

## PMMA가 그래프트된 실리카 나노입자를 포함한 불소계 폴리이미드 복합 분리막의 기체 투과 특성

권유미 · 임현구 · 김주현<sup>†</sup>

중앙대학교 화학신소재공학부

(2009년 6월 11일 접수, 2009년 9월 10일 수정, 2009년 9월 17일 채택)

### Transport Properties of Fluorinated Polyimide/ PMMA-*g*-Silica Nanocomposite Membrane

Yumi Kwon, Hyungu Im, and Joo-Heon Kim<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering & Material Science,

Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received June 11, 2009; Revised September 10, 2009; Accepted September 17, 2009)

**초록:** 기체 분리막의 투과 특성을 향상시키기 위하여 불소계 폴리이미드(6FDA-6FpDA) 고분자 매트릭스에 실리카 나노입자를 첨가한 유기-실리카계 복합 소재 막을 제조하였다. 실리카 입자의 분산도를 높이기 위하여 먼저  $\gamma$ -MPS를 이용한 표면처리 과정을 거친 후, 6FDA-6FpDA와 단일상을 이룰 수 있는 PMMA를 실리카 나노입자 표면에 도입하였다. PMMA-graft-silica와 비교해 보았을 때, 순수 실리카 입자의 경우 불규칙 분산성으로 인하여 투과도는 증가하나 기체에 대한 낮은 선택도를 보였다. PMMA를 도입시킨 실리카 입자를 첨가한 복합막의 경우 실리카 입자의 함량에 따라 고분자 필름을 제조하여 He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>의 기체투과도를 측정하였다. 실험 결과 실리카 입자의 함량이 높아질수록 사슬 정렬 방해에 의한 자유 부피가 증가되어 투과도가 증가되나 1 wt% 이후에는 과량의 실리카 입자의 첨가로 인한 고분자 내의 유효면적 감소로 인해 투과도가 감소하는 결과를 보였다. 전체적으로 가스의 투과도 증가로 인해 선택도의 감소를 보였으나 이산화탄소의 경우 선택도의 증가를 보였으며 이는 실리카 나노입자와 고분자 매트릭스 사이의 상호 결합으로 인해 나타나는 크기 제어에 의한 선택도 향상이다.

**Abstract:** To enhance the transport properties of gas separation membrane, we prepared 6FDA-6FpDA based polyimide membrane with PMMA-*graft*-silica nanoparticles. The silica was grafted PMMA which is miscible with 6FDA-based polyimide after surface treatment by 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane ( $\gamma$ -MPS). The untreated silica/6FDA-6FpDA membrane showed greater permeability and less selectivity than PMMA-*g*-silica/6FDA-6FpDA due to its low dispersion. The transport properties of PMMA-*g*-silica/6FDA-6FpDA membrane were measured as a function of filler concentration. These membranes were evaluated using pure gases (He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). The increase in permeation was attributed to changes in the free volume distribution until 1 wt%. After 1 wt%, the permeability was decreased by excess silica which decreased effective area in polymer matrix. The selectivity was decreased with increasing permeability on the whole. However, the selectivity of CO<sub>2</sub> showed more enhance value.

**Keywords:** 6FDA-6FpDA, PMMA, silica, dispersity, selectivity.

## 서 론

막 분리를 이용한 기체분리공정에 대한 연구는 최근까지 선진국을 중심으로 꾸준히 성장해왔다. 기체분리에 사용되는 막의 제조 기술이 발전함에 따라 응용분야의 확장과 장시간 사용에 따른 안정성 등을 구현할 수 있는 막 제조 물질에 대한 필요성이 지속적으로 요구되며, 이러한 요구에 부합할 수 있는 소재로서 복합 물성을 발현할 수 있는 유-무기 복합소재, 특히 유기-실리카계 복합소재가 최근 주목을 받

고 있다. 일반적으로 유기물로 이용되고 있는 고분자 분리막은 우수한 유연성과 가공성 및 경량특성을 가지고 있는 반면 내마모성과 열적 특성이 취약하다는 단점이 있다.<sup>1-5</sup> 반면, 실리카계 무기물은 높은 열과 용매에 대한 저항성, 우수한 내마모성, 기계적 강도 등을 가지고 있지만 전반적으로 가공성이 낮다는 단점을 가지고 있다. 이러한 특성들을 바탕으로 유기-실리카계 복합소재는 각각이 가지고 있는 단점을 서로 보완하면서 동시에 장점을 발현할 수 있다. 특히, 실리카계 무기물의 경우 고분자가 형성하고 있는 매트릭스 사이에 분산되어 공유 결합을 형성하고 고분자 사슬의 움직임을 제한함으로써 고분자 사슬 사이의 평균 거리가 커지는 현상이 발생하며<sup>6-8</sup> 이러한 장점들을 바

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jooheonkim@cau.ac.kr

탕으로 유기-실리카계 복합소재가 막 제조에 이용되었을 때, 높은 기체 투과성과 선택성을 가진 막이 제조될 것을 예상하고 다양하게 연구되고 있다.

