

저밀도 폴리에틸렌-클레이 나노컴포지트 시트의 기체차단 특성

유희재¹ · 김영석¹ · 정동화*

¹이화여자대학교 식품공학과, 강릉원주대학교 해양식품공학과

Gas Barrier Characteristics of Low Density Polyethylene-Clay Nanocomposite Sheets

HeeJae Yoo¹, Young-Suk Kim¹, and Donghwa Chung*

¹Department of Food Science and Technology, Ewha Womans University
Department of Marine Food Science and Technology, Gangneung-Wonju National University

Abstract

A low density polyethylene (LDPE)-clay nanocomposite sheet was fabricated with the clay nanoparticles obtained from the high-temperature processing for porcelain production, and investigated for its gas barrier properties by measuring its oxygen, carbon dioxide, and water vapor permeabilities at 20, 30, and 40°C. Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry showed that the nanoclay was mainly composed of Ca (40.7%). Transmission electron microscopy exhibited that the nanoparticles were well dispersed in the nanocomposite sheet. Fourier transform infrared spectrometry revealed that the intermolecular bonds of LDPE were not significantly affected by the addition of nanoclay. Diaphragm diffusion analysis demonstrated that the addition of 500 mg/kg nanoclay reduced the oxygen permeability of LDPE sheet by 33-36% at 20 and 30°C but only by 4% at 40°C, while the carbon dioxide permeability was reduced by 40% at 20°C but only by about 4% at 30 and 40°C. The water vapor permeability determined by gravimetric analysis was found to be lowered by 12, 32, and 19% at 20, 30, and 40°C, respectively, by the addition of nanoclay.

Key words: low density polyethylene, clay, nanocomposite, permeability, diaphragm diffusion analysis

서 론

고분자 나노컴포지트(polymer nanocomposite)는 클레이(clay), 탄소 나노튜브(carbon nanotube), 셀룰로스 나노위스커(cellulose nanowhisker) 등의 금속 또는 무기물을 나노크기로 입자화한 충전제(filler)를 고분자 수지 내에 분산하여 시트(sheet)나 필름(film)을 형성한 것으로, 1987년 Toyota 중앙연구소 연구진들이 나일론 단량체인 카프로락탐(caprolactam)을 실리케이트(silicate)의 층간에 삽입하여 중합에 성공한 이후 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다(Park et al., 2005; Sorrentino et al., 2007; Azeredo, 2009). 특히 클레이를 충전제로 사용한 나노컴포지트는 일반적으로 다른 나노컴포지트에 비하여 뛰어난 물질 특성(인장강도, 인장 탄성률, 내열성, 난연성, 기체차단성 등)을 갖고

있음이 보고되었는데, 이는 클레이 나노입자가 다른 입자에 비하여 상대적으로 큰 종횡비(aspect ratio)를 갖고 있기 때문인 것으로 알려져 있다(Park et al., 2006; Sorrentino et al., 2007; Paul & Robeson, 2008). 연구 초기에는 층상 무기물인 몬모릴로나이트(monmorillonite)의 층간에 나일론 단량체 일부를 삽입시킨 후 중합시키는 방법이 많이 연구되었으나, 최근에는 클레이 나노입자를 열경화성 고분자(thermosets), 열가소성 고분자(thermoplastic), 고무 등 다양한 고분자와 혼합하여 나노컴포지트를 형성하고자 하는 연구가 진행되고 있다(Gilman et al., 2000; Wang et al., 2005; Jawahar et al., 2006; Liang et al., 2008).

저밀도 폴리에틸렌(LDPE: low density polyethylene)은 폴리올레핀(polyolefin) 계열 고분자 중의 하나로서 우수한 물성과 경량성, 낮은 생산비, 가공 용이성 등의 장점으로 인하여 현재 식품 포장재로서 가장 널리 사용되고 있는 열가소성 고분자이다(Robertson, 2005; Marsh & Bugusu, 2007). LDPE의 가장 큰 단점 중의 하나는 다른 식품포장용 고분자에 비하여 낮은 기체 차단성을 갖고 있다는 것이다. 수분차단성의 경우, 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate), 폴리스티렌(polystyrene), 나일론 6(nylon 6), 폴리

*Corresponding author: Donghwa Chung, Department of Marine Food Science and Technology, Gangneung-Wonju National University, Gangneung, Gangwon, 210-702, Korea
Tel: +82-33-640-2347; Fax: +82-33-640-2850
E-mail: dchung68@gwnu.ac.kr
Received January 26, 2012; revised February 27, 2012; accepted March 5, 2012

에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate) 등 보다는 뛰어나나, 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride) 등에 비해서는 떨어진다(Robertson, 2005). 산소, 이산화탄소, 질소에 대한 차단성은 위에 언급된 모든 고분자보다 좋지 않다(Robertson, 2005). 이러한 단점을 극복하기 위하여 일반적으로 다른 고분자와 함께 다중층(laminated layer)을 형성하거나 표면 코팅 처리를 하는데, 이는 원가 상승의 주 요인중의 하나이다(Kim & Cho, 2008; Pannirselvam et al., 2008).

고분자의 기체 차단성은 클레이 나노컴포지트를 형성 함으로서 효과적으로 향상될 수 있음이 보고되었는데, 폴리올레핀 계열인 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 경우, 클레이 나노컴포지트화 하였을 때 산소 및 이산화탄소 차단성은 25-50%, 수분차단성은 10-15% 향상된다고 보고되었다(Gilman et al., 2000; Zhong et al., 2007; Pannirselvam et al., 2008; Choudalakis & Gotsis, 2009). 이는 종횡비가 큰 클레이 나노입자로 인하여 고분자 내 기체 이동경로인 '구불구불한 경로(tortuous path)'의 길이가 증가되어 고분자 내 기체 확산속도가 감소되기 때문인 것으로 알려져 있다(Sorrentino et al., 2007; Azeredo, 2009; Choudalakis & Gotsis, 2009). 따라서 클레이 나노컴포지트 형성 기술은 기체 투과도를 효과적으로 조절하여 용도에 적합한 식품포장 소재 개발을 가능케 할 수 있는 경제적 첨단 기술로서 최근 식품 과학 분야에서 많은 주목을 받고 있다(Gilman et al., 2000; Ahmadi et al., 2004; Marsh & Bugusu, 2007).

