

상업용 고분자필름의 투습속도 및 방습도에 관한 연구

徐煥奎 · 李正根

건국대학교 문리과대학 화학과
(1979. 6. 2 접수)

The Studies of the Water-Vapour Transmission Rate and It's Proofness on the Various Commercial Polymer Films

Hwan Kyu Suh and Jung Keun Lee

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Kon-Kuk University, Seoul, Korea

(Received June 2, 1979)

요 약. 국내에서 상업용으로 이용하는 여러종류의 고분자 필름들에 대한 투습도를 일정한 압력과 상대습도 하에서 측정하고 투습도의 역수를 구하여 각 필름의 방습도로 정의하였다.

실험온도 $40 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대습도 $90 \pm 2\%$ 하에서 시료를 24시간 방치한 후 컵방법으로 필름의 방습도를 측정된 결과 다음과 같은 순서로 감소함을 밝혔다.

연신 polypropylene (O. PP) > 고밀도 polyethylene (HDPE, Inflation) > 고밀도 polyethylene (HDPE, T-die) > 무연신 polypeopylene (C. PP) > 무연신 polyester (N. PET) > 저밀도 polyethylene (LDPE) > 연신 polyester (O. PET) > 경질 polyvinyl chloride (Rigid PVC) > 반경질 polyvinyl chloride (Semirigid PVC) > 연질 Polyvinyl chloride (Nonrigid PVC) > 연신 nylon (O. Nylon) > 무연신 nylon (N. Nylon)

또한 온도증가에 따라서 측정된 결과 방습도는 HDPE (T-die) > C. PP > O. PET > LDPE > O. Nylon 으로 감소하였고, LDPE, HDPE (T-die), C. PP, O. PET, O. Nylon 필름들의 투습활성화 에너지는 12.0, 11.1, 11.4, 11.7, 14.1 kcal/mole 임을 밝혔다.

필름의 투습도는 극성증가에 따라서 증가하고 PVC 필름은 가소제 첨가에 따라서 증가하며, 필름 두께와 연신 증가에 따라서는 감소하였다.

O. PP/LDPE, N, Nylon/LDPE, C. PP/LDPE의 점합필름은 단일필름보다 두께에 대한 의존성이 증가하였다.

ABSTRACT. The water-vapour transmission ratios (WVTR) of the various commercial polymer films have been investigated at the constant pressure and relative humidity (RH).

Water proofnesses, the reciprocals of WVTR for the various samples, were determined using a cup device and maintaining the sample films at a constant temperature ($40 \pm 1^\circ\text{C}$) and a constant R. H ($90 \pm 2\%$) for 24 hours.

The following order of the relative proofness was observed;

oriented polypropylene (O. PP) > high density polyethylene (HDPE, Inflation) > high density polyethylene (HDPE, T-die) > casted polypropylene (C. PP) > nonoriented polyester (N. PET) > low density polyethylene (LDPE) > oriented polyester (O. PET) > rigid polyvinyl chloride (Rigid

PVC) > semirigid polyvinyl chloride (Semirigid PVC) > nonrigid polyvinyl chloride (Nonrigid PVC) > oriented nylon (O. Nylon) > nonoriented nylon (N. Nylon)

And water proofness order was also observed to decrease with the temperature rising; HDPE (T-die) > C. PP > O. PET > LDPE > O. Nylon.

The activation energies of LDPE, HDPE (T-die), C. PP, O. PET and O. Nylon films were 12.0, 11.1, 11.4, 11.7, 14.1 kcal/mole, respectively.

The WVTR's of the films were increased with the polarity of polymer and the addition of plasticizer in PVC, decreased with the increase of the film thickness and mechanical orientation.

The WVTR's of the laminated films O. PP/LDPE, N. Nylon/LDPE, C. PP/LDPE were also more dependent on the film thickness than the WVTR's of the single films.

1. 서 론

고분자 필름은 두께가 0.2~0.3 mm (10 mil) 인 막상의 유연성 재료로 sheet와 구별된다¹.

필름 주위의 조건 즉, 온도, 압력, 습도 등이 일정하고 필름을 구성하는 고분자의 기체분자간에 상호작용이 없다면 투과도는 일정하나 상호작용이 있을 때는 필름의 밀도², 결정도³⁻⁶, 고분자의 배열⁷⁻¹⁰, 가교도^{3, 11, 12} 및 첨가제^{4, 13} 등의 증가에 따라 투과도는 감소하며 고분자의 분자량¹⁰ 증가와는 거의 무관하다.

