

지환족 다이안하이드라이드를 이용한 용해성 폴리이미드 공중합체 합성 및 메탄/이산화탄소 분리특성

박 채 영^{*,**} · 이 용 택^{**} · 김 정 훈^{*,†}

*한국화학연구원 환경자원공정연구센터 자원분리회수연구그룹, **충남대학교 바이오응용화학과
(2013년 10월 4일 접수, 2013년 10월 9일 수정, 2013년 10월 10일 채택)

Synthesis of Soluble Copolyimides Using an Alicyclic Dianhydride and Their CO₂/CH₄ Separation Properties

Chae Young Park^{*,**}, Yongtaek Lee^{**}, and Jeong Hoon Kim^{*,†}

*Resources Separation and Recovery Research Group, Division of Green Chemistry and Process,
Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, 305-600, Korea

**Department of Bio-Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea

(Received October 4, 2013, Revised October 9, 2013, Accepted October 10, 2013)

요 약: 지환족 다이안하이드라이드인 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA)와 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA)에서 합성된 폴리이미드는 유기용매에 잘 용해되는 폴리이미드로 알려져 있다. 이러한 DOCDA-ODA 폴리이미드의 기체 투과특성을 평가하고 투과선택도를 개선시키기 위해서 DOCDA-ODA 반응물에 세 가지 dianhydride 단량체((4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA), 4,4'-bipthalic anhydride (BPDA), 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA))를 각각 20 mol% 첨가하여 순수중합체 및 공중합체를 합성하였다. 폴리이미드 합성이 성공적으로 이루어졌음을 FT-IR을 통해 확인하였고, 그들의 열적특성은 DSC를 통해 알아보았다. 제조된 폴리이미드들의 CO₂/CH₄에 대한 기체투과도와 선택도는 time-lag법을 이용하여 측정하였다. 그 결과 순수고분자인 DOCDA-ODA의 경우 CO₂ 투과도는 1.71 barrer, CO₂/CH₄ 선택도는 74.35의 우수한 투과특성을 보였다. 세 가지 공중합체의 경우 DOCDA-ODA에 비해 CO₂ 투과도는 높게 나타난 반면에 CO₂/CH₄ 선택도는 감소하였다. 특히, 6FDA를 첨가한 경우 CO₂/CH₄ 선택도는 DOCDA-ODA보다 다소 낮은 결과를 나타내었지만 CO₂ 투과도가 크게 증가하였음을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, four soluble homo- and co-polyimides using 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA) and 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) monomers were synthesized to develop the gas separation membrane with good CO₂/CH₄ separation properties. To prepare the copolyimides, 20 mol% of three dianhydrides - (4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA), 4,4'-bipthalic anhydride (BPDA), 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) - were added in DOCDA-ODA monomer mixture, respectively. All the synthesized homo- and co-polyimides were characterized by FT-IR. Their thermal properties were analyzed with differential scanning calorimeter (DSC). Dense membranes were prepared from these copolyimides to check their gas permeation properties for CO₂ and CH₄ gases using a time-lag method. The permeation testing results are as follows; DOCDA/ODA homopolymer showed 1.71 barrer of CO₂ permeability and 74.35 of CO₂/CH₄ selectivity. The three polyimide copolymers (DOCDA/6FDA-ODA, DOCDA/BPDA-ODA, DOCDA/BTDA-ODA) showed lower CO₂/CH₄ selectivities and higher CO₂ permeabilities than the homopolymer (DOCDA-ODA). DOCDA/6FDA-ODA showed twice times higher CO₂ permeabilities without severe CO₂/CH₄ selectivity loss than the DOCDA-ODA.

Keywords: soluble, polyimide, copolyimide, gas separation, CO₂/CH₄, membrane

† 교신저자(e-mail: jhoonkim@kriect.re.kr)

1. 서 론

기체분리막은 막과의 친화성이 좋은 혼합기체 중 특정기체분자가 분리막의 한쪽면으로 접촉된 후 압력차를 추진력으로 막 반대편의 저압상으로 막을 선택적으로 투과하는 현상을 이용하여 분리하는 막이다[1-4]. 비다공성 고분자막을 통한 기체 투과특성은 막 재질의 분자간 간격, 강직성, 결정성의 구조적 성질 및 막의 형태 그리고 투과하는 기체의 특성뿐만 아니라 고분자와 기체간의 상호작용에 의해 영향을 받는다. 그러므로 적용하고자 하는 공정에 맞는 막소재의 선정이 매우 중요하다[4-7].

