

비용매 유도 상전이법에 의한 비대칭 폴리이미드막 제조시 물리적 인자의 영향 및 기체투과특성

전경용 · 김한성 · 임재홍 · 한학수 · 설용건 · 조영일[†]

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 9월 7일 접수, 1999년 1월 6일 채택)

Effects of Physical Factors in Asymmetric Polyimide Membranes Preparation by Nonsolvent Induced Phase Inversion Method and Gas Permeation Properties

Kyoung-Yong Chun, Han-Sung Kim, Jae-Hong Im, Hak-Soo Han, Yong-Gun Shul and Yung-il Joe[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seodamun-gu, Sinchon-dong, Seoul 120-749, Korea
(Received 7 September 1998; accepted 6 January 1999)

요 약

PMDA 및 BTDA를 기본으로 하는 비대칭 폴리이미드막을 제조하였다. 이때 고분자 삼상계에서의 물리적인 요인 즉, 용해도 변수 차이나 표면장력에 따른 막의 기공 변화를 고찰하였고, 기체투과특성을 알아보았다. 폴리이미드막의 기공 성 조절은 비용매 유도 상전이 공정에 의해 행하였다. 제조된 비대칭 폴리이미드막은 약 0.512-1.239 cm³/g 범위의 pore specific volume 값을 보였다. 고분자 삼상계에서 용해도 변수 차이나 표면장력이 막의 기공 형성에 영향을 주며 막 표면 층과 하부층의 두 가지 기공형성 메커니즘에 중요한 요인이 되는 것을 알 수 있었다. 또한 기체투과실험에 있어서 질소 투과량의 경우 0.07-0.39 × 10⁻⁷ mol/m²·Pa·s의 범위를 보였다. BTDA 폴리이미드막의 경우 본 실험에 쓰인 세 가지 diamine에 관계없이 투과량은 PMDA 폴리이미드막에 비해 낮은 수치를 나타내었고, diamine 종류에 있어서는 본 실험에서 사용한 dianhydride의 종류에 관계없이 ODA >> 1,4PDA > 1,3PDA의 순서로 투과량이 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract—Formation of asymmetric polyimide membrane based on PMDA and BTDA was investigated and pore variation and gas permeation properties of membranes were researched according to physical factors: solubility parameter difference and surface tension. Control of pore formation was performed by nonsolvent induced phase inversion process. The range of pore specific volume of prepared asymmetric polyimide membrane was 0.512-1.239 cm³/g. It was found that membrane pore formation was determined by solubility parameter difference or surface tension in ternary phase polymer system. The formation mechanism of surface layer and sub-layer was also affected by physical factors in ternary polymer system. The permeance of nitrogen gas 0.07-0.39 × 10⁻⁷ mol/m²·Pa·s. The gas flux of BTDA-polyimide membranes was lower than that of PMDA-polyimide. Permeation rate was decreased with ODA >> 1,4PDA > 1,3PDA polyimide in any of dianhydrides.

Key words: Physical Factors, Asymmetric Polyimide Membrane, Gas Permeation, Pore Variation, Nonsolvent Induced Phase Inversion Process

1. 서 론

약 100년 이상의 긴 역사를 갖고 있는 기체분리막이 산업 현장에 서 응용된 시기는 최근 15년 사이였고, 현재는 빠른 속도로 성장하고 있다. 막 공정에 있어 핵심은 무엇보다도 원하는 기체를 높은 투과도와 선택도로 분리해 낼 수 있는 막 자체의 물성이다. 폴리이미드는 열적, 화학적, 기계적 안정성이 뛰어난 첨단 고분자의 한 종류로써 여러 분야에서 응용되고 있다[1,2]. 특히 비다공성막과 더불어 여러 가지 방법에 의해 다양한 비대칭 혹은 대칭형의 기공막으로 제조되어 역삼투막, 한외여과막 등에 사용되어 왔으며 최근에는 기체분리

의 영역까지 그 응용분야가 확대되고 있다[3-5]. 특히 기체분리에 있어 폴리이미드와 같은 무정형 혹은 준결정형의 재료는 고무성 재료에 비해 기체분리에 있어 선택도는 높으나 낮은 투과도를 보이기 때문에 투과도를 높이기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 기체투과과정이 고분자의 거시적 분자 구조를 통한 기체의 용해 및 확산메커니즘에 좌우되는 비다공성막은 실제 응용분야에서는 생산성이 낮아서 사용이 불가능하므로 비대칭형의 막 형태가 주로 이용되고 있다.

비대칭막이 최초로 제조된 것은 Loeb과 Sourirajan이 제안한 비용매 유도 상전이 공정(nonsolvent induced phase inversion process)에 의한 것으로 이 방법은 현재에도 정밀여과에서 기체투과에 이르는 넓은 범위의 막제조 방법으로 쓰이고 있다[6]. 여러 가지 분리공정에 쓰이는 막은 상전이 방법에 의해 막 단면에 걸쳐 기공조절이 가

[†]E-mail: biorxn@bubble.yonsei.ac.kr

능하며, 이의 범위는 수십 Å까지 이른다. 비용매 유도 상전이 공정(nonsolvent induced phase inversion process)은 그 방법에 있어 건식, 습식, 건식/습식, 습식/습식법으로 다시 세분화되지만 복잡한 현상으로 인해 아직까지는 명확한 메카니즘이 규명되어 있지는 않다. 1963년 Loeb과 Sourirajan 이후로 Kesting의 비대칭막에서의 네 가지 구조 형태 고찰[7], McHugh와 Tsay의 water-solvent-cellulose acetate system에서의 상전이 과정 고찰[8], McHugh와 Killer의 polyethersulfone의 상전이 과정에서의 핵화 현상 및 확산에 관한 연구 등[9] 다양한 실험이 행해져 왔고, 현재 많은 연구가 진행 중이다.

