

## 폴리술폰 고분자막의 표면 불소화를 통한 기체 투과선택도의 변화

이상윤, 황은진, 성경수, 서동기, 이광우  
(주) 리가스 가스분석과학연구소

### Surface Fluorination of Polysulfone Membranes and Their Permselectivity

Sangyun Lee, Eun-Jin Hwang, Kyung-Soo Sung, Dong-Ki Seo, Kwang-Woo Lee  
Research Institute of Gas Analytical Science, Korea

#### 1. 서론

표면 직접 불소화 반응(Direct Fluorination)은 고체상 고분자 분리막 소재의 표면 반응을 유도하는 표면 개질법으로서 기체의 선택도를 향상시키는 방법의 하나로 주목받고 있다. 본 연구에서는 폴리술폰 중공사막의 표면 불소화 반응 조건에 따른 기체 투과도와 선택도의 변화를 평가하였고 한편 불소화에 따른 표면 변화를 FT-IR/Attenuated Total Reflection (ATR)을 이용하여 분석하였다.

#### 2. 실험

직접 불소화 반응 이전과 이후의 막모듈의 가스 성분별 투과선택도의 변화를 관찰하였다.

대상이 되는 가스는 99.9% 이상의 질소, 산소, 이산화탄소, 헬륨, Nitrous Oxide ( $N_2O$ ), Perfluoromethane ( $CF_4$ ), Perfluoroethane ( $C_2F_6$ ), Sulfur Hexafluoride ( $SF_6$ )로 한정하였다. 막의 투과도는 0.2 MPa 이내에서 각 가스별로 반복 측정하여 구하였으며 질소의 투과 속도와 비교하여 선택도를 계산하였다.

불소화 반응의 조건은 다음과 같다. 500  $\mu\text{mol/mol}$  농도의 불소 가스(질소 balance)를 중공사의 bore로 일정 속도로 도입하여 불소화 반응을 유도하였다. 불소 도입 전

후에는 충분한 시간동안 질소로 퍼지(purge)하여 산소와 수분 등의 간섭 효과를 배제하였다. 사용된 불소는 배출되기 전 알루미나 흡착제를 이용하여 충분히 제거하였다.

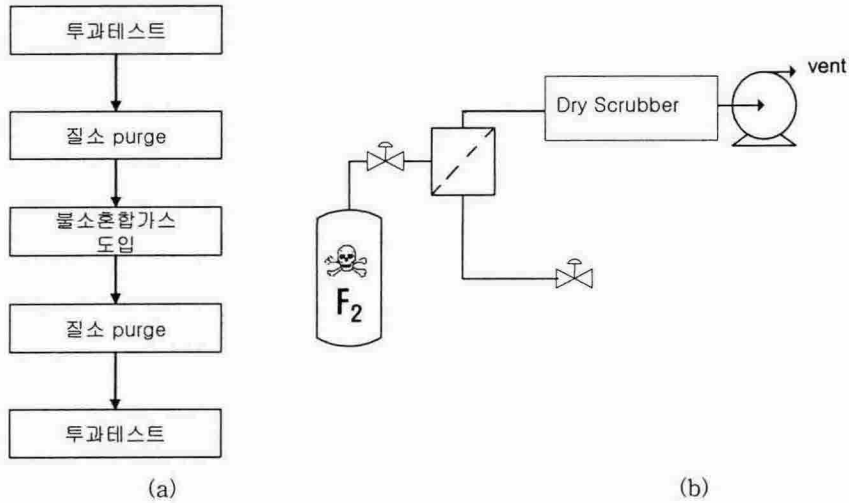


그림 1. (a) 직접 불소화 반응 단계, (b) 직접 불소화 반응 장치 모식도

아울러 FT-IR/ATR법을 이용하여 불소화에 따르는 폴리술폰 고분자 표면의 화학적 변화를 분석하였다.

### 3. 결과 및 토론

막의 기체 투과선택도 측정의 결과, 거의 모든 가스의 경우 질소와의 투과도를 비교한 선택도  $\alpha$  (fast gas/N<sub>2</sub>) 또는  $\alpha$  (N<sub>2</sub>/slow gas)가 증가함을 관찰하였다.

