

표면불소화 폴리설펜 막의 기체 투과거동에 관한 연구

김대훈 · 임현수 · 김민성 · 이병성 · 이보성 · 윤석원 · 김범식* · 박유인* · 정성일 · 임지원†

한남대학교 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과, *한국화학연구원 환경자원센터
(2009년 4월 7일 접수, 2009년 5월 21일 수정, 2009년 7월 9일 채택)

Study on the Gas Permeation Behaviors of Surface Fluorinated Polysulfone Membranes

Dae Hoon Kim, Hyeon Soo Im, Min Sung Kim, Byung Seong Lee, Bo Sung Lee, Seok Won Yoon, Beom-Sik Kim*, You-In Park*, Seong Ihl Cheong, and Ji Won Rhim†

Department of Chemical Engineering, Hannam University,
461-6 Jeonmin-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-811, Korea
*Green Chemistry Division, Environment & Resources Research Center,
Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea
(Received April 7, 2009; Revised May 21, 2009; Accepted July 9, 2009)

초록: 고분자의 직접불소화는 불소분자 기체와 비활성 기체의 비균일 반응으로 이루어진다. 일반적으로 불소화는 단순한 공정으로 이루어지며, 불소화된 고분자들은 우수한 차단 특성과 화학적 안정성이 향상된다. 본 연구에서는 폴리설펜(polysulfone, PSf) 치밀막을 직접 불소화법을 이용하여 막의 표면에 불소를 도입하고자 하였으며, 이때 불소의 농도와 불소화 시간 변화에 따른 기체 투과도와 선택도의 변화를 관찰하였다. 불소화된 막의 물리/화학적 특성을 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), 접촉각, atomic force microscopy(AFM)를 실시하였다. 기체투과도 실험을 통하여 불소농도가 증가함에 따라서 질소, 산소, 이산화탄소, 헬륨의 투과도가 감소하였으며, 질소에 대한 산소, 이산화탄소, 헬륨의 선택도가 향상되었다.

Abstract: The direct fluorination of polymers is a heterogeneous reaction using the mixture of F₂ and inert gas. In general, the resulting fluorinated polymers have good barrier property chemical stability similar to those of the fluoro-polymers, and could be prepared from the simple process. In this study, the polysulfone dense films were surface fluorinated using the direct fluorination technique and gas permeability and selectivity of the prepared membranes were measured with varying both F₂ concentration and reaction time. The introduction of F₂ was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), water contact angles, and atomic force microscopy(AFM). As the F₂ increased, the permeability decreased while the selectivities for O₂, CO₂, and He gases relative to N₂ increased.

Keywords: gas separation, direct fluorination, polysulfone, surface modification.

서 론

80년대부터 공기 중에서 이산화탄소의 제거나 탄화수소혼합물, 질소 중의 수소의 분리를 위한 고분자 분리막이 상업적으로 이용되었다.¹ 이후 많은 연구를 통하여 에너지/환경적인 분리공정에 적용을 위한 고분자 분리막에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.²

최근에는 우리정부에서는 저탄소 청정에너지 생산을 위하여 높은 에너지 효율 및 낮은 CO₂ 발생을 통한 경제성장 촉진 및 생태 건전성 제고를 목적으로 하는 '저탄소 녹색성장'을 신국가발전 패러다임으로 제시한 바 있으며, 이에 따라서, 고분자 분리막의 성능향상을 위한 소재나 적용에 관한 연구에도 박차를 가할 것으로 예상된다.

일반적으로 기체 분자들은 용해-확산 메카니즘(solution-diffusion mechanism)을 통하여 투과되어 진다. 이때, 투과도와 확산도 그리고 용해도는 다음의 관계를 갖는다.

$$P=DS$$

여기서, P 는 투과도 계수($\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}(\text{GPU})$) 또는 $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}(\text{barrer})$ 로 막의 투과량을 나타내고, D 는 확산도 계수(cm^2s^{-1})로 막 내부에서의 기체 분자들의 이동도를 나타내며, S 는 용해도 계수($\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$)로 막과 기체 분자들의 상호관계에 의한 용해도를 나타낸다. 실험적으로 측정되어지는 투과도(P)는 기체 분리가 이루어지는 부분의 두께(l)와 유효단면적(A)과 막 상/하부의 압력차(ΔP)에서 나타나는 유량으로 다음과 같

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jwrhim@hnu.kr

은 관계를 갖는다.

$$P = \frac{QI}{A\Delta P}$$

혼합 기체 A와 B의 막을 통한 분리능을 나타내는 선택도(α)는 다음과 같이 정의 된다.

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B}$$

이때, B는 A보다 막을 통한 투과가 상대적으로 느린 기체이다.

고분자 막의 투과도와 선택도는 서로 교환적인 관계(trade-off)를 가지고 있어 이러한 관계를 최적화하는 것이 과제로 남아있다.

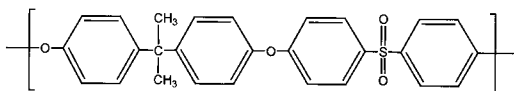
고분자 분리막에 이용되어지는 소재들은 높은 투과도와 선택도, 높은 기계적 특성, 성능의 재현성, 경제적인 생산 공정의 조건을 갖추어야 하며 이러한 조건의 실현을 위해서는 소재 및 소재의 제조방법이 중요하게 작용한다. 또한, 소재 선정에 있어 유리전이온도(T_g)는 고분자의 기체투과거동, 기계적 물성 및 열적 안정성 등 여러 가지 물성과 연관성을 가지고 있다.³

폴리설폰은 고분자 분리막의 소재로서 가장 널리 사용되고 있는 재료중의 하나이다(Figure 1). 유리전이온도는 약 200 °C를 나타내며 비정질 유리상 고분자이다. 열적 및 화학적 안정성이 높고, 단단한 방향족 골격을 갖는 고분자로서 높은 강도를 나타내어 여러 혼합 기체들의 투과도와 선택도 측면에서 좋은 균형을 가지는 특성을 갖는다.^{4,5}

