

기공성 PMDA-ODA 폴리이미드 박막의 제조 및 기체투과 특성

전경용 · 한학수 · 조영일[†]

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 7월 22일 접수, 1997년 10월 1일 채택)

The Preparation and the Gas Permeation Characteristics Properties of Porous PMDA-ODA Polyimide Thin Film

Kyoung-Yong Chun, Hak-Soo Han and Yung-il Joe[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University
(Received 22 July 1997; accepted 1 October 1997)

요 약

PMDA-ODA 폴리이미드를 합성하여 기공성 박막을 제조한 후 기체 분리막으로서의 특성을 고찰하였다. 폴리이미드 박막의 기공도는 상전이법에 의해 조절하였으며, 변수로는 비용매의 종류 및 침전시간을 변화시켰다. 또한 제조한 폴리이미드 전구체를 상용 튜브형 세라믹막내에 코팅한 후 기공성을 주어 기체투과 특성을 고찰하였다. 비용매의 종류에 따라 finger 및 sponge형 기공형태를 보였으며 상전이법 공정시간에 따라 표면층의 경우 4 nm-12 μ m의 영역의 기공크기가 나타났고 기공분포도는 공정조건에 따라 조절할 수 있었다. 비용매로는 물보다는 알코올 및 유기용매를 사용할 경우에 형태학적으로 기공구조가 균일하였으며, 침전시간에 따른 기공크기 변화가 표면층에 있어 물의 경우 다른 비용매에 비해 약 17-79%의 증가율을 보였다. 질소 투과도 실험에서는 투과도 범위가 약 $0.26-70 \times 10^{-6} (\text{mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 의 값을 나타내었다.

Abstract—Porous PMDA-ODA polyimide thin films were prepared and characterized for the gas separation membrane. The pore size of the polyimide film was controlled by the phase inversion method with various nonsolvents and immersion time. The prepared polyimide precursor was coated on commercial tubular type ceramic membrane and gas permeation characteristics was investigated in porous polyimide/ceramic membrane. The pore structure of finger or sponge types was formed depending on the different nonsolvents. The size of pore in polyimide thin film was controlled in the range of 4 nm-12 μ m with phase inversion method. In case of alcohol nonsolvents, it leads to the increased uniformity of pore structure in the morphology of polyimide thin film. The average pore size in surface layer of polyimide thin film was increased by 17-79% depending on the immersion time and the different nonsolvents. In addition, the gas permeability of ceramic/polyimide membrane was shown in the range of $0.26-70 \times 10^{-6} (\text{mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$.

Key words: Porous PMDA-ODA Polyimide, Gas Permeability, Phase Inversion Method

1. 서 론

폴리이미드는 열적, 화학적, 기계적 안정성이 있어서[1,2] 여러 분야에서 응용되고 있는데, 특히 고성능 분리막으로써 뛰어난 성능을 보이고 있다[3,4]. 여러 가지 방법에 의해 다양한 기공성막이 제조되어 정밀막이나 역삼투막, 한외여과막 등에 응용되어 왔고 최근에는 기체 분리의 영역까지 그 응용분야가 확대되고 있다. 일반적으로 기체 혼합물은 임의의 기체에 대해 선택적 투과도를 가진 비다공성 고분자막에 의해 분리된다. 이러한 투과과정은 고분자의 거시적 분자구조를 통한 기체의 용해 및 확산메카니즘에 좌우된다. 특히 기체 분리에 있어 폴리이미드와 같은 유리성고분자 재료는 고무성재료에 비해 기체분리에 있어 선택도는 높으나 낮은 투과도를 보이기 때문에 투과도를 높이기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 많은 연구에서 얻어지는 결과에도 불구하고, 고분자 재료들은 실제 응용분야에서 치밀

한 구조의 막 형태로는 생산성이 낮아서 사용이 불가능하므로 비대칭막의 형태로 이용된다. 비대칭막은 일반적으로 Loeb과 Sourirajan[5]이 제안한 상전이 방법에 의해 제조되며, 이 방법은 정밀여과에서 기체투과까지의 넓은 범위에서 쓰이고 있다. 여러 가지 분리공정에서 쓰이는 막은 상전이 방법에 의해 표면의 기공조절이 가능하며, 이의 범위는 수십 nm까지 이른다[5]. 기존의 비다공성 폴리이미드막은 막 분리 분야에 있어 기체분리에 자주 응용되어 왔고, 기공성막에 대한 특성 및 구조에 관한 연구[6-8]가 활발히 진행되고 있다. 본 연구실에서도 기공성 폴리이미드의 형태학적 변화에 대해 발표하기도 하였다[9]. 최근의 ACS심포지움에서 Kesting[10]은 상변화공정의 영역을 고찰하였고, Strathmann[11]은 미세공재료의 제조에 초점을 맞추었으며, Finker[12]는 기체분리 비대칭막 제조에 관해 연구하였다. 가장 최근에는 Kamide[13] 등이 기공성 고분자막의 형성에 대한 열역학적 결과를 발표하였다. 또한 막제조시 상전이 현상에 대한 초기

고찰은 Loeb과 Sourirajan[14]에 의해 수행되었는데 치밀한 표면층을 가능한 한 결함없는 박막의 형태로 하는 방법으로서 고분자의 탈혼합을 조절하기 위한 방법론에 초점을 두었다. Kelvin[15]은 capillary draining에 의해 cocervation과 고분자 탈용매화의 조합으로 일어나는 고분자의 겔화로서 막의 형성을 설명하기도 하였다. 일련의 논문들의 결과에 있어 비용매와 용매간의 상호작용은 매우 중요하다는 것을 숙지할 수 있다.

