

플라즈마 처리된 폴리스티렌 막을 통한 순수한 CO₂와 N₂ 기체의 선택·투과 특성

황의동 · 신희용 · 곽 현 · 배성열[†]

한양대학교 화학공학과
426-791 경기도 안산시 상록구 사1동 1271
(2006년 6월 22일 접수, 2006년 8월 12일 채택)

Selectivity and Permeability Characteristics of Pure CO₂ and N₂ Gases through Plasma Treated Polystyrene Membrane

Yui-Dong Hwang, Hee-Yong Shin, Hyun Kwak and Seong-Youl Bae[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 1271 Sa-1 dong, Ansan, Gyeonggi-do 425-791, Korea
(Received June 14 2006; accepted August 8 2006)

요 약

폴리스티렌 막(polystyrene membrane, PS)의 표면을 Ar, O₂ 플라즈마로 처리하고, 처리 전후의 변화를 관찰하였고, CO₂, N₂의 투과도와 N₂에 대한 CO₂의 선택도는 연속흐름 기체 투과 분석장치(GPA)를 이용하여 측정하였다. Ar플라즈마 처리의 경우 O/C비율이 0에서 0.179로 증가하고, 표면 거칠기가 15.86 Å에서 71.64 Å로 증가함으로써 접촉각은 처리전의 89.16°에서 18.1°로 감소하였다. 따라서 플라즈마 처리는 막표면을 높은 친수성을 갖도록 만들었다. CO₂의 투과도와 선택도에 대한 Ar플라즈마 처리최적조건은 60 W, 2 min, 70 °C이며, 투과도와 선택도는 각각 2.1×10^{-12} [m³(STP) · m/m² · sec · atm]과 4.51이었다. O₂플라즈마 처리의 경우에, 접촉각은 O/C비율(0.189)과 표면 거칠기(57.10 Å)의 증가에 의해 13.56°로 감소하였다. 최적의 처리조건은 90 W-2 min-70 °C이며, 값 7.1×10^{-12} [m³(STP) · m/m² · sec · bar]와 값 11.5이었다. 플라즈마 처리 후 막 표면의 변화는 표면에서의 교차결합과 식각효과의 경쟁적인 관계에 의해 결정된다. 결국 플라즈마 처리된 막의 투과도와 선택도가 플라즈마 기체, 처리시간, 출력세기등과 같은 플라즈마 상태를 제어함으로써 향상되었음을 확인할 수 있었다.

Abstract – The surface of polystyrene membrane treated by Ar, O₂ plasma, and the effects were observed before and after the treatment and permeability of CO₂, N₂ and selectivity of CO₂ relative to N₂ was measured using continuous flow gas permeation analyzer (GPA). The mole ratio of O over C in the surface was increased from 0 to 0.179 with Ar plasma treatment and root mean square of surface was increased from 15.86 Å to 71.64 Å. Therefore the contact angle was decreased from 89.16° to 18.1°. Thus Plasma treatments made surface of membrane tend to be highly hydrophilic. The optimum condition for the CO₂ permeability and ideal selectivity of the plasma treated membrane was as follows: the measurement of Ar (60 W, 2 min, 70 °C) plasma treatment was 1.14×10^{-12} [m³(STP) · m/m² · sec · atm] and 4.22. In the case of O₂ plasma treatment, the contact angle was decreased at 13.56° with increase of O/C ratio (0.189 Å) and root mean square of surface (57.10 Å). The optimum condition for the CO₂ permeability and ideal selectivity of the plasma treated membrane was as follows: the measurement of O₂ (90 W, 2 min, 70 °C) plasma treatment was 7.1×10^{-12} [m³(STP) · m/m² · sec · atm] and 11.5. After plasma treatment, the changes of membrane surface were all subtly linked with both cross-linking and etching effects. Finally, it was confirmed that the gas permeation capacity and selectivity of the modified membrane with plasma could be improved by an appropriate control of the plasma conditions such as treatment time, the power input and sort of plasma gas.

Key words: Polystyrene, Plasma Treatment, Permeation, Selectivity

1. 서 론

기체분리막 공정은 분리막의 한쪽 면으로 기체가 접촉되어 혼합 기체중의 막과 친화성이 좋은 특정 기체분자가 압력차를 추진력으로

로 한 막을 선택적으로 투과하여 막 반대편의 저압상으로 보내는 현상을 이용한 공정이다. 기체분리막이 실제공정에 이용되기 위해서는 높은 투과도와 선택투과도가 동시에 요구된다. 대부분의 상용 고분자막(예, polysulfone, polycarbonate, cellulose acetate)들은 유리상 고분자(glassy polymer)로서 이들은 기계적 강도가 크고 높은 선택투과도를 나타내지만 투과도는 그리 크지 못하다. 기체의 투과도

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sybae@ntp.or.kr

는 선택도가 높아질수록 줄어들고, 투과도가 높아질수록 선택도는 줄어드는 “Trade Off” 현상으로 인하여 두 가지 특성을 동시에 만족시키는 소재를 개발하는 데에는 한계가 있다. 그러므로 우수한 성능의 기체 분리막을 개발하기 위해 표면층과 하부 지지층의 구조를 달리하는 막을 제조하는데 이것을 이중막(composite membrane)이나 비대칭막(asymmetric membrane)이라 하고, 현재 많은 연구가 이루어지고 있다[1, 2, 3]. 이에, 전기적 방전상태에서 막 표면을 개질하거나, 표면에 새로운 고분자를 중합하는 저온 플라즈마 법이 응용되고 있다[4]. 플라즈마 처리 공정은 비활성 가스나 반응성 가스에 의해 non-polymerizable한 표면개질 효과를 얻을 수 있다. 이러한 플라즈마 처리법은 저온 건식방법으로 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 표면처리의 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 하는 것이다[5, 6]. 플라즈마 처리공정은 플라즈마 중합에 비해 조작이 간단하고 일반적으로 비싼 모노머가 필요하지 않기 때문에 경제적인 장점이 있으므로 이 분야에서의 많은 연구가 이루어져야 한다. 본 연구에서는 폴리스티렌 막(polystyrene membrane, PS)을 Ar(비활성가스), O₂(반응성 가스)로 저온 플라즈마 처리하여 막의 표면변화를 관찰하고, 플라즈마 처리 조건에 따른 폴리스티렌 막에서의 N₂에 대한 CO₂의 선택투과특성의 변화를 관찰하고자 하였다. 플라즈마 기체주입 유량 및 반응기 내의 압력은 실험에 거의 영향을 미치지 않기에 제외하였고, 플라즈마 처리 조건을 출력세기와 처리시간에 두었다. 투과압력 또한 투과도에 영향을 거의 미치지 않기 때문에 투과조건에서 제외하였고, 투과온도만을 변수로 두었다. 플라즈마 처리된 막의 표면은 FTIR-ATR, ESCA 그리고 AFM으로 분석하여 관찰하였다. 또한 플라즈마 처리 시간에 따른 식각효과와 흡수성은 접촉각을 측정하여 조사하였다. 선택·투과특성은 기존의 시차방식을 벗어나 막하부에 발생한 투과물을 연속적으로 흐르게 하여 시간에 따른 흐름 변화를 감지하는 정확성 및 신속성을 갖춘 연속흐름법을 이용하였다.

