

일반강연 2-4

6FDA-p-TeMPD membrane 의 불소화합물 plasma처리에 의한 투과특성의 변화

Effects of plasma treatment on gas permeability and selectivity of 6FDA-p-TeMPD membrane

인하대학교 화학공학과

김태욱, 남세종

1. 서론

고분자분리막을 이용한 기체 혼합물의 분리방법은 심냉법(cryogenic process), 가압기체흡착법(Pressure adsorption)과 더불어 상업적으로 중요한 기체분리공정으로 부각되고 있다. 특히 고분자막 중 Polyimide 막은 열적, 화학적으로 안정하고 기체에 대한 선택성이 높으며 기계적 성질이 뛰어나 좋은 막소재로 알려져 있다. 그러나 투과도와 선택도 사이에 일반적으로 Trade-off현상이 있어서 투과도와 선택도를 동시에 향상하려는 연구가 수행중에 있다. 본 연구에서는 높은 산소투과도를 갖는다고 보고된 6FDA-p-TeMPD막에 hexafluoropropene (HFP)으로 Plasma polymerization을 시키거나 CF_4 , Ar기체로 플라즈마처리하여 투과특성을 개선시키고 이를 비교 고찰하였다.

2. 이론

플라즈마란, 중성입자(metastable, 라디칼, 원자, 분자) 하전입자(전자 및 양, 음이온) 혹은 복사되는 광자등으로 이루어진 전기적으로 활성화된 기체상태를 말한다. 이 플라즈마는 기체상태의 물질에 고온이나, 전기, 레이저 등의 고에너지를 가함으로써 생성된다. 이 중에서 유기물의 화학반응에 이용되는 플라즈마는 주로 저압 글로우방전에 의한 저온 비평형플라즈마를 지칭하며 열평형의 부재로 인해 플라즈마중의 전자는 계속적인 이온화, 화학결합의 절단, 분자의 여기등의 고에너지 화학반응을 유발하면서도 반응공간의 온도는 거의 실온 정도를 유지할 수 있다. 따라서 이런 저압 방전장치에 의해 플라즈마 상태를 유지하여 열적으로 민감한 고분자 물질을 중합하거나 표면처리 할 수 있다. 특히 플라즈마 중합은 접착성이 강하여 어떤 물질에도 쉽게 접착되며 1 μ m두께 이하의 초박막형성이 가능하여 매우 단단하며 가교결합된 network구조를 가진다.

3. 실험

Dianhydride 6FDA 와 등몰의 diamine p-TeMPD 을 공용매인 DMAc에 용해시켜 6 시간 정도 교반하여 polyamic acid를 만든 후 Chemical imidization 시약으로 chemical imidization시키고 과량의 메탄올로 침전시켜 얻은 polyimide powder를 15wt%의 casting solution으로 만든 후 glass plate 위에 도포시켜 80 $^{\circ}$ C에서 2시간 건조시키고 65 $^{\circ}$ C에서 2시간 최종적으로 200 $^{\circ}$ C에서 20시간 건조시켜 완전한 이미드화막을 얻는다.

그리고 플라즈마 중합장치를 이용하여 플라즈마 중합, 플라즈마 처리를 실시한다. 이 때 P_0 (반응초기압력), W(discharge power), F (flow rate of monomer) 와 time을 변화시켜 가면서 반응하였다. 산소와 질소에 대한 투과도와 선택도는 10^{-3} Torr로 진공을 유지하는 system에 막을 통과한 기체의 압력의 변화에서 투과도를 산출하였다.

막의 표면을 분석하기 위해서 ESCA를 사용하였고, SEM사진을 통해서 deposition 정도를 알 수 있었다. 그리고 막의 물성은 밀도와 유리전이온도를 측정하여 검토하였다.

