

플라즈마 처리된 폴리이미드 막의 기체투과특성

노 상호·류 대선·박희진·배성렬†

한양대학교 화학공학과
(2001년 3월 6일 접수, 2001년 3월 23일 채택)

Effect of Plasma Treatment on Permeability and Selectivity Characteristics of Mixture Gas through Polyimide Membrane

Sang Ho Noh, Dae Sun Rew, Hee Jin Park, and Seong Youl Bae

Department of Chemical Engineering,
Hanyang University, Ansan, Kyunggido 425-791, Korea
(Received March 6, 2001, Accepted March 23, 2001)

요 약 : 우수한 열적, 화학적, 기계적 성질을 가진 폴리이미드 막의 표면을 Ar, NH₃ 플라즈마로 처리한 후 혼합기체(CO₂/N₂=20/80 vol%)의 투과 실험을 통하여 플라즈마 처리 조건이 기체 투과도와 분리성능에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다. 투과실험은 30℃, 5 atm에서 variable volume method에 의해 행하여졌다. 표면개질된 폴리이미드 막의 투과거동에 대해 처리시간, 출력세기, 가스주입 유량 및 반응기 내의 압력과 같은 플라즈마 처리 조건의 영향을 조사하였다. 플라즈마 처리된 막의 표면은 FTIR-ATR, ESCA, AFM으로 분석하여 처리전후의 변화를 관찰하였다. 또한 플라즈마 처리시간에 따른 etching 효과와 흡수성은 weight loss와 contact angle를 측정하여 조사하였다. 그리고 투과 실험에 있어서 반응 온도의 변화에 따른 영향도 함께 연구되었으며, saturator를 이용한 dry 상태와 wet 상태에서 혼합가스에 대한 폴리이미드 막의 기체투과특성에 대한 실험 역시 수행되었다.

Abstract : The surface of polyimide membrane was modified by plasma treatment using Ar and NH₃ and the permeability and selectivity for the mixture gas (CO₂/N₂=20/80 vol%) were measured. The permeation experiments were performed by a variable volume method at 30℃ and total pressure of 5 atm. The effect of the plasma conditions such as treatment time, power input, gas flow rate and pressure in the reactor on the transport properties of modified membranes was investigated. The surface of the plasma treated membrane was analyzed by means of FTIR-ATR, ESCA and AFM. The dependences of the wettability and the etching on plasma treatment time were investigated by use of the contact angle and the weight loss measurement. Measurements of gas permeability characteristic were performed using both dry and wet membranes. The effects of experimental conditions such as temperature on the membrane performance were studied.

1. 서 론

우수한 투과 특성을 갖는 분리막을 제조하기 위해서는 실제로 분리가 일어나는 표면층의 개질을 통한 이중막이나 비대칭막의 개발이 선행되어

야 하는데, 이를 위해 저온 플라즈마 기술이 많이 적용되고 있다[1].

플라즈마 기술은 기존 방법으로는 불가능한 새로운 소재나 표면개질 공정에 이용되며, 플라즈마 증합과 플라즈마 처리 공정으로 나뉜다. 플라즈마 증합의 경

우 주입된 모노머(Organic Vapor)가 전기적 방전에 의해 발생한 플라즈마에 의해 고분자 표면에 얇은 막을 형성시키는 반면, 플라즈마 처리 공정은 비활성 가스나 반응성 가스에 의해 nonpolymerizable한 표면개질 효과를 얻을 수 있다. 플라즈마 처리 공정은 플라즈마 중합에 비해 조작이 간단하고 일반적으로 비싼 모노머가 필요하지 않기 때문에 경제적인 장점이 있음에도 불구하고 가스 분리막을 위한 막 제조의 연구는 미흡한 실정이다[2].

여러 높은 투과 특성을 가진 고분자 막 중에서 가스 분리막으로써 폴리이미드 막의 응용은 뛰어난 열적, 화학적, 기계적 성질들 때문에 대단한 관심의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는 Ar(비활성 가스)과 NH₃(반응성 가스)로 플라즈마 처리된 폴리이미드(BPDA-ODA) 막을 통해 혼합가스(CO₂/N₂=20/80 vol%)의 투과도 P_{CO₂}, P_{N₂}와 선택도(γ: Actual Separation Factor)가 출력 세기, 처리시간 등의 다양한 플라즈마 처리 조건에 따라 어떻게 변화하는지를 관찰하고자 하였다. 플라즈마 처리 공정에 의한 폴리이미드 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.

2. 이 론

One-dimensional 평막과 같은 기체 분리막은 용해-확산기구로 분리되며, Fick의 법칙에 따른 투과 속도 차에 따라 분리가 진행된다.

Upstream쪽으로의 주입된 기체가 혼합기체인 경우,

$$J_{CO_2} = \frac{\bar{P}_{CO_2}}{l} (xP_2 - yP_1) \tag{1}$$

$$J_{N_2} = -\frac{\bar{P}_{N_2}}{l} [(1-x)P_2 - (1-y)P_1] \tag{2}$$

$$J_{tot} = J_{CO_2} + J_{N_2} = -\frac{\bar{P}_{tot}}{l} (P_2 - P_1) \tag{3}$$

식(1)~(3)로부터 식(4)을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} &\bar{P}_{tot}(P_2 - P_1) \\ &= \bar{P}_{CO_2}(xP_2 - yP_1) + \bar{P}_{N_2}[(1-x)P_2 - (1-y)P_1] \end{aligned} \tag{4}$$

$$\frac{J_{CO_2}}{J_{N_2}} = \frac{y}{1-y} \text{ 이므로}$$

$$\frac{y}{1-y} = \frac{\bar{P}_{CO_2}(xP_2 - yP_1)}{\bar{P}_{N_2}[(1-x)P_2 - (1-y)P_1]} \tag{5}$$

식(5)로 부터 식(6)을 유도 할 수 있다.

