

플라즈마 중합법에 의한 연소시스템용 산소부화박막 제조에 관한 연구

류재철·김홍수*·박수영*·김병식·김상욱**·김낙중*

동국대학교 화학공학과, * 한국과학기술연구원 고분자설계연구실, ** 서울시립대학교 화학공학과
(1993년 2월 26일 접수)

Preparation of Plasma-Polymerized Thermal-Resistant Membranes for Combustion System

Jae Chul Ryu, Heung Soo Kim*, Soo Young Park*, Byung Sik Kim,
Sang Wook Kim**, and Nakjoong Kim*

Dept. Chem. Eng., Dong-Kuk University, Seoul 100-272, Korea

**Polymer Chem. Lab., KIST, P. O. 131, Seoul 130-650, Korea*

***Dept. Chem. Eng., Seoul City University, Seoul 130-743, Korea*

(Received February 26, 1993)

요약 : 본 연구에서는 다공성 지지체인 폴리카보네이트막 위에 헥사메틸디실록산 단량체의 플라즈마 중합막을 적층시킨 기체분리용 복합막을 제조하여 열처리 전후에 따른 산소와 질소의 선택투과성능을 측정하였다. 능동충인 플라즈마 중합막은 방전출력 20 W~80 W, 초기 내부압력 50 mTorr~100 mTorr, 중합시간 15분~25분의 범위에서 중합하였다. 플라즈마 중합막을 20 W/60 mTorr 조건하에서, 25분 중합했을 때, 산소에 대한 선택도(R_{O_2}/R_{N_2})가 4.67이고, 산소의 투과속도(R_{O_2})는 $1.32 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 인 최적값이 얻어졌으며, 더우기 이를 공기 분위기에 서 열처리하여 플라즈마 중합막의 화학구조를 개질 안정화 시킴으로써 산소에 대한 선택투과특성을 더욱 향상시킬 수 있었다.

Abstract : Composite gas-separation membranes were prepared by the plasma-polymerization coating of hexamethyldisiloxane on the porous polycarbonate substrate membrane. The gas permselectivities of oxygen against nitrogen were measured in terms of the operational parameters of plasma polymerization and also of the post-plasma thermal treatment conditions. Plasma polymerization was carried out under the discharge power of 20~80 W, system pressure of 50~100 mTorr, and the deposition time of 15~25 min range. Through the optimization of these parameters, the permselectivity value (R_{O_2}/R_{N_2}) of 4.67 and the permeation rate value (R_{O_2}) of $1.32 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ were obtained. It was found that the performance of this composite membrane was further-improved by the post-plasma thermal treatment.

서 론

고분자막을 이용한 분리공정에서 본질적으로 요구되는 두가지의 기본적인 성능은 우수한 선택도와 투과속도인데, 이러한 특성들은 막의 화학구조 및 막의 두께 등에 의하여 영향을 받는다. 따라서 투과기체에 대해 선택성이 좋은 물질을 가능한 박막화하여 분리속도를 향상시키고자 하는 노력이 계속되고 있다.

고분자 박막을 제조하는 방법으로는 건습식 제조법, 수면전개법¹, 스핀 유연법, 플라즈마 중합법^{2~4} 등을 들 수 있는데, 이 중에서 플라즈마 중합법은 각종 지지체위에 균일하고 편홀이 없는 박막을 제조할 수 있으며, 내용제성, 내열성 및 우수한 기계적 물성을 가지고 있어 전기,^{5,6} 광학,^{7,8} 분리막,^{9,10} 의료용,^{11,12} 금속^{13,14} 등에 널리 응용되고 있다. 특히 플라즈마 방전조건에 따라 막의 구조 및 물성을 적절히 조절할 수 있고, 각종 지지체와의 접착력이 우수하며, 여러가지 유기화합물을 중합막의 단량체로 사용할 수 있다는 장점을 지니고 있어 기체 분리용 복합막 제조의 이상적인 방법으로 평가되고 있다.

