

High Density Polyethylene (HDPE) / Exfoliated Graphite (EFG) 나노복합필름 제조와 특성에 관한 연구

권혁 · 김도완 · 서종철*

연세대학교 패키징학과

Preparation and Characterization of High Density Polyethylene (HDPE)/ Exfoliated Graphite (EFG) Nanocomposite Films

Hyok Kwon, Dowan Kim and Jongchul Seo*

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

Abstract Exfoliated graphite (EFG) with high aspect ratio was incorporated with high density polyethylene (HDPE) for use as high barrier packaging material such as water-sensitivity electric product and pharmaceutical packaging. Also HDPE/EFG nanocomposite films were prepared by adding the compatibilizer for effective dispersion and compatibility. Their chemical properties, crystal structure properties, thermal properties and water barrier properties of as-prepared HDPE/EFG nanocomposite films were investigated as a function of EFG contents. It showed that there is a weak interfacial interaction between HDPE and EFG, however, the water vapor permeations were decreased from 127 to 78 ($70 \mu\text{m}^2/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) by addition of EFG. Especially, the physical properties of HDPE/EFG nanocomposite films were effectively increased up to 0.5 wt%, however, there were no significant improvement of properties in nanocomposite films at the additional EFG loading. To maximize their performance of the nanocomposite films, further research is required to enhance the dispersion of EFG and compatibility of EFG in HDPE matrix.

Keywords High density polyethylene (HDPE), Exfoliated graphite (EFG), Nanocomposite film, Moisture barrier property

서 론

고밀도 폴리에틸렌(High density polyethylene, HDPE)은 우수한 기계적 특성, 내화학성, 가공특성 및 수분 차단성이 우수하여 물, 우유, 마가린, 음료 등의 식품 용기 재료로 널리 사용되고 있다^{1,2)}. 하지만 수분에 민감한 전기전자제품, 의약품 등의 패키징에 사용되기 위해서는 추가적인 수분차단성의 개선이 필요하며, 이를 위해 하이배리어성 소재(High barrier materials)의 개발이 요구된다^{3,4)}.

하이 배리어성을 위해서, 1) 코팅(Coating), 2) 신규 배리어 소재(New barrier polymer), 3) 고분자 블렌드(Blend),

4) 나노컴포지트(Nanocomposite)의 방법으로 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이중 나노컴포지트에 관한 연구가 학문적인 분야에서 각광받고 있다^{5,6)}. 특히, 높은 가로세로비(High aspect ratio)를 가진 무기물을 활용하여 필름 내 기체 및 수분의 이동경로를 길게 하여 차단특성을 향상시키는 연구와 필름표면의 화학구조의 변화를 통해 소수성(hydrophobicity)을 증가시켜 수분의 흡착(Sorption)을 방해하여 수분에 대한 차단성을 높이는 연구가 많이 진행되고 있지만⁶⁻¹⁰⁾, 무기물과 고분자와의 혼화성과 분산성 등의 문제가 있다^{7,8,11)}.

최근, 박리흑연(Exfoliated graphite, EFG)을 필러로 사용하여 고분자의 물성향상에 관한 연구가 많이 진행되고 있다¹¹⁾. EFG의 경우, 흑연의 층간 구조를 분리시키는 환원과정을 통해 가로세로비가 크고 고분자와의 상호작용할 수 있는 표면적이 넓어지며 층간 단층면에 결합되어 있던 하이드록실 그룹(O-H)이 끊어지게 되면서 소수성 성질을 가지게 된다⁹⁾. 따라서 고분자 표면에 소수성을 갖는 EFG 필러로

*Corresponding Author : Jongchul Seo
Department of Packaging, Yonsei University, 1 yonseidaegil,
Heungup, Wonju 220-710, Korea
Tel : +82-33-760-2697, Fax : +82-33-760-2760
E-mail : jcseo@yonsei.ac.kr

표면을 개질시켜 고분자 매트릭스 내로 수분의 유입(Solubility)을 지연시키게 되면서 차단성을 높일 뿐만 아니라, 고분자 매트릭스 내에서 수분의 이동(Diffusion) 경로를 복잡하게 하여 배리어성을 높일 수 있게 된다^{7,8,11}. 현재까지 HDPE/EFG 나노복합필름에 관한 연구는 전도성, 기계적 물성, 내열성 등에 대한 연구가 이루어지고 있지만, EFG를 통한 차단 특성 향상에 관한 연구는 부족하다⁸⁻¹⁰. 본 연구의 목적은 EFG를 적용하여 수분차단 특성 향상을 통해 HDPE의 하이배리어 패키징 소재로써 가능성을 연구하는 것이다.

