

일반강연 1-3

짧은 실록산사슬을 가지는 폴리아조메틴의 합성 및 산소선택투과성

신경한, Toshiki Aoki*, Katsuhito Itoh*,

Eizo Oikawa*, 한정련

단국대학교 섬유공학과,

*Faculty of Engineering, Niigata University

서론

우수한 산소선택 투과막 소재를 얻기 위하여 높은 산소투과계수를 보이는 짧은 실록산 사슬과 금속이온과 착체를 형성할 것으로 기대되는 피리딘 고리를 번갈아 가지는 폴리아조메틴을 합성하여 얻어진 막의 산소투과성을 검토했다. 또 같은 방법으로 합성한 폴리아미드의 산소투과특성과의 비교도 시도하였다.

실험

중축합: 짧은 실록산사슬을 포함하는 폴리아조메틴(Az), 폴리아미드(Am), 폴리(아조메틴-아미드)(Az-Am)를 대응하는 디아민과 디알데히드 또는(및) 디카르복실산 염화물의 중축합에 의하여 얻었다(Scheme 1)¹⁾. **제막:** 이들 고분자 또는 이것에 1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane(Si3)를 또는 trimethylchlorosilane을 고분자의 반복단위당 15-100% 첨가한 것의 10% 용액을 테플론 시이트를 씌운 유리판 위에 캐스팅하여 실온에서 12시간 건조한 후 용매를 증발시킨 후 70°C에서 0-40 시간 열처리하여 실온에서 24시간 진공건조했다.²⁾ **산소투과성:** 막두께 5-20 μm , 직경 3 cm의 막을 이용하여 가스 크로마토그래프법에 의거하여 산소 및 질소투과계수(P_{O_2} , P_{N_2} [$\times 10^{-9}$ cc(STP) \cdot cm/cm² \cdot sec \cdot cmHg])와 산소분리계수($\alpha = P_{O_2}/P_{N_2}$)를 결정했다.

결과 및 고찰

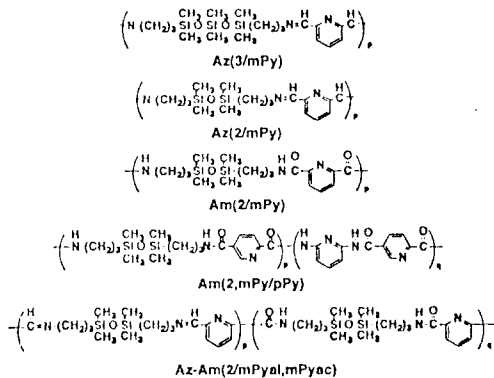
제막성의 향상: Az 및 Am 막은 미처리의 경우는 양자 모두 취약하나, Az 막을 70°C에서 소정시간 열처리하면 튼튼한 막을 얻을 수 있었다. 그러나 Am에 있어서는 열처리 효과는 나타나지 않았다. Si3 또는 trimethylchlorosilane을 가함으로써 Az 및 Am 막의 제막성을 향상시킬 수 있었다. 첨가제는 Az 및 Am의 주쇄말단과 반응하여 쇠연장에 기여하였다고 생각된다.²⁾

산소선택 투과성: (1)실록산함량의 효과: Az의 단량체 공급비를 변화시켰을 때 디아민 단위가 가지는 실록산 부분이 많아질수록 높은 P_{O_2} 를 나타냈다(Nos.1 & 4, Fig.1). 또 Az에 Si3 또는 trimethylchlorosilane 등의 실록산 사슬을 가지는 첨가제를 가해도 높은 P_{O_2} 를 얻을 수 있었다(Nos.1, 2 & 6, Fig.1). 또 동일한 실록산 함량의 경우에 Az 막이 Am 막보다 높은 P_{O_2} 와 낮은 α 를 나타냈다. Az(3/mPy)는 Az(2/mPy)에 비하여 α 값은 같은 수준이나 P_{O_2} 의 향상이 2배이상이며 실록산 사슬이 긴 Az 막이 균형잡힌 산소투과 특성을 나타내는 사실을 알았다(Nos.1 & 7, Fig.1).

