

삼성분계 그래핀/실리카/EVOH 나노 복합 코팅 필름

김성우[†]

경기대학교 화학공학과

(2022년 06월 22일 접수, 2022년 07월 21일 수정, 2022년 08월 04일 채택)

Ternary Phased Graphene/Silica/EVOH Nanocomposites Coating Films

Seong Woo Kim[†]

Department of Chemical Engineering Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Recived June 22, 2022; Revised July 21, 2022; Accepted August 04, 2022)

요약: 졸-겔 공정 및 용액 블렌딩 공정을 이용하여 삼성분계(그래핀/실리카/EVOH) 나노 복합 코팅 물질을 제조하였다. SEM 관찰 및 XRD 분석을 통하여 제조된 산화 그래핀의 삽입/박리 구조뿐만 아니라 나노 복합 물질 내에서의 그래핀 나노 판상체와 실리카 입자의 박리 구조 및 분산 상태를 확인하였다. 삼성분계 나노 복합 물질로 코팅된 BOPP의 산소 차단성은 산화 그래핀 및 실리카 입자를 일정 수준의 함량으로 첨가했을 때 이성분계(실리카/EVOH) 나노 복합 코팅 필름에 비해 뚜렷하게 향상되었으나, 그 이상의 함량으로 첨가하면 불완전한 박리 및 그래핀 적층체의 분산과 실리카 클러스터의 미세 크랙 발생으로 인하여 차단성이 거의 일정하거나 또는 그 증가 폭이 매우 작은 것으로 나타났다. 또한 나노 복합 코팅 필름의 투명성은 그래핀 함량에 따른 필름의 광투과율을 측정함으로써 확인하였으며, 이러한 결과로부터 식품 포장 필름으로의 적용 가능성을 제시할 수 있었다.

Abstract: Ternary phased graphene/silica/EVOH nanocomposite coating materials were prepared via sol-gel process and solution blending process. From both SEM observations and XRD analysis, the exfoliated structure and dispersion state of graphene nanosheets and silica particles in the nanocomposites as well as the intercalated and exfoliated structure of the prepared graphene oxide were confirmed. The incorporation of GrO and silica at appropriate content resulted in remarkable improvement in oxygen barrier property of the ternary phased nanocomposite-coated BOPP films, compared with that of binary(silica/EVOH) phased nanocomposite coating films, however, at excess amount of GrO and silica, very slight variation was observed due to incomplete exfoliation, dispersion of graphene tactoids, and formation of micro cracks in the silica clusters. In addition, the transparency of nanocomposite-coated film was investigated by measuring the light transmittance as a function of GrO contents, suggesting the possibility for the application of food packaging films.

Keywords: Graphene, Silica, Nanocomposites, Barrier property, Transparency

[†] Corresponding author: Seong Woo Kim (wookim@kgu.ac.kr)

1. 서론

식품 및 의약품을 포장하는 고분자 필름은 제품의 저장 및 유통 과정에서의 품질 보존을 위해 산소 및 수분 차단 특성이 요구된다 [1]. 이러한 기체 차단성 포장필름은 공압출 혹은 라미네이션 공법을 이용하여 금속 박막과 특성이 서로 다른 고분자 필름을 결합한 다층 복합필름 형태로 제조되고 있다 [2,3]. 그러나 이러한 복합필름은 특성이 각각 다른 소재로 적층되어 있어서 재활용이 거의 불가능하고 또한 불투명한 광학적 특성으로 인해 내용물의 확인이 매우 어렵다는 것이 그 단점으로 지적되고 있다. 따라서 최근에는 투명한 단일층 고분자필름에 유/무기 나노 하이브리드 물질, 무기 소재, 나노 복합 물질 등을 적용한 코팅 기술을 이용하여 기체 차단 특성을 향상시키고 기존의 다층 복합필름이 지니고 있는 재활용의 한계 및 투명성의 결여 등의 문제점을 해결하기 위한 연구가 진행되어 왔다.

