

플라스틱 대체를 위한 친환경 특수 코팅 소재에 관한 기술: 폴리비닐알코올 기반 가교 복합 필름의 제조 및 물성 평가

김윤아 · 김희상 · 최소윤* · 김진수* · 안성훈* · 광기섭[†]

경북대학교 고분자공학과, *그린패키지솔루션

(2024년 3월 18일 접수, 2024년 5월 21일 수정, 2024년 6월 4일 채택)

Technology for Eco-friendly Special Coating Materials for Replacement of Plastics: Preparation and Characterization of Poly(vinyl alcohol)-based Crosslinked Composite Films

Yoona Kim, Heesang Kim, So-Yun Choi*, Jinsoo Kim*, Sung-Hun Ahn*, and Giseop Kwak[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University,
80, Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea

*Green Package Solution Co., Ltd., 18, Teheran-ro 83-gil, Gangnam-gu, Seoul 06169, Korea

(Received March 18, 2024; Revised May 21, 2024; Accepted June 4, 2024)

초록: 폴리비닐알코올(PVA)에 말레산, 숙신산, 글루타르알데히드 등의 가교제를 첨가한 후, 필름 건조 과정에서 열 가교를 진행하여 생성된 필름의 내수성 및 표면 소수화를 유도하였다. 가교구조의 형성 여부는 푸리에 변환 적외선 분광법을 통해 확인하였고, 내수성 및 표면 소수성은 팽윤도 및 물접촉각 측정을 통해 평가하였다. 가교제의 함량이 증가함에 따라 팽윤도는 감소하고 접촉각은 증대되었다. 결정성 화합물인 레반과 환원 그래핀 옥사이드를 각각 PVA에 첨가함으로써 소수성이 더욱 향상되었고 PVA 원래의 극도로 낮은 산소 투과도가 유지되었다. 결론적으로 가교제와 결정성 첨가제의 상호보완적인 작용으로 인해 PVA복합 필름은 향상된 내수성과 표면 소수성에 더불어 우수한 산소 배리어 특성을 보였다. 거의 모든 구성성분이 본질적으로 생분해성을 가지므로 이들 복합필름은 친환경 기능성 코팅 소재로써 사용이 기대된다.

Abstract: After adding cross-linking agents such as maleic acid, succinic acid, and glutaraldehyde to poly(vinyl alcohol) (PVA), cross-linking was performed during drying process to cause water resistance and surface hydrophobization of the resulting film. The formation of cross-linked structure was confirmed through Fourier-transform infrared spectroscopy, and water resistance and surface hydrophobicity were evaluated by swelling degree and water contact angle. As the content of cross-linking agent increased, the swelling degree decreased and the contact angle increased. By adding the crystalline compounds, levan and reduced graphene oxide, hydrophobicity was further improved and PVA's low oxygen permeability was maintained. Consequently, the PVA composite film showed improved water resistance and surface hydrophobicity as well as excellent oxygen barrier properties due to the complementary contributions of the crosslinking agent and crystalline additive. Since almost all the components are inherently biodegradable, the present composite films are expected to be used as eco-friendly functional coatings.

Keywords: poly(vinyl alcohol), cross-linking agent, crystalline additive, water resistance, oxygen barrier.

서 론

생분해성 고분자는 자연적으로 퇴비화되기 때문에 환경오염방지를 위한 물질로 많은 관심이 쏠리고 있다. 특히, 쓰레기봉투나 포장용기용 코팅제로써 사용되는 경우 우수한 기계

적 물성과 내화학성에 더불어 기체와 수분에 대한 높은 배리어 특성이 요구된다.^{1,2} 하지만, 이러한 산업적 요구를 모두 만족하는 생분해성 고분자는 아직 극히 드물고 비싸기 때문에 생산공정 간편화와 제조 비용 저감 등을 고려하여 기존 생분해성 고분자의 개질 및 복합화에 관한 연구가 선행되어 왔다.^{3,4}

생분해성 고분자는 합성 고분자와 자연 발생 고분자로 나뉜다. 또한 합성 생분해성 고분자는 바이오 기반과 석유 기반 고분자로 분류할 수 있다.^{1,5,6} 전자는 폴리락트산(PLA), 폴

[†]To whom correspondence should be addressed.
gkwak@knu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-3111-0918
©2024 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

리글리콜산(PGA) 및 폴리하이드록시알칸산(PHA)을 포함하고, 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리카프로락톤(PCL) 및 폴리비닐알코올(PVA)은 후자에 해당한다. 후자는 전자에 비해 원재료의 수급이 보다 안정적이고, 대량 생산이 가능하며, 생산 비용이 저렴하여 실용화 측면에서 더 매력적이다. 이 중, 특히 PVA는 수용성이므로 스프레이 및 침지와 같은 습식 코팅 공정이 매우 친환경적일 수 있다.⁷

실제로 PVA는 측쇄 히드록시기의 수소결합에 기초해 상대적으로 높은 분자 간 응집력과 낮은 자유체적분율(fractional free volume, FFV 2.74%)을⁸ 가지며 그 결과 매우 높은 산소 배리어 특성(oxygen transmission rate, OTR < approximately 5.91 cc/m²day at 23 °C and 0% relative humidity) 을 보여준다.⁹ 뿐만 아니라, 이 폴리머는 높은 내부응집력과 수소결합 에너지밀도로 인해 높은 탄성율(elastic modulus 2.75 GPa)과 열역학적 안정성을 가지므로 코팅 소재로서 기본적인 물성을 만족한다.¹⁰ 하지만 이 폴리머는 본질적으로 친수성이므로 물과 수증기에 장시간 노출되면 심한 형태변형과 함께 기계적인 열화를 일으키게 된다.

이러한 단점을 극복하기 위해 PVA를 개질하거나 기능성 첨가제와 복합화하는 방법을 고려할 수 있다. 가교반응은 내수성 향상을 위한 가장 간편한 개질 방법일 수 있다. 실제로 PVA에 이염기산(diacid),¹¹ 다이알데하이드(dialdehyde)¹²⁻¹⁴ 화합물을 가교제로 첨가하여 필름 건조 시 열반응에 의해 가교구조가 형성되도록 유도할 수 있다. 이들 화합물은 PVA의 히드록시기와 반응하여 각각 에스테르, 아세탈 결합으로 가교구조를 형성하고, 필름의 내부와 표면에 부분적인 소수화를 초래할 것으로 기대된다. 본 연구에서는 PVA를 매트릭스 소재로 사용하여 다음과 같은 가교제를 이용하여 가교 PVA 필름을 제조하고자 하였다. 우선, 이염기산을 가교제로 사용하여 PVA의 히드록시기와 이염기산의 카르복시기가 에스테르화 반응을 통해 가교구조를 형성하여 매트릭스를 소수화할 수 있었다. 이염기산으로는 숙신산(succinic acid), 말레산(maleic acid)를 사용하였다. 이는 수용액을 도포하고 건조하는 과정에서 반응이 일어나므로 복잡한 공정이 필요 없는 효율적인 방법이다. 또한, 다이알데하이드를 가교제로 첨가하여 가교 필름을 제조하는 방법을 검토하였다. PVA의 히드록시기와 다이알데하이드가 반응하여 아세탈 구조를 형성하고 이를 통해 필름에 소수성을 부여할 수 있었다. 다이알데하이드로는 글루타르알데하이드(glutaraldehyde)를 사용하였다. 한편, 상기 가교제와 더불어, 결정성의 유기물(레반, LEVAN) 혹은 무기물(환원 그래핀 옥사이드, reduced graphene oxide, RGO) 첨가제를 추가적으로 도입하여 복합필름을 제조하였고 내수성 향상 및 표면 소수화와 함께 산소 배리어 특성을 동시에 향상시킬 수 있었다. 푸리에 변환 적외선 분광(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) 분석을 통해 필름 내

