

하이퍼브랜치 Poly(styrene-co-DVB) 설펜화 양이온교환 수지의 합성 및 특성

백기완 · 염봉열* · 황택성†

충남대학교 바이오응용화학부, *노스캐롤라이나 주립대학교 부직포 협력연구센터(NCRC)
(2007년 8월 29일 접수, 2007년 12월 24일 채택)

Synthesis of Sulfonated Poly(styrene-co-DVB) Hyper Branched Cationic Exchange Resin and Its Properties

Ki-Wan Baek, Bong-Yeol Yeom*, and Taek-Sung Hwang†

School of Applied Chemistry and Biological Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Nonwovens Cooperative Research Center, North Carolina State University,
Raleigh, NC 27695-8301, USA

(Received August 29, 2007; Accepted December 24, 2007)

초록 : 본 연구는 벌크 중합을 이용하여 하이퍼브랜치 poly(styrene-co-divinylbenzene) (이하 PSD로 칭함) 을 합성하고, 이를 설펜화하여 이온교환 용량이 큰 양이온교환체를 합성하였다. 또한 FT-IR, ¹H-NMR, 및 GPC 분석을 통하여 하이퍼브랜치 PSD 이온교환체의 분자량 및 구조 확인을 하였다. 하이퍼브랜치 PSD의 분자량과 점도는 DVB의 양이 증가함에 따라 모두 증가하였으며, 각각 최대값이 9410 g/mol과 338 cP로 나타났다. 또한, 가교제의 양이 증가함에 따라 반응속도가 증가하였으며, PSD의 용해도는 감소하였고, DVB 농도가 0.1 mol%에 서 용매 100 mL에 22 g이 용해되었다. 또한, 하이퍼브랜치 PSD 이온교환체의 함수율과 이온교환 용량은 설펜 산기의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, 각각 최대 18.2%, 4.6 meq/g이었다. 구리 및 니켈에 대한 흡착이 40분 이내에 거의 100% 이루어 졌다.

Abstract : In this study, the hyper branched poly(styrene-co-divinylbenzene) (PSD) was synthesized by bulk polymerization and the cationic exchanger with high ion exchange capacity was prepared by sulfonation. The structure of hyper branched PSD ion exchanger was investigated by FT-IR, ¹H-NMR spectroscopy, and GPC analysis. The molecular weight, viscosity of hyper branched PSD increased with DVB content, which have the maximum values of 9410 g/mol and 338 cP, respectively. And the reaction rate also increased with cross-linker content. As DVB content increased, the solubility of PSD decreased having the maximum value of 22 g with 0.1 mol% DVB. The water content and ion exchange capacity of the hyper branched PSD ion exchanger increased with the amount of sulfuric group. Their maximum values were 18.2% and 4.6 meq/g, respectively. The adsorption of copper and nickel ion was completed within 40 min.

Keywords : hyper branched PSD, high functionalized sulfonation, high ion exchange capacity, metal adsorption.

서 론

최근 산업의 발전과 생활환경이 개선됨에 따라 국민 건강에 대한 관심이 높아지고 있으며 산업용수, 하천수의 오염 방지는 물론 유가 금속 자원의 확보에 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위하여 이들의 처리를 위한 새로운 소재의 개발이 필수적이다. 지금까지 알려진 처리방법에는 물리적, 화학적 방법으로 대별할 수

있으며, 화학적 방법 중 이온교환 방법이 가장 많이 사용되고 있는 실정이다. 이온교환 수지는 유기금속 회수, 공기정화, 촉매, 의약품야 및 단백질 분리 등 다양하게 사용되고 있음에도 불구하고 현재 사용되고 있는 이온교환 수지는 이온교환 용량이 한계가 있고, 대량처리 및 고농도 처리 시 수명이 짧은 단점이 있어 이의 개선을 위한 새로운 이온교환 수지의 개발이 절실히 요구되어지고 있다.¹⁻³

이러한 단점을 개선하기 위하여 방사선, 전자선을 이용한 이온교환 섬유를 합성하여 사용하고 있다. 이들은 수지에 비해 이온교환용량이 크고 처리시간이 빠르며, 다양한 형태로 제조가 가능하나, 섬유

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

상으로 부피가 크고 충전 밀도가 낮으며, 가격이 비싼 단점이 있다. 따라서 이들의 단점을 개선한 즉 이온교환 용량이 큰 새로운 이온교환체의 개발이 절실히 요구되고 있다.

