

자외선 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트/ZnO 나노복합필름의 제조 및 특성 분석

전권영 · 박수일 · 서종철[†] · 서광원* · 한학수* · 유영철**

연세대학교 과학기술대학 패키징학과, *연세대학교 공과대학 화학생명공학과, ** (주)석경에이티 부설연구소
(2011년 7월 14일 접수, 2011년 8월 10일 심사, 2011년 8월 16일 채택)

Preparation and Characterization of UV-cured Polyurethane Acrylate/ZnO Nanocomposite Films

Gwonyoung Jeon, Su-il Park, Jongchul Seo[†], Kwangwon Seo*, Haksoo Han*, and Young Chul You**

Department of Packaging, Yonsei University, Kangwondo 220-710, Korea

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**R&D Center, Sukgyung AT Co., Gyeonggi-do 425-100, Korea

(Received July 14, 2011; Revised August 10, 2011; Accepted August 16, 2011)

패키징 소재로의 응용을 위한 자외선 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트/ZnO 나노복합필름을 ZnO의 함량을 달리하여 제조하였다. ZnO 함량을 달리하여 제조한 필름의 특성을 살펴보기 위하여 FTIR, WAXD, SEM, DSC, OTR, UV/VIS 그리고 antimicrobial test를 수행하였다. FTIR과 SEM결과는 PUA와 ZnO 나노입자 사이에 화학적 결합이나 상호작용이 약한 것을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 무기 필러인 ZnO를 첨가하더라도 열적 특성의 향상을 나타내지 않는 것을 확인하였다. 그러나 ZnO 나노입자의 함량 증가에 따라 자외선 차단성과 항균성이 크게 증가하는 것을 확인하였다. 또한, 산소 투과도는 ZnO의 함량이 증가함에 따라 2005 cc/m²/day에서 150 cc/m²/day로 크게 감소하였으며, 패키징 응용을 위한 차단성 필름으로서 응용 가능성이 높다는 것을 확인하였다. 이러한 PUA/ZnO 필름의 물성은 무기필러의 분산상태와 필름의 모폴로지에 크게 관계가 있는 것을 확인하였다.

A series of polyurethane acrylate/ZnO (PUA/ZnO) nanocomposite films with different ZnO contents were successfully prepared via a UV-curing system. The synthesis and physical properties including morphological structure, thermal properties, barrier properties and optical properties, and antimicrobial properties were investigated as a function of ZnO concentration. FTIR and SEM results showed that these PUA/ZnO nanocomposite films did not have a strong interaction between PUA and ZnO, which may lead to no increase in thermal stability. By incorporating ZnO nanoparticles, the UV blocking and antibacterial properties increased as the content of ZnO increased. Specially, the oxygen permeability in composite films changed from 2005 cc/m²/day to 150 cc/m²/day by adding the ZnO nanoparticle, which indicates that the PUA/ZnO nanocomposite films can be applied as good barrier packaging materials. Physical properties of the UV-cured PUA/ZnO nanocomposite film are strongly dependent upon the dispersion state of ZnO nanoparticles and their morphology in the films.

Keywords: Polyurethane acrylate, ZnO nanoparticles, packaging material, PUA/ZnO nanocomposite film

1. 서 론

지금까지 외관개선과 부식, 흡집, 긁힘, 또는 화학적 공격으로부터 제품의 보호 등의 목적으로 열경화 코팅 방식이 주로 이용되어 왔다. 그러나, 열경화 방식은 휘발성 유기화합물의 발생과 이로 인한 대기 오염 등의 문제로 유기화합물 사용의 제약과 더불어 새로운 코팅방식에 대한 시장의 요구가 커지고 있다. 최근 수용성 라텍스, 파우더 코팅, 그리고 자외선(ultraviolet, UV) 경화 코팅 등의 친환경 코팅 기술이 열경화 코팅 방식의 대체기술로 주목 받고 있다. 특히 자외선 경화

코팅은 무용제형 경화 코팅으로 대표되는 기술 중 하나로서 열경화 코팅과 비교 시 경화시간의 감소, 낮은 에너지 소비, 경화 설비에 드는 적은 비용과 공간절약 등의 이점이 있어 활용도가 점점 증가하고 있는 추세이다[1-5]. 이러한 자외선 경화 코팅의 대표적인 것이 폴리우레탄 아크릴레이트(polyurethane acrylate, PUA)이며, 물리적 특성, 저온에서의 유연성, 내마모성, 투명도 및 경도조절의 용이성 등으로 자외선 코팅에 폭넓게 사용되고 있다[5-8].

최근 포장분야에서 나노기술의 이용에는 기계 차단성 강화와 같은 특정 기능을 띠는 나노물질을 적용하여 포장재에 기능성을 부여하는 등에 대한 다양한 시도가 이루어지고 있다[9]. 현재 포장 소재에서 요구되고 있는 물성에는 포장되어지는 제품에 따라 요구되는 조건이 달

[†] 교신저자(e-mail: jcseo@yonsei.ac.kr)

라지지만 일반적으로 포장형태를 유지하기 위한 압축강도, 인장강도, 파열강도 등의 기계적 특성 등이 있다. 특히 식품·의약품 분야에서는 낮은 산소 및 수분 투과도, 자외선 차단성, 그리고 열안정성, 내화학적 등이 요구된다. 이러한 식품·의약품 등의 내용물을 보존, 보호하기 위해 물, 습도, 공기, 산소, 질소, 탄산가스, 자외선, 빛, 미생물, 열 등의 품질 보전에 장애가 되는 요인을 차단하는 성능을 가진 포장재료를 차단성(barrier properties) 포장재료라 한다. 이 중에서도 습도나 산소 등에 대한 기체 차단성(gas barrier properties)은 품질 보존과 선도 유지에 깊은 관계가 있다[10]. 따라서 포장소재를 적용할 때는 소재의 산소투과도, 수분투과도 등의 기체 차단성을 정확히 파악하여 제품(식품)의 파손 및 변패를 막거나 최대한 지연시키는 것이 중요하다. 이에 따라 나노소재를 이용해 폴리머의 물성을 보완 및 개선하기 위해 유기 또는 무기 필러 등의 첨가 또는 화학적 변형 등을 시도한 연구가 진행된 바 있다[2,11-14]. 나노기술의 활용은 나노입자가 갖는 큰 비표면적을 이용한 폴리머와 나노입자 사이의 강한 계면작용을 통한 폴리머의 산소 및 수분 투과도, 기계적 강도, 그리고 열안정성과 같은 물리·화학적 물성을 향상시키는 것이다.

