

제올라이트 입자를 첨가한 폴리에틸렌 필름의 기체 투과성

황선웅 · 정용찬* · 전병철 · 이성재[†]

수원대학교 신소재공학과, *수원대학교 화학과

(2004년 3월 2일 접수, 2004년 8월 18일 채택)

Gas Permeability of Polyethylene Films Containing Zeolite Powder

Sun Woong Hwang, Yong-Chan Chung*, Byoung Chul Chun, and Seong Jae Lee[†]

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon,

San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

*Department of Chemistry, The University of Suwon,

San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

[†]e-mail : sjlee@suwon.ac.kr

(Received March 2, 2004; accepted August 18, 2004)

초록 : 제올라이트 분말을 첨가한 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 복합 필름의 CO₂, O₂, N₂에 대한 기체 투과성을 조사하였다. 제올라이트 첨가 필름은 금속 양이온 혹은 계면 활성제로 표면 개질한 제올라이트 분말을 20 wt% 함유하는 LDPE 마스터배치를 제조한 후 이를 LDPE 수지와 용융혼합하여 중공필름 성형법으로 제조하였다. 최종적으로 제올라이트 분말이 0, 3, 5, 10 wt% 함유된 복합 필름을 얻었으며 이를 기체 투과도 측정에 사용하였다. 필름의 기체 투과성은 부피측정법에 기초한 기체 투과도 측정장치를 제작하여 분석하였다. 모든 경우에 있어 제올라이트 함량이 증가함에 따라 기체 투과도는 감소한 후 점차 증가하는 경향을 보여주었다. 계면 활성제로 표면 개질한 제올라이트 입자는 매트릭스 수지와 의 계면 접착력을 향상시켰지만 표면 개질 이온의 종류에 따른 필름의 기체 투과 특성에는 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 제올라이트 첨가 필름의 경우 각 기체의 투과도에 대한 온도 의존성의 차이는 순수 LDPE 필름에 비해 다소 작게 나타났다.

ABSTRACT : Gas permeability of low density polyethylene (LDPE) film containing zeolite powder for CO₂, O₂ and N₂ were investigated. Zeolite powders modified by cations or surfactant were compounded with LDPE to produce 20 wt% masterbatch. After blending the masterbatch with LDPE, zeolite filled films were prepared by the blown film process. Finally, the composite films containing zeolite loadings of 0, 3, 5, and 10 wt% were produced. A gas permeability apparatus based on the variable volume principle was designed to analyze the characteristics of films. Experiments showed a general trend that gas permeabilities first decreased and then increased as the zeolite content was increased. Surfactant modified zeolite showed a better interfacial adhesion with the matrix, but the film did not show a discernible difference in gas permeability compared with the other modified films. The difference of temperature dependences in the gas permeabilities of composite films was slightly smaller than that of LDPE film.

Keywords : gas permeability, low density polyethylene film, zeolite powder, surface modification.

1. 서론

혼합 기체에서 특정 성분의 분리를 위한 필름 및 분리막의 개발에 대한 연구는 지난 20여년 이래로 많은 관심을 끌어 왔으며, 보다 나은 분리 특성을 달성하기 위하여 고분자 필름의 물리적, 화학적 구조를 변경하는 연구가

지속되어 왔다.¹ 고분자에 충전제를 함유시킨 분리막도 이러한 연구의 한 분야인데, 고분자와 충전제의 상호작용이 강한 경우에는 고분자 사슬의 분절 운동을 제한시켜 투과도를 낮추는 역할을 하고 상호작용이 약한 경우에는 충전제로 인하여 계면에 빈 공간을 형성케하여 유체동력학적 투과도를 증진시키는 역할을 한다.² 이러한 사실은

분리막의 투과도 및 선택도를 조절하기 위한 고분자와 충전제의 조합에 대한 연구가 필요함을 시사하는 것이다.

고분자에 제올라이트 입자를 혼합시킨 분리막에 대한 연구는 두 재료의 계면 상호작용에 대한 고찰뿐 아니라 제올라이트의 형상 선택적 물성을 활용하는 것에 집중되고 있다. 제올라이트는 Si와 Al의 산화물이 혼합되어 있는 수 Å 정도의 초미세 세공들이 들어있는 결정구조로서 표면에 음전하를 가지고 있어서 양이온의 교환이 가능한 특성을 갖고 있다. 이러한 특성을 이용하여 흡착, 기체분리, 선택적 반응, 수분조절 등의 다양한 기능을 얻을 수 있으므로 토양 개량제, 비료 혼합제, 사료 혼합제 및 보존증진제, 악취 제거제, 해양오염 방지제 등에 광범위하게 이용되고 있다.^{3,4} 하지만, 제올라이트의 악취제거, 습도조절, 항균기능, 기체분리능 등의 특성을 이용한 과일 및 채소류의 신선도 유지를 위한 포장용 필름의 상업화는 제한된 범위에서만 이루어지고 있는데 이는 저장 및 선도 유지 필름의 기본 물성중에서도 기체 투과 특성이 제대로 파악되지 않았기 때문이다.