지금까지 이 부분에 대한 연구결과를 살펴보면 Saldatov 등은 이온교환 용량을 높이기 위하여 polyacrylonitrile 섬유를 산 또는 알칼리 가수분해를 통해 이온교환 용량이 큰 양쪽성 이온교환 섬유를 합성하였다고 보고하였다.^{4,5} 또한 Nho, Hwang 등은 최근 들어 이온교환 용량이 큰 이온교환 섬유를 합성하기 위하여 방사선 조사 방법으로 PP 섬유에 스타이렌과 divinylbenzene을 그래프트 공중합시키고 관능화 반응으로 bifunctional group을 도입한 새로운 이온교환섬유를 합성하였다고 보고한 바 있다.⁶

그러나 지금까지 보고된 이온교환체는 섬유상으로 앞에서 언급한 바와 같이 섬유로서의 단점이 있어 사용에 한계가 있다. 하이퍼브랜치 고분자는 기존의 PSD와 달리 가교도에 따라 많은 active site를 보유하여 이온교환 용량을 증가시킬 수 있는 이온교환 관능기 도입이 용이한 장점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 연수기 필터소재와 같이 현재 범용으로 사용되고 있는 이온교환 용량이 큰 수지를 합성하기 위하여 벌크방법으로 하이퍼브랜치 PSD를 합성하고 설폰화 반응을 통하여 설폰화 하이퍼브랜치 이온교환체를 합성하였다.⁷⁻¹⁰

또한, 이들의 최적합성 조건을 규명하기 위하여 용해도, 점도측정, FT-IR, ¹H-NMR, GPC, 및 TGA 분석을 통한 구조 확인 및 이온교환 용량과 함수율을 측정하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용한 스타이렌 단량체는 Aldrich사의 순도 99% 시약을 사용하였고, 가교제로 사용된 divinylbenzene (이하 DVB로 칭함)은 Duksan Chemical사의 순도 55% 시약을 정제 후 사용하였다. 또한 개시제인 benzoyl peroxide (이하 BPO로 칭함)는 Aldrich사의 순도 70% 시약을 사용하였다. 또한 poly(styrene-co-DVB) (이하 PSD로 칭함)의 분자량 측정시 GPC 이동상으로 용매 tetrahydrofuran (이하 THF로 칭함) 100% 시약을 사용하였으며, 점도 측정시 PSD의 용매로 *N*-methylpyrrolidone (이하 NMP로 칭함) 99% 시약을 사용하였고, 기타 시약은 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. 또한, 합성된 설폰화 이온교환 섬유의 금속이온에 대한 비교흡착실험을 위하여 설폰산기를 함유하고 있는 IFOCH NASB사의 양이온교환 섬유 K-1을 사용하였다.

하이퍼브랜치 PSD 합성. 하이퍼브랜치 PSD를 합성하기 위하여 스타이렌 단량체와 DVB 혼합용액에 개시제인 BPO를 Figure 1에 도시한 반응기에 넣고 질소 분위기 하에서 일정시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 이때 반응 조건은 Table 1에서 보는 바와 같이 가교제인 DVB의 양을 스타이렌 단량체를 기준으로 0.1~2 mol%로 변화시켰으며, 이렇게 합성된 PSD의 전환율을 식 (1)을 이용하여 계산하였다.¹¹

$$\text{Total conversion (\%)} = \frac{\text{Total weight of PSD}}{\text{Initial weight of styrene and DVB}} \times 100 \quad (1)$$

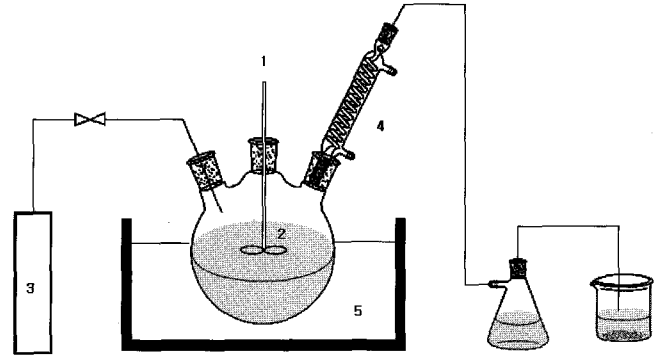


Figure 1. Schematic diagram of synthetic reactor; 1. Motor, 2. Mechanical stirrer, 3. Nitrogen inlet, 4. Reflux condenser, 5. Water bath.

