

## 비닐트리에톡시실란으로 개질된 폴리비닐알코올 / 폴리아크릴산 필름의 내수성 및 차단성 연구

김은지, 박재형, 백인규\*

한국신발피혁연구소

614-110 부산광역시 부산진구 당감동 786-50

(2012년 2월 13일 접수; 2012년 3월 7일 수정본 접수; 2012년 3월 7일 채택)

## Study of Hydrophobic and Barrier Properties of Vinyltriethoxysilane Modified Poly (Vinyl Alcohol) / Poly (Acrylic Acid) Films

Eun Ji Kim, Jae Hyung Park, and In Kyu Paik\*

Korea Institute of Footwear & Leather Technology

786-50 Dang-gam-dong, Busan-jingu, Busan 614-110, Korea

(Received for review February 13, 2012; Revision received March 7, 2012; Accepted March 7, 2012)

### 요 약

폴리비닐알코올(PVA)을 증류수를 사용하여 용액으로 만든 후, 소수성을 가지는 비닐트리에톡시실란(VTEOS)을 이용하여 개질하였다. 실란으로 개질된 PVA 용액에 폴리아크릴산(PAA)을 함량별로 넣어 제조하였다. 다양한 PAA 함량에 따라 제조된 필름으로 열적-기계적 성질, 접촉각, 수분 투과율, 산소 투과율을 측정하였다. 필름의 유리 전이 온도는 비닐트리에톡시실란으로 개질한 경우 약간 높아졌으나, PAA의 함량에 따른 변화는 크게 나타나지 않았다. 비닐트리에톡시실란으로 개질된 PVA/ PAA 필름의 인장 강도는 9.48~10.72 kg/mm<sup>2</sup>으로 PVA와 큰 차이가 나지 않았다. 비닐트리에톡시실란으로 개질된 PVA와 PAA의 비율이 90/10인 필름의 경우 팽윤도 198%, 용해도 10%로 측정되어 PVA에 비하여 내수성이 개선되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 비닐트리에톡시실란으로 개질된 PVA와 PAA의 비율이 90/10인 필름(두께 2.5 µm)을 PET 필름(두께 50 µm) 위에 코팅하여 제조된 필름의 수분 투과율과 산소 투과율은 각각 11.04 g/m<sup>2</sup>/day와 3.1 cc/m<sup>2</sup>/day로 측정되었다.

**주제어** : 폴리(비닐알코올), 폴리(아크릴산), 비닐 트리 에톡시 실란, 배리어 필름

**Abstract** : Aqueous poly (vinyl alcohol) (PVA) solution was modified by using hydrophobic vinyltriethoxysilane (VTEOS) and then adding different amounts of poly (acrylic acid) (PAA) to the resulting solution. Thermal and mechanical properties, contact angle, water vapor transmission rate (MVTR) and oxygen gas transmission rate (O<sub>2</sub>TR) of the film samples fabricated by these solutions were investigated. The glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of the VTEOS-modified films was slightly increased and the value remained unchanged according to the amount of PAA. The tensile strength of the VTEOS-modified films was found to be 9.48~10.72 kg/mm<sup>2</sup> which showed no significant difference compared with that of PVA. The film prepared with VTEOS-modified PVA/PAA (= 90/10), of which the swelling and solubility were measured to be 198% and 0%, respectively, showed improved water-resistance. The MVTR and O<sub>2</sub>TR for the PET film (thickness 50 µm) coated with VTEOS-modified PVA/PAA (= 90/10) film (thickness 2.5 µm) were measured to be 11.04 g/m<sup>2</sup>/day and 3.1 cc/m<sup>2</sup>/day, respectively.

**Keywords** : Poly (Vinyl Alcohol), Poly (Acrylic Acid), Vinyltriethoxysilane, Barrier film

### 1. 서 론

Poly (Vinyl Alcohol) (PVA)는 우수한 기계적, 화학적 성질을 가지는 친수성 고분자로 섬유, 필름, 코팅제, 표면 처리제 등 다양한 분야에서 이용되고 있다. 또한, 생분해가 가능하고

뛰어난 산소 투과 억제 기능을 가져 고기능성 산업용 재료, 고성능 및 편광 필름 등의 광학용 필름과 분리 막에도 사용되고 있다. 뿐만 아니라 물을 용매로 사용하고 있고 무독성으로 환경 친화성, 수용성 섬유 등에 이용할 수 있어 청정 소재로의 응용이 가능하다[1-3].

