

NH₃ 플라즈마 처리된 폴리스티렌 막을 통한 CO₂ 가스의 투과도와 CO₂ / N₂ 혼합가스의 선택도

양영수, 노상호¹, 배성렬*
한양대학교, ¹자동차부품연구소
(bae5272@hanyang.ac.kr*)

Permeation of CO₂ Gas and Separation of CO₂ / N₂ Mixture Gas through NH₃ Plasma Treated Polystyrene Membrane

Young-Soo Yang, Sang-Ho No¹, Seong-Youl Bae*
Department of Chemical Engineering, Hanyang University
¹Korea Automotive Technology Institute
(bae5272@hanyang.ac.kr*)

서론

기체분리 막 연구에 있어 투과도와 선택도의 성능 향상은 매우 중요하다. 그러나 투과도가 높을수록 선택도가 줄어들고, 또한 선택도가 높을수록 투과도가 줄어드는 "Trade Off" 현상으로 인하여 이 두 가지 특성을 만족시키는 소재를 개발하는 데는 한계가 있다.[1] 그러므로 우수한 성능의 기체분리 막을 개발하기 위해 표면층과 하부지지층의 구조를 달리하는 막을 제조하는데 이르렀으며 이것을 이중 막(Composite Membrane)이나 비대칭 막(Asymmetric Membrane)이라 하고, 현재 많은 연구가 이루어지고 있다.[2] 이에, 전기적 방전상태에서 막 표면을 개질 하거나, 표면에 새로운 고분자를 중합하는 저온 플라즈마 법이 응용되고 있다.[3] 플라즈마 처리 공정은 비활성 가스나 활성가스에 의해 non-polymerizable한 표면개질 효과를 얻을 수 있고 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)을 활성가스인 NH₃로 플라즈마 처리한 후 CO₂ 가스의 투과도와 CO₂ / N₂ 혼합가스의 선택도를 관찰하였다.

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 반응성 기체인 NH₃를 사용하였다. 반응조건은 Table 1.에 나타내었으며, 플라즈마 처리 장치는 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Typical experimental conditions of plasma treatment

Gas (99.999%)	Power	Time	Flow rate
NH ₃	0-200W	2min	30ml/min

2. 표면분석

NH₃(반응성 가스)로 플라즈마 처리된 Polystyrene Membrane의 표면변화를 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)분석을 통하여 표면의 조성, 화학적 결합상태, 구성원소를 분석 하였으며, AFM(Atomic Force Microscopy)를 통해 표면의 거칠기와 일정면적내의 미립자 수

를 측정하여 플라즈마 처리 전·후의 표면변화에 대한 분석을 수행하였다. 또한 FT-IR ATR 분석을 통하여 표면 또는 벌크(bulk)의 화학적 구조변화를 관찰하여 플라즈마 처리 전·후의 벌크특성변화에 대한 분석을 하였다.

3. 기체 투과·분리 실험

투과도를 측정하기 위하여 Variable Volume Method를 이용하여 Stern등이 설계한 장치와 유사하게 투과 장치를 설계·제작하여 실험하였으며, 장치의 개략 도를 Fig. 2에 나타내었다.[4] Upstream(High Pressure)쪽으로 주입된 CO₂ 가스 및 혼합가스(CO₂ / N₂ : 30 / 70 vol%)는 유효면적 19.6cm²인 Porous Steel에 고정되어 있는 Polystyrene막을 통해 Downstream(Low Pressure)쪽으로 흐르며, 투과된 CO₂가스 또는 혼합가스는 3-way valve를 통해 Flux를 측정하기 위한 Capillary Column 부분과 기체의 성분을 분석하기 위한 Gas Chromatography(Shimadzu, GC-14B)부분으로 나뉘어서 흐른다. 흐름 Flux를 측정하기 위한 Capillary Column은 직경 0.064cm의 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.[5]

