

Poly(etherimide) 중공사막 제조에서 비용매첨가 효과에 관한 연구

손원일 · 김병식[†]

동국대학교 화학공학과
(2000년 3월 6일 접수, 2001년 5월 25일 채택)

Study on the Effect of Non-Solvent Additive in the Preparation of the Poly(etherimide) Hollow Fiber Membrane

Won Il Son and Byoung-Sik Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, 3-26 Pildong, Choonggu, Seoul 100-715, Korea
(Received 6 March 2000; accepted 25 May 2001)

요 약

Poly(etherimide) 기체분리용 중공사막 제조에서 비용매첨가제인 알코올류가 막구조형성에 미치는 영향을 연구하였다. PEI 중공사막은 비대칭 고분자막의 제조에 널리 사용되고 있는 건·습식 상전환법을 이용하여 제조하였다. 비용매첨가제는 C₁-C₄의알코올류(methanol(MeOH), ethanol(EtOH), propanol(PrOH), butanol(BuOH))과 diethylene-glycerol(DegOH)을 사용하였고 용매는 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)을 사용하였다. 제조된 PEI중공사막은 내·외경이 450/150 μm였다. NMP/MeOH의 경우 가장 좋은 분리성능을 나타내었다. 실리콘 코팅후 산소의 투과도가 0.5 GPU이고, 산소/질소의 선택도가 5.7인 중공사막을 제조하였다. SEM을 통한 막구조 관찰로 비용매 첨가효과를 검토한 결과, C₁-C₄의 알코올을 사용하였을 경우 막은 finger-like 구조를 나타내었으며, diethylene-glycerol의 경우 sponge-like 구조를 나타내었다.

Abstract – Poly(etherimide) hollow fiber membranes for the oxygen enrichment were prepared by dry-wet phase inversion processes from spinning solution containing NMP and an alcohols as a nonsolvent-additive. The alcohols used in this study include four alcohols(methanol, ethanol, propanol, butanol) and diethylene glycol. The effect of the alcohols as nonsolvent-additive on the spinning solution properties; permeation fluxes of pure O₂, N₂; and structures of the PEI hollow fiber membrane were investigated. The PEI hollow fiber membrane with an outer diameter of about 450 μm and inner diameter of about 150 μm were prepared. The PEI hollow fiber membrane prepared from NMP/MeOH solvent systems exhibited the best gas separation characteristics. After silicon coating, these hollow fiber exhibited approximately a oxygen permeance 0.5 GPU with a 5.7 selectivity to nitrogen. Through SEM microphotograph we also got a finger-like(C₁-C₄ alcohols), sponge-like(diethylene glycol) substructures.

Key words: Poly(etherimide), Hollow Fiber Membranes, Nonsolvent-Additive(NSA), Alcohols, Gas Separation Membrane

1. 서 론

Polyetherimide(PEI)는 내열, 내용매, 기계적 강도가 높고 기체 선택도가 높아 막재질로서 우수한 성질을 나타낸다. 기체분리막의 성능은 분리기체에 대한 높은 투과율속과 선택성에 의해 좌우되며, 고분자막 재료의 고유 투과 계수와 제막하였을 때 막 선택층의 두께에 관계된다. 따라서 기체에 대한 높은 투과계수와 선택성을 갖는 고분자막을 개발하기 위하여 고분자 소재에 따른 제막 연구가 많이 이루어지고 있다[1-2]. Loeb and Sourirajan[3]는 상분리법을 이용하여 분리 기능층의 두께를 얇게 함으로써 저항을 최소화시킨 비대칭막 제조 연구가 최근까지도 수행되고 있다[4-7]. 상분리 비대칭막의 제조법은 고분자-용매-비용매 성분들의 확산계수, 용액의 점도와 표면장력, 그리고 각 성분의 이동 추진력으로 작용하는 농도 구배등이 제막시 막구조에 영향을 주는 것으로

알려져 있다[8]. 막의 형성기구를 이해하는 것은 막 제조에 있어서 대단히 중요하기 때문에 많은 학자들은 막 구조의 생성을 주로 고분자용액의 상평형도에서 농도경로와 각 성분의 친화도 및 이동속도로 설명하고 있다[9-11]. 또한 많은 학자들이 용매와 비용매의 확산이 중요한 역할을 한다는 것을 발견하였다[12-16].

최근 비용매첨가제와 고분자용액에 첨가제를 사용하여 막구조를 조절하고자 하는 연구가 보고 되고 있다. Van't Hoff[17]는 polyethersulfone 중공사막에 NMP와 비용매첨가제로 glycerol을 사용하여 CO₂/CH₄의 선택도가 45-55를 가지는 막을 얻었다. Wang[18] 등은 polyethersulfone 기체분리용막의 제조에 있어서 비용매첨가제로 알코올류를 사용하였을 때 NMP/ethanol에서 최대 산소의 투과도가 5 GPU, 산소/질소의 선택도가 5인 막을 제조하였다. 또한 Kneifel과 Peinemann[19]은 PEI 기체분리용 중공사막 제조에 있어 비용매 첨가제로 γ -butyrolactone/butanol을 사용하여 치밀한 선택층을 얻을 수 있었다고 보고하고 있다. Kurd과 Tremblay[20]는 PEI 고분자용액에 LiNO₃를 첨가하여 평막을 제조함으

[†]E-mail: bskim@dongguk.edu

로써 공기중의 산소 분리 막으로 사용하였다.

