

# Hexamethyldisiloxane 플라즈마 중합막을 통한 영구기체 및 응축성 증기의 투과특성에 관한 연구

오세중  
선문대학교 환경생명화학공학과

## A Study on the Permeation Properties of Permanent Gases and condensable Vapors through Hexamethyldisiloxane Plasma-Polymerized Membranes

Sae-Joong Oh

Department of Environmental and Biochemical Engineering, Sun-Moon University

**요약** 플라즈마 고분자의 영구기체(He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) 및 응축성 증기(CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)에 대한 투과 특성을 조사하였다. 플라즈마 고분자는 마이크로파 방전과 라디오파 방전을 이용하여 제조하였으며 플라즈마 중합의 단량체(monomer)로는 hexamethyldisiloxane(HMDS)을 사용하였다. 마이크로파를 이용하여 제조한 HMDS 플라즈마 고분자막의 투과도계수는 투과 기체의 분자지름에 의존하는 경향을 나타내었으며 라디오파를 이용하여 제조한 플라즈마 고분자막보다 높은 산소/질소 투과선택도를 나타내었다. 반면에 라디오파를 이용하여 제조한 HMDS 플라즈마 고분자막의 투과도계수는 투과기체의 임계온도에 의존하는 경향을 나타내었으며 질소에 대한 에틸렌 및 프로판의 투과선택도가 우수한 특성을 나타내었다. 마이크로파로 중합시킨 고분자막은 가교결합도가 높기 때문에 기체의 투과도계수가 주로 확산계수(또는 분자지름)에 의존하게 된다. 그러나 라디오파의 에너지 밀도는 마이크로파의 에너지 밀도보다 낮기 때문에 라디오파로 중합시킨 플라즈마 고분자막의 구조는 마이크로파로 중합시킨 고분자 막에 비하여 가교결합도가 떨어지게 되며 이 막을 통한 투과도계수는 분자크기 보다 는 기체의 임계온도에 의존하는 경향을 나타내었다. 따라서 라디오파를 이용하여 중합시킨 HMDS 플라즈마 고분자막은 영구기체 보다는 공기 중의 유기물질을 제거하는데 보다 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

**Abstract** The permeation properties of plasma polymer membranes were studied for permanent gases such as He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and condensable vapors such as CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. The plasma polymers were prepared by the discharge of microwave or radiofrequency(RF) wave. Hexamethyldisiloxane (HMDS) vapor was used as a monomer for plasma polymerization. In HMDS plasma-polymerized membranes prepared under microwave discharge, the permeability coefficient was dependent of the kinetic molecular diameter of the permeate gases. Additionally the membranes showed higher O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permselectivity compared to the plasma polymers from radiofrequency discharge. On the contrary, in the HMDS plasma-polymerized membranes prepared under radiofrequency discharge, the permeability coefficient was dependent of the critical temperature of the permeant gases. The membranes showed high selectivities of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> over N<sub>2</sub>. The permeability coefficient of plasma polymerized membranes prepared under microwave discharge was dependent of the molecular diameter of permeant gases because of high crosslinking density of the membrane. However, the crosslinking density of the plasma polymerized membranes prepared under RF discharge was lower because the energy density of RF wave is weaker than that of microwave. Hence, the permeability of RF plasma polymerized membranes became dependent of the critical temperature rather than molecular diameter of the gases.

**Keywords** : plasma polymerization, hexamethyldisiloxane, permeation, permselectivity, permanent gas

\*Corresponding Author : Sae-Joong Oh(Sun-Moon Univ.)

Tel: +82-41-530-2374 email: sjoh@sunmoon.ac.kr

Received November 23, 2017

Revised (1st Decemebr 14, 2017, 2nd December 26, 2017)

Accepted March 9, 2018

Published March 31, 2018

## 1. 서론

플라즈마 중합(plasma polymerization)은 다공성 지지체나 기판의 표면에 직접 고분자막을 형성시키는 방법이며 매우 얇고 균일하며 단단한 고분자막을 제조할 수 있는 좋은 방법 중의 하나이다[1]. 플라즈마 중합의 과정은 일반적인 고전적 중합법과는 많은 차이를 보인다. 플라즈마 중합은 주로 기체 상태에서 이루어지는데 중합을 위한 자유라디칼 및 이온은 라디오파(radiofrequency wave)나 마이크로파(microwave) 등의 전자기파의 에너지에 의해 생성 된다. 이와 같이 일반적인 중합 방법과는 다른 플라즈마 중합을 통하여 얻게 되는 고분자는 일반 고분자에 비하여 그 구조상 매우 높은 가교결합도(crosslinking degree)의 경직된 구조를 갖는 것으로 알려져 있다[1]. 다양한 화합물이 플라즈마 중합의 원료(단량체)로 사용될 수 있으며 고전적 중합의 단량체에서 요구되는 이중결합 혹은 축합반응을 위한 단말기는 필요로 하지 않는다[2]. 이 기술은 고분자막의 표면처리(surface modification)[3-7], 초박막(ultrathin film)의 제조[8,9], 고분자 복합막(composite membrane)의 제조[10,11] 등에 이용되어 왔다.

