

Poly(ethylene glycol)methyl Ether Methacrylate를 이용한 세공충전 폴리스티렌계 음이온 교환막의 제조 및 전기화학적 특성

문혜진^{***} · 최재학^{**} · 홍영택^{*} · 장봉준^{*,†}

*한국화학연구원 분리막 연구센터, **충남대학교 고분자공학과
(2015년 12월 1일 접수, 2015년 12월 13일 수정, 2015년 12월 22일 채택)

The Preparation and Electrochemical Properties of Pore-filled and Polystyrene-based Anion-exchange Membranes Using Poly(ethylene glycol)methyl Ether Methacrylate

Hye Jin Mun^{***}, Jae Hak Choi^{**}, Young Taik Hong^{*}, and Bong Jun Chang^{*,†}

*Center for Membranes, Korea Research Institute of Chemical Technology

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

(Received December 1, 2015, Revised December 13, 2015, Accepted December 22, 2015)

요약: 상업적으로 이용되는 폴리스티렌계 이온교환막은 제조 공정이 쉽고 간단하지만 막이 가지는 취성 때문에 내구성이 약하다는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위하여 친수성 그룹인 poly(ethylene glycol)을 결사슬로 가지고 있는 poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate를 공중합시켜 음이온 교환막을 합성하였다. 지지체로는 내화학성 및 기계적 강도가 우수한 다공성 PE 지지체를 사용하였고, 여기에 다양한 조성의 vinylbenzyl chloride, styrene, poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate, divinylbenzene, benzoyl peroxide를 녹인 단량체 용액을 지지체 기공에 채운 뒤 열중합 가교시켜 trimethylamine을 이용하여 음이온 교환기를 도입해 세공충전 음이온 교환막을 합성하였다. 또한 poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate의 결사슬 길이와 각 단량체가 차지하는 비율의 변화가 음이온 교환막의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 알아보았다.

Abstract: While commercial polystyrene-based ion exchange membranes have simple manufacturing processes, they also possess poor durability due to their brittleness. Poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate with hydrophilic side chains of poly(ethylene glycol) was used as a co-monomer to make the membranes have improved flexibility. Hydrophilicity/hydrophobicity of the anion exchange membranes were able to be adjusted by varying the chain lengths of the poly(ethylene glycol). For the preparation of the anion exchange membranes, a porous PE substrate was immersed into monomer solutions and thermally polymerized. The prepared membranes were subsequently reacted with trimethylamine to produce anion exchange functional groups, Quaternary ammonium salts. The prepared pore-filled anion exchange membranes were evaluated in terms of ion exchange capacity, electric resistance, elongation at break and water uptake.

Keywords: anion exchange membrane, porous PE substrate, pore-filled membrane, poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate

1. 서론

세계적인 인구의 증가와 산업의 발달로 환경오염에 대한 문제가 대두되면서 에너지 소비를 감소시키며 환

경을 보호할 수 있는 청정기술 및 청정에너지 자원에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 특히 깨끗한 수자원을 확보하기 위한 다양한 막 공정 기술이 진행되고 있는데 그중에서도 이온교환막을 이용한 공정은 다른 화학 공정들과 다르게 화학 물질을 사용하거나 배출하

[†]Corresponding author(e-mail: changbj@kriict.re.kr, <http://orcid.org/0000-0001-7847-1900>)

지 않는 친환경적인 청정기술로 다양한 분야에 활용이 되고 있다[1-3].

이온교환막은 고분자 주쇄에 전하를 띄는 이온교환기가 고정되어 있으며 막과 반대되는 전하는 통과시키고 막과 같은 전하는 배제시켜 수용액 중의 양이온 및 음이온을 선택적으로 분리할 수 있는 이온선택성 분리막이다. 이온교환막은 막 내에서 포화재생이 연속적으로 일어나기 때문에 이온교환수지와 같은 재생공정이 불필요하다는 장점이 있다[4,5].

이러한 이온교환막의 응용분야로는 해수의 담수화와 초순수 제조, 수중의 질산성 이온제거 등을 위한 전기투석, 산과 염기의 회수를 위한 물분해 전기투석, 전기 에너지를 생산하기 위한 역전기투석, 전기적 흡착 방법을 이용하여 물에 녹아있는 이온들을 효율적으로 제거하는 막 축전식탈염 등이 있다. 이러한 공정에 사용되기 위한 이온교환막은 낮은 전기저항을 가져 이온의 선택적 투과성이 높아야 하고 내화학적 안정성을 가져야 하며 높은 기계적 강도와 치수안정성을 가지는 것이 바람직하다[6-9].