기존의 비다공성 폴리이미드막은 기체분리공정에 자주 응용되어 왔으나, 선택분리도를 향상시키기 위해 기공성막에 대한 특성 및 구조에 관한 연구[10-12]가 활발히 진행되고 있다. 본 연구실에서도 폴리이미드막의 기공성 조절에 관한 발표가 있기도 하였다[13-15]. 지금까지의 연구결과들을 살펴보면 비용매 종류, 침전시간, 용매나 고분자에서의 첨가제 등의 다양한 변수 및 조작 조건에 따라 막구조의 형태 및 기공도를 조절할 수 있으며, 고분자의 종류에 따라 막구조의 형성 시스템이 다르다는 것을 알 수 있다. 특히 polyimide는 기존의 polysulfone이나 polyethersulfone 등에 비해 기공성막의 막형성 메카니즘이나 그 투과특성에 관한 연구가 흔치 않은 편이다. 그러므로 다양한 모노머를 갖을 수 있는 폴리이미드의 막 제조에 관한 다양한 연구는 특수한 공정 등에 있어 필요하리라 생각된다.

본 연구에서는 몇 가지 구조의 폴리이미드 전구체(PAA)를 제조한 후 비용매 유도 상전이법을 이용하여 평판형 기공성 폴리이미드막을 제조하고, 고분자 삼상계에서의 물리적인 인자 즉, 용해도 변수 차이나 표면장력에 따른 막의 기공 변화를 고찰한 후 제조막의 기체 투과 특성을 알아보았다. Dianhydride로써 PMDA와 BTDA를 사용하였고, diamine은 4,4'-ODA, 1,3-PDA, 1,4-PDA의 세 가지 종류를 사용하였으며, 비용매의 종류는 물로 하였다. 막의 구조적 특성은 B.E.T.와 SEM을 이용하였고, 용해도 변수 차이와 표면장력 등의 물리적 성질을 구하여 막의 구조 생성에 미치는 역할을 고찰하였으며, 기체 투과량은 자체 제작한 평판형 기체투과 장치로 N_2 , O_2 , H_2 의 투과 특성을 알아보았다.

2. 실험방법

2-1. 재료 및 비대칭 폴리이미드막 제조

Dianhydride 종류는 benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic anhydride(PMDA)와 3,3',4,4'-bezophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)로 하였고, diamine 종류로는 4,4'-oxydianiline(4,4'-ODA), 1,3-phenylenediamine(1,3-PDA) 및 1,4-phenylenediamine(1,4-PDA)로 하여 DMAc용매하에 상온에서 1:1로 천천히 반응시켜 15 wt%의 폴리이미드 전구체(PAA)를 제조하였다. Fig. 1에는 실험에 사용한 모노머들의 화학적 구조를 표시하였다. 앞의 시약들은 모두 Aldrich사에서 구입하였으며 PMDA, 4,4'-ODA, 1,4-PDA는 vacuum sublimation에 의해 정제하였고, BTDA는 acetic anhydride로 정제하였으며 1,3-PDA(99%), DMAc(99.9%)는 정제하지 않고 사용하였다. 비용매 유도 상전이 방법(Fig. 2)에 의해 기공성 폴리이미드막을 제조하였는데 그 방법은 이전과 동일하다[15]. 이때 비용매내에서의 침전시간은 1분으로 하였고, 얻어진 제막을 진공오븐에서 80 °C로 약 1시간 건조한 후, 질소 분위기하에서 승온속도를 10 °C/min으로 하고 최종적으로 350 °C에서 약 2시간 동안 이미드화시킨 후 기공성 폴리이미드막을 제조하였다.

2-2. 비대칭 폴리이미드막의 특성

제막의 이미드화를 알아보기 위하여 FT-IR(BIO RAD, 미국)을 사용하였다. B.E.T.에 의해 기공 분포도를 측정하였고, 막의 구조적 형

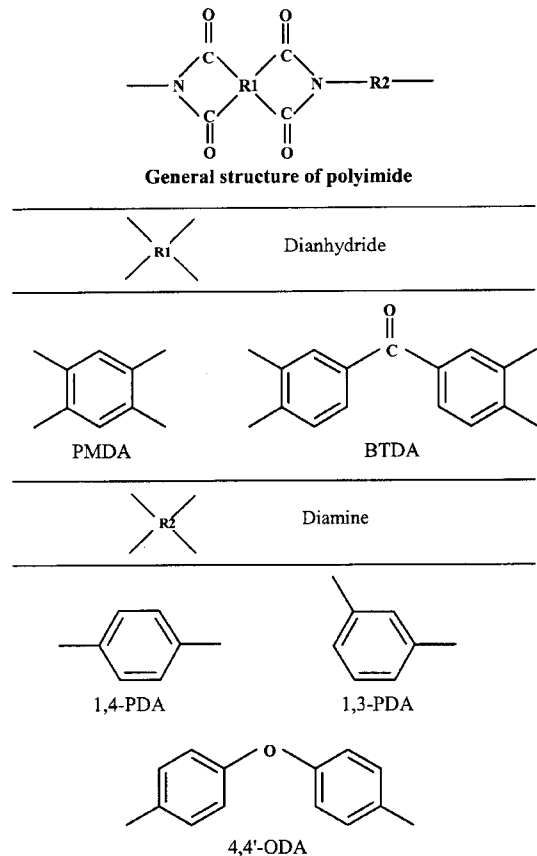


Fig. 1. Chemical structure of dianhydrides and diamines used in study.

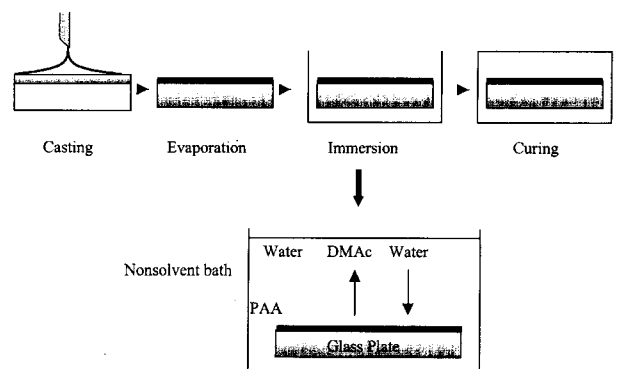


Fig. 2. Schematic description of nonsolvent induced phase inversion process.

태를 알아보기 위하여 SEM(JEOL, 일본)을 이용하였다.

