

Polyimide 의 화학구조와 산소/질소의 투과특성

남 세 종

인하대학교 화학공학과

Structure/Permeability Relationships of Polyimides for Oxygen and Nitrogen

Se-Jong Nam

Dept. of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

1. 서론

고분자막에 의한 기체분리는 심냉분리법, 흡수법, 흡착법등에 비하여 에너지가 절약되며 장치가 간결하고 운전비용이 낮은 이점 때문에 여러가지 기체혼합물에 대하여 여러가지 목적으로 응용되기에 이르렀다.(Table.I[1]) 최초로 기체분리에 고분자막이 응용된 것은 H₂분리용으로 1970년 Du Pont Co.의 "Permasep"를 비롯하여 1977년 Mansato Co.의 "Prism"의 개발이고, 1985년에 N₂분리를 위한 Dow Chemical의 "Generron" 이다.

현재에는 O₂/N₂, CO₂/CH₄, H₂O/air 분리가 실용화되고 있다. 그 중에서 공기로부터 분리한 농축산소는 의용, 화학반응, 발효, 양어용으로 이용되고 있으며, 연소용으로 이용하면 열효율의 증대와 공해감소효과를 가져 올 수 있어서 저렴한 농축산소의 생산은 크게 흥미를 끌고 있다. 또한 공기로부터 분리한 질소는 공장인화물 저장조의 불활성기체로, 야채보존, 음식물부패방지, 반도체 제조공정등에 이용되고 있다. 앞으로 막에 의한 기체분리가 더 넓게 이용되기 위해서는 더욱 성능 좋은 막개발이 절실히 요구된다.

기체 분리막 재료로 지금까지 연구된 고분자는 그 종류가 대단히 많지만 고분자의 큰 부류는 Silicone함유고분자[2], Polyacetyene치환체[3], Polysulfone[4], Polycarbonate[5,6], Polyimide를 들수 있다. 이들 고분자에 대하여 O₂, CO₂, CH₄의 투과계수 대비 질소투과계수를 작도하면

Table 1. Gas Separation Polymer Membrane Application [1]

Gas Separation	Application
O ₂ /N ₂	Combustion Chemical reaction O ₂ Medical use Fermentation Fish farming
	N ₂ Blanket for Safety uses Preservation of perishable foods Safety and prevention of stored products Semi-conductor inert gas
H ₂ /Hydrocarbons	Refinery hydrogen recovery
H ₂ /CO	Syn. gas reaction adjustment
H ₂ /N ₂	Recovery from amonia purge gas
CO ₂ /Hydrocarbon	Land fill gas upgrading, Acid gas treatment CH ₄ recovery from biogas Natural gas upgrading
CO ₂ /N ₂	CO ₂ Recovery from flue gas, Pollution control
H ₂ O/air,gas	Air dihumidification Gas drying
H ₂ S/Hydrocarbon	Saur gas treatment
He/Hydrocarbon	He recovery from natural gas
He/N ₂	He recoery
Hydrocarbon/air	Hydrocarbon recovery, Pollution control

Table 2. Chain Flexibility (Segment mobility)

main Chain	mobility or flexibility
-C-C- -C=C- -C-C=C-C-	rotation around -C-C- bond is possible no rotation, very rigid chain rotation around -C-C-, very flexible
heterocyclic and aromatic group	decrease the flexibility chemical and thermal stable
-O-, =N-linked to carbon atom	increase the flexibility
aromatic or heterocyclic group	increase the rigidity
-Si-O-	very flexible
-P=N-	quite rigid
side groups	determine chain flexibility effect on inter-chain interaction
-H	non influence on rotational freedom
-C ₆ H ₅	reduces rotation, increase chain distance

