬유, 필름, 접착제, 표면 처리제, 코팅 원료 등 다양한 분야에 널리 쓰이고 있다.⁷ 한편, PVA는 강한 흡습성을 가지기 때문에 외부의 습

도에 따라 기계적 성질과 전기적 성질이 매우 달라진다.⁸⁻¹⁰

대부분의 점토는 나노미터 크기의 두께를 가진 층상 실리케이트(phyllo-silicate)이며, 기본구조로는 실리카 사면체(silica tetrahedral) 층과 알루미늄 팔면체(aluminaoctahedral) 층이 2:1 구조로 이루어져 있다. 일반적으로 층상 구조를 가지는 점토는 스멕타이트(smectite)계 점토로 Si 사면체와 Al 팔면체가 2:1 비율로 3층판 구조를 가진다.¹¹ 스멕타이트계에서 층상 구조를 이용하기 위해 일반적으로 많이 사용되고 있는 것은 사포나이트(saponite, SPT), 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT), 헥토라이트(hectorite, SWN), 수용성 벤토나이트(bentonite, PGV), 그리고 마이카(Mica) 등이 있다.¹²⁻¹⁴

Pinnavaia 등은¹⁵ 여러 가지 순수한 점토(pristine clay) 및 유기화 점토(organoclay)의 구조와 분산도간의 관계에서 기본적인 모델을 제시하고 그에 따른 상호인력이 분산에 미치는 영향을 설명하였다. 그 밖의 다른 연구에서도^{16,17} 점토의 넓

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

은 표면적(700~800 m²/g)을 이용한다면 사용하는 고분자 재료 사이의 상호인력으로 인해 합성되는 나노 복합재료는 열적-기계적 특성이 증가한다고 발표하였으며, Gilman을¹⁸ 비롯한 다른 연구자들도^{19,20} 큰 종횡 비(length/width, L/W)를 가지는 점토들이 고분자 내에 완벽하게 분산된다면, 가스가 투과되는 경로의 길이 및 수를 증가시켜 가스 차단성은 물론이고, 내열성, 내 용매성 및 절연성이 증가한다고 발표하였다.

PVA는 이미 서술한대로 수용성이면서 코팅 등의 분야에 매우 널리 사용되어왔기 때문에 1970년대부터 점토를 이용한 PVA 나노 복합체에 대해 많은 연구가 시도되어 왔다.²¹⁻²⁴ 그러나 점토가 용매에 분산되거나 혹은 용액 상태에서는 대부분의 점토는 매우 잘 분산된 상태로 존재하지만, 필름을 제조하기 위해 용매를 제거하는 과정에서 대부분의 점토는 재응집(agglomeration)하기 때문에 PVA를 이용한 나노 복합체의 제조는 매우 어려운 것으로 알려져 있다.^{25,26}

대부분 나노 복합체의 경우에는 매트릭스로 사용하는 고분자에 대해 점토를 겨우 10 wt% 이하로 소량만 첨가하여도 기계적 강도, 가스 차단성, 난연성 및 치수 안정성이 매우 향상되었다. 한편으로 친수성인 점토와 분산이 잘 되지 않는 친유성 고분자를 사용하여 새로운 나노 복합체를 개발하여 열안정성, 기계적 특성, 가스 차단성을 향상시키는 노력이 많았지만, 대부분 점토의 함량이 임계 함량 이상에서는 열적 특성, 필름의 투명도가 오히려 감소하는 현상을 보였다.^{27,28} 이미 본 연구실에서 발표한 PVA 연구에서 점토를 이용한 복합체 필름의 경우에는 점토가 약 5 wt%일 때 가장 우수한 물성의 복합체 필름을 얻었고 그 이상의 점토 함량에서는 오히려 물성의 감소를 확인하였다. 이런 결과로 PVA에 사용되는 점토는 5 wt%가 물성을 최적화시키는 임계 농도임을 밝힌 바 있다.²⁹⁻³¹

본 연구에서는 수용성 고분자인 PVA 필름에 열적 특성과 가스 차단성을 향상시키기 위해서 다양한 스택타이트계 점토를 첨가제로 사용하였다. 여러가지 점토의 종류에 따른 복합체 필름에 대한 열적 성질, 모폴로지, 광학적 특성 및 가스 차단성을 각각 조사하였고, 또한 분산성과 여러 가지 특성 분석을 위해 사용하는 모든 점토를 임계 농도인 5 wt%로 하여 PVA 복합체 필름을 제조하였다. 또한 점토의 종류에 따른 복합체 필름의 물성을 각각 서로 비교하여 보았다.

실 험

시약 및 점토. 본 실험에서 사용된 PVA는 SKC에서 구입한 중합도(degree of polymerization: DP)는 1700이며, DS가 85~88%인 것을 사용하였다. 첨가제로 사용한 SPT, MMT, SWN과 Mica는 일본 회사인 Kunimine에서 구입하였다. 점토는 일반적으로 양이온 형태를 띠는 Na⁺-점토의 형태로 제조되며, 유기화 과정에서 알킬기 등으로 치환된다. 이때 필요

Table 1. Thermal Stabilities of Various Pristine Clays

Pristine clay	L/W^a	T_D^{ib} (°C)	w_R^{600c} (%)
SPT	165	142	92
MMT	218	190	95
SWN	46	147	93
PGV	320	323	95
Mica	1230	N.O. ^d	99

^aLength/Width. ^bAt a 2% initial weight-loss temperature. ^cWeight percent of residue at 600 °C. ^dNot observed.

