

전도성고분자의 기체투과특성 I. - 도판트에 따른 물성 및 기체투과특성의 변화 -

이 연 근 · 하 성 룡 · 이 영 무[†] · 홍 성 연*

한양대학교 공과대학 공업화학과, *고신대학교 화학과
(1996년 10월 11일 접수, 1996년 12월 4일 채택)

Gas Separation through Conductive Polymer Membranes. I. - Effect of Dopants on Properties and Gas Separation of Polyanilines -

Yeon Keun Lee, Seong Yong Ha, Young Moo Lee[†], and Sung Yeon Hong*

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

*Dept. of Chemistry, Koshin Univ., Pusan 606-080, Korea

(Received October 11, 1996, Accepted December 4, 1996)

요 약 : 폴리아닐린은 ammonium persulfate를 산화제로 하여 1M염산 수용액중에서 산화중합법으로 제조하였다. 탈수소 과정 후, 저분자량의 강산도판트, 및 분자량이 큰 도판트를 사용하여 도핑을 수행하였다. 폴리아닐린의 d-spacing을 3.72 Å에서 4.844 Å까지 조절할 수 있었는데, 고분자 또는 분자 크기가 큰 도판트를 찾아서 d-spacing이 폴리아닐린의 base film보다 크도록 조절하였다. 폴리아닐린의 물성은 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), dielectric analyzer (DEA) 등을 사용하여 측정하였다. 본 연구에서는 annealed film으로 산소와 질소가 각각 0.072, 0.0105barrer의 투과도를 나타내었으며 선택도는 6.87이었다. 고분자량의 도판트로써 도핑한 폴리아닐린의 기체투과특성은 투과도가 증가하고 선택도는 감소하였다.

Abstract: Polyanilines were prepared by the oxidative polymerization in the presence of ammonium persulfate as an oxidant. After dehydration, a doping was carried out by mixing the polymer solution with dopants and immersing into aqueous dopant solutions. Using various dopants, the d-spacing of polyanilines can be controlled from 3.72 Å to 4.844 Å. The d-spacing of polyanilines with polymeric or bulky dopants was larger than that of as-cast polyaniline. The characterization of the physical properties were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), dielectric analyzer (DEA) etc. Annealed polyaniline membrane exhibited the oxygen permeability of 0.072 barrer and the oxygen selectivity to nitrogen was 6.87. For the gas separation of polyanilines with polymeric or bulky dopants, the permeability increased while the selectivity decreased. Permeability can be readily controlled by the use of bulky dopants.

1. 서 론

전도성 고분자란 전기를 통할 수 있는 고분자로서

일반적으로 고분자들은 전기를 통하지 않는 절연체이고 금속은 도체로서 전도성 고분자란 전기전도도가 금속에 필적할 만한 값을 나타내는 물질을 통칭한다.

일반적으로 공액이중결합을 고분자 주사슬에 갖고 있거나 헤테로 고리환을 갖고 있는 공액계 고분자들이 주로 전기전도성 고분자들이지만 비공액계 고분자들도 전기전도성을 띠며 이들에 대한 이론적인 고찰도 진행되고 있다.

공액계 전도성 고분자들은 전기전도성은 높으나 가공성이 떨어져서 가공성이 향상된 전도성 고분자를 합성하는 것이 매우 중요한 과제였다. 1985년 이후 이에 관한 연구가 진행되어 용매 가용성 폴리아닐린의 제조가 성공하여 전도성 고분자의 응용범위를 넓히는데 중요한 역할을 하였다[1-3].