PVA는 PE (Polyethylene), PVdC [Poly(Vinylidene Chloride)], OPP (Oriented Polypropylene) 등의 다른 필름보다 고가이긴 하지만 우수한 항장력, 인장 강도, 신장도, 내마모성 등을 가지

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ikpaik@kiflt.re.kr

고 있으며, 특히 산소 차단성, 투명성, 강인성, 비대전성, 광택성이 우수하다. 하지만 이런 장점들에 비해 널리 사용되지 못하는 이유는 가장 큰 취약점인 내수성이 부족하기 때문이다. PVA는 물에 대해 팽윤 또는 용해되는 성질과 높은 수증기 투과성을 가지고 있어 외부의 습도에 영향을 받게 되면 기계적 성질과 전기적 성질 등이 크게 달라진다[4,5].

이러한 단점을 보완하기 위해 지금까지 연구된 내용을 살펴보면 차단성이 우수한 무기물을 충전 하거나 각종 기술을 이용하여 필름에 후처리함으로써 차단성을 향상시키는 방법에 대한 연구와 PVA의 수산화기(-OH)와 카르복실기(-COOH)를 가진 화합물을 적당한 온도에서 반응시켜 가교화된 필름을 합성하는 연구가 보고 되었다[6-8].

이 연구는 가교 결합 및 수소 결합을 형성시키는 방법으로 PVA 필름의 열적, 기계적 성질 및 산소 차단성은 향상시켰으나, 수분 차단성은 별다른 차이가 없었다. 따라서 내수성 및 수분에 대한 차단성을 향상시킬 수 있는 소수성 물질의 도입이 시급하다.

우수한 소수성을 가지는 물질로는 실란 화합물이 있다. 실란 화합물은 소수성뿐만 아니라 열적 성질이 우수한 장점이 있다[9,10]. 이러한 성질을 가진 실란화합물을 PVA 표면에 개질 반응시킴으로써 내수성을 향상시키고자 한다.

또한, PAA는 PVA의 수산화기(-OH)와 가교 반응할 수 있는 카르복실기(-COOH)를 가지고 동시에 물에도 잘 녹는 물질이다[11]. 이런 장점이 있는 PAA를 이용하여 일정 온도에서 실란으로 개질된 PVA와 가교 반응시켜 그 성질을 더 극대화하고자 하였다.

본 연구에서는 우수한 소수성을 가지는 실란 화합물 중 vinyltriethoxysilane을 이용하여 PVA를 개질시킴으로써 표면에 대한 내수성 및 수분 차단성을 향상시키고 동시에 PAA를 이용한 가교화된 필름을 제조하여 물에 대한 용해도, 팽윤도, 인장강도 등의 물리적 성질을 보완하고자 한다. 또한 후처리나 무기물 충전제의 사용 없이 내수성 및 차단성을 향상시켜 그 공정을 간소화하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시 약

본 실험에서는 PVA(중합도 = 1,500, 분자량 = 66,000, Junsei)와 개질 반응을 위한 비닐트리에톡시실란 (KBE1003, Shin-Etsu)을 사용하였다. 블렌드를 위한 첨가제로는 일정 온도 이상에서 PVA와 가교화가 가능한 PAA(분자량 = 1,800, Aldrich)를 사용하였다. 이 때, 모든 시약은 별다른 정제 없이 사용하였고 용매로는 3차 증류수를 사용하였다.

