

라이오셀 및 라이오셀 블렌드 나노복합체 필름의 특성 연구 : 모폴로지 및 기계적 성질

장서원 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2007년 2월 28일 접수, 2007년 4월 6일 채택)

Characterizations of Lyocell and Its Blended Nanocomposite Film: Morphology and Mechanical Property

Seo-Won Jang and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

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

(Received February 28, 2007; accepted April 6, 2007)

초록 : 폴리(비닐 알코올) (poly(vinyl alcohol), PVA)을 충전제로 사용하여 용액 블렌딩 방법을 통해 라이오셀(Lyocell) 블렌드 필름을 만들고 각각의 기계적 성질과 모폴로지를 비교했다. 각 블렌드 필름의 물성들은 첨가된 PVA 양에 따라 다양하게 변화했다. 특히 라이오셀 중에서 30 wt%의 PVA를 포함하는 블렌드 (PVA/Lyocell (w/w=30/70)) 필름의 최대 인장 강도가 가장 높은 값을 나타냈으며 40 wt%가 되면 오히려 감소했다. 초기 탄성률 값에서도 비슷한 결과를 보였는데, 역시 30 wt%의 PVA가 포함된 필름이 가장 높은 초기 탄성률을 보였다. 유기화 점토인 도데실트리페닐포스포늄-마이카(C₁₂PPh-Mica)를 이용하여 PVA가 30 wt% 포함된 블렌드된 라이오셀 나노복합체 필름을 용액 Intercalation 법을 이용하여 제조한 후에 각 나노복합체 필름의 기계적 성질을 유기화 점토의 양에 따라 조사하였다. 순수한 라이오셀의 경우에는 기계적 성질이 5 wt% 점토를 첨가했을 때 가장 높은 값을 가졌으며, 소량의 점토만으로도 순수한 라이오셀보다 높은 기계적 성질을 나타내었다. 그러나 PVA를 포함한 라이오셀 블렌드(PVA/Lyocell(w/w=30/70))의 나노복합체 필름의 경우에는 유기화 점토의 첨가된 양이 1에서 5 wt%까지 증가해도 기계적 물성은 오히려 일정하게 감소하였다.

Abstract : The mechanical properties and morphologies of lyocell and its blend are compared. Poly(vinyl alcohol) (PVA) was used as a filler in blends with lyocell produced through solution blending. The variations of their properties with polymer matrix filler content are discussed. The ultimate tensile strength of the PVA/lyocell blend is highest for a blend lyocell content of 30 wt%, and decreases as the lyocell content is increased up to 40 wt%. The variations in the initial moduli of the blends with filler content are similar. Lyocell and its blended hybrid films were prepared by the solution intercalation method, using dodecyltriphenylphosphonium-mica (C₁₂PPh-Mica) as the organoclay. The variations of the mechanical tensile properties of the hybrids with the organoclay content were examined. These properties were found to be optimal for an organoclay content of up to 5 wt%. However, the mechanical tensile properties of the PVA/Lyocell (w/w=30/70) blended hybrid films were found to decrease linearly with increases in organoclay content from 1 to 5 wt%.

Keywords : lyocell, blend, organoclay, nanocomposite, film.

서 론

일반적으로 석유계 고분자로부터 만들어진 기존의 플라스틱은 많은 소비량으로 인해 매우 심각한 환경적인 문제들을 가지고 있기 때문에 최근에는 생분해성을 가진 친환경적 고분자의 개발에 많은 관

심을 기울이고 있다.¹⁻⁴

용매로부터 방사된 셀룰로오스 섬유인 라이오셀(Lyocell)은 1980년대 초에 공해 문제를 가진 비스코스 공정의 대체물질로 개발되었다.^{5,6} 라이오셀은 합성된 친환경 섬유인데, 이는 순수 펄프인 셀룰로오스를 용매 아민-메틸모르폴린-아민-옥사이드 1수화물(N-methyl morpholine-N-oxide monohydrate; NMMO)에 녹여 추출하는 무공해 방식으로 제조되었다. 이 방법은 제조공정에서 95% 이상의 용매가 회수 가능하여, 매우 친환경적이다. 용매 NMMO 그

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

자체가 독성이 없어 환경에 나쁜 영향을 미치지 않는다.⁷⁻¹¹

복합재료는 우수한 기계적-열적 성질을 가지며, 우주 항공 분야에서부터 스포츠 용품에 이르기까지 다양하게 사용된다. 복합재료는 여러 물성을 증가시키기 위해 화학반응을 하는데 그 중에 한가지로 고분자 사슬이 가지는 수산화(-OH)기와 카복실산(-COOH)기 사이에 가교, 수소결합 그리고 에스테르 교환반응을 이용한다. 예를 들어, PVA는 고분자 사슬과 충전제 사이에 수소결합을 만들어 더 단단히 결합하게 하여 결국 순수한 고분자보다 더 나은 물성을 가지게 된다고 알려져 있다.¹²⁻¹⁶