이온교환막은 크게 균질계와 비균질계로 나누어지는데, 비균질계의 경우 기계적 강도는 우수하지만 이온저항이 커 전기화학적 특성이 떨어지는 문제가 있다. 반면 균질계의 경우 막 전체에 걸쳐 이온교환기가 고르게 분포되어 있어 효율이 매우 뛰어나지만 기계적 물성이 약하다는 단점을 가지고 있다. 균질계 이온교환막의 이러한 단점을 보완할 수 있는 이온교환막 제조 방법 중 하나로 미세 기공 크기를 가지는 다공성 지지체의 기공에 고분자 전해질을 채운 형태의 세공충전 이온교환막이 있다[5,10]. 세공충전 이온교환막의 다공성 지지체는 과도한 팽윤을 제한시켜 치수안정성을 높여주며 고분자와 3D 가교구조를 형성해 화학적 안정성과 높은 기계적 강도를 제공해준다. 다공성 지지체의 기공에 고분자를 고정시킬 수 있는 방법으로는 물리적 흡착, 그래프팅을 통한 공유결합, 가교 등이 있다. 이 중 가교를 이용한 방법은 지지체의 기공 내에서 고분자를 가교시켜 고정시킴으로써 내구성이 좋은 세공충전 이온교환막을 제조할 수 있다[10-12].

현재 상업적으로 이용되는 이온교환막은 스티렌계 중합체를 가교제와 공중합한 가교구조를 많이 사용하고 있지만 막의 취성이 높아 내구성이 떨어지는 단점을 가지고 있다[13,14]. 이를 극복하기 위해 본 연구에서는 결사슬에 친수성 고분자인 poly(ethylene glycol)을 함유

하고 있으며 고분자로 중합되었을 경우 유연한 탄성체의 특성을 가지는 poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate(PEGMA)를 코모노머로 사용하여 유연성과 내구성이 우수한 음이온 교환막을 제조하였다[15,16]. 또한 PEGMA의 결사슬인 PEG의 분자량을 달리해가며 이온교환막을 제조하고 함수율, 이온교환용량, 전기저항 및 기계적 강도 등 막의 특성을 알아보았다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서는 더블유스코프코리아사의 다공성 polyethylene (PE) 지지체(두께 20 μm , 기공도 45%)를 지지체로 사용하였으며, 삼원 공중합체 중합반응에는 vinylbenzyl chloride(VBC, Aldrich, $\geq 97\%$), styrene(St, Aldrich, $\geq 99\%$), poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate(PEGMA, Aldrich, Mn = 300, 500, 950)의 단량체를 사용하였다. 가교제는 Aldrich사의 divinylbenzene (DVB)을 사용하였고, 중합 개시제로는 Samchun Chemicals사의 순도 75% benzoylperoxide (BPO)를 정제 없이 사용하였다. 또한 trimethylamine (TMA, Aldrich, 25 wt% solution in water)와 acetone (Aldrich, $\geq 99.5\%$)을 각각 암모늄염화제, 암모늄염화제의 반응 용매로 사용하였다.

2.2. 음이온 교환막의 제조

단량체 용액을 제조하기 위하여 비커에 단량체와 가교제, 중합 개시제를 Table 1과 같은 비율로 넣고 마그네틱 바를 이용하여 서로 균일하게 섞일 때까지 충분히 교반시켰다. 용액은 VBC의 함량을 55-40 wt%로, PEGMA를 각 Mn 300, 500, 950별로 0-15 wt%로 변화를 주고 St은 30 wt%, DVB는 15 wt%로 고정시킨 후 단량체 용액의 총 중량의 1 wt%의 BPO를 첨가하여 제조하였다. 이렇게 제조된 각 샘플들의 명칭을 Table 1과 같이 명명하였다.

다공성 PE 지지체를 단량체 용액에 함침시키기 전에 acetone에 1시간 정도 담가 지지체 기공 내의 불순물을 제거하였다. 단량체 용액을 지지체에 감압여과 시켜 1차로 지지체의 기공을 채운 뒤, 2차로 기공이 용액에 완전하게 포화될 수 있도록 실온에서 지지체를 단량체 용액에 2시간 동안 함침시켰다. 다공성 지지체에 단량체 용액이 채워지는 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 기공이 단량체 용액으로 채워진 지지체를 막의 기계적 강

Table 1. Monomer Ratios of the Prepared Anion Exchange Membranes

PEGMA series (PEGMA-X ^a -Y ^b)	Monomer ratio (wt%)				
	VBC	PEGMA	St	DVB	BPO ^c
PEGMA-0	55	0			
PEGMA-300-5	50	5			
PEGMA-300-10	45	10			
PEGMA-300-15	40	15			
PEGMA-500-5	50	5	30	15	1
PEGMA-500-10	45	10			
PEGMA-500-15	40	15			
PEGMA-950-5	50	5			
PEGMA-950-10	45	10			
PEGMA-950-15	40	15			

X^a means number average molecular weight (Mn) of PEG moiety in PEGMA monomer.

