Polymer(Korea), Vol. 32, No. 1, pp 63-69, 2008

셀룰로오스 블렌드 필름의 특성연구 : 모폴로지, 기계적 성질, 및 가스 투과도

장서원 · 장진해†
금오공과대학교 고분자공학과
(2007년 9월 27일 접수, 2007년 12월 3일 채택)

Characterizations of Cellulose Blend Films: Morphology, Mechanical Property, and Gas Permeability

Seo-Won Jang and Jin-Hae Chang†
Department of Polymer Science and Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea
(Received September 27, 2007; Accepted December 3, 2007)

초록 : 두 가지 서로 다른 첨가제(additive)를 사용한 셀룰로오스 블렌드들의 기계적 성질과 모폴로지를 비교하였다. 용액 블렌딩법을 통해 만든 셀룰로오스 블렌드에는 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol)), PVA)과 에틸렌 글리콜(ethylene glycol, EG) 등의 첨가제가 사용되었다. 고분자 매트릭스에 사용된 첨가제의 양에 따라 블렌드 필름의 물성들은 다양하게 변하였다. PVA와 EG가 각각 30 wt%와 10 wt% 포함되었을 때 셀룰로오스 블렌드 필름의 최종 인장 강도와 초기 탄성률은 가장 높은 값을 보였다. 용액 블렌딩법을 이용하여 EG를 셀룰로오스 블렌드(셀룰로오스/PVA (70/30=w/w))에 섞은 삼성분계(ternary system) 필름을 얻었으며, 이 필름에서는 EG가 40 wt% 포함되었을 때 기계적 물성이 가장 높은 값을 가졌다. 또한, 이 값은 셀룰로오스를 이용한 이성분계 블렌드 필름들보다 더 높은 기계적 성질을 나타내었다. 삼성분계 블렌드 필름에서 산소 투과도(O_2TR)는 EG 함량이 증가할수록 가스 투과도 역시 일정하게 감소하였다. 전체적으로는 블렌드된 셀룰로오스 필름의 기계적 성질이 순수한 셀룰로오스보다 더 우수하였다.

Abstract : The mechanical properties and morphologies of cellulose blends with two different additives were compared. Poly(vinyl alcohol) (PVA) or ethylene glycol (EG) were used as additives in the formation of cellulose blends through the solution blending. The properties of blends were varied with the additive content in the polymer matrix. The ultimate tensile strength and initial modulus of the cellulose blends were highest for a blend PVA content of 30 wt% and for a blend EG content of 10 wt%, respectively. Ternary blended systems of composition of cellulose/PVA (70/30=w/w)/EG were also prepared by the solution blending method with different EG contents. The mechanical properties of these systems were found to be optimal for EG contents of up to 40 wt%. The mechanical properties of the cellulose ternary blend films were superior to those of the cellulose binary blend films. The oxygen permeability transmission rate (O_2TR) monotonically decreased with increasing EG content in the ternary blend films. Overall, the mechanical properties of the cellulose blend films were found to be better than those of pure cellulose films.

Keywords : cellulose, poly(vinyl alcohol), ethylene glycol, blend, film.

서 론

최근 10년 동안 새로운 환경 법규, 사회적 관심 그리고 점점 높아지고 있는 환경의 중요성에 대한 인식과 함께 환경친화적인 새로운 소재의 개발이 요구되고 있으며, 아울러 전 세계적으로 관심을 받고 있는 바이오 기술에 대한 연구의 증가와 함께 생분해성 고분자에 대한 관심이 높아지고 있다.[1-4]

셀룰로오스 중 라이오셀은 재생섬유의 한 종류로서, 생산 공정이 간단하고, 환경적으로 매우 친화적이다. 특히 라이오셀은 친환경 인공섬유로서, 이는 순수 펄프인 셀룰로오스를 용매인 *N*-메틸모르폴린-*N*-옥사이드 일수화물(*N*-methyl morpholine-*N*-oxide monohydrate; NMMO)에 녹여 추출하는 무공해 방식을 사용하고 있으며, 사용된 NMMO는 재활용하여 사용할 수 있는 장점이 있다.[5-9] 레이온 섬유와 비교하여 라이오셀은 높은 강인성과 탄성률, 낮은 수축성을 가지며, 열적으로 안정하다. 또한 라이오셀의 결정화도와 배향성이 레이온 섬유보다 높다.[6,10] 반면에 라이오셀은 신도가 높지 않다는 단점이 있으며 또한 라이오셀을 이용한 필름의 생산 공정이나 특성은 많이 밝혀진 것이 없다.

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

오늘날 고분자 물질은 플라스틱, 섬유 및 고무 등 인류의 일상생활에 사용하는 필수품을 비롯하여 각종 산업용 고분자 재료로서 유용하게 이용되고 있다. 기술혁신은 더욱더 새롭고 다양한 기능성 물질을 요구하고 있으나 단일 고분자만으로는 더 이상 다양한 성질을 요구하는 분야로의 응용에 한계가 있다. 이와 같은 새로운 요구에 대응하기 위해서 화학적 또는 물리적 방법에 의해 두 가지 이상의 고분자 물질을 적절히 혼합하여 보다 나은 물성을 갖도록 하는 블렌드(blend) 또는 복합체(composite)를 얻는 방법에 관한 연구가 주목을 받고 있다.[11] 이렇게 블렌드로 만들어진 물질은 우수한 기계적-열적 성질을 가지며, 우주 항공 분야에서부터 스포츠 용품에 이르기까지 다양하게 사용된다.

