

분자구조의 제어에 의한 기체분리막재료의 개발

김형선, 정성욱, 김윤희, 남상용, 권순기*
경상대학교 고분자공학과 및 공학연구원

Development of Gas Separation Membrane by The Control of Molecular Structure

Hyung-Sun Kim, Sung Ouk Jung, Yun-Hi Kim, Sang Yong Nam, Soon-Ki Kwon*
Dept. of Polymer Sci. & Eng. and ERI, Gyeongsang National University, Jinju,
660-701, Korea

1. 서 론

최근 첨단 기능 소재의 연구 개발이 각 방면에서 매우 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서도 합성막에 의한 막분리공정(membrane separation process)은 분리에 따른 상변화를 수반하지 않기 때문에 분리시 에너지 소비가 적고, 선택성이 좋으며, 적절한 설계와 합성에 의해 다양한 막 재료의 개발이 가능하고, 필요한 모양으로 가공하기 쉽고, 설비 투자와 운용 비용이 적고, 열에 불안정한 물질을 쉽게 분리할 수 있다는 등의 장점 때문에 석유화학, 전자, 반도체, 자동차, 의약, 식품, 환경 및 에너지 산업 등에서 다양한 응용 가능성을 가지고 있다. 이러한 합성막에 의한 분리가 실제적으로 실용화되기 위해서는 막재료의 몇가지 특성, 즉 물질의 선택적 투과성, 열적, 기계적, 화학적 안정성, 제조의 용이성 및 제조 가격 등이 함께 고려되어야 한다. 이러한 관점에서 분리막 재료로서 고분자 막이 많이 사용되어지고 있다.

개발 초기의 합성막의 적은 투과도와 낮은 선택도는 막분리 공정의 상업화에 가장 큰 장애가 되어왔다. 즉 적은 투과도는 막대한 막의 면적과 높은 고정 자산 투자비를 요구하고 낮은 선택도는 에너지 집약적인 다단계 공정을 요구한다. 그러나 투과성능이 우수한 새로운 합성막의 개발 및 막기술의 발전은 이와 같은 막분리 공정의 문제점을 해결하는데 밝은 전망을 보여 준다.

2. 산소 부화막

고분자막을 통과하는 산소와 질소의 투과 속도 차이를 이용하여 공기 중 산소의 농도를 증가시키는 기체 분리막으로서, 막을 이용하여 얻은 기체는 순수한 산소가 아니라 산소의 농도가 증가된 산소 부화 공기이다. 이 때문에 산소 분리막을 산소 부화막이라고 한다. 현재 사용되고 있는 대부분의 산소는 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각하여 분별증류(fractional distillation)하는 심냉법(cryogenic method)으로 제조되어 다시 희석시켜 사용해야 하는 번거로움이 있으므로 에너지가 많이 소비되며 공정이 복잡하다. 그러나 막에 의한 분리 공정을 사용하게 되면 이러한 단점을 개선할 수 있다. 이러한 산소부화막의 소재는 첫째 산소 투과 계수 P_{O_2} 및 분리 계수 $\alpha(= P_{O_2} / P_{N_2})$ 가 클 것, 둘째 막 제조가 용이하고 박막화가 가능한 충분한 막강도를 가질 것, 셋째 투과 안정성, 즉 내구성이 뛰어난 것 등의 조건을 갖추어야 한다.

일반적으로 산소부화막의 평가에 고려되어야 할 상수는 투과도(permeability)와 선택 투과도(permeselectivity)인데 기체의 투과도와 선택도는 서로 상반적이다. 즉 투과도가 높으면 선택도가 낮고, 반대로 선택도가 높으면 투과도가 낮다. 따라서 이와 같은 상반적인 특성을 개량함으로써 투과도 및 선택도를 동시에 높일 수 있는 소재를 찾기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 연구방향은 새로운 고분자의 합성, 기존 고분자의 개량, 복합 재료, 액정, 축진 수송법등을 이용하는 법으로 나눌 수 있다.

