폴리프로필렌 카보네이트/박리흑연 나노복합필름의 수분흡수 거동

김도완 · 김인수 · 서종철[†] · 한학수^{*}

연세대학교 과학기술대학 패키징학과, *연세대학교 공과대학 화공생명공학과
(2013년 7월 15일 접수, 2013년 8월 5일 심사, 2013년 8월 14일 채택)

Water Sorption Behaviors of Poly(Propylene Carbonate)/Exfoliated Graphite Nanocomposite Films

Dowan Kim, Insoo Kim, Jongchul Seo[†], and Haksoo Han^{*}

Department of Packaging, Yonsei University, 1 Yonseidaegil, Wonju-si, Kangwondo 220-710, Korea

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

(Received July 15, 2013; Revised August 5, 2013; Accepted August 14, 2013)

친환경 소재인 폴리프로필렌카보네이트(PPC)를 포장소재로서 응용하기 위하여 가로세로비가 큰 박리흑연 EFG(exfoliated graphite)를 이용하여 함량을 달리한 6종류의 PPC/EFG 나노복합필름을 제조하였다. 제조한 나노복합필름의 수분흡수 거동을 gravimetric method를 이용하여 측정하였으며, 나노복합필름의 수분에 대한 화학적 친화성(chemical affinity)과 모폴로지(morphology) 변화를 이용하여 해석하였다. 필름 내의 수분확산 거동은 박막의 불균일성에도 불구하고 Fickian diffusion model에 잘 부합하였으며, EFG의 함량이 증가할수록 수분 확산계수와 수분 흡수량은 $12.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ 에서 $7.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$, 8.9 wt%에서 4.2 wt%로 각각 감소하였다. 이는 수분에 대한 PPC의 차단특성이 EFG의 도입에 따라 향상되는 것을 의미한다. 높은 가로세로비를 가진 EFG를 PPC에 도입함으로써 PPC/EFG 나노복합 필름의 수분에 대한 우수한 차단성 특성 발현은 패키징분야를 포함한 차단성이 요구되는 분야로의 친환경 PPC 응용 성이 클 것으로 기대된다. 한편, EFG의 도입효과를 극대화하기 위한 추가적인 EFG의 분산성 향상연구가 필요하다.

In order to apply eco-friendly poly(propylene carbonate) (PPC) into barrier packaging materials, six different PPC/exfoliated graphite (EFG) nanocomposite films with different EFG were successfully prepared by a solution blending method. Their water sorption behavior was gravimetrically investigated as a function of the EFG content and interpreted with respect to their chemical structure and morphology. The water sorption isotherms were reasonably well fitted by Fickian diffusion model, regardless of morphological heterogeneities. With increasing the EFG content, the diffusion coefficient and water uptake decreased from $12.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ to $7.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ and from 8.9 wt% to 4.2 wt%, respectively, which indicates that the moisture resistance capacity of PPC was greatly enhanced by incorporating EFG into PPC. The enhanced water barrier property of the PPC/EFG nanocomposite films with the high aspect ratio EFG makes them potential candidates for versatile packaging applications. However, to maximize the performance of the nanocomposite films, further researches are required to increase the compatibility of EFG in the PPC matrix.

Keywords: poly(propylene carbonate), exfoliated graphite, nanocomposite, water sorption, chemical structure, morphology

1. 서 론

우수한 성형성, 높은 기계적 강도, 우수한 전기적 성질을 바탕으로 전기전자, 자동차, 포장(packaging) 등 다양한 산업에서 널리 사용되는 플라스틱은 대부분 석유화학원료를 이용하여 매년 100만 톤 이상이 생산되고 있다. 인류의 '삶의 질'을 획기적으로 높인 소재지만, 잘 분

해되지 않으며 연소 시 유독 가스 및 환경 호르몬 방출 등의 문제점이 있으며, 특히 플라스틱의 가장 큰 수요처인 포장분야에서는 그 심각성이 더 크다고 할 수 있다[1,2]. 또한, 온실가스 및 지구 온난화의 원인으로 지목되는 이산화탄소에 대한 배출량 규제는 1990년 이후부터 크게 부각되어 이산화탄소의 저감과 활용에 대한 연구개발은 세계적으로 큰 관심을 끌고 있다.