2. 이 론

2-1. 저온 플라즈마

플라즈마는 높은 반응성을 가진 이온, 전자 그리고 가스 분자의 활동적인 혼합물이며, 양·음의 하전입자가 전기적으로 중성이 되어 공존하는 고도로 전리된 상전이와는 다른 이온화된 입자들, 즉 양과 음의 총 전하수는 거의 같아서 전체적으로는 전기적인 중성을 띠는 상태이다. 일반적으로 실험실에서 제어 가능한 형태는 저온 플라즈마이며, 고체의 표면처리에 이용되는 저온플라즈마는 전자의 온도가 10⁴~10⁵K이나 기체의 온도는 상온이하로 존재하며 보통 Direct Current(DC), Radio Frequency(RF), Microwave(MW)를 기체 중에 방전함으로써 발생시킬 수 있다. 플라즈마는 Ar, O₂ 같은 가스들을 진공상태의 챔버안으로 도입한 후 투입 에너지에 의한 흥분상태에 의해 형성된다. 투입되는 에너지는 투입 가스를 이온, 전자, 자유라디칼 및 준 안정적인 흥분상 조각들로 분해하고,

플라즈마 내에서 생성된 전자들과 활동상들은 소재표면과 연관되어, 표면 자유라디칼과 반응하여 surface activation, deposition, grafting 등의 반응을 일으킨다. 플라즈마는 radiation effect가 극히 표면층에만 국한되어(50~1,000 Å)있고, 다른 radiation보다 더욱 강하게 작용한다[7].

2-2. 막에서의 기체 분리

2-2-1. 기체 분리 구동력

분리막의 종류는 분리 구동력에 의해 압력 구배와 화학포텐셜 구배로 나눌 수 있다. 압력 구배는 분리 구동력으로 압력을 이용하여 흔히 여과라 불리는 분자체거름에 의해 막 자체가 가지는 미세기공을 통한 용질 분자의 크기 차이로 분리가 이루어지는 것을 의미하며, 화학 포텐셜 구배는 분리 구동력이 고분자 소재의 자체 특성과 투과물질간의 상호작용의 차를 이용한 용해-확산 기구이며, 본 연구에서의 폴리스티렌 막에 의한 기체분리가 여기에 속한다. 기체 혼합물의 분리 공정에서는 2~3 Å 정도의 아주 작은 기체 분자의 크기 특성상, 분리막에 10~20 Å 정도의 결합이 있을 경우 분리 성능이 크게 떨어지기에 치밀한 표면 구조의 비다공성 표면을 갖는 비대칭성 막을 침지코팅법, 박층분산법, 계면중합법, 플라즈마 처리법 또는 플라즈마 중합법등을 이용하여 제조하는 것이 일반적이다[8, 9]. 일반적으로 주어진 기체의 확산 속도는 모양이나 분자량에 의해 초기에 결정되고, 적절한 화학구조의 변화 없이는 확산 속도의 향상이 매우 어렵다. 그러므로 선택적으로 CO₂와 내부 반응을 일으킬 수 있는 부분을 고분자 막의 표면으로 도입한다면 용해도를 향상시킬 수 있다[10]. 기체 분리막은 용해-확산 메커니즘에 의해 기체 분리막은 설명되며 Fick의 법칙에 따른 투과 속도 차에 따라 분리가 진행된다. 먼저, Fick's first law에서 확산 flux J 는

$$J = -D \cdot \Delta C \quad (1)$$

기체가 일차원 평막을 통과한다면,

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

그리고 투과 기체가 Henry's law를 따르고, 압력 p_1 (downstream, $x = 0$)이고, p_2 (upstream, $x = 1$)일 때,

$$C = S \cdot p \quad (3)$$

$$(2) \text{식을 } (1) \text{식에 대입하면 } J = \frac{DS}{l}(p_1 - p_2) \quad (4)$$

투과 계수(permeability coefficient)는 다음과 같이 정의된다.

$$P = D \cdot S \quad (5)$$

$$\text{따라서 } J = \frac{P}{l}(p_1 - p_2) \quad (6)$$

2-2-2. 기체 투과 특성

1차원적인 투과 실험에서 조밀한 고분자 막 내부에서의 시간에 따른 기체의 농도 변화는 다음과 같은 비정상상태 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

여기서 C 는 막 내부에서의 기체의 농도이고, D 는 기체의 확산계수이다. 투과거동이 정상상태에 이르면 투과속도는 일정해지며 Fick의 제1법칙으로부터 구할 수 있다.

$$J = - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

시간에 따른 투과 속도 변화를 이용하여 투과물의 확산계수를 구하는 방법은 Watson 등이 제시하였는데 이들은 비정상상태 식으로부터 다음과 같은 transient 식을 유도하였다[11, 12].

$$\frac{J}{J_s} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \quad (9)$$

여기서 J 와 J_s 는 각각 시간에 따른 투과 속도와 정상상태에서의 투과속도이다. 각 투과속도 곡선을 나타내는 식은 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$J = \frac{DC_l}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \right] \quad (10)$$

또한, 정상상태 하에서의 투과속도 J_s 는 다음과 같이 주어진다.

$$J_s = \frac{DC_l}{l} \quad (11)$$

두 가지 종류의 응답시간들과 확산계수와의 관계식들을 각각 다음과 같이 유도하여 이로부터 확산계수를 구할 수 있다.

$$D_{1/2} = \frac{l^2}{7.2t_{1/2}} \quad (12)$$

$$D_{slope} = \frac{l^2}{5.91t_{slope}} \quad (13)$$

본 연구에서는 을 확산계수 D_{slope} 로 사용하였으며, 일단 D 와 J_s 가 결정이 되면 용해계수 S 와 P 를 다음과 같은 정의 식으로부터 구하였다.

$$P = \frac{J_s l}{\Delta p} \quad (14)$$

$$S = \frac{P}{D} \quad (15)$$

Δp 는 막 상부와 하부 간의 압력차이다. 이와 같이 투과 측정 장치를 사용하여 측정한 투과 transient로부터 투과특성인 P , S , D 를 신속하게 구할 수 있었다.

그리고 플라즈마 처리된 막의 분리 성능을 나타내기 위해 순수한 CO_2 (99.999%), N_2 (99.999%)를 각각 투과시켜 α (ideal separation factor)를 구하여 분리성능의 변화를 조사해 보았으며, 선택도는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\alpha = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (16)$$

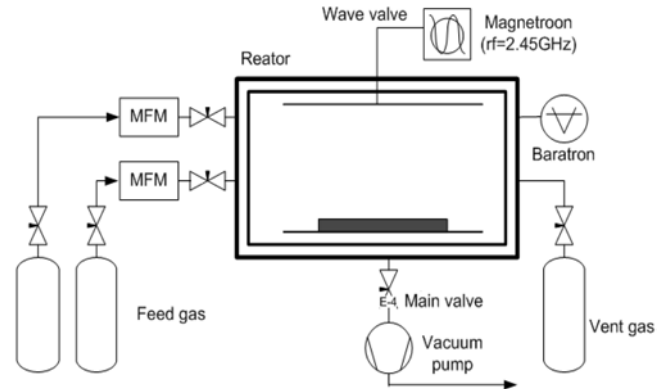


Fig. 1. Schematic diagram of plasma treatment apparatus.

