

폴리(비닐 알코올)과 폴리(아크릴산-말레산) 공중합체의 블렌드 필름 (I) : 열적-기계적 성질 및 가스 투과도

함신균 · 정민혜 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2006년 2월 14일 접수, 2006년 7월 7일 채택)

Blend Films of Poly(acrylic acid-co-maleic acid) with Poly(vinyl alcohol) (I) : Thermo-mechanical Properties and Gas Permeability

Shin-Kyun Ham, Min Hye Jung, and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received February 14, 2006; accepted July 7, 2006)

초록 : 폴리(비닐 알코올) (PVA) 과 폴리(아크릴산-말레산) 공중합체(PAM) 혼합물은 증류수를 사용하여 용액 블렌딩으로 제조하였다. 제조된 블렌드 필름은 다양한 PAM 농도에 따라 변하는 열적-기계적 성질, 모폴로지 및 가스 투과도를 측정하였다. 블렌드 필름의 전이온도(T_g 와 T_m)는 PAM의 농도에 관계없이 일정한 값을 가졌다. 그러나, 용융 엔탈피(ΔH_m)와 초기 분해온도(T_D)는 PAM 함량이 증가됨에 따라 서서히 감소하였다. 인장 강도와 초기 인장 탄성률은 PAM 함량이 12 wt%일 때 최대값을 나타냈으며, PAM 함량이 15 wt%가 되면 오히려 감소하였다. PVA/PAM 필름의 가스 투과도는 PVA 블렌드 용액을 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)와 이축 연신한 폴리프로필렌(BOPP) 필름 위에 코팅하여 측정하였다. 산소 투과도(O_2 TR)는 PAM의 함량이 0~12 wt%까지 증가됨에 따라 코팅된 PET와 BOPP 필름 모두 일정하게 감소하였지만, 수증기 투과도(MVTR)는 첨가된 PAM 농도에 무관하게 일정하였다.

Abstract : Blends of poly(acrylic acid-co-maleic acid) (PAM) with poly(vinyl alcohol) (PVA) were obtained by solution blending. The blends were solvent-on to a film to examine thermo-mechanical properties and gas permeability. The transition temperatures (T_g and T_m) of the blends remained constant regardless of PAM contents. However, the values of enthalpy changes corresponding to melting transition (ΔH_m) and initial degradation temperature (T_D) were decreased with increasing PAM content. The values of ultimate strength and initial modulus gave the maximum value at the 12 wt% PAM then decreased with further increase of PAM content up to 15 wt%. To measure the gas permeability of the PVA/PAM blend films, the PVA blend solutions were coated onto both biaxially oriented propylene(BOPP) and poly(ethylene terephthalate) (PET) films. The oxygen transmission rate (O_2 TR) permeability values monotonically decreased with increasing PAM content. However, moisture vapor transmission rate was not affected by PAM content.

Keywords : poly(vinyl alcohol), poly(acrylic acid-co-maleic acid), blend, film.

서론

Poly(vinyl alcohol) (PVA)는 섬유, 필름, 접착제, 표면 처리제, 코팅 원료 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 상업적으로 시판되고 있는 PVA는 중합도(degree of polymerization, DP)와 검화도(degree of saponification, DS)에 따라 용해도, 점도, 피막강도 등의 성질이 달라진다. PVA는 강한 수소결합으로 인해 높

은 산소 차단 성능을 가진 소재로 알려져 있고, 박막의 기계적 성질은 항장력, 인장 강도, 신장도, 내마모성이 다른 합성수지에 비해 특히 우수하다.¹⁻⁴ 그러나 흡습성을 가지는 PVA의 기계적 성질, 전기적 성질 등은 외부의 습도에 따라 크게 달라진다.⁵⁻⁷

PVA는 친수성 고분자이기 때문에 대개 뛰어난 산소 투과 억제능(oxygen barrier property)을 가진다. 그러나 이미 지적한 대로 PVA가 뛰어난 가스 차단성을 가짐에도 불구하고 상업적으로 이용되지 못하는 이유는 PVA의 가장 큰 취약점인 내수성 부족 때문이다.⁸⁻¹¹ 내수성이 부족한 PVA 필름이나 PVA 코팅 필름을 사용할

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

경우 수분에 많은 영향을 받게 된다. 본 실험실에서 이미 연구 발표된 결과에 의하면,^{12,13} 건조한 상태에서는 이축 연신된 폴리프로필렌(biaxial polypropylene : BOPP) 필름 위에 PVA와 PVA 나노복합재료를 코팅하여 산소 차단성을 실험한 결과 순수 PVA의 경우 $4.35 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 까지 투과도가 감소하였고, PVA 나노복합재료의 경우에 점토 함량을 5 wt% 분산하였을 때는 $1.91 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 의 아주 높은 가스 차단성의 값을 보였다. 하지만 상대습도가 80%에서 실험한 결과는 내수성이 부족한 PVA의 특성상 매우 낮은 값의 산소 차단성을 나타내었다.