플라즈마 중합을 이용하여 기체분리막을 제조하는 경우 대부분 다공성 지지체의 표면에 플라즈마 고분자의 막을 형성시키는 방법을 사용한다. 이 경우 다공성 지지체는 분리막에 기계적 강도를 제공하게 되며 기체의 분리는 주로 플라즈마 중합막에서 일어나게 된다. 기체분리막의 성능을 결정하는 두 가지 요소는 투과기체의 투과속도(permeation rate)와 투과선택도(permeability)이다. 플라즈마 고분자막은 두께가 매우 얇기 때문에 투과저항이 작고 따라서 높은 투과속도를 얻을 수 있다. 또한, 높은 가교결합도를 갖는 플라즈마 고분자막은 일반 고분자에 비해 높은 투과선택도를 보이는 경우가 많다. 그러나 막의 성능에 영향을 미치는 플라즈마 고분자의 화학적 구조와 물성은 플라즈마 중합의 조건에 따라 달라지며 특히 플라즈마 중합 과정에서 공급되는 단량체의 유속과 사용되는 전자기파의 세기 등이 플라즈마 고분자의 물성을 결정짓는 중요한 요소가 된다. 본 연구에서는 마이크로파 및 라디오파를 이용한 플라즈마 중합을 통하여 기체분리막을 제조하고 각각의 분리막을 통한 기체의 투과특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에서 플라즈마 중합을 위한 단량체(monomer)로는 Aldrich사의 98.5%의 hexamethyldisiloxane(HMDS)을 사용하였으며, 구입한 그대로 추가의 처리 없이 사용하였다. hexamethyldisiloxane의 플라즈마 고분자는 분리막으로 많이 사용되는 PDMS (polydimethylsiloxane) 고분자와 유사한 분자구조를 가지기 때문에[12] 투과거동에 있어서 PDMS와 유사한 측면이 있을 것으로 생각된다. 플라즈마 중합을 위한 다공성 지지체로는 Hoechst Celanese사의 Celgard(기공크기 0.05mm, 기공도 38%)를 사용하였다. 투과실험을 위한 기체로는 헬륨, 수소, 산소, 질소, 메탄 등과 같은 영구기체(permanent gas)와 이산화탄소, 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)탄 및 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) 등의 응축성 증기(condensable vapor)를 사용하였다. 영구기체와 응축성 증기의 구분은 기체의 임계온도 기준으로 그 임계온도가 0°C(273.15K)보다 낮은 기체를 영구기체로 구분하였으며, 그 임계온도가 0°C보다 높은 기체를 응축성 증기로 구분하였다 (Table 1 참조). 이들 기체들은 국내에서 고순도용을 구입하여 사용하였다.

### 2.2 플라즈마 중합

플라즈마 중합의 에너지원으로는 마이크로파와 라디오파를 각각 이용하였다. Fig. 1은 마이크로파 플라즈마 중합장치를 나타낸다. 마이크로파는 주파수 2.45 GHz의 동력공급장치를 이용하여 공급하였다. 플라즈마 중합 반응기는 내경 3.4cm, 길이 40cm의 파이렉스 유리관을 사용하였으며 유리관의 한쪽 끝은 폐쇄된 상태로 사용하였다. 마이크로파는 그 공급장치로부터 wave guide를 통하여 52W의 동력으로 유리관에 공급, 사용되었다. wave guide는 유리관의 밀폐된 쪽 말단부에 수직으로 장착되어 유리관의 폐쇄된 쪽 외측벽과의 접촉이 이루어지도록 인접하여 설치하였으며 마이크로파는 유리관의 벽을 통하여 유리관 내부로 전달되도록 하였다. 유리관의 개방된 쪽은 진공펌프에 연결되어 유리관의 내부에 진공이 이루어지도록 하였다. 유리관과 진공펌프의 중간지점에는 throttle valve가 설치되어 유리관 내의 압력이 조절되도록 하였다. 플라즈마 중합의 지지체인 Celgard는 sample holder에 수직으로 부착하였고 단량체(hexamethyldisiloxane)는 1/4“ 테프론 튜브를 통하여 반