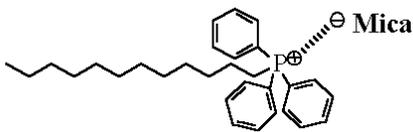
나노입자 크기의 층상 구조를 가지는 유기화 점토(organoclay)를 이용한 고분자의 나노복합체는 그 동안 널리 연구되어 왔다.¹⁷⁻²⁰ 나노 크기의 점토를 매트릭스 고분자에 고루 분산시킨 복합재료는 기존 고분자 재료보다 여러 가지 물성이 월등히 높은 장점을 가지고 있는데, 단지 소량(<10 wt%)을 첨가하여 그 복합재료의 강도와 탄성률을 증가시킨다.²¹⁻²⁶

본 연구의 목적은 라이오셀 매트릭스 내에 고분자 충전제 함량에 따른 기계적 물성과 모폴로지의 변화를 조사하는데 있다. 충전제로는 PVA를 사용하였다. 또한 본 연구에서는 라이오셀에 유기화 점토를 첨가하여 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하고, 유기화 점토의 함량에 따른 블렌드된 나노복합체 필름의 물성에 대해서도 조사하였다.

실 험

시약. 본 실험에 사용된 라이오셀과 NMMO는 (주)코오롱으로부터 공급받았다. PVA는 평균분자량=74800, 중합도 99.3~99.7%인 DuPont사 제품을 사용하였고, 일반 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

유기화 점토의 합성(C₁₂PPh-Mica). 합성된 유기화 점토(C₁₂PPh-Mica)는 나트륨 염 마이카(Na⁺-Mica)와 염소화 도데실트리페닐포스프늄(C₁₂PPh-Cl⁻)의 이온교환 반응을 이용해서 본 연구실에서 직접 합성하였다.²⁷ C₁₂PPh-Mica의 화학적 구조는 다음과 같다.



라이오셀 블렌드 필름 합성. 잘 알려진 대로 라이오셀은 일반적인 극성 용매에 잘 녹지 않고, 또한 높은 온도에서 열분해가 일어난다. 그러므로 라이오셀 필름을 제조하기 위해 반드시 NMMO에서 녹여야 한다.^{7,11} 또한 NMMO는 충전제로 사용한 PVA까지 잘 녹일 수 있었다. 다양한 PVA 함량에 따른 라이오셀 블렌드 필름의 합성 과정이 모두 비슷하므로 30 wt%의 PVA가 첨가된 라이오셀 블렌드 필름을 예로 든다면 다음과 같다. NMMO(72 g)내의 고분자의 농도는 4 wt%(3 g=라이오셀 2.1 g+PVA 0.9 g)로 고정시켰다. 질소 기류 하에 고분자 용액을 115 °C에서 2시간 동안 세계 저어 섞고, 이 블렌드 용액을 유리판에 골고루 붓는다. 이 유리판을 물 속에 1~2시간 동안 넣어 용매를 제거한다. 생성된 필름

은 30 °C 진공 오븐에서 24시간 건조하였다. 생성된 필름의 두께는 대개 약 10~15 μm 정도였다.

C₁₂PPh-Mica/라이오셀 나노복합체 필름 합성. 모든 시료는 용액 Intercalation법을 이용하여 제조되었다. 나노복합체 필름의 합성이 매우 비슷하기 때문에 유기화 점토가 3 wt% 사용되었을 때를 예로 든다면 합성방법은 다음과 같다. 질소 분위기 속에서 29.1 g의 라이오셀과 C₁₂PPh-Mica 0.9 g을 115 °C에서 2시간 동안 세계 저어 섞는다. 이 혼합물을 유리판에 골고루 부은 후, 물속에 부어 약 1~2시간 동안 용매인 NMMO를 제거시킨다. 용매를 제거한 후 30 °C 진공 오븐에서 24시간 건조시켰다. 제조된 필름의 두께는 대개 약 10~15 μm 정도였다.

특성 조사. 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 블렌드 필름의 경우 2θ=2-32°, 나노복합체 필름의 경우 2θ=2-12° 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. 인장 강도의 정확한 값을 얻기 위해 각 시료 당 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, Histachi)을 사용하여 관찰하였다. 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 사진을 얻기 위해 라이오셀 나노복합체를 에폭시로 경화시킨 후, 유리 칼이 장착된 마이크로톰(Microtom)을 이용해 시료를 제조하였다. 시료의 두께는 3 nm 정도였으며, 사용된 TEM 모델은 EM 912 OMEGA(CARL ZEISS)이었다.

결과 및 토론

블렌드 필름의 분산도. Figure 1에 2θ=2-32°에서의 PVA,

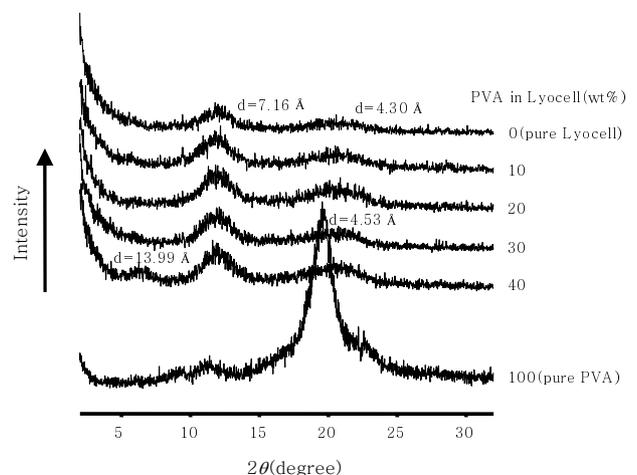


Figure 1. XRD patterns of PVA/lyocell blend films.

