

Chitosan/Clay 나노복합재료 필름의 제조와 기체투과 특성

박지순·임지원*·박병길**·공성호**·남상용†

경상대학교 고분자공학과, 공학연구원, *한남대학교 화학공학과, **한양대학교 응용화학공학과
(2005년 8월 5일 접수, 2005년 9월 7일 채택)

Preparation and Gas Barrier Properties of Chitosan/Clay Nanocomposite Film

Ji Soon Park, Ji Won Rhim*, Byung Gil Park**, Sung-Ho Kong**, and 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

**School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 5, 2005, Accepted September 7, 2005)

요약: 키토산 필름은 농업, 식품과 제약 분야에서 응용이 가능하다. 그러나 키토산으로만 만들어진 필름은 기체투과성이 높고 기계적 물성에 약하다. 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 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, $2\theta = 3 \sim 5^\circ$ 주위에서의 새로운 약하고 넓은 peak로서 더 낮은 각에서 MMT의 basal reflection의 이동에 의해 삽입된 나노 구조의 형성을 증명하였다. 또한 TGA thermogram를 이용하여 clay의 함유량이 증가할수록 제조된 나노복합재료의 열분해가 일어나는 범위의 질량감소가 줄어드는 것을 확인함으로써 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 증가할수록 질소 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 기체 투과도를 감소시키는 것도 확인하였다.

Abstract: Chitosan film has potential applications in agriculture, food, and pharmacy. However, films made only from chitosan lack gas barrier and have poor mechanical properties. For enhanced gas barrier and mechanical properties, chitosan/clay nanocomposites have been prepared with montmorillonite (MMT) which is a layered structure of clays and chitosan. The cationic biopolymer, chitosan is intercalated into Na^+ -montmorillonite through cationic exchange and hydrogen bonding process. Diluted acetic acid is used as solvent for dissolving and dispersing chitosan. Chitosan was intercalated or exfoliated in MMT and it was confirmed by X-ray diffraction method. D-spacing of the characteristic peak from MMT plate in chitosan/clay nanocomposites was moved and diminished. The thermal stability and the mechanical properties of the nanocomposites are measured by TGA and Universal Testing Machine. Gas permeability through the chitosan/clay nanocomposites films decreased due to increased tortuosity made by intercalation of clay in chitosan.

Keywords: nanocomposites, chitosan, clay, intercalation, exfoliation, MMT, mechanical property, thermal property

1. 서론

최근에 식품 용기 필름에 대한 관심이 증가하면서 석유로부터 얻은 종래의 합성 플라스틱 물질의 처리를 위한 개발이 진행되고 있다. 오늘날 많이 사용하고 있

는 엄청난 양과 종류의 플라스틱은 화석연료로부터 만들어져서, 끝내 자발적인 생분해가 일어나지 않는 쓰레기로 자연에 버려진다. 이러한 일반적인 비 생분해성 고분자는 자연의 생태계를 상당히 파괴하고, 손상을 입혔다. 이러한 이유로 독성이나 유해한 성분들의 사용을 수반하지 않고, 자연적인 혼합과정을 통해 분

†주저자(e-mail : walden@gsnu.ac.kr)

해할 수 있는 생물 고분자 물질을 기초로 한 회복성 자원의 발전이 절실히 필요하다. 많은 산물로부터 자연적으로 만들어진 polylactide와 polysaccharides의 식품 용기 필름들은 그것들의 처리 후 즉시 미생물에 의해 무해한 물질로 분해될 뿐 아니라, 음식의 저장수명을 연장할 수 있기 때문에 가장 유망한 물질이다. 그러나 생체고분자로 만들기 위해서는 polyethylene이나 polypropylene과 같이 더 강하고 더 유연한 상품화된 고분자와 필적해야 한다. 열적 안정성, 기계적 특성과 barrier 특성을 포함하여 여러 특성을 증진시키는 것이 필요하다. 이점에서 고분자/층상 실리케이트 나노 복합체(polymer/layered silicate nanocomposite, PLSNs) 기술이 이러한 구조나 기능적 특성들을 상당히 증진시키기 위한 좋은 방법으로 주목을 받고 있다[1-3,7].

