

용해성 폴리이미드의 제조 및 기체투과특성

전 경 용 · 김 한 성 · 한 학 수 · 조 영 일

연세대학교 화학공학과
(1998년 1월 7일 접수, 1998년 2월 13일 채택)

The Preparation and the Gas Permeation Characteristics of the Soluble Polyimides

Kyoung-Yong Chun, Han-Sung Kim, Hak-Soo Han, and Yung-il Joe

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received January 7, 1998, Accepted February 13, 1998)

요 약 : 용해성 PMDA/diamine/dianhydride 폴리이미드를 제조하여 특성을 고찰하고, 상용 알루미늄 세라믹막내에 제조한 PMDA/diamine/dianhydride 용액을 코팅하여 기체투과특성을 알아보았다. T_g는 337~358°C의 범위로 열적안정성은 우수함을 보였다. 용해성에 있어서는 NMP, DMAc, DMSO, THF, m-cresol의 극성 용매에 대해 대부분 좋은 결과를 보여 주었다. 알루미늄막과 용해성 폴리이미드의 접착은 잘 이루어졌으며, 기체투과실험에 있어 6FDA를 포함한 폴리이미드의 경우 높은 투과도를 보였다. PMDA/1,3PDA/6FDA의 경우 질소투과도는 약 7.6×10^{-7} (mol/m² · Pa · s)의 값을 나타내었고, 질소에 대한 산소의 이상적 분리도, P(O₂/N₂)는 6.19였으며, P(H₂/N₂)의 경우는 약 70.0의 이상적 분리도를 보였다.

Abstract : The soluble polyimides(PMDA/diamine/dianhydride) were prepared and investigated. After coating the prepared PMDA/diamine/dianhydride solution into the commercial tubular alumina ceramic membranes, gas permeation characteristics was investigated. T_g's of the polyimides were in the range of 337~358°C and thermal stability was good. The polymer was soluble in NMP, DMAc, DMSO, THF, and m-cresol. The adhesion between the alumina membrane and the soluble polyimide was excellent. The soluble polyimide/alumina membranes containing 6FDA showed the highest permeability among others. The permeability of nitrogen of PMDA/1,3PDA/6FDA-alumina membrane was about 7.6×10^{-7} (mol/m² · Pa · s) in the gas permeation experiments. The ideal separation factor of O₂/N₂ and H₂/N₂ in PMDA/1,3PDA/6FDA-alumina membrane were 6.19, and 70.0, respectively.

1. 서 론

폴리이미드는 두드러진 열적 안정성과 기계적 물성을 갖추고 있어 고도의 기술적 응용이 행해져 온 고분자의 한 종류[1]로써 고온 점착, 고도의 복합물질, 반도체 재료등에 응용되어 왔으며, 특히 기체분리분야에서도 뛰어난 수행능력을 보이고 있다[2, 3]. 그러나 전통적 폴리이미드는 극성 유기용매에 대해 비용해성과 비용융성 등의 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하고자 용해성 폴리이미드에 관한 연구가 활발히 진행중에 있는데 지금까지의 용해성 폴리이미드 제조는 dianhydride나 diamine의 구조를 바꾸어 최종적인 폴리이미드의 물리적 물성을 조절하여 특별한 용도에 적절히 사용하는 단계에서 연구되어져 왔다[4-7]. 그러나 이러한 접근은 새로운 방향족 tetracarboxylic dianhydride를 합성하는 어려움 때문에 제한이 있기 때문에 공중합이나 블렌딩을 통한 물리적 성질 및 공정도의 개선으로 한 시스템안에 폴리이미드의 우수한 물성을 조합하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 유동성의 주사슬 단위의 합성[8, 9] 및 고분자 주사슬내에 유동적인 성질을 갖는 CF₃그룹의 도입[10, 11] 등의 방법이 큰 성과를 얻고 있다. 특히 공중합의 방법은 블렌딩의 방법으로는 되지 않은 분자적 수준까지의 향상된 물성을 얻을 수 있다. 일반적으로 diamine과 두 가지의 다른 dianhydride나 dianhydride와 두 가지의 다른 diamine을 사용하는 공중합은 random copolyimide나 alternating copolyimide의 형태로 제조 될 수 있다. 이러한 화학적 구조는 단위 사슬간의 연결이나 얽힘(entanglement)정도를 조절하는데 용이한 장점이 있으므로 제