유기-실리카계 복합물을 형성하는 기술은 크게 세 가지로 나누어 볼 수 있다. 우선 실리카에 중합이 가능한 단량체를 분산시킨 후 중합시키는 *in situ*-중합법과 반응기 속에서 전구체의 가수분해와 축합반응을 통해 무기물(실리카) 입자 제조, 분산, 가교를 통해 유-무기 복합 소재를 얻을 수 있는 sol-gel법, 그리고 실리카 입자와 유기고분자를 단순히 혼합시키는 블렌드법이다.<sup>9-11</sup> 이 방법들 중 기존에 유기-실리카 복합물을 제조하는 방법으로써 나노입자의 응집현상과 유-무기물의 커다란 특성 차이의 극복을 위해 주로 sol-gel법을 많이 사용되었다.

분리막의 제조에 있어서도 역시 sol-gel법을 이용한 복합막 제조 방법이 가장 널리 사용되어 지고 있는데, Sadeghi와 Khanbabaei의 연구팀은 sol-gel법을 이용한 EVA와 실리카 입자의 합성을 진행하여 만든 막이 모든 기체에 대해 투과도가 향상한다는 것을 확인하였고, 실리카 함량의 증가에 따라 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 선택도가 증가한다는 것을 보고하였다.<sup>12</sup> 그러나, 높은 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도에도 불구하고 EVA의 낮은 기계적 물성과 실리카 입자 낮은 분산성은 해결해야 할 문제로 남아 있다.

Marand와 Cornelius는 복합막의 기계적 물성 향상을 위해 높은 열적, 기계적 안정성을 가진 불소계 폴리이미드를 고분자 매트릭스로 하여 실리카 입자를 복합화한 필름을 제조하여 기체투과특성을 연구하였으며, 이를 통하여 organo-silicate의 구조와 cross-linking을 방해하는 알콕사이드의 특성으로 인해 폴리이미드 고분자 매트릭스에서 기체가 상호 침투하는 정도가 낮아지고, 확산할 수 있는 자유 부피의 전체적인 양이 줄어든다는 결과를 보고하였다.<sup>6</sup> 하지만, 이 연구에서도 역시 실리카 입자의 낮은 분산성으로 인한 입자 응집현상이 기체 선택도의 저하를 가져오는 문제가 있음을 보고한 바 있다.

따라서, 본 연구에서는 높은 열적, 기계적 특성을 가진 6FDA계 폴리이미드를 고분자 매트릭스로 도입하고 초음파를 통한 블렌드법을 이용하여 실리카 입자를 분산, 복합화함으로써 분리막을 형성하였으며, 블렌드 중에 나타나는 무기물의 응집현상의 완화와 무기입자의 고분산성 확보를 위해 6FDA계 폴리이미드와 뛰어난 상용성을 가진 PMMA를 실리카 입자의 표면에 그래프트시킴으로써 무기입자의 분산향상과 더불어 기체 투과 특성의 향상을 관찰하고자 하였다.

## 실 험

**재료.** 4,4-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) 단량체는 Lancaster Ltd. (Windham, USA)로부터 공급 받은 순도 99.7% 이상의 시약을 사용하였으며 4,4'-hexafluoroisopropylidene diamine (6FpDA)는 Aldrich Chemicals(Seoul, Korea)에서 순도 99% 이상의 시약을 구입하여 사용하였다. 각각의 단량체들은 중합에 이용되기 전 승화결정화법을 통해 정제 후 사용하였다. PMMA의 중합 단량체로 사용된 methyl methacrylate (MMA)는 Aldrich Chemicals(Seoul, Korea)로부터 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였으며, 충전제로 사용된 실리카 나노입자는 Degussa에서 공급한 평균 입자 크기 40 nm급의 OX-50 나노입자

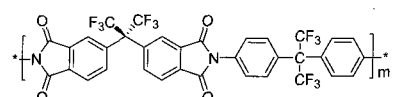
를 사용하였다. 기타 용매는 모두 Aldrich사의 일급시약을 구입하여 감압, 증류 후 사용하였다.

**불소계 폴리이미드의 합성.** 본 실험에서 사용한 불소계 폴리이미드는 두 단계의 축합중합을 통해서 제조하였다.<sup>13,14</sup> 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산(poly(amic acid))의 합성을 위해 이무수물 단량체로 사용할 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) dianiline (6FpDA)을 100 °C 이상에서 충분히 건조 후 교반기가 장착된 150 mL의 3구 플라스크에 6FDA와 6FpDA를 넣고 공동용매인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 ~15 wt%로 녹인 후 질소 하의 상온에서 24시간 반응시켜 합성하였다. 이를 통해 얻어진 폴리아믹산은 열이미드 중합(thermal imidization) 과정을 통해 폴리이미드로 합성되는데, DBC(dichlorobenzene)을 공비물(azeotrope)로 반응하는 동안 생기는 수분을 지속적으로 제거하고 180 °C 온도에서 24시간 반응시켜 합성하였다. 합성된 이미드 용액은 실온으로 냉각시킨 후 5 μm의 세공을 가진 나일론 필터로 걸러내었다. 필터 위에 남아있는 물질을 메탄올에 세척하여 반응하지 않은 잔여물을 녹여낸 후 침전된 물질을 추출해내어 150 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하면 남은 용매는 모두 제거되고 6FDA-6FpDA 합성이 완료된다. 이렇게 제조된 6FDA-6FpDA의 분자구조식을 Scheme 1에 나타내었다.

