멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 17, No. 4 December, 2007, 345-351

막접촉기 응용을 위한 직접 불소화를 통한 막의 표면개질

박 보 령 · 임 지 원* · 이 상 윤** · 황 택 성*** · 이 형 근†

한국에너지기술연구원 온실가스처리센터, *한남대학교 생명 · 나노 과학대학 나노생명화학공학과
**(주)리가스 가스분석과학연구소, ***충남대학교 공과대학 화학공학과
(2007년 9월 12일 접수, 2007년 12월 1일 채택)

Membrane Surface Modification through Direct Fluorination for Gas-Liquid Contactor

Bo Ryoung Park, Ji Won Rhim*, Sang Yun Lee, Taek Sung Hwang***, and Hyung Keun Lee†**

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
*Department of Chemical Engineering, Hannam University, 461-6 Jeonmin Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-811, Korea
**Research Institute of Gas Analytical Science, RIGAS Co., Ltd. 108-1, Moonpyung-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-220, Korea
***Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chunganm National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received September 12, 2007, Accepted December 1, 2007)

요 약: 본 연구에서는 선택적 Gas-Liquid Contactor의 성능을 향상시키기 위하여 polyethersulfone (PES), polysulfone (PSf), polyvinylidenefluoride (PVDF) 등의 막에 F_2 gas를 이용하여 표면개질하였다. 표면개질된 막의 특성을 알아보기 위해 SEM, 표면접촉각, XPS, 물 투과 최소 압력 실험을 수행하였다. SEM 측정으로부터 막의 표면형태를 살펴본 결과 불소처리 시간이 증가함에 따라 막 표면의 roughness가 증가함을 알 수 있었다. 표면불소화한 막 표면에 $-CF_2$, $-CF_3$의 perfluoro group이 화학적으로 결합되어 막의 소수성이 증가된 것으로 나타났다. 또한 표면접촉각 및 물 투과 최소 압력 실험으로부터 표면불소화 처리시간이 증가함에 따라 측정값이 증가하여 막의 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

Abstract: In this research, by using the fluorine gas, the poly(ether sulfone) (PES), the polysulfone (PSf), and the polyvinylidenefluoride (PVDF) membranes were modified to improve the performance of the optional Gas-Liquid Contactor. The SEM, surface contact angle, XPS, and the water transmission minimum pressure test was performed in order to examine the characteristics of which is surface modified. As a result of looking into the surface morphology of from the SEM measurement, we could know that the roughness of the membrane surface increased as the fluorine processing time increased. $-CH_2$, and the perfluoro group of $-CH_3$ were chemically combined with the surface fluorine conversion film surface and the hydrophobicity was exposed to be increased. Moreover, we could know that as the surface fluorinated processing time increased from the surface contact angle and water transmission minimum pressure test, the measured value increased and the overall characteristics were improved.

Keywords: *direct fluorination, surface modification, gas-liquid contactor*

†주저자(e-mail : hklee@kier.re.kr)

1. 서 론

산업발전에 따른 연료 및 에너지 사용이 증가하면서, 연소 후 배출되는 가스에 포함된 황산화물(SOx)과 질소산화물(NOx) 등의 배출증가로 대기환경악화와 산성비의 피해에 대한 인식과 대기오염 방지의 중요성이 더욱 증가하고 있다[1]. 대기오염 제어설비들은 기체와 액체의 접촉면적을 증가시켜서 물질전달 속도를 향상시키는데 목적이 있으며 충전탑, 살수탑, 벤추리 세정기, 기포탑 등이 사용되고 있다. 이러한 설비들은 산업현장에서 널리 사용되고 있지만, 기술적인 한계로 인하여 고효율화가 불가능하기 때문에 효율이 낮으며 이에 따른 장치의 크기를 줄이는 것이 어렵고, flooding, loading, weeping 등의 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 기존 공정의 문제점을 해결함과 동시에 배출되는 유해가스의 배출농도 규제치가 점차 강화되고 있는 것에 대응하기 위해서 분리막을 이용한 선택적 Gas-Liquid Contactor가 최근에 활발하게 연구되고 있다[2].

