

표면불소화에 따른 Poly(phenylene oxide)막의 기체투과거동 연구

이 보 성 · 김 대 훈 · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과
(2010년 6월 7일 접수, 2010년 6월 15일 수정, 2010년 6월 15일 채택)

Studies on the Gas Permeation Behaviors Using the Surface Fluorinated Poly(phenylene oxide) Membranes

Bo Sung Lee, Dae Hoon Kim, and Ji Won Rhim[†]

College of Life Science & Nano Technology, Department of Chemical Engineering & Nano-Bio Technology,
Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

(Received June 7, 2010, Revised June 15, 2010, Accepted June 15, 2010)

요약: 본 연구에서는 poly(phenylene oxide) (PPO)의 막 표면에 100 ppm의 농도를 갖는 불소가스를 접촉시켜 표면불소화하였다. 표면 개질된 막의 특성을 알아보기 위하여 표면접촉각, XPS, 기체투과 실험을 수행하였다. 표면특성 분석 결과 불소처리 시간이 증가함에 따라 막 표면에 $-CF_2$, $-CF_3$ 의 perfluoro group의 결합으로 인해 막의 소수성이 증가함을 알 수 있었다. 기체투과 측정으로부터 불소화시간이 증가함에 따라 기체에 대한 투과도는 감소하였으며, 불소노출이 60분 경과한 막의 경우 질소 33%, 산소 23%, 이산화탄소 3%의 감소율을 나타내었다. 막의 선택도는 질소 대비 산소의 경우 3.92로부터 4.47로, 이산화탄소에 대한 질소의 경우 18.09에서 25.4로 증가함을 얻었다.

Abstract: This study deals with the surface fluorination of poly(phenylene oxide) (PPO) with the direct contact of 100 ppm fluorine gas. To characterize the surface fluorinated membranes, the contact angle measurement, X-ray photoelectron microscopy analysis and the gas permeation experiments were performed. As the fluorination time increases, the hydrophobicity of membrane surfaces is increased by the surface characterization. In general, as expected, the overall gas permeability was reduced. Typically, the permeability reduction of 33% for nitrogen, 23% for oxygen and 3% for carbon dioxide were observed when the membranes were exposed in 100 ppm environment for 60 min., meanwhile the selectivity was increased from 3.92 to 4.47 for O_2/N_2 and 18.09 to 25.4 for CO_2/N_2 , respectively.

Keywords: gas permeation, poly(phenylene oxide), fluorination, gas transport properties

1. 서론

현재까지의 기체분리방법은 추출증류, 화학흡착, 화학흡수, 액막흡수 등의 방법을 이용하고 있으나 많은 에너지가 필요하고 가격이 고가인 장치가 필요하다는 문제점을 안고 있다. 따라서 경제적이며 에너지 절약적, 효율적인 기체 분리공정의 개발은 시급하다. 최근, 고분자 분리막, 제올라이트 분자체와 탄소분자체를 이용한 기체분리 공정이 폭넓게 연구, 개발되어지고 있다. 기체

를 분리하는 이들 공정들 중 분리막을 이용한 기체분리 공정은 가장 빠르게 성장하고 있으며 이는 기존의 기체 분리 공정에 비해 설치가 용이하고 분리공정에 필요한 에너지를 절약할 수 있기 때문이다.

분리막은 물질의 이동을 선택적으로 제어하는 기능을 갖는 고분자 재질의 계면이라고 정의할 수 있다. 분리막을 이용하여 기체를 분리하는 방법은 막에 대한 선택적인 가스 투과 원리에 의해 진행된다. 막의 한쪽 면에 기체가 흡착된 후 용해와 확산을 거쳐 반대쪽 면에서 탈착되어지는 일련의 과정을 통해 기체분리가 일어나게 된다[1,2].

