

폴리스티렌을 이용한 전기투석용 양이온교환 막의 제조 및 그 특성에 관한 연구

김희열 · 김종화 · 박근호 · 송주영[†]

창원대학교 화학시스템공학과
641-773 경남 창원시 사림동 9
(2006년 2월 14일 접수, 2006년 7월 20일 채택)

A Study on the Characteristics and Preparation of the Cation Exchange Membrane Using Various Type of Polystyrene

Hi Youl Kim, Jong Hwa Kim, Keun Ho Park and Ju Yeong Song[†]

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, 9, Sarim-dong, Changwon 641-773, Korea
(Received 14 February 2006; accepted 20 July 2006)

요 약

폴리스티렌을 acetyl sulfate 시약을 사용하여 술폰화시킨 후 다공성 양이온교환 막으로 제조하였다. 제조된 막의 특성을 분석한 결과 다공성의 형태를 가졌음을 확인할 수 있었고, IR 분석결과 술폰산기의 도입을 확인할 수 있었다. 전체적으로 반응물 중 황산의 양이 증가할수록 이온교환능력이 증가하는 경향을 확인할 수 있었고, 전기투석 공정에 적용가능성을 판단한 결과 양이온에 대한 선택성과 음이온에 대한 배제성을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Abstract – We prepared porous cation exchange membrane using polystyrene such as, EPS (expanded polystyrene), SAN (styrene acrylonitrile copolymer) and HIPS (high impact polystyrene). These three kind of polystyrene were sulfonated by acetyl sulfate to make sulfonated porous cation exchange membrane such as, SEPS (sulfonated expanded polystyrene), SSAN (sulfonated styrene acrylonitrile copolymer) and SHIPS (sulfonated high impact polystyrene). SEM was employed to validate porous structure of membrane, and IR spectroscopy was used to validate sulfonation rate of ion exchange membrane. As a results, ion exchange capacity was increased with an amount of sulfuric acid in reactants and cation exchange membrane showed the selectivity to a cation and showed the exclusivity to an anion.

Key words: Ion Exchange Membrane, Polystyrene, Sulfonation, Cation

1. 서 론

일반적으로 플라스틱은 내화학성이 우수하고, 가소성에 의해서 다양하게 성형이 가능하며, 가볍다는 장점 이외에도 최근의 과학기술의 진보에 따라, 기계적 열적인 특성이 우수한 소재의 개발이 이루어짐에 따라서 미래의 산업소재로서 더욱 각광받고 있다.

국내의 플라스틱 생산량은 세계 5대 생산국에 들어갈 정도로 많은 양을 생산하고 있으며, 국민 1인당 연간 소비량이 80 kg 이상인 것으로 추정되고 있다[1].

본 연구에서는 이러한 플라스틱 중의 일부를 이용하여 화학적인 개질 방법에 의한 이온교환막을 제조하여 그 적용 가능성을 판단하고자하였다. EPS (expanded polystyrene), SAN (styrene acrylonitrile copolymer), HIPS (high impact polystyrene)는 폴리스티렌계 합성수

지로서 내 충격용 포장재료, 가전제품의 형틀 등에 널리 이용되고 있는 제품으로서 비교적 활용도가 높은 플라스틱이라고 할 수 있다.

Sulkowski 등[6]은 EPS에 황산을 처리하여 SEPS (sulfonated EPS)를 얻은 후, 폐수 처리를 위한 polymeric flocculent로 이용한 연구를 수행한 바 있다. 본 연구에서는 acetic sulfate를 제조하여 SEPS (sulfonated EPS), SSAN (sulfonated SAN), SHIPS (sulfonated HIPS)를 얻어 이를 전기투석공정상의 양이온교환 막으로서의 적용가능성을 판단하기 위하여 여러 가지 물성치를 분석하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

EPS는 전자제품의 포장재를 수거하여 증류수로 세척하고 아세톤에 용해시켜 슬러리 상으로 만든 다음 막으로 성형한 후 80 °C의 건조기에서 건조 후 분쇄기로 분쇄 및 체질하여 200 μm의 이하의 것

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jusong@sarim.changwon.ac.kr

을 시료로 하였다. SAN은 LG화학(주)의 82TR 펠렛 상을 사용하였고, HIPS는 LG화학(주)의 60HRI 펠렛 상을 사용하였다. 모든 시료는 80 °C의 건조기에 6시간 이상 건조 후 사용하였다.