다양한 종류의 나노입자 중 특히 ZnO 나노입자에 대한 관심이 증가하고 있으며, 화학적 안정성, 높은 형광 투과특성, 높은 촉매 활성, 그리고 강한 적외선 및 자외선 흡수성 같은 뛰어난 물리·화학적 특성 등으로 인해 자외선 차단, 광촉매, 반도체 저항소자, 기능성 장비, 열전자 소재와 같은 광범위한 분야에 적용되었다[12,15]. 게다가, 100 nm 이하의 ZnO 나노입자는 마이크로 크기의 입자에서는 나타나지 않는 항균성에서도 뛰어난 효과를 나타내는 것으로 보고된 바 있다[16].

최근 플라스틱의 요구조건으로 항균성을 갖는 것에 대한 관심이 증가되고 있는 한편, ZnO 나노입자에 대해 ZnO 나노입자를 함유하는 복합필름에서 항균특성은 ZnO 나노입자에 의한 것, 그리고 ZnO의 항균성은 입자 표면에서 hydrogen peroxide (H₂O₂)이 발생되기 때문으로 여겨진다고 보고된 바 있다[16,27]. 폴리머 매트릭스 내에 ZnO의 함량이 증가할수록 ZnO 복합필름의 항균성 또한 향상된다는 것을 의미하며, ZnO 복합필름은 그람음성균인 *E.coli*의 성장도 억제하는 효과가 있는 것으로 확인되었다[16].

본 연구의 목적은 우수한 기체 및 자외선 차단성, 그리고 항균성 등과 같이 포장소재의 요구조건을 충족하기 위하여 UV 경화형 코팅 소재에 ZnO 나노입자를 도입하는 것이다. 이를 위하여 삼관능기 폴리올(trifunctional polyol) 및 이소시아네이트(isocyanate)를 이용해 우레탄 아크릴레이트 올리고머(urethane acrylate oligomer)를 합성하고, 각각 서로 다른 함량으로 ZnO 나노입자를 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 혼합하여 자외선 경화 시스템(UV curing system)을 이용해 자외선 경화형 PUA/ZnO 나노복합포지트 필름(UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite film)을 제조하였다. PUA/ZnO 나노복합포지트 필름의 물리·화학적 특성, 광학적 특성, 그리고 항균성 등에 대한 ZnO 나노입자 함량의 영향을 살펴보기 위하여 FTIR, WAXD, SEM, DSC, OTR, UV/VIS 그리고 antimicrobial test를 실시하였다.

2. 실험

2.1. 실험 물질

본 실험에 사용된 시약은 다음과 같다 : Polycaprolactone triol (PCLT ; Mw = 900 g/mol, Aldrich Chemicals사), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA ; Mw = 116.12 g/mol Aldrich Chemicals사), dibutyltin dilaurate (DBT ; Mw = 631.56 g/mol, Aldrich Chemicals사), isophorone diiso-

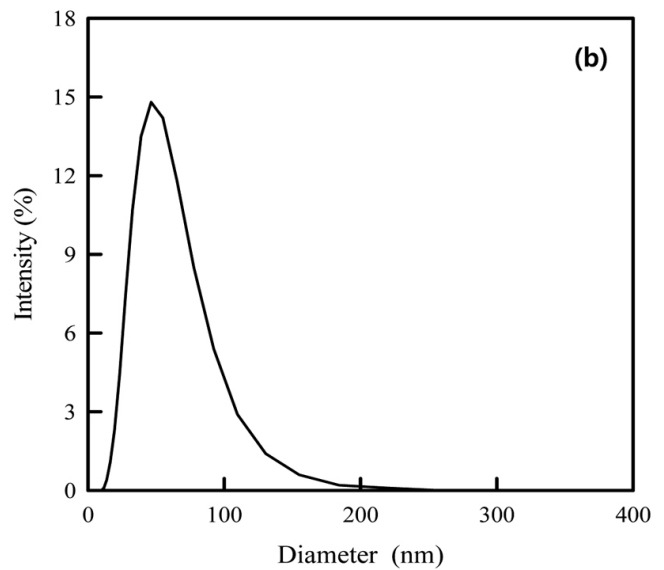
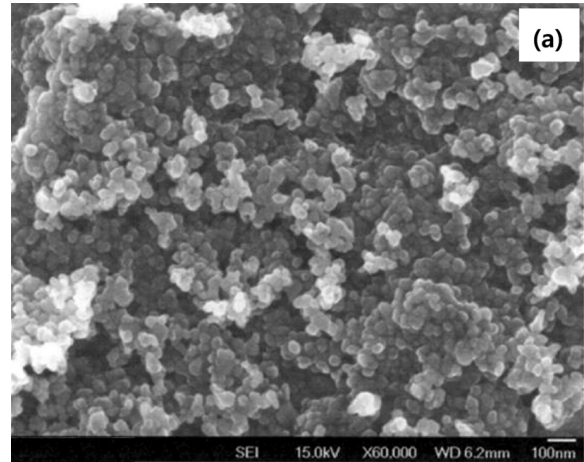


