

## Hydroxy Polyimide 막의 제조와 이산화탄소 투과 특성

우 승 문 · 최 종 진 · 남 상 용<sup>†</sup>

경상대학교 나노신소재공학부 공학연구원 아이큐브사업단  
(2012년 4월 24일 접수, 2012년 4월 26일 수정, 2012년 4월 26일 채택)

### Preparation of Hydroxy Polyimide Membranes and Their Carbon Dioxide Permeation Property

Seung Moon Woo, Jong Jin Choi, and Sang Yong Nam<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, I-Cube Center, Gyeongsang National University,  
Jinju 660-701, Korea

(Received April 24, 2012, Revised April 26, 2012, Accepted April 26, 2012)

**요 약:** 본 연구에서는 hydroxy polyimide (HPI)로 용매 증발법에 의해 제조가 되었다. 비다공성막의 기체투과성능 측정 결과로써, CO<sub>2</sub> 투과도는 약 85 Barrer이고, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 23으로 측정되었다. 고분자, 용매, 비용매-첨가제의 3성분계 시스템을 도입하여 평막과 중공사막을 제조하였고, 모폴로지와 기체투과성능을 전체방출형전자주사현미경과 버블플로우메타로 측정하였다. 평막과 중공사막에서 CO<sub>2</sub>투과도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 각각 18.28 GPU, 70 GPU를 6.72, 8.63으로 나타남을 확인하였다. 중공사막이 평막보다 기체투과특성이 우수하다는 것을 확인하였다.

**Abstract:** In this study, hydroxy polyimide (HPI) was prepared for non-porous membrane by solvent evaporation method. As the result of gas permeance properties measurement, CO<sub>2</sub> permeability was 85 Barrer and the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity was 23 at 30°C. Flat sheet membrane and hollow fiber membrane were prepared by using ternary system of polymer, solvent and non-solvent additive. Morphologies and gas permeance properties were measured by FE-SEM and bubble flow meter. Each CO<sub>2</sub> permeability of 18.28 GPU, 70 GPU and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of 6.72, 8.63 at 30°C in the flat sheet membrane and hollow fiber membrane. Hollow fiber membrane has gas permeance property better than flat sheet membrane.

**Keywords:** hydroxy polyimide, gas separation, hollow fiber membrane, carbon dioxide

#### 1. 서 론

이산화탄소 배출의 주요 원인은 인간이 필요로 하는 에너지의 약 85%를 화석연료로부터 얻고 있기 때문이며 향후에도 에너지 소비 증가에 따라 화석연료 사용량은 2030년대까지 계속 증가할 전망이다. 지구변화의 가장 큰 비중을 차지하는 이산화탄소는 주로 화석연료의 사용으로부터 발생되며 그 중에서 전력생산 과정에서 생성되는 이산화탄소 비중이 가장 크다. 국제적으로 제시되고 있는 기후변화를 대응하는 기술적 방안으로는 첫째, 에너지 효율 향상, 둘째, 원자력 또는 재생에너지 같은 저탄소 연료로의 대체, 셋째, 이산화탄소 포집, 저장기

술이 있다. 어떤 한 가지 기술방안만 가지고는 대기 이산화탄소 농도 안정화에 필요한 배출 감소의 모든 것을 해결할 수 없다. 감축할 온실가스의 많은 양 때문에 여러 기술적 방안을 모두 사용할 필요가 있다. 그러나 화석연료의 사용으로 발생된 이산화탄소를 현실적으로 처리할 수 있는 방법은 이산화탄소 회수 기술이다. 하지만 이산화탄소의 회수, 수송, 저장의 일련의 과정에서 전체비용의 80% 이상이 회수 단계가 차지하므로 저비용이면서 에너지 효율적인 이산화탄소 회수기술 개발이 시급하다[1-3]. 이러한 이산화탄소 포집, 저장기술의 기본적인 개념은 발생된 이산화탄소를 포집(capture)하여 이를 대기로 방출시키지 않고 처리하는 방법인 격리(sequestration) 또는 저장(storage)하는 기술을 총칭하는

<sup>†</sup>교신저자(e-mail: walden@gnu.ac.kr)

것으로, 일반적으로 CCS (carbon capture and storage) 로 명명하고 있다. CCS는 화석연료를 지속적으로 사용하면서 온실가스 농도를 안정화하는 일련의 방법 중의 하나가 될 것이다. 이산화탄소 포집, 저장기술은 총 감축비용을 줄이고, 온실가스배출 저감을 달성하는 데에 다양성을 증대시켜 주는 잠재력을 갖고 있다. IEA의 에너지기술 전망(ETP 2008)에 따르면 이산화탄소 회수저장(CCS)기술은 전체 저감할 양 중 19%를 감당하게 될 것이라고 예측하고 있다[4].