특히 이중 전도성 폴리아닐린막[4-9]에 대하여는 Anderson 등[4]에 의해 Science지에 폴리아닐린막이 산소, 질소에 대해 우수한 투과선택성을 갖고 있음이 밝혀졌다. 이들은 도판트로서 HCl과 NH₄OH를 사용하여 도핑-탈도핑 등을 반복하여 보니 막의 물포로지가 변함을 알았고 이로 인해 산소에 대한 선택도가 30이라는 대단히 높은 값을 보고하였다. 이산화탄소/메탄의 선택도의 경우는 336의 우수한 값을 보고하였다. 그후 Martin 등[6]이 보고한 바로는 미세다공성 지지체막에 아닐린을 광중합한 결과 막이 산소/질소 선택도 8.2의 결과를 얻었다. 이들 연구결과에 대해 투과메카니즘을 밝혀 보고자 하는 노력의 일환으로 불란서의 Rebattet[8] 등에 의해 도핑된 폴리아닐린막을 통한 산소/질소 투과시 산소와 폴리아닐린의 폴라론과의 상호작용이 있느냐를 밝히기 위해 ESR을 이용해 실험한 결과 막이 질소보다는 산소와 접촉시 스핀수가 10배이상 증가함을 관찰하였고 이 결과 산소의 삼중상태와 아닐린의 폴라론 사이에 상호작용이 있음을 알았다. 이후 Martin 등[9]에 의해 Anderson이 보고한 막에 대한 실증실험 결과 이들이 얻을 수 있는 최대 산소/질소 선택도는 15임을 밝혔고 Anderson 등의 실험에 의문을 제기하였다. H. Hachisuka 등의 연구[10]는 다양한 도판트를 사용한 폴리아닐린의 기체투과 결과를 보고하였다. 본 연구에서는 전도성 폴리아닐린을 이용하여 이제까지와는 다른 접근 방법으로서 길이가 다른 도판트로 도핑한 재료를 분리막으로 이용하고 이들의 기체 분리에 응용코자 하였다.

2. 실험

2.1. 가용성 폴리아닐린 합성

화학적 산화방법으로 에머랄딘상태의 폴리아닐린

(PANi)을 합성할 수 있다. 1M HCl 수용액 200ml에 0.3mole(27.93g)의 아닐린을 녹인 모노머 용액과, 1M HCl 수용액 200ml에 0.3mole(68.46g)의 산화제(ammonium peroxydisulfate)를 녹인 용액을 준비한다. -5℃로 조정된 circulation bath에 모노머 용액을 넣고 강하게 저어주면서 산화제 용액을 2시간동안에 걸쳐 천천히 가한다. 그후 2시간이상 교반한다. 2시간 후, aspirator를 이용하여 생성된 고분자를 거름종이로 거르고 1M HCl 수용액으로 걸러져 나오는 용액이 투명할 때까지 씻어주고, 그 후 증류수로 3~4차례 씻어준다. 0.5M 암모니아수 수용액 1l에 위에서 거른 고분자를 넣고 1시간 동안 교반 후 다시 aspirator를 이용하여 거른후 증류수로 3~4차례 씻어준다. 그리고, 2일 이상 상온의 진공 oven에서 건조시킨다.

2.2. 폴리아닐린 필름제조

PANi powder를 고운 가루로 분쇄 한 후, NMP를 비이커에 넣고 강하게 교반하면서 조금씩 녹인다. 약 1wt%의 solution으로 만든 후 2시간동안 강하게 교반하며 완전히 녹인다. 진공펌프를 이용하여 거름종이로 filtering하여 녹지 않은 PANi를 제거한 후, 용액을 상온에서 2일간 방치하여 점도를 증가시킨다.

유리판 표면을 계면활성제로 바르고 60℃로 예열해 놓은 유리판에 원하는 두께로 solution을 casting 한다. Casting 한 유리판을 진공 oven에 넣고, 120℃에서 2일동안 건조시키고, 물을 이용하여 film을 유리판에서 분리시킨후 건조시킨다.

2.3. 폴리아닐린 파우더와 필름의 도핑

폴리아닐린 0.5g을 각각 1M HCl 50ml, 1M 인산 50ml, 20wt% polyphosphoric acid 50ml, 1M methane sulfonic acid 50ml, 1M 아크릴산 50ml, 0.25M dodecylbenzenesulfonic acid 50ml와 1시간 30분 동안 교반시켜 도핑하였다. 반응후 거름종이로 거르고 증류수로 수차례 씻어준다.

