

GOVP1199904513

KK-9805-04

1998 년도

기관고유사업

보고서

화학공정기술 개발사업
(Development of Main Technology
for Chemical Process)

신개념 복합기능 화학공정기술 개발사업
(Development of New Technology for
Multifunctional Chemical Process)

연구기관

한국화학연구소

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 1998 년도 기관고유사업 “화학공정 기반기술 개발” 과제의(세부
과제 “ 신개념 복합기능 화학공정기술개발 ”에 관한 연구) 연차보고서로 제
출합니다.

1998.12

주관연구기관명 : 한국화학연구소

연구책임자 : 이 수 복

책임연구원 : 김 영 철

선임연구원 : 김 동 권

김 정 훈

최 영 국

박 인 준

기술기능원 : 이 광 원

육 신 흥

연구생 : 장 연 희

요 약 문

I. 제 목

신개념 복합기능 화학공정기술 개발사업

II. 연구개발의 목적 및 필요성

화학공정기술은 여러가지의 원료를 변환시켜 부가가치가 크고 경제성있는 화학제품을 생산하는 화학산업의 핵심기반기술이다. 이 과정에는 항상 에너지가 소요되고 폐기물이 부수적으로 발생한다. 따라서 화학공정기술은 화학제품의 제조시에 제품의 생산성의 극대화, 에너지 소비량의 극소화, 환경오염물질의 배출의 최소화, 시설투자비의 최소화 등을 통해 화학제품의 경제성을 높여야 한다. 기존의 화학공정기술로는 이러한 목표를 극대화시키는데 한계가 있어 최근에 와서는 크게 진전을 이루지 못하고 있다. 현재의 한계상황을 극복하기 위해서는 기존기술과는 다른 새로운 원리에 입각한 혁신기술이 출현해야 한다. 미국, 일본, 유럽등의 선진국들은 현재의 화학산업이 기존기술에서 신개념의 미래기술로 전환해야 할 중요한 전환기적 시점에 처해 있다고 판단하고 촉매, 기능, 에너지, 제어, 장치 등의 화학공정에 신개념을 도입하여 집중적으로 연구를 수행하고 있다.

본 연구에서는 이러한 신개념 미래기술분야 중에서 본 연구팀이 강점을 가지고 있는 막분리분야의 기술을 중점적으로 연구하고자 한다. 이에 따라 불소계와 폴리이미드계 고분자를 복합한 기능성 분리막을 중점적으로 연구하여 분리성능이 우수한 새로운 분리막을 개발하고 이를 기체분리, 투과증발, 한외여과, 역삼투 등의 막분리공정에 적용하는 연구를 수행하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

가. 연구개발의 최종목표

- : 신규분리막 개발 : 중점적으로 기체분리 및 투과증발분리막
- : 막분리원천기술개발

나. 당해년도 연구개발내용 및 범위 : 분리막소재탐색연구

- 불소계 기능성고분자탐색
- 불소계와 폴리이미드계고분자를 복합한 분리막탐색
- 분리성능평가 : VOC 의 제거, 기체분리 및 투과증발대상

IV. 연구개발결과

- 투과특성평가에 대한 높은 신뢰성과 측정이 편리한 투과증발테스트용 투과실험장치의 설계 및 제작기술의 확보
- 불소계 및 실리콘계 폴리이미드의 합성기술의 확립
- 높은 투과증발특성을 지닌 불소계 및 실리콘계 폴리이미드 막의 개발
: 관련특허 2 건 국내 및 국제특허출원중
- 불소계 및 실리콘계 폴리이미드막의 물속의 유기용매의 투과현상에 관한 연구 : 국내발표 1 건, 국내발표준비 2 건, 국외발표준비 2 건,
국외논문투고 2 건, 국외논문투고준비 2 건
 - 불소치환기가 폴리이미드의 물리적성질에 미치는 영향에 관한 연구 : 열적특성, 표면에너지, 용해도상수, 밀도, 비자유부피분율, 용해도 등
 - 불소치환기가 다양한 유기용매의 폴리이미드에 대한 용해도/용해도 선택도/투과증발특성에 미치는 영향에 관한 연구
 - 유기용매의 종류 및 특성, 공급액의 조성 및 온도, 하부압력, 막두께 등의 투과조건에 따른 투과증발특성연구
 - 불소계 폴리이미드의 투과실험결과를 분석한 결과 과불소 알킬기의 치환은 물속의 소수성 유기용매에 대해 높은 선택성 및 투과성을

부여함이 확인

- 실리콘계 폴리이미드의 경우 물속의 소수성 유기용매에 대해 높은 선택도 및 투과성이 확인

V. 연구개발결과의 활용계획

- 불소계 및 실리콘계 폴리이미드막소재를 이용하여 고투과량을 가진 비대칭막 및 복합막제조
- 불소-실리콘계 폴리이미드 공중합체막과 가교된 불소계 및 실리콘계 폴리이미드 공중합체막의 제조 및 투과특성연구 를 토대로 불소계 및 실리콘계 폴리이미드의 기계적 성질과 투과특성의 개선

Summary

I. Title

Development of New technology for Multi-functional Chemical Process

II. Research Objective and Necessity

Chemical process technology can make valuable chemical products through conversion of various low materials. In this process, a large amount of energy is consumed and waste materials are produced. In order to increase the economical efficiency, chemical processes require new technologies which can maximize the productivity of the products and minimize the energy consumption, environmental contamination and the cost of equipment. But, traditional technologies have the limits to meet these requirements. To overcome this limitations, new technologies based on new-definition should be developed. So, USA, Europe and Japan are concentrating on the developments of new technologies in various chemical process fields such as catalysts, functions, energies, controls and equipment. Membrane-separation technologies, one of the new technologies, have been investigated intensively by chemical process industries.

Pervaporation, which is one of the main field of the membrane technologies, can be used as new separation processes to remove organic solvents (contaminants) from contaminated water discharged from chemical factories. In this study, we would like to develop the fluorine- and silicone-containing polyimide membranes suitable for the separation of trace organics from contaminated water by pervaporation membrane process. The other studies on the membrane properties such as gas separation, ultrafiltration and reverse osmosis of these polyimimide membranes will also be another purposes of this study.

III. Research Contents and its Ranges

A. Final Objectives :

- Development of new membrane materials with high performances for pervaporation and gas separation
- Development of basic technology for membrane separation process

B. Research Scopes of this year : Development of membrane materials

- Development of fluorine-containing polyimide membranes
- Development of silicone-containing polyimide membranes
- Evaluation of membrane performances
 - : removal of VOC from water : pervaporation
 - : CO₂/N₂, O₂/N₂, CH₄/N₂ : gas separation

IV. Results

- Successful design and set-up of pervaporation test equipment to measure automatically permeation flux and selectivity: on-line gas sampling system, gas chromatograph and mass flow-meter and computer monitoring system
- Development of membrane materials with superior pervaporation performances
 - Development of fluorine- and silicone-containing polyimide membranes
 - Development of silicone-containing polyimide membranes
 - High permeation flux and selectivity toward hydrophobic organic solvent
 - : Membrane thickness : 200 μm, 0.05wt% aqueous organic solution
 - : methylene dichloride(0.022kg/m₂hr : 2800),
 - : trichloroethylene(0.038 kg./m₂hr : 6000)
 - : toluene(0.045kg/m₂hr, 9000)
- Investigation of the relationship between operation conditions and pervaporation performances of fluorine- and silicone-containing polyimide membrane
- Basic studies on the incorporation effects of fluorinated side group into polyimide membranes on their 1) physical properties, 2) sorption/preferential

sorption for various organic solvents and their relationship with pervaporation performances

- Basic studies on the physical properties, sorption/preferential sorption of polysiloxaneimide membranes and their relationship with pervaporation performances

5. Plan for Utilization for the research results

- Development of asymmetric or composite membrane with high permeation flux with fluorine- or silicone-containing polyimides

- Enhancement of pervaporation properties and mechanical properties of polyimide membranes by crosslinking method

- Development of hollow-fiber or spiral- wound type membrane module for pervaporation membrane process using polyimide membrane prepared

목 차

제 1 장. 서 론	1
제 2 장. 투과증발법	4
제 1 절. 투과증발법의 개요	4
제 2 절. 투과증발메카니즘	8
제 3 절. 운전조건의 영향	16
제 4 절. 투과증발막의 재료의 선택기준	17
제 3 장. 실험	21
제 1 절. 시약	21
제 2 절. 모노머의 합성	21
제 3 절. 폴리이미드(또는 막)의 합성	23
제 4 절. 폴리이미드(또는 막)의 일반적인 물성평가	26
제 5 절. 수착 및 투과증발실험	28
제 4 장. 결과 및 고찰	36
제 1 절. 모노머의 분석	36
제 2 절. 폴리이미드(또는 막)의 분석	39
제 3 절. 폴리이미드(또는 막)의 물성평가	44
제 4 절. 폴리이미드막의 수착특성 및 투과특성	65
제 5 장. 결 론	92
제 6 장. 참 고 문 헌	95

Contents

Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. Pervaporation	4
Part 1. Definition of pervaporation	4
Part 2. Pervaporation mechanism	8
Part 3. Operation condition	16
Part 4. Material selection as pervaporation membrane	17
Chapter 3. Experiments	21
Part 1. Reagents	21
Part 2. Synthesis of monomers	21
Part 3. Preparation of polyimide membranes	23
Part 4. Measurement of physical properties of polyimide membranes	26
Part 5. Sorption/preferential sorption and pervaporation test	28
Chapter 4. Results and Discussion.....	36
Part 1. Analysis of monomers	36
Part 2. Analysis of polyimides	39
Part 3. Physical properties of polyimide membranes	44
Part 4. Sorption/preferential sopption and pervaporation Performances	65
Chapter 5. Conclusions	92
Chapter 6. References.....	95

제 1 장. 서 론

화학공정기술은 여러가지의 화학원료를 변환시켜 부가가치가 크고 경제성있는 화학제품을 생산하는 화학산업의 핵심기반기술이다. 화학공정은 크게 반응공정과 분리공정으로 나눌 수 있으며 이 과정에는 항상 에너지가 소요되고 폐기물이 부수적으로 발생한다. 따라서 화학공정기술을 통한 화학제품을 경제성이 높게 제조하기 위해서는 제품의 생산성을 극대화하거나, 에너지의 소비량을 극소화하고, 시설투자비를 최소화하는 노력과 함께 환경오염물질의 배출을 최소화하는 노력을 하여야 한다. 기존의 화학공정기술로는 이러한 목표를 극대화시키는 데 한계가 있어 최근에 와서는 크게 진전을 이루지 못하고 있다. 현재의 한계상황을 극복하기 위해서는 기존기술과는 다른 새로운 원리에 입각한 혁신기술이 출현해야 한다. 미국, 일본, 유럽 등의 선진국들은 현재의 화학산업이 기존기술에서 신개념의 미래기술로 전환해야 할 중요한 전환기적 시점에 처해 있다고 판단하고 촉매, 기능, 에너지, 제어, 장치 등의 화학공정에 신개념을 도입하여 집중적으로 연구를 수행하고 있다.

본 연구에서는 이러한 신개념의 미래기술분야 중에서 본 연구팀이 강점을 가지고 있는 막분리분야의 기술을 중점적으로 연구하고자 한다. 분리막기술은 기존의 분리공정에 비해 공정의 설계가 용이하며, 장치의 소형화가 가능하고, 시설투자비/운전비가 적게 들고 생성물의 선택적인 회수가 용이하며 에너지소비가 아주 낮다는 장점을 가지고 있는 환경친화형, 에너지 저소비형태의 대표적인 신개념의 미래기술이다[1-6]. 이러한 막분리기술의 한 분야인 투과증발법(Pervaporation)은 화학산업에서 배출되는 환경오염을 일으키는 많은 난분해성 유기용매의 처리에 유용하게 적용될 수 있다. 본 연구에서는 난분해성 유기용매가 포함된 폐수를 투과증발법에 의한 처리할 수 있는 막분리공정의 개발을 연구목표로 삼았다. 이러한 막분리공정을 개발하기 위해서는 분리특성이 우수한 고분자분리막소재의 개발 및 개발된 소재의 박막화/모듈화, 분리막모듈을 이용한 효율적인 투과증발장치의 제작 및 막분리공정의 개발이 필요하다. 특히 투과증발공정에서는 막재질이

투과특성 및 분리효율을 좌우하므로 막소재의 개발은 아주 중요하다. 막분리공정에서 투과특성이 1차적으로 막소재의 특성에 좌우되기 때문에 막소재의 개발은 아주 중요하다. 투과증발법의 투과현상은 용해확산설에 의해 설명된다. 이 이론을 물속의 유기용매의 분리에 적합한 막소재의 설계를 적용하면 다음과 같다. 막소재는 제거하려는 소량의 유기용매에 대해 높은 투과도를 가지기 위해서는 유기용매에 대한 높은 용해도 및 확산도를 가져야 한다. 동시에 유기용매에 대한 높은 선택도를 가지는 막소재가 되기 위해서는 다량으로 존재하는 물에 대한 낮은 용해도 및 낮은 확산도를 가져야 높은 선택분리도가 기대될 수 있다. 일반적으로 환경오염에서 고려되고 있는 유기용매는 aromatic or aliphatic hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons, alcohols, ketone, acetates, acids 등으로 다양하다. 이 유기용매들은 모두 물에 비해 친수성이 상대적으로 약하므로 용해도선택도의 측면에서 소수성이면서도 친유기용매성격을 가진 실록산계고분자, 불소함유고분자가 추천된다. 확산도선택도의 측면에서는 대부분의 유기용매가 물보다 큰 부피를 가지고 있으므로 유기용매의 투과에 저항을 가능한 적게 주는 고분자가 추천된다. 예를 들면 체인의 모빌리티가 우수하며 높은 자유부피를 가진 polydimethylsiloxane(PDMS), nitrile-butadiene rubber(NBR)과 같은 고무상고분자가 추천된다. 유리상고분자이면서도 극도로 높은 자유부피를 가진 polytrimethyl-silyl propyne (PTMSP) and polyvinyltrimethylsilane (PVTMS) 등도 추천될 수 있다.

본 연구의 1차년도에는 폐수속의 유기물에 대한 선택분리특성이 우수할 것으로 기대되는 소수성이면서도 벌키한 유리상고분자인 불소계 폴리이미드들과 소수성이면서 고무상고분자로 기대되는 실록산계 폴리이미드를 새로운 투과증발막재료로서 선택하여 이러한 소재의 막을 제조하여 그들의 투과증발특성을 연구하였다. 특히 소수성이면서 벌키한 perfluoroalkyl (PFA) group 그룹이 측쇄에 치환된 유리상고분자인 폴리이미드막의 물속의 유기용매의 제거에 필요한 투과증발막재료로서의 투과특성과 소수성고분자인면서도 고무상고분자로 기대되는 실리콘계 폴리이미드막의 투과현상에 관해 집

중적으로 연구하고자 한다. 이를 위해 본 연구에서는 불소그룹이 치환된 다이아민인 PFDAB 를 합성하였고 이를 여러가지 방향족 다이안하이드라이드들과 축합반응을 하여 불소치환폴리이미드의 합성하였다. 여기에서 불소계 폴리이미드의 경우 불소가 치환되지 않은 다이아민을 방향족 다이안하이드라이드들과 중합시켜 폴리이미드를 합성하여 불소치환효과를 비교하였다. 실리콘계 폴리이미드의 경우 시판되는 다양한 분자량을 가진 실록산다이아민과 여러가지 방향족 다이안하이드라이드와 반응시켜 제조된 폴리실록산이미드를 합성하고 이를 이용하여 폴리이미드막을 제조하였다. 불소 및 실리콘계 폴리이미드의 투과현상을 확실히 해석해 보고자 제조된 불소 및 실리콘계 폴리이미드막의 화학구조 및 분자량 및 이미드화도, 열적인 성질, 투과증발막에서 중요한 용해 및 확산에 직접 관계되는 표면에너지, 용해도상수, 용해도, 밀도, 비자유부피, 결정화도 등에 대해 조사하였다. 투과특성중 용해특성을 정확히 알기 위해 여러 유기용매들의 막내의 용해도 및 용해도선택도를 조사하였다. 투과조건으로 투과용액의 종류, 투과용액의 농도, 하부측의 압력, 투과액의 온도, 막두께 등의 조건을 변화시켜 이 들에 따른 투과증발 특성의 영향을 조사하였다. 투과용액내의 모델유기용매로는 난분해성 유기용매들에서 심각한 환경오염을 일으키는 물질로 알려진 toluene, trichloroethylene, methylene dichloride, ethyl acetate, methyl ethyl ketone, isoproyl alcohol, ethyl alcohol, acetic acid 등을 선정하였다. 이러한 폴리이미드막의 물리적인 특성, 수축특성, 투과증발실험결과를 토대로 불소 및 실리콘계 폴리이미드막의 구조 및 투과증발특성과의 관계를 용해확산메카니즘을 통해 규명하였다.

제 2 장. 투과증발법

제 1 절. 투과증발법의 개요

투과증발(Pervaporation)이란 막의 투과측에 접촉하는 액체혼합물이 막에 선택적으로 용해되어 다시 선택적으로 확산하는 과정을 거쳐 최종적으로 막의 투과측에서 증기상으로 제거되는 과정을 가지는 막분리공정의 하나이다. 투과증발공정은 용해확산모델 또는 선택적인 수축-확산-탈착모델에 의해 설명되어진다. 이러한 투과증발공정의 모식도를 Fig. 1에 나타냈다. 투과증발법의 추진력은 막의 하부측에 적용되는 낮은 증기압에 의해 야기되는 활동도구배이다. 낮은 증기압은 하부측에 진공펌프를 설치하거나 carrier gas를 흘려주면 된다. 역삼투공정과 달리 투과증발공정에서는 삼투압은 제한적인 요소가 되지 못한다. 왜냐하면 투과측이 포화증기압이하에서 유지되기 때문이다. 이것은 투과증발법이 역삼투법과는 달리 물속에 높은 유기용매의 농도하에서 쓰여질 수 있음을 의미한다. 더구나 투과증발법은 일반적으로 높은 분리특성을 보인다. 따라서 투과증발법은 액체혼합물의 분리에 아주 적합하다. 일반적인 막분리법과는 달리 투과증발법은 막을 통한 투과과정중에 상전이를 일으킨다. 따라서 액체혼합물속에 제거하고자 하는 용매의 양이 적거나 공비혼합물이거나 isomer인 경우에 특히 유용하다.

투과증발이란 어원적으로 "permeation"과 "evaporation"의 합성어로 1917년에 Kober 교수에 의해 처음으로 도입되었다[7]. 그는 투석실험중에 공기중에 매달린 밀폐된 콜로디온백에서 물이 증발되어가는 현상을 관찰하였다. 그는 이 현상을 투과증발(pervaporation)이라고 명명하였다. 1955년에 이 과정은 Amoco 社の Binning에 의해 물과 유기용매의 공비혼합물의 분리에 쓰여졌다. Michaels은 저밀도와 고밀도의 폴리에틸렌막을 사용하여 xylene의 혼합물들의 분리를 연구하였다[8]. 이시기의 막들은 모두 기공이 없는 균일막이었다. 이 시기의 투과증발법은 사용되는 막들이 모두 불충분한 선택도를 가지고 있었으므로 모두추출이나 증류의 공정들에 비해 경쟁력이 없었다. 그러나 오일쇼크이후 에너지위기가 닥치면서 많은 연구자들은 투과

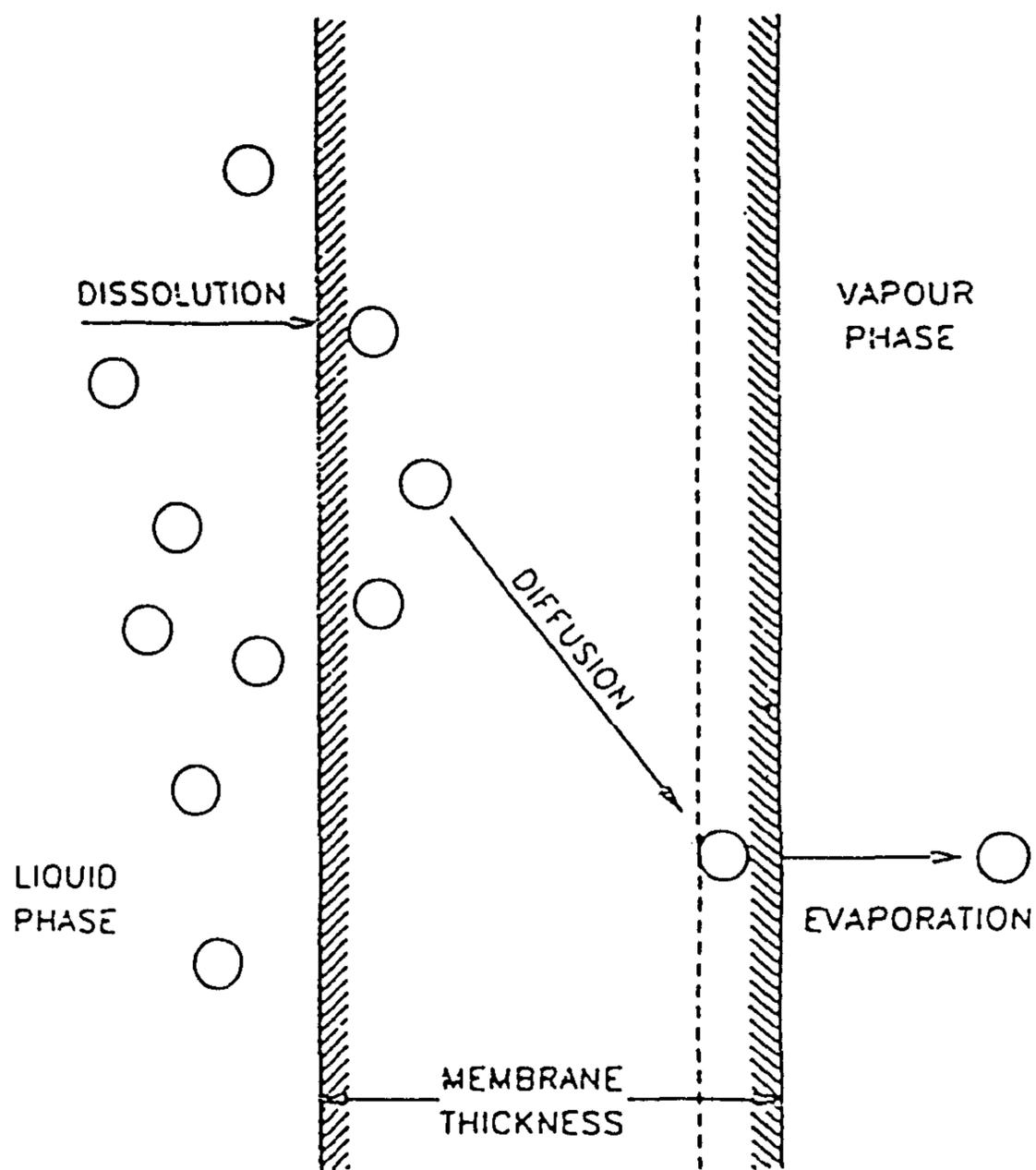


Fig. 1. Pervaporation mechanism of liquid permeation through a membrane

증발공정의 저에너지 소비특성에 주목하게 되어 많은 연구가 이루어졌다.

투과증발공정은 현재 두가지의 응용분야에서 상업화가 되었다. 최초의 상업화된 투과증발용 파이로트플랜트는 독일의 GFT사에서 1984년에 제조된 것으로 에탄올용액의 탈수과정에 대해 쓰여졌다[9]. 그 결과 최초의 상업적인 투과증발플랜트는 브라질과 필리핀에서 건설되었는데, 5-7 %의 에탄올을 포함한 sugar can, bagasse, 그리고 sorghum 의 발효물에서 에탄올의 분리를 위한 것이었다. 그 이후 많은 막소재가 개발되고 화학산업에서 많은 액체혼합물의 분리가 연구되었다. 현재 하루에 5000 L 이상의 규모를 가진 플랜트가 50 대이상 가동중에 있다.

또 다른 상업화된 분야는 물속에 소량 존재하는 유기용매의 분리회수분야이다. 이 분야의 응용은 오염된 지하수나 음용수 폐수 등에 존재하는 유기용매가 환경오염을 일으키므로 점점 관심을 끌고 있다. MTR 회사는 오염된 물속의 소량의 VOCs 의 제거를 위한 가교된 PDMS 복합막을 이용한 투과증발공정을 상업화하였다. 이러한 공정은 비교적 용이하게 해결되고 있는데 이것은 유기용매와 물이 그들의 크기와 극성 등이 아주 달라 막을 통과하는 경우 선택적인 분리가 잘 되기 때문이다. 그러나 물속에 존재하는 소량의 에탄올, 메탄올, 아세트 에시드 등의 친수성 유기용매의 분리는 현재까지 선택분리도가 낮은 실정이다.

현재까지 산업계에서 관심을 끌고 있는 공업적으로 중요한 유기용매/유기용매의 분리혼합물의 분리에 적합한 투과증발막은 아직 개발되지 않고 있다. 이것은 유기용매혼합물에 견딜 수 있는 막이나 모듈의 개발이 아직 되지 않기 때문이다. Air Product사와 Texaco 사는 유기용매/유기용매의 분리에 투과증발공정의 개발에 집중하고 있다. 최초의 methyl-tertbutyl ether(MTBE) /isobutene 혼합물로부터 methanol 의 분리를 위한 최초의 파일럿플랜트가 Air Products 社로부터 보고되었다. 잠재적인 투과증발공정의 응용분야는 Table 1 에 보여준다. 투과증발공정은 전통적인 분리공정을 대체할 수 있는 분리기술로서 보다 보편화될 것으로 보인다.

The potential applications of pervaporation process

Aqueous system	<ul style="list-style-type: none"> • Dehydration <ul style="list-style-type: none"> - removal of water from organic solvents(ethanol) - traces of water (e.g., from chlorinated hydrocarbon) • Removal of volatile organic compounds from water <ul style="list-style-type: none"> - alcohols from fermentation broths (ethanol, butanol and acetone-butanol-ethanol) - volatile organic contaminants from waste water (aromatics, chlorinated hydrocarbons) - removal of flavour and aroma compounds, phenolics
Non-aqueous system	<ul style="list-style-type: none"> • polar/nonpolar <ul style="list-style-type: none"> - alcohols/aromatics(methanol/toluene) - alcohols/aliphatics(ethanol/hexane) - alcohols/ethers(methanol/methyl-t-butylether(MTBE)) • aromatics/aliphatics <ul style="list-style-type: none"> - cyclohexane/benzene - hexane/toluene • saturated/unsaturated <ul style="list-style-type: none"> - butane/butene • isomers <ul style="list-style-type: none"> - C-8 isomers(<i>o,m,p</i>-xylene,styrene,ethylbenze)

Table 1. The potential applications of pervaporation process.

제 2 절. 투과증발메카니즘

● 용해확산메카니즘(Solution-Diffusion Mechanism)

투과증발막의 연구동향은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 첫번째는 이론적인 접근법으로 특정한 혼합물을 투과증발법에 의해 분리하는데 적합한 막소재를 선택하여 왜 이러한 투과현상이 일어나는지를 밝히는 투과현상과 투과모델을 연구하는 것이고 두번째는 실제적인 접근법으로 앞의 이론적인 결과들을 바탕으로 특정혼합물의 분리에 적합한 투과도 및 선택도가 아주 우수한 다양한 막을 개발하는 것이다. 폴리마막을 통한 투과증발법의 투과메카니즘은 여러 사람들에 의해 제시되어왔다. Binning 등은 막을 통한 액체의 투과현상에 관하여 정성적인 모델을 제시하였다[4]. 그들의 모델에 따르면 투과증발과정에는 두가지의 영역이 존재한다. 하나는 액체에 의해 팽윤된 지역이고 하나는 가스가 있는 아주 얇은 건조한 지역이다. 선택성은 이러한 두 경계지역에서 일어난다고 설명하였다. Michaels 등은 폴리마결정에 의한 분자체효과에 의해 분리된다고 설명하였다[10]. Schrodtt 등은 폴리마와 용매사이의 수소결합이 큰 작용을 한다고 설명하였다[11]. Long 등은 다른 용매성분들의 확산과 농도구배가 지배인자라고 설명하였다[12]. Yoshikawa 등은 막을 통한 물질들의 선택분리는 수소결합과 같은 강력한 결합력을 가진 특정 그룹을 도입함으로써 증대된다고 보고하였다. 그들은 카르복실기와 같은 수소결합력이 강한 그룹을 도입했을 경우 수소결합력이 강한 water > ethanol > acetonitrile 의 순서로 물의 선택분리도가 증가하는 것을 보여주었다. 그들은 또한 기능성그룹의 양뿐만 아니라 이를 둘러싼 막의 환경 역시 중요한 역할을 한다고 설명하였다[13]. Matsuura 등은 투과증발메카니즘을 막의 표면에 존재하는 모세관형 세공을 통과하는 공급용액의 선택적인 용해 및 모세관흐름으로 간주하였다. 모세관을 통한 그들의 surface force-pore flow model에 의해 정성적으로 잘 설명되고 있다[14].

오늘날 가장 폭넓게 사용되는 용해확산모델을 Fig. 1에 보여준 바와 같이 다음과 같은 3 단계로 묘사되고 있다.(solution-diffusion-desorption

model) [15-16] :

- (1) 막상부에서의 막으로의 선택적수착 또는 용해단계
(Sorption into the membrane at the upstream side)
- (2) 막을 통한 확산단계
(Diffusion through the membrane)
- (3) 막하부에서 증기상으로 탈착단계
(Desorption into a vapor phase at the downstream side)

여기에서 막과 액체의 계면에서의 열역학적인 평형이 존재한다고 가정된다. 즉 주어진 액체성분들의 액체측과 막측의 화학포텐셜이 같다는 것을 의미한다. 이 세가지 단계에서 전체적인 과정에서 탈착단계는 하부압력을 포화증기압보다 훨씬 아래에 있으므로 증발이 아주 빠르게 일어나며 따라서 전체의 투과과정에서 영향을 거의 주지 못한다. 그 결과 전체적인 선택도 및 투과속도는 분리하고자하는 용매성분들의 막내에 용해도 및 확산도의 곱에 의해 좌우된다. 투과속도(J_i)는 다음과 같이 표현된다..

$$J_i \cong \frac{P_i}{l}(x_i y_i p_i^o - y_i p^p) \cong \frac{P_i}{l}(p_i^f - p_i^p) \cong Q / A \times T$$

여기에서 P_i 는 각 성분들의 투과도이며 각 성분들의 용해도(S_i)와 확산도(D_i)로 표현된다($P_i = S_i \times D_i$). 이때 용해도는 열역학적인 특성이고 확산도는 동력학적인 특성이다. 높은 투과도와 투과량을 얻으려면 막의재질은 항상 투과성분에 대해 높은 용해도 및 확산도를 가지고 있어야 한다. 선택도(Real selectivity : α_{real})는 투과측과 공급측의 액체의 농도에서 다음과 같이 계산되며 다시 막자체의 선택도(α_{memb})와 열역학적인 증발에 의한 선택도(α_{evap})의 곱으로 표현된다.

$$\alpha_{real} = \frac{C_i^p / C_j^p}{C_i^f / C_j^f} \cong \frac{P_i^p / P_j^p}{C_i^f / C_j^f}, \quad \alpha_{real} = \frac{P_i^p / P_j^p}{C_i^f / C_j^f} = \alpha_{evap} \times \alpha_{memb} = \frac{P_i^f / P_j^f}{C_i^f / C_j^f} \times \frac{P_j^p / P_j^p}{P_i^f / P_j^f}$$

여기에서 C_i, C_j, P_i, P_j 는 각성분 i, j 들의 농도 및 증기압을 의미하며, 상첨자 f 와 p 는 각각 공급측과 투과측을 의미한다. 만일 하부측의 압력이 0 이

되면 막의 선택도 α_{memb} 는 이상적인 선택도 α_{ideal} , 와 같아지며 이것은 각 성분들의 투과도의 비로서 주어진다. 그 경우 다시 아래와 같이 용해도선택도 (또는 수착선택도)와 확산선택도(또는 모빌리티선택도)로 표현될 수 있다.

$$\alpha_{real} = \frac{p_i^p / p_j^p}{C_i^f / C_j^f} = \alpha_{evap} \times \alpha_{memb} = \alpha_{evap} \times \alpha_{ideal} \times \left[\frac{p_i^f - p_i^p}{p_j^f - p_j^p} \right] \times \frac{p_j^f}{p_i^f}$$

$$\alpha_{memb} \Rightarrow \alpha_{ideal} = \frac{P_i}{P_j} = [S_i / S_j] / [D_i / D_j] = \alpha_{sorp.} \times \alpha_{diff.}$$

일반적으로 폴리마의 투과도가 감소하면 선택도는 증가한다. 액체혼합물의 용해도는 액체혼합물과 고분자막사이의 물리화학적인 상호작용에 의해 좌우된다. 이것은 Flory-Huggins 열역학이론에 의해 잘 묘사된다. 막을 통한 액체성분들의 확산도는 일반적으로 Fick's 확산법칙에 의해 잘 표현된다. 따라서 막물질과 투과성분들간의 용해도 및 확산도에 미치는 물리화학적인 조건들을 고려하면 선택된 시스템에서의 선택도 및 확산도를 예측할 수 있다.

그러나 항상 실험결과와 예측결과는 항상 차이가 나기 쉬운데 이것은 주로 막을 투과하는 과정에서 발생하는 coupling 효과에서 기인된다. 막을 통한 특정성분들의 투과는 또 다른 성분들에 의해 영향을 받는다. 이것은 크게 열역학적인 부분과 동력학적인 부분으로 나눌수 있다. 열역학적인 coupling 에서는 용해도는 막내에 존재하는 각 성분들끼리의 상호작용과 막과 또 다른 투과성분들에 의한 상호작용에 의해 영향을 받는다. 동력학적인 coupling 은 투과성분들의 농도에 의해 확산도가 영향을 받는 것이다.

● 용해현상(Sorption phenomenon)

용해확산메커니즘은 용해 또는 수착단계가 확산단계에 비해 아주 빠르다고 가정한다. 따라서 막의 계면에서 투과성분들은 열역학적인 평형에 있다고 본다. 막을 통한 투과에 원동력은 막을 통한 화학포텐셜의 구배로 인식된다. 상부측의 순수용매의 증기압은 액체의 포화증기압보다 아주 약간 높다

고 가정할 수 있다. 이 경우 화학포텐셜은 다음과 같이 표현된다.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

여기에서 μ_i^0 는 표준화학포텐셜이고 a_i 는 투과성분들의 활동도이다. 순수성분의 활동도는 다음과 같이 표현된다.

$$a_i = P_i / P_i^0$$

여기에서 P_i^0 는 성분 i 의 포화증기압이고 P_i 는 증기압이다. 다성분 혼합물의 경우 각 성분들의 활동도는 다음과 같이 표현된다.

$$a_i = \gamma_i x_i$$

여기에서 γ_i 는 활동도계수이고 x_i 는 몰분율이다.

많은 저자들은 투과증발과정에서 이상수착이 일어난다고 가정하여 투과현상을 해석한다. 이상수착은 액체성분들과 막과의 상호작용이 약하고 수착량이 아주 작은 경우에 일어난다. 이 경우 막내에 용해된 성분 i 는 공급액내의 x_i 에 비례한다.

$$C_i^m = x_i \times C_i^0$$

여기에서 C_i^0 는 순수성분 i 의 막내의 용해도이다. 그 결과 혼합물의 전체수착량은 액체혼합물의 공급측의 농도에 선형관계를 가진다. 그러나 일반적으로 투과성분들과 막재료와의 상호작용이 작지 않은 경우 높은 수착량을 나타낸다. 그 결과 한 성분의 수착은 그 자체의 농도뿐만 아니라 다른 성분들에 의해 영향을 받게 된다. (i.e., thermodynamic coupling). 이상수착과는 다른 실험적인 결과가 종종 관찰된다. 이 경우 비선형인 Flory-Huggins type 의 수착곡선이 관찰된다. 고분자의 경우 대부분 이러한 형태로 나타난다.

