

# 상업용 고분자 필름의 산소투과도 및 산소투과 방지도에 관한 연구

건국대학교 문리과대학 화학과

서 환 규 · 김 준 수\* · 이 정 근

(1979년 월 일 수리)

## Studies on the Oxygen Permeability and It's Proofness of the Various Commercial Polymer Films

by

Hwan Kyu Suh, Joon Soo Kim, Jung Keun Lee

Dept. of Chem., Kon-Kuk University

### Abstract

The oxygen permeability and it's proofness of the various commercial polymer films have been investigated at the constant pressure and temperature.

Oxygen proofness, the reciprocals of the oxygen permeability for the various samples, were determined by means of a coulometric oxygen permeability tester. The testing of sample films was performed at constant temperature ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) under 1 atm. for 24 hours.

The order of the relative proofness observed are as follows; oriented Nylon (O. Nylon) > oriented Polyester (O. PET) > nonoriented Nylon (N. Nylon) > nonoriented Polyester (N. PET) > rigid Polyvinyl chloride (Rigid PVC) > semirigid Polyvinyl chloride (Semirigid PVC) > oriented Polypropylene (O. PP) > plasticized Polyvinyl chloride (P. PVC) > casted Polypropylene (C. PP) > low density Polyethylene (LDPE) > high density Polyethylene (HDPE, Inflation) > high density Polyethylene (HDPE, T-die)

The oxygen proofness of the films was increased with the polarity of polymer, the film thickness and mechanical orientation and decreased with the addition of plasticizer in PVC.

For the use of wrapping materials, one film with the polar property in the main chain of

\* 흥능기계 공업회사

the polymer molecule and the others with nonpolar property in it are laminated for the protection from oxygen and moisture.

## 요 약

일정온도와 압력에서 상업용 고분자필름들의 산소투과도와 산소투과방지도에 관하여 연구하였다.

산소투과방지도는 산소투과도의 역수로 정의하고 coulometric oxygen permeability tester를 사용하여  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , 1atm에서 24시간 동안 투과한 산소의 량을 측정하였다.

산소투과방지도의 상대적 크기는 다음과 같은 순서로 감소함을 밝혔다.

연신 Nylon (O. Nylon) > 연신 Polyester (O. PET) > 무연신 Nylon (N. Nylon) > 무연신 Polyester (N. PET) > 경질 Polyvinyl chloride (Rigid PVC) > 반경질 Polyvinyl chloride (Semirigid PVC) > 연신 Polypropylene (O. PP) > 연질 Polyvinyl chloride (P. PVC) > 무연신 Polypropylene (C. PP) > 저밀도 Polyethylene (LDPE) > 고밀도 Polyethylene (HDPE, Inflation) > 고밀도 Polyethylene (HDPE, T-die)

필름들의 산소투과방지도는 고분자의 극성, 필름의 두께 및 기계적 연신성의 증가에 따라서 증가하고 PVC에서는 가소제 첨가에 따라서 감소하였다.

포장재료로서 고분자 필름은 고분자 주쇄에 극성이 있는 필름과 극성이 없는 필름들을 산소 및 습기투과방지를 위하여 접합하여야 한다.

## 2. 실 험

### 1. 서 론

고분자 필름의 투과도는 고분자의 밀도, 분자량, 결정도, 연신도, 가교도, 가소제의 종류와 량, 습도, 필름의 제조방법, 첨가제의 종류와 량, 필름의 두께 등에 따라서 영향이 있다는 것이 알려져 있다.<sup>1,2,3,4,5</sup>

공업포장 재료로서 많이 사용하는 고분자 필름은 포장 내용물을 보호하기 위하여 외부의 습기 및 산소를 차단하는 효과가 있어야 한다. 기보<sup>6)</sup>된 "상업용 고분자 필름의 투습도 및 방습도에 관한 연구"에서 방습효과를 얻기 위해서는 고분자 구조가 결정성이 크고 비극성이며 기계적 연신성이 있어야 한다는 것을 밝혔다.