분리막의 투과성을 좌우하는 기본적인 인자는 용질의 운동도를 나타내는 확산계수와 용질과 분리막 소재와의 열역학적 친화력을 나타내는 용해도 계수이다. 유리상 고분자의 경우 확산에 영향을 미치는 인자는 고분자 매질내의 자유체적으로서 이는 고분자 사슬의 경직도와 주사슬간의 거리와 관련된다. 주사슬의 경직도가 클수록, 사슬간의 거리가 클수록 자유체적은 증가하며 따라서 확산속도가 증가한다고 알려져 있다. 또한 용해도는 막의 재질과 산소와의 열역학적 친화력에 의해 좌우되는데, *t*-butyl기, trimethylsilyl기 및 trifluoromethyl기를 갖는 화합물은 큰 자유체적을 가지며, 이중결합 화합물은 산소와 높은 열역학적 친화력을 가진다고 알려져 있다.

기체 분리막으로는 우수한 기계적 강도, 투과 안정성, 화학적 안정성, 막 제조의 용이성을 가지고 우수한 투과도와 선택도를 동시에 갖는 재료가 요구되고 있다. 따라서, 엔지니어링 플라스틱인 polyimide는 높은 열안정성과 산화안정성, 우수한 전기적, 기계적 물성, 화학적 안정성 등 때문에 현재 dielectric materials, coating, adhesive등으로 널리 사용되고 있으며 또한 기체에 대한 높은 선택성 때문에 기체 분리막 분야에서 널리 연구되고 있는 고분자이다. 일반적으로 polyimide는 dianhydride와 diamine의 축중합 반응에 의해 제조할 수 있으며, polyimide의 기체 투과도는 dianhydride의 구조와 diamine의 구조에 따라 크게 변하는 특성을 나타내고 있다. 따라서 dian-

hydride와 diamine에 여러 가지 functional group이나 side chain을 도입하여 free volume이나 free volume 분포를 조절하여 이러한 요구조건을 충족시키려는 시도가 현재 많은 연구자들에 의해서 진행되고 있다.

본고에서는 이러한 여러 가지를 바탕으로 분자구조의 제어에 의해 개발된 기체분리막용 polyimide인 치환된 2,2'-biphenyl을 주사슬로 갖는 highly twisted polyimide와 spirobifluorene 및 치환된 fluorene을 갖는 cardo polyimide의 합성과 특성에 대해 이야기 하고자 한다. 합성된 고분자들은 rigid한 주사슬에 bulky한 치환체인 *p*-trimethylsilylphenyl, *p*-*t*-butylphenyl, trifluoromethyl 기 등이 치환되어 있어 우수한 열적 성질과 투과도 및 선택도를 가지는 것으로 나타났다.

3. 실험

(1) 고분자의 합성

25 mL 3-neck flask에 Dean-Stark, mechanical stirrer, gas inlet을 장치한 후 0.001 mole의 diamine을 넣은 후 소량의 *m*-cresol을 넣고 완전히 용해시킨다음 0.001 mole의 dianhydride를 넣고 *m*-cresol로 flask 벽면의 dianhydride를 씻어준 후 4시간 동안 상온에서 stirring한다. 온도를 110 °C까지는 1시간에 걸쳐 천천히 올리고, 다시 고온으로 올린 후 5시간동안 reflux 시킨다. 과량의 *m*-cresol을 넣은 후 온도를 130 °C까지 내린다. 과량의 methanol에 침전시킨 후 filter하고 methanol로 여러 번 씻어준 후 vacuum oven에서 말린다. 합성된 고분자의 구조식과 수득율은 다음의 표와 같다.

(2) 기체 투과도

Polyimide film은 5 wt% chloroform solution을 깨끗한 유리 판 위에 casting하여 vacuum oven에서 실온에서 8시간, 250 °C에서 24시간 동안 건조하여 투명한 film을 얻었으며, film의 두께는 60-80 μm 정도였다.

Polyimide film의 기체 투과도는 bubble flowmeter로 측정하였다. 고압의 가스 실린더로부터 나온 주입 가스는 레귤레이터로 조절된 압력으로 투과 test cell로 들어가게 된다. 이 test cell은 stainless steel로 상하로 개폐할 수 있으며 내부에는 개스 외부 누출을 방지하기 위한 rubber gasket, 막을 지지하기 위한 sintered stainless steel 그리고 본 연구에서 합성한 일정 유효 면적의 필름이 들어가게 된다. test cell속의 막을 통과한 기체의 투과도는 bubble flowmeter로 측정하였다.

