



가스 차단을 위한 유·무기 하이브리드 소재기술

김기석·박수진[†]

인하대 화학과

접수일(2011년 5월 12일), 수정일(2011년 5월 20일), 게재확정일(2011년 5월 24일)

Organic-Inorganic Hybrid Materials Technology for Gas Barrier

Ki-Seok KIM and Soo-Jin PARK[†]

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 12, 2011, Revised May 20, 2011, Accepted May 24, 2011)

요약 : 고기능 포장재료를 포함한 고차단성 소재산업은 국민소득 증가 및 웰빙 문화와 함께 성장성이 높은 산업으로 성장할 것으로 예상된다. 따라서 최근 고차단성 소재로 기존의 소재와 비교하여 우수한 물성을 나타내는 고분자 나노복합재료에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 고분자 나노복합재료는 고분자 수지와 나노 크기의 충전제로 이루어진 소재를 의미하며, 이에 사용되는 무기 충전제는 층상 실리케이트, 탄소나노튜브, 금속 또는 무기물의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용되고 있다. 현재 가장 활발히 적용되고 있는 입자는 다른 나노크기의 충전제와 달리 자연에 풍부하게 존재하며 경제적이고 나노 구조적인 특성을 잘 지닌 층상 실리케이트, 즉 점토(Clay)이다. Clay를 이용한 고분자 나노복합재료는 강도 향상, 난연성, 가스 차단성, 내마모성, 저수축화 등의 장점이 있어서 자동차 소재 및 포장재 등에 우선적으로 적용되고 있다. 따라서 본고에서는 가스차단 소재의 필요성과 더불어 관련 소재 및 기술에 대하여 중심으로 살펴보도록 하겠다.

ABSTRACT : Recently, high growth potential of barrier materials industry including high performance packing materials was expected with increasing the national income and well-being culture. As high barrier materials, polymer nanocomposites have considerable attractions due to their excellent physical properties compared to conventional composite materials. In general, polymer nanocomposites were consisted of polymer matrix and inorganic fillers, such as layered silicate, carbon nanotubes, and metal- or inorganic nanoparticles. Among these materials, layered silicate which was called as the clay was usually used as nano-fillers because of naturally abundant and most economical and structural properties. Clay-reinforced polymer nanocomposites have various advantages, such as high strength, flammability, gas barrier property, abrasion resistance, and low shrinkage and used for automotive and packing materials. Therefore, in this paper, we focused on the need of gas barrier materials and materials-related technologies.

Keywords : Packing, layered silicate, polymer nanocomposites, barrier materials

I. 서 론

최근 고기능성 포장재료를 포함한 고차단성 소재산업은 국민소득 증가와 함께 형성된 소비자들의 삶의 질 향상과 웰빙(Well Being) 문화로 인하여 매우 큰 성장성을 보이며 소재산업의 한 군으로 자리를 잡아가고 있다. 이러한 시대적 흐름으로 과거 국내 식품 업체들이 양적 판매증가에 의한 성장을 했다면 2000년대 이후부터는 프리미엄제품 판매에 의한 질적 성장이 요구되어지고 있다.

이러한 시점에서 국내 포장산업은 기존 식료품의 단순한 포장 개념에서 포장 성능 향상 강조와 식품의 신선도유지를

위한 고차단성 신소재와 같은 기능성 고분자 재료의 사용, 진열 효과와 package의 3차원화, 환경친화성 포장재 사용 등 선진국과 유사한 고기능·프리미엄화 형태로 변화하고 있다고 할 수 있다.¹

실제로 2000년대 이후로 고기능성 포장재료에 대한 관심은 매우 증가하였는데, 고기능성 포장재료는 기존의 단순한 포장재료의 기본기능 이외에 환경 친화적인 기능을 가진 생분해성과 상품의 신선도유지에 탁월한 성능을 나타내는 각종 차단성을 갖는 고분자 재료 등을 말한다.²

최근 들어 소비자 구매질 향상과 환경보호에 대한 관심 증가 등의 영향으로 이러한 고기능성 포장재료의 수요는 날로 증가하게 될 것으로 예상되고 있다. 그러나 아직도 국내 포장산업 업체들은 대부분 영세하고 이러한 고기능성의 포장재료

