

PDMS 막과 Plasma 중합된 막을 통한 휘발성 유기화합물의 투과특성에 관한 연구

이종화, 김성수, 김봉태*, 김상용*
경희대학교 환경응용화학부, 한국생산기술연구원*

A study on permeation properties of VOC's through PDMS and plasma polymerized membranes

Jong-Hwa Lee, Sung-Soo Kim,
Bong-Tea Kim*, Sang-Yong Kim*
Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University
Korea Institute of Industrial Technology*

1. 서론

정밀화학 제품의 제조에 있어서 사용되는 각종 유기 화합물들은 휘발성이 높아서 쉽게 기화되어 공기오염을 유발한다. 그중 일부는 고가의 화합물들이기 때문에 그 경제적인 손실도 막대하다. 본 연구에서는 휘발도가 다른 다섯 가지 유기화합물(CFC, TCE, Benzene, Toluene, Xylene)을 분리막을 통하여 제거 및 회수를 위한 친유기성 복합막을 제조하였다. PSf 지지체 위에 선택도와 투과도가 우수한 PDMS를 coating 하여 PDMS 분리막을 제조하였고, 다공성이 좋은 PP 지지체 위에 소수성 모노머를 plasma 중합하여 막두께가 얇고 막표면에 결함이 없는 균일한 박막을 제조하였으며, Plasma 중합과 PDMS coating의 복합공정을 통하여 double active layer를 형성하는 분리막을 제조하였다. 제조한 복합막과 휘발도가 다른 유기화합물간의 성능변화를 측정함으로써 막 표면의 화학구조 및 물리적 영향에 따른 투과선택도와 휘발성 유기화합물들 간의 친화도를 조사하였다. 제조한 막 표면 특성은 FT-IR(ATR), ESCA, AFM의 장비로 분석하였고 sorption test, contact angle등을 측정하여 복합막의 표면특성을 조사하였다.

2. 이론

고분자 속에서 기체는 먼저 응축하고 고분자 사슬과 섞이는 두 과정으로 용해된다. 두 번째의 섞이는 과정은 기체와 고분자간의 화학적 상호 작용의 크기에 따라 결정된다. 그런데 대부분의 기체들과 고분자 소재들간의 상호작용이 크지 않기 때문에 소재에 따른 용해도 계수의 변화는 크지 않다. 따라서 기체 자체의 응축성이 용해도를 결정하는 중요한 요인이 된다. 대부분의 휘발성 유기화합물들은 large molecular size를 가지므로 polymer chain의 더 많은 segments와 상호작용을 하게되고 그 크기가 증가함에 따라 diffusion coefficient는 감소하고 solubility는 증가하게 된다. 그러므로 높은 선택도가 solubility의 증가에 의해 얻어지게 된다. PDMS와 같은 고무상 고분자는 공기 중으로부터의 organic vapor를 분리하는데 대부분 사용된다. 그러나 얇은 박막 형태로 제조하기 어렵고 defect-free하고 organic vapor에 대하여 매우 약하다. 이런 문제점을 극복하기 위해 많은 표면처리 기술이 응용되고 있다. 그 중 plasma 중합을 통하여 제조된 막은 얇은 박막 형태와 pinhole-free film을 얻을 수 있으며 대부분의 solvent에 대하여 안정적이고 불 용해성이므로 적합한 기술이라 말할 수 있다.

3. 실험

PDMS membrane 제조

지지막의 표면을 소수성이 강한 물질로 coating하여 막의 소수성을 높여 증으로써 분리성능을 향상시키는 방법으로 prepolymer(RTV silicone rubber)와 catalyst(crosslinking agent) 및 solvent를 일정 성분비로 섞은 용액을 4시간 동안 교반시켜 균일한 상으로 만들어 준 후, PDMS의 PSf 지지체 내부의 침투를 막기 위해 n-hexane으로 전처리 하였다. 막을 60°로 고정된 틀에 놓고 제조된 용액을 막 표면에 흘리는 방법에 의하여 분리막을 제조하였다. 사용된 지지체는 상업용 PSf막을 사용하였다. 처리된 막은 막내부의 용매를 완전 제거해주기 위하여 대기 중에서 하루 동안 건조시킨 후 진공 oven에서 일정온도, 일정시간 동안 가교시키는 과정을 거쳤다. 이 때, coating solution에서 prepolymer와 catalyst의 혼합무게비는 문헌의 값과 실험 결과에 따라 10:1로 정하였으며 coating두께, 가교온도, 가교시간에 따른 선택도와 휘발성 유기화합물의 mass flux의 변화를 비교 분석하였다.

Plasma 공정을 이용한 membrane 제조

복합막을 제조하기 위한 지지체로서 상업용 PP와 PSf막을 사용하였고 표

면을 소수성이 강한 유기물 (HMDS, HMDSZ, HMDSO) 로 Plasma 중합 하여 지지체 위에 활성층을 형성함으로써 복합막을 제조하였다. Plasma 중합 과정은 일단 처리하고자 하는 지지체를 pyrex reactor 안의 일정한 위치에 장착한 후 진공 펌프를 이용하여 30 mTorr 이하의 압력으로 진공을 형성하여 준 후 적절한 유기 화합물들을 반응기의 내부로 일정한 양을 유입시키면서 정상 상태에 도달하면 RF power supply로부터 전원을 공급, 방전시켜 plasma를 형성시켜 제조하였다. Plasma 중합 조건은 공급되는 power를 10W, 단량체의 molar flow rate는 0.8 sccm으로 고정하고 plasma 중합 시간의 증가에 따른 영향을 조사하였다. 또한 PSf 지지체를 사용하여 plasma 중합보다 mild한 조건에서 plasma 처리를 한 후 이를 PDMS coating에 사용하였고, PDMS coating 된 막을 plasma 처리하여 성능의 향상을 도모하였다.

