

## 비용매 유도 상전이법을 이용한 공중합체 폴리이미드 분리막의 제조 및 특성평가

이 정 무<sup>\*,\*\*</sup> · 박 정 호<sup>\*</sup> · 김 득 주<sup>\*</sup> · 이 명 건<sup>\*\*</sup> · 남 상 용<sup>\*,\*\*\*,†</sup>

\*경상대학교 나노신소재융합공학과, \*\*애경유화 중앙연구소, \*\*\*경상대학교 공학연구원  
(2015년 8월 11일 접수, 2015년 8월 24일 수정, 2015년 8월 24일 채택)

### Characterization and Preparation of Polyimide Copolymer Membranes by Non-Solvent Induced Phase Separation Method

Jung Moo Lee<sup>\*\*\*</sup>, Jeong Ho Park<sup>\*</sup>, Deuk Ju Kim<sup>\*</sup>, Myung Gun Lee<sup>\*\*</sup>, and Sang Yong Nam<sup>\*,\*\*\*,†</sup>

\*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

\*\*Aekyung Petrochemical Co., LTD, Daejeon 34108, Korea

\*\*\*Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received August 11, 2015, Revised August 24, 2015, Accepted August 24, 2015)

**요 약:** 본 연구에서는 높은 기체선택도를 가지는 폴리이미드의 제조를 위해 2,2-bis(3,4-carboxylphenyl) hexafluoropropane과 두 종류의 아민인 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylenediamine (DAM)과 4,4-Methylenedianiline (p-MDA)을 이용하여 합성을 진행한 후 비용매 상전이법으로 비대칭 분리막을 제조하였다. 분리막 제조에 사용된 용매에 따른 물성변화를 확인하기 위하여 고분자 용액의 점도, 흐림점 측정을 통한 고분자의 상평형도, 비용매 상전이 계수 측정을 진행하였다. 상전이법을 이용하여 제조된 분리막은 SEM을 통해 용매 휘발시간에 변화에 따른 모폴로지를 확인하였고 이의 변화에 따른 기체 투과도 변화를 확인하였다. 기체투과도는 디메틸아세트아마이드를 사용하였을 때보다 N-메틸-2-피롤리돈을 사용하였을 때 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>의 투과도와 각 기체에 대한 선택도가 높은 것을 확인하였다. 또한 용매 휘발 시간이 길수록 기체 투과도는 감소하지만 기체에 대한 선택도가 증가하는 것을 확인하였다.

**Abstract:** In this study, we synthesis polyimide with high gas selectivity using 2,2-bis(3,4-carboxylphenyl) hexafluoropropane, 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylenediamine (DAM) and 4,4-Methylenedianiline (p-MDA), and then the asymmetric membrane was fabricated by non-solvent phase separation method. To confirm the property change of the membrane using different solvent, we measured and compared the viscosity of the polymer solution, cloud point and non-solvent phase separation coefficient. The morphology and gas separation property of membrane prepared by phase separation method was confirmed using Field Emission Scanning Electron Microscope and the single gas permeation measurement apparatus. The single gas (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) permeation property and selectivity value of the membrane prepared with NMP was higher than the membrane prepared with DMAc. We confirmed that the gas selectivity of the membrane increased and the permeation property decreased with increasing of the solvent evaporation time.

**Keywords:** Polyimide, nonsolvent induced phase separation, asymmetric membrane, gas separation

#### 1. 서 론

분리막이 기체 분리 분야에 상업적으로 적용되기 위한 가장 중요한 요소는 기체의 선택도와 투과도로 높은

투과도는 생산량 증대와 분리막 설치 비용을 감소시킬 수 있으며, 높은 선택도는 분리 효율성 증대, 구동을 위한 비용 등을 감소시킬 수 있다. 따라서 우수한 기체 투과도와 선택도를 가질수록 더 경제적인 기체 분리 설

†Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-6056-2318>)

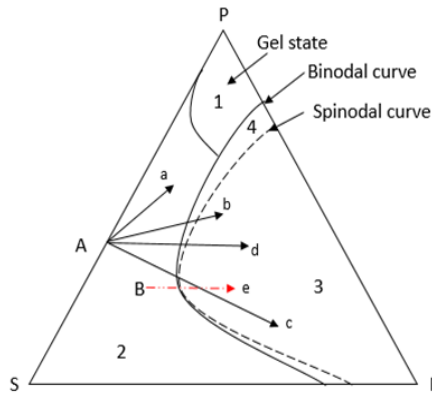


Fig. 1. Polymer/solvent/non-solvent-ternary phase diagram.