Roberts⁶, Williams와 Peterlin¹⁴ 등에 의하면 기계적으로 고분자필름의 연신율을 증가시킬 때 투과도는 감소하였다.

재질이 균일(homogeneous)한 필름을 습기가 투과할 때 투습도(Q)는 확산(D)과 용해도(S)의 적으로 나타낼 수 있다¹⁵.

본 연구에서는 시판되고 있는 저밀도 HDPE·LDPE, O. PP·C. PP, Rigid PVC·Semirigid·PVC Nonrigid PVC, O. Nylon, N. Nylon, O. PET·N. PET 필름 등을 구하여 일정조건하에서 투습도를 측정된 결과를 분석 검토하고, 고분자의 구조 및 접합필름의 두께 변화에 의한 영향등을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시 료

단일필름. LDPE는 제품번호 303 (한양화학), HDPE는 제품번호 F-307 (대한유화), PVC는

제품번호 P-800 (한국플라스틱)의 수지(resin)를 원료로 한 시판필름을 사용하였다.

C. PP, O. PP, 는 Unisun (서통화학), O. PET는 Mylar (Dupont, 미국), N. PET (대일화학), O. Nylon은 Emblem (Unitika, 일본), N. Nylon은 Unilon (서통화학) 필름을 사용하였다.

PVC는 dioctylphthalate의 중량비에 따라 경질(5%), 반경질(10%), 연질(20%)로 구분하였다. 필름들은 증류수로 10회 씻고 사용 직전에 감압하에서 완전히 물을 제거하였다.

접합필름. O. PP/LDPE, C. PP/LDPE는 heat lamination, N. Nylon/LDPE는 dry lamination한 것을 선택하여 증류수로 10회 씻고 사용 직전에 감압하에서 물을 완전히 제거하였다.

2.2 투습도 측정¹⁶

투습면적이 30 cm² 되는 투습점에 기지무게의 무수 CaCl₂를 넣고 개봉면을 시험편(필름)으로 덮은 후 paraffine wax/PE를 혼합 용융하여 밀봉(Fig. 1) 하고 40±1°C, 상대습도 90±2%의

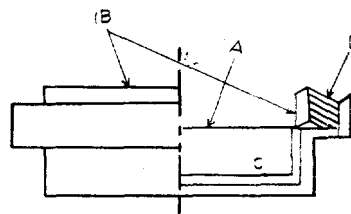


Fig. 1. Cup-device for the measuring of permeability. A: Sample, B: rubber ring, C: anhydrous CaCl₂, D: paraffine wax.

Humidity Chamber (Model:HS, Besthel Co., Japan)속에서 24시간 동안 방치한 후에 무수 CaCl₂ 의 무게증가를 측정하여 투습량을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단일필름의 방습도

방습도는 단일필름재의 투습도를 측정하여 이 값의 역수로서 정의하였다. PE, PP, PVC, PET, Nylon 필름의 두께 변화에 대한 투습도와 방습도 값을 Tables 1~4에 표시하였으며, 시판 필름의 두께는 호칭 두께와 실측치가 차이가 있었다. 40±1°C, 상대습도 90±2%에서 필름 두께와 방습도 관계를 Figs. 2~6에 표시하였다.

Fig. 2~6에서 두께와 방습도는 상호 비례하였으며, 최소자승법으로 구한 직선의 기울기는 방습효과를 나타내고 그 값은 Table 5에서 보인 바와 같이 O. PP > HDPE(Inflation) > HDPE (T-die) > C. PP > N. PET > LDPE > O. PET > Rigid PVC > Semirigid PVC > Nonrigid PVC > O. Nylon > N. Nylon 순서로 감소하였다. 여기서 방습효과는 O. PP가 가장 크고, N. Nylon이 가장 적었다.

방습도는 동일 수지의 경우 연신을 시켰을때가 무연신때보다 증가하였다. 그리고 고분자 구조의 극성증가에 따라서는 감소하였다. 실험대상 필름의 고분자 구조는 모두 선상으로서 결정

Table 1. Proofness values and water-vapour transmission rate (WVTR) of PE films with the various film thickness at 40±1°C, 1 atm, 90±2% relative humidity (RH), after 24 hours.