Y^b means weight percent of PEGMA monomer.

BPO^c content was 1 wt% of total monomer weight.

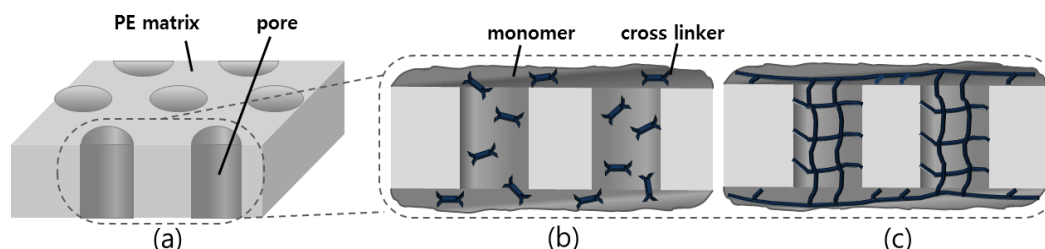


Fig. 1. Schematic illustration of the prepared pore-filled membrane; (a) porous PE substrate, (b) cross-section of the PE substrate filled with monomer mixture solutions, (c) cross-section of the pore-filled anion exchange membrane by thermal polymerization & crosslinking.

도를 높이기 위해 2장으로 겹친 후 polyethylene terephthalate (PET) 필름과 유리판으로 덮어 표면을 균일하게 하고 80°C의 오븐에 24시간 동안 열중합 가교시켰다.

제조된 막에 4차 암모늄염기를 도입해 음이온 교환기를 가지는 음이온 교환막을 합성하기 위해서 아민의 알킬레이션 반응을 진행하였다. 암모늄염화 반응은 암모늄염화제인 TMA와 암모늄염화 반응의 용매인 acetone을 1 : 3의 비율로 혼합한 용액에 막을 상온에서 24시간 동안 유지하면서 진행하였다. 암모늄염화가 완료된 막에 남아있는 아민 용액을 제거하기 위해서 초순수를 이용해 충분히 세척시킨 뒤 하루 동안 초순수에 담가두어 4차 아민기가 도입된 음이온 교환막을 제조하였다. Fig. 2를 통해 암모늄염화 완료된 음이온 교환막의 합성을 나타내었다.

2.3. FT-IR 스펙트럼 분석

막의 합성 및 암모늄염화 완료된 음이온 교환막의 4차 아민기 도입을 확인하기 위해서 NICOLET의 iS50 FT-IR spectrometer를 이용하였다. ATR기법을 이용해 파장 범위 4500~400 cm⁻¹에서 resolution 4 cm⁻¹, scan number 20으로 분석하였다.

2.4. 이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC) 측정

음이온 교환막의 이온교환용량을 측정하기 위해서 암모늄염화시킨 적당한 크기의 막을 1 M NaCl 용액에 하루 동안 담가 두어 작용기를 -N⁺(CH₃)₃Cl⁻ 형태로 완전히 치환시켰다. NaCl용액에서 평형상태에 이른 막을 증류수를 이용해 표면에 남아 있는 NaCl을 제거한 뒤 0.5 M Na₂CO₃ 용액에 담가 작용기를 -N⁺(CH₃)₃CO₃⁻ 형태로 다시 치환시켰다. AgNO₃ 용액을 이용해 적정하

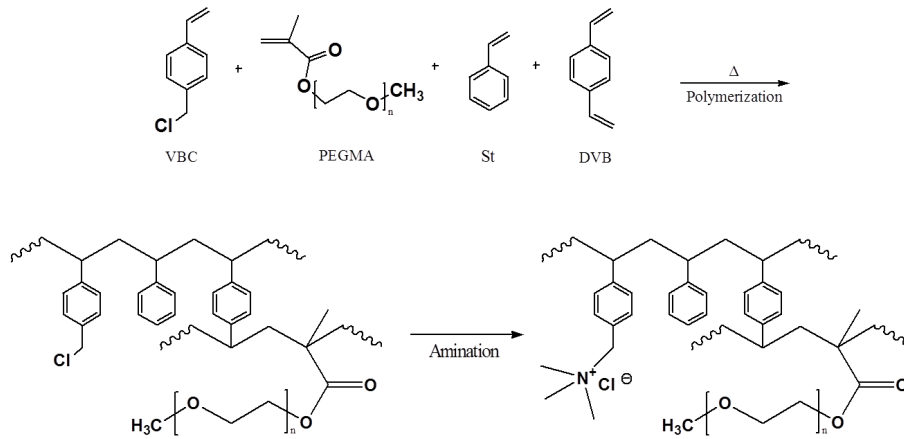


Fig. 2. Polymerization and quaternary ammonium salt formation of the anion exchange membranes.