한 양이온 교환능(cation exchange capacity, CEC)은 SPT의 경우 70~80 meq/100 g이며, MMT는 119 meq/100 g, SWN는 87 meq/100 g이며, Mica의 CEC는 80 meq/100 g이었다. 수용성 벤토나이트(PGV)는 Aldrich 사에서 구입을 하였으며, PGV의 CEC는 145 meq/100 g인 것을 사용하였다.³² 점토 한 층(layer)은 두께가 1 nm이면서 점토의 종류에 따라 다양한 L/W 값을 가진다. 본 연구에 사용된 점토들의 다양한 L/W 값을 Table 1에 보였다. 복합체 필름을 만들기 위해 PVA의 용매와 점토의 분산 용매로는 모두 증류수를 사용하였다.

PVA 필름 제조. 증류수 80 mL를 넣은 250 mL 플라스크에 PVA 1 g을 넣고 80 °C에서 환류하면서 3시간 동안 격렬하게 교반하여(750 RPM) 투명한 상태의 용액을 만든다. 5×5 cm² 유리판 위에 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 필름으로 틀을 만들어 완전히 녹인 PVA 용액 20 mL를 고무 캐스팅한다. 캐스팅된 유리판을 35 °C 오븐에 넣고, 48시간 이상 건조를 시킨다. 이 때, 필름의 건조속도가 빠르면 필름에 수축현상이 일어날 수 있으므로, 낮은 온도에서 최대한 천천히 건조시켜야 한다. 완성된 PVA 필름의 수분을 완벽하게 제거하기 위해서 80 °C 진공 오븐에 넣고 24시간 이상 건조시킨다.³¹

다양한 점토를 사용한 PVA 나노 복합체 필름 제조. 다양한 점토를 5 wt% 함량으로 하여 각각의 PVA 나노 복합체 필름을 제조하였다. 충전제로 점토 종류만 다르게 하였고, 필름의 제작 방법은 모두 동일하였으므로 SPT 함량이 5 wt%일 때만 예로 들어 설명을 하겠다. 50 mL 시료 병에 SPT 0.05 g과 증류수 10 mL를 넣고, 온도 80 °C에서 1시간 동안 교반을 시킨 후 초음파 처리한다. 이와 동시에 250 mL 플라스크에 PVA 0.95 g과 증류수 70 mL를 넣고 온도 80 °C에서 환류하면서 3시간 동안 교반하여 투명한 상태로 완전히 녹인다. SPT가 완전히 분산된 용액을 250 mL 플라스크에 천천히 한 방울씩 떨어뜨려 PVA와 잘 섞이도록 3시간 동안 교반 후, 균일한 상태의 투명한 용액으로 만든다. 이 용액을 5×5 cm² 유리판 위에 PET 필름으로 틀을 만들어 잘 섞인 투명한 혼합 용액을 20 mL 넣고 캐스팅을 한다. 캐스팅된 유리판을 35 °C 오븐에 넣은 후, 48시간 이상 건조를 시킨다. 이 때, 필름을 빨리 건조시키면 필름에 수축현상이 일어날 수 있기 때문에

천천히 건조시킨다. 이렇게 완성된 PVA 나노 복합체 필름은 수분을 완벽히 제거하기 위해서 80 °C 진공 오븐에서 24시간 건조시킨다.

특성조사. 점토의 층간 거리를 확인하기 위해 사용한 넓은 각 X-선 회절도(wide angle X-ray diffraction, WAXD)는 Cu-K α 타겟을 이용하는 PANalytical(Netherland), XPert PROMRD를 사용하여 측정하였다. 측정은 2 θ 값이 2~20° 범위에서 2°/min의 속도로 측정하였다. 나노 복합체 필름의 절단 면을 확인해보기 위해서 시료를 액체 질소 속에서 파단하여 샘플을 얻어, 전계 방사형 주사 전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM; JSM-6500F)으로 측정하였다. 투과 전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진을 얻기 위해 시료를 에폭시로 경화시킨 후, 유리 칼이 장착된 마이크로톰(microtome)을 이용해 시료를 제조하였다. 시료의 두께는 대략 60-90 nm이었으며, 사용된 TEM은 Leo 912 OMEGA(CARL ZEISS), EF-TEM이었다.

복합체 필름의 열적 특성을 조사하기 위해 사용한 시차 주사 열량 분석기(differential scanning calorimeter, DSC; 200F3, NETZSCH)는 승온 속도 20 °C/min에 질소 기류 속에서 측정하였고, 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA; Auto-TGA Q500)는 승온 속도 10 °C/min에 질소 기류 속에서 측정을 하였다.