최근에 PVA와 폴리(아크릴산-말레산) 공중합체(poly(acrylic acid-co-maleic acid), PAM)를 이용하여 가교화된 막을 합성한 연구가^{14,15} 보고되었다. 이는 적당한 온도에서 PVA의 수산화(-OH)기가 PAM의 카복실산(-COOH)기와 반응하여 가교화 및 수소결합을 형성하는 것으로, PVA/PAM 블렌드는 PVA의 가스 투과성은 물론이고 열적, 기계적 물성 향상에도 상당한 효과가 있을 것으로 기대하였다. 본 연구실에서 이미 얻은 연구 결과로부터, 내수성의 향상을 위해 본 실험에서는 검화도가 높은 PVA를 사용하였고, 내수성 및 물성 향상을 위해 가교화가 가능한 PAM을 사용하여 PVA와 용액 블렌딩을 시도하였다. 다양한 농도의 PAM을 PVA에 블렌딩하여 농도에 따른 열적-기계적 성질 및 그에 따른 모폴로지 등을 조사하였고 아울러 PAM 농도에 따른 산소 및 수증기의 투과도 변화를 측정하여 가교화 및 수소결합이 기질 고분자의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

시약. 본 실험에 사용된 PVA는 중합도=1700, 검화도=99.3~99.7%인 Dupont사 제품이고, 블렌드를 위한 첨가제로는 일정 온도 이상에서 PVA와 가교화가 가능한 PAM을 사용하였다. PAM은 아크릴산과 말레산의 몰 비가 1:1이고 분자량이 3000이며, 50 wt%의 수용액 상태의 제품으로 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였다. 본 연구에 쓰인 일반 용매는 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

PVA와 PAM의 블렌딩. PVA 15 g을 증류수 172.5 g에 녹여 고형분이 8%인 시료로 만들었고, PVA를 증류수에 녹이는 온도와 시간은 각각 50 °C에서 1시간, 70 °C에서 2시간, 100 °C에서 1시간, 120 °C에서 1시간 등으로 서서히 온도를 증가하여 완벽히 용해된 용액을 얻었다. PAM은 50 wt% 수용액을 사용하였다. PVA/PAM 블렌드의 합성은 다음과 같다. 예로써, PVA/PAM=94/6 (w/w)의 비율로 블렌드를 제조할 경우 고형분 8%인 PVA 용액 35.25 g과 50 wt%인 PAM 용액 0.36 g을 비이커에 넣고 70 °C에서 4시간 교반하여 용액을 얻는다. 제조된 PVA/PAM 용액은 상온에서 24시간 공기 거품을 제거한 뒤 사용하였다. 필름 제조는 10×10 cm 크기의 유리판에 용액을 골고루 붓고, 50 °C에서 48시간 용매를 제거한 후 120 °C의 진공오븐에서 1시간 열처리하였다. 제조된 필름의 두께는 대개 약 70~80 μm 이었다.

PVA/PAM 블렌드의 코팅. 가스 투과도를 측정하기 위해서 PET와 BOPP 필름 위에 제조한 다양한 종류의 PVA/PAM 블렌드 용액을 코팅하였다. 본 실험에서 사용한 필름은 일반적으로 사용되는

포장용 필름으로, PET와 BOPP 필름의 두께는 각각 25 μm와 20 μm를 사용하였다. 블렌드된 PVA/PAM 용액을 포장용 필름에 코팅하는 방법은 바코팅(Bar-coating)기를 이용하였다. 또한 블렌드 용액을 PET나 BOPP 표면에 단단히 접착시키기 위해 우레탄 계열의 접착제(Primer)를 사용하였는데, 접착제 코팅 시에는 10번 바코팅 기를, 블렌드된 PVA/PAM 용액을 이미 코팅한 접착제 위에 코팅할 경우에는 36번 바를 각각 사용하였다. 접착제를 코팅하였을 때의 두께는 약 0.5 μm 이하의 두께였고, PVA/PAM 용액을 코팅한 후의 전체 코팅 두께는 접착제를 포함해서 약 2.3~2.4 μm이었다.

PET 필름 위에 블렌드된 용액을 코팅할 경우에는 150 °C에서 5분간 열 처리하였으나, BOPP 필름의 경우에는 120 °C에서 7분간 열처리하였다. 열처리 시간과 온도가 다른 이유는 BOPP 필름의 경우 PET 필름보다 열 안정성이 떨어져 같은 온도에서 열 처리시에는 변형되었기 때문이다.

특성조사. PVA/PAM 블렌드의 열적 성질을 조사하기 위해 DSC와 TGA(Dupont 910 열 분석기)를 사용하였다. 승온 속도는 분당 20 °C이었고 질소 기류 속에서 측정하였다. 넓은 각 X-선 회절도(wide angle X-ray diffractogram, XRD)는 Cu-Kα 타겟을 이용하는 PANalytical(Netherlands), XPert PRO-MRD를 사용하여 측정하였다. 측정 범위와 측정 속도는 $2\theta=2\sim 32^\circ$ 범위로 분당 2°의 속도로 상온에서 측정하였다. PVA/PAM 블렌드 용액의 가교화를 확인하기 위해 FTIR(Fourier transform infrared spectrometer : JASCO FTIR-460)를 사용하였다.