본 연구의 목적은 PEI 고분자용액에 비용매첨가제를 사용하여 결합이 없는 초박막 선택층을 갖으면서 지지층으로는 기공이 잘 발달한 중공사막을 개발하는데 있다. 특히 본 연구에서는 알코올류 비용매첨가제가 상전환법에 의한 막의 제조에 있어 막의 구조 및 투과성능에 미치는 효과를 검토하였다. 중공사막 제조 공정에 따른 막구조 및 기체투과 특성을 다루었고, 농도변화에 따른 PEI중공사막의 기체투과 특성도 살펴 보았다.

2. 실험

2-1. 시료

PEI(Ultem 1,000, GE Co.)는 resin type으로, 고분자용액으로 사용하기 전 수분을 완전히 제거하기 위해 200 °C oven에서 72시간 건조하여 사용하였다. 사용된 용매인 NMP는 Aldrich Chem. Co. 제품으로 molecular sieves(Aldrich Chem. Co.)에 72시간 동안 넣어 용매에 잔존하는 수분을 제거하였다. 비용매첨가제로써 사용된 1-ethanol 등의 첨가제는 Aldrich Chem. Co. 제품(순도 99%이상)을 후처리 없이 그대로 사용하였다. 비용매첨가제의 물성과 PEI의 물성을 Table 1과 2에 각각 나타내었다.

2-2. 중공사막의 제조

중공사의 방사를 위한 고분자용액 제조는 열역학적으로 안정되게 유지한 상태에서 충분히 여과 및 진공으로 기포를 제거하여 사용하였다. 이 고분자용액을 고압 용기에 담은 후 압력을 일정하게 유지하기 위해 질소를 퍼지시키며 고압용 기어펌프(Zenith pump Model 6172940)를 이용하여 일정속도로 방사하였다. 이때 고분자용액의 온도는 298 °K로 일정하게 유지하였고 용액중에 불순물을 완전히 제거하기 위해 고분자용액이 유입되기 전에 마이크로필터(15 μm)를 사용하였다. 방사기의 내·외부용액은 초순수를 사용하였다. 방사온도는 298 °K로 유지하였고 방사한 중공사막은 권취장치를 이용하여 드럼에 감았다. 제조된 중공사막은 흐르는 물에 3일 동안 충분히 세척하여 잔류용매를 완전히 제거시켜 막구조의 변화를 최소화하였다. 충분한 세척을 거친 중공사막은 20-80 °C로 20 °C의 간격을 두고 진공 oven에서 건조한 후 막의 특성을 평가하였다.

Table 1. Physical properties of solvent and non-solvent used in this study at 25°C(V, molar volume; η, absolute viscosity; B. P, boiling point; NSA, nonsolvent additive; δ_t, total solubility parameter)

NSA and solvent	V(cm ³ /mol)	η(Cp)	B.P(°C)	δ _t (J/cm ³) ^{1/2}
MeOH	40.4	0.55	65	29.2
EtOH	58.4	1.08	79	26.0
PrOH	74.7	1.91	97	24.4
BuOH	91.5	2.46	118	23.1
DEgOH	118.0	30.20	246	21.9
H ₂ O	18.0	0.90	100	12.3
NMP	96.4	1.69	202	22.9

Table 2. Physical data of polyetherimide(Ultem 1,000, GE Co.)

Properties	Values
Density(g/cm ³)	1.27
Solubility parameter (Mpa) ^{1/2} [23]	24.9
glass transition temperature(°C)	210
Molecular weight(g/mol)	Mw = 30,000±10,000 Mn = 12,000±4,000

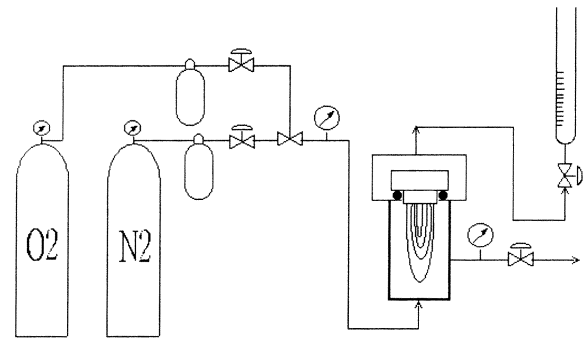


Fig. 1. Schematic diagram of the testing apparatus for gas permeation measurement.

2-3. 중공사 모듈제조

제조된 중공사막은 기체투과 특성을 측정하기 위해 Fig. 1과 같은 측정장치를 이용하여 질소, 산소등의 기체 투과도를 측정하였다. 기체투과성능 측정에 사용된 중공사막은 20가닥, 15cm를 사용하였다. 중공사의 한쪽 말단은 자체 제작한 cell을 이용하여 에폭시(epoxy) 접착제로 마감하여 SUS 재질의 소형 압력용기에 장착되었다. 본 연구에서 제작한 기체투과장치에 들어갈 모듈은 고압용이므로 에폭시와 중공사막의 접착시 leak를 없게 하는 것이 중요한데, 이를 위하여 2액형(원액 : 경화제, 1 : 1)에폭시를 사용하였다. 2액형 에폭시 수지의 경화시간을 조절하기 위해 trimethyl amine을 넣어 사용하였다.

2-4. 분리막 특성 평가

제작된 중공사막을 모듈화하여 투과셀에 장착후 기체의 투과도와 선택도를 측정하였다. 투과도 측정시 4 atm의 압력으로 산소와 질소를 각각 투과셀 안에 1시간 동안 흘려보내 투과셀 내의 공기를 제거하였다. soap flowmeter를 이용하였는데 투과도 계산식은 다음과 같다.

$$J = \frac{Q}{(p_1 - p_2)(A)(t)}$$

$$\alpha(\text{선택도}) = \frac{J_{O_2}}{J_{N_2}}$$

2-5. 실리콘 코팅

제조된 중공사막에 결합을 없애기 위해 3 wt% polydimethylsilicone (Sylgard-184)을 n-hexane을 용매로 사용하여 5분 동안 진공상태 하에서 코팅하였다. 코팅된 막은 상온에서 48시간 동안 건조하였다.