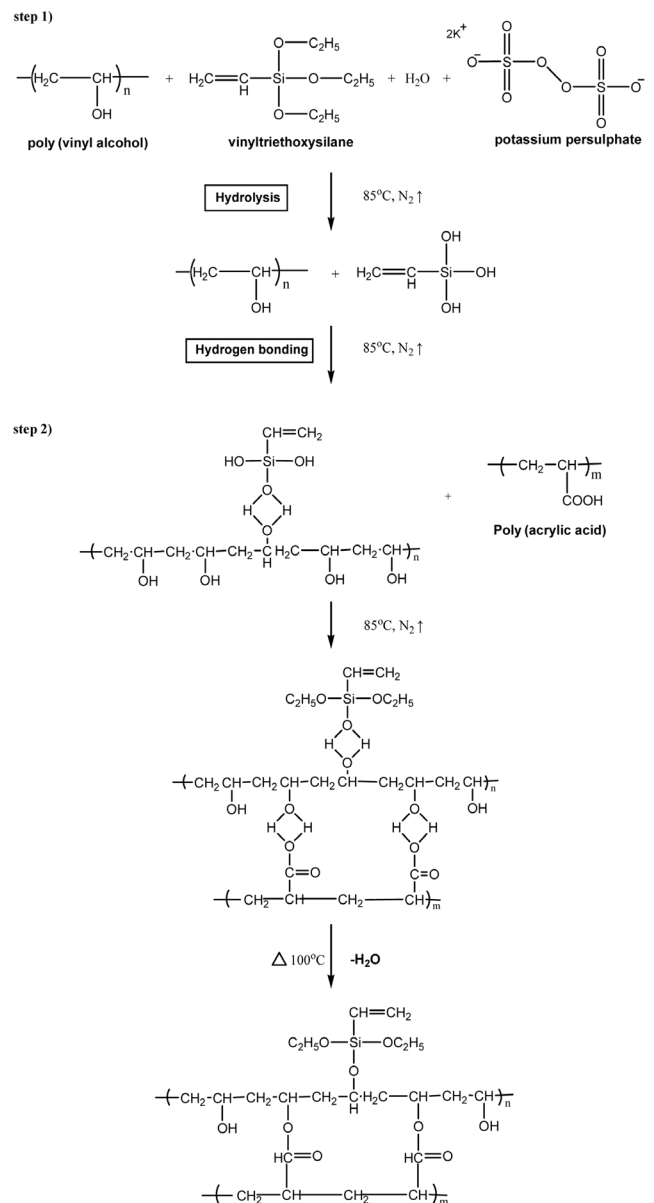
### 2.2. 비닐트리에톡시실란을 이용한 PVA와의 개질 반응

PVA 개질 반응을 진행하기 위해서 우선 PVA를 증류수에 녹여 고형분이 10%인 수용액을 만들었다. 이때, 온도와 시간은 85 °C까지 서서히 증가시켜 두 시간 동안 교반하여 완벽히 용해된 용액을 얻었다. 그 후 질소 기류 하에서 비닐트리에톡시실란

을 넣고 일정 시간 반응시켰다. 이 때 실란 화합물의 양은 고형분의 20 wt%로 고정하였다. 그 후 개시제인 포타슘퍼설페이트를 3%의 수용액을 만들어 40 g을 넣고 20분 동안 반응한 뒤, cooling하여 실란으로 개질된 PVA 용액을 얻었다.

### 2.3. [PVA/VTEOS]와 PAA의 가교 반응

아래와 같이 만들어진 PVA/VTEOS 반응물과 PAA의 가교 반응은 다음과 같다. 예로써, [PVA/VTEOS]/PAA = 90/10 (w/w)의 비율로 반응시키고자 할 경우 20 wt%로 개질된 [PVA/VTEOS] 90 g과 PAA 10 g을 증류수 900 g에 녹이면서 반응하여 고형분이 10%가 되도록 한다. 이때 온도와 시간은 85 °C에서 2시간 동안 교반하여 용액을 얻는다. 제조된 [PVA/VTEOS]/PAA 용액은 상온에서 24시간 공기 거품을 제거한 뒤 사용하였다.



**Scheme 1.** The mechanism of vinyltriethoxysilane modified PVA/PAA blend films.

**Table 1.** Sample designation, composition of VETOS-modified PVA/PAA blend

Sample Designation	PVA	20 wt% VETOS-modified PVA	PAA
PAA-0 (PVA)	100	-	0
PAA-5	95	-	5
PAA-10	90	-	10
PAA-15	85	-	15
PAA-20	80	-	20
PSA-0	-	100	0
PSA-5	-	95	5
PSA-10	-	90	10
PSA-15	-	85	15
PSA-20	-	80	20

## 2.4. [PVA/VTEOS]/PAA의 필름 제조

필름은 지름이 15 cm인 플라스틱판에 일정한 양의 용액을 골고루 부어 100 °C에서 용매가 완벽히 제거될 때까지 두었다. 제조된 [PVA/VTEOS]/PAA 필름의 반응 메카니즘은 Scheme 1과 같고 구성은 Table 1에 나타내었다.