블렌드의 물성을 증가시키기 위해서 여러가지 방법들이 사용되는데,[12-14] 그중에서 고분자 사슬과 첨가 물질 사이의 수산화(-OH)기를 이용한 수소결합을 사용하기도 한다. 예를 들어, PVA와 EG는 자체가 가지고 있는 수산화기를 이용하여 고분자 사슬과 첨가제 사이에 수소결합을 발생시켜 더 단단하게 결합을 하게 한다. 결과적으로 수소결합이 존재하는 복합체는 순수 고분자보다 더 나은 물성을 가지게 된다.[15,16]

그 동안 용매인 NMMO를 이용해서 셀룰로오스를 이용한 필름 가공이나 물성에 대한 연구는 알려진 내용이 많지 않았다. 본 연구의 목적은 NMMO를 이용하여 셀룰로오스 용액을 만든 후, 이 용액으로부터 순수 셀룰로오스 필름 및 셀룰로오스 블렌드 필름을 제조하고, 제조된 블렌드 필름 내에 서로 다른 첨가제 함량에 따른 기계적 물성 및 모폴로지의 변화를 조사하는데 있다. 첨가제로는 PVA와 EG를 사용하였다. 또한 본 연구 결과로부터 분산성과 기계적 성질이 가장 우수한 조성으로 나타난 셀룰로오스/PVA(70/30=w/w) 블렌드에 대해 다양한 EG wt% 함량을 포함하는 셀룰로오스/PVA/EG 삼성분계 블렌드 필름을 제조하여 모폴로지, 기계적 성질, 그리고 가스 차단성 등을 각각 조사하였으며, 얻어진 물성 결과를 셀룰로오스 이성분계 블렌드와 비교하였다.

실 험

시약. 본 실험에 사용된 셀룰로오스와 NMMO는 (주)코오롱으로부터 공급받았다. PVA는 평균분자량=74800, 중합도 99.3~99.7%인 DuPont사 제품이고, EG는 Junsei사 제품을 사용하였다. 물은 정제된 물을 사용하였고, 일반 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

셀룰로오스/PVA 및 셀룰로오스/EG 이성분계 블렌드 필름 합성. 잘 알려진 대로 셀룰로오스는 일반적인 극성 용매에 잘 녹지 않으며, 높은 온도에서는 열분해가 일어난다. 그러므로 셀룰로오스 필름을 제조하기 위해 반드시 NMMO에서 녹여야 한다.[12,16] 또한 NMMO는 첨가제로 사용한 PVA와 EG 모두 잘 녹였다. PVA와 EG를 첨가제로 사용하였을 때의 각 함량에 따른 셀룰로오스 블렌드 필름의 합성 과정이 모두 비슷하므로 30 wt%의 PVA가 첨가된 셀룰로오스/PVA 블렌드 필름만을 예로 든다면 다음과 같다. NMMO(72 g)내의 고분자의 농도는 4 wt%(3 g=셀룰로오스 2.1 g+PVA 0.9 g)로 고정시켰다. 질소 기류 하에 고분자 용액을 115 ℃에서 2시간 동안 세게 저어 섞고, 이 블렌드 용액을 유리판에 골고루 붓는다. 이 유리판을 물속에 1~2시간 동안 넣어 용매를 제거한다. 생성된 필름은 30 ℃ 진공 오븐에서 24시간 건조하였다. 생성된 필름의 두께는 대개 약 10~15 μm 정도였다. EG를 첨가제로 사용하였을 때에도 합성법은 PVA를 첨가제로 사용하였을 때와 동일하였으므로 셀룰로오스/EG 블렌드 필름의 자세한 합성 방법은 생략하겠다.

셀룰로오스/PVA/EG 삼성분계 블렌드 필름 합성. 셀룰로오스와 PVA가 70/30(w/w)인 블렌드를 매트릭스로 하였을 때 각각의 다른 EG wt%에 따른 필름을 합성하였다. 모든 필름은 용액 블렌딩법을 이용하여 제조되었다. 셀룰로오스 블렌드 필름의 합성이 매우 비슷하기 때문에 EG가 40 wt% 사용되었을 때를 예로 든다면 합성방법은 다음과 같다. 질소 분위기 속에서 4 wt%(3 g=셀룰로오스 2.1 g+PVA 0.9 g)로 고정시킨 셀룰로오스 블렌드에 EG 1.2 g을 115 ℃에서 2시간 동안 세게 저어 섞는다. 이 혼합물을 유리판에 골고루 부은 후, 물속에 부어 약 1~2시간 동안 용매인 NMMO를 제거시킨다. 용매를 제거한 후 30 ℃ 진공 오븐에서 24시간 건조시켰다. 제조된 필름의 두께는 대개 약 10~15 μm 정도였다.

특성조사. 넓은 각 X-선 회절도(Wide-angle X-ray diffraction, XRD)는 Cu-Kα 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 X'Pert PRO-MRD를 사용하여 측정하였다. 측정 범위와 측정 속도는 2θ=2-32° 범위로 분당 2°의 속도로 상온에서 측정하였다.