조하고자 하는 용해성 폴리이미드의 기계적 및 화학적 물성에 큰 영향을 미친다. 특히 고온, 고압의 기체분리의 막재료나 혹은 고성능 복합막에서의 코팅층의 역할을 수행하고자 할 때는 매우 중요한 요인이 될 수 있다. 이러한 폴리이미드의 화학적 구조를 응용하거나 물리적인 구조 변화를 통해 기체분리에 있어 투과도나 선택분리도를 향상시키려는 연구 결과가 발표되기도 하였다[12-14]. 이러한 장점이외에 용해성 폴리이미드는 필름 상태로 보관이 가능하므로 기존의 폴리이미드에 비해 가공 및 재현성이 용이하다.

본 연구에서는 기존의 폴리이미드의 난용해성을 해결하여 공정성을 향상시키고, 상용 튜브형 알루미늄막과의 결합으로 기체분리의 응용가능성을 알아보려고 PMDA 고분자 용액에 diamine으로는 1,4-PDA, 1,3-PDA를 dianhydride로는 6FDA, BTDA를 사용하여 각각의 폴리이미드를 제조한 후 그 특성을 고찰하고 기체투과특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 용해성 폴리이미드의 제조

먼저 폴리이미드 전구체를 제조하였다. PMDA를 알코올화에 의해 2시간 동안 isopropanol에 refluxing시켜 침전물이 생기면 상온에서 12시간 동안 보관하였다. 최종 침전물을 여과하여 헥산으로 세척한 후 전구체인 2,5-(diisopropocycarbonyl) terephthalic acid를 얻었다. 그 다음 2,5-(diisopropocycarbonyl) terephthalic acid를 THF에 용해시킨 후 triethylamine, ethylchloroformate를 차례로

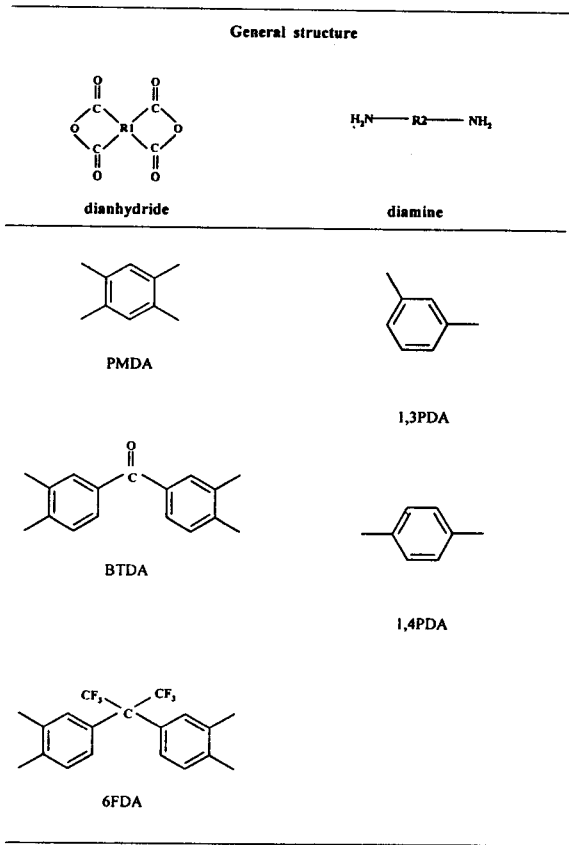


Fig. 1. Chemical structure of dianhydrides and diamines used in study.

천천히 첨가시켜 약 1시간 동안 반응시켰다. 그 후 두 가지 diamine, 즉 1,4-PDA, 1,3-PDA에 천천히 적하시켜 약 24시간 동안 상온에서 교반하였고, 이를 diethyl ether와 혼합한 후 여과한 후 세척하였다. 재결정에 의해 최종 두 가지 precursor (I, II)를 제조하였다. 이때 모든 시약은 Aldrich에서 구입하였으며, PMDA와 1,4PDA는 vacuum sublimation에 의해 정제하였고, 다른 시약은 정제하지 않고 사용하였다. I는 PMDA solution/1,4PDA를 II는 PMDA solution/1,3PDA를 각각 나타낸다. Fig. 1에는 실험에 사용한 dianhydride와 diamine의 화학적 구조를 나타내었다.

