

플라즈마 처리된 폴리이썬설폰 막의 CO₂/N₂ 혼합가스의 투과거동에 대한 연구

박희진 · 노상호 · 배성렬[†] · 문세기

한양대학교 공학대학 화학공학과
(2002년 2월 5일 접수, 2002년 9월 4일 채택)

Study on CO₂/N₂ Mixture Gas Permeation Behavior through Polyethersulfone Membrane Treated by Plasma

Hee-Jin Park, Sang-Ho Noh, Seong-Youl Bae[†] and Sei-Ki Moon

Department of Chemical Engineering, College of Engineering Science, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea
(Received 5 February 2002; accepted 4 September 2002)

요 약

폴리이썬설폰 막(polyethersulfone membrane, PES)을 Ar, NH₃ 플라즈마로 표면 처리하고, 처리 전후의 변화를 관찰하였다. Ar 플라즈마로 처리하였을 때 O/C의 비율이 증가하며 친수성기의 도입이 확인되었고 NH₃ 플라즈마로 처리하였을 때 아민, 아미노기가 도입되었다. 또한 폴리이썬설폰 막의 흡습성이 유지될 경우, 플라즈마 처리에 의해 표면에 형성된 극성 작용기들과 CO₂와의 내부반응이 증가하였다. 이로 인해 N₂에 비하여 CO₂의 용해 선택성이 증가하였고 투과도와 선택도가 동시에 향상되는 효과를 나타내었다. 플라즈마 처리된 폴리이썬설폰 막에서 CO₂의 투과도와 γ (actual separation factor)에 대한 최적조건은 Ar 플라즈마 처리의 경우 10 W-2 min에서 각각 $13.19 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 와 20.12이며, NH₃ 플라즈마 처리의 경우 50 W-2 min에서 $15.40 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 와 20.06를 얻었다.

Abstract – The surface of polyethersulfone(PES) membrane treated by Ar, NH₃ plasma, and the effects were observed before and after the treatment. The membrane treated by Ar plasma was increased the O/C ratio and measured the hydrophilic group, and the one by NH₃ plasma was attached the amine group and the amino group. In addition, with the wettability of polyethersulfone membrane CO₂ and the polar functional groups of surface interacted increasingly. Thus by comparable increase of the soluble selectivity CO₂ to N₂ both the permeability and the selectivity of CO₂ was improved. The optimum condition for the CO₂ permeation and actual separation factor of the plasma treated membrane was as follows; the measurement of Ar-10 W-2 min plasma treatment was $13.19 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ and 20.12, and the measurement of NH₃-50 W-2 min plasma treatment was $15.40 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ and 20.06.

Key words: Polyethersulfone, Plasma Treatment, Selectivity, Permeation

1. 서 론

기체분리막 공정은 분리막의 한쪽 면으로 기체가 접촉되어 혼합기체 중의 막과 친화성이 좋은 특정 기체분자가 압력차를 추진력으로 한 막을 선택적으로 투과하여 막 반대편의 저압상으로 보내는 현상을 이용한 공정이다. 기체분리막이 실제공정에 이용되기 위해서는 높은 투과도(permeability)와 선택투과도(permelectivity)가 동시에 요구된다. 대부분의 상용고분자막(예, polysulfone, polycarbonate, cellulose acetate)들은 유리상 고분자(glassy polymer)로서 이들은 기계적 강도가 크고 높은 선택투과도를 나타내지만 투과도는 그리 크지 못하다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 비대칭막(asymmetric membrane)이나 복합막(composite membrane)에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다[1, 2].

전기적 방전상태에서 막 표면을 개질하거나, 표면에 새로운 고분자를 증합하는 저온 플라즈마 법이 응용되고 있다. 플라즈마를 이용한 표면 개질의 산업적 응용분야에서 고분자 소재분야의 적용은 표면에너지가 낮고, 반응성도 거의 없는 재료들의 표면에너지와 반응성을 높이기 위한 방법으로 플라즈마 처리 등의 기술이 연구되고 있으며, 플라즈마 처리는 표면에 극성기를 원래 소재의 성질에 변화 없이 도입시켜 친수성 개질을 유도하여 접착성을 향상시킨다[3-5].

이러한 플라즈마 처리법은 저온 전식방법으로 반응이 얇은 표면층에 국한되어 균일하게 일어나므로 처리하고자 하는 대상물질의 벌크(bulk) 물성에 영향을 주지 않으며, 처리된 표면을 안정하게 만들 수 있다. 또한 저압에서 처리할 수 있어 표면처리 폭이 넓은 장점이 있다. 플라즈마 처리 공정에서 일어나는 고분자 재료의 친수성 표면개질은 플라즈마 상태인 활성종이 고분자 표면과 반응하게 되고 이에 대한 결과로서 카보닐(carbonyl), 카복실(carboxyl), 하이드록실(hydroxyl), 알데하이드(aldehyde), 아민(amine) 등의 기능성 그룹이 고분자 표면에 생성되게

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

하는 것이다[6, 7].

본 연구에서는 폴리이썬셀론 막을 Ar(비활성 가스)과 NH₃(반응성 가스)로 저온 플라즈마 처리하여 막의 표면변화를 조사하여 보고자 하였다. 또한 저온 플라즈마 처리된 폴리이썬셀론 막에 대하여 플라즈마 처리 조건에 따른 혼합가스(CO₂/N₂=30/70 vol%)의 투과도와 선택도의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 이 론

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

Upstream쪽으로부터의 주입된 기체가 혼합기체일 경우,

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

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

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

식 (1)-(3)로부터 식 (4)을 얻을 수 있다.

