

그라핀을 포함하는 폴리이미드 멤브레인의 미세조직구조 변화

심성은¹, 김정수², 남대근², 오원태^{1,a}

¹ 동의대학교 융합부품공학과

² 한국생산기술연구원 동남권지역본부

Micro-structural Evolutions of Polyimide Composite Films with Graphenes

Seong Eun Shim¹, Jungsoo Kim², Dae-Geun Nam², and Weontea Oh^{1,a}

¹ Department of Materials & Components Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

² Dongnam Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

(Received October 30, 2013; Accepted December 10, 2013)

Abstract: The polyimide composite membranes were prepared with polyimide composite solutions including graphenes by using the phase inversion method. The morphologies of these membranes were significantly changed according to the graphene loadings in composite solutions and the solvent systems of the composite solutions. The finger-like macro-voids were formed in the hollow fiber membranes which were prepared in the NMP solvent system with a small amount of ethanol. As increasing the content of the viscous alcohols such as glycerol or 1,3-propanediol in the composite solution, however, the morphologies of the hollow fiber membranes were changed to sponge-like types. In case of flat membranes, the increase of graphene content in polyimide composites causes that their membranes change from the finger-like macro-porous to sponge-like morphologies.

Keywords: Polyimide, Graphene, Phase inversion, Morphology

1. 서론

고분자 분리막은 연료전지, 의약, 정수 및 기체 분리 분야에서 그 응용 범위가 확대되고 있으며 특히, 고분자 분리막을 이용한 기체 분리 분야는 온실 가스 저감과 매립가스를 자원화하기 위한 기술의 필요성과 더불어 기존의 기체 분리 공정인 심냉법 (cryogenic

process), 가압기체 흡착법 (pressure swing adsorption process, PSA)과는 달리 상변화를 요구하지 않으며 운전이 쉽고, 설비 규모가 작으며, 에너지 소모량이 낮아 다른 공정에 비해 상당한 경쟁력을 지니고 있어 많은 연구가 진행 중이다 [1,2]. 고분자 분리막 소재로 널리 사용되고 있는 폴리이미드 (polyimide)는 유리상 고분자로서 화학물질에 장기간 노출되어도 형태 및 기계적 물성이 거의 변하지 않으며, 낮은 유전상수와 높은 열적 안정성 등 매우 유용한 특성을 지니고 있어 전자분야 및 혼합기체 분리막 소재로 사용되고 있다 [3].

일반적으로 상전이법을 이용한 고분자 분리막의 제조시 막대 형태 (finger-like)의 거대기공구조와 다공

a. Corresponding author: wtoh2005@deu.ac.kr

성 미세조직구조 (sponge-like)가 대표적으로 형성된다. 이러한 조직구조는 고분자막의 기계적, 열적 특성에 큰 변화를 주는 주요한 요인으로써 조직 구조를 정밀하게 제어하기 위해서는 멤브레인의 미세구조 발현에 대한 연구가 좀 더 필요할 것으로 판단된다.

흑연의 기본구조를 형성하는 그래핀 (graphene)은 탄소 원자들의 sp^2 혼성 결합으로 구성된 벌집모양의 2차원 평면 구조체이다. 그래핀은 구조적 특이성으로 인하여 상온에서 매우 뛰어난 전하이동도와 높은 열전도 특성을 나타내는데, 이러한 특성을 활용하여 유연한 평면 디스플레이, 터치센서 및 태양전지의 전극, 차세대 반도체소자용 신소재로 많은 주목을 받고 있다 [4,5]. 이와 함께 복합재료의 고기능성 충전재로서 그래핀의 응용 연구도 활발히 진행 중에 있다.

본 연구는 중공사막과 평막의 형태로 폴리이미드 멤브레인을 제조함에 있어 혼합용매 시스템의 선정과 비율의 조정에 따라 달라지는 멤브레인 조직구조 변화를 분석하였다. 이와 함께 폴리이미드 멤브레인에 함유된 그래핀의 양에 따른 조직구조의 변화에 대한 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

Polyimide (Matrimide 5218, $T_g = 280^\circ\text{C}$)는 Ciba Specialty Chemicals에서 구매하였으며, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5%), ethanol (99.9%), 1,3-propanediol (98%)은 sigma-aldrich에서 dimethyl-formamide (DMF, 99.5%), glycerol (99.0%)은 Junsei에서 구매하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

연구에 사용된 그래핀은 흑연을 산처리하여 산화흑연을 제조하고, 이를 다시 환원시키는 방법을 사용하여 직접 제조하였다 [6].