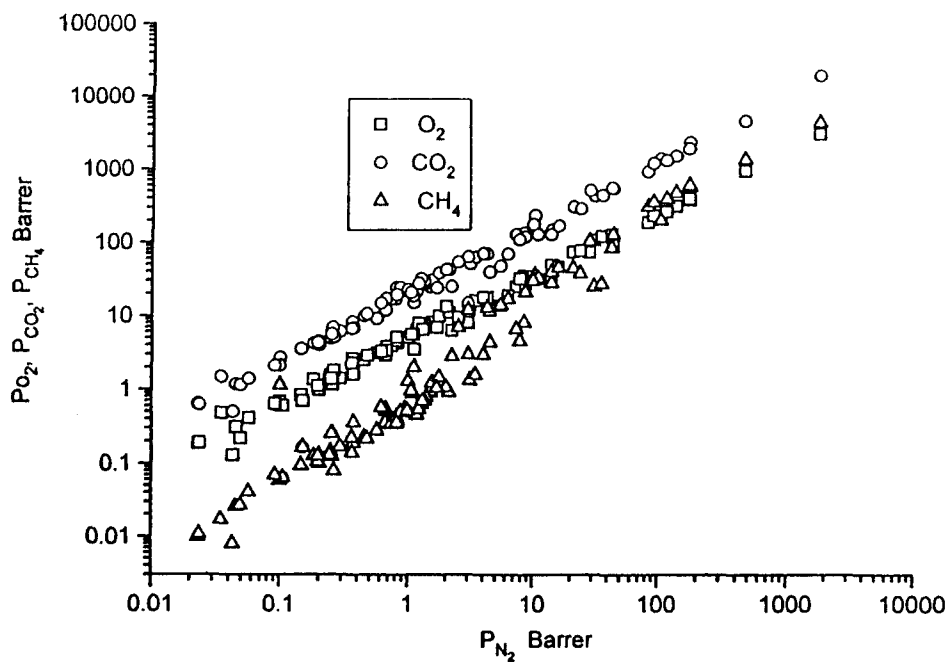


Fig. 1 P_{O_2} , P_{CO_2} and P_{CH_4} v.s P_{N_2} for polymer Membranes at 35°C

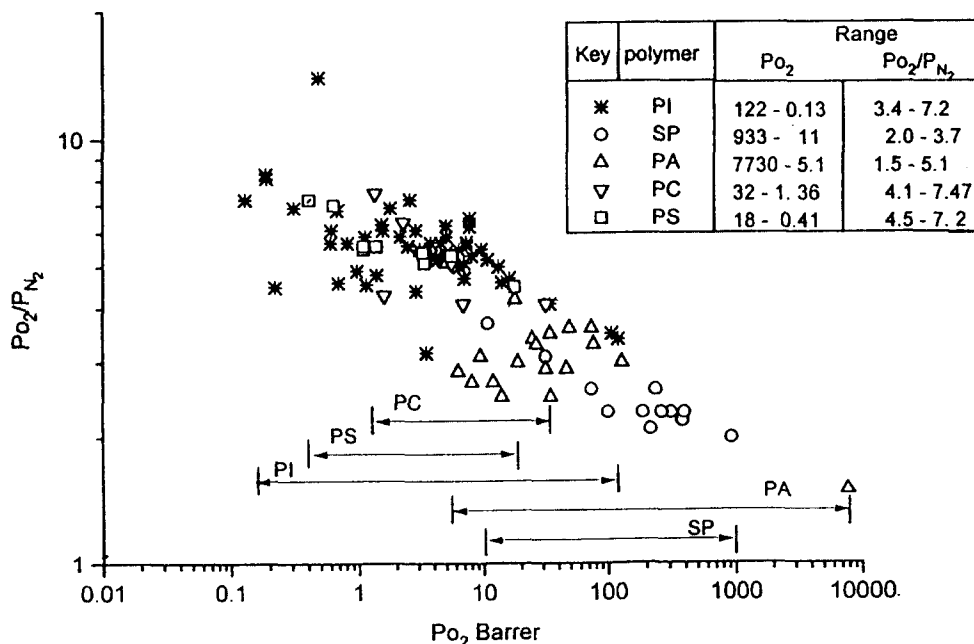


Fig. 2 O_2 permeabilities and O_2/N_2 selectivities for Polymer Membranes

Fig.1과 같다. 이 작도에서 P_{N_2} V.S P_{O_2} , P_{N_2} V.S P_{CO_2} 는 양호한 직선관계를 보이고 있어서 P_{O_2} 로부터 P_{CO_2} 를 혹은 P_{CO_2} 로부터 P_{O_2} 를 대체로 예측할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 O_2 , N_2 의 투과특성에 관한 상관은 다른 기체의 투과특성에측에도 참고가 될 수 있다.

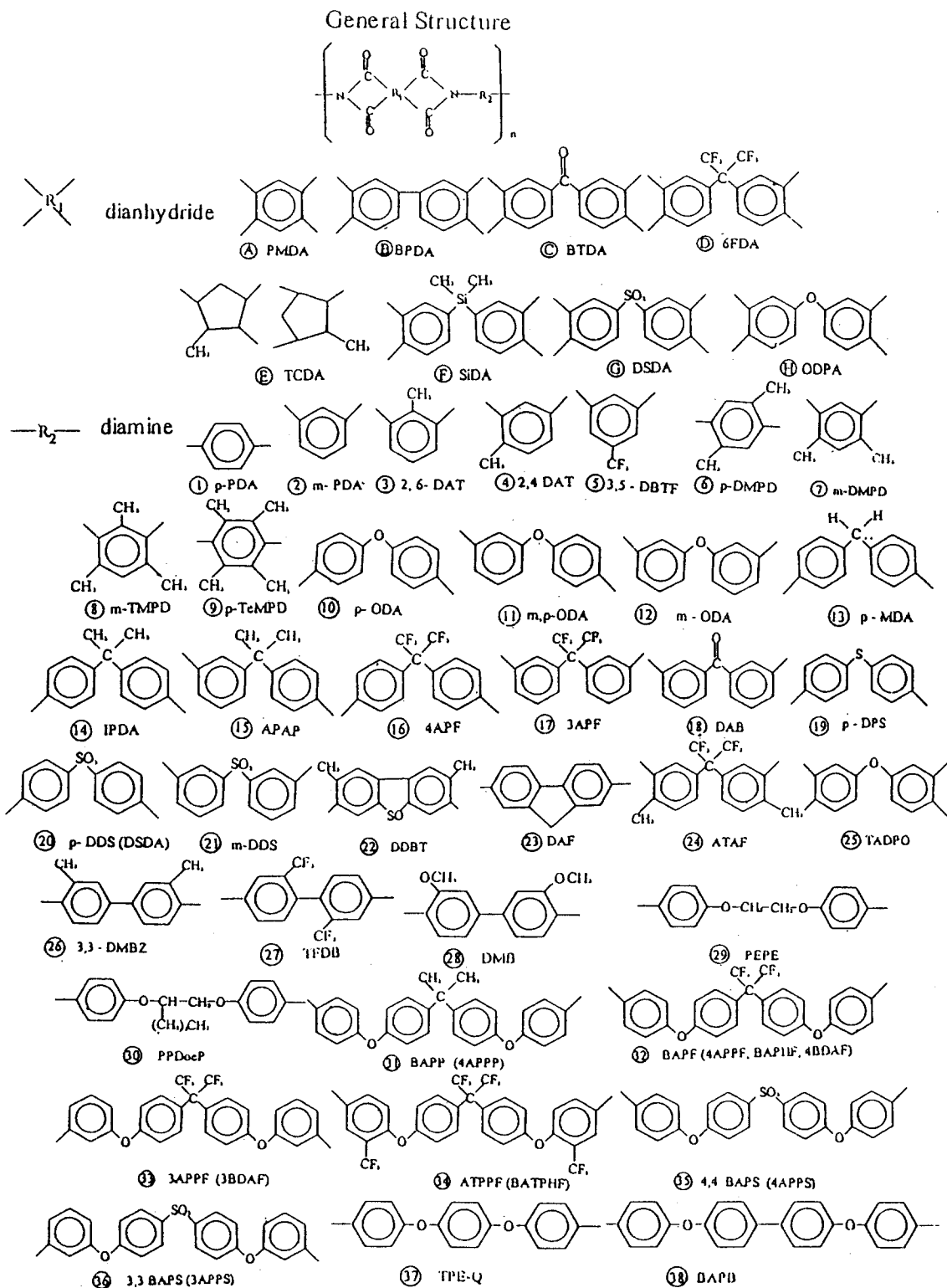
O_2/N_2 분리막으로 요구되는 기본특성은 1) 높은 O_2 투과성 2) 높은 O_2 선택성 3)막을 형성에 충분한 기계적 강도 4) 열, 화학적으로 안정성이 있어야 한다. 그런데 투과계수 P_{O_2} 와 투과선택도 P_{O_2}/P_{N_2} 관계 Fig.2에서 보는 바와 같이 대체로 투과선택성은 상반관계에 있어서 polyimide는 높은 선택성을 나타내고 기계적 강도가 좋고 높은 열에 대하여 안정하기 때문에 일단 막재료로 양호한 조건을 갖추고 있으나 투과계수가 크지 않아 선택도를 크게 감소시키지 않으면서 투과계수를 향상시키려는 노력이 경주되고 있다. 따라서 polyimide의 화학구조와 투과계수, 투과선택도의 관계를 고찰하는 것은 대단히 중요하다. 특히 최근에는 polyimide의 화학구조를 계통적으로 변화시켜가면서 구조와 투과특성을 고찰한 연구가 많으며, 이러한 연구를 총망라하여 화학구조와 투과특성을 고찰한 훌륭한 총설들이 발표되어있다. [7-14]