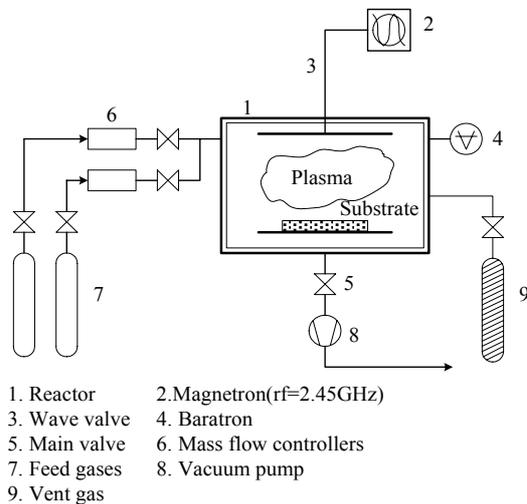


Fig. 1. The schematic diagram of plasma treatment system.

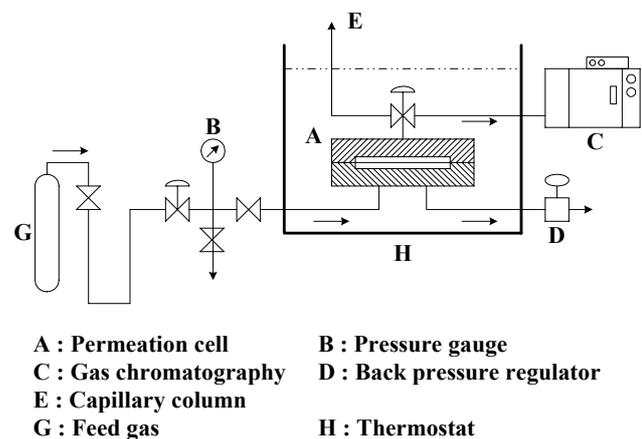


Fig. 2. The schematic diagram of gas permeation apparatus.

결과 및 토론

1. 표면분석

1.1 FT-IR ATR

플라즈마 처리 후 수반되는 소재의 여러 변화 중 가장 큰 특징은 플라즈마 처리에 의해 소재의 벌크특성에는 별다른 화학 구조적 변화를 일으키지 않는다는 점이며, 이는 이미 여러 연구를 통하여 밝혀진 바 있다.[6] Fig. 3은 NH₃기체에 의한 플라즈마 처리 전·후의 FT-IR ATR의 분석을 통한 spectrum결과이다. 플라즈마 처리 전·후의 피크를 보았을 때 약간의 강도(intensity) 차이를 보일 뿐 거의 변화가 없음을 확인할 수 있다. 따라서 플라즈마 처리가 폴리스티렌 막의 벌크 특성에는 별다른 영향을 주지 않는다고 볼 수 있다.

1.2 ESCA

Fig. 4는 플라즈마 처리된 폴리스티렌 막의 ESCA 스펙트럼을 wide scan으로 나타낸 것이다. NH₃ 플라즈마 처리 전·후의 막에 대한 피크를 비교하면 C1s 피크의 electron count는 감소하고 O1s

피크의 electron count는 증가하였다. 이는 카르보닐기의 증가로 인한 결과로 소수성의 막 표면을 친수성의 성질로 변화시켰다고 볼 수 있고, 402eV에서 N1s 피크가 관찰되는 것은 아민 또는 아미노기의 생성을 의미하는 것으로 친수성기가 도입되었다고 볼 수 있다.