2.2 중공사막 (hollow fiber membrane) 제조

폴리이미드(PI) 중공사막은 도프 (dope) 용액을 제조하여 건/습식 상전이법으로 제조하였다. 연구에 사용된 PI 도프용액은 표 1에서 보는 바와 같이 NMP, ethanol, 그리고 glycerol (또는 1,3-propanediol)의 혼합용매에 폴리이미드를 넣은 후, 24시간 동안 200 rpm

Table 1. Preparation of PI hollow fiber membranes.

Materials	Weight(g)			
Polyimide	20			
NMP	65			
Ethanol	15	10	5	2.5
Glycerol (or 1,3-propanediol)	-	5	10	12.5

으로 교반하여 준비하였다. 완전히 교반된 도프 용액은 내부에 기포가 상당량 존재하므로 저장탱크에 용액을 옮겨 담은 뒤 40°C 온도에서 3시간 동안 유지한 뒤 사용하였다. 탈기 과정을 거친 도프 용액은 건/습식방사장치 (DJW200D, NanoNC Co.)를 사용하여 중공사막을 제조하였다. 중공사막을 제조할 때, NMP/glycerol (7/3, w/w)의 혼합용액으로 만든 내부 응고제를 정량펌프에 의해 일정하게 노즐로 공급하였다. PI 중공사막 제조를 위해 0.25/0.5 mm의 내/외부 직경을 갖는 이중관형 노즐을 이용하였으며, air gap은 15 mm로 설정하였다.

2.3 평막 (sheet membrane) 제조

PI 또는 PIG 복합평막은 표 2에서 보는 바와 같이 NMP/ethanol/1,3-propanediol 혼합용매 또는 DMF에 그래핀을 넣고 초음파 장치를 사용하여 완전히 분산시킨 뒤 폴리이미드를 첨가하는 방법으로 PI와 PIG 혼합용액을 제조하였다. 제조된 용액은 잔류 기포를 제거하기 위해 40°C 에서 3시간 동안 방치한 뒤에 사용하였다. PIG 복합평막의 제조는 PIG 혼합용액 (solid content, 15 wt%)을 유리 기판 위에 spin coating한 후 5시간 동안 증류수에 넣어 상전이를 유도하여 제조하였다. 제조된 평막은 내부에 존재하는 잔류 용매를 제거하기 위해 다시 에탄올에 넣고 6 h 동안 초음파 세척을 하였고, 진공오븐에서 완전 건조시켜 준비하였다.

Table 2. Preparation of PI and PIG sheet membranes.

	PI	Graphene	1,3-propanediol (or DMF)		
			NMP	Ethanol	
PI	15	-	69.1	2.6	13.3
PIG-2	14.7	0.3	69.1	2.6	13.3
PIG-5	14.25	0.75	69.1	2.6	13.3
PIG-8	13.8	1.2	69.1	2.6	13.3

*All of values have the dimension of weight(g).

3. 결과 및 고찰

3.1 중공사막 단면 구조 변화

일반적으로 고분자 분리막의 구조에 큰 영향을 주는 주된 요인으로는 고분자 용액의 농도, 용매와 비용매간의 친화도 및 첨가제 종류 등이 잘 알려져 있다 [7]. 이러한 인자들은 상전이 속도에 영향을 주는 것으로써, 상전이 속도가 빠르면 거대 기공 구조 (finger-like)가 형성되는 반면, 상전이 속도가 느릴 경우 미세기공을 갖는 조직구조 (sponge-like)를 형성한다 [7].