이산화탄소를 포집하는 기술에는 여러 가지가 있지만 분리막으로 포집하는 기술은 가장 주목받고 있는 기술 중 하나이다. 분리막 성능은 크게 좌우하는 것이 막의 소재이다. 폴리이미드는 내열성, 내화학적, 내방사성, 내마모성이 좋으며 우수한 기계적 강도, 절연 특성을 가지고 있어 전자, 전기, 항공, 복합재료, 고온접착 등 여러 산업분야에 활용되고 있다[5-7]. 폴리이미드로 제조한 막은 적당한 극성과 수소결합을 형성하는 능력 때문에 극성기체나 액체의 분리에 이용되고 있다. 그러나 일반적으로 폴리이미드는 극성 유기용매에 대해 불용성과 용융되지 않는 특징으로 인해 가공 및 공정으로의 적용이 용이하지 않아 이용에 한계를 지니고 있다. 이러한 단점을 극복하고자 폴리이미드의 기본 단량체인 무수물이나 아민의 구조를 변형하여 고분자의 물성을 조절하거나 물리화학적 특성을 개선하려는 연구가 진행되어 왔다. 주쇄에 유연한 화학적 구조를 가지는 단량체 및 자유체적을 증가시키기 위한 작용기를 도입 등이 주로 사용되어져 왔다[8,9]. APAF와 6FDA/BTDA/OPDA/BPDA/PMDA로 Poly amic acid (PAA)를 합성 후, 250°C에서 열적이미드화를 시켜 HPI를 얻을 수 있었다[10].

본 연구에서는 열적 이미드화 방법이 아닌 직접적인 합성법을 이용하여 HPI 제조하여 PBO로 변환되기 위한 적합한 모폴로지와 고투과 선택성을 지닌 HPI막을 제조하고자 하였으며 비다공성 막은 실제 응용분야에서는 생산성이 낮아서 사용이 불가능 하므로 상전이 공정을 통해 다양한 첨가제를 첨가한 다음 비대칭막을 제조하였다. 최종적으로는 이를 중공사막에 적용하고자 방사하여 그에 따른 모폴로지와 투과도를 알아보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 실험에서 Hydroxy polyimide를 제조하기 위해 di-amine인 2,2'-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl) Hexafluoropropane (APAF, TCI 순도 98%)와 dianhydride인 2,2'-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)에 의해 합성되어진 hydroxyl polyimide를 사용하였다. 용매는 Aldrich사로부터 구입한 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP 99.5%)와 dimethylacetamide를 정제 없이 사용하였다. Propylene glycol (PG), glycerin은 캐스팅 용액에 비용매-첨가제로 사용되었다.

### 2.2. Hydroxy Polyimide

실험에서 사용되어진 HPI는 분자량은 약 190,000 g/mol로 측정되었으며, 열적 성질을 알아보기 위하여 TGA와 DSC를 측정하였다. 300°C 이후에서 열분해가 시작됨을 확인하였고, 약 450°C에서 first weight loss가 관찰되었으며 DSC 측정 결과 250°C 부근에서 유리전이 온도가 나타나는 것을 확인 할 수 있었다[11].

### 2.3. 비다공성막의 제조

비다공성막(non-porous membrane)을 제조하기 위하여 합성된 고분자 HPI를 30 wt%로 하였고, 용매 DMF를 70 wt%첨가하여 제조하였고, 5시간 동안 단일상이 될 때까지 교반시킨 뒤 60°C 오븐에서 하루 동안 탈기 시켰다. 완전히 탈기된 용액을 깨끗한 유리판에 붓고 일정한 두께의 분리막을 제조하기 위해 나이프 양 옆으로 가이드 면이 있고 두께를 눈금 당 10 μm로 조절 할 수 있는 캐스팅나이프를 사용하였다. 또한 Auto bar coater (Gist. Co., Ltd.)를 이용하여 20 mm/sec의 일정한 속도로 막을 제조하였다. 제조된 막은 흠 후드에서 IR램프를 사용하여 하루동안 200°C 이상으로 온도를 조절하여 완전히 용매를 휘발시켜 제거한 뒤에 비용매(증류수)에 함침시켜 막을 유리판에서 분리하였다. 분리한 막은 상온에서 24시간 동안 건조시켜 사용하였다.