순수한 PVA 필름과 나노 복합체 필름의 광학적 특성을 확인하기 위해서 자외선-가시광선 흡광도기(ultraviolet-visible spectrometer, UV-vis.; SHIMADZU UV-3600)를 사용하였고, 황색 지수(yellow index, YI)를 확인하기 위해서 Konica Minolta사의 색차계(UV-3600)을 사용하였다. 산소 투과성을 알아보기 위해서 산소 투과도기(oxygen transmission rate tester, O₂TR; OX-TRAN Model 2/61, Mocon)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 토론

점토 및 복합체 필름의 X-선 회절도. 2 θ 값이 2~20° 범위에서의 순수한 점토의 X-선 회절도를 Figure 1에 보였다. 분말 상태의 순수한 SPT의 경우 2 θ =6.62(d =13.54 Å), MMT는 2 θ =7.36(d =12.00 Å), SWM은 2 θ =6.58(d =13.42 Å), PGV는 2 θ =6.64(d =13.30 Å)에서 약한 피크를 나타냈고, Mica는 2 θ =7.22(d =12.23 Å)와 9.32(d =9.48 Å)에서 각각 두 개의 강한 피크를 보였다.

순수한 PVA 필름과 점토 함량이 5 wt% PVA 복합체 필름들의 X-선 회절도를 Figure 2에서 보여주고 있다. 순수한 PVA는 2~20° 범위에서는 특성 피크가 나오지 않았으며, 종류가 다른 네 가지 종류의 다양한 점토에 5 wt%를 사용한 PVA 복합체 필름에도 점토의 특성 피크는 나타나지 않았다. 이로 볼 때, PVA 사슬의 점토 층간 삽입으로 인해 여러 가지 사용된

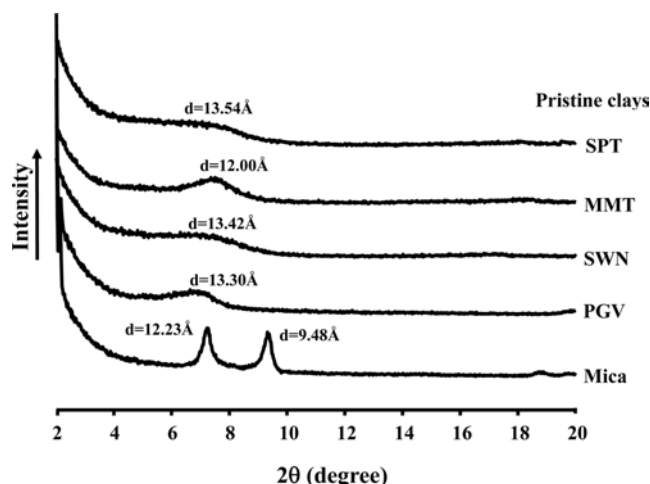


Figure 1. XRD patterns of pristine clay powders.

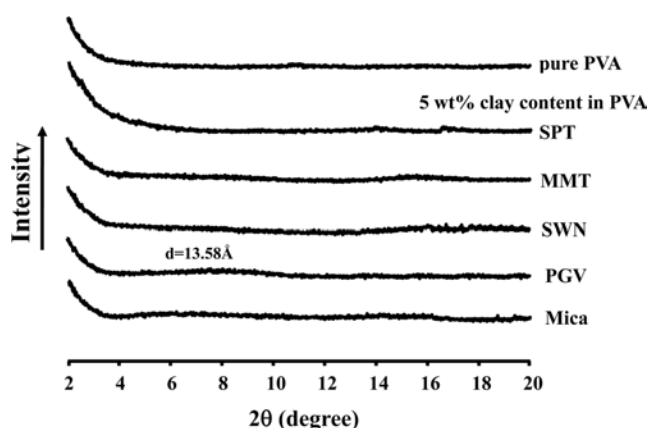


Figure 2. XRD patterns of PVA hybrid films containing various clays.

모든 점토 층이 잘 분리되어 점토의 층간 거리를 나타내는 d 값이 나타나지 않았다.^{33,34} 그러나 PGV의 경우에는 2 θ =6.50(d =13.58 Å)에서 매우 약한 특성 피크를 보였다. 이 결과로부터 다른 네 가지 점토와는 달리 PGV에서는 점토가 완벽하게 분산되지 않고 뭉친 것으로 추측되지만 피크의 세기(intensity)로 미루어 보아 뭉친 정도는 미약할 것으로 생각된다. 점토의 층간 거리를 확인하기 위해서 X-선 회절도가 주로 많이 사용된다. 하지만, 이것은 일차적인 결과일 뿐이고, 점토의 분산에는 정확한 정보를 주지 못하기 때문에 점토 분산에 대한 결과는 다음에 거론될 SEM이나 TEM과 같은 전자 현미경을 통해서 다시 확인해야 할 필요가 있다.