Table 1. Typical experimental conditions of plasma treatment

Gas(99.9%)	Ar, O ₂
Power	20~100 W
Time	2~10 min
Flow rate	30 ml/min

3. 실험

3-1. 시료

본 실험에서는 폴리스티렌 막($T_g = 95^\circ C$, 두께 = $50 \mu m$, mitsubishi monsanto chemical Co. Ltd, Japan)을 사용하였다. 막은 저온 플라즈마처리 하기 전에 진공상태에서 건조하여 사용하였다. 플라즈마 처리기기로 Ar(99.000%)과 O_2 (99.999%)를 사용하였고, 투과실험에는 순수한 CO_2 (99.999%)와 N_2 (99.999%)를 사용하였다.

3-2. 플라즈마 처리

실험에 사용된 플라즈마 처리 장치는 주파수가 2.45 GHz인 Microwave를 Magnetron에 의해 600 W까지 발생시킬 수 있고, 플라즈마 처리 조건을 T2000 controller(Tepla Co.)로 제어할 수 있는 크기($W \times H \times D$)가 $0.35 \times 0.35 \times 0.35$ (m)인 PLASMA SYSTEM 440 (Tepla Co.)이다. 플라즈마 처리 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 폴리스티렌 막의 플라즈마 처리를 위한 주입 기체로는 비활성 기체로 Ar과 반응성 기체인 O_2 를 각각 사용하였다. Table 1에서 나타난 반응 조건과 같이 출력세기는 20~100 W내에서 변화를 주었으며, 처리시간 또한 2~10 min의 변화를 주었다. 그러나 주입되는 기체의 유량은 플라즈마 처리 시 큰 변수가 되지 않으므로 30 ml/min으로 유지하였다.

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 폴리스티렌 막 표면의 접촉각(contact angle, Krüss G-10)을 실온에서 측정하였다. 플라즈마 처리 후 폴리스티렌 막의 표면

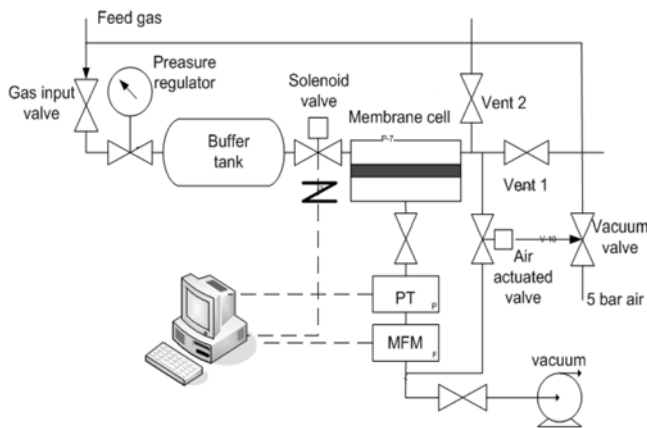


Fig. 2. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

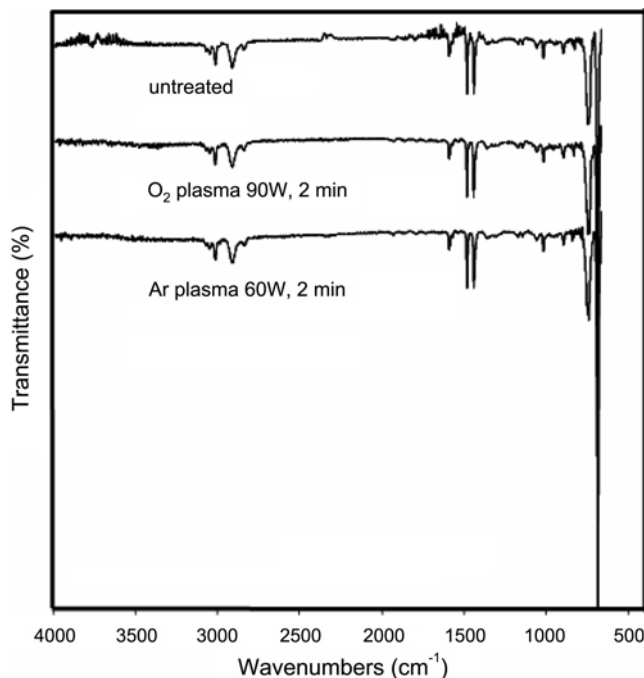


Fig. 3. FTIR-ATR spectra of polystyrene membrane.

변화를 AES-XPS(auger electron, x-ray photoelectron spectr-ometer, ESCA2000)분석을 통하여 표면의 구성 원소 및 조성 변화를 관찰하였다.

3-4. 기체 투과 실험

(주)비·에스·캠의 연속흐름 기체 투과 장치를 사용하여 40 °C에서 이산화탄소와 질소 투과 실험을 실시하였다. 가스공급부분의 압력은 8 bar로 일정하게 유지하였으며, 투과부분은 0.13 torr 미만의 진공을 유지하였다. 투과 실험은 8 bar, 40 °C조건에서 정상상태가 된 후에 실시하였으며, 플라즈마 처리로 얻어진 최적조건(Ar-60W-2 min, O₂-90W-2 min)에서 온도조건을 변화시킨 실험을 함께 병행하였다. Fig. 2에 실험에 사용한 연속흐름 기체 투과 장치의 개략도를 나타내었다[13, 14].

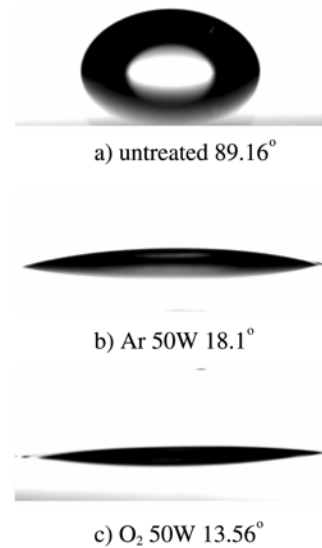


Fig. 4. Water contact angle of polystyrene membrane.

4. 결과 및 고찰

4-1. 플라즈마 처리에 의한 표면 분석

4-1-1. FTIR-ATR

ATR의 분석은 Ar, O₂ 플라즈마 처리 후 분석 전까지 진공 건조기 내에 실리카겔과 함께 보관하였다. 플라즈마 중합의 경우 처리 후 고분자 막 표면의 작용기들의 변화를 ATR 분석만으로도 분석이 가능하나, Fig. 3에 보였듯이 본 실험의 플라즈마 처리의 경우 처리 전후의 두 스펙트럼의 차이가 거의 없는 것으로 관찰할 수 있었다. 따라서 플라즈마 처리에 의한 반응이 처리하고자 하는 대상물질의 벌크(bulk) 물성에 영향을 주지 않는다는 것이 확인 가능하다. 앞서 저온 플라즈마에 대한 이론에서 설명하였듯이, 50 μm 두께의 폴리스티렌 막에서 플라즈마는 복사효과(radiation effect)가 극히 표면층에 국한되어(50~1,000 Å) 균일하게 일어나는 것으로 생각할 수 있다.

