



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0126314

(43) 공개일자 2015년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 29/04 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)

H05K 1/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 29/04 (2013.01)

C01B 31/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0145617(분할)

(22) 출원일자 2015년10월19일

심사청구일자 없음

(62) 원출원 특허 10-2014-0181801

원출원일자 2014년12월16일

심사청구일자 2014년12월16일

(71) 출원인

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

서종철

강원도 원주시 만대로 89 무실이편한세상아파트
208동 704호

김도완

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1 패키징학과

권혁

경기도 용인시 수지구 범조로 251, 103동 504호
(상현동, 광고마을 광고웅진스타클래스 1단지)

(74) 대리인

김보민

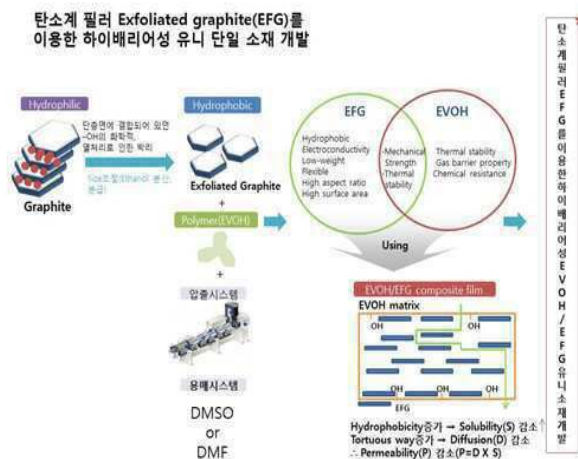
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 고분자 및 박리된 그래파이트를 포함하는 하이 배리어성 조성물

(57) 요약

본 발명은 고분자 및 박리된 그래파이트(Exfoliated Graphite)를 포함하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 조성물, 이를 도포한 필름 및 그러한 필름의 패키징 분야에서의 응용에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 고분자 및 박리된 그래파이트를 포함하는 조성물 및 이를 도포한 필름은 우수한 수분 및 가스 차단 특성을 나타내기 때문에 수분 및 가스의 유입을 차단해야 할 필요성이 높은 식품, 의약품, 의료기계 및 전기·전자제품의 패키징 등에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

C08K 3/04 (2013.01)

H05K 1/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌 비닐 알코올(Ethylene Vinyl Alcohol) 고분자, 층구조의 박리된 그래파이트(Exfoliated Graphite) 및 계면활성제를 포함하고, 에틸렌 비닐 알코올 고분자 : 박리된 그래파이트의 중량비는 1 : 0.001 내지 0.02이고, 상기 계면활성제는 비이온계 계면활성제, 음이온 계면활성제, 및 올레핀계와 무수말레산계의 그래프트 중합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 조성물.

청구항 2

제 1 항의 조성물을 도포한 필름.

청구항 3

제 2 항의 필름은 식품 패키징, 의약품 패키징, 의료기계 패키징 및 전기전자제품의 패키징으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 패키징용인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 4

a) 그래파이트를 열처리하여 팽창 그래파이트를 제조하는 단계;

b) 상기 팽창 그래파이트를 에탄올, 증류수, 디메틸퓨란 및 디메틸설폭사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 용매에 넣어 파쇄하고, 용매를 원심분리하여 분리한 후 건조시킴으로써 층구조의 박리된 그래파이트를 제조하는 단계; 및

c) 에틸렌 비닐 알코올(Ethylene Vinyl Alcohol) 고분자 및 상기 박리된 그래파이트를 디메틸퓨란 및 디메틸설폭사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 용매에 넣고 교반하고, 이를 유리판 위에 코팅한 후 건조시키거나 또는 에틸렌 비닐 알코올 고분자 및 상기 박리된 그래파이트를 함께 건조시킨 후 압출시키되,

상기 과정 중 계면활성제로서 비이온계 계면활성제, 음이온 계면활성제 및 올레핀계와 무수말레산계의 그래프트 중합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상을 추가로 첨가함으로써 에틸렌 비닐 알코올 고분자, 층구조의 박리된 그래파이트 및 계면활성제가 함유된 필름을 형성하는 단계를 포함하고,

에틸렌 비닐 알코올 고분자 : 박리된 그래파이트의 중량비가 1 : 0.001 내지 0.02인,

수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 단계 a)에서 열처리는 전자 로(furnace)에서 500 내지 1100 ℃의 온도로 10초 내지 60분 동안 열처리하거나, 전자레인지(Microwave)에서 10초 내지 15분 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 단계 a)에서 열처리는 전자 로(furnace)에서 500 내지 1100 ℃의 온도로 30초 내지 60분 동안 열처리하거나, 전자레인지(Microwave)에서 1분 30초 내지 15분 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 단계 b)의 파쇄는 초음파 파쇄기로 30분 내지 24시간 동안 처리하는 것을 특징으로 하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 단계 b)의 파쇄는 초음파 파쇄기로 8 내지 16시간 동안 처리하는 것을 특징으로 하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 단계 b)의 원심분리는 1000 내지 5000 RPM으로 10 내지 30분 동안 처리하는 것을 특징으로 하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법.