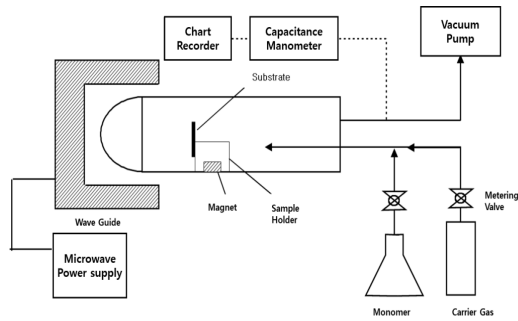


Fig. 1. Schematic diagram of the microwave plasma polymerization system

응기에 공급하였으며 단량체의 공급속도는 튜브에 장착된 metering valve를 통하여 조절하였다. 실험방법은 지지체를 반응관에 설치한 후 진공펌프를 이용하여 반응기를 2시간 이상 진공상태로 유지한 후 단량체를 일정한 속도(2-4SCCM)로 공급하면서 플라즈마 중합을 시켜 분리막을 제조하였다.

Fig. 2는 13.56MHz의 라디오파 플라즈마 중합장치를 나타낸다. 플라즈마 중합 반응기는 내경 3.8cm의 파이렉스 유리관을 사용하였다. 유리관의 양쪽 말단은 개방되었으며, 한쪽 끝은 진공펌프에 연결되었고 다른 쪽 끝은 단량체 공급 튜브와 연결되도록 하였다. 유리관과 진공펌프 사이에는 throttle valve가 설치되어 유리관의 압력이 조절되도록 하였으며 다른 말단은 단량체가 1/4" 튜브를 통하여 공급되도록 하였다. 단량체의 공급속도는 metering valve를 이용하여 조절하였다. 라디오파는 유리관 외부에 감겨진 코일을 통하여 20W로 공급되었으며, 플라즈마 중합을 위한 지지체는 코일의 중심부에 위치하도록 반응관 내부에 수평으로 설치하였다. 실험방법은 마이크로파 중합장치에서와 유사한 방법으로 진행하였다.

### 2.3 기체투과

Fig. 3은 투과실험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 플라즈마로 중합시킨 분리막은 스테인레스 재질의 투과셀(permeation cell)에 장착하였다. 투과장치는 투과실험을 위해 장착된 분리막을 중심으로 두 부분으로 나누어진다. 이 중 한 부분은 상류부 그리고 다른 한 부분을 하류부라 명명하였다. 실험시에는 막에서 플라즈마 중합이 이루어진 면이 상류부에 접하도록 장착하였으며 투과기체는 상류부에 공급하여 막을 통하여 투과과정을 거쳐