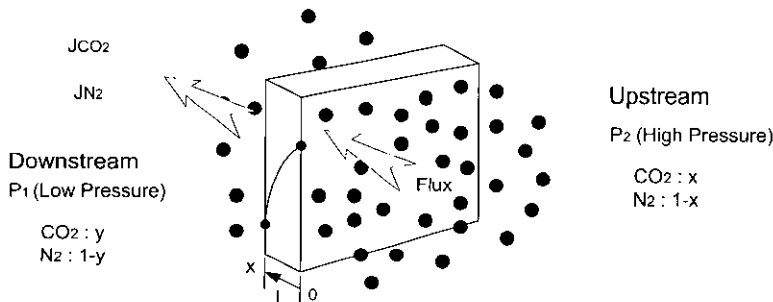
$$\begin{aligned} y &= \frac{\bar{P}_{CO_2}(xP_2 - yP_1)}{\bar{P}_{CO_2}(xP_2 - yP_1) + \bar{P}_{N_2}[(1-x)P_2 - (1-y)P_1]} \\ &= \frac{\bar{P}_{CO_2}(xP_2 - yP_1)}{\bar{P}_{tot}(P_2 - P_1)} \end{aligned} \tag{6}$$

따라서,

$$\bar{P}_{CO_2} = \frac{y \bar{P}_{tot}(P_2 - P_1)}{xP_2 - yP_1} \tag{7}$$

식(7)을 식(4)에 대입하고 정리하면,

$$\bar{P}_{N_2} = \frac{(1-y) \bar{P}_{tot}(P_2 - P_1)}{(1-x)P_2 - (1-y)P_1} \tag{8}$$



y, 1-y는 GC에 의해 측정되며 x, P₁, P₂는 실험조건에서 주어진다. 따라서 capillary column에서 측정된 \bar{P}_{tot} 로부터 식(7), (8)을 이용하여 \bar{P}_{CO_2} , \bar{P}_{N_2} 을 계산할 수 있다.

그리고 플라즈마 처리된 막의 분리 성능을 나타내기 위해 일정성분(CO₂/N₂ = 20/80 vol%)으로 혼합된 기체를 통과시켜 분리계수 γ (Actual Separation Factor)를 구하여 분리 성능의 변화를 조사해 보았으며, 분리계수는 다음의 식으로 계산하였다.

$$\gamma = \frac{\frac{y_{N_2}}{x_{N_2}}}{\frac{y_{CO_2}}{x_{CO_2}}}$$

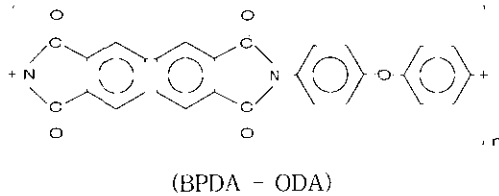
x : upstream concentration
y : downstream concentration

또한 downstream의 압력(P₁=0)을 무시하고, α (Ideal Separation Factor)를 구하여 γ 와 비교 분석하였다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 시 료

본 실험에 사용된 폴리이미드 막(T_g=285°C, Thickness = 21.4 μ m, ρ =1.448)은 일본의 UBE Industries, Ltd.에서 구입하였으며, 구조는 다음과 같다.



플라즈마 처리 실험 전에 초음파 세척기(REST-16HT)를 사용하여 증류수로 30분간 세척한 후 진공 상태에서 건조하였으며, 고순도 Ar(99.999%), NH₃(99.999%)와 혼합기체(CO₂/N₂=20/80 vol%)를 사용하였다.

3.2. 플라즈마 처리 실험

실험에 사용된 장치는 PLASMA SYSTEM 440 (Tepla Co.)로써 microwave는 주파수가 2.45 GHz인 Magnetron에 의해 600 W까지 발생시킬 수 있으며,

chamber내의 quartz windows에 의해 공급된다. Process는 T2000 controller(Tepla Co.)에 의해 제어되며 반응기 내의 압력은 2-stage rotary-vane pump에 의해 0.02 mbar까지 유지되고 MKS capacitance cell(MKS instrument, Baratron type 122A)에 의해 측정된다.

반응기의 재질은 알루미늄이며, 내부의 크기(W×H×D)는 350×350×350(mm)이다. 그리고 주입기체의 유량은 MFC(Brooks Co., 5850TR)에 의해 조절되었다. 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었고, 플라즈마 처리 조건은 Table 1과 같다.

3.3. 표면분석

플라즈마 처리 후 표면의 화학적 구조 변화를 관찰하기 위해 ATR(Attenuated Total Reflectance)방법으로 FTIR(Bio-RAD FTS6000)을 이용하여 분석하였다. 플라즈마 처리 후 폴리이미드 막 표면의 지형도와 거칠기의 변화 및 일정 면적내의 미립자 수를 관찰하기 위해 AFM(Accurex)를 사용하여 분석하였으며, ESCA(PHI5700 Multi technique)를 사용하여 Al X-ray source, take-off angle 45°, 23.5 eV와 350 W

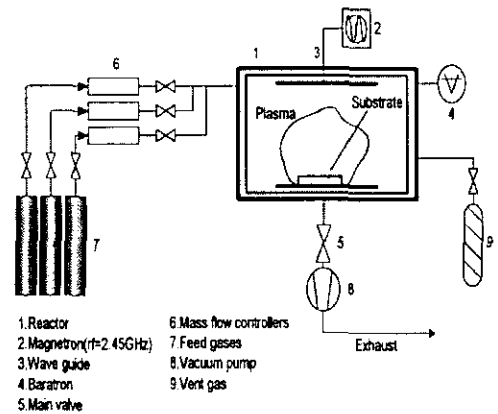


Fig. 1. The schematic diagram of plasma treatment system.

Table 1. Typical experimental conditions of plasma treatment

Gas (99.999%)	Power (W)	Time (min)	Flow rate (ml/min)	Pressure (mbar)
Ar	10, 20	2~10	30	0.1
NH ₃	30, 50			

조건에서 플라즈마 처리된 폴리이미드 막의 원소, 상태 및 정량 분석을 하였다.

3.4. 기체투과 실험

기체 투과실험은 Stern 등이 설계한 장치와 유사하게 설계·제작하여 수행하였으며, variable volume method에 의해 측정되었고, Fig. 2에 나타내었다[3].

Upstream(High Pressure)쪽으로 주입된 혼합기체는 porous steel에 고정되어 있는 폴리이미드 막을 통해 Downstream(Low Pressure)쪽으로 흐르며, 투과된 혼합기체(CO₂/N₂=20/80 vol%)는 3-way valve를 통해 J_{tot}[cm³/cm²·s]를 측정하기 위한 capillary column(Diameter: 0.05 cm, 1-propanol : Specific Gravity 0.802~0.807)부분과 기체의 성분을 분석하기 위한 Gas Chromatography (Shimadzu, GC-14B)부분으로 나뉜다. GC 분석에는 Porapak Q로 충전된 2 m long column을 사용하였고, carrier 가스는 He을 사용하였으며, column과 TCD의 온도조건은 각각 70℃, 75℃ 이었다.