본 연구에서는 시판되고 있는 상업용 고분자로서 고밀도, 저밀도 Polyethylene (HDPE, LDPE), 연신, 무연신 Polyester (O. PET, N. PET), 연신, 무연신 Polypropylene (O. PP, C. PP) 경질, 반경질, 연질 Polyvinyl chloride (Rigid PVC, Semirigid PVC, Plasticized PVC), 연신, 무연신 Nylon (O. Nylon, N. Nylon) 필름을 구하여 산소투과 방지도를 분석 검토하고 접합필름의 산소투과방지도를 예측하여 고분자의 구조와 두께 변화에 따른 영향을 비교 검토하였다.

### 2.1 시 료

LDPE는 제품번호 303 (한양화학, 한국), HDPE는 제품번호 F-307 (대한유화, 한국), PVC는 제품번호 P-800 (한국플라스틱, 한국)의 resin을 원료로 한 시판필름을 사용하였다. C. PP, O. PP는 Unisun (유니온세로판, 한국), O. PET는 Mylar (Dupont, 미국) N. PET (대일화학, 한국), O. Nylon은 Emblem (Unitika, 일본), N. Nylon은 Unilon (유니온세로판, 한국) 필름을 사용하였다.

PVC는 dioctylphthalate의 5, 10, 20%로 첨가증량비에 따라서 각각 경질, 반경질, 연질로 구분하였다. 여기서 연신필름은 기 제품화된 필름을 사용했을 때 문에 연신율을 측정하지 않았다.

N. Nylon/LDPE는 견상접합, C. PP/LDPE, O. PP/LDPE는 열접합을 하였다.

필름들은 증류수로 10회 씻고 사용 직전에 감압하에서 완전히 물을 제거하였다.

### 2.2 산소투과 측정

산소투과도는  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , 1atm., 하에서 24시간 동안 투과한 산소의 량을 산소투과도 측정기(Coulometric Oxygen Permeability Tester, OXTRAN 100, Modern Controls Co.)로 ASTM 1434~66에 따라서 측

정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 단일필름의 산소투과방지도

단일필름의 산소투과방지도는 산소투과도를 측정하고 이 값의 역수로서 정의하였다.

산소투과방지도와 두께의 관계를 PE는 그림 1, PP는 그림 2, PVC는 그림 3, PET는 그림 4, Nylon은 그림 5에 표시하였다. 그림 1, 2, 3, 4, 5에서 필름의 두께와 산소투과방지도는 측정범위 내에서 상호 비례하였다.

그림 1에서 PE는 LDPE > HDPE (INF.) > HDPE

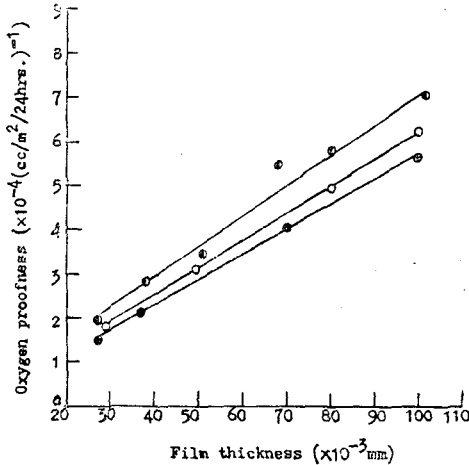


Fig. 1. Proofness values of oxygen vs. thickness on the PE films at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ., 1 atm., after 24 hours. (LDPE; ●, HDPE (INF.); ○, HDPE (T-die); ●)

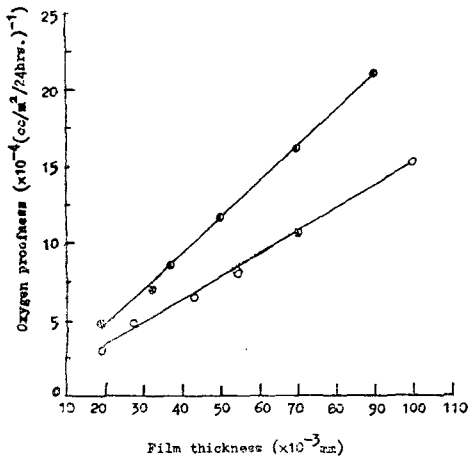


Fig. 2. Proofness values of oxygen vs. thickness on the PP films at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ., 1 atm., after 24 hours. (○. PP; ●, C.PP; ○)

