

생분해성 폴리우레탄/클레이 나노복합 필름의 제조 및 특성 연구

김성우[†]

경기대학교 화학공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 의의동 94-6
(2012년 12월 14일 접수, 2013년 3월 27일 채택)

Preparation and Characteristics of Biodegradable Polyurethane/Clay Nanocomposite Films

Seong Woo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 94-6 Iui-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi 443-760, Korea
(Received 14 December 2012; accepted 27 March 2013)

요 약

압출 컴파운딩 공정 및 캐스팅 필름 공정을 이용하여 생분해성 폴리우레탄(PU)/클레이 나노복합 필름을 제조하였다. PU 수지와 강한 결합 형성을 위해 유기적으로 개질되어 그 표면에 많은 양의 히드록시기를 갖는 MMT 나노클레이(C30B)를 사용하였다. 압출 공정 중 발생된 높은 전단 응력에 의해 발현된 복합체 내 나노판상체의 삽입/박리 구조 및 분산 상태를 XRD 분석 및 TEM 관찰을 통해 확인하였다. 또한 제조된 나노복합체의 유변물성, 인장물성, 투명성, 산소투과도의 변화를 첨가된 나노클레이 함량에 따라 조사하였으며, 이로부터 나노복합체 내 나노판상체의 박리 및 분산 구조와 물성과의 상관 관계를 제시할 수 있었다. 일정수준의 함량으로 첨가된 나노클레이는 복합 필름의 인장 탄성율, 연신율, 투명성, 산소차단성 등의 성능 향상에 뚜렷하게 기여하였으나, 그 이상의 함량으로 첨가되면 불완전한 박리 및 불균질한 분산성으로 인하여 오히려 성능이 감소하거나 또는 그 증가 폭이 매우 작은 것으로 나타났다. PU/clay 나노복합 필름의 생분해성은 퇴비화 실험을 통한 분해시간에 따른 필름의 산소투과도 및 인장물성의 변화를 관찰함으로써 확인하였다.

Abstract – Biodegradable polyurethane (PU)/clay nanocomposite films were prepared via extrusion compounding process followed by casting film process. Organically modified montmorillonite (denoted as C30B) with a large amount of hydroxyl groups on its surface was used for the formation of strong bonding with PU resin. From both XRD analysis and TEM observations, the intercalated and exfoliated structure, and dispersion state of silicate platelets in the compounded nanocomposite films were confirmed. In addition, the rheological and tensile properties, optical transparency, oxygen permeability of the prepared nanocomposites were investigated as a function of added nanoclay content, and moreover based on these results, the correlation between the morphology and the resulting properties of the nanocomposites could be presented. The inclusion of nanoclays at appropriate content resulted in remarkable improvement in the nanocomposite performance including tensile modulus, elongation, transparency, and oxygen barrier property, however at excess amount of nanoclays, reduction or very slight increase was observed due to poor dispersion. The biodegradability of the prepared nanocomposite film was evaluated by examining the deterioration in the barrier and tensile properties during degradation period under compost.

Key words: Biodegradable Polyurethane, Nanocomposite, Extrusion Process, Exfoliation

1. 서 론

석유화학 원료로부터 얻게 되는 일반적인 합성 고분자 물질은 비분해 성질로 인하여 사용 후 매립 시 심각한 환경오염 문제를 유발한다. 따라서 포장용 물질로 적용하기 위하여 환경 친화적인 생분해성 고분자 물질을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 최근에는 식품포장 필름용으로 비분해성 고분자 물질이 원유 혹은 바이

오매스로부터 얻는 분해성 고분자로 대체되고 있다[1,2].

그러나 이러한 분해성 고분자 물질에 의해 제조된 포장 필름은 기계 차단성질뿐만 아니라 열 및 기계적 물성이 기존의 비분해성 필름에 비해 열악하다는 단점 때문에 실제 산업으로의 응용이 제한되고 있는 실정이다[3]. 그러므로 이러한 단점을 극복하기 위하여 분해성 유기고분자에 차단성질 및 열적/기계적 특성이 우수한 무기 물질을 결합하는 연구들이 시도되고 있으며[4,5], 특히 나노크기를 갖는 층상 실리케이트를 폴리머 매트릭스에 삽입 또는 박리 분산시켜 제조되는 유/무기 나노복합체에 대한 관심이 집중되고 있다. 이러한 나노

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wookim@kyonggi.ac.kr

복합체에서는 나노클레이를 매우 적은 함량으로 첨가해도 기계적/열적 성질, 차단 성질, 난연 특성 등이 순수 수지 및 마이크로 차원의 복합체에 비해 매우 뚜렷하게 향상되는 결과를 보인다[6-8]. 이러한 나노복합체의 획기적인 물성 향상은 삽입 또는 박리 구조를 갖는 무기 나노 층상 실리케이트가 유기고분자 연속상에 균질하게 분산되고 유기/무기 상간 높은 결합이 확보될 때 가능한 것으로 알려져 있다[9,10].