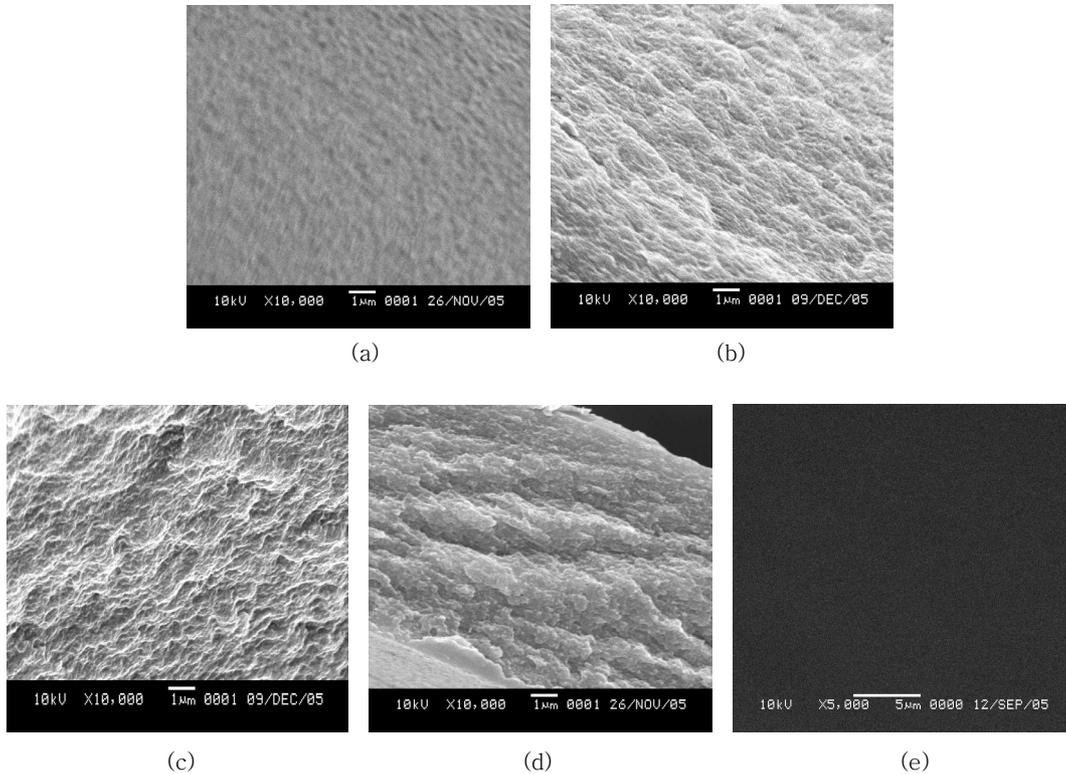


Figure 2. SEM photographs of (a) 0 wt%(pure Lyocell), (b) 20 wt%, (c) 30 wt%, (d) 40 wt%, and (e) 100 wt% PVA (pure PVA) in lyocell blend films.

라이오셀, 그리고 PVA/라이오셀 블렌드된 필름들의 X-선 회절도 (XRD)를 나타내었다. 순수한 PVA의 특성 피크는 $2\theta=19.59^\circ$ ($d=4.53 \text{ \AA}$)에서 나타났다. 라이오셀의 경우, $2\theta=12.35^\circ$ ($d=7.16 \text{ \AA}$)에서 매우 작은 특성 피크 값이 관찰되었다. 또한 Figure 1에서는 순수한 라이오셀과 PVA 그리고 다양한 PVA 양에 따른 라이오셀 블렌드들의 XRD 결과를 보여주고 있다. PVA 함량이 10~40 wt% 까지 포함된 블렌드 필름은 $2\theta=12.35^\circ$ ($d=7.16 \text{ \AA}$)에서 매우 작은 피크를 볼 수 있었고, 이는 라이오셀 피크의 값과 같았다. PVA의 양이 40 wt%로 증가할수록 $d=7.16 \text{ \AA}$ 의 피크 세기는 점점 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 결과는 같은 위치에서 PVA와 라이오셀의 특성 피크가 겹쳐져 나타나는 것으로 생각된다. 또한 PVA가 40 wt%의 경우에는 $2\theta=6.31^\circ$ ($d=13.99 \text{ \AA}$)에서 작은 피크가 새로 생겼다. 이는 PVA가 라이오셀 매트릭스 내에 균일하게 분산되지 않았음을 의미한다. 또한 많은 PVA 함량보다 낮은 PVA 함량을 가질 때 분산 정도가 더 나음을 확인할 수 있었다. 이런 점토의 뭉침 현상은 나중에 설명할 기계적인 성질에 부정적인 영향을 미치게 된다.