Figure 1. SEM image and size distribution of ZnO nanoparticles used in this study.

cyanate (IPDI ; Mw = 222.28 g/mol, TCI Korea사), methyl methacrylate (MMA ; Mw = 524.51 g/mol, Aldrich Chemical사), 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184D ; Mw = 204.26 g/mol, Ciba Specialty Chemicals사), Zinc oxide 나노입자(ZnO ; average size = 40 nm, (주)석경에이티). ZnO 나노입자의 SEM 결과 및 입도분포에 대한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 본 연구의 모든 시약은 추가 정제 과정 없이 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 우레탄 아크릴레이트 올리고머 합성

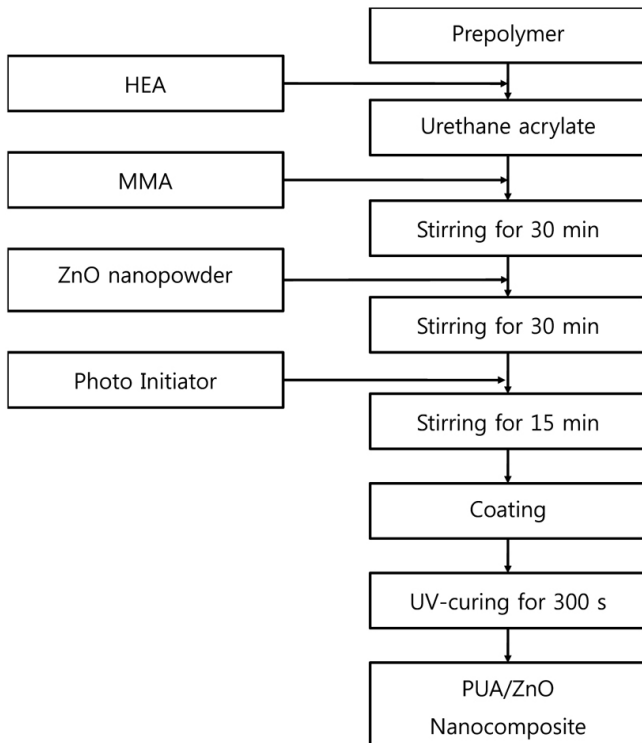
본 연구의 우레탄 아크릴레이트 올리고머(urethane acrylate oligomer)의 합성은 1) PCLT와 IPDI를 사용하여 프리폴리머(prepolymer)를 제조하는 단계와 2) 제조된 프리폴리머와 하이드록실기를 갖는 HEA와 반응하는 단계로 구성되며, 자세한 합성방법은 선행연구에서 상세히 설명하였다[5,18].

2.2.2. PUA/ZnO 나노복합포지트 필름의 제조

자외선 경화 시스템을 이용하여 ZnO 나노입자의 함량은 0, 1, 3, 5,

Table 1. Compositions for UV-cured PUA/ZnO Nanocomposite Films

Sample code	ZnO (g)	Urethane acrylate oligomer (g)	MMA (g)	Photo-Initiator (g)
PUA/ZnO 0 wt%	0	15.0	15.0	1.5
PUA/ZnO 1 wt%	0.3	14.8	14.9	1.48
PUA/ZnO 3 wt%	0.9	14.5	14.6	1.45
PUA/ZnO 5 wt%	1.5	14.2	14.3	1.42
PUA/ZnO 10 wt%	3	13.4	13.6	1.35

**Figure 2. Scheme for the preparation of UV-cured PUA/ZnO nanocomposite films.**

10 wt%의 조성으로 PUA/ZnO 나노복합지트 필름을 제조하였으며, 그 함량비는 Table 1에 나타내었다. 먼저 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 반응 희석제인 MMA를 적정비율로 40 mL 유리병에 담아 초음파파쇄기(Sonics사, VCX 750)를 이용하여 20 Hz에서 30 min간 교반시킨 후 ZnO를 조성별로 첨가하여 30 min간 교반시켰다. 마지막으로 경화제(curing agent)인 Irgacure 184D를 첨가한 후 15 min간 교반시켰다. 교반이 끝난 용액은 유리판 위에 두께 조절기(bar applicator)로 코팅시킨 후 1.2 kW 수은 램프(mercury lamp)로 300 s 동안 UV광선에 노출시켰다. 필름의 두께는 큐로(QURO)사의 조절식 도포구(micrometer film applicator)를 이용하여 $35 \pm 3 \mu\text{m}$ 가 되도록 조절하였으며, 제조된 필름의 두께는 Mitutoyo사의 Digimatic Micrometer로 확인하였다. 본 연구의 우레탄 아크릴레이트 올리고머 제조 및 PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 제작과정은 Figure 2에 나타내었다.

2.3. 특성 분석

UV 조사에 의해 광경화된 PUA/ZnO 나노복합지트 필름은 Perkin-Elmer사의 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)을 측정하여 확인하였다. 측정은 제조한 PUA/ZnO 나노복합지트 필름을 4000

~450 cm^{-1} 의 범위에서 측정하였다. PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 모폴로지(morphology)를 측정하기 위해 Bruker사의 X-ray 회절기(D8 DISCOVER)를 사용하여 Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD)을 측정하였다. 이때 광원은 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)를 이용하여 40 kV와 40 mA에서 작동시켰으며, $13 \sim 60^\circ$ (2θ) 범위를 $2^\circ/\text{min}$ 의 scan 속도와, 0.02° (2θ) 간격으로 자동 저장하였다. PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 표면과 단면의 형상은 Hitachi사의 전자주사현미경(S-4200)으로 Scanning Electron Microscope (SEM) 이미지를 촬영하였다.

PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 열적 특성은 TA Instruments사의 시차주사열량계 Differential Scanning Calorimeter (TA Q10)로 분석하였으며, 질소분위기, 승온속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 온도범위 $30 \sim 600^\circ\text{C}$ 의 조건에서 측정하였다. PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 산소투과도(Oxygen Transmission Rate, OTR)를 알아보기 위하여 Illinois Instruments사의 Oxygen Permeation Analyzer (Model 8001)를 이용하여 23.0°C , 클리어 시간 10 min, 시작레벨 10 (OTR), 종료범위 $\pm 1\%$ 의 조건으로 수행하였다. ZnO 함량에 따른 PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 UV 및 가시광선에 대한 차단성 및 광 투과율은 Mecasys사의 single beam UV/VIS spectrophotometer (Optizen 2120UV)를 이용하여 200~800 nm 측정범위에서 수행하였다.

ZnO의 항균성(antimicrobial properties) 검증을 위해 JIS Z 2801 항균 시험법으로 항균성 시험을 실시하였다[19]. 각각 다른 ZnO 함량(0, 1, 3, 5, 10 wt%)을 가지는 PUA/ZnO 나노복합지트 필름에 대해 *Escherichia coli* (ATCC8739, *E. coli*) 그람음성균을 사용하여 시험을 수행하였으며, *E. coli*균이 성장할 수 있도록 항온항습기 내부 온도를 37°C (RH $\geq 90\%$)로 유지하고, 24 h 후 PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 항균성을 확인하였다. 콜로니 형성단위(colony forming units, CFU)는 형성된 콜로니의 수로 확인하였고, 항균성 비율(Antimicrobial rate, R)을 계산하기 위한 식은 아래와 같다.

$$R(\%) = \frac{B - C}{B} \times 100\%$$

여기서, B는 대조군의 24 h 후의 박테리아 셀의 CFU이고, C는 24 h 후의 PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 박테리아 셀의 CFU를 각각 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 제조

일반적으로 IR 특성피크의 유무 및 피크의 이동을 통해서 특성 작용기의 생성 유무 및 상호 작용을 확인할 수 있다[2]. 자외선 조사에 의한 PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 제조와 ZnO 함량 변화에 따른 PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 IR 특성 피크의 강도 및 이동의 변화를 확인하기 위해 FTIR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 3에

Table 2. Mean Intermolecular Distance, Oxygen Transmission Rate (OTR) and Antibacterial Test of UV-cured PUA/ZnO Nanocomposite Films

Sample code	Mean intermolecular distance* (Å)	Oxygen transmission rate (OTR, cc/m ² /day)	Antimicrobial rate (R)
PUA/ZnO 0 wt%	5.14	2005	0
PUA/ZnO 1 wt%	5.08	384	25
PUA/ZnO 3 wt%	4.98	248	35.7
PUA/ZnO 5 wt%	4.93	291	71.4
PUA/ZnO 10 wt%	4.90	150	100

* Calculated by Bragg's Law

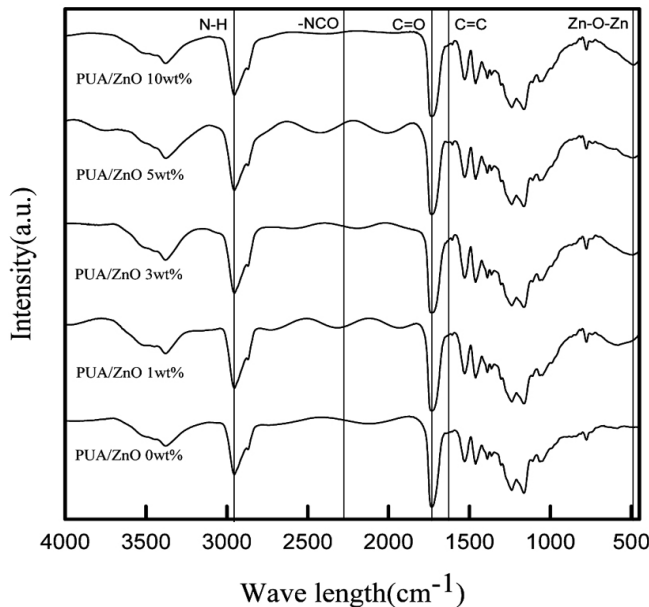


Figure 3. FTIR spectra of UV-cured PUA/ZnO nanocomposite films.

나타내었다. 우레탄 아크릴레이트에서 나타나는 메타크릴레이트 그룹의 C=C, 이소시아네이트 그룹의 NCO는 1630과 2276 cm⁻¹에서 각각 사라졌다. 또한 폴리우레탄 아크릴레이트 에서 발견되는 우레탄결합의 C=O와 N-H의 특성피크가 1734과 3373 cm⁻¹에서 나타났다. 이것으로 우레탄 아크릴레이트 올리고머가 폴리우레탄 아크릴레이트 필름으로 중합되었음을 알 수 있다. 488 cm⁻¹에서 나타난 Zn-O-Zn 피크는 ZnO 함량이 증가할수록 피크의 세기가 강해졌다. 그러나 488 cm⁻¹의 Zn-O-Zn 피크 이외에는 ZnO 나노입자의 첨가로 인한 IR 특성 피크들의 이동과 피크의 세기 변화가 발견되지 않았다.

