

플라즈마 중합된 고분자 복합막에서 기질의 기공크기가 기체투과 메카니즘에 미치는 영향

현 상 원 · 정 일 현[†]

단국대학교 화학공학과

(1998년 9월 12일 접수, 1999년 4월 22일 채택)

The Effect of Substrate Pore Size on Gas Permeation Mechanism in Composite Membrane by Plasma Polymerization

Sang-Won Hyun and Il-Hyun Jung[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received September 12, 1998; accepted April 22, 1999)

요약: 서로 다른 기공크기를 가진 Al_2O_3 막을 기질로 사용하여 단량체인 CHF_3 로 플라즈마 중합시키고, 플라즈마 중합된 막을 Ar 플라즈마로 처리하여 표면을 개질시켜 O_2/N_2 에 대한 투과도와 선택도를 비교하여 그 특성을 검토하고 기질의 기공크기가 투과메카니즘에 미치는 영향을 살펴보았다. 중합된 고분자 막을 cathode에 근접한 위치에서 Ar 플라즈마의 처리 시간과 rf-power 출력에 따라 표면 처리하였을 때 질소에 대한 산소의 선택도는 크게 향상된, 반면 투과도는 저하됨을 확인하였다. 또한 동일한 증착조건에서 서로 다른 기공크기를 갖는 기질에 플라즈마 중합시켰을 때, 증착된 비 다공성막인 고분자막에서는 동일하게 용해-확산 모델이 적용되나, 비 다공성층을 통과한 분자들은 Knudsen 확산모델에 의해 기질의 크기와 투과도와 상관관계를 나타냈으며, 이로부터 투과메카니즘은 중합된 고분자막의 기능기와 기질의 기공크기에 지배적인 영향을 받을 수 있었다.

Abstract: We prepared non-porous membrane on the Al_2O_3 substrate with the different pore size by the plasma polymerization of CHF_3 . We studied the permeability characteristics of membrane by Ar treatment and the effect of substrate pore size on gas permeation mechanism. The selectivity was increased with Ar plasma treatment time and rf-power near the substrate to the cathode while the permeability was decreased. It was observed that the solution-diffusion model would be applied to non-porous layers while it is applied Knudsen diffusion model to the substrate. From the experimental observation, it could be concluded that the pore size of Al_2O_3 membrane influenced on the permeability and the selectivity.

Key words: Plasma polymerization, Membrane, Permeability, Selectivity

1. 서 론

막을 이용한 기체분리는 다른 기체분리공정에 비해 에너지 소비가 적고, 장치가 비교적 간단하여 운전이 용이하고 상변화가 수반되지 않아 열에 불안정한 물질의 분리도 가능하다[1-3].

현재 연구 중이거나 상용화되고 있는 막을 이용한 기체 분리공정은 폐수처리 장치 등의 발효조와 매립지 등에서 발생하는 bio gas로부터의 CO_2/CH_4 , 공기 중의 수분제거인 H_2O/Air , O_2/N_2 등이 있으며, 이중 산소와 질소의 분리는 내연기관, 소각시스템 뿐만 아니라 의학·군사용으로 응용 분야와 경제적 가치면에서 대단한 관심사로 부각되고 있다. O_2/N_2 분리는 공기를 막으로 투과시켜 산소의 순도를 높임으로써 내연기관, 난방용 보일러 및 소각 시스템 등에 적용하면 완전연소와 연소효율을 증대할 수 있고, 배기 가스 중의 불완전 연소물인 일산화탄소 및 미 연소물인 미립자 배출을 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 이러한 농축산소는 의학용, 발효, 양어용으로 이용되며 특히 상온, 상압에서의 고성능의 분리막 개발은 우리가 당면한 환경적, 의학적, 군사적 측면에서 의료용 장비 및 군사용 마스크 등에 크게 효율될 수 있다[4,5].

지금까지 개발된 산소와 질소의 분리막은 주로 고분자 막이었으나 최근 들어 연구 중에 있는 무기막은 고분자막에 비해 열적, 화학적, 그리고 기계적 안정성이 있으며 세척과 재생이 용이하고, 미생물에 의한 손상이 거의 없으며, 또한 사용 내구성에 의한 수명을 연장할 수 있어, 촉매활성 또는 전기적 특성이 우수한 무기막을 이용한 분리막이 개발되고 있는 중이다[6,7].

무기막은 공극의 크기에 따라 크게 다공성막과 비 다공성막의 두 종류로 구분된다. 비 다공성 금속막은 특정 기체에만 투과성을 가지며, 이때 기체는 용해-확산(solution-diffusion)모델에 의해서 금속막을 투과하게 된다. 예로 팔라듐 또는 그 합금체의 경우, 이들은 수소에 대해서만 선택적인 투과성을 나타내므로 그 선택도는 무한대에 이른다. 일반적으로 무기막은 다공성막이고 막과 투과기체 사이의 상호작용이 고분자막보다 약해서 투과도는 높으나 선택도가 떨어지는 약점이 있다. 공극크기 약 $20 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$ 범위의 다공성막에서의 기체흐름은 Knudsen법칙에 따르기 때문에 기체의 투과도가 기체분자량의 제곱근에 반비례하게 되고 따라서, 분자량의 차이가 크지 않은 기체들간의 선택도는 매우 낮아지게 된다[8,9].

대표적인 무기막의 제조방법 중 세라믹 재료는 원료유리(glass)를 사용하여 산(acid)에 의한 침출(leaching)이나 다공성 지지체위에 졸-겔법이나 플라즈마를 이용한 화학증착법에 의해 얇은 층을 입히는 방법 등에 의해서 제조되고 있으며, 특히 화학증착법에 의

[†] 주 저자 (e-mail: plasmasu@unitel.co.kr)

한 무기막 제조는 10 Å이하로 공극의 크기를 줄일 수 있어 기체의 선택도를 높이는 것으로 알려져 있다[10-12].