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

$$\frac{J_{CO_2}}{J_{N_2}} = \frac{y}{1-y} \quad \text{이므로}$$

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

식 (5)로부터 식 (6)을 유도 할 수 있다.

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

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

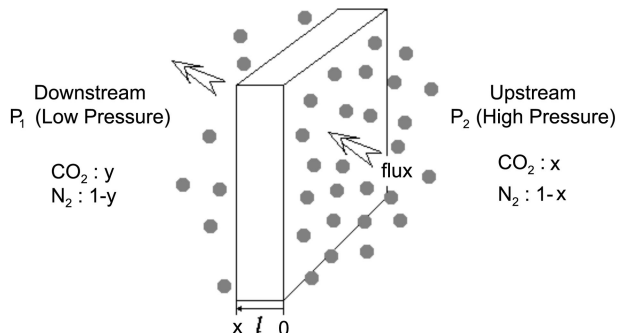


Fig. 1. One dimensional permeation diagram of membrane separation.

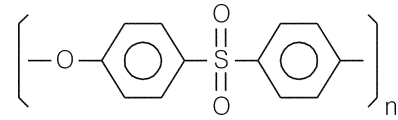


Fig. 2. Structure of polyethersulfone(FS-1300) membrane.

\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 γ 를 구하여 분리 성능의 변화를 조사해 보았으며, 선택도는 다음의 식으로 계산하였다.

$$\gamma = \frac{\frac{y_{CO_2}}{x_{CO_2}}}{\frac{y_{N_2}}{x_{N_2}}}$$

x: upstream concentration

y: downstream concentration

3. 실험장치 및 방법

3-1. 시료

실험에서 사용된 폴리이썬셀론 막(Tg=225 °C, 두께=50 μ m, sumimoto, Japan) FS-1300을 사용하였으며, 구조는 Fig. 2와 같다.

막은 저온 플라즈마처리 하기 전에 초음파 세척기(REST-16HT)를 사용하여 증류수로 10분간 세척하여 진공상태에서 건조하여 사용하였다. 플라즈마 처리가스로 Ar(99.999%)와 NH₃(99.999%)를 사용하였고, 투과실험은 혼합가스(CO₂/N₂=30/70 vol%)를 사용하였다.

3-2. 플라즈마 처리 실험

실험에 사용된 장치는 폴리이미드 막(polyimide membrane)실험과 동일하게 사용된 장치와 방법을 사용하였다[8].

3-3. 표면분석

플라즈마 처리 후 표면의 화학적 구조 변화를 관찰하기 위해 ATR (Attenuated Total Reflectance)방법으로 FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, Bio-RAD FTS6000)을 이용하여 분석하였다. ATR의 분석은 플라즈마 처리 후 1-2시간 이내에 행하였으며, 시료는 분석 전까지 진공건조기내에 실리카겔과 함께 보관하였다. 플라즈마 처리된 폴리이썬셀론 막 표면의 접촉각(Contact angle, Krüss G-10)을 실온에서 측정하였다. 플라즈마 처리 후 폴리이썬셀론 막 표면의 지형도와 거칠기의 변화 및 일정 면적내의 미립자 수를 관찰하기 위해 AFM(Atomic Force Microscopy, PSI Cp Type)을 사용하여 분석하였으며, ESCA(Electron Spectroscopy of Chemical Analysis, Omicron XPS-VG) 분석은 X-ray source로 Mg(14 ev)을 이용했고, P_m이 1-2 $\times 10^{-10}$ mbar, takeoff angle 10° 조건에서 수행하였다.

3-4. 기체투과실험

기체 투과실험은 Stern 등이 설계한 장치와 유사하게 설계·제작하여 수행하였으며, variable volume method에 의해 측정되었다[9].

실험장치와 분석방법은 폴리이미드 막 실험에 사용된 동일한 장치와 분석방법을 사용하였다[8].

투과실험은 7 atm, 50 °C 조건에서 정상상태가 된 후에 실시하였으며, 플라즈마 처리로 얻어진 최적조건(Ar-10 W, NH₃-50 W)에서 습윤포화기(saturator)를 설치하여 건조막과 습윤막의 투과특성을 비교 분석하였

다. 그리고 최적조건(Ar-10 W-2 min, NH₃-50 W-2 min)에서 투과실험의 온도조건을 변화시킨 실험을 함께 병행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 플라즈마 처리에 의한 표면분석

혼합기스의 기체투과 거동을 확인하여 최적의 조건으로 관찰된 10 W, 2 min의 Ar 플라즈마 처리와 50 W, 2 min의 NH₃ 플라즈마 처리된 폴리이썬론 막을 비교하기 위해 표면분석을 시행하였다.

Fig. 3은 Ar과 NH₃ 두 가지 기체에 의한 플라즈마 처리 전후의 FT-IR ATR의 분석을 통한 스펙트럼 결과이다. 먼저 C=C 결합 피크(peak)가 1,600 cm⁻¹와 1,475 cm⁻¹에 짝지어져 관찰됨을 확인할 수 있으며, 1,300과 1,150 cm⁻¹ 근처에 나타난 피크는 전형적인 S=O 결합 피크이다. 800-

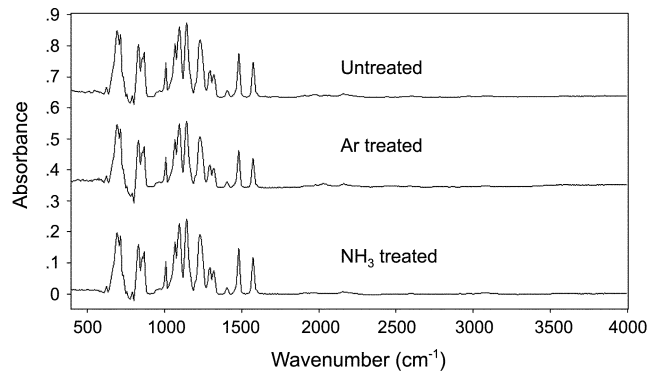


Fig. 3. FT-IR ATR spectra of plasma treated PES membrane.