제올라이트를 첨가한 고분자재료의 투과도에 대한 학문적 연구는 polydimethylsiloxane (PDMS)를 위시한 고분자 분리막의 개발이 주류를 이루고 있는데 제올라이트의 종류, 함량에 따른 기체 및 액체 분리 특성에 대한 연구가 많이 진행되었다.⁵⁻¹⁰ 전반적인 결론으로는 제올라이트의 함량이 증가할수록, 입자크기가 클수록 기체에 대한 투과도가 증가한다는 것으로 해석되고 있다.¹¹ 그러나 폴리에틸렌 수지에 제올라이트 입자를 첨가한 필름에 대한 기체투과 특성을 보고한 연구는 공개된 문헌상으로는 찾아보기가 어렵다. 다만, 은으로 이온교환시킨 제올라이트 입자를 폴리에틸렌 수지와 용융 혼합하여 성형 프레스로 만든 필름을 대상으로 항균성능을 고찰한 연구가 있는 정도인데, 은이온의 치환농도가 증가할수록 필름의 항균성이 증가한다고 보고하고 있다.¹²

제올라이트와 같은 무기물 첨가제를 유기물인 고분자에 혼합할 경우 고려해야 할 사항은 고분자인 매트릭스 상과 입자의 외부 표면 사이의 계면 접착력으로 혼합 필름의 구조적인 측면에서 큰 문제가 될 수 있다. 이는 제올라이트 입자의 외부 표면으로부터 고분자 사슬이 떨어져 제올라이트, 고분자, 공동(void)의 세 상으로 존재하는 구조가 될 수 있기 때문이다. 계면 접착력을 향상시키기 위하여 제조방법, 열처리, 입자표면의 화학적 개질 등의 방법을 강구할 수 있다. 실란 커플링제로 제올라이트 입자의 표면을 개질하여 다양한 필름을 대상으로 제조한 복합 필름의 경우 구조가 향상된 결과를 보여주었지만 기체의 투과도 및 선택도에는 그다지 차이가 없었다.^{10,13}

저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 수지는 고분자 필름에서

수요량이 가장 많을 뿐 아니라 제올라이트 분말 등을 첨가하여 기능성 필름 혹은 분리막으로 응용하는 사례가 있으므로 기체투과 특성을 고찰할 필요가 있다. 이에 본 연구에서는 제올라이트 분말을 첨가한 LDPE 수지를 중공필름 성형법으로 필름을 제조하고 분말의 함량 변화에 따른 CO₂, O₂, N₂ 기체에 대한 투과도 및 선택도를 조사하였다. 복합 필름의 계면 접착력을 향상시키기 위해 유기 사슬을 지닌 계면 활성제로 제올라이트 분말의 표면을 개질하였고, 또한 항균 필름 제조에 사용되는 은이온 등을 금속 양이온으로 개질하여 이에 따른 기체투과 특성 및 온도 변화에 따른 영향을 함께 고찰하였다.

2. 기체 투과 이론

고분자 필름을 통한 기체의 이동은 용해-확산 메커니즘에 의해 일어난다. 용해도가 압력에 비례한다면 기체 A의 플럭스 J_A 는 다음과 같다.

$$J_A = -D_A \left(\frac{dC}{dx} \right) = D_A \left(\frac{C_{A1} - C_{A2}}{x} \right) \quad (1)$$

여기서 D_A 는 확산 계수, C_A 는 농도, x 는 필름의 두께, 첨자 1과 2는 고농도부와 저농도부를 의미한다. 용해도 계수 S_A 를 사용하여 농도와 분압을 연관시키면 $C_A = P_A S_A$ 로 표현할 수 있으므로 농도구배를 압력구배로 대치하고, 또한 확산 계수와 용해도 계수의 곱이 투과도 P_A 이므로 J_A 는 다음의 식으로 된다.

여기서 $J_A = Q_A / (A_0 \cdot t)$ 이므로 기체 A가 고분자 필름을 통과하는 투과도는 다음과 같다.

$$P_A = \left(\frac{Q_A \cdot x}{P_0 \cdot t (P_{A1} - P_{A2})} \right) \quad (3)$$

막을 투과하는 기체의 온도 의존성은 측정온도의 범위가 크지 않은 경우에는 다음의 Arrhenius 형 관계식으로 표현할 수 있다.

$$P_A = P_A^0 \exp(-E_p / RT) \quad (4)$$

여기서 E_p 는 투과 과정에서의 활성화 에너지로 고분자에 용해도가 크지 않은 기체를 투과시킬 경우에는 적당한 온도 범위에서 일정한 값을 갖는다.¹⁴

3. 실험

재료 및 전처리. 제올라이트는 애경소재 (주)에서 NaA-type 제올라이트 분말을 구입하여 사용하였다. 매트릭스로 사용되는 폴리에틸렌 수지는 한화석유화학 (주)의 한화 LDPE 5321을 사용하였는데, 이 수지는 용융지수가 3이고 용융온도가 107 °C로서 일반 포장용 필름 제조에 적합한 수치이다. 포장상태의 제올라이트는 증류수로 하루 동안 교반하여 중성이 되도록 세척하고 여과하였다. 이 과정을 2회 반복한 후 150 °C의 오븐에서 하루 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 이러한 정제과정을 통하여 알칼리, 염들을 제거할 수 있었고 표면의 백색도를 더욱 높일 수 있었다.