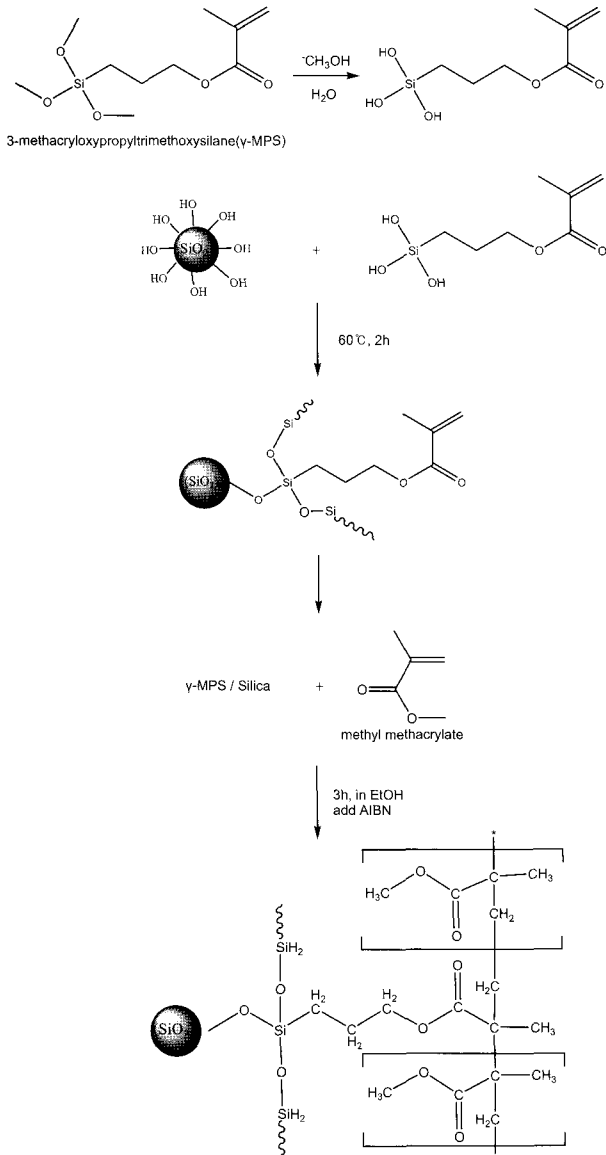
**PMMA-graft-Silica 입자의 제조.** 친수성의 실리카입자에 소수성의 PMMA를 그래프트시키는 과정을 Scheme 2에 나타내었다. 실리카의 표면에 PMMA를 그래프트시키기 위한 실란계 커플링제로 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane( $\gamma$ -MPS)이 사용되었다. 우선 본 반응을 위해 비커에  $\gamma$ -MPS, 3차 증류수, 암모니아수 그리고 메탄올을 넣어 약 10분간 균일 혼합 후, 실리카 입자를 비커에 넣어 60 °C에서 2시간 동안 반응시켰다. 이후, 반응물을 원심분리기를 이용하여 미반응  $\gamma$ -MPS를 일차 제거하였으며, 잔류  $\gamma$ -MPS의 보다 완전한 제거를 위해 isopropyl alcohol(IPA)로 세척하는 과정을 3-4회 반복하였다. 이후 110 °C 공기 순환 오븐에서 반응물을 24시간 건조함으로써 최종적으로 표면 처리된 실리카 나노입자를 회수할 수 있었다.<sup>15</sup>

실리카 입자의 표면에 PMMA를 그래프트시키기 위해서 표면처리된 실리카 나노입자와 단량체 MMA(methyl methacrylate) 그리고 용매로 에탄올을 동시에 넣은 후 개시제 azobisisobutyronitrile(AIBN)를 첨가하여 3시간 동안 반응시킨 후에 원심분리를 이용하여 PMMA가 그래프트된 실리카 입자들을 선택적으로 분리해내었다. 또한, 결과물에 존재할 수 있는 미반응 및 잔여 MMA의 제거를 위해서 tetrahydrofuran(THF)로 3-4회 반복적으로 세척하였으며, 공기 순환 오븐에서 상온 건조 후 80 °C의 진공오븐에서 24시간 건조시켜 잔여 용매를 완전히 제거하여, 제조하였다.

**복합 기체 분리막의 제조.** 기체 분리막의 제조는 합성한 폴리이미드와 폴리이미드 질량의 대비 0.5, 1, 3 wt%에 해당하는 PMMA-



**Scheme 1.** Molecular structure of 6FDA-6FpDA polyimides used in this study.



**Scheme 2.** Synthesis of PMMA-grafted silica.

*graft*-silica 입자를 준비한 뒤 THF를 용매로 사용하여 블렌드하여 제조하였다. 블렌드 후 폴리이미드 상 실리카 입자의 분산성을 최적화하기 위하여 초음파(Bransonic, MT-1510, 42 KHz) 처리를 1 시간 동안 진행하였으며, 이후 수평이 맞추어진 평판 유리 위에 고분자 용액으로 도포한 후 알루미늄 호일을 덮은 뒤 핀홀을 통해 실온에서 천천히 용매를 증발시켜 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막의 잔류 용매 제거를 위해 50 °C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 분리막을 제조하였다.

