

용매저항성 폴리벤즈이미다졸 분리막의 제조 및 특성평가

정문기 · 남상용[†]

경상대학교 나노신소재융합공학과, 공학연구원
(2017년 2월 21일 접수, 2017년 3월 20일 심사, 2017년 4월 7일 채택)

Preparation and Characterization of Organic Solvent-resistant Polybenzimidazole Membranes

Moon Ki Jeong and Sang Yong Nam[†]

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea
(Received February 21, 2017; Revised March 20, 2017; Accepted April 7, 2017)

초 록

최근 특정 용매에 대한 저항성이 있고 특정 분획분자량을 가지는 고분자 분리막을 통해 용매 또는 용질의 분리가 이루어지는 용매저항성 나노여과막에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이러한 분리막의 필수조건은 우수한 물성과 용매저항성을 가지는 것인데 현존하는 상업용 고분자 중 가장 내열성이 좋다고 알려진 폴리벤즈이미다졸은 고유의 용매저항성 역시 뛰어나지만 가공되었을 때 강한 유기용매에도 녹지 않는 특성을 가진다. 따라서 본 연구에서는 이러한 폴리벤즈이미다졸의 용매저항성을 이용한 나노여과막의 적용 가능성에 대하여 논의하고자 하였다. 분리막의 제조는 비용매유도상전이법을 통해 실시하였고 전계방출형 주사전자현미경을 통해 나노여과막으로서 적절한 복합막을 형성하는 것을 확인하였다. 또한, 가공유무에 따른 용매의 투과성능을 확인하였고 장시간 운전을 통하여 용매에 대한 내구성에 따른 안정성 또한 확인하였다. 투과도 실험은 물, 에탄올, 벤젠, N, N-dimethylacetamide (DMAc), *n*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 다섯 가지 용매에 의해 실시되었으며 각각의 초기 플럭스는 6500 L/m²h (Water, 2 bar), 720 L/m²h (DMAc, 5 bar), 185 L/m²h (Benzene, 5 bar), 132 L/m²h (NMP, 5 bar), 65 L/m²h (Ethanol, 5 bar)를 나타내었고 분리막의 종류에 따라 2-5 bar의 압력을 적용하였다.

Abstract

Recently, solvent-resistant nanofiltration membranes have been studied for the separation of solvents or solutes using a molecular weight cut-off system of the polymer which is resistant to a specific solvent. Required conditions for these membranes must have are excellent physical properties and solvent resistance. Polybenzimidazole, which is known to be one of the most heat-resistant commercially available polymers, has an excellent inherent solvent resistance and it is even insoluble in stronger organic solvents when cross-linked. Therefore, in this study, the applicability of polybenzimidazole as a solvent resistant nanofiltration membrane was discussed. The membrane was fabricated using the non-solvent induced phase separation method and showed a suitable morphology as a nanofiltration membrane confirmed by field emission scanning electron microscopy. In addition, the permeance of the solvent in the presence or absence of cross-linking was investigated and the stability was also confirmed through long operation. The permeance test was carried out with five different solvents: water, ethanol, benzene, N, N-dimethylacetamide (DMAc) and *n*-methyl-2-pyrrolidone (NMP); each of the initial flux was 6500 L/m²h (water, 2 bar), 720 L/m²h (DMAc, 5 bar), 185 L/m²h (benzene, 5 bar), 132 L/m²h (NMP, 5 bar), 65 L/m²h (ethanol, 5 bar) and the pressure between 2 and 5 bar was applied depending on the type of membrane.

Keywords: polybenzimidazole, organic solvent resistance, nanofiltration, cross-linking, solvent permeance

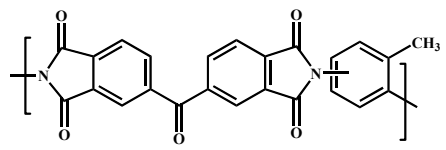
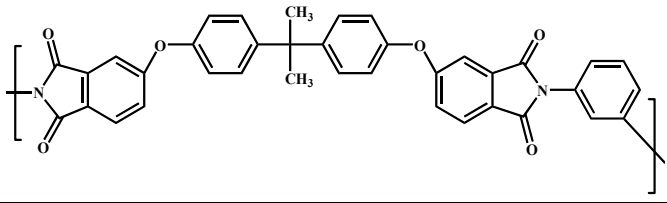
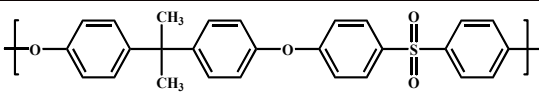
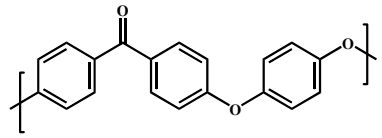
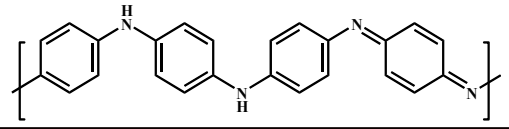
1. 서 론

