

불소 표면 개질 고분자 분리막의 제조와 노블가스 분리특성

김기범 · 윤국로[†]

한남대학교 화학과

(2010년 4월 6일 접수, 2010년 5월 25일 채택)

Fabrication of Fluorinated Polymeric Membranes and Their Noble Gas Separation Properties

Gi Bum Kim and Kuk Ro Yoon[†]

Nano Bio-Sensor Research Team (BK21), Department of Chemistry, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea
(Received April 6, 2010; Accepted May 25, 2010)

불소화 반응을 통하여 PDMS를 질소 분위기 하에서 50~2000 $\mu\text{mol/mol}$ 농도의 불소 가스(F_2)를 사용하여 직접적인 방법으로 복합막 표면개질을 하였고 이를 OM (Optical Microscope), AFM (Atomic Force Microscope), SEM (Scanning electron microscope), FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy)을 측정하여 막 표면을 연구하였고 GC (Gas chromatography)로 혼합 노블가스의 기체 거동을 조사하였다. 다양한 노블 혼합 가스를 사용하여 표면 개질된 PDMS 멤브레인의 선택도가 50% 향상 되었다.

Fluorinated polymeric membranes were prepared by direct surface modification of PDMS with fluorine gas (50~2000 $\mu\text{mol/mol}$ in nitrogen). The formed fluorinated polymeric membranes were characterized by FT-IR spectroscopy, GC (Gas chromatography), atomic force microscopy, and scanning electron microscopy. Direct fluorination resulted in the change of permeability and selectivity of various gases (pure gases such as CO_2 , O_2 , N_2 , C_2H_4 , mixture of He, Ne, Kr, Xe) through PDMS membranes. Fluorination resulted in the maximum 50% increase of selectivity through PDMS membrane.

Keywords: Polydimethylsiloxane/polyethersulfone (PDMS/PES), surface modification, noble gas

1. 서 론

분리막이 상업적으로 사용되기 시작한 것은 다른 기술에 비해 비교적 짧지만 새로운 응용기술이 발달함에 따라 막을 이용한 분리공정이 급속도로 증가하고 있다. 1748년 Jean Nollet에 의한 삼투현상에 관한 실험 이래로 1829년 Tomas Graham의 고체물질 속에서의 기체와 액체의 확산연구를 통하여 최초로 막을 이용한 물질분리가 시작되었다 [1]. 1800년 중반 T. Graham에 의하여 기체 분리막의 용해, 확산모델이 제시되어 기체 분리막에 대한 연구는 조금씩 발전하였으나 오랫동안 실용화되지 못하였다. 1953년 Reid가 해수담수화 계획에 막을 사용할 수 있음을 보고한 것을 시작으로 1960년 Loeb 그룹에서 상분리공정에 의해 Cellulose acetate를 소재로 한 비대칭 막의 개발에 성공한 이후부터 본격적으로 연구가 시작되었다[2,3].

네온, 제논, 크립톤은 모두 공기분리장치(ASU)를 통해 공기 중에 함유된 성분을 추출해냄으로써 생산된다. 모든 종류의 ASU공정으로 희귀가스의 생산이 가능한 것은 아니며 별도의 분리·정제 컬럼(column)을 추가적으로 부착해야만 한다. ASU플랜트의 규모도 최소 50000 Nm^3/hr 급 이상이 되어야만 상업적 가치를 지닌 희귀가스를 생산해낼 수 있다. 공기 중 노블 가스의 함유량이 제논 0.0000087%, 크

립톤 0.0001%, 네온 0.0018%에 불과해 대형 ASU플랜트가 아닐 경우 생산량의 경제성을 얻을 수 없기 때문이다[4-6].