폴리아닐린 필름을 산으로 도핑하였다. 반응시간은 24시간으로 했다. 여러 가지 도판트의 이름과 탈도핑된 폴리아닐린의 이름을 다음과 같이 줄여 사용하였다. polyaniline base film을 BASE로, dodecylbenzene sulfonic acid를 DBSA로, bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate를 BEP로, phosphoric acid를 PA로, acrylic acid를 AAc로, polyacrylic acid를 PAAc로, polyvinyl sulfonic acid를 PVSA로 줄여

Table 1. 도핑한 PANi의 원소분석

ACID	농도	반응시간	PANi		ACID			물비(%)
			무게 (mg)	물수	분자량	무게 (mg)	물수	
DBSA	0.25N	1h	1.542	0.0159	326.5	1.091	0.0033	19.74
HCl	1N	1h	2.409	0.0264	36.5	0.482	0.0132	49.97
PA	3N	1h	2.071	0.0227	98.0	0.082	0.0082	36.30
MSA	1N	1h	2.155	0.0237	96.1	0.620	0.0065	27.29
AAc	1N	1h	2.244	0.0246	72.1	0.384	0.0053	21.65
PVSK	1wt%	24h	2.021	0.0222	124.1	0.618	0.0050	22.46
PAAc	4wt%	24h	2.246	0.0247	72.1	0.513	0.0071	28.29

Table 2. 도핑한 PANi 필름의 기계적 성질

	DBSA	HCl	PA	MSA	AAc	PVSK	PAAc	base film
Doping 용액 농도	0.33N	1N	3N	1N	1N	0.3wt%	5.5wt%	—
Doping ratio(%)	0.04	33.84	43.11	34.83	33.01	3.13	0.27	—
Tensile strength (kgf/cm ²)	925	733	921	805	666	759	848	932
Break (%)	22.8	14.67	11.5	6.74	9.76	13.44	8.8	8.66

Table 3. 도핑한 PANi 필름의 전도도

	DBSA	HCl	PA	PPA	MSA	AAc	PVSK	PAAc	base
Doping ratio(%)	0.16	18.42	31.88	48.06	22.11	17.08	0.34	0.47	—
전도도 (S/cm)		9.0E-2	1.0E-1	1.3E-1	1.9E-2	2.23E-4	1.1E-3	—	—
d-spacing (Å)	4.67	3.72	4.51	4.52	4.49	4.41	4.627	4.484	4.766

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리아닐린의 분석

분석결과는 Table 1과 같다. 원소 분석은 0.03g의 시료로 3번 분석한 결과를 평균하였다. 도핑율은 도판트의 종류에 따라 20-50%로 다양하였다.

도핑에 따른 기계적 성질관계를 Table 2에 나타내었다. 도핑율이 가장 높은 polyphosphoric acid는 실험을 할 수 없을 정도로 brittle해졌으며, 나머지 도판트의 경우에는 base film의 932kgf/cm², 8.7%에 비해 대체로 산의 종류에 따라 감소하였다. 큰 변화는 없었다.

유기산과 고분자 도판트로 도핑된 폴리아닐린 필름은 전도도가 매우 작았으며, 폴리아닐린은 도핑된 정도에 따라 다음 Table 3과 같은 전도도를 보였다.

적외선 분광법에 의한 폴리아닐린의 분석결과는

Fig. 3에 나타내었다. 폴리아닐린의 특성 peak인 1600 cm⁻¹은 C=N stretching peak에 해당하고, 1500cm⁻¹은 C=C의 stretching peak이다. 이 두 peak의 크기 비교로 폴리아닐린의 산화된 정도를 알 수 있는데, 1600cm⁻¹ peak의 크기가 클수록 폴리아닐린 사슬에서 산화된 부분이 더 많다는 것을 의미한다. 또 약 1560cm⁻¹에서 염산으로 도핑된 폴리아닐린의 특성 peak를 찾을 수 있다.