본 연구에서는 PMDA-ODA 폴리이미드를 합성한 후, 상전이 방법[16]으로 비용매의 종류 및 침전시간에 따른 기공성 폴리이미드 박막을 제조하여 막의 기공도 및 형태학적 특성 변화를 고찰하였고, 제조한 폴리이미드 전구체를 상용 튜브형 세라믹막내에 코팅한 후 기공성을 주어 기체투과 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 재료 및 기공성 폴리이미드 박막 제조

Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic anhydride(PMDA)와 4,4'-oxydiphthalic anhydride(ODA)를 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)용매에 15 t.%로 질소분위기하에서 천천히 반응시켜 폴리이미드 전구체인 poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitic acid)를 제조하였으며 Fig. 1에는 실험에 사용한 PMDA, ODA와 폴리이미드 전구체(PAA) 및 열처리 과정후의 폴리이미드의 화학적 구조를 나타내었다. 앞의 시약들은 모두 Aldrich사에서 구입하였으며 PMDA와 ODA는 vacuum sublimation에 의해 정제하였고, NMP는 정제하지 않고 사용하였다. 상전이 방법에 의해 기공성 폴리이미드 박막을 제조하였는데 그 방법[16]은 다음과 같다. 먼저 제조한 폴리이미드 전구체를 균일한 두께로 코팅하기 위하여 실리콘 웨이퍼위에 일정한 폴리이미드 전구체량과 회전속도로 spin coating한 후 상온에서 비용매인 물, 벤젠, 톨루엔, 에탄올, 부탄올에 각각 즉시 침전시켜서 상전이법에 의하여 기공성 폴리이미드 박막을 제조하였다. 이때 비용매내에서의 침전시간은 2, 8, 15, 30, 60 min으로 하여 실험하였고, 얻어진 재료를 진공오븐에서 80 °C로 약 1시간 건조한 후, 질소분위기하에서 승온속도를 10 °C/

min으로 하고 150 °C(30 min), 250 °C(30 min), 350 °C(60 min)로 단계 승온하여 이미드화시킨 후 기공성 폴리이미드 박막을 얻었다.

2-2. 기공성 폴리이미드 박막의 특성

제조된 기공성 폴리이미드 박막의 두께는 thickness gauge(PEA-COCK사, 미국)로 측정하였고, FT-IR(BIO RAD, 미국)로 이미드화 정도를 확인하였다. Mercury porosimeter 4000(FISONS, 이태리)으로 약 2,000 bar까지 승압시켜 평균 기공크기 및 분포도를 측정하였고, 막의 구조적 형태를 알아보기 위하여 SEM(JEOL, 일본)을 이용하였다. DSC 및 TGA(Polymer laboratory, 영국)를 이용하여 승온속도 10 °C/min, N₂ 분위기하에서 열적 특성(T_g)을 알아 보았다.

2-3. 기공성 폴리이미드/세라믹막 제조 및 기체투과 특성

상용 알루미늄 세라믹막(생산회사:일본 Yodong Co. 평균기공크기: 100 nm, 내부지름: 6 mm, 기공도: 30.17 %, 굴곡률: 2.5)내부에 제조된 폴리이미드 전구체를 immersion pump를 이용하여 수직으로 흘려보낸 뒤 중력에 의하여 코팅하였다. 다음 코팅된 폴리이미드 전구체/세라믹을 비용매로써 물, 벤젠, 톨루엔, 에탄올, 부탄올에 각각 상온에서 침전시켜 상전이법에 의하여 기공성 폴리이미드 전구체/세라믹을 제조하였다. 이때 각각의 비용매에 있어 침전시간은 5, 15, 30, 60, 90, 120 sec으로 하였다. 얻어진 기공성 폴리이미드 전구체/세라믹을 진공오븐에서 80 °C로 약 1시간 건조한 후, 질소분위기하에서 승온속도를 10 °C/min으로 고정하고 150 °C(30 min), 250 °C(30 min), 350 °C(60 min)로 단계 승온하여 이미드화시킨 후 기공성 폴리이미드/세라믹막을 얻었다. Fig. 2와 같은 기체투과장치를 이용하여 압력을 50, 100, 150, 200, 250 kPa로 변화시키며, 질소투과도를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기공성 폴리이미드 박막의 이미드화 특성 및 열적 특성

Thickness gauge로 측정한 기공성 폴리이미드 박막의 두께는 약 10-25 μm의 범위였다. Fig. 3은 FT-IR spectra결과로서 350 °C이상에서 이미드화 피크의 정도가 일정하게 유지되는 것으로 보아서 350 °C에서 이미드화가 거의 이루어진다고 사료되어 curing온도를 150 °C(30 min), 250 °C(30 min), 350 °C(60 min)로 단계적 승온에 의해 고정하여 실험하였다. 약 1,360 cm⁻¹ 부근에서 C=N 고리가 관찰되었고, 1,720 및 1,770 cm⁻¹에서 폴리이미드의 C=O고리가 발견되어 이미드화가 완전히 이루어진 것을 확인하였다.

