

플라즈마 고분자에 대한 기체의 투과특성에 관한 연구

오 세 중

선문대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 8월 12일 접수, 1994년 11월 24일 채택)

A Study on the Gas Permeation Characteristics of Plasma Polymers

Sae-Joong Oh

Department of Chemical Engineering, Sun-Moon University, Asan-Kun, Chung Nam 337-840, Korea
(Received August 12, 1994, Accepted November 24, 1994)

요 약 : 플라즈마 고분자막을 통한 일반기체들(He, H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄ 등)의 투과특성을 조사하였으며 IR 분석을 통하여 플라즈마 고분자의 화학적 구조를 살펴 보았다. 플라즈마 고분자막은 불소를 함유한 방향족 화합물의 플라즈마 중합에 의하여 제조하였으며 이 막을 통한 기체투과실험은 35℃, 1기압에서 행하였다. 이 막들의 투과계수는 투과기체의 분자 크기가 커질수록 감소하는 경향을 나타내었다. 플라즈마 고분자의 O₂/N₂ 선택투과도는 상용고분자보다 약간 낮았으나 CO₂/CH₄ 선택투과도는 상용고분자보다 매우 높은 것으로 나타났다. FT-IR 분석을 통하여 플라즈마 고분자는 방향족과 지방족 구조를 모두 포함한 구조를 이루고 있다는 것을 알 수 있었다.

Abstract: Gas permeation properties of simple gases(He, H₂, CO₂, O₂, N₂ and CH₄) through plasma-polymerized films were investigated, and the chemical structure of the plasma polymers was analyzed by infrared spectra. The plasma-polymerized films were prepared by plasma polymerization of fluorine-containing aromatic compounds, and permeation measurements were made at 35°C, 1atm. The permeability coefficient of the plasma films decreased as the size of penetrant molecules increased. The plasma polymers showed higher CO₂/CH₄ selectivities than those of commonly used polymers, while O₂/N₂ selectivities were similar or slightly lower than those of common polymers. FT-IR spectra shows that the plasma polymers contain both aromatic and aliphatic structures.

1. 서 론

기체분리막이 실제공정에 이용되기 위해서는 높은 투과도(permeability)와 높은 선택투과도(permeability)가 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. 이러한 문제점을 극복하기

위하여 비대칭막(asymmetric membrane)이나 복합막(composite membrane)에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

플라즈마 중합(plasma polymerization)기술은 초박막 제조기술의 하나로서 이 기술을 복합막 제조에 이용할 경우 분리막으로서의 여러 가지 장점을 살릴 수 있다; 플라즈마 막은 접착성이 강하여 어떤 종류의 substrate에도 쉽게 정착되며, 1μm 두께 이하의 초박막 형성이 가능하여 투과성을 증대시킬 수 있다.

동시에 이 막은 매우 단단하고 가교결합(crosslinking)된 망상(network)구조를 가지고 있어 선택투과성을 증대시킨다[1]. 플라즈마 막을 역삼투(reverse osmosis)에 이용하려는 연구는 많이 진행되어 왔으나 기체분리에 대해서는 발표된 논문이 많지 않다[2-5].

포화탄화수소를 포함하여 거의 대부분의 유기화합물(organic compounds)은 플라즈마 중합이 가능하다. 그중에서 실리콘이나 불소를 포함한 화합물을 플라즈마 중합시켜 막을 제조하여 산소부화막으로 이용한 연구결과가 다수 발표되었다[3-5]. Inagaki 등[3]은 Millipore 위에 hexafluorobenzene과 tetrafluoromethane 혼합물의 플라즈마 막을 입혀 복합막을 제조하였다. 이 막을 통한 O_2/N_2 의 선택투과도는 monomer중의 CF_4 농도에 따라 4.0에서 7.1 사이의 값을 나타내었다. 이보다 앞서 Yamamoto 등[4]은 여러종류의 다공성 막(Celgard, Nucleopore, glass hollow fibre 등)위에 hexamethyldisiloxane의 플라즈마 막을 코팅시켜 기체분리막으로 사용하였으며 substrate가 복합막의 투과특성에 미치는 영향을 살펴 보았다. 그들의 연구결과에 의하면 O_2/N_2 의 선택투과도는 최고 4 정도였으며, Celgard, Nucleopore 등의 고분자막을 substrate로 사용하였을 경우가 glass hollow fibre를 substrate로 사용했을 때보다 플라즈마 막의 선택투과도가 높았다.