플라즈마를 이용한 고분자 중합은 졸-겔법에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있고 다공성 무기막 표면에 얇은 플라즈마 고분자막을 중합함으로써 고분자막과 무기막의 장점을 살려 투과도와 선택도를 높일 수 있어 현재 아주 많은 연구가 이루어지고 있다. 플라즈마 중합의 가장 큰 특징으로는 일반적인 방법으로는 중합할 수 없는 물질도 중합을 가능하게 하여, 단순한 분자들간의 가교화가 아닌 원자단위의 가교가 이루어져 치밀한 조직을 가지고 있는 박막의 형태로 기질의 표면에 고분자를 도포함으로써, 일반적인 중합법에 의해 제조된 분리막보다 투과도의 손실 없이 선택도의 향상을 가져오므로 기체분리에 있어서 막의 투과도와 선택성을 동시에 향상시킬 수 있는 높은 가능성을 지니고 있다[13-15].

한편, 플라즈마 처리에 있어서 O₂, N₂, NH₃같은 반응성 기체는 고분자표면에 직접 반응하여 기능기를 생성시키거나 일부 고분자의 절단과 가교를 일으킨다. 플라즈마 기체로 Ar, He과 같은 불활성기체를 사용할 경우 기상에서 다양한 라디칼을 형성하나 이 라디칼들은 화학반응에 직접 참여하지 않고 막 표면에 존재하는 고분자 물질과 재결합으로 가교를 이루거나 주위에 산소가 있으면 결합하도록 표면을 활성화시키며 표면 고분자쇄를 절단 용삭(ablation)시키는데, 이는 플라즈마 처리시간에 따라 증가한다. 이 모든 현상들은 플라즈마 기체종, 기질과 처리조건에 따라 상이한 결과를 나타낸다[16-18].

본 연구에서는 일반적으로 투과기체에 대하여 투과성이 좋은 것으로 알려진 플루오르계열의 화합물인 CHF₃를 중합기체로 사용하였다. 공극 크기가 서로 다른 다공성 무기질 재료인 aluminum oxide에 rf-plasma를 사용하여 CHF₃를 플라즈마 중합시키고, Ar 기체로 표면 처리한 후 aluminum oxide막의 공극 크기와 기체 투과속도, 선택도의 상관관계를 규명함으로써 상온, 상압에서 기질의 공극크기와 플라즈마 처리시간들이 투과특성과 O₂/N₂기체의 분리능에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 실험에서는 Figure 1에 나타난 바와 같이 rf-plasma 반응기로 주파수가 13.56 MHz, 최대 출력이 600 W이고 rotary pump를 이용하여 압력을 10 mTorr까지 유지할 수 있는 bell-jar형의 반응기이다. 반응기의 재질은 스테인레스이고 직경이 29 cm, 높이가 24 cm이다. 또한 플라즈마 반사파의 증가로 발생될 수 있는 재현성 문제를 방지하기 위하여 반사파의 세기는 5% 이내로 유지되도록 설계되었으며, 플라즈마 반응기내의 압력을 확인하기 위하여 convectron vacuum gauge(Granville-Phillips Co.)가 사용되었고, 기체의 유량은 MFC(mass flow controller, Hitachi Co.)를 이용하여 조절하였다.

기체투과 실험에 사용된 실험장치는 상압으로 유지되는 투과부로 기체를 투과시키고, 투과부에 설치된 유량계를 사용해 투과된 기체의 양을 측정하는 방법인 가압법(variable volume method)이 이용되었다. 순수 산소와 질소는 기체 실린더로부터 압력 조절기로 조절되어 유입된 후, 압력 게이지를 통해 일정한 압력으로 고정되었다. 고압으로부터 유출된 기체는 투과셀속의 막을 투과하여 상압 상태의 투과부로 나오며, 투과된 기체의 양은 기포유량계(bubble flowmeter)를 사용하여 측정하였다[19].

Al₂O₃ 막에 고분자막을 플라즈마 중합한 후 투과도는 다음과 같이 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

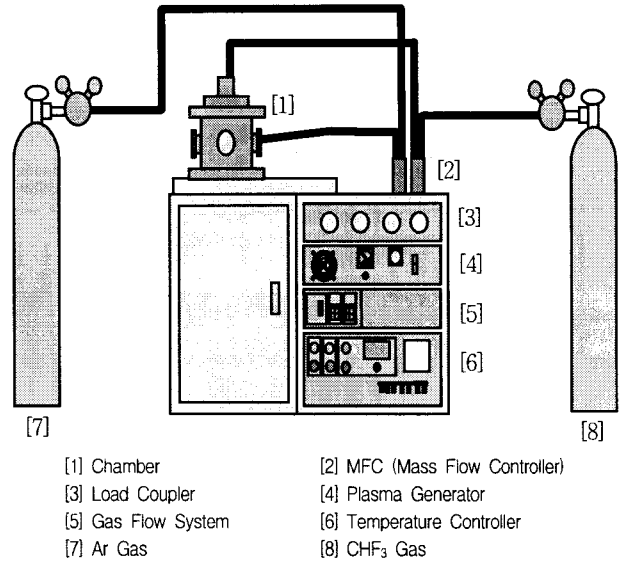


Figure 1. Schematic of rf-plasma reactor.

