

그래핀 옥사이드의 소수화를 통한 폴리비닐리덴클로라이드 필름 내 수분 차단성 향상 연구

최준호 · 윤영수* · 진형준[†]

인하대학교 고분자공학과, *강원대학교 에너지공학부
(2017년 9월 10일 접수, 2017년 10월 18일 수정, 2017년 10월 19일 채택)

Improved Moisture Barrier Performance in Poly(vinylidene chloride) Film by Controlling Hydrophobicity of Graphene Oxide

Jun Ho Choe, Young Soo Yun*, and Hyoung-Joon Jin[†]

WCSSL (World Class Smart Lab) of Green Battery Lab., Department of Polymer Science and Engineering,
Inha University, Incheon 22212, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Korea

(Received September 10, 2017; Revised October 18, 2017; Accepted October 19, 2017)

초록: 본 연구에서는 대표적인 기체 차단 고분자인 폴리비닐리덴클로라이드(poly(vinylidene chloride), PVDC) 내 수분 차단성 향상을 목표로 그래핀 옥사이드를 옥틸아민을 이용하여 알킬화를 진행하여 용매 내 분산 안정성, PVDC와의 상용성 및 소수성이 확보된 알킬화 그래핀 옥사이드(alkylated graphene oxide, AGO)를 합성하였고 이를 FTIR, XPS, TGA를 통해서 확인하였다. 또한 PVDC의 용매 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 내 AGO의 분산 안정성을 Turbiscan을 통해서 확인하였다. AGO의 소수성 및 표면에너지를 접촉각을 통해서 확인한 후 PVDC/AGO 나노복합필름을 제조하였고, 그것의 수분 차단 특성 및 투과도를 측정 및 분석하고 전체적인 AGO의 수분 차단 메커니즘을 모식도로 제시하였다.

Abstract: The alkylated graphene oxide (AGO) was synthesized by S_N2 reaction between graphene oxide and octylamine, and its dispersion stability in tetrahydrofuran (THF) and thermodynamic compatibility with poly(vinylidene chloride) (PVDC) were analyzed. AGO was compounded with PVDC, which is the most representative polymer with gas barrier properties, as a solution to improve the water barrier properties of the PVDC matrix film. The degree of alkylation of the mixture (~31 wt%) was characterized and calculated through Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and thermogravimetric analysis. The dispersion stability of AGO in THF, which is a good solvent for PVDC, was quantified by light scattering, operating in transmittance mode for 3 days. Alkylation lowered the delta transmittance of the dispersion from 72% to 0.17%. The hydrophobic character of AGO, in comparison with that of GO and PVDC films, was confirmed through contact angle measurements. The inclusion of AGO in the PVDC matrix film improved its water transmission rate from 1.7 to 0.2 g/(m² day). Based on the experimental data, the water barrier mechanism in AGO/PVDC nanocomposite films is herein suggested.

Keywords: poly(vinylidene chloride), graphene oxide, alkylation, dispersion stability, water barrier.

서 론

고분자는 무기물과 비교했을 때 좋은 생산성, 가공성 및 성형성을 가지며, 무기물은 그에 비해 좋은 물리적, 기계적 특성을 지니고 있기 때문에, 생활 속 소모품부터 자동차, 항공

우주 분야 및 전자재료 등의 높은 기술분야까지 다양하게 적용되고 있다.^{1,2} 고분자의 다양한 특성 가운데, 투명성과 유연성은 고분자만 갖는 고유한 특성이다. 이러한 특성을 이용하여 식품포부터 의약품, 반도체 등의 전자기기에 이르기까지 다양한 분야에 포장재로 사용되고 있다.^{3,4} 포장재로 고분자가 사용되기 위해서 내용물을 손상시킬 수 있는 산소와 수분을 막는 기체 차단 성능이 가장 중요한 인자로 작용하고, 이는 고분자 사슬의 분자간력, 사슬의 규칙성에 의해 결정되는 자유부피(free volume)와 고분자에 대한 기체에 대한 용해도

[†]To whom correspondence should be addressed.
hjjin@inha.ac.kr, ORCID[®]0000-0002-1763-9455
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

(solubility)에 의해 결정된다.⁵⁻⁹

최근에 고분자를 유연 디스플레이와 같은 보다 더 높은 기체 차단성을 지니는 분야에 적용하기 위해 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)와 고분자를 나노 단위로 복합화한 필름에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.¹⁰⁻¹³ 결합이 없는 그래핀 단일막은 그 결정의 간격이 투과되는 기체 분자 크기보다 작기 때문에 기체가 투과될 수 없다.¹⁴⁻¹⁷ 따라서 적은 양의 그래핀을 고분자 내에 분산시켜 투명한 필름을 만듦으로써 고분자의 기체 차단성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{10-13, 18-21} 이 때 고분자 내 그래핀의 역할은 두 가지로 분류할 수 있다. 그래핀이 고분자 내 투과되는 기체의 확산 길이를 효과적으로 늘려 tortuous effect를 유발하는 것과^{11, 22} 그래핀과 고분자의 강한 상호작용에 의해 기체가 투과될 수 있는 자유부피를 줄이는 것이다.^{22, 23} 따라서 GO와 극성 고분자를 이용해 나노복합필름을 만들어 그래핀의 두 가지 효과를 유발시켜 산소 차단효과를 개선시킨 사례가 많이 있다.