막의 선택투과성은 보통 이상분리인자(ideal separation factor), α 로 나타내며 α 는 순수기체 A와 B 각각의 투과계수(permeability coefficient)의 비로써 표시된다.

$$\alpha(A/B) = \frac{P(A)}{P(B)} \quad (1)$$

투과계수는 확산계수(diffusion coefficient)와 용해도계수(solubility coefficient)의 곱으로 표시되므로 식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha(A/B) = \left[\frac{D_A}{D_B} \right] \left[\frac{S_A}{S_B} \right] \quad (2)$$

단, D와 S는 각각 확산계수와 용해도계수를 나타낸다. 확산계수의 비 D_A/D_B 를 선택확산도(diffusivity selectivity), 용해도계수의 비 S_A/S_B 를 선택용해도(solubility selectivity)라 한다.

본 연구에서는 다공성(porous) Celgard 위에 탄화불소(fluorocarbon)화합물의 플라즈마 막을 코팅시켜

복합막을 제조하였다. 투과기체로는 일반기체들을 사용하여 플라즈마 막의 투과계수와 투과기체의 분자크기와의 관계를 살펴 보았으며 산소 대 질소, 이산화탄소 대 메탄에 대한 플라즈마 막의 이상분리인자를 상용고분자들의 이상분리인자들과 비교하여 보았다.

2. 실험

2.1. 플라즈마 중합

2.1.1. Monomers

플라즈마 중합을 위하여 hexafluorobenzene[HFB, 99.9%], pentafluorotoluene([PFT, 99%], pentafluoropyridine[PFP, 99+%]) 등을 monomer로 사용하였다. 이 화합물들은 모두 Aldrich사(미국)에서 구입하여 후처리없이 그대로 사용하였다.

2.1.2. Substrates

복합막을 제조하기 위한 substrate로서는 Hoechst Celanese사(미국)에서 생산되는 다공성의 Celgard(기공크기: $0.05\mu m$, 기공도: 38%)를 사용하였다.

2.1.3. 실험장치 및 방법

Fig. 1과 같이 마이크로파(microwave)를 이용한 플라즈마 중합장치를 이용하여 플라즈마 막을 제조하였다. 반응관은 내경 34mm, 길이 40cm의 pyrex관으로 제작하여 한쪽 끝을 Fig. 1에서와 같이 밀봉하여 사용하였다. 마이크로파(2.45GHz)는 동력원(power supply)으로부터 wave guide를 통하여 반응관내에 전도된다. Substrate는 테프론 판(teflon plate)

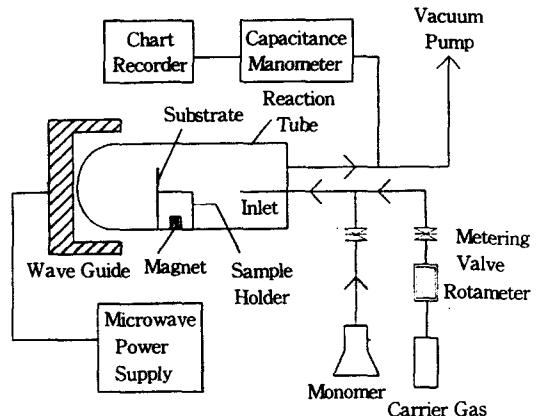


Fig. 1. Schematic diagram of the plasma polymerization system.

에 지지되어 반응관에 수직으로 설치하였으며 sample holder에 붙어있는 자석을 움직여 전후로 이동이 가능하게 하였다. 그리고, substrate는 플라즈마의 불꽃영역(glow region)의 끝에서 2~3cm 정도 바깥에 설치하여 고온에 의한 substrate의 변질이나 훼손을 방지하였다. monomer는 지름 6mm의 관을 통하여 반응관내에 공급하였는데 반응관 내의 플라즈마 상태를 안정하게 유지시키기 위하여 monomer와 동반기체(carrier gas)의 몰비를 1:1로 하여 공급하였다. 동반기체로는 아르곤가스를 사용하였다.

실험방법은 다음과 같다. 먼저 플라즈마 중합을 시작하기 전에 반응관 내에 substrate를 설치하고 진공펌프(two stage rotary pump)를 사용하여 압력을 10^{-2} torr 이하로 10시간 이상 유지시킨다. 다음에 아르곤가스를 5ml/min(STP)로 공급하면서 반응기 내부를 10분 정도 아르곤 플라즈마로 처리하여 반응관 내부의 불순물을 제거시킨다. Monomer는 needle 밸브를 통하여 공급된다. Monomer의 유량은 진공펌프와 system 사이에 있는 shut-off 밸브를 잠그고 monomer의 흐름에 따른 system 내의 압력증가를 chart recorder로 도시하여 압력의 초기기울기로부터 계산하였다. 동반기체의 공급속도도 같은 방법으로 계산한다. 다음에 shut-off 밸브를 완전히 열어 system 내의 압력을 최저상태로 유지시킨 다음 반응기 내의 모든 조건이 정상상태에 도달하면 일정시간 동안 substrate 표면을 플라즈마로 코팅시켜 복합막을 제조한다. 실험이 끝난 후, 공급기체의 공급을 중단시키고 반응관을 진공상태에서 10분 정도 유지시킨다음 shut-off 밸브를 잠그고 아르곤기체를 반응관에 공급하여 압력을 대기압까지 올린 다음 시료를 반응관에서 꺼내어 보관하였다. 또, 반응관은 다음 실험을 위하여 실험장치에서 분리시켜 대기중에서 Bunsen burner를 사용하여 반응관 내벽의 흡착물을 소각 제거시켰다.