2-6. 중공사막 구조관찰

여러 번수에 의해 제조된 중공사막의 사진을 형태학적으로 관찰을 하였고 단면을 주사현미경(SEM, Model S501, Hitachi)으로 관찰하였다. 샘플은 양면테이프를 금속판에 고정시키고 아르곤 분위기 하에서 백금 코팅을 하였다. 이렇게 코팅된 매트릭스의 내·외층의 단면구조를 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 고분자 농도에 따른 막구조

고분자용액의 PEI농도변화에 따른 중공사막구조의 SEM사진을 Fig. 2에 나타내었다. 농도가 비교적 적은 25 wt%의 경우에 2중적 finger-like 구조가 막 양쪽에 형성되고 농도가 28 wt%로 증가함에 따라 막 바깥쪽 finger-like구조는 점차 사라지고 sponge-like구조가 형성되었다. 이는 방

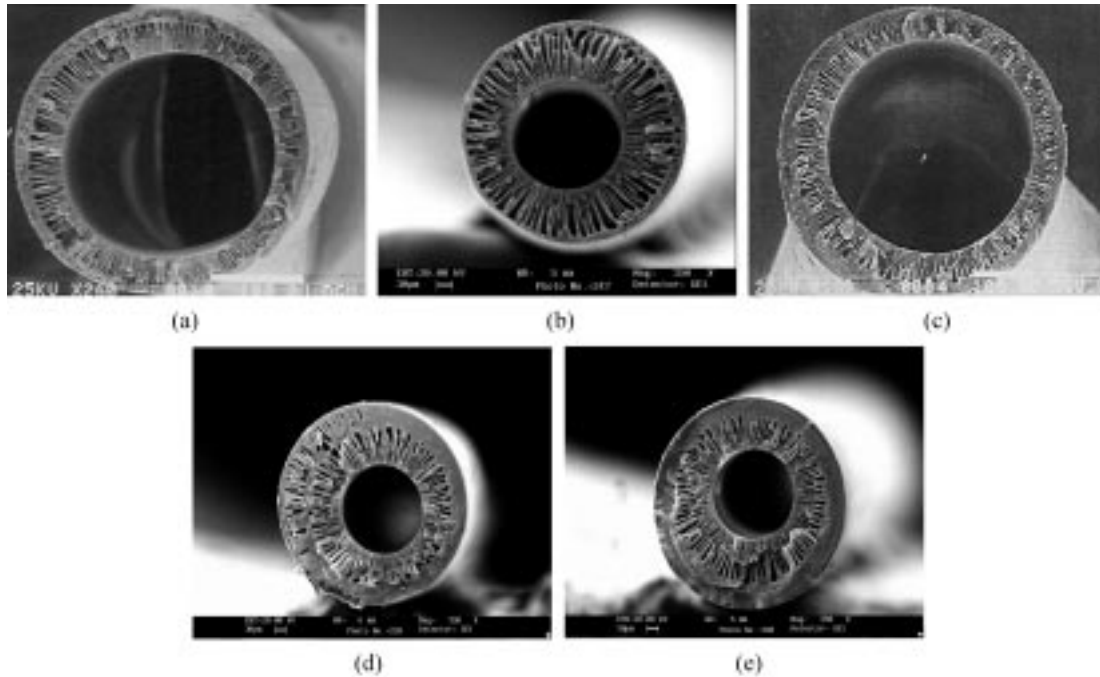


Fig. 2. The SEM micrographs of cross-section of polyetherimide hollow fibers prepared from spinning dope (a) 25, (b) 28, (c) 30, (d) 32, (e) 35 wt%.

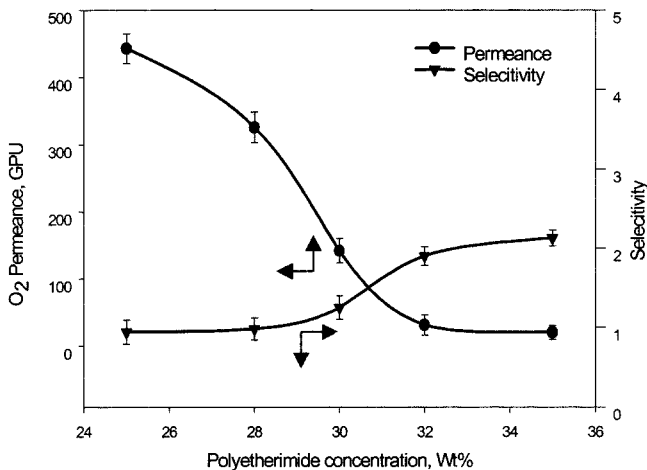


Fig. 3. Gas permeation property of PEI hollow fibers prepared from various spinning dope.

사 공정에서 공기노출시간(air gap)이 막구조에 영향을 미치는 변수임을 시사하고 있다. 즉 용매와 내부용고체의 치환속도가 낮으면 막의 외부 표면 쪽까지는 finger-like 구조가 발달되지 않음을 보여주었다.