환경 친화적인 생분해성 나노복합체의 제조를 위해 유기성분으로 폴리락타이드[11,12], 폴리카프로락톤[13], PBS(polybutylene succinate)[14] 등의 분해성 고분자 수지가 사용되고, 무기 성분으로는 표면 처리된 나노클레이를 이용하고 있다. 이러한 수지중에서 바이오매스로부터 채취된 원료 합성을 통하여 얻는 폴리락타이드는 기계적 물성, 생분해성, 생체적합성, 투명성, 경제성 등이 우수하여 최근 그 응용 분야가 확대되고 있으나, 반면에 열 변형온도가 낮고 강직성(stiffness)이 매우 높기 때문에 내열성 및 유연성이 요구되는 식품포장 필름으로의 적용에는 한계를 보이고 있다[15].

따라서 본 연구에서는 이러한 식품포장 필름으로의 응용을 위하여 내열성 및 유연성이 우수한 생분해성 폴리우레탄 엘라스토퍼 수지를 이용한 나노복합 필름의 제조를 시도하고자 하였다. 나노 판상 실리케이트로는 폴리우레탄(PU) 고분자수지와 강한 계면 결합을 유도하기 위하여 히드록시기를 지닌 유기화제로 표면 개질한 나노 MMT (montmorillonite) 클레이를 사용하였으며, 이축 압출공정 및 케스팅 필름 압출공정을 이용하여 나노복합 컴파운드 및 필름을 각각 제조하였다. TEM 관찰과 XRD 분석을 통하여 나노복합체 내 나노클레이의 분산성, 삽입 및 박리 구조를 파악하였으며, 클레이 함량에 따라 제조된 복합체 및 필름의 유연물성, 기계적 성질, 투명성 및 산소차단성 등을 조사하였다. 또한 퇴비화 실험을 통하여 분해시간에 따른 나노복합 필름의 산소투과도 및 기계적 물성 변화를 측정함으로써 생분해성을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

나노 복합체의 유기 고분자 수지로는 세종 C&M 사로부터 제공된 지방족 폴리에스테르계의 생분해성 열가소성 폴리우레탄(Grade명: EN-805)을 사용하였다. 분산상인 무기 판상구조체로는 one methyl, one tallow, bis-2-hydroxyethyl기를 갖는 quaternary ammonium계의 유기화제로 표면 개질된 MMT (Montmorillonite) 나노클레이 (C30B, Southern Clay Products사)를 사용하였다. 유기화 처리된 나노 클레이는 그 표면에 폴리우레탄의 극성기와 분자간 강한 결합을 할 수 있는 많은 양의 히드록시기를 갖고 있다. 용융 압출 컴파운드 공정을 수행하기 전에, 원재료에 흡착된 수분을 제거하기 위해서 생분해성 폴리우레탄수지는 60 °C에서 24시간 동안 열풍건조기에서 건조하였고, 나노클레이는 80 °C에서 12시간 동안 진공건조기로 건조하였다.

2-2. 나노 복합필름 제조

건조된 PU 수지 및 나노클레이를 컴파운드 가공 장비에 투입하기 전 건조 블렌딩(dry blending) 방법에 의해 나노클레이가 PU 매트릭스 수지상의 전체 영역에 분포될 수 있도록 하였다. 컴파운드 가공 장비로는 동일방향 회전(co-rotating) 방식의 이축 압출기(Diameter=25 ϕ , L/D=40, ZSK25, Werner & Pfleiderer사)를 사용하여 용융 및 혼련과정을 통해 PU/Clay 나노복합체를 펠렛 형태로 제조하였다. 이

때 첨가된 클레이 함량은 0, 3, 5, 7 wt%가 되도록 하였다. 압출 공정조건은 PU 수지의 용융온도 및 유변물성 등을 고려하여 스크류 속도 300 rpm, 배럴 내 온도 180~190 °C, 다이 온도 180 °C로 설정하였다. 압출공정 후 수냉식으로 냉각 처리된 나노복합체는 수분을 함유할 수 있으므로 유동층 건조기(Buss사)를 이용하여 건조하였다. 이렇게 얻은 나노복합체는 일축 압출기(D-5489, Plastik Paschinenbau사)에 투입되고 T 다이에 의한 케스팅 필름공정을 통하여 두께 60~70 μ m의 PU/clay 복합 필름을 제조하였다.

2-3. 구조 및 특성 분석

순수한 폴리우레탄과 컴파운드 후 여러 조성의 복합체 내 폴리우레탄의 분자량 변화는 GPC (Viscotek GPC Max, Viscotek사)를 이용하여 측정하였다. 제조된 나노복합체 내의 클레이는 측정 전 Micro-syringe를 이용한 필터링 처리에 의해 제거되었다. 희석된 수지용액 제조를 위한 용매로는 tetrahydrofuran (THF)를 사용하였고, 표준샘플로는 polyisobutylene (PIB)을 사용하였다.