LDPE			HDPE (Inflation)			HDPE (T-die)		
Thickness (×10 ⁻³ mm)	WVTR	Proofness (×10 ⁻²)	Thickness (×10 ⁻³ mm)	WVTR	Proofness (×10 ⁻³)	Thickness (×10 ⁻³)	WVTR	Proofness (×10 ⁻²)
18	27.5	2.7	19	7.5	13.3	18	12.5	8.0
27	17.4	5.7	29	7.0	14.3	27	9.0	11.9
38	12.5	8.0	50	3.8	26.3	37	5.8	17.2
51	9.2	10.7	80	2.4	41.7	70	3.2	31.3
68	6.7	14.9	100	1.6	62.5	100	2.3	44.5
80	5.8	17.2						
102	4.6	21.7						
122	3.8	26.3						

WVTR : g/m²/24hrs, proofness : (g/m²/24 hrs)⁻¹, LDPE : low density polyethylene, HDPE : high density polyethylene.

Table 2. Proofness values and WVTR of PP films with the various film thickness at 40±1°C, 1 atm, 90±2% (RH) after 24 hours.

O. PP			C. PP		
Thickness (×10 ⁻³ mm)	WVTR	proofness (×10 ⁻²)	thickness (×10 ⁻³ mm)	WVTR	Proofness (×10 ⁻²)
19	8.0	12.5	18	12.7	7.9
32	4.9	20.4	27	9.7	10.3
37	4.3	23.3	43	5.1	19.6
50	3.2	31.3	54	4.7	21.3
70	2.3	43.0	70	3.4	29.4
90	1.8	55.5	100	2.5	40.0

WVTR : g/m²/24hrs, proofness : (g/m²/24hrs)⁻¹, O. PP : oriented polypropylene, C. PP : casted polypropylene.

Table 3. Proofness values and WVTR of PVC films with the various film thickness at $40 \pm 1^\circ\text{C}$, 1 atm, $90 \pm 2\%$ (RH) after 24 hours.

Rigid PVC			Semirigid PVC			Nonrigid PVC		
Thickness ($\times 10^{-3}$ mm)	WVTR	Proofness ($\times 10^{-2}$)	Thickness ($\times 10^{-3}$ mm)	WVTR	Proofness ($\times 10^{-2}$)	Thickness ($\times 10^{-3}$ mm)	WVTR	Proofness ($\times 10^{-2}$)
18	35.6	1.8	21	111.1	0.9	19	125.0	0.8
29	34.5	2.9	27	76.9	1.3	28	83.3	1.2
42	24.4	4.1	39	55.6	1.8	42	66.7	1.5
54	18.2	5.5	56	40.0	2.5	47	58.8	1.7
72	14.1	7.1	68	32.3	0.1	58	50.0	2.0
100	9.8	10.2	98	22.2	4.5	70	38.5	2.6
						102	25.6	3.9

WVTR : $\text{g}/\text{m}^2/24\text{hrs}$, proofness : $(\text{g}/\text{m}^2/24\text{hrs})^{-1}$, PVC : polyvinyl chloride.

Table 4. Proofness values and WVTR of PET and Nylon films with the various films thickness at $40 \pm 1^\circ\text{C}$, 1 atm, $90 \pm 2\%$ (RH) after 24 hours.

PET						Nylon					
O. PET			N. NET			O. Nylon			N. Nylon		
thickness ($\times 10^{-3}$ mm)	WVTR	Proofness ($\times 10^{-2}$)	Thickness ($\times 10^{-3}$ mm)	WVTR	Proofness ($\times 10^{-2}$)	Thickness ($\times 10^{-3}$ mm)	WVTR	Proofness ($\times 10^{-3}$)	Thickness ($\times 10^{-3}$ mm)	WVTR	Proofness ($\times 10^{-3}$)
24	19.8	5.1	16	19.7	5.1	16	262.5	3.8	18	427.8	2.3
29	17.0	5.9	23	13.7	7.3	24	153.7	6.5	22	356.7	2.8
50	9.6	10.4	26	12.8	7.8	36	136.5	7.3	26	285.2	3.5
90	5.5	18.0	50	6.3	15.8	50	84.8	11.8	39	265.5	5.0
									50	156.3	6.4

WVTR : $\text{g}/\text{m}^2/24\text{hrs}$, proofness : $(\text{g}/\text{m}^2/24\text{hrs})^{-1}$, O. PET : oriented polyester, N. PET : nonoriented polyester, O. Nylon : oriented nylon, N. Nylon : nonoriented nylon.