압력비는 레귤레이터와 압력 게이지로 조절하였으며, upstream의 압력은 순수한 산소, 질소로서 3 Kg/cm²이었으며 downstream은 대기압이었다. 한편 투과 부피는

측정 기체를 투과시켜 투과 속도가 일정하게 유지될 때 측정하였다. 분리계수는 PO_2/PN_2 의 비로 계산하였다.

4. 결과 및 토론

(1) 고분자의 확인 및 용해도

합성된 단량체 및 고분자의 구조는 ^1H-NMR 및 FT-IR 등의 분광학적인 방법으로 확인하였으며, 고분자들의 구조를 Figure 1~3에 나타내었다.

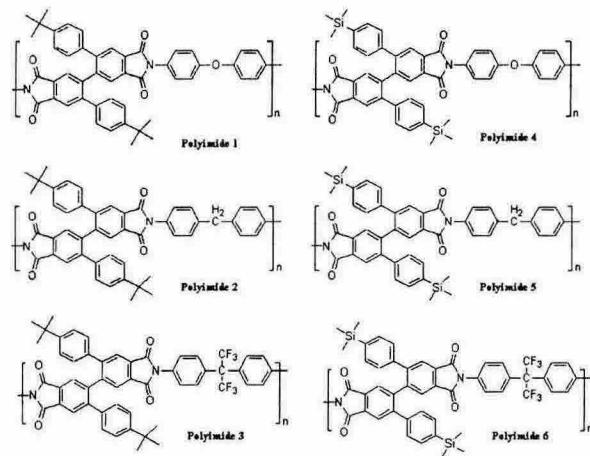


Figure 1. Highly twisted polyimides containing substituted 2,2'-biphenyl

단량체로부터 고분자를 얻기 위해 polyamic acid를 film casting한 후 thermal imidization하는 방법이나 solution에서 polyamic acid를 합성하고 pyridine과 acetic anhydride를 이용하여 imidization을 하는 two step polymerization을 모두 시도했으나, 막을 형성하기 위한 충분한 분자량을 가진 고분자를 합성하지 못했으며, m-cresol을 이용한 one step polymerization으로 분자량이 큰 고분자를 얻을 수 있었다. 합성된 고분자의 점도는 0.35~1.43 g/dL으로 측정되었다.

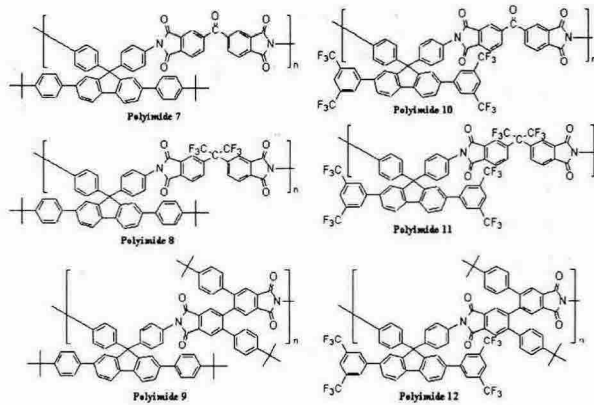


Figure 2. Cado polyimides containing substituted fluorene

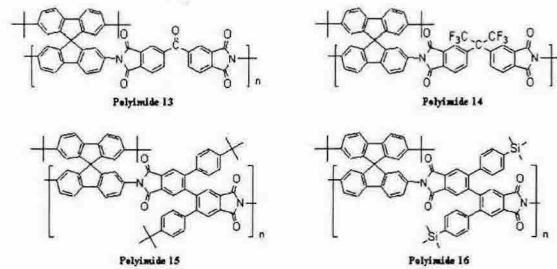


Figure 3. Cado polyimides containing spirobifluorene

기체 분리막으로 쓰이는 고분자는 막 성형성과 비대칭성 막의 제조를 위해 유기 용매에 대한 용해성이 요구된다. 그러나 지금까지 합성된 많은 polyimide의 경우 imide화 반응 후 유기 용매에 용해하지 않는 특징을 나타내고 있다. 따라서 유기 용매에 용해 가능한 polyimide의 합성이 중요한 문제이다. 본 연구에서 합성된 polyimide의 용해도는 NMP, DMAc 등의 polar aprotic solvent에는 물론 chloroform, THF와 같은 용매에도 잘 녹는 아주 우수한 용해 특성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

(2) 열적 성질

기체 분리막용 고분자 특히 이산화탄소 분리막의 경우는 고온의 조건에서 사용되는 경우가 많기 때문에 막의 열 안정성이 특히 중요하게 된다. 따라서 합성된 polyimide의 열 안정성을 TGA와 DSC로 측정하였다. 아래의 표에 이들 고분자의 열적성질을 요약하였다.