고분자매트릭스에 층상구조의 점토광물을 나노스케일의 판상으로 분산시킨 고분자/층상 실리케이트 나노 복합체(polymer/layered silicate nanocomposite, PLSNs)는 분산상의 크기가 수 mm 또는 수 μm 에 달하는 종래의 복합재료에 비해 소량의 층상 실리케이트 첨가라도 큰 기계적 및 열적 특성, 기체 투과 감소의 향상 등을 얻을 수 있으며, 이러한 장점은 재료를 경량화시키고 소재의 경제성을 높일 수 있다. 또한 PLSNs는 미세한 공간(confined geometry) 안에서 고분자 사슬의 거동 및 고분자/나노입자의 상변화 거동 등에 모델개로 사용될 수 있다. 특히 상변화거동 등은 PLSNs의 최종 모폴로지나 물성 등을 이해하는데 중요한 역할을 한다[4,5].

층상구조를 갖는 점토광물의 일종인 montmorillonite (MMT)는 약 1 nm 정도 두께의 음전하를 갖는 옥사이드 층들이 적층되어 있으며, 이러한 옥사이드 층사이의 중간층(interlayer 또는 gallery)에는 Na^+ 와 같은 양이온이 존재하여 음전하를 띠고 있는 옥사이드 층의 전하를 상쇄하고 있는 형태를 하고 있다. 이와 같은 실리케이트층간의 강한 인력으로 인해 고분자사슬이 침투하기가 대단히 어렵기 때문에, 말단에 양이온기를 갖는 저분자량의 알킬암모늄 이온과 같은 유기화제로 clay를 먼저 처리한 후 고분자수지와 혼합하는 방법이 사용되고 있다[6]. 불침투성의 clay 층들은 나노복합재료 필름을 가로지르는 기체의 침투를 억제하는 구불구불한 길은 만든다. 이러한 시트상인 점토광물의 특징을 이용하여 고분자 수지에 기체 투과성 및 수분 투과

성을 억제하는 기능을 부여할 수 있으므로 식품포장산업의 포장재, 산소 투과 억제용 음료용기 등에 사용될 수 있다[7-9].

다양하게 이용할 수 있는 식품 필름 물질들 사이에서 키토산이 상당히 주목받고 있다. 키토산(Chitosan)의 공식 명칭은 poly β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucon이며, 갑각류의 껍질에 함유되어 있는 키틴(Chitin)을 고온, 강알칼리의 조건 하에서 탈아세틸화(deacetylation) 함으로써 얻어지는 다수의 아미노기를 가지는 천연 다당계열의 고분자이다. 이러한 키틴은 지구상에서 천연고분자 물질 중 셀룰로오스 다음으로 그 생산량이 풍부한 천연 고분자 물질이다. 키토산은 glucosamine과 N-acetylglucosamine으로 구성된 공중합체를 만들 수 있고, 즉시 묽은 유기 용매에 녹아 점성용액이 된다. 구조 중에 화학적으로 활성한 아민기(NH_2)를 포함하고 있기 때문에 쉽게 양이온화(NH_3^+)하여, 음이온을 띄는 다른 고분자나 산들과 콤플렉스를 형성할 수 있다. 키토산은 생체적합성과 생분해성이 우수하며, 세포의 결합 및 생체 조직배양, 항균성, 항취성, 무독성, 지혈작용 등의 생체학적 특징이 있는 것으로 알려져 있다. 이런 우수한 성질을 가지는 키토산은 상처치료용 bandage, artificial tissue, gauze 등의 다공성의 생체 재료에 사용되며, 또한, 수술용 봉합사, 지혈제, 인공피부, 인공 혈관 등의 의료용 및 섬유와 제지산업, 생명공학, 농업, 식품, 화장품, 폐수처리제, 복합재료 등의 산업용으로 널리 사용되는 기능성 천연고분자 물질이다[10,11,13].

그러나 열안정성, 경도(hardness)와 gas barrier와 같은 특성들은 종종 넓은 범위의 응용사례들과 만났을 때 충분히 좋지 못하다. 지금 현재 PLSNs 기술을 사용한 키토산의 특성의 증대에 대한 연구보고의 수는 제한되어 있다. Asira는 키토산-clay 나노 복합재료에 대해 처음으로 연구했고, 순수 키토산에 clay를 혼합했을 때 두드러지게 증가한 인장 특성과 낮은 열적 특성을 보고 했다[12]. Ruiz-Hitzky와 그의 연구팀은 다른 음이온의 검출에서 전기화학 센서의 활동상으로서 유효하게 작용할 수 있는 기능성 키토산/montmorillonite 나노 복합재료를 합성하였다. 이 연구는 박리-흡착 이론에 의해 이루어졌으며, clay와 키토산을 분산하고 용해하기 위해서 희석된 acetic acid (HAc)을 사용하였다. 양이온 생체고분자인 키토산은 양이온 교환과 수소결

