

플라즈마 처리된 폴리설폰 막의 CO₂/N₂ 혼합가스의 투과분리에 대한 연구

안형준 · 노상호 · 배성렬[†] · 문세기

한양대학교 화학공학과

(2001년 8월 16일 접수, 2001년 11월 30일 채택)

Studies on CO₂/N₂ Mixture Gas Permeation and Separation through Polysulfone Membrane Treated by Plasma Treatment

Hyoung Jun Ahn, Sang Ho Noh, Seong Youl Bae[†] and Sei Ki Moon

Department of Chemical Engineering, College of Engineering Science, Hanyang University, Ansan, Kyunggido 425-791, Korea
(Received 16 August 2001; accepted 30 November 2001)

요 약

폴리설폰 막을 Ar, NH₃ 플라즈마로 표면 처리하고, 처리 후의 변화를 관찰하였다. Ar 플라즈마로 처리하였을 때 O/C의 비율이 증가하며 친수성기의 도입이 확인되었고 NH₃ 플라즈마로 처리하였을 때 아민, 아미노기가 도입되었다. 플라즈마 처리된 폴리설폰 막에서 CO₂의 투과도와 ideal separation factor에 대한 최적조건은 Ar 플라즈마의 경우 10 W-6 min에서 각각 8.6744×10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/cm²·s·cmHg와 14.401이며, NH₃ 플라즈마의 경우 50 W-8 min에서 7.5922×10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/cm²·s·cmHg와 17.644를 얻었다. 또한 폴리설폰 막의 흡습성이 유지될 경우, 플라즈마 처리에 의해 표면에 형성된 극성 작용기들과 CO₂와의 내부 반응이 증가하고, N₂에 비하여 CO₂의 용해 선택성이 증가하여 선택도와 투과도가 동시에 향상되는 효과를 나타내었다.

Abstract – The surface of polysulfone(PSf) membrane modified by Ar, NH₃ plasma treatment is measured before and after the treatment. The membrane modified by Ar plasma treatment is increased the O/C ratio and the hydrophilic group, by NH₃ plasma treatment is increased the amine group and the amino group. The CO₂ permeation and ideal separation factor of the treated membrane measured good condition. The measurance of Ar-10 W-6 min plasma treatment is 8.6744×10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/cm²·s·cmHg and 14.401, it of NH₃-50 W-8 min plasma treatment is 7.5922×10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/cm²·s·cmHg and 17.644. Having the wettability of polysulfone membrane, the polar functional groups of its surface interacted with CO₂ increasingly. Because of the soluble selectivity of membrane increased of CO₂ than N₂, polysulfone membrane improved both the permeability and the selectivity of CO₂.

Key words: Polysulfone, Plasma Treatment, Selectivity, Permeation

1. 서 론

기체 분리막 공정은 분리막의 한쪽 면으로 기체가 접촉되어 막과 친화성이 좋은 혼합기체중의 특정 기체분자가 압력차를 추진력으로 하여 막 반대편의 저압상으로 막을 선택적으로 투과하는 현상을 이용한 공정이다. 기체 분리막 공정의 특성상 막 소재에 따라 공정효율에 많은 영향을 받기에 분리막 소재에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. 좋은 분리막 소재의 조건으로는 분리하고자 하는 기체에 대한 선택성이 높고, 투과성이 커야 하며, 기계적 강도, 화학적 안정성, 내열성이 높을수록 실용성이 넓게 된다. 그러나, 기체의 투과도는 선택도가 높을수록 줄어들고, 또한 투과도가 높을수록 선택도가 줄어드는 반비례하는 현상(trade off)으로 인하여 두 가지 특성을 동시에 만족시키는 소재를 개발하는 데

는 한계가 있다[1]. 그러므로 우수한 성능의 기체 분리막을 개발하기 위해 표면층과 허부 지지층의 구조를 달리하는 막을 제조하는데 이를 이중막(composite membrane)이나 비대칭막(asymmetric membrane)이라고 하고, 현재 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 비대칭막을 제조하는 방법으로 침지 코팅법(dip coating), 박층 분산법(separation casting and lamination), 계면 중합법(interfacial polymerization) 등이 있지만, 기체 분리막의 특성상 수 μm 두께의 표면층을 가지는 분리막을 제조하는 데에는 어려움이 있다[2]. 이에, 전기적 방전상태에서 막 표면을 개질하거나, 표면에 새로운 고분자를 중합하는 지온 플라즈마 법이 응용되고 있다[3, 4].

지온 플라즈마 기술은 기존 방법으로는 불가능한 새로운 소재나 표면 개질 공정에 이용되며, 플라즈마 중합과 플라즈마 처리 공정으로 나뉜다. 플라즈마 중합의 경우 주입된 모노머(organic vapor)가 전기적 방전에 의해 발생한 플라즈마에 의해 고분자 표면에 얇은 막을 형성시키고, 플라즈마 처리 공정은 비활성 가스나 반응성 가스에 non-polymerizable한

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bae5272@hanyang.ac.kr

표면개질 효과를 얻을 수 있다. 플라즈마 처리 공정은 플라즈마 중합에 비해 조작성이 간단하고 일반적으로 비싼 모노머가 필요하지 않기 때문에 경제적인 장점이 있음에도 불구하고 가스 분리막을 위한 막 제조의 연구는 미흡한 실정이다[4].

기체 분리용 분리막으로 쓰이는 여러 기능성 고분자 소재 중에서 폴리설폰은 소재 자체의 우수한 투과도와 용매화합물에 대해서 안정하며 내열성이 높기 때문에 많은 연구자들에 의해 기체분리막으로서의 가능성에 대해 연구되어 왔다[5, 6].

