

## 플라즈마 처리에 의한 Polymethylpentene막의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>혼합가스의 투과특성에 대한 연구

전성우, 박희진, 문세기, 배성렬  
한양대학교 화학공학과

### A Study on the Permeability Characteristic of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Mixture Gas through Modified Polymethylpentene by Plasma Treatment

Sung-Woo Jeon, Hee-Jin Park, Sei-Ki Moon, Seong-Youl Bae  
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

#### 서론

에너지와 환경문제를 동시에 해결하는데 기여 할 수 있는 방법중 하나인 분리막을 이용한 분리공정이 새로운 공정으로 많은 기대를 모으고 있다. 분리막 공정의 특징은 무엇보다도 공정이 단순하고 에너지 절약형이라는 것이다. 이 때문에 상업화 된지 짧은 역사에도 불구하고 현재 많이 응용되고 있을 뿐만 아니라 기술적으로 발전될 가능성이 무한하기 때문에 응용폭이 더욱 확대되고 있다.[1] 기체 분리막 공정은 분리막의 한쪽 면으로 기체가 접촉되어 막과 친화성이 좋은 혼합기체중의 특정 기체분자가 압력차를 추진력으로 하여 막 반대편의 저압상으로 막을 선택적으로 투과하는 현상을 이용한 공정이다. 좋은 분리막 소재의 조건으로는 분리하고자 하는 기체에 대한 선택성이 높고, 투과성이 커야하며, 기계적 강도, 화학적 안정성이 좋아야한다. 그러나, 기체의 투과는 선택도가 높을수록 줄어들고, 또한 투과도가 높을수록 선택도가 줄어드는 "Trade Off" 현상으로 인하여 두 가지 특성을 동시에 만족 시키는 소재를 개발하는데는 한계가 있다[2] 이에 표면층의 개질을 통한 이중막(Composite Membrane)이나 비대칭막(Asymmetric Membrane)의 개발이 선행되어야 하는데, 이를 위해 저온 플라즈마 기술이 많이 적용되고 있다.

저온 플라즈마(Nonequilibrium Plasma)에 의한 막의 제조는 공정에 따라 플라즈마 처리와 플라즈마 중합의 두가지 형태로 나눌 수 있다. 전자의 경우가 진공 상태에서 비활성 기체나 반응성 기체의 주입으로 nonpolymerizable한 표면개질 효과를 얻을 수 있고, 후자의 경우는 각종 모노머의 주입으로 모노머의 화학적 구조 일부분이 표면에 치밀한 박막을 입혀서 기체 투과도와 선택도의 향상을 기대할 수 있다.[3] 플라즈마 처리의 경우 표면에 cross-linking, grafting, etching등의 현상이 주로 일어나는데, 이런 효과가 막의 투과도와 선택도에 영향을 미친다. 플라즈마 처리의 경우 플라즈마 중합에 비해 공정이 간단하고 경제적이란 면에서 장점을 갖고 있지만 기체 분리막 제조로의 응용과 연구가 거의 없는 실정이다.[4][5]

본 연구에서는 Ar과 NH<sub>3</sub> 플라즈마 처리된 polymethylpentene막을 통한 혼합가스의 성분 조성 비율의 변화(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=30/70 vol%)에 따른 투과도(P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, P<sub>N<sub>2</sub></sub>)와 선택도의 변화를 관찰하고, 혼합기체에 수분을 함유시켰을 경우의 변화 및 유량과 반응기내의 압력, 반응온도등 여러 조건의 변화에 따른 polymethylpentene막의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리특성을 관찰하였다.

#### 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

뛰는 상태이다.[3] 일반적으로 실험실에서 제어 가능한 형태는 Cold Plasma이며, 고체의 표면처리에 이용되는 Cold Plasma는 전자의 온도는  $10^4 \sim 10^5$  K이나 기체의 온도는 상온이하로 존재하며 보통 Direct Current (DC), Radio Frequency (RF), Microwave (MW)를 기체 중에 방전함으로써 발생시킬 수 있다. 플라즈마는  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$  같은 가스들의 Vacuum Chamber 내로의 도입 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. Plasma는 Radiation Effect가 극히 표면층에만 국한되어( $50 \sim 1000 \text{ \AA}$ )있고, 다른 Radiation보다 더욱 강하게 작용한다.