비를 만들어낼 수 있다[1]. 1960년 Loeb와 Sourirajan이 최초로 얇은 스킨층을 가진 비대칭형 분리막(Integrally-skinned asymmetric membrane) 제조에 성공하면서 분리막의 본격적인 상업화가 진행되었다. 비대칭형 분리막은 동일한 소재를 사용해 제조되며 10-50 nm의 매우 얇은 스킨층과 그 아래 기공을 가지는 지지층을 지니는 구조이다[2]. 대부분의 비대칭 평막은 상전이 법으로 이루어지는데 용매와 비용매의 치환에 의한 고분자의 침전을 이용하여 막을 제조하는 공정이다. 이 방법에 의한 막 제조에서 중요한 시작점은 상분리가 전제된 열역학적으로 안정된 단일상의 고분자용액을 제조하는 것이다. Fig. 1의 고분자/용매/비용매 삼성분계의 상평형도에서 조성 A의 고분자 용액으로 막을 캐스팅하여 비용매에 넣을 때 용액조성이 Fig. 1에서 'a'의 농도경로를 따라 영역 '1'에 도달하면 고분자는 젤(Gel)이 되고 건조되면 고분자는 망상 구조형태의 필름이 된다[3]. 경로 'b'를 따라 binodal curve 안쪽으로 들어가면 핵이 형성되고 성장하여 상분리가 일어난다. 이 경로로 형성된 막의 구조는 스펀지형이 된다. 이 경로로 형성된 막은 고분자 결정 응집체의 집합 형태로 되고 finger like void가 형성되기도 한다. 농도경로는 고분자 용액을 캐스팅하여 비용매에 넣을 때 캐스팅 막으로부터 용매가 빠져나가는 속도( $V_{p \rightarrow s}$ )와 캐스팅막 속으로 비용매가 침투하는 속도( $V_{p \rightarrow NS}$ )의 비에 의해 결정된다[3,4]. Fig. 1에서 속도비가 1일 때 경로 'd'와 같이 수평경로가 되며 1보다 값이 클 때 경로 'a' 혹은 'b'가 되고 속도비가 1보다 값이 작을 때 경로 'c'가 된다. 막을 캐스팅하여 비용매에 넣을 때 공기와 접촉하면 표면에서 용매만이 기화하고 비용매에 넣는 순간 표면에서 용매가 빠져나가면 막 상단에 고분자 비율이 상대적으로 증가하면

서 조밀한 고분자 층인 스킨층이 형성된다. Koehn은 스펀지형 기공형성은 핵이 생성되고 성장하여 이루어지는 liquid-liquid demixing으로 이루어지며, finger like void는 용매의 화학포텐셜이 비용매와 크게 다를 때에 형성된다고 하였다[5]. 또한 Fig. 1에서 조성 A와 조성 B에 대해서 binodal curve으로 조성 변화 경로인 각각 'd'와 'e'를 비교하면 경로 차이가 나타나는데 이 차이에 따라 분리막의 모폴로지가 다르게 형성된다. 경로 'e'일 때는 instantaneous demixing이 이루어져 다공성의 분리막 모폴로지가 형성되고 경로 'd'일 때는 delayed demixing이 이루어져 조밀한 분리막 모폴로지를 형성한다[6]. 비대칭형 분리막을 이용한 기체 분리에서 스킨층은 기체의 용해와 확산에 따라 기체의 분리가 진행되는 영역이고 지지층은 스킨층을 지지하는 역할하며, 스킨층에 비해 기체 분리 단계에서 큰 영향을 미치지 않는다. 따라서 기체의 실질적 분리가 일어나는 스킨층의 밀도와 물질의 이동(mass transfer)에 대한 저항도가 기체 분리막의 투과 성능을 좌우하며 투과도는 분리막의 두께가 아니라 스킨층의 두께에 따라 결정된다[7]. 이러한 이유 때문에 비대칭형 분리막에서 높은 투과도를 얻기 위해서는 매우 얇은 스킨층이 형성되어야 하며, 일반적으로 스킨층의 두께가  $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-7}$  m일 때 ultrathin-skinned membrane이라 하고 이 이하의 두께를 지닐 때를 hyperthin-skinned membrane이라 불리며 이 두 분리막 모두 상업적으로 유용한 투과도를 나타내기 위해 설계되었다[8]. 얇은 스킨층을 지니는 비대칭형 분리막 제조 시 고분자 사슬의 뒤뜰린 구조와 스킨층 내부에서 고분자 사슬들끼리 완전히 합쳐지지 않아 스킨층 표면에 결합이 형성되는데 이로 인해 분리막의 기체 분리 성능이 크게 감소하는 문제점을 가지고 있다[9,10]. 용해-확산 모델에서 분리막을 통한 기체의 투과는 비 선택적인 분리막을 통한 투과인 Knudsen diffusion이나 viscous flow보다 매우 느리기 때문에 스킨층에 결합이 존재할 경우 실제 스킨층으로부터 얻어지는 선택도 값보다 훨씬 낮은 결과 값을 나타내게 된다. 따라서 분리막 제조 분야에서 결합이 없는 얇은 스킨층을 제조하기 위해 제막 용액의 조성, 제막 조건들에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 고분자 농도, 용매의 선택, 휘발성 용매의 휘발 시간 등 인자들이 분리막 제조에 있어서 주요한 요소로 인식되고 있다. 최근 들어 폴리이미드 소재를 이용하여 기체분리막 시장이 점진적으로 증가하고 있으며 신규 합성된 고투과성 소

**Table 1.** Effect of Polymer Concentration and Solution Temperature on DMAc Solution Viscosity<sup>a</sup>

	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C
15 wt%	520	460	400	320	280
20 wt%	2,580	2,120	1,680	1,360	1,140
25 wt%	12,700	10,500	7,800	6,100	5,100

<sup>a</sup> unit : 1 cP = 10<sup>-2</sup> P = 10<sup>-3</sup> Pa · s = 1 mPa · s)