청구항 10

제 4 항에 있어서,

상기 단계 b)의 원심분리는 2000 내지 4000 RPM으로 10 내지 30분 동안 처리하는 것을 특징으로 하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법.

청구항 11

제 4 항에 있어서,

상기 단계 b)의 건조는 130 내지 160℃까지 올린 후 온도를 80 내지 120℃까지 낮추면서 10 내지 14시간 동안 건조시키는 것임을 특징으로 하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 및 박리된 그래파이트를 포함하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 조성물, 이를 도포한 필름 및 그러한 필름의 패키징 분야에서의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 임의의 어떤 물질 또는 에너지가 자신이 포함된 계에서 다른 계로 전달되는 것을 막는 것을 배리어(Barrier)라 하며, 이러한 성질을 갖는 물질을 배리어(Barrier)물질이라고 한다. 수분, 습도, 산소, 탄산가스, 질소, 자외선, 빛, 미생물, 열 등이 대상 제품의 품질에 영향을 줄 수 있는 요소들이라 할 수 있는데, 의약품, 의료기계, 전자제품, 식품 패키징 분야 등에서는 다양한 사용 환경 하에서도 수분과 산소 등에 대해 하이 배리어(high barrier)성을 갖는 고분자 소재가 요구되고 있다.

[0003] 최근 많은 연구와 상업화가 진행되고 있는 태양전지 모듈에 있어서 방수, 절연 및 자외선을 차단시키는 역할을 하는 백 시트(Back Sheet)의 경우, 수분 투과에 의하여 태양전지의 부식을 일으켜 모듈의 출력에 영향을 미칠 우려가 있기 때문에 높은 온도 및 습도 환경에서도 잘 견딜 수 있고, 우수한 내구성과 내후성을 가지는 하이 배리어성의 소재의 필요성이 증가하고 있는 추세이다.

[0004] 차세대 기술로서 각광받고 있는, 플렉서블 디스플레이 분야에 있어서는, 시계처럼 손목에 차는 휴대전화, 두루마리 형태의 전자책, 옷처럼 입고 다니는 PC 등 다양한 형태로 접거나 구부릴 수 있는 기술의 구현을 위해 기존의 유리 기관 대신 투명하고 유연한 플라스틱 기관을 사용해야 한다. 하지만 플렉서블 디스플레이에 사용하는 대부분의 핵심소자는 수분 침투로 인한 급격한 수명 감소로 인하여 실용화에 제약이 많아 하이 배리어성 필름의 개발이 매우 중요하다.

[0005] 패키징(포장) 산업 분야의 경우, 육류, 치즈 등의 신선제품과 김 가루 및 과자류와 같은 건조식품에 있어 수분 및 가스(특히, 산소)의 패키징 내 제품으로의 이동이 유통 기한(shelf life)에 큰 영향을 미치기 때문에, 하이 배리어성 필름 개발의 필요성이 증가하고 있는 추세이다. 의약품 및 의료기계 패키징에 있어서는, 유통 과정상

수분 및 기체 등과 같은 외부의 환경으로부터의 오염이 환자에게 악영향을 끼치므로 하이 배리어성 포장에 대한 중요성이 크게 증가하고 있다.

