

폴리(비닐 알코올)/사포나이트 나노 복합체 필름 및 연신된 필름의 열적 성질, 모폴로지, 광학 투명성, 및 기체 투과성

함미란*** · 김정철** · 장진해*†

*금오공과대학교 에너지융합소재 공학부, **한국생산기술연구원 광에너지 융합연구그룹
(2013년 3월 4일 접수, 2013년 4월 12일 수정, 2013년 5월 16일 채택)

Thermal Property, Morphology, Optical Transparency, and Gas Permeability of PVA/SPT Nanocomposite Films and Equi-biaxial Stretching Films

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 March 4, 2013; Revised April 12, 2013; Accepted May 16, 2013)

초록: 용액 삽입법을 이용하여 다양한 함량의 사포나이트(SPT) 점토를 포함한 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol), PVA) 나노 복합체 필름을 제조하였다. SPT를 0에서 10 wt%까지 첨가한 PVA 나노 복합체 필름들의 열적 특성, 모폴로지, 광학 투명성 및 기체 투과성에 대해 조사하였다. 특히 5 wt% SPT 포함한 PVA 복합체 필름이 매우 우수한 열적 특성과 기체 차단성을 나타내었다. 5 wt% SPT 포함된 복합체 필름을 연신율에 따라 150에서 250%까지 이축 연신하였고, 이축 연신율에 따른 점토 분산성, 광학적 특성 및 기체 투과성에 대한 조사를 하였다. 다양한 비로 이축 연신한 PVA 나노 복합체 필름은 우수한 광학 투명성과 산소 차단성을 보였다.

Abstract: Poly(vinyl alcohol)(PVA) nanocomposite films containing various saponite (SPT) clay contents were synthesized using a solution intercalation method. The thermal property, morphology, optical transparency, and gas permeability of the PVA nanocomposite films with various SPT contents in the range of 0 to 10 wt% were examined. PVA nanocomposite film containing 5 wt% SPT showed excellent thermal and gas barrier property. The hybrid films containing 5 wt% SPT were equibiaxially stretched with stretching ratios ranging from 150 to 250%. The clay dispersion, optical transparency, and gas permeability were also examined as a function of equibiaxial stretching ratio. The PVA nanocomposite films with various equibiaxial stretching ratios showed excellent optical transparency and barrier to oxygen permeability.

Keywords: poly(vinyl alcohol), saponite, nanocomposite films, equibiaxial stretching.

서 론

점토(Clay)의 대부분은 층상 실리케이트(phyllsilicate) 구조로 이루어져 있으며, 일반적으로 층상 구조를 가지는 스펙타이트계 점토는 실리카 사면체(silica tetrahedral)와 알루미늄 팔면체(aluminaoctahedral)가 2:1 비율로 3층판 구조를 가진다.^{1,2} 일반적으로 많이 사용되는 스펙타이트계의 점토로 사포나이트(saponite, SPT)를 비롯해 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT), 헥토라이트(hectorite, SWN), 그리고 마이카(mica) 등이 있다. 본 실험에서 사용된 SPT의 종횡비(length/diameter; L/D)는 약 165이며, 용매에 잘 분산되고, 우수한 팽

윤성을 가진다.³⁻⁶ 특히 충전제로서 고분자와 상용성이 뛰어나 복합재료에 열 안정성, 기계적 특성 및 기체 차단성을 향상시킨다고 알려져 있다.⁷⁻¹¹

고분자 중에서도 수용성이라는 특이한 성질을 가지고 있는 폴리(비닐 알코올) (PVA)의 합성은 폴리비닐아세테이트(poly(vinyl acetate)) 단량체를 중합하고 알칼리 조건에서 검화(saponification)시켜서 제조한다.¹² PVA는 검화도(degree of saponification, DS)에 따라 점도 및 용해도 등이 많이 달라지지만, 강한 수소결합으로 인해 높은 기체 차단성을 가지며, 일반 합성수지보다 인장 강도, 항장력, 신장도 및 내마모성이 우수하다.¹³⁻¹⁶ 이로 인해 PVA는 섬유, 필름, 접착제, 표면 처리제, 코팅 원료 등 다양한 분야에 널리 쓰이고 있다.^{17,18} 그러나 PVA는 흡습성을 가지므로 기계적 성질과 전기적 성질 등이 외부의 습도에 따라 달라지는 단점이 있다.¹⁹⁻²¹

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

1970년대부터 점토를 이용한 고분자 나노 복합재료에 대해 많은 연구가 시도되어왔다.²²⁻²⁵ 고분자에 점토가 균일하게 분산되었을 때, 인장 강도가 향상되며, 열 안정성 및 내열성 증가, 내용매성 증가, 우수한 가스 차단성을 보인다.^{26,27} 또한 점토가 큰 중형비를 가질 경우 점토들의 고분자 내에서 횡 방향으로 배열되어 가스가 투과되는 경로의 길이를 증가시켜 기체 차단성이 우수하며, 열 안정성, 방염성 등의 장점을 가진다.²⁸ 하지만, 대부분 점토가 임계 함량이상 포함될 경우 열적 특성, 필름의 투명도가 오히려 감소하는 현상을 보였다.^{29,30}

이축 연신(biaxial stretching)은 필름에 열을 가하면서, 가로(X축)방향과 세로(Y축)방향으로 연신시키는 방법이다. 필름을 이축 연신하는 방법 중 하나는 처음에 필름을 한 쪽 방향으로 연신 후, 다시 수직 방향으로 연신시키는 방법과 양쪽 방향으로 동시에 연신시키는 방법이 있다.^{31,32} 현재까지 여러 연구 결과에 의하면 이축 연신을 하면 고분자 매트릭스의 결정화와 모폴로지에 영향을 미친다고 발표가 되어 왔고, 또한 연신되지 않은 복합재료와 연신된 복합재료를 비교하였을 때, 연신된 복합재료가 첨가제의 분산이 더 잘 된다고 보고되었다.^{33,34}

