

다공성 술폰화 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체 분리막을 통한 유기산의 이동

이광재 · 한정우 · 조영일

연세대학교 공과대학 화학공학과, 서울시 서대문구 신촌동 134

Transport of Organic Acids through Porous Sulfonated Polystyrene Divinylbenzene Copolymer Membranes

Kwang-Jae Lee, Jeong-Woo Han and Yung-II Joe

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

Shinchondong 134, Seodaemunku, Seoul

요 약

가교제의 양과 회석용매의 종류(톨루엔, 시클로헥산, 시클로-헥산올) 및 회석용매의 비에 따라 양이온 교환막인 술폰화 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체 분리막을 합성한 후 특성화하고, pH와 초기농도의 변화에 따른 유기산 투과량의 변화를 고찰하였다. 제조한 막은 가교제의 양이 감소할수록, 단량체 용액의 회석정도가 클수록 함수율과 이온교환용량은 증가하는 경향을 보였다. 회석용매로는 시클로헥산올을 사용한 막이 다른 용매를 사용한 막에 비해 더욱 다공질이고 큰 함수율과 이온교환용량을 보였다. 유기산의 투과실험에서는 수용액상의 포름산, 아세트산과 같은 카르복시산은 pH가 pKa보다 낮아질수록 투과량이 증가하였으며, 아미노산인 L-알라닌은 등전점 pH에서 투과량의 최소치를 나타내었다.

한편, 모든 유기산에 대하여 초기농도 증가에 따른 플럭스의 변화는 전형적인 포화속도론적 경향을 나타내었다.

Abstract

Sulfonated polystyrene-divinylbenzene(PS-DVB) copolymer membranes were prepared using different diluents (toluene, cyclohexane, cyclohexanol), various diluent ratio and DVB contents. And initial fluxes of organic acids were investigated by varying pH and initial concentration. As a results, water content and ion-exchange capacity decreased with increasing DVB concentration. Among used diluents, cyclohexanol was the most efficient for building up the highest water content and ion-exchange capacity. In the experiment of permeation, carboxylic acid such as formic acid and acetic acid showed higher fluxes when pH was lower than pKa and amino acid such as L-alanine showed minimum flux when pH was isoelectric value. The relationship between initial fluxes and initial concentrations has been expressed by saturation kinetics.

1. 서 론

현재 가성소다, 염소의 제조 및 해수농축에 의한 소금의 제조, 해수탈염에 의한 공업용수 및 음료수의 제조, 도금공장의 폐수처리 등에 주로 사용되고 있는 이온교환막 수송은 연료전지의 고체 고분자 전해질(SPE), 기체로부터 수증기 분리, 식품 및 약품공업분야 등에 이를 이용하는 전기투석 기술이 개발되기에 이르렀다.^{1,2,3} 특히 아스피린 제조시 초산의 제거와 글리신, 메티오닌 등의 아미노산으로부터 전해질의 분리정제 등 약품 및 식품공업에 있어서 유기산의 수용액상에서의 전기적 특성을 이용한 분리정제가 사용되고 있으며, 그외에도 많은 응용 가능성을 갖고 있다.^{1,4}

이와 같은 이온교환막은 막 구조에 따라 불균질막, 반균질막, 균질막으로 대별되며, 그 기능에 따라 양이온 교환막, 음이온 교환막, 양쪽성 이온 교환막으로,^{2,3} 재질에 따라서는 탄화수소계 이온 교환막과 불소계 이온교환막으로 분류된다.¹

탄화수소계 이온교환수지막에서 베이스막으로 쓰이는 폴리머로서는, 폴리스티렌 또는 스티렌-디비닐벤젠계 외에 스티렌-부타디엔계, 스티렌-디비닐벤젠-폴리염화비닐계 등 여러가지가 있으나, 이들 중 폴리스티렌-디비닐벤젠 혼성중합체(PS-DVB copolymer)는 만족할 만한 전기화학적, 기계적 특성을 갖고 있으므로, 현탁중합(suspension polymerization)에 의해 제조된 비드의 형태로서 기공구조에 관한 많은 연구가 행하여져 왔다.⁵⁻¹⁰

본 연구에서는 탄화수소계 양이온교환막의 개발을 목표로 피상중합(bulk polymerization)에 의해, 가교제의 양과 회석용매의 부피와 종류를 달리하여 술폰화 폴리스티렌-디비닐벤젠(PS-DVB) 공중합체 분리막을 합성하고, 제막 변수에 따른 막의 형태 변화와 이에 따른 이온교환막의 실용적 특성치 변화에 관해 고찰하였다. 또한 이를 통한 카르복시산(포름산, 아세트산, 트리클로로아세트산)과 아미노산(L-알라닌)의 막투과 메카니즘을 비교하고 pH와 농도의 변화에 따른 이동 특성을 정량적으로 고찰하여 이온교환막 공정의 개발에 기본적

인자료를 제공하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 탄화수소계 이온교환막의 합성 및 불균질 그물구조의 생성기구

