

## ABS 복합 필름의 공기 및 수증기 투과 특성

고영덕·홍성욱<sup>†</sup>

한밭대학교 공과대학 화학공학과  
(2008년 9월 12일 접수, 2008년 9월 18일 수정, 2008년 9월 19일 채택)

### Permeation Characteristics of Air and Water Vapor through ABS/filler Hybrid Films

Youngdeok Ko and Seong Uk Hong<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, South Korea  
(Received September 12, 2008, Revised September 18, 2008, Accepted September 19, 2008)

**요약:** 본 연구에서는 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS)에 carbon graphite와 zeolite 4A를 첨가하여 복합 필름을 제조하고 공기 및 수증기 투과 특성을 살펴보았다. 복합 필름의 경우 모든 경우에서 순수한 ABS에 비해서 산소와 질소의 투과도가 감소하였으며, 산소의 투과도 감소가 질소의 투과도 감소보다 약간 큰 관계로 산소/질소 선택도도 조금 감소하였다. 또한, 수증기 투과도도 순수한 ABS에 비해서 약 1/2로 감소하였다. 이러한 투과도의 감소는 ABS에 filler를 첨가함으로써 인하여 물질 확산 경로의 tortuosity가 증가했기 때문인 것으로 생각된다.

**Abstract:** In this study, graphite or zeolite 4A was mixed with poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) to make hybrid films, and permeation characteristics of air and water vapor through these films were investigated. In all cases, gas permeabilities of hybrid films were lower than that of pure ABS films. The permeability decrease of oxygen was slightly larger than that of nitrogen, resulting in the little decrease of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity. In addition, the water vapor transfer rates (WVTR) of hybrid films were about half of ABS film's. The decrease of permeabilities may be owing to the increase of tortuosity for diffusion in hybrid films.

**Keywords:** hybrid films, gas permeation, water vapor transfer rate

#### 1. 서론

고분자 분리막은 1980년에 처음으로 상업화되어 사용되기 시작하였는데 환경 친화적이고 에너지 절약형이며 사용 공간이 많이 필요하지 않고 운전이 간편하다는 장점들 때문에 선진국에서는 시장 규모가 년 10% 이상 증가하고 있다[1]. 이 중에서 기체 분리막은 공기의 분리, 천연가스에서 이산화탄소의 제거, 석유화학공정에서 질소 또는 탄화수소와 수소의 분리 등에 사용되고 있으며 미국에서 년 평균 증가율이 16.5%를 상회하고 있다[2].

산소/질소, 이산화탄소/메탄, 그리고 수소/질소 등과 같은 한 쌍의 기체 혼합물에서 분리막의 분리 성능을

결정 짓는 기본 인자는 투과도와 선택도이다. 투과도는 기체의 flux와 분리막의 두께의 곱을 분리막 양단의 압력차로 나눈 것이고 선택도( $\alpha_{AB}$ )는 두 기체의 투과계수의 비이다( $\alpha_{AB} = P_A/P_B$ ). 여기에서  $P_A$ 는 투과성이 좋은 기체의 투과도이고  $P_B$ 는 투과성이 낮은 기체의 투과도이다. 고분자 분리막이 상업화되기 위해서는 투과도와 선택도가 모두 높아야 한다. 높은 투과도는 일정한 양의 기체를 처리하는데 필요한 분리막의 면적을 감소시키므로 분리막 장치의 가격을 떨어뜨린다. 반면에 높은 선택도는 고순도의 기체를 생산할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 일반적으로 투과도가 높은 분리막은 선택도가 낮으며 선택도가 높은 분리막은 투과도가 낮아지는 역 상관관계가 존재하는 것으로 알려져 있다[3-6].

지난 20~30년간 고분자 분리막의 투과도와 선택도의 역 상관관계를 극복하여 '상한선'을 벗어나는 분리

<sup>†</sup>주저자(e-mail : suhong@hanbat.ac.kr)

막을 개발하기 위한 노력이 계속되어 왔다[7-10]. 투과 성능을 개선하기 위하여 고분자 소재 개발에 가장 보편적으로 사용되는 방법이 고분자 소재의 구조와 투과특성의 상관관계를 연구하여 새로운 소재의 화학적 구조를 설계하고 이를 합성하는 것이다. Freeman에 의하면 투과도와 선택도를 동시에 증가시키기 위해서는 1) 기체의 용해도 선택도를 향상시키거나 2) 사슬간의 거리를 증가(투과도 증가) 시키면서 동시에 사슬의 경직도를 증가(선택도 증가) 시켜야 한다[6].