전자 현미경을 이용한 복합체 필름의 모폴로지. 순수한 PVA 필름과 각각 다양한 점토 함량 5 wt% PVA 복합체 필름들의 상대적인 파단 면 특성을 비교해 보기 위해서 FE-SEM을 이용하였으며, 점토의 구체적인 모양을 관찰하기 위해 TEM을 사용하였다. 전자 현미경 결과는 앞에서 설명한 XRD을 보완할 수 있으며, 점토의 자세한 모폴로지를 알 수 있다.^{35,36}

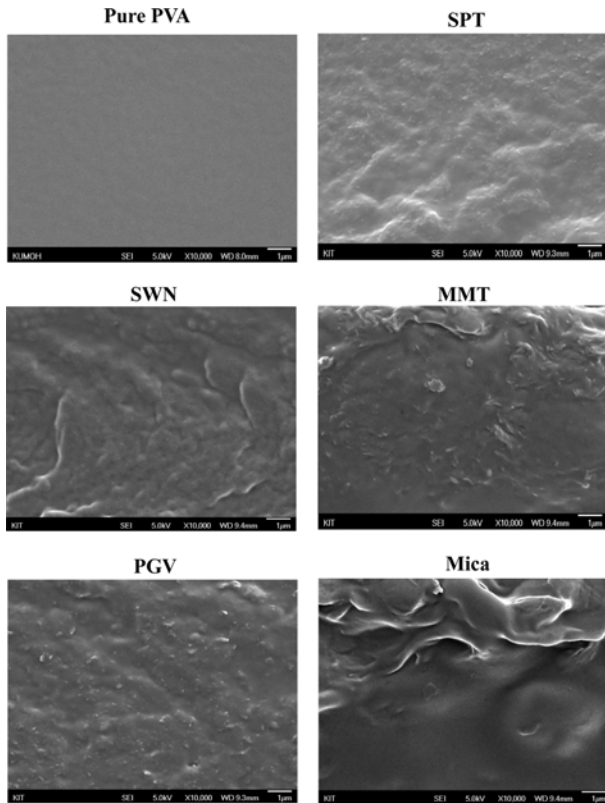


Figure 3. FE-SEM micrographs of PVA hybrid films containing 5 wt% clay contents ($\times 10000$).

SEM을 이용해 얻은 Figure 3에서 점토가 포함되지 않은 순수한 PVA 필름의 파단 면에는 아무런 형태를 확인할 수 없지만, 각각 다양한 점토를 포함한 PVA 복합체 필름들에서는 거친 파단 면을 확인하였다. 5 wt% 포함된 SPT, SWN와 PGV의 PVA 복합체 필름은 순수한 PVA 필름보다는 다소 거친 표면을 가지지만, 5 wt% 포함된 MMT와 Mica PVA 복합체 필름의 파단 면과 비교하였을 때는 좀 더 부드러운 파단 면을 보여주었다. 이처럼 점토의 종류에 따라 분산 정도와 파단 면의 형태가 다른 것을 확인하였으며, 판상의 크기나 점토의 L/W 값이 큰 Mica($L/W=1230$)와 MMT($L/W=218$)같은 경우(Table 1 참조)에는 PVA 사슬이 점토 층간 사이에 삽입이 힘들어 점토들이 뭉쳐 고루 분산되지 않고 거친 표면을 가진 것을 확인할 수 있었다. PGV의 경우($L/W=320$)에는 비록 MMT보다 더 큰 L/W 비를 보이지만 친수성의 수용성이기 때문에 매트릭스 고분자인 PVA에는 MMT보다 더 잘 분산되었다.

5 wt%의 다양한 점토를 포함하는 PVA 복합체 필름의 TEM 사진을 Figure 4에 보였다. Figure 4(a)와 (c)에 보여준 SPT와 SWN의 경우에는 매트릭스 PVA에 대부분의 점토가 10 nm 이하의 크기로 매우 잘 분산된 결과를 확인할 수 있었고, PGV의 경우에도 일부는 약간 뭉쳤지만 대체로 나노 크기로 양호

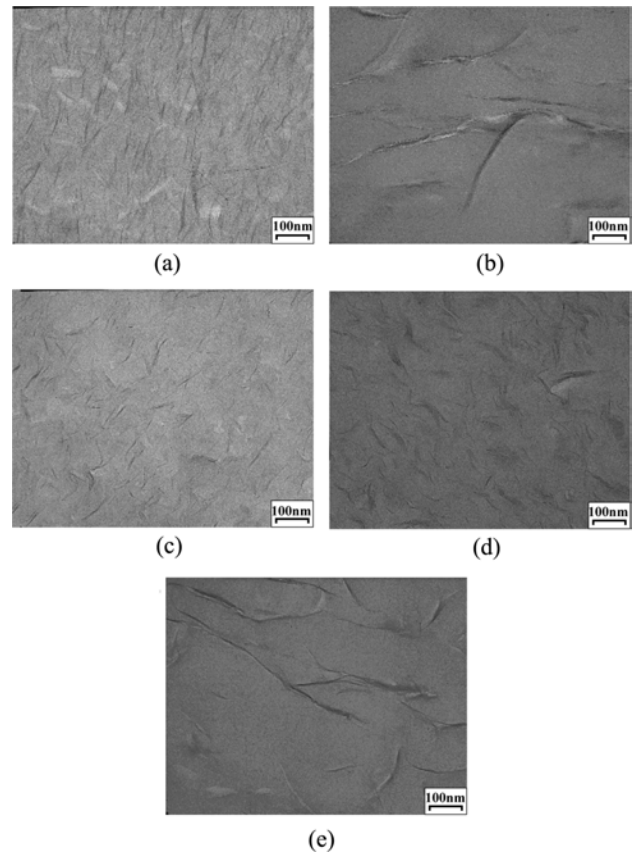


Figure 4. TEM micrographs of PVA hybrid films containing 5 wt% pristine clay: (a) SPT; (b) MMT; (c) SWN; (d) PGV; (e) Mica.

