

## PMDA/MDA-Phenylene diamine 계열의 공중합체막에서의 산소, 질소 투과 특성의 정성적 고찰

이 경 록 · 나 성 순 · 김 종 표 · 민 병 렬

연세대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 5월 2일 접수, 1997년 11월 27일 채택)

### A Qualitative Research of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> Permeation Property in PMDA/MDA-Phenylene Diamine Copolyimide

Kyung-Rok Lee, Seong-Sun Na, Jong-Pyo Kim, and Byoung-Ryul Min

Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea  
(Received May 2, 1997, Accepted November 27, 1997)

**요 약 :** Pyromellitic dianhydride(PMDA)와 methylenedianiline(MDA)을 기본으로 하고 이에 meta-phenylenediamine(MPD), para-phenylenediamine(PPD), 2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine(TriMeMPD)을 첨가하여 열적 이마드화법으로 서로 다른 화학적 구조를 갖는 폴리이미드 공중합체막을 합성하여 제조된 막들의 물성치들을 측정하고, 산소와 질소의 투과 특성을 막의 물성과 관련시켜 정성적으로 고찰하였다. PMDA-MDA막을 기준으로 PPD, MPD의 첨가는 막의 밀도를 증가시켰고, 이에 따라 막의 자유용적과 d-spacing 값의 감소를 나타내어 산소, 질소의 투과량을 감소시켰으며, TriMeMPD의 첨가는 반대의 경향을 나타내었다. 따라서 d-spacing 값과 자유용적은 질소, 산소의 투과특성과 정성적 상관성을 가짐을 알 수 있었다. 모든 막에서 압력에 상관없이 투과 계수는 거의 일정한 값을 나타내었고, 막의 기체 투과계수가 증가하면 산소/질소의 이상분리인자는 감소하였다. 온도가 증가하면 투과량도 증가하였으며 이상분리인자는 감소하였으며, 질소 투과량의 상승비가 산소보다 더 크게 나타났다.

**Abstract :** Copolyimide membranes of different chemical structure based on pyromellitic dianhydride(PMDA)/methylenedianiline(MDA) were prepared by varying their chemical compositions with adding meta-phenylenediamine(MPD), para-phenylenediamine(PPD), 2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine(TriMeMPD) as a co-monomer. The N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> permeation properties are qualitatively correlated to specific free volume and intersegmental distance of membrane. The partial replacement of MDA with MPD or PPD caused in the PMDA/MDA based membranes increase in density, and decrease in free volume, d-spacing, consequently resulted in decreased permeability coefficient. In the case of TriMeMPD, opposite results were observed. In all membranes, the permeability coefficients were pressure independent, and membranes which have high permeability coefficient showed low N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ideal separation factor as an usual manner. The permeability coefficient also increased with temperature and N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ideal separation factor decreased. The increase ratio of the N<sub>2</sub> permeability coefficient was larger than that of O<sub>2</sub>.

### 1. 서 론

기체분리막은 분리막의 한쪽면으로 기체가 접촉되어 막과의 친화성이 좋은 혼합기체중의 특정기체분자가 압력차를 추진력으로 하여 막 반대편의 저압상으로 막을 선택적으로 투과하는 현상을 이용하여 분리하는 막이다[1, 2, 3, 4].

비다공성막에서의 기체투과는 분리용막의 재료가 되는 기능성 고분자와 분리하고자 하는 기체 혼합물과의 작용이 투과확산을 지배하며 고분자의 구조에 의하여 결정되는 극성, 수소결

합, 응집 에너지 밀도, 고분자 주쇄 유연성, 입체장애, 주쇄간 거리, 측쇄기의 운동성 등의 많은 인자들과 막결정화도가 기체와 고분자의 작용에 영향을 끼친다. 이들 인자들은 복합되어 기체투과에 작용하기 때문에 고분자 구조와 투과 특성과의 관계가 정량적으로 밝혀지지 않고 있으나, 실험적 사실을 근거로 정성적 고찰이 이루어지고 있으며 몇가지 고분자막 미세구조를 나타내는 측정가능 물성들과 투과 특성을 상관시킬 수 있다[4, 5, 10, 11].

