

일반강연 I-4

폴리이미드/제올라이트 막의 기체투과 특성

최익창, 김건중, 남세종
인하대학교 화학공학과

The Gas Permeation Properties of
Polyimide/Zeolite Membrane

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

1. 서론

최근에 기체분리막의 재료로 많이 연구가 되고 있는 폴리이미드는 열, 화학적으로 안정하며 기계적 강도가 우수한 고분자재료이다. 그 동안 본 연구실에서는 폴리이미드를 직접 합성하여 플라즈마처리, UV 처리등과 같은 고분자막수식에 의한 방법과, 무기재료와 폴리이미드를 이용하는 복합막 제조 등으로 폴리이미드의 투과특성을 향상시키는 연구를 진행해 왔다. 본 실험에서는 고분자재료로 폴리이미드 계열 중 가장 산소투과계수가 높은 6FDA-*p*-TeMPD 폴리이미드와 산소투과계수는 작고 선택도가 높은 6FDA-*m*-PDA 폴리이미드를 사용하였고, 무기재료는 surface pore size가 7.3Å, super cage가 13Å인 다공성 물질로 흡착력이 매우 뛰어난 NaX형 제올라이트를 사용하였다. 본 실험은 고분자재료인 폴리이미드와 무기재료인 NaX형 제올라이트로 복합막을 제조하여 폴리이미드의 종류, NaX형 제올라이트의 혼합비율, 고분자의 흡착시간, 그에 따른 확산계수의 변화를 관찰하였다. 6FDA-*p*-TeMPD 폴리이미드 산소투과계수는 122Barrer, α_{O_2/N_2} = 3.4이고, 6FDA-*m*-PDA 폴리이미드의 산소투과계수는 3.01Barrer, α_{O_2/N_2} = 6.7이다.

2. 실험 방법

NaX형 제올라이트의 합성방법은 다음과 같다. Sodium Silicate 200g을 H₂O 250ml에, Sodium Aluminate 33g, NaOH 31g을 H₂O 200ml에 각각 녹인다. 이 두 용액을 잘 섞은 다음, 12-24시간 동안 상온에서 aging를 시키고, 100°C에서 24시간 반응을 시킨다. 생성된 NaX형 제올라이트는 강 알칼리이기 때문에 증류수로 여러 번 세척하여 알칼리도를 낮추고, 350°C에서 5시간이상 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 NaX형 제올라이트의 함량을 각각 10, 20, 30, 40wt%로, 흡착시간을 10, 15, 20시간으로 변화시키면서 반응시킨 후, triethylamine과 acetic anhydride를 과량으로 넣어 1시간 정도 혼합시키고, 50°C에서 2시간동안 화학이미드화를 시켰다. 이 고분자용액을 메탄올에 침전시켜 백색 분말을 얻고, 증류수로 수회 세척하여 60°C에서 감압 건조하여 사용하였다. 건조된 폴리이미드/NaX 백색분말을 다시 DMAc에 15wt%로 녹인 다음, doctor blade로 유리판 위에 주조하여 80°C에서 건조시켜 막을 제조하였다. 투과계수는 고진공 기체투과계수 측정장치로 측정하였다.

3. 결과 및 토론

제조된 폴리이미드/NaX막은 흡착시간을 20시간으로 고정시키고, NaX형 제올라이트의 양을 10, 20, 30wt%로 변화시켰을 때, 각각 산소의 투과계수는 약 250, 360, 510Barrer로 증가되었고, 선택도는 약 3.37, 3.22, 3.06이었다. 또, 흡착시간을 15시간, NaX형 제올라이트의 양을 변화시켰을 때는, 산소의 투과계수는 약 260, 420, 660Barrer로 증가되었고, 선택도는 3.37, 3.16, 2.99이었다. 산소투과계수가 증가한 정도에 비해 선택도의 감소정도가 작은 이유는 고분자 사슬이 폴리이미드 합성시 첨가된 NaX형 제올라이트 pores에 흡착(XRD 분석)되어진 것으로 여겨지며, 그로 인해 사슬의 stiffness가 증가되었고, 고분자 사슬의 mobility를 감소시켰기 때문이라고 여겨진다. 또 산소, 질소, 이산화탄소, 메탄의 투과계수가 증가한 것은 막내에 분산된 다공성 NaX형 제올라이트의 영향으로 막내의 확산계수가 증가하였으며, 폴리이미드의 packing density를 감소시켰기때문인 것으로 생각되어진다.

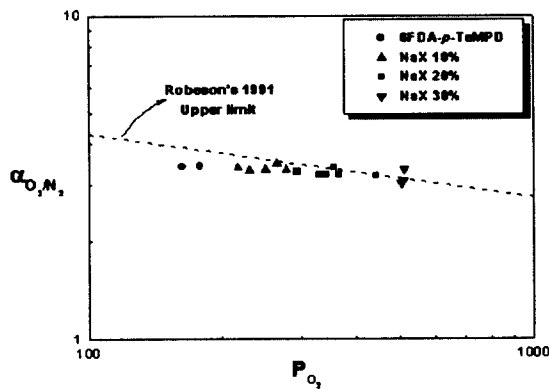


Fig.1 폴리이미드/제올라이트막에서 제올라이트의 함량에 따른 기체투과 특성의 변화

4 참고 문헌

- Maryam Moaddeb and William J.Koros, *J. Membrane*, **125**, 143(1997)
- Y.Hirarama, T.Yoshinaga et al., *J. Membrane*, **111**, 183(1996)
- Kenji Haraya and Sun-Tak Hwang, *J. Membrane*, **71**, 13(1992)
- H. L. Frisch and Yongpeng Xue, *J. Polymer Science:Part A:Polymr Chemistry*, **33**, 1979(1995)