[†] 대표저자 E-mail: sjpark@inah.ac.kr

의 주원료인 고분자 소재의 가공기술과 자원이 부족한 상황이다. 따라서, 점차 고기능성의 포장 소재의 중요성이 증가하는 국내외의 상황을 비추어 볼 때 수입대체 및 소재 선진국과의 경쟁력 강화를 위하여 고기능 포장재료 산업은 국가적 차원에서 관심과 육성 필요하다고 판단된다. 따라서 본고에서는 포장재의 여러가지 요구 특성 중 가장 중요한 배리어 특성에 대한 소개와 대표적인 포장재 소재로 사용되고 있는 polyethylene terephthalate(PET)의 특성과 배리어 특성 향상을 위한 점토(Clay)를 이용한 유기-무기 하이브리드 재료 관련 기술에 대하여 논하고자 한다.

II. 차단성 재료의 요구특성

여러 산업분야 중 차단성 재료로서 유기-무기 하이브리드 재료의 적용성이 가장 높은 분야가 바로 음료와 식품의 포장 분야이다. 즉 외부환경으로부터 음료와 식품을 보호하여 내용물의 신선도와 품질을 장기적으로 유지하는 기능성 포장재와 용기에 이용할 수 있다.

이러한 차단성 재료에 요구되는 특성으로는 가스 차단성 포장재와 용기로서의 응용을 위하여 적어도 기존 단일 고분자를 이용한 제품의 2배 정도의 가스 차단성과 내용물의 시각적인 확인을 위해 하이브리드 재료의 사용 후에도 투명성이 유지되어야 하며, 기존의 성형법을 통한 대량 생산을 위한 우수한 성형성 등이 있다.

일반적으로 무기물이 충전된 고분자 복합재료는 단일 기재와 비교하여 탄성률은 증가하지만 파괴 신장률이 감소되는 단점이 있다. 따라서 이러한 물성변화를 조절하기 위한 추가적인 기술이 필요하며, 또한 코팅용 차단성 필름의 경우는 인쇄, 적층 등의 2차 가공시 취급이 중요하다.

III. 차단성 소재로서 유기-무기 하이브리드 재료의 응용

유기-무기 하이브리드 재료는 고분자와 충전제가 공존하는 상태에서 가수분해와 중축합반응, 중합반응 또는 유기화 처리된 충전제와 고분자와의 용융혼련 등의 방법으로 얻을 수 있다.^{3,4} 이러한 유기-무기 하이브리드 재료는 많은 연구를 통하여 학문 수준에서 상용제품으로 적용에 이르기까지 큰 발전을 이뤄 왔다.

일반적으로 유기-무기 하이브리드 재료의 기계적 특성, 내열성, 내마모성, 치수안정성, 난연성, 차단성 등 각종 성능은 무기 충전제의 분산성에 가장 큰 영향을 받는다고 알려져 있다. 그리고 이러한 유기-무기 하이브리드 소재를 이용한 산소나 탄산가스 등의 배리어성을 가진 제품으로 클레이/폴리메타크실렌아디파이드 나노복합소재가 이미 판매되고 있다.⁵⁻⁷ 표 1에 기존의 마이크로 필러에서 나노필러로의 전환에 의한 유기-무기 하이브리드 나노복합재료의 기능향상 효과를 나타내었고, 그림 1에 분산성 및 수지의 삼입률 향상을 위한 일반적인 클레이의 박리 과정을 나타내었다.

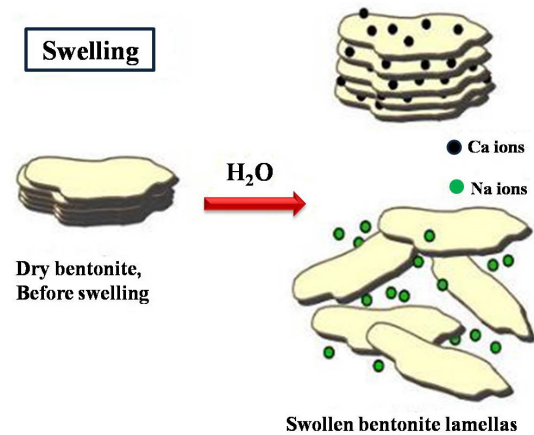


Figure 1. Swelling degree of monorilonitrile as a function of cations.