블렌드 필름의 모폴로지. 라이오셀 매트릭스 내에 PVA의 분산은 전자현미경을 통해 알 수 있었다. 전자현미경과 XRD는 서로의 결과를 상호 보완할 수 있는 장점이 있다.²⁸⁻³⁰ PVA를 포함하는 라이오셀 블렌드 필름의 파단면을 SEM을 이용하여 확인하였고, 이 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2의 (a)와 (e)에 각각 순수한 라이오셀과 PVA의 전자현미경 결과를 보였다. PVA를 0~30 wt%(Figure 2(c))까지 섞었을 경우 라이오셀의 표면에 연속

적으로 잘 분산되었다. 그러나 PVA 함량이 40 wt% 이상이 되면 표면에 변형이 생겨남을 확인할 수 있었다(Figure 2(d)). 이것은 고분자 입자들의 뭉침의 결과이며, 이 결과로부터 한 성분이 일정한 임계 농도 이상이 되면 두 물질간에 상용성이나 분산성이 부족함을 알 수 있었는데 이는 앞서 Figure 1에서 관찰된 XRD 결과와 일치하였다.

블렌드 필름의 기계적 성질. Table 1에 다양한 충전재를 이용한 라이오셀 블렌드 필름의 인장 시험 결과를 나타내었다. 예를 들어, Table 1에서 볼 수 있듯이 최종 인장 강도(ultimate tensile strength)는 PVA 함량이 30 wt%일 때, 순수한 라이오셀(42 MPa)에 비해 약 70%(74 MPa) 증가하였다. 하지만 PVA 함량이 40 wt%가 되면 최종 인장 강도는 49 MPa로 오히려 급격하게 감소하였다. 이러한 최대 인장 강도의 감소는 임계 농도 이상의 PVA 함량으로 충전재 입자들의 뭉침에 기인한 것으로 보이며, 이 결과는 이미 Figures 1과 2에서 확인한 바 있다. 이런 결과는 이미 여러 연구자에 의해 보고되었다.³¹⁻³⁴

초기 인장 탄성률(initial tensile modulus)에서도 비슷한 경향을 관찰할 수 있었다. PVA/라이오셀 블렌드 필름에서 초기 탄성률은 PVA의 어느 일정한 함량까지는 증가하였다가 그 이상의 함량이 되면 감소했다. 즉 PVA 함량이 0에서 30 wt%까지 증가함에 따라 초기 탄성률은 4.18에서 5.50 GPa로 증가하였으나 40 wt%가 되면 3.92 GPa로 오히려 급격히 감소하였다. 이 결과 역시 인장 강도에서 보았듯이 임계 농도 이상의 점토가 뭉치는 현상으로 설명할 수 있다. PVA 함량에 따른 라이오셀 필름의 기계적 성질의 변화를

Table 1. Tensile Properties of PVA/ Lyocell Blended Films

Blend ^a (wt%)	Ult. Str. (MPa)	Ini. Mod. (GPa)	E. B. ^b (%)
0(pure Lyocell)	42	4.18	5
10	60	4.76	5
20	62	4.79	6
30	74	5.50	7
40	49	3.92	9

^aPVA content in lyocell blend films. ^bElongation percent at break.

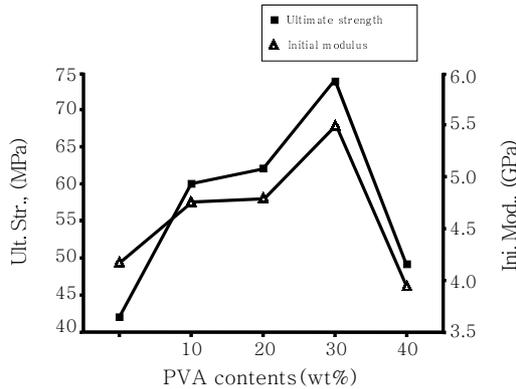


Figure 3. Effects of PVA contents on the tensile mechanical properties of blend films.

Figure 3에 보였다.

인장 신도(elongation at break, EB)는 PVA 함량이 증가함에 따라 꾸준히 증가하였다. PVA 함량이 40 wt%의 경우 인장 신도는 9%로 순수한 라이오셀(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.

나노복합체 내의 유기화 점토의 분산도 Figure 4에 C₁₂PPh-Mica/라이오셀 나노복합체 필름의 XRD 결과를 나타내었다. 순수한 점토인 Na⁺-Mica는 $2\theta=9.23^\circ$ ($d=9.57 \text{ \AA}$)에서 특성 피크 값을 보이지만 합성된 유기화 처리한 C₁₂PPh-Mica는 $2\theta=3.15^\circ$ ($d=28.01 \text{ \AA}$)에서 강한 특성 피크 값을 보여준다. 이는 나트륨 염 마이카(Na⁺-Mica)와 염소화 도데실트리페닐포스포늄(C₁₂PPh-Cl⁻)의 이온 교환반응으로 순수한 Mica 층의 층간(interlayer) 거리를 상당히 벌려주어 나노복합체의 특성 피크를 낮은 각도로 이동시킨 것으로 여겨진다. 층간 거리의 증가는 점토의 해리반응을 쉽게 해주며, 더 나은 점토 분산을 가지는 혼성물(hybrid)을 만들 수 있게 해준다.^{35,36}