하지만, 그래핀을 이용하여 고분자의 수분 차단 효과를 향상시킨 사례는 상대적으로 없고 그 개선효과도 높은 기술 분야에 적용하기에 부족하다.^{24, 25} 고분자가 수분을 차단하기 위해서는 산소와 마찬가지로 높은 분자간력 및 낮은 자유부피를 가진 상태에서 수분에 대한 용해도가 낮아야 한다.²⁶ 대표적으로 높은 산소 차단성을 가지는 고분자인 폴리비닐알콜(poly(vinyl alcohol), PVA)과 에틸렌비닐알콜(ethylene vinyl alcohol, EVOH)의 수분 차단성은 위와 같은 이유로 좋지 못하다. 따라서 고분자 내 수분차단을 위해 GO를 사용하기 위해서는 고분자에 대한 수분의 용해도보다 용해도가 낮으면서 동시에 고분자 내 분산 안정성을 지니는 표면 처리가 필요하다.

PVDC의 사슬은 주로 head-to-head의 구조로 이루어져 있고 2번 탄소에 염소 원자가 대칭적으로 배열되어 있어 규칙적인 배열이 가능하다. 뿐만 아니라 전기음성도가 높고 분극이 용이한 염소 원자가 규칙적으로 배열되어 있기 때문에 사슬간 인력이 크게 작용한다. 따라서 고분자 중 가장 높은 밀도($\sim 1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)와 가장 낮은 자유부피 비율(< 0.106)을 가지며, 가장 높은 기체 차단성을 지닌다. 따라서 그래핀과 나노단위의 복합화를 통해 높은 수분 차단성을 지니는 필름 만들기 위한 고분자 매트릭스로써 적합하다.^{9, 26-29} PVDC의 수분 차단성을 향상시키기 위해서는 이러한 밀집된 구조가 유지된 상태에서 그래핀과의 복합화가 필수적이고, 이를 위해서는 PVDC 내 분산 안정성의 확보가 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 1-methoxy-2-propanol(PGME) 상에서 GO와 옥틸아민을 반응시켜 GO의 기능기에 옥틸기가 도입된 대면적의 AGO를 합성하였다. 옥틸기 도입 과정에 변화한 결정성을 XRD와 라만분광기를 통해서 관찰한 결과 옥틸기 도입에 의한 GO의 d-spacing이 증가하였고, 유기 용매 내 고온 반응에 의해 GO가 환원된 것을 (002) 피크의 변화를 통해서 확인하였다. GO의 기능기 내 옥틸기 도입에 따른

화학구조의 변화를 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)와 FTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy)를 통해서 확인하였고, TGA(thermogravimetric analysis)를 통해서 31 wt%의 옥틸기가 GO에 도입되었음을 확인하였다. THF 내 합성된 AGO를 Turbiscan을 이용하여 3일간 관찰한 결과 알킬화 이후 투과도의 변화량이 67.4에서 0.16%로 감소한 것을 확인할 수 있었다. AGO의 소수성과 표면에너지를 접촉각을 이용해 GO, PVDC와 비교하여 관찰하였다. PVDC 대비 0.01~0.2 wt%의 AGO를 첨가하여 나노복합필름을 제조하고 그것의 수분 투과도(water transmission rate, WVTR)와 투명도를 측정하여 약 89% 개선된 수분 투과도 및 그에 따른 투명성의 변화를 관찰하였고 마지막으로 PVDC 내 AGO에 의한 수분 차단 메커니즘을 모식도를 이용하여 제시했다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 PVDC는 Asahi Kasei (Tokyo, Japan)사 Mw=90000의 제품을 사용했다. GO 제조를 위해 사용한 graphite는 Sigma-Aldrich Chemical Co.사의 천연 graphite를 사용하였다. 알킬화에 사용한 옥틸아민 역시 Sigma-Aldrich Chemical Co.사에서 구매하였으며 용매인 PGME는 Sigma-Aldrich Chemical Co.에서, THF는 OCI Co. Ltd에서 구매했다. PVDC 코팅용 PET 기판은 Kolon Co. (Seoul, Korea)의 폴리우레탄이 코팅되어 있는 125 μm 두께의 필름을 사용했다.

GO 제조. GO는 천연 graphite를 Hummers 방법으로 박리하여 제조하였다.^{30, 31} GO 수용액을 액체 질소를 이용하여 급랭 후, -50°C , 0.045 mbar 하에서 72시간 동안 동결건조를 진행하여 분말 형태로 제조하였다. 동결 건조 후 밀도가 낮은 박리 GO를 얻었다.

AGO 제조. 초음파를 사용하여 100 mg의 GO를 50 g의 PGME에 분산시켜 GO/PGME 용액을 제조하였다. 80°C 에서 GO/PGME 용액에 과량의 옥틸아민(2 g)을 첨가하여 24시간 동안 반응시켰다. 9500 rpm, 4°C 하에 30분간 원심분리 과정을 거쳐 AGO/PGME 용액의 잔여 옥틸아민을 제거하였다. AGO 슬러리를 80°C 진공오븐에서 6시간 동안 건조하여 AGO 분말을 얻었다.³²

PVDC/AGO 나노복합필름 제조. 20 g의 THF에 각각 0.3~6 mg의 AGO를 초음파를 사용하여 분산시켜 AGO/THF 용액을 제조했다. 제조된 AGO/THF 용액에 THF 대비 15 wt%의 PVDC를 60°C 에서 20분 동안 교반하여 PVDC/AGO 나노복합용액(PVDC 대비 AGO의 함량: 0.01~0.2 wt%)을 제조했다. Wire bar(30)를 이용하여 70°C 에서 폴리우레탄이 코팅되어 있는 PET 필름(WVTR=4.4 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$) 위에 PVDC/AGO 나노복합용액의 코팅을 진행했다. 코팅 후 80°C 오븐에서 4

시간 동안 건조 후 PVDC/AGO 나노복합필름을 제조했다.