3.2. WAXD 패턴

폴리아닐린은 무정형 고분자로 X-ray 회절상에 sharp한 peak가 관찰되지는 않는다. 그러나 이런 무정형고분자에도 사슬간의 거리는 회절 패턴상에서 $I/I_0=1$ (I_0 는 최대 peak)인 2θ 로 d-spacing을 표현한다. Bragg 식 $n\lambda=2d\sin\theta$ 에 의해 $\lambda=1.54$ 으로부터 d-spacing을 구할 수 있다 (Table 3 참조). 이러한 평

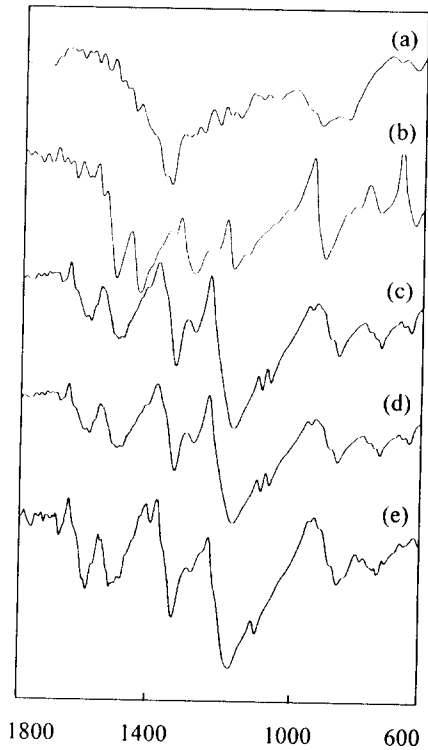


Fig. 3. Emeraldine base(a), HCl(b), DBSA(c), PA (d), MSA(e)로 도핑한 PANi의 FT-IR spectra.

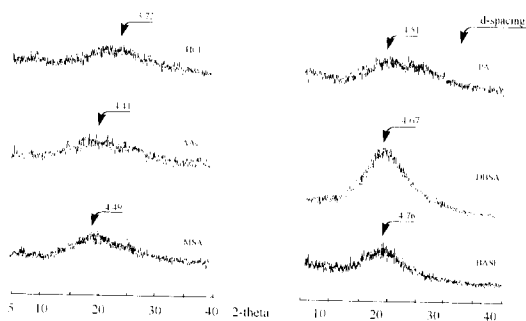


Fig. 4. 저분자 도판트로 도핑한 PANi의 WAXD.

군사슬간 거리는 여러 가지 물성과 관련되어 있는데 고분자사슬의 packing 정도와 밀접한 관련을 갖고 있기 때문에 고분자의 투과도, 전도도 및 기계적 물성 등에 영향을 미치게 된다. 또한 어느것은 고분자 사슬의 자유체적과 관련이 있으며 궁극적으로는 기체투과도와 관련이 된다.

우선 도핑 방법과 도판트 종류에 따라 3가지로 PANi

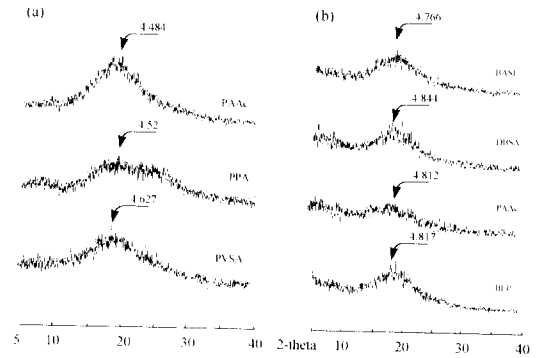


Fig. 5. 고분자 도판트로 도핑한 PANi(a)과 도판트와 mixing한 PANi(b)의 WAXD.