유기화 점토의 양이 1 wt% 포함된 라이오셀 필름의 경우 $2\theta=5.91^\circ$ ($d=14.94 \text{ \AA}$)에서 약한 피크만이 나타났다. 점토의 함량이 1에서 3 wt%까지는 별 변화가 없었지만 유기화 점토의 양이 3에서 7 wt%까지 증가하면 XRD 피크의 세기는 상당히 증가하였다. 이는 점토가 적은 양을 가질수록 더 분산이 효과적으로 일어남을 알 수 있었고, 점토의 함량이 많으면 라이오셀 매트릭스 내에서 더 쉽게 뭉쳐짐을 예상할 수 있었다. 그러나 점토의 존재는 피크의 위

치에는 영향을 주지 않았는데, 이는 라이오셀 내에서 유기화 점토의 층간 구조의 완벽한 박리가 일어나지 않았음을 알 수 있었다.³⁰ 라이오셀 나노복합체에서 $2\theta=3.15^\circ$ 피크가 사라졌는데, 이는 팽윤된 유기화 점토 사이에 고분자 사슬이 삽입되어 피크가 $2\theta=2^\circ$ 이하에서 나타나기 때문이다.

PVA/라이오셀 블렌드를 이용한 나노복합체 필름에서는 유기화 점토가 0에서 5 wt%로 증가할수록 $2\theta=5.73^\circ$ ($d=15.40 \text{ \AA}$)에서 나타나는 피크의 크기와 세기는 점점 더 커졌다. 이 결과는 앞에서 설명된 순수한 라이오셀과 마찬가지로 점토의 뭉침에 기인한다. 순수한 PVA는 $2\theta=19.59^\circ$ ($d=4.53 \text{ \AA}$)에서 강한 결정 피크를 보여 주었다.

나노복합체 필름의 모폴로지. 비록 XRD가 나노복합체의 층간 거리인 d 값을 측정하는 가장 쉬운 방법으로 널리 이용되긴 하지만, 전자현미경(SEM이나 TEM)을 사용하면 삽입, 박리 혹은 점토 층들의 뭉친 정도를 직접 알 수 있다. 뭉친 점토의 모폴로지를 SEM을 이용하여 알 수 있는데, 이는 라이오셀과 점토의 분산 정도에서 차이가 나기 때문에 크기가 큰 점토의 뭉침은 SEM을 이용해 쉽게 찾을 수 있다.

다양한 양(0~7 wt%)의 점토를 포함한 라이오셀 나노복합체 필름의 단면을 분석하여 전자현미경(SEM)을 이용한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 3과 5 wt%의 C₁₂PPh-Mica를 포함한 라이오셀 나노복합체 필름(Figure 5(b)와(c))은 균일하고 잘 분산된 상을 나타내었다. 이와 대조적으로, 점토가 7 wt% 포함된 필름의 경

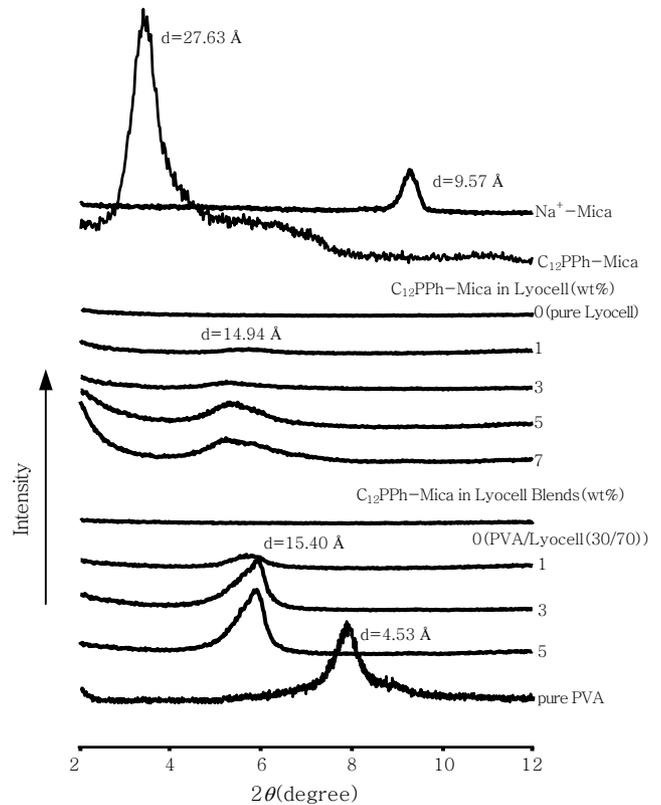


Figure 4. XRD patterns of clay, organoclay, lyocell, and PVA/lyocell(w/w=30/70) blended hybrid films with various organoclay contents.