폴리벤즈이미다졸은 현재 시판 되고 있는 상업용 고분자들 중 가장

뛰어난 내열성을 지닌 고분자로 잘 알려져 있다. 우수한 내열성뿐 아니라 기계적 물성 및 화학적 물성 또한 뛰어나 많은 분야에서 기대를 가지고 있는 소재이지만, 높은 가공 장벽으로 인하여 아직까지 응용 분야에 대한 범위가 크지 않은 추세이다[1]. 특히, 분리막분야에 있어서 폴리벤즈이미다졸은 산 처리 시 프로톤전도도가 발생하는 점을 이용한 연료전지분야를 포함하여 여러 응용분야에 있어서 몇 가지 큰 문제점을 안고 있다. 종래의 한계점과 마찬가지로 분리막분야의 폴리벤즈이미다졸 역시 가공성의 문제가 가장 크게 작용하고 있으며 이는

[†] Corresponding Author: Gyeongsang National University,
Department of Materials Engineering and Convergence Technology,
Engineering Research Institute, Jinju 52828, Korea
Tel: +82-55-772-1657 e-mail: walden@gnu.ac.kr

Table 1. Chemically Resistant Polymers for the Application of Organic Solvent Nanofiltration (OSN) Membrane

Polymer	Type	Structure	Ref
Polyimide (PI)	Lenzing P84®		[11-13]
Polyetherimide (PEI)	Ultem®		[14,15]
Polysulfone (PSf)	Udel®		[16,17]
Polyetheretherketone (PEEK)	-		[18]
Polyaniline (PANI)	-		[19]

폴리벤즈이미다졸 반복단위의 구조적 특징상 패키징이 잘 되고, 단위체의 벤즈이미다졸기 간의 수소결합으로 인하여 매우 치밀한 구조를 가지기 때문이다[2-4]. 기체분리막분야에 있어서 폴리벤즈이미다졸은 고유의 치밀한 표면을 토대로 수소에 대한 선택도가 매우 높다는 특성을 가지고 있다. 하지만 현재까지 낮은 투과도 때문에 아직까지는 팔라듐계 세라믹 분리막을 대체하기 힘든 실정이다[5]. 수치리분리막의 경우, 1960년대부터 폴리벤즈이미다졸에 대한 정삼투와 역삼투 그리고 전기투석 등에 응용되어 왔다. 기존 cellulose acetate를 이용한 분리막과 성능 면에서 뒤쳐지지 않으면서도 더욱 우수한 물성을 가져왔지만 최근 더욱 우수한 투과성능을 가지는 폴리아미이드계, 모폴로지를 조절한 복합막 등에 의해 대체되었다[6-8].

최근 200-1000 g/mol 범위의 분획분자량(molecular weight cut offs, MWCOs) 개념을 적용한 organic solvent nanofiltration (OSN)에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 분획분자량은 막에 의해 90% 이상의 배제도를 가지는 용질 또는 용매의 최소 분자량을 의미한다. 따라서 OSN은 용매에 대한 저항성이 높은 고분자를 이용하여, 용매 또는 용매 속에 녹아 있는 촉매 등과 같은 낮은 분자량을 가지는 물질들을 분자량의 크기에 따라 분리해내는 방법을 말한다[9-10]. 이러한 OSN 분야는 에너지 효율이 우수하고, 폐용매의 처리비용을 감소시키거나 용질의 수득률을 더욱 향상시켜 비용적인 측면에 많은 도움을 줄 수 있으며 공간집약적이고 scale-up이 간단하기 때문에 장치의 대형화가 쉽다는 등의 장점이 있다. 이러한 장점을 토대로 OSN분야는 식품산업, 석유화학산업, 제약산업 등의 공정에서 여러 방면의 효율성을 인정 받고 있기 때문에 최근 많은 연구가 실시되고 있는 추세이다[11-12].

기존 OSN분야에 주로 사용 되는 고분자들을 Table 1에 정리하여 나타내었다. 표에서 확인할 수 있듯이 기본적으로 우수한 물성을 가

지는 polyimide (PI), polyetherimide (PEI), polyether ether ketone (PEEK)와 같은 고분자들이 주로 선택되어 연구가 진행되고 있고 polysulfone (PSf), polyaniline (PANI) 등과 같은 비교적 값싼 고분자에 대한 적용 또한 활발히 이루어지고 있다. 이러한 고분자들은 유기용매에 대한 저항성이 높지 않기 때문에 단일로써 사용하기는 힘들고 가교, 어닐링 등을 통해 용매저항성의 증진을 위한 전 처리가 필요하다. 앞서 언급했던 고분자들 중 우수한 물성과 고유의 특성으로 다양한 분야에 사용되고 있는 PI계 고분자는 이러한 OSN분야에 가장 많이 쓰이고 있는 소재이며 화학적 가교를 통해 용매에 대한 저항성을 높인다[13-14]. 방향족 이미드기를 가지는 고분자의 일반적인 가교제로는 hexandiamine, ethylenediamine, para-xylylenediamine과 같은 다이아민계 가교제를 주로 사용한다. 또한, 분리막 공정의 분리특성상 경우에 따라 finger 또는 sponge구조와 실질적인 분리능력을 좌우하는 선택층을 가져야 하기 때문에 일반적으로 다공성 지지체를 통해 고분자와의 물리적인 가교를 해 준다. 이러한 다공성 지지체의 필수조건으로는 먼저 고분자와의 계면접착력이 좋으면서 다공성을 가지되 전체적으로 균일해야 한다. 또한 투과가 잘 되어야 하며 기본적인 기계적 물성 및 화학적 물성 역시 좋아야 한다. 분리막분야의 대표적인 지지체로는 polypropylene (PP), PEEK, cross-linked polyacrylonitrile (x-PAN), cross-linked polyimide (x-PI), cross-linked polyetherimide (x-PEI) 등이 있다[15-16]. 최근에는 앞서 언급한 내용매성이 좋은 고분자에 TiO₂, silica, 탄소나노복합체 등과 같은 무기물을 적용하거나 특정 물성을 만족시키기 위하여 다른 고분자와 blend시키는 등의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 또한 일반적인 평막 방식을 벗어나 나관형, 침지형 분리막 등 분리막의 종류와 분리성능에 관한 부분도 많은 연구가 이루어지고 있다[17-18]. 하지만 과학기술이 점점 더 발전

