

기체분리용 전도성 폴리아닐린의 복합막 제조

이연근, 하성룡, 이영무
한양대학교 공과대학 공업화학과

1. 서론

전도성 고분자인 폴리아닐린은 여러 흥미로운 성질을 지니고 있어 많은 연구자들의 연구대상으로 주목받고 있다. 폴리아닐린 필름은 캐스팅이 용이하여 많은 응용을 가져올 것으로 기대된다. 예를 들어 전도성을 부여하는 플라스틱 소자, 전자파 차폐재료 뿐만아니라 분리용 전도성 고분자막, 의료용 히드로겔 제조 등 이제까지 재료의 제한을 받았던 분야에 응용이 기대되고 있다. 특히 전도성 폴리아닐린막에 대하여는 1991년 6월 Anderson 등에 의해 Science 지에 폴리아닐린막이 산소, 질소에 대해 우수한 투과선택능을 갖고 있음이 밝혀졌다. 이들은 도판트로서 HCl과 NH₄OH를 사용하여 도핑-탈도핑등을 반복하여 막의 몰포로지가 변함을 알았고 이로 인해 산소에 대한 선택도가 30이라는 대단히 높은 값을 보고하였다. 이러한 전도성 고분자를 이용한 기체투과 고분자 분리막에 관한 연구결과가 최근 흥미를 끌고 있는 것은 이제까지 산소/질소 선택성이 가장 높다고 알려진 폴리이미드막의 10 근처의 값을 상회하는 새로운 분리막재료라는 사실이다. 그러나 높은 선택도 대신 매우 낮은 투과도를 나타내며 다른 전도성 고분자들과 마찬가지로 가공성이 좋지 않기 때문에 복합막이나 비대칭막의 제조에 어려움을 겪고 있다. 본 연구에서는 기체투과량이 증가 시킨 높은 선택도의 폴리아닐린 복합막을 제조하기 위한 연구를 행하였다. 기체 투과량이 큰 막을 만들기 위해서 폴리아닐린 막의 두께를 줄인 복합막을 제조하였다. 폴리아닐린 막을 doping, dedoping 처리한 후 다양한 조건으로 redoping을 하여 기체투과성을 살펴보았다.

2. 실험

폴리아닐린은 ammonium peroxydisulfate의 존재하에서 -4°C에서 중합하였다. N-methylpyrrolidone, N, N'-dimethylpropylen urea 등의 용매를 사용하여 3% 농도의 폴리아닐린용액을 제조하였다. 준비한 폴리아닐린 용액을 유리판에 casting한 후 진공에서 건조하여 폴리아닐린 막을 얻었으며, 지지체로 polyamide 막을 사용하여 복합막을 제조 하였다. 폴리아닐린막의 성능을 향상시키기 위해 1M HCl 수용액에서 doping 처리를 한 후, 1M NH₄OH 수용액에서 dedoping 처리를 하였다. 0.02M의 HCl수용액으로 redoping 하여 폴리아닐린 막의 doping degree를 조절하였다. 구조확인을 하기위해 WAXD, DEA, IR, EA 실험을 수행하였다. 기체투과도는 산소와 질소에 대해 측정하였으며, 투과셀을 거쳐 transducer에서 나온 압력신호를 RS 232 interface를 사용하여서 computer에서

monitor하는 감압투과장치를 제작하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

복합막을 제조하는데에는 계면중합, coating, vapor deposition 등의 여러 가지 방법이 있다, 본 연구에서도 이런 여러 실험을 수행하였지만 계면중합의 경우는 불균일해져 효과적으로 지지층의 기공을 막지 못했으며, vapor deposition은 선택도를 낼 수 있는 정도의 두께를 얻지 못했기 때문에 성공적인 복합막 제조를 할 수가 없었다. 그래서 본 실험에서는 폴리아닐린 막막을 제조한 후, 용매와 비용매의 혼합용액에 팽윤시킨 지지체 위에 부착시킨 복합막을 제조하였다. base상태의 복합막의 산소 투과도는 0.9barrer이고, 질소에 대한 산소의 선택도는 6.7정도로 나타났다. doping 처리 한 막은 거의 0에 가까운 투과도를 나타내었으며, 본 실험실의 투과장치로는 측정할수 없을 정도로 작은 값이어서 선택도 또한 구할 수 없었다. 그 다음 dedoping에 의해 폴리아닐린 막 내의 염소이온을 제거되면 0.45barrer의 산소 투과도와 질소에 대해 8.8의 선택도를 갖는 막이 된다. 그리고 redoping으로 폴리아닐린 막 내부의 염소이온 농도를 조절하여 산소투과도의 감소를 최소화 하며, 선택도를 크게 증가 시킬 수 있다. 0.02M HCl 수용액으로 1시간 redoping한 폴리아닐린 막의 경우 0.14barrer의 산소 투과도와 질소에 대해 24의 선택도를 나타내었다.

4. 참고문헌

1. H. Hachisuka, T. Ohara, K. Ikeda, K. Matsumoto, J. Appl. Polym. Sci., 56, 1479 (1995)
2. S. Kuwabata, C. R. Martin, J. Memb. Sci., 91, 1 (1994)