그중 이산화탄소를 이용한 플라스틱은 온실가스의 원인을 줄이는 것뿐만 아니라 신규 플라스틱 소재로서 기존 석유계 플라스틱을 대체할 수 있는 친환경 기술로서 학계 및 산업계의 관심이 증가하고 있다[1-4]. 1969년 Inoue 교수는 Figure 1에 나타난 것과 같이 프로필렌 옥사이드(propylene oxide)와 이산화탄소를 촉매 하에 폴리프로필렌 카보네이트(polypropylene carbonate; PPC)를 제조할 수 있음을 보고

[†] Corresponding Author: Yonsei University
Department of Packaging
1 Yonseidaegil, Wonju-si, Kangwondo 220-710, Korea
Tel: +82-33-760-2774 e-mail: jcseo@yonsei.ac.kr

Figure 1. Polypropylene carbonate (PPC) prepared from carbon dioxide and propylene oxide.

하였으며[4], 이후 생산성을 높이기 위한 촉매, 공정, 물성향상 등 다양한 연구개발이 진행되고 있다[3,5-10]. PPC는 연소 시 물과 이산화탄소로 분해되기 때문에 그을음을 비롯한 유해가스가 발생하지 않는 점, 높은 투명성, 우수한 차단성, 높은 가공성, 생분해 특성과 함께 원료 측면에서 전체 중량의 44%를 이산화탄소가 차지함으로 석유의존도를 낮출 수 있다는 점이 크게 부각되고 있다. 이러한 특성으로 건축용 자재, 폴리염화비닐 대체, 친환경 단열재, 완충재, 포장용 필름, 식품 포장재 등 다양한 분야로 활용범위가 확대되고 있다[1,5,8,10].

PPC의 경우 기존 포장에서 널리 사용되고 있는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 나이론 등을 대체하기 위해서는 각 재질의 주요 적용 제품에서 요구되는 기계적 특성, 열적 특성, 차단 특성을 개선할 필요가 있으며, 특히 주변환경(수분, 산소 등)으로부터 제품을 보호하기 위해서는 반드시 차단특성의 개선이 요구되고 있다[11-13]. 이러한 차단특성을 개선하기 위하여 최근에는 점토광물(clay)과 더불어 흑연(graphite)에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다[8,9,14,15]. 흑연은 자연에 풍부한 2차원 구조의 탄소 물질로서 윤활제나 고온 가스켓 등의 첨가물로 사용되고 있으며, 높은 가로세로비(aspect ratio)로 폴리머의 기계적 강도, 열적 특성, 차단성 등의 향상에 대한 관심이 점점 커지고 있다[14-16]. 특히 흑연의 여러 형태 중 박리흑연(exfoliated graphite; EFG)을 활용한 나노복합소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[16-19]. EFG는 그래핀과 마찬가지로 흑연의 층간 구조를 박리(exfoliation)를 통해 층을 분리시킨 것으로 수개~수십 층의 그래핀이 적층된 구조이다. EFG는 그래핀과 마찬가지로 열적, 기계적, 전기적 성질이 우수하고, 고분자와 상호작용할 수 있는 표면적이 크기 때문에 차단특성과 같은 고분자 물질이 향상된다는 연구가 있다[15,16]. 특히, 그래핀의 경우 제조과정이 복잡하며 위험한 산처리 과정과 폐기물의 처리 필요 등 공정의 복잡성과 어려움으로 상업화하는데 어려움이 존재하는 반면, 안전하고 대량생산 가능한 EFG가 그래핀에 비해 상업화에 보다 적합할 것으로 판단하였다. 최근에는 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 나이론, 폴리프로필렌 등 다양한 매트릭스 폴리머에 대한 EFG 나노복합소재에 대한 논문이 발표되고 있으며, 나노복합소재의 물리적 특성 향상을 위해서는 EFG의 제조와 폴리머 매트릭스 내의 EFG 분산성 확보가 중요 인자로 보고되고 있다[14,15,18,19].

한편, 식품, 전기전자제품, 의약품 등의 포장에서는 수분, 산소 등의 기체에 대한 차단특성이 제품의 보관수명을 결정하는 중요한 요소이다[13]. 특히 과자류, 건과류 등의 식품포장에 있어서 포장필름의 수분에 대한 흡습량과 흡습 속도의 감소는 제품 내부의 변·부패를 억제하고, 장기간의 품질특성을 유지하게 한다. 따라서, 수분, 산소 등의 낮은 투과도(permeability)의 재질구성이 중요하다. 이때, 투과현상은 폴리머 필름의 표면에서 일어나는 물질의 흡·탈착 현상과 폴리머 필름 내부에서 일어나는 확산현상의 종합적인 결과이며, 특히 필름 내

부에서 일어나는 확산 현상이 투과특성을 결정하는 중요한 인자이다. 따라서 포장 등의 제품설계를 위하여 폴리머의 차단특성을 이용하거나 차단성 필름을 개발하기 위해서는 폴리머 필름 내부에서 일어나는 수분, 산소 등의 확산현상에 대한 철저한 이해가 필요하다[13,20,21].