방향족 폴리이미드막은 합성되는 dianhydride와 diamine의

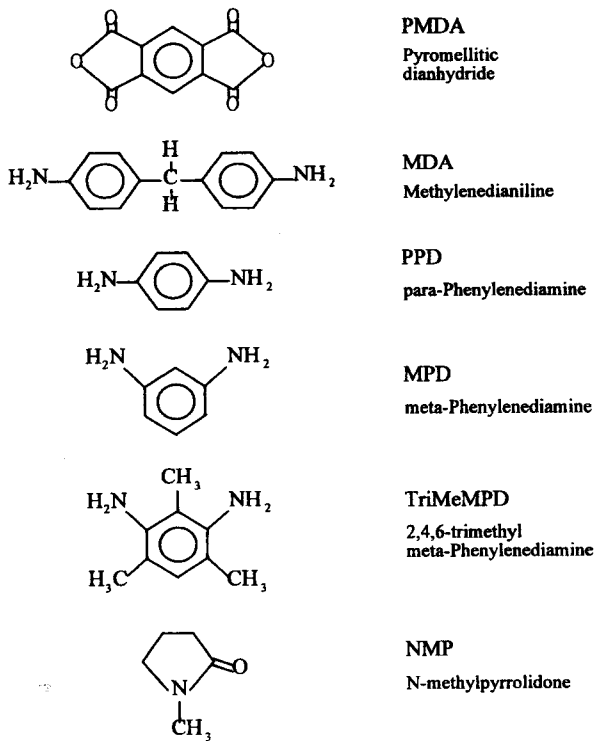


Fig. 1. The structural formula of monomers and solvent.

변화에 의해 다양한 화학적 구조를 갖는 막을 만들 수 있으며 이들 막의 물성치들과 투과특성들도 서로 다르게 나타난다[8, 13, 14].

본 연구에서는 PMDA-MDA 폴리이미드를 기본으로하여 다른 종류의 phenylene diamine을 첨가시켜 제조한 서로 다른 화학적 구조를 갖는 기체분리막들의 측정 가능한 물성치들과 산소, 질소 투과특성의 연관성을 연구하여 이들 사이의 정성적 상관성이 있음을 고찰한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서 사용한 pyromellitic dianhydride(PMDA), meta-phenylenediamine(MPD), para-phenylenediamine(PPD)은 Aldrich Chem. Co.의 시약을 각각 160°C, 80°C, 80°C에서 24시간 동안 감압하에 건조하여 승화시켜 사용하였다. Methylenedianiline(MDA)와 2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine(TriMeMPD)는 Aldrich Chem. Co.의 시약을 99.9% 알코올에 녹여 재결정하여 사용하였다. 유기 용매 N-methylpyrrolidone(NMP)은 Aldrich Chem. Co.의 anhydrous, 99.5%를 그냥 사용하였다(Fig. 1).

### 2.2. Polyimide 합성 및 막제조

Diamine 단량체를 Table 1에 나타낸 합성하고자 하는 copolyimide의 몰조성비로 질소 분위기하에서 극성용매인 NMP에 2시간 동안 완전히 용해시킨 다음 dianhydride로 PMDA 분말을 격렬한 교반하에 첨가하여, 실온에서 약 10시간

Table 1. Molar Ratio of Monomers for Polyimide Synthesis

Monomers	PMDA	MDA	PPD	MPD	TriMeMPD
Polyimide					
PMDA-MDA	1	1			
PPD(20)	1	0.8	0.2		
PPD(40)	1	0.6	0.4		
MPD(20)	1	0.8		0.2	
MPD(40)	1	0.6		0.4	
TriMeMPD(10)	1	0.9			0.1
TriMeMPD(20)	1	0.8			0.2

이상 교반하여 반응시키면 10-15 wt%의 polyamic acid(PAA) 용액이 합성된다[6, 7, 8].

합성된 PAA를 초음파세척기로 깨끗이 세척한 유리판 위에 일정량 붓고, spin coating을 이용하여 300-400 rpm으로 5분 정도 회전시켜서 유리판 위에 균일한 두께로 막을 도포시킨다.

위의 과정을 거친 PAA를 유리판과 함께 진공오븐에 넣어서 질소 분위기하에서 70°C로 약 24시간 동안 가열하여 NMP를 증발시킨 후 3시간 동안 70°C에서 250°C까지 일정 속도로 승온시켜 250°C에서 1시간 동안 curing하게 되면 열적 이미드화에 의해 필름 형태의 polyimide가 만들어지게 된다.

PMDA에 diamine으로 PPD 또는 MPD만을 첨가한 경우에는 막이 너무 견고하여 쉽게 깨지므로 막으로 사용하기가 적합하지 못했고, PMDA-MDA를 기준으로 TriMeMPD를 첨가하는 경우에는 MDA에 대한 TriMeMPD의 몰비율이 20%가 되면 막에 작은 균열이 생기기 시작하면서 TriMeMPD의 몰비율이 증가할수록 균열의 정도가 더욱 심해져서 TriMeMPD의 첨가는 10% 몰비율로 제한되었다.

따라서 두 개의 phenyl ring 사이에 bulky한 -CH<sub>2</sub>-기를 가지며 막에 유연성을 주는 MDA에 PPD와 MPD를 각각 20, 40% 몰비율로 첨가하고, TriMeMPD를 10% 첨가하여 막을 제조하였다.

막의 명칭은 PMDA-MDA를 기준으로 첨가되는 phenylene diamine의 몰비율에 따라 Table 1과 같이 지칭하였으며, 막합성 경로 및 막제조 과정을 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

### 2.3. 물성 실험

Ubbelohde 모세관 점도계(Schott, German)를 이용하여 NMP에 농도 C가 0.5 g/dl로 희석된 polyamic acid 용액의 상대점도(relative viscosity;  $\eta$ )를 30°C에서 측정하였다. 고유점도(inherent viscosity;  $\eta_{inh}$ )는  $\ln \eta / C$ (dl/g)으로 정의된다.