분리막의 투과도와 선택도를 동시에 증가시키기 위해서 고분자 소재의 구조를 화학적으로 변화시키는 방법 외에 보다 간편한 방법으로 액정 고분자나 Zeolite와 같은 물질을 고분자에 첨가해서 복합 분리막을 만드는 방법이 있다[11-22]. 예를 들면 Kajiyama는 유리상 고분자인 poly(vinyl chloride) (PVC)에 N-(4-ethoxybenzylidene)-4'-butylaniline (EBBA)를 첨가하였다[11]. 여기에 산소의 용해도가 좋은 perfluorotributylamine (PFTA) (Mw: 671)을 함유한 L44<sup>®</sup> (L44: polyoxyethylene/polyoxypropylene ABA-type block copolymer)를 첨가하여 3성분계 복합 분리막을 만들고 산소/질소 기체 쌍의 투과 실험을 실시한 결과 305 K에서 산소의 투과도가 10 barrer이고 선택도가 5.1 정도인 비교적 만족할 만한 결과를 얻었다. Marchese 등은 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS)에 활성탄을 첨가하여서 복합 분리막을 제조하고 메탄/이산화탄소 기체 혼합물의 투과 특성을 살펴본 결과 첨가한 활성탄의 조성에 따라서 최대 100%의 선택도 향상을 보였다고 보고하였다[21]. 또한, Zhang은 diethylene glycol bis[4-(4'-ethoxybenzoyloxy) benzoate] (DEBEB)를 고무상 고분자인 poly(cis-butadiene) (PB)에 첨가하여 복합분리막을 제조하고 기체 투과 특성을 살펴보았다[22]. 그 결과 실온에서 순수한 고분자막에 비하여 산소, 질소 그리고 이산화탄소의 투과도가 모두 증가하는 결과를 얻었다. 그는 이러한 실험 결과는 액정과 고분자의 계면에 공극이 존재한다는 것을 의미한다고 해석하였다.

고분자 필름이 널리 사용되는 다른 분야로서 포장재가 있다. 고분자 필름은 가스 차단성 포장재, 향미차단성 포장재, 선택적 가스 투과성 포장재, 수분 습도 조절 가능 포장재, 내열성 포장재 등의 용도로 사용된다. 우리나라는 부패에 의한 식품 손실률이 10% 이상 되는 나라로서 향후 고차당성 고분자 포장재의 사용이 확대될 것으로 예상된다.

따라서, 본 연구에서는 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS)에 carbon graphite와 zeolite 4A를 첨가하여 복합 필름을 제조하고 공기와 수증기 투과도를 측정함으로써 기체 분리막 또는 가스 차단성 필름으로의 응용 가능성에 대해서 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 재 료

Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (mole ratio = 2 : 1 : 2) (ABS)와 graphite (< 20 micron)은 Aldrich 사에서 구입하였다. Zeolite 4A는 지심테크에서 제공하였다. ABS 수지에 filler를 적당한 비율로 혼합하고 150°C에서 hot press를 사용하여 복합 멤브레인을 제조하였다. 실험에 사용한 시편의 두께는 250 마이크로 정도 되었다.

### 2.2. 공기 투과 실험

일본 Yanaco사의 기체 투과 장치(GTR-W30)를 사용하여서 복합 멤브레인의 공기 투과 실험을 하였다. 기체 투과 장치(GTR-W30)에 Yanaco 사의 GC를 on-line으로 연결하여서 산소와 질소의 투과도를 동시에 측정하였다. Column은 Yanaco사의 MS-5A를 사용하였으며 detector는 TCD를 사용하였고 carrier gas로는 헬륨을 사용하였다. 실험 조건은 35°C, 3기압이었으며 ABS의 경우에는 35~45°C 범위에서 온도를 변화시키면서 실험하였다.

### 2.3. 수증기 투과 실험

일본 Yanaco사의 기체 투과 장치(GTR-W30)를 사용하여서 복합 멤브레인의 수증기 투과 실험을 하였다. 기체 투과 장치(GTR-W30)에 Yanaco 사의 GC를 on-line으로 연결하여서 수증기 투과도를 측정하였으며 column은 Yanaco사의 P-Q를 사용하였다. 실험 조건은 40°C에서 상대 습도 (RH) 90%이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 공기 투과 실험

Yanaco 사의 GTR-W30 기체 투과 장치를 사용하여 ABS의 공기 투과도를 3기압에서 35~45°C 범위에서 온도를 변화시켜가면서 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 전형적인 Arrhenius 거동을 보여서 온도가 증가