직접 불소화는 고분자들의 표면 개질을 위한 방법으로 잘 알려져 있다. 공정 제어를 통하여 불소화 두께는 ~0.01–10 μm 범위까지 조절되어진다. 이러한 직접 불소화는 불소기체의 높은 반응성과 반응의 발열로 인하여 비활성 가스(질소, 아르곤 등)와 혼합하여 기체 상태로 반응으로 하는 건식 혼성 반응의 형태로 이루어진다. 또한, 상온/상압에서 촉매나 기폭제(initiation)의 첨가 없이 반응이 이루어지는 단순한 공정을 가지면서 모든 탄화수소화합물에 적용이 가능한 장점을 갖는다.

고분자 소재에 불소화 처리를 거치게 되면 수소원자와 불소원자의 치환이 발생되어 불소원자와 함께 이중결합 또는 콘주게이트(conjugate) 결합의 형태를 나타내게 된다. 이러한 화학적 변형은 표면에서만 발생하게 되며 불소의 부분압과 불소화 처리조건에 의존하게 된다.

기체 분리막 소재에 불소화 처리를 하게 되면, 거의 모든 기체의 투과도 감소와 함께 투과선택도가 향상되어지는 결과를 나타낸다.⁶ 이는 불소화에 따라서 비중이 증가하여 자유부피(free volume)의 감소를 나타내기 때문으로 생각된다. 또한, 기체에 대한 용해도와 가소화 현상 감소로 인한 투과도 감소도 하나의 원인으로 생각된다. 더욱이



Numbers of atoms

| | |
|----------|------|
| Carbon | : 27 |
| Hydrogen | : 22 |
| Oxygen | : 4 |
| Sulfur | : 1 |

Figure 1. Chemical structure of the polysulfone.

불소화 처리된 고분자의 표면에너지는 증가되기 때문에 휘발성 유기 화합물과 같은 낮은 극성의 물질의 투과에 더 큰 영향을 미치게 될 것이다.

Paul과 Le Roux 등은^{7–11} 불소화에 따른 polysulfone 비대칭 막과 poly(4-methyl-pentene-1) (PMP) 복합막, poly(vinyltri-methylsilane) (PVTMS) 복합막과 필름 그리고 poly(phenylene oxide) (PPO) 복합막의 기체 투과 거동에 관한 연구를 통하여 기체 분리 특성 변화를 발생하는 가장 큰 요인들은 불소 혼합기체의 조성비와 불소화 시간이라고 발표한 바 있다. 더 구체적으로 말하면 polysulfone 비대칭 막의 불소화 실험 중 최적화된 불소화 조건에서 O₂-N₂, H₂-N₂, He-CH₄, H₂-CH₄, CO₂-CH₄의 모든 혼합가스의 선택도 증가와 투과도 감소를 나타내었고, PVTMS를 이용한 실험에서 N₂와 CH₄에 대한 He, CO₂, Kr, Xe의 선택도는 증가하였으나 O₂-N₂에서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 또한, PPO 막의 실험에서는 불소화에 따라 N₂와 CH₄에 대한 He과 H₂의 선택도가 조금씩 향상되었다. Langsam 등은¹² 고분자들 중에서 가장 높은 투과도와 낮은 선택도를 나타내는 poly(1-(trimethylsilyl)-propyne) (PTMSP)를 이용하여 불소화 조건에 따라 O₂-N₂, He-CH₄의 선택도가 각각 1.5와 0.41에서 5.1과 248로 향상된 결과를 나타낸바 있다.

본 연구에서는 폴리설폰 치밀막에 표면 불소화를 실시하여 불소 농도와 불소화 시간에 따른 변화 관찰을 통하여 질소에 대한 산소, 이산화탄소, 헬륨의 선택도 향상에 관하여 연구하고자 한다.

실 험

폴리설폰 치밀막 제조 및 직접불소화. 150 °C에서 4시간 동안 건조시킨 폴리설폰(PSf, UDEL P3500, amco)을 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)에 상온에서 6시간 이상 용해시켜 균일한 용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 도프 용액을 유리판에 casting knife를 이용하여 도포한 후, 공기 순환 오븐에서 40 °C, 24시간 동안 건조 하였다. 제조된 막을 유리판으로부터 떼어낸 후, 60 °C를 유지하는 진공 오븐에서 6시간 이상 건조시키면서 잔류 용매를 제거하여 15–20 μm 의 두께를 갖는 치밀막을 제조하였다.

제조된 막의 불소화에 따른 농도와 불소화 시간에 따른 투과거동을 관찰하기 위하여 직접 불소화법을 이용하여 표면 불소화를 실시하였다. 농도 변화의 영향을 관찰하기 위하여 질소와 혼합된 50, 100 ppm의 농도를 갖는 불소가스를 리가스(Ligas co., korea)에서 구매하여 사용하였으며, 각 농도에 대하여 10분, 20분, 30분, 60분간 직접 불소화를 실시하였다.

Figure 2는 직접 불소화 장치의 모식도를 나타내고 있다. 제조된 폴리설폰 치밀막을 진공오븐 안에 위치한다. 직접 불소화 반응시 수분과 산소는 반응 중의 산화반응을 발생하여 막의 표면에 불소와 산소의 치환이 동시에 유발시키기 때문에 이러한 현상을 방지하기 위하여 진공 분위기(6.7×10⁻¹ torr)를 조성하고 다시 질소를 공급한다. 이와 같은 과정을 2–3회 반복한 후에 진공분위기에서 불소 혼합가스를 상압이 될 때까지 공급한다. 이때, 진공 오븐 안에 존재하는 불소 가스의 배출은 가스 세정기(scrubber) 안의 알루미늄(Al₂O₃)에 흡착시켜 공기 중에 노출되지 않도록 주의한다.