## 2.5. 특성 평가

소수성을 가지는 PVA수지의 합성 여부를 확인하기 위해 적외선 분광 분석(MB 104, BOMEM사, Canada)을 이용하여 측정하였고, 가교 반응 여부는 DSC 그래프를 이용하여  $T_m$ 의 이동으로 확인하였다. DSC (Q100, TA사, US)는 질소 기류 하에서 1분에 20 °C씩 향상시키며 -80~240 °C 범위 안에서 측정하였다.

필름의 물리적 성질을 조사하기 위해 tensile tester (TX-0109, Hounsfield사, Korea)를 이용하여 인장강도를 측정하였고 크로스헤드의 속도는 100 mm/min으로 하였다. 그리고 경도(Shore A)는 ASTM D2240 규격에 따라 측정하였다.

필름의 열 안정성을 검토하기 위해 TGA (TG 2950, TA사, US)를 측정하였다. 질소 기류 하에서 1분에 10 °C씩 향상시키며 30~600 °C의 열 안정성을 검토하였다.

필름의 내수성 평가를 위해 팽윤도와 용해도를 측정하였다. 이 실험은 일정한 규격(2 × 2 cm)의 필름을 37 °C에서 48시간 동안 물에 담근 후 그 무게 변화로 값을 측정한다. 이 때, Weight 1은 초기 필름의 무게, Weight 2는 48시간 동안 물에 담근 후 표면 물기 제거 후의 필름 무게, Weight 3은 48시간 동안 물에 담근 후 40 °C에서 재건조한 필름의 무게로 정의하고 다음의 식을 따라 계산한다[11].

$$\% \text{Swelling} = \frac{\text{Weight2} - \text{Weight3}}{\text{Weight3}} \times 100$$

$$\% \text{Solubility} = \frac{\text{Weight1} - \text{Weight3}}{\text{Weight1}} \times 100$$

필름 표면의 소수성을 확인해 보기 위하여 contact angle me-

ter (model G-1, Erma사, Japan)를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정은 상온의 상태에서 필름 표면 위에 일정량의 물을 한 방울 떨어뜨리고 표면과 방울의 접촉된 각을 측정하는 것이다. 측정된 접촉각이 값이 클수록 내수성이 좋은 필름이다.

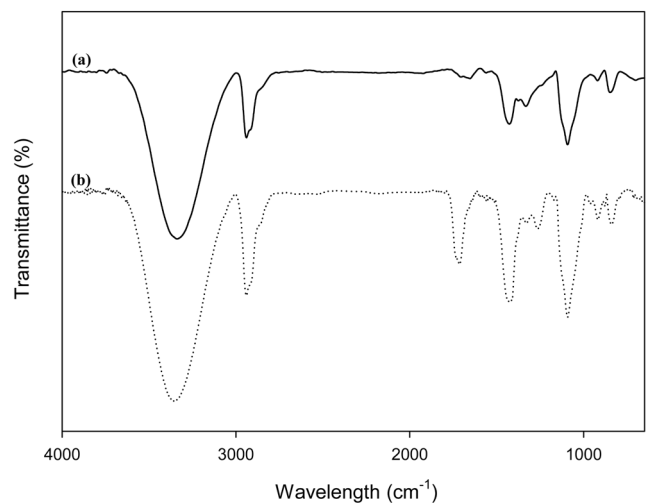
수분 차단성은 수분에 대한 필름의 차단성을 보는 것으로 투습도를 측정함으로 확인하였다[12]. 투습도의 측정은 KS T 1305의 규격을 따르며 시료는 50 μm의 PET 필름 위에 수지를 2.5 μm로 코팅하고 100 °C에서 열처리 한 것을 사용하였다. 이 때 얻어지는 값은 최소 3개의 시료를 이용하여 측정된 값을 평균 낸 것이다.