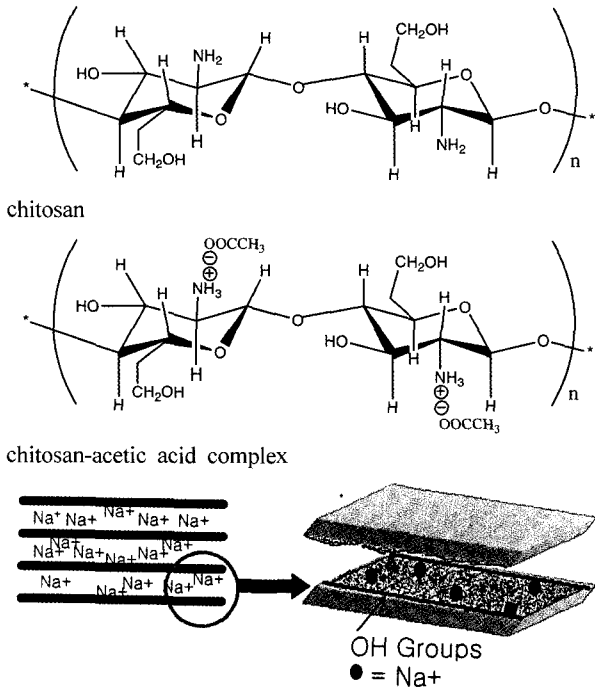


Fig. 1. Structure of chitosan, chitosan-acetic acid complex and Na⁺-montmorillonite.

합과정을 통해 Na⁺-montmorillonite에 삽입될 수 있다. 그 결과 나노 복합재료들은 흥미로운 구조와 기능적인 특성을 보여준다[13]. Fig. 1은 키토산과 키토산-acetic acid, 그리고 montmorillonite의 구조를 나타내었다.

본 연구에서는 우수한 물성 및 기계적 물성을 가진 나노복합재료 제조를 위하여 키토산에 clay를 첨가하여 키토산/clay 나노복합재료를 제조하였다. 제조된 키토산/clay 나노복합재료의 열적, 기계적 물성과 기체투과특성에 대해 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 실험에 사용된 고분자량(Mw average = 342500 g/mol, degree of deacetylation 75%) 키토산과 키토산의 용매로 사용한 acetic acid (HAc)는 Aldrich사로부터 구입하였으며, Na⁺-montmorillonite는 Southern Clay Product사의 제품을 사용하였다.

2.2. 키토산/Clay 나노복합재료 제조

중류수 25 mL에 clay를 적당량 넣고 용해시켜서

0.1%, 1%, 2%와 4%의 clay suspension을 만든다. 1% v/v acetic acid 25 mL에 키토산 0.5 g을 첨가하여 4시간 동안 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 건조시켜 필름을 만든다.

2.3. 물성측정

키토산/clay 나노복합재료의 고분자 삽입에 의한 clay의 삽입 정도 및 박리 정도를 알아보기 위해 X선-회절분석기(X-Ray Diffraction, Bruker AXS)를 이용하였다. X-ray 회절패턴 분석은 실온에서 scattering angle이 $2\theta = 1 \sim 30^\circ$ 의 영역으로 실험하였다.

제조된 키토산/clay 나노복합재료의 내열성을 알아보기 위해 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)를 사용하여, 질소(N₂) 흐름 하에서 승온 속도를 10 °C/min으로 상온에서 700 °C까지의 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

기계적 물성을 알아보기 위해 dumbbell형 시편을 만들어 Lloyd사의 UTM (Universal Testing Machine)을 사용하여 10 KN의 load cell로 5 mm/min의 속도로 측정하였다.

또한 편평한 키토산/clay 나노복합재료 필름을 통과하는 N₂의 기체 투과도는 30°C에서 기체 투과 셀(47 mm disc filters, Millipore, Billerica, MA, USA)과 고진공 time-lag 기술을 이용하여 측정되었다. 이 실험을 위해 사용된 기체(N₂)의 순도는 99.99% 이상이다. 기체 투과 셀은 8.11×10^6 Pa까지의 압력에서 순수 기체 투과도를 측정하기 위해 사용될 수 있다. 제조된 나노복합재료 필름들은 정해진 영역(4 cm²)을 가진 불침투성 알루미늄 테이프로 특징되고, 기체의 누출을 방지하기 위해 에폭시 밀폐제를 테이프와 필름 사이의 접착면에 조심스럽게 붙인다. 상류와 하류의 압력은 각각 3.33×10^6 과 2.67×10^2 의 충분한 범위의 Baratron 변환기를 이용하여 측정하였다. 그 측정된 하류 부피는 150 ± 1 cm³이었다.