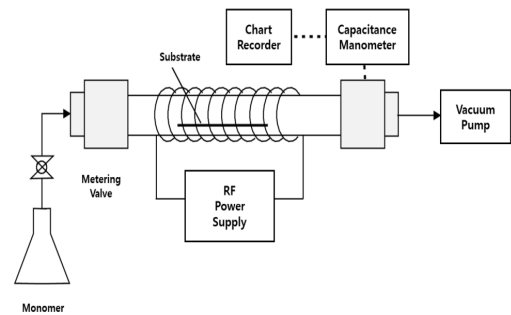


Fig. 2. Schematic diagram of the radiofrequency plasma polymerization system

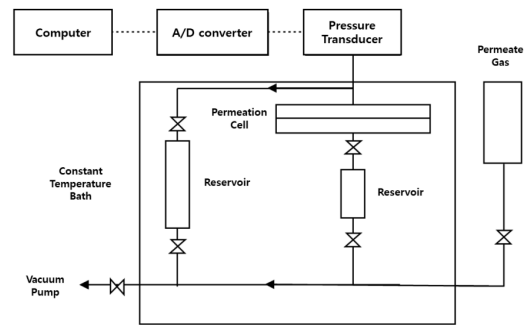


Fig. 3. Schematic diagram of the permeation system

하류부를 통하여 배출되도록 하였다. 하류부는 물을 채우는 방법으로 부피를 측정하였으며 그 부피는  $103\text{cm}^3$ 이다. 투과실험장치의 거의 모든 부분은 등온실 안에 설치되도록 하였으며  $35^\circ\text{C}$ 로 유지되도록 조절하였다. 분리막을 투과셀에 장착한 후 투과셀은 투과실험장치에 설치하였으며, 실험 전에 먼저 진공펌프를 이용하여 투과실험장치 내부의 압력이 0.1 torr 이하의 저압상태가 유지하도록 하였다. 이러한 저압상태는 10시간 이상 유지되었다. 실험방법은 투과장치의 상류부를 투과기체로 1atm까지 채우는 것으로 시작하였으며 실험이 끝날 때까지 상류부의 압력을 1atm으로 유지하였다. 투과실험 동안 하류부는 진공펌프로 통하는 배관에 장착된 밸브로 폐쇄시켰으며 하류부의 시간의 경과에 따른 압력변화 정보를 pressure transducer(MKS, Model 128A)를 통하여 수집하고 컴퓨터에 저장하였다. 분리막을 통한 투과유속은 하류부 압력의 증가속도를 이용하여 계산하였으며 투과유속으로부터 분리막의 투과도계수(permeability coefficient)를 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$P = \frac{Q\delta}{A\Delta p} \quad (1)$$

식 (1)에서 P는 기체의 투과도계수, Q는 분리막을 통한 기체의 투과유속(cm<sup>3</sup>(STP)/s), δ은 분리막에 입혀진 플라즈마 고분자 층의 두께(cm), A는 투과면의 면적(cm<sup>2</sup>), 그리고 Δp는 분리막의 상 하류부 간의 압력차이(cmHg)를 의미한다. 투과도계수(P)의 단위는 cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup>/s/cmHg 이다.

### 3. 결과 및 고찰

막을 통한 기체의 투과과정은 (1) 투과기체의 막 상류부 표면으로의 흡수 (2) 흡수된 기체의 막을 통한 확산 (3) 막 하류부에서의 투과기체의 탈착으로 이루어지는 세 단계를 통해 진행된다. 따라서 막을 통한 기체의 투과도는 기체의 용해도와 확산계수의 함수이며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = DS \quad (2)$$

단, P는 투과도계수(permeability coefficient), D는 확산계수(diffusion coefficient), S는 용해도계수(solubility coefficient)를 나타낸다. 그리고 투과기체 사이의 투과선택성을 나타내는 이상분리인자(ideal separation factor)는 투과기체(예, A, B) 사이의 고유 투과도계수의 비로써 정의되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \left[ \frac{D_A}{D_B} \right] \left[ \frac{S_A}{S_B} \right] \quad (3)$$

여기서 확산계수의 비 D<sub>A</sub>/D<sub>B</sub>를 확산선택도(diffusivity selectivity), 용해도계수의 비 S<sub>A</sub>/S<sub>B</sub>를 용해선택도(solubility selectivity)라고 한다.

분리막은 막의 구조 및 특성에 따라 기체의 투과선택도가 용해도계수의 비에 의해 주로 결정되는 경우와 확산계수의 비에 의해 결정되는 경우로 구분할 수 있다. 막의 선택도가 기체의 용해도계수의 비에 의해 주로 결정되는 분리막은 대체로 유연한 구조와 낮은 가교결합도를 갖는 고분자 재질을 갖는 경우이다[13-15]. 반면에 막의 선택도가 기체의 확산계수의 비에 의해 주로 결정되는 분리막은 높은 가교결합도를 갖는 고분자 재질을 갖는 경우이다[16,17]. 플라즈마 고분자는 일반적으로 높은 가교결합도의 경직된 구조를 가지고 있기 때문에 플라즈마 고분자를 통한 기체의 선택도는 주로 확산계수의 차이에 의해 결정되는 것으로 알려져 있으며 이와 관련된 연구결과도 다수 발표된 바 있다[1,2].

그러나, 본 연구에서는 플라즈마의 중합조건에 따라서 플라즈마 고분자의 구조가 어느 정도 조절이 가능한 것으로 가정을 하였다. 플라즈마 중합시 공급되는 원료(단량체) 대비 동력 주입량의 비율(W/F)을 높여가면서 경직된 구조와 높은 가교결합도의 고분자를 얻을 수 있고 반대로 그 비율을 낮추어 가면서 유연한 구조와 낮은 가교결합도의 고분자를 얻을 수 있으며, 이를 통해 플라즈마 고분자를 통한 기체의 투과특성을 조절할 수 있을 것으로 생각하였다.