[†]주저자(e-mail: jwrhim@gmail.com)

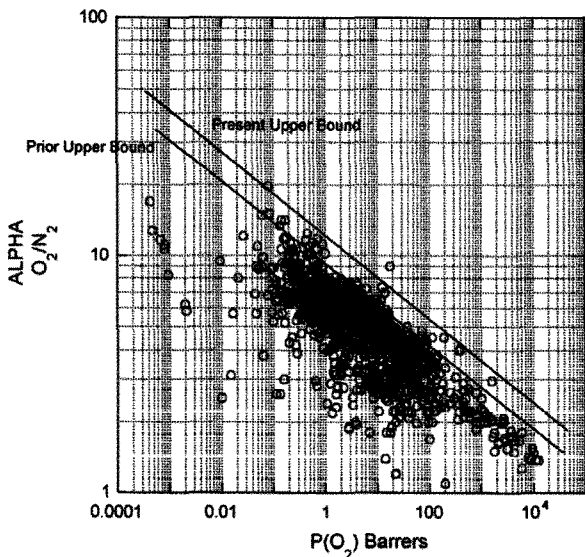


Fig. 1. Upper bound correlation for O₂/N₂ separation.

현재까지 상용화 및 문헌에 보고되어진 기체분리막 소재에 대한 공기중의 산소/질소 분리에 대한 선택도와 투과도의 특성을 Table 1에 나타내었다[3].

일반적으로 우수한 성질의 기체 분리막은 높은 선택도와 투과도, 그리고 기계적 강도를 갖추어야 하지만 세 가지 성질은 서로 상호 배타적인 성질을 가지고 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 기체분리막에 사용되는 대부분의 소재들은 투과도가 높으면 선택도가 낮으며, 투과도가 낮으면 선택도가 높은 경향을 나타내고 있으며, 이들을 사용한 상용화는 불가능한 실정이다. 따라서 투과도 및 선택도가 높은 소재의 개발이 필수적이라 할 수 있다[4]. 지난 30여 년간 고분자 기체분리막의 선택도에서 한계치를 극복하기 위한 많은 연구들이 진행되어져 왔으며, 그 결과 기체 분리막은 연소배기가스 중의 이산화탄소의 회수, 매립지 내의 가스회수, 석유화학 공정에서 수소분리, 천연가스 정제공정 등 산업 전반에 걸쳐 다양하게 이용되어지고 있다[5].

기체분리막의 투과특성은 고분자 소재의 특성과 기공의 크기 및 형태 등에 의해 결정되어지지만 표면특성에 의해서도 결정되어진다. 고분자의 표면개질 반응은 기체분리막 소재의 자유부피의 감소와 가교화 유도 등을 통해 막으로서의 성능을 향상시킬 수 있는 방법으로 조명 받고 있다. 고분자의 표면을 변화시켜 소재의 성능을 향상시키거나 새로운 기능을 부여하는 표면처리 방법은 오래 전부터 연구되어져 왔다. 고분자의 표면을 활성화시키는 방법은 크게 화학적 처리법, 광화학적 처

Table 1. Typical Polymer Membrane Characteristics for CO₂/N₂

Material	Permeance (m ² /m ² · Pa · s)	Selectivity αCO ₂ /N ₂
Polyimide	735	43
<u>Polydimethyl phenylene oxide</u>	<u>2750</u>	<u>19</u>
Polysulfone	450	31
Polyestersulfone	665	24.7
Poly(4-vinylpyridine)/Polyetherimide	52.5	20
Polyacrylonitrile with poly ethylene glycol	91	27.9
Poly(amide-6-b-ethylene oxide)	608	61

리법, 물리적 처리법으로 분류할 수 있다[6-12].

불소(F₂)는 반응성이 매우 커서 상온에서도 대부분의 원소나 무기·유기재료를 쉽게 불소화한다. 표면불소화(Direct fluorination)는 전자들 간의 반발력이 강한 불소의 높은 반응성을 이용하여 막의 표면에 불소원자를 삼입하거나 고분자의 화학구조 속에 포함된 수소를 불소로 치환시키는 방법으로 건식 화학적 표면처리법의 일종이라 할 수 있다[12]. 표면불소화는 표면처리 반응의 개시를 위한 촉매 및 개시제, 에너지원이 없이 경제적으로 표면을 개질할 수 있다[13]. 또한, 상온에서 실험이 가능하며 불소 농도를 조절함으로써 불소작용기의 제어에 용이하며, 내구성 향상 및 열적 안정성 향상에 응용되고 있다[14].