기체투과상수는 정상상태에 도달 하였을 때 하류 압력의 기울기와 time plot로부터 식 (1)을 이용하여 결정된다.

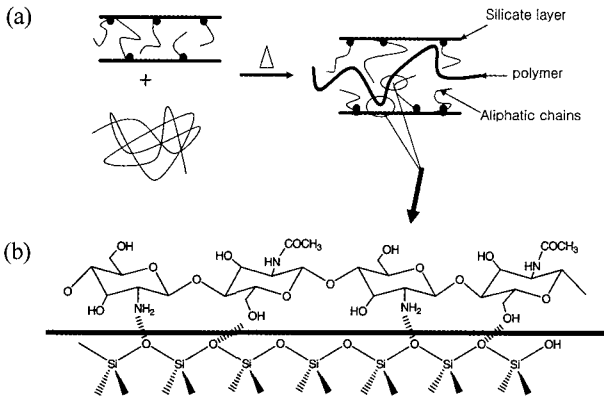


Fig. 2. (a) Schematic depicting the intercalation process between a polymer and a layered silicate. (b) Formation of hydrogen bonds between chitosan and MMT.

$$P = \frac{dp}{dt} \left(\frac{VT_0L}{p_0T\Delta pA} \right) \quad (1)$$

여기서 P는 Barrer ($1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$)에서의 투과도이다. 압력의 비율인 dp/dt 는 정상상태에서 나타나고, V (cm^3)는 하류부피, L (cm)는 막의 두께, Δp (cmHg)는 두 면 사이의 압력차, T (K)는 측정온도, A (cm^2)는 막의 측정 넓이, 그리고 p_0 와 T_0 는 각각 표준압력과 온도를 나타낸다.

기체 확산 상수는 time-lag 값(θ)으로부터 얻어졌으며, 다음의 관계를 이용하였다.

$$D = \frac{L^2}{6\theta}$$

여기서 θ 는 time-lag이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 키토산/Clay 나노복합재료의 제조

일반적으로 양극으로 전하된 고분자는 양이온 교환 메카니즘을 따라 고분자의 양이온 그룹과 음이온으로 전하된 clay 표면 사이는 쿨롱 상호작용에 의해 흡착하여 clay에 삽입된다[14]. 따라서 산성에서 키토산의 친수성과 양이온 특성 때문에 MMT와 혼합하기 좋고, 양이온교환과 수소결합과정을 통해 Na^+ -montmorillonite 층 내부에 키토산을 쉽게 삽입할 수 있다. 각각의 키토산 용액의 pH값은 phyllosilicate의 어떤 구조상의 변화를 피하기 위해 clay suspension에 첨가하기 전에

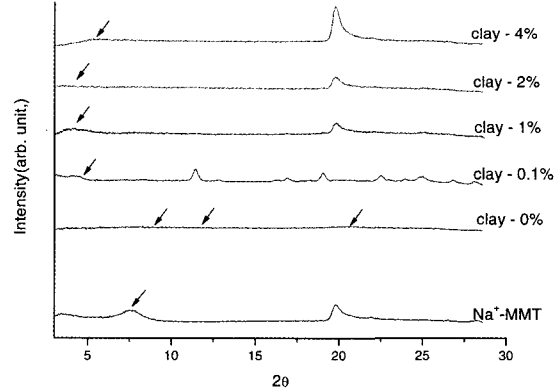


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Na^+ -montmorillonite and various chitosan/clay nanocomposites.

4.9로 맞춘다. Fig. 2는 키토산이 MMT 층 내부에 삽입되는 과정의 모식도와 수소결합의 강한 상호작용을 통해서 일어나는 고분자와 실리케이트 층 사이의 구조를 나타내었다.

3.2. X-ray 회절패턴 분석

키토산에서 clay의 분산 정도를 알아보기 위해 많이 사용하는 방법인 X-ray 회절패턴을 이용하였다. 키토산 내부에서 clay 분산은 X-ray 회절패턴으로 알 수 있는데, Fig. 3에서 MMT와 MMT의 농도를 다르게 하여 첨가한 키토산/clay 나노복합재료의 X-ray 회절패턴을 나타내었다. 실리케이트 층간의 간격변화는 Miller지수 (001) peak로부터 Bragg 식 ($d = n\lambda/2\sin\theta$)을 사용하여 계산되어 질 수 있다.