Table 1. Typical Experimental Conditions of the Plasma Treatment

rf-plasma	120 W
Treatment time	5 min
Gas flow rate	10 sccm
Pressure	80 mTorr
Substrate temperature	50 °C
Plasma gas	Ar

$$\frac{P}{l} = \frac{1}{(p_2 - p_1)} \times \frac{q/t}{A} \quad (1)$$

여기서 $\frac{P}{l}$ 는 기체투과도(cm³(STP)/cm² s cmHg)이며, q/t 는 기체투과 유량(cm³(STP)/s), l 는 막 두께(cm), p_1 과 p_2 는 투과셀 상·하단의 적용압력(cmHg), A 는 실제 투과면적을 나타내는 유효막면적(cm²)이다. 선택도는 투과계수의 비(P_{O_2}/P_{N_2})로 계산하였다. 투과기체의 측정은 정상상태에 도달하도록 충분한 시간이 경과한 후에 수행하였다. 투과셀은 내부판(inlet plate)과 외부판(outlet plate)으로 구성되어 있으며, 막의 가장자리에 실리콘을 입혀서 막의 파손을 방지하고, 유입된 기체가 투과하는 셀의 유효단면적은 5 cm²이었다.

2.2. 실험방법 및 분석

본 연구에서는 분리막을 제조하기 위하여 기질의 온도를 50 °C를 유지한 상태에서 rotary pump를 이용하여 반응기의 압력을 20 mTorr로 낮춘 후 반응기 내부에 남아있는 공기 및 수분을 제거하기 위하여 Ar 기체를 5분간 흘려 준 다음, 반응기 상단으로부터 CHF₃를 분사하여, 반응기 압력 80 mTorr, 처리시간 60 min, rf-power 120 W에서 플라즈마 중합을 수행하였다.

또한, 이와 같은 조건에서 제조된 막을 Table 1에서와 같은 조건으로 rf-plasma 반응기에서 Ar 기체로 표면처리를 수행하였다.

플라즈마 중합된 막의 표면에 대기중의 산소가 결합하여 carboxyl기가 도입되는 것을 방지하기 위하여 24시간 안에 분석을 수행하였으며, 플라즈마 중합된 고분자막의 결합구조를 확인하기 위하여 FT-IR(fourier transform infrared spectroscopy, 8501, Shimadzu)

Table 2. Analytical Instrument

BET (surface area/porosity analyser, micrometics, ASAP 2000)	Pore distribution
FT-IR (fourier transform infrared spectrometry, 8501, Shimadzu)	Functional group analysis
SEM (scanning electron microscopy, Jeol, 5800)	Surface morphology

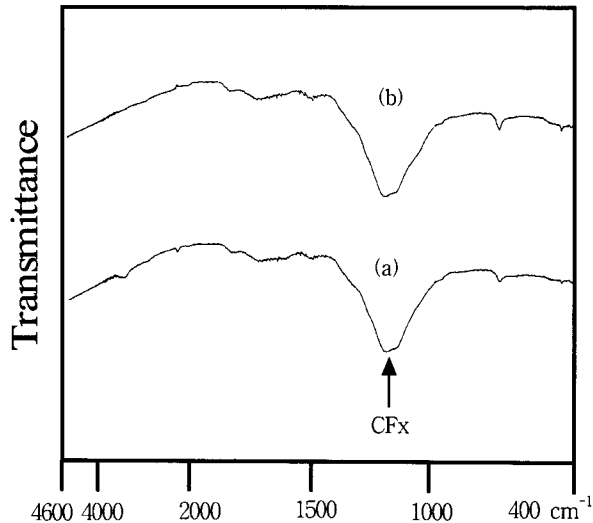


Figure 2. FT-IR spectrum of (a) CHF_3 polymerization on KBr disc (120 W, 60 min, 16 sccm) and (b) Ar treatment on KBr disc (120 W, 5 min, 10 sccm).

분석을 수행하였다. 플라즈마 중합된 막의 표면 morphology, 공극의 크기 및 공극의 분포를 확인하기 위하여 SEM(scanning electron microscopy, Jeol, 5800)과 BET(surface area/porosity analyser, micrometics, ASAP 2000)분석을 수행하였다.

본 연구에서 사용된 분석기기를 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 중합에 영향을 미치는 인자들로는 반응기로 유입되는 단량체의 유량, rf-출력, 중합시간, 그리고 반응기의 압력 등이며, 지지체에 의해서도 그 영향을 받는다. 플라즈마 중합된 고분자는 단량체의 종류에 따라 다양한 기능이 도입되고, 단량체의 유량에 따라 조성비가 변화하므로 기체투과와 선택도가 다르게 나타난다. 따라서 본 연구에서는 기공이 서로 다른 두 종류의 지지체(직경 0.2, 0.02 μm)를 사용하였고, 단량체의 유량을 16 sccm, 플라즈마 방전 출력 120 W, 플라즈마 중합시간 60 min, 반응기의 압력 80 mTorr를 유지하여 기공의 위치를 변화시켜 플라즈마 중합을 시켰다. 또한 제조된 플라즈마 고분자 복합막은 10 sccm과 120 W, 5 min의 조건으로 Ar 플라즈마 처리를 수행하여 표면개질 시킨 후 Ar 플라즈마 처리 전·후의 물리·화학적 특성 및 기체 투과특성을 조사하였다.