측정. 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300SE, Hitachi, Tokyo, Japan)과 투과전자현미경(FE-TEM, JEM2100F, JEOL, Tokyo, Japan)으로 AGO의 모폴로지를 관찰하였다. 알킬화에 따른 AGO의 미세구조 및 결정성 변화를 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, DMAX 25000)와 라만분광기(파장: 514.5 nm; 2.41 eV; 출력: 16 mW)로 측정했다. AGO 화학적 구성 및 비율을 광전자분광기(XPS, PHI 5700 ESCA, Chanhassen, MN, USA)로 분석했다. GO에 옥틸기 도입에 의한 기능기의 변화를 적외선분광기(FIR, VERTEX 80v, Bruker Optics, Germany)로 확인했고, GO에 도입된 옥틸기의 총 무게비를 열중량분석기(TGA, Q50, TA instruments, UK)로 질소 조건 하에 20~800 °C까지 10 °C/분의 승온 속도에 따라 감소하는 무게비를 통해서 분석했다. THF 내 AGO, GO의 분산 안정성을 Turbiscan(Formulation, France)을 이용해 3일 동안 880 nm의 빛 투과도의 변화량을 측정하였다. PVDC, AGO, GO의 소수성을 판단하기 위해 접촉각 측정기(PHOENIX-300, SEO, KOREA)로 물에 대한 접촉각을 측정하였다. AGO 함량에 따른 수분 투과도의 변화를 10×10 cm의 필름을 제작하여 AQUATRAN2(WVTR, MOCON, USA)를 통해서 측정하였다. PVDC/AGO 나노복합필름의 투명도를 UV-vis 분광광도계(Agilent Technologies, Germany)를 사용하여 550 nm에서 투과도를 측정하였다.

결과 및 토론

AGO 특성 분석. 나노복합필름의 기체 차단 특성은 첫 번째로 첨가하는 그래핀의 큰 종횡비 및 결정성에 의해 결정된다.²² 따라서 알킬화 후 AGO의 종횡비 및 결정성의 변화를 확인하는 것이 우선적이다. 따라서 합성한 AGO의 모폴로지 FE-SEM과 FE-TEM을 통해서 관찰을 했다. Figure 1(a), (b)를 통해 AGO의 전체적인 모폴로지를 관찰한 결과, 합성한 AGO는 가로, 세로 3 μm 이상의 넓은 면적을 지니고 있는 것을 확인하였다. 이론상 그래핀 한 장의 두께가 0.2 nm임을 고려할 때 매우 큰 종횡비(≈500)를 가지고 있어, 적은 양으로도 높은 기체 차단성을 확보할 수 있다는 이론을 뒷받침한다. Figure 1(c)의 고배율 FE-TEM 이미지를 통해 알킬화 후에도 AGO 평면의 위상적 결함이 생성되지 않았다. 또한 AGO의 평균 입자 크기는 용매 내 분산성과 WVTR의 영향을 미치기 때문에 여러 장의 TEM 이미지 분석을 통해 AGO의 평균폭을 조사하여 Figure 1(d)에 도식하였다. 그 결과, 평균 폭 8.4 μm의 AGO를 제조했다.

AGO 전체적인 결정의 분포 및 변화를 XRD와 라만분광기를 통해서 분석하였다. Figure 2(a)의 XRD 그래프를 통해서 알킬화 전·후의 결정성 변화를 확인하였다. GO의 경우 Hummers 방법에 의해 벌어진 층간 간격에 의한 피크가 10°

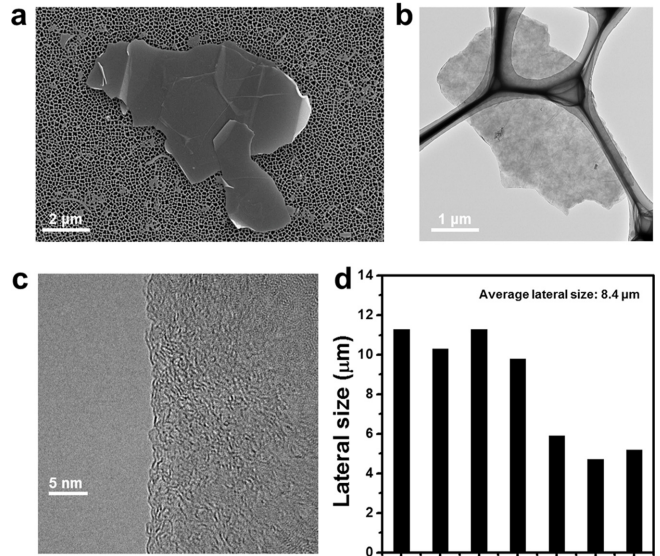


Figure 1. FE-SEM images of (a) AGOs. FE-TEM images of (b) AGOs; high-resolution FE-TEM images of (c) AGOs; lateral size distribution graph of AGOs (d).

