

유연한 점토-폴리(비닐 알코올) 하이브리드 필름의 특성 연구: 열적·광학적 성질, 모폴로지, 및 가스 투과성

신지은 · 함미란 · 김정철* · 장진해†

금오공과대학교 고분자공학과, *한국생산기술연구원

(2011년 1월 28일 접수, 2011년 3월 13일 수정, 2011년 4월 22일 채택)

Characterizations of Flexible Clay-PVA Hybrid Films: Thermo-optical Properties, Morphology, and Gas Permeability

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

Department of Polymer Science and Engineering,

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

*Gwangju R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 500-460, Korea

(Received January 28, 2011; Revised March 13, 2011; Accepted April 22, 2011)

초록: Na⁺-사포나이트(saponite, SPT) 필름의 유연성을 향상시키기 위해 수용성 고분자인 폴리(비닐 알코올) (poly(vinyl alcohol); PVA)을 다양한 함량(0~10 wt%)으로 사용하여 용액 삽입방법을 통해 SPT 하이브리드 필름을 제조하였다. 본 논문에서는 SPT 하이브리드 필름의 열적·광학적 성질, 모폴로지, 및 가스 투과성 등을 조사하였다. PVA 농도에 따른 SPT 하이브리드 필름의 성질들은 X-선 회절도(XRD), 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM), 시차주사 열량계(DSC), 열중량 분석기(TGA), 열기계 분석기(TMA), 자외선-가시광선(UV-vis.) 흡광도, 및 산소투과(O₂TR) 측정기 등을 통해 조사하였다. SPT 하이브리드 필름의 성질들은 PVA의 무게% 농도에 따라 많은 영향을 받았으며, 적은 양의 PVA 도 SPT 하이브리드 필름의 유연성을 증가시키기에 충분하였다.

Abstract: To improve Na⁺-saponite(SPT) film flexibility, we prepared SPT hybrid clay films with various poly(vinyl alcohol) (PVA) concentrations(0~10 wt%) using the solution intercalation method. In this study, we investigated the thermo-optical properties, morphology, and gas permeability of the SPT hybrid films. We also examined the relationship between the film properties and PVA content using wide angle X-ray diffraction measurements(XRD), field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), differential scanning calorimetry(DSC), thermogravimetric analysis(TGA), thermomechanical analysis(TMA), ultraviolet-visible(UV-vis) spectroscopy, and oxygen transmission rate(O₂TR) testing. The properties of the clay hybrid films were strongly affected by PVA filler content. The presence of a small amount of PVA was sufficient to improve the flexibility of SPT hybrid films.

Keywords: saponite, poly(vinyl alcohol), hybrid, clay film.

서 론

점토의 대부분은 층상 실리케이트(phyllsilicate)이며 기본 구조로는 실리카 사면체(silica tetrahedral) 층과 알루미늄 팔면체(alumina octahedral) 층이 샌드위치 구조로 이루어져 있다. 일반적으로 층상 구조를 가지고 있는 점토는 스멕타이트(smectite) 계의 점토로서 Si 사면체와 Al 팔면체가 2 : 1의 비율로 3층판(Si-Al-Si) 구조를 이루는 층상구조(layer structure)를 가지고 있다.¹ 스멕타이트 계의 점토로 일반적으로 많이 사용되는 점토로는 몬모릴로나이트(montmorillonite), 헥토라이트(hectorite), 사포나이트(saponite), 마이카(mica) 등이 있다. 특히 사포나이트(saponite, SPT)는 종횡비(length/diameter, *L/D*)가

약 165 정도이며, 우수한 팽윤성으로 인해 고분자를 효과적으로 삽입(intercalation)할 수 있다고 알려져 있고,²⁻⁵ 특히 SPT는 고분자에 첨가되는 충전제(filler)로서 고분자와의 상용성이 뛰어나 복합재료에 우수한 열안정성, 인장 특성, 및 기계 차단 특성을 줄 수 있다고 알려져 있다.⁶⁻¹¹

폴리(비닐 알코올) (poly(vinyl alcohol); PVA)은 섬유, 필름, 접착제, 표면 처리제, 코팅 원료 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다.¹² 상업적으로 시판되고 있는 PVA는 검화도(degree of saponification, DS)에 따라 용해도, 점도, 피막 강도가 달라진다. PVA는 강한 수소결합으로 인해 높은 산소 차단 성능을 가진 소재로 알려져 있고, 기계적 성질은 다른 합성수지보다 항장력, 인장 강도, 신장도, 및 내마모성이 좀 더 우수하다.¹³⁻¹⁶ 그러나 PVA의 흡습성으로 인해 기계적 성질과 전기적 성질은 외부의 습도에 따라 크게 달라진다.¹⁷⁻¹⁹

점토를 이용한 PVA 나노 복합체에 대한 많은 연구가 이루어지고 있

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

다.²⁰⁻²⁴ 점토 층은 PVA 매트릭스 내에서는 콜로이드 형태로 쉽게 유지되고²⁵ 젖은 상태 또는 일부 건조한 상태에서도 점토 층이 PVA 젤 내에 분산되어 잘 섞인다. 이 상태가 실제로 나노 미터 크기로 혼성된 나노 복합체(nanocomposite)이다. 그러나, 진공 상태에서 건조 시에는 점토 층이 마이크로 크기로 재응집(agglomeration)하게 되어 실제로는 PVA를 이용한 나노 복합체를 만들기 매우 어려운 것으로 알려져 있다.²⁶

