



## 다이알데히드 셀룰로오스 나노크리스탈에 의해 가교된 Alkylated Graphene Oxides/Poly(vinyl alcohol) 복합필름의 배리어 특성

남정민\* · 곽효원\*\*\*\*\*†  · 진형준\*\*\*\*\*† 

\*인하대학교 고분자환경융합공학과, \*\*서울대학교 농림생물자원학부,  
\*\*\*서울대학교 농업생명과학연구원, \*\*\*\*인하대학교 고분자공학과  
(2021년 5월 26일 접수, 2021년 6월 28일 수정, 2021년 6월 28일 채택)

## Improved Barrier Properties of Alkylated Graphene Oxides/Poly(vinyl alcohol) Composite Films Crosslinked with Dialdehyde Cellulose Nanocrystals

Jeongmin Nam\*, Hyo Won Kwak\*\*\*\*\*† , and Hyoung-Joon Jin\*\*\*\*\*† 

\*Program in Environmental and Polymer Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea  
\*\*Department of Agriculture, Forestry and Bioresources, Seoul National University, Seoul 08826, Korea  
\*\*\*Research Institute of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Korea  
\*\*\*\*Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea  
(Received May 26, 2021; Revised June 28, 2021; Accepted June 28, 2021)

**초록:** Poly(vinyl alcohol)(PVA)는 강한 분자간력으로 인해 기체 차단성이 우수하여 기체 차단 필름으로 널리 사용되고 있지만, 분자 내 고유의 친수성기로 인해 수분 차단성이 낮다는 한계가 있다. 본 연구에서는 수분 차단성을 높이기 위해 소수성 첨가제인 alkylated graphene oxide(AGO)와 친환경 가교제인 dialdehyde cellulose nanocrystal(DCNC)를 도입하여 수분 차단성이 보완된 배리어 필름을 제조하였다. 사용된 DCNC는 cellulose nanocrystal의 부분 산화를 통해 제조되었으며, 적외선 분광분석 및 X선 회절분석을 통해 다이알데히드기의 존재가 확인되었다. 열중량분석을 통해 PVA/AGO/DCNC 복합 필름의 열안정성을 측정하고 결과, PVA의 수산기와 DCNC의 알데히드기간의 가교 결합을 통해 생성된 에테르 결합으로 인해 열안정성이 증가하였음을 확인하였다. Poly(ethylene terephthalate) 기체 필름 위에 코팅 후 가교된 복합 배리어 필름의 경우 550 nm에서 87.9%의 광투과도를 나타내었으며, PVA 수용액을 단독 코팅한 배리어 필름에 비해 산소 투과도는 90%, 수분 투과도는 15% 감소하였음을 확인하였다.



**Abstract:** Poly(vinyl alcohol) (PVA) has an excellent gas barrier property but its moisture barrier property is poor due to its own abundant hydroxyl groups. In this study, alkylated graphene oxide (AGO) as a hydrophobic filler and dialdehyde cellulose nanocrystal (DCNC) as a crosslinking agent, were incorporated to improve the moisture barrier property of PVA composite barrier films. DCNC was prepared through partial oxidation of cellulose nanocrystals and the presence of its dialdehyde groups was confirmed through FTIR spectroscopy and XRD analysis. The crosslinking linkage between the hydroxyl group of PVA and the aldehyde group of DCNC was confirmed through FTIR spectroscopy. The increase in thermal stability due to ether bonding was observed with TGA. The dispersion stability of the PVA/AGO/DCNC solution was also checked from the Turbiscan analysis before coating on the poly(ethylene terephthalate) substrate film. The composite barrier film decreased oxygen transmission rate by 90% and water vapor transmission rate by 15% compared to PVA barrier film.

**Keywords:** poly(vinyl alcohol), water barrier, cellulose nanocrystals, crosslinking, graphene oxide.

## 서론

수분과 산소는 물질의 성질을 변형시켜 제품의 품질 저하

를 일으킬 수 있기 때문에, 제품의 성능을 유지하고 수명을 연장시키기 위해서는 수분과 산소 기체의 차단이 필수적이다.<sup>1,2</sup> 배리어 필름은 산소, 이산화탄소 같은 기체나 수분 등에 대해 낮은 투과도를 가지는 필름으로, 식료품은 물론 의약품, 전자제품 포장 등 다양한 분야에서 제품을 외부의 영향 및 손상으로부터 보호하기 위해 사용되어 왔다. 최근 배리어 필름 시장은 수분이나 유해기체 차단은 물론 열이나 자외

†To whom correspondence should be addressed.  
bk0502@snu.ac.kr,  0000-0003-1630-7210  
hjjin@inha.ac.kr,  0000-0002-1763-9455  
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

선 차단 등 고기능성에 대한 요구가 증가하고 있고, 전자 디바이스의 유연화로 인해 유연성과 투명성이 요구되고 있다. 또한 지속 가능한 발전에 대한 관심이 증가하며 세계적인 환경규제가 강화됨에 따라 친환경성도<sup>4</sup> 함께 요구되고 있다. 즉 배리어 필름은 기계적인 물성은 물론 기체 및 수분 차단성, 유연성, 투명성, 경량성, 친환경성이 복합적으로 요구된다. 고분자는 생산성, 가공성, 성형성이 뛰어난 뿐 아니라, 가격이 저렴하고 유연하며 투명한 특성을 가진다. 이러한 특성 때문에 고분자는 다양한 분야에서 배리어 필름의 소재로 널리 사용되고 있다.<sup>5,6</sup>

비다공성 고분자 배리어 필름에서 기체의 투과 메커니즘은 용해-확산 모델(solution-diffusion model)을<sup>7</sup> 따르며, 필름을 투과하는 기체 분자는 다음 과정을 겪는다. 고분자 필름 표면에 대해 기체 분자가 물리적으로 흡착되고, 부착된 기체 분자가 고분자 내부 빈 공간으로 용해된 후, 비결정질 영역의 자유 부피(free volume)를 따라 확산하며 필름 층을 투과 후 탈착한다. 이 때 흡착과 탈착에 비해 확산되는 과정이 더 느리게 진행되기 때문에, 기체 분자가 얼마나 빨리 막을 투과하는지에 대한 척도인 기체 투과 계수(gas permeability coefficient)는 용해도 계수와 확산 계수의 곱으로 나타낼 수 있다. 기체 투과 계수는 필름 양면 사이의 압력 차이에 의해 막을 투과하는 기체의 유속을 의미하며, 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.<sup>8</sup>

$$\begin{aligned}
 P \text{ [Barrer]} &= 10^{-10} \frac{\text{cm}_{\text{STP}}^3(\text{volume}) \cdot \text{cm}(\text{thickness})}{\text{cm}^2(\text{area}) \cdot \text{s}(\text{time}) \cdot \text{cmHg}(\text{change in pressure})} \\
 &= 3.35 \times 10^{-16} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \\
 &= 3.35 \times 10^{-16} \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}} \right) \left( \frac{\text{m}}{\text{s}} \right) \\
 &= S \times D \tag{1}
 \end{aligned}$$

(P: permeability coefficient, S: solubility, D: diffusion coefficient)

기체 차단성은 고분자 사슬의 규칙성, 분자간력에 따른 자유부피, 결정화도, 배향, 고분자에 대한 해당 기체의 용해도 등에 의해 결정된다. 일반적으로 극성이 높은 고분자나 친수성 고분자의 경우, 수소 결합과 같은 강한 분자간력으로 인해 자유부피가 작아 기체 차단성이 우수하다. 규칙적인 배열과 높은 사슬간 인력으로 기체 투과도가 낮은 대표적인 고분자들로 poly(vinylidene chloride)(PVDC),<sup>6</sup> poly(vinyl alcohol)(PVA),<sup>9</sup> ethylene vinyl alcohol(EVOH)<sup>10</sup> 등이 있다. 이러한 고분자에 중첩비가 큰 판상형 나노 필러를 도입하게 되면, 도

입된 나노 필러들이 기체 투과 방향과 수직으로 배치될 경우 기체 분자가 고분자 내부를 투과할 때의 확산 길이를 효과적으로 증가시키는 tortuous effect를 유발하여<sup>11</sup> 기체 투과도를 더욱 낮출 수 있다. 그 예로 PVDC 필름에 그래핀과 같은 2D 판상 구조의 필러가 복합화되었을 때, 순수 PVDC 필름보다 기체 투과도가 낮아졌으며 중첩비가 큰 cellulose nanocrystal(CNC)이 함께 복합화되었을 때 CNC가 그래핀의 결점 부분에 패칭(patching)되어 기체 투과도 감소 효과가 더욱 컸다는 보고가<sup>12</sup> 있었다.