술폰화시약으로는 Duck San Chem, Co.의 acetic anhydride와 Duck San Chem, Co. 96% 황산을 0 °C 이하에서 혼합하여 acetyl sulfate를 만들어 냉장보관 후 사용 직전에 꺼내어 사용하였다.

2-2. 양이온교환 막의 제조

양이온 교환 작용기로는 술폰산기를 도입하였다. 먼저 건조된 EPS 시료 10 g과 1,2-dichloroethane(DCE) 100 mL를 300 mL 삼구플라스크에 넣은 후 질소가스를 주입하고 실온에서 30분간 교반하면서 완전히 용해시켰다. 술폰화 시약으로는 acetic anhydride 20 mL를 0 °C의 1,2-dichloroethane에 넣고 교반하면서 96% 황산 10 mL를 서서히 투입하여 acetyl sulfate를 제조하여 술폰화 반응 전까지 0 °C 이하로 냉장 보관하여 사용하였다. EPS가 완전히 용해된 고분자용액이 들어 있는 삼구플라스크를 50 °C로 승온 시키고 질소가스의 분위기 하에서, 술폰화 시약을 서서히 투입하여 1시간 반응시킨 후 isobutyl alcohol을 투입하여 반응을 정지시키고 반응물을 오구플라스크로 옮긴 후 Fig. 1에서와 같이 steam stripping 장치를 만들어

고온의 스팀을 불어 넣음과 동시에 dichloroethane를 제거하였으며, steam stripping 시간은 1시간으로 일정하게 하였고, 이렇게 steam stripping을 하게 되면 SEPS (sulfonated expanded polystyrene)의 고체상이 생기는데 이를 꺼내어 칼로 잘게 절단한 후 증류수로 수회 세척하고 80 °C의 건조기에서 6시간 건조하고 이를 꺼내어 분쇄기로 분쇄한 후 상온의 진공건조기에서 2시간 건조하여 SEPS 분말을 얻었다. SAN과 HIPS도 같은 방법으로 SSAN과 SHIPS를 만들었다. Table 1과 Fig. 1에 반응물의 조성 및 제조과정을 나타내었으며, 이온교환막의 효율을 높이기 위해서 다공성막으로 제조하였다[11]. SEPS-10 분말 3 g을 20 g의 DMF와 10 g의 2-butanol 혼합용액에 넣고 실온에서 완전히 용해시키고, 이 용액을 300 mm × 150 mm × 2 mm의 유리판 용기에 부은 후 85 °C의 건조기에서 10분간 건조시킨 후 이 막을 상온하의 증류수가 들어 있는 욕조에 넣어 60분간 침적을 시키면 잔류한 용매가 빠져나오면서 다공성 막으로 제조된다. 이 막을 다시 85 °C의 건조기에서 12시간 이상 건조를 시킨 후 막을 H⁺ type 이온교환막으로의 재생을 위해서 1 M 황산수용액에 3시간 이상 침적시킨 후 증류수로 수회 세척하고 이 막을 다시 65 °C의 증류수 욕조에 두어 실험에 사용하기 직전까지 침적시켜 두었다. SSAN, SHIPS 또한 같은 방법으로 다공성막을 제조하였다.