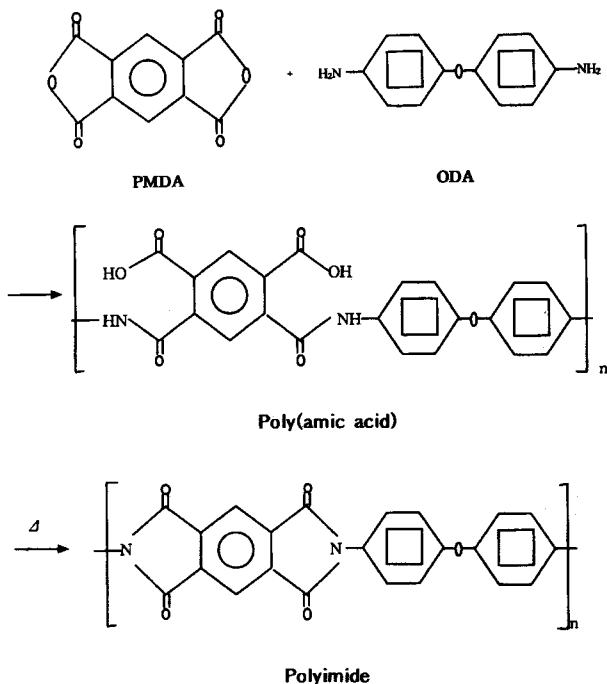


Fig. 1. Chemical structures of the compounds.

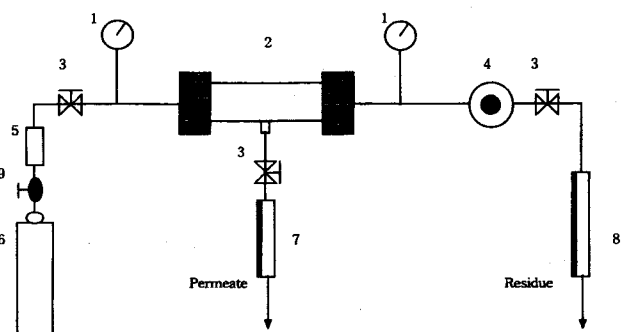


Fig. 2. Schematic diagram of the gas permeation measurement apparatus.

1. Pressure gauge
2. Tubular membrane cell
3. Valve
4. Back pressure regulator
5. Dry packet
6. Gas
7. Bubble flowmeter
8. Ball flowmeter
9. Pressure regulator

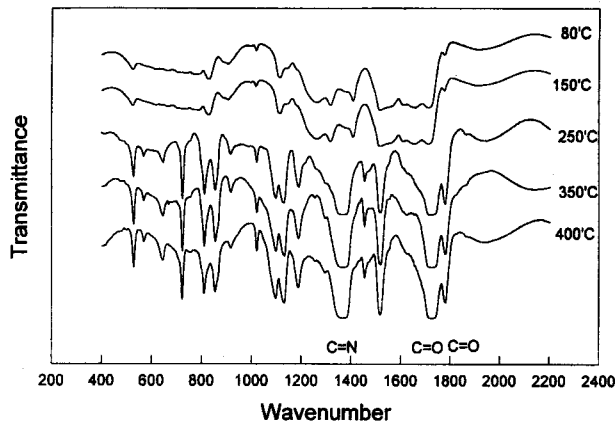


Fig. 3. FT-IR spectra of PMDA-ODA polyimide at various curing temperature.

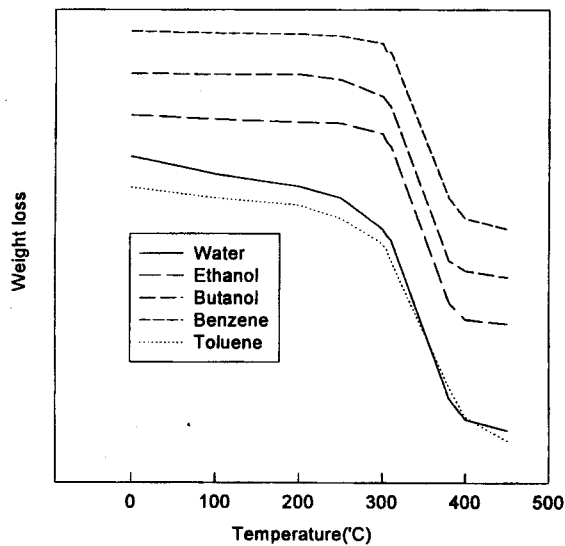


Fig. 4. TGA graph of porous PMDA-ODA polyimide thin film at various nonsolvents (Immersion time: 2 min).