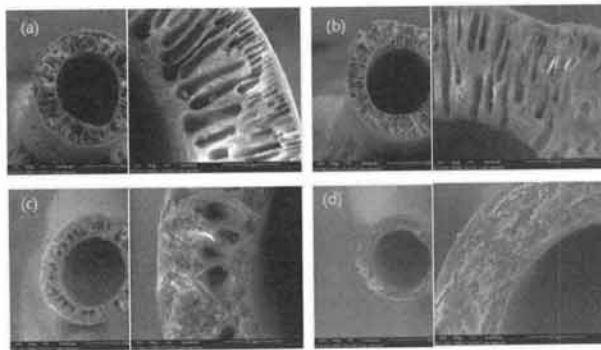


Fig. 1. Cross-sectional SEM images of PI hollow fiber membranes prepared from polyimide (20 g) solution in 100g of various solvent mixtures (NMP/ethanol/ glycerol, weight ratio): (a) 65/15/0, (b) 65/10/5, (c) 65/5/10, and (d) 65/2.5/12.5.

그림 1의 SEM 이미지들은 NMP, ethanol, glycerol의 혼합용매에 폴리이미드 고분자를 넣어 준비한 PI 혼합용액을 사용하여 제조한 중공사막들의 단면 사진을 보여준다. 그림 1(a)에서 부터 1(c)까지 혼합용매 내에 소량 첨가된 ethanol과 glycerol의 비율 변화에 따른 단면조직 구조의 차이를 비교할 수 있다. 혼합용매에 에탄올만 소량 첨가되었을 때, 일반적으로 finger형의 거대 기공 구조가 뚜렷하게 확인된다. 하지만 glycerol이 추가적으로 더해짐에 따라 finger형 기공 구조는 점차로 감소하고 대신에 스폰지형의 미세기공 구조가 많아짐을 보여주고 있다. Glycerol 12.5 g이 사용된 혼합용액에서 만들어지는 중공사막의 경우엔, finger형 거대 기공 구조가 전혀 관찰되지 않았다.

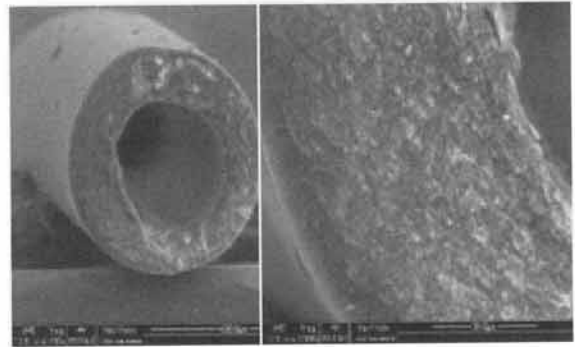


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of PI hollow fiber membrane prepared from polyimide (20 g) solution in 100g of solvent mixture (NMP/ethanol/1,3-propanediol= 65/2.5/12.5, weight ratio).

이와 같은 PI 중공사막의 미세조직구조 변화는 PI 용액의 방사과정 동안 일어나는 용액의 확산속도 차이에 기인하는 것으로 이해된다 [8-14]. 알콜기 (-OH)를 3개 갖고 있는 glycerol은 극성 용매이지만, 상대적으로 높은 점성을 보인다. 따라서 침수조로 방사된 PI 혼합용액으로부터 느리게 확산되어 나오며, 결과적으로 멤브레인의 상전이 속도를 느리게 유도하는데, 이때 PI 중공사막 멤브레인은 스폰지 형태의 미세기공 구조로 형성된다.

그림 1에서 에탄올의 양에 비해 상대적으로 glycerol의 양이 증가함에 따라 스폰지형의 미세기공 구조가 증가하는 결과는 이상의 설명에 잘 부합된다. PI 혼합용매에서 glycerol의 첨가가 PI 멤브레인의 조직구조를 스폰지형으로 유도하는데 큰 효과가 있기는 하지만, 앞서 기술한 바와 같이 높은 점도로 인하여 PI 용액을 준비하는데 긴 시간과 높은 온도 (~50°C)가 소요되는 물론, 방사공정의 제어가 어려운 단점이 있다. 따라서 상대적으로 점도가 낮으며 glycerol과 유사한 특성을 보일 것으로 예상되는 1,3-propanediol을 glycerol 대체 용매로 사용하여 PI 중공사막 멤브레인을 제조하였다.

