

## 고투과성 무정형 불소고분자 분리막의 기체분리 특성 및 응용

박 호 범 · 베니 프리만<sup>†</sup>

미국 오스틴 텍사스 주립대학교 화학공학과  
(2007년 6월 7일 접수, 2007년 6월 11일 채택)

### Gas Separation Properties and Their Applications of High Permeable Amorphous Perfluoropolymer Membranes

Ho Bum Park and Benny D. Freeman<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Center for Energy and Environmental Resources, University of Texas at Austin,  
10100 Burnet Road, Austin, Texas 78758, U.S.A

(Received June 7, 2007, Accepted June 11, 2007)

**요 약:** 막 분리공정은 기존의 분리공정이 달성하기 쉽지 않은 많은 공정들을 대체할 수 있기 때문에 관련 학계나 산업체에서 많은 관심을 받고 있다. 특히, 고분자막을 이용한 기체분리공정은 해마다 가파른 성장세를 보이는데 이는 주로 기존의 기체분리공정에 비해 설치가 용이하고 분리공정에 필요한 에너지를 절약할 수 있기 때문이다. 고분자막을 이용한 기체분리의 가장 중요한 요소는 물론 뛰어난 선택적 투과성을 가지는 소재의 개발에 있다. 현재 상업적으로 쓰이고 있는 대부분의 기체분리용 고분자막은 폴리술폰, 폴리카보네이트 및 폴리이미드와 같은 탄화수소계열의 고분자소재이며, 이들은 수소분리, 산소부화, 천연가스에서 이산화탄소분리 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 이와는 상대적으로 불소고분자막들에 대한 기체분리특성은 탄화수소계열의 고분자막에 비교하여 그다지 많이 알려지지 않는 것이다. 따라서 본 논문에서는 무정형 불소고분자로부터 제조된 고분자막에 대한 기체 및 증기분리특성에 대해 자세하게 살펴보고자 한다. 이러한 불소고분자들은 종종 기존의 탄화수소계열의 고분자막과는 상이한 기체 투과 및 분리특성을 보이며, 따라서 본 논문에서는 이러한 기체분리 거동을 활용한 적용방안에 대해서도 알아보하고자 한다.

**Abstract:** Membrane-based separation processes are receiving increasing attention in the scientific community and industry since they provide a desirable alternative to processes that are not easy to achieve by conventional separation technologies. In particular, gas separation using polymeric membranes have annually grown so fast owing to advantages such as easy installation, no moving parts, small footprint and low energy process. The key element is definitely a polymer membrane exhibiting high permeability and high selectivity to compete with other gas separation technologies. Current polymer membranes used for commercial gas separation are a family of hydrocarbon polymers for hydrogen separation, air separation and carbon dioxide separation from natural gas sweetening. Relatively, gas or vapor separation properties of fluoropolymers are not known so much as compared with those of hydrocarbon polymers. Accordingly, in this study, membranes prepared from amorphous perfluoropolymers are of particular interest because of the unique properties of these polymers. The advantages offered by these amorphous perfluoropolymers for use in gas and vapor separation will be discussed. In addition, membrane properties and separation performance will be compared with other membranes available on the market.

**Keywords:** Perfluoropolymer, gas separation, vapor separation, permeability, selectivity

<sup>†</sup>주저자(e-mail : freeman@che.utexas.edu)

## 1. 서 론

고분자막을 활용한 기체분리는 기존의 분리기술과 경쟁할 수 있는 하나의 단위공정이 되고 있다. 막에 기초한 분리공정기술을 더욱 경쟁력 있게 만들기 위해서 고분자막 자체의 선택도 및 투과도 향상에 많은 노력들이 이루어지고 있다. 특히 기체분리용 고기능성 고분자에 대한 뛰어난 발전이 지난 20년간 성취되었다. 이 중 폴리이미드(polyimide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리술폰(polysulfone) 및 셀룰로오스 아세테이트(celulose acetate)와 같은 유리상 고분자들이 산소/질소, 이산화탄소/메탄 및 수소/질소 분리용으로 폭넓게 연구되고 있다. 상대적으로 불소 고분자에 대한 기체분리특성은 상대적으로 많이 알려지지 않았는데 그 이유는 이러한 불소고분자가 실험실에서 합성하기가 쉽지 않고, 주로 상업용으로만 이용가능하며, 대부분의 일반적인 불소고분자 필름들은 매우 낮은 기체투과도를 가져 신뢰성 있는 측정이 어려웠기 때문이다.

현재 상업적으로 이용이 가능한 많은 불소고분자들은 1938년에 듀폰(DuPont)사의 Roy Plunkett가 Polytetrafluoroethylene (PTFE)을 발견한 이후에 폭넓게 연구되기 시작하였다[1]. 불소고분자는 일반적으로 불소올레핀(fluoro olefin)단량체의 중합(예: 라디칼 중합)에 의하여 합성되고 일부는 수소화 고분자의 직접적인 불소화 반응에 의해 제조된다. PTFE는 뛰어난 전기적, 화학적, 열적, 기계적 특성을 나타내며, PTFE에 기초한 대부분의 불소고분자는 결정성(crystalline) 또는 반결정성(semi-crystalline)을 가지고 있다. 이러한 특성은 고분자가 결합력이 매우 강한 탄소-탄소 결합이나 탄소-불소 결합으로 이루어져 있고 불소원자가 고분자의 주사슬인 탄소결합을 주위로 둘러싸고 있기 때문이다. 또한 탄소-불소 결합에너지는 485 kJ/mol로 매우 커서 열 및 빛 등의 에너지에 대한 저항력이 매우 강한 것으로 알려져 있다[2]. 따라서 불소고분자는 산, 염기, 유기용매, 오일 및 각종 산화제와 같은 부식성이 강한 화학물질에도 거의 영향을 받지 않아 주로 강한 내화학성 및 내후성이 요구되는 곳에 응용되고 있다[3-5]. 또한 이러한 불소고분자는 예외적인 광학, 전기적 그리고 표면 특성을 보유하고 있다[6]. 하지만 초기의 불소고분자들은 상당량의 결정성을 보유하고 있어 상대적으로 기체 및 증기에 대한 매우 낮은 투과도를 나타낸다. 따라서 기체

분리용 고분자막으로서의 응용이 쉽지 않았다[7]. 또한 PTFE는 거의 모든 유기용매에 대해 난용성이고 매우 높은 용융점(325°C)을 가지고 있기 때문에 기존의 용융법을 이용한 박막제조도 쉽지 않았다[2]. 또한 이러한 난용성의 문제로 현재 기체 분리막 제조에 가장 폭넓게 사용되고 있는 상전이법을 이용한 비대칭성막의 형태나 수 마이크론 이하의 분리 활성층을 가진 복합막(composite membrane) 형태로의 적용도 어려웠다.