플라즈마 중합방법은 1960년대 들어 시작된 기술로서 Goodman과 Coleman 등에 의하여 고분자 합성 및 금속 표면 도포 방법 등에 이용되었으며,¹⁵ 1970년대와서는 Yasuda 등에 의하여 기초 이론의 확립과 응용 기술의 개발에 이르기까지 폭넓게 연구되었다.² 특히 1980년대 이후에는 반도체 기술, 초전도체 박막기술, 의료용 고분자합성, 분리막기술 등 실제 공정에서의 응용 및 이론적 체계가 확립되어 다각적으로 발전되어왔다.

플라즈마 중합이 통상의 중합과 구별되는 가장 큰 특징은 생성 중합체의 화학 구조와 물성이 사용되는 단량체의 종류뿐만 아니라 플라즈마 중합조건에 따라 크게 변화된다는 것이다. 즉, 플라즈마 중합조건은 기체투과특성에 영향을 주는 중요한 인자라 할 수 있다.¹⁶ 그러므로 본 연구에서는 헥사메틸디실록산 단량체의 플라즈마 중합조건 변화에 따른 복합막의 기체분리 성능을 검토 분석하였다. 또한 제조된 복합막을 열처리함으로써 막성능의 안정화 및 분리특

성의 향상을 도모할 수 있는가에 대해 상세히 연구하였다.

실 험

제 료. 지지체로는 기공의 크기가 $0.025\ \mu\text{m}$ 인 다공성 폴리카보네이트막(Millipore사, VSWP4700)을 사용하였으며, 플라즈마 중합의 단량체로는 유기 규소화합물인 헥사메틸디실록산(HMDSIO, Aldrich Chem. Co.)을 사용하였다.

플라즈마 중합장치. 능동충인 플라즈마 중합막의 제조에 이용한 관형 저온 플라즈마 반응장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 글로우방전용 전력(13.56 MHz, 0~200 W 용량)은 RF발전기(RFG)와 임피던스 정합장치(IM)를 통하여 코일형전극(CE)으로 공급하였으며, 단량체 공급속도는 유량조절밸브(V_1)에 의하여 조절되었고, 반응기 내부압력의 변화는 피라니 게이지(G)로 측정하였다.

플라즈마 중합막의 제조방법. 관형 저온 플라즈마 반응기안에 다공성 지지체인 폴리카보네이트막을 고정틀에 고정시켜 중간위치에 놓고, 단량체인 헥사메틸디실록산을 수회에 걸쳐 freeze-pump-thaw법으로 완전히 탈기시킨 후 진공펌프를 이용하여 반응기의 내부압력을 5 mTorr 이하로 감압시켰다. 그리고 유량 조절 밸브(V_1)를 이용하여 단량체인 헥사메틸

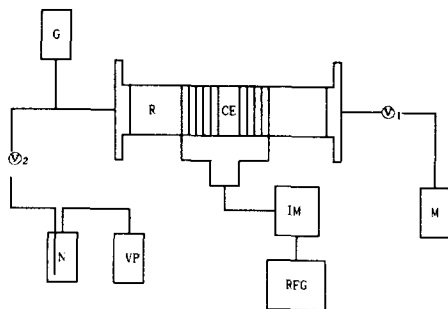


Fig. 1. Schematic diagram of plasma polymerization system. M : monomer reservoir, R : tubular reactor, CE : coiled electrode, IM : impedance matching circuit, RFG : RF generator, G : Pirani gauge, N : liq. nitrogen trap, VP : vacuum pump.

디실록산의 반응계내로의 공급을 미세 조절하였다. 이때 드로틀밸브(V_2)는 항상 완전히 열린상태에서 실험을 하였다. 단, 단량체의 유량은 V_2 밸브를 급속히 닫았을 경우 피라니 게이지로 측정된 내부 압력값 증가속도로 부터 산출하였다. 단량체의 유량, 즉, 반응계내 압력이 일정해지면 13.56 MHz 라디오 주파수 발진기를 사용하여 원하는 방전출력에서 소정 시간 동안 글로우 방전을시켜 플라즈마 중합막을 제조하였다. 방전출력은 10~80 W, 초기 내부압력은 50~100 mTorr 그리고 중합시간은 15분~25분의 범위에서 변화시켰다.

막의 열처리 방법. hexamethyldisiloxane 플라즈마 중합막이 도포된 폴리카보네이트 복합막을 오븐에 넣고 공기 또는 질소 분위기에서 100°C의 조건으로 각각 10분, 30분, 90분간 열처리를 실시하였다.