PVA/PAM 블렌드 필름의 기계적 물성 측정은 Instron mechanical tester(모델번호 5564)를 사용하였고, 측정시의 cross-head 속도는 분당 5 mm이었다. 시편은 5×50 mm의 크기로 하였고, 인장 시험의 정확한 값을 얻기 위해 각 시료 당 약 10회 이상의 실험으로 최저값과 최대값을 버리고 나머지를 평균하였다. 모폴로지를 관찰하기 위해 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에 급랭시켜 분절된 단면을 주사전자현미경(SEM : JEOL, JSM-6380)을 사용하여 관찰하였다. 사용한 바 코팅기는 Model 1137, SH, 1120/18을 사용하였다. 코팅필름의 산소 투과도(O_2 TR)와 수증기 투과도(MVTR)는 ASTM F372의 규격에 따라 측정하였다. 측정 장비는 각각 Mocon, OX-TRAN 100A와 PERMATRAN-W1A를 사용하였다. 측정 조건은 상대습도 80% 조건에서 2시간 측정하여 산소 투과도와 수증기 투과도를 각각 측정하였다.

결과 및 토론

넓은 각 X-선 회절도. Figure 1에는 다양한 PAM 농도에 따른 PVA/PAM 블렌드의 XRD 결과를 보여주고 있다. PVA의 특성 피크는 $2\theta=19.5^\circ$ ($d=4.61 \text{ \AA}$)에서 보였고, $2\theta=11.4^\circ$ ($d=7.79 \text{ \AA}$)에서도 매우 작은 피크가 나타났다. 순수한 PAM의 경우는 결정 피크를 보이지 않았다. PVA와 PAM을 블렌드하였을 때, PAM의 농도가 6에서 15 wt%로 증가할수록 $2\theta=19.5^\circ$ 에서의 피크 세기와 면적은 순수한 PVA보다 증가하였다. 이 결과로부터 PVA에 PAM이 첨가되면 열처리 효과에 의해 가교화되어 전체적으로 결정화도가 증가하게 됨을 알 수 있었다.¹⁵ PVA와 PAM의 가교화

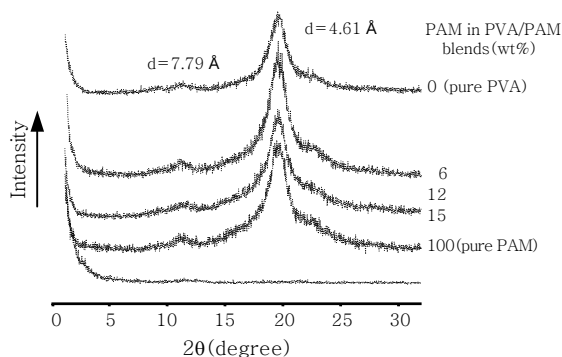


Figure 1. XRD patterns of PVA, PAM, and PVA/PAM blend films depending on PAM content.

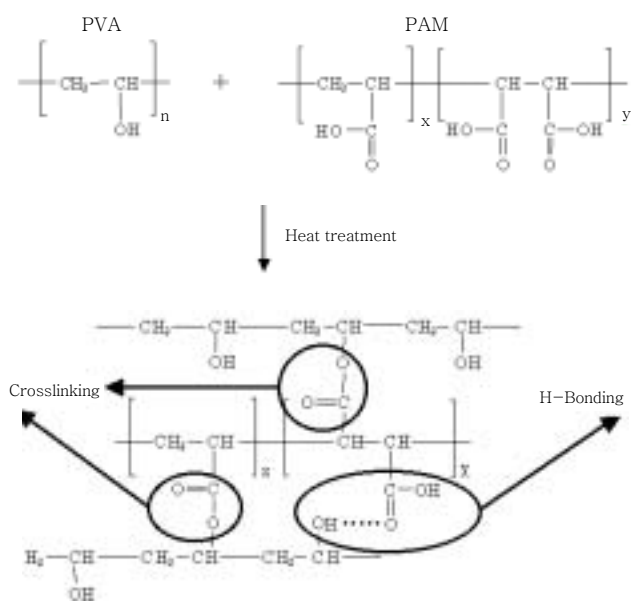


Figure 2. Crosslinking and hydrogen bond formation in the PVA/PAM blend.

반응 및 수소 결합 메커니즘은 Figure 2에 나타내었다. X-선 회절도로 블렌드 필름을 조사해 보았을 때, PVA/PAM 블렌드는 고유의 PVA 결정 피크 이외의 다른 결정 피크는 보이지 않았다.