산소 차단성은 산소에 대한 필름의 차단성을 보는 것으로 산소 투과율을 측정함으로 확인하였다. 산소투과도의 측정은 ASTM F 1927을 따르며 측정기기는 OX-TRAN (Model 2/61, MOCON사, US)를 사용하였다[8]. 시료는 수분 차단성 측정 시료와 동일한 것을 사용하였고 최소 3개의 시료에서 얻어지는 값을 평균 내어 사용하였다.

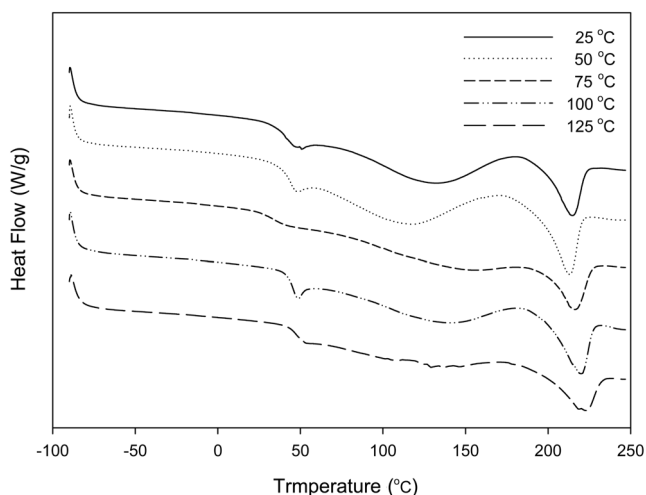
## 3. 실험 결과 및 고찰

실란 화합물로 개질된 PVA를 확인하기 위해 적외선 분광 분석을 실시하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1은 실란 화합물 20 wt%로 개질된 PVA와 PAA를 90 : 10으로 반응시킨 것이다. 실란화합물 개질 전 후를 비교하였을 때, 개질 반응을 통해 1020-1100 (cm<sup>-1</sup>)의 Si-O 피크, 780-800 (cm<sup>-1</sup>)에는 Si-CH<sub>3</sub> 피크, 2700 (cm<sup>-1</sup>)에는 -CHO의 새로운 피크가 나타남을 확인할 수 있다. -CHO 피크는 비닐트리에톡시실란의 -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기와 PVA의 -OH기가 반응하여 생성된 기로 반응이 일어남을 확인할 수 있고, 이는 내수성의 향상 결과를 보아도 알 수 있다[14].

[PVA/VTEOS]과 PAA의 가교 반응을 확인하기 위해 PSA-10 필름의 DSC를 측정하여  $T_m$ 값의 변화를 확인하였다. 이때 사



**Figure 1.** The FT-IR spectrum of (a) poly (vinyl alcohol) and (b) VTEOS-modified PVA/10 wt% PAA blend films.



**Figure 2.** The DSC thermogram of heat-treated (25 °C/50 °C/75 °C/100 °C/125 °C) VETOS-modified PVA /10 wt% PAA blend films.

용된 필름은 20 wt%의 실란화합물로 개질된 PVA와 PAA가 90:10의 비율로 제조된 것으로 필름의 열처리 온도를 상온, 50, 75, 100, 125 °C로 나누어 측정하였다.

가교 반응이 일어나면 결정 구조를 가지게 되어  $T_m$ 값이 조금 증가하는 shift 현상이 나타나는데, Figure 2에서 보듯이 75 °C부터  $T_m$ 값이 오른쪽으로 이동되는 것으로 보아 75 °C 이후에 가교 반응이 일어남을 확인 할 수 있다. 이를 통해 필름 열처리 온도를 100 °C로 고정하였다. DSC 그래프를 보면 100~150 °C 사이에 넓은 피크가 나타나는데 이는 용매인 물 때문인 것으로 해석된다. 여기서도 가교 반응이 일어남에 따라 용매 피크도 사라짐을 알 수 있다.

[PVA/VTEOS]/PAA 필름의 열적-기계적 성질을 확인하기 위해 측정한 DSC, TGA, 인장강도, 경도의 결과를 Table 2에 나타내었다. DSC 측정결과, 실란으로 개질한 경우  $T_g$ ,  $T_m$ 값이 약간 상승하였고 PAA에 따른 영향은 나타나지 않았다.