Table 1. Synthetic Conditions of PSD

Styrene (mol)	DVB ($\times 10^{-2}$ mol)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	BPO (g)
1.0	0.10	50	0.5
	0.50		
	1.00		
	2.00		
	3.00		
	4.00		
	5.00		
	70		
	80		
	80		

점도 및 용해도 측정. 스타이렌 단량체와 DVB 가교제를 이용하여 합성된 PSD의 가교제 함량에 따른 유연학적 특성을 평가하고자 점도 측정 및 용해도를 측정하였다. 점도 측정은 BROOKFIELD사의 DV-1+ 모델을 사용하였으며, PSD를 NMP 용매에 13 wt%로 녹여 온도 40 $^{\circ}\text{C}$, 20 rpm 조건에서 측정하였다. 또한, PSD의 용해도는 용매 100 mL에 용해되는 시료의 양을 측정하여 계산하였다.¹²

FT-IR 및 ¹H-NMR 스펙트럼. 스타이렌 단량체와 DVB 가교제를 이용하여 합성된 PSD의 구조 확인을 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였으며, Shimadzu FT-IR spectrometer (IRPrestige-21)를 이용하여 ATR 방법에 의해 4000~400 cm^{-1} 범위에서 scan number 15, resolution 4 cm^{-1} 조건으로 시행하였다. 또한, ¹H-NMR 스펙트럼은 JEOL Ltd.사의 FT NMR spectrometer (JNM-AL400)를 이용하여 분석하였다.

GPC 분석. 합성된 PSD의 분자량을 측정하고자 Young-Lin Instrument Co., Ltd 사의 모델 9200 GPC (Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 분석하였다. GPC 분석을 위하여 $M_w = 10^3 - 10^4$ 범위의 μ -styragel 칼럼을 사용하여 THF를 이동상으로 유속 1 mL/min로 하여 하이퍼브랜치 PSD의 분자량을 측정하였다. 이때 분자량 측정 기준물질은 폴리스타이렌을 사용하였다. 또한, 이때 가교제의 양이 미량임을 감안하여 PSD와 스타이렌 중합체의 분자량이 큰 차이가 없다고 가정하였다.¹³

설폰화 반응. 합성한 하이퍼브랜치 PSD를 이용한 이온교환체를 합성하기 위하여 설폰화 반응을 하였다. 설폰화 반응은 일정량의 PSD를 반응기에 넣고 여기에 drop funnel을 통해 설폰산의 농도를 변화시켜 적가한 후 반응온도를 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 하여 교반하면서 설폰화 반응을

진행하였다.

TGA 분석. 하이퍼브랜치 PSD 및 설폰화 이온교환체의 열 안정성을 검토하기 위하여 Perkin Elmer사의 NETZSCH 모델을 이용하였으며, 열분석기로 시료의 열 중량분석을 하였다. 열분석은 질소 분위기하에서 승온 속도 10 °C/min, 측정온도 범위를 0~800 °C로 하여 등속열분석 실험을 행하였다.

이온교환용량 및 함수율 측정. 합성한 설폰화 하이퍼브랜치 PSD 이온교환체의 이온교환용량을 적정법에 의해 측정하였다. 적정은 1 g의 시료를 250 mL 삼각플라스크에 넣고 여기에 0.1 N NaOH 표준용액 100 mL를 교반하면서 24시간 동안 평형에 도달시킨 후, 상등액 20 mL를 분취한 후 페놀프탈레인 지시약을 2방울 적가하고 교반하면서 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하였으며, 식 (2)를 사용하여 이온교환 용량을 계산하였다.

Ion exchange capacity (meq/g) =

$$\frac{N_{HCl} \times \frac{V_{HCl}}{1000} - \frac{V_{HCl}}{V_{sample}} \times N_{NaOH} \times \frac{V_{HCl}}{1000}}{\text{g of dry sample}} \times 1000 \quad (2)$$

여기서 V_{HCl} 와 V_{NaOH} 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 부피이며, N_{HCl} 과 N_{NaOH} 은 노르말 농도를 나타낸다. 또한, 합성된 이온교환체의 함수율은 시료를 충분히 팽윤시킨 후 수분함량을 AND사의 Moisture Analyzer (Model: MX-50)을 이용하여 측정하였다.

금속이온 흡착. 합성한 설폰화 하이퍼브랜치 PSD 이온교환체의 금속이온에 대한 흡착 성능을 확인하기 위하여 연속식 방법으로 구리 및 니켈에 대한 흡착 실험을 행하였다. 연속식 실험은 일정량의 이온교환체 0.15 g을 흡착 컬럼에 packing 후, 100 ppm의 Ni^{2+} 와 Cu^{2+} 표준용액을 정량펌프를 이용하여 흡착 컬럼을 통과시켜 가며 흡착 반응을 진행하였고 일정시간 간격으로 각각 1 mL씩 분취하여 이들을 Thermo Jarrell Ash사의 ICP (Model: Atomscom 25)을 이용하여 흡착성능을 시험하였다.