Table 1. The Effect of Nano-Fillers on Various Properties of the Composites Compared to Micro-Fillers

Function	Characteristics	Main fillers	Filler content(%)	Size (nm)	Efficiency
Mechanical features	Tensile strength	CaCO ₃ , Talc, Silica	10~30	50~300	+2
	Modulus	MMT, Synthetic mica	4~6	50~300	+3
	Impact resistance	CaCO ₃ , Talc, Silica	10~30		+3
Thermal features	Thermal conductivity	AlN, BN, Alumina	10~20	100~300	+2
	HDT	MMT, Synthetic mica	4~6		+3
Photo features	Transmittance	Silica, CaCO ₃ , etc.		50~300	+3
	Light interruption	MMT, Synthetic mica	4~6	50~100	+2
	Photocatalyst	Titanium oxide, Zinc oxide			+2
Flame features	Flammability	AlOH, MgOH	20~30	100~300	+2
Sound/vibration features	Damping property Speaker characteristics	MMT, Synthetic mica	4~6		+2
		CNT, CMC	5~10		+2
Gas barrier features		MMT, Synthetic mica	4~6		+3

1. 단층 용기

단일 고분자 층으로 구성된 용기의 경우, 고분자에 클레이를 5 vol.% 분산시킬 수 있으면 그 용기의 차단성은 단일 고분자 용기와 비교하여 3배가 향상 된다고 알려져 있다. 클레이/고분자 나노복합재료의 경우에 충전제로서 클레이의 충전으로 단순 고분자와 비교하여 차단성이 어느 정도 상승하는지 예측하는 것은 아주 중요하다. 이 예상에 의해 나노복합물을 위한 고분자 매트릭스로 어떤 수지가 바람직하며, 제품화 할 경우 어느 정도 차단성 성능이 향상되는지를 예측할 수 있다.

일반적으로 나노복합물의 배리어성 예측은 tortuosity factor를 사용하여 예측이 가능하다. 이것은 복합재료 내에서 확산하는 가스는 고분자 매트릭스에 분산된 클레이를 투과할 수 없기 때문에 가스가 확산하는 거리가 길어진다는 이론에 기초를 두고 있으며, 실제 실험치와 이론치의 비교를 통해 정량적인 가스투과계수를 예측할 수 있다.⁸

단층의 포장재 및 용기 재료로 널리 사용되는 수지로는 폴리에틸렌,⁹ 폴리프로필렌,¹⁰ 폴리에틸렌 테레프탈레이트¹¹ 등이 있다. 하지만 이들 범용수지를 매트릭스로 하는 나노복합물 재료에 관해서 많은 시도에도 불구하고 식품과 음료수용 포장재료로서는 아직 공업화 수준에 도달하지 못하고 있는 실정이다.¹²

2. 다층 용기

포장재 및 용기의 차단성을 올리는 일반적인 방법으로 다층 성형 방법이 있으며, 즉 배리어 수지층을 중간층으로 하여 내외면을 범용수지로 적층하는 방법이다. 예를 들면 PET/MXD6/PET 등의 다층구조에 의해 산소 차단성을 높이는 방법이다.

일반 고분자 단층 용기와 다층 구조체에 클레이가 포함된 복합소재의 가스 차단성을 비교하기 위하여 PET/(클레이/MXD6)/PET의 다층 구조체를 제조하여 동일한 두께의 단층 PET의 가스투과계수를 계산하였다. PET와 MXD6의 가스투과계수는 실측치를 사용하고 클레이/MXD6 나노복합물층 중의 클레이는 0, 3, 5%로 하여 계산하였다. 실험결과, 3% 클레이/MXD6 나노복합물 다층 구조체는 같은 두께의 단층 PET와 비교하여 각 약 1.6배와 3배의 차단성 향상을 확인하였다. 하지만 MXD6이 PET 보다 가스투과계수가 한자리 낮은 고배리어성 수지임을 감안하였을 때 차단층으로 범용수지의 나노복합물을 사용하여도 차단성은 단순 고분자의 수배 정도이므로 용기 전체로서는 차단성의 큰 향상은 얻을 수 없다고 볼 수 있다. 또한, 나노복합물의 코팅도 그 두께가 아주 얇으므로 용기의 가스 차단성 특성의 향상을 위해서는 높은 차단 특성을 갖는 고분자 수지를 사용하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