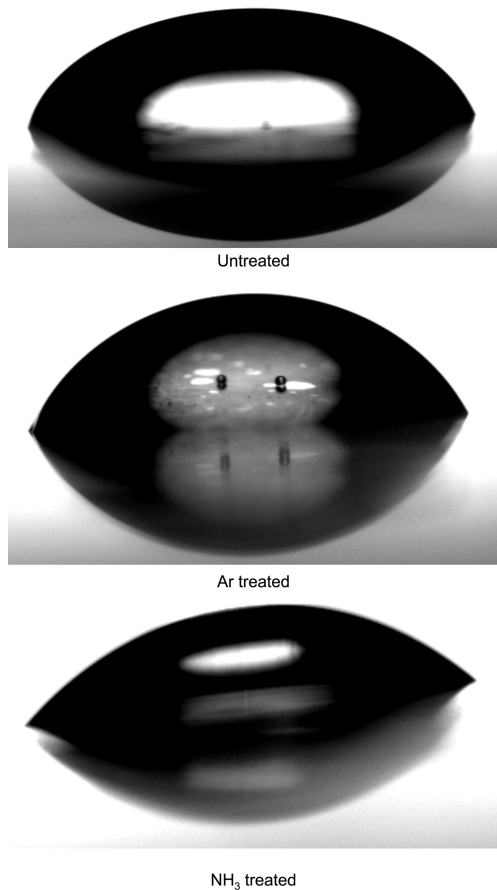


Fig. 4. Contact angle images of plasma modified PES membrane.

600 cm⁻¹ 사이에 나타난 피크는 =CH aromatic OOP를 나타낸 것이다. 이 세 가지의 피크를 겹쳤을 때 약간의 강도(intensity) 차이를 보일 뿐 거의 변화가 없음을 확인할 수 있다. 따라서 플라즈마 처리가 폴리이썬론 막의 벌크 특성에는 별다른 영향을 주지 않았다고 할 수 있다.

Fig. 4는 실제 접촉각 측정 이미지로서 육안으로도 처리전 보다 확인한 친수성의 변화를 확인할 수 있다. 이는 Table 1에 나타난 값에 의해서도 확인할 수 있다. 또한 Ar 플라즈마로 처리 시 NH₃ 플라즈마보다 더 많은 친수성이 도입되었음을 알 수 있다.

Fig. 5는 플라즈마 처리된 폴리이썬론의 ESCA 스펙트럼을 wide scan으로 나타낸 것이다. 플라즈마 처리 전의 막에 대한 피크를 볼 때

Table 1. AFM measurements

Treatment gas	RMS roughness(Å)
Untreated	5.87
Ar	49.9
NH ₃	16.6

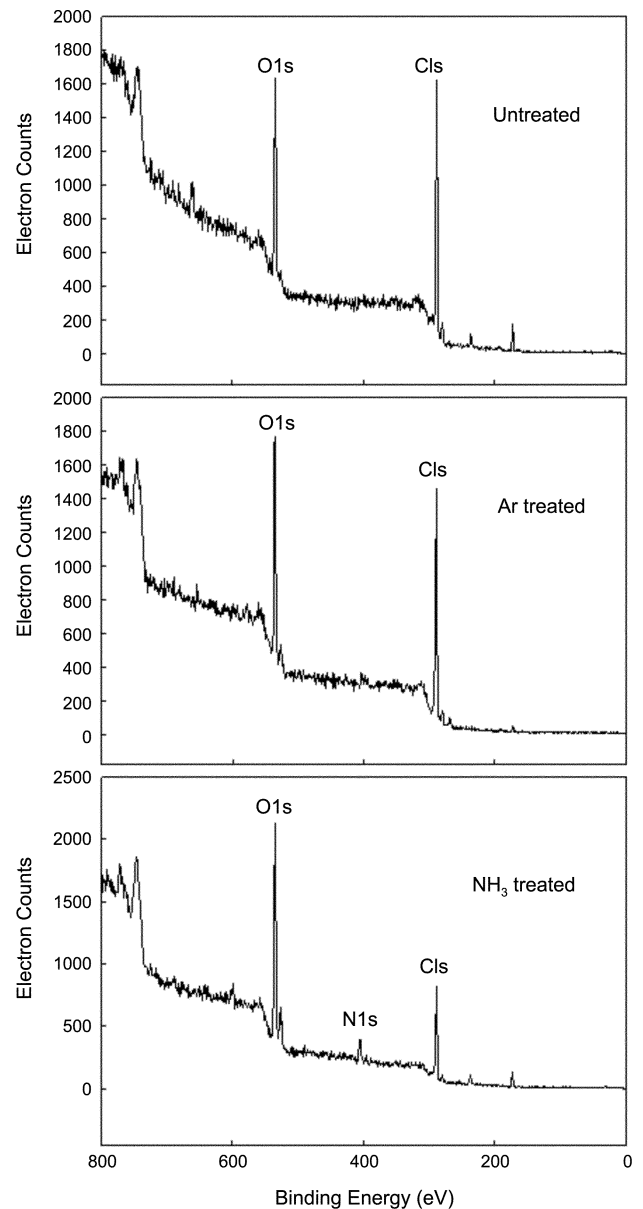


Fig. 5. ESCA survey scan of PES membranes.