이를 위해서 먼저 Expandable graphite(이하 EPG)를 Microwave 처리와 초음파 처리를 통해 EFG를 제조하였다. 제조된 EFG와 HDPE를 혼련기(Kneader)와 Twin Screw Extruder를 이용하여 마스터배치를 제조하였다. 제조한 마스터배치를 이용하여 EFG의 함량을 달리한 HDPE/EFG 나노복합필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 HDPE/EFG 나노복합필름의 EFG함량에 따른 화학적 특성, 모폴로지(Morphology), 열적 특성 및 수분차단 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에서 사용된 실험물질은 다음과 같다: Expandable Graphite (EPG, ES350F5, carbon contents >99%, (주)삼정씨엔지), High Density Polyethylene (HDPE, LG화학), 혼화성을 위한 상용화제로써 Maleic anhydride grafted Poly-

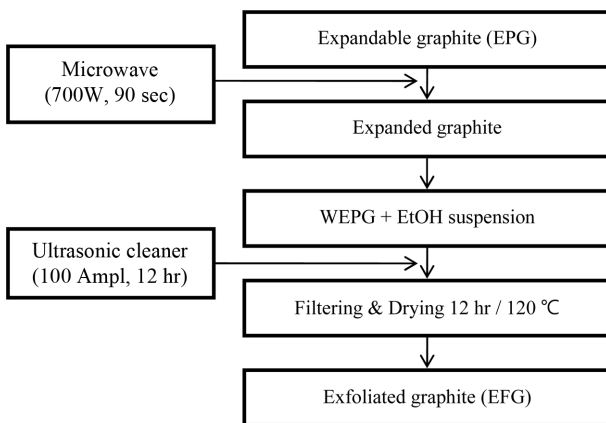


Fig. 1. Scheme for the EFG preparation.

ethylene (PEgMA, Fusabond E588, Dupont사), 에탄올 (Ethyl alcohol, 99.5 %, (주)덕산화학)를 사용하였다.

2. 실험방법

1) EFG의 제조

본 연구의 EFG 제조과정은 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 EPG를 석영도가니에 넣은 후 Microwave (700 W)에서 90 초간 처리를 통해 팽창흑연(Expanded graphite)를 제조하였다. 제조한 팽창흑연 100 g과 에탄올 45 L를 초음파 세척기(고도기연, NXCS-1200)에 넣고 12시간 동안 30°C의 온도에서 100%의 출력량으로 초음파 처리를 하였다. 그리고 필터를 통해서 에탄올을 제거한 다음 120°C의 건조기에서 12시간 건조시켜 박리된 흑연 EFG를 제조하였다.

2) HDPE/EFG 마스터배치의 제조

먼저 마스터배치 제조공정을 수행하기 전에 HDPE resin과 PEgMA, EFG를 105°C의 건조기에서 12시간 동안 건조하였다. HDPE 매트릭스에 EFG 5 wt% 함량으로 제조하였고, 추가적으로 PEgMA를 EFG와 같은 함량으로 5 wt%를 첨가하였다. 먼저 혼련기를 이용하여 145°C에서 혼합을 하였고, 분쇄기를 통해 작은 크기로 분쇄한 뒤 Twin screw extruder를 이용하여 펠렛 형태로 마스터배치를 제조하였다.

3) HDPE/EFG 나노복합필름의 제조

HDPE/EFG 나노복합필름 제조를 위해서 (주)바우텍사의 BA-19 Twin screw extruder를 이용하였다. 각각의 혼합비별 조성은 Table 1에 나타내었다. 이 때 Twin screw extruder 배럴(barrel)의 압력은 4.9 kg/cm²이며, 온도는 Header 245°C, Zone 1~6 (Metering and Compression Zone) 245°C, Zone 7 (Feed Zone)에서 145°C의 조건으로 70±2 μm의 두께로 HDPE/EFG 나노복합필름을 제조하였으며, 필름의 두께는 Mituyo사의 Digimatic Micrometer로 확인하였다.

3. 특성분석

본 연구에서 제조한 EFG와 HDPE/EFG 나노복합필름의 제조확인을 위해서 Perkin Elmer사의 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)를 이용하여 4000~400 cm⁻¹의 범위에서 측정하여 확인하였다. EPG, 팽창흑연, EFG 그리고 제조된 HDPE/EFG 나노복합필름의 모폴로지 분석을 위

Table 1. Compositions for the HDPE/EFG nanocomposite films

Sample code	HDPE (g)	PEgMA (g)	EFG (g)	Total (g)
Pure HDPE	300.0	0.0	0.0	0.0
HDPE/EFG 0.3%	298.5	1.5	1.5	33.0
HDPE/EFG 0.5%	297.0	3.0	3.0	66.0
HDPE/EFG 1.0%	294.0	6.0	6.0	132.0

해서 FESEM (Nova 200 SEM, FEI Co., USA)을 이용하였다. SEM 분석은 시료에 대하여 백금코팅을 실시한 후 측정하였다. 제조한 EFG의 함량에 따른 HDPE/EFG 나노복합필름의 결정구조를 분석하기 위해서 WAXD (Wide Angle X-ray scattering, Ultima IV, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 X-ray tube 2 kW, Cu target로 측정하였다. 측정범위는 $3\sim 60^\circ(2\theta)$ 범위에서 step time $2^\circ/\text{min}$, 40 kv/40 mA의 세기로 측정하였다. 제조한 EFG의 함량에 따른 HDPE/EFG 나노복합필름의 열적 특성을 분석하기 위해서 Differential Scanning Calorimeters (DSC, Q10, TA Instrument Co., USA) 분석을 실시하였다. 제조한 EFG의 함량에 따른 HDPE/EFG 나노복합필름 매트릭스의 수분차단 특성을 측정하기 위해서 Water Vapor Permeation Analyzer (WVTR 7001, Illinois Instruments Co., USA)을 사용하여 37.8°C 온도를 유지하며 질소는 $10\text{ cc}/\text{min}$ 로 24시간 동안 측정하였다. 또한 HDPE/EFG 나노복합필름 표면의 수분차단 특성을 분석하기 위해서 Contact Angle Analyzer (Phoenix 300-Touch, Seo Co., Korea)를 사용하였고, 증류수를 터치방식으로 $5\ \mu\text{l}$ 씩 물을 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다.

