

바이오가스 정제용 용해성 폴리이미드 공중합체의 합성과 특성분석

신 소 라*** · 한 상 훈* · 김 정 훈***,†

*한국화학연구원 그린화학소재연구본부 분리막연구센터, **과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물학
(2015년 5월 27일 접수, 2015년 6월 3일 수정, 2015년 6월 3일 채택)

Synthesis and Characterization of Soluble Co-polyimides for Biogas Purification

So Ra Shin***, Sang Hoon Han*, and Jeong-Hoon Kim***,†

*Center for Membrane, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

**Green Chemistry and Environmental Biotechnology, University of Science and Technology, Daejeon 305-444, Korea
(Received May 27, 2015, Revised June 3, 2015, Accepted June 3, 2015)

요 약: 본 연구에서는 부분지환족 dianhydride인 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA)와 다섯가지 diamine (2,5-dimethyl-1,4-phenylene diamine (2M), 2,4,6-trimethyl-1,3-phenylene diamine (3M), 1,5-naphthalene diamine (NDA), 4,4-diaminodiphenyl methane (MDA), 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA))을 two-step 이미드화를 통해 공중합하였다. 합성된 폴리이미드 공중합체를 FT-IR, 고유점도, DSC, TGA 그리고 용해도 측정을 통해 구조분석 및 물성을 확인하였다. 또한 6FDA를 dianhydride로 한 공중합체를 같은 방법으로 합성하여 함께 비교하였다. 그 결과, 모든 공중합체는 0.32~0.58의 고유점도를 가졌으며, DOCDA계 공중합체는 6FDA를 포함한 공중합체보다 약간 낮은 값을 보이거나 약 400°C까지 견딜 수 있는 열적 안정성과 여러 가지 용매에 대한 우수한 용해성을 나타내었다. 또한 얻어진 폴리이미드를 이용해 평막을 제조하여 CO₂ 및 CH₄에 대한 기체투과도를 평가하였고 공중합체는 구조변화에 따른 투과-선택도의 상충관계를 보여주었다.

Abstract: Co-polyimide membranes were prepared by two-step polymerization using semi-alicyclic 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA) with five diamines such as 2,5-dimethyl-1,4-phenylene diamine (2M), 2,4,6-trimethyl-1,3-phenylene diamine (3M), 1,5-naphthalene diamine (NDA), 4,4-diaminodiphenyl methane (MDA), 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA). Synthesized co-polyimides were characterized by FT-IR, viscosity, solubility, DSC, TGA and gas permeation properties, compared with 6FDA-based co-polyimides. All co-polyimides had the intrinsic viscosity of 0.32~0.58 and excellent solubility in various solvents. DOCDA-based co-polyimides had thermal stability over 400°C although those were lower than 6FDA-based co-polyimides. Gas permeabilities of the copolyimide membranes were measured for CO₂ and CH₄ at room temperature and presented the trade-off relationship.

Keywords: soluble polyimide, gas separation membrane, semi-alicyclic, biogas purification, CO₂/CH₄ separation

†Corresponding author(e-mail: jhoonkim@kriect.re.kr, <http://orcid.org/0000-0001-7131-4523>)

1. 서 론

전 세계적으로 문제가 되고 있는 에너지 고갈 및 환경문제를 해결하기 위해 각 국가별로 지속가능한 발전에 대한 구체적인 규제와 이에 대응하기 위한 기술 개발이 이루어지고 있다. 그중 음식물 쓰레기, 농축산 폐기물 등과 같은 유기 폐기물은 폐자원 회수를 통해 친환경 에너지원으로 재생될 수 있다. 언급된 유기 폐기물의 혐기성 미생물 소화 처리에 의해 생산되는 바이오가스는 대표적인 바이오매스로써 열효율이 커 경제적 효과가 뛰어날 뿐만 아니라 재활용된다는 점이 환경적인 측면에서도 이점으로 작용한다. 또한 바이오가스는 이산화탄소(35~45%)와 메탄(45~65%)이 대부분을 차지하기 때문에 황화수소 및 암모니아와 같은 미량의 불순물들을 전처리하여 제거하고 CO₂만 분리해내면 95% 이상의 고순도 메탄을 생산하여 일반 가정에 도시가스 공급할 수 있으며, 순도를 97~98% 이상 올리면 수송용 연료 CNG (Compressed Natural Gas)로 사용할 수 있다[1,2]. 기체분리막을 이용한 바이오가스 정제는 기존에 사용되고 있는 분리기술인 흡착법, 흡수법, 심냉법과 비교하였을 때 상변화를 수반하지 않아 에너지 소모가 적고 폐기물이 발생하지 않는 환경 친화적인 공정으로 설비 및 공정이 비교적 간단하며 운전이 쉽고 부지를 많이 차지하지 않아 높은 경제적인 효과를 얻을 수 있다. 이러한 장점 때문에 최근 기체분리막을 이용한 바이오가스 정제 시장이 급격하게 증가하고 있다[3,4].