가교화 반응. PVA/PAM 블렌드 필름의 가교화를 확인하기 위해 IR을 측정하였다(Figure 3). PVA는 1428과 1330 cm^{-1} 부분에서 각각 CH_2 , CH 의 밴드 피크가 관찰되었고, 순수 PAM에서는 1700 cm^{-1} 에서 카복실산의 특성 피크가 강하게 나타났다. PVA/PAM 블렌드 필름은 PAM 함량이 6에서 15 wt%로 늘어나면서 1720 cm^{-1} 에서 피크의 세기가 점점 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 결국 PAM의 카복실산의 특성 피크인 1700 cm^{-1} 의 피크가 열처리에 의해 에스테르화 되어 1720 cm^{-1} 으로 이동된 것을 알 수 있었다.^{15,16} 또한 1210 cm^{-1} 에서 관찰되는 에스테르의 특성 피크인 C-O-C 대칭 신축진동에 의한 피크로도 가교화 반응을 확인할 수 있었다.

가교화 반응을 확인하기 위해 PVA/PAM 블렌드 필름을 100 $^{\circ}\text{C}$

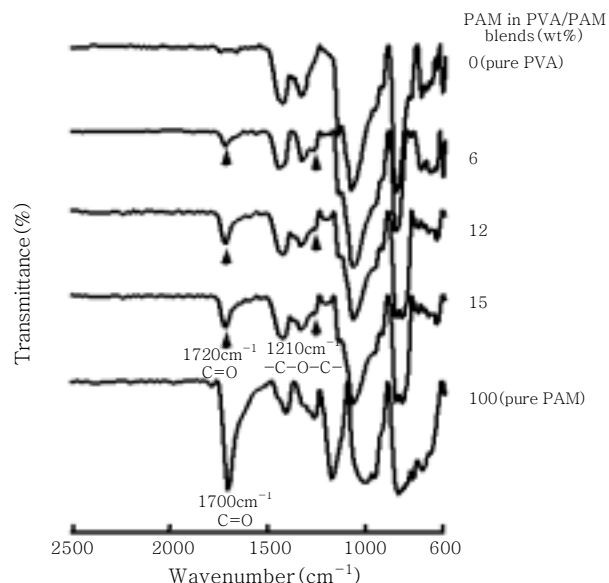


Figure 3. IR spectra of PVA, PAM, and PVA/PAM blend films depending on PAM content.

끓는 물속에 2시간 방치 후 무게 변화를 관찰하였다. 순수한 PVA의 경우 100 $^{\circ}\text{C}$ 물속에서 완전히 용해되었지만, 가교화시킨 PVA/PAM 블렌드의 경우 100 $^{\circ}\text{C}$ 물속에서 필름은 물을 흡수하여 비록 팽윤은 되었지만 필름의 형상은 유지되고 있었고, 2시간 후 물속에서 필름을 꺼내어 건조 후 무게를 측정한 결과 PAM 함량이 6 wt%에서 12, 15 wt%로 증가하면 각각 5.6%에서 3, 1.5%로 수분 함유 무게가 서서히 감소함을 알 수 있었다. 이것은 고분자 첨가제로 사용한 PAM 함량이 높아질수록 가교 밀도가 높아진 것으로 설명할 수 있다. 고분자 가교제를 사용하는 경우 고분자 사슬이 가지는 많은 가교점에 의해서 가교밀도가 높아지고, 사슬과 사슬간의 얽힘에 의하여 가교효과가 더욱 높아진다고 할 수 있다. 이 결과와 비슷하게 PVA와 폴리아크릴산(PAAc)의 경우 120~150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1시간 이상 반응시키면 PVA의 수산기와 PAAc의 카복실산 기 사이의 에스테르화 반응에 의한 가교반응이 나타나는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 이 밖에도 산기에 의한 다양한 가교반응이 보고되고 있다.^{18,19}

각각의 블렌드 필름의 파단면을 SEM을 이용하여 확인하였고, 이 결과를 Figure 4에 나타내었다. PVA/PAM에서 PAM 농도가 증가할수록 필름의 단면이 거칠어지고 변형된 부분이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 예를 들어, PAM을 12 wt%(Figure 4(c))까지 섞었을 경우에는 표면이 조금 거칠었지만 6 wt%(Figure 4(b))를 첨가하였을 때와 별 차이는 없어 보였다. 그러나 15 wt%로 PAM 농도를 증가시키면 필름의 단면이 매우 거칠어지고 심지어 작은 구멍까지 나타나는 것을 확인하였다(Figure 4(d)). 이 결과로부터 PAM의 양은 12 wt%가 적정량이며 그 이상의 PAM을 첨가하면 과량의 PAM이 서로 뭉쳐 표면이 거칠어지고 결국 상 분리 현상이 일어나게 됨을 알 수 있었다, 이런 결과는 곧이어 설명할 기계적 성질과 가스 투과도에 부정적인 영향을 주게 된다.