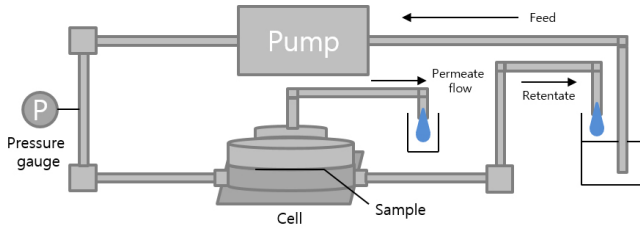


Figure 1. Schematic diagram of apparatus for measuring the permeability of organic solvents.

함에 따라, OSN분야에서도 더욱 용매에 대한 저항성이 높은 분리막을 필요로 하게 되었고 폴리이미드만으로 강한 유기용매에 대해 저항하는 고분자 분리막에 대한 역할을 수행할 수 없었다[19-20]. 따라서 본 연구에서는 폴리이미드보다 더욱 기계적 물성 및 내용매성이 뛰어난 폴리벤즈이미다졸 고분자를 이용하여 OSN분야의 적용 가능성에 대하여 알아보고자 하였다. 이러한 선행실험을 통하여 OSN분야에 대한 폴리벤즈이미다졸의 적용에 관한 초석이 되고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

2.1.1. 실험재료

필름 제조 및 평막 제조에 사용된 폴리벤즈이미다졸 고분자는 PBI Performance Product Inc. (USA)의 Celazole® S26 Solution ($M_w = 27,000 \text{ g/mol}$)을 사용하였다. 위 용액은 26.2 wt% 함량의 PBI와 1.5 wt%의 lithium chloride (LiCl, stabilizer)가 DMAc에 녹아있는 상태이며 짙은 갈색의 높은 점도를 가진다. 본 연구에서는, 해당 용액을 DMAc ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich)에 희석시켜 사용하였으며 지지체 위에 사용하여 실험을 진행하였다. 지지체로 사용된 부직포의 경우, 폴리에스테르 지지체(H8010, Pure Envitech Co., Ltd., KOREA)를 사용하였으며 두께 0.2 mm, 단위중량 105 g/m^2 , MD 인장강도 $\geq 9.8 \text{ N/15 mm}$, CMD 인장강도 $\geq 9.8 \text{ N/15 mm}$ 의 기본적인 물성을 가진다. 희석 용액의 경우 13, 17, 21 wt%의 세 가지로 구분하여 실험을 진행하였으며 상온에서의 각각의 점도는 14, 78, 450 poise를 나타내었다.

가교제로는 α, α' -dibromo-*p*-xylene (DBX)를 3 wt%의 농도로 acetonitrile (AN)에 녹여서 사용하였으며 모두 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. 세척 및 후처리는 각각 isopropanol (IPA)과 poly(ethylene glycol) (PEG, $M_n = 400 \text{ g/mol}$)을 통하여 진행되었고 SAMCHUN Chemical과 Tokyo Chemical Industry에서 각각 구매하여 사용하였다. 가교여부는 용매저항성 실험을 통해 확인하였고 DMAc, NMP, dimethylformamide (DMF)를 사용하였다.

나노여과막의 투과성능을 측정하기 위해 물을 제외한 ethyl alcohol (EtOH), DMAc, NMP, 벤젠의 네 가지 용매를 Sigma-Aldrich에서 구매한 뒤 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.1.2. 실험장치

PBI 평막으로부터 여러 용매에 대한 투과도를 측정하기 위한 장치의 구성도를 Figure 1에 나타내었다. 투과도 장치는 15.9 cm^2 의 유효막면적을 가지는 평막을 삽입할 수 있는 셀을 기준으로 스테인리스 파이프를 설치하고 액체이송펌프(WT3000-1JA, Longer, China)를 통하여 원하는 액체를 순환시킬 수 있도록 해주었다. 또한 펌프 바로 뒤 쪽과 셀 바로 뒤 쪽에 각각 유압계를 설치하여 분리막의 투과 전과

투과 후의 유압을 맞춰 주었다. 따라서 순환되는 액체를 일정 유압을 통해 분리막으로 보내지고 치밀한 평막의 표면에서 액체의 분자량 또는 특성에 따라 투과의 속도가 결정된다. 투과가 일어난 액체는 따로 수집하여 무게를 측정하고 시간에 따라 투과도를 계산하여 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. PBI 분리막의 제조 및 모폴로지 확인

PBI 평막용액의 최적 농도를 확인하기 위하여 농도가 각각 13, 17, 21 wt%인 용액을 제조하였고 제막을 실시하였다. 용액은 Celazole® S26 용액을 DMAc에 희석시켜 제조하였고 폴리에스테르 부직포 위에 제막 나이프를 이용하여 제막하였다. 모든 조성은 부직포 두께 포함 250 μm 의 두께로 통일하여 제막하였으며 제막 후 따로 지연시간 (retention time)은 주지 않았다. 제막된 막은 비용매유도상분리법 (non-solvent induced phase separation, NIPS)을 통해 물에 침지시키고 세척을 위해 각각 물과 IPA에 하루 동안 함침시켜 잔존 용매를 제거하였다[21-22]. 용매가 완전히 제거된 막을 오븐에 건조시킨 뒤 모폴로지를 확인하기 위하여 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, Philips XL30S FEG, Netherlands, FE-SEM) 이미지를 포함한 기본적인 특성평가를 진행하였다.