## 2. Variable Volume Permeability Measurement

기체의 투과도를 계산하기 위해서는 기본적으로 투과막 사이의 압력차, 막과 투과 기체의 온도, 투과 기체의 부피, 막 면적, 막 두께 등 다섯 가지 변수가 필요하다. 투과막 사이의 압력차와 온도, 막 면적 및 두께는 실험 조건에서 주어지고, 투과 기체의 부피는 Capillary를 통한 부피유량을 측정하여 알 수 있다. 본 연구에서 혼합기체의 투과 후 각 성분에 대한 투과도의 계산은 다음과 같은 식에 의해 이루어졌다. 그리고 플라즈마 처리된 막의 분리 성능을 나타내기 위해 일정성분( $CO_2/N_2=30/70$  vol%)으로 혼합된 기체를 투과시켜 분리계수  $\gamma$ (Actual Separation Factor)를 구하여 분리 성능의 변화를 조사해 보았으며, 분리계수는 다음의 식으로 계산하였다.[5] Upstream의 압력( $P_2=0$ )을 무시하고  $\alpha^*$ (Ideal Separation Factor)를 구하여  $\gamma$ 와 비교 분석하였다.

$$\gamma = \frac{\frac{y_{CO_2}}{x_{N_2}}}{\frac{y_{N_2}}{x_{CO_2}}} \quad x : \text{downstream concentration,} \quad y : \text{upstream concentration}$$

## 실험

실험에 사용된 Plasma Treatment장치는 PLASMA SYSTEM440(Tepla Co.)로서 Microwave를 주파수가 2.45GHz인 Magnetron에 의해 600W까지 발생시킬 수 있다. polymethylpentene 막의 플라즈마 처리를 위한 주입 기체로는 비활성 기체로 Ar과 반응성 기체인  $NH_3$ 을 각각 사용하였다. Table 1.에서 나타난 반응 조건과 같이, 반응성기체인  $NH_3$ 로 polymethylpentene막을 처리할 경우 막 표면에 대한 플라즈마 입자의 Bombardment효과로 인한 Etching으로 인하여 Cross-linking이 덜 일어나기 때문에  $NH_3$  플라즈마의 출력세기(30, 50W)는 Ar 플라즈마의 출력세기(10, 30W)보다 크게되며, 주입되는 기체의 유량은 플라즈마 처리시 큰 변수가 되지 않으므로 30ml/min으로 유지하였다.[6]

Table 1. Typical experimental conditions of plasma treatment

Gas (99.999%)	Power(W)	Time(min)	Flow rate (ml/min)	Pressure (mbar)
Ar	10, 30	2 ~ 10	30	0.1 ~ 0.02
$NH_3$	30, 50			

### 1. 표면분석

Ar(비활성 가스)와  $NH_3$ (반응성 가스)로 플라즈마 처리된 polymethylpentene 막의 표면변

화를 Contact Angle을 측정하여 극성그룹의 생성에 따른 흡수성 변화와 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)분석으로 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.

## 2. Variable Volume Method

선택도 및 투과도를 측정하기 위하여 Variable Volume Method를 이용하여 Stern등이 설계한 장치와 유사하게 투과 장치를 설계, 제작하여 실험하였으며, 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.[7] Upstream(High Pressure)쪽으로 주입된 혼합기체는 유효면적  $19.6\text{cm}^2$ 인 Porous Steel에 고정되어 있는 polymethylpentene막을 통해 Downstream(Low Pressure)쪽으로 흐르며, 투과된 혼합기체 ( $\text{CO}_2/\text{N}_2=30/70$  vol%)는 3-way Valve를 통해 Flux를 측정하기 위한 Capillary Column 부분과 기체의 성분을 분석하기 위한 Gas Chromatography(Shimadzu, GC-14B)부분으로 나뉘어서 흐른다. 흐름 Flux ( $J_{\text{tot}}[\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}]$ )를 재기 위한 Capillary Column은 내경 3.5mm의 모세 유리관을 사용하였고, 1-Propanol (Specific Gravity 0.802~0.807)을 관속에 넣은 후의 초당 흐름 속도를 측정하였다. GC는 Porapak Q로 충전된 2m Long Column을 사용하고, Carrier Gas는 He, Column과 TCD의 온도조건은 각각  $75^\circ\text{C}$  이었다. 유입된 기체가 투과하는 Cell의 Reject된 기체의 영향을 줄이고 농도 분극화를 위해 Stage Cut[ $\theta$ ]을 0.01로 하였으며, Downstream쪽의 압력을 유지하기 위해 Back Pressure Regulator를 연결하였다.[8]