1) 비정형고분자내에 순수액체의 수착현상

비정형고분자내의 순수액체의 수착은 다음과 같이 계산된다.

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln a_1 = \ln(1 - \Phi_p) + \Phi_p \left(1 - \frac{V_1}{V_p}\right) + \chi_{1p} \Phi_p^2 = 0$$

여기에서 a_1 는 폴리마내의 순수액체의 활동도이고 Φ_p 는 폴리마의 부피분율

이다. 폴리마와 액체의 상호작용이 작은 경우 즉 수축량이 30%이하로 작은 경우 탄성항은 무시되고 다음과 같이 표현된다.

$$\chi = -\frac{\ln(1-\Phi_p) + \Phi_p}{\Phi_p^2}$$

이때 폴리마의 부피분율은 무게의 증가로부터 계산될 수 있으며 폴리마와 용매의 Flory-Huggins 상호작용상수 χ 는 이로부터 계산될 수 있다. 비극성 용매와 비극성 폴리마의 상호작용상수 χ 는 폴리마와 용매의 용해도상수로부터 다음과 같이 대략 추정될 수 있다.

$$\chi = \frac{V_1}{RT}(\delta_1 - \delta_p)^2$$

여기서 V_1 은 용매의 몰부피이고 δ_1 과 δ_p 는 용해도상수이다.

2) 비정형고분자내에서 혼합용액의 수축현상

폴리마와 각 투과성분들과의 상호작용이 다를 때 그들은 폴리마내로 선택적으로 흡수한다. 수축선택도(sorption selectivity) α_{sorp} 는 다음과 같이 정의 된다.

$$\alpha_{sorp} = \frac{\Phi_1/\Phi_2}{v_1/v_2}$$

막내의 개개의 성분들의 수축은 액체혼합물의 존재하에 이상적인 거동과는 다르다. 폴리마막내의 액체혼합물의 수축선택도는 Flory-Huggins 열역학에서 유도된 Mulder 의 모델이 가장 잘 알려져 있다[17].

$$\ln \frac{\Phi_1}{\Phi_2} - \ln \frac{v_1}{v_2} = (m-1) \ln \frac{\Phi_2}{v_2} - g_{12}(u_2)[\Phi_2 - \Phi_1] - g_{12}(v_2)[v_1 - v_2] - \Phi_3(g_{13} - mg_{23}) + u_1\Phi_2 \frac{\partial g_{12}}{\partial u_2} - v_1v_2 \frac{\partial g_{12}}{\partial v_2} + \Phi_3u_1 \frac{\partial g_{13}}{\partial u_2} - \frac{v_1}{v_2}u_2\Phi_3 \frac{\partial g_{23}}{\partial u_1}$$

여기에서, 하첨자 1 과 2 는 투과성분이고 하첨자 3 은 폴리마를 의미한다. Φ_i 과 v_i 는 각각 팽윤된 폴리마와 액체상내의 성분 i 의 각각의 부피분율이다. u_i 는 팽윤된 폴리마내의 성분 i 의 부피분율이다.

$$u_i = \frac{\Phi_i}{\Phi_1 + \Phi_2} = \frac{\Phi_i}{1 - \Phi_3}, I = 1, 2$$

V_i 는 성분 i 의 몰부피이고 m 은 몰부피의 비이다(V_1/V_2). g_{12} , g_{13} 와 g_{23} 는 농도에 의존하는 상호작용상수들이고, 심볼 g 는 상호작용상수 χ 가 농도의존성으로 될 때 사용된다. 두 투과성분들간의 상호작용상수 g_{12} 는 다음과 같이 표현된다.

$$g_{12} = \frac{1}{x_1 v_1} \left[x_1 \ln\left(\frac{x_1}{v_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{x_2}{v_2}\right) + \frac{\Delta G^E}{RT} \right]$$

여기에서 ΔG^E 는 액체상의 성분 i 의 혼합에 관한 과잉 Gibbs free energy 이고 x_i 는 몰분율이다. 혼합에 관한 과잉 Gibbs free energy 는 다음과 같이 활동도계수(γ_i) 로 표현된다.

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

활동도계수는 van Laar 상수와 vapor-liquid equilibrium data 로부터 구해진다. 폴리마내에 두 성분들의 온도의존성 상호작용상수, g_{12} 는 농도에 무관하다고 가정된다. v_2 는 u_2 에 의해 대체되고 g_{12} 와 g_{23} , 는 다음과 같이 계산된다.

$$g_{13} = \chi_{13} = -\frac{\ln(1-\Phi_3) + \Phi_3}{\Phi_3^2}$$

χ_{13} 와 χ_{23} 가 상수일 때 아래와 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Phi_1}{\Phi_2} - \ln \frac{v_1}{v_2} &= (m-1) \ln \frac{\Phi_2}{v_2} - g_{12}(u_2)[\Phi_2 - \Phi_1] - g_{12}(v_2)[v_1 - v_2] \\ &- \Phi_3(g_{13} - m g_{23}) + u_1 \Phi_2 \frac{\partial g_{12}}{\partial u_2} - v_1 v_2 \frac{\partial g_{12}}{\partial v_2} \end{aligned}$$

위식으로부터 수축선택도는 χ_{13} , χ_{13} , χ_{23} , $m(=V_1/V_2)$ 등을 알게 되면 계산될 수 있으며 위식으로부터 수축선택에 관한 중요한 세가지 요인들을 짐작할 수 있다.

1) 몰부피의 차이

만일 엔트로피효과만이 고려된다면 작은 몰부피를 가진 성분들만이 선택적으로 수축한다. 많은 계에서 물의 수축에 특히 큰 기여를 한다. 액체의 수축량이 적을수록 그 효과는 극대화된다. 즉 폴리마의 몰부피가 최대 ($\Phi_3 \Rightarrow 1$)일 때를 의미한다.

2) 폴리마에 대한 용매의 친화도

혼합엔탈피의 관점에서 고분자에 대한 높은 친화도를 가진 경우 높은 수축도를 보인다. 이상수축이 가정되면 높은 친화도는 높은 용해도를 보인다.

3) 액체간의 상호작용

액체혼합물간의 상호작용이 이상수축에 미치는 영향은 액체의 농도 및 상호작용상수 χ_{12} 의 농도의존성에 달려있다.

막내에 실제의 수축도는 미세저울을 사용하여 막내의 팽윤실험을 통해 알 수 있다. 혼합용액의 경우 이중트랩을 사용하여 구할 수 있다. 농도는 on-line 가스크로마토그래프를 통해 구할 수 있다. 시간에 따른 증기수축실험으로부터 용해도, 확산도, 투과도 역시 구할 수 있다. 이 때 증기의 응축문제는 많은 실험오차를 야기하므로 주의해야 한다.

● 확산현상(Diffusion phenomenon)

확산현상은 분자적인 모델이나 자유부피이론으로 설명된다. 분자모델은 투과되는 분자와 폴리마 체인간의 움직임에서부터 모든 확산현상을 설명한다. 이에 반해 자유부피이론은 분자적인 운동을 단순화시킨다. 확산현상을 주로 요동이론에 근거를 둔 계의 자유부피에 관련시켜 고분자막을 통한 작은 분자들의 확산현상을 묘사한다. Cohen, Turnbull, Fujita 등이 잘 알려져 있다[18].

기본개념은 만일 충분한 공간이나 자유부피가 존재하면 분자들은 한 장소에서 다른 장소로 확산된다. 자유부피, V_f 는 0 °K 에서 충전된 부피가 열적인 팽창에 의해 만들어진, V_T 의 차로서 설명된다

$$V_f = V_T - V_0$$

비자유부피 V_{ff} 는 자유부피를 관찰된 부피로 나눈 값으로 다음과 같이 표현된다

$$V_{ff} = \frac{V_f}{V_T}$$

특정온도에서 비부피는 폴리마의 밀도로부터 구할 수 있고 절대영도에서의 Bondi 와 van Krevelen 의 group contribution theory 로부터 구할 수 있다.

만일 투과되는 분자의 크기가 증가하면 이동을 허락할 만한 자유부피의 최소크기는 증가한다. 이러한 자유부피를 발견할 확률은 $\exp(-B/V_f)$ 에 비례한다. 여기에서 B 는 주어진 투과분자에 필요한 국부적인 자유부피라고 표현한다. 열역학적인 확산계수는 다음과 같이 표현된다.

$$D_T = RTA_f \exp(-B/RT)$$

여기에서 A_f 는 투과분자의 크기와 형태에 의존한다. 유리상고분자의 경우 낮은 자유부피를 가지며 고무상고분자는 높은 자유부피를 가지므로 투과현상에 커다란 차이를 보인다.

고분자와 상호작용이 작은 경우(helium, oxygen, nitrogen) 등은 이러한 가스의 존재에 대해 막의 구조가 큰 영향을 가지지 않는다. 그러나 투과 증발과 같은 상호작용이 강한 계의 경우 자유부피는 민감하게 영향을 받으며 다음과 같이 표현된다.

$$V_f(\Phi, T) = V_f(0, T) + \beta(T)\Phi$$

여기에서 $V_f(0, T)$ 는 투과분자량이 없는 경우의 폴리마의 온도 T 에서의 자유부피이며 Φ 는 투과분자의 부피분율이다. $\beta(T)$ 는 투과분자의 자유부피에 기여하는 영향을 의미한다. 투과농도가 0 인 경우의 확산계수 D_0 는 다음과 같이 표현된다.

$$D_0 = RTA_f \exp(-B/V_f(\Phi, T))$$

그 결과 다음과 같은 식으로 유도된다.

$$[\ln(D_T/D_0)]^{-1} = V_f(0, T)/B + V_f(0, T)^2/B\Phi$$

이러한 관계는 $\ln(D_T/D_0)^{-1}$ 가 Φ^{-1} 에 비례함을 보여준다. 즉 용매의 수축이 많아지면 폴리마가 가소화되어 그 결과 확산계수가 증가함을 보여준다. 측정된 확산계수, D 와 열역학적인 확산계수, D_0 와의 관계는 다음과 같이 표현된다.

$$D = D_T(d \ln a_i / d \ln \Phi_i) = 1 - (2\chi + 1 - V_i/V_p)\Phi_i + 2\chi\Phi_i^2$$

즉 Φ_i 가 0 이 되면 D 는 D_T 가 된다. 폴리마내의 가소화현상은 Fick 의 확산 1 법칙으로부터 유도된다.

$$J = -D(C) \frac{dC}{dz}$$

여기에서 $D(C)$ 는 투과용매에 의해 가소화되는 것을 표현한 농도의존확산 계수이다. 확산계수, $D(C)$ 는 막내의 액체의 농도에 의존한다. 그 관계식은 다음과 같다.

$$D(C) = D_0 \exp(\gamma C)$$

여기에서 D_0 는 농도가 0 일 때의 확산계수이고, γ 는 가소화를 나타내는 상수이다. 그 결과 투과플럭스는 다음과 같이 표현된다.

$$J = \frac{D^*}{\gamma L} [\exp(\gamma C) - 1]$$

여기에서 L 은 막의 두께이다. 두가지이상의 액체를 투과액으로 하여 이 현상을 고려하면 가소화현상과 커플링효과가 겹치므로 더욱 더 복잡해진다. 즉 삼성분계에서 한 성분의 확산계수는 다른 성분의 존재에 의해 두가지로 영향을 받는다. 즉 가소화효과와 두 성분간의 상호작용에 의한 커플링효과에 의해 영향을 받는다.

제 3 절. 운전조건의 영향

- 공급측의 농도

용해확산메커니즘에 따르면 막내의 용해 및 확산은 막의 특성을 좌우한다. 공급액의 농도는 막과 용액의 계면에서의 수착특성을 변화시키고 그 결과 확산도에도 영향을 준다.

- 공급 및 투과측의 압력

투과증발공정에서는 막내의 성분들의 활동도구배가 주요 추진력이다.

최대의 추진력은 투과측의 농도가 0 인경우에 나타나며 역삼투의 경우의 최대압력과 일치한다. 일반적으로 공급측의 압력이 10 bar 를 넘지 않는다면 상부의 압력에 투과증발의 특성은 영향을 받지 않는다. 그러나 투과측의 압력은 막의 투과도와 선택도에 영향을 준다. 투과측의 압력이 증가하면 추진력의 감소로 이어진다. Kim 과 Kammermeyer 에 따르면 Nylon 6 -water 시스템에서 만일 하부의 압력 P_2 가 0에서 P_2/P^0 가 0.30 이내로 증가하면 투과량 P_2 는 큰 차이가 없다고 하였다. 선택도는 투과압력의 증가에 따라 증가하거나 감소한다. 즉 선택투과하는 성분이 아주 비휘발성인 경우에는 막의 선택성이 우수한 경우 압력이 낮아질수록 높은 투과플럭스와 아주 좋은 선택도를 보인다. 이에 반해 만일 하부측의 압력이 포화증기압으로 가는 경우 활동도구배는 0 이 되고 그 결과 투과플럭스는 현저히 감소한다. 그러나 휘발성 유기용매의 경우는 하부측의 압력이 증가하면 투과도는 감소하나 선택도는 아주 증가하는 경향을 보인다.

● 온도

폴리마내의 혼합액체의 용해도 및 선택도는 온도에 크게 좌우된다. 그 결과 투과특성은 온도에 좌우된다. 그러나 대체적으로 투과특성은 온도에 따라 큰 변화는 보이지 않는다.

제 4 절. 투과증발막의 재료의 선택기준

막재료와 투과액체와의 사이에 작용하는 상호작용에 기반을 둔 용해 확산이론은 막소재의 선택에 기준을 제시한다[19-33]. 이에 따르면 막을 통과하는 성분의 투과플럭스는 용해도 S 와 확산도 D 에 좌우된다. 높은 투과플럭스를 가지기 위해서는 높은 용해도 및 확산도 그리고 용해도선택도 및 확산도선택도를 가지고 있어야한다.

용해도의 관점에서 보면 일반적으로 정성적으로는 친수/소수의 개념이 많이 사용된다. 즉 탈수공정에서는 폴리비닐알콜이나 폴리아크릴릭에서

드, 알긴산, 키토산 등의 친수성고분자가 용해도측면에서 우수하다. 반면에 물속에서 유기기물의 제거의 분야에서는 polydimethylsiloxane, poly(butadiene-styrene) rubber, polyolefins, fluorine-containing polymers 등의 소수성고분자가 적합하다. 만일 극단적으로 친수성이거나 소수성인 고분자를 쓰는 경우 극도로 팽윤되어 기계적 강도의 저하 및 투과특성이 손실되므로 가교나 화학적인 변화를 주어야 한다.

아주 유용한 막선택의 기준의 하나는 고분자와 용매의 상호작용 또는 친화성을 표현하는 용해도상수이론에 기반을 둔 이론이다. 성분의 용해도상수는 크게 dispersion force(δ_d), polar force(δ_p) and hydrogen bonding force(δ_h) 로 규정된다.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

용해도상수의 차이는 막과 용매의 상호작용의 차이를 표현하는 데 아주 좋은 단순화된 방법으로 다음과 같이 계산된다.

$$(\Delta\delta)^2 = (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2$$

여기서 하첨자 1 과 2 는 각각 폴리마와 용매를 의미한다.

표면열역학역시 폴리마막재료의 선택에 사용될 수 있는 좋은 선택기준이 될 수 있다. 이러한 연구는 van Oss 등에 의해 이루어 졌다[19]. 그들은 두 다른 용매 1 과 2 가 폴리마 소재 3 에 들어있을 때의 상황을 가정하였을 때 전체자유에너지 ΔF_{132} 는 다음과 같이 계산된다고 주장하였다.

$$\Delta F_{123} = \gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23}$$

이때 γ_{12} 는 용매 1 과 2 사이에 작용하는 계면장력이고 γ_{13} , γ_{23} 는 폴리마와 용매들사이에 작용하는 계면장력이다. 큰 값의 ΔF_{123} 는 두 용매와 폴리마사이의 상분리가 증가함을 의미하며 따라서 수착선택도는 증가함을 의미한다. 이 밖에 다른 선택의 막과 용매들사이에 작용하는 접촉일이나 극성값과 같은 특성을 이용하는 방법도 있다.

확산도의 관점에서는 확산은 막의 자유부피에 좌우되며 따라서 투과 용매의 크기와 상호작용에 좌우된다. 막내의 농도구배와 막과 투과성분의 모

빌리티는 가소화현상과 커플링현상에 좌우된다. 탈수반응의 경우 물과 같은 몰부피가 작은 성분이 선택적으로 빠져나가기 위해서는 polyvinyl alcohol, polyimide, polysulfone 그리고 polyacrylonitrile 등과 같이 자유부피가 작은 유리상고분자가 적합하다. 반대로 물속의 유기용매의 제거의 경우에는 자유부피가 큰 고무상고분자인 polydimethylsiloxane, nitrile-butadiene rubber 또는 극단적으로 큰 자유부피를 가진 유리상고분자인 polytrimethylsilylpropyne 와 polyvinyltrimethylsilane 등이 추천될 수 있다. 따라서 높은 투과플럭스 및 선택도를 얻기 위해서는 탈수의 경우 친수성이면서 유리상고분자인 가교된 폴리비닐알콜 등이 우수하고, 유기용매의 제거에는 PDMS 와 같은 소수성이며 고무상고분자가 유력하다. Table 2 에 이러한 고분자들의 유기용매에 대한 투과특성을 나타냈다.

The relative permeability of representative membranes for a variety of applications

PVA Composites membrane	water >> methanol > ethanol >> other organics
Silicone Composites membrane	methanol > ethanol > aldehyde > ketones >> water paraffins > olefins
Modified Cellulose Esters-membrane	aromatics > paraffins olefins > paraffins dienes > olefins branched paraffins > normal paraffins low molecular weight paraffins > high molecular weight paraffins

Table 2. The relative permeability of representative membranes for a variety of applications.

제 3 장. 실험

제 1 절. 시약

Methylene dichloride(MC), hexane(HX), ethyl acetate(EA), acetic acid(AA), triethyl amine(TEA), Fe powder 등은 PFDAB 의 제조에 사용되었다.

Acetic anhydride(Ac_2O)는 방향족 다이안하이드라이드의 재결정에 사용되었다.

무수 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 가 폴리이미드의 중합용매로서 사용되었다.

PFDAB 를 제조하는데 쓰여지는 DNBC 는 Aldrich Co.에서 구매하였으며 Perfluoroalkyl ethanol(PFOH)($\text{Pf} = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$) 은 Hoechst Co.에서 구매하였으며 정제없이 사용하였다. 여기에서 n 값은 2-20 정도이다.

m-PDA, *p*-PDA, TrMPD, DABA 는 Aldrich Co.에서 구매하였으며 vacuum distillation, 재결정법 등에 의해 정제하여 사용하였다.

SIDA 는 실록산그룹의 반복단위의 수가 각각 9, 15, 30, 45 인 것을 사용하였으며 Shinetsu. Co 로부터 얻어졌다.

PMDA, BTDA, ODPa, DSDA, TCDA, SiDA 등은 Aldrich Chemical Co. 에서 그리고 6FDA 는 Hoechst Co.에서 구매하였다.

PMDA, ODPa, BTDA, DSDA, TCDA, SiDA 는 acetic anhydride 로 정제하여 사용하였으며 6FDA 는 150 도의 고진공에서 24 시간 건조하여 그대로 사용하였다.

제 2 절. 모노마의 합성

● Perfluoroalkylethyl-3,5-dinitro-benzoate(PFDNB)의 합성

Nitrogen inlet, magnetic stirrer, dropping funnel, ice water bath 등이 설치된 250 mL 삼구 round flask 에 10 g(0.047 mol ; 1.0 eqv.) 의 DNBC 를 94 mL 의 methylene dichloride 에 넣고 상온에서 격렬하게 반응을 시킨다.

12.53 mL(1.2 eqv.) 의 perfluoroalkyl ethanol (PFOH)과 9.20 mL(1.4 eqv.) 의 triethylamine(TEA)을 113 mL of methylene dichloride(MC)에 따로 녹인다. dropping funnel 의 도움으로 mixed PFOH solution 을 1 h 동안 DNBC solution 이 질소가스 분위기속에 격렬히 교반되고 있는 the three-neck flask 에 투입한다. 추가로 2 시간을 교반한 후 TLC 로 반응물이 모두 생성물로 전환됨을 확인한다. 생성물을 500 mL 의 separating funnel 에 넣는다. 세 번에 걸친 100 mL 의 NaHCO₃ 수용액의 세척을 거쳐, 진공하에서 PFDNB 을 건조한다. 다시 10/1 의 비율의 헥산/에틸아세테이트로 세척하여 여분의 PFA 를 세척한 다음 건조하여 생성물을 얻었다.(26.1 g, 수율 99.9%) 이를 ethyl acetate/hexane 에서 재결정하였다. (19.0g, 73.2wt%). 생성물의 구조와 순도, 특성은 ¹H, ¹³C-NMR, FTIR, mass(Autospec mass spectrometer), DSC, melting point measurement, gas chromatography 에 의해 확인하였다.

M.P ; 117.36°C (by DSC) and 117°C (by Thomas-Hoover(6427-F10) apparatus), IR(KBr) ; 3094(C=C-H str., aromatic), 1736(C=O str., ester), 1629(C=C str., aromatic), 1545(C-N str., NO₂), 1350(C-N str., NO₂), ¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm) ; 4 peaks, CH₂CF₂(3.00-2.87, t-t, 2H), CH₂-O(4.71, t, 2H), Ar-H(8.92, s, 2H ; 9.05, s, 1H) ¹³C-NMR(CDCl₃-d₃, ppm) ; 7 peaks, 30.5(t, 1H, fluorine-carbon coupling), 58.5(s, 1H), 122.7(s, 1H), 128.4(s, 2H), 133.3(s, 1H), 148.8(s, 2H), 162.1(s, 1H) ; (CF₂)₆CF₃(disappeared due to fluorine-carbon coupling)

● Perfluoroalkylethyl 3,5-diamino-benzoate(PFDAB)의 합성

22 grams(0.0394 mol) 의 PFDNB 가 120 mL 의 glacial acetic acid 와 8 mL 의 water 을 reflux condenser, magnetic stirrer, N₂ gas inlet 가 장착된 500 mL 의 three necked flask 에 함께 넣는다. 격렬한 교반과 함께 26 grams(0.4654 mol) 의 Fe powder(100 mesh)를 0.5 h 동안 5 회에 걸쳐 넣으면서 반응물의 온도가 25°C 가 되도록 유지한다. Fe addition 동안 반응은 exothermic 이므로 intermittent cooling(water bath)이 필요하다. Iron powder 의 입자크기가 100 mesh 를 넘으면 반응은 격렬해진다. Fe metal 이 모두 투입된 후 부가적으로 2 시간을 유지한다. 실험중에 TLC 로 반응물이 모두 생성물로

전환됨을 확인한다. 불균일한 product는 ethylacetate로 추출한 다음 Cellite를 사용하여 여과한다. 여과물은 water 과 NaHCO₃ 수용액으로 3회 세척한 다음 진공하에서 건조한다. The crude product, PFDAB 은 ethylacetate/hexane에서 재결정되었다.(11.10g, 수율 56.6%). 아민의 구조, 순도, 특성은 ¹H, ¹³C-NMR, FTIR, mass spectrometry, DSC and melting point analysis, GC로 분석하였다.

M.P ; 122.32°C (by DSC), 122°C (by Tomas Hoover apparatus)

IR(KBr) ; 3455 and 3357 cm⁻¹ (N-H str. amine), 1736 cm⁻¹ (C=O str. ester), 1366 cm⁻¹ (C-N str. amine) ; ¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm) ; 5 peaks, CH₂CF₂ (2.64-2.81, t-t, 2H) , CH₂-O(4.49-4.45, t (fluorine-proton coupling), 2H). NH₂(5.02, s, 4H), Ar-H(6.04-6.02 , t, 2H(o) ; 6.42 and 6.41, d, 1H(p)) ; ¹³C-NMR(DMSO-d₆, ppm) ; 7 peaks, 29.74-29.20(t, 1H, fluorine-carbon coupling), 56.3(s, 1H), 103.6(s, 2H), 103.92(s, 1H), 130.2(s, 1H), 149.4(s, 2H), 166.5(s, 1H) ; (CF₂)₆CF₃(disappeared due to fluorine-carbon coupling)

● 실록산다이아민의 구조확인

Polysiloxaneimide의 합성은 다이아민 1당량 대 다이안하이드라이드 1당량이 반응하는 polycondensation 반응이다. 그러므로 실록산다이아민의 분자량 선정이 매우 중요하다. 그러므로 정확한 분자량 및 분자량분포를 알기 위하여 Mass, ¹H-NMR, GPC를 이용하여 추정하였다.

제 3 절. 폴리이미드(또는 막)의 합성

모든 폴리이미드는 두스텝열적이미드법과 한스텝이미드화법의 두가지 방법에 의해 주로 제조된다[34].

● 불소계 폴리이미드

먼저 N₂ gas inlet, magnetic stirrer, thermometer, reflux condenser가 장착된 50mL의 four necked round flask에서 일정량의 아민을 넣고 30mL of

NMP 에 녹인 다음 동일한 당량의 dianhydride 를 넣고 교반을 시킨다. 이때 고체의 함량은 15 wt%로 조절하였다. 이 용액을 2h 이상 교반하면 점도가 높은 polyamic acid solution 이 제조된다. 이 polyamic acid solution 의 온도를 190 °C 로 승온한 후 24h 유지하면 불용성 폴리이미드의 경우 용해도가 부족하여 중간에 침전이 일어나는 경우와 용해성 폴리이미드의 경우 투명한 polyimide solution 이 제조되는 두가지의 경우가 발생된다. 용해성 폴리이미드의 경우 homogenizer 의 도움을 받아 물속에서 고운 분말상태로 침전을 시킨 후 메탄올 세척을 거쳐 건조하여 폴리이미드를 제조하였다. 이 경우 polyimide membrane 은 제조된 폴리이미드를 THF 에 10 wt%로 녹이고 이 용액을 glass plate 에서 predetermined thickness 로 제막한다. The glass plate 는 상온에서 6h 동안 진공속에서 건조되었다. 그리고 glass plate 는 진공속에서 250-300°C 에서 1h 동안 유지된 후 바로 냉각시킨다. 제조된 폴리이미드막을 떼어 일정크기로 절단하여 실험에 사용하였다.

한스텝이미드화방법에서 중간에 침전을 한 경우에는 두스텝 열적이미드화법에 의해 폴리이미드(또는 막)를 제조한다. 동일한 장치와 조건에서 제조되는 15 wt% of polyamic acid solution 을 제조한다. 이를 glass plate 에 일정두께로 캐스팅하고 진공하에 12 시간을 유지한 다음 앞에서와 동일한 과정을 거쳐 폴리이미드막을 제조하였다. 제조된 막의 두께는 10, 50, 100, 200, 300, 500 μ m 로 각각 제조하였다.

- 실리콘계 폴리이미드

Polysiloxaneimide 의 합성은 당량 대 당량이 반응하는 polycondensation 반응이다. 그러므로 실록산다이아민의 분자량 선정이 매우 중요한데 mass spectrum 분석을 한 결과 분자량분포를 가짐이 확인되었다. ¹H-NMR 결과(CDCl₃)에 따라 평균분자량을 정했다. 다이안하이드라이드는 PMDA, BTDA, 6FDA, BCDA, SIDA, 등을 사용하였다.

두스텝(two-step)이미드화과정에 의한 합성과정은 다음과 같다. N₂ gas inlet, magnetic stirrer 가 장착된 50mL 의 two-necked round flask 에 위의

실록산다이아민 (SIDA)을 일정량 넣고 30mL 의 THF 에 녹인 다음 2 시간 상온에서 교반시킨다. 그 다음 제시한 방법으로 정제된 동일한 당량의 BTDA/6FDA/PMDA 를 넣는다. 이 때 반응 모노머의 함량은 15 wt%로 하였다. 이 용액을 20 시간이상 교반하면 점도가 높은 투명한 Polyamic acid 용액이 제조된다. glass plate 에서 thermal imidization 을 시키는 경우 온도가 증가하면서 siloxaneimide 의 강한 adhesion 작용으로 떨어지지 않았다. 그래서 지름: 6.5 cm 의 테프론판에 casting 된 막은 표면 장력이 낮아 잘 떼어지므로 여기에 일정두께로 Polyamic acid 용액을 직접 casting 하여 막을 제조하고 일정크기(cell size:13.85cm²)로 잘라 실험에 사용하였다. 열적이미드화는 다음과 같은 온도 조건하에서 진공오븐 속에서 이미드화 하였다. 상온에서 하루 동안 건조한 후 온도를 서서히 증가(40~100℃까지 1 시간 간격으로 매우 천천히 증가후, 100℃ 2h, 120℃ 2h, 150℃, 2h, 200℃ 6h, 250℃ 5h 으로 유지한다. 주의할 점은 용매 THF 와 공기중의 수분과의 상분리 (polymer rich, polymer poor)가 되지 않도록 해야 하고 온도가 올라갈수록 adhesion character 가 무척 좋기 때문에 먼지 등의 오염 방지에 유의하면서 막을 제조한다.

한스텝(one-step)이미드화 과정은 다음과 같다. 먼저 N₂ gas inlet, magnetic stirrer, thermometer, reflux condenser 가 장착된 50mL 의 four necked round flask 에서 상기에 제시한 실록산다이아민(SIDA)을 일정량 넣고 15mL 의 THF 에 녹인 다음 정제된 동일한 당량의 dianhydride 를 넣는다. THF 와 NMP 의 혼합 용액에 넣고 상온에서 교반을 시킨다. 이때 두 반응 모노머의 함량은 15 wt%로 조절하였고 THF:NMP=1:1(wt%)로 하였다. 이 용액을 15 시간이상 교반하면 점도가 높은 투명한 polyamic acid 용액이 제조된다. 이 용액을 190 도로 온도를 올리고 NMP 를 10mL 더 주입하여 12 시간 이상 교반 시킨다. 제조된 polysiloxaimide 용액을 homogenizer 의 도움을 받아 물속에서 고운 분말상태로 침전을 시킨 후 메탄올 세척을 하고 진공 오븐에서 250 도로 건조하여 제조하였다. 이 분말을 THF 에 10 wt%로 녹이고 이 용액을 teflon plate 에서 predetermined thickness 로 제막한다. 일정크기

(cell size:13.85cm²)로 잘라 실험에 사용하였다. 실험에서 주의 할 사항은 SIDA 의 분자량이 평균 분자량이므로 온도를 올리면 조금씩 날라가기 때문에 당량비가 맞지 않아 고분자를 만들기가 어렵다. 그러므로 상온에서 SIDA 의 용해도가 좋은 THF 용매에서 충분히 교반을 하여 Polyamic acid 용액을 만들고 그 후 b.p가 높은 NMP 를 더 주입하여 온도를 올려 이미드화시키는 technique 이 중요하다.

제 4 절. 폴리이미드의 일반적인 물성평가

용해성 폴리이미드의 완전한 이미드화는 tetramethylsilane(TMS)를 내부표준으로 하여 ¹H-, ¹³C-NMR(Bruker DRX300, AMX500)을 사용하여 확인하였다. 불용성 폴리이미드들의 완전한 이미드화는 FTIR/ATR spectrophotometer (Bio-Rad, Digilab Division, Model FTS-80)로 확인하였다. 폴리이미드의 열적특성은 TGA system(Perkin Elmer TGA 2)을 통해 알아보았다. 폴리이미드의 유리전이온도(T_g) 은 different scanning calorimeter (DSC)(Dupont, Model 910 differential scanning calorimeter)를 통해 얻어졌다. 불용성 폴리이미드들을 고려하여 Inherent viscosities 는 polyamic acids 를 사용하였다. Cannon-Fenske viscometer 를 사용하여 30°C in NMP with a concentration of 0.5gdl⁻¹ 에서 측정하였으며 아래식에 의해 구하였다. 여기에서 C 는 0.5g/dL 이다.

$$\eta_{int} = \frac{\sqrt{2(\eta_{rel} - \ln \eta_{rel})}}{C}$$

폴리이미드의 결정성은 an X-ray diffractometer(Model D/MAX III B Rigaku)은 nickel-filtered CuK α radiation with wavelength as 1.54 A 을 사용하여 WAXD measurements 을 통해 구해졌다. d-spacing 은 Bragg's equation, $n\lambda = 2d \sin \theta$ 에서 구해진다.

폴리이미드의 density 은 미세저울을 이용해 Archimedean principle 을 이용하여 구하였다(Buoyancy technique). 무게를 알고 있는 폴리머 샘플을 물에 침적시킬 때 부력으로 인해 발생하는 무게의 감소를 측정하여 다음과

같은 식으로부터 밀도가 구해진다.

$$\rho = [W(a) \cdot \rho(fl)] / [W(a) - \rho(fl)]$$

여기에서 ρ 는 specific gravity of the solid, $\rho(fl)$ 는 density of the liquid $W(a)$ 는 weight of the solid in air 이며, $W(fl)$ 는 weight of the solid in liquid 이다.

비자유부피분율(fractional free volume; FFV)은 Van Krevelen 또는 Bondi 의 원자단기여법에 해 추산된 van der Waals 부피(V_w)와 density data(d)로 부터 아래식과 같이 구해진다[35-36].

$$FFV = \frac{V - V_o}{V}$$

여기에서 V 은 고분자의 비용적으로 고분자밀도로부터 계산할 수 있고 V_o 는 점유된 부피로서 $V_o = 1.3V_w$ 에서 구해진다.

고분자의 용해도상수는 유기용매와는 달리 증기화되지 않으므로 직접적으로 측정이 가능하지 않다. 폴리이미드막에 대한 유기용매의 solubility 는 일정크기의 폴리이미드필름을 순수한 용매(25°C)에 48h 동안 침적한 다음 용해 및 팽윤여부를 관찰하였다. 폴리이미드의 용해도상수는 그룹기여이론을 적용하여 구하였다. Van Krevelen 의 용해도상수성분에 대한 그룹기여표로부터 아래의 세식을 적용하여 세가지 성분(δ_d , δ_p , δ_h)을 구하였다.[35]

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}, \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V}, \quad \delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}}$$

이로부터 아래식을 적용하여 전체적인 용해도상수(δ_{total}^V)를 구하였다. 불소치환폴리이미드의 경우 CF₂CF₂ 그룹의 세가지 molar attraction constants 는 Hansen 의 polytetrafluoroethylene(PTFE)의 데이터를 적용하였다[37].

$$\delta_{total}^V = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

폴리이미드의 표면에너지는 표면에너지를 알고 있는 물과 메틸아이오다이드의 폴리이미드에 대한 접촉각을 Sessil drop method 에 의해 접촉각측정기(Erma Model G-1)를 통해 구한 다음 이를 Young-Wu equation 에 적용하여

구한다[38-39]. London attraction 에 기인한 dispersive component, γ_s^d 와 Debye, Keesom, hydrogen bonding, 그 밖의 polar effects 에 기인한 polar component, γ_s^p 가 구해지고 이로부터 폴리이미드막의 표면에너지 (γ)가 구해진다. ($\gamma = \gamma_s^d + \gamma_s^p$.)

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_{SV}^d\gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_{SV}^p\gamma_{SV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} \text{ (Young-Wu equation)}$$

사용된 물과 메틸다이아이오드의 표면에너지값을 Table 3 에 나타냈다. 접촉액체의 표면장력은 dynamic contact angle analyzer(Cahn, DCA-322)를 통해 확인하였다.