1970년대 이후부터 고분자-점토 나노 복합체가 활발하게 연구되었는데,²⁷⁻³¹ 대부분의 매트릭스는 고분자로 구성되며, 점토는 10 wt% 이하의 소량만이 첨가되었다. 비록 기계적 강도, 가스 차단성, 난연성, 치수 안정성이 향상되기는 했지만, 이러한 성능은 여전히 한계에 다다랐으며, 그 이후에는 비극성의 상업적인 고분자를 사용하여 고부가 가치의 고분자-점토 나노 복합체를 새롭게 개발하여 열적 안정성, 그리고 강도와 강성, 가스 차단성을 향상시켰다.^{32,33} 그러나 일반적으로 점토의 함량이 어느 임계 함량 이상에서는 열적 내구성이 떨어지고 필름의 투명성 또한 감소하였다.

최근 연구에서는 바인더 또는 소량의 성분으로서 유기 물질을 사용하고 무기물 판상을 조밀한 배열을 구성하여 제조한 필름은 유연성을 유지하면서 동시에 우수한 특성을 나타낸다고 보고되었다.³⁴ 그 결과, 판상의 무기 물질의 함량이 각각 5와 95 wt%일 때, 구부러진 통로 모델(tortuous-path model)로³⁵ 인해 필름의 산소 기체 투과성이 순수한 필름보다 각각 1/5배와 1/2400배 낮아졌음이 발표되었다.³⁶ 동시에, Na⁺로 치환된 SPT와 수용성의 유기 고분자의 혼성체로 투명하고 유연한 필름도 제조하였다고 보고하였다. 비록, 점토의 함량이 80 wt% 이상이지만 높은 광학적 투명성과 유연성을 나타내었으며, 유기 물질 재료와 비교하여 매우 우수한 열안정성, 낮은 열팽창 계수와 높은 가스 차단 특성을 보였다. 그 밖에도 점토를 주재료로 사용한 필름에 대한 다양한 방법의 연구가 발표되었다.³⁷⁻³⁹ 이러한 점토의 특성은 센서, 다양한 전극, 비선형 광학물질뿐 아니라 고가사차단성 필름 및 높은 열안정성이 요구되는 printed circuit board(PCB) 및 높은 광학적 투명도가 요구되는 평광판이나 플렉시블 디스플레이용 필름 및 고강도의 기계적 성질이 요구되는 전자 제품 등에도 적용할 수 있다.⁴⁰⁻⁴³

본 실험에서는 순수한 SPT 필름의 유연성을 향상시키기 위해 충전제로서 PVA를 사용하여 다양한 PVA 함량에 따른 SPT 하이브리드 필름을 제조하였고, PVA의 농도에 따른 하이브리드 필름의 열적 성질, 모폴로지, 광학적 특성, 및 기체 차단성을 각각 조사하였다. 또한 본 연구 결과로 얻어진 필름이 가지는 높은 가스투과성 및 열안정성, 그리고 유연성 및 광학적 투명도를 실제 전자 재료에 사용 가능한지도 알아 보고자 한다.

실 험

시약. 본 실험에서 사용한 점토는 Kunimine에서 구입한 Sumecton-SA(Synthetic)이라는 상품명 of 합성 SPT를 사용하였고, SPT의 CEC(cation exchange capacity)는 70~80 meq/100 g이었다. 충전제로서 사용한 PVA는 동양 제철화학에서 구입한 중합도(degree of polymerization, DP)가 2000이고, DS가 87.6%인 것을 사용하였다. PVA의 용매와 점토의 분산 용매로는 증류수가 사용되었다.

순수한 점토 필름과 PVA 필름 제조. 증류수 60 mL를 넣은 각각의 250 mL 플라스크에 SPT 또는 PVA를 넣고, 80 °C에서 환류하면서 2시간 동안, 격렬하게 교반하여 투명한 상태의 용액으로 만든다. 이

때 전체 고형분은 약 1.64 wt%로 하여, 5×5 cm² 유리판 위에 overhead projector(OHP)용 이형 필름으로 틀을 만들어 투명한 점성의 용액 15 mL를 고루 캐스팅한다. 캐스팅된 유리판을 50 °C 오븐에 넣고, 48시간 이상 건조시킨다. 이 때, 유의사항은 필름의 건조 속도가 빨라질수록 필름이 갈라지므로, 최대한 천천히 건조시킨다. 이렇게 완성된 SPT 필름과 PVA 필름의 수분을 완벽하게 제거하기 위해, 80 °C 진공 오븐에 넣고 24시간 건조시킨다.