수분이 고분자 필름을 투과하는 메커니즘 또한 기체의 투과 메커니즘과 유사하다. 수분 차단성을 위해서는 기체 차단성과 마찬가지로 높은 분자간력과 낮은 자유부피가 요구되지만, 기체 차단성과는 다르게 수분에 대한 용해도가 핵심적인 인자로 작용하게<sup>13</sup> 된다. PVA의 경우 수산기간의 강한 수소 결합이 존재할 수 있어 조밀한 구조를 형성할 수 있기 때문에 기체 차단성이 우수하지만, 많은 친수성 작용기 때문에 수분에 취약한 특성을 가지고 있다. PVA와 같은 친수성 고분자는 물 분자와 친수성기 간의 강한 상호작용으로 인해 비결정성 부분으로 물 분자의 흡수, 투과가 용이하다. 물 분자가 친수성 고분자에 대한 가소제 역할을 하게 되면, 고분자 사슬 간의 팽창이 일어나기 때문에 배리어 특성이 낮아지게<sup>14</sup> 된다. 우수한 수분 차단 특성을 가지는 고분자로는 polyethylene,<sup>2</sup> polypropylene<sup>15</sup> 등이 있으며, 이 경우 소수성으로 인해 내수성이 뛰어나다. 하지만 조밀하지 못한 구조로 인해 기체 차단성은 낮다는 단점을 가지고 있다. 즉 단일 고분자로 산소와 수분을 모두 막는 것은 한계가 존재하고, 고분자 매트릭스에 적절한 소수성 필러를 복합화 시킴으로써 원하는 성능의 기체 투과도와 수분 투과도를 얻는 쪽으로 연구가 진행되고 있다.

한편 수분 차단성이 큰 고분자 매트릭스로 PVDC를 사용하여 용액 공정을 통해 기재필름 위에 코팅을 진행할 때 유기 용매를 사용해야 하며 이로 인해 환경 친화적인 식·의약품 포장재 등의 분야에 대해 적용하는 것에 한계가 있었다.<sup>12</sup> 또한 소각을 통해 폐기하는 과정에서 다이옥신 같은 유독성 물질을 발생시키기 때문에 환경 오염 문제를 유발한다는 문제가 있다.<sup>6</sup> PVA는 독성이 적고 화학적, 열적 안정성과 필름 형성 능력이 뛰어나며 필름 상태에서 우수한 인장강도를 가진다는 장점이 있어<sup>16</sup> 다양한 산업 분야에서 널리 사용되는 고분자이다. 수용성 고분자인 PVA를<sup>17</sup> 배리어 필름에 활용하면 물을 용매로 한 용액 공정을 진행할 수 있고, 환경 친화적인 필름을 제작할 수 있다. 하지만 고분자 사슬 내 다량의 수산기로 인해 강한 친수성을 나타내기 때문에 습한 환경에서 물 분자의 침투가 쉽고, 그로 인해 고분자 사슬이 팽윤을 일으키면 배리어 특성과 기계적 성질이 저하된다는 단점이 있다.<sup>18</sup> 이러한 한계를 극복하기 위해 제조된 EVOH는 비닐 알코올(vinyl alcohol)과 에틸렌(ethylene)의 무작위 반복

서열을 가진 랜덤 공중합체(random copolymer)로, ethylene 반복 단위 32-38 mol%의 함량에서 PVA와 유사한 기체 차단성을 가지면서, PVA 대비 우수한 수분 차단성을 가진다. 하지만 제조 원가가 높아 대부분 수입에 의존하고 있으며 고온이나 고습 하에서는 배리어 특성이 떨어져 여전히 고분자 단독으로 원하는 수준의 배리어 특성을 발현시키기에는 무리가 있다.<sup>10</sup> 따라서 PVA의 가교 반응을 통해 물에 대한 저항성을 향상시키고자 하는 시도가 다음과 같이 있었다. 일반적으로 PVA의 화학적 가교제로 글루타르알데히드(glutaraldehyde),<sup>19-22</sup> 글리옥살(glyoxal),<sup>23</sup> 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate)<sup>24</sup> 및 붕산(boric acid)<sup>25,26</sup> 등이 사용될 수 있으며, 특히 글루타르알데히드나 포름알데히드(formaldehyde)와 같은 알데히드 계열의 가교제를 주로 이용한다. 하지만 이러한 화학적 가교제는 독성을 가지고 있어 식·의약품의 배리어 필름에서 사용하기 어려우며, 환경 오염을 일으킨다는<sup>27</sup> 단점이 있다. 이러한 측면에서, PVA의 결정성을 높여서 물에 대한 안정성을 높이는 열처리 방식을 사용하기도 하지만, 이 경우 회합에 의한 물리적 가교 결합이 PVA의 결정화를 방해하여 결정성을 낮추고, 그 결과 기계적 강도를 저하시킬 수 있다.<sup>28</sup> 따라서 식·의약품의 배리어 필름으로 사용하는 경우, 일반적으로 독성을 가지는 가교제를 대체하여 독성이 없거나 적은 생체친화적 가교제를 사용하는 것이 바람직하다. 제니핀(genipin)이 저독성 가교제로 먼저 도입되었으나, 제한된 가용성과 높은 비용으로 인해 대규모의 사용이 제한된다는 한계가 존재하였다.<sup>29</sup> 그에 반해 셀룰로오스를 부분적으로 산화시킨 dialdehyde cellulose nanocrystal (DCNC)는 가용화가 간단하여 최근 친환경적인 가교제로 주목받고 있다.<sup>30,31</sup> DCNC는 풍부한 셀룰로오스 계열의 가교제로 저렴하고 접근성이 좋을 뿐 아니라, 일반적으로 사용되는 가교제인 글루타르알데히드보다 세포 독성이 6-12배 낮아<sup>29</sup> 의료용에도 사용될 수 있다.

본 연구에서는, 배리어 필름으로의 적용을 위해 PVA에 나노 필러를 복합화하여 코팅 용액을 제작하여 PVA 기반 필름의 수분 저항성을 향상시키고자 하였다. PVA의 수분 차단성을 높이기 위해서는 PVA 복합 필름의 용해도를 조절해야 하기 때문에, 박리된 그래핀을 알킬화하여 소수성을 증가시킨 그래핀(alkylated graphene oxide, AGO)을 필러로 활용하였다. 또한 PVA의 친환경적인 가교 반응을 진행시켜 물에 대한 저항성을 향상시키고자 하였다. 따라서 PVA 수용액에 소수성 첨가제 AGO와 친환경 가교제인 DCNC를 도입하여 복합 용액을 제조한 후 poly(ethylene terephthalate)(PET) 기재 필름 위에 코팅하여 수분 차단성이 보화된 배리어 필름을 제조하였다. 복합 용액의 분산 안정성 평가를 통해 고분자와 첨가제 사이의 상호작용을 분석하였고, 코팅된 배리어 필름의 기체 투과도 및 수분 투과도를 측정하여 배리어 성능이 향상되었음을 확인하였다. 친환경적 투명 배리어 필름은 재활용

과정에서 환경 오염이 초래되는 알루미늄 증착 필름, PVDC와 같은 필름을 대체할 수 있을 것이다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 본 연구에서 PVA는  $M_w=66100$ , 검화도 =79.0 mol%을 사용하였다. AGO는 (주)제이엠씨(JMC, www.jmcfinechem.com, Ulsan, Korea)로부터 제공받았다. PVA/AGO 분산액은 Triton X-100 분산제로 분산되어 있는 형태로 PVA 3 wt%, Triton X-100 0.1 wt%(증류수 대비), AGO 0.1 wt%(PVA 대비) 조성의 수용액을 제조하여 사용하였다. Polyurethane(PU)이 코팅된 PET 기재 필름은 50  $\mu\text{m}$  두께의 필름을 Kolon Co.(Seoul, Korea)에서, cellulose nanocrystal(CNC)은 CelluForce(Quebec, Canada)로부터 제공받았다. Sodium periodate(> 99.8%)는 Sigma-Aldrich Chemical Co.(Seoul, Korea)사에서, hydrochloric acid(GR reagent, 35.0-37.0%)는 Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.(Korea)에서 구매하였다.