Fig.3에는 지금까지 연구된 중요한 polyimide를 형성하는 dianhydride와 diamine의 구조식을 표시하였으며 이들 구조의 변화에 의하여 기체투과계수와 투과선택도가 어떤 영향을 받는지 고찰하고자 한다.

2. 화학구조와 기체투과관계

고분자막에 의한 기체분리는 기체투과속도의 차를 이용하는 것으로 비다공성 고분자막에의 기체투과는 고압측기체가 고분자에 수착되고 고분자막내를 확산하여 저압측계면에서 탈수착되는 과정을 거친다. 막계면에서의 기체의 수착은 용액에 흡수되듯이 Henry법칙에 따르는 흡수와 고체다공체에 흡착되는 것과 같은 Langmuir형의 흡착이 동시에 일어나는 이원수착설(dual-mode sorption theory)에 따르는 것으로 알려져 있다. 확산은 고분자쇄가 이루는 공격 혹은 분자쇄의 열진동에 의하여 일시적으로 형성되는 공격속을 운동에 의하여 이동하는 것으로 인식되고 있다. 따라서 막의 투과특성을 나타내는 투과계수(permeability)는 다음

Fig. 3 Chemical structures of Polyimides with R_1 and R_2



$$P \equiv \frac{J}{(P_h - P_l) / \delta} \quad (1)$$

같이 정의 되고, 용해도 계수(S)와 확산계수(D)의 곱으로 표시된다.

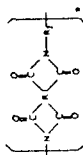
$$\bar{P} = \bar{S} \cdot \bar{D} \quad (2)$$

한편 투과선택성은 2성분의 투과계수의 비 P_A/P_B ($\alpha_{A/B}$: 이상분리계수 혹은 선택도)로 표시한다. 여기서 \bar{S} 는 평균용해도계수이며 기체압력과 Henry정수와 Langmuir정수에 의하여 결정된다.[14], 따라서 많은 고분자막 실험에 의하여 이들 정수들을 구하였지만 고분자 구조와 상관시키지는 못하였다. 또한 확산계수는 자유용적모델을 적용하여 많은 기체에 대하여 고분자의 자유용적 분율에 관계됨을 보여주고 있다. 그런데 고분자의 구조가 변할 때 기체흡수계수의 변화는 극히 적고 이에 비하여 확산계수의 변화는 대단히 크기 때문에 결국 고분자 구조식변화에 따른 투과계수의 변화는 확산계수의 변화때문인것으로 볼 수 있다. 지금까지 발표된 어떠한 기체투과모델도 고분자의 구조변화에 따라 투과계수를 완벽하게 예측할 수는 없으며 다만 실험결과에 기초한 고분자의 화학구조의 형상학적 해석에 의존 할 수 밖에 없다.

Stern[7]은 지금까지의 고분자재료에 대하여 기체투과계수와 선택도를 높이기 위한 많은 이 계통의 연구를 종합하여 다음과 같은 구조적수식이 필요한 것으로 기술하고 있다.

a. 고분자주쇄는 내부분절운동성(ratational)을 방지하며 강직하게 하여야 하고, b.고분자쇄의 내부분절의 충전이 동시에 방지되어야 하며, c. 고분자쇄간의 작용이 가능하면 제거되어야 한다. 한편 Okamoto등[8]은 고분자막내 기체확산을 지배하는 주인자는 고분자쇄의 평균충전밀도 자유용적의 크기와 분포 고분자분절의 국소운동성이라고 기술하고 있다. 다음에 Mulder[15]는 고분자쇄의 유연성의 정도를 Table.2와 같이 기술하고 있다. 중요한 기체분리막재료 고분자의 투과계수와 투과선택도 관계 Fig.2를 보면 polyacetylene의 치환체 poly[1-trimethyl silyl] propylene(PMTSP)는 주쇄에 $-C=C-$ 의 강직하고 운동성이 없는 고분자골격과 이에 결합한 용적이 큰 $-CH_3$ 와 용적이 크며 회전성이 좋은 $-Si(CH_3)_3$ 때문에 Langmuir 공포화정수가 커지고 확산이 잘 되어 예외적으로 큰 투과계수를 나타낸다. silicone 화합물중 polydimethylsiloxane(PDMS) ($(Si(CH_3)_2-O)_n$)는 주쇄중에 유연성이 극히 큰 $-Si-O-$ 결합과 $-CH_3$ 의 결합이 있기 때문에 높은 투과선택성을 나타내는 것으로 해석하고 있다. [16,17] polycarbonate에 있어서는