열적 성질. Table 1에는 PVA/PAM 블렌드 필름의 DSC와 TGA 결과를 보였다. DSC를 통해 살펴본 PVA/PAM 필름은 PAM 농

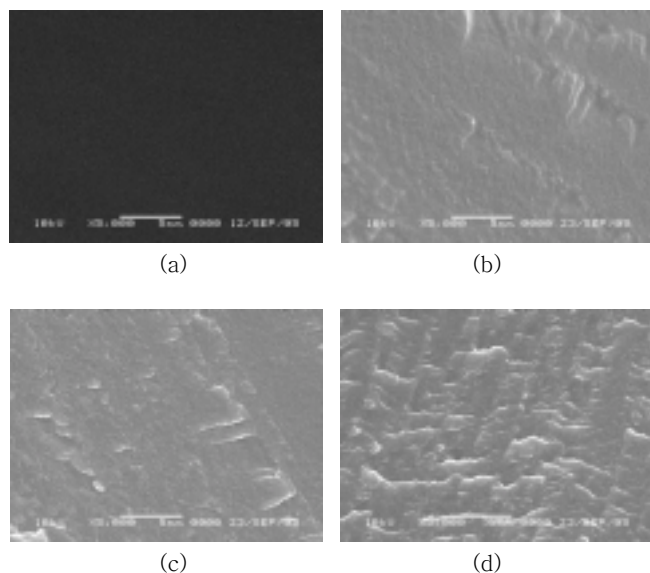


Figure 4. SEM micrographs of (a) 0(pure PVA), (b) 6, (c) 12, and (d) 15 wt% of PAM in PVA/PAM blend films.

Table 1. Thermal Properties of PVA/PAM Blend Films with Various PAM Contents

PAM in blends (wt%)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_D^{1a} (°C)	w_R^{600b} (%)
0 (pure PVA)	78	232	82	252	4
3	86	221	61	250	5
6	87	219	51	233	6
9	88	218	33	217	6
12	86	219	23	215	7
15	87	221	19	210	7
100 (pure PAM)	97	—	—	181	18

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

도가 3 wt%일 때 유리전이온도(T_g)가 순수한 PVA(78 °C)보다 8 °C 증가되었다. 이것은 PVA/PAM이 열처리에 의해 가교화되어 사슬의 움직임이 방해를 받아 T_g 가 증가된 것으로 설명된다. 그러나 그 이후로는 블렌드된 모든 필름의 첨가된 PAM의 양에 무관하게 86~88 °C의 일정한 값을 보였다. 또한 녹음전이온도(T_m)도 첨가된 PAM의 농도에 무관하게 218~221 °C의 일정한 온도 값을 보였다. 그러나 용융 엔탈피(ΔH_m) 값은 PAM 함량이 증가할수록 순수한 PVA 보다 오히려 감소하였다. PAM은 비 결정성이기 때문에 PAM 함량이 증가할수록 블렌드 필름의 ΔH_m 이 감소된 것으로 보인다. Table 1의 DSC 결과로 보았을 경우 PVA/PAM 블렌드들이 하나의 T_g 를 가지는 것으로 보이지만 이 결과는 블렌드된 PAM의 양이 작고 피크의 세기가 강하지 못하여 마치 서로 상용성이 있는 것처럼 보일 뿐 실제로는 그렇지 않음을 이미 전자현미경 사진으로 확인하였다. Figure 5에 PAM 양에 따른 블렌드들의 DSC 곡선을 보였다.

TGA 열 곡선을 통해 살펴본 PVA/PAM 필름은 블렌드 중 PAM

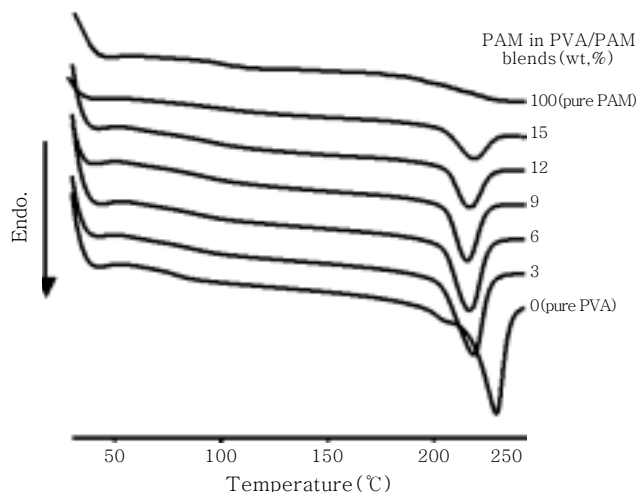


Figure 5. DSC thermograms of PVA/PAM blend films with various PAM contents.

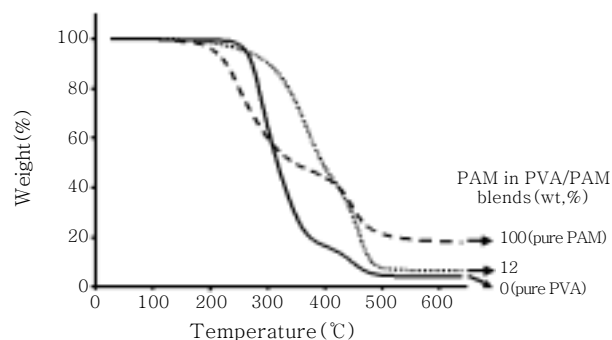


Figure 6. TGA thermograms of PVA/PAM blend films with PAM content.

Table 2. Mechanical Properties of PVA/PAM Blend Films with Various PAM Contents

PAM in blends (wt%)	Ult. str. (MPa)	Ini. mod. (GPa)	E.B. ^a (%)
0 (pure PVA)	118	4.03	10
3	120	4.42	10
6	129	4.82	9
9	133	4.82	10
12	136	4.81	9
15	131	4.73	7

^aElongation percent at break.

