

## Soluble Polyimides의 기체투과특성에 관한 연구

전 경윤, 서 종철, 정 현수, 한 학수, 조 영일  
연세대학교 화학공학과

### A Study on Gas Permeation Characteristics of Soluble Polyimides.

Kyoung-yong Chun, Jong-chul Seo, Hyun-soo Jung, Hak-soo Han, Yung-il Joe  
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

#### 서 론

방향족 폴리이미드는 두드러진 열적 안정성과 기계적 물성을 갖고 있는 고도의 기술적 응용이 수행되어온 폴리머의 한 종류이다[1]. 방향족 폴리이미드의 우수한 물성을 한 시스템안에 갖추려고 하면 일반적으로 copolymerization이나 blending을 통하여야 한다. 지금까지의 연구는 모노머 구조를 바꾸어 최종적인 폴리이미드의 열적, 물리적 물성을 조절하여[2,3,4,5] 고온 점착, 고도의 복합물질, 반도체 재료등에 응용되고 있으며, 특히 기체분리분야에서도 뛰어난 수행능력을 보이고 있다[6,7]. 그러나 전통적인 폴리이미드는 유기용매에 대한 비용해성과 비용융성등의 특성으로 인해 사용하는데 문제점이 많았고, 새로운 방향족 tetracarboxylic dianhydride를 합성하는 어려움 때문에 제한이 있었다.

이에 본 연구에서는 기존의 폴리이미드의 난용해성을 해결하여 processibility를 향상시키고, 무기막과의 결합으로 기체분리의 응용가능성을 타진하고자 soluble polyimides를 제조하여 그 특성을 분석, 고찰하였다.

#### 실험 방법

##### 1. Soluble Polyimides의 제조

###### ① Precursor 제조

Pyromellitic dianhydride 100g을 isopropanol 400ml로 2시간동안 refluxing시켜 침전물이 생기면 저온에서 12시간 동안 보관한다. 최종 침전물을 여과한 후 핵산으로 세척하면 2,5-(diisopropocycarbonyl) terephthalic acid를 얻는다.

그 다음 2,5-(diisopropocycarbonyl) terephthalic acid 10g을 THF(100ml)에 용해시킨 후 triethylamine(0.06mol), ethylchloroformate(0.06mol)를 차례로 천천히 첨가시켜 약 1시간 동안 반응시킨다. 그 후 두가지 diamine 즉, 1,4-PDA(I), 1,3-PDA(II)(각각 10g)에 천천히 적하시켜 약 24시간 동안 상온에서 교반한다. 이를 diethyl ether(70ml)와 혼합한 후 여과하여 약 60°C의 증류수로 여러번 세척한다. 재결정에 의해 최종 두가지 precursor가 제조된다[8].

###### ② 고분자 중합

위의 두가지 precursor와 두가지 dianhydride 즉 BTDA또는 6FDA를 양론비 1:1로 약 5시간 동안 반응시켜 poly(amic acid)를 제조한다. 이때 용매는 DMAc

로 precursor의 무게비로 10배의 양을 사용한다. 제조한 poly(amic acid)를 spin coating하여 오븐에서 80℃로 건조시킨다. 다음 350℃까지 승온속도를 5℃/min, 최종온도에서 30min동안 Curing한 후 꺼내어 증류수로 세척하여 건조시킨다. 모든 중합과정은 질소 분위기하에서 수행한다.

2. Soluble Polyimides의 특성 평가

Casting한 필름의 이미드화를 확인하기 위하여 FT-IR (BIO-RAD, FTS-65)을 사용하였고, 열적 안정성은 TGA/DSC (Polymer Lab)로 30~500℃의 온도 범위에서 승온속도를 5℃/min로 하여 측정하였다. 또한 극성용매에 대한 용해성을 거시적으로 고찰하였다.

3. Soluble Polyimides의 기체투과특성 평가

기체투과 특성은 aluminar tubular type(total pore area:0.586m<sup>2</sup>/g)의 세라믹막에 poly(amic acid)를 dip coating하고, 이를 승온속도 5℃/min.로 350℃까지 올린 후 최종온도에서 1시간 동안 curing하여 실험하였다.

**실험결과 및 고찰**

1. Soluble Polyimides의 특성

제조한 Soluble Polyimides에서 precursor I,II-BTDA의 FT-IR 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 poly(amic acid)에서는 볼 수 없는 1720, 1778cm<sup>-1</sup> (C=O)와 1350cm<sup>-1</sup> (C-N)근방의 피크 변화로 부터 이미드화를 확인하였고, precursor I,II-6FDA의 경우도 동일한 경향을 보였다. Table 1은 TGA/DSC결과와 용해성을 나타낸것으로 Tg는 범위가 337-358℃로 열적안정성이 우수함을 나타내었다. 또한 제조된 폴리이미드의 용해성은 몇가지 용매에 대해 대부분 좋은 결과를 보여주었다. 이로부터 전통적인 폴리이미드와 비교하여 열적안정성은 조금 떨어지나 극성용매에 대한 용해성은 향상되었음을 확인하였다.

Table 1. Solubility and glass transition temperature of soluble polyimides.