유입된 기체가 투과하는 cell의 유효면적은 19.6 cm²이며, reject된 기체의 영향을 줄이고 농도 분극화를 위해 stage cut[θ]을 0.01로 하였다. 그리고 upstream쪽의 압력을 유지하기 위해 back pressure regulator를 연결하였다[4].

투과실험은 5 atm, 30℃ 조건에서 정상상태가 된 후에 실시하였으며, 플라즈마 처리로 얻어진 최적조건 (Ar plasma-20 W, 4 min : NH₃ plasma-30 W, 10 min)하에서 saturator를 설치하여 dry 멤브레인과 wet 멤브레인의 투과 특성을 비교 분석하였다.

그리고 Ar 플라즈마(20 W, 4 min)와 NH₃ 플라즈

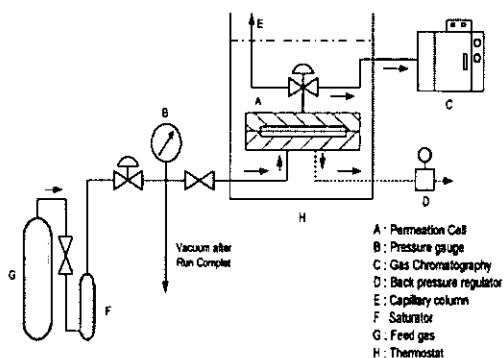


Fig. 2. The schematic diagram of gas permeation apparatus.

마(30 W, 10 min)로 처리된 상태에서 투과실험의 온도조건을 변화시킨 실험을 함께 병행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 플라즈마 처리에 의한 표면 분석

4.1.1. Contact Angle

물과 고분자 사이의 내부 반응은 물의 극성성질로 인해 생성된 driving force에 의해 고분자 표면이 개질 된다. Fig. 3는 플라즈마 처리로 도입된 친수성기에 의한 흡수성의 변화를 나타내었다. Ar 플라즈마로 처리할 경우 친수성기인 히드록시기(OH), 카르복시기(COOH), 카르보닐기(C=O)가 생성됨으로써 contact angle 값이 감소하여 cos θ 값이 증가하는 경향을 보이는데 이는 흡수성이 향상되었음을 나타낸다. 또한 NH₃ 플라즈마로 처리 할 경우에도 아민기, 아민기의 도입으로 인하여 전체적으로 cos θ 값이 향상됨을 볼 수 있다.

4.1.2. ESCA

플라즈마 처리된 폴리이미드 막의 표면조성과 구조를 조사하기 위해 ESCA 분석이 이루어졌다. Fig. 4은 20 W, 4 min에서 Ar 플라즈마 처리와 30 W, 10 min에서 NH₃ 플라즈마 처리된 폴리이미드 막의 원소 분석을 위해 스펙트럼을 wide scan으로 조사한 결과로 C1s, O1s, N1s 피크들을 나타내었다. 산소의 농도는 Ar 플라즈마의 경우, 질소의 농도는 NH₃ 플라즈마로 각각 처리 할 때 가장 큰 증가를 보여준다. Ar 플라즈마 처리 후 표면의 산소원자의 도입은 플라즈마에 의해 막 표면이 활성화되어 자유 라디칼의 양이

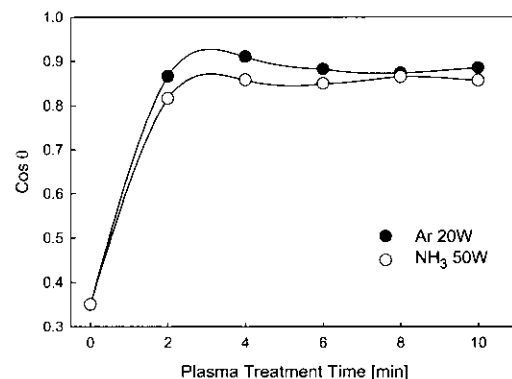


Fig. 3. Effect of plasma treatment time on the water contact angle.

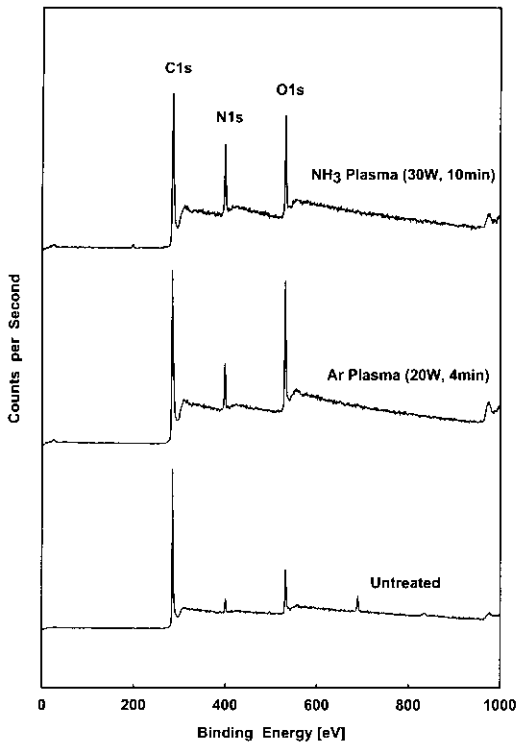


Fig. 4. ESCA survey scan of PI membranes.

증가하기 때문에 대기중의 산소와 반응하여 나타난 결과이고, NH₃ 플라즈마의 경우에는 표면과의 직접적인 반응에 의한 결과라 할 수 있다[5].

Table 2는 C1s, O1s, N1s의 피크 강도를 적분하여 얻어진 원소 조성의 결과를 나타낸 것이다. 처리전의 원소조성은 이론 값과 거의 유사함을 알 수 있다. 결과에서처럼 탄소 함유량은 산소와 질소의 도입으로 인하여 감소하였으며, 산소 함유량은 Ar 플라즈마로 처리한 경우 처리전의 15.3%에서 22.14%로 증가하였으며, 질소 함유량은 NH₃ 플라즈마로 처리 할 경우 처리전의 7.35%에서 28.10%로 증가하여 표면개질의 효과를 관찰 할 수 있다. 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 있다.