다양한 기체분리용 고분자재료들 중 폴리이미드는 기계적 강도와 내열성, 내화학성이 좋으며 많은 기체에 대한 우수한 투과도 및 선택성을 지니고 있어 분리막 소재로서 오랫동안 각광을 받아왔다[8-12]. 그러나 폴리이미드는 많은 물리적, 화학적 강점에도 불구하고 방향족환을 주쇄에 가지고 있어 유기 용매에 대한 낮은 용해성을 보이므로 실제적인 상전이방법을 적용한 건습식 방사법에 의한 비대칭구조의 기체분리막으로 적용하여 가공할 경우 유기용매에 대한 불용성으로 인해 제막 및 대량생산 등 막 제조에 많은 제약을 가지고 있다. 따라서 뛰어난 기체투과특성을 보여도 가공상의 단점을 가지므로 많은 폴리이미드가 상용화되지 못하고 있다. 따라서 용해성 폴리이미드의 개발이 기체분리막의 개발을 위해서는 필수적이다.

현재 다양한 폴리이미드가 개발되어 있지만 유기용매에 녹는 용해성 폴리이미드는 현재 소수의 외국의 대기업들이 보유하고 있는데 이러한 대기업들은 이미 자체보유한 용해성 폴리이미드들을 대상으로 기체분리용 폴리이미드막을 개발하여 기체분리시장을 지배하고 있으며 계속 확장 중에 있다. 예를 들면 일본의 UBE사의 경우 세계 최초의 폴리이미드 기체분리막을 1990년에 상용화하였으며 바이페닐계의 방향족 폴리이미드인 Upilex-R (BPDA-ODA) 소재[13]를 대상으로 건습식법에 의해 기체분리용 중공사막을 개발하였으며 미국의 대기업인 Air Products, Praxyair 등도 2000년 이후 새로운 용해성 폴리이미드막을 최근에 자체적으로 개발하여 세계시장에 진출하고 있다. 프랑스의 Air Liquide 사는 용해성 폴리이미드인 Matrimide[14]를 대상으로 기체분리용 중공사막을 개발하여 상업적으로 시판하고 있다. 특히 독일의 대기업인 Evonic사는 자체적으로 보

유한 P84 소재[15]를 대상으로 2010년에 메탄분리용 중공사막을 상업화하였으며 전세계 바이오메탄 및 천연가스 시장을 대상으로 활발히 적용하고 있다.

이러한 뛰어난 기체분리특성을 가진 폴리이미드막계 중공사막을 개발하기 위해서는 내열성 및 내화학성을 가짐과 동시에 유기용매에 녹는 용해성 폴리이미드소재의 개발이 아주 중요하다. 폴리이미드의 유기용매에 대한 용해성은 폴리이미드의 화학적인 구조와 밀접하게 관련되어 있다. 앞서 기재한 상업적인 기체분리막의 예에서 보는 것처럼 내열성과 내화학성을 유지하면서도 동시에 유기용매 용해성을 개선하기 위해서 고분자 주쇄에 아미드, 에스테르, 에테르 결합과 같은 유연한 그룹을 도입함과 동시에 벌기한 곁가지 또는 지방족 고리 구조의 결합 등을 통해 고분자 주쇄에 꺾임이나 비틀림구조를 유도하면 용해성과 가공성을 증가하는 것으로 알려져 있다. 현재 지환족 단량체인 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA)는 전자재료, 의료용 재료, 구조용 재료 등에 많이 연구되어 왔으며 자체적인 지환족 고리 구조로 비틀림이 유도되어 용해성 폴리이미드를 제조하는데 사용되어 왔다[16-20].

따라서 본 연구에서는 이러한 유기용매에 대한 용해성을 가진 것으로 알려진 DOCDA-ODA 폴리이미드의 투과특성을 평가하고 이들의 투과선택도를 개선시키기 위해서 dianhydride 단량체 6FDA, BPDA, BTDA를 20 mol% 첨가하여 용해성 폴리이미드 공중합체를 합성한 후 그 특성을 고찰하고 기체투과특성을 알아보았다.

2. 실 험

2.1. 실험 재료

폴리이미드 공중합체막 제조에 사용되는 모든 단량체들은 Tokyo Chemical Industry Co. Ltd에서 구매하였다. Dianhydride 단량체인 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA, 95+%)와 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride (6FDA, 98+%), 4,4'-Biphthalic Anhydride (BPDA, 97+%), 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA, 90+%) 그리고 Diamine 단량체인 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA, 98+%)는 정제과정 없이 구입한 그대로 사용하였다. 용매인 m-cresol은 KANTO chemical사에서, N,N-dimethylmethanamide (DMF)는

