

Pore-filled PVDF 이온교환막의 제조 및 응용

박병규, 변홍식
계명대학교 화학시스템공학과

Preparation and Application of Pore-filled PVDF Ion exchange Membrane

Byung Kyu Park, Hong Sik Byun
Department of Chemical Sistem Engineering, Keimyung University

1. 서론

최근에 연수(water softening)용 막으로 저압(100kPa)에서 우수한 성능을 보여 주고 있는 "pore-filled" 이온교환막에 관한 연구가 주목 받고 있다. Pore-filled 이온교환막은 지지막의 기공에 우수한 분리성능이 있는 고분자 물질을 채워서 제조되며, 견고하고 성능이 탁월한 분리막으로 알려져 있다. Pore-filled 이온교환막의 제조방법으로 UV-grafting, plasma 중합, in-situ중합 등이 있으나 지지막의 변형이 어렵고, 기공내의 고분자 물질의 유실이 발생되거나 다른 polyelectrolyte의 활용이 어렵다는 단점이 노출되었다.

따라서 본 연구에서는 기공내의 polyelectrolyte가 유실되지 않으며, 막의 기계적 강도를 유지할 수 있는 'in-situ' 가교결합을 활용하여 pore-filled 이온교환막을 제조하였다. 이때 기질막으로 PVDF, 가교제로 DABCO를 이용하였다.

2. 실험

2.1. Pore-filled 이온교환막의 제조

PVBCl과 DABCO를 용매(THF:DMF=8:2)에 녹인 용액을 PVDF 지지막(10×10cm)위에 골고루 분산한 뒤 teflon roller를 이용하여 도포하는 동시에 남은 용액을 제거한다. PVBCl용액이 채워진 지지막을 겔화반응(gellation)이 일어나는 시간동안(24시간) 상온에서 방치한 후 메탄올과 증류수를 이용하여 반응하지 않은 chlorine group을 제거한다. 40wt% TMA[methanol/물(1:1)]에 pore-filled 막을 상온에서 약 18시간 함침하

여 아민화반응을 한후 최종 막에 남아있는 3차 아민을 0.1M HCl과 0.1M NaOH로 제거하여 pore-filled 이온교환막을 제조한다.

2.2. 막의 성능 측정

2.2.1. Pore-filled 이온교환막의 투과성능 측정

제조된 다양한 막의 수투과 성능을 분석하기 위해서 측정용 용액은 300ppm NaCl을 사용하였으며 투과도와 배제율은 100kpa과 실온에서 측정되었다.

그림 1은 장치의 개략도를 보여준다.

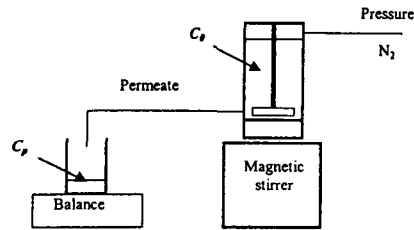


그림 1. Schematic diagram of dead-end cell device.

2.2.2. 이온교환용량 (Ion exchange capacity, IEC)

이온교환용량을 측정하기 위해 Fisher의 역적정법을 이용하였다. 제조한 고분자 전해질 막을 적당히 크기로 자른후 무게를 측정하고 0.1N NaOH 수용액 100ml에 하루 동안 침적시켜서 다음의 형태로 치환되도록 한 후 50ml를 취하여 0.1N HCl을 이용하여 적정하여 식(1)으로부터 이온교환용량을 구한다.

$$\text{이온교환용량} = \frac{2 \times (50 \times N_{NaOH} - Y \times N_{HCl})}{g \text{ membrane}} \text{ [meq/g membrane]} \quad (1)$$

2.2.3. Pore-filled 이온교환막의 구조 분석

SEM(JEOL)을 이용하여 구조를 분석하였으며, sample은 ion-coater로 gold coating후에 관찰하였다.

