

Acrylonitrile-butadiene rubber를 포함한 균질계 음이온교환 복합막의 제조 및 전기화학적 특성

송 푸 림*** · 문 혜 진*** · 홍 성 권** · 김 정 훈* · 장 봉 준*[†]

*한국화학연구원 그린화학소재연구본부 분리막연구센터, **충남대학교 고분자공학과
(2014년 9월 22일 접수, 2014년 10월 22일 수정, 2014년 12월 17일 채택)

The Preparation and Electrochemical Properties of Homogeneous Anion-exchange Composite Membranes Containing Acrylonitrile-butadiene Rubber

Pu Reum Song***, Hye Jin Mun***, Sung Kwon Hong**, Jeoung Hoon Kim*, and Bong Jun Chang*[†]

*Center for Membranes, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

**Department of Polymer Science & Engineering, Chungnam National University

(Received September 22, 2014, Revised October 22, 2014, Accepted December 17, 2014)

요 약: 폴리스티렌계 음이온교환막은 제조가 쉽고 공정이 간단한 장점을 갖고 있으나 막의 취성이 높아 내구성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하여 유연하고 우수한 내구성을 갖는 막을 만들기 위해 acrylonitrile-butadiene rubber를 첨가제로 사용하여 음이온교환막을 제조하였다. 다양한 조성의 vinylbenzylchloride와 styrene, divinylbenzene, acrylonitrile-butadiene rubber 그리고 benzoyl peroxide로 이루어진 단량체 용액을 지지체인 직물 형태의 지지체인 poly(propylene)위에 캐스팅 후 열중합 가교시킨 다음 trimethylamine과 acetone을 이용하여 음이온 교환기(-N+(CH₃)₃)를 함유하는 복합막을 제조하였다. 음이온 교환막 제조시 첨가제의 함량에 따른 막의 성능을 평가하여 최적화 비율을 찾고, 단량체의 함량을 변화하여 함수율, 이온교환용량(IEC) 및 전기저항 값을 측정하였다. 그 결과 최적화 비율로 제조된 막들은 아스토프사의 상용화 음이온교환막(AMX)보다 높은 IEC와 낮은 전기저항 값을 나타내는 동시에 유연성과 내구성이 우수한 막이 만들어진 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: While poly(styrene)-based anion exchange membranes have the advantage like easy and simple manufacturing process, they also possess the disadvantage of poor durability due to their brittleness. Acrylonitrile-butadiene rubber was used here as an additive to make the membranes have improved flexibility and durability. For the preparation of the anion exchange membranes, a PP mesh substrate was immersed into monomer solutions with vinylbenzyl chloride, styrene, divinylbenzene and benzoyl peroxide, then thermally polymerized & crosslinked. The prepared membranes were subsequently post-aminated using trimethylamine to result in -N+(CH₃)₃ group-containing composite membranes. Various contents of vinylbenzyl chloride and acrylonitrile-butadiene rubber were investigated to optimize the membrane properties and the prepared membranes were evaluated in terms of water content, ion exchange capacity and electric resistance. It was found that the optimized composite membranes showed higher IEC and lower electric resistance than a commercial anion exchange membrane(AMX) and have excellent flexibility and durability.

Keywords: anion exchange membranes, composite membrane, additive, acrylonitrile-butadiene rubber, vinylbenzyl chloride, electro dialysis

[†]Corresponding author(e-mail: changbj@kRICT.re.kr)

1. 서 론

이온교환막은 고분자막에 도입된 이온교환기종에 따라 수용액 중의 양이온 및 음이온을 선택적으로 분리할 수 있는 이온선택성 막이다. 이온교환막은 양이온 교환막과 음이온 교환막으로 구분되며 양이온 교환막은 음이온 작용기를 가지고 있어서 양이온만을 통과시키고, 음이온 교환막은 양이온 작용기를 가지고 있어서 음이온만을 통과시킨다[1]. 이온을 통과시키는 원리는 양전하 또는 음전하 기를 띠고 있는 막의 기공사이로 전해질 용액에서 상대 전하를 가진 이온만을 끌어들이어 전기적으로 중성이 되고 기공 내에 들어온 이온은 연속적으로 결합을 반복하며 막을 통과하게 된다. 그러나 막과 같은 전하를 가진 이온은 donnan배제에 의해 막을 통과하지 못하고 남아 있게 된다. 이와 같이 이온교환막은 포화재생이 자체 내에서 연속적으로 일어나므로 이온교환수지와 같은 재생공정이 필요하지 않는 장점이 있다[2]. 따라서 화학 원료 사용 감소와 동시에 환경 오염의 절감을 위한 청정 기술로 이온교환막을 이용한 공정이 주목을 받고 있다[3,4].

이온교환막의 응용분야로는 연료전지, 레독스 배터리, 유기산을 정제하기 위한 전기투석, 산/염기 회수를 위한 물분해 전기투석, 산성 폐액으로부터 산 및 금속 화학종을 회수하기 위한 확산투석, 탈염 공정, 초순수의 제조 등 중요한 막 공정으로 폭넓게 응용되고 있다[5,6].