**Dialdehyde Cellulose Nanocrystal(DCNC)의 제조.** CNC는 초음파 분산기(Kyungil Ultrasonic Co., Korea; 800 W, 4 s on/off pulses)를 이용 증류수에 2 wt%로 분산되어 준비되었다. 그 후 산화제와 CNC의 무게 비율이 2:1이 되도록 2 wt% CNC 분산액 200 mL에 과요오드산 나트륨( $\text{NaIO}_4$ ) 8 g을 첨가하였다. 과요오드산 나트륨의 광분해를 방지하기 위해 반응기는 알루미늄 호일로 감싸주었고, 45 °C에서 12시간 동안 교반하며 산화 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후, 샘플들은 원심분리기(Gyrozen Co., Ltd., Korea)(8000 rpm, 10 분)를 이용하여 증류수로 3번 세척되었다. 얻어진 샘플은 초음파 분산기를 통해 다시 증류수에 분산되었다.

**PVA/AGO/DCNC 코팅액 및 필름 제조.** 15 g의 PVA/AGO 용액에 PVA 대비 45 wt%의 DCNC가 포함된 4 wt% DCNC stock solution 5 g을 첨가한 후, 초음파 분산기를 이용하여 분산시켜 PVA/AGO/DCNC 용액을 제조하였다. 그 후 pH=3.0이 될 때까지 산 촉매로 1 M HCl 용액을 더하고, 2시간의 교반을 통해 가교 반응을 진행한 후 코팅용액으로 사용하였다. PVA/AGO/DCNC 필름은 제조된 코팅 용액을 페트리디쉬에 부어 60 °C에서 24시간 건조시켜 제작되었다.

**바코팅(bar coating) 공정.** 60 °C의 핫플레이트 위에서, wire bar(No. 7)을 이용하여 PU/PET 기재 필름(50  $\mu\text{m}$ ) 위에 PVA/AGO/DCNC 용액을 코팅하였다. 코팅 후 80 °C 오븐에서 4시간 동안 건조 후 코팅과 건조를 5회 반복하여 PVA/AGO/DCNC 코팅 필름을 제조하였다.

**Degree of Oxidation(D.O.) 측정.** 17.55 g의 염화하이드록실암모늄(hydroxylamine hydrochloride)을 150 mL의 D.I. water에 넣은 후, 0.1%의 methyl orange 지시약을 3 mL 첨가하였다. 용액을 1 L로 묽힌 뒤, 0.1 M의 NaOH로 pH를 4

로 맞춰 pH 4의 0.25 M 염화하이드록실암모늄 용액을 제조하였다. 광분해를 방지하기 위해 100 mL 삼각 플라스크 겉면을 알루미늄 호일로 감싸 빛을 차단한 후 0.25 M 염화하이드록실암모늄 용액을 25 mL 넣고, 건조시킨 DCNC 필름 0.1 g을 담가주었다. 150 rpm에서 교반시키며 2시간 30분 반응시켜주었다. 반응이 끝난 샘플은 원심분리기(9500 rpm)로 10분 처리되어 침전된 샘플은 따로 105 °C 오븐에서 1시간 건조시키고, 상등액은 따로 모아 0.1 M NaOH 용액을 이용하여 다시 pH 4를 맞춰주었다. 소비된 0.1 M NaOH 용액의 부피를 구하고, 건조된 샘플의 무게를 측정하여 다음의 식 (2)를 통해 D.O.(degree of oxidation)의 값을 구하였다.<sup>32</sup> 해당 실험은 3회 반복되어 평균값을 산출했다.

$$\text{Degree of oxidation} = \frac{M_{\text{NaOH}}(V_{\text{sample}} - V_{\text{control}})}{m/M_w} \quad (2)$$

여기서,  $M_{\text{NaOH}}=0.1$  M,  $V_{\text{sample}}-V_{\text{control}}=0.1$  M NaOH 용액 소비량(mL),  $m$ =건조된 DCNC 샘플의 무게,  $M_w$ =DCNC 단위체 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{10}$ )<sub>n</sub>의 분자량(160.125 g/mol)이다.

**특성 분석.** CNC, DCNC의 모폴로지 변화는 transmission electron microscopy(TEM; CM200, Philips, Nederland)를 통해 관찰되었으며, 길이와 폭은 ImageJ software(National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA)를 이용하여 각각 15회 측정 후 평균값을 계산하였다. 결정성은 X선 회절 분석기(XRD; Rigaku DMAX 2500, Rigaku, Japan)를 통해 분석되었다. 부분적인 산화 반응 이후 CNC의 결정화도 변화를 구하기 위해 식 (3)을 이용하여 결정화도(crystallinity index, CrI)를 계산하였다.<sup>33</sup>

$$\text{CrI}(\%) = \frac{(I_{002} - I_{\text{am}})}{(I_{002})} \quad (3)$$

이 때  $I_{002}$ 는 XRD 그래프의 (002) 피크에 해당하는 결정성 부분의 높이에 해당하며,  $I_{\text{am}}$ 은 amorphous 영역의 높이를 말한다.

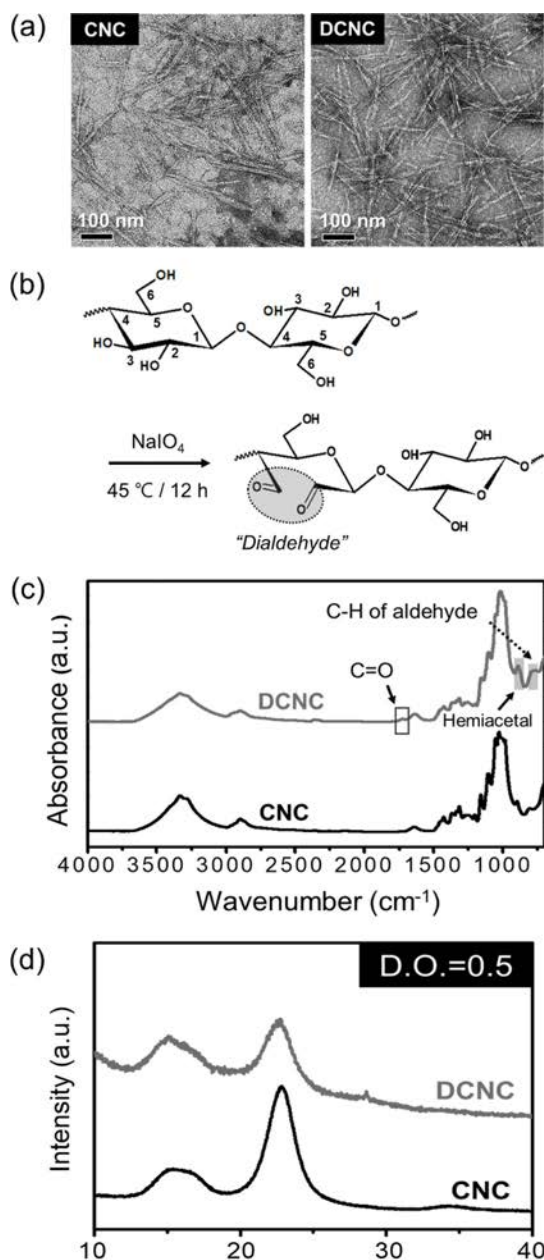
CNC와 DCNC, PVA와 PVA/AGO/DCNC 필름의 화학적 구조 변화를 분석하기 위해 Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy(Nicolet iS5 FTIR spectrometer, Nicolet Analytical Instruments, Madison, WI, USA)은 attenuated total reflectance(ATR) mode로 scan resolution of 8  $\text{cm}^{-1}$ , 32 scans 조건 하에 4000-700  $\text{cm}^{-1}$  범위를 스캔하여 측정되었다. TGA(thermogravimetric analyzer, TG 209 F3 Tarsus, Netzsch Gerätebau GmbH & Co., Deutschland)는 시료 약 10 mg을 질소 조건 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 800 °C까지 승온시켜 측정하여 열적 안정성을 관찰하였다. 제조된 코팅 용액의 분산 안정성을 평가하기 위해, 경시 변화 이미지가 digital photography(Galaxy Note 10, Samsung, Korea)로 촬영되었으며 정량적인 분산 안정성 변화는 Turbiscan optical analyzer(Formulation,

France)를 통해 측정되었다.