2.2.2. PBI 가교

PBI의 가교여부에 대한 용매의 투과성능을 알아보기 위하여 가교제를 통해 가교를 실시하였다. 가교제는 AN 용매에 3 wt% 농도의 DBX를 혼합하여 사용하였고 막과 함께 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 h 동안 교반하여 가교를 진행하였다. 가교를 마친 후, IPA를 통해 잔여 가교제를 씻어낸 뒤 기공의 구조를 보존하기 위하여 IPA와 PEG의 1 : 1 혼합용액에 4 h 동안 함침시켜 주었다. 이렇게 제조된 PBI 가교막은 건조를 통해 수분 및 잔존용매를 완전히 제거한 뒤 기본적인 특성평가 및 투과 실험에 사용하였다[23-24].

2.2.3. 가교여부에 따른 용매투과도 측정

PBI 가교막과 가교되지 않은 막을 준비하여 단일 성분의 용매에 대한 투과도를 측정하였다. 앞서 언급한 투과도 실험장치에 막을 장착한 뒤 특정 용매를 순환시킬 수 있도록 설치하였다. 펌프를 통하여 구동압력을 5 bar로 일정하게 유지시킨 상태에서 시간에 따라 막을 투과하여 나오는 용매의 양을 측정하였다. 이때의 투과도는 $\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ 의 단위를 사용하여 나타내었고 용액의 농도 및 가교의 유무, 시간에 따른 투과도의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용액 농도에 따른 모폴로지

각기 다른 농도의 용액을 통해 제막된 PBI 평막의 사진과 표면 및 단면의 FE-SEM 이미지를 다음 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. 평막 FE-SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이 전체적으로 거대기공이 형성되어 있고 지지체 위에 물리적으로 가교되어 있는 모습을 보여준다. 일반적으로 고분자 용액의 농도는 제막 용액의 점도에 큰 영향을 준다. 용액의 농도가 높을수록 점도는 높아지게 될 것이고 제막 시 두꺼운 고분자 층이 형성된다. 고분자 층이 두꺼워지면 제막된 평막으로부터 용매와 비용매 간의 교환 시간이 느려지기 때문에 선택층이 더욱 두껍게 형성된다. 이러한 이론을 바탕으로 PBI 용액의 농도 및 휘발성 첨가제의 사용, 지연시간별 모폴로지 비교 등과 같은 많은 연구

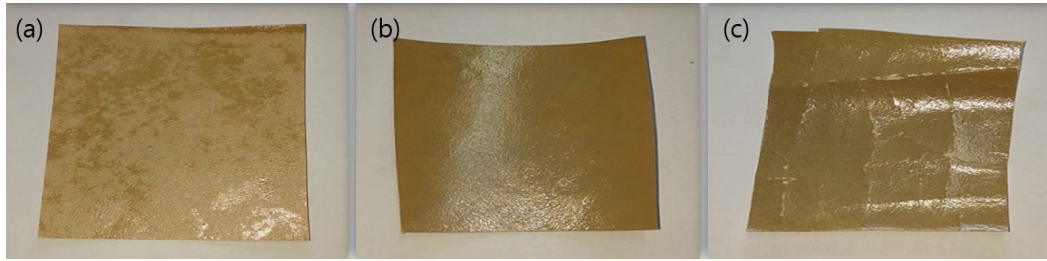


Figure 2. Photographs of PBI flat sheet membranes; (a) 13 wt% of PBI flat sheet (b) 17 wt% of PBI flat sheet (c) 21 wt% of PBI flat sheet.

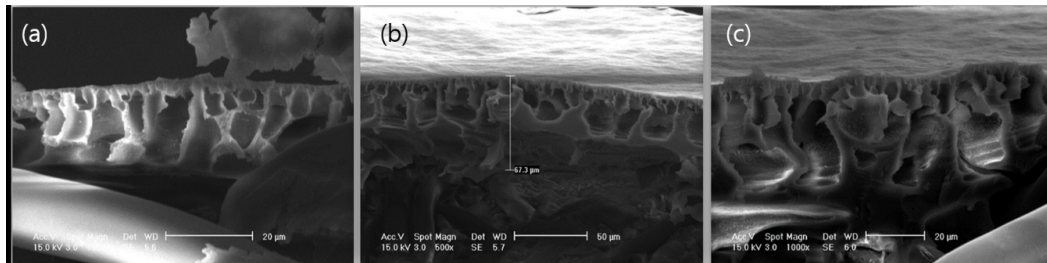


Figure 3. SEM images of PBI flat sheet membranes; (a) 13 wt% of PBI flat sheet (b) 17 wt% of PBI flat sheet (c) 21 wt% of PBI flat sheet.