그림 2는 NMP/ethanol/1,3 - propanediol을 65/2.5/12.5의 중량비로 혼합하여 준비한 PI 혼합용액으로부터 제조한 복합중공사막의 단면구조를 보여준다. 이 그림에서 중공사막의 전체 미세 조직이 스폰지형으로 확인되는데, 이것은 그림 1(d)와 비슷한 멤브레인 조직 구조이다. 1,3-propanediol을 glycerol 대신 적용함으로써 PI 혼합용액의 점도가 상대적으로 낮아져서 보다 쉽게 방사용액을 준비할 수 있고, 방사공정도 수월하다는 장점이 있다 [17].

3.2 Polyimide-graphene (PIG) 복합평막의 조직 구조

그림 3은 표 2의 용액 조성으로 제조한 PI와 PIG 평막들의 단면 이미지이다. 이때 사용된 혼합용매 (NMP/ethanol/1,3-propanediol)의 조성은 중공사막 제조에서 스폰지형의 조직 구조를 형성하였던 조건이다. 그림 3(a)에서는 전형적인 finger형 기공 구조를 보여준다. 하지만 그림 3(b)~(d)에서와 같이 그래핀이 첨가되면서 finger형 기공 구조는 사라지고 전체 단면에서 스폰지형 조직구조만이 확인되었다. 이와 같은 조직구조의 변화는 멤브레인 제조 시 내부 응고제 (NMP/glycerol 혼합용매)의 사용 유무에 따른 결과로 생각할 수 있다. 중공사막 제조 때, 침수조에서 멤브레인의 외부로 빠져나가는 glycerol (또는 1,3-propanediol)의 농도는 내부 응고제 혼합용매로부터 다시 멤브레인 내부로 확산되어 들어오는 조건을 형성할 수 있어 멤브레인 내부의 glycerol (또는 1,3-propanediol) 농도는 전체적으로 천천히 감소된다.

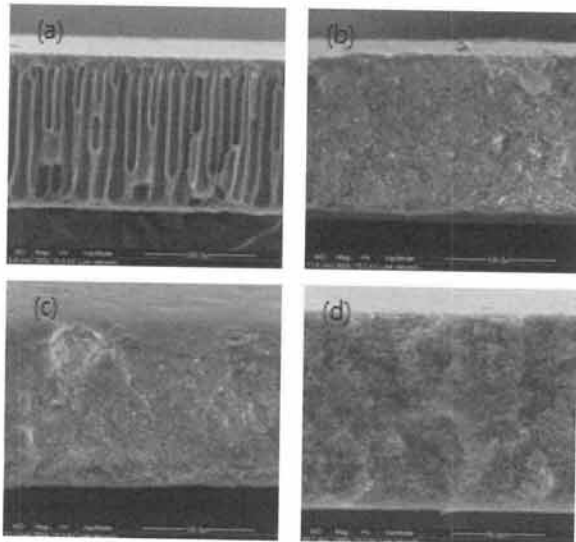


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of PI and PIG sheet membranes prepared from PI or PIG (15 g) solutions in 85g of solvent mixture (NMP/ ethanol/ 1,3-propanediol= 69.1/2.6/13.3, weight ratio); (a) PI, (b) PIG-2, (c) PIG-5, and (d) PIG-8.

하지만 평막의 제조 때는 내부 응고제가 사용되지 않고, 멤브레인에서 외부로 빠져나가는 1,3-propanediol 농도는 중공사막의 경우보다 상대적으로 훨씬 빠를

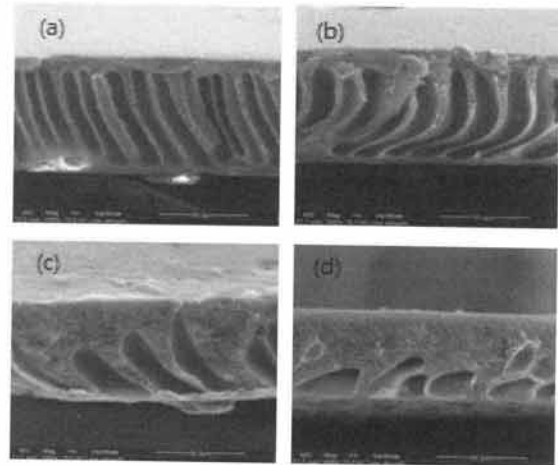


Fig. 4. Cross-sectional SEM images of PI and PIG sheet membranes prepared from PI or PIG (15 g) solutions in 85g of DMF solvent; (a) PI, (b) PIG-2, (c) PIG-5, and (d) PIG-8.