결과 및 토론

하이브랜치 PSD의 합성. 벌크중합 방법으로 DVB 함량을 달리 하여 하이퍼브랜치 PSD를 합성한 후 DVB 함량 변화에 따른 PSD 전환율과의 관계를 도사하였는데, 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2는 DVB 단량체 양과 전환율과의 관계를 나타낸 그래프로, 그림에서 보는 바와 같이 DVB의 양이 증가함에 따라 PSD 전환율은 증가하는 경향을 보였다. 또한 반응온도에 따른 전환율은 DVB의 농도가 일정할 때 반응온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 70 °C 이상에서는 거의 변화가 없었다. 이렇게 DVB의 함량이 증가함에 따라 전환율이 증가하는 것은 DVB 기교체의 농도가 증가함에 따라 스타이렌에 DVB가 방사상으로 결합되어 분기도(degree of branch)가 증가하기 때문으로 사료되었다. 또한 동일조건에서 반응온도가 증가함에 따라 전환율이 증가하는 이유는 온도가 증가함에 따라 분자의 활성화도가 증가하여 반응속도가 빨라지고 이로 인한 분기도가 증가하기 때문으로 사료된다.¹⁴⁻¹⁷

적외선 분광 분석. 본 연구에서 합성한 PSD 및 설폰화 양이온교

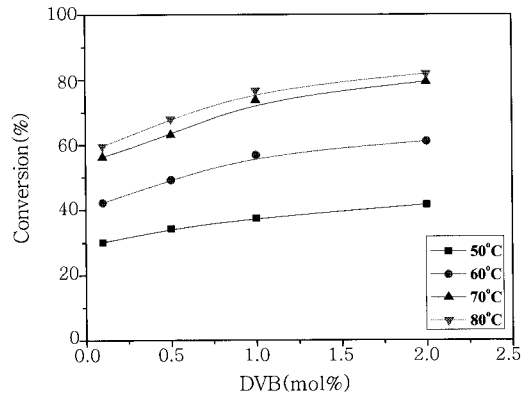


Figure 2. Effect of DVB concentration and reaction temperature on the conversion.

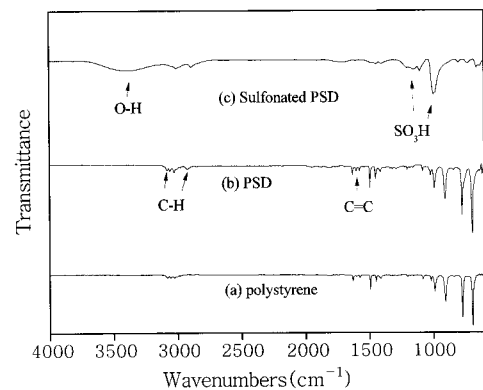


Figure 3. FT-IR spectra of (a) polystyrene, (b) PSD, and (c) sulfonated PSD ion exchanger.

환체의 구조 확인을 위하여 ATR FT-IR 적외선 분광기를 이용하여 스펙트럼을 분석하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 PSD 및 설폰화 양이온교환체의 FT-IR 스펙트럼으로 Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 하이퍼브랜치 PSD의 경우, 공중합 반응이 진행됨에 따라 3200 cm^{-1} 부근의 방향족 C-H 신축진동 피크 intensity가 증가하고, 2850 부근에서 지방족 C-H 신축진동 피크와 1650~1400 cm^{-1} 부근의 C=C 이중결합 피크가 증가하는 것으로 보아 PSD가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

한편, Figure 3(c)는 하이퍼브랜치 PSD를 설폰화시킨 이온교환체의 FT-IR 스펙트럼으로 Figure 3(c)에서 보는 바와 같이 PSD에서는 볼 수 없었던 3450 cm^{-1} 부근의 OH 신축진동 특성피크가 나타나고, 1100~1300 cm^{-1} 부근과 1020 cm^{-1} 에서 SO_3H 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 설폰화에 의한 이온교환체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

1H -NMR 스펙트럼 분석. 합성한 PSD 및 설폰화 이온교환체의 구조 확인을 위하여 1H -NMR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다. Figure 4(a)는 PSD의 NMR 스펙트럼으로, Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 $\delta=1.87$ ppm에서 CH_2 특성피크와 $\delta=2.76\sim 2.94$ ppm에서 CH 피크 및 $\delta=7.0\sim 7.18$ ppm에서 방향족 특성피크가 나타나는 것으로 보아 PSD가 합성되었음을 다시 한 번 확인할 수 있었다. 한편, Figure 4(b)는 설폰화 하