선택적 Gas-Liquid Contactor는 기존 상용공정으로 이용되고 있는 습식 탈황공정(Spray Tower)보다 분리접촉면적을 넓은 장점이 있으며 기-액간의 계면에서 일어날 수 있는 문제점인 비말동반(entrainment), 범람(flooding), 편류(channeling), 거품(foaming) 등이 발생하지 않는다. 또한 Gas-Liquid Contactor에서 빠른 물질전달 속도를 고려한 운전조건, 즉 기공의 비젖음 조건을 만족시키기 위해서는 중공사막의 젖음압이 높아야 하기 때문에 소수성 재질의 막이 적합하며 표면 스킨층의 기공크기는 0.01~0.05 μm 정도가 적합한 것으로 알려져 있다[3].

Gas-Liquid Contactor로 사용되는 막은 소재의 특성과 기공 형태, 크기, 분포 등에 결정되나 표면의 기능기에 의해 발현되는 표면특성에 의해서도 영향을 받는다. 막의 표면 또는 내부의 물리적, 화학적 구조, 기능기 형태와 수, 표면에너지, 결정성, 가교도 등을 변화시키면 표면특성이 변화하므로 막의 표면을 개질할 수 있다. 표면개질에는 일반적으로 약품을 사용하는 화학적 처리법, 빛이나 X-ray, 전자파를 이용하는 광화학적 처리법, 고에너지의 원자, 분자, 이온으로 표면반응을 유도하는 물리적 처리법 등이 적용될 수 있다[4].

불소(F_2)는 전자간 반발력이 강하여 해리에너지(154.6 kJ/mol, 0 K)가 작아 높은 반응성을 가지며 낮은 온도에서도 탄화수소 화합물과 반응성이 좋은 특성이 있다. 이와 같은 불소의 높은 반응성을 이용하여 막을 표면처리하면 고분자 재료에 불소원자가 삽입되거나 고분자 화학구조 속에 포함된 수소와 첨가한 불소가 치환되어 새로운 구조를 갖게 되는 데 이를 표면불소화(Direct fluorination)라 한다[5,6].

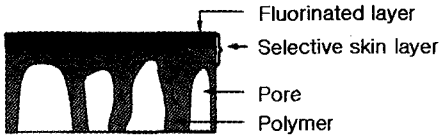


Fig. 1. Schematic of an integrally-skinned asymmetric membrane, showing an idealized fluorinated layer formed by surface treatment with molecular fluorine.

즉, 표면불소화의 대표적 형태로 N_2 및 He gas에 F_2 gas를 혼합가스로 이용하는 것으로 고분자 구조 중의 수소이온을 불소이온으로 치환하여 보다 결합력이 강한 $-CF_2-CF_2$ 결합으로 변화시키며 동시에 -OH, -O-, =O 등의 결합을 깬 후 이차 축합결합을 일으키는 형태이다.

표면불소화는 화학적 특성 향상 및 열적 안정성을 나타내며 가스 및 고체만 사용되는 방법으로 건식방법에 속한다. 즉, 화학적 처리법의 일종으로 표면처리 반응의 개시를 위한 개시제, 촉매, 에너지원이 없이 경제적으로 표면개질할 수 있다. 또한, 낮은 진공상태의 상온에서 실험가능하며 불소 작용기의 제어가 용이한 장점을 가지며 가수분리막, 포장필름의 가스 차단성 향상, 파이프의 내구성 향상, 점착성 및 IR 기기의 안정성 향상에 응용되고 있다[7].

본 논문에서는 기존의 막소재로 널리 사용되는 polyethersulfone (PES), polysulfone (PSf), polyvinylidene-fluoride (PVDF) 등을 F_2 gas를 이용하여 표면 개질을 통하여 소수성을 향상시키고자 하였으며, 표면처리된 각각의 막들에 대하여 SEM, 표면접촉각, XPS, 물 투과 최소 압력을 이용하여 반응을 확인하였다.

2. 실 험

2.1. 실험 재료 및 시약

막의 재료로 사용된 고분자는 polyethersulfone (PES, Ultrason® E6020P, Germany), polysulfone (PSf, Ultrason® S3010, Germany), polyvinylidene fluoride (Kynar® k-761, USA)를 구입하여 사용하였다. 막을 제조하기 위하여 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)을 Aldrich Co. Milwakee, USA에서 구입하여 정제없이 사용하였다.

