

습식 상전환법에 의한 Polyetherimide 막의 제조

장민영, 이우태*¹전남대학교 화학공학과, 전남대학교 응용화학공학과¹
(wtlee@chonnam.ac.kr*)

Preparation of Polyetherimide Membranes via a Phase Inversion technique

Min Young Jang, Woo Tai Lee*¹Department of Chemical Engineering Chonnam National University,
Faculty of Applied Chemical Engineering Chonnam National University¹
(wtlee@chonnam.ac.kr*)

서론

Polyetherimide(PEI)는 막 형성과 내열성이 좋고 기체 선택도가 높아 막 재료로서 우수한 성질을 나타낸다. 기체분리 막의 성능은 분리기체에 대한 높은 투과 유속과 선택성에 의해 좌우되며, 고분자 막의 투과 계수는 제막하였을 때 막 선택층의 두께에 영향을 받는다. 일반적으로 비대칭 막은 주로 상전환 기술에 의해 제조되고, 투과도는 막의 표면층 두께 감소에 의해서 효과적으로 개선될수있다. 비대칭 막에서 표면 결점은 선택도를 감소시키므로 높은 선택도를 얻기 위하여 표면 코팅으로 막분리 성능을 향상 시키는 연구가 진행 중에 있다. 주로 기체분리에 사용되는 대부분의 상 전환 막은 고분자/용매/비용매 계로부터 제조되고있다. 최근에는 비용매 첨가와 고분자 용액에 금속염 첨가제를 사용하여 막 구조를 조절하고자 하는 연구가 보고되고 있다. Van't Hoff는 다양한 비용매를 사용해서 고분자 용액의 상분리 속도를 조절하여 속이 빈 섬유 막을 만들기 위해 습식/습식 상 전환 공정으로 단일화하여 두 번 응고시키는 절차를 선택하였다. Chung은 고분자 농도와 응고 매체의 조절에 의해서 단일 고분자/단일 용매 계로부터 매우 얇고 높은 성능의 고분자 섬유 막을 개발하였다. Sheih와 Chung은 다른 막 구조를 갖는 섬유를 제조하기 위해 이성분 용매를 사용하여 다른 액-액 상 분리성질에 의해 고분자 막을 제조하였다. Koros등은 기체 분리를 위한 비대칭 막에서 표면 결점이 없는 막을 제조하기 위해 휘발성 용매와 비용매로 구성된 캐스팅 용액을 사용하는 건식/습식 상 전환 공정을 새로이 개발하였다. 본 연구에서는 PEI를 막 재료로 사용하였다. PEI막은 고분자 용액을 유리판 위에 캐스팅하고 용매를 증발시킨 후 응고 매체 중에 침적하는 습식 상전환법에 의해 제조하였다. 제막공정에서 막의 형성과 구조에 미치는 용매의 증발시간, 비용매의 농도, PEI 함량 등의 영향을 조사하였다. 또한 제조된 막의 구조는 SEM에 의해 분석하였다.

실험

시료

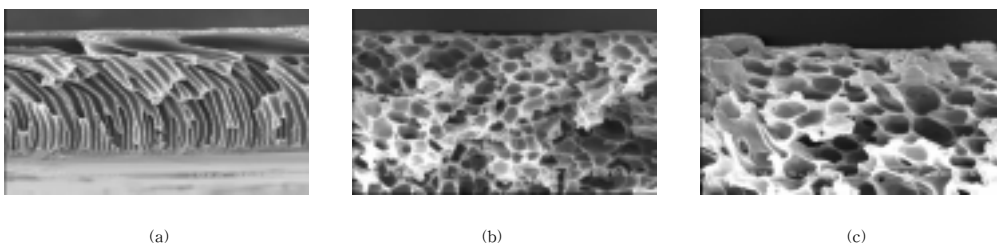
PEI 고분자, NMP, DMAc 용매는 Aldrich사 제품을 DMF는 Junsei사 제품을 정제없이 사용하였다. 비용매 첨가제로 사용된 methanol, ethanol은 Aldrich사 제품으로 순도 99% 이상을 사용하였다.