탄화수소계 이온교환막은 제법에 따라 불균질막, 이온교환기를 가진 물질의 축합 또는 중합에 의한 막, 막상물에 이온교환기를 도입한 막의 세유형으로 나눌 수 있으며,¹ 실용적으로는 먼저 폴리머 베이스막을 만들고, 여기에 화학반응에 의하여 이온교환기를 도입하는 마지막 방법이 가장 널리 이용되고 있다. 예로서, 스티렌과 디비닐벤젠을 가교결합하여 3차원의 입체 망상구조로 한 폴리스티렌-디비닐벤젠(PS-DVB)막은 벤젠고리의 치환이 용이하므로, 여기에 술폰기(SO_3^{2-})를 도입한 것이 본 실험에서 합성한 양이온교환막이며, 클로메틸화 반응을 거쳐 아민기(NH_4^+)를 도입한 것이 음이온교환막이다.^{1,3}

Seidl에 의하면 다공성 구조 합성 방법에는 용매화 회석제(solvent diluent)의 첨가, 비용매화 회석제(nonsolvent diluent)의 첨가, 선상폴리머의 첨가 등의 세 유형이 있다.^{6,7,8} 여기서, 용매화 회석제는 단량체와 용해성이 좋으며, 생성된 폴리머를 팽윤시키나, 비용매화 회석제는 단량체에는 용해하나 폴리머에는 녹지 않고 침전하게 된다.

불균질 그물구조는 스티렌-디비닐벤젠-회석용매계에서 중합시에 수반되는 상분리(phase separation)에 의해서 생성되며, 그 메카니즘은 미세구(microsphere)의 형성, 미세구의 응집, 응집물의 막내 고정, 세 단계로 이루어진다.⁷ 중합이 시작되면서 가교된 미세겔(microgel)이 생성되고 미세구로 성장하게 되며 단량체가 폴리머로 어느정도 전환되면서, 겔화(gelation)하게 되며,^{5,9,10} 이 단계에서 일어나게 되는 상분리의 조건은 가교제의 양, 회석용매의 부피와 특히, 용해도 변수(solubility parameter: δ)에 의존한다. 표1에는 본 실험에서 사용한 회석용매에 대한 용해도 변수 값을 나타내었다.¹¹

톨루엔은 폴리스티렌에 대해 양용매로서, 그 열역학적 성질이 중합반응에 사용된 단량체와 유사하다. 시클로헥산과 시클로헥산올은 값이 각각 8.2 (cal/cm³)^{1/2}, 11.4(cal/cm³)^{1/2}로서 비용매화 회석제에 해당된다.

Table 1. Solubility parameters for solvent and polymer.

Compound	δ _S ^a	δ _P ^b
Cyclohexane	8.2	--
Cyclohexanol	11.4	--
Toluene	8.9	--
Polystyrene	--	9.1
Poly(styrene-co-divinylbenzene)		9.1

^asolubility parameter for solvent [(cal/cm³)^{1/2}]

^bsolubility parameter for polymer[(cal/cm³)^{1/2}]

2-2. 양이온 교환막을 통한 유기산의 이동과 pH 및 농도 관계

산의 해리식에서 pH, pKa(산 해리상수의 음의 대수), α(해리도)의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다¹².

$$pH = pKa - \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} \dots\dots\dots (1)$$

윗식에서 카르복시산의 경우 pH가 낮을수록 많은 산들이 양성자화 되므로 양이온의 형태로 양이온 교환막을 통과하는 플럭스가 증가할 것으로 예상되며,¹³ 강한 카르복시산 (낮은 pKa)일수록 동일한 pH에 대하여 해리도가 커서 막내에 분자상으로 존재하는 양이 감소하기 때문에 이동이 줄어들 것이다.¹⁴

이와는 달리 대부분의 아미노산은 이를 포함하는 수용액의 pH에 따라 주된 이온의 종류가 변화한다. 등전 pH에서는 전하가 균형을 이루어 산은 중성기 되며, 등전점 이하에서는 양이온 형태가 형성되고 그 이상의 pH에서는 음이온이 형성되기 시작한다.

한편, 막을 통한 플럭스의 식을 구동력인 농도와 저항으로 나타내면,

$$V_0 = \frac{\Delta C}{L/P} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 V₀는 플럭스, ΔC는 농도차, P는 산의 투과도 (permeability), L은 막의 저항이다. K₁을 농도구배가 없을때 팽윤된 막의 저항이라 하고, 유기산과 접촉시 막의 저항은 농도에 선형적으로 증가한다고 가정하면 (2)식은 다음과 같이 쓸 수 있다¹³.

$$V_0 = \frac{\Delta C}{K_1 + K_2 + \Delta C} = \frac{(1/K_2) \Delta C}{(K_1/K_2) + \Delta C} \dots (3)$$

(3)식은 효소 촉매반응에서의 포화속도식인 Michaelis-Menten 식과 같은 형태이다.

$$V_0 = \frac{V_{max} [S]}{V_m + [S]} \dots\dots\dots (4)$$

여기서 S는 초기농도, K_M은 포화상수 (saturation constant), V_{max}는 pH와 막의 형태에 따라 주어지는 최대플럭스 (maximum flux)이며, 이의 Lineweaver-Burk plot을 통하여 기율기와 절편으로부터 K_m, V_{max}를 구할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 슬론화된 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체 분리막 합성

정제한 스티렌 (Junsei Chemical Co.) 단량체는 디비닐벤젠 (Aldrich Chemical Co.)과 가교제의 양에 따라 혼합하였다. 본 실험에서는 가교제로서의 기능이 있는 디비닐벤젠의 양을 계산하여 가교제의 양으로 사용하였으며, 이는 10, 20, 30, 40 wt. %로 조절하였다.