본 연구에서는 자기(porcelain) 공정의 부산물인 고온(1500°C 이상)에서 형성된 클레이 나노입자를 충전제로 사용하여 LDPE-클레이 나노컴포지트 시트를 제조하였으며, 이의 산소, 이산화탄소 및 수분에 대한 투과도(permeability)를 서로 다른 온도(20, 30 및 40°C)에서 측정하여 클레이 나노컴포지트 형성에 의한 기체차단 향상 효과를 분석하였다. 나노컴포지트의 구조적 특성은 유도결합 플라즈마 원자발광 분광법(ICP-OES), 투과전자현미경(TEM) 및 적외선 분광법(FT-IR)을 사용하여 분석하였다.

재료 및 방법

LDPE-클레이 나노컴포지트 시트의 형성

본 연구에서 사용된 수지 및 첨가제는 상업적인 응용 측면을 고려하여 향후 실제 공정 상에서의 실험적 오차를 줄이기 위해 정제 없이 공업용 그대로를 사용하였다. 자기 제조공정 중 고온(1500°C 이상)에서 형성된 클레이 나노입자를 500 mg/kg의 농도로 LDPE(Model LDPE 737, 한화석유화학, Seoul, Korea) 수지와 섞은 후 280°C에서 30 초 동안 열압착(heat-press)방식으로 나노컴포지트 시트를 제조하였다. 이때 기기의 압력 및 회전수는 각각 2,187 kg/m²

및 158 rpm, 시트의 사출속도는 초당 343 cm³를 유지하였다. 클레이 입자가 포함되지 않은 LDPE 시트를 제조하여 대조구로 사용하였다. 각 시료의 두께는 0.01 mm의 정밀도를 갖는 디지털 마이크로미터(Digimatic caliper, Model CD-15CPX, Mitutoyo, Kawasaki, Japan)를 이용하여 시료의 중심부와 주변을 8 회 측정하여 그 평균값(1.45 mm)을 산출하였다.

유도결합 플라즈마-원자발광 분광 분석(ICP-OES)

유도결합 플라즈마-원자발광 분광계(ICP-OES: Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer, Model ICP-730 ES, Varian, Mulgrave, Australia)를 사용하여 토양오염 공정시험기준(MOE, 2009)에 따라 클레이 입자의 구성 원소에 대한 분석을 수행하였다. 클레이 입자(3 g)와 왕수(3:7 = HNO₃:HCl)를 혼합하여 105°C에서 2시간 동안 가열하여 용융시킨 후 방냉 및 여과 과정을 거쳐 분석용액을 제조한 후 미량 원소 함유량을 분석하였다(Mermut & Cano, 2001; Yoon et al., 2001; Morshedian et al., 2005).

투과전자현미경 분석(TEM)

투과전자현미경(TEM: Transmission electron microscope, Model Tecnai G2 T-20S, FEI Co., Hillsboro, OR, USA)을 이용하여 제조된 LDPE-클레이 나노컴포지트 시트의 미세 구조를 관찰하였다. 관찰용 시편은 다이아몬드 칼이 장착된 ultramicrotome 장치(Model EM, UC6, Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germany)를 이용하여 저온에서 60 nm의 두께로 박편하여 준비하였으며, 관찰 시 가속전압은 200 kV 로 조절하였다.

적외선 분광 분석(FT-IR)

적외선 분광계(Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, Model Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)를 사용하여 클레이 나노입자의 첨가가 고분자수지의 작용기(functional groups)에 미치는 영향을 관찰하였다. ATR(Attenuated total reflection) 방식의 FT-IR 을 사용하였으며, 1.465 mm 두께의 시료를 사용하여 세 온도(20, 30 및 40°C), 상압 조건에서 400-4,000 cm⁻¹의 파수(wavenumber) 범위에서 스펙트럼을 분석하였다.

산소 및 이산화탄소투과도 측정

산소투과도(oxygen permeability) 및 이산화탄소투과도(carbon dioxide permeability)는 격막확산법(diaphragm diffusion analysis)을 사용하여 세 온도(20, 30 및 40°C)에서 측정하였다. 실험에 사용된 격막확산장치(diaphragm diffusion cell)는 Aydt et al.(1991)의 이산화탄소투과도 측정 방법을 보정하여 제작하였으며, 이의 개요는 Fig. 1에 나타내었다. 부피가 1 L 인 유리병(glass jar) 두 개를 시료(제조된 시트)

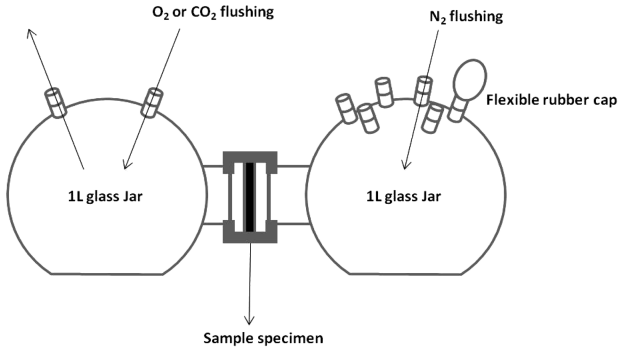


Fig. 1. Schematic of diaphragm diffusion cell used for determining oxygen and carbon dioxide permeabilities.

