

비평면 구조를 가지는 새로운 기체분리막용 폴리이미드의 합성과 기체 투과특성

김형선*, 안성국**, 정성욱*, 김윤희*, 권순기**, 남상용*

*경상대학교 고분자공학과 및 공학연구원, **한양대학교 섬유공학과

1. 서론

합성막에 의한 막분리공정은 분리에 따른 상변화를 수반하지 않기 때문에 분리시 에너지 소비가 적고, 선택성이 좋으며, 적절한 설계와 합성에 의해 다양한 막 재료의 개발이 가능하고, 필요한 모양으로 가공하기 쉽고, 설비 투자와 운용 비용이 적고, 열에 불안정한 물질을 쉽게 분리할 수 있다는 등의 장점 때문에 석유화학, 전자, 반도체, 자동차, 의약, 식품, 환경 및 에너지 산업 등에서 다양한 응용 가능성을 가지고 있다.

이러한 합성막에 의한 분리는 여러 가지 화학적 물질의 이동을 선택적으로 제한하는 경계상, 즉 막에 의해 한 가지 또는 두 가지 이상의 상을 분리하는 방법으로서 막을 경계로 한 압력차, 농도차 등이 추진력이 되어 물질이 투과하는 것으로 각 성분의 투과 속도의 차이에 의해 분리가 일어난다. 따라서 어떤 상태의 어떤 물질도 분리막으로 사용될 수 있으나, 실제적으로 실용화되기 위해서는 막재료의 몇 가지 특성, 즉 물질의 선택적 투과성, 열적, 기계적, 화학적 안정성, 제조의 용이성 및 제조 가격 등이 함께 고려되어야 한다. 이러한 관점에서 분리막 재료로서 고분자 막이 많이 사용되어지고 있다. 그러나 고분자 막을 이용한 분리는 막 재료의 안정성과 막 자체의 투과성에 영향을 많이 받기 때문에 공정의 개발과 더불어 막제조 기술 및 새로운 고분자 물질의 개발이 막분리공정의 최대 관심사가 되고 있다.

2. 이론

일반적으로 기체분리막의 평가에 고려되어야 할 상수는 투과도와 선택 투과도인데 기체의 투과도와 선택도는 서로 상반적이다.

즉 투과도가 높으면 선택도가 낮고, 반대로 선택도가 높으면 투과도가 낮다. 따라서 이와 같은 상반적인 특성을 개량함으로써 투과도 및 선택도를 동시에 높일 수 있는 소재를 찾기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이 연구방향은 새로운 고분자의 합성, 기존 고분자의 개량, 복합 재료, 액정, 촉진 수송법등을 이용하는 법으로 나눌 수 있다.

분리막의 투과성을 좌우하는 기본적인 인자는 용질의 운동도를 나타내는 확산계수와 용질과 분리막 소재와의 열역학적 친화력을 나타내는 용해도 계수이다. 유리상 고분자의 경우 확산에 영향을 미치는 인자는 고분자 매질내의 자유체적으로서 이는 고분자 사슬의 경직도와 주사슬간의 거리와 관련된다. 주사슬의 경직도가 클수록, 사슬간의 거리가 클수록 자유체적은 증가하며 따라서 확산속도가 증가한다고 알려져 있다. 또한 용해도는 막의 재질과 산소와의 열역학적 친화력에 의해 좌우되는데, *t*-butyl기, trimethylsilyl기 및 trifluoromethyl기를 갖는 화합물은 큰 자유체적을 가지며, 이중결합 화합물은 산소와 높은 열역학적 친화력을 가진다고 알려져 있다.

본 연구에서는 이러한 이론을 바탕으로 Biphenyl의 2,2'-위치에 rigid 하면서도 bulky한 *p*-trimethylsilylphenyl기와 *p*-*t*-butylphenyl기가 치환된 dianhydride를 합성하고, 축중합을 통한 polyimide를 합성하여, 이들의 열적 성질과 기계적 성질 그리고 기체 투과특성 등에 대해 조사하였다. 본 실험실에서 합성된 2,2'-disubstituted biphenyl을 갖는 polyimide는 rigid한 주사슬과 bulky한 side chain을 가지기 때문에 우수한 열적 성질과 투과도 및 선택도를 가질 것으로 예상된다.

3. 실험

본 연구에 사용된 단량체와 고분자는 아래와 같은 방법으로 합성하였다.