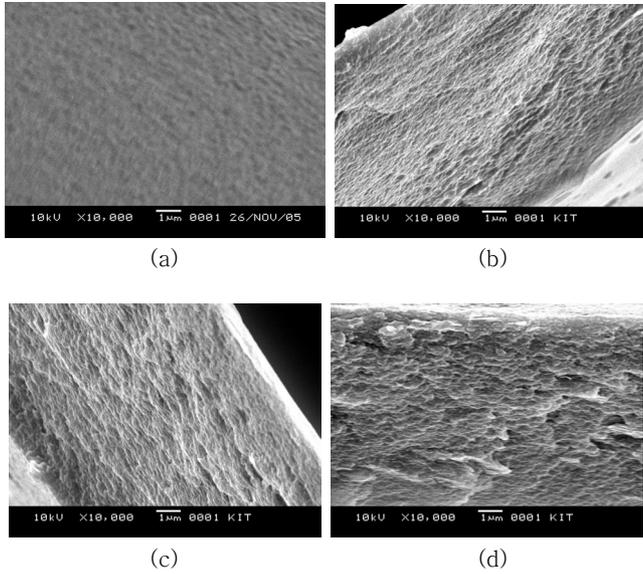


Figure 5. SEM photographs of (a) 0 wt% (pure lyocell), (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 7 wt% C₁₂PPh-Mica in lyocell hybrid films.

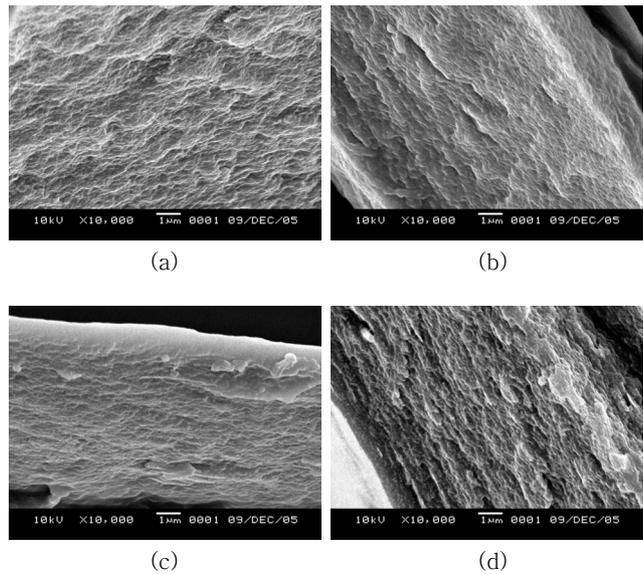


Figure 6. SEM photographs of (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, and (d) 5 wt% C₁₂PPh-Mica in PVA/lyocell (w/w=30/70) blended hybrid films.

우는 빈 구멍들과 뭉쳐진 변형된 부분들이 보였다. 더 많은 유기화 점토를 포함할수록 필름의 단면에 변형된 부분이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 점토 입자들 사이의 뭉침의 결과로 보여진다. 이 결과는 점토와 매트릭스 고분자 사이의 계면 상호 작용의 부족함을 나타내며, 따라서 계면상에 많은 결점들과 뭉침이 발생하였다. 이러한 결과는 다른 혼성 고분자 연구에서도 비슷한 경향이 관찰되었다.^{35,37,38} Figure 6에서 보여주는 PVA/lyocell 블렌드된 나노복합체 필름에서는 (Figure 6(b-d))은 유기화 점토의 양에 무관하게 전체적으로 분절된 표면이 고르지 못하였고 뭉친 점토가 관찰

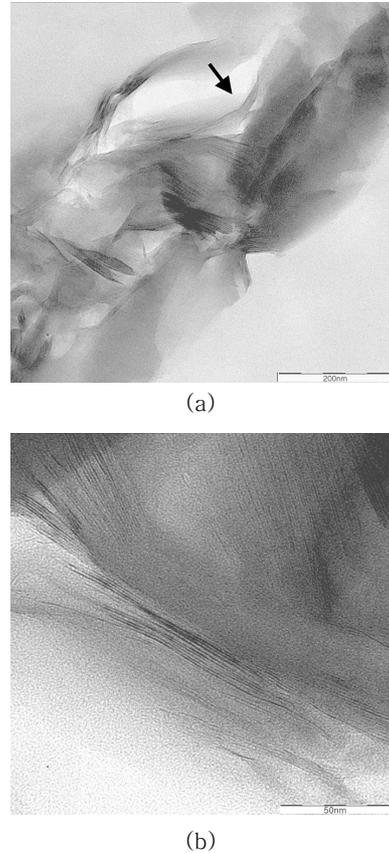
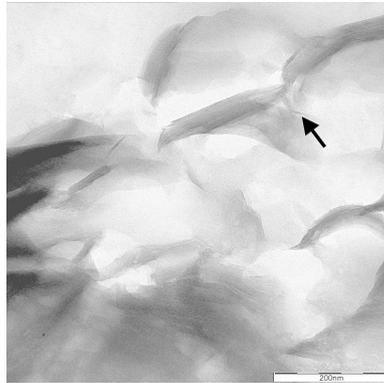


Figure 7. TEM micrographs of 5 wt% C₁₂PPh-Mica in lyocell hybrid films increasing the magnification levels from (a) to (b).