**기체 투과도 측정.** 기체 투과도 측정 장치는 downstream 쪽의 부피를 일정하게 하고 cell에 올려진 막을 통하여 시간에 따라 투과되는 기체의 시간에 따른 압력 증가를 기록하여 투과도 측정하는 constant volume method가 사용되었다. 분리막의 upstream에는 일정 압력의 기체가 공급되며 분리막의 downstream은 진공 상태를 유지한 상태에서 기체의 투과가 분리막을 통하여 진행됨에 따라 일정 부피의 downstream 쪽에 나타나는 압력 변화로부터 기체 투

과도를 계산하였다.<sup>16</sup> 이때, 분리막을 통한 기체 투과량  $\Delta Q$ 는 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$\Delta Q = \frac{\Delta p V T_0}{760(T_0 + T)} \quad (1)$$

이때,  $\Delta p$ 는 downstream의 압력 변화량이고,  $T_0$ 는 273.15 K이며,  $T$ 는 실험할 때의 온도이고 단위는 °C이다. 이때 투과도  $P$ 는 식 (2)에 의해 계산된다.

$$P = \frac{\Delta Q L}{\Delta t A p_0} \quad (2)$$

$\Delta Q$ 는 일정 흐름 상태에서 시간 지연  $\Delta t$  동안 STP 상태의 투과 기체 양이고,  $L$ 는 분리막의 두께,  $A$ 는 유효 분리막의 면적이며,  $P_0$ 는 upstream의 압력이다. 위와 같이 계산된 기체 투과도는 아래와 같이 barrer 단위로 나타내어진다.

$$\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

**적외선 분광 분석.** 중합 합성물의 생성유무를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석(FT-IR, Magna 750, Nicolet, U.S.A)이 사용되었으며, KBr 표준시료를 기준으로 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  범위 하에서 실시되었다.

**전자현미경 분석.** 복합체의 입자 분산성을 확인하기 위하여 scanning electron microscope (Hitachi, S-4300SE)를 사용하였으며, 35000 배 비율에서 고분자상 실리카 입자 분포를 관찰하였다.

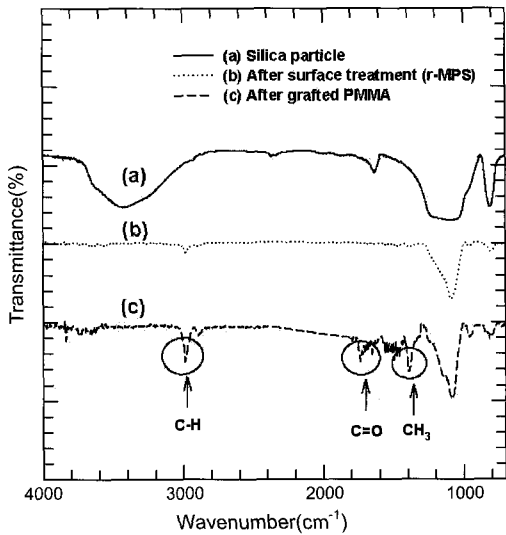
**열중량 분석.** PMMA가 그래프트된 실리카의 조성비를 확인하기 위해 열중량 분석(TGA, thermo-gravimetric analysis)을 실시하였다. TA instrument사의 TGA-2050모델을 사용하였으며, 시료는 10 mg 내외로 실온에서 700 °C까지 분당 10 °C의 속도로 질소분위기 하에서 측정하였다.

## 결과 및 토론

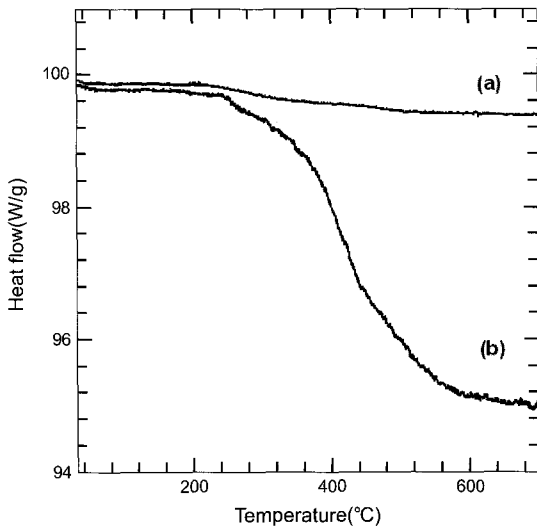
**FT-IR 분광기.** 실리카 입자 표면에 그래프트된 PMMA의 확인을 위하여 표면 처리 전의 실리카 입자 (a)와  $\gamma$ -MPS로 표면처리한 후 (b), 그리고 PMMA 도입 후 (c) 입자의 작용기 변화를 각각 FT-IR로 확인하여 이를 Figure 1에 나타내었다. 일반적으로 실리카 입자 표면에 분포되어 있는 -OH 신축 피크인 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡광 피크를 표면 처리하기 전의 실리카 입자(a)에서 관찰할 수 있으며 이후 표면 처리를 위한  $\gamma$ -MPS와 OH-의 반응 후의 생성물(b)에는 OH-기가 관찰되지 않았음을 알 수 있다. 따라서, 이를 통하여  $\gamma$ -MPS가 도입되었음을 확인할 수 있었으며, 또한  $\gamma$ -MPS로 표면 처리된 실리카 입자와 MMA 단량체와의 공중합을 통하여 PMMA가 그래프트된 실리카 입자(c)를 제조하였으며, 이는 PMMA가 그래프트된 silica particle에 존재하는 C-H, C=O 그리고 CH<sub>3</sub> 피크를 각각 2950,

1750 그리고 1400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 확인함으로써 PMMA가 효과적으로 실리카 나노입자의 표면에 그래프트되었음을 확인할 수 있었다.