를 사이에 두고 오링(O-ring)과 크램프(clamp)를 사용하여 연결하였다. 왼쪽 유리병에는 측정기체(산소 혹은 이산화탄소)를 주입하기 위하여 실리콘 마개로 밀봉 가능한 기체 유입구를 두 개 두었으며, 오른쪽 유리병에는 질소 주입, 분석용 기체시료 채취 및 압력 조절을 위한 기체 유입구를 여러 개 장치하였다.

측정기체 및 질소의 주입은 유리병 내 공기를 배출시키면서 약 1시간 동안 서서히 진행하여 유리병 내부압이 1기압을 넘지 않도록 하였다. 기체 주입 후 장치를 20, 30 혹은 40°C로 조절된 오븐에 방치하고, gas-tight syringe (Hamilton Co., Reno, NV, USA)를 이용하여 일정 시간 간격으로 우측 유리병에서 50 μ L의 기체시료를 채취하였다. 채취된 기체시료에 포함된 산소 및 이산화탄소의 농도는 thermal conductivity detector(TCD, Agilent Technologies Inc., Palo Alto, CA, USA)가 장착된 기체크로마토그래피(GC: Gas chromatography, Hewlett-Packard 7890, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA)를 이용하여 측정하였다. 산소 농도 측정 시에는 60/80 packed column (Restek Co., Bellefonte, PA, USA)을 사용하였으며, 오븐의 온도는 60°C, 주입구(injector)와 검출기(detector)의 온도는 각각 180°C로 유지하였다. 이동상 기체는 헬륨으로 유속 30 mL/min을 유지하였다. 이화탄소 농도 측정 시에는 60/80 Carboxen-1000 column(Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)을 사용하였으며, 오븐의 온도는 30°C에서 5분간 유지시킨 후, 분당 20°C씩 올려 180°C에서 8분간 유지하였다. 주입구와 검출기의 온도 및 이동상 기체 조건은 산소 측정 시와 동일하게 유지하였다.

측정기체는 확산에 의하여 시료를 투과하여 좌측에서 우측 유리병으로 이동하므로 양쪽 유리병 내에서의 기체 농도는 시간에 따라 변하며, 이는 비정상상태(unsteady-state)의 기체투과를 나타낸다. 그러나, 격막확산법을 이용한 기체투과도 계산을 위하여, 전체 기체투과기간 중 일정기간 동안 정상상태(steady-state)의 기체투과가 발생한다는 것을

가정하였다. 정상상태에서 확산에 의한 기체투과는 Fick's 1st Law에서 유도된 다음의 식으로 나타내어진다.

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\dot{P}_g A}{L} (P_{out} - P_{in}) \quad (1)$$

여기서 U =투과된 측정기체의 부피(mL), t =시간(s), \dot{P}_g =기체투과도(mL/m·s·Pa), A =투과면적(m²), L =시트의 두께(m), P_{out} =좌측 유리병 내 측정기체 부분압(Pa), P_{in} =우측 유리병 내 측정기체 부분압(Pa)을 의미한다. 정상상태의 기체투과를 가정할 때, 좌측 유리병에서의 측정기체의 감소량 및 우측 유리병에서의 측정기체의 증가량은 각각 다음의 두 식으로 표현된다.

$$\frac{1}{V_{out}} \frac{dU_{out}}{dt} = -Q \frac{1}{V_{out}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{V_{in}} \frac{dU_{in}}{dt} = -Q \frac{1}{V_{in}} \quad (3)$$

여기서 V_{out} =좌측 유리병의 부피(mL), V_{in} =우측 유리병의 부피(mL), U_{out} =좌측 유리병 내 측정기체의 부피(mL), U_{in} =우측 유리병 내 측정기체의 부피(mL), t =시간(s)을 의미한다. 위의 세 식과 Dalton의 분압의 법칙을 사용하여 다음의 미분방정식이 유도하였다.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{U_{out}}{V_{out}} - \frac{U_{in}}{V_{in}} \right) = - \left(\frac{1}{V_{out}} + \frac{1}{V_{in}} \right) \frac{\dot{P}_g A}{L} P_T \left(\frac{U_{out}}{V_{out}} - \frac{U_{in}}{V_{in}} \right) \quad (4)$$

여기서 P_T =내부전체압력(1 atm = 101.325 kPa)을 의미하며, 위 식을 적분하여 다음 해를 구하였다.

$$\ln \left[\frac{\left(\frac{U_{out}}{V_{out}} \right) - \left(\frac{U_{in}}{V_{in}} \right)}{\left(\frac{U_{out}}{V_{out}} \right)_0 - \left(\frac{U_{in}}{V_{in}} \right)_0} \right] = - \left(\frac{1}{V_{out}} + \frac{1}{V_{in}} \right) \frac{\dot{P}_g A}{L} P_T t \quad (5)$$

기체투과가 시작되기 직전 $t=0$ 일 때, 좌측 유리병 내 측정기체의 부피는 좌측 유리병의 부피와 같으며($U_{out}=V_{out}$), 우측 유리병으로 투과된 측정기체가 없으므로($U_{in}=0$), 식(5)에 다음의 초기조건을 사용할 수 있다.

$$\left(\frac{U_{out}}{V_{out}} \right)_0 = 1 \text{ and } \left(\frac{U_{in}}{V_{in}} \right)_0 = 0 \quad (6)$$

또한 투과 중에는 U_{out} 이 V_{out} 과 U_{in} 의 차이와 같으므로 다음의 관계식이 성립한다.