Fig. 4는 각각의 비용매에 대해 침전시간을 2 min으로 하였을 때 기공성 폴리이미드 박막의 열적 특성(T_g)을 나타낸 그래프이다. 다소 차이는 있었으나 약 334-342°C까지의 범위를 보여 비용매의 종류에 있어서는 약 6°C 정도의 열적 특성값의 감소를 보였다. 이는 뒤에서 언급하겠으나 비용매의 종류에 따라 생성되는 막의 구조적 차이로 인한 결과로 사료된다. Table 1에는 비용매의 종류 및 침전 시간에 따라 측정된 기공성 폴리이미드 박막의 열적 특성값을 정리하여 나타내었다. 각각의 비용매에 대한 침전시간이 증가함에 따라 열적 특성값이 약 5-8°C까지의 감소치를 보였는데 이는 침전시간이 증가할수록 막의 기공크기도 증가하여서 막 내부의 치밀도가 감소

Table 1. T_g (°C) of porous polyimide membranes with various immersion time

Nonsolvent type	Immersion time(min)					
	2	5	8	15	30	60
Water	334	334	332	330	328	327
Toluene	336	338	337	337	334	331
Benzene	342	345	342	341	338	334
Ethanol	340	342	340	338	336	332
1-Butanol	340	340	340	340	338	338

된 결과로 볼 수 있다. 그러나 전체적인 기공성 폴리이미드의 열적 특성값은 막 제조 조건에 따라 327-342°C의 범위로서 우수한 내열성을 갖고, 고온에서의 기체분리 응용성을 보였다.

3-2. 기공성 폴리이미드 박막의 형태학적 특성

상전이법을 이용하여 제조한 기공성 PMDA-ODA 폴리이미드 박막의 형태학적 특성을 알아보았다. Table 2에서는 porosimeter로 측정된 각각의 비용매와 침전시간에 따른 평균기공을 막의 inlet과 outlet 부분으로 구분하여 나타내었다. 분리층에 해당되는 inlet 부분의 경우 기공 범위가 약 4 nm-12 μ m로써 미세기공에서 거대기공까지의 다양한 값을 보였고, outlet부분은 120-25,000 nm의 광범위한 값을 나타내었다. 그러나 outlet부분은 막분리에 있어 분리층의 역할을 하는 것은 아니며 때에 따라서는 막의 지지역할을 하거나 분리된 기체분자가 수월히 통과할 수 있게 하는 중간층으로의 기능을 하므로 표면에서의 기공크기보다는 되도록 큰 평균기공을 갖는 것이 분리에 있어 효과적이다. 이러한 다양한 기공크기의 변화는 필터효과가 정밀여과 및 한외여과, 역삼투막 그리고 기체분리에 이용될 수 있음을 보여준다. 이때 Table 2에서 나타났듯이 기공 형성시 영향을 주는 요소 중 한 가지는 비용매에서의 침전시간임을 알 수 있는데 이는 비용매에 침전시킨 후의 폴리이미드 전구체의 구조 변화가 용매의 outflow와 비용매의 inflow로 인하여 막 단면에 걸쳐 일어나 비용매의 종류에 따라 다양한 기공분포도가 생기는 것으로 막의 제조 조건이나 최종적인 형태를 결정하기 위한 중요한 공정 조건임을 나타낸다. 비용매의 종류에 따라 차이는 있으나 전체적으로 물보다는 다른 알코올 및 유기용매의 경우가 평균 기공크기가 작은 결과를 보였다. 수치적으로 나타내면 물의 경우가 다른 비용매보다 표면층에 있어 약 17-79% 정도의 평균 기공크기 증가를 보이고 있다. 이는 물에서 폴리이미드 전구체가 다른 비용매에 비해 빠른 젤화 현상을 나타내 기공 생성이 다른 비용매에 비해 급속히 이루어지는 것을 의미한다. 또한 비용매의 종류에 상관없이 약 5 min 이내의 침전시간에서 inlet부분이 수 nm의 기공크기를 보여 기체분리영역에 있어서 응용가능성을 나타내고 있으나 침전시간이 60 min부터는 필터 효과에 있어 한계를 보이고 있다. 이것은 침전시간이 미세기공에서 거대기공을 조절하는 함수가 되며 또한 막으로서의 능력을 결정짓는 중요한 변수가 된다는 것을 입증하여 준다. Fig. 5는 비용매가 물

Table 2. Average pore size of porous polyimide membranes

Nonsolvent type	Inlet(nm)						Outlet(nm)					
	Immersion time(min)											
	2	5	8	15	30	60	2	5	8	15	30	60
Water	5	7	36	74	4000	12000	120	200	333	530	7000	25000
Ethanol	4	6	32	67	2500	8000	110	212	320	520	4100	12000
1-Butanol	4	8	39	67	2300	6700	120	220	330	520	4300	13200
Benzene	5	9	40	65	2600	7800	110	202	310	510	4000	11000
Toluene	4	7	36	63	2100	6900	110	197	300	500	3900	11000