IR 분석을 통해 열적이미드화에 의해 PAA가 polyimide로 합성되었는지를 확인하였다. 필름 형태의 시료를 Genesis Series FT-IR(ATI mattson Co.)을 사용하여 400~4000 cm<sup>-1</sup> 범위의 wavenumber에서 spectrum을 관찰하였다. FT-IR spectrum의 해상도는 전영역에서 0.2 cm<sup>-1</sup>로 16 scan의 평균치로 택하였다.

폴리이미드막의 밀도를 측정하기 위하여 밀도구배관법(density gradient column)을 사용하였다. 비중이 측정하려는 폴리이미드막의 밀도에 적합하도록 비중차이가 큰 carbon tetrachloride

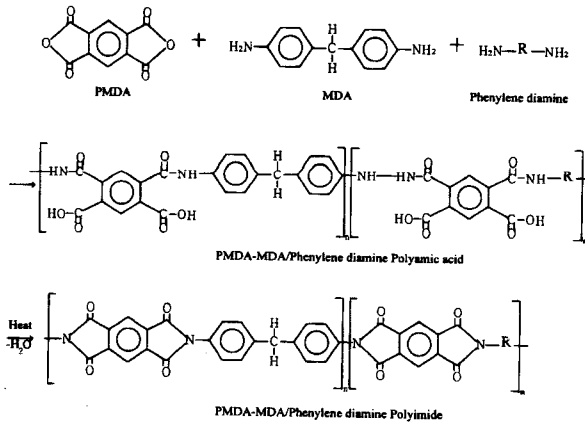


Fig. 2. PMDA-MDA/Phenylene diamine copolyimide.

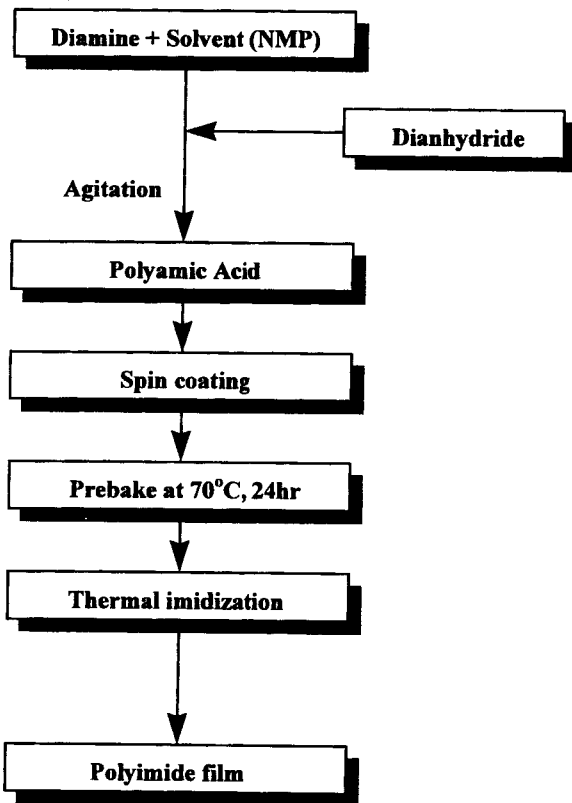
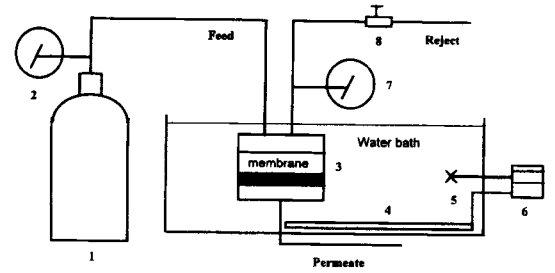


Fig. 3. Flow chart for the preparation of polyimide membrane.

(CCl<sub>4</sub>) [sp. = 1.594]와 n-hexane [sp. = 0.655]의 혼합용액을 사용하였으며, 온도는 30°C로 일정하게 유지하였다.

유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 시차주사열량계(DSC : Polymer Laboratories)를 이용하여 측정하였다. 온도범위 25~500°C에서 승온 속도는 10°C/min으로 측정하였다.

X-Ray Diffractometer(XRD : D/MAX-B, RiGAKU, JAPAN)를 이용하여 2θ 값에 따른 회절곡선을 측정하였다. 이때 CuKα 선 광원을 이용하였고 파장은 λ = 1.54Å 이었다.