가교구조 형성을 확인하였고, 팽윤도와 접촉각 측정을 통해 물리화학적 특성을 조사하였으며, 동시에 산소 투과율을 측정하여, 이들의 조성/물성/배리어 특성의 상관관계에 관해서 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. PVA(중량평균분자량(M_w): 88000-97000, 겔화도: 98-99%)는 Alfa Aesar(USA)에서 구입하여 사용하였다. 말레산은 TCI(Japan)사에서, 숙신산은 Hayashi Pure Chemical(Japan)사에서, 글루타르알데하이드(25 wt% in water)는 TCI(Japan)사에서 구입하였다. 레반은 Real Biotech(Taiwan)사에서, 무기첨가제인 환원 그래핀 옥사이드는 주식회사 그래핀올(Korea)에서 구입하였다. 각 시약은 모두 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

PVA 가교 필름 제조. PVA를 초순수에 5 wt%로 투입한 후 90 °C에서 2시간 교반하여 완전히 용해했다. 5 wt% PVA 수용액을 상온으로 냉각 후 숙신산과 말레산을 각각 투입하고 2시간 교반하였다. 숙신산과 말레산의 양은 PVA 대비 10, 20, 30, 40, 50 wt%를 투입하였다. 상기 용액을 폴리이미드 테이프 위에 각각 캐스팅한 후 상온에서 12시간 방치하여 기포를 제거하고 열풍순환오븐에서 순차적으로 90 °C에서 1시간, 150 °C에서 1시간 건조하여 필름을 수득하였다. 마찬가지로 5 wt% PVA 용액을 상온으로 냉각 후 글루타르알데하이드를 투입하고 10 wt% 황산수용액, 10 wt% 초산, 50 wt% 메탄올을 넣고 1시간 교반하였다. 글루타르알데하이드는 PVA 대비 2.5-10 wt%를 투입하였다. 황산 수용액은 촉매로 사용되므로 극소량 투입하였다. 초산은 pH 조절을 위해, 메탄올은 반응퀵처로 사용되므로 글루타르알데하이드:초산:메탄올=2:3:2의 부피비로 첨가하였다. 상기 용액을 폴리이미드 테이프 위에 각각 캐스팅한 후 상온에서 12시간 방치하여 기포를 제거하고 열풍순환오븐에서 120 °C에서 1시간 건조하여 필름을 수득하였다.

PVA 복합 필름 제조. PVA를 초순수에 5 wt%로 투입한 후 90 °C에서 2시간 교반하여 완전히 용해한 뒤, 레반을 투입하고 2시간 교반하여 용액을 제조하였다. 말레산은 PVA 대비 10 wt%, 레반은 PVA 대비 0-20 wt%를 투입하였다. 마찬가지로 5 wt% PVA 용액을 상온으로 냉각 후 환원 그래핀 옥사이드를 투입하여 1시간 교반하였다. 환원 그래핀 옥사이드는 PVA 대비 2 wt% 사용하였다. 그 후 PVA 대비 10 wt%의 말레산을 투입하고 2시간 교반하여 용액을 제조하였다. 상기 용액은 폴리이미드 테이프 위에 각각 캐스팅한 후 상온에서 12시간 방치하여 기포를 제거하고 열풍순환오븐에서 90 °C에서 1시간, 150 °C에서 1시간 건조하여 필름을 수득하였다. 마찬가지로 5 wt% PVA 용액에 환원 그래핀 옥사이드를 투입하여 용액을 제작한 뒤, 글루타르알데하이드, 10 wt% 황산 수용액,

10 wt% 초산, 50 wt% 메탄올을 투입하고 1시간 교반하여 용액을 제조하였다. 글루타르알데히드는 PVA 대비 7.5 wt%를 투입하였고 황산 수용액, 초산, 메탄올은 상기와 동일한 조성으로 첨가하였다. 제조된 용액은 폴리이미드 테이프 위에 캐스팅한 후 상온에서 12시간 방치하여 기포를 제거하고 순환 오븐에서 120 °C에서 1시간 건조하여 필름을 수득하였다.

팽윤도. 제작된 필름의 내수성을 확인하기 위하여 팽윤도를 측정하였다. 건조된 필름은 상온에서 초순수에 12시간 침지시킨 후 무게 변화가 평형에 이를 때까지 방치하였다. 팽윤도는 식 (1)에 나타낸 바와 같이 팽윤된 필름의 무게(W_s)와 건조된 필름의 무게(W_d) 차를 건조된 필름의 무게로 나누어 백분율로 나타냈다.

$$\text{팽윤도}(\%) = (W_s - W_d) / W_d \times 100 \quad (1)$$

물접촉각. 제조된 필름의 표면 소수화를 확인하기 위해서 열풍순환오븐에서 120 °C에서 1시간 건조한 후 접촉각 측정기(Phoenix 150, SEO, Korea)를 이용하여 측정하였다. 10 mL의 액적을 필름에 떨어뜨리고, 10초후에 접촉각을 측정하였다.

FTIR 측정. 제조된 필름 내 가교구조 형성을 확인하기 위해서 JASCO ATR model PR0450-S가 장착된 JASCO FT/IR-4100 spectrometer(JASCO, Japan)를 사용하였고, 4000-600 cm^{-1} 범위에서 분석하였다.

산소 투과도 측정. 제조된 필름의 산소 투과도를 측정하기 위하여 OX-TRAN(모델명: 2/21, MOCON, USA)을 사용하여 측정하였다. 상대습도 100%, 25 °C에서 24시간 측정하여 산소 투과도 값을 얻었다.

결과 및 토론

본 연구에서는 에스테르화반응 및 아세탈 반응을 통해 PVA에 가교구조를 도입함과 동시에 소수화를 유도하고자 하였다.¹¹⁻¹⁴ 따라서, 우선, PVA와 이들 반응을 할 수 있는 가교제로 각각 이염기산과 다이알데하이드 화합물을 선정하였다. 이염기산으로 숙신산과 말레산이 사용되었고, 다이알데하이드로 글루타르알데히드가 사용되었다. 이들을 이용한 PVA와의 가교 반응을 Figure 1에 나타내었다.