전기 음성도가 가장 크고 할로젠 원소 중 가장 작은 불소(F_2)는 반응성이 큰 가스이며 불소 가스를 이용한 표면 불소화(Direct Fluorination)는 화학적 특성 향상 및 열적 안정성을 보이며 가스만 사용되는 방법으로 건식방법에 속한다[7]. 화학적 처리법의 일종으로 표면처리 반응의 개시를 위한 개시제, 촉매, 에너지원이 없이 경제적으로 표면개질할 수 있다. 이 반응을 유도하여 고분자 분리막 소재의 기체 분리 투과도와 선택도를 변화시킬 수 있다. 또한 불소는 인체 유해성이 커 취급하기 어려운 물질이다. 하지만 불소를 함유하는 물질들의 독특한 특성과 기능성 발현 때문에 이미 다양한 분야에서 응용되고 있다. 고분자 표면을 불소화 하면 표면의 탄소분자에 수소 원자가 불소원자로 치환되면서 fluorocarbon이 보유하고 있는 특성과 유사한 내화학성, 내투과성, 충돌에 의한 저항성, 낮은 마찰계수 등의 성질을 가진다. 불소화 정도에 따라 친수성, 소수성, 접착성의 변화가 가능 하다. 따라서 고분자에 Direct Fluorination 을 통해 다양한 기능성 소재 개발에 높은 가능성을 보여 주고 있다[8,9]. 이러한 표면 불소화는 대부분의 고분자 재료 표면처리에 응용이 가능하고 상온 또는 그 이하 온도의 상압보다 낮은 압력에서 처리 하는 기술로 장치가 간단하다. 오존처리법과 유사하게 불소가스의 표면 확산에 의해 반응이 진행되므로 소재의 형태가 복잡한 경우도 표면 처리가 가능하다.

[†] 교신저자(e-mail: kryoon@hnu.kr)

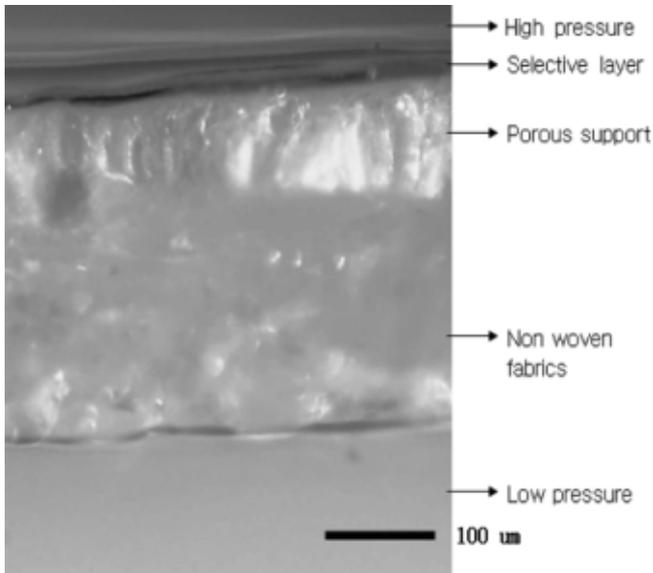


Figure 1. OM (Optical Microscope) image of composite membrane ($\times 400$).

Polydimethylsiloxane (PDMS) 고분자는 기체 분리막 소재로서의 충분한 가능성에도 불구하고 선택도가 비교적 높지 않으며 가혹 조건에서의 내성이 낮은 편이므로 그 활용성이 제한되어 왔다.

Noble gas와 친화력이 높은 siloxane 계열 고분자를 이용하여 기체 분리막을 제조하고 분리막을 통한 기체의 투과도를 알아보고 기체 분리막의 표면을 불소화하여 불소화 반응의 전후의 막성능을 평가하고 Noble gas의 기체 거동을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