고분자의 유기용매에 대한 용해도는 폴리이미드막을 유기용매에 상온에서 또는 상승하는 온도에서 48 시간이상 침지시킨 후 육안으로 관찰하였다.

제 5 절. 수착 및 투과증발실험

● 수착실험

제조된 폴리이미드막의 유기용매에 대한 수착특성을 알아보기 위해 단일용매에 대한 수착도 및 혼합용액에 대한 수착선택도를 구하는 실험을 각각 수행하였다. 사용된 혼합유기용매의 농도는 투과증발실험에서 언급한 것과 동일하다.

단일유기용매에 대한 수착도실험장치는 Fig. 2 과 같이 제조하였다. 실험과정은 다음과 같다. 단일유기용매 100g 속에 일정길이 및 넓이의 폴리이미드막을 넣고 1 주일이상 팽윤을 시켜 평형수착에 도달하게 한다. 팽윤된 막을 꺼내어 표면에 묻은 용매를 종이로 닦아낸 후 이의 무게를 잰다. 이를 200 도의 고진공속에서 10 분정도 유지한 다음 이의 무게를 잰 다음 다음과 같은 식에 의해 수착도, Φ_p (wt%)를 구하였다.

$$\Phi_p \text{ (wt\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

Wetting liquid	Surface tension(dyne/cm)		
	Dispersion(γ^d)	Polar(γ^p)	Total(γ^l) ^a
Water	21.8	51.0	72.8
Methylene iodide	49.5	1.3	50.8

^a $\gamma^l = \gamma_s^d + \gamma_s^p$

Table 3. Surface Tensions and Their Dispersion and Polar Components of Wetting Liquids(20°C).

단일유기용매에 대한 수착도결과는 용해도상수이론을 적용하여 해석하였다. 폴리마와 용매의 상호작용상수, $\Delta\delta_{p-s}$ 은 다음과 같은 식에 의해 구하였다.

$$\Delta\delta_{p-s} = \sqrt{(\delta_p^d - \delta_s^d)^2 + (\delta_p^p - \delta_s^p)^2 + (\delta_p^h - \delta_s^h)^2}$$

여기에서 $\Delta\delta_{p-s}$ 의 값이 크면 클수록 폴리마와 용매의 상호작용이 작아서 유기용매의 막내의 용해도는 작아진다.

폴리이미드막의 혼합유기용액에 대한 수착도 및 수착선택도는 다음과 같이 구하였다. 일정농도의 혼합용액 100cc 속에 가로 1cm 세로 5 cm의 일정길이 및 넓이의 폴리이미드막을 2일간 침적하여 평형수착에 도달하게 한 다음 꺼내어 표면에 묻은 유기용매를 완벽하게 닦아낸 후 무게를 잰다. 이를 Fig. 2과 같이 제조된 장치의 트랩 A에 넣는다. 트랩 B에는 액체질소를 채운 듀와바틀을 설치한다. 이 듀와바틀의 다른 한끝은 Gas sampling valve가 설치된 GC와 연결된다. 연결된 밸브를 열어주고 막이 설치된 트랩 A는 200도의 실리콘오일이 담긴 bath에 담근다. 라인의 압력을 0.5-1.5 torr로 유지한 다음 10분 후에 트랩 A와 연결된 밸브 및 gas sampling valve와 연결된 밸브를 잠근다. gas samplig valve 측의 진공이 0.2torr로 떨어지면 진공펌프와 연결된 밸브를 잠근 후 다시 트랩 B와 연결된 밸브를 연다. 이후 액체질소를 채운 바틀을 제거한 후 heat gun으로 응축된 수착물을 가열하여 기화시킨다. 이 경우 대개 압력의 증가가 수 torr로 증가한다. Gas sampling valve를 작동시켜 농도를 측정한다.

혼합용액의 막내의 수착선택도, $\alpha_{o/w}^s$ 는 다음식에 의해 구한다.

$$\alpha_{o/w}^s = \frac{M_o / M_w}{X_o / X_w}$$

여기에서 M_o 과 M_w 은 막내의 유기용매와 물의 무게분율이고, X_o 와 X_w 는 공급용액의 몰분율이다. 트랩 A를 직접 진공펌프에 연결하여 트랩 A속에 들어 있는 막을 완전히 건조시킨 다음 건조된 막의 무게를 잰다. 여기에서 혼합용액의 막내의 수착도, $S^{m''}$ 는 다음과 같이 구하였다.

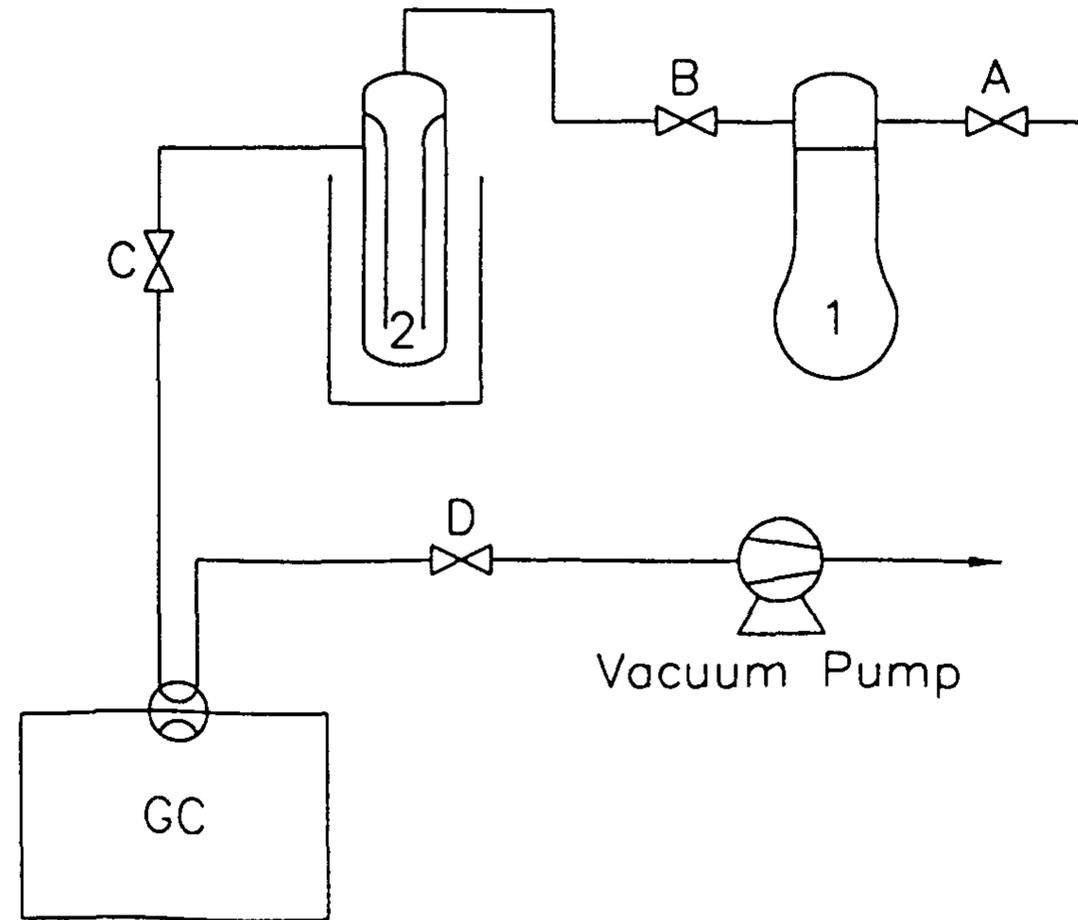


Fig. 2. Schematic representation of preferential sorption test apparatus.

$$S^{mix} (wt\%) = \frac{W_{wet}^{mix} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

여기에서 W_{dry} , W_{wet}^{mix} 는 각각 건조된 막의 무게와 혼합용매속에 팽윤된 막의 무게이다.

● 투과증발테스트

본 연구에서 제조된 불소계 폴리이미드의 실험은 다음과 같은 막을 사용하였다. 사용된 폴리이미드는 앞에서 제조된 여러가지 폴리이미드중에서 불소치환폴리이미드과 불소가 치환되지 않은 폴리이미드, 실리콘계 폴리이미드를 사용하였다.

사용된 유기용매는 isopropyl alcohol(IPA), acetic acid(AA), acetone(ACE), methylethylketone (MEK), ethylacetate(EA), methylene dichloride(MC), trichloro-ethylene(TCE), toluene(TOL) 의 8 종이었다. 그 들은 모두 분석급이고 Junsei Chemical Co.에서 구매하여 사용하였다. 초순수는 모두 증류장치로부터 만들어진 것을 사용하였다. 투과증발에 관련되어 투과와 관련한 열가지 유기용매의 물리적인 특성을 Table 4 에 열거하였다. 위에서 아래로 갈수록 친수성에서 소수성으로 바뀌는 것을 알 수 있다. 유기용매의 증기압은 vapor-liquid equilibria 데이터로 부터 Antoine vapor pressure 식으로 부터 계산되었다. 유기용매들의 용해도상수는 Barton 의 CRC 핸드북으로부터 얻어졌다.

본 연구에 사용된 자동화된 투과증발측정장치를 Fig. 3 에 나타냈다. 투과테스트에 사용된 셀은 공급측용액이 기어펌프의 도움으로 막의 표면에 수직으로 부딪치며 순환을 할 수 있게 설계되어 농도분극현상을 최소화 할 수 있게 제조되었다. 유효막면적은 13.85 cm²였다. 혼합용액의 온도는 히터가 장착된 물순환배스의 도움으로 일정하게 유지되었다. 피드탱크내의 혼합용액의 양은 3 L 였다. 투과측의 압력은 pressure tranducer 에 의해 측정되었다. 장치를 가동시킨 후 2-4 시간 후에 투과압력이 일정하게 되는 정상상태에 도달하면 이때부터 3 시간동안 액체질소가 장착된 유리트랩에 의해 투과

Organic Solvent	Molar volume	Vapor pressure ^a	Solubility in water	Solubility parameter ^b (MPa) ^{1/2}				Surface energy
	(cm ³ /mol)	(mmHg)	(wt%)	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	(dyne/cm)
Water(H ₂ O)	18.0	23.8	-	15.6	16.0	42.3	47.8	72.0
Isopropyl alcohol(IPA)	77.0	42.6	Miscible	15.8	6.1	16.4	23.5	20.9
Acetic acid(AA)	57.4	15.3	Miscible	14.5	8.0	13.5	21.4	27.1
Acetone(ACE)	73.7	230.0	Miscible	15.5	10.4	7.0	20.0	23.5
Methylethyl keotone(MEK)	89.6	90.2	27.50	16.0	9.0	5.1	19.3	24.0
Ethyl acetate(EA)	98.1	95.4	8.24	15.8	5.3	7.2	18.1	23.4
Methylene dichloride(MC)	64.1	435.9	2.00	18.2	6.3	6.3	20.3	27.2
Trichloro ethylene(TCE)	90.3	74.3	0.11	18.0	3.1	5.3	19.0	29.5
Toluene(TOL)	106.4	28.4	0.0067	18.0	1.4	2.0	18.2	27.9
Hexane(HX)	131.6	186.0	immiscible	14.9	0.0	0.0	14.9	17.9

^a calculated at 25°C from Vapor-Liquid Equilibria data by using Antoine vapor pressure equation

^b obtained from CRC handbook

Table 4. Physical properties of organic solvents used in sorption and pervaporation tests.

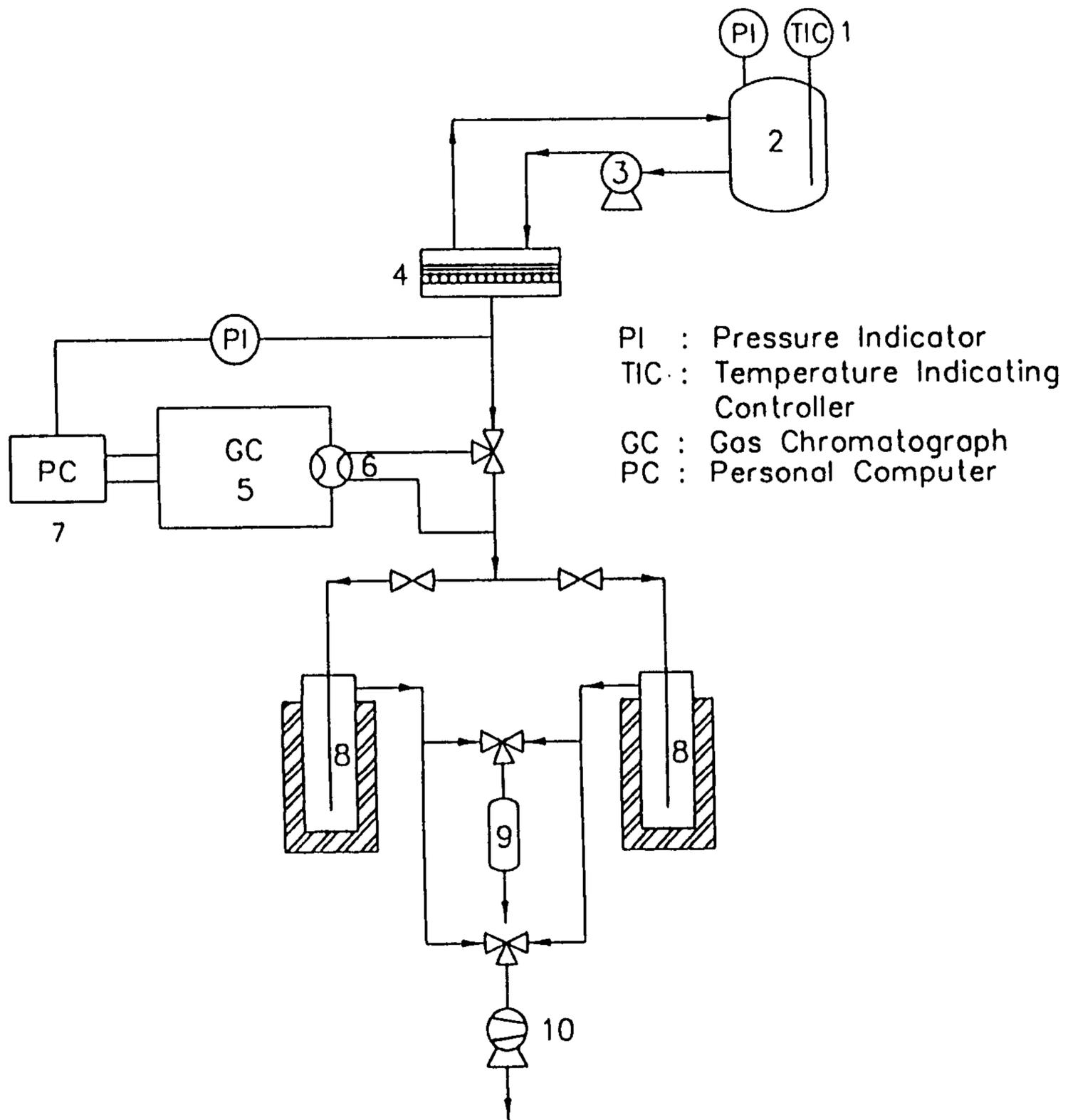


Fig. 3. Schematic representation of pervaporation apparatus : 1,temperature indicating controlller,; 2, feed tank; 3, feed pump; 4, membrane cell; 5, gas chromatograph; 6, gas sampling value; 7, personal computer; 8, cold trap; 9, vent to atmosphere; 10, vacuum pump.

된 증기를 응축시킨 다음 이의 무게를 측정하였다. 공급측의 용액의 농도 및 투과측의 농도는 전자식 샘플인젝터가 부착되어 있는 on-line gas chromatography(GC) analysis 에 의해 측정되었다. 사용된 GC 는 TCD 와 컴퓨터가 장착된 영인 600D 를 사용하였다. 사용된 컬럼은 Porapak Q, R 로 200 도에서 사용하였다.

전체투과량, J 은 다음과 같이 계산되었다.

$$J(\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}) = Q/(A \times T)$$

여기에서 $Q(\text{kg})$ 은 정상상태에 도달한 이후의 실험시간 $T(\text{hr})$ 사이에 유효 막면적 $A(\text{m}^2)$ 을 통과한 투과액의 양이다.

투과증발에 의한 선택도, $\alpha_{o/w}^p$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{o/w}^p = \frac{Y_o/Y_w}{X_o/X_w}$$

여기에서 Y_o 와 Y_w 는 투과측의 유기용매와 물의 무게분율이고 X_o 와 X_w 는 공급측의 무게분율이다.

제 4 장. 결과 및 고찰

제 1 절. 모노마의 분석

- 불소계 다이아민의 합성 및 구조확인

본 연구에서 가장 중요한 모노마인 불소함유 다이아민인 PFDAB 는 에스테리피케이션과 환원반응의 두단계를 거쳐 제조되었다. 먼저 중간체인 Perfluoroalkylethyl-3,5-dinitro-benzoate (PFDNB)은 3,5-dinitro-benzoyl chloride(DNBC) 과 perfluoroalkyl ethanol(PFOH)의 에스테리피케이션을 통해 제조되었다. Fig. 4 에 PFDNB 의 ^1H - 과 ^{13}C -NMR spectra 가 제시되었다. ^1H -NMR spectrum 은 CH_2CF_2 unit 의 두 동등한 프로톤에 해당하는 triplet-triplet peak 들을 3.00-2.87ppm 에서 보여준다. 4.70 ppm 에서 singlet peak 는 $\text{CH}_2\text{-O}$ unit 의 두 proton 의 피크이다. 8.92 ppm 에서의 singlet peak 와 at 9.05 ppm 에서의 singlet peak 는 of ester substituted benzene ring 의 ortho position 의 two protons 과 para position 의 one proton 에 각각 해당한다. The ^{13}C -NMR spectrum 은 31-183 ppm 의 범위에서 7 characteristic peaks 를 보여준다 perfluoroalkyl group 의 6 carbon peaks 는 carbon-fluorine coupling effect 효과로 인해 사라진다. IR spectrum 은 C=O of ester group 의 stretching band 에 해당하는 1736 cm^{-1} 피크와 asymmetric stretching of NO_2 에 해당하는 특징적인 two absorption band 를 1545 cm^{-1} 와 1350 cm^{-1} 에서 보여준다.

PFDAB 은 PFDNB 의 Fe powder 를 이용한 nitro 환원반응을 거쳐 제조되었다. PFDAB 의 구조는 Fig. 5 의 ^1H - and ^{13}C -NMR spectra 에 의해 확인된다. ^1H -NMR spectrum 은 CH_2CF_2 unit 의 two equivalent protons 에 해당하는 triplet-triplet peaks 가 2.64 - 2.81 ppm 에 나타난다. 4.49-4.45 ppm 의 triplet peak 는 $\text{CH}_2\text{-O}$ unit 의 두 proton 피크이다. 그들은 역시 특징적인 fluorine-proton coupling pattern 을 보여준다. 5.02 ppm 에서의 singlet peak 는 다이아민의 four protons 에서 기인한다. 6.04-6.03 ppm 에서의 triplet peaks 와 6.42 ppm 과 6.41 ppm 에서의 doublet peaks 는 각각 ester 가 치환된 benzene ring

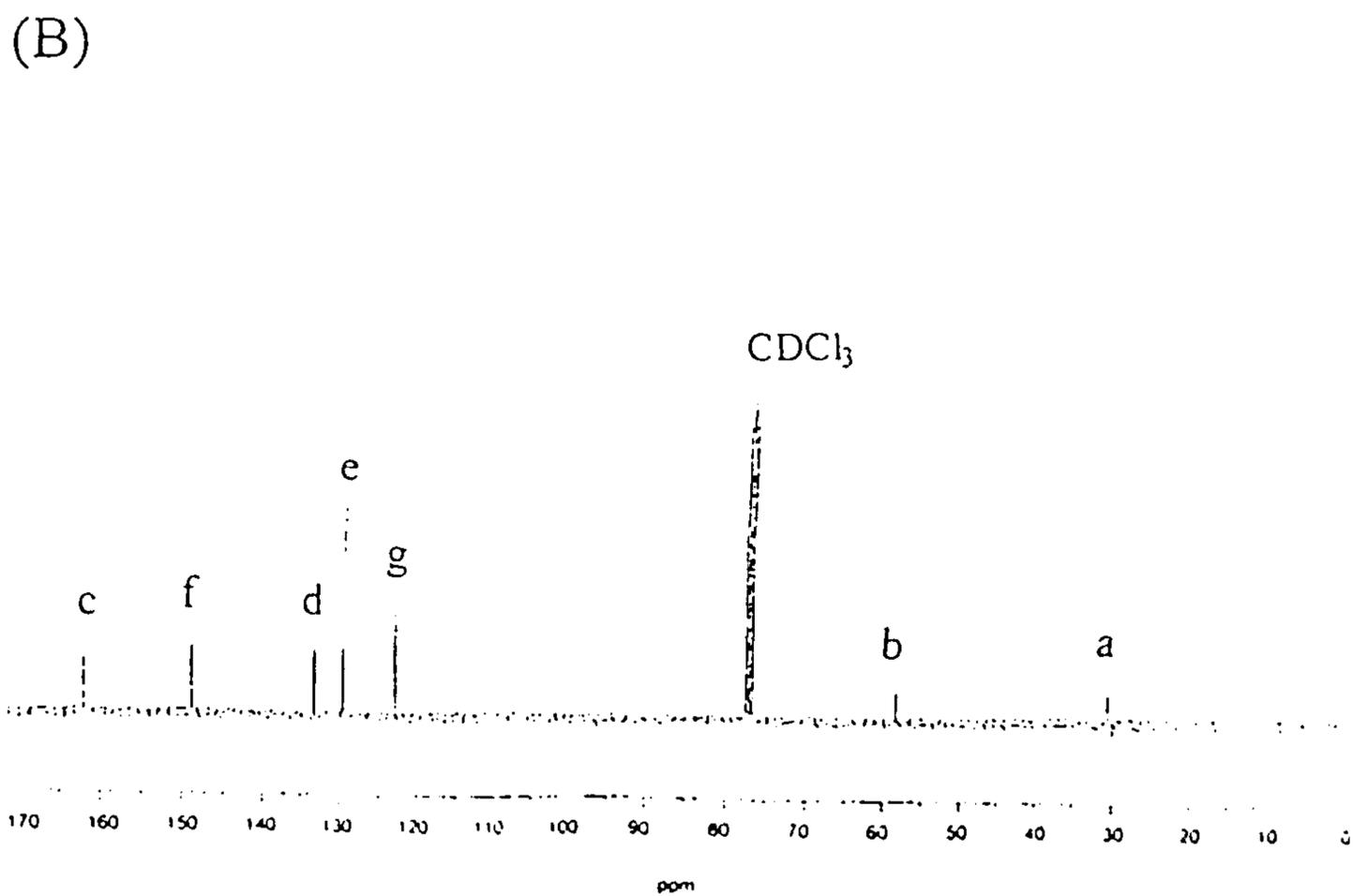
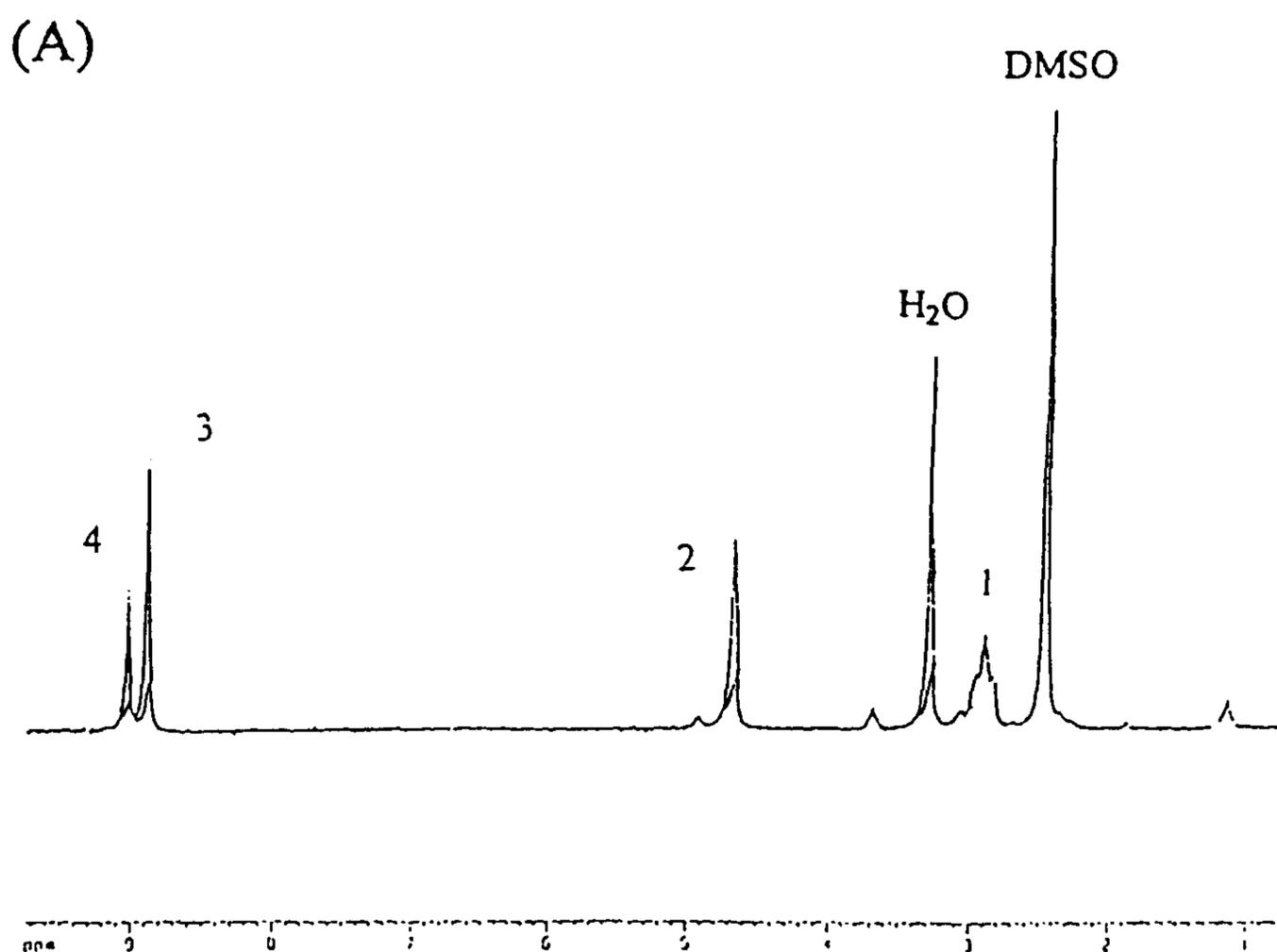
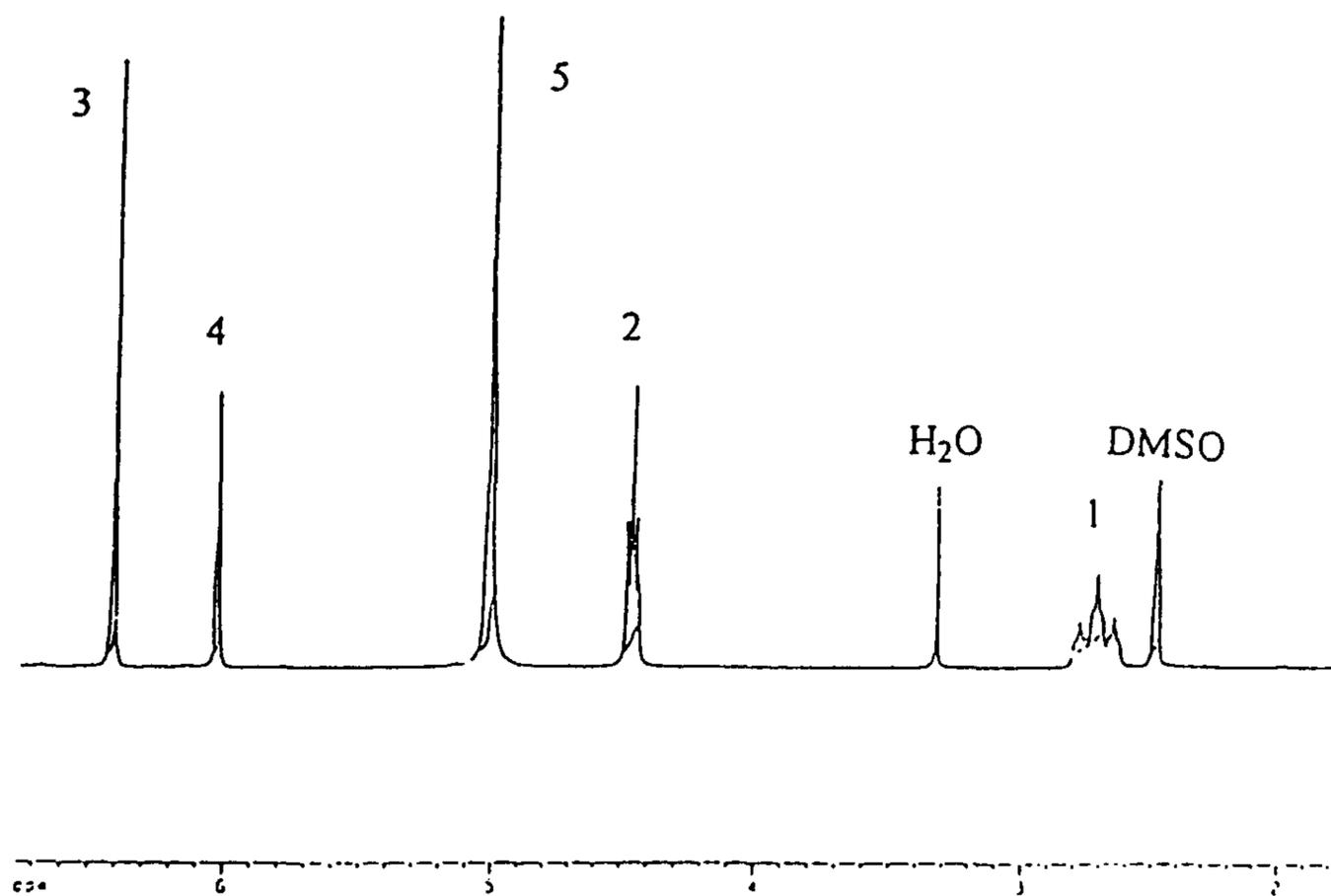


Fig. 4. NMR spectra of fluorinated dinitro compound, PFDNB. (A) ¹H-NMR spectrum and (B) ¹³C-NMR spectrum.

(A)



(B)

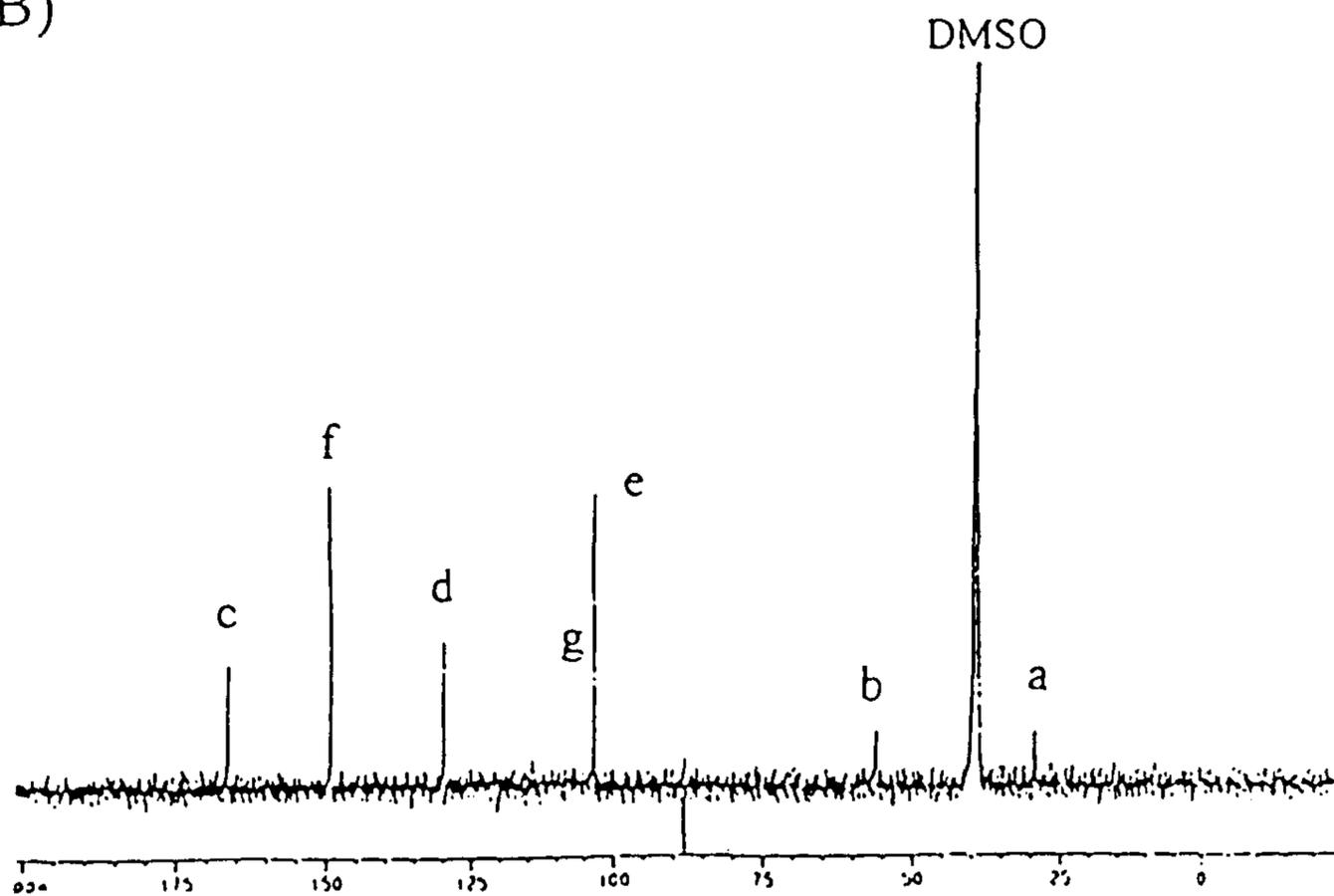


Fig. 5. NMR spectra of fluorinated diamino compound, PFDAB. (A) ¹H-NMR spectrum and (B) ¹³C-NMR spectrum.

의 ortho position 의 두 프로톤과 para position 의 한프로톤에 해당한다. ^{13}C -NMR spectrum 은 28-166 ppm 에서 7 characteristic peaks 를 보여준다. The peaks of 6 carbons of perfluoroalkyl group 은 carbon-fluorine coupling effect 때문에 사라진다. IR spectrum 은 각각 characteristic N-H stretching bands of diamine 에 해당하는 the absorption band 를 3455 and 3357 cm^{-1} 에서, 그리고 stretching of C=O of ester group 에 해당하는 absorption band 를 1736 cm^{-1} 에서 보여준다. 1366 cm^{-1} 의 absorption band 는 아민의 C-N stretching band 에 해당한다.

이러한 ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FTIR and mass spectrum 의 모든 결과는 PFDAB 가 성공적으로 합성되었음을 확인시켜주었다.

- 실록산계 모노마의 구조확인

실록산다이아민의 평균분자량을 정확히 아는 것은 축합중합에 의한 폴리이미드의 합성에 아주 중요하다. 분자량이 다른 4 종류의 SIDA 의 평균분자량을 선정하기 위하여 ^1H -NMR 분석을 하여 수소 수의 비를 통해 정확한 평균분자량 값을 얻었다. Fig. 6 에서 네가지 피크가 모두 수소 4 개에 해당하는 면적의 값이므로 실록산의 메틸기 면적인 0.7764 를 평균적으로 수소 수 몇 개에 해당하는 지를 계산하여 평균 분자량을 역추정하여 구한다. 얻어진 값은 여러가지 분자량을 선정해놓고 실험에서 얻은 값과 거의 일치함을 알 수 있었다. 따라서 이에 따라 모든 실험을 진행하였고 이를 통하여 높은 분자량과 점도를 가진 폴리실록산이미드를 합성하였다.