열 안정성을 확인하기 위한 TGA 측정 결과, 실란화합물로 개질한 PVA 경우 PVA보다 550 °C에서 3배가량 남아있는 것

을 Table 2에서 확인할 수 있다. 이는 열 안정성이 우수한 실란 화합물의 영향으로 해석된다. 하지만, PSA-20에서 약간 감소하는 이유는 가교점이 포화된 것으로 기계적 성질과 동일한 경향을 보인다.

기계적 성질을 확인하기 위해 인장강도와 경도를 측정하였고 Table 2에 그 값을 나타내었다.

실란화합물로 개질한 필름의 인장강도는 9.48~10.72 kg/mm<sup>2</sup>로 PVA 필름의 인장강도인 10.64 kg/mm<sup>2</sup>와 큰 차이가 나타나지 않았다.

경도의 경우, 실란화합물로 개질된 PVA 필름이 PVA 필름보다 작은 값을 가졌고, PAA 함량이 증가함에 따라서는 다소 향상되었다. 인장강도와 경도 모두 PAA 함량이 10%일 때 가장 높은 값을 나타내어 PVA 필름과 유사한 물성을 보였다. 하지만, PAA 함량이 15%일 때부터는 오히려 감소하는 결과를 보였다. 이는 PVA와 PAA의 가교 밀도가 높아져 향상되다가 너무 많은 양이 첨가될 경우 가교화점이 포화되어 상 분리되었기 때문으로 해석된다.

Table 3에는 필름의 내수성 향상 정도를 확인하기 위해 실

**Table 3.** Contact angle, water swelling, water solubility of VETOS-modified PVA/PAA blend films

Sample designation	Contact angle (°)	Water swelling (%)	Water solubility (%)
	Water		
PAA-0 (PVA)	49.6	250	28
PAA-5	48.2	202	22
PAA-10	47.8	149	15
PAA-15	45.3	120	10
PAA-20	-	-	-
PSA-0	76.2	253	21
PSA-5	72.7	235	16
PSA-10	71.0	198	10
PSA-15	67.4	155	5
PSA-20	63.1	108	0

**Table 2.** Thermal properties, mechanical properties, shore a hardness of VETOS-modified PVA/PAA blend film

Sample designation	DSC		TGA	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Hardness (Shore A)
	$T_g$	$T_m$	Residue (%) at 550 °C		
PAA-0 (PVA)	38.08	229.08	2.8	10.64	65
PAA-5	39.30	222.50	2.8	10.85	65
PAA-10	40.99	218.12	2.9	11.53	67
PAA-15	41.02	216.04	3.1	10.5	65
PAA-20	41.24	215.85	3.2	-	-
PSA-0	43.6	229.08	9.79	9.84	58
PSA-5	43.46	213.72	13.07	10.02	60
PSA-10	43.34	214.88	13.23	10.72	62
PSA-15	43.25	215.43	13.45	10.20	61
PSA-20	43.28	216.21	12.16	9.48	60

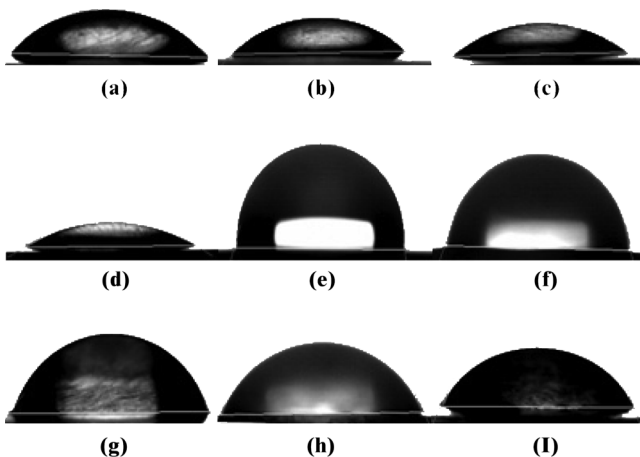
시한 팽윤도(%), 용해도(%)와 접촉각 결과를 나타내었다. 접촉각의 경우, 실란 화합물로 개질된 PVA/PAA 필름이 63.1~76.2°로 PVA/PAA 필름의 45.3~49.6°보다 높음을 알 수 있다.