코팅된 필름의 투명도를 평가하기 위해 필름의 이미지가 촬영되었으며, UV-visible spectrophotometer(Agilent 8453, Agilent Technologies, USA)를 통해 400-800 nm 파장 범위에서 투과도를 측정하였다. 코팅 필름의 산소 투과도(oxygen transmission rate, OTR) 및 수분 투과도(water vapor transmission rate, WVTR)는 산소 투과도 시험기(OX-TRAN, Model 2/61, MOCON, USA)와 수분 투과도 시험기(Permatran-W, Model 3/61, MOCON, USA)를 통해 ASTM F 1927-14와 ASTM F 1249-13의 시험방법으로 측정되었다.

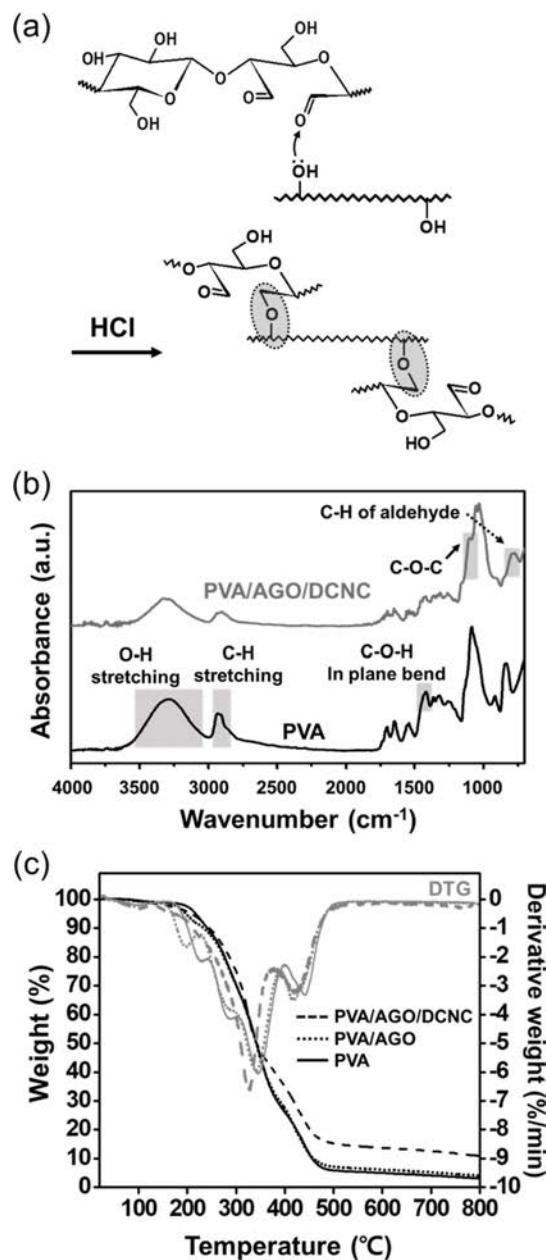
## 결과 및 토론

**DCNC의 특성 분석.** CNC가 DCNC로 개질되며 발생하는 형태학적, 화학적, 결정학적 변화에 대한 각 특성분석을 Figure 1에 나타냈다. Figure 1(a)를 보면 CNC가 높은 중횡비를 가지는 모폴로지를 확인할 수 있으며, DCNC로 개질된 후에도 해당 모폴로지를 유지하는 것으로 나타났다. 필러의 형태는 기계적 강도에 영향을 주기 때문에, CNC의 모폴로지가 DCNC에서도 유지되는 것은 DCNC가 가교제 역할 뿐 아니라 CNC와 동일하게 강화제로서의 역할도 수행할 수 있음을 의미한다. CNC의 길이 240 nm와 폭 12 nm에서, 산화 반응 후 DCNC의 길이는 150 nm, 폭은 10 nm로 길이와 폭이 모두 감소되었으며 특히 길이가 두드러지게 감소되었다. 따라서 DCNC가 필러로 첨가될 시 CNC보다 더 우수한 분산성을 확보할 수 있을 것으로 예상할 수 있다. CNC가 DCNC로의 부분적인 산화 과정을 겪으며 일어나는 화학적인 구조 변화는 Figure 1(b)에 화학 반응식으로 나타나 있다. CNC의 글루코피라노스(glucopyranose)  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$  결합이 절단되며 고리가 파괴되고 2번, 3번 위치의 탄소에 각각 알데히드가 형성되어 다이알데히드가 도입된다. 따라서 Figure 1(c)에서 DCNC의 FTIR 스펙트럼을 CNC의 경우와 비교해보면 1733  $\text{cm}^{-1}$  위치에서 알데히드의 C=O에 해당하는 피크가 생성되었으며, 775  $\text{cm}^{-1}$  위치에서 알데히드의 C-H기 피크의 세기가 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 생성된 알데히드는 반응성이 뛰어나 헤미아세탈(hemiacetal)로의 전환이 빠르게 일어나기 때문에 887  $\text{cm}^{-1}$ 에서 O-C-O 결합에 해당하는 피크가 증가한 것을 확인할 수 있다.<sup>34</sup> 이를 통해, CNC가 부분적으로 산화되어 다이알데히드가 도입된 DCNC로 개질된 것을 확인할 수 있었다. Figure 1(a)에서 TEM 이미지를 통해 파악한 모폴로지도 DCNC가 CNC처럼 기계적 강도를 높여주는 강화제 역할을 함께 수행할 수 있을 것으로 예상하였지만, 기계적 강도에 대한 영향을 보다 정확하게 판단하기 위해서는 결정구조와 결정성을 확인해야 한다. Figure 1(d)에서 CNC의 XRD 패턴을 보면 22.6°에서 날카로운 (002) 피크가 있고, 15.2°에서 16.8° 사이의 작은 (110) 피크가 관찰되는데 이는



**Figure 1.** Characterization of CNC and DCNC: (a) TEM images; (b) oxidation reaction scheme of CNC to DCNC; (c) FTIR spectra; (d) XRD patterns of CNC and DCNC.

전형적인 셀룰로오스 I 결정 피크이다.<sup>35</sup> DCNC의 WAXD 패턴을 보면 피크의 위치 변화 없이 피크의 세기가 감소하며, 이를 Segal 법 (peak height ratio 법)을 이용하여 결정화도를 계산하면 75%였던 CNC의 결정화도가 DCNC의 경우 57%로 감소한 것을 알 수 있다. 이러한 결정성의 감소는 DCNC의 산화 정도와 비례하며,<sup>36</sup> 이는 산화 처리에 의해 CNC의 글루코피라노스 고리가 깨지며 결정질 영역의 분해가 일어나기 때문이다. 제작된 DCNC의 산화도를 3번 측정하고 평균을 낸



**Figure 2.** (a) Scheme of acetal crosslinking reaction of PVA and DCNC; (b) FTIR spectra of PVA and PVA/AGO/DCNC blend films; (c) TGA/DTG curves of PVA, PVA/AGO, and PVA/AGO/DCNC blend films.

D.O. 값은 0.5였으며, 해당 수치는 결정성이 감소하지만 완전히 사라지는 않은 WAXD 패턴의 결과와 경향성이 일치한다.