이와 같이 ESCA 분석을 통해 플라즈마 처리후 폴리이미드 막 표면의 원소, 상태, 정량 분석을 한 결과 Ar 플라즈마로 처리할 때 친수성기의 도입이 확인되었고, NH₃ 플라즈마로 처리할 때 아민, 아미노기의 도입이 확인되었다. 이 결과는 contact angle의 감소로 인한 흡수성 증가의 결과와도 잘 일치한다.

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

Treatment	C (%)	O (%)	N (%)	O/C	N/C
Theoretical	80.00	14.30	5.70	0.178	0.071
Untreated	77.12	15.53	7.35	0.201	0.095
Ar plasma (20 W, 4 min)	66.60	22.14	11.27	0.332	0.169
NH ₃ plasma (30 W, 10 min)	67.60	14.30	28.10	0.212	0.268

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

Treatment	C1s (284.8 eV)	O1s (531.0 eV)	N1s (402.0 eV)
Untreated	54300	29671	9542
Ar plasma (20 W, 4 min)	49354	40432	14904
NH ₃ plasma (30 W, 10 min)	52136	30804	24367

4.1.3. AFM

폴리이미드 표면의 물리적 성질에 대한 플라즈마 처리의 영향을 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. 5는 처리전과 Ar 플라즈마(20 W, 4 min)와 NH₃ 플라즈마(30 W, 10 min) 처리에 의해 얻어진 AFM 이미지를 나타내었다. 결과에서처럼 플라즈마 처리된 폴리이미드 막의 표면은 처리전에 비해 서로 다른 높이의 능선을 보이고 Ar 플라즈마 처리시 가장 큰 변화를 나타내었다. Table 4는 표면의 평균 거칠기를 RMS(Route Mean Square)로 나타내었고, 비입자의 평균 높이와 일정면적내의 grain 수를 정리해 놓았다. 그 결과들을 살펴보면 Ar 플라즈마 처리시

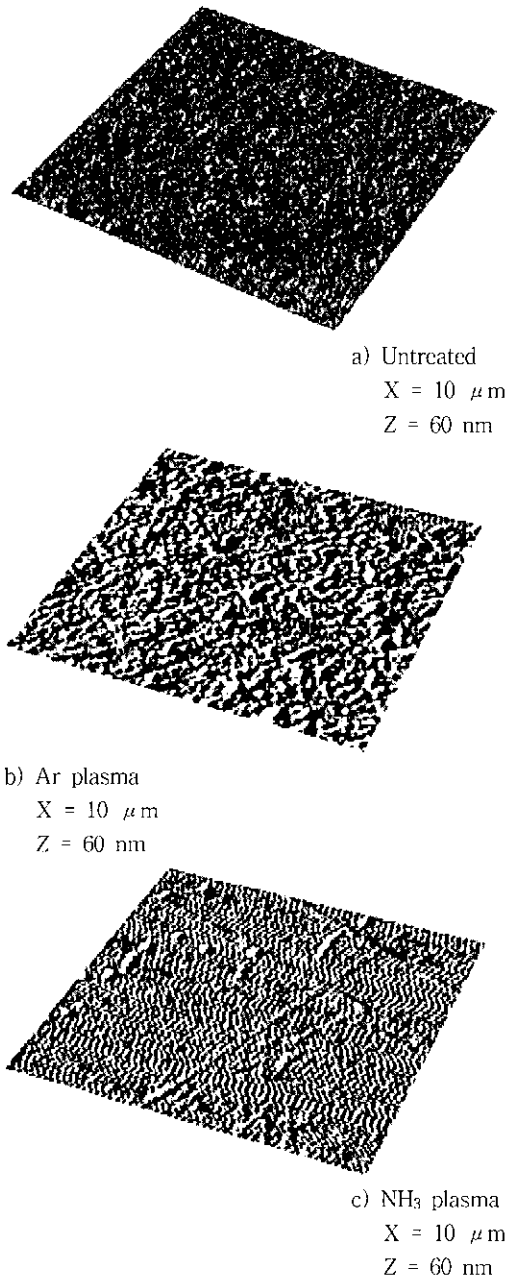


Fig. 5. Atomic force micrographs of PI membranes.

거칠기(nm)는 9.9526에서 15.4279로 증가하였고, 미립자의 높이(nm)는 18.5687에서 40.2344로 단위 면적당 (μm^2) grain의 수는 405에서 928로 각각 증가하였다. 두 결과들은 서로 잘 일치하며 플라즈마 처리시 폴리이미드 막의 표면이 상당부분 개질 되었음을 확인할 수 있다.

Table 4. AFM Measurements

Treatment Gas	RMS Roughness (nm)	Particle Height (nm)	No. of Grains per μm^2
Untreated	9.9526	18.5687	405
Ar plasma (20 W, 4 min)	15.4279	40.2344	928
NH ₃ (30 W, 10 min)	13.7817	35.3582	779

또한 이러한 거칠기의 증가는 contact angle이 감소하는 결과를 초래하며, 이는 결국 흡수성의 향상을 나타낸다[6].

4.1.4. FTIR-ATR

ATR의 분석은 Ar, NH₃ 플라즈마 처리 후 분석 전까지 vacuum desiccator내에 silica gel과 함께 보관하였다. 플라즈마 중합의 경우 처리 후 고분자 막 표면의 작용기들의 변화를 ATR 분석만으로도 분석

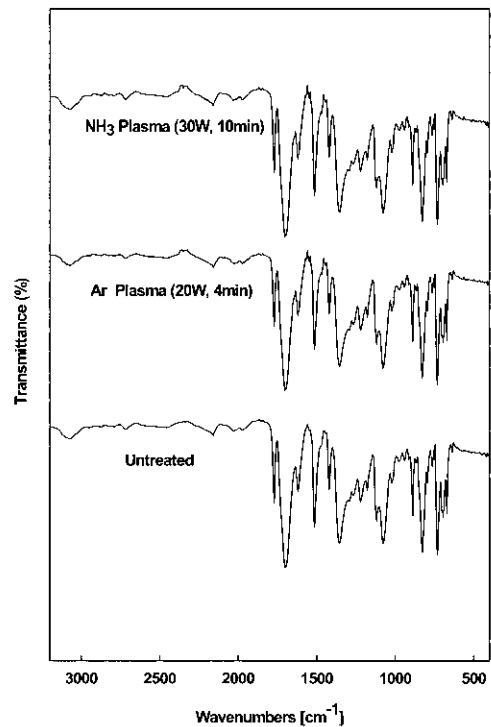


Fig. 6. FTIR-ATR spectra of plasma treated PI membranes.

