

일반강연 I-1

폴리실록산-이미드 공중합체의 제조 및 기체분리 특성

김영현, 양대석, 김선일*, 김진환
전남대학교 화학공학과, *조선대학교 화학공학과

Preparation and Gas Separation Properties of Poly(siloxane-imide) Copolymers.

Young-Hyun Kim, Dea-Seok Yang, Sun-Il Kim*, Jin-Hwan Kim
Department of Chemical Engineering, Chonnam National University,
*Department of Chemical Engineering, Chosun University

서론

엔지니어링 플라스틱으로 널리 알려진 폴리이미드는 우수한 열·산화 안정성, 전기적 특성, 기계적 강도 및 내화학성 등의 다양한 장점에도 불구하고 불용(insoluble), 불용(infusible) 등의 단점으로 인하여 일반적인 유기용매에 대한 낮은 용해특성을 보이며 가공상의 어려움으로 실제 사용 시 많은 제약을 받고 있다. 이러한 단점을 극복하는 개선책으로 폴리이미드 주쇄상에 낮은 T_g 와 유연한 분자쇄 구조를 지닌 polyorganosiloxane을 도입시킨 poly(siloxane-imide) 블록공중합체를 제조함으로써 폴리이미드 고유의 장점을 유지함과 동시에 용해도 특성, 산화안정성, 충격강도 및 수분에 대한 안정성을 향상시킬 수 있다는 연구결과가 보고된 바 있다[1-3]. Poly(siloxane-imide) 블록공중합체의 경우 단량체로서 실록산 양말단에 아미노 그룹이 도입된 α, ω -bis(aminoalkyl) terminated PDMS prepolymer와 무수물간의 축합반응을 통한 제조방법이 널리 알려져 있다. 특히 이중 Yilgor 및 McGrath[4] 등은 다양한 형태를 지닌 poly(siloxane-imide) 공중합체에 관한 연구결과를 보고한 바 있다[5]. 실리콘 변성 폴리이미드 화합물의 열적성질 및 기계적 특성 등은 실록산과 이미드 segment간의 화학적 구조, 실록산 블록의 분자량 및 실록산이 중합내에서 차지하는 중량분율에 의하여 변화될 수 있다. 이러한 중합체의 조성 중 실록산이 50% 이상을 차지할 경우 열가소성 탄성체로서의 거동을 보이는 반면, 폴리이미드의 조성이 상대적으로 높은 중합체의 경우 rigid한 거동과 높은 T_g 점을 나타내며 기계적 성질 또한 폴리이미드 자체의 성질을 그대로 나타낸다.

본 연구에서는 1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP)와 xylene을 용매로 사용하여 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride(PMDA), 4,4-oxydi-

aniline(ODA)와 amine-terminated polydimethylsiloxane(PSX)을 이용하여 poly(siloxane-imide) 공중합체를 제조하여 그 특성을 TGA, UTM, XRD, FT-IR을 이용하여 살펴보았다. 그리고 25°C에서 H₂, N₂, O₂, CO₂ 및 CH₄의 기체투과특성을 조사하였다.

실험

1. Poly(siloxane-imide) copolymer(PSI) 막 제조

NMP(Aldrich, Co.)와 xylene(Duksan)을 4/1 부피비로 혼합한 용매에 PSX (M.W:4750, Aldrich Co.)을 혼합하여 1시간 교반시킨 후 ODA(97%, Aldrich Co.)를 첨가한 후 1시간 교반시킨다. 그리고 나서 PMDA(97%, Aldrich Co.)를 혼합한 후 18시간 교반시켜 polyamic acid(PAA)를 합성한다. PAA 용액을 유리판에 casting한 후 60°C에서, 6시간 100°C에서 2시간 건조시키고 진공건조기에서 250°C 1시간 건조시켜 이미드화 시킨다. 제조된 막의 성분비는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Composition of poly(siloxane-imide) copolymers.

Copolymer(1mole)	ODA(moles)	PSX(moles)	wt% PSX
PSI-1	0.98	0.02	18.7
PSI-2	0.97	0.03	27.7
PSI-3	0.96	0.04	31.7
PSI-4	0.95	0.05	36.8

2. PSI 막의 특성

막의 특성을 알아보기 위하여 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis(TGA), universal testing machine (UTM), X-ray diffractometer(XRD) 등을 사용하였다. 그리고 25°C, 3, 5, 7atm에서 H₂, N₂, O₂, CO₂ 및 CH₄에 대한 기체투과실험을 행하였다. 투과도와 선택도는 (1)식과 (2)식을 이용하여 구했고 투과도의 단위는 barrer 단위[10⁻¹⁰ · cm³(STP)cm/cm² · sec · cmHg]를 사용하였다.

$$P = \frac{\delta}{\Delta p} \cdot \frac{Q}{A} \cdot \frac{273.15}{T} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