표면 개질된 폴리설폰 치밀막의 물리/화학적 변화 관찰. 표면에 화학

적 조성 변화를 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG Scientific ESCALAB 250)를 사용하였다. 실험은 각 막에 대하여 ESCA survey scan spectrum을 얻어 표면 원소의 함량비를 구한 후 임의의 두 가지 시료를 선택하여 불소 침투 깊이를 관찰하였다. 불소 침투 깊이 관찰은 0초, 5초, 10초, 15초, 20초, 30초, 40초, 50초, 60초의 9단계에 대하여 이온에칭(ion-etching)을 실시한 후 ESCA survey scan spectrum을 얻어 표면 원소의 함량비를 구하였다.

표면 불소화된 막의 물에 대한 젖음성(wettability)을 측정하기 위하여 접촉각(contact angle)을 측정하였다. 표면 불소화된 막은 일반적으로 매우 높은 표면 에너지가지고 있어 소수성(hydrophobic)의 특성을 나타낸다. 본 연구에서는 불소화에 따른 막 표면 불소도입 결과를 확인하기 위하여 정적접촉각(static contact angle) 측정법을 이용하여 물에 대한 젖음성을 확인하였다. 실험은 NRL C.A. GONIMETER (ramé-hart, inc., U.S.A.)를 이용하여 실시하였으며 상온에서 막을 고정시킨 후 1 µL의 증류수를 막 표면에 떨어뜨려 막과 물방울이 이루는 각을 측정하였다.

제조된 막의 표면을 관찰하기 위하여 atomic force microscope (AFM, SII Co., SPI3800N/SPA400, Japan)를 측정하였다. 직접 불소화시 수소와 불소의 치환은 상대적으로 큰 분자의 유입으로 표면에 영향을 미칠 것이다. 이러한 변화를 거침도(R_g)를 통하여 비교 관찰 후 불소화 전/후의 막의 표면 변화를 비교 관찰하였다.

기체 투과거동 관찰. 표면 불소화된 막의 기체 투과 특성은 단일 기

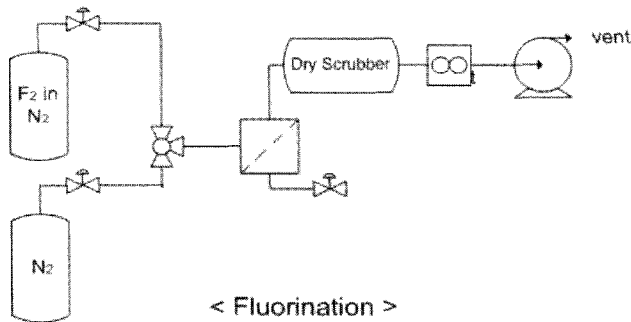


Figure 2. Schematic diagram of the direct fluorination apparatus.

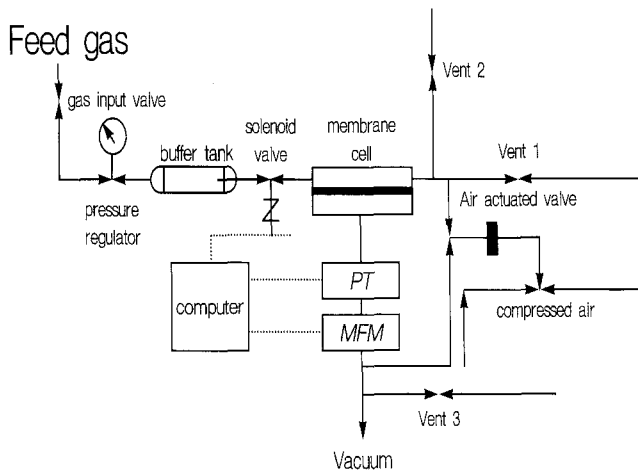


Figure 3. Schematic diagram of the gas permeation apparatus.

체 투과를 통하여 확인하였으며 투과도를 측정하기 위하여 ‘time-lag 법’을 이용하여 확인하였다. 기체 투과도 계수는 정상상태(steady-state)에 도달하였을때, 시간에 따른 하부(downstream) 압력변화 그래프의 기울기에 의하여 결정하였다.

$$P = \frac{dp}{dt} \left(\frac{VT_0L}{P_0T\Delta PA} \right)$$

이때, 투과도 P (Barrer= $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)는 다음과 같다. 정상상태에서 시간에 따른 압력의 증가 비율 (dp/dt), 하부의 볼륨(V, cm^3), 막 두께(L, cm), 공급된 기체의 압력과 투과측의 압력차($\Delta P, \text{cmHg}$), 측정온도(T, K), 막의 유효단면적(A, cm^2), 표준압력(P_0)과 온도(T_0)의 상관관계로 나타내어진다. 또한, A와 B 성분에 대한 선택도 계수($\alpha_{AB} = P_A/P_B$)는 각 성분의 투과도 비로써 정의한다. Figure 3은 본 연구에서 사용한 기체투과 장치의 모식도를 나타내고 있다.

결과 및 토론

표면 개질된 폴리설폰 치밀막의 물리/화학적 변화. 불소화된 막의 표면을 정량화하기 위하여 XPS를 통하여 확인하였으며, 측정 결과를 통하여 불소 노출시간과 불소농도가 증가함에 따라 불소화된 범위가 점차 넓어진다는 것을 알 수 있었다.