294 eV의 C 1s 피크는 1,600의 electron count를 보이고, 541 eV의 O 1s 피크는 역시 1,600의 electron count를 나타낸 것을 볼 수 있다. 이와 비교하여 Ar 플라즈마 처리를 하였을 때는 C 1s 피크의 electron count는 1,400으로 감소하고 O 1s 피크의 electron count는 1,800으로 증가하였다. 이는 카르보닐기의 증가로 인한 결과로 소수성의 막 표면을 친수성의 성질로 변화시켰다고 할 수 있다. NH₃ 플라즈마 처리하였을 때도 마찬가지로 C 1s의 electron count는 감소하고 O 1s의 electron count는 증가하였다. 더불어 402 eV에서 나타난 N 1s 피크의 electron count가 400으로 관찰되었다. 이것은 아민 또는 아미노기의 생성을 의미하는 것으로 Ar 플라즈마 처리와 같이 친수성기의 도입을 확인하였다. 이 결과는 접촉각의 측정결과와 연관됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 처리전과 Ar 플라즈마 처리와 NH₃ 플라즈마 처리에 의해 얻어진 AFM 이미지를 나타내었다. Table 2에서는 표면의 평균 거칠기를 RMS(Route Mean Square)로 나타내었고, 미립자의 평균 높이를 정리해

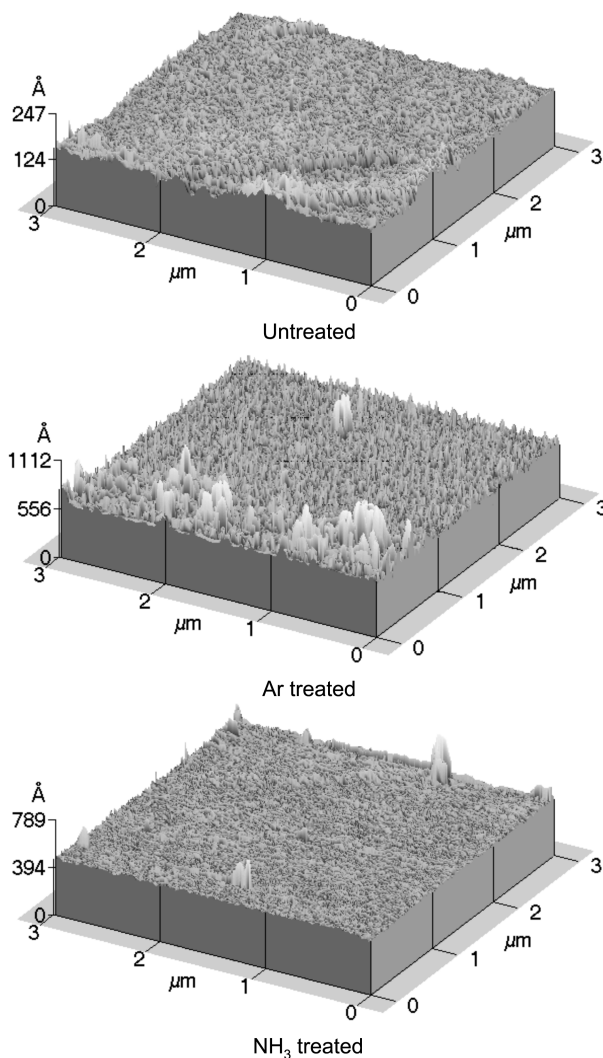


Fig. 6. Atomic force micrographs of PES membranes.

Table 2. Contact angle

Treatment gas	Contact angle(°)
Untreated	78.88
Ar	63.3
NH ₃	34.03

놓았다. 플라즈마 처리에 의한 폴리이썬론 막의 표면은 처리 전과 비교하여 차이를 볼 수 있다. 시각적 이미지에서의 처리 기체에 따른 차이를 확실하게 확인할 수는 없으나, Table 2에서 플라즈마 처리된 폴리이썬론 막의 표면은 Ar 플라즈마 처리의 경우, 일정 면적에서 거칠기(Å)가 5.87에서 49.9로 증가하였고, 미립자의 높이(Å)는 60.8에서 202로 증가하였다. NH₃ 플라즈마 처리의 경우에서도 역시 일정 면적에서 거칠기(Å)는 11.6에서 16.6으로 증가하였고, 미립자의 높이(Å)는 60.8에서 163로 증가하였다.

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

4-2. 플라즈마 처리된 막의 혼합기체 투과거동

4-2-1. 플라즈마 처리기체와 출력세기에 따른 영향

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

Fig. 7은 출력세기를 변수로 하여 최적조건(Ar 2 min, NH₃ 2 min)의 혼합기체 투과도와 선택도를 나타낸 것이다. Ar 플라즈마로 폴리이썬론 막을 처리하였을 경우, 출력세기가 증가할수록 투과도와 선택도가 감소하는 경향을 나타내고, NH₃ 플라즈마 처리 경우는 출력세기가 증가할수록 같이 증가하였으나, 60 W에 이르러서는 완만하거나 감소하는 경향을 나타내었다.