졸-겔 공정으로부터 합성된 유/무기 하이브리드 물질의 습윤 코팅 및 플라즈마 화학증착 공정에 의한 무기 성분의 건조 코팅 기술을 이용하여 폴리프로필렌 혹은 이축 연신 폴리프로필렌(BOPP) 포장 필름의 기체 차단 성질을 향상시키고자 하는 연구들이 시도되어 왔다 [4,5]. 기체 차단성 유/무기 하이브리드 코팅 물질은 졸-겔 공정 기술을 이용하여 tetraethoxyorthosilicate(TEOS) 무기전구체로부터 수 십 나노미터 크기의 실리카 입자를 생성하고, 이를 동시에 유기 성분인 고분자상에 결합 시킴으로써 얻게 된다. 유기 고분자로는 폴리 비닐 알콜(PVA), 폴리 비닐 피롤리돈, 폴리 비닐 아세테이트(PVAc) 등이 사용되었는데, 이는 다른 고분자에 비해 비교적 우수한 기체 차단 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 실리카(SiO₂) 입자 표면에 분포된 실란올(Si-OH) 그룹과의 강한 수소결합을 통하여 균질한 유/무기 용액을 형성할 수 있기 때문이다 [6,7]. 또한 유기 및 무기상간의 계면 결합력을 더욱 증진시키기 위하여 3-isocyanatopropyl triethoxysilane(IPTES), vinyltriethoxysilane(VTES), 3-aminopropyl triethoxysilane(APTES), 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS) 등의 실란 커플링제가 졸-겔 반응 단계에서 사용되었다 [8-10].

한편, 원자 단위로 얇은 2차원 구조의 그래핀 나노 시트는 그 자체의 우수한 기계적, 전기적 성질뿐만 아니라 기체 불투과 특성이 매우 탁월하기 때문에 재료 분야에서 많은 관심을 받고 있으며 이를 적용한 나노 복합체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [11-13]. 그래핀은 매우 높은 종횡비와 뚜렷한 평면 구조로 인하여 다른 무기 물질에 비해 극히 적은 함량으로 첨가하여도 기체 분자의 투과 경로를 효과적으로 증가시킴

으로써 높은 수준의 기체 차단 특성을 갖는 나노복합체의 제조가 가능하다. 그래핀 기반의 고분자 나노복합체는 적층구조의 산화 그래파이트를 박리시켜 산소 원자를 포함한 작용기를 갖는 산화 그래핀(Graphene Oxide, GrO)을 주로 활용하여 제조된다. 이러한 산화 그래핀은 극성 고분자와의 강한 계면 결합을 형성할 수 있기 때문에 고분자 매트릭스 상에서 높은 수준의 박리 구조 및 균질한 분산 구조의 구현이 가능하다 [12]. 또한 사용된 고분자의 극성 및 비극성의 정도에 따라 비작용기화 팽창 그래파이트, 작용기화 또는 개질된 산화 그래핀, 열적 또는 화학적으로 환원된 그래핀 등의 다양한 그래핀 나노시트를 결합하여 고분자의 기체 차단 특성뿐만 아니라 열적, 기계적 물성을 향상시킬 수 있다 [14-17].

본 연구에서는 극성 및 비극성의 사슬 분절을 동시에 가지며 기체 차단 특성 및 투명성이 우수하여 차단성 포장 필름으로 활용되고 있는 EVOH 고분자 물질 기반의 삼성분계(그래핀/실리카/EVOH) 나노 복합 물질의 제조를 시도하였다. 졸-겔 공정 및 용액 블렌딩 공정을 이용하여 EVOH 상에 나노 크기의 실리카 무기 입자와 산화 그래핀을 도입한 나노 복합 코팅 용액 및 코팅 필름을 각각 제조하였다. SEM 관찰과 XRD 분석을 통하여 제조된 나노 복합 물질 내 그래핀과 실리카 입자의 분산성과 그래핀의 삽입 및 박리 구조를 파악하였다. 또한 코팅된 BOPP 필름의 산소 투과율과 광투과율을 측정함으로써 기체 차단 특성 및 투명성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

