

일반강연 II-13

## 저온 플라즈마 공정의 복합막 제조에의 응용

김현일, 김성수, 전배혁\*

경희대 화학공학과, \*연세대 자동차 기술 연구소

### Application of Low Temperature Plasma Treatment to the Fabrication of Thin Film Composite Membrane

Kim Hyun-Il, Kim sung-soo, \*Chun Bea-Hyuk

Department of Chemical Engineering, Kyung-Hee university, \*Automobile Research Institute, Yonsei

#### 1. 서 론

현재 상업화되어있는 RO membrane으로는 크게 asymmetric membrane과 composite membrane으로 구분될 수 있다. Asymmetric membrane의 소재로는 Cellulose acetate나 Cellulose triacetate와 같은 것들이 사용되며 현재에도 많이 사용되고 있으나, 보다 더 우수한 성능을 갖는 분리막을 제조하기 위해 현재에는 주로 composite membrane 형태로 제조된다. 대부분의 composite membrane은 계면중합에 의해 제조되는데 대표적인 membrane으로는 FT-30이 있다. 이 밖에도 support의 표면을 직접 플라즈마 처리하여 복합막을 제조하는 공정이 있으며 polyacrylonitrile과 같은 membrane이 이에 속한다. 플라즈마 처리된 복합막은 처리 대상에 크게 영향을 받지 않고 support 표면에 crosslinking의 형태로 형성되기 때문에 active layer가 매우 안정하며 따라서 우수한 물리화학적 성질을 기대할 수 있다. 이밖에도 분리막 표면을 친수성 단량체로 플라즈마 처리함으로써 분리막 표면에 친수성을 부여하거나 관능기를 도입함으로써 불활성 표면을 활성화 시킬 수도 있는 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 가장 흔히 사용되고 있는 polysulfone과 우수한 물성을 가지고 있음에도 불구하고 강한 소수성 때문에 RO membrane의 support로 응용되지 않는 polypropylene을 이용하여 support위에 계면중합시키는 일반적인 공정과 직접 support의 표면을 플라즈마 처리하여 복합막을 제조하는 방법, 그리고 플라즈마 공정의 장점과 기존의 계면중합을 혼합하여, 계면중합시 플라즈마 전처리 해주는 복합 공정을 통해 RO membrane을 제조하였고, 각 공정에 있어서 플라즈마 처리조건이 최종적으로 제조된 복합막의 성능에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험

Support로 polysulfone을 solvent casting으로 직접 제조하여 사용하였고 polypropylene은 celgard 2400을 구입하여 사용하였다. 계면중합은 1-3, phenylene diamine(MPDA)과 가교제로 trimesoyl chloride (TMC)를 각각 용매인 물과 n-hexane에 녹여 사용하였으며 플라즈마 물질로는 친수성인 acrylic acid와 allyamine 등을 사용하였다.

본 실험에 사용된 플라즈마 처리 장치는 내경이 190mm이고 길이가 700mm인 tubular type의 reactor와 external moving electrodes을 사용하였고 반응기 내의 압력을 감압시켜 주기 위해 edward사의 rotary vacuum pump(E2M8, A362-01-981)를 사용하였고, 플라즈마 형성에 필요한 에너지를 공급하기 위해 advanced energy industries 사의 RF power supply (RFX 600 generator)와 matching network를 이용하였다. 플라즈마 처리조건은 공급 power를 10W, monomer flow rate를  $0.6 \text{ cm}^3$ 으로 일정하게 유지하고 플라즈마 반응시간을 변화시켜 플라즈마 처리조건이 분리막 성능에 미치는 영향을 살펴보았다.( $W/FM=0.34 \times 10^9 \text{ [J/kg]}$ ) 계면중합은 지지막을 1wt%의 수용상 MPDA solution에 약 3시간가량 함침시켜 지지막의 표면에 단량체를 코팅하고 같은 농도의 유기상 TMC와 5분간 계면에서 반응시켜 복합막을 제조한 후 30min동안  $60^\circ\text{C}$  convection oven에서 열처리하였다. 제조된 분리막의 성능을 측정하기 위하여 2000ppm NaCl solution을 feed solution 로 사용하였고 조업 압력은 30bar로 하여 일반적인 RO membrane test장치를 사용하였다.