**열중량 분석.** PMMA가 그래프트된 실리카의 PMMA 함량을 확인하기 위하여 열중량 분석을 실시하였다. Figure 2는 순수한 실리카 입자(a)와 PMMA가 도입된 실리카 입자(b)의 열중량분석 그래프이다. 표면처리하지 않은 실리카 입자의 경우 600  $^{\circ}\text{C}$  근방에 도달할 때까지 중량변화가 거의 관찰되지 않는 반면 PMMA가 도입된 실리카 입자의 경우 240~550  $^{\circ}\text{C}$  사이에서 급격한 중량 감소를 보이며 이는 일반적인 PMMA의 비점인 200  $^{\circ}\text{C}$ 를 상회하는 온도로서 PMMA가 실리카에 단순 혼합이 아닌 화학결합에 의해 연결되어 있으며, 기존 분해온도 이상에서 질량감소가 진행되는 것을 확인할 수 있다.<sup>17</sup> 700  $^{\circ}\text{C}$ 에서 잔존 물질의 무게비가 약 95%로 확인되고, 이 결과를 통해 PMMA가 도입된 실리카에서 PMMA가 차지하는 비율이 약 5%



**Figure 1.** FT-IR spectra of (a) silica particles; (b) after surface treatment ( $\gamma$ -MPS); (c) after grafted PMMA.

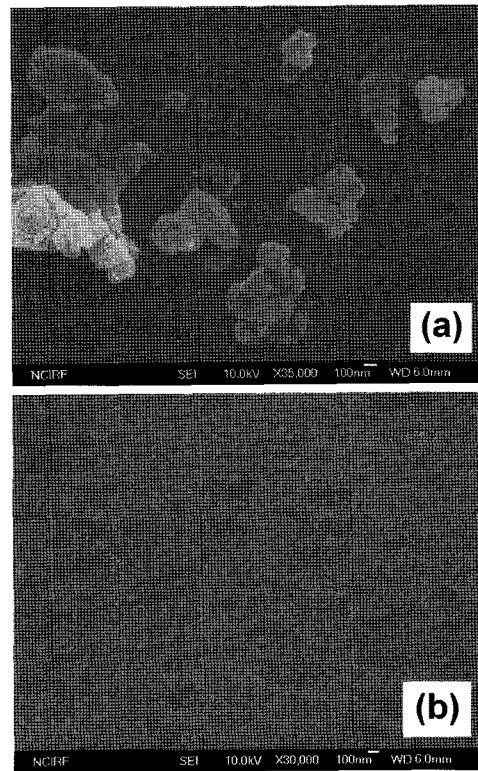


**Figure 2.** TGA thermograms of (a) untreated silica; (b) PMMA-graft-silica.

임을 알 수 있다.

**충전제의 분산성.** 본 연구 그룹은 이전 연구를 통하여 PMMA와 6FDA계 폴리이미드가 카르보닐기 및 불소화 탄소간의 상호 인력 및 쌍극자 모멘트의 형성으로 인하여 단일상이 이루어 질 수 있음을 보고한 바 있다.<sup>18</sup> 이에 본 연구에서는 실리카 나노입자의 고분자 내 응집현상을 억제하기 위하여 앞서 기술한 바와 같이 PMMA를 실리카 입자에 도입하였으며 이러한 상호 인력에 의한 입자의 고분자 매트릭스 내에서의 분산도를 FE-SEM을 통하여 확인하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 PMMA가 도입되지 않은 실리카 입자의 경우(a) 6FDA 폴리이미드 매트릭스에서의 낮은 분산성으로 인해 고분자 표면 위에 매우 거칠게 돌출됨과 동시에 입자간의 강한 인력으로 인하여 실리카 입자 등이 심하게 응집되어있음을 확인할 수 있다. 그러나, 이와 달리 PMMA가 실리카 표면에 그래프트된 복합체의 경우(b) 비교적 고른 분산상과 동시에 복합체 표면에 돌출된 실리카의 입자가 거의 존재하지 않으며 고분자 매트릭스 내에 존재하는 응집된 입자의 크기가 앞서 기술한 (a)와 비교하여 매우 줄어들었음을 확인할 수 있다. 또한, 입자의 분포가 역시 균일해 고분자 내의 분산도가 실리카 표면에 도입된 PMMA를 통하여 확보됨을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 이전 연구를 통해 보고한 PMMA의 카르보닐기와 6FDA 폴리이미드의 불소화 탄소간의 쌍극자 모멘트로 인한 상호인력으로 설명이 가능하며 이러한 상호인력은 입자간의 응집력을 줄임과 동시에 입자와 고분자 매트릭스 내의 결합력을 증가시켜 결국 고분자 내에 충전된 입자의 고른 분포를 야기함으로써 설명이 가능하다.<sup>18,19</sup>

**기체 투과 특성.** 가스투과도의 변화는 분자의 구조, 측정온도, 분



**Figure 3.** FE-SEM photomicrographs of surface of 6FDA-6FpDA polyimide/silica: (a) 6FDA-6FpDA/silica; (b) 6FDA-6FpDA/PMMA-grafted silica.