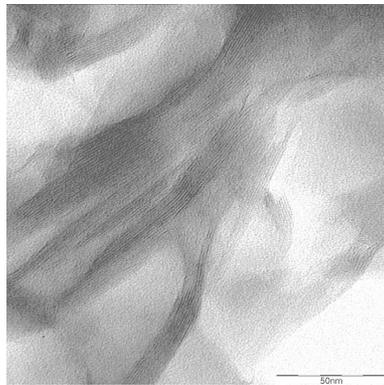
되어 순수한 라이오셀(Figure 5)보다도 분산이 잘되지 않음을 확인하였다. 특히 Figure 6(d)에서 보여지듯이, 점토가 5 wt% 첨가 되었을 때 관찰되는 뭉쳐진 큰 입자는 앞으로 서술할 기계적 성질을 낮추는 결정적인 요인으로 작용한다.

보다 확실한 분산을 확인하기 위해 시료를 TEM으로 관찰하였다. TEM은 내부 구조의 직접적 관찰을 통해 시료를 정량적으로 관찰하는데 도움을 준다. Figure 7에서 5 wt% C₁₂PPh-Mica를 분산시킨 라이오셀 나노복합체 필름의 TEM 사진을 보였다. 사진에서 약 1 nm의 두께를 가지는 검게 보이는 선이 점토이다. Figure 7(a)의 일정한 점토 부분을 높은 배율로 확대하여 Figure 7(b)에 보였다. 대부분은 잘 분산되었으나 일부는 10 nm 크기 이상으로 뭉쳐진 형태를 보이고 있다. PVA/라이오셀 블렌드 나노복합체 필름에서는 (Figure 8(a-b))은 Figure 7과 마찬가지로 일부는 고루 분산되었으나 일부는 뭉쳐진 점토의 형태를 확인할 수 있었다. 그러나 전체적으로는 PVA/라이오셀 블렌드보다는 순수한 라이오셀에 분산된 점토의 분산 상태가 월등 양호하였다. 이 결과는 이중계(binary system)보다는 삼중계(ternary system)의 분산이 더 어렵고 복잡함을 보여주고 있다.

나노복합체 필름의 기계적 성질. Table 2에 순수한 라이오셀 필름과 나노복합체 필름의 인장 강도 시험 결과를 나타내었다. 라이오셀 나노복합체 필름의 최대 인장 강도와 초기 탄성률은 어느 일정한 함량의 점토의 양까지 증가하다가 그 함량 이상이 되면 감



(a)



(b)

Figure 8. TEM micrographs of 5 wt% C₁₂PPh-Mica in PVA/lyocell(w/w=30/70) blended hybrid films increasing the magnification levels from (a) to (b).

Table 2. Tensile Properties of PVA/Lyocell Blended Nanocomposite Films

PVA (wt%)	Clay (wt%)	Ult. Str. (MPa)	Ini. Mod. (GPa)	E.B. (%)
0 (Pure Lyocell)	0	42	4.18	5
	1	41	5.18	5
	3	42	5.27	4
	5	53	6.09	5
	7	50	4.13	5
30	0	74	5.50	7
	1	71	5.17	7
	3	60	4.88	6
	5	60	4.71	7

소하였다. 예를 들어, 5 wt%의 점토를 포함하는 라이오셀 나노복합체 필름의 최종 인장 강도와 초기 탄성률은 각각 53 MPa와 6.09 GPa이었다. 이렇게 인장 성질이 증가하는 이유는 점토 자체가 가지고 있는 강인함과 큰 값의 aspect ratio를 가진 점토의 일정한 배향성으로 설명할 수 있다. 또한 PVA가 가지고 있는 수산화기가 lyocell과 충전 고분자 사이에 수소결합을 형성하고 이 수소결합이 계면 접착력을 증가시켜 주기 때문인 것으로 여겨진다. 이러한 사실은 기계적 성질에 뛰어난 보강 효과를 주게 됨을 보여주었다.

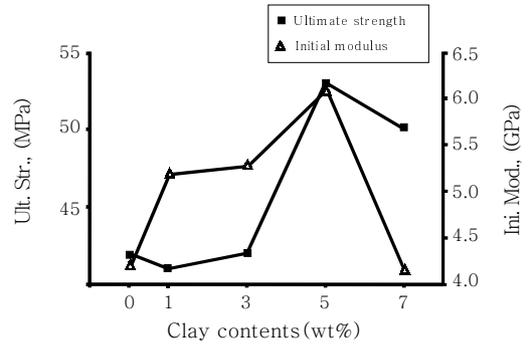


Figure 9. Effects of organoclay contents on the mechanical tensile properties of lyocell hybrid films.

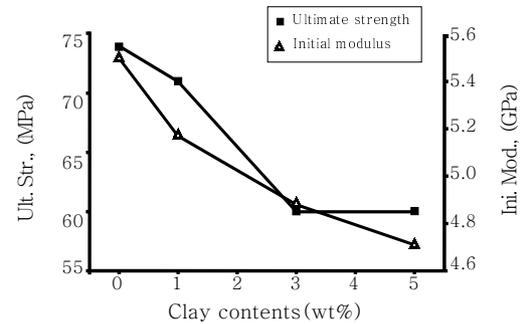


Figure 10. Effects of organoclay contents on the mechanical tensile properties of PVA/lyocell(w/w=30/70) blended hybrid films.