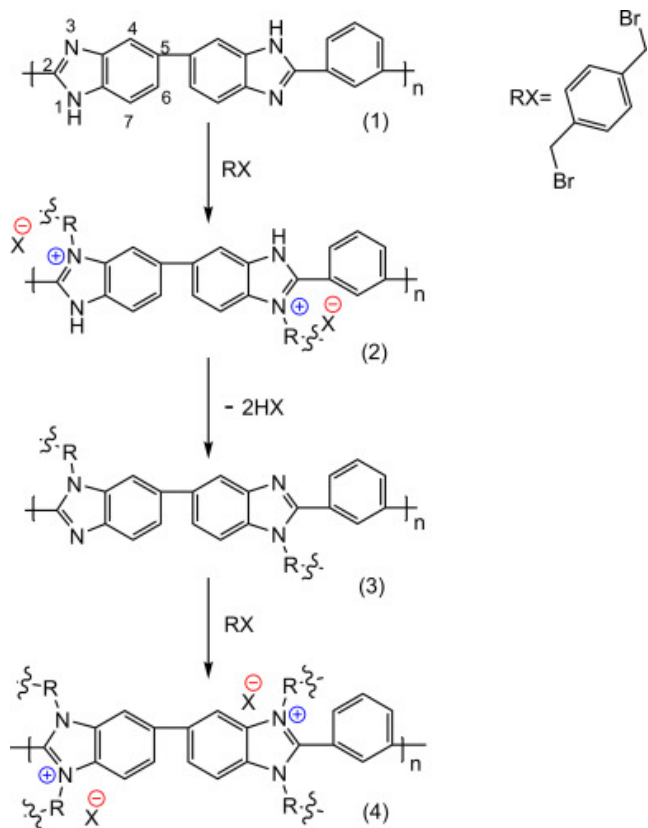


Figure 4. Proposed cross-linking reaction scheme between PBI and DBX. A salt complex is formed between the Br from DBX and the N of the imidazole ring of PBI[10].

들이 진행되고 있다[25-26]. 본 연구에서 제조된 PBI 평막의 표면은 세 가지 조건 모두 기공 없이 매우 치밀한 구조를 나타내었다. 단면의 경우, 전체적인 거대기공이 형성된 구조에 선택층은 세 농도 조건 전부 형성되어 있으나 상대적 저농도인 13 wt%의 제막 결과물은 용액

의 점도가 14 poise로 낮은 만큼 부직포 사이사이에 대부분 스며들어 전체적으로 고른 선택층 형성이 어려웠다. 반면에 상대적 고농도인 21 wt%의 제막 결과물은 고분자 희석용액의 점도가 450 poise로 매우 고점도인 만큼 전체적인 고분자층과 선택층 모두 두껍게 형성이 되었다. 하지만 고점도로 인해 제막 과정에서 부직포 사이에 골고루 스며들지 못하고, 건조과정에서 균열과 함께 부직포와 박리되는 결과를 보여주었다. 78 poise의 점도를 가지는 17 wt% 농도의 고분자 용액의 경우, 용액이 부직포 사이에 적절히 들어가 바인더의 역할을 하면서도 고른 선택층을 형성하여 치밀한 표면을 잘 나타내었다. Figure 2에 나타나 있는 농도별 평막의 사진을 살펴보면 13 wt%의 농도는 용액이 부직포 사이로 스며들어 드러난 부분을 확인할 수 있고 21 wt%의 농도는 박리된 채 건조된 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 가교유무에 따른 용매저항성 비교

가교제 DBX에 의해 가교된 PBI의 가교 메커니즘에 관하여 Figure 4에 나타내었다. PBI와 DBX 반응의 주요 메커니즘은 친전자성 알킬화 반응이다. Figure 4의 (1)과 같은 PBI의 구조에서 이미다졸기의 =N- 부분이 가교제의 양 말단에 붙어있는 할로젠기 공격하여 (2)와 같은 양성화된 N-alkyl-imidazole 부분을 형성한다. 이 부분은 굉장히 불안정하기 때문에 반대쪽 부분 -NH-의 수소와 반응하여 떨어져나가며 (3)과 같은 형태를 가지게 된다. 그 후, 생성된 =N- 부분은 다시 한 번 더 가교제의 공격을 받게 되고 (4)와 같은 구조를 형성한다. 이러한 가교 메커니즘은 (2), (3), (4) 구조가 혼합되면서 동시에 일어나는 과정이고 가교제가 소진됨에 따라 반응이 마무리된다[27]. 본 연구에서는 이와 같은 가교 메커니즘을 이용하여 가교를 진행하였고 fourier transform infrared spectroscopy (Nicolet Impact 400, thermo scientific, USA, FT-IR)을 통하여 가교여부를 분석하였다. Figure 5에 나타나 있듯이, 두 가지 종류의 PBI는 전체적인 스펙트럼은 비슷하였으나 2900 cm⁻¹ 부근과 1100 cm⁻¹ 부근에서 두 가지의 뚜렷한 피크 차이가 나타나는데 이는 가교제의 C-H부분과 고분자 주쇄와 가교제 사이의 C-N부분의 굽힘진동 피크임을 확인할 수 있었다[28].