3.2. PUA/ZnO 나노복합체 필름의 모폴로지

접착력, 열안정성, 기계적 강도 등의 고분자의 물리적인 특성은 화학적 구조 및 공정의 특성에서 나타나는 모폴로지에 크게 의존한다 [2,3,15,21]. 모폴로지 확인을 위한 여러 분석기법 중 X-ray 회절을 이용한 Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD)은 필름과 필름에 포함된 필러의 특성피크의 확인 및 필러 함량의 변화에 따른 특성피크 값의 크기변화와 이동을 보여준다. PUA/ZnO 나노복합체 필름 및 PUA 필름에 ZnO 나노입자의 도입에 따른 PUA/ZnO 나노복합체 필름의 모폴로지 변화를 살펴보기 위하여 WAXD를 분석하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

WAXD 패턴에서 완전한 (broad) 곡선을 띠는 10~30°의 2θ 값은 PUA/ZnO 나노복합체 필름의 비결정 영역의 피크를 나타내며 폭이

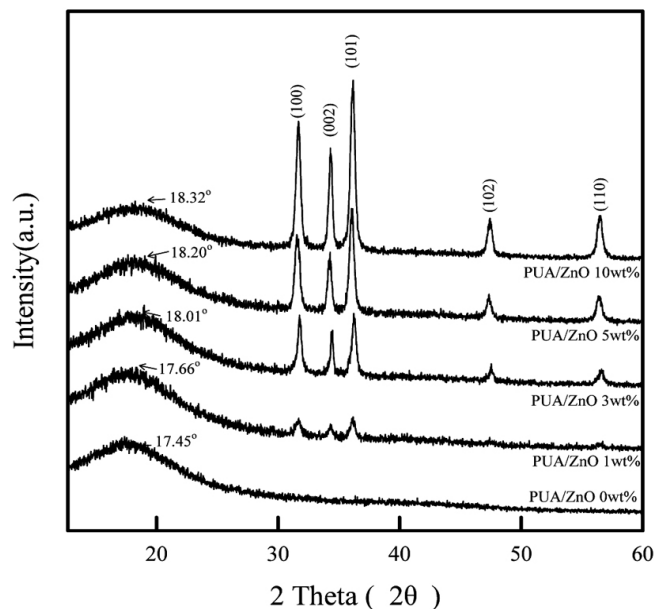


Figure 4. WAXD patterns of UV-cured PUA/ZnO nanocomposite films with different contents of ZnO.

좁고 높은(narrow) 피크를 보이는 30~60°의 2θ 값은 ZnO 함량 증가에 따른 PUA/ZnO 나노복합체 필름을 나타낸 것이다. PUA 필름에서는 비결정 영역의 피크만 나타나며 ZnO 나노입자의 피크는 PUA/ZnO 나노복합체 필름에서만 나타난다. 1~10 wt%의 데이터를 보면 ZnO 고유의 피크 이외에 새로운 피크나 피크의 이동은 발견되지 않는다. 이것으로 PUA/ZnO 나노복합체 필름은 PUA 필름과 ZnO 나노입자의 2 상으로 구성되어 있다고 할 수 있다[21,22]. 그러나 10~30°의 2θ 값을 가지는 비결정 영역의 피크가 ZnO 함량이 증가할수록 피크의 세기는 변화가 없으나 피크의 위치는 17.45°에서 18.45°로 이동한다는 것이다. 이러한 피크의 이동은 Table 2에서 나타난 것과 같이 폴리머의 분자사슬간 평균거리가 ZnO 함량 증가에 따라 감소한다는 것을 의미한다. 이것은 ZnO 나노입자의 첨가로 인해 폴리머 사슬 사이를 채워줌으로써 “폴리머-나노입자-폴리머” 간 거리가 가까워지는 것을 나타낸다.

유/무기 복합재료의 물성 향상을 위해서는 폴리머와 필러간의 분산 상태가 중요한 인자가 되며, 본 연구의 ZnO 나노입자의 분산상태를 확인하기 위하여 SEM분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

PUA/ZnO 나노복합체 필름의 표면에 대한 SEM 이미지에서 ZnO 나노입자를 확인할 수 없었으나, 단면 형상에서는 나노입자가 묻쳐 있는 것을 확인할 수 있었으며, ZnO의 함량이 증가함에 따라 묻침 현상이 두드러지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 5와 10 wt%에서는

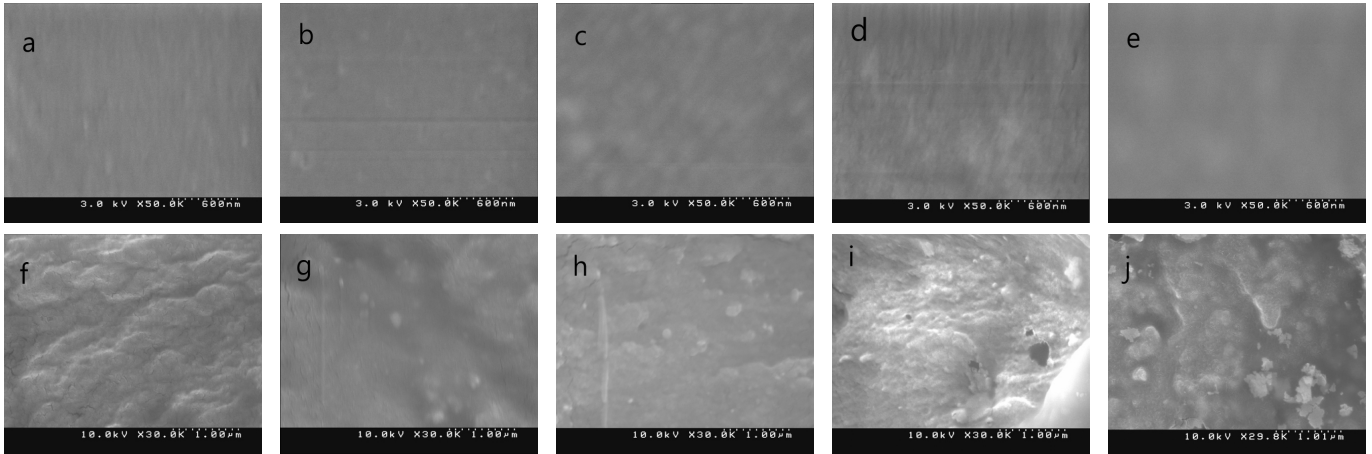


Figure 5. SEM images of UV-cured PUA/ZnO nanocomposite films Top surface : (a) PUA/ZnO 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 5 wt%, (e) 10 wt% and Fractured surface : (f) PUA/ZnO 0 wt%, (g) 1 wt%, (h) 3 wt%, (i) 5 wt%, (j) 10 wt%