제 2 절. 폴리이미드(또는 막)의 분석

- 불소계 폴리이미드의 합성 및 구조확인

PFDAB 와 다이안하이드라이드와의 direct (one pot) polyimidization 과 폴리아믹에시드 전구체를 거친 two-step thermal imidization 의해 polyimides 가 NMP 에서 제조되었다. *m*-PDA 와 6FDA, ODPA, SIDA, BTDA, PMDA, DSDA,

TCDA 와의 one-step 또는 two-step polymerization 을 거쳐 perfluoroalkyl group 이 치환되지 않은 폴리이미드를 제조하였다. 모든 폴리이미드 필름을 250-300 도에서 1 시간동안 열이미드화반응을 시킨 결과 제조된 폴리이미드 막은 불소의 치환여부와 상관없이 모두 투명하고 연한 노란색을 띠고 있었다. 일반적으로 용해성 폴리이미드의 경우 이미드화가 대부분 진행된 것으로 알려져 있다. 폴리이미드의 이미드정도의 확인은 NMR, TGA, IR 등의 방법이 많이 쓰여진다. 본 연구에서는 제조된 모든 폴리이미드의 이미드화를 확인하고자 불소함유 폴리이미드막의 일부의 ATR-IR 스펙트럼을 구하여 Fig. 7 에 나타냈다. 비교를 위해 6FDA-PFDAB 에서 만들어진 폴리아믹에시드분말을 사용하여 얻은 FTIR 스펙트럼을 나타냈다. 보는 바와 같이 폴리아믹에시드의 경우 1660cm^{-1} 에서 아마이드에서 유래되는 C=O 피크가 크게 나타나있다. 이에 반해 제조된 모든 폴리이미드들은 $1770\text{-}1780\text{cm}^{-1}$ (imide, C=O symmetric stretching), $1710\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ (imide C=O, asymmetric stretching), $1377\text{-}1385\text{cm}^{-1}$ (C-N stretching) , $697\text{-}716\text{cm}^{-1}$ (imide ring deformation)과 같은 이미드의 특징적인 피크가 보이고 치환된 과불소알킬기의 특징적인 에스터그룹의 피크 ($1730\text{-}1735\text{cm}^{-1}$ C=O, stretching)이 보인다. 특히 1650cm^{-1} 에서 폴리아믹에시드에서 보이는 아마이드피크가 완전히 사라진 것은 완전한 이미드화의 증거로서 제시된다.

- 실리콘계 폴리이미드의 합성 및 구조확인

Figs. 8-9 은 폴리실록산이미드의 이미드화도를 확인하기 위하여 제조된 폴리이미드중 일부의 $^1\text{H-NMR}$ spectra 분석이다. 용매로는 CDCl_3 를 이용하였고, 0 -15 ppm 범위로 분석하위의 $^1\text{H-NMR}$ spectra 에서 보여주듯이 0 ppm 부근에서는 실리콘의 메틸기의 수소에 의한 피크가 나타나고 긴 실록산 chain 으로 인하여 증가된 피크를 보인다. 0 - 4 ppm 사이에는 아민 그룹에 붙은 propyl group 의 수소에 의한 피크가 차례로 나타난다. 6 - 8 ppm 사이에서는 각각의 폴리실록산이미드에 사용된 aromatic dianhydride 의 수소에 의

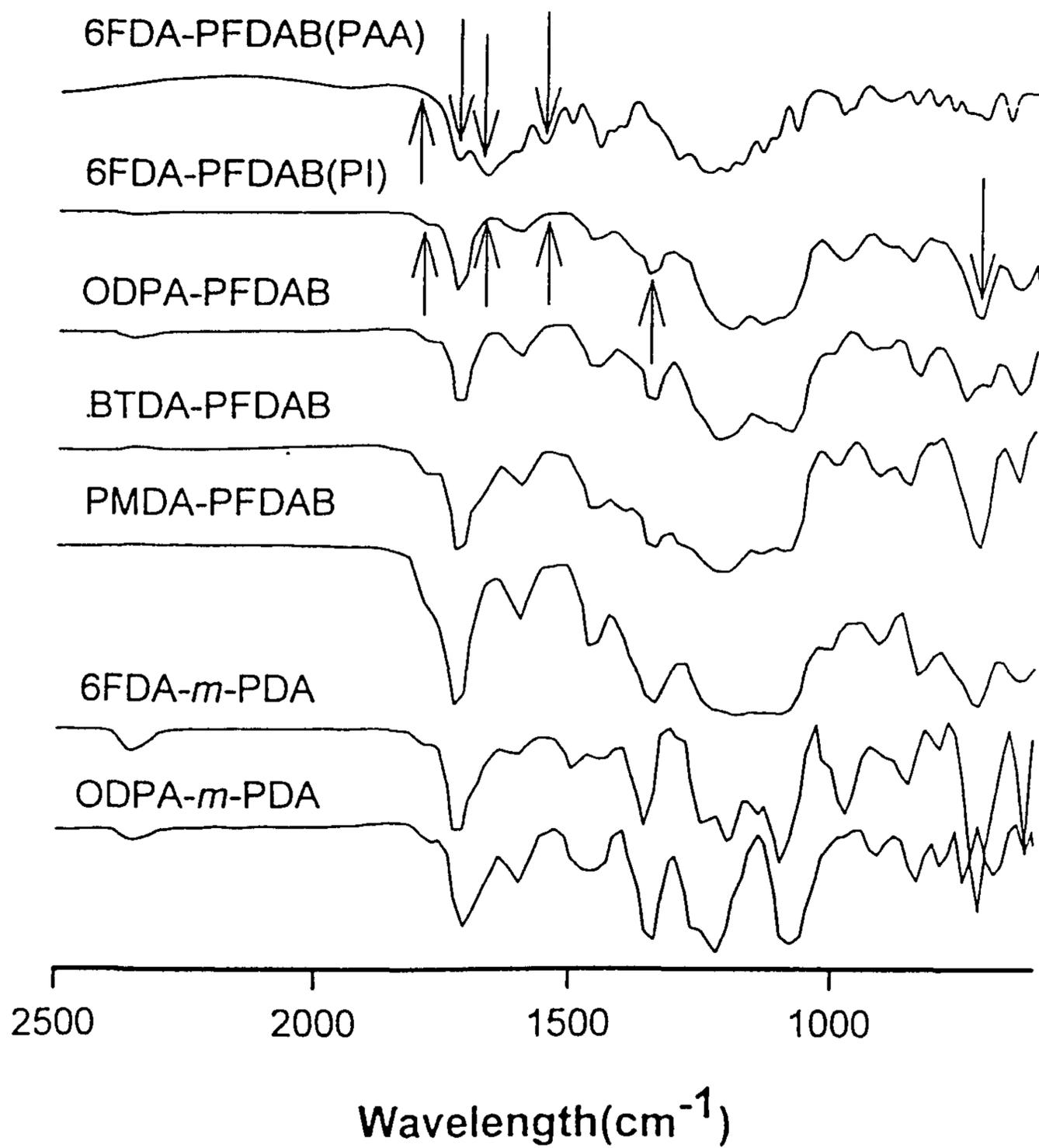


Fig. 7. ATR-IR spectra of the fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes.

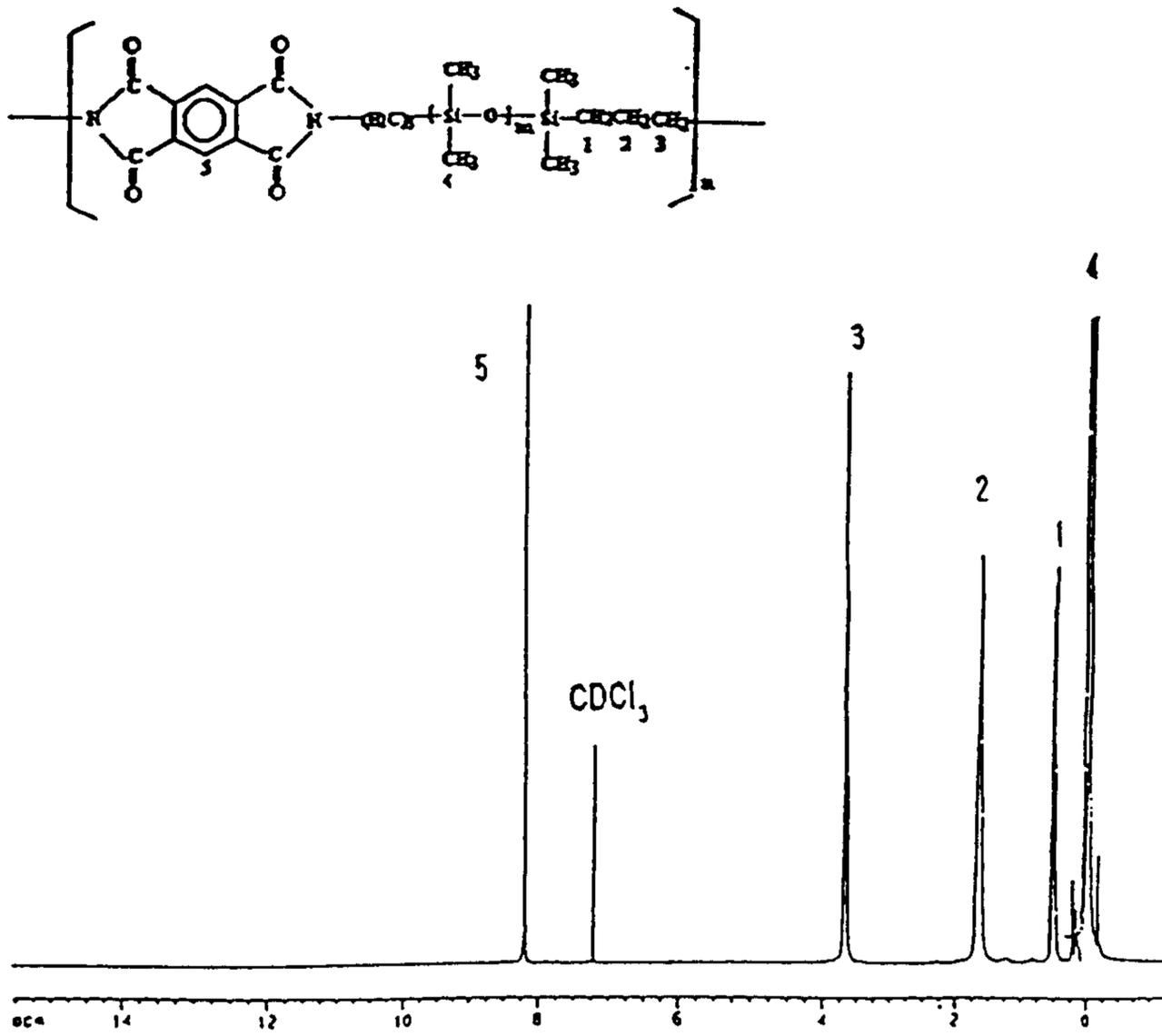


Fig. 8. ¹H-NMR spectra of PMDA-SIDA

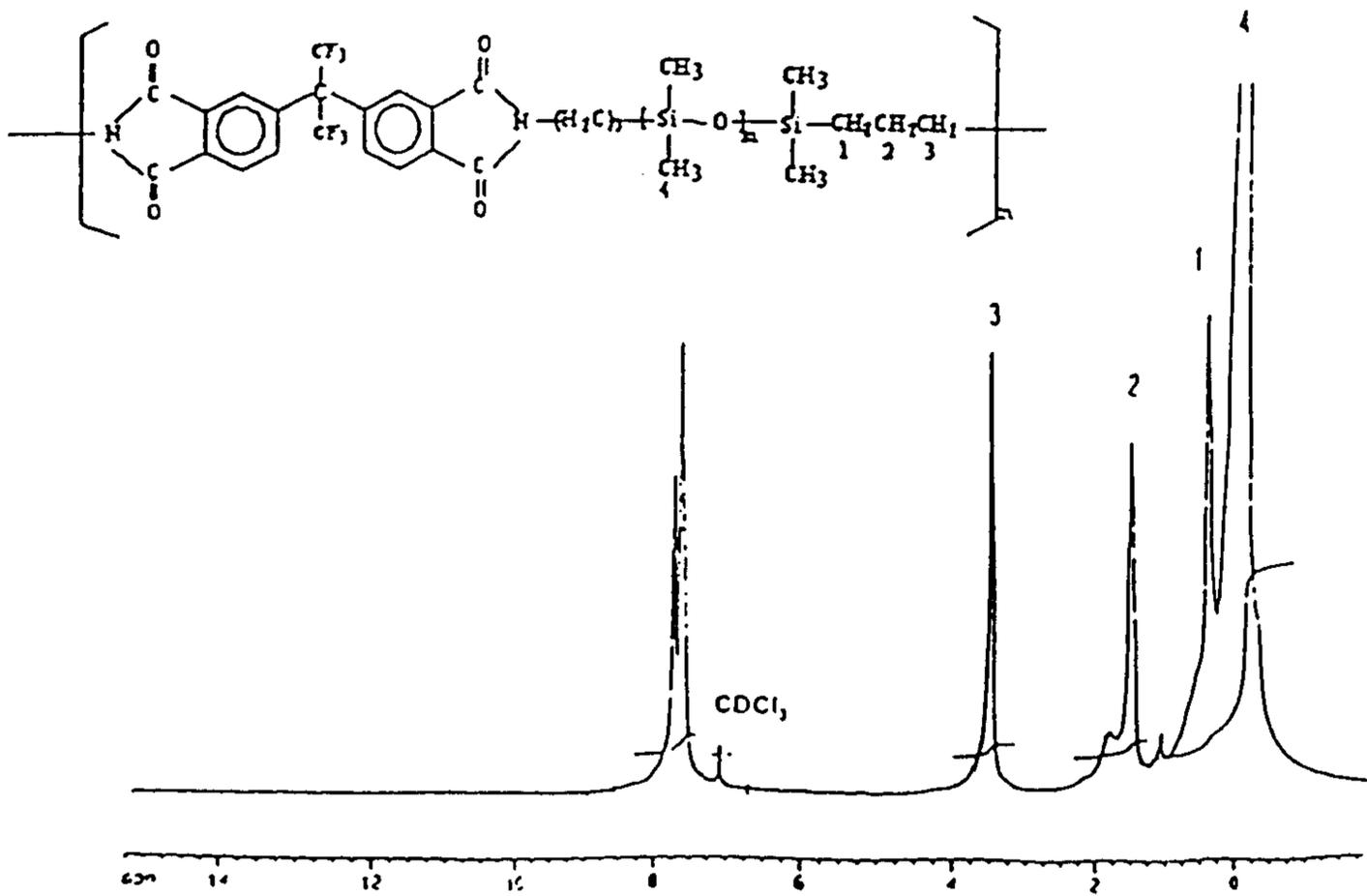


Fig. 9. ¹H-NMR spectra of 6FDA-SIDA

한 피크가 나타난다. 또, 아마이드 피크가 나타날 수 있는 10 – 14 ppm 에서는 어떤 피크도 나타나지 않는데 이것은 이미드화가 완전히 진행되었음을 알 수 있다.

Fig. 10는 ATR/IR 분석을 하여 이미드화와 각각의 특성피크를 알아보았다. 위의 ATR/IR spectra에서 보면 알 수 있듯이 1789 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 720 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} 의 특정흡수 band가 나타나는 것을 알 수 있다. 여기서 1789 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} 의 흡수 band는 imide ring의 symmetric, asymmetric carbonyl group에 의한 것으로 여겨지고 1360 cm^{-1} , 720 cm^{-1} 의 spectrum은 imide ring의 C-N stretch와 deformation의 흡수 band로 여겨진다. 그리고 1250 cm^{-1} 의 흡수 band는 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ group의 특정 spectrum이다. 또, 1015 cm^{-1} 의 특정흡수 band는 $-(\text{Si-O})_n-$ group인 실록산의 spectrum이다. 여기서 중요하게 볼 것은 각각의 화살표로 표시된 1650 cm^{-1} 에서 흡수 band가 나타나는지에 관한 것인데 어떤 spectrum도 발견되지 않음을 알 수 있다. 이는 $^1\text{H-NMR}$ 의 $\delta=10-14\text{ppm}$ 에 해당하는 amide 흡수 spectrum이 발견되는 부분으로 이미드화가 완전히 진행되었음을 입증하는 것이다.

제 3 절. 폴리이미드(또는 막)의 물성평가

● 불소계 폴리이미드

제조된 폴리아믹에시드의 고유점도와 폴리이미드의 열적인 성질에 대해 Table 5에 나타냈다. 고유점도데이터로 보아 모든 폴리아믹에시드는 최소 0.43 dL/g 이상으로 분자량이 높아 막으로 제막하기에 충분한 분자량을 가지고 있었다. 폴리아믹에시드용액을 온도를 올려 이미드화시킬 때(one-step method) 이미드화의 진전과 함께 6FDA의 경우는 침전이 일어나지 않고 용해성 폴리이미드가 얻어졌다. 그러나 나머지는 온도가 올라감에 따라 침전이 일어났는데 그 순서는 PMDA < BTDA < ODPA의 순서로 일어났다. 이것은 다이안하이드라이드의 체인의 유연성의 순서와 일치하는 것처럼 보인다. 즉

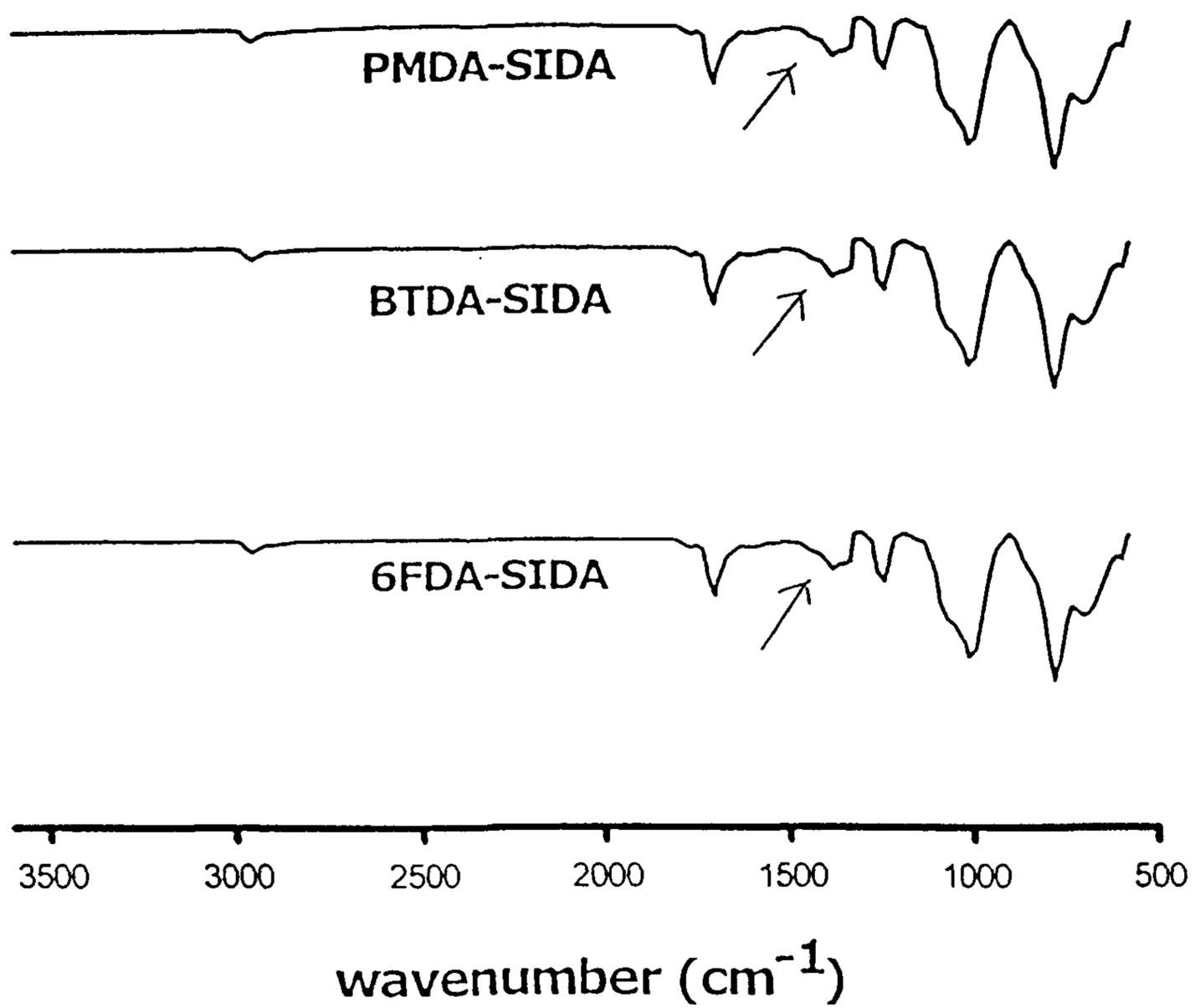


Fig. 10. ATR-IR spectra of polysiloxaneimide membranes.

폴리이미드가 침전되는 온도는 폴리이미드들의 NMP 용매에 대한 용해도의 차이보다 이이미드화가 진행되면서 야기되는 체인의 유연성의 감소에서 나타난 결과라고 추정된다. 제조된 폴리이미드막은 brittle 한 PMDA-PFDAB 를 제외하고는 충분한 강도 및 유연성을 가지고 있었다. 이러한 PMDA-PFDAB 의 brittleness 는 PMDA-m-PDA 의 평면구조에 기인한 것으로 보인다.

폴리이미드의 유리전이온도는 DSC 를 이용하여 측정하였고 얻어진 폴리이미드의 DSC 결과의 일부를 Fig. 11 와 Table 5 에 나타냈다. 문헌에 발표된 일부 폴리이미드의 유리전이온도 및 밀도 등의 물성을 같이 기재하였다[40-41]. 불소치환된 폴리이미드는 치환되지 않는 경우에 비해 유리전이온도가 크게 저하되는 결과를 가져왔으며 이러한 이유는 과불소알킬기의 소수성이 폴리머의 표면에너지를 낮추므로 응집에너지가 약해지는 점과 치환기의 벌키성이 막의 자유부피를 넓히는 효과를 보이기 때문에 폴리머의 자유부피가 증가하여 폴리머의 유리전이온도를 낮춘다고 생각된다. 이러한 자유부피의 증가는 뒤의 비자유부피분율의 실험에서 확인된다. 불소치환 폴리이미드의 유리전이온도의 순서는 ODPA < 6FDA < BTDA < PMDA 의 순으로 나타났으며 이것은 치환되지 않은 폴리이미드의 순서와도 비슷하다. BTDA, PMDA 의 구조적인 rigidity 가 높은 Tg 의 원인이라고 보여진다.

용해확산설에 따르면 막내의 유기용매의 투과는 고분자막내에 유기용매가 용해되는 단계와 용해된 유기용매가 막내를 확산하여 막을 통과하는 확산의 두단계로 나눈다. 용해(열역학적인 인자)에 관계되는 물성은 폴리머와 유기용매의 상호작용을 나타내는 용해도상수나 표면자유에너지 등이 있고, 확산(동력학적인 인자)에 관계되는 고분자의 물성은 폴리머의 결정성, 폴리머의 밀도, 비자유부피분율이 있다. Table 6 에 제조된 접촉각측정결과와 폴리이미드의 용해도상수 및 표면에너지계산결과를 나타냈다. 전체적으로 불소그룹이 치환된 폴리이미드는 치환되지 않은 경우에 비해 풀라한 성격의 물에 대한 접촉각이 아주 높은 값을 보이고 있다. 이것은 표면에너지가 아주 낮고 소수성인 불소그룹의 치환에 기인한 것으로 폴리이미드의 물에 대한

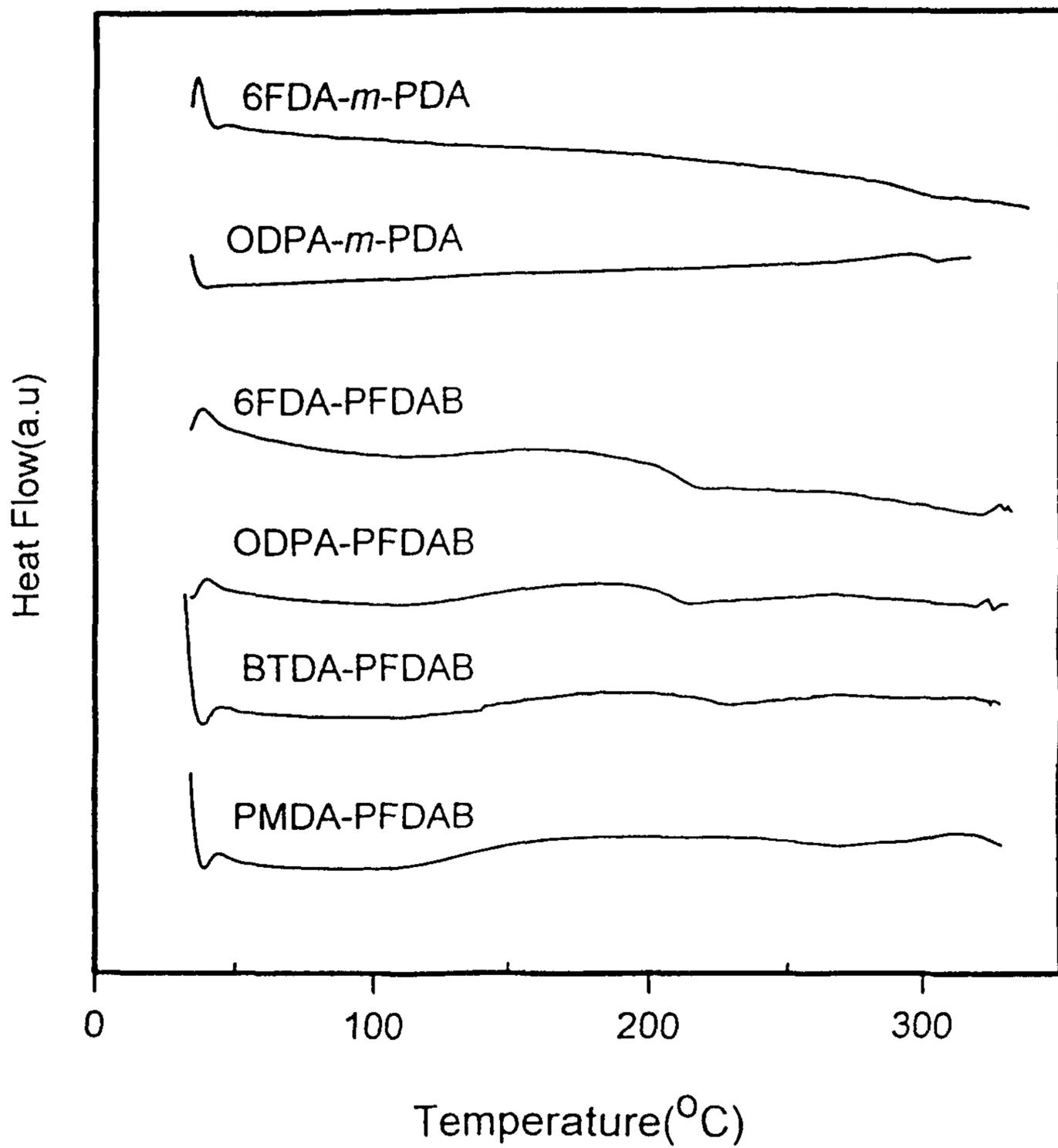


Fig. 11. DSC thermograms of the fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes (nitrogen atmosphere; heating rate, 10°C/min).

Monomer pair (diamine- dianhydride)	$[\eta]^a$ (dL/g)	T_g^b (°C)		T_d^c (°C)		Char yield ^d (wt%)	Film quality
		Experime ntal value	Literature value	1st	2nd		
6FDA-PFDAB	0.61	205	-	368	550	27.7	Flexible and tough
6FDA- <i>m</i> -PDA	0.64	290	297	-	547	46.3	Flexible and tough
ODPA-PFDAB	0.54	200	-	365	580	29.9	Flexible and tough
ODPA- <i>m</i> -PDA	0.58	301	305	-	540	53.4	Flexible and tough
BTDA-PFDAB	0.43	208	-	364	582	29.5	Somewhat brittle
BTDA- <i>m</i> -PDA	-	-	320	-	-	-	-
PMDA-PFDAB	0.53	256	-	370	604	24.22	Brittle
PMDA- <i>m</i> -PDA	-	-	290, 340	-	570 ^e	-	-

^a intrinsic viscosity of PAA measured in 0.5 g/dL NMP solution at 30°C using the equation : $\eta_{int} = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}}{C}$

^b determined by DSC method at a heating rate of 10°C/min in N₂ gas atmosphere.

^c onset temperature of decomposition determined by TGA method at a heating rate of 10°C/min in N₂ atmosphere.

^d residual weight(%) at 800 °C determined by TGA method at a heating rate of 10°C/min in N₂ gas atmosphere.

^e determined from the TGA thermogram in the literature

Table 5. Intrinsic viscosities of poly(amic acid)s and glass transition temperatures of fluorinated and non-fluorinated polyimides.

Monomer pair (Dianhydride- Diamine)	Fluorine content (wt%)	Contact angle ^a (deg)		Surface energy ^b (dyne/cm)			Solubility parameter ^c (MPa) ^{1/2}			
		Water	Methylene Iodide	γ^d	γ^p	γ^i	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
6FDA-PFDAB	39.8	114	74	21.1	0.0	21.1	16.2	3.5	6.7	17.9
6FDA- <i>m</i> -PDA	22.1	97	62	26.2	1.3	27.5	17.7	5.6	7.2	19.9
ODPA-PFDAB	32.0	96	58	28.6	1.1	29.7	16.5	4.1	7.5	18.6
ODPA- <i>m</i> -PDA	0.0	76	43	36.4	5.7	42.1	18.8	7.2	8.8	22.0
BTDA-PFDAB	31.5	98	58	30.0	0.8	30.8	16.8	4.3	7.4	18.9
BTDA- <i>m</i> -PDA ^d	0.0	-	-	-	-	-	18.8	7.3	8.4	21.8
PMDA-PFDAB	36.3	94	94	67	2.7	25.3	17.2	4.9	7.9	19.3
PMDA- <i>m</i> -PDA ^d	0	-	-	-	-	-	18.4	9.4	9.4	22.7

^a measured using the sessile drop method on a Rame-Hart goniometer.

^b calculated from Young-Wu equation ($\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_{SV}^d\gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_{SV}^p\gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p}$)

^c calculated from molar attraction constants given by Hoftzer-Van Krevelen using their following equations

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}, \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V}, \quad \delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}}, \quad \delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

^d solubility parameter data of these polymers calculated using the density data of literature

Table 6. Contact angles, surface free energies and solubility parameters of fluorinated and non-fluorinated polyimides.

친화성이 줄어드는 대신 소수성 유기용매에 친화성이 상대적으로 높아짐을 의미한다. 즉 이러한 불소치환된 폴리이미드는 물에 비해 유기용매에 대한 수착선택도가 높아질 수 있음을 의미하며 물속의 유기용매의 투과재료로서의 가능성을 의미한다. 유기용매에 대한 친화성이 난폴라한 다이아이오도메탄에 대한 접촉각 역시 약간 높은 값을 보인다. 이것은 불소표면을 가진 폴리마에서 전형적으로 나타나는 현상으로 불소그룹의 표면에너지가 표면에너지가 비극성의 향으로 이루어진 다이아이오도메탄보다도 낮은 값을 보이고 있기 때문이다[42]. Young-Wu 식에 의해서 폴리마의 전표면에너지의 성격을 폴라한 부분과 난폴라한 부분으로 나누어 얻을 수 있다. 전체적으로 폴리이미드의 경우 불소치환여부에 관련없이 난폴라한 성격이 폴라한 성격보다 강했다. 불소가 치환된 경우는 치환되지 않은 경우에 비해 전체 표면에너지값이 낮은 값을 보여 주고 있다 불소치환의 효과는 폴라한 성격과 난폴라한 성격을 모두 줄이는 효과를 가지고 있으며 특히 불소가 가장 많이 치환된 6FDA-PFDAB의 경우 표면에너지가 거의 난폴라한 성격에 의해 기여되고 있다. 즉 비극성이면서 소수성 유기용매에 대한 친화성이 높음을 의미한다. 불소치환된 폴리이미드의 전표면에너지는 BTDA > ODPA > PMDA > 6FDA의 순서로 나타나고 있다. 이러한 6FDA의 경우가 가장 낮은 표면ener지를 갖는 이유는 불소의 함유량이 가장 높기 때문이라고 본다. PMDA의 경우 반복단위당 다른 폴리이미드에 비해 벤젠이 하나 적어 불소의 상대적인 양이 많아지는 대신 폴라한 이미드링의 양이 역시 상대적으로 많으므로 이 두가지가 복합된 결과가 세번째로 나타나는 것이라고 본다. 카르보닐기(C=O)와 이서(-O-)링키지와 같은 폴라한 경우는 표면에너지가 높게 나타나는 것으로 보인다.

이러한 결과를 그룹기여이론에 의해 계산한 용해도상수값들과 비교하여 보았다. 폴리이미드의 용해도상수값은 상호비교를 위해) Van Krevelen이 제시한 용해도상수성분에 관한 그룹기여표로부터 세성분에 해당되는 값으로부터 각각 용해도상수값을 구하였다. 여기에서 -CF₂CF₂-에 해당되는 용해도상수의 세성분은 polytetrafluoroethylene (PTFE)의 해당되는 값을 이용하였다. 두가지 방법으로 구한 폴리이미드의 용해도상수값은 상수값의 차이

도 작고 변화경향도 일치하고 있다. 불소그룹이 치환되면서 용해도상수의 세 성분이 모두 불소의 치환에 의해 낮은 값을 보이고 있으며 특히 세 성분 중에서 δ_p 의 감소가 가장 두드러진다. 즉 비극성이면서 소수성인 유기용매에 대한 친화성이 높아짐을 의미한다. 전체적으로 용해도상수값은 불소의 치환으로 낮아지고 있으며 이것은 표면자유에너지의 변화와 경향이 일치하고 있다. 안하이드라이드의 변화에 따른 용해도상수의 감소는 PMDA > ODPA > BTDA > 6FDA의 순으로 주로 C=O 그룹의 수와 관련이 있어 보인다. 이러한 결과는 표면에너지의 순서와 약간의 불일치가 있었다. 표면에너지의 경우 난분산 γ_d 가 지배적으로 표면에너지를 구성하는 반면에 용해도상수의 경우 δ_p 와 δ_h 가 δ_d 에 대등하게 기여하고 있는 차이가 있었다. 이러한 이유는 뚜렷하지는 않지만 표면에너지와 용해도상수의 개념 및 표면에너지를 이루는 두 성분(γ_d, γ_p)과 용해도상수를 이루는 세 성분($\delta_d, \delta_p, \delta_h$)의 값을 구하는 방법의 차이에서 비롯된 현상으로 생각된다.