FT-IR 분석. KBr 펠렛을 지지체로 사용하여 플라즈마 중합막을 도포하였다. 이렇게 만든 시료를 Mattson사의 Alpha-Centauri FT-IR 스펙트로미터를 이용하여 플라즈마 중합체의 스펙트럼을 얻었다. 플라즈마 중합용 단량체의 스펙트럼은 NaCl 결정판에 단량체를 바른 후 플라즈마 중합체의 스펙트럼과 동일한 방법으로 측정하였다.

막의 형태와 두께분석. 다공성 지지체인 폴리카보네이트 막위에 도포된 hexamethyldisiloxane 플라즈마 중합막(PP-HMDSIO)의 두께 및 표면 형태, 그리고 복합막의 단면형태를 Hitachi사의 S-510주사 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

밀도측정. 슬라이드 글라스 위에 두껍게 중합 도포시킨 플라즈마 중합막으로부터 약 1 mm²의 시편을 박리시켜 밀도를 측정하였다. 밀도 구배관(Technical사의 model DC-1)은 ethanol($d: 0.815$)과 carbontetrachloride($d: 1.585$)를 사용하여 제조하였다.

기체의 투과특성 측정. 바블 플로메타가 장착된 고압 투과장치에 산소와 질소 개스를 각각 투과시켜 특성치를 구했으며, 이때 투과측정 소자의 유효 투과면적은 1.77 cm²이다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 hexamethyldisiloxane(HMDSIO)과 hexamethyldisiloxane 플라즈마 중합체(PP-HMDSIO)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것으로서 중합의 진행에 따라 단량체에서 볼 수 없었던 새로운 피크들이 중합체에 나타남을 알 수 있다.¹⁷

즉, 2950 cm⁻¹의 단량체 CH₃기의 신축진동피크 부근에 CH₂기에 의한 신축진동(2920 cm⁻¹)이 새로이 나타나 C-H 결합의 개열 및 재결합 반응이 플라즈마 중합 과정에 기여함을 보여 주고 있다. 이는 단량체에서는 800 cm⁻¹ 부근에 Si(CH₃)₃기의 굽힘진동이 단일피크임에 비해 중합체에서는 Si(CH₃)_{n=1,2}와 Si(CH₃)_{n=2,3}의 굽힘진동 피크로 분리되어 나타나는 것으로도 확인할 수 있었다. 또한 2150 cm⁻¹ 부근에서 단량체에서 볼 수 없었던 Si-H 신축진동이 나타나 중합 과정에서 Si-C 결합의 개열도 활성화 과정에 기여함을 시사하고 있다. 즉, hexamethyldisiloxane의 플라즈마 중합에서는 C-H, Si-CH₃결합이

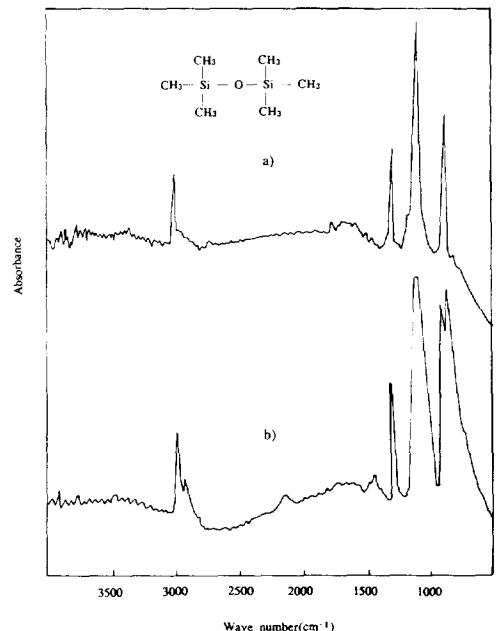


Fig. 2. FTIR spectra of hexamethyldisiloxane (a) monomer and (b) plasma polymer.

플라즈마의 에너지에 의해 개열 활성화되고 생성 활성종의 재결합 반응의 반복에 의해 중합체가 형성된다는 사실을 알려주는 근거라 할 수 있다.²

Fig. 3은 헥사메틸디실록산이 플라즈마 중합되어 지지체 표면의 기공을 막아주는 과정을 전자현미경에 의해 관측한 결과로서, 중합시간이 길어짐에 따라 막두께가 증가해 10분 이상이되면 지지체인 폴리카보네이트막의 기공이 완전히 막힌 표면형태를 볼 수 있다.