자량 등과 같은 많은 요소들에 의해 결정된다. 본 연구에서는 목적에 맞는 가스투과도의 정확한 측정을 위하여 가스압, 온도 등의 측정 조건을 일정하게 고정하였으며, 폴리이미드 내의 실리카 충전제에 도입된 PMMA가 가스 투과도에 미치는 영향의 파악을 위하여 일정한 충전제의 농도에서 표면처리되지 않은 실리카 나노입자를 충전제로 사용하였을 때와 PMMA가 도입된 실리카 나노입자가 사용되었을 때의 가스투과도 변화를 관찰하여 Figure 4에 나타내었다. PMMA가 도입된 실리카 입자가 충전제로 사용되었을 경우 그렇지 않은 경우에 비하여 모든 기체의 투과도는 매우 낮아짐을 확인할 수 있다. 이러한 투과도의 변화는 입자에 의해 형성되는 고분자 내의 자유 부피 및 확산 계수로 설명될 수 있다.

Koros 그룹을 포함한 여러 연구그룹 연구결과에 따르면<sup>20-22</sup> 나노 크기의 입자가 고분자 분리막에 도입될 시 고분자 사슬의 정렬이 나노 입자의 분포를 통하여 방해받게 되며, 이로 인해 고분자 복합막 내의 자유부피(free volume)와 공소(void)의 증가를 야기시키게 됨을 밝힌 바 있으며 이렇게 증가된 고분자 분리막 내 기체 투과 경로(path)의 증가는 결국 확산계수를 증가시키게 된다고 밝힌 바 있다.

이러한 자유부피의 증가와 확산계수와의 관계는 Cohen과 Turnbull의 통계학적 모델에 의하여 설명될 수 있는데,<sup>23</sup> 확산계수에 대한 식은 다음과 같다.

$$D = A \exp\left(\frac{-\gamma V^*}{V_f}\right) \quad (3)$$

여기서,  $A$ 는 온도에 영향을 받는 지수인자(preexponential factor),  $\gamma$ 는 자유부피 요소의 겹침을 피하는 오버랩 계수(overlap factor)이며,  $V^*$ 는 침투분자(penetrant molecule)를 수용할 수 있는 최소 자유 부피(the minimum free volume element size)를 나타내며, 이는 penetrant size와 관련이 있음이 알려져 있다. 마지막으로,  $V_f$ 는 평균자유부피(the average free volume)를 의미한다. 위의 식에서 나타내는 바와 같이 고분자 내의 자유부피의 증가는 확산계수의 증가

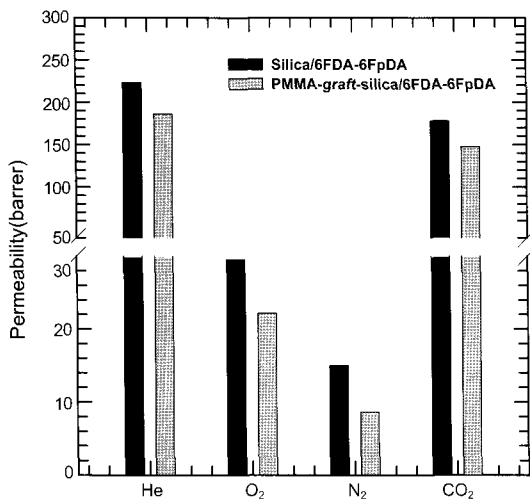


Figure 4. Gas permeability of 6FDA-6FpDA/silica composite membrane(1 wt%).

를 야기시킴을 확인할 수 있다. Figure 4에서 보는 바와 같이 PMMA가 도입되지 않은 실리카 입자가 충전된 복합 분리막의 경우 PMMA가 도입된 실리카 나노입자에 비하여 투과도가 매우 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 나노입자의 불규칙한 분산성과 입자간의 응집으로 인하여 크기가 성장된 충전제로 인한 고분자 매트릭스와 충전된 입자 사이의 자유부피의 증가로서 설명이 가능하다. 그러나, PMMA가 표면에 도입된 실리카의 경우는 그렇지 않은 경우에 비하여 매우 규칙적인 분산성과 동시에 입자의 크기가 작고 균일하며 입자와 고분자 매트릭스 사이의 결합력 증대로 인하여 입자 표면과 고분자 매트릭스 사이의 생성되는 자유부피가 감소하게 되어 낮은 투과도를 보이게 되는 것이다.