기체분리에 주로 사용되는 비다공성 고분자 막은 'solution-diffusion'에 의한 기체분리가 일어나기 때문에 고분자의 구조적 특징 및 기체와 고분자 간의 상호작용에 의한 영향을 받는다[5,6]. 따라서 분리하고자 하는 기체 또는 실제 공정 환경에 필요한 특성을 갖춘 소재 개발이 필요하다. 바이오가스 정제용 기체분리막 소재는 고투과도보다 CO₂/CH₄에 대한 선택도가 중요하기 때문에 기체분자에 대해 높은 선택도를 나타내는 폴리이미드가 기체분리막 소재로써 각광받고 있다[7]. 일반적으로 사용되고 있는 전방향족 폴리이미드는 유리상 고분자 중 열적 화학적으로 안정하고 우수한 기계적 강도와 열적 안정성을 가져 전자, 전기, 항공, 고온접착제 등 다양한 산업분야에서 활용되고 있다. 그러나 폴리이미드의 강한 이미드 결합 때문에 일반적인 유기용매에 대해 불용·불용성을 가져 가공이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 여러 구조의 단량체를 조합하여 새로운 구조의 폴리이미

드를 합성하는 연구가 이루어져 왔다[8-11].

현재 상용화된 대표적인 기체분리용 폴리이미드로는 일본의 Ube사의 바이페닐계의 방향족 폴리이미드인 Uplex-R[12], 미국의 Huntsman사의 용해성 폴리이미드인 Matrimid[13] 그리고 독일의 Evonic사의 P84[14]가 있는데, Matrimid는 프랑스의 Air Liquide사에 의해 기체분리용 중공사 막으로 개발되었으며, P84는 메탄분리용 중공사막으로 상용화에 성공하였다. 이러한 상업화된 기체분리막 소재와 같이 내열성, 내화학성을 유지하면서 용해성 및 적절한 투과선택도를 가지는 폴리이미드가 필요하다.

본 연구에 사용된 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic (DOCDA)는 대표적인 비대칭 구조를 가지는 dianhydride로써 자체적으로 비틀린 구조를 가져 사슬간의 인접성을 낮추고 자유회전을 제한시켜 사슬의 강직성을 증가시키는 특징을 가지고 있으며, 벌키한 메틸치환기를 가지는 diamine 역시 비슷한 효과를 유도한다[15,16]. 또한 1,5-naphthalene diamine은 두 개의 벤젠고리가 연결된 구조로 강직하고 수분에 강하며 낮은 열팽창 계수를 가지고 있다[17]. 이러한 구조적 특징들은 용해도를 향상시키며 기체투과도를 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 서로 다른 특징의 모노머들이 고분자의 물성과 분리특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 DOCDA와 MDA 또는 ODA에 10 mol%의 메틸치환기를 가지는 diamine, 나프탈렌 구조의 diamine을 추가로 하여 공중합체를 합성하였고 물성 분석과 제조된 막에 대한 CO₂, CH₄의 기체투과도 및 선택도에 대해 연구하였다. 또한 폴리이미드 합성에 주로 사용되는 6FDA를 이용하여 위와 같은 조성의 공중합체 합성 후 특성을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

폴리이미드 단일중합체 및 공중합체 제조에 사용된 무수물 단량체는 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA, 95+%)와 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA, 98+%)이며, Diamine 단량체는 2,5-dimethyl-1,4-phenylene diamine (2M, 97+%), 2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine (3M, 97+%), 1,5-naphthalene diamine (NDA, 97+%), 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA, 98+%), 4,4'-diaminodiphenyl methane (MDA, 98+%)을 사용하였다.