- [0006] 하이 배리어성 소재에 대한 소비자 및 제조업자들의 요구도 증가하고 있다. 소비자와 제조업자들은 하이 배리어성을 가지는 동시에 다음과 같은 특성을 가지기를 원한다.
- [0007] 첫 번째로는 투명성 및 빛(특히, 자외선) 차단성이다. 소비자는 제품의 구입시, 패키징 내의 제품을 직접 보고 확인한 뒤 구입하기를 원하는 동시에 빛에 의해 제품에 손상받지 않기를 원한다.
- [0008] 두 번째로는 안정성이다. 소비자들은 사용하는 제품을 오랜 기간 저장하고 간편하고 오래 사용하기를 원하기 때문에, 열안정성, 완충성 및 접착성을 가지는 제품 선호한다. 이러한 소비자와 제조업자들의 요구를 충족한 하이 배리어성 소재에 대한 최근 많은 연구와 상업화가 진행되고 있다.
- [0009] 환경과 경제성을 고려한 차단성 소재의 중요성 및 개발 필요성 또한 대두되고 있다. 지구 환경문제가 범세계적 관심사로 등장하면서 선진국을 중심으로 환경 규제의 강화가 지속되고 있다. 그래서 제품의 본래 기능을 유지하면서도 제품의 사용 후 재활용이 용이하고 유해물질 사용을 저감하기 위한 제품 설계와 생산, 수거, 재활용 등을 고려한 기존 제품(부품, 소재)의 재질 단일화를 의미하는 유니 소재(Uni Material)의 개념이 등장하고 있다.
- [0010] 각국 정부 및 업계에서도 소재, 부품, 제품, 재활용, 공정 등 산업의 가치사슬에서 기존의 기능 이상을 제공하면서도 환경 부하를 최소화하는 것을 친환경 설계 전략과 원칙의 중요한 요소로 두고 있다. 특히, 패키징 업계에서는 제품의 보관 수명뿐만 아니라 친환경성(Eco-friendly packaging), 용이한 사용성(Universal packaging), 경제적(Economical packaging)의 확보가 가능한 패키징 재료에 대한 관심이 고조되고 있는 실정이다.
- [0011] 현재 많이 사용되고 있는 하이 배리어성 소재로는 (1) PVDC 코팅 필름, (2) 알루미늄 증착 필름, (3) 기체 및 수분 등을 투과시키지 않는 에틸렌비닐알코올(Ethylene Vinyl Alcohol, EVOH) 고분자를 복합화한 필름(다층 필름) 등을 예로 들 수 있다. 하지만, 알루미늄 증착 필름이나 에틸렌비닐알코올(EVOH) 고분자 다층 필름의 경우, 가격이 비싸고, 고온 및 고습 하에서의 수분 및 가스에 대한 차단성이 급격히 떨어져 단독으로는 사용하지 못한다는 단점이 있다. 따라서, 다양한 환경 하에서 가스 및 수분 배리어성을 동시에 만족하고, 친환경적이면서도 경제적인 소재 기술 확보가 필요하다.
- [0012] 다양한 하이 배리어성 소재 중 에틸렌비닐알코올(EVOH) 고분자는 우수한 가스 차단성, 향 차단성, 투명도 및 광택도, 내약품성 및 인화적성을 보유하고 있어 많은 연구들이 진행되고 있는 매력적인 소재이다. 또한 표면 처리 없이도 표면 장력이 높아 접착성이 우수한 성질을 지니고 있다.
- [0013] 에틸렌비닐알코올 고분자는 각 성분의 함량 비율에 따라 여러 가지 특성을 나타낸다. 에틸렌의 함량이 증가하면 용융온도, 연화점이 낮아져 필름 생산시 가공성이 향상되며 또한 습도에 강해진다. 반면 비닐알코올의 함량이 많아지면 가스(산소) 차단성이 크게 향상된다.
- [0014] 따라서, 상기 기술한 바와 같은 에틸렌비닐알코올 고분자의 다층 필름 구조에 따른 재활용 및 복잡한 공정 문제를 극복하기 위해서는 새로운 개념의 하이 배리어성 유니 소재의 연구 및 개발이 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0015] (비특허문헌 0001) Polymer Composites Vol. 32, Issue 5, pages 714-726, "Morphology, resistivity, and thermal behavior of EVOH/carbon black and EVOH/graphite composites prepared by simple saponification method" Eun-Ju Lee et al, 2011.
- (비특허문헌 0002) 18th International Conference on Composite Materials, "Barrier Films based on EVOH and Graphene Oxide" Hey Min Kim et al., 2011.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 천연계에 풍부한 그래파이트를 열적, 화학적으로 처리하여 박리된 그래파이트를 제조하고 이를 필터로 활용함으로써 고분자 표면을 소수성으로 개질시켜 수분 및 가스가 고분자 매트릭스 내로 유입되는 것을 차단할 뿐만 아니라, 매트릭스 내에서 수분 및 가스의 이동경로를 복잡하게 함으로써 배리어성을 높여, 식품 패키징의 유통기한 연장, 의약품, 의료기계 및 전기·전자제품 패키징 등에 적용 가능한 소재를 개발하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고분자 및 박리된 그래파이트(Exfoliated Graphite)를 포함하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 조성물을 제공한다.

[0018] 바람직하게는 상기 고분자는 에틸렌비닐알코올(Ethylene Vinyl Alcohol) 고분자이다.

[0019] 또한, 고분자와 박리된 그래파이트의 중량비는 1:0.001 내지 1:0.02인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명에 따른 조성물은 계면활성제로서 비이온계 계면활성제(Triton X-100), 음이온 계면활성제(SDS(도데실황산나트륨)), 올레핀계와 무수말레산계(FUSABOND, POLYBOND)의 그래프트 중합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 측면으로서, 본 발명은 상기 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 조성물을 도포한 필름을 제공한다.

[0022] 본 발명의 또 다른 측면으로서, 본 발명은 a) 그래파이트를 열처리하여 팽창 그래파이트를 제조하는 단계; b) 상기 팽창 그래파이트를 에탄올, 증류수, 디메틸퓨란 및 디메틸설폭사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 용매에 넣어 파쇄하고, 용매를 원심분리하여 분리한 후 건조시킴으로써 박리된 그래파이트를 제조하는 단계; 및 c) 고분자 및 상기 박리된 그래파이트를 디메틸퓨란 또는 디메틸설폭사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 용매에 넣고 교반하고, 이를 유리판 위에 코팅한 후 건조시키거나 또는 고분자 및 상기 박리된 그래파이트를 함께 건조시킨 후 압출시킴으로써 고분자 및 박리된 그래파이트가 함유된 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0023] 상기의 필름 제조 방법에 있어 고분자는 에틸렌비닐알코올(Ethylene Vinyl Alcohol) 고분자인 것이 바람직하며, 고분자와 박리된 그래파이트의 중량비는 1:0.001 내지 1:0.02인 것이 또한 바람직하다.