폴리마의 d-spacing의 측정결과를 Fig. 12에 나타냈다. 보는 바와 같이 불소치환여부에 관계없이 제조된 폴리이미드는 모두 무정형고분자임을 알 수 있었다. 6FDA계 폴리이미드의 경우 하나의 d-spacing 값을 보이는 반면에 그 외의 폴리이미드의 경우는 2개의 d-spacing 값을 보이고 있다. 용해성 6FDA 폴리이미드의 경우 아이소프로필리덴그룹이 폴리이미드의 다른 세가지 안하이드라이드에 비해 charge transfer complex의 형성을 가장 약하게 하므로 체인간과 상호작용이 약하며 플렉시블하다. 따라서 폴리마의 체인의 팩킹이 자유롭게 일어날 수 있으며 그 결과 한 개의 d-spacing을 갖는다고 본다. 여기에 비해 리지드한 폴리이미드의 경우 이미드화가 진행되면서 동시에 체인의 모빌리티가 급격히 감소하여 그 결과 자유로운 체인의 팩킹이 일어나지 못한 결과로 불연속적인 팩킹을 하게 되었으며 두개의 d-spacing을 가지게 되었다고 생각된다. 많은 문헌에서 폴리이미드의 구조변화에 따른 d-spacing 값의 무변화 또는 불일치가 보고되고 있는 것처럼 본 연구에서 측정된 폴리이미드들의 d-spacing 값 역시 체인팩킹덴시티나 자유

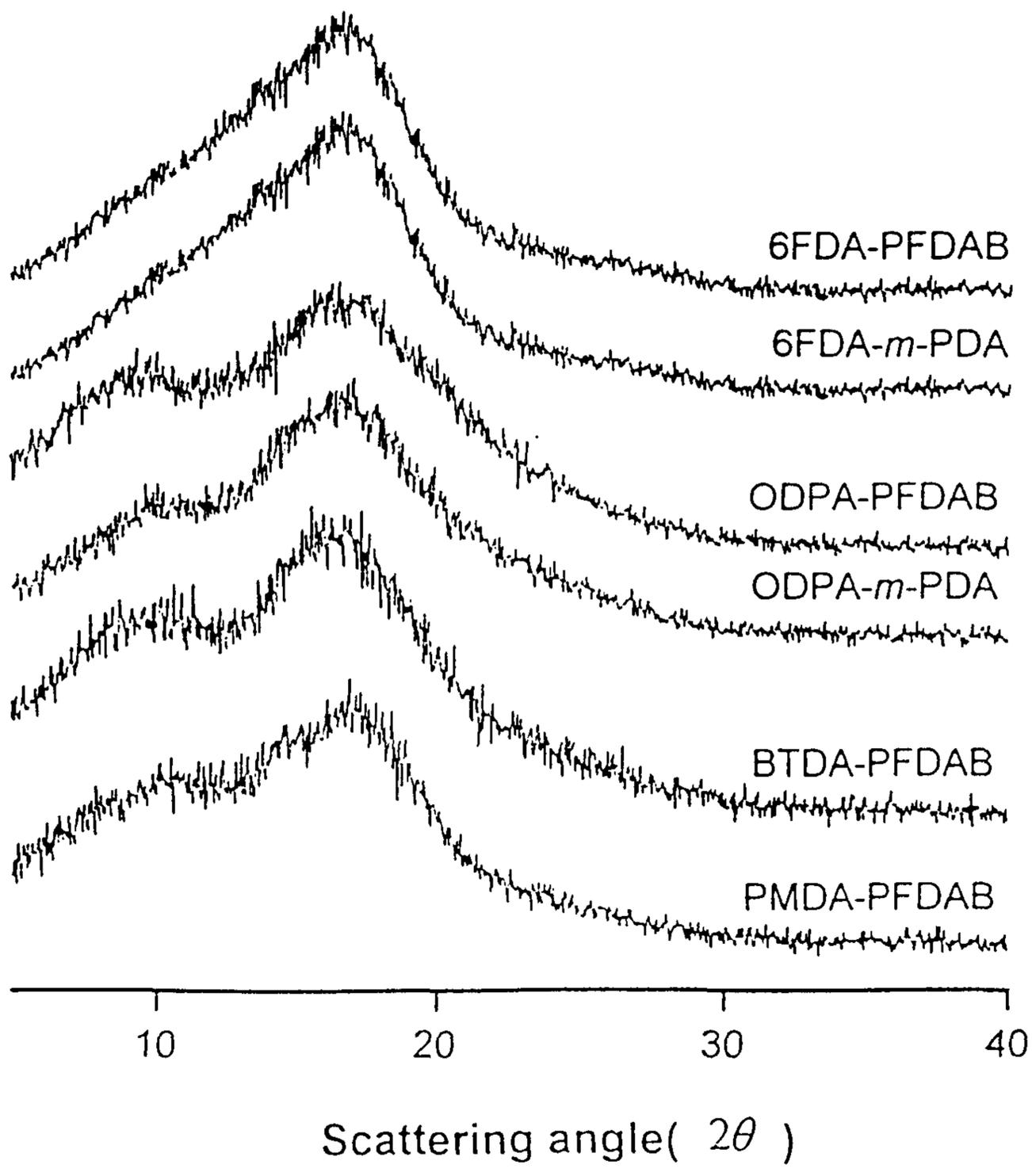


Fig. 12. The wide-angle X-ray diffractograms of fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes

부피분포의 변화등에 대해서 좋은 척도가 되지 못하였다. 이에 반해 Table 5의 큰 값의 유리전이온도의 하락과 Table 7에 보여주는 비자유부피분율의 큰 증가는 벌키하고 소수성인 과불소알킬기가 측쇄에 치환된 경우의 자유부피변화 또는 체인의 팩킹 텐시티의 변화를 분명히 보여주는 지표로 생각된다. 불소치환된 경우와 치환이 안된 경우의 밀도의 변화를 비교해보면 불소가 치환된 경우는 안된 경우에 비해 모두 밀도가 증가하였다. 이러한 밀도의 증가는 소수성이면서 벌키한 불소그룹이 들어가면서 무거운 불소의 함유량이 많아지면서 나타난 결과이다. 밀도의 순서는 ODPA > BTDA > 6FDA > PMDA의 순으로 감소하였다. 특히 PMDA의 경우 가장 높은 밀도값을 보인다. 이것은 높은 불소의 함유비율과 높은 표면에너지와 용해도상수값이 작용하여 6FDA보다 높은 밀도가 나타났다고 본다. 비자유부피분율은 치환되지 않은 경우에 비해 모두 상당히 증가하였다. 이것은 벌키하고 표면에너지(응집에너지)가 낮은 과불소알킬기가 치환되면서 고분자사슬의 간격을 넓혀 자유부피를 늘렸기 때문에 나타난 결과로 해석되며 Table 3의 유리전이온도의 하락과 서로 일치되는 결과라고 생각된다. PMDA-PFDAB의 경우 가장 작은 비자유부피분율을 보인다. 이러한 이유는 불소가 치환되지 않은 PMDA-m-PDA의 경우 다른 3가지 안하이드라이드의 경우와는 달리 평면상의 입체배열로 charge transfer complex의 형성도 가장 용이하고 체인의 팩킹이 아주 잘되어 결정형성까지도 가능한 고분자이며 표면에너지나 용해도상수값 역시 높기 때문에 나타난 결과라고 본다. 따라서 이러한 팩킹된 폴리이미드구조에 불소그룹이 측쇄로 치환되었다고 해도 그 경직되고 팩킹된 구조적인 특징을 변화시키지 못했다고 본다. 이것은 PMDA-PFDAB로부터 만들어진 폴리이미드막이 지나치게 brittle하여 막재료로 사용할 수가 없었던 이유와 관련된다.

- 실리콘계 폴리이미드

합성된 폴리실록산이미드의 구조적 분석은 다음과 같다. 여기에 제시한 값대로 각각의 dianhydride에 대하여 siloxane content가 다른데 6FDA-SIDA < BTDA-SIDA < PMDA-SIDA 순서로 PMDA-SIDA가 가장 많은 실록산을 함

Monomer pair (Dianhydride- Diamine)	Formula of repeating unit	Molecular weight of repeating unit (dalton)	Density(ρ) ^a (g/cm ³)		Fractional free volume (FFV) ^b	
			Experime- ntal value	Literature value	Experime- ntal value	Literature value
6FDA-PFDAB	C ₃₄ H ₁₃ N ₂ O ₆ F ₁₉	906.09	1.60	-	0.183	-
6FDA- <i>m</i> -PDA	C ₂₅ H ₁₀ N ₂ O ₄ F ₆	516.15	1.50	1.47	0.160	0.162
ODPA-PFDAB	C ₃₁ H ₁₃ N ₂ O ₇ F ₁₃	772.12	1.55	-	0.174	-
ODPA- <i>m</i> -PDA	C ₂₂ H ₁₀ N ₂ O ₅	382.22	1.41	1.41	0.109	0.102
BTDA-PFDAB	C ₃₂ H ₁₃ N ₂ O ₇ F ₁₃	784.12	1.57	-	0.160	-
BTDA- <i>m</i> -PDA	C ₂₃ H ₁₀ N ₂ O ₅	394.34	-	1.40	-	0.112
PMDA-PFDAB	C ₂₅ H ₉ N ₂ O ₆ F ₁₃	680.06	1.68	-	0.135	-
PMDA- <i>m</i> -PDA	C ₁₆ H ₆ N ₂ O ₄	290.24	-	1.43	-	0.117

^a determined by buoyancy method at 25 °C.

^b calculated from the equation($\frac{V - V_u}{V}$) and group contribution method by Bondi and van Krevelen

Table 7. Densities and fractional free volume(FFV)s of fluorinated and non-fluorinated polyimides.

유하고 있다. 이는 dianhydride 의 분자량이 모두 다르기 때문이다. 대체적으로 30~40wt% 의 높은 실록산 함유율을 가지고 있음을 알 수 있는데, 투과 증발용 분리막으로서 선택도와 투과도의 실험결과에 영향을 미치는 실록산 함유율의 분석은 중요하다. 또한 6FDA 의 경우에는 실록산 함유율은 작지만 불소를 또한 포함하고 있어 실험결과에 변수로 작용한다. 1 차적으로 막의 성질에 따라 선택도와 투과도의 함수로 나타나는 투과증발분리공정에서 표면 에너지가 낮고 고분자 chain 의 mobility 에 영향을 주는 실록산과 불소의 비율은 소수성인 유기용매에 대하여 높은 친화성은 나타내기 때문이다. 그러면 각각의 폴리실록산이미드의 합성과정과 물성에 대하여 평가해본다[43-44].

Table 8 과 9 과 Fig. 13 에 제조한 각각의 폴리실록산이미드의 실록산농도, 분자량, 점도, 필름의 강도를 정리하였다. 이 결과에서는 알 수 있듯이 제조된 폴리실록산이미드의 분자량은 투과증발용 분리막으로 사용가능함을 보여준다. 각각의 Polyamic acid 상태의 viscosity 는 0.65 이상의 높은 점도를 가지고 있고 제조된 Polysiloxaneimide 의 GPC 분자량도 100,000 정도로 높은 분자량을 보인다. Polyamic acid 의 viscosity 는 0.69dl/g 으로 높은 값을 보인다. PMDA-SIDA 의 경우 강도가 조금 떨어지는 것을 육안으로 확인할 수 있는데 이는 전체에서 실록산 함유비가 가장 많기 때문이라고 여겨진다. 전체적으로 실록산 함유비가 30~40 wt%를 함유하고 있고 유리전이온도가 상온이하이기 때문에 매우 연약한 강도를 가진 고분자의 특성을 잘 보이고 있고 동시에 높은 분자량을 갖는다.

Table 10 과 11 그리고 Fig. 14-15 은 제조된 폴리실록산이미드의 유리전이온도와 density, 그리고 Fractional free volume, XRD 에 관한 결과이다. 이들이 갖는 유리전이온도는 상온이하이며 두개의 값을 가지는데 하나는 -110°C 부근이고 하나는 $-10^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$ 에 있다. 폴리디메틸실록산은 -123°C 에서 유리전이온도를 가지는데 폴리실록산이미드의 실록산 chain 에 관계되는 유리전이온도(왼쪽 화살표)가 이보다 약간 높게 나타나고 또 하나는 이미드링의 segmental 때문에 두번째 값(오른쪽 화살표)이 상온이하에서 나타난다. 여기서 여러 종류의 dianhydride 마다 뚜렷한 차이를 보이지는 않지만,

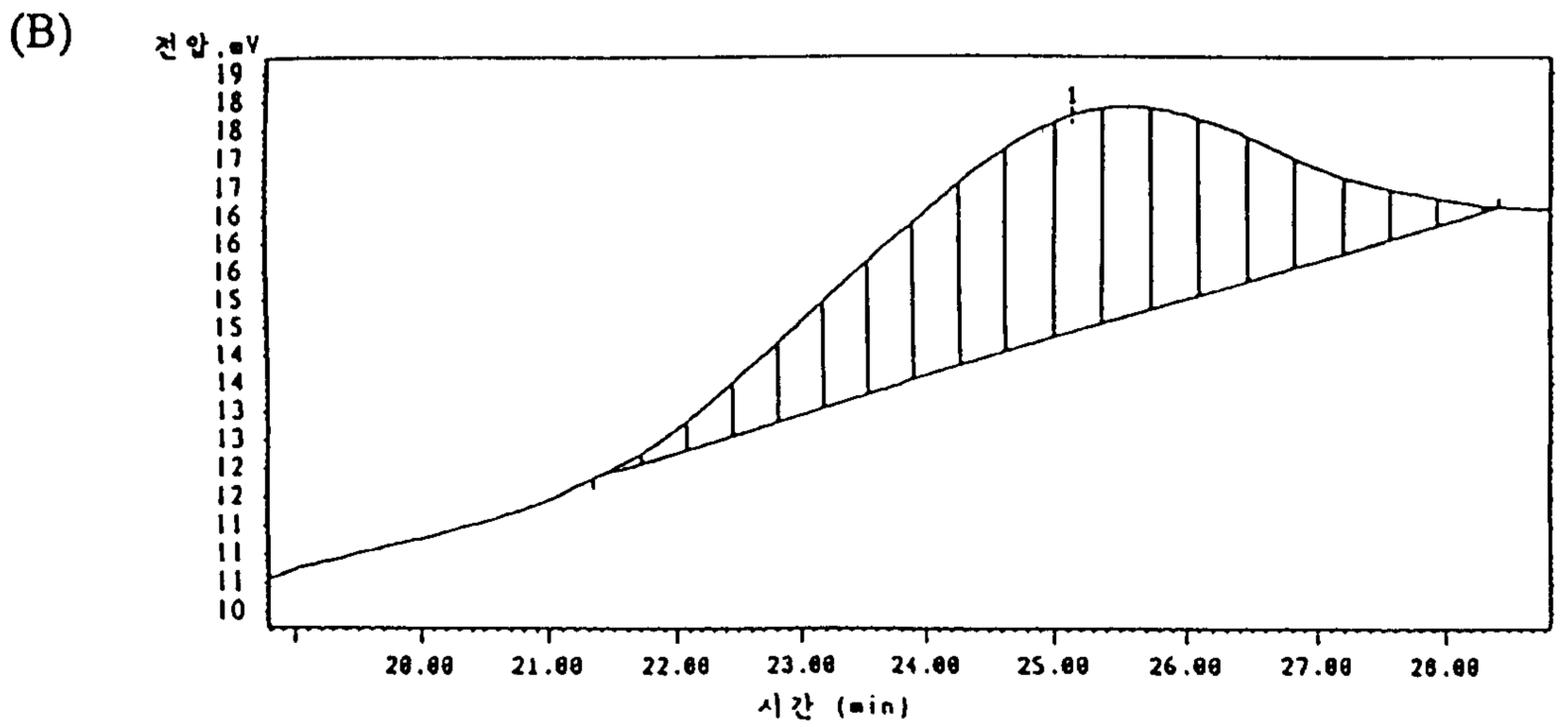
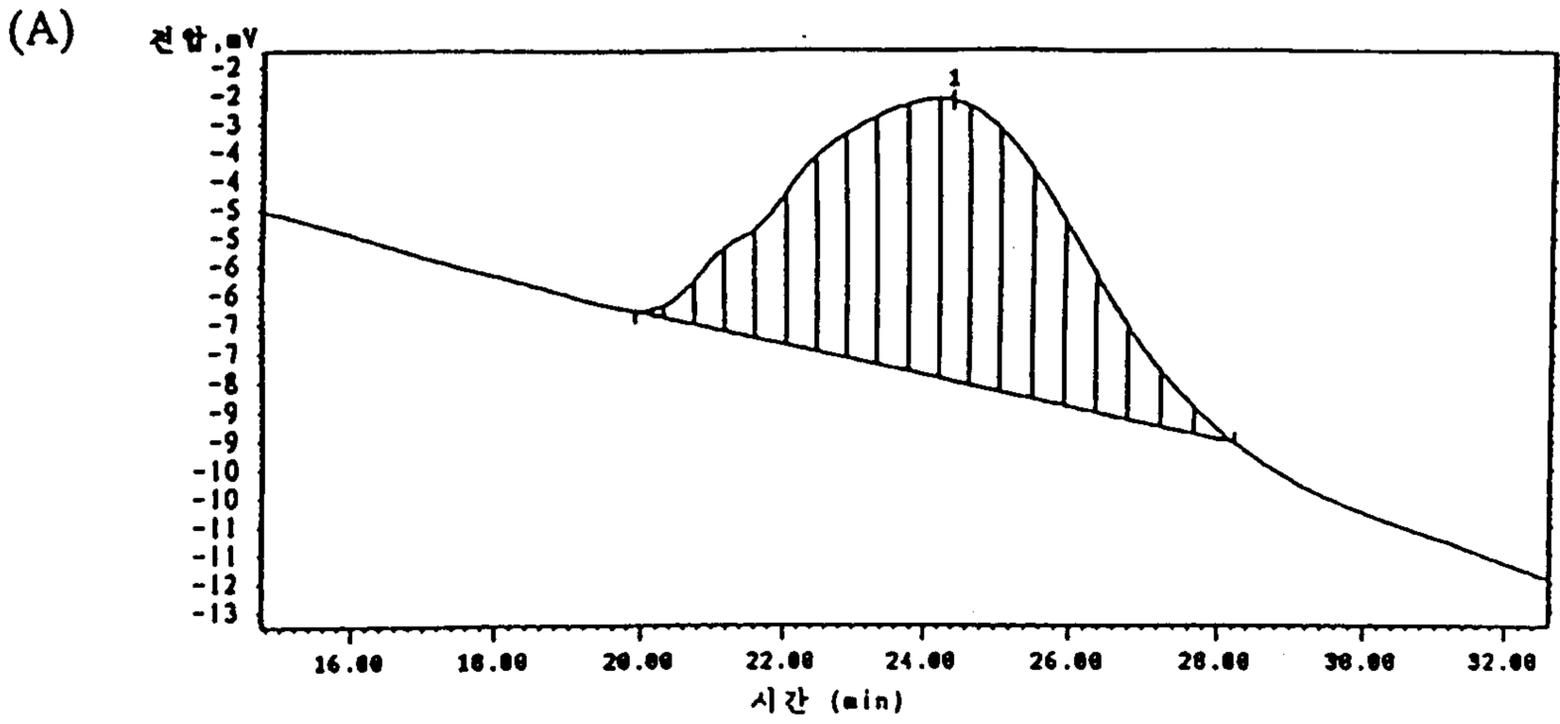


Fig. 13. GPC data of polysiloxaneimides.
 (A) 6FDA-SIDA (B) PMDA-SIDA.

Monomer Pair Dianhydride- Diamine	Siloxane Content (wt%)	Formular of Repeating unit	Molecular of repeating unit (Dalton)
6FDA-SIDA	30.90	C ₄₄ H ₇₅ N ₂ O ₁₂ F ₆ Si ₉	1208.22
	Florine Content(wt%):9.4		
BTDA-SIDA	34.37	C ₄₃ H ₇₅ N ₂ O ₁₂ Si ₉	1086.20
PMDA-SIDA	38.01	C ₃₅ H ₇₁ N ₂ O ₁₂ Si ₉	982.09

Table 8. Siloxane content, formula and molecular weight of reapeation unit of polysiloxaneimide

Monomer Pair Dianhydride- Diamine	[η] (dL/g)	평균 분자량			Film quality
		Mn	Mw	분포지수	
6FDA-SIDA	0.82	144063	354281	2.45	Very flexible tough
BTDA-SIDA	0.69	-	-	-	Very flexible tough
PMDA-SIDA	0.65	96545	179865	1.85	Very flexible

-intrinsic viscosity(η_{int})of polyamicacid(PAA): 30 °C THF 0.5g/dl , Cannon-Fenske viscometer
one-point method

$$\eta_{int} = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})]^{1/2} / C$$

-size-exclusion chromatography(GPC) of Polysiloxaneimides: standard: THF. Mn. Mw.

분포지수 측정

Table 9. Intrinsic viscosities of poly(amic acid)s and average molecular weight of polysiloxaneimides.

Monomer Pair Dianhydride- Diamine	Tg(°C)		Density(g/cm ³)	Fractional free volume (FFV)	d-space (Å ^o)	2θ
	Tg ¹	Tg ²				
6FDA-SIDA	-118	-5.40	1.102	0.181	8.813	10.037
BTDA-SIDA	-114	13.15	1.065	0.164	6.5726	13.472
PMDA-SIDA	-110	-3.75	1.043	0.170	7.1691	12.347

-DSC method : heating rate of 10 °C/min in N₂ atmosphere

-Density : Buoyancy method at 25°C

-Fractional free volume (FFV)

$$:FFV=(V-V_0)/V$$

van der Waals volume by Bondi and van Krevelen

-X-ray Diffractometry : $n \lambda = 2d \sin \theta$ $n=1$ $\lambda = 1.54 \text{Å}$

scanning speed-2°/min

Table 10. Glass transition temperature, densities, fractional free volume (FFV) and d-space of polysiloxaneimide membranes.

Monomer Pair Dianhydride- Diamine	Td(°C)	Char yield(wt%)	Ti(°C)
6FDA-SIDA	312.69	1.594 at 887.88 °C	185.13
BTDA-SIDA	334.82	7.104 at 887.70 °C	182.00
PMDA-SIDA	324.98	3.362 at 887.87 °C	178.87

-decomposition temperature. TGA : heating rate of 10 °C/min in N₂

char yield (wt%): residual weight

-imidization temperature of PAA .TGA : heating rate of 10 °C/min in N₂

Table 11. Decomposition of temperature, char yield and imidization temperature of poly(amic acid)s.

BTDA-SIDA는 carbonyl 기의 극성 상호작용으로 인하여 두번째 Tg는 약간 높은 값을 보이는 경향이 보인다. 실리콘의 함량이 높은 PMDA-SIDA와 aromatic ring 사이에 bulky 한 불소기가 있는 6FDA-SIDA가 가장 낮은 Tg를 가진다. 전체적으로 폴리실록산이미드는 블랜드 형태는 아니지만 flexible한 실록산 chain과 이미드링의 intermolecular segregation으로 인한 physical network의 형성으로 thermoplastic elastomer와 비슷한 양상을 보이는 것으로 여겨진다. 유리전이온도는 고분자 물질내의 자유부피, polymer density와 XRD data와도 연관될 수 있다. 대체로 모든 경우에 실록산 함유비가 비슷하여 뚜렷한 차이가 보이지는 않는다. Fig. 14의 폴리실록산이미드의 DSC thermograms 결과를 보면 polymer density의 경우에도 고무상의 고분자의 특성을 잘 보여주고 있다. 실록산 그룹의 유연한 chain mobility는 glassy polymer에 비하여 아주 낮은 density를 가진다. 폴리실록산이미드의 density 순서는 6FDA-SIDA > BTDA-SIDA > PMDA-SIDA의 순으로 감소하였다. 종류에 따라 뚜렷한 차이를 보이지는 않지만 6FDA-SIDA의 경우 유연한 실록산 그룹의 함유비가 다른 종류의 dianhydride-SIDA보다 가장 작고 무거운 불소유량을 포함하고 있어 이런 결과가 보여진다고 여겨진다. 그 다음으로 BTDA-SIDA가 PMDA-SIDA보다 조금 높은 값을 보인다. 이러한 특징은 FFV의 결과로도 잘 설명할 수 있는데 van der Waals volume은 Bondi and van Krevelen의 group contribution theory를 이용하여 구하였다. 이 경우 6FDA-SIDA > PMDA-SIDA > BTDA-SIDA 순으로 감소하였는데, 6FDA-SIDA는 불소함유량의 질량으로 density에서 PMDA-SIDA보다 다소 높은 값을 보이나 실록산 함유량과 dianhydride가 가지는 bulky한 불소그룹 때문에 표면 에너지가 낮고 따라서 응집력이 낮으므로 가장 높은 free volume 값을 가지게 한다. 그 다음으로 이미드링의 반복단위로 인한 chain packing이 잘 되어 있는 PMDA-SIDA, 그리고 BTDA-SIDA의 경우 낮은 값을 가진다. 위와 같은 결과는 Fig. 15에서 보는 바와 같이 XRD 측정 결과와도 일치한다. 제조된 폴리실록산이미드는 dianhydride 종류와 실록산 함유비와 상관없이 전체적으로 무정형의 고분자임을 알 수 있다. 또한 이들의 d-space 값과 2θ 값을 통

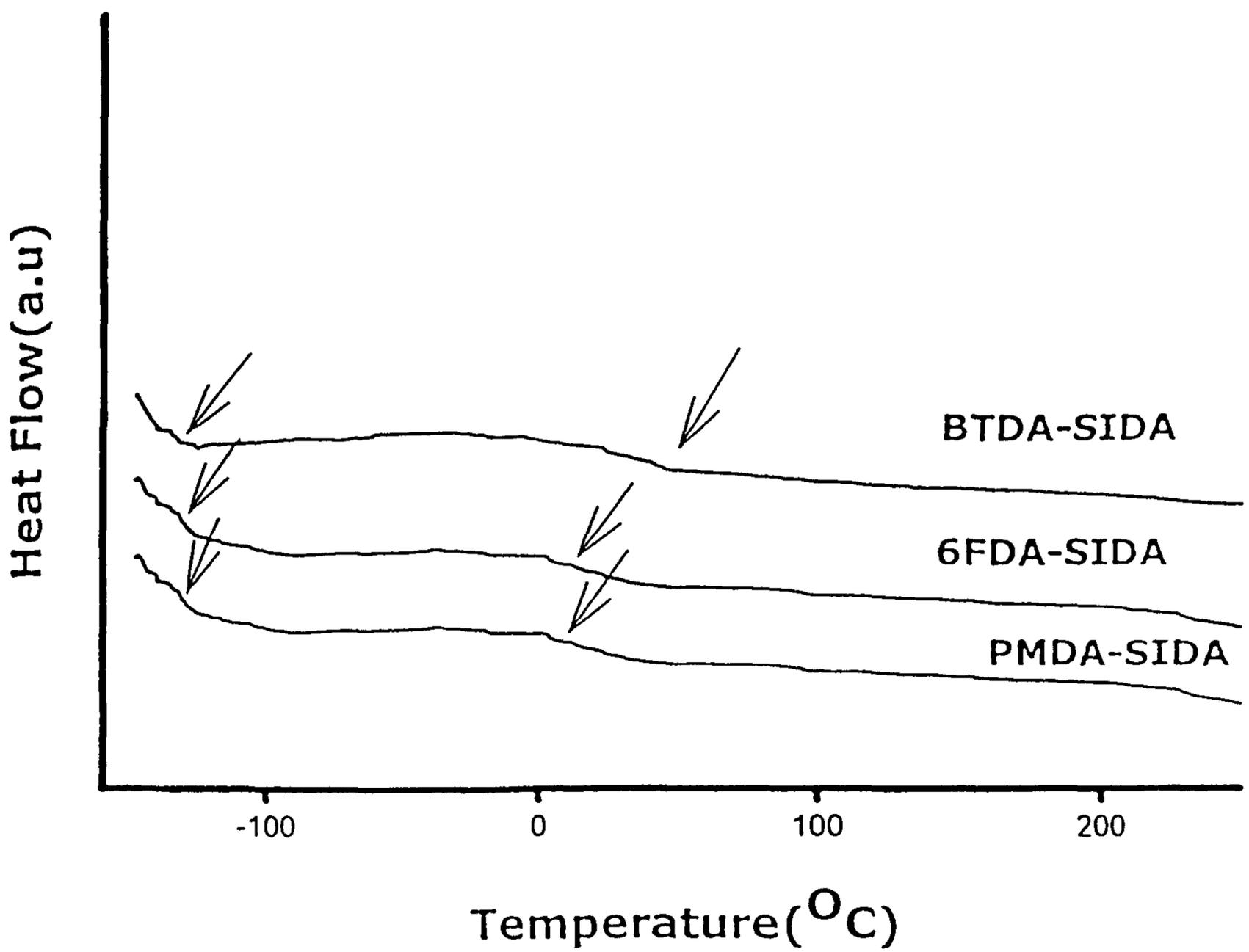


Fig. 14. DSC thermograms of polysiloxaneimide membranes.

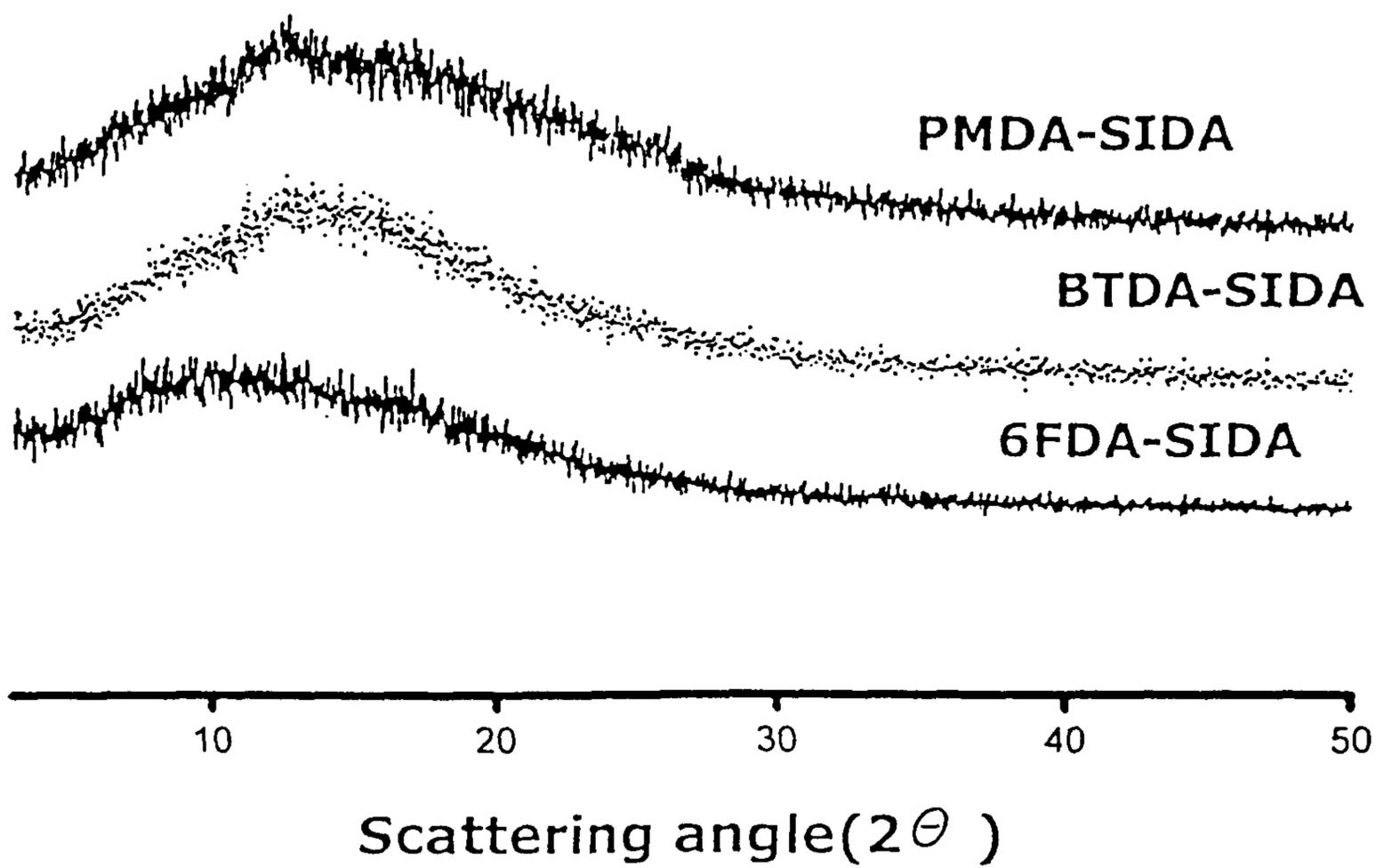


Fig. 15. The wide-angle X-ray diffractograms of polysiloxaneimide membranes.

하여 폴리실록산이미드의 chain mobility 와의 연관성을 알 수 있었다. 앞에서 언급한 비자유부피와 비슷한 순서로 6FDA-SIDA > PMDA-SIDA > BTDA-SIDA 순으로 감소하였다.

Table. 12 는 제조된 폴리실록산이미드의 표면에너지에 대한 결과로써 contact angle 값을 이용하여 구했다. 위의 결과를 보면 전체적으로 표면에너지 값이 상당히 낮은 값을 보여주고 있다. 이는 모든 경우에 낮은 응집에너지와 낮은 표면에너지를 갖는 실록산 그룹이 30~40wt% 함유되었기 때문이며 dianhydride 의 종류에 따라 큰 차이를 보이지는 않는다. water 의 angle 값은 105~115°의 높은 값을 보이고 표면에너지 값은 15~25 dyne/cm 의 낮은 값을 보인다. 위의 결과에서 표면에너지가 낮은 순서는 BTDA-SIDA > 6FDA-SIDA > PMDA-SIDA 의 순으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 BTDA-SIDA 의 경우 polar 한 carbonyl 그룹때문에 높은 값을 보인다고 본다. 아이소프로필리덴을 가지고 있는 6FDA-SIDA 의 경우 상대적으로 소수성 경향을 가지고 있는 6FDA-SIDA 는 실록산 함유비가 낮지만 BTDA-SIDA 보다 낮은 값을 보이는 것으로 여겨진다. PMDA-SIDA 의 경우는 다른 폴리실록산이미드에 비하여 반복단위 당 polar 한 이미드링이 많음에도 불구하고 표면에너지가 실록산그룹을 가장 높은 비율로 함유하고 있어 가장 낮은 표면에너지 값을 보인다.

Table 13 은 한스텝이미드화법과 두스텝이미드화법에 의해 제조된 여러가지 폴리실록산이미드들의 여러 가지 유기용매에 대하여 용해도 test 를 한 결과이다. 이 결과를 보면 친수성인 극성 용매보다는 소수성인 무극성 용매에 대해 용해도가 무척 좋다는 것을 알 수 있다. 이는 긴 실록산 chain 의 소수성 성질이 무극성 용매와의 interaction 을 좋게 하기 때문이며, 부분적으로 극성용매에 대해서도 용해도를 보이는데 이는 dianhydride part 의 용해도가 좋기 때문에 이것이 기여된 것으로 보인다. 6FDA-SIDA, PMDA-SIDA, BTDA-SIDA 의 경우 두가지이미드화법에 의해 제조된 폴리이미드가 모두 유기용매에 대해 잘 용해된다. 그러나, BTDA-SIDA 의 경우 폴리아믹에시드를 거쳐 열적인 방법으로 이미드화되는 경우 유기용매에 콜로이드형태로 존재하는

Monomer Pair Dianhydride- Diamine	Contact angle (deg)		Surface energy (dyne/cm)		
	Water	Methylene Iodide	γ^d	γ^p	γ^t
6FDA-SIDA	114.2	70.1	18.78	0.03	18.81
BTDA-SIDA	105.5	70.5	22.18	0.43	22.61
PMDA-SIDA	115.7	71.8	16.44	0.06	16.50

-Surface energy :Young-Wu eq.: $\gamma = \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^p$

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) =$$

$$(4 \gamma_{sv}^d + \gamma_{LV}^d) / (\gamma_{sv}^d + \gamma_{LV}^d) + (4 \gamma_{sv}^p \gamma_{LV}^p) / (\gamma_{sv}^p + \gamma_{LV}^p)$$

-contact angle θ :sessile drop method

wetting used methlene iodide& water

Table 12. Contact angles and surface energy of polysiloxaneimide membranes

Monomer Pair Dianhydride- Diamine	Solubility in Organic Solvents												
	NMP	DMA	DMF	DMSO	THF	AC	CF	MEK	EA	MC	AA	IPA	TOL
6FDA-SIDA	+-	+-	+-	+-	++	++	++	++	++	++	-	-	++
BTDA-SIDA (thermal technique)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BTDA-SIDA (one-pot system)	+-	+-	+-	+-	++	++	++	++	++	++	-	-	++
PMDA-SIDA	+-	+-	+-	+-	++	++	++	++	++	++	-	-	++

Solubility: (++) soluble at room temperature ; (+-) partially soluble at elevated temperature ; (-) insoluble even on heating

*Abbreviations of solvents : NMP (N-methy-2-pyrrolidone), DMA (N,N-dimethylacetamide), DMF (N,N-dimethylformamide), DMSO (dimethylsulfoxide), THF (tetrahydrofuran), AC (acetone), CF (chloroform), MEK (methylethyl ketone), EA (ethyl acetate), MC (methylene chloride), AA (acetic acid), IPA (isopropyl alcohol), TOL (toluene)

Table 13. Solubility of Polysiloxaneimide membranes.