### 2.4. 비대칭막의 제조

#### 2.4.1. 평막의 제조

용매 교환법을 이용하여 비대칭 막을 제조하였다. 고분자-용매 시스템 외에 첨가제를 사용하여 상전이법을

통해 제작하였다. 유리판 위에 고분자용액을 도포하여 캐스팅나이프를 이용하여 일정한 두께로 막을 캐스팅하고, 모든 막에 공기 중 노출시간을 5초로 동일하게 조절한 뒤에 물로 채워진 응고조에 3일 동안 함침시켜 기공 형성 및 막내에 잔류하는 용매를 완전히 제거하였다. 제조되어진 막은 실온에서 하루동안 건조시킨 후에 특성평가를 실시하였다.

#### 2.4.2. 중공사막의 제조

중공사막의 방사를 위한 고분자용액 제조는 고점도용 교반기를 이용하여 균일상이 될 때까지 12시간 이상 혼합시켰으며 실온에서 만나질 동안 탈기 시켰다. 고분자용액을 고압 용기에 담은 후 압력을 일정하게 유지하기 위해 질소를 퍼지 시키며 고압용 기어펌프를 이용하여 일정한 속도로 방사하였다. 이때 고분자 용액의 온도는 실온으로 일정하게 유지하였고 용액 중에 불순물을 완전히 제거하기 위해 고분자 용액이 유입되기 전에 마이크로 필터를 사용하였다. 방사시에 내부 응고제로는 증류수를 사용하였으며 외부 응고제로는 수돗물을 사용하였다. 내부 응고제를 일정한 속도와 양으로 내보내기 위해 시린지 펌프를 사용하였다. 고분자 용액과 내부응고제는 노즐을 통해 나와 중공사 형태로 제조되게 되는데 노즐의 크기는 내경과 외경이 각각 0.2, 0.44 mm이다. 노즐에서 방사된 막은 세척조를 지나 권취 장치를 이용해 보빈에 감겼다. 제조된 중공사 막은 흐르는 깨끗한 물에 3일 이상 충분히 세척하여 잔존 용매를 완전히 제거하였다. 충분한 세척을 거친 중공사막은 실온에서 24시간 이상 동안 건조하였으며, 그 후에는 막의 특성을 평가하였다.

#### 2.5. 기체투과특성 평가

건조한 분리막으로  $1.5 \times 1.5$  cm의 유효면적을 갖는 테스트 투과셀을 제작하였다. 분리막을 통하는 기체의 투과도는 30°C에서 기체 투과셀과 고 진공 time-lag 장치를 이용하여 측정되었다. 이 실험을 위해 사용된 기체(CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)의 순도는 99.99% 이상이다. 이 기체투과 장치는 단일기체 및 혼합기체에 대한 정확한 투과도(P)의 계산이 가능하며 time-lag의 계산으로 확산도(D)를 얻을 수가 있다[10]. 투과도는 (1), (2)와 같은 Barrer, GPU단위로 표시되어 질 수 있다.

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

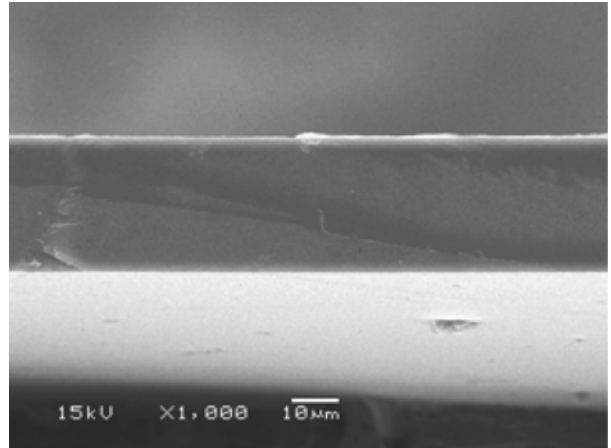


Fig. 1. The cross-section morphology of HPI dense membrane.

$$\text{GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^2 \text{ s cmHg} \quad (2)$$