각 가교제 양의 막에 대해서 회석용매로는 톨루엔, 시클로헥산올, 시클로헥산을 사용하였으며, 회석용매의 비 (diluent ratio : DR)는 0.25, 0.5,

0.75로 변화시켰다. 단 회석용매의 비는 회석용매와 사용한 단량체의 체적비로 정의하였다.

막에 유연성을 주기 위한 가소제로는 디옥틸프탈레이트(DOP)를 사용하였으며, 비율은 0.45g DOP/g monomer로 일정하게 하였다. 중합개시제로는 0.4 wt. %의 benzoy peroxide ((C₆H₅CO)₂O₂)를 첨가하였으며, 기계적 성질을 보완하기 위해서 지지체로 테비론 포 (PVC cloth, 110μm, Teijin co.)를 사용하였다.

막 중합을 위하여 사용한 유리판은 가로, 세로가 각각 15cm인 것으로서, 막의 두께를 조절하기 위해 공간형성체로 0.2mm의 테프론지를 삽입하였다.

중합반응은 밀폐된 항온조 속에서 60°C로 2일간 진행시킨 후, 다시 90°C에서 2일간 진행시켰다. 다음은 합성한 기본 고분자막에 이온을 교환할 수 있는 숄폰기인 황산기를 도입시키는 숄폰화 및 회석단계로, 건조된 시료막을 바로 진한 황산에 넣으면 균일한 숄폰화 반응이 일어나기 어렵고 막에 상당한 무리가 따르게 되므로 이의 방지를 위해 먼저 니트로벤젠으로 팽윤한 다음 비이커에 95% H₂SO₄를 채우고 90°C로 유지시킨 후 24시간 숄폰화하였다.

숄폰화 반응이 끝나면 반응시 생성된 물 때문에 농도가 약간 떨어지게 되나, 숄폰화된 수지를 바로 물에 넣을 경우 회석열(134kcal/mole K₂SO₄)과 삼투압충격에 의해 막의 세공이 파괴되거나 표면에 균열이 생기게 되므로 황산의 농도가 서서히 회석되도록 하였다.

3-2. 막의 특성 측정

이온교환용량 (A_R)은 증류수로 세정한 시료막을 1M KC1용액 중에 담구어 완전히 H⁺형으로 치환후 이를 다시 Na⁺형으로 바꾸어 이때 배출된 수소의 온농도를 NaOH로 적정하여 측정하였다.

함수율 (W)은 Na⁺형이 된 시료막에 대하여, 건조탈수에 의한 질량 감소량을 건조수지 1g을 기준으로 구하여 사용하였다.

고정이온농도 (A_w)는 이온교환용량과 함수율로부터 다음 식을 사용하여 구하였다.

$$A_w = A_R / W$$

팽윤된 막의 두께는 dial thickness gauge (Peacock, Model G)를 사용하여 측정하였다.

3-3. 유기산의 이동실험

본 실험에서는 카르복시산 및 아미노산의 pH 및 농도 변화에 따른 플릭스를 측정하기 위하여 그림 1과 같은 실험장치를 Pyrex 유리로 제작하였다.^{15,16} 셀의 부피는 각각 350cm³, 유효 막면적은 19.8cm²으로 한쪽 셀에는 유기산을, 다른쪽 셀에는 이온이 제거된 증류수를 사용하였다.

실험에 사용된 이온교환막은 회석용매로 cyclohexanol (DR=0.75)을 사용하여, 10wt. %의 가교제의 양으로서 합성한 것을 5wt. % NaOH 수용액에 24시간 방치하여 Na⁺형으로 팽윤시켜 모든 실험을 수행하였다.

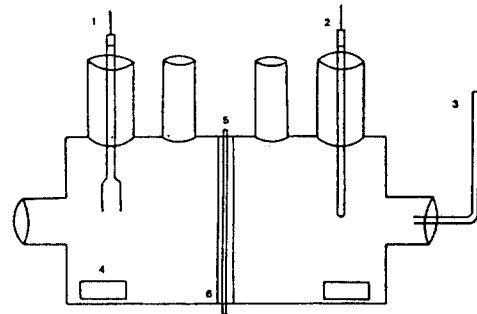


Fig. 1. Experimental Apparatus for Ion Transport

- | | |
|-------------------|--------------------|
| 1. pH Meter Cell | 4. Magnetic Bar |
| 2. Thermometer | 5. Membrane |
| 3. Capillary Tube | 6. Silicone Rubber |

측정 셀은 50±0.2°C를 유지하였으며 마그네틱 교반기를 이용, 500rpm으로 용액을 충분히 교반

시켜 위치에 따른 측정 오차를 제거하였다.