2.2. 막제조

150°C에서 4시간 건조시킨 polyethersulfone, polysulfone, polyvinylidene fluoride 등을 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)와 혼합하여 dope 용액을 제조하였다. 제조된 3가지 종류의 dope 용액을 초음파를 이용하여 기포를 완전히 제거하고 각각 유리판 위에 분산하여 0.12, 0.24 mm로 막의 두께를 조절하면서 제막하였다. 제막된 막은 10°C 물에서 하루 동안 세척한 후 상온(25°C)에서 3일 동안 건조시켰다.

2.3. 표면불소화 반응

표면불소화로 막을 표면개질할 경우 반응속도 및 불소농도, 반응시간 등에 의해 영향을 미친다. Fig. 2는 불소반응 실험 장치로 건식 표면불소화방법을 이용하여 표면불소화하는 장치이다. 불소는 반응성이 큰 기체로 불소기체를 직접 주입할 경우 막의 손상될 수 있으므로 이러한 현상을 최소화하기 위하여 불소에 비활성 기체인 질소 가스를 혼합하여 실험하였다. 제조된 3종류의 평막을 각각 상온·상압 하에서 50 ppm의 F_2 gas를 연속적으로 유입시켜 반응기에서 각각 10, 30, 60 min으로 불소처리시간을 변화시키면서 실험하였다.

2.4. SEM

각각에 막의 대하여 물리적 특성의 변화를 알아보기 위해 Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi, S-470, Japan)을 이용하여 불소개질로 인한 표면 형태의 변화를 조사하였다. 평막을 약 3분 동안 액체질소에 침전시킨 후 천천히 구부려서 약 1 cm 크기로 절단한 후 metal holder에 고정시켜 진공상태에서 저온플라즈마 증착법을 이용하여 Pt + Pd (6 : 4) 코팅하여 구조를 확인하였다.

2.5. 표면접촉각

막의 표면의 물에 대한 젖음성을 측정하기 위해 Contact angle (°) 측정장치(DSA100; KRÜSS®, Germany)로 막 표면과 물방울 면이 이루는 접촉각을 측정하였다. DSA100 기기는 액적의 모양을 CCD 카메라로 찍은 후 연결된 컴퓨터에 내장된 화상처리기를 이용하여 이를 수치적으로 ADSA-P 프로그램에 의하여 최종적으로 촬영된 액적의 모양에 최적화 된 계면장력(γ)을 계산하는 방법이다. ADSA-P의 경우 오차범위가 보통 0.5 % 이내이며 촬영된 이미지만으로 용액의 표면장력을 알아낼 수 있는 장점이 있다. 주입용량은 2 μL로 하였으며 Sessile drop 방법으로 물을 이용하였다. 접촉각은 막 표면의 화학적 불균일성과 거친 정도에 따라 오차가 발생 할 수 있으며 막은 불소화 정도에 따라 막 표면에 불소에 의한 영향으로 균열이 일어날 수 있으므로 실험에서는 10회 이상 분석을 통해 오차범위가 최대 ± 2°가 넘지 않는 범위에서 실험하였다.

2.6. XPS

표면불소화에 의하여 표면개질 된 막의 표면에 화학적 조성변화를 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ESCALAB 210, VG, Korea)를 사용하였다. μ-metal chamber 정착 하에 초고진공(1×10^{-10} Torr)에서 Excitation source로서 AIKα radiation을 300 W, 0.5 eV 하고 직경 150 μm concentric hemispherical analyzer로 기록하였다.

2.7. 물 투과 최소 압력

막의 물 투과 최소 압력을 측정하기 위하여 Fig. 3과 같은 실험장치를 사용하였다. 막 하부 공간에 용액을

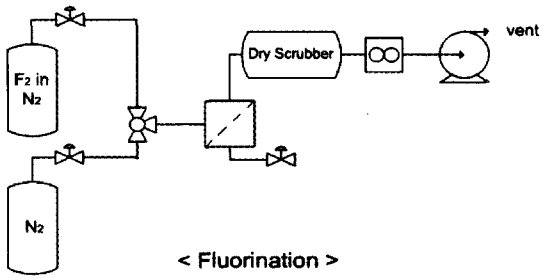


Fig. 2. Schematic diagram of fluorination system.