XRD (3D Max-C, Rigaku사)를 이용한 X선 회절분석을 통하여 PU/clay 복합체에서의 유기화 나노클레이의 삽입, 박리 구조 및 분산정도를 정량적으로 확인하였다. 측정된 회절피크의 최대산란각(2 θ)으로부터 Bragg 법칙($n\lambda=2d\sin\theta$)을 적용하여 층간 거리(d)를 결정하였다. X선 원으로는 Cu-K α 선이 이용되었으며, XRD 스펙트럼은 0.01° 간격으로 1°~10° 회절각 범위에서 1.0°/min 속도로 얻었다. 시료로는 나노복합체의 경우 케스팅 필름 형태로 사용되었으며, 순수 나노클레이는 입자 형태로 사용되었다. 복합체 내 나노클레이의 정성적인 분산상태 및 미세구조 변화는 투과전자현미경(TEM, Tecnai G2, FEI사)을 이용하여 관찰하였다. 시편은 두께 100 nm인 박편을 제작하여 사용하였다.

나노복합체 용융체의 유변학적 물성(복소 점도)은 RMS(RMS800, Rheometrics사)를 이용하여 온도 150 °C, 스트레인 진폭 10% 조건으로 0.1~100 rad/s의 frequency 범위에서 측정하였다. 나노복합 필름의 인장 물성은 UTM (QM100S, 큐머시스사) 장비를 이용해 ASTM D638 규격에 의해 50 mm/min의 Crosshead 속도로 측정하였으며, 투명성은 분광광도계(Optizen 1412V, Mecasys사)를 이용하여 가시광선 범위에서 측정하였다. 제조된 필름의 산소투과도는 실험실 자체에서 제조된 산소투과도 분석기기를 이용하여 25 °C에서 ASTM D3985 규격에 의해 측정하였다. 상세한 기기 원리 및 측정 방법은 다른 문헌에 기술되어 있다[16,17].

생분해성 PU/clay 복합필름의 생분해성은 KS M 3100-1의 규격에 의거하여 평가하였다. 계분 55%, 톱밥 35%, 유박 5%, 이탄 5%로 구성된 퇴비(신농) 물질을 원통형의 유리용기에 채우고, 그 내부에 일정 크기로 절단된 클레이 복합 필름을 묻은 후 정온배양기를 이용하여 온도 58 °C, 습도 50 \pm 10% 조건에서 필름의 분해가 일어나도록 하였다. 분해 시간의 경과에 따라 산소투과도 및 인장강도의 변화된 값을 측정함으로써 생분해성을 평가하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

압출 컴파운드 가공에 의해 제조된 폴리우레탄/클레이 나노복합체로부터 추출된 폴리우레탄의 분자량(Mn, Mw), PDI (poly dispersity index), 흐름성 지수(MFI, melt flow index), 그리고 밀도 등 기본 물성의 변화를 Table 1에 나타냈다. 측정된 분자량 변화로부터 폴리우

Table 1. Basic properties of the prepared PU/clay nanocomposites

Clay content (wt%)	MFI* (g/10 min)	Density (g/cm ³)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
0	14.4	1.20	22,533	24,904	1.105
3	13.6	1.22	14,904	19,377	1.300
5	12.5	1.23	14,590	19,237	1.318
7	10.3	1.23	14,281	19,875	1.392

*Measured based on ASTM D 1238 (190 °C, 2.16 kg load)

레탄 복합체의 분자량은 이축 압출 컴파운딩 공정에 의해 순수 수지에 비해 20% 이상 상당히 감소하였음을 알 수 있으며, 이는 가공 공정 중 높은 열과 전단응력(shear stress)에 의한 고분자 사슬의 물리적 분해로 인하여 나타난 결과로 사료된다. 또한 이러한 분해 메카니즘에 의해 생성된 저분자량의 PU 분자 사슬로 인해 분자량 분포 폭 척도인 PDI도 감소한 것으로 나타났다. 그러나 클레이 함량이 증가함에 따라 분자량이 감소함에도 불구하고 MFI는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 고체 클레이 입자 분산 현탁 시스템에서 전형적으로 관찰되는 용융흐름 저항의 상승효과가 고분자 분해에 의한 용융수지 점도의 감소 정도보다 지배적으로 작용하였기 때문으로 볼 수 있다.