PVA를 충전제로 사용한 SPT 하이브리드 필름 제조. PVA의 함량을 각각 다르게(3, 5, 및 10 wt%) 하여 SPT 하이브리드 필름을 제조하였다. PVA의 함량에 따른 하이브리드 필름의 합성 방법은 모두 동일하므로 PVA 함량이 3 wt%일 때만을 예로 들어 설명하겠다. 250 mL 플라스크에 PVA 0.03 g과 증류수 10 mL를 넣고, 80 °C에서 환류하면서 1시간 동안 격렬하게 교반하여 투명한 용액으로 만든다. 이와 동시에, SPT 0.97 g과 증류수 50 mL를 비커에 넣고, 50 °C에서 1시간 동안 교반하여 투명한 상태로 분산시킨다. SPT가 분산된 용액을 250 mL 플라스크에 넣고 PVA와 잘 섞이도록 2시간 동안 격렬하게 교반하여 균일한 상태의 투명한 용액으로 만든다. 이 용액을 5×5 cm² 유리판 위에 OHP 이형 필름으로 틀을 만들고 투명한 혼합 용액 15 mL를 취하여 캐스팅한다. 캐스팅된 유리판을 50 °C 오븐에 넣고, 48시간 이상 건조시킨다. 이 때, 필름의 건조 속도가 빨라질수록 필름이 갈라지므로, 최대한 천천히 건조시킨다. 이렇게 완성된 SPT 하이브리드 필름은 수분을 완벽하게 제거하기 위해, 80 °C 진공 오븐에 넣고 24시간 건조시킨다. 제조된 필름의 두께는 약 52~62 μm 정도로 균일하였다.

특성조사. 넓은 각 X-선 회절도(wide angle X-ray diffraction, WAXD)는 Cu-Kα 타겟을 이용하는 PANalytical(Netherlands), XPert PRO-MRD를 사용하여 측정하였다. 2θ 값이 2~14° 범위에서 2°/min의 속도로 측정하였다. SPT 필름의 파단 특성을 알아보기 위해 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에서 파단하여, 전계 방사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM; JSM-6500F)을 측정하였다. 제조된 SPT 필름의 열적 특성을 조사하기 위해 시차 주사 열량 분석기(differential scanning calorimeter, DSC; 200F3, NETZSCH)와 열 중량 분석기(thermo-gravimetric analyzer, TGA; Auto-TGA Q500)를 사용하였다. TGA 결과는 유도열중량법(Derivative thermogravimetry, DTG; TA Instruments Q Series Universal Analysis 2000)을 사용하여 좀 더 정확한 중량 변화를 알아보았다. 승온 속도는 20 °C/min이었고, 질소 기류 속에서 측정하였다. SPT 필름의 열팽창 특성을 알아보기 위해 열기계 분석기(Thermomechanical Analyzer, TMA; TMA2940, TA instruments)를 이용하여 2.5×10 mm 크기의 필름 형태의 시료를 팽창 모드(expansion mode)로 측정하였다. 승온 속도는 10 °C/min이었고, 역시 질소 기류 속에서 측정하였다.

순수한 SPT 및 SPT 하이브리드 필름의 광학적 특성을 알아보기 위하여 자외선-가시광선 흡광도기(ultraviolet-visible spectrometer, UV-vis; SHIMADZU UV-3600)를 사용하였고, 기체 차단 특성을 알아보기 위해 산소투과도기(oxygen transmission rate tester, O₂TR; OX-TRAN Model 2/61, Mocon)를 사용하였다. 모든 시료는 80 °C 오븐에서 24시간 동안 진공 건조한 후에 측정하였다. 측정시의 시편 면적은 4×4 cm²이었고, 23 °C와 760 mmHg 조건에서 실험하였으며, 각 시료당 5시간 동안 측정하였다.

결과 및 토론

넓은 각 X-선 회절도. 2θ 값이 2~14° 범위에서의 순수한 SPT 및 PVA 필름과 다양한 PVA 함량을 충전제로 사용한 SPT 하이브리드 필름의 X-선 회절도를 Figure 1에 보였다. 분말(powder) 형태의 순수한 SPT의 경우, $2\theta=6.74$ ($d=13.12$ Å)에서 완만한 곡선 형태의 특성 피크를 나타내었지만, 순수한 SPT 필름의 경우에는 $2\theta=6.46$ ($d=13.67$ Å)에서 날카로운 피크로 관찰되었다. 이는 멍쳐있던 분말 형태가 수용액에 팽윤된 후에 용매가 제거됨에 따라 판상의 점토 층들이 다시 안정한 형태로 적층되면서 좀 더 뚜렷한 결정 구조가 형성되는 것으로 생각된다.

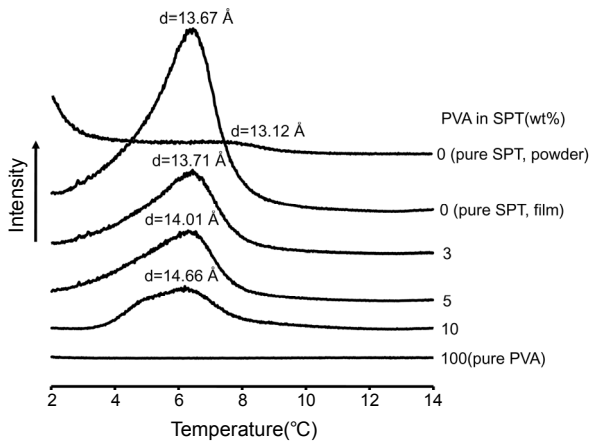


Figure 1. XRD patterns of pristine SPT powder and SPT hybrid films containing various PVA contents: 0 (pure SPT), 3, 5, 10, and 100 wt% (pure PVA).