이 가능하다. Fig. 6에 보였듯이 본 실험의 플라즈마 처리의 경우는 처리전후의 두 스펙트럼의 차이가 거의 없는 것을 관찰할 수 있다.

피크들은 1800~1660, 1650, 1350~1000, 그리고 800~600cm⁻¹에서 각각 conjugated C=O, aromatic C=C, C-N, C-O 그리고 CH aromatic OOP를 나타내는 것으로 전형적인 폴리이미드의 스펙트럼과 별다른 차이를 보이지 않고 유사함을 관찰할 수 있다.

4.1.5. Weight Loss에 의한 Etching Effect

가스 분리막은 cross-linking과 etching 효과의 경쟁적인 관계에 의해 영향을 받는다. Fig. 7에 나타난 것과 같이, Ar 플라즈마로 처리할 경우 처리시간이 6분 일 때 weight loss는 0.21%에서 -0.16%로 변하는데 이는 플라즈마 처리된 폴리이미드 막의 표면층이 표면 etching(ablation)에 의해 분해되고, 표면에 cracks이나 defects가 형성되었기 때문이라고 생각된다[4]. 이 결과는 actual separation factor(γ)가 감소하는 현상과 잘 일치한다. 이와 비슷한 결과로 NH₃ 플라즈마로 처리할 경우에도 처리시간이 10분 일 때 0.42%에서 -0.14%로의 weight loss가 일어난다. 위의 결과로부터, 폴리이미드 막에 대한 플라즈마 처리시 weight loss가 일어나기 전까지는 Ar 플라즈마의 cross-linking 효과와 NH₃ 플라즈마의 아민, 아미드 그룹이 표면에 도입되는 효과가 etching 효과 보다 우수하여 γ 가 증가하는 효과가 나타나지만 처리시간이 길어질수록 etching 효과가 표면층에 더 큰 영향을 주기 때문에 γ 가 감소하는 결과가 나타난다.

이러한 weight loss의 영향은 플라즈마 처리시간뿐만 아니라 출력세기에 따라서도 크게 영향을 받는 것으로 보고된 바 있다[11].

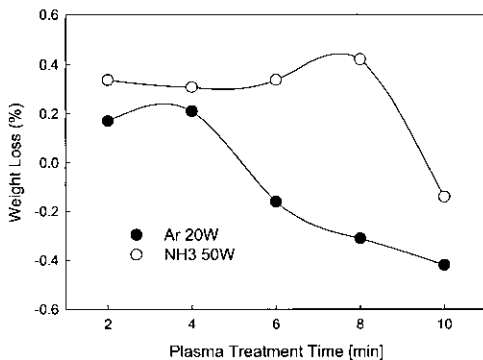


Fig. 7. Effect of plasma treatment time on the weight loss in Ar, NH₃ plasma treated PI membranes.

4.2. 플라즈마 처리된 막을 통한 혼합기체의 투과 거동

4.2.1. 플라즈마 출력세기와 주입기체에 따른 영향

일반적으로 출력세기의 증가는 플라즈마 내의 밀도와 전기적 에너지를 증가시킨다. 더욱이 플라즈마 내의 전자, 이온 그리고 가스 분자와 같은 높은 에너지를 가진 입자들의 충돌은 활성종의 수를 증가시키고, 반응성이 높은 입자들을 활동적이게 하여 이에 대한 결과로 고분자 표면과의 반응속도를 증가시킨다[5].

플라즈마 처리용 가스로는 O₂, N₂, NH₃과 같은 반응성 기체와 Ar, He와 같은 비활성 기체로 나뉜다. 반응성 기체의 경우 활성화된 가스들이 고분자 표면과 직접 반응을 일으키는 반면, 비활성 가스들은 자유 라디칼의 형성과 그에 따른 cross-linking이 일어난다[9].

Fig. 8은 기체 유량 30 ml/min, 반응기 내의 압력 0.1mbar 그리고 처리시간 2 min인 플라즈마 처리에서 출력세기, 처리기체의 종류에 따른 N₂의 투과도와 선택도(γ ; Actual Separation Factor)의 변화를 나타낸 것이다. 처리된 막의 선택도는 처리기체의 종류와 관계없이 출력세기가 증가할수록 증가했으며, 반면

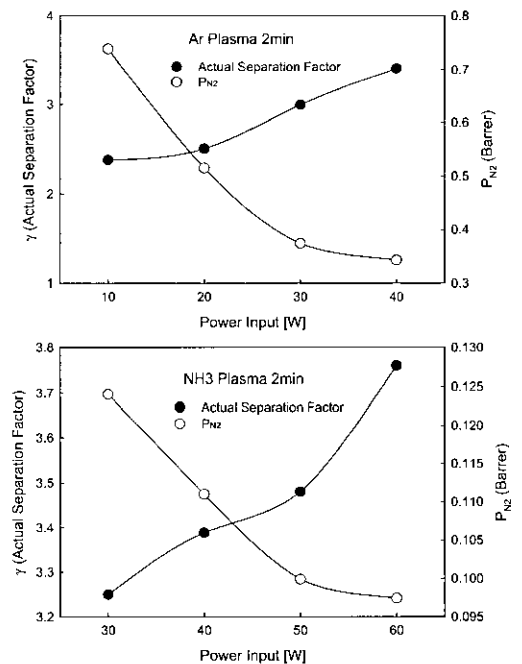


Fig. 8. Effect of plasma power on the permeabilities for N₂ and actual separation factor in Ar, NH₃ plasma treated PI membranes.

투과도는 감소하는 경향(Trade- Off)을 보인다.

4.2.2. 플라즈마 처리시간에 따른 영향

일반적으로 플라즈마 처리된 막에서의 기체 투과도와 선택도는 cross-linking과 etching의 두 가지 경쟁적인 과정에 의해 크게 영향을 받으며, 막 표면 가교화의 형성으로 증가되었던 기체의 선택도가 플라즈마 처리시간이 길어질수록 감소하는 경향을 보이는데 이는 플라즈마에 의한 표면의 etching과 내부응력에 의해 생긴 표면의 crack 때문으로 볼 수 있다[12].