4-2. 고분자 농도에 따른 기체투과도

Fig. 3에 공기노출시간을 8초로 고정하고 고분자농도에 따라 제조된 중공사막의 산소의 기체투과 특성을 나타내었다. 고분자용액의 농도가 25 wt%에서 32 wt%로 증가함에 따라 투과도가 크게 감소하며, 산소/질소의 선택도는 거의 일정한 값을 보였다. 반면 32 wt% 이상의 고분자용액의 농도에서는 선택도는 증가하나 투과도는 일정한 값을 나타내고 있다. 이것은 고분자 농도가 높을수록 더욱 치밀한 막이 형성됨을 알 수 있었다.

Fig. 4에 농도변화에 따른 표피층의 구조를 나타내었다. 농도가 증가

할수록 표피층의 구조가 더욱 치밀해지며 cellular의 size가 작아지고 있다. 이러한 결과는 농도가 높아질수록 용매의 용해력(dissolving power)이 감소된 결과로 고분자-고분자 사이의 상호작용이 증가하며 결국 농도가 증가함에 따라서 외층의 finger-like 구조가 감소하고 치밀해져 투과도가 감소하고 선택도는 증가하는 것으로 나타났다.

4-3. 비용매첨가에 따른 막구조 변화

고분자용액의 농도에 따른 산소투과도 결과 28 wt%에서 적당한 투과도와 구조를 가져 고분자용액의 농도를 28 wt%, 공기노출시간을 8초로 고정하고 비용매첨가제가 막구조에 미치는 효과에 대해 알아보았다. 사용된 비용매첨가제의 양은 Wang[21] 등의 침지값을 구하는 방법으로 응결값을 결정하였다. 일반적으로 고분자용액에 비용매를 첨가하면 용매-비용매-고분자 사이의 상호작용이 감소하며 용매의 용해력이 감소하게 되는데 이들의 상호작용 관계를 용해도 계수를 이용하여 나타낼 수 있다[22]. Table 3에 비용매첨가제에 따른 상호작용력을 Hoy method[23]을 이용하여 계산한 값을 나타내었다.

Fig. 5에 비용매첨가제에 따른 단면구조변화를 나타내었다. C₁-C₄를 가진 알코올을 사용하였을 경우 finger-like 구조를 나타내었고 glycerol의 경우 sponge-like 구조를 보였다. 이러한 macrovoid의 형성은 고분자/용매/비용매첨가제 계에서 조성물간의 상호작용력과 용매-비용매간의 확산에 따라 그 구조가 다르게 나타난다[12-15]. C₁-C₄의 첨가를 사용한 경우의 비용매첨가제를 사용하지 않은 경우 보다 Δ_{M-P}값이 증가하고 있다. 이는 고분자-혼합용매(용매+비용매첨가제)의 상호작용이 감소하여 고분자-고분자간의 상호작용이 증가하게 된다. 또한, 혼합용매와 비용매간의 작용력을 의미하는 Δ_{M-N}의 값이 증가하고 있다. 이는 고분자 용액으로부터 혼합용매가 빠르게 확산되어 나옴을 의미한다. 결국, C₁-C₄의 비용매 첨가제를 사용한 경우, 고분자-고분자 사이의 상호작용이 증가되며, 혼합용매가 비용매로 빠르게 확산하여 지지층에 finger-like 구조가 형성되는 것으로 판단된다(Fig. 5a-d). 그러나 DegOH의 경우 Δ_{M-P}이 증가하나 Δ_{M-N}이 다른 첨가제 보다 매우 크다. 이는 고분자-고분자 사이의 상호작용력이 감소하고, 혼합용매가 비용매로의 확

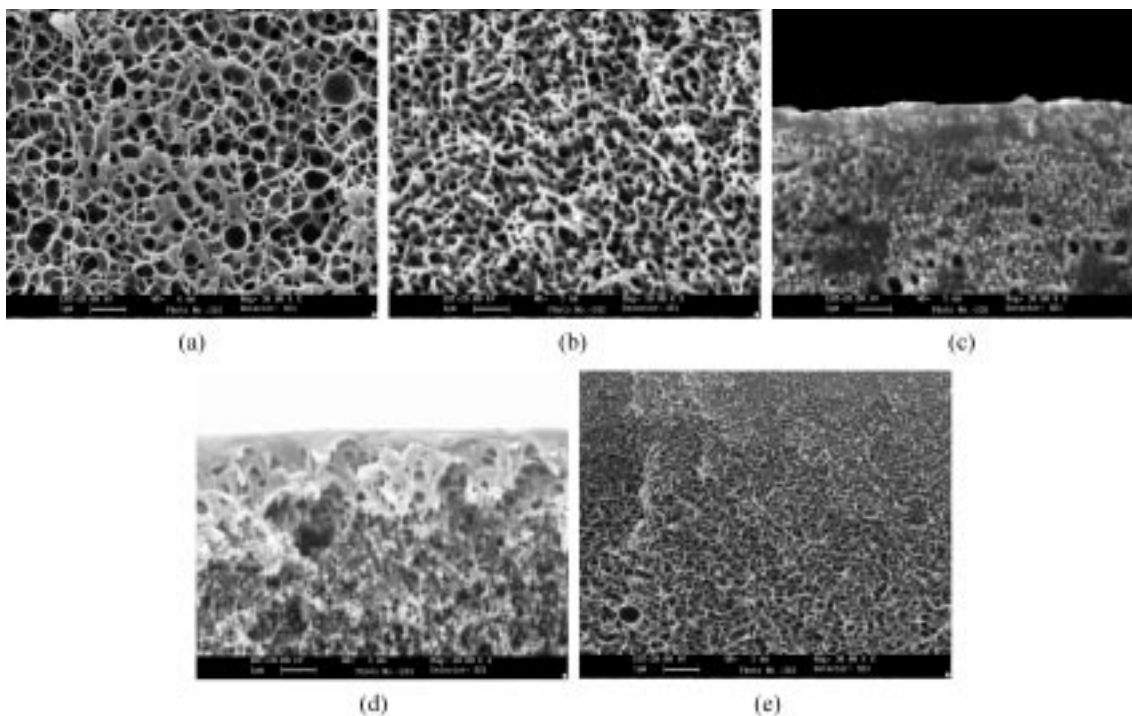


Fig. 4. The SEM micrographs of internal surface of polyetherimide hollow fibers prepared from spinning dope (a) 25, (b) 28, (c) 30, (d) 32, (e) 35 wt%.