합성된 polyimide의 5 wt% 분해온도가 500 °C 이상으로 이는 분리막으로 사용

가능한 우수한 내열성을 가지고 있는 것으로 나타났다 (Figure 4). 고분자의 Tg는 330 °C~401 °C로 매우 높게 나타났으며, 이는 rigid한 주사슬에 입체장애가 큰 치환체의 도입에 의해 고분자 사슬간의 회전에너지 장벽이 커지기 때문인 것으로 생각된다. 한편, trimethylsilylphenyl group를 가진 고분자보다 t-butylphenyl group를 가진 고분자의 Tg가 더 높게 측정되었는데, 이는 t-butyl기 보다 trimethylsilyl기의 유연성이 더 크기 때문에 전체적인 고분자사슬의 회전을 좀 더 용이하게 하기 때문인 것으로 생각되어진다.

Table 1. Thermal Behavior Data of Polyimides

| Polymer code | Tg ^a (°C) | Td ^b (°C) | Char yield ^c (%) |
|--------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| Polyimide 1 | 370 | 550 | 65 |
| Polyimide 2 | 360 | 540 | 58 |
| Polyimide 3 | 381 | 549 | 57 |
| Polyimide 4 | 348 | 552 | 62 |
| Polyimide 5 | 348 | 542 | 65 |
| Polyimide 6 | 365 | 543 | 57 |
| Polyimide 7 | 401 | 527 | 67 |
| Polyimide 8 | 376 | 500 | 55 |
| Polyimide 9 | - | 528 | 69 |
| Polyimide 10 | 338 | 570 | 61 |
| Polyimide 11 | 330 | 516 | 53 |
| Polyimide 12 | - | 544 | 61 |
| Polyimide 13 | 353 | 500 | 66 |
| Polyimide 14 | 355 | 500 | 64 |
| Polyimide 15 | - | 525 | 60 |
| Polyimide 16 | 383 | 526 | 74 |

^a From the second heating traces of DSC measurements conducted with a heating rate of 20°C/min under nitrogen atmosphere; ^b 5%weight loss temperature in TGA at 20°C/min heating rate; ^c Residual yield in TGA at 800°C under nitrogen atmosphere

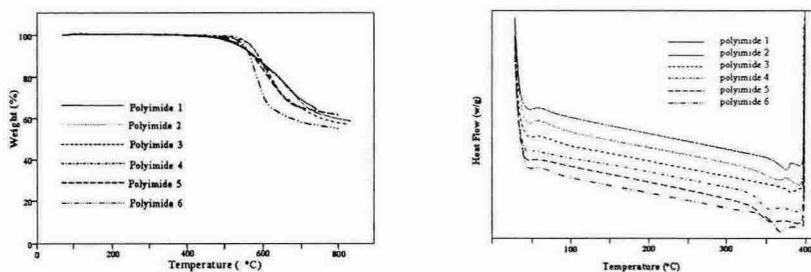


Figure 4. TGA and DSC curves of polyimide 1 ~ 6

(3) 기계적 성질

기체 분리막은 고온 고압의 조건에서 사용되는 경우가 많기 때문에 우수한 기계적 강도가 요구된다. 본 연구에서 합성된 고분자는 rigid 한 구조와 bulky한 치환체를 가졌음에도 불구하고 유연한 필름을 형성할 뿐만 아니라 우수한 기계적 강도를 가지고 있는 것으로 조사 되었다. Table 2는 합성된 polyimide 1~6, 14~16의 기계적 성질을 나타낸 것이다.