결과 및 고찰

1. EFG 제조

1) EFG 제조 확인

EPG는 흑연의 층간 사이에 산화물이 삽입되어 수 백배로 팽창이 가능하다^{12,13}. 이를 고온이나¹², Microwave¹⁴를 통해 팽창시켜 팽창흑연을 제조할 수 있다. 본 연구에서는 Microwave를 통해 팽창흑연을 제조하였고, 초음파 처리를 통해 최종적으로 EFG를 제조하였다. 각각의 제조 확인을 위해서 FTIR 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. EPG에는 $3478, 2350, 1234, 1061$ 그리고 874 cm^{-1} 에서 각각 작용기 O-H, CO_2 , C-OH, C-O 신축진동(stretching vibration) 피크와 epoxy 작용기를 확인할 수 있었다. 한편, 팽창흑연의 경우 O-H, CO_2 , C-OH, C-O 작용기 그

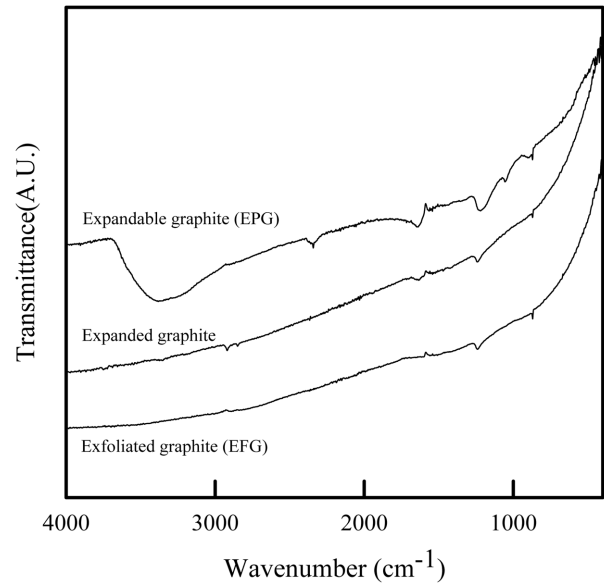


Fig. 2. FTIR spectra of the Expandable graphite (EPG), Expanded graphite and Exfoliated graphite (EFG).

룹들이 사라지는 것을 확인할 수 있었다¹⁰. 추가적으로 초음파 처리를 통한 EFG의 경우 피크의 변화가 없으며, 이는 초음파 처리에 의해서 물리적인 변화는 있지만 화학적인 변화는 없는 것을 의미한다.

2) EFG의 모폴로지

EFG의 모폴로지를 분석하기 위해서 SEM 분석을 실시하였다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 그래핀 층들이 겹겹이 쌓여있는 형태로 이루어져 있으며, Microwave 처리에 의해 층과 층 사이의 간격이 크게 증가된 것을 확인할 수 있다. 이렇게 제조된 팽창흑연은 층간 반데르발스(Van der walls) 결합이 끊어지면서 아코디언 모양(Accordion-like)의 형태가 되며, 박리를 쉽게 유도할 수 있게 된다¹⁴. 층간 결합력이 약해진 층 사이를 초음파 파쇄를 통해 효과적으로 박리시킬 수 있으며¹⁰, Fig. 3(c)와 같이 박리된 EFG의 형태를 확인할

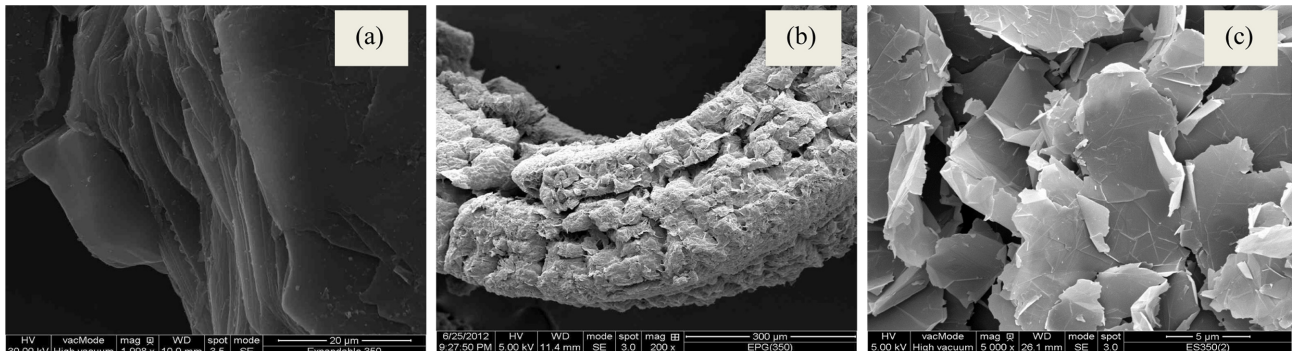


Fig. 3. SEM image of the (a) Expandable graphite (EPG), (b) Expanded graphite and (c) Exfoliated graphite (EFG).