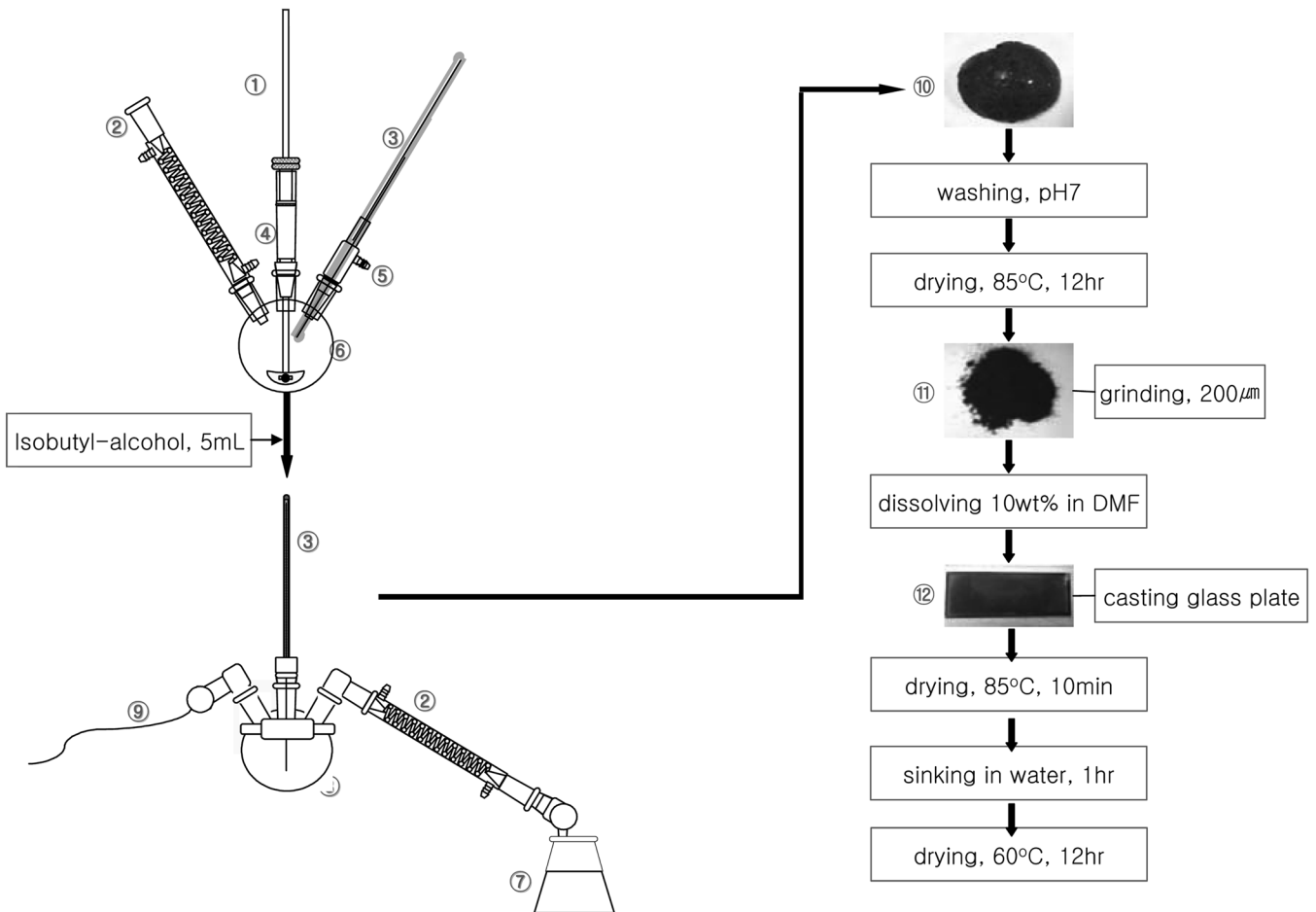


Fig. 1. Schematic diagram of an apparatus for the preparation of sulfonated polystyrene porous membrane.

- | | | | |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|--|
| 1. Stirrer | 4. Dropping funnel | 7. Wasted D.C.E vessel | 10. lump SHIPS-10 |
| 2. Refrigerator | 5. N ₂ -gas line | 8. 5-neck flask, 500 mL | 11. Powder SHIPS-10 |
| 3. Thermometer | 6. 3-neck flask, 300 mL | 9. Steam line | 12. Glass plate for using film preparation |

Table 1. Feed raw materials amounts: Number is the feed sulfuric acid amount added initially

	DCE [mL]	PS[g]	H ₂ SO ₄ [mL]	(CH ₃ CO) ₂ O[mL]
SEPS-10	110	10	10	20
SEPS-15	105	10	15	20
SEPS-20	100	10	20	20
SSAN-10	110	10	10	20
SSAN-15	105	10	15	20
SSAN-20	100	10	20	20
SHIPS-10	110	10	10	20
SHIPS-15	105	10	15	20
SHIPS-20	100	10	20	20

2-3. 물성측정

2-3-1. 이온교환용량(ion exchange capacity: I.E.C.)