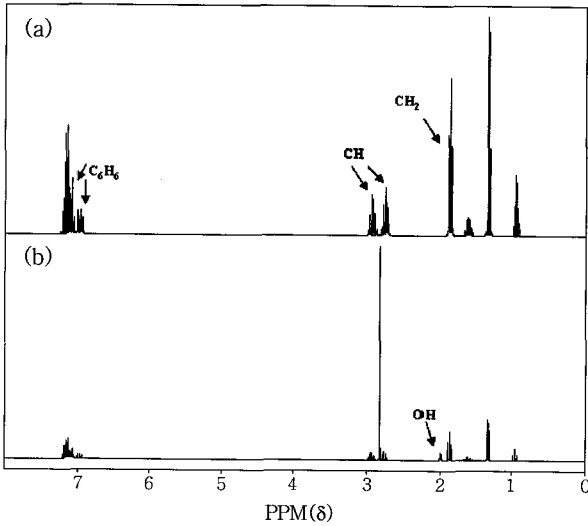


Figure 4. ¹H-NMR spectra of (a) PSD and (b) sulfonated PSD ion exchanger.

Table 2. Molecular Characteristics of PSD

DVB (mole%)	\bar{M}_w			\bar{M}_n			\bar{M}_w / \bar{M}_n (at 80 °C)
	60 °C	70 °C	80 °C	60 °C	70 °C	80 °C	
0.5	6410	5910	5540	2210	1950	1610	3.4
1.0	7120	6520	6200	2640	2130	1678	3.7
1.5	8600	7580	7050	3030	2340	1722	4.1
2.0	9410	8350	8860	3460	2820	1978	4.5

이퍼브랜치 이온교환체의 NMR 스펙트럼으로 Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 Figure 4(a)에서 볼 수 없었던 OH기에 의한 $\delta=2.0$ ppm 부근의 새로운 피크가 나타나는 것으로 보아 설폰화 반응에 의한 하이퍼브랜치 이온교환체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

하이퍼브랜치 PSD의 분자량 측정. DVB 가교제의 농도 및 반응온도를 변화시켜 합성한 하이퍼브랜치 PSD의 분자량을 GPC로 분석하였는데 그 결과가 Table 2에 나타나 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 하이퍼브랜치 PSD의 중량 평균분자량(\bar{M}_w)은 80 °C에서 5540~8860이었으며, 가교도가 증가함에 따라 DVB의 농도가 2.0 mole%까지는 증가하는 경향을 보였다. 또한 수평균분자량(\bar{M}_n)은 1610~1978로 중량 평균분자량보다 낮게 나타났고, 분자량 분포도(\bar{M}_w / \bar{M}_n)는 DVB의 농도가 증가함에 따라 3.4~4.5로 매우 넓게 분포하는 것으로 보아 합성된 하이퍼브랜치 PSD의 분자량이 불균일한 것을 확인할 수 있었다. 또한 분자량은 온도가 증가함에 따라 감소하였는데 이는 Figure 3의 전환율에서 설명한 바와 같이 PSD의 분기도 증가에 따른 영향을 받기 때문으로 사료되었다.

하이퍼브랜치 PSD의 점도 측정. 본 연구에서 합성한 하이퍼브랜치 PSD는 이온교환섬유 제조의 선구물질로 전기방사에 의한 이들의 섬유 제조 시 PSD의 점도가 균일한 섬유 형성에 매우 중요한 변수로 작용한다. 따라서 본 연구에서도 합성한 PSD의 점도를 측정하였는데 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5는 DVB 농도에 따른 하이퍼브랜치 PSD의 점도변화를 나타낸 그래프로 Figure 5에서 보는 바와 같이 하이퍼브랜치 PSD의 점도는 DVB의 농도가 높아짐에 따라 선형적으로 증가하였으며, 동일조건에서 반응온

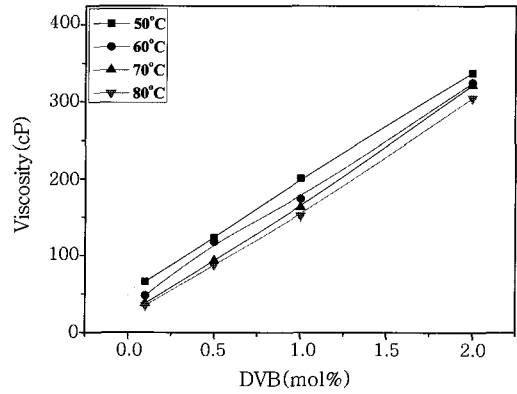


Figure 5. Effect of DVB concentration and reaction temperature on the viscosity of PSD.