MMT의 X-ray 회절패턴은 $2\theta = 7.5^\circ$ 에 대한 reflection peak로 본다. 키토산의 X-ray 회절패턴은 $2\theta = 10^\circ, 20^\circ$ 와 25° 주위에서 특정한 결정 peak를 보여준다. 보고에 따르면, 10° 와 20° 주위의 peak는 키토산에서 각각 crystal (1)과 crystal (2)에 대한 것이다. crystal (1)의 단위 cell은 $a = 7.76, b = 10.91, c = 10.30 \text{ \AA}$, 그리고 $\beta = 90^\circ$ 로 특징되어지고, 이것은 단위 cell이 $a = 4.4, b = 10.0, c = 10.30 \text{ \AA}$, 그리고 $\beta = 90^\circ$ 에 의해 특징되어지는 crystal (2)보다 더 크다[1]. HAc-키토산은 무정형 구조의 형성을 나타내는 $2\theta = 20$ 부위의 강하고 넓은 peak와 함께, $2\theta = 8.5$ 와 $2\theta = 11.5$ 에서 두 개의 약한 결정성 peak가 나타났다. 여기서 순수 키토산보다 HAc 잔류물을 포함한 키토산이 더 낮은 결정성을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 HAc 잔류 용매가 키토산 분자내의 수소결합의 형성을 방해하고, 더 적은

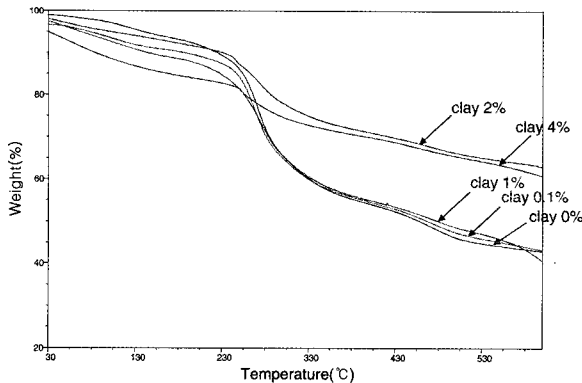


Fig. 4. TGA thermograms of various chitosan/clay nanocomposites.

충진을 일으켜서 이러한 결과가 나온 것으로 추측된다. 키토산에 MMT를 혼합시킨 후, $2\theta = 7.5^\circ$ 인 MMT의 basal plane이 $2\theta = 3 \sim 5^\circ$ 주위에서 새로운 약하고 넓은 peak로 이동함을 관찰할 수 있다. 제조된 PLSNs는 분산된 형태에 따라 적층구조가 일정부분 유지되면서 실리케이트 층 속에 고분자 사슬이 삽입된 삽입형 (intercalated) PLSNs과 각 실리케이트 층이 완전히 박리되어 분산된 박리형 (exfoliated) PLSNs로 구분할 수 있고, 분산된 실리케이트 층으로부터 basal reflections의 위치, 모양, 그리고 강도(intensity)를 측정하므로써 PLSNs의 구조를 확인할 수 있다. 박리형 구조는 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 층간의 층상구조가 파괴되어 고분자 매트릭스 상에서 균일하게 분포하게 되며 X-ray 회절패턴 상에는 실리케이트의 peak가 사라지게 되는 것으로 구별할 수 있다. 반면에 삽입형 구조는 고분자가 실리케이트 층간에 삽입되어 층상 구조를 유지하면서 층간거리를 넓히면 X-ray 회절패턴 상에서 원래의 실리케이트 peak가 낮은 각에서 나타난다[15-17]. 따라서 본 실험에서 더 낮은 각으로 이동된 MMT의 basal reflection으로 삽입된 나노 구조의 형성을 증명하고 있다.

3.3. 열적 특성 분석

키토산과 나노복합재료는 산화 분해가 일어나지 않

도록 질소가스를 흘려주어 TGA를 측정하였다. 제조된 나노복합재료의 TGA thermogram을 Fig. 4에 나타내었다. TGA thermogram에서 질량 손실은 온도의 함수로서 나타나고, 이것으로 내열성을 관찰할 수 있다. TGA thermogram의 결과로 두 단계의 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 첫 번째 단계는 물의 증발에 의한 것으로 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ 에서 약 10~15%의 질량 손실을 보이며, 그 다음 온도범위는 나노복합재료의 열분해가 일어나는 단계이다. 키토산 기질에 나노로 분산된 clay는 특히 높은 온도($>400^\circ\text{C}$)에서 질량 감소가 상당히 지연됨을 관찰하였다. 열분해 후, 나노 복합재료는 다공성 carbonaceous silicate 구조를 가진 char를 형성하고 그것은 600°C 의 고분자 기질에서도 그것의 다층구조를 유지 할 지도 모른다[18].