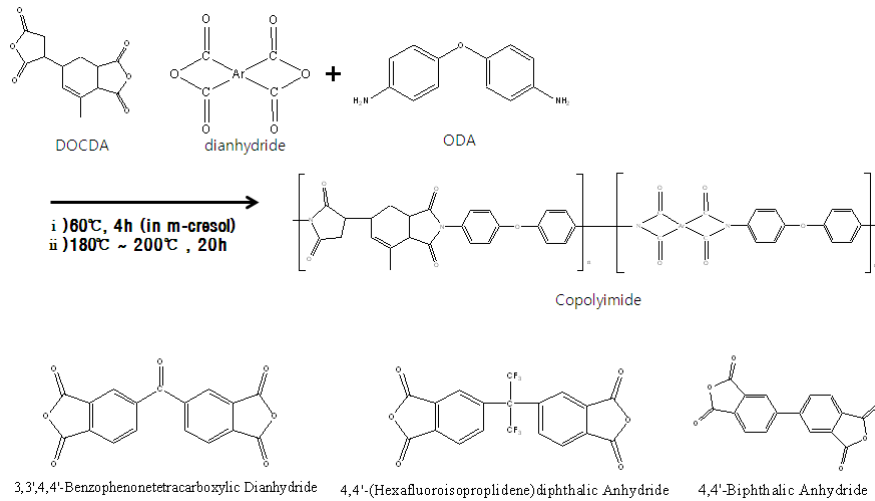


Fig. 1. The scheme for synthesis of DOCDA-ODA based copolyimide.

Sigma Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 기체투과특성의 비교평가에 사용된 막재료는 Matrimid (Huntsmann Co. USA), P84 (Evonik Co., Germany), polyethersulfone (PES) (BASF Co., USA), polysulfone (PS) (BASF Co., USA) 등이 쓰여졌다.

2.2. 폴리이미드 호모 및 공중합체 합성 및 막 제조

폴리이미드 공중합체 반응 구조식을 Fig. 1에 나타내었다. 메커니컬 스티러, 온도계, 컨덴서가 장착된 5구 유리플라스크에 DOCDA : dianhydride 1몰과 ODA 1몰을 질소 분위기 하에서 m-cresol에 완전히 용해시킨 후 70~80°C에서 4시간 반응시켜 poly amic acid (PAA)를 얻었고 그 후 200°C에서 20시간 교반시켜 폴리이미드 순수중합체 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체 용액을 DMF로 희석시킨 후 메탄올에 천천히 떨어뜨려 침전시켰다[20]. 폴리이미드 공중합체의 경우 DOCDA : dianhydride 0.8몰 : 0.2몰과 ODA 1몰을 질소 분위기 하에서 m-cresol에 완전히 용해시킨 후 70~80°C에서 4시간, 200°C에서 20시간 교반시켜 폴리이미드 공중합체를 얻었고 얻어진 폴리이미드 공중합체 용액을 DMF로 희석시킨 후 메탄올에 천천히 떨어뜨려 침전시켰다. 침전된 폴리이미드 공중합체를 다량의 메탄올로 세척시킨 후 70°C에서 24시간 진공건조시켜 분말형태의 폴리이미드 공중합체를 얻었다. 평막을 제조하기 위하여 폴리이미드 공중합체를 DMF에 10 wt% 녹인 다음 유리판에 캐스팅한 후 60°C 24시간, 100°C 5시간, 130°C에서 24시간 진공건조 시켰다. 기

체투과특성의 비교평가를 위해 Matrimid, P84, PES, PS 등도 위에서 채택된 조건에서 동일하게 제작되었다.

2.3. 폴리이미드 공중합체의 특성평가

2.3.1. 구조분석

폴리이미드 공중합체의 합성여부를 확인하기 위하여 FT-IR (Bio-Rad Digilab FTS-165 FT-IR Spectrometer)을 측정하였다.

2.3.2. 고유점도 측정

고유점도 측정에 Cannon-Fenske Viscometer를 사용하였다. 폴리이미드 공중합체를 DMAc에 0.5 g/dL 농도로 하여 30°C에서 측정하였고 다음 식 (1)로부터 구하였다.

$$\eta = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C} \tag{1}$$

여기서 η_{sp} 는 비점도, η_r 은 상대점도이고 C는 고분자의 농도 즉, 0.5 g/dL이다.

2.3.3. 열분석

유리전이온도와 열적 안정성을 확인하기 위하여 DSC (differential scanning calorimeter, DSC Q1000)를 사용하였고, 질소 분위기하에서 10°C/min 승온속도로 400°C까지 측정하였다.

