

불소계 고분자로 코팅된 복합 막의 기체투과 특성

정미애¹, 황해영¹, 고흥철^{1,2}, 하성용², 남상용^{1,*}

¹경상대학교 나노신소재공학과, 공학연구원, 아이큐브 센터

²(주)에어레인

Gas permeation properties of amorphous fluoropolymer coated composite membranes

Mi Ae Jeong¹, Hae Young Hwang¹, Hyung Chul Koh^{1,2}, Seong Yong Ha², Sang Yong Nam^{1,*}

¹School of Nano and Advanced Materials Engineering, Engineering Research Institution, *i*-Cube Center, Gyeongsang National University, Jinju 660-701 Korea

²Airrane Co. Ltd, 217-2, Shinsung-dong, Yusung-gu, Daejeon 306-791 Korea

*walden@gnu.ac.kr

1. 서론

불소계의 유리상 고분자는 우수한 기계적, 화학적, 열적 성질을 가지고 내노화성과 내후성뿐만 아니라 낮은 표면 자유 에너지와 낮은 수분 흡수와 방수성, 내용매성을 가지고 있어서 여러 분야에 적용할 수 있는 이상적인 재료로 추천되고 있다. 불소계 고분자는 특히 대부분의 유기체에 대한 매우 낮은 친화성을 가졌기 때문에 응축성 가스나 증기에 의한 가소화나 팽윤에 대한 저항성을 가지고, 이로 제조한 분리 막은 높은 자유 부피 분율로 인해 유리상 고분자임에도 불구하고 높은 가스 투과도를 가지는 특성을 나타낸다. 또한 이 고분자는 높은 투과 선택도를 가진 조밀 막으로 기체 이동 성질은 코팅된 필름에 의해 결정이 되는데, 막 제조시에는 낮은 끓는점과 높은 휘발성을 가지는 특정 용매가 fractional free volume(FFV) 내에 잔존하는 경향을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 지지체로 다공성 Polysulfone 평막에 여러 가지 농도의 유리상 불소계 고분자를 코팅하여 복

합 막을 제조하여 용매의 잔여량에 따른 열적 성질의 변화와 순수 가스 투과 특성을 연구하였다.

2. 실험

다공성 Polysulfone 평막에 불소계 무정형 고분자 용액을 코팅하여 복합막을 제조하였다. 코팅 용액의 농도를 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%로 변화시켜 조절하였으며, 건조 시 여러 온도 조건에서 각기 다른 시간을 두어 복합막을 제조하였다. 이렇게 제조된 막의 Tg를 DSC로 확인하였고, 코팅된 무정형 fluoropolymer의 영향으로 Tg가 변화가 일어났으며, 이에 따라 복합막의 순수 기체 투과 측정기로 질소, 산소, 헬륨, 이산화탄소, 수소를 대상으로 변화된 Tg에 따라 기체 투과량을 확인하였다.

3. 결과 및 토의

우선 불소계 무정형 고분자의 용액 내에 용매 잔여량에 따른 열적 성질의 변화를 나타내었다. 불소계 유리상 고분자 자체의 유리전이 온도는 약 136°C이었다. 그 결과, 실온에서 건조시킨 것은 높은 온도에서 건조된 것보다 많은 양의 용매가 남아있었고, 이에 따라 Tg는 아주 낮게 관찰되었다. 그 결과, 남은 용매의 양이 많을수록, 이에 의한 가소화 영향이 커져 유리전이온도가 낮아진다는 것을 알 수 있었다. 그림 2는 DSC 측정 결과 값을 나타냈다.

Table 1 . Effect of drying condition on glass transition temperature of amorphous fluoro polymer membranes(1wt%).

Sample name	Drying condition		Tg(°C)
	Temperature(°C)	Retention time	
A	Amorphous Fluoropolymer Powder		136
B	150	6h (vacuum)	136
C	120	6h (vacuum)	113
D	90	6h (vacuum)	93
E	25	1 day	82

복합 막의 제조는 먼저 60°C 오븐에서 건조한 Polysulfone 평막에 무정형 fluoropolymer 용액을 캐스팅하였다. 표 2에 나타낸 조건에 맞추어 건조하여 제조한 복합 막은 DSC를 통하여 Tg의 변화를 확인하였다. 그림 2에서 Polysulfone의 Tg인 187°C의 피크 이외에 무정형 fluoropolymer의