Figure 4는 폴리설폰 막의 직접불소화 전/후의 막 표면의 상태를 나타내는 ESCA survey scan spectra를 나타낸 것이다. 불소화되지 않은 막의 경우에는 C(1 s, 285 eV), O(1 s, 533 eV)를 대표적으로 확인할 수 있었으며, 177 eV에서는 S(2p)를 확인하였으며¹³ 직접불소화 후 695 eV에서 F(1s)이 확인됨을 통하여 막 표면으로의 불소 도입을 확인할 수 있었다.¹⁴

Table 1은 XPS를 통하여 측정된 자료를 이용하여 불소(F_{1s}), 산소(O_{1s}), 탄소(C_{1s}), 황(S_{2p}) 피크의 면적 값을 감도 계수(sensitivity factor)로 나눈 값으로부터 각 원소의 성분비를 구하여 직접불소화를 통한 폴리설폰 막 표면 개질 전/후의 각 원소의 정량적인 수치를 나타내고 있다. 실험결과에서 불소의 표면 함량비가 불소농도와 막의 불소화 시간이 증가함에 따라 점차적으로 증가되어지는 경향을 나타내

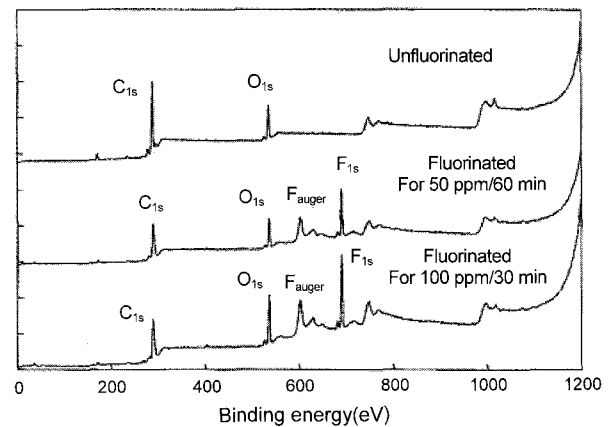


Figure 4. Electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA) survey scan spectra of untreated and treated polysulfone.

Table 1. The Physicochemical Property Values of Treated and Untreated Polysulfone Membranes

| Fluorination condition | | Atomic percentage | | | | Contact angle | Roughness |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------------|
| Fluorine ^a | Time ^b | F _{1s} | O _{1s} | S _{2p} | C _{1s} | (degree) | (R _a , nm) |
| Polysulfone dense membrane | | < 0.1 | 12.1 | 2.6 | 85.3 | 76 | 0.22 |
| 50 ppm | 10 | - | - | - | - | 81.2 | - |
| | 20 | - | - | - | - | 86.3 | - |
| | 30 | 9.3 | 16.6 | 2.3 | 70.7 | 91.3 | - |
| | 60 | 11.3 | 18.5 | 2.1 | 67.3 | 102 | 1.31 |
| 100 ppm | 10 | 11.6 | 15.3 | 2.4 | 70.7 | 91.3 | - |
| | 20 | - | - | - | - | 97.2 | - |
| | 30 | 12.9 | 18.1 | 1.9 | 67.1 | 105 | - |
| | 60 | - | - | - | - | 109.3 | 2.51 |

^aFluorine concentration in the feed (wt% F₂ in N₂). ^bFluorination treatment time (min).

Table 2. Atomic Percentage Change as a Function of Etching Time

| Etching time (s) | Fluorinated polysulfone dense membrane | | | | | | | |
|------------------|--|------|-----|-----|--------------------|------|------|------|
| | For 50 ppm/30 min | | | | For 100 ppm/30 min | | | |
| | C | O | S | F | C | O | S | F |
| 0 | 71.6 | 16.6 | 2.5 | 9.3 | 67.1 | 18.1 | 1.9 | 12.9 |
| 5 | 81 | 11.7 | 2.6 | 4.7 | 77.4 | 13.1 | 10.2 | 7.2 |
| 10 | 85.6 | 8.7 | 2.7 | 3.0 | 83.6 | 9.6 | 2.2 | 4.5 |
| 15 | 88.3 | 7.0 | 2.7 | 2.0 | 86.7 | 7.6 | 2.5 | 3.1 |
| 20 | 90.1 | 5.7 | 2.7 | 1.5 | 88.5 | 6.7 | 2.6 | 2.2 |
| 30 | 92.1 | 4.2 | 2.7 | 1.0 | 91.5 | 4.5 | 2.5 | 1.5 |
| 40 | 92.9 | 3.6 | 2.7 | 0.8 | 92.8 | 3.8 | 2.5 | 0.8 |
| 50 | 93.7 | 3.0 | 2.9 | 0.4 | 93.7 | 3.1 | 2.5 | 0.7 |
| 60 | 93.8 | 2.6 | 3.0 | 0.6 | 94.2 | 2.9 | 2.6 | 0.3 |

었으며, 탄소의 경우에는 이와 반대의 경향을 나타내고 있다. 수소와 불소 원자의 치환은 상대적으로 거대 분자의 도입을 의미하며 이때 발생하는 입체장애(steric hindrance)로 인한 결과로 판단되어진다.

또한, Table 2에서는 이렇게 제조된 막 중을 50 ppm, 100 ppm의 농도에서 30분간 불소화를 실시한 막에 대하여 불소의 침투 두께를 확인하기 위하여 Ta₂O₃를 이용하여 시간에 따라서 최대 60초까지 이온 에칭(ion-etching)을 실시하여 정성/정량 분석한 결과를 나타내고 있다. 이온 에칭의 경우 60초는 약 6 nm의 깊이에 해당한다. XPS를 이용한 분석시 수소는 측정이 되지 않으므로 수소를 제외한 원소에 대하여 백분율로 나타내었다. 표에서 보는 것과 같이 불소 농도와 불소화 시간의 증가는 불소의 함량 변화와 같은 경향을 나타낸다. 불소의 도입은 Table 1의 폴리설폰 치밀막과 비교하여 모든 원소에서 입체장애를 발생시키는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 에칭 시간이 길어질수록 탄소의 함량은 매우 급격하게 증가되어지고, 불소의 경우 최상위 표면(etching time=0 s) 이후의 깊이에서는 급격한 감소를 나타낸다. Paul과 Kharitonov 등은^{6,11} 불소화 반응은 매우 급격히 동시 다발적으로 발생되어지며, 수소와 불소의 치환시 103.4 Kcal/mol의 에너지가 발생된다. 이는 탄소-탄소 결합의 경우 86 Kcal/mol에 비하여 매우 높은 결합 에너지를 나타내기 때문에 상온/상압의 분위기에서도 쉽게 영향을 받게 된다고 설명하고 있다. 하지만, 불소의 침투 깊이가 깊어질수록 투과되는 기체분자들의 막 내부에서의 확산도에 큰 저항으로 작용하므로 불소화 농도와 시간을 이