것으로 예상할 수 있다. 따라서 평막을 형성할 때, 1,3-propanediol의 빠른 확산 속도에 의해 평막의 내부는 finger형의 기공 구조를 형성하는 것으로 생각된다. 이에 비하여 그래핀이 첨가된 평막들의 경우 (그림 3(b)~(d))에서는 finger형의 기공 구조는 전혀 관찰되지 않고 전형적인 스폰지형의 조직 구조만을 형성하였다. PIG 용액에 포함된 그래핀의 양이 2 wt% 정도로 적게 사용되어도 finger형의 기공 구조가 전혀 없었다. 이 또한 침수조 내에서 PIG 용액으로부터 빠져나가는 1,3-propanediol의 확산 속도로 설명할 수 있다. 그래핀은 탄소들이 sp^2 혼성결합으로 2차원 평면구조를 형성하고 있으며 소수성을 갖는다 [4,5]. 따라서 PIG 용액 속의 그래핀은 침수조의 물에 대해 barrier로 작용하게 됨으로 1,3-propanediol의 확산 및 제거를 방해할 수 있고, 결과적으로 상전이 속도를 감소시키는 작용을 하게 된다. 따라서 그래핀을 포함하는 PIG 용액은 멤브레인을 형성할 때 스폰지형의 조직 구조를 나타내는 것으로 판단된다.

그림 4는 NMP 보다 점도가 낮은 DMF 용매를 단독으로 사용하여 제조한 PI 와 PIG 평막의 단면 이미지를 보여준다. 그래핀을 포함하지 않은 PI 평막은 앞의 NMP/ethanol/1,3-propanediol 혼합용액으로 만든 PI 평막과 마찬가지로 전형적인 finger형의 기공 구조를 형성하였다. 하지만 그래핀이 추가된 PIG 평막에서는 용액에 포함된 그래핀의 양이 증가함에 따라 finger형의

기공 구조가 조금씩 줄어들고, 스폰지형의 조직 구조가 증가하는 경향을 보여주었다. 이상의 결과는 앞서의 NMP/ethanol/1,3-propanediol 혼합용액에서 제조된 PIG 평막들과 마찬가지로 멤브레인 내부에 존재하는 그라핀으로 인하여 PIG 용액의 상전이 속도가 감소되고, 스폰지형의 조직 구조가 증가하였음을 보여준다. 하지만 DMF 용액으로부터 PIG 평막이 형성될 때 확인되는 finger형 기공 구조는 PIG를 포함하는 DMF 용액의 상전이 속도가 NMP/ethanol/1,3-propanediol 혼합용액의 경우보다 상대적으로 빠르다는 것을 의미한다. 또한 그림 4의 PIG 단면 이미지에서 형성되는 finger형 기공 구조는 모두 그림의 아래 부분에 위치함을 알 수 있다. 이 평막의 단면에서 아래 부분은 유리기관과 접해 있고, 위 부분은 침수조의 물과 직접 접하는 면을 형성한다. 따라서 상전이가 일어날 때, PIG 멤브레인의 내부에 존재하는 DMF 용매는 단면의 위 부분으로 이동하게 된다. 이때 유리기관과 접하는 멤브레인 쪽으로는 추가적인 용매의 공급이 없기 때문에 기공의 형성이 이루어지게 된다. 하지만 멤브레인의 위 부분에서는 아래 부분에서 확산되어 공급되는 DMF 용매에 의해 상전이 속도가 지연되고 스폰지형의 조직 구조를 형성할 수 있게 된다.