본 연구실에서는 그 동안 PVA와 SPT를 비롯한 다양한 점토 및 합성된 유기화 점토를 이용한 나노 복합체를 합성한 후에 열적·광학적 성질, 모폴로지, 및 기계적 성질 등에 관한 결과를 발표하였다.^{8,17,24} MMT를 비롯한 여러 가지 점토 중 SPT는 수분에 분산이 잘되었으며, 특히 PVA와는 수분에서의 상용성 및 분산성이 매우 우수하였다. 얻어진 결과에 의하면 SPT 점토의 함량을 증가시키면 열적 성질 및 기체 투과도, 및 기계적 성질은 증가하였지만, 투명성은 반대로 약간 감소하였다. 또한 투과 전자 현미경(TEM)을 사용한 점토의 분산은 대개 10 nm 크기 이하로 고루 분산되어 PVA에 점토가 나노 크기로 박리되었음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 물에 녹는 수용성 고분자인 PVA 필름에 열적 특성과 가스 차단성을 향상시키기 위해서 스택타이트계 점토인 SPT를 첨가제로 사용하였다. 나노 복합재료 제조 방법 중 하나인 용액 삽입법을 이용하여 필름을 만들었고, 다양한 점토의 함량(0~10 wt%)에 따른 나노 복합체 필름에 대한 열적 성질, 모폴로지, 광학 투명성 및 가스 차단성을 각각 조사하였다. 또한 기체 차단성과 분산성을 더 높이기 위해서 필름을 150~250%로 이축 연신하였고, 연신된 필름에 대한 광학적 특성과 산소투과성을 서로 비교하였다.

실 험

시약. 본 실험에서 사용된 PVA는 SKC에서 구입한 중합도(degree of polymerization, DP) 1700이며, 검화도가 85~88%인 것을 사용하였다. Tacticity의 구성 성분은 atactic이 49%, isotactic이 22%, 그리고 syndiotactic이 29%이었다.³⁵ 충전제

로 사용한 Na⁺사포나이트(SPT)는 Kunimine Inc.에서 구입하였고, SPT의 CEC(cation exchange capacity)는 70~80 meq/100 g이었다. PVA 및 점토의 분산 용매로는 증류수를 사용하였다.

PVA 필름 제조. 250 mL 플라스크에 증류수 80 mL와 PVA 1.0 g을 넣고 80 °C에서 환류하면서 3시간 동안 격렬하게 교반하여 완전히 분산시킨다. 10×10 cm² 유리판 위에 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름으로 틀을 만들어 투명하게 녹은 PVA 용액 20 mL를 캐스팅한다. 캐스팅된 유리판을 35 °C 오븐에 넣고, 48시간 이상 건조시킨다. 완성된 순수한 PVA 필름의 수분을 완벽하게 제거하기 위해서 80 °C 진공 오븐에 넣고 24시간 이상 건조시킨다.³⁶

SPT/PVA 나노 복합체 필름 제조. SPT를 다양한 함량(0~10 wt%)으로 사용하여 PVA 나노 복합체 필름을 제조하였다. 필름의 제작 방법은 모두 동일하므로 SPT 함량이 5 wt% 일 때만 예로 들어 설명을 하겠다. 시료 병에 SPT 0.5 g과 증류수 100 mL를 넣고 온도 80 °C에서 1시간 동안 교반을 시킨 후 3분 초음파 처리하고 15분 교반의 반복을 5회하여 분산시킨다. 얻어진 용액은 약간 불투명하였으나 육안으로는 입자를 식별하기 어려운 정도로 분산이 잘되었으며, 초음파 처리 후에는 좀 더 투명하고 고루 분산된 용액을 얻을 수 있었다. 이와 동시에 1000 mL 플라스크에 PVA 9.5 g과 증류수 700 mL를 넣고 온도 80 °C로 유지하면서 3시간 동안 교반하여 완전히 녹인다. SPT가 분산된 용액을 PVA 수용액에 천천히 한 방울씩 떨어뜨려 PVA와 잘 섞이도록 3시간 동안 격렬하게 교반을 시켜, 균일한 상태의 투명한 용액으로 만든다. 이 용액을 10×10 cm² 유리판 위에 PET 필름으로 틀을 만들어 잘 섞인 투명한 혼합 용액을 20 mL 넣고 캐스팅한다. 캐스팅된 유리판을 35 °C 오븐에 넣은 후, 48시간 이상 건조시킨다. 이 때, 필름을 빨리 건조시키면 필름에 수축현상이 일어날 수 있기 때문에 천천히 건조시킨다. 이렇게 완성된 PVA 나노 복합체 필름은 수분을 완전히 제거하기 위해서 80 °C 진공 오븐에서 24시간 건조시킨다.

이축 연신한 PVA 나노 복합체 필름 제조. 용액 삽입법으로 캐스팅한 PVA 나노 복합체 필름을 12×12 cm²가 되도록 자른다. 준비된 필름을 연신기 안에 넣어 120 °C에서 1 mm/s 씩 양쪽 방향으로 동시에 늘어나도록 하여, 150~250%로 연신된 필름을 각각 얻을 수 있었다. 그러나 300% 이상 연신한 필름은 필름의 표면이 균일하지 못하고, 찢어져 얻을 수가 없었다. 이축 연신기는 필름을 동시에 4방향으로 똑같이 잡아당길 수 있게 Toyo Seiki Seisaku-Sho Ltd.사에서 제작된 X6H-S를 사용하였다.