IV. 차단성 소재로서 PET 수지

PET 수지의 주요 용도는 종래 섬유와 필름이었으나 최근에는 특히 식품의 보관을 위한 보틀(bottle) 재료로써 사용이 급격히 증가하고 있다. 현재 우리나라에서는 (주)효성 등 주요 5대 메이커에서 연간 24억 본 이상의 PET 보틀을 생산 및 판매하고 있고, 일본의 경우 약 100억 본에 이르고 있다.

이러한 PET 보틀의 특징으로는 경량성, 우수한 기계적 특성, 투명성, 높은 가스 차단성, 경량성 및 가공성, 그리고 유기용매에 대한 안정성 등이 있으며, 이러한 특징으로 PET 보틀은 다양한 분야에서 폭넓게 사용되고 있다.

세계 최초로 PET 보틀의 사용은 1974년 DuPont사의 기술을 이용하여 Pepsi사가 탄산음료 2 liter 보틀을 판매하면서부터 시작되었다. 이후 일본에서는 1977년 기꼬판과 요시노 공업사가 500 ml PET 보틀 개발에 성공하여 간장 용기에 처음으로 채택하였으며, 한국에서는 1979년 동양나일론에서 간장병으로 처음 국내에 시판하였고 이것을 계기로 기존 PVC, PE 보틀의 대체가 시작되었다.

현재 음료용 PET 보틀로는 폴리에틸렌에 비하여 우수한 가스 차단성을 갖는 대부분 PET가 단독으로 사용되고 있으나 용도에 따라서는 충분하지 못한 경우가 있다. 따라서 산소의 영향을 받기 쉬운 맥주나 와인 등의 용기로 PET 단독 보틀은 적합하지 않으며, 추가적인 가스 차단성 향상 기술이 필요하게 되었다.

1. PET 수지의 특성

현재 식품 포장재로 널리 사용되는 PET는 비교적 결정화 속도가 낮은 결정성 고분자이다. 용융상태에서 급냉 조작용 하면 쉽게 비정질, 즉 투명한 성형품을 얻을 수 있다. 이 성형품을 연신함에 따라 배향 결정화가 일어나 강도, 강성, 내열성 등의 성능이 조절된 성형품을 얻을 수 있다.¹³⁻¹⁵

표 2에 PET 수지를 급냉 시킨 사출성형품의 기계적 특성을 나타내었고, 비교 예로 범용고분자 가운데 비정질 수지인 PC, 결정성 수지인 PE, PP의 물성을 나타내었다. 표 2에서 보는바와 같이, PET 수지는 용점, 밀도 및 강성이 우수하며, 또한 산소투과계수가 제일 낮은 장점을 갖는다.¹⁶

2. PET 보틀의 가스 차단성화 기술

PET 자체의 가스 차단성을 높이기 위하여 클레이와 같은 충전제를 사용한 고분자 복합재료 제조 방법 외에 PET 보틀에 가스 차단성을 부여하는 방법으로는 PET 보틀의 내면이나 외면에 가스 차단성 코팅을 하는 방법과 가스 차단성 수지나 산소 흡수성 재료와 함께 다층화하는 방법이 있다.