유기 고분자로는 에틸렌 함량 32 mol%의 에틸렌 비닐알코올 공중합체(EP-F101A, Kuraray사)를 사용하였다. 졸-겔 반응에 필요한 물질로서, 무기 실리카 입자 전구체 및 실란제로 테트라에톡시실란(TEOS, C₈H₂₀O₄Si; ACROS Organics, 98%)와 3-isocyanatopropyl triethoxysilane(IPTES, Aldrich, 95%))를 각각 사용하였으며, 산화 그래핀을 얻기 위해 그래파이트, potassium disulfate (K₂O₈S₂, 99.0%), phosphorouspentoxide(P₂O₅, 99.0%), potassium permanganate(KMnO₄, 99.0%)를 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 코팅용 고분자 필름 기지재로는 (주)울촌화학에서 제공된 27 μm 두께의 BOPP 필름을 사용하였다.

2.2. 산화그래핀의 제조

본 실험에서는 Hummers 등이 제시한 그래파이트 개질 방법을 이용하여 산화 그래파이트를 제조하였다 [18]. H₂SO₄, K₂S₂O₈, P₂O₅ 물질로 구성된 용액에 그래

파이트를 첨가하여 6시간 동안 교반한 후, 세척 및 감압 여과를 통해 전처리 그래파이트를 얻었다. H_2SO_4 용액에 먼저 건조된 전처리 그래파이트를 첨가하고, $KMnO_4$ 를 서서히 첨가한 후 2시간 동안 교반하면서 산화 반응을 유도하였다. 산화 반응이 종료된 후 증류수로 혼합물을 희석하고 34.5 % H_2O_2 와 10% HCl 수용액을 이용하여 불순물 및 불용성 이온을 제거하였으며, 이후 세척 및 감압 여과 과정을 진행하여 산화 그래파이트를 얻었다. 산화 그래파이트를 물에 분산한 뒤, 초음파 분산기(VCX-500, 500 Watts, 20 kHz, Sonics사)를 이용하여 적층 산화그래파이트를 물리적으로 팽창시키고 박리가 일어나도록 하였다. 초음파에 의한 박리 공정을 거친 용액은 원심분리기를 이용하여 4000 rpm 조건에서 응집된 산화 그래파이트 입자를 제거함으로써 박리된 산화 그래핀(GrO) 용액을 얻었다.

2.3. 그래핀/실리카/EVOH 나노 복합물질 및 코팅 필름 제조

TEOS, 에탄올, 물을 1 : 2 : 2의 몰비로 혼합하고 HCl 산 촉매를 첨가하여 상온에서 교반하여 부분적으로 가수분해된 TEOS 졸을 제조하였다. EVOH 용액에 산화 그래핀을 첨가한 후, 초음파 분산기를 이용하여 균질하게 분산되고 박리된 산화그래핀 분산 EVOH 용액을 제조하며, 이때 무기 실리카 상과 유기 EVOH 상간의 상 분리를 억제하고 균질한 상을 얻기 위하여 유기적으로 개질된 실리온 알콕사이드인 IPTES 실란제를 그래핀/EVOH 용액에 혼합하여 반응을 유도함으로써 개질된 그래핀/EVOH 용액을 제조하였다. 이러한 그래핀/EVOH 고분자 용액에 TEOS 졸을 서서히 첨가하고 상온에서 교반하여 졸-겔 반응이 일어나게 함으로써 삼성분계 그래핀/실리카/EVOH 나노 복합물질을 제조하였다. 그래핀/ SiO_2 /EVOH 나노 복합 용액을 BOPP 필름 표면 전체에 균일하게 적시도록 적하하고, 스핀 코터(SC-40P, Shinu MST사)를 이용하여 스핀 속도 및 코팅 시간을 단계별로 조절하여 균일한 두께의 코팅 층이 형성된 코팅필름을 얻었다.

