

플라즈마 처리 전·후의 폴리스티렌 막을 통한
순수가스(CO₂, N₂)의 수착과 투과

양영수, 전성우, 곽 현, 노상호¹, 배성렬*
한양대학교, 자동차부품연구소¹
(bae5272@hanyang.ac.kr*)

Sorption and Permeation of Pure Gas
through Plasma Untreated · Treated Polystyrene Membrane

Young-Soo Yang, Sung-Woo Jeon, Hyun Kwak, Sang-Ho No¹, Seong-Youl Bae*
Department of Chemical Engineering, Hanyang University
Korea Automotive Technology Institute¹
(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 개발하는데는 한계가 있다.[1] 그러므로 우수한 성능의 기체 분리막을 개발하기 위해 표면층과 하부 지지층의 구조를 달리하는 막을 제조하는데는 이것을 이중막(Composite Membrane)이나 비대칭막(Asymmetric Membrane)이라 하고, 현재 많은 연구가 이루어지고 있다. 이에, 전기적 방전상태에서 막 표면을 개질 하거나, 표면에 새로운 고분자를 중합하는 저온 플라즈마 법이 응용되고 있다. 플라즈마 처리 공정은 비활성 가스나 반응성 가스에 의해 non-polymerizable한 표면개질 효과를 얻을 수 있다. 플라즈마 처리공정은 플라즈마 중합에 비해 조작성이 간단하고 일반적으로 비싼 모노머가 필요하지 않기 때문에 경제적인 장점이 있으므로 이 분야에서의 많은 연구가 이루어져야 한다. 그러므로 본 연구에서는 폴리스티렌 막(Polystyrene Membrane, PS)에서 dual-mode sorption model과 dual-mode mobility model을 이용한 순수가스(CO₂, N₂)들의 수착·투과 특성을 관찰하고, 폴리스티렌 막을 Ar 또는 NH₃ 플라즈마로 표면 처리한 후 순수가스의 투과도 변화를 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 띠는 상태이다.[3] 일반적으로 실험실에서 제어 가능한 형태는 Cold Plasma이며, 고체의 표면처리에 이용되는 Cold Plasma는 전자의 온도는 10⁴-10⁵K이나 기체의 온도는 상온이하로 존재하며 보통 Direct Current(DC), Radio Frequency(RF), MicroWave(MW)를 기체 중에 방전함으로써 발생시킬 수 있다. 플라즈마는 Ar, NH₃ 같은 가스들을 Vacuum Chamber 내로 도입후 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, Grafting등의 반응을 일으킨다. Plasma는 Radiation Effect가 극히 표면층에만 국한되어(50~1000Å)있고, 다른 Radiation보다 더욱 강하게 작용한다.

2. 기체의 수착 특성

T_g 이하의 유리상 고분자에 있어서 기체의 용해는 두 가지 다른 기구에 따라 수착된다. 첫 번째는 기체가 고분자 매트릭스에 정상적으로 용해되는, 즉 Henry의 법칙에 따르는 것과, 다른 하나는 기체가 고정부피(unrelaxed volume)에 존재하는 미세공(microvoides)에 수착하는, 즉 Langmuir isotherm 형태의 수착 특성으로 나타낼 수 있다. 그러므로 용해도(C)는 다음식(1)과 같이 dual-mode sorption model로 쓸 수 있다.[4]

$$C = C_D + C_H = k_D P + \frac{C'_H b P}{1 + b P} \quad (1)$$

C_D : concentration of Henry's law population [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$]

C_H : concentration of Langmuir population [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$]

k_D : Henry's law constant [$\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{atm})$]

C'_H : Langmuir capacity constant [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$]

b : Langmuir affinity constant [atm^{-1}]

3. 기체의 투과 특성

등온에서 두께가 1인 비공성막을 통한 투과기체의 정상상태 투과도(permeability)는 추진력으로 서 압력이 사용되어지며 다음식(2)과 같이 정의되어질 수 있다.

$$\bar{P} = \frac{N}{\Delta P/l} \quad (2)$$

한편, 투과 과정이 partial mobility dual-mode sorption 메카니즘에 의하여 일어날 때, 순수기체의 투과도와 이상분리인자인 a^* (Ideal Separation Factor)은 다음과 같은 형태로 나타내어진다.[4]

$$\bar{P} = k_D D_D + \frac{C'_H b D_H}{(1 + b P_1)(1 + b P_2)} \quad (3)$$

$$a^* = \frac{\bar{P}_{CO_2}}{\bar{P}_{N_2}} \quad (4)$$

실험

1. 플라즈마 처리

실험에 사용된 Plasma Treatment 장치는 PLASMA SYSTEM 440(Tepla Co.)로서 Microwave 를 주파수가 2.45GHz인 Magnetron에 의해 600W까지 발생시킬 수 있다. Polystyrene 막의 플라즈마 처리를 위한 주입 기체로는 비활성 기체로 Ar과 반응성 기체인 NH_3 를 각각 사용하였다. Table 1.에서 나타낸 반응 조건과 같이, 출력세기는 20~80W내에서 변화를 주었으며, 처리시간 또한 2~10min의 변화를 주었다. 그러나 주입되는 기체의 유량은 플라즈마 처리시 큰 변수가 되지 않으므로 30ml/min으로 유지하였다.