입자의 분산성에 의한 기체 투과도와 선택도의 관계를 파악하기 위하여 각각의 기체의 선택도를 Figure 5에 나타내었다. 일반적으로 유리상 고분자 분리막의 선택도는 투과도가 증가함에 따라 감소하는 것이 알려져 있으며<sup>24,25</sup> 본 연구에서 측정된 선택도 역시 실리카 입자의 불규칙 분산으로 인한 투과도 증가는 결국 낮은 선택도를 야기함을 확인할 수 있다. 이와 대조적으로 PMMA를 실리카 나노입자에 도입함으로써 고분자 내의 입자의 고른 분산성을 유도하였을 경우 높은 선택적 투과도를 부여할 수 있음을 알 수 있다. 이와 같이 6FDA-6FpDA 고분자 내의 고른 분산성으로 선택도의 향상을 가져올 수 있는 PMMA-graft-silica의 농도에 따르는 기체 투과특성을 파악하기 위하여 농도에 따르는 기체 투과도를 Figure 6에 나타내었다. 충전 입자와 6FDA-6FpDA 고분자 매트릭스 사이의 상호작용(interaction)으로 인한 사슬 정렬의 불규칙성이 복합 분리막 내부의 자유부피를 증가시켜 투과도 증가를 야기시킴을 앞서 기술하였으며 이러한 충전제의 농도가 높아질수록 사슬 정렬의 불규칙성은 증가하여 기체 투과도 역시 증가할 것으로 판단된다. 하지만, Figure 6에서 보는 바와 같이 충전제의 농도가 0.5~1 wt%에서는 충전제의 농도 증가와 더불어 투과도가 증가하지만 이후 충전제의 농도가 높아지면 투과도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 충전제의 양이 높아질수록 생성되는 자유부피의 증가와 함께 복합 필름의 단위 면적당 많은 양의 실리카 입자들이 분포하여 기체가 투과될 수 있는

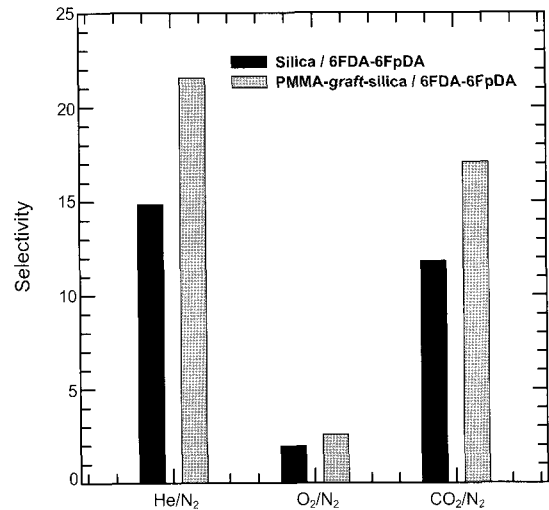


Figure 5. Gas permeability of 6FDA-6FpDA/silica composite membrane(1 wt%).

고분자 막의 유효 면적이 줄어들어서 설명이 가능하다. 이렇게 측정된 각각의 기체 투과도 값을 이용하여 계산된 충전제 농도에 따르는 기체 선택도를 Figure 7에 도식하였다. 충전제의 농도에 따르는 기체의 선택도는 앞서 기술한 바와 같이 투과도 증가에 따르는 선택도의 감소 현상이 전반적으로 관찰이 된다.

하지만, 충전제의 농도가 일정 수준에 이르면 다른 기체에서와는 달리 이산화탄소에 대한 선택도 증가가 관찰된다. Suzuki 연구 그룹에서는 sol-gel 합성법으로 제조된 6FDA계 폴리이미드/실리카 하이브리드 분리막에서도 이와 같은 현상이 관찰됨이 보고되었으며<sup>26</sup> 이는 실리카 나노입자가 고분자 매트릭스 사이에 분산되어 있으면서 이들 사이의 상호 결합에 의해 생긴 공동(cavity)에 의해 크기 제어에 의한 선택도(size-selective separation)가 향상됨을 보고하였다. 본 연구의 결과 역시 이와 같은 해석이 가능하며 PMMA의 도입으로 인하여

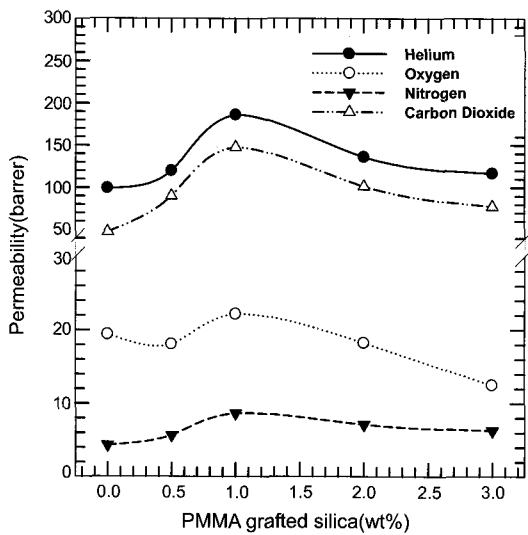


Figure 6. Gas permeability of 6FDA-6FpDA/silica composite membrane as a function of filler concentration.

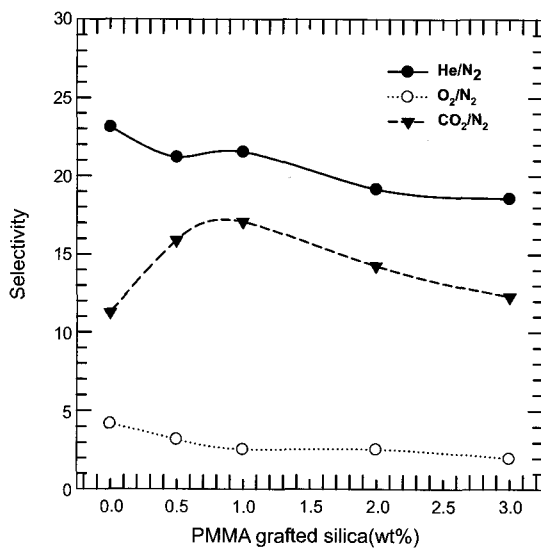


Figure 7. Gas selectivity of 6FDA-6FpDA/silica composite membrane as a function of filler concentration.