제조된 양 이온교환막의 이온교환용량은 다음과 같이 측정하였다. 우선 시료 막을 증류수로 세척한 후에 1 M HCl 수용액 중에 24시간 이상 침적시킨다. 완전히 H⁺형으로 평형이 된 시료 막을 증류수로 pH 7이 될 때까지 완전히 세척한 후에 0.1 N NaOH 표준용액 200 mL 중에 침적시켰다. 6시간 이상 평형이 될 때까지 방치시켜 H⁺형을 Na⁺형으로 교환시킨다. 이 용액 200 mL 중 50 mL를 채취하여 페놀프탈레인 용액을 1~2방울을 넣고 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하고 (1)식에 의해서 이온교환용량을 계산하였다.

$$\text{I.E.C.} = \frac{200 \cdot N_1 - [4 \times A \times N_2]}{S_d} \quad (1)$$

여기서 N₁, N₂는 0.1 N이다. A는 0.1 N HCl 표준용액의 양(mL)이며, S_d는 건조된 막의 중량(g)을 나타낸다.

2-3-2. 용매 함유율(solvent content: S.C.) 측정

물과 메탄올에 대한 막의 흡수 정도를 알아보기 위해서 실온에서 각 용매에 건조된 시료 막을 정량하여 넣고, 12시간 동안 30 °C의 항온조에 방치한 다음 시료 막을 꺼내어 용매를 압지로 닦은 후 무게(M_f)를 측정하고, 이 막을 다시 110 °C의 건조기에서 6시간 건조 후 무게(M_i)를 측정하여 (2)식에 의해서 용매 함유율을 구하였다.

$$\text{S.C.}(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

여기서 M_f는 이온교환막의 건조 질량(g)을 나타내고, M_i는 이온교환막을 용매에 침적 후의 무게(g)를 나타낸다.

2-3-3. 고정이온농도(fixed ion concentration: F.I.C.)

이온교환용량과 함수율로부터 양 이온교환막 중의 물에 대한 고정이온농도는 (3)식에 의해 계산하였다.

$$\text{F.I.C.} = \frac{\text{I.E.C.}}{\text{W.C.}} \quad (3)$$

여기서 F.I.C.는 고정이온농도이고, I.E.C.는 이온교환용량을 W.C.는 함수율을 나타낸다.

2-3-4. 막 저항 및 전기전도도

제조된 이온교환막의 면적저항(area resistance: A.R.)은 (4)식에

의하여 계산하였다.

$$\text{A.R.} = R_2 - R_1(\Omega) \quad (4)$$

여기서 R₁은 막이 없을 때의 순수한 1 M KCl 수용액의 전기저항, 그리고 R₂는 막을 삽입하여 측정된 전기저항이다.

막의 전기전도도(σ)는 (4)식에서 구한 막 저항과 막의 두께를 이용하여 (5)식에 의해서 구하였다.

$$\sigma = \frac{L}{\text{A.R.}} \cdot \frac{1}{S} (\text{S/mm}) \quad (5)$$

여기서 L은 막의 두께(mm)를 나타내고, A.R.은 면적저항을 S는 막의 면적(mm²)을 나타낸다.

2-3-5. 막의 물리화학적 특성

막의 화학적인 특성을 알아보기 위해서 Nicolet Co.의 Impact 410 FT-IR을 이용하였으며, 막의 형태학적인 특성을 알아보기 위해서 JEOL Co.의 JSM-5610 Scanning Electron Microscope를 사용하여 pore의 크기와 분포 및 막의 두께를 확인하였고, 기계적인 물성을 확인하기 위해서 ASTM-D638 방법에 의해서 United Calibration Co.의 만능시험기 M/C SMF-IE를 사용하여 막의 인장강도를 측정하였다.

