

술폰화 poly(arylene ether sulfones) 양이온 교환막의 술폰산기 농도 변화에 따른 특성

김래현[†] · 이승용 · 최선용 · 이정우 · 박세용

서울산업대학교 화학공학과

(2000년 1월 14일 접수 : 2000년 1월 25일 채택)

Characteristics of Sulfonated Poly(arylene ether sulfones) Cation-Exchange Membrane by Variation of Sulfuric Acid Group Concentration

Lae Hyun Kim[†], Seung Yong Lee, Sun Yong Choi, Joung Woo Lee, and Sei Yong Park

Dept. Chem. Eng., Seoul National Univ. of Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received January 14, 2000 : Accepted January 25, 2000)

초 록

이온 교환막의 고정이온 농도변화에 따른 막 특성을 알아보기 위해 matrix인 PSF (polysulfone)과 술폰화제인 CSA(chlorosulfuric acid)의 몰 비를 달리하여 SPSF (sulfonated polysulfone) 양이온 교환수지를 합성하였다. 합성된 SPSF의 이온교환용량, 함수율, 고정이온 농도, 분배계수 등을 측정하였다. DSC, TGA 분석으로부터 SPSF의 술폰산기 농도 증가에 따라 벌키한 술폰산기의 도입으로 인하여 유리전이 온도는 증가하고 중량 감소비는 감소하는 것으로 나타났다. 본 실험조건에서는 SPSF 막의 구조가 SEM, AFM 등의 분석을 통하여 비대칭인 것으로 나타났다. 교류 임피던스로부터 측정된 SPSF 막을 통한 Na⁺ 이온의 겉보기 확산계수는 술폰산기 농도 증가에 따라 증가하였다.

Abstract : Sulfonated Polysulfone (SPSF) cation-exchange membranes were synthesized by introducing various ratio of chlorosulfuric acid (CSA) onto the main chain of polysulfone (PSF). Properties such as ion exchange capacity, water content, fixed ion concentration, and partition coefficient were measured, respectively. Through the analysis of DSC and TGA, it has been shown that glass transition temperature increased and weight loss decreased as sulfuric acid group concentration increased. Structure of membrane measured by AFM and SEM was seen to be asymmetric. Apparent diffusion coefficient of sodium ions through SPSF membrane by AC impedance was increased as sulfuric acid group concentration increased.

Key words : SPSF, Sulfuric acid group concentration, Diffusion coefficient

1. 서 론

이온교환수지는 물질의 분리, 능동수송, 에너지 변환, 정보전달, 방출조절, 반응조절 등 그 기능이 아주 다양하며 특히 분리 공정에서 보다 간단한 장치와 작은 에너지로 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문에 활발히 개발되고 있다. 또한 연속 분리가 가능하기 때문에 많은 종류의 이온교환수지들이 공업적인 분야에서 널리 연구되고 있으며, 여러 분야에서 이용되고 있다. 현재에 이르러서는 환경오염 방지뿐만 아니라 의약, 식품공업에도 쓰일 수 있는 이온교환수지의 개발이 요구되고 있으며, 다양한 목적으로 사용되기 위해 내열성, 내약품성, 내알칼리성 등의 특별한 물성을 갖는 수지의 제조가 요구되고 있다.

1972년 Dupont사에서 극한의 조건에서도 긴 수명을 가지는 불소계 이온교환막인 Nafion[®]을 개발하여 분리막과 전기화학적 공정 등에 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 수소를 불소로 치환하는 생산공정이 어렵고 생산단가가 높아서 화학적, 열적으로 안정한 Nafion[®] 대체막에 대한 연구가 증가추세를 보이고 있다.¹⁻³⁾ Nafion[®] 대체막 중 하나인 폴리술폰(polysulfone, PSF)은 내열성, 내화학적성을 가지고 있으며, 넓은 pH 범위에서 사용할 수 있는 열가소성 수지로 합성막의 공극 지지체로서 사용되기는 하였으나,^{4,5)} 소수성을 가지는 수지이므로 친수성을 필요로 하는 막 응용에 있어서는 그 유용성을 발견하지 못하였다.⁶⁾ 이러한 PSF 주사슬에 친수성기인 술폰산기를 도입하여 내화학적성, 내열성, 낮은 부피 팽창율, 높은 이온전도성을 가지는 막의 제조가 Chao와 Kelsey 등에 의해 시도된 바 있다.^{7,8)}

본 연구에서는 우수한 내열성, 내화학적성을 가지고, 넓은 pH 범위에서 사용할 수 있는 SPSF 양이온 교환막을 고정이온기인

[†]E-mail: lhkim@duck.snut.ac.kr

술폰산기 농도를 변화시켜 제조하였다. 제조된 SPSF 막의 술폰산기 농도변화에 따른 이온교환용량, 함수율, 고정이온 농도, Donnan 전위, 열적 특성 등을 측정하였으며, 교류 임피던스법을 사용하여 SPSF 막을 통한 Na^+ 이온의 이동특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. SPSF의 제조