본 연구에서는 폴리설폰 막에 대하여 저온 플라즈마를 이용, 기존의 기계적, 화학적 안정성은 그대로 유지하면서, 한정적인 표면 플라즈마 처리를 통한 투과량과 선택도의 변화를 관찰하고, Ar(비활성 가스)와 NH₃(반응성 가스)로 플라즈마 처리된 폴리설폰 막의 표면 변화를 contact angle을 측정하여 극성 그룹의 생성에 따른 흡수성 변화와 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)분석으로 표면의 원소분석, 상태분석 그리고 정량분석을 하였으며, AFM(Atomic Force Microscopy)를 통해 표면의 거칠기와 일정면적내의 미립자 수를 측정하여 플라즈마 처리 후의 표면 변화에 대한 분석을 수행하였다. 또한 일정 성분으로 혼합된 혼합가스(CO₂/N₂=30/70 vol%)의 투과도 P_{CO₂}, P_{N₂}와 선택도(γ: Actual Separation Factor)가 출력세기, 처리시간 등의 다양한 플라즈마 조건에 따라 어떻게 변화하는지를 관찰하였다.

2. 이 론

Fig. 1에서의 one-dimensional 평막과 같은 기체 분리막은 용해-확산 기구로 분리되며, Fick의 법칙에 따른 투과 속도 차에 따라 분리가 진행된다.

Upstream쪽에서의 주입된 기체가 혼합기체일 경우,

$$J_{CO_2} = \frac{\bar{P}_{CO_2}(xP_1 - yP_2)}{l} \quad (1)$$

$$J_{N_2} = \frac{\bar{P}_{N_2}[(1-x)P_1 - (1-y)P_2]}{l} \quad (2)$$

$$J_{tot} = J_{CO_2} + J_{N_2} = \frac{\bar{P}_{tot}(P_1 - P_2)}{l} \quad (3)$$

식 (1)-(3)으로부터 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \bar{P}_{tot}(P_1 - P_2) \\ = \bar{P}_{CO_2}(xP_1 - yP_2) + \bar{P}_{N_2}[(1-x)P_1 - (1-y)P_2] \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{J_{CO_2}}{J_{N_2}} = \frac{y}{1-y} \quad \text{이므로} \\ \frac{y}{1-y} = \frac{\bar{P}_{CO_2}(xP_1 - yP_2)}{\bar{P}_{N_2}[(1-x)P_1 - (1-y)P_2]} \end{aligned} \quad (5)$$

식 (5)로부터 식 (6)을 유도할 수 있다.

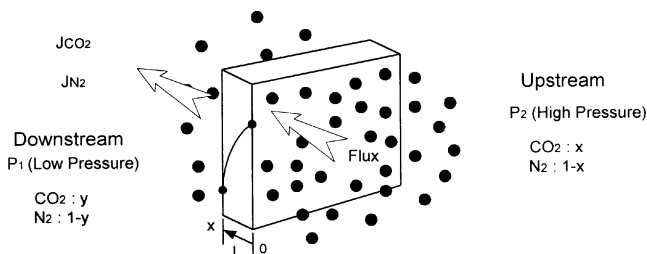


Fig. 1. One dimensional permeation diagram of membrane separation.

$$\begin{aligned} y &= \frac{\bar{P}_{CO_2}(xP_1 - yP_2)}{\bar{P}_{CO_2}(xP_1 - yP_2) + \bar{P}_{N_2}[(1-x)P_1 - (1-y)P_2]} \\ &= \frac{\bar{P}_{CO_2}(xP_1 - yP_2)}{\bar{P}_{tot}(P_1 - P_2)} \end{aligned} \quad (6)$$

따라서,

$$\bar{P}_{CO_2} = \frac{y\bar{P}_{tot}(P_1 - P_2)}{xP_1 - yP_2} \quad (7)$$

식 (7)을 식 (4)에 대입하고 정리하면,

$$\bar{P}_{N_2} = \frac{(1-y)\bar{P}_{tot}(P_1 - P_2)}{(1-x)P_1(1-y)P_2} \quad (8)$$

y, 1-y는 GC에 의해 측정되며 x, P₁, P₂는 실험조건에서 주어진다. 따라서 capillary column에서 측정된 \bar{P}_{tot} 로부터 식 (7), (8)을 이용하여 \bar{P}_{CO_2} , \bar{P}_{N_2} 을 계산할 수 있다.

그리고 플라즈마 처리된 막의 분리 성능을 나타내기 위해 일정성분 (CO₂/N₂=30/70 vol%)으로 혼합된 기체를 투과시켜 선택도 γ를 구하여 분리 성능의 변화를 조사해 보았으며, 선택도는 다음의 식으로 계산하였다.

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{y_{CO_2}}{x_{CO_2}} \\ &= \frac{y_{N_2}}{x_{N_2}} \end{aligned}$$

x: upstream concentration

y: downstream concentration

또한 α(ideal separation factor)를 구하여 γ와 비교 분석하였고, 선택도 α는 다음과 같다.

$$\alpha = \frac{\bar{P}_{CO_2}}{\bar{P}_{N_2}}$$

3. 실험장치 및 방법

3-1. 시료

실험에 사용된 polysulfone FS-1200 film(Tg=190 °C, thickness=50 μm, Sumimoto, Japan)의 구조는 Fig. 2와 같다.

플라즈마 처리 실험 전에 초음파 세척기(REST-16HT)를 사용하여 증류수로 30분간 세척하여 진공상태에서 건조하였으며, 고순도 Ar(99.999%), NH₃(99.999%)와 혼합기체(CO₂/N₂=30/70 vol%)를 사용하였다.