[0024] 상기의 필름 제조 방법에 있어, 단계 a)에서의 열처리는 전자 로(furnace)에서 500 내지 1100 °C의 온도로 10초 내지 60분 동안 수행되거나, 전자레인지(Microwave)에서 10초 내지 15분 동안 수행된다.

[0025] 상기의 필름 제조 방법에 있어, 단계 a)에서의 열처리는 전자 로(furnace)에서 500 내지 1100 °C의 온도로 30초 내지 60분 동안 수행되거나, 전자레인지(Microwave)에서 1분 30초 내지 15분 동안 수행된다.

[0026] 상기의 필름 제조 방법에 있어, 단계 b)의 파쇄는 초음파 파쇄기로 30분 내지 24시간 동안 처리하는 것이 바람직하며, 보다 구체적으로 8시간 내지 16시간 처리할 수 있고, 원심분리는 1000 내지 5000 RPM으로 10 내지 30분 동안 처리하는 것이 바람직하고, 보다 구체적으로 2000 내지 4000 RPM으로 10 내지 30분 동안 처리할 수 있다. 또한, 단계 b)의 건조는 130 내지 160°C까지 올린 후 온도를 80 내지 120°C까지 낮추면서 10 내지 14시간 동안 건조시키는 것이 적절하다.

[0027] 상기의 필름 제조 방법에 있어, 단계 c)에는 계면활성제로서 비이온계 계면활성제(Triton X-100), 음이온 계면활성제(SDS(도데실황산나트륨)), 올레핀계와 무수말레산계(FUSABOND, POLYBOND)의 그래프트 중합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상을 추가로 첨가할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 고분자 및 박리된 그래파이트(Exfoliated Graphite)를 포함하는 조성물 및 이를 도포한 필름은 우수한 수분 및 가스 차단 특성을 나타낸다. 따라서, 수분 및 가스의 유입을 차단해야 할 필요성이 높은 식품, 의약품, 의료기계 및 전기·전자제품의 패키징 등에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 고분자와 박리된 그래파이트를 포함하는 조성물 및 이를 도포한 필름이 수분 및 가스 차단 특성을 갖게 되는 개략적인 메커니즘에 관한 설명이다.

도 2는 박리된 그래파이트의 함량에 따라 달라지는 에틸렌비닐알코올 고분자 필름의 수분 투과 특성을 나타낸 그래프이다.

도 3은 순수한 에틸렌비닐알코올 고분자 필름 대비 박리된 그래파이트를 포함하는 에틸렌비닐알코올 고분자 필름의 표면 접촉각의 변화를, 박리된 그래파이트의 함량 및 시간변화에 따라 나타낸 그래프이다.