표면 개질. 제올라이트 분말은 주로 실리카 (SiO₂)와 알루미늄 (Al₂O₃)가 주성분이어서 표면에 음이온성의 전하를 가지고 있고 전기적 안정성을 위해 일반적으로 Na⁺ 이온이 정전기적 인력으로 결합되어 있는 형태이다. 표면 개질의 효과를 알아보기 위하여 표면의 Na⁺ 이온 대신 항균성, 기체흡착성, 악취 흡수성이 높은 양이온성 계면 활성제인 *n*-cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)을 Aldrich 사로부터 구입하여 사용하였다. 계면 활성제로 표면 개질한 또다른 목적은 계면 활성제를 무기물인 제올라이트 표면에 치환시켜 유기물인 LDPE와의 계면 접착력을 향상시키려는 효과도 기대하기 위함이다. 위의 정제된 제올라이트 분말 1 kg을 0.1 M의 계면 활성제 수용액 1 L에 넣고 3일 동안 교반하여 표면에 계면 활성제가 치환되도록 하였고, 여과, 회수한 후 150 °C에서 건조하였다. 제올라이트 표면에 치환된 계면 활성제의 양을 측정하기 위하여 100 mg의 제올라이트 분말을 0.1 M의 KNO₃ 수용액에 분산시키고 분리되어 나오는 계면 활성제를 역적정 방법 및 원소분석법으로 분석한 결과 계면 활성제의 표면 치환된 양은 0.1 mmol/g 정도였다.

다른 금속 양이온에 의한 표면 개질에 의한 영향을 알아보기 위하여 계면 활성제의 치환방법과 마찬가지로 제올라이트 표면의 Na⁺ 이온 대신에 Ag⁺, Al³⁺로 치환하여 주었다. 치환에 사용된 시약은 시약급인 AgNO₃와 Al(NO₃)₃로 수용액의 이온농도를 0.1 M로 하였고 치환 및 분석은 계면 활성제의 경우와 동일한 방법을 사용하였다.

필름 제조. 제올라이트 분말 또는 표면 개질된 제올라이트 분말을 LDPE 수지에 혼합하여 이축 압출기 (BA-19, Bau Tech 사)로 20 wt%의 마스터배치를 제조하였다. 압출기의 가공온도 조건은 feeding 영역에서 180 °C, mixing 및 metering 영역에서 200 °C로 유지하였다. 이 마스터배치를 이용하여 대안화학 (주)의 중공필름 성형 압출기로 3, 5, 10 wt%의 제올라이트 함량을 갖는 평균적으

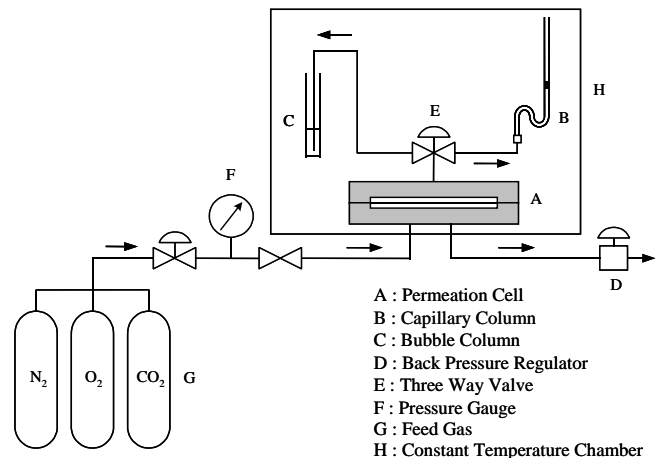


Figure 1. Apparatus for measurement of gas permeability by the variable volume method.

로 폭 40 cm, 두께 40 μm인 LDPE 필름을 제조하였다. 총 제조된 필름은 Na⁺, CTAB, Al³⁺, Ag⁺ 복합 필름을 각 3가지 함량별로 제조한 12종과 제올라이트 미함유 순수 LDPE 필름 1종이었다.

기체 투과도 분석. 제조한 필름의 기체 투과 특성을 분석하기 위하여 부피측정법에 기초한 기체 투과도 측정장치를 제작하였다.¹⁵ Figure 1은 장치의 개략도로 투과셀에 접촉하는 필름의 직경은 50 mm이고 투과도를 측정하기 위한 모세관의 내경은 3 mm이며 고압이 걸리는 필름 하부는 게이지압으로 5 bar를 유지하였다. CO₂, O₂, N₂ 각 기체의 시간에 대한 모세관내 짧은 액체 플러그의 이동거리를 측정하여 투과도를 계산하였고, 이를 기초로 각 기체간의 상대적인 선택도를 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

LDPE/제올라이트 복합 필름의 계면 친화도. 복합 필름 제조시 사용된 제올라이트 분말의 평균 크기 및 입도분포는 레이저 광산란법에 기초한 입도분석기 (Mastersizer Micro-P, Malvern 사)로 분석하였고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 체적평균 입자경 기준으로 3.43 μm인데 이는 필름의 두께에 비해 충분히 작은 크기이지만 입자의 분산이 충분히 이루어지지 않고 필름 두께가 일정하지 않는 경우 기체투과도 측정시 재현성에 영향을 미칠 수 있다.