$$\frac{U_{out}}{V_{out}} = \frac{V_{out} - U_{in}}{V_{out}} \quad (7)$$

따라서, 식(6) 및 (7)을 이용하여 식(5)를 다음의 식으로

나타낼 수 있다.

$$\ln \left[1 - \left(\frac{1}{V_{out}} + \frac{1}{V_{in}} \right) U_{in} \right] = - \left(\frac{1}{V_{out}} + \frac{1}{V_{in}} \right) \frac{\dot{P}_g A}{L} P_T t \quad (8)$$

이때, U_{in} 이 우측 유리병에서 측정된 GC chromatogram의 피크면적($A_{p,in}$)에 비례한다고 가정하면 다음의 관계식이 성립한다.

$$U_{in} = \frac{A_{p,in}}{(A_{p,out})} V_{out} \quad (9)$$

여기서 ($A_{p,out}$)₀은 초기($t=0$) 좌측 유리병 내 측정기체의 피크면적(순수한 산소 또는 이산화탄소의 피크면적)을 의미한다. 위 식을 이용하면 식(8)은 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$\ln \left[1 - \left(\frac{1}{V_{out}} + \frac{1}{V_{in}} \right) \frac{A_{p,in}}{(A_{p,out})_0} V_{out} \right] = - \left(\frac{1}{V_{out}} + \frac{1}{V_{in}} \right) \frac{\dot{P}_g A}{L} P_T t \quad (10)$$

측정된 피크면적을 이용하여 위 식의 좌변값을 계산하고 이를 투과시간 t 에 대해서 도시하면 정상상태의 투과가 발생하는 구간에서 직선이 얻어지는데, 이 직선구간을 선형 회귀분석(linear regression analysis)하여 얻어진 기울기(slope)로부터 측정기체의 투과도를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\dot{P}_g = - \frac{L}{AP_T \left(\frac{1}{V_{out}} + \frac{1}{V_{in}} \right)} \times \text{slope} \quad (11)$$

모든 실험에서 선형회귀식은 결정계수(r^2) 0.95 이상이 얻어졌다.

수분투과도 측정

수분투과도(water vapor permeability)는 ASTM E 96-65 표준시험법에 기초하여 cup method를 이용한 중량 측정법(gravimetric analysis)으로 실행하였다(ASTM, 1995). 투습컵은 내경이 65.66 cm, 깊이가 8 cm 유리 재질로 제작하였으며, 시료는 오링과 크램프를 이용하여 컵 윗부분에 고정하였다(Fig. 2). 이때, 컵 내부에 90°C에서 24시간 동안 건조시킨 무수염화칼슘(anhydrous calcium chloride)을 흡수제로 넣어 내부 상대습도를 0%로 유지하였으며, 흡수제와 시료의 간격은 13 mm로 하였다. 수분 투과가 발생하는 시료의 면적은 33.86 cm²로 측정되었다. 완성된 투습컵을 질산마그네슘 포화용액(saturated magnesium nitrate solution)으로 상대습도를 고정한 데시케이터에 넣어 20, 30 및 40°C에서 방치하였으며(각 온도에서 상대습도 값은 각각 54, 51 및 48%), 매 24시간 간격으로 투습컵의 무게 증가를 측정하였다.

수분투과도(\dot{P}_w , g/m·s·Pa)는 정상상태의 확산에 의한

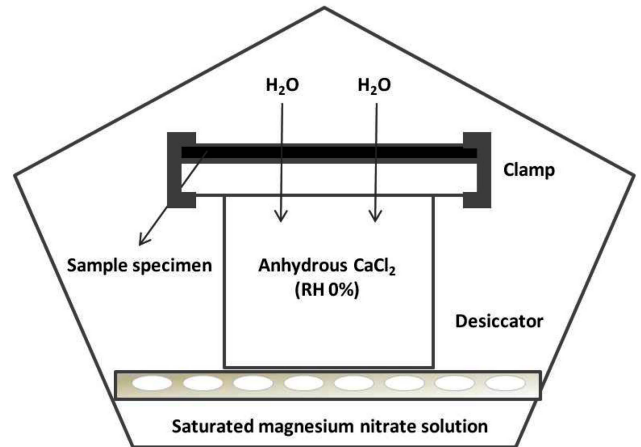


Fig. 2. Experimental setup for determining water vapor permeability.

수분투과를 나타내는 다음의 Fick's 1st Law를 이용하여 유도된 다음의 식을 사용하여 결정하였다.

$$\dot{P}_w = \frac{L}{AP^*} \left(\frac{100}{RH} \right) \left(\frac{dw}{dt} \right) \quad (12)$$

여기서 A = 수분투과면적(m²), P* = 각 온도에서의 포화수증기압, L = 시트의 두께(m), RH = 각 온도에서의 상대습도, dw/dt = 시간에 따른 투습컵의 무게 증가율을 의미한다.

통계처리

최소 3 회 이상의 반복실험을 통하여 평균 기체투과도를 산출하였으며, SPSS program(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)의 Student's t-test를 이용하여 $p < 0.05$ 의 유의수준에서 산출된 값을 비교하였다.

결과 및 고찰

클레이 나노입자 조성

사용된 클레이 나노입자를 ICP-OES로 분석한 결과 Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Zn 등 12종의 원소가 검출되었다(Table 1). Ca이 40.733%로 나노입자의 주성분을 이루고 있었으며, 그 다음으로 Na 및 Si이 각각

Table 1. Composition of clay nanoparticles determined by ICP-OES.