수 있다. 본 공정을 통해서 제조된 EFG의 크기는 2~20 nm (평균크기 7.4 nm), 두께는 30~50 nm로서 가로세로비는 150~250이다. 높은 가로세로비를 갖는 EFG는 고분자의 필러로서 수분에 대한 차단성 향상에 효과적일 것으로 판단된다^{8,10}.

2. HDPE/EFG 나노복합필름의 제조

1) HDPE/EFG 나노복합필름의 제조 확인

EFG의 함량변화에 따른 HDPE/EFG 나노복합필름의 제조를 확인하기 위해서 FTIR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. HDPE에서 발견되는 CH₂ 피크는 2845와 2934 cm⁻¹ (asymmetric stretching), 1453 cm⁻¹ (bending deformation), 1372 cm⁻¹ (symmetric deformation) 그리고 717 cm⁻¹ (rocking deformation)에서 확인하였다¹⁵). 그러나 EFG의 함량에 관계없이 모든 HDPE/EFG 나노복합필름은 새로운 피크의 생성이나 피크의 강도 변화는 없는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상대적으로 약한 EFG 피크가 강한 피크를 가진 HDPE에 중첩되어 있는 경우와 HDPE 매트릭스 내에 EFG가 강한 상호작용을 하지 않고, 새로운 화학적 상호작용이 이루어지지 않은 것을 나타낸다^{8,10}.

2) HDPE/EFG 나노복합필름의 결정구조 특성

복합소재의 결정구조 특성을 통해 필러와 고분자의 상호작용과 필러의 분산상태를 판단할 수 있다. EFG의 함량에 따른 HDPE/EFG 나노복합필름의 결정구조 특성을 분석하기 위해서 WAXD를 사용하였으며, 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Pure HDPE의 경우 (110)과 (200)에서 격자면(lattice plane)에서 각각 나타나는 21.44°와 23.83° (2θ)에서 강한 피

크가 나타난다^{16,17}. EFG의 함량에 따라 (110)과 (200) 회절선 피크의 위치는 변하지 않는 것으로 볼 때 HDPE의 고유 결정구조에 대한 변화는 보이지 않았다. 하지만 EFG의 첨가로 인해 (110)과 (200) 회절선 피크의 강도가 변화하였고, 이는 HDPE의 결정화도에 변화가 있다는 것을 알 수 있다^{18,19}. 한편, EFG의 (002) 회절선 피크가 HDPE/EFG 0.3% 부터 생기는 것을 확인할 수 있었고, EFG의 함량이 증가함에 따라 피크의 강도가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Bragg의 법칙 (Bragg's law)을 만족하는 특정 격자거리의 결정이 첨가되고, 양이 증가된다는 것을 나타내며, HDPE/EFG 나노복합필름이 고분자와 EFG가 두 개의 상으로 존재한다는 것을 의미한다⁸. 또한 EFG의 분산의 정도는 Bragg의 법칙에 대한 식 (1)을 통해 층간거리(d-spacing)를 계산하여 측정할 수 있다.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{1}$$

n은 상수, λ는 x선의 파장, d는 결정의 격자 간격, θ는 입사각을 나타낸다²⁰. EFG의 (002) 회절선 피크(26.58°)가 HDPE/EFG 나노복합필름에서는 상대적으로 왼쪽으로 shift됨을 확인할 수 있다(26.44°). 이는 Twin screw extruder의 전단응력(shear stress)에 의한 EFG의 추가적인 박리가 이루어져 EFG의 층간 거리가 증가하였기 때문으로 판단된다^{11,21}. 하지만 EFG의 함량의 증가에 따른 EFG의 (002) 회절선 피크의 이동이 없는 것으로 보아 전단응력에 의한 박리에 한계가 있다고 판단된다.

3) HDPE/EFG 나노복합필름의 열적 특성

일반적으로 고분자 매트릭스 내에 필러의 도입은 고분자

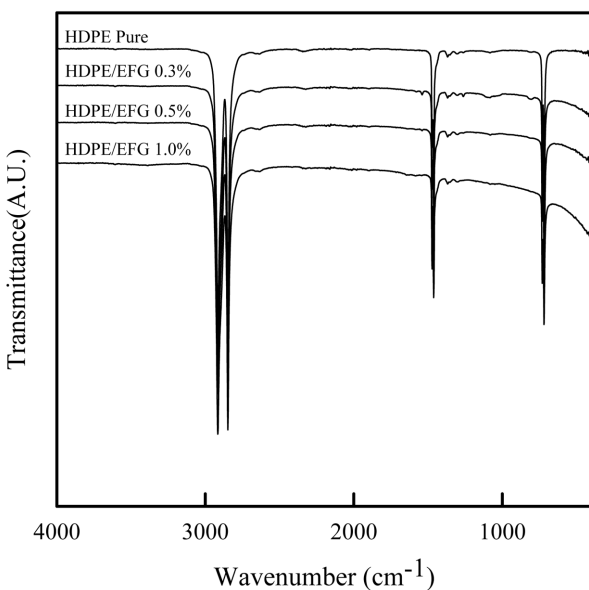


Fig. 4. FTIR spectra of the HDPE/EFG nanocomposite films.