모습을 보인다. 이는 같은 thermal imidization 온도에서 carbonyl group(C=O)와 발생한 실록산내의 methyl group의 radical과 만나 열적이미드화가 일어나는 동시에 미세하지만 가교구조가 도입되는 것이다 [44].

제 4 절. 폴리이미드막의 수축특성 및 투과특성

● 불소계 폴리이미드막

제조된 불소치환 폴리이미드중 6FDA-PFDAB, ODPA-PFDAB와 불소가 치환되지 않은 폴리이미드중 6FDA-m-PDA, ODPA-m-PDA가 10가지 유기용매에 대한 용해도를 조사한 결과를 Table 15에 나타냈다. 사용된 유기용매의 증발온도, 몰랄볼륨, 물에 대한 용해도, 용해도상수성분과 전용해도상수에 대해 특성은 이미 Table 4에 나타냈었다. 물은 가장 몰랄볼륨이 작고 용해도상수가 큰 값을 보이는 데 비해 톨루엔의 경우 몰랄볼륨은 가장 크고 헥산의 경우 용해도상수가 가장 낮은 값을 가진다. 위에서 아래로 갈수록 물에 대한 용해도가 작아지는데 이것은 용해도상수성분중 수소결합에 기여하는 δ^p 항의 값이 계속 줄어드는 경향과 일치하고 있다. 제조된 4종의 폴리이미드는 가장 극성인 물과 가장 비극성인 헥산에는 거의 팽윤되지 않는 특성을 보인다. 6FDA를 사용한 두 폴리이미드의 경우는 모두 acetone, methylethylketone, ethylacetate, methylene dichloride에 용해되는 특성을 가지고 있었다. Isopropyl alcohol, acetic acid, trichloroethylene, toluene에 대한 6FDA-PFDAB와 6FDA-m-PDA의 용해도를 비교하면 불소그룹이 치환된 경우 팽윤도가 증가하고 있었다. ODPA-PFDAB와 ODPA-m-PDA의 경우 보는 바와 같이 사용된 모든 유기용매에는 용해되지 않았다. 불소치환되지 않은 ODPA-m-PDA의 경우는 대부분의 유기용매에 팽윤되지 않는데 비해 불소가 치환된 ODPA-PFDAB의 경우 넓은 영역에서 20% 정도의 높은 팽윤도를 보이고 있다. 전체적으로 불소치환된 두 폴리이미드의 경우 불소치환 안된 폴리이미드에 비해 유기용매에 대한 용해도가 높아진 것으로 보인다. 이러한 현상들을 해석하기 위해 용해도상수이론에서 유래된 상호작용상수를 구하여 Table 14

Organic solvent	Polyimides							
	6FDA- <i>m</i> -PDA		6FDA-PFDAB		ODPA- <i>m</i> -PDA		ODPA-PFDAB	
	$\Delta\delta_{s-p}^a$	Φ_p^b	$\Delta\delta_{s-p}$	Φ_p	$\Delta\delta_{s-p}$	Φ_p	$\Delta\delta_{s-p}$	Φ_p
Water(H ₂ O)	35.7	<1.0	36.8	<<1.0	33.7	1.0	35.8	<<1
Isopropyl alcohol(IPA)	10.1	2.0	9.7	6.0	10.9	2.0	8.9	5.0
Acetic acid(AA)	7.2	30.3	7.3	74.0	8.4	2.0	6.4	23.0
Acetone(ACE)	2.0	Soluble	4.2	Soluble	5.1	2.3	3.5	18.0
Methylethyl ketone(MEK)	2.7	Soluble	3.2	Soluble	6.6	2.0	3.2	22.0
Ethyl acetate(EA)	5.0	Soluble	1.5	Soluble	8.8	6.0	2.3	19.0
Methylene dichloride(MC)	3.9	Soluble	1.5	Soluble	7.5	16.0	2.1	20.0
Trichloro ethylene(TCE)	7.1	21.0	3.8	42.0	10.8	2.0	4.9	20.0
Toluene(TOL)	10.1	2.0	7.0	32.0	13.7	1.0	8.2	14.0
Hexane(HX)	12.6	1.0	9.5	1.0	16.5	1.0	10.7	1.0

Table 14. Degree of sorptions of the fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes and solubility parameter differences between organic solvents and these polyimide membranes.

에 같이 정리하였다. 용해도상수이론은 혼합과정에서 엔탈피효과만을 고려할 뿐 엔트로피효과를 고려하지 않기 때문에 항상 한계를 가지고 있다. 그러나 항상 손쉽게 용해도를 예측할 수 있다는 점에서 많이 사용된다. 6FDA-PFDAB 와 6FDA-m-PDA 의 경우를 살펴보면 폴리마와 유기용매의 용해도상수차이는 양용매인 acetone, methylethylketone, ethylacetate, methylene dichloride 에서 최소값을 보였으며 물과 헥산으로 갈수록 큰 값을 보였는데 이것은 팽윤도와 잘 일치한다. 불소가 치환된 6FDA 의 경우는 치환되지 않는 경우에 비해 친수성 용매에서는 대부분 상호작용상수의 값이 전체적으로 커지고 소수성으로 갈수록 작아지는 경향을 보인다. 이러한 경향은 ODPA-PFDAB 와 ODPA-m-PDA 의 경우도 비슷한 경향을 보였다. 상호작용상수의 값이 작으면 그만큼 용매와 폴리마의 친화성이 높으며 용해도가 높아진다는 것을 의미한다. 따라서 용해도값들과 상호작용상수들의 관계는 약간의 오차는 있지만 대체로 일치한다는 것을 알 수 있다. ODPA-m-PDA 의 경우 상호작용상수가 메틸렌클로라이드에서 가장 낮은 값을 보이며 팽윤도 역시 methylene dichloride 에서 가장 높은 값을 보인다. 그러나 6FDA-PFDAB 의 경우 ethyl acetate 에서 상호작용상수가 최소값을 보이지만 6FDA-PFDAB 나 6FDA-m-PDA 의 경우에 비해 유기용매의 변화에 대한 용해도의 차이가 확연히 보이지 않는다. 또한 상호작용상수의 값이 6FDA 계에 비해 유기용매에 대해 작은 값을 갖는 유기용매에 대해서 낮은 팽윤특성을 보이는 현상 등은 다음과 같이 설명된다. 즉 ODPA 의 경우는 6FDA 에서 만들어진 막에 비해 높은 표면에너지(응집에너지) 또는 charge transfer complex 의 용이한 형성으로 인해 체인이 팩킹되고 경직되어 있기 때문에 용매의 침투나 이에 의한 팽윤이 용이하지 못하기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

4 종의 폴리이미드내에 녹아있는 혼합용액중의 유기용매로부터 계산된 용해도선택도의 측정결과를 각각 Fig. 16 에 나타냈다. 이때 TCE(0.1 wt%), Toluene(0.05 wt%)을 제외한 나머지 유기용매의 농도는 모두 1 wt%였다. 불소그룹이 치환되지 않은 폴리이미드의 경우 용해도선택도의 값이 낮은 값을 보인다. 특히 불소가 치환된 경우 MC, TCE, toluene 으로 갈수록 높아지는

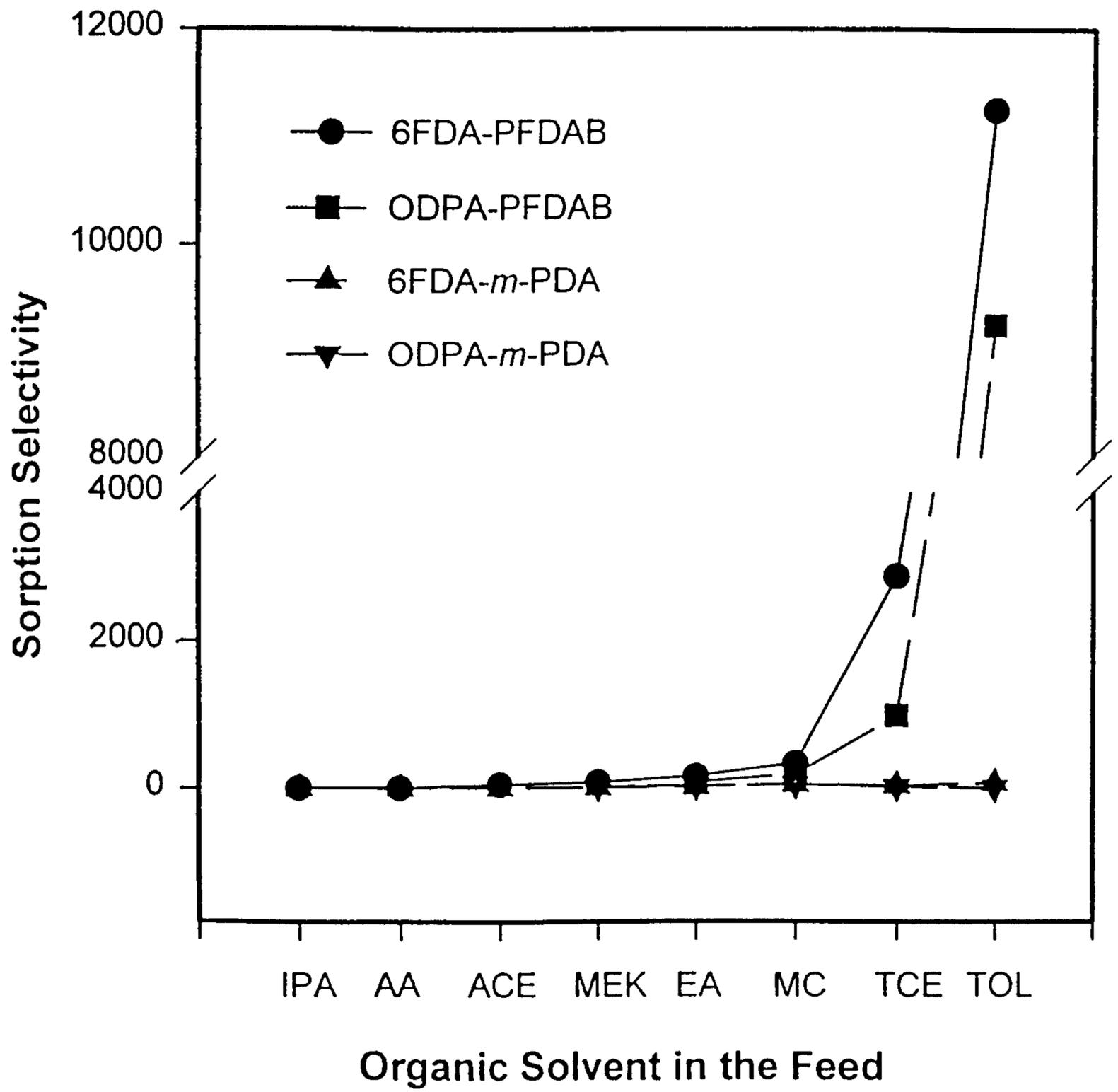


Fig. 16. Sorption selectivity of the fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes for the dilute aqueous organic solutions at room temperature.

경향을 보인다. 또한 0.1wt%의 EA, MC, TCE 의 용해도선택도의 결과에서는 더욱 두드러지게 보인다. 이러한 경향은 불소가 많이 치환된 6FDA-PFDAB > ODPA-PFDAB >> 6FDA-m-PDA > ODPA-m-PDA 의 순으로 나타난다. 이러한 용해현상은 다음과 같이 해석된다. 소수성인 과불소알킬기가 치환된 폴리이미드의 경우 물 등의 친수성인 용매에 대한 친화도가 치환되지 않은 폴리이미드에 비해 아주 나쁘다. IPA 에서 MC 까지의 유기용매의 경우 Table 4 에서 보여준 바와 같이 수소결합과 같은 강한 상호작용이 가능하며 따라서 물에 대한 친화도 또는 용해도를 가지고 있다. 따라서 이러한 유기용매가 폴리이미드를 팽윤시킬 때 물은 유기용매와 강한 수소결합을 형성하여 폴리이미드 내에 혼합용매로 녹아들어 갈 것이다. 따라서 불소치환폴리이미드의 물에 대한 강한 거부는 막내로 이러한 유기용매와 물의 동반진입을 거부하여 팽윤도 또는 막내의 용해도를 줄이는 결과를 가져올 것이다. 이에 반해 TCE 나 톨루엔의 경우는 물에 대한 용해도가 acetone, EA, MC 등에 비해 아주 낮은 값을 보이며 이것은 물과 수소결합을 형성할 수 있는 힘이 약하다. 따라서 톨루엔이나 TCE 는 물과 혼합용매를 이루는 힘이 부족하므로 물과 동반하여 불소치환폴리이미드에 진입하려는 경향은 약하다. 따라서 TCE, toluene 등은 EA, MC 등에 비해 불소치환폴리이미드에 대한 낮은 친화도를 가지고 있지만 불소가 많이 치환될수록 톨루엔이나 TCE 에 대한 높은 용해도 및 용해도선택도를 보인 것이라고 본다.

물과의 친화성이 강한 Isopropyl alcohol 에서 물과의 친화성이 약한 톨루엔까지 8 종의 유기용매에 대한 투과증발실험을 수행하였다. 그 투과증발실험결과를 Fig. 17 - 18 에 나타냈다. 두 불소치환된 폴리이미드의 경우 투과량은 IPA 에서 MC 로 갈수록 투과량이 증가하다가 MC 에서 최대값을 보이고 toluene 에서 최소값을 보이는 특징을 갖고 있다. 이와는 달리 불소가 치환되지 않는 두 폴리이미드의 경우 투과량의 변화가 미미하였다. 불소가 치환된 두 폴리이미드의 경우 불소가 치환되지 않은 폴리이미드에 비해 MEK, EA, MC, TCE 등에서 높은 선택도를 나타냈다. 이것은 아주 강한 소수성인 불소치환이 폴리이미드의 유기용매/물의 용해도선택도를 높였고 폴리이미드

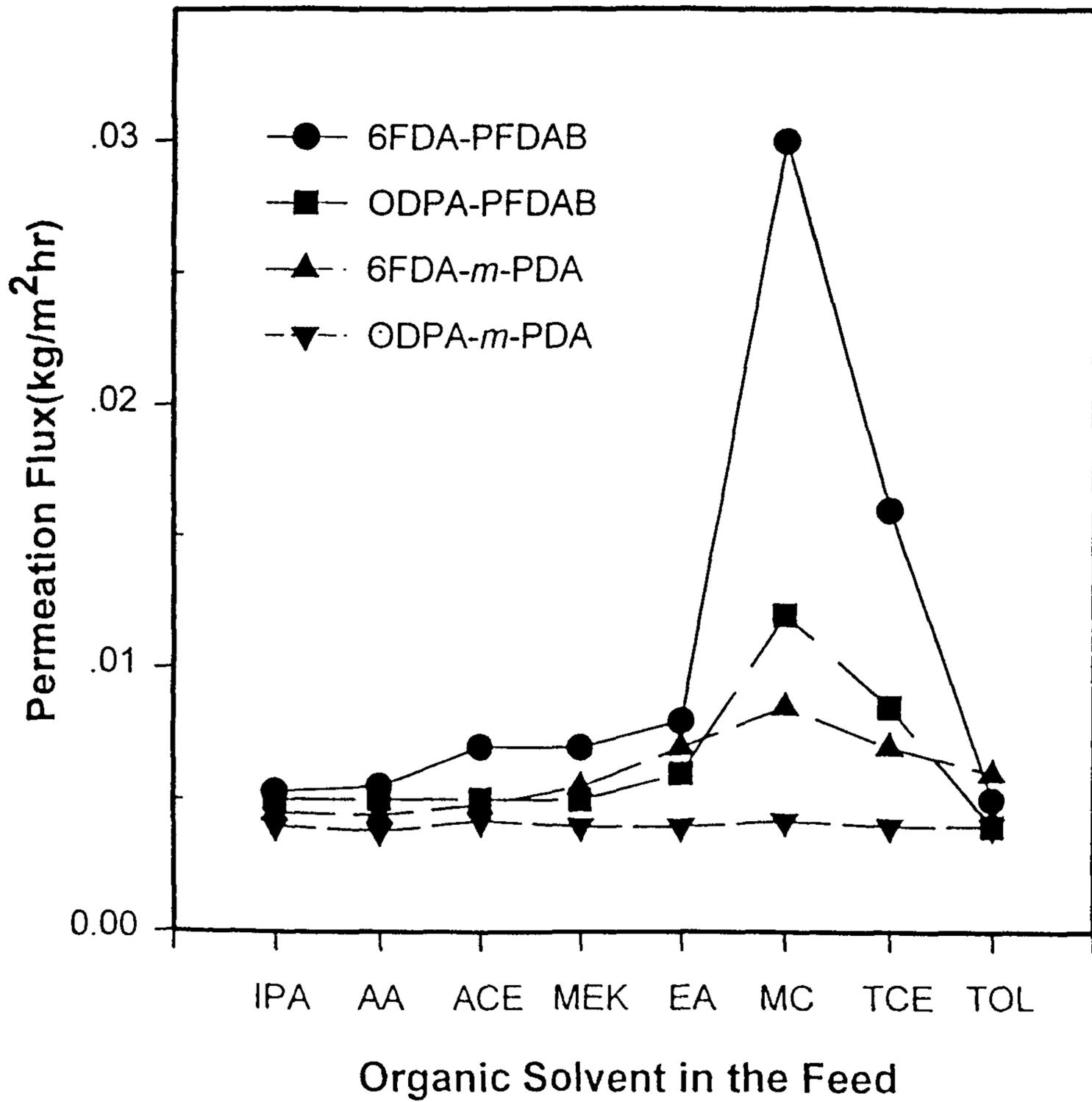


Fig. 17. Permeation flux of the fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes for the dilute aqueous organic solutions at 30°C.

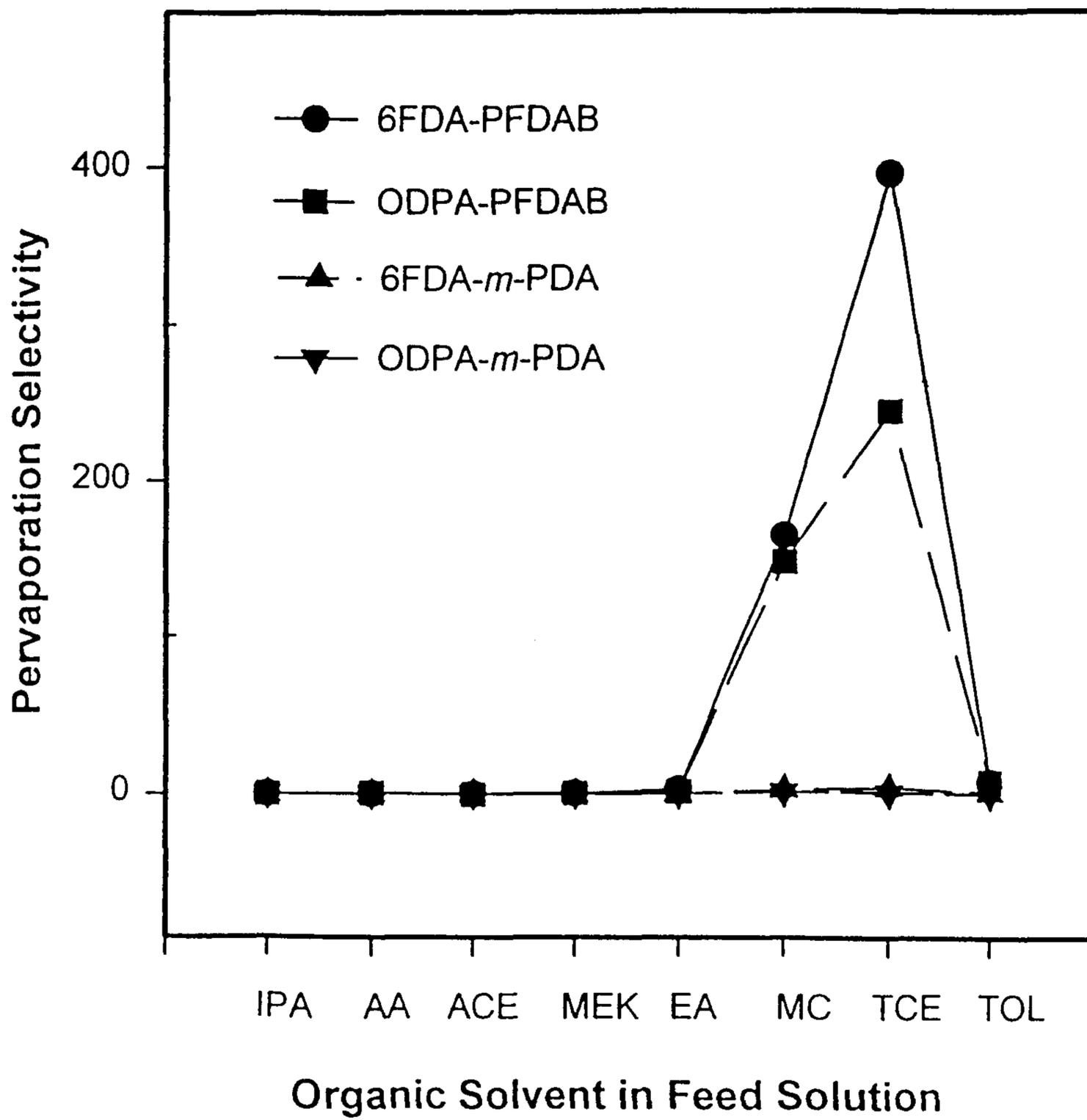


Fig. 18 Pervaporation selectivity of the fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes for the dilute aqueous organic solutions at 30°C.

의 비자유부피를 증가시키기 때문에 물보다 몰랄볼륨이 큰 유기용매에 대한 경직된 폴리이미드의 확산저항을 줄였기 때문에 나타난 결과라고 본다. 불소치환폴리이미드의 경우 MC에서 투과량과 투과용액의 농도에서 최대값을 보인 것은 Fig. 16에서 본 바와 같이 불소치환폴리이미드에 대한 MC의 높은 용해도 및 용해도선택도와 이로 인한 폴리마의 체인모빌리티의 증가 그리고 가장 작은 몰랄볼륨으로 인한 확산저항의 감소에 기인한 것으로 본다. TCE의 경우가 EA나 MEK에 비해 높은 투과량을 보이는 것은 용해도선택도가 아주 높아 막내에 녹아들어가 막을 가소화시켜 모빌리티를 증가시키는 반면 물과의 강한 친화성을 가진 EA나 IPA의 경우 용해도선택도가 낮아 물과 강한 결합을 하여 막내로 비용매인 물을 유입시켜 폴리마의 모빌리티를 크게 떨어뜨리기 때문이라고 본다. 이와 반대로 toluene의 경우 투과량이 최소값을 보였으며 투과액의 농도는 원액의 농도에 비해 증가가 없었다. 이것은 제조된 불소치환폴리이미드가 배타적으로 높은 톨루엔에 대한 용해도선택도를 가지고 있지만 몰랄볼륨이 가장 크고 벤젠구조의 경직성으로 인해 유리상고분자이며 경직된 구조를 가진 폴리이미드의 높은 확산저항을 극복하지 못하고 동시에 톨루엔의 포화증기압이 높아 탈착저항이 높은 데 기인한다고 본다. 투과액중의 유기용매의 농도는 MC가 TCE보다 높았지만 선택도는 TCE가 훨씬 높은 값을 보였는데 이것은 유기용매의 농도가 MC의 경우 1 wt%인 반면에 TCE의 경우 0.1 wt%이였기 때문이다. 이것은 앞에서 보여준 TCE가 MC에 비해 아주 높은 용해도선택도를 가지고 있기 때문이다.

공급용액의 농도에 따른 투과속도 및 선택도에 관한 측정결과를 Fig. 19와 20에서 보여주었다. 사용된 유기용매는 TCE, MC, EA를 사용하였으며 농도는 0.01 wt%에서 1 wt%를 사용하였다. 보는 바와 같이 투과액의 농도가 높아질수록 모두 투과속도, 투과액의 농도, 선택도 모두 높아지는 경향을 보였다. 이러한 현상은 투과액의 농도가 높아지면 막내에 유기용매의 용해도가 증가하고 이에 따라 경직된 유리상고분자인 폴리이미드가 팽윤되어 체인의 모빌리티를 증가시키면서 높은 유기용매의 확산저항이 줄어드는 결과로부터 나타났다고 본다. 동일한 농도에서 투과량, 투과용액의 농도, 선택도 모두

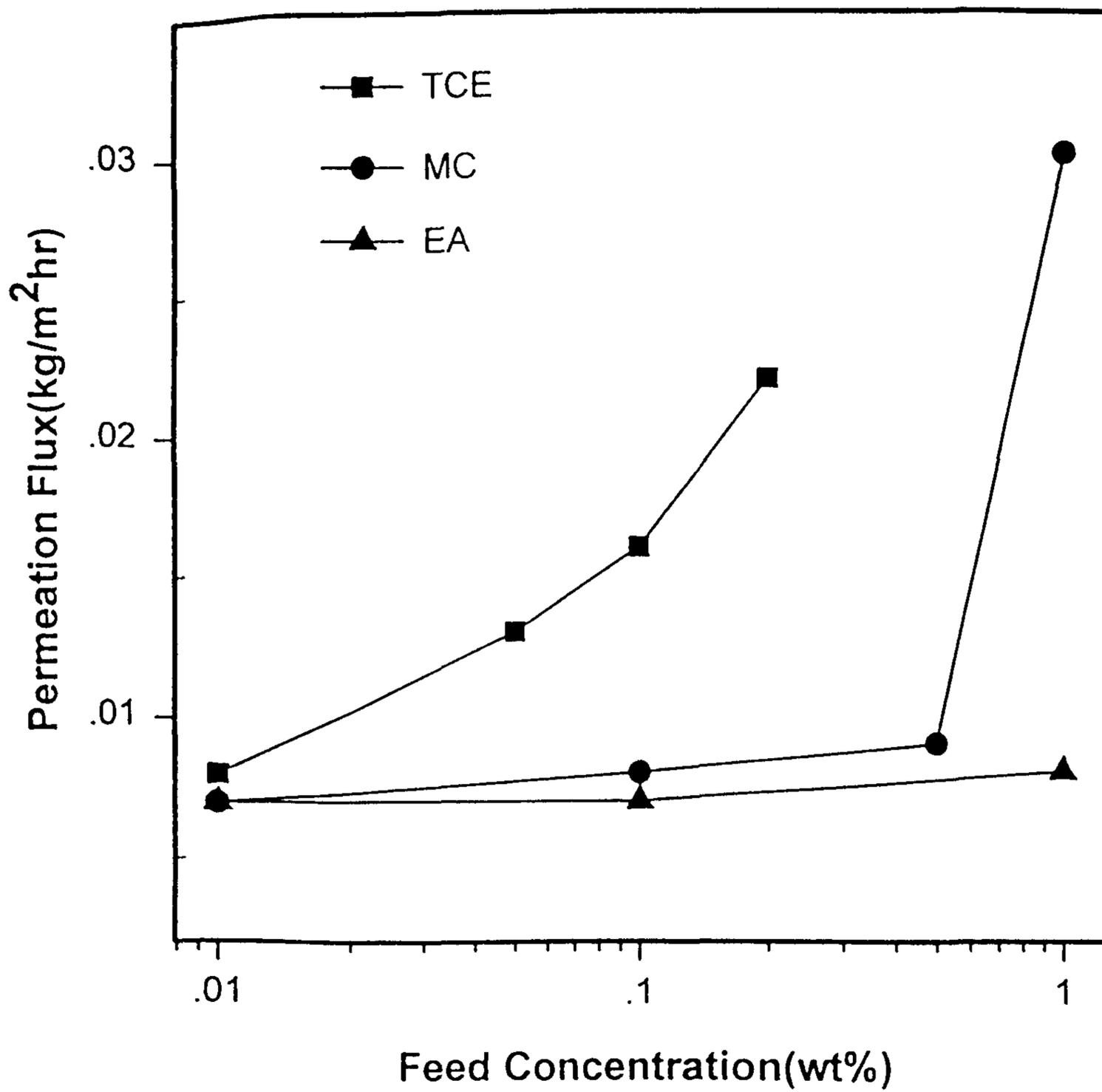


Fig. 19 Effect of organic concentration in feed solutions on permeation flux of the fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes at 30°C.

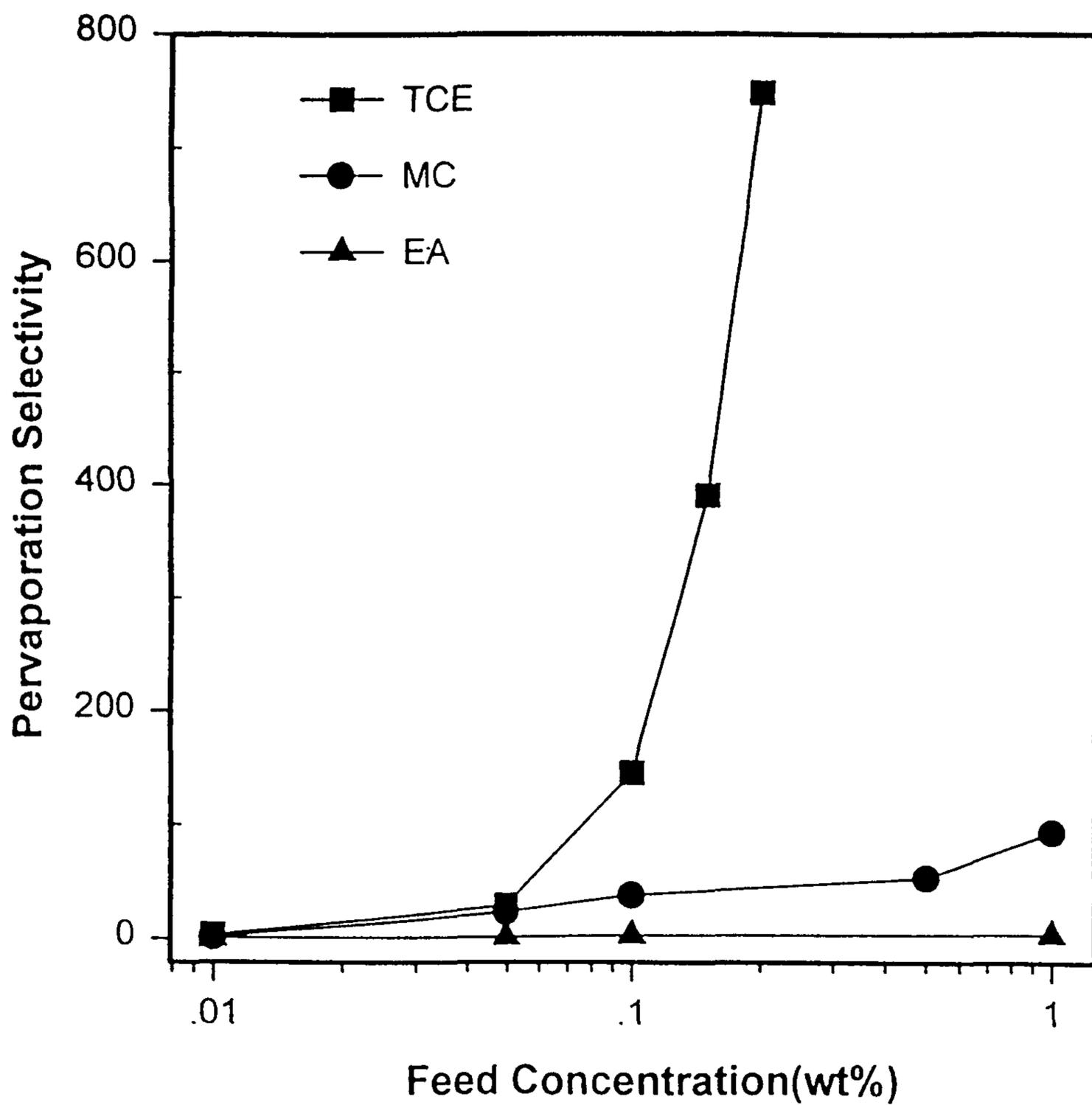


Fig. 20 Effect of organic concentration in feed solutions on pervaporation selectivity of the fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes at 30°C.

EA < MC < TCE 의 순으로 증가하는 경향을 보였다 이러한 현상은 0.1 wt% 의 동일한 농도에서 EA < MC < TCE 의 순으로 증가하는 높은 용해도 및 용해도선택도에 그 원인을 돌릴 수 있다. 즉 여기에서 유래된 막의 높은 모빌리티에 기인한 유기용매에 대한 확산저항의 감소에 기인되었다고 본다.