2.2.3. pore diameter 측정

제조된 pore-filled 이온교환막의 기공의 크기와 bubble point를 확인하기

위하여 Perm porometer(PMI)를 이용하여 mean flow pore-diameter를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 가교도에 따른 수투과도 특성

Table 1은 PVDF막을 지지막으로 하여 동일한 아민과 가교제를 사용하고 가교도만을 변화시켜 그에 따른 수투과성능을 측정한 결과이다. 가교도가 10%일때 최적의 성능을 보여주고 있다.

Degree of cross-linking(mol%)	Cross linker	MG(wt%)	rejection	Flux(kg/m ² hr)
3%	DABCO	25.26	57.96	2.09
5%		28.52	59.3	2.45
8%		26.45	60.37	1.97
10%		25.62	54.74	10.99
15%		23.26	8.59	98.75
20%		22.15	4.25	415.32
30%		23.92	0.12	471.52

Table 1. Performance of pore-filled membranes depending on degree of cross-linking(mol%)

3.2. Pore-filled 이온교환막의 이온교환용량

그림 2는 다양한 막들의 이온교환용량을 측정한 결과이다. 가교도가 증가할수록 IEC는 감소하였고, Nafion 117 (0.91 [meq/g membrane])의 약 2~3배의 용량을 보여주었다.

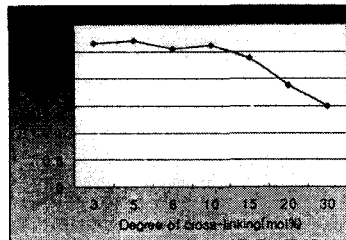


그림 2. IEC of various Pore-filled membrane

3.3. pore diameter 측정

그림 3은 Perm porometer를 이용하여 가교도가 다른 이온교환막의 pore

diameter를 측정한 결과로 가교도가 증가함에 따라 기공의 크기가 증가하며, bubble point도 증가한다. Nasent막의 기공크기와 비교해보면 기질막 내의 고분자 gel이 가교제에 의해 고정되어 있음을 알 수 있다.

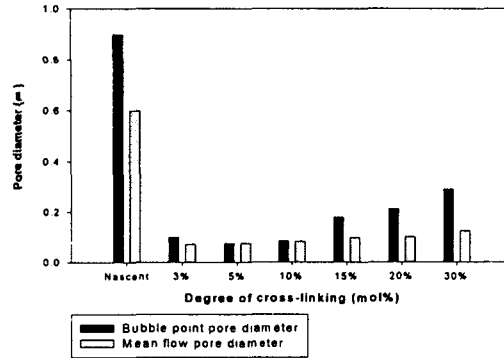
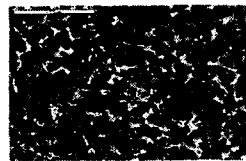


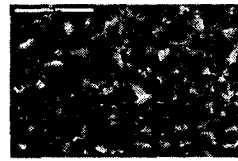
그림 3 Pore diameter of pore-filled PVDF membrane

3.4. SEM을 이용한 구조분석

그림 4는 Pore-filled 이온교환막의 표면을 SEM을 이용하여 촬영한 것이다. 초기 지지막에 비해 제조된막은 고분자겔 용액이 기공에 완전히 채워져 있음을 확인할 수 있다.



<Nacent membrane>



<Pore-filled membrane>

4. 참고문헌

1. A.M. Mika, R.F. Childs and J.M. Dickson, Desalination, 121, 149. (1999)
2. 변홍식, "Poly(vinylbenzyl ammonium salt)를 이용한 Pore-filled 이온교환막의 제조", Membrane J.(Korea), 11, 109(2001)
3. A.J.B. Kemperman, B. Damink, Th. an Den Boomgaard and H. Strathmann, J. Appl. Poly. Scim, 65, 1205, (1997).
4. V. Kapur, J.C. Charkoudian, S.B. Kessler and J.L. Anderdon, Ind. Eng. Chem. Res, 35, 2179, (1996)