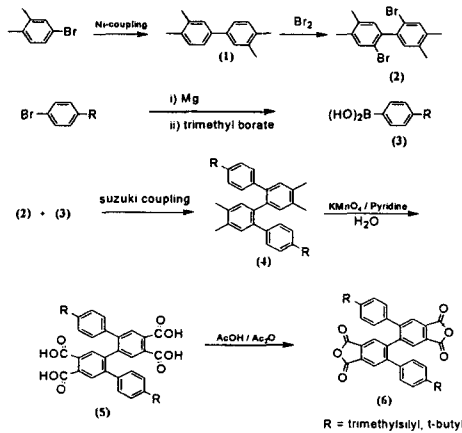


Figure 1. Synthetic route of monomer

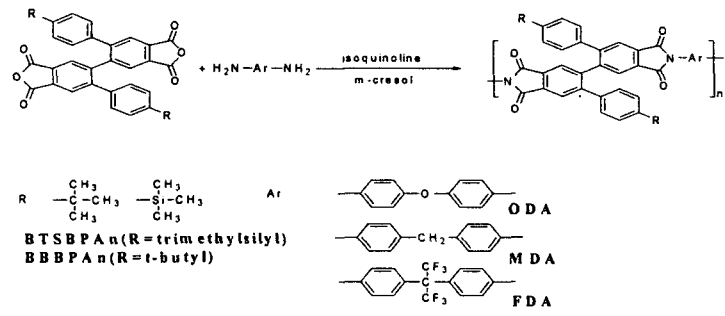


Figure 2. Synthetic route of polymer

4. 결과 및 토론

합성된 단량체와 고분자는 여러 가지 분광학적인 방법으로 그 구조를 확인하였다.

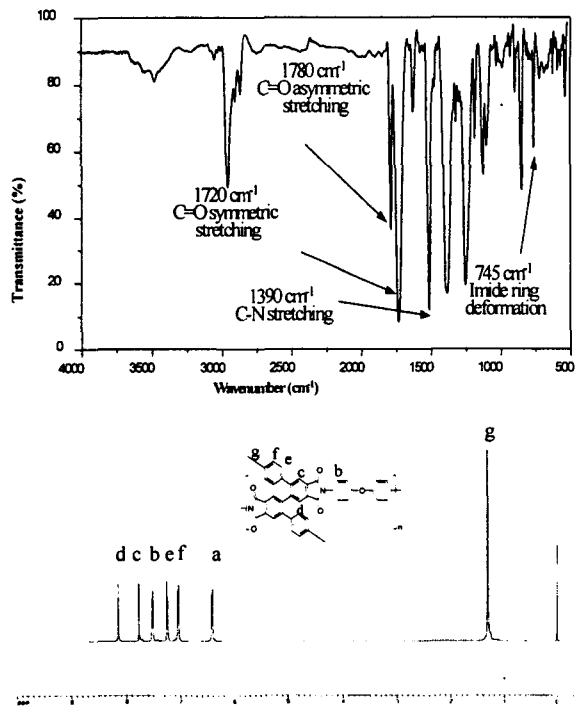


Figure 3. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra of BBBPAn-ODA

합성된 고분자는 우수한 용해도와 열적 안정성을 가지고 있으며, 특히, 산소 투과도가 110 barrer에 이르는 우수한 기체투과 특성을 나타내었다. 이는 큰 치환체에 의한 입체장애로 비평선성을 가지게 되어 분자간 거리나 자유체적이 증가하여 우수한 기체투과 특성을 나타내는 것으로 생각 되어진다.

Table 1. Permeability characteristics of polyimides

Polyimide	Permeability ^a		Selectivity (PO ₂ / PN ₂)
	O ₂	N ₂	
Polyimide 1	43	12	3.58
Polyimide 2	31	8	3.9
Polyimide 3	110	35	3.14
Polyimide 4	61	18	3.4
Polyimide 5	52	12	4.3
Polyimide 6	105	37	2.84

a : Barrer = 10⁻¹⁰ x cm³(STP) cm/(s cm² cmHg)

5. 참고문헌

1. Y. H. Kim, S. K. Kwon, S. K. Choi, *Macromolecules*, 30, 6677 (1997).
2. S. K. Ahn, Y. H. Kim, D. C. Shin, S. K. Kwon, *Bull. Korean Chem. Soc.* 21, 377 (2000).
3. Y. H. Kim, S. K. Ahn, S. K. Kwon, *Bull. Korean Chem. Soc.* 22, 451 (2001).
4. Y. H. Kim, H. S. Kim, S. K. Ahn, S. O. Jung, S. K. Kwon, *Bull. Korean Chem. Soc.* 23, 933 (2002).
5. Y. H. Kim, S. K. Ahn, H. S. Kim, S. K. Kwon, *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.* 40, 4288 (2002).