폴리술폰은 BASF 사의 bisphenol-A 형을 사용하였으며, 사용 전에 120°C 에서 24시간 동안 건조하였다. 반응기는 3개의 주입구가 있고 기계적 교반기가 설치되어 있는 2 l 플라스크로 온도는 30°C 로 유지하고 반응기 내부는 질소분위기로 유지하였다. PSF은 1,2-DCE(1,2-dichloroethane)로 용해하고 TMCS(trimethyl chlorosilane)와 CSA(chlorosulfuric acid)를 서서히 적하시켜 술폰화 반응을 진행시켰으며, 12시간 이상 반응시킨 후 메탄올을 첨가하여 최종적으로 술폰산기를 도입한 SPSF를 제조하였다. 이어서 상부층의 메탄올을 흘려버리고 생성된 SPSF를 물과 에탄올로 세척 후, 100°C , 1 mbar에서 진공 건조하고 다시 고도 정제를 위해 soxhlet 추출장치를 이용하여 80°C 의 물로 불순물을 추출하여 고순도의 SPSF를 얻고자 하였다. TMCS와 CSA에 의한 PSF의 술폰화 단계를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. SPSF 양이온 교환막의 성능 평가

필름상으로 제작된 SPSF의 이온교환용량 측정은 0.1 M HCl 용액을 2시간마다 3회 교환하고 마지막 용액에 침적시킨 후 24시간 방치하여 평형에 이르게 하여 H^+ 형태로 한 후, 지시약으로 메틸오렌지를 사용하여 HCl이 완전히 제거될 때까지 세척하였다. 이 시료 막을 2 M NaCl 용액에 침적시켜 2시간마다 3회 액을 바꾸어 주고 마지막으로 24시간 동안 침적시켜 H^+ 와 Na^+ 를 교환시켰다. 이 교환액과 세척액을 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 2 M NaOH 용액으로 적정하였다.^{4,17)}

SPSF의 고정이온기인 술폰산기 농도(mol dm^{-3})는 이온교환용량과 밀도의 곱으로 계산하였다. 술폰산기 농도 변화에 따른 SPSF의 밀도는 Density meter(Model DMA5000, ANTON PAAR, Austria)를 이용하여 20°C 에서 측정하였다.

함수율은 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조막 1 g을 기

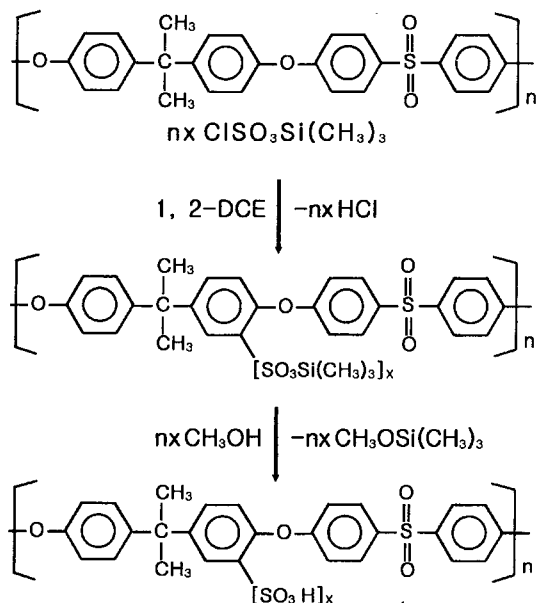


Fig. 1. Sulfonation of PSF with TMCS and CSA.

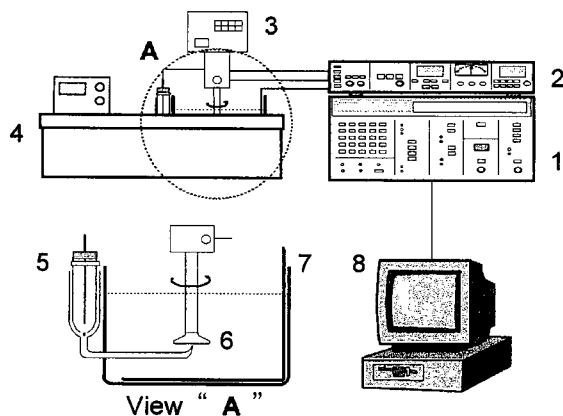


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus. 1. Potentiostat/Galvanostat, 2. Lock-in amplifier, 3. Rotating disk electrode, 4. Circulation water bath, 5. Reference electrode, 6. Working electrode, 7. Counter electrode and 8. Computer.