본 연구에서는 CO₂와 N₂에 대한 막의 투과도 및 투과선택도의 향상을 위하여 기존의 poly(phenylene oxide) 평막의 표면에 불소화를 실시하여 막의 특정 기체에 대한 선택적인 투과 능력을 극대화하고자 하였다. 해당 연구의 핵심기술은 크게 2가지로 나눌 수 있는데, 막의 기체 투과에 대한 투과선택도 효율을 높이기 위한 직접 불소화(direct fluorination)의 조건을 설정하는 것과 높은 반응성을 나타내는 막의 표면 불소화에 대한 화학적 저항성이 높은 고분자 물질을 찾는 것이라고 할 수 있다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

평균분자량이 224,000인 poly(phenylene oxide) (PPO)를 Aldrich사(Milwaukee, USA)로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다. 불소화제로는 질소와 혼합된 F₂ 100 ppm

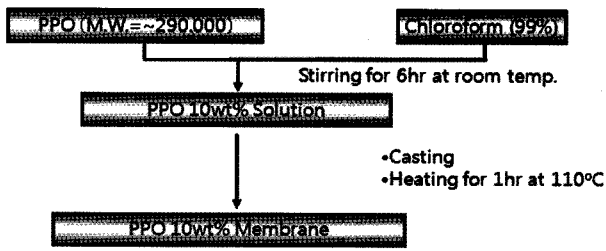


Fig. 2. Membrane preparation of PPO membrane.

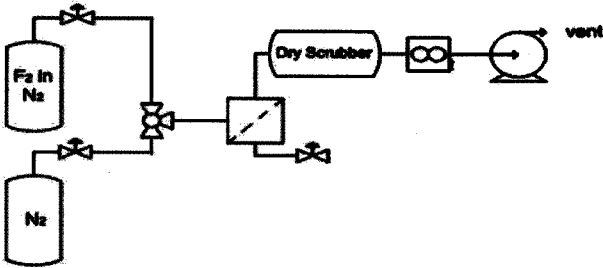


Fig. 3. Schematic diagram of fluorination system.

가스를 사용하였다. 용매는 Chloroform (99% Junsei), 초순수는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea) 으로 생산된 것을 사용하였다.

2.2. 막 제조 및 표면불소화

10 wt%의 PPO 용액을 제조하기 위하여 PPO를 상온에서 Chloroform에 10 wt%로 6시간 이상 교반하면서 녹인 후 곧바로 Gardner knife를 이용하여 유리에 도포한 다음 상온에서 건조시켰다. 제조된 PPO 막을 강제순환 오븐을 이용하여 1시간 동안 110°C로 건조하였다. 막의 두께는 20 ± 3 μm의 막을 제조하였다. PPO 막의 제조과정과 반응 모식도를 Fig. 2에 나타내었다.

표면불소화로 막의 표면을 개질할 경우 반응속도 및 불소농도, 반응시간 등에 의해 영향을 받는다. Fig. 3은 표면불소반응 실험 장치로 건식 표면불소화 방법을 이용하여 막 표면을 불소화하는 장치이다. 불소는 반응성이 큰 기체로 불소기체를 직접주입할 경우 막에 손상을 일으킬 수 있으므로 이러한 현상을 최소화하기 위하여 불소에 비활성 기체인 질소 가스를 혼합하여 실험하였다. 제조된 막을 각각 상온·상압 하에서 100 ppm의 F₂를 각각 주입하여 반응기에서 10, 20, 30, 60 min으로 불소처리시간을 변화시키면서 표면 불소화를 실시하였다.