Fig. 4는 헥사메틸디실록산 플라즈마 중합막의 단면 사진으로서 중합시간에 따라 막두께가 균일하게 증가하는 것을 볼 수 있으며, 또한 지지체와의 접착력도 우수하며, 균일하게 막이 도포된 것을 보여 주고 있다.

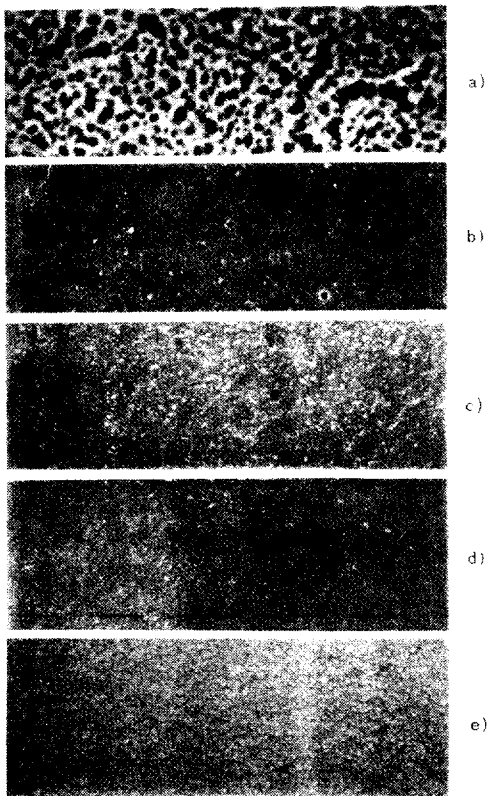


Fig. 3. Surface morphology of the composite membrane coated with PP-HMDSIO(20 W/80 mTorr) for a) 0 min.(bare substrate membrane), b) 1 min., c) 3 min., d) 5 min., and e) 10 min.

플라즈마 중합막은 그 화학구조와 물성이 중합조건, 특히 방전출력(W)과 단량체 공급속도(Fm)에 의해 크게 좌우된다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 헥사메틸디실록산의 플라즈마 중합에 의해 있어 생성 중합막의 밀도는 방전출력에 비례하고, 단량체 흐름속에 반비례하여 증가하는 경향을 보이고 있다. 즉, 단량체 단위 질량이 플라즈마 반응기 내에서 받게되는 평균 에너지의 척도인 복합 변수 W/Fm 이 증가할수록 중합막의 밀도는 순차적으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 특성은 플라즈마에 의한 분자결합의 절단-활성종의 재결합 과정에 의한 중합막 생성에 기인한 것으로서 W/Fm 값이 클수록 보다 치밀한 가교 구조의 중합막이 생성됨을 이해할 수 있다. 이러한 구조적인 특성 변화는 제조된 복합막의 기체 선택투과성에 직접적인 영향을 미치게 되는데 Fig. 6은

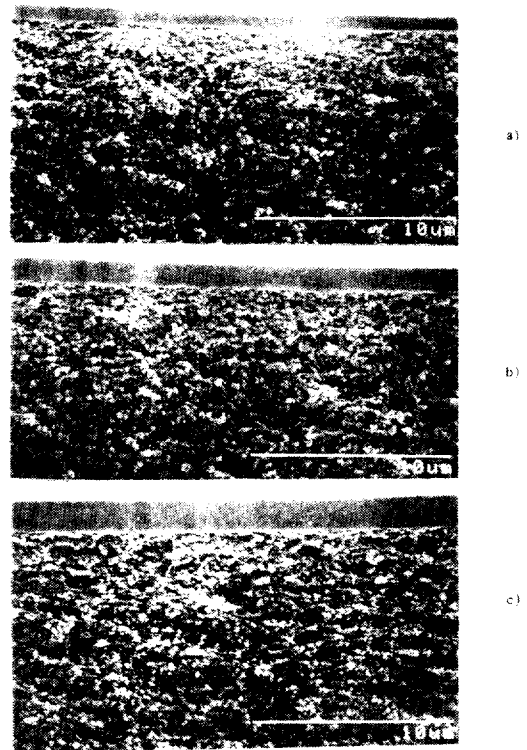


Fig. 4. Cross-sectional view of the composite membrane coated with PP-HMDSIO(20 W/80 mTorr) for a) 15 min., b) 20 min., and c) 25 min.

