

## 블록 및 랜덤 폴리이미드 공중합체로부터 유도된 탄소막의 기체투과 거동

한두원, 박호범, 이영무  
한양대학교 응용화학공학부

### Gas Transport Properties of Pyrolytic Carbon Membranes Derived from Block and Random Copolyimides

Doo Won Han, Ho Bum Park, Young Moo Lee

National Research Laboratory for Membrane, School of Chemical  
Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791,  
Korea

#### 1. 서론

고분자 기체 분리용 막보다 열적, 화학적 그리고 마모에 대한 저항성을 가지고 있는 무기 분리막의 한 분류인 탄소 분자체막의 연구가 많이 진행되어 왔다. 이러한 탄소 분자체막의 경우는 고분자 기체 분리막 보다 탁월한 투과선택성을 가짐과 동시에 막의 제조 조건에 따라 균일한 분포의 기공을 얻을 수 있다. 또한 팽윤 현상이 잘 일어나지 않는 특성을 가지고 있어 피드(feed)의 압력에 따른 투과 특성의 변화가 적어 고분자막의 가소화 현상으로 인한 실제공정에서 선택도의 감소와 같은 단점을 보완할 수 있어 고압의 공정에서도 적용이 가능하며, 화학적 열적 안정성을 가지고 있어 광범위한 범위의 산업에 적용될 수 있다는 장점도 있다.

일반적으로 열경화성 고분자 재료로부터 비활성 분위기에서의 열분해에 의해 탄소분자체막 혹은 나노단위의 기공을 가지는 탄소막을 제조할 수 있다. 이러한 전구체로 사용된 재료들은 폴리술폰, 폴리카보네이트, 폴리피롤론, 셀룰로오스 및 폴리이미드로 매우 광범위한 연구가 이루어지고 있다.

기존의 탄소 분자체막으로 사용되어온 재료들의 기공을 조절하는 방법으로는 열분해 승온 온도의 조절과 전구체의 선택 그리고 열분해 조건에서의 환경 등을 변화시킴으로 최적의 성능을 나타내는 분리막을 찾고자 하였다.

현재까지 진행되어온 연구는 주로 호모폴리머를 전구체로 하는 탄소막에 대한 연구가 광범위하게 진행되어 왔으며, 공중합체를 전구체로 하는 탄소막의 특성 및 투과거동에 대해서는 체계적으로 연구되어진 바가 별로 없다.

따라서, 본 연구에서는 열적안정성 및 산화안정성이 뛰어난 폴리이미드 실록산 공중합체를 블록 및 랜덤 공중합체로서 제조하였다. 일반적으로 미세 상분리 구조를 가지고 있는 본 재료를 합성방법에 따른 공중합체의 형태를 조절하여 이것을 전구체로 사용하며 전구체 초기의 기체 및 흡착거동 및 비활성분위기에서 열분해시켜 제조된 탄소 분자체막의 모폴로지 및 그에 따른 기체의 투과 및 흡착 거동을 비교분석함으로써 탄소막전구체 초기의 모폴로지제어가 기체분리성능에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 재료

폴리이미드실록산 공중합체의 제조를 위한 단량체로서 BTDA (3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride), ODA (4,4'-oxydianiline), 그리고 PDMS(Polydimethylsiloxan)를 사용하였다.

### 2.2 막의 제조

합성방법에 따라 동일조성의 단량체와 올리고머를 가지고 서로 다른 형태의 랜덤 공중합체와 블록 공중합체의 가용성 폴리아미드산을 만들어 유리판에 필름을 캐스팅하고 100도, 200도, 300도에서 단계적으로 이미드화시킴으로써 폴리이미드실록산 필름을 얻었다. 이렇게 얻어진 고분자 전구체 막을 열소각로에서 열분해 조건을 조절하면서 탄소화시켜 탄소 분자체막을 만들었다.

### 2.3 투과 실험

He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 그리고 CO<sub>2</sub> 각각의 기체를 Time-lag 방법을 이용하여 투과도, 기체확산도 및 선택도를 측정하였다.