Table 3. Δ_{M-N} (solubility-parameter difference between solvent mixture and non-solvent) and Δ_{M-P} (solubility-parameter difference between solvent mixture and polymer)

Additive	Solubility-parameter(J/cm ³) ^{1/2}	
	Δ_{M-N}	Δ_{M-P}
Non-additive	32.59	5.89
MeOH	33.59	6.63
EtOH	31.87	6.84
PrOH	33.00	5.69
BuOH	31.30	5.42
DEgOH	39.44	13.83

산이 느리다는 것이다. 결국, 고분자 용액이 고형화되기 전에 액-액 상분리가 일어나게 되어 지지체의 구조는 sponge-like구조를 가지게 된다 (Fig. 5e).

Fig. 6에 비용매첨가제에 따른 표피층의 단면구조를 나타내었다. C₁-C₄를 사용한 경우 cellular 구조를 가지며 비용매첨가제의 분자량이 증가함에 따라 표피층의 cellular size가 증가하는 경향을 보였다(Fig. 6a-d). 이는 혼합용매가 고분자 용액으로부터 비용매로 빠르게 확산되어 표피층에서 고분자용액의 점도와 농도가 증가하게 된다. 즉 고분자-고분자 사이의 상호작용력이 증가하게 되며, 균일상에서 빠르게 켈와 영역으로 상분리가 일어나게 되어 치밀한 표피층을 형성한다. 그러나 DegOH의 경우 단면구조를 macrovoid가 표피층 가까이까지 발달되어 있다. 이러한 현상은 비용매가 고분자용액으로 빠르게 확산되어 균일상에서 액-액 상분리가 일어나 porous한 표피층이 형성된다. Kimmerle[5]는 macrovoid의 형성은 주로 용매와 비용매로된 고분자 희박상에서 용매와 비용매 간의 상호확산이 느려졌을 때 나타난다고 하였다. 즉 DegOH가 첨가됨으로써 상호확산이 느려져 고분자 응결에 의한 재배열을 방해하기 때문에 macrovoid가 형성되는 것으로 판단되었다.

4-4. 비용매첨가제에 따른 기체투과도

비용매첨가제에 따른 산소의 투과도와 산소/질소(α)의 선택도를 Table 4에 나타내었다. 공기노출시간이 8초인 경우 산소의 투과도는 BuOH>PrOH>DegOH>EtOH>MeOH 순이었으며 α 값은 큰 차이를 나타내지 않았다. 비용매첨가제로서 MeOH를 사용하였을 경우 더욱 치밀한 표피층이 형성됨을 알 수 있다. 반면, DegOH의 경우 산소투과도가 PrOH와 BuOH보다 작은 이유는 sponge-like형 막구조의 투과저항에 기인한 것으로 판단된다. 실리콘 코팅 후 산소의 투과도는 DegOH>BuOH>PrOH>EtOH>MeOH 순으로 나타났으며, 선택도는 역순으로 크게 증가하고 있다. 치밀한 분리선택층의 형성은 고분자용액이 방사되는 동안에 표면에서의 농도가 높아지기 때문이다. 이러한 원인은 1) 습식상분리과정에서 용매의 유출이 내부용고체의 침투보다 빠른 경우, 2) 고분자와 비교하여 용매와 비용매첨가제의 표면장력이 높은 경우, 3) 공기와 접촉하는 고분자용액 표면에서 용매의 증발이 빠른 경우에 치밀한 표피층을 형성한다[17-19]. 그러나 C₁-C₄의 첨가를 사용한 경우 용매와 비용매사이의 친화력을 나타내는 용해도 계수차가 크지 않다. 또한 비용매첨가제가 표면장력에 미치는 효과가 크지 않다. 즉 상대적으로 휘발성이 강한 MeOH와 EtOH가 고분자 용액으로부터 쉽게 증발함으로써 표면의 농도가 증가하고 치밀한 구조를 형성하기 때문으로 판단된다. 반면 DegOH의 경우 코팅 전·후의 투과 선택도가 증가하지 않은 것으로 보아 충분히 sealing되지 않을 만큼 큰 pore를 가지기 때문으로 판단된다.

Table 4에 공기노출시간에 따른 산소의 투과도를 보면 MeOH와 EtOH의 경우 공기노출시간이 길어질수록 감소하는 경향을 나타내었고 PrOH, BuOH, DegOH는 거의 일정하게 나타나고 있다. 즉 공기노출시간을 길게 함으로써 휘발성이 강한 MeOH와 EtOH에서 치밀한 막을 형성하였다. 비용매첨가제로 휘발성이 가장 큰 MeOH를 사용하였을 때 공기노출시간에 따른 막구조의 단면을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6에 a의 구조와 비교하여 4초일 때는 중공사막 내외층에 finger-like 구조를 나타내었고, 12초에서는 finger-like 구조가 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 표피층의 단면구조에서도 공기노출시간이 길수록 치밀한 구조를