PDMS (Polydimethylsiloxane)는 Sylgard 184를 사용 했으며 이액형으로 주체와 경화제 비율을 PDMS 주체 : PDMS 경화제 = 10 : 1 비율로 섞은 후 n-hexane (80 wt%)에 섞어서 준비하였다. PES (Poly ether sulfone)는 Sumitomo사의 제품을 이용하였다. 혼합 Noble gas (Ne 1% Ar 1% N₂ 1% Kr 1% Xe 1% in He Balance) (Ne 2% N₂ 2% Kr 2% Xe 2% in He Balance)는 (주)리가스사의 표준가스를 사용하였고 F₂ gas는 50 $\mu\text{mol/mol}$, 100 $\mu\text{mol/mol}$, 500 $\mu\text{mol/mol}$, 2000 $\mu\text{mol/mol}$ 의 농도를 사용했으며 역시 (주)리가스사의 표준가스를 사용하였다. GC/TCD (thermal conductivity detector) 장비를 이용하여 혼합 노블 가스의 분석 조건을 탐색하였다. GC (Gas Chromatography)는 Donam instruments사의 DS-6200을 사용하였고 Detector는 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다. Carrier gas는 He 99.9995%를 사용하였으며 컬럼은 Porapak Q 80/100을 사용하였다. 분석온도는 각각 Oven 35 $^{\circ}\text{C}$ Detector 120 $^{\circ}\text{C}$ Injection 80 $^{\circ}\text{C}$ 에 맞추어 사용하였다. 또 불소화 전후의 막 표면의 작용기 변화 여부는 FTIR/ATR (모델명 ABB FTLA2000)으로 확인 하였고 막표면은 Surface Imaging Systems-GmbH의 AFM과 SEM으로 확인하였다.

2.2. 복합막의 제조

먼저 플라스틱 petridish에 다공성 부직포를 부착하고 막성형 후 막의 말림(rolling) 현상을 방지하기 위하여 단단히 고정시킨다. 이렇게

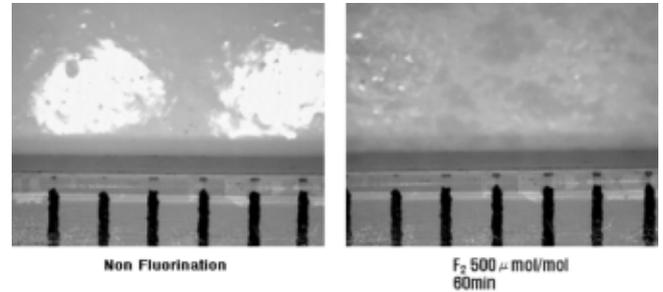


Figure 2. OM (Optical Microscope) image of fluorinated membrane ($\times 100$).

준비된 부직포 kit를 spin coater에 올려 놓는다. 다음으로 지지체로 사용될 PES 용액을 부직포 표면 가운데에 주사기로 일정량 압출한다. 정해진 속도와 시간동안 고분자 용액을 코팅한다. 이 조건에 따라 지지체 막의 두께와 형상이 달라지므로 다양한 시도와 그 결과에 따라 그 조건을 세심히 결정한다. 막을 준비된 증류수조 또는 정수조에 담가 상 전환을 유도한다. 막을 24 h 이상 방치하여 잔류 용매를 제거한다. 막을 수조에서 꺼내어 오븐에서 건조한다. 이 단계에서는 상 전환시 사용된 잔류 수분을 제거하는 것으로 온도와 시간 조건에 따라 막이 손상될 우려가 있으므로 조건 선정에 주의한다. 준비된 지지체막 kit를 spin coater에 올려놓는다. 정해진 속도와 시간동안 PDMS 고분자 용액을 코팅한다. 막을 상온에서 1 h 이상 방치하여 잔류 용매를 제거한다. 이 때 막이 먼지나 실내의 수분 등에 의해 오염되지 않도록 유의한다. 사용된 용매가 유독한 경우 작업자의 안전을 고려하여 통기가 가능한 곳에서 건조한다. 막을 오븐에 넣고 24 h 이상 가교화 반응을 유도한다. 이때의 온도와 시간이 막의 최종 형태와 성능에 절대적 영향을 미치므로 조건 선정에 유의한다.