Fig. 9은 Ar 플라즈마 처리시 처리시간과 출력세기

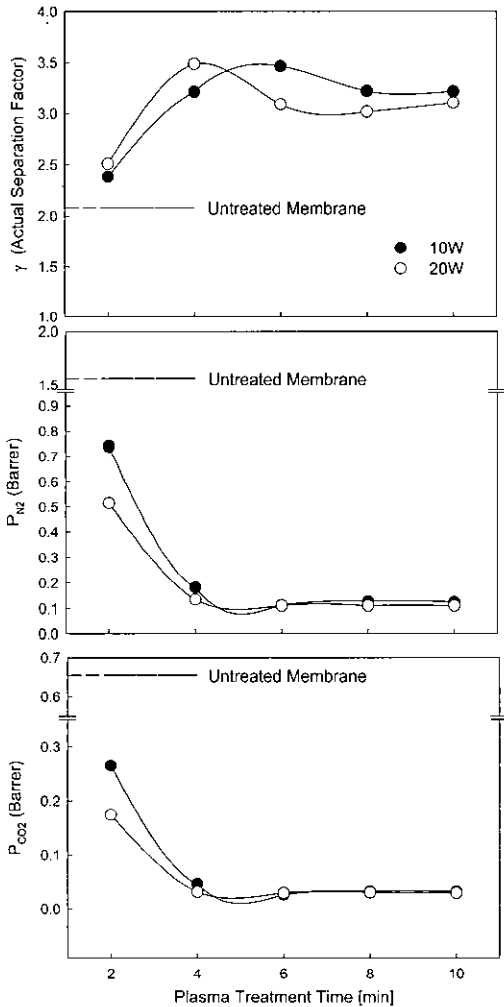


Fig. 9. Effects of plasma treatment time and power input on permeabilities for CO₂, N₂ and actual separation factor in Ar plasma treated PI membranes.

에 따른 N₂ 투과도와 선택도에 대한 영향을 나타낸 것이다. P_{CO2}와 P_{N2}는 처리시간이 증가할수록 감소하는 결과를 보인다. 이는 자유 라디칼의 재결합에 따른 cross-linking의 형성 때문이라 생각된다. 비활성 가스에 의한 cross-linking은 CASING(Cross-linking by Activated Species of Inert Gases)으로 널리 알려진 표면 가교화 때문으로 보여진다[10].

Fig. 10는 반응성 가스인 NH₃의 플라즈마 처리 결과를 보여주고 있다. 선택도의 값은 Ar 플라즈마의 결과에 비해 큰 값을 가진다. 또한 전체적인 처리시간에 따른 결과는 Ar 플라즈마와 비슷한 경향을 가지고

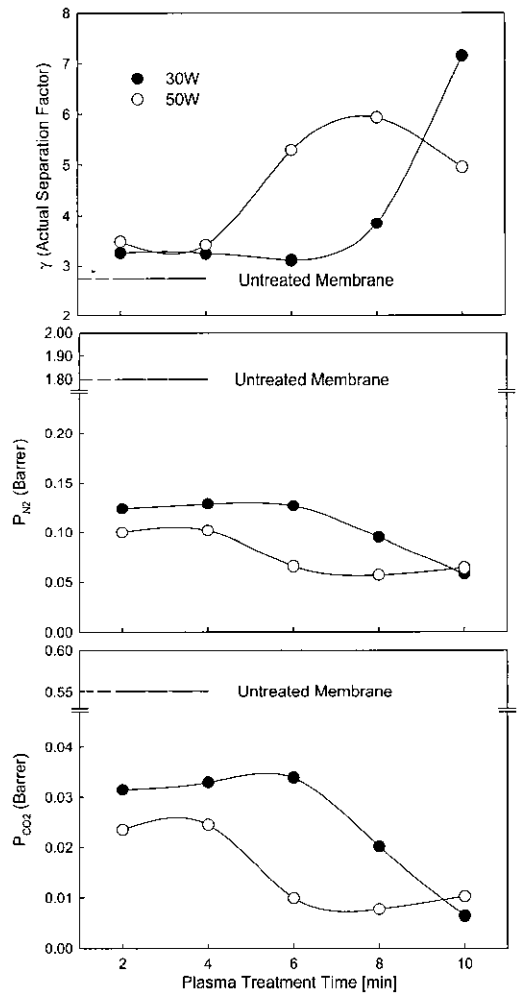


Fig. 10. Effects of plasma treatment time and power input on permeabilities for CO₂, N₂ and actual separation factor in NH₃ plasma treated PI membranes.

Table 5. Comparison of ideal separation factor with actual separation factor in Ar, NH₃ plasma treated PI membranes

Condition		Ar plasma			NH ₃ plasma		
Time (min)		10 W	20 W		30 W	50 W	
			Dry	Wet		Dry	Wet
2	γ	2.38	2.51	3.46	3.25	3.48	4.51
	α	2.79	2.96	4.23	3.95	4.25	5.63
4	γ	3.21	3.48	5.12	3.23	3.42	4.76
	α	3.89	4.26	6.44	3.92	4.17	5.97
6	γ	3.46	3.09	5.35	3.11	5.28	5.63
	α	4.23	3.73	6.76	3.75	6.67	7.12
8	γ	3.22	3.02	4.76	3.84	5.93	8.03
	α	3.90	3.64	5.96	4.73	7.54	10.35
10	γ	3.21	3.10	4.37	7.15	4.95	8.30
	α	3.90	3.75	5.44	9.16	6.22	10.71

있다.

Table 5는 γ (Actual Separation Factor)과 α (Ideal Separation Factor)를 각각 비교해 정리한 것이다.

4.2.3. Dry & Wet Membrane의 비교

분리막이 물에 의해 포화 될 때 dry 상태와 비교하여 선택도와 N₂의 투과도는 전반적인 향상됨을 알 수 있다. N₂의 투과도가 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라 dry상태와 크게 차이를 보이지는 않았지만 선택도에 있어서는 wet상태가 dry상태보다 여전히 높았다.

Fig. 11와 12은 Ar 플라즈마와 NH₃ 플라즈마 처리에 따른 dry와 wet 상태에서의 γ 와 P_{N2}를 나타낸 것이다. 물론 두 경우 모두 wet 상태일 때 높은 선택도와 투과도를 나타내었다.