SPT 하이브리드 필름 중 PVA 함량이 3 wt%일 때 피크 값이 각각 $2\theta=6.44$ ($d=13.71$ Å), 5 wt%일 때 $2\theta=6.30$ ($d=14.01$ Å), 그리고 10 wt%일 때에는 $2\theta=6.02$ ($d=14.66$ Å)로 나타났다. PVA 함량이 3에서 10 wt%로 증가함에 따라 2θ 값은 약간 감소되었으며 이에 따라 수용성 고분자인 PVA 사슬의 층간 삽입으로 인해 점토 층간 거리를 나타내는 d 값은 반대로 약간씩 증가하였다. 또한, PVA의 함량이 증가할수록, 점토 결정 피크의 크기도 점점 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 점토의 층간 간격을 측정하기 위해 X-선 회절도가 유용하게 사용되지만, 이것을 일차적인 결과일 뿐이며, 이런 결과는 후에 거론될 전자 현미경을 통해서 좀 더 자세히 확인해야 할 필요가 있다.

모폴로지. SPT 하이브리드 필름에 사용한 PVA의 농도에 따른 상대적인 파단 특성을 비교해 보기 위한 FE-SEM 사진 결과를 Figure 2에 나타내었다. 점토가 파우더 상태일 때는 점토의 결정 구조가 매우 응집되어 있어서, 어떤 배향도 관찰되지 않았다. 그러나 점토가 필름을 형성하게 되면, 판상 구조의 점토 층들이 파도 모양(wave) 형태로 적층된 구조를 보인다고 보고되었다.⁴⁴

순수한 SPT 필름의 경우, 용매로 사용된 물 속에서 팽윤된 판상 구조의 점토 층들이 다시 쌓이면서 짧은 웨이브 형태로 무질서하게 쌓여지는 것을 확인할 수 있다(Figure 2(a)). 그러나 SPT 하이브리드 필름 중 PVA의 함량이 증가함에 따라 PVA 사슬들의 점토 층간 삽입으로 인해 점토 층을 둘러싸기 때문에 판상 구조의 점토 층들이 좀 더 두껍고 굽은 웨이브 형태로 겹겹이 적층된 구조로 관찰되어, 좀 더 부드러운 파단면 특성을 나타냈다(Figures 2(b)–(d)). 이러한 점토 층의 짧은 웨이브 형태는 필름의 강도와 유연성을 떨어뜨리지만, 반대로 굽은 웨이브 형태는 필름의 강도와 유연성을 향상시키는 것이라고 예상된다. 사진 상에서 점토 층 사이에 끼어들지 못한 PVA 사슬끼리 서로 뭉친 부분

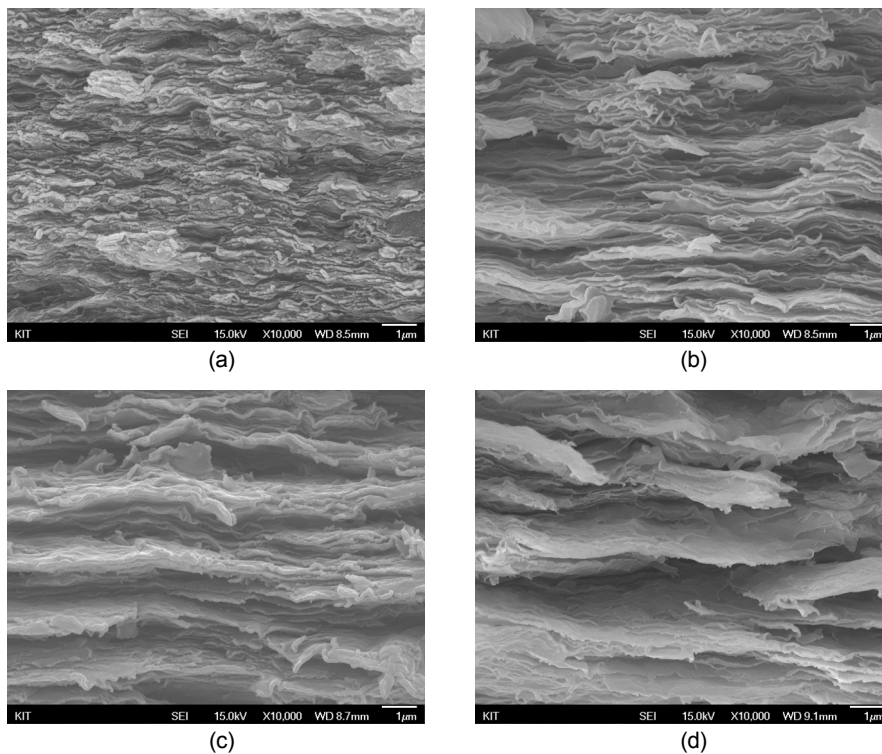


Figure 2. FE-SEM micrographs of SPT hybrid films containing various PVA contents: (a) 0 (pure SPT); (b) 3; (c) 5; (d) 10 wt%.



Figure 3. Photographs of the flexible SPT film containing 3 wt% PVA. Film size : 50 mm × 25 mm.

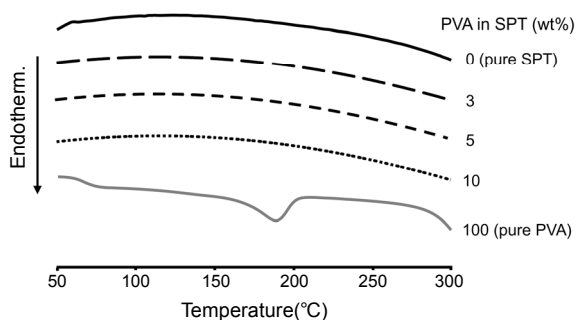


Figure 4. DSC thermograms of SPT hybrid films containing various PVA contents: 0 (pure SPT), 3, 5, 10, and 100 wt% (pure PVA).