2.3. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

표면에 화학적 조성변화를 확인하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 사용하였다. 실험은 각 막에 대하여 ESCA survey scan spectrum을 얻어 표면 원소의 함량비를 구한 후 불소처리를 한 시료 중 불소가 가장 많이 나온 시료와 가장 적게 나온 시료 두 가지에 대하여 depth profile을 실행하였다. Depth profile은 Ta₂O₅를 이용하여 ion etching을 실시한 후 ESCA survey scan spectrum을 얻어 표면 원소의 함량비를 구하였다. XPS를 통하여 표면의 불소도입 유무와 깊이에 따른 변화를 확인하였다.

2.4. 접촉각 측정(Contact Angle Measurement)

표면 불소화된 막의 물에 대한 젖음성을 측정하기 위하여 100 ppm에서 서로 다른 시간 동안 불소화한 일정한 크기의 시료 막을 준비하여 25°C의 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거한 후 정접촉각(static contact angle) 측정법을 이용하여 물에 대한 젖음도(wettability)를 측정하였다. 표면 불소화된 막을 밀폐용기에 옮겨 NRL C.A. GONIMETER (ramé-hart, inc., U.S.A.)를 이용하여 상온에서 막을 고정시킨 후 1 μL의 증류수를 막 표면에 떨어뜨려 막과 물방울이 이루는 각을 측정하였고 이와 같은 실험을 10회 이상 반복하여 실험결과를 산출하였다.

2.5. 기체투과실험(Gas Permeation Measurement)

표면 불소화된 막의 기체 투과 특성은 단일 기체 투과를 통하여 확인하였으며 투과도를 측정하기 위하여 시간 지연법을 이용하여 확인하였다. 기체 투과도 계수는 정상상태(steady-state)에 도달하였을 때, 시간에 따른 하부(downstream) 압력변화 그래프의 기울기에 의하여 다음의 식 (1)로부터 산출되었다.

$$P = \frac{dp}{dt} \left(\frac{VT_0L}{P_0T\Delta PA} \right) \tag{1}$$

여기서, 투과도 P (Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² · s · cmHg)는 다음과 같다. 정상상태에서 시간에 따른 압력의 증가 비율(dp/dt), 하부의 볼륨(V, cm³), 막 두께(L, cm), 공급된 기체의 압력과 투과 측의 압력차(ΔP, cmHg), 측정온도(T, K), 막의 유효단면적(A, cm²), 표준압력(P₀)과 온도(T₀)로써 각각 나타내어진다. A와 B

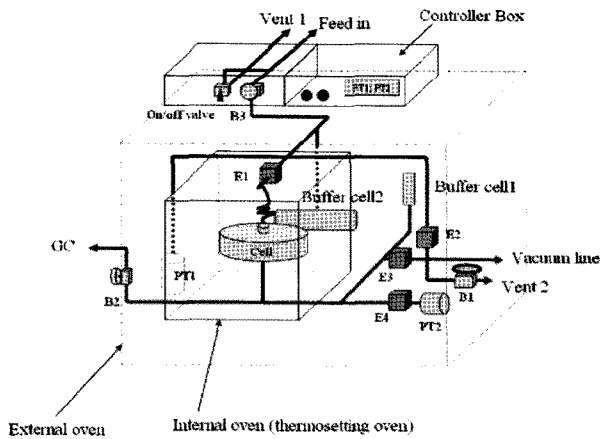


Fig. 4. Apparatus of gas permeation process.

성분에 대한 이상적인 분리 계수 ($\alpha A/B=PA/PB$)는 각 성분의 투과도 비로써 정의된다.

Fig. 4는 본 실험에 사용된 기체투과장치의 개요도이다. 표면 불소화된 막의 투과도와 선택도를 측정하기 위하여 지름 4 cm의 시료 막을 준비하여 투과 셀 사이에 고정시킨 후 투과 셀을 중심으로 하여 셀의 상부와 하부를 24시간 이상 진공펌프를 가동하여 진공(10^{-5} Torr 이하) 상태를 확인 후 실험하였다. 모든 밸브를 닫은 후에 투과시킬 기체(He, N₂, O₂, CO₂)를 투과 셀의 바로 상부까지 760 mmHg (1기압)을 유지하고 투과 셀의 하부의 밸브를 열어주어 투과 셀 상부와 하부의 압력차를 통해 막을 통과한 기체의 양을 Controller Box에 연결된 컴퓨터를 이용하여 연속적으로 기록하여 확인하였다.