2. 2. 기체투과

2. 2. 1. 실험장치 및 방법

플라즈마 막을 통한 기체의 투과도를 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 투과장치를 이용하였다. 투과 cell은 전체 지름 15cm의 stainless steel로 제작하였으며 장착(loading)된 막에 의하여 상단부와 하단부로 구분된다. 플라즈마 막은 알루미늄 호일테이프를 이용하여 투과 cell의 하단부 표면에 접착시켰다. 그 이전에 알루미늄 호일 테이프는 중심부위에 미리 일

정한 지름(약 3~4mm)의 구멍을 만들어 기체가 플라즈마 막을 통하여 직접 투과되게 하였다. Cell과 막 사이에는 막의 파손을 방지하기 위하여 다공성 철 지지판을 설치하였으며 cell의 상단부와 막 사이에 O-ring을 끼워 기체의 유출을 방지했다.

실험방법은 다음과 같다. 먼저 투과 cell에 막을 장착하고 cell을 Fig. 2와 같이 황온조에 넣은 다음 진공펌프(rotary pump)를 사용하여 system 내의 압력을 10^{-2} torr 이하로 10시간 이상 유지시킨다(같은 시료로 투과실험을 반복할 때에는 2시간 정도 진공을 유지시킨다). 다음에 진공펌프에 연결되어 있는 밸브를 모두 잠그고 cell의 상단부에 투과기체를 일정한 압력(12~15psia)까지 채운다. 기체가 막을 통해 투과되면서 발생하는 cell 하단부의 압력변화는 pressure transducer(MKS 128A)로 감지하며 시간에 따른 연속적인 압력증가 데이터를 analog/digital interface(Omega WB-31)를 이용하여 컴퓨터에 저장하였다. 실험 중 cell 하단부(유효부피 24.7cc)의 압력증가는 최고 2torr를 넘지 않도록 하여 cell의 상 하단부의 압력차이는 상단부의 압력과 같다고 가정하였다.

투과계수 산출방법은, 먼저 투과시간에 따른 cell 하단부의 압력증가를 도시하여 정상상태에서의 기울기로부터 투과속도를 구하고 투과계수를 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$P = \frac{Q L}{\Delta p A} \quad (3)$$

단, P는 투과계수 [$\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2/\text{sec}/\text{cmHg}$],

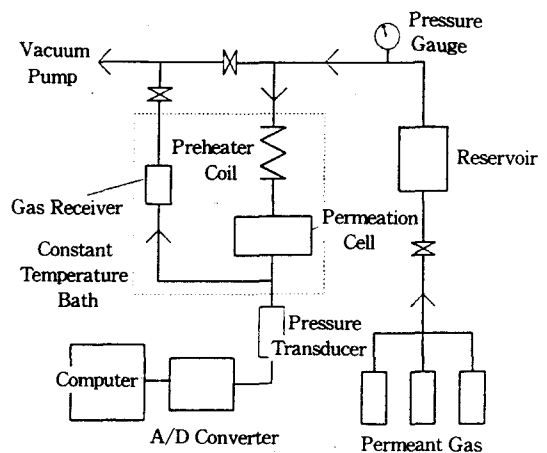


Fig. 2. Schematic diagram of the permeation system.

Q는 투과속도 [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{sec}$], Δp 은 cell 상·하단 부의 압력차, 그리고 A는 유효 투과면적을 나타낸다.

2.2.2. 투과 기체

투과기체로는 He, H₂(이상 Aldrich사), CO₂, O₂, N₂, CH₄(이상 Union Carbide사) 등을 사용하였다. 이 기체들의 순도는 모두 99.99% 이상, 수분함유량은 10ppm이하이며 구입한 상태 그대로 사용하였다.