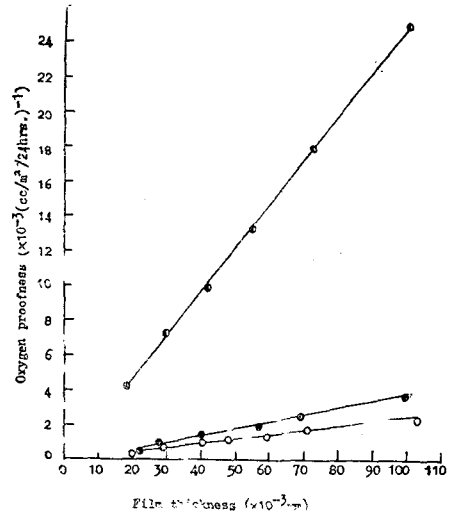


Fig. 3. Proofness values oxygen vs. thickness on the PVC films at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ., 1 atm., after 24 hours. (Rigid PVC; ●, Semirigid PVC; ●, Plasticized PVC; ○)

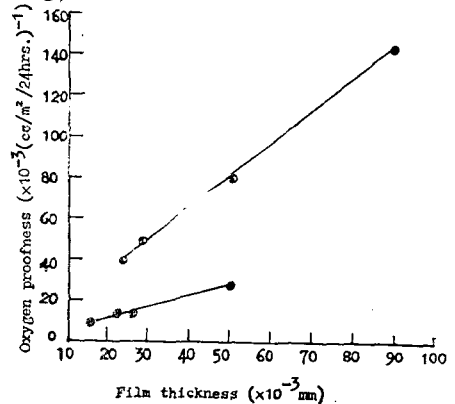


Fig. 4. Proofness values of oxygen vs. thickness on the PET films at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ., 1 atm., after 24 hours. (○. PET; ●, N. PET; ●)

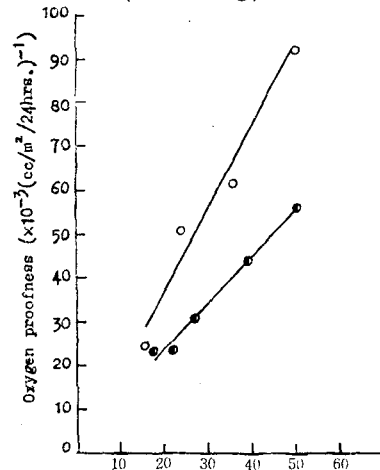


Fig. 5. Proofness values of oxygen vs. thickness on the Nylon films at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ., 1 atm., after 24 hours. (○. Nylon; ○, N.Nylon; ●)

Table 1. The effect for the proofness of O<sub>2</sub> at 23±1°C., 1 atm., after 24 hours.

O <sub>2</sub>	Film	PE		PP		PVC			PET		Nylon		
		LDPE	HDPE		C	O	R	SR	PL	N	O	N	O
			T-die	Inflation									
Proofness × 10 <sup>-3</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs./atm) <sup>-1</sup>		6.99	5.62	6.17	14.57	23.17	251.20	35.70	21.40	541.30	1544.60	1110.90	1850.30

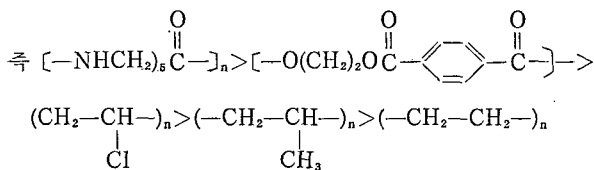
C ; Casted, O ; Oriented, R ; Rigid, SR ; Semirigid, PL ; Plasticized, N ; Nonoriented

(T-die) 순서로 산소투과방지도가 감소하였다. LDPE, HDPE의 밀도는 각각 0.91~0.92g/cm<sup>3</sup>, 0.94~0.96g/cm<sup>3</sup>다. 일반적으로 고분자는 밀도가 증가하면 기체투과방지도가 증가<sup>8)</sup>하는데 측정된 결과는 LDPE의 산소투과방지도가 HDPE 산소투과방지도 보다 큰 값을 나타냈다. 이것은 필름의 제조방법과 제조조건의 상이점 때문에 고분자 구조가 달라지기 때문이다. HDPE에서 Inflation법이 T-die법보다 산소투과방지도가 좋은 것은 튜브상으로 사출될 때 필름이 연신되기 때문이다.