하게 분산된 결과를 얻었다(Figure 4(d)). 그러나 Figure 4(b)와 4(e)에 보여준 MMT와 Mica의 경우에는 대개 ~ 30 nm 수준으로 점토가 뭉쳐 있음을 확인하였다. 이 결과는 Figure 3의 SEM의 결과와 일치하였다.

다양한 점토에 따른 복합체 필름의 열적 특성. 다양한 점토에 따른 PVA 복합체 필름들의 열 안정성을 알아보기 위해 TGA를 사용한 순수한 점토들의 결과를 Table 1에 정리하였고, 점토의 종류에 따라 초기 분해 온도(initial decomposition temperature, T_D)가 다른 것을 확인하였다. 순수한 SPT와 SWN은 T_D 가 150°C 미만으로 매우 낮게 나타나고, MMT도 T_D 가 200°C 미만이지만, PGV는 매우 높은 것을 확인하였다. Mica 경우는 700°C 까지 측정을 하였지만 초기분해 온도가 나타나지 않아 열에 매우 안정한 것을 알 수 있었다. Figure 5에 순수한 점토들의 TGA 곡선을 보였으며, 600°C 에서 가열 시 잔여물 중량(w_R^{600})은 대부분이 90% 이상을 보였다.

다양한 점토에 따른 PVA 복합체 필름의 열적 거동을 알아보기 위한 DSC 결과를 Table 2에 정리하였다. 매트릭스로 사용한 순수한 PVA 필름의 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)는 69°C 이며, 용융 온도(melt transition temperature, T_m)는 165°C 로 나타났다. 다양한 점토를 포함한 PVA

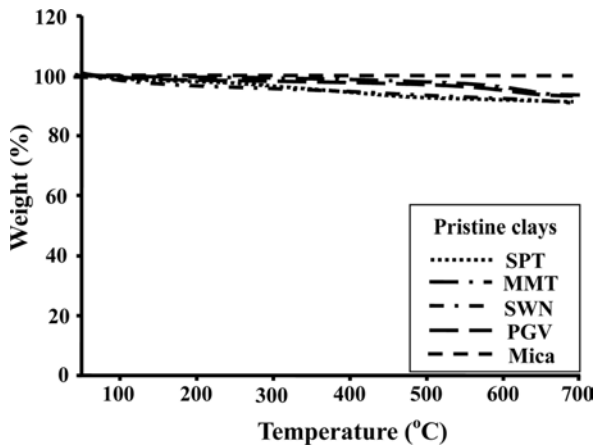


Figure 5. TGA thermograms of pristine clays in powder type.

Table 2. Thermo-optical Properties of PVA Hybrid Films Containing 5 wt% Clay

Pristine clay	T_g (°C)	T_m (°C)	T_D^{ia} (°C)	w_R^{600b} (%)	500_{nm}^{trans} (%)	Y.I. ^c
pure PVA	69	165	227	3	91	0.12
SPT	70	176	249	12	91	0.21
MMT	69	159	224	7	86	0.58
SWN	69	178	248	11	91	0.13
PGV	69	184	250	12	90	0.36
Mica	68	173	230	9	85	0.39

^aAt a 2% initial weight-loss temperature. ^bWeight percent of residue at 600 °C. ^cYellow index.

복합체 필름들의 T_g 는 68~70 °C로 순수한 PVA와는 거의 비슷하였다. 하지만, T_m 의 경우는 5 wt% 포함된 SPT, SWN와 PGV를 이용한 PVA 복합체 필름들은 11~19 °C까지 증가하였다. Chen과³⁷ Kumar³⁸ 등은 이렇게 T_m 이 증가한 이유가 점토의 열 차단 효과로 고분자 사슬에 열이 전달되지 못해서 용융 거동에 큰 영향을 주기 때문으로 설명하고 있다. 점토 분산이 잘 되지 않은 Mica를 포함한 복합체 필름은 T_m 이 8 °C 증가(173 °C) 했지만, MMT의 경우에는 나노 복합체 필름이 오히려 T_m 이 6 °C나 감소한(159 °C) 결과를 보여주었다. 이와 같이 점토의 판상이 클 때 열 안정성이 좋다고 하지만 고분자에 분산이 안될 경우에는 점토가 뭉쳐, 오히려 열적 특성이 더 떨어졌다.³⁹ 또한 점토의 종류와 분산 정도에 따라 열적 특성이 다르다는 것을 확인하였다. 이런 결과는 이미 우리의 많은 결과에서 발표되었다.²⁹⁻³¹ Figure 6에 다양한 점토가 각각 5 wt% 사용된 PVA 복합체 필름의 DSC 곡선을 보여주고 있다.