4.2.4. 주입기체의 유량과 반응기내의 압력에 따른 영향

플라즈마 중합의 경우는 모노머의 주입 유량에 따라 두께에 영향을 주어 기체의 투과도 및 선택도에 영향을 미치지만 Fig. 13에서 보인 것처럼 플라즈마 처리의 경우에 주입 기체의 유량변화는 N₂의 투과도와 선택도에 영향을 미치지 않는다. 그리고 플라즈마 반응의 경우 반응기 압력이 고압(> 1torr)에서는 기체의 온도가 상승하여 표면의 분해를 촉진시키는 것

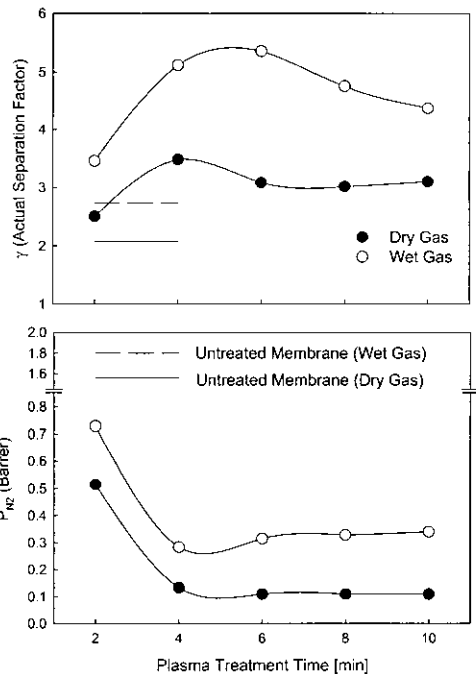


Fig. 11. Effect of plasma treatment time on permeabilities and actual separation factor in Ar plasma treated wet and dry PI membranes at 20 W.

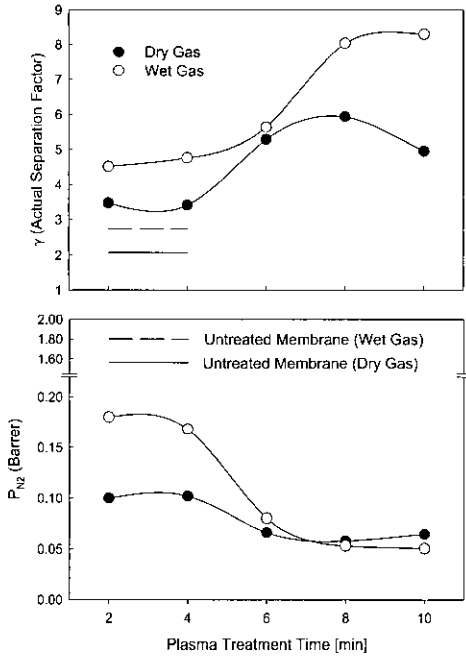


Fig. 12. Effects of plasma treatment time on permeabilities and actual separation factor in NH_3 plasma treated wet and dry PI membranes at 50 W.

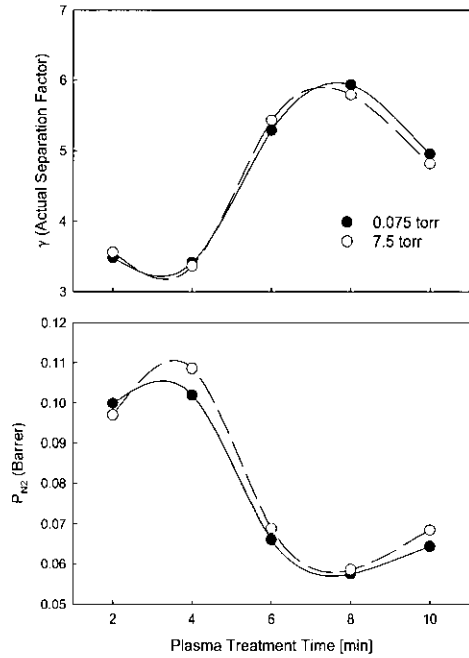


Fig. 14. Treatment time dependencies of the N_2 permeabilities and actual separation factor through NH_3 plasma treated PI membranes at 0.075 torr and 7.5 torr.

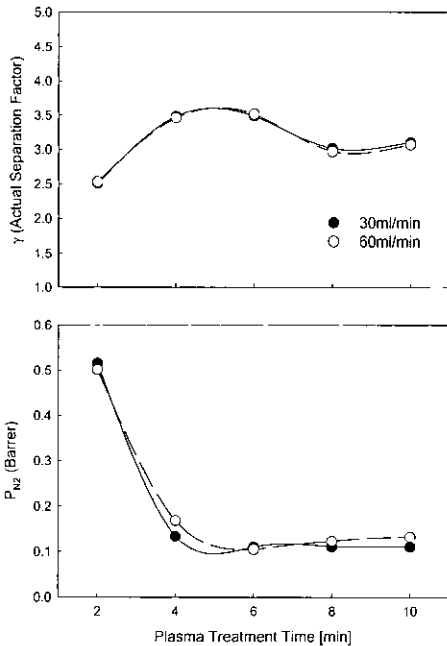


Fig. 13. Treatment time dependencies of the N_2 permeabilities and actual separation factor through Ar plasma treated PI membranes at 30 ml/min and 60 ml/min.

으로 알려져 있다.[10] 그러나 Fig. 14에 보였듯이 플라즈마 반응기 내의 압력을 0.075 torr와 7.5 torr로 달리하여 실험한 결과 반응기 내의 압력 변화가 N_2 의 투과도와 선택도에는 별다른 영향을 주지 못했다.

4.2.5. 반응온도에 따른 영향

Fig. 15은 Ar 플라즈마와 NH_3 플라즈마로 처리된 폴리이미드 막에 대한 투과 선택 실험시 반응 온도에 따른 P_{N_2} 와 γ (Actual Separation Factor)의 변화를 나타낸 것이다.

Ar, NH_3 플라즈마 처리 후 투과 실험결과 P_{N_2} 는 온도가 30°C에서 60°C로 상승함에 따라 점차 증가하고, γ (Actual Separation Factor) 또한 증가하는 경향을 보인다. 결과적으로 투과 선택 실험시 반응온도의 영향이 플라즈마 출력세기, 처리시간 등에 따라 지금까지 나타난 "Trade-Off"의 경향을 해결 할 수 있는 변수로 생각되어진다.