도 4는 순수한 에틸렌비닐알코올 고분자 필름 대비 박리된 그래파이트를 포함하는 에틸렌비닐알코올 고분자 필름의 기체 차단 특성을, 박리된 그래파이트의 함량 및 상대습도 변화에 따라 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 일반적으로 고분자의 내열성 향상, 기계적 강도 보강, 투과도 저하 등 물성 개선을 위해 필러(filler)는 필러와 고분자간의 물리적 화학적 상호작용과 더불어 1) 필러의 가로/세로비(Aspect ratio), 2) 필러의 분산도(Dispersion), 3) 필러의 배향(alignment) 및 배열(orientation)과 주요한 요소로 작용하여 고분자 필름의 물성에 영향을 준다.
- [0031] 다양한 기능성 필러들 중 화학적으로 매우 안정한 물질인 탄소로 구성된 흑연, 즉 그래파이트를 바탕으로 한 물성 개선 연구가 최근 많은 관심을 받고 있다. 그래파이트는 그 결정구조가 6각형(Hexagonal) 구조로 탄소 여섯개로 이루어진 고리가 연결되어 층을 이룬 모양이며 층면간 거리(c값)는 0.335nm로써 층간 서로 분리되어 있다.
- [0032] 이와 같은 그래파이트의 층간 구조를 화학적 박리(chemical exfoliation)를 통해 분리시켜 얻은 박리된 그래파이트(Exfoliated graphite, EFG)의 경우, 열적, 기계적, 전기적 성질이 우수할 뿐만 아니라 층간 단층면에 결합되어 있던 하이드록실 기(hydroxyl group, OH)가 끊어지게 되어 소수성 성질을 지니게 된다. 이로 인해 고분자와 상호작용할 수 있는 표면적이 넓어지면서 수분 및 가스 차단성과 같은 물성의 향상을 기대해 볼 수 있다.
- [0033] 이에 착안하여, 본 발명자들은 에틸렌비닐알코올 고분자 표면을 소수성 활성기(Hydrophobic functional group)를 갖는 박리된 그래파이트 필러로 개질시켜 접촉각을 높임으로써 수분 및 가스가 고분자 매트릭스 내로 유입되는 것을 지연시키고 차단성을 향상시켰을 뿐만 아니라, 수분 또는 가스가 유입된다 하더라도 박리된 그래파이트의 층 구조로 인해 매트릭스 내 수분 및 가스의 이동경로가 복잡하게 되면서 배리어성이 높아짐을 밝혀내었고, 식품 패키징의 유통기한 연장, 의약품, 의료기계 및 전기·전자제품 패키징 등에 적용 가능성을 확인하였다.
- [0034] 본 발명은 고분자 및 박리된 그래파이트(Exfoliated Graphite)를 포함하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 조성물을 제공한다.
- [0035] 본 발명에 따른 일 양태에서, 고분자는 에틸렌 비닐알코올(Ethylene Vinyl Alcohol) 고분자일 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 일 양태에서, 고분자: 박리된 그래파이트의 중량비는 1:0.001 내지 1:0.02일 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 일 양태에서, 상기 조성물에는 계면활성제로서 비이온계 계면활성제, 음이온 계면활성제, 올레핀계와 무수말레산의 그래프트 중합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 계면활성제를 추가로 첨가할 수 있고, 비이온계 계면활성제로는 Triton X-100을, 음이온 계면활성제로는 SDS(도데실황산나트륨)을, 올레핀계와 무수말레산계인 FUSABOND, POLYBOND 등의 그래프트 중합물 등을 사용할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 본 발명은 조성물을 도포한 필름을 제공한다.
- [0039] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 본 발명은 a) 그래파이트를 열처리하여 팽창 그래파이트를 제조하는 단계; b) 상기 팽창 그래파이트를 에탄올, 증류수, 디메틸퓨란 및 디메틸설폭사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 용매에 넣어 파쇄하고, 용매를 원심분리하여 분리한 후 건조시킴으로써 박리된 그래파이트를 제조하는 단계; 및 c) 고분자 및 상기 박리된 그래파이트를 디메틸퓨란 및 디메틸설폭사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 용매에 넣고 교반하고, 이를 유리판 위에 코팅한 후 건조시키거나 또는 고분자 및 상기 박리된 그래파이트를 함께 건조시킨 후 압출시킴으로써 고분자 및 박리된 그래파이트가 함유된 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0040] 본 발명에 따른 일 양태에서, 상기 고분자는 에틸렌비닐알코올(Ethylene Vinyl Alcohol) 고분자일 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 일 양태에서, 상기 고분자:박리된 그래파이트의 중량비는 1:0.001 내지 1:0.02일 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계 a)에서 열처리는 전자 로(furnace)에서 500 내지 1100 °C의 온도로 10초 내지 60분 동안 열처리하거나, 전자레인지(Microwave)에서 10초 내지 15분 동안 열처리하는 것임을 특징으로

하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법을 제공한다.