**PVA/AGO/DCNC 복합 필름의 특성 분석.** Figure 2(a)에 PVA와 DCNC 사이의 가교 반응에 대한 반응식을 나타냈다. HCl이 촉매로 작용하여 PVA의 수산기와 DCNC의 알데히드 간의 화학적 결합이 형성되며, -C-O-C-의 에테르 결합(ether linkage)이 생성된다. 이는 Figure 2(b)의 FTIR 스펙트럼의 피

크 변화로 확인할 수 있다. PVA와 PVA/AGO/DCNC 필름의 두드러지는 화학적 결합 차이는 PVA의 -OH 흡수 피크의 세기 감소와 에테르 결합(-C-O-C-) 신축 진동 피크가 새로 관찰되는 것이다. O-H 신축 진동 피크(3300  $\text{cm}^{-1}$ )를 기준 피크로 잡고 PVA와 PVA/AGO/DCNC에서 해당 피크의 높이와 면적을 비교하였을 때, PVA/AGO/DCNC의 경우 PVA 대비 O-H 피크의 높이는 47%, 면적은 50% 감소하여 피크의 세기가 감소하였다. 이는 PVA의 수산기가 가교 결합을 형성하는데 소모되었기 때문이며, 또한 나노 필러 AGO, DCNC와의 수소결합이 증가하였음을 의미한다. 따라서 물과 상호작용하는 친수성 작용기인 수산기가 감소하였기 때문에, 이는 추후 WVTR의 감소로 이어질 수 있다. Figure 2(c)에서는 PVA, PVA/AGO, PVA/AGO/DCNC 필름의 TGA 곡선 거동과 이를 온도 또는 시간에 대해 미분하여 얻은 derivative thermogravimetry(DTG) 곡선 거동을 비교하였다. 열중량분석 결과, PVA 필름의 경우 800 °C에서 잔류 무게가 3.0 wt%였다. PVA/AGO 필름의 경우, 나노 필러 AGO와의 상호작용으로 인해 800 °C에서의 잔류 무게가 4.0 wt%로 소폭 상승하였지만, 전반적으로 비슷한 열분해 거동을 보였다. 하지만 화학적인 가교 결합이 형성된 PVA/AGO/DCNC 필름의 경우, 800 °C에서 잔류 무게가 11.0 wt%로 크게 증가하였다. 이는 PVA와 DCNC 간의 화학적 가교가 진행되며 생성된 에테르 결합과 DCNC의 아세탈 그룹으로 인해 열 안정성이 상승되었기 때문이다.<sup>37</sup>

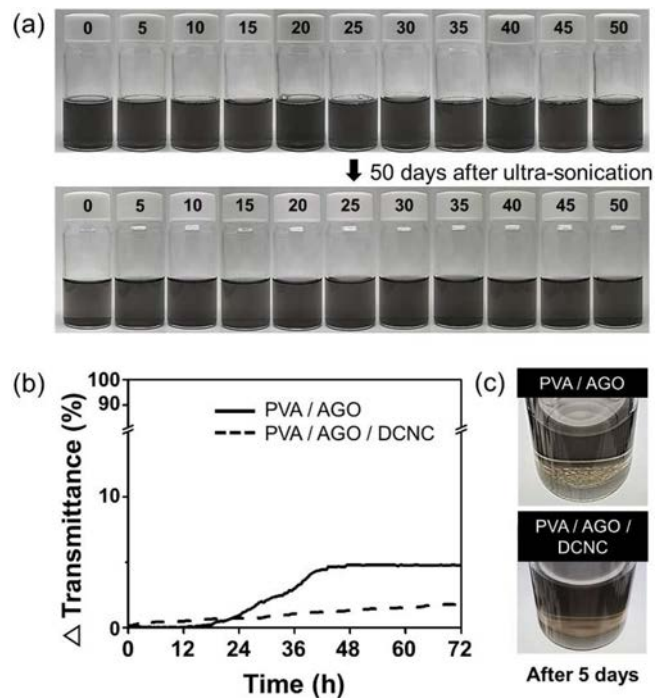
DCNC의 가교 효과를 알아보고, PVA 대비 최적의 DCNC 함량 비율을 선정하기 위해 DCNC 무게 함량이 각기 다른 PVA 복합 필름을 제작하여 용해도 테스트를 진행하였다. 1 M HCl 수용액을 산 촉매로 첨가한 후 2시간 동안 교반하여 가교 반응을 진행하였고, 복합 필름은 페트리디쉬에 캐스팅하여 60 °C 대류오븐에서 24시간 동안 건조한 후, 60 °C 진공 오븐에서 12시간 추가로 완전히 건조되어 준비되었다. 각 필름은 30×30 mm<sup>2</sup> 사이즈로 준비되었고, 중성의 증류수에서 24시간 동안 50 rpm으로 교반시키며 침지 후 식 (4)를 이용하여 그 무게 변화로 용해도를 계산하였다.

$$\text{Solubility (wt\%)} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100\% \quad (4)$$

이 때,  $W_i$ 는 용해 전 필름의 초기 무게,  $W_f$ 는 용해 후 건조시킨 필름의 무게이다. 용해 후 필름을 건조할 때, 잔여 수분을 충분히 제거해주기 위해 60 °C 대류오븐에서 24시간 동안 건조한 후, 60 °C 진공 오븐에서 12시간 추가로 건조되었다.

**Table 1. Solubility of PVA/AGO/DCNC Blend Films**

Content of DCNC compared to PVA (wt%)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Solubility (wt%)	99.0	84.6	81.2	75.9	98.1	40.6	30.4	28.8	21.5	12.8	34.9



**Figure 3.** (a) Change in dispersion stability of PVA/AGO/DCNC solutions with various contents of DCNC compared to PVA content (weight ratio) after ultra-sonication treatment; (b) turbiscan data of PVA/AGO and PVA/AGO/DCNC solution; (c) difference in dispersibility of the solutions with and without DCNC.

계산된 각 필름의 용해도 값은 Table 1에 정리되었다. 그 결과, PVA 대비 45 wt%의 DCNC 함량에서 12.8 wt%로 가장 낮은 용해도 값이 나타났으며, PVA 대비 45 wt%를 초과하는 DCNC의 함량에서는 PVA와 DCNC 간의 가교 반응이 효과적으로 일어나지 못해 오히려 용해도가 증가하는 모습을 나타냈다. 이는 가교제 역할을 하는 DCNC가 45 wt%를 초과하는 함량에서 필러 간 물리적인 응집과 더불어 가교 이외의 반응이 활발하게 일어나기 때문이다. DCNC는 알데히드기의 반응성이 매우 뛰어나기 때문에, 분자 내 및 분자 간 헤미아세탈을 형성하는 반응이 빠르게 진행된다. 따라서 일정량 이상의 DCNC가 첨가되면, DCNC 분자 간의 물리적인 응집 외에도 화학적인 반응을 통해 거대 분자를 형성하게 되고,<sup>38</sup> 그 만큼 가교 반응이 가능한 작용기인 알데히드기가 빠르게 소모된다. 이렇게 거대 분자가 되거나 혹은 분해된 DCNC 분자는 가교제의 역할을 할 수 없게 되고, 가교 밀도가 균일하게 진행되지 않아 부분적으로 가교 밀도가 떨어지

는 곳이 존재하게 된다. 또한 응집된 가교제가 PVA 사슬 사이에서 PVA 사슬 간의 규칙적인 배열을 방해하여 결정화도를 낮추게 되면, 사슬 간격을 팽창시켜 물 분자의 흡착, 투과를 유도하여 내수성을 떨어뜨릴 수 있다. 본 연구에서 최대한의 가교 효율을 위한 PVA 대비 적절한 DCNC 무게 함량은 45 wt%로 판단된다. 따라서 추후 코팅 용액을 제조하고, 가교된 필름의 특성화를 위해 코팅 용액을 캐스팅하여 필름을 제작할 때 DCNC의 비율은 PVA 대비 45 wt%로 고정하여 실험을 진행하였다.