다음 용해성 폴리이미드를 제조[15]하였다. 먼저 위의 두 가지 precursor [I, II]를 각각 BTDA, 6FDA와 양론비 1:1로 약 5시간 동안 반응시켜 PMDA/diamine/dianhydride solution을 제조하였다. 이때 용매는 DMAc로 precursor의 무게비로 10배의 양을 사용하였다. Fig. 2에서는 폴리이미드 전구체를 Fig. 3에서는 용해성 폴리이미드의 제조 공정을 그림으로 나타내었다. 제조한 PMDA/diamine/dianhydride solution을 spin coating하여 오븐에서 80℃로 건조시킨 후 350℃까지 승온속도를 10℃/min로 하여 최종온도에서 2시간 동안 Curing하여 용해성 폴리이미드를 제조하였다. 모든 중합과정은 질소 분위기하에서 수행하였다.

2.2. 용해성 폴리이미드의 특성 평가

Spin coating으로 Casting한 폴리이미드 필름의 이미드화를 확인하기 위하여 FT-IR(Genesis, 미국)을 사용하였고, 열적 안정성은 TGA/DSC(Polymer Laboratory, 영국)로 30~500℃의 온도 범위에서 승온속도를 5℃/min로 하여 측정하였다. 또한 극성용매에 대한 용해성을 거시적으로 고찰하였다.

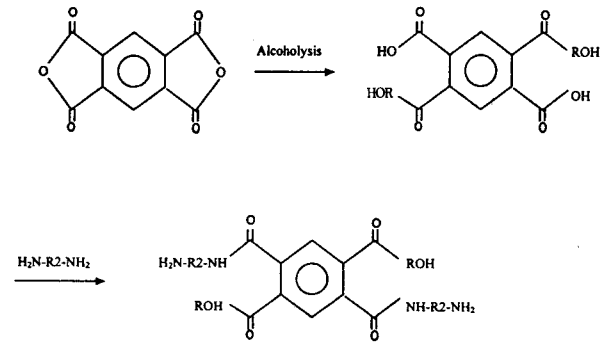


Fig. 2. Preparation of polyimide precursor.

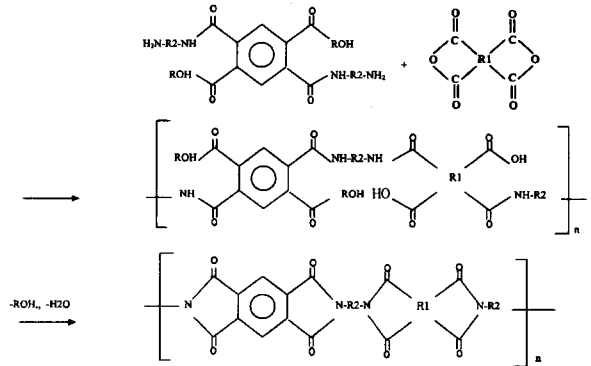


Fig. 3. Schematic process of soluble polyimide preparation.

2.3. 용해성 폴리이미드의 기체투과특성 평가

기체투과 특성을 알아보기 위해 상용 관형 알루미늄 세라믹막 (생산회사: 일본 Yodong Co. 평균기공크기: 100 nm, 내부지름: 6 mm, 기공도: 30.17%, 굴곡률: 2.5)의 내부에 제조한 PMDA/diamine/dianhydride solution을 immersion pump로 다른 외압없이 증력에 의해 코팅한 후 이를 승온속도 10℃/min로 350℃에서 2시간 동안 curing하여 실험하였다. 용해성 폴리이미드와 알루미늄막과의 코팅 정도를 알아보기 위하여 SEM(JEOL, 일본)을 이용하였으며, Fig. 4에는 기체 투과 실험에 쓰인 투과 장치를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용해성 폴리이미드의 특성