불소고분자 필름(PTFE, FEP [tetrafluoroethylenehexafluoropropylene copolymer], PCTFE [polychlorotrifluoroethylene])에 대한 체계적인 기체투과거동에 대한 연구가 1960년대에 처음으로 보고되기 시작했다[8]. 온도 변화에 따른 기체 확산도에 대한 실험에서 불소고분자의 확산에 대한 활성화 에너지는 탄화수소계열 고분자에 비해 상대적으로 낮은 것으로 알려졌다. 이는 필름을 제조할 때 형성된 미세채널 혹은 미리 존재하고 있던 작은 흠집(defect)과 관련이 있을 것이라고 추측하였다. 이후 PTFE와 FEP에 대한 몇 가지 기체와 증기에 대한 확산도(diffusivity), 용해도(solubility), 투과도(permeability)가 측정되었고, PTFE에서 기체의 확산에 대한 활성화 에너지(activation energy for gas diffusion)는 폴리에틸렌(PE)보다 낮은 것으로 측정되었으며, 작은 기체에 대한 용해도는 PE보다 FEP의 경우 높은 것으로 나타났다[9,10]. 여기서 폴리에틸렌과 비교했을 때 불소고분자는 분자크기가 작은 기체에 대해서는 투과도가 높은 편이지만 높은 비점을 가진 탄화수소계열의 증기에 대해서는 낮은 투과도를 가진다. 즉, 액상의 탄화수소에 대해 좋은 차단성(barrier)을 보여 기체 탱크나 유연한 튜브용으로써 광범위하게 사용되고 있다[11-13].

1980년대 초에 PTFE와 FEP의 탄화수소 기체 및 증기에 대한 투과거동이 다시 보고되었다[14, 15]. 그 결과는 이전의 연구결과와 유사하였고, 혼합기체 거동 및 열처리 후의 기체투과거동이 또한 연구되었다. 여기서 불소고분자의 열처리(annealing)는 기체에 대한 용해도 및 확산도를 모두 감소시키며, 이는 열처리 후 고분자의 재결정화(recrystallization)로 인해 기체가 움직일 수 있는 고분자 무정형 부분의 감소, 즉 기체가 투과할 수 없는 결정영역의 증가로 설명된다. 이 외에도 poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 및 Nafion (perfluorosulfonic acid polymer)과 같은 다양한 불소고분자에 대한 기체 투과거동이 연구되었으며 Table 1에는 몇몇 초기 불소

**Table 1.** Gas Permeability Data of Some Fluoropolymer Films

Polymer	Permeability ( $10^{-10} \times \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )			
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Polyethylene (LDPE)**	2.93	0.97	12.64	2.93
Polyethylene (HDPE)**	0.40	0.15	0.36	0.39
Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)	4.26	1.33	9.96	0.75
Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropene) (FEP)	4.89	1.58	12.67	13.27
Poly(vinyl fluoride) (Tedlar)	0.0185	0.0016	0.092	-
Poly(tetrafluoroethylene-co-ethylene) (Hostafion ET)	0.53	0.18	1.98	0.31

\*\* Data are shown to compare relative gas permeability.

고분자들에 대한 중요한 기체투과데이터를 요약해 놓았다[16].

또한 1980년대 중반 이후에 불소화 작용기를 함유하고 있는 고분자 기체 분리막에 대한 많은 연구가 이루어졌다. 이러한 고분자 소재들은 대개 불소화 폴리술폰 [17], 불소화 폴리카보네이트[18], 불소화 폴리이미드[19, 20]들이다. 일반적으로 전기음성도가 크고 전자밀도가 높은 불소원자들을 포함하고 있는 작용기(예:  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ )들을 강직한 고분자 사슬구조를 가진 소위 “유기 분자체(organic molecular sieve)” 고분자(예: 폴리술폰, 폴리카보네이트 및 폴리이미드)에 첨가하여, 높은 기체선택도를 가지고 있지만 투과도가 매우 낮은 유리상 고분자들의 기체투과도를 향상시키려는 것이 대표적인 연구 방향의 하나였다. 이미 많은 문헌들에서 이러한 고분자들의 기본물성 및 기체분리특성에 대해 잘 다루고 있으므로 본 논문에서는 생략하기로 한다[21].

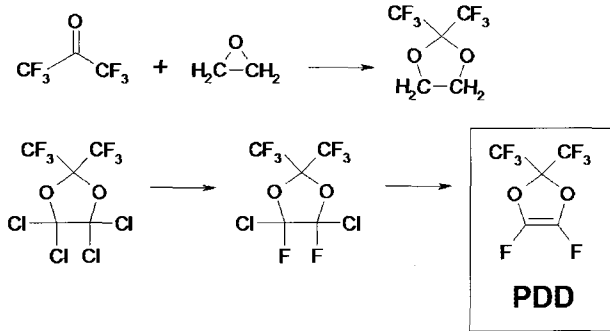
한편, 1976년에 듀폰사에서 개발된 Teflon<sup>®</sup> AF계열의 불소고분자는 완전한 무정형 구조를 보이고 있음에도 불구하고 기존의 반결정성 불소고분자와 유사한 우수한 열적, 화학적, 기계적 및 전기적 특성을 나타내었다[22,23]. 또한 이러한 무정형 불소고분자는 매우 높은 유리전이온도 및 큰 자유체적요소와 같은 독특한 물리적 특성을 가지고 있다. 높은 자유체적으로 인해 이들은 매우 높은 기체투과도를 보인다. 이러한 무정형구조를 가지며 용매를 이용하여 가공할 수 있는 불소고분자의 개발(예: Teflon<sup>®</sup> AF, Cytop 그리고 Hyflon AD)은 기체 분리막 분야에서 불소고분자에 대한 새로운 많은 응용 가능성을 제시하고 있다. 이러한 무정형 불소고분자들은 매우 높은 기체유량을 낼 수 있는 복합막 형태로 제조도 가능하며, 또한 불소고분자의 전형적인 특성

인 매우 뛰어난 화학 안정성도 보유하고 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 불소 고분자의 뛰어난 내화학적 특성은 몇몇 중요한 분리막 응용분야에서 탄화수소계 열 고분자에 비해 큰 장점을 가질 수 있다. 본 논문에서는 대표적인 무정형 불소고분자들의 기본적인 물성 및 기체분리특성, 또한 나노 무기입자 첨가 후의 나노 복합막(nanocomposite membrane)의 기체분리특성 및 응용방안에 대해 다루고자 한다.

## 2. 무정형 불소고분자의 기본 특성

기체분리용 고분자소재로서의 불소고분자의 적용에 대한 기술적인 도약은 1980년대에 듀폰사에서 개발된 Teflon<sup>®</sup> AF의 개발을 통해 가속화되었다. 이 Teflon<sup>®</sup> AF 계열의 무정형 불소고분자는 tetrafluoroethylene (TFE) 과 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole (PDD) 단량체의 공중합으로 합성된다. 이 계열의 고분자는 불소계열의 용액을 사용하여 쉽게 용해 및 필름 캐스팅이 가능하다. 크기가 큰 PDD 단량체는 효율적인 고분자사슬의 정렬 및 배치를 어렵게 하여 결정의 형성을 방해하고 완전한 무정형 고분자구조를 낳는다. 이러한 특성은 불소 고분자들의 일반적인 특성인, 뛰어난 내화학성 및 내열성과 결합하여 이 계열의 고분자들을 기체 및 증기분리용 막소재로서 각광을 받게 하고 있다.