필름의 인장 강도를 측정하기 위해 만능시험기(Instron사 모델 번호 5564)를 사용하였고, 측정시의 cross-head 속도는 분당 20 mm이었다. 시편은 가로 세로가 각각 5 mm와 50 mm인 필름을 사용하였고, 인장 강도의 정확한 값을 얻기 위해 각 시료당 약 10회 이상의 실험으로 최저값과 최대값을 버리고 나머지를 평균하였다. 실험의 오차범위는 인장 강도와 탄성률의 경우 각각 ±1 MPa과 ±0.05 GPa이었다.

모폴로지를 관찰하기 위해 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에 급랭시켜 분절된 단면을 전자주사현미경(scanning electron microscopy, SEM : model S-2400, Hitachi)을 사용하여 관찰하였다. 제조된 셀룰로오스 블렌드 필름의 기체 차단 특성을 측정하기 위해 산소투과도(OX-TRAN Model 2/61, Mocon)를 측정하였다. 측정시의 시편 면적은 10 cm^2이었고, 온도와 압력은 23 ℃와 760 mmHg에서 실험하였으며. 각 시료당 5시간 동안 측정하였다.

결과 및 토론

셀룰로오스 이성분계 블렌드 필름의 XRD. Figure 1에 2θ=2-32°에서의 매트릭스로 사용된 순수한 셀룰로오스와 첨가제로 사용된 PVA 및 EG의 다양한 wt%에 따른 블렌드 필름의 X-선 회절도를 나타내었다. 순수한 셀룰로오스의 특성 피크는 2θ=12.35°(d=7.16 Å)과 2θ=20.62°(d=4.30 Å)에서 매우 약하게 보였고, PVA의 경우에는 2θ=19.59°(d=4.53 Å)에서 강한 피크를 보였다. 이와 반대로, 순수한 EG의 경우에는 아무런 피크도 나타나지 않았다.

PVA 함량이 10~40 wt%까지 포함된 셀룰로오스/PVA 블렌드 필름은 2θ=12.35°(d=7.16 Å) 및 2θ=20.62°(d=4.30 Å)에서 매우 작은 피크를 볼 수 있었는데, 이는 셀룰로오스의 피크 값과 같았다. 이것으로부터 셀룰로오스 내에 PVA가 매우 잘 분산되어 서로 상용성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 그러나 PVA가 40 wt%가

되면 이미 지적한 피크외에 2θ=6.31°(d=13.99 Å)에서 매우 작은 새로운 피크가 생겼다. 이는 PVA가 40 wt%가 되면 매트릭스 내에 균일하게 분산되지 않고 과량의 PVA가 뭉쳐짐을 의미한다.

셀룰로오스/EG 블렌드 필름의 경우에는 EG의 함량이 30 wt%까지 함유된 블렌드의 경우에도 아무런 피크의 변화가 없는 것으로 미루어 첨가제인 EG가 고분자 매트릭스 내에 잘 반응하여 좋은 분산성을 가짐을 의미한다. 그러나 이 결과는 단지 일차적인 결과일 뿐이고, 이런 결과는 후에 거론될 전자 현미경을 통해서 다시 확인해야 할 필요가 있다.

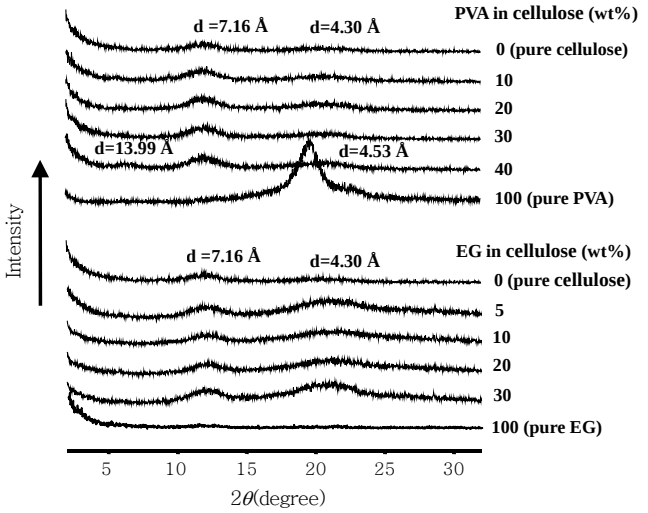


Figure 1. XRD patterns of cellulose binary blend films.

셀룰로오스 이성분계 블렌드 필름의 모폴로지. SEM을 이용하여 셀룰로오스 블렌드 필름의 분산성을 관찰하였다. 전자 현미경과 XRD는 서로의 결과를 상호 보완할 수 있는 장점이 있다. 셀룰로오스/PVA 블렌드 필름의 파단된 단면을 SEM을 이용하여 확인하였다(Figure 2). PVA를 0~30 wt%(Figure 2(c))까지 섞었을 경우 PVA가 셀룰로오스 표면에 연속적으로 잘 분산되었다. 그러나 PVA 함량이 40 wt% 이상이 되면 표면이 거칠어지고, 빈 구멍(void)들도 관찰됨을 확인할 수 있었다(Figure 2(d)). 이 결과로부터 PVA양은 30 wt%가 임계농도이며 그 이상의 PVA를 첨가하면 과량의 PVA가 서로 뭉쳐 표면이 거칠어지고 결국 상 분리 현상이 일어나게 됨을 알 수 있었다. 이 결과는 이미 얻은 XRD의 결과(Figure 1)와도 일치한다.