Table 2. Mechanical properties of polyimides

| polymer | Tensile strength (Mpa) | Elongation at break (%) | Tensile modulus (Mpa) |
|--------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Polyimide 1 | 58 | 9 | 805 |
| Polyimide 2 | 54 | 9 | 630 |
| Polyimide 3 | 44 | 6 | 780 |
| Polyimide 4 | 94 | 11 | 1129 |
| Polyimide 5 | 63 | 10 | 696 |
| Polyimide 6 | 38 | 7 | 656 |
| Polyimide 14 | 69.6 | 3.8 | 2400 |
| Polyimide 15 | 74.4 | 4.4 | 2300 |
| Polyimide 16 | 68.6 | 14.4 | 2000 |

위의 결과에서 알 수 있듯이 trimethylsilyl 치환기를 가지는 polyimide가 t-butyl 치환기를 가지는 polyimide에 비해 대체적으로 더 큰 elongation값을 가지는 것을 볼 수 있다. 이는 trimethylsilyl기의 Si-C 결합의 유연성에 기인한 것으로 생각된다. 한편 hexafluoroisopropylidene linkage를 가지는 고분자는 다른 고분자에 비해 작은 elongation을 가진다. 이는 hexafluoroisopropylidene linkage의 구조가 CF₃의 영향으로 인해 매우 꺾인 구조를 하고 있기 때문인 것으로 생각된다. 한편 2,2'-biphenyl을 주사슬로 갖는 polyimide 1~6에 비해 spirobifluorene을 주사슬로 갖는 polyimide 14~16이 더 우수한 tensile modulus를 갖는 것으로 조사되었는데, 이는 구조적으로 치환된 2,2'-biphenyl 보다 spirobifluorene의 기계적 강도가 더 우수하기 때문에 spirobifluorene을 주사슬로 갖는 polyimide가 더 우수한 기계적 강도를 가지는 것으로 보인다. 본 연구에서 합성된 polyimide는 비교적 우수한 기계적 성질을 가지고 있으므로, 기체분리막으로 응용되기 위한 충분한 물성을 지닌 것으로 생각된다.

(4) 기체 투과 특성

고분자에서 기체의 투과도는 앞에서 설명하였듯이 solubility coefficient와 diffusion coefficient에 의해 결정되어지는데, solubility parameter의 경우는 고분자에 따라 큰 차이를 나타내지 않고 있다. 따라서 고분자의 투과도를 조절하기 위해서는 고분자 막 내에서의 기체분자의 diffusion을 조절해야 한다. 기체분자의 diffusion에 영향을 미치

는 인자를 살펴보면 다음과 같다.

- ① flexibility of polymer chain
- ② interchain distance
- ③ free volume

일반적으로 ①의 경우 Tg와 연관지어지고 있으며, ②의 경우는 cohesive energy density (CED)나 X-ray로 측정하고 있으며, ③은 fractional free volume으로 고려하고 있다.

Table 3은 합성된 polyimide의 기체 투과 특성을 나타낸 것이다. 합성된 고분자의 산소 투과도는 10 ~ 150 barrer로 측정되었으며, 대부분의 고분자가 지금까지 알려진 기체분리막용 polyimide의 산소투과도에 비해 매우 높은 투과도를 가지고 있는 것으로 나타났다. 특히 polyimide 12의 경우 산소 투과도가 150 barrer에 이르는 것으로 나타났는데 이는 지금까지 보고된 polyimide의 산소투과도 중 가장 높은 값이다. 본 연구에서 합성된 polyimides의 구조와 투과도의 상관관계를 살펴보면 합성된 고분자들은 주사슬에 bulky 치환체인 4-t-butylphenyl기와 4-trimethylsilylphenyl기 등은 고분자사슬간 packing을 억제함은 물론이며, 큰 free volume을 가질 수 있게 함으로써 높은 투과도를 가지게 하는 것으로 생각된다. 특히 이러한 치환기는 hexafluoroisopropylidene linkage나 trifluoromethyl 기를 가진 상대 단량체와의 중합을 통해 훨씬 더 우수한 성능을 가지는 것으로 나타났다. 한편 투과도와 선택도를 동시에 고려해 봤을 때 polyimide 3이 가장 좋은 성능을 가지고 있는 것으로 생각 된다.