특성조사. SPT의 층간 거리를 확인하기 위해 사용된 넓은 각 X-선 회절도(wide angle x-ray diffraction, WAXD)는 Cu-K α 타겟을 이용하는 PANalytical(Netherlands), XPert PRO-MRD를 사용하였고, 2 θ 값이 2~10° 범위에서 2°/min의 속도

로 측정하였다. PVA 나노 복합체 필름의 파단면을 확인하기 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 microscopy, TEM)을 측정하기 위해 PVA 시료를 에폭시로 경화시킨 후, 70 °C 오븐에 24시간 진공을 걸어준 뒤, 유리칼이 장착된 마이크로톰(microtome)을 이용하여 두께 90 nm로 시료를 제조하였다. 사용된 TEM 모델은 EM 912 OMEGA이며 가속전압은 120 kV로 측정하였다. PVA 나노 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/min 조건의 질소 기류 속에서 측정하였다. 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(CM-3600D)를 사용하였다. 산소 투과성을 알아보기 위해서 산소 투과도 측정기(oxygen transmission rate tester, O₂TR: OX-TRAN Model 2/61, Mocon)를 사용하였다.

결과 및 토론

넓은 각 X선 회절도. 2θ 값이 2~10° 범위에서 순수한 SPT 점토, 순수한 PVA 필름 및 다양한 SPT 함량에 따른 PVA 복합체 필름에 대한 X선 회절도를 Figure 1에 보였다. 분말 상태의 순수한 SPT의 경우 2θ=6.62(d=13.54 Å)에서 약한 특성 피크를 나타냈다. SPT는 길이와 두께의 비(L/W)가 165로, 다른 점토인 MMT(L/W=218)나 Mica(L/W=1230) 등에 비해 낮은 값을 가지기 때문에 분산된 상태에서 상대적으로 약한

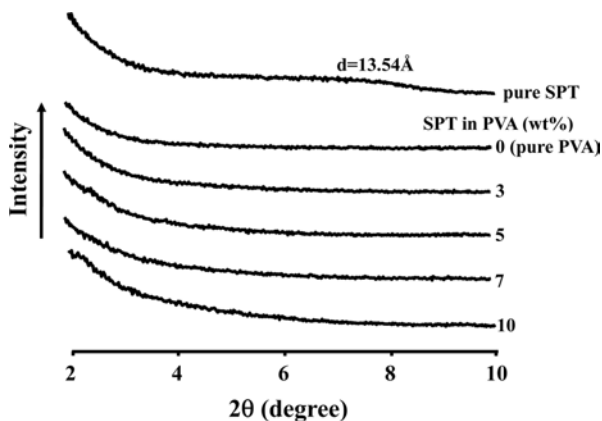


Figure 1. XRD patterns of pristine SPT powder and PVA hybrid films with various SPT contents.

특성 피크를 가지게 된다.^{9,37} 순수한 PVA는 2~10° 범위에서는 특성 피크 2θ 값이 나오지 않았으며, 3~10 wt% SPT 함량에 따른 PVA 복합체 필름에도 SPT의 특성 피크는 나타나지 않았다. 이로 볼 때, PVA 사슬의 점토 층간 삽입으로 인해 점토 층이 박리(exfoliation) 되어 점토의 층간 거리를 나타내는 d 값이 나타나지 않았음을 알 수 있었다.^{38,39} 그러나 점토의 층간 거리를 확인하기 위해서 X선 회절도가 주로 많이 사용되지만, 이것은 일차적인 결과일 뿐이고, 점토의 삽입이나 박리 현상을 관찰하기 위해서는 전자 현미경을 통해서 다시 확인해야 할 필요가 있다.

모폴로지. 순수한 PVA 필름과 SPT 함량에 따른 PVA 나노 복합체 필름들의 상대적인 파단면 특성을 비교해 보기 위해서 FE-SEM을 이용하였으며, 점토의 분산된 형태를 보다 자세히 확인하기 위해 TEM을 사용하였다. 이런 전자 현미경 사진을 통해 앞에서 설명한 XRD결과를 보완할 수 있으며, 동시에 점토의 자세한 모폴로지를 확인할 수도 있다.^{40,41}

Figure 2에 보여준 FE-SEM 결과에서는, 점토가 포함되지 않은 순수한 PVA 필름의 파단 면에는 아무런 형태를 확인할 수 없었지만, 3~10 wt% SPT를 포함한 PVA 복합체 필름들에서는 대부분 거친 파단 면을 확인하였다. 또한 3 wt%의 SPT가 포함된 PVA 복합체 필름들은 5-10 wt% SPT가 포함된 복합체 필름의 사진과 비교하였을 때, 상대적으로 좀 더 부드러운 파단 면을 보여주었다. 이처럼 점토의 함량에 따라 분산 정도와 파단 면의 형태가 다른 것을 확인하였으며, 아울러 점토의 함량이 일정 임계량보다 많으면 점토끼리 서로 뭉치는 현상을 확인할 수 있었다. 그러나 PVA 매트릭스 고분자에 대한 점토의 정확한 분산은 TEM 사진을 통해서 더 자세히 관찰할 수 있다.

Figure 3에 SPT가 3, 5 및 7 wt% 포함된 PVA 나노 복합체의 TEM 사진을 보였다. 3과 5 wt% 경우(Figure 3(a-b))에는

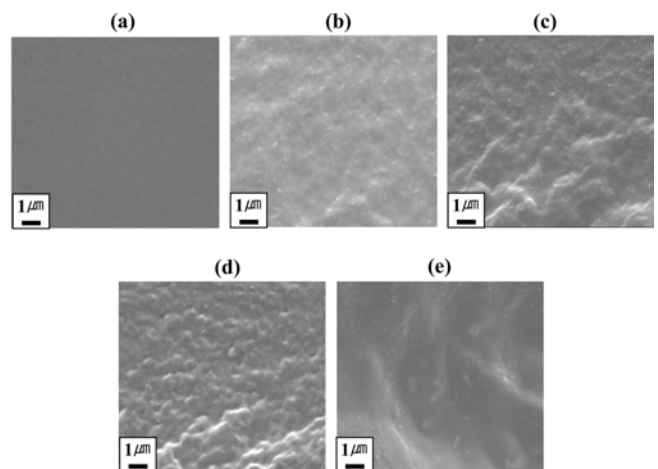


Figure 2. FE-SEM micrographs of PVA hybrid films containing (a) 0 (pure PVA); (b) 3; (c) 5; (d) 7; (e) 10 wt% SPT.