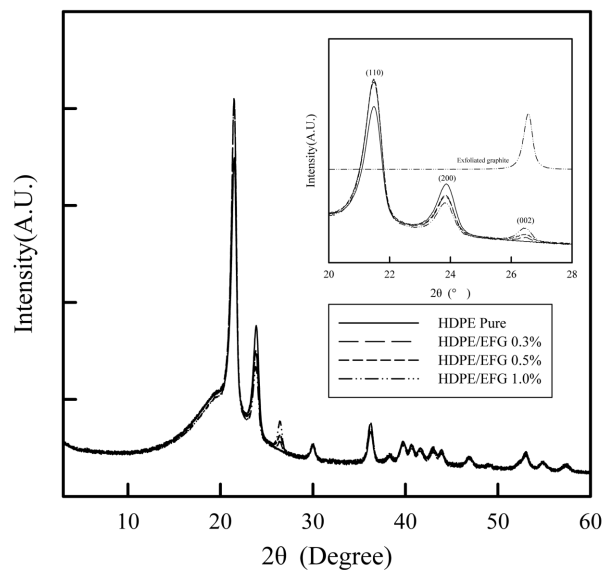


Fig. 5. WAXD patterns of the HDPE/EFG nanocomposite films.

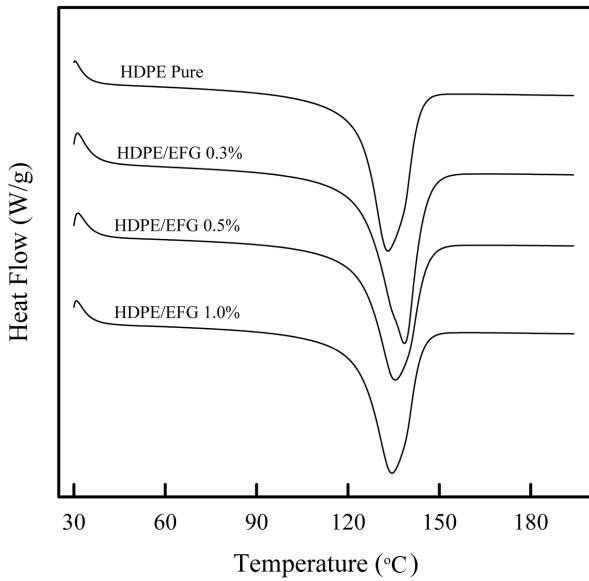


Fig. 6. DSC thermograms of the HDPE/EFG nanocomposite films.

의 열적 안정성을 증가시킨다^{9,10,21,22}. 본 연구에서 EFG의 함량에 따른 HDPE/EFG 나노복합필름의 열적 특성을 확인하기 위해서 DSC분석을 실시하였으며, 열적 특성에 대한 결과는 Fig. 6에 나타내었고, Table 2에 정리하였다.

DSC 분석 결과 Pure HDPE의 경우 하나의 흡열 피크를 보여주었고, HDPE/EFG 나노복합필름도 마찬가지로 하나의 흡열 피크를 나타내었다. 측정 결과 Pure HDPE의 T_m 은 133.1°C에서 EFG의 함량이 0.5%일 때 135.5°C로 조금 증가하였고, T_c 는 113.1°C에서 최대 115.9°C까지 증가하였다. 이는 HDPE와 EFG간의 상호작용에 의해 고분자 사슬의 움직임이 감소하게 되기 때문이다^{23,24}. 한편, 고분자는 비결정 질상(Amorphous phase)과 결정상(Crystalline phase) 부분이

있는 반결정성(Semicrystalline)이기 때문에 결정화는 물성에 영향을 준다. 결정화도(X_c)는 전체 엔탈피 방법을 통한 식 (2)으로 계산할 수 있다^{25,26}.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (2)$$

H_m 은 HDPE/EFG 나노복합필름의 엔탈피를 나타내며, H_m^0 은 100% 결정화 Polyethylene ($H_m^0 = 288 \text{ J/g}^{25}$)을 의미한다. 결과적으로 결정화도는 Pure HDPE의 58.6%에서 EFG의 함량이 0.5%일 때 64.9%로 6.3%까지 증가하였으며, 이는 EFG의 함량이 0.5%일 때 결정화도가 가장 높다는 것을 알 수 있다. 이는 일반적으로 EFG가 고분자의 결정화도를 높이는 핵제로써의 역할을 한다고 알려져 있듯이²⁴ 판상 형태의 EFG가 HDPE 매트릭스 내에서 규칙적인 형태의 배열로 쌓여 있어 EFG 층 사이에 있는 HDPE의 결정화를 향상시키기 때문이다². 따라서 EFG의 함량이 증가함에 따라 T_m , T_c 등의 열 안정성의 향상²¹과 함께 결정화도가 증가하였다. 하지만, EFG의 함량이 1.0%에서는 열 안정성 및 결정화도가 증가하지 않았다. 이는 EFG가 1.0%에서는 효과적인 분산이 이루어지지 않았기 때문이다.

4) HDPE/EFG 나노복합필름의 수분차단 특성

수분차단특성은 제품의 수명주기의 기간의 연장과 연관되어 패키징에서 중요한 요소로 작용한다. 본 연구에서는 EFG의 함량에 따른 HDPE/EFG 나노복합필름의 수분차단 특성을 분석하기 위해 수분투과도 측정을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 7와 Table 3에 나타내었다.