- [0043] 상기의 필름 제조 방법에 있어, 단계 a)에서의 열처리하는 전자 로(furnace)에서 500 내지 1100 °C의 온도로 30초 내지 60분 동안 수행되거나, 전자레인지(Microwave)에서 1분 30초 내지 15분 동안 수행된다.
- [0044] 본 발명에 따른 일 양태에서, 상기 단계 b)의 파쇄는 초음파 파쇄기로 30분 내지 24시간 동안 처리하는 것이고, 보다 구체적으로 8시간 내지 16시간 처리할 수 있으며, 원심분리는 1000 내지 5000 RPM으로 10 내지 30분 동안 처리하는 것이며, 보다 구체적으로 2000 내지 4000 RPM으로 10 내지 30분 동안 처리할 수 있다. 건조는 130 내지 160°C까지 올린 후 온도를 80 내지 120°C까지 낮추면서 10 내지 14시간 동안 건조시키는 것임을 특징으로 하는, 수분 및 가스 차단 특성을 갖는 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0045] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계 c)에 계면활성제로서 비이온계 계면활성제, 음이온 계면활성제, 올레핀계와 무수말레산의 그래프트 중합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 계면활성제를 추가로 첨가할 수 있고, 비이온계 계면활성제로는 Triton X-100을, 음이온 계면활성제로는 SDS(도데실황산나트륨)을, 올레핀계와 무수말레산계인 FUSABOND, POLYBOND 등의 그래프트 중합물 등을 사용할 수 있다.
- [0046] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 이는 발명의 이해를 돕기 위한 것이고, 본 발명의 권리범위를 이로 한정하려는 것을 의도하지 않는다.
- [0047] 실시예 1. 박리된 그래파이트(Exfoliated graphite) 제조
- [0048] 1. 팽창 가능한 그래파이트(Expandable Graphite)를 석영 도가니에 넣은 후, 전자 로(furnace)에서 500 내지 1100 °C의 온도로 30초 내지 60분 동안 열처리하거나 전자레인지(Microwave)에서 1분 30초 내지 15분 동안 열처리하여 팽창 그래파이트(expanded graphite)를 제조하였다. 팽창 그래파이트는 그래파이트 내 층간 화합물들에 높은 온도에서의 강한 분자 운동과 높은 압력이 발생하여 그로 인해 반데르발스 결합이 끊어짐으로써 생성되게 된다.
- [0049] 2. 생성된 팽창 그래파이트를 에탄올(또는 증류수, DMF, DMSO)과 초음파 파쇄기(초음파 세척기, 호모게나이저)를 이용하여 12시간 동안 처리한 후 원심분리기(필터)를 사용하여 3000 RPM으로 20분 동안 용매와 분리시켰다. 초음파에 의해 박리된 그래파이트를 건조기에 넣고 130 내지 160°C까지 올린 후 온도를 120°C까지 서서히 낮추면서 12시간 동안 건조시켰다.
- [0050] 실시예 2. 에틸렌비닐알코올 고분자/박리된 그래파이트 단일 유니소재 제조
- [0051] 에틸렌비닐알코올 고분자/박리된 그래파이트 복합 필름을 제조하기 위한 공정은 다음과 같다.
- [0052] 1) 용매 시스템
- [0053] ① 용매로 디메틸퓨란(Dimethylfuran, DMF)를 사용한 경우
- [0054] 에틸렌비닐알코올 고분자 및 박리된 그래파이트를 디메틸퓨란(DMF)에 넣은 다음 1시간 동안 초음파 파쇄기(초음파 세척기)로 교반시켰다. 각각의 혼합비별 조성은 표 1에 나타내었다. 혼합된 용액을 코팅하기 위해서 유리판에 혼합 용액을 올리고, 유리판 한쪽 끝에 두께 보정기(bar applicator)를 올린 다음, 바 코터(bar coater)를 사용하여 일정한 두께로 코팅하였다. 필름을 건조하기 위하여 코팅된 유리판을 건조기에 넣은 다음 120°C에서 12시간 건조시켰다. 건조된 에틸렌비닐알코올 고분자 및 박리된 그래파이트 복합 필름을 유리판에서 떼어냈다. 상기 과정 중 분산성 향상을 위하여 계면활성제로서 Triton X-100, SDS(도데실황산나트륨), FUSABOND, POLYBOND 등을 첨가하였다.
- [0055] ② 용매로 디메틸설폭사이드(Dimethyl Sulfoxide, DMSO)를 사용한 경우
- [0056] 에틸렌비닐알코올 고분자 및 박리된 그래파이트를 바이알(vial)에 넣은 다음, DMSO 용매를 첨가하여 초음파 파쇄기(초음파 세척기)를 이용하여 2시간동안 교반하였다. 교반된 혼합물을 바 코터(bar coater)를 사용하여 유리판에 도포한 다음 60°C에서 4시간 동안 건조하였다. (최종 두께 : 25 μ m)
- [0057] DMSO 용매를 제거하기 위해 증류수로 필름 세척 후 45°C에서 2시간 동안 건조한 뒤, 필름을 유리판에서 떼어내어 에틸렌비닐알코올 고분자 및 박리된 그래파이트 복합 필름을 제조하였다. 상기 과정 중 분산성 향상을 위하여 계면활성제로서 Triton X-100, SDS(도데실황산나트륨), FUSABOND, POLYBOND 등을 첨가하였다.
- [0058] 2) 압출 시스템(Extrusion system)
- [0059] ① 에틸렌비닐알코올 고분자 및 박리된 그래파이트 단일 유니 소재의 압출 공정을 수행하기 전, 수분을 제거하

기 위해 에틸렌비닐알코올 고분자와 적정 비율의 박리된 그래파이트 분말을 플라스틱 파우치에 넣은 다음, 105 ℃의 건조기에서 12시간 동안 건조하였으며, 그 함량비는 표 1에 나타내었다. 복합 필름 제조를 위하여 (주)바우테크사의 BA-19 트윈 스크류 압출 시스템(Twin screw extruder system)을 이용하여 3 내지 20%의 에틸렌비닐알코올 고분자 및 박리된 그래파이트 마스터 배치를 제조하였다. 제조한 마스터 배치를 활용하여 에틸렌비닐알코올 고분자 및 박리된 그래파이트 단일 유니 소재를 제조하였다. 이때 트윈 스크류 압출 시스템의 용기(barrel) 압력은 4.9 kgf/cm²이고, 온도는 각각 헤더(Header) 180 ℃, 구역(Zone) 1~6(계량 및 압축 구역) 180 ℃ 및 구역 7(배출 구역) 120 ℃이다. 70±2 μm의 두께로 에틸렌비닐알코올 고분자 및 박리된 그래파이트 복합 필름을 제조하였으며, 필름의 두께는 미투요(Mitutoyo)사의 디지털 마이크로미터(Digimatic Micrometer)로 확인하였다.