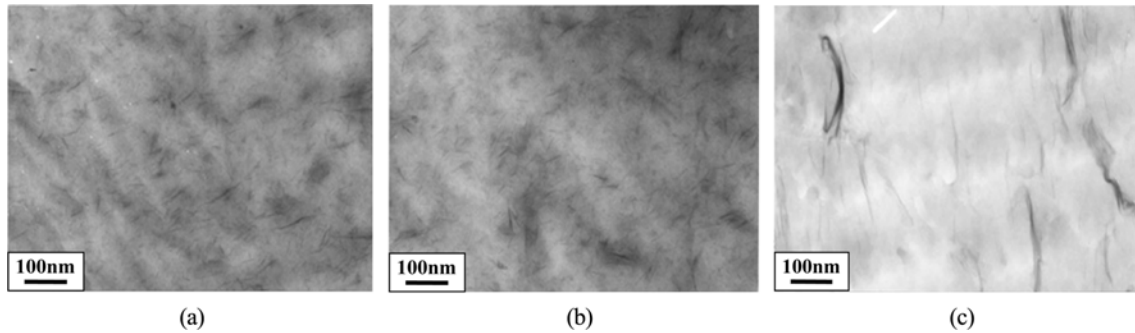


Figure 3. TEM micrographs of PVA hybrid films containing (a) 3; (b) 5; (c) 7 wt% SPT.

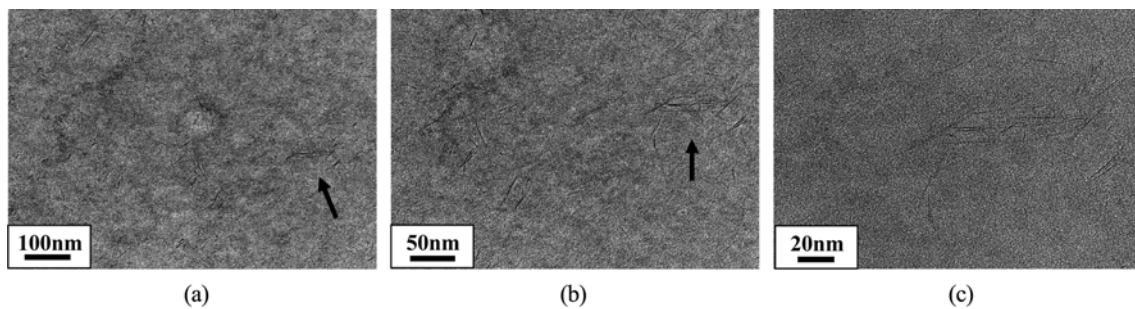


Figure 4. TEM micrographs of PVA hybrid film containing 5 wt% SPT with increasing magnification levels from (a) to (c).

PVA에 대부분의 점토가 10 nm 두께 이하의 크기로 거의 완벽하게 박리된 SPT 입자를 확인할 수 있었지만, 7 wt%인 경우(Figure 3(c))에는 점토가 약 20 nm 이상으로 뭉쳐있는 부분을 발견할 수 있었다.

점토 분산을 좀 더 자세히 관찰하기 위해 비교적 분산이 양호한 결과를 보여준 5 wt%의 SPT를 포함하는 PVA 복합체 필름의 TEM 사진을 배율에 따라 다양하게 Figure 4에 보였다. 특히 고배율의 경우에는 머리카락 모양의 검은 실 모양의 점토가 관찰되었으며, 이 결과는 이미 얻은 Figure 1과 Figure 2의 결과와 일치하였다.

열적 특성. SPT 함량에 따른 PVA 복합체 필름들의 열적 거동을 알아보기 위한 DSC 결과를 Table 1에 정리하였다. 순수한 PVA 필름의 유리전이온도(glass transition temperature: T_g)는 69 °C이며, 용융온도(melt transition temperature: T_m)는 165 °C이다.⁴² 다양한 wt%의 SPT를 포함한 PVA 복합체 필름들의 T_g 는 69~70 °C로 순수한 PVA와 거의 비슷하였다. 하지만, T_m 의 경우, 3과 5 wt%가 포함된 복합체 필름들은 각각 172와 176 °C로 증가하였다. 이렇게 T_m 이 증가한 이유는 점토가 열을 차단하는 효과가 있어, 고분자 사슬에 열이 전달되지 않아 결정 거동에 큰 영향을 주기 때문이다.⁴¹ 그러나 이와는 반대로 SPT 함량이 7 wt% 이상인 PVA 복합체 필름은 오히려 T_m 이 감소하는 효과를 보였다. 예를 들어, 7 wt%가 포함된 복합체 필름의 T_m 은 166 °C로 감소하였는데, 이와 같이 점토가 어느 임계농도 이상이 되면 점토가 고분자에 분산

Table 1. Thermal Properties of PVA Hybrid Films with Various SPT Contents

SPT in PVA (wt%)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_D^{1a} (°C)	w_{R}^{600b} (%)
pure SPT	-	-	142	92
0 (pure PVA)	69	165	227	3
3	70	172	248	6
5	70	176	249	12
7	70	168	240	12
10	70	166	238	15

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

이 잘 되지 않고 서로 뭉쳐, 오히려 열적 특성이 더 감소하게 된다.^{29,30} 결국 점토의 함량과 분산 정도에 따라 열적 특성이 다르다는 것을 확인할 수 있었다. Figure 5에 각각 다른 SPT 함량에 따른 PVA 나노 복합체 필름의 DSC 곡선을 보여주고 있다.