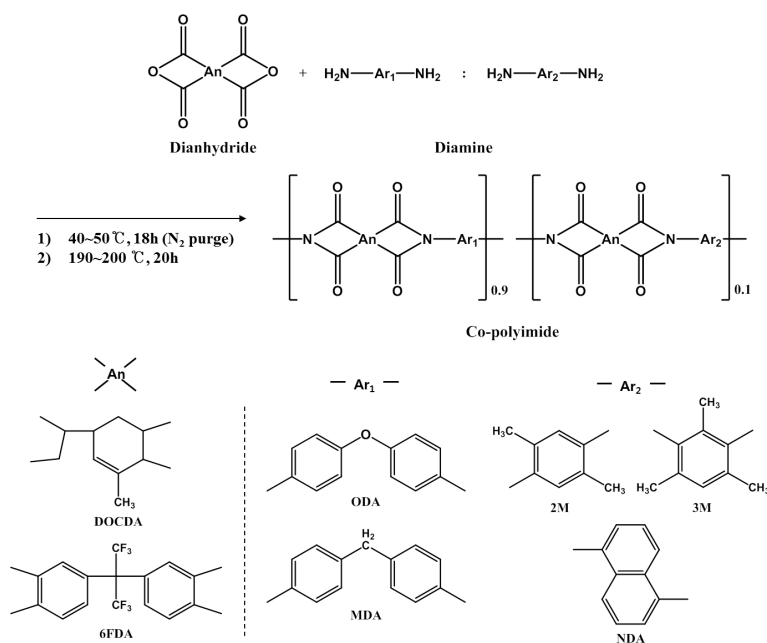


Fig. 1. Synthesis of co-polyimide using two dianhydrides and five diamines.

모든 단량체 Tokyo chemical Industry Co. Ltd (TCI, Korea)에서 구매하였으며, 정제과정 없이 구입한 그대로 사용하였다. 합성용매로 m-cresol (99.5+)을 사용하였으며, 합성 후 침전용액으로 methyl alcohol (MeOH, 99.5+)을 사용하였다.

용해도 측정에 사용된 유기용매는 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), Dimethylacetamide (DMAc), N,N-dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF), acetone (AC), chloroform (CF), ethyl acetate (EA), methylene chloride (MC), 그리고 toluene (TOL)이며 모든 용매들은 Samchun Co. Ltd (Korea)에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 폴리이미드 공중합체의 합성 및 제막

본 연구에서는 two-step thermal imidization 방법을 이용하여 폴리이미드를 합성하였다. Mechanical stir, condenser, dean-stark trap을 장착한 4구 둥근바닥 플라스크에 먼저 diamine 1 : diamine 2 (90 mol% : 10 mol%) 10 mmol을 질소 분위기 하에서 m-cresol에 충분히 녹인 후 dianhydride인 DOCDA 10 mmol 넣어 1 : 1 몰비가 되도록 하였다. 이때, 온도는 상온에서 진행하였으며 용액의 농도는 약 15 wt%가 되도록 하였다. 온도를 40~50°C로 올려 18시간 교반 후 190~200°C에서

20시간 동안 반응시켜 폴리이미드 용액을 얻었다. 제조된 용액을 메탄올에 침전시킨 후 다량의 메탄올로 24시간 세척하여 m-cresol을 제거하였다. 세척 후 메탄올을 분리해낸 폴리이미드를 오븐에 넣어 60°C에서 12시간 이상 진공건조하여 granule 또는 powder 형태의 폴리이미드를 얻었다. 합성된 폴리이미드의 여러 가지 특성 평가를 위하여 평막을 제조하였다. 평막은 합성된 폴리이미드에 DMF를 넣어 10 wt%가 되도록 녹인 후 PTFE syringe filter (pore size 0.45 μm)로 불순물을 걸러내고 표면이 깨끗한 샬레에 부어 캐스팅하였다. 수평을 맞춘 오븐에 넣어 60°C에서 24시간, 100°C에서 5시간 건조한 후 130°C에서 24시간 진공건조하였다. 건조된 폴리이미드는 증류수를 부어 샬레에서 분리하여 한 번 더 건조시켜 수분을 제거해 주었다.

2.3. 분석 및 측정

FTIR-ATR (Fourier-transform infrared spectroscopy, Bio-Rad Digilab FTS-165 FT-IR Spectrometer, USA)를 이용해 합성된 폴리이미드의 구조를 분석하여 합성이 완료되었는지 확인하였다.

고유점도는 Cannon-Fenske Viscometer를 사용하여 측정하였다. 폴리이미드를 0.5 g/dL 농도로 DMAc에 용해시킨 후 항온 수조를 이용하여 30°C에서 측정하였고, 다음 식을 이용하여 계산하였다.