② 상기 과정 중 분산성 향상을 위하여 계면활성제로서 Triton X-100, SDS(도데실황산나트륨), FUSABOND, POLYBOND 등을 첨가하였다.

표 1

Sample code	EVOH (g)	DMSO (g)	EFG (g)	Total (g)
Pure EVOH	3.600	16.400	0.000	20.000
EVOH/EFG 0.1%	3.600	16.400	0.004	20.004
EVOH/EFG 0.3%	3.600	16.400	0.011	20.011
EVOH/EFG 0.5%	3.600	16.400	0.018	20.018
EVOH/EFG 1.0%	3.600	16.400	0.036	20.036
EVOH/EFG 2.0%	3.600	16.400	0.072	20.072

실험예 1. 수분 차단 특성 < 현 수준 1/5 감소 >

에틸렌비닐알코올 고분자의 수분 차단 특성을 분석하고자 ASTM F-1249 방법에 의해 WVTR(8001 Water Vapor Permeation Analyzer, Illinois Instruments Co., USA, g/m²/day, 상대습도(RH) 85%)을 이용하여 수분 투과 특성으로써 나타내었으며, 에틸렌비닐알코올 고분자 및 박리된 그래파이트 복합 필름의 표면 특성을 분석하기 위해 ASTM D 570-98(30, 95%, 24시간)방법으로 시간에 따른 접촉각(25mm x 25mm, Phoenix 300-Touch, SEO Co., Korea)의 변화를 관찰하였고, 그 결과를 도 2와 도 3에 각각 나타내었다.

순수한 에틸렌비닐알코올 고분자의 경우 수분 투과도가 7.8g/m²/day인데 비해 박리된 그래파이트의 함량이 증가함에 따라 1.5g/m²/day까지 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 수분 흡수의 경우 순수한 에틸렌비닐알코올 고분자는 9.4%의 수분을 흡수하는데 비해 박리된 그래파이트의 함량이 증가함에 따라 5.6%까지 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

도 3에서 보듯이, 초기 접촉각은 박리된 그래파이트의 함량에 따라 증가하며, 시간의 변화에 따른 접촉각의 변화량은 감소하였다. 이는 소수성의 성질을 가지는 박리된 그래파이트가 표면에 배열되면서 에틸렌비닐알코올 고분자에 수분 접촉 저항성을 제공하고, 이에 따라 수분에 대한 차단성이 높아졌음을 보여주는 것이다.

실험예 2. 기체 차단 특성

고온 및 고습 하에서 에틸렌비닐알코올 고분자의 산소 투과도가 5.0cc/m²/day 이하인지 확인하기 위해 습도조건(0%, 40%, 60%, 80%)을 달리하여 ASTM D-3985 방법으로 산소투과율(7001 Oxygen Permeation Analyzer, Illinois Instruments Co., USA, cc/m²/day)을 측정하였고, 그 결과 상대습도(RH) 80%에서 EVOH-EFG 2.0%의 경우, 산소 투과도가 2.42cc/m²/day인 것을 확인할 수 있었다. 이는 도 4에 나타내었다.

박리된 그래파이트 함량에 따라 산소 투과도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 에틸렌비닐알코올 고분자 매트릭스에 분산된 박리된 그래파이트가 소수성을 증가시키면서, 필름 내부로 유입하는 기체의 이동경로의 복잡성이 증가되었기 때문으로 보인다.

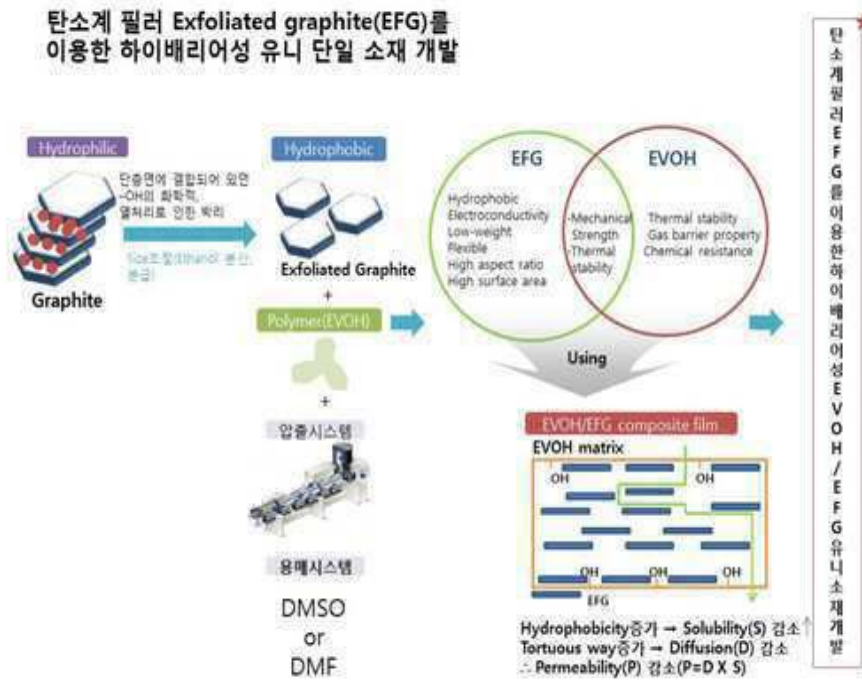
고습 하에서, 박리된 그래파이트의 함량이 증가함에 따라 산소 투과도의 변화량 또한 감소하는 것을 알 수 있었다.