먼저 제조한 용해성 폴리이미드의 FT-IR 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 약 350℃에서의 curing을 한 후에 PMDA/diamine/dianhydride solution에서는 볼 수 없는 1720, 1778 cm⁻¹ (C=O)와 1350 cm⁻¹ (C-N)근방의 피크가 I-6FDA, I-BTDA의 경우 모두 발견되었고 이로부터 이미드화를 확인하였다. 또한 II-6FDA, II-BTDA는 각각 위와 같은 피크 경향을 가지므로 네 가지 폴리이미드에 대해 모두 이미드화는 거의 이루어졌다. Fig. 6에는 TGA측정 결과를 나타내었는데 약 337~358℃의 범위로 기존의 방향족 폴리이미드에 비해(350~450℃) 수치가 저하되는 경향을 나타내었으나 열적안정성은 우수함을 보였다. 이는 제조한 용해성 폴리이미드의 주사슬 구조가 dianhydride와 diamine의 단위 연결 구조나 dianhydride와 diamine의 구조적 차이 등으로 인해 유리전이온도는 저하되는 반면 용해성이나 가공성은 향상되는 것을 의미한다. Table 1은 TGA 결과와 용해성을 나타낸 것으로 NMP, DMAc, DMSO, THF, m-cresol의 극성 용매에 대해 대부분 좋은 결과를 보여 주었다.

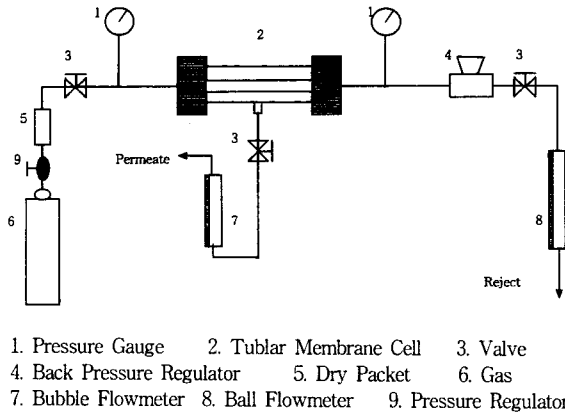


Fig. 4. Schematic diagram of the gas permeation measurement apparatus.

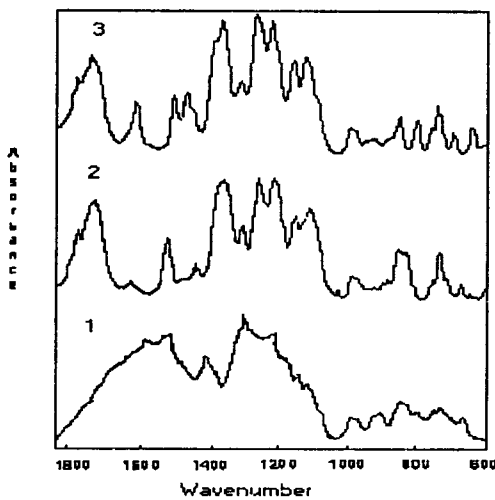


Fig. 5. FT-IR spectra of soluble polyimides. (Curing temperature : 350°C) : (1) I-6FDA solution (80°C); (2) I-6FDA; (3) I-BTDA.

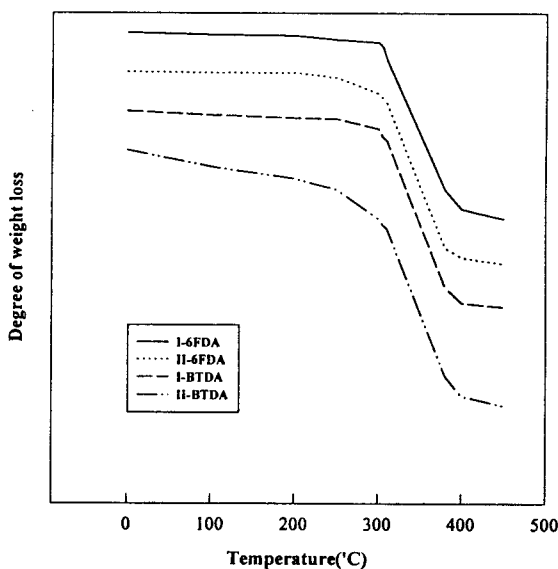


Fig. 6. TGA curves of soluble polyimides.