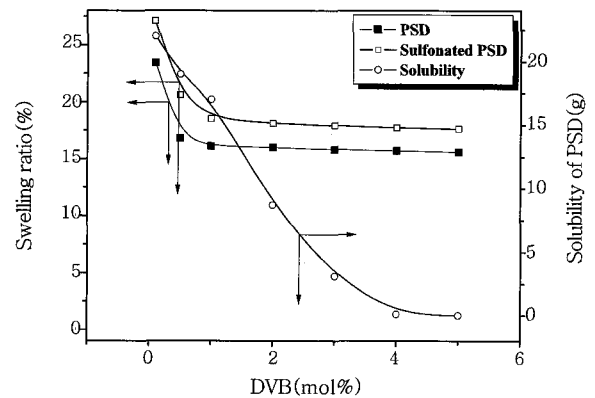


Figure 6. Effect of DVB concentration on the solubility for NMP (100 mL) and swelling ratio for water.

도가 증가함에 따라 점도가 낮아지는 경향을 보였다. 이렇게 DVB의 농도가 증가함에 따라 점도가 증가하는 것은 앞의 분자량에서 설명하였듯이 DVB의 농도가 증가함에 따라 분자량이 증가하고 또한 PSD내의 분기도 높아짐에 따라 사슬길이가 길어지고 인접 관능기간의 분자간력이 증가하여 점도가 증가하는 것으로 사료되었다. 한편, 반응온도가 증가함에 따라 PSD의 점도가 낮아지는 이유는 반응온도가 증가하면 PSD의 분자량이 작아지고 저분자량의 중합체가 많이 형성되어 분기도가 낮아지고 분자간력이 고분자량의 PSD보다 작기 때문에 점도가 낮아지는 것으로 사료되었다.

PSD의 용해도 및 팽윤율 측정. Figure 6은 PSD 및 전기방사된 PSD 그리고 설폰화 PSD의 용해도 및 팽윤율 측정결과이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 하이퍼브랜치 PSD의 용매에 대한 용해도는 DVB 함량이 증가함에 따라, 또한 가교도가 증가함에 따라 감소하였는데, 이들 결과로부터 전기방사에 의한 나노 이온교환 섬유의 선구물질로 사용하기 위하여 가교제의 함량을 4% 미만으로 유지해야 할 것으로 사료되었다. 한편, 전기방사된 PSD의 팽윤율은 DVB의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 반면, 동일조건에서 전기 방사하여 설폰화한 PSD의 팽윤율은 설폰화도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였는데, 이는 설폰화도가 증가하면 친수성기를 가진 설폰산기의 양이 증가하여 팽윤율이 증가하는 것으로 사료되었다.

열분석. 합성한 하이퍼브랜치 PSD를 전기방사에 의한 이온교환

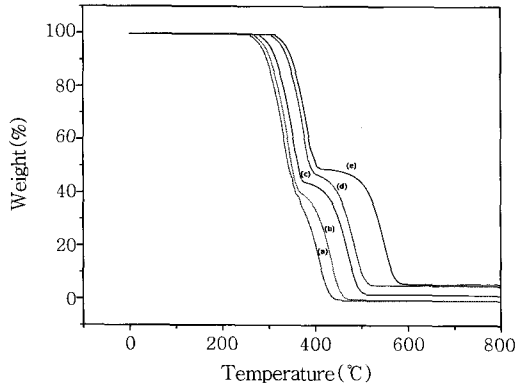


Figure 7. Effect of DVB concentration on the thermal properties; at (a) 0.0, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1.0, and (e) 2.0 mole.

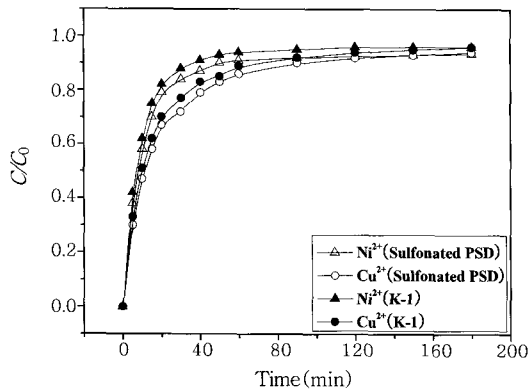


Figure 8. Effect of contact time on the adsorption of Ni^{2+} and Cu^{2+} by electrospun ion exchanger (initial concentration of metals, 100 ppm; amount of electrospun ion exchanger, 0.15 g; temperature, 25 °C; pH 7).