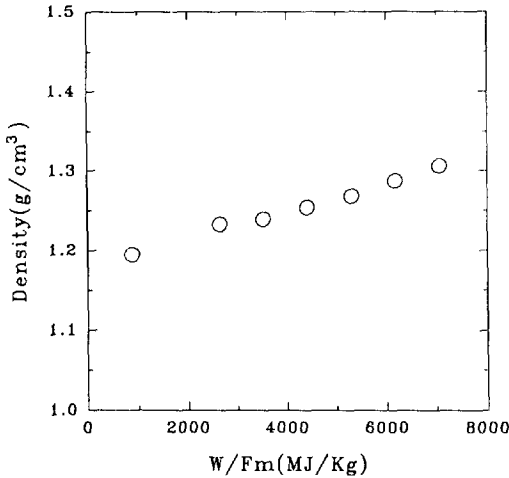


Fig. 5. The effect of W/Fm on the density of PP-HM-DSIO.

W/Fm에 따른 헥사메틸디실록산 플라즈마 중합 복합막의 산소/질소 선택 투과특성을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 W/Fm의 증가에 따라 산소에 대한 선택도는 증가하지만 투과속도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 W/Fm의 증가함에 따라 능동층막의 치밀도 증가에 의한 것으로 해석할 수 있다.

이렇게 방전출력(W)과 내부압력(P_0 : 이는 Fm의 함수)을 변화시키면서 능동층을 제작하여 선택 투과성을 측정된 결과, 대체로 산소에 대한 투과특성 및 막두께의 조절이 상대적으로 용이한 20 W/60 mTorr 중합조건이 기체 선택 투과성에 대한 막두께의 영향 및 열처리 효과의 실험에 적절하다고 판단되었다. 우선 막두께에 따른 선택도 변화를 보기위해 중합시간 15분에 25분의 범위에서 복합막을 제조하였다. 그 이유는 10분 이하의 중합시간에서는 지지체 다공막의 효율적 기공 폐색이 불충분하여 분리능이 나타나지 않았으며, 30분이상 중합을 하였을 때는 반응기 벽면에 부착되어 있는 중합체가 떨어져 불균일한 중합막이 형성되었고, 또한 막두께가 증가함에 따른 내부응력으로 미세균열(crack)이 발생되어 막성능의 재현성이 떨어지기 때문이다.

Fig. 7의 open-circle은 능동층 막의 두께변화에

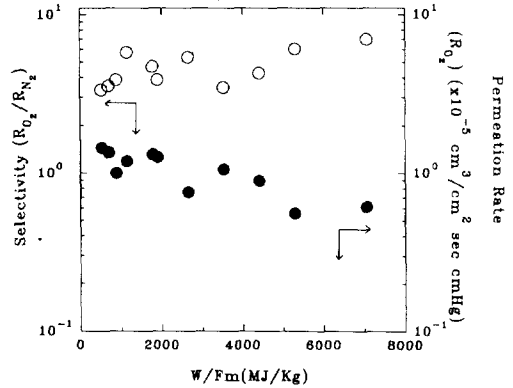


Fig. 6. The effect of W/Fm on the permselectivity of composite membranes; PP-HMDSIO was coated for 25 min. under the discharge power of 10~80 W range and the system pressure of 30~100 mTorr range.

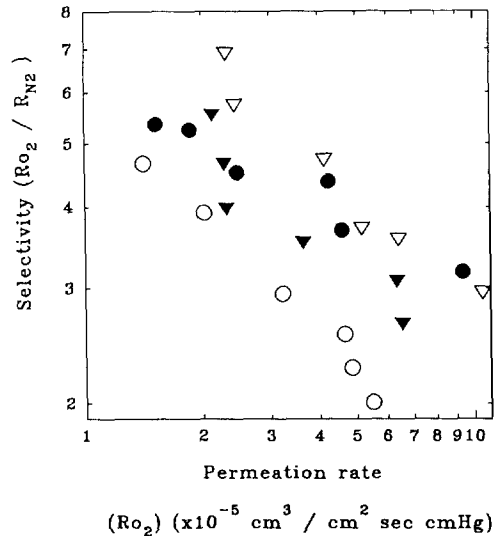


Fig. 7. The effect of thermal-treatment time on the permselectivity of composite membrane. ○ : untreated, ● : treated for 10 min., ▲ : treated for 30 min., ▲ : treated for 90 min.