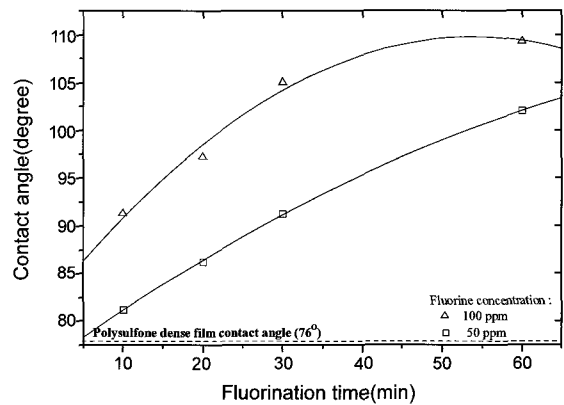


Figure 5. The values of contact angle as functions of direct fluorination conditions.

용한 불소화 제어가 필요하다. 또한, 실험을 통하여 에칭 시간이 40 초(약 4 nm) 이후에서는 불소의 함량이 1% 미만을 나타내었다.

불소의 도입은 막의 표면에서 높은 전기음성도로 인한 높은 표면에너지 값을 가지게 한다. 이는 물에 대하여 소수성을 나타내는 특성으로 접촉각을 측정함으로써 그 변화를 쉽게 확인할 수 있다. 탄화 수소계 화합물의 불소화시 C-H 결합은 C-F₂ 또는 C-F₃의 결합 형태를 나타내게 된다. 이때, 중간 단계로서 C-HF의 결합 구조를 중간 반응 단계를 거치게 되며, 이때 수소와 불소 원자의 공존으로 표면 전하의 편재 현상(charge localization)으로 인한 친수성을 나타내게 된다.^{15,16} PPO의 표면 불소화시 이러한 경향을 이용하여¹⁵ 순수 물투과(pure-water permeation)도의 향상에 이용하기도 한다.¹⁶ 하지만, 폴리설폰의 경우 고분자 반복단위당 4개의 벤젠고리를 가지고 있다. 이는 제막시 유리하다는 장점과 함께 합성을 통한 치환이 용이함을 나타낸다.¹⁷ Figure 5는 불소화 전/후의 폴리설폰 막의 25 °C에서의 물에 대한 접촉각을 나타낸다. 실험을 통하여 불소화 시간이 증가함에 따라서 접촉각이 거의 선형적으로 증가하며, 불소의 농도가 높아짐에 따라서 증가폭이 더 커지면서 100 ppm의 농도에서 60분간 불소화 처리한 막에서 최대 44% 증가한 접촉각을 나타내었다. 이는 보다 결합력이 강한 -CF₂-, -CF₃-의 퍼플루로 계열(perfluorogroup)이 생성되어짐에 따라서 표면 에너지의 증가와 함께 나타난 결과로 생각되어진다.

AFM을 통하여 불소화 전후의 막의 표면변화를 관찰하였다. Figure

6은 폴리설폰 치밀막과 불소화에 따른 표면의 변화를 나타내고 있다. 불소화 처리전의 폴리설폰 치밀막의 표면이 매우 균일한 반면 불소화 처리를 통하여 수소에 비하여 보다 큰 크기를 갖는 불소원자의 도입과 높은 반응성을 갖는 불소원자와의 결합을 통한 사슬간의 반응성 향상으로 막의 표면의 불균일한 형태를 나타내었을 것으로 생각된다. 이러한 거침도의 증가는 투과 기체와 접촉하는 막의 단면적은 높아지는 반면, 불소화시간의 증가를 통한 막의 표면 치밀도 또한 증가하게 되어 실제 기체투과를 통한 기체 투과 거동 규명을 통한 반응의 최적화 조건이 확립이 이루어져야 할 것이다. 실험을 통하여 50 ppm과 100 ppm에서 60분간 노출한 막에서 각각 6배, 11배 증가된 거침도를

나타내었다(Table 1).

기체 투과거동 관찰. 폴리설폰 치밀막의 불소화를 통한 헬륨, 산소, 질소, 이산화탄소에 대한 기체투과도 거동을 관찰하였다. 실험은 상온(25 °C)에서 막의 투과측을 진공 분위기를 조성하여 막의 상부에 투과 기체를 상압이 될 때까지 공급한 후에 투과하여 시간에 따른 막 하부의 압력상승 기울기를 통하여 투과도를 결정하였다.