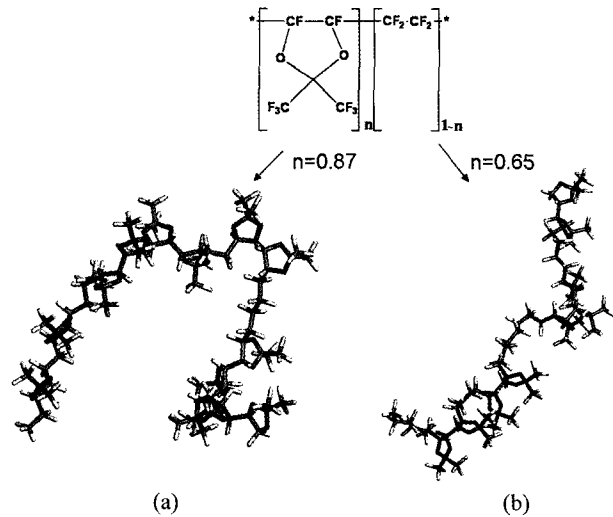
Teflon<sup>®</sup> AF의 불소고분자 공중합체들은 hexafluoroacetone (HFA)와 ethylene oxide (EO)를 출발물질로 하여 네 단계의 과정 후에 제조되는 것으로 알려졌다(Fig. 1)[24]. HFA와 EO의 응축반응은 2,2-bistrifluoromethyl-1,3-dioxolane을 낳게 되는데, 이후 연속적으로 염소화, 불소화 및 탈염소화과정을 통해서 2,2-bis-trifluorome-



**Fig. 1.** Synthesis of PDD (2,2-bis-trifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole), one of monomers for Teflon® AF (A family of amorphous fluoroplastics,  $T_g = 80 \sim 300^\circ\text{C}$ ).

thyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole (PDD) 단량체를 얻는다. 이 단량체는 다시 tetrafluoroethylene (TFE)와 공중합되어 Teflon® AF 불소고분자를 얻게 된다. 이러한 무정형 불소고분자들의 물리적 특성은 공중합시의 단량체, 즉 PDD와 TFE의 상대적인 양에 따라 달라진다. 현재 듀퐁사에서는 AF-2400 및 AF-1600의 두 가지의 상업용 불소 고분자를 생산하고 있다. Fig. 2에서 나타내었듯이 PDD 단량체의 양( $n = 0.65$  및  $0.87$ )에 따라 각각 AF-1600 및 AF-2400의 고분자로 제조할 수 있다.

Teflon® AF계열과 더불어, 다른 유리상, 무정형 불소 고분자가 또한 상업용으로 이용가능하다. 대표적인 무정형 불소고분자로는 Asahi Glass에서 생산하는 Cytop™



**Fig. 2.** Chemical structures and 3D-model of Teflon® (a) AF2400 and (b) AF1600.

과 Solvay Solexis (구: Ausimont)에서 생산하는 Hyflon® AD가 있다. 이러한 대표적인 무정형 불소고분자들을 Table 2에 화학적 구조와 기본적인 물성을 정리해 놓았다[25]. 반결정성 불소고분자인 PTFE를 비교로 예시하였다. PTFE와 비교했을 때 Teflon® AF 불소고분자는 크고 강직한 PDD단량체로 인해서 고분자 사슬의 효율적인 정렬 및 배치가 방해받기 때문에 일반 불소고분자보다 더 크고 많은 자유부피요소(free volume ele-

**Table 2.** Structures and Physical Properties of Some Perfluoropolymers

Polymer	Chemical structure	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Glass transition temperature (°C)	Fractional free volume (FFV)
PTFE	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	2.10	30	-
Teflon® AF2400 ( $x = 0.87$ )	$\left[ \begin{array}{c} \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_x \left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_{1-x}$	1.74	240	0.33 [26]
Hyflon® AD80 ( $x = 0.80$ )	$\left[ \begin{array}{c} \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{F} \\   \\ \text{CF}_3 \end{array} \right]_x \left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_{1-x}$	1.92	134	0.23 [25]
Cytop	$\left[ \begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CF} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CF}_2 \end{array} \right]_x \left[ \text{CF}_2 \right]_y$	2.03	108	0.21 [25]

**Table 3.** Gas Permeabilities of Amorphous Perfluoropolymer Membranes at 35°C [25]

Permeability (barrer)*	Teflon AF2400	Teflon AF1600	Hyflon AD80	Hyflon AD60	Cytop
O <sub>2</sub>	960	270	67	57	16
N <sub>2</sub>	480	110	24	20	5.0
CO <sub>2</sub>	2200	520	150	130	35
CH <sub>4</sub>	390	80	12	10	2.0
Selectivity					
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	2.0	2.5	2.8	2.9	3.2
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	4.6	4.7	6.3	6.5	7.0
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	5.6	6.5	12.5	13	17.5

\* 1 Barrer =  $10^{-10} \times \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

ment)가 존재하며[26], 이러한 열린 고분자구조는 수백 배 이상 증가된 기체투과도를 가져온다.

### 3. 무정형 불소고분자의 기체분리 특성

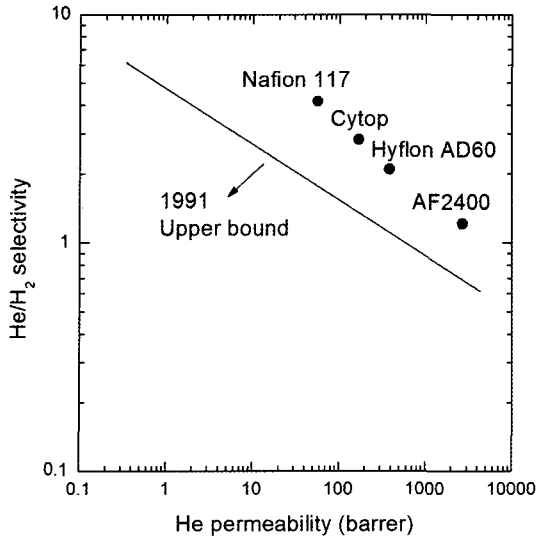
Table 3에는 5개의 상업용 유리상 무정형 불소고분자에 대한 기체투과도 및 선택도를 나타내었다. 일반적으로 이러한 불소고분자의 상대적인 기체투과도는 분별자유체적(FFV, fractional free volume), 즉 기체 분자의 이동이 이루어질 수 있는 고분자 내 빈 공간의 척도의 비교로서 잘 이해된다. 즉, 기체투과도와 분별자유체적은 Teflon AF2400 [FFV = 0.33] > Teflon AF1600 [FFV = 0.31] > Hyflon AD80 [FFV = 0.23] ~ Hyflon AD60 [FFV = 0.23] > Cytop [FFV = 0.21]의 순서로 감소한다. 일반적으로 고분자막에 대해 기체투과도의 로그값은 증가하는 FFV의 역수에 비례하여 감소하게 되며, 위의 다섯 개의 무정형 불소고분자의 경우도 역시 유사한 경향을 보인다.