따른 투과특성의 변화를 나타낸 것으로서, 막두께의 변화는 투과속도 $1.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$, 선택도 4.67의 경우가 $1.8 \mu\text{m}$, 투과속도 $5.49 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$, 선택도 2.01의 경우가 $0.4 \mu\text{m}$ 으로서, 전체적으로 능동층막의 두께가 증가할수록 선택도는 증가하였고 투과속

도는 감소하는 경향을 뚜렷이 보이고 있다. 특히 중합시간 25분에 의한 막두께 $1.8\mu\text{m}$ 의 복합막에서는 산소 투과속도가 $1.32 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$, 선택도 4.67로서 습식중합법으로 중합한 실록산 화합물의 막¹⁸보다 투과특성이 우수한 산소 부화막을 제조하였음을 알 수 있었다.

또한 20 W/60 mTorr의 중합 조건에서 제조한 복합막의 열처리에 따른 선택 투과 특성 변화도 Fig. 7에 미처리 복합막과 비교하여 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 열처리복합막의 경우 미처리 시료에 비해 투과특성이 뚜렷이 향상되었는데, 10분 열처리한 중합막인 경우 투과속도가 $1.86 \sim 9.13 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$ 이고, 선택도는 3.18~5.25로서, 공기중 열처리에 의해 산소 선택성 및 투과 속도가 동시에 향상되었음을 알 수 있고, 30분 열처리한 중합막인 경우는 투과속도가 $2.31 \times 10^{-5} \sim 1.05 \times 10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$ 이고, 선택도는 2.95~6.88로서, 10분 열처리한 플라즈마 중합막보다 투과특성이 더욱 향상된 것을 알 수 있었다. 반면 90분 열처리한 중합막인 경우 투과속도가 $2.13 \sim 6.54 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$ 이고, 선택도는 2.64~5.53로서 30분 열처리의 경우보다 오히려 그 성능이 약간 저하됨을 볼 수 있는데 이는 열처리 시간이 길어짐에 따라 지지체 및 능동층막의 열화에 기인한 것을 생각된다.

또한 플라즈마 중합 복합막을 질소 분위기에서 100°C 로 30분간 열처리한 경우의 투과특성 값을 Fig. 8에 나타내었는데, 공기 분위기에서 열처리한 플라즈마 중합막보다 투과특성이 다소 떨어지는 경향을 나타내고 있으나 미처리 시료에 비해서는 투과속도 및 선택성이 동시에 증가됨을 알 수 있다. 특히, 공기 또는 질소 분위기에서 열처리한 복합막 시료는 공기중에서 수일간 방치한 후에도 그 투과특성의 변화가 거의 없어 막성능의 경시안정성 및 재현성이 미처리 시료에 비하여 향상되었음을 알 수 있었다. 이러한 열처리에 의한 성능 향상은 능동층인 플라즈마 중합막의 구조적 치밀화에 따른 선택성의 증가와 내부 응력의 감소 및 균일화에 따른 투과 속도 향상

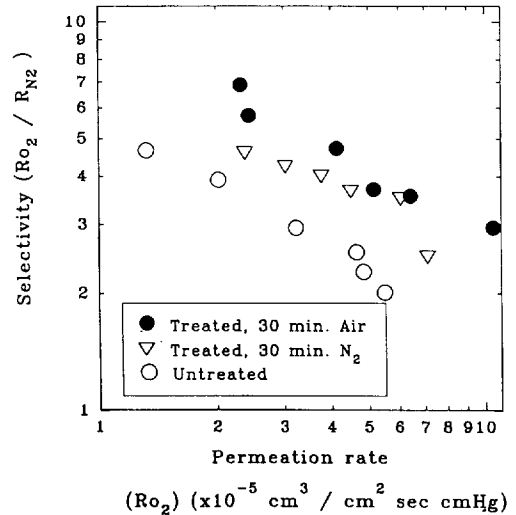


Fig. 8. The effect of thermal-treatment method on the permselectivity of composite membrane. ○ : untreated, ● : treated for 30 min. in air, ▽ : treated for 30 min. in N₂ atmosphere.

