

## 불소계 유기화합물 플라즈마 중합막의 기체투과특성

신의동, 최성부\*, 김병식  
동국대학교 화학공학과, 용인대학교 환경보건학과\*

### A Study on Gas Separation Membranes by Plasma Polymerization with Fluoro Compounds

Eui-dong Shin, Sung-bu Choi\*, Byung-sik Kim  
Department of Chemical Engineering, Dongguk University  
\*Department of Environmental Health, Yongin University

#### 1. 서론

플라즈마중합은 초박막을 제조하는 기술의 하나로서 제막조건에 따라 막의 구조 및 물성을 적절히 조절할 수 있고 각종 기질과 접착력이 우수한 핀홀이 없는 박막을 제조할 수 있다. 또한 막의 두께 조절이 용이하고 여러가지 유기화합물을 중합막의 단량체로 사용할 수 있다는 장점이 있어 그 응용성이 주목되고 있다.

본 연구에서는 불소계 유기화합물을 이용하여 플라즈마 중합막을 제조하여 이들 막을 통한 기체투과거동을 평가하였다.

#### 2. 실험

##### 플라즈마 박막의 제조

Fig.1 과 같이 라디오파(radio frequency)를 이용한 플라즈마 중합장치를 이용하여 플라즈마 중합막을 제조하였다. 플라즈마 반응장치 안에 다공성 지지체인 폴리카보네이트 막(Millipore, VSWP04700)을 전극의 하단에 고정시킨 후, 진공펌프를 이용해서 반응기 내부 압력을  $10^{-5}$ Torr 이하로 감압시켰다. 이때 지지체의 위치에 따라 플라즈마 중합막의 성질이 크게 변하므로 상단전극과 하단전극 사이의 간격을 3cm 로 고정시켰고 지지체는 하단전극의 중간 위치에 고정시켜 놓았다. 또한 중합시 내부온도 상승으로 인한 막의 변형을 막기 위해 하단전극에 냉각수를 흘려 지지체의 온도를 상온으로 일정하게 유지시켰다.

지지체의 표면을 알콘가스로 플라즈마처리하여 표면을 활성화시킨후, 니들밸브를 통해 일정량의 단량체를 공급시켰고, radio frequency generator 를 사용하여 플라즈마 중합시켰다. 이때 중합초기의 불안정한 상태가 막의 구조와 성능에 영향을 미치므로 반응기 내부의 중합조건이 안정화된 후 지지체인 폴리카보네이트 다공막 위에 플라즈마 중합체를 도포시켰다.

본 실험에 사용된 단량체로는 불소계 유기화합물인 Hexfluorobenzene (Aldrich 사, 순도 99.5%)과 Pentafluorostyrene (Janssen 사, 순도 97%)을 각각 사용하였다.

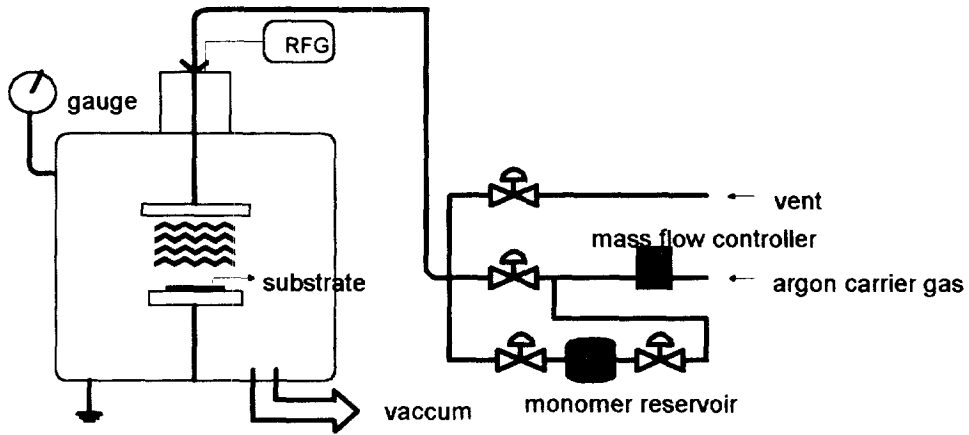


Fig. 1. Schematic diagram of the plasma polymerization system.