평막은 건조시켜  $2.5 \times 2.5$  cm의 유효면적을 갖는 평막용 투과셀을 제작하였고, 중공사막은 5가닥으로 유효길이를 15 cm로 모듈을 제조하였다. 제조된 투과셀과 중공사막 모듈은 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 기체들의 기체투과특성을 측정하였다. 투과도는 버블플로우미터를 이용하여 측정하였으며 측정 전에 일정한 압력으로 기체들을 각각 한시간 이상 흘려주어 막의 안정화 시간을 주었다. GPU (Gas Permeance Unit)는 기체투과단위를 나타낸 것으로 cm<sup>3</sup>/s는 부피유속, 1/cm<sup>2</sup>은 막면적, cmHg는 압력을 각각 나타낸다. 선택도는 다음과 같이 식 (3)으로 계산 되어질 수 있다.

$$\alpha_{j/i} = P_j/P_i = (P/l)_j/(P/l)_i \quad (3)$$

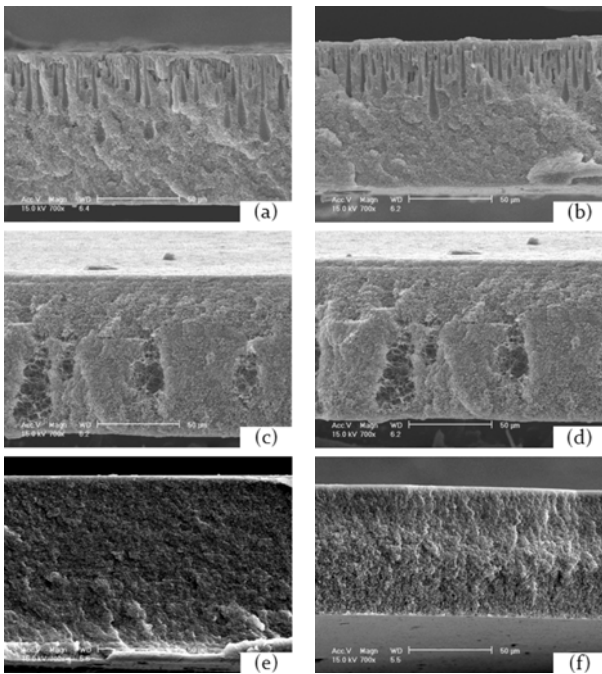
여기서, 성분 j와 i는 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 모폴로지

Fig. 1은 용매를 증발시켜 얻은 막의 단면을 전계방출형주사전자현미경을 이용하여 모폴로지를 측정한 결과를 나타내었다. 약 30 µm의 두께를 가지며 비다공성의 매우 치밀한 구조를 가지는 것을 확인하였다.

상전이 법에 의해서 제조되어진 평막, 중공사막의 모폴로지의 변화는 막의 성능에 영향을 미치는 매우 중요한 요인 중의 하나이다. 일반적으로 기공에 영향을 미

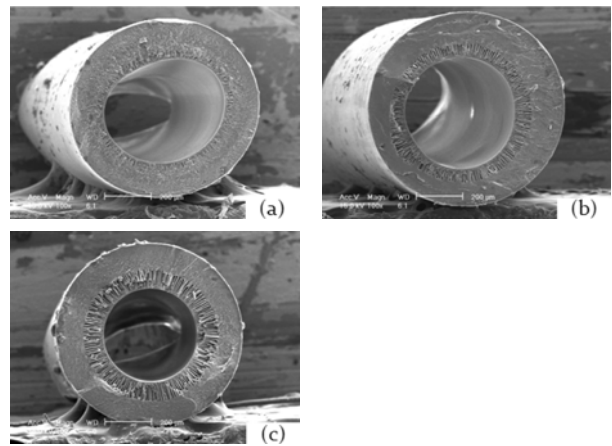


**Fig. 2.** The cross-section morphologies of HPI flat sheet membrane ( $\times 700$ ), (a) HPI/DMAc, (b) HPI/NMP, (c) HPI/DMAc/Glycerin, (d) HPI/NMP/Glycerin, (e) HPI/DMAc/PG, (f) HPI/NMP/PG.

치는 인자는 고분자용액에서 증발하는 용매와 고분자용액 내로 침투하는 빈용매의 상태속도로 잘 알려져 있다. 용매의 증발 속도보다 빈용매의 침투속도가 빠르면 다공성 구조가 형성되며, 이와는 반대인 경우 용매의 증발속도가 빈용매의 침투속도보다 빠르면 스펀지 구조가 형성되게 된다[12].