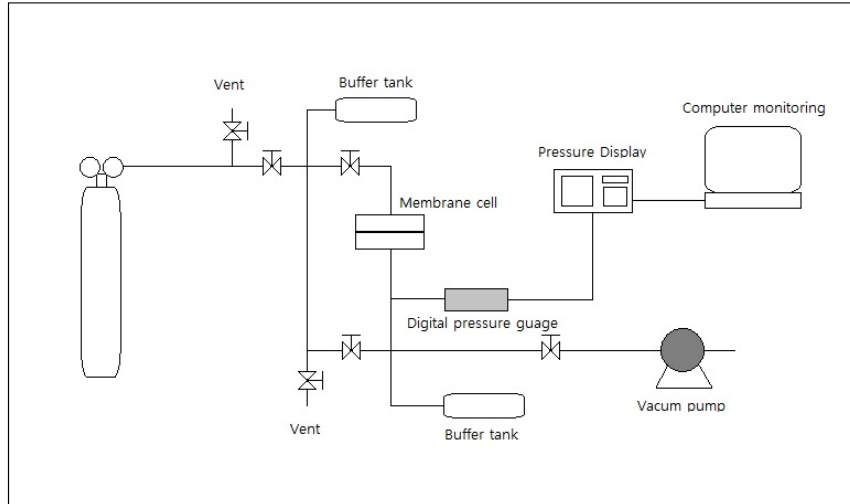


Fig. 2. The schematic diagram of gas permeation testing equipment.

2.3.4. 용해도 측정

용해도는 유기용매에 5 wt% 농도로 상온에서 24시간 교반시켜 확인하였다. 실험에 사용된 유기용매는 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), dimethyl acetamide (DMAc), N,N-dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF), acetone, chloroform, ethylacetate, methylene chloride, toluene이고 모두 Aldrich에서 구입하였다.

2.4. 기체투과도 측정

기체투과실험은 에어레인(Airrain, Daejeon, Korea)에서 구입한 기체 투과장치를 이용하여 측정하였다. 기체 투과장치는 Time-lag 방법을 사용하며, 기체가 일정한 부피를 가지고 있는 chamber 내로 유입될 때 시간 경과에 따른 압력변화와 축적된 양을 시간의 함수로 나타내고 이를 이용하여 기체의 투과계수(P), 확산계수(D), 용해계수(S)를 결정할 수 있다. 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다[21].

Membrane cell을 중심으로 상부와 하부로 구성된 장치에서 membrane cell에 제조된 폴리이미드 공중합체 막을 고정 시킨 후 하부에 연결된 진공펌프를 통해 상부와 하부가 진공상태가 되도록 한다. 진공상태가 되면 측정할 기체(CH₄, CO₂)를 상부에 2,000 torr가 되도록 충전시키고 membrane cell의 상부 밸브를 열면 하부와 압력차로 기체들이 membrane cell을 통한 투과가 이루어지며 실험은 하부의 압력이 2 torr가 될 때까지 진행하였다. 통상적으로 얻어지는 시간에 따른 하부 압력

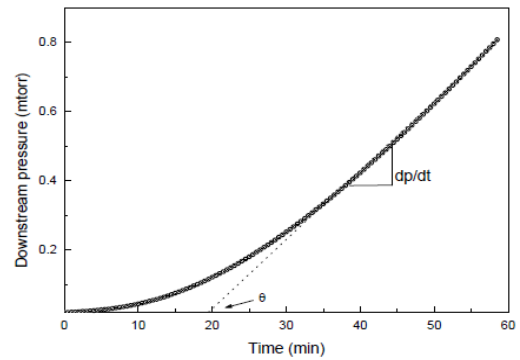


Fig. 3. Typical graph of Time-lag test results.

변화 그래프를 Fig. 3에 나타내었다[22].

P는 정상상태에서 접선의 기울기(dp/dt)로부터 유도되며 식 (2)에 나타내었다.

$$P = \frac{dp}{dt} \left(\frac{VT_0L}{p_0T\Delta pA} \right) \quad (2)$$

여기서, V는 하부 용량(cm³), L은 막 두께(cm), Δp는 상부와 하부의 압력차(cmHg), A는 막 면적(cm²), T₀와 p₀는 표준온도(K)와 표준압력 (cmHg)을 나타내며 단위는 Barrer (10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² · s · cmHg)이다[23].

실험에 사용된 폴리이미드 공중합체 및 상용화 소재의 제막두께는 30~40 μm이고, 막 면적은 15.89 cm², 실험온도는 25°C이다.