이를 바탕으로 친환경적이며 패키징 산업에 유용한 PPC의 물성 개선을 위해 열 안정성, 기계적 강도가 우수한 EFG를 활용하여 나노복합필름을 제조하고 물성변화를 통해 수분 차단성 소재 적용의 가능성을 기대해 볼 수 있다. 본 연구의 목적은 친환경적인 PPC를 포장소재로서 응용확대하기 위한 수분에 대한 차단성을 개선하기 위하여 탄소계 필러인 EFG를 PPC에 도입한 나노복합필름에 대한 수분흡수 거동을 살펴보는 것이다. 이를 위하여 먼저 EFG를 고온의 산화 박리법을 이용하여 제조하였으며, 제조한 EFG를 용액혼합법을 이용하여 PPC/EFG 나노복합필름을 제조하였다. 제조한 복합필름의 수분흡수(water sorption) 거동은 gravimetric method를 이용하여 확산계수와 수분흡수 거동을 측정하였다. PPC/EFG 나노복합필름의 수분흡수거동을 도입한 EFG 양에 따른 화학적 구조와 모폴로지(morphology) 변화를 이용하여 해석하였다.

2. 실험

2.1. 실험 물질

본 실험에서 사용한 PPC는 분자량 182000 g/mol인 제품으로 (주)SK 이노베이션에서 제공받아 사용하였고, 박리흑연 제조를 위하여 (주)현대코마의 팽창흑연(expandable graphite, EXP-527, 순도 98.24%)을 사용하였다. 팽창흑연의 초음파 파쇄 및 PPC/EFG 복합필름 제조를 위한 유기용매는 (주)덕산화학의 다이메틸폼아미드(*N,N*-Dimethyl Formamide, DMF, 순도 99.5%)를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 박리흑연(EFG) 제조

본 연구의 PPC/EFG 나노복합필름을 제조하기 위하여 먼저 팽창흑연을 고온에서의 급속 가열과 초음파 처리를 통하여 박리흑연 EFG를 제조하였다[9,15]. 먼저 팽창흑연을 석영도가니에 넣고 1050 °C의 전자로(furnace)에서 30 s 동안 열처리 후 석영도가니를 꺼낸다. 이때 얻어진 분말을 DMF와 1 : 20 wt/wt의 비율로 혼합한 후 Sonics & Materials사의 초음파 파쇄기(VCX 750)를 이용하여 출력량 10 kH에서 30 min 동안 초음파 처리를 실시하였다[45]. 얻어진 분산액을 원심분리기(Centrifuge Hanji Science Industrial, FLETA 5)를 사용하여 2000 rpm으로 20 min 동안 처리한 후 용매와 분리를 시킨다. 초음파에 의해 박리된 흑연을 건조기에 넣고 160 °C에서 12 h 동안 건조시킨 후 박리흑연 EFG를 얻었다.

2.2.2. PPC/EFG 나노복합필름 제조

PPC/EFG 나노복합필름은 PPC 용액과 EFG를 이용하여 제조하였으며, 제조 공정은 Figure 2에 나타내었다. 먼저 PPC 4 g과 DMF 16 g을 초음파 파쇄기를 이용하여 1 h 동안 교반시켜 20 wt% PPC 용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액에 0, 0.5, 1, 2, 3, 5%의 비율로 EFG를 넣은 후 다시 초음파 파쇄기를 이용하여 1 h 동안 혼합하였다. 얻어진 PPC/EFG 혼합용액을 코팅기를 이용하여 유리판 위에 코팅하였으며, 60 °C 진공 하에서 12 h 동안 용매를 제거하였다. 완전히 건조된 PPC/EFG 나노복합필름을 유리판에서 떼어내어 물성평가를 진행하였다.

Figure 2. Scheme for the preparation of PPC/EFG nanocomposite films.

2.3. 특성 분석

제조한 PPC/EFG 나노복합필름 내로 확산되는 물 분자의 질량을 연속적으로 측정하기 위하여 Dynamic Vapor Sorption System (Model DVS-Advantage 1, Surface Measurement Systems Ltd., London, UK)를 이용하였다. 먼저, Balance arm에 장착한 시료는 chamber 안을 진공으로 유지하며, 시료의 무게 변화가 없을 때까지 완전히 건조하여 필름 내에 잔존하는 수분을 완전히 제거하였다. 건조 후 습도조절기를 사용하여 chamber 내의 상대습도를 100%로 전환한 후 수분흡수에 따른 무게 변화를 시간의 함수로 측정하였다. 시료의 전처리 및 측정은 25 °C에서 진행하였다.