3-2. 플라즈마 처리 실험

실험에 사용된 플라즈마 장치는 PLASMA SYSTEM 440(Tepla Co.) 로써 마이크로 웨이브(microwave)는 주파수가 2.45 GHz인 magnetron에 의해 600 W까지 발생시킬 수 있으며, 반응기(chamber)내의 quartz windows에 의해 공급된다. 공정은 T2000 controller(Tepla Co.)에 의해 제어되며 반

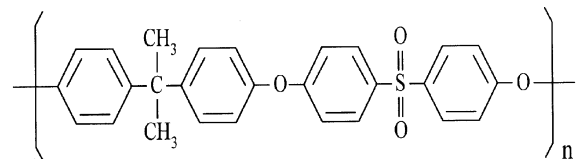


Fig. 2. Structure of polysulfone(FS-1200) membrane.

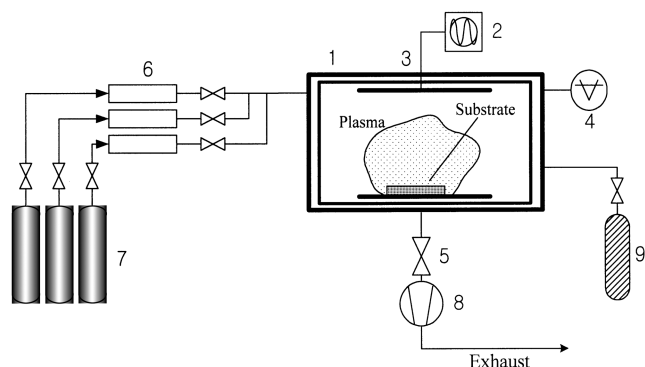


Fig. 3. The schematic diagram of plasma treatment system.

- 1. Reactor
- 2. Magnetron(rf=2.45 GHz)
- 3. Wave guide
- 4. Baratron
- 5. Main valve
- 6. Mass flow controllers
- 7. Feed gases
- 8. Vacuum pump
- 9. Vent gas

Table 1. Typical experimental conditions of plasma treatment

Gas (99.999%)	Power (W)	Time (min)	Flow rate (ml/min)	Pressure (mbar)
Ar	10, 30	2-10	30	0.1-0.02
NH ₃	30, 50			

응기 내의 압력은 2-stage rotary-vane pump에 의해 0.02 mbar까지 유지되고 MKS capacitance cell(MKS instrument, Baratron type 122A)에 의해 측정된다.

반응기의 재질은 알루미늄이며, 내부의 크기(W×H×D)는 350×350×350(mm)이다. 그리고 주입기체의 유량은 MFC(Mass Flow Controller, Brooks Co., 5850TR)에 의해 조절되었다. 장치의 개략도는 Fig. 3에 나타내었고, 플라즈마 처리 조건은 Table 1과 같다.

3-3. 표면분석

플라즈마 처리 후 표면의 화학적 구조 변화를 관찰하기 위해 ATR(Attenuated Total Reflectance)방법으로 FT-IR(Bio-RAD FTS6000)을 이용하여 분석하였다. ATR의 분석은 플라즈마 처리 후 4-5시간 이내에 행하였으며, 시료는 분석 전까지 진공건조기(vacuum desiccator)내에 실리카겔과 함께 보관하였다. 플라즈마 처리된 폴리실론 막 표면의 접촉각(S.E.O 300A contact angle meter) 실온에서 측정하였고, 표면에너지는 Girifalco-Good-Fowks-Young Method에 의해 계산되었다. 플라즈마 처리 후 폴리실론 막 표면의 지형도와 거칠기의 변화 및 일정 면적내의 미립자 수를 관찰하기 위해 AFM(PSI Cp Type)를 사용하여 분석하였으며, ESCA (ARIESARSC-10 MCD-150)분석은 X-ray source로는 Mg(10 kV)가 이용되었다. Pm 및 Pm(Max)은 각각 4×10^{-10} torr, 2×10^{-9} torr이었으며, take off angle 45°, 23.5 eV와 350 W 조건에서 플라즈마 처리된 폴리실론 막의 원소, 상태분석을 하였다.

3-4. 기체투과 실험

기체 투과실험은 Stern 등이 설계한 장치와 유사하게 설계·제작하여 수행하였으며, variable volume method에 의해 측정되었고, Fig. 4에 나타내었다[7].

Upstream(high pressure)쪽으로 주입된 혼합기체는 porous steel에 고정되어 있는 폴리실론 막을 통해 downstream(low pressure)쪽으로 흐르며, 투과된 혼합기체(CO₂/N₂=30/70 vol%)는 3-way valve를 통해 J_{tot} [cm³/cm²·

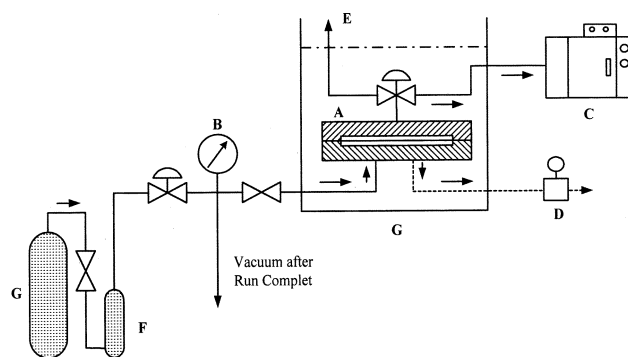


Fig. 4. The schematic diagram of gas permeation apparatus.