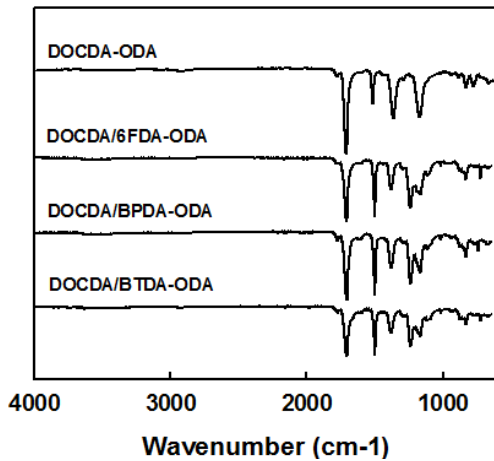


Fig. 4. FT-IR absorption spectrum of copolyimides.

Table 1. Intrinsic Viscosities of Copolyimides and Commercial Gas Separation Membranes

polymers	η_{int}
DOCDA/6FDA-ODA	0.41
DOCDA/BPDA-ODA	0.33
DOCDA/BTDA-ODA	0.34
DOCDA-ODA	0.45
Polysulfone	0.49
Matrimid	0.62
P84	0.43

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리이미드 공중합체 특성평가

3.1.1. 구조분석

합성된 폴리이미드 공중합체의 FT-IR 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 폴리이미드 공중합체 반응의 전구체 PAA의 흡수띠인 O-H stretch ($3,200\text{ cm}^{-1}$)와 N-H stretch ($3,350\text{ cm}^{-1}$)가 관찰되지 않았고, $1,780\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,710\text{ cm}^{-1}$ 에서 폴리이미드의 전형적인 피크인 비대칭 C=O stretch 피크와 대칭 C=O stretch 피크, $1,380\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-N-C stretch 피크가 관찰됨에 따라 폴리이미드 공중합체가 합성되었음을 확인하였다.

3.1.2. 고유점도

Table 1에 합성한 DOCDA/6FDA-ODA, DOCDA/

Table 2. Thermal Analysis of Copolyimides and Polyimide

Polymers	T_g (°C)	T_d (°C)	
		1st	2nd
DOCDA/6FDA-ODA	247	315	530
DOCDA/BPDA-ODA	250	295	507
DOCDA/BTDA-ODA	251	266	542
DOCDA-ODA	251	307	553

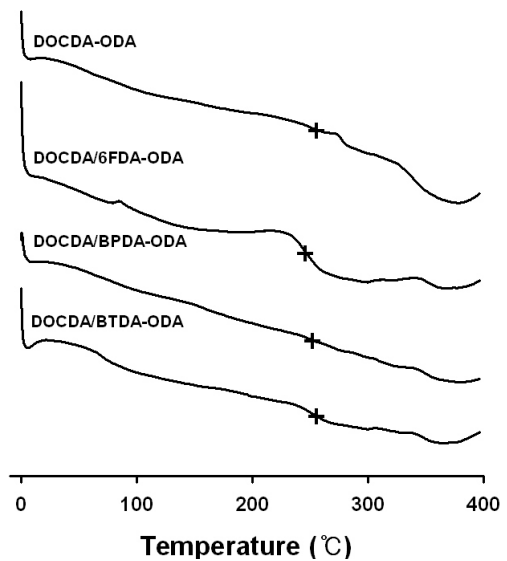


Fig. 5. DSC thermograms of copolyimides and polyimide.

BPDA-ODA, DOCDA/BTDA-ODA 폴리이미드 공중합체와 DOCDA-ODA 폴리이미드 및 상용화된 기체 분리막들의 고유점도를 나타내었다.

DOCDA/6FDA-ODA는 0.41, DOCDA/BPDA-ODA는 0.33, DOCDA/BTDA-ODA는 0.34의 결과를 나타내었다. DOCDA-ODA와 상용분리막 소재보다는 다소 낮은 점도를 나타내었지만 여전히 중공사막을 제조하기에 충분한 점도로 보여진다.

3.1.3. 열분석

합성된 폴리이미드 공중합체의 열적 성질을 알아보기 위하여 DSC를 측정하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 유리전이온도(T_g)는 Fig. 5의 DSC curve로 확인할 수 있다. DOCDA-ODA는 251°C 로 우수한 열적 안정성을 보였다. DOCDA/6FDA-ODA는 247°C , DOCDA/BPDA-ODA는 250°C , DOCDA/BTDA-ODA는 251°C

Table 3. Solubility of Copolyimides and Commercial Gas Separation Membranes

Polymers	NMP	DMAc	DMF	DMSO	THF	AC	CF	EA	MC	TOL
DOCDA/6FDA-ODA	++	++	++	++	-	-	++	-	++	-
DOCDA/BPDA-ODA	++	++	++	++	-	-	+	-	+	-
DOCDA/BTDA-ODA	++	++	++	++	-	-	-	-	-	-
DOCDA-ODA	++	++	++	++	+	+	+	+	++	-
PES(polyethersulfone)	++	++	++	++	-	-	+	-	++	-
P84	++	++	++	+	-	-	-	-	+	-
PSF(polysulfone)	++	++	++	-	++	-	++	-	++	-
Matrimid	++	++	++	++	++	-	++	-	++	-

로 DOCDA-ODA와 비슷한 값을 나타내었으며 마찬가지로 우수한 열적 안정성을 보였다.