그림 3의 PVC는 Rigid PVC > Semirigid PVC > Plasticized PVC 순서로 산소 투과방지도가 감소하는데 이것은 가소제량의 증가가 고분자 구조의 결정성을 감소시키고 용해도를 증가시키기 때문에 산소투과방지도를 감소시킨다.<sup>9,10)</sup>

그림 2의 PP, 그림 4의 PET, 그림 5의 Nylon은 연신 필름이 무연신 필름보다 산소투과방지도가 감소하였다. 이것은 고분자 필름의 연신성의 증가가 기계적으로 고분자 구조의 결정성을 증가시키므로써 분자 상호간 작용이 증가되어 용해도를 감소시키기 때문이다.<sup>11)</sup>

그림 1, 2, 3, 4, 5의 직선에서 구한 기울기는 고분자 필름의 산소투과방지도의 상대적 크기로서 표 1에 표시하였다. 표 1에서 산소투과방지 효과는 O. Nylon > O. PET > N. Nylon > N. PET > Rigid PVC > Semirigid PVC > O. PP > plasticized PVC > C. PP > LDPE > HDPE (INF.) > HDPE (T-die) 순서로 감소하였다. 고분자의 산소투과방지 효과는 고분자 주쇄의 극성이 증가할수록 측쇄의 극성과 입체적 장애가 증가할수록 증가하였다.



로 산소투과방지 효과는 감소한다. Nylon이 PET보다 산소투과방지 효과가 큰 것은 중합도 n당 수소결합

력이 PET보다 크기 때문이다. PVC가 PP보다 산소투과방지 효과가 큰 것은 특성기 -Cl 기가 -CH<sub>3</sub> 기보다 극성이 크기 때문이다. PP가 PE보다 산소투과방지 효과가 큰 것은 PP의 -CH<sub>3</sub> 기가 산소투과시 입체적 장애를 주기 때문이다. 고분자의 극성도 증가는 산소의 용해도를 감소시키고 고분자간의 수소화 결합력 증가 및 입체적 장애증가는 산소의 확산도를 감소시키기 때문이다.

### 3.2 산소투과 활성화 에너지

필름의 산소투과도 (P)는 Arrhenius식으로 주어지며 다음과 같다.

$$P = P_0 \text{EXP} (-E_p/RT) \dots \dots \dots (1)$$

여기서 P<sub>0</sub>는 산소투과도 계수로서 재질에 따라서 일정한 값이다. 그리고 E<sub>p</sub>는 산소투과 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도이다.

$$E_p = E_d + H_s \dots \dots \dots (2)$$

E<sub>d</sub>는 확산활성화에너지, H<sub>s</sub>는 용해열이다.

(1)식은

$$\log P = \log P_0 - E_p/4.576T \dots \dots \dots (3)$$

가 되며 log P와 1/T의 직선 관계로 부터 P<sub>0</sub>와 E<sub>p</sub>를 구할 수 있다.

PE, PP, PVC, PET, Nylon 필름의 log P와 1/T의 관계를 그림 6, 7, 8, 9, 10에 각각 표시하였다.

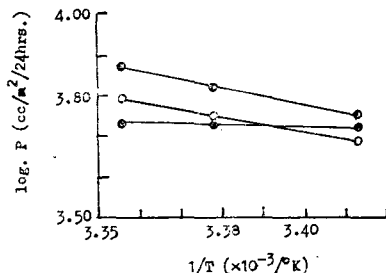


Fig. 6. Common log. of oxygen permeability (log. P) vs. the reciprocal absolute temperature (1/T) on the PE films at 1 atm., after 24 hours. (HDPE(T-die) ; ●, LDPE ; ●, HDPE (INF.) ; ○)