이온교환막은 크게 균질계와 비균질계로 나뉘며, 비균질계의 경우 제조 방법이 잘 알려져 있어 국내에서 생산되고 있다. 비균질계막은 기계적 강도는 우수하나 이온 저항이 커서 전기 화학적 특성이 떨어지는 문제가 있다. 반면에 균질계막의 경우 막 전체에 이온교환기가 미세적으로 고르게 분포되어 있어 효율이 매우 뛰어나나, 기계적 물성이 약하고 제조 기술이 어렵다는 단점이 있다[7,8]. 이온교환막의 제조회사의 경우 전 세계적으로 일본의 아스톰, 아사히글라스 엔지니어링, 미국의 GE(Ionics) 등 소수로 독점된 상태이며, 국내에서 아직 국산화가 되지 않아 고가의 이온교환막을 전량 수입하여야 하므로 국내의 상용화가 지연되고 있다. 현재 미국, 유럽, 일본 등을 중심으로 한 선진국에서는 전기 투석, 해수 담수화, 방사성 폐기물 처리와 같은 다양한 분야에서 이온교환막 공정이 적용되고 있다. 따라서 우리

나라에서도 국가 경쟁력을 확보하기 위하여 고효율 이온교환막의 합성 기술 및 응용 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[9-11].

이온교환막의 일반적인 합성 방법으로는 균질 합성 방법과 불규칙 공중합 방법, 블록 공중합 방법 등이 있다. 균질 합성 방법은 이온교환기가 있는 단량체를 고분자화 하는 방법과 고분자에 이온교환기를 도입하는 방법이 있다. 불규칙 공중합 방법은 이온교환기가 첨가된 단량체와 다른 단량체를 공중합 시키는 방법과 불규칙 공중합체에 이온교환기를 도입하는 방법이 있다. 블록 공중합 방법은 이온교환기가 있는 단량체와 없는 단량체의 블록 공중합법, 비활성 고분자에 이온교환 단량체를 접목시키는 방법, 그리고 비활성 고분자에 단량체를 접목시킨 뒤 그 단량체에 이온교환기를 도입하는 방법이 있다. 이 외에도 침투막, interpolymer 막, 불균질 합성막 등이 있다[4,12].

현재 이온교환막으로 상용화된 막 중 전불소계막은 높은 이온전도도와 우수한 물성 및 화학 안정성이 있으나 가격이 비싸고 제조가 어렵다는 단점이 있다[13-15]. 이에 반해 폴리스티렌계 이온교환막의 경우는 기계적 강도를 증가시키고 지나친 팽윤을 막기 위해 가교제와 공중합한 가교구조가 많이 사용되고 있다. 그러나 스티렌의 취성으로 인하여 내구성이 떨어지는 단점을 가지고 있다[7,17,18]. 이러한 단점을 개선하기 위해서 고무성질을 가지고 있는 물질을 이용한 막의 개발이 연구되고 있다[19,20].

따라서 본 실험에서는 스티렌의 취성을 보완하고 기계적 특성을 향상시켜 유연성과 내구성이 우수한 이온교환막을 제조하기 위해 첨가제로 acrylonitrile-butadiene rubber (이하 NBR)를 이용하여 균질계 음이온 교환막을 제조하고 이들의 막 특성을 확인하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

지지체로는 신홍제직의 poly(propylene) (이하 PP) (SDY 50/24, 두께 150 μm) 지지체를 사용하였고 첨가제인 NBR은 LG화학 테크 센터의 NBR 6240 (acrylonitrile 34%)을 사용하였다. 단량체로는 vinylbenzyl chloride (이하 VBC) (Aldrich, 97%), styrene (이하 St) (Aldrich, $\geq 99\%$), divinylbenzene (이하 DVB) (Aldrich, 80%)의 시약을 사용하였고 개시제로는

Table 1. Conditions for the Preparation of the Anion Exchange Membranes with Different NBR Content

Component	Monomer ratio (part)			
NBR	0	5	10	15
VBC	55	55	55	55
St	30	30	30	30
DVB	15	15	15	15
BPO	1	1	1	1

benzoylperoxide (이하 BPO) (Samchun chemicals, 75%) 시약을 사용하였다. 암모늄염화제로는 trimethylamine (이하 TMA) (Aldrich, 25 wt% solution in water), 암모늄염화 반응 용매는 acetone (Aldrich, $\geq 99.5\%$)을 사용하였다.

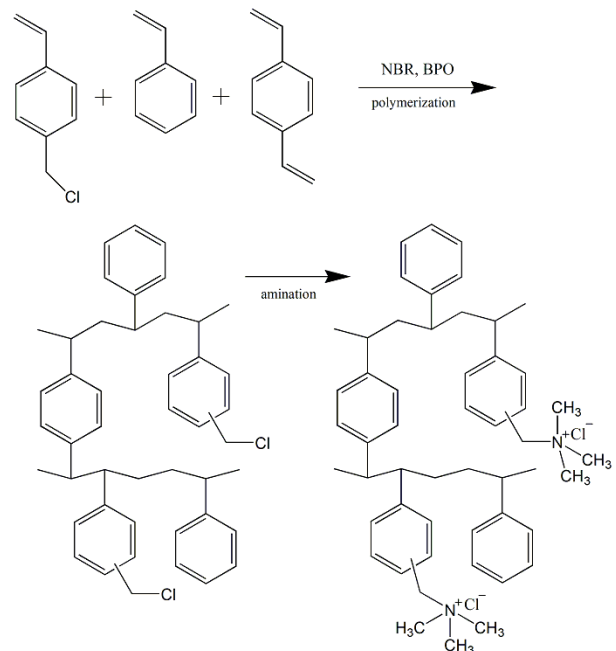
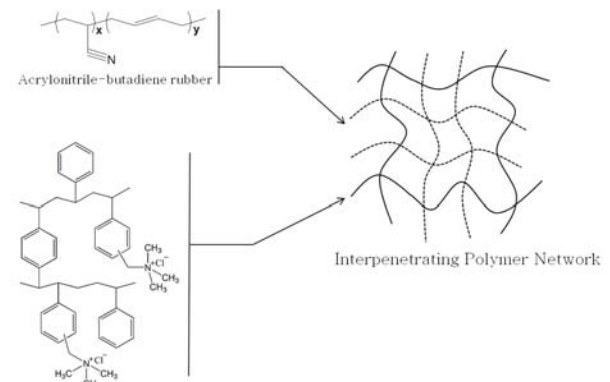
2.2. NBR의 함량을 조절한 음이온 교환막의 제조