Table 1. Solubility and Glass Transition Temperature of Soluble Polyimides

polyimides type	Solubility					Glass transition temp.(Tg)
	NMP	DMAc	DMSO	THF	m-cresol	
PMDA/1,4PDA/6FDA	ps	ps	ps	ps	ps	358°C
PMDA/1,4PDA/BTDA	ps	ps	ps	ps	ps	356°C
PMDA/1,3PDA/6FDA	s	s	s	s	s	341°C
PMDA/1,3PDA/BTDA	s	s	s	s	s	337°C

s : soluble ps : partly soluble

특히 PMDA/1,3PDA/6FDA의 경우는 매우 우수한 용해성을 보였는데 이는 meta의 가치를 갖는 1,3PDA와 CF₃를 갖는 6FDA의 결합으로 인한 결과이다. 뒤에서 설명하겠지만 6FDA의 경우 약한 전하 전달 복합체 형성의 효과를 가지고 있어서 분자 상호간의 작용을 감소시키므로 다른 폴리이미드에 비해 용해성이 증가된 결과를 나타내는 것이다. 이에 비해서 PMDA/1,4PDA/BTDA의 경우는 가장 저하된 용해성을 보였는데 이는 para의 가치를 갖는 1,4PDA나 페닐그룹 사이에 C=O기를 갖는 BTDA의 결합으로 rigid한 성향을 나타내기 때문이다. 또한 폴리이미드의 para와 meta isomer간의 용해도 차이는 다른 dianhydride 종류의 특성 뿐만 아니라 meta isomer가 분자 상호간의 반응을 줄이기 위해 고분자의 분자적 패키징을 방해하기 때문이다. 여기서 흥미있는 점은 6FDA가 첨가된 폴리이미드는 용해성뿐만 아니라 열적안정성에 있어 우수한 성질을 보이는 것으로 다양한 응용성을 지니고 있는 것을 알 수 있다.

3.2. 용해성 폴리이미드의 기체투과 특성

Fig. 7은 관형 알루미늄 세라믹막 내부에 immersion pump를 이용하여 용해성 폴리이미드를 코팅한 후 350°C에서 curing한 네가지 용해성 폴리이미드에 대한 폴리이미드/알루미늄막의 단면을 SEM 사진으로 알아본 그림이다. 약 5~6 μm 정도의 폴리이미드 코팅 두께를 보였고, 세라믹 내부 기공에 대한 용해성 폴리이미드의 침투 정도가 다르기는 하나 무기물질등에 접착력이 우수한 폴리이미드이기 때문에 세라믹 지지체의 코팅은 잘 이루어진 것으로 확인되었다. Fig. 8은 압력을 50, 100, 150, 200 kPa로 변화시키면서 측정된 N₂, O₂, H₂의 투과도를 나타낸 그림으로 질소의 경우는 약 3~10×10⁻⁷ (mol/m²·Pa·s), 산소는 18~60×10⁻⁷ (mol/m²·Pa·s), 수소는 150~760×10⁻⁷ (mol/m²·Pa·s)의 범위를 나타내었으며, 6FDA 및 1,3PDA를 주사슬로 한 폴리이미드일 때 높은 투과율을 보였다. 이러한 이유는 고분자 사슬에서 -C(CF₃)₂-그룹이 폴리이미드 사슬 내에서 몇가지 효과를 가져오기 때문이다. 먼저 CF₃의 연결 구조가 분자간의 상호 작용을 방해하기 때문인데 이는 폴리이미드의 전하 전달 복합체의 형성으로 인한 것으로 강전자 수용체로 알려져 있는 dianhydride는 diamine과 같은 전자 공여체와 함께 전하 전달 복합체를 형성하게 되는데 이러한 현상은 폴리이미드 성질에 큰 영향을 주게 된다. 즉, 전하전달 복합체의 형성을 저하시키는 것으로 알려진 -C(CF₃)₂-그룹은 고분자의 dianhydride에서 전자를 주어서 약한 전하 전달 복합체를 형성하게 되고 이로 부터 자유부피와 기체 투과도의 증가를 가져오게 되는 것이다. 또한 폴리이미드내의 CF₃그룹으로 인해 자체 자유부피가 증가하는 것도 투과도를 높이는 결과가 되는데 이는 탄소 원자에 연결된 CF₃가 bending과 twisting으로 인한 나선형 구조를 형성하게 되기