준으로 계산하였다. 먼저 Na^+ 형이 된 시료막을 꺼내어 표면에 부착한 수분을 건조여지로 닦아내고 밀폐용기에 넣어 팽윤된 막의 질량을 측정하고 80°C , 1 mbar에서 24시간 동안 건조하여 밀폐용기에 옮겨 건조된 막의 질량을 측정하였다.⁴⁾

이온교환용량(A_R)과 함수율(W)로부터 막 중의 물에 대한 고정이온 농도, $A_W(\text{meq/g H}_2\text{O})$ 를 식 (1)로부터 계산하였다.

$$A_W = A_R / W \quad (1)$$

2.3. 교류 임피던스 측정

실험장치는 Fig. 2와 같이 회분식 반응조로 구성하여 전해질 용액은 0.5 M NaCl 용액으로 하였다. 상대전극은 직경 1 mm의 백금선으로 하고 작업전극은 teflon holder 내의 백금 원판전극 상에 0.282 cm^2 의 SPSF 막을 피복하여 제조하였다. 또한 작업전극 근처에 luggin capillary를 설치하여 포화 카로멜 전극을 사용하여 IR-drop을 최소화 하고자 하였다. Potentiostat는 EG&G사의 model 273A를 Lock-in amplifier(model 5210, EG&G)에 연결하여 교류 전위 크기를 5 mV, 직류 전위는 개회로 전위(open circuit voltage), 주파수 범위는 100 KHz~8.85 mHz로 설정하였다. 반응조의 온도는 순환 항온조를 사용하여 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, 임피던스 측정 전에 질소 가스를 반응조의 전해질 용액에 약 10분간 흘려보내어 용존 산소를 제거하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온교환용량, 함수율, 고정이온 농도 측정

SPSF의 이온교환용량, 막 내의 술폰산기 농도, 함수율, 그리고 고정이온 농도를 Table 1에 나타내었다. 술폰산기의 증가에 따라 함수율과 고정이온 농도는 증가되어 나타났다. PSF의 밀도는 1.2722 g cm^{-3} (20°C)이고, SPSF의 밀도는 술폰화도 변화에 따라 달라진다. 본 실험에서는 Density meter를 사용하여 이온교환용량이 0.617~1.081 meq/g dry membrane인 막의 밀도를 측정하여 막의 술폰산기 농도를 계산하였다.

Fig. 3은 이온교환 농도에 따른 함수율을 나타낸 것이다. SPSF 막의 함수율은 술폰산기의 농도 증가에 따라 선형적으로 증가되어 나타났다. 이러한 결과는 친수성기인 술폰산기의 농도 증가에 따라 함수율이 증가하는 것으로 생각된다. 그러나, Nafion 117에 비하여 약 18% 정도 낮은 함수율을 나타내는 이

Table 1. Physicochemical properties of sulfonated polysulfone membrane

A_R (meq./g mem*)	ρ (20°C) (g/cm ³)	C_x (mol/dm ³)	W (g H ₂ O/g mem*)	A_w (A_R/W) (meq./g H ₂ O)
0.614	1.3680	0.840	10.65	6.30
0.661	1.3730	0.907	11.54	6.26
0.721	1.3825	0.997	12.00	6.58
0.932	1.4050	1.310	15.30	6.69
0.937	1.4114	1.508	16.90	6.87
1.081	1.4185	1.534	17.60	6.70

mem* : dry membrane

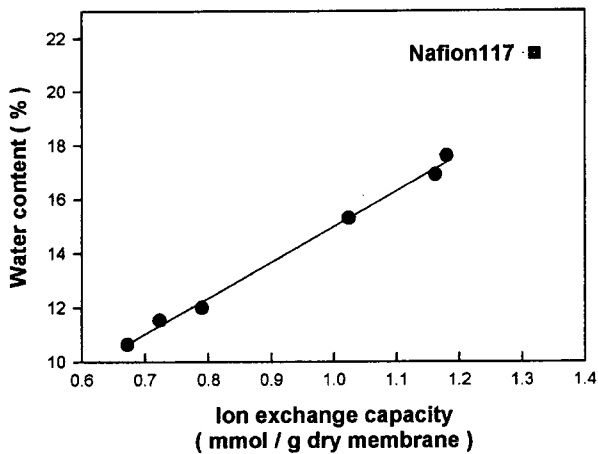


Fig. 3. Water content vs. ion exchange capacity.

유는 SPSF 막과 Nafion 117 막의 구조적 차이로부터 나타나는 결과로 생각된다.

3.2. FT-IR 분석

친수성기인 술폰산기의 도입여부를 확인하기 위한 SPSF의 FT-IR 분석은 FT/IR-620(Jasco, Japan)을 사용하여 파수(wave number) 범위 4000~400 cm⁻¹에서 측정하였다. 분석용 막은 제조된 SPSF를 용매인 DMF(dimethyl formamide)에 용해시켜 약 15 wt%의 SPSF 용액을 5 inch 실리콘 웨이퍼 위에서 350 rpm으로 10분간 spin-coating하고 80°C, 1 mbar에서 24시간 동

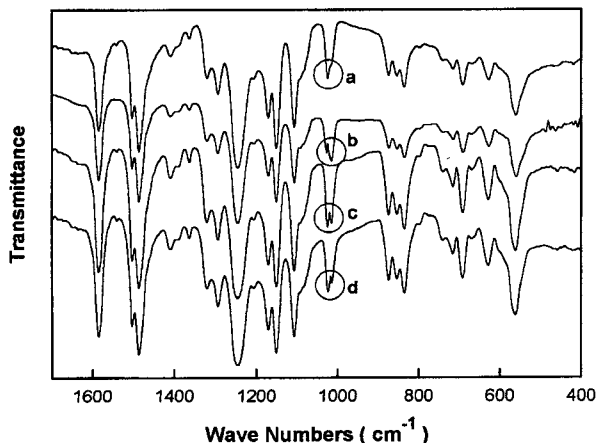


Fig. 4. The effect of level of sulfonation on relative peak intensities in FT-IR spectra. (a) PSF, (b) SPSF 0.840 mol dm⁻³, (c) SPSF 1.310 mol dm⁻³ and (d) SPSF 1.534 mol dm⁻³.