를 분류하였다. 1)저분자량의 도판트 수용액에 base film을 침적시킨 것, 2)고분자량의 도판트 수용액에 표면만 도핑 시킨 것, 3)고분자량의 도판트를 PANi 용액과 블렌드한 것 등으로 분류할 수 있다.

저분자량의 도판트를 사용한 폴리아닐린의 경우는 base 필름보다 모두 작은 d-spacing을 나타내었는데 가장 작은 순서부터 나타내면 HCl < AAc < MSA < PA < DBSA < base film의 순서이다. 이 결과를 살펴보면 분자의 크기가 작고 산성이 큰 즉, 전하 밀도가 높다고 볼 수 있는 산의 경우가 d-spacing이 작게 나타났다. 상대적으로 분자의 크기가 크고 산성도가 작은, 즉 전하밀도가 낮은 도판트의 경우는 d-spacing이 크게 나타났다. 결과는 Fig. 4, 5에 나타내었다. 그러나 모든 경우에 있어 d-spacing은 base 필름보다는 크게 나타났으며 HCl도핑한 경우가 가장 작은 값인 3.72Å를 나타냈고 DBSA로 도핑한 경우가 4.67Å를 나타냈으며 나머지로 도핑된 PANi는 중간 범위에 들어갔다.

고분자량의 도판트를 사용했을 경우의 X-선 회절 결과를 살펴보면, 우선 고분자 물질을 사용했을 경우는 표면에서만 도핑이 일어났다고 가정할 수 있으며 고분자 도판트가 고분자 사슬내로 확산되어 침투한 양은 매우 작을 것이다. 반대로 HCl의 경우와 같이 프로톤은 고분자 사슬내로 어느정도 확산되어 도핑이 이루어 졌을 것이다. 수용액에 의해 도핑했을 경우 PAAc는 4.484Å의 d-spacing, PVSA는 4.627Å을 나타내었다. 이는 Fig. 5에 나타내었다. 도판트를 폴리아닐린과 혼합했을 경우도 Fig. 5에 나타냈다. 이들은 각각의 경우 polyaniline과 상용성이 있는 것으로 나타났는데 이는 필름을 제조하였을 때 상분리에

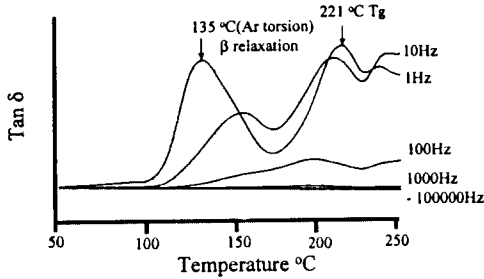


Fig. 6. PANi베이스 필름의 dielectric analysis.

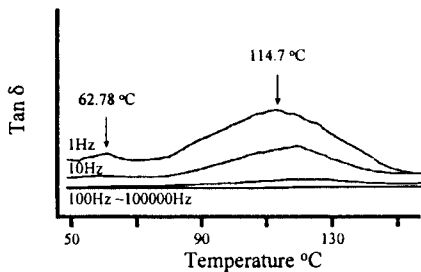


Fig. 7. BEP와 mixing한 PANi 필름의 dielectric analysis.

의한 비균질성이 보이지 않은 것으로 확인할 수 있었다. 이렇게 고분자 내지는 커다란 분자크기를 갖는 도판트를 사용했을 경우는 d-spacing이 base 필름보다 커지는 결과를 나타내었다. 이렇게 d-spacing이 커지는 경우가 낮은 전도도를 나타내는 것으로 나타났다. 또한 표면만 도핑시키는 경우보다 blend시킬 경우가 더욱 d-spacing이 커지는 결과를 나타내었다. 이와 같이 d-spacing이 커지면 사슬간 거리가 커지고 느슨해져서 기계적 강도가 낮아질 것으로 예측된다. 또한 투과도도 자유체적의 증가로 인해 증가될 것으로 사료된다. 그러므로 분자부피가 큰 유기산을 사용하여 도핑을 한 폴리아닐린을 다음의 기체투과실험에 사용하였다.