도 약간 존재하기는 하지만, 전반적으로 충전제로 사용한 친수성인 PVA와 점토의 우수한 상용성으로 인해 PVA 사슬들이 대부분 점토 층 사이에 끼어들었기 때문에 PVA가 점토 층을 지탱하는 역할을 하여 유연성이 증가된 것으로 생각된다.

SPT 하이브리드 필름의 유연성을 Figure 3에 보였다. 순수한 SPT 필름은 잘 깨지고 부서지기 쉬웠지만, 첨가한 PVA의 함량이 가장 낮은 PVA 3 wt%의 SPT 필름은 그림에서와 같이 잘 구부러지고 매우 유연함을 확인할 수 있다. Figure 2에서 알수있듯이, 이는 FE-SEM 사진에서 살펴 본 것처럼 순수한 SPT 필름은 짧은 웨이브 층 구조로 점토 판상이 무질서하게 배열되어 있기 때문에 필름이 잘 깨지고 부서지지만, 소량의 PVA가 들어간 SPT 필름의 경우는 굵은 웨이브 층이 적층된 구조로 인해 PVA 분자들이 점토 층을 잘 지탱하여 점토 필름을 좀 더 유연하게 하는 것으로 생각된다. 본 시료에서는 PVA 함량이 증가될수록 SPT 필름의 유연성은 한층 증가하였다.

열적 성질. PVA 함량에 따른 SPT 하이브리드 필름의 열적 거동을 알아보기 위한 DSC 결과이다(Figure 4). 충전제로 사용한 순수한 PVA 필름의 유리 전이 온도(T_g)는 60 °C이며, 용융 온도(T_m)는 188 °C로 나타났다. 그러나 PVA 함량이 3~10 wt%가 첨가되었음에도 불구하고, SPT 하이브리드 필름에서는 순수한 PVA 필름에서 관찰된 어떠한 피크도 나타나지 않았다. 이는 주변에 많은 실리케이트 판상들이 고분자 사슬의 움직임을 어렵게 하여 세그멘탈 운동이 제한되므로, 비록 PVA가 소량 첨가되었더라도 SPT의 T_g 가 나타나지 않는 것이라고

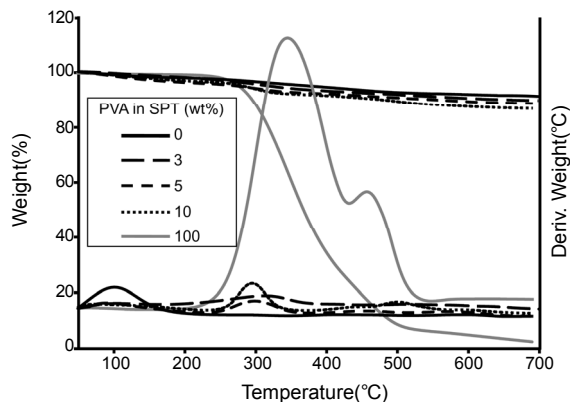


Figure 5. TGA-DTG thermograms of SPT hybrid films containing various PVA contents: 0 (pure SPT), 3, 5, 10, and 100 wt% (pure PVA).

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

PVA in SPT (wt%)	T_D^{ia} (°C)	w_{tR}^{600b} (%)	CTE ^c (ppm/°C)
0 (pure SPT)	—	91	0.85
3	313	90	2.94
5	299	89	3.81
10	296	87	6.79
100 (pure PVA)	345	5	275.10

^aAt a maximum value of DTG peaks. ^bWeight percent of residue at 650 °C. ^cCoefficient of thermal expansion (temperature range for CTE is 50~150 °C).

추측된다. 또한, 겹겹이 적층되어 있는 판상 구조의 점토가 열을 차단함으로써 SPT 층 사이에 끼어 들어간 PVA 사슬의 열적 거동을 방해하여 순수한 PVA의 T_m 도 전혀 나타나지 않은 것으로 추측된다. 전반적으로 PVA 사슬이 점토 층 사이에 끼어들지 못해 PVA 사슬끼리 서로 뭉친 부분도 약간 존재하기는 하지만, 친수성의 PVA와 SPT의 우수한 상용성으로 인해 대부분 점토 층 사이에 끼어들었기 때문에 전체적으로 우수한 열적 특성을 가지는 것으로 확인되었다.

PVA 함량에 따른 SPT 필름의 열적안정성을 알아보기 위한 TGA 및 DTG를 이용한 실험결과를 Figure 5에 보였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 초기 분해 온도(T_D^i)는 DTG 곡선의 최대 피크점으로 나타내었다. Figure 5에서, 순수한 SPT 필름의 경우에는 점토가 원래 가지고 있어 완벽하게 제거되지 않는 소량의 수분에 의해 약 100 °C 부근에서 DTG 피크가 관찰되기는 했지만, 그 이상의 온도에서는 변화 없이 일정한 값을 보이고 있어 점토에 의한 중량 변화는 거의 없는 것으로 생각된다. 이것은 넓게 분포되어 있는 무기 판상 구조의 점토 층들이 열의 이동 경로를 차단하기 때문으로 생각된다.

