

Polyimide계 질소분리용 중공사막의 제조에 관한 연구 (I)

신상범, 윤현희*, 최성부**, 김병식
*경원대학교 화학공학과, **웅인대학교 환경보건학과
동국대학교 화학공학과

1. 서론

폴리이미드는 비대칭 고분자막의 소재로 실용되고 있는 polysulfone과 함께 열적, 화학적 안정성 및 기계적특성이 우수하여 기체분리에 적합한 막소재로 주목되고 있다. 본 연구에서는 상용의 polyimide solution과 polyetherimide resin을 이용하여 asymmetric polymer membrane을 평막 및 중공사막으로 제조하여 제조조건 변화에 따른 막구조 및 투과특성을 평가하였다.

2. 실험

막제조에 사용한 Polymer solution으로 BTDA계의 Polyimide(P84) solution과 polyetherimide(Ultem 1000) resin을 NMP에 25 - 33wt%로 용해시켜 사용하였다.

막 제조조건에 따른 구조의 변화를 살펴보기 위해 평막의 단면 및 표면을 SEM을 이용하여 촬영하였고, 고진공 투과 법으로 산소 및 질소의 투과능을 평가하였다.

평막의 제조는 P84 polyimide solution과 polyetherimide solution을 사용하여 비대칭 고분자 막의 제조에 일반적으로 사용되는 상전환(phase inversion)법의 immersion precipitation방법을 사용하였다. 충분히 교반시킨 고분자 용액을 유리판 위에 100-200 μm 의 두께로 캐스팅한 후 일정간격으로 solvent evaporation time을 조절한 후 nonsolvent에 30분간 침지시켰다. 이어서 막에 남은 용매를 완전히 제거하기 위해 증류수에 36시간 이상 침지시킨후 75 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 진공oven에서 건조하여 보관하였다. 한편 coagulation bath에 nonsolvent를 propanol로 하여 같은 방법으로 제조하여 고진공투과법으로 O_2 및 N_2 의 투과계수($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec cmHg}$)를 측정하고 선택도($\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$)를 계산하였다.

중공사막은 고분자 용액(dope solution)으로 P84와 PEI와 NMP 용액을 이용하여 제조하였다. 사용한 solvent는 NMP였으며, 고분자 용액의 유입속도는 2ml/min내외였다. 내부용고액으로는 solvent와 H_2O 의 혼합액을 사용하였고, coagulation bath에 30 $^{\circ}\text{C}$ 의 H_2O 를 사용하였다. 방사된 중공사막은 적절한 크기로 절단하여 증류수로 용매를 완전히 제거한후 건조, 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

막의 구조 : SEM을 이용하여 막의 구조를 비교하였다. 용매의 종류, 용매증발시간 및 coagulation bath의 온도를 변화시켜 실험하였다. 같은 제조조건에서 용매를 AMP와 DEF로 하여 제조한 막의 단면구조를 확인해본 결과 AMP를 사용했을 때의 표면구조가 더 치밀하였다. 용매를 DEF로 사용했을 경우 단면구조가 다공성을 띄고 있으며 표면의 사진에서 기공을 확인할 수 있었다.

막의 기체투과특성 : P84를 이용해 용매증발 시간을 10 - 120sec로 변화시켜 제조한 막에 대한 투과실험결과 용매증발시간이 길어질수록 O₂ 및 N₂의 투과도계수가 감소하고 선택도는 증가하였다. 이는 용매의 증발시간이 증가에 따라 막 표면의 치밀층의 두께가 증가한 때문이다.

Coagulation bath의 Nonsolvent로 propanol을 사용하고 solvent를 DMF로 하여 제조한 막과 Nonsolvent로 H₂O를, solvent로 NMP로 하여 제조한 막의 O₂ 및 N₂ 투과도계수를 비교하였을 때 서로 유사한 것을 확인할 수 있었다. Coagulation bath의 Nonsolvent로 propanol과 물의 혼합액을 사용하였을 때 투과도계수는 현저히 증가하였다. 한편 중공사막의 제조에 평막제조 조건들이 활용되었다. 그림에 제조된 polyimide중공사막의 단면구조를 나타내었다.

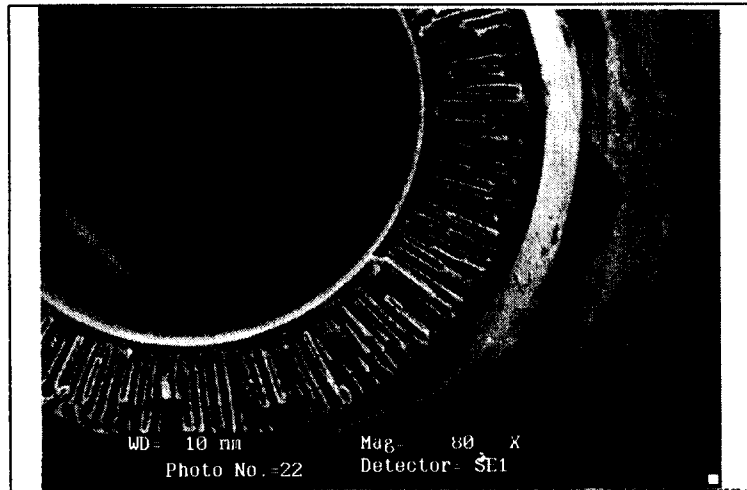


Fig. SEM photomicrograph of cross section of fibers spun from polyimide(P84)

4. 참고문헌

1. M. Mulder, "basic principle of Membrane Technology", p71, Kluwer Academic publishers (1991)
2. Kang, Y. S., Kim, K. J. Kim, U. Y. : J. Membrane Sci. 60, p 219-232(1991)
3. Hof, J. van't, "Wet spinning of asymmetric hollow fiber membrane for gas separation". Ph. D. Dissertation. The University of Twente. The Netherlands (1988)