

직접불소화에 의한 중공사막의 표면개질

박보령, 서정학, 황택성*, 이상윤**, 이형근
한국에너지기술연구원, 충남대학교*, (주)리가스 가스분석과학연구소**

Surface modification of Gas-Liquid Contactor through the direct fluorination

Bo Ryoung Park, Jeong Hak Seo,
Taek Sung Hwang*, Sang Yun Lee**, Hyung Keun Lee
Korea Institute of Energy Research,
Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam
National University*,
Research Institute of Gas Analytical Science,
RIGAS Co.,Ltd. 1**

1. 서론

직접불소화(direct fluorination)는 불소(F_2) 가스를 재료의 표면에 직접 흘려 표면에 불소원자를 삽입 혹은 수소와 치환시켜서 표면성질을 변화시키는 방법으로 건식 화학적 표면처리법의 일종이라 할 수 있다. 직접불소화는 대부분의 고분자재료 표면처리에 응용이 가능하고 상온과 상압에서 처리하는 기술로 장치가 간단하며 불소가스의 표면 확산에 의해 반응이 진행되므로 소재의 형태가 복잡한 경우도 표면처리가 가능하다. 또한 표면처리 반응 개시를 위한 개시제, 촉매 등의 별도의 에너지가 필요하지 않으므로 경제적이다. 또한 불소화 시간이 증가함에 따라 표면에 perfluoro group($-CF_2-$)이 많아져서 소수성이 증가하는 특성이 있다[2, 3]. 직접불소화 과정은 N_2 및 He 가스에 F_2 가스가 혼합된 가스를 사용하여 고분자 구조 중의 수소이온을 불소이온으로 치환하여 보다 결합력이 강한 $-CF_2-CF_2$ 결합으로 변화시키고 동시에 $-OH$, $-O-$, $=O$ 등의 결합을 깬 후 이차 축합 결합을 일으키는 형태이다(Fig. 1).

본 논문에서는 기존의 막소재로 널리 사용되는 polyvinylidene fluoride

(PVDF) 중공사막(hollow fiber membrane, HFM)을 직접불소화 처리를 하여 소수성을 향상시키고자 하였다. 표면개질 된 막에 대하여 SEM, 물 투과 최소 압력을 이용하여 물리적·화학적 특성을 분석하였다. 소수성이 향상된 막 접촉기의 효율을 비교하기 위하여 NaOH를 흡수제로 이용하여 SO₂ 흡수반응을 실시하였다.

2. 실험

150℃에서 4시간 건조시킨 polyvinylidene fluoride(Kynar® k-761, USA)과 dimethylacetamide (DMAc) 혼합하여 60℃에서 24시간 교반하여 dope 용액을 제조하였다. 중공사막 제조에 사용한 방사용 노즐(spinneret)은 hole 내경과 외경이 각각 0.2-0.5-1.2 mm spinneret를 사용하였다. Air gap 이 10cm인 spinneret통해 나온 고분자용액은 1차 응고조와 2차 응고조를 거친 뒤 권취기(winder)의 bobbin에 감았다. 방사된 중공사막은 잔여 용매를 제거시키기 위해 50℃에서 2일간 세척한 후 15℃에서 5일간 세척하였으며 제조된 중공사막을 항온·항습실에서 7일간 건조하였다.

제조된 중공사막을 이용하여 모듈을 제작하였으며 중공사막 개수는 20가닥, 모듈의 길이는 30 cm이었다. 이 모듈의 tube side로 가스압력 4.35 psi 하에서 50 ppm의 F₂ gas를 30 분간 20 ml/min으로 유입시켰다. 표면개질 된 막의 물리적 특성의 변화를 알아보기 위하여 Scanning Electron Microscope (SEM), liquid entry pressures (LEPw)등을 측정하였다. SO₂ 흡수실험 조건은 가스유량, 유입 SO₂ 농도는 각각 2-16 L/min, 400ppm이었으며 0.02M NaOH를 흡수제로 사용하였고, 액체와 기체의 압력은 각각 0.46kgf/cm², 0.50kgf/cm²이었다.

3. 결과 및 고찰

중공사막의 소수성을 향상시키기 위하여 F₂ 가스를 이용한 직접불소화 방법을 이용하여 PVDF 막을 표면개질하였다. Fig. 1은 직접불소화로 표면개질 된 중공사막의 표면을 SEM 측정결과로서 막 표면의 pore가 감소한 것으로 나타났다. Fig. 2는 기공크기 및 기공율을 측정한 결과로서 표면개질하지 않은 막에 비해 감소한 것으로 나타났으며 이것은 막의 표면에 perfluoro group(-CF₂-)이 많아졌기 때문으로 판단된다.