순수한 PVA 필름과 5 wt% 점토를 포함한 PVA 복합체 필름들의 T_D^i (Table 2)를 비교하였을 때, 복합체 필름들이 대개 3~23 °C까지 높게 나타났다. T_D^i 가 증가하는 이유로는 점토가

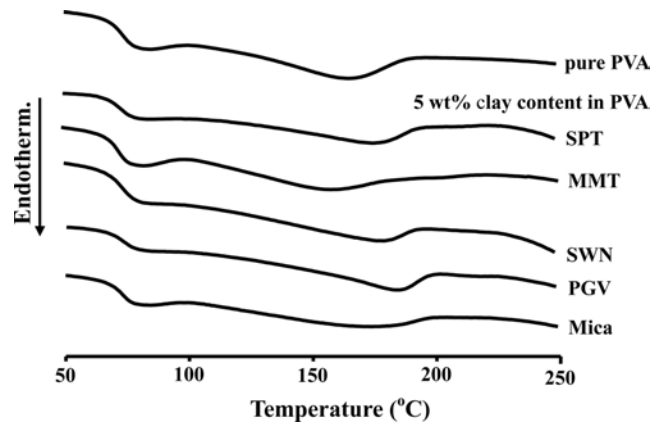


Figure 6. DSC thermograms of PVA hybrid films containing 5 wt% clay.

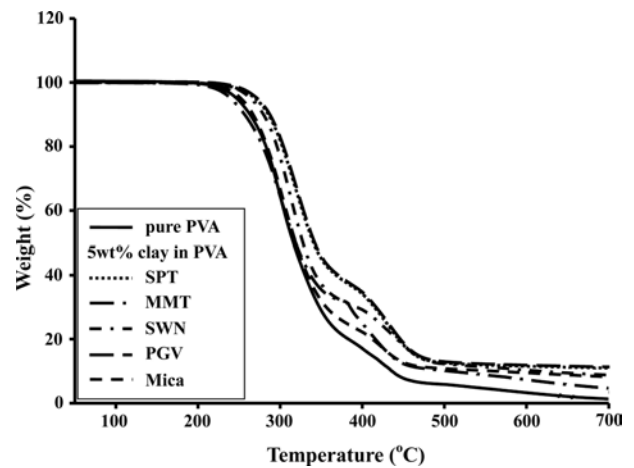


Figure 7. TGA thermograms of PVA hybrid films containing 5 wt% clay.

고분자에 분산되어 열이 이동하는 경로를 차단시켜 높은 온도로 가열 시, 고분자 성분의 휘발을 억제했기 때문이다.^{40,41} 하지만, 점토가 뭉쳐 고루 분산되지 못한 5 wt% MMT와 Mica를 첨가한 복합체 필름들은 점토가 뭉쳐서 열 안정성의 효과를 발휘하지 못해 다른 점토에 비해 상대적으로 낮은 T_D^i 값을 보였다. w_R^{600} 에서도 분산이 불량한 MMT와 Mica를 제외하고는 모두 10% 이상을 보였다. Figure 7에 다양한 점토를 이용한 PVA 복합체 필름의 TGA 곡선을 보였다.

다양한 점토에 따른 복합체 필름의 광학적 특성 및 가스 차단성. 다양한 점토에 따른 PVA 복합체 필름들의 광학적 특성을 알아보기 위해 자외선-가시광선 흡광도 결과 및 YI 값을 Table 2에 보였다. Table 2에서 보듯이, 500 nm에서의 투과율은 85~91%로 매우 우수한 광학 투명성을 보였다. 잘 분산된 SPT, SWN과 PGV가 포함된 복합체 필름들은 순수한 PVA 필름과 비교하였을 때, 투과율이 90~91%로 대개 비슷한 광학 투명성을 보였지만, 분산이 잘 안된 MMT와 Mica의

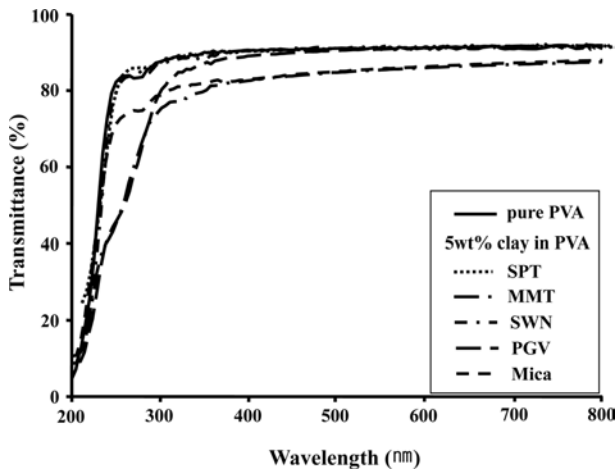


Figure 8. UV-vis. transmittance of PVA hybrid films containing 5 wt% clay.

경우에는 PVA 복합체 필름들의 투과율은 각각 85와 86%로 순수한 PVA보다 낮게 나왔다. 이것은 앞서 SEM과 TEM의 결과를 보았을 때(Figures 3과 4), 나노 크기 수준으로 점토가 분산된 SPT와 SWN의 경우에는 순수한 PVA와 비슷하게 점토가 고루 분산되어 표면이 매끄러운 복합체 필름들이 점토가 묻혀있는 거친 표면을 가진 MMT나 Mica를 포함하는 복합체 필름보다 투과율이 더 좋다는 것을 알 수 있었다. Figure 8에 다양한 PVA 복합체 필름의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 보였다.