LDPE 수지에 제올라이트 분말을 분산시켜 제조한 복합 필름의 단면을 주사전자현미경 (JSM-5600, Jeol 사)으로 분석한 SEM 사진이 Figure 3에 나타나 있다. 표면을 개질하지 않고 분산시킨 Figure 3 (a)의 형상은 계면 접

착력이 좋지 않아 액체 질소로 냉각시 매트릭스가 수축해 분말과 쉽게 떨어져 공동을 형성한 것을 확인할 수 있다. 반면, 유기사슬을 갖는 계면 활성제 CTAB으로 분말의 표면을 개질한 경우인 Figure 3(b)의 경우는 분말의 표면과

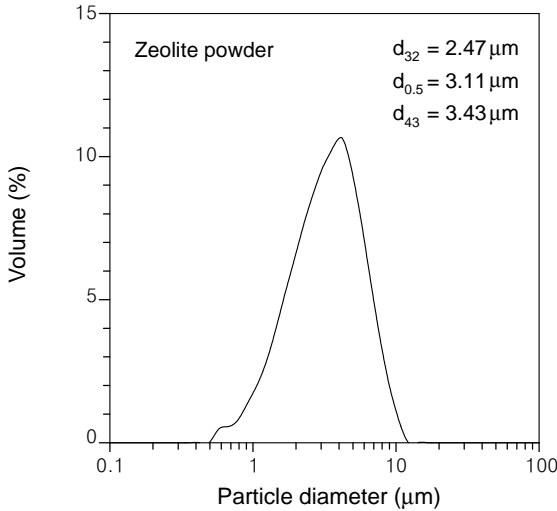
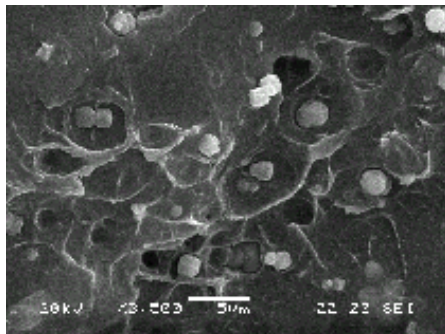
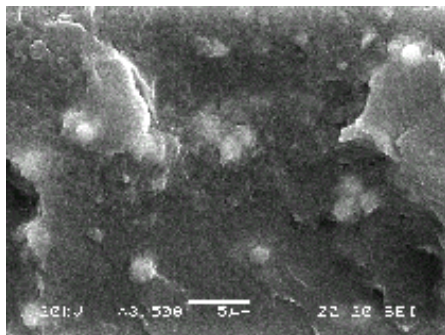


Figure 2. Particle size distribution of zeolite powder (d_{32} , $d_{0.5}$, and d_{43} are surface, cumulative, and volume mean diameters, respectively).



(a)



(b)

Figure 3. SEM micrographs of LDPE/zeolite films: (a) Na^+ 10% film and (b) CTAB 10% film.

매트릭스 사이의 계면 접착력이 향상되어 액체 질소로 냉각시켜도 계면이 유지되는 것이 확인되었다. 이는 실란 커플링제로 제올라이트 입자의 표면을 개질하여 계면 접착 효과가 향상되었다고 보고한 앞선 연구와도^{10,13} 일치하는 결과이다. 따라서 제올라이트 입자를 첨가한 고분자 필름의 경우 무기물 입자의 표면을 유기사슬로 개질하여 분산시키는 것이 복합 필름의 계면 구조가 향상되는 것을 확인하였다.

LDPE/제올라이트 복합 필름의 기체 투과도. 순수한 LDPE 필름을 대상으로 20 °C에서 CO_2 , O_2 , N_2 기체에 대한 투과도를 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 1의 투과도 측정장치에서 투과셀 A 부분에 장착한 필름을 통과하는 각 기체의 측정시간에 대한 모세관 B 부분의 눈금 높이 Δz 의 상승을 그래프로 나타낸 것으로 항온조 내에서 충분히 정상상태를 유지한 후 측정된 결과에서 선형이 유지가 되었으며 각 그래프의 기울기를 기초로 기체투과도를 계산할 수 있었다. 사용한 세 기체의 운동학적 직경은 CO_2 , O_2 , N_2 각각 330, 340, 364 pm이므로¹⁶ CO_2 의 크기가 작아 확산속도가 빠른 것을 알 수 있다. 또한 CO_2 는 고분자 필름에 흡착이 상대적으로 많이 되므로 확산과 흡착의 곱인 투과도가 크게 나타나는 것으로 해석하고 있다.⁹ Figure 4의 결과에서 N_2 의 경우는 투과 속도가 느려 필름 두께 42 μm 인 경우 100분간에 Δz 가 20 cm 상승하였고, O_2 의 경우는 30분간에 20.4 cm, CO_2 의 경우는 5분 동안에 15.3 cm 상승하였다. 따라서 앞의 식 (3)에서 장치의 기하학적 구조에 의해 결정되는 부분 및 필름 상하부의 압력차를 상수로 처리하면 매 측정시 변수는 필름의 두께 x , 측정시간 t 및 모세관 눈금의 높이

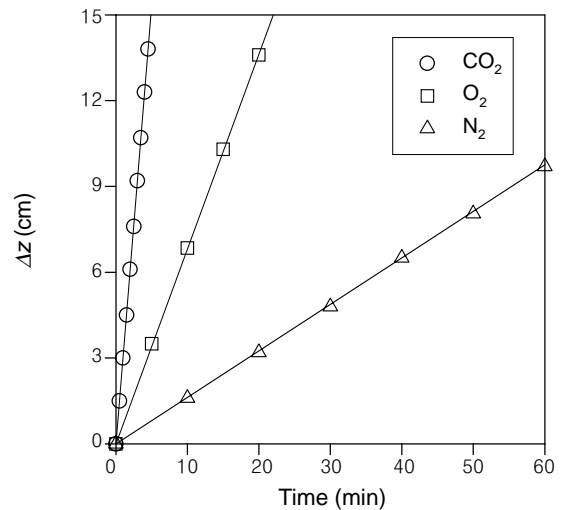


Figure 4. Rate of permeation of CO_2 , O_2 and N_2 through a pure LDPE film at 20 °C.