2.3. 투과도 실험 및 표면 불소화

복합막 제조 후 혼합 노블가스 투과도 실험을 했으며 표면 불소화는 Fluorination under static condition mode와 Fluorination in stream mode에서 불소화를 한 후 투과도 실험을 하였다. 정량 분석을 한 후 다음 식 (1)에 의하여 선택도를 구하였다.

$$\alpha(A/B) = \frac{[A]_{permeate}/[B]_{permeate}}{[A]_{feed}/[B]_{feed}} \quad (1)$$

표면 불소화 전후에 챔버의 내부는 진공과 질소 퍼지를 교대로 3회 이상 실시하여 잔류수분과 산소 그리고 불소를 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소화 전 후의 막 표면 변화

Figure 2에서 불소화가 이전의 PDMS 고분자 막표면은 반짝이는 것을 육안으로 확인할 수 있다. 한편 불소화 이후의 막표면은 빛이 거의 반사하지 않는 것을 확인하였다. 막표면에서의 반응의 결과로 표면 상태의 변화가 일어났음을 쉽게 확인할 수 있다.

Figure 3에서 AFM 분석 결과 불소화 전 막은 편평형임을 확인하였으나 불소화 후의 막에서는 약 30 nm의 작은 돌기를 확인하였다.

Figure 4에서 불소화 전 후의 막표면 SEM 측정을 하였다. 불소화 전 막의 표면을 보면 아무런 특징을 볼 수가 없었다. 하지만 불소화

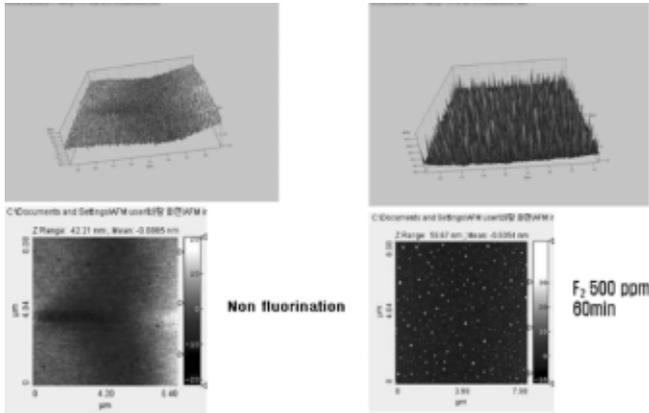


Figure 3. AFM (Atomic Force Microscope) image of fluorinated membrane.

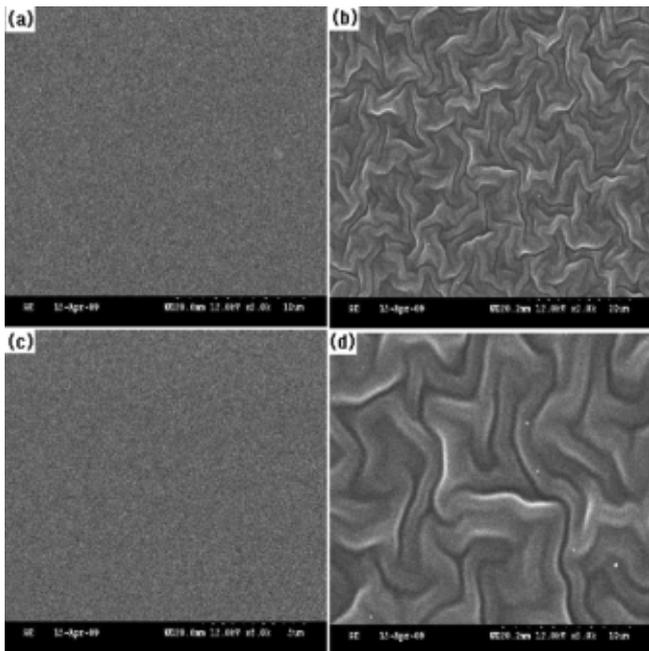


Figure 4. SEM image of fluorinated membrane : (a), (c) untreated (b), (d) treated with F2, 500 ppm 60 min.

후 막의 표면은 심하게 일그러져 있었다. 또 일부는 과도한 불소화로 인하여 막 일부가 손상 된 것을 확인 할 수 있었고 투과도가 증가 될 것으로 예상 된다.