Table 3. Structure/Permeability Relationships of Polyimides
General Structure



dianhydride (R ₁)	diamine (R ₂)	온도 (°C)	압력 (atm)	V _f	Poz	Poz/P _{Na}	Pcoz	Pcoz/P _{Na}	ref
1	ⓐ PMDA	35	10		0.61	6.1	2.71	45.9	19
				0.129	0.825	5.7	3.55	38	21
2				0.22	4.5	1.14	4.3	43	22
3	11 m,p-ODA			0.122	0.31	6.9	1.18	46	21
4	12 m-ODA			0.117	0.13	7.2	0.50	63	22
5	13 p'-MDA				0.98	4.9	4.03	42.9	14
6	14 IPDA				7.10	4.7	28.8	29.7	19
	32 4APPF			0.165	4.98	5.3	17.6	27.6	20
7	33 3APPF			0.165	2.9	4.4	11.8	33	22
8	34 ATPPF			0.160	1.4	4.8	6.12	36	22
9	1 ODA / 26 3,3-DMBZ			0.182	7.06	4.7	24.6	26	20
				0.116			0.49	98	13
10	ⓑ BPDA			0.155	34.7	4.1	137	17	9
	8 m-TMPD			0.121	0.188	8.3	0.642	65	21
	10 p'-ODA			0.121			0.87	29	23
12	13 p'-MDA	50		0.157	7.1	5.1	27.7	36	21
13	16 4APF						2.17	25	23
14	20 p'-DDS			0.118			2.13	61	9
15	21 m-DDS			0.110			0.128	120	23
16	22 DBBT			0.125			8.2	34	23
17	32 4APPF			0.158	1.54	6.3	4.96	34	20
18	34 ATPPF			0.177	3.11	5.5	9.15	33	20
19	ⓐ BTDA			0.131	8.16	5.3	30.9	25	9
	8 m-TMPD				9.84	5.49	38.3	26.41	25
20				2	0.462	1.4	1.48	74-100	25
21	10 p'-ODA	35	10	0.124	0.191	8.1	0.625	57	21, 23
22	16 4APF			0.153	2.5	5.6	10.1	45	21
23	32 4APPF			0.163	1.14	5.9	4.37	42	20
24	34 ATPPF			0.170	2.17	5.9	6.94	37	20

dianhydride (R ₁)	diamine (R ₂)	온도 (°C)	압력 (atm)	V _f	Poz	Poz/P _{Na}	Pcoz	Pcoz/P _{Na}	ref
25	ⓐ 6FDA			0.161	4.22	5.3	16.7	49	20
	1 p'-PDA						28.9	62.1	21
26				0.160	2.61	7.2	8.23	58	24
27	3 2,6-DAT			0.173	11.0	5.2	42.5	46	24
28	4 2,4-DAT			0.169	7.44	5.7	28.6	41	24
29	5 3,5-DBTF			0.175	6.43	5.5	21.6	48	24
30	6 p'-DMPD			0.175	13.4	5.0	42.7	40	9
31	8 m-TMPD			0.182	10.9	3.5	43.1	17	9
32	9 p'-TeMPD			0.182	122	3.4	440	16	9
33	10 p'-ODA			0.164	4.34	5.2	23	60.5	19
				0.165	3.88	5.3	16.7	49	21
34	11 m,p-ODA			0.163	1.57	6.1	6.11	49	21
35	12 m-ODA			0.163	0.68	6.8	2.10	66	9
36	13 p'-MDA				4.60	5.7	24.2	56.3	25
37	14 IPDA			0.168	7.5	5.6	30.0	42.9	27
					5.13	5.88	24.3	49.2	34
38	15 APAP			0.163	2.89	6.1	10.7	49	21
39	16 4APF			0.190	14.2	4.6	51.2	38	21
40	17 3APF			0.175	1.8	6.9	5.1	64	9
41	19 p'-DPS			3.82	5.7	17.3	33.9	37	37
42	23 DAF			0.159	5.08	6.25	19.5	54.9	29
43	24 ATAF			0.189			29.3	59.7	30
44	25 TADPE (TADPO)			0.194	5.04	8.2			35
				0.181	7.9	6.5	27.6	51.1	29
45	27 TFDB			0.190			60	33	30
46	28 DMB						1.71	40.9	36
47	29 PEPE			0.119	1.16	4.55	6.88	27.1	31
48	30 PPDoeP			0.115	3.51	3.16	15.05	7.49	31
49	31 4APPF			0.156			10.5	32	9
50	32 4APPF			0.181	5.13	5.2	19.1	37	20
51	52 3APPF			0.171	1.35	5.6	6.3	48	22
52	34 BATPHF			0.190	6.50	5.0	22.8	32	20
53	35 4APPS			0.155			8.64	42.8	30
54	36 3APPS			0.150			2.49	49.0	30
55	37 TPE-Q			0.159			9.5	50	30
56	38 BAPB			0.165			10.3	44	30
57	ⓐ TCDA			0.124			1.75	82	13
58	ⓑ SIDA				0.60	5.7	2.75	43	33
59	10 p'-ODA				0.69	4.6	3.31	20	33
60	ⓐ DSDA						1.46	69.3	30
61	ⓑ OPDA				0.146		2.50	42.0	30
62	32 BAPF			0.165			3.56	41.0	30

주쇄에 유연성이 있는 결합 $-O-CO-O-$ 을 갖고 있으나 phenyl ring에의 연결에 $-C(CF_3)_2-$ 을 삽입하고 phenyl ring에 $-CH_3$ 를 치환한 TMHF-PC는 쇠충전과 회전운동성이 제한되고 주쇄강직성이증대되어 선택성이 증가되고 쇠간격이 증가되어 투과계수가 증가된 것으로 보고하고 있다. [5,6]