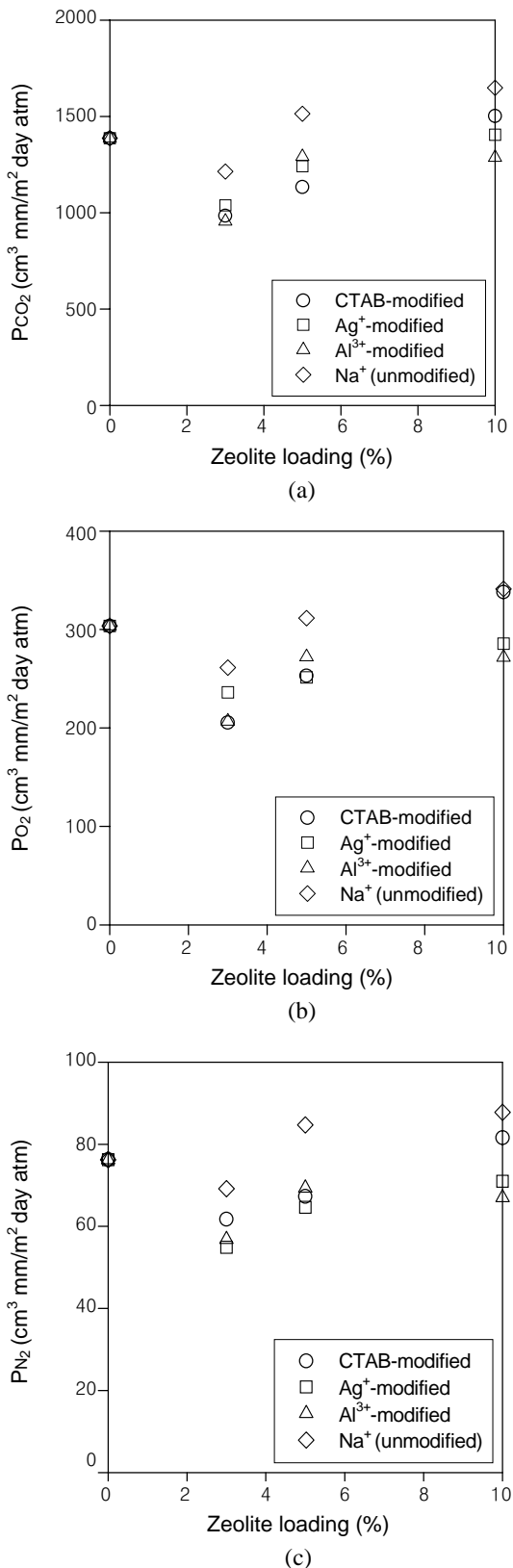


Figure 5. Gas permeability of various types of mixed films depending on zeolite loading: (a) CO₂ gas, (b) O₂ gas, and (c) N₂ gas.

변화 Δz 이다. 제올라이트가 첨가된 복합 필름의 경우에도 동등한 방법으로 측정하였다.

Figure 5는 순수 LDPE 필름, 미개질 제올라이트 첨가 필름, 금속 양이온으로 표면 개질한 제올라이트 첨가 필름 및 CTAB 계면 활성제로 표면 개질한 제올라이트를 첨가한 필름에 대한 CO₂, O₂, N₂ 각 기체를 대상으로 측정한 기체 투과도 결과로 제올라이트의 함량 변화에 따른 기체 투과도의 변화를 나타낸 그래프이다. 전체적인 경향으로 판단해 볼 때, 기체의 종류에 관계없이 제올라이트의 함량이 3%인 경우 순수 LDPE 필름보다 낮은 기체 투과도를 보였으며 5%인 경우 회복되기 시작하여 10%인 경우는 투과도가 증가하고 있는 경향이 나타났다. 이는 polyethersulfone (PES)와 제올라이트 복합 분리막에 대한 투과 실험 결과와도⁹ 같은 경향을 보이고 있는데 PES 복합 분리막의 경우에는 제올라이트의 함량을 10% 이상 충전한 필름에서 투과도가 최소로 나타난 점이 본 연구 결과와 다른데 PES 수지가 유리상 고분자여서 LDPE 수지와 정량적인 수치에서 차이가 난 것으로 사료된다. 대체적으로 표면을 개질하지 않은 제올라이트 첨가 필름 (Na⁺ 필름)의 경우가 투과도가 상대적으로 높았으며 금속 양이온 및 계면 활성제로 표면 개질한 제올라이트 입자를 함유한 경우가 상대적으로 투과도가 낮게 나타났다. 이는 제올라이트의 내부 세공 (pore) 표면의 음전하와 이온 결합되어 있는 Na⁺ 이온에 비해 상대적으로 크기가 큰 이온 치환기를 지닌 입자들이 기체의 투과를 방해하는 효과가 작용한 것이라 사료된다. 양이온의 직경 자체만으로 비교해 본다면 Al³⁺ (102 pm) < Na⁺ (204 pm) ~ Ag⁺ (200 pm) < CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)⁺ (CTAB의 양이온)인데¹⁷ Al의 경우 음이온과 전하량을 맞추기 위해 Al(NO₃)₂⁺로 치환되며 Ag의 경우 배위수 (coordination number)가 Na보다 크기 때문에 이온교환되는 원자 이온 및 원자단 이온의 크기는 결과적으로 Na⁺ < Ag⁺ < Al³⁺ < CTAB로 볼 수 있다. 이와 같은 교환 이온의 크기에 따른 투과도 감소 현상은 수열합성법으로 제조한 제올라이트 분리막을 대상으로 측정한 기체투과도의 경향성과도¹⁸ 대체적으로 일치하고 있다. 투과도가 최소값을 보인 후 제올라이트 함량이 증가할수록 투과도가 증가하는 것은 함량 증가와 아울러 분말의 고른 분산이 어려워 응집에 의한 공간과 아울러 매트릭스와 입자 사이의 나쁜 친화성에 의한 계면에 생긴 미세 공동 형성의 가능성 때문인 것으로 판단된다.