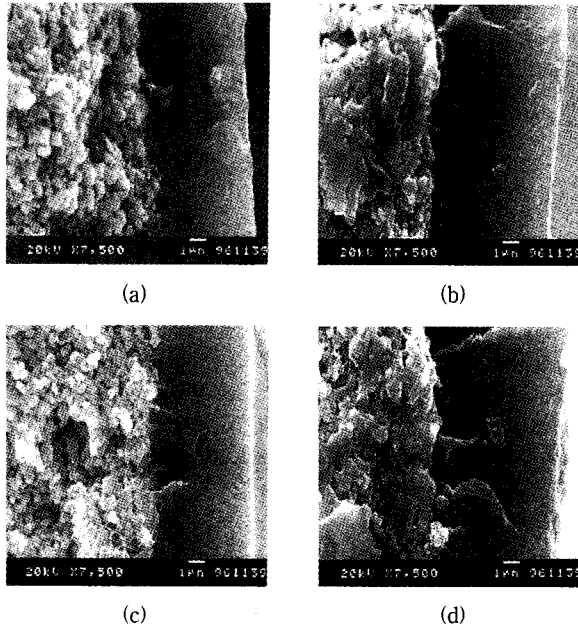


Fig. 7. SEM photograph of cross section of alumina-soluble polyimide membranes: (a) I-6FDA; (b) II-6FDA; (c) I-BTDA; (d) II-BTDA.

때문이다. 그리고 diamine의 구조적 차이에서도 투과도의 변화를 보였다. 즉, 1,4PDA의 para 연결은 1,3PDA의 meta 연결에 비해 투과도의 증가를 나타내었는데, 이는 폴리이미드의 para성 1,4PDA는 diamine moiety에서 벤젠고리가 주사슬의 정축을 중심으로 회전하면서 폴리이미드의 자유부피를 증가시키고 분자간 상호작용을 저하시킴으로써 기체를 쉽게 투과시키는 반면 steric hindrance에 의해 이러한 운동을 방해받는 meta성의 1,3PDA는 낮은 투과도를 보이는 것이다. 이러한 고찰은 Stern등에 의해 기계역학적인 분석과 이론으로 증명되기도 하였다[16]. 이러한 결과들은 기존의 연구결과[17-19]와 일치하는 경향을 보였다. Fig. 9에서는 세가지 기체에 대해 각각의 알루미나/용해성 폴리이미드막의 투과도를 비교해본 그림으로 모든 경우에 있어 $N_2 < O_2 \ll H_2$ 의 순서로 투과도가 증가하였으며, PMDA/1,4PDA/6FDA의 경우에 다른 구조의 폴리이미드에 비해 높은 기체투과도를 나타내었다. 이는 앞에서 설명한 dianhydride와 diamine의 특성을 결과적으로 보여준 것으로 PMDA를 기준으로 각각 한가지의 dianhydride와 diamine을 이미드화시킨 용해성 폴리이미드는 dianhydride의 탄소 원자에 연결된 O, CF₃의 물성과 diamine의 meta, para성의 차이로 인해 폴리이미드의 자체 물성 및 투과도의 변화를 가져 온다는 것을 증명하는 것이다. Table 2는 앞에서 측정된 투과도를 기준으로 각 기체의 투과도의 비를 나타낸 것으로 질소에 대한 이상적 분리도를 표시한 것이다. 전체적으로 질소에 대한 산소의 이상적 분리도는 2.91~6.2이었고, 수소의 분리도는 48.78~78.29의 범위를 나타내었는데 6FDA를 포함한 폴리이미드일 경우에 높은 분리도를 나타내고 있는 것을 알 수 있었다. 이것은 -C(CF₃)₂-그룹이 분자내의 회전운동을 억제하여 사슬의 강성도를 높이기 때문인데 이러한 사슬 강성도는 크기나 모양이 다른 기체 분자간의 변별력있는 투과를 가능하게 하여 분자체와 같은 효과를 냄으로써 분리도를 향상시키는 것이다. 수치상으로는 특히 질소에 대한 수소의 분리도가 매우 높는데 이는 에너지 문제에 있어서 주목할 만한 결과이기도 하다. 앞의 실험 결과에 의하면 6FDA를 포함한 용해성 폴리이미드가 기체