일반적으로 고분자 나노복합체의 성능을 획기적으로 향상시키기 위해서는 삽입 또는 박리 구조의 나노클레이를 구현하고 이를 고분자 매트릭스 전 영역에 균일하게 분산시키는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 XRD 분석과 TEM 관찰을 통해 제조된 나노복합체의 구조를 파악하였다. 압출 컴파운딩 공정에 의해 제조된 클레이 함량별 복합체의 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 그림에서 보듯이 순수 클레이 경우 특성 회절피크가 $2\theta=4.8^\circ$ 에서 나타났으며, 첨가된 클레이의 함량이 3, 5, 7 wt% 일 때 이러한 피크는 그 세기(intensity)가 강해지면서 낮은 회절각 방향으로 각각 이동되어 $2\theta=1.86^\circ, 2.38^\circ, 2.38^\circ$ 에서 나타났다. Bragg 법칙으로부터 결정된 클레이 층간 간격은 $d=1.85$ nm에서 4.81 nm (3 wt%), 3.67 nm (5, 7 wt%)으로 증가하였다. 이러한 결과로부터 클레이 함량이 3 wt%로 낮은 수준으로 첨가되었을 때 더욱 효과적인 전단 응력의 전달에 의해 매우 높은 정도의 층간 삽입 및 박리가 일어났음을 알 수 있었다. 그러나 클레이 함량이 5, 7 wt%로 증가하게 되면 $2\theta=4.8^\circ$ 에서 순수 클레이 회절 피

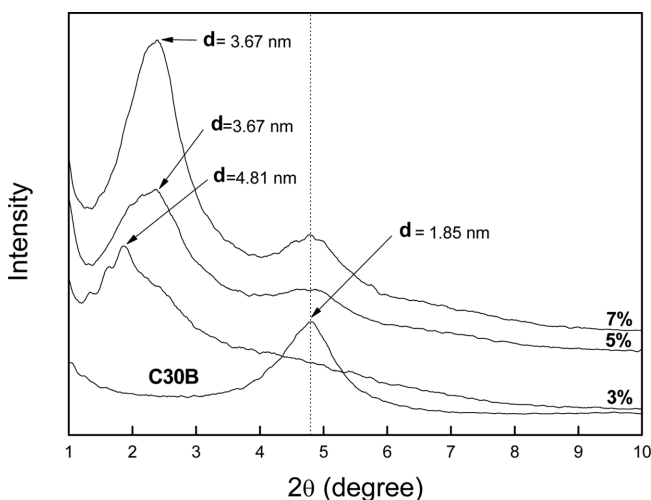


Fig. 1. XRD patterns of pristine C30B and PU/clay nanocomposites with various clay contents.

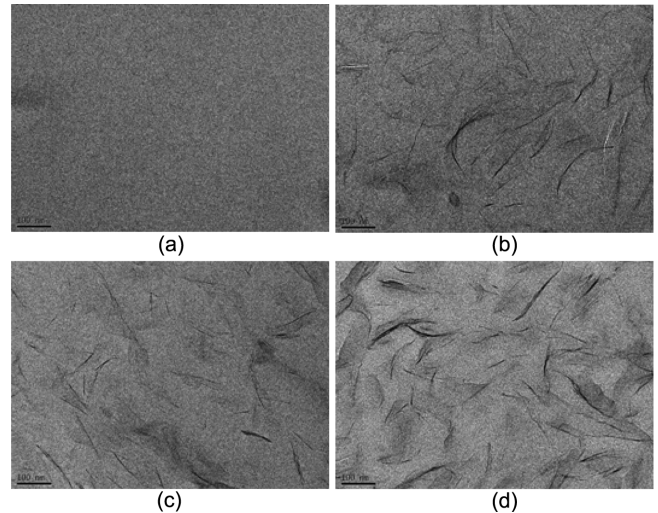


Fig. 2. TEM images of (a) neat PU and corresponding nanocomposites with (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 7 wt% clay loadings.

크에 해당되는 약한 피크가 관찰되어 부분적인 삽입 및 박리 구조뿐만 아니라 초기의 클레이 입자의 응집 구조도 함께 존재하는 것으로 추정할 수 있다. 특히 높은 함량(7 wt%)의 클레이를 첨가한 복합체의 경우 $2\theta=2.38^\circ, 4.8^\circ$ 에서 강한 피크가 관찰됨으로써 박리가 거의 일어나지 못하고 많은 부분이 삽입되거나 초기 입자 응집 상태를 유지하는 분산 구조를 갖는 것으로 확인할 수 있다.

제조된 나노복합체 내에서 클레이의 삽입정도, 분산성을 TEM에 의한 관찰을 통하여 정성적으로 평가하고 XRD 분석 결과를 입증하고자 하였다. Fig. 2는 TEM을 이용한 순수 PU 및 나노복합체 관찰 사진이다. 압출 컴파운딩 공정 중 발생된 높은 전단응력에 의해 적층 구조의 나노 실리케이트 판상체가 PU 매트릭스 전 영역에 균일하게 분산되고 분포되었으며, 또한 이러한 나노판상체가 일정 부분은 박리되었으나 나머지 부분은 삽입 형태로 존재함을 확인하였다. 특히 클레이 함량이 5 wt%일 때, 나노클레이의 삽입, 박리 현상이 뚜렷하게 일어나 전체적으로 매우 균일하고 안정된 모폴로지를 갖는 나노복합체를 얻을 수 있었다. 그러나 7 wt%로 과량 첨가한 나노복합체 경우에는 앞서 제시한 XRD 결과와 마찬가지로 벌크 상태의 나노클레이 응집체들이 압출 컴파운딩 공정에 의해 충분히 박리되지 못하고, 삽입 또는 초기 응집 구조를 보이는 불균질한 분산(poor dispersion) 상태가 관찰되었다. 이상의 XRD 및 TEM 결과로부터 본 연구에서 사용된 C30B 나노판상체는 생분해성 폴리우레탄 나노복합체 제조에 적합한 클레이임을 확인하였다. 앞서 관찰된 PU 나노복합체에서의 높은 정도의 분산성, 박리 및 삽입 구조는 이전의 PU 나노복합체 관련 연구 결과[18,19]에서도 보고되었듯이 유기적으로 개질된 C30B 클레이 표면에 존재하는 하이드록시기와 PU 매트릭스