Fig. 3은 LEPw를 측정하여 직접불소화 처리한 막의 소수성을 비교한 결과로서 불소화처리를 한 막은 처리하지 않은 막에 비해 3배 정도 증가하였다. 불소화처리하지 않은 경우에 비해 불소화처리한 막은 Fig. 4에서와 같이 SO₂ 제거효율이 약 15 % 정도 증가한 것으로 나타났다.

4. 참고문헌

1. Karoor, S., and K. K. Sirkar, "Gas Absorption Studies in Micro-porous Hollow Fiber Membrane Modules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 674 (1993).
2. T.B.Chong, "Fluorine-Carbon and Fluorine-Carbon Materials", ed. by T. Nakajima, 381 (1995).
3. 박보령, 임지원, 이상윤, 황택성, 이형근 "막접촉기 응용을 위한 직접 불소화를 통한 막의 표면개질." *Membrane Journal*. 17, 4, 345, (2007).

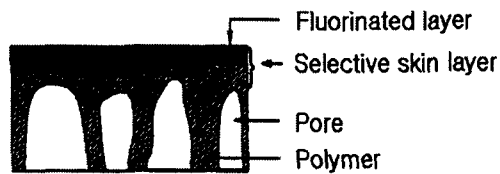


Fig. 1. Schematic of an integrally-skinned asymmetric membrane

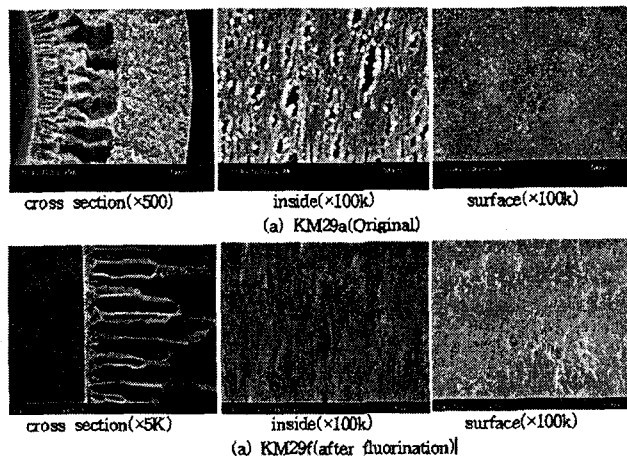


Fig. 2 SEM of PVDF HFM

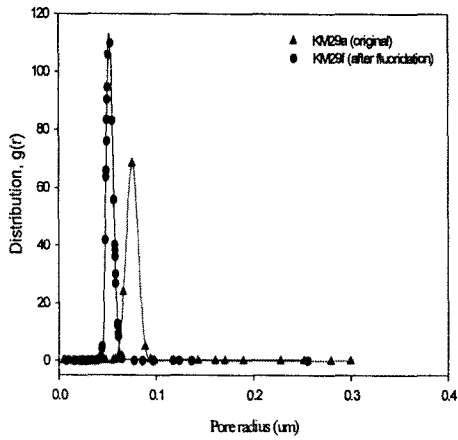


Fig. 3. Pore size distribution of hollow fiber membranes.

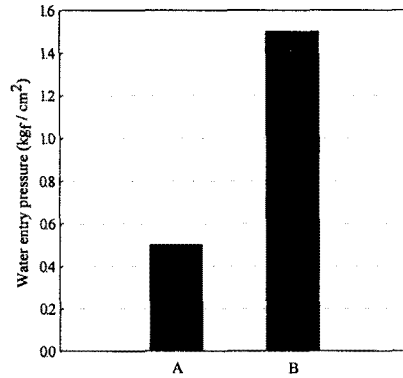


Fig. 4. Comparisons of HFM on liquid entry pressure (A:w/o fluorination, B:w/ fluorination).

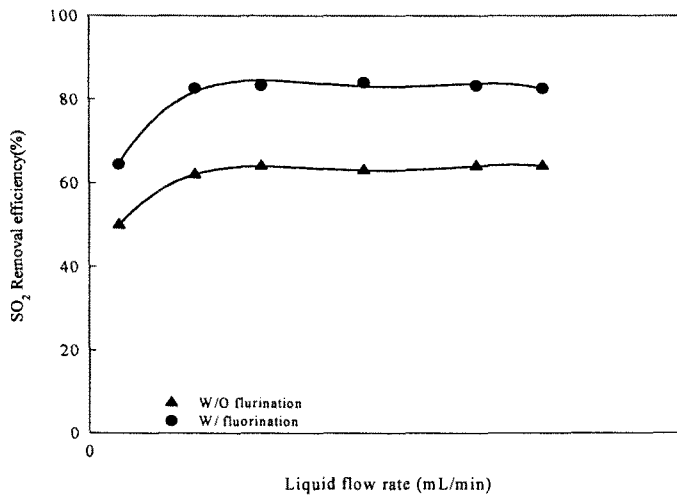


Fig. 5. Comparison of HFM modules on SO₂ removal efficiency. (0.02M NaOH, Q_g=2 L/min, SO₂=400ppm)