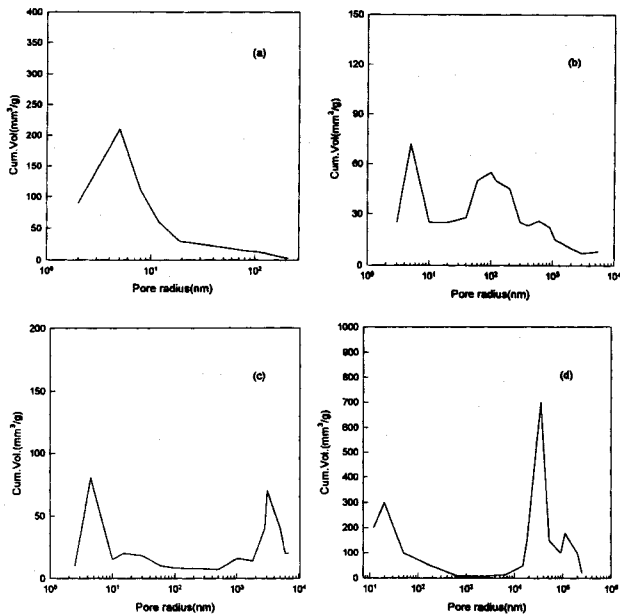


Fig. 5. Pore size distribution of the porous polyimide membranes at various immersion time (Nonsolvent: water).
(a) 2 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min.

인 경우에 있어 침전시간에 따른 기공 분포도를 나타낸 것으로 침전 시간이 짧을수록 기공분포가 좁고 작은 평균기공이 생기는 것을 알 수 있고 침전시간이 증가할수록 거대기공이 생기기 시작하며 기공 분포 역시 넓어지는 것을 볼 수 있다. Fig. 5(a)의 경우 침전시간이 2 min일 때의 기공분포도인데 거의 10 nm 이내에 집중적으로 기공이 형성 되어 있는 것을 볼 수 있는데 (b)의 경우 즉, 15 min부터는 10 nm 이상의 기공이 생성되어 약 100-1,000 nm의 범위에서 넓은 분포를 나타내고 있다. (c), (d)의 경우에 있어서도 기공크기의 범위가 거대기공 쪽으로 점차 증가하여 침전시간이 60 min인 경우에는 1,000-10,000 nm의 범위까지 이른 것을 볼 수 있다. 이것은 상전이에 앞서 폴리이미드 전구체의 미세 입자가 점진적인 핵화와 성장으로 인해 거대 입자로 발전하고 궁극적으로는 겔화가 일어나기 전까지 거대 기공이 형성되는 현상에 의한 것이다. Fig. 6은 비용매가 물인 경우 침전시간에 따른 막의 inlet 부분의 SEM사진으로 기공의 형태에 있어 단일성이 관찰된다. 이러한 결과로 비용매의 종류가 고정되었을 때 침전시간이 증가함에 따라 막의 형태에 있어 기공크기의 증가는 보이나 구조적인 변화는 없음을 알 수 있었다.

Fig. 7에서는 침전시간과 기공도의 관계를 그래프로 나타내었다.

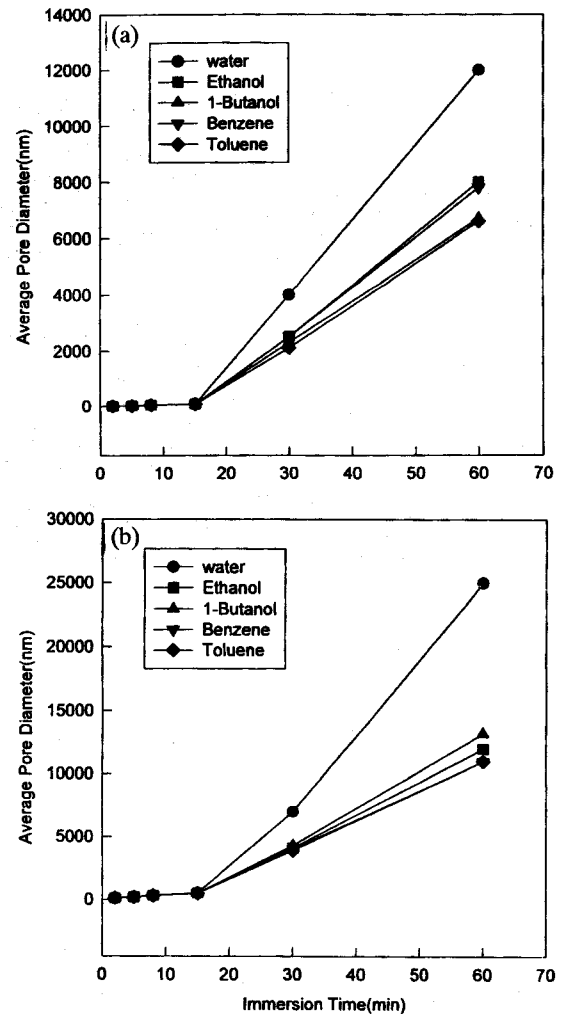


Fig. 7. Relation between average pore size and immersion time in various nonsolvents.
(a) inlet, (b) outlet.