Fig. 2는 용매(NMP, DMAc)와 첨가제(PG, glycerin)에 따라 제작한 막의 모폴로지를 FE-SEM을 이용하여 측정된 결과를 나타냈다. 전체적인 단면 모폴로지는 비대칭형태를 띠고 있으며, 막의 하부 구조는 막의 분리에 있어 분리층의 역할 뿐만 아니라 막의 지지층, 중간층으로서의 기능을 하게 된다. 제조한 비대칭막의 경우 하부구조는 모두 스펀지 구조가 나타났음을 확인하였다. 또한 막 표면층에서는 용매-고분자용액 간의 강한 상호 반응으로 인해 고농도의 고분자 층을 형성하게 되어 밀집된 표면층을 갖게 되는 것을 확인하였다.

Fig. 3에 HPI/NMP/Glycerin의 조성을 가지는 고분자용액으로 제조한 중공사막 단면을 촬영한 사진을 나타내었다. 공기 증 노출시간(air gap)을 조절한 결과 그 모폴로지는 에어 갭이 증가할수록 내부 표면의 거대기공의 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 중공



	O.D ( $\mu\text{m}$ )	I.D ( $\mu\text{m}$ )	T.K ( $\mu\text{m}$ )
(a)	809	491	90
(b)	793	472	86
(c)	776	400	80

O.D : Outer diameter  
I.D : Inner diameter  
T.K : Thickness

**Fig. 3.** The cross-section morphologies of HPI/NMP/Glycerin hollow fiber membrane ( $\times 100$ ) (a) air gap : 5 cm, (b) air gap : 15 cm, (c) air gap : 30 cm.

사막의 경우 내부 응고제가 같이 방사 되어 내부에도 거대기공이 생기게 되며, 에어 갭이 길어질수록 내부응고제와 내부 표면과의 접촉시간이 길어지기 때문에 거대기공의 크기가 증가하는 것으로 판단되어진다. 또한, 고분자 용액이 고형화 되기 전에 액체-액체 상분리가 일어나 지지체의 구조는 스펀지 구조가 나타나는 것으로 볼 수 있다. 외부 표면은 에어 갭이 길어질수록 표면층에서는 용매-고분자용액 간의 강한 상호 반응으로 인해 고농도의 고분자 층을 형성하게 되어 밀집된 표면층을 갖게 되는 것을 확인하였다. 따라서 에어 갭이 길어질수록 외부 표면층에 의해 투과도는 감소되고, 선택도는 증가함을 예상할 수 있다.

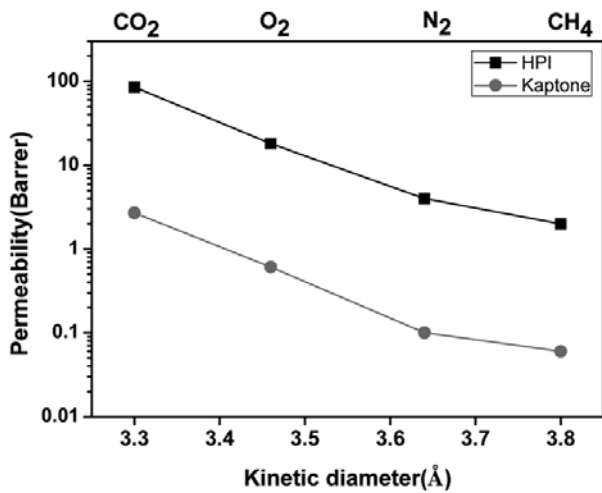
### 3.2. 기체투과특성

막을 이용한 기체분리는 막 층 내에서의 기체 분자의 투과성의 차이를 이용하여 기체분리를 할 수 있다. 기체 혼합물이 막 표면에 접촉하였을 때 기체 성분은 막으로 용해, 확산(solution-diffusion)된다[13,14].

이러한 원리로 기체가 투과 되게 되어 투과되는 속도에 따라 분리가 일어나게 되고 각각의 기체 성분의 기체 투과 특성은 막 물질에 대하여 서로 다르게 나타난다.