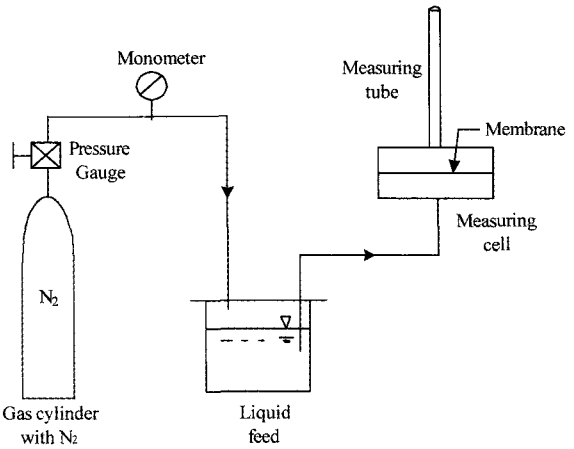


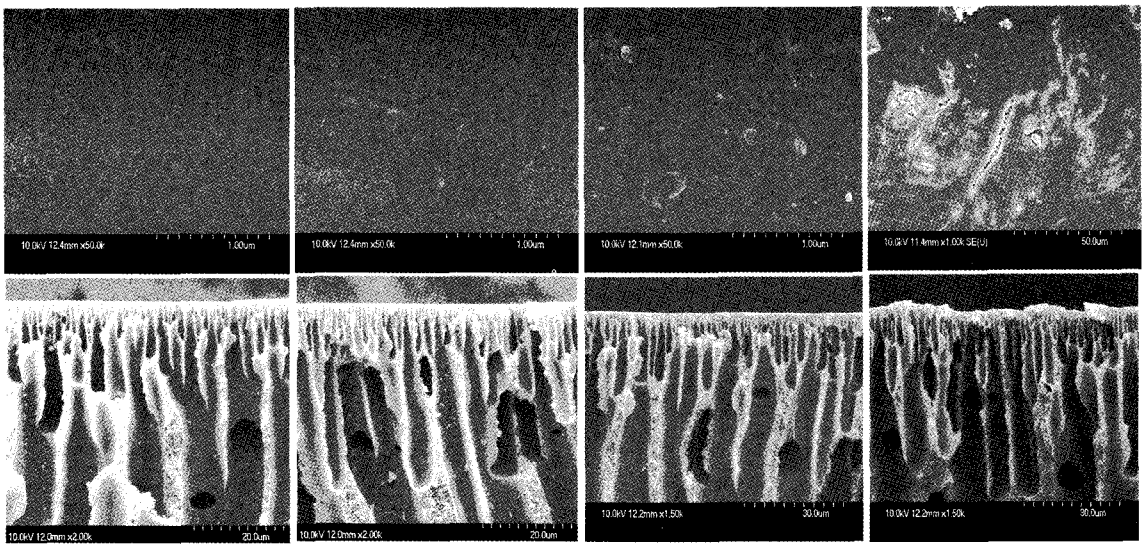
Fig. 3. Pure water permeation rate versus pressure.

채우기 위한 가압장치가 연결된 저장 탱크에 물을 채우고 저장 탱크를 가압하여 실험하였으며 투과 압력 측정 장치의 막을 지지할 수 있는 다공성 스테인리스 스틸 셀을 포함한 하단 부분까지 용액으로 채운 다음 밸브를 닫아 용액이 저장 탱크로 빠져 나가지 못하도록 하였다. 다공성 스테인리스 스틸 셀에 막을 장착하고 막의 상부 공간에 막과 물을 육안으로 식별이 가능한 투명관을 이용한 유량계를 통해 질소가스의 압력에 따른 막의 물 투과 압력을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