Figures 5와 6에서 불소화가 진행되면서 2960 cm^{-1} 에서 -C-H 그룹의 peak가 진행 시간에 따라 감소하는 것을 확인 할 수 있었고 1020~1075 cm^{-1} 에서 Si-O그룹의 peak가 감소하는 것을 확인하였다. 위 결과로 볼 때 불소가 CH_3 메틸 그룹을 공격하거나 고분자 사슬의 Si-O그룹을 공격하여 고분자 사슬까지 끊었다는 것으로 보이며 C-F나 Si-F 결합 생성이 예측된다.

3.2. 기체 투과 거동

불소화가 이전의 PDMS 고분자 막표면은 반짝이는 것을 육안으로 확인할 수 있다. 한편 불소화 이후의 막표면은 빛이 거의 반사하지 않는 것을 확인하였다. 따라서 막표면에서의 반응의 결과로 표면 상태의 변화가 일어났음을 쉽게 확인할 수 있다. 불소화 반응은 막의 기체 분리

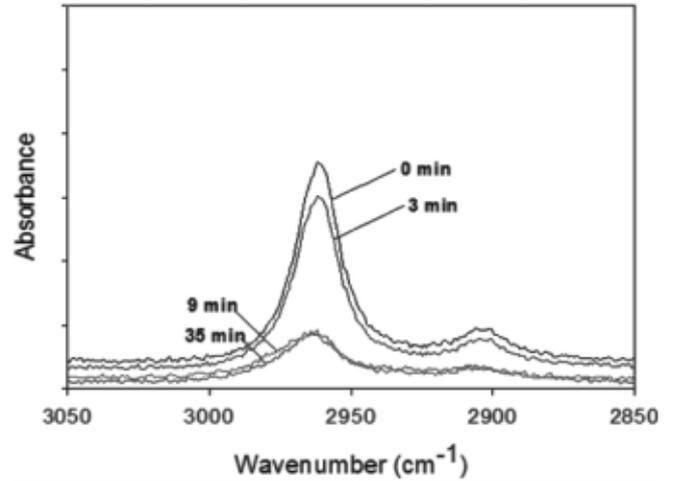


Figure 5. IR spectra of fluorinated membrane.

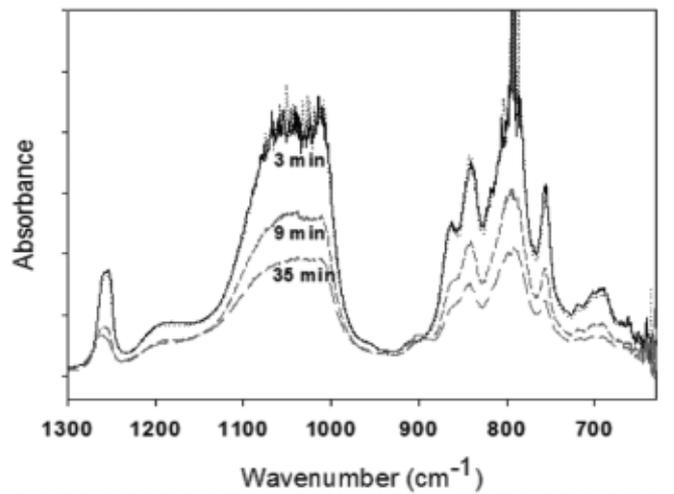


Figure 6. IR spectra of fluorinated membrane.