안 건조하여 약 5 μm의 두께로 제작하였다. 측정된 PSF와 SPSF의 IR spectrum을 Fig. 4에 나타내었다. PSF의 IR spectrum에서는 1010 cm⁻¹ 피크가 나타나고, 1028 cm⁻¹의 피크는 나타나지 않았다. 술폰산기가 PSF에 도입됨에 따라 1010 cm⁻¹ 피크의 벤젠 para기 결합 피크는 감소하며, 술폰화 그룹의 대칭 신축진동인 1028 cm⁻¹ 피크의 증가를 확인하였다. 이러한 결과는 PSF에 술폰산기의 도입을 확인해주는 것으로 Johnson⁹⁾ 등은 PSF의 술폰화 반응에서 술폰화도의 증가에 따라 1010 cm⁻¹의 피크는 감소하고 1028 cm⁻¹ 피크는 증가하였음을 보고한바 있다.

3.3. 열안정성 분석

SPSF 막의 열안정성(thermal stability) 측정은 DSC(differential scanning calorimeter, DSC-50, shimadzu)와 TGA(thermal gravimetric analyzer, TGA-50, shimadzu)를 사용하여 측정하였다. DSC는 30~500°C 범위에서 승온속도를 7°C min⁻¹로 하여 측정하였으며 TGA는 30~700°C 범위에서 승온온도를 10°C min⁻¹로 하여 측정하였다. Fig. 5는 PSF와 술폰산기의 농도가 다른 SPSF 막의 DSC 결과를 나타낸 것이다. PSF의 경우, 약 190°C에서 흡열피크가 나타났다. 이 값은 Aldrich사에서 제시한 자료의 값(190°C)과 일치하는 것으로 이러한 결과로부터 PSF의 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)를 확인할 수 있었다. 술폰산기의 농도 증가에 따라 T_g는 약 202~215°C까지 증가되어 나타났다. Noshay 등¹⁰⁾은 술폰화된 PSF에서 극성인 술폰산기가 ionomer처럼 분자간의 인력을 증가시키거나 bulky한 분자들의 증가에 의해 T_g가 증가하는 것으로 보고한 바 있다. 이들의 결과와 같이 술폰산기의 농도증가에 따라 T_g가 증가하는 것은 술폰산기가 분자간의 인력을 증가시키거나, 선형구조를 가지는 PSF에 비하여 bulky한 술폰산기가 도입되어 고분자 주쇄의 움직임이 제한을 받아 나타나는 것으로 생각된다. 또한, Dupont사에서 제시한 Nafion 막의 T_g(Nafion[®] 112 = 80.5°C, Nafion[®] 115 = 88.7°C, Nafion[®] 117 = 91.5°C)에 비하여 SPSF 막의 열적 특성은 매우 우수한 것으로 나타났다.

TGA 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PSF는 440°C 근방에서 초기 열분해가 시작되어 급격한 중량 감소비를 나타내었다. 반면 SPSF 양이온 교환막은 340°C에서 초기 열분해가 시작되어 PSF보다 적은 중량 감소비를 나타내었다. 초기 열분해 온도가 340°C 근방에서 나타나는 것은 270~330°C에서 술폰산기가 탈술폰화되기 때문이며, 술폰산기 농도가 증가할수록 중량 감소비가 줄어드는 것은 고온에서 술폰산기의 경화 작용에 기인한 것으로 생각된다.

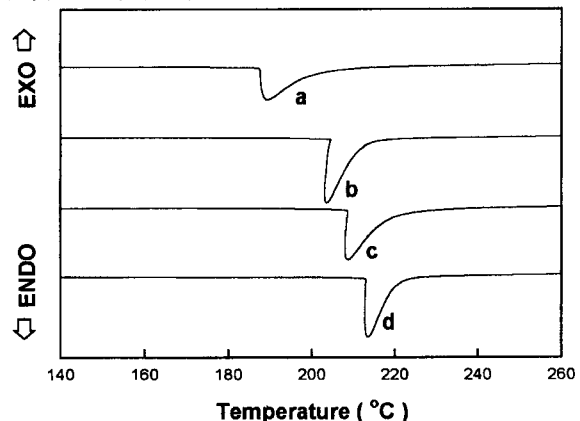


Fig. 5. DSC thermodiagrams of PSF and SPSF. (a) PSF, (b) SPSF 0.840 mol dm⁻³, (c) SPSF 1.310 mol dm⁻³ and (d) SPSF 1.534 mol dm⁻³.