막의 제조

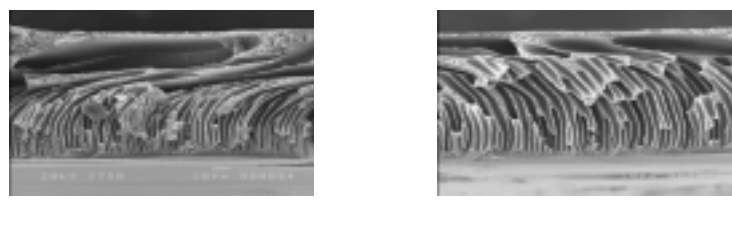
본 연구에서 사용된 PEI막은 습식상전환법(wet-phase inversion method)에 의해 제조하였다. 비대칭 PEI 막을 만들 캐스팅 용액은 PEI 고분자를 NMP, DMF, DMAc의 용매에 넣고 48시간 동안 교반하여 만들었다. 이 고분자 용액을 유리판위에 캐스팅 하고 0°C의 냉각수조 12시간 동안 침적하여 겔화시켰다. 그 후 필름을 유리판에서 떼어내어 상온에서 증류된 물로 세척한후 isopropyl alcohol에 4시간 동안 침적하여 필름내의 남아있는 용매를 제거하였다. 이 필름을 꺼내어 상온에서 24시간 예비건조 후 진공 건조기에서 NMP를 사용한 막은 25°C DMF, DMAc 사용한 막은 100°C에서 4시간동안 완전 건조하여 막을 만들었다. 제조된 막의 두께는 70~80 μ m 이었다. 비용매를 첨가한 PEI막의 제조는 methanol, ethanol을 농도별로 첨가하여 제조하였다

결과 및 고찰

Fig.1은 PEI를 용매가 다른 NMP, DMAc, DMF에 용해하여 만든 고분자 용액을 유리판에서 캐스팅한 후 응고 매체 수조에 넣어 제조된 막의 단면 SEM 사진을 나타낸 것이다. 용매로 NMP를 사용하였을 경우는 finger-type 구조가 형성되고 용매로 DMAc 및 DMF를 사용하였을 경우는 sponge-type구조가 형성되었다. 이것은 응고 매체에 침적하였을 때 각 성분의 상분리 속도의 차에 의해서 형성된다고 생각된다. Fig.2은 고분자 용액의 PEI 농도변화에 따른 막구조의 SEM 사진을 나타낸것이다. 농도가 높아질수록 용매의 상분리 속도가 감소하고 또한 용매의 치환속도 차이가 나서 농도가 높을수록 하부층의 finger-type 구조가 감소하였음을 알 수 있다.



(a) (b) (c)
Fig. 1. SEM micrograph of cross section of Polyetherimide membrane prepared from various solvent
(a) NMP, (b) DMAc, (c) DMF. Standing time = 1min



(a) (b)
Fig. 2. SEM micrograph of cross section of Polyetherimide membrane prepared from PEI contents (a) 18wt%, (b) 20wt%. Standing time = 1min

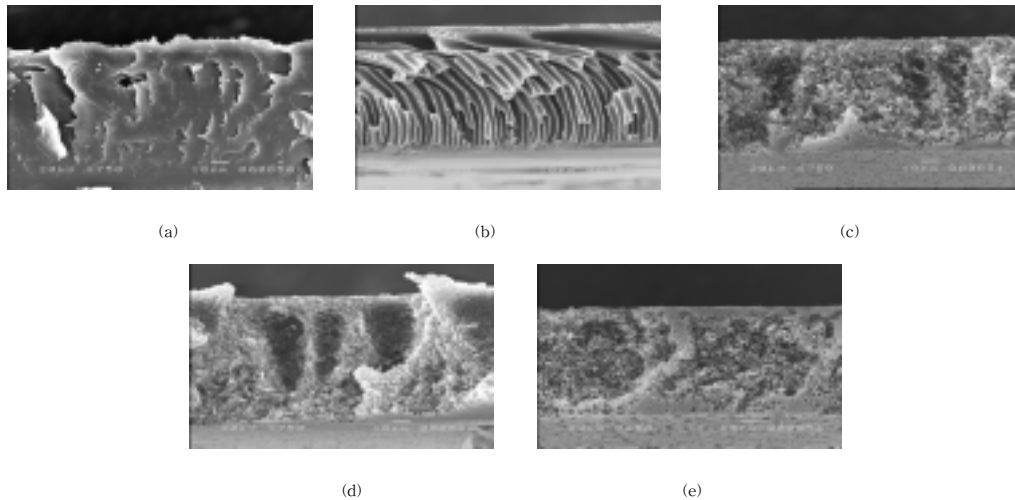


Fig. 3. SEM micrograph of cross section of Polyetherimide membrane prepared from various standing times
(a) 0.5min, (b) 1min, (c) 2min, (d) 3min, (e) 4min. Casting condition : PEI/NMP = 20/80 by weight

Fig.3은 증발시간에 따른 막구조의 단면을 나타낸 것이다. PEI막의 증발시간이 0.5분일 때는 세공이 거의 생성되지 않았음을 알수 있었다. 그러나 PEI막의 세공은 증발시간이 1분일때는 막의 구조가 finger-type 으로 되었다. 한편 증발시간이 2, 3, 4분일때는 sponge-type으로 막이 형성되었다. 막 형성 체계의 액-액 상분리 비율은 막 증발시간이 증감함으로써 표면층의 고분자 농도가 증가하여 상분리 속도가 변함으로써 형성된 것으로 생각된다.