개별 기체간의 투과도의 비로 나타난 이상 선택도 (ideal selectivity)는 Figure 6에 나타난 바와 같이 제올라이트 함량, 표면 개질의 유무에 관계없이 대체적으로 일정한 값을 보여주고 있다. PDMS/제올라이트 복합 필름을 대상으로 한 다른 문헌의 경우 제올라이트 함량이 증가할

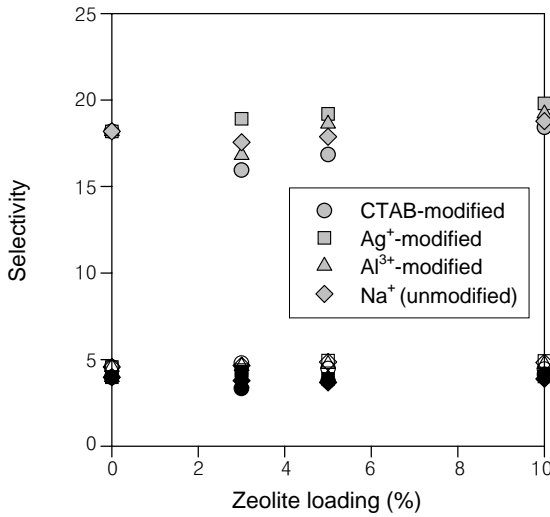


Figure 6. Ideal selectivity of various types of mixed films depending on zeolite loading (grey symbol: $P(\text{CO}_2)/P(\text{N}_2)$, white symbol: $P(\text{CO}_2)/P(\text{O}_2)$, black symbol: $P(\text{O}_2)/P(\text{N}_2)$).

수록 각 기체간의 선택도인 $P(\text{CO}_2)/P(\text{N}_2)$, $P(\text{CO}_2)/P(\text{O}_2)$ 및 $P(\text{O}_2)/P(\text{N}_2)$ 모두 증가하는 것으로 보고하고 있는데,¹¹ 본 실험의 조사 범위인 제올라이트 분말을 10% 이내에서 첨가한 LDPE 복합 필름에서는 이와 같은 경향이 나타나지 않았다.

LDPE/제올라이트 복합 필름 투과도의 온도 의존성. 기체가 고분자 필름을 투과할 때 온도에 대한 영향을 많이 받는데 온도가 높을수록 고분자 사슬의 움직임이 용이하고 팽창계수가 커져 자유부피 분율이 커지므로 투과가 용이하게 된다. 일반적으로 유리 전이 온도가 낮은 필름을 통과하는 기체투과도의 온도 의존성은 식 (4)에 나타난 바와 같이 Arrhenius 형태의 관계식으로 표현할 수 있다. Figure 7은 순수 LDPE 필름, 표면 개질하지 않은 Na^+ 5% 복합 필름, 계면 활성제로 개질한 CTAB 5% 복합 필름을 대상으로 측정온도를 0, 10, 20, 30 °C인 경우에 대하여 기체투과도를 측정된 결과이다. 순수 LDPE 필름의 경우 CO_2 기체투과도에 대한 온도 의존성은 완만하고 N_2 의 온도 의존성은 급격한 특성을 보여주고 있는데 이 결과는 앞선 보고와¹⁵ 동등한 경향이다. 제올라이트 입자를 첨가한 Na^+ 5% 복합 필름과 CTAB 5% 복합 필름 두 경우 모두 상대적으로 순수 LDPE 필름에 비해 N_2 의 온도 의존성은 완만해졌고, CO_2 의 온도 의존성은 급격해져 CO_2 , O_2 , N_2 모두 기율기의 차이가 작아지는 특성을 보이고 있다. Figure 7의 각 그래프에서 직선의 기울기로부터 투과 과정에서 활성화 에너지인 E_p 를 계산할 수 있는데 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 제올라이트를 첨가한 복합 필름의 경우가 순수 LDPE 필름보