에서 관찰되었으나, AGO의 경우 이 피크가 5.94°까지 이동한 것을 관찰하였다. 이는 알킬화 과정에서 GO의 평면에 있던 에폭사이드기가 옥틸기로 치환되면서 층간 간격이 벌어졌기 때문이다(0.88→1.50 nm). 또한 알킬화 후 20.9°에서 관찰되는 (002) 피크의 반치폭이 크게 감소하고 세기가 크게 증가한 것을 확인하였다. 이는 에폭사이드기가 옥틸기로 치환되면서 GO 평면의 인장변형이 감소하고 유기용매 내에서 반응 온도에 의해 GO가 환원되면서 회복되는 결정성에 의한 피크로 해석되었다. Figure 2(b)의 라만분광기를 통해서도 두 시료의 결정성의 차이를 확인하였다. 두 그래프의 전체적인 개형 및 D 밴드와 G 밴드의 세기가 비슷하게 관찰되었다. 하지만, AGO의 그래프의 경우 GO의 그래프보다 G, D 밴드 사이가 분리되어 있는 것을 관찰하였고, 이를 라만 그래프의 세분화(deconvolution)를 통해 자세히 확인하였다. Figure(c)의 라만 세분화 그래프를 통해 AGO의 I_D/I_G 가 1.05에서 1.01으로 감소하였고, 1630 cm^{-1} 부근에서 결함에 의해 생기는 D' 밴드의 세기가 감소한 것으로 보아 XRD의 경우와 같은 이유로 hexagonal 영역의 크기가 증가했고 그 영역의 크기는 수 나노미터로 이루어졌음을 확인하였다.

개질 전 후 GO와 AGO의 화학적 구조 변화를 광전자 분광기와 적외선 분광기를 통해서 분석했다. Figure 3(a)의 C1s 그래프를 통해 GO의 탄소에 의한 bonding configuration이 측정되었고 각각 C=C, C-C, C-O, C=O에 의한 피크가 284.7, 285.0, 286.7 288.5 eV에서 관찰이 되었다. 이와 비교해 AGO의 C1s의 피크는 탄소의 configuration 피크가 조금씩 이동하여 각각 C-C, C-O, C=O가 285.2, 286.4, 288.0 eV에서 관찰

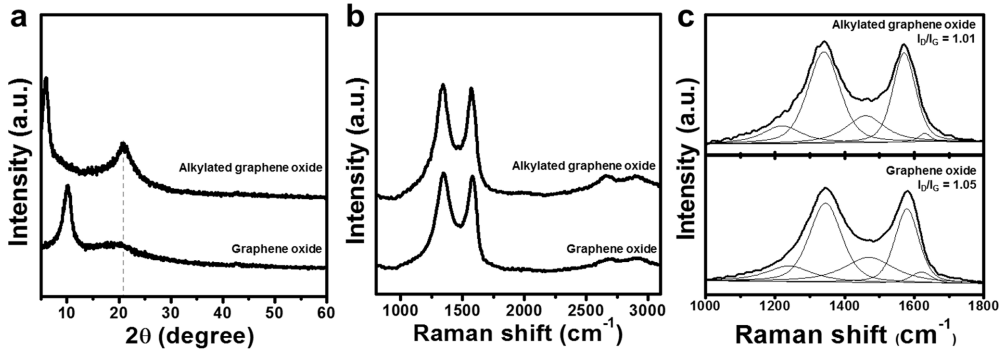


Figure 2. (a) XRD patterns; (b) Raman spectra; (c) deconvoluted of AGOs and GOs.

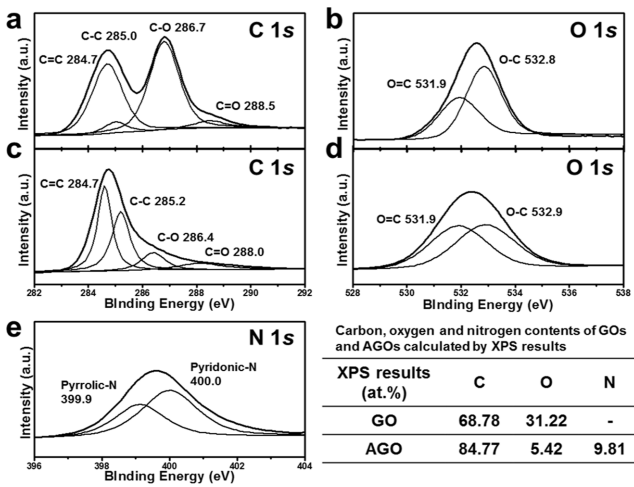


Figure 3. XPS C1s spectra of (a) GOs and (c) AGOs; O1s spectra of (b) GOs and (d) AGOs; N1s spectra of (e) AGOs.

되었다(Figure 3(c)). 알킬화에 의해 각각의 configuration의 결합 에너지가 변했기 때문에 다음과 같은 변화가 발생했고 특히 C-C 결합에 의한 피크의 상대적인 세기가 증가했고 C-O에 의한 피크의 세기가 감소한 것으로 보아 알킬화에 의해 많은 산소가 떨어져 나갔음을 유추할 수 있다. 개질에 의해

변화된 산소의 configuration을 O1s 그래프로부터 확인할 수 있다(Figure 3(b), (d)). 또한 옥틸아민에 의해 도입된 질소의 configuration을 N1s 피크로부터 확인할 수 있다(Figure 3(e)). GO, AGO의 원소 함량비를 Figure 3의 표를 통해서 확인할 수 있다. GO의 경우 31.2 at%의 산소가 포함되어 있던 반면, AGO의 경우 5.4 at%의 산소와 9.81 at%의 질소가 존재함을 확인하였다. 산소의 함량이 25.8 at%가 감소했고 4.3 at%의 많은 양의 질소가 도입된 것을 보아 알킬화가 상당히 진행됐고, 보다 낮은 이종 원소의 양에 의해 소수성의 변화가 있을 것으로 판단된다.