비커에 단량체와 가교제, 중합 개시제 및 첨가제를 정량하여 넣고 마그네틱 바를 이용하여 개시제 및 NBR이 녹을 때까지 상온에서 충분히 교반하여 중합을 위한 단량체 용액을 제조하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 NBR의 함량은 0~15 wt%로 변화를 주었으며, VBC 및 St는 각각 55 wt% 및 30 wt%로 고정하였고, 단량체들의 총 중량부에 대해 중합 개시제 BPO가 1 wt% 함유되었다.

PP 지지체 위에 단량체 용액이 충분히 스며들어 기공을 완전히 포화시키도록 캐스팅하여 PET필름과 유리판으로 덮어 80°C 오븐에서 16시간 동안 열가교시켜 Fig. 1과 같은 경로로 중합하였다. 이렇게 제조된 가교막은 Fig. 2에서 보는 것과 같이 NBR과 Interpenetrating polymer network (이하 IPN) 구조를 형성하게 된다. 가교막을 acetone:TMA = 3:1의 비율로 혼합한 용액에 담가 상온에서 24시간 동안 유지하여 암모늄염화 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 복합막 표면에 남아있는 미반응 아민을 제거하기 위해 증류수로 여러 번 세척하여 암모늄염기(-N⁺(CH₃)₃)가 도입된 음이온 교환막을 제조하였다.

2.3. 단량체의 함량을 조절한 음이온 교환막의 제조

단량체의 함량에 따른 변화를 조사하고자 VBC 및 St의 함량에 변화를 주며 음이온 교환막을 제조하였다. 중합을 위한 용액은 Table 2에 나타난 바와 같이 각각

**Fig. 1.** The scheme of crosslinking and amination mechanism of the anion exchange membranes.**Fig. 2.** The IPN structure between acrylonitrile-butadiene rubber and crosslinked anion-exchange polymer network.

VBC 35, 45, 55, 65 wt%와 St 50, 40, 30, 20 wt%를 함유하고 있고 단량체들의 총 중량부에 대해 NBR이 15 wt% 포함되도록 하였다. 이외 제조 방법은 2.2의 제조방법과 동일하게 진행되었다.

2.4. 구조 분석(SEM)

암모늄염화 반응을 마친 이온교환막의 morphology 관찰을 위하여 SEM (Philips, XL-30S FEG Scanning Electron Microscope)을 이용하여 $\times 10000$ 배의 배율로 표면과 단면을 관찰하였다.

Table 2. Conditions for the Preparation of the Anion Exchange Membranes with Different Monomer Content

Component	Monomer ratio (part)			
VBC	35	45	55	65
St	50	40	30	20
DVB	15	15	15	15
NBR	15	15	15	15
BPO	1	1	1	1

2.5. FT-IR 스펙트럼 분석

ATR FT-IR (Base Module for ATR FT-IR with PC, Software 독일, Bruker, Alpha Base Module) 기법을 이용하여 암모늄염화 반응을 마친 음이온 교환막 내에 음이온 교환기의 도입을 확인하기 위해 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였다.

2.6. 함수율 측정

측정하고자 하는 이온교환막을 증류수에 충분히 담가 놓아 팽윤시킨 후 막 표면의 수분을 제거하고 젖은 막의 무게(W_{wet})를 측정 후 다음 막을 오븐(60°C)에 건조시킨 후 건조 막의 무게(W_{dry})를 측정하였다.

함수율은 (1)과 같은 식을 이용하여 계산하였다[16].

$$\text{함수율} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_{wet} 는 물에 팽윤된 막의 무게, W_{dry} 는 건조된 막의 무게를 각각 나타낸다.

2.7. 이온교환용량 측정

암모늄염화 반응을 끝낸 음이온 교환막을 1.0 M NaCl 용액에 24시간 동안 담가 두어 작용기를 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 형태로 완전히 치환시켰다. NaCl 용액에서 평형상태에 이른 음이온 교환막을 증류수로 씻어 막 표면에 남아 있는 NaCl을 제거한 후 0.5 mol/L Na_2CO_3 에 담가 두어 막 내의 Cl^- 이온이 CO_3^{2-} 과 치환되도록 하였고, AgNO_3 용액으로 적정하여 치환되어 나온 Cl^- 이온의 양을 측정하였다. 적정에는 전위차적정기(Titrator)인 848 Titrino plus (Metrohm 화신기계상사)를 사용하였다.

이온교환용량은 (2)와 같은 식을 이용하여 계산하였다[16].

$$\text{IEC} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} C_{\text{AgNO}_3}}{m_{\text{dry}}} (\text{meq/g}) \quad (2)$$

여기서 m_{dry} 는 건조된 막의 무게, V_{AgNO_3} 는 소모된 AgNO_3 의 양, C_{AgNO_3} 는 적정에 사용된 AgNO_3 용액의 농도를 각각 나타낸다.