투과 셀의 단면은 Fig. 5에 나타내었다.

3. 실험 결과

3.1. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Fig. 6은 PPO막의 직접불소화 전/후의 막 표면의 상태를 나타내는 ESCA survey scan spectrum을 나타낸 것이다. 불소화 되지 않은 막의 경우에는 C (1 s, 285 eV), O (1 s, 533 eV)의 peak이 대표적으로 나타나고 있다. PPO막의 직접불소화 후의 결과 자료에서는 659 eV에서 F(1s)의 peak이 확인되며 이와 같은 결과에서 불소원자가 막 표면에서 도입되었음을 알 수 있다. ESCA survey scan spectrum에서는 불소(F1s), 산소(O1s), 탄소(C1s)의 세 가지 원소의 peak만이 관찰되었으며 기타 다른 원소는 관찰되지 않았다.

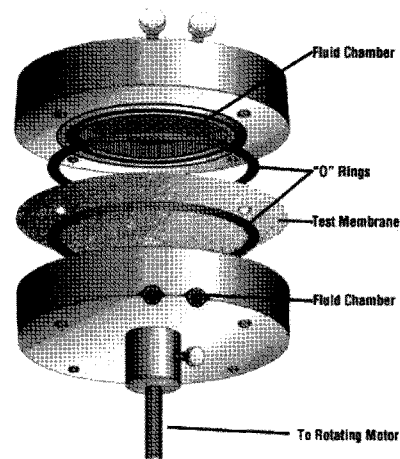


Fig. 5. Schematic diagram of the membrane cell used in this study.

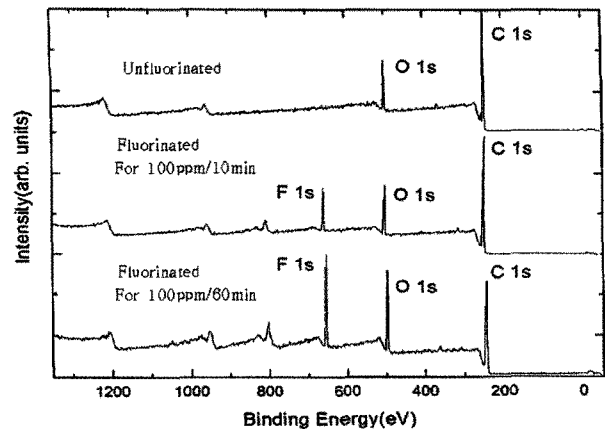


Fig. 6. ESCA survey scan spectrum of untreated and fluorinated PPO membranes.

Table 2는 XPS를 통해 측정된 peak의 면적을 sensitivity factor로 나눈 값의 비로부터 각 원소의 성분비를 나타낸 것이다. Table 2로부터 불소 100 ppm에서 1시간동안 노출한 막이 가장 많은 불소성분을 나타냈으며 10분간 노출한 막이 가장 적은 불소성분을 나타내어 PPO막을 불소에 노출시키는 시간이 증가함에 따라 더 많은 불소원자가 막 표면에 도입되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7과 Table 3은 ion etching을 실시한 후 ESCA survey scan spectrum을 얻어 표면 원소의 함량비를 나타낸 것이다. 표에서 보듯이 막의 불소도입이 막의 최상위에서만 이루어진 것을 알 수 있다. 또한 막의 함량은 10 nm 이하에서는 1% 미만의 불소 농도를 나타내고 있다. 불소화 농도와 시간에 따른 막의 불소함량은 조절이 가능하다는 것을 감안하였을 때, 막의 불소도

Table 2. Atomic Percent Result of XPS Spectra

Sample	Components		
	C _{1s}	O _{1s}	F _{1s}
PPO no treatment	89.4%	10.6%	0.0%
PPO 100 ppm 10 min	80.0%	12.7%	7.3%
PPO 100 ppm 30 min	71.1%	20.7%	8.2%
PPO 100 ppm 60 min	69.7%	17.5%	12.8%

입을 통한 소수성 증대의 조절이 가능하다는 것을 알 수 있다.