**기체투과 실험**

플라즈마 중합막의 기체투과성능을 평가하기 위하여, Barrer 등이 고안한 고진공투과 측정장치를 응용하여 제작한 장치를 이용하여 투과계수 및 분리계수를 측정하였다. 투과장치와 투과셀은 pyrex glass 와 SUS 316 으로 제작되었으며 투과셀의 유효투과면적은 0.6263 cm<sup>2</sup> 이다. 투과셀을 통과한 기체는 피라니 계이지를 통해 단위 시간당 압력 변화로 측정되었고, 아래 식(1)로 기체투과계수를 산출하였다.

$$P = \frac{273 V}{760 L T} \frac{1}{P_1} \frac{\Delta P}{\Delta t} \quad \text{----- (1)}$$

**3. 결과 및 고찰**

플라즈마의 중합조건에 따라 막의 물성이 변화하듯이 중합막의 기체투과 특성도 각각의 중합조건에 따라 영향을 받는다.

Fig.2 는 능동층의 두께와 산소에 대한 선택도의 관계를 나타낸 것이다. Fig.2 에서 보는 바와 같이 능동층의 막두께가 증가함에 따라 선택도가 급격히 증가하다가 일정해지는 경향을 나타내는데, 이는 본 연구에서 사용된 PC 다공막의 기공 (0.025 μm)이 점차적으로 매워지면서 기공의 크기가 점차 작아지고 최종적으로 핀홀이 없는 균일한 막층이 형성되는 것을 보여주는 결과라고 할 수 있다. 반응 조건에 따라 다르지만 대개 0.7 μm 이상이 되어야 기공이 완전히 막히는 것을 관찰할 수 있었다. 중합막의 두께는 중합시간에 따라 일정하게 증가하는데 15분 이상 중합해야 기공이 완전히 막힐만한 두께가 형성되는 것으로 추정된다.

Fig.3.4 는 Hexafluorobenzene (HFB)과 Pentafluorostyrene(PFS)의 플라즈마 중합막의 기체투과특성을 나타낸 것으로서 복합에너지변수인 W/Fm 에 따른 기체의 투과 특성을 나타내었는데, W/Fm 이 증가함에 따라 선택도가 점차적으로 증가하였고, 투과계수는 감소하였다. 이것은 W/Fm 이 증가됨에 따라 중합막이 고가교 구조를 형성하게 되어 구조가 더욱 치밀해 지기 때문에 발생하는 것으로 사료된다.

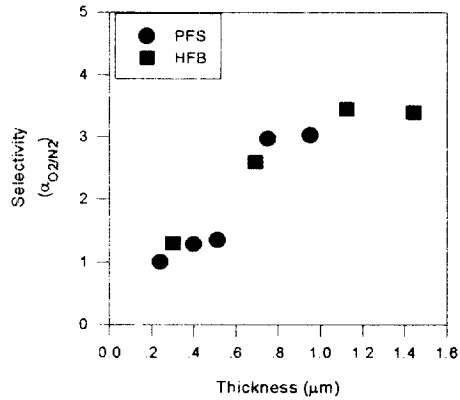


Fig. 2. Effect of thickness on selectivity of plasma composite membranes (PFS : 90 watt, 8 mg/min, HFB : 50 watt, 8 mg/min).

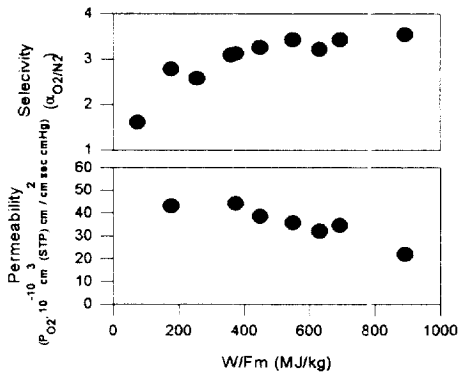


Fig. 3. W/Fm dependence of permeability and selectivity, for plasma-polymerized HFB films.