Figure 3에서 보여주는 또 다른 이성분계인 셀룰로오스/EG 블렌드 필름에서도 PVA의 경우와 비슷한 결과를 관찰할 수 있었다. EG를 0~10 wt%(Figure 3(c))까지 섞었을 경우 셀룰로오스 블렌드 필름은 균일하고 잘 분산된 상을 나타내었다. 그러나 EG의 함량이 20에서 30 wt%로 증가할수록 필름의 단면이 거칠어지고 빈 구멍이 관찰됨을 알 수 있었다. 이미 얻은 X-선 결과(Figure 1)에서는 피크의 변화가 없어 완벽한 분산과 상용성을 기대했지만 SEM 사진으로부터는 필름 단면의 표면이 변형된 것으로 보아 완전히 상용성을 가지지는 않음을 알 수 있었다. 이렇게 XRD와 SEM이 서로 다른 상반된 결과를 보여주는 연구 결과가 많이 발표되었는데,[17-20] 이는 전자현미경(SEM)이 복합재료 중 첨가제의 분산을 직접 관찰하여

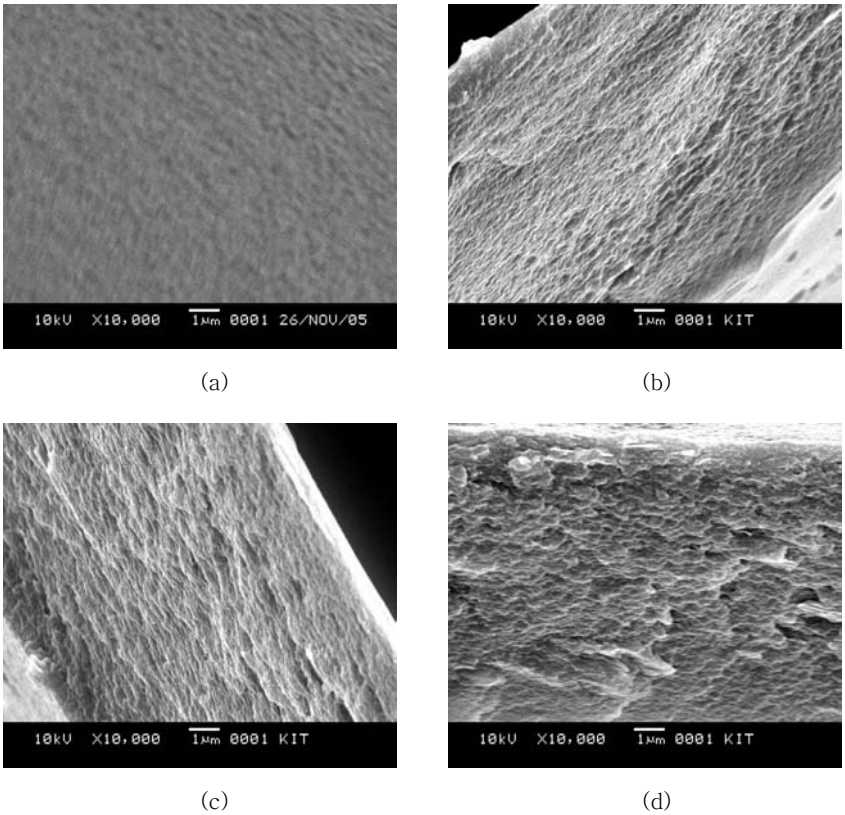
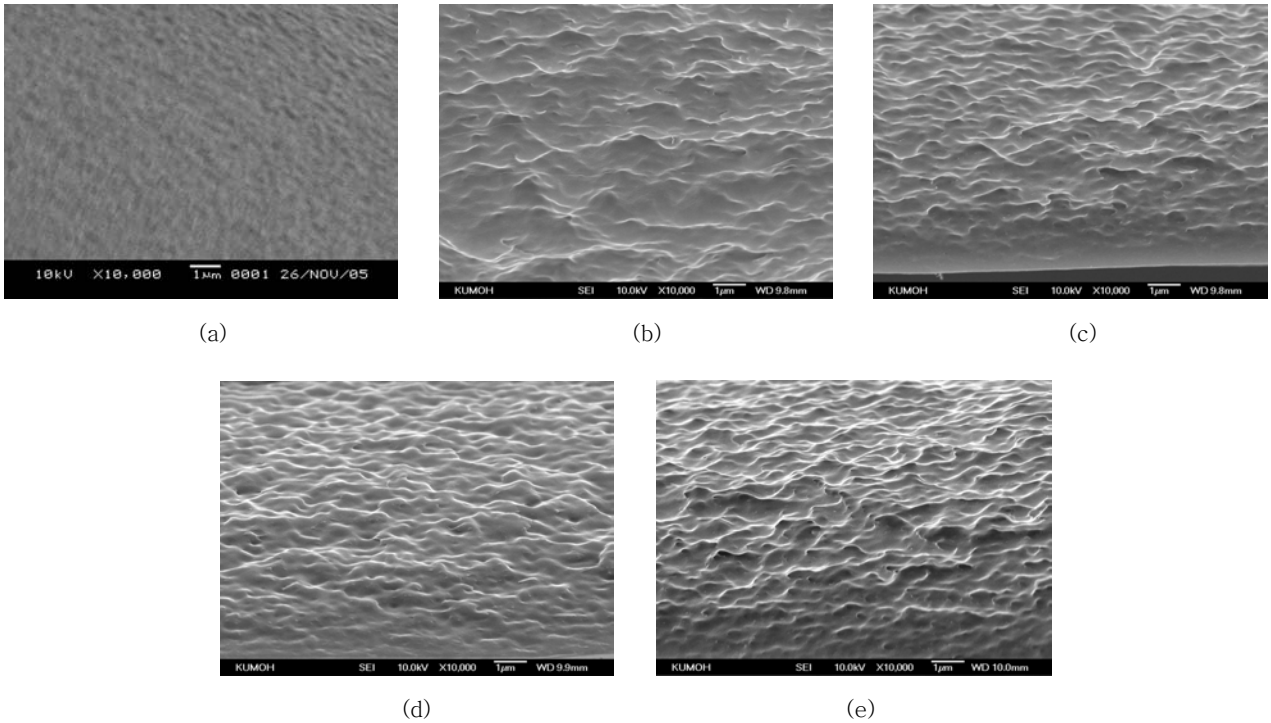