가교유무에 따른 PBI의 용매저항성을 알아보기 위하여 일반적으로

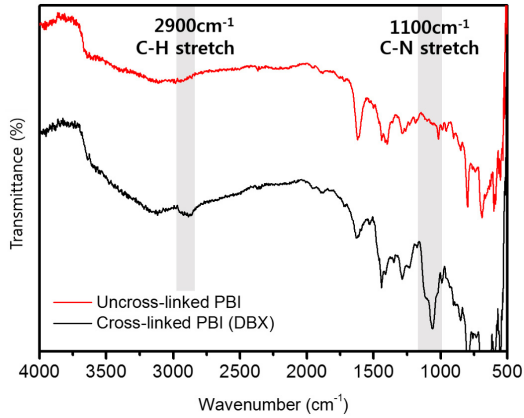


Figure 5. Comparison of FT-IR spectra of neat PBI and cross-linked PBI.

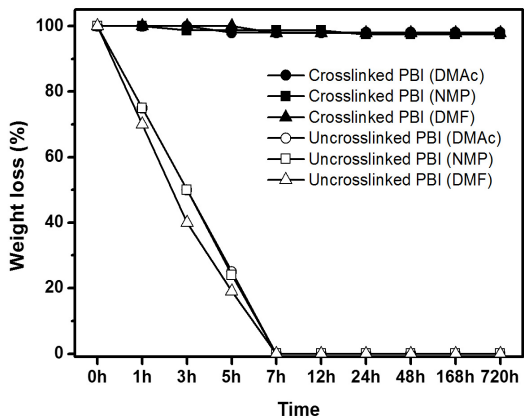


Figure 6. Weight loss of PBI and cross-linked PBI in different organic solvent immersion.

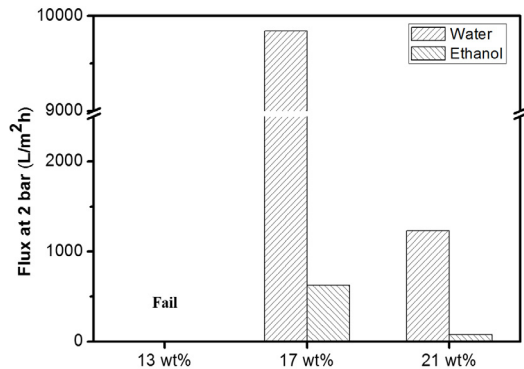


Figure 7. Water and ethanol permeability of different PBI OSN membranes.

PBI를 잘 녹이는 용매로 알려진 DMAc, NMP, DMF에 PBI 필름을 침지시켜 내용매성을 측정하였다[29]. 각 용매에 대한 PBI의 무게감소에 관한 그래프를 Figure 6에 나타내었다. 가교 되지 않은 PBI는 합침 1 h만에 용매에 완전히 녹았으나 가교 된 PBI의 경우, 30일이 경과하더라도 큰 무게의 변화는 없었다. 이는 가교가 잘 이루어졌으며 PBI 가교막의 용매저항성이 기존 neat PBI보다 크게 향상되었다는 것을 의미한다.

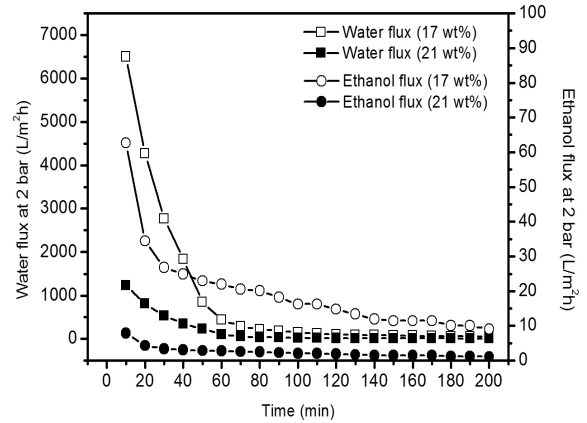


Figure 8. Effect of operating time on permeability of water and ethanol through PBI membranes.

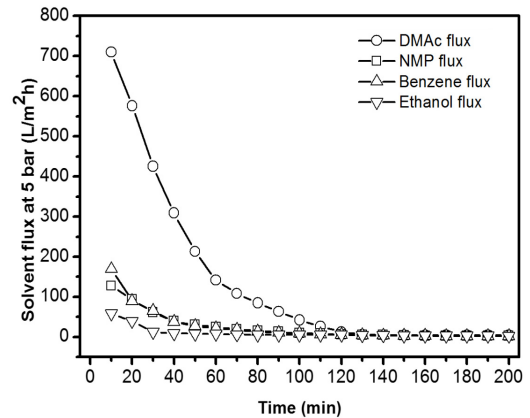


Figure 9. Effect of operating time on various organic solvent permeability through cross-linked PBI membrane.

3.3. 막 종류에 따른 투과도의 비교

PBI의 용액 농도에 따른 투과도를 측정하였고 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 투과에 사용된 분리막은 가교되지 않은 것을 사용하였고 용매는 물과 에탄올을 이용하였다. 압력은 2 bar로 동일하였으며 모두 단일 용매에 대한 투과도를 측정하였다. 농도에 따른 투과도의 변화는 농도가 낮을수록(13 wt%) 선택층이 거의 없기 때문에 표면에 드러난 부직포 사이로 전부 새어 나가는 거동을 보여주었다. 반면에 농도가 높을 경우(21 wt%), 투과도가 매우 감소한 거동을 보였는데 이는 고분자의 die swell 현상으로 인하여 두껍고 불균일한 고분자 층이 생성되었기 때문이라고 판단된다[30].