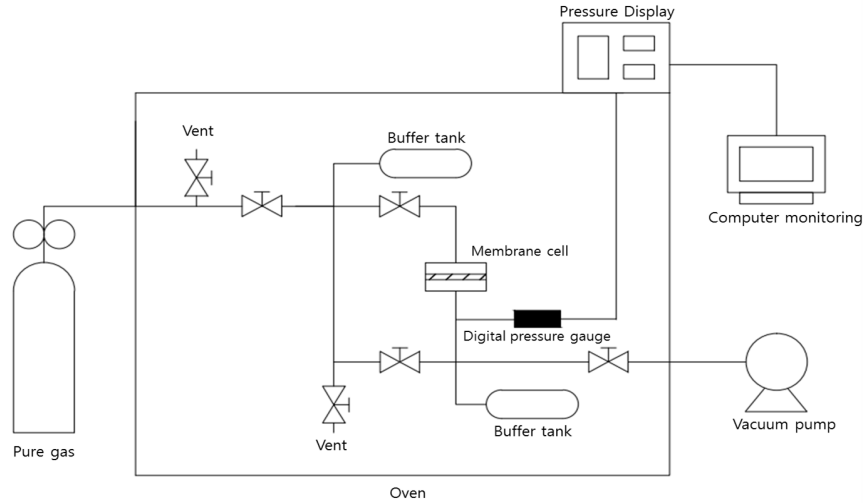


Fig. 2. Schematic diagram of gas permeation testing equipment.

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

여기서 η_{sp} 는 비점도, η_r 은 상대점도이고 C 는 고분자의 농도이다.

유리전이온도 측정을 위해 DSC (Differential scanning calorimeter, DSC Q1000) 분석을 하였고 열적 안정성을 확인하기 위하여 TGA (Thermogravimetric Analyzer, TGA Q500) 분석을 하였다, DSC는 질소 분위기 하에서 10 °C/min로 승온하여 400°C까지 측정하였고 TGA 역시 질소 분위기 하에서 10 °C/min로 승온하여 800°C까지 측정하였다.

용해도 특성은 합성된 폴리이미드 공중합체를 5 wt%가 되도록 유기용매에 녹여 상온에서 24시간 교반시킨 후 용해되는지 여부를 확인하였다. 완전히 용해된 시료는 ++, 부분적으로 용해된 시료는 +, 용해되지 않은 시료는 -으로 표기하였다.

2.4. 기체투과도 측정

기체투과실험은 에어레인(Daejeon, Korea)에서 구입한 기체투과도장치를 이용하여 high vacuum time-lag 방법으로 진행하였고, 사용된 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 투과도는 장치와 연결된 컴퓨터에 시간에 따른 압력 변화를 모니터링하여 프로그램에 의해 계산되어 얻어진다.

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

여기서 P 는 기체투과도로 단위는 Barrer (10^{-10} cm^3 (STP) $\text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$), dp/dt 는 정상상태에서 압력 증가비율, V (cm^3)은 하부부피, L (cm)는 막 두께, Δp (cmHg)는 막의 양단 사이의 압력차, T (K)는 측정온도, A (cm^2)은 막 면적 그리고 p_0 와 T_0 는 기준압력과 온도이다.

가스는 CO_2 (99.995%), CH_4 (99.995%)을 사용하였고, 막 두께는 30~50 μm , 막 면적 15.89 cm^2 으로 하여 25°C에서 상부압력 2000 torr, 하부압력 2 torr로 진행하였으며, 모든 기체투과도 측정은 3회 이상 실시하였다.

선택도는 다음 식에 적용하여 측정된 투과도로부터 계산할 수 있다.

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4}}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리이미드 단일중합체 특성평가

3.1.1. 구조분석

FT-IR의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산(PAA)의 O-H stretching와 N-H stretching가 각각 3200~2900 cm^{-1} 와 3500~3100 cm^{-1} 범위에서 관찰되지 않았고, 폴리이미드의 전형적인 band인 asymmetric C=O stretching 1785~1775 cm^{-1} , symmetric C=O stretching 1720~1705 cm^{-1} 그리고 1380 cm^{-1} 부근에서 C-N stretching이 나타나는 것으로 보아 모든 폴리이미드 공중합체가 성공적으로 합성된 것을 확

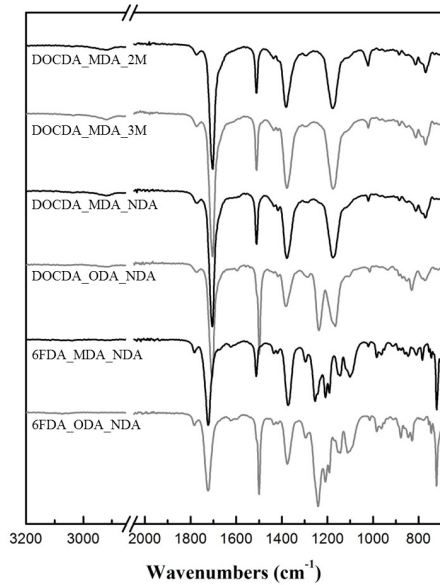


Fig. 3. FT-IR spectra of co-polyimides.