피크들은 3,300과 1,600 cm⁻¹에서 broad band(C-H stretch and aromatic C=C)가 나타났고, 900~690cm⁻¹ 위치에서 CH aromatic OOP가 나타났다. 이것은 전형적인 폴리스티렌의 스펙트럼과 별다른 차이를 보이지 않고 유사함을 관찰할 수 있었다.

4-1-2. Contact Angle

물과 고분자 사이의 내부 반응은 물의 극성으로 인해 생성된 추진력에 의해 고분자 표면이 개질된다. Fig. 4는 플라즈마 처리로 도입된 친수성기에 의한 흡습성의 변화를 나타내었다. Ar 플라즈마로 처리할 경우 친수성기인 히드록시기(OH), 카르복시기(COOH), 카르보닐기(C=O)가 생성됨으로써 접촉각 값이 감소하여 cos값이 증가하는 경향을 보이는데 이는 흡수성이 향상되었음을 나타낸다. 또한 O₂ 플라즈마로 처리 할 경우에도 막 표면의 친수성기의 도입으로 인하여 전체적으로 cos값이 향상됨을 볼 수 있었다.

4-1-3. ESCA

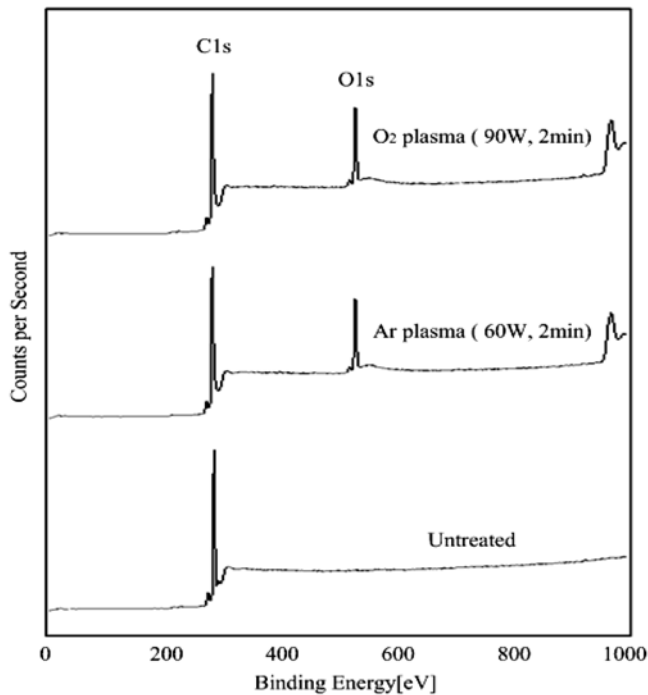
Fig. 5는 60 W, 2 min에서 Ar 플라즈마 처리와 90 W, 2 min에서

Table 2. Summary of changes of composition of elements in plasma modified PS membranes

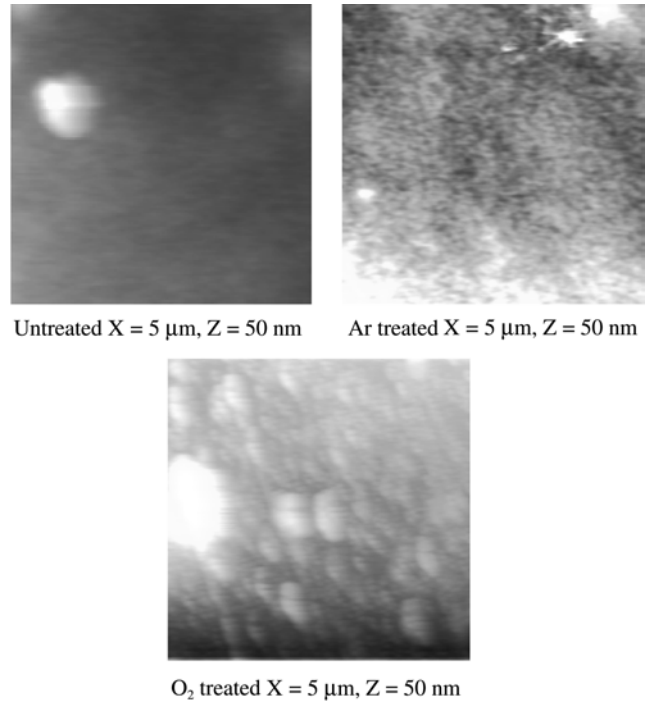
Treatment	C(%)	O(%)	O/C
Untreated	100	0	0
Ar plasma(60W, 2 min)	84.787	15.212	0.179
O ₂ plasma(90W, 2 min)	84.113	15.888	0.189

Table 3. Effect of plasma treatment on ESCA spectra of PS membranes with and without plasma treatment (Given by peak height in counts per second)

Treatment	C1s(284.8 eV)	O1s(531.0 eV)
Untreated	110260.7	0
Ar plasma(50W, 2 min)	101509.8	53362.77
O ₂ plasma(100W, 2 min)	105936.7	58629.02

**Fig. 5. ESCA survey scan of PS membranes.**

O₂ 플라즈마 처리된 폴리스티렌 막의 원소분석을 위해 스펙트럼을 wide scan으로 조사한 결과로 C1s, O1s 피크들을 나타내었다. 산소의 농도는 O₂ 플라즈마로 처리할 때 가장 큰 증가를 보여준다. Ar 플라즈마 처리 후 표면의 산소원자의 도입은 플라즈마에 의해 막 표면이 활성화되어 자유 라디칼의 양이 증가하기 때문에 대기 중의 산소와 반응하여 나타난 결과이고, O₂ 플라즈마의 경우에는 표면과의 직접적인 반응에 의한 결과라 할 수 있다[15]. Table 2는 C1s, O1s의 피크 강도를 적분하여 얻어진 원소 조성의 결과를 나타낸 것이다. 결과에서처럼 탄소 함유량은 산소의 도입으로 인하여 감소하였으며, 산소 함유량은 Ar 플라즈마로 처리한 경우 처리전의 0%에서 15.212%로 증가하였으며, O₂ 플라즈마로 처리 할 경우에는 처

**Fig. 6. Atomic force micrographs of PS.****Table 4. AFM Measurements**

Treatment gas	RMS roughness(Å)
Untreated	15.86
Ar	71.64
O ₂	57.10

리전의 0%에서 15.888%로 증가하여 표면개질의 효과를 관찰 할 수 있었다. 따라서 Ar 플라즈마로 처리한 경우보다 O₂ 플라즈마로 처리할 경우에 폴리스티렌 막 표면의 산소함유량이 더 많이 늘어난 것을 확인할 수 있었다. Table 3은 처리 후 각각의 피크 강도를 나타낸 것인데 처리 후 피크 높이(counts per second)의 변화를 알 수 있으며, 이 결과는 Table 2에서 나타낸 조성비의 변화와도 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 ESCA 분석을 통해 플라즈마 처리 후 폴리스티렌 막 표면의 원소 상태, 정량 분석을 한 결과 Ar, O₂ 플라즈마로 처리할 때 친수성기의 도입이 확인되었다. 이 결과는 접촉각의 감소로 인한 흡수성 증가의 결과와도 일치한다.