이상적인 기체분리막 고분자소재는 높은 투과도와 동시에 높은 선택도를 가져야 한다. 높은 기체투과도는 경제적이며 효율적인 기체분리에 있어 필요한 유효 막 면적을 작게 하여 전체 막분리 시스템의 비용을 절감할 수 있다는 장점이 있다. 또한 높은 선택성을 가지는 고분자막을 사용하면 생산되는 기체의 순도를 향상시키고 또한 운전비용을 줄일 수 있다. 이러한 관점에서 본다면 가벼운 기체(light gas)를 분리의 대상으로 하는 곳에서는 투과도는 높지만 선택도는 낮은 무정형 불소고분자들은 매력 있는 소재가 아닐 수 있다. 현재 상업

적으로 응용이 가능한 무정형 불소고분자 중 가장 기체 투과성이 좋은 Teflon® AF2400의 경우는 산소/질소 선택도가 2 정도로서 이 값은 유사한 산소투과도를 가지고 있는 고무상 고분자인 폴리디메틸실록산(PDMS)과 비슷한 값이다. 또한 Cytop™은 산소/질소 선택도가 3.2 정도로 같은 투과도를 가지는 폴리이미드와 비교하면 상당히 작은 값이다. 하지만 상대적으로 낮은 기체선택도에도 불구하고 내화학적, 내열성이 요구되는 곳에서는 상대적으로 높은 기체투과도로 인해 산소부화공정에 큰 관심의 대상이 되고 있으며[27], 현재 상전이용 유리상 고분자막 제조의 경우에 발생하는 표면에 핀홀(pinhole)이나 결점(defect)을 보완하기 위해 사용하는 실리콘계 수지를 대체할 수 있는 코팅재료로 여겨지고 있다.

### 4. 무정형 불소고분자의 비이상적 기체분리거동

반면에 이러한 불소고분자가 예외적인 기체 분리특성을 보이는 기체의 쌍이 존재한다. 이러한 예는 헬륨/수소 및 질소/메탄에 대한 일반적인 고분자막의 선택도-투과도의 상관관계와 비교해보면 쉽게 그 차이점을 알 수 있다. 일반적으로 기체분리용 고분자막은 분리의 관심이 되는 기체 쌍에 대한 투과도-선택도의 상관관계에서 이른바 상한선(upper bound)이 존재한다. 즉, 기체투과도가 높은 고분자 소재들은 대체로 낮은 선택도를 보이며, 높은 기체선택도를 가진 고분자 소재들은 일반적으로 매우 낮은 기체투과도를 나타내는 것이다. 이는 수많은 실험데이터에 의해 해석된 것으로 1991년에 Robeson에 의해 처음으로 제시되었고[28], 1999년 Freeman에 의해서 이론적으로 다시 재조명되었다[29]. 지금까지 수많은 기체분리용 고분자들이 새로 합성되고 또한 변형되어 왔지만, 상기의 논문들에서 제시된 상한선을 넘는 고분자는 거의 존재하지 않았다. 하지만 본 논문에서 언급하고 있는 무정형 불소고분자들은 특정 기체 쌍(헬륨/수소 및 질소/메탄)에 대해서는 이러한 종래 고분자들의 투과-분리 상한선을 넘는다(Fig. 3 및 4). 비록 헬륨/수소분리가 산업적으로 크게 이용되지는 않지만 우주산업에서는 이러한 기체들의 분리가 요구되며 이러한 응용으로 분리막 공정이 선택되어진다면, 현재의 무정형 불소고분자들은 아주 명확한 대안이 될 수 있을 것으로 기대한다.

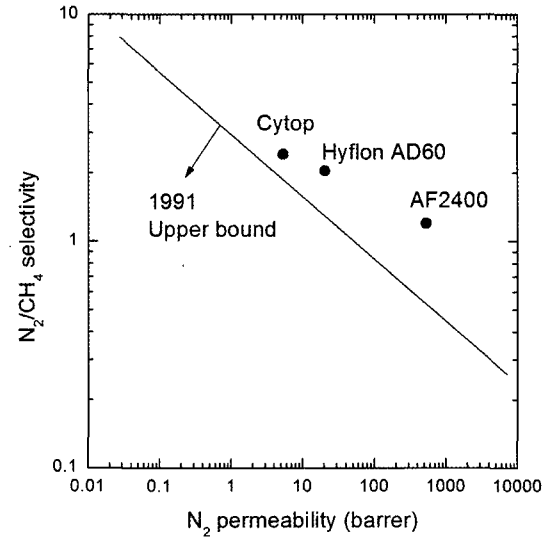


**Fig. 3.** He/H<sub>2</sub> selectivity-permeability tradeoff relationship for polymers. The upper bound is taken from ref. [28], while the fluoropolymer and Nafion data are taken from ref. [25] and ref. [40].

이러한 예외적인 분리특성을 보이는 무정형 불소고분자막이 산업적으로 더욱 중요하게 사용될 수 있는 곳은 질소/메탄분리이다. 그 이유는 많은 천연가스원전에서 다량의 질소를 포함하고 있기 때문에 천연가스의 처리 과정에서 질소의 제거는 필수적이지만 기존의 증류법을 이용한 분리방법은 경제적이지 못하다. 그러므로 천연가스의 질을 향상시키기 위한 가장 이상적인 고분자 분리막 소재는 질소를 투과시키고 메탄을 선택적으로 차단시키는 것이다. 하지만 불행하게도 고분자막을 사용한 메탄기체로부터 질소의 선택적인 분리는 상당히 어렵다. 일반적으로 탄화수소계열 고분자의 경우, 질소와 메탄의 투과 비율이 거의 비슷하거나 몇몇 고무상 고분자(rubbery polymer)들은 심지어 메탄이 질소보다 더 투과가 빨리 이루어지기도 한다. 이와는 대조적 무정형 불소고분자들의 질소/메탄분리 성능은 현재 고분자의 상한선을 뛰어넘는 비이상적인 거동을 보인다.

고분자막을 이용한 질소/메탄의 효율적인 분리가 어려운 이유는 두 기체의 분자적 특성 및 투과 메커니즘에서 그 원인을 찾을 수 있다. 일반적으로 고분자막을 통한 기체의 투과는 용해-확산 메커니즘으로 잘 설명된다. 즉, 투과도  $P$ 는 고분자막 내의 기체의 용해도  $S$ 와 기체의 확산도  $D$ 의 곱으로 표시할 수 있다.

$$P = D \times S \quad (1)$$



**Fig. 4.** N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity-permeability tradeoff relationship for polymers. The upper bound is taken from ref. [28], while the fluoropolymer data are taken from ref. [25].