Figure 2. SEM photographs of (a) 0 wt%(pure cellulose), (b) 20 wt%, (c) 30 wt%, and (d) 40 wt% PVA in cellulose blend films.



(a) (b) (c)

(d) (e)

Figure 3. SEM photographs of (a) 0 wt% (pure cellulose), (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 20 wt%, and (e) 30 wt% EG in cellulose blend films.

Table 1. Tensile Properties of Cellulose Blend Films with Different Additives

Blend[a] (wt%)	PVA			EG		
	Ult. Str. (MPa)	Ini. Mod (GPa)	E.B. (%)[b]	Ult. Str. (MPa)	Ini. Mod (GPa)	E.B. (%)
0 (pure cellulose)	42	4.18	5	42	4.18	5
5				56	4.20	4
10	60	4.76	5	72	6.25	3
20	62	4.79	6	60	5.76	2
30	74	5.50	7	50	4.91	2
40	49	3.92	9			

[a]Filler content in cellulose blend films. [b]Elongation percent at break.

확인할 수 있는데 반해, XRD는 단지 회절되는 형태만을 보여주어 블렌드 구조에 관한 명확한 정보는 제공하지 못하기 때문이다.

셀룰로오스 이성분계 블렌드 필름의 기계적 성질. Table 1에 다양한 wt%의 첨가제를 포함하는 셀룰로오스 이중계 블렌드 필름(셀룰로오스/PVA와 셀룰로오스/EG)의 인장시험 결과를 나타내었다. 셀룰로오스의 블렌드 필름의 최종 인장 강도와 초기 탄성률은 어느 일정한 함량의 첨가제 양까지 증가하다가 그 이상이 되면 감소하였다. 예를 들어 PVA 함량이 30 wt%일 때 인장 강도와 탄성률은 각각 74 MPa과 5.50 GPa의 최고 값을 나타내지만 PVA 함량이 40 wt%가 되면 오히려 인장 강도와 탄성률 모두 감소하였다.

한편, 셀룰로오스/EG 필름의 경우에는 EG의 함량이 10 wt%일 때 가장 높은 인장 성질을 보였다. 예를 들어, 순수한 셀룰로오스와 비교할 때 인장 강도는 42에서 72 MPa으로, 탄성률은 4.18에서 6.25 GPa로 각각 증가하여 최대값을 보였지만, 그 이상의 첨가제가 투입되면 오히려 감소하였다. 이 결과는 PVA와 EG가 가지는 수산화기(−OH)와 고분자 사이에 강력한 수소결합이 발생되어 고분자의 주된 사슬이 블렌드의 강직성을 유지시켜주기 때문이라고 설명할 수 있다.[21,22] 또한 이러한 결과로 첨가제들의 뛰어난 보강 효과를 확인할 수 있다. 그러나 임계농도 이상에서는 첨가된 과량의 첨가제들이 서로 뭉쳐서 오히려 물성을 떨어뜨리게 되는 요인으로 작용함을 알았다. 이렇게 뭉쳐진 결과는 이미 앞에서 설명한 XRD와 SEM의 결과로 확인이 가능하다.

셀룰로오스/PVA의 인장 신도는 PVA 함량이 증가함에 따라 증가하는 값을 나타내었다. PVA 함량이 40 wt%의 경우 인장 신도는 9%로 순수한 셀룰로오스(5%)에 비해 약 2배나 증가하였다. 이는 원래의 순수한 PVA가 가지고 있는 높은 인장 신도로 인해 블렌드 중의 PVA 함량이 증가함에 따라 일정하게 증가하는 것으로 추측된다. 참고로 본 연구실에서 측정한 순수한 PVA의 인장 신도는 10%이었다. 한편, 셀룰로오스/EG 블렌드에서는 인장 신도가 5에서 2%로 오히려 감소하는 값을 보였다.