여 치환된 Cl^- 이온의 양을 전위차 적정기를 이용하여 측정하였다. 다음 식 (1)에 의해 음이온 교환막의 IEC 값을 계산하였다.

$$IEC \text{ (meq/g)} = \frac{V_{AgNO_3} C_{AgNO_3}}{m_{dry}} \quad (1)$$

여기서 V_{AgNO_3} 는 소모된 $AgNO_3$ 의 부피, C_{AgNO_3} 는 적정에 사용된 $AgNO_3$ 용액의 농도, m_{dry} 는 건조된 막의 무게를 각각 나타낸다.

2.5. 함수율(Water uptake, WU) 측정

함수율을 측정하기 위해서 음이온 교환막을 증류수에 24시간 동안 담가 놓아 막을 충분히 팽윤시킨 후 티슈를 이용해 막 표면의 수분을 제거하여 젖은 막의 무게(W_{wet})를 측정하고 $60^\circ C$ 의 오븐에 건조시켜 건조된 막의 무게(W_{dry})를 측정하였다. 함수율은 (2)의 식을 이용해서 계산하였다.

$$\text{Water Uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 W_{wet} 와 W_{dry} 는 각각 물에 팽윤된 막의 무게와 건조된 막의 무게를 나타낸다.

2.6. 전기저항(Electrical resistance, ER) 측정

음이온 교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 막을 일정크기($1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$)로 절단하고 상업용 이온교환막의 전기저항 측정에 주로 사용되는 전해질인 0.5

M의 NaCl용액에 하루 동안 담가두어 전해질과 막이 평형이 되도록 유지시켰다. LCR meter(HIOKI Co. Japan)의 2-compartment cell을 이용해 평형을 이룬 막의 전기저항(R_1)을 측정된 후, 막을 제거해 전해질 용액만의 전기저항(R_2)을 측정하여 다음 (3)식에 의해 전기저항 값을 계산하였다.

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

여기서 R_1 은 cell에 장착된 이온교환막과 전해질을 포함한 전기저항, R_2 는 막을 제거한 전해질만의 저항, A는 막의 유효면적을 나타낸다.

2.7. 기계적 강도 측정

PEGMA-0, 300, 500, 950 음이온 교환막의 기계적 강도를 Instron Corporation사의 Series IX Automated Materials System을 사용하여 측정하였다. PEGMA-0과 PEGMA-300, 500, 950의 PEGMA 비율을 10으로 한 암모늄염화 완료된 음이온 교환막을 오븐에서 완전히 건조시켜 $50 \mu\text{m}$ 의 두께, $1 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 의 크기로 샘플을 제작하였다. 시료의 물립간 거리는 5 cm 로 하여 상온에서 100 mm/min 의 속도로 파단신율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조 분석 (SEM)

제조된 음이온 교환막의 표면과 단면의 모폴로지를 확인하기 위해 SEM분석을 하였다. 합성전의 다공성 PE 지지체와 전해질로 기공이 채워진 음이온 교환막