숙신산의 양을 PVA 대비 10, 20, 30, 40, 50 wt%로 늘려가며 필름을 제조하였다(Figure 1(a)). 이때, 건조 온도가 필름의 물성에 미치는 영향을 확인하기 위해 90 °C에서 1시간, 120 °C에서 1시간 순차적으로 건조한 필름과 90 °C에서 1시간, 150 °C에서 1시간 순차적으로 건조한 필름을 각각 제조하였고 이들 필름의 팽윤도를 비교하였다(Figure 2). 최종적으로 150 °C에서 건조한 필름이 120 °C에서 건조한 필름보다 모든 조성에서 팽윤도가 더 낮았다. 이는 필름 상태의 에스테르화 반응이 높은 온도에서 더 효율적으로 일어나 가교구조가 더 많이 형성되었음을 가리킨다. 그 이유로 에스테르화

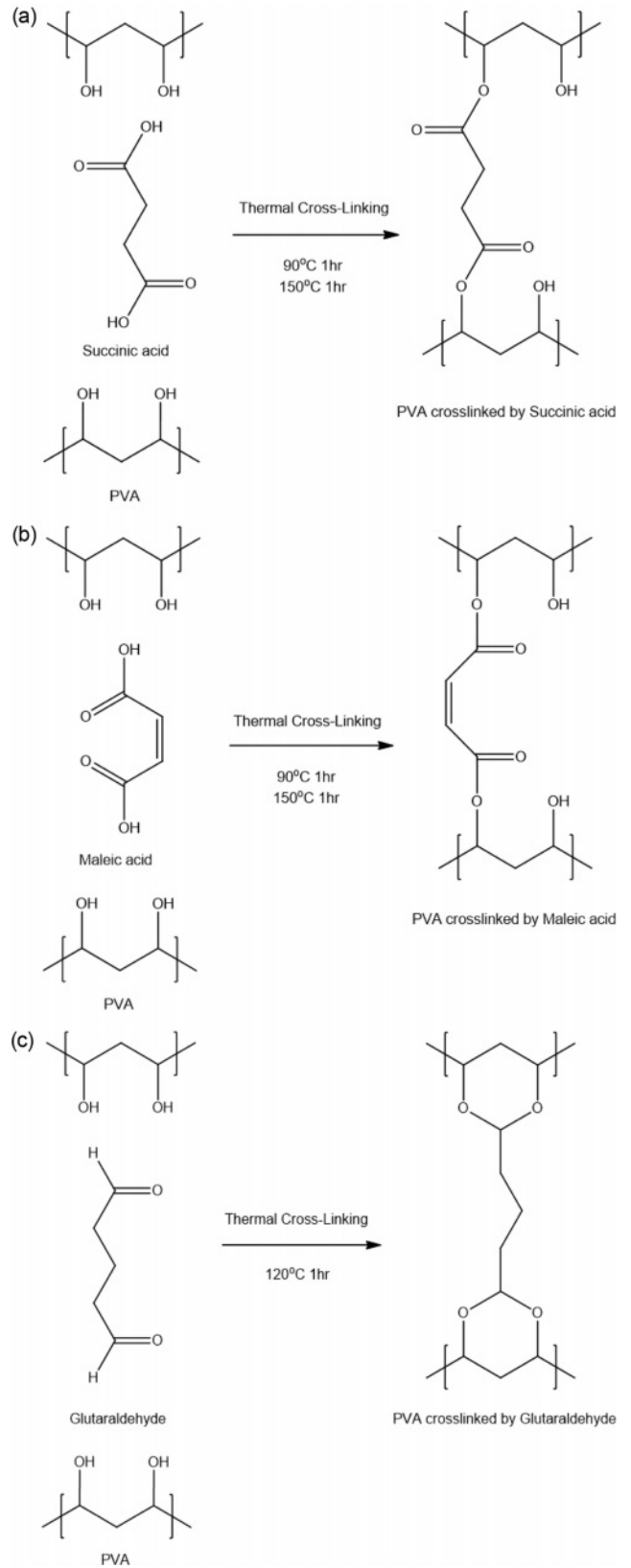


Figure 1. PVA modification through: (a), (b) esterification reaction with diacids; (c) acetal formation reaction with dialdehyde.

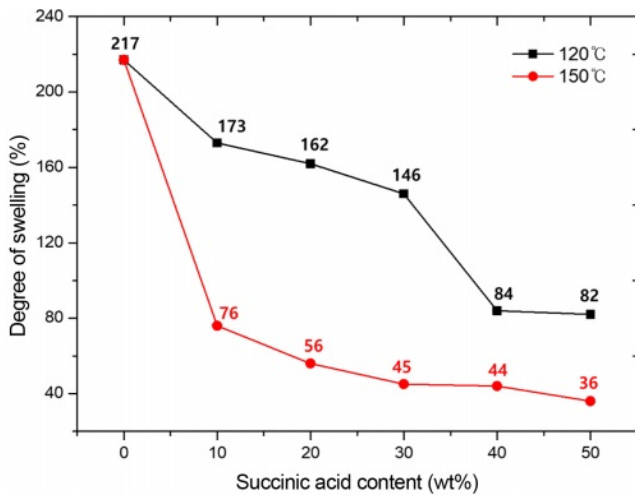


Figure 2. Changes in swelling degree of PVA cross-linked film depending on succinic acid content (0/10/20/30/40/50 wt%) and drying conditions. Films obtained by drying at 90 °C for 1 hour and subsequent drying at 120 °C for 1 hour and obtained by drying at 90 °C for 1 hour and subsequent drying at 150 °C for 1 hour.

반응은 히드록시기가 친핵체, 카르복시기가 친전자체로 작용하는 친핵성 아실치환반응이므로 필름 상태에서 발생하는 부산물인 물이 고온에서 더 빠르게 증발하여 사라지기 때문일 것으로 생각된다.¹⁵ 따라서, 이후 가교제로 이염기산을 사용하는 실험은 모두 90 °C에서 1시간, 150 °C에서 1시간 순차적으로 건조한 필름을 사용하였다.

