

## 플라즈마 처리에 의한 폴리스티렌 막에서 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 선택 · 투과 특성

황의동, 신희용, 광현, 배성렬\*  
한양대학교  
(bae5272@hanyang.ac.kr\*)

### Selectivity and Permeability Characteristics of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> in PolyStyrene Membrane Treated with Ar/O<sub>2</sub> Plasma

Yui-Dong Hwang, Hee-Yong Shin, Hyun Kwak, Seong-Youl Bae\*  
Department of Chemical Engineering, Hanyang University  
(bae5272@hanyang.ac.kr\*)

#### 서론

기체의 투과도는 선택도가 높을수록 줄어들고, 또한 투과도가 높을수록 선택도가 줄어드는 “Trade Off” 현상으로 인하여 두 가지 특성을 동시에 만족시키는 소재를 개발하는 데는 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 한다. 이에, 전기적 방전상태에서 막 표면을 개질하거나, 표면에 새로운 고분자를 중합하는 저온 플라즈마 법이 응용되고 있다. 플라즈마 처리 공정은 비활성 가스나 반응성 가스에 의해 non-polymerizable한 표면개질 효과를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 Ar(비활성가스), O<sub>2</sub>(반응성 가스)로 플라즈마 처리한 폴리스티렌 막(Polystyrene Membrane, PS)을 통해 순수가스(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)의 투과도 P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, P<sub>N<sub>2</sub></sub>와 선택도(r: Actual Separation Factor)가 출력세기, 처리시간 등의 다양한 플라즈마 처리 조건에 따라 어떻게 변하는지 관찰하고자 하였다. 플라즈마 공정에 의한 폴리스티렌 막의 표면 변화는 contact angle를 측정하여 극성 그룹의 생성에 따른 흡수성 변화와 ESCA 분석으로 표면의 원소분석, 상태분석 그리고 정량분석을 하고자 하였으며, AFM를 통해 표면의 거칠기와 일정면적내의 미립자 수를 측정하여 표면 분석을 수행하고자 하였다.

#### 이론

##### 1. Cold Plasma

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 전하 수는 거의 같아서 전체적으로는 전기적인 중성을 띠는 상태이다. 일반적으로 실험실에서 제어 가능한 형태는 Cold Plasma이며, 고체의 표면처리에 이용되는 Cold Plasma는 전자의 온도는 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup>K이나 기체의 온도는 상온이하로 존재하며 보통 Direct Current(DC), Radio Frequency(RF), MicroWave(MW)를 기체 중에 방전함으로써 발생시킬 수 있다. 플라즈마는 Ar, O<sub>2</sub> 같은 가스들을 Vacuum Chamber 내로 도입 후 투입 에너지에 의한 흥분상태에 의해 형성된다. 투입되는 에너지는 투입 가스를 이온, 전자, 자유라디칼 및 준 안정적인 흥분상 조각들로 분해하고, 플라즈마 내에

서 생성된 전자들과 활동상들은 소재표면과 연관되어, 표면 자유라디칼과 반응하여 Surface Activation, Deposition, Grafting 등의 반응을 일으킨다. Plasma는 Radiation Effect가 극히 표면층에만 국한되어(50~1000 Å)있고, 다른 Radiation보다 더욱 강하게 작용한다.

## 2. 기체의 투과 특성

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

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

여기서 C는 막 내부에서의 기체의 농도이고 D는 기체의 확산계수이다. 투과거동이 정상상태에 이르면 투과속도는 일정해지며 Fick의 제1법칙으로부터 구할 수 있다.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

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

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

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

$$J = \frac{DC_1}{l} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \right]$$

또한, 정상상태 하에서의 투과속도는  $J_s$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$J_s = \frac{DC_1}{l}$$

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

$$D_{1/2} = \frac{l^2}{7.2t_{1/2}} \quad D_{slope} = \frac{l^2}{5.91t_{slope}}$$

본 연구에서는  $D_{slope}$ 을 확산계수 D로 사용하였으며 일단 D와  $J_s$ 가 결정이 되면 용해계수 S와 P를 다음과 같은 정의 식으로부터 구하였다.

$$P = \frac{J_s l}{\Delta p} \quad S = \frac{P}{D}$$

$\Delta p$ 는 막 상부와 하부 간에 압력차이다. 이와 같이 투과 측정 장치를 사용하여 측정된 투과 transient로부터 투과특성인 P, S, D를 신속하게 구할 수 있었다.