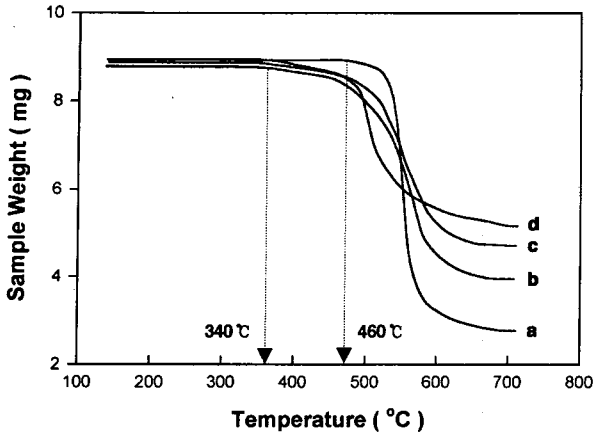


Fig. 6. TGA curves of SPSF membrane. (a) PSF, (b) SPSF 0.840 mol dm⁻³, (c) SPSF 1.310 mol dm⁻³ and (d) SPSF 1.534 mol dm⁻³.

3.4. AFM, SEM 분석

SPSF 막의 구조를 관찰하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscopy, Park Scientific Instrument Co.)를 사용하여 3×3 μm의 주사면적으로 SPSF 표면 morphology를 관찰하였으며, SEM(Scanning Electro Microscopy, JSM-6400, Japan)을 이용하여 막의 단면을 관찰하였다. SPSF 막 양면의 AFM 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 측정 결과, 막 양면의 평균 거칠기 값(1346 Å, 11 Å)은 큰 차이를 나타내었으며, Fig. 8의 SEM 단면 사진으로부터 SPSF 막 두께의 증가에 따라 조밀한 층이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 실험과 같은 건조 조건에서는 SPSF 막의 구조가 비대칭적으로 형성되는 것을 알 수 있었으며, 이러한 구조는 막 두께 증가에 따라 이온 이동에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

3.5. Donnan 전위

이온의 선택 투과성을 가지는 막을 경계로, 양쪽 전해질 용액의 농도차에 의하여 나타나는 양 액간의 전위차를 Donnan 전위라 한다. 이온교환막 내부의 이온분포는 외부 용액의 농도가 낮은 경우에, 고정이온 및 이와 반대부호의 전하를 가진 상대이온만이 존재하고, 고정이온과 같은 부호를 가진 코이온은 전하 반발력에 의하여 막 내부로의 이동이 방해된다. 전해질 용액의 농도가 증가하면 막 내부로 침입하는 이온이 증가한다. 이 경우, 전기적 중성을 유지하는 조건 때문에 침입하는 것은 반드시 당량의 양이온과 음이온으로 구성된 중성 쌍으로 되어 있다. 이러한 조건에서는 막의 이온 선택 투과성은 이상적이지 못하게 된다. 또한, Donnan 전위의 절대 값과 Donnan 배제효율은 전해질 용액의 농도 감소에 따라 증가하고, 상대이온의 원자가는 낮을수록, 비대 이온의 원자가는 클수록 증가하는 것으로 알려져 있다.^{11,12)}

Fig. 9는 NaCl 용액의 농도에 따른 SPSF 막과 Nafion 막의 이온 선택성을 알아보기 위하여 1.534 mol dm⁻³의 술폰산기 농도의 SPSF 막과 1.0, 6.0 mol dm⁻³의 술폰산기 농도를 가지는 Nafion 막의 Donnan 전위와 상대이온의 평형 농도를 나타낸 것이다. 외부 용액의 농도가 막의 이온교환용량에 비하여 높으면 이온교환막은 용액과 같은(solutionlike) 거동을 한다.¹³⁾ 이때, Donnan 전위는 0 mV에 가까운 값을 나타내게 되며 이온 선택성은 없어지게 된다. 반대로 전해질의 농도가 고정이온의 농도에 비하여 낮으면, Donnan 전위는 현저하게 나타난다. 이때 막의 이온 선택성이 나타나며 Donnan 전위의 증가에 따라 막의 선택성은 증가된다. Fig. 9에서 NaCl 용액의 농도 증가에 따라