2.8. 저항 측정

이온교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 먼저 전해질(0.5 M NaCl)만의 전기저항(R_2)을 측정한 후 측정하고자 하는 이온교환막을 2 cm × 2 cm 크기로 절단하여 2-compartment cell에 끼운 후 0.5 M NaCl 용액 속에 24시간 동안 담가 두어 0.5 M NaCl 용액과 이온교환막을 평형에 도달시킨 후 전기저항(R_1)을 측정하였다. 앞서 측정한 0.5 M NaCl만의 저항(R_2)을 빼주어 이온교환막의 전기저항 값을 얻었다.

막의 전기저항은 (3)과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Electrical resistance } (\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \cdot A \quad (3)$$

여기서 A는 이온교환막의 유효면적을 나타낸다.

2.9. 기계적 특성

NBR의 효과가 막의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 ASTM D638에 의하여 샘플을 만들어 기계적 강도 측정 실험을 하였다. 암모늄염화 반응을 마친 음이온 교환막을 60°C 오븐에서 완전히 건조시켜 시편을 제작하였고, 인장 시험기는 Instron Corporation, Series IX Automated Materials Testing System 8.25.00을 사용하여 두께, 인장강도, 신율을 상온에서 측정하였다. 측정 오차를 줄이기 위하여 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조 분석(SEM)

VBC와 St의 함량을 달리하여 제조한 음이온 교환막의 표면 변화를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 하였다. Fig. 3은 PP 지지체와 기공이 충전된 음이온 교환막의 표면 및 단면 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 지지체의 경우 내부에 기공이 확연히 존재함

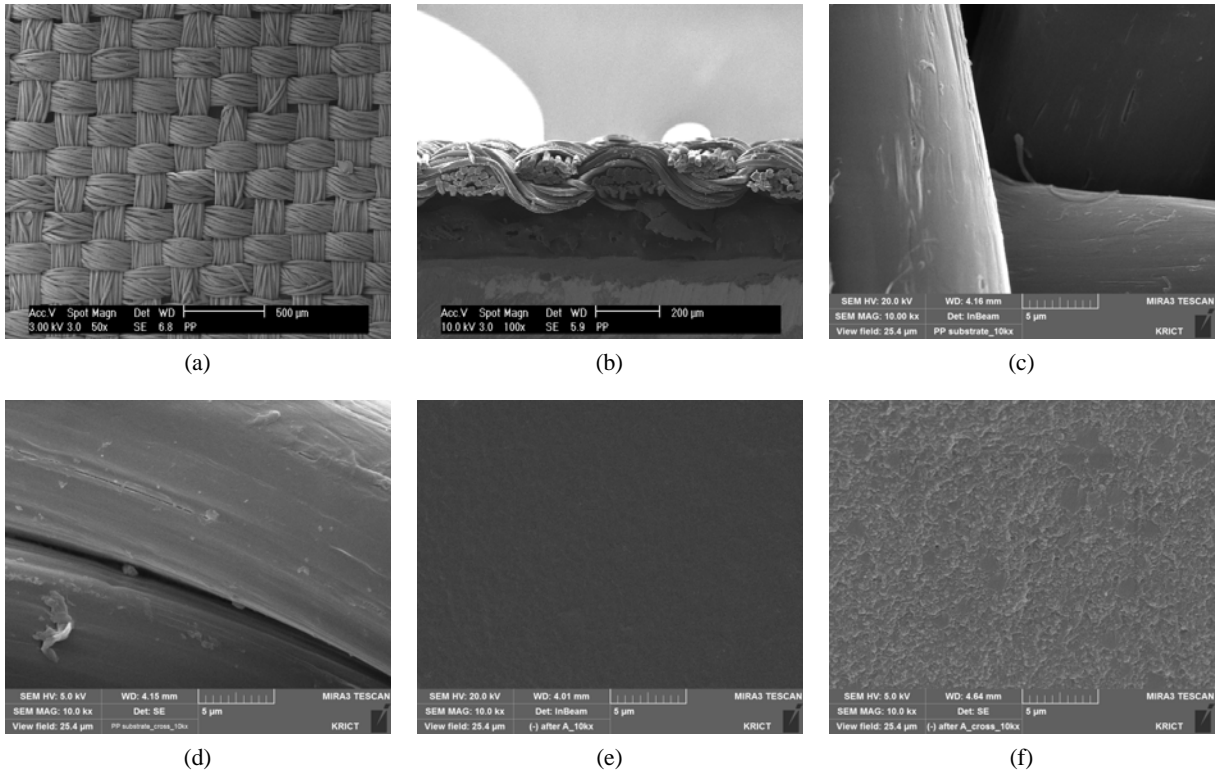


Fig. 3. SEM images of the PP substrate & the anion exchange membrane : (a) surface of substrate ($\times 50$), (b) cross-section of substrate ($\times 100$), (c) surface of substrate ($\times 10000$), (d) cross-section of substrate ($\times 10000$), (e) surface of membrane ($\times 10000$), (f) cross-section of membrane ($\times 10000$).