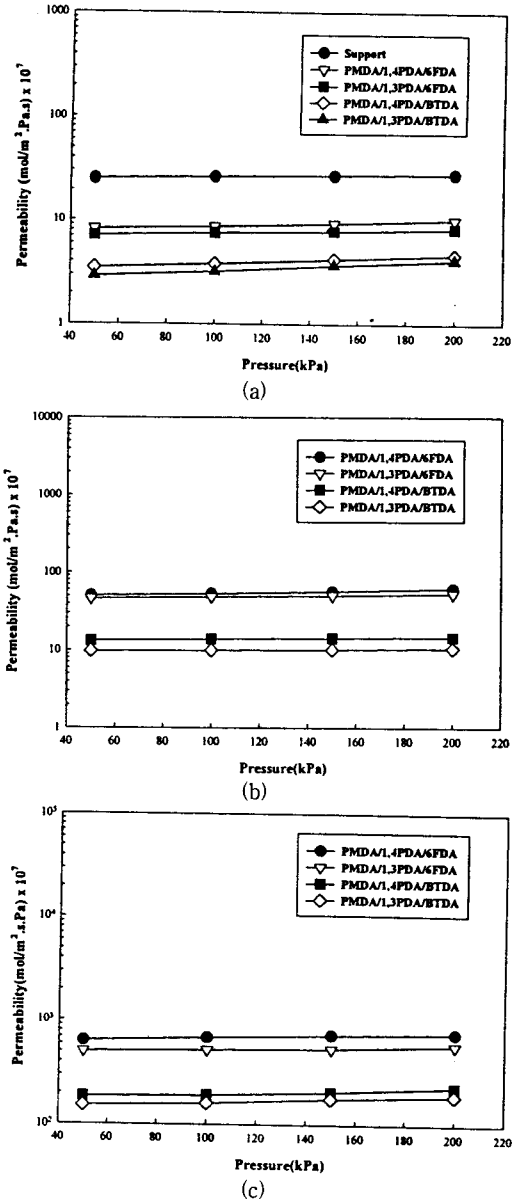


Fig. 8. The gas permeability of alumina-soluble polyimide membranes: (a) N₂; (b) O₂; (c) H₂.

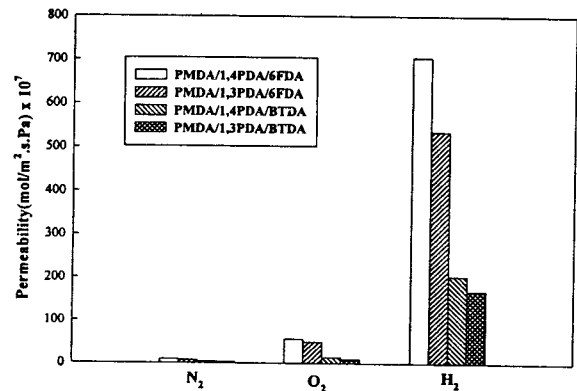


Fig. 9. Relative gas permeation of alumina-soluble polyimide membranes.

Table 2. Ideal Separation Factor of Alumina-soluble Polyimide Membranes for Relative Gas

Membrane Type	Ideal separation factor	
	P(O ₂ / N ₂)	P(H ₂ / N ₂)
PMDA/1,4PDA/6FDA	6.20	78.29
PMDA/1,3PDA/6FDA	6.19	70.00
PMDA/1,4PDA/BTDA	3.46	50.43
PMDA/1,3PDA/BTDA	2.91	48.78

P : Relative permeability of gases.

