

저온 플라즈마 공정변수의 역삼투 복합막의 특성에 미치는 영향

김현일, 김성수, 전배혁*

경희대학교 공과대학 화학공학과, 연세대학교 자동차기술연구소*

Effect of Low Temperature Plasma Treatment Condition on Properties of RO Composite Membrane

Hyun-il Kim, Sung-soo Kim, Bea-hyuk Chun*

Department of chemical Engineering, Kyung-Hee university,

*Automobile Research Institute, Yonsei

1. 서론

기능성 고분자 분리막을 이용한 공정이 기존의 여러 분리공정들을 대체하는 비율이 증가하는 가운데 역삼투 분리막을 이용한 분리공정은 반도체 및 전력사업을 비롯한 초순수 제조에 있어서 그 필요성이 증대되고 있다. 역삼투 복합막을 제조하는 방법에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 대부분의 복합막은 계면중합에 의해 제조된다. 이 밖에도 지지체의 표면을 직접 플라즈마 처리하여 복합막을 제조하는 공정이 있으며 PAN과 같은 분리막이 이에 속한다. 저온 플라즈마 처리된 복합막은 처리 대상에 크게 영향을 받지 않고 지지체의 표면에 crosslinking의 형태로 형성되기 때문에 active layer가 매우 안정하며 따라서 우수한 물리화학적 성질을 기대할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 다른 공정에 비해 효율적으로 분리막 표면을 친수성 단량체로 플라즈마 처리함으로써 분리막 표면에 친수성을 부여하거나 관능기를 도입함으로써 불활성 표면을 활성화 시킬 수 있는 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다. 따라서, 저온 플라즈마 공정을 이용한 분리막의 표면개질 및 다른공정과 복합을 통해 새로운 형태의 분리막을 제조하는 연구가 진행되고 있다.

2. 이론

플라즈마 공정에 의해 제조된 고분자는 기존의 공정에 의해서 만들어진 유기 고분자와 비교해서 물성이나 반응 mechanism이 유기 고분자와 무기물의 중간적 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 일반 고분자들의 화학 구조는 대체로 단량체들의 화학구조에 따라 결정되는 반면에, 플라즈마 고분자들의 화학 구조는 특별한 경우를 제외하고는 단량체들의 화학 구조보다는 공정 조건에 더 큰 영향을 받는다. 그 이유는 원자 또는 파쇄된 분자들의 결합으로 진행되는 플라즈마 중합의 원자(비분자)중합 특성에서 찾아볼 수 있다. 즉 원자 또는 파쇄된 분자들의 결합으로 진행되므로 합성된 고분자들의 화학 구조가 단량체 분자들의 화학 구조보다는 분자들의 파쇄 패턴 및 파쇄도에 더 큰 영향을 받게 되고 이 파쇄 패턴 및 파쇄도는 공정 조건에 의하여 결정되기 때문이다. 이렇게 공정 조건에 따라 구조가 바뀌므로, 똑같은 단량체로부터 전혀 다른 구조의 고분자들이 합성될 수도 있으며, 이와는 반대로 다른 종류의 단량체들로부터 거의 유사한 고분자가 합성될 수도 있다.

플라즈마 공정은 여러 가지 공정변수가 존재하게 되는데 이들의 상호보완적인 관계에 의해서 다양한 최종 생성물이 형성되게 되지만 중요한 공정변수는 일반적으로 H. Yasuda가 제안한 W/FM으로 나타낼 수 있으며 이 값에 플라즈마 처리시간을 곱한 $(W/FM)t$ 값으로 표현된다. W는 power supply로부터 공급되는 power를 나타내는 것으로 watt의 단위를 갖게된다. F는 플라즈마 공정시 사용되는 가스나 단량체의 molar flow rate를 의미하며 mol/min의 단위로 표현된다. 또한 M은 이 때 사용된 단량체의 분자량을 나타내는데 F값과 곱한 FM값은 질량 유량을 의미하게 된다. 이상과 같은 플라즈마 운전변수는 실제 플라즈마 처리공정시 이 값에 따라 플라즈마 고분자 상태나 구조 그리고 지지체의 표면구조에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 플라즈마 공정의 적용대상에 따라서 적절한 처리조건을 확립할 필요가 있다.

한편, 계면중합은 RO membrane 제조에 가장 일반적으로 이용되는 공정으로 높은 수투과도와 용질제거율을 동시에 기대할 수 있으나 지지체와 활성층이 물리적으로 결합되어있기 때문에 기계적 물성이 좋지 않은 것이 단점으로 지적된다. 따라서, 계면중합시 친수성 플라즈마로 지지체의 표면을 처리하게 되면 계면중합 과정에서 amine이 지지체의 표면에 충분히 스며들게 할 수 있어 결과적으로 계면중합도를 향상시킬 수 있을 뿐만아니라 지지체와 활성층간의 화학적인 결합을 유도할 수 있기 때문에 보다 안정된 기계적 물성을 기대할 수 있을 것으로 기대된다.