1970년대 중반 PET 보틀에 PVDC를 코팅하는 기술이 개발

Table 2. Mechanical Properties of the Product Prepared by Injection Molding of PET

Contents	Unit	PET	PC	PE	PP
Melting point	°C	260	-	130	170
Glass transition temp.	°C	78	150	-120	-10
Density	kg/m ³	1340	1200	950	910
Tensile Breaking Strength	MPa	60	60	30	
Tensile Breaking Strength	%	300	100	900	500
Young's modulus	MPa	2250	2450	780	1120
flexural strength	MPa	90	90	30	40
flexural modulus	J/m	2540	2250	780	1100
Izod impact strength	J/m	30-70	120	650	-
Surface hardness	R scale	108	108	50	75
Water absorption ratio	%	<0.4	0.33	<0.02	<0.02
Moisture transmission coefficient	g · mm/ m ² · d	1.4	4.1	0.4	0.3
Oxygen transmission coefficient	g · mm/ m ² · d	54	1380	355	810

되어 사이타 보틀로 최초로 채택되었으며, 그 후 맥주병으로 까지 적용이 확대되었다. 하지만 현재 PVDC 코팅 기술은 더 이상 PET 보틀에는 적용하지 않는다. 현재 PET 필름에 실리카나 알루미늄을 코팅한 가스 차단성 필름이 PVDC 코팅 가스 배리어 필름의 대체로 많이 사용되고 있다. 실리카를 코팅하는 방법으로는 PVD법인 진공증착과 고주파나 마이크로파를 이용한 CVD법이 있다.

위에 언급된 코팅기술 외에 PET 보틀의 가스 차단성 특성 향상을 위하여 다층 성형방법 역시 많은 연구가 진행중이며, PET/EVOH계와 PET/MXD6계 다층 PET 보틀이 실용화되고 있다. 다층 PET 보틀의 제조를 위하여 3단계 공정이 필요하며 간단히 요약하면 다음과 같다. 1) PET/접착제/EVOH/ 접착제/PET로 구성된 다층 파이프를 압출 성형, 2) 이 파이프의 양단을 압축 성형으로 구부와 저부로 성형하여 parison 제조, 3) parison을 연신 블로시켜 다층 보틀을 제조한다.

마지막으로 용기 내부에 침투하는 산소가스를 적극적으로 제거하기 위하여 산소 흡수제와 복합화하는 포장기법 역시 PET 보틀의 가스 차단성 특성을 향상 시키기 위하여 많이 사용되고 있으며, 이러한 포장기법을 위한 산소흡수제로는 환원 철계, 아스코르브산계, MXD6 나일론·코발트염계와 공역 이중결합 고분자계 산소흡수제 등이 사용되고 있다.

V. 클레이/고분자 나노복합재료 문헌연구

1. 클레이/PET 나노복합재료

2005년 Ke¹⁷ 연구팀은 *in-situ* 중합법을 이용하여 -COOH를 함유한 유기화 된 클레이(OMMT)가 분산된 PET 복합재료를 제조하여 가스차단재료의 사용을 연구하였다. 본 연구에서 OMMT의 층간 거리(2.47 nm)는 미처리된 Na-MMT의 층간 거리(1.90 nm)와 비교하여 증가하였고, 이는 MMT 층간사이에 고분자 수지의 삽입의 향상을 통한 균일한 MMT의 분산성을 제공한다.

그림 2는 4%의 유기화된 클레이가 첨가된 PET 복합재료의 TEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보느냐와 같이 유기화된 클레이의 평균 크기는 약 300 nm이며, PET 수지에서 균일하게 분산된 것을 확인할 수 있었다.

Ke 연구팀은 OMMT가 균일하게 분산된 PET 나노복합재료를 용융 압출과 이축 연신법을 이용하여 약 25 μ m의 필름으로 만들었고, 산소의 투과성에 대한 OMMT의 사용에 대한 영향을 고찰하였다. 그림 3에서 보느냐와 같이 PET 필름은 적은 양의 OMMT의 첨가로 인하여 산소 투과도가 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 3%의 OMMT를 사용하였을 때 순수 PET 필름의 산소 투과도는 절반으로 감소하는 것을 확인하였다. 이와 같은 결과를 통하여 OMMT가 첨가된 PET 복합체는 산소 투과막으로의 응용 가능성을 확인 할 수 있었다.

2. 클레이/IIR 나노복합재료

2008년 Zhang¹⁸ 연구팀은 유기화 처리된 클레이를 사용하여 isobutylene-isoprene rubber(IIR)의 기체 투과도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 본 연구에서 사용된 IIR 복합체의 구성 성분은 표 3에 나타내었다.

