

## Chitosan/Clay 나노복합재료 필름의 제조와 기체투과 특성

박지순, 임지원\*, 남상용  
경상대학교 고분자공학과, \*공학연구원

### Preparation and Gas Barrier Properties of Chitosan/Clay Nanocomposite Film

Ji Soon Park, Ji Won Rhim\*, Sang Yong Nam

Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute,  
Gyeongsang National University, Jinju 600-701, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133, Ojung-dong,  
Daeduk-gi, Daejeon 306-791, Korea

#### 1. 서론

키토산 필름은 농업, 식품과 제약 분야에서 응용이 가능하다. 그러나 키토산으로만 만들어진 필름은 기체투과성이 높고 기계적 물성에 약하다[1]. 따라서 본 연구에서는 기체 투과성을 낮추고 기계적 물성을 높이기 위해 층상구조를 갖는 점토광물의 일종인 montmorillonite(MMT)와 양이온 생체고분자인 키토산을 이용하여 양이온 교환과 수소결합과정을 통해  $\text{Na}^+$ -MMT에 키토산을 삽입하여 키토산/Clay 나노복합재료를 제조하였다.

키토산/clay 나노 복합재료의 X-ray 회절패턴에서  $2\theta = 7.5^\circ$ 에서 MMT의 basal reflection이 나타났고,  $2\theta = 3-5^\circ$ 주위에서의 새로운 약하고 넓은 peak로서 더 낮은 각에서 MMT의 basal reflection의 이동에 의해 삽입된 나노 구조의 형성을 증명하였다. 또한 TGA thermogram를 이용하여 clay의 함유량이 증가 할수록 제조된 나노복합재료의 열분해가 일어나는 범위의 질량감소가 줄어드는 것을 확인하므로써 내열성을 관찰하였다. 기계적 물성 성질을 측정하여 clay 함유량의 증가에 따른 인장 강도와 인장 모듈러스의 변화를 관찰하고, 키토산이 층상 실리케이트 내에 삽입하여 제조된 나노복합재료에서 clay의 함유량이 증가 할 수록 질소 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 기체 투과도를 감소시키는 것도 확인하였다.

## 2. 실험

증류수 25 ml에 clay( $\text{Na}^+$ -Montmorillonite)를 적당량 넣고 용해시켜서 0.1%, 1%, 2%와 4%의 clay suspension을 만든다. 1% v/v acetic acid 25 ml에 키토산(Mw average=342500 g/mol, degree of deacetylation 75%) 0.5 g을 첨가하여 4시간동안 교반하여 완전히 용해시킨다. clay suspension에 키토산 용액을 첨가하기 전에, NaOH 수용액을 이용하여 키토산 용액의 pH가 4.9가 되도록 만들어 준다. 323 K에서 각각의 clay suspension에 2%의 키토산 용액을 천천히 첨가시킨다. 이를 동안 교반하여 용해시킨 혼합물을 실온에서 건조시킨다.

제조된 키토산/clay 나노복합재료 필름의 고분자 삽입에 의한 clay의 삽입 정도 및 박리 정도를 알아보기 위해 X선-회절분석기(X-Ray Diffraction, Bruker AXS)를 이용하였다. 그리고 열적 특성을 알아보기 위해 TGA를 측정하였으며, 기계적 물성도 측정하였고,  $\text{N}_2$ 의 기체 투과도는 고 진공 time-lag 기술을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일반적으로 양극으로 전하된 고분자는 양이온 교환 메커니즘을 따라 고분자의 양이온 그룹과 음이온으로 전하된 clay 표면 사이는 쿨롱 상호작용에 의해 흡착하여 clay에 삽입 된다[2]. 따라서 산성에서 키토산의 친수성과 양이온 특성 때문에 MMT와 혼합하기 좋고, 양이온교환과 수소결합과정을 통해  $\text{Na}^+$ -montmorillonite 층 내부에 키토산을 쉽게 삽입할 수 있다. 각각의 키토산 용액의 pH값은 phyllosilicate의 어떤 구조상의 변화를 피하기 위해 clay suspension에 첨가하기 전에 4.9로 맞춘다. Fig.1는 키토산이 MMT 층 내부에 삽입되는 과정의 모식도와 수소결합의 강한 상호작용을 통해서 일어나는 고분자와 실리케이트 층 사이의 구조를 나타내었다.

키토산 내부에서 clay 분산은 X-ray 회절패턴으로 알 수 있다. MMT의 X-ray 회절패턴은  $2\theta = 7.5^\circ$ 에 대한 reflection peak로 본다. 키토산에 MMT를 혼합시킨 후,  $2\theta = 7.5^\circ$ 인 MMT의 basal plane이  $2\theta = 3-5^\circ$ 주위에서 새로운 약하고 넓은 peak로 이동함을 관찰 할 수 있다. 따라서 본 실험에서 더 낮은 각으로 이동된 MMT의 basal reflection으로 삽입된 나노 구조의 형성을 증명하고 있다.