**Table 1.** Gas Permeance and Selectivity of HPI Flat Sheet Membrane

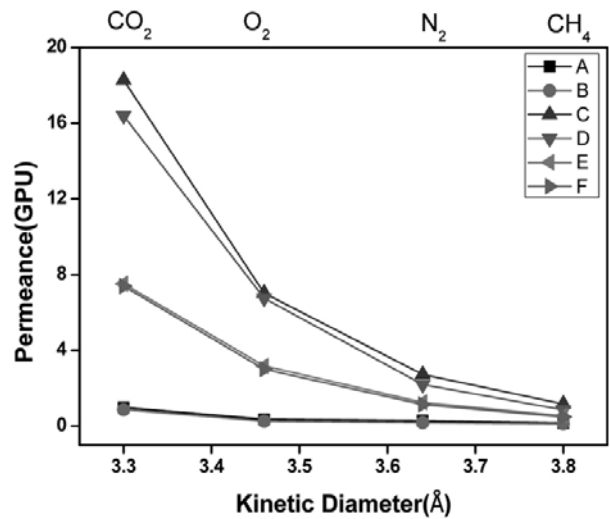
Sample		P (GPU)							
		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	
A	DMAc	0.98	0.35	0.28	0.16	1.28	3.57	6.04	
B	NMP	0.87	0.25	0.18	0.12	1.35	4.71	7.38	
C	HPI	DMAc/Glycerin	18.28	7.02	2.72	1.16	2.58	6.72	15.82
D		NMP/Glycerin	16.40	6.75	2.20	0.86	3.06	7.44	18.97
E		DMAc/PG	7.52	3.18	1.25	0.53	2.55	6.03	14.19
F		NMP/PG	7.39	3.01	1.14	0.48	2.64	6.50	15.48



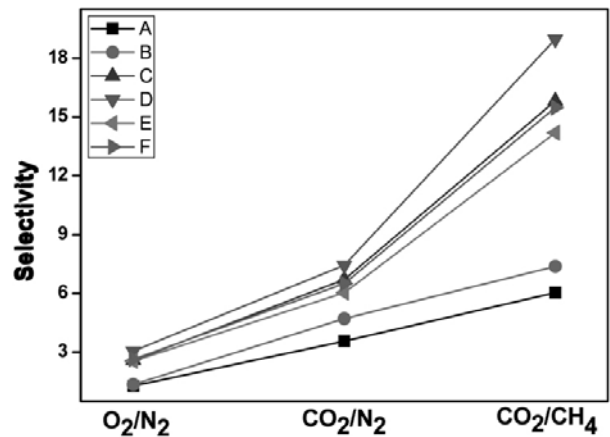
**Fig. 4.** Gas permeability of HPI non-porous membrane.

용해, 확산 공정에서 나타나는 중요한 현상들로는 투과도는 압력과 무관하며 온도가 증가할수록 투과 기체의 용해도는 감소하지만 막의 투과도는 증가한다. 또한 투과도의 차이는 기체 분리에 적용을 위해 개발되며 막 두께 변화는 중합체의 분리 특징 이외에 투과율의 변화를 바꾸지 않는다는 특징이 있다[15,16]. Fig. 5는 용매 증발법을 이용해서 제조한 HPI 막과 상용화된 Kapton® 이미드 필름을 기체투과 성능을 측정하여 비교한 것이다. Kapton®은 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>에 대한 투과도는 2.7, 0.61, 0.10, 0.06 Barrer로 나타났으며, HPI 막은 85, 18, 4, 2 Barrer로 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 각각 다른 kinetic diameter를 가지는 단일기체(CO<sub>2</sub> : 3.3 Å, O<sub>2</sub> : 3.46 Å, N<sub>2</sub> : 3.64 Å, CH<sub>4</sub> : 3.8 Å)에 대해 30°C에서 측정하였으며, Fig. 4에서 보는 것과 같이 투과도는 다음과 같은 순서에 따라 kinetic diameter가 증가할수록 감소하였다.

$$CO_2 > O_2 > N_2 > CH_4$$



(a)



(b)

**Fig. 5.** (a) Gas Permeability and (b) selectivity of HPI flat sheet membrane.

Table 1에 HPI와 각각의 용매 NMP와 DMAc 그리고 비용매첨가제 PG와 glycerin으로 제조된 평막의 기체투과특성을 나타내었다. DMAc를 용매로 사용했을 경우