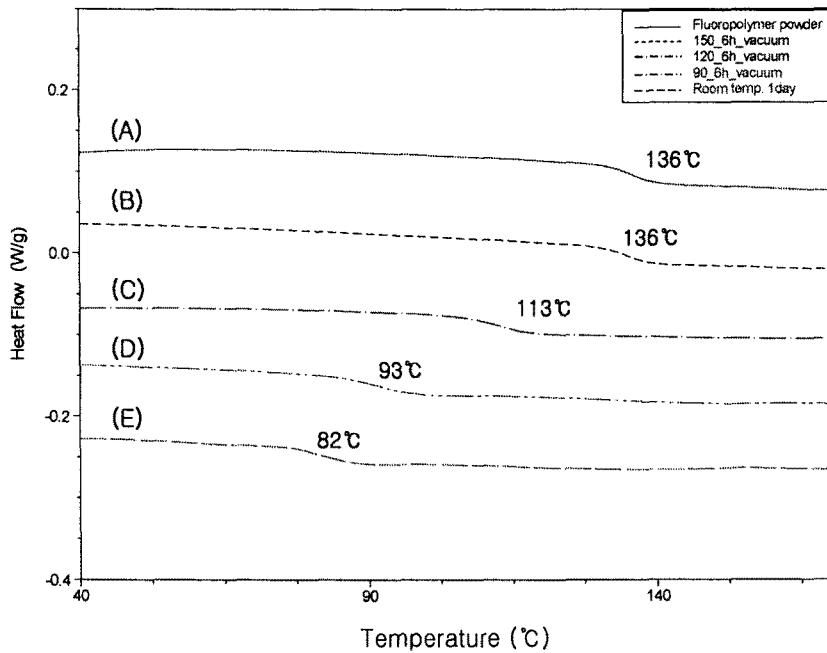


Figure 1. DSC thermograms of amorphous fluoro polymer membranes with various drying condition.

잔존 용매의 영향으로 $100^{\circ}\text{C} \pm 20$ 부근에서 다른 피크를 확인 할 수 있다. 순수한 무정형 fluoropolymer의 Tg가 136°C 인 반면에 여러 건조 조건에서 제조된 막의 경우, 잔존 용매가 감소함에 따라 Tg는 증가 하였다. 그림 2는 Polysulfone 평막에 10 wt%의 amorphous fluropolymer를 코팅하여 건조 시간은 6시간으로 동일하고 건조 온도를 25°C , 60°C , 90°C 로 조정하였다. 이에 높은 온도에서 건조 할수록 amorphous fluropolymer의 Tg는 점점 높아지는 것을 확인 할 수 있었으며 이에 따른 기체 투과 특성을 연구하였다.

Table 2 . Drying condition of composite membranes.

Concentration(wt%)	Drying Condition					
	Temperature($^{\circ}\text{C}$)			Retention time(h)		
1	25	60	90	3	6	9
5						
10						

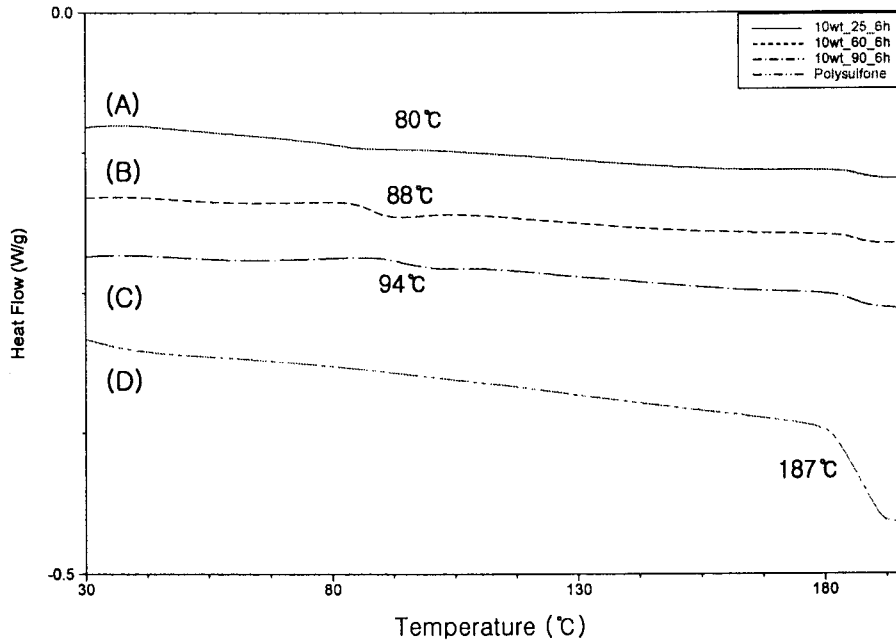


Figure 2. DSC thermograms of composite membranes of amorphous fluoro polymer and polysulfone as support with various drying condition.

감사의 글

본 연구는 에너지·자원 기술개발 사업의 지원을 받아서 진행되었음. 이 연구에 참여한 연구자의 일부는 “2단계 BK21사업”의 지원을 받았음.

참고문헌

1. I. Pinnau and L. G. Toy, "Organic vapor separation with superglassy polymer membranes", Final report to the National Science Foundation, Contract no. I11-9261401 (1993).
2. H. B. Park, and B. D. Freeman, "Gas separation properties and their applications of high permeable amorphous perfluoropolymer membranes", *Membrane Journal*, 17, 81-92 (2007).