

일반강연 II-10

열처리에 의한 Polyimide 비대칭 막의 개질화 특성

최호상, 남석태, 박영태, 전재홍*, 이석기*, 광순철*
경일대학교 화학공학과, *동안엔지니어링(주) 부설연구소

Modification Characteristics of Polyimide Asymmetric Membrane by Thermal Treatment

H.S. Choi, S.T. Nam, Y.T. Park, S.K. Lee*, J.H. Jeon*, S.C. Kwak*,
Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Kyungsan, 712-701
*R&D Center, DongAhn Engineering Co., Ltd., Seoul, 133-110

1. 서론

막분리기술은 분리대상 성분과 분리매체와의 분자 사이의 힘의 차를 이용하여 분리하는 기술이기 때문에 분리특성을 고도로 기능화시키는 것이 가능하다. 또한 막분리 기술 자체가 에너지 절약기술이기 때문에 차세대 분리기술로서 중요한 역할을 할 수 있다. 이와 같은 분리기술은 역삼투법 등의 수용액계와 상온 부근의 기체분리막은 실용화되어 있다. 그러나 비수용액계 또는 고온 공정에서 특수한 조건하에서 고기능성 분리성능을 가지는 막의 개발에 대한 요구가 증대되고 있다. 이에 대응하여 내열성, 내용제성이 우수한 고분자에 의한 분리성능을 요구한다. 특히 근년에는 방향족 polyimide 수지가 주목을 받고 있으며, 내열성, 내구성 및 기계-전기적 특성이 우수한 재료로 광범위하게 사용되고 있다. 이것은 분자 구성기가 가지는 결합에너지가 크고, 분자의 규칙성에 의한 유리전이온도가 높아서 250-300℃의 고온에서도 사용이 가능한 재료로서 한외여과막과 기체분리막으로도 시판되고 있다.

본 연구에서는 고분자의 특성이 우수한 polyimide를 투과증발 공정에 적용시킬 수 있는 막을 개발하기 위하여, 유기용매에 용해될 수 있는 polyimide 전구체(前驅體, precursor)에 의한 polyimide 비대칭막을 만들기 위하여 막의 개질특성 및 열처리 온도 등에 따른 특성을 검토하였다.

2. 실험

Polyimide 전구체는 polyamic acid(Pyre-ML 5057, Du Pont)를 사용하였고, 용매는 DMAc, NMP, dope 용액의 첨가제로 phenanthrene을 사용하였다. 제막은 상전이법으로 수행하였고, 비용매로 toluene을 사용하였다. 막

은 열처리에 의하여 imide화 하였다.

3. 결과 및 고찰

제막의 열처리에 따른 기계적 강도와 그 특성을 Fig. 1에 도시하였다. 제막은 전구체인 polyamic acid를 톨루엔을 용매로 사용하여 비대칭막을 만들고, 고압진공용기에서 질소를 purge 시킨 상태에서 고비점 용매인 dioctyl sebacate 용액에 침적시킨 상태에서 imide 화시키고 polyimide(PI) 막을 제막하였다. Fig. 1은 열처리 전후에 막을 물속에 24 시간 침적시켰을 때 PI 막의 인장강도 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 PI수지는 탈수축합에 의하여 imidization이 일어나기 때문에 고온의 물속에서 가수분해되기 쉽고, 그 강도가 현저히 저하될 수 있다. 본 연구에 사용한 방향족 PI 수지도 333K 이상의 온도에서는 쉽게 열화되고 있음을 알 수 있다. PI 수지는 amide 계의 용매 등에 가용성이 있으므로 imide 화를 부분적으로 억제하여 amide 부분을 일부 남겨서 그 특성을 나타낼 수 있을 것으로 판단되었다. 따라서 열처리에 의하여 이 부분을 탈수축합시키면 가교되어 강도가 증가되고, 화학적 안정성도 향상되는 것으로 추정된다.

비대칭 PI 막의 열처리에 대한 특성이 dioctyl sebacate의 열용매를 사용하여 열처리하는 방식이 비교적 안정한 막을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이것은 막 자체가 비교적 좋은 표면 및 구조 성능을 보이는 것으로 생각되며, 한외여과막이나 역삼투막 등의 용질 분리에도 적절히 이용할 수 있을 것으로 판단된다. 아울러 진공 중에서 건식으로 열처리하는 것보다 더 좋은 효과가 있는 것으로 보인다. 이와 같은 열처리 효과를 더 상세히 파악하기 위하여 Table 1에 막의 열처리 전후에 대한 한외여과 특성과 투과증발 특성을 나타내었다. UF 성능은 dextran 수용액을 사용하여 투과성능과 저지율을 검토하였다. 여기서 열처리하지 않은 막은 투과증발 공정에 적용시킬 수 없는 상태로 막 자체의 swelling 현상이 현저히 나타나고 있었다.

4. 참고문헌

1. T. Yamaguchi, et al., Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1914 (1992).
2. A. Iwama, et al., J. Memb. Sci., 11, 297 (1982).
3. H. Yanagishita, et al., J. Appl. Polym. Sci., 49, 565 (1993).
4. H. Yanagishita, et al., 膜(Maku), 10, 365 (1985).
5. H. Ohya, et al., 膜(Maku), 15, 139 (1990).

Table 1. Polyimide(PI) 막의 열처리 효과(열처리 조건의 영향)

열처리 조건	UF 성능 (수용액계, 3 kg/cm ²)		PV 성능 (80 wt% HAc)	
	DEX9300 저지율 [%]	수투과유속 [kg/m ² hr]	분리계수 $\alpha_{H_2O/HAc}$	투과유속 [kg/m ² hr]
미 처리	67	46		
DOS*용액중 200°C 3 시간	83	5.625	106	0.562
300°C 3 시간	94	0.267	172	0.413

*DOS : dioctyl sebacate

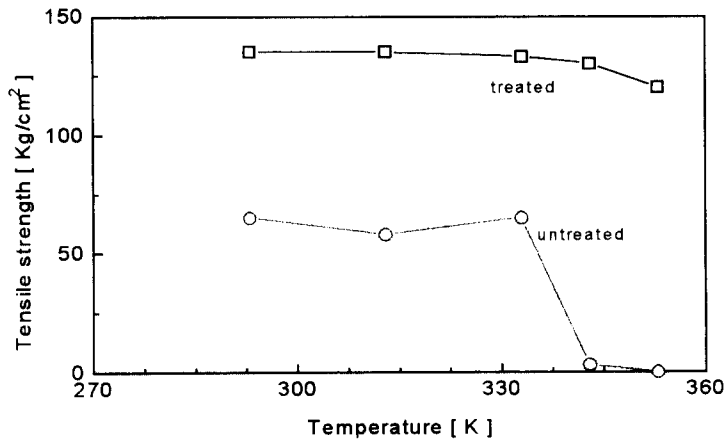


Fig. 1. The Relation of Heat Treated Effect and Tensile Strength for PI Membrane by Deeping Water.