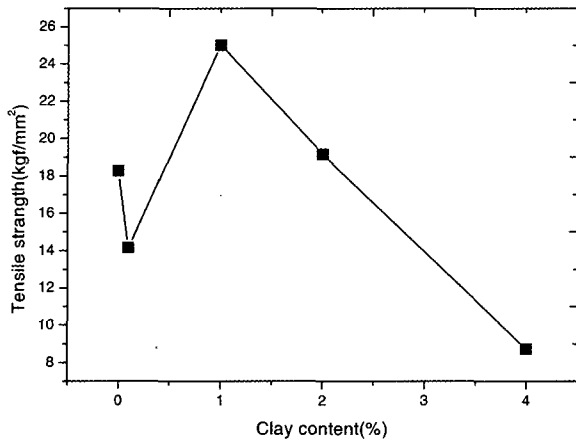
Table 1에서는 첫 번째 범위의 질량감소와 두 번째 범위의 질량 감소율을 정리하였다. 여기서 clay의 함유량이 높을수록 나노복합재료의 열분해가 일어나는 범위의 질량감소가 줄어드는 것을 볼 수 있다. Clay는 열분해 후 char 형성을 도울 뿐만 아니라 열 장벽으로써 활동한다. 고분자 기질에서 clay의 나노로 분산된 라멜라(lamellae)는 분해하는 동안 공간적으로 더 균일하고 더 두꺼운 char의 질적인 결과를 낼 것이다. 나노로 분산된 clay는 고분자 기질의 표면위에 char의 형성을 증진시키고, 그 결과로 분해율이 감소한다[19,20]. 따라서 본 실험에서 키토산/clay 나노복합재료의 열 안정성은 clay의 증가와 함께 증가하였음을 알 수 있다.

3.4. 기계적 특성 분석

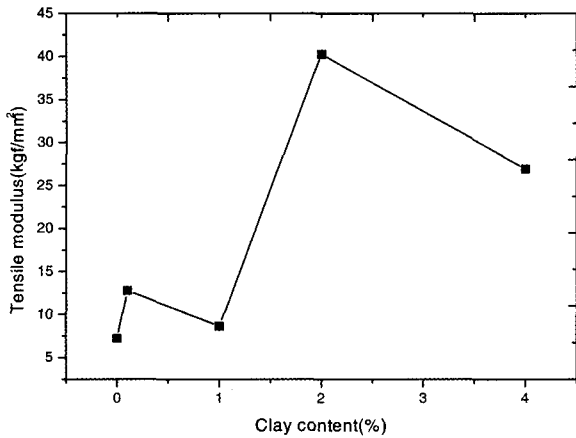
Fig. 5에 제조된 키토산/clay 나노복합재료 필름의 clay의 함유량에 따른 기계적 물성을 정리하였다. Fig. 5-(a)에서 보듯이 키토산/clay 나노복합재료에서 clay의 함유량이 0에서 1%까지 증가할 때 인장강도의 값이 증가하다가, 그 이상의 clay 함유에서 급격히 감소함을 보인다. clay의 비율이 0%에서 1%로 증가한 나노복합재료의 증가한 인장강도의 값은, 키토산의 NH_3^+ 와 clay의 OH^- 사이의 inter-molecular 수소결합의 형성이 원인이다. 키토산의 아미노 그룹(NH_2)은 acetic acid로

Table 1. Thermal Properties of Chitosan/clay Nanocomposites

	clay0%	clay0.1%	clay1%	clay2%	clay4%
First weight loss (%)	13.22	12.37	16.25	10.94	13.64
Second weight loss (%)	43.02	40.99	40.61	24.22	20.60



(a) Tensile strength



(b) Tensile modulus

Fig. 5. Effect of clay content on mechanical property.

부터 양자를 얻어 NH₃⁺로 된다. 거기서 clay 분자의 결정 구조는 겔화를 방해한다. 그 결과 OH 그룹에서 키토산의 NH₃⁺와 수소결합을 형성하기 위해 즉시 노출된다. Hydroxyl 그룹의 수는 필름 형성 용액에서 clay의 비율이 증가할수록 증가한다. 이 두 개의 주된 필름 형성 성분이 가장 크게 영향을 미친다. 키토산에 clay의 1% 이상의 함유에서 나노복합재료 필름의 인장 강도는 급격하게 감소하였다. 증가한 clay의 함유에서 인장 강도의 감소는 두 주된 성분사이의 상 분리의 결과로서 inter-molecular 수소결합보다는 intra-molecular의 형성 때문에 일어나는 것으로 추측된다[7].