Zhang 연구팀은 유기화된 클레이가 균일하게 분산된 IIR

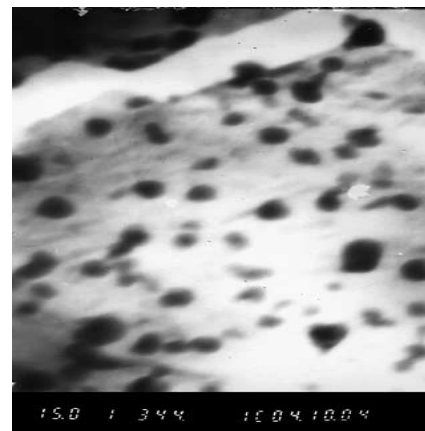


Figure 2. TEM image of the PET/OMMT nanocomposite.

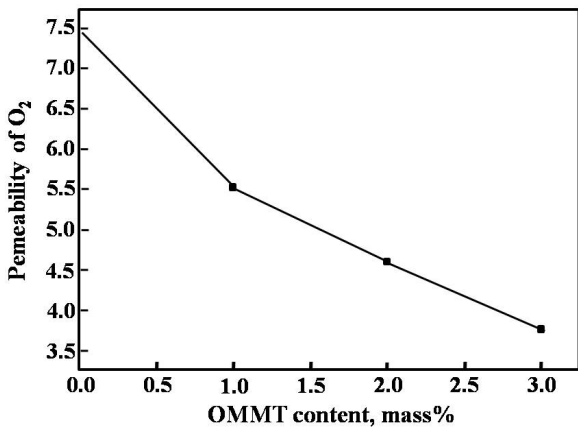


Figure 3. The O₂ permeability of PET/OMMT nanocomposites.

Table 3. Recipes of the IIR Compounds

Ingredients	Contents (phr)
IIR	100
Swollen organic modified clay	Varied
Zinc oxide	5
Stearic acid	2
Tetramethyl thiuram disulfide (accelerator)	1
2-Mercapto benzothiazole (accelerator)	0.5
N-Phenyl- α -naphthylamine (antioxidant)	1
Sulfur	1.8

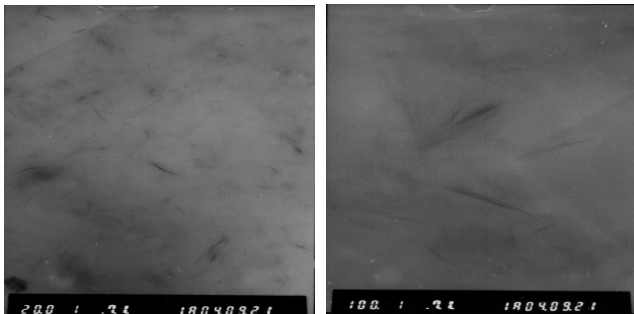


Figure 4. TEM images of IIR/S-OMC(100/5) compounds.

나노복합재료를 two roll mill 혼합법(IIR/S-OMC), 용매 혼합법(S-IIR/OMC)과 용융 혼합법(M-IIR/OMC)을 이용하여 유기화된 클레이가 삽입된 IIR 나노복합체를 제조하였고, 질소 가스의 기체의 투과성에 대한 나노복합체 제조법에 대한 영향을 고찰하였다.

그림 4에서 보는바와 같이 저배율의 TEM 사진으로부터 유기화된 클레이는 two roll mill 혼합법에 의하여 IIR 기지내에 균일하게 분산이 된 것을 확인 하였고, 국소적으로 수백 나노

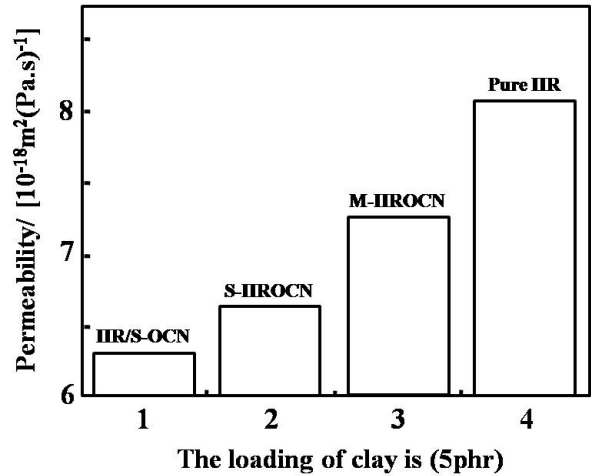


Figure 5. Comparison of the gas barrier properties of IIR/S-OCN, S-IIROCN, M-IIROCN and pure IIR.