### 2.4 흡착실험

BET 흡착장치를 이용하여 표면의 공극도 및 분포를 측정하였고, 동적 증기 흡착 장치를 이용하여 공중합체의 모폴로지에 따른 증기의 흡탈착시의 확산 계수를 비교 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

표 1에서는 폴리이미드 실록산 랜덤 및 블록공중합체의 기체투과특성을 나타내었다. 일반적으로 모든 투과실험 대상기체에 대해 같은 조성에서 블록공중합체에 대한 기체투과도가 랜덤공중합체에 비해 우수하였다. 질소의 경우 약 4배정도의 투과도의 증가가 관찰되었고, 이로서 전구체의 투과특성은 그것의 모폴로지에 대해 크게 의존함을 알 수 있었다. 또한 이러한 결과와 함께, 기체선택도에 있어서는 랜덤공중합체의 경우가 블록공중합체의 경우보다 일반적으로 커짐을 알 수 있다. 이는 높은 기체투과도를 가지고 있는 실록산 도메인이 크기 및 분포가 랜덤 및 블록공중합체에 있어 매우 다름을 암시한다. 이러한 모폴로지 변화에 대한 기체에 비해 상대적으로 큰 분자크기를 가지고 있는 물에 대한 흡착거동으로부터 계산된 확산계수를 표 2에 나타내었다. 이 경우, 실록산의 같은 조성에서 랜덤공중합체를 통한 물분자의 확산계수는 블록공중합체의 확산계수보다 큰 값을 얻을 수 있었다. 이는 소수성을 가진 실록산영역이 랜덤공중합체의 경우 블록공중합체의 경우보다 훨씬 작은 도메인 영역을 가지고 분포되어 있음을 암시한다.

표 1. 폴리이미드실록산 랜덤 및 블록공중합체의 기체투과특성

	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
	(unit: Barrer, 1 Barrer = 10 <sup>-10</sup> × cm <sup>3</sup> (STP)cm/cm <sup>2</sup> .sec.cmHg)			
R-SPI	6.75	0.27	0.06	0.93
B-SPI	9.70	0.94	0.22	3.29

표 2. 폴리이미드실록산 랜덤 및 블록공중합체의 물 확산계수

	R-SPI	B-SPI
Diffusion coefficient(cm <sup>2</sup> /s)	9.13 × 10 <sup>-9</sup>	4.06 × 10 <sup>-9</sup>

이러한 전구체의 모폴로지에 따른 기체투과거동의 선행연구결과로부터 탄소막 제조에 있어 초기 전구체의 모폴로지에 따른 기체투과특성을 조사하기 위하여 800도까지 비활성기체 분위기에서 열분해시킨 탄소막들의 기체투과 결과를 표 3에 나타내었다. 표 3에서 알 수 있듯이, 블록공중합체로부터 제조된 탄소막의 기체투과도는 랜덤공중합체로부터 제조된 탄소막의 경우보다 일반적으로 크다. 이는 초기의 탄소막전구체의 미세영역에서의

모폴로지의 차이가 탄소막의 최종 기체분리성능에 큰 영향을 암시한다.

표 3. 랜덤 및 블록 폴리이미드실록산을 전구체로하는 탄소 분자체막 기체 투과특성

Carbonized	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
	(unit: Barrer, 1 Barrer = 10 <sup>-10</sup> × cm <sup>3</sup> (STP)cm/cm <sup>2</sup> .sec.cmHg)			
R-SPI	10987	19.3	0.6	26.0
B-SPI	8416	55.8	3.9	155.1

#### 4. 참고 문헌

1. H. Suda and K. Haraya, *J. Phys. Chem., B*, 101, 3988 (1997)
2. C. W. Jones, W. J. Koros, *Carbon*, 32, 1994, 1419
3. Michael A. Brook, "*Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry, A Wiley-interscience Publication*", USA (2000)
4. A. F. Ismail, L. I. B. David, *J. Membrane Sci.*, 193, 1-18 (2001)
5. Lan-Luen Lee and Dah-Shyang Isai, *Ind. Eng. Res.*, 40, 612-616 (2001)