4. 결론

그라핀을 포함하는 폴리이미드 복합용액을 사용하여 상전이법으로 멤브레인을 제조하였다. 이렇게 제조된 멤브레인에는 finger 형태의 거대 기공 구조와 스폰지 형태의 미세기공 구조가 조건에 따라 형성되어진다. NMP/ethanol 용매로 제조된 중공사막에서는 finger 형태의 거대 기공 구조가 뚜렷하게 확인되었다. 이에 비해 NMP/ethanol/glycerol의 복합 용매조성에서 glycerol의 함량이 증가함에 따라 스폰지형 기공 구조의 비율이 증가하였고, glycerol의 함량이 12.5 g 일 때 완전한 스폰지형 기공 구조를 갖는 중공사막을 제조할 수 있었다. Glycerol과 비슷한 분자 구조적 특성을 갖지만 점도가 상대적으로 낮아 가공성이 용이한 1,3-propanediol을 glycerol 대신 적용하여도 동일한 스폰지형 기공 구조를 갖는 중공사막을 제조할 수 있었다. 평막의 제조에는 내부 응고제를 사용하지 않기 때문에 중공사막의 조직 구조와는 다른 결과가 나타났다. 중공사막 제조 시, 스폰지형 기공 구조를 얻었던 혼합용매 (NMP/ethanol/glycerol) 조건에서 평막을 제조했을 때, finger형의 거대기공 구조가 나타났지만 소량의

그라핀 (2~8 wt%)이 첨가됨으로써 스폰지형 기공 구조를 갖는 평막을 제조할 수 있었다. DMF 용매만을 사용하여 제조한 평막에서는 그라핀의 효과를 더욱 확실하게 확인할 수 있었다. 그라핀의 함량이 2 wt%에서 8 wt%로 증가함에 따라 막의 상부부터 스폰지형 기공 구조가 형성되며 그 비율은 차례로 커짐을 알 수 있었다.

REFERENCES

- [1] E. C. Gregor, G. B. Tanny, E. Shchori, and Y. Kenigsberg, *J. Ind. Text.*, 18, 26 (1998).
- [2] V. D. Alves, B. Koroknai, K. Belafi-Bako, and I. M. Coelho, *Desalination*, 162, 263 (2003).
- [3] R. W. Spillman, *Membrane Separation Technology, Principles and Applications* (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, and D. Jiang, *Science*, 306, 666 (2004).
- [5] S. Y. Choi, *ETRI*, 26 (2011).
- [6] W. S. Hummers Jr. and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339 (1958).
- [7] "Development of Polymeric Membranes for Gas Separation", *Korea Ints. Science and Technology* (1998).
- [8] S. M. Woo, J. J. Choi, and S. Y. Nam, *J. Membrane*, 22, 128 (2012).
- [9] H. C. Koh, S. Y. Ha, and S. Y. Nam, *J. Membrane*, 21, 98(2011).
- [10] S. H. Chen, R. M. Liou, J. Y. Lai, and C. L. Lai, *J. European Polymer*, 43, 2997 (2007).
- [11] H. Yanagishita, D. Kitamoto, K. Haraya, T. Nakane, T. Okada, H. Matsuda, Y. Idemoto, N. Koura, *J. Membr. Sci.*, 188, 165 (2001).
- [12] S. S. Madaeni, A. Farhadian, and V. Vatanpour, *J. Advances in Polymer Technology*, 31, 298 (2012).
- [13] "Preparation of Polyimide Hollow Fiber Membrane for Gas Separation", Dongguk University (1997).
- [14] E. P. Favvas, G. C. Kapantaidakis, J. W. Nolan, A. Ch. Mitropoulos, and N. K. Kanellopoulos, *J. Materials Processing Tech.*, 186, 102 (2007).
- [15] K. Hendrix, K. Vanherck, and I. F. J. Vankelecom, *J. Membr. Sci.* (2012).
- [16] J. C. Jansen, M. Macchione, and E. Drioli *J. Membr. Sci.*, 255, 167 (2005).
- [17] S. Li, V. A. Tuan, J. L. Falconer, and R. D. Noble, *J. Membr. Sci.*, 191, 53 (2001).