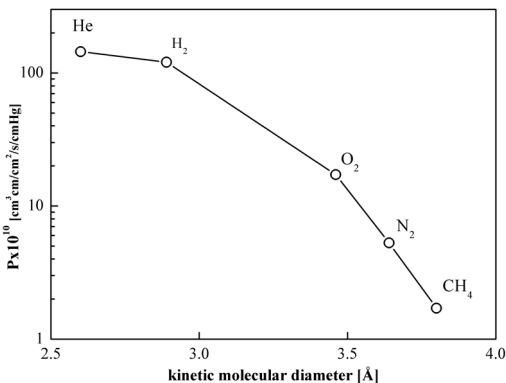


Fig. 4. A plot of the permeability coefficient of permanent gases vs. kinetic molecular diameter in the plasma polymers from microwave discharge

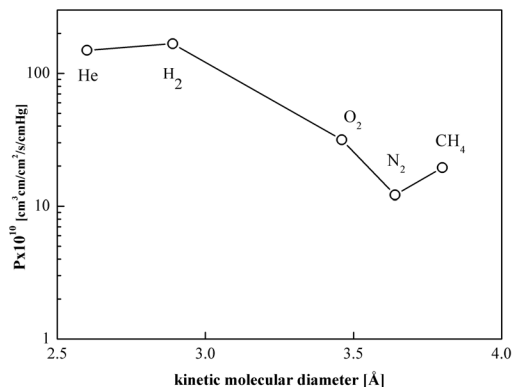


Fig. 5. A plot of the permeability coefficient of permanent gases vs. kinetic molecular diameter in the plasma polymers from radiofrequency discharge

Fig. 4는 마이크로파를 이용하여 중합시킨 HMDS 플라즈마 고분자막을 통한 영구기체의 투과도계수를 투과기체의 분자지름의 함수로 나타낸 것이다. 그림에서 횡축값은 선형-scale이고 종축값은 log-scale 값을 나타낸다. Fig. 4에서 보면 기체의 투과도계수는 투과기체의 분자지름의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 확산계수는 기체의 분자지름에 반비례하기 때문에 이러한 결과는 마이크로파를 이용하여 중합시킨 HMDS 플라즈마 고분자막의 선택도는 주로 확산계수의 비에 의존한다는 것을 증명하는 것이며 그 이유는 플라즈마 고분자 특유의 높은 가교결합 구조 때문이다[16,17].

Fig. 5는 라디오파를 이용하여 중합시킨 HMDS 플라즈마 고분자막을 통한 영구기체의 투과도 계수를 나타낸 것이다. 이 결과를 Fig. 4의 결과와 비교하면 라디오파를 이용하여 중합시킨 고분자막이 마이크로파를 이용하여 중합시킨 고분자막에 비하여 모든 동일 기체에 대한 투과도계수가 더 크다는 것을 알 수 있다. 라디오파의 에너지밀도는 마이크로파의 에너지밀도 보다 낮기 때문에 라디오파를 이용하여 중합시킨 플라즈마 막의 구조는 마이크로파로 중합시킨 고분자막에 비하여 가교결합도가 떨어지게 되며 따라서 다소 유연한 구조를 갖게 되는 것으로 생각된다. 따라서 이러한 막을 통한 기체의 투과도는 마이크로파로 중합시킨 막에 비하여 기체의 투과가 용이하기 때문에 높은 투과도를 나타내는 것은 당연한 결과이다. 그리고 Fig. 5에서 메탄은 질소보다 분자지름이 크지만 질소보다 높은 투과도계수를 나타내었으며 수소는 헬륨보다 큰 분자지름을 가지고 있지만 더 높은 투과도계수를 나타내었다. 이것은 기체의 임계온도와 연관되어서 설명할 수 있다. Table 1에서 보면 메탄 및 수소는 각각 질소 및 헬륨보다 더 높은 임계온도를 가지고 있다. 더 높은 임계온도를 갖는다는 것은 액화하려는 경향이 더 강하다는 것을 의미하며 이것은 결국 기체의 용해도 계수의 증대를 가져온다. 즉 라디오파를 이용하여 중합시킨 고분자막에서는 임계온도가 상대적으로 높은 기체들의 경우 용해도계수가 투과도계수에 더 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다. 또한 이 결과는 낮은 가교결합도를 가진 고분자막에서는 기체의 용해도계수 차이가 투과 선택도에 더 큰 영향을 미칠 수 있다는 것을 증명하는 결과이다.

Table 2는 마이크로파 및 라디오파를 이용하여 각각 중합시킨 고분자막의 기체에 대한 투과도계수와 산소/질

소 선택투과도를 나타낸다. 표에서 보듯이 마이크로파를 이용한 플라즈마 고분자막이 라디오파를 이용한 고분자막보다 높은 산소/질소 선택도를 보이는 것을 알 수 있다. 마이크로파를 이용하여 중합시킨 고분자막은 가교결합도가 높기 때문에 기체가 투과될 때 산소에 비해 분자지름이 큰 질소가 더 크게 방해받기 때문이다. 결과적으로 공기 중에서 산소를 농축시키는 목적의 분리막을 제조하기 위해서는 마이크로파를 이용하는 것이 라디오파를 이용하는 것 보다 더 바람직하다는 것을 알 수 있다.