Polyimides type	Solubility					Glass transition temp. Tg
	NMP	DMAc	DMSO	THF	m-cresol	
I-6FDA	ps	ps	ps	ps	ps	358℃
I-BTDA	ps	ps	ps	ps	ps	356℃
II-6FDA	s	s	s	s	s	341℃
II-BTDA	s	s	s	s	s	337℃

s: soluble ps: partly soluble

## 2. Soluble Polyimides의 기체투과특성

세라믹 지지체내부에 2회 코팅하여 350°C에서 curing한 네가지 soluble polyimides에 대한 기체투과특성을 fig.2에 나타내었다. 압력을 50,100,150,200kPa로 변화시켜 질소에 대한 투과도를 알아본 결과 범위가  $2.6-10.5(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}) \times 10^6$  이었다. 이는 기체 분리에 쓰이는 분리막의 범위내에 있는 것으로 코팅 방법과 횡수를 조절함으로써 크게 향상할 수 있으리라 본다.

모노머 종류에 따라 투과도의 차이를 보이는 이유는 각 폴리머가 갖고 있는 구조적 차이로 사료된다. 즉, 1,4-PDA는 1,3-PDA보다 rigid, linear하고, BTDA의 경우도 6FDA보다는 flexible하지 못하다. 그러므로 1,4-PDA와 BTDA를 합성한 경우 코팅된 폴리이미드 상태가 다른 종류보다 planar structure를 갖고 있기 때문에 상대적으로 조밀한 구조학적 형태를 갖을 것이고, 구조자체가 rodlike하므로 투과도에 있어 비교적 낮은 수치를 보인다고 생각된다.

## 결론

Soluble Polyimides를 제조하여 기체투과실험을 한 후, 다음과 같은 결론을 얻었다. 제조한 Soluble Polyimides는 열적안정성에 있어 337-358°C의 Tg범위를 보였으며, 대부분의 극성용매에 대해 좋은 용해성을 나타내었다. 알루미늄 세라믹막에 코팅은 적절하였으며, 투과도는  $2.6-10.5(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}) \times 10^6$ 의 범위를 나타내었다.

## 참고문헌

1. Moor, J.A. and Robello, D.R. : *Macromolecules*, 22, p1084 (1989)
2. Wood, A.S. : *Mod. Plasat. Int.*, June, 26 (1989)
3. Oishi, Y., Itoyo, K., Kakimoto, M., Imai, Y. : *Polym. J.*, 21, p771 (1989)
4. Lee, D.S., Quin, G. : *Polym. J.*, 21, p751 (1989)
5. Leung, L., William, D.J., Karasze, F.E., Macknight, W. : *J. Polym. Bull.*, 16, p457 (1980)
6. Kim, T.H., Koros, W.J., Husk, G.R. and O'Brien, K.C. : *J. Membr. Sci.*, 37, p45 (1988)
7. Matsumoto, K. and Xu, P. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, p1961 (1993)
8. Rhee, S.B., Park, J.W., Moon, B.S., Chang, J.Y. : *Macromolecules*, 26, p404 (1993)

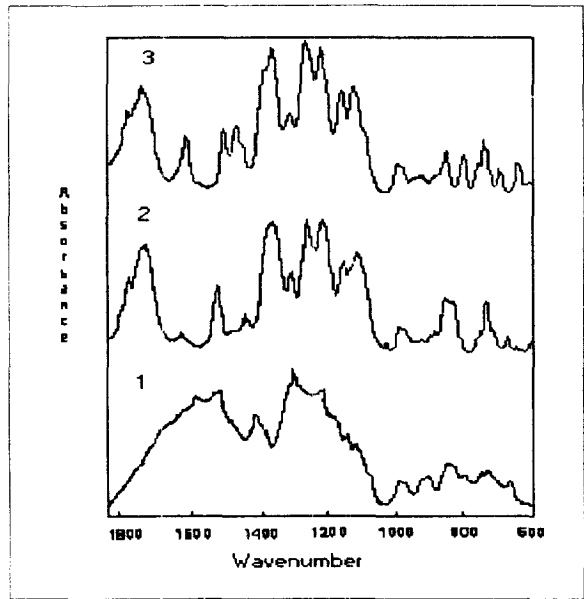


Fig.1. FT-IR spectra of soluble polyimides.  
 (Curing temperature : 350°C)  
 1: poly(amic acid) of I-BTDA  
 2: I-BTDA  
 3: II-BTDA

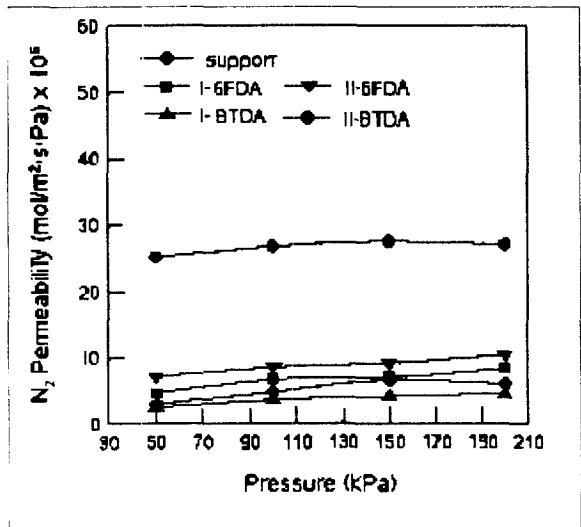


Fig.2. N<sub>2</sub> permeability of soluble polyimids.  
 (Curing temperature : 350°C)