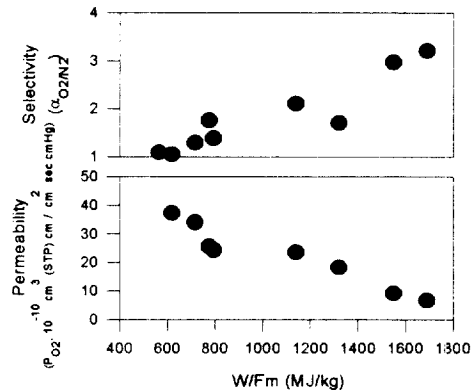


Fig. 4. W/Fm dependence of permeability and selectivity, for plasma-polymerized PFS films.

Fig.5 에 HFB 플라즈마 중합막과 PFS 플라즈마 중합막의 산소의 투과도에 따른 선택도의 관계를 나타내었다. 두 플라즈마 중합막의 투과 특성을 비교해보면, HFB 플라즈마 중합막은 거의 모든 범위에서 선택도가 3 이상이고 투과계수는 20~45 barrer 로 비교적 좋은 투과특성을 나타낸 반면, PFS 플라즈마 중합막은 선택도가 대부분 3 이하이고 투과계수는 5~40 barrer 의 값을 나타내었다. 이러한 두 물질간의 투과특성의 차이는 플라즈마 중합막의 형태 및 구조 뿐아니라, 막 표면의 관능기로 인해 발생하는 것으로 생각된다. Inagaki 등은 단량체에 CF<sub>4</sub> 기체를 혼합하여 중합시킨 플라즈마 중합막 내의 불소기 비율에 따른 산소의 투과특성을 연구하였는데, 막 표면에 불소기가 많을 수록 산소의 투과특성이 우수하다고 보고한 바 있다.

#### 4. 결론

Hexafluorobenzene 과 Pentafluorostyrene 의 플라즈마 중합시 방전출력, 단량체의 공급속도 및 이들의 복합에너지변수 그리고 중합시간을 실험 변수로하여 얻어진 기체투과특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 복합에너지 변수인 W/Fm 값이 증가됨에 따라 더욱 치밀한 구조가 형성되어 선택도가 증가하였다. 2) PP-HFB 과 PP-PFS 의 투과특성비교

를 통해 기체투과특성이 미치는 불소기의 효과를 관찰하였으며, 플라즈마 중합된 막 표면에 상대적으로 불소기가 많은 PP-HFB 에서 선택도와 투과도가 더 높은 투과특성이 나타났다. 3) PP-HFB 의 경우 75 watt / 6.4 mg/min 에서 선택도 3.43, 산소의 투과계수가  $21.2 (\times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$  인 값을 얻었고 PP-PFS 의 경우 90 watt 3.23 mg/min 에서 선택도 3.22, 투과계수가  $6.5 (\times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$  인 값을 얻었다.

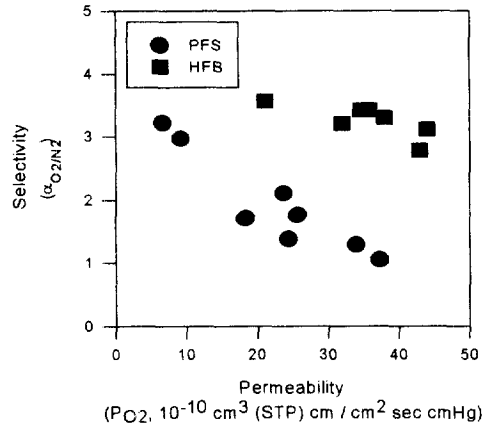


Fig. 5. Effect of permeability on selectivity of plasma polymerized films.

#### 5. 참고문헌

1. I. Terada, T. Haraguchi, and T. Kajiyama, *Polymer J.*, **18**, 529, (1986)
2. N. Inagaki, et al, *Journal of Membrane Science*, **38** (1988) 85
3. M. Yamamoto, J. Sakata, and H. Hirai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2701 (1987)
4. N. Inagaki, S. Tasaka, and M. S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 143 (1990)