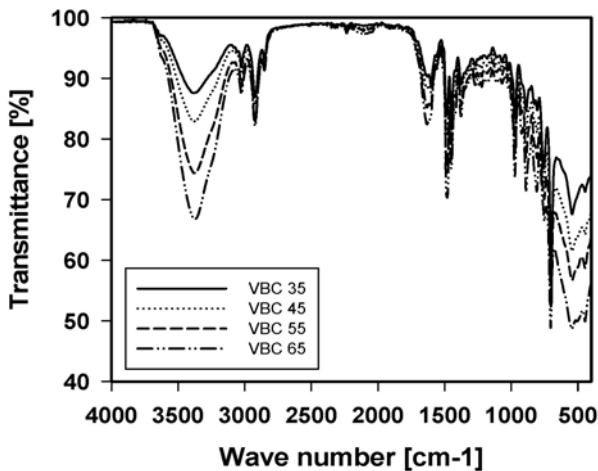


Fig. 4. FT-IR spectra of the anion exchange membranes with different monomer content.

을 확인하였으며, 중합 및 이온교환기 도입 후에는 막의 기공들이 중합된 가교수지로 충전되었음을 확인하였다.

3.2. FT-IR 스펙트럼 분석

단량체인 VBC의 함량을 변화시켜 제조한 음이온 교환막의 암모늄염화 반응 후의 FT-IR 스펙트럼 관찰을 통해 음이온 교환기의 도입을 확인하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 $3500\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 부근의 NH에 의한 특성피크와 $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 부근의 C-Cl 특성피크, $1350\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 C-N의 특성피크가 확인되어 암모늄염화 반응이 성공적으로 진행되었음을 확인하였다.

3.3. 함수율

이온교환막은 전하를 띤 작용기가 고분자에 고정되어 있기 때문에 용액 속에 있을 때 삼투현상에 의해 막이 팽윤되는 현상이 생긴다. 이러한 막의 지나친 팽윤은 막의 탄성과 기계적 특성을 저하시키고 막의 선택성을 떨어뜨릴 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 NBR을 첨가하여 막의 유연성과 물성을 향상시키고 친수화도를 조절하여 내구성을 보강하였다.

Fig. 5는 2.2의 방법으로 제조된 음이온 교환막의 다양한 NBR 조성에 따른 함수율의 관계를 나타낸 것이

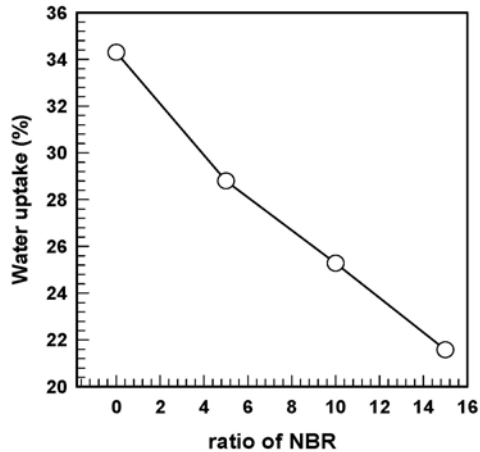


Fig. 5. Water uptake of the anion exchange membranes with different NBR content.

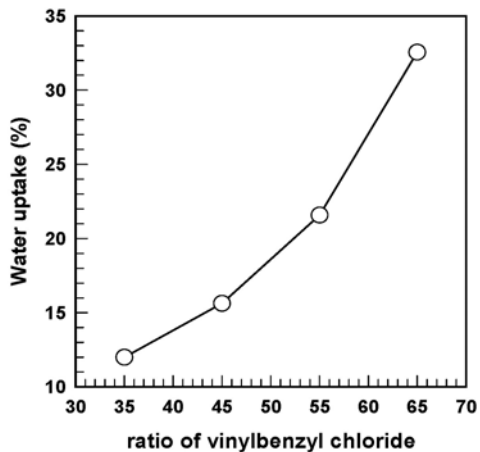


Fig. 6. Water uptake of the anion exchange membranes with different monomer content.

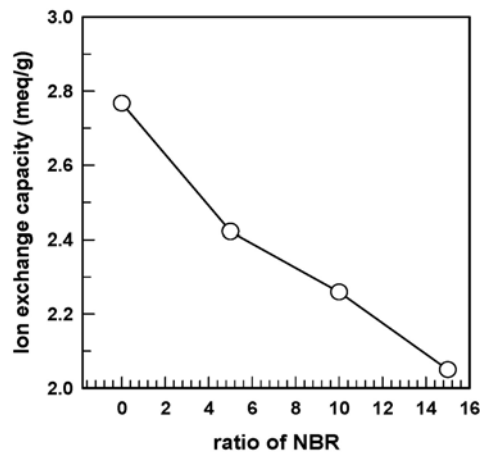


Fig. 7. Ion exchange capacity of the anion exchange membranes with different NBR content.

다. NBR이 포함되지 않은 막의 경우 막의 유연성이 매우 부족하고 취성이 높은 상태로 제조가 되어 약간의 충격에도 막의 손상이 일어나는 것을 확인하였다. 이에 반해 NBR이 포함된 막들의 경우 함량이 증가함에 따라 막의 유연성이 눈에 띄게 좋아지는 것을 확인할 수 있었다.

그림에서 보는 바와 같이 NBR의 비율이 증가할수록 함수율이 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 첨가제의 함량이 높아지면서 전체 중량에 대한 단량체의 비율이 감소하여 친수성을 띠는 작용기가 차지하는 비율이 감소했기 때문이다. 암모늄염화 반응에서 작용기는 VBC에만 도입되므로 전체 중량에 대한 VBC의 함량이 감소할수록 친수성기인 음이온 교환기의 중량비가 감소하여 함수율이 감소하는 경향을 나타낸 것으로 풀이된다. 또한 NBR은 강한 극성을 갖는 음이온 교환막에 비해 소수성인 물질이므로 막의 수팽윤을 억제하는 효과를 나타내게 된다.