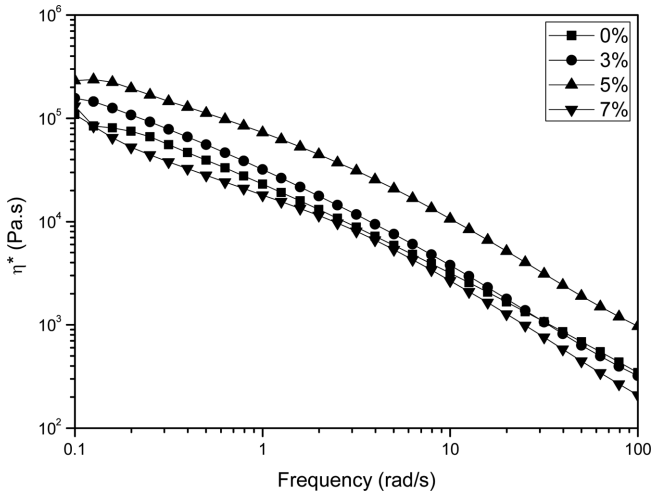


Fig. 3. Complex viscosity as a function of frequency for the pure PU and melt nanocomposites containing various clay contents.

수지의 카보닐기와의 강한 수소결합으로 인하여 나타난 결과로 보인다.

일반적으로 고분자 나노복합체의 유변학적 거동은 매트릭스 수지의 유변물성뿐만 아니라 첨가되는 나노클레이의 함량 및 분산 상태에 따라 큰 영향을 받는다[20]. Fig. 3은 150 °C에서의 PU/clay 복합 용융체의 복소 전단점도를 주파수에 따라 측정된 결과이다. 순수 PU 수지 및 나노복합체는 전 주파수 영역에서 전단 박화(shear thinning) 성질을 보여주고 있다. 클레이 함량 3 wt%의 복합체의 용융점도는 순수 PU에 비해 낮은 주파수 영역에서는 약간 증가하였으며, 높은 주파수 영역(10 rad/s 이상)에서는 거의 동일한 수준의 점도를 나타냈으나, 클레이 함량이 5 wt%로 증가하면 복합체의 용융점도는 매우 뚜렷하게 증가하였다. 이러한 점도 증가 원인으로는 용융 복합체 내에서 박리된 나노판상체가 PU 매트릭스 전 영역에 균일하게 분산되고 PU 분자사슬과 강한 결합을 형성함으로써 흐름 저항성(flow resistance)이 증가하였기 때문이라고 생각된다[20]. 그러나 클레이 함량 7 wt%일 때 점도는 다시 감소하였는데, 이는 Fig. 2의 포플로지 결과에서도 확인하였듯이 낮은 정도의 삽입 및 박리와 불균질한 분산성에 기인한다고 볼 수 있다.

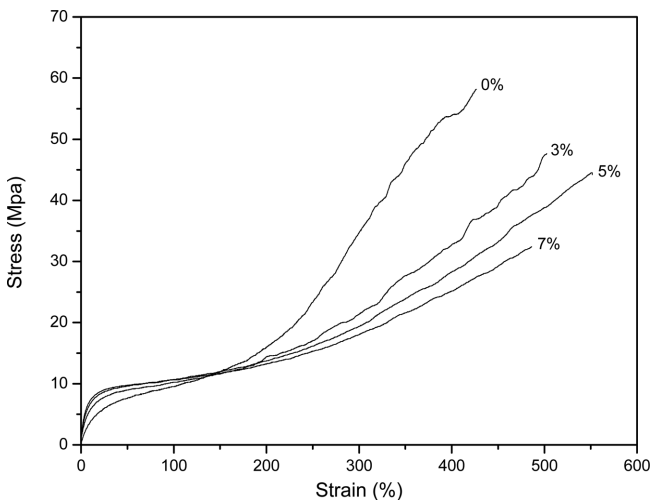


Fig. 4. Tensile stress-strain curves for the PU/clay nanocomposite films with various clay contents.