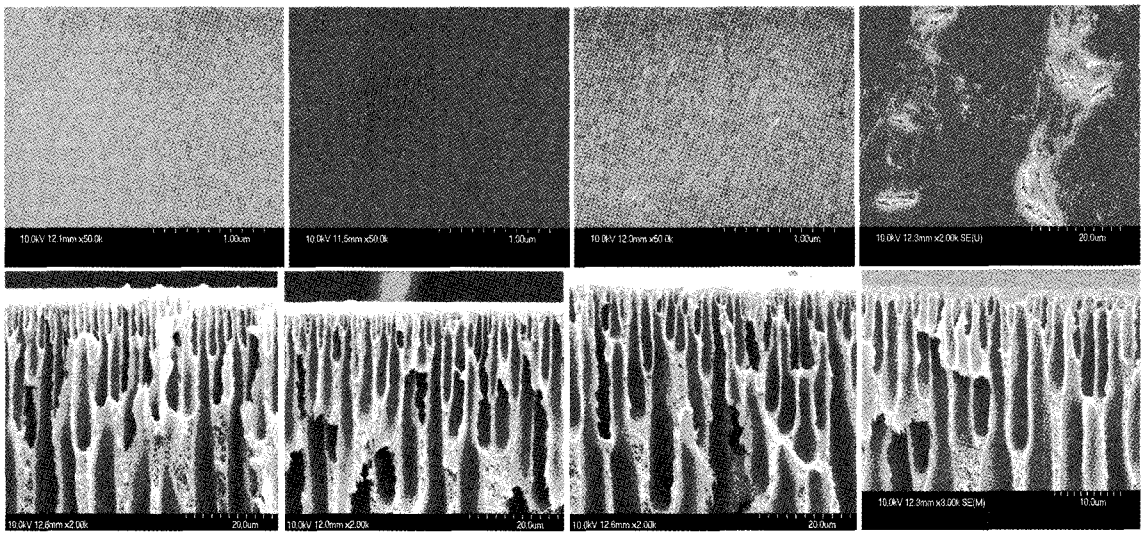
불소는 반응성이 매우 큰 기체로 유기 · 무기화합물과 상온에서도 반응하며 막 표면을 고농도 불소로 표면 불소화 반응시켰을 경우 반응이 급격히 진행되고 발열에 의해 막 표면에 균열이 발생한다. 이에 본 실험에서는 낮은 농도에서 짧은 시간 동안 실험함으로써 막의 손상을 최소화하고자 하였다[5].

Figs. 4~6은 불소로 처리한 막과 처리하지 않은 원



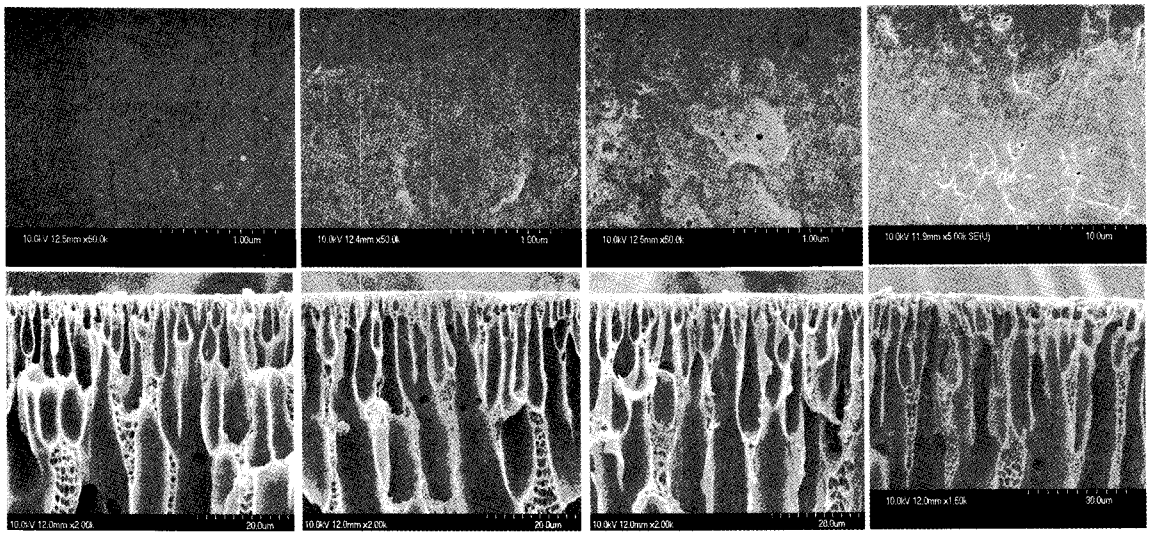
Fluorination time: 0 min Fluorination time: 10 min Fluorination time: 30 min Fluorination time: 60 min

Fig. 4. SEM of Prepared flat membranes as PES (thickness: 0.12 mm).



Fluorination time: 0 min Fluorination time: 10 min Fluorination time: 30 min Fluorination time: 60 min

Fig. 5. SEM of Prepared flat membranes as PSf (thickness: 0.12 mm).