등이 그 요인으로 생각된다. 또한 Park¹⁹ 등이 보고한 바와 같이 열처리에 의한 화학 구조적 안정화에 의해 분리 성능의 안정성이 얻어지는 것으로 생각된다.

이와같이 플라즈마 중합막을 열처리함으로써 산소에 대한 투과속도와 선택도가 동시에 증가하고 분리 성능의 안정화를 도모할 수 있었는데, 이 경우 적절한 분위기 및 처리시간의 선택이 분리 성능의 최적화에 있어 중요한 인자임을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서는 다공성 지지체인 폴리카보네이트막 위에 플라즈마 중합 헥사메틸디실록산 박막을 적층시켜 복합막을 제조하고 이를 열처리함으로써 산소 선택 분리 특성이 우수한 기체 분리막을 제조하였다. 특히, 중합 및 열처리 조건이 선택 분리 특성에 미치는 영향을 상세히 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 복합 에너지 변수 W/Fm이 증가할수록 플라즈

마 중합막의 밀도가 순차적으로 증가하였으며 이에 따라 산소에 대한 선택도(R_{O_2}/R_{N_2})는 향상되고, 투과속도(R_{O_2})는 감소하였다.

2. 헥사메틸디실록산 중합막을 방전조건 20 W/60 mTorr, 중합시간 25분에서 중합한 결과, 산소에 대한 선택도(R_{O_2}/R_{N_2})는 4.67, 투과속도(R_{O_2})는 $1.32 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 의 산소부화 특성이 우수한 복합막을 제조하였다.

3. 2의 중합조건으로 중합막 막을 공기분위기에서 100°C, 30분 열처리한 결과, 산소에 대한 선택도(R_{O_2}/R_{N_2})가 6.88, 투과속도(R_{O_2})는 $2.91 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 로 성능이 향상되었다.

본 연구는 1991년도 한국학술진흥재단 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 남석태, "수면전개법에 의한 고분자막막의 제조 및 기체투과 특성에 관한 연구", 동국대, 박사학위논문 (1991).
2. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Acad. Press, NY., 1985.
3. J. Mort and F. Jansen, "Plasma Deposited Thin Films", CRC Press, Florida, 1986.
4. S. M. Rosnagel, T. T. Cuomo, and W. D. Westword, "Handbook of Plasma Processing Technology", Noyes Pub., NJ, 1989.
5. H. Kita, M. Shigekumi, I. Kawafune, K. Tanaka, and K. Okamoto, *Polym Bull.*, **21**, 371 (1989).
6. J. Ohkubo and N. Inagaki, *Polym. Bull.*, **23**, 199 (1990).
7. H. S. Manro, C. Till, *J. Polym. Sci.*, **26**, 2873 (1988).
8. H. Nomura, P. W. Kramer, and H. Yasuda, *Thin Solid Films*, **118**, 187 (1984).
9. T. Masuoka, T. Iqatsubo and K. Mizoguchi, *J. Membr. Sci.*, **69**, 109 (1992).
10. A. K. Fritzsche, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 19 (1990).
11. J. R. Hollahan and B. B. Stafford, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 807 (1969).
12. N. Hasirci, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2457 (1987).
13. N. Inagaki and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3333 (1981).
14. H. Schonhorn and R. H. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1461 (1967).
15. A. N. Mearns, *Thin Solid Films*, **3**, 201 (1969).
16. P. W. Kramer, P. W. Yen, and H. Yasuda, *J. Membr. Sci.*, **46**, 1 (1989).
17. C. N. R. Rao, "Chemical Application of IR Spectroscopy", Acad. Press, NY., 1963.
18. J. M. Thorman, H. Rhim, and S. T. Hwang, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 751 (1975).
19. S. Y. Park, N. Kim, U. Y. Kim, S. I. Hong, and H. Sasabe, *Polymer(Korea)*, **16**(2), 175 (1992).