측정에 사용한 산은 포름산, 아세트산, L-알라닌이며, 각 산별로 pH와 초기농도를 변화시켜 켈내의 농도변화를 측정하였다.

농도변화는 카르복시산의 경우 G.C. (Shimadzu-8A)를 사용하였으며, L-알라닌은 시료를 Nynhydrine으로 발색시켜 U.V.분광광도계 (Shimadzu, uv-120-01)을 이용하여 파장 570nm에서 측정하였다.¹⁷

실험에 사용한 유기산의 성질은 표 2에 나타나었다.¹⁸

Table 2. Organic acids for permeation tests.

Name	Structure	Molecular Weight	Pka (25°C)
Formic acid	HCOOH	46	3.75
Acetic acid	CH ₃ -COOH	60	4.76
L-alanine	CH ₃ CH(NH ₂)COOH	89.1	2.34(9.69)

* Isoelectric pH of L-alanine : 6.01

4. 결과 및 고찰

4-1. 팽윤 현상

폴리스티렌-디비닐벤젠 막을 상온에서 니트로벤젠에 24시간 팽윤시킨 결과를 그림 2에 나타내었다. 팽윤비는 가교제의 양에 따라 크게 좌우되며, 회석용매의 양과 종류도 영향을 끼침을 알 수 있다. 같은 가교제의 양에 대해 팽윤비는 시클로헥산을, 톨루엔, 시클로헥산 순으로 감소하였으며, 이는 회석용매의 용해도 변수의 차이에 의한 막 구조의 변화때문인 것으로 보여진다. 회석용매의 양에 따른 팽윤비는 단량체의 회석정도가 클수록 증가하였다. 가교제의 양에 대해서는 20, 30, 40wt. % DVB인 막보다 10wt. % DVB인 막에서 팽윤비가 상당히 크게 나타났다.

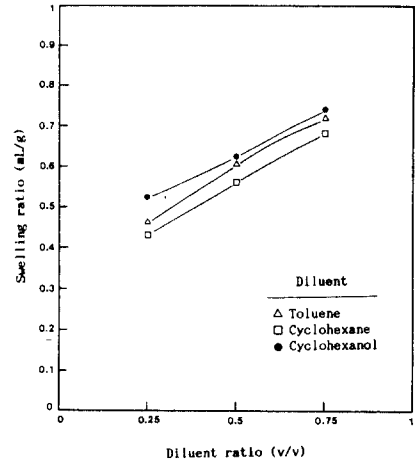


Fig. 2. Effect of diluent ratio on swelling ratio of PS-DVB copolymer membrane immersed in nitrobenzene at 25°C.

4-2. 상분리 시간

상분리 시간을 알아보기 위하여 시료가 불투명하게 변하는 시간을 관찰하였다.

가교제의 양을 10wt. % DVB로 하고 단량체 용액과 회석용매의 비를 1 : 1로 하였을 때의 결과를 표 3에 나타내었다. 상분리 시간은 용매의 용해도 변수와 밀접한 관계를 보였다. 즉, 용해도 변수값의 차이가 클수록 상분리 시간이 짧고, 형태가 뚜렷하게 나타나 시클로헥산은 타용매에 비하여 육안으로 분명히 관찰할 수 있었으나, 톨루엔은 양용매로서 투명도가 유지되었다.

Table 3. Phase separation time for styrene-DVB-diluent solutions during polymerization.

Diluent	Phase separation time (h)
Toluene	34 (unclear)
Cyclohexane	18
Cyclohexanol	5 (clear)

4-3. 막의 표면구조

폴리스티렌-디비닐벤젠막을 전자주사현미경

(SEM : SR-50, AKASHI)으로 분석한 결과중 일부를 그림 3, 4에 나타내었다.

막의 구조에 미치는 회석용매의 영향을 볼 때 단량체의 회석정도가 클수록 세공의 크기가 감소하였으며, 회석용매에 따라서는 시클로헥산올이 더욱 다공질 구조를 형성하는 것으로 나타났다. 가교제의 양이 커짐에 따라 큰세공이 형성되는 것을 볼 수 있었다.

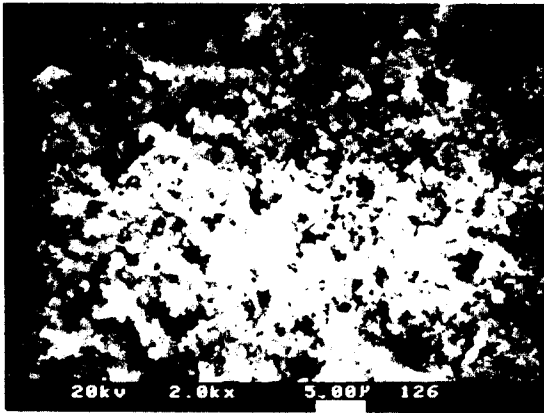


Fig. 3. SEM photograph of the surface region of the membrane (Amount of DVB=20 wt%, Diluent=Cyclohexane, DR=0.75).