**Table 2.** Effect of Polymer Concentration and Solution Temperature on NMP Solution Viscosity<sup>a</sup>

	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C
15 wt%	1,440	1,120	880	720	600
20 wt%	8,200	7,320	5,750	4,545	3,580
25 wt%	49,700	36,900	26,500	20,200	15,100

<sup>a</sup> unit : 1 cP = 10<sup>-2</sup> P = 10<sup>-3</sup> Pa · s = 1 mPa · s)

재를 이용하여 분리막 형태로 제조하는 특성 평가가 진행되는 추세이다[11]. 본 연구에서는 기존 연구[12,13]에서 제조한 폴리이미드 중에서 선택도가 좋은 고분자를 이용하여 높은 투과유량을 나타내고 선택도 감소 방지를 위해 결함이 없는 얇은 스킨층을 지니는 비대칭형 분리막을 제조하고자 하였으며, 이를 위한 제막 조건 최적화를 위해 적정 용매 선택 및, 휘발 시간에 대한 영향을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 실험에서 사용한 공중합체 폴리이미드는 2,2-bis(4-carboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)와 두 종류의 아민인 4,4'-Methylenedianiline (p-MDA)과 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylenediamine (DAM)을 이용하여 화학적 이미드화 반응으로 제조하였다. 이를 6FDA-pMDA-DAM으로 명명하였다. 자세한 제조 방법은 기존 연구에서 확인할 수 있으며 합성한 고분자를 100°C 진공오븐에서 하루 동안 건조시켜 사용하였다[12,13]. 디메틸아세트아마이드(DMAc-대정화금, 97%), N-메틸-2-피롤리돈(NMP-대정화금, 99.5%), 테트라하이드로퓨란(THF-대정화금 99.5%)은 정제하지 않고 사용하였다.

### 2.2. 고분자 용액의 점도 측정

합성된 6FDA-pMDA-DAM 고분자의 점도를 측정하기 위해 용매로 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아마이드

를 각각 사용하여 용액을 함량별로 제조한 후 점도를 측정하였다. 점도를 측정하기 위해 제조된 6FDA-pMDA-DAM 고분자용액을 점도 측정기 전용 용기에 부은 후 예상 점도에 알맞은 spindle을 장착시킨 후 회전시키면서 점도를 측정하였다. 점도를 측정할 때 spindle의 회전 속도는 20 rpm으로 고정하고 값을 측정하였다. 용매에 따라 함량변화에 따른 점도를 측정하였다. 측정 온도 범위는 25-60°C로 측정 온도에서 30분 동안 안정화 시간을 가진 후 측정하였으며, 단위는 centipoise (cP, mPa · s)를 사용하였다. 측정된 6FDA-pMDA-DAM 고분자 용액의 점도는 Tables 1, 2에 정리하였다.

### 2.3. 흐림 점 측정을 통한 합성된 고분자의 상평형도 작도

고분자/용매/비용매 삼성분계의 조성에 따른 용액의 상전이 거동을 분석하기 위해서 상평형도를 작도하였다. 비용매 유도 상분리 공정에서 고분자 용액 내의 용매와 응고조의 비용매의 상호확산을 통해서 상분리가 이루어진다. 용매는 응고조로 비용매는 고분자 용액내부로 확산됨에 따라 고분자는 매트릭스를 형성하고 용액 내 용매는 제거되어 기공을 형성한다. 이러한 비용매 유도 상분리 공정의 상전이 거동을 열역학적으로 나타낸 것이 고분자/용매/비용매 삼성분계 상평형도이다. 상전이 거동을 알아보기 위하여 고분자와 용매를 12시간 동안 균일한 상이 될 때까지 교반 시켰다. 이후, 단일상이 된 고분자 용액이 혼탁해지는 지점(cloud point)이 관찰될 때까지 비용매인 물을 소량씩 첨가하였다. 혼탁도가 10 mim간 지속되면, 고분자 용액이 다시 투명해지는

지점(cleaning point)까지 용매를 소량씩 첨가하였으며 위와 같은 실험을 반복함으로써 binodal curve를 완성할 수 있었다. ternary phase diagram 측정은 25°C의 온도에서 진행되었으며 최초 고분자용액의 조성을 28 wt%로 제조하였다.

#### 2.4. Precipitation kinetics 측정을 통한 용매에 따른 비용매 확산 계수 측정

고분자 용액에 비용매를 떨어뜨려 상분리가 일어나는 거동을 해석하고 또한 용액의 확산 계수를 측정하여 상 전이가 일어나는 속도를 상대적으로 계산 가능하다. 사용 용매에 따른 비용매(물)의 확산 계수를 구하기 위해 광학 현미경을 이용하여 불투명한 영역이 확장되는 거리를 시간의 변화에 따라 측정하여 확산 계수를 구할 수 있다. 측정을 위하여 두 개의 유리 슬라이드 사이에 각기 다른 용매로 제조된 고분자 용액을 소량 떨어뜨려 골고루 퍼지게 한 후, 용액의 가장 자리에 비용매를 소량 떨어뜨렸다. 비용매가 고분자 용액과 접촉하기 시작하면 즉시, 고분자 용액 내부로 확산이 일어나며 이 후, 상분리가 발생된다. 비용매의 확산 계수  $D_e$ 는 다음 식 (1)에 의해 계산된다[16,17].

$$d = 2(D_e t)^{1/2} \quad (1)$$

$d$ 는 비용매가 고분자 용액을 침투한 거리를  $t$ 는 그에 따른 시간을 나타낸다.