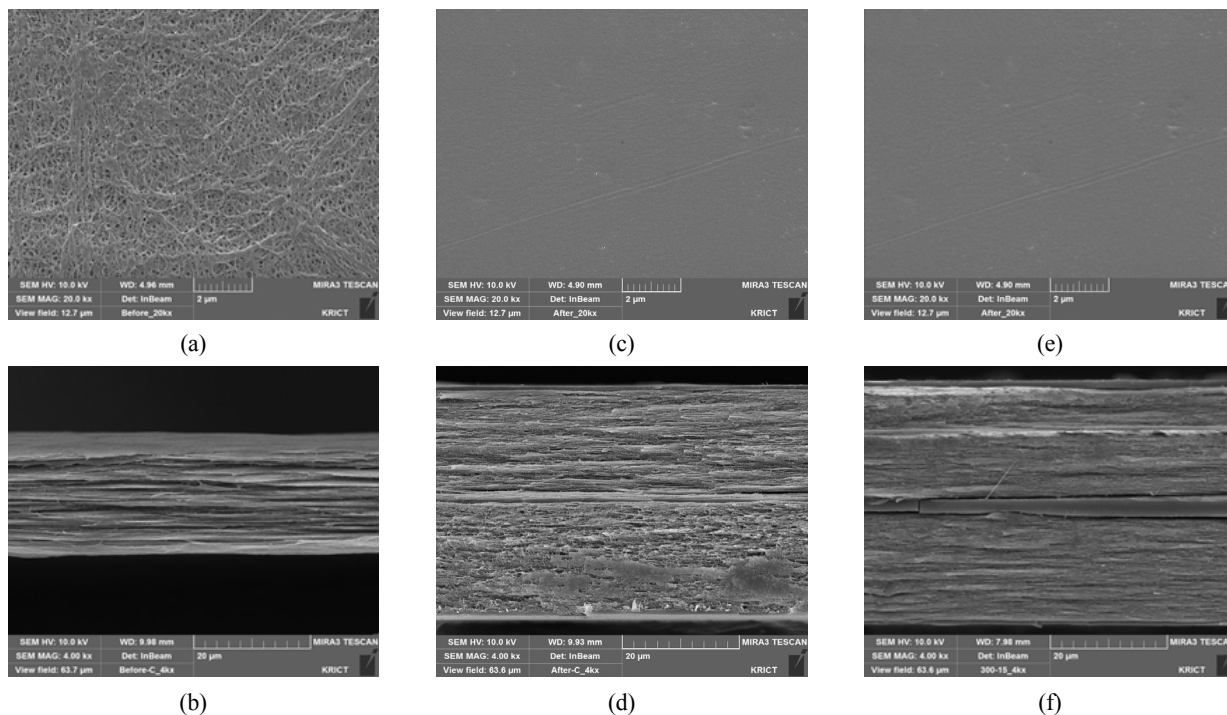


Fig. 3. SEM images of the anion exchange membranes using a porous PE substrate : (a) Surface of the porous PE substrate ($\times 20000$), (b) Cross-section of the PE substrate ($\times 4000$), (c) Surface of PEMGA-0 ($\times 20000$), (d) Cross-section of PEGMA-0 ($\times 4000$), (e) Surface of PEGMA-300-10 ($\times 20000$), (f) Cross-section of PEGMA-300-10 ($\times 4000$).

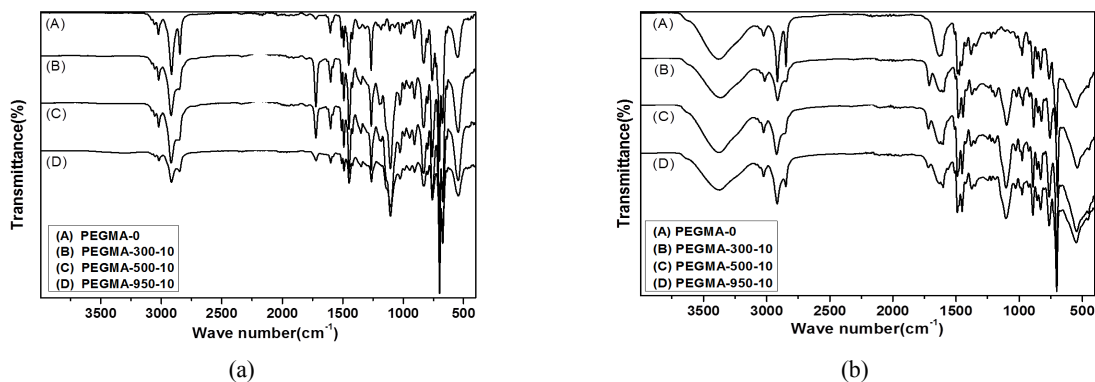


Fig. 4. FT-IR spectra of the prepared anion exchange membranes: (a) Before quaternary ammonium salt formation, (b) After quaternary ammonium salt formation.

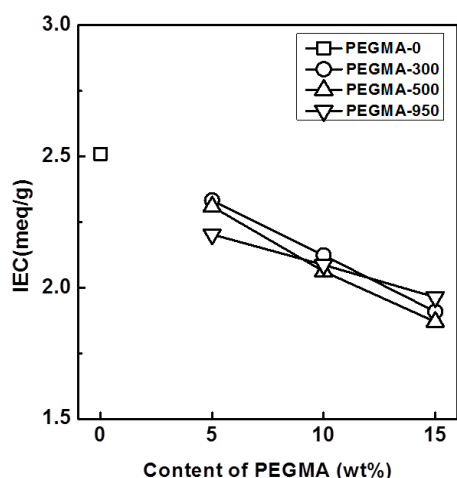
(PEGMA-300-10)의 표면과 단면의 SEM 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 각각 다공성 PE 지지체의 표면과 단면 사진이므로 기공이 존재함을 보여주고 있다. (c)와 (e)는 각각 PEGMA-0과 PEGMA-300-10의 표면으로 PEGMA의 유무에 관계없이 지지체 표면이 고르게 전해질 수지로 잘 충전된 것을 확인하였다. 또한 (d)와 (f)로부터 단면의 기공 역시 전해질 수지로 잘 충전되었음을 알 수 있었다.