Figure 8의 경우, 시간에 따른 물과 에탄올의 투과도를 나타내었다. 측정은 위 실험과 마찬가지로 2 bar의 압력을 가해주었으며 10 min부터 200 min까지 10 min 간격으로 투과도를 측정하였다. 앞서 분석했던 내용과 마찬가지로, 13 wt%의 농도는 막에 걸리는 압력이 없으므로 측정이 불가능하였고 17 wt%와 21 wt%의 농도의 경우, 장기적으로 운전함에 따라 투과도가 점점 떨어지는 것을 확인하였다. 21 wt% 농도의 분리막의 경우, 초기 투과도 값이 17 wt%에 비해 현저히 떨어지고 시간이 지남에 따라 거의 0에 가까울 정도로 낮은 투과도를 나타내었다. 이는 실험이 진행됨에 따라 잉여압으로부터 막의 구조가 치밀해지면서 유체가 투과할 수 있는 채널을 좁히게 되는 압밀화 현상 때문인 것으로 판단된다[31-32].

가교유무에 따른 각종 용매에 대한 투과도를 Figure 9에 나타내었

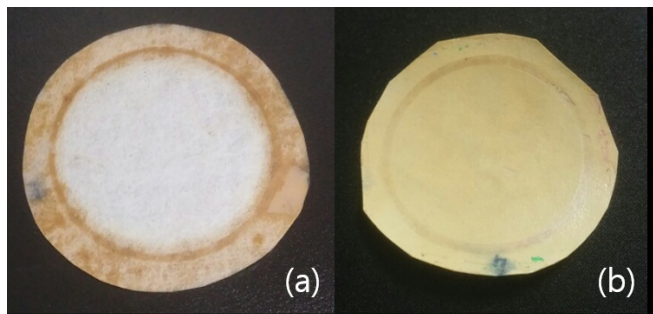


Figure 10. Comparative photographs of PBI flat sheet membranes after solvent permeation experiment; (a) uncross-linked PBI (b) cross-linked PBI.

다. 압력은 5 bar로 동일하여 측정하였으며 용매는 물, 에탄올, DMAc, NMP, 벤젠 총 다섯 가지를 사용하였다. 가교되지 않은 PBI의 경우, DMAc와 NMP를 투과시켰을 때 장착시킨 분리막이 모두 녹아버리는 결과를 보여주었지만 가교된 PBI의 경우 장시간 운전에도 용매에 저항하며 일정한 투과도를 나타내는 것을 확인하였다. 가교여부에 따른 분리막의 DMAc와 NMP 투과 직후 사진을 Figure 10에 나타내었다. 따라서 장기적인 성능의 관점에서 가교된 PBI는 강한 유기용매에도 오랜 시간 동안 문제 없이 투과할 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 우수한 내열성과 내용매성을 가지는 PBI 고분자에 대한 OSN의 적용 가능성에 대하여 연구하였다. 세 가지 용액 조성에 따라 PBI 평막을 제조하였고 SEM 이미지를 통해 모폴로지를 확인하였다. 너무 낮은 용액 농도의 제막 결과물은 부직포에 대부분 흡수되거나 투과되었고 너무 높은 용액 농도의 제막 결과물은 건조 후 부직포에서 박리되거나 die swell 현상에 의해 두께가 일정하지 않다는 단점이 있음을 확인하였다. 따라서 17 wt% 농도의 PBI 용액이 제막 시 가장 적절한 농도임을 확인하였다. 또한, 가교의 유무에 따라 용매에 대한 투과도 테스트를 진행하였고 가교되지 않은 PBI와는 달리 가교된 PBI는 장기간 운전 시에도 유기용매에 대하여 강한 내성을 가지는 것을 확인하였다.