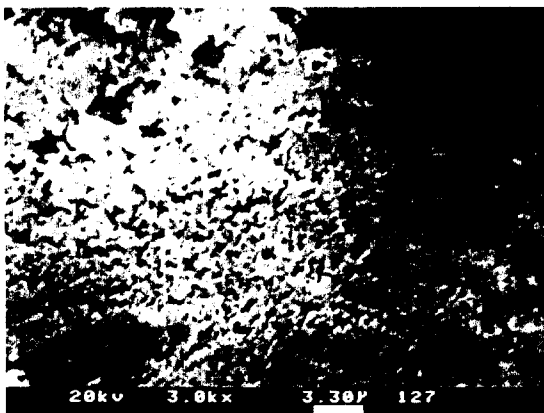


Fig. 4. SEM photograph of the surface region of the membrane (Amount of DVB=20 wt%, Diluent=Cyclohexane, DR=0.75).

4-4. 함수율

이온교환막은 해리기(고정이온)의 친수성 때문에 외부 수용액으로부터 물을 흡수하여 팽윤되

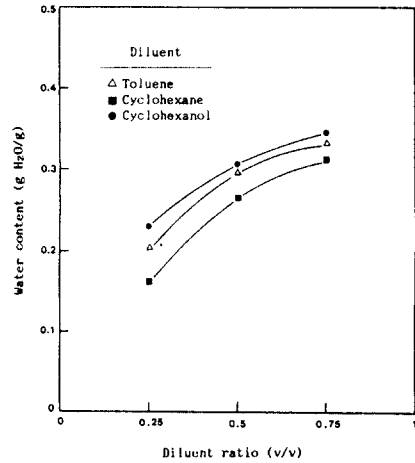


Fig. 5. Effect of diluent ratio on water content (Amount of DVB=20 wt. %)

Table 4. Effect of degree of crosslinking of ion-exchange properties (Diluent ratio=0.25).

No.	Amount of DVB (wt. %)	Diluent	Water content (g H ₂ O/g)	A _R (meq/g)	A _w (meq/g H ₂ O)
1	10	Toluene	0.370	2.457	6.640
2		Cyclohexane	0.347	2.198	6.334
3		Cyclohexanol	0.390	2.542	6.519
4	20	Toluene	0.203	1.726	8.502
5		Cyclohexane	0.163	1.262	7.742
6		Cyclohexanol	0.231	1.892	8.190
7	30	Toluene	0.179	1.428	7.978
8		Cyclohexane	0.147	1.033	7.027
9		Cyclohexanol	0.206	1.587	7.704
10	40	Toluene	0.164	1.229	7.494
11		Cyclohexane	0.138	0.872	6.319
		Cyclohexanol	0.194	1.336	6.887

어진다. 회석용매의 종류와 가교제의 양에 따른 막의 함수율 변화를 그림 5와 표 4에 나타내었다.

회석용매에 따라서는 시클로헥산을, 톨루엔, 시클로헥산의 순으로 함수율이 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 앞의 팽윤 실험결과와 같은 경향이었으며, 한편 단량체의 회석정도가 증가함에 따라 막의 함수율이 증가하였다.

가교제의 양에 따라서는 10wt. % DVB인 막의 함수율이 가장크며 20, 30, 40wt. % DVB로 가교제의 양이 증가하면서 함수율이 감소하였다.

이러한 함수율의 변화를 살펴보면, 가교제의 양이 큰 영역 보다는 낮은 영역에서의 함수율의 변화율이 급격히 변한다는 것을 알 수 있었다.

4-5. 이온교환용량

회석용매의 종류와 가교제의 양에 따른 이온교환용량의 변화를 그림 6과 표 4에 나타내었다. 이온교환용량은 단량체 용액의 회석정도에 따라

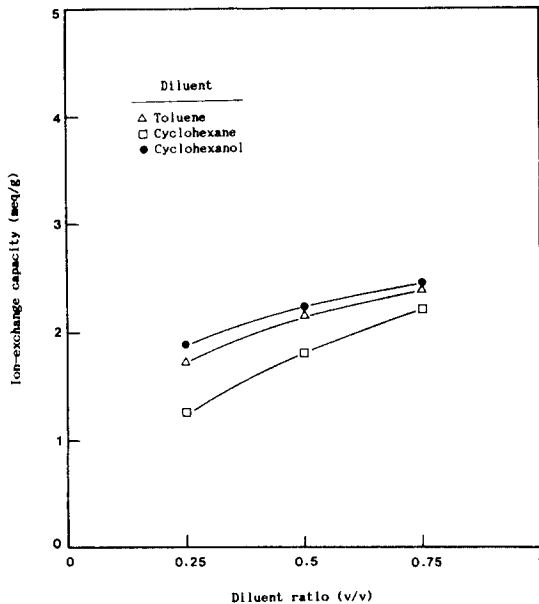


Fig. 6. Effect of diluent ratio on ion exchange capacity(Amount of DVB=20 wt. %)

서는 용매의 양이 증가할수록 이온교환용량도 증가하였으며, 가교제의 양이 커짐에 따라 비교적 완만하게 감소하는 것으로 나타났다.

