

PDMS/PEI 복합막의 표면 불소화를 통한 기체 투과선택도의 변화

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

Surface Fluorination of PDMS/PEI composite membranes and their permselectivity

Sangyun Lee, Eun-Jin Hwang, Dong-Ki Seo, In-Hee Choi,
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 Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)를 선택층으로 하고 Polyetherimide (PEI)를 지지층으로 하는 복합막을 제조하여 표면 불소화 반응 조건에 따른 기체 투과도와 선택도의 변화를 평가하였고 표면 변화를 FT-IR/Attenuated Total Reflection (ATR)을 이용하여 분석하였다.

2. 실험

부직포를 지지체로 하는 PEI 평막을 제조한 후 그 상층에 PDMS를 코팅하는 방식으로 기체분리 복합막을 제조하여 그 기체 투과분리능을 평가하였다. 대상이 되는 가스는 99.99% 이상의 질소, 산소, 이산화탄소, 에틸렌으로 한정하였다.

PDMS/PEI 복합막의 상단에 불소 함유 혼합가스를 통과시켜 표면 불소화 반응을 유도하였다. 각기 다른 반응 조건에서 분리막을 처리한 후 진공 조건에서 투과 셀 내부의 잔류 불소를 제거하였고 기체 투과선택도를 재차 측정하는 방식으로 불소화의 영향을 평가하였다. 실험에 이용된 불소 함유 혼합가스는 (주)리가스에서 제조한 마스터급 표준가스를 이용하였다.

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

3. 결과 및 토론

막의 기체 투과도는 불소화를 거친 시간에 따라 감소하는 경향을 보이나 일정 시간 이상이 지난 경우 다시 증가하는 현상을 보였다 (그림 1(a)). 반면 기체의 선택도 변화는 종에 따라 다소간 다른 경향을 보였다. 10분 이내의 불소화에 따른 기체 선택도는 이산화탄소/질소의 경우 20% 이상 증가하였으며 산소/질소의 선택도 또한 약간 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 선택도의 증가는 시간의 흐름에 따라 감소세로 역전되며 결국 급격한 감소로 이어짐을 확인하였다. 한편 에틸렌/질소의 선택도는 불소화 하더라도 항상 감소하는 것을 확인 할 수 있었다 (그림1(b)).

기체 투과도의 감소는 작용기의 치환에 따라 도입된 불소 원자가 고분자 분리막의 free volume을 감소시킨 영향으로 볼 수 있다. 한편 불소에 장시간 노출된 경우의 기체 투과도의 증가는 불소의 다산한 반응성에 의해 막이 손상된 결과로 생각된다. 이는 기체의 선택도 변화 현상을 통해서도 확인된다. 불소화가 10분 이내의 경우는 기체 선택도가 다소 증가하는 경우를 확인할 수 있으나 그 이상의 경우 선택도가 점차 감소하다 결국 30분 이상 불소화된 막의 경우 선택성은 거의 보이지 않게 된다.

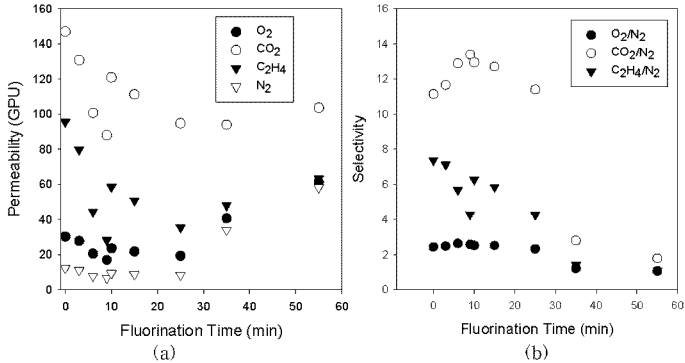


그림 1. (a) 불소화에 따른 기체 투과도의 변화 (b) 불소화에 따른 기체 선택도의 변화

분리막 표면을 불소화한 경우 그 시간에 따라 PDMS의 C-H 특성 흡수띠의 크기가 점차 감소하여 거의 사라지는 것을 FT-IR/ATR을 통해 확인할 수 있었다 (그림 2). 이는 PDMS에 함유된 methyl기의 수소가 불소로 치환되는 현상을 나타내는 증거이다.

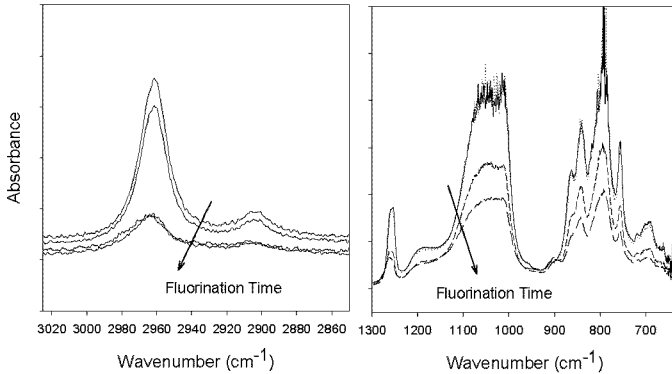


그림 2. 불소화에 따른 PDMS의 FT-IR/ATR 스펙트럼 변화

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