투과도와 이상적 분리도에 있어 우수한 결과를 나타내어 기체분리 분야에서의 탁월한 응용 가능성을 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 기체분리공정에 있어 투과도와 분리도의 최적화를 위해서는 용해성 폴리이미드의 농도를 달리하여 코팅 방법과 횟수를 조절하고 세라믹과의 복합막 제조에 있어 막막 수준의 코팅을 가능하게 하면 분리성능이 크게 향상될 것이다.

4. 결 론

용해성 폴리이미드 (PMDA/diamine/dianhydride)를 제조하여 특성을 고찰하고, 상용 알루미늄 세라믹막내에 제조한 PMDA/diamine/dianhydride 용액을 코팅하여 기체투과특성을 알아보았다. T_g는 337~358℃의 범위로 기존의 방향족 폴리이미드에 비해(350~450℃) 수치가 저하되는 경향을 나타내었으나 열적안정성은 우수함을 보였다. 용해성에 있어서는 NMP, DMAc, DMSO, THF, m-cresol의 극성 용매에 대해 대부분 좋은 결과를 보여 주었다. 알루미늄막과 용해성 폴리이미드의 접착은 잘 이루어졌으며, 기체투과실험에 있어 질소의 경우는 약 $3 \sim 10 \times 10^{-7}$ (mol/m² · Pa · s), 산소는 $18 \sim 60 \times 10^{-7}$ (mol/m² · Pa · s), 수소는 $150 \sim 760 \times 10^{-7}$ (mol/m² · Pa · s)의 범위를 나타내었고, 6FDA 및 1,3PDA를 주사슬로 한 용해성 폴리이미드일 때 높은 투과도를 보였다. 질소에 대한 산소의 이상적 분리도는 2.91~6.2이었고, 수소의 분리도는 48.78~78.29의 범위를 나타내었는데 6FDA를 포함한 용해성 폴리이미드일 경우에 높은 이상적 분리도를 보였다.

사 용 기 호

BTDA : 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride
 DMAc : N,N-dimethylacetamide
 6FDA : 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride

1,4PDA : 1,4 phenylenediamine
 1,3PDA : 1,3 phenylenediamine
 PMDA : Pyromellitic dianhydride
 THF : Tetrahydrofuran
 I : PMDA solution/1,4PDA
 II : PMDA solution/1,3PDA

참 고 문 헌

1. J. A. Moor and D. R. Robello, *Macromolecules*, **22**, 1084(1989).
2. T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk and K. C. O'Brien, *J. Membr. Sci.*, **37**, 45(1988).
3. K. Matsumoto, and P. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1961 (1993).
4. A. S. Wood, *Mod. Plasat. Int.*, June, 26(1989).
5. Y. Oishi, K. Itoyo, M. Kakimoto and Y. Imai, *Polym. J.*, **21**, 771(1989).
6. D. S. Lee and G. Quin, *Polym. J.*, **21**, 751(1989).
7. L. Leung, D. J. William, F. E. Karasz and W. Macknigh, *J. Polym. Bull.*, **16**, 457(1980).
8. T. M. Moy et al., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 2377(1994).
9. J. P. Gao and Z. Y. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1627(1995).
10. G. L. Brode et al., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **15**, 761(1974).
11. T. Matsuura et al., *Macromolecules*, **24**, 5001(1991).
12. 전경용, 한학수, 조영일, *HWAHAK KONGHAK*, **35**(6), December, 928(1997).
13. Y. Hirayama et al., *J. Membr. Sci.*, **111**, 169(1996).
14. M. R. Coleman and W. J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **50**, 285 (1990).
15. S. B. Rhee, J. W. Park, B. S. Moon and J. Y. Chang, *Macromolecules*, **26**, 404(1993).
16. S. A. Stern et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.*, **27**, 1887(1989).
17. T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk and K. C. O'Brien, *J. Membr. Sci.*, **13**, 339(1988).
18. K. Tanaka, H. Kita, M. Okano and K. Okamoto, *Polymer*, **33**, 585(1992).