4-6. 막의 전기화학적, 기계적 특성

그림 7과 그림 8은 횡축에 이온교환용량(A_R)을, 종축에 함수율(W)을 플롯한 것이다.

막의 전기전도도는 되도록 높은 것이 실용상 유리한데, 이때 수지의 이온교환용량과 함수율을 증가시키는 것이 유효하므로, 그림에서 오른쪽 윗 방향으로 이동하는 것이 바람직하다. 이온의 투과 선택성은 고정이온농도(A_W)가 클수록 외부용액의 농도가 높은 영역에서도 양호하게 유지되므로, 이를 위해서는 그림의 오른쪽 아랫방향을 이동하여야 한다. 기계적 성질은 왼쪽 아랫방향을 향할수록 개선된다.

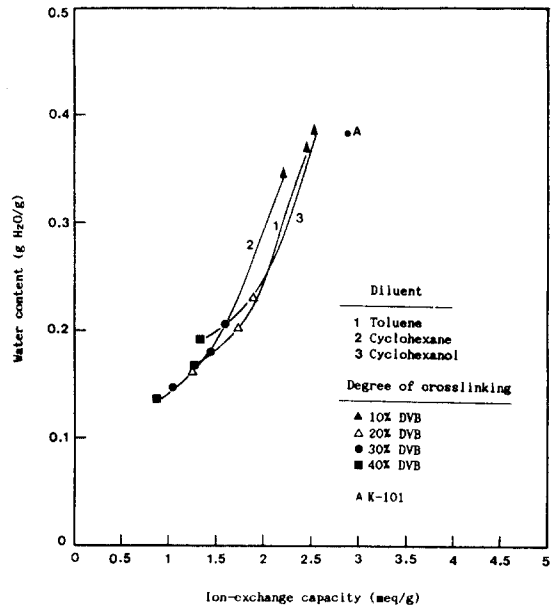


Fig. 7. Water content vs. ion exchange capacity curves for sulfonated PS-DVB copolymer membrane with varying amount of DVB and diluent (DR=0.25).

그림 7에서 볼 때 가교제의 양이 10wt. % DVB인 막은 전기전도도가 우수하고 가교제의 양이 증가

할수록 전기화학적 성질은 불만족하게 나타났다. 희석용매에 따라서는 시클로헥산올의 경우가 다른 용매를 사용했을 때보다 전기화학적 성질이 우수한 것으로 나타났다.

그림 8은 가교제의 양을 20wt. % DVB로 일정하고 희석용매의 양을 변화시켰을 때의 막의 특성치 변화를 나타낸 것으로 희석용매비가 0.25, 0.5,

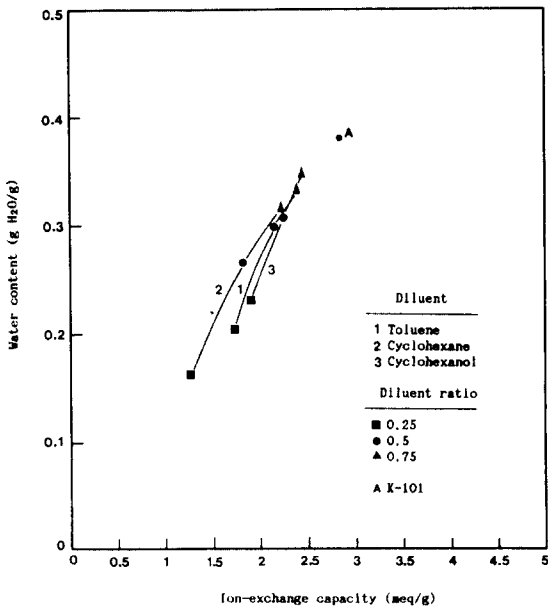


Fig. 8. Water content vs. ion exchange capacity curves for sulfonated PS-DVB copolymer membrane with varying diluent and diluent ratio (Amount of DVB=20 wt. %).

0.75V/V로 증가할수록 왼쪽 아래에서 오른쪽 윗 방향으로 이동하는 경향을 볼 수 있다.

막의 기계적 성질을 알아보기 위해서 폭 15mm, 두께 0.22mm의 시편을 이용하여, 온도 20°C, 습도 70%에서 인장강도를 측정된 결과를 표 5에 나타내었다. 가교제의 양이 작을 수록, 상대적으로 막의 인장강도는 약하게 나타났다.

실험에서 제조한 막과 동일한, sulfonated polystyrene divinylbenzene copolymer 계열의 상용막인 Asahi Kasei사의 K-102막(이온교환용량)2.8 m · eq

/g · dry resin, 함수율 : 38%, 두께 : 0.21mm)을 비교해 볼 때(그림 7, 8에서 A), 가교제의 양이 10wt. % DVB인 막이 가장 상용막에 가까운 특성을 가진 것으로 나타났다.