ZnO 뭉친 부분으로 추정되는 몇몇 홀이 샘플 제조과정에서 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 ZnO 나노입자가 PUA 폴리머 내에 잘 분산되지 않고, ZnO 나노입자끼리 뭉친 것으로 상대적으로 PUA와 ZnO의 상호작용이 약하다는 것을 의미한다[23]. 이러한 결과는 FTIR 결과에서도 확인할 수 있었다. 즉, ZnO의 첨가에 따른 IR 특성피크의 생성 또는 이동, 그리고 세기의 변화가 없는 것으로부터 ZnO 나노입자가 폴리머 매트릭스 내에서 폴리머와의 강한 상호작용 없이 존재한다는 것을 의미한다[11,20].

3.3. PUA/ZnO 나노복합체 필름의 광학적 특성

티타늄(Titanium), 아연(zinc), 지르코늄(zirconium), 철(iron) 등의 금속 산화물 입자들은 자외선 차단제로서 널리 사용되고 있다. 그 중에서 ZnO는 UVB (290~320 nm), UVA (320~400 nm)에서 뛰어난 차단성을 보인다[24,25]. 이러한 ZnO 입자의 자외선 차단 특성은 본 연구의 PUA/ZnO 나노복합체 필름에서도 확인할 수 있었다. 그러나 ZnO 나노입자의 함량이 증가함에 따라 불투명해 지면서 광학적 투명성은 보존되지 않았다. PUA/ZnO 나노복합체 필름에 대한 자외선 차단성 분석결과를 Figure 6에 나타내었다. 자외선 영역인 200~400 nm에서 ZnO의 함량이 증가함에 따라 PUA/ZnO 나노복합체 필름의 자외선 투과도는 크게 낮아짐을 알 수 있다. 특히 ZnO의 함량이 0 wt%에서 10 wt%로 증가할 경우 400 nm 파장에서의 투과율은 88.4%에서 0.4%로 크게 감소함을 확인할 수 있다. 이것으로 PUA/ZnO 나노복합체 필름이 자외선 영역에서의 차단효과가 명확히 나타난다는 것을 알 수 있으며, 특히 10 wt%에서 가장 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, PUA/ZnO 나노복합체 필름은 ZnO 나노입자의 도입으로 자외선을 효과적으로 차단하는 것을 확인하였다[12,25]. 그러나 가시광선 영역에서는 ZnO의 함량이 증가할수록 PUA/ZnO 나노복합체 필름의 가시광선 투과율이 떨어지는 것을 확인할 수 있으며, 이것으로 필름의 불투명도가 증가함을 확인할 수 있다. 따라서 투명하면서도 자외선 차단효과를 발현시키기 위한 추가적인 연구가 진행되어 할 것으로 사료된다.

3.4. PUA/ZnO 나노복합체 필름의 열적특성

폴리머의 유리전이온도(Glass transition temperature, T_g)는 분자로 이루어진 사슬의 유연성에 기인한다. 따라서 무기필러에 의한 폴리머

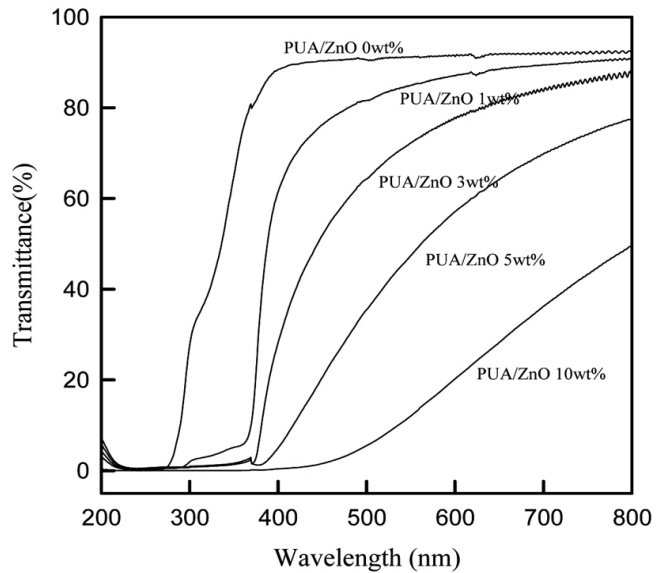


Figure 6. UV Transmittance of (a) PUA/ZnO 0%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 5 wt%, and (e) 10 wt%

분자 사슬의 유연성 변화를 알아보기 위해 ZnO의 함량에 따른 PUA/ZnO 나노복합체 필름의 DSC thermogram과 유리전이온도를 Figure 7에 나타내었다. 일반적으로 폴리머 매트릭스 내에 무기 필러가 채워지면 필러는 매트릭스 내에서 지지체 역할을 하게 되어 폴리머 사슬의 유연성(chain mobility)을 감소시키며, 결과적으로 유리전이온도가 증가하게 된다[11]. 그러나 PUA/ZnO 나노복합체 필름에서 ZnO의 함량이 증가함에 따른 유리전이온도는 37 °C에서 44 °C로 일정한 변화경향을 나타내지는 않는 것으로 확인되었다. 일반적으로 무기필러가 폴리머에 혼입될 경우 폴리머 사슬간 지지체 역할을 함으로서 폴리머 사슬의 움직임을 둔화시켜 유리전이온도를 높이는 효과가 있으나 본 연구에서는 필러로서의 이러한 효과를 나타내지 않는 것으로 여겨진다. 이것은 ZnO 나노입자의 함량 증가시 부분적으로 덩어리를 형성하여 발생하는 현상이라고 여겨진다[25]. PUA와 ZnO 나노입자 사이에 화학적 결합 또는 상호작용 증가를 분산성 향상 및 이를 통한 열적 특성의 향상에 관한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다[29,30].