Figure 4(a)의 적외선 분광기에 의한 그래프에서도 알킬화에 의한 변화를 명확하게 관찰하였다. GO에서 상대적으로 작게 관찰되었던 C-H에 관련된 피크들이 AGO에서 각각 2923, 2854, 1384, 1228 cm⁻¹의 파수에서 강하게 관찰되는 것을 확인하였다. Figure 4(b)의 TGA 곡선을 통해서 알킬화에 의해 도입된 옥틸기의 상대적인 양을 확인하였다. GO의 열분해 곡선을 살펴보면, 170 °C까지 약 16.5 wt%의 무게 감소가 관찰되는데 이는 산소 기능기의 분해에 의한 감소에 의한 것이고, 170~280 °C 구간의 무게 변화는 GO의 결합이 있는 탄소 구조체가 탄화되면서 발생하는 것으로 추측된다. AGO의 TGA 곡선의 경우 170 °C까지 발생하던 산소 기능기에 의한 무게

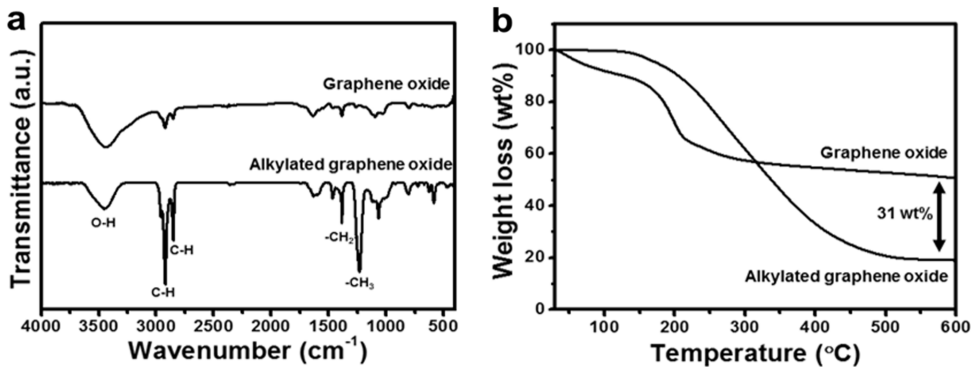


Figure 4. (a) FTIR spectra; (b) TGA curves of GOs and AGOs.

감소가 매우 줄었고, 500 °C까지 지속적인 무게 감소가 발생하였다. 이는 구간 내에 산소 기능기의 감소 및 결합이 있는 탄소의 탄화에 의한 뿐만 아니라 도입된 옥틸기의 무게 감소가 포함된 것을 유추할 수 있고, 따라서 도입된 옥틸기의 함량은 전체의 31 wt%임을 확인하였다.

AGO 분산 안정성 및 소수성 분석. 옥틸기 도입에 의해 변화한 AGO의 소수성과 표면에너지를 접촉각 측정기를 통해 측정했다. Figure 5를 살펴보면 물에 의한 GO의 접촉각 50.1°에 비해 AGO의 접촉각(=101.0°)이 매우 증가하였다. 이를 통해서 친수성을 띠고 있던 GO가 알킬화를 통해서 소수화된 것을 확인할 수 있고, 나노복합필름의 매트릭스인 PVDC의 접촉각(=76.8°)보다도 25°가량 높은 것을 확인할 수 있다. 즉 매트릭스보다 높은 소수성을 지닌 필러를 합성했다.

측정한 접촉각을 통해서 PVDC의 용매인 THF에 대한 GO 및 AGO의 분산성을 유추할 수 있다. 용매내 용질이 분산되어 안정한 colloidal suspension을 형성하기 위해서는 Flory 방정식에 의하면 반응 전체의 깃스 자유에너지의 변화량(ΔG_{mix})이 음의 값을 지녀야 한다. 온도가 일정한 상태에서 반응 전체의 ΔG_{mix} 는 식 (1)에 의거해 혼합 엔탈피의 변화량(ΔH_{mix})과 혼합 엔트로피의 변화량(ΔS_{mix})에 의존한다.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

일반적으로 Flory 방정식으로 계산했을 때 엔트로피의 변화량은 매우 작다고 할 수 있다. 따라서 식 (1)에 의거해 안정된 분산액을 만들기 위한 조건은 $\Delta H_{mix} < T\Delta S_{mix}$ 을 만족해야 하며 ΔH_{mix} 의 값이 매우 작거나 0에 가까운 값을 가져야 한다.

용액의 혼합 엔탈피 값의 변화량은 사용하는 용매와 용질의 용해도 상수(δ)의 값에 의존하고 식 (2)로 표현된다.

$$\Delta H_{mix}/V_{mix} = 2/T_G (\delta_G - \delta_{sol})^2 \phi \quad (2)$$

δ 는 물질의 표면에너지의 제곱근($\sqrt{E_{sur}}$)으로 표현된다. 따



Figure 5. Contact angle of water on (a) PVDC; (b) GO; (c) AGO film.

라서 식 (2)에 의거 용매의 표면에너지와 용질의 표면에너지의 차이가 작을수록 높은 분산 안정성을 갖는다. 앞에서 측정한 접촉각을 통해 각각의 표면에너지를 계산했고, 각각 GO는 $54.3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (=50.1°), AGO는 $26.7 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 의 표면에너지를 가졌다. 따라서 THF의 표면에너지가 $26.4 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 이기 때문에 AGO의 분산성이 GO보다 월등히 좋을 것으로 예측되었다.