제막특성과 여러가지 물리적특성이 우수한 polysulphone에 있어서도 phenyl ring에 $-CH_3$ 를 치환한 TMPSF가 PSF에 비하여 투과선택성의 감소없이 투과계수의 증가를 보여주고 있다.[5,6]

다음에 그동안 발표된 중요한 polyimide의 구조를 비교하면서 그 투과특성을 고찰하고자 한다. Table.3에 polyimide의 구조와 비자유용-적분을 V_F 와 P_{O_2} , P_{O_2}/P_{N_2} , P_{CO_2} , P_{CO_2}/P_{CH_4} 를 수록하였다. 여기서 $V_F=(V_T-V_0)/V$ 이며 V_T 와 V_0 는 298⁰K 와 0⁰K 에서의 고분자의 몰비용이고, $V_0=1.3V_w$ 로 구하며 V_w 는 Van der Waals 용적으로 Bondi의 원자단기여법으로 구한다. [18] V_F 는 팽창체적의 분율에 상당하며 $1/V_F$ 는 고분자쇄의 평균충진밀도의 척도로 보고있다.[8]

3. Polyimide의 구조와 투과특성

고무상고분자에 있어서는 자유체적공(hole)과 분포가 커서 기체투과는 용이하나, 자유체적공이 크기 때문에 기체분자크기에는 영향을 미치지 못하여 확산선택성은 적다. 일반적으로 유리상고분자, 특히 polyimide같이 주쇄가 강직하며 분자간 작용력이 커서 치밀한 구조를 갖는 고분자는 확산계수는 적으나 분자크기에 영향을 끼쳐서 확산선택성이 크다. 고무상고분자에 있어서는 고분자쇄의 분절의 열운동때문에 생기는 자유체적공을 통하여 기체분자가 이동하고, 유리상 고분자에 있어서는 고분자쇄의 분절운동은 거의 동결되고 고분자쇄의 간극을 통하여 기체분자의 이동이 이루어진다.

3-1. Dianhydride의 영향

많이 연구된 dianhydride 는 PMDA(Ⓐ), BPDA(Ⓑ), BTDA(Ⓒ), 6FDA(Ⓓ)이고 이들과 diamine ODA, BAPHF, BATPHF, BAHF와 각각 결합한 polyimide에 대하여 그 투과계