2.4. 구조 및 특성 분석

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR, Spectrum One System, Perkin-Elmer사)를 사용하여 산화 그래핀 표면에 생성된 작용기를 분석하였다. XRD (Ultima III, Rigaku사)를 이용한 X-선 회절분석을 통하여 순수 산화 그래핀 및 삼성분계(그래핀/실리카/EVOH) 나노 복합 물질에서의 나노 그래핀의 삽입, 박리 구조를 정량적으로 확인하였다. 측정된 회절피크의 최대산란각(2θ)으로부터 Bragg 법칙($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$)을 적용하여 층간 거리(d)를 결정하였다. X선 원으로는 Cu-K α 선이 이용되었으며, XRD 스펙트럼은 0.01° 간격으로 5°

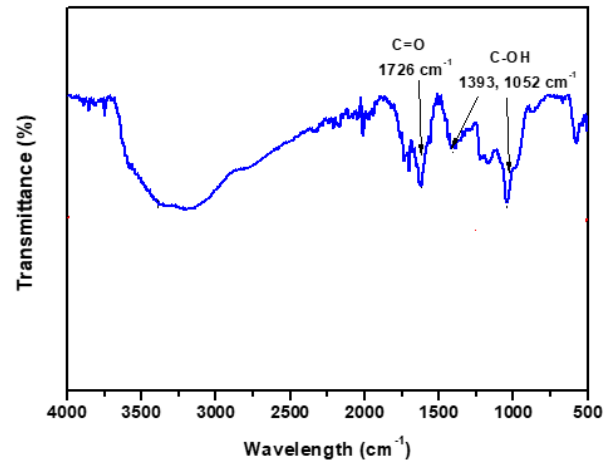


Figure 1. FT-IR spectra of graphene oxide.

$\sim 40^\circ$ 회절각 범위에서 $1.0^\circ/\text{min}$ 속도로 얻었다. 시료로는 나노복합체의 경우 필름 형태로 사용되었으며, 순수 그래핀은 입자 형태로 사용되었다. 그래파이트 및 산화그래핀의 박리 구조와 복합체내 나노 실리카 입자 및 산화그래핀의 정성적인 분산상태 및 미세구조 변화는 주사전자현미경(SEM, S-4800, Hitachi사)을 이용하여 관찰하였다. 코팅된 BOPP 필름의 투명성은 분광광도계(Optizen 1412V, Mecasys사)를 이용하여 400-850 nm의 가시광선 파장 범위에서 광투과율을 측정하여 평가하였다. 삼성분계 나노 복합 코팅 필름의 산소 투과율(Oxygen Transmission Rate, OTR)은 산소 투과 측정기기(OX-TRAN 2/21, Mocon사)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

그래파이트로부터 제조된 산화 그래핀 표면에 형성된 작용기 및 작용기화 정도를 확인하기 위한 FT-IR 분석 결과를 Fig. 1에 나타냈다. FT-IR 스펙트럼에서 보듯이, $2900\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 하이드록실기(-OH)의 넓은 피크, 1750 cm^{-1} , 1052 cm^{-1} 근처에서의 카르복실기(-COOH)와 에폭사이드기(-O-)의 흡수 피크가 각각 나타났으며, 이로부터 본 연구에서 사용된 산화 그래핀 제조법에 의해 그래핀 표면에 세 종류의 작용기가 성공적으로 도입되었음을 확인하였다.

순수 그래파이트와 산화 그래핀의 구조를 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 2의 SEM 사진으로부터 순수 그래파이트는 조밀하게 적층된 그래핀 층상 구조를 가지고 있으며, 이러한 그래파이트 적층체는 화학적인 작용기화 도입 후 초음파 박리 공정에 의해 팽창되고 분리되어 굴곡된 형태의 박리 구조를 갖는 산화 그래핀을 확인하였다. 정성적인 SEM 관찰을 보완하기 위

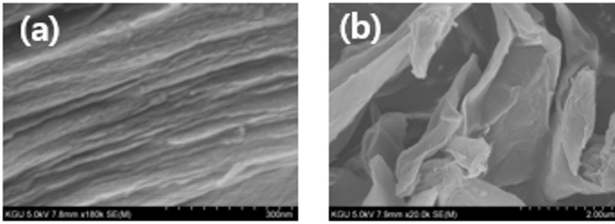


Figure 2. SEM images of (a) pristine graphite; (b) graphene oxide.