EFG 함량에 따른 수분에 대한 화학적 친화성(chemical affinity)을 측정하기 위하여 PPC/EFG 나노복합필름에 대한 물방울의 접촉각 측정을 Contact Angle Analyzer (Phoenix 300-Touch, Seo Co., Korea)를 이용하였다. PPC/EFG 나노복합필름을 25 × 25 mm 크기로 재단한 후 터치방식으로 한 방울씩 물을 떨어뜨려 접촉각을 5회 반복 측정하여 평균값을 구하였다.

제조된 박리흑연 EFG와 PPC/EFG 나노복합필름의 모폴로지 분석을 위하여 전계방사형 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron

Microscopy, FE-SEM) (Nova 200 SEM, FEI Co., USA)을 이용하였다. SEM 분석은 시료에 대하여 백금코팅을 실시한 후 측정하였으며, 나노복합필름 내의 EFG 분산상태를 관찰하기 위하여 액체질소를 사용하여 파단한 단면에 대하여 실시하였다. 제조한 EFG의 분포 및 입자 크기를 분석하기 위하여 입도분석기(particle size analyzer) (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK)를 사용하였다.

그리고 또한 나노복합필름의 결정성 등을 확인하기 위하여 X-ray diffractometer (XRD : Ultima IV, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 2θ 값에 따른 회절곡선을 이용하여 측정하였다. 이때 광원은 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 필터는 Ni를 이용하였으며, X-선 발생장치는 35 kV, 40 mA에서 작동하였으며, 시료는 다층으로 하여 측정하였다. $5 \sim 60^\circ$ (2θ) 측정범위를 $1^\circ/\text{min}$ scan 속도, 0.02° (2θ) 저장간격으로 자동 저장하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박리흑연 EFG 제조

팽창흑연은 다층으로 이루어진 흑연 표면에 공유결합으로 이루어진 황이나 질소산화물이 층간 화합물로 삽입된 안정한 물질로 알려져 있으며, 이를 기계적 박리, 화학적 박리, 화학증기 증착법, 에피택시 합성법, 그리고 유기합성법 등을 사용하여 팽창시켜 박리흑연이나 그래핀(graphene)을 제조할 수 있다[22-24]. 본 연구에서는 급속가열과 초음파 파쇄법을 이용하여 박리흑연 EFG를 제조하였다. 고온 열처리 전의 팽창흑연, 열처리 후, 그리고 초음파 처리 후의 최종 박리흑연 EFG에 대하여 SEM 분석을 진행하였으며, Figure 3에 나타내었다. SEM의 결과에서 알 수 있듯이 팽창흑연 (a)는 그래핀 층들이 겹겹이 쌓여있는 형태로 이루어져 있으며, 급속가열 후 팽창흑연 내부의 층간 간격이 크게 증가된 것을 확인할 수 있으며, 이는 층간 반데르발스 힘을 감소시켜서 박리를 쉽게 유도할 수 있는 형태가 된다[59]. 층간 결합력이 약해진 층 사이를 초음파 파쇄를 통해 간단히 박리를 시킬 수 있으며, 박리된 EFG의 형태는 (c)에 확인할 수 있다. 본 공정을 통해서 제조된 EFG의 경우 단층의 흑연 시트, 즉 그래핀이 아닌 여러 층으로 이루어진 것을 확인할 수 있다. Figure 4와 같이 입도분석기를 사용하여 분석한 결과 박리흑연 EFG의 경우 크기는 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ (평균 크기 $7.4 \mu\text{m}$), 두께는 $30 \sim 50 \text{ nm}$ 로서 가로세로비는 $150 \sim 250$ 로서 고분자 복합체의 기체 및 수분에 대한 차단성 향상에 기여할 것으로 기대된다[18,24,25].

Figure 3. SEM images of (a) expandable graphite, (b) expanded graphite, and (c) exfoliated graphite (EFG).

Figure 4. Size distribution of EFG measured by a particle size analyzer.