3.1.4. 용해도

합성된 폴리이미드 공중합체의 용해도 결과를 Table 3에 나타내었다. 상온에서 24시간 교반하였고 폴리이미드 공중합체의 용해도 정도를 구분하기 위해서 완전히 용해되었을 때는 ++, 부분적으로 용해되었을 때는 +, 용해되지 않을 때는 -로 구분하였다. 합성된 폴리이미드 공중합체 모두 NMP, DMAc, DMF, DMSO에 잘 용해되는 것을 확인할 수 있고 DOCDA/6FDA-ODA의 경우에는 CF와 MC에도 잘 녹아 매우 우수한 용해성을 나타내었다. 이는 6FDA의 CF₃가 전하전달 복합체의 콤플렉스의 형성을 저하시켜서 분자 상호간의 작용을 감소시키기 때문이다. 이에 비해 DOCDA/BTDA-ODA는 합성된 폴리이미드 공중합체 중에서 가장 저하된 용해성을 보였는데 이는 BTDA가 페닐그룹 사이에 극성기인 C=O기를 가지고 있어서 rigid한 성향을 나타내기 때문이다[24].

3.2. 기체투과도

순수기체에 대한 투과도 및 선택도 결과를 Table 4, 5에 나타내었다. 실험은 CH₄, CO₂에 대하여 실시하였고, 25°C에서 상부압력 2,000 torr, 하부압력 2 torr로 진행하였다. 측정 결과 CO₂ 투과도는 DOCDA-ODA, DOCDA/6FDA-ODA, DOCDA/BPDA-ODA, DOCDA/BTDA-ODA가 각각 1.71, 3.65, 1.76, 1.95 barrer로 나타났고, CH₄ 투과도는 0.02, 0.06, 0.04, 0.03 barrer, CO₂/CH₄ 선택도는 74.35, 60.83, 40.93, 62.90을 나타내

었다. 즉 CO₂ 투과도의 경우 DOCDA/6FDA-ODA > DOCDA/BTDA-ODA > DOCDA/BPDA-ODA > DOCDA-ODA의 순으로 높은 값을 나타내었고, CO₂/CH₄ 선택도의 경우에는 DOCDA-ODA > DOCDA/BTDA-ODA > DOCDA/6FDA-ODA > DOCDA/BPDA-ODA의 순으로 나타났다. 선택도의 측면에서는 DOCDA-ODA가 74.35의 가장 우수한 값을 보였지만 투과도의 측면에서는 1.71 barrer의 다소 낮은 값을 보였다. 그러나 DOCDA/6FDA-ODA가 DOCDA-ODA에 비해 높은 투과도와 함께 선택도의 감소를 보였으며 DOCDA/BPDA-ODA, DOCDA/BTDA-ODA에 비해서는 높은 투과도와 선택도를 나타내었다. DOCDA/6FDA-ODA의 높은 투과도는 첨가된 단량체인 6FDA의 첨가에 원인을 찾을 수 있다. 6FDA의 구조 내에 있는 불소그룹, hexafluoroisopropylidene (-C(CF₃)₂-)이 연결된 방향족 벤젠링의 전하를 견인하여 폴리이미드 자체의 전하전달 복합체의 형성을 방해하며 또한 고분자 체인에 껴있는 구조를 유인함으로써 결과적으로 고분자 사슬 간의 packing을 막아줌으로써 큰 자유부피를 가지게 되는데 기인한 것으로 보인다[25-26].

Table 5에 본 실험실에서 기체 투과장치로 측정한 상용기체분리막 소재인 Matrimid, P84, PES, PS에 대한 투과도와 선택도 값을 측정하여 나타내었다. Table 4에 제조된 네가지 폴리이미드들과 비교하였을 때, CO₂ 투과도 면에서는 P84를 제외한 Matrimid, PS, PES 등 상용기체분리막 소재들이 높은 값을 나타내는 반면 CO₂/CH₄ 선택도 면에서는 제조된 폴리이미드들이 아주 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. DOCDA-ODA의 경우는 CO₂/CH₄ 선택도의 측면에서 74.35로

Table 4. Pure Gas Permeabilities and Ideal Selectivities of Copolyimides and Polyimide