인하였다. DOCDA를 포함한 폴리이미드의 2930~2920 cm^{-1} 에서 DOCDA에 의한 C-H band가 나타났으며, C=O stretching가 6FDA를 포함한 폴리이미드보다 약 10~15 cm^{-1} 낮은 영역으로 shift된 것으로 나타났다[18]. 6FDA를 포함한 폴리이미드는 1290 cm^{-1} 및 720 cm^{-1} 에서 CF_3 에 의한 band가 확인되었다[19].

3.1.2 특성분석

DOCDA를 dianhydride로 사용된 폴리이미드 공중합체의 고유점도는 0.32~0.37, 6FDA를 dianhydride로 사용된 폴리이미드 공중합체는 0.50~0.58의 고유점도를 가지는 것으로 나타났다. 지환족 사슬이 방향족에 비해 분자간력이 약하고 사슬의 유동성이 우수하기 때문에 DOCDA를 포함한 공중합체가 6FDA에 비해 비교적 낮은 값을 나타내었다. 상용화된 폴리이미드 소재인 Matrimid의 점도가

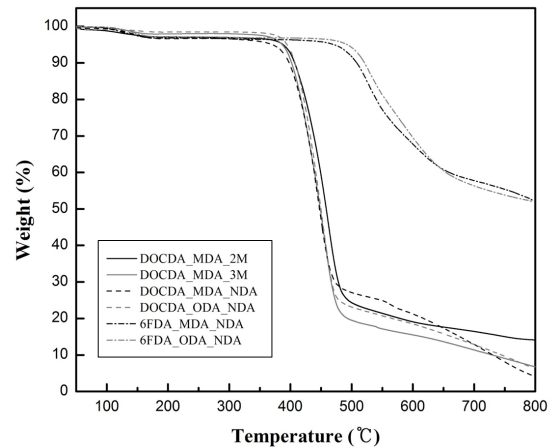


Fig. 4. TGA thermograms of co-polyimides.

0.62, P84의 점도가 0.43[20]인 것을 고려하였을 때 제막하기에 적합한 것으로 판단하였다.

합성된 폴리이미드 공중합체의 TGA와 DSC 결과를 Table 1에 정리하였다. 100~200°C 부근에서 나타나는 decomposition은 폴리이미드에 남아있던 미량의 용매와 불순물에 의한 것으로 보이며, 이후 나타나는 첫 번째 decomposition을 기준으로 T_{onset} 과 $T_{5\%loss}$ 를 계산하였다. T_{onset} 는 298~379°C으로 나타났으며, 6FDA_MDA_NDA > 6FDA_ODA_NDA > DOCDA_MDA_2M > DOCDA_ODA_NDA > DOCDA_MDA_3M > DOCDA_MDA_NDA 순서로 나타났다. 6FDA를 포함한 공중합체의 T_{onset} 값이 가장 클 뿐만 아니라 800°C 이상에서도 50% 이하의 weight loss가 일어나는 것으로 보아 우수한 열적 안정성을 가졌음을 확인할 수 있다. DOCDA를 포함한 공중합체의 열적 안정성이 6FDA를 포함한 공중합체보다 낮은 이유는 전방향족인 6FDA보다 부분적으로 지환족을 가지는 DOCDA의 sp^3 탄소 결합의 열 안정성이 떨어지기 때문에 300~350°C에서 고분자 주쇄가

Table 1. Intrinsic Viscosities and Thermal Properties of Co-polyimides

Polyimides	η_{int} [-]	T_g (°C)	T_d (°C)	
			T_{onset}	$T_{5\%loss}$
DOCDA_MDA_2M	0.34	213	341	386
DOCDA_MDA_3M	0.32	137	280	395
DOCDA_MDA_NDA	0.35	138	261	387
DOCDA_ODA_NDA	0.37	137	298	411
6FDA_MDA_NDA	0.50	243	379	528
6FDA_ODA_NDA	0.58	267	377	498