수분투과도 분석 결과 Pure HDPE의 수분투과도 결과값은 127 ($70 \mu\text{m}\cdot\text{g}/\text{m}^2, \text{day}\cdot\text{atm}$)의 수분투과량을 보이는 것을 확인할 수 있었고, EFG의 함량이 증가함에 따라서 수분투과량은 78 ($70 \mu\text{m}\cdot\text{g}/\text{m}^2, \text{day}\cdot\text{atm}$)로 낮아졌다. 이는 모폴로

Table 2. Thermal properties of the HDPE/EFG nanocomposite films

Sample code	T_m^a (°C)	T_c^a (°C)	H_m^a (J/g)	X_c^a (%)
Pure HDPE	133.1±0.3	113.1±0.1	168.4±1.1	58.6±0.3
HDPE/EFG 0.3%	133.9±0.3	113.5±0.2	184.5±1.2	64.2±0.4
HDPE/EFG 0.5%	135.5±0.4	115.9±0.1	186.5±1.2	64.9±0.4
HDPE/EFG 1.0%	134.4±0.5	113.2±0.1	172.8±1.2	60.1±0.4

^aMelting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c), enthalpy (H_m) and crystallinity (X_c) measured by DSC.

Table 3. WVTR and Contact angles of the HDPE/EFG nanocomposite films

Sample code	$P_{\text{water vapor}}$ ($70 \mu\text{m}\cdot\text{g}/\text{m}^2, \text{day}\cdot\text{atm}$)	Contact angle (°)
Pure HDPE	127±13	89.1±1.0
HDPE/EFG 0.3%	81±4	92.3±1.1
HDPE/EFG 0.5%	78±5	97.4±1.5
HDPE/EFG 1.0%	85±7	90.1±1.9

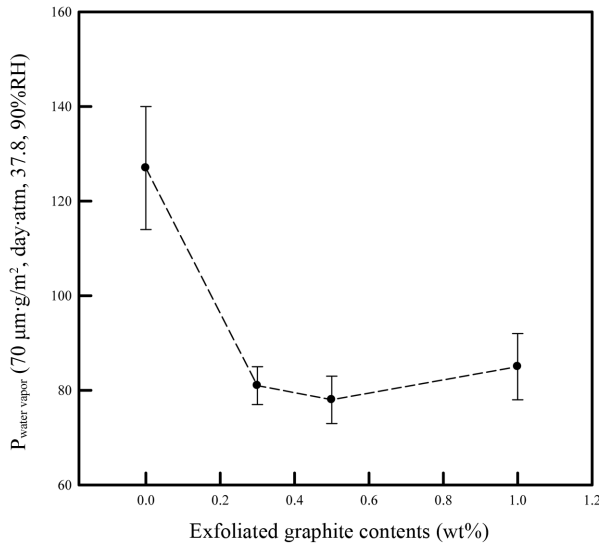


Fig. 7. Water vapor permeation of the HDPE/EFG nanocomposite films.

지 관점에서의 두 가지의 요인이 있다. 첫번째는 결정화도 로써 고분자의 수분투과도에 중요한 요인이 된다^{4,27}. DSC 분석에서 기술하였듯이 EFG의 함량이 증가하면서 HDPE/EFG 나노복합필름의 결정화도가 증가하였고, 따라서 고분자 사슬이 치밀하고 강하게 결합하여 분자간격이 가깝게 되고, 이로 인해 수분의 투과가 어렵게 된다⁴. 두번째는 필러에 의한 수분 이동경로의 증가(Tortuous path)이다⁶. EFG는 열처리 후에 소수성의 성질을 지니는 화학적 구조와 가로세로 비가 증가한 판상형태의 필러로써 고분자 매트릭스 사이에 배열되어 수분의 이동거리를 증가시키게 되고, 필름 내 수분의 확산을 방해하게 되며^{8,10}, 이는 Fig. 8의 HDPE/EFG 나노복합필름의 파단면의 SEM 이미지와 같이 HDPE 매트릭스에 EFG가 배열된 모습을 통해서 확인할 수 있다.

또한, 수분차단특성은 필름의 모폴로지 뿐만 아니라 화학구조에도 크게 영향을 받는다. 따라서, HDPE/EFG 나노복합 필름의 표면특성분석을 위해서 접촉각 측정을 분석하였으며 Fig. 9과 Table 3에 나타내었다. 분석 결과 Pure HDPE의 접촉각은 89°를 가지며, EFG의 함량이 증가할수록 표면의 접촉각이 최대 97°까지 커지는 것을 알 수 있었다. 이는 화학구조 관점에서 볼 때 소수성의 성질을 갖는 EFG의 도입에 따른 HDPE/EFG 나노복합필름 표면이 수분에 대한 화학적 친화성(Chemical affinity)을 감소시켰고,⁹ 이에 따라 HDPE의 수분에 대한 흡착을 방해하게 되며, 수분에 대한 차단특성이 증가한 것으로 판단된다^{8,10}. 하지만 접촉각은 EFG의 함량이 0.5%에서 가장 높은 값을 가지며 1.0% 함량에서는 값이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 EFG의 분산이 1.0%에서는 효과적으로 이루어지지 않아 표면이 거칠어지며, 이로 인해 접촉각의 감소와 함께 EFG의 함량이