90 °C에서 1시간, 150 °C에서 1시간 순차적으로 건조한 필름의 FTIR 분석을 통해 숙신산에 의한 PVA 내 가교구조 형성을 확인하였다(Figure 3). 에스테르의 카르보닐기 신축 운동

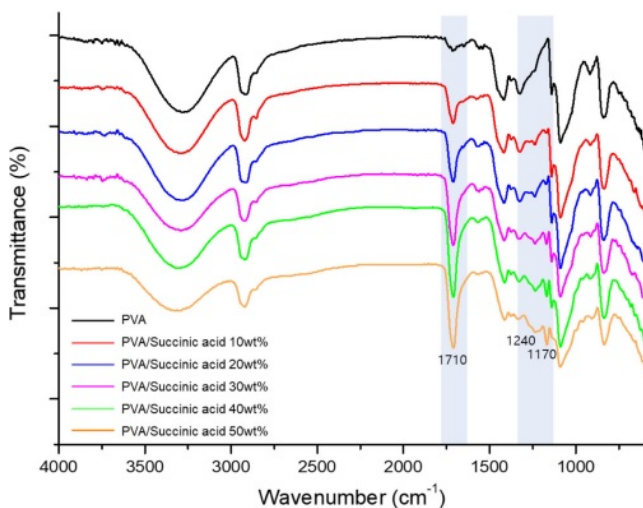


Figure 3. FTIR spectra of PVA/succinic acid cross-linked films (dried at 90 °C for 1 hour and subsequently at 150 °C for 1 hour) produced with various compositions.

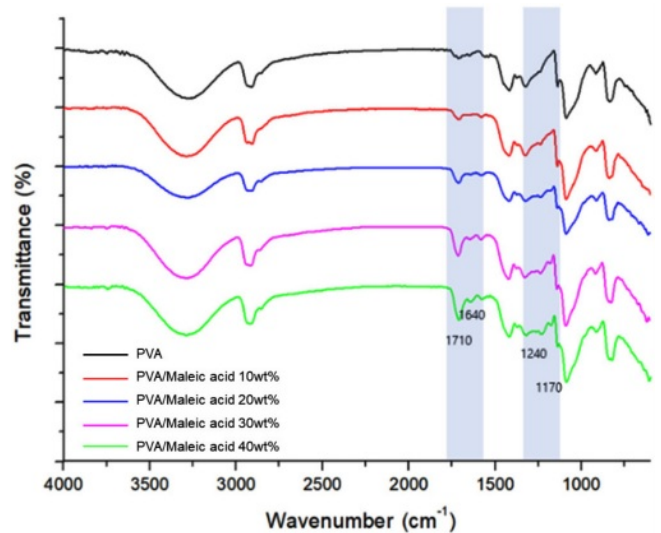


Figure 4. FTIR spectra of PVA/maleic acid cross-linked films (dried at 90 °C for 1 hour and subsequently at 150 °C for 1 hour) produced with various compositions.

동에 기인한 흡수 피크가 1710 cm^{-1} 부근에서 나타나며, 1240, 1170 cm^{-1} 에서는 에스테르기의 C-O-C 신축 운동에 기인한 흡수 피크가 나타났다. 또한, PVA의 히드록시기에 기인한 흡수 피크가 3300 cm^{-1} 부근에서 넓게 나타나며 숙신산의 투입량에 따라 감소하였다. 이들 피크 변화는 숙신산의 투입량에 따라 에스테르 가교구조가 형성되었음을 가리킨다. 결과적으로, 건조 과정에서 가교 반응이 잘 일어난 것을 확인할 수 있었고 숙신산의 투입량으로 가교 밀도를 쉽게 조절할 수 있었다. 앞서 관찰한 숙신산 투입량에 따른 팽윤도의 감소도 가교 밀도 증대와 관련됨을 알 수 있다.

다음으로 숙신산보다 더 강력한 구조로 가교하기 위해 이 중결합을 가지는 말레산을 사용하여 가교 반응을 진행하였다(Figure 1(b)). FTIR 분석을 통해 PVA 내 가교구조 형성을 확인하였다(Figure 4). 숙신산의 경우와 마찬가지로 말레산을 사용하여 가교한 필름은 에스테르의 카르보닐기 신축 운동에 기인한 흡수 피크가 1710 cm^{-1} 에서 나타났고, C-O-C 신축 피크가 1240, 1170 cm^{-1} 에서 나타났으며 가교제의 함량이 높을수록 강도가 증대되었다. PVA와 말레산 사이에 에스테르화 반응이 잘 일어났고 그 가교제의 함량에 따라 폴리머 내에 형성된 가교구조의 밀도를 쉽게 조절할 수 있었다.

PVA의 친수성 및 표면 특성에 미치는 가교구조의 영향을 조사하기 위해 상기 얻어진 PVA/말레산 가교 필름의 팽윤도를 측정하여 가교제 함량에 따른 이들 변화를 플롯으로 도시하였다(Figure 5). 팽윤도는 가교제 함량이 10 wt%에서 급격히 감소하였고 그 이상의 함량에서는 20 wt%까지 완만한 감소를 보였다. 예상대로 에스테르 결합에 기반한 가교구조로 인해 소수 화가 현저하게 발현되었음을 보여준다. 그러나 말레산을

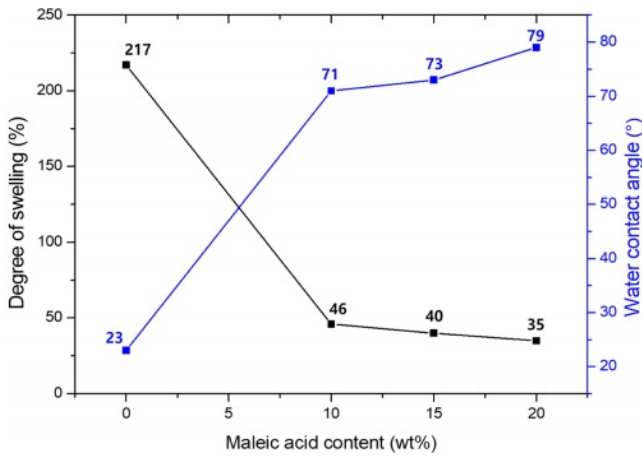


Figure 5. Changes in swelling degree and water contact angle of PVA cross-linked films (dried at 90 °C for 1 hour and subsequently at 150 °C for 1 hour) depending on maleic acid content (0/10/15/20 wt%).

30-50 wt%를 투입한 필름의 경우 취성이 두드러지게 나타나 쉽게 깨어졌다. 따라서 가교 필름이 낮은 팽윤도를 가지면서 취성을 나타내지 않기 위한 말레산의 적정량은 10-20 wt% 정도로 판단된다.

10-20 wt%의 말레산으로 가교된 필름은 투명하고 쉽게 찢어지거나 늘어나지 않았다. 이들 조성의 가교 필름이 코팅 소재로 가장 적절할 것으로 생각하여 표면 소수화 정도를 평가하기 위해 물 접촉각을 측정하였다(Figure 5). 가교제 함량 10 wt%에서 급격한 증대를 보였으나 그 이상의 함량에서는 완만한 증대를 보인다. 소량의 가교제로도 가교가 잘 이루어져 표면 소수화가 잘 진행된 것으로 판단된다. 팽윤도와 접촉각은 각각 물에 대한 필름 내부와 표면의 물리화학적 성질을 반영하는 것이다. 이들 결과를 통해 에스테르결합 기반의 가교반응을 통해 PVA 필름의 내부와 표면이 모두 소수화되고 내수성이 향상된 것으로 판단하였다.