이에 반해, SPT 하이브리드 필름의 T_D^i 변화는 PVA의 함량이 3에서 10 wt%로 증가함에 따라 T_D^i 는 313에서 296 °C로 서서히 감소하였다. SPT 하이브리드 필름의 중량 변화에서는 분포되어 있는 점토 영향은 거의 없으며, 단지 소량으로 포함된 PVA 사슬들의 휘발로 인한 것으로 판단된다. 특히, 순수한 PVA 필름의 경우에, Figure 5의 DTG에서도 345 °C 부근에서 큰 피크가 나타나고 계속해서 456 °C에서도 2차 피

크를 보이고 있는데, 이 결과는 검화도가 87.6%임에도 불구하고 분자량이 낮을수록 PVA 구조가 가지고 있는 OH기의 수소결합에 의한 강한 인력 때문에 열안정성이 높게 나타나는 것으로 생각된다.⁴⁵ 또한, DTG 곡선에서 순수한 PVA의 중량 손실 변화 거동이 345 °C와 456 °C의 두 단계로 나타나는데, 이때 첫 번째의 주요 중량 손실은 탈수소화(dehydration)와 휘발성 물질이 생성되기 때문이고, 그 후에 나타나는 두 번째 손실은 다수의 이중결합을 갖는 유기 화합물인 폴리엔(polyene)의 잔여물이 탄소와 탄화수소로 분해되기 때문이다.^{46,47} PVA 함량이 3~10 wt%가 첨가된 SPT 하이브리드 필름에서는 300 °C 부근에서 작은 피크가 관찰되는데 이는 이미 앞에서 서술한 바와 같이 소량 포함된 PVA의 영향으로 생각된다.

Table 1에서 볼 수 있듯이, 600 °C에서의 잔유량(w_{R600})에서 순수한 SPT 필름은 91%이었지만, SPT 하이브리드 필름은 PVA 함량이 3에서 10 wt%로 증가함에 따라 91%에서 87%까지 매우 소량 감소하였다. 이 결과로부터, 비록 유연성을 향상시키기 위해 첨가한 PVA가 열적 특성을 약간은 감소시키기는 하지만, 전반적으로는 점토를 주재료로 사용할 경우에 우수한 열안정성을 가진다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 PVA 함량이 100%인 순수한 PVA 필름은 겨우 5%로 가장 낮은 열안정성을 보였다.

SPT 하이브리드 필름의 열·기계적 특성을 알아보기 위한 TMA 결과를 Table 1에 정리하였다. 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)는 물질에 가열이나 냉각 시 온도 변화에 따라 수치적인 변화를 ppm/°C로 물질의 초기 길이에 비해 1 °C 당 10^{-6} 만큼의 수치적인 변화를 나타내는 것이다. 이러한 CTE는 전자재료나 상업적인 용도로 사용할 시에 그 수치가 높을수록 온도에 대한 길이의 변화가 크다는 것을 의미하므로 결코 바람직하지 않다.

TMA 측정은 PVA의 T_m 이하의 온도에서 측정이 이루어졌으며, 일반적인 재료의 사용 온도 범위인 50~150 °C에서 CTE의 수치적인 변화를 살펴보았다. Table 1에서, 순수한 SPT 필름의 경우에는 CTE가 0.85 ppm/°C로 확연하게 매우 낮은 수치로 나타나 열적 치수 변화가 거의 없다는 것을 보여주었다. 필름의 주재료인 점토는 실리케이트 판상 구조의 무기물이기 때문에 우수한 열 차단 효과로 인해 열에 의한 치수 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 그러나 SPT 하이브리드 필름의 경우, PVA 함량이 3에서 10 wt%로 증가함에 따라 CTE 값은 2.94에서 6.79 ppm/°C로 서서히 증가함을 보였으며, 순수한 PVA 필름은 T_g 이상의 온도에서 분자 사슬들의 세그멘탈 운동으로 인해 CTE가 무려 275.10 ppm/°C로 매우 높은 수치를 나타냈다.

본 결과로부터 단지 필름의 유연성을 위해 첨가한 유기물인 PVA는 열에 의한 분자 운동으로 인해서 치수 변화에 약간의 영향은 있었지만, 적은 양을 사용한다면 전반적으로는 순수한 고분자 재료의 CTE와 비교하여 매우 낮은 CTE 값을 가지며, 우수한 치수 안정성을 보여 주었다. 이러한 매우 낮은 내 치수성은 현재 사용하거나 개발하려는 전자재료의 많은 부분에서 응용 가능한 분야이다.