Table 1. Typical experimental conditions of plasma treatment

Gas (99.999%)	Power	Time	Flow rate
Ar	20~80W	2~10min	30ml/min
NH_3			

2. 표면분석

Ar(비활성 가스)와 NH_3 (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 일정면적 내의 미립자 수를 측정하여 플라즈마 처리 후의 표면변화에 대한 분석을 수행하였다.

3. 기체 수착 실험

Polystyrene 유리상 고분자막에 대한 수착 특성을 알아보고자, Fig. 1에서와 같이 Pressure Decay Method에 의한 기체 수착 실험장치를 이용하여 실험을 행하였다.[4]

실험은 먼저 cell내에 측정 시료를 넣고 진공 펌프를 이용하여 충분한 시간 동안 시료에 수착되어 있는 기체를 제거시킨다. 그리고 나서 밸브 1을 열어 수착시키고자 하는 기체를 $V_a(47.8\text{cm}^3)$ 에 채운다. 이때의 V_a 압력을 P_0 라 한다. 밸브 2를 열었다가 신속하게 닫는다. 이때 V_a 의 압력을 P_f 라 한다. 그대로 방치해두면 $V_b(19.4\text{cm}^3)$ 의 압력이 점점 떨어지다가 어느 시간 경과 후 평형에 도달하여 P_c 가 된다. P_0 와 P_f 의 차로부터 수착 cell로 들어간 기체의 몰수를 알 수 있고, P_c 로부터 수착

cell내부에 남아있는 기체의 몰수를 알 수 있다. 그리고 이 두 값의 차이로부터 시료에 수착된 양을 알 수 있다.

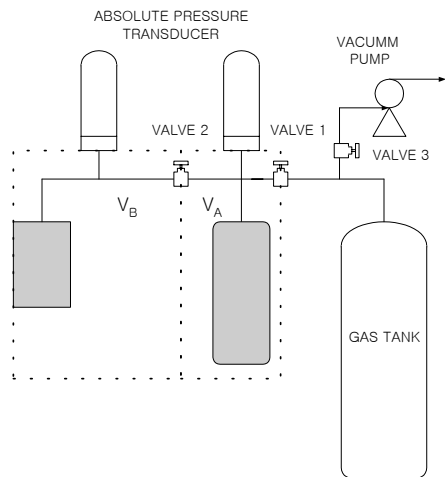


Fig. 1 기체 수착 장치

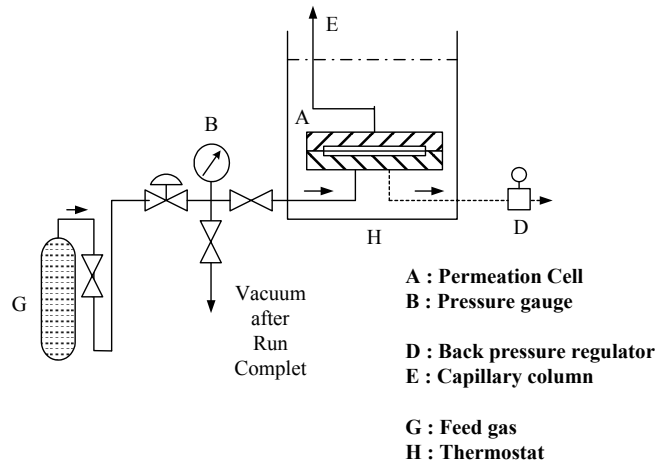


Fig. 2 기체 투과 장치

4. 기체 투과 실험

투과도를 측정하기 위하여 Variable Volume Method를 이용하여 Stern등이 설계한 장치와 유사하게 투과 장치를 설계, 제작하여 실험하였으며, 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.[5] Upstream(High Pressure)쪽으로 주입된 혼합기체는 유효면적 19.6cm²인 Porous Steel에 고정되어 있는 Polystyrene막을 통해 Downstream(Low Pressure)쪽으로 흐르며, 투과된 순수기체(CO₂, N₂)는 Flux를 측정하기 위한 Capillary Column 부분으로 흐른다. 흐름 Flux를 측정하기 위한 Capillary Column은 직경 0.032cm의 모세 유리관을 사용하였고, 1-Propanol(Specific Gravity 0.802~0.807)을 관속에 넣은 후 초당 흐름 속도를 측정하였다. 또한 Downstream쪽의 압력을 유지하기 위해 Back Pressure Regulator를 연결하였다.[6]