하부측압력의 변화와 공급측의 용액의 온도변화에 따른 투과속도 및 선택도에 대한 실험결과를 Fig. 21-22 에 나타냈다. 사용된 막은 6FDA-PFDAB 폴리이미드였다. 사용된 투과용액은 1 wt%의 MC 수용액이었으며 투과된 물과 MC 의 투과량을 각각 분리하여 나타냈다. 하부측의 압력이 증가할수록 투과량은 줄어들고 선택도는 늘어나는 결과를 보여주고 있다. 이러한 결과는 하부측의 압력의 증가에 따라 유기용매의 투과량은 감소폭이 크지 않는데 물의 경우 감소폭이 심하기 때문이다. 즉 이러한 현상은 포화증기압이 MC(430 mmHg)에 비해 아주 낮은 물(23.7mmHg)이 하부압력이 높아지면서 탈착저항이 급격히 높아지기 때문에 나타나는 현상이다. 물과 MC 모두 온도의 증가에 따라 투과속도가 증가하지만 물에 비해 MC 의 투과속도의 증가가 크게 나타났기 때문에 전체투과량은 증가하고 선택도 역시 증가하는 현상을 보였다 이것은 공급측의 온도가 높아질수록 경직된 폴리이미드의 체인모빌리티가 높아지면서 몰랄분류이 큰 MC 에 대한 확산저항을 줄여주기 때문이라고 본다,

- 실리콘계 폴리이미드막

100% 원액의 유기용매에 대해 막이 sorption 되는 양을 계산하여 Fig. 23 에 나타내었다. 순수한 유기용매에 대한 용해도를 알아보는 것은 막과의 친화도를 알 수 있었는데 이 결과 가장 polar 란 물에는 거의 팽윤 되지 않는 것을 알 수 있다. 이는 낮은 표면에너지를 가진 실록산 그룹과 친화력이 작기 때문이다. 전체적으로 물에서 TOL 으로 갈수록 증가하는 경향을 보이고 6FDA-SIDA, PMDA-SIDA 는 one-pot system 에서 제조된 막이나 two-pot system 에서 제조된 막이나 모두 acetone(ACE), methylethyl ketone(MEK), ethyl acetate(EA), methylene dichloride(MC), trichloroethylene (TCE),

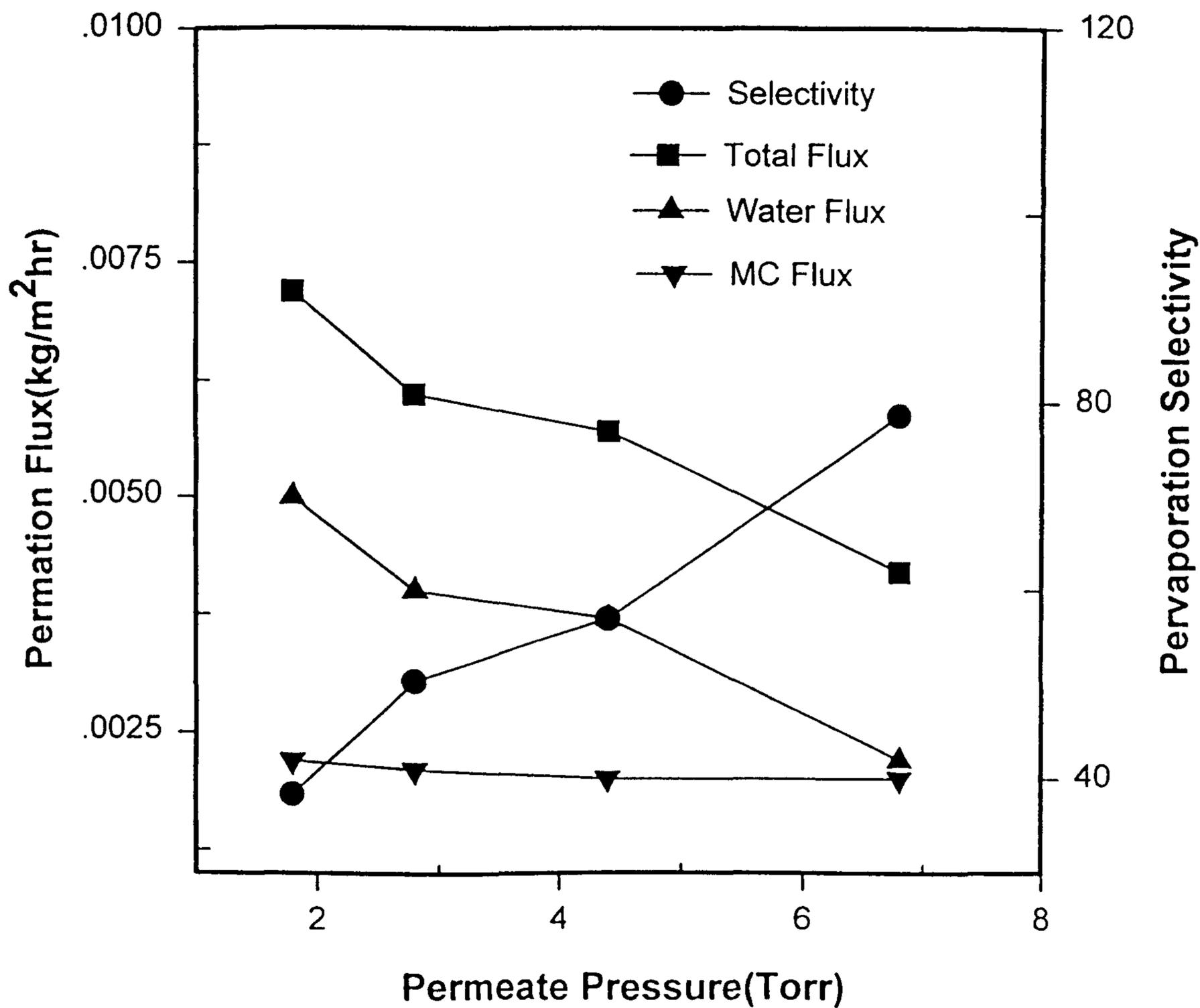


Fig. 21 Effect of permeate pressure on permeation rate and pervaporation selectivity of the fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes at 30°C.

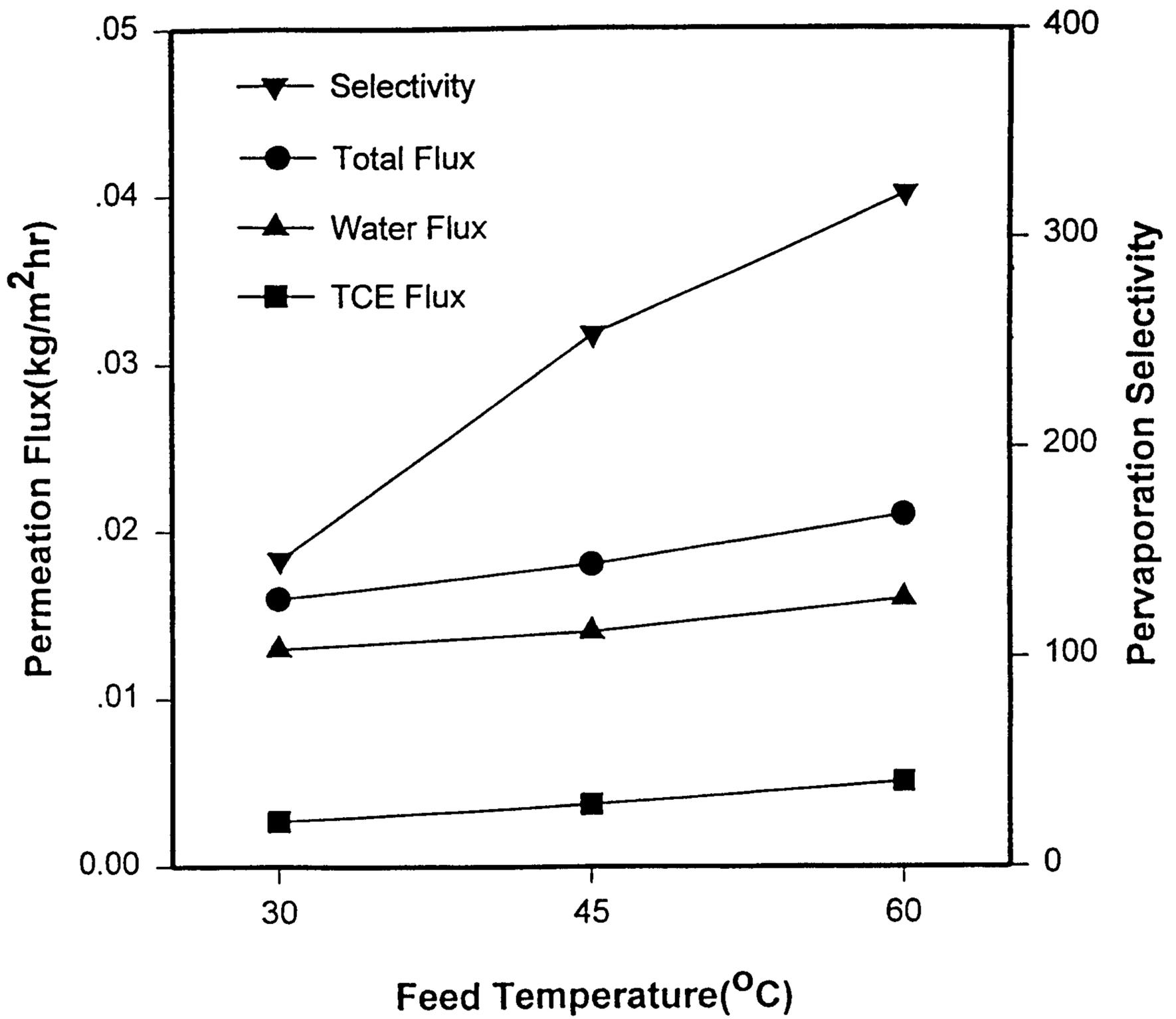


Fig. 22 Effect of feed temperature on permeation flux and pervaporation selectivity of the fluorinated and non-fluorinated polyimide membranes.

toluene(TOL) 에 용해되는 경향을 보이는데 이것은 긴 실록산 chain 을 가지고 있는 이들 막과의 친화력이 좋기 때문이다[45-47]. 그러나 폴리마가 여러 가지 용매들에 녹는 경우 정확한 막과 이들의 친화도나 용해도상수의 차이를 예측하기가 어렵다. 이러한 경우 일반적으로 용해되는 폴리마를 가교시켜 팽윤실험을 통해 구해야 한다. 그러나, BTDA-SIDA 는 one-pot system 에서 제조된 막은 비슷한 용해현상을 보이지만 two-pot system 에서 제조된 막의 경우 완전히 용해 되지 않고 콜로이드용액의 형태로 분산된다. 이것은 slightly crosslinking 구조를 가지기 때문이다. Two-pot system 에서 제조된 BTDA-SIDA 의 경우를 용해도실험을 수행한 결과 이들은 TCE 에서 가장 높은 팽윤도를 보이고 있다. 이로부터 제조된 3 가지 폴리실록산이미드막이 TCE 에서 가장 높은 친화성을 가지며 이를 중심으로 양쪽으로 멀어질수록 친화성이 줄어든다는 것을 알 수 있다. 3 가지 폴리이미드의 경우 물에 대하여 매우 적게 흡수하고, nonpolar 한 hexane 의 경우에도 sorption 되는 양이 작다. 일반적으로 폴리다이메틸실록산체인의 경우 헥산과 아주 높은 친화성을 가지고 있다는 점을 고려하면 폴리실록산이미드의 낮은 헥산과의 상호작용은 헥산의 δ_h 항의 값이 0.0 을 보이기 때문에 실록산그룹 외의 polar 한 imide ring 자체와는 interaction 이 매우 작기 때문이다. 용해도 상수이론을 해석하기 위해서는 유기 용매의 친화도가 가장 중요하지만, 더불어 유기 용매의 분자 크기에 영향을 받는 고분자의 유연성 정도가 중요한 변수로 작용한다. 위의 결과에서 hexane 에 대한 6FDA-SIDA, PMDA-SIDA 의 경우 BTDA-SIDA 와 큰 차이를 보이지 않는 것을 보았다. 그러므로 본 실험에서 제조된 3 가지 폴리실록산이미드 막들은 모두 실록산 그룹에 의하여 분자들 간의 낮은 응집력으로 매우 유연한 mobility 를 가지기 때문에 유기용매가 막으로 확산하는데 큰 장벽이 없는 것으로 보인다.

Fig. 24 은 6FDA-SIDA 막을 0.05 wt%로 고정하여 팽윤 되는 현상에 대한 것이고 Fig. 25 는 3 가지 막의 물과 유기용매의 혼합용액(0.05wt%)에 대한 용해도 선택도(sorption selectivity)를 알아보았다. 용해도 test 에 사용된 유기 용매 중 특성이 있는 5 가지 유기용매를 선정하였는데 ethyl alcohol(EtOH),

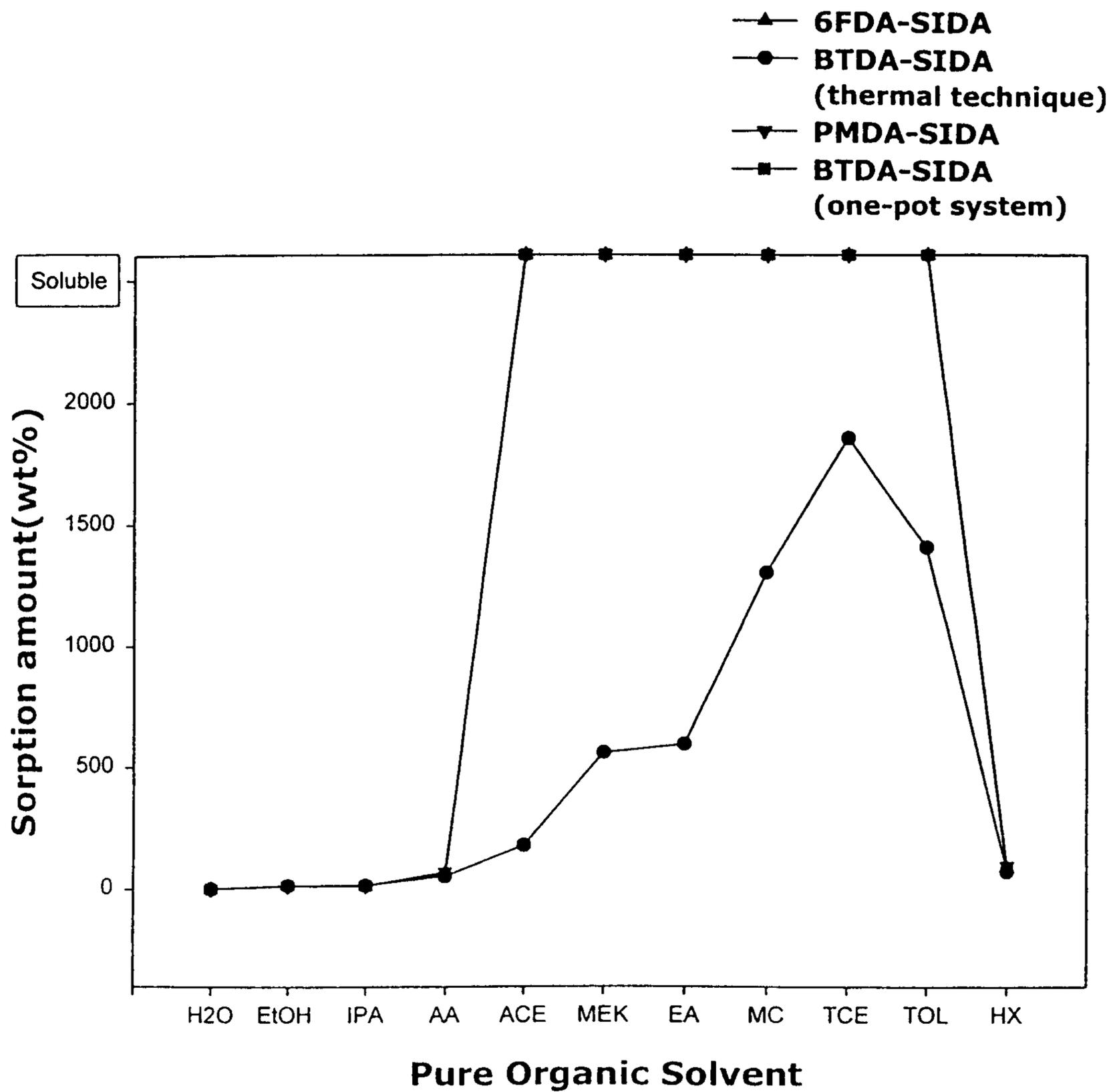


Fig. 23 Sorption amount of polysiloxaneimide membranes in pure organic solvents at room temperature.

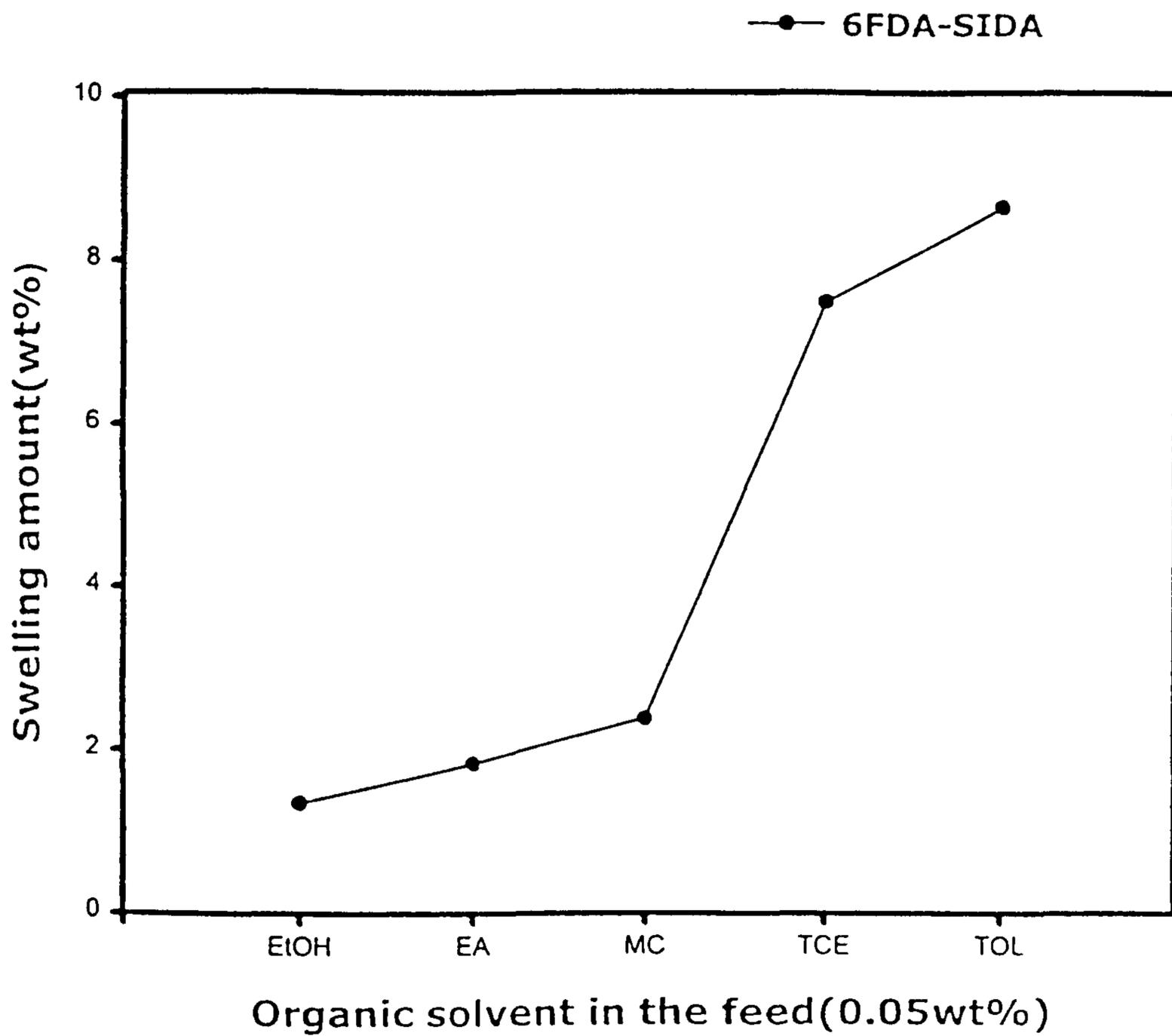


Fig. 24 Swelling amount of 6FDA-SIDA for the dilute aqueous organic solutions at room temperature.

ethyl acetate(EA), methylene dichloride(MC), trichloroethylene (TCE), toluene(TOL)이다. 이들의 특징은 EtOH에서 TOL으로 갈수록 물에 대한 용해도가 작은 무극성의 경향을 보이므로 이 순서로 배열하여 실험하였다. 이 중 EtOH는 가장 molar volume이 작고 EtOH를 제외하고는 MC가 작다. 그리고 TOL은 가장 molar volume이 큰 것이 특징이다. 여기에 대한 경향성 또한 EtOH에서 TOL의 유기용매로 갈수록 팽윤도가 증가하는 결과를 보인다. 흥미있는 사실은 Fig. 24의 결과와 Fig. 25의 결과와의 불일치하는 부분이다. 일반적으로 많은 연구결과가 단일용매에 대한 팽윤도와 혼합용매에 대한 팽윤도가 서로 일치하는 결과가 많이 발표되어 있다. 그러나 이러한 연구결과는 항상 삼성분계의 상호작용들을 많이 고려하지 않는 문제를 안고 있다. 즉 순수한 원액에 대한 실험 결과와 달리 2성분계의 요소가 작용한다. 물과 유기용매의 친화도와 막의 선택성이 좌우하게 된다. 액체 혼합물간의 coupling 현상은 물과의 수소 결합이 가장 강한 에탄올과의 극성-극성 상호작용, 그 다음으로 극성-비극성, 비극성-비극성 순서로 현저하게 나타난다. 여기에서도 TCE와 TOL의 경우 물에 대한 수소 결합력이 작아지면서 물과 혼합되는 경향이 매우 약하기 때문에 물과 함께 실록산 그룹이 함유된 막에 진입하기가 어려울 것으로 분석된다. 이와 반대로 EtOH으로 갈수록 낮은 용해도와 용해도선택도를 보이는데 이들은 물과의 결합력이 강하여 물에 대하여 친화력이 작은 막에 대하여 진입이 매우 어렵게 된 것으로 여겨진다. 특히 폴리실록산이미드막과의 상호작용이 가장 좋은 TCE보다 TOL에서 가장 높은 팽윤도와 용해도선택도를 보인다는 점이 주목된다. 각각의 막은 EtOH에서 TOL으로 변화함에 따라 PMDA-SIDA > 6FDA-SIDA > BTDA-SIDA의 순으로 나타나고 있다. PMDA-SIDA는 가장 많은 실록산을 함유하고 있기 때문에 소수성 유기물질에 대하여 가장 높은 친화도를 보이고 실록산 비율이 작지만 벌키하고 표면에너지가 낮은 불소를 함유하고 있는 6FDA-SIDA가 그 다음의 용해도선택도를 보인다. BTDA-SIDA의 경우도 같은 경향을 보이나, 고분자 구조에 polar한 그룹을 포함하고 있어 유기용매의 진입이 이들 막보다 자유롭지 못해 수치가 떨어지는 경향을 가진다. 특히, molar

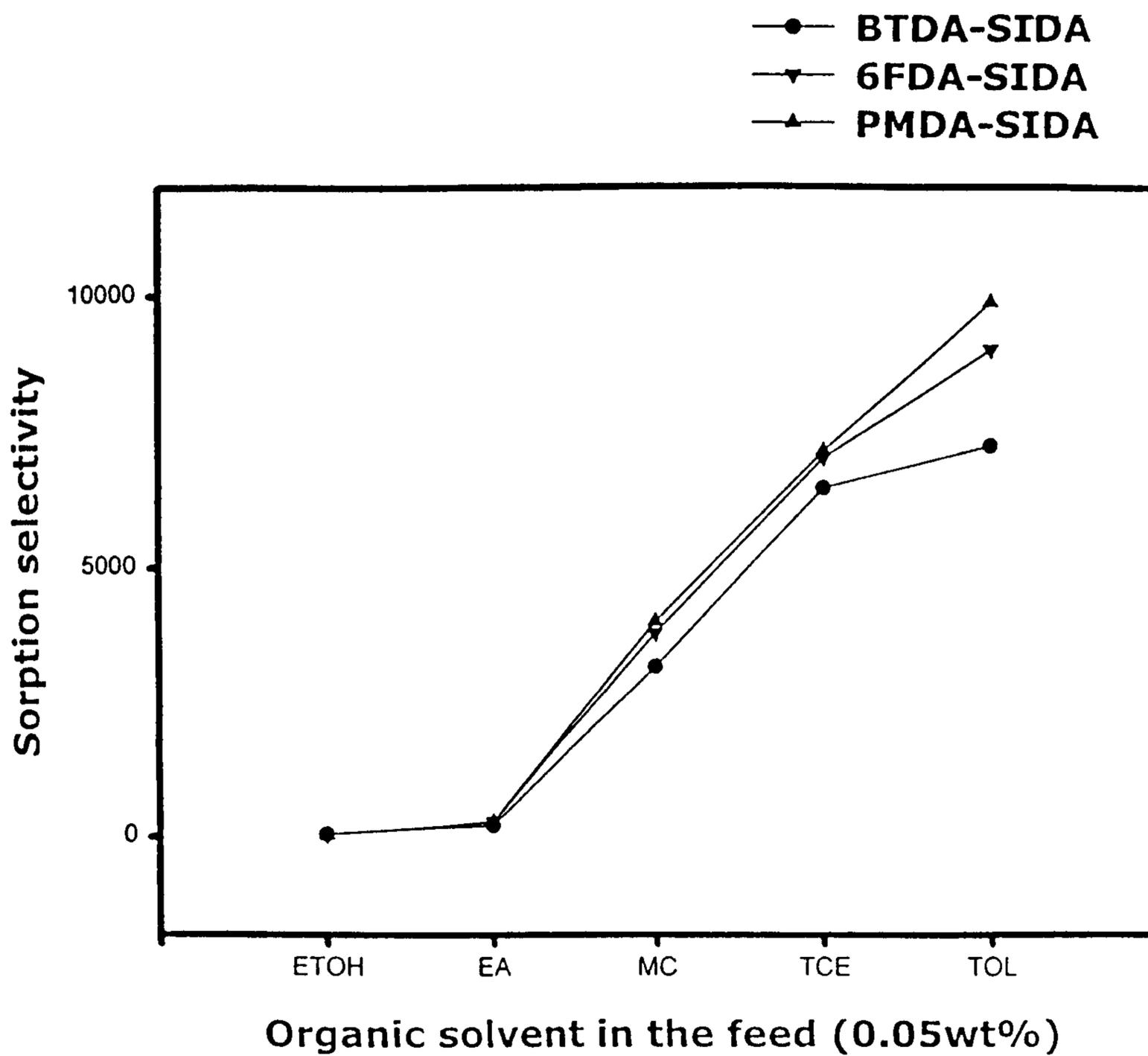


Fig. 25 Sorption selectivity of polysiloxaneimide membranes for the dilute aqueous organic solutions at room temperature.

volume 이 가장 큰 TOL 의 경우 이런 현상이 두드러진다. 그러나 실록산 함유비가 30~40wt% 로 다량 포함하고 있고 이들의 함유비가 비슷하여 큰 차이를 보이지는 않는다.

Fig. 26 과 27 에 투과용액의 투과속도와 선택도를 각각 나타냈다. 이 실험에서는 ethyl alcohol(EtOH), ethyl acetate(EA), methylene dichloride(MC), trichloroethylene(TCE), toluene(TOL)을 선정하여 0.05 wt% 의 유기용매를 혼합한 액체혼합물을 사용하였다. 전체적으로 투과속도는 EtOH 에서 TOL 으로 갈수록 증가하는 것을 알 수 있다. 선택도도 마찬가지로 TOL 에서 최대 값을 보였다. 특히 앞에서 언급했지만 막과의 친화성이 가장 좋은 TCE 에서 최대의 선택도 및 투과도가 나타나지 않고 용해도선택도가 가장 우수한 TOL 에서 나타난다. 이런 경향성은 앞에서 보여준 대로 유리상고분자인 불소계폴리이미드와 아주 구별되는 결과로 두가지 폴리마의 Tg 차이에서 나온 결과로 학술적으로도 중요한 결과로 보여진다. 즉 폴리실록산이미드의 경우 TOL 과의 친화도가 좋기 때문에 용해도선택도도 아주 우수하고 유리전이온도가 아주 낮아 막의 mobility 를 더욱 크게 하고 투과물질의 확산 저항은 더욱 줄어들게 하기 때문이다.

제조된 폴리실록산이미드 막은 실록산 그룹을 30~40wt%, 그리고 불소를 함유하고 있으므로 자체적으로 유연성이 큰 고무상의 고분자가 선택된 유기용매에 의해 더욱 크게 팽윤 되는 효과까지 더해져서 TOL 의 molar volume 이 크에도 불구하고 가장 높은 투과속도를 보이는 것이다. 이렇게 실록산 그룹이 40wt%정도이상 포함되면 이들의 거동이 이미드링 보다는 실록산의 성질에 좌우된다는 것이 알려진 바 있다[46-51]. 여기서 BTDA-SIDA 막도 같은 경향성을 보이나, TOL 의 경우 투과속도와 선택도 모두 다른 막에 비하여 차이를 보이는 데 6FDA-SIDA ,PMDA-SIDA 는 BTDA-SIDA 보다 높은 용해도 선택도를 갖고 있기 때문이다. 유기용매 중에서 가장 막과의 친화력이 좋아 투과속도와 선택도 모두 증가한다. 반대로 EtOH 과 물의 혼합용액으로 갈수록 물과의 결합력이 강하여 막과의 interaction 이 작아지고 이런 비용매의 성질은 폴리실록산이미드 막을 오히려 자체적으로 뭉치어 경직시키는 결과

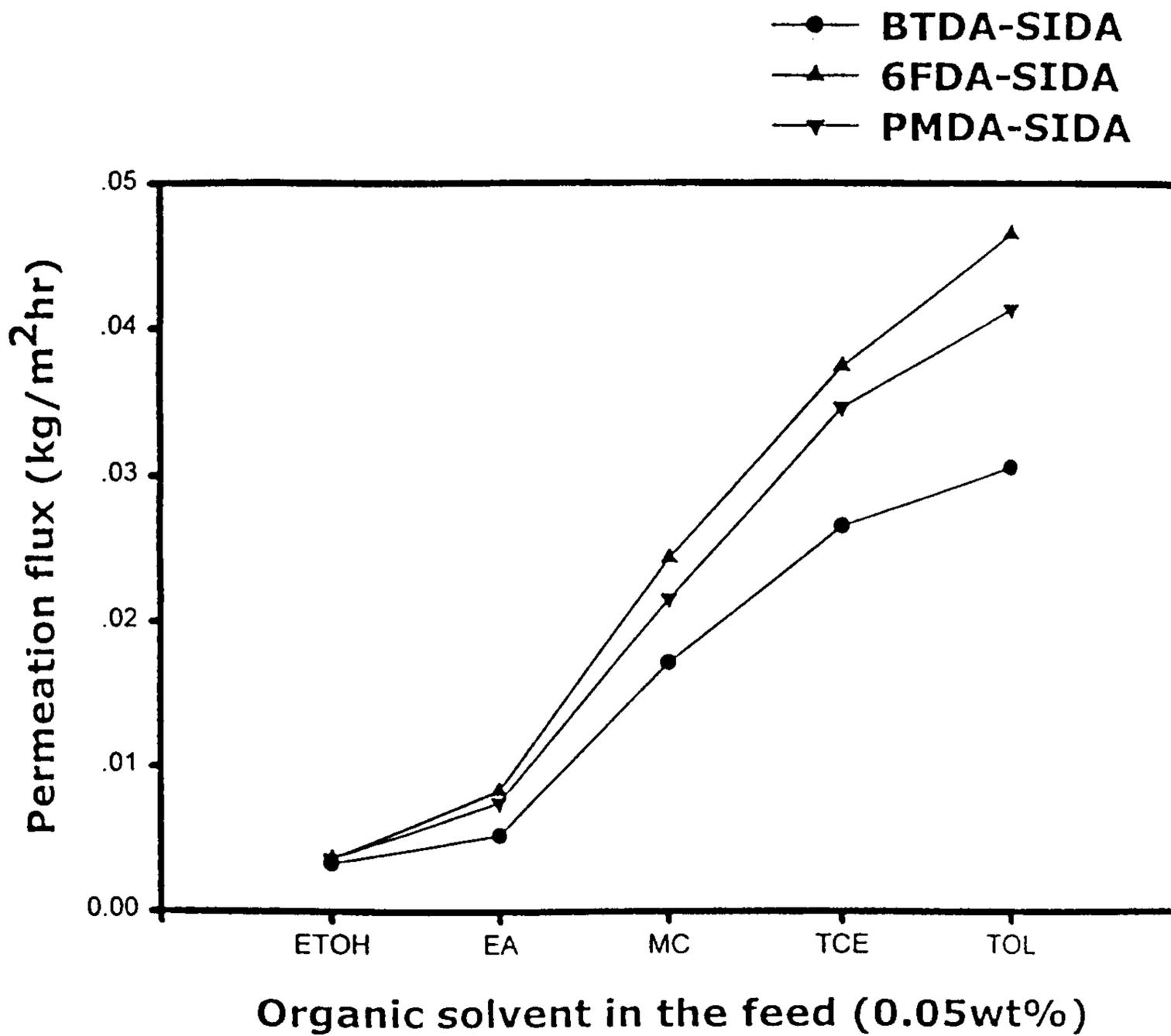


Fig. 26 Permeation flux of polysiloxaneimide membranes for the dilute aqueous organic solutions at 30°C.

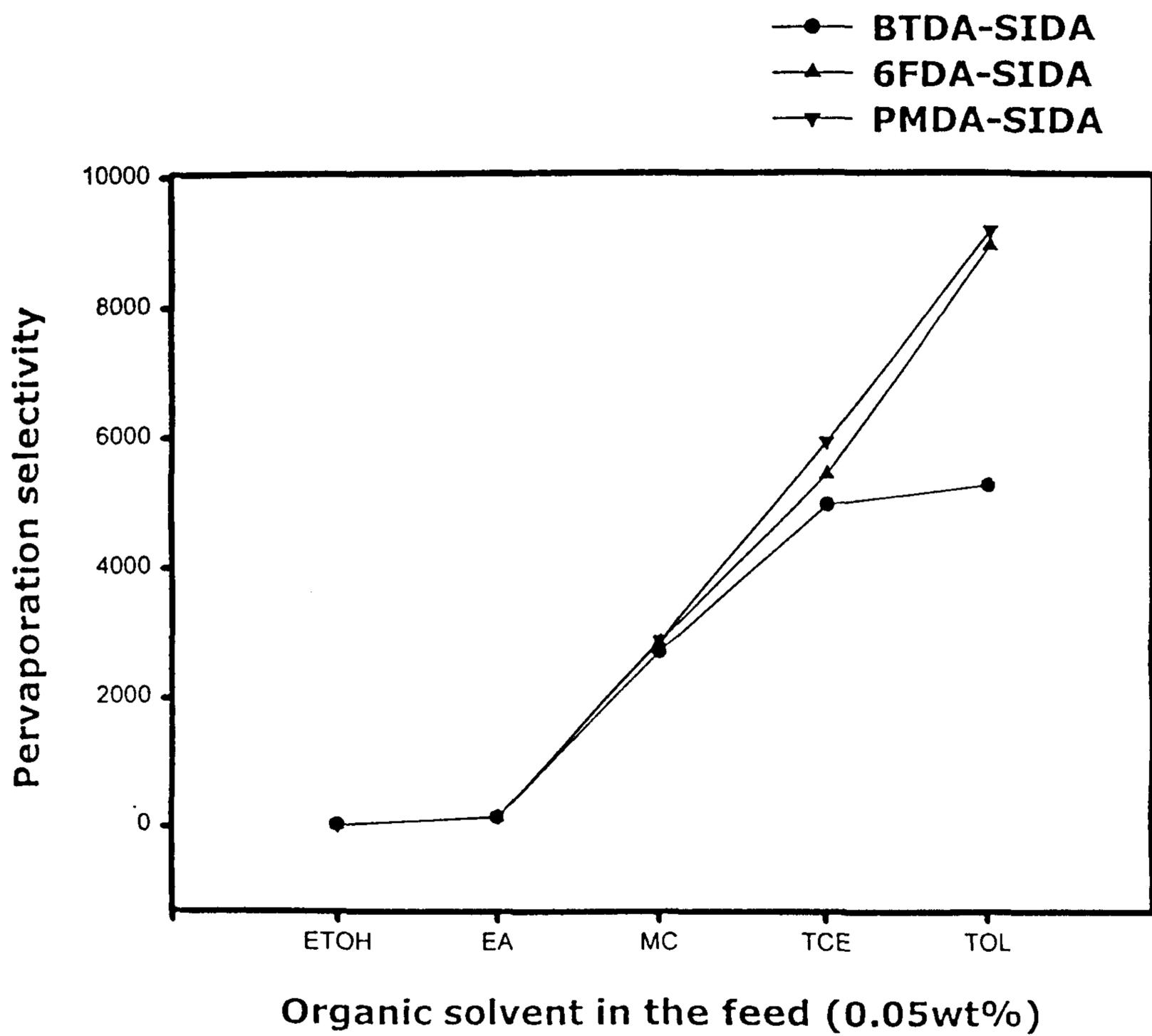


Fig. 27 Pervaporation selectivity of polysiloxaneimide membranes for the dilute aqueous organic solutions at 30°C.