일반적으로 불소가 도입된 막의 투과도는 감소하면서 질소와 같이 늦게 투과되는 기체에 대한 투과선택도는 상승하게 된다. 이는 불소화 농도와 시간에 따라서 크게 좌우된다.⁶⁻¹¹

Mohr 등은⁸ 폴리설폰 비대칭 막의 표면 불소화를 통하여 메탄, 질

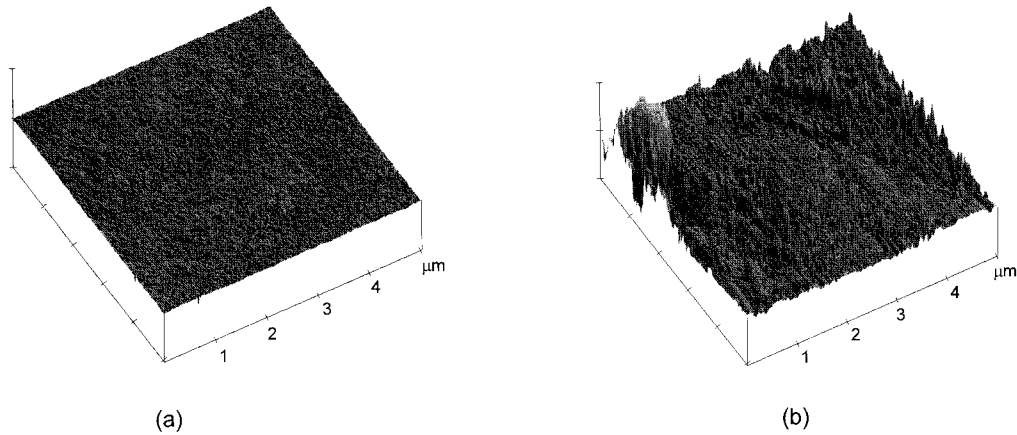


Figure 6. AFM pictures of surface of (a) untreated; (b) treated for 100 ppm/60 min polysulfone dense membranes.

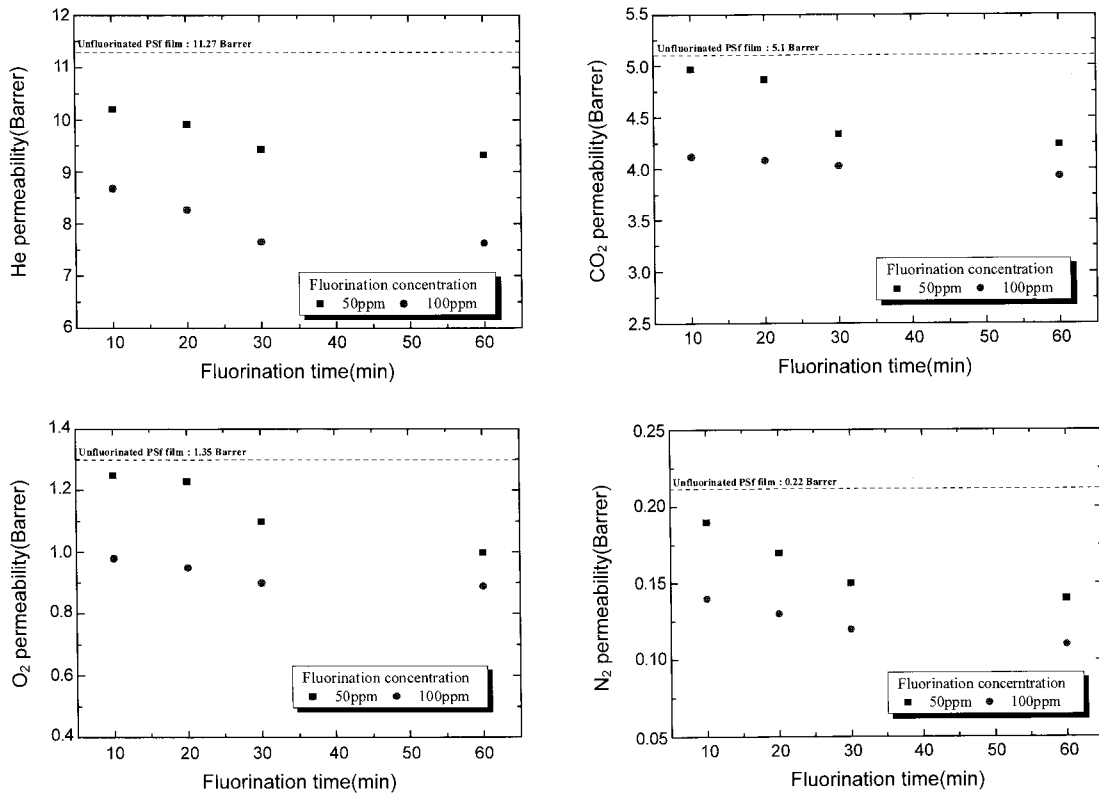


Figure 7. Permeability coefficients at 25 °C for polysulfone membrane after various fluorination conditions.

Table 3. Permeability and Selectivity of Polysulfone Membrane Fluorinated Consecutively for Various Fluorination Conditions

| Fluorination conditions | | Permeability coefficient (barrer ^c) | | | | Selectivity | | |
|----------------------------|-------------------|---|----------------|-----------------|-------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| Fluorine ^a | Time ^b | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | He | O ₂ /N ₂ | CO ₂ /N ₂ | He/N ₂ |
| Polysulfone dense membrane | | 1.35 | 0.22 | 5.10 | 11.27 | 6.14 | 23.18 | 51.23 |
| 50 ppm | 10 | 1.25 | 0.19 | 4.97 | 10.2 | 6.58 | 26.16 | 53.68 |
| | 20 | 1.23 | 0.17 | 4.87 | 9.92 | 7.24 | 28.65 | 58.35 |
| | 30 | 1.1 | 0.15 | 4.34 | 9.43 | 7.33 | 28.93 | 62.87 |
| | 60 | 1.0 | 0.14 | 4.24 | 9.33 | 7.14 | 30.29 | 66.64 |
| 100 ppm | 10 | 0.98 | 0.14 | 4.12 | 8.68 | 7.00 | 29.43 | 62.00 |
| | 20 | 0.95 | 0.13 | 4.08 | 8.27 | 7.31 | 31.38 | 63.62 |
| | 30 | 0.90 | 0.12 | 4.03 | 7.66 | 7.50 | 33.58 | 63.83 |
| | 60 | 0.89 | 0.11 | 3.93 | 7.63 | 8.09 | 35.73 | 69.36 |

^aFluorine concentration in the feed (wt% F₂ in N₂). ^bFluorination treatment time (min). ^c1 barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³(STP)/cm² · s · cmHg.