0~10 wt% SPT 함량에 따른 PVA 나노 복합체 필름들의 열 안정성을 알아보기 위해 TGA를 사용한 결과를 역시 Table 1에 정리하였고, 이미 설명한 DSC의 결과와 마찬가지로 SPT의 함량에 따라 초기분해온도(initial decomposition temperature: T_D)가 각각 다른 것을 확인하였다. 순수한 SPT는 점토 층 사이에 열에 약한 친수성기를 포함하기 때문에 T_D 가

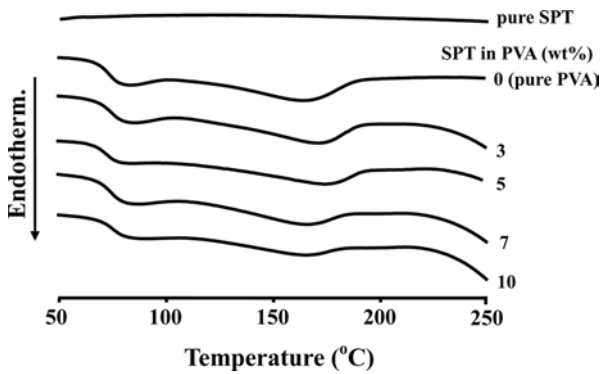


Figure 5. DSC thermograms of PVA hybrid films with various SPT contents.

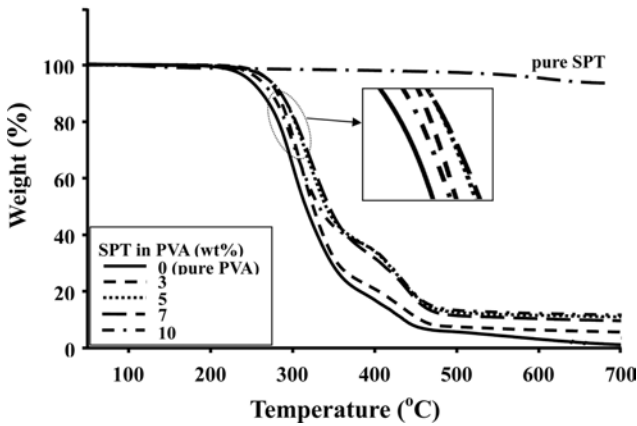


Figure 6. TGA thermograms of PVA hybrid films with various SPT contents.

150 °C 미만으로 매우 낮게 나타났다. 3과 5 wt% SPT 포함 한 PVA 복합체 필름들의 T_D 는 순수한 PVA 필름과 비교하였을 때, 21~22 °C까지 높게 나타났다. 이렇게 T_D 가 증가하는 이유로는 점토가 고분자에 분산되어 열이 이동하는 경로를 차단시켜 높은 온도로 가열 시, 고분자 성분의 휘발을 억제했기 때문이다.^{43,44} 하지만, 7과 10 wt% SPT를 포함한 PVA 나노 복합체 필름들은 앞에서 이미 설명한 바와 같이 점토가 일정 임계 농도 이상이 되어 서로 뭉치고 분산되지 못해 열 안정성의 효과를 발휘하지 못하여 T_D 가 5 wt% SPT 포함한 PVA 복합체 필름에 비해 오히려 낮은 값을 보인다. 600 °C에서 가열 시 SPT 점토 잔여물 증량(w_R^{600})은 90% 이상을 보였지만, 0~10 wt% SPT 함량을 포함하는 PVA 복합체는 점토 함량에 따라 3~15%로 일정하게 증가된 값을 보였다. Figure 6에 다양한 SPT 함량에 따른 PVA 복합체 필름의 TGA 곡선을 보였다.

광학 투명도. SPT 함량의 따른 PVA 나노 복합체 필름들의 광학 특성을 알아보기 위해 UV-vis. 흡광도 결과 및 YI 값을 Table 2에 보였다. 순수한 PVA 필름에 대한 500 nm에

Table 2. Optical Transparency and Oxygen Permeation of PVA Hybrid Films with Various SPT Contents

SPT in PVA (wt%)	Thickness (μm)	500 nm ^{trans}	YI ^a	O ₂ TR ^b (cc/m ² /day)
0 (pure PVA)	20	91	0.12	5.13
3	20	91	0.19	0.44
5	25	91	0.21	0.25
7	31	91	0.26	0.63
10	20	91	0.23	0.88

^aYellow index. ^bOxygen transmission rate.

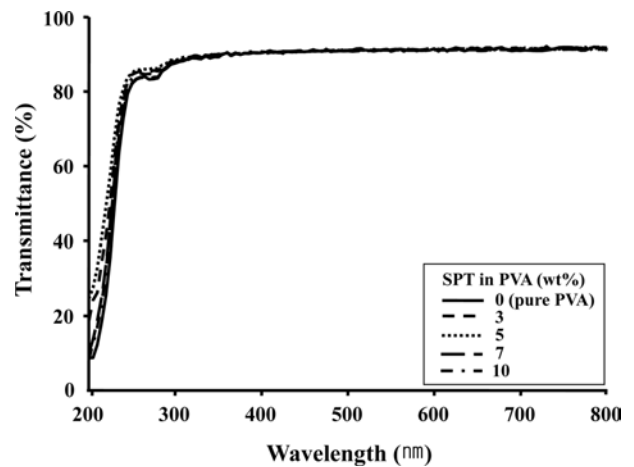


Figure 7. UV-vis. transmittance of PVA hybrid films with various SPT contents.