5. 결론

플라즈마 처리된 폴리이미드 막을 이용하여 혼합가스($\text{CO}_2/\text{N}_2=20/80$ vol%)의 투과 실험을 수행하였으며,

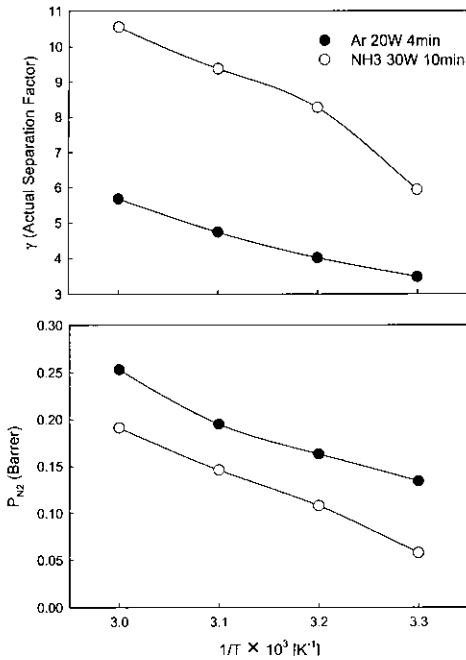


Fig. 15. Effect of temperature on the N₂ permeabilities and actual separation factor in Ar, NH₃ plasma treated PI membranes.

플라즈마 처리 전후의 표면변화에 따른 투과·선택 특성에 대한 플라즈마 효과를 관찰하였다.

Ar, NH₃ 플라즈마 처리시 친수성기의 도입으로 contact angle이 감소하여 COSθ 값이 증가하는 경향을 보이는데 이것은 플라즈마 처리된 고분자 표면에 극성 그룹이 생성되고, 이에 따라 흡수성이 향상되는 결과를 얻을 수 있었다.

플라즈마 처리된 폴리이미드 막의 원소, 상태 그리고 정량 분석을 위하여 ESCA 분석이 이루어졌다. 원소 분석을 위해 표면을 wide scan으로 조사한 결과 산소의 농도는 Ar 플라즈마의 경우, 질소의 농도는 NH₃ 플라즈마의 경우 각각 가장 큰 증가를 보였다. 이 결과는 표면의 O/C와 N/C의 정량 분석 결과와 잘 일치한다. 또한 폴리이미드 표면의 물리적 성질에 대한 플라즈마 처리의 영향을 이해하기 위해 AFM 분석 결과 Ar, NH₃ 플라즈마 처리 후 표면의 거칠기가 모두 증가했으며, 일정면적내의 grain 수 또한 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 FTIR-ATR 분석 결과 전형적인 폴리이미드의 스펙트럼과 별다른 차이를 보이지 않음으로써 결국 플라즈마의 특성인 시료의 bulk properties에는 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

플라즈마 기체의 주입 유량과 반응기 내의 압력은

표면개질 된 막의 기체 투과에 별다른 영향을 주지 못한 반면, 플라즈마 기체의 종류와 출력세기 그리고 처리시간이 기체의 투과도와 선택도에 결정적인 영향을 주었다. 혼합가스의 투과도와 선택도에 대한 최적 조건은 Ar 플라즈마 처리의 경우에는 10W-6 min과 20 W~4 min이며, NH₃ 플라즈마 처리의 경우에는 30 W~10 min과 50 W~8 min이다. 이 조건에서 N₂에 대한 투과도와 선택도는 Ar 플라즈마 처리의 경우 20 W~4 min의 조건에서 1.08×10¹¹cm³(STP)cm/cm²·s·cmHg와 3.4844이며, NH₃ 플라즈마 처리의 경우 30 W~10 min의 조건에서 각각 4.47×10¹²cm³(STP)cm/cm²·s·cmHg와 7.1463의 결과를 얻었다. 또한 플라즈마 처리 후 막 표면의 변화는 표면에서의 cross-linking과 etching 효과의 경쟁적인 관계에 의해 결정되며, 결국 이런 현상이 막의 기체 투과도와 선택도에 영향을 미친다.

폴리이미드 막이 wet 상태일 때 CO₂에 대한 N₂의 용해 선택성이 증가하여 dry 상태와 비교하여 투과도와 선택도가 상당히 향상됨을 알 수 있다. 또한 플라즈마 처리된 막에 대한 투과 선택도 실험시 반응온도를 증가시킬수록 투과도와 선택도가 모두 증가하는 경향을 보인다. 결과적으로 반응온도의 변화가 플라즈마 처리시간과 출력세기에 따라 나타난 "Trade-Off"의 경향을 해결할 수 있는 변수로 생각되어진다.

Nomenclature

- J Diffusion flux through membrane
[cm² (STP)/cm² s]
 - l Thickness of membrane[μm]
 - \bar{P} Mean permeability [cm³ (STP)cm/cm² s cm Hg]
 - P_1 Low pressure(upstream) [atm]
 - P_2 High pressure(downstream) [atm]
 - x Mole fraction at upstream feed side
 - y Mole fraction at downstream (permeation) side
 - γ Actual separation factor for CO₂ relative to N₂ defined as P_{N_2}/P_{CO_2}
 - α Ideal separation factor for CO₂ relative to N₂ defined as P_{N_2}/P_{CO_2}
 - θ Stage cut defined by the ratio of the volumetric flow rate of permeation to the sum of the volumetric flow rate of permeation and rejection
- Barrer = 10¹⁰ [cm³ (STP) cm/cm² s cmHg]

References

1. P. W. Kramer, Y. S. Yeh, and H. Yasuda, *J. of Membrane science*, **46**, 1 (1989).
2. H. Matsuyama, M. Teramoto, and K. Hirai, *J. of Membrane Sci.*, **99**, 139 (1995).
3. S. A. Stern, P. J. Gareis, T. F. Sinclair, and P. H. Mohr, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **7**, 2035 (1963).
4. E. Sada, H. Kumazawa, P. Xu, and S. T. Wang, *J. of Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **28**, 113 (1990).
5. I. H. Coopers and K. J. Gifkins, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A17(2)**, 217 (1982).
6. M. D. Duca, C. L. Plosceanu, and T. Pop, *Polymer Degradation and Stability*, **61**, 65 (1998).
7. R. Cormia and O. Kolluri, *R&D Magazine*, July, (1990).
8. R. C. Ruaan, T. H. Wu, S. H. Chen, and J. Y. Lai, *J. of Membrane Sci.*, **138**, 213 (1998).
9. M. M. Pastor-Blas, J. M. Martin-Martinez, and J. G. Dillard, *Surface and Interface Analysis*, **26**, 385 (1998).
10. F. Y. Chang, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2915 (1973).
11. M. Yoshikawa, K. Fujimoto, H. Kinugawa, T. Kitao, and N. Ogata, *Chemistry Letters*, 243 (1994).
12. H. Matsuyama, K. Hirai, and M. Teramoto, *J. of Membrane Sci.*, **92**, 257 (1994).