- A: Permeation cell
- B: Pressure gauge
- C: Gas chromatography
- D: Back pressure regulator
- E: Capillary column
- F: Saturator
- G: Feed gas
- H: Thermostat

s)를 측정하기 위한 capillary column(diameter: 0.05 cm, 1-propanol: specific gravity 0.802-0.807)부분과 기체의 성분을 분석하기 위한 gas chromatography(Shimadzu, GC-14B)부분으로 나뉜다. GC 분석에는 Porapak Q 로 충전된 2 m long column을 사용하였고, carrier 가스는 He를 사용하였으며, column과 TCD의 온도조건은 각각 70 °C, 75 °C이었다.

유입된 기체가 투과하는 cell의 유효면적은 19.6 cm²이며, reject된 기체의 영향을 줄이고 농도 분극화를 위해 stage cut(θ)을 0.01로 하였다. 그리고 upstream쪽의 압력을 유지하기 위해 back pressure regulator를 연결하였다[8].

투과실험은 7 atm, 50 °C 조건에서 정상상태가 된 후에 실시하였으며, 플라즈마 처리로 얻어진 최적조건(Ar plasma-10 W, 6 min: NH₃ plasma-50 W, 8 min)하에서 saturator를 설치하여 dry 멤브레인과 wet 멤브레인의 투과 특성을 비교 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 플라즈마 처리에 의한 표면 분석

혼합가스의 기체투과 거동을 확인하여 최적의 조건으로 관찰된 10 W, 6 min의 Ar 플라즈마 처리와 50 W, 8 min의 NH₃ 플라즈마 처리된 폴리실론 막을 비교하기 위해 표면분석을 시행하였다.

4-1-1. FT-IR ATR

Fig. 5는 Ar과 NH₃의 두 가지 기체에 의한 플라즈마 처리 전후의 FT-IR ATR의 분석을 통한 스펙트럼 결과이다. 먼저 3,100-3,100 cm⁻¹, 2,800-3,000 cm⁻¹ 영역대에서 피크(peak)들은 각각 전형적인 방향족(aromatic) 화합물과 CH 지방족 화합물의 피크이며, 1,300-1,375 cm⁻¹은 전형적인 polysulfone의 S=O 결합 피크이며, 1,375-1,450 cm⁻¹ 및 800-600 cm⁻¹ 영역대에서 피크들은 CH₃ 결합과 aromatic OOP를 나타내는 것으로 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 그러므로 플라즈마 처리가 폴리실론 막의 bulk property에는 별다른 영향을 주지 않았다고 할 수 있다.

4-1-2. Contact Angle

Fig. 6은 실제 contact angle 측정 이미지로서 육안으로도 처리된 보다 확연한 친수성의 변화를 확인할 수 있다. 또한 Ar 플라즈마로 처리 시 NH₃ 플라즈마 보다 더 많은 친수성이 도입되었음을 알 수 있다. Fig. 7에서 처리 시 contact angle 값이 감소하고 cosθ값이 증가하는 경향을 볼 수 있는데 이는 흡수성이 향상됨을 나타낸다. 또한 Table 2에 나타난 표면에너지의 변화에서도 처리 시 표면에너지 값의 증가 경향으로 흡수성이 향상됨을 확인할 수 있다.

4-1-3. ESCA

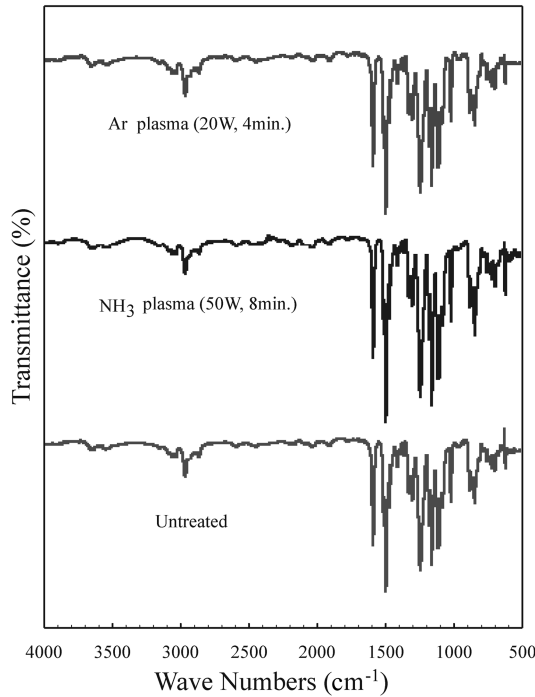


Fig. 5. FT-IR ATR spectra of plasma treated PSf membrane.

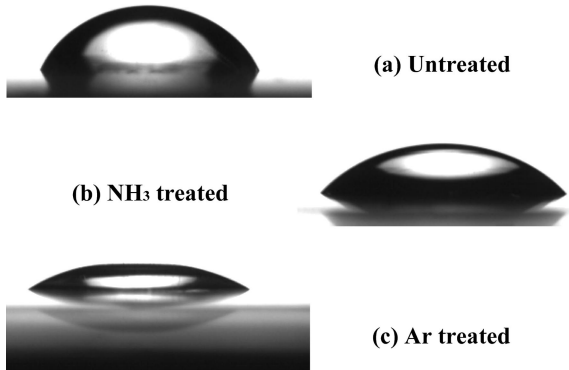


Fig. 6. Contact angle images of plasma modified PSf membrane.

Fig. 8은 플라즈마 처리된 폴리설편의 ESCA 스펙트럼을 narrow scan으로 나타낸 것이다. 294 eV의 C1s 피크는 처리전보다 다소 증가하였고, 541 eV의 O1s 피크는 플라즈마 처리 전후에 별다른 변화를 보이지 않았으며, 402 eV의 N1s 피크는 NH₃ 플라즈마 처리 시 눈에 띄게 상승한 것을 Fig. 8에서 C1s, O1s, N1s의 피크 변화로 각각 확인할 수 있다. 반면 처리전의 결합 에너지의 큰 변화는 관찰할 수 없다.