Monomer pair	Pure gas permeabilities (Barrer)		Selectivities ($\alpha_{A/B}$)
	P _{CO2}	P _{CH4}	P _{CO2} /P _{CH4}
DOCDA/6FDA-ODA	3.65	0.06	60.83
DOCDA/BPDA-ODA	1.76	0.043	40.93
DOCDA/BTDA-ODA	1.95	0.031	62.90
DOCDA-ODA	1.71	0.023	74.35

상용고분자 막소재에 비해 뛰어난 선택도를 보였으며 DOCDA/6FDA-ODA는 CO₂ 투과도가 3.65 barrer이면서 동시에 CO₂/CH₄ 선택도는 60.83으로 상용고분자들의 기체투과특성에 비교했을 때 선택도와 투과도의 측면에서 우수한 특성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 용해성 폴리이미드인 DOCDA-ODA 폴리이미드의 투과선택도를 평가하고 이를 개선시키기 위해서 dianhydride 단량체 6FDA, BPDA, BTDA를 20 mol% 첨가하여 용해성 폴리이미드 공중합체를 합성한 후 그 특성을 고찰하고 기체투과특성을 알아보았다. 폴리이미드 공중합체 반응은 질소 분위기하에서 70~80°C에서 4시간, 200°C에서 20시간 교반시켜 폴리이미드 공중합체를 얻었고 합성이 성공적으로 이루어졌음을 FT-IR을 통해 확인하였다. 합성된 세가지 폴리이미드 공중합체 물성평가 결과 고유점도는 DOCDA/6FDA-ODA > DOCDA/BTDA-ODA > DOCDA/BPDA-ODA의 순으로 각각 0.41, 0.34, 0.33의 값을 나타내었다. T_g는 247~251°C, 초기 열분해 온도는 266~315°C의 범위로 우수한 열적 안정성을 보였다. 10가지의 용매로 용해성을 측정된 결과 NMP, DMAc, DMF, DMSO의 유기용제에 대해 좋은 용해성을 나타내었으며, 특히 DOCDA/6FDA-ODA의 경우에는 CF, MC에도 잘 용해되어 합성된 세가지 폴리이미드 공중합체 중에서 가장 훌륭한 용해성을 나타내었다. 순수기체투과도와 선택도는 time-lag 법을 이용한 측정장치로 CH₄, CO₂에 대하여 실험을 하였다. 그 결과 DOCDA-ODA의 경우는 CO₂/CH₄ 선택도의 측면에서 74.35, 투과도는 1.71 bar-

Table 5. Pure Gas Permeabilities and Ideal Selectivities of Commercial Gas Separation Membranes

Monomer pair	Pure gas permeabilities (Barrer)		Selectivities ($\alpha_{A/B}$)
	P _{CO2}	P _{CH4}	P _{CO2} /P _{CH4}
Matrimid (Huntsmann Co., USA)	8.91	0.25	35.64
P84 (Evonik Co., Germany)	1.52	0.049	31.02
PES (BASF Co., USA)	4.9	0.12	40.83
PSF (BASF Co., USA)	9.47	0.29	32.66

rer로 선택도의 측면에서 아주 뛰어난 특성을 보였다. DOCDA/6FDA-ODA는 CO₂ 3.65 barrer, DOCDA/BPDA-ODA는 CO₂ 1.76 barrer, 그리고 DOCDA/BTDA-ODA는 CO₂ 1.95 barrer의 값을 나타내었다. CO₂/CH₄ 선택도는 각각 60.83, 40.93, 62.90으로 우수한 값을 나타내었다. 제조된 네가지 폴리이미드소재들을 상용고분자 막소재들과 비교하였을 때 DOCDA-ODA의 경우는 CO₂/CH₄ 선택도의 측면에서 74.35로 뛰어난 값을 보였으며 공중합체 중 DOCDA/6FDA-ODA은 CO₂ 투과도가 3.65 barrer이면서 CO₂/CH₄ 선택도는 60.83으로 상용고분자들의 기체투과특성에 비교했을 때 선택도와 투과도의 측면에서 우수한 투과특성을 나타내었다. 이러한 이유는 6FDA의 구조 내에 있는 불소그룹, hexafluoroisopropylidene (-C(CF₃)₂-)이 폴리이미드 고분자 사슬 간의 packing을 막아줌으로써 큰 자유부피를 가지게 되는데 기인한 것으로 보인다 .

감 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 Non-CO₂ 온실가스 저감기술개발 사업의 지원에서 지원받았습니다.