이러한 고무 첨가제의 효과를 극대화하기 위하여 NBR의 함량을 20 wt%로 높여서 막을 제조하고자 하였으나, NBR이 과포화 상태에 도달하여 균일상을 유지하지 못하고 상분리가 일어나는 현상을 보였다.

Fig. 6은 2.3의 방법으로 제조된 음이온 교환막의 다양한 VBC의 함량에 따른 함수율의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 암모늄염화로 치환될 수 있는 벤질클로라이드 관능기를 포함하고 있는 VBC의 함량이 상대적으로 높아질수록 함수율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 암모늄염화 활성인 VBC와 비활성인 St의 비율을 조절함으로써 이온교환막의 중요한 특성인 함수율을 조절할 수 있다는 것을 나타낸다.

3.4. 이온교환용량

Fig. 7은 NBR의 함량 변화에 따른 IEC 값을 나타내었다. 전기화학적으로 중요한 특성 중 하나인 IEC의 측정을 통해 막 내의 친수성기인 음이온 교환기의 포함 정도를 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이, NBR의 함량이 높아질수록 막 내에 도입된 음이온 교환기인 암모늄기의 중량비가 감소함에 따라 IEC 값도 감소하게 된다. 그러나 NBR이 첨가되지 않을 경우 막의 취성이 매우 높고 기계적 물성이 취약하여 이온교환막의 역할을 수행하기 어렵기 때문에 첨가제의 역할이 필수적이다. 또한 첨가제로 인한 IEC 값의 감소에도 불구하고 상용막이 가지는 IEC 값(1.4~1.7 meq/g)과 비교하여 더 높

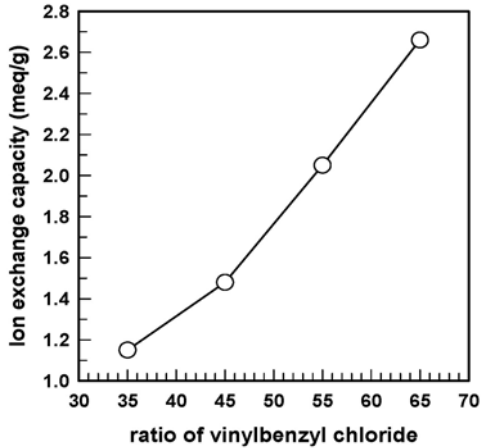


Fig. 8. Ion exchange capacity of the anion exchange membranes with different monomer content.

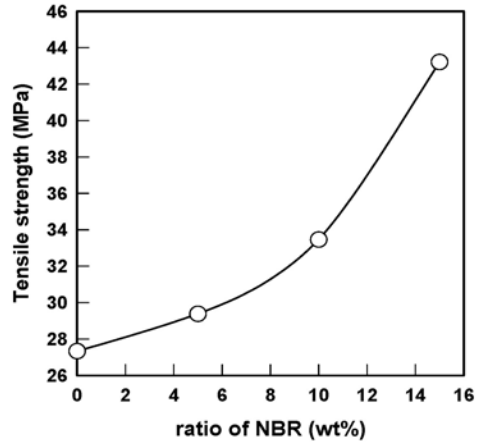


Fig. 10. Tensile strength of anion exchange membrane with different NBR content.

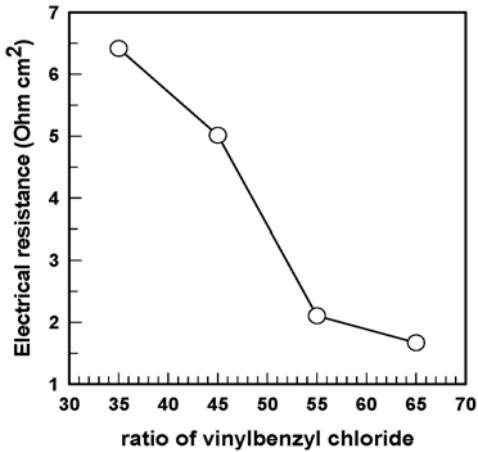


Fig. 9. Electrical resistance of the anion exchange membranes with different monomer content.

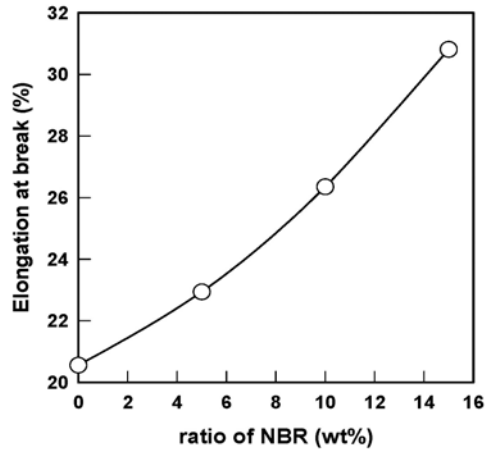


Fig. 11. Elongation of anion exchange membrane with different NBR content.

은 이온교환용량을 나타내어 우수한 이온교환성능을 보였다[16].