Table 2. Solubility of Co-polyimides

Polyimides	NMP	DMAc	DMF	DMSO	THF	AC	CF	EA	MC	TOL
DOCDA_MDA_2M	++	++	++	++	-	-	+	-	++	-
DOCDA_MDA_3M	++	++	++	++	-	-	+	-	++	-
DOCDA_MDA_NDA	++	++	++	++	-	-	+	-	++	-
DOCDA_ODA_NDA	++	++	++	++	-	-	+	-	++	-
6FDA_MDA_NDA	++	++	++	++	++	++	++	+	++	-
6FDA_ODA_NDA	++	++	++	++	++	+	++	+	++	-

분해되며 700°C 이상의 고온에서는 모두 열분해 되어 퍼지gas와 함께 증발되기 때문이다. 또한 DOCDA_MDA 공중합체끼리 비교하였을 때 3M을 포함한 공중합체의 T_{onset} 값이 2M을 포함한 공중합체보다 낮게 나타난 것은 별키한 메틸 치환기가 늘어남에 따라 사슬간의 interaction이 약해지기 때문이다[16]. NDA를 포함한 경우 초기 열분해 온도는 저하되었으나 다른 공중합체와 비슷한 열적 안정성을 유지하는 것으로 보인다. 유리전이온도(T_g)는 137~267°C의 값을 나타내었는데, 이는 약 250~300°C 정도의 T_g 값을 가지는 일반적인 방향족 폴리이미드에 비해서 낮은 값을 가지지만, 기존의 기체분리용 고분자들이 약 150~250°C 정도(PC : 150°C, PSf : 186°C, PES : 225°C)의 T_g 값을 가지는 것을 고려하였을 때 기체분리막 소재로 사용되기에 충분한 열적 안정성을 가졌다고 판단할 수 있다[5].

3.1.4. 용해도

합성된 폴리이미드 공중합체의 용해도 결과를 Table 2에 나타내었다. 공중합체 모두 NMP, DMAc, DMF, DMSO와 같은 polar aprotic 용매에 잘 용해되었으며, methylene chloride에도 완전히 용해되었다. DOCDA를 포함한 공중합체의 경우 chloroform에 부분적으로 용해성을 띄었고, 6FDA를 포함한 폴리이미드의 경우 THF, acetone, ethyl acetate에도 용해성을 나타내어 DOCDA를 포함한 폴리이미드 보다 용해성이 우수한 것으로 나타났다으며, 특히 6FDA_MDA_NDA는 합성된 폴리이미드 공중합체 중 가장 우수한 용해성을 나타내었다. 이는 6FDA에 존재하는 불소기에 따라 증가된 극성으로 인해 유기용매들이 고분자 사슬 내에 침투하는 것이 쉽기 때문인 것으로 사료된다[21].

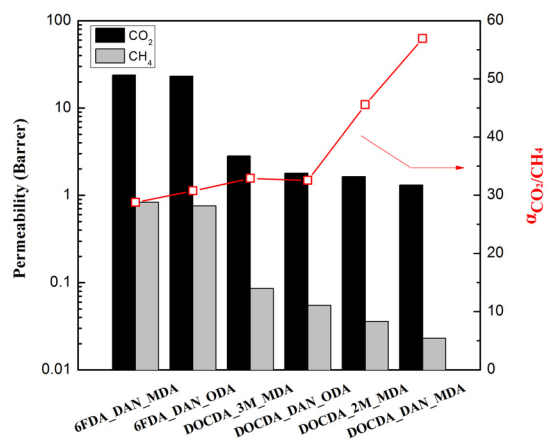
3.2. 기체투과도

합성된 폴리이미드 공중합체의 순수기체에 대한 투과

도 및 선택도를 Table 3에 나타내었다. 측정결과 CO₂와 CH₄ 투과도는 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 6FDA_MDA_NDA > 6FDA_ODA_NDA > DOCDA_MDA_3M > DOCDA_ODA_NDA > DOCDA_MDA_2M > DOCDA_MDA_NDA의 동일한 순서대로 높은 값을 나타내었고, 선택도는 투과도 순서와 거의 역순으로 DOCDA_MDA_NDA > DOCDA_MDA_2M > DOCDA_MDA_3M >

Table 3. Pure Gas Permeabilities and Ideal Selectivities of Co-polyimides

Polyimides	Permeability (Barrer)		Selectivity
	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄
DOCDA_MDA_2M	1.64	0.036	45.56
DOCDA_MDA_3M	2.83	0.086	32.91
DOCDA_MDA_NDA	1.31	0.023	56.96
DOCDA_ODA_NDA	1.79	0.055	32.55
6FDA_MDA_NDA	23.83	0.828	28.78
6FDA_ODA_NDA	23.16	0.753	30.76