2-3. 용해도 차이 및 표면장력

용해도 변수 차이 및 표면장력은 Hansen과 Fedors table의 group contribution에 의해 구했다[16-18]. PAA와 nonsolvent의 용해도 변수차이는 $\Delta\delta_{P,NS}$, PAA와 solvent는 $\Delta\delta_{P,S}$, solvent와 nonsolvent $\Delta\delta_{S,NS}$ 으로 표기하였다. 세 가지 값은 다음과 같이 구하였다.

$$\Delta\delta_{P,NS}=[(\delta_{d,P}-\delta_{d,NS})^2+(\delta_{p,P}-\delta_{p,NS})^2+(\delta_{h,P}-\delta_{h,NS})^2]^{1/2}$$

$$\Delta\delta_{P,S}=[(\delta_{d,P}-\delta_{d,S})^2+(\delta_{p,P}-\delta_{p,S})^2+(\delta_{h,P}-\delta_{h,S})^2]^{1/2}$$

$$\Delta\delta_{S,NS}=[(\delta_{d,S}-\delta_{d,NS})^2+(\delta_{p,S}-\delta_{p,NS})^2+(\delta_{h,S}-\delta_{h,NS})^2]^{1/2}$$

표면장력은 parachor에서의 group contribution에 의해 계산하였다

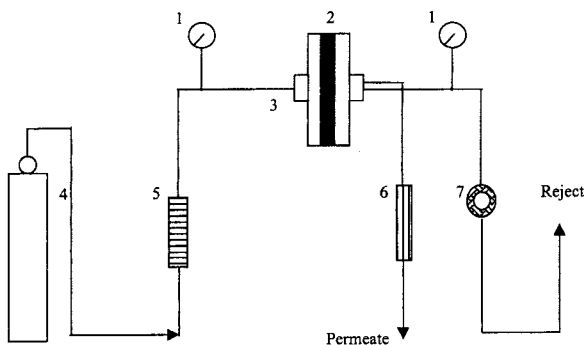


Fig. 3. Apparatus of gas permeation test.

- | | |
|---------------------------------------|----------------------------|
| 1. Pressure gauge | 4. Gas |
| 2. Membrane | 5. Drying packet |
| 3. Flat type gas permeation test cell | 6. Soap-bubble meter |
| | 7. Back pressure regulator |

[19]. P_s 와 V 를 알면 표면장력 γ 를 다음식으로 구할 수 있다.

$$\gamma = \left(\frac{P_s}{V} \right)^4$$

2-4. 비대칭 폴리이미드막의 기체투과특성

Fig. 3은 본 실험에 사용한 평판형 기체투과장치로서 재질은 stainless steel이며 process는 가압식으로 하였다. 압력을 50, 100, 150, 200, 250 kPa로 변화시켜 N_2 , O_2 , H_2 의 투과량을 살펴보았으며, 이때 각 압력당 다섯번 정도의 반복 실험을 통해 평균값을 투과량으로 정하였다. 각 기체의 투과량은 bubble meter로써 permeate된 부피를 측정 후 계산에 의해 구하였다. 이때 막의 유효투과면적은 12.57 cm^2 였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 비대칭 폴리이미드막의 이미드화 특성

Thickness gauge로 측정한 기공성 폴리이미드막의 두께는 약 20-30 μm 의 범위였다. Fig. 4는 FT-IR spectra 결과로서 여섯 가지 기공성 폴리이미드막의 경우 모두 350°C 에서 약 $1,360 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 C=N 고리가 관찰되었고, $1,720$ 및 $1,770 \text{ cm}^{-1}$ 에서 폴리이미드의 C=O 고리를 확인하여 이미드화가 충분히 이루어진 것을 알 수 있었다.

3-2. 비대칭 폴리이미드막의 형태학적 특성

비용매 유도 상전이법을 이용하여 제조한 기공성 폴리이미드막의 형태학적 특성을 알아 보았다. 지난 연구에 의하면 PMDA-4,4'ODA 폴리이미드막의 기공성 조절에 있어 실험조건에 따라 분리층에 해당하는 inlet부분(skin layer)의 경우 기공 범위가 약 -120\AA 로써 미세 기공에서 거대기공까지의 다양한 값을 보였고, outlet부분(sub layer)은 $1,200-250,000\text{\AA}$ 의 광범위한 값을 나타내었다[13, 14]. 이번 연구에서는 이를 바탕으로 기체분리에 응용하기 위해 inlet 부분의 기공 범위가 -40\AA 이하인 경우에 적용시켜 비용매인 물에서의 침전시간을 약 1분으로 고정하여 실험하였다. Fig. 5에서는 비용매가 물인 경우에 PMDA-4,4'ODA의 inlet 부분과 outlet 부분의 표면 SEM 사진으로 inlet 부분에서는 기공이 관찰되지 않으나 outlet 부분에서는 기공 형태가 나타나는 것을 확인하였다. 이로써 주어진 실험조건에서 막의 표면층은 밀집막과 유사한 형태를 지니고 있다고 가정할 수 있을 것이다. Fig. 6은 고분자 구조에 따른 막의 단면을 SEM 사진으로 살펴본 그림이다. 각기 다른 형태를 보였지만 전체적으로는 비대칭형의 결과를 보였다. 이때 막 하부구조는 막분리에 있어 분리층의 역

할을 하는 것은 아니지만 때에 따라서는 막의 지지역할을 하거나 분리된 기체분자가 수월히 통과할 수 있게 하는 중간층으로의 기능이 더 크다. 그러므로 하부구조의 open 기공 크기나 모양이 막의 투과 성능에 있어서는 중요한 요인이 될 수 있을 것이다. Fig. 7과 Table 1은 B.E.T. 결과로써 PMDA-4,4'ODA와 BTDA-4,4'ODA에 있어 기공분포도 및 특성치를 나타내었다. Fig. 7에서 보면 약 $8-100\text{\AA}$ 범위에 기공 분포가 밀집해 있었으며 BTDA-4,4'ODA의 경우가 PMDA-4,4'ODA보다 내부 표면적이나 기공도가 조금 큰 값을 보였다. 이러한 결과는 막 분리에 있어 선택도를 결정짓는 skin층 부근에 해당되는 것으로 기공분포도를 원하는 분리영역에 선택적으로 좁게 할 수 있는 기술이 필요할 것이다. 이러한 기공 변화는 다음과 같은 요인에 의해 결정되어질 수 있다.