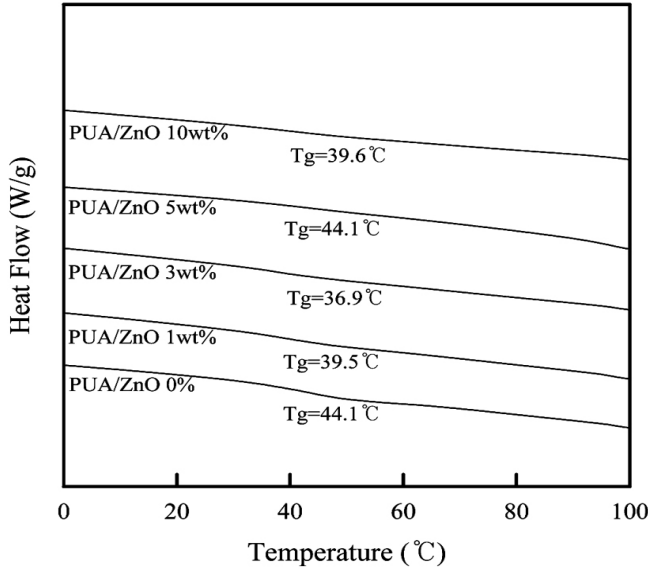


Figure 7. DSC thermograms of UV-cured PUA/ZnO nanocomposite films.

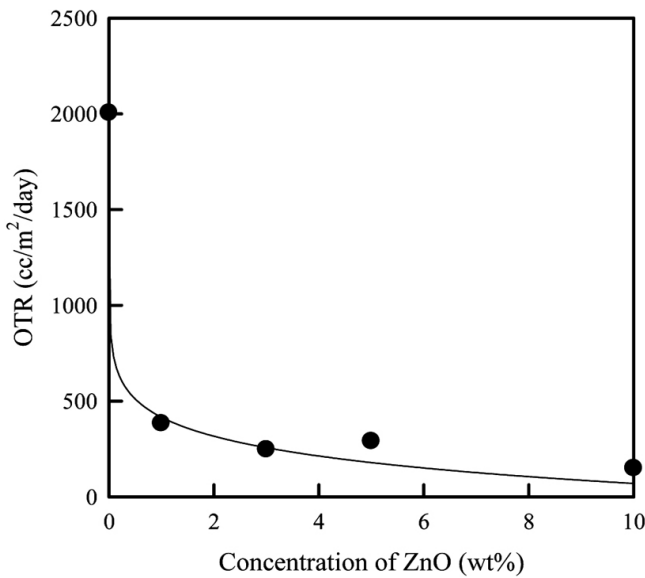


Figure 8. Oxygen transmission rate (OTR) of UV-cured PUA/ZnO nanocomposite films measured at 25 °C.

3.5. PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 산소투과도

맥스웰 모델(Maxwell's model)은 구형입자를 포함한 필름의 투과율을 설명하는데 이용된다[26]. 이 모델에 따르면 폴리머 매트릭스 내에 결합된 입자들은 기체 투과율을 감소시킨다. 폴리머 내에 존재하는 나노크기의 입자가 폴리머 내의 가스 투과에 필요한 공간들을 채움으로써 기체의 이동에 필요한 유효 단면적이 줄어들게 되는 것이고, 결과적으로 기체 차단성이 향상되는 것이다. 기체 차단성을 통한 포장 소재로의 적용가능성을 확인하기 위해 Table 2와 Figure 8에 25 °C에서 PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 산소 투과도를 ZnO의 함량에 따라 나타내었으며, 산소 투과도는 ZnO의 함량이 증가함에 따라 2005 cc/m²/day에서 150 cc/m²/day로 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 ZnO 나노입자의 함량이 증가할수록 폴리머와 폴리머 사슬간의 공간

을 ZnO 나노입자가 채워주고, 이로 인해 기체가 통과할 수 있는 공간을 줄여 산소투과를 방해하는 것으로 사료된다[27,28].

3.6. PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 항균특성

PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 항균성 검증실험을 위한 분석은 0 ~ 10 wt%의 모든 필름에 대해 실시하였으며, 대조군은 ZnO가 포함되지 않은 PUA필름(ZnO 0 wt%)으로 하였다. Table 2에 나타난 항균성 테스트 결과에서 *E. coli*의 감소율은 ZnO 나노입자의 함량에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. R 값은 PUA에서는 0%이었으나 1, 3, 5, 10 wt%으로 ZnO 나노입자의 함량이 증가함에 따라 25, 35.7, 71.4, 100%으로 확인되었다. 이것으로 PUA는 항균성은 가지지 않으나, ZnO 나노입자를 첨가함으로써 ZnO 나노입자의 항균성이 PUA/ZnO 나노복합지트 필름에서도 발현되고, ZnO의 함량이 높아질수록 *E. coli*에 대한 항균성 또한 향상됨을 확인할 수 있었다[15].