Fig. 8은 VBC의 함량에 따른 IEC 값으로 VBC의 함량이 높아지고 St의 함량이 낮아질수록 이온교환용량이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 함수율 측정 결과와 마찬가지로 VBC의 함량이 높아질수록 음이온교환기가 막 내에 더 많이 도입되기 때문이다. 이로부터 VBC/St의 비율을 조절함으로써 이온교환막의 중요한 전기화학적 특성인 IEC 값을 용이하게 조절할 수 있다는 것을 알 수 있었으며, VBC 55 wt% 이상에서의 IEC 값은 2.05, 2.66 meq/g으로 상용막인 AMX의 1.4~1.7 meq/g보다 우수한 성능을 나타내었다[16].

3.5. 전기 저항(Membrane Electrical Resistance)

이온교환막을 이용한 이온전달은 전위차를 구동력으로 이용하기 때문에 이온교환막의 전기저항은 낮을수록 좋다. 막의 전기저항은 이온전달에 작용하는 이온교환기의 함량에 따라 달라질 수 있는데, 전하를 띤 작용기가 많아지면 막의 전기저항은 낮아질 수 있다. 그러나 위에서 언급한 바와 같이 지나친 이온교환기의 도입은 막의 기계적 특성 및 선택성 저하를 불러올 수 있기 때문에, 막 내 이온교환기의 양을 조절하는 것은 매우 중요하다 할 수 있다.

Fig. 9는 VBC의 함량에 따른 전기저항 값을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 음이온 교환기가 막 내에 많이 도입될수록 막의 전기저항은 낮아져 VBC의 함량에 따라 조절 가능함을 알 수 있었다. 이는 VBC의

함량이 증가할수록 복합막의 음이온 교환기인 암모늄염기의 함량 증가로 인한 것이며 이온교환용량 측정 결과와 잘 일치하는 경향을 보였다. VBC 55 wt% 이상에서의 전기저항은 2.10, 1.67 Ωcm^2 로, AMX의 2.5~3.5 Ωcm^2 과 비교하여 우수한 성능을 나타내었다[16].

3.6. 기계적 특성

Figs. 10, 11은 NBR의 함량이 이온교환막의 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 NBR의 함량을 변화시키면서 제조한 음이온 교환막의 인장강도와 파단 신율을 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 NBR의 함량이 증가할수록 인장강도가 27.33, 29.38, 33.46, 43.21 MPa로 증가하는 경향을 보였다. 파단 신율도 마찬가지로 NBR의 함량이 증가할수록 20.56, 22.94, 26.35, 30.81%로 증가하는 경향을 보였다. NBR이 포함되지 않은 막의 경우 막의 유연성이 매우 부족하고 취성이 높은 상태로 제조가 되어 약간의 충격에도 막의 손상이 일어나는 것을 확인하였다. 이에 반해 NBR이 포함된 막들의 경우 함량이 증가함에 따라 막의 유연성이 눈에 띄게 좋아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 NBR이 이온교환막 안에서 IPN 구조를 형성하며 기계적 강도를 증가시켰기 때문으로 판단된다. 이를 통해 NBR이 기존 폴리스티렌계 이온교환막의 brittle한 성질을 보완하여 기계적 특성을 개선하는 중요한 역할로 사용될 수 있음을 확인하였다. 이러한 고무 첨가제의 효과를 극대화하기 위하여 NBR의 함량을 20 wt%로 높여서 막을 제조하고자 하였으나, NBR이 과포화 상태에 도달하여 균일상을 유지하지 못하고 상분리가 일어나는 현상을 보였다.

4. 결 론

본 실험에서는 기존 스티렌계 이온교환막의 취성과 기계적 물성을 보완하고 유연성과 탄성을 부여하고자 NBR을 첨가한 균질계 음이온 교환막을 합성하였다. 음이온기를 부여할 수 있는 단량체 VBC와 작용기의 수를 조절하기 위한 St, 가교기능을 가진 DVB, 첨가제 NBR, 개시제 BPO가 녹아있는 단량체 용액이 지지체에 충분히 스며들어 기공을 포화시키도록 캐스팅 한 후 열중합하여 음이온 교환막을 제조하였다. 막의 성능을 조절하고 최적화된 제조조건을 찾기 위해 NBR의 비율(0~15 wt%)과 VBC의 비율(35~65 wt%)을 변화시켜

가며 실험하였다. 제조한 다양한 음이온 교환막들의 함수율, IEC, 전기저항을 측정함으로써 전기화학적 특성에 대해 평가하였고, 인장강도와 파단신율을 측정함으로써 기계적 특성에 대해 평가하였다.

PP 지지체 위에 NBR을 사용하여 음이온 교환 복합막을 합성한 결과 강도가 우수하면서도 유연한 음이온 교환막이 제조되었음을 확인할 수 있었으며, NBR의 함량이 높을수록 함수율과 IEC 값이 감소하는 경향을 보였고, NBR 15 wt%에서 낮은 함수율과 함께 적절한 IEC 값을 나타내었다. 또한 VBC/St의 함량을 조절하여 함수율과 이온교환용량을 용이하게 조절할 수 있는 것을 확인하였다. VBC/St이 65/20의 경우 이온교환용량이 2.66 meq/g으로 상용막인 AMX의 이온교환용량보다 우수한 값을 나타내었다. 전기저항 값은 VBC의 함량이 높을수록 감소하는 경향을 보였으며 VBC/St이 65/20의 경우 1.67 Ωcm^2 로 상용화된 복합막 AMX의 전기저항보다 우수한 값을 나타내었다. 또한 음이온 교환막의 인장강도와 파단신율 측정을 통해 NBR의 첨가가 막의 기계적 강도를 향상시켰음을 확인하였으며 NBR 15 wt%에서 가장 우수한 기계적 물성을 나타내었다.

