

일반강연 I-3

고분자중 실리카가 기체투과에 미치는 영향

송병준, 김진중, 남세중  
인하대학교 화학공학과

The Effects of Silica in Polymeric Membranes  
On Gas Transport

B.I. Song, G.J. Kim, S.J. Nam  
Department of Chemical Engineering, Inha University

1. 서 론

공기의 산소/질소 분리용 고분자막은 높은 선택도와 높은 투과도를 동시에 요구한다. 이두가지 조건을 만족 시키는 새로운 소재 개발과 기존의 고분자물질을 수식하는 연구가 진행되고 있으나 trade-off 현상으로 인하여 선택도가 증가되면 투과계수가 감소되고, 투과계수가 증가하면 선택도가 감소되는 경향이 있다.

다공성 지지체의 표면에 selective thin layer를 coating한 복합막은 투과저항을 줄여 투과속도는 증가시킬수 있으나 선택도는 고분자 고유의 80%정도까지 감소되는 것으로 알려져있다.

본연구는 복합막에 대한 수식처리로서 다공성 지지체의 세공속에 실리카 입자와 고분자물질을 충전하여 선택도의 증가와 함께 투과속도를 증가시키려는 연구이다. Koros등에 의한 현재까지의 연구는 높은 선택도와 낮은 투과계수를 갖는 물질이 사용되었다. 본실험에서는 높은 투과계수와 낮은 선택도를 갖는 고분자 물질로 폴리이미드중 투과계수가 가장 높다고 알려진 6FDA-*p*-TeMPD ( $P_{O_2} = 122\text{barrer}$ ,  $\alpha_{O_2/N_2} = 3.4$ ) 폴리이미드와 Teflon AF 2400 ( $P_{O_2} = 1600\text{barrer}$ ,  $\alpha_{O_2/N_2} = 2.0$ )에 대하여 연구하였다. 본실험에서 선택도와 투과속도에 영향을 미치는 고분자와 실리카의 비율에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

다공성 지지체로는 aluminum oxide로 구성된 Whatman사의 Anopore(surface pore=0.02 $\mu\text{m}$ , bulk pore=0.2 $\mu\text{m}$ )가 사용되었으며, 6FDA-*p*-TeMPD polyimide는 *p*-TeMPD와 6FDA를 DMAC에 상온, 질소 분위기 하에서 12시간 이상 교반하여 PAA용액을 합성한 후 모노머의 4배몰의 triethylamine과 aceticanhydride를 첨가하는 화학적 이미드화에 의하여 합성하여 사용하였다. Teflon AF 2400은 듀폰사의 제품이 사용되었다.

Anopore의 surface pore 속으로 실리카를 충전시키기 위하여 실리카 입자가

20wt%로 분산되어 있는 N,N-dimethyl acetamide(DMAC-ST made by Nissan Chemical Industries.)를 Anopore 위에 주입한 후 증발 시킨다. 용매를 완전히 증발 시킨후 표면에 과잉으로 존재하는 실리카를 제거하고, 0.1wt%의 이미드 용액을 실리카가 충전된 Anopore위에 주입한다. 이를 감압하에서 180℃까지 천천히 온도를 상승 시키면서 용매를 증발시키고, 180℃에서 24시간 가열한 후 220℃에서 48시간 curing 한다. 이와 같이 합성된 막은 회박 폴리머용액의 사용으로 인하여 막표면에 defects가 생기게 되고, 이를 제거하기 위하여 silicon rubber로 표면을 coating한 후 투과실험을 하였다. Teflon의 경우 teflon 용액을 실리카가 충전된 Anopore위에 주입한 후 공기중에서 12시간 용매를 건조 시킨후 150℃, 감압하에서 3일 동안 curing 시킨다. 투과속도는 기체투과셀의 저압측 측정압력 변화로부터 계산되는 고진공법을 이용한 막투과계수측정 장치와 bubble meter를 이용하여 측정 하였다.

### 3. 결과 및 토론

실리카가 충전된 Anopore의 세공 속으로 고분자가 더 쉽게 침투할수 있도록 0.1wt%의 dilute polymer solution을 사용하였으며, pore 속으로 침투된 고분자는 pore 내벽의 Al-OH와 실리카 입자 표면의 Si-OH에 의해 pore 내벽과 실리카 표면에 쉽게 흡착되어 pore 내부에 고정된다. 다공성 지지체의 세공 속에 고정된 고분자는 pore의 내벽과 실리카 입자에 의하여 사슬 운동성이 억제되어 rigidity가 증가 되고, chain packing이 변화되어 packing disrupted region이 생긴다.

본실험에서 합성된 6FDA-p-TeMPD polyimide/silica 복합막의 투과실험 결과,  $\alpha_{O_2/N_2}$ 는 고유의 선택도인 3.4에서 4.9로 증가되어, 순수한 폴리이미드 치밀막보다 더 높은 선택도를 갖는다. 투과속도의 증가는 표면의 selective layer를 박막화하여 투과저항을 감소시킨것과 packing disrupted region에 기인된 것으로 보이며, 선택도의 증가는 사슬운동성이 억제된 것에 기인된 것으로 예상된다.

선택도와 투과속도의 변화는 지지체에 흡착된 이미드와 실리카의 양에 따라 다르다.

### 4. 참고문헌

1. M. Moaddeb and W. J. Koros, J. Membrane Sci., **111**, 283 (1996)
2. M. Moaddeb and W. J. Koros, J. Membrane Sci., **125**, 141 (1997)
3. Ingo Pinnau and Lora G. Toy, J. Membrane Sci., **109**, 125 (1996)