이는 Figure 3에 있는 접촉각 측정 사진에서도 확인된다. (a) PVA의 접촉각 49.6°에 비해 (b) PSA-0의 접촉각 71.0°로 큰 값을 가지게 되었고 PAA의 함량에 따라 접촉각의 값이 다시 작아지지만 PVA보다는 큰 값을 가지는 것을 알 수 있다.

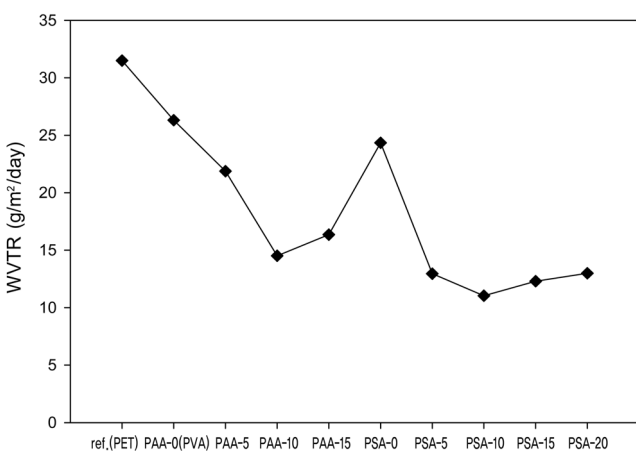
Table 3에 기록된 팽윤도와 용해도 측정 결과를 살펴보면, 실란화합물의 개질 반응만으로 큰 향상이 나타나진 않았지만, 10 wt%의 PAA를 이용한 가교 반응을 통해 팽윤도(%)는 250%에서 198%로 용해도(%)는 28%에서 10%로 개선하는 결과를 얻었다.

제조된 [PVA/VTEOS]/PAA 필름의 차단 성능 평가를 위해 수분 차단성(WVTR)과 산소 차단성(O<sub>2</sub>TR)을 측정하여 Figure 4와 5에 각각 나타내었다.

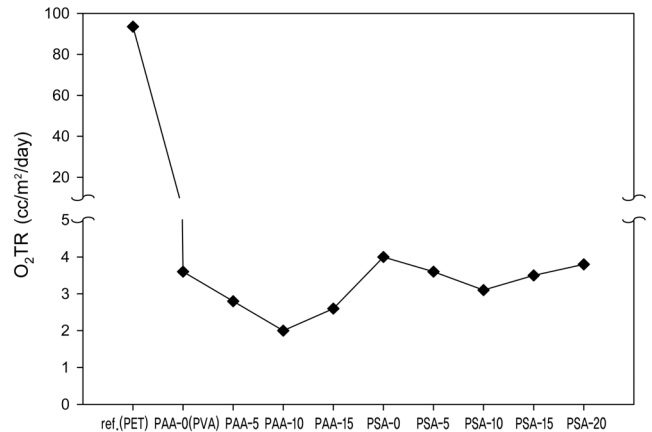
차단성은 PET 필름위에 코팅하여 측정하였는데, 수분 차단성의 경우 Figure 4에서 보듯이 PVA 단독 코팅만으로 약간의



**Figure 3.** Contact angle of (a) PAA-0 (PVA), (b) PAA-5, (c) PAA-10, (d) PAA-15, (e) PSA-0, (f) PSA-5, (g) PSA-10, (h) PSA-15 and (i) PSA-20.



**Figure 4.** The water vapor transmission rate of VETOS-modified PVA/PAA blend film.



**Figure 5.** The oxygen gas transmission rate of VETOS-modified PVA/PAA blend.

향상이 생겼다. 실란 화합물로 개질만 했을 경우 효과는 미미하였으나, 31.5 g/m<sup>2</sup>/day의 수분 투과율을 가졌던 PVA가 PSA-10 필름에선 11.04 g/m<sup>2</sup>/day로 낮은 투과율을 가지는 것을 확인할 수 있다. PAA 함량을 10% 이상 첨가할 경우 별다른 향상은 일어나지 않았는데, 이는 다른 물성에서 보는 것과 마찬가지로 가교점이 포화되어 오히려 저하되었다고 해석된다.