해 정량적인 방법인 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. $2\theta = 5^\circ - 40^\circ$ 범위에서 얻은 XRD 패턴에서 보듯이 순수 그래파이트의 경우 특성 회절 피크가 $2\theta = 26.4^\circ$ 에서 예리하게 나타났으며, 이로부터 Bragg 법칙에 의해 결정된 그래핀 층간 간격은 $d=0.34$ nm이다. 산화 그래핀의 경우에는 순수 그래파이트의 특성 회절 피크가 사라졌으며, 이러한 피크는 그 세기(intensity)가 약해지면서 낮은 회절각 방향으로 이동되어 $2\theta=11^\circ$ ($d=0.80$ nm)에서 나타났다. 이러한 결과로부터 그래파이트의 일정 부분은 산화 반응을 통해 형성된 다량의 극성기로 인하여 매우 높은 정도의 층간 삽입이 일어났으며, 나머지 그래파이트에서는 추가적인 초음파 공정에 의해 높은 수준으로 박리가 일어남으로써 조밀한 적층 구조의 그래파이트 응집체를 포함하지 않는 박리 구조의 산화 그래핀을 얻었음을 확인하였다.

일반적으로 고분자 나노 복합 물질의 기계적, 열적 성질 및 기체 차단 특성 등은 고분자 매트릭스에서의 나노 입자의 분산성 및 박리 구조에 따라 큰 영향을 받는다 [19]. 본 연구에서는 제조된 삼성분계 나노 복합 물질 내에서 실리카 및 산화 그래핀의 분산성 및 박리 구조를 SEM에 의한 관찰을 통하여 정성적으로 평가하고자 하였다. Fig. 4는 그래핀 함량은 0.5 phr로 일정하고, 실리카는 20, 40, 55, 70 wt% 함량으로 첨가된 나노 복합 필름의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰한 사진이다. 실리카 함량이 20, 40 wt% 일 때 10-30 nm 크기의 실리카 입자들이 EVOH 매트릭스 전 영역에 균일하게 분산되었으며, 실리카 함량이 55 wt% 이상일 때는 나노 크기의 실리카 입자들이 서로 결합하여 비교적 큰 도메인의 실리카 클러스터가 형성되었다. 또한 그림에서 화살표로 나타내는 바와 같이 이러한 실리카 입자 및 클러스터들 사이에 산화 그래핀 판상체가 박리 구조로 분포되었음을 확인하였다.

Fig. 5에 삼성분계 그래핀/실리카/EVOH 나노 복합 물질의 XRD 분석 결과를 나타내었다. Fig. 3에서 보였듯이 산화 그래핀의 회절 피크는 $2\theta = 11^\circ$ 에서 나타났으나, 실리카 함유량이 55, 70% wt% 인 나노 복합 물질

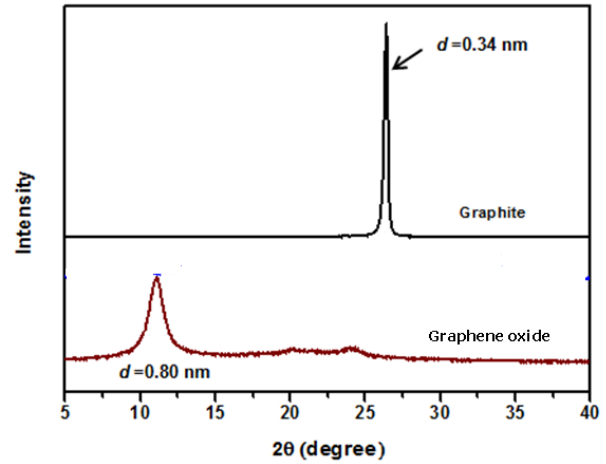


Figure 3. XRD patterns of pristine graphite and graphene oxide.