농도가 증가할수록 2% 감량시 초기 분해온도(T_d^1)가 일정하게 감소하였다(Table 1). PVA에 비해 PAM의 열분해온도가 낮기 때문에 이러한 특성을 보였다. 600 °C 가열시 잔여물의 무게 값은(w_R^{600}) PAM 함량이 증가할수록 그 값이 일정하게 증가하였다. PAM이 PVA보다 600 °C에서의 잔여물 중량이 많기 때문에 블렌드 필름도 PAM의 함량이 증가할수록 600 °C에서의 잔여물 중량이 증가된 것으로 확인되었다. TGA 결과를 Figure 6에 나타내었다.

기계적 성질. Table 2에 PVA/PAM 필름의 인장 시험 결과를 나

타내었다. 블렌드중 PAM 농도가 일정한 함량까지 증가하면 인장 강도는 서서히 일정하게 증가하여 PAM 농도가 12 wt%일 때 가장 높은 인장 강도 값을 나타내었다. 예를 들어, PAM 함량이 12 wt%일 때는 순수한 PVA(118 MPa)에 비해서 약 13% (136 MPa) 증가하였다. 이러한 결과를 보이는 것은 PAM 함량이 증가할수록 PVA와 PAM의 가교밀도가 더 높아지기 때문에 인장 강도가 향상된 것으로 보여진다. 하지만 PVA 함량이 15 wt%일 때는 인장 강도가 131 MPa로 오히려 감소하는데, 그 이유는 PVA에 PAM의 너무 많은 양이 첨가되어 PVA와의 가교화점이 포화되어 PAM이 상분리되었기 때문으로 해석되며 이 결과는 이미 Figure 4의 결과와 일치한다.

초기 인장 탄성률(Initial modulus) 값은 순수한 PVA(4.03 GPa)에 비해 PAM의 함량이 6 wt%일 때 4.82 GPa로 증가하였다가 그 후로는 PAM이 12 wt%까지 증가하여도 일정한 값을 나타내었다. 그러나 PAM 함량이 15 wt%로 증가하게 되면 인장 강도의 경우와 마찬가지로 물성이 떨어짐을 확인할 수 있다. PVA 함량에 따른 PVA/PAM의 기계적 성질의 변화를 Figures 7과 8에 각각 보았다. 두 그림으로부터 PVA/PAM 블렌드 필름의 인장 강도의 경우 PAM 함량이 12 wt%일 때 최고 값을 가졌으며, 초기 인장 탄성률의 경우에는 PAM 함량이 6~12 wt%일때 최고 값을 가졌다.

인장 강도보다 초기 인장 탄성률이 PAM의 낮은 농도에서 최고 값을 가지는 이유는 인장 강도의 경우 PAM에 의해 가교화가 증가되면 될수록 재료가 감당할 수 있는 최대 응력도 증가하게 되는데,

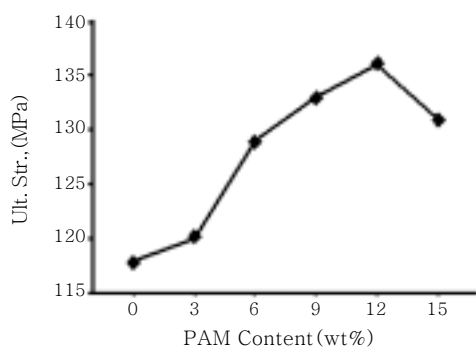


Figure 7. Effects of PAM content on the ultimate strength of PVA/PAM blend films.

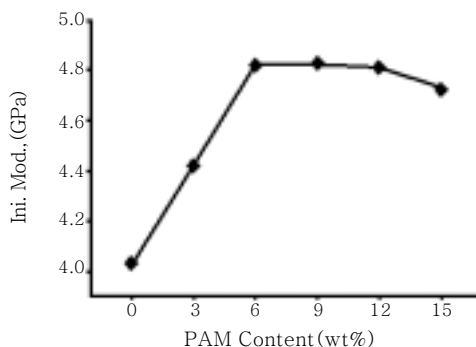


Figure 8. Effects of PAM content on the initial modulus of PVA/PAM blend films.

PAM 함량이 12 wt%일 때 PVA/PAM 블렌드 필름은 최적의 가교밀도를 가졌고, 그로 인해 블렌드 필름이 감당해 낼 수 있는 최고의 응력을 가진 것으로 판단된다. 그에 반해 초기 인장 탄성률은 재료가 가지는 초기의 탄성특성을 나타내는 것으로, PAM의 함량이 6~12 wt%일 때부터 PVA/PAM 블렌드가 가질 수 있는 고유의 강성 값을 가지는 것으로 보인다.

인장 신도는 PAM 함량이 15 wt%일 때를 제외하고 전체적으로 9~10%의 비슷한 값을 나타내었다. 앞에서도 말했듯이 PAM 함량이 15 wt%일 때는 과량의 PAM이 상 분리되어 인장 강도와 인장 신도가 감소한 것으로 판단된다.