#### 2.5. 비대칭 평막의 제조

비대칭 막의 제조는 비용매 상전이법을 이용하여 제조하였다. 비용매 상전이법은 용액의 캐스팅, 용매의 증발, 비용매 침전, 건조의 단계로 이루어진다. 고분자 용액은 고분자, 용매, 휘발성용매로 제조한 고분자용액을 상온에서 완전히 교반 후 탈기 과정을 통해 기포를 제거하여 단일상의 캐스팅 용액을 제조하였다[17]. 이렇게 제조된 용액을 유리판 위에 붓고 일정 두께로 설정된 캐스팅 나이프를 이용하여 캐스팅하였다. 그 후 일정 시간 동안 상온에서 공기 중에 노출시켜 휘발용매를 증발시킨 뒤 비용매인 물에 침전시켜 분리막을 제조한다. 이렇게 제조된 평막을 용매를 잔여 용매를 제거하기 위해 물을 몇 번 갈아주고 마지막으로 끓는 물에 2시간 동안 처리 후 건조 과정을 거쳐 막을 얻었다.

#### 2.6. 제조된 분리막 모폴로지 관찰

제조된 분리막의 모폴로지를 관찰하기 위해 전계방출형주사전자현미경(Philips XL30 S FEG, Netherland)을 이용하여 제조된 고분자 평막의 단면과 표면층을 관찰하였다. 충분히 건조된 평막을 액체 질소에 넣어 급냉 후 순간적으로 절단하여 깨끗한 절단면을 준비된 전계방출형주사전자현미경용 mount에 관찰 시료를 고정시켰다. 이후, 이온 코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공 하에서 300초간 코팅하였고, 제조된 평막의 표면과 단면 구조를 관찰하였다.

#### 2.7. 순수 기체 투과 특성 측정

제조된 평막의 순수기체투과 성능을 측정하기 위해 순수 기체( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ )에 대해서 공급 기체 압력을 1 bar로 유지하여 상온에서 거품측정기를 사용하여 측정하였다. 기체 투과도(permeance)는 아래 식 (2)를 이용해 계산하였다.

$$\left(\frac{P}{l}\right)_i = \frac{Q_i}{A\Delta p} \quad (2)$$

$P_i/l$ 은 압력에 의해 정상화된(pressure-normalized) 기체의  $i$ 의 유량으로 단위는 GPU ( $1GPU = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STD})\text{cm}/\text{cm}^2\text{s cmHg}$ )를 사용하였다.  $Q_i$ 는 기체  $i$ 의 투과 부피(volumetric flow rate of gas),  $A$ 는 분리막의 유효면적,  $\Delta p$ 는 분리막의 압력차이다. 분리막의 선택도는 식 (3)를 이용해 계산하였다.

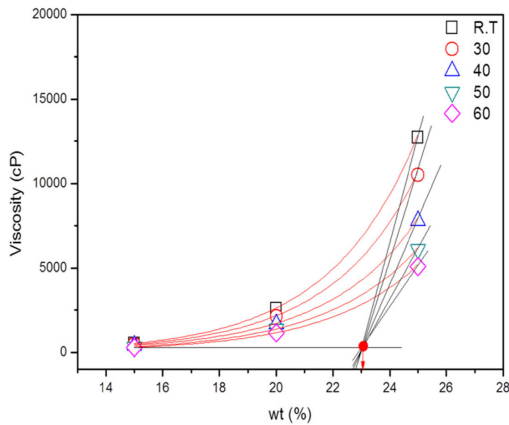
$$\alpha_{A,B} = \frac{\left(\frac{P}{l}\right)_A}{\left(\frac{P}{l}\right)_B} \quad (3)$$

(A, B -  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ )

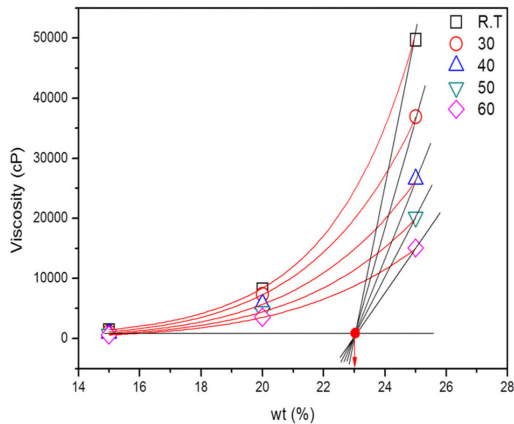
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 합성된 고분자 점도 측정

제조된 6FDA-pMDA-DAM 고분자의 점도를 아래 Tables 1, 2에서 용매 N-메틸-2-피롤리돈과 디메틸아세트아마이드를 사용하여 측정된 용액의 점도를 온도에 따른 함량별 점도 값을 각각 나타내었다. Figs. 2, 3에서 그래프로 확인하면 용매 종류에 관계없이 온도가 증가할수록 점도가 낮아지는 경향이 나타나며, 상온에서 고분자 용액