## 실험

### 1. 플라즈마 처리

실험에 사용된 Plasma Treatment 장치는 PLASMA SYSTEM 440(Tepla Co.)로서 Microwave를 주파수가 2.45GHz인 Magnetron에 의해 600W까지 발생시킬 수 있다. Polystyrene 막의 플라즈마 처리를 위한 주입 기체로는 비활성 기체로 Ar과 반응성 기체인 O<sub>2</sub>를 각각 사용하였다. Table 1.에서 나타낸 반응 조건과 같이, 출력세기는 40~160W내에서 변화를 주었으며, 처리시간 또한 2~10min의 변화를 주었다. 그러나 주입되는 기체의 유량은 플라즈마 처리 시 큰 변수가 되지 않으므로 30ml/min으로 유지하였다.

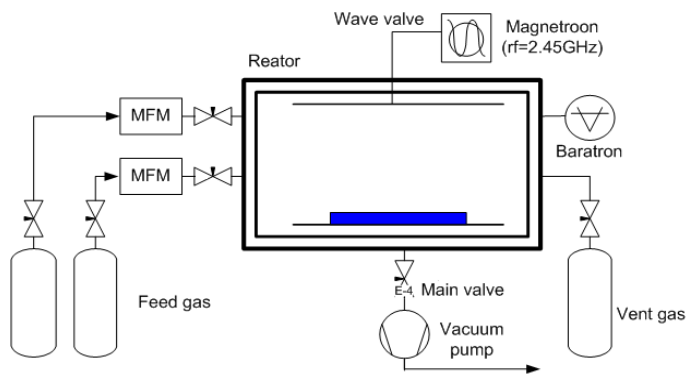


Fig.1. Schematic diagram of plasma treatment apparatus.

Table 1. Typical experimental conditions of plasma treatment

Gas(99.9%)	Ar, O <sub>2</sub>
Power	40 ~ 160W
Time	2 ~ 10min
Flow rate	30ml/min

## 2. 표면분석

Ar(비활성 가스)와 O<sub>2</sub>(반응성 가스)로 플라즈마 처리된 Polystyrene 막의 표면변화를 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)분석을 통하여 표면의 원소분석, 상태분석, 그리고 정량분석을 하였으며, AFM(Atomic Force Microscopy)를 통해 표면의 거칠기와 일정면적내의 미립자 수를 측정하여 플라즈마 처리 후의 표면변화에 대한 분석을 수행하였다.

## 3. 기체 투과 실험

(주)비.에스.캠의 연속흐름 기체 투과 장치를 사용하여 40℃에서 이산화탄소와 질소 투과 실험을 실시하였다. Feed부분의 압력은 5bar에서 10bar까지 변화를 주었으며, Permeate 부분은 0.13 torr 미만의 진공을 유지하였다. Fig.1에 실험에 사용한 연속흐름 기체 투과 장치의 개략도를 나타내었다. 투과 특성 측정시스템은 막 하부 압력 측정기와 질량흐름 측정기(mass flow meter, MFM)로 이루어져 있다. 이 측정시스템을 통하여 시간에 따른 막 특성들이 on-line 방식으로 측정된다. 막 하부 공간의 압력을 측정할 수 있도록 이중 센서가 장착되어 있으며 컴퓨터와 연결되어 있어 data acquisition이 가능하며 시간에 따른 압력 변화를 그래프로 나타내준다. 사용된 MFM은 용량이 1000 SCCM인 것을 사용하였다. 또한 MFM양쪽에 걸리는 압력강하를 최소화할 수 있도록 조정되어 있어 낮은 하부 압력을 유지할 수가 있다.