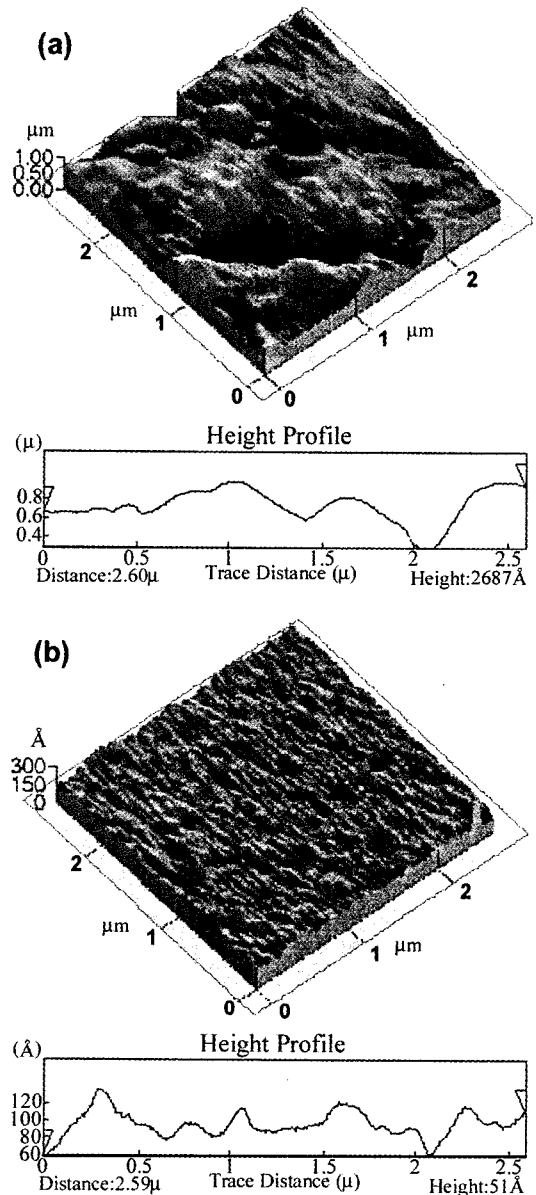


Fig. 7. AFM images of SPSF membranes. (a) surface of contacting electrolyte and (b) surface of contacting Pt electrode.

평형 농도는 증가하였으며 Donnan 전위는 0 mV에 가깝게 나타났다. NaCl 용액의 농도가 0.1 M 이상에서 SPSF 막의 Donnan 전위는 0에 가까운 값을 나타내어 이온 선택성이 없어짐을 확인하였다. SPSF 막의 이온 선택성은 Nafion® 117 막에 비하여 상대적으로 낮은 것으로 나타났다.

3.6. 분배계수

분배계수는 이온교환막의 특성평가에 매우 중요하다.^{11,12)} 분배계수의 측정은 술폰산기의 농도가 1.534 mol dm⁻³인 SPSF 막을 NaCl 용액에 침적시켜 평형에 이르게 한 후, Ion chromatograph를 사용하여 흡착전과 흡착후의 전해질 용액중의 Na⁺ 이온의 농도를 측정하여, SPSF 막에 이온교환된 Na⁺ 이온의 농도와 전해질 용액 중 Na⁺ 이온의 농도 비로써 측정하였다.

Fig. 10은 0.001~1.0 M NaCl 용액 중에서 SPSF 막에서의 Na⁺ 이온의 분배계수를 나타낸 것이다. 본 실험영역에서는 전해질 용액의 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이러

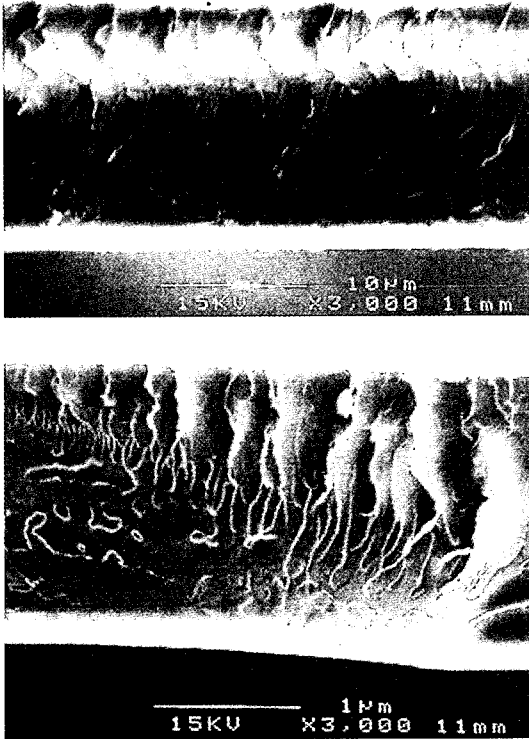


Fig. 8. Cross-sectional SEM image of the SPSF membrane.

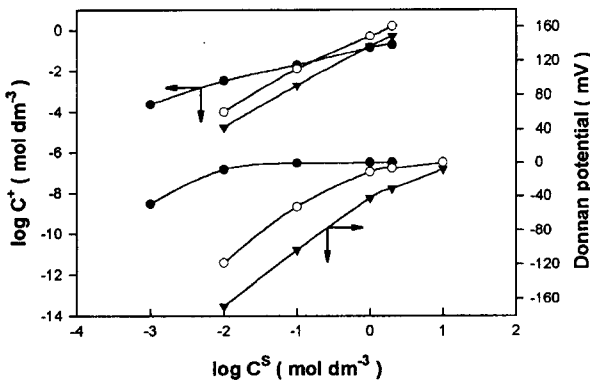


Fig. 9. Equilibrium concentrations of mobile cations in cation exchange membrane in contact with NaCl electrolyte : (●) SPSF 1.534 mol dm⁻³, (○) Nafion 1.0 mol dm⁻³ and (▼) Nafion 6.0 mol dm⁻³.