서의 투과율은 91%이며, 이 값은 SPT가 3~10 wt% 첨가된 모든 PVA 복합체 필름에서 변화하지 않았고, 아울러 매우 우수한 광학 투명성을 확인하였다. 이것은 앞의 SEM과 TEM의 결과를 보았을 때(Figure 2와 Figure 3), 나노 크기 수준으로 점토가 분산된 경우에는 순수한 PVA와 비슷하게 점토가 고루 분산 및 박리되어 투과율이 좋다는 것을 알 수 있었다. Figure 7에 다양한 SPT 함량에 따른 PVA 복합체 필름의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 보였다.

순수한 PVA 필름과 3~10 wt% SPT 함량에 따른 PVA 나노 복합체 필름들의 YI를 역시 Table 2에 보였다. 순수한 PVA 필름의 YI는 0.12이고, 3~10 wt% SPT를 포함한 필름들의 YI는 0.19~0.26이었다. SPT 함량이 높을수록 YI가 증가하는 경향을 보인다는 것을 확인하였다. 하지만, 육안으로 YI의 차이를 확인하기가 매우 어려울 정도로 비슷하였다.

필름의 투명성을 시각적으로 확인하기 위해서 Figure 8에 로고가 보이도록 만든 순수한 PVA 필름과 3~10 wt% SPT 포함된 PVA 복합체 필름들을 보였다. 모든 PVA 복합체 필름을 통해서 로고가 매우 선명하게 보였고, 투명도 역시 매우

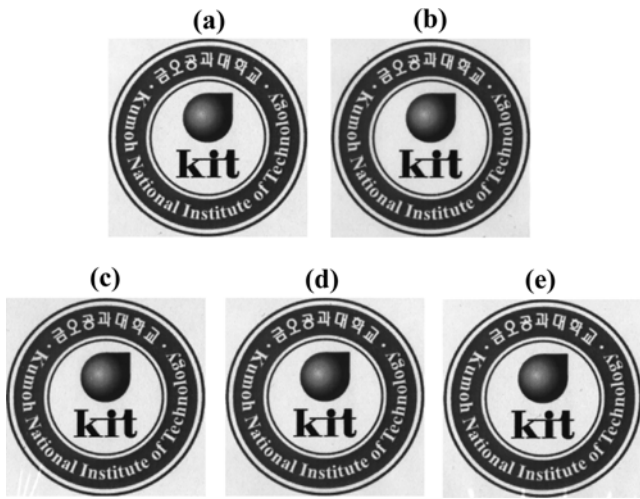


Figure 8. Photographs of PVA hybrid films containing (a) 0 (pure PVA); (b) 3; (c) 5; (d) 7; (e) 10 wt% SPT.

양호함은 물론이고 순수한 PVA 필름과 비교하였을 때 거의 차이가 없었다.

기체 차단성. 순수한 PVA 필름과 3~10 wt% SPT 포함된 PVA 나노 복합체 필름의 산소 투과도 결과를 Table 2에 보였다. 순수한 PVA 필름의 경우 5.13 cc/m²/day의 산소 투과율을 보였다. 그러나 순수한 PVA에 SPT를 첨가하였을 때 순수한 PVA 필름보다 산소 투과율이 현저히 감소하는 것을 확인하였다. 예를 들어, SPT가 5 wt% 포함된 경우에는 기체 투과성이 0.25 cc/m²/day까지 매우 낮아졌다. 이것은 점토의 실리케이트 판상들이 산소의 이동경로를 방해하여 기체 확산 거리가 증가하게 되어, 산소의 투과를 차단함으로써 매우 우수한 기체 차단성을 보인 것으로 생각된다.⁴⁵⁻⁴⁷ 그러나 점토가 어느 임계농도 이상이 되어 7-10 wt% 포함되었을 때 다시 기체 투과율은 0.62에서 0.88 cc/m²/day로 증가하였다. 그 이유는 SPT 함량이 많을수록 고분자에 분산이 잘 되지 않고 서로 뭉쳐, 오히려 산소 투과가 용이하게 된다.

이축 연신한 PVA 나노 복합체 필름의 모폴로지. 일반적으로 복합체 필름을 이축 연신하면 충전제의 분산성이 좋아진다고 알려져 있다.^{33,34} 본 실험에서 이축 연신된 PVA 나노 복합체 필름의 SPT 분산 형태를 증명하기 위해서 TEM을 사용하였다. 점토의 분산성을 극대화하기 위해 5 wt% SPT를 포함한 PVA 나노 복합체 필름을 250%로 이축 연신한 결과를 Figure 9에 보였다. 이축 연신하였을 때에는 보다 선명한 점토 입자를 확인할 수 있었고(Figure 9(c)), PVA 매트릭스 안에 대부분의 점토 층이 균일하게 박리되었다는 확인할 수 있었다. 이 결과로 나노 복합체 필름에 이축 연신하였을 때, 고분자 매트릭스 안의 점토 분산에 큰 효과를 준다는 것을 증명할 수 있었다.

이축 연신한 PVA 나노 복합체 필름의 광학특성 및 가스 차단성. 이축 연신율이 각각 다른 5 wt% SPT PVA 나노 복합체 필름들에 대한 광학 특성을 Table 3에 정리하였다. 250%까지 이축 연신했을 때 500 nm에서의 투과율은 약 90%로 매우 높은 투과율을 나타내었고, 연신되지 않은 5 wt% SPT 포함한 PVA 나노 복합체 필름과 비교해도 거의 비슷한 값을 보였다. Figure 10에 연신율에 따른 Uv-vis 결과를 보였다.

5 wt% SPT PVA 나노 복합체 필름의 황색 지수(YI)는 0.21이었지만(Table 3). 복합체 필름을 150~250 %까지 이축 연신하여도, YI 값은 큰 차이를 보이지 않았다(YI=0.13~0.17).

Table 3. Optical Transparency and Oxygen Permeation of PVA Hybrid Films Containing 5 wt% SPT with Various Equi-biaxial Stretching Ratios

Biaxial stretching ratio (%)	Thickness (μm)	500 nm ^{trans}	YI ^a	O ₂ TR ^b (cc/m ² /day)
100 (unstretched)	25	91	0.21	0.25
150	22	90	0.13	< 10 ⁻²
200	20	90	0.16	< 10 ⁻²
250	19	90	0.17	< 10 ⁻²

^aYellow index. ^bOxygen transmission rate.