**PVA/AGO/DCNC 복합 용액의 특성 분석.** 복합 용액의 분산안정성은 필러의 응집이나 상 분리 없이 매트릭스와 필러 간의 상호작용이 얼마나 잘 이루어지고 있는지에 대한 판단 척도이다. 이는 복합 용액을 기재 필름 위에 코팅하여 배리어 필름을 제조할 때, 코팅 후 생성되는 막의 균일성, 기계적 강도, 배리어 특성 등의 물성에 영향을 미치는 주요 인자이다. 따라서 DCNC가 PVA 대비 고함량이 첨가되어도 매트릭스와 필러 간의 상호작용을 유지할 수 있을지 파악하기 위해, PVA 대비 다양한 DCNC 함량(무게 기준)을 첨가하여 분산 안정성을 살펴보고 이를 Figure 3에 나타냈다. Figure 3(a)는 초음파 처리 직후와 초음파 처리 후 50일 뒤의 PVA/AGO/DCNC 복합 용액에 대한 경시변화를 관찰한 사진 이미지이다. Figure 3(c)를 보면, DCNC가 첨가되지 않은 PVA/AGO 복합 용액은 초음파 처리 이후 5일 경과 시 필러들의 응집과 침강이 일어난 모습을 관찰할 수 있다. 이에 반해, DCNC를 첨가한 PVA/AGO/DCNC 복합 용액은 초음파 처리 이후 50일이 경과하였을 때도 첨가된 DCNC의 함량과 관계없이 모든 복합 용액에서 필러 간의 응집, 침강이 일어나지 않았고 투명한 흑색의 균일한 용액 상태가 관찰되었다. 코팅 용액의 분산 안정성을 정량적으로 파악하기 위해 Turbiscan을 이용하여 용액의 분산 안정성을 살펴본 결과를 Figure 3(b)에 나타냈다. 각 용액의 투과도 변화 프로파일은 연속적인 시간의 경과에 따른 것이며, 각 용액이 담긴 시료 용기의 높이에 따른 투과도 변화를 의미한다. 투과도 변화 프로파일이 급변하고, 테스트 기간 후 투과도 변화 값에 해당하는 수치가 크다면 용액의 분산안정성이 좋지 않다는 것을 의미한다.<sup>39</sup> 이는 곧 시간이 경과함에 따라 침전에 의해 시료 용기의 상단부는 맑은 상등액이 되어 광 투과도가 증가하고, 하단부는 농도가 진해져서 광 투과도가 감소한다는 것을 의미하기 때문이다. 반대로 투과도 변화 프로파일이 상대적으로 일정하며, 투과도 변화 값이 작다면 용액의 분산안정성이 우수함을 나타내는 근거가 되어 정량적인 판단이 가능하다. 초음파 처리 이후 3일이 경과하였을 때 PVA/AGO 복합 용액의 광 투과도 변화는 4.8%지만, DCNC가 PVA 대비 45 wt% 첨가된 PVA/AGO/DCNC 복합 용액의 광 투과도 변화는 1.8%이다. 따라서 경시변화에서 관찰되었던 것과 같이, PVA/AGO/DCNC 복합 용액의 경우 3일 동안 분산안정성이 우수하게 유지되는 것을

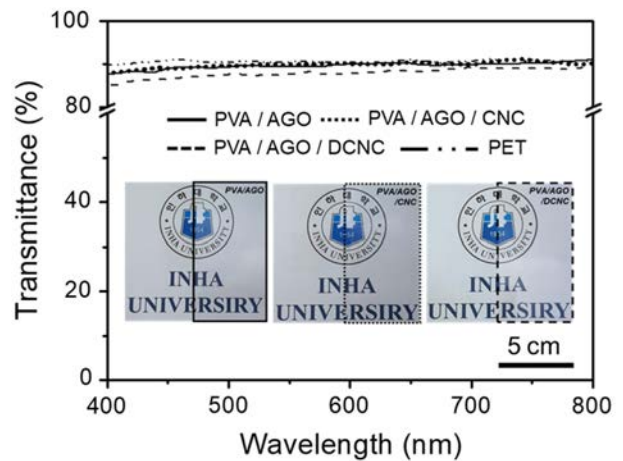


Figure 4. UV-vis spectra and optical images of PVA/AGO, PVA/AGO/CNC and PVA/AGO/DCNC coating film.

확인할 수 있었으며, PVA/AGO 복합 용액보다 PVA/AGO/DCNC 복합 용액에서의 분산안정성이 더 우수함을 알 수 있었다.

**PVA/AGO/DCNC 코팅 필름의 특성 분석.** Figure 4에 각 코팅 배리어 필름들의 가시광선 범위(400-800 nm의 파장영역)에서의 광투과 특성을 나타냈다. 그래프에서 나타나는 바와 같이 PET 기재 필름은 550 nm에서 90.6%의 투과도를 가진다. PVA/AGO 복합 용액을 코팅하였을 경우 550 nm에서의 투과도는 89.4%로 가시광선 영역에서의 광투과도가 거의 일정하게 유지되었다. CNC를 소량 분산시킨 PVA/AGO/CNC 복합 용액을 코팅한 경우 550 nm에서 89.8%의 투과도를 갖는다. 이는 매트릭스와 필러 간의 상호작용에 의해 필러가 응집되지 않고 PVA 용액에 잘 분산되어 있음을 보여준다. PVA/AGO/DCNC 복합 용액을 코팅한 경우, 코팅 배리어 필름의 투과도는 550 nm에서 87.9%를 가지지만 여전히 90%에 근접한 우수한 광투과 특성을 나타낸다. 앞서 확인한 PVA/AGO/DCNC 복합 용액의 우수한 분산 안정성이 배리어 필름의 높은 광투과도로 이어지는 것을 확인할 수 있었으며, 따라서 광투과 특성이 필요한 배리어 필름으로의 응용에 적합할 것으로 기대할 수 있다.

**PVA/AGO/DCNC 코팅 필름의 배리어 특성 분석.** Table 2에 각 코팅 용액을 PET 기재 필름 위에 코팅한 후 측정된 OTR, WVTR 수치를 정리하였다. PVA는 수산기간의 강한 수소결합이 존재하여 조밀한 구조를 형성할 수 있고, 따라서 기재 차단성이 우수하다. PET 기재 필름 위에 PVA 용액만 코팅하여도 기재 필름에 비해 OTR 수치가 93.6% 감소됨을 확인하였다. 다만 PVA 단독 코팅 시에는 PVA 사슬 내의 고유한 친수성 작용기가 수분에 취약하기 때문에 WVTR 수치 개선이 미미하였다. 따라서 박리된 그래핀을 알킬화하여 소수성을 부여한 AGO를 도입함으로써 배리어 필름의 소수성

**Table 2. OTR and WVTR of PET Substrate, PVA, and PVA Composite Films**

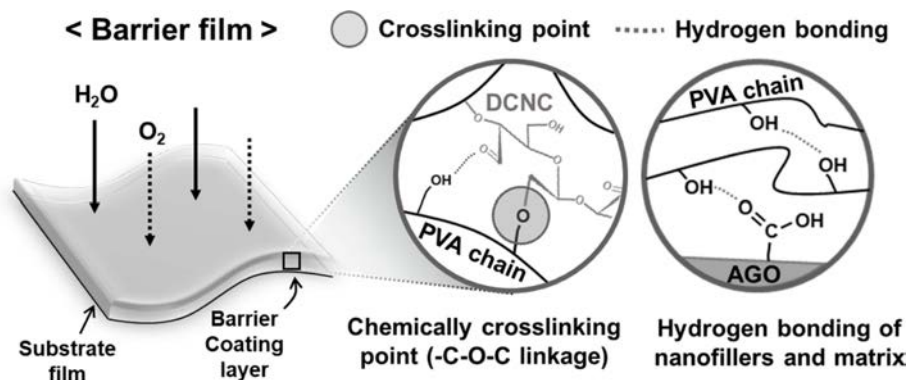
Sample	PET film	PVA	PVA/AGO	PVA/AGO /CNC	PVA/AGO /DCNC
OTR (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·day)	3.3×10 <sup>1</sup>	2.1×10 <sup>0</sup>	1.0×10 <sup>0</sup>	3.0×10 <sup>-1</sup>	2.0×10 <sup>-1</sup>
WVTR (g/m <sup>2</sup> ·day)	1.4×10 <sup>1</sup>	1.3×10 <sup>1</sup>	1.2×10 <sup>1</sup>	1.2×10 <sup>1</sup>	1.1×10 <sup>1</sup>