3.2. PPC/EFG 나노복합필름의 수분흡수 거동

PPC를 포함한 플라스틱을 포장에 적용하기 위해서는 산소 및 수분에 대한 차단성 확보가 중요하며, 특히 비스킷, 시리얼 등의 수분에 민감한 식품, 화장품, 의약품 포장에서는 수분에 대한 차단성(수분의 확산 속도 및 흡수량)이 핵심요소이다[13,20,21]. 수분 차단성을 높이기 위하여 나노복합체 등의 나노기술을 응용한 연구 및 제품화가 널리 진행되고 있다[21]. 나노복합체의 차단특성은 도입하는 필러의 가로세로비, 필러의 분산상태, 필러의 배열상태 등이 큰 영향을 미치며, 또한 매트릭스 폴리머의 결정성도 중요한 인자로 작용한다[21,26]. PPC/EFG에 대한 수분흡수 거동을 25 °C 온도와 100% 상대습도 하에서 측정하였으며, 수분흡수에 대한 등온선을 Figure 5에 나타내었다.

필름 내 수분 확산과정은 확산에 대한 Fick's law를 이용하여 거시적 관점에서 정량적으로 표현되어질 수 있다[27,28]. 두께 L , 단면적 A 를 가지는 고분자 필름 내로의 확산물질의 Sorption kinetics는 비정상 상태(nonsteady-state diffusion)의 확산문제이다. 시간 $t < 0$ 에서 모든 x 에 대하여 $C = 0$, $t \geq 0$ 에 대하여 $x = 0$ 과 $x = L$ 에 대하여 충분한 시간이 흐른 후 모든 x 에 대하여 도달하게 되는 평형 값 $C(\infty)$ 라고 가정한다.

$M(t)$ 가 시간 t 에서 필름 내로 흡수된 확산물질의 총량이며, 평형상태($t = \infty$)에서 흡수된 확산 물질을 양을 $M(\infty)$ 로 표시한다면, Fick's law는 다음 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \quad (1)$$

본 연구에 사용한 PPC/EFG 나노복합필름의 경우 일반적으로 상온에서 구조적으로 규칙적인 상태와 불규칙적인 상태로 이루어져 있다[27,28]. 규칙적인 상태에서의 수분확산은 불규칙적인 상태와 다르며, 이는 거시적으로 균일한 필름이라는 가정 하에서 출발한 Fickian 거동에 이탈을 예상할 수 있다. 그러나 본 연구에서 측정한 결과는 유리질 상태(glassy state)인 PPC/EFG 나노복합필름의 미시적인 불균일성에도 불구하고 Fickian 거동(Figure 5의 실선)에 잘 부합되는 것을 확인

Figure 5. Size distribution of EFG measured by a particle size analyzer.

Figure 6. Isotherms of water sorption in PPC/EFG nanocomposite films measured at 25 °C in 100% relative humidity.

할 수 있었으며, 이를 통하여 확산계수(diffusion coefficient) 및 평형상태의 수분 흡수량을 구하였으며, Figure 6에 나타내었다.

PPC/EFG 나노복합필름의 확산계수는 $12.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 에서 $7.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 값을 보였으며, EFG의 첨가량이 증가할수록 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 평형상태의 수분 흡수량도 EFG 첨가량이 증가함에 따라 8.9 wt%에서 4.2 wt%로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 EFG를 PPC에 도입함으로써 PPC의 수분에 대한 차단성(낮은 확산속도와 평형상태의 수분 흡수량)이 개선되는 것을 의미한다.

또한, PPC/EFG 나노복합필름의 수분에 대한 저항성을 확인하기 위하여 수분 투과도는 선행연구에서 진행하였으며 [9], EFG 첨가량이 증감함에 따라 $24.8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 에서 $20.4 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 로 17.7% 감소하였

Figure 7. Effect of EFG content on the diffusion coefficient and water uptake of PPC/EFG nanocomposite films at 25 °C and 100% relative humidity.

으며, 본 필름 내 수분확산 결과와 일치하였다.

이러한 PPC/EFG 나노복합필름 내로의 확산현상을 이해하기 위하여 수분에 대한 나노복합필름의 화학적 친화성 차이(chemical affinity)와 모폴로지(morphology)의 차이를 살펴보았다[28-30].