일반적으로 고분자 내에서 기체의 용해도(solubility)는 정상상태에서 기체의 비점 및 임계온도와 관련된 기체의 응축성과 밀접한 연관이 있다. 기체의 흡착이나 흡수에 영향을 미치는 특별한 상호 작용력(예: 수소결합)이 없는 조건에서 응축성이 높은 기체는 대개 고분자막에서 높은 용해도를 낳는다. 반면에 고분자 내에서 확산도는 동력학적 적경이나 임계부피와 같은 분자크기와 밀접한 연관이 있다. 일반적으로 분자의 크기가 클수록 고분자막 내의 확산도는 작아지게 된다. 식 (1)의 정의에 따라 성분 B에 대한 성분 A의 고분자막 선택도는 다음과 같은 용해선택도와 확산선택도의 곱으로 다시 표현할 수 있다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B} \quad (2)$$

질소분자들은 메탄분자보다 임계부피가 약간 작다 (Table 4). 따라서 고분자막 내에서 확산은 질소분자가 메탄분자보다 좀 더 유리하다. 그러나 메탄은 질소보다 응축성이 강한 기체이기 때문에 용해도의 측면에서는 메탄이 유리하게 된다. 하지만 전체적으로 두 기체 분자의 기본 물성의 차이가 크지 않기 때문에 용해도 및 확산도의 차이는 다른 기체 쌍에 비해 상대적으로 낮으며 때로는 메탄에 대한 선택성이 있는 고분자막의 경우

**Table 4.** Physical Properties of Nitrogen and Methane Molecules

	Critical volume (cm <sup>3</sup> /mol)	Critical Temperature (K)	Normal boiling point (K)	Kinetic diameter (nm)
Nitrogen	93.0	126.25	77	3.64
Methane	99.3	190.45	112	3.80

도 자주 관찰된다. 결과적으로 질소/메탄에 대한 선택도는 일반 고분자막의 경우 매우 작다.

질소/메탄 분리에 대한 용해도 및 확산도에 관한 개별적 영향에 대한 연구는 무정형 불소고분자들이 일반 탄화수소계열 고분자막들에 비해 얼마나 다른 특성을 가지고 있는가를 비교 분석할 수 있는 좋은 판단의 근거가 된다. 일반적으로 대부분 관심 있는 기체 쌍에 대해 높은 선택도를 보이는 폴리이미드계열 고분자는 질소/메탄분리에 있어 상대적으로 높은 확산 선택도( $D_{N_2}/D_{CH_4} \approx 4.5 \sim 5.5$ )를 보인다[19]. 즉 유기분자체로 여겨지는 강직한 고분자사슬로 이루어진 폴리이미드와 같은 유리상 고분자막에서는 분자크기가 작은 질소가 메탄에 비해 빠르게 투과할 수 있다. 이에 반해 상대적으로 무정형 불소고분자막들은 조금 낮은 질소/메탄 확산 선택도를 나타낸다( $D_{N_2}/D_{CH_4} \approx 3.5$ )[25]. 하지만, 무정형 불소고분자막들은 상대적으로 높은 질소/메탄 용해 선택도를 가지고 있는 것으로 알려졌다. 메탄은 일반적으로 질소보다 용축성이 높기 때문에 메탄은 모든 고분자에서 질소보다 더 용해도가 높다. 결과적으로 대부분의 고분자의 질소/메탄 용해 선택도는 1을 넘지 못한다. 따라서 이는 전체적인 질소/메탄분리 선택도를 감소시키게 된다. 예를 들어 폴리이미드에서 많은 경우 질소/메탄 용해 선택도는 0.4를 넘지 못하는 것으로 알려졌다[19,30]. 이러한 1보다 낮은 용해 선택도는 상대적으로 높은 확산 선택도를 상쇄시켜 결국 전체적으로 높지 않은 질소/메탄 분리선택도를 가져온다. 이와는 대조적으로 무정형 불소고분자막들은 질소와 메탄에 대한 용해도 계수가 비슷하여, 즉 용해 선택도가 거의 1에 가깝다(비교예:  $S_{N_2}/S_{CH_4}$  (폴리술폰) = 0.26 [17];  $S_{N_2}/S_{CH_4}$  (폴리카보네이트) = 0.35 [18]). 이러한 기존의 탄화수소계열 고분자와는 다른 질소/메탄 용해 선택도를 인해 무정형 불소고분자들은 확산 선택도가 상대적으로 크지 않음에도 불구하고 전체적으로 향상된 질소/메탄분리특성을 나타내게 된다.

무정형 불소 고분자 중 Teflon<sup>®</sup> AF막에 대한 기체투과, 수축 및 자유체적에 대한 연구가 특히 많이 보고되고 있는데, Nemser와 Roman은 1990년대 초 용융-압출법으로 제조된 Teflon<sup>®</sup> AF막에 대한 기체투과특성에 관하여 보고 하였다[31]. 합성고분자 중 가장 투과도가 높은 폴리아세틸렌계열의 고분자 중의 하나인 Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)의 경우와 같이 이러한 불소고분자들 역시 기체투과도가 매우 높다. Pinnau와 Toy는 용매-캐스팅 방법을 통해 제조된 Teflon<sup>®</sup> AF2400 및 PTMSP막의 기체분리 특성을 측정하고 비교 분석하였다[32]. 두 고분자의 경우 모두 매우 큰 자유체적을 가지고 있지만 기체투과특성은 다소 차이가 있었다. 예를 들어 PTMSP의 경우와는 대조적으로 Teflon<sup>®</sup> AF2400막에서 작은 기체에 대한 기체투과도가 응축성 기체보다 높다(PTMSP 고분자막의 경우, 분자의 크기가 큰 응축성 증기가 일반적인 작은 기체보다 더 빨리 투과한다). 즉, Teflon<sup>®</sup> AF2400막은 PTMSP막과 같이 증기/기체 분리(예: 유기증기로부터 공기분리)와 같은 응용에는 적합하지 못한 것으로 판단된다.

## 5. 불소고분자/나노무기입자 복합막

기존 분리기술에 대한 고분자막 분리 기술의 경쟁력을 높이기 위해서 많은 연구가 고분자의 선택도와 투과도의 동시 향상을 목표로 이루어지고 있다. 이러한 방법 중의 하나가 제올라이트와 같은 무기입자를 고분자에 첨가하여 뛰어난 가공성을 가진 고분자의 특성과 뛰어난 분자체효과를 가진 제올라이트의 특성을 결합하려는 시도이다[33-35]. 그러나 이러한 접근법은 고분자 및 제올라이트의 비상용성으로 인해 균일하고, 재현성 있는 막을 만드는 데 큰 장애로 작용하였다[35].