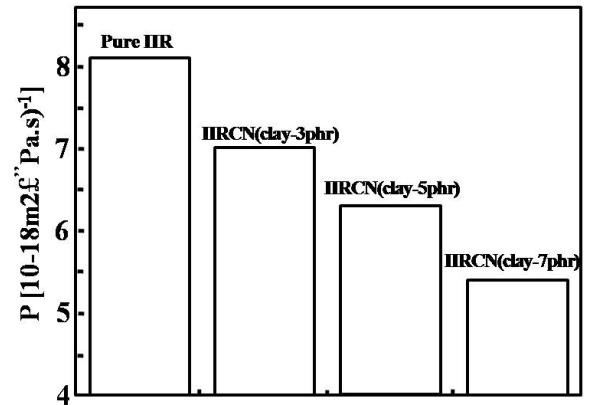


Figure 6. Influence of clay loading on the gas barrier properties of IIR/S-OCN.

미터의 두께로 뭉침 현상이 일어나는 것을 확인하였다. 또한, 고배율의 TEM 사진으로부터 IIR 기지내에서 단일층으로 완전히 박리되어 균일하게 분산된 유기화된 클레이를 확인할 수 있었다.

Zhang 연구팀은 나노복합체의 제조방법에 따른 IIR 나노복합체의 질소 가스에 대한 기체투과성을 확인하였다. 그림 5에서 보는바와 같이 IIR의 기체투과도는 유기화된 클레이의 첨가와 함께 감소하는 것을 확인하였고, 또한 나노복합체의 제조 방법이 IIR 복합체의 기체투과도에 많은 영향을 주는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 본 연구에서 신규 혼합법으로 사용한 two roll mill 혼합법에 의하여 유기화된 클레이는 기존의 방법과 비교하여 더욱 향상된 분산성을 보이기 때문에 판단된다.

또한 Zhang 연구팀은 two roll mill 혼합법을 이용한 IIR 나노복합체의 기체 투과도에 대한 유기화된 클레이의 함량의 영향을 고찰하였다. 그림 6에서 보는바와 같이 유기화된 클레이의

함량이 증가할수록 IIR 복합체의 기체 투과도는 감소하는 것을 확인하였다. 최종적으로 IIR 복합체의 기체투과도의 저하는 고분자 기지내에 박리와 함께 균일하게 분산된 판상의 클레이에 의한 기체분자의 투과를 막아주며, 박리된 클레이 층과 고분자가 삽입된 클레이 층들은 고분자 체인과의 강한 상호작용을 통하여 고분자 체인의 움직임을 저하시켜 가스분자의 확산을 막아주는 것으로 판단된다. 또한, 많은 연구자들은 고분자 복합체의 기체투과도에 대한 필러의 가장 큰 영향은 필러의 높은 종횡비에 의해 나타난다고 보고하고 있다.¹⁹

VI. 맺 음 말

포장 내용물의 안전성이나 품질을 보증하기 위해 투명하고 유연한 플라스틱 재료에 가스 차단성 부여가 요구되고 있다. 특히 근래에서는 자외선 차단이나 생분해성 등의 복합화 그리고 포장재 내부의 환경을 적극적으로 제어하려는 시도가 연구되고 있다. 또한 식품포장이나 용기분야에서 시작된 배리어성 부여 기술은 전자, 의료, 수소저장 등 타 분야로 확대 응용되고 있다.