4-1-4. AFM

폴리스티렌 막 표면의 물리적 성질에 대한 플라즈마처리 영향 을 이해하기 위해 AFM 분석이 이루어졌다. 일반적으로 플라즈마 처리에 의한 표면 상태의 변화는 플라즈마 처리기체, 출력세기, 처리시간 그리고 고분자의 화학적 구조에 의해 크게 영향을 받는다. Fig. 6은 처리전과 Ar 플라즈마(60 W, 2 min)와 O₂ 플라즈마(90 W, 2 min) 처리에 의해 얻어진 AFM 이미지를 나타내었다. Table 2에서는 표면의 평균 거칠기를 RMS(route mean square)로 나타내었고,

미립자의 평균 높이를 정리해 놓았다. 플라즈마 처리에 의한 폴리스티렌 막의 표면은 처리 전과 비교하여 차이를 보인다. 시각적 이미지에서 처리 기체에 따른 차이를 확실하게 확인할 수는 없으나, Table 4에서 플라즈마 처리된 일정면적의 폴리스티렌 막 표면의 거칠기(Å)가 처리전의 15.86 Å에서 Ar 플라즈마 처리의 경우 71.64 Å로, O₂ 플라즈마 처리의 경우 57.10 Å로 증가하였다. 이러한 결과로써 플라즈마 처리 시 폴리스티렌 막의 표면이 상당부분 개질되었음을 확인할 수 있다. 또한 이러한 거칠기의 증가는 접촉각이 감소하는 결과를 초래하며, 이는 결국 흡수성의 향상을 나타낸다.

4.2. 플라즈마 처리된 막을 통한 기체의 투과거동

4.2-1. 플라즈마 출력세기와 주입기체에 따른 영향

일반적으로 플라즈마 처리용으로 쓰이는 기체는 O₂, N₂, NH₃와 같은 활성이 높은 고분자 표면과 직접적인 반응을 일으키는 반응성 기체와, Ar, He, CO₂와 같이 플라즈마 환경 내에서 자유 라디칼을 형성하여 표면에 미세한 가교결합(cross-linking)을 일으키거나 표면을 활성화시켜 공기 중의 산소나 물과 반응을 하게하는 비활성 기체로 나눌 수 있다. 출력세기는 플라즈마의 형성과 유지에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서, 일반적으로 출력세기가 증가하면 플라즈마 상태에 있는 주입기체에 높은 준위의 에너지를 공급함으로써 플라즈마 밀도가 증가하고, 흥분상 조각들로 분해된 투입기체의 전자, 이온 및 가스 분자들의 충돌(bombardment) 빈도가 증가하여 처리 소재에 대하여 더 큰 영향을 미치게 된다[8].

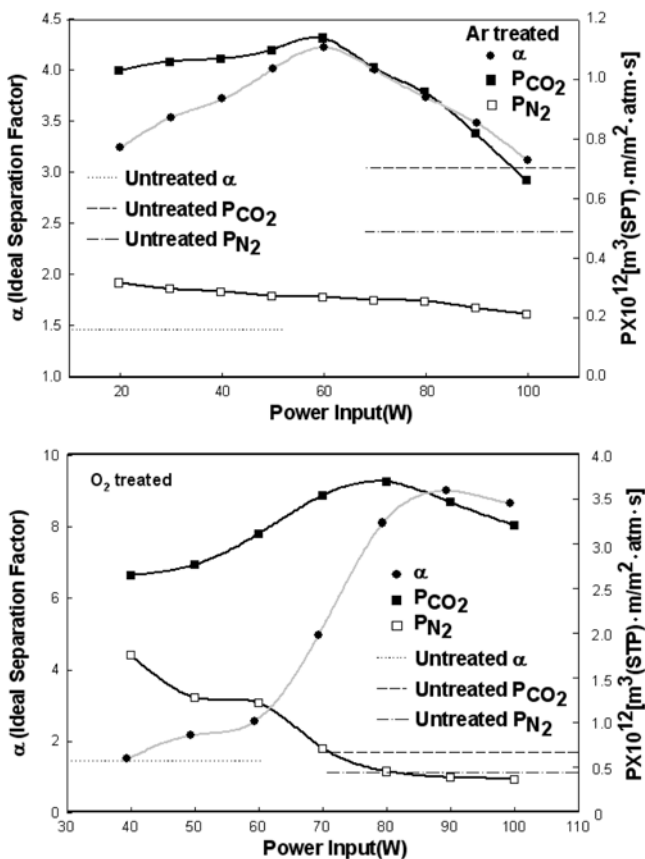


Fig. 7. Effect of plasma power on the permeability for CO₂, N₂ and ideal separation factor in Ar, O₂ plasma treated PS membranes.

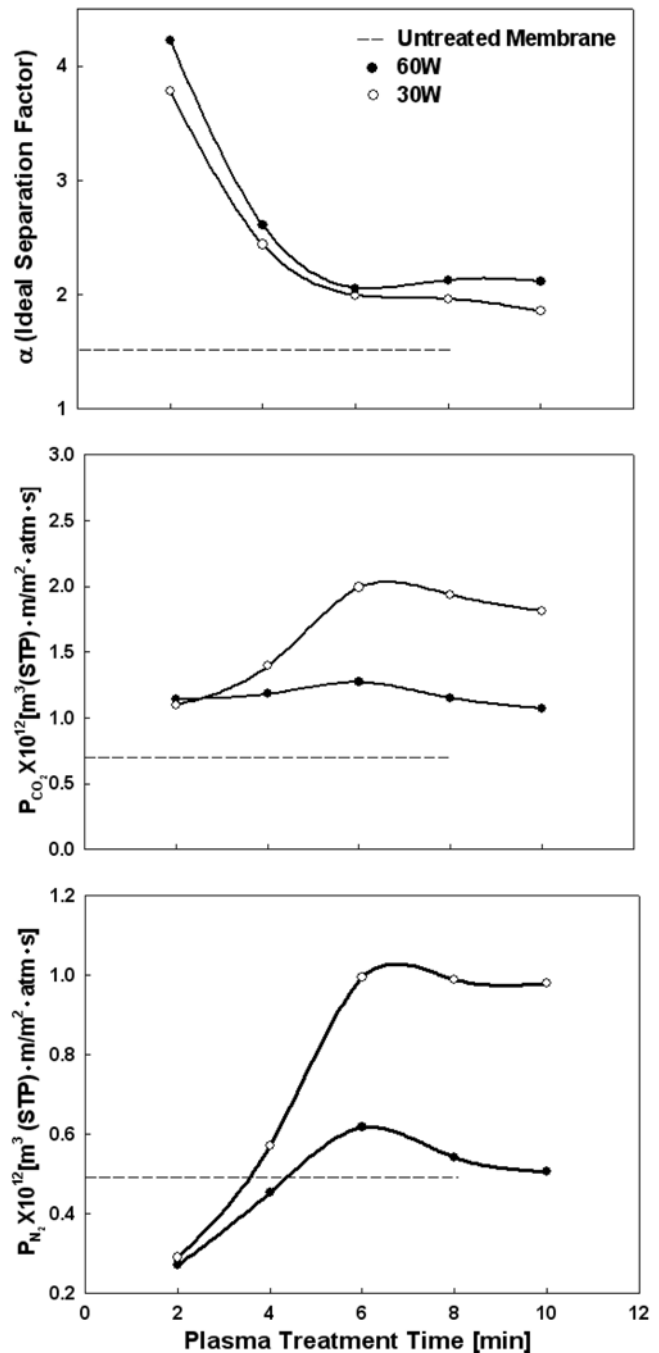


Fig. 8. Effect of plasma treatment time and power input on permeability for CO₂, N₂ and ideal separation factor in Ar plasma treated PS membrane.