그림에서 볼 수 있듯이 inlet 부분과 outlet 부분 모두 침전시간이 증가할수록 평균기공이 증가하는 경향을 보였고, 비용매의 종류에 따라 차이는 있었으나 알코올 및 유기용매를 사용하였을 때 물의 경우 보다 응고 속도가 느려서 작은 평균기공을 나타내었으며 약 15 min을 전후로 하여 기공크기가 급격히 증가함을 보여 주었다. 이러한 결과는 침전시간과 비용매의 종류에 따라 막의 기공도를 결정짓는

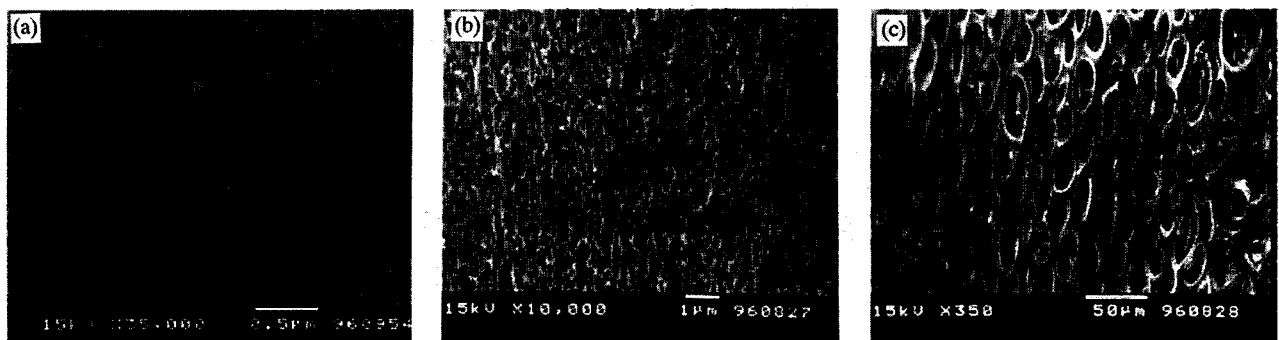


Fig. 6. SEM micrographs of the surface morphology of porous polyimide membranes prepared from water.
(a) immersion time, 2 min, (b) immersion time, 15 min, (c) immersion time, 60 min.

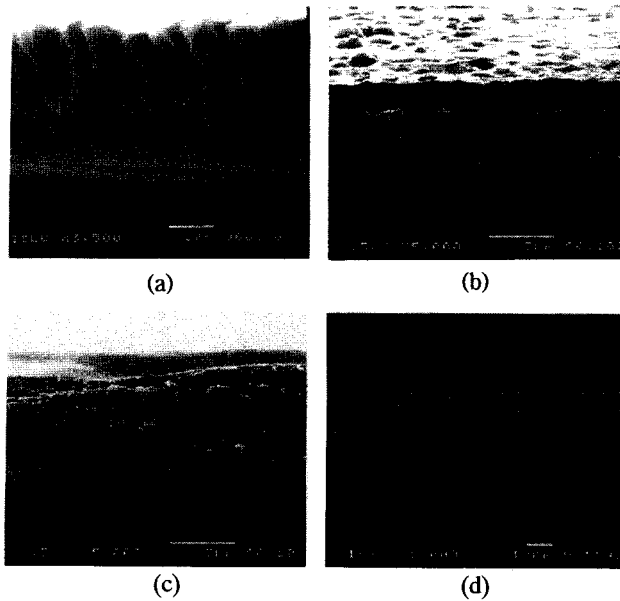


Fig. 8. SEM micrographs of the cross section morphology of porous polyimide membranes.

(a) Water, (b) Ethanol, (c) 1-Butanol, (d) Benzene.

데 중요한 복합적 변수가 되는 것을 나타내고 있다. Fig. 8은 비용매의 종류에 따른 막단면을 SEM 사진으로 알아본 결과로 형태학적 차이가 보이는 것을 알 수 있다. 물의 경우에 있어서는 finger형 구조가 생성되고 다른 비용매의 경우는 sponge형 구조가 발견되는데 이러한 결과는 알코올이나 유기용매의 경우가 기공생성이 안정되어 보

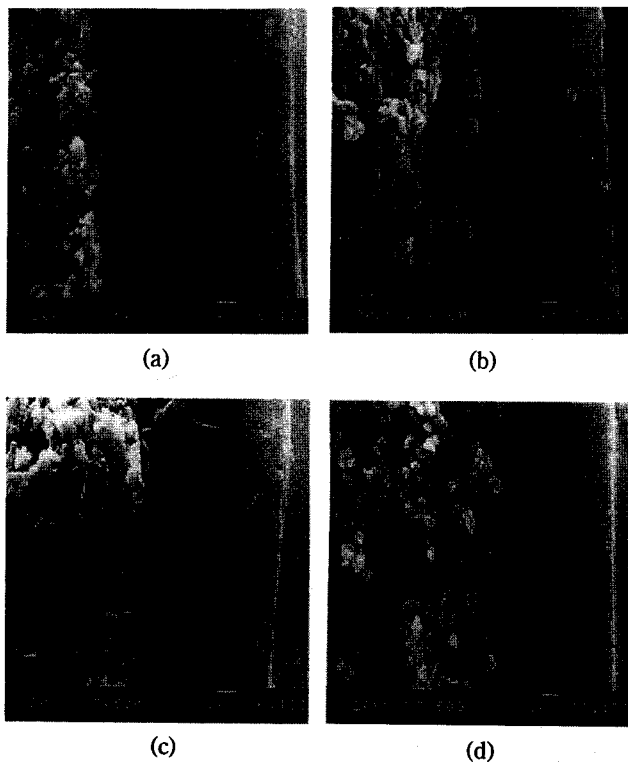


Fig. 9. SEM photographs of the cross section of ceramic-polyimide membranes according to various immersion time(Nonsolvent : water).