Composition (wt%)					
Al	B	Ca	Fe	K	Mg
0.099	0.001	40.733	0.102	0.109	0.935
Mn	Na	P	S	Si	Zn
0.015	2.808	0.002	0.007	0.159	0.001

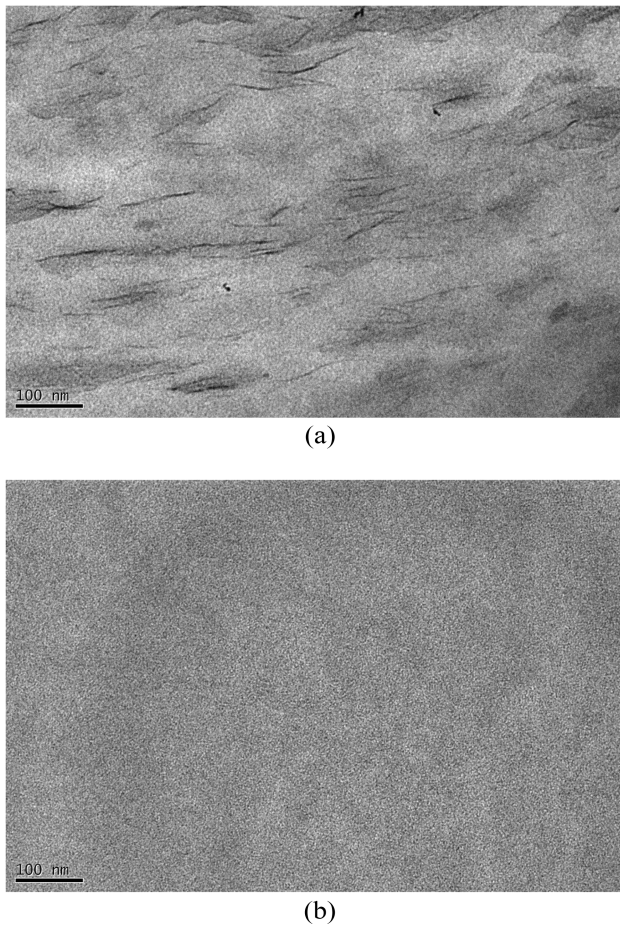


Fig. 3. TEM micrographs of (a) LDPE-clay nanocomposite and (b) neat LDPE sheets.

2.808 및 0.159%로 구성되어 있음을 확인하였다. 이로서 본 연구에서 사용한 자기 소성과정 중 생성된 클레이 나노입자는 일반적으로 사용되는 Si이 주성분인 몬모릴로나이트(Davidovic et al., 2011)와는 다른 조성을 갖고 있음을 확인하였다.

나노컴포지트 시트 미세구조

폴리머 구조 내 분산되어있는 클레이 나노입자의 관찰에는 TEM이 유용한 것으로 알려져 있다(Jung & Chang, 2007; Monticelli et al., 2007). 제조된 LDPE-클레이 나노컴포지트 시트와 클레이가 포함되지 않은 대조구 LDPE 시트의 TEM 사진을 각각 Fig. 3(a) 및 3(b)에 나타내었다. 대조구와 달리 나노컴포지트 사진에서 검은 선들이 관찰되었는데, 이는 LDPE에 혼입된 클레이 나노입자를 나타낸다. Fig. 3(a)를 통하여 약 77-80 nm 크기의 클레이 나노입자들이 LDPE 구조 내에 잘 분산되어 있음을 확인하였다.

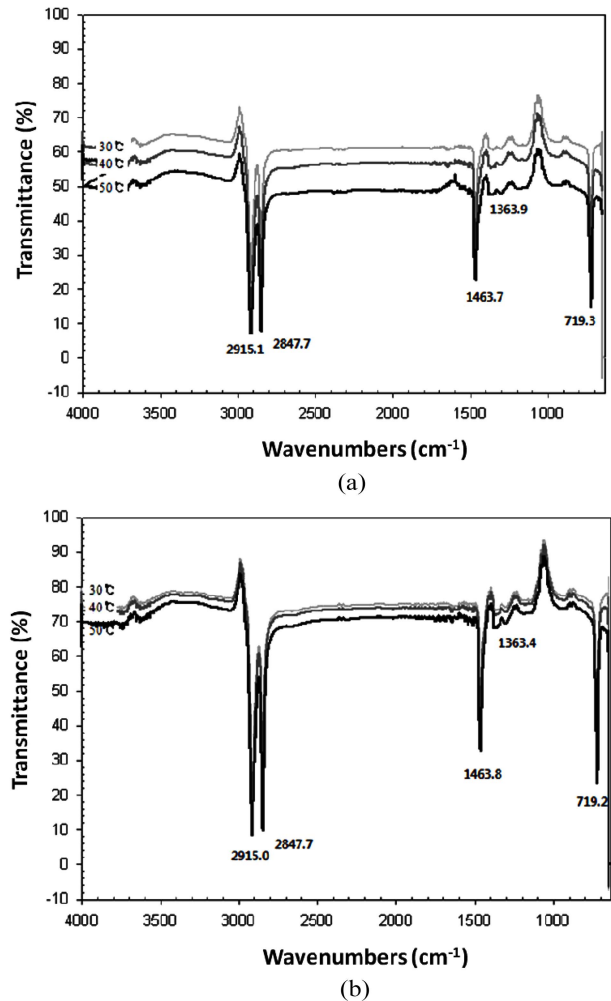


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) LDPE-clay nanocomposite and (b) neat LDPE sheets.