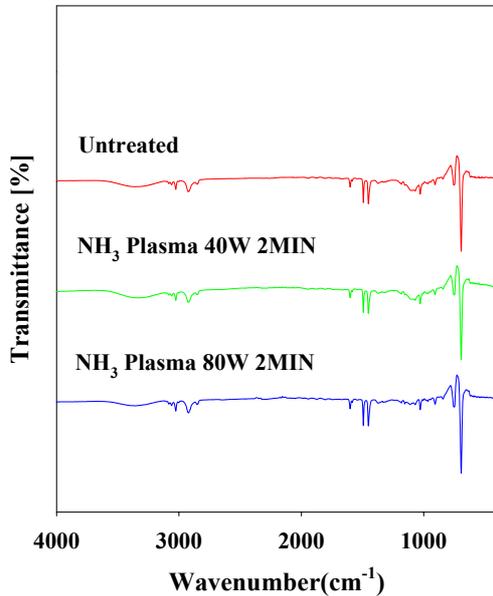


Fig. 3. FT-IR ATR spectra of Polystyrene membrane

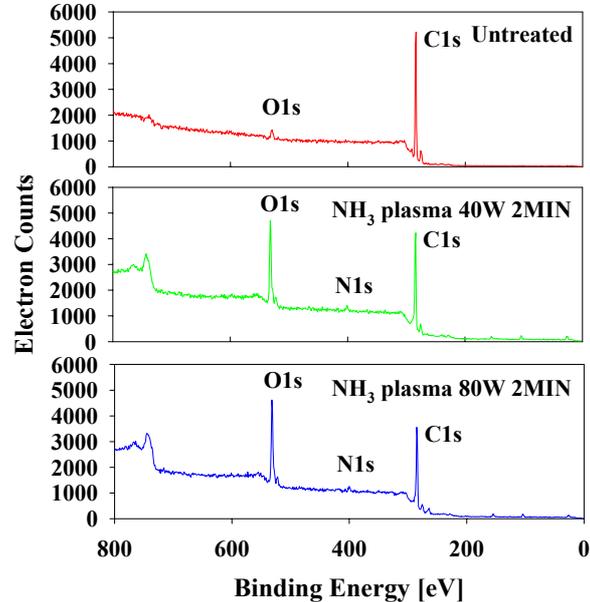


Fig. 4. ESCA survey scan of Polystyrene membrane

2. 기체 투과·분리 실험

Fig. 4와 5는 40°C에서 폴리스티렌 막을 통한 CO₂가스의 투과도와 CO₂ / N₂ 혼합가스의 Actual Separation Factor(Γ)를 나타낸 것이며, 플라즈마 처리 전·후의 효과를 보인 것이다. 폴리스티렌 막을 플라즈마로 처리했을 때 초기 낮은 출력세기에서 투과도가 감소하는 경향을 보이고 있는 것은 막표면에서의 cross-linking 또는 grafting 현상에 의한 것으로 볼 수 있고, Actual Separation Factor가 증가하는 경향을 보이고 있는 것은 Trade Off 현상과 표면분석결과 플라즈마 처리에 의한 막표면의 친수성화 및 아민 또는 아미노기의 친수성기 도입에 의한 것으로 볼 수 있다. 또한 높은 출력세기에서 투과도가 증가하는 경향을 보이고 있는 것은 막표면에서의 etching 현상에 의한 막표면적의 증가에 의한 것으로 볼 수 있고, Actual Separation Factor가 감소하는 경향을 보이고 있는 것은 Trade Off 현상과 막표면에서의 etching 현상으로 친수성화되고 친수성기가 도입되었던 막표면의 제거에 의한 것으로 볼 수 있다.

결론

FT-IR ATR 분석 결과 플라즈마 처리 전·후 피크의 별다른 차이를 나타내지 않음으로써 플라즈마 처리의 효과가 벌크특성에는 영향을 주지 않는다고 볼 수 있다. 플라즈마 처리 전·후 표면의 원자조성과 화학적 결합상태 등을 확인하기 위한 ESCA 분석 결과 NH₃ 플라즈마 처리는 O1s/C1s의 증가로 막표면을 친수성의 성질로 변화시켰다고 볼 수 있고, N1s 피크에 의해 막표면에 아민, 아미노기의 친수성기 도입을 볼 수 있다. FT-IR ATR 분석 결과와 ESCA 분석 결과를 보면 플라즈마 처리는 막의 벌크특성에는 영향을 주지 않고 막표면에만 극한 하여 영향을 준다고 볼 수 있다. 플라즈마 처리시 출력세기에 따른 투과도와 Actual Separation Factor의 변화를 보면 80W부터 120W사이에서 플라즈마 처리를 하는 것이 막의 성능향상을 극대화 할 수 있다고 볼 수 있고, 120W에서는 막이 가지고 있는 단점인 Trade Off 현상을 극복하여 투과도와 Actual Separation Factor 모두 플라즈마 처리전 보다 증가한 것을 볼 수 있다. 플라즈마 처리 전·후 막표면의 변화

는 플라즈마 처리기체로 선택된 NH_3 플라즈마에 의한 표면에서의 cross-linking, grafting 그리고 etching 효과와 관련이 있으며, 결국 이들의 경쟁적인 관계에 의하여 막의 기체 투과도와 Actual Separation Factor에 직간접적인 영향을 준다고 볼 수 있다.