결과 및 고찰

Poly(siloxane-imide) 공중합체의 제조 시 이미드화 전후의 PAA 용액과 PSI 막의 스펙트럼을 Fig. 1에 비교하여 나타내었다. 1775와 1722 cm^{-1} 영역에서 대칭의 카르보닐기를 볼 수 있었고, 1377 cm^{-1} 영역에서 C-N 피크를 볼 수 있다. Amide carbonyl의 흡수 특성인 1650 cm^{-1} 에서는 피크가 나타나지 않았다. 이는 이미드화가 완성되었다는 것을 의미한다. 본 실험에서는 이미드화 온도를 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였는데, 이는 온도 조건을 달리한 FT-IR 분석의 결과를 바탕으로 한 것이다. Fig. 2는 PSX 첨가에 따른 d-spacing을 나타내었다. PSX 첨가량이 증가할수록 d-spacing이 커짐을 알 수 있다. D-spacing의 증가는 사슬간 거리가 커지고 느슨해져서 기계적 강도가 낮아질 것으로 예측되고, 투과도도 자유부피의 증가로 인해 증가될 것으로 생각된다.

25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 및 CH_4 에 대한 투과도를 Fig. 3에 나타내었다. 기체의 투과도는 압력에 무관하였으며 PSX 함량이 증가함에 따라 투과도가 증가함을 볼 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 일치한다. 투과도는 모든 막에 대해 $\text{H}_2 > \text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4$ 의 순서였다. 이는 kinetic molecular diameter의 증가와 확산계수 감소의 순서와 일치하였다. Fig. 4는 H_2/CH_4 , CO_2/CH_4 , O_2/N_2 , N_2/CH_4 에 대한 선택도를 나타낸 것이다. 투과도의 증가에도 불구하고 선택도는 거의 일정하거나 증가함을 볼 수 있다. 특히 α (CO_2/CH_4)는 PI가 43이고 PSI-4는 55.8로 약 1.6배가 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 투과도는 작지만 선택도가 우수한 PMDA-ODA polyimide에 PSX를 첨가시켜 기체분리에 효과를 볼 수 있었다.

참고문헌

1. P. Sysel and D. Oupicky, *Polym. Int.*, **40**, 275(1996)
2. N. Furukawa, M. Yuasa, and Y. Kimura, *Polym.*, **40**, 1853(1999)
3. N. Furukawa, M. Yuasa, and Y. Kimura, *J. of Polym. Sci., Polym. Chem.*, **36**, 2237(1998)
4. I. Yilgor and J. E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 1(1998)
5. S. W. Chow, J. S. Byck, *US Pat.* 3, 562, 353

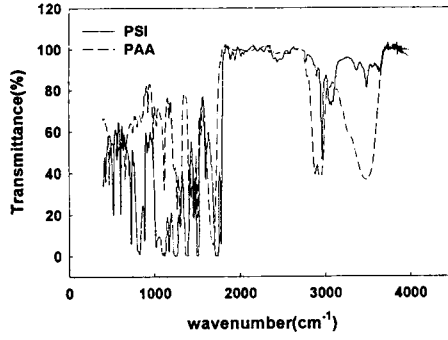


Fig. 1. FT-IR spectra of PAA and PSI membrane.

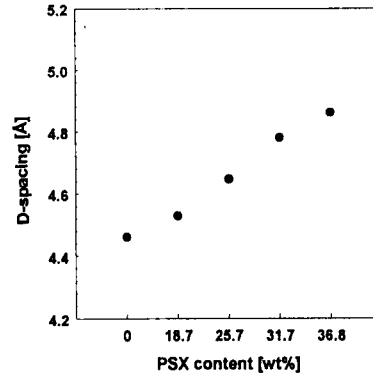


Fig. 2. D-spacing values of PSI membrane.

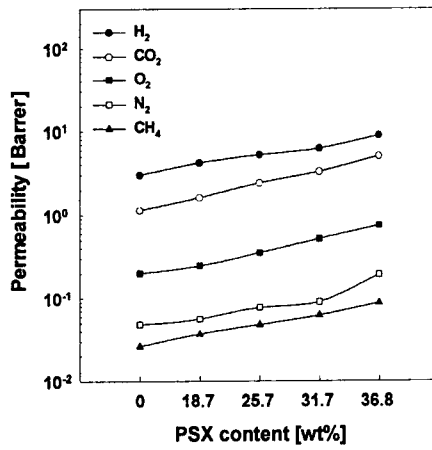


Fig. 3. Permeability coefficient of five gases at 25°C for PSI membranes.

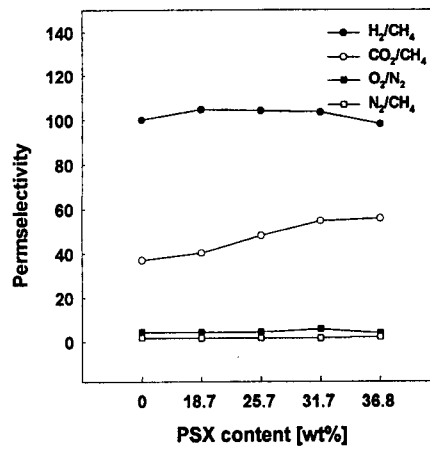


Fig. 4. Permselectivity at 25°C for PSI membranes.