30분 이내의 불소화 반응 동안의 최대 선택도 증가폭은 다음과 같다.

Table 1. 불소화 이후의 질소 대비 선택도 증가율 최대값

Gases	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	CF <sub>4</sub>	SF <sub>6</sub>
$\alpha / \alpha_0$ (%)	19.6	19.3	15.7	20.2	14.9	17.9	22.1

대부분의 실험 결과는 가스 투과도가 불소화 반응이 진행됨에 따라 감소하는 현상을 증명하고 있다. 따라서 선택도의 증가 현상은 빠른 투과도를 보인 가스(N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>

등)의 경우보다는 느린 투과 속도의 가스(CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> 등)의 경우 불소화에 의한 투과도 감소폭이 크게 나타났다는 것을 의미한다. 이 연구의 실험 결과는 직접 불소화가 느린 투과 속도의 가스(CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> 등)의 투과도를 특히 감소시키는 원인으로 다음의 것들을 가정할 수 있다.

- 불소 도입으로 분리막을 구성하는 고분자 사슬의 free volume 감소. 이에 따라 가스 분자의 이동도 감소.
- Perfluorocarbon 가스들(CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 등)의 용해도 감소. 대체로 고분자에 작은 용해도를 보이는 가스들의 추가적 용해도 감소 현상.

위 가설 중 불소화에 따른 기체 투과선택도의 변화 현상에 지배적인 영향을 미치는 원인은 아직 규명되지 않았으며 각기 다른 불소화 조건에서의 용해도와 이동도(또는 확산도)의 변화를 종합적으로 관찰하기 위한 연구가 진행중이다.

한편 표면 불소화에 따르는 폴리술폰 고분자 필름의 표면 변화를 FTIR/ATR법을 이용하여 관찰하였으며 그 결과는 다음과 같다.

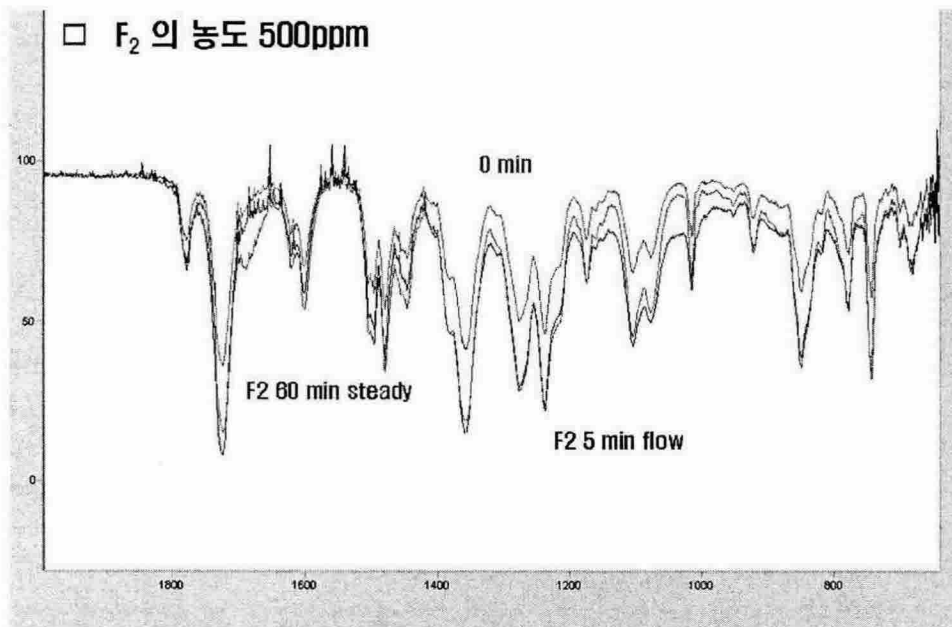


그림 2. 직접 불소화 반응 전후의 폴리술폰의 FTIR/ATR 스펙트라

표면 불소화는 적용 조건에 따라 고분자 분리막의 기체 분리 선택도를 향상시키는데 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 특히 불소화 분리막을 이용한 온실가스/질소의 선택도 향상을 통한 분리 회수 능력의 극대화와 더불어 고분자 막의 내가소성 확보에도 기여할 것으로 기대되고 있다.