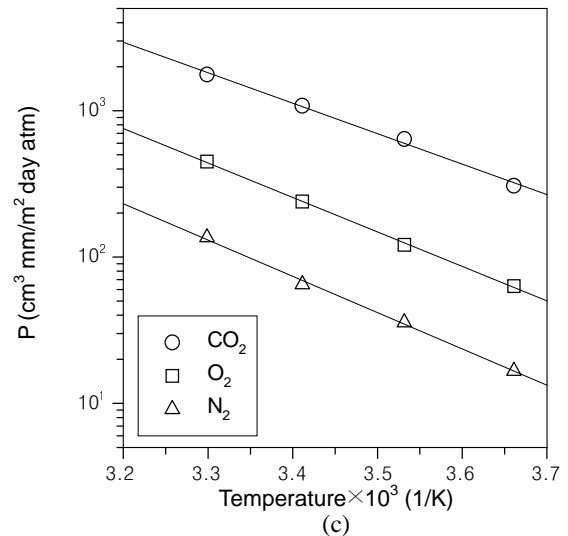
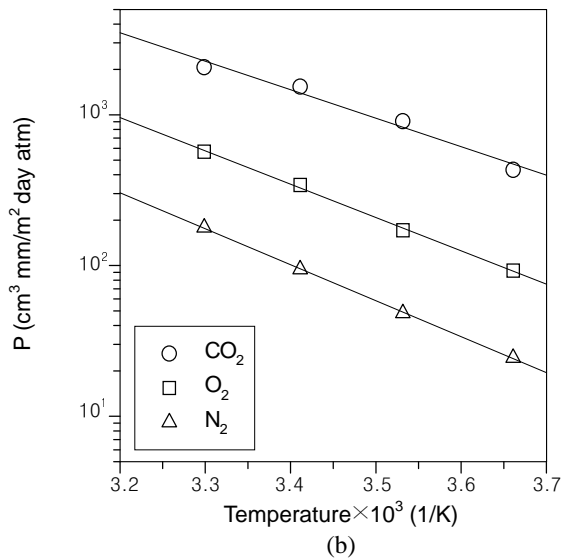
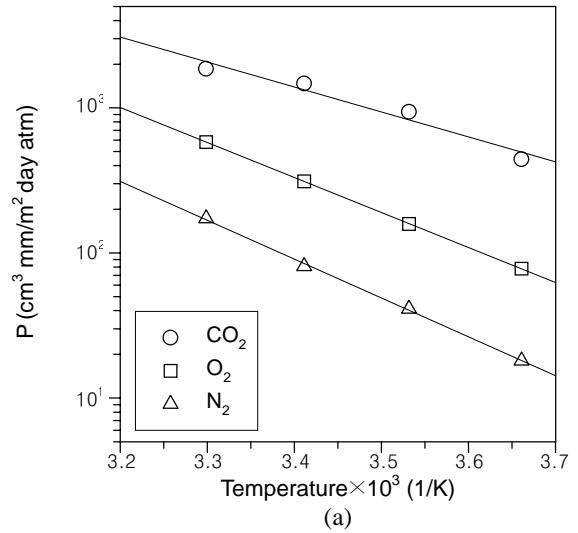


Figure 7. Temperature dependence of gas permeabilities: (a) pure LDPE film, (b) Na^+ 5% film, and (c) CTAB 5% film.

Table 1. Activation Energy for Permeation (kJ/mol)

film type	$E_p(\text{CO}_2)$	$E_p(\text{O}_2)$	$E_p(\text{N}_2)$	$E_p(\text{N}_2)-E_p(\text{CO}_2)$
LDPE	14.30	20.06	22.26	7.96
Na ⁺ 5%	15.73	18.38	19.86	4.13
CTAB 5%	17.31	19.60	20.60	3.29

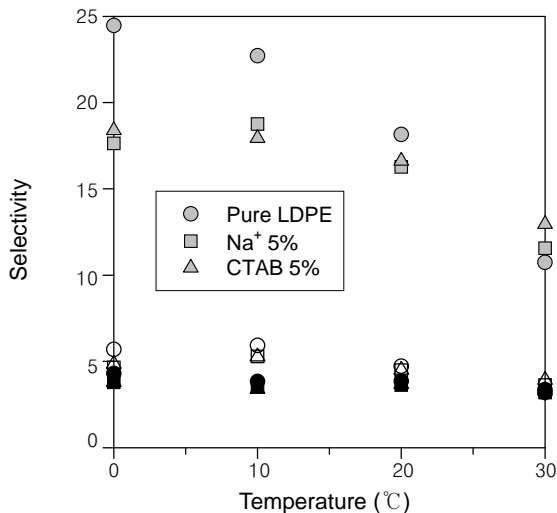


Figure 8. Ideal selectivity of some selected films depending on temperature (grey symbol: $P(\text{CO}_2)/P(\text{N}_2)$, white symbol: $P(\text{CO}_2)/P(\text{O}_2)$, black symbol: $P(\text{O}_2)/P(\text{N}_2)$).

다 기체간의 활성화 에너지의 차이가 작은 이유에 온도에 따른 팽창률이 작은 무기성분인 제올라이트가 첨가되어 개별 기체에 따른 온도 의존성에서 차이를 보이는 LDPE 필름의 특성을 줄여주는 효과 때문인 것으로 판단된다.