3.2.1. 화학구조의 영향

복합필름 내로의 수분 확산현상은 EFG의 함량에 따른 수분에 대한 화학적 친화성의 차이로 해석할 수 있다[15,28-30]. 일반적으로 고온에서 박리된 그래핀 및 박리흑연의 경우 주로 탄소로만 이루어진 물질이기 때문에 카보네이트 그룹(carbonate group)으로 이루어진 PPC 보다 상대적으로 소수성인 물질이다. 그렇기 때문에 소수성 물질인 박리흑연 EFG를 PPC에 도입함으로써 PPC의 수분에 대한 화학적 친화성이 떨어져 수분에 대한 차단성이 향상될 것으로 기대된다. EFG의 도입에 따른 PPC의 소수성의 증가 정도를 파악하기 위하여 수분에 대한 접촉각 측정을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Pure PPC의 수분 접촉각은 59.2°이며, 0.5 wt% EFG의 함량의 경우 71.9°, 5 wt%의 경우 89.8°로 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 소수성을 갖는 EFG의 도입에 의한 화학적 구조의 변화에 의해 PPC/EFG 나노복합필름의 표면장력이 낮아졌다고 판단된다. 이러한 EFG 첨가량의 증가에 따른 접촉각의 증가결과는 PPC/EFG 나노복합필름 표면에 흡착되는 수분의 양이 적으며, 표면에 흡착된 수분이 고분자 매트릭스 내로 확산되기 어렵다는 것을 의미하며, PPC의 수분에 대한 저항성이 EFG의 도입에 따라 증가한다는 것을 의미한다.

3.2.3. 모폴로지의 영향

무기물을 포함하는 고분자 필름의 차단특성을 포함한 열안정성, 기계적 특성 등은 고분자의 화학적 구조와 공정특성에서 나타나는 모폴로지에 크게 의존한다. 일반적으로 고분자 사슬의 규칙성이 증가할수록 고분자 필름 내의 수분 확산속도와 흡수량은 감소하게 된다[15,29,30]. 이것은 더 밀집되게 패키징된 구조나 규칙성의 증가에 따른 결정성 부분으로는 수분이 확산되기 어렵기 때문에 물 분자의 확산 공간을 주지

Figure 8. Water contact angles of PPC/EFG nanocomposite films with different EFG content.

않기 때문이다. 또한, 결정성 및 질서도가 증가할수록 물 분자와 인력 관계에 있게 되는 극성기의 양이 감소하게 된다. 또한, 물 분자가 들어갈 수 있는 자유용적부피가 감소하게 되며, 이로 인해 흡수되는 양도 작아지게 된다.

이러한 PPC/EFG 나노복합필름의 모폴로지의 차이에 따른 수분흡수의 영향을 살펴보기 위하여 X-선 회절을 이용하였으며, XRD 분석을 통하여 필름과 필름에 포함된 필러의 특성피크의 확인 및 필러 함량의 변화에 따른 특성피크 값의 크기변화와 이동을 보여준다. XRD 결과를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8(a)에서 볼 수 있듯이 무기 필러로 사용되는 EFG의 경우 $2\theta = 26.6^\circ$ 와 54.6° 에서 강한 특성피크와 약한 특성피크를 각각 나타내었다. 한편, pure PPC의 경우 Figure 8(b)에서 볼 수 있듯이 $10 \sim 30^\circ$ 에 분포하는 한 개의 amorphous halo만을 나타내었으며, 이는 PPC가 가지는 평균적인 분자사슬 간 거리와 패키징밀도를 나타내며, PPC가 비결정임을 의미한다[9]. 그리고 EFG를 포함하는 PPC/EFG 나노복합필름의 경우 26.6° 와 54.6° 에서 특징적인 피크를 나타내었으며, 피크의 강도는 EFG의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 EFG의 첨가에 따른 새로운 피크의 생성과 기존 EFG와 PPC의 특성피크의 이동은 관찰되지 않았으며, 이는 PPC/EFG 나노복합필름이 고분자 매트릭스와 첨가된 필러가 각각 두 개의 상으로 존재한다는 것을 의미한다. 또한, XRD 특성곡선으로부터 PPC의 고유한 amorphous halo의 강도가 EFG 2%까지는 약간 증가하다가 그 이후에는 감소한다는 것을 알 수 있다. 이는 EFG의 함량이 낮은 경우 PPC 매트릭스 내에서 잘 분산되어 있지만, 함량이 높아질수록 분산이 나빠지며 PPC/EFG 나노복합필름의 분자규칙성이 낮아진다는 것을 의미한다. XRD 결과로부터 EFG 나노입자가 PPC 매트릭스 내에서 폴리머와의 강한 상호작용 없이 존재한다는 것을 의미하며, 이는 PPC와 상호작용을 할 수 있는 EFG 표면의 작용기가 없음에 기인한다[15,16,24].

Figure 9는 PPC/EFG 나노복합필름 파단면의 SEM 이미지를 나타낸다. PPC의 경우 약간 고르지 않으면서 거친 표면을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 전형적인 연성파괴(ductile failure)를 의미한다. 한편, EFG의 함량이 낮은 경우, PPC와 유사한 경향을 보였으나, 5 wt%

Figure 9. WAXD patterns of the PPC/EFG nanocomposite films with different EFG content.