4. 결 론

본 연구에서는 자외선 경화 시스템을 이용해 다른 종류의 ZnO 함량을 달리한 PUA/ZnO 나노복합지트 필름을 제조하였다. FT-IR분석으로 PUA/ZnO 나노복합지트 필름이 성공적으로 만들어졌음을 확인하였다. 그러나 PUA 매트릭스와 ZnO 나노입자와의 상호작용은 약한 것으로 확인되었으며, DSC 분석결과에서 유리전이온도의 변화는 그 추이가 일정하지 않은 것으로 확인되었다. WAXD 분석에서 PUA/ZnO 나노복합지트 필름은 비결정 영역만 나타났고, ZnO의 함량이 증가할수록 PUA 분자 사슬 간 평균거리 감소 및 폴리머 매트릭스 내 ZnO 나노입자의 결정부분의 강도가 증가하는 것으로 나타났다. 자외선 차단성, 산소투과도 및 항균성은 ZnO 나노입자의 함량이 증가할수록 향상되었고, 이로써 ZnO 나노입자가 가지는 고유 특성이 PUA/ZnO 나노복합지트 필름에서도 나타나는 것을 확인하였다. 결론적으로 자외선 경화형 PUA/ZnO 나노복합지트 필름의 경우 우수한 차단성과 항균성 발현으로 포장소재로서 응용가능성이 클 것으로 사료되나, 무기 필러인 ZnO 나노입자의 폴리머 내의 분산성을 향상시키는 것이 필요하며, 이를 위한 ZnO의 표면 개질 등의 연구가 추가적으로 진행되어야 할 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2011-0016750)과 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20093021030021)을 받아 수행한 연구 과제입니다.

참 고 문 헌

1. K. Yukiyasu and M. W. Urban, *Prog. Org. Coat.*, **35**, 247 (1999).
2. J. Choi, J. Seo, B. S. Khan, E. S. Jang, and H. Han, *Prog. Org. Coat.*, **71**, 110 (2011).
3. A. Srivastava, D. Agarwal, and S. Mistry, *Pig. Resin Technol.*, **37**, 217 (2008).
4. E. Dzunuzovic, S. Tasic, B. Bozic, D. Babic, and D. Dunjic, *Prog. Org. Coat.*, **52**, 136 (2005).
5. J. Seo, E. Jang, J. Song, S. Choi, S. B. Khan, and H. Han, *J. App.*

- Polym. Sci.*, **118**, 2454 (2010).
6. F. Wang, J. Q. Hu, and W. P. Tu, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 245 (2008).
 7. X. Chen, Y. Hu, L. Song, and C. Jiao, *Polym. Adv. Tech.*, **19**, 322 (2008).
 8. S. Zhu and W. Shi, *Polym. Int.*, **51**, 223 (2002).
 9. E. M. Selke, J. D. Culter, and R. J. Hernandez, *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations*, 2nd ed., Hanser Gardner Publ., Ohio (2004).
 10. S. Dadbin, M. Noferesti, and M. Frounchi, *Macromol. Symp.*, **274**, 22 (2008).
 11. R. S. Mishra, A. K. Mishra, and K. V. S. N. Raju, *Eur. Polym. J.*, **45**, 960 (2009).
 12. I. M. Joni, A. Purwanto, F. Iskandar, M. Hazata, and K. Okuyama, *Chem. Eng. J.*, **155**, 433 (2009).
 13. Y. Y. Yu, W. C. Chien, and S. Y. Chen, *Mat. Design*, **31**, 2061 (2010).
 14. J. Zheng, R. W. Siegel, and C. G. Toney, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **41**, 1033 (2003).
 15. J. H. Li, R. Y. Hong, M. Y. Li, H. Z. Li, Y. Zheng, and J. Ding, *Prog. Org. Coat.*, **64**, 504 (2009).
 16. Y. Liu, L. He, A. Mustapha, H. Li, Z. Q. Hu, and M. Lin, *J. App. Micro.*, **107**, 1193 (2009).
 17. J. Seo, J. Choi, E. S. Jang, K. Seo, and H. Han, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 75 (2011).
 18. V. Chaurasia, N. Chand, and S. K. Bajpai, *J. Macromol. Sci. Part A*, **47**, 309 (2010).
 19. <http://www.colorbondcolours.com/files/PermagardTestingProcedure-Certificate>.
 20. N. Lu, X. Lu, X. Jin, and C. Lu, *Polym. Int.*, **56**, 138 (2007).
 21. R. Y. Hong, L. L. Chen, J. Li, H. Li, Y. Zheng, and J. Ding, *Polym. Adv. Tech.*, **18**, 901 (2007).
 22. D. W. Chae and B. C. Kim, *Polym. Adv. Tech.*, **16**, 846 (2005).
 23. F. J. Carrion, J. Sanes, and M. Bermudez, *Wear*, **262**, 1504 (2007).
 24. A. Nasu and Y. Otsubo, *J. Coll. Int. Sci.*, **310**, 617 (2007).
 25. T. Iwasaki, M. Satoh, and T. Masuda, *J. Mat. Sci.*, **35**, 4025 (2000).
 26. S. Hess, M. M. Demir, V. Yakutkin, S. Balushev, and G. Wegner, *Macromol. Rap. Comm.*, **30**, 394 (2009).
 27. A. Ammala, S. T. Pas, K. E. Lawrence, R. Stark, R. I. Webb, and A. J. Hill, *J. Mat. Chem.*, **18**, 911 (2008).
 28. J. T. Yeh, C. J. Chang, F. C. Tsai, K. N. Chen, and K. S. Huang, *App. Clay Sci.*, **45**, 1 (2009).
 29. E. Tang, H. Liu, L. Sun, E. Zheng, and G. Cheng, *Eur. Polym. J.*, **43**, 4210 (2007).
 30. Y. Liu, C. Lu, M. Li, J. Liu, J. Zhang, and B. Yang, *Thin Solid Films*, **516**, 8507 (2008).