그러나 점토의 함량이 5에서 7 wt%로 증가하게 되면, 인장 강도와 탄성률 모두 감소하였다. 이 결과는 이미 XRD와 포홀로지를 이용하여 설명한 바 있듯이 점토의 뭉침으로 기인된다. 점토의 함량에 따른 C₁₂PPh-Mica/라이오셀의 기계적 성질의 변화를 Figure 9에 보였다.

그러나 앞의 경우와는 달리, 라이오셀에 PVA가 30 wt% 블렌드된 필름의 나노복합재료의 경우에는, 분산된 유기화 점토가 증가함에 따라 인장 강도와 초기 탄성률 모두 서서히 감소하였다. 이미 Figures 4와 6, 그리고 8에서 설명한대로 고무 분산되지 못하고 뭉쳐진 점토에 의한 결과에 기인한다. 유기화 점토의 함량에 따른 블렌드의 나노복합재료의 기계적 성질의 변화를 Figure 10에 보였다.

결론

본 연구에서, 라이오셀과 PVA를 블렌드하여 필름을 제조하였다. 얻어진 블렌드 필름은 순수한 라이오셀 필름에 비해 기계적 성질이 최고 30~75% 증가하였다. 이 결과는 PVA가 가지고 있는 -OH가 라이오셀의 주사슬과 수소결합같은 이차결합을 이루어 결합력을 증가시켜주고 계면 결합력을 보강시켜 주기 때문인 것으로 설명된다. 그러나 라이오셀 매트릭스 내에 PVA의 함량이 30 wt%까지는 분산이 잘 되었으나 그 이상(40 wt%)이 되면 오히려 기계적 물성의 저하를 가져왔다.

순수 라이오셀과 라이오셀 블렌드(PVA/라이오셀, w/w=

30/70)에 유기화 점토인 도데실트리페닐포스포늄-마이카(C₁₂PPh-Mica)를 첨가한 나노복합체 필름을 각각 제조하였다. 용액 Intercalation 방법으로 합성된 나노복합체 필름의 모폴로지 및 기계적 성질을 각각 조사하였다. 순수한 라이오셀 나노복합체 필름의 최대 인장 강도와 초기 탄성률은 5 wt%의 점토에서 최대값을 보이다가 유기화 점토의 함량이 7 wt%로 증가하면 인장 물성은 오히려 감소하였다. 그러나 PVA/라이오셀 블렌드의 나노복합체 필름의 경우에는 유기화 점토의 함량에 무관하게 기계적 성질이 모두 감소하였다. 이 결과로부터 합성된 유기화 점토가 순수한 라이오셀에서는 어느 일정 농도까지는 분산이 잘 되었지만 PVA로 블렌드된 라이오셀에서는 전혀 분산이 되지 않았음을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문임.

참 고 문 헌

1. Y. Ikeda and H. Tsuji, *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 117 (2000).
2. M. Okada, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 87 (2002).
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. N. E. Franks and J. K. Varga, US Patent 4,145,532 (1979).
6. N. E. Franks and J. K. Varga, US Patent 4,196,282 (1979).
7. W. M. Patrick, *Regenerated Cellulose Fibers*, Calvin Woodings, Editor, CRC Press, Cambridge UK., Chap. 4 (2001).
8. B. C. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **8**, 573 (1997).
9. H. Chanzy, S. Peguy, S. Chaunis, and P. Monzie, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **18**, 1137 (1980).
10. R. Thomas, P. Antje, S. Herbert, and K. Paul, *Pro. Polym. Sci.*, **26**, 1763 (2001).
11. C R. Woodings, *Int. J. Biol. Macromol.*, **17**, 305 (1995).
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.*, **90**, 3208. (2003).
17. Z.-M. Liang and J. Yin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1857 (2003).
18. H. Ishida, S. Campbell, and J. Blackwell, *Chem. Mater.*, **12**, 1260 (2000).
19. T. Itagaki, Y. Komori, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3291 (2001).
20. K. Yano, A. Usuki, and A. Okada, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2289 (1997).
21. T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
22. M. A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, and U. W. Suter, *Macromolecules*, **36**, 9851 (2003).
23. R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
24. Z.-M. Liang and J. Yin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1857 (2003).
25. H. Ishida, S. Campbell, and J. Blackwell, *Chem. Mater.*, **12**, 1260 (2000).
26. T. Itagaki, Y. Komori, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3291 (2001).
27. J.-H. Chang, S. J. Kim, Y. L. Joo, and S. Im, *Polymer*, **45**, 919 (2004).
28. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
29. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
30. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329 (2003).
31. M. T. De Meuse and M. Jaffe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 535 (1988).
32. M. T. De Meuse and M. Jaffe, *Polym. Adv. Technol.*, **1**, 81 (1990).
33. J.-H. Chang and B.-W. Jo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 939 (1996).
34. Y. Ke, J. Lu, X. Yi, J. Zhao, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 808 (2000).
35. C. Zilig, R. Mulhaupt, and J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 661 (1999).
36. C. Danumah, M. Bousmina, and S. Kaliaguine, *Macromolecules*, **36**, 8208 (2003).
37. J.-H. Chang, D. K. Park, and K. J. Ihn, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 471 (2001).
38. F. Yang, Y. Qu, and Z. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 355 (1998).