3-3. 기공 형성의 물리적 요인

상전이 공정에 의한 비대칭막의 제조에 있어 물리적인 인자는 막의 기공형태 및 크기를 결정짓는 매우 중요한 역할을 한다. 즉, polymer-solvent-nonsolvent 간의 용해도 변수 차이, 비용매의 표면장력 그리고 고분자의 분자량 등의 물리적인 변수는 여러 연구를 통하여 비교 관찰되었으며[19-22], 현재에도 활발한 연구가 진행 중이다. 본 연구에서는 고분자 삼상계에서의 용해도 변수차이와 표면장력을 중심으로 막의 기공 변화를 고찰하였다. 각 PAA 용액의 용해도 변수 및 표면장력은 Table 2의 BTDA-4,4'ODA PAA 경우와 같이 group contribution에 의해 구하였으며 Table 3에 정리하여 나타내었다. Table 3에서 보면 BTDA와 PMDA의 경우 같은 diamine과 결합하였을 때 BTDA-PAA의 경우가 용매와의 용해도 변수 차이가 PMDA-PAA의 경우에 비해 낮은 수치를 보이고 있는데 이것은 고분자 용액과 용매와의 상호 반응이 강한 것을 의미하는데 이것은 기공형성에 있어 비용매가 고분자 용액내로 침투하는 것이 힘들어지므로 막이 보다 작은 기공도를 갖을 수 있다는 추측을 할 수 있다[23]. 또한 비용매와 고분자의 용해도 변수 차이는 BTDA-PAA의 경우가 PMDA-PAA보다 높은 수치를 보이는데 이는 비용매와 고분자간의 상호 작용이 낮은 것을 의미하며 따라서 상분리시 기공형성이 delayed-demixing 메커니즘에 지배되는 것을 말하고 이 또한 결과적으로 낮은 기공도를 나타내어야 한다[24]. 그러나 본 실험에서는 이와는 반대로 BTDA-polyimide 막의 경우가 PMDA-polyimide 막보다 큰 기공도를 갖는 결과를 나타내었다(Table 1). 이러한 현상은 표면에서의 상분리 메커니즘과 하부층의 상분리 메커니즘으로 구분하여 설명할 수 있다. 다시말해서 BTDA-PAA의 경우 막 표면층에서는 용매-고분자 용액간의 강한 상호작용과 비용매와 고분자 용액간의 용해도 변수 차이가 큰 영향으로 인해 용매가 침전조대로 추출되는 속도가 비용매가 고분자 용액내로 도입되는 속도보다 빨라서 표면층에서의 젤화가 빨리 발생되고 이로 인해 막 표면은 고농도의 고분자층을 형성하게 되어 PMDA-PAA보다 밀집된 표면층을 갖게 된다. 그러나 일단 표면층이 형성되면 용매인 DMAc의 외부확산은 억제되는 반면, 분자 확산 메커니즘에 의해 물이 밀집층을 침투하여 하부층에서는 활발한 액-액 분리가 일어나 용매-비용매간의 물질전달에 의해 기공형성이 수월하게 진행된다. 그러므로 결과적으로는 BTDA-PAA의 경우가 기공 크기 및 수가 높은 수치를 나타내는 것이다. 이는 앞의 B.E.T. 결과와 Fig. 6의 SEM 사진으로 확인할 수 있다. 또한 Table 4에서 보면 같은 dianhydride에서 4,4'ODA-PAA가 PDA-PAA보다 높은 용해도 변수 차이를 나타내는데 이 또한 위와 같은 막 기공 형성 메커니즘에 따른다. 이러한 현상은 용매-비용매와 비용매-고분자간의 액-액 분리 혹은 고-액 분리에 따른 전달 현상에 의한 것으로 본 연구에서는 하부층에서 finger-like의 기공구조가 관찰되는 것으로 보아 skin layer를 형성한 후 하부층은 PAA 종류에 따라 물질전달 속도의 차이는 있으나 기공 형성이 액-액 분리