Fluorination time: 0 min Fluorination time: 10 min Fluorination time: 30 min Fluorination time: 60 min

Fig. 6. SEM of Prepared flat membranes as PVDF (thickness: 0.12 mm).

래의 막의 표면을 각 고분자 막 별로 관찰하여 비교한 것이다. 막의 종류에 관계없이 불소처리 시간 30 min까지는 막의 손상이 발견되지 않았으나 불소처리시간이 60 min으로 증가하였을 경우 급격한 반응으로 PES, PSf 막 표면에서 균열이 발생하였다. 이는 Hara [8] 등의 연구에 의하면 불소화 반응은 transient step의 1단계, F_2와 고분자 표면 분자의 화학적 반응에 의해 지배되는 2단계, 불소화된 고분자 표면층으로 분해된 F_2의 diffusion rate에 의해 지배되는 3단계로 크게 나눌 수 있다. 즉, 2단계에서 화학적 반응 속도가 빠르므로 고분자 표면이 불소화되는 속도는 이미 불소화된 표면을 통한 불소가스의 확산속도에 좌우되므로 불소처리시간이 증가함에 따라 불소의 확산속도가 급격하게 증가하여 표면에 균열이 일어난 것으로 생각된다.

또한 막의 두께에 따른 표면분석한 결과 영향은 미비하게 나타났으며 이는 반응성이 큰 불소처리시간에 따른 영향이 두께에 대한 영향보다 큰 것으로 생각된다.

Fig. 7은 PES, PSf, PVDF 막을 50 ppm F_2 gas로 표면불소화하였을 경우 막의 두께에 따른 표면접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 각 종류의 막에 대해 표면불소화 시간이 증가함에 따라 막의 두께가 얇을수록 막의 표면접촉각은 약 10% 정도 증가한 것으로 나타났다. 이 같은 현상은 PES, PSf일 때 뚜렷이 나타났으며 PVDF일 경우 표면불소화하지 않은 막에 비해 30 min 동안 불소처리한 막에서 약 20%의 표면접촉각이 증가한 것으로 나타났다. 이는 표면불소화 시간이 증가함에 따라 막의 표면에 존재하는 $-CH_3-$, $-CH_2-$ 결합이 $-CF_2-$, $-CF_3-$의 perfluoro group로 치환됨에 따라 화학적으로 결합되어 소수성이 증가한 것으로 생각된다[9].

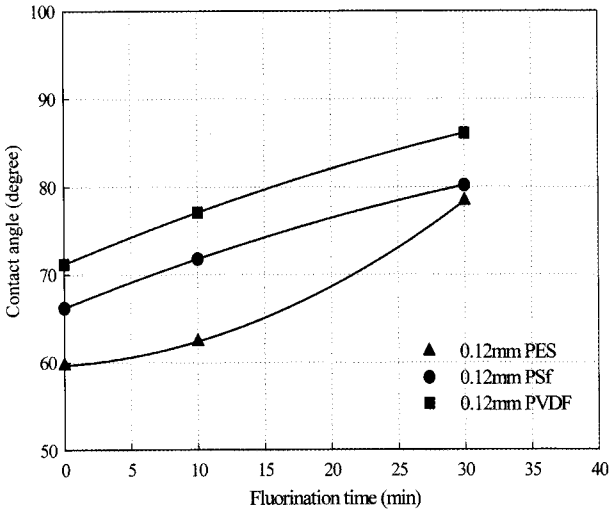


Fig. 7. Contact angle as functions of fluorination time and casting film thickness (thickness: 0.12 mm).

막의 표면개질 후 표면의 화학적 조성을 알아보기 위하여 XPS를 이용하여 측정하였으며 Fig. 8에서 나타내었다. PES, PSf, PVDF 막에서 공통적으로 C_{1s}, O_{1s}의 peak는 533, 285 eV에서 나타났으며 불소처리하였을 경우 F_{1s} peak이 696 eV에서 F_{Auger} peak이 598 eV에서