FT-IR 분석

제조된 LDPE-클레이 나노컴포지트 시트와 클레이가 포함되지 않은 대조구 LDPE 시트의 FT-IR 스펙트럼을 각각 Fig. 4(a) 및 4(b)에 나타내었다. 모든 시료에서 LDPE를 구성하는 단량체($[-CH_2-CH_2-]_n$)를 적외선 분광 분석하였을 때 측정되는 C-H, CH_2 및 CH_3 의 전형적인 피크가 확인되었다. 양 스펙트럼 모두 클레이 나노입자의 첨가와 관계없이 동일한 다섯 개의 파수 영역에서 특징적인 피크가 관찰되었는데, $2,847-2,915\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C-H stretching 피크와 $1,363$ 및 $1,463\text{ cm}^{-1}$ 에서의 CH_2 및 CH_3 bending 피크, 719 cm^{-1} 에서의 CH_2 rocking vibration 피크를 확인할 수 있었다(Pavia et al., 2001). 두 스펙트럼에서 나타난 피크의 파수가 동일하다는 것을 통해 클레이 나노입자의 첨가가 LDPE의 작용기에 특별한 영향을 주지 않았음을 판단할 수 있었다. 두 스펙트럼의 피크 강도 차이는 Gulmine et al.(2002)의 연구에서 보고된 바와 같이 두 시료의 두께 차

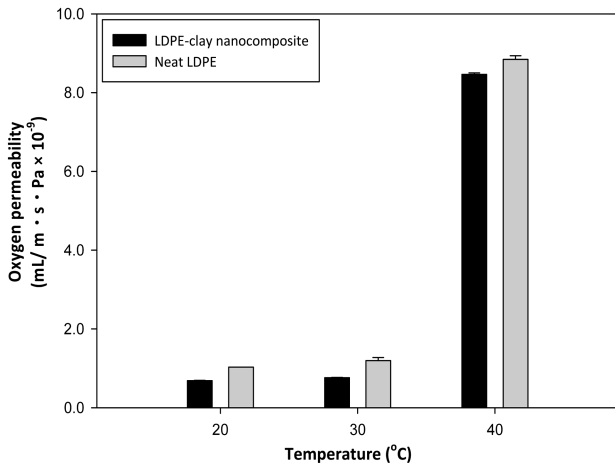


Fig. 5. Oxygen permeability of LDPE-clay nanocomposite and neat LDPE sheets at 20, 30, and 40°C.

이 때문인 것으로 판단된다.

산소투과도 분석

산소투과도는, 비록 20-30°C 구간에서는 큰 차이가 없었지만, 20에서 40°C로 온도가 증가함에 따라 나노컴포지트 시트의 경우 0.7×10^{-9} 에서 8.5×10^{-9} mL/m²·s·Pa로, 대조구의 경우 1.0×10^{-9} 에서 8.8×10^{-9} mL/m²·s·Pa로 증가하였다(Fig. 5). 온도에 따른 산소투과도의 증가는 온도가 증가함에 따라 기체 분자운동이 활발해지고 고분자 사슬의 움직임과 팽창계수가 커져 고분자 구조 내 기체투과도가 증가하는 일반적인 기체확산이론에 부합한다(Park et al., 2005). 모든 온도에서 나노컴포지트 시트가 대조구보다 낮은 산소투과도를 보였는데, 이는 예상했던 바와 같이 클레이 나노입자의 첨가가 LDPE 고분자 구조 내 기체 이동경로를 증가시켜 시트에 산소차단 효과를 줄 수 있다는 것을 보여주었다(Sorrentino et al., 2007; Azeredo, 2009; Choudalakis & Gotsis, 2009). 나노컴포지트 형성에 의한 산소투과도 감소 효과는 낮은 온도(20, 30°C)에서는 33-36%로 비교적 높게 나타났으나 40°C에서는 4%에 불과하였는데, 이는 Gholizadeh et al.(2007)의 연구 결과와 같이 높은 온도에서는 기체확산 및 고분자운동이 활발해지므로 나노입자에 의한 산소 차단효과가 떨어지게 되기 때문으로 사료된다. 본 연구에서 얻어진 20°C에서의 LDPE 산소투과도는 Gontard et al.(1996)이 보고한 값(0.5×10^{-9} mL/m²·s·Pa)보다 다소 높게 측정되었는데, 이는 실험조건 뿐만 아니라 시트나 필름을 형성하는 방법의 차이에 따라 고분자 배열이 달라질 수 있고(Gusev & Lustil, 2001), 이것이 기체확산현상에 영향을 주었기 때문인 것으로 판단된다.

이산화탄소투과도 분석

이산화탄소투과도는 20에서 40°C로 온도가 증가함에 따

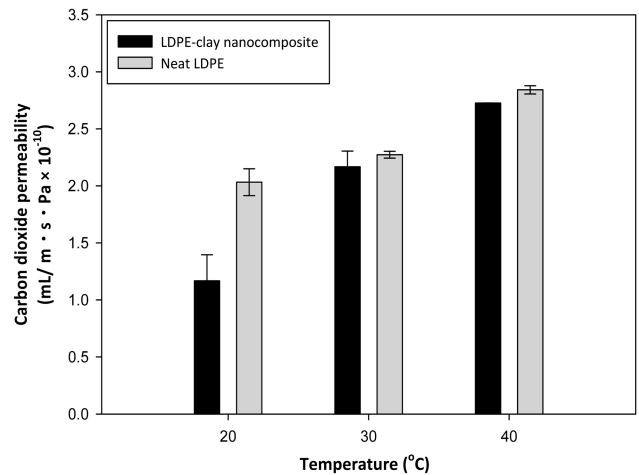


Fig. 6. Carbon dioxide permeability of LDPE-clay nanocomposite and neat LDPE sheets at 20, 30, and 40°C.