Table 5. The proofness values of water-vapour at $40 \pm 1^\circ\text{C}$, 1 atm, $90 \pm 2\%$ (RH) after 24 hours.

Film	PE			PP		PVC			PET		Nylon	
	LDPE	HDPE		C	O	R	SR	NR	N	O	N	O
		T-die	Inflation									
Proofness ($\text{g}/\text{m}^2/24\text{hrs})^{-1}$	2.17	4.44	5.98	3.99	6.15	1.02	0.46	0.37	3.17	1.99	0.13	0.22

C : Casted, O : oriented, R : rigid, SR : semirigid, NR : nonrigid, N : nonoriented.

부분과 비결정부분이 섞여있다. 필름을 연신하면 비결정성부분에 결정성이 증가하므로 용해도가 감소하여서 방습도가 증가한다. 또한 비다공성(nonporous) 물질로 분류¹⁵ 되는 고분자필름은 극성고분자구조를 갖는 것이 비극성고분자구조를 갖는것보다 물분자와 회합이 용이하므로 용해도가 증가하여서 방습도가 감소한다. PVC 필름에서는 경질 > 반경질 > 연질로 방습효과가 감소하는데 가소제 증가가 결정성을 감소시키기 때문이다.¹³ HDPE가 LDPE보다 방습효과가 큰 것은 HDPE의 밀도(0.94~0.96 g/cm³)가 LDPE(0.91~0.93 g/cm³) 밀도보다 크므로 결정성이 크기 때문이다. HDPE에서 Inflation법이 T-die법 보다 방습효과가 좋은 것은 튜브상으로 사출될때 필름이 연신되기 때문이다.

LDPE (T-die), C. PP, O. PET, O. Nylon 필름을 상대습도 90±2%, 압력 1atm., 온도 25, 30, 40, 50°C 하에서 24시간 방치한 후 투습도를 측정한 결과를 Fig. 7에 표시하였다. Fig. 7에서 온도 증가에 따른 투습도의 증가율이 일정함을 알수 있다. 최소자승법으로 구한 직선의 기울기는 온도 증가에 따른 투습효과를 나타내며 그 값은 O. Nylon 5.55, LDPE 1.10, O. PET 1.06, C. PP 0.36, HDPE (T-die) 0.32 g/m²/24

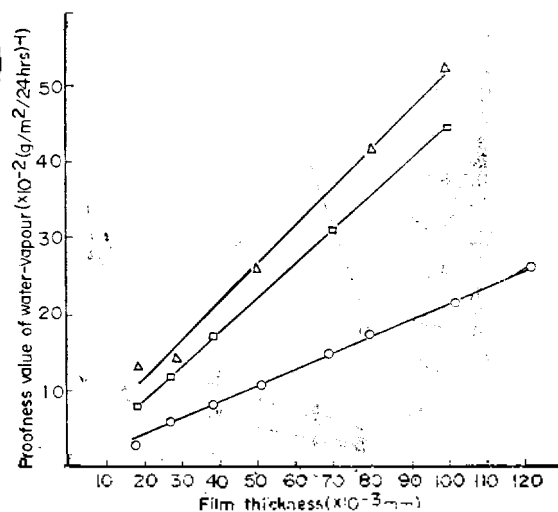


Fig 2. Proofness value of water-vapour vs. thickness of the PE films at 40±1°C, 90±2% (RH), 1 atm, after 24 hours, Δ: HDPE (Inflation), □: HDPE (T-die), ○: LDPE:

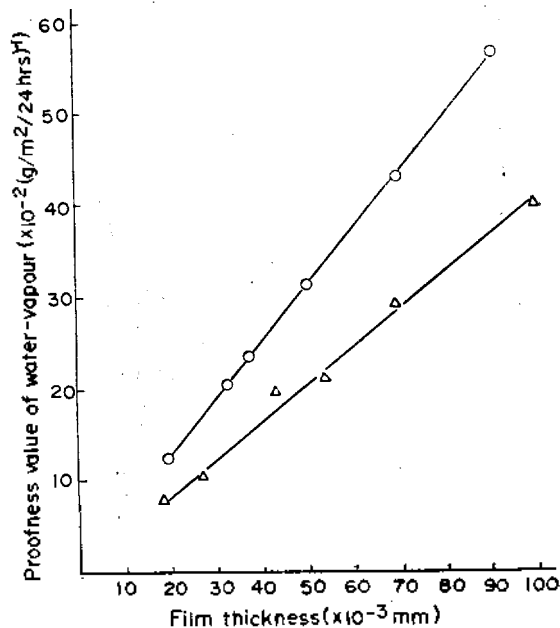


Fig. 3. Proofness value of water-vapour vs. thickness of the PP films at 40±1°C, 90±2% (R.H), 1 atm, after 24 hours. ○: OPP Δ: C. PP.

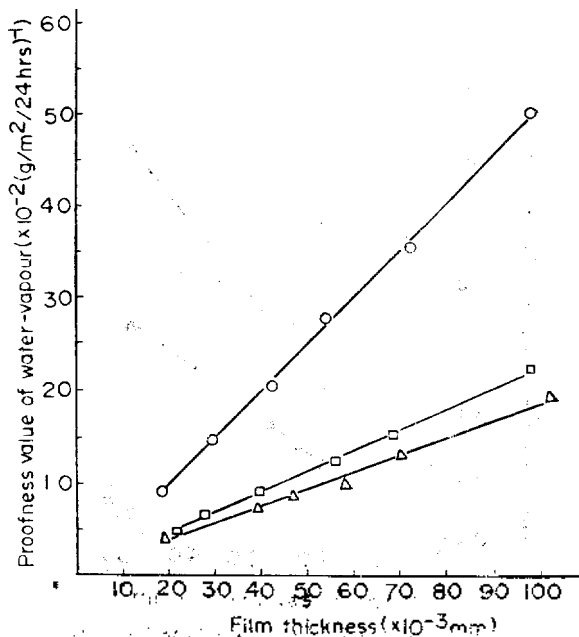
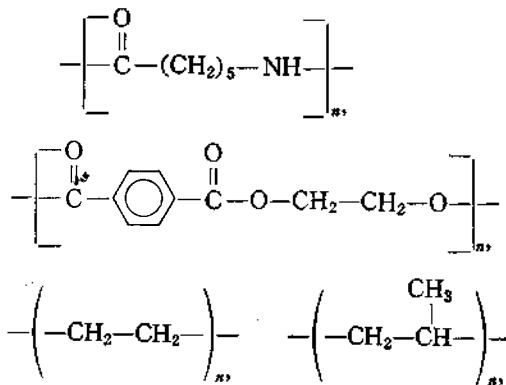


Fig. 4. Proofness value of water-vapour vs. thickness the PVC films at 40±1°C, 90±2% (RH), 1 atm, after 24 hours. ○: Rigid PVC, □: Semirigid PVC, Δ: Nonrigid PVC.

hrs/°C 순서로 감소하였다.

O. Nylon, O. PET, LDPE, C. PP 의 코분자

구조식



에서 O. Nylon 의 아미드기가 O. PET 의 에스테

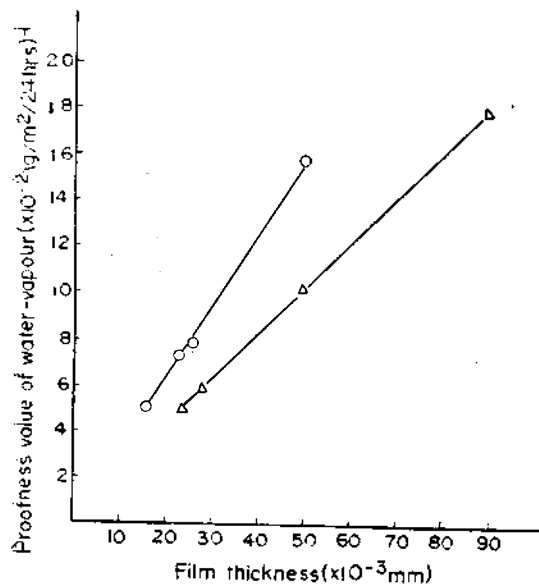


Fig. 5. Proofness value of water-vapour vs. thickness of the PET films at 40±1°C, 90±2% (RH), 1 atm, after 24 hours. ○: N. PET, △: O. PET.