Table 3. Thermal Properties of Hyper Branched PSD

DVB (mol%)	Thermal properties	
	Initial degradation temperature (°C)	Weight loss (%)
0.1	250	70
0.5	280	60
1.0	300	55
2.0	350	50

섬유 제조의 선구물질로 사용하는데 있어 전기방사 조건을 결정하기 위하여 PSD를 열적 분석하였는데, 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다. Figure 8은 가교도를 달리하여 합성한 하이퍼브랜치 PSD의 TGA 분석 결과로 Figure 7에서 보는 바와 같이 초기 열분해 시작 온도는 250~350 °C로 PSD의 가교도가 증가할수록 높아지는 경향을 보였다. 또한 각기 다른 가교도를 가진 PSD의 초기 열분해시 중량 감소율은 70~50%로 가교도가 증가할수록 중량 감소율이 적게 나타났다. 이렇게 중량 감소율이 낮은 이유는 PSD의 가교도가 증가함에 따라 고분자 사슬의 이동도가 낮아져 분자간 운동이 감소하기 때문으로 사료되었다. 이때, TGA 분석 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 4. Water Content and Ion Exchange Capacity of Sulfonated Hyper Branched PSD

Sulfonation time (min)	Water content (%)	IEC (meq/g)		
		5 v/v%	10 v/v%	20 v/v%
10	13.6	3.25	3.82	4.20
20	16.5	4.15	4.27	3.80
30	18.2	4.60	4.40	3.50
60	17.0	4.25	4.25	2.80
90	17.2	4.30	3.80	2.60
120	17.5	4.50	3.75	2.30

이온교환용량 및 함수율 측정. 합성한 하이퍼브랜치 PSD 설폰화 이온교환체의 이온교환 성능을 확인하기 위하여 함수율과 이온교환 용량을 측정하였는데 그 결과가 Table 4에 나타나 있다. Table 4는 설폰화제의 농도와 반응시간에 따른 이온교환 용량과 함수율을 측정한 결과로 Table 4에서 보는 바와 같이 함수율은 30분에서 최대 18.2%까지 증가하였으며 그 이후에는 큰 변화가 없었다. 이렇게 함수율 변화의 원인은 앞에서 설명한 바와 같이 설폰화 시간이 증가함에 따라 도입되는 설폰산기의 양이 증가하여 친수성이 좋아지기 때문이며, 30분 이후에서 큰 변화가 없는 것은 설폰산기의 반응성에 한계가 있기 때문으로 사료되었다.

한편, 이온교환 용량은 최대 4.6 meq/g으로 기존 이온교환체의 그것보다 거의 두 배 정도 높게 나타났으며, 이온교환 용량은 설폰화도가 증가할수록 증가하였고 설폰화제의 농도가 20 v/v%에서 최대이었으며 그 이후에서는 오히려 감소하는 경향을 보였는데, 이는 설폰화 반응시 설폰화제 농도가 20% 이상에서는 설폰화 반응은 물론 해리반응이 일어나 도입되는 설폰산기의 농도증가가 없기 때문에 이온교환 용량이 오히려 감소하는 것으로 사료되었다. 하이퍼브랜치 PSD 설폰화 이온교환체의 이온교환 용량이 매우 높은 이유는 하이퍼브랜치의 분기가 발달하고 분자 내 벤젠고리의 증가와 더불어 설폰화제와 반응할 수 있는 active site의 증가로 인해 설폰화 반응성이 증가되기 때문으로 사료되었다.¹⁸

금속이온 흡착. 설폰화 하이퍼브랜치 PSD 이온교환체와 기존의 이온교환섬유 K-1의 니켈과 구리 이온에 대한 비교 흡착성능을 시험하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8은 pH, 온도 및 농도가 동일 조건에서 연속식 방법으로 Ni^{2+} , Cu^{2+} 에 대한 흡착 시험 결과로 Figure 8에서 보는바와 같이 설폰화 PSD의 경우, 초기 40분 이내에 급격한 흡착 반응이 진행되어 거의 100% 흡착이 이루어 졌으며 기존의 이온교환 섬유 K-1은 그보다 느린 60분 정도에 흡착평형에 도달하였다. 또한 각 금속이온에 대한 흡착 파괴는 Ni^{2+} 이온이 Cu^{2+} 이온에 비해 빠르게 진행되었으며 Cu^{2+} 이온의 경우 약 30분 늦게 흡착평형에 도달하였다. 이렇게 Ni^{2+} 이 Cu^{2+} 이온에 비해 흡착파괴가 빠르게 일어나는 것은 이온화 경향의 차이가 있어, 이온교환체 내의 설폰산기와 이온교환 반응이 선행되기 때문으로 사료되었다.