- 1. Gas Bomb      2. Pressure regulator      3. cell
- 4. Thermocouple      5. Heater      6. PID Controller
- 7. Pressure Gauge      8. Back Pressure Regulator

Fig. 4. The schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. Inherent Viscosity of Polyamic Acids

Polyamic acid	Reaction concentration (wt%)	Inherent viscosity (dl/g)
PMDA-MDA	15	1.52
MPD(20)	13	1.40
MPD(40)	13	1.41
PPD(20)	13	1.50
PPD(40)	13	1.61
TriMeMPD(10)	15	1.51
TriMeMPD(20)	15	1.49

### 2.4. 투과 실험

투과 cell은 Millipore사의 high pressure filter를 개조하여 사용하였으며 도입부의 최대 압력은 10,000 psig이며 유효 막면적은 12.56 cm<sup>2</sup>이다. cell의 구조는 상하부 두 부분으로 나누어져 있으며, 막을 넣은 후 밀착시키기 위하여 두 개의 O-ring이 내부에 있어서 양단을 bolt로 조이게 되어 있다.

본 실험에 사용한 투과실험장치를 Fig. 4에 나타내었다. 고압의 gas bomb로부터 나온 gas는 regulator에 의해 일정한 압력으로 항온조 안의 투과 cell내로 들어가게 된다. 실험 조건은 온도는 30, 50°C를 택하였고 압력은 10~50 bar 범위에서 10 bar 단위로 변화시켰다. back pressure regulator에 의해 배제부 쪽의 압력을 일정하게 유지하여 valve를 막고서 batch 상태에서 실험하였다. 투과부로 나오는 기체의 투과도는 저압측의 압력을 대기압으로 유지하며 부피의 변화를 이용하는 용적법을 이용하여 구하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. 물성 분석

##### 3.1.1. Inherent viscosity

30°C에서 0.5g/dl 농도로 희석하여 측정된 PAA의 고유점도를 Table 2에 나타내었다. 상대점도는 15 wt% PAA의 PMDA-MDA와 TriMeMPD를 첨가한 경우는 거의 같은 값을 나타내었고, 13 wt% PAA의 경우는 PPD의 경우가 MPD의 경우보다 크게 나타났으며, 특히 PMDA-MDA보다 PPD를 첨가했을 경

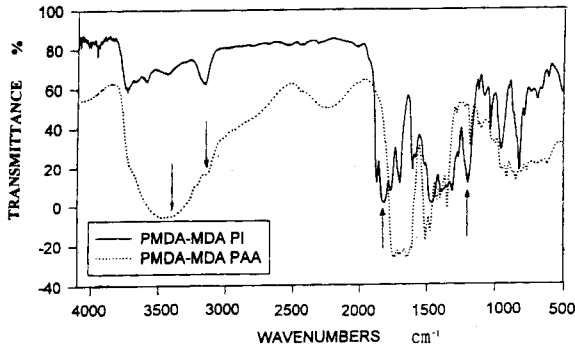


Fig. 5. FT-IR spectra of polyamic acid and polyimide.

우 상대 점도가 더 크게 나타났다.

3.1.2. FT-IR 분석

Fig. 5에서는 polyamic acid와 polyimide의 IR spectra를 나타내었다. PAA에서는 특성 흡수띠(absorption band)가 3200 cm<sup>-1</sup>(O-H stretch)와 3350 cm<sup>-1</sup>(N-H stretch)에서 관찰되었고, 열적이미드화시킨 polyimide에서는 이미드의 특성 피크인 1780 cm<sup>-1</sup>(symmetrical C=O stretch), 1380 cm<sup>-1</sup>(C-N stretch)가 관찰되어 충분히 이미드화 되었음을 알 수 있다[7, 8].

3.1.3. 유리전이온도

DSC를 이용하여 측정한 폴리이미드막의 유리전이온도를 Table 3에 나타내었으며 PMDA-MDA막을 기준으로 phenylene diamine의 첨가에 따라 PPD > TriMeMPD > MPD 순으로 모두 첨가되는 양이 증가함에 따라 유리 전이 온도가 증가하였다(Table 3).

PMDA-MDA막은 MDA의 두 개의 phenyl ring 사이에 있는 -CH<sub>2</sub>- 연결고리가 주쇄에 유연성을 주는 반면에 PPD, MPD는 하나의 Phenyl ring으로 이루어진 강직한 구조이기 때문에 유리전이온도를 증가시킨 것으로 보여진다. PPD의 첨가가 MPD의 첨가보다 유리전이온도를 더 크게 증가시켰는데 이는 amine group이 para 위치에 배향되어 있는 PPD가 meta 위치에 배향되어 고분자 사슬의 배열 자유도가 증가된 MPD보다 좀더 강직한 구조를 보이기 때문인 것으로 생각된다. TriMeMPD의 첨가는 MPD의 첨가보다 유리전이온도를 더 크게 증가시켰는데 3개의 커다란 methyl기의 도입으로 주쇄의 운동성이 제한 받기 때문인 것으로 사려된다.