Figure 2에서는 CHF_3 단량체를 사용하여 지지체인 Al_2O_3 와 KBr disc를 동시에 플라즈마 중합시킨 후 KBr disc에 중합된 막의 결합구조를 FT-IR 분석에 의해 확인하였다. 또한 제조된 플라즈마 고분자 복합막을 Ar 기체로 플라즈마 처리하였다. Ar 플라즈마 처리 전·후의 플라즈마 고분자 복합막은 1150~1250 cm^{-1} 영역의

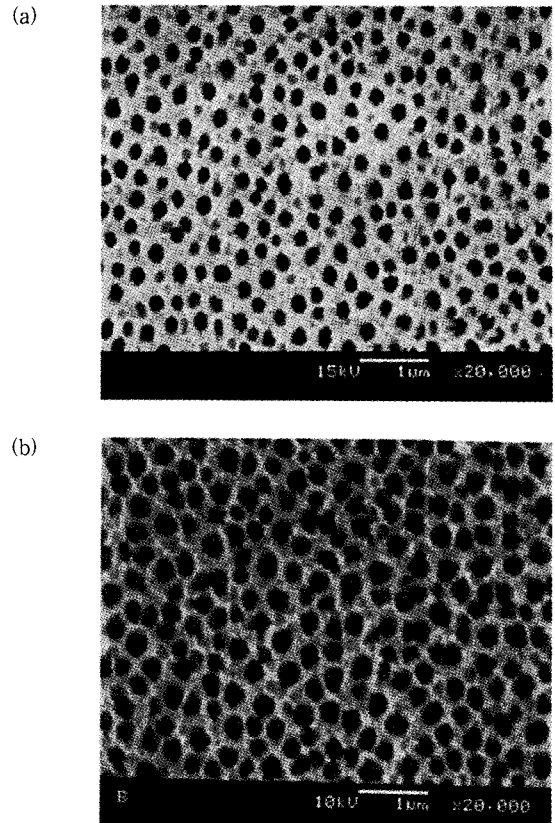


Figure 3. SEM micrography of the Al_2O_3 membranes; (a) 0.02 μm surface, and (b) 0.2 μm surface.

CF_x band, 1460 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} 의 CH_3 와 CH_2 의 결합을 갖는 것으로 나타났으며, 막 내의 구조 변화는 없었다. 이로부터 CHF_3 의 플루오르기가 막 내에 도입되었음을 알 수 있었다.

Figure 3은 Al_2O_3 기질의 평균 직경크기가 0.2, 0.02 μm 인 표면이며, Figure 4는 기공의 직경이 0.2, 0.02 μm 인 Al_2O_3 에 CHF_3 플라즈마 고분자를 중합시킨 후 각각의 표면과 단면을 나타내었다. 서로 다른 기질에 증착된 막의 두께는 0.9 μm 정도이고 막의 표면에 중합된 CHF_3 고분자는 비 다공성임을 확인할 수 있다. 또한 평균 기공크기가 0.2 μm 인 기질의 막 표면이 0.02 μm 인 막보다 표면 조도가 더 균일하게 플라즈마 고분자 중합되었음을 알 수 있었다.

일반적으로 박막의 성장속도는 항상 고분자 중합속도와 일치하지 않으며, 플라즈마 내에서는 플라즈마 중합과 함께 여러 가지 다른 반응들이 동시에 일어날 수 있다. 여러 반응 중 산란(sputtering)과 화학적 식각(chemical etching) 반응은 이미 박막으로 입혀진 고분자 물질들의 일부를 떼어 내거나 분해시키는 역할을 한다. 따라서 박막의 성장속도는 고분자 중합속도보다 용삭(ablation) 속도만큼 느려진다. 또한 중합된 막을 플라즈마로 처리하였을 경우 기능이 도입되거나 가교반응이 진행되어 막의 밀도가 증가될 수 있으며, 식각반응에 의해 막의 표면조도가 변화한다.

Figure 5는 기공의 직경이 다른 Al_2O_3 지지체에 CHF_3 플라즈마 중합된 막을 Ar 플라즈마로 처리한 후의 막 단면과 표면을 SEM 분석에 의해 나타내었다. Ar 기체로 플라즈마 처리하기 전의 표면인 Figure 4와는 달리 중합된 고분자막을 높은 에너지의 플라즈마로 처리하였을 때, Ar은 불활성이므로 기능기로 도입되지 않았고, Ar 플라즈마에 의한 화학적 식각이나 용삭현상으로 Ar 플라즈마로 표면을 처리하기 전보다 표면조도(surface roughness)가 증가