Table 1. The kinetic molecular diameter and the critical temperature of permeant gases and condensable vapors

|                   | permeate                      | kinetic molecular diameter(Å) | critical temperature [K] |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| permanent gas     | CH <sub>4</sub>               | 3.80                          | 190.6                    |
|                   | N <sub>2</sub>                | 3.64                          | 126.2                    |
|                   | O <sub>2</sub>                | 3.46                          | 154.6                    |
|                   | H <sub>2</sub>                | 2.89                          | 33.2                     |
|                   | He                            | 2.60                          | 5.2                      |
| condensable vapor | CO <sub>2</sub>               | 3.30                          | 304.2                    |
|                   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 3.90                          | 283.1                    |
|                   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 4.30                          | 369.9                    |

Table 2. The permeability coefficients of permanent gases and the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity in plasma polymers from microwave and RF discharges

| permeate                                   | permeability × 10 <sup>10</sup>   |                            |
|--|-----------------------------------|----------------------------|
|  | membrane from microwave discharge | membrane from RF discharge |
| He   | 144.5                             | 149.2                      |
| H <sub>2</sub>                             | 120.42                            | 167.32                     |
| O <sub>2</sub>                             | 17.21                             | 31.57                      |
| N <sub>2</sub>                             | 5.28                              | 12.14                      |
| CH <sub>4</sub>                            | 1.71                              | 19.42                      |
| O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> selectivity | 3.26                              | 2.60                       |

Fig. 6은 마이크로파를 이용하여 중합시킨 HMDS 플라즈마 고분자막의 응축성 증기에 대한 투과도계수를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 응축성 증기의 투과도계수는 영구기체와 유사하게 분자지름이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 마이크로파로 중합시킨 막의 응축성 증기에 대한 투과도도 영구기체의 경우와 마찬가지로 확산계수에 의해 더 큰 영향을 받는다는 것을 보여주는 결과이다.

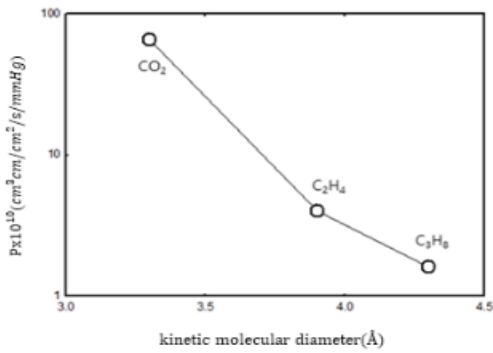


Fig. 6. A plot of the permeability coefficient of condensable vapors vs. kinetic molecular diameter in plasma polymers from microwave discharge

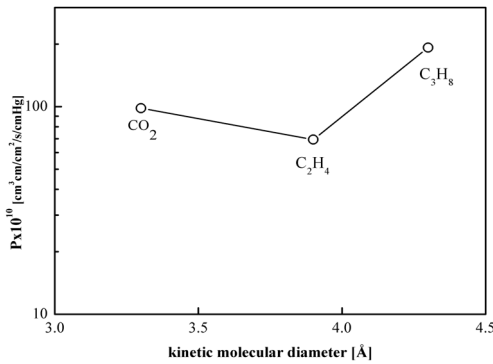


Fig. 7. A plot of the permeability coefficient of condensable vapors vs. kinetic molecular diameter in plasma polymers from radiofrequency discharge

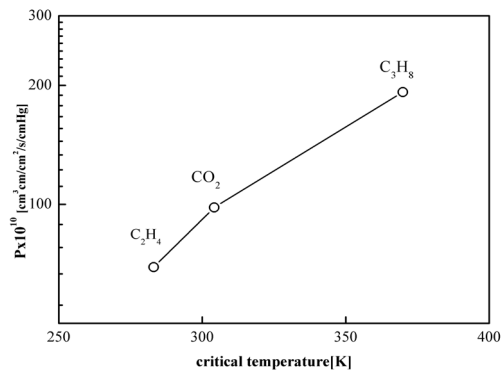


Fig. 8. A plot of the permeability coefficient of condensable vapors vs. critical temperature in plasma polymers from radiofrequency discharge