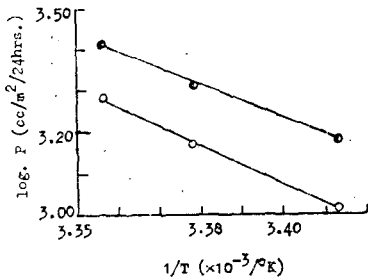


Fig. 7. Common log. of oxygen permeability (log. P) vs. the reciprocal absolute temperature (1/T) on the PP films at 1 atm., after 24 hours. (C. PP : ●, O. PP : ○)

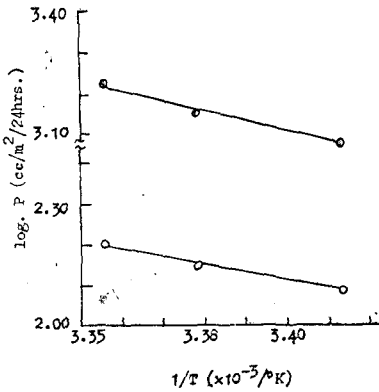


Fig. 8. Common log. of oxygen permeability (log. P) vs. the reciprocal absolute temperature (1/T) on the PVC films at 1 atm., after 24 hours. (Plasticized PVC : ●, Rigid PVC : ○)

그림 6, 7, 8, 9, 10의 직선의 기울기와 절편값으로부터 투과 활성화에너지  $E_p$  및 산소투과도 계수  $P_0$ 값을 구하여 표 2에 표시하였다. 그림 6에서 PE의 투과 활성화 에너지는 HDPE (T-die) > HDPE (INF.) > LDPE 순으로 감소하였다.

고분자의 밀도가 증가하면 투과 활성화 에너지가 증가한다. 그러나 Michaels와 Bixler는 HDPE, LDPE의 투과 활성화 에너지 값이 8.4, 10.2 Kcal/mole이었다. 이것은 LDPE에 불포화 이중결합이 존재하여서 용해열이 감소하기 때문이다. 그림 8에서 PVC의 투과 활성화 에너지는 Plasticized PVC > Rigid PVC로 감소하였다. 가소제의 첨가는 투과 활성화 에너지를 증가시킨다. 그림 7, 9, 10에서 동일 필름들의 기계적 연신성의 증가는 투과 활성화 에너지를 증가시킨다. 결

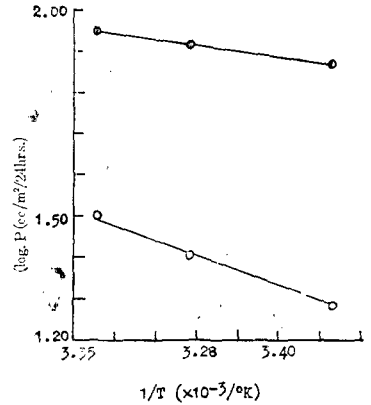


Fig. 9. Common log. of oxygen permeability (log. P) vs. the reciprocal absolute temperature (1/T) on the PET films at 1 atm., after 24 hours (N. PET : ●, O. PET : ○)

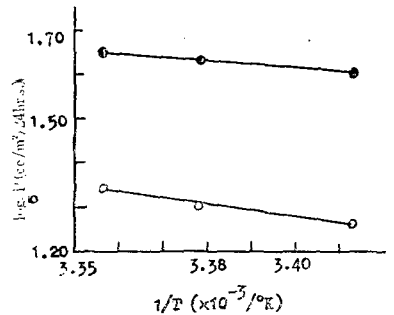


Fig. 10. Common log. of oxygen permeability (log. P) vs. the reciprocal absolute temperature (1/T) on the Nylon films at 1 atm., after 24 hours (N. Nylon : ●, O. Nylon : ○)

정성의 증가가 투과 활성화 에너지를 증가시키기 때문이다.