마지막으로 글루타르알데히드를 사용하여 PVA 가교 구조를 형성하였다. 글루타르알데히드의 경우 투입량이 PVA 대비 10 wt% 이상일 경우 용액상에서 겔화가 심하게 발생하여 필름을 수득할 수 없었다. 따라서 PVA 대비 2.5-7.5 wt%를 투입하여 120 °C에서 1시간 건조한 필름을 수득하였다. 가교제의 양이 증가할수록 팽윤도는 감소하고 접촉각은 증대되었다(Figure 6). PVA 대비 7.5 wt%의 글루타르알데히드가 최적량인 것으로 확인하였다. 이 조성으로 제조한 가교 필름의 FTIR 스펙트럼을 측정하였다. PVA의 스펙트럼에서 나타난 1710 cm⁻¹ 피크는 검화되지 않은 비닐아세테이트기의 C=O 신축 운동에 의해 나타난 것이다. 글루타르알데히드와의 가교 이후 글루타르알데히드의 C=O 신축 운동에 기인한 피크의 증대가 나타나지 않아 가교 반응이 잘 일어났다고 판단하였다. PVA의 C-O 신축 운동에 기인한 피크가 1092 cm⁻¹ 부근에서 나타났

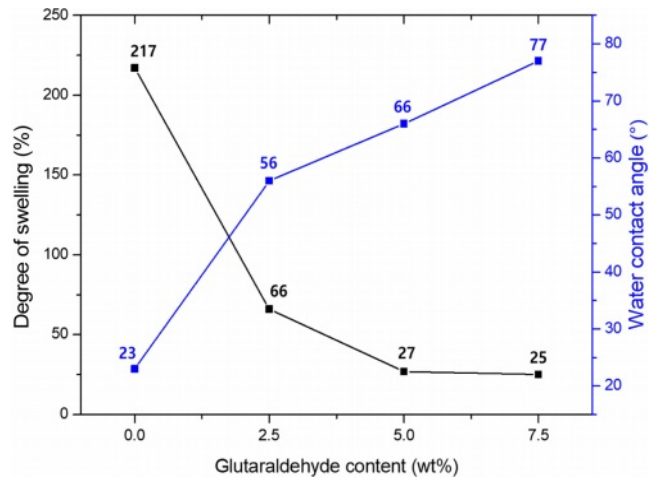


Figure 6. Changes in swelling degree and water contact angle of PVA cross-linked films (dried at 120 °C for 1 hour) depending on glutaraldehyde content (0/2.5/5.0/7.5 wt%).

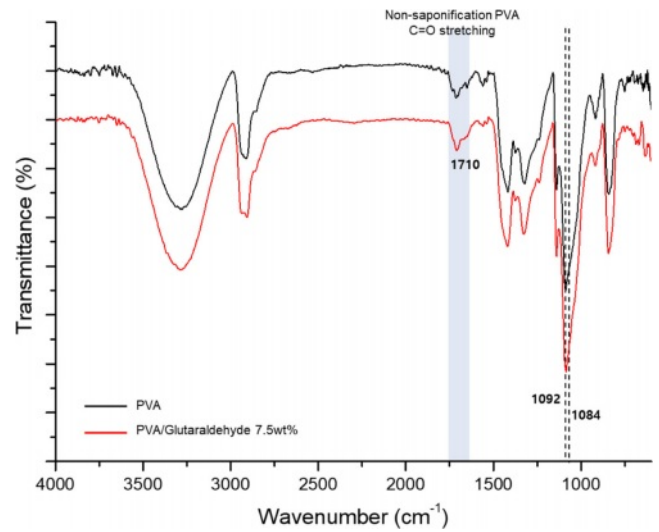


Figure 7. FTIR spectra of PVA/glutaraldehyde 7.5 wt% cross-linked film (dried at 120 °C for 1 hour).

고 PVA의 하이드록시기와 글루타르알데히드의 알데하이드가 반응하여 형성된 아세탈기의 C-O-C 신축 운동에 기인한 피크가 1084 cm⁻¹ 부근에서 중첩되어 나타났다. 따라서 PVA와 글루타르알데히드가 효과적으로 반응하여 아세탈 가교구조가 형성된 것으로 판단하였다(Figure 7).¹⁶

앞서 언급한대로 이염기산과 다이알데하이드를 가교제로 사용하여 가교구조를 형성하고 표면 소수화를 유도하여 PVA 필름의 내수성을 향상할 수 있었다. 더욱이 이들 폴리머 필름에 결정성 물질을 첨가하여 기체의 확산 경로를 늘림으로써 배리어 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각하였다.¹⁷⁻²⁰ 이를 위해 본 연구에서는 결정성이 높은 과당 고분자인 레반을 유기 첨가제로, 분산성이 비교적 우수한 환원 그래핀 옥사이드

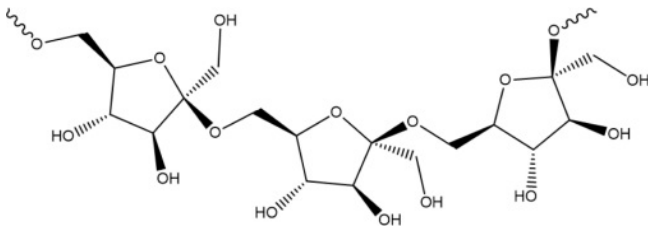


Figure 8. Structure of levan.

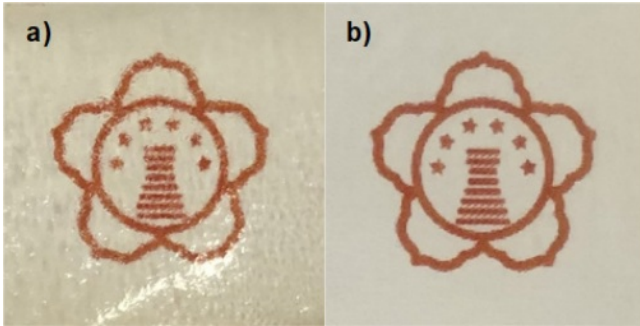


Figure 9. Photographs of a) a film produced using only PVA and levan, and b) a film produced using PVA, levan, and maleic acid.

드를 무기 첨가제로 각각 사용하여 PVA와의 복합 필름을 제조하였다.

우선, 레반은 그 화학구조로부터 알 수 있듯이 본질적으로 친수성이며, PVA와의 혼화성이 높을 것으로 기대된다(Figure 8). 예비실험을 통해 레반은 80-90 °C에서 초순수에 더 잘 분산되는 것을 확인하였다. 따라서, PVA 수용액에 레반 분산 수용액을 섞어서 90 °C에서 2시간 교반한 후 90 °C, 150 °C에서 순차적으로 1시간씩 건조한 필름을 얻었다. 도포 전의 혼합용액은 육안으로 매우 투명하고 균일해 보였지만 얻어진 필름은 표면이 균일하지 않았다(Figure 9(a)). 이는 PVA가 본질적으로 무정형이고 레반은 결정성이 높은 물질이기 때문에 이 두 물질이 용액상에서 혼화된 후 건조되는 과정에서 서로 간의 건조 속도가 달라 부분적인 상분리가 발생했기 때문일 것이다.^{21,22} 이후 언급될 말레산을 함께 넣어 건조한 필름은 표면이 매끈하고 매우 투명하며 균일하게 수득 되었다(Figure 9(b)). 이는 말레산이 PVA끼리의 가교반응뿐만 아니라 PVA-레반 간의 가교반응도 유도하는 일종의 상용화제 역할을 하기 때문이다.