3.1.4. 밀도 및 자유용적(V<sub>F</sub>)

온도 30°C에서 구한 밀도를 이용하여 몰비용적 V를 구한 후 V<sub>F</sub> = V - V<sub>0</sub>를 이용하여 자유용적 V<sub>F</sub>를 계산하였다. 이때 V<sub>0</sub>는 Bondi에 의해 보고된 원자단기여법에 의해 계산된 Van der Waals volume(V<sub>w</sub>)의 1.3배로서 산출하였다.

SFV(specific free volume)은 단위 질량당의 자유용적으로 SFV = V<sub>F</sub>/M으로 계산했으며, 여기서 M은 반복구조단위(repeating structural unit)의 분자량이고, FFV(fractional free volume)은 고분자 전체 비체적당의 자유용적으로 FFV = V<sub>F</sub>/V으로 정의된다[4, 11].

Table 3. Glass Transition Temperature of Polyimides

Polyimide	PMDA-MDA	MPD (20)	MPD (40)	PPD (20)	PPD (40)	TriMeMPD (10)	TriMeMPD (20)
T <sub>g</sub> (°C)	330	336	340	343	357	335	339

Table 4. Density and Free Volume of Polyimides

Polyimide	density (g/cm <sup>3</sup> )	V <sub>w</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	V <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	V <sub>F</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	SFV (cm <sup>3</sup> /g)	FFV	M (g/mol)
PMDA-MDA	1.337	201.62	262.11	35.71	0.0939	0.1255	380.34
MPD(20)	1.356	180.62	234.81	32.35	0.0893	0.1211	362.32
MPD(40)	1.371	169.94	220.92	41.38	0.0877	0.1202	344.29
PPD(20)	1.364	180.62	234.81	30.80	0.0850	0.1159	362.32
PPD(40)	1.381	169.94	220.92	28.37	0.0824	0.1138	344.29
TriMeMPD(10)	1.327	188.67	245.27	36.58	0.0974	0.1293	375.54
TriMeMPD(20)	1.319	186.85	242.91	37.52	0.1012	0.1335	370.73

막의 밀도와 자유용적은 Table 4과 같으며, PMDA-MDA막을 기준으로 PPD와 MPD를 첨가했을 때 자유용적의 감소를 나타내었는데, 이는 MDA의 경우는 두 개의 Phenyl ring 사이에 bulky group인 -CH<sub>2</sub>-기가 첨가되어 고분자 주쇄간의 충전 밀도를 제한하여 주쇄간의 거리를 크게 하는데 반하여, PPD와 MPD는 한 개의 phenyl ring의 구조이기 때문에 고분자 주쇄간의 충전 밀도를 증가시키며 분자 단위의 자유용적을 감소시킨다. 특히, PPD의 para-배향의 선형적 구조가 배열상의 자유도가 증가된 MPD의 meta-배향의 구조보다 충전 밀도가 크므로 자유용적의 감소 정도도 더 크게 나타났다.

PMDA-MDA막을 기준으로 TriMeMPD의 첨가는 phenyl ring 주위의 bulky group인 -CH<sub>3</sub>기들의 첨가로 자유용적을 증가시켰다(Table 4).

3.1.5. XRD 분석

XRD 분석 결과 Fig. 6의 넓게 퍼진 피크는 필름의 분자 배열상의 약간의 규칙성을 나타내나, 결정성은 거의 없음을 의미한다. 모든 시료들에 대한 회절곡선의 형태가 거의 비슷하므로 모든 필름들에 대한 모폴로지는 거의 비슷하다는 것을 알 수 있다[17]. Bragg 식 nλ = 2dsinθ 값을 이용하여 구한 d-spacing 값은 고분자의 사슬사이의 평균 거리의 정도를 나타내며 Table 5에 나타내었다.

d-spacing값은 단일중합체에 PPD, MPD의 첨가에 따라서 더 작게 나타나 자유용적의 감소와 정성적 관련을 지을 수 있었고, meta계열보다 para계열에서 d-spacing 값의 감소가 더 크게 나타났다. TriMeMPD의 첨가는 이웃 고분자 사슬간의 거리를 크게 하여 분자단위의 자유용적을 증가시키며, d-spacing 값을 증가시켰다(Table 5). 따라서 polyimide막에서 d-spacing 값은 막의 자유용적과 상관성을 갖는 인자임을 알 수 있었다 [4, 5].

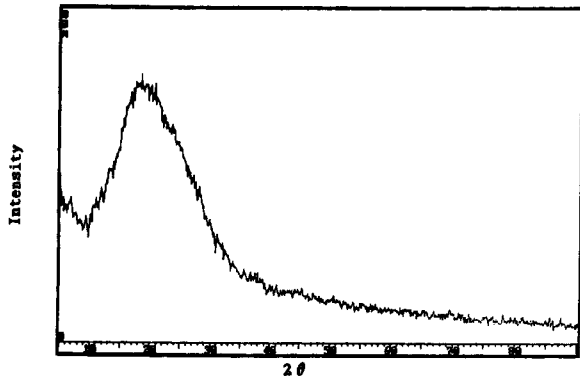


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of PMDA/MDA polyimide.