EFG의 경우 EFG가 일부 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 EFG의 도입량에 따른 PPC의 모폴로지의 변화가 PPC/EFG 나노복합 필름의 수분확산 거동에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 즉, EFG의 도입량이 낮은 경우 EFG가 PPC 매트릭스 내에 잘 분산되어 XRD 결과에서 기술하였듯이 패킹밀도가 증가하지만, 도입량이 높은 경우 PPC와 EFG의 상호작용이 낮기 때문에 상대적으로 패킹밀도의 증가가 두드러지지 않는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Figure 6에서 볼 수 있듯이 EFG 저함량의 경우 확산계수와 수분 흡수량이 선형적으로 감소하지만, EFG의 고함량의 경우 도입량에 비해서는 크게 감소하지 않는 결과와 잘 일치한다. 또한, 가로세로비가 큰 EFG를 도입한 경우 수분이 통과하여야 하는 이동경로가 길어지고 복잡해짐에 따라 PPC/EFG 나노복합필름의 확산계수 및 수분 흡수량이 감소하게 된다. 한편, EFG의 고함량에서도 수분 차단성을 크게 향상시키기 위해서는 EFG의 화학적 표면처리, 초음파를 활용한 분산, 용융압출법 적용 등 매트릭스 내 EFG의 분산도를 올리는 것과 함께, PPC와 EFG의 상호작용을 높이는 추가적인 연구가 필요하다[15,24].

4. 결 론

본 연구에서는 가로세로비가 큰 박리흑연 EFG를 PPC에 도입하여 6종류의 PPC/EFG 나노복합필름을 제조하였으며, 제조한 필름의 수분 흡수 거동을 EFG 함량에 따른 화학적 구조 변화 및 모폴로지 차이의 상관관계를 조사하였다. 필름 내로의 수분확산 거동은 막막의 불균일 성에도 불구하고 Fickian diffusion model에 잘 부합하였으며, PPC/EFG 나노복합필름의 수분확산 거동은 EFG 도입에 따른 화학적 구조와 모폴로지 변화에 크게 영향을 받는 것을 확인하였다. EFG 함량이 증가할수록 확산계수는 $12.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ 에서 $7.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ 로 감소하였으며, 막막 내로 흡수된 수분의 양은 8.9 wt%에서 4.2 wt%로 감소하였다. 이는 수분에 대한 PPC의 차단특성이 EFG의 도입에 따라 향상되는 것을 의미한다. 상대적으로 낮은 EFG 함량의 경우 분산성

이 양호하며 고분자 사슬의 패킹밀도를 포함한 분자규칙성이 증가하였으나, 고함량의 경우 EFG 응집 등 분산상태가 좋지 않았다. 또한, 소수성인 EFG를 도입함으로써 PPC의 표면은 소수성이 증가하였다. 또한, EFG의 도입에 따라 소수성의 증가와 분자사슬의 규칙성의 증가로 인해 수분에 대한 차단성이 증가된 것으로 판단된다. 결론적으로 PPC/EFG 나노복합필름의 경우 수분에 대한 우수한 차단성 특성 발현으로 패키징 분야를 포함한 차단성이 요구되는 분야로의 응용성이 클 것으로 사료되나, 무기 필러인 EFG 나노입자와 PPC 간의 상호작용 증가 및 이를 통한 폴리머 내의 분산성을 향상시키는 것이 필요하며, 이를 위한 EFG의 표면 개질 등의 추가적인 연구가 필요하다.

감 사

본 연구는 정부(농림수산식품부)의 재원으로 농림수산식품기술기획평가원(no. iPET111140-3)과 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2012-0009721)을 받아 수행된 연구임.