이와 같이 ESCA 분석을 통해 플라즈마 처리 후 폴리설편 막 표면의 원소 및 상태 등에 대한 분석을 한 결과 Ar 플라즈마로 처리할 때 친수성기의 도입이 확인되었고, NH₃ 플라즈마로 처리할 때 아민과 아미노기의 도입이 확인되었다. 이 결과는 contact angle의 감소로 인한 흡수성 증가의 결과와도 잘 일치한다.

4-1-4. AFM

Fig. 9는 처리전과 Ar 플라즈마 처리와 NH₃ 플라즈마 처리에 의해 얻어진 AFM 이미지를 나타내었다. Table 3에서는 표면의 평균 거칠기를 RMS(Route Mean Square)로 나타내었고, 미립자의 평균 높이와 면적을 정리해 놓았다. 플라즈마 처리에 의한 폴리설편 막의 표면은 처리 전과 비교하여 차이를 볼 수 있다. 시각적 이미지에서의 처리 기체에 따른 차

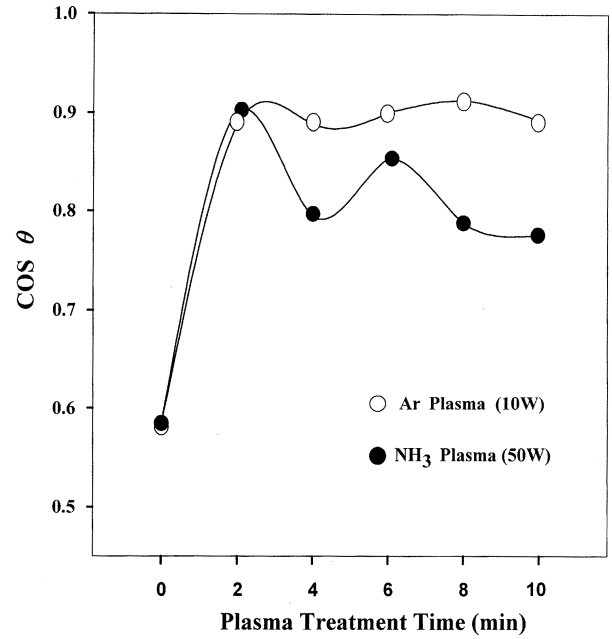


Fig. 7. Effect of plasma treatment time on the water contact angle.

Table 2. Summary of changes of contact angle in plasma modified PSf membranes

Time (min)	Ar			NH ₃		
	Angle (°)	Surface energy (mJ/m ²)	cosθ	Angle (°)	Surface energy(mJ/m ²)	cosθ
Untreat	60.35	40.67	0.58	60.35	40.67	0.58
2	30.26	63.22	0.89	28.35	64.33	0.90
4	30.35	63.16	0.89	41.56	55.63	0.79
6	28.61	64.18	0.90	34.86	60.32	0.85
8	26.81	65.18	0.91	42.27	55.10	0.79
10	29.75	63.52	0.89	43.49	54.18	0.78

이를 확실하게 확인할 수는 없으나, Table 3에서 플라즈마 처리된 폴리설편 막의 표면은 Ar 플라즈마 처리의 경우, 일정 면적 221.6 μ²에서 거칠기(Å)가 11.6에서 71.2로 증가하였고, 미립자의 높이(Å)는 36.1에서 319로 증가하였다. NH₃ 플라즈마 처리의 경우에서도 역시 일정 면적 221.6 μ²에서 거칠기(Å)는 11.6에서 42.6으로 증가하였고, 미립자의 높이(Å)는 36.1에서 202로 증가하였다.

또한 이러한 거칠기의 증가는 contact angle이 감소하는 결과를 초래하며, 이는 결국 흡수성의 향상을 나타낸다.

4-2. 플라즈마 처리된 막의 혼합기체 투과거동

플라즈마 처리에 영향을 주는 인자로는 플라즈마 처리 기체의 종류, 주입 기체 유량, 출력 세기, 처리 시간, 반응 압력 및 반응 온도 등이 있다. 플라즈마 처리에 따른 막의 투과도 및 선택도의 변화를 관찰하기 위해서는 위의 변수들과 투과도 실험 조건에서 결정되어지는 변수들인 투과 온도, 혼합기체의 압력 및 흡습도 여부가 종합적으로 검토되어야만 한다.

4-2-1. 플라즈마 처리 기체와 출력 세기에 따른 영향

플라즈마 처리용으로 쓰이는 기체는 O₂, N₂, NH₃와 같은 활성이 높은, 고분자 표면과 직접적인 반응을 일으키는 반응성 기체와 Ar, He, CO₂와 같이 플라즈마 환경 내에서 자유 라디칼을 형성하여 표면에 미세한 cross-linking을 일으키는 비활성 기체로 나눌 수 있다[9].