PVA/PAM 코팅필름의 가스 투과도. PVA는 수용성 고분자로서 습도에 굉장히 민감한 고분자이다. 따라서 습도에 따라 가스 투과도 또한 영향을 받게 된다. 따라서 PVA의 물성은 중합도와 검화도에 따라 많은 영향을 받는다. 본 연구에서 사용한 PVA는 검화도가 높아 내수성이 우수한 제품을 사용하여 PAM과 블렌드하여 용액을 만든 후 코팅하여, O₂TR 과 MVTR 변화를 살펴보았다.

포장재로 쓰이는 PET 필름 위에 PVA/PAM 블렌드 용액을 코팅하고 150 °C에서 5분간 열처리한 필름의 가스 투과도(Table 3)를 조사하였다. PAM 이 첨가되지 않은 순수 PVA를 코팅한 필름이나 PET 기본 필름 모두 같은 값의 산소 투과값(43 cc/m²/day)을 보였지만 PAM을 3 wt%를 첨가한 블렌드 용액을 PET 필름에 코팅하면 절반 값(19 cc/m²/day) 이하로 떨어짐을 보인다. PAM 농도를 계속 증가시켜 12 wt%일 때 가장 낮은 산소 투과값(6 cc/m²/day)을 보이다가 PAM을 15 wt%로 증가하면 그 값은 다시 14 cc/m²/day로 증가하였다. 이 경향성은 이미 살펴본 전자현미경과 기계적 물성 변화의 결과와 일치한다. 또한 이 결과로부터 역시 블렌드 중에서 PAM 함량이 12 wt%일 때 가교화로 인해 가장 우수한 결과를 나타낸 것으로 보인다. 그러나 수증기의 경우에는 PAM 농도에 무관하게 거의 일정한 값을 보였는데, 수증기의 투과도는 가교화에 전혀 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. PET 필름의 경우 코팅 재료 중 PAM 농도에 따른 산소 투과도 변화를 Figure 9에 나타내었다.

Table 4와 Figure 10에는 BOPP 필름 위에 코팅한 PVA/PAM 블렌드의 가스 투과도 결과를 나타내었다. 이 결과 역시 PAM 함량이 12 wt%일 때 가장 좋은 산소 투과 억제능력을 보였다. 하지만, 기대했던 100 cc/m²/day 이하의 값은 보이지 않았는데, 이러

Table 3. Gas Permeabilities of PET^a coated with PVA/PAM Blends of Various PAM Contents

PAM in blends (wt%)	O ₂ TR ^b (cc/m ² /day)	MVTR ^c (cc/m ² /day)
Pure PET	43	20
0	43	20
(pure PVA)		
3	19	22
6	12	24
9	11	22
12	6	23
15	14	22

^aThickness of PET is 25 μm. ^bOxygen transmission rate. ^cMoisture vapor transmission rate.

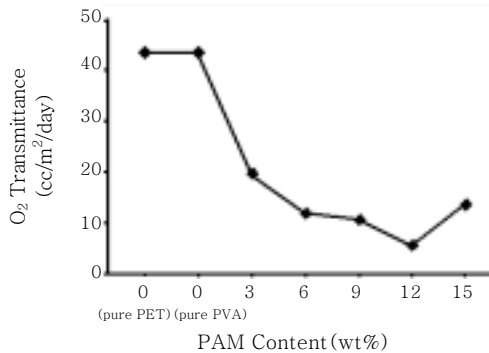


Figure 9. Oxygen transmittance of PVA/PAM blend coated PET films under 80% relative humidity (Thickness of PET is 25 μ m).

Table 4. Gas Permeabilities of BOPP^a Coated with PVA/PAM Blends of Various PAM Contents

PAM in blends (wt%)	O ₂ TR ^b (cc/m ² /day)	MVTR ^c (cc/m ² /day)
Pure BOPP	2080	7
0	950	7
(pure PVA)		
3	950	7
6	860	7
9	710	7
12	550	7
15	690	7

^aThickness of BOPP is 20 μ m. ^bOxygen transmission rate. ^cMoisture vapor transmission rate.

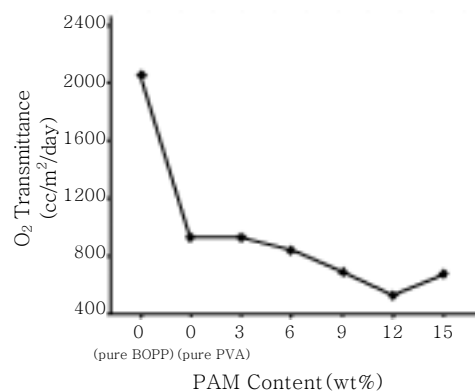


Figure 10. Oxygen transmittances of PVA/PAM blend coated BOPP films under 80% relative humidity (Thickness of BOPP is 20 μ m).