결과 및 토론

1. 수착 실험

Fig. 3은 30, 40, 50°C 등은 조건에서 CO₂와 N₂ 기체의 압력 변화에 따른 고분자내의 수착 농도를 나타낸 것으로, 두 기체 모두 압력이 증가함에 따라 수착 농도는 증가하였지만, CO₂의 경우 그 증가율은 서서히 감소를 하였다. 이것은 고분자막에서의 수착 특성이 Henry의 법칙만이 적용될 경우, 선형적 비례 관계를 나타내어야 하지만, 실험결과 증가율이 감소하는 경향을 나타내므로 식 (1)의 dual-mode sorption 모델에 의해 저압영역에서는 Henry의 법칙에 의한 용해와 Langmuir 법칙에 의한 미세공 수착, 이 두가지 수착특성을 나타내고 압력이 증가하면서 Langmuirian 수착 비율이 점점 감소함으로 인하여 전체 수착 증가율은 감소하는 경향을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 즉, 저압일 때는 C_H가 전체의 용해도에 크게 기여하나, 압력이 증가할수록 C_H의 기여도가 감소하는 대신 C_D의 기여도가 점점 증가함을 알 수 있다.

2. 투과 실험

Fig. 4는 40°C에서 Polystyrene Membrane을 통한 순수가스(CO₂, N₂)의 투과도를 나타낸 것이며, 플라즈마 처리 전·후(NH₃, 20W, 2min)의 효과를 보인 것이다. Polystyrene 막을 NH₃ 플라즈마로 처리했을 때 투과도의 향상을 볼 수 있지만, 이상분리인자($\alpha^* = P_{CO2}/P_{N2}$)는 감소함을 보여 Trade Off 현상을 보이고 있다.

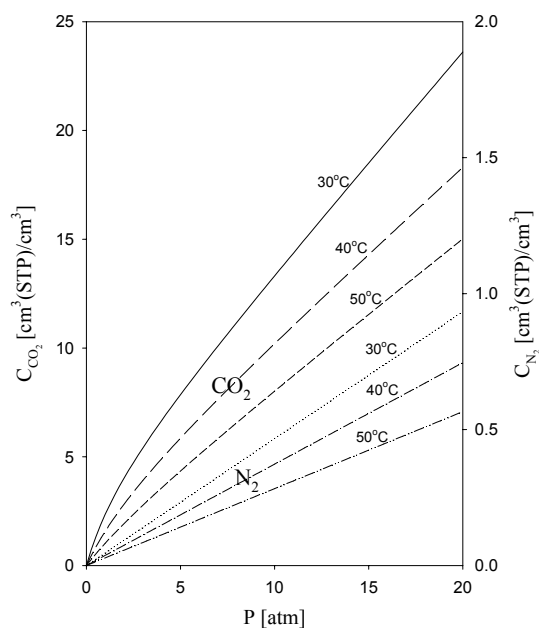


Fig. 3 Sorption isotherms for CO₂ and N₂ in PS Membrane

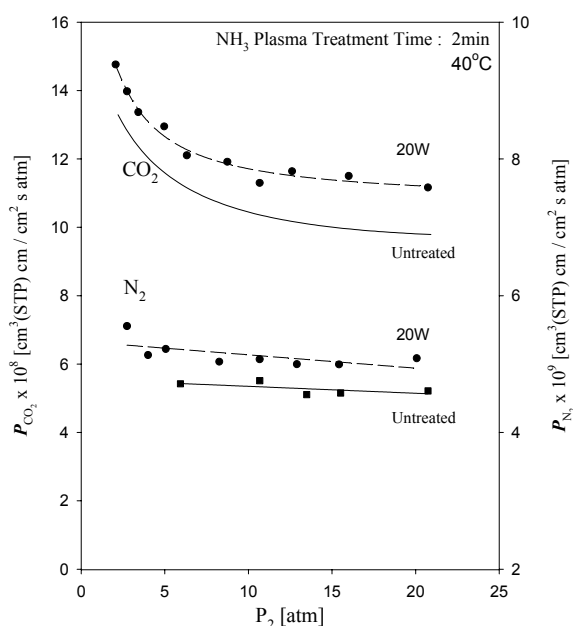


Fig. 4 Mean Permeability Coefficients for Pure Gas in NH₃ Plasma Untreated · Treated PS Membrane as a Function of Upstream Pressure

Table 2. Dual-mode sorption parameters for CO₂ and N₂ in PolyStyrene Membrane

Gas	Temp [°C]	k _D [cm ³ (STP)/(cm ³ atm)]	b [atm ⁻¹]	C _H ' [cm ³ (STP)/cm ³]	비 고
CO ₂	30	1.00	0.52	3.95	ref. 7
CO ₂	40	0.78	0.34	3.10	ref. 7
CO ₂	50	0.68	0.25	1.70	ref. 7
N ₂	30	0.0467			
N ₂	40	0.0373			
N ₂	50	0.0283			

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)