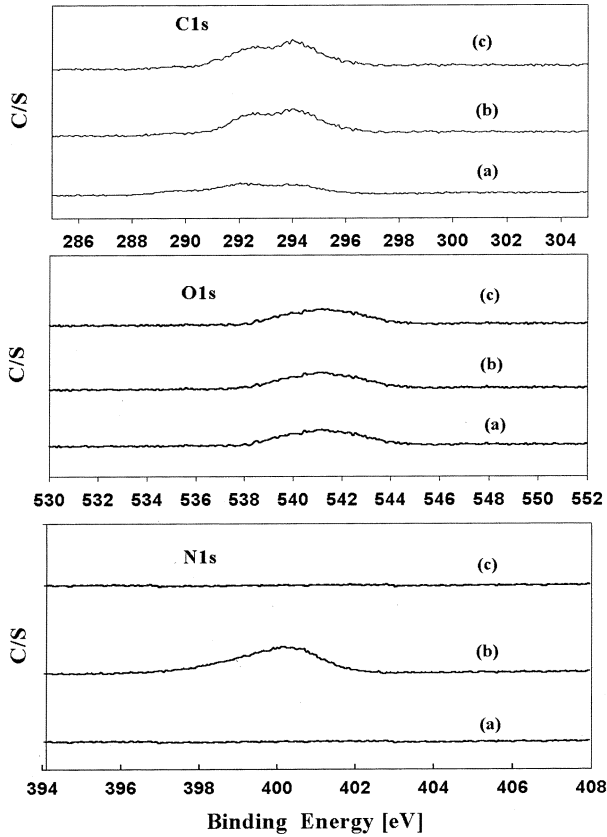


Fig. 8. ESCA spectra(C1s, O1s, N1s) of PSf membranes. (a) Untreated, (b) NH₃ plasma treated, (c) Ar plasma treated.

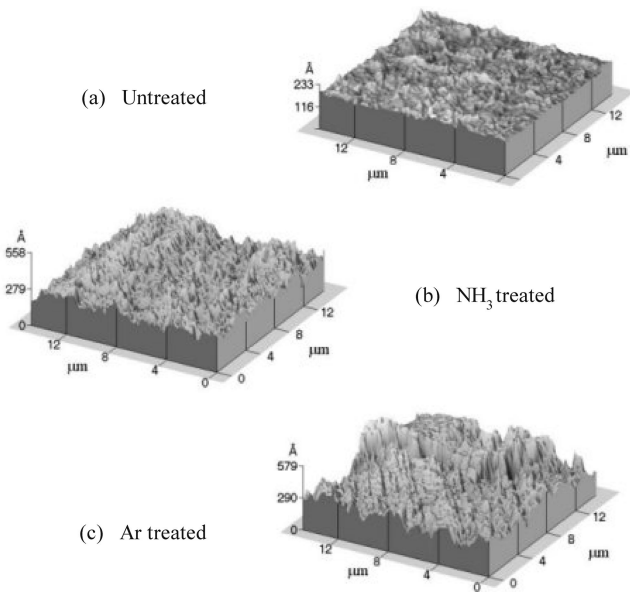


Fig. 9. Atomic force micrographs of PSf membranes.

출력세기는 플라즈마의 형성과 유지에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서, 일반적으로 출력세기가 증가하면 플라즈마 상태에 있는 주입 기체에 높은 준위의 에너지를 공급함으로써 플라즈마 밀도가 증가하고, 흥분상 조각들로 분해된 투입기체의 전자, 이온 및 가스 분자들의 bombardment 빈도가 증가하여 처리 소재에 대하여 더 큰 영향을 미치게 된다.

Fig. 10은 기체 유량 30 ml/min, 반응기 압력 0.1 mbar인 플라즈마 처리 화학공학 제40권 제2호 2002년 4월

Table 3. AFM measurements

Treatment gas	RMS roughness (Å)	Particle height(Å)	Surface area (μ ²)
Untreated	11.6	36.1	221.1
Ar plasma(10 W, 6 min)	71.2	319	221.6
NH ₃ (50 W, 8 min)	42.3	202	221.6

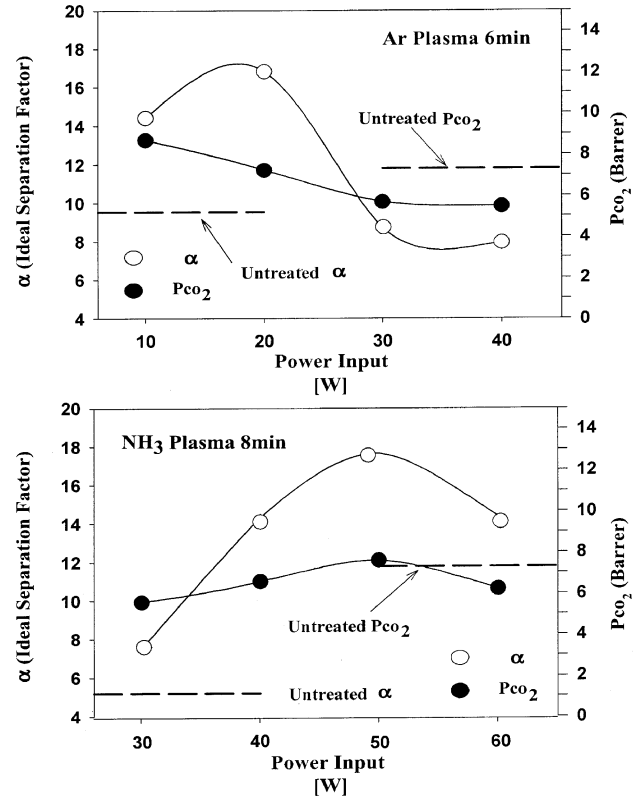


Fig. 10. Effect of plasma power on the permeabilities for CO₂ and ideal separation factor in Ar, NH₃ plasma treated PSf membrane.