Table 3. Gas permeation properties of polyimides

| polymer | permeability ^a | | selectivity (PO_2/PN_2) |
|--------------|---------------------------|----------------|--------------------------------|
| | O ₂ | N ₂ | |
| Polyimide 1 | 43 | 12 | 3.58 |
| Polyimide 2 | 31 | 8 | 3.9 |
| Polyimide 3 | 110 | 35 | 3.14 |
| Polyimide 4 | 61 | 18 | 3.4 |
| Polyimide 5 | 52 | 12 | 4.3 |
| Polyimide 6 | 105 | 37 | 2.84 |
| Polyimide 7 | 10 | 1.5 | 6.6 |
| Polyimide 8 | 16 | 3.2 | 3.2 |
| Polyimide 9 | 84 | 25.3 | 3.3 |
| Polyimide 10 | 19 | 2.2 | 8.4 |
| Polyimide 11 | 29 | 4.3 | 6.8 |
| Polyimide 12 | 150 | 54.6 | 2.7 |
| Polyimide 13 | 18 | 2 | 9 |
| Polyimide 14 | 28 | 12 | 2.3 |
| Polyimide 15 | 52.2 | 12 | 4.4 |
| Polyimide 16 | 121 | 54 | 2.2 |

a: barrer = $10^{-10} \times \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{s cm}^2 \text{ cmHg})$

5. 결 론

본 연구에서는 분자구조의 제어에 의해 rigid한 주사슬에 bulky한 치환체를 갖는 새로운 단량체 및 고분자를 합성하였으며, 합성된 고분자의 구조 및 열적 성질, 기계적 성질 및 기체투과 특성 등에 대해 조사하였다. 기체분리막의 상용화를 위해서는 무엇보다 우수한 기체투과특성을 가진 새로운 재료의 개발이 중요하다고 생각된다. 그와 함께 고분자의 열적성질 및 기계적성질도 중요한 문제이다. 따라서 본 연구에서는 분자구조의 제어에 의해 이러한 물성들을 가지는 새로운 분리막용 고분자를 개발하고자 하였으며, 개발된 기체분리막은 500 °C 이상의 열안정성과 최고 산소투과도가 150 barrer에 이르는 우수한 성능을 나타냄으로서 우수한 분리막용 재료라고 할 수 있다. 이러한 분자구조 제어 이론은 다양한 성능을 가진 합성막을 개발할 수 있을 뿐만 아니라, 나아가 기체분리막용 재료 이외에도 전자재료, 디스플레이 재료 등의 다른 분야에서도 응용 가능한 이론이 될 것이다.

6. 참고문헌

1. J. V. Mitchell., *J. R. Inst.*, 1831, 2(101), 307.
2. T. Graham, *Phil. Mag.*, 1866, 32, 401.
3. T. Yoshimura, T. Masuda, T. Higashimura, K. Okuhara, and T. Ueda., *Macromolecules*, 23, 1374, 1990
4. Y. H. Kim, H. S. Kim, S. K. Ahn, S. K. Kwon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40, 4288.
5. G. Perego, A. Roggero, and C. Valentini., *J. Membr. Sci.*, 1991, 55, 325.
6. H. S. Kim, Y. H. Kim, S. K. Ahn, S. K. Kwon, *Macromolecules*, 2003, 36, 2327.
7. B. J. Story, W. J. Koros., *J. Membr. Sci.*, 1992, 67, 191.
8. Y. H. Kim, H. S. Kim, S. K. Kwon, *Macromolecules*, 2005, 38, 7950.
9. K. T. Ghosal, R. T. Chern., *J. Membr. Sci.*, 1992, 72, 91.
10. S. H. Lin, F. Li, S. Z. D. Cheng, F. W. Harris, *Macromolecules*, 1998, 31, 2080.
11. Y. H. Kim, D. C. Shin, S. H. Kim, C. H. Ko, H. S. Yu, Y. S. Chae, S. K. Kwon, *Adv. Mater.*, 2001, 13, 1690.
12. Y. H. Kim, S. K. Kwon, *Korea Polymer J.*, 1997, 5, 100.
13. R. L. Burns, W. J. Koros, *Macromolecules*, 2003, 36, 2374.
14. Q. Mi, L. Cao, M. Ding, *Polymer*, 1997, 38, 3663.