3.2. FT-IR 스펙트럼 분석

PEGMA의 분자량을 변화시켜 제조한 PEGMA 음이온 교환막의 암모늄염화 반응 전, 후의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 암모늄염화 반응 전 PEGMA를 포함하는 음이온 교환막의 경우 $1720\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 에스테르기의 특성 피크인 C=O 피크와 $1220\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 부근의 C-O 피크를 확인할 수 있었고, $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 부근의 C-Cl 피크를 통해서 PEGMA-0, 300, 500, 950 음이

Table 2. Mechanical & Chemical Properties of the Prepared Anion Exchange Membranes

PEGMA series	IEC (meq/g)	WU (%)	ER ($\Omega \times \text{cm}^2$)	Elongation at break (%)
PEGMA-0	2.50	20.03	1.78	25.31
PEGMA-300-5	2.33	15.54	2.77	-
PEGMA-300-10	2.12	16.35	3.15	37.64
PEGMA-300-15	1.90	17.48	3.48	-
PEGMA-500-5	2.30	15.86	2.56	-
PEGMA-500-10	2.06	17.15	2.79	40.46
PEGMA-500-15	1.87	17.51	3.37	-
PEGMA-950-5	2.20	16.68	2.34	-
PEGMA-950-10	2.08	17.41	2.63	44.18
PEGMA-950-15	1.96	18.00	3.37	-

**Fig. 5.** Effect of PEGMA contents on ion exchange capacity of the prepared anion exchange membranes.

은 교환막이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

암모늄염화 반응 후 $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 4차 암모늄기의 피크와 $1350\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 C-N 특성피크가 나타난 것으로 보아 제조된 음이온 교환막의 암모늄염화 반응이 성공적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

3.3. 이온교환용량 (IEC)

이온교환용량(IEC)은 이온교환막에서 가장 중요한 파라미터 중 하나로, 막 내에 고정되어 있는 음이온 교환기의 양을 알 수 있다. 높은 IEC 값을 가지는 막은 많은 양의 amine group을 포함하고 있다는 것을 의미한다[17,18]. PEGMA의 분자량 300, 500, 950의 함량을 조절하여 측정된 IEC 값을 Table 2 및 Fig. 5에 나

타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 PEGMA의 함량이 증가함에 따라서 IEC 값이 감소하는 경향을 확인할 수 있는데, 이는 이온교환기를 도입하는 VBC의 함량이 감소하였기 때문이다. 하지만 VBC의 함량이 40 wt%로 상대적으로 가장 낮은 PEGMA-X-15의 경우에도 1.9 meq/g 내외의 충분한 값을 갖고 있음을 보여준다.

또한 같은 무게비의 PEGMA가 함유된 경우 PEGMA의 분자량에 관계없이 VBC의 값이 동일하므로 IEC 값의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 이로부터 PEGMA의 분자량 차이는 암모늄염화 반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 단량체인 VBC와 PEGMA의 비율을 조절해 이온교환막에서 중요한 전기화학적 특성인 IEC 값을 쉽게 조절할 수 있음을 나타낸다.

3.4. 함수율 (WU)

이온교환막에서 함수율은 이동수, 전기저항, 기계적 강도, 막 오염 등 막의 특성에 영향을 미치는 중요한 성질로 막의 가교도, 막에 충전되어 있는 중합된 가교수지와 수분간의 친화도, 막과 용액 간의 삼투현상에 의존한다[8,19]. 삼투현상은 이온교환막에 전하를 띤 작용기가 고정되어 있기 때문에 발생하게 되고, 따라서 이온교환용량(IEC)이 커질수록 삼투현상이 증가하게 되어 함수율 또한 증가하게 된다.