Table 3. The permeability coefficient of condensable vapors and the selectivity of vapors over N<sub>2</sub> in plasma polymers from microwave discharge

| permeate                      | permeability × 10 <sup>10</sup> | permselectivity (α <sub>vapor/N<sub>2</sub></sub> ) |
|-------------------------------|---------------------------------|---|
| CO <sub>2</sub>               | 65.26                           | 12.36   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 3.90                            | 0.74  |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 1.6                             | 0.30  |

Table 4. The permeability coefficient of condensable vapors and the selectivity of vapors over N<sub>2</sub> in plasma polymers from RF discharge

| permeate                      | permeability × 10 <sup>10</sup> | permselectivity (α <sub>vapor/N<sub>2</sub></sub> ) |
|-------------------------------|---------------------------------|---|
| CO <sub>2</sub>               | 98.21                           | 8.08  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 69.35                           | 5.71  |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 192.4                           | 15.85   |

Table 3은 마이크로파로 중합시킨 고분자막의 응축성 증기에 대한 투과도계수 및 응축성 증기의 질소에 대한 선택투과도를 나타낸 것이다. 표에서 이산화탄소를 제외하고는 응축성 증기의 질소에 대한 이상분리인자는 1보다 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 마이크로파를 이용하여 중합시킨 플라즈마 고분자막은 유기물질을 분리하는 용도로는 적합하지 않은 것으로 판단된다. Fig. 7은 라디오파를 이용하여 중합시킨 HMDS 플라즈마 고분자막의 응축성 증기에 대한 투과도계수를 나타낸 것이다. 그림에서 라디오파로 중합시킨 고분자막의 투과도는 투과기체의 분자지름에 의존하지 않는 것을 볼 수 있다. Fig. 8은 라디오파를 이용하여 중합시킨 HMDS 플라즈마 고분자막을 통한 응축성 증기의 투과도계수와 투과기체의 임계온도 사이의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 투과기체의 임계온도가 증가할수록 투과도계수가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 라디오파를 이용하여 중합시킨 고분자막에서는 응축성 증기의 투과도계수가 확산계수보다는 용해도계수에 의해 더 큰 영향을 받는다는 것을 의미하며, 그 이유는 라디오파를 이용하여 중합시킨 플라즈마 고분자는 가교결합도가 낮기 때문이다.

Table 4는 라디오파를 이용하여 중합시킨 HMDS 플라즈마 고분자막을 통한 응축성 증기에 대한 투과도계수 및 이들 증기의 질소에 대한 투과선택도를 나타낸 것이다. 표에서 보듯이 에틸렌과 프로판은 질소에 대하여 높은 선택도를 보이는 것을 알 수 있다. 따라서 라디오파를

이용하여 제조한 플라즈마 고분자는 공기 중의 유기물질을 분리하는 데 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

마이크로파 및 라디오파를 이용한 HMDS의 플라즈마 중합을 통하여 고분자막을 제조하였으며, 제조한 막을 통한 기체 및 증기의 투과특성을 조사하였다. 마이크로파를 이용하여 중합시킨 HMDS 플라즈마 고분자막의 투과도계수는 투과기체의 분자지름이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이를 통하여 투과도계수가 주로 확산계수에 의존하는 것을 알 수 있었다. 반면, 라디오파를 이용하여 중합시킨 HMDS 플라즈마 고분자막의 투과도 계수는 마이크로파로 중합시킨 고분자막보다 전반적으로 높은 값을 나타내었으며 투과도계수가 기체의 분자지름 보다는 임계온도에 의존하는 것을 알 수 있었다. 이것은 투과도계수가 확산계수 보다는 용해도계수에 의해 더 큰 영향을 받기 때문이다. 또한, 마이크로파를 이용하여 제조한 HMDS 플라즈마 고분자막은 높은 산소/질소 투과선택도를 보였으며 라디오파를 이용하여 제조한 HMDS 플라즈마 고분자막에서는 응축성 증기가 질소에 대한 높은 투과선택도를 보였다. 따라서 공기로 부터 유기물질을 분리하기 위해서는 라디오파를 이용하여 제조한 고분자막이 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