최근의 연구에서는 고분자막의 투과분리특성을 개선하기 위한 대체 무기입자들의 사용이 가능함을 보이고 있다. 예를 들어, 비다공성이며 나노단위 크기의 실리카 입자를 자유체적이 큰 유리상 고분자에 첨가하면 증기투과도 및 증기/기체 선택도가 동시에 증가할 수 있다는 것이 입증되었다[36]. 예를 들어, poly(4-methyl-2-pentyne) [PMP] (자유체적인 큰 유리상 고분자 중의 하나, 일반적인 유리상 고분자에 비해 큰 기체 및 증기투과도를 가짐)에 나노크기의 실리카를 30 wt% 첨가했을 때 *n*-부탄/메탄 선택도는 두 배로 증가하며, *n*-부탄 투

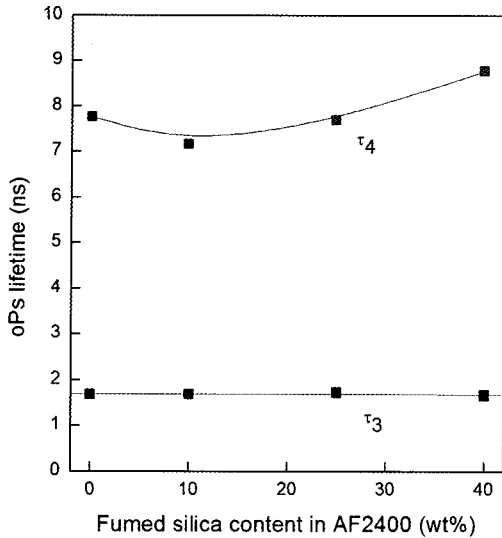


Fig. 5. Effect of fumed silica content on oPs lifetime in Teflon<sup>®</sup> AF2400 [38]. Usually, longer oPs lifetime ( $\tau_4$ ) is often observed at high-free-volume polymers, such as PTMSP and AF2400.

과도도 3배 이상 증가한다. 이러한 연구에 사용된 실리카의 크기(10~30 nm)는 기존의 많은 연구에서 첨가제로 사용되었던 제올라이트나 탄소분자체(~1000 nm)에 비하면 매우 작다. 즉, 이러한 나노단위의 실리카는 박막형태의 고분자 필름의 기계적인 물성이나 선택도를 떨어뜨리는 어떤 분자적인 결점도 없이 투과 및 분리특성을 변화시킬 수 있다. 이러한 나노단위의 무기입자는 비다공성이기 때문에 제올라이트나 탄소분자체처럼 기체를 선택적으로 투과시킬 수는 없지만 오히려 강직한 사슬구조를 가진 유리상 고분자의 사슬구조를 변화시킬 수 있어서 결과적으로 자유체적분포에 큰 영향을 미치게 된다. 이러한 변화된 자유체적은 기체의 투과도 및 선택도에 큰 영향을 미치게 된다.

가장 기체 및 증기투과도가 우수한 고분자인 PTMSP에 또한 이러한 나노단위의 실리카를 첨가하고, 기체투과도 및 증기/선택도의 변화가 연구되었다[37]. PMP의 경우와 같이, 나노단위의 실리카 함량의 증가는 기체 및 증기투과도의 증가를 낳았다. 하지만, PMP와는 대조적으로 *n*-부탄/메탄 선택도는 실리카의 함량에 따라 감소하였다. 이것은 PTMSP가 PMP보다 더 크고 잘 연결된 자유체적 요소를 가지고 있기 때문이다. 실리카 함량의 증가는 이러한 자유체적 요소의 크기를 더욱 증가시킬 수 있고 따라서 메탄의 투과도의 증가로 인해 감소된 선택도가 잘 설명된다.

이러한 자유체적이 큰 유리상 고분자인 폴리아세틸렌 계열의 고분자 이외에 Teflon<sup>®</sup> AF과 같은 자유체적인 큰 유리상 무정형 불소고분자에 나노단위 실리카가 미치는 영향에 대해서도 살펴보기로 한다. 앞 절에서 언급했듯이 이러한 무정형 불소고분자는 위에 언급한 자유체적이 큰 폴리아세틸렌 계열의 고분자와는 틀려서 일반적으로 분자크기에 따른 분리메커니즘을 따른다. 즉 메탄 같은 가벼운 기체가 *n*-부탄과 같은 큰 증기보다 투과속도가 빠르게 된다. 이러한 무정형 불소고분자에 위와 같이 나노단위 크기의 실리카를 첨가했을 때, 일단 고분자의 유리전이온도는 크게 변화하지 않는 데 이것은 실리카 충전제(filler)가 고분자 사슬의 강직성이나 유연성에 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 반면에 PALS (positron annihilation lifetime spectroscopy) 데이터는 실리카의 첨가는 Teflon<sup>®</sup> AF2400과 같은 무정형 불소고분자의 자유체적 요소도 변화시키는 것을 보여준다(Fig. 5)[38]. 증가된 자유체적 요소는 폴리아세틸렌의 경우와 마찬가지로 기체 및 증기투과도의 투과도 및 확산도를 증가시키게 된다. 따라서 다른 고투과성 유리상고분자의 결과와 마찬가지로 나노단위의 무기입자와의 결합은 무정형 불소고분자의 투과 및 분리특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

## 6. 무정형 불소고분자와 탄화수소계열 고분자의 투과특성 비교

앞 절에서 간단하게 언급했듯이 고분자와 투과대상 기체 및 증기가 별다른 상호 작용력이 존재하지 않을 경우, 고분자에서의 용해도는 전형적으로 기체의 응축성과 큰 연관이 있다. 고분자 및 액체 내에 기체의 용해도를 기체의 임계 온도, 정상상태에서의 비점, 혹은 Lennard-Jones 결합력 상수와와 상관관계를 증명하기 위해 많은 연구가 이루어졌다[39-41]. 일반적으로 탄화수소계열의 액체 및 고분자에 대해서 기체 용해도의 로그값은 정상상태에서의 비점과 선형적으로 비례하여 증가한다[25].

$$\log S = M + N (T_b) \quad (3)$$

여기서,  $M$ 은 각 재료에서 용해도의 상대적인 척도가 되며, 기울기  $N$ 은 주어진 매질(액체 혹은 고분자)에서



**Table 5.** Solubility Correlation Parameters for Hydrocarbon\* and Fluorocarbon\*\* Media [25]

Polymer	M (intercept)	$N \times 10^4$ (slope)
Polyethylene (amorphous)*	-2.04	107
Polydimethylsiloxane*	-1.61	98
Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)*	-0.69	108
Teflon AF2400**	-0.75	68
Hyflon AD80**	-1.07	65
Cytop**	-1.38	73