Fig. 7는 출력세기를 변수로 하여 최적의 시간조건(Ar 2 min, O₂ 2 min)의 순수 기체 투과도와 선택도를 나타낸 것이다. 막 표면에 미세한 가교결합과 활성화된 표면의 산화반응이 경쟁적으로 발생하는 Ar 플라즈마로 폴리스티렌 막을 처리하였을 경우, 출력세기 60 W까지는 투과도와 선택도가 모두 증가하는 경향을 나타내고 60 W이후부터는 둘 다 감소하는 경향을 나타내었다. 60 W까지는 이론에서 설명한 바와 같이 막표면의 활성화된 라디칼이 공기 중의 O₂, H₂O와 반응하여 -C=O와 같은 극성그룹을 형성함으로써 CO₂의 선

택적 내부반응이 증가하므로 용해-확산 메커니즘에 따라 CO_2 의 투과도는 증가한다. 막표면의 미세한 가교결합의 증가로 N_2 의 투과도는 감소한다. 따라서 N_2 에 대한 CO_2 의 선택도는 증가하였다. 60 W 이후에는 플라스마 기체의 전자, 이온 및 가스 분자들의 높은 충돌빈도로 표면의 식각 효과가 증대됨으로써 막표면에 균열을 일으켜 CO_2 와 N_2 의 투과도가 감소하고 선택도 또한 감소하였다.

O_2 플라스마로 처리한 경우도 Ar 플라스마 처리에 따른 결과와 비슷하게 나타났다. 하지만 표면 활성화에 그치지 않고 플라스마 상태의 처리기체가 막표면에 직접적으로 반응하는 산화반응을 일으킴으로써 더 효과적인 CO_2 의 용해-확산거동을 보임으로써 투과도와 선택도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 출력 세기 80 W 까지 투과도는 증가하고 선택도는 출력세기 90 W까지 증가하는 경향이 나타났다. 80 W 이후부터 투과도가 감소하고, 선택도는 90 W 이후부터 감소하는 경향이 나타났다. 이 경우에 나타난 투과도 감소 원인은 90 W 이상의 출력세기에서는 높은 충돌빈도로 인해 막 표면에서의 산화반응이 감소하고 식각현상이 일어나 막 표면의 균열(crack)이 발생하기 때문이다. 따라서 적절한 출력세기의 플라스마 처리는 선택도와 투과도를 동시에 만족시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

4-2-2. 플라스마 처리시간에 따른 영향

Fig. 8은 Ar 플라스마 처리된 막에 대해 처리시간과 출력세기에 따른 투과도와 선택도에 대한 영향을 나타낸 것이다. 처리시간 2분에서의 P_{CO_2} 값은 60 W가 30 W의 경우보다 컸으나, 처리시간 2분 이후로는 30 W의 경우가 더 크게 나타났다. 두 경우 모두 P_{CO_2} 값이 6분까지는 증가하다가 그 이후로는 소폭 감소하였다. P_{N_2} 값에 대한 그래프에서는 30 W의 경우가 60 W의 경우보다 긴 처리시간에 걸쳐 더 크게 나타났으며, P_{CO_2} 값의 변화추이와 같이 두 경우 모두 6분까지는 증가하다가 그 이후로는 소폭 감소하는 경향을 나타내었다. 두 출력세기에 대한 α 값의 변화추이는 모두 초기 처리시간 2분에서 최대치를 보이며, 처리시간이 길어질수록 감소하는 경향을 보이다 처리시간 6분 이후로는 감소율이 낮아졌다. α 값은 60 W의 경우가 30 W의 경우보다 전반적으로 크게 나타났다.

초기 처리시간 2분에서 P_{CO_2} 값이 60 W의 경우에 더 크게 나타난 이유는 막표면의 활성화로 인한 친수성기의 도입이 더 월등하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 이후에 처리시간에 따라 가교결합과 식각현상이 경쟁적으로 일어나는데, 30 W의 경우와 비교했을 때 60 W의 경우가 막표면에 더 큰활성화를 일으킴으로써 미세한 가교결합이 더 잘 발생한다. 이것이 처리시간에 따른 P_{CO_2} 와 P_{N_2} 값의 증가율이 60 W의 경우가 더 작게 나타나는 이유로 생각된다. 처리시간 6분 이후에 각각의 투과도 감소는 극대화된 식각현상에 따른 막 내부 응력으로 발생한 표면의 균열 때문으로 사료된다. 그리고 처리시간 4분 까지 각각의 출력세기에 대한 P_{N_2} 의 값이 처리 안 된 막보다 낮은 이유는 막표면의 활성화로 인한 미세 가교결합의 형성 때문인 것으로 사료된다. α 값의 감소 또한 긴 처리시간에 따른 막 표면의 식각효과로 인한 P_{N_2} 값의 증가 때문으로 볼 수 있으며, 처리시간 6분 이후로 둔해진 감소율은 막 내부 응력으로 발생한 표면의 균열 때문이라 생각된다. 따라서 폴리스티렌 막을 Ar 플라스마로 처리할 경우 결과로 나타난 P_{CO_2} 와 α 의 결과치를 고려해볼 때 높은 출력세기로 짧은 처리시간 안에서 최적의 조건을 찾아야한다.