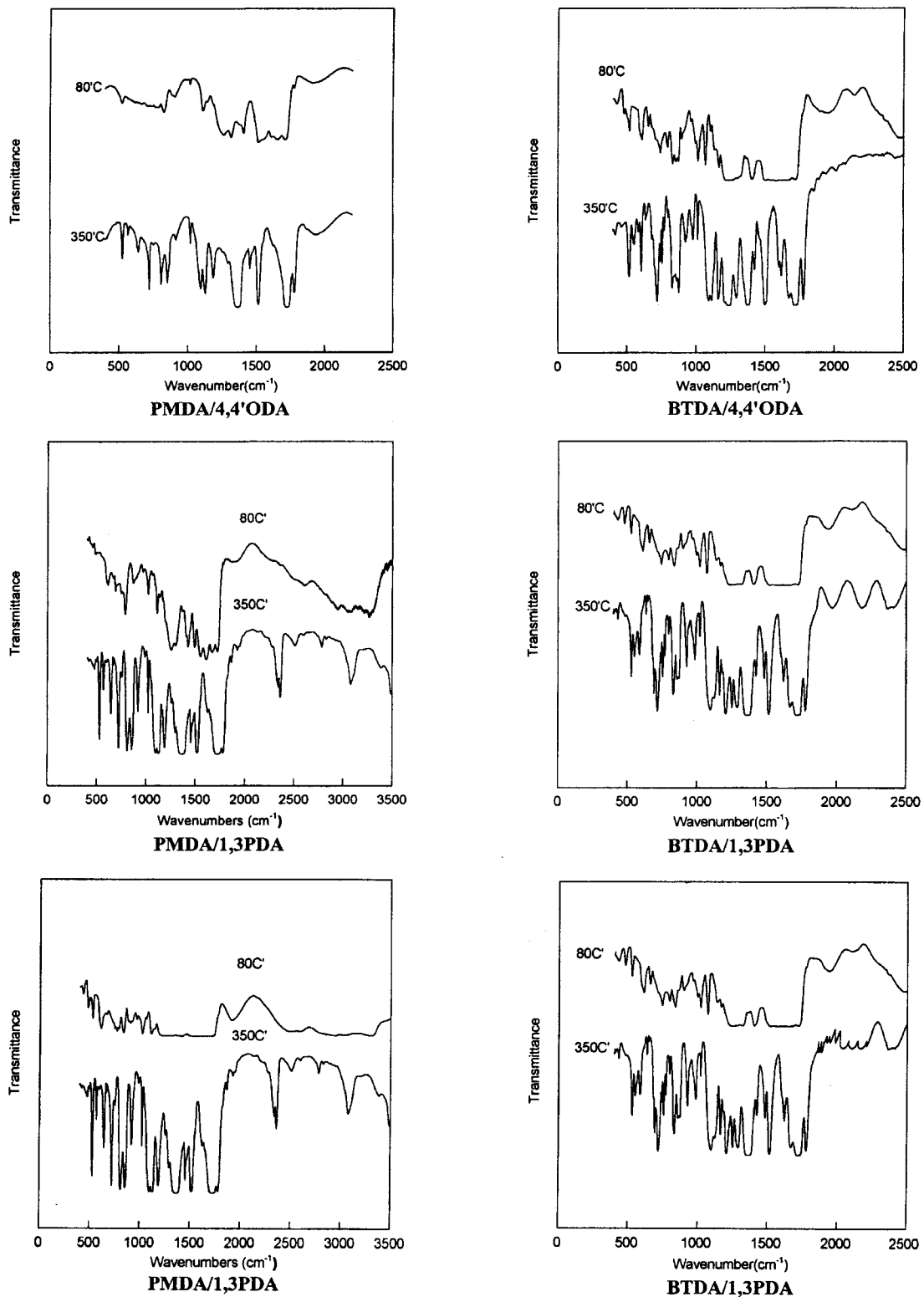


Fig. 4. FT-IR spectra of polyimide membranes.

메카니즘에 지배되는 것을 알 수 있었다. 또한 위의 기공 형성 메카니즘은 비용매와 고분자 용액 계면간의 표면장력으로도 설명을 할 수 있다. 비용매와 용액간의 확산 이동 현상이 발생되어 기공이 생기기 시작하면 기공 내부에서 나온 비용매의 증발로부터 생기는 모세관 힘은 비용매의 표면장력에 큰 영향을 받는다. 이는 기공구조에 큰 영향

을 미치게 되는데 비용매의 표면장력이 크면 클수록 모세관 힘은 강해지고, 따라서 표면층의 기공이 쉽게 붕괴되어 밀집된 구조를 갖게 되는 것이다. 특히 물의 경우는 다른 비용매에 비해 표면장력이 매우 크므로 이러한 현상을 쉽게 설명할 수 있다. 이러한 결과는 Lin 등의 TPX 막의 실험에 의해서도 제시된 바 있다[23].

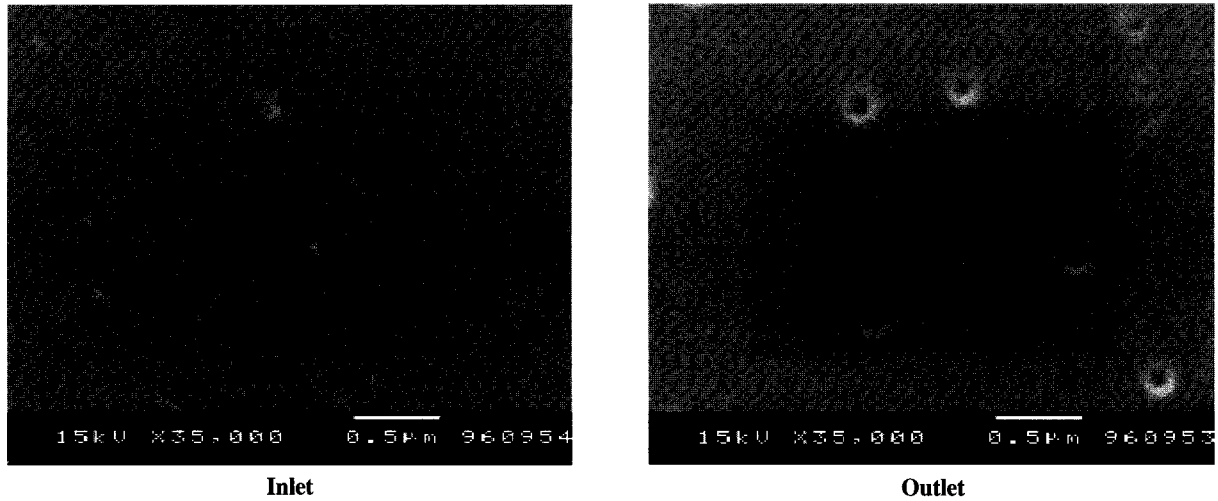


Fig. 5. Scanning electron microscopy of inlet surface layer of PMDA-4,4'-ODA porous polyimide membrane.