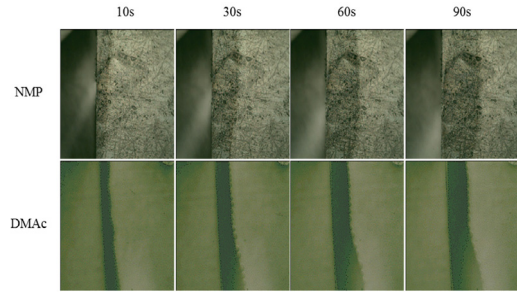


**Fig. 2.** Viscosity of polymer in dependence on the composition of polymer and DMAc solution temperature.

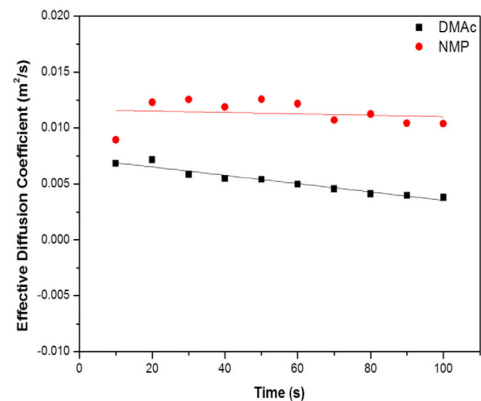


**Fig. 3.** Viscosity of polymer in dependence on the composition of polymer and NMP solution temperature.

의 점도가 높을수록 온도 증가에 따른 점도 감소폭이 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 동일한 고분자 함량에서 디메틸아세트아마이드를 사용했을 때보다 N-메틸-2-피롤리돈을 사용했을 때 더 높은 점도를 나타냄을 확인하였다. 분리막 제조에 있어서 용액의 점도는 모폴로지에 영향을 미치는 중요한 요소 중 하나로 Chung 연구진은 고분자의 점도가 급격히 상승하는 임계점도(critical viscosity) 영역에서 최소한의 결함을 형성하는 분리막이 제조된다는 연구 결과를 발표하였다[14,15]. 임계점도는 사슬 간 상호작용이 강할 때, 고분자 사슬의 엉킴(entanglement)이 충분히 클 때의 점도로 이 점도를 기점으로 용액의 점도가 크게 상승한다. 사슬의 엉킴은 긴 사슬의 농도가 많을 때 발생하며 용매의 점도가 증가하면 사슬의 엉킴 현상은 감소하게 된다. 따라서 임계점도 아래의 농도에서는 고분자 사슬은 매우 높은 자유도와 매우 낮은 사슬 밀집



**Fig. 4.** Optical micrographs for the non-solvent penetration with time into the polymer solutions.

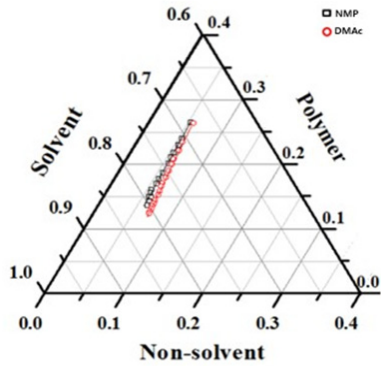


**Fig. 5.** A graph of the effective diffusion coefficient,  $D_e$  vs. Time,  $t$  with different solvents.

도를 나타내 비용매가 고분자 사슬 내의 공간으로 매우 쉽게 침투하여 결함을 형성하게 된다. 반면에 임계점도 위의 농도에서는 고분자 사슬의 엉킴이 발생하기에 충분한 사슬 밀집도를 나타내며 엉킴 현상으로 인해서 고분자는 유체 같은 흐름에서 고체와 같은 흐름을 나타내게 된다. 또한 사슬이 엉킴으로 인해서 생성된 네트워크 구조는 고분자의 물성을 강하게 만들어 수축현상을 감소시키고 비용매의 침입을 막으며 이로 인해서 결함의 형성을 감소시킨다. 따라서 임계점도에서 분리막은 결함이 최소화된 상태로 제조될 수 있다. 임계점도는 가장 저점도일 때의 접선의 방정식과 점도가 급격히 증가할 때의 접선의 교차점을 계산하여 도출하며 Figs. 2, 3의 그래프에서는 22~23 wt% 부근임을 확인할 수 있다. 이를 통해 분리막 제조 시 적절한 고분자 함량을 결정할 수 있었다.