Fig. 4는 인장 시험(tensile test)에 의해 측정된 순수 PU 필름 및 나노 PU/clay 복합 필름의 응력-변형(stress-strain) 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 유연한 고분자 필름에서 전형적으로 관찰되는 응력-변형 곡선으로 초기에 탄성 변형(elastic deformation)을 보이고 항복점(yield point)을 지나는 것으로 나타났다. 그래프의 탄성 변형 영역에서의 기울기로부터 결정되는 나노복합 필름의 인장 탄성률(tensile modulus)은 순수 PU 필름에 비해 클레이 함량 5 wt%까지는 무기 실리케이트 자체의 높은 강직성(stiffness)으로 인하여 뚜렷하게 향상되었으며, 그 이상의 함량(7 wt%)일 때는 그 증가폭이 매우 작은 것으로 나타났다. 이는 앞의 유변물성 결과와 마찬가지로 과량의 클레이 첨가 시 유발되는 나노클레이 판상체의 불균질한 분산성에 따른 결과라고 생각된다. 또한 필름의 유연성을 나타내는 척도로서의 나노복합 필름의 연신율(elongation)도 첨가된 클레이 함량 5wt%까지는 증가하다가 그 이상의 함량(7 wt%)일 때 다시 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이와 같이 클레이 함량이 증가함에 따라 필름의 변형에 대한 저항성 및 인장 탄성율이 높아짐에도 불구하고 이와 상반된 특성인 연신율도 증가하는 것으로 나타났는데, 이러한 결과의 원인으로는 필름 압출 공정 중 다이 내 용융체 연신흐름에 의해 유발된 나노판상체의 배향(orientation)에 의한 연신율 상승 효과가 지배적으로 작용하였기 때문이라고 생각된다. 한편, 필름의 과다 시 측정되는 나노복합 필름의 인장강도(tensile strength)는 클레이 함량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 압출 컴파운딩 공정 중 압출기 내 높은 열에 의한 C30B 클레이 표면에 흡착된 유기화제의 분해에 따른 PU 매트릭스 수지의 분자량 감소에 기인한다고 볼 수 있다. 이러한 결과는 Finnigan 등에 의한 연구 논문에서도 보고된 바 있다[21].

식품 포장 필름은 내용물을 확인하고 그 상품 가치를 증대시키기 위하여 일반적으로 우수한 기계적 특성뿐만 아니라 높은 투명성도 동시에 요구된다. 본 연구에서는 PU 필름의 나노클레이 첨가에 따른 투명성의 변화를 조사하였다. Fig. 5는 순수 PU 및 나노복합 필름에 대하여 가시광선 영역에서 측정된 광투과율을 나타내고 있다. 550~700 nm의 가시광선 영역에서 순수 PU 필름의 측정된 광투과율은 평균 88.1%이었으며, 복합 필름의 광투과율은 클레이 함량 3 wt%일 때 평균 89.5%로 증가하였고, 5, 7 wt% 일 때는 각각 88.7, 88.5%로 감

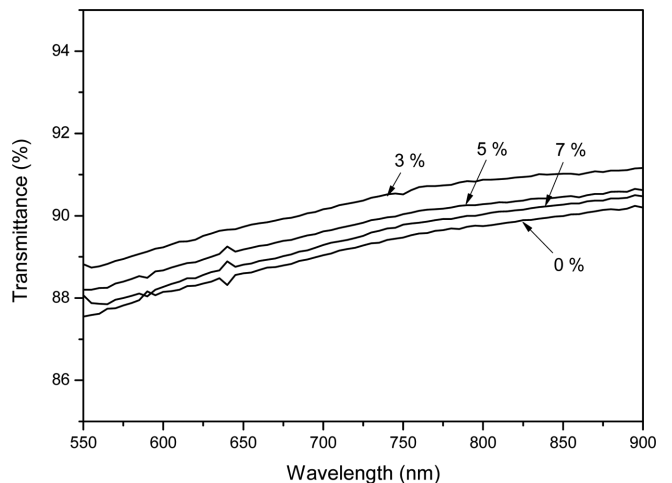


Fig. 5. Optical transmittance of neat PU and nanocomposite films with various clay contents.

Table 2. Oxygen permeability as a function of degradation period for neat PU and PU/clay nanocomposites with 3 wt% clay contents

Degradation period (day)	Oxygen permeability (cc/m ² ·day·atm)	
	Neat PU	Nanocomposite (3 wt%)
0	522.3	246.3
10	680.0	266.4
45	*	268.1
150	*	303.0

*beyond upper measurement limit due to very high permeation rate

소하였으나, 순수 PU 필름보다는 높은 광투과율을 나타냈다. 즉 PU 필름의 투명성은 나노클레이 첨가에 의해 향상될 수 있었으며, 특히 클레이 함량 3 wt%로 소량 첨가되었을 때 가장 뚜렷한 투명성 향상을 보여줬다. 이러한 클레이 첨가에 의한 투명성 향상 효과는 PU 고분자 결정 크기 축소에 따른 광 산란의 감소에 기인한다고 볼 수 있다. 즉 필름 압출 공정의 케스팅롤 냉각에 의한 결정화 과정에서 첨가된 나노클레이가 기핵제(nucleating agent) 역할을 함으로써 PU 고분자의 구정(spherulite)이 충분히 성장하지 못하고 그 크기가 작게 형성되어졌기 때문이라고 생각된다[22].