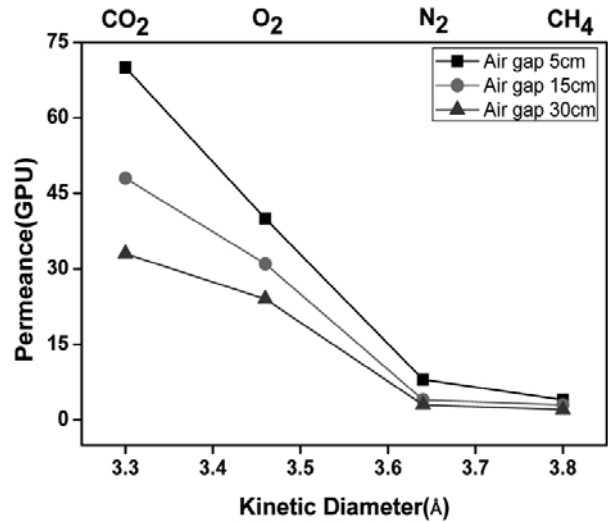
모든 기체에 대한 투과도는 0.98, 0.35, 0.28, 0.16 GPU ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ 로 NMP인 경우 0.87, 0.25, 0.18, 0.12 GPU ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ )보다 다소 높았지만,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 에 대한 선택도는 NMP를 사용했을 시 1.35로 용매를 DMAc를 사용한 경우 1.28보다 높음을 알 수 있다. 또한 첨가제가 동일할 때와 첨가제가 포함되지 않을 때, DMAc를 용매로 사용했을 경우에 모든 기체에 대해 좀 더 높은 투과도를 보임을 확인 할 수 있다 (Fig. 5). 이는 DMAc를 용매로 사용했을 경우 물과의 혼화성이 우수하기 때문에 빠른 상전이가 일어나 지지층의 pore size가 커지기 때문이라 생각된다(Fig. 2).

비용매 첨가제인 glycerin과 PG의 도입은 최종 막의 기체 투과 성능을 개선시키는 결과를 보였다. 이러한 결과는 비용매 첨가제의 도입에 의해 용매의 능력이 떨어져 캐스팅 용액이 불안정해지므로, 초기 조성이 상분리가 빨리 일어나는 지점까지 도달하기 때문으로 생각된다. 비용매 첨가제로 glycerin를 첨가한 경우가 PG를 첨가한 경우보다 높은 투과도 값을 나타냄을 보였다. Glycerin은 물과의 혼화성이 PG보다 우수함으로 상전이가 빠르게 일어나고, Fig. 2에서 보는 바와 같이 glycerin을 첨가한 경우의 pore size가 PG를 첨가한 경우보다 큰 것을 확인 할 수 있었다.

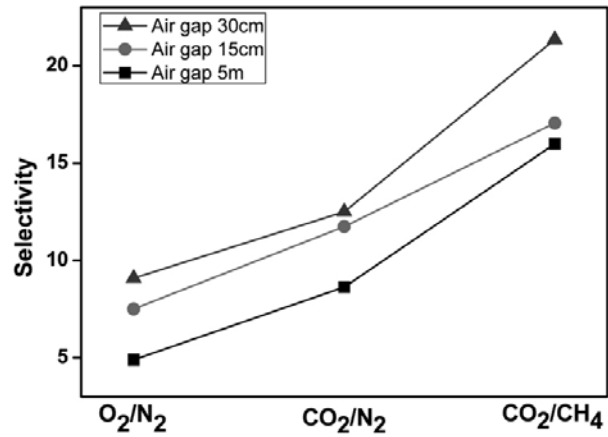
Fig. 6은 제조한 HPI 중공사 막의 기체 투과성능을 측정된 것이다. 각각의 다른 kinetic diameter를 가지는 단일기체( $\text{CO}_2$  : 3.3 Å,  $\text{O}_2$  : 3.46 Å,  $\text{N}_2$  : 3.64 Å,  $\text{CH}_4$  : 3.8 Å)의 투과도는 버블테스트에 의해서 실험하였다. 그림에 보는 바와 같이 에어갭이 증가할수록 모든 기체에 대한 투과도가 감소하는 것을 확인하였다. 에어갭에 따른 투과도는 삼성분계 고분자 용액의 관점에서 보면 랜덤하고 유연한 고분자 체인은 용매에 충분히 팽윤되고 확장하게 된다.

이러한 고분자 체인이 비용매(응고조)에 들어가게 되면 Gibb's free energy를 감소시키기 위해 팽창되어 있는 고분자 사슬이 수축되게 된다. 에어갭이 5 cm일 때 노즐에서 빠져나온 막은 응고조에 함침되어 내부와 외부 표면은 팽창된 고분자 체인사이에 갇히게 되고 배열되지 않은 고분자 체인 결합을 가지게 된다. 따라서 long-range random한 고분자 체인 상호작용을 가져 좀 더 다공성의 막을 형성하게 된다.

에어갭이 증가할수록 체인이 재배열될 시간을 가지게 되고, 체인의 수축의 속도가 느려지게 된다. 건-습식 방법으로 방사된 중공사막의 경우 short-range random한



(a)



(b)

Fig. 6. (a) Gas permeation properties and (b) selectivity of HPI hollow fiber membrane prepared from HPI/NMP/Glycerin at different air gap.