3.3. Dielectric analysis

폴리아닐린과 같이 단단하며 공액계를 형성하는 구조를 갖고 있는 고분자는 시차열량분석과 같은 일반적인 유리전이온도 측정법에 의해 유리전이 온도를 측정하기 어렵다. 그래서 본 실험에서는 dielectric analysis를 행하였는데, 결과는 Fig. 6, 7에 나타내었다. Fig. 6, 7에서와 같이 온도를 3°C/min 승온시키면서 전류를 1~100000Hz로 변화시키면서 결과를

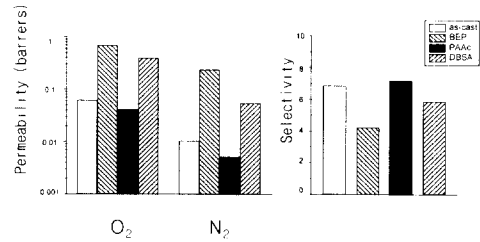


Fig. 8. 도핑한 PANi 필름의 기체투과도

측정하였는데, 높은 Hz 영역에서는 폴리아닐린 사슬의 응답이 제대로 나타나지는 않았다. 이는 매우 짧은 시간에 폴리아닐린 사슬이 재배열 할 수 없기 때문인데, 이는 폴리아닐린의 rigid rod 구조에서 유래하는 것이다. 그러나 낮은 Hz 영역에서는 중요한 정보를 얻을 수 있는데 이는 폴리아닐린의 α/β relaxation의 peak이다. 사슬내의 방향축기의 torsion에 의한 α -relaxation이 135°C에서 일어나고 α -relaxation인 유리전이온도가 221°C에서 관측되었다. 또한 BEP를 사용한 폴리아닐린의 경우는 유리전이온도가 낮아지는 것으로 가소화 현상이 일어나는 것을 알 수 있었다.

3.4. 기체 투과실험

분자의 크기가 큰 도판트를 사용하여 제조한 폴리아닐린을 기체투과실험을 행하였다. 이때 사용한 도판트의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

투과실험을 통해 얻어진 산소와 질소의 투과도는 Fig. 8에 나타내었고, 확산도와 확산 선택도는 Table 4에 나타내었다. 기존의 발표논문 및 다른 연구자들의 결과와 살펴보면, Anderson과 Kaner의 결과[7]는 as-cast film으로 산소와 질소가 각각 0.28, 0.382 barrer의 투과도를 나타내며 선택도는 7.3298이었다고 발표하였고, Escube[8]는 annealed 필름으로 산소와 질소가 각각 0.121, 0.019 barrer의 투과도를 나타내며 선택도는 6.368이었다고 발표하였다. 본 연구에서는 base 필름으로 산소와 질소가 각각 0.072, 0.0105 barrer의 투과도를 나타내었으며 선택도는 6.8695이었다. 산소의 확산도 면에서는 DBSA가 가장 높게 나타났으며 확산 선택도는 PAAC가 가장 높게 나타났다. 기체투과 결과를 살펴보면 BEP 도판트를 사용한 경우가 가장 투과도가 높게 나타났는데 선택도가 많이 감소한 것으로 보아 BEP가 폴

Table 4. 투과실험결과로 나타난 산소 확산계수와 확산선택도

	$D_{O_2}(\text{cm}^2/\text{sec})^{a)}$	$D_{N_2}(\text{cm}^2/\text{sec})$	$S_{O_2}(\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{cmHg})^{b)}$	$S_{N_2}(\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{cmHg})$	D_{O_2}/D_{N_2}	S_{O_2}/S_{N_2}
BASE	1.8×10^{-8}	4.84×10^{-9}	4.0×10^{-4}	2.17×10^{-4}	3.72	1.84
BEP	3.15×10^{-8}	1.6×10^{-8}	3.24×10^{-4}	1.51×10^{-4}	1.97	2.14
DBSA	8.17×10^{-8}	1.9×10^{-8}	3.995×10^{-4}	2.916×10^{-4}	4.11	1.37
PAAc	5.34×10^{-8}	9.33×10^{-9}	7.06×10^{-4}	2.637×10^{-4}	5.72	1.06