**Fig. 5.** CO₂ and CH₄ permeation properties and CO₂/CH₄ permselectivities of co-polyimide membranes.

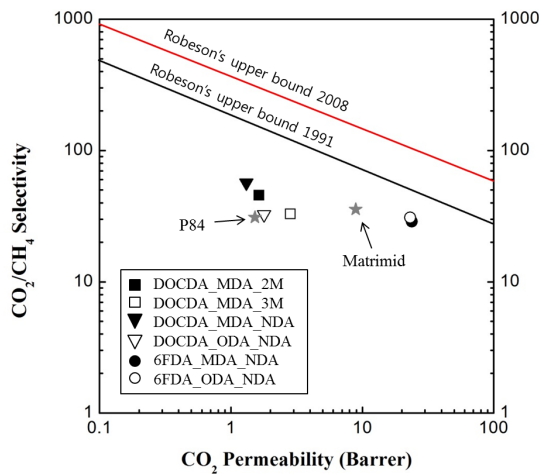


Fig. 6. Structure-property relationship of CO₂ and CH₄ permeation properties.

DOCDA_ODA_NDA > 6FDA_ODA_NDA > 6FDA_MDA_NDA의 순서로 나타났다. 선택도는 DOCDA_MDA_NDA가 합성된 공중합체 중 가장 우수하였으나 trade-off 관계에 의해 CO₂ 투과도가 1.31 Barrer로 매우 낮았고, 가장 우수한 투과도를 나타낸 6FDA_MDA_NDA는 28.8의 CO₂/CH₄ 선택도를 나타내었다.

세 가지 폴리이미드 DOCDA_MDA_2M, DOCDA_MDA_3M, DOCDA_MDA_NDA를 비교했을 때 planar하여 사슬간 간격이 좁은 NDA보다 자유체적이 높은 메틸치환기를 가진 diamine을 포함한 공중합체의 투과도가 높았으며, 2M보다 3M가 기체투과도를 향상시키는데 효과적인 것으로 나타났다. 특히 3M의 메틸치환기는 이미드결합의 ortho- 위치에 있어 자유회전이 제한되어 입체장해가 일어나 고분자 사슬이 치밀하게 충전 되는 것을 방해하기 때문이다. 6FDA를 포함한 공중합체의 경우 6FDA의 구조 내 불소그룹이 연결된 방향족 벤젠 고리의 전하를 견인하여 폴리이미드 자체의 전하전달 복합체의 형성을 방해하며, 또한 고분자 사슬 내 꺾인 구조를 유도함으로써 결과적으로 고분자 사슬 간의 패킹현상을 방해하여 투과도가 향상된 것이다[22,23].

Fig. 6에 CO₂ 투과도에 따른 CO₂/CH₄ 성능을 상용막인 Matrimid, P84[21]와 함께 나타내었다. 모든 DOCDA-based 폴리이미드는 P84보다 성능이 개선된 것을 볼 수 있으며, DOCDA_MDA_NDA은 두 상용막 보다 향상된 선택도를 나타내었다. 또한 6FDA-based 폴리이미드는 Matrimid보다 선택도는 낮지만 높은 투과도를 나타내었으며 upper bound에 가장 근접한 성능을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 diamine 단량체 2M, 3M, NDA을 10 mol% 첨가하여 용해성 폴리이미드 공중합체를 합성하고 물성 및 기체투과도를 측정하였으며, DOCDA-based 폴리이미드 공중합체와 6FDA-based 폴리이미드 공중합체를 비교해 보았다.

FT-IR 분석을 통해 폴리이미드 공중합체의 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다. 합성된 폴리이미드 공중합체의 물성평가 결과 고유점도는 0.35~0.58의 값을 나타내었다. TGA와 DSC를 통해 합성된 폴리이미드 중합체들의 열적 안정성을 평가하였을 때 초기 열분해 온도는 261~379°C, 5% weight loss가 일어난 온도는 386~528°C로 우수한 열적 안정성을 가지는 것을 확인하였으며, 유리전이온도는 137~267°C로 나타났다. 또한 10가지 유기용매에 대하여 용해성을 테스트한 결과 NMP, DMSO, DMF, DMAc, MC에 대하여 우수한 용해성을 나타내었으며, 6FDA를 포함한 공중합체는 THF, AC, EA에도 부분적으로 용해성을 나타내었다.