3.2. 접촉각 측정(Contact Angle Measurement)

불소화 개질에 따른 표면접촉각의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 불소화 혼합가스에 노출된 시간이 증가함에 따라 막의 접촉각은 점차 증가하며, 100 ppm에서 1 시간 동안 노출된 막의 경우 표면불소화하지 않은 막의 접촉각에 비해 20% 상승한 접촉각을 나타내었다. 직접 불소화를 통한 수소와 불소의 치환으로 강한 극성의 불소분자가 막 표면에 도입되어 고분자 사슬 간의 거리에 매우 큰 영향을 미치며, 이는 막 내부의 자유부피를 감소시키게 된다. 즉, 불소기가 도입됨에 따라 -CH₃ 또는 -CH₂-결합이 불소기를 갖는 -CHF-, -CF₂- 결합으로 치환되어 소수성이 증가하게 됨을 나타낸다. 이는 XPS에서 관찰된 불소의 함량비가 증가되어지는 조건과 같은 경향을 나타내었다.

3.3. 기체투과실험(Gas Permeation Measurement)

PPO막에 대한 각 산소, 헬륨, 이산화탄소, 질소의 투과도와 질소에 대한 선택도를 Table 4에 나타내었다. 불소화 처리 시간의 변화에 따른 실험결과에서 막의 불소노출 시간을 30분까지 변화되었을 때 기체의 투과도는 30분 이후의 투과도 감소에 비해 상대적으로 큰 감소율을 나타내었다. 이는 직접불소화의 실험이 기체대상의 불소를 이용한 건조 반응임에 따라 무작위 반응성을 나타내기 때문에 막의 표면에 불소도입에 따른 재현성을 갖는 기체 투과거동을 확인하기 위해서는 100 ppm의 농도에서 30분 이상 불소화 처리가 이루어져야 하는 정량적인 결과를 확인하였다. 불소화 시간이 증가하면서 불소화되지 않은 막에 비해 상대적으로 투과도는 감소하고 투과 선택도는 증가하였다. 또한 막의 모든 기체가 질소에 대하여 투과선택도가 향상되었음을 보여 준다.