2-3-6. 막의 전기투석 특성

전기투석용 양 이온교환막으로서의 가능성을 확인하기 위해서 장치를 제작하고, Table 2에서와 같은 조건으로 장치를 운전하여 0.03 M Pb(NO₃)₂ 수용액을 조제하여 직류전원을 공급하여 1시간 동안에 셀의 농도변화를 확인하였다. Pb²⁺이온은 Shimadzu Co. Japan AAS 6701F를 사용하여 측정하였고, NO₃는 Dionex CO. USA Ion Chromatograph DV-120을 이용하여 정량 분석하였다. 양이온과 음이온의 농도변화는 초기농도(C_i)와 측정시의 농도(C_f)를 비교하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 막의 물리화학적 특성

제조된 양이온교환 막의 형태학적인 특성을 파악한 결과 Fig. 2에서와 같이 초기건조시간을 10분으로 할 경우 비교적 기공의 분포가 균일한 다공성막을 얻을 수 있었으며, 초기건조시간을 30분으로 할 경우에는 막의 형태를 가지지 않거나, 기공이 거의 존재하지 않는 막이 생성되어 초기 건조시간을 10분으로 하여 기공의 분포가 균일한 다공성막을 얻었다. Acetyl sulfated에 의한 술폰화 결과 Fig. 3에서와 같은 IR 결과를 얻었다. 술폰화 후 EPS와 HIPS의 경우에는 1,126 cm⁻¹, 1,006 cm⁻¹에서 O=S=O의 symmetric band

Table 2. Experimental conditions for electro dialysis

	+/- Cell	Gasket	C.I.M
Length(mm)	100	140	110
Thickness(mm)	1	1	-
Width(mm)	40	80	50
Area(mm ²)	-	3621.46	3621.46
Volume(mL)	144.36	-	-
Material	Carbon plate	Silicone rubber	-
Circulation rate(mL/min)	Feed rate(mL/min)	Volt	Ampere
100	5	12	1

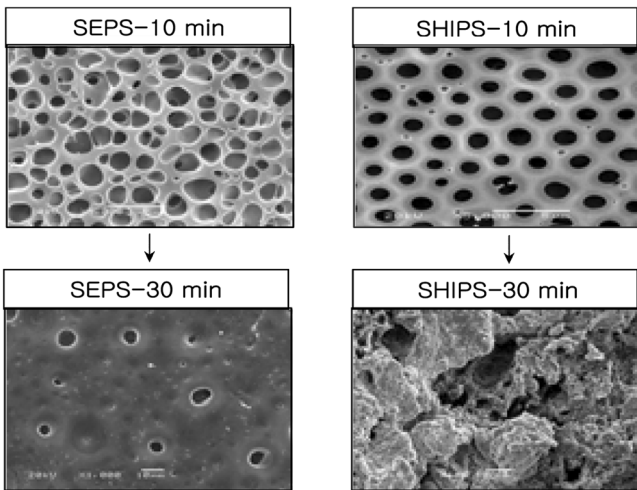


Fig. 2. SEM images of sulfonated polystyrene porous membrane.

으로 보아 반응에 의해서 acrylic acid나 acrylic amide로 전환된 것으로 사료된다[8-11].

3-2. 막의 물성

Table 3에서와 같이 전체적으로 반응물 중의 황산의 양이 증가할수록 인장강도가 저하되는 경향을 보였으며, SEPS의 경우에는 변화가 적은 반면, SHIPS, SSAN의 경우에는 상당한 강도의 저하를 확인할 수 있었다. HIPS의 경우에는 butadiene과 styrene의 공중합체이고, SAN의 경우에는 acrylonitrile과 styrene의 공중합체로서 이들 공중합체가 황산에 의해서 열화의 진행이 가속되어 이러한 현상이 일어난 것으로 판단된다.