광학적 성질. PVA의 함량에 따른 SPT 필름의 광학적 특성을 알아보기 위한 자외선-가시광선 흡광도 결과를 Figure 6에 보였다. 가시광선 영역에서의 빛의 투과도는 보통 400 nm에서의 투과율(transmittance) %로 나타낸다. 순수한 SPT 및 PVA 필름의 400 nm 투과율은 각각 72%와 90%의 우수한 광학적 성질을 나타냈다(Table 2 참조). 특히, 결정성의 물질인 점토 판상들이 가시광선 영역의 빛을 대부

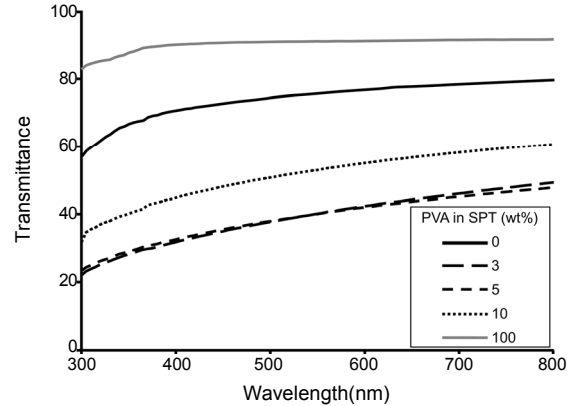


Figure 6. UV-vis transmittance of SPT hybrid films containing various PVA contents: 0 (pure SPT), 3, 5, 10, and 100 wt% (pure PVA).

Table 2. Optical Property and Gas Permeations of SPT Hybrid Films Containing Various PVA Contents

PVA in SPT (wt%)	Film thickness (μm)	400 nm _{trans} ^a (%)	O ₂ TR ^b cc/(m ² ·day)
0 (pure SPT)	54	72	0.01
3	52	32	0.01
5	55	33	0.62
10	52	44	1.03
100 (pure PVA)	62	90	1.52

^aTransmittance at 400 nm. ^bOxygen transmission rate.

분 흡수하므로 그로 인해 순수한 SPT 필름의 투과율은 PVA 필름의 투과율보다 더 낮아지게 된다. 그러나 SPT 하이브리드 필름의 경우, PVA 함량이 3에서 10 wt%로 증가함에 따라 순수한 SPT와 PVA 필름에 비해 현저하게 낮은 32~42%의 투과도 값을 보여 주었다. 즉, 충전제로 사용한 PVA를 첨가할 경우에 오히려 SPT 필름의 투과율이 더 낮아진다는 것을 알 수 있었다. 이것은 앞에서 보인 Figure 2의 FE-SEM 사진의 결과에서 살펴보았던 것처럼 순수한 SPT 필름의 경우에는 짧은 웨이브들이 무질서한 형태로 배열된 판상 특성에서 보였듯이 가시광선 영역의 빛이 보다 쉽게 투과하기 때문에 좀 더 우수한 투명성을 보이지만, PVA가 첨가된 SPT 필름의 경우에는 PVA의 함량이 증가할수록 판상 구조의 점토 층 사이에 PVA 사슬들이 좀 더 촘촘하게 채워지기 때문에 좀 더 많은 가시광선 영역의 빛을 흡수하므로 순수한 SPT나 PVA 필름보다 오히려 투명성이 더 떨어지게 된다.

산소 투과도. PVA 함량에 따른 SPT 필름과 순수한 PVA 필름의 산소 투과도 결과를 Table 2에 보였다. 순수한 SPT 필름 및 순수한 PVA 필름의 경우에는 각각 0.01과 1.52 cc/m²/day의 산소 투과율을 나타냈다. SPT 하이브리드 필름에서 친수성 유기 고분자인 PVA의 함량이 증가함에 따라 산소 투과율이 약간 증가하기는 하지만, 전체적으로 거의 1 cc/m²/day 이하의 매우 낮은 수치로 나타나, PVA와 같은 고분자 필름과 비교하여 산소 투과율이 현저하게 낮아지는 것으로 확인되었다. 이것은 일반적으로 기체의 종류에 무관하게 무기물 첨가제의 양에 따라 기체 투과도가 대체로 감소하는 것으로 알려져 있는데, 점토의 실리케이트 판상들이 산소의 이동 경로를 방해하여 기체 확산 거리가 증가하기 때

문이다.⁴⁸⁻⁵¹ 또한, 주재료가 점토이기 때문에 주변의 많은 실리케이트 판상들이 산소의 투과를 완벽히 차단함으로써 매우 우수한 기체 차단성을 보인 것으로 추측된다.

결 론

고분자의 충전제로 많이 사용되었던 실리케이트 판상 구조의 점토를 오히려 주재료로 사용하여 점토 필름을 제조하였다. 사용된 SPT 점토 필름에 유연성을 부여하기 위해 충전제로 수용성 유기 고분자인 PVA의 함량을 각각 다양하게 사용하여 필름을 제조하였고, 제조된 필름의 열적·광학적 특성과 기체 차단성을 측정하였다. 순수한 SPT 필름은 점토 층들이 짧은 웨이브 구조로 무질서하게 쌓여진 형태로 인해 필름의 강도와 유연성은 취약하였지만, 우수한 투명성을 가졌다. 반면에, SPT 하이브리드 필름에 포함된 PVA의 함량이 증가함에 따라 대부분의 PVA 사슬들이 점토 층간에 삽입되어 굽은 웨이브 형태로 겹겹이 적층된 점토 층 구조가 관찰되어, 필름의 강도와 유연성을 향상시켜 필름 형성에는 좀 더 유리하게 작용하였지만, 필름의 투명성은 오히려 감소했다.