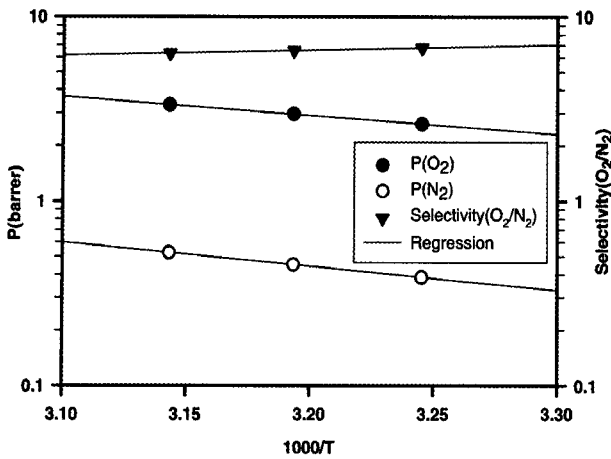


Fig. 1. Effect of temperature on gas permeation characteristics of ABS films.

할수록 투과도가 증가함을 알 수 있다. 35°C에서 산소와 질소의 투과도는 각각 2.61와 0.39 barrer이었고, 산소/질소 선택도는 6.76으로 비교적 높았다. 그러나, 45°C에서는 산소와 질소의 투과도가 각각 3.32와 0.53 barrer로 증가하였으나 온도 증가에 따른 산소 투과도의 증가가 질소 투과도의 증가보다 약간 작은 관계로 산소/질소 선택도가 6.31로 약간 떨어졌다.

또한, ABS에 Zeolite 4A와 graphite를 첨가하여서 복합 필름을 제조하였으며 공기 투과 실험을 실시한 결과를 Table 1에 나타내었다. 모든 복합 필름의 경우에 순수한 ABS 분리막의 경우보다 산소와 질소의 투과도가 최대 ~30% 낮았다. 그러나, 산소의 투과도 감소가 질소의 투과도 감소보다 큰 관계로 선택도도 순수한 ABS 투과도에 비해서 약간 낮았다. 복합 필름의 기체 투과도가 ABS보다 낮은 것으로 보아 계면 문제는 없어 보이나 첨가한 무기 물질이 molecular sieve로서의 역할을 수행하지 못한 것으로 보인다. Zeolite 4A를 첨가한 경우 zeolite 첨가량에 따른 기체 투과 특성의 변화가 크지 않았으며 9%를 첨가한 경우에 비교적 만족스러운 결과를 얻었다.

3.2. 수증기 투과 실험

Yanaco 사의 GTR-W30 기체 투과 장치를 사용하여 다양한 분리막의 수증기 투과 실험을 실시하였다. 투과 셀의 온도는 40°C이었고 상대 습도는 90%이었다. 다양한 고분자 필름의 수증기 투과율(WVTR)을 Table 2에 보였다. ABS 고분자의 WVTR(Q)은 약 42이었으나 graphite와 zeolite 4A를 포함한 복합 필름의 WVTR은 약 20으로 ABS에 비해서 ~50% 정도 감소하였다. 이

Table 1. Air Permeation Properties of Various Films

	P (O <sub>2</sub> ) (barrer)	P (N <sub>2</sub> ) (barrer)	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
ABS	2.61	0.39	6.76
Graphite	1.81	0.29	6.31
Zeolite 4A 5%	2.04	0.32	6.46
Zeolite 4A 9%	1.89	0.28	6.73
Zeolite 4A 17%	1.97	0.32	6.21

Table 2. Water Vapor Transfer Rate (WVTR) of Various Films

	Thickness ( $\mu$ m)	Q (g/m <sup>2</sup> -day-atm)	Q* thickness
ABS	244	41.7	10030
Graphite 9%	272	19.5	5297
Zeolite 4A 9%	250	19.5	4868
Zeolite 4A 17%	291	22.9	6681

러한 현상은 두께를 감안한 경우(Q\*thickness)에도 마찬가지였다. 이러한 투과도의 감소는 앞에서의 공기 투과도 감소보다 더 컸다.