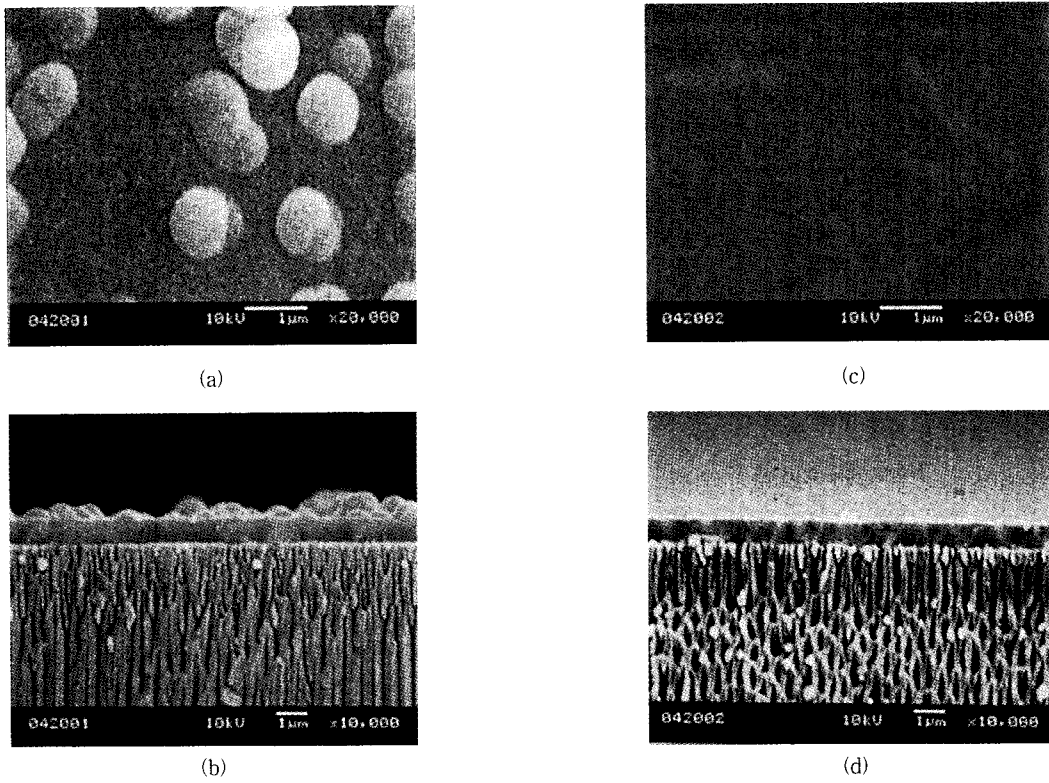


Figure 4. SEM micrography of the CHF_3 plasma polymerized composite membranes (120 W, 60min, 16scm): (a) $0.02 \mu\text{m}$ surface, (b) $0.02 \mu\text{m}$ cross-section, (c) $0.2 \mu\text{m}$ surface, and (d) $0.2 \mu\text{m}$ cross-section.

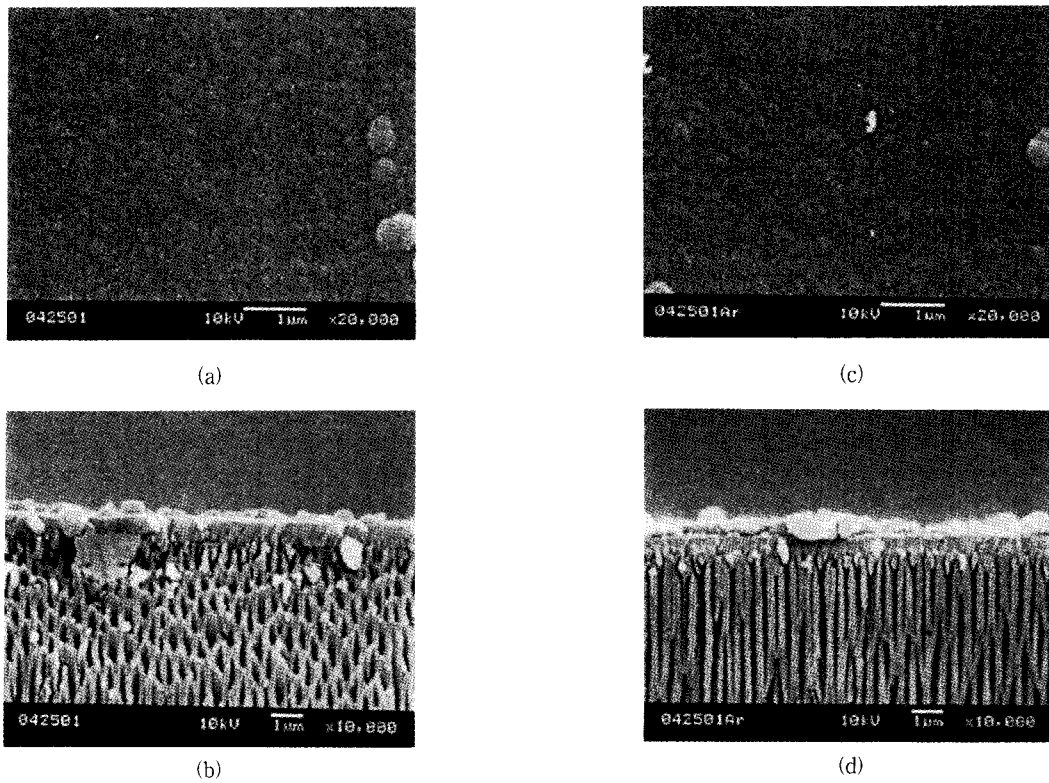


Figure 5. SEM micrography of Argon treatment on plasma polymerized composite membranes (120 W, 5 min, 10 scm): (a) $0.02 \mu\text{m}$ surface, (b) $0.02 \mu\text{m}$ cross-section, (c) $0.2 \mu\text{m}$ surface, and (d) $0.2 \mu\text{m}$ cross-section.

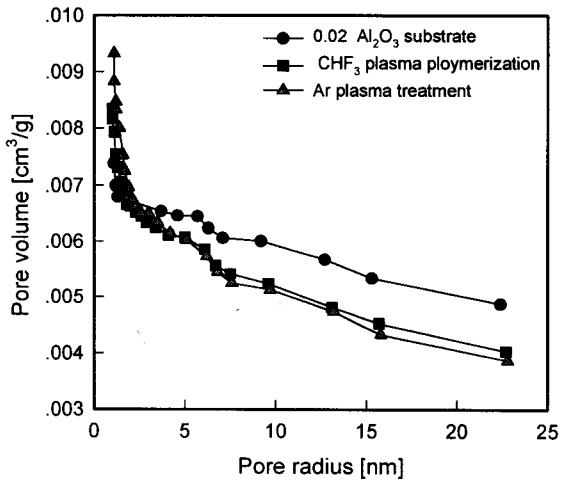


Figure 6. Pore size distribution of 0.02 μm Al₂O₃ membrane, CHF₃ plasma polymerization(120 W, 60 min, 16 sccm) and Ar treatment(120 W, 5 min, 10 sccm).