Table 2 및 Fig. 6의 제조된 음이온 교환막의 함수율 측정결과를 보면, PEGMA가 첨가된 경우가 그렇지 않은 경우보다 전체적으로 함수율 수치가 낮음을 확인하였는데 이는 전자의 경우 후자의 경우보다 높은 친수성을 띠는 이온교환기의 비율이 상대적으로 크기 때문이다. 하지만 일단 PEGMA가 첨가된 경우에는 PEGMA

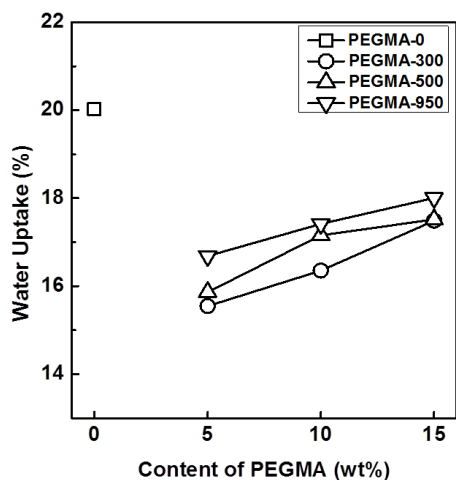


Fig. 6. Effect of PEGMA contents on water uptake of the prepared anion exchange membranes.

의 함량이 높아지면서 친수성을 띠는 이온교환기가 차지하는 비율이 감소함에도 흡수율은 감소하지 않고 오히려 조금씩 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 첨가된 PEGMA의 결사슬에 포함된 PEG의 높은 친수성 때문으로, 이러한 PEG 함량이 증가하여 막 내에 고르게 충분히 존재할수록 막 내에서 물을 묶어둘 수 있는 능력이 증가한다는 것을 유추할 수 있다.

또한 동일 함량의 PEGMA를 첨가하였을 때를 비교하여 보면 비록 그 차이가 크지 않으나 PEGMA의 결사슬 분자량이 클수록 흡수율이 대체적으로 증가하는 결과를 나타냈다. 이를 통해 이온교환막과 수분 간의 친화도는 PEGMA의 결사슬 분자량이 클수록 증가한다는 것을 확인할 수 있었다.

3.5. 전기 저항(ER)

이온교환막을 이용한 이온전달은 전위차를 구동력으로 이용하기 때문에 에너지의 손실을 줄이기 위해서는 낮은 전기저항을 가지는 것이 이상적이다. 전기저항은 이온교환용량(IEC)과 흡수율(WU)의 영향을 받게 되는데, 그중에서도 이온 전달에 작용하는 이온교환용량에 크게 영향을 받는다. 그러나 전기저항이 너무 낮을 경우 이온 선택성이 감소하게 되므로 선택성에 영향을 받지 않도록 적당히 조절되어야 한다.

제조한 PEGMA-0, 300, 500, 950 음이온 교환막의 전기저항 측정결과를 Table 2 및 Fig. 7에 나타냈다. PEGMA-0의 경우 $1.78 \Omega \times \text{cm}^2$ 으로 가장 낮은 값을 나타냈고, PEGMA의 비율이 높아질수록 전기저항이

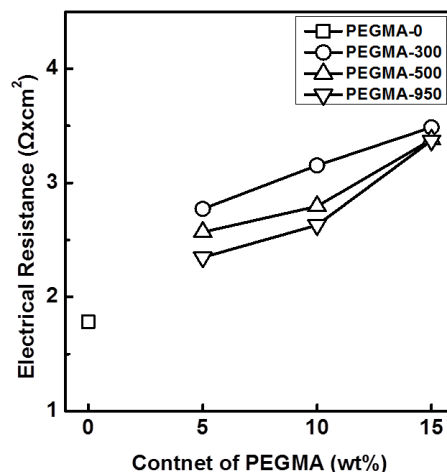


Fig. 7. Effect of PEGMA contents on electrical resistance of the prepared anion exchange membranes.

약간씩 높아지는 경향을 나타냈으나, 전체적으로 $2 \sim 3 \Omega \times \text{cm}^2$ 내외의 낮은 값을 보여 우수한 성능을 나타냈다.

이는 위의 IEC 측정결과에서 나타났듯이, PEGMA 단량체의 비율이 높아지면서 상대적으로 이온교환기의 비율이 감소하였기 때문이다. 또한 동일한 PEGMA 비율에서 보면 분자량이 300, 500, 950으로 증가할수록 전기저항은 약간씩 감소하는 경향을 보이는데 이는 위에서 언급된 미세한 흡수율 증가에 따른 이온전도도의 증가에 대한 결과로 생각된다.