PVA와 레반만을 사용하여 제작한 필름을 레반의 투입량에 따라 팽윤도와 접촉각 변화를 조사하였다(Figure 10). 10 wt%의 레반을 첨가함으로써 팽윤도가 감소하였으나 앞선 가교제들에 비해 크게 효과를 미치지 못하였다. 뿐만 아니라, 추가적으로 20 wt%까지 첨가함으로써 오히려 팽윤도는 다시 증대되었다. 이는 레반이 가교구조의 형성 없이 단순히 물리적인 수소결합만으로 PVA에 분산되어 있기 때문일 것이다. 반

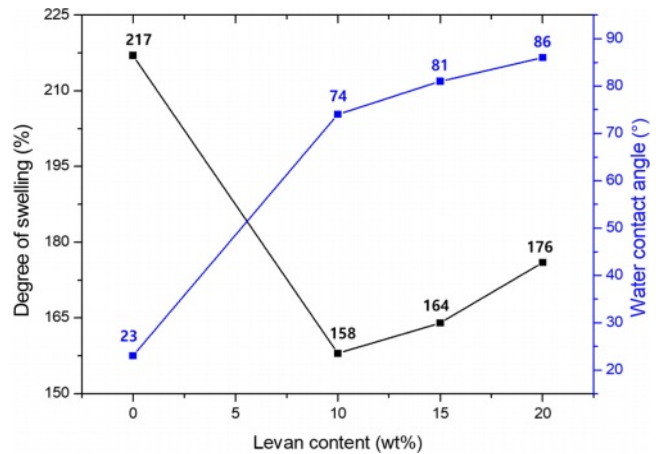


Figure 10. Changes in swelling degree and water contact angle of PVA-levan composite films (dried at 90 °C for 1 hour and subsequently at 150 °C for 1 hour) depending on levan content (0/10/15/20 wt%).

면, 접촉각은 레반의 함량비 10 wt%에서 급격히 증가하였고 레반의 함량이 증가할수록 더 증가하여 20 wt%에서 86°를 보였다. 결과적으로 레반의 첨가는 PVA 필름 내부의 소수화에는 크게 기여하지 못하였으나 현저한 표면 소수화를 초래하였다.

표면 소수화의 원인은 다음과 같이 생각할 수 있다. PVA는 비닐 주사슬에 히드록시기를 가지고 있고, 이는 기본적으로 수소결합주개(hydrogen bonding donor, HBD)역할을 한다. 레반은 과당이 2,6-beta-glycosidic linkage로 결합된 다당고분자로서 반복 단위 내에 2개의 히드록시기, 1개의 히드록시메틸기, 2개의 에테르기를 가지며, 히드록시기는 HBD로 작용하고, 에테르기는 수소결합받개(hydrogen bonding acceptor, HBA)로 작용한다.^{21,22} 따라서, 단위체적당 수소결합밀도가 매우 높아 소량이라 하더라도 레반이 PVA에 첨가되어 잘 분산되면 PVA-레반 사이의 수소결합이 PVA-PVA 사슬끼리의 수소결합에 비해 더 지배적으로 될 것이다. 이때 레반 분자는 PVA 사슬들을 자신의 주위로 끌어당겨 필름 내부에서 거대한 분자 클러스터를 형성할 것으로 추정된다. 즉, 레반 자신이 코어 핵으로 작용하여 매트릭스인 PVA 사슬의 히드록시기가 고체 내부로 향하도록 하고 반대로 폴리머 주사슬은 필름 표면을 향하도록 사슬들이 정렬될 것으로 여겨진다(Figure 11).

이 코어-매트릭스 클러스터(Core-Matrix Cluster)효과가 결과적으로 PVA-레반 복합필름의 표면을 현저히 소수화시켰을 것으로 추정된다. 이 결과는 복합화에 사용된 두 물질이 모두 친수성이어도 복합필름의 표면이 향상된 소수성을 나타내는 매우 예외적이고 드문 경우라고 여겨진다. 하지만, 팽윤도 평가에서 이미 언급된 바와 같이, 이 PVA-레반 복합필름의 내부에서는 친수성이 여전히 유지되고 있기 때문에 본연구에서는 가교제를 동시에 사용하여 복합필름의 내수성을 향상시킬 수

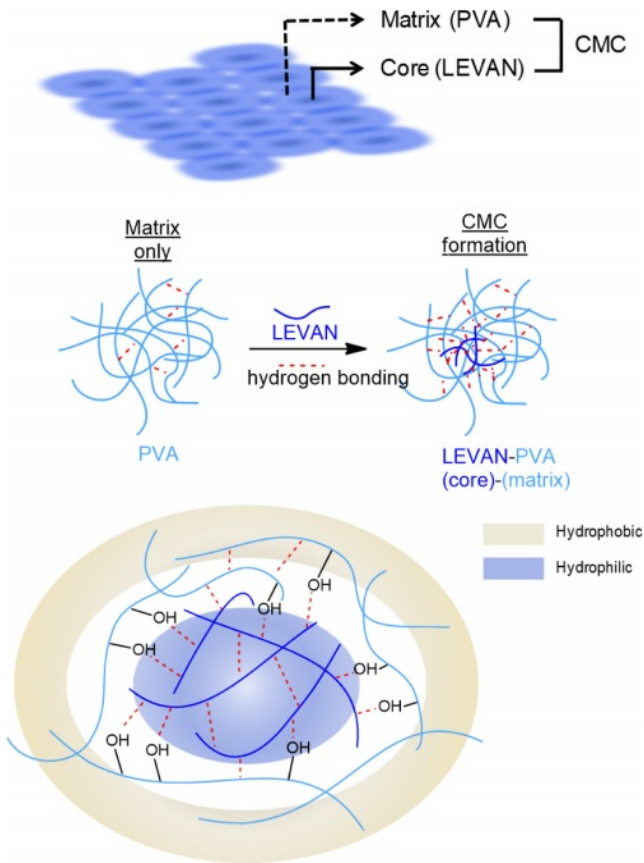


Figure 11. Core-matrix cluster (CMC) effect of PVA-levan composite film.

있도록 하였다.