CO₂, CH₄에 대한 폴리이미드 공중합체의 기체투과 성능을 time-lag 장비로 측정한 결과, DOCDA_MDA_NDA가 57.0의 가장 높은 선택도를 나타내었고, 6FDA를 포함하고 있는 공중합체는 CO₂ 투과도가 23 Barrer 이상 나타나 우수한 투과성능을 나타내었으나 선택도는 감소하였음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 Non-CO₂ 온실가스 저감기술개발 사업에서 지원받아 수행하였습니다.

Reference

1. D. A. Lashof and D. R. Ahuja, "Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming", *Nature*, **344**, 529 (1990).
2. T. H. Lee, J. Y. Kim, S. H. Chang, H. S. Lee, and I. W. Choi, "A study for separation of CH₄ and CO₂ from biogas", *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **21**, 72 (2010).

3. H. Wang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright, "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review", *J. Environ. Sci.*, **20**, 14 (2008).
4. R. D. Noble and S. A. Stern, "Membrane separation technology, principles and applications", Elsevier, Amsterdam, 589 (1995).
5. D. R. Paul and Y. P. Yampol'skii, "Polymeric gas separation membranes", CRC Press, London, 88-102 (1994).
6. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1991).
7. Y. G. Park, S. K. Oh, B. J. Park, and J. H. Kim, "Study of membrane process for biogas purification and enrichment", *J. Korea Soc. Waste Management*, **30**, 783 (2013).
8. C. H. Choi, Y. M. Kim, and J. H. Chang, "Colorless and Transparent polyimide films for flexible displays", *Polym. Sci. Technol.*, **23**, 296 (2012).
9. H. Ohya, V. V. Kudryavtsev, and S. I. Semenova, "Polyimide membranes: applications, fabrications, and properties", Kodansha, 241 (1996).
10. M. R. Coleman and W. J. Koros, "Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications", *J. Membr. Sci.*, **50**, 285 (1990).
11. H. Yamamoto, Y. Mi, S. A. Stern, and A. K. St.Clair, "Structure/permeability relationships of polyimide membranes", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **28**, 2291 (1990).
12. K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura, and Y. Kusuki, "The effect of morphology on gas permeability and permselectivity in polyimide based on 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and 4,4'-oxydianiline", *Polym. J.*, **21**, 127, (1989).
13. L. Shao, L. Liu, S. X. Cheng, Y. D. Huang, and J. Ma, "Comparison of diamino cross-linking in different polyimide solutions and membranes by precipitation observation and gas transport", *J. Membr. Sci.*, **312**, 174 (2008).
14. S. S. Hosseini and T. S. Chung, "Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification", *J. Membr. Sci.*, **328**, 174 (2009).
15. T. Matsumoto, D. Mikamim T. Hashimoto, M. Kaise, R. Takahashi, and S. Kawabata, "Alicyclic polyimides - a colorless and thermally stable polymer for opto-electronic devices", *J. Phys. Conf. Ser.*, **187** (2009).
16. K. Tanaka, M. Okano, H. Toshino, H. Kita, and K. Okamoto, "Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **30**, 907 (1992).
17. K. Miyatake, N. Asano, and M. Watanabe, "Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides containing 1,5-naphthylene moieties", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3901 (2003).
18. T. Matumoto, "Nonaromatic polyimides derived from cycloaliphatic monomers", *Macromolecules*, **32**, 4933 (1999).
19. S. Xiao, Robert Y. M. Huang, and X. Feng, "Synthetic 6FDA-ODA copolyimide membranes for gas separation and pervaporation: functional groups and separation properties", *Polymer*, **48**, 5355 (2007).
20. C. Y. Park, Y. T. Lee, and J. H. Kim "Synthesis of soluble copolyimides using an alicyclic dianhydride and their CO₂/CH₄ separation properties" *Membr. J.*, **24**, 1 (2014).
21. K. Y. Chun, H. S. kim, H. S. Han, and Y. I. Joe, "The preparation and the gas permeation characteristics of the soluble polyimides", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 306 (1998).
22. H. G. Im, J. H. Kim, H. S. Lee, and T. M. Kim, "Effect of long time physical aging on ultra thin 6FDA-based polyimide films containing carboxyl acid group", *Polymer (Korea)*, **31**, 335 (2007).
23. J. H. Kim, S. B. Lee, and S. Y. Kim "Incorporation effects of fluorinated side groups into polyimide membranes on their physical and gas permeation properties", *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 2756 (1999).