PBI 고분자는 기존 분리막분야에서 고유의 우수한 물성을 가지고 있지만 매우 치밀한 구조로 인하여 연료전지분야를 제외한 그 쓰임새가 지지체, blend용 등으로만 한정되어 있었다. 하지만, 본 연구를 통하여 용매에 대한 높은 저항성을 이용하여 OSN분야에 매우 유망한 재료임을 확인하였다. 나노여과막으로서의 더욱 적합한 성능을 관찰하기 위하여, 추후 여러 가지 제막조건의 변화에 따른 결과물과 분획 분자량 간의 상관관계 및 더욱 높은 feed 압력의 적용에 대한 추가적인 실험이 요구된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 소재부품기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. E. W. Neuse, *Aromatic Polybenzimidazoles. Syntheses, Properties, and Applications*, 1-42, Springer Berlin Heidelberg, Germany (1982).
2. K. Hwang, J. Kim, S. Kim, and H. Byun, Preparation of polybenzimidazole-based membranes and their potential applications in the fuel cell system, *Energies*, **7**, 1721-1732 (2014).
3. H. M. S. Iqbal, *Performance Evaluation of Polybenzimidazole for Potential Aerospace Applications*, 3-10, TU Delft, Delft University of Technology, Netherlands (2014).
4. S. H. Kim, J. M. Ko, W. G. Kim, and J. H. Chung, Studies on the synthesis of copolymer by using tetraaminobiphenyl and cardo molecule, *Appl. Chem. Eng.*, **11**, 170-175 (2000).
5. D. J. Kim and S. Y. Nam, Development trend of membrane filter using ceramic fibers, *Membr. J.*, **26**, 87-96 (2016).
6. S. H. Kook, S. J. Kim, J. W. Lee, M. H. Hwang, and I. S. Kim, Structure parameter change estimation of a forward osmosis membrane under pressurized conditions in pressure-assisted forward osmosis (PAFO), *Membr. J.*, **26**, 187-196 (2016).
7. M. F. Flanagan and I. C. Escobar, Novel charged and hydrophilized polybenzimidazole (PBI) membranes for forward osmosis, *J. Membr. Sci.*, **434**, 85-92 (2013).
8. J. G. Kim, S. H. Lee, C. H. Ryu, and G. J. Hwang, Preparation of cation exchange membrane using polybenzimidazole and its characteristic, *Membr. J.*, **22**, 265-271 (2012).
9. A. Livingston, L. Peeva, and P. Silva, Organic solvent nanofiltration. In: S.P. Nunes and K.-V. Peinemann (eds.), *Membrane Technology in the Chemical Industry*, pp. 203-228, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2006).
10. M. F. J. Solomon, Y. Bhole, and A. G. Livingston, High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) -Interfacial polymerization with solvent activation, *J. Membr. Sci.*, **423**, 371-382 (2012).
11. I. B. Valtcheva, S. C. Kumbharkar, J. F. Kim, Y. Bhole, and A. G. Livingston, Beyond polyimide: crosslinked polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) in harsh environments, *J. Membr. Sci.*, **457**, 62-72 (2014).
12. K. Vanherck, P. Vandezande, S. O. Aldea, and I. F. Vankelecom, Cross-linked polyimide membranes for solvent resistant nanofiltration in aprotic solvents, *J. Membr. Sci.*, **320**, 468-476 (2008).
13. H. N. Jang, S. J. Kim, Y. T. Lee, and K. H. Lee, Progress of nanofiltration hollow fiber membrane, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 456-470 (2013).
14. D. Y. Oh and S. Y. Nam, Developmental trend of polyimide membranes for gas separation, *Membr. J.*, **21**, 307-320 (2011).
15. M. Namvar-Mahboub and M. Pakizeh, Development of a novel thin film composite membrane by interfacial polymerization on polyetherimide/modified SiO₂ support for organic solvent nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.*, **119**, 35-45 (2013).
16. B. S. Cheon, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, Pilot test with pervaporation separation of aqueous IPA using a composite PEI/PDMS membrane module, *Membr. J.*, **25**, 385-390 (2015).
17. N. Ghaemi, S. S. Madaeni, and A. Alizadeh, Fabrication and modification of polysulfone nanofiltration membrane using organic acids: morphology, characterization and performance in removal of xenobiotics, *Sep. Purif. Technol.*, **96**, 214-228 (2012).

18. S. M. Woo, Y. S. Chung, and S. Y. Nam, Evaluation of morphology and water flux for polysulfone flat sheet membrane with conditions of coagulation bath and dope solution, *Membr. J.*, **22**, 258-264 (2012).
19. K. Hendrix, G. Koeckelberghs, and I. F. Vankelecom, Study of phase inversion parameters for PEEK-based nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, **452**, 241-251 (2014).
20. M. Sairam, X. Loh, and Y. Bhole, Spiral-wound polyaniline membrane modules for organic solvent nanofiltration (OSN), *J. Membr. Sci.*, **349**, 123-129 (2010).
21. J. H. Park, D. J. Kim, and S. Y. Nam, Characterization and preparation of PEG-Polyimide copolymer asymmetric flat sheet membrane for carbon dioxide separation, *Membr. J.*, **25**, 547-557 (2016).
22. 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**, 62-71 (2012).
23. I. Valtcheva, S. Kumbharkar, J. Kim, L. Peeva, and A. Livingston, Development of organic solvent nanofiltration membranes for the application in extreme pH conditions, *Procedia Eng.*, **44**, 313-315 (2012).
24. D. Chen, S. Yu, H. Zhang, and X. Li, Solvent resistant nanofiltration membrane based on polybenzimidazole, *Sep. Purif. Technol.*, **142**, 299-306 (2015).
25. N. W. Kim, Preparation of asymmetric membrane by addition of nonsolvent, *Membr. J.*, **25**, 32-41 (2015).
26. S. B. Yun and Y. T. Lee, Effect of addition of cosolvent γ -butyrolactone on morphology of polysulfone hollow fiber membranes, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 274-280 (2014).
27. J. A. Joule and K. Mills, *Heterocyclic Chemistry at a Glance*, 461-483, John Wiley and Sons, Chichester, UK (2012).
28. J. F. Kim, P. R. Gaffney, and I. B. Valtcheva, Organic solvent nanofiltration (OSN): A new technology platform for liquid-phase oligonucleotide synthesis (LPOS), *Org. Process Res. Dev.*, **20**, 1439-1452 (2016).
29. T. G. Ahn, Miscibility and specific intermolecular interaction strength of PBI/PI blends depending on polyimide structure, *Appl. Chem. Eng.*, **9**, 185-192 (1998).
30. B. Y. Lee, P. Dahal, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, A study on the molecular weight control and rheological properties of branched polycarbonate, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 388-393 (2012).
31. J. H. Lee, J. H. Kim, and Y. T. Lee, Characteristics of permeation and fouling of UF/MF hollow fiber membranes for drinking water treatment, *Membr. J.*, **10**, 75-82 (2000).
32. J. S. Wang, B. J. Kim, and S. H. Choi, Technical feasibility for hollow-fiber ultrafiltration water treatment system and its economic aspects, *Appl. Chem. Eng.*, **10**, 12-18 (1999).