2.3. 기타 분석

2.3.1. FT-IR 분석

플라즈마 고분자의 적외선 스펙트럼을 조사하였다. 시료채취를 위하여 플라즈마 반응관의 Celgard substrate 옆에 slide glass(1.5×1.5cm)를 놓고 플라즈마 중합을 시킨다음 slide glass에 코팅된 막을 벗겨내어 잘 뺀다. 다음에 KBr과 혼합하여 pellet으로 만들고 FT-IR(BioRad FTS-60)을 이용하여 분석하였다.

2.3.2. 막의 두께 측정

플라즈마 막의 두께를 측정하기 위하여 slide glass(2×2cm) 위에 플라즈마 막을 기체투과막의 제조에서와 같은 실험조건에서 코팅시켰으며 surface profilometer(Dektak IIA)를 이용하여 slide glass위에 코팅된 두께를 측정하였다. 막의 두께를 측정해 본 결과, 두께 변화는 막의 가장자리에서 크게 나타났으며(15% 이하) 막의 중앙부(기체투과에 이용되는 부분)에서의 두께 변화는 미소하였다(2% 이하).

2.3.3. 용해도 측정

플라즈마 고분자의 기체에 대한 용해도는 Cahn 미세천칭장치(microbalance system, Cahn 2000)를 이용하여 측정하였다[Fig. 3 참조]. Cahn sorption장치는 pyrex chamber 안에 설치하고 chamber 외부를 그림과 같이 단열시켰다. 그리고 단열부 내부에 200W 전구를 온도조절기(temperature controller)와 함께 설치하여 온도를 조절하였다. 실험방법은 먼저 약 200mg의 플라즈마 고분자시료를 채취하여 알루미늄 호일집에 담아 천칭의 한쪽 끝에 매단다. 다음에 진공펌프를 이용하여 chamber 내부의 압력을 10^{-2} torr 이하에서 2시간 정도 유지시킨 다음 시료의 무게를 정확히 잰다. 다음에 진공펌프와 연결된 밸브를 잠그고 chamber내에 sorption기체를 1기압까지 채운다. 수 시간이 지나 정상상태에 도달한 후 시료

의 무게를 다시한번 측정한다. 용해도계수(solubility coefficient)는 sorption 전후의 시료의 무게변화로부터 계산하였다.

2.3.4. 밀도 측정

플라즈마 고분자의 밀도(density)도 Cahn 미세천칭장치를 이용하여 측정하였다. 고분자 시료를 얻기 위하여 slide glass 중앙부위의 일정영역(1×1cm)외부를 테프론 테이프로 씌운 다음 slide glass 표면에 플라즈마 코팅을 시켰다. Slide glass에서 테프론 테이프를 벗겨낸 후 slide glass의 무게를 잰다. 다음에 플라즈마 코팅 전후의 slide glass의 무게 차이를 부피(코팅면적×막의 두께)로 나누어 밀도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기체 투과

플라즈마 막의 두께를 조절하기 위하여 같은 실험 조건에서 플라즈마 중합시간을 변화시켰다. Fig. 4는 플라즈마 막의 두께 변화에 따른 산소의 겉보기 투과속도(apparent permeation rate) 및 질소에 대한 산소의 이상분리인자의 변화를 도시한 것이다. 여기서 막들은 각각 HFB, PFP, PFT의 플라즈마 중합에 의하여 제조된 것이다. Celgard substrate의 기공크기는 투과기체의 분자크기(~Å)보다 훨씬 크기 때문에 Celgard자체는 선택투과성을 갖지 못한다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, 산소의 투과속도는 플라즈마 막의 두께가 증가함에 따라 급격히 감소하며 동시에

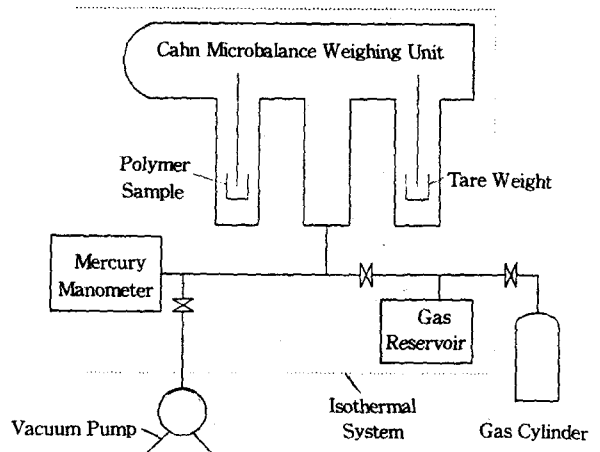


Fig. 3. Schematic diagram of the Cahn microbalance system.