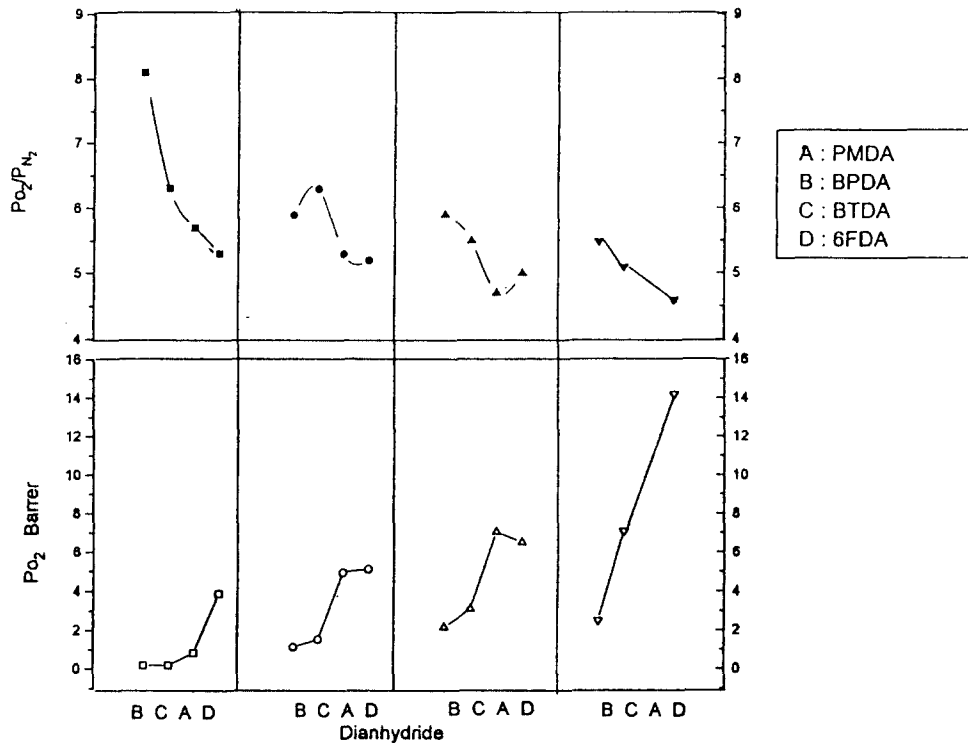


Fig. 4 Effects of Dianhydride Moiety on Permeability and Selectivity

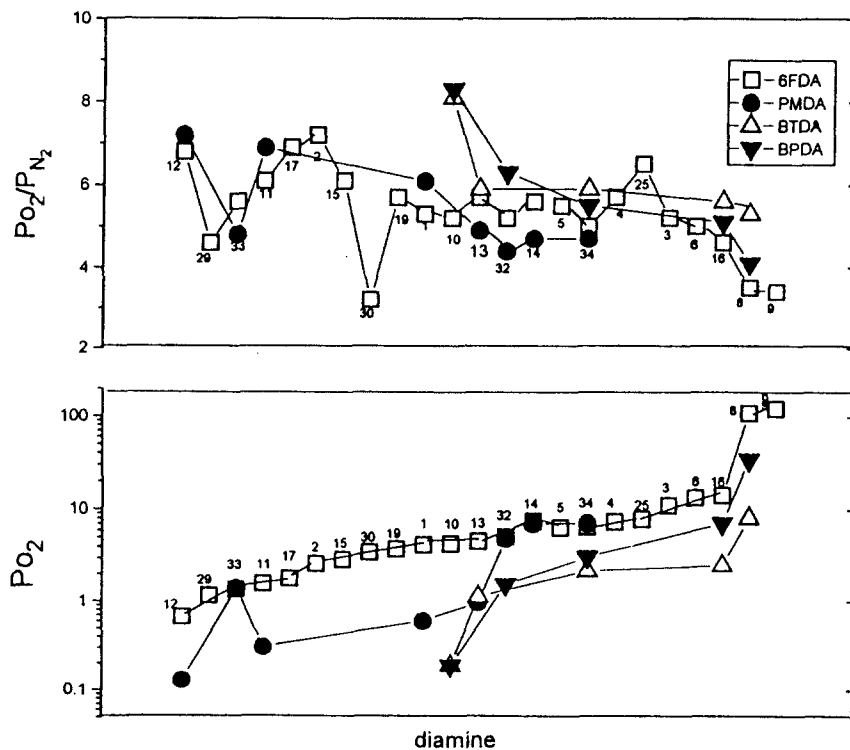


Fig. 5 Effects of Diamine Moiety in polyimide based PMDA, BPDA, BTDA, 6FDA

수와 투과선택도를 비교하였다. 이를 Fig.4 에 횡축에는 네가지 diamine 에 대하여 각 dianhydride를 표시하였으며 종축에는 투과계수 P_{O_2} 와 투과계수비 P_{O_2}/P_{N_2} 를 작도하여 비교하였다. Dianhydride의 phenyl ring사이의 결합이 $—$ 에서 $-CO-$ 로 변할 때 P_{O_2} 는 ODA 에서는 불변이고 BAPHF, BATPHF에서는 약간 증가하며 4APF에서는 크게 증가하였다. 반대로 투과선택도 P_{O_2}/P_{N_2} 는 ODA에서 감소가 컸으나 다른 amine에서는 감소폭이 작아졌다. 한 개의 phenyl ring을 갖는 dianhydride인 PMDA로 바뀌면 모든 amine에서 P_{O_2} 의 큰 증가를 볼 수 있다. 이는 견고한 phenyl ring의 평면결합때문에 분질의 충전이 방지되었기 때문으로 생각된다. BTDA 와 6FDA를 비교하면 phenyl ring연결이 $-CO-$ 대신 용적이 큰 $-C(CF_3)_2-$ 가 치환되어 분질의 운동성을 감소시키고쇄간격을 벌여지게 한 결과이며, 6FDA와 PMDA를 비교하면 PMDA는 phenyl ring이 연결고리없이 주쇄가 되어 $-C(CF_3)_2-$ 연결보다 더 강직한 결합이 되어 분질충전이 방지되기 때문에 투과계수는 높으며, 6FDA에서는 CF_3 의 큰 용적때문에 분자 간격이 일정하게 유지되어 투과선택도가 높은 것으로 생각된다.

SiDA는 phenyl ring사이가 $-Si(CH_3)_2-$ 로 연결되어 있어 $-Si-$ 의 유연성 때문에 $-C(CF_3)_2-$ 보다는 적어도 다른 dianhydride보다는 큰 P_{O_2} 를 나타내나 투과선택도는 분질충전이 일어나서 작은 값을 나타나는 것으로 예측된다. DSDA 함유 polyimide는 O_2 투과선택도 데이터가 없으며 다만 DSDA-4APPS($P_{CO_2}/\alpha_{CO_2/CH_4} = 1.46/69.3$)과 6FDA-4APPS(8.64/42.8)의 CO_2 투과계수를 비교하면 $-SO_2-$ 가 $-C(CF_3)_2-$ 보다 투과계수가 작은것은 확실하다. OPDA를 포함하는 polyimide도 P_{O_2} 측정치가 없으며 OPDA-IPDA($P_{CO_2}/\alpha_{CO_2/CH_4} = 2.5/42$)와 6FDA-IPDA (30.0/42.9) PMDA-IPDA (26.8/29.7)를 비교하면 OPDA의 $-O-$ 연결이 $-C(CF_3)_2-$ 에 비하여 유연성이 크기 때문에 주쇄가 강직하지도 못하며 분질의 충전이 일어나기 때문에 투과계수도 작고 투과선택도도 작은 것으로 추정된다. 이상의 결과들로부터 dianhydride가 O_2 투과에 미치는 영향을 살펴보면

P_{O_2} 는 BPDA < BTDA < PMDA < 6FDA 순으로 증가하였고 P_{CO_2} 를 보면 BPDA < BTDA < TCDA < PMDA < SiDA << 6FDA의 순으로 증가한다.