Table 5. D-Spacing Values of Polyimides

Polyimide	PMDA-MDA	MPD (20)	MPD (40)	PPD (20)	PPD (40)	TriMeMPD (10)	TriMeMPD (20)
d-spacing (Å)	4.93	4.81	4.76	4.73	4.61	5.01	5.08

3.1.6. 응집에너지밀도(CED)

각 막의 응집에너지밀도(Cohesive Energy Density)를 group contribution에 의해 구한 결과 Table 6과 같으며, PMDA-MDA막을 기준으로 MPD, PPD의 첨가가 증가할수록 CED값이 커졌고, TriMeMPD가 증가할수록 CED값이 작아졌으며, 이는 CED값이 증가할수록 고분자간 상호작용력이 증가하여 고분자 분자간의 움직임이 제한되며 고분자 사슬을 통한 기체 분자의 투과에 제약을 주며, 확산계수가 작아져서 기체 투과량이 적어짐을 나타낸다. 그러나 group contribution으로 구한 CED값은 phenylene diamine의 para와 meta의 화학적 구조를 고려하지 못하는 한계성을 보였다.

3.2. 투과 특성 분석

투과 실험은 질소, 산소의 기체에 대해서 PMDA-MDA, PPD(20), PPD(40), MPD(20), MPD(40), TriMeMPD(10)의 서로 다른 화학적 구조를 나타내는 6종류의 막을 실험하였다.

압력을 10 bar에서 50 bar까지 10 bar 단위로 올리면서 한 투과 실험에서 막의 두께 및 면적, 막에 걸린 압력이 보정되어 막재료 자체의 투과정도만을 나타내는 투과계수는 압력에 상관없는 거의 일정한 값을 나타내었으며(Fig. 7), 온도를 30°C에서 50°C로 올렸을 때 투과계수는 산소의 경우 막에 따라 1.48~1.81배 정도, 질소의 경우 1.79~2.44배 증가하였다(Fig. 8). 이는 막내의 고분자가 끊임없이 진동하고 있으므로 온도가 올라가면 분자진동이 활발해지고 고분자 분절의 진폭도 커지게 되므로 자유용적이 커지게 되고 기체 분자 확산도 쉽게 일어나 기체의 투과계수가 증가한다(Fig. 9). 모든 막에서 온도를 올렸을 때, 질소 투과계수의 상승비가 산소의 경우보다 높게 나타났는데 이는 일반적으로 질소의 확산활성화에너지가 산소보다 크므로 온도에 따른 영향을 더 크게 받기 때문인 것으로 생각되며[4, 10], 따라서 산소/질소의 이상분리인자는 온도의 증가에 따라 감소하게 된다.

Table 6. Cohesive Energy of Polyimides

Polyimide	PMDA-MDA	MPD (20)	MPD (40)	PPD (20)	PPD (40)	TriMeMPD (10)	TriMeMPD (20)
(CED) <sup>1,2</sup> (J <sup>1/2</sup> /cm <sup>3/2</sup> )	36.4	38.2	40.5	38.2	40.5	34.8	33.4

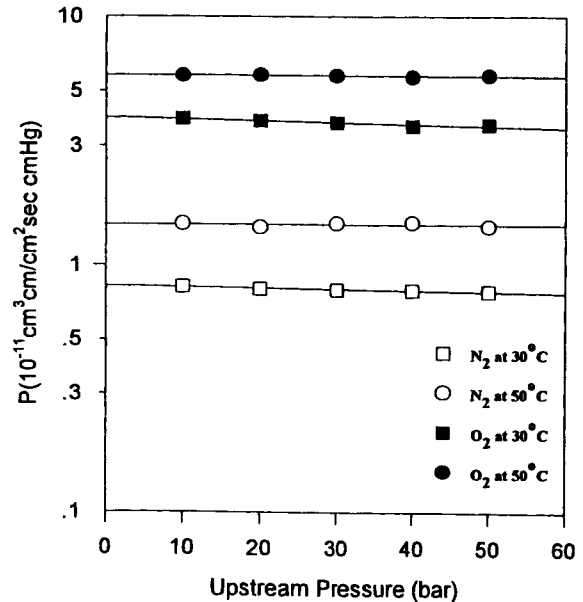


Fig. 7. Effect of upstream pressure on permeability coefficients for O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> with PMDA/MDA PI membrane.