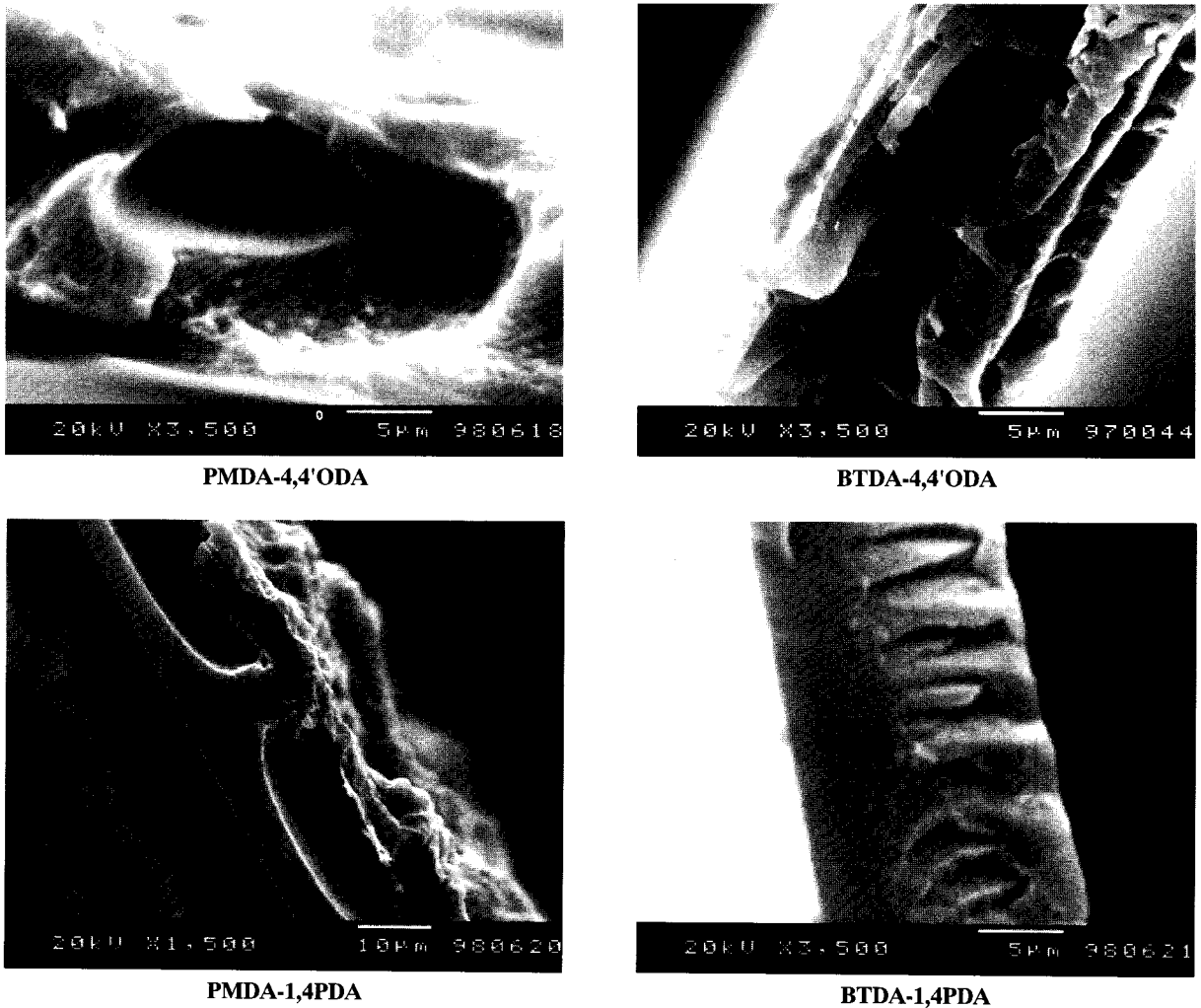


Fig. 6. SEM photographs of various asymmetric polyimide membrane by phase inversion.

3-4. 비대칭 폴리이미드막의 기체투과특성

Fig. 8과 9는 제조한 폴리이미드막의 N_2 , O_2 , H_2 의 기체투과 실험결과이다. Fig. 8의 (a), (b), (c)는 PMDA 폴리이미드의 경우로 세 가지

diamine에 대해 각기 다른 투과량의 범위를 보였다. 같은 구조의 비다공성막에 비해 투과량의 향상을 가져 왔으나[25,26] ODA, 1,4PDA, 1,3PDA의 순으로 투과량이 감소하는 경향을 보인 것은 비다공성 폴

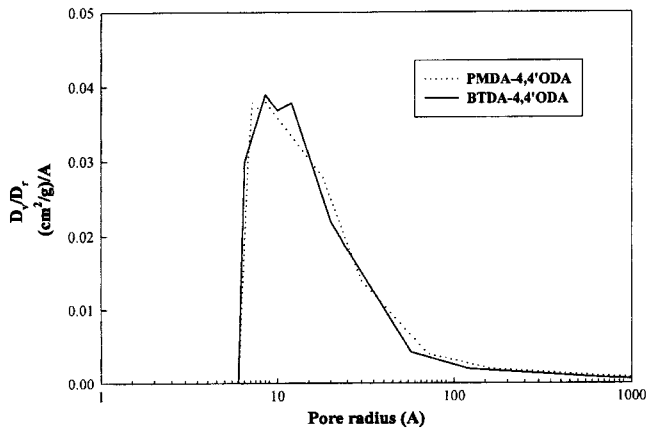




Fig. 7. Pore distribution of porous polyimide membranes.

리이미드막의 경우와 같다. 이는 폴리이미드의 분자적 구조에 대한 영향으로서 표면층의 밀집구조는 일반 비다공성막의 투과메카니즘과 유사하므로 산소고리가 결합되어 있는 ODA의 경우 분자구조의 축을 중심으로 한 회전성향으로 투과량의 향상을 보이는 반면 meta 결합 구조를 갖고 있는 1,3PDA의 경우는 1,4PDA와 ODA에 비해 투과량의 값을 보였다. 세 가지 PMDA 폴리이미드막에 있어 모두 각 기체에 대해 $N_2 < O_2 < H_2$ 의 순서로 투과량이 증가하였으며, 질소투과량의 경우 $0.07-0.39 \times 10^{-7} \text{ mol/Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}$ 의 범위를 보였다. Fig. 8의 (d), (e), (f) 즉, BTDA 폴리이미드막의 경우도 같은 경향을 보였다. Fig. 9를 보면 PMDA 폴리이미드막의 경우가 BTDA에 비해 전체적으로 투과량이 증가함을 알 수 있는데 이는 dianhydride인 PMDA와 BTDA의 구조적인 차이에 의한 것으로 막 표면 밀집층에 있어 PMDA가 BTDA에 비해 보다 stiff한 구조를 갖고 있기 때문이다. 전체적으로 볼 때 kinetic size가 비슷한 산소/질소의 투과비율이 낮은 것은 막 표면층에 디펙트가 존재하기 때문으로 추측되며 수소/질소의 투과비율은 비다공성막에 비해 수치는 낮으나 선택성은 있는 것으로 나타났다.