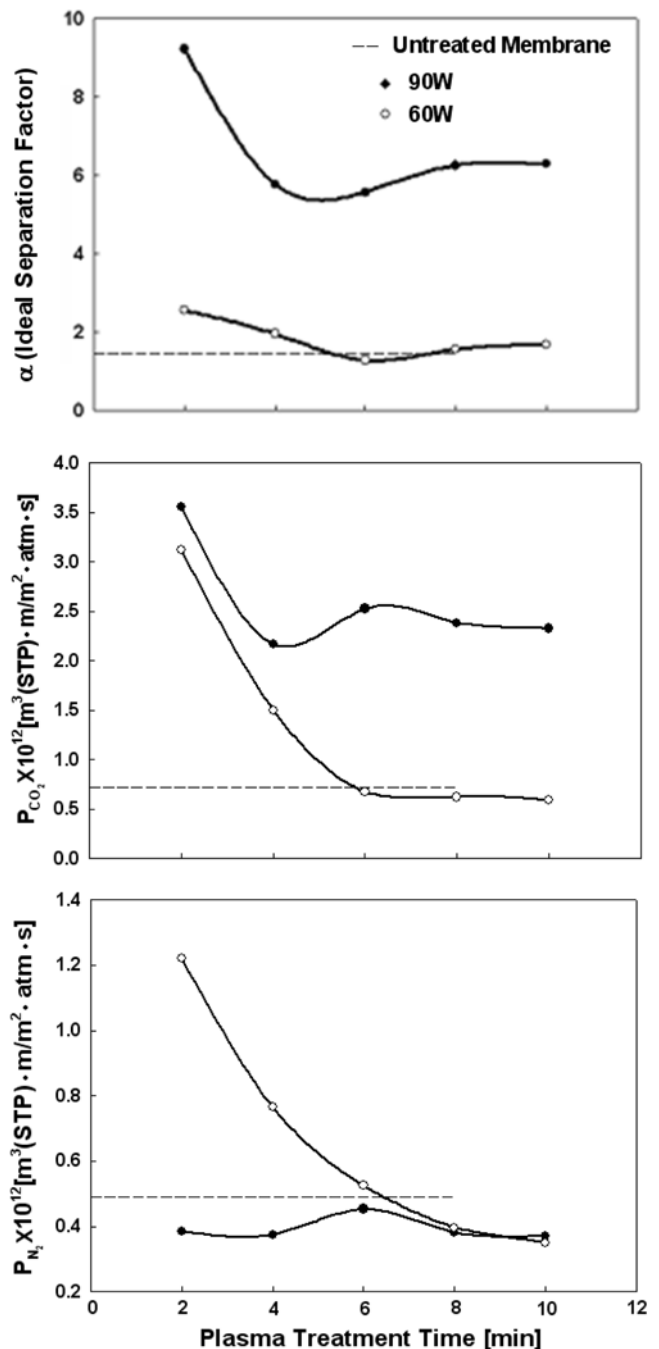


Fig. 9. Effect of plasma treatment time and power input on permeability for CO_2 , N_2 and ideal separation factor in O_2 plasma treated PS membrane.

Fig. 9는 O_2 플라스마 처리된 막에 대해 처리시간과 출력세기에 대한 영향을 나타낸 것이다. P_{CO_2} 의 경우 90 W로 처리한 경우가 높게 나타났고, P_{N_2} 의 경우는 반대로 60 W로 처리한 경우가 높게 나타났다. α 의 경우 60 W로 처리한 것보다 90 W로 처리한 결과가 높게 나타남을 알 수 있다. 이경우도 처리전과 비교하여 선택도가 모두 높게 나타났고, 처리시간이 경과함에 따라 선택도가 감소함을 볼 수 있었다.

O_2 플라스마 처리의 경우는 초기 처리시간 2분에서 각각의 출력

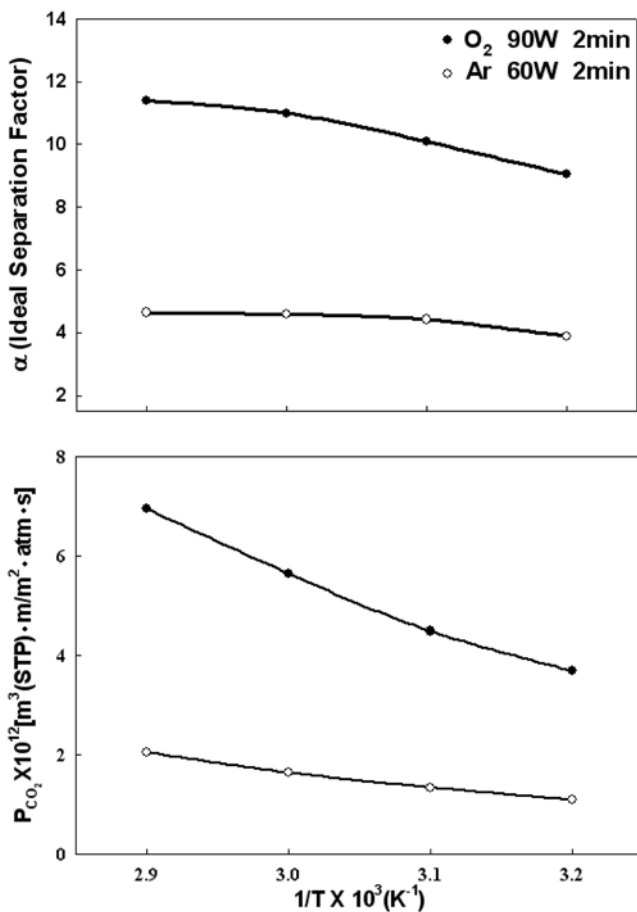


Fig. 10. Effect of temperature on the CO₂ permeability and ideal separation factor in Ar, O₂ plasma treated PS membrane.

세기에 대한 P_{CO_2} 값이 최대치를 보이며, 처리시간이 증가할수록 P_{CO_2} 와 P_{N_2} 의 값이 감소함을 알 수 있다. P_{CO_2} 의 감소치가 P_{N_2} 보다 크므로 처리시간에 따라 α 값은 감소한다. 이론에 설명한 바와 같이 플라즈마 처리시간이 증가할수록 막표면에 산화반응이 감소하고 지속적인 식각현상이 일어난다. 그에 따른 막 내부 응력으로 발생한 표면의 균열이 P_{CO_2} 와 P_{N_2} 값의 감소를 야기하고, α 값의 감소로 이어진다.

따라서 O₂ 플라즈마로 처리할 경우에도 Ar 플라즈마 처리와는 같이 높은 출력 세기와 짧은 처리 시간에서 최적의 P_{CO_2} 와 P_{N_2} 의 α 값을 보인다.

4-2-3. 반응온도에 따른 영향

분리막을 통한 기체투과에서 큰 영향을 미치는 또 다른 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. 10은 Ar 플라즈마와 O₂ 플라즈마로 처리된 폴리스티렌 막의 투과 선택도 실험 시 반응온도에 따른 α 와 P_{CO_2} 의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 선택도의 변화는 거의 없고 P_{CO_2} 는 증가되는 것을 볼 수 있었다. 이는 CO₂의 확산계수가 온도가 높아짐에 따라 증가하고, 또한 상대적으로 N₂에 비해 CO₂의 온도 의존성이 크다는 것을 나타낸다. 따라서 공정 조업 상에서 고분자 기체분

리 막의 내열성 범위 내에서의 온도조건을 변화시킨다면 투과도와 선택도에서 만족할 만한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

5. 결 론

Ar, O₂ 플라즈마 처리 시 친수성기의 도입으로 접촉각이 감소하여 $\cos\theta$ 값이 증가하는 경향을 보이는데 이것은 플라즈마 처리된 고분자 표면에 극성 그룹이 생성되고, 이에 따라 흡수성이 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 플라즈마 처리된 폴리스티렌 막 표면의 원소 상태와 정량분석을 위하여 ESCA 분석이 이루어졌다. 원소 분석을 위해 표면을 wide scan으로 조사한 결과 O/C의 비율이 증가하여 친수성기의 도입이 확인되었다. 또한 폴리스티렌 막표면의 물리적 성질에 대한 플라즈마 처리의 영향을 이해하기 위해 AFM분석 결과 Ar, O₂ 플라즈마 처리 후 표면 거칠기가 증가된 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 FT-IR ATR 분석 결과 폴리스티렌의 스펙트럼과 별다른 차이를 나타내지 않음으로써 플라즈마 처리의 효과가 표면에만 국한됨을 확인할 수 있었다.