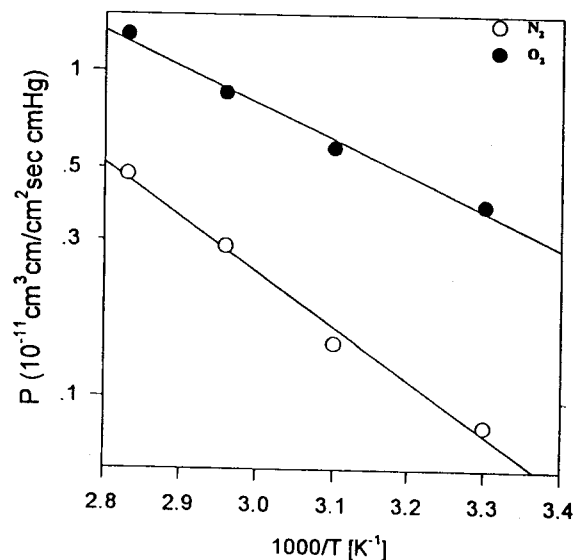


Fig. 8. Temperature dependence of permeability coefficients of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> in PMDA/MDA PI membrane.

비다공성막을 통한 기체의 투과를 위해서는 기체분자가 크기에 따라 이동할 수 있는 분자 단위의 자유용적이 존재하여야 하며, 투과해석을 위한 주요 관심은 분자충전밀도와 고분자 사슬간의 거리인데 이것에 대한 유용한 간접적 자료가 X-ray

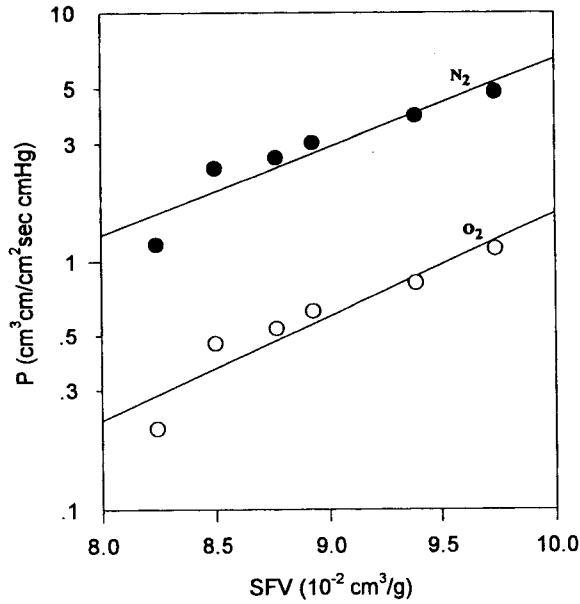


Fig. 9. Correlation of permeability of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> with free volume in PMDA/MDA-Phenylene diamine membranes at 30°C.

Table 7. Permeability Coefficient and Ideal Separation Factor of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> in PMDA/MDA-Phenylene Diamine PI Membranes at 30°C, 10bar

	Permeability coefficient of O <sub>2</sub> (10 <sup>-11</sup> × cm <sup>3</sup> cm/cm <sup>2</sup> sec cmHg)	Permeability coefficient of N <sub>2</sub> (10 <sup>-11</sup> × cm <sup>3</sup> cm/cm <sup>2</sup> sec cmHg)	Ideal separation factor (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
PMDA-MDA	3.87	0.818	4.73
MPD(20)	3.02	0.801	4.81
MPD(40)	2.63	0.534	4.92
PPD(20)	2.39	0.464	5.15
PPD(40)	1.17	0.209	5.60
TriMeMPD(10)	4.82	1.12	4.30

회절을 이용하여 구한 d-spacing 값이며, 이 값은 고분자 사슬 사이의 평균공간 정도로 해석되어 진다.

밀도가 감소할수록 자유용적과 d-spacing 값은 증가하였으며 다음의 순서 TriMeMPD(10) > PMDA-MDA > MPD(20) > MPD(40) > PPD(20) > PPD(40)로 나타났다. 산소, 질소의 투과계수도 같은 순서로 나타났으므로 위의 물성치들과 기체 투과계수간에는 정성적 상관성이 있음을 알 수 있었다.

즉, 기체분자의 확산은 고분자 분자사이에서 투과분자들의 연속적인 도약(jump)에 의해 이루어지고, 이러한 도약은 고분자 사슬간 상호 움직임에 의해 지배된다. 고분자 사슬간의 움직임의 빈도와 크기 정도는 유용한 자유용적에 달려 있으며, 자유용적의 유용성은 이웃 고분자 사슬들의 근접성에 달려있다. 즉 이웃하는 고분자 사슬간의 거리가 적어질수록 고분자

Table 8. Permeability Coefficient and Ideal Separation Factor of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> in PMDA/MDA-Phenylene Diamine PI Membranes at 50°C, 10bar

	Permeability coefficient of O <sub>2</sub> (10 <sup>-11</sup> × cm <sup>3</sup> cm/cm <sup>2</sup> sec cmHg)	Permeability coefficient of N <sub>2</sub> (10 <sup>-11</sup> × cm <sup>3</sup> cm/cm <sup>2</sup> sec cmHg)	Ideal separation factor (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
PMDA-MDA	5.81	1.47	3.95
MPD(20)	4.56	1.13	4.04
MPD(40)	4.21	1.02	4.13
PPD(20)	4.09	0.908	4.50
PPD(40)	2.12	0.464	4.57
TriMeMPD(10)	7.13	2.01	3.55