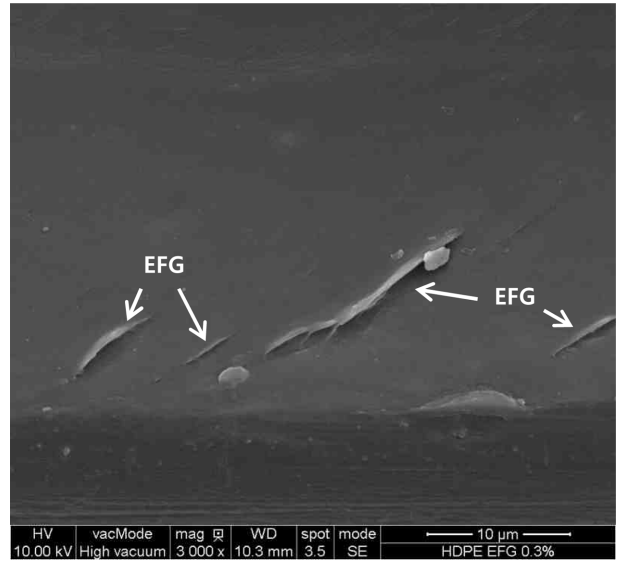


Fig. 8. SEM image of the HDPE/EFG 0.3% nanocomposite film

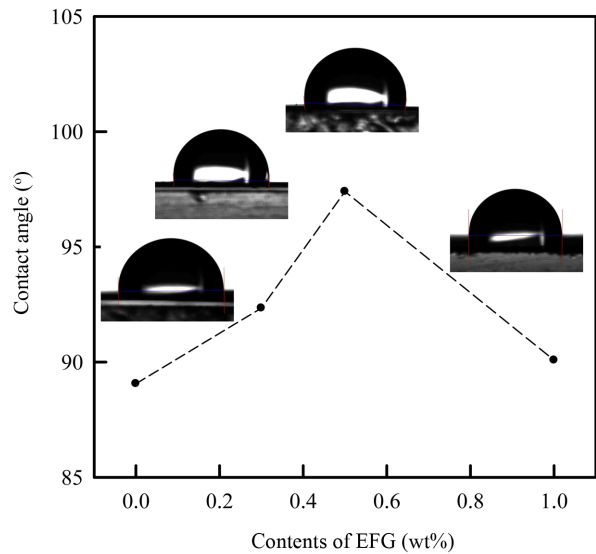


Fig. 9. Contact angles of the HDPE/EFG nanocomposite films.

증가함에도 불구하고 수분투과도의 감소가 효과적이지 않은 것으로 판단된다^{8,11}.

결론

본 연구에서는 고밀도 폴리에틸렌(High density polyethylene, HDPE)의 물성 향상을 위해서 HDPE/EFG 나노복합필름을 제조하였고, 이에 대한 물성 분석을 통해 하이베리어 패키징 소재로서의 적용범위 확대 가능성을 확인하였다. HDPE/EFG 나노복합필름의 특성에 대한 분석으로 판단해 볼 때, EFG의 함량이 증가함에 따라 수분에 대한 차단특성

은 향상되었다. 이는 모폴로지 관점에서 고분자의 결정화도의 증가와 필러에 의한 수분 이동경로의 복잡화에 의한 것이며, 화학구조 관점에서 EFG의 소수성 성질에 의해 HDPE/EFG 나노복합필름의 표면이 수분과의 화학적 친화성이 감소되었기 때문이다. HDPE/EFG 나노복합필름은 EFG의 함량이 0.5%일 때 가장 효과적이고 그 이상의 함량에서는 물성이 향상되지 않았으며, 이는 EFG를 고분자의 필러로써 사용할 때 EFG와 고분자의 물리적 화학적 상호작용이 약하고, EFG의 분산이 효과적이지 못하기 때문이며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