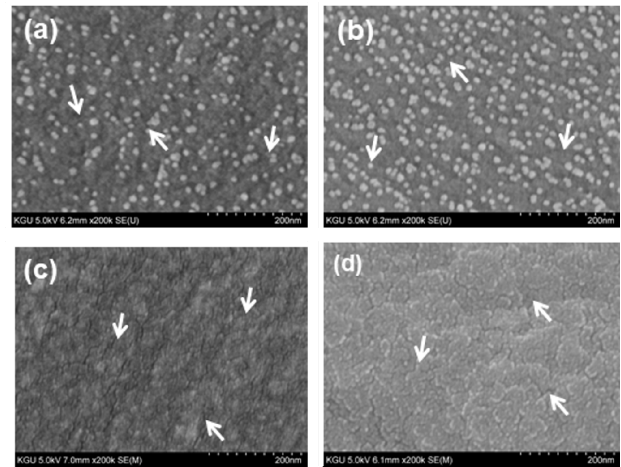


Figure 4. SEM images of ternary phased graphene/silica/EVOH nanocomposites with various silica loadings; (a) 20%, (b) 40%, (c) 55%, and (d) 70% (graphene content : 0.5 phr).

에서는 피크가 전 회절각 범위에서 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 용액 블렌딩 공정 중 삽입 구조를 갖는 그래핀 나노 판상체 사이로 고분자 사슬이 효과적으로 침투되고 확산되어 그래핀 간의 거리가 증가함으로써 그래핀의 완전 박리가 일어났음을 의미한다.

나노 복합 코팅 박막을 통한 기체 투과율은 박막의 수직 방향으로의 기체 분자의 투과 경로에 의해 결정되며, 이러한 투과 경로는 첨가된 나노 입자의 종횡비(aspect ratio), 배향, 분산 구조 등에 의해 영향을 받는다. 구형 혹은 섬유형태의 입자의 경우 나노 복합 물질의 기체 차단성은 미소하게 증가하는 반면, 종횡비가 높은 나노 판상 구조의 입자를 첨가하면 그 차단성은 뚜렷하게 증가하게 된다. Fig. 6은 실리카 함유량이 70

wt%로 일정한 나노 복합 코팅 필름의 산화 그래핀의 함량에 따른 산소 투과율(OTR)을 보여주고 있다. 코팅 필름의 산소 투과율은 산화 그래핀 함량이 0.5 phr까지는 급격하게 감소하였으나, 그 이상의 함량에서는 거의 변화가 없었다. 0.3, 0.5 phr의 산화 그래핀을 함유한 삼성분계 나노 복합 코팅 필름의 산소차단성은 그래핀을 함유하지 않은 이성분계 복합(실리카/EVOH) 코팅 필름에 비해 각각 59%, 73% 향상된 결과를 나타냈다. 산화 그래핀을 매우 소량으로 첨가해도 뚜렷한 산소차단성 향상 결과를 나타낸 것은 분산된 나노 판상 구조의 산화 그래핀이 투과하는 산소 분자의 투과 경로를 효과적으로 증가시켰기 때문이라고 생각된다. 그러나 산화 그래핀을 0.5 phr 함량 이상으로 첨가했을 때는 산소차단성의 향상에 더 이상 기여하지 못한 것으로 나타났는데, 이는 과량 첨가 시에는 초음파 공정

및 용액 블렌딩 공정에 의해 그래핀이 충분히 박리되지 못하고 그래핀 적층 구조의 응집체들이 불균일하게 분산됨으로써 나타난 결과로 추정할 수 있다. Fig. 7에서 산화 그래핀 함량이 0.5 phr로 일정할 때 실리카 함량에 따른 산소투과율의 변화를 나타냈다. 실리카 함량이 20%에서 70%까지 증가함에 따라 코팅 필름의 산소 투과율은 35.0 cc/m² · day · atm에서 13.1 cc/m² · day · atm까지 감소하였다. 실리카 함량 55- 70%에서 산소투과율이 미소하게 감소하는 경향을 보이는데, 이는 Fig. 4의 모폴로지 관찰에서 확인하였듯이 강직한 실리카 클러스터의 형성으로 인하여 발생된 미세 크랙을 통해 미량의 산소가 투과하였기 때문이라고 생각된다. 특히 실리카 함량이 70% 이상으로 첨가되면 이러한 현상이 더욱 뚜렷하게 나타나 실리카 클러스터 상에서의 크랙의 크기 및 개수가 증가하여 다량의 산소가 투과함으