라 나노컴포지트 시트의 경우 1.2×10^{-10} 에서 2.7×10^{-10} mL/m²·s·Pa로, 대조구의 경우 2.0×10^{-10} 에서 2.8×10^{-10} mL/m²·s·Pa로 증가하였는데(Fig. 6), 이러한 경향은 앞에서 설명한 온도에 따른 산소투과도의 증가 이유로 같이 설명할 수 있다. 이산화탄소투과도 역시 모든 온도에서 나노컴포지트 시트의 경우가 대조구 경우보다 낮았는데, 이는 클레이 나노입자 첨가가 LDPE 구조 내 기체확산경로를 증가시켜 산소 뿐만 아니라 이산화탄소 역시 차단할 수 있다는 것을 의미한다. 나노컴포지트 형성에 의한 이산화탄소투과도 감소효과는 20°C에서는 40%로 높게 나타났으나, 30 및 40°C에서는 4%에 불과하였다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이, 온도가 높아질수록 기체분자 및 고분자 체인의 운동이 왕성해져 기체확산이 빨라지므로 나노입자에 의한 이산화탄소 차단효과가 떨어지게 되기 때문으로 사료되는데, 산소의 경우와는 달리 30°C에서 이미 이산화탄소의 차단효과는 미미

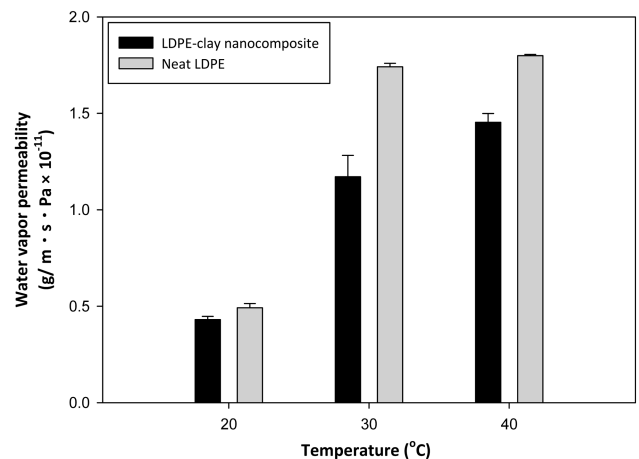


Fig. 7. Water vapor permeability of LDPE-clay nanocomposite and neat LDPE sheets at 20, 30, and 40°C.

해지는 것으로 확인되었다. 본 연구에서 측정된 20°C에서의 LDPE 이산화탄소투과도는 문헌에서 보고된 값(1.0×10^{-10} mL/m·s·Pa)보다 다소 높았는데(García et al., 2000), 그 이유는 산소투과도의 경우에서 설명한 바와 같은 것으로 사료된다.

수분투과도 분석

수분투과도는 20에서 40°C로 온도가 증가함에 따라 나노컴포지트 시트의 경우 0.4×10^{-11} 에서 1.5×10^{-11} g/m·s·Pa로, 대조구의 경우 0.5×10^{-11} 에서 1.8×10^{-11} g/m·s·Pa로 증가하였는데(Fig. 7), 이러한 온도 의존성은 산소 및 이산화탄소투과도 분석에서 나타난 경향과 같았다. 수분투과도 역시 모든 온도에서 나노컴포지트 시트의 경우가 대조구 경우보다 낮았는데, 20, 30, 40°C에서 나노컴포지트 형성에 의한 수분투과도 감소는 각각 12, 32, 19%로 나타났으며, 이는 클레이 나노입자가 첨가됨으로서 LDPE 구조 내 수분의 확산 역시 상당히 저해된다는 것을 의미한다. 온도가 30에서 40°C로 올라가면서 수분 차단효과가 감소한 것은 앞에서 설명한 산소 및 이산화탄소 차단효과가 온도에 따라 감소한 이유와 같을 것으로 사료된다. 특이한 것은 수분차단효과가 30°C에서보다 20°C에서 오히려 낮게 나타난 것인데, 이는 다른 기체와는 달리 수분의 경우 이 온도에서의 확산운동이 나노입자에 의한 효과를 보기에 너무 느리기 때문인 것으로 사료된다. 본 연구에서 측정된 LDPE 수분투과도는 Lange & Wyser(2003)에 의해 보고된 값(0.1×10^{-11} g/m·s·Pa)보다 상당히 높게 나타났는데, 그 이유는 앞에서 설명한 바와 같이 실험조건 및 서로 다른 성형방법에서 비롯된 시트의 분자배열구조 등의 차이에 의한 것으로 사료된다.

요 약

자기 제조공정 중 고온에서 형성된 클레이 나노입자를 충전제로 하여 LDPE-클레이 나노컴포지트 시트를 제조하였으며, 이의 산소, 이산화탄소 및 수분에 대한 투과도를 서로 다른 세 온도(20, 30 및 40°C)에서 측정하였다. 사용한 클레이 입자의 주성분은 ICP-OES를 통하여 Ca(40.733%)임을 확인하였으며, 나노컴포지트 내 클레이 나노입자가 잘 분산되어있음을 TEM을 통해 확인하였고, FT-IR을 통하여 클레이 나노입자의 첨가가 LDPE의 작용기에 특별한 영향을 주지 않았다는 것을 확인하였다. 산소, 이산화탄소 및 수분투과도는 예상하였던 바와 같이 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 보여주었다. 클레이 나노입자의 혼입으로 시트 내 기체분자의 확산 경로가 증가됨에 따라 모든 테스트 온도에서 나노컴포지트 시트는 대조구보다 유의적으로 향상된 기체차단효과를 나타내었는데, 산소와 이산화탄소에 대해서는 30 및 40°C에서 보다 20°C에서 상대적으로