PVA 수용액에 레반 분산 수용액을 섞은 후 말레산을 투입하여 건조하면 표면이 매끈하고 매우 균일한 필름을 얻을 수 있었다(Figure 9(b)). 코팅 소재로는 말레산을 추가적으로 첨가한 이 필름이 더 바람직하다고 볼 수 있다. 따라서 레반의 함량을 PVA 대비 10 wt%로 고정하고 말레산의 함량을 증가시키며(10, 15, 20 wt%) 제조한 필름과 말레산의 함량을 PVA 대비 10 wt%로 고정하고 레반의 함량을 증가시키며(10, 15, 20 wt%) 제조한 필름에 대하여 팽윤도 및 물접촉각을 측정하였다(Figure 12, 13). 각 필름 모두 말레산, 레반의 함량이 증가함에 따라 팽윤도가 낮아졌으며 물접촉각은 커지는 경향을 보였다. 이는 필름의 내부와 표면이 모두 소수화되었음을 가리킨다.

마찬가지로 PVA 수용액에 최적량으로 확인된 7.5 wt%의 글루타르알데히드를 첨가한 수용액에 결정성 첨가제인 레반과 환원 그래핀 옥사이드를 각각 첨가하여 균일한 필름을 제조할 수 있었다. 각 필름은 상온 건조 후 순환오븐에서 120 °C에서 1시간 건조하여 제작되었다. 첨가제가 도입된 필름은 팽윤도가 30% 가까이 낮게 측정되어 내수성이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었고, 결정성 물질의 첨가로 인해 표면 소

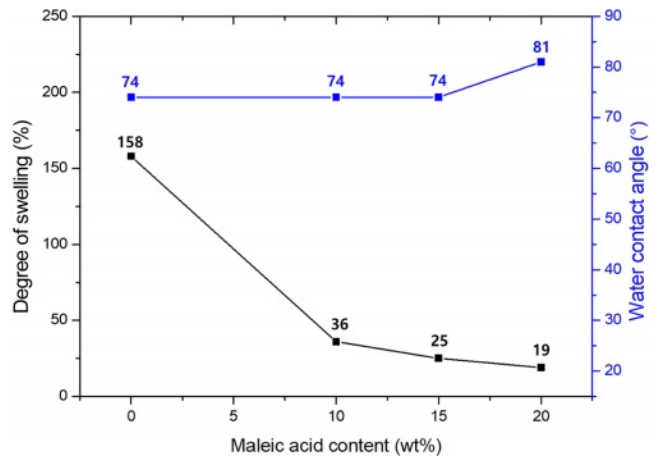


Figure 12. Changes in swelling degree and water contact angle of PVA/levan10wt%/maleic acid (0/10/15/20 wt%) cross-linked films (dried at 90 °C for 1 hour and subsequently at 150 °C for 1 hour).

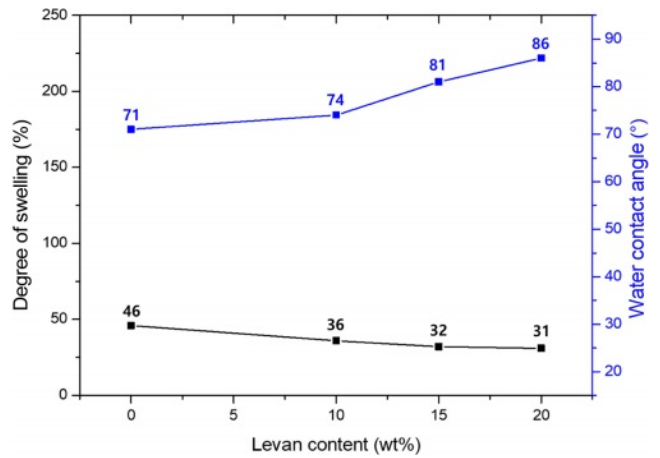


Figure 13. Changes in swelling degree and water contact angle of PVA/levan(0/10/15/20 wt%)/maleic acid 10 wt% cross-linked films (dried at 90 °C for 1 hour and subsequently at 150 °C for 1 hour).

수화가 상당히 진행된 것을 물접촉각을 통해 확인할 수 있었다. 특히, 소수성인 환원 그래핀 옥사이드를 첨가했을 때 접촉각이 96°로 가장 크게 향상되었다. 이와 유사하게 친수성 물질인 레반을 첨가하였을 때도 접촉각이 87°로 향상된 것을 볼 수 있었다. 이는 PVA-레반의 코어-매트릭스 클러스터 효과가 말레산 뿐만 아니라 글루타르알데히드를 사용하였을 때도 나타난다는 것을 알 수 있다(Figure 14).

PVA는 히드록시기의 밀도가 매우 높고, 히드록시기는 수소결합주개와 받게 역할을 동시에 하므로 내부 응집력이 매우 강하다. 따라서 무정형임에도 불구하고 자유체적이 매우 작아 산소 배리어 특성이 뛰어나다.⁸⁻¹⁰ 하지만 가교구조와 첨가제는 기체분자의 확산경로에 영향을 미칠 수 있기 때문에 이를 확인하기 위해 앞서 제조한 복합필름들의 산소 투과도를 측정하였다. 그 결과, PVA/말레산/레반 복합필름의 경우,

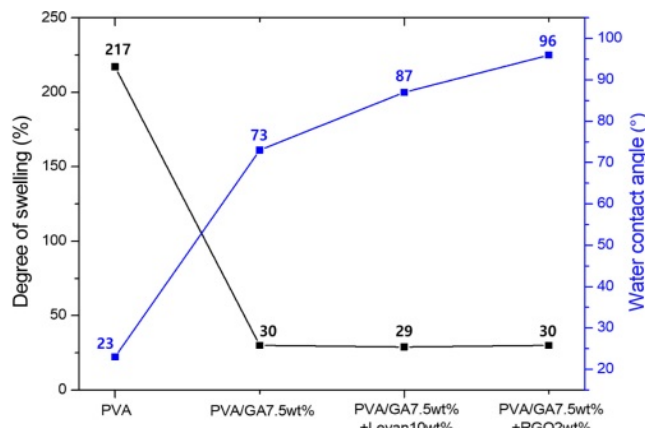


Figure 14. Changes in swelling degree and water contact angle of films manufactured by PVA, glutaraldehyde, levan and RGO in different ratios (dried at 120 °C for 1 hour).

Table 1. Oxygen Permeability of PVA and Composite Films

Sample	OTR (cc/m ² day)
PVA	0.79
PVA/Maleic acid 10 wt%	1.04
PVA/Maleic acid 10 wt%/Levan 10 wt%	0.97
PVA/Maleic acid 10 wt%/Levan 15 wt%	1.33
PVA/Maleic acid 10 wt%/Levan 20 wt%	0.87
PVA/ glutaraldehyde 7.5 wt%	3.08
PVA/RGO 2 wt%	3.11
PVA/glutaraldehyde 7.5 wt%/RGO 2 wt%	3.51

산소 투과도가 0.87-1.33 cc/m²day로 나타나 순수 PVA 필름 (0.79 cc/m²day, measured in this study)에 비해 다소 높은 값을 보이기는 하나, 여전히 뛰어난 산소배리어 특성을 보였다 (Table 1). 그 중에서도 PVA 대비 10 wt%의 말레산을 첨가하고 20 wt%의 레반을 첨가한 필름의 경우 산소 투과도가 0.87 cc/m²day로 가장 낮은 수치를 보였다. 한편, PVA에 글루타르알데히드 및 환원 그래핀을 첨가하여 제작한 복합필름들은 3.08-3.51 cc/m²day의 다소 높은 산소 투과도를 보여, PVA/말레산/레반 복합필름들에 비해 상대적으로 열등한 산소배리어 특성을 보였다.