### 3.2. 용매 종류에 따른 비용매 상전이 계수 측정

Fig. 4는 고분자 용액에서 비용매(물)의 확산 정도를 시간에 따라 나타낸 것이며 어두운 부분이 오른쪽으로

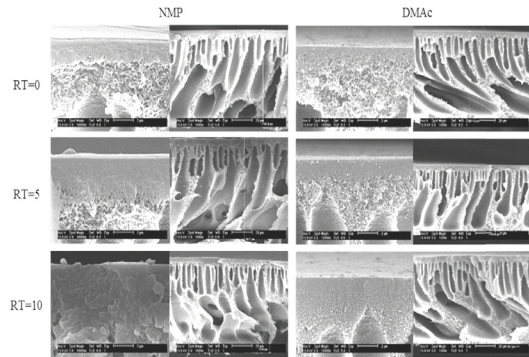


**Fig. 6.** The binodal curves of polymer/solvent/non-solvent systems with different solvents.

확산되는 것을 볼 수 있다. 사용된 디메틸아세트아마이드와 N-메틸-2-피롤리돈 두 가지 용매에 따라 비용매 상전이 계수를 알아보기 위하여 실험을 진행하였다. Fig. 4는 시간( $s^{1/2}$ )에 따른 각 용매 별 비용매 이동거리를 나타내며 식 (1)을 이용하여 각 용매의 비용매 상전이 계수를 계산하여 시간에 따른 확산 계수를 Fig. 5에 나타내었다[16-18]. 각 용매의 평균 비용매 상전이 계수는 N-메틸-2-피롤리돈- $0.01132 \text{ m}^2/\text{s}$ , 디메틸아세트아마이드- $0.005215 \text{ m}^2/\text{s}$ 로 계산되었으며 디메틸아세트아마이드보다 N-메틸-2-피롤리돈의 평균 비용매 상전이 계수가 높은 것으로 측정되었다. 이는 디메틸아세트아마이드보다 N-메틸-2-피롤리돈을 용매로 사용했을 때 더 빠른 상전이 정도를 나타낸다.

3.3. 용매에 따른 고분자의 ternary phase diagram의 분석

측정된 모든 흐림점을 그래프로 도시하여 연결하여 binodal curve를 얻을 수 있는데 이 선을 경계로 왼쪽은 열역학적으로 안정한 영역으로 이때 용액은 하나의 상 (homogeneous phase)을 나타낸다. 반면 오른쪽은 준 안정하거나 불안정한 영역으로 이때 용액은 두 개의 상 (heterogeneous phase)으로 분리되는 상전이가 발생한다. 또한 binodal curve가 고분자-용매축에 가까울수록 용매는 고분자에 대하여 poor solvent이며 멀수록 good solvent라고 하였다[19]. 아래 Fig. 6는 고분자와 N-메틸-2-피롤리돈과 디메틸아세트아마이드를 사용하여 제조한 용액의 삼성분계 상평형도를 나타내었으며, N-메틸-2-피롤리돈의 binodal curve가 디메틸아세트아마이드의 binodal curve보다 더 왼쪽에 위치함을 확인할 수 있다. 이는 PI06고분자에 대해서 디메틸아세트아마이드는 poor sol



**Fig. 7.** Scanning electron photomicrographs of membrane cross-section with different retention time and solvents.

vent이며 N-메틸-2-피롤리돈의 경우 good solvent임을 의미한다. 하지만 두 curve 차이가 거의 없으므로 두 용매는 고분자용액에서 비슷한 역할을 할 것으로 예상되지만 두 용매를 비교하면 용액이 하나의 상으로 존재하는 안정한 영역이 디메틸아세트아마이드를 사용했을 때 더 좁음을 알 수 있고 이는 precipitation kinetic 실험에서 확인한 결과와 동일하게 디메틸아세트아마이드보다 N-메틸-2-피롤리돈을 용매로 사용하였을 때 상전이 속도가 빨라 디메틸아세트아마이드보다 작은 양의 물 첨가로도 상전이가 발생함을 예상할 수 있다.

3.4. 사용 용매에 따른 비대칭 평막 모폴로지 확인

비대칭형 분리막을 제조하기 위하여 사용된 용매에 따라 분리막의 모폴로지를 확인하기 위하여 전개방출형 주사전자현미경을 이용해 분리막 단면을 촬영하여 모폴로지를 확인하였다. 아래 Fig. 7에서 용매에 따른 분리막 단면 사진을 확인하면 사진상으로 정확한 스킨층은 확인할 수 없으나 N-메틸-2-피롤리돈용매로 제조된 평막의 경우 거대기공인 macro-voids가 시작되기 전 영역이 두꺼워지는 것을 확인하였다. 이는 동일 고분자 함량에서 두 가지 용매에 대해서 점도를 비교한 결과와 같이 N-메틸-2-피롤리돈을 용매로 사용하였을 때 점도가 높기 때문에 고분자의 표면 밀집도가 증가하여 표면층이 두껍게 형성되는 것을 확인하였다. 제막 용액에서 고분자의 점도가 증가하면 용액의 상전이 능력을 감소하게 된다. 고분자의 점도가 증가할수록 고분자와 용매간, 고분자와 비용매간 상호작용이 강해짐으로써 용매의 고분자에 대한 용해능력이 감소하게 되고 또한 고분자 사슬 엉킴이 증가해 고분자간 응집 현상이 강해지기 때문이다[20].



Fig. 8. 6FDA-pMDA-DAM asymmetric flat sheet membrane.

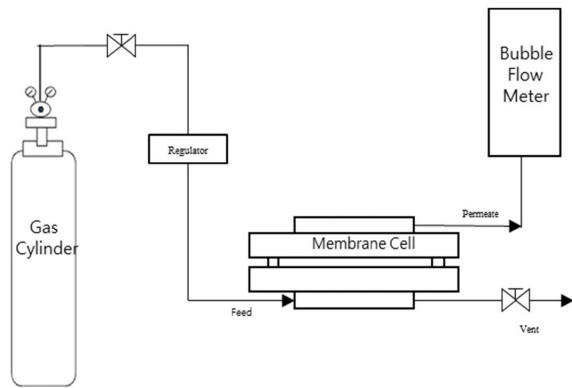


Fig. 9. Diagram of gas permeation measurement apparatus.