Ar 플라즈마 처리의 경우 O/C비율이 0에서 0.179로 증가하고, 표면 거칠기가 15.86 Å에서 71.64 Å로 증가함으로써 접촉각은 처리전의 89.16°에서 18.1°로 감소하였다. 이는 결국 흡수성의 향상을 나타낸다. 결국 출력세기를 변수로 한 실험에서는 60 W-2 min-40 °C에서 값은 플라즈마 처리전의 $0.71 \times 10^{-12} [\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{bar}]$ 에서 $1.14 \times 10^{-12} [\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{bar}]$ 로 α 값은 1.45에서 4.22로 증가하여 최적의 α 값을 나타내었고, 처리시간을 변수로 한 실험에서의 처리조건 30 W-6 min-40 °C에서 P_{CO_2} 값은 $2.47 \times 10^{-12} [\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{bar}]$ 와 α 값 2.01을 보여 최적의 P_{CO_2} 값을 나타내었다. 투과 선택도의 관점에서 최적처리조건은 전자의 60 W-2 min-40 °C이며 이에 대해서 온도를 변수로 한 처리 최적조건 60 W-2 min-70 °C에서 값 $2.1 \times 10^{-12} [\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{bar}]$ 와 α 값 4.51을 나타내었다. O₂ 플라즈마 처리의 경우는 접촉각은 13.56 Å로 감소하였다. 이 또한 0.189로 O/C비율의 증가와 57.10 Å로 표면 거칠기가 증가한 결과이다. 출력세기를 변수로 한 실험에서는 90 W-2 min-40 °C에서 P_{CO_2} 값 $3.47 \times 10^{-12} [\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{bar}]$ 와 α 값 9.01로 투과도와 선택도가 향상되었다. 처리시간이 증가할수록 P_{CO_2} 와 α 값이 점차 감소하여 출력세기와 처리시간의 최적조건은 90 W-2 min이며, 이에 대해서 온도를 변수로 한 최적처리조건 90 W-2 min-70 °C에서 값 $7.1 \times 10^{-12} [\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{bar}]$ 와 값 11.5을 나타내었다.

플라즈마 기체의 종류와 출력세기 그리고 처리시간이 기체의 투과도와 선택도에 점진적인 영향을 주었다. 즉, 플라즈마 처리 후 막 표면의 변화는 표면에서의 교차결합과 식각효과의 경쟁적인 관계에 의해 결정되며, 결국 이런 현상이 막의 기체 투과도와 선택도에 영향을 미쳤다. 또한 플라즈마 처리된 막에 대한 투과 선택도 실험 시 반응온도를 증가시킬수록 투과도는 증가하고 선택도는 거의 변화가 없다. 결과적으로 반응온도의 변화가 플라즈마 처리시간과 출력세기에 따라 나타난 “Trade-Off”의 경향을 해결할 수 있는 변수로 생각되어진다.

사용기호

C : total sorption concentration [$\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$]

t : permeation time of penetrant gas in membrane [sec]

- J : diffusion flux through membrane [$\text{m}^3(\text{STP})/(\text{m}^2\text{s})$]
 J_s : steady-state permeation flux [$\text{m}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]
 x : vertical distance from membrane surface to inside [m]
 l : thickness of membrane [μm]
 C_1 : sorption concentration of component
 D : diffusion coefficient of penetrant gas in membrane [m^2/s]
 P : mean permeability coefficient [$\text{m}^3(\text{STP})\text{m}/(\text{m}^2\text{sbar})$]
 p : external pressure [bar]
 Δp : pressure-difference between membrane upstream and downstream [bar]
 S : solubility coefficient [$\text{m}^3(\text{STP})/(\text{m}^3\text{bar})$]
 P_{CO_2} : mean permeability coefficient of CO_2 [$\text{m}^3(\text{STP})\text{m}/(\text{m}^2\text{s}\cdot\text{bar})$]
 P_{N_2} : mean permeability coefficient of N_2 [$\text{m}^3(\text{STP})\text{m}/(\text{m}^2\text{s}\cdot\text{bar})$]

그리스 문자

- α : ideal separation factor for CO_2 relative to N_2 defined as [$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$]

참고문헌

1. The Membrane Society of Korea, "Gas Separation," *Membrane Separation, Free Academy*, **291**, 309, 310(1996).
2. Jansen, J. C., Buonomenna, M. G., Figoli, A. and Drioli, E., "Ultra-thin asymmetric gas separation membranes of modified PEEK prepared by the dry-wet phase inversion technique," *Desalination*, **193**, Issues 1-3, 58-65(2006).
3. Bae, S. Y., Cho, D. H., Ko, S. W., Kim, H. T. and Kumazawa, H., "Gas Permeation through Glassy Polymer Membranes with Relatively Low Glass-Transition Temperature," *Korean J. Chem. Eng.*, **10**(1), 44-48(1993).
4. Sanchez Urrutia, M., Schreiber, H. P. and Wertheimer, M. R., "Plasma deposition of copolymers and their permeation characteristics," *J. of Applied Polymer Science*, **42**, 305-325(1988).
5. Borisov, S., Khotimsky, V. S., Rebrov, A. I., Rykov, S. V., Slovetsky, D. I. and Pashunin, Yu. M., "Plasma fluorination of organosilicon polymeric films for gas separation applications," *J. Mem. Sci.*, **125**, 319-329(1997).
6. Mohr, J. M., Paul, D. R., Mlsna, T. E. and Lagow, R. J., "Surface fluorination of composite membranes. Part I. Transport properties," *J. Mem. Sci.*, **55**, 131-148(1991).
7. Alfred Grill, "Fundamentals of Plasma," Cold Plasma in Materials Fabrication., The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Press. Inx., New York, 2-5(1994).
8. Kramer, P. W., Yeh, Y. S. and Yasuda, H., "Low temperature plasma for the preparation of separation membranes," *J. of Membrane science*, **46**, 1-28(1989).
9. Marcel Mulder., "Preparation techniques for composite membranes," Basic Principles of Membrane Techniques., KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 64-69(1996).
10. Masakazu Yoshikawa., Kiyoshi Fujimoto., Hirokazu Kinugawa., Toshio Kitao. and Naoya Ogata., "Selectivity Permeation of Carbon Dioxide through Synthetic Polymeric Membranes Having Amine Moiety," *Chemistry Letters*, 243-246 (1994).
11. Watson, J. M. and Payne, P. A., "A study of organic compound pervaporation through silicone rubber," *J. Membr. Sci.*, **49**, 171-205 (1990).
12. Watson, J. M., Zhang, G. S. and Payne, P. A., "The diffusion Mechanism in silicone rubber," *J. Membr. Sci.*, **73**, 55-71(1992).
13. Yeom, C. K., Kim, B. S., Kim, C. U., Kim, K. J. and Lee, J. M., "Permeation apparatus for on-line measurement of the permeation characteristics through dense polymeric membranes," *Membr. J.*, **8**, 86-93(1998).
14. Yeom, C. K., Lee, J. M., Hong, Y. T. and Kim, S. C., "Evaluation of gas transport parameters through dense polymeric membranes by continuous-flow technique," *Membr. J.*, **9**, 141-150(1999).
15. Cooper, I. H. and Gifkins, K. J., "Gas plasma treatment of polymer surfaces," *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A17**(2), 217-226(1982).