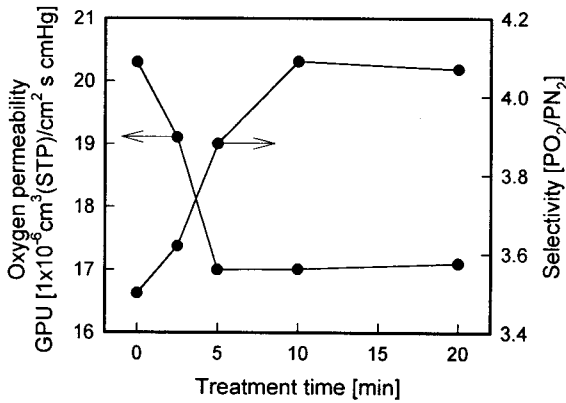


Figure 7. Dependence of the gas permeation of oxygen and nitrogen on plasma treatment time in the composite membranes by plasma polymerization of CHF₃(120 W, 10 sccm).

하였음을 확인할 수 있었다.

Figure 6은 평균 기공 크기가 0.02 μm인 기질에 CHF₃ 플라즈마 고분자막을 증착하고, Ar 플라즈마 처리 전·후의 기공분포를 알아보기 위하여 BET를 측정된 결과이다. 기공의 크기가 10 nm 이상에서 Ar 플라즈마 처리 후의 pore volume이 순수한 Al₂O₃ 기질의 pore volume보다 급격히 감소하였다. 또한 CHF₃ 플라즈마 고분자막과 Ar 플라즈마로 처리한 후의 막의 pore volume을 비교하였을 때, Ar 플라즈마 처리한 막은 식각 현상의 영향보다는 표면 가교반응의 영향이 지배적으로 일어나기 때문에 미소한 pore volume의 감소를 확인할 수 있었다. 즉, 순수한 기질의 기공들이 CHF₃ 플라즈마 증합으로 기질의 기공크기가 많이 감소하였으며, Ar 처리에서도 표면 가교화반응에 의해 기공의 크기가 감소되었음 [13]을 관찰할 수 있다.

Figure 7은 CHF₃ 단량체의 유량이 16 sccm, rf-power가 120 W, 증착시간이 60 min, 기관의 위치가 cathode로부터 2 cm인 조건에서 CHF₃ 기체로 플라즈마 증합된 막을 Ar 기체유량 10 sccm, rf-power가 120 W에서 처리시간에 따라 표면개질한 CHF₃ 플라즈마 고분자 복합막의 산소 투과도와 선택도 (P_{O₂}/P_{N₂})를 나타내었다. Ar 플라즈마 처리 전에 고분자 복합막의 산소의 투과도는 2.03

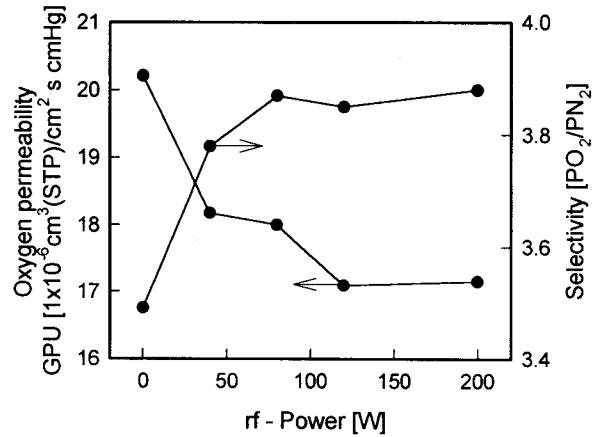


Figure 8. Dependence of the gas permeation of oxygen and nitrogen on rf-power in the composite membranes by plasma polymerization of CHF₃(5 min, 10 sccm).

×10⁻⁵ cm³/cm²·s·cmHg로 아주 작게 나타났으나, 질소에 대한 산소 선택도는 3.49로 높게 나타났다. 증합된 CHF₃ 플라즈마 고분자 복합막의 Ar 플라즈마 처리시간에 따른 투과도는 처리시간 5분까지는 투과도가 감소하고 선택도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 이유는 높은 에너지를 갖는 Ar 플라즈마에 의해 고분자 표면에 활성 라디칼이 형성되고, 이 라디칼의 재결합에 의한 가교반응으로 치밀한 막이 형성되므로 유연성이 감소하였기 때문이다. 처리시간 5분 이상에서는 투과도가 일정하게 수렴하고 선택도가 최대로 나타났으므로 이 조건이 최적임을 확인하였다. Ar 플라즈마 처리시 막의 표면에는 식각현상과 함께 표면가교화 반응도 동시에 일어난다. 위와 같은 실험조건에서는 처리시간 5분까지는 표면가교화 반응보다 식각현상이 우세하며, 처리시간 5분 이상에서는 식각현상과 표면가교화 반응이 거의 같은 속도로 일어나기 때문에 처리시간 5분 이상에서는 투과도가 일정하게 수렴하였다.

Figure 8은 Figure 7에서 확인된 바와 같이 Ar 플라즈마로 5분 처리하였을 때 선택도와 투과도가 일정하게 수렴하였으므로 이와 같은 조건에서 Ar 플라즈마로 5분 동안 rf-power 증가에 따라 CHF₃ 플라즈마 고분자 복합막의 표면처리 후 산소에 대한 투과도와 O₂/N₂ 기체의 선택도를 나타내었다. 산소의 투과도는 power의 증가에 따라서 점점 감소하여 120 W일 때 약 17.09×10⁻⁶ cm³/cm²·s·cmHg의 값을 가지며, 그 이후 200 W까지 약 17.15×10⁻⁶ cm³/cm²·s·cmHg로 완만하게 증가하였다. 반면 질소에 대한 산소의 선택도는 3.49에서 3.87의 값으로 증가하였다. 그러나, 일반적으로 산소의 투과도는 power의 증가에 따라서 감소하는 한편, 질소에 대한 산소의 선택도는 증가하고 있음을 확인할 수 있다. Ar과 같은 불활성 기체를 플라즈마로 사용했을 때는 고분자 표면을 가교시키기 때문에 분자쇄의 운동을 제한하고 비교적 큰 분자쇄 간극을 축소시켜 큰 분자의 확산을 제지하기 때문에 선택도는 증가하고 투과속도는 감소한다.