점토의 종류에 따라 다양하게 나타난 YI를 Table 2에 보였다. 순수한 PVA 필름의 YI는 0.12이었고, 점토가 포함된 PVA 나노 복합체 필름들의 YI는 대개 0.13~0.58을 보였다. 분산이 잘 된 SWN을 포함한 PVA 복합체 필름은 거의 순수한 PVA 필름과 YI가 비슷하게 나왔고, 분산이 불량한 MMT와 Mica를 포함한 PVA 복합체 필름에서 비교적 높게 나왔다. 이런 결과는 이미 Figures 3과 4의 전자 현미경 결과와 일치한다.

필름의 투명성을 시각적으로 확인하기 위해서 Figure 9에 로고가 보이도록 만든 순수한 PVA 필름과 점토가 포함된 PVA 복합체 필름들을 보였다. 모든 시료의 필름을 통해서 로고가 매우 선명하게 보였고, 실제 필름의 투명함 역시 매우 양호함을 알 수 있었다.

Table 3에 순수한 PVA 필름과 점토가 포함된 PVA 복합체 필름의 산소 투과도 결과를 보였다. 고분자 복합체의 가스 투과도는 분산된 첨가제의 형태와 공간적 배열에 따라 달라지며, 고분자 매트릭스 내의 분산된 점토 입자로 인한 복합체의 가스 투과도는 많은 연구가 이루어지고 있다.⁴²⁻⁴⁵ 특히 Bharadwaj는 점토의 질서도(order parameter, S)에 따른 상대 투과도를 측정함으로써 점토의 분산이 박리 상태보다는 오히려 가스통과 경로에 수직으로 배치될 때가 더 효과적임을 발표하였다.

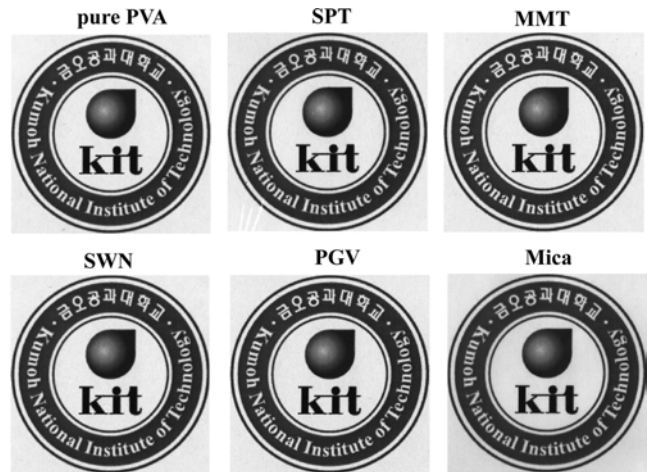


Figure 9. Photographs of PVA hybrid films containing 5 wt% clay.

Table 3. Gas Permeations of PVA Hybrid Films Containing 5 wt% Clay

Pristine clay	Film thickness (μm)	O ₂ TR ^a [cc/(m ² ·day)]
Pure PVA	28	4.92
SPT	30	0.18
MMT	29	< 10 ⁻²
SWN	31	< 10 ⁻²
PGV	31	< 10 ⁻²
Mica	29	< 10 ⁻²

^aOxygen transmission rate.

순수한 PVA 필름의 경우 4.92 cc/m²/day의 산소 투과율을 보였다. PVA에 점토를 첨가하였을 때 가스 차단성이 높아진다는 것을 확인하였다. 예를 들어, SPT의 경우에는 0.18 cc/m²/day의 투과도를 나타냈으나 SPT를 제외한 나머지 점토의 경우에는 모두 10⁻²cc/m²/day 이하의 수치를 나타내었으며, 순수한 PVA 필름보다 산소 투과율이 현저하게 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 점토의 실리케이트 판상들이 산소의 이동 경로를 방해하여 기체 확산 거리가 증가하게 되어, 산소의 투과를 차단함으로써 매우 우수한 기체 차단성을 보인 것으로 생각된다.^{46,47}

결론

수용성 PVA를 사용한 복합체 필름 제조에 있어서 첨가제로 사용한 다양한 점토에 따른 열적 특성, 광학특성 및 가스 차단성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

전자 현미경 결과로부터 SPT, SWN와 PGV가 포함된 PVA 복합체 필름들은 MMT와 Mica를 사용한 필름들보다 더 부드러운 표면과 점토가 고루 분산된 것을 확인할 수 있었다. 또한 열적 특성에서도 분산이 잘 된 SPT, SWN와 PGV가 포

함된 PVA 복합체 필름들에서 더 높게 나타났다. 점토가 포함된 PVA 복합체 필름들은 대체로 우수한 광학적 특성을 보였으며, YLD 순수한 PVA와 큰 차이가 없었다. 그러나 가스 차단성의 경우에는 순수한 PVA 필름과 비교하였을 때 점토가 포함된 복합체 필름이 월등한 결과를 보였다.