앞의 결과들에 따르면 분리의 중요한 역할을 하는 표면층은 밀집 형태를 갖기 때문에 비다공성의 투과메카니즘을 따르므로 분리 요

Table 2. Estimation of solubility parameter and surface tension of BTDA-4,4'ODA PAA by group contribution

BTDA-4,4'ODA poly amic acid			
	$\Delta E_{\text{Coh},i}$	ΔV_i	ΔP_s
2 —CONH—	33490	9.7	78
1 —O—	3350	3.8	20
1 >C=	4310	-5.5	16.4
2 	31940	33.4	155.8
2 	31490	52.4	172.9
2 —COOH	27630	28.5	81.9
	257660	246.3	1013.6

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_{\text{Coh},i}}{\Delta V_i} \right)^{1/2} = (257660/246.3)^{1/2} = 32.34 [\text{J}/\text{cm}^3]^{1/2}$$

$$\gamma = \left(\frac{\Delta P_s}{\Delta V_i} \right)^4 = (1013.6/246.3)^4 = 286.82 [\text{mJ}/\text{m}^2]$$

인이 화학적인 고분자 구조 및 skin층의 물리적인 성질에 있으며, 하부층은 손가락형 및 스폰지형과 같은 기공성에 있는 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 밀집된 구조이기는 하나 defect가 있는 skin층 및 하부구조가 finger-like의 기공 형태를 갖고므로 총괄 투과량은 비다공성막에 비해 매우 큰 값을 보이는 것임을 알 수 있었다. 기체투과 실험에 있어 선택 분리도가 비다공성막에 비해 떨어지는 이유는 덴스한 skin층에 defect가 존재하는 것으로 생각되어지며 앞으로 defect-free하고 두께가 얇은 skin층을 형성하는 것이 기체 분리에 응용하는데 필요한 연구 과제라 할 수 있을 것이다.

Table 1. Pore properties of asymmetric polyimide membranes

Polyimide type	PMDA/4,4'ODA	PMDA/1,4PDA	PMDA/1,3PDA	BTDA/4,4'ODA	BTDA/1,4PDA	BTDA/1,3PDA
Specific value						
Monolayer volume(cm^3/g)	174.466	182.662	180.211	197.251	218.251	210.382
Specific surface area(mg)	759.485	804.54	789.23	858.675	876.23	871.11
Pore specific volume(cm^3/g)	0.632	0.512	0.583	1.239	1.012	1.102

Table 3. Solubility parameter differences and surface tension of polymer system

Component	Solubility parameters and their difference($\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$						Surface tension(mJ/m^2)
	δ_t	δ_d	δ_p	δ_h	$\Delta\delta_{\text{NS-P}}$	$\Delta\delta_{\text{S-P}}$	γ
PMDA-4,4'ODA	33.22	-	-	-	14.78	10.52	292.04
PMDA-1,3PDA	35.96	-	-	-	12.04	13.26	377.96
PMDA-1,4PDA	35.96	-	-	-	12.04	13.26	377.96
BTDA-4,4'ODA	32.4	-	-	-	15.66	9.64	286.82
BTDA-1,3PDA	33.11	-	-	-	14.89	10.41	353.39
BTDA-1,4PDA	33.11	-	-	-	14.89	10.41	353.39
Water(nonsolvent)	48.0	12.3	31.3	34.2	-	-	72.8
DMAc(solvent)	22.7	16.8	11.5	10.2	-	-	25.02

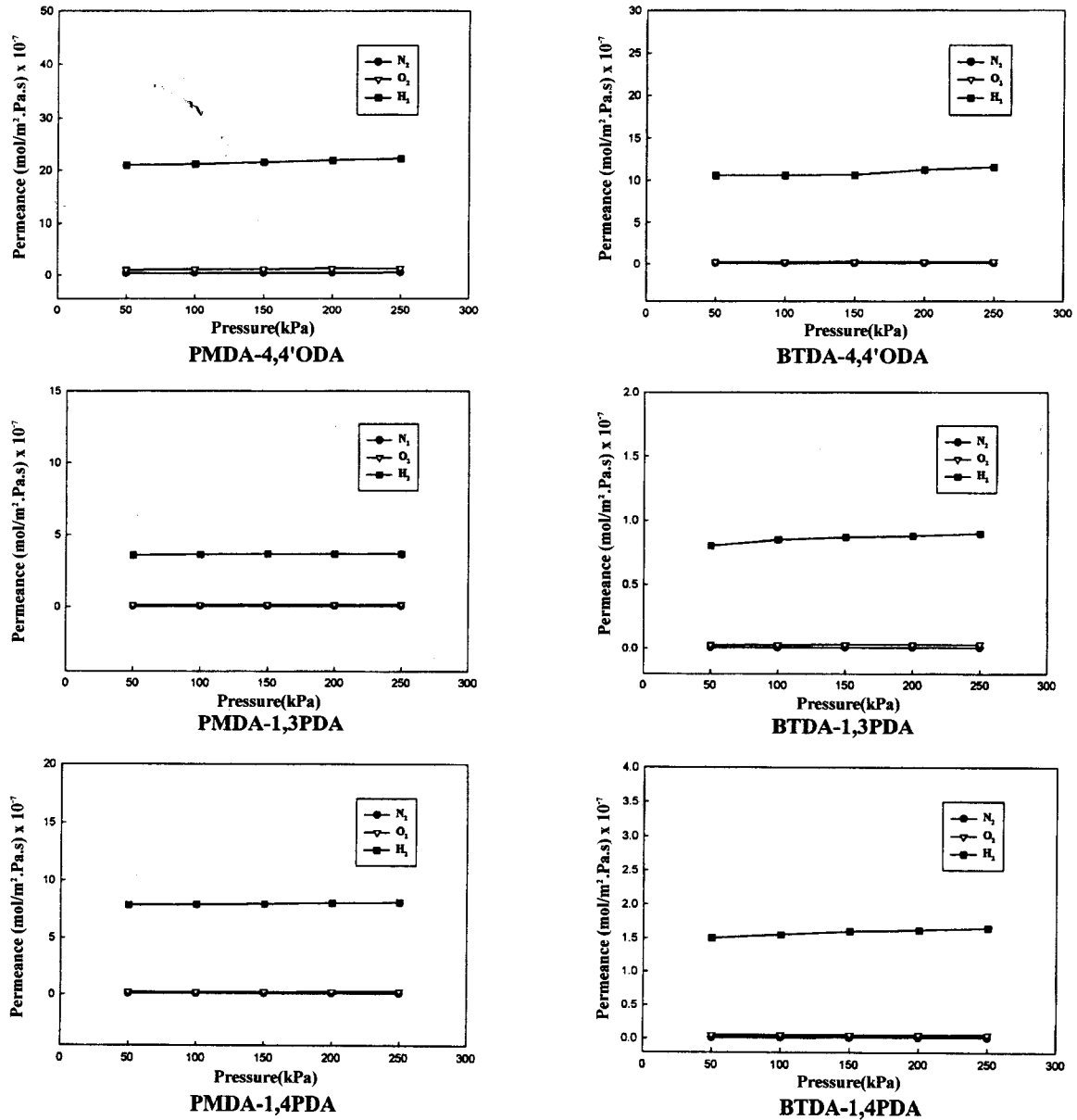


Fig. 8. Gas permeance of relative porous polyimide membranes at various pressure.