또한, 박리된 그래파이트의 함량이 증가함에 따라 필름이 수분에 의해 받는 영향이 줄어들어 따라, 이로 인해

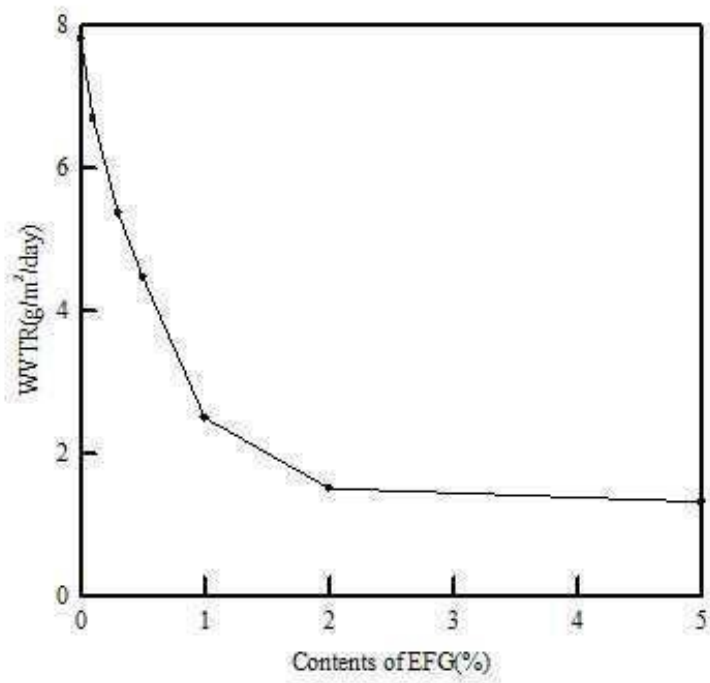
건조 조건 하에서의 순수한 에틸렌비닐알코올 고분자의 산소 투과도보다 고습 하에서의 에틸렌비닐알코올 고분자 및 박리된 그래파이트 복합 필름의 산소 투과도가 오히려 더 낮아진 것을 확인할 수 있다.

도면

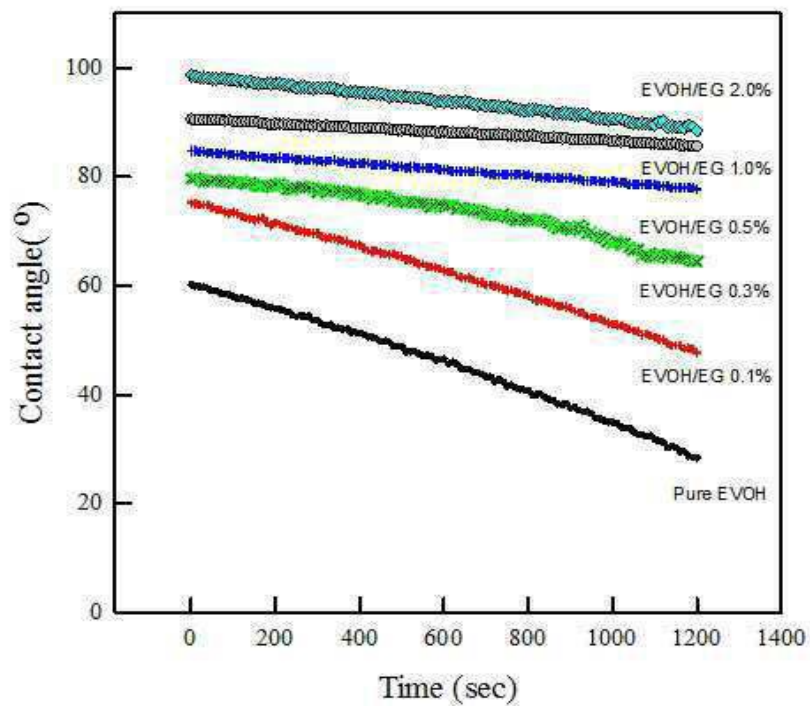
도면1



도면2



도면3



도면4