리에서 각각의 기체에 대하여 최적 조건의 시간(NH₃ 8 min, Ar 6 min)에 따른 혼합기체의 투과도와 선택도(α)를 나타낸 것이다. Ar 플라즈마로 폴리설폰 막을 처리하였을 경우, 출력 세기 10W와 20 W에서는 처리전 보다 투과도와 선택도의 증가를 확인할 수 있으나, 30 W나 40 W의 경우에는 오히려 처리전 보다 감소한 것을 알 수 있다. 이는 비활성 기체인 Ar의 경우 일정 정도 이상의 높은 출력 세기에서는 표면의 cross-linking이 깨져 나가는 것으로 생각된다. NH₃ 플라즈마의 경우에는 오히려 출력세기가 증가할수록 투과도와 선택도가 증가하다가 60 W에서는 감소하는 경향이 나타났다. 또한 선택도와 투과도가 반비례하는 경향이 나타났으나, 적절한 플라즈마의 처리는 선택도와 투과도를 동시에 만족시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

4-2-2. 플라즈마 처리 시간에 따른 영향

Fig. 11은 Ar 플라즈마 처리로 처리된 막의 처리시간과 출력세기에 따른 CO₂의 투과도와 선택도에 대한 영향을 나타낸 것이다. γ는 처리전과 비교하여 현격한 증가를 보임을 알 수 있으며, P_{CO2}는 10 W에서 4분과 6분 처리의 경우를 제외하고는 처리전 보다 감소하였으며, P_{N2}는 출력세기와 관계없이 현저하게 감소하였다. 이는 자유 라디칼의 재결합에 따른 cross-linking의 형성 때문이라 생각된다. 비활성 가스에 의한 cross-linking은 CASING(Cross-linking by Activated Species of Inert Gases)으로 널리 알려진 표면 가교화 때문으로 보여진다[10].

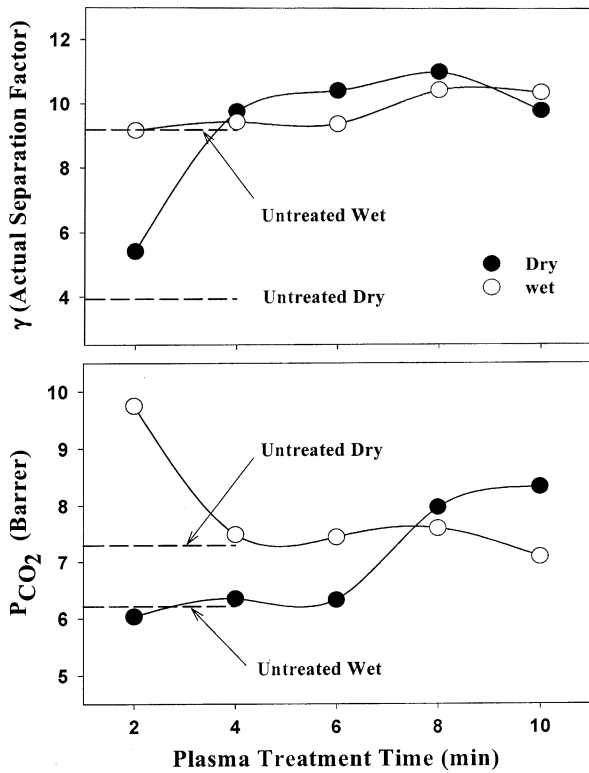


Fig. 14. Effects of plasma treatment time on permeabilities and actual separation factor in NH₃ plasma treated wet and dry PSf membranes at 50 W, 8 min.

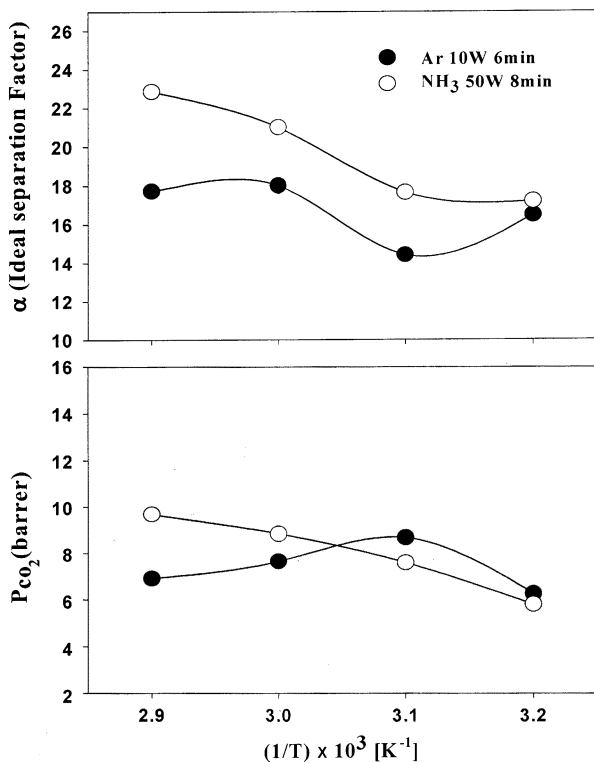


Fig. 15. Effect of temperature on the CO₂ permeability and ideal separation factor in Ar, NH₃ plasma treated membranes.

4-2-4. 투과 온도에 따른 영향
분리막을 통한 기체 투과에서 가장 큰 영향을 미치는 조건은 투과 온

도라 할 수 있다. 이는 chemical potential gradient를 구동력으로 갖는 비다공성 막에서의 투과 기작은 막 내부의 에너지 차이에 의한 free volume에 의해 온도의 함수로 나타내어지는 용해-확산 메커니즘의 관계식으로 설명되기 때문이다.

Fig. 15는 Ar 플라즈마와 NH₃ 플라즈마로 처리된 폴리설폰 막의 투과 선택도 실험 시 반응 온도에 따른 α 와 P_{CO_2} 의 변화를 나타낸 것이다.