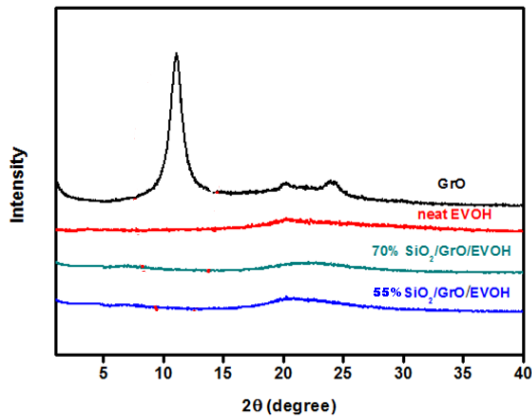


Figure 5. XRD patterns of neat EVOH and nanocomposites with silica contents of 55% and 70% (graphene content : 0.5 phr).

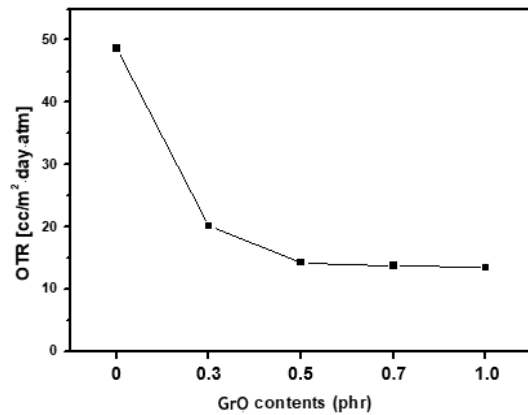


Figure 6. Oxygen transmission rate (OTR) of BOPP films coated with nanocomposites with various GrO loadings (silica content: 70 wt%).

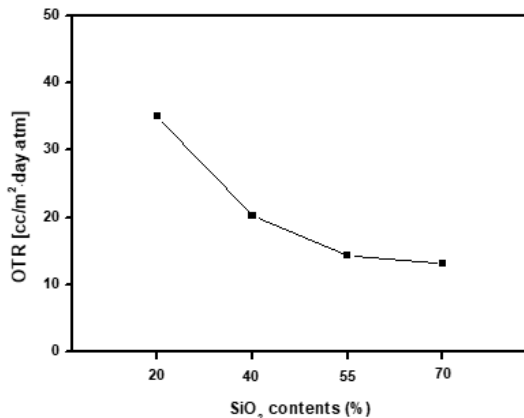


Figure 7. OTR of BOPP films coated with nanocomposites with various silica (SiO₂) loadings (GrO content: 0.5 phr).

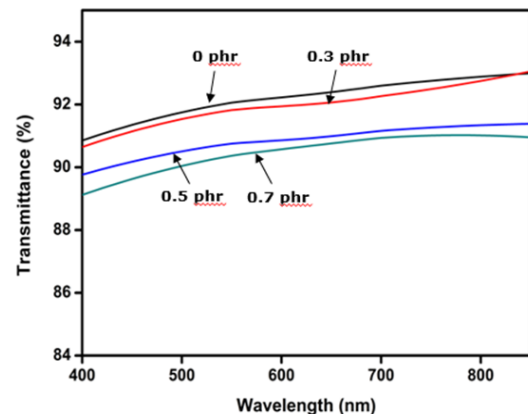


Figure 8. Visible light transmittance for the BOPP coated with nanocomposites with various GrO loadings (silica content: 70 wt%).

로써 산소투과율이 증가할 것으로 추정된다.