Table 2는 순수 PU 필름 및 PU/clay (3 wt%) 나노복합 필름의 분해시간 경과에 따른 측정된 산소투과도 변화를 나타내고 있다. 분해 초기(0 day)기준으로 순수 PU 필름의 산소투과도는 비교적 높은 중형비(aspect ratio)를 갖는 나노클레이(3 wt% 함량)의 박리 및 균질한 분산에 의한 가스 투과 경로의 증가로 인하여 522.3 (cc/m²·day·atm)에서 246.3 (cc/m²·day·atm)으로 52.8% 감소하여 나노클레이 복합화에 의해 가스차단성이 향상된 것으로 나타났다. 또한 순수 PU 필름의 경우 분해 시간 경과에 따라 산소투과도가 상당히 급격하게 증가하여 10일 이후에는 산소투과도 기기의 측정 가능 범위를 벗어나게 되어 산소투과도 값을 얻을 수 없었다. 반면에 복합 필름의 산소투과도는 매우 완만하게 증가하여 분해 시간 150일 경과 시 23% 정도 증가하였으며, 순수 PU 필름에 비해 그 생분해 속도가 매우 느리다는 것을 알 수 있었다. 이는 PU 매트릭스 내 분산된 나노판상체가 생분해에 필요한 수분 및 산소의 공급 속도를 저하시킴으로써 나타난 결과라고 생각된다. 본 연구에서는 인장강도 측정을 통하여 PU/clay 복

합 필름의 생분해성을 평가하고자 하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 순수 PU 필름 및 복합 필름의 인장강도는 앞의 산소투과도 결과와 마찬가지로 분해시간 경과에 따라 감소함으로써 생분해가 진행되었음을 알 수 있었다. 특히 순수 PU 필름의 경우 인장강도의 감소 정도가 가장 컸으며, 복합 필름의 경우에는 나노클레이 함량이 증가함에 따라 그 감소 정도가 점차 줄어드는 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 생분해성 수지의 분해 속도는 매트릭스 수지 내에 분산된 나노판상체의 가스 차단 효과에 의해 억제될 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

이축-압출 공정 및 케스팅 필름 공정을 통하여 생분해성 폴리우레탄/클레이 나노복합체 및 필름을 제조하였다. 본 연구에서 사용한 유기적으로 표면 개질된 나노클레이(C30B)는 PU 분자와의 강한 결합으로 인하여 낮은 함량(5 wt% 이하)으로 첨가했을 때는 압출 공정 중 발생한 높은 전단 응력에 의해 효과적으로 층간 삽입되고 박리되었으며, 또한 매트릭스 수지 전 영역에서 균질하게 분산되었음을 확인할 수 있었다. 나노클레이 판상체의 삽입/박리 구조 및 분산 상태는 첨가한 함량에 따라 다르게 발현되며 나노복합체의 유변물성, 인장물성, 투명성, 가스차단성 등에 뚜렷한 영향을 미치는 것으로 파악되었다. 복합체의 용융점도와 복합필름의 인장 탄성을 및 연신율은 클레이 함량 5 wt%일 때까지는 매우 뚜렷하게 증가하였으나, 그 이상의 함량(7 wt%)일 때는 불완전한 박리 및 불균질한 분산성으로 인하여 다시 감소하거나 또는 그 증가 폭이 매우 작은 것으로 나타났다. 또한 나노클레이 복합화를 통해 PU 필름의 투명성 역시 향상된 결과를 얻었는데, 이는 첨가된 나노 실리케이트 입자가 기핵제 역할을 하여 PU 고분자 결정 크기의 축소를 유도하였기 때문이라고 볼 수 있다. 퇴비화 실험을 통하여 생분해성 PU/clay 나노복합 필름의 분해시간에 따른 산소투과도 및 인장강도의 변화를 관찰함으로써 생분해 성능을 평가하였으며, 이러한 결과로부터 생분해성 수지계 나노복합체의 분해 속도는 첨가된 나노클레이에 의한 산소 및 수분의 투과 속도의 저하로 인하여 지연될 수 있음을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2011학년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었습니다.

참고문헌

- Lilichenko, N., Marksimov, R. D., Zicans, J., Meri, R. M. and Plume, E., "A Biodegradable Polymer Nanocomposite: Mechanical and Barrier Properties," *Mech. Compos. Mater.*, **44**(1), 45-56 (2008).
- Sorrentino, A., Gorrasi, G. and Vittoria, V., "Potential Perspective of Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications," *Trends Food Sci. Tech.*, **18**, 84-95(2007).
- Blackwell, A. L., in K. M. Finlayson(Ed.), *Plastic Film Technology: High Barrier Plastic Films for Packaging*, Technomic, Lancaster, 41-50(1989).
- Guilbert, S., Cuq, B. and Gontard, N., "Recent Innovations in Edible and/or Biodegradable Packaging Materials," *Food Additives*