α 와 P_{CO_2} 는 온도가 30°C에서 60°C로 상승함에 따라 증가하는 경향을 보이며, 각각의 온도조건에서 선택도와 투과도가 전형적으로 반비례하는 현상을 보이지만 전체적으로는 이와 같은 반비례하는 현상을 극복하는 모습을 볼 수 있다. 이는 CO₂의 확산계수가 온도가 늘어남에 따라 증가하고, 또한 상대적으로 N₂에 비해 CO₂의 온도 의존성이 크다는 것을 나타낸다.

따라서 공정 조업 상에서 고분자 기체 분리막의 내열성 범위 내에서의 온도 조건을 변화시킨다면 투과도와 선택도에서 만족할 만한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

5. 결 론

본 논문에서는 플라즈마 처리된 폴리설폰 막을 이용하여 혼합기체 (CO₂/N₂=30/70 vol%)의 투과 실험을 행하였으며, 플라즈마 처리 전후의 표면 변화와 투과 선택 특성에 따른 플라즈마 처리의 효과를 관찰하였다.

플라즈마 처리후의 FT-IR ATR 분석 결과 전형적인 폴리설폰의 스펙트럼과 별다른 차이를 나타내지 않았으므로 플라즈마 처리의 효과가 표면에만 국한되며, 플라즈마 처리 후 contact angle을 측정하여 친수성기의 도입이 플라즈마 처리 전과 비교하여 증가된 결과를 관찰할 수 있었다. 플라즈마의 표면 처리 후 표면의 원소, 상태 등을 확인하기 위한 ESCA 분석에서 Ar 플라즈마로 처리하였을 때 표면에 극성을 띠는 O/C의 비율이 증가하여 친수성기의 도입이 확인되었고, NH₃ 플라즈마로 처리하였을 때 아민, 아미노기의 도입이 확인되었다. 이 결과는 contact angle의 감소로 인한 흡수성 증가의 결과와도 잘 일치한다. 또한 플라즈마 처리 후 폴리설폰 막 표면의 물리적 성질을 알아보기 위한 AFM 분석 결과 Ar, NH₃ 플라즈마 처리 후 표면의 거칠기가 모두 증가하였다는 사실을 확인할 수 있었다.

플라즈마 처리 후 막의 표면의 변화는 플라즈마 처리기체로 선택된 두 종류의 비활성 기체인 Ar와 활성기체인 NH₃ 플라즈마 처리에 의한 표면에서의 cross-linking, Etching 효과와 관련이 있으며, 결국 이들의 경쟁적인 관계에 의하여 막의 기체 투과도와 선택도에 직, 간접적인 영향을 준다고 할 수 있다.

CO₂의 투과도와 α 에 대한 최적조건은 Ar 플라즈마의 경우에는 10 W-6 min와 30 W-4 min이며 NH₃ 플라즈마의 경우에는 30 W-6 min와 50 W-8 min의 결과를 얻었다. 이 조건에서 투과도와 α 는 Ar 플라즈마의 경우 10 W-6 min에서 각각 $8.6744 \times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 와 14.401이며, NH₃ 플라즈마의 경우 50 W-8 min에서 $7.5922 \times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 와 17.644를 얻었다.

그리고 폴리설폰 막의 흡수성 여부와 투과 온도의 증가가 투과도와 선택도에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험에서 막의 흡수성이 유지될 경우, 플라즈마 처리에 의해 표면에 형성된 극성 작용기들과 CO₂와의 내부 반응이 증가하고, N₂에 비하여 CO₂의 용해 선택성이 증가하여 선택도와 투과도가 동시에 향상되는 효과를 관찰하였다.

감 사

이 논문은 2000년 한양대학교 교내연구비 지원으로 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

사용기호

J : diffusion flux through membrane [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$]
 l : thickness of membrane [μm]
 \bar{P} : mean permeability [$\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$]
 P_1 : low pressure(downstream) [atm]
 P_2 : high pressure(upstream) [atm]
 x : mole fraction at upstream feed side
 y : mole fraction at downstream(permeation) side
 γ : actual separation factor for CO₂ relative to N₂ defined as P_{CO_2}/P_{N_2}
 α : ideal separation factor for CO₂ relative to N₂ defined as P_{CO_2}/P_{N_2}
 θ : stage cut defined by the ratio of the volumetric flow rate of permeation to the sum of the volumetric flow rate of permeation and rejection
 Barrer= 10^{-10} [$\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$]

emy, Seoul, 309(1996).
 3. Urrutia, M. S., Schreiber, H. P. and Wertheimer, M. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 305(1988).
 4. Kramer, P. W., Yeh, Y. S. and Yasuda, H.: *J. of Membrane science*, **46**, 1(1989).
 5. Hopkins, J. and Badyal, J. P. S.: *Langmuir*, **12**, 3666(1996).
 6. Steen, M. L., Hymas, L. H. E. D., Capps, N. E., Castner, D. G. and Fisher, E. R.: *J. Membrane science*, **188**, 97(2001).
 7. Yasuda, H.: *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A10**(3), 383(1976).
 8. Hopkins, J. and Badyal, J. P. S.: *J. American Chemical Society*, **12**, 3666(1996).
 9. Cormia, R. and Kolluri, O.: *R&D Magazine*, July(1990).
 10. Chang, F. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2915(1973).
 11. Okamoto, K. I., Yasugi, N., Kawabata, T., Tanaka, K. and Kita, H.: *Chemistry Letters*, 328(1996).

참고문헌

1. Freeman, B. D.: *Macromolecules*, **32**, 375(1999).
2. The Membrane Society of Korea: "Membrane Separation," Free Acad-