강한 차단성을 나타내었으며, 수분에 대해서는 30°C에서 차단성이 상대적으로 높았고 20 및 40°C에서는 비슷한 차단효과를 나타내었다. 본 연구결과를 통하여 나노입자를 혼입 함으로서 LDPE 시트의 산소, 이산화탄소 및 수분에 대한 차단효과를 향상시킬 수 있음을 확인하였으며, 동시에 이러한 차단효과 향상의 정도는 온도에 따라 상당히 차이가 있음을 알 수 있었다. 차단효과와 온도 의존성에 대한 구체적인 이유는 아직 밝혀지지 않았지만, 온도에 따라 기체확산 및 고분자운동의 정도가 달라지므로 나노입자에 의한 기체확산 경로 증가의 효과 역시 변하게 되기 때문으로 사료된다. 따라서 나노컴포지트를 포장재로 사용할 경우, 반드시 목적온도에서 기체차단효과를 확인한 후 응용하여야 할 것으로 사료된다. 또한 시트나 필름의 내부 고분자 배열은 그 형성방법에 따라 달라지므로, 이것이 나노컴포지트의 기체차단효과에 미치는 영향 역시 신중히 고려되어야 한다. 이러한 현상에 대한 충분한 이해를 위해서는 나노입자 및 고분자의 배열구조와 기체차단효과와의 상관관계에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 울촌재단의 2009년 기초연구과제사업의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Ahmadi SJ, Huang YD, Li W. 2004. Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 39: 1919-1925.
- ASTM. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of materials. Method E96-95. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.
- Aydt TP, Weller CL, Testin RF. 1991. Mechanical and barrier properties of edible corn and wheat protein films. *T. ASAE.* 34(1):207-211.
- Azeredo HMC. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Res. Int.* 42(9): 1240-1253.
- Choudalakis G, Gotsis AD. 2009. Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *Eur. Polym. J.* 45(4): 967-984.
- Davidovic M, Kutin M, Linic S, Mioc U, Nedic Z, Sredic S, Nikolic A, Jovanovic D, Pissi P. 2011. Nanocomposite based on natural materials. In: *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites.* Reddy B (ed). InTech, Rijeka, Croatia, pp. 37-56.
- García MA, Martino MN, Zaritzky NE. 2000. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *J. Food Sci.* 65(6): 941-947.
- Gholizadeh M, Razavi J, Mousavi SA. 2007. Gas permeability measurement in polyethylene and its copolymer films. *Mater. Design* 28(9): 2528-2532.
- Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH. 2000. Flammability

- properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chem. Mater.* 12: 1866-1873.
- Gontard N, Thibault R, Cuq, B, Guilbert S. 1996. Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films. *J. Agric. Food Chem.* 44(4): 1064-1069.
- Gulmine JV, Janissek PR, Heise HM, Akcelrud L. 2002. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym. Test* 21(5): 557-563.
- Gusev AA, Lusti HR. 2001. Rational design of nanocomposites for barrier applications. *Adv. Mater.* 13(21): 1641-1643.
- Jawahar P, Gnanamoorthy R, Balasubramanian M. 2006. Tribological behaviour of clay-thermoset polyester nanocomposites. *Wear* 261(7-8): 835-840.
- Jung MH, Chang JH. 2007. Poly (ethylene terephthalate) nanocomposite fibers with thermally stable organoclays. *Polymer (Korea)* 31(6): 518-525.
- Kim KS, Cho DL. 2008. Improvement of barrier property of LDPE food packaging film by plasma polymerization. *Polymer (Korea)* 32(1): 38-42.
- Lange J, Wyser Y. 2003. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging-a review. *Packag. Technol. Sci.* 6(4): 149-158.
- Liang Y, Cao W, Li Z, Wang Y, Wu Y, Zhang L. 2008. A new strategy to improve the gas barrier property of isobutylene-isoprene rubber/clay nanocomposites. *Polym. Test* 27(3): 270-276.
- Marsh K, Bugusu B. 2007. Food packaging-roles, materials, and environmental issues. *J. Food Sci.* 72(3): R39-55.
- Mermut AR, Cano AF. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Chemical analyses of major elements. *Clay. Clay Miner.* 49(5): 381-386.
- MOE. 2009. Korean Soil Standard Method (SSM) (No.2009-180), Seoul, Korea.
- Monticelli O, Musin Z, Russo S, Bals S. 2007. On the use of TEM in the characterization of nanocomposites. *Mater. Lett.* 61: 3446-3450.
- Morshedian J, Mirzataheri M, Bagheri R, Moghadam M. 2005. Solventless surface modification of LDPE through electron beam radiation grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate. *Iran Polym. J.* 14(2): 139-145.
- Pannirselvam M, Genovese A, Jollands M, Bhattacharya S, Shanks R. 2008. Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite. *Express Polym. Lett.* 2(6): 429-439.
- Park JS, Rhim JW, Chung YS, Lee YM, Nam SY. 2006. Gas permeable properties of elastomer-clay nanocomposite membrane. *Membrane J.* 16(2): 144-152.
- Park JS, Rhim JW, Goo HS, Kim IH, Nam SY. 2005. Membrane application of polymer/layered silicate nanocomposite. *Membrane J.* 15(4): 255-271.
- Paul DR, Robeson LM. 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* 49(15): 3187-3204.
- Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS. 2001. Introduction to Spectroscopy. 3rd ed. Brooks/Cole Thomson Learning, MS, USA, pp. 19-67.
- Robertson GL. 2005. Food Packaging: Principles and Practice. 2nd ed. CRC press. Boca Raton, FL, USA, pp. 193-224.
- Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends Food Sci. Tech.* 18(2): 84-95.
- Wang Y, Zhang H, Wu Y, Yang J, Zhang L. 2005. Preparation and properties of natural rubber/rectorite nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 41(11): 2776-2783.
- Yoon YY, Lee KY, Chung KS, Yang MK, Kim KH. 2001. Classification of Korean old potteries by trace elements analysis. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 248(1): 89-92.
- Zhong Y, Janes D, Zheng Y, Hetzer M, De Kee D. 2007. Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films. *Polym. Eng. Sci.* 47(8): 1101-1107.