또한 TGA thermogram의 결과로 물의 증발에 의한 첫 번째 질량손실 구간과 열분해로 인한 두 번째 질량손실 구간 두 단계의 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 여기서 clay의 함유량이 높을수록 나노복합재료의 열분해가 일어나는 범위의 질량감소가 줄어드는 것으로, 본 실험에서 키토산/clay 나노복합재료의 열 안정성은 clay의 증가와 함께 증가하였음을 알 수 있다.

기계적 물성에서 키토산/clay 나노복합재료는 clay의 함유량이 0에서 1%까지 증가할 때 인장강도의 값이 증가하다가, 그 이상의 clay 함유에서 급격히 감소함을 보였고, 인장 모듈러스는 clay의 함유가 증가 할 수록 증가함을 보였다.

Clay는 고분자 기질을 통하는 기체 분자의 진행을 저하하는 미로(maze)나 '구불구불한 통로(tortuous path)'를 만드므로써 gas barrier 특성이 증가한다고 알려져 있다 [3-5]. 본 연구에서 제조된 키토산/clay 나노복합재료의 기체투과특성은 Fig. 2에 나타내었다. 키토산/clay 나노복합재료의 질소 투과특성은 clay의 함유량이 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 이는 키토산이 층상 실리케이트 내에 삽입하여 제조된 나노복합재료에서 clay의 함유량이 증가 할 수록 질소 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 투과도를 감소시키는 것으로 보인다. 이러한 결과로 기체 투과성 및 수분 투과성을 억제하게 되어 음료용기의 산소 투과억제용, 식품포장용지 및 필름의 코팅과 방염성 코팅 및 자동차의 헤드라이트 렌즈용 투명 코팅과 내구성 마루 코팅 등 고분자 코팅 분야 등의 응용이 기대된다.

#### 4. 참고문헌

1. Y. X. Xu, K. M. Kim, M. A. Hanna, D. Nag, "Citosan-starch composite film: preparation and characterization", *Industrial Crops and Products*, 21, 185-192 (2005)
2. C. Breen, "The characterization and use of polycation-exchanged bentonites", *Applied Clay Science.*, 15, 187-219 (1999).
3. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, "New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology", *Polymer.*, 44, 857-886 (2003).
4. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, Y. Fujimoto, A. Ogami, K. Ueda, "New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties", *Polymer.*, 44, 6633-6646 (2003).
5. S. S. Ray, M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641 (2003).

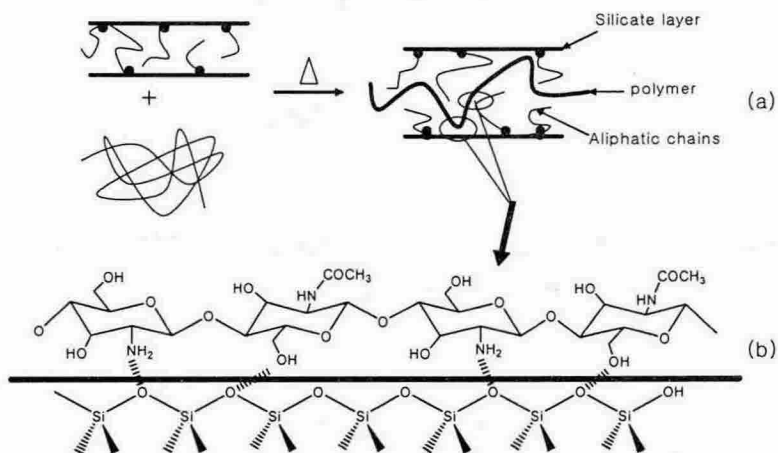


Fig. 1. (a) Schematic depicting the intercalation process between a polymer and a layered silicate. (b) Formation of hydrogen bonds between chitosan and MMT.

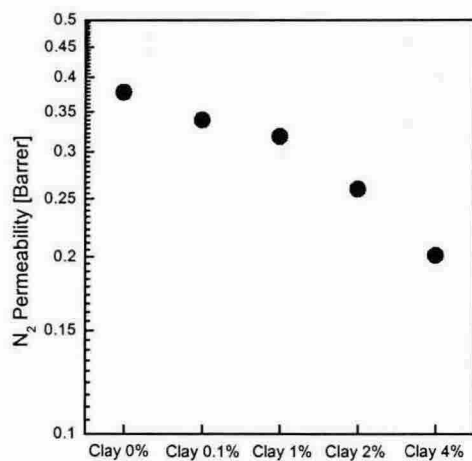


Fig. 2. Gas permeability of various chitosan/clay nanocomposites.