식품 포장 필름은 우수한 기체 차단 특성뿐만 아니라 내용물을 육안으로 확인하기 위하여 높은 투명성도 동시에 요구된다. 본 연구에서는 식품 포장 필름으로서의 적용 가능성을 제시하기 위하여 나노 복합 물질로 코팅된 BOPP 필름의 투명성의 변화를 조사하였다. Fig. 8은 나노 복합 코팅 필름에 대하여 가시광선 영역에서 측정된 광투과율을 나타내고 있다. 실리카 함량이 70 wt%인 이성분계 나노 복합 물질(실리카/EVOH)로 코팅된 필름은 가시광선 550-850 nm 영역에서 광투과율 92% 이상의 매우 우수한 투명성을 보였으며, 산화 그래핀이 첨가된 삼성분계 나노 복합 코팅 필름의 경우 산화 그래핀의 함량이 증가함에 따라 광투과율은 감소하는 경향을 보였다. 산화 그래핀 함량이 0.5 phr 일 때도 식품 포장 필름으로 적용 가능한 광투과율 90% 이상의 비교적 우수한 투명성을 나타냈다.

4. 결론

졸-겔 공정 및 용액 블렌딩 공정을 이용하여 EVOH 고분자 수지에 나노 크기의 실리카 입자 및 산화 그래핀이 분산된 삼성분계(그래핀/실리카/EVOH) 나노 복합 코팅 물질을 제조할 수 있었다. 산화 그래핀은 낮은 함량(0.5 phr 이하)으로 첨가했을 때는 초음파 및 용액 블렌딩 공정을 통하여 층간 삽입되고 고분자 사슬의 효과적인 침투 및 확산으로 인하여 박리되었으며, 또한 졸-겔 공정을 통해 제조된 실리카는 그 함량에 따라 10-30 nm 크기의 입자 혹은 클러스터 형태로 EVOH 매트릭스 전 영역에 균질하게 분산되었음을 확인할 수 있었다. 삼성분계 나노 복합 물질로 코팅된 BOPP의 산소 차단성은 그래핀 함량 0.5 phr일 때까지는 매우 뚜렷하게 향상되었으나, 그 이상의 함량일 때는 불완전한 박리로 인하여 거의 변화가 없었으며, 또한 실리카의 경우에도 그 함량이 증가함에 따라 향상된 결과를 보였으나, 55 wt% 이상의 고함량일 때는 실리카 클러스터에서의 미세 크랙 발생으로 인하여 향상 정도가 매우 낮은 것으로 나타났다. 그래핀과 실리카의 함량이 각각 0.5 phr, 70 wt%일 때 코팅 필름의 광투과율은 90% 이상으로 비교적 우수한 투명성을 나타냄으로써 식품 포장 필름으로의 적용 가능성을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2020학년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었습니다.

References

1. J. W. Rhim, *Food Sci. Biotechnol.*, **16**, 691 (2007).
2. K. M. Kit, J. M. Schultz, and R. M. Gohil, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 680 (1995).
3. E. Vassiliadi and P. A. Tarantili, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1713 (2007).
4. S. Y. Lee, J. D. Lee, and S. M. Yang, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1233 (1999).
5. J. D. Nam and S. W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 1993 (2010).
6. S. W. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 1195 (2008).
7. K. Azuta, K. Tadanaga, and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107**, 293 (1999).
8. K. Iwashita, K. Tadanaga, and T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **10**, 301 (1997).
9. K. Iwashita, K. Tadanaga, and T. Minami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2173 (1996).
10. S. A. Schwab, M. Hoffmann, and A. Burger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 125 (2000).
11. J. S. Bunch, S. S. Verbridge, and J. S. Alden, *Nano. Lett.*, **8**, 2458 (2008).
12. H. W. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **43**, 6515 (2010).
13. H. Wu and L. T. Drzal, *Carbon*, **50**, 1135 (2012).
14. H. W. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, *Chem. Mater.*, **22**, 3441 (2010).
15. J. Bian, X. W. Wei, H. L. Lin, L. Wang, and Z. P. Guan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 3547 (2012).
16. H. Kwon, D. Kim, and J. Seo, *Polym Compos.*, **37**, 1744 (2016).
17. J. Yang, L. Bai, G. Feng, X. Yang, M. Lv, C. Zhang, H. Hu, and X. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 16745 (2013).
18. W. S. Hummers and R. E. Offman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
19. F. Chavarria and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 7760 (2006).