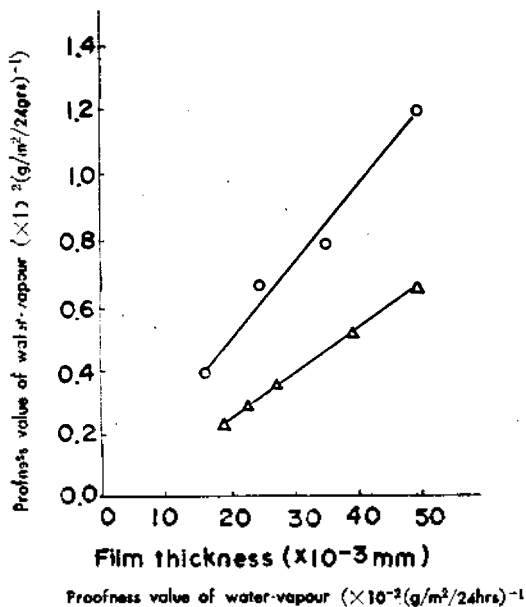


Fig. 6. Proofness value of water-vapour vs. thickness of the Nylon films at 40±1°C, 90±2% (RH), 1 atm, after 24 hours. ○: Nylon, △: N. Nylon.

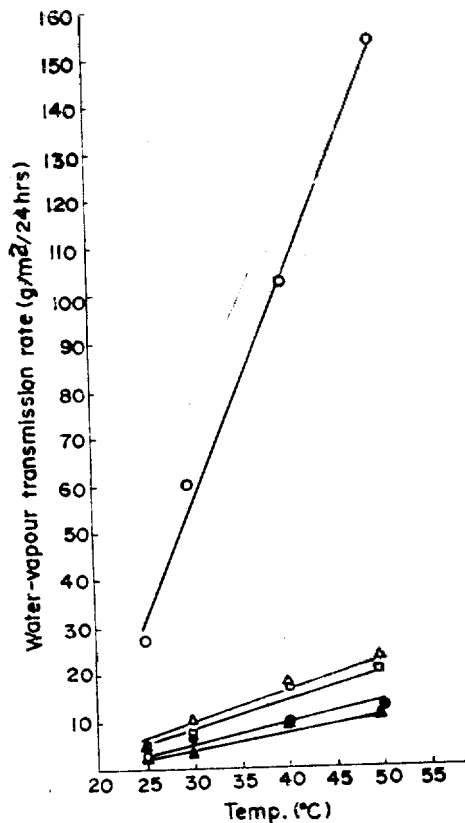


Fig. 7. Water-vapour transmission rate (WVTR) vs. temperature of the O. Nylon (○), LDPE (△), O. PET (□), C. PP (●), HDPE (T-die) (▲) films at 1 atm, 90±2% (RH), after 24 hours.

르기보다 반복단위(repeat unit)의 길이가 훨씬 작기 때문에 온도증가에 따라서 물분자와 회합력이 커질뿐 아니라 O. PET의 테레프탈산의 벤젠 고리가 온도증가에 따라서 물분자와의 회합을 방해하기 때문이다.

3.2 활성화에너지

필름의 투습도(Water-Vapour Transmission Rate, WVTR)는 Arrhenius 식으로 주어지며 다음과 같다.

$$Q = Q_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

여기에서 Q 는 투습도며, Q_0 는 투습도 상수로서 재질에 따라서 일정한 값이다. 그리고 E_a 는 투습활성화 에너지 R 은 기체상수 T 는 절대온도이다. (1)식은

$$\log Q = \log Q_0 - E_a/4.576T \quad (2)$$

가 되며, $\log Q$ 와 $1/T$ 의 직선 관계로부터 Q_0 및 E_a 를 구할 수 있다.