Table 5. Tensile strength (Diluent ratio=0.25)

Amount of DVB(wt. %)	Diluent	Tensile strength(kg/mm ²)
10	Toluene	4.61
	Cyclohexane	4.9
	Cyclohexanol	4.5
20	Toluene	5.0
	Cyclohexane	5.3
	Cyclohexanol	5.3

4-7. 초기농도 변화에 대한 이동 특성

본 연구에서는 주어진 각 조건마다 시간 대 농도 그림에서 시간이 0 일때의 기울기로부터 초기플럭스를 구하여 비교하였다. 이는 최소제곱법에 의해 2차식 $Y = at^2 + bt$ 를 구한 후 계수 $b(=dY/dT |_{T=0})$ 를 초기플럭스로 취하였다.

포름산, 아세트산, L-알라닌의 pH를 각각 1.0, 2.0, 4.5로 고정하고 초기 농도를 변화시켰을 때 구한 초기 플럭스를 그림 9에 정리하였다. 세가지 유기산의 경우 모두 초기농도 증가에 대한 플럭스의 증가율이 감소함을 나타내었으며, 이를 Michaelis Menten형의 포화 속도식으로 표시하기 위하여 Lineweaver-burk plot한 결과를 그림 10에 나타내었다. 여기서 구한 포화상수, K_m 과 최대플럭스, V_{max} 를 표 6에 정리하였다.

Table 6. Kinetic parameters for Michaelis Menten equation

Source solution	pH	K_m (mol/L)	V_{max} (mol/cm ² · s)
Formic acid	1.0	1.57	2.62×10^{-6}
Acetic acid	2.0	0.40	8.89×10^{-7}
L-alanine	4.5	1.32	2.31×10^{-7}

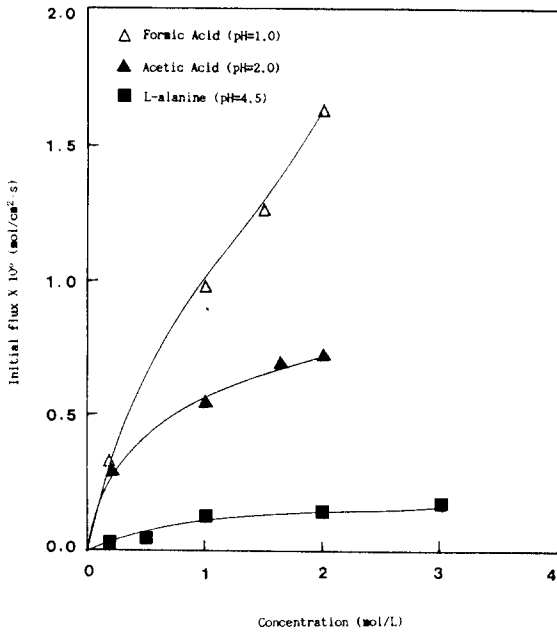


Fig. 9. Concentration effect of initial flux of organic acids.

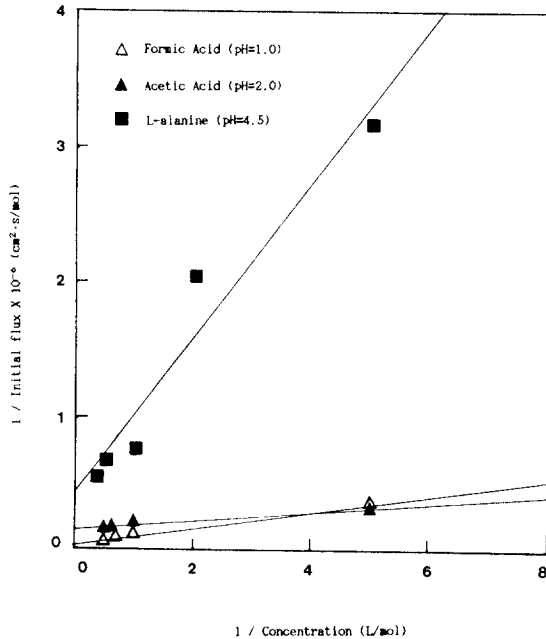


Fig. 10. Lineweaver-Burk plot for organic acids.

4-8. pH 변화에 대한 이동 특성

모든 유기산들엔 대하여 산의 해리상수, pKa를 고려한 pH범위에서 실험을 수행하였다. 결과를 살펴보면 카르복실산인 포름산(pKa = 3.75)과, 아세트산(pKa = 4.76)은 pH가 pKa보다 작은 범위에서는 pH가 낮을수록 초기플럭스가 증가함을 알 수 있다.

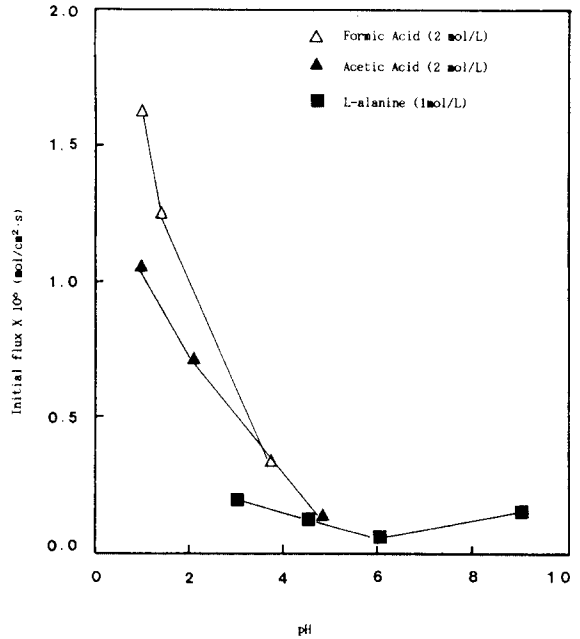


Fig. 11. pH effect of initial flux of organic acids.