(2)피리딘 고리의 효과: Am(2/pPy)는 피리딘 고리를 가지지 않는 Am(2/pPh)에 비하여 높은 α 값을 나타냈다(Fig.2). 이 사실로부터 Am(2/pPy)의 피리딘 고리가 산소선택성에 효과를 주고 있다고 사려된다.

(3)금속염의 효과: Am(2/pPy)에 금속염(CoCl₂, FeSO₄)을 첨가한 막은 미첨가의 것에 비하여 P_{O2}, α이 동시에 향상되었다(Fig.3). 이 때 S_{O2} 및 S_{O2}/S_{N2}의 증가가 보이는 사실로부터 금속염이 피리딘 고리의 질소에 배위하여 그것이 산소캐리어로서 작용하므로 P_{O2}, α가 동시에 향상되었다고 생각된다.

(4)연쇄분포의 효과: 짧은 실록산 사슬과 피리딘 고리를 번갈아 가지는 Am(2/pPy)는 같은 Si함량을 가지는 랜덤 연쇄분포를 가지는 Am(2, mPy/2, pPy)보다 높은 α 값을 나타냈다(Fig.2). 두 성분이 보다 균일하게 혼합된 연쇄를 가지는 Am이 우수한 산소선택성을 나타내고 있다.



Scheme 1. Structures of polyazomethine, polyamide, and poly(azomethine-amide)

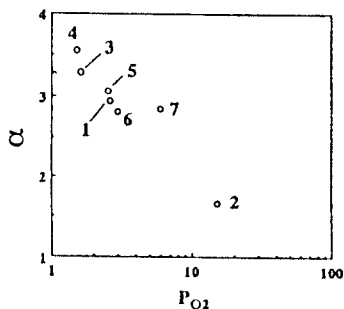


Fig. 1. Relationship between oxygen permeability and permselectivity for polyazomethine membranes (The numbers correspond to those in Table I).

Run	Polymerizn condition ^{a)}			Property			Si3	Annealing time(hr)
	Diamine (mmol)	Dialdehyde (mmol)	Si ^{b)} (wt%)	Mw ^{c)}	T _g ^{d)} (°C)	(mol%)		
1	1.57	1.57	38.1	946	21.1	0	40	
2	1.57	1.57	43.8	-	8.9	20	0	
3	1.62	1.94	35.3	827	26.6	0	20	
4	1.62	1.94	35.3	-	32.5	0	40	
5	2.64	2.20	39.9	590	-	0	40	
6	1.57	1.57	49.0	-	-	100	4	
7	1.57	1.57	49.0	R370	-	0	14	

a) Solvent: toluene (conc = 0.15 mole/l) except for no.7. b) Calculated from feed ratio. c) Estimated by GPC. d) Determined by DSC.

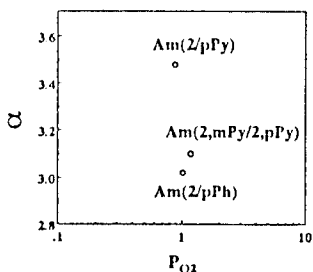


Fig. 2. Effect of pyridine ring and chain distribution for Am membranes

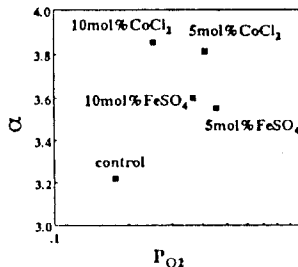


Fig. 3. Relationship between oxygen permeability and permselectivity for Am membrane containing Si3 and metallic salt

1) T. Aoki, Y. Yamamoto, K. Shin and E. Oikawa, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 525 (1992).

2) T. Aoki, Y. Yamamoto, K. Shin and E. Oikawa, *Polym. J.*, **25**, 309 (1993).