용해도에 대한 응축성의 영향을 나타내며, 용해 선택성의 척도가 되며,  $T_b$ 는 정상상태에서의 기체의 비점이다. 대개의 경우, 기울기  $N$ 은 탄화수소 액체 및 고분자 모두 거의 동일하다. 이것은 이러한 매질에서 용해 선택성은 거의 동일하다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 비극성 가벼운 기체 및 탄화수소 증기에 대해 탄화수소 계열의 액체나 고분자 사이의 용해 선택도가 크게 다르지 않음을 나타낸다. Table 5에서는 각 기체의 비점의 함수로서 네 개의 다른 불소 고분자 용해도 상관 파라미터( $M$  및  $N$ )를 나타내었다[25]. 불소 고분자에서 용해도의 로그값은 탄화수소 계열의 고분자에서처럼 기체의 비점과 선형적인 관계를 나타낸다. 그러나 각 고분자에서 기울기( $N$ )는 탄화수소 계열 고분자의 경우와 다르다. 즉 그 기울기는 탄화수소 계열의 고분자의 경우와 비교하여 30~40% 정도 감소된 값이다. 이러한 결과는 무정형 불소고분자의 경우 기체와 탄화수소 증기에 대해 탄화수소 계열의 고분자와는 다른 용해 선택성을 가지고 있음을 의미한다. 최근 많은 연구들이 불소 고분자에서 탄화수소의 낮은 용해도와 반대로 탄화수소 계열 고분자에서 불소탄소(fluoro carbon) 계열의 낮은 용해성을 언급하고 있다. 이러한 기체-고분자의 수차결과는 매우 오랫동안 보고되어 온 탄화수소-불소탄소 액체 용해도 연구결과와 일맥상통한다. 이러한 비극성 종의 용해 거동은 “비슷한 것이 비슷한 것을 용해시킨다”는 일반 법칙을 잘 따르지만 현존하는 용해도 이론으로는 아직 설명이 힘들다.

마지막으로 이러한 낮은 탄화수소의 용해도가 불소 고분자의 막분리 성능에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기로 하자. 첫째, 불소고분자는 낮은 탄화수소 증기/기체 용해 선택도를 가진다. 다시 말해서 불소고분자는 분자크기에 따른 선택성을 가지는 기체분리막 분야의

적용에 큰 장점을 가지고 있다. 즉 고분자의 불소화(fluorination)는 고분자 구조의 변형에 의한 확산 선택도를 개선하는 것이 아닌 용해 선택도의 변화를 통하여 분리막 특성을 조절할 수 있다. 두 번째로, 불소고분자에서 탄화수소 기체의 낮은 용해도는 탄화수소 계열 고분자에 비해 유기증기의 용해로 인한 고분자 가소화에 대한 큰 저항성을 가지게 한다. 일반적으로 분자크기에 따른 선택성을 가지는 유리상 고분자의 가소화는 응축성 기체에 의해 고분자의 팽윤을 일으켜 결국 확산에 대한 선택도가 감소하고 전체적인 선택도를 감소시키는 바람직하지 않은 영향 중의 하나이다. 즉, 불소고분자가 기체분리막 소재로서 가장 전도유망한 응용분야는 유기증기로 인한 가소화에 대한 저항성이 필요한 분야 및 낮은 탄화수소 증기에 대한 용해성이 필요한 분야가 될 것이다.

## 7. 결 론

마지막으로, 불소 고분자의 분리특성을 잘 활용한 적용사례에 대해 언급하고 본 논문을 마치고자 한다. 일반적으로 주유소에서 가솔린 증기의 방출은 탄화수소류 기체의 방출로 인하여 지표면에서의 오존을 형성하게 된다. 분리막 기술을 사용하면 가솔린 증기가 회수 및 지하 저장탱크로 재순환이 가능하다. 가솔린 증기를 회수한다는 방법론이 처음 제기되었을 때, 이를 위해 실리콘 계열의 고분자막이 우선적으로 고려되었다. 이 경우 실리콘막은 가솔린 증기의 일부를 선택적으로 투과시켜 분리시키게 되는데, 불행하게도 실리콘 계열의 고분자막은 가솔린 증기에 매우 약한 내화확성을 보인다. 만약 설치된 분리막 시스템이 문제가 생길 경우에 대기로 방출되는 가솔린 증기를 차단하기 위해 별도의 안전장치가 필요하다는 단점이 있다. 또한 실리콘막을 통한 가솔린 회수 시스템은 펌프, 응축기, 팬, 밸브 및 막 카트리지가 필요하다. 이에 반해 최근 미국의 CMS사에서 무정형 불소고분자를 사용하여 상대적으로 청정한 공기를 선택적으로 투과시켜 대기로 방출시키고, 반대로 가솔린증기를 차단하고 저장탱크로 재순환시키는 방법을 사용하고 있다(Fig. 6)[39]. 따라서 전력공급의 중단이나 시스템 자체에 문제가 발생할 경우에도 가솔린 증기의 대기 중 방출을 피할 수 있다. 또한 응축기와 같은 부가적인 시스템이 필요 없고, 무정형 불소고

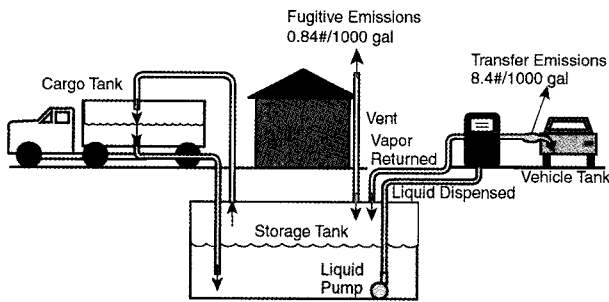


Fig. 6. Gasoline vapor separation system using fluoropolymers membranes [39].

분자들의 뛰어난 내화확성으로 인해 주유소에서의 가솔린 증기 회수에 더욱더 적합한 경우로 사료된다.

또한 이러한 불소고분자막들은 기체 및 증기에 의한 가소화에 대해 비교적 강한 저항성을 보이는 것으로 알려져 있다. 이러한 경우, 가장 응용가능성이 높은 곳은 천연가스에서 이산화탄소의 회수이다. 현재 이 분야에 사용되고 있는 막은 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)막 혹은 폴리이미드막이다. 이러한 고분자들은 매우 이상적인 이산화탄소/메탄 선택도( $>30$ )를 보유하고 있지만 이는 주로 저압에서 이상기체선택도이다. 이러한 소재들은 고압의 이산화탄소나 톨루엔 및 벤젠과 같은 탄화수소에 의해 가소화되기 쉽다. 가소화를 줄이기 위해 사용하는 전형적인 방법은 이러한 팽윤제들로부터 막의 노출을 제한하는 값비싼 전처리 공정을 설치하는 것이다. 연구 단계지만 고분자의 가교가 이러한 막의 팽윤 및 가소화를 방지하는 데 부분적으로 성공한 사례도 있지만, 가교에 의한 투과도의 감소는 또 다른 경제성의 문제를 발생시킨다. 따라서 가소화를 방지할 수 있는 불소고분자막들의 이용은 분리막에 기초한 천연가스처리에 또 다른 대안이 될 수 있다. 최근의 한 연구에서는 산업적 운전조건에서 불소고분자를 사용한 분리막은 셀룰로오스나 폴리이미드막에 상응하는 이산화탄소/메탄 선택도를 나타내는 것으로 보고되고 있다. 게다가 이러한 막들의 이산화탄소 투과도가 상당히 높다는 점도 주목할 만한 점이다. 이러한 결과들은 무정형 불소고분자막들이 특별히 많은 양의 팽윤제를 포함하고 있는 천연가스처리공정에서 유용하게 쓰일 수 있음을 잘 나타내고 있다.