참 고 문 헌

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publisher, Dordrecht

- (1991).
2. W. S. W. Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
 3. D. R. Paul and Y. Yampol'skii, "Polymeric Gas separation Membranes", CRC Press, London (1990).
 4. R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, "Polymeric Gas Separation Membranes", John Wiley & Sons., New York (1993).
 5. S. A. Stern, "Polymers for gas separations: the next decade", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
 6. K. Haraya and S. T. Hwang, "Permeation of oxygen, argon and nitrogen through polymer membranes", *J. Membr. Sci.*, **71**, 13 (1992).
 7. W. M. Lee, "Selection of barrier materials from molecular structure", *Polym. Eng. sci.*, **20**, 65 (1980).
 8. J. A. Moor and D. R. Robello, "Curable, thermally stable poly(enaminonitriles)", *Macromolecules*, **22**, 1084 (1989).
 9. K. Matsumoto and P. Xu, "Gas permeation properties of hexafluoro aromatic polyimides", *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1961 (1993).
 10. M. R. Coleman and W. J. Koros, "Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications", *J. Membr. Sci.*, **50**, 285 (1990).
 11. H. Yamamoto, Y. Mi, S. A. Stern, and A. K. St. Clair, "Structure/permeability relationships of polyimide membranes. II", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **28**, 2291 (1990).
 12. D. Y. Oh and S. Y. Nam, "Developmental Trend of Polyimide Membranes for Gas Separation", *Membrane Journal*, **21**, 307 (2011).
 13. S. H. Hsiao, C. P. Yang, and C. K. Lin, "Syntheses and Properties of Polyimides based on Bis(p-aminophenoxy)biphenyls", *J. Polym. Res.*, **2**, 1 (1995).
 14. J. N. Barsema, G. C. Kapantaidakis, N. F. A. van der Vegt, G. H. Koops, and M. Wessling, "Preparation and characterization of highly selective dense and hollow fiber asymmetric membranes based on BTDA-TDI/MDI co-polyimide", *J. Membr. Sci.*, **216**, 195 (2003).
 15. J. J. Krol, M. Boerrigter, and G. H. Koops, "Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments", *J. Membr. Sci.*, **184**, 275 (2001).
 16. T. M. Moy and J. E. McGrath, "Synthesis of hydroxyl-containing polyimides derived from 4,6-diamino-resorcinol dihydrochloride and aromatic tetracarboxylic dianhydrides", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1903 (1994).
 17. S. Itamara, M. Yamada, S. Tamura, T. Matsumoto, and T. Kurosaki, "Soluble polyimides with polycyclic structure. 1. Polyimides from bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2-exo,3-exo,5-exo,6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydrides", *Macromolecules*, **26**, 3490 (1993).
 18. M. Kusama, T. Matsumoto, and T. Kurosaki, "Soluble Polyimides with Polycyclic Structure.3. Polyimides from (4arH,8acH)-Decahydro-1t,4t:5c,8c-dimethanonaphthalene-2t,3t,6c,7c-tetracarboxylic 2,3:6,7-Dianhydride", *Macromolecules*, **27**, 1117 (1994).
 19. M. Yamada, M. Kusama, T. Matsumoto, and T. Kurosaki, "Soluble polyimides with polycyclic structure. 2. Polyimides from bicyclo[2.2.1]heptane-2-exo-3-exo-5-exo-6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydride", *Macromolecules*, **26**, 4961 (1993).
 20. N. Ariga, Jpn. KoKai Tokyo Koho 57-121035, 13. 57-177050 (1982).
 21. E. H. Kim. 2012. "Preparation of partially-fluorinated polyarylene ether/soluble polyimidemembranes and their fuel cell/gas transport properties". Master Thesis, University of science and technology, Daejeon.
 22. J. T. Chung, C. S. Lee, H. C. Koh, S. Y. Ha, S. Y. Nam, W. J. Jo, and Y. S. Baek, "Polymeric Membrane Modules for Substituting the CO₂ Absorption Column in the DME Plant Process", *Membrane Journal*, **22**, 142 (2012).
 23. H. B. Park and Y. M. Lee, "High Permeability,

- High Selectivity Carbon-Silica Membranes for Gas Separation”, *Membrane Journal*, **12**, 107 (2002).
24. K. Y. Chun, H. S. Kim, H. S. Han, and Y. I. Joe, “The preparation and the Gas Permeation Characteristics of the Soluble Polyimides”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 306 (1998).
25. H. G. Im, J. H. Kim, H. S. Lee, and T. M. Kim, “Effect of Long Time Physical Aging on Ultra Thin 6FDA-Based Polyimide Films Containing Carboxyl Acid Group”, *Polymer(Korea)*, **31**, 335 (2007).
26. J. H. Kim, S. B. Lee, and S. Y. Kim, “Incorporation Effects of Fluorinated Side Groups into Polyimide Membranes on Their Physical and Gas Permeation Properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2756 (1999).