

일반강연 I -4

PMDA-MDA/Phenylene diamine 계열의 공중합체막의 산소, 질소 투과특성에 관한 정성적 고찰

이경록, 나성순, 김종표, 민병렬
연세대학교 화학공학과

1. 서론

연구배경

비다공성막에서의 기체투과는 분리용막의 재료가 되는 기능성 고분자와 분리하고자 하는 기체 혼합물과의 작용이 투과확산을 지배하며 고분자의 구조에 의하여 결정되는 극성, 수소 결합, 응집 에너지 밀도, 고분자 주쇄 유연성, 입체장애, 주쇄간 거리, 측쇄기의 운동성 등의 많은 인자들과 막결정화도 등의 인자들이 복합되어 기체투과에 작용하기 때문에 고분자 구조와 투과 특성과의 관계가 정량적으로 밝혀지지않고 있으나, 실험적 사실을 근거로 정성적 고찰이 이루어지고 있으며 몇가지 고분자막 미세구조를 나타내는 측정가능 물성들과 투과 특성을 상관시킬 수 있다.

연구목적

폴리이미드막은 합성되는 diahydride와 diamine의 변화에 의해 다양한 화학적 구조를 갖는 막을 만들 수 있으며 이들 막의 물성치들과 투과특성들도 서로 다르게 나타난다.

본 연구에서는 PMDA-MDA polyimide를 기본으로하여 다른 종류들의 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. 이론적 배경

Lee와 다른 연구자들은 많은 고분자들에서의 확산공정은 다음식에 의해 자유용적과 상관관계가 있다고 제한하였다.

$$D = A \exp(-B/V_F)$$

여기서, A와 B는 주어진 gas에 대한 상수이다.

기체분자 1과 2의 확산선택도(diffusion selectivity)는 다음의 V_F 에 대한 지수함수로 표현된다.

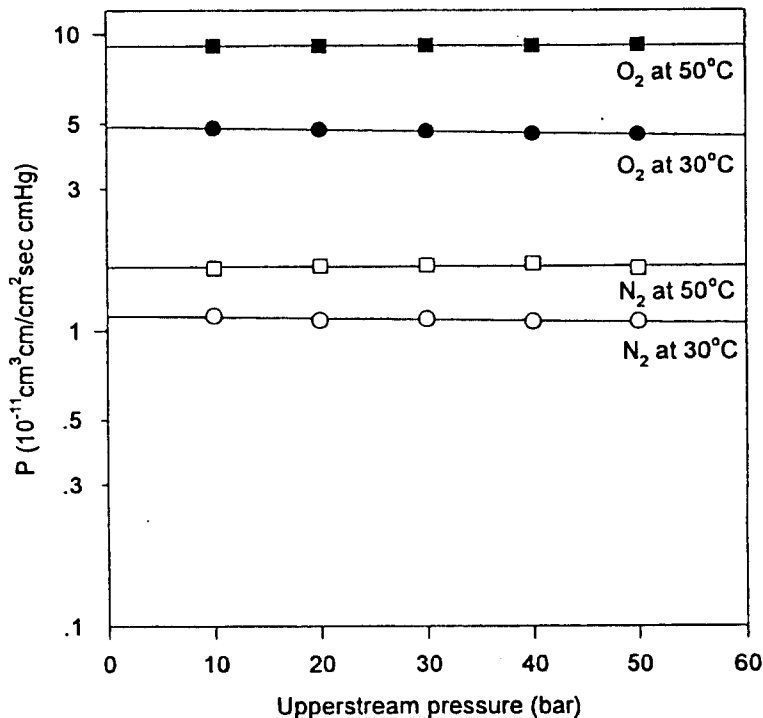
$$D_1/D_2 = (A_1/A_2) \exp[-(B_1 - B_2)/V_F]$$

그리고 D와 S의 곱으로 표현되는 고분자 내에서의 기체의 투과계수 P와 자유용적과의 상관관계는 D의 영향이 지배한다고 할 때 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$P = A \exp(-B/V_F)$$

3. 실험 및 결과

PMDA(Pyromellitic dianhydride) / MDA(Methylene dianiline)를 기본으로하여 1,3 Phenylene diamine, 1,4 Phenylene diamine, 2,4,6-Trimethyl-1,3- Phenylene diamine 계열의 단량체들을 몰비를 달리하며 첨가하여 공중합체막을 열적 이미드화법에 의해 합성하고, 제조된 막들의 이미드화 여부, 유리전이온도, d-spacing 값, 자유용적 등의 물성치들을 구하고, 10-50bar 범위에서 질소, 산소 투과 실험을 하였다.



Upperstream pressure dependence of permeability coefficients for O₂ and N₂ of the PMDA/MDA(90)-TriMeMPD(10) PI membrane