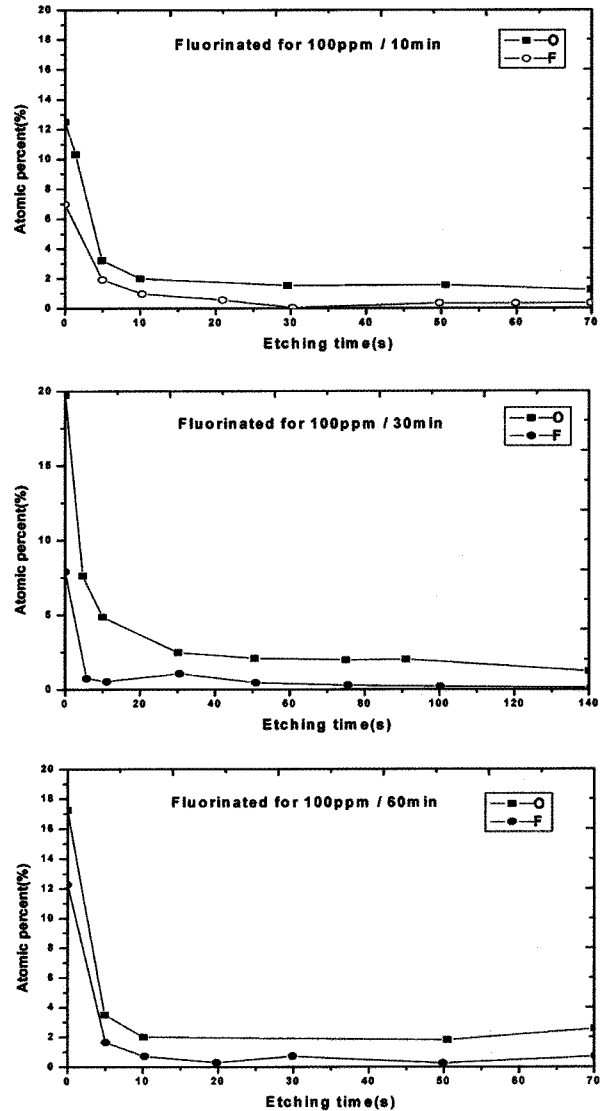


Fig. 7. Fluorine contents against the depth of the membrane from the surface.

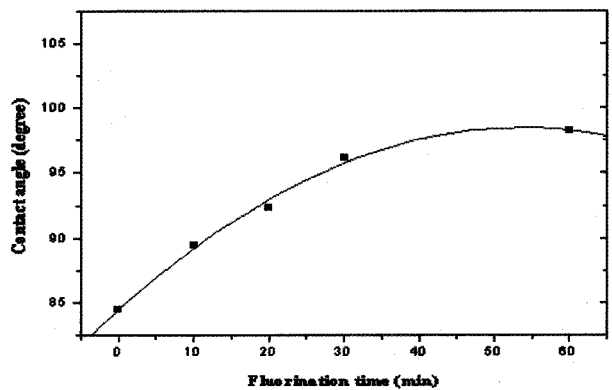


Fig. 8. Contact angle values with varying the fluorination time.

Table 3. Depth Profile of Surface Modified Membranes

Depth (nm)	Atomic percent (%) of fluorine as fluorination time		
	100 ppm-10 min	100 ppm-30 min	100 ppm-60 min
0	7.31	8.25	12.82
4.96	1.92	0.73	1.65
10.25	0.97	0.54	0.71
20.93	0.56	—	0.28
30.28	0.03	1.06	0.71
49.77	0.33	0.45	0.24
59.88	0.31	—	—
69.95	0.33	—	0.71
75.57	—	0.27	—
100.25	—	0.19	—
140.56	—	0.12	—

4. 결 론

PPO 평막을 제조하여 제조된 막에 직접불소화법을 통하여 표면에 불소기를 도입하였으며, ESCA survey scan spectrum을 통해 분석한 결과 695 eV에서 F(1s)의 peak를 확인하였다. 표면 개질된 막은 불소화에 노출되는 시간이 길어짐에 따라 막 표면의 $-CH_3$, $-CH_2$ -결합이 불소기를 갖는 $-CHF-$, $-CF_2-$ 결합으로 치환되어 고분자 사슬간의 가교효과를 얻어 결과적으로 표면에너지의 감소에 따라 소수성이 증가하였으며, 100 ppm에서 60분 동안 노출된 막의 경우 20%의 접촉각이 증가하였다. 불소화 시간에 따른 막의 기체투과 특성을 확인하고

자 일반적으로 대기 중에 존재하는 기체들을 이용하여 기체투과 실험을 실시하였다. 불소화 시간이 증가할수록 막의 모든 기체의 투과도는 감소하는 결과를 나타내었다. 60분 동안 100 ppm의 불소화를 실시하였을 때, 산소(23%), 질소(33%), 이산화탄소(3%)의 감소율을 나타내었으며, 헬륨의 경우 불소화에 따른 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 특히 이산화탄소에 대한 질소의 투과도는 45% 향상된 결과를 나타내었으며, 헬륨의 경우 55%의 선택도의 증가를 나타내었다. 또한 산소와 질소의 경우 막의 투과도는 15%로 가장 작은 선택도의 증가를 나타내었다. 실험결과에서 불소노출 시간을 30분 동안 처리하였을 때 기체의 투과도는 30분 이후의 투과도 감소에 비해 상대적으로 큰 감소율을 나타내었다. 이는 불소화 반응이 상대적으로 무작위 반응성을 나타내기 때문이며 막의 표면에 불소도입에 따른 재현성을 갖는 기체 투과거동을 확인하기 위해서는 100 ppm의 농도에서 30분 이상 불소화 처리가 이루어져야 한다는 정량적인 결과를 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부 부품소재 기술개발사업으로 지원된 연구이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Y. Ha, S. W. Nam, and S. A. Hong, "Fabrication and Application of Inorganic Membranes," *Membrane Journal*, **9(2)**, 63 (1999).