복합막의 성능 실험

휘발성 유기화합물을 분리하기 위해 제조한 복합막을 사용하였고 적합한 실험장치를 제작하여 제조된 각각의 복합막들의 투과측과 복합막의 표면을 거쳐나가는 농도는 GC(FID)를 이용하여 측정하였다. 실험에 적합한 조업 조건은 상업용 PDMS막을 이용하여 최적의 분리효율을 갖는 값으로 결정하였으며 동일한 조업조건에서 제조한 복합막의 분리효율을 비교, 분석하였다. 사용한 휘발성 유기화합물의 농도는 5000~20000 ppm, flow rate를 100 sccm, driving force는 분리막의 투과측에는 진공을 형성하고 분리막 상단에는 일정 압력을 유지하여 양단의 압력차를 이용하였다.

4. 결과 및 토론

일반적으로 휘발성 유기화합물들의 제거효율이 높다고 알려진 PDMS membrane을 제조하였다. Prepolymer의 양을 조절하여 coating 두께를 변화시켰고 가교온도와 가교시간에 따른 선택도와 휘발성 유기화합물의 mass flux의 변화로부터 투과하는 기체의 성질뿐만 아니라 고분자막을 구성하고 있는 고분자 matrix의 분자간 간격 및 고분자쇄의 열운동에 의하여 생성된 자유부피, 가교성 등의 고분자 물성이 membrane 성능에 영향을 미침을 휘발성 유기화합물들의 sorption 정도와 TGA를 통하여 확인하였다. PSf와 PP를 support로 하여 silicone계 monomer를 plasma 중합을 한 결과 HMDS를 사용한 경우가 선택도는 우수하였고 PDMS와 비슷한 화학구조를 가지는 HMDSO를 사용한 경우가 휘발성 유기화합물의 mass flux나 제거효율 면에서 우수하였다. 이는 plasma 중합된 HMDSO 코팅층의 main

chain의 유연성에 따른 결과임을 ATR를 통하여 확인하였다. 휘발성 유기 화합물들의 응축성이 클수록 그리고 분자량이 클수록 제거효율은 향상되었으며 plasma 중합과 PDMS coating의 복합공정의 경우 HMDS, HMDSZ으로 plasma 중합한 경우 표면에 강직한 matrix를 형성하여 휘발성 유기 화합물들의 투과저항을 증대시켜 낮은 제거효율을 나타낸 반면 HMDSO로 plasma 중합한 경우는 지지체로의 원활한 휘발성 유기화합물들의 투과와 더불어 소수성의 증대로 좋은 제거효율을 얻을 수 있었다.

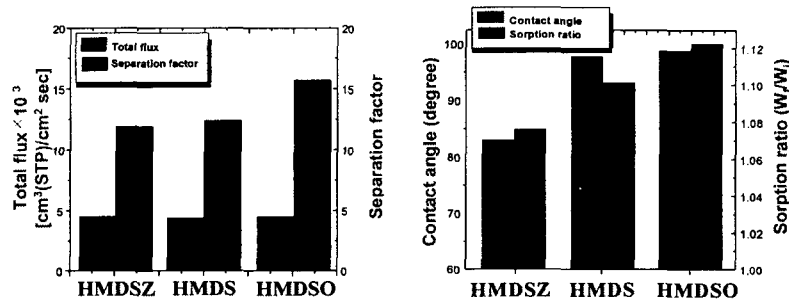


Figure 1. Effect of plasma monomer on performances of plasma polymerized composite membrane

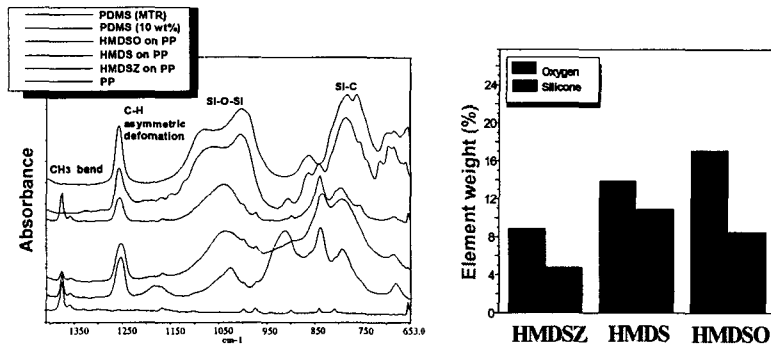


Figure 2. FT-IR(ATR) spectra and EDX for various composite membranes

5. 참고문헌

1. J.G. Wilmans, US Patent number 5,199,962 Apr 6, 1993.
2. I.F.J. Vankelecom, Journal of Membrane Science, 158 (1999) 289-297.
3. Ravi Ponangi, Journal of Membrane Science, 178 (2000) 151-164
4. R.W. Baker, Filtration & Separation, May 1994 231-235