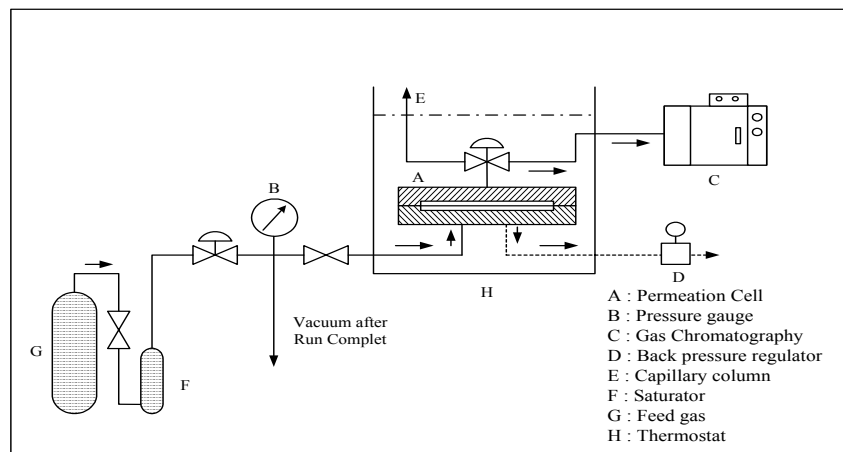


Fig. 1. The Schematic Diagram of Gas Permeation Apparatus.

## 결론

플라즈마에 의한 표면 Morphology의 변화에 영향을 주는 인자로는 플라즈마 기체, 출력 세기, 반응시간, 고분자의 화학적 구조 등이 있다. Table 2에서는 표면의 평균 거칠기를 RMS(Route Mean Square)로 나타내었다. Fig. 2는 Ar 플라즈마 처리와  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리에 의해 얻어진 AFM 이미지를 나타내었다. Fig. 2에서 플라즈마 처리에 의한 Polymethylpentene 막의 표면은 처리 전과 비교하여 확연한 차이를 볼 수 있다. 또한 이러한 거칠기의 증가는 Contact Angle이 감소하는 결과를 초래하며, 이는 결국 흡수성의 향상을 나타낸다.

Table 2. AFM Measurements

Treatment Gas	RMS Roughness (Å)
Untreated	244
Ar	289
NH <sub>3</sub>	285

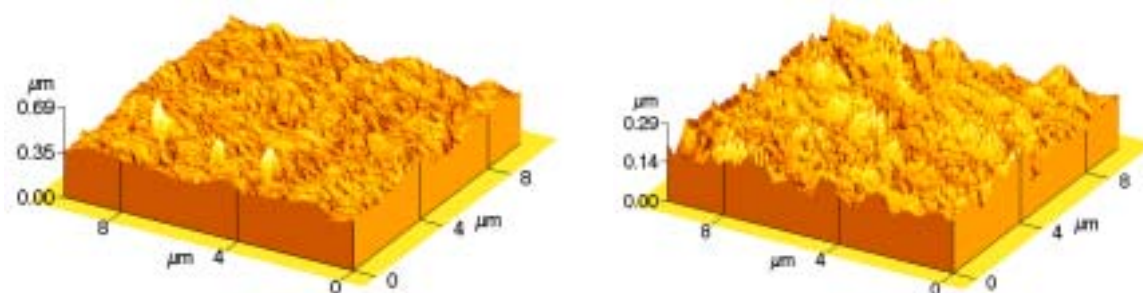


Fig. 2. Atomic Force Micrographs of PMP Membranes.

### 결론

1. 김성수, LG chem <Polymer Technology>, 38, 30(1997)
2. Benny D. Freeman., *Macromolecules*, 32, 375-380 (1999)
3. Alfred Grill., *Cold Plasma in Materials Fabrication.*, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Press. Inc., New York, 2-5 (1994)
4. P. W. Kramer., Y. S. Yeh, and H. Yasuda., *J. of Membrane Science*, 46, 1-28 (1989)
5. Ruoh-Chyu Ruaan, Tung-Hsing Wu, Shih-Hsiung Chen, Juin-Yih Lai, *J. of Membrane Science*, 138, 213-220 (1998)
6. Hideto Matsuyama., Masaaki Teramoto., and Kouji Hirai., *J. of Membrane Science*, 99, 139-147 (1995)
7. S. A. Stern., P. J. Gareis., T. F. Sinclair., and P. H. Mohr., *J. of Applied Polymer Science*, 7, 2035-2051 (1963)
8. E. Sada., H. Kumazawa., P. XU., and S. T. Wang., *J. of Polymer Science.: Polymer Physics*, 28, 113-125 (1990)