Figure 7에서 고려한 순수 LDPE 필름, Na⁺ 5% 및 CTAB 5% 복합 필름을 대상으로 온도에 대한 개별 기체간의 이상 선택도를 Figure 8에 나타내었다. 전체적으로 온도가 감소함에 따라 투과도는 감소하는 반면 선택도는 증가하는 trade-off 현상을 보여주고 있다. 선택도 역시 투과도 결과와 마찬가지로 온도 의존성을 볼 수 있는데 LDPE 필름에 비해 제올라이트를 첨가한 복합 필름의 경우가 온도 의존성이 작음을 알 수 있다. 선택도의 온도 의존성 결과를 근거로 추론해 보면 본 연구에서 대상으로 삼은 온도범위보다 더 높은 온도에서 필름의 기체투과도 측정을 할 경우에는 제올라이트를 첨가한 복합 필름이 순수 LDPE 필름에 비해 우수한 선택도를 가질 것으로 예측된다.

5. 결론

LDPE 수지에 제올라이트 분말을 첨가하여 제조한 복합

필름의 기체투과 특성을 부피측정법에 기초한 기체투과 측정장치를 제작하여 조사하였다. 사용한 제올라이트는 표면이 Na⁺로 이온결합된 미개질 제올라이트, Al³⁺ 및 Ag⁺ 금속 양이온으로 표면 개질한 제올라이트, 계면 활성제인 CTAB으로 표면 개질한 제올라이트인데, 무기성분인 제올라이트 입자의 표면을 유기성분인 CTAB으로 개질한 경우 미개질 제올라이트를 사용한 경우에 비해 제올라이트 분말의 표면과 매트릭스 사이의 계면 친화력이 우수하였다. 제올라이트의 표면 개질 유무에 상관없이 제올라이트 함량이 3, 5, 10%로 증가함에 따라 사용한 기체인 CO₂, O₂, N₂ 모든 경우에 있어서 순수 LDPE 필름에 비해 기체투과도가 처음에는 감소하다 점차 증가하는 특성을 나타내었으나 각 기체간의 선택도에서는 별다른 차이가 없었다. 표면 개질 제올라이트를 사용한 복합 필름의 경우 미개질에 비해 기체투과도가 감소하는 경향을 보였는데 이는 이온 치환기의 크기로 설명할 수 있었다. 복합 필름의 경우 각 기체의 투과도에 대한 온도 의존성의 차이가 순수 LDPE 필름에 비해 다소 작게 나타났는데 이는 열팽창률이 작은 제올라이트 입자에 기인한 것으로 판단된다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 (KOSEF)에서 지원한 우수연구센터 (ERC)인 유변공정연구센터 (Applied Rheology Center)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

References

1. R. W. Spillman and M. B. Sherwin, *Chem. Technol.*, **15**, 378 (1990).
2. Y. Tsujita, "Physical Chemistry of Membranes", in *Membrane Science and Technology*, Y. Osada and T. Nakagawa, Editors, Marcel Dekker, New York, 1992.
3. S. N. Dirim, "Manufacturing a new protective polyethylene based film containing zeolites for packaging of food", Ph.D. Thesis, Middle East Technical University, Turkey, 2000.
4. S. C. Hodgson, R. J. Casey, and S. W. Bigger, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **41**, 795 (2002).
5. J. P. Boom, I. G. M. Punt, H. Zwijnenberg, R. de Boer, D. Bargeman, C. A. Smolders, and H. Strathmann, *J. Membr. Sci.*, **138**, 237 (1998).
6. H. J. C. Hennepe, D. Bareman, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **35**, 39 (1987).
7. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, *J. Membr. Sci.*, **73**, 119 (1992).
8. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, *J. Membr. Sci.*, **57**, 289 (1991).
9. M. G. Suer, N. Bac, and L. Yilmaz, *J. Membr. Sci.*, **91**, 77 (1994).

10. J. M. Duval, A. J. B. Kemperman, B. Folkers, M. H. V. Mulder, G. Desgrandchamps, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 409 (1994).
11. S. B. Tantekin-Ersolmaz, C. Atalay-Oral, M. Tatlier, A. Erdem-Senatarlar, B. Schoeman, and J. Sterte, *J. Membr. Sci.*, **175**, 285 (2000).
12. K. Hiyama, N. Moriyasu, T. Omori, O. Miyagawa, Y. Seino, and Y. Goto, *J. Antibact. Antifung. Agents*, **23**, 197 (1995).
13. D. Metin, F. Tihminlioglu, D. Balkose, and S. Ulku, *Composites: Part A*, **35**, 23 (2004).
14. S. A. Stern, B. Krishnakumar, and S. M. Nadakatti, "Permeability of Polymers to Gases and Vapors", in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. E. Mark, Editor, AIP Press, New York, 1996.
15. S. A. Stern, P. J. Gareis, T. F. Sinclair, and P. H. Mohr, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 2035 (1963).
16. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
17. J. W. Moore, C. L. Stanitski, and P. C. Jurs, *Chemistry: The Molecular Science*, Brooks/Cole, 2002.
18. K. Aoki, V. A. Tuan, J. L. Falconer, and R. D. Noble, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **39**, 485 (2000).