질소에 대한 산소의 이상분리인자는 증가하였다. 그리고, 사용된 막 모두 일정한 두께(1.5~2.0 μm) 이상에서는 이상분리인자의 변화가 거의 나타나지 않았다. 이것은 막의 제조과정에서 코팅이 진행될 때 플라즈마에 의해 substrate의 기공이 메워지면서 기공의 크기가 점점 작아지고 최종적으로 pin-hole이 없는 균일한 플라즈마 막층이 형성되는 것을 보여주는 결과라 할 수 있다[4]. 또, substrate의 최대 기공크기를 유효기공크기(0.05 μm)의 약 10배라고 가정할 때, Fig. 4는 플라즈마 막이 최고의 분리성능을 나타내기 위해서는 막의 두께가 최소한 substrate의 최대 기공크기의 2~3배는 되어야 함을 암시한다[6].

위의 결과를 기초로 하여 모든 막은 플라즈마 막의 두께를 1.5~2.0 μm 사이에서 조절하여 기체 투과특성을 조사하였다. 그리고 예비실험을 통하여 플라즈마 중합시 조업조건(압력, 전력, monomer의 공급속도 등)이 최종막의 투과도 및 선택투과도에 미치는 영향을 조사하여 최고치의 이상분리인자값을 제공하는 중합조건을 선택하였다. 예비실험 결과, 마이크로

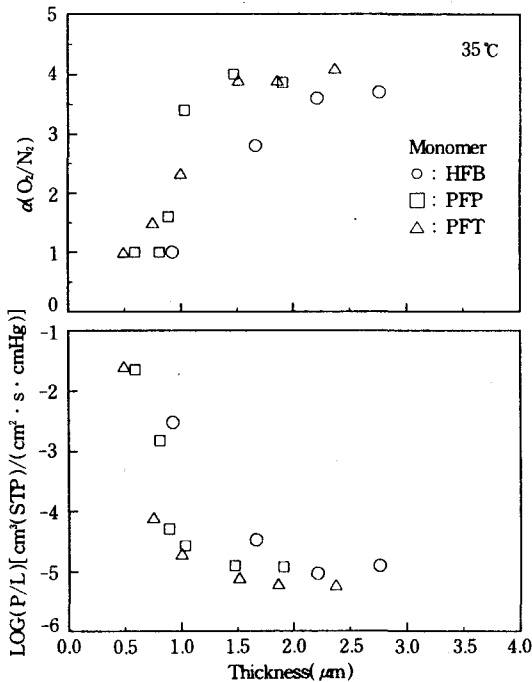


Fig. 4. Thickness dependence of the apparent permeation rate of oxygen and ideal separation factor, $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$, for plasma-polymerized films deposited on celgard.

파 방전하에서 제조된 플라즈마 막은 radio frequency(RF)나 audiofrequency(AF) 방전에 의한 막보다 조업조건에 영향을 훨씬 덜 받았다[7]. 본 실험에서의 조업조건은 monomer의 공급속도 2~4 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}$, 전력 30~50W, 그리고 압력은 10^{-1} torr 이하를 유지하였다. 그리고, 기체투과 실험은 같은 시료를 가지고 모든 기체에 대하여 실험을 행하였다. 이렇게 함으로써 막의 두께 변화와 유효투과면적 변화에서 오는 오차를 최소화할 수 있었다.

Fig. 5는 플라즈마 막의 투과계수와 투과기체의 분자크기와와의 관계를 나타낸 것이다. 분자크기는 운동 분자지름(kinetic molecular diameter)[8]으로 나타내었다. Fig. 5에서 투과계수는 세 종류의 막 모두 기체의 분자지름이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며 분자지름이 커질수록 투과계수의 감소 기울기가 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 플라즈마 막이 가교 결합구조를 가지고 있기 때문에 기체의 분자크기가 커질수록 molecular-sieve에서와 같이 투과도 차이가 확산계수의 차이에 의해 지배를 받기 때문으로 생각된다[16].

Table 1은 플라즈마 막의 여러 기체조합에 대한

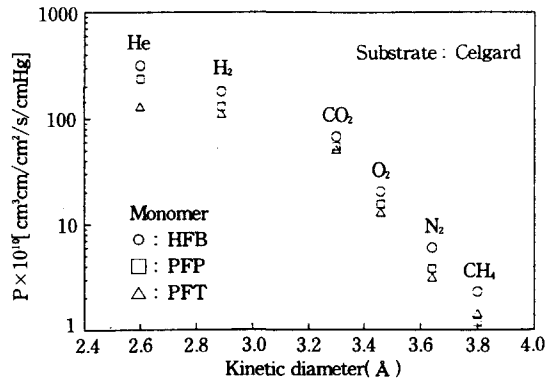


Fig. 5. Plot of the permeability coefficient versus kinetic molecular diameter of permeant gases.