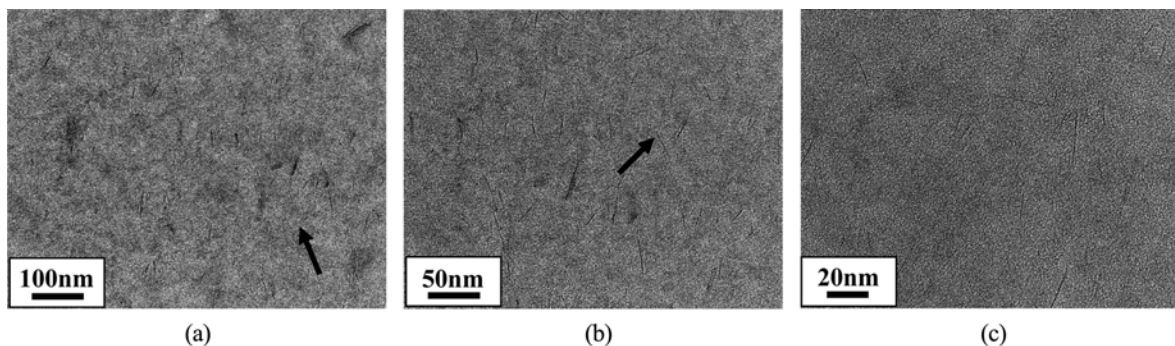


Figure 9. TEM micrographs of 250% equi-biaxially stretched PVA hybrid films containing 5 wt% SPT with increasing magnification levels from (a) to (c).

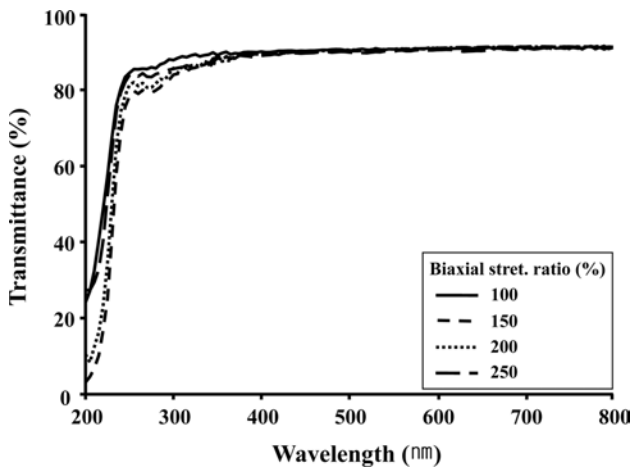


Figure 10. UV-vis. transmittance of PVA hybrid films containing 5 wt% SPT with various equi-biaxial stretching ratios.

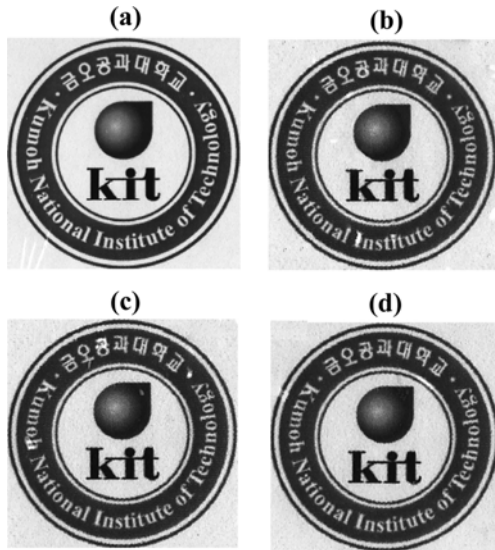


Figure 11. Photographs of PVA hybrid films containing 5 wt% SPT with various equi-biaxial stretching ratios: (a) 100 (unstretched); (b) 150; (c) 200; (d) 250%.

따라서 PVA 나노 복합체 필름의 이축 연신율이 필름의 투명성에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였으며, 연신을 증가에 따른 백화 현상도 일어나지 않았다. 이축 연신된 필름의 투명성을 시각적으로 확인하기 위해서 로고를 통해 본 필름의 사진을 Figure 11에 나타내었다. 이축 연신된 PVA 복합체 필름을 통해서 로고가 매우 선명하게 보였고, 투명함 역시 매우 양호함을 알 수 있었다.

5 wt% SPT를 포함한 PVA 나노 복합체 필름을 이축 연신하였을 때의 산소 차단성도 Table 3에 나타내었다. 이미 설명한대로 연신하지 않은 5 wt% SPT PVA 나노 복합체 필름의 산소 투과율은 0.25 cc/m²/day이지만, 150~250%까지 연신된 PVA 복합체 필름들은 모두 10⁻² cc/m²/day 이하의 값을 보

였다. 이축 연신을 하면 고분자 매트릭스 안에 점토가 잘 분산된다는 것을 모폴로지로 확인하였으며, 아울러 연신되지 않은 PVA 복합체 필름보다 매우 우수한 기체 차단성을 보였다. 이처럼 가스 차단성이 증가하는 이유는 분산된 점토를 연신하면 점토의 배향성이 좋아지고, 동시에 일부 뭉쳐있던 점토 역시 나노 크기로 고루 배향되어 판상 모양의 점토 및 고분자 복합체의 표면적을 증가시켜 전체적으로 기체 차단성을 향상시키기 때문으로 설명된다.^{48,49} 또한 연신된 복합체 필름은 보다 견고한 구조로 변하기 때문에 이 효과 역시 차단성을 높이게 된다.^{50,51}

결론

수용성 PVA의 열적 특성, 모폴로지, 광학 투명성 및 가스 차단성을 향상시키기 위해서 충전제인 SPT 점토를 사용하여 PVA 나노 복합체 필름을 제조하였다. FE-SEM의 결과로부터 3과 5 wt% SPT 포함된 PVA 복합체 필름들은 7과 10 wt% SPT 포함된 필름보다 부드러운 표면을 보였으며, 점토가 고루 분산된 것을 확인할 수 있었다. 또한 열적 특성도 분산이 잘 된 3과 5 wt% SPT 포함된 PVA 복합체 필름들에서 높게 나타났다. 5 wt% SPT를 포함한 PVA 나노 복합체 필름은 가장 우수한 열적 성질 및 기체 차단성을 보였으며, 황색 지수도 순수한 PVA와 큰 차이가 없었다.