## 3. 결과 및 토론

Polysulfone support에 MPDA와 TMC를 계면중합시켜 상업용 막과 대등한 성능의 polyamide composite membrane을 제조할 수 있었고, acrylic acid 등의 물질로 플라즈마 처리하여 플라즈마 처리공정만으로도 RO membrane을 제조할 수 있었다. 그러나, polypropylene support를 이용하여 RO membrane을 제조하는데 있어 support 자체의 hydrophobicity 때문에 계면중합만으로는 uniform한 membrane을 제조할 수 없었다. 반면 플라즈마 공정은 polypropylene support를 플라즈마 처리함으로써 표면성질을 개질하는 안정된 coating layer을 형성할 수 있었으며, 플라즈마 전처리 후 계면중합하는 복합공정을 이용하였을 때 적절한 성능을 갖는 RO membrane을 제조할 수 있었으며 이로써 support의 선정범위를 넓힐 수 있었다.

## 4. 참고문헌

1. N.G. Voros, Z.B.Maroulis, D.Marinis-Kouris, Desalination, 104(1996) 141-154.
2. B.S.Parekh, "Reverse Osmosis Technology", Marrcel Dekker, 1988, N.Y.,U.S.A..

3. L.Panyor, C.Fabiani, Desalination, 104(1996) 165-174.
4. H.Yasuda, "Plasma polymerization", Academic Press, 1985.

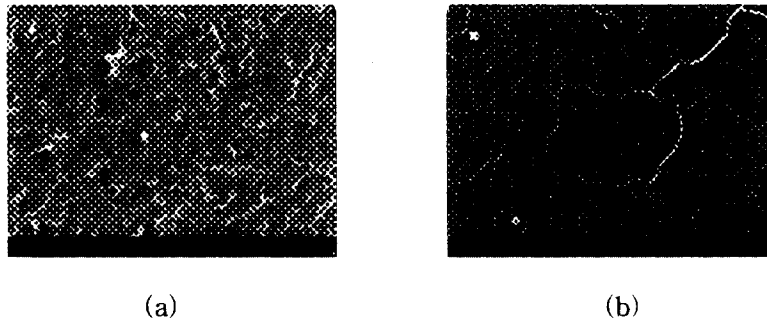


Fig. 1 SEM images of membrane surface after interfacial polymerization  
(a) polysulfone support (b) polypropylene support

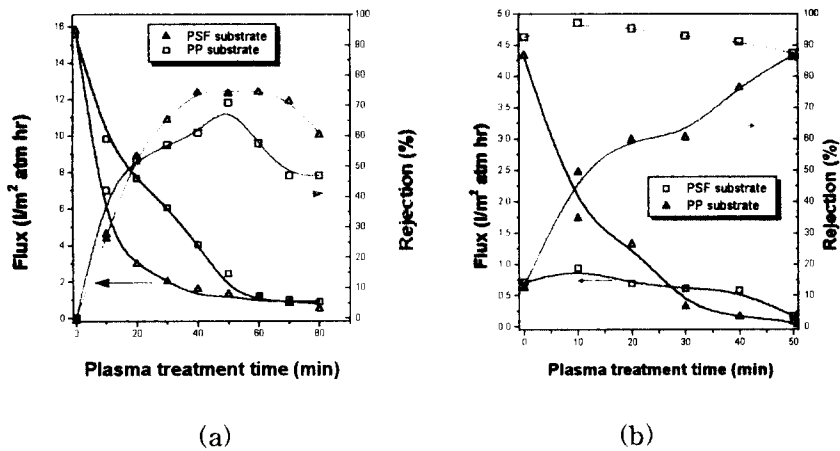


Fig. 2 Effect of plasma treatment on performance of membrane  
(a) plasma treatment only (b) plasma treatment followed by interfacial polymerization

Table 1. Performance of composite membrane with fabrication method

Support	Polysulfone		Polypropylene	
	Flux [l/m² atm hr]	Rejection (%)	Flux [l/m² atm hr]	Rejection (%)
Surface treatment				
Utreated	15.17	0	15.6	0
Plasma treatment only	1.59	70.6	1.6	71.0
Interfacial polymerization	0.77	92.5	5.0	9.4
Plasma treatment followed by Interfacial polymerization	0.94	97.3	0.75	88.1