Table 1. Ideal Selectivities of Plasma-polymerized Films[35 $^{\circ}\text{C}$]

Monomer	Ideal separation factor, $\alpha(A/B) = P(A)/P(B)$				
	O_2/N_2	He/CH_4	H_2/CH_4	CO_2/CH_4	N_2/CH_4
PFP	4.1	200	110	46	3.2
PFT	4.1	91	78	36	2.2
HFB	3.6	137	79	30	2.6

이상분리인자를 나타낸 것이다. Table 1에서 두 기체 사이의 분자지름의 차이가 클수록 이상분리인자값이 커지는데 이것은 Fig. 5에서 투과계수가 기체의 분자 크기에 의존하기 때문에 나타나는 결과이다.

Fig. 6과 Fig. 7은 플라즈마 막의 O₂/N₂, CO₂/CH₄에 대한 이상분리인자들을 상용고분자들의 그것들과 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서 플라즈마 막의 이상분리인자는 흑색 부호로 나타내었으며 상용고분자들의 이상분리인자 데이터는 문헌에 나타낸 것을 발췌한 것이다. 상용고분자에서 투과도가 커질수록 선택투과도가 감소하는 경향을 보이는 것은 잘 알려진 사실이다. Fig. 6과 Fig. 7에서 플라즈마 막의 N₂에 대한 O₂의 이상분리인자는 상용고분자들보다 약간 작은 값을 보였으나 CH₄에 대한 CO₂의 이상분리인자는 비슷한 CO₂ 투과계수 범위에서 상용고분자보다 훨씬 큰 값을 나타내었다.

투과계수는 주로 확산계수와 용해도에 의해 결정된다. 본 연구에서는 sorption 실험을 통하여 기체에 대

한 용해도를 측정하였다. 사용한 PFP, PFT, HFB 플라즈마 고분자들의 CH₄와 CO₂에 대한 용해도는 1 기압, 35°C에서 각각 $3 \times 10^{-2} (\pm 20\%)$, $2.1 \times 10^{-1} (\pm 5\%) \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3/\text{cmHg}$ 였다. 그외의 기체들의 경우 용해도 측정시 sorption되는 양이 너무 적어 상대적으로 부력효과(buoyancy effect)에 의한 오차가 커지기 때문에 정확한 용해도를 측정할 수 없었다. 메탄의 경우에도 부력에 의한 효과를 고려하면 용해도계수의 오차가 최고 20% 정도 발생한다. 고압에서 측정이 가능한 Cahn 미세천칭 system을 사용하면 모든 기체의 정확한 용해도 측정이 가능하리라 생각된다.

Table 2에 플라즈마 막의 CH₄에 대한 CO₂의 선택 용해도, 선택 확산도, 선택투과도를 상용고분자의 그것들과 비교하여 나타내었다. 여기서 플라즈마 고분자의 확산계수는 $D=P/S$ 로부터 계산하였으며 polystyrene(PS)와 polycarbonate(PC)에 대한 데이터는 문헌값[11, 12]을 이용하였다. Table 2에서 보면 플라즈마 막의 CH₄에 대한 CO₂의 확산계수의 비는 PS

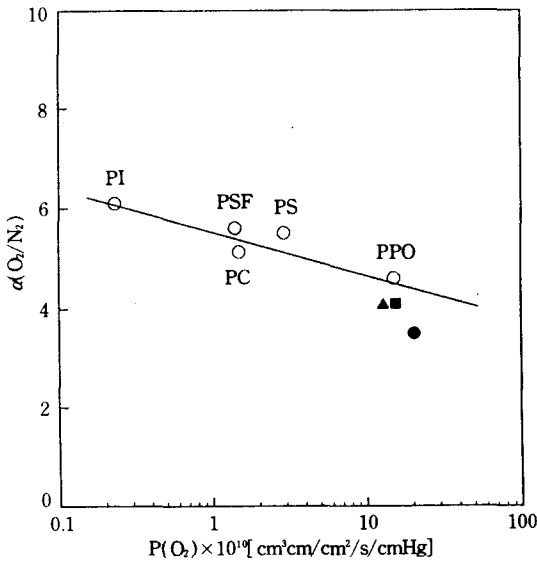


Fig. 6. Relationship between $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ and $P(\text{O}_2)$ of membranes. The filled marks represent the data for the plasma films from PFP(■), PFT(▲) and HFB(●) monomers with celgard substrates. PI=polyimide[9], PSF= polysulfone [10], PS=polystyrene [11], PC = polycarbonate [12] and PPO=poly (phenyleneoxide) [13].

