

UV처리 폴리이미드막의 기체투과 특성

임철수, 박노춘*, 남세종

인하대학교 화학공학과, 순천공업전문대 산업안전과*

Gas Permeation Properties of UV-treated Polyimide Membrane

C. S. Lim, N. C. Park*, S. J. Nam

Department of chemical Engineering, Inha University

Department of Industrial Safety Management, Suncheon Technical College*

1. 서 론

Polyimide는 내열성과 기계적, 화학적 특성이 다른 고분자막에 비해 뛰어나며 선택도 또한 비교적 높기 때문에($\alpha=3\sim7$) 최근 많은 연구의 대상이 되고 있다. 그러나 trade-off현상으로 알려진 바와 같이 선택도가 우수한 고분자 재료는 투과계수가 떨어지고 투과계수가 높은 고분자 재료는 낮은 선택도를 갖고 있기 때문에 보다 광범위한 분야에 실용적인 막으로 사용하기 위해서는 이를 개선하는 연구가 필요하다. 최근의 연구는 높은 투과 계수와 선택도를 가진 새로운 고분자 재료의 합성에 관한 연구, 뛰어난 투과계수를 가지고 있지만 선택도가 낮은 고분자막을 대상으로 여러 가지 수식방법을 이용하여 투과계수를 감소시키지 않으면서 동시에 선택도를 향상시키기 위한 연구, 우수한 화학적 특성과 선택도를 가진 물질을 대상으로 복합막이나 비대칭막으로 만들어 투과 저항을 극소화시키기 위한 연구 등의 방향으로 진행되고 있다. 본 연구는 polyimide 중 가장 큰 투과계수를 가진 것으로 보고된 6FDA-*p*-TeMPD막 ($P_{O_2}=122\text{Barrer}$, $\alpha_{O_2/N_2}=3.4$)을 제조하여 분리 투과 특성을 향상시키려는 목적으로 UV처리를 하고 UV조사 시간과 강도(Intensity)를 변수로 투과 특성을 조사하여 가장 뛰어난 투과 특성을 나타내는 최적조건을 찾고자 하였다.

2. 실 험

본 실험에서는 polyamic acid(PAA) 용액을 합성한 후 이미드화 시약을 이용하여 이미드화시키는 화학적 이미드화법을 사용하여 polyimide를 합성하였다. 먼저 2,3,5,6,-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine(*p*-TeMPD) 단량체를 질소 분위기 하에서 비양자성 극성 용매인 Dimethyl acetamide(DMAc)에 완전히 용해시킨 후, 200°C 감압하에서 완전히 건조시킨 등몰의 (3,3,4,4'-dicarboxy phenyl)-hexafluoropropane-dianhydride(6FDA)를 서서히 가하고 60°C에서 12시간 교

반하여 PAA용액을 합성하였다. 그리고 acetic anhydride와 triethylamine을 각각 단량체의 4배의 몰 비로 첨가하여 상온에서 1시간, 50°C에서 1시간씩 반응시켜 이미드화시켰다. 생성된 폴리이미드 용액을 methanol이 담긴 비이커에서 교반하는 가운데 침전시키고 수회에 걸쳐 세척, 여과한 후 60°C 감압하에 충분히 건조시켜 polyimide 분말을 얻었다. 건조된 분말을 15wt%로 DMAc에 용해한 후 깨끗한 유리판에 casting하고 60°C 감압하에서 용매를 증발시키고 증류수 bath에 담가 film을 떼어 냈다. 이를 다시 65°C에서 감압 건조시킨 후 최종적으로 200°C 감압하에서 20시간 동안 curing시켜 막을 제조하였다.

막의 UV처리에는 Spectronics사의 XL-1000을 사용하였고 일정한 강도 하에서 UV조사시간의 변화에 따른 산소와 질소의 투과 계수를 측정하여 조사시간에 따른 투과계수와 선택도의 변화를 고찰하였다. 투과 계수는 기체투과셀의 저압측 측정압력 변화로부터 계산되는 고진공법을 이용한 막 투과계수 측정장치를 이용하여 측정하였고 time-lag method를 이용하여 확산계수를 구하였으며 이들의 관계로부터 용해도계수를 계산하였다. 그리고 UV 조사시간의 변화에 따라 막이 가교되는 정도의 차이를 알아보기 위하여 Tetrahydrofuran(THF)를 용매로 하여 gel fraction을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

일반적으로 UV조사 시간의 증가는 선택도의 증가와 더불어 투과계수의 감소를 야기시키는 것으로 보고되어 있다. Kita 등은 BTDA-TMPD막의 UV조사 시간의 증가에 따른 투과특성 변화에 대하여 조사 시간을 0에서 10분까지 증가시켰을 때 질소에 대한 산소의 선택도는 5.5에서 14까지 증가하였으나 산소투과계수는 9.84(Barrer)에서 0.482까지 감소하였다고 보고하고 있다.

본 연구의 결과 낮은 강도(1.5mW/cm²)하에서는 UV조사 시간의 증가가 선택도에 큰 영향을 끼치지 않음을 알 수 있었고 높은 강도(7mW/cm²)하에서는 UV조사 시간의 증가에 따라 투과계수는 감소와 함께 선택도의 향상을 관찰할 수 있었다. 조사 시간이 40분에 이르렀을 때 산소투과계수 $P_{O_2} = 21.5$ Barrer와 최고 선택도 $\alpha_{O_2/N_2} = 7.2$ 를 나타내었다. 이 때 용해도 계수에 비해 확산계수의 감소가 두드러지게 나타났다. 이러한 결과로부터 UV처리는 막을 가교(crosslinking)시켜 확산계수의 감소를 야기시키는 것으로 생각되어진다. 또한 조사 시간이 30분일 때 막이 80% 이상의 gel fraction에 이르는 것을 볼 때 막의 표면만을 수식하여 투과특성의 향상을 도모하는 다른 방법과는 달리 UV처리는 막 전체에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4. 참고 문헌

- (1) J. G. Wirth and D. R. Heath, *U. S. Pat.*, **3,787,364** (1974)
- (2) 日本化學工學會編, “人工膜の性能評價法”, 喜多見書房, (1981)
- (3) H. Kita, T. Inada, K. Tanaka and K. Okamoto, *J. Memb. Sci.*, **87**, (1994)