점토를 이용한 고분자 나노 복합재료의 제조 기술은 열가소성 플라스틱, elastomer, 코팅분야, 포장재 산업 등에 있어 중요한 응용기술이다. 이미 알려진 대로, PVA는 섬유, 필름, 접착제, 포면 처리제, 코팅 원료 등 다양한 분야에 널리 사용되고 있으며, 상업적으로 판매되는 PVA는 검화도에 따라 피막강도, 점도, 용해도가 달라진다. PVA는 높은 기체 차단성을 가지며, 일반 합성수지보다 인장 강도, 항장력, 신장도 및 내마모성이 우수하다. 그러나 PVA는 흡습성을 가지므로 기계적 성질과 전기적 성질 등이 외부의 습도에 따라 달라져 상업적으로 이용되지 못하는 단점이 있기 때문에 아직까지도 상업적으로 응용하기에는 많은 연구과제가 남아있다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 소재원천 기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. J. Bernard, A. Favier, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, and M. H. Stenzel, *Polymer*, **47**, 1073 (2006).
2. M. Levine, G. Iikka, and P. Weis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Chem.*, **2**, 915 (1964).
3. S. M. Tadavarthy, J. H. Moller, and K. Amplatz, *Am. J. Roentgenol.*, **125**, 609 (1975).
4. W.-Y. Chiang and C.-M. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4045 (1985).
5. J. Wen, V. J. Vasudevan, and G. L. Wilkes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **5**, 115 (1995).
6. R. Y. M. Huang and J. W. Rhim, *Polym. Int.*, **30**, 129 (1993).
7. S. K. Ham, M. H. Jung, and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **30**, 298 (2006).
8. K. Nakane, T. Yamashita, K. Iwakura, and F. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 133 (1999).
9. I. Sakurada, *Poly(vinyl alcohol) Fibers*, Marcel Dekker, New York, 1985.
10. W. Y. Chuang, T. H. Yong, W. Y. Chiu, and C. Y. Lin, *Polymer*, **41**, 5633 (2000).
11. Y. Fukushima and S. Inagaki, *Incl. Phenom.*, **5**, 473 (1987).
12. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
13. T. Srihirin, A. Moet, and J. B. Lando, *Polym. Adv. Tech.*, **9**, 491 (1998).
14. Y. S. Chol and I. J. Chung, *Korea Chem. Eng.*, **46**, 23, (2008).
15. P. C. Lebaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
16. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
17. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, and A. Okada, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
18. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31 (1999).
19. D. Shi, W. Yu, R. K. Y. Li, Z. Ke, and J. Yin, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3250 (2007).
20. J.-H. Chang, T. G. Jang, K. J. Ihn, W. K. Lee, and G. S. Sur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3208 (2003).
21. K. E. Strawhecker and E. Manias, *Chem. Mater.*, **12**, 2943 (2000).
22. J.-H. Chang, "Permeation Properties of Water-Soluble Polymer Nanocomposite Systems", in *Barrier Properties of Polymer Clay Nanocomposites*, Vikas Mittal, Editor, Nova Science Publishers, Inc., Chapter 6, pp. 117-137 (2009).
23. Y.-H. Yu, C.-Y. Lin, J.-M. Yeh, and W.-H. Lin, *Polymer*, **44**, 3553 (2003).
24. F. Suzuki, K. Nakane, and J. S. Piao, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1335 (1996).
25. G. Legaly, *Developments in Ionic Polymers*, Elsevier, London, Vol 2, p 77 (1986).
26. G. Legaly, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 1 (1999).
27. R. Vendamme, S. Y. Onoue, A. Nakao, and T. Kunitake, *Nature Mater.*, **5**, 494 (2006).
28. K. Haraguchi, M. Ebato, and T. Takehisa, *Adv. Mater.*, **18**, 2250 (2006).
29. J.-H. Yeun, G.-S. Bang, B. Y. Park, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 591 (2006).
30. S. W. Jang and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **31**, 221 (2007).
31. J. E. Shin, M. R. Ham, J. C. Kim, and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **35**, 402 (2011).
32. W. F. Jaynes and J. M. Bigham, *Clays & Clay Minerals*, **35**, 440 (1987).
33. S.-H. Hsiao, G.-S. Liou, and L.-M. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067 (2001).
34. J.-H. Chang, S. J. Kim, and S. Im, *Polymer*, **45**, 5171 (2004).
35. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329 (2003).
36. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
37. T. K. Chen, Y. I. Tien, and K.-H. Wei, *Polymer*, **41**, 1345 (2000).
38. S. Kumar, J. P. Jog, and U. Natarajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1186 (2003).
39. J.-H. Chang, M. K. Mun, and I. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2009 (2005).
40. T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
41. H. R. Frischer, L. H. Gielgens, and T. P. M. Koster, *Acta Polym.*, **50**, 122 (1999).
42. R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
43. D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).
44. D. H. Weinkauff and D. R. Paul, *Effect of Structural Order on Barrier Properties*, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
45. C. Joly, M. Smahhi, L. Porcar, and R. D. Noble, *Chem. Mater.*, **11**, 2331 (1999).
46. S. Sinha Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
47. J.-H. Chang and K. M. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2226 (2001).