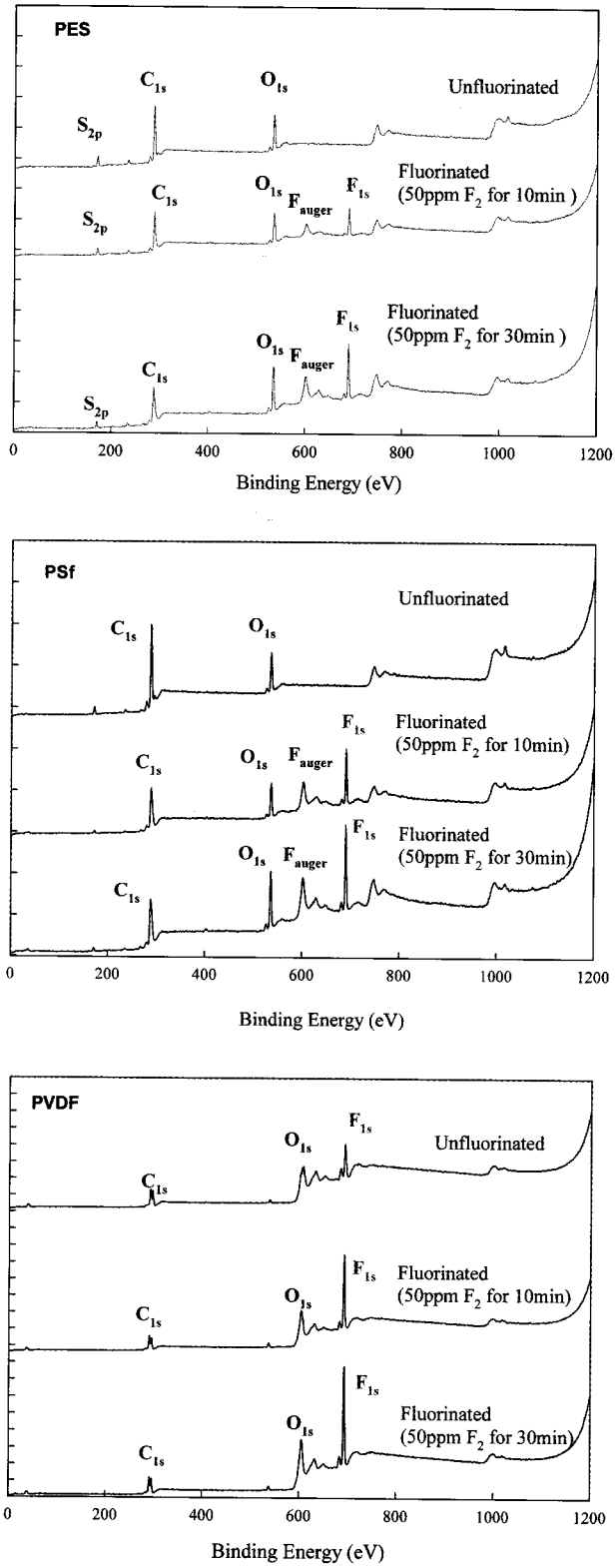


Fig. 8. XPS bond scan spectra of polymer before and after treatment at a feed concentration of 50 ppm F_2 for 30 min (thickness: 0.12 mm).

Table 1. AT% Result of XPS Spectra

Sample \ Peak	O_{1s}	C_{1s}	F_{1s}
PES-unfluorinated	17.55	82.45	-
PES-fluorinated for 10 min	24.62	54.72	20.67
PES-fluorinated for 30 min	3.45	43.91	52.64
PSf-unfluorinated	24.36	75.64	-
PSf-fluorinated for 10 min	22.17	55.50	22.33
PSf-fluorinated for 30 min	2.55	43.83	53.62
PVDF-unfluorinated	23.10	62.93	13.96
PVDF-fluorinated for 10 min	19.33	59.90	20.78
PVDF-fluorinated for 30 min	12.21	46.44	41.35

Table 2. Pure Water Permeation Rate Versus Pressure

Fluorination Time (min) \ Polymer-name	polyether-sulfone (PES) (kg/cm^2)	polysulfone (PSf) (kg/cm^2)	polyvinylidene-fluoride (PVDF) (kg/cm^2)
0	2.0	2.5	4.0
10	3.5	4.0	5.0
30	7.5	8.0	8.0

나타났다. 반응성이 큰 불소가 막과 접촉하면 구조 중의 수소와 불소가 치환하여 보다 결합력이 강한 $-CF_2-$, $-CF_3-$ 결합함과 동시에 -OH, -O-, =O 등이 반응을 일으켜 막의 소수성을 향상시킨다. 이에 표면불소화된 막은 표면의 구조가 화학결합으로 인해 불소의 도입으로 -H가 -F로 치환되면서 -CF기가 생성하는 것을 의미한다[6,10]. Table 1에서 나타낸 XPS spectra의 AT%의 결과 불소처리시간이 증가함에 따라 F_{1s} peak가 정량적으로 증가함을 확인할 수 있었다.