여 실리카 입자의 6FDA-6FpDA와의 결합력 증대가 결국 CO<sub>2</sub>를 효율적으로 분리할 수 있는 자유부피의 변화를 가져오는 것으로 사료된다.

## 결론

6FDA-6FpDA 폴리이미드와 PMMA가 표면에 도입된 실리카 나노입자를 충전제로 사용한 유기-실리카 복합 소재막의 입자 분산도 및 기체 투과 특성을 규명하였다. 고분자 매트릭스 내 충전제의 분산도를 확보하기 위해 실리카 입자에  $\gamma$ -MPS를 이용하여 표면처리 후, 6FDA계 폴리이미드와 단일상을 이룰 수 있는 PMMA를 도입하였다. 그 결과 복합 분리막 안에서 표면처리 후 충전제 입자의 분산도가 그렇지 않은 복합 필름에 비해 분산도가 매우 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한, PMMA가 도입되지 않은 입자가 분산된 필름은 PMMA가 도입된 입자의 필름보다 높은 기체 투과도를 보였으며 이는 입자의 고분자 매트릭스 내에서의 불규칙적인 분산으로 자유부피의 증가에 기인한 것이며 분산이 매우 양호한 PMMA-graft-silica/6FDA-6FpDA 복합 필름의 경우 다소 낮은 투과도를 보였으나 선택도 면에서는 높은 값을 나타내었다. 충전제의 농도에 따르는 기체 투과도는 1 wt%까지 복합 분리막 내의 자유부피 증가로 인한 투과도의 증가가 나타났으나, 그 이상의 농도에서는 고분자 막의 유효면적 감소로 인해 투과도 감소가 나타났다. 선택도는 투과도 증가에 따른 전반적인 선택도의 감소현상이 관찰되었으나, CO<sub>2</sub>의 경우에는 PMMA-graft-silica 입자와 6FDA-6FpDA와의 결합력 증대 및 상호작용으로 인하여 선택도가 증가되었다.

## 참고 문헌

1. H. Zou, S. Wu, and J. Shen, *Chem. Rev.*, **108**, 9 (2008).
2. A. C. Balazs, T. Emrick, and T. P. Tussell, *Science*, **314**, 1107 (2006).
3. K. I. Winey and R. A. Vaia, *MRS Bulletin*, **32**, 4 (2007).
4. W. R. Caseri, *Mater. Sci. Tech.*, **22**, 807 (2006).
5. L. S. Schadler and R. S. Justice, *Macromolecules*, **40**, 8501 (2007).
6. C. J. Cornelius and E. Marand, *J. Membr. Sci.*, **202**, 1 (2002).
7. M. Smaïhi, T. Jermoumi, J. Marignan, and R. D. Noble, *J. Membr. Sci.*, **116**, 211 (1996).
8. C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, and M. Escoubes, *J. Membr. Sci.*, **130**, 63 (1997).
9. H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler, and Y. Shen, *Sepa. Purif. Tech.*, **55**, 3 (2007).
10. C. Li, H. Shao, and S. Zhong, *Huxue Jinzhan*, **16**, 83 (2003).
11. D. Shi, Y. Kong, J. Yang, and H. Du, *Acta Polym. Sin.*, **4**, 457 (2000).
12. M. Sadeghi, G. Khanbabaie, A. H. S. Dehaghani, M. Sadeghi, M. A. Aravand, M. Akbarzade, and S. Khatti, *J. Membr. Sci.*, **322**, 2 (2008).
13. J. H. Kim, W. J. Koros, and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 3094 (2006).
14. J. H. Kim, W. J. Koros, and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 3104 (2006).

- (2006).
15. J. W. Kim and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **30**, 75 (2006).
  16. J. Comy, *Polymer Permeability*, 2<sup>nd</sup> Ed., Oxford, New York, 1990.
  17. Y. Y. Yu, C. Y. Chen, and W. C. Chen, *Polymer*, **44**, 593 (2003).
  18. H. Im, H. Kim, and J. Kim, *Mater. Trans.*, in press.
  19. M. L. Robeson, *Polymer Blends*, Hanser, Munchen, 2007.
  20. A. Higuchi, T. Agatsuma, S. Uemiya, T. Kojima, K. Mizoguchi, I. Pinnau, K. Nagai, and B. D. Freeman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 529 (2000).
  21. P. Winberg, K. DeSitter, C. Dotremont, S. Mullens, I. F. J. Vankelecom, and F. H. J. Maurer, *Macromolecules*, **38**, 3776 (2005).
  22. M. Moaddeb and W. J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **125**, 143 (1997).
  23. M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
  24. L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
  25. S. A. Stern, *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
  26. T. Suzuki and Y. Yamada, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 291 (2006).