Table 4. Permselectivities of the Surface Fluorinated Membranes

Fluorination conditions		Permeability (barrer ^c)				Permselectivity		
Fluorine ^a	Time ^b	O ₂ (3.46 Å)	N ₂ (3.64 Å)	CO ₂ (3.3 Å)	He (2.6 Å)	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂
0	0	11.41	2.94	51.27	63.68	3.88	17.44	21.66
	10	11.59	2.96	53.54	65.59	3.92	18.09	22.16
	20	11.22	2.61	49.72	64.06	4.30	19.05	24.54
	30	10.56	2.55	47.32	65.53	4.14	18.56	25.70
	60	8.76	1.96	49.79	65.95	4.47	25.40	33.65

^a Fluorine concentration in the feed (wt% F₂ in N₂)

^b Fluorination treatment time (min)

^c Permeability : 1 Barrer = 1×10^{10} cm³ (STP) cm/cm² · s · cmHg

2. H. S. Byun, "A Study on the Enhancement of Oxygen Permeability by Silicone in Polymeric Membranes," *Membrane Journal*, **9(3)**, 151 (1999).
3. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
4. S. Y. Nam, S. Y. Lee, T. I. Yun, and J. W. Rhim, "Gas Permeation Properties of CO₂ Through Poly(ethylene Glycol) Diacrylate/Poly(Propylene Glycol) Diacrylate Membrane," *Membrane Journal*, **14(3)**, 250 (2004).
5. Y. G. Park and Y. M. Lee, "Reviews on Gas Separation Membrane Process", *Membrane Journal*, **6(2)**, 59 (1996).
6. Z. Liqun, G. S. Irwan, T. Kondo, and H. Kubota, "Acetone-Initiated Photografting of Methacrylic Acid on Low Density Polyethylene Film in Water Solvent," *Eur. Polym. J.*, **36**, 1591 (2000).
7. H. Biederman and D. Slavinska, "Plasma polymer films and their future prospects," *Surface and Coating Tech.*, **125**, 371 (2000).
8. A. Hollander, R. Wilken, and J. Behnisch, "Surface radical analysis on plasma-treated polymers", *Surface and Coating Tech.*, **116-119**, 991 (1999).
9. A. Grunz, E. Dayss, and G. Leps, "Biomass covering of plastics substrates depending on plasma treatment", *Surface and Coating Tech.*, **116-119**, 831 (1999).
10. A. P. Kharitonov, "Applications of Direct Fluorination of polymers", *J. Fluor. Chem.*, **103**, 123 (2000).
11. A. Tidjani and R. Arnaud, "Formation of Treeing Figures During the Photooxidation of Polyolefins", *Polymer*, **36**, 2841 (1995).
12. A. Nihlstrand and T. Hjertberg, "Plasma Treatment of Polyolefins - Influence of Material Composition .2. Lacquer Adhesion and Locus of Failure," *Polymer*, **38(14)**, 3591 (1997).
13. B. R. Park, J. W. Rhim, S. Y. Lee, T. S. Hwang, and H. K. Lee, "Membrane Surface Modification through Direct Fluorination for Gas-Liquid Contactor," *Membrane Journal*, **17(4)**, 345 (2007).
14. J. du Toit and R. D. Sanderson, "Surface Fluorination of polypropylene 1. Characterization of surface properties", *J. Fluor. Chem.*, **98**, 107 (1999).