Table 4. Diffusivity and Solubility Polysulfone Membrane Fluorinated Consecutively for Various Fluorination Conditions

| Fluorination conditions | | Diffusivity coefficient (10 ⁻⁷ cm ² /s) | | | | Solubility coefficient (10 ⁻² cm ³ (STP)/cm ² s cmHg) | | | |
|----------------------------|------|---|----------------|-----------------|------|--|----------------|-----------------|------|
| Fluorine | Time | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | He | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | He |
| Polysulfone dense membrane | | 4.5 | 0.85 | 2.30 | 4.70 | 0.3 | 0.26 | 2.22 | 2.40 |
| 50 ppm | 10 | 4.37 | 0.83 | 2.25 | 4.60 | 0.29 | 0.23 | 2.20 | 2.22 |
| | 20 | 4.33 | 0.83 | 2.28 | 4.60 | 0.28 | 0.20 | 2.13 | 2.16 |
| | 30 | 4.28 | 0.83 | 2.18 | 4.60 | 0.26 | 0.18 | 1.99 | 2.05 |
| | 60 | 4.25 | 0.81 | 2.17 | 4.54 | 0.24 | 0.17 | 1.95 | 2.06 |
| 100 ppm | 10 | 4.24 | 0.77 | 2.17 | 4.56 | 0.23 | 0.18 | 1.90 | 1.90 |
| | 20 | 4.20 | 0.74 | 2.14 | 4.56 | 0.23 | 0.17 | 1.90 | 1.81 |
| | 30 | 4.10 | 0.71 | 2.09 | 4.54 | 0.22 | 0.16 | 1.92 | 1.69 |
| | 60 | 4.10 | 0.72 | 2.00 | 4.25 | 0.21 | 0.15 | 2.00 | 1.79 |

소, 산소, 수소의 투과를 실시하여 메탄에 대한 투과선택도는 2에서 5로 증가한 반면 산소에 대한 질소의 투과선택도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상의 비대칭 막(asymmetric membrane)의 분리층(selective layer)의 두께가 250–500 Å로 모든 두께에 불소가 치환되어 막 내부로의 투과시 확산도에 저항역할을 하였기 때문으로 결론지었다.

본 연구에서는 산소와 질소의 투과시 선택도 향상을 위하여 불소화 깊이를 제어하여 질소에 대한 헬륨, 산소, 이산화탄소의 선택도를 향상 시키고자 하였다. 이러한 결과를 거시적으로 관찰하기 위하여 15–20 μm의 두께를 갖는 치밀막과 50, 100 ppm의 상대적으로 낮은 농도의 불소를 이용하였으며, 60분 이후에서는 막의 표면에 불소화시 발생되어지는 발열로 인한 국부적인 흠(defect)이나 이로 인한 오차범위를 나타내었으며, 이는 기체 투과시 특성이나 재현성에 영향을 미치므로 불소화 시간을 60분으로 제한하였다. 그리하여 10분 간격으로 불소화를 진행하여 기체 분리시 막의 선택도 향상을 위한 정량적인 수치를 얻고자 하였다.

Figure 7과 Table 3에서 보는 것과 같이 불소화를 통하여 모든 기체에서 투과도 감소 경향을 나타내었으며, 이산화탄소, 헬륨, 산소, 질소에서 최대 23%, 헬륨 32.3%, 34%, 50%의 투과도 감소를 각각 나타내었다. 또한, Table 4에서 보는 것과 같이 모든 기체의 용해도 계수와 확산도 계수 모두에서 감소가 일어났음을 알 수 있다. 하지만 이산화탄소의 높은 용해도는 불소도입에 따른 영향을 상대적으로 적게 받는 것으로 생각되며, 헬륨의 경우 적은 분자크기에 따른 것으로 생각되어진다. 하지만, 낮은 투과속도를 나타내는 질소의 경우에

는 불소 도입에 따른 막의 자유부피 감소 영향을 크게 받은 것으로 생각되어진다. 다시 말하면, 상대적으로 크게 감소된 질소의 투과도로 인한 투과선택도 향상의 결과를 확인할 수 있다.

Figure 8과 Table 3에 질소에 대한 투과선택도를 나타내었다. 질소에 대한 산소는 6에서 8로, 헬륨의 경우 51에서 70으로, 이산화탄소의 경우 23에서 35로 각각 증가되었음을 확인하였다. 이러한 경향은 불소화시 불소 농도와 시간에 따라서 비교적 선형적인 경향을 나타내었다.

Table 2의 불소 침투깊이에 따른 결과에서 50 ppm과 100 ppm의 불소 함량비를 측정 결과에서 최상위 층을 제외한 깊이에서 불소의 함량은 급격히 감소되어지며 거의 유사한 수치를 나타냄을 확인하였다. 이러한 결과는 기체 투과시 불소의 영향을 크게 받는 곳이 막의 최상위 층임을 알 수 있다. 이는 고분자 막의 불소화시에 불소도입의 제어는 시간과 농도로 이루어지며, 높은 불소 농도에서 짧은 시간 불소화를 실시하여 침투 깊이를 최소화하면서 표면의 불소의 도입을 최대화하는 것이 더 효율적인 분리능을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

결론

폴리설펀 치밀막에 직접 불소화를 실시하여 불소 농도와 시간에 따른 물리/화학적 변화 및 기체 투과거동을 관찰하고, 질소에 대한 헬륨, 이산화탄소, 산소의 투과선택도 향상을 위한 연구를 실시하였다.