4. 결 론

본 연구에서는 ABS 수지에 graphite와 Zeolite 4A를 첨가하여 복합 필름을 만들고 이들의 공기와 수증기 투과 특성을 살펴보았다. 대부분의 경우에 복합 필름의 기체 투과도는 순수한 ABS의 경우보다 최대 ~30% 정도 낮았으며 선택도 또한 낮았다. 복합 필름의 기체 투과도가 낮은 것으로 보아 계면 문제는 없어 보이나 첨가한 무기 물질이 molecular sieve로서의 역할을 제대로 수행하지 못한 것으로 보인다. 그러나, 복합 필름의 수증기 투과도는 ABS에 비해서 ~50% 정도 감소하여 공기 투과도의 감소보다 더 컸다. 따라서, 본 연구에서 사용한 복합 필름 제조 방법을 기체 차단성 필름 제조에 적용할 경우 우수한 기체 및 수증기 차단 특성을 지니는 기체 차단성 필름의 제조가 가능하리라 예상된다.

감 사

본 연구는 한밭대학교 화학소재상용화 지역혁신센터의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. Won, H. C. Park, and Y. S. Kang, "Polymeric Gas Separation Membranes", *Polym. Sci. Tech.*, **10**, 170 (1999).
2. J. M. S. Henis, "Commercial and Practical Aspects of Gas Separation Membranes", CRC Press, Boca Raton, FL (1994).
3. S. A. Stern, "Polymers for Gas Separations", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
4. L. M. Robeson, "Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes", *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
5. L. M. Robeson, W. F. Borgoyne, M. Langsam, A. C. Savoca, and C. F. Tien, "High Performance Polymers for Membrane Separation", *Polymer*, **35**, 4970 (1994).
6. B. D. Freeman, "Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes", *Macromolecules*, **32**, 375 (1999).
7. J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, "The Development of Gas Separating Membranes", *Science*, **220**, 4592 (1983).
8. P. H. Abelson, "Synthetic Membranes", *Science*, **244**, 1421 (1989).
9. C. Liu and C. R. Martin, "Composite Membranes from Petrochemical Synthesis of Ultra Thin Polymer Membranes", *Nature*, **352**, 50 (1991).
10. M. R. Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss, and R. B. Kaner, "Conjugated Polymer Films for Gas Separation", *Science*, **252**, 1412 (1991).
11. T. Kajiyama and H. Kikuchi, "Novel Polymer/Liquid Crystalline Composite Membrane with Unique Permselective Characteristics", *J. Membr. Sci.*, **36**, 243 (1988).
12. J. S. Park, J. W. Rhim, B. G. Park, S. H. Kong, and S. Y. Nam, "Preparation and Gas Barrier Properties of Chitosan/Clay Nanocomposite Film", *Membrane Journal*, **15**, 247 (2005).
13. Y. J. Choi and H. K. Lee, "Separation of Hydrogen-Nitrogen Gas Mixtures by PTMSP-Silica-PEI Composite Membranes", *Membrane Journal*, **14**, 304 (2004).
14. J. S. Park, J. W. Rhim, H. S. Goo, I. H. Kim, and S. Y. Nam, "Membrane Application of Polymer/Layered Silicate Nanocomposite", *Membrane Journal*, **15**, 255 (2005).
15. J. M. Duval, A. J. B. Kemperman, B. Folkers, M. H. V. Mulder, G. Desgrandchamps, and C. A. Smolders, "Preparation of Zeolite Filled Glassy Polymer Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 409 (1994).
16. T. M. Gur, "Permselectivity of Zeolite Filled Polysulfone Gas Separation Membranes", *J. Membr. Sci.*, **93**, 283 (1994).
17. M. G. Suer, N. Bag, and L. Yilmaz, "Gas Permeation Characteristics of Polymer-Zeolite Mixed Matrix Membranes", *J. Membr. Sci.*, **91**, 77 (1994).
18. I. F. J. Vankelcom, E. Maerckx, M. Luts, and J. B. Uytterhoven, "Incorporation of Zeolites in Polyimide Membranes", *J. Phys. Chem.*, **99**, 13187 (1995).
19. M. Moadded and W. J. Koros, "Gas Transport Properties of Thin Polymeric Membranes in the Presence of Silicone Dioxide Particles", *J. Membr. Sci.*, **125**, 143 (1997).
20. S. P. Nunes, K. V. Pienemann, K. Ohlrogge, A. Alpers, M. Keller, and A. T. N. Pires, "Membranes of Poly(ether imide) and nanodispersed silica", *J. Membr. Sci.*, **157**, 219 (1999).
21. M. Anson, J. Marchese, E. Garis, N. Ochoa, and C. Pagliero, "ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation", *J. Membr. Sci.*, **243**, 19 (2004).
22. Z. Zhang, "Permeability and Morphology of Poly(cis-butadiene)/Ester-Ether Liquid Crystal Composite Membranes", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **38**, 1833 (2000).