3-2. Diamine의 영향

dianhydride중에서 6FDA와 결합된 polyimide에 대한 연구가 제일 많으며 이들을 P_{O_2}

증가순으로 diamine을 표시하면 Fig.5 와 같다. 이로부터 다음사실을 추출할 수 있다. 2개의 phenyl ring을 갖는 diamine 비교하면 PPDoeP ($P_{O_2}/\alpha_{O_2/N_2} = 3.5/3.2$ -O-CH(CH₂)₂-O-) < p-DPS (3.8/5.7, -S-) < p-ODA (4.3/5.2, -O-) < p-MDA (4.6/5.7, -CH₂-) < DAF (5.08/6.25, ▽) ≤ IPDA (7.5/5.6, -C(CH₃)₂-) < 4APF (14.2/4.6, -C(CF₃)₂-) 순으로 투과계수가 증가함을 볼 수 있다. 여기서 대단히 작은 P_{O_2}/P_{N_2} 값을 나타내는 PPDoeP는 phenyl ring사이에 유연성이 큰 -O-CH(CH₂)₂-O-고리가 들어 있기 때문이며, 큰 P_{O_2}/P_{N_2} 값을 나타내는 TADPO는 tetramine결합으로 주쇄가 강고한 결합을 이루었기 때문으로 예상된다. Diahydride와 같이 diamine에 있어서도 phenyl ring사이에 -C(CF₃)-결합은 용적이 큰 -CF₃ 때문에 주쇄 분절의 유연성을 제한하여 충전이 방지되고 쇠간격을 뜨게 역할하여 투과계수가 크고 선택성도 크게 한 것으로 생각된다. Phenyl ring에 -CH₃를 치환하였을때 영향을 보면 m-PDA (2.6/ 7.2, 0개) < 2,4 DAT(7.4/5.7, 1개) < p-PMPD (13.4/5.0, 2개) < m-TMPD (109/3.5, 3개) < p-TeMPD (122/3.4, 4개)순으로 P_{O_2} 가 증가하였다. 한편, phenyl ring에 한개 -CF₃을 치환한 3,5 DBTF(6.43/5.5)를 보면 -CH₃치환과 큰 차이가 없음을 알수 있다. amine의 meta, para의 영향을 보면 m-ODA(0.68/6.8) < m,p-ODA (1.57/6.1) < p-ODA (4.3/5.1) , m-PDA(2.62/7.2) < p-PDA (4.2/5.3) , 3APPF (1.35/5.6) < 4APPF (5.13/5.2) 순으로 meta 보다 para가 투과계수가 크게 나타났다. 이는 polyimide의 주쇄를 형성하는데 meta에 비하여 para가 분절충전이 용이한 것으로 볼 수 있다. Amine주쇄에 phenyl환의 증가에 따른 P_{CO_2} 의 변화를 보면 p-PDA($P_{CO_2}/\alpha_{CO_2/CH_4} = 28.9/62.1$) > p-ODA (13.2/59.2) > TPE-Q (9.5/50) ≤ BAPB (10.3/44) 순으로 투과계수는 감소하고 있다. 다만 phenyl ring 3개 TPE-Q보다 4개 BAPB가 큰 것은 phenyl환의 영향보다 -O-의 증가때문에 주쇄의 유연성이 증가하기 때문으로 생각된다. 4개 phenyl ring을 갖는 diamine의 중간연결고리가 투과계수에 미치는 영향을 CO₂ 투과계수 기준으로 살펴보면 6FDA-4APPS($P_{CO_2}/\alpha_{CO_2/CH_4} = 8.6/43$) < 6FDA-BAPB (10/44) < 6FDA-4APPP(10.5/32) < 6FDA-4APPF (19.1/37) 순이며 연결고리로보면 -SO₂- < — ≤ -C(CH₃)₂- < -C(CF₃)₂-순이다. -C(CF₃)₂-일때가 현저히 증가하는 것을 볼수 있으며 이는 2개 phenyl ring diamine에서의 효과와 일치한다.

Dianhydride가 PMDA일때 diamine변화에 따른 투과계수예의 영향을 보면

m-ODA($P_{O_2}/\alpha_{O_2/N_2} = 0.13/7.2$) < m,p-ODA (0.31/6.9) < p-ODA (0.61/6.1) < p-MDA (0.98/4.9) < 3APPF (1.4/4.8) < 4APPF (5.0/5.3) < ATPPF (7.1/4.7) < IPDA (7.1/4.7) 로 나타났다. 이 순서는 3APPF를 제외하고는 6FDA를 포함하는 polyimide의 경우와 일치한다. 3APPF가 6FDA와 결합하였을 때보다 PMDA와 결합하였을 때 투과계수의 큰 증가를 보인 것은 6FDA-3APPF는 이미 6FDA의 $-C(CF_3)_2-$ 가 있을 때 3APPF로 인하여 $-C(CF_3)_2-$ 가 증가한 것이고, PMDA-3APPF는 주쇄에 $-C(CF_3)_2-$ 가 새로 도입되어 그 효과가 크게 나타난 것으로 생각할 수 있다

BPDA 혹은 BTDA와 결합한 diamine의 효과는 6FDA의 경향과 일치한다. 다만 여기서도 주쇄에 $-C(CF_3)_2-$ 가 도입된 경우가 크게 투과계수의 증가를 보이고 있다.

3-3. 투과선택성 향상

Polyimide에 있어서도 다른 고분자와 마찬가지로 분자구조를 변화시켜서 투과계수를 향상시키면 투과선택성이 감소하는 상반현상이 Fig. 에서 보는바와같이 나타난다. 따라서 Stern[25]이 지적하였듯이 선택도 대 투과계수 즉 α_{O_2/N_2} V.S P_{O_2} 도에서 그 상한선보다 상부에 위치하는 투과선택성을 갖는 polyimide를 목표로 연구들을 하고 있다.

그 하나는 UV조사에 의한 광가교로써 Fig.2 에서와 같이 투과성은 거의 떨어뜨리지 않고 선택성을 크게 향상시키고 있다. [8] 광가교는 고분자쇄가 성근 곳에서 일어나서 크기가 큰 자유공격이 우선적으로 소실되기 때문에 분자크기가 큰 것이 확산 장애를 받아서 확산 선택성이 증가하는 것으로 알려졌다.

Tetramine과 dianhydride결합으로 생성한 polypyrrolone은 Fig.2 에서 보는바와같이 polyimide보다 높은 선택성을 갖는 것은 polyimide보다 강직한 주쇄구조를 갖고 있어서 고분자쇄충전과 국소운동성을 억제하기 때문인 것으로 생각하고 있다. [8]

고분자막에 있어서 투과계수는 크지만 막의 강도, 투과선택도가 낮아서 이를 개선하기 위한 방법으로 copolymer가 연구되었으나 최근 polyimide계에 있어서도 copolymer에 관한 연구가 이루어지고 있어서 두개 homopolymer의 투과계수와 투과선택도 사이의 투과 특성을 갖는 polymer을 합성할 수 있게 되었다.[37]

Plasma 처리는 투과계수가 크면서 투과선택도가 적은 고분자의 선택성을 향상시키는

방법으로 연구되었으나 [38] 저자는 최근 polyimide계도 투과계수가 제일 큰 것으로 보고된 6FDA-p-TeMPD (122/3.4)에 불소 화합물 plasma처리에 의하여 투과계수 $P_{O_2} = 70$ 에 투과선택도를 $P_{O_2}/P_{N_2} = 5.5$ 로 증가시킬수 있었다. Polyimide의 분자구조를 변화시켜서 투과특성을 개선하는데는 투과계수와 선택도가 상반관계에 있기 때문에 그 한계가 있으며 산소와 선택적으로 결합 즉 선택수착하는 고분자가 바람직하나 Cobalt porphyrin 같은 산소담체를 고정하는 방법을 연구하였으나 높은 압력에서 투과계수와 선택도도 급격히 감소하기 때문에 아직 실용성이 없는 것으로 알려졌다. [30]

4. 결론

이상으로 polyimide의 주쇄구조와 phenyl환의 측쇄치환이 있을 때 기체분자이동에 기여하는 고분자내 공극의 크기와 그 공극의 분포는 분자쇄 유연성, 그에 따른 분절충전성, 주쇄 간격에 대한 기여, 치환기의 회전성등으로 미루어서 정성적으로 예측할 수 밖에 없다.