표 2에서 재질특성계수인  $P_0$ 는 필름의 두께에 무관하나 고분자 필름의 제조과정 및 가공방법에 따라서 고분자의 Morphology 차이와 고분자 구조의 비례칭 효과때문에  $P_0$ 값이 분원치와 큰 차이가 있다.<sup>12)</sup>

### 3.3 첩합필름의 산소투과방지도

C. PP, O. PP, N. Nylon의 일정 두께에 LDPE의 두께를 변화하여서 첩합한 필름들의 산소투과도를 측정 한 결과는 표 3, 4, 5에 있다. 표 3, 4에서 C. PP/LDPE, O. PP/LDPE 첩합필름의 산소투과방지도의 측정치와 계산치가 일치하였다. 따라서 첩합필름을 구

**Table 2. Activation Energy (Ep) and Permeability Coefficient (Po) of PE, PP, PVC, PET, Nylon films to O<sub>2</sub>.**

Films		Value	Activation Energy (Kcal/mole)		Permeability Coefficient (cc/m <sup>2</sup> /24hrs./atm.)		Reference No.
			Experiment	Reference	Experiment	Reference	
PE	LDPE		0.5	10.2	1.15×10 <sup>4</sup>	—	2
	HDPE (T-die)		9.6		7.98×10 <sup>10</sup>		
	HDPE (INF.)		8.9	8.4	1.80×10 <sup>10</sup>	7.16×10 <sup>18</sup>	2
PP	O. PP		20.1		3.23×10 <sup>18</sup>		
	C. PP		18.0	11.4	3.87×10 <sup>16</sup>	4.08×10 <sup>19</sup>	13
PVC	Rigid		9.8		2.15×10 <sup>9</sup>		
	Plasticized		12.8	13.3	4.44×10 <sup>12</sup>	8.34×10 <sup>17</sup>	14
PET	O. PET		16.6	9.0	4.44×10 <sup>13</sup>	9.31×10 <sup>17</sup>	15
	N. PET		6.3	7.7	3.82×10 <sup>6</sup>	5.29×10 <sup>17</sup>	15
Nylon	O. Nylon		6.6		1.44×10 <sup>6</sup>	—	
	N. Nylon		4.8	10.4	1.31×10 <sup>5</sup>	—	16

**Table 3. Permeability and proofness of O<sub>2</sub> on C. PP/LDPE, laminated films, with the various LDPE film thicknesses at 23±1°C., 1 atm., after 24 hours.**

C. PP		LDPE		Lamination Films		
Thickness (×10 <sup>-3</sup> mm)	Proofness×10 <sup>-4</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>	Thickness (×10 <sup>-3</sup> mm)	Proofness×10 <sup>-4</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>	Permeability (cc/m <sup>2</sup> /24hrs)	Proofness*×10 <sup>-4</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>	Proofness**×10 <sup>-4</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>
18	3.1	27	1.9	1851.9	5.4	5.0
		38	2.8	1666.7	6.0	5.9
		51	3.4	1428.6	7.0	6.5
		68	5.5	1176.5	8.5	8.6

\*; Experiment value, \*\*; Calculated value

**Table 4. Permeability and proofness of O<sub>2</sub> on O. PP/LDPE, laminated films, with the various LDPE film thicknesses at 23±1°C., 1 atm., after 24hours.**

O. PP		LDPE		Lamination Films		
Thickness (×10 <sup>-3</sup> mm)	Proofness×10 <sup>-4</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>	Thickness (×10 <sup>-3</sup> mm)	Proofness×10 <sup>-4</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>	Permeability (cc/m <sup>2</sup> /24hrs)	Proofness*×10 <sup>-4</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>	Proofness**×10 <sup>-4</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>
19	4.9	27	1.9	1515.2	6.6	6.8
		38	2.8	1333.3	7.5	7.7
		51	3.4	1234.6	8.1	8.3
		68	5.5	1204.8	8.3	10.4

\*; Experiment value, \*\*; Calculated value

**Table 5. Permeability and proofness of O<sub>2</sub> on N. Nylon/LDPE, laminated films, with the various LDPE film thicknesses at 23±1°C., 1 atm., after 24hours.**

N. Nylon		LDPE		Lamination films		
Thickness (×10 <sup>-3</sup> mm)	Proofness×10 <sup>-3</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>	Thickness (×10 <sup>-3</sup> mm)	Proofness×10 <sup>-4</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>	Permeability (cc/m <sup>2</sup> /24hrs)	Proofness*×10 <sup>-3</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>	Proofness**×10 <sup>-3</sup> (cc/m <sup>2</sup> /24hrs) <sup>-1</sup>
1.8	20.4	27	1.9	37.9	26.4	20.6
		38	2.8	30.2	33.1	20.7
		51	3.4	26.1	38.3	20.7
		68	5.5	23.0	43.5	20.9

\*; Experiment value, \*\*; Calculated value.