특성을 확연히 변화시킨다는 것을 실험적으로 확인하였다. 다양한 조건에서 불소화를 완성한 막을 이용하여 동일한 가스로 동일한 압력 조건에서 기체 투과 테스트를 실시하였다. PDMS 복합막 표면의 불소화 개질 반응을 유도한 결과로서 불소화 반응 전후의 가스 투과도와 선택도의 변화를 관찰하였다. 그림에서 보는 바와 같이 일정한 시간 내에서는 투과도는 감소하고 선택도는 증가하나 그 시간이 지나고 나면 투과도는 오히려 증가하고 선택도는 작아지는 것을 확인하였다. 불소화 반응 시간 30 min 이내에서는 선택도가 증가하고 투과도가 작아짐으로써 불소화를 통한 표면 반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 불소화 반응 시간 60 min 이상에서는 투과도가 증가하면서 선택도는 급격히 감소하고 분리 선택도가 1에 가까워지며 가스 분리가 일어나지 않는 것을 알 수 있는데 이러한 결과로 보아 불소화를 통한 표면 반응은 더 이상 일어나지 않고 막손상이 심화되었다는 것을 알 수 있다.

PDMS 복합막의 불소화는 반응 조건에 따라 막성능을 향상시킬 수 있음을 실험적으로 확인하였다.

Figures 7과 8을 비교하면 static conditions mode일 때에는 stream mode가 30 min 이내에서 선택도가 증가한 반면 60 min 이내에서 선택도가 증가 하였다. 이것은 static conditions mode일 때 불소화가 좀 더 늦게 진행되는 것을 알 수 있다. 그리고 static conditions mode 일

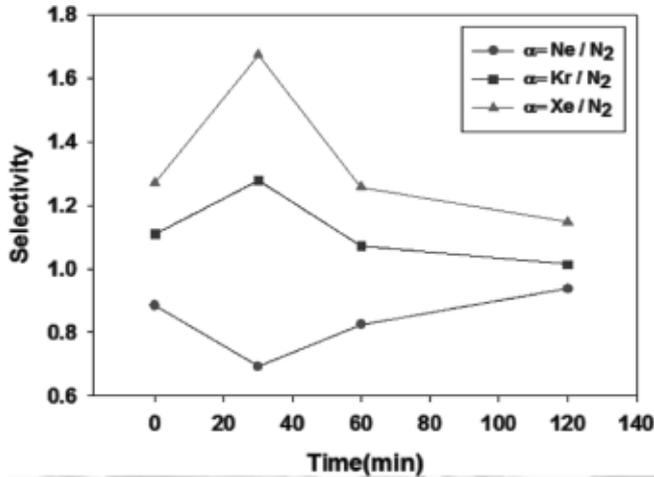


Figure 7. Selectivity of noble gas for fluorination in stream mode.

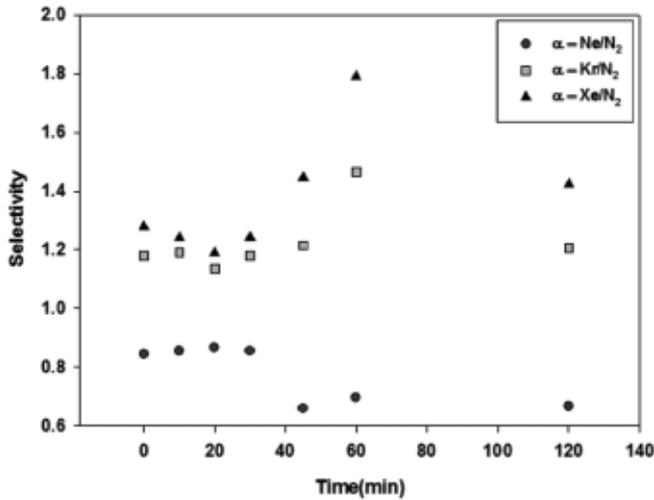


Figure 8. Selectivity of noble gas for fluorination under static conditions mode.

때 선택도가 비약적으로 증가한 것을 볼 수 있었다. 혼합 노블가스의 선택도 증가율은 Table 1에 정리하였다.

선택도 계산 후 가스 size와 상관관계를 알아보기 위해 Figure 9의 그래프를 그려 보았다. 그래프에서 보면 가스 size의 크기가 클수록 선택도가 증가하는 경향을 보이고 있다.