## 감사의 글

이 논문은 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다(No. M01-2005-000-10205-0).

## 참고 문헌

1. R. J. Plunkett, "Tetrafluoroethylene polymers", US Patent 2,230,654 (1941).
2. J. G. Drobný, "Technology of fluoropolymer", CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp.172 (2001).
3. J. Scheirs, "Modern fluoropolymers", Wiley, Victoria, Australia (1997).
4. J. U. Won, J. P. Joen, and B. J. Lee, "Recent development of fluoropolymers", *Polym. Sci. Tech.*, **13**, 724 (2002).
5. J. E. Mark, "Polymer data handbook", Oxford, New York, NY, USA (1999).
6. H. Schroeder, "Fluorocarbon elastomers", *Rubber Technology*, Ed. M. Morton, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA, pp.631 (1987).
7. V. Arcella, A. Ghielmi, and G. Tommasi, "High performance perfluoropolymer films and membranes", *Ann. NY Acad. Sci.*, **984**, 226 (2003).
8. W. W. Brandt and G. A. Anysas, "Diffusion of gases in fluorocarbon polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1919 (1963).
9. R. A. Pasternak, M. V. Christensen, and J. Heller, "Diffusion and permeation of oxygen, nitrogen, carbon dioxide, and nitrogen dioxide through polytetrafluoroethylene", *Macromolecules*, **3**, 366 (1970).
10. R. A. Pasternak, G. L. Burns, and J. Heller, "Diffusion and solubility of simple gases through a copolymer of hexafluoropropylene and tetrafluoroethylene", *Macromolecules*, **4**, 470 (1971).
11. S. Satoh and T. Suzuki, "Rubber hose for automotive fuel line", US Patent 4,330,017 (1982).
12. J. R. Pailthorp and H. E. Schroeder, "Elastomeric terpolymers", US Patent 2,968,649 (1961).
13. J. D. MacLachlan, "Automotive fuel permeation resistance - A comparison of elastomeric materials",

- Paper No. 790657 at SAE Passenger Car Meeting, Detroit, MI, USA (1979).
14. N. Yi-Yan, R. M. Felder, and W. J. Koros, "Selective permeation of hydrocarbon gases in polytetrafluoroethylene and poly(fluoroethylene-propylene) copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1755 (1980).
  15. T. Duncan, W. J. Koros, and R. M. Felder, "Permeation of methyl chloride and benzene through FEP Teflon", *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 209 (1983).
  16. S. Pauly, "Permeability and diffusion data", *Polymer handbook*, Eds. J. Brandrup and E. H. Immergut, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA (1989).
  17. J. S. McHattie, W. J. Koros, and D. R. Paul, "Gas transport properties of polysulphones: 2. Effect of biphenol connector groups", *Polymer*, **32**, 2618 (1991).
  18. M. W. Hellums, W. J. Koros, G. R. Husk, and D. R. Paul, "Fluorinated polycarbonates for gas separation applications", *J. Membr. Sci.*, **46**, 93 (1989).
  19. K. Tanaka, H. Kita, M. Okano, and K. Okamoto, "Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides", *Polymer*, **33**, 585 (1992).
  20. T. H. Kim, W. J. Koros, and G. R. Husk, "Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides", *J. Membr. Sci.*, **37**, 45 (1988).
  21. S. A. Stern, "Polymers for gas separations: the next decade", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
  22. E. N. Squire, "Amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole", US Patent 4,754,009 (1988).
  23. E. N. Squire, "Optical fibers comprising cores clad with amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole", US Patent 4,530,569 (1985).
  24. P. R. Resnick and W. H. Buck, "Teflon<sup>®</sup> AF: A family of amorphous fluoropolymers with extraordinary properties", *Fluoropolymers vol.2: properties*, Eds., G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, NY, USA, pp.25-33 (1999).
  25. T. C. Merkel, I. Pinnau, R. Prabhakar, and B. D. Freeman, "Gas and vapor transport properties of perfluoropolymers", *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, Eds., Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B. D. Freeman, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, pp.251-267 (2006).
  26. T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, and Y. Yampolskii, "Gas sorption, diffusion and permeation in poly(2,2-bis(trifluoro-methyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoro-ethylene)", *Macromolecule*, **32**, 8427 (1999).
  27. S. M. Nemser, K. P. Callaghan, and T. C. Reppert, "Combustion engine air supply system", US Patent 5,960,777 (1999).
  28. L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
  29. B. D. Freeman, "Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes", *Macromolecules*, **32**, 375 (1999).
  30. H. Ohya, V. V. Kudryavtsev, and S. I. Semenova, "Polyimide membranes - applications, fabrications, and properties", Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, The Netherlands (1996).
  31. S. M. Nermser and I. C. Roman, "Perfluorinated membranes", US Patent 5,051,114 (1991).
  32. I. Pinnau and L. G. Toy, "Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bis(trifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene)", *J. Membr. Sci.*, **109**, 125 (1996).
  33. M. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, *J. Membr. Sci.*, **289**, 57 (1991).
  34. S. Kulprathipanja, R. W. Neuzil, and N. Li, "Separation of fluids by means of mixed matrix membranes", US Patent 4,740,219 (1988).
  35. R. Mahajan, C. M. Zimmerman, and W. J. Koros, *Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation: Chemistry and Materials Science*, Eds., B. D. Freeman and I. Pinnau, American Chemical Society,

- Washington, DC, pp.277 (1999).
36. T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A. J. Hill, "Ultra-permeable, reverse-selective nanocomposite membranes", *Science*, **296**, 519 (2002).
  37. T. C. Merkel, B. D. Freeman, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A. J. Hill, "Nanoparticle on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *Macromolecules*, **36**, 6844 (2003).
  38. T. C. Merkel, Z. He, I. Pinnau, B. D. Freeman, P. Meakin, and A. J. Hill, "Sorption and transport in poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difloro-1,3-dioxole-co-tetra fluoroethylene) containing nanoscale fumed silica", *Macromolecules*, **36**, 8406 (2003).
  39. W. H. Koch, "Developing technology for enhanced vapor recovery: Part 1-vent processors", *Petroleum Equip. & Tech.*, **16** (2001).
  40. J. S. Chiou and D. R. Paul, "Gas permeation in a dry Nafion membrane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2161 (1988).