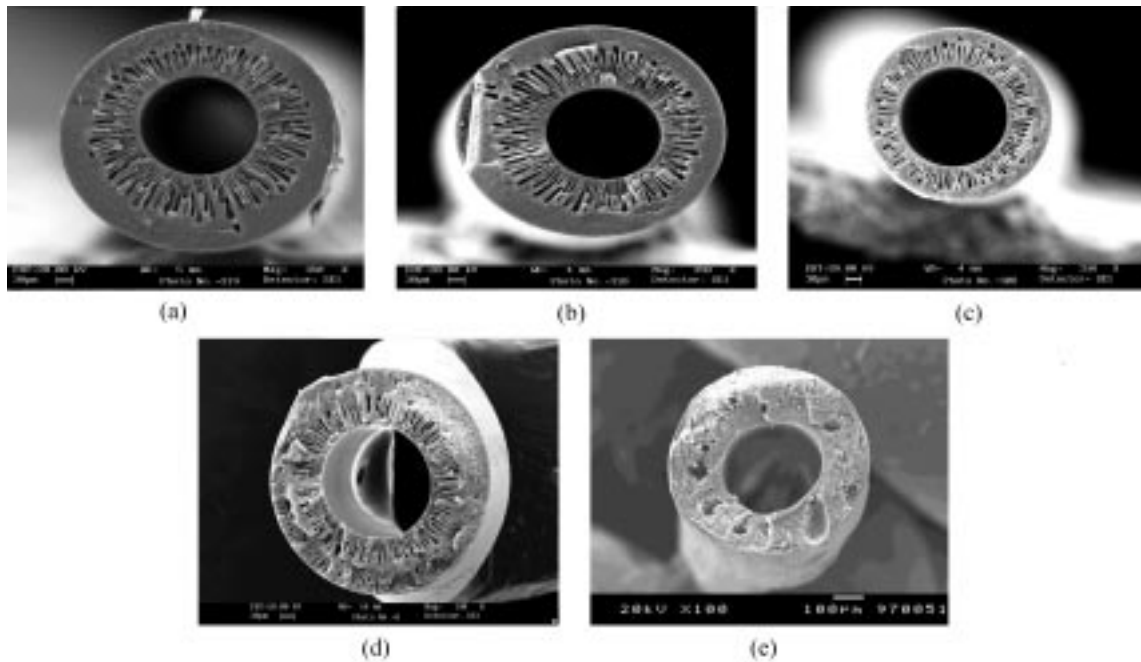


Fig. 5. The SEM of membrane cross sections for PEI hollow fiber membrane spun from (a) MeOH, (b) EtOH, (c) PrOH, (d) BuOH, (e) DegOH with air gap 8 sec.

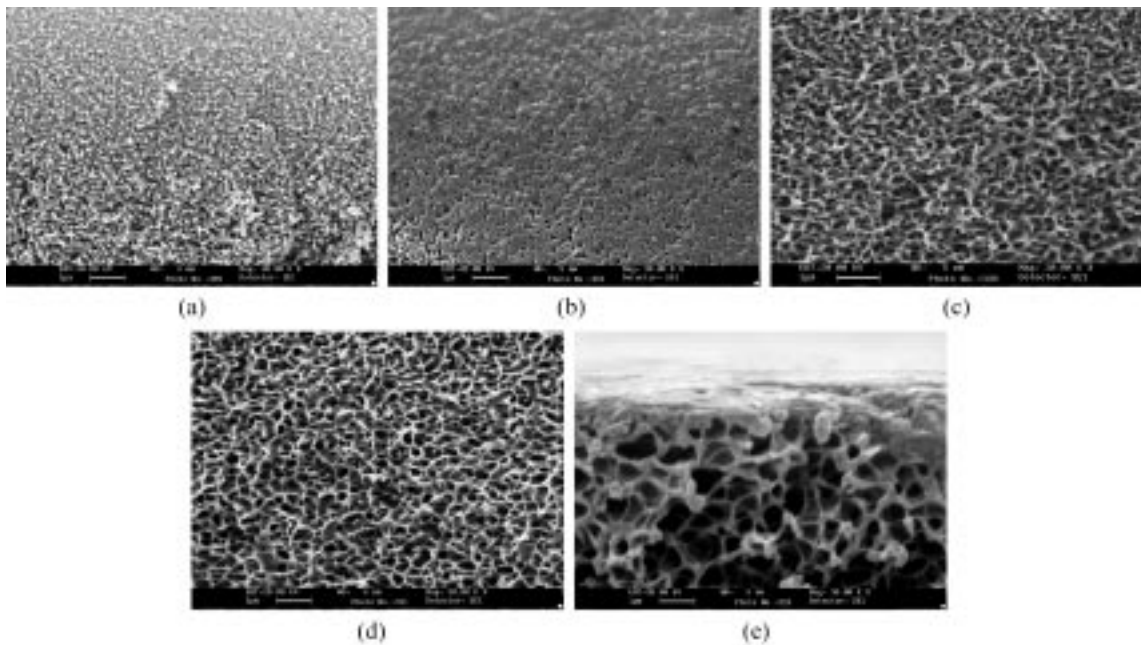


Fig. 6. The SEM of external surface membrane cross sections for PEI hollow fiber membrane spun from (a) MeOH, (b) EtOH, (c) PrOH, (d) BuOH, (e) DegOH with air gap 8 sec.

나타냄을 알 수 있다. 혼합용매와 확산되는 시간을 길게 해줌으로써 용매의 용해력(dissolving power)이 감소되고 고분자 용액의 응고시간이 길어졌기 때문이다. 또한 상대적으로 비점이 낮은 MeOH는 막 표면에서 증발시간을 길게 함으로써 더욱 치밀한 구조를 얻을 수 있었다.