O. Nylon, HDPE (T-die), C. PP, O. PET 필름의 $\log Q$ 와 $1/T$ 의 관계값을 Fig. 8에 표시하였다. 이 그림에서 직선의 기울기와 절편값으로부터 활성화 에너지 E_a 및 투습도 상수 Q_0 값을 구하여 Table 6에 표시하였다. Table 6에서 LDPE, O. Nylon, HDPE (T-die), C. PP, O. PET 필름의 활성화 에너지는 12.0, 14.1, 11.4, 11.7 kcal/mole로서 O. Nylon > LDPE > O. PET > C. PP > HDPE (T-die) 순으로 감소하였다. Table. 6에서 O. Nylon의 투습활성화 에너지가 큰 것은 O. Nylon에 강한 분자간 수소결합력¹⁷⁾이 있는데 이것을 이기고 물분자와 회합하

기 때문이라고 생각 된다.

3.3 접합필름의 방습도

Table 5에서 방습효과가 가장 큰 O. PP와 방습효과가 가장 작은 N. Nylon 그리고 C. PP의 일정두께에 열 접착성이 좋은 LDPE를 여러가지 두께로 첩합한 후 90±2% (RH), 40±1°C에서 투습도를 측정 한 값을 Table 7에 표시하였다. Table 7에서 구한 방습와 접합필름의 두께를 표시하면 Fig. 9와 같다. Fig. 9에서

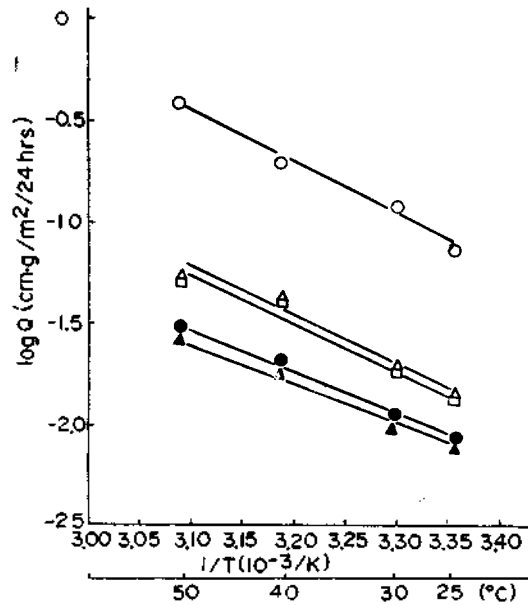


Fig. 8. Common log of WVTR ($\log Q$) vs. the reciprocal absolute temperature ($1/T$) of the O. Nylon (○), LDPE (△), O. PET (□), C. PP (●), HDPE (T-die) (▲) films at 1 atm, 90±2% (R.H), after 24 hours.

Tabl 6. Activation energy (E_a) and permeability constant (Q_0) of LDPE, HDPE (T-die) C. PP, O. PET O. Nylon films to water-vapour.

Water-Vapour	Film				
	PE		C. PP	O. PET	O. Nylon
	LDPE	HDPE (T-die)			
Activation energy (kcal/mole)	12.0	11.1	11.4	11.7	14.1
Permeability constant (g/m ² /24hrs)	8.44×10 ⁶	1.09×10 ⁶	1.75×10 ⁶	4.78×10 ⁶	1.58×10 ⁶

Table 7. Water-vapour transmission rate of laminated films with the various LDPE film thicknesses at $40 \pm 1^\circ\text{C}$, 1 atm, $90 \pm 2\%$ (R.H) after 24 hours.

Films	Thickness ($\times 10^{-3}\text{mm}$)	LDPE thickness ($\times 10^{-3}\text{mm}$)				
		18	27	38	51	68
C. PP	18	8.00	1.60	1.00	0.74	0.62
O. PP	19	0.91	0.80	0.40	0.37	0.30
N. Nylon	18	14.60	8.00	4.30	3.70	2.90

Water-vapour transmission rate: $\text{g}/\text{m}^2/24 \text{ hrs}$.