셀룰로오스 삼성분계 블렌드 필름의 XRD. 셀룰로오스/PVA 블렌드로부터 PVA가 30 wt% 포함된 경우 상용성 및 기계적 물성이 가장 좋음을 알았다. 본 실험에서는 셀룰로오스/PVA (70/30=w/w) 블렌드에 첨가제인 EG를 다양한 wt%별로 첨가하여 셀룰로오스 삼성분계 블렌드를 만들어 그 물성을 조사하였다. Figure 4에는 다양한 EG 함량에 따른 셀룰로오스/PVA/EG 블렌드의 XRD 결과를 보여주고 있다. EG의 함량이 증가하면 X-선 피크의 위치에는 변함이 없었지만, 피크의 세기는 매우 미약하게나마 조금씩 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 결과는 첨가제로 사용되는 EG가 셀룰로오스/PVA=70/30(w/w)의 이성분계에 분산이 잘 되지 못함을 의미한다. 또한 많은 EG의 함량보다는 낮은 EG 함량을 가질 때 분산 정도가 더 나음을 확인할 수 있었다.

셀룰로오스 삼성분계 블렌드 필름의 모폴로지. 셀룰로오스 삼중계 블렌드 필름의 파단면을 SEM을 이용하여 확인하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. EG를 0~40 wt%(Figure 5(e))까지 섞었을 경우 첨가제인 EG는 셀룰로오스/PVA 블렌드 표면에 연속적으로 잘 분산이 되었다. 그러나 EG 함량을 50 wt%로 증가시키면 필름의 단면이 매우 거칠어지고 심지어 커다란 구멍까지 나타나는 것을 확인하였다(Figure 5(f)). 이는 X-선 회절도의 결과와 상반되며 상반된 이유는 이미 앞에서도 설명한 바 있다. 또한 이 결과로부터 EG의 양은 40 wt%가 적정량이며 그 이상의 EG를 첨가하면 과량의 EG가 뭉쳐서 생긴 현상으로 설명된다. 이런 결과는 곧이어 설명할 기계적 성질에 부정적인 영향을 주게 된다.

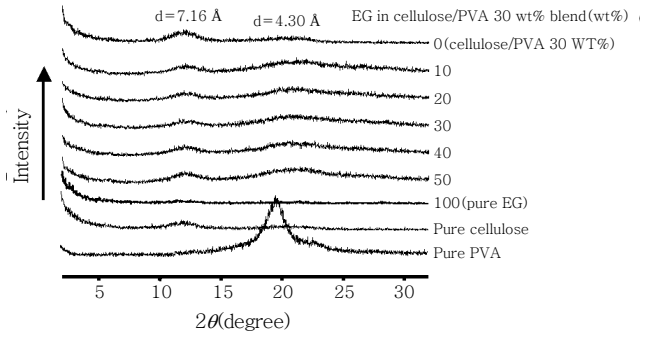


Figure 4. XRD patterns of cellulose/PVA/EG ternary blend films.

셀룰로오스 삼성분계 블렌드 필름의 기계적 성질. Table 2에 셀룰로오스 /PVA/EG 삼성분계 블렌드 필름의 인장 시험 결과를 나타내었다. 블렌드 중 EG 농도가 일정한 함량까지 증가하면 인장 강도는 서서히 일정하게 증가하여 EG 함량이 40 wt%일 때 가장 높은 인장 값을 나타내었다. 예를 들어, EG의 함량이 40 wt%(109 MPa)일 때는 최종 인장 강도 값이 순수한 셀룰로오스(42 MPa)나 셀룰로오스/PVA(70/30=w/w) 블렌드(74 MPa)에 비해 각각 160%와 47%의 증가율을 나타낸다. 이러한 결과를 보이는 것은 EG의 함량이 증가할수록 셀룰로오스/PVA/EG 사이에 더 강력한 수소결합이 발생되어 서로간의 결합력을 증가시켜 주기 때문인 것으로 보여진다. 하지만 EG의 함량이 50 wt%일 때는 인장 강도 값이 75 MPa로 오히려 심하게 감소하는데 그 이유는 셀룰로오스/PVA 블렌드 내에 임계 농도 이상의 EG 함량으로 첨가제 입자들의 뭉침에 기인한 것으로 보이며 이 결과는 Figure 5의 전자 현미경 결과와 일치한다. 이처럼 임계농도 이상에서 첨가제가 보이는 이와 유사한 결과는 우리의 앞선 연구 결과에서도 이미 보고된 바 있다.[23,24]