4-5. 온도변화에 따른 기체투과 특성

비용매첨가제로 MeOH를 사용하여 제조된 중공사막의 온도변화에 따

른 N_2 , CO_2 , O_2 , He의 투과 특성을 Fig. 8에 나타내었다. 측정온도는 30-120 °C로 압력은 5 bar로 일정하게 유지하여 측정하였다. 측정된 모든 기체에서 온도가 증가함에 따라 기체의 투과도가 크게 증가하고 있다. Fig. 9에 온도에 따른 선택도를 나타내었다. 선택도는 온도에 따라서 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 측정온도 전범위에서 높은 선택도를 나타내었고 He/ N_2 의 선택도가 100을 나타내었다. 이는 고온의 폐 가스로부터 He의 회수 등에 사용될 수 있을 것으로 사료되었다.

Table 4. Gas pressure-normalized fluxes and selectivity of hollow fiber membranes obtained from 28 wt% PEI polymer solution with different non-solvent additive

Additive	Air gap(sec)	Before silicone coating		After silicone coating	
		O ₂ (GPU)	Selectivity O ₂ /N ₂	O ₂ (GPU)	Selectivity O ₂ /N ₂
MeOH	4	40	0.96	2.3	3.24
	8	27	0.96	1.2	3.87
	12	10	0.96	0.5	5.68
EtOH	4	53	0.93	7.1	2.24
	8	46	0.92	6.3	3.39
	12	38	0.98	3.7	3.81
PrOH	4	82	1.00	16.0	2.02
	8	81	0.99	14.8	2.22
	12	67	0.98	13.2	2.36
BUOH	4	123	1.00	26.8	1.69
	8	122	0.98	22.3	1.97
	12	107	1.01	17.6	2.23
DegOH	4	74	0.98	136.3	0.91
	8	73	0.90	122.2	0.91
	12	70	0.82	100.1	0.93

· (P/L): pressure-normalized flux

· 1 GPU: 10⁻⁶ cm³(STP)/cm² · cmHg · S

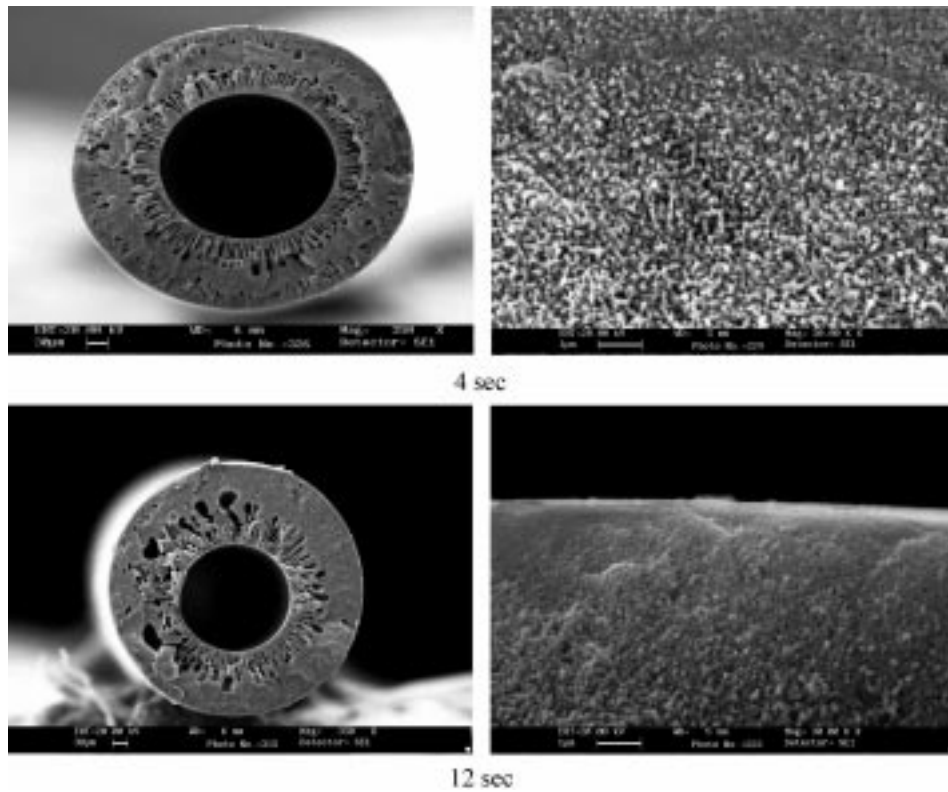


Fig. 7. The SEM micrographs of cross-section of PEI hollow fibers obtained from 28 wt% PEI/MeOH polymer solution with different air gap.

5. 결 론

기체분리용 PEI중공사막의 비용매제조에서 첨가제에 관한 효과를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

용매-비용매간의 상호확산 속도를 비용매첨가제인 C₁-C₄의 알코올류와 DegOH를 조정사용하여 투과 · 선택성이 다른 막을 얻을 수 있었다.

MeOH를 사용하였을 때 가장 큰 선택성을 나타내었고 finger-like 구조를 나타내었다. 반면 DegOH를 사용하였을 때 sponge-like를 나타내었다. 용매-혼합용매간의 상호작용력이 클수록 finger-like를 가지고 상호작용이 작을수록 sponge-like 나타내었다.