4. 결 론

본 연구는 표면 불소화를 통해 불소화 전후의 Noble gas의 투과도와 선택도에 대해 연구하였다. 불소화 반응을 통하여 PDMS 복합막의 표면개질을 하였고 이를 OM (Optical Microscope), AFM (Atomic Force Microscope), SEM (Scanning electron microscope), FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy)을 측정하여 막 표면을 연구하였고 GC (Gas chromatography)로 혼합 노블가스의 기체 거동을 조사하였다. 불소를 이용한 PDMS막 표면 불소화 반응은 투과도는 감소하면서 선택도는 증가하게 된다. 높은 농도의 불소 가스를 이용하여 장시간 불소화 반응을 진행할 경우 막을 손상시켜 투과도가 증가하고 선택도는 감소하게 된다. 투과하는 가스 분자의 크기에 따라 선택도가 변화

Table 1. Selectivity of Noble Gas

| | α_0 | α_{max} | % increment ($\alpha_{max}/\alpha_0 \times 100$) |
|---|------------|----------------|--|
| CO ₂ /N ₂ | 11.1* | 13.4* | 121% at 9 min |
| O ₂ /N ₂ | 2.4* | 2.6* | 108% at 6 min |
| C ₂ H ₄ /N ₂ | 7.4* | - | Continuous decrease |
| Ne/N ₂ | 0.84 | 0.69 | 78% at 60 min |
| Kr/N ₂ | 1.18 | 1.46 | 123% at 60 min |
| Xe/N ₂ | 1.28 | 1.79 | 139% at 60 min |

* Ideal selectivity (i.e., $P_{gas}/P_{nitrogen}$)

α_0 : Selectivity of unfluorinated membrane

α_{max} : Selectivity with the maximum performance

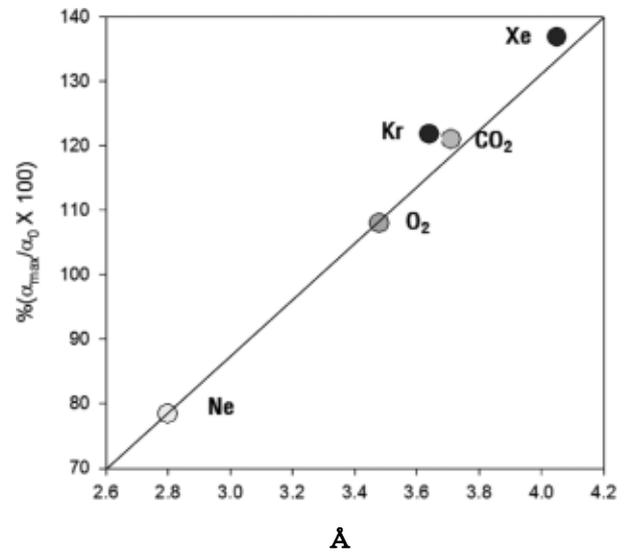


Figure 9. Noble gas size and selectivity.

하는 것을 알 수 있었다. 이 연구를 통하여 불소화 표면 개질 반응을 통하여 노블 가스분리용 고분자막으로 PDMS와 같은 유리상 고분자의 가스 분리막의 응용성 확대를 기대할 수 있다.

감 사

본 논문은 2010년도 한남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. E. Reid and E. J. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 133 (1959).
2. J.-H. Kim and K.-H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **138**, 153 (1998).
3. S. Loeb and S. Sourirajan, U.S. Patent 3,133,132 (1964).
4. H. G. Hammon, K. Ernst, and J. C. Newton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1989 (1977).
5. S. T. Oyama, D. Lee, and P. Hacırlıoğlu, *R. F. Saraf*, **244**, 45 (2004).
6. H. b. Park and B. D. Freeman, *Membrane J.*, **17**, 81 (2007).
7. A. P. Kharitonov, *J. Fluor. Chem.*, **103**, 123 (2000).
8. P. A. B. Carten, C. J. Thompson, *J. Fluor. Chem.*, **104**, 97 (2000).
9. V. Grakauskas, *Intra-Sci. Chem. Rep.*, **5**, 85 (1971).