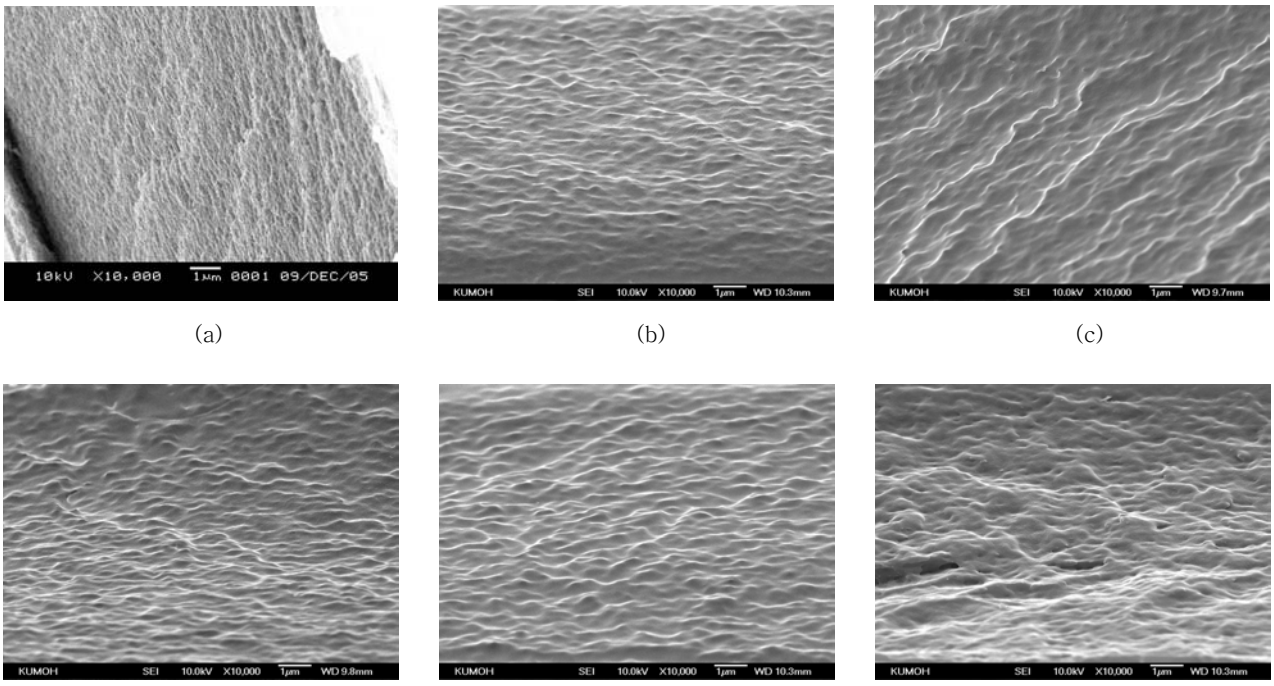


Figure 5. SEM photographs of (a) 0 wt%(cellulose/PVA (70/ 30=w/w)), (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%, (e) 40 wt%, and (f) 50 wt% EG in cellulose ternary blend films.

Table 2. Tensile Mechanical Properties of Cellulose/PVA/EG Blend Films

EG in cellulose blend[a] (wt%)	Ult. Str. (MPa)	Ini. Mod. (GPa)	E.B. (%)
pure cellulose	42	4.18	5
0(pure cellulose/PVA blend)[a]	74	5.50	7
10	83	6.14	5
20	93	6.20	7
30	98	6.28	6
40	109	6.67	6
50	75	5.57	6

[a]Cellulose/PVA = 70/30 (w/w).

초기 인장 탄성률(initial modulus) 값 역시 인장 강도와 마찬가지의 경향성 보여주었다. 셀룰로오스/PVA 블렌드(5.50 GPa)에 대해 EG의 함량이 40 wt%일때는 6.67 GPa로 증가하였다가 EG의 함량이 50 wt%로 증가하게 되면 인장 강도의 경우와 마찬가지로 물성이 떨어짐을 확인할 수 있었다.

인장 신도는 전체적으로 5~7%의 비슷한 값을 나타내었다. 삼성분계 블렌드 필름에 수소 결합이 생김에도 불구하고 인장 신도 값이 일정하게 유지하는 이유는 EG 자체의 인장 신도가 그리 높지 않아 실험값에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 생각된다.

전체적으로 이성분계와 삼성분계의 기계적 성질을 비교해 보면 삼성분계를 통해 얻어진 필름의 기계적 성질이 이성분계에 비해 월등함을 알 수 있었다. 이런 이유는 이미 앞서 설명한 대로, EG와 기존의 셀룰로오스/PVA 사이에 더 강력한 수소결합이 발생되어 서로간의 결합력을 증가시켜 주기 때문인 것으로 보여진다.

셀룰로오스 삼성분계 블렌드 필름의 가스 투과도. 고분자 매트릭스와 첨가제 사이의 상용성이나 결합력에 따라 기체 투과도는 큰 영향을 받게 된다. Table 3에 셀룰로오스 삼중계 필름의 산소(O_2)가스 투과 특성을 나타내었다. 첨가제가 포함되지 않은 순수 셀룰로오스의 필름은 239.4 cc의 값을 보였으나 PVA 함량이 30 wt%가 포함된 셀룰로오스 이성분계 블렌드 필름의 경우 10분의 1의 값인 약 24 cc로 감소됨을 보였다. 이 이성분계 블렌드에 EG의 농도를 계속 증가시켜 50 wt%까지 포함된 셀룰로오스 삼성분계 블렌드 필름의 경우는 0.4 cc까지 떨어지는 놀라운 결과를 보였다. 이러한 결과는 임계 농도 이상의 EG의 첨가로 기계적 물성에는 부정적인 영향을 주었지만 산소 투과도는 급격하게 낮추어주는 효과를 보여주었다. 이 결과는 과량의 첨가제인 EG가 비록 뭉치기는 하지만 고분자 사슬과 첨가제 사이의 수소 결합에 따른 강한 인력 증가에 기인하는 것으로 보인다.[21] EG 함량에 따른 셀룰로오스 삼성분계 블렌드 필름의 가스 투과도 변화를 Figure 6에 나타내었다.

Table 3. Gas Permeabilities of Cellulose Blend Films

EG in cellulose blend[a] (wt%)	Film thickness (μm)	O_2TR[b] ($cc/m^2/day$)	P_c/P_p[c]
pure cellulose	30	239.4	1
0(pure cellulose/PVA blend)[a]	12	23.9	0.1
10	–	–	–
20	10	7.5	0.03
30	11	0.9	0
40	10	0.6	0
50	10	0.4	0

[a]Cellulose/PVA = 70/30 (w/w). [b]Oxygen transmission rate. [c]Relative permeability rate.