결론

PVA는 측쇄 히드록시기로 인해 내부 응집력이 매우 높아 산소배리어 특성이 뛰어나지만 본질적으로 친수성이기 때문에 수분과 접촉 시 쉽게 팽윤되어 형태를 유지할 수 없고 기계적인 물성이 저하된다. 본 연구에서는 이러한 단점을 극복하기 위해 PVA에 말레산, 숙신산, 글루타르알데히드와 같은

가교제를 첨가하여 필름 건조 시 열반응에 의해 가교구조가 형성되도록 유도하였다. FTIR 분석을 통해 가교형성 여부를 확인하였고, 팽윤도 및 물접촉각 측정을 통해 가교제 함량이 증가할수록 내수성 및 표면 소수성이 향상되는 것을 확인하였다. 더불어 결정성 첨가제인 레반과 환원 그래핀 옥사이드를 PVA에 첨가해 팽윤도, 물접촉각, 산소 투과도를 평가하였다. 친수성인 레반이 코어-매트릭스 클러스터 효과를 통해 PVA-레반 복합 필름의 표면을 소수화 하는 것을 확인하였다. 더욱이 PVA-레반 복합필름에 말레산을 첨가하여 필름 내부까지 내수성을 가질 수 있도록 개질 할 수 있었다. 이들 복합필름은 가교제와 결정성 첨가제가 상호보완적인 역할을 수행하여 내수성 및 표면 소수성, 높은 산소 배리어 특성을 보였다. 환원 그래핀 옥사이드를 제외한 모든 구성성분이 본질적으로 생분해성을 가지므로 향후 플라스틱 소재를 대체할 수 있는 친환경 코팅제로써의 응용이 기대된다.

감사의 글: 이 논문은 2022학년도 경북대학교 국립대학육성사업 지원비에 의하여 연구되었음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

1. Wu, F.; Misra, M.; Mohanty, A. K. Challenges and New Opportunities on Barrier Performance of Biodegradable Polymers for Sustainable Packaging. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *117*, 101395.
2. Lee, J.; Pai, C. Trends of Environment-friendly Bioplastics. *Appl. Chem. Eng.* **2016**, *27*, 245-251.
3. Koppolu, R.; Lahti, J.; Abitbol, T.; Swerin, A.; Kuusipalo, J.; Toivakka, M. Continuous Processing of Nanocellulose and Poly(lactic Acid) into Multilayer Barrier Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, *11*, 11920-11927.
4. Cheng, H.-Y.; Yang, Y.-J.; Li, S.-C.; Hong, J.-Y.; Jang, G.-W. Modification and Extrusion Coating of Poly(lactic Acid) Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42472.
5. Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S. Biodegradable Polymers-a Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 637-676.
6. Vroman, I.; Tighzert, L. Biodegradable Polymers. *Materials* **2009**, *2*, 307-344.
7. Aslam, M.; Kalyar, M. A.; Raza, Z. A. Poly(vinyl Alcohol): A Review of Research Status and Use of Poly(vinyl Alcohol) Based Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* **2018**, *58*, 2119-2132.
8. Li, L.; Xu, X.; Liu, L.; Song, P.; Cao, Q.; Xu, Z.; Fang, Z.; Wang, H. Water Governs the Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol). *Polymer* **2021**, *213*, 123330.
9. Lim, M.; Kim, D.; Seo, J. Enhanced Oxygen-barrier and Water-resistance Properties of Poly(vinyl alcohol) Blended with Poly(acrylic acid) for Packaging Applications. *Polym. Int.* **2016**, *65*, 400-406.

10. Jain, N.; Singh, V. K.; Chauhan, S. A Review on Mechanical and Water Absorption Properties of Polyvinyl Alcohol Based Composites/films. *J. Mech. Behav. Mater.* **2017**, *26*, 213-222.
11. Gohil, J. M.; Ray, B. P. Studies on the Cross-linking of Poly(Vinyl Alcohol). *J. Polym. Res.* **2006**, *13*, 161-169.
12. Gebben, B.; van den Berg, H. W. A.; Bargeman, D. Smolders, C. A. Intramolecular Crosslinking of Poly(vinyl alcohol). *Polymer* **1985**, *26*, 1737-1740.
13. Cha, W.-I.; Hyon, S.-H.; Ikada, Y. Microstructure of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Investigated with Differential Scanning Calorimetry. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 2433-2441.
14. Zhang, Y.; Zhu, P. C.; Edgren, D. Crosslinking Reaction of Poly(vinyl alcohol) with Glyoxal. *J. Polym. Res.* **2010**, *17*, 725-730.
15. Klein, D. R. (Ed.) Carboxylic Acids and Their Derivatives. In *Organic Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: New York, NY, USA, 2013; Section 21.7 in Chapter 21.
16. Klein, D. R. (Ed.) Aldehydes and Ketones. In *Organic Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: New York, NY, USA, 2013; Section 20.5 in Chapter 20.
17. Serad, G. E.; Freeman, B. D.; Stewart, M. E.; Hill, A. J. Gas and Vapor Sorption and Diffusion in Poly(ethylene terephthalate). *Polymer* **2001**, *42*, 6929-6943.
18. Wolf, C.; Angellier-Coussy, H.; Gontard, N.; Doghieri, F.; Guillard, V. How the Shape of Fillers Affects the Barrier Properties of Polymer/non-porous Particles Nanocomposites: A Review. *J. Membr. Sci.* **2018**, *556*, 393-418.
19. Cui, Y.; Kundalwal, S. I.; Kumar, S. Gas Barrier Performance of Graphene/polymer Nanocomposites. *Carbon* **2016**, *98*, 313-333.
20. Cui, Y.; Kumar, S.; Kona, B. R.; van Houcke, D. Gas Barrier Properties of Polymer/clay Nanocomposites. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 63669-63690.
21. Öner, E. T.; Hernández, L.; Combie, J. Review of Levan Polysaccharide: From a Century of Past Experiences to Future Prospects. *Biotechnol. Adv.* **2016**, *34*, 827-844.
22. Feingold, D. S.; Gehatia, M. The Structure and Properties of Levan, a Polymer of D-fructose Produced by Cultures and Cell-free Extracts of *Aerobacter Levanicum*. *J. Polym. Sci.* **1957**, *23*, 783-790.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관찰권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.