한 결과는 이온의 활동도와 막의 팽윤도에 관계가 있는데, 이온의 활동도는 몰랄 농도 m 과 곱($a = r m$)의 관계가 있다. 여기에서 r 은 활동도 계수(activity coefficient)이다. 활동도 계수는 활동도와 농도의 차이를 나타낸 척도임과 동시에 이온간의 상호작용의 척도가 되는데, 무한희석 시에는 상호간의 작용이 없다고 가정하므로 $m \rightarrow 0$ 인 극한에서는 $r \rightarrow 1$ 로 된다. 위의 결과는 NaCl 전해질 용액의 농도가 0.1~2 mol/Kg일 때, 평균 활동도 계수, $r_{\pm}(25^{\circ}\text{C})$ 가 0.778~0.668로 감소되어 나타나는 것¹⁴⁾과 같이 농도 증가에 따라 활동도 계수가 감소되어 나타나는 결과로 생각된다. 또한 이온교환막은 고정이온기의 친수성 때문에 외부 전해질 용액으로부터 물을 흡수하여 팽윤되어 있으므로 고

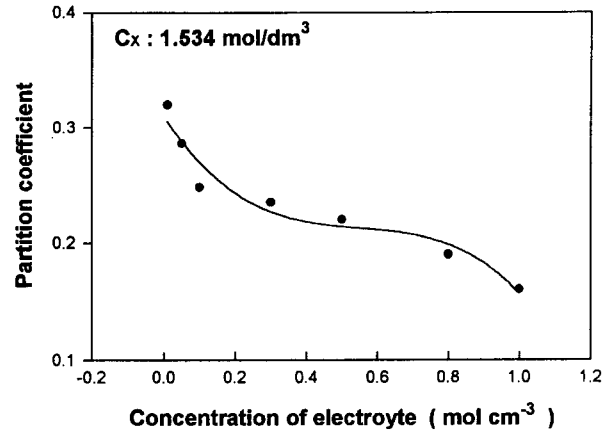


Fig. 10. Partition coefficients vs. concentration of electrolyte.

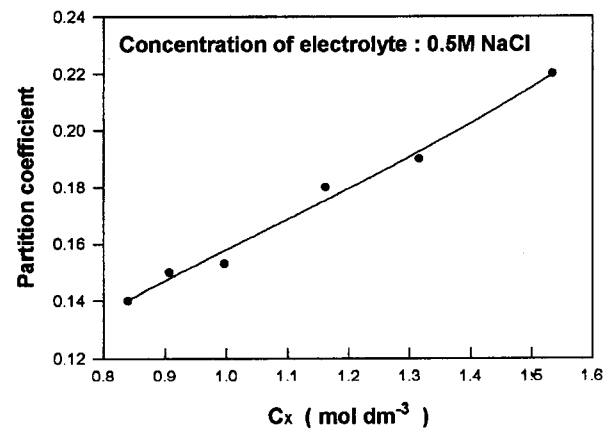


Fig. 11. Partition coefficients vs. sulfonic acid group concentration.

정이온과 당량의 상대이온이 해리하여 막 중의 물 안에 존재하고, 외부 전해질 용액과의 사이에 삼투압 차이가 추진력이 되어 전해질 용액 중으로 물이 침입한다. 외부 전해질 용액의 농도 증가에 따라 함수율이 감소되므로 이온교환막은 팽윤도가 감소하고 부피는 축소된다.^{15,16)} 따라서 전해질 용액의 농도 증가에 따라, 막 내부로 침입하는 상대이온의 농도는 감소하여 나타나는 결과로 생각된다. 0.5 M NaCl 용액중에서 1.534 mol dm⁻³의 술폰산기를 가지는 SPSF 막의 분배계수는 $k = 0.22$ 로 측정되었다. 또한 0.5 M NaCl 전해질 용액 중에서 술폰산기 농도에 따른 분배계수를 Fig. 11에 나타내었다. 친수성기인 술폰산기 농도 증가에 따라 분배계수는 증가되어 나타났다.

3.7. SPSF 막을 통한 Na⁺ 이온의 이동

Fig. 12는 술폰산기의 농도 변화에 따른 SPSF 막을 통한 Na⁺ 이온의 이동을 고찰하기 위하여 0.5 M NaCl 용액 중에서 원판전극의 회전속도가 1500 rpm, 개회로 전위(-210 mV vs. SCE)에서의 복소수 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다. 술폰산기의 농도 증가에 따라 임피던스 스펙트럼은 감소되어 나타났다. 고주파 영역에서 허수부 임피던스 대 $\omega^{-1/2}$ 의 도사에서 45° 직선을 나타내는 직선의 기울기로부터 구한 Na⁺ 이온의 확산계수를 Fig. 13에 나타내었다. 술폰산기 농도가 0.840~1.534 mol dm⁻³까지 증가함에 따라 Na⁺ 이온의 겉보기 확산계수는 $2.83 \times 10^{-13} \sim 1.36 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}^{-1}$ 까지 증가하여 나타났다. 이러한 결과는 술폰산기 농도 증가에 따라 막의 함수율 증가에 기인된 이온의 이동 통로 확장 때문인 것으로 판단된다.