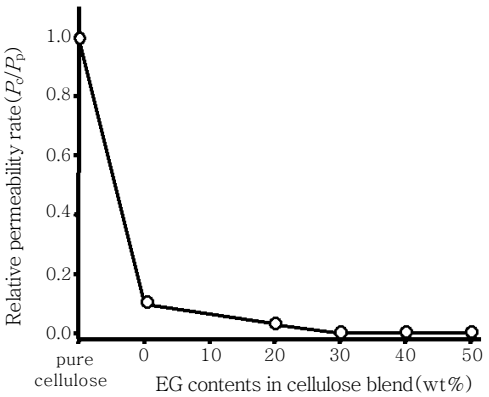


Figure 6. Oxygen transmission rate (O_2TR) patterns of cellulose/PVA/EG ternary blend films.

결 론

본 연구에서 서로 다른 첨가제(PVA와 EG)를 사용하여 셀룰로오스 이성분계 필름을 각각 제조하였다. 얻어진 블렌드 필름들은 순수한 셀룰로오스 필름에 비해 기계적 성질이 증가하였다. 이러한 결과는 PVA와 EG가 가지고 있는 수산화기(−OH)와 셀룰로오스 매트릭스 내에 수소 결합이 생겨서 계면 결합력을 보강시켜 주기 때문인 것으로 설명된다. 셀룰로오스 매트릭스 내에 PVA와 EG가 각각 30 wt%와 10 wt% 포함되었을 때 가장 분산이 좋았고, 따라서 기계적 성질도 최대 값을 보였으며 첨가제가 그 이상 투입되면 뭉치는 현상을 확인할 수 있었다. 두가지 이성분계 블렌드 필름중 최종 인장 강도는 서로 비슷하였지만 초기 탄성률의 경우에는 EG를 첨가제로 사용한 경우가 더 우수한 값을 보여주었다.

셀룰로오스/PVA 블렌드 중에서 물성이 가장 우수하였던 셀룰로오스/PVA(70/30=w/w) 블렌드에 첨가제인 EG를 첨가하여 셀룰로오스/PVA/EG 삼성분계 블렌드 필름을 제조하여 특성 분석을 하였다. EG의 함량이 40 wt%까지 증가할 경우 순수한 셀룰로오스와 이성분계 셀룰로오스/PVA(70/30=w/w) 블렌드 필름에 비해 더 나은 기계적 성질을 보여주었다. 그러나 EG의 함량이 50 wt%가 되면 임계 농도 이상에서 첨가제의 뭉침으로 인해 오히려 물성이 감소되었다. 그러나 기계적 물성의 저하에도 불구하고 EG의 함량이 증가할수록 삼성분계 블렌드 필름의 가스 차단성은 일정하게 더 높아짐을 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 지역혁신 인력양성사업(한국산업기술재단)의 지원을 받았다.

참 고 문 헌

1. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).

2. Y. Ikeda and H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 117 (2000).
3. O. Kanie, A. Tanaka, T. Mayumi, T. Kitaoka, and H. Wariishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 861 (2005).
4. D. N. Saheb and J. P. Jog, *Adv. Polym. Technol.*, **18**, 351 (1999).
5. W. M. Patrick, *Regenerated Cellulose Fibers*, CRC Press, Cambridge UK., Chap. 4 (2001).
6. B. C. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **8**, 573 (1997).
7. H. Chanzy, S. Peguy, S. Chaunis, and P. Monzie, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.,* **18**, 1137 (1980).
8. R. Thomas, P. Antje, S. Herbert, and K. Paul, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1763 (2001).
9. C. R. Woodings, *Int. J. Biol. Macromol.*, **17**, 305 (1995).
10. T. Rosenau, A. Potthast, H. Sixta, and P. Kosma, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1763 (2001).
11. Y. H. Park, C. S. Ki, I. C. Um, and D. H. Baek, *Polym. Sci. Tech.*, **16**, 542 (2005).
12. 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).
13. S. Y. Nam, K. S. Sung, S. W. Chon, and J. W. Rhim, *Membrane J.*, **12**, 255 (2002).
14. J.-H. Chang, T.-G. Jang, K. J. Ihn, W.-K. Lee, and G. S. Sur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3208 (2003).
15. J.-H. Yeun, G.-S. Bang, B. J. Park, S. K. Ham, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 591 (2006).
16. J. C. Grunlan, A. Grigorian, C. B. Hamilton, and A. R. Mehrabi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1102 (2004).
17. R. A.Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
18. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
19. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329 (2003).
20. X. Li, T. Kang, W.-J. Jo, J.-K. Lee, and C.-S. Ha, *Macromol. Rapid Commum.*, **22**, 1306 (2001).
21. S.-K. Ham, M. H. Jung, and J.-H. Chang, *Polymer(Korea),* **30**, 298 (2006).
22. S. Mitsushiro, Y. Hiroyuki, K. Hidenobu, and N. Shunji, *Polymer,* **29**, 2066 (1988).
23. J.-H. Chang, D.-K. Park, and K. J. Ihn, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.,* **39**, 471. (2001).
24. S.-K. Ham, M. H. Jung, and J.-H. Chang, *Polymer(Korea),* **30**, 545 (2006).