또한 Fig. 5-(b)에서는 키토산/clay 나노복합재료 필름의 인장 모듈러스가 clay의 함유가 증가할수록 증가함을 보이고 있다. 이러한 결과로 고분자 물질의 인장 모듈러스는 나노복합 재료가 층상 실리케이트를 형성할 때 현저히 증가됨을 보여준다. 나노복합체의 인장

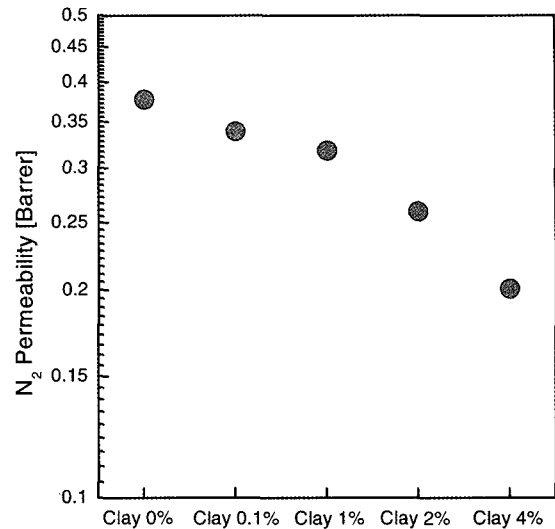


Fig. 6. Gas permeability of various chitosan/clay nanocomposites.

모듈러스가 급격하게 증가하는 주된 이유는 hydrogen 결합의 형성을 통해서 일어나는 고분자와 실리케이트 층 사이의 강한 상호작용 때문이다. 나노복합재료의 경우 모듈러스의 증가 정도는 분산된 clay 입자의 평균 길이(average length)와 방향비(aspect ratio)에 직접적으로 의존한다[21].

3.5. 기체투과특성

Clay는 고분자 기질을 통하는 기체 분자의 진행을 저하하는 미로(maze)나 ‘구불구불한 통로(tortuous path)’를 만듦으로써 gas barrier 특성이 증가한다고 알려져 있다[2,3,21]. 나노복합재료의 gas barrier 특성은 우선 두 가지 요소에 의존한다. 하나는 분산된 실리케이트 입자들의 면적이고, 다른 하나는 고분자 기질에 실리케이트 층의 분산 정도이다. 기질에 층상 실리케이트의 분산정도가 같을 때, barrier 특성은 aspect ratio를 의미하는 분산된 층상실리케이트 입자들의 면적에 전적으로 좌우된다. Gvsev은 barrier 특성에 영향을 미치는 다른 인자도 고려하였다. 실리케이트 층의 존재에서 고분자 기질 변형의 분자수준 때문에 지역적 투과도가 변한다. 이 인자는 실리케이트 층을 가진 고분자 기질의 분자수준 상호작용에 직접적인 관련이 있다[3,22]. Polymer/clay 나노복합재료 필름의 기체투과도의 경우 layered silicates로 인하여 투과경로가 길어지고 완전 박리가 일어난 경우에는 투과 경로가 더욱 더 길어짐으로서 투과도가 현저히 낮아지게 된다[23].

본 연구에서 제조된 키토산/clay 나노복합재료 필름의 기체투과특성은 Fig. 6에 나타내었다. 키토산/clay 나노복합재료 필름의 질소 투과특성은 clay의 함유량이 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 이는 키토산이 층상 실리케이트 내에 삽입하여 제조된 나노복합재료 필름에서 clay의 함유량이 증가할수록 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 코팅분야 등의 응용이 기대된다.

4. 결 론

Na⁺-montmorillonite에 키토산을 삽입하여 키토산/clay 나노복합재료를 제조하였고, clay와 키토산을 분산하고 용해하기 위해서 희석된 acetic acid을 사용하였다. 제조된 키토산/clay 나노복합재료의 고분자 삽입에 의한 clay의 삽입 정도 및 박리 정도를 알아보기 위해 X-Ray 회절패턴을 조사하였고, clay의 첨가량에 따른 나노 복합재료의 내열성과 기계적 물성은 TGA와 UTM을 통해 관찰하였다. X-ray 회절패턴에서 더 낮은 각에서 MMT의 basal reflection의 이동에 의해 삽입된 나노 구조의 형성을 증명할 수 있었다. 또한 TGA thermogram를 이용하여 clay의 함유량이 높을수록 나노복합재료의 열분해가 일어나는 범위의 질량감소가 줄어드는 것을 확인하므로써 내열성을 관찰하였다. 기계적 물성 성질에서는 키토산/clay 나노복합재료에서 clay의 함유량이 0에서 1%까지 증가할 때 키토산의 NH₃⁺와 clay의 OH⁻ 사이의 inter-molecular 수소결합의 형성으로 인장강도의 값이 증가하다가, 그 이상의 clay 함유에서는 intra-molecular 수소결합의 형성이 더 커지면서 인장강도가 급격히 감소함을 보인다. 또한 수소결합의 형성을 통해서 일어나는 고분자와 실리케이트 층 사이의 강한 상호작용으로 인장 모듈러스의 급격한 증가를 확인하였다. 기체투과특성에서 키토산이 층상 실리케이트 내에 삽입하여 제조된 나노복합재료에서 clay의 함유량이 증가할수록 질소 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 기체 투과도를 감소시키는 것도 확인하였다. 이러한 결과로 기체 투과성 및 수분 투과성