비용매첨가제로 MeOH를 사용하여 제조된 막은 실리콘 코팅 후 산소 투과도가 0.5 GPU, 산소/질소의 선택도가 5.7인 우수한 막을 제조할 수

참고문헌

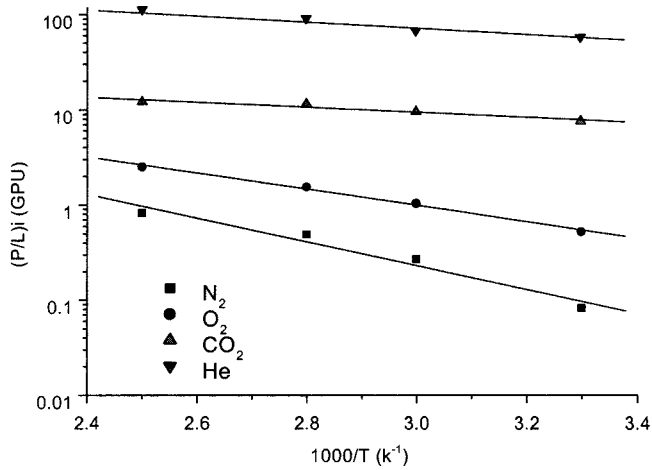


Fig. 8. Pressure-normalized fluxes of N₂, CO₂, O₂, and He in PEI/MeOH hollow fiber as a function of reciprocal temperature.

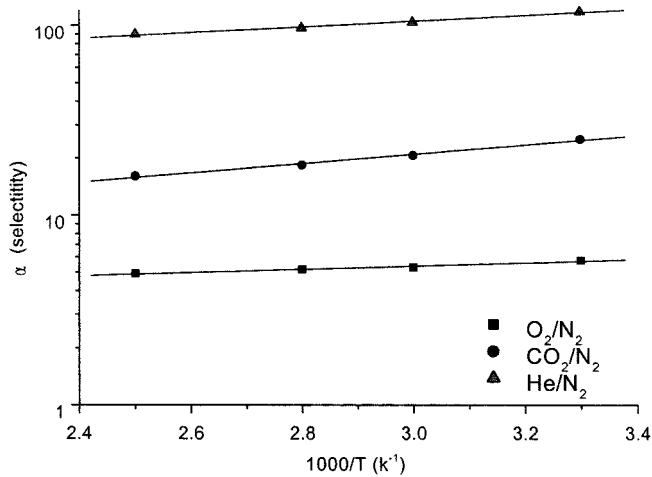


Fig. 9. Ideal selectivity for O₂/N₂, CO₂/N₂, and He/N₂ in PEI/MeOH hollow fiber membrane as a function of reciprocal temperature.

있었다. 제조된 PEI 증공사막은 고온(120 °C)에서도 사용가능함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부(95-E-1D02-P-07)와 대림산업의 연구지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

1. Koros, W. J. and Fleming, G. K.: *J. Membr. Sci.*, **83**, 1(1993).
2. Stern, S. A.: *J. Membr. Sci.*, **94**, 48(1994).
3. Loeb, S. and Sourirajan, S.: *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 218(1962).
4. Kimmerle, K. and Strathmann, H.: *Desalination*, **79**, 283(1990).
5. Yamasaki, A., Tyagi, R. K., Fouda, A. E., Matsuura, T. and Jonasson, K.: *J. Membr. Sci.*, **123**, 89(1997).
6. Cheng, J. M., Wang, D. M., Lin, F. C. and Lai, J. Y.: *J. Membr. Sci.*, **109**, 93(1996).
7. Lai, J. Y., Lin, F. C., Wang, C. C. and Wang, D. M.: *J. Membr. Sci.*, **118**, 49(1996).
8. Llodry, D. (Ed.): "Materials Science of Synthetic Membranes," ACS Symp. Ser., **269**, 24(1985).
9. Chug, T. S., Kafchinski, E. R. and Foley, P.: *J. Membr. Sci.*, **75**, 181 (1992).
10. Kesting, R. E., Fritzsche, A. K., Murphy, M. K., Hadermann, A. C. Cryse, C. A. and Malon, R. F.: U. S Patent 4, 871, 494(1989).
11. Fritzsche, A. K., Murphy, M. K., Cruse, C. A., Malon, R. F. and Kesting, R. E.: *Gas Sep. Purif.*, **106**, 219(1989).
12. Kesting, R. E., Fritzsche, A. K., Cruse, A., Murphy, M. K., Hadermann, A. C., Malon, R. F. and Moore, M. D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1557(1990).
13. Reuvers, A. J.: "Membrane Formation-Diffusion Induced Demixing Process in Ternary Polymeric Systems," Ph. D. Thesis, University of Twente, The Netherlands, 1987.
14. Cohen, C.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 477(1979).
15. Kang, Y. S., Kim, H. J. and Kim, U. Y.: *J. Membr. Sci.*, **60**, 219 (1991).
16. Van'Hof, J. A., Reuvers, A. J., Boom, R. M., Rolevink, H. H. M. and Smolders, C. A.: *J. Membr. Sci.*, **70**, 17(1992).
17. Wang, D. L., Li, K. and Teo, W. K.: *J. Membr. Sci.*, **115**, 85(1996).
18. Kneifel, K. and Peinemann, K. V.: *J. Membr. Sci.*, **65**, 295(1992).
19. Kurdli, J. and Tremblay, A. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1417(1999).
20. Wang, D. L., Li, K. and Teo, W. K.: *J. Membrane Sci.*, **98**, 233(1995).
21. Kesting, R. E., Fritzsche, A. K. and Murphy, M. K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1557(1990).
22. Vankrelen, D. W.: "Properties of Polymer," Elsevier, Amsterdam(1990).
23. J. Van Helmad from General Electric, in "European Technical Symposium on Polyimides," STEP1/polyimide, 1, C-6/1, FRANCE(1989).