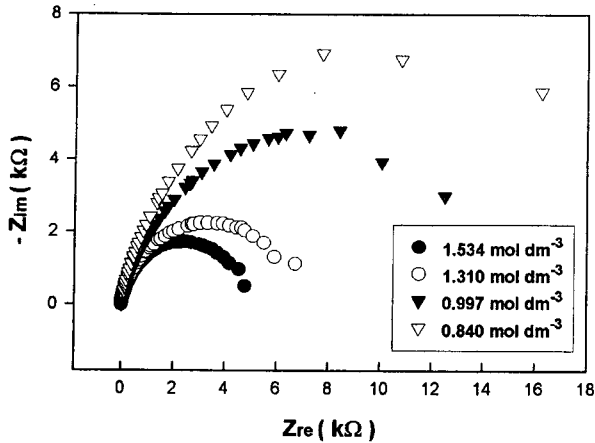


Fig. 12. Complex impedance plots obtained for the SPSF membrane coated electrode as a function of sulfonic acid group concentration at 1500 rpm in 0.5 M NaCl electrolyte, membrane thickness is $\approx 1 \mu\text{m}$.

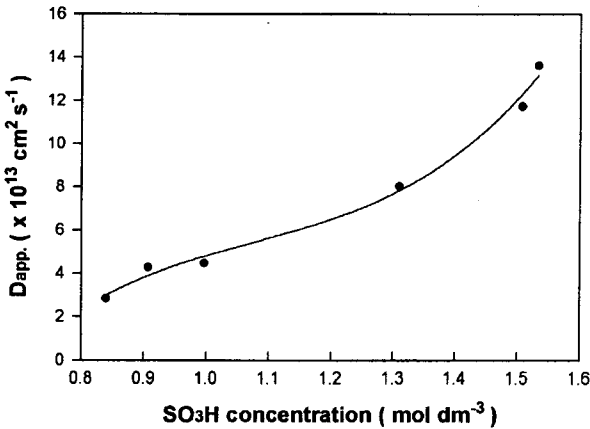


Fig. 13. Diffusion coefficient vs. SO_3H concentration at 1500 rpm, in 0.5 M NaCl, membrane thickness is $\approx 1 \mu\text{m}$.

4. 결 론

SPSF 양이온 교환막의 술폰산기 농도 변화에 따른 막 특성과 이온의 이동에 미치는 영향을 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 친수성기인 술폰산기의 농도증가에 따라 함수율은 증가하여 나타났으며, 별키한 술폰산기의 증가로 인하여 SPSF의 유리

전이온도는 증가하고, 초기 열분해 온도는 감소하였다.

2. 분배계수는 전해질 용액의 농도 증가에 따라 감소하였고, 술폰산기 농도 증가에 따라 증가되어 나타났으며, 술폰산기의 농도가 $1.534 \text{ mol dm}^{-3}$ 의 경우 $k = 0.22$ 로 측정되었다.

3. AFM의 평균 표면 거칠기 값의 차이와 SEM 단면 사진으로부터, 본 실험의 건조조건에서는 SPSF 막이 비대칭적 구조를 나타내는 것을 확인하였다.

4. 술폰산기의 농도 증가에 따른 SPSF 막을 통한 Na^+ 이온의 걸보기 확산계수 증가는 친수성기인 술폰산기가 증가함에 따라 막내 함수율의 증가로 이온의 이동통로가 확장되어 나타나는 결과로 사료된다.

감 사

본 논문은 서울산업대학교 교내 학술연구비로 연구되었습니다.

참고문헌

1. T. Shimidzu, *Makromol. Chem.*, **178**, 1923 (1977).
2. 최창일 : "술폰화 폴리술폰을 이용한 양이온 교환막의 제조 및 특성화", 연세대학교 대학원 석사학위논문, 연세대학교 대학원, 서울 (1995).
3. P. Zchhocke and D. Quelimalz, *J. Membrane Science*, **88**, 271 (1994).
4. K. Rodemann and E. Staude, *J. Membrane Science*, **88**, 271 (1994).
5. Hans R. Kricheldorf, *Handbook of Polymer Synthesis*, **1**, 561 (1991).
6. M. D. Guiver, S. Croteau, J. D. Hazlett and O. Kutowy, *Brit. Polym. J.*, **23**, 29 (1990).
7. R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer and R. Mulhaupt, *J. Membrane Science*, **83**, 211 (1993).
8. N. Sivashinsky and G. B. Tanny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3235 (1983).
9. B. C. Johnson, I. Yilgor, C. Tran, M. Igbal, J. P. Wightman, D. R. Lloyd and J. E. McGrath, *J. Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **22**, 721 (1984).
10. A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
11. F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York, (1962).
12. 아와타야 타다시, "이온교환막", 공립출판주식회사, 동경 (1982).
13. L. Lipkowski and P. N. Ross, "The Electrochemistry of Novel Materials", Eds, Doblhofer, K, VCH, New York (1994).
14. D. R. Lide and H. P. R. Frederlike, "Handbook of Chemistry and Physics", 74th Ed, p 5-93, CRC Press, London (1994).
15. C. Deslouis and G. Sundholm, *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 797 (1984).
16. H. L. Yeager and B. Kipling, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 303 (1980).