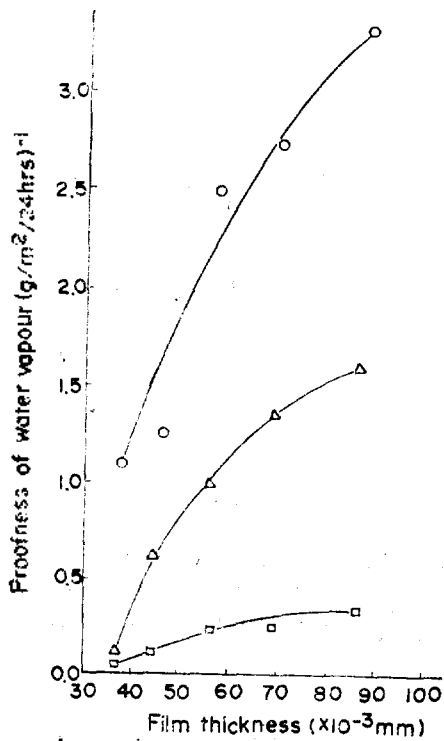


Fig. 9. Proofness of water-vapour vs. thickness of the O.PP/LDPE, C.PP/LDPE, N.Nylon/LDPE films at $40 \pm 1^\circ\text{C}$, $90 \pm 2\%$ (R.H), 1 atm after 24 hours. O.PP/LOPE \circ ; N.Nylon Δ ; N.Nylon \square .

LDPE의 두께 증가에 따라서 방습효과는 크게 증가한다. Fig. 2와 9에서 필름 두께가 같을 경우 접합필름이 단일 LDPE 필름보다 방습도가 크다. 이것은 접합필름의 경계면과 접합계면에

서의 저항성 때문에 물분자의 수착 (Sorption) 성 감소가 일어나고 이로말미암아 용해도가 줄어들기 때문이다.

4. 결 론

단일필름의 투습도는 필름의 두께, 고분자 구조의 무극성, 밀도, 기계적 연신의 증가에 따라서 감소하고 가소제첨가에 따라서 증가하였다. 또한 온도가 증가하면 투습도는 증가하였다. 실험온도 $40 \pm 1^\circ\text{C}$, 압력 1 atm, 상대습도 $90 \pm 2\%$ 에서 24시간후에 필름의 방습효과는 O.PP > HDPE(Inflation) > HDPE(T-die) > C.PP > N.PET > LDPE > O.PET > Rigid PVC > Semirigid PVC > Nonrigid PVC > O.Nylon > N.Nylon 순서로 감소하였다.

접합필름의 방습효과는 접합계면과 경계면의 저항성 때문에 단일필름의 동일 두께보다 두께 의존도가 증가하였다.

인 용 문 헌

- (a) Fed. Std. N. 75a, "Glossary of Packaging Terms", 3rd Ed., P.62, Packing Institute, Inc., 1961; (b) H.F. Mark, N.G. Gaylord, "Encyclopedia of Polymer Sci. and Technology", Vol. 6, P. 764, Interscience Publisher, N. Y., 1962.
- S. T. Hwang, and K. Kammermeyer, "Membranes in Separations" VII, P.75, Techniques of Chemistry, John Wiley & Sons, N. Y., U. S. A., 1974.
- H. A. Bent, *J. Polymer Sci.*, 24, 387 (1965).
- K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1685

- (1957).
5. A. S. Michaels, and R. B. Parker, Jr. *J. Polymer Sci.*, **41**, 53 (1959).
 6. R. W. Roberts, K. Kammermeyer, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2175 (1963).
 7. Y. Ito, *Kobunshi Kagaku*, **18**, 6 (1961).
 8. S. W. Lasoski, and W. R. Cobbs, *J. Polymer Sci.*, **36**, 21 (1959).
 9. A. S. Michaels, and R. W. Hausselein, *J. Polymer Sci.*, **10**, 6 (1965).
 10. Y. Ito, *Kobunshi Kagaku*, **19**, 412 (1962).
 11. R. M. Barrer, and R. R. Fergusson, *Trans. Faraday Soc.*, 989 (1953).
 12. G. J. Van Amerongen, *J. Appl. Phys.*, **17**, 972 (1946).
 13. Y. Ito, *Kobunshi Kagaku*, **18**, 285 (1961).
 14. J. L. Williams, A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **9**, 1483 (1971).
 15. S. T. Hwang and K. Kammermeyer, "Membranes in Separations", VII, P. 3, P. 12, *Techniques of Chemistry*, John Wiley & Sons, N. Y., U. S. A., 1974.
 16. ASTM Standard Methods, E96-66, (Reapproved 1972) *Annual Book of ASTM Standards*, Part 27, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., (1972).
 17. J. P. Parker, P. H. Lindenmeyer, *J. Appl. Polymer Sci.*, **21**, 821 (1977).