Figure 6(a), (b)에서 볼 수 있듯, Turbiscan을 이용해 3일간 GO, AGO/THF 용액으로 투과되는 빛의 변화량(ΔT)을 측정했다. 용액의 분산 안정성이 높을수록 용액을 투과하는 빛의 변화량이 작기 때문에 Turbiscan을 통해서 분산 안정성을 정량적으로 판단할 수 있다. 측정 결과, GO($\Delta T=67.4\%$)와 AGO($\Delta T=0.16$)의 ΔT 차이가 67.2% 이상 매우 큰 것을 관찰했다 (Figure 6(a)). AGO의 ΔT 의 변화 경향 및 변화량을 Figure 6(b)를 통해서 확인하였다. Figure 6(c)는 GO, AGO/THF 용액을 3일간 관찰한 후 촬영한 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 GO와 AGO의 분산 안정성이 크게 차이가 났다. Turbiscan의 ΔT 값과 Figure 6(c)의 사진 결과는 앞 문단에서 표면에너지의 변화와 THF에서의 분산 안정성에 관계 및 예측을 언급했던 것과 일치하였다. 따라서 용질 및 용매의 표면에너지와 분산 안정성에 관계를 실험적으로 증명했고, THF는 PVDC에 양용매이므로 알킬화를 통해 PVDC와 AGO간 상용성을 확보했다.^{33,34}

AGO/PVDC 나노복합필름 특성분석. Figure 7(a)의 막대 그래프는 다양한 AGO 함량(0.01~0.2 wt%)에 따른 AGO/PVDC 나노복합필름의 WVTR을 측정 후 AGO 함량의 함수로 표현한 것이다. Neat PVDC의 WVTR 값이 필름 두께 $2 \mu\text{m}$ 기준 $1.8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}$ 로 기존의 측정 범위에서 합리적인 값

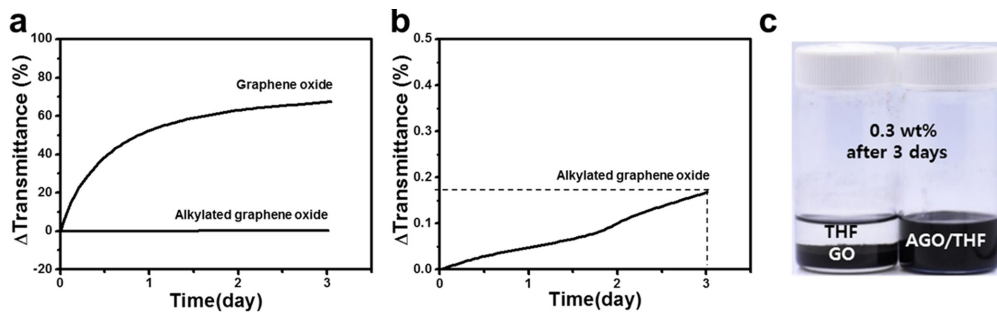


Figure 6. (a) Time vs. transmittance variation plot of GOs and AGOs dispersions in THF obtained from Turbiscan; (b) magnification curve of the AGOs in (a); (c) photographs of dispersion behaviors of GOs and AGOs in a THF solution.

을 얻었다.⁹ AGO 함량에 따라 나노복합필름의 WVTR이 1.8 g/m²·day부터 0.2 wt% 기준 0.2 g/m²·day까지 선형적으로 감소하였다. Figure 7(b)에서 보듯이 WVTR 곡선을 neat PVDC 대비 AGO의 투과도 비율의 함수로 나타냈다. AGO의 함량에 따라 WVTR의 감소율을 확인하였고 neat 대비 최대 89%의 WVTR 감소율을 보였다. 이러한 감소율을 해석하기 위해 수분에 대한 고분자의 용해도를 제외하고 판상의 필러의 종횡비와 함량에 의거한 산소 투과도에 대한 모델인 Cussler model을 참고했다.³⁵

$$\text{Cussler model: } P_0/P = 1 + \mu(\alpha^2 \cdot \phi^2 / 1 - \phi) \quad (3)$$

(P_0/P : neat나노복합필름의 투과도(permeability) 비= WVTR 비율, μ : geometric factor ≈ 1 , ϕ : AGO의 부피비, α : AGO의 종횡비 ≈ 500)

Figure 7(b)에서 볼 수 있듯이 종횡비=500 기준으로 Cussler 모델과 나노복합필름의 상대적인 기체 투과도를 비교하였다. Cussler 모델은 산소를 기준으로 종횡비 500의 AGO를 첨가했을 때 함량에 따른 부피비와 상대 투과도의 함수로 나타낸 것으로서, 이를 다시 무게 비로 환산하여 Figure 7(b)에 도식했다. Cussler 모델과 나노복합필름의 그래프를 비교하면, AGO 0.05 wt%까지는 Cussler 모델과 오차가 크고 그 이후부터는 줄어들었다. 이는 산소는 투과 시 매트릭스의 정렬 구조에 영향을 끼치지 않지만, 수분의 경우 매트릭스의 극성 정도에 따라 매트릭스 내 존재하는 수분의 양이 많고, 매트릭스를 팽윤시켜 정렬 구조를 망가뜨리면서 투과하기 때문에 모델과 측정 값의 오차가 나타나게 된다. 하지만, 0.05 wt% 이후부터 오차가 크게 감소하였는데, 이는 PVDC보다 소수성이 큰 AGO의 함량이 증가하면서 PVDC 필름 전체의 소수성이 크게 증가하여 수분 투과 시 PVDC의 정렬구조가 망가지지 않고 필름 내 존재하는 수분의 전체 양이 감소하기 때문이다. 뿐만 아니라, 전체적으로 소수화된 나노복합필름 표면으로 수분의 물리적 흡착이 어려워지기 때문에 위의 효과가 나타난 것으로 예상된다.

앞서 만든 AGO/PVDC 나노복합필름의 투명도를 UV-vis 분광분석으로 측정하여 Figure 7(c)에 나타내었다. 550 nm 기준 AGO의 함량이 증가함에 따라 95.4~81.9%의 높은 투명도를 보였고, 0.2 wt%의 나노복합필름의 사진을 Figure 7(c) 내부에 도식하였다.