이것은 위에서 말한 출력세기의 증가 때문에 충돌빈도를 높이므로써 막 표면에 균열(crack)을 일으켜 투과도와 선택도에 안 좋은 영향을 미

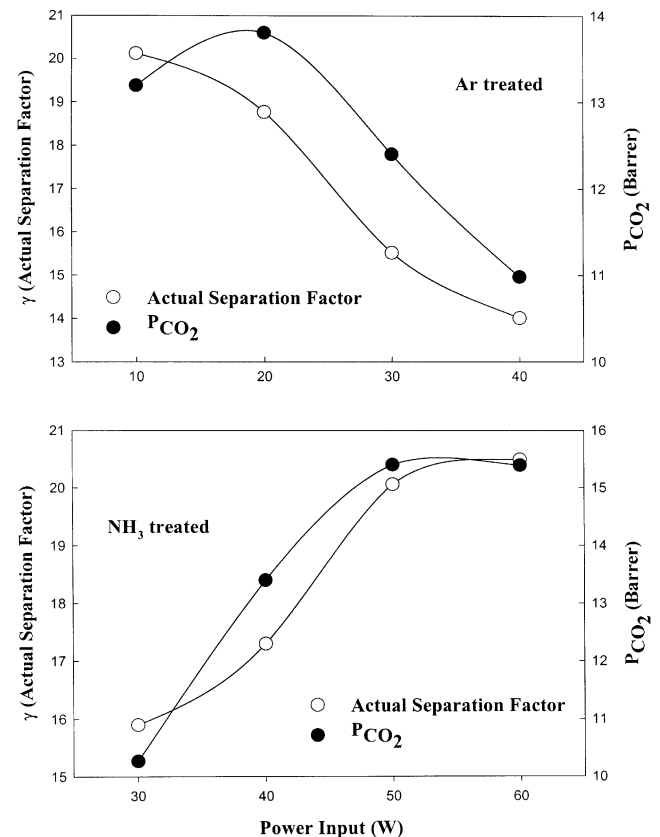


Fig. 7. Effects of plasma power on the permeabilities for CO₂ and ideal separation factor in Ar, NH₃ plasma treated PES membranes.

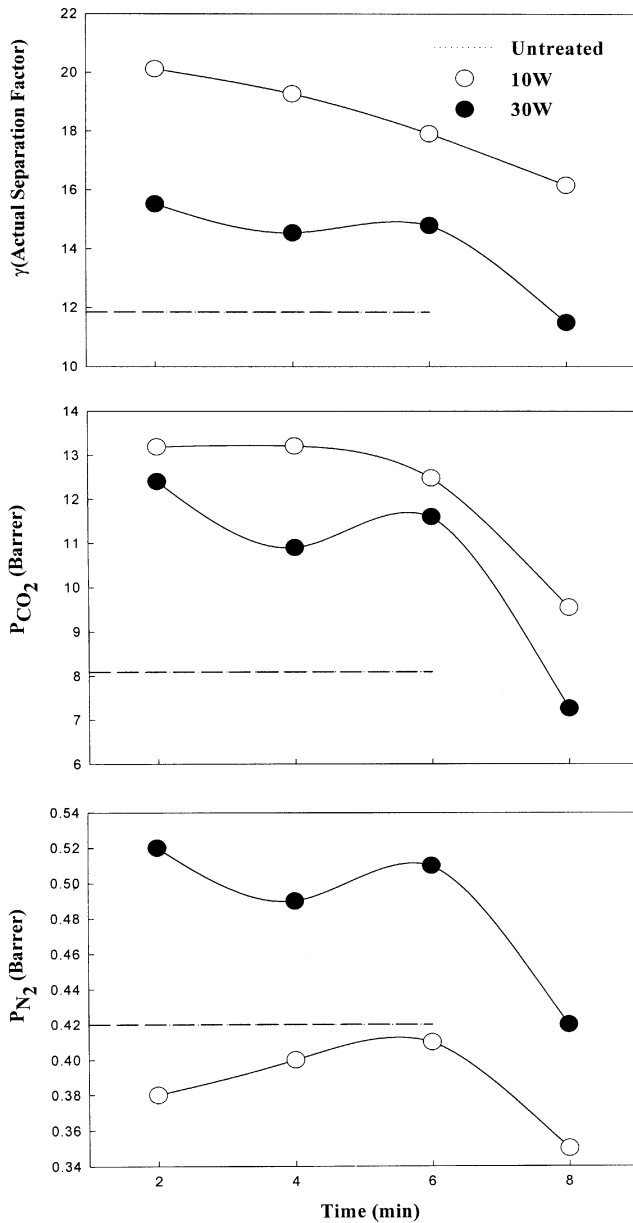


Fig. 8. Effects of plasma treatment time and power input on permeabilities for CO₂, N₂ and actual separation factor in Ar plasma treated PES membranes.