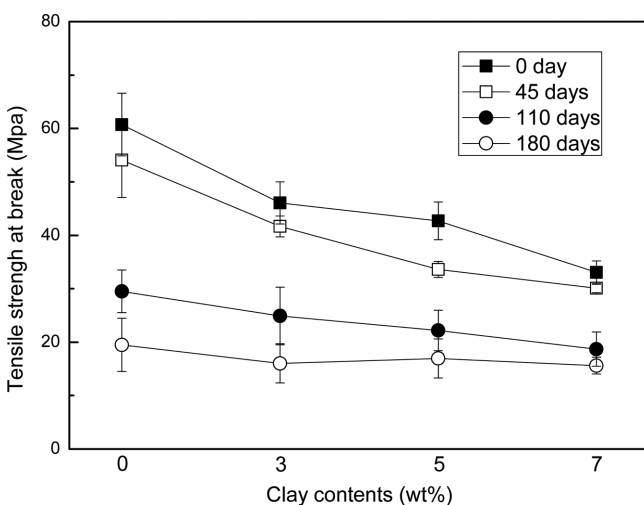


Fig. 6. Tensile strength at break for neat PU and nanocomposite prepared with different clay contents as varying period time.

- and Contaminants., **14**(6), 741-751(1997).
5. Petersen, K., Nielsen, P. V., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M. B. and Nilsson, N. H., "Potential of Bio-based Materials for Food Packaging," *Trends Food Sci. Tech.*, **10**, 52-68(1999).
 6. Cho, M. W. and Chang, Y. W., "Synthesis and Physical Properties of Polyurethane/Clay Nanocomposite," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(5), 517-521(2000).
 7. Cho, T. W. and Kim, S. W., "Morphologies and Properties of Nanocomposite Films Based on a Biodegradable Poly(ester)urethane Elastomer," *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**(3), 1622-1630(2011).
 8. Chavarria, F. and Paul, D. R., "Morphology and Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites: Effect of Organoclay Structure," *Polymer*, **47**, 7760-7773(2006).
 9. Lee, S. K., Seong, D. G. and Youn, J. R., "Degradation and Rheological Properties of Biodegradable Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation Method," *Fibers and Polymers*, **6**(4), 289-296(2005).
 10. Chen, G. and Yoon, J., "Thermal Stability of Poly(L-lactide)/Poly(butylene succinate)/Clay Nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, **88**, 206-212(2005).
 11. Ray, S. S., Yanada, K., Okamoto, M. and Ueda, K., "Biodegradable Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **3**(6), 503-510(2003).
 12. Chang, J., An, Y. U. and Sur, G. S., "Poly(lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays. I. Thermomechanical Properties, Morphology, and Gas Permeability," *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physic.*, **41**, 94-103(2002).
 13. Yang, K., Wang, X. and Wang, Y., "Progress in Nanocomposite of Biodegradable Polymer," *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(4), 485-500(2007).
 14. Ray, S. S., Okamoto, K. and Okamoto, M., "Structure and Properties of Nanocomposites Based on Poly(butylene succinate) and Organically Modified Montmorillonite," *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 777-785(2006).
 15. Li, Y. and Shimizu, H., "Toughening of Polylactide by Melt Blending with a Biodegradable Poly(ether)urethane Elastomer," *Macromol. Biosci.*, **7**, 921-928(2007).
 16. Yeo, J. H., Lee, C. H., Park, C. S., Lee, K. J., Nam, J. D. and Kim, S. W., "Rheological, Morphological, Mechanical, and Barrier properties of PP/EVOH Blends," *Adv. Polym. Tech.*, **20**(3), 191-201(2001).
 17. Kim, D. J. and Kim, S. W., "Barrier Property and Morphology of Polypropylene/Polyamide Blend Film," *Kor. J. Chem. Eng.*, **20**(4), 776-782(2003).
 18. Dan, C. H., Lee, M. H., Kim, Y. D., Min, B. H. and Kim, J. H., "Effect of Clay Modifiers on the Morphology and Physical Properties of Thermoplastic Polyurethane/Clay Nanocomposites," *Polymer*, **47**, 6718-6730(2006).
 19. Meng, X., Du, X., Wang, Z., Bi, W. and Tang, T., "The Investigation of Exfoliation Process of Organic Modified Montmorillonite in Thermoplastic Polyurethane with Different Molecular Weights," *Compos. Sci. Tech.*, **68**, 1815-1821(2008).
 20. Lee, S. U., Oh, I. H., Lee, J. H., Choi, K. Y. and Lee, S. G., "Preparation and Characterization of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites," *Polymer(Korea)*, **29**(3), 271-276(2005).
 21. Finnigan, B., Martin, D., Halley, P., Truss, R. and Campbell, K., "Morphology and Properties of Thermoplastic Polyurethane Layered Silicates," *Polymer*, **45**, 2249-2260(2004).
 22. Rosen, S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, NY(1993).