고분자 체인 상호작용을 가지게 된다. 따라서 에어갭이 5 cm일 경우 보다 좀 더 밀접한 구조를 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 투과도가 에어갭이 증가할수록 감소하는 경향과 일치한다.

Fig. 6의 에어갭에 따른  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 의 선택도 결과를 보면, 투과도가 에어갭이 증가할수록 감소하는 경향과 일치한다. 따라서  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 의 선택도는 가장 긴 길이의 에어갭에서 높은 선택도가 나타남을 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 분리를 위한 HPI막을 제조하였고, 용매는 NMP와 DMAc, 비용매-첨가제는 PG와 glycerin을 첨가하여 평막과 중공사막을 제조하였으며 그에 따른 모폴로지와 기체투과도를 측정하였다. 비다공성막은 매우 치밀한 구조를 보였으며, CO<sub>2</sub> 투과도는 85 Barrer, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 23으로 측정되었다. 다공성막에서 용매에 영향을 관찰한 결과, NMP, DMAc 모두 HPI 평막의 모폴로지에 미치는 영향은 유사하였지만 DMAc를 사용했을 경우, 좀 더 높은 기체 투과도를 관찰할 수 있었다. 평막의 조성이 HPI/DMAc/Glycerin 일 때, 가장 높은 CO<sub>2</sub>투과도 값을 나타냈으며, 그 값은 18.28 GPU, 선택도는 6.72로 측정되었다. HPI/NMP/Glycerin의 조성으로 제조한 중공사막에서는 air gap이 증가할수록 안쪽표면의 거대기공의 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 스킨층의 경우 air gap에 관계없이 조밀한 구조를 형성하는 것을 관찰할 수 있었다. 기체 투과 성능은 air gap이 증가할수록 투과도는 감소하였지만 선택도는 증가하는 현상을 보였으며 CO<sub>2</sub>투과도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 각각 70 GPU, 8.63으로 측정되었다.

#### 감 사

본 연구는 지식경제부 WPM (World Premier Materials) 사업과 CDRS (Carbon Dioxide Reduction & Sequestration Research Center)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. IEA, World Energy Outlook (2006).
2. IEA, Energy Technology Perspectives (2006).
3. IEA, Energy Technology Perspectives 2008: Scenarios and Strategies to 2050, OECD/IEA, Paris (2008).
4. C. Yi, S. Jo, Y. Seo, J. Lee, and C. Ryu, "Continuous operation of the potassium-based dry sorbent CO<sub>2</sub> capture process with two fluidized-bed reactors", *International Journal of Green House Gas Control*, **1**, 31 (2007).
5. K. Nakagawa, "Optical anisotropy of polyimide", *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2049 (1990).
6. C. E. Hoyle and E. T. Anzures, "Photodegradation of polyimide. I. A spectral, viscometric, chromatographic, and weight loss investigation of polyimides based on a hexafluorinated dianhydride", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1 (1991).
7. C. E. Hoyle and E. T. Anzures, "Photodegradation of polyimides. II. Thermal property changes of polyimides based on a hexafluorinated dianhydride", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1 (1991).
8. H. Lin and B. Freeman, "Membrane materials to remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures", *J. Mol. Structure.*, **739**, 57 (2005).
9. H. Park, C. Jung, Y. Lee, A. Hill, J. Pas, S. Mudie, E. Wagner, B. Freeman, and D. Cookson, "Polymer with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ion", *Science*, **318**, 254 (2007).
10. C. H. Jung and Y. M. Lee, "Gas permeation properties of hydroxyl-group containing polyimide membranes", *Macromol. Res.*, **16**, 555 (2008).
11. S. M. Woo, J. J. Choi, and S. Y. Nam, "Preparation of hydroxy polyimide membranes for gas separation by phase inversion method", *Membrane Journal*, **22**, 62 (2012).
12. H. C. Koh, S. Y. Ha, and S. Y. Nam, "Preparation and properties of hollow fiber membrane for gas separation membrane using CTA", *Membrane Journal*, **21**, 98 (2011).
13. J. Crank and G. S. Park, "Diffusion in polymer, 2<sup>nd</sup> ed.", Clar-endon, Oxford., 968 (1977).
14. D. Y. Oh and S. Y. Nam, "Developmental trend of polyimide membranes for gas separation", *Membrane Journal*, **21**, 307 (2011).
15. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", Kluwer Academic Publishers. (1991).
16. V. Stannett, "The transport of gases in synthetic polymeric membranes an historic perspective", *J. Membr. Sci.*, **3**, 97 (1978).