

## 폴리이미드/NaX 막의 기체투과 특성에 미치는 NaX의 영향

최익찬, 김건중, 남세종  
인하대학교 화학공학과

### Effects of Zeolite contained in Polyimide Membrane for Gas Permeation Properties

I. C. Choi, G. J. Kim, S. J. Nam  
Department of Chemical Engineering, Inha University

#### 1. 서론

폴리이미드는 우수한 기계적 강도와 열적, 화학적 안정성으로 인해 최근 막분리 재료로 많이 연구 검토되고 있다. 대부분의 폴리이미드는 비교적 높은 선택도를 가지고 있으나 투과계수가 떨어지는 단점을 지니고 있어서 이를 극복하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과 투과계수를 크게 증가시킨 폴리이미드를 합성하였으나 선택도는 감소하여 투과특성의 상위한계를 넘지는 못하였다. 이 한계를 극복하기 위해서 복합재료를 이용하거나 UV, 플라즈마 처리에 의한 고분자막의 수식 등 많은 방법들이 연구되고 있다. 본 연구는 NaX형 제올라이트를 폴리이미드에 혼화시킨 막으로 산소/질소의 분리투과특성의 개선을 시도하였으며, NaX형 제올라이트와 폴리이미드 혼화방법, 혼화비율 등이 기체투과특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

본 실험에 사용된 NaX형 제올라이트는 직접 합성하여 사용하였다. 폴리이미드는 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine(*p*-TeMPD)과 (3,3,4,4'-dicarboxyphenyl)-hexafluoropropane-dianhydride(6FDA)로 합성한 6FDA-*p*-TeMPD 폴리이미드를 사용하였고, 그 투과계수는 122Barrer, 선택도  $\alpha_{N_2/O_2}=3.4$ 이다.

#### 2. 실험 방법

NaX형 제올라이트의 합성방법은 다음과 같다. Sodium Silicate 200g을 H<sub>2</sub>O 250ml에, Sodium Aluminate 33g, NaOH 31g을 H<sub>2</sub>O 200ml에 각각 녹인다. 이 두 용액을 잘 섞은 다음, 12-24시간 동안 상온에서 aging를 시키고 100℃에서 12시간 반응을 시킨다. 생성된 NaX형 제올라이트는 강 알칼리이기 때문에 증류수로 여러 번 세척하여 알칼리도를 낮추고 200℃에서 건조시켜 사용하였다.

6FDA-*p*-TeMPD 폴리이미드의 합성방법은 다음과 같다. 먼저 DMAc에 *p*-TeMPD를 녹이고 6FDA를 서서히 첨가한 후, 6시간 동안 반응을 시켜 점도가 있는 PAA용액(polyamic acid solution)을 얻는다. 이 PAA용액에 triethylamine

과 acetic anhydride를 과량으로 넣어 1시간 정도 반응시키고, 50°C에서 1시간 동안 화학이미드화를 시켰다. 이 고분자용액을 메탄올에 침전시켜 백색 분말을 얻고 증류수로 수회 세척하여 60°C에서 감압 건조하여 사용하였다. 폴리이미드/NaX 막의 투과특성을 관찰하기 위해 다음과 같은 두 가지 방법으로 막을 제조하여 그 결과를 비교하였다. 첫째 방법은 순수한 폴리이미드를 합성하여 백색분말을 얻고, 이 분말을 DMAc에 녹인 다음, NaX형 제올라이트를 첨가하여 15시간 교반시켜 주조용액을 만들었다. 이를 유리관 위에 주조하여 60°C에서 건조시켜 막을 제조하였다. 둘째 방법은 폴리이미드 합성시, 중간단계인 PAA용액에 NaX형 제올라이트를 첨가하고 15시간 정도 반응을 시켜 폴리이미드 분말을 얻었으며 위와 같은 방법으로 막을 제조하였다.

투과계수는 고진공 기체투과계수 측정장치로 측정하였다.

### 3. 결과 및 토론

NaX형 제올라이트는 다공성으로 흡수성이 강하고 pore size는 8.4Å이며, 일정한 온도에서 질소와 산소에 대한 흡착량은 압력에 따라 상이하하며 250torr 이상의 압력에서 차이가 가장 크게 나타나기 시작한다. 그러나 이러한 흡착량의 차이는 투과특성에 큰 영향을 미치지 않는 않지만, 상압측의 압력이 500torr때 가장 좋은 결과를 얻었고 본 실험은 500torr에서 시행하였다. 첫째 방법으로 제조한 막의 투과계수는 상당히 증가하였지만 선택도 역시 크게 떨어져 분리특성이 거의 나타나지 않았다. 반면에 둘째 방법으로 제조된 폴리이미드/NaX 막은 NaX형 제올라이트의 양이 10, 20, 30wt%로 증가되면서 산소의 투과계수는 각각 260, 420, 660Barrer로 증가되었고, 선택도는 각각 3.37, 3.16, 2.99이었다. 둘째 방법으로 제조한 막의 투과특성에서, 산소의 투과계수 증가는 NaX형 제올라이트 자체가 지니고 있는 다공성과 자체의 체적으로 고분자 사슬간의 간격이 넓혀졌기 때문이라고 생각되며, 투과계수 증가에 비해 선택도 감소가 적은 이유는 폴리이미드 합성시 첨가된 NaX형 제올라이트 pore로 고분자 사슬이 침투되어 사슬의 stiffness가 증가되고 고분자 사슬의 mobility를 감소시켰기 때문이라고 여겨진다. PAA 용액과 제올라이트의 교반 시간도 투과특성에 영향을 주는 것으로 관찰되었다. 20wt% 폴리이미드/NaX 막에서, 교반시간이 6시간일 때  $P_{O_2}=400\text{Barrer}$ ,  $\alpha_{N_2/O_2}=2.85$ 이었고, 교반시간이 15시간일 때  $P_{O_2}=420$ ,  $\alpha_{N_2/O_2}=3.16$ 이었다. 이는 교반시간이 길수록 제올라이트의 pore로 고분자사슬이 침투되는 정도가 증가되기 때문인 것으로 생각되어진다.

### 4 참고 문헌

1. Maryam Moaddeb and William J.Koros, *J. Membrane*, 125, 143(1997)
2. Y.Hirarama, T.Yoshinaga et al., *J. Membrane*, 111, 183(1996)
3. Kenji Haraya and Sun-Tak Hwang, *J. Membrane*, 71, 13(1992)