(a) No immersion, (b) 5 sec, (c) 30 sec, (d) 90 sec.

다 치밀하며 기공도의 변화가 거의 없는 sponge형 기공구조가 얻어진 것이다. 이는 앞의 Table 1에서의 열적 특성값에 있어서 물의 경우가 다른 비용매에 비해 다소 낮은 값을 보였던 결과와 일치한다. 이러한 비대칭적 구조가 형성되는 원인은 지지체면과 그 반대면간의 상전이 과정에 있어서 용매 추출 조건이 다르기 때문이라 사료된다. 그러나 막표면으로 분리능력이 좌우되는 기체분리에 있어서는 막의 비대칭적 구조 차이보다는 표면에 있어서의 기공의 균일성에 중요성을 강조하고 있으므로 상전이법을 이용할 때 비용매와 용매간의 적절한 배합으로 표면층의 균일성 및 기공도를 조절하는 것이 기체분리막을 제조하는데 있어서 중요한 공정요소가 됨을 나타내고 있다. Fig. 8에서 알코올을 비용매로 한 경우에는 핵화에 의해 생긴 알갱이같은 입자들이 보이는데 이러한 현상은 앞에서 언급한 입자와 기공간의 상호적 생성과정으로 침전시간이 증가할수록 이러한 알갱이들이 응집하여 육안으로는 거대 입자와 거대기공이 형성된 것처럼 보이는 것이다. 결과적으로 기체 분리막에서 표면의 형태학적 고찰은 '막내의 겔화 그리고 상전이에 의한 표면층의 형성'이 가장 중요한 관점이 되는 것이다. 또한 기체 분리 공정에서 공급압력을 고압으로 할 경우 막의 기공구조에 있어 공동(cavity)이 존재하게 되면 막의 구조가 파괴되어 손상을 가져오는데 Fig. 8에서 보듯이 그러한 형태는 나타나지 않았다.

3-3. 기공성 폴리이미드/세라믹막의 기체 투과 특성

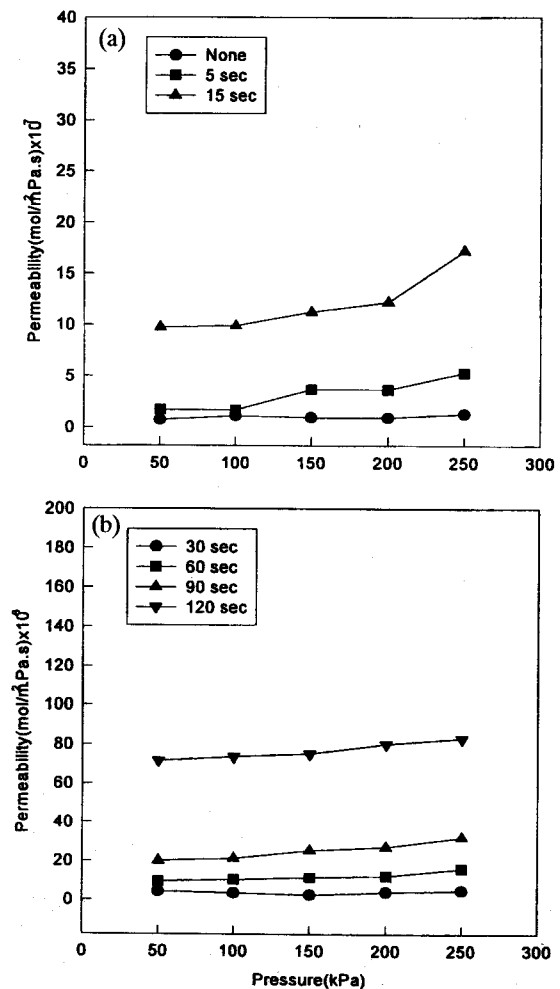


Fig. 10. N_2 permeability of porous polyimide membranes with immersion time(Nonsolvent : water).