함수율의 경우에는 인장강도와는 달리 반응물 중 황산의 양이 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, SSAN이 가장 높은 함수율을 보였다. 이는 SAN의 경우 acrylonitrile기가 산과의 반응에 의한 amide기, acrylic acid기가 생성되어 이러한 현상이 나타난 것으로 추정된다. 특히 반응 후 생성된 SSAN의 경우에 고분자 matrix 중에 이러한 acrylic acid 기가 발생되어 높은 함수율을 나타내는 것으로 여겨진다.

이온교환용량은 반응물 중의 황산의 양이 증가할수록 이온교환용량이 증가하는 경향을 보였으며, 교환용량은 SHPS-20이 가장 높게 나타났다.

고정이온농도는 SHIPS와 SEPS의 경우에는 황산의 양이 증가할수록 고정이온농도가 증가하는 경향을 나타내었으나, SSAN의 경우에는 SSAN-20에서 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 함수율이 상대적으로 증가하여 수분의 cluster의 생성이 증가하여 이러한 현상이 나타나는 것으로 여겨진다. 즉 고정되어진 이온 중에서 상대적으로 친수성이 강할 것으로 여겨지는 -COOH기의 작용에 의한 것으로 여겨진다. 고정이온농도는 막의 이온에 대한 물과 이온에 대한 상대적인 선택성의 척도로서 주로 이용되며, SHIPS가 가장 우수한 경향을 나타내었다.

1M KCl 수용액에 대한 막의 삼입 전후의 막 저항차를 이용하여 전기전도도를 구하였다. 반응물 중의 황산의 양이 증가할수록 전기전도도가 증가하는 경향을 보였고, 특히 SHIPS가 가장 많은 증가 경향을 보였다. 일반적으로 이온교환용량과 함수율이 증가할수록 전도도가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 이는 고정이온인 술폰산기에 의해서 양이온에 대한 선택도가 증가함에 따라 수소이온의 이동이 자유로워 발생한 현상이라 사료된다.

3-3. 전기투석장치를 통한 Pb(NO₃)₂ 수용액의 처리

Anode(탄소전극) cell에서는 막을 사용하지 않을 경우 Pb²⁺이 약 95% 정도 감소하면서 안정화되는 것을 확인할 수 있었으며, 그다음으로 SEPS-20, SSAN-20, SHIPS가 Pb²⁺이온이 94%, 92%, 91%

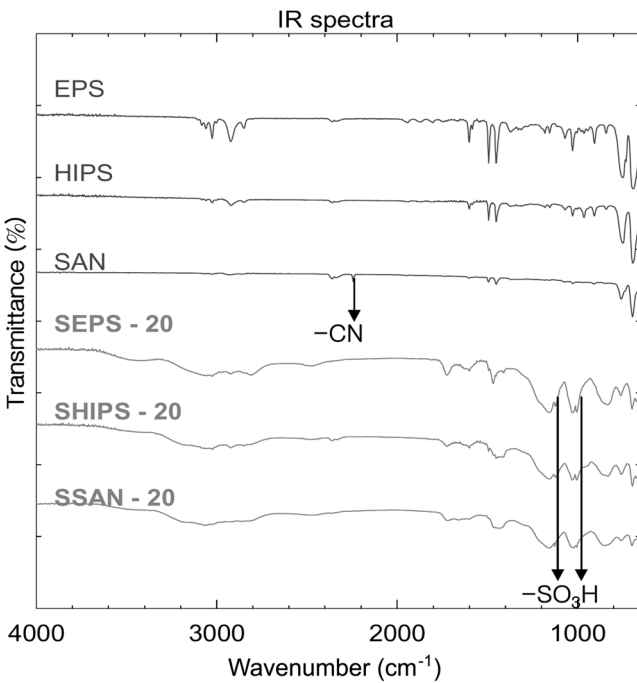


Fig. 3. FT-IR spectrum of each polystyrene and sulfonated polystyrene.

stretching과 C-S band stretching을 1,413 cm⁻¹에서 -SO₃H 기의 para-substitution을 확인할 수 있었다[8-11]. SAN의 경우 2,245 cm⁻¹에서 -C≡N의 band stretching이 술폰화 반응 후 나타나지 않은 것