Table 2는 F_2 gas 50 ppm을 이용하여 시간에 따라 표면 개질한 막의 대한 물 투과 최소 압력 값을 나타낸 표이다. 불소가스를 이용하여 막을 개질한 3종류의 막은 모두 불소처리시간 증가할수록 물 투과 압력은 증가하였다. polyethersulfone, polysulfone, polyvinylidene fluoride 3종류의 모든 막에서 표면불소화 반응을 하지 않았을 경우에 비해 표면불소화 처리를 한 경우 약 2~2.5배 이상 물 투과 최소 압력이 증가한 것으로 나타났다. 일반적으로 막의 물 투과 압력은 물의 흡착성이 기인하는데 막이 불소화되면서 막의 표면에너지가 감소하여 점차 막 표면의 소수성이 향상되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

선택적 Gas-Liquid Contactor 막의 효율을 향상시키기 위하여 polyethersulfone (PES), polysulfone (PSf), polyvinylidenefluoride (PVDF) 막 표면을 50 ppm F_2 gas를 주입하여 표면불소화하였다. 표면불소화시킨 후 물리적·화학적 특성의 변화를 막의 두께 및 불소처리 시간에 따라 측정하였다.

1) 표면불소화에 따른 각 막의 표면형태를 알아보기 위하여 SEM 측정결과 불소처리 시간이 증가함에 따라 막 표면의 roughness는 증가하였다.

2) 표면접촉각 값은 막의 두께가 얇고, 불소반응 시간이 증가할수록 증가하였다.

3) 표면불소화로 인해 막 표면에서 F_{1s} peak가 696 eV에서 나타났으며 $-CH_2-$, $-CH_3-$ 결합이 불소반응 시간이 증가할수록 불소화가 증가된 형태인 CF_2-, $-CF_3$의 perfluoro group을 형성하여 소수성이 증가된 것으로 생각된다.

4) 물 투과 최소 압력을 측정하였을 경우 3종류의 막에서 모두 불소처리시간이 증가함에 따라 물 투과 최소 압력도 증가하는 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. H. K. Lee, H. D. Jo, and I. W. Kim, "Performance Test of Byproduct DBA Additives in Wet Flue Gas Desulfurization", *Hwahak Konghak*, **39**(6), 763 (2001).
2. S. Karoor and K. K. Sirkar, "Gas Absorption Studies in Micro-porous Hollow Fiber Membrane Modules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674 (1993).
3. Q. Zhang and E. L. Cussler, "Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption: I. Mass Transfer in the Liquid", *J. Memb. Sci.*, **23**, 321 (1985).
4. A. P. Kharitonov, "Applications of Direct Fluorination of polymers", *J. Fluor. Chem.*, **103**, 123 (2000).
5. P. A. B. Carten and C. J. Thompson, "Improved and Novel Surface Fluorinated Products", *J. Fluor. Chem.*, **104**, 97 (2000).
6. F. J. du Toit and R. D. Sanderson, "The Effect of Surface Fluorination on the Wettability of High Density Polyethylene", *J. Fluor. Chem.*, **74**, 73 (1995).
7. J. du Toit and R. D. Sanderson, "Surface Fluorination of polypropylene 1. Characterization of surface properties", *J. Fluor. Chem.*, **98**, 107 (1999).
8. N. Hara, H. Fukmoto, and M. Watanabe, "In-site Kinetic Studies on Direct Fluorinationof Tin Polyethylene Films with OCM", *Bulletin Chem. Soc. Japan*, **68**, 1232 (1995).
9. J. D. Le Roux and D. R. Paul, "Modification of Asymmetric Polysulfone Membrane by Mild Surface Fluorination, Part 1. Transport properties", *J. Membr. Sci.*, **94**, 121 (1994).
10. V. Grakauskas, "Direct liquid phase fluorination of organic compounds", *Intra-Sci. Chem. Rep.*, **5**, 85 (1971).