Fig. 9는 세라믹지지체 내부에 immersion pump를 이용하여 폴리이미드 전구체를 코팅한후 상전이법에 의해 비용매를 물로 하고 침전 시간을 5, 30, 90 sec으로 하여, 단계적 승온으로 이미드화한 기공성 폴리이미드/세라믹막의 단면을 SEM 사진으로 알아본 그림이다. 약 7 μ m내외의 폴리이미드 코팅 두께를 보였고, 세라믹 내부 기공에 대한 폴리이미드의 침투 정도가 다르기는 하나 무기물질 등에 점착력이 우수한 폴리이미드이기 때문에 세라믹 지지체의 코팅은 잘 이루어졌다. Fig. 10은 기체투과실험에 의한 질소투과도를 나타낸 그림으로 투과도 범위가 약 $0.26\text{--}70 \times 10^{-6}(\text{mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 로 바다공성 PMDA-ODA막(약 $0.1 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 에 비해서 높은 투과도를 나타내어 기체분리 영역으로는 모두 만족할 만한 결과를 보였다. 기본적으로 침전시간이 약 30 sec 이상일 때 큰 기공을 갖으므로 투과도의 값이 더 높는데 이러한 현상은 원하고자 하는 기체를 혼합기체에서 분리해 낼 때 선택분리도에 있어서는 흠족하지 못한 결과를 초래할 수도 있다. 그러므로 선택분리도 및 투과도를 동시에 만족할 수 있는 막제조 조건을 설정하는 것이 기체분리공정에 있어 중요한 사항이 된다. 지금까지의 결과로 보아서 비용매의 종류에 따라 구조적 차이를 보일 수는 있지만 침전시간에 있어서는 형태학적 변화에는 관계없이 기공크기 및 분포도에 커다란 영향을 미침을 나타내고 있다.

4. 결 론

PMDA-ODA 폴리이미드를 합성하여 기공성 박막을 제조한 후 기공성 폴리이미드/세라믹 막의 기체투과 특성을 고찰하였다. 폴리이미드 박막의 기공성은 상분리법에 의해 조절하였으며, 변수로는 비용매의 종류 및 침전시간을 변화시켰다. 또한 제조된 폴리이미드 전구체를 상용 튜브형 세라믹 막내에 코팅한 후 기공성 폴리이미드/세라믹막을 제조하여 기체투과 실험을 하였다.

제조된 기공성 폴리이미드막은 비용매의 종류에 따라 finger 및 sponge형 기공형태를 보였으며 상분리법 공정시간에 따라 표면층의 경우 4nm-12 μ m의 영역의 평균 기공크기가 나타났고 기공 분포도는 공정조건에 따라 조절할 수 있었다. 특히, 비용매의 종류에 있어 물보다는 알코올 및 유기용매의 경우가 형태학적으로 균일한 기공 구조를 가졌고, 침전시간에 따라서는 기공크기 변화가 표면층에 있어 물의 경우 다른 비용매에 비해 약 17-79%의 증가율을 보였다. 또한, 폴리이미드의 기공 크기의 변화는 비용매의 종류에 따라서도 차이는 있었지만 침전시간에 더 큰 영향을 받았다. 기공성 폴리이미드의 열적 특성인 T_g 는 327-342 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위로서 일반적인 PMDA-ODA

폴리이미드($T_g=350^{\circ}\text{C}$)보다는 다소 낮은 값을 보였으나 우수한 내열성을 나타내었다. 기체투과실험에 있어서 비용매가 물인 경우에 상분리법에 의해 조절된 기공성 폴리이미드/세라믹 막의 질소투과도의 범위는 $0.26\text{--}70 \times 10^{-6}(\text{mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 의 값을 보여 기체분리막으로서의 이용 가능성을 나타내었다.

감 사

본 연구는 1997년 유공의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wood, A. S.: *Mod. Plast. Int. June*, **26**(1989).
2. Sroog, C. E.: *J. of Poly. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 161(1976).
3. Coleman, M. R. and Koros, W. J.: *J. Mem. Sci.*, **50**, 285(1990).
4. Yamamoto, H., Mi, Y., Stern, S. A. and St. Clair, A. K.: *J. of Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2291(1990).
5. Hatori, H., Yamada, Y. and Shiraishi, M.: *J. of the Polym. Sci.*, **57**, 871(1995).
6. Haraya, K. and Hwang, S. T.: *J. of Mem. Sci.*, **62**, 165(1991).
7. Hatori, H., Yamada, Y. and Shiraishi, M.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **57**, 871(1995).
8. Beaman, R. G.: *J. of Polym. Sci.*, **9**(5), 470(1952).
9. 전경용, 서종철, 한학수, 조영일: 화학공학의 이론과 응용, **2**(2) 2539(1996).
10. Kesting, R. E.: in *Mat. Sci. of Syn. Mem.*(D. R. Lloyd, ed.) ACS Sym. Ser., **269**(1985).
11. Strathmann, H.: in *Mat. Sci. of Syn. Mem.*(D. R. Lloyd, ed.) ACS Sym. Ser., **269**(1985).
12. Finker, H.: in *Mat. Sci. of Syn. Mem.*(D. R. Lloyd, ed.) ACS Sym. Ser., **269**(1985).
13. Kamide, K., Iijima, H. and Matsuda, S.: *Polym. J.*, **25**, 1113(1993).
14. Loeb, S. and Sourirajan: ACS Adv. Chem. Ser., **38**, 117(1962).
15. Kelvin, B.: Office of Salinic Water Research and Development Report #17. U.S. Gov. Printing Office, Washington, D. C., August (1964).
16. 전경용, 김한성, 한학수, 조영일: 화학공학의 이론과 응용, **3**(1), 1345(1997).