AGO/PVDC 나노복합필름 내 수분투과 메커니즘. 앞에서 보였던 AGO의 소수성 및 분산성 그리고 AGO/PVDC의 수분 투과도 자료를 기반으로 고분자/그래핀 나노복합필름의 수분 투과 메커니즘을 Figure 8에 정리하였다. 물 분자가 필름을 통과하기에 앞서 과정 1과 같이 물리적으로 필름에 흡착된 후, 고분자 내부의 빈 공간에 흡수되고(과정 2) 빈 공간을 따라서 투과되게 된다(과정 3). 따라서 서론에서 언급했듯이 규칙적인 구조와 높은 분자간력을 가지고 수분에 대한 용해도가 비교적 낮은 고분자인 PVDC가 수분 차단성 고분자로 가장 적합하다. 고분자 및 고분자/그래핀 복합필름에서 필름의 기체 투과도는 과정 1,2에 영향을 끼치는 용해도(S)와 과정3에 영향을 끼치는 확산도(D)의 곱인 투과도(P)로 나타내어지고 필름의 두께인자를 고려하여 WVTR로 나타낸다.

$$P = S \times D \quad (4)$$

(P : permeability, [g·mm·m⁻²·day·atm], S : solubility, [mol·m⁻³·Pa⁻¹], D : diffusivity, [m²·s⁻¹])

AGO/PVDC 나노복합필름 내 소수성의 AGO가 PVDC 필름의 소수성을 증가시켜 수분의 물리적 흡착 및 필름 내 수분의 농도(S)를 감소시켰다. 또한 PVDC 내에 분산성과 상용성이 확보된 AGO에 의해 PVDC 내 자유부피가 감소하고 AGO 평면을 따라 물 분자가 확산하므로 전체적인 확산경로(D)를 증가시키는 효과를 얻어 필름 전체의 수분 투과도(P)가 개선되었고, 그 거동이 산소 투과도 거동에 근접했다. 결과적으로 필러가 고분자와 좋은 상용성을 가지고 더 높은 소수성을 가질 때 물 분자에 의한 고분자 구조의 망가짐이 최소화되어 원하는 수분 차단성을 갖는 나노복합필름을 제조할 수 있다.

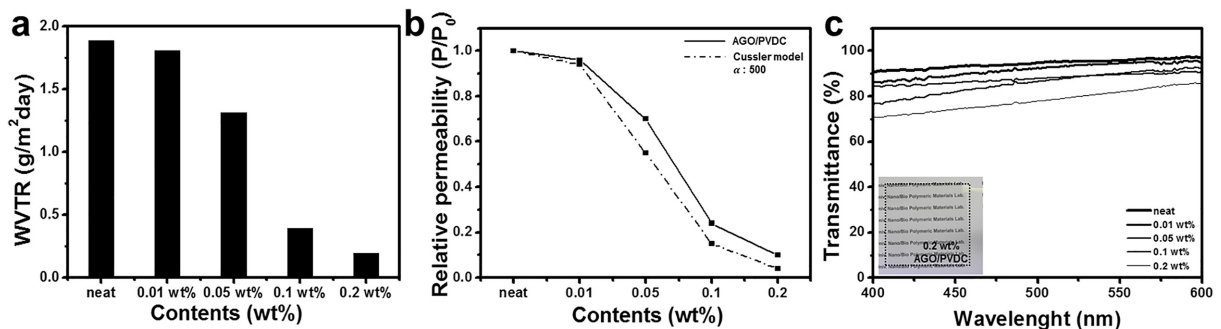


Figure 7. (a) WVTR data of AGO/PVDC nanocomposite films according to content of AGOs; (b) H₂O relative permeability for PVC/AGO films with O₂ relative permeability of the Cussler model; (c) optical transmittance of AGO/PVDC nanocomposites.

참고 문헌

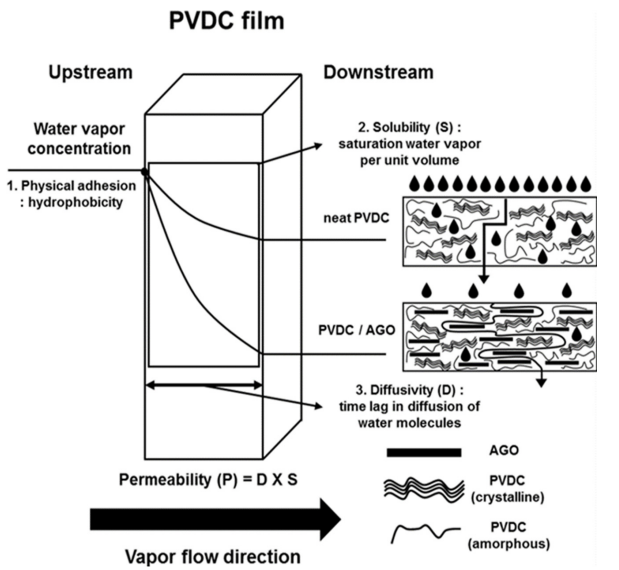


Figure 8. Scheme of the mechanism of the permeation of the H₂O molecules through the AGO/PVDC nanocomposite films.