산소 차단성은 Figure 5에 나타내었는데 기존 PET 필름의 산소 차단율인 93.5 cc/m<sup>2</sup>/day에 비해 PVA 단독 코팅만으로도 3.6 cc/m<sup>2</sup>/day의 우수한 값을 가졌다. 이는 PVA 필름이 가지고 있는 장점인 우수한 산소 차단성을 보여주는 결과이다. 실란화합물로 개질된 PVA/PAA 필름의 산소 차단율은 3.1 cc/m<sup>2</sup>/day로 PVA의 산소 차단율인 3.6 cc/m<sup>2</sup>/day에 비해 큰 향상을 보이지 않았지만 비슷한 물성을 가지고 있음을 Figure 5에서 확인할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구는 내수성이 부족한 PVA에 실란화합물과 PAA를 이용하여 개질 및 가교 반응시킴으로써 내수성의 향상과 동시에 수분 차단성까지 향상시키고자 하였다. 그 결과, 20 wt%의 실란 화합물로 개질된 PVA에 PAA 함량을 10 wt%로 첨가하였을 때, 접촉각 71.0°, 팽윤도 198%, 용해도 10%로 내수성이 개선되었고 11.04 g/m<sup>2</sup>/day의 수분 차단율을 가지게 되었다. 하지만 산소 차단율은 3.1 cc/m<sup>2</sup>/day로 PVA 차단율에 비해 향상되진 않았지만 유사한 값을 가졌다.

#### 감사

본 연구는 지식경제부의 소재원천기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Peresin, M. S., Habibi, Y., Zoppe, J. O., Pawlak, J. J., and Rojas, O. J., "Nanofiber Composite of Polyvinyl Alcohol and

- Cellulose Nanocrystals,” *Biomacromol*, **11**, 674-681 (2010).
2. Scheibel, J. J., Gray, L. M., “Polyvinyl Alcohol Co-polymer and Water-soluble Films and Pouches Formed Therefrom,” U. S. Patent No. 7,714,086 B2, 2010.
3. Nho, S. K., Choi, K. H., Kwak, J. W., and Lyoo, W. S., “Preparation and Application of Poly (Vinyl Alcohol) Having Various Molecular Parameters,” *Polym. Sci. Technol.*, **15**(1), 4-11 (2004).
4. Chuang, W. Y., Yong, T. H., Chiu, W. Y., and Lin, C. Y., “The Effect of Polymeric Additives on the Structure and Permeability of Poly (Vinyl Alcohol) Asymmetric Membranes,” *Polym.*, **41**, 5633-5641 (2000).
5. Sakurada, I., “Poly (Vinyl Alcohol) Fibers,” Marcel Dekker, New York, 1985.
6. Jung, M. H., Kim, J. C., and Chang, J. H., “Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nanocomposite Film,” *Polym. Korea*, **31**(5), 428-435 (2007).
7. Hwang, S. W., Chung, C., Chun, B. C., and Lee, S. J., “Gas Permeability of Polyethylene Films Containing Zolite Powder,” *Polym. Korea*, **28**(5), 374-381 (2004)
8. Ham, S. K., Jung, M. H., and Chang, J. H., “Blend Films of Poly (Acrylic Acid-co-maleic Acid) with Poly (Vinyl Alcohol),” *Polym. Korea*, **30**(4), 298-304 (2006).
9. Yoronkvov, M. G., Mileshekevich. V. P., and Yuzhelevskii. Y. A., “The Siloxane Bond,” Consultants Bureau, New York, 1978.
10. Noll, W., “Chemistry and Technology of Silicons,” Academic Press, New York, 1968.
11. Shweta, P., “Poly (Vinyl Alcohol)/Cellulose Nanocomposite Barrier Films,” Oregon State, US, 2006.
12. Kim, K. S., and Cho, D. L., “Improvement of Barrier Property of LDPE Food Packaging Film by Plasma Polymerization,” *Polym. Korea*, **32**(1), 38-42 (2008).
13. Taki, T., Nakajima, M., Imanishi, K., Murata, M., “Silane Compound and Process for the Preparation Therof,” U.S. Patent No. 5,856,549, 1999.