포장 재료의 고기능화를 위하여 최근 큰 주목을 받고 있는 하이브리드재료의 차단성 성능은 필러의 나노스케일 분산구조에 기인하여 단층 또는 다층 고분자의 수배가 되지만 수십 배 영역까지는 도달되지 않는다. 따라서 난이도가 높은 탄산가스 배리어성의 향상 또는 수분에 의한 차단성 저하를 억제하는 등의 부가가치 부여 연구가 추가적으로 필요하다. 특히 범용수지 등을 주재료로 하는 나노복합물의 경우는 차단성에 추가하여 강도나 내열성 향상이 기대되며 이것을 경제적인 비용으로 달성할 수 있으면 향후에 고기능성 포장 재료 및 국내 포장 산업의 발전에 큰 역할을 할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 중소기업기술혁신개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 이준우, 박창걸, 박영서, "High functional packing materials", 한국과학기술정보연구원 (2003).
- D. D. J. Rousseaux, M. Sclavons, P. Godard, and J. Marchand-Brynaert, "Carboxylate clays: A model study for polypropylene/clay nanocomposites", *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1194 (2010).
- D. D. J. Rousseaux, N. Sallem-Idrissi, A. C. Baudouin, J. Devaux, P. Godard, J. Marchand-Brynaert, and M. Sclavons, "Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: A comprehensive study?", *Polymer*, **52**, 443 (2011).
- S. J. Park, D. I. Seo, and J. R. Lee, "Surface modification of montmorillonite on surface acid/base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites", *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 160 (2002).
- F. L. Jin, K. Y. Rhee, and S. J. Park, "Surface treatment of montmorillonite on the thermal stabilities of bisphenol-A diglycidyl dimethacrylate nanocomposites", *Mater. Sci. Eng. A*, **435**, 429 (2006).
- S. Cimmino, D. Duraccio, C. Silvestre, and M. Pezzuto, "Isotactic polypropylene modified with clay and hydrocarbon resins: compatibility, structure and morphology in dependence on crystallization conditions", *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 40 (2009).
- D. Majumdar, T. N. Blanton, and D. W. Schwark, "Clay-polymer nanocomposite coatings for imaging application", *Appl. Clay Sci.*, **23**, 265 (2003).
- E. Picard, E. Espuche, and R. Fulchiron, "Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties", *Appl. Clay Sci.*, **53**, 58 (2011).
- S. J. Park and J. S. Jin, "Effect of corona discharge treatment on the dyeability of low-density polyethylene film", *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 155 (2001).
- F. Tihminlioglu, I. Atik, and B. Özen, "Water vapor and oxygen-barrier performance of corn-zein coated polypropylene films", *J. Food Eng.*, **96**, 342 (2010).
- T. Cecchi, P. Passamonti, and P. Cecchi, "Study of the quality of extra virgin olive oil stored in PET bottles with or without an oxygen scavenger", *Food Chem.*, **120**, 730 (2010).
- H. M. C. de Azeredo, "Nanocomposites for food packaging applications", *Food Res. Int.*, **42**, 1240 (2009).
- M. G. Carneiro-da-Cunha, M. A. Cerqueira, B. W. S. Souza, S. Carvalho, M. A. C. Quintas, J. A. Teixeira, and A. A. Vicente, "Physical and thermal properties of a chitosan/alginate nanolayered PET film", *Carbohydrate Polym.*, **82**, 153 (2010).
- R. Shogren, "Water vapor permeability of biodegradable polymers". *J. Environ. Polym. Degrad.*, **5**, 1997 (1997).
- W. S. Jang, I. Rawson, and J. C. Grunlan, "Layer-by-layer assembly of thin film oxygen barrier". *Thin Solid Films*, **516**, 4819 (2008).
- 김기수, PET 보틀 성형가공과 가스 배리어화의 최근 기술 동향, 한국과학기술정보연구원 (2004).
- Z. Ke, B. Yongping, "Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization", *Mater. Lett.*, **59**, 3348 (2005).
- Y. Liang, W. Cao, Z. Lia, Y. Wang, Y. Wu, and L. Zhang, "A new strategy to improve the gas barrier property of isobutylene-isoprene rubber/clay nanocomposites", *Polym. Testing*, **27**, 270 (2008).
- P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, "Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone) layered silicate nanocomposites", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).