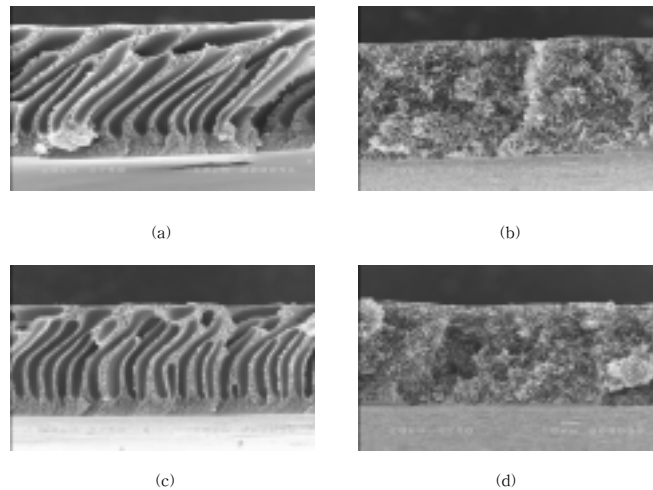


Fig. 4. SEM micrograph of cross section of Polyetherimide membrane prepared from various MeOH
(a) 5wt% standing time=1min, (b) 5wt% standing time=3min, (c) 10wt% standing time=1min,
(d) 10wt% standing time=3min.

Fig.4는 methanol 첨가량에 따른 막의 구조를 SEM 사진으로 보여준 것이다. 증발시간이 1분일 경우 finger-type 구조, 3분일때는 sponge-type 구조를 보였다. 또한 Methanol 첨가량이 증가할수록 상부의 치밀층의 두께가 감소하고 하부의 세공은 확대됨을 알수 있다. Fig.5는 ethanol의 첨가량에 따른 막의 구조를 SEM 사진으로 보여준 것이다. 그 결

과 비용매인 ethanol을 첨가한 막의 구조는 상부의 치밀층과 하부의 finger-type의 다공층을 갖음을 알 수 있다. 또한, ethanol 첨가량이 증가할수록 상부의 치밀층의 두께가 감소하고 하부의 기공크기가 증가함을 알 수 있다.

비대칭 PEI 막의 제조시 PEI 함량, 비용매의 첨가량, 용매의 증발시간에 따라 막의 구조가 변화됨을 관찰할 수 있었다. 비용매의 첨가량에 따라 제조된 막의 기공은 액-액 상분리의 영향을 받는다. 비용매의 첨가량에 따라 상부의 치밀층은 감소하고, 하부의 다공층은 확대됨을 알 수 있다. 또한 막제조시 증발시간이 막구조에 영향을 미치는 변수임을 알 수 있었다.

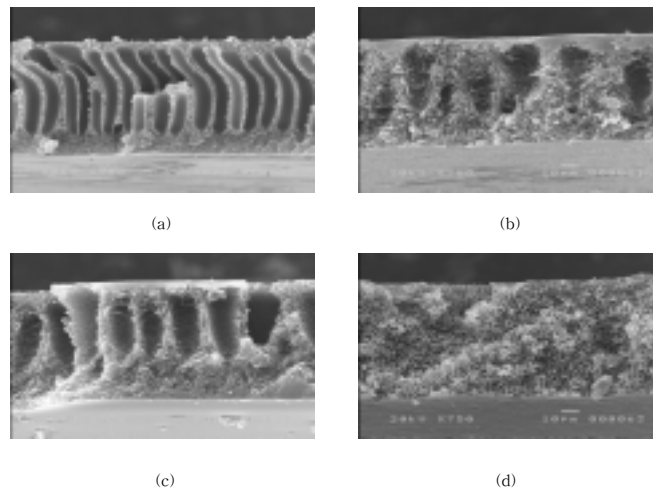


Fig. 5. SEM micrograph of cross section of Polyetherimide membrane prepared from various EtOH (a) 5wt% standing time=1min, (b) 5wt% standing time=3min, (c) 10wt% standing time=1min, (d) 10wt% standing time=3min.

참고문헌

1. W. J. Koros, G. K. Fleming, J. Membrane Sci., 83, 1 (1993).
2. S. A. Stern, J. Membrane Sci., 94, 48 (1994).
3. R. E. Kesting, A. K. Frizsche, M. K. Murphy, A. C. Curse, C. A. Malon, U.S. Pat., 4,871,494, (1989).
4. J. A. Van't Hoff, Rh. D. Thesis, Twente University, Twente, The Netherlands, (1998)
5. D. Wang, K. Li, W. K. Teo, J. Membrane Sci., 138, 193 (1998)
6. T. S. Chung, X. Hu, J. Appl. Polym. Sci. 66, 1067 (1997)