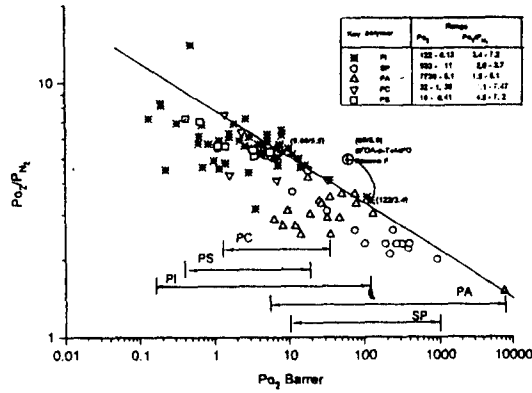


Fig.1 O₂ permeabilities and O₂/N₂ selectivities for Polymer Membranes

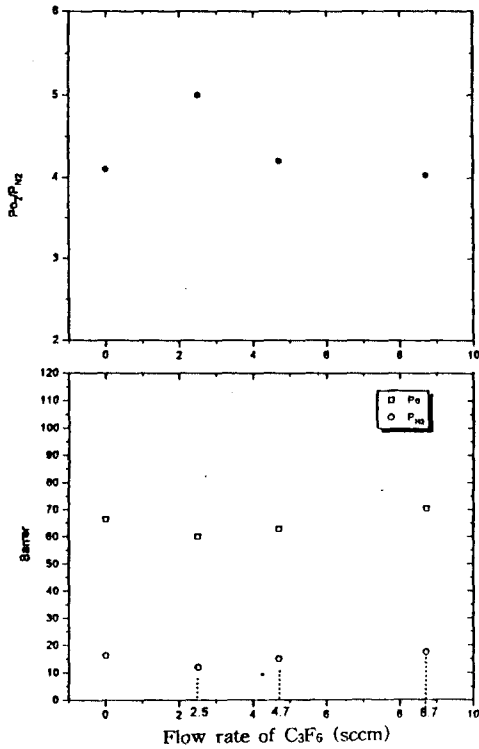


Fig. 2 Effect of O₂ permeabilities and O₂/N₂ selectivities on flow rate (60W, 10min, 0.12Torr)

4. 결과

플라즈마 증합과 플라즈마 처리를 이용하여 6FDA-p-TeMPD막의 투과선택성이 향상되었다. 특히 CF₄와 Ar을 이용한 플라즈마처리에서는 Ar이 약간 더 효과적이었지만, 플라즈마증합막보다는 향상되지 못했다. 플라즈마 증합막은 막의 투과선택성을 $P_{O_2} = 122$, $P_{O_2}/P_{N_2} = 3.2$ 에서 $P_{O_2} = 60$, $P_{O_2}/P_{N_2} = 5$ 정도까지 증가시켰다. (Fig. 1) 이는 고분자막에 불소화합물처리를 통해 불소의 함량의 증가로 인해서 야기되었으며, monomer의 유량이 2.5sccm에서 좋은 효과를 얻을 수 있었다. (Fig. 2) 그리고 Yasuda가 제안한 W/FM parameter 와 투과선택성은 상호연관성을 가지고 있었다.

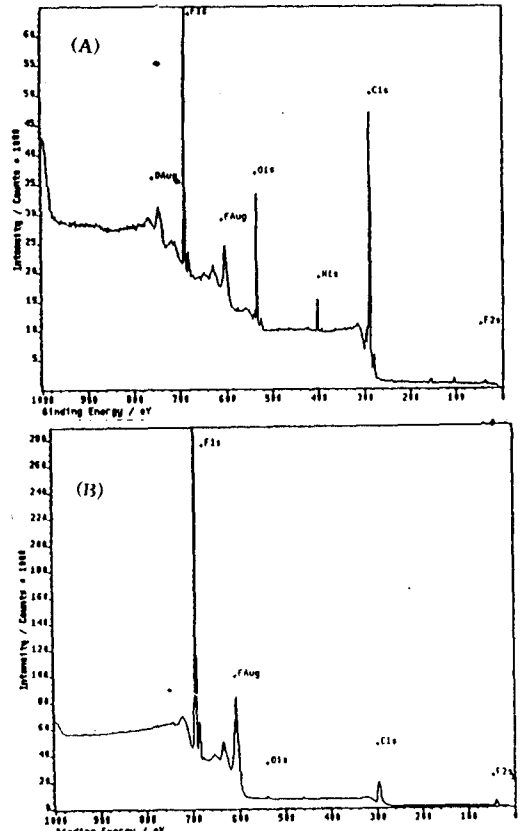


Fig. 3 ESCA broad scan spectra of untreated (A) and plasma treated (B) 6FDA p-TeMPD polymer membrane (150W, 0.12Torr, 4.7 sccm)