을 억제하게 되어 음료용기의 산소 투과억제용, 식품포장용지 및 필름, 고분자 코팅분야 등의 응용이 기대된다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었습니다. 본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업[RTI04-01-03] 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. F. Wang, L. Shen, Y. J. Tong, L. Chen, I. Y. Phang, P. Q. Lim, and T. X. Liu, "Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization", *Polymer Degradation and Stability* (2005).
2. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, "New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology", *Polymer.*, **44**, 857 (2003).
3. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, Y. Fujimoto, A. Ogami, and K. Ueda, "New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties", *Polymer.*, **44**, 6633 (2003).
4. C. M. Koo, M. J. Kim, M. H. Choi, S. O. Kim, and I. J. Chung, "The effect of molecular weight of PP-g-MA/Layered silicate the nanocomposites", *Hwahak Konghak.*, **39**, 635 (2001).
5. C. M. Koo, M. J. Kim, M. H. Choi, S. O. Kim, and I. J. Chung, "Study on the preparation and the properties of PP-g-MA/Layered silicate nanocomposites", *Hwahak Konghak*, **38**, 691 (2001).
6. M. W. Cho and Y. W. Chang, "Synthesis and physical properties of polyurethane/clay nanocomposites", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 517 (2000).
7. Y. X. Xu, K. M. Kim, M. A. Hanna, and D. Nag, "Citosan-starch composite film: preparation and characterization", *Industrial Crops and Products*,

- 21, 185 (2005)
8. P. C. Lebaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *Applied Clay Science*, **15**, 11 (1999).
 9. H. S. Goo, I. H. Kim, D. S. Joo, J. S. Park, J. H. Kim, and S. Y. Nam, "Preparation and properties of Ionomer-Clay Hybrid Gas barrier Membranes", *Membrane Journal.*, **14**, 320 (2004).
 10. T. W. Son and G. S. Lee, "Chitosan-electrolyte complex", *Polymer science and Technology*, **15**, 335 (2004).
 11. X. Qu, A. Wirsén and A.-C. Albertsson, "Effect of lactic/glycolic acid side chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives", *Polymer.*, **41**, 4841 (2000).
 12. F. Asira, *Adv Chitin Sci.*, **46**, 1 (2000).
 13. M. Darder, M. Colilla, and E. Ruiz-Hitzky, "Bio-polymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite", *Chem Mater.*, **15**, 3774 (2003).
 14. C. Breen, "The characterization and use of polycation-exchanged bentonites", *Applied Clay Science*, **15**, 187 (1999).
 15. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, "Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites", *J. Polym. Sci., Par A: Polym. Cem.*, **33**, 1047 (1994).
 16. H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray diffraction procedures", 2nd ed., pp. 966, John Wiley and Sons, NewYork, NY (1974).
 17. P. H. Nadeau, J. M. Tait, W. J. McHardy, and M. J. Wilson, "Interstratified X-ray diffraction characteristics of physical mixtures of elementary clay particles", *Clay Minerals*, **19**, 67 (1984).
 18. S. F. Wang, Y. Hu, L. Song, Z. Z. Wang, Z. Y. Cheng, and W. C. Fan, "Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, **77**, 423 (2002).
 19. J. W. Gilman, "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites", *Applied Clay Science*, **15**, 31 (1999).
 20. R. A. Vaia, G. Price, P. N. Ruth, H. Y. Nguyen, and J. Lichtenhan, "Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials", *Applied Clay Science*, **15**, 67 (1999).
 21. S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
 22. A. A. Gusev, H. R. Lusti, "Rational Design of Nanocomposites for Barrier Applications", *Advanced Materials*, **13**, 1641 (2001).
 23. B. Y., Yeom, B. R. Min, Y. J. Kim, and S. Y. Nam, "Preparation and properties of SEBS (Styrene Ethylene Butadiene Styrene Copolymer)-Clay Hybrid Gas Barrier Membranes", *Membrane Journal*, **15**, 62 (2005).