3.6. 기계적 강도

PEGMA가 첨가된 음이온 교환막이 막의 기계적 강도에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 측정된 파단신율 결과를 Table 2 및 Fig. 8에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 PEGMA-0의 경우 25%로 PEGMA를 첨가했을 때의 파단신율보다 낮은 값을 가졌고, PEGMA를 첨가한 음이온 교환막의 경우 PEGMA의 결사슬 분자량이 300, 500, 950으로 커질수록 37, 40, 44%로 증가하는 경향을 보였다. 이는 음이온 교환막에 PEGMA가 첨가되지 않았을 경우에 막의 결사슬에 방향족 고리만을 가지고 있어 유연성이 부족해 취성을 가지기 때문이며 PEGMA가 첨가된 음이온 교환막의 경우 방향족 고리와 함께 지방족인 PEG를 결사슬로 가지기 때문에 막 내의 자유부피가 증가하게 되고 PEGMA의 결사슬 길이가 길어짐에 따라 고분자 사슬의 이동이 증가하게 되어 막에 유연성과 부드러움이 생겨 파단신

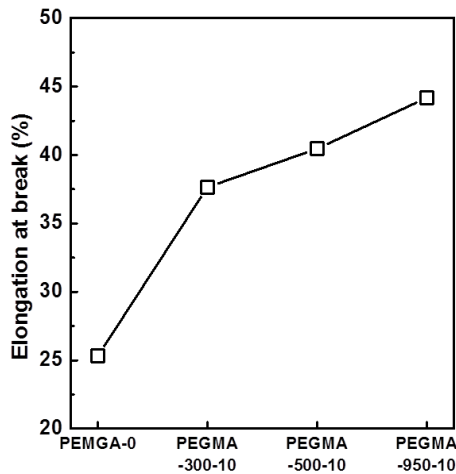


Fig. 8. Elongation at break of the prepared anion exchange membranes with different PEGMA molecular weight.

율이 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 상업적으로 이용되는 스티렌계 이온 교환막이 가지는 취성과 낮은 기계적 강도를 보완하고 유연성을 향상시키기 위해 PEGMA를 코모노머로 하여 세공충전 음이온 교환막을 합성하였다. 또한 PEGMA의 결사슬인 PEG의 분자량과 비율을 조절하여 음이온 교환막을 제조하였으며 제조한 음이온 교환막의 구조를 FT-IR 스펙트럼을 통해 확인하였고 IEC, 함수율, 전기저항, 과단신율을 측정함으로써 전기화학적 특성과 기계적 특성에 대해 평가하였다.

다공성 PE 지지체의 기공에 모노머 용액을 채워 음이온 교환막을 합성한 결과 지지체의 기공이 고분자 전해질로 채워진 것을 확인할 수 있었고, PEGMA의 첨가 여부와는 관계없이 작용기를 도입하는 VBC양이 감소함에 따라 IEC 값이 감소하는 경향을 보였다. 이와는 다르게 PEGMA가 첨가된 경우에는 이온교환기가 차지하는 비율이 감소함에도 불구하고 PEGMA의 비율이 증가할수록 함수율은 증가하는 경향을 나타내었고, 동일 함량의 PEGMA를 첨가했을 때 차이가 크진 않지만 분자량이 클수록 함수율이 대체적으로 증가하는 결과를 나타내었다. 이를 통해 PEGMA의 함량과 분자량을 조절하여 함수율을 용이하게 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 전기저항은 IEC 값에 의존하여 VBC의 함량이 낮아질수록 증가하는 경향을 보였으며 PEGMA의 분자

량이 높을수록 함수율에 의한 영향으로 이온전도도가 증가하여 조금 더 낮은 전기저항 값을 가지는 것을 확인하였다. 제조한 음이온 교환막의 전기저항은 전체적으로 약 $2\sim 3 \Omega \times \text{cm}^2$ 내외의 낮은 값을 나타내었다. 또한 과단신율 측정 결과를 통해 PEGMA의 결사슬 분자량이 클수록 막이 유연해짐을 확인하였으며 PEGMA-950-10에서 44%로 가장 우수한 기계적 물성을 나타내었다.

감 사

이 논문은 산업통상자원부 산업기술혁신사업 중 전략적핵심소재기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. Y. J. Kim, J. H. Kim, and J. H. Choi, "Selective removal of nitrate ions by controlling the applied current in membrane capacitive deionization (MCDI)", *Journal of Membrane Science*, **429**, 52 (2013).
2. T. Kikhavani, S. N. Ashrafizadeh, and B. Van der Bruggen, "Synthesis and characterization of a novel surfactant-enhanced chlorinated-Polypropylene heterogeneous anion exchange membrane", *Separation Science and Technology*, **49**, 1146 (2014).
3. J. S. Koo, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, "Synthesis and properties of nonfluoro aminated Poly(vinylbenzyl chloride-co-ethylmethacrylate-co-styrene) anion exchange membranes for MCDI process", *Polymer(Korea)*, **36**, 564 (2012).
4. S. M. Hosseini