Figure 9는 0.2 μm의 기공크기를 가진 Al₂O₃ 기질막에 CHF₃ 단량체의 유량 16 sccm, rf-power 120 W, 증착시간 60 min, 기관의 위치가 cathode로부터 8 cm인 조건에서 CHF₃ 플라즈마 증합된 막을 Ar 플라즈마 처리한 전·후의 투과도와 선택도를 비교하였으며, 투과셀 내의 온도변화에 따른 산소의 투과도와 선택도를 조사하였다. 그림에서와 같이 대체적으로 압력에 따라서 산소의 투과속도가 증가함을 알 수 있다. Figure 9(a)에서 선택도는 293 K와 303 K에서 투과압력의 증가에 따라 감소하다가 1.0 kg/cm²에서부터 약간의 증가가 있었으며, 313 K, 323 K, 333 K에서는 압력에 따라

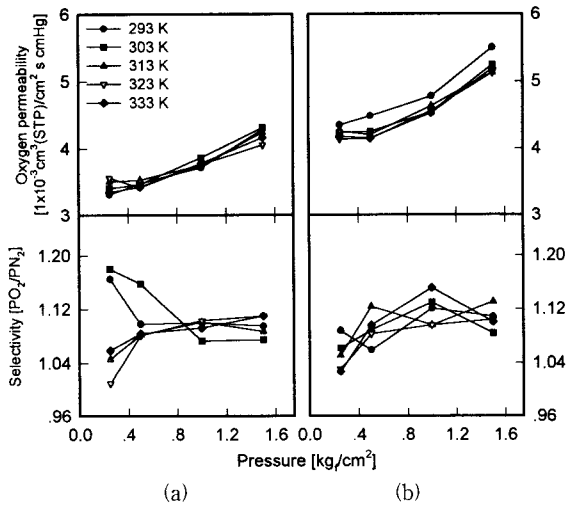


Figure 9. Dependence of oxygen permeability and selectivity on pressure in the plasma-polymerized composite membrane on the 0.2 μm substrate at each temperature; (a) CHF₃ plasma polymerization(120 W, 60 min, 16 sccm), and (b) Ar treatment(120 W, 5 min, 10 sccm).

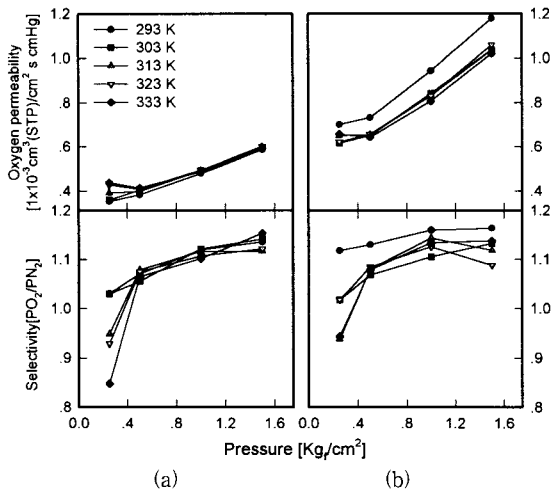


Figure 10. Dependence of oxygen permeability and selectivity on pressure in the plasma-polymerized composite membrane on the 0.02 μm substrate at each temperature; (a) CHF₃ plasma polymerization(120 W, 60 min, 16 sccm), and (b) Ar treatment (120 W, 5 min, 10 sccm).

선택도의 큰 변화가 없었다. Ar 처리를 한 Figure 9(b)는 (a)보다 산소의 투과속도가 대체적으로 높게 나타났다. 그러나 선택도에서는 큰 변화가 없었다. 이는 Ar 기체가 플라즈마에 의해 플라즈마 고분자의 표면에 화학적 식각을 일으키므로 인해서 산소의 기체 투과 속도는 증가함을 보였다.

Figure 10은 Figure 9와 동일한 조건에서 0.02 μm 의 기공크기를 가진 Al₂O₃에 CHF₃ 플라즈마로 중합한 막의 Ar 처리를 한 전·후와 투과셀 내의 온도에 따른 산소의 투과도와 질소에 대한 선택도를 조사하였다. 산소에 대한 투과는 온도에 상관없이 대체적으로 증가를 하였다. 그러나 Figure 9에서 기공크기가 0.2 μm 인 Al₂O₃ 기질에 CHF₃ 플라즈마로 중합한 막의 투과도를 비교했을 때 약 9배 이상 낮게 나타났다. 이러한 원인은 기공크기가 서로 다른 기질

에 중합된 고분자막은 모두 비 다공성막이므로 플라즈마 중합층에서는 기체투과 메커니즘이 용해-확산 모델에 적용되지만, 중합층을 지난 후의 지지체(Al₂O₃)에서는 Knudsen flow 모델이 적용됨에 의해서 산소의 투과도의 차이가 나는 것으로 사료된다.