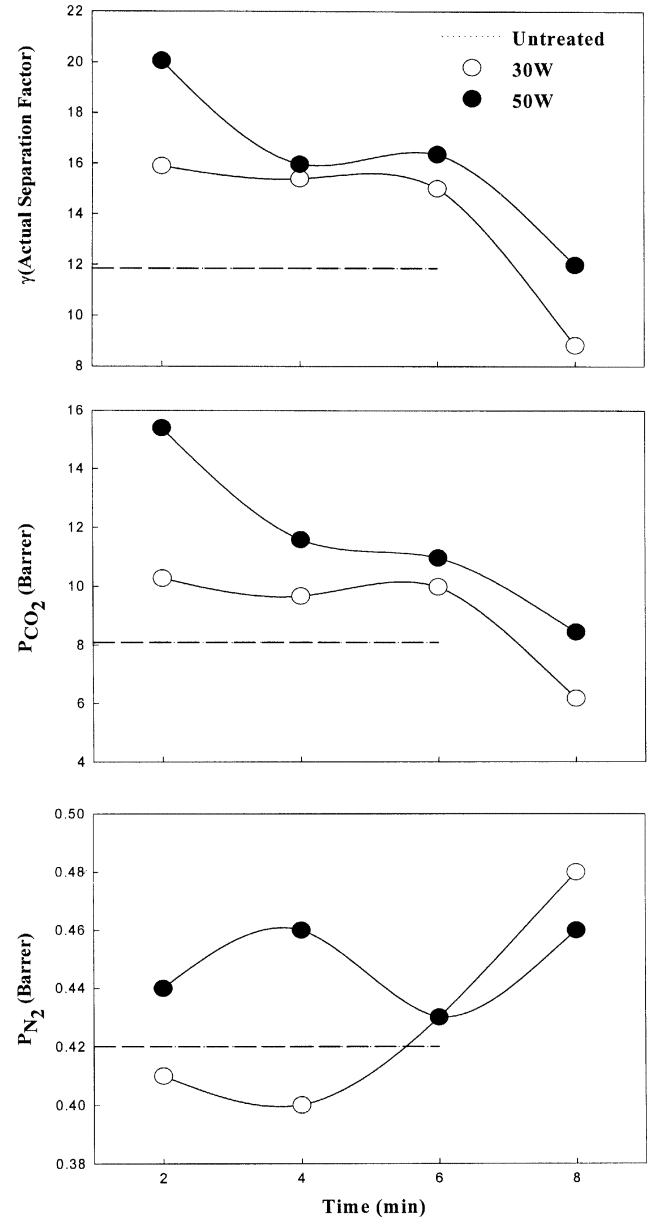


Fig. 9. Effects of plasma treatment time and power input on permeabilities for CO₂, N₂ and actual separation factor in NH₃ plasma treated PES membranes.

치는 것으로 사료된다.

4-2-2. 플라즈마 처리시간에 따른 영향

Fig. 8은 Ar 플라즈마 처리된 막에 대해 처리시간과 출력세기에 따른 투과도와 선택도에 대한 영향을 나타낸 것이다. γ 의 경우 30W로 처리한 것보다 10W로 처리한 결과가 높게 나타남을 알 수 있다. 물론 두 경우 모두 처리전과 비교하여 선택도가 높게 나타내었다. 처리시간이 경과함에 따라 선택도가 감소하는 경향을 보이는데 이는 처리시간이 길어짐으로 해서 식각(etching) 효과로 인한 것으로 판단된다. P_{CO_2} 와 P_{N_2} 의 그래프를 보았을 때는 10W의 경우 처리전과 비교하여 P_{CO_2} 는 증가됨을 P_{N_2} 감소함을 볼 수 있다. 따라서 폴리이썬막을 Ar 플라즈마 처리할 경우 낮은 출력세기로 짧은 처리시간안에서 최적의 조건을 찾아야 한다.

Fig. 9는 NH₃ 플라즈마 처리된 막에 대해 처리시간과 출력세기에 따른 투과도와 선택도에 대한 영향을 나타낸 것이다. γ 의 경우 30W로 처리한 것보다 50W로 처리한 결과가 높게 나타남을 알 수 있다. 이 경

우도 처리전과 비교하여 선택도가 모두 높게 나타내었고, 처리시간이 경과함에 따라 선택도가 감소함을 볼 수 있었다. P_{CO_2} 와 P_{N_2} 의 그래프를 보았을 때 P_{CO_2} 의 경우 50W로 처리한 경우가 높게 나타내었고, P_{N_2} 의 경우 좁은 범위내에서 변화됨을 볼 수 있었다. 폴리이썬막을 NH₃ 플라즈마 처리할 경우는 Ar 플라즈마 처리와는 다르게 높은 출력세기와 짧은 처리 시간안에서 최적의 조건을 찾아야 한다.

4-2-3. 건조막과 습윤막의 비교

Fig. 10과 11은 Ar 플라즈마와 NH₃ 플라즈마 처리에 따른 건조막과 습윤막 상태에서 각각의 γ 와 P_{CO_2} 를 나타낸 것이다. 두 경우 모두 습윤막 상태일 때 선택도와 투과도가 높게 나온 것을 알 수 있다. 이는 분리막이 물에 의해 포화될 때 건조막 상태와 비교하여 선택도와 CO₂의 투과도가 향상되었음을 알 수 있다. Contact angle 측정결과에서도 예상되었던 플라즈마 처리에 의한 막 표면의 친수성기의 증가로 인한 선택도 및 투과도의 증가는 아래와 같은 이유에 기인한다고 할 수 있다. 막 하