Reference

1. M. Y. Kim, K. J. Kim, and H. Kang, "Preparation of anion exchange membranes of cross-linked poly((vinylbenzyl)trimethylammonium chloride-2-hydroxyethyl methacrylate)/poly(vinyl alcohol)", *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 621 (2010).
2. J. S. Lee and J. H. Kim, "Development of anion exchange membranes and their application to electrodialysis for removing the nitrate nitrogen on underground water", Master Dissertation, Chungnam National University (2010).
3. J. S. Koo, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, "Synthesis and properties of nonfluoro aminated poly(vinylbenzyl chloride-co-ethyl methacrylate-co-styrene) anion exchange membranes for MCDI process", *Polymer(Korea)*, **36**, 564 (2012).
4. Y. T. Kim, N. S. Kwak, C. H. Lee, C. S. Jin, and T. S. Hwang, "Preparation and Properties of

- Sulfonated High Impact Polystyrene(HIPS) Cation exchange membrane via sulfonation”, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 211 (2011).
5. J. S. Lee, M. C. Yoo, B. J. Chang, H. Kang, S. B. Lee, and J. H. Kim, “Preparation of Anion Exchange Membranes for Electrodialysis by Impregnating Porous Polyethylene Films with Crosslinked Poly(vinylbenzyl ammonium chloride)”, *Membrane Journal*, **18**, 138 (2008).
 6. C. J. Park, I. H. Kim, S. P. Kim, H. M. Lee, S. I. Cheong, H. S. Choi, and J. W. Rhim, “Preparation of poly(ethylenimine) anionic exchange membrane impregnated in porous polyethylene membrane”, *Membrane Journal*, **21**, 91 (2011).
 7. K. S. Sin and T. S. Hwang, “Synthesis and characterization of cation exchange membrane based on sulfonated Sty/HEA/LMA terpolymer”, Ph.D. Dissertation, Chungnam National University (2010).
 8. K. J. Choi, J. H. Choi, E. H. Hwang, Y. W. Rhee, and T. S. Hwang, “Preparation and characterization of heterogeneous anion exchange membrane for recovery of sulfate ion from waste water”, *Polymer(Korea)*, **31**, 247 (2007).
 9. J. C. Jung, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, “Synthesis and Characterization of IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) Anion-Exchange membrane for All-Vanadium Redox Flow Battery”, *Polymer(Korea)*, **35**, 593 (2011).
 10. Y. M. Baek, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, “Synthesis and Characterization of Vinylbenzyl Chloride-co-Styrene-co-Hydroxyethyl Acrylate (VBC-co-St-co-HEA) Anion-Exchange Membrane for All-Vanadium Redox Flow Battery”, *Polymer(Korea)*, **35**, 586 (2011).
 11. D. J. Kim and S. Y. Nam, “Research trend of polymeric ion-exchange membrane for vanadium redox flow battery”, *Membrane Journal*, **22**, 285 (2012).
 12. J. S. Lee, B. J. Chang, D. K. Kim, and J. H. Kim, “Preparation of Crosslinked Polyvinylbenzylchloride Anion Exchange Composite Membranes using Fabric Substrates and Their Electrodialysis Application for Ion Removal”, *Membrane Journal*, **20**, 142 (2010).
 13. W. G. Jang, S. H. Ye, S. K. Kang, J. T. Kim, and H. S. Byun, “Preparation and characterization of ion-exchange membrane using sPEEK for fuel cell application”, *Membrane Journal*, **21**, 270 (2011).
 14. M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and Y. T. Lee, “Sulfonated perfluorocyclobutyl biphenylene polymer electrolyte membranes for fuel cells”, *Membrane Journal*, **15**, 355 (2005).
 15. N. S. Kwak, E. J. Choi, and T. S. Hwang, “Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) electrospun nanofibrous ion-exchange membrane for PEMFC”, *Polymer(Korea)*, **36**, 155 (2011).
 16. Gwangju Institute of Science and Technology Environmental Engineering Clean separation laboratory, “Ion-exchange membrane process technology” (2002).
 17. J. G. Kim, S. H. Lee, C. H. Ryu, and G. J. Hwang, “Preparation of Cation Exchange Membrane using Polybenzimidazole and Its Characteristic”, *Membrane Journal*, **22**, 265 (2012).
 18. E. H. Kim, B. J. Chang, and J. H. Kim, “Preparation and Characterization of Partially Fluorinated Poly(arylene ether sulfone)/PTFE Composite Membranes for Fuel Cell”, *Membrane Journal*, **22**, 191 (2012).
 19. Y. G. Choi, H. S. Lee, and T. S. Hwang, “Preparation and characteristics of crosslinked SEBS/HIPS cation exchange membrane using epoxidized polybutadiene/divinylbenzene”, *Polymer(Korea)*, **33**, 608 (2009).
 20. Y. G. Choi, E. H. Hwang, and T. S. Hwang, “Preparation and property of SBS ion-exchange membrane via post-sulfonation”, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 731 (2010).
 21. Y. J. Choi, M. S. Kang, and S. H. Moon, “Characterization of Semi-interpenetrating polymer network polystyrene cation-exchange membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1488 (2003).