일반적으로 공극의 크기가 분자의 평균자유행로의 5배 이상일 때는 분자와 막 상호간의 충돌보다 분자간의 충돌이 지배적인 Poiseuille flow가 일어나므로 분리가 일어나지 않는다. 그러나 공극의 크기가 기체의 평균자유행로보다 작으면 기체분자와 막 상호간의 충돌이 지배적인 Knudsen flow가 일어난다. 그리고 비 다공성막을 통한 기체투과는 투과기체가 막의 계면에서 용해되고 용해된 기체분자가 막의 내부로 확산되어 반대 계면에서 탈리되는 용해-확산모델에 의해 일어난다. 고분자막의 경우 기체투과는 사슬의 운동에 의해 생성되는 자유용적(free volume)이나 미세한 공극을 통하여 일어나므로 막을 구성하는 고분자 사슬의 강직성, 가교성, 분자성, 분자간의 인력 등 막의 물리적 성질이 기체분자의 확산에 큰 영향을 미치면 이러한 확산과정이 기체분자의 투과속도를 지배하는 단계가 된다. 그러나 본 실험에서는 서로 다른 기공크기를 갖는 기질에 동일한 조건에서 플라즈마 중합시킨 고분자 복합막과 다시 Ar 플라즈마로 처리한 투과도와 선택도를 비교하였을 때, 플라즈마 중합된 복합막의 투과도와 선택도는 기체투과 메커니즘에 의해 기질의 기공크기에 지배적인 영향을 받는다. 또한 동일한 기공크기를 갖는 기질에 CHF₃ 플라즈마 고분자막을 중합시켰을 때 투과속도와 선택도는 플라즈마 중합시간 등의 영향을 받는다. 특히 동일한 기공크기를 갖는 기질에 기관의 위치를 변화시켜 중합시킨 Figure 7, 8과 Figure 10의 투과도와 선택도를 비교하였을 때, 기관이 cathode에 근접해 있는 조건에서는 CHF₃ 단량체가 기상에서 이온화 되어 전위차에 의해 F⁻ 이온이 기관으로 많이 도입되므로 선택도는 향상되었으나 보다 치밀한 막을 형성하므로 투과도는 감소하였다.

4. 결 론

질소와 산소에 대한 투과도와 선택도를 향상시킬 목적으로 선택성이 좋은 플루오르 계열의 화합물인 CHF₃ 단량체를 사용하여 기공의 크기가 서로 다른 Al₂O₃ 기질에 기관의 위치 변화에 따른 플라즈마 고분자 복합막을 제조하고 Ar 플라즈마 처리 전·후 투과 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 기질의 기공크기에 따라 CHF₃ 플라즈마 고분자의 증착 양상은 비 다공성으로 같게 나타났으나 Ar 플라즈마로 증착된 고분자막의 표면을 처리하였을 때 표면의 식각 현상과 가교반응에 의해 표면 조도는 거칠게 나타났다.
- 2) 기관이 cathode에 근접한 위치에서 중합된 고분자 막을 Ar 플라즈마의 처리시간과 rf-power 출력에 따라 표면 처리하였을 때 질소에 대한 산소의 선택도는 크게 향상되었으나, 반면 투과도는 저하됨을 확인하였다. 표면처리시간과 rf-power 출력의 증가는 막 표면에 가교 반응을 유도시켜 치밀한 막이 형성되기 때문에 투과도가 감소하였다.
- 3) 서로 다른 기공크기를 갖는 기질에 동일한 증착조건에서 플라즈마 고분자막을 중합시켰을 때, 증착된 비 다공성막인 고분자막에서는 동일하게 용해-확산 모델이 적용되나, 비 다공성막을 통과한 분자들은 기질의 기공크기가 서로 다르므로 적용되는 Knudsen 확산모델에 의해 투과도에 큰 영향을 주었으며 이로부터 투과메커니즘이 기질의 기공크기에 지배적인 영향을 받음을 확인하였다.
- 4) 동일한 기공크기를 갖는 기질에 기관의 위치를 변화시켜 중합시킨 플라즈마 고분자 막의 투과도와 선택도는 기관의 위치가 cathode에 근접할수록 기상에서 이온화되어 F⁻ 이온이 전위차에

의해 기관으로 많이 도입되므로 선택도는 향상되었으나 보다 치밀한 막을 형성하므로 투과도는 감소하였다.

참 고 문 헌

1. F. G. Russel, "Hydrocarbon Processing", Aug., 55(1983).
2. R. W. Spillman, *Chem. Eng. Prog.*, Jan., 41(1989).
3. W. J. Ward III, "Membrane Gas Separation-Why and How", 389(1986).
4. S. G. Kimura and W. R. Browall, *J. Mem. Sci.*, 29, 69 (1986).
5. W. S. Winston ho and K. Sirker, "Membrane Handbook," Van Nostrand Reinhold(1992).
6. G. S. Saracco and V. Specchia, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 36, 305(1994).
7. J. N. Armor, *Appl. Catal.*, 49, 1(1989).
8. Y. D. Chen and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 3146(1994).
9. C. W. Jones and W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 164(1995).
10. S. J. Lee, S. M. Yang, and S. B. Park, *J. Mem. Sci.*, 96, 223(1994).
11. M. Bhandarkar, A. B. Shelekhin, A. G. Dixon, and Y. H. Ma, *J. Mem. Sci.*, 75, 221(1992).
12. S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 616(1994).
13. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Inc. (1985).
14. P. W. Kramer, Y. S. Yeh, and H. K. Yasuda, *J. Mem. Sci.*, 46, 1(1989).
15. K. Hozumi, K. Kitamura, and T. Kitade, *Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1392(1981).
16. F. Y. Chang, M. Shen, and A. T. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 2915(1973).
17. H. Matsuyama, T. Shiraishi, and M. Teramoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1665(1994).
18. P. W. Kramer, Y. S. Yeh, and H. Yasuda, *J. Mem. Sci.*, 86, 1(1989).
19. S. N. Hwang, G. K. Yang, I. H. Jung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 8, 374(1997).