a) 확산계수(D)는 time lag법을 이용하여 계산하였다. $D = \frac{l^2}{6\theta}$ D: 확산계수, l: 막두께, θ : time lag

b) 용해도계수는 다음의 관계에 의해 얻었다. $P = D \times S$

리아닐린의 강직한 구조들 사이에서 가스화현상을 일으키는 것으로 보인다. 이는 앞에 Fig. 7의 결과와도 부합한다. 또한 이와 유사한 역할을 할 것이라고 사료되는 DBSA가 BEP를 사용한 것 보다 낮지만 as-cast 필름보다 높은 투과도를 나타내며 선택도가 6에 가까운 결과를 나타내는 것은 도핑된 상태에서 도판트의 mobility가 BEP 보다 낮기 때문이라고 생각된다. 또한 PAAc의 경우는 WAXD의 d-spacing 측정결과와 관련지어 생각할 수 있는 것 보다 투과도가 훨씬 낮게 나오고 선택도가 높은 것은 PAAc가 고분자도판트이기 때문에 폴리아닐린 사슬 속에서 mobility가 매우 낮을 것이기 때문이라고 할 수 있다.

4. 결 론

저분자량의 강산도판트, 및 분자량이 큰 도판트를 사용하여 폴리아닐린의 d-spacing을 3.72 Å에서 4.844 Å까지 조절할 수 있었는데, 이런 d-spacing의 변화를 통해 폴리아닐린의 물성을 변화시킬수 있었다. 또한 폴리아크릴산, 폴리 비닐술폰산 등의 고분자와, BEP와 같은 분자 크기가 크고 폴리아닐린 용액의 gelation을 일으키지 않는 상용성 있는 도판트를 찾아서 d-spacing이 폴리아닐린의 base film보다 크도록 조절하여 훨씬 배제부피가 클것으로 예상되는 폴리아닐린을 얻었다. 본연구에서는 base film으로 산소와 질소가 각각 0.072, 0.0105 barrer의 투과도를 나타내었으며 선택도는 6.87이었다. 가스화작용을 할수 있는 BEP의 경우가 가장높은 투과도를 나타내었으며 PAAc를 도판트로 사용한 경우가 가장 높은 선택도를 나타내었다. 이 결과로 막제조시의 가공성 향상과 고분자의 기체 투과성을 조절할 수 있는 가능성을 보였다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음. 본 연구에 참여한 이연근, 하성룡은 한양대학교 신소재공정공학원의 장학지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Li, Y. Cao, and Z. Xue, *Synthetic Metals*, **20**, 141(1987).
2. W. S. Huang, B. D. Humphrey, and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1**, 82, 2385(1986).
3. A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger, and P. Smith, *Synthetic Metals*, **26**, 383 (1988).
4. M. R. Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss, and R. B. Kaner, *Synthetic Metals*, **41-43**, 1151(1991).
5. M. R. Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss, and R. B. Kaner, *Science*, **252**, 1412(1991).
6. C. Liu and C. R. Martin, *Nature*, **352**, 50(1991).
7. B. R. Mattes, M. R. Anderson, J. A. Con Klin, H. Reiss, and R. B. Kaner, *Synthetic Metals*, **55-57**, 3655(1993).
8. L. Rebattet, E. Genies, J. J. Allegraud, M. Pineri, and M. Escoubes, *Polym. Adv. Tech.*, **4**, 32(1993).
9. S. Kuwabata and C. R. Martin, *J. Memb. Sci.*, **91**, 1(1994).
10. H. Hachisuka, T. Ohara, K. Ikeda, and K. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1479 (1995).