결론

이온교환 용량이 큰 하이퍼브랜치 PSD 이온교환 수지를 합성하고 이들의 기본 특성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PSD의 전환율은 가교제 DVB의 농도가 증가할수록 증가하였으며, 또한, 반응온도가 증가할수록 전환율이 증가하였다. 이때 반응 조건은 가교제의 양이 2.0 mol%, 반응온도가 80 °C였으며, 이때 최대 전환율은 82%로 나타났다.

2) 합성된 하이퍼브랜치 PSD의 분자량 및 점도는 DVB의 양이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 분자량의 경우 가교제의 양이 증가할수록 반응온도 80 °C에서 \bar{M}_w 는 5540~8860 g/mol로 증가하였으며 \bar{M}_n 은 1610~1978 g/mol로 증가하였다. 하지만 분자량 분포도는 3.4~4.5로 증가하여 분자량 분포가 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 또한, 점도도 가교제의 양이 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, 80 °C에서 최대값은 305 cP로 나타났다. 이는 PSD의 분기도 증가에 따른 영향으로 판단될 수 있다.

3) 하이퍼브랜치 이온교환 수지의 팽창율과 용해도는 DVB양이 증가할수록 감소하였다. 이는 가교제 DVB의 양이 증가함에 따라 분기도가 증가하여 분자간의 상호작용하는 힘이 증가하여 나타난 결과로 볼 수 있다. 이때 팽창률과 용해도의 최대값은 27.1%, 22 g이었다.

4) 하이퍼브랜치 PSD 이온교환 수지의 이온교환 용량 및 함수율은 설폰화 시간이 증가함에 따라 증가하였고, 설폰화율이 증가함에 따라 함수율은 증가하였다. 이는 설폰산기의 양이 증가하여 친수성이 좋아지기 때문으로 판단되며, 이때의 이온교환 용량은 4.6 meq/g로 매우 높게 나타났고, 함수율은 18.2%이었다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 지정 공주대학교 차원재활용 신소재 연구센터(RIC/NMR)의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. M. Rubel and J. M. Stencel, *Fuel*, **76**, 521 (1997).

2. A. Chakrabarti, A. Mizuno, K. Shimizu, T. Matsuoka, and S. Furuta, *IEEE T. Ind. Appl.*, **31**, 500 (1994).

3. Y. L. M. Creighton, E. M. van Veldhuizen, and W. R. Rutgers, Springer-Verlag Pub. Co., New York, p 205 (1993).

4. V. S. Soldatov, G. I. Sergeev, and R. V. Martsinkevich, *Dokl. Akad. Nauk, USSR*, **28**, 1009 (1984).

5. V. S. Soldatov, *Izv. -Akad. -Nauk -Arm. -SSR -Ser. -Fiz.*, **6**, 39 (1982).

6. J. S. Park, Y. C. Nho, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **21**, 701 (1997).

7. D. K. Kim, J. K. Lim, and W. G. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 342 (2005).

8. Y. Kim, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1685 (1998).

9. B. Voit, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2505 (2000).

10. D. K. Kim, J. K. Lim, W. G. Kim, and J. R. Haw, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 93 (2005).

11. B. Gupta, *et al.*, *J. Membrane Sci.*, **81**, 89 (1993).

12. B. S. Lee, K. H. Lee, D. R. Lee, B. G. Park, and H. Y. Kim, *Journal of the Korean Fiber Society*, **40**, 4 (2003).

13. L. Zheng, A. Feng Xie, and J. T. Lean, *Macromolecules*, **37**, 9954 (2004).

14. A. M. Lazzarin, C. A. Borgo, Y. Gushikem, and Y. V. Kholin, *Anal. Chim. Acta*, **477**, 305 (2003).

15. D. C. Szlag and N. J. Wolf, *Clean Products Processes*, **1**, 117 (1999).

16. A. Seubert and A. Klingenberg, *J. Chromatogr. A*, **782**, 149 (2003).

17. S. Camerlynck, P. A. G. Cormark, and D. C. Sherrindton, *Eur. Polym. J.*, **42**, 3286 (2006).

18. I. H. Cho, K. W. Baek, Y. M. Lim, Y. C. Nho, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **31**, 239 (2007).