결론

본 연구에서는 GO를 이용해 PVDC의 수분 차단성 향상을 위한 연구를 진행하였다. PVDC의 양용매인 THF 내 GO의 분산성 및 소수성을 확보하기 위해 옥틸아민을 이용해 알킬화를 진행하였고, 그 결과 GO에 31 wt%의 옥틸기가 도입된 AGO를 합성하였고 모폴로지, 결정구조 및 화학적 구조를 FE-SEM, FE-TEM, XRD, Raman, FTIR, XPS를 통해서 분석했다. THF/AGO 0.01 wt% 혼합용액을 만들어 Turbsican을 이용해 3일간 빛의 투과도 변화량(0.16%)을 측정함으로써 THF 내 분산 안정성 및 PVDC와 상용성을 확인했다. 또한 GO, AGO, PVDC의 물에 대한 접촉각을 측정하여 각각의 표면에너지로 분산성을 판단하고 소수성을 확인했다. 다양한 AGO 함량(0.01~0.2 wt%)을 포함한 PVDC 나노복합필름을 제조하고 그것의 WVTR을 측정함으로써 AGO를 첨가하기 전보다 약 89% 낮은 WVTR을 얻었고, 이를 산소 투과도 모델인 Cussler 모델과 비교하여 AGO의 효과를 설명했다. 즉, PVDC 내 상용성 및 분산성 그리고 PVDC보다 높은 소수성을 지닌 AGO를 사용하여 PVDC의 팽윤을 최소화시켜 OTR 감소 거동에 가까운 WVTR 감소를 얻었고, 이에 대한 과정을 그림을 통해 제시했다.

감사의 글: 본 논문은 산업통상자원부 산업핵심기술개발사업(과제번호: 10067368 및 10044366)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 인하대학교 WCSL(World Class Smart Lab) 연구지원 사업에 의하여 수행되었습니다.

1. T. Keller, *Prog. Struct. Engin. Mater.*, **3**, 132 (2001).
2. C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, and M. Popall, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3559 (2005).
3. V. Siracusa, *Int. J. Polym. Sci.*, **2012**, 1 (2012).
4. H. G. Hammon, K. Ernst, and J. C. Newton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1989 (1977).
5. L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
6. W. J. Koros, *ACS Symp. Ser.*, **423**, 1 (1990).
7. J. Sonnenburg, J. Gao, and J. H. Weiner, *Macromolecules*, **23**, 4653 (1990).
8. W. M. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 65 (1980).
9. L. W. Mckeen, *Permeability properties of plastics and elastomers*, Elsevier, Waltham, 2012.
10. H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, *Chem. Mat.*, **22**, 3441 (2010).
11. Y.-H. Yang, L. Bolling, M. A. Priolo, and J. C. Grunlan, *Adv. Mater.*, **25**, 503 (2013).
12. J.-T. Chen, Y.-J. Fu, Q.-F. An, S.-C. Lo, Y.-Z. Zhong, C.-C. Hu, K.-R. Lee, and J.-Y. Lai, *Carbon*, **75**, 443 (2014).
13. H. M. Kim, J. K. Lee, and H. S. Lee, *Thin Solid Films*, **519**, 7766 (2011).
14. J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. V. D. Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, *Nano Lett.*, **8**, 2458 (2008).
15. H. W. Kim, H. W. Yoon, S. -M. Yoon, B. M. Yoo, B. K. Ahn, Y. H. Cho, H. J. Shin, H. Yang, U. Paik, S. Kwon, J. -Y. Choi, and H. B. Park, *Science*, **342**, 91 (2013).
16. R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, and A. K. Geim, *Science*, **335**, 442 (2012).
17. W. D. Lee and S. S. Michael, *Langmuir*, **28**, 16671 (2012).
18. Y. Su, V. G. Kravets, S. L. Wong, J. Waters, A. K. Geim, and R. R. Nair, *Nat. Commun.*, **5**, 4843 (2014).
19. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Polymer*, **52**, 5 (2011).
20. Y. Cui, S. I. Kundalwal, and S. Kumar, *Carbon*, **98**, 313 (2016).
21. H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **43**, 6515 (2010).
22. O. C. Compton, S. Kim, C. Pierre, J. M. Torkelson, and S. T. Nguyen, *Adv. Mater.*, **22**, 4759 (2010).
23. H.-D. Huang, P.-G. Ren, J.-Z. Xu, L. Xu, G.-J. Zhong, B. S. Hsiao, and Z.-M. Li, *J. Membr. Sci.*, **464**, 110 (2014).
24. O.-K. Park, S.-G. Kim, N.-H. You, B.-C. Ku, D. Hui, and J. H. Lee, *Composites Part B*, **56**, 365 (2014).
25. B. Hwang, S. Lim, M. Park, and S. M. Han, *RSC Adv.*, **7**, 8186 (2017).
26. S. W. Lasoski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 118 (1960).
27. R. C. Reinhardt, *J. Ind. Eng. Chem.*, **35**, 422 (1943).
28. J. Bicerano, *Macromolecules*, **22**, 1413 (1989).
29. J. M. Mohr and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1711 (1991).
30. Y. S. Yun, Y. H. Bae, D. H. Kim, J. Y. Lee, I.-J. Chin, and H.-J.

- Jin, *Carbon*, **49**, 3553 (2011).
31. Y. Li, M.-C. Choi, K.-M. Jeong, J. H. Jeong, H.-G. Lee, G.-H. Kim, and C.-S. Ha, *Macromol. Res.*, **25**, 496 (2017).
32. M.-C. Hsiao, S.-H. Liao, M.-Y. Yen, P.-I. Liu, N.-W. Pu, C.-A. Wang, and C.-C. M. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3092 (2010).
33. X. Yang, Y. Zhang, Y. Xu, S. Gao, and S. Guo, *Macromol. Res.*, **25**, 270 (2017).
34. M. Y. Song, S. Y. Cho, N. R. Kim, S.-H. Jung, J.-K. Lee, Y. S. Yun, and H.-J. Jin, *Carbon*, **108**, 274 (2016).
35. E. L. Cussler, S. E. Hughes, W. J. Ward, and R. Aris, *J. Membr. Sci.*, **38**, 161 (1988).