요 약

고밀도 폴리에틸렌(High density polyethylene, HDPE)을 수분에 민감한 전기전자제품, 의약품 등을 위한 하이베리어 패키징 소재로써 적용하기 위해서 높은 가로세로비(High aspect ratio)를 가진 Exfoliated graphite (이하 EFG)를 필러로 도입하였다. 또한, 효과적인 분산성과 혼화성을 위해서 상용화제를 첨가하여 HDPE/EFG 나노복합필름을 제조하였다. HDPE/EFG 나노복합필름의 EFG 함량에 따른 화학적 특성, 모폴로지(Morphology), 열적 특성 및 수분차단 특성을 조사하였다. HDPE와 EFG 사이에 화학적 결합이나 상호작용이 약하지만, EFG를 첨가함에 따라 수증기 투과도는 127에서 78 ($70 \mu\text{m}\cdot\text{g}/\text{m}^2, \text{day}\cdot\text{atm}$)까지 감소되었다. 특히, HDPE/EFG 나노복합필름은 EFG의 함량이 0.5%일 때 가장 효과적이며, 그 이상의 함량에서는 물성이 향상되지 않았다. 따라서, 물성의 극대화를 위해서는 EFG의 분산성 향상 및 HDPE와 EFG의 화학적 결합 등의 혼화성 개선에 관한 추가적인 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국과학창의재단 이공계 우수 연구 지원사업(HCR)의 연구비 지원에 의해 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Fendler, A., Villanueva, M.P., Gimenez, E. and Lagaron, J. M. 2007. Characterization of the barrier properties of composites of HDPE and purified cellulose fibers. *Cellulose*. 14: 427-438.
- Weng, W.G., Chen, G.H., Wu, D.J. and Yan, W.L. 2004. HDPE/expanded graphite electrically conducting composite. *Compos. Interf.* 11: 131-143.
- Vasko, K., Noller, K., Mikula, M., Schwab, S.A. and Weber, U. 2009. Multilayer coating for flexible high-barrier materials. *Cent. Eur. J. Phys.* 7: 371-378.
- Yang, H.X., Sun, M. and Zhou, P. 2009. Investigation of water diffusion in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) by generalized two-dimensional correlation ATR-FTIR spectroscopy. *Polymer*. 50: 1533-1540.
- Lange, J. and Wyser, Y. 2003. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging - review. *Packag. Technol. Sci.* 16: 149-158.
- Feldman, D. 2013. Polymer nanocomposite barriers. *J. Macromol. Sci.* 50: 441-448.
- Carrera, M.C., Erdmann, E. and Destefanis, H.A. 2013. Barrier properties and structural study of nanocomposite of HDPE/montmorillonite modified with polyvinylalcohol. *J. Chem.* 2013: 7.
- Kwon, H., Kim, D., Seo, J. and Han, H. 2013. Enhanced moisture barrier films based on EVOH/exfoliated graphite (EGn) nanocomposite films by solution blending. *Macromol. Res.* 21: 987-994.
- Wang, J., Wang, X., Xu, C., Zhang, M. and Shang, X. 2011. Preparation of grapheme/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance. *Polym. Int.* 60: 816-822.
- Lee, Y., Kim, D., Seo, J., Han, H. and Khan, S.B. 2013. Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/exfoliated graphite nanocomposite films with improved thermal stability, mechanical properties and barrier properties. *Polym. Int.* Published online.
- Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N.H., Bose, S. and Lee, J.H. 2010. Recent advances in graphene based polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* 35: 1350-1375.
- Lee, S., Cho, D. and Drzar, L.T. 2005. Real-time observation of the expansion behavior of intercalated graphite flake. *J. Mater. Sci.* 40: 231-234.
- Kang, F., Zheng, Y.P., Wang, H.N., Nishi, Y. and Inagaki, M. 2002. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. *carbon*. 40: 1575-1581.
- Kwon, O.Y., Choi, S.W., Park, K.W. and Kwon, Y.B. 2003. The preparation of exfoliated graphite by using microwave. *Ind. Eng. Chem.* 9: 743-747.
- Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M. and Akcelrud, L. 2002. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym. Test.* 21: 557-563.
- Kim, B.J., Byun, J.H. and Park, S.J. 2010. Effects of graphenes/CNTs co-reinforcement on electrical and mechanical properties of HDPE matrix nanocomposites. *Bull. Korean Chem. Soc.* 31: 2261-2264.
- Tavman, I., Krupa, I., Omastova, M., Sarikanat, M., Novak, I., Sever, K., Ozdemir, I., Seki, Y., Podhradská, S., Moskova, D., Erbay, E. and Guner, F. 2012. Effects of conductive graphite filler loading on physical properties of high-density polyethylene composite. *Polym. Compos.* 33: 1071-1076.
- Parvin, N., Ullah, M.D. S., Mina, M.D. F. and Gafur, M.D. A. 2013. Structures and mechanical properties of talc and carbon black reinforced high density polyethylene composites: Effects of organic and inorganic fillers. *J. Bangla. Acad. Sci.* 37: 11-20.

19. Lei, Y., Wu, Q. and Clemons, C.M. 2007. Preparation and properties of recycled HDPE/clay hybrids. *J. Appl. Polym. Sci.* 103: 3056-3063.
20. Ataefard, M. and Moradian, S. 2010. Surface properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 257: 2320-2326.
21. Li, Y.C. and Chen, G.H. 2007. HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process. *Polym. Eng. Sci.* 47: 882-888.
22. Delozier, D.M., Watson, K.A., Ghose, S., Working, D.C., Connell, J.W., Smith, J.G., Sun, Y.P. and Lin, Y. 2007. Thermal conductivity of polyimide/carbon nanofiller blends. *Key Eng. Mater.* 334: 749-757.
23. Tao, Y., Yan, L. and Jie, R. 2009. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites. *Tans. Nonferr. Met. Soc. China.* 19: s651-s655.
24. Szymczyk, A., Roslaniec, Z., Zenker, M., Hutierrez, G., Harandez, J., Rueda, D., Nogales, A. and Ezquerro, T. 2011. Preparation and characterization of nanocomposites based on COOH functionalized multi-walled carbon nanotubes and on poly(trimethylene terephthalate). *Exp. Polym. Let.* 5: 977-995.
25. Khonakdar, H.A., Morshedian, J., Wagenknecht, U. and Jafari, S.H. 2003. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer.* 44: 4301-4309.
26. Zhang, J., Rizvi, G.M. and Park, C.B. 2011. Effects of wood fiber content on the rheological properties, crystallization behavior, and cell morphology of extruded wood fiber/HDPE composites foams. *Bioresources.* 6: 4979-4989.
27. Perrin, L., Nguyen, Q.T., Clement, R. and Neel, J. 1996. Sorption and diffusion of solvent vapours in poly(vinylalcohol) membranes of different crystallinity degrees. *Polym. Int.* 39: 251-260.