그림 11에는 pH 변화에 따른 각산의 초기플럭스 변화를 함께 나타내었다. 알라닌의 농도를 1.0 mol/L로 고정한 후 pH를 변화시킨 결과를 볼 때 등전점 pH인 6.01 근방에서 플럭스의 최소값을 나타냄을 알 수 있다. 이는 등전점 이하에서는 양이온 형태의 증가현상과 일치하며 등전점 이상(알칼리성)에서는 알라닌의 음이온 형태가 증가하나 용액중 Na⁺이동으로 생성된 Donnan potential에 의한 음이온 확산으로 설명이 가능하다.¹³

5. 결 론

술폰화 폴리스티렌-디비닐벤젠 양이온교환막 합성 및 유기산의 이동실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 막의 함수율과 이온교환용량은 가교제양이 커짐에 따라 감소하였으며, 회석용매의 비가 클수록 증가하였다.
2. 회석용매로는 시클로헥산을 사용한 막이 가장 큰 함수율과 이온 교환용량을 보였으며, 톨루엔, 시클로헥산 순으로 감소하였다.
3. 카르복실산인 포름산과 아세트산은 분자상의 산과 H⁺이온의 결합에 의하여 양이온으로 작용하게 되므로 분자상의 산의 농도가 높을 수록 pH가 낮을수록 플럭스가 상승하였다.
4. 아미노산인 L-알라닌의 경우 pH에 따라 이온의 전하가 변화하므로 등전점 pH인 6.0근방에서 초기농도 1.0mol/L일때 6.49×10^{-8} mol/cm² · s의 최소 초기플럭스를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 (주) 유공 지원 기술개발 연구비에 의하여 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- A_R : ion-exchange capacity [meq/g dry resin]
 A_W : fixed-ion concentration [meq/g H₂O]
 Δ_W : concentration difference [mol/L]
 DR : diluent ratio [V_V]
 K₁ : resistance of membrane without concentration gradient
 K₂ : resistance of membrane with concentration gradient
 K_a : saturation constant [mol/L]
 L : resistance of membrane
 P : permeability [cm/s]
 [S] : initial concentration [mol/L]

- V_{max} : maximum flux [mol/cm² · s]
 V₀ : initial flux of acid [mol/cm² · s]
 W : water content [g H₂O/g dry resin]

Greek Letters

- α : degree of dissociation
 β : solubility parameter [(cal/cm³)^{1/2}]
 β_S : solubility parameter for solvent [(cal/cm³)^{1/2}]
 β_P : solubility parameter for polymer [(cal/cm³)^{1/2}]

REFERENCES

1. 八幡屋 正 : "イオン交換膜", 共立出版社, 東京(1982).
2. 中恒正辛 編 : "膜學實驗法", 喜多見書房, 東京(1984).
3. 민병렬 : 막분리, 化學工業特論, 24(1987).
4. H. L. Chum, et al., J. Electrochem. Soc., 130 (12), 2508(1983).
5. I. C. Poinescu, C. Beldie, and C. Vlad, J. Appl. Polym. Sci., 29, 23(1984).
6. W. L. Sederel, and G. J. Dejong, J. Appl. Polym. Sci., 17, 2835 (1973).
7. D. K. Swatling, J. A. Manson, D. A. Thomas, and L. H. Sperling, J. Appl. Polym. Sci., 26, 591(1981).
8. O. Okay, E. Soner, A. Gungor, and T. I. Balkas, J. Appl. Polym. Sci., 30, 2065(1985).
9. O. Okay, and T. I. Balkas, J. Appl. Polym. Sci., 31, 1785(1986)
10. O. Okay, T. Tugam, J. Appl. Polym. Sci., 32, 5533(1986)
11. J. Brandrup, and E. Immergut, "Polymer handbook", 3rd ed., Wiley-Interscience, New York (1988)
12. Friedrich G. Helfferich, "Ion exchange", McGraw-Hill, New York(1962).
13. Subhas K. Sikdar, J. Membrane Sci.,

- 24, 59(1985).
14. Sikdar, S.K., : J. Membrane Sci., 23, 8 3 (1985).
 15. 이병철 : “이온교환막에서의 전해질 용액의 이동,” 연세대학교 대학원 박사학위논문, 연세대학교 대학원, 서울(1987).
 16. Malone, M and Anderson, J. L., AICHE J., 23 (2), 177(1977).
 17. Paul, J. Lamothe and Patrick G. McCormick : Anal. Chem., 45 (11), 1906(1973).
 18. Dean, J.A., : “Lange’ handbook of chemistry”, 13th ed., McGraw Hill, New York(1985).