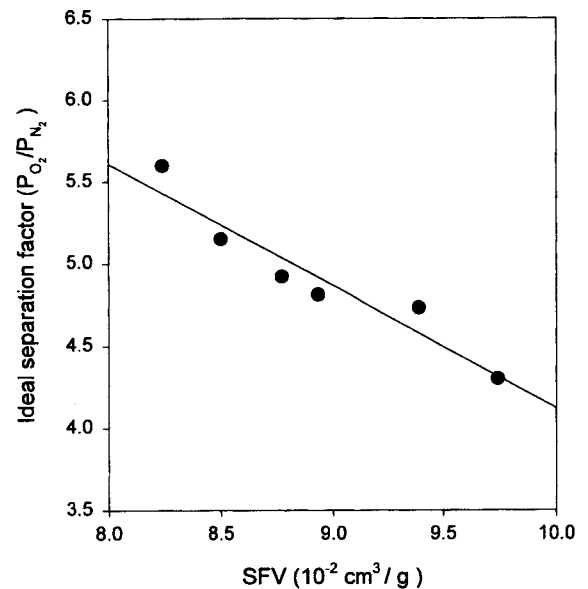


Fig. 10. Correlation of ideal separation factor with specific free volume in PMDA/MDA-Phenylene diamine PI membranes at 30°C.

상호간 움직임이 제한되어, 막을 통한 투과기체분자의 확산에 대한 저항으로 작용하며 기체의 투과량도 감소하게 된다.

압력 10bar에서 온도 30°C, 50°C에서의 투과계수 및 이상분리인자를 각각 Table 7, Table 8에, Fig. 10에서 온도 30°C에서의 비자유용적에 대한 이상분리인자의 관계를 나타내었으며, 투과계수 및 비자유용적이 클수록 이상분리인자는 작은 경향을 보여 주었다.

#### 4. 결 론

PMDA dianhydride와 MDA/phenylene diamine 계열의 공중합체 폴리이미드막을 제조후 물성조사 및 질소, 산소 투과 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) DSC를 이용하여 측정된 폴리이미드막의 유리전이온도는 PMDA-MDA막을 기준으로 phenylene diamine의 첨가에 따라 PPD>TriMeMPD>MPD 순으로 모두 첨가되는 양이 증가함에 따라 유리 전이 온도가 증가하였다.

2) 막의 밀도가 감소할수록 막의 자유용적과 XRD로 측정된 d-spacing 값은 증가하며 TriMeMPD>PMDA-MDA>MPD>PPD 순으로 나타났으며, 자유용적과 d-spacing 값이 클수록 산소, 질소의 투과계수가 더 크게 나타나므로 PMDA/MDA-phenylene diamine 계열 막의 투과 특성을 나타내는 정성적 지표임을 알 수 있었다.

3) 모든 막에서 산소의 투과계수가 질소보다 컸으며 투과계수는 TriMeMPD>PMDA-MDA>MPD>PPD 순으로 나타났으며, 이상분리인자는 반대의 경향을 보였다.

4) 온도를 30℃에서 50℃로 올렸을 때 투과계수는 산소의 경우 1.48~1.81배, 질소의 경우에는 1.79~2.44배 증가하여 질소 투과계수의 상승비가 산소의 경우보다 크게 나타났는데 이는 질소의 확산활성화에너지가 산소보다 크기 때문인 것으로 사려된다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

## 참 고 문 헌

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht(1991).
2. W. S. W. Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York(1992).
3. R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, "Polymeric Gas

- Separation Membranes", John Wiley & Sons., New York(1993).
4. D. R. Paul and Y. Yampol'skii, "Polymeric Gas Separation Membranes", CRC Press, London(1990).
5. S. A. Stern, *J. membrane Sci.*, **94**, 1(1994).
6. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, "Polyimides", Blackie, New York(1990).
7. C. Feger, M. M. Khojasteh and J. E. McGrath, "Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization", Elsevier, New York(1989).
8. K. L. Mittal, "Polyimides: Synthesis, characterization and applications", Plenum Press, New York(1984).
9. J. Crank and G. S. Park, "Diffusion in polymers", Academic press, London(1968).
10. K. Haraya and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **71**, 13(1992).
11. W. M. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 65(1980).
12. D. W. V. Krevelen, "Properties of polymers", Elsevier, 3rd ed., New York(1990).
13. C. P. Yang and S. H. Hsiao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 979(1986).
14. T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk and K. C. O'Brien, *J. Membrane Sci.*, **37**, 45(1988).
15. G. F. Skyes and A. K. St. Clair, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3725(1986).
16. S. A. Stern, Y. Mi and H. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **27**, 1887(1989).
17. K. C. O'Brien and W. J. Koros, *J. Membrane Sci.*, **35**, 217(1988).
18. K. Matsmoto and P. Xu, *J. Membrane Sci.*, **81**, 23(1993).
19. L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **62**, 165(1991).