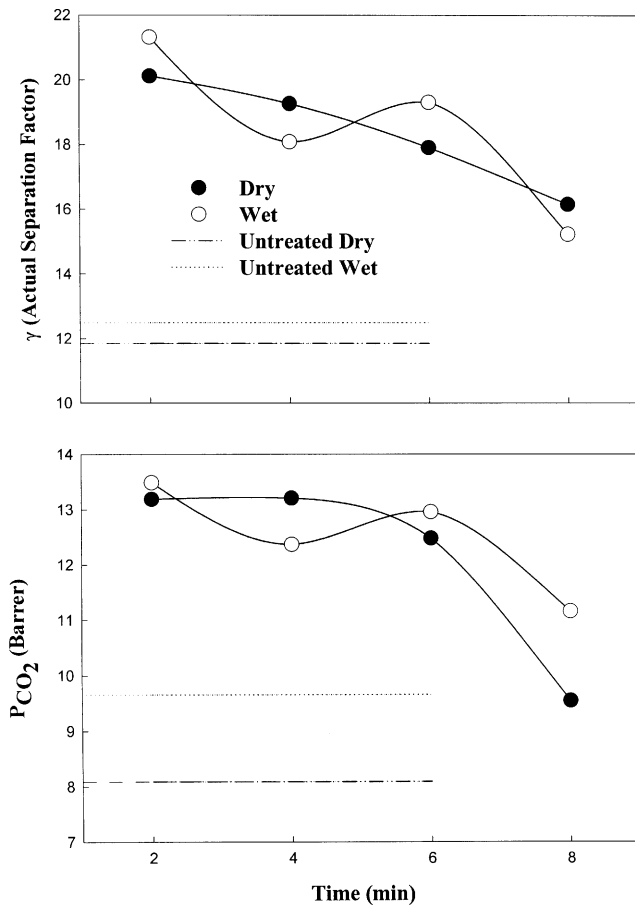


Fig. 10. Effects of plasma treatment time on permeabilities and actual separation factor in Ar plasma treated in 10 W power input wet and dry PES membranes.

부로 도입되는 CO_2 는 HCO_3^- 의 형태로 전이되며 막에 도입된 아민 그룹 등의 친수성기가 아래와 같은 메커니즘에 의해 내부반응을 일으킨다.

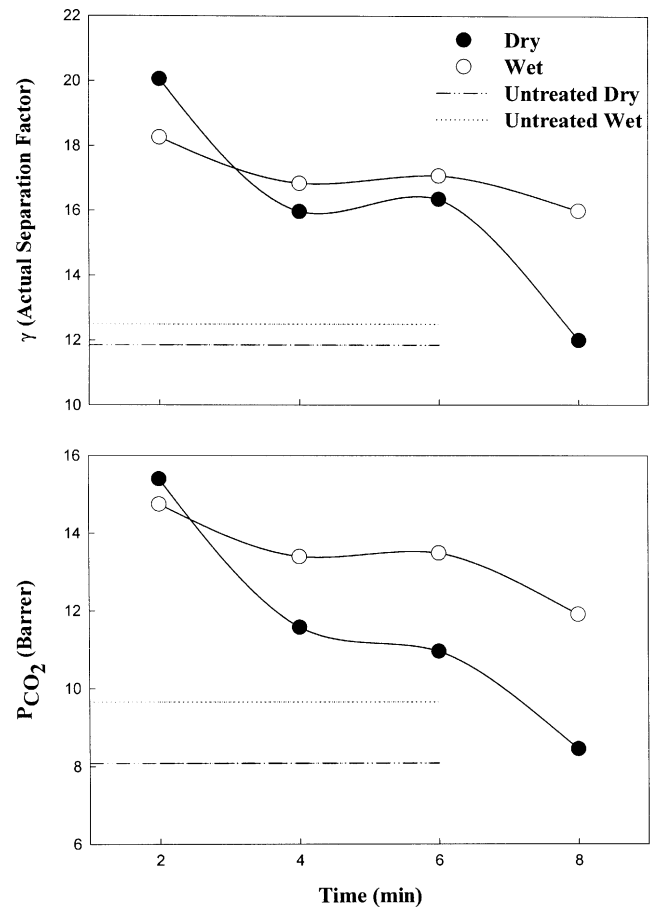
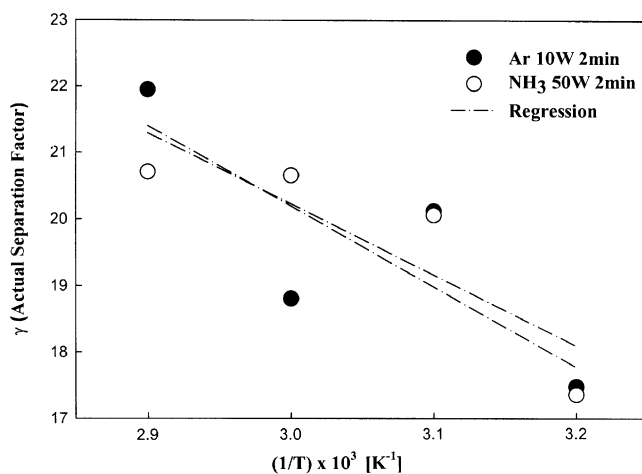
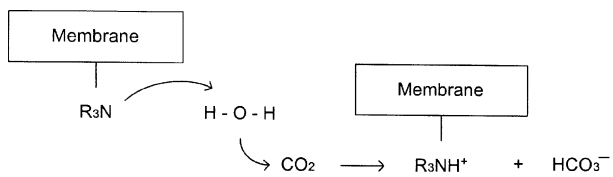


Fig. 11. Effects of plasma treatment time on permeabilities and actual separation factor in NH_3 plasma treated in 50 W power input wet and dry PES membranes.

4-2-4. 투과온도에 따른 영향

분리막을 통한 기체투과에서 가장 큰 영향을 미치는 조건은 투과온도라 할 수 있다. 이는 화학포텐셜 구배(chemical potential gradient)를 구동력으로 갖는 비다공성 막에서의 투과기작은 막 내부의 에너지 차이에 의한 자유부피(free volume)에 의해 온도의 함수로 나타내어지는 용해-확산 메커니즘의 관계식으로 설명되기 때문이다.

Fig. 12는 Ar 플라즈마와 NH_3 플라즈마로 처리된 폴리이썬론 막의 투과 선택도 실험시 반응온도에 따른 γ 와 P_{CO_2} 의 변화를 나타낸 것이다.