3.5. 지연시간(retention time)에 따른 평막의 구조 및 기체 분리 특성

Koros 연구진은 건식 상분리(dry phase) 동안 제막용액의 휘발성 용매의 증발이 분리막 모폴로지에 매우 중요한 영향을 미침을 확인하였다[21]. 기본적으로 비대칭형 분리막에서 스킨층은 건식 상분리에서 분리막 가장 바깥영역에서 가장 휘발성이 높은 용매의 휘발을 통해서 생성된다. 그리고 분리막 지지체는 습식 상분리 과정에서 용매와 비용매의 접촉을 통한 상호 확산을 통해 형성된다. 따라서 스킨층의 형성과 구조는 휘발 시간에 따라 강력하게 영향을 받는다. 휘발 시간에 따른 분리막 모폴로지는 Fig. 7의 전계방출형현미경 사진을 통해서 용매별로 확인할 수 있으며 사진상으로는 두 가지 용매 사용시 모폴로지와 정확한 스킨층 영역을 구분할 수 없지만 휘발 시간이 증가할수록 스킨층 아래의 거대기공이 시작되는 영역까지 조밀한 층이 증가하는 것을 확인하였다. Fig. 8 제조된 비대칭 분리막과 기체 투과셀 장착한 사진을 나타내었다. Fig. 9의 모식도와 같이 거품 유량계와 압력계를 설치하여 기체 투과도를 측정된 값을 Figs. 10, 11에 그래프로 나타내었다. 휘발 시간이 증가함에 따라 각 기체에 대한 투과도는 감소

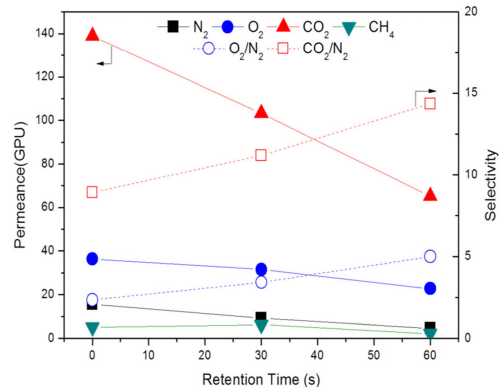


Fig. 10. Selectivity and permeance of 6FDA-pMDA-DAM/NMP membranes with different retention time.

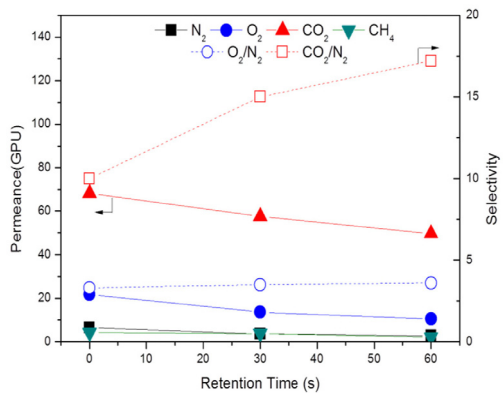


Fig. 11. Selectivity and permeance of 6FDA-pMDA-DAM/DMAc membranes with different retention time.

( $P_{CO_2}$  : 139 → 68 GPU,  $P_{N_2}$  17.5 → 4.8 GPU)하지만 선택도는 상승 ( $\alpha_{CO_2/N_2}$  : 7.94 → 14.16)하는 것을 확인하였다. 이는 휘발시간이 적을 때에는 용매의 휘발속도의 감소로 인해 스킨층의 감소로 인해 투과도가 증가되며, 상대적인 선택도는 감소가 된 결과로 해석 가능하다. 반대로 휘발시간이 증가됨에 따라 조밀한 스킨층이 형성됨으로 인해 투과도는 감소하지만 상대적인 선택도는 향상되는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 기존 연구에서 기체 투과 선택도를 높이기 위해서 제조된 공중합체 폴리이미드 중에서 기체 선택도(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)가 높은 6FDA-pMDA-DAM을 이용하여 비용매 유도 상전이법을 이용하여 얇은 스킨층을 가진 비대칭형 분리막을 제조하여 다음과 같은 결