1) XPS를 통하여 불소화를 통하여 불소화 농도와 시간이 증가함에 따라서 막의 최상위 층에서만 불소의 함량이 증가하였으며, 깊이에 따

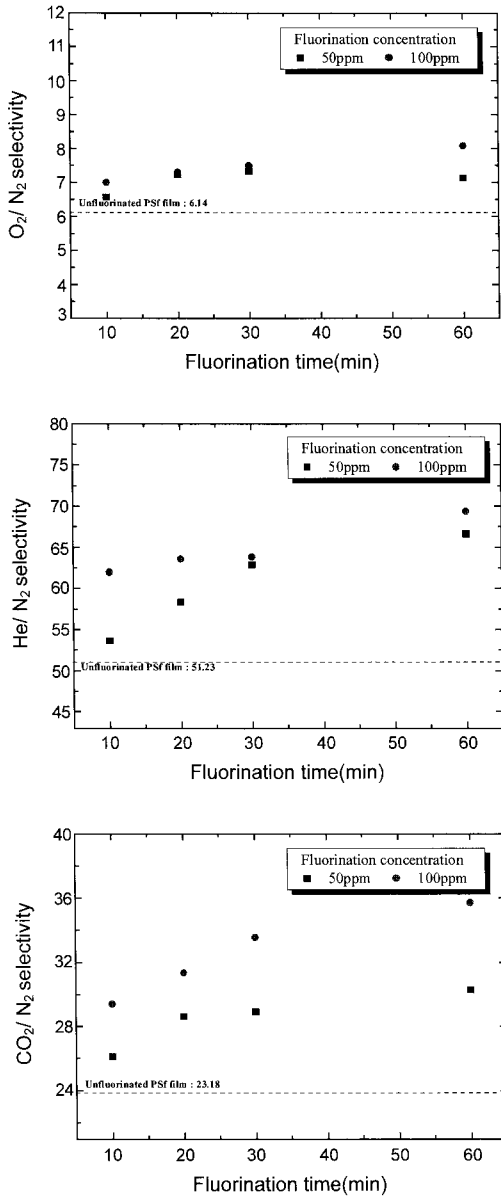


Figure 8. O₂/N₂, He/N₂, CO₂/N₂ selectivities of polysulfone membrane after various fluorination conditions.

라서는 급격한 감소를 나타내어 약 4 nm 깊이에서 1%의 함량을 나타내어, 불소화시 막의 표면에서 급격한 반응이 진행되는 것을 확인하였다.

2) 접촉각과 AFM을 통하여 불소화 농도와 시간의 증가에 따라서 막의 퍼플루로계열(CF₂, CF₃)의 형성으로 인한 소수성 향상과 표면의 거칠도가 증가되어지는 것을 확인하였다.

3) 직접 불소화를 통하여 제조된 폴리설폰 치밀막의 헬륨, 산소, 질소, 이산화탄소에 대한 단일기체 투과 실험에서 모든 기체의 용해도 계수 및 확산도 계수의 감소에 따른 투과도 감소 경향을 나타내었으며, 질소에 대한 투과 선택도는 모두 증가하여 이산화탄소의 경우 23%의 투과도가 감소된 반면 질소에 대한 투과선택도의 경우 54%의 향상된 결과를 나타내었다. 본 연구를 통하여 직접 불소화시 불소의 농도와 시간의 관계에서 더 높은 불소농도와 상대적으로 짧은 불소화 시간이 투과 및 투과선택도에 효율적임을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 에너지관리공단에서 주관하는 ‘에너지·자원기술개발 사업’의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. E. Powell and G. G. Qiao, *J. Membr. Sci.*, **279**, 1 (2006).
2. B. D. Freeman, *Macromolecules*, **32**, 375 (1999).
3. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Pub., the Netherlands, p36 (1996).
4. K. J. Lee, J. Y. Jho, Y. S. Kang, J. G. Won, Y. Dai, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, *J. Membr. Sci.*, **223**, 1 (2003).
5. M. D. Guiver, O. Kutoway, and J. W. ApSimon, *Polymer*, **30**, 1137 (1989).
6. A. P. Kharitonov, *J. Fluor. Chem.*, **103**, 123 (2000).
7. J. M. Mohr, D. R. Paul, T. E. Misna, and R. J. Lagow, *J. Membr. Sci.*, **55**, 131 (1991).
8. J. M. Mohr, D. R. Paul, I. Pinnau, and W. J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **56**, 77 (1991).
9. J. D. Le Roux, D. R. Paul, J. Kampa, and R. J. Lagow, *J. Membr. Sci.*, **90**, 21 (1994).
10. J. D. Le Roux, V. V. Tepliyakov, and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **90**, 55 (1994).
11. J. D. Le Roux, D. R. Paul, J. Kampa, and R. J. Lagow, *J. Membr. Sci.*, **94**, 121 (1994).
12. M. Langsam, M. Anand, and E. J. Karwacki, *Gas Separ. Purif.*, **2**, 162 (1988).
13. J. M. Mohr, D. R. Paul, Y. Taru, T. Misna, and R. J. Lagow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2509 (1991).
14. J. D. Le Roux, D. R. Paul, M. Arendt, Y. Yuan, and I. Cabasso, *J. Membr. Sci.*, **94**, 143 (1994).
15. A. P. Kharitonov, Yu. L. Moskvina, V. V. Tepliyakov, and J. D. Le Roux, *J. Fluor. Chem.*, **93**, 129 (1999).
16. K. J. Min, Y. G. Shul, M. S. Chun, and H. G. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **41**, 722 (2003).
17. K. J. Lee, J. Y. Jho, Y. S. Kang, J. G. Won, Y. Dai, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, *J. Membr. Sci.*, **223**, 1 (2003).