Table 3. Characteristics of sulfonated polystyrene porous membrane at various H₂SO₄(96%) content in feed

H ₂ SO ₄ content(g)	Tensile strength (N/cm ²)			Water content (%)			Ion exchange capacity(meq/g)			Fixed ion concentration (meq/g)			Electro conductivity (S/cm)×10 ²		
	SEPS	SSAN	SHIPS	SEPS	SSAN	SHIPS	SEPS	SSAN	SHIPS	SEPS	SSAN	SHIPS	SEPS	SSAN	SHIPS
10	5.09	9.54	3.77	100.39	110.25	84.57	1.21	1.61	1.71	1.20	1.46	2.02	0.64	0.67	0.74
15	5.18	9.34	2.09	103.74	113.83	86.35	1.41	1.77	1.93	1.36	1.56	2.24	0.70	0.76	0.88
20	3.98	8.36	1.53	115.26	147.07	98.32	1.59	1.99	2.21	1.38	1.35	2.25	0.77	0.83	1.03

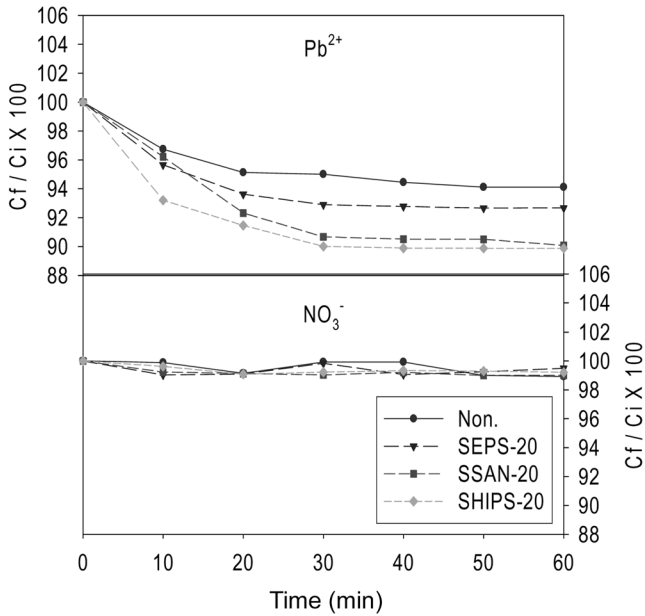


Fig. 4. Change of ion concentration at anode cell at various time elapse.

의 변화를 보이는 것을 확인할 수 있었고, NO_3^- 이온의 경우에는 막의 사용에 큰 영향을 받지 않았다.

Cathode cell에서의 양이온에 대한 농축효과와 음이온에 대한 배제효과를 확인하기 위해서 막이 없을 경우(Non.)와 막이 있을 경우의 영향을 확인하였다. Fig. 5에서와 같이 막을 사용하지 않을 경우 Pb^{2+} 이 약 95%정도 감소하면서 안정화되는 것을 확인할 수 있었으며, 그다음으로 SEPS-20, SSAN-20, SHIPS가 Pb^{2+} 이온이 101%, 102%, 103%의 변화를 보이는 것을 알 수 있다. NO_3^- 이온의 경우에는 막의 사용에 큰 영향을 받지 않았고, SEPS-20, SSAN-20, SHIPS-20이 각각 99.5%~99.9%로의 변화를 보였다.

