

폴리이미드/실리카 복합막에 의한 가스분리

송병준, 김건중, 남세종
인하대학교 화학공학과

Gas Separation by Polyimide / Silica Composite Membrane

B.J. Song, G.J. Kim, S.J. Nam
Department of Chemical Engineering, Inha University

1. 서 론

공기중의 산소분리용 고분자막은 높은 선택도와 높은 투과도를 동시에 요구한다. 이두가지 조건을 만족 시키는 소재 개발과 기존의 고분자물질을 수식하는 연구가 진행되고 있다. 고분자막에 대한 수식방법으로는 UV처리, plasma처리 등이 있으나, 이들 방법은 선택도는 증가시키나 투과도를 감소시키는 경향이 있다. 기체의 투과저항을 줄이기 위하여 다공성 지지체 위에 박막을 입힌 복합막과 박막의 skin layer와 sub-layer를 갖는 비대칭막은 투과저항은 줄일수 있으나 선택도는 고분자 고유의 80%정도까지 감소되는 것으로 알려졌다.

본 연구의 목적은 고분자 복합막의 투과분리특성을 향상 시키기 위한 것으로 지지층의 세공과 표면에 실리카/고분자를 충전, 피복시켜 투과분리특성을 조사하였다. 현재까지의 연구는 낮은 투과계수와 높은 선택도를 갖는 고분자물질이 사용되었으나, 본 연구에서는 폴리이미드로는 폴리이미드 중에서 투과계수가 가장 높다고 알려진 6FDA-*p*-TeMPD[$\{(3,3', 4,4'$ -dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride) - $\{2,3,5,6$ -Tetra-methyl-1,4-phenylenediamine}] 폴리이미드를 택하였으며 다공성지지체는 aluminum oxide를 사용하였다. 본실험에서는 선택도와 투과속도에 주로 영향을 미치는 폴리이미드와 실리카의 양에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

다공성 지지체로는 $0.02\mu\text{m}$ 의 surface pore와 $0.2\mu\text{m}$ 의 bulk pore를 갖는 Whatman사의 Anopore(aluminum oxide)가 사용하였다. Anopore의 surface pore 속으로 실리카를 채우기 위하여 직경 100\AA 의 실리카 입자가 20wt%로 분산되어 있는 N,N-dimethyl acetamide(DMAC-ST made by Nissan Chemical Industries.)를 Anopore 위에 주입한 후 증발 시킨다. 용매를 완전히 증발 시킨 후 표면에 과잉으로 존재하는 실리카를 제거하고, 충분히 교반된 희박 폴리이미드 용액을 Anopore위에 주입한다. 이를 감압하에서 180°C 까지 천천히 온도를

상승 시키면서 용매를 증발시키고, 180°C에서 24시간 가열한 후 220°C에서 48시간 curing 한다. 이와 같이 합성된 막은 희박 폴리이미드용액의 사용으로 인하여 막표면에 defects가 생기게 되고, 이를 제거하기 위하여 silicon rubber로 표면 coating을 한 후 silicon rubber내의 초산과 아세톤을 증발 시키기 위하여 상온에서 12시간 이상 건조시켜 투과실험을 하였다.

본실험에서 사용된 폴리이미드는 *p*-TeMPD와 6FDA를 DMAC에 상온, 질소 분위기 하에서 12시간 이상 교반하여 PAA용액을 합성한 후 모노머의 4배몰의 triethylamine과 aceticanhydride를 첨가하는 화학적 이미드화에 의하여 합성하였고, 투과량은 기체투과셀의 저압측 측정압력변화로부터 계산되는 고진공법을 이용한 막투과계수 측정장치로 측정 하였다.

3. 결과 및 토론

Anopore의 surface pore 속에 실리카 입자를 충전 시킨후에도 지지체의 투과 저항은 6FDA-*p*-TeMPD thin film의 투과계수에 비하면 무시할 수 있다. 또한 복합막 표면의 defects를 제거하기 위하여 사용된 silicon rubber는 6FDA-*p*-TeMPD 폴리이미드 보다 상당히 큰 투과계수를 가지고 있어 복합막 전체의 투과속도는 큰영향을 미치지 못한다.

본실험에서 사용된 저분자량의 희박 폴리이미드 용액은 고분자량의 폴리이미드 용액 보다 쉽게 실리카가 채워진 pore 속으로 스며들고, pore 내벽의 Al-OH와 실리카 입자의 Si-OH에 의해 pore의 내벽과 실리카입자의 표면에 쉽게 흡착되어 pore 내부에 고정된다. Pore 속에 실리카 입자가 충전된 6FDA-*p*-TeMPD 복합막은 투과실험 결과, α_{O_2/N_2} 는 고유의 선택도인 3.4에서 4.3으로 증가되어, 순수한 폴리이미드 치밀막 보다 더 높은 선택도를 갖는다. 따라서 O_2 / N_2 에 대한 선택도의 증가는 지지체 내의 실리카의 존재에서 기인된 것으로 볼수 있다. Anopore의 0.02 μ m pore에 흡수된 0.01 μ m의 실리카 입자는 고분자 사슬에 제한된 환경을 제공한다. Pore 속의 내벽과 실리카 표면에 이미드가 흡착됨으로써 고분자의 사슬 운동성이 억제되어 rigidity가 증가되고, chain packing이 변화되어 packing disrupted region이 생긴다. 선택도의 증가는 고분자의 사슬 운동성의 억제로 인하여 유동성 결합 주변의 회전운동성이 제한된 것에 기인된 것으로 보이며, 투과속도의 증가는 박막화하여 투과저항의 감소와 packing disrupted region에 의한 것으로 예상된다. 선택도와 투과속도의 변화는 지지체에 흡착된 이미드와 실리카의 양에 따라 다르며, 주로 이미드의 양이 적을수록 높은 투과속도와 높은 선택도를 나타낸다.

4. 참고문헌

1. M. Moaddeb and W. J. Koros, J. Membrane Sci., **111**, 283 (1996)
2. M. Moaddeb and W. J. Koros, J. Membrane Sci., **125**, 141 (1997)
3. M. E. Rezac, P. H. Pfrom, L. M. Costello and W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1921 (1993)