을 증가시켜 수분 투과도 특성을 보완하고자 하였다. AGO는 알킬화가 진행되었기 때문에 그래핀 옥사이드에 비해 산소의 비율이 감소하여, 물과 수소결합을 할 자유 수산기가 감소하였기 때문에 수분 저항성을 증가시킬 수 있다. 또한 알킬화가 진행되지 않고 남아있는 수산기는 PVA와 수소결합을 통해 상호작용할 수 있기 때문에 어느 정도의 혼화성 (miscibility)을 가져 물에도 분산시킬 수 있다. AGO를 복합화 시킨 PVA/AGO 용액을 코팅 시, 그래핀의 얇은 판상 구조가 기체의 확산 경로를 증가시켜 tortuous effect를 유발하고, OTR 특성을 더욱 향상시켰다. 다만 이 경우 분산 직후 분산 안정성 확보가 이루어지는 AGO의 양이 PVA 대비 0.1 wt%로, 도입된 소수성 필러의 양이 적기 때문에 WVTR 감소가 미미하였다. 또한 단기적인 분산 안정성만 확보되었고, 장기적인 분산 안정성은 확인되지 못했다. 따라서 매트릭스와 나노 필러 간의 상호작용 및 수분 배리어 특성을 향상시키는 것을 목표로 CNC 필러를 추가로 도입하였다. 하지만 이 경우도 필러로 첨가해주는 CNC가 친수성이라는 한계 때문에 수분 배리어 특성이 효과적으로 개선되지 않았다. 친수성 고분자 매트릭스의 표면 및 전체 특성을 변경하기 위해서는 셀룰로오스의 개질이 더 필요할 것으로 판단된다. 따라서 CNC를 강화제와 가교제의 역할을 동시에 수행할 수 있도록 DCNC로 개질시켜, 단순히 필러를 첨가하는 것에서 그치지 않고 PVA와 DCNC 간의 가교반응을 진행시킨 후 코팅을 진행하였다. 이 경우, PVA의 수산기가 가교 반응의 사이트가 되기 때문에, PVA의 내수성을 눈에 띄게 향상시킬 수 있다. 또한 DCNC의 경우 알데히드기는 가교 사이트가 되고, 수산기 부분은 AGO와 PVA의 친수성 부분과 상호작용하며 필러와 매트릭스 간의 상호작용이 극대화된다. PVA/AGO/DCNC

복합 용액을 코팅한 배리어 필름의 경우 수분 차단성 뿐만 아니라 기체 차단성도 향상되었는데, 이는 PVA와 DCNC 간의 화학적 가교가 PVA 사슬 간의 더 조밀한 패키징을 유도하여, 비정질 영역에서의 자유 부피를 낮추었기 때문으로 판단된다. 화학적인 가교가 진행되어 네트워크 구조가 형성되면, 물 분자는 이러한 화학적인 결합을 끊을 수 없기 때문에 내수성을 향상시킬 수 있어 순수한 PVA 용액만을 코팅했을 경우에 비해 WVTR 수치가 15% 감소되었다. 이를 통해 DCNC를 통한 PVC의 가교 반응이 수분 배리어 특성을 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다. PVA 기반의 코팅 용액을 코팅함으로써 기체 차단성이 눈에 띄게 향상된 것에 비해 수분 차단성의 증가는 상대적으로 적게 일어났는데, 이는 PVA가 습도에 매우 취약한 고분자임에도 불구하고, 이미 수분 차단성이 우수한 소수성 PET 기질에 의해 수분 투과도 성능이 대부분 결정되었기 때문으로 판단된다. 서술한 PVA와 AGO, DCNC 간의 상호작용은 Figure 5에 나타냈으며, 이러한 상호작용들로 인해 배리어 코팅 층에서 산소 기체와 수분이 차단될 수 있었다.

## 결론

본 연구에서는 PVA 용액을 코팅한 배리어 필름의 수분 차단성을 향상시키는 연구를 진행하였다. 소수성 필러 AGO를 도입하고, 친환경적인 DCNC를 가교제로 도입하여 PVA/AGO/DCNC 복합 코팅 용액을 제조한 후 PET 기재 필름 위에 바코팅을 진행하여 최종적인 배리어 필름을 제작하였다. 소수성 필러인 AGO의 함량은 PVA 사슬 간의 팽윤을 최소화 시키면서도 수용액에서 최소 5일간의 단기적인 분산성이 확보



**Figure 5.** Schematic diagram of interaction between PVA chain and AGO, DCNC such as crosslinking and hydrogen bonding.



되는 함량인 고분자 대비 0.1 wt%로 선정되었다. DCNC의 함량은 PVA 대비 다양한 함량의 DCNC를 도입한 PVA/AGO/DCNC 용액을 캐스팅한 필름으로 용해도 테스트를 진행하였을 때 용해도가 가장 낮은 PVA 대비 45 wt%의 함량을 선정하였다. 산 촉매 하에서 PVA의 수산기와 DCNC의 알데히드기 사이의 가교 반응이 성공적으로 진행되었음이 FTIR 분석을 통해 입증되었으며, TGA 분석 결과 PVA/AGO/DCNC 복합 필름의 열 안정성이 향상되어 PVA와 DCNC 간의 가교 반응이 일어났음을 확인하였다. PVA/AGO 복합 용액과 PVA/AGO/DCNC 복합 용액의 분산 안정성을 경시 변화를 통해 정성적으로 살펴보았을 때, PVA/AGO 용액은 초음파 처리 이후 5일 경과 시 필러 간의 응집과 상 분리가 일어난 것에 반해 PVA/AGO/DCNC 용액은 초음파 처리 이후 50일이 경과하였을 때도 필러 간의 응집이나 상 분리가 관찰되지 않았다. Turbiscan 측정을 통해 각 용액의 3일간의 분산안정성을 정량적으로 살펴본 결과, PVA/AGO 복합 용액보다 PVA/AGO/DCNC 복합 용액의 경우 분산안정성이 더욱 뛰어나이 정량적으로 확인되었다. 이를 통해 DCNC가 첨가되어 PVA와 가교 반응이 일어날 경우, 매트릭스와 필러 간의 상호작용이 더욱 강력해지는 것을 알 수 있었고 따라서 추후 최종적인 배리어 필름의 투명성, 기체 차단 및 수분 차단 특성에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있었다. PVA/AGO/DCNC 복합 용액을 PET 기재 필름 위에 바코팅한 최종 배리어 필름의 경우, PVA 용액을 단독으로 코팅한 필름에 비해 OTR은  $2.1 \times 10^0 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 에서  $2.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 로 90%, WVTR은  $1.3 \times 10^1 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 에서  $1.1 \times 10^1 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 으로 15% 감소하여 배리어 특성이 향상됨을 확인하였다. 이는 가교 반응을 통해 PVA의 수산기가 소모되어 물과 상호작용할 작용기가 감소되고, PVA 사슬의 비결정성 부분까지 조밀한 구조를 이루게 되면서 줄어든 자유 부피가 물 분자의 침입을 감소시키고 확산 경로를 증가시켰기 때문이다. 결과적으로, 적은 독성과 저렴한 비용을 가지면서 동시에 높은 가용성을 가지는 친환경적인 DCNC 가교제를 이용한 가교 반응을 통해, PVA 기반 배리어 필름의 수분 투과도 특성을 개선시킬 수 있음을 확인하였다. 물을 용매로 한 용액 공정을 통해 손쉽게 제조될 수 있는 PVA 기반의 배리어 필름은, 현재 주로 사용되고 있는 알루미늄과 같은 금속이 혼재된 배리어 필름을 대체하여 친환경적인 배리어 필름의 좋은 후보가 될 수 있을 것으로 예상된다.

**감사의 글:** 이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. Chen, J. T.; Fu, Y. J.; An, Q. F.; Lo, S. C.; Zhong, Y. Z.; Hu, C.