점토의 분산성을 향상시키기 위해 5 wt% SPT 포함된 PVA 나노 복합체 필름을 150~250%까지 이축 연신하였다. TEM 사진으로부터 이축 연신된 나노 복합체 필름의 점토 층이 더 잘 분산되었다는 것을 확인하였고, 250%까지 연신했지만 우수한 광학적 특성에는 변함이 없었다. 기체 차단성 또한 연신된 5 wt% SPT 포함된 PVA 나노 복합체 필름이 연신되지 않은 필름보다 우수하다는 것을 확인하였다. 결국, 점토의 함량, 분산 정도 등은 나노 복합체 필름의 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

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

참고 문헌

1. Y. Fukushima and S. Inagaki, *Incl. Phenom.*, **5**, 473 (1987).
2. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
3. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigato, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
4. X. Fu and S. Qutubuddin, *Polymer*, **42**, 807 (2001).
5. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
6. Y. S. Chol and I. J. Chung, *Korea Chem. Eng.*, **46**, 23 (2008).
7. F. Suzuki, K. Nakane, and J. S. Piao, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1335 (1996).

8. J.-H. Chang, T. G. Jang, K. J. Ihn, W. K. Lee, and G. S. Sur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3208 (2003).
9. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
10. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31 (1999).
11. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, and A. Okada, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
12. J. Bernard, A. Favier, T. Davis, C. B. Kowollik, and M. H. Stenzel, *Polymer*, **47**, 1073 (2006).
13. C. M. Hassan and N. A. Peppas, *Adv. Polym. Sci.*, **152**, 37 (2000).
14. M. Levine, G. Iikka, and P. Weis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Chem.*, **2**, 915 (1964).
15. S. M. Tadavarthy, J. H. Moller, and K. Amplatz, *Am. J. Roentgenol.*, **125**, 609 (1975).
16. J. Wen, V. J. Vasudevan, and G. L. Wilkes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **5**, 115 (1995).
17. S. K. Ham, M. H. Jung, and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **30**, 298, (2006).
18. K. E. Strawhecker and E. Manias, *Chem. Mater.*, **12**, 2943 (2000).
19. K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
20. K. Nakane, T. Yamashita, K. Iwakura, and F. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 133 (1999).
21. W. Y. Chuang, T. H. Yong, W. Y. Chiu, and C. Y. Lin, *Polymer*, **41**, 5633 (2000).
22. N. Ogata, S. Kawakage, and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 573 (1999).
23. T. J. Pinnavaia, *Science*, **220**, 365 (1983).
24. J. H. Yeun, G. S. Bang, B. J. Park, S. K. Ham, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 591 (2006).
25. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T. C. Chung, *Chem. Mater.*, **13**, 3516 (2001).
26. T. Lan, P. D. Kaviratana, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
27. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, and A. Okada, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
28. D. Shi, W. Yu, R. K. Y. Li, Z. Ke, and J. Yin, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3250 (2007).
29. K. Haraguchi, M. Ebato, and T. Takehisa, *Adv. Mater.*, **18**, 2250 (2006).
30. R. Vendamme, S. Y. Onoue, A. Nakao, and T. Kunitake, *Nature Mater.*, **5**, 494 (2006).
31. Y. Bin, Y. Tanabe, C. Nakabayashi, H. Kurosu, and M. Matsuo, *Polymer*, **42**, 1183 (2001).
32. Y. Q. Rao, J. Greener, C. A. Avilaorta, B. S. Hsiao, and T. N. Blanton, *Polymer*, **49**, 2507 (2008).
33. S. Jeol, F. Fenouillot, A. Rousseau, V. K. Masenelli, C. Gauthier, and J. F. Broiois, *Macromolecules*, **40**, 3229 (2007).
34. Y. M. Kim and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **36**, 478 (2012).
35. H. Ohgi and T. Sato, *Macromolecules*, **26**, 559 (1993).
36. J. E. Shin, M. R. Ham, J. C. Kim, and J.-H. Chang, *Polymer (Korea)*, **35**, 402 (2011).
37. W. F. Jaynes and J. M. Bigham, *Clays Clay Miner.*, **35**, 440 (1987).
38. J.-H. Chang, S. J. Kim, and S. Im, *Polymer*, **45**, 5171 (2004).
39. Z. M. Liang, J. Yin, J. H. Wu, Z. X. Qiu, and F. F. He, *Eur. Polym. J.*, **40**, 307 (2004).
40. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329 (2003).
41. S. Kumar, J. P. Jog, and U. Natarajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1186 (2003).
42. C. Liu and Y. Yang, *Polym. Test.*, **28**, 801 (2009).
43. H. R. Frischer, L. H. Gielgens, and T. P. M. Koster, *Acta Polym.*, **50**, 122 (1999).
44. T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. Lunter, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
45. J. H. Petropoulos, *Adv. Polym. Sci.*, **64**, 93 (1985).
46. J.-H. Chang and K. M. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2226 (2001).
47. D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).
48. R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
49. U. Min, C. S. Yoon, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, E2 (2012).
50. 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).
51. Y. Ke, C. Long, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).