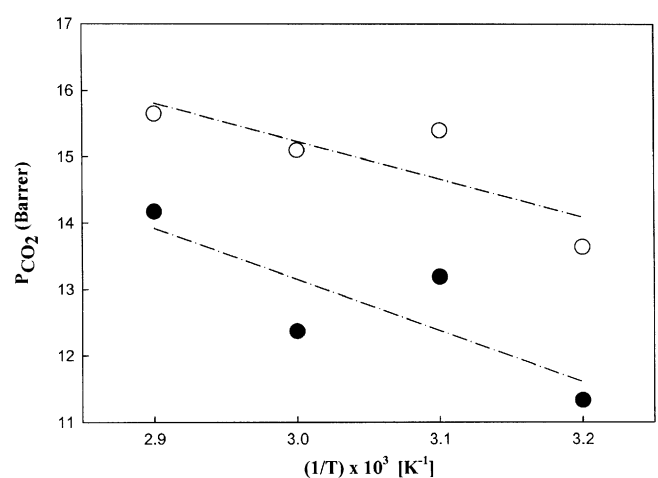


Fig. 12. Effects of temperature on the CO_2 permeability and ideal separation factor in Ar, NH_3 plasma treated membranes.

γ 와 P_{CO_2} 는 온도가 30 °C에서 60 °C로 상승함에 따라 선택도가 늘어남에도 불구하고 P_{CO_2} 도 증가되는 경향을 볼 수 있다. 이는 CO₂의 확산계수가 온도가 늘어남에 따라 증가하고, 또한 상대적으로 N₂에 비해 CO₂의 온도의존성이 크다는 것을 나타낸다. 따라서 공정 조절상에서 고분자 기체분리막의 내열성 범위 내에서의 온도조건을 변화시킨다면 투과도와 선택도에서 만족할 만한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

5. 결 론

본 논문에서는 플라즈마 처리된 폴리이썬폴론 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 폴리이썬폴론의 스펙트럼과 별다른 차이를 나타내지 않았으므로 플라즈마 처리의 효과가 표면에만 국한됨을 알 수 있으며, 플라즈마의 표면 처리 후 표면의 원소, 상태 등을 확인하기 위한 ESCA 분석에서 Ar 플라즈마로 처리하였을 때 표면에 극성을 띄는 O/C의 비율이 증가하여 친수성기의 도입이 확인되었고, NH₃ 플라즈마로 처리하였을 때 아민, 아미노기의 도입이 확인되었다. 이러한 결과는 플라즈마 처리가 bulk 성질의 변화를 주지 않고 표면만을 개질시켰음을 확인할 수 있다. 플라즈마 처리 후 접촉각을 측정하여 친수성기의 도입이 플라즈마 처리 전과 비교하여 증가된 결과를 관찰할 수 있었다.

또한 플라즈마 처리 후 폴리이썬폴론 막 표면의 물리적 성질을 알아보기 위한 AFM 분석 결과 Ar, NH₃ 플라즈마 처리 후 표면의 거칠기가 모두 증가하였다는 사실을 확인 할 수 있었다.

플라즈마 처리 후 막 표면의 변화는 플라즈마 처리기체로 선택된 두 종류의 비활성 기체인 Ar와 활성기체인 NH₃ 플라즈마처리에 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 선택도에 대한 최적조건은 Ar 플라즈마의 경우에는 10 W-2 min와 30 W-2 min이며 NH₃ 플라즈마의 경우에는 30 W-2 min와 50 W-2 min의 결과를 얻었다. 이 조건에서 투과도와 선택도는 Ar 플라즈마의 경우 10 W-2 min에서 각각 $13.19 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 와 20.12이며, NH₃ 플라즈마의 경우 50 W-2 min에서 $15.40 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 와 20.06을 얻었다.

막의 흡습성이 유지될 경우, 플라즈마 처리에 의해 표면에 형성된 극성 작용기들과 CO₂와의 내부 반응이 증가하고, N₂ 비하여 CO₂의 용해 선택성이 증가하여 선택도와 투과도가 동시에 향상되는 효과가 나타났다.

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 [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$]
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

그리스 문자

α	: ideal separation factor for CO ₂ relative to N ₂ defined as P_{CO_2}/P_{N_2}
γ	: actual separation factor for CO ₂ relative to N ₂ 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

$$\text{Barrer} = 10^{-10} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$$

참고문헌

1. The Membrane Society of Korea, "Gas Separation," Membrane Separation, Free Academy, 291,309,310(1996).
2. Yoshikawa, M., Fujimoto, K., Kinugawa, H., Kitao, T. and Ogata, N.: *Chemistry Letters*, 243(1994).
3. Inagaki, N., Tasaka, S. and Kawai, H.: *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2001(1995).
4. Nihlstrand, A., Hjertberg, T. and Johansson, K.: *Polymer*, **38**, 1557 (1997).
5. Grill, Alfred, Cold Plasma in Materials Fabrication, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Press. Inc., New York, 2-5(1994).
6. Borisov, S., Khotimsky, V. S., Rebrov, A. I., Rykov, S. V., Slovetsk, D. I. and Pashunin, Y. M.: *J. Mem. Sci.*, **125**, 319(1997).
7. Kawagami, M., Yamashita, Y., Iwamoto, M. and Kagawa, S.: *J. Mem. Sci.*, **55**, 131(1991).
8. Noh, S. H., Rew, D. S., Park, H. J. and Bae, S. Y.: *Membrane Journal*, **11**, 38(2001).
9. Yasuda, H.: *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A10**, 383(1976).