성하는 단일 필름들의 산소투과 방지도를  $1/P_1, 1/P_2$ 라 할 때 첩합필름의 산소투과방지도  $1/P_L$ 은 식 (4)에 의해 계산된다.

$$1/P_L = 1/P_1 + 1/P_2 = \sum_{i=1}^n 1/P_i \dots \dots \dots (4)$$

그러나 표 5에서 N. Nylon/LDPE 첩합필름의 산소투과방지도는 (4)식의 계산치와 큰 차이가 있었다. 이것은 첩합을 구성하는 단일필름들의 고분자 구조가 극성이 없을 때만 (4)식이 성립하기 때문이다.

### 3.4 고분자 필름의 포장재료

내용물 보호를 위한 고분자 포장재료는 방수 및 방습을 위하여서는 고분자 구조가 비극성, 결정성, 기계적 연신성이 커야 하며, 산소투과방지를 위하여서는 고분자 구조가 극성, 기계적 연신성이 커야 한다. 따라서 이 두가지 산소와 습기를 방지하기 위하여서는 필름을 첩합한 N. Nylon/LDPE, O. Nylon/LDPE, O. PET/LDPE, N. PET/LDPE가 효과적인 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

단일필름의 산소투과방지도는 고분자 구조의 극성 및 기계적 연신성의 증가에 따라서 증가하며 두께의 증가 및 가소제 첨가에 따라서는 감소하였다. 또한 온도가 증가하면 산소투과도는 증가하였다.

실험 온도  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ., 1 atm. 하에서 24시간 후에 산소투과 방지효과는 O. Nylon > O. PET > N. Nylon > N. PET > Rigid PVC > Semirigid PVC > O. PP > Plasticized PVC > C. PP > LDPE > HDPE (INF.) > HDPE (T-die) 순서로 감소하였다.

첩합필름에서 구성 고분자 필름의 분자구조가 비극성일 때 첩합필름의 산소투과방지도는 구성 고분자 필름들의 산소투과방지도의 합으로 주어진다.

산소 및 습기 투과방지를 위한 고분자 포장재료는 구성하는 고분자 구조의 주쇄가 각각 비극성과 극성을 갖고 기계적 연신된 필름을 첩합한 것이 효과적이다.

## 인 용 문 헌

1. H.A. Bent, J. Polymer Sci., **53**, 101(1957)
2. A.S. Michaels, H.J. Bixler, J. Polymer Sci., **50**, 413(1961)
3. Y. Ito, Kobunshi Kagaku, **18**, 6(1961)
4. R.M. Barrer, R.R. Fergusson, Trans. Faraday Soc., **54**, 989(1958)
5. J.A. Meyer, C.E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, TAPPI, **40**, 142(1957)
6. Suh, H.K., Lee, J.K., J. Kor. Chem. Soc., **23**, 329(1979)
7. ASTM D 1434~66 (Reapproved. 1972), Annual book of ASTM standards, Part 27, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa. (1972)
8. J. Brandrup, E.H. Immergut, "Polymer Handbook" V-15 Interscience Publisher, N.Y. (1965)
9. P.M. Doty, J. Chem. Phys., **14**, 244(1946)
10. D.W. Brubaker, K. Kammermeyer, Ind. Eng. Chem., **44**, 1465(1952)
11. R.W. Roberts, K. Kammermeyer, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 2175(1963)
12. J. Brandrup, E.H. Immergut, "Polymer Handbook" III-229, 2nd, Ed. Wiley-Interscience, N.Y. (1975)
13. A.W. Myers, V. Stannett, M. Szwarc, J. Polymer Sci., **35**, 285(1959)
14. B.P. Tikhomirov, H.B. Hopfenberg, V.T. Stannett, J.L. Williams, Makromol. Chem., **118**, 177(1968)
15. A.S. Michaels, W.R. Vieth, J.A. Barrie, J. Appl. Phys., **34**, 13(1963)
16. R. Waack, N.H. Ales, H.L. Frisch, V. Stannett, M. Szwarc, Ind. Eng. Chem., **47**, 2524(1955)