## 결과 및 토론

### 1. 투과도 실험

Fig. 3은 40℃에서 Polystyrene Membrane을 통한 순수가스의 투과도를 나타낸 것이며, 플라즈마 처리 전·후(NH<sub>3</sub>, 20W, 2min)의 효과를 보인 것이다. Polystyrene 막을 플라즈마로 처리했을 때 투과도의 향상을 볼 수 있지만, 이상분리인자( $\alpha^* = P_{CO_2} / P_{N_2}$ )는 감소함을 보여 Trade Off 현상을 보이고 있다. 이번 실험에서는 비활성 기체인 Ar와 활성기체인 O<sub>2</sub> 플라즈마처리 전후의 순수가스(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)의 투과도를 측정하여 투과도에 미치는 플라즈마 처리의 효과를 규명하고자 한다. 폴리스티렌 표면에서의 cross-linking, etching 효과가 기대되며, CO<sub>2</sub> 투과도와 N<sub>2</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 선택도가 극대화되는 플라즈마 처리 조건을 찾고자 한다.

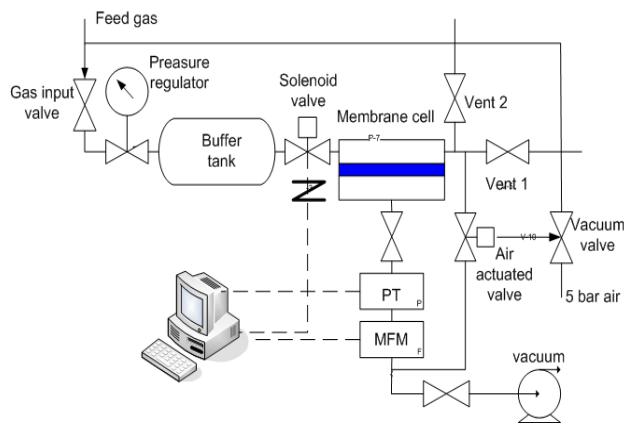
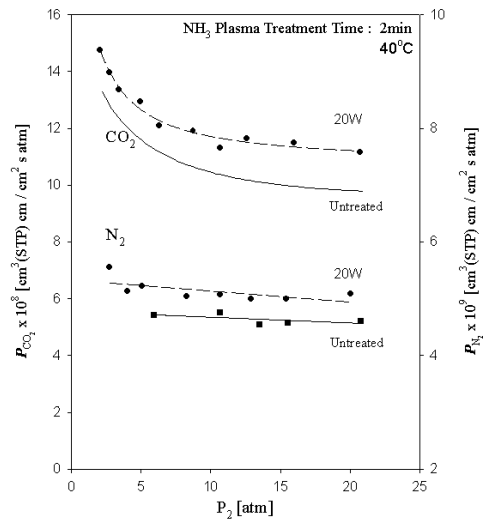


Fig. 2. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

Fig. 3. Mean permeability coefficients for pure gas in NH<sub>3</sub> plasma untreated · treated PS membrane as a function of upstream pressure.

### 참고문헌

1. Benny D. Freeman., *Macromolecules*, 32, 375-380 (1999)
2. P. W. Kramer., Y. S. Yeh, and H. Yasuda., *J. of Membrane Science*, 46, 1-28 (1989)
3. Alfred Grill., *Cold Plasma in Materials Fabrication.*, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Press. Inc., New York, 2-5 (1994)
4. Paul, D. R. and Koros, W. J. ; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 14, 675 (1976)
5. S. A. Stern., P. J. Gareis., T. F. Sinclair., and P. H. Mohr., *J. of Applied Polymer Science*, 7, 2035-2051 (1963)
6. E. Sada., H. Kumazawa., P. XU., and S. T. Wang., *J. of Polymer Science : Polymer Physics*, 28, 113-125 (1990)
7. S. Y. Bae., H. Kumazawa., *Korean J. of Chem. Eng.*, 10(1), 44-48 (1993)
8. J. M. Watson and P. A. payane, "A study of organic compound pervaporation through silicone rubber", *J. Membr. Sci.*, 49, 171~205(1990).
9. J. M. Watson, G. S. Zhang, and P. A. Payne, "The diffusion mechanism in silicone rubber", *J. Membr. Sci.*, 73, 55~71(1992).
10. NH<sub>3</sub> 플라즈마 처리한 폴리스티렌 막에서 CO<sub>2</sub>의 수착과 투과특성: 양영수, 광현, Hidehiro Kumazawa, 배성열., *한국화학공학회*, 42(6), 684-689(2004)