Dianhydride와 diamine에 있어서 phenyl환의 연결고리는 $-C(CF_3)-$ 일때 투과선택도를 작게 떨어뜨리고 투과계수를 증대시킬수 있고, phenyl환에 $-CH_3$ 를 치환할 수록 투과계수를 증대시킬 수 있다. Diamine은 para배향일 때 투과계수가 크며, tetraamine결합은 선택도를 증가시킨다.

금후에는 이상과 같은 점을 고려하여 polyimide의 구조를 설계하여 새로운 polyimide를 발견할 것이며, 분자의 큰 공극을 소멸시켜서 균일한 공극을 형성하게 하는 U.V 처리 혹은 plasma처리를 체계적으로 연구하여 고성능 polyimide기체분리막 개발이 될 것으로 전망하고 있다.

References

1. J. Minami, 高分子加工 38, 8 (1989) 17-22
2. S. A Stern, V. M. Shah and B. J. Hardy, J. Polym. Sci., Part B: Polym. phys., 25 (1987) 263-1298
3. T. Masuda, Y. Iguchi, B. Z. Tang and T. Higashimura, Polymer, 29 (1988) 2041-2049
4. R. E. Kesting and A. K. Fritzsche "Polymeric Gas Separation Membranes", John Wiley & Sons, Inc., New York (1993) 132
5. M. W. Helms, W. J. Koros, G. R. Husk and D. R. Paul, J. Memb. Sci., 46 (1989) 93-112
6. N. Muragandam, W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Part B: Polym. phys., 25 (1987) 1999-2026
7. S. A. Stern, J. Memb. Sci., (1994) 1-65
8. K. Okamoto and K. Tanaka, 高分子 42, 8 (1993) 682-687
9. K. Okamoto and H. Kita, 高分子加工 41, 1 (1992) 16-26
10. K. Haraya and S. T. Hwnag, J. Memb. Sci., 71 (1992) 13-27
11. W. J. Koros and D. R. B. Walker, Polym. J. 23, 5 (1991) 481-490
12. L. M. Robson, J. Memb. Sci., 62 (1991) 165-185
13. K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, Kobunshi Ronbunshu, 47, 12, (1990) 945-951
14. S. J. Nam, Memb. J. 4, 4 (1994) 171-186
15. M. Mulder, "Basic principles of Memb. Technology" (1990) p.22
16. T. Nakagawa, 高分子 37, 11 (1988) 832-835
17. H. Odani, 高分子 37, 6 (1988) 452-455
18. Van Krevelen "Properties of Polymers" 3d. Ed. (1990) Elsevier.
19. T. H. Kim, W. J. Koros, G. H. Husk and K. C. O' brien, J. Memb. Sci., 37 (1988) 45-62

20. K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, 纖維學會誌, 46, No.12 (1990) 541-547
21. K. Tanaka, H. Kita, M. Okano and K. Okamoto, Polymer, 33, 3, (1992) 585-592
22. S. A. Stern, Y. Mi and H. Yamamoto, J. of Polym. Sci., Part B: Polym. phys., 27 (1989) 1887-1909
23. K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, J. Memb. Sci, 47 (1989) 203-215
24. K. Tanaka, H. Kita, M. Okamoto, A.Nakamiura and Y. Kusuki, Polymer Journal, 22, 5 (1990) 381-385
25. H. Kita, T. Inada, K. Tanaka and K. Okamoto, J. Memb. Sci., 87 (1994) 139-147
26. K. Okamoto, K. Tanaka and H. Kita, Polym. Preprints Jpn., 40 (1991) 703
27. K. Matsumoto, P. Xu and T. Kishikimi, J. Memb. Sci., 81 (1993) 15-22
28. F. P. Glatz, R. Mühlaupt, J. D. Schultze and J. Springer, J. Memb. Sci., 90 (1994) 151-159
29. D. R. B Walker and W. J. Koros, J. Memb. Sci., 55 (1991) 99-117
30. K. Matsumoto and P. Xu, J. Memb. Sci., 81 (1993) 23-30
31. S. A. Stern, Y. Lin and W. A. Feld, J. Polym. Sci., Part B; polymer physics, 31 (1993) 939-951
32. L. S. White, T. A. Blinka, H. A. Kloezewski and I. Wang, J. Memb. Sci., 103 (1995) 73-82
33. S. A. Stern and R. Vaidynathan, J. Memb. Sci., 49 (1991) 1-14
34. T. H. Kim and W. J. Koros, j. Memb. Sci., 46 (1989) 43-56
35. G. Xuesong, T. Zhoushi and L. Fengcai, j. Memb. Sci., 88 (1994) 37-45
36. L. White, T. A. Blinka, H. A. Kloezewski and I. Wang, J. Memb. Sci., (1995) 73-82
37. G. Zoia, S. A. Stern, A. K. St. Clair and J. R. Pratt, J. Polym. Sci., Part B: polym. phys. 32 (1994) 53-55
38. K. Tanaka and h. Matsuya, J. Applied Polym. Sci., 30 (1985) 1605-1616
39. H. Nishide, H. Kawakami, T. Suzuki, Y. Azechi, Y. Soejima and E.Tsuchida Molecules, 24, (1991) 6306-6309