SPT 하이브리드 필름의 열적 특성과 기체 차단성은 순수한 PVA 고분자 필름의 특성과 비교하여 매우 우수한 것으로 확인되었다. 그러나 PVA의 함량이 0에서 10 wt%로 증가됨에 따라 그 특성들이 비록 낮아 지기는 했지만, 전체적으로 점토를 주재료로 사용하여 필름을 제조하였을 경우에 우수한 열적 특성과 가스 차단성을 가지는 것으로 확인되었다. 따라서 SPT를 주재료로 한 필름은 고성능의 투명하고 유연한 재료로서의 다양한 응용분야에 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

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

참 고 문 헌

1. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
2. K. E. Strawhecker and E. Manias, *Chem. Mater.*, **2**, 2943 (2000).
3. I. Cendoya, L. Lopez, A. Alegria, and C. Mijangos, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1968 (2001).
4. F. Suzuki, K. Nakane, and J. S. Piao, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1335 (1996).
5. G. Legaly, *Smectitic Clays as Ionic Macromolecules*, Elsevier, London, 1986.
6. P. C. LeBaron, Z. Wang, and J. P. Thomas, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
7. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, and A. Okada, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
8. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
9. K. Yano, A. Usuki, T. Karauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
10. J.-H. Chang, T. G. Jang, K. J. Ihn, W. K. Lee, and G. S. Sur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3208 (2003).
11. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31 (1999).
12. S.-K. Ham, M. H. Jung, and J.-H. Chang, *Polymer (Korea)*, **30**, 298, (2006).
13. R. Y. Huang and J. W. Rhim, *Polym. Int.*, **30**, 129 (1993).
14. M. Levine, G. Iikka, and P. Weis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Chem.*, **2**, 915 (1964).
15. W. Chiang and C. Min, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4045 (1985).
16. J. Wen, V. J. Vasudevan, and G. L. Wilkes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **5**, 115 (1995).
17. K. Nakane, T. Yamashita, K. Iwakura, and F. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 133 (1999).
18. W.-Y. Chuang, T.-H. Yong, W.-Y. Chiu, and C.-Y. Lin, *Polymer*, **41**, 5633 (2000).
19. I. Sakurada and M. Dekker, *Poly(vinyl alcohol) fibers*, Marcel Dekker, New York, 1985.
20. J. Jang and D. K. Lee, *Polymer*, **45**, 1599 (2004).
21. I. Cendoya, L. Lopez, A. Alegria, and C. J. Mijangos, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1968 (2001).
22. K. Nakane, T. Yamashita, K. Iwakura, and F. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 133 (1999).
23. F. Suzuki, K. Nakane, and J. S. Piao, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1335 (1996).
24. J.-H. Yeun, G.-S. Bang, B. J. Park, S. K. Ham, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 591 (1999).
25. N. Ogata, S. Kawakage, and T. J. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119 (1995).
26. G. Legaly, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 1 (1999).
27. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
28. K. S. Triantafyllidis, P. C. LeBaron, I. Park, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **18**, 4393 (2006).
29. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, and R. Harris Jr., *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2000).
30. A. Akelah, P. Kelly, S. Qutubuddin, and A. Moet, *Clay Miner.*, **29**, 169 (1994).
31. D. J. Chaiko, *Chem. Mater.*, **15**, 1105 (2003).
32. K. Haraguchi, M. Ebato, and T. Takehisa, *Adv. Mater.*, **18**, 2250 (2006).
33. R. Vendamme, S.-Y. Onoue, A. Nakao, and T. Kunitake, *Nature Mater.*, **5**, 494 (2006).
34. T. Ebina and F. Mizukami, Japanese Patent 3,855,003 (2006).
35. L. E. Neilson, *J. Macromol. Sci.*, **A1**, 929 (1967).
36. T. Ebina and F. Mizukami, *Adv. Mater.*, **19**, 2450 (2007).
37. H.-J. Nam, R. Ishii, T. Ebina, and F. Mizukami, *Mater. Lett.*, **63**, 57 (2009).
38. H. Tetsuka, T. Ebina, T. Tsunoda, H. Nanjo, and F. Mizukami, *Surface & Coatings Technology*, **202**, 2955 (2008).
39. H. Tetsuka, T. Ebina, T. Tsunoda, H. Nanjo, and F. Mizukami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1894 (2008).
40. B. S. Dupont and N. Bilow, US Pat. 4,592,925 (1986).
41. A. L. Landis and A. B. Naselow, US Pat. 4,645,824 (1987).
42. K. Higashi and Y. Noda, Eur. Pat. 240249 (1986).
43. T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Electron*

- Lett.*, **29**, 2107 (1993).
44. H.-J. Nam, R. Ishii, T. Ebina, and F. Mizukami, *Mater. Lett.*, **63**, 57 (2009).
45. J. H. Suh, J. W. Shin, H. K. Kim, H. S. Kim, Y. W. Kim, and H.-J. Kang, *Polymer*, **34**, 564 (2010).
46. W. Zhang, X. Yanga, C. Li, M. Lianga, C. Lu, and Y. Deng, *Carbohydr. Polym.*, **83**, 261 (2011).
47. J. Lu, T. Wang, and L. T. Drzal, *Composites: Part A*, **39**, 745, (2008).
48. D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).
49. C. Joly, M. Smaili, L. Porcar, and R. D. Noble, *Chem. Mater.*, **11**, 2331 (1999).
50. T. Ebeling, S. Norek, A. Hasan, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1461 (1999).
51. D. H. Weinkauff and D. R. Paul, in *Effect of Structural Order on Barrier Properties*, W. J. Koros, Editor, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.