참 고 문 헌

1. Y. Qin, X. Wang, and F. Wang, Recent advances in carbon dioxide based copolymer, *Prog. Chem.*, **23**, 613-622 (2011).
2. Y. Qin and X. Wang, Carbon dioxide-based copolymers: Environmental benefits of PPC, an industrially viable catalyst, *J. Biotech.*, **5**, 1164-1180 (2010).
3. R. Eberhardt, M. Allmendinger, and B. Rieger, DMAP/Cr(III) catalyst ratio: The decisive factor for poly(propylene carbonate) formation in the coupling of CO₂ and propylene oxide, *Macromol. Rapid Comm.*, **24**, 194-196 (2003).
4. S. Inoue and T. Tsuruta, Synthesis and thermal degradation of carbon dioxide-epoxidecopolymer, *Appl. Polym. Symp.*, **26**, 257-267 (1975).
5. B. Ochiaian and T. Endo, Carbon dioxide and carbon disulfide as resources for functional polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 183-215 (2005).
6. G. A. Auinsra, Poly(Propylene Carbonate), old copolymers of propyleneoxide and carbon dioxide with new Interests: Catalysis and material properties, *Polym. Rev.*, **48**, 192-219 (2008).
7. S. Sujith, J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, and B. Y. Lee, A Highly active and recyclable catalytic system for CO₂/propyleneoxide copolymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7306-7309 (2008).
8. X. Shi and Z. Gan, Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites by solution intercalation, *Europ. Polym. J.*, **43**, 4852-4858 (2007).
9. Y. Lee, D. Kim, J. Seo, H. Han, and S. B. Khan, Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/exfoliated graphite nanocomposite films with improved thermal stability, mechanical properties and barrier properties, *Polym. Int.*, **62**, 1386-1394 (2013).
10. G. A. Luinstra and E. Borchardt, Material properties of poly(propylene carbonates), *Adv. Polym. Sci.*, **245**, 29-48 (2012).
11. J. Yu, J. Yang, B. Liu, and X. Ma, Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulosesodium nanocomposites, *Bioresour. Technol.*, **100**, 2832-2841 (2009).
12. S. K. Bajpai and C. N. Chaurasia, Investigation of water vapor permeability and antimicrobial property of zinc oxide nanoparticles-loaded chitosan-based edible film, *J. Appl. Polym. Sci.*,

- 115, 674-683 (2010).
13. S. M. E. Selke, J. D. Sem, J. D. Culter, and R. Z. Hernandez, Plastic Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations. 78-350, Hanser Gardner Publication, Munich, Germany (2004).
14. M. Xiao, L. Sun, J. J. Liu, Y. Li, and K. Gong, Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites, *Polymer*, **43**, 2245-2248 (2002).
15. H. Kwon, D. Kim, J. Seo, and H. Han, Enhanced moisture barrier films based on EVOH/exfoliated graphite (EGn) nanocomposite films by solution blending, *Macromol. Res.*, **21**, 987-994 (2013).
16. I. M. Afanasov, V. Morozov, A. Kepman, S. Ionov, and A. Seleznev, Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites, *Carbon*, **47**, 263-270 (2009).
17. A. Nigrawal and N. Chand, Electrical and thermal investigations on exfoliated graphite filled epoxygradient composites, *Malaysian Polym. J.*, **5**, 130-139 (2010).
18. K. Wakabayashi, P. J. Brunner, J. Masuda, S. A. Hewlett, and J. M. Torkelson, Polypropylene-graphite nanocomposites made by solid-state shear pulverization: Effects of significantly exfoliated, unmodified graphite content on physical, mechanical and electrical properties, *Polymer*, **51**, 5525-5531 (2010).
19. E. J. Lee, J. S. Yoon, and E. S. Park, Morphology, resistivity, and thermal behavior of EVOH/carbon black and EVOH/graphite composites prepared by simple saponification method, *Polym. Compos.*, **32**, 714-726 (2011).
20. J. M. Lagaron and E. Nunez, Nanocomposites of moisture-sensitive polymers and biopolymers with enhanced performance for flexible packaging applications, *J. Plast. Film Sheet.*, **28**, 79-89 (2012).
21. T. V. Ducan, Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors, *J. Coll. Interf. Sci.*, **363**, 1-24 (2011).
22. W. Gu, W. Zhang, X. Li, H. Zhu, J. Wei, Z. Li, Q. Shu, C. Wang, K. Wang, W. Shen, F. Kang, and D. Wu, Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3367-3369 (2009).
23. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, **457**, 706-710 (2009).
24. H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules*, **43**, 6515-6530 (2010).
25. J. Wang, X. Wang, C. Xu, M. Zhang, and X. Shang, Preparation of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance, *Polym. Int.*, **60**, 816-822 (2010).
26. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, **52**, 5-25 (2011).
27. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, UK (1976).
28. J. Crank and G. S. Park, Diffusion in Polymers, Academic Press, London, UK (1968).
29. D. W. van Krevelen, Properties of Polymers 3rd Ed. Elseviers Science Publishing Com., Amsterdam, Nederland (1990).
30. J. Seo, C. Han, and H. Han, Water-sorption behaviors of poly(3,4'-oxydiphenylene pyromellitimide) films depending on the thickness variation, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 669-676 (2001).