- C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y. Enhancing Polymer/Graphene Oxide Gas Barrier Film Properties by Introducing New Crystals. *Carbon* **2014**, *75*, 443-451.
2. Kurek, M.; Ščetar, M.; Voilley, A.; Galić, K.; Debeaufort, F. Barrier Properties of Chitosan Coated Polyethylene. *J. Membr. Sci.* **2012**, *403-404*, 162-168.
3. Greener, J.; Ng, K. C.; Vaeth, K. M.; Smith, T. M. Moisture Permeability Through Multilayered Barrier Films as Applied to Flexible OLED Display. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3534-3542.
4. Hirvikorpi, T.; Vähä-Nissi, M.; Nikkola, J.; Harlin, A.; Karppinen, M. Thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Barrier Coatings onto Temperature-sensitive Packaging Materials by Atomic Layer Deposition. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *205*, 5088-5092.
5. Marsh, K.; Bugusu, B. Food Packaging-roles, Materials, and Environmental Issues. *J. Food Sci.* **2007**, *72*, R39-R55.
6. Lange, J.; Wyser, Y. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging-a Review. *Packag. Technol. Sci.* **2003**, *16*, 149-158.
7. Kim, J. H.; Hong, S. K.; Park, S. J. Predictive Thermodynamic Model for Gas Permeability of Gas Separation Membrane. *Korean Chem. Eng. Res.* **2007**, *45*, 619-626.
8. Stern, S. A. The "barrer" Permeability Unit. *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys.* **1968**, *6*, 1933-1934.
9. Kim, H. M.; Lee, J. K.; Lee, H. S. Transparent and High Gas Barrier Films Based on Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide Composite. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 7766-7771.
10. Mokwena, K. K.; Tang, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2011**, *52*, 640-650.
11. You, J.; Oh, B.; Yun, Y.; Jin, H.-J. Improvement in Barrier Properties Using a Large Lateral Size of Exfoliated Graphene Oxide. *Macromol. Res.* **2020**, *28*, 709-713.
12. You, J.; Won, S.; Jin, H. J.; Yun, Y. S.; Wie, J. W. Nano-patching Defects of Reduced Graphene Oxide by Cellulose Nanocrystals in Scalable Polymer Nanocomposites. *Carbon* **2020**, *165*, 18-25.
13. Choe, J. H.; Yun, Y. S.; Jin, H. S. Improved Moisture Barrier Performance in Poly(vinylidene chloride) Film by Controlling Hydrophobicity of Graphene Oxide. *Polym. Korea* **2018**, *42*, 377-384.
14. Slavutskya, A. M.; Bertuzzi, M. A. Water Barrier Properties of Starch Films Reinforced with Cellulose Nanocrystals Obtained from Sugarcane Bagasse. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *110*, 53-61.
15. Kurek, M.; Klepac, D.; Ščetar, M.; Galić, K.; Valić, S.; Liu, Y.; Yang, W. Gas Barrier and Morphology Characteristics of Linear Low-density Polyethylene and Two Different Polypropylene Films. *Polym. Bull.* **2011**, *67*, 1293-1309.
16. Silva, G. G. D.; Sobral, P. J. A.; Carvalho, R. A.; Bergo, P. V. A.; Mendieta-Taboada, O.; Habitante, A. M. Q. B. Biodegradable Films Based on Blends of Gelatin and Poly(vinyl alcohol): Effect of PVA Type or Concentration on Some Physical Properties of Films. *J. Polym. Environ.* **2008**, *16*, 276-285.
17. Matsumura, S.; Tomizawa, N.; Toki, A.; Nishikawa, K.; Toshima,

- K. Novel Poly(vinyl alcohol)-Degrading Enzyme and the Degradation Mechanism. *Macromolecules* **1999**, 32, 7753-7761.
18. Paralikar, S. A.; Simonsen, J.; Lombardi, J. Poly(vinyl alcohol)/Cellulose Nanocrystal Barrier Membrane. *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, 248-258.
  19. Figueiredo, K. C. S.; Alves, T. L. M.; Borges, C. P. Poly(vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Conditions. *Appl. Polym. Sci.* **2009**, 111, 3074-3080.
  20. Campos, E.; Coimbra, P.; Gill, M. H. An Improved Method for Preparing Glutaraldehyde Cross-linked Chitosan-poly(vinyl alcohol) Microparticles. *Polym. Bull.* **2013**, 70, 549-561.
  21. Beydagh, H.; Javanbakht, M.; Badiei, A. Cross-linked Poly(vinyl alcohol)/Sulfonated Nanoporous Silica Hybrid Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *J. Nanostruct. Chem.* **2014**, 97, 2-9.
  22. Mansur, H. S.; Sadahira, C. M.; Souza, A. N.; Mansur, A. A. P. FTIR Spectroscopy Characterization of Poly(vinyl alcohol) Hydrogel with Different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde. *Mater. Sci. Eng., C* **2008**, 28, 539-548.
  23. Zhang, Y.; Zhu, P. C.; Edgren, D. Crosslinking Reaction of Poly(vinyl alcohol) with Glyoxal. *J. Polym. Res.* **2010**, 17, 725-730.
  24. Krumova, M.; López, D.; Benavente, R.; Mijangos, C.; Perena, J. M. Effect of Crosslinking on the Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol). *Polymer* **2000**, 41, 9265-9272.
  25. Miyazaki, T.; Takeda, Y.; Akane, S.; Itou, T.; Hoshiko, A.; En, K. Role of Boric Acid for a Poly(vinyl alcohol) Film as a Cross-linking Agent: Melting Behaviors of the Films with Boric Acid. *Polymer* **2010**, 51, 5539-5549.
  26. Lim, M.; Kwon, H.; Kim, D.; Seo, J.; Han, H.; Khan, S. B. Highly-enhanced Water Resistant and Oxygen Barrier Properties of Cross-linked Poly(vinyl alcohol) Hybrid Films for Packaging Application. *Prog. Org. Coat.* **2015**, 85, 68-75.
  27. Yin, Y.; Li, J.; Liu, Y.; Li, Z. Starch Crosslinked with Poly(vinyl alcohol) by Boric Acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 96, 1394-1397.
  28. Kim, G.; Kim, H.; Kang, H. J. Crosslinking Characteristic of Poly(vinyl alcohol) by Natural Dye. *Polym. Korea* **2011**, 35, 72-76.
  29. Münster, L.; Vicha, J.; Klofáč, J.; Masař, M.; Hurajová, A.; Kuřitka, I. Dialdehyde Cellulose Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Hydrogels: Influence of Catalyst and Crosslinker Shelf Life. *Carbohydr. Polym.* **2018**, 198, 181-190.
  30. Kim, U. J.; Wada, M.; Kuga, S. Solubilization of Dialdehyde Cellulose by Hot Water. *Carbohydr. Polym.* **2004**, 56, 7-10.
  31. Münster, L.; Capáková, Z.; Fišera, M.; Kuřitka, I.; Vichaa, J. Biocompatible Dialdehyde Cellulose Poly(vinyl alcohol) Hydrogels with Tunable Properties. *Carbohydr. Polym.* **2019**, 218, 333-342.
  32. Sirviö, J.; Liimatainen, H.; Niinimäki, J.; Hormi, O. Dialdehyde Cellulose Microfibers Generated from Wood Pulp by Milling-induced Periodate Oxidation. *Carbohydr. Polym.* **2011**, 86, 260-265.
  33. Ahn, J. E.; Youn, H. J.; Joung, Y. J.; Kim, T. Y. Determination of Crystallinity Index of Cellulose Depending on Sample Preparation and Analysis Instruments. *J. Korea TAPPI* **2019**, 44, 43-50.
  34. Nam, J.; Hyun, Y.; Oh, S.; Park, J.; Jin, H. J.; Kwak, H. W. Effect of Cross-linkable Bacterial Cellulose Nanocrystals on the Physicochemical Properties of Silk Sericin Films. *Polym. Test.* **2021**, 97, 107161.
  35. Novo, L. P.; Bras, J.; García, A.; Belgacem, N.; Curvelo, A. A. S. Subcritical Water A Method for Green Production of Cellulose Nanocrystals. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3, 2839-2846.
  36. Huang, R.; Liu, Z.; Sun, B.; Fatehi, P. Preparation of Dialdehyde Cellulose Nanocrystal as an Adsorbent for Creatinine. *Can. J. Chem. Eng.* **2016**, 94, 1435-1441.
  37. Zhang, L.; Yu, P.; Luo, Y. Dehydration of Caprolactam-water Mixtures Through Cross-linked PVA Composite Pervaporation Membranes. *J. Membr. Sci.* **2007**, 306, 93-102.
  38. Münster, L.; Vicha, J.; Klofáč, J.; Masař, M.; Kucharczyk, P.; Kuřitka, I. Stability and Aging of Solubilized Dialdehyde Cellulose. *Cellulose* **2017**, 24, 2753-2766.
  39. Park, H.; Park, H.; Lee, J.; Lee, S.; Park, S. Y.; Youn, H. J. Characterization of a Polyvinyl Alcohol-Cellulose Nanofibril Suspension. *J. Korea TAPPI* **2019**, 51, 36-43.

**출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.