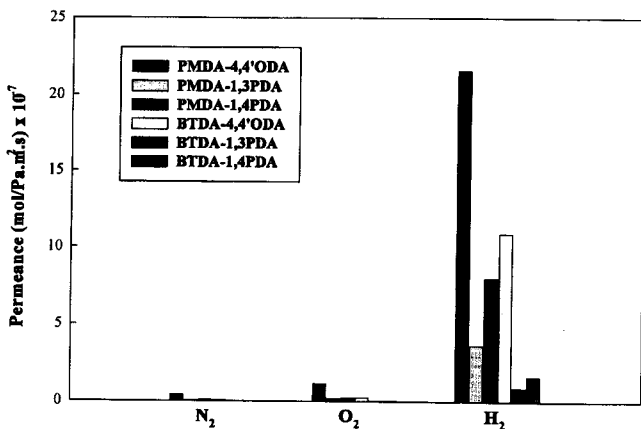


Fig. 9. Comparison of gas permeances of the porous polyimide membranes.

4. 결 론

PMDA 및 BTDA를 기본으로 하는 비대칭 폴리이미드막을 제조하였다. 이때 고분자 삼상계에서의 물리적인 요인 즉, 용해도 변수 차이나 표면장력에 따른 막의 기공 변화를 고찰하였고, 기체투과 특성을 알아보았다. 폴리이미드막의 기공성 조절은 비용매 유도 상전이 공정에 의해 행하였다. 제조된 비대칭 폴리이미드막은 약 $0.512\text{--}1.239 \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위의 pore specific volume 값을 보였다. 고분자 삼상계에서 용해도 변수 차이나 표면장력이 막의 기공 형성에 영향을 주며 막 표면층과 하부층의 두 가지 기공형성 메커니즘에 중요한 요인이 되는 것을 알 수 있었다. 또한 기체투과실험에 있어서 질소투과량의 경우 $0.07\text{--}0.39 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 의 범위를 보였다. BTDA 폴리이미드막의 경우 본 실험에 쓰인 세 가지 diamine에 관계없이 투과량은 PMDA 폴리이미드막에 비해 낮은 수치를 나타내었고, diamine 종류에 있어서는 본 실험에서 사용한 dianhydride의 종류에 관계없이 ODA>>

1,4PDA>1,3PDA의 순서로 투과량이 감소하는 경향을 나타내었다. 본 실험에서는 밀집된 구조이기는 하나 defect가 있는 skin층 및 하부구조가 finger-like의 기공 형태를 갖으므로 총괄 투과량은 비다공성막에 비해 매우 큰 값을 보이는 것임을 알 수 있었다. 기체투과 실험에 있어 선택 분리도가 비다공성막에 비해 떨어지는 이유는 텐스한 skin층에 defect가 존재하는 것으로 생각되어지며 앞으로 defect-free하고 두께가 얇은 skin층을 형성하는 것이 기체분리에 응용하는데 필요한 연구 과제라 할 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 1998년 (주)SK의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Wood, A. S.: *Mod. Plast. Int. June*, **26**(1989).
- Sroog, C. E.: *J. of Poly. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 161(1976).
- Coleman, M. R. and Koros, W. J.: *J. Mem. Sci.*, **50**, 285(1990).
- Yamamoto, H., Mi, Y., Stern, S. A. and St. Clair, A. K.: *J. of Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2291(1990).
- Chun, K. Y., Kim, H. S., Han, H. S. and Joe, Y. I.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**(2), 306(1998).
- Loeb, S. and Sourirajan: *ACS Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117(1962).
- Kesting, R. E.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2793(1990).
- McHugh, A. J. and Tsay, C. S.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **46**, 2011(1992).
- McHugh, A. J. and Killer, D. C.: *J. of Mem. Sci.*, **105**, 121(1995).
- Hatori, H., Yamada, Y. and Shiraishi, M.: *J. of the Polym. Sci.*, **57**, 871(1995).
- Haraya, K. and Hwang, S. T.: *J. of Mem. Sci.*, **62**, 165(1991).
- Beaman, R. G.: *J. of Polym. Sci.*, **9**(5), 470(1952).
- Chun, K. Y., Seo, J. C., Han, H. S. and Joe, Y. I.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **2**, 2539(1996).
- Chun, K. Y., Kim, H. S., Han, H. S. and Joe, Y. I.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **3**, 1345(1997).
- Chun, K. Y., Han, H. S. and Joe, Y. I.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 928(1997).
- Barton, F. M.: "Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesive Parameters", CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida(1983).
- Fedors, R. F.: *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147(1974).
- van Krevelen, D. W.: "Properties of Polymers; Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions", 3rd Ed., Elsevier, Amsterdam(1990).
- Kang, Y. S., Kim, H. Y. and Kim, U. Y.: *J. of Mem. Sci.*, **60**, 219(1991).
- Kim, J. H. and Lee, K. H.: *J. of Mem. Sci.*, **138**, 153(1998).
- Cheng, J. M., Wang, D. M., Ching, F. C. and Lai, J. Y.: *J. of Mem. Sci.*, **109**, 93(1996).
- Lai, J. Y., Lin, F. C., Wang, C. H. and Wang, D. M.: *J. of Mem. Sci.*, **118**, 49(1996).
- Lin, F. C., Wang, D. M. and Lai, J. Y.: *J. of Mem. Sci.*, **110**, 25(1996).
- Smolder, C. A., Reuvers, A. J., Boom, R. M. and Wienk, M.: *J. of Mem. Sci.*, **73**, 259(1992).
- Stern, S. A.: *J. of Mem. Sci.*, **94**, 1(1994).
- Ghosh, M. K. and Mittal, K. L.: "POLYIMIDES, Fundamental and Applications", Marcel Dekker, New York(1996).