과를 도출하였다. 합성된 고분자의 적절한 용매선택과 제막조건 확인을 위해 고분자 함량과 용액에 온도에 따른 점도를 측정하여 N-메틸-2-피롤리돈을 용매로 사용 시 디메틸아세트아마이드보다 점도가 높은 것을 확인하였으며 비용매에 침전 시 고분자 용액의 precipitation kinetic을 측정하여 분리막 제조 시 디메틸아세트아마이드보다 N-메틸-2-피롤리돈을 사용하였을 때 빠른 상전이 속도를 확인하였다. 그렇지만 두 가지의 용매 사용 시 합성 고분자의 binodal curve는 큰 차이가 없는 것으로 확인하였으며 전계방출형주사현미경을 통한 제조된 분리막의 단면 모폴로지 확인 시 두 가지 용매에 대해서 모두 거대기공을 확인할 수 있었다. 두 가지 용매에 대해서 binodal curve와 모폴로지는 차이를 확인할 수 없었지만 각 분리막에 대해서 순수기체 투과도 측정 시 두 가지 용매에 대한 차이를 확인하였다. 비용매상전이 법으로 분리막으로 제조 시 동일한 용매 휘발 시간일 때 디메틸아세트아마이드를 사용하여 제조된 비대칭 분리막 보다 N-메틸-2-피롤리돈을 사용하여 제조된 분리막의 기체투과도와 선택도가 높게 측정되었다. 결론적으로 위에 실험을 통해 6FDA-pMDA-DAM를 분리막 재료로 사용 시 N-메틸-2-피롤리돈을 용매로 사용하면 분리막 생성 속도가 빠르며 기체투과도와 선택도가 디메틸아세트아마이드를 사용한 분리막보다 높은 것으로 확인하였다. 또한 동일한 용매에서 휘발시간을 증가 시킬수록 기체투과도는 감소하며 선택도는 증가하는 것을 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부 WPM (World Premier Materials) 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## Reference

1. R. E. Kesting and A. Fritzsche, "Polymeric gas separation membranes", pp. 1-14, John Wiley and Sons, New York, NY (1993).
2. T. Chung and X. Hu, "Effect of air-gap distance on the morphology and thermal properties of polyethersulfone hollow fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1067 (1997).
3. J. Cheng, D. Wang, F. Lin, and J. Lai, "Formation and gas flux of asymmetric PMMA membranes", *J. Membr. Sci.*, **109**, 93 (1996).
4. F. Lin, D. Wang, and J. Lai, "Asymmetric TPX membranes with high gas flux", *J. Membr. Sci.*, **110**, 25 (1996).
5. D. Koenhen, M. Mulder, and C. Smolders, "Phase separation phenomena during the formation of asymmetric membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 199 (1977).
6. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", pp. 123-132, Kluwer Academic Publishers, London (1996).
7. W. B. Richard, "Membrane technology and applications", pp. 97-178, John Wiley and Sons, New York, NY (2012).
8. M. Wang, X. Zhu, and L. Zhang, "Hole structure and its formation in thin films of hydrolyzed poly(styrene maleic anhydride) alternating copolymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 267 (2000).
9. R. Datta, S. Dechapanichkul, J. Kim, L. Fang, and H. Uehara, "A generalized model for the transport of gases in porous, non-porous, and leaky membranes. I. Application to single gases", *J. Membr. Sci.*, **75**, 245 (1992).
10. I. Pinnau and W. J. Koros, "Gas permeation properties of asymmetric polycarbonate, polyestercarbonate, and fluorinated polyimide membranes prepared by the generalized dry - wet phase inversion process", *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1195 (1992).
11. D. K. Kim and S. Y. Nam, "Research and development trends of polyimide based material for gas separation", *Membr. J.*, **23**, 393 (2013).
12. J. M. Lee, M. G. Lee, D. K. Kim, and S. Y. Nam, "Characterization of gas permeation properties of polyimide copolymer membranes for OBIGGS", *Membr. J.*, **24**, 325 (2014).
13. J. M. Lee, D. J. Kim, M. K. Jeong, M. G. Lee, C. H. Park, and S. Y. Nam, "Synthesis of highly selective polyimide material and comparison of gas permeability by molecular dynamics study", *Membr. J.*, **25**, 162 (2015).



14. T. S. Chung, S. K. Teoh, and X. Hu, "Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **133**, 161 (1997).
15. T. Chung and E. R. Kafchinski, "The effects of spinning conditions on asymmetric 6FDA/6FDAM polyimide hollow fibers for air separation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1555 (1997).
16. Y. Park, K. H. Lee, J. Yim, and J. Travaš-Sejdic, "Controlling solvent diffusivity via architecture of nanopore structures in porous low-k films", *Microporous Mesoporous Mater.*, **142**, 91 (2011).
17. D. Shamiryan, M. Baklanov, P. Lyons, S. Beckx, W. Boullart, and K. Maex, "Diffusion of solvents in thin porous films", *Colloids Surf., A*, **300**, 111 (2007).
18. S. M. Woo, J. J. Choi, and S. Y. Nam, "Preparation of hydroxy polyimide membranes for gas separation by phase inversion method", *Membr. J.*, **22**, 62 (2012).
19. M. K. Hahm, W. I. Sohn, Y. T. Lee, I. H. Kim, J. H. Kim, and S. B. Lee, "Preparation of asymmetric polyethersulfone membrane and its gas separation performance", *Membr. J.*, **10**, 130 (2000).
20. J. Han, D. Yang, S. Zhang, X. Liu, Z. Zhang, and X. Jian, "Effects of compatibility difference in the mixed solvent system on the performance of PPES hollow fiber UF membrane", *J. Membr. Sci.*, **365**, 311 (2010).
21. K. Kimmerle and H. Strathmann, "Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes", *Desalination*, **79**, 283 (1990).
22. S. Pesek and W. Koros, "Aqueous quenched asymmetric polysulfone membranes prepared by dry/wet phase separation", *J. Membr. Sci.*, **81**, 71 (1993).