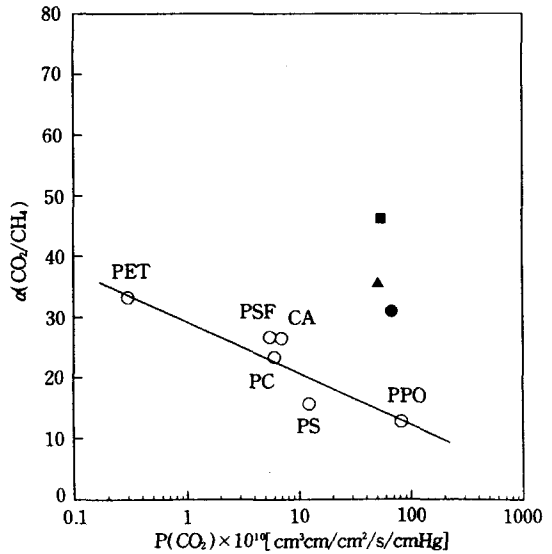


Fig. 7. Relationship between $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ and $P(\text{CO}_2)$ of membranes. The filled marks represent the data for the plasma films from PFP(■), PFT(▲) and HFB(●) monomers with celgard substrates. PET=poly(ethylene-terephthalate) [14], CA=cellulose acetate [15], and the references for the other polymers are the same as shown in Fig. 6.

Table 2. CO₂/CH₄ Selectivities of Polymers

Selectivity	PS	PC	Plasma Polymers
S(CO ₂)/S(CH ₄)	2.9	3.6	5-7
D(CO ₂)/D(CH ₄)	5.5	6.4	5-8
P(CO ₂)/P(CH ₄)	16	23	35-48

나 PC의 값들과 비슷하였으나 용해도의 비는 PS, PC보다 현저히 큰 것을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 7에서 플라즈마 막의 선택투과도가 상용고분자보다 큰 이유를 잘 설명해 준다. 플라즈마 고분자의 CO₂에 대한 용해도가 특히 큰 이유는 고분자 내의 극성군(polar group)과 극성을 가진 CO₂ 사이의 interaction에 기인하는 것으로 생각된다[4].

Terada 등[6]은 HFB 플라즈마 고분자의 O₂ 및 N₂에 대한 용해도를 측정하였다. 그들의 연구결과에 의하면 N₂에 대한 O₂의 선택용해도는 1.1, 선택확산도는 3.6이었다. 따라서 이 플라즈마 막의 O₂/N₂의 선택투과도는 두 기체의 확산계수의 차이에 의해 결정되는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 유추해 볼 때 Fig. 6에서 플라즈마 막의 N₂에 대한 O₂의 선택용해도 및 선택확산도는 상용고분자들보다 크지 않은 것으로 생각된다.

3.2. 플라즈마 고분자의 특성 조사

3.2.1. FT-IR 분석

Fig. 8은 플라즈마 고분자의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 PHFB, PPF, PPFT는 각각 HFB, PFP, PFT 플라즈마 고분자를 나타낸다. 3종류의 고분자는 모두 같은 중합조건에서 제조된 것을 사용하였다. Fig. 8에서 보면, PHFB와 PPF는 파장수 1230cm⁻¹(C-F)과 1725cm⁻¹(-CF=CF₂)에서 강한 지방족 C-F stretching peak를 나타내며, PPFT의 경우 1230의 peak는 1130으로, 1725는 1700으로 각각 전위(shift)된 것을 알 수 있다. 또, 3종류의 고분자 모두 745cm⁻¹에서 약한 C-F peak를 보여주며, PPFT의 경우 2900cm⁻¹에서 C-H stretching peak를 나타낸다. 방향족 C-F stretching peak는 1530cm⁻¹에서 볼 수 있다(PHFB와 PPFT의 경우). 이것으로부터 플라즈마 고분자는 방향족 구조와 지방족 구조를 모두 포함하고 있는 것을 알 수 있다. 파장수 1000~1400 사이의 다른 peak들은 고분자의 가교결합구조 때문에 peak크기가 줄어들거

나 겹쳐지면서 넓은 범위의 wave수 내에서 불확실한 peak로 나타난 것으로 생각된다.