를 가져오므로써 투과속도와 함께 선택도도 작아진다. 이 이유에 대해 앞에서 언급하였다. 이런 현상은 투과증발의 선택도에서도 일치하고 PMDA-SIDA > 6FDA-SIDA > BTDA-SIDA 의 순으로 나타나고 있다. 그러나, 투과속도는 dianhydride 종류에 따라 6FDA-SIDA > PMDA-SIDA > BTDA-SIDA 순으로 나타나는 것을 알 수 있다. 이런 이유는 막과 유기용매의 친화도가 PMDA-SIDA > 6FDA-SIDA 임에도 불구하고 이들의 차이가 크지 않을 뿐더러 폴리실록산이미드의 물성 평가에서 XRD, FFV 결과로 언급하였듯이 6FDA-SIDA 가 가장 chain mobility 가 크고 BTDA-SIDA 가 크지 않기 때문으로 해석할 수 있다. 결론적으로 이들의 거동을 종합해 보면 폴리실록산이미드 막의 소수성 재료와 가장 가까운 극성의 차이를 보이는 소수성 유기용매에 대해서 적은 양을 함유하고 있더라도 높은 선택도와 함께 높은 투과속도를 보이는 것을 알 수 있었다.

투과증발법은 액체 혼합물로부터 고분자의 성분으로부터 선택적 흡수가 일어난 후 막을 통해 확산이 일어나고 막의 하부에서 증기상으로 탈착이 일어나는 공정이다. 그러므로 주어지는 공급 액의 온도와 압력 등의 운용 조건 하에서의 분리 공정이 막의 선택성과 투과도의 함수로 나타나기 때문에 이의 거동을 알아보려고 한다. 앞에서 말하였듯이, 투과증발 공정은 이성분계의 액체 혼합물로부터 한 화합물을 선택적으로 수확시켜 확산시키는 이점이 있는데 이는 증류와 같은 재래식 분리 공정의 증기-액 평형 곡선의 변화를 초래하게 된다.

Fig. 28 에는 MC 의 농도를 0.01wt%에서 1%까지 증가시켜서 투과속도와 선택도를 나타냈다. 즉, MC 의 농도가 증가 할수록 막과 MC 와의 친화력이 증가하면서 활성도가 커지게 되는데, 이런 현상은 막을 더욱 가소화 시키고 팽윤되는 결과를 가져온다. 이 막의 팽윤은 투과속도를 증가시키고 막의 선택도를 감소시키는 경향을 보이는 것으로 여겨진다.

Fig. 29 에서는 BTDA-SIDA 막과 MC 농도 0.05wt%로 고정하여 하부압력의 영향을 살펴 보았다. 하부 압력은 투과증발공정의 추진력과 직접적인 관계가 있기 때문에 투과 속도와 선택도에 중요한 인자가 된다. 물과 MC 의

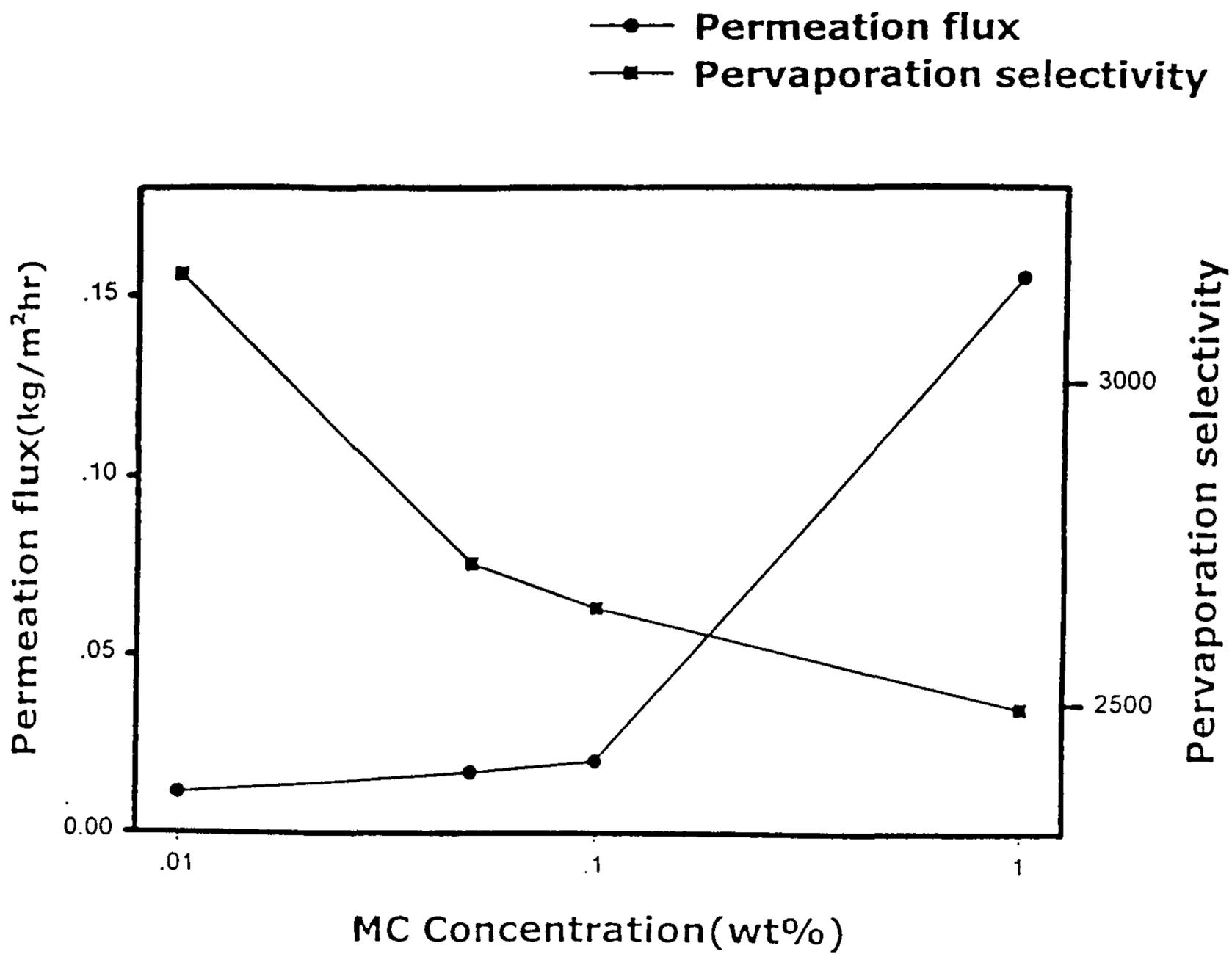


Fig. 28 Effect of organic concentration in feed solutions on permeation flux and pervaporation selectivity of polysiloxaneimide membranes solutions at 30°C.

투과성분계에서 steady-state 에 도달하는 1.35 torr 의 하부압력에서 15 torr 까지 증가시켰다. 실험 결과, 하부압력이 증가하면 추진력 감소로 인해 투과성분 MC 의 증발과 탈착 속도가 느려져서 탈착 저항이 증가하게 되므로 막 하부면에 MC 의 농도가 증가하게 된다. 이러한 탈착 저항은 전체적으로 투과속도를 감소하는 경향을 보이게 한다. 여기서 중요한 것은 액체 혼합물의 상대 휘발도가 선택도와 투과속도에 영향을 주게 되는 데 이는 물에 비하여 포화증기압이 큰 휘발성을 가지는 MC(430mmHg)가 빨리 증발하기 때문이고, 포화증기압이 작은 휘발성 성분이 작은 물(23.7mmHg)은 투과속도의 감소분이 MC 의 투과속도에 비하여 현저하게 변화하므로 전체적으로 선택도는 증가하게 되는 것이다.

Fig. 30 에서는 BTDA-SIDA 의 폴리실록산이미드 막과 0.05wt%의 MC 농도를 고정시키고 공급용액의 온도를 30°C 부터 60°C 로 증가시키면서 그 거동을 살펴보았다. Solution-diffusion 이론에 의하면 막을 통한 온도 효과에 대하여 다음과 같은 Arrhenius 관계가 성립한다. ($\phi = \phi_0 \exp(-E_a/RT)$). 여기서 ϕ_0 는 preexponential factor 이고 E_a 는 투과증발에 대한 활성화에너지로서 확산에 대한 활성화 에너지(permeation activation energy)와 용액열(ΔH)의 합과 같다. 그러므로 공급 용액의 온도가 증가하면 투과속도가 증가하는 것은 막내 투과물인 MC 의 용해도와 막 하부로부터의 확산속도와 깊은 관계가 있다. 공급 용액의 온도가 증가하면 막내부의 free volume 이 증가하게 되어 chain 의 mobility 가 커지고 이로 인하여 막의 유동성이 증가하게 된다. 이는 투과속도의 증가와 확산 계수의 증가를 가져오게 한다. 이 막의 팽윤은 투과속도를 증가시키고 막의 선택도를 감소시키게 된다.

Fig. 31 에서 막두께가 증가함에 따라 막 저항이 증가하면서 투과속도가 감소하고 선택도는 증가하게 되는데 큰 차이를 보이지는 않았다. 투과증발 조건에 따른 거동을 종합해 볼 때, 농도와 온도의 증가는 투과속도가 증가하고 선택도는 감소하는 결과를 보였으며, 하부압력과 막의 두께의 증가는 투과속도를 감소시키고 선택도를 증가하는 결과를 가져왔다.

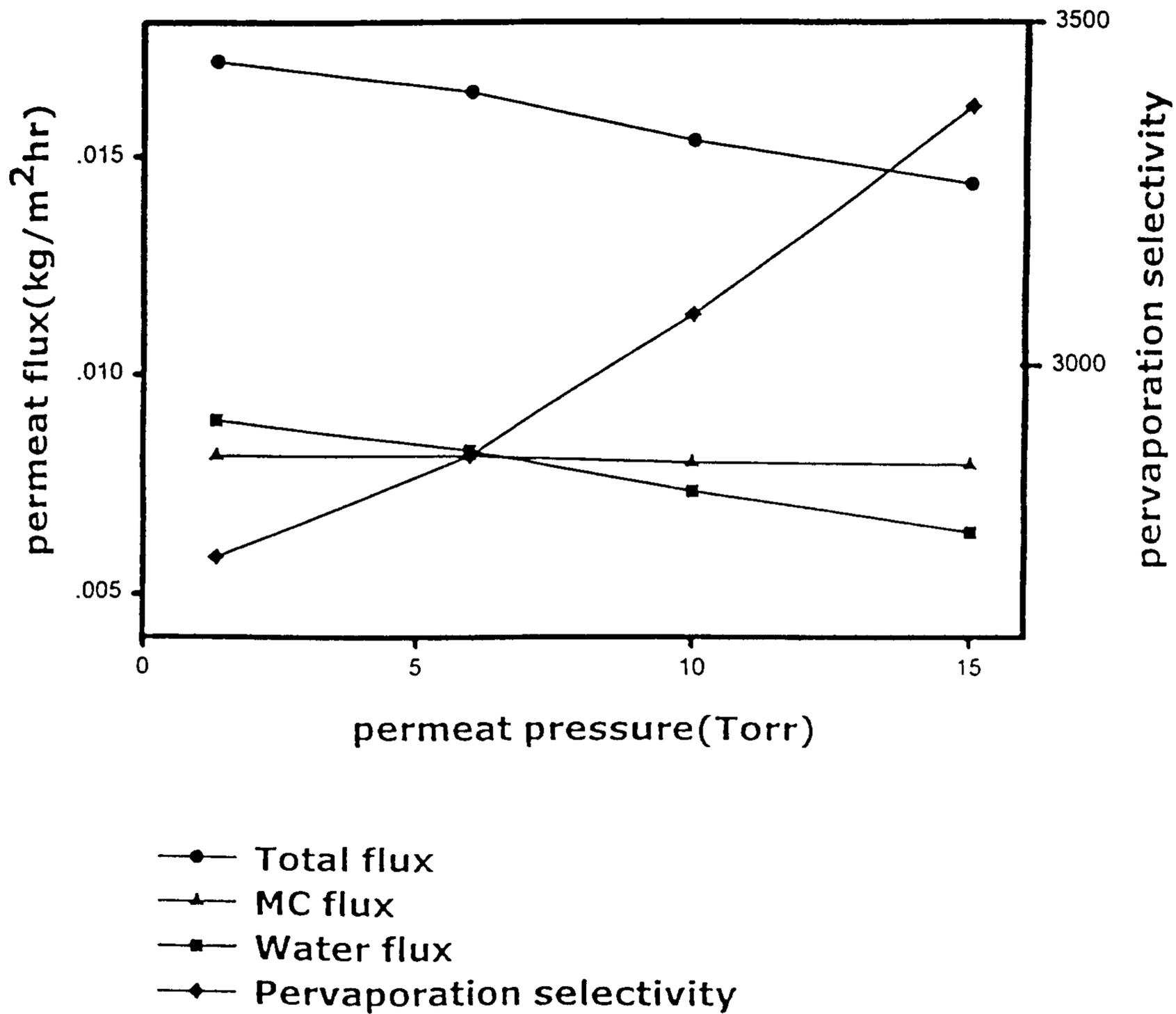


Fig. 29 Effect of permeation pressure on permeation flux and pervaporation selectivity of polysiloxaneimide membranes solutions at 30°C.

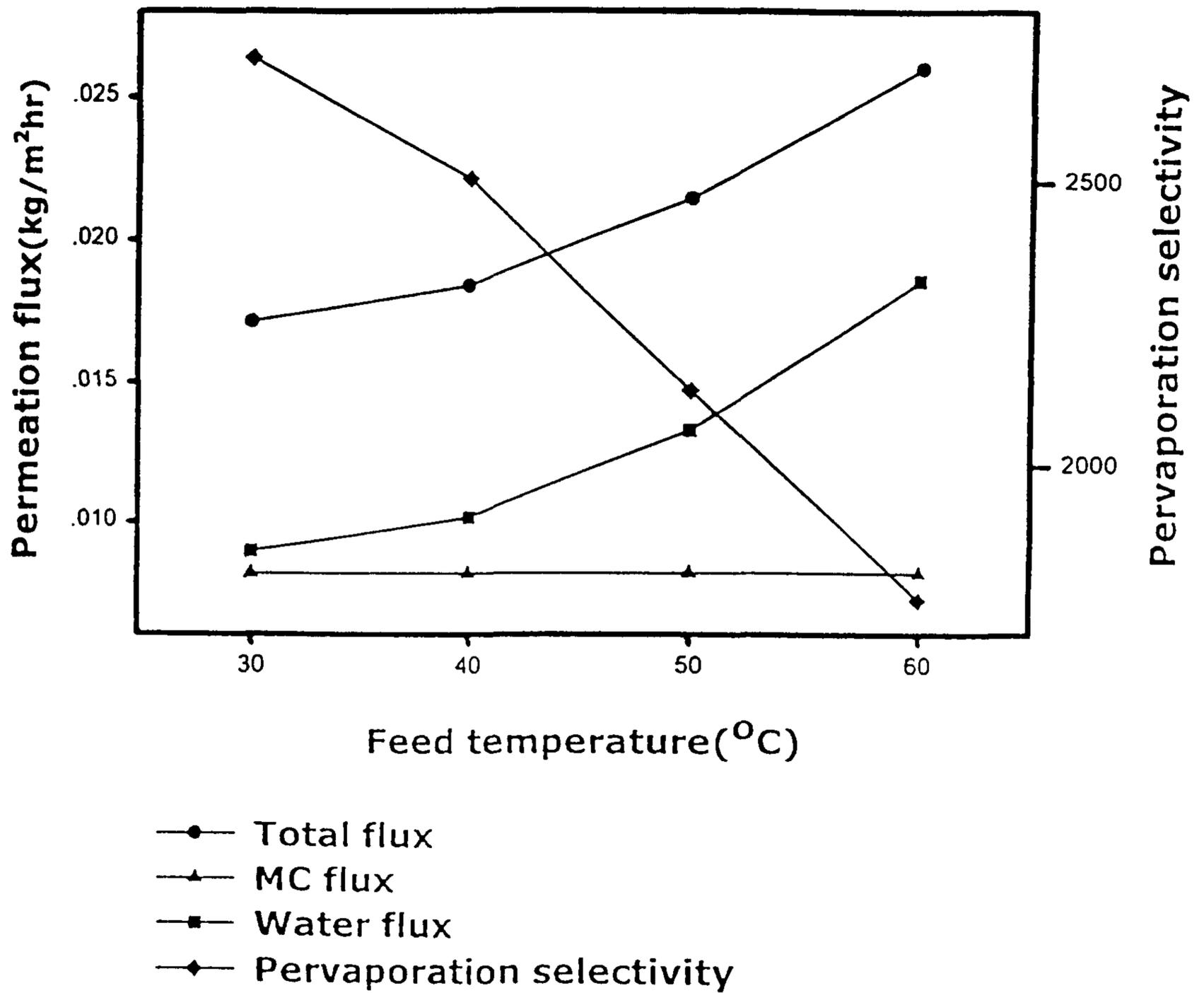


Fig. 30 Effect of feed temperature on permeation flux and pervaporation selectivity of polysiloxaneimide membranes solutions.

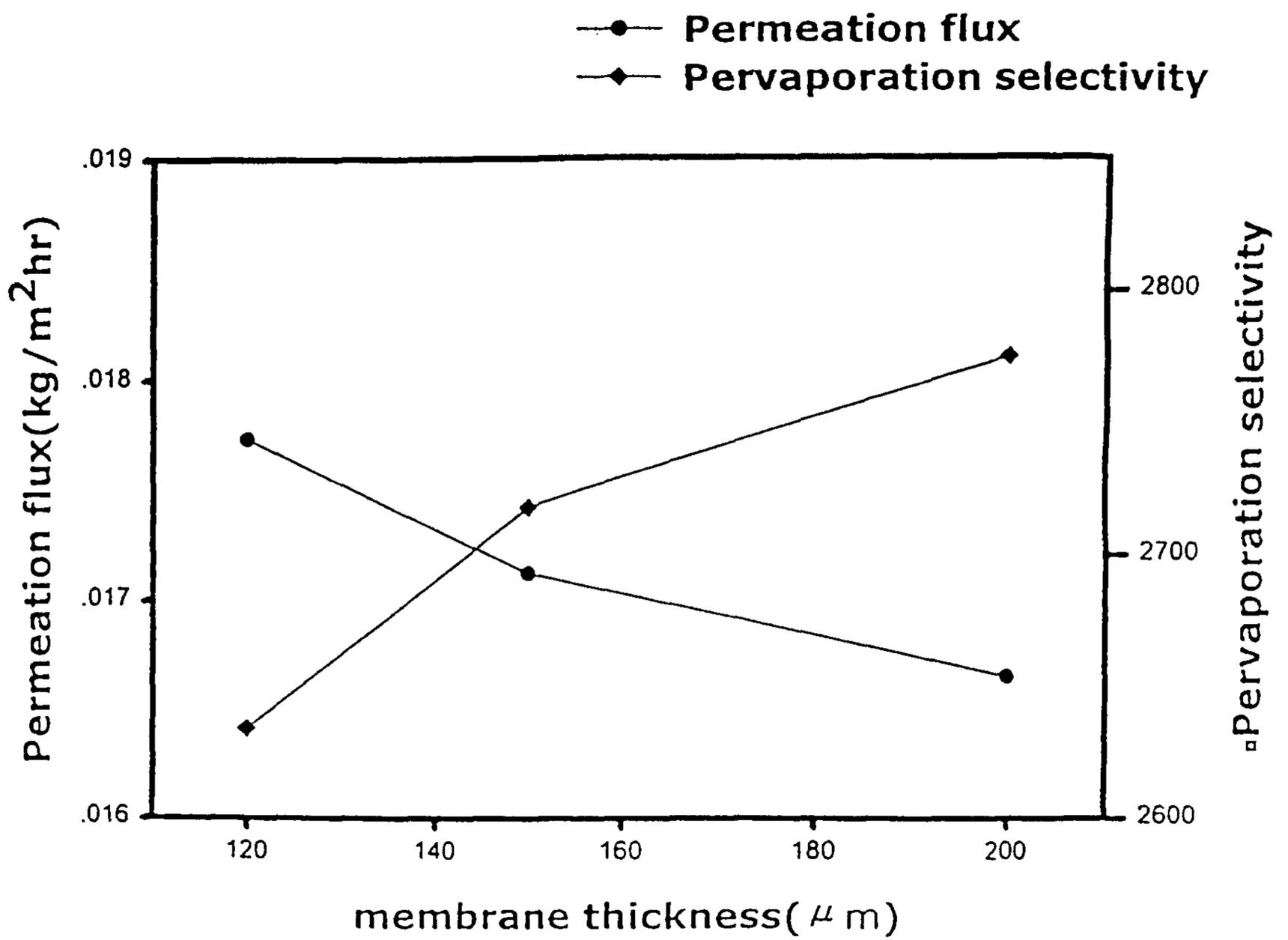


Fig. 31 Effect of membrane thickness on permeation flux and pervaporation selectivity of polysiloxaneimide membranes solutions at 30°C.

제 5 장. 결 론

- 오염된 오폐수속에 존재하는 난분해성 소수성 유기용매들의 제거에 아주 우수한 특성을 가진 새로운 불소계 및 실리콘계 폴리이미드막소재를 개발하였다. 제조된 막들은 막두께가 300 μm 에서 0.05wt%의 유기용매가 포함된 수용액하에 methylene dichloride(MC)의 경우 0.022kg/m₂hr과 2800 정도, trichloroethylene(TCE)의 경우 0.038 kg/m₂hr과 6000 정도의 값을 toluene의 경우 0.045kg/m₂hr과 9000 정도의 높은 투과량과 선택도를 보여 실제적으로 막분리공정에 적용이 가능할 정도로 높은 투과특성값을 보였다. 세부적으로는 얻어진 결과를 정리하면 다음과 같다.
- 일련의 불소그룹이 치환된(또는 치환안된) 폴리이미드(또는 막)를 제조하였다. 에스테르피케이션과 환원반응의 두단계를 거쳐 합성된 불소함유다이아민인 Perfluoroakyl 3,5-diamino benzoate (PFDAB)와 m-PDA, p-PDA, SiDA, DABA TRMPD 등의 여러가지 다이아민과 여러가지 방향족 dianhydride와의 축중합반응을 거쳐 제조하였다. X-ray 분석결과는 불소치환여부에 관계없이 제조된 폴리이미드가 모두 무정형고분자였다. 불소치환폴리이미드의 경우 치환되지 않는 폴리이미드에 비해 아주 낮은 Tg 및 높은 밀도 및 높은 비자유부피분율을 가지고 있었다. 접촉각측정에 의한 표면에너지계산결과는 불소그룹의 치환이 폴리이미드의 표면에너지를 낮게 하였음을 보여주었으며 그룹기여이론으로부터 계산된 폴리이미드의 용해도상수값들의 계산결과와도 일치하고 있다. 불소치환된 폴리이미드는 치환되지 않는 폴리이미드에 비해 비극성인 유기용매에 대한 용해도를 증가시켰다.
- 불소가 치환된 폴리이미드막과 불소가 치환되지 않는 폴리이미드막을 사용하여 투과증발법에 의한 물속의 여러가지 유기용매의 제거에 관한 용해도 및 투과증발실험을 수행하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다. 벌키하고 표면에너지가 낮은 불소그룹의 치환은 유기용매에 대한 용해도를 증가시켰으며 이것은 용해도상수이론에 유래된 상호작용상수의 값들과

잘 일치되었다. 표면에너지가 낮은 불소그룹의 치환은 친수성이 강한 용매보다 소수성이 강한 유기용매들의 폴리이미드에 대한 용해도선택도를 증가시켰다. 이러한 증가된 용해도 및 용해도선택도와 이로 인한 폴리이미드막의 가소화과 벌키한 측쇄의 도입으로 인한 비자유부피의 증가로 인한 유기용매의 확산저항을 줄여 소수성 유기용매들의 투과속도 및 선택도를 향상시켰다. 유기용매의 농도 및 온도의 증가에 따라 투과속도 및 투과량이 증가하였으며 하부압력의 증가에 따라 투과량은 감소하지만 선택도는 높아지는 결과를 보였다. 표면에너지가 낮은 불소그룹의 도입은 투과증발법에 의한 물속의 유기용매의 분리에 우수한 특성을 가진 막이 제조될 수 있음을 확인시켜 주었다.

- 여러가지 다이안하이드라이드와 여러분자량의 SIDA 을 단독으로 사용하여 polyamic acid 를 통한 thermal imidization technique 과 유기용매내에서 이미드반응을 수행하는 one-pot system 을 이용한 polycondensation 반응을 통하여 polysiloxaneimide 막을 제조하였다. 이들은 점도는 0.65dl/g 이상을 보였고 평균 분자량의 측정 결과 100,000 부근의 높은 값을 보였다. dianhydride 의 종류에 관계없이 Tg 는 상온 이하의 아주 낮은 값을 보였고, 고분자의 밀도 또한 낮은 값을 보였으며 비자유부피는 높은 값을 보였다. X-ray 분석결과 d-space 값은 높은 값을 보여 유리상의 고분자임을 확인하였다. 접촉각 측정에 의한 표면에너지 계산 결과로 보아 함유된 실록산 그룹은 16~23dyne/cm 의 낮은 값을 얻게 하였다.
- Polysiloxaneimide membranes 을 물속의 여러가지 유기용매의 제거에 관한 용해도선택도 및 투과증발법 실험에 사용하였다. 표면에너지가 낮고 chain mobility 가 큰 실록산 그룹이 포함된 제조된 막들은 유기용매에 대한 확산 저항을 줄이고 친수성이 강한 용매보다 소수성 유기용매에 대하여 더 친화성을 보였다. 그러므로 용해도선택도와 투과증발법 실험 결과에서 소수성 유기용매에 대하여 매우 높은 선택도를 보였고 투과속도 또한 증가하는 경향을 보였다. 투과증발법 실험에서는 여러가지 운전조건을 변화시켜 보았다. 물속에 대한 유기용매 농도의 증가와 공급액의 온

도의 증가에 대하여 투과속도는 증가하고 선택도는 감소하였다. 하부 압력의 증가와 막 두께의 증가에 대하여 투과속도는 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 보였다. Polysiloxaneimide membranes 는 투과증발법에 의한 물속의 유기용매 분리에 우수한 특성을 가진 막재료로서 사용가능성을 확인시켜 주었다.

제 6 장. 참고문헌

1. M. Venkatesh, Control VOCs from Wastewater Systems, Chem. Eng. Prog., May (1997) 33-38
2. Bradley A. Okoniewski, Remove VOCs from Wastewater by Air Stripping, Chem. Eng. Prog., Feb. (1992) 89-93
3. Gilbert M. Long, Clean Up Hydrocarbon Contamination Effectively, Chem. Eng. Prog., May (1993) 58-67
4. Jimmy L. Humphrey, Separation Processes: Playing a Critical Role, Chem. Eng. Prog. Oct. (1995) 31-41
5. R.Y.M. Huang, Pervaporation Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, 1990
6. Marcel Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London
7. P. A. Parker, J. Am. Chem. Soc., (London) 144(1854) 177)
8. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings and E. C. Martin, Ind. Eng. Chem., 53 (1961) 45)
9. H. L. Fleming, Consider Membrane Pervaporation, Chemical Engineering Process, 46(1992)
10. A. S. Michaels, R. F. Baddour, H. J. Bixler and C. Y. Choo, Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. Develop., (1962), 14 V.
11. N. Schrodtt, R. F. Seeeny and A. Rose, Division of Industrial and Engineering Chemistry, 144th Meeting, AcCS, Los Angeles, March 1963
12. R. B. Long, Ind. Eng. Chem. Fundamentals., 4(1965) 445
13. M. Yoshikawa, H. Yokoi, K. Sanui and N. Ogata, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 22(1984) 473
14. S. Sourirajan, B. Shiyao and T. Matsuura, An approach to membrane separation by pervaporation, proceedings of the second international conference on pervaporation processes in chemical industry, San Antonio, Mar. (1987) 9
15. R. Rautenbach and R. Albrecht, J. membrane Sci., 7:203, 1980

16. P. Brun, C. Larchet, and G. Melet, and G. Bulvestre, *J. Membrane Sci.*, 23:257, 1985
17. M. H. V. Mulder, T. Franken and C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, 17(1984) 289
18. Fujita, H., *Fortschr. Hochpolym. Forcch.*, 3 (1961) 1
19. C. J. van Oss, J. Visser, D. R. Absoom, S. N. Omenyi and A. W. Naumann, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 18(1983) 133
20. Hubert L Fleming, Consider Membrane Pervaporation, *Chem Eng. Prog.*, July (1992) 46-52
21. R. Y. M. Huang, *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
21. William J. Koros, *Membranes: Learning a Lesson from Nature*, *Chem. Eng. Prog.* Oct. (1995) 68-81
22. H. Strathmann, C.-M Bell and J. Kerres, *Gas Separation and Pervaporation : Membrane and Module Development, Desalination*, 77(1990) 259-278
23. Trong Q. Nguyen and Ken Nobe, Extraction of organic contaminants in aqueous solutions by pervaporation, *J. Membrane Sci.*, 30(1987) 11-22
24. I. Blume, J. G. Wijmans and R.W. Baker, The separation of dissolved organics from water by pervaporation, *J. Membrane Sci.*, 49 (1990) 253-285
25. Masakazu Yoshikawa, Takeshi Masuura and David Cooney, Studies on the state of permeant in the membrane and its effect on pervaporation phenomena, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol 42, (1991) 1417-1421
26. H. H. nijhuis, M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, Removal of trace organics from aqueous solutions. Effect of membrane thickness, *J. Membrane Sci.*, 61 (1991) 99-111
27. S. B. Jarogoppad, T. M. Aminabhavi, and R. H. Balundgi, Swelling Characteristics of Polymer Membranes in the presence of Aromatic Hydrocarbon Liquids, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44 (1992) 1687-1694
28. H. H Nijhuis, M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, Selection of Elastomeric Membranes for the removal of Volatile Organics from Water, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47 (1993) 2227-2243

29. Anne Jonquie \bar{r} es and Anthony Fane, Filled and unfilled composite GFT PDMS membranes for the recovery of butanols from dilute aqueous solutions : influence of alcohol polarity, *J. Membrane Sci.*, 125(1997) 245-255
30. M. Nakamura, S. Samejima and T. Kawasaki, Liquid Separation with Fluorinated Polymer Membranes, *J. Membrane Sci.*, 36 (1988) 343-351
31. Kueir-Rrn Lee, Der-Jang Liaw, Been-Yang Liaw and Juin-Yih Lai, Selective separation of water from aqueous alcohol solution through fluorine-containing aromatic polyamide membranes by pervaporation, *J. Membrane Sci.*, 131 (1997) 249-259
32. Satoko Mishima and Tsutomu Nakagawa, The characterization of UV modified Poly(dimethylsiloxane) Membranes and Their Permselectivity for Chlorinated hydrocarbons, *Kobunshi Ronbunshu*, 54(6) (1997) 375-383
33. Tejraj M. Aminabhavi, Sujata F. Harlapur and J. Dale Ortego, Sorption and Diffusion of Organic Liquids into Fluroelastomer Membranes, *Separation Science and Technology*, 32(14) (1997) 2321-2334
34. Shigekuni Sasaki and Shiro Nishi, Synthesis of Fluorinated Polyimides, in : Malay K. Ghosh, K. L. Mittal, *Polyimides-Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker Inc., pp71-120
35. A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.*, 68(3) 1964) 441-451
36. D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier Scientific Publishing Company, Part II, Chap. 7, Cohesive Properties and Solubility pp 189-225
37. Allan F. M. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, Chap. 14. Polymer cohesion parameters pp 279-320
38. Wu, S. Polar and Nonpolar interaction in Adhesion, *J. Adhesion*, 5 (1973) 39-55
39. Souheng Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Chap. 5. Determination of Surface Tension and Polarity, pp 169-213
40. S. I. Semenova, Chapter 3. Structure-Property Relationships of Polyimides and Chap. 4. Separation Properties of Polyimides, in: Haruhiko Ohya, Vladislav B. Kudryavtsev and Svetlana I. Semenova, *Polyimides Membranes – Applications, Fabrications, and Properties*, Gordon and Breach Publishers,

Tokyo, 1996, pp83-102

41. C. E. Sroog, Polyimides, *J. Polym Sci.: Macromolecular Reviews*, 11 (1976) 161-208
42. In Jun Park, Soo-Bok Lee, and Chang Kyun Choi, Surface Properties for Poly(perfluoroalkylethyl methacrylate)/Poly(n-alkyl methacrylate)s Mixtures, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54 (1994) 1449-1454
43. Naoto Tsutsumi, Akitoshi Tsuji, Chika Horie, and Tsuyoshi Kiyotsukuri, Preparation and Properties of Silicone-containing Polyimides, *Polym.J.*,24(9) (1988) 837-841
44. Anshyang A. Lin, Vinod R. Sastri, Giuliana Tesoro, and Arnoset Reiser, Raymond Eachus, On the Cross-Linking Mechanism of Benzophenone-Containing Polyimides, *Macromolecules*, 21 (1988) 1165-1169. E. Favre, P. Schaetzel, Q. T. Nguyen, R. Clement, J. Neel, Sorption, diffusion and vapor permeation of various penetrants through dense poly(dimethylsiloxane) membranes: a transport analysis, *J. Membrane Sci.*, 92 (1994) 169-184
45. M. Bennett, B. J. Brisdon, R. England, R. W. Field, Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams, *J. Membrane Sci.*, 137 (1997) 63-88
46. H. H. Nijhuis, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, Selection of Elastomeric Membranes for the Removal of Volatile Organics from Water, *J. Appl. Poly. Sci.*, 47 (1993) 2227-2243
47. Ward, W. J., Browall, W. R. and Salemme, R. M., Ultrafiltration Silicone /Polycarbonate membrane for Gas Separation Processes, *J. Membrane Sci.*, 1 (1976) 99
48. Takegami, S., Yamada, H. and Tsujii, S., Pervaporation of Ethanol/Water Mixtures Using Novel Hydrophobic Membranes Containing Polydimethylsiloxane, *J. Membrane Sci.*, 75 (1992) 93-105
49. Okamoto, K., Butsuen, A., Tauru, S., Nishioka, S., Tanaka, K., Kita, H. and Asakawa, S., Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures through Polydimethyl siloxane Block Copolymer Membranes, *Polymer J.*, 19 (1987) 747
50. C. S. Slater, P. J. Hickey, F. P. Juricic, Pervaporation of aqueous ethanol mixtures through polydimethylsiloxanes, *Sep. Sci. Technol.*, 25(9) and 10

(1990) 1063-1077

51. Yu Nagase, Shigehiro Mori, Masahiko Egawa, Kiyohide Matsui, Preparation of polyimide/polydimethylsiloxane graft copolymer and its permeabilities for gases and liquids, *Makromol. Chem.*, 191 (1990) 2413-2421

52. Ei-ichi, Akiyama, Yuriko Takamura, Yu Nagase, Studies on silicone-grafted copolyimides; Synthesis of soluble polyimide/polydimethylsiloxane graft copolymer and application to separation membrane, *Makromol. Chem.*, 193 (1992) 1509-1519

53. Jan Schauer, Petr Sysel, Vladimir Marousek, Zbynek Pientka, Jiri Pokorny and Microslav Bleha, Pervaporation and Gas Separation Membranes Made from Polyimide/Polydimethylsiloxane Block Copolymer, *J.Appl.Poly.Sci.*, 61 (1996) 1333-1337

54. Tadashi Uragami and Takeshi Morikawa, Permeation and Separation Characteristics of Alcohol-Water Mixtures through Poly(dimethyl Siloxane)Membrane by Pervaporation and Evapomeation, *J.Appl.Poly.Sci.*, 44 (1992) 2009-2018