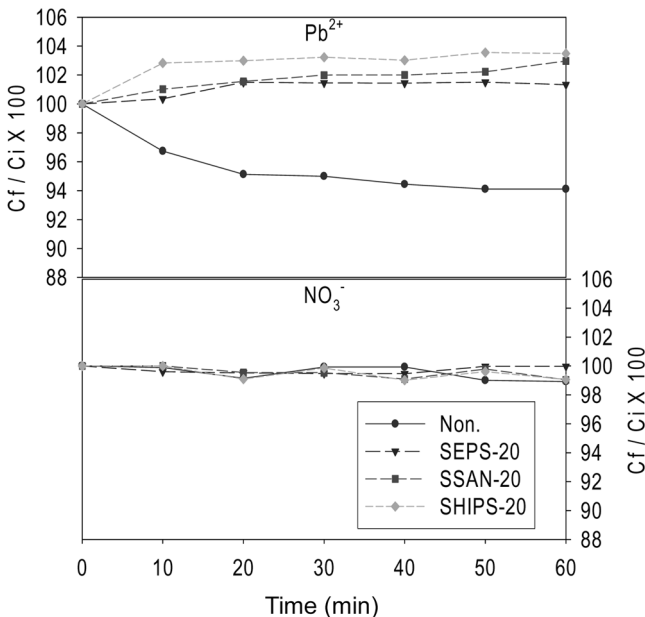


Fig. 5. Change of ion concentration at cathode cell at various time elapse.

이상의 결과로부터 술폰화된 양 이온교환막은 양이온에 대한 선택성이 있는 것으로 판단되며, 음이온에 대해서는 약간의 감소는 있었으나, 배제효과가 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

EPS, SAN, HIPS를 술폰화시켜 전기투석용 양이온교환 막을 제조하고 물리 화학적 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) EPS, SAN, HIPS는 acetyl sulfate에 의해서 비교적 용이하게 술폰화가 이루어지며, 반응물 중 황산의 양을 증가시킬수록 기계적인 물성은 저하하고, 함수율은 증가하는 경향을 보였으며, 다공성막으로서 제조하기 위한 초기 건조시간은 10분 정도가 적당하였다.

(2) 반응물 중 황산의 양이 증가할수록 이온교환용량, 전기 전도도, 고정이온농도 등이 증가하는 경향을 보였다.

(3) SEPS-20, SSAN-20, SHIPS-20을 이용한 탈 이온 공정에서 간접적으로 이온에 대한 선택성과 배제 효과를 확인할 수 있었고, 전기화학적인 물성이 우수한 SHIPS-20이 가장 우수한 이온선택성을 나타내었다.

참고문헌

- 2000 Status of National Waste Material Generation and Treatment. The Ministry of Environment(2001).
- Lee, J. K., "Chemical Recycling Technologies for Used Plastics," *Prospective of Industrial Chemistry*, **3**(2), 16-22(2000).
- Shin, D. H., Yoon, W. L. and Choi, I. S., "Chemical Recycling of Plastic Waste and Pyrolysis Technologies for Oil Production," *Polymer Science and Technology*, **13**(3), 321-331(2002).
- Park, C. R., Kim, Y. C. and Park, N. C., "Catalytic Recycling of Waste Polymer-Recycling on the Glycolysis of Waste Polyurethane Foam Automotive Seats," *J. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **11**(1), 105-112(2000).
- 2003 Status of National Waste Material Generation and Treatment. The Ministry of Environment(2004).
- Sulkowsti, W. W., Agnieszka, W., Barbara, S., Wioletta, M. B. and Anna, S., "Preparation and Properties of Flocculants Derived from Polystyrene Waste," *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 272-280(2005).
- Kim, H. J., Kang, Y. S. and Kim, J. J., "Polymeric Microporous Membranes," *Polymer Science and Technology*, **2**(2), 81-87(1991).
- Cardenas, G., Carla, M. and Hernan, C., "Thermal Properties and TGA-FTIR Studies of Polyacrylic Acid and Polymethacrylic Acid Doped with Metal Clusters," *European Polymer Journal*, **36**, 1091-1099(2000).
- Shim, W., "Synthesis and the Spectroscopic Investigation of Metal Containing Polymeric Materials," Ph D. Dissertation, Brown University(1985).
- Jung, B. S., Kim, B. K. and Yang, J. M., "Transport of Methanol and Protons Through Partially Sulfonated Polymer Blend Membranes for Direct Methanol Fuel Cell," *Journal of Membrane Science*, **245**(1-2), 61-69(2004).
- Smith, B., Sridhar, S. and Khan, A. A., "Synthesis and Characterization of Proton Conducting Polymer Membranes for Fuel Cells," *Journal of Membrane Science*, **225**(1-2), 63-76(2003).