#### References

- [1] H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, New York, 1985.
- [2] S.J. Oh, Yuan Zeng and W.P. Zurawsky, "Permeation of Simple Gases Through Plasma Polymerized Films from Fluorine-Containing Monomers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, pp. 1277-1284, 1995.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1995.070571103>
- [3] Onal-Ulusoy Baran, "Effects of Plasma-Modified Polyvinylidene fluoride and Polyethersulfone Ultrafiltration(UF) Membrane Treatments on Quality of Soybean Oil", *J. Food Quality*, vol. 38, no. 4, pp. 285-296, 2015.  
DOI: <https://doi.org/10.1111/jfq.12140>
- [4] Jean Durand, Vincent Rouessac and Stephanie Roualdes, "Plasma Processes for Membrane Modification or Manufacture", *Annales de Chimie (Cachan, France)*, vol. 32, no. 2, pp. 141-158, 2007.  
DOI: <https://doi.org/10.3166/acsm.32.141-158>
- [5] Chi-Lan Li, Chen-Yuan Tu, N. Inagaki, Kueir-Rarn Lee and Juin-Yih Lai, "Plasma- Induced Solid-State Polymerization Modified Poly(tetrafluoroethylene) Membrane for Pervaporation Separation of Aqueous Alcohol Mixtures", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 1, pp. 909-919, 2006.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.24384>
- [6] Lei Shao, Jon Sameth and May B. Haegg, "Gas Permeabilities of Poly(4-methyl-2-pentene) Membranes Surface Modified with Carbon Tetrachloride Plasma", *Desalination*, vol. 200, no. 1, pp. 1-3, 2006.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.127>
- [7] M. Rafik, A. Mas, M-F Guimon, C. Guimon, A. Elharfi and F. Schue, "Plasma-modified Poly(vinyl alcohol) Membranes for the Dehydration of Ethanol", *Polym. Int.*, vol. 52, no. 7, pp. 1222-1229, 2003.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.1260>
- [8] Christopher L. Chapman, Dhiman Bhattacharyya, Robert C. Eberhart, Richard D. Timmons and Cheng-Jen Chuong, "Plasma Polymer Thin Film Depositions to Regulate Gas Permeability through Nanoporous Track Etched Membranes", *J. Membr. Sci.*, vol. 318, no. 1, pp. 137-144, 2008.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.030>
- [9] Herman V. Boenig, "Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology", Technomic Publishing Co. Inc., 1988.
- [10] T. Chittrakarn, Y. Tirawanichakul, S. Sirijarukul and C. Yuenyao, "Plasma Induced Graft Polymerization of Hydrophilic Monomers on Polysulfone Gas Separation Membrane Surfaces", *Surface and Coatings Tech.*, 296, pp. 157-163, 2016.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.018>
- [11] Chen-Yuan Tu, Chiu-Ping Chen, Yi-Chieh Wang, Chi-Lan Li, Hui-An Tsai, Kueir-Rarn Lee, and Juin-Yih Lai, "Acrylamide Plasma- induced Polymerization onto Expanded Poly(tetrafluoroethylene) Membrane for Aqueous Alcohol Mixture Vapor Permeation Separation", *Polymer J.*, vol. 40, no. 7, pp. 1541-1549, 2004.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.004>
- [12] Woo-Ik Sohn, Dong-Hyun Ryu, Sae-Joong Oh and Ja-Kyung Koo, "A Study on the Development of Composite Membranes for the Separation of Organic Vapors", *J. Membr. Sci.*, 175, pp. 163-170, 2000.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00417-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00417-8)
- [13] G.J. Van Amerogen, "The permeability of Different Rubbers to Gases and its Relation to Diffusivity and Solubility", *J. Appl. Phys.*, 17, pp. 972-978, 1946.  
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1707667>
- [14] A.S. Mitchaels and J.J. Bixler, "Solubility of Gases in Polyethylene", *J. Polym. Sci.*, 50, pp. 393-412, 1961.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015411>
- [15] A.S. Mitchaels and J.J. Bixler, "Flow of Gases through Polyethylene", *J. Polym. Sci.*, 50, pp. 413-439, 1961.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015412>
- [16] R.A. Pasternak, G.L. Burns and J. Heller, "Diffusion and Solubility of Simple Gases through a Copolymer of

Hexafluoropropylene and Tetrafluoroethylene”,  
*Macromolecules*, 4, pp. 470-475, 1971.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ma60022a022>

- [17] R.A. Pasternak, M.V. Christensen and J. Jeller, “  
Diffusion and Permeation of Oxygen, Nitrogen, Carbon  
Dioxide and Nitrogen Dioxide through Polytetrafluoroethylene”,  
*Macromolecules*, 3, pp. 366-371, 1970.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ma60015a020>

---

오 세 중(Sae-Joong Oh)

[정회원]



- 1984년 2월 : 서울대학교 대학원  
화학공학과 (공학석사)
- 1993년 5월 : Polytechnic Univ.  
(미) 화학공학과 (공학박사)
- 1985년 5월 ~ 1988년 7월 : KIST  
반응공학 연구실 연구원
- 1994년 3월 ~ 현재 : 선문대학교  
환경생명화학공학과 교수

<관심분야>

연료전지, 태양전지, 분리공정