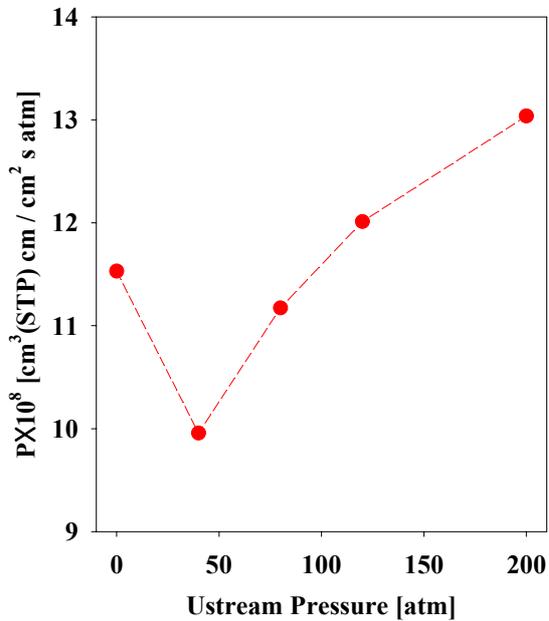


Fig. 5. Effects of plasma power on the permeation for CO_2 Gas in PS membrane at 40°C

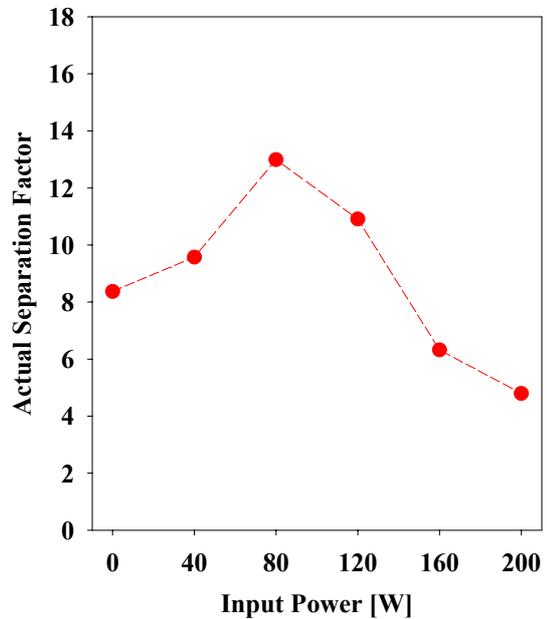


Fig. 6. Effects of plasma power on the Actual Separation Factor for CO_2 / N_2 Mixture Gas in PS membrane at 40°C

참고문헌

1. Benny D. Freeman., *Macromolecules*, 32, 375-380 (1999)
2. The membrane society of Korea, "Gas separation", *Membrane separation*, Free Academy, 291, 309, 310 (1996)
3. Inagaki, N., S. Tasaka, and H. Kawai, *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 33, 2001 (1995)
4. S. A. Stern., P. J. Gareis., T. F. Sinclair., and P. H. Mohr., *J. of Applied Polymer Science*, 7, 2035-2051 (1963)
5. E. Sada., H. Kumazawa., P. XU., and S. T. Wang., *J. of Polymer Science : Polymer Physics*, 28, 113-125 (1990)
6. Robert Cormia and Om Kolluri, "Use plasma to re-engineer your advanced materials" *R&D Magazine*, July (1990)
7. S. Y. Bae., H. Kumazawa., *Korean J. of Chem. Eng.*, 10(1), 44-48 (1993)
8. Alfred Grill., *Cold Plasma in Materials Fabrication.*, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Press. Inc., New York, 2-5 (1994)