3.2.2. 밀도

Table 3은 플라즈마 고분자의 밀도를 나타낸 것이다. Table 3에서 monomer의 밀도가 클수록 그에 대응하는 고분자의 밀도도 커지는 것을 볼 수 있다. 이 고분자의 밀도를 Table 3의 아래에 나타낸 상용 고분자(fluoropolymer)들과 비교해 보면, 플라즈마 고분자들의 밀도는 poly(vinylidene fluoride)보다는 크고 결정성(crystallinity)을 가진 poly(tetrafluoro-

Table 3. The Density of Monomers and Their Corresponding Plasma Polymers

Monomer	Density(g/cm ³)	
	Monomer	Polymer
HFB	1.612	2.2
PFP	1.540	2.1
PFT	1.439	2.0

The density of poly(vinylidene fluoride) : 1.75~1.78 g/cm³[16]

The density of poly(tetrafluoroethylene) : 2.0~2.28 g/cm³[16]

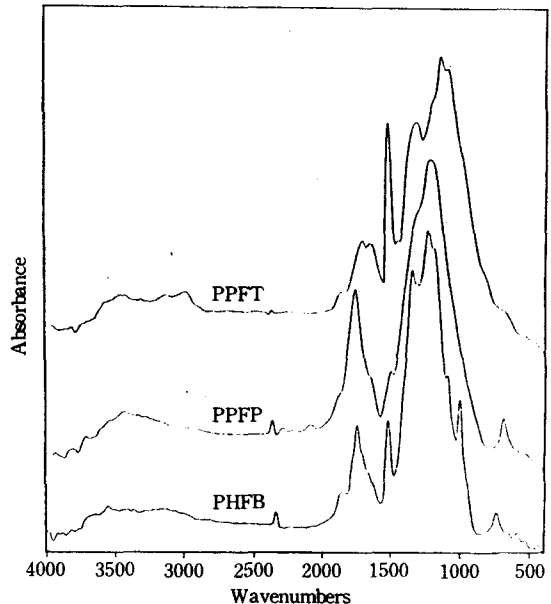


Fig. 8. Infrared spectra of hexafluorobenzene(HFB), pentafluoropyridine(PFP) and pentafluorotoluene(PFT) plasma polymers.

thylene)의 밀도와 유사한 값을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 불소 성분을 많이 함유한(fluorine-rich) 방향족 탄화불소 화합물의 마이크로파 방전에 의하여 플라즈마 막을 제조하고 이 막을 통한 기체투과실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

플라즈마 막의 투과계수는 투과기체의 분자크기에 크게 의존하는 경향을 나타내는데 이것은 플라즈마 막이 가교결합구조를 이루고 있기 때문이다. 또, 이 막의 CO₂에 대한 용해도는 다른 기체들에 비하여 매우 우수하며 이것이 CO₂의 투과도를 증가시키고 CO₂의 분리성능을 향상시킨다.

IR 스펙트럼 분석에 의하면, 플라즈마 고분자는 중합시 monomer의 방향족 고리(aromatic ring)의 열림(opening)이 일어나며 최종 고분자는 방향족과 지방족구조를 모두 포함한 구조를 이루고 있는 것으로 나타났다. 플라즈마 고분자의 밀도는 결정성(crystallinity)을 가진 poly(tetrafluoroethylene)의 밀도와 유사한 값을 보였다.

끝으로 플라즈마 막의 분리특성을 상용고분자와 비교해 볼때 이 막은 CO₂를 포함하여 극성을 가진 기체(CO, H₂S, NO_x 등)를 분리하는데 효과적으로 이용될 수 있으리라 생각된다.

참 고 문 헌

- H. Yasuda, "Plasma Polymerization," Academic Press Inc.(1985).
- A. F. Stancel and A. T. Spencer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1505(1972).
- N. Inagaki, S. Tasaka, and S. Kagawa, *J. Memb. Sci.*, **19**, 249(1984).
- M. Yamamoto, J. Sakata, and H. Hirai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2701(1987).
- N. Inagaki, S. Tasaka, and M. S. park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 143(1990).
- I. Terada, T. Haraguchi, and T. Kajiyama, *Polymer J.*, **18**, 529(1986).
- N. Inagaki, S. Tasaka, and T. Murata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1869(1989).
- D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves," Wiley, New York(1974).
- S. A. Stern, Y. Mi, and H. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **27**, 1887(1989).
- J. R. Mchatti, W. J. Koros, and D. R. Paul et al., *Polymer*, **32**, 840(1991).
- A. C. Puleo, N. Muruganadam, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **27**, 2385(1989).
- N. Muruganadam, W. J. Koros, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1999(1987).
- G. Perego, A. Roggero, R. Sisto, and C. Valentini, *J. Memb. Sci.*, **55**, 325(1991).
- Linda Jia and Jiping Xu, *Polymer J.*, **23**, 417(1991).
- I. Cabasso, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering," 2nd. ed. Vol. 9, John Wiley & Sons, New York(1987).
- "Polymer Handbook," Edited by J. Brandrup and E. H. Immergut, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York(1989).