한 결과를 나타내는 이유로 첫 번째는 PET 필름과 BOPP 필름 위에 코팅한 필름의 열처리 온도가 다른 것이 가장 큰 이유이다. 열처리 온도에 따라 PVA/PAM의 가교화 형성능이 달라지기 때문이다. 두 번째로는 BOPP 필름에 비해 PET 필름이 가지는 고유의 산소 투과 억제능력이 월등히 뛰어 나기 때문에 이러한 결과가 발생했을 것이라 추정된다.^{20,21}

BOPP 필름 위에 코팅한 MVTR 역시 PET의 경우와 마찬가지로 PAM의 농도와 무관하게 비슷한 값을 보였다. 그 이유로는, 기

질 고분자로 사용한 PVA가 산소 투과 억제능력은 뛰어나지만 수증기 투과 억제능력은 좋지 않기 때문에 PVA보다 수증기 투과 억제능력이 뛰어난 PET나 BOPP에 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.

결론

수용성 고분자인 PVA의 물리적 성질을 향상시키기 위해 카복실산기를 가지고 있는 PAM을 PVA와 블렌드하여 물에 녹지 않으면서 열적, 기계적 성질이 증가된 필름을 제조하였다. 연구에 사용된 시료는 내수성을 높이기 위해 PVA의 검화도를 가급적 99% 이상인 시료를 사용하였고 PAM의 카복실산기가 PVA의 수산화기와 가교결합 및 수소결합을 할 수 있도록 반응조건을 고려하였다.

T_g 는 PVA 함량에 대해 PAM 함량이 3 wt% 첨가되었을 때는 8 $^{\circ}$ C 증가하였지만 그 후로는 PAM 첨가량에 무관하게 일정하였고, T_m 은 PAM 첨가량에 무관하게 거의 일정하였다. 그러나 2% 무게 감량시 초기 분해온도는 PAM 함량이 증가할수록 일정하게 감소하였는데 이는 낮은 분해온도를 갖는 PAM의 영향을 받은 듯하다. 기계적 성질 중 인장 강도는 PAM이 12 wt%일 때 최고 값을 보였고, 초기 인장 탄성률은 6~12 wt%에서 최고 값을 보였다.

일반적인 포장재 필름으로 사용되는 BOPP와 PET 필름 위에 PVA/PAM 블렌드 용액을 코팅하여 산소와 수증기 투과도를 조사하였다. 특이하게도 PAM이 12 wt%일 때 가장 높은 산소 차단성을 보였으며, 수증기 투과도의 경우에는 거의 일정하였다. 이 결과는 기본 필름을 BOPP와 PET 필름을 사용하였을 때 모두 동일하였다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부의 지역 혁신인력양성 사업 (KB-05-1-001)의 지원에 의해 수행되었다.

참고문헌

1. R. Y. M. Huang and J. W. Rhim, *Polym. Int.*, **30**, 129 (1993).
2. M. Levine, G. Iikka, and P. Weis, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Chem.*, **2**, 915 (1964).
3. W. Chiang and C. Min, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4045 (1985).
4. J. Wen, V. J. Vasudevan, and G. L. Wilkes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **5**, 115 (1995).
5. K. Nakane, T. Yamashita, K. Iwakura, and F. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 133 (1999).
6. W.-Y. Chuang, T.-H. Yong, W.-Y. Chiu, and C.-Y. Lin, *Polymer*, **41**, 5633 (2000).
7. I. Sakurada, *Poly(vinyl alcohol) fibers*, New York, Marcel Dekker, 1985.
8. C. J. Wang, Y. Pang, and P. N. Prasad, *Polymer*, **32**, 605 (1991).
9. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kourachi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).

10. S. L. Bassner and E. H. Klingenberg, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** (1998).
11. A. A. Olkhov, S. V. Vlasov, A. L. Iordanskii, G. E. Zaikov, and V. M. M. Lobo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1471 (2003).
12. J.-H. Chang, T.-G. Jang, K. J. Ihn, W.-K. Lee, and G. S. Sur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3208 (2003).
13. J.-H. Yeun, G.-S. Bang, B. J. Park, S. K. Ham, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 591 (2006).
14. J. W. Rhim, H. S. Hwang, D. S. Kim, H. B. Park, C. H. Lee, Y. M. Lee, G. Y. Moon, and S. Y. Nam, *Macromol. Res.*, **13**, 135 (2005).
15. S. Y. Nam, K. S. Sung, S. W. Chon, and J. W. Rhim, *Membrane J.*, **12**, 255 (2002).
16. S. G. Gholap, J. P. Jog, and M. V. Badiger, *Polymer*, **45**, 5863 (2004).
17. C. Vauclair, H. Tarjus, and P. Schaetzel, *J. Membr. Sci.*, **125**, 293 (1997).
18. H.-H. Wang, T.-W. Shyr, and M.-S. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2219 (1999).
19. S. Mitsushiro, Y. Hiroyuki, K. Hidenobu, and N. Shunji, *Polymer*, **29**, 2066 (1988).
20. N. C. Karayiannis, V. G. Mavrantzas, and D. N. Theodorou, *Macromolecules*, **37**, 2978 (2004).
21. J. Jang and D. K. Lee, *Polymer*, **45**, 1599 (2004).