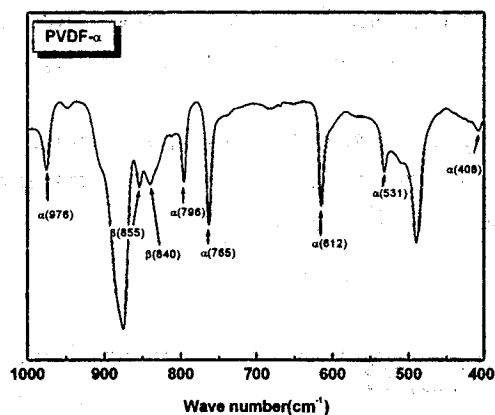


Figure 3. FT-IR spectrum of PVDF(20wt% DMF solution at 120°C)

Figs. 1 and 3 show FT-IR spectrum of original and modified PVDF, respectively. PVDF films(PVDF-I) prepared in 20 wt% DMF solution at 60°C showed predominantly β phase, on the other hand, PVDF films (PVDF-II) prepared in 20wt% DMF solution at 120°C showed predominantly α phase. In the case of PVDF-I, the permeability of He gas was 33 barrers (1 barrer = $10^{-10} \times \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$), and in the case of PVDF-II was 15 barrers at 30°C.

References

- [1] R.J. Gregorio and M.J. Cestari, J. Polym. Sci., B32, 859, 1994.
- [2] J.B. Lando, H.G. Olf, A. Peterlin, J. Polym. Sci, A1, 941, 1966.
- [3] J.C. McGrath, I.M. Ward, Polymer, 21, 855, 1980.
- [4] D. Naegele, D.Y. Yoon, M.G. Broadhurst, Macromolecules, 31, 585, 1977.
- [5] S. Weinhold, M.H. Litt, J.B. Lando, Macromolecules, 13, 1178, 1980.

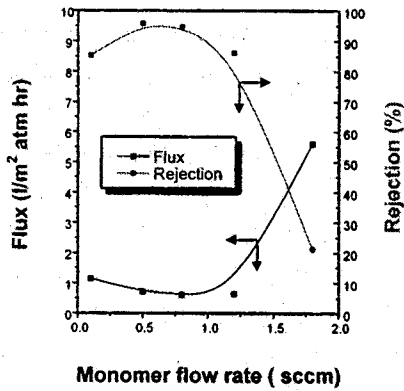


Fig. 1 Effect of monomer flow rate on performance of PP membrane treated with allylamine plasma

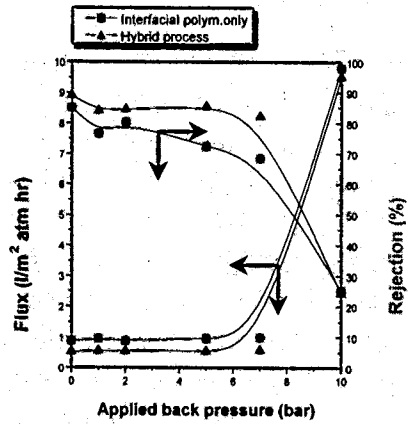
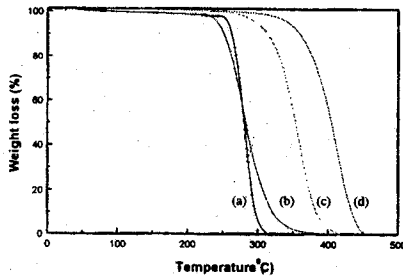
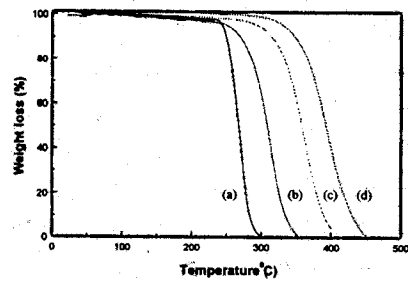


Fig. 2 Performance variation by back flush treatment



(a)



(b)

Fig. 3 TGA thermogram of PP support (a) acrylic acid (b) allylamine plasma treated at various monomer flow rates ((a) untreated (b) 1.8 sccm (c) 0.8 sccm (d) 0.1 sccm)

5. 참고문헌

1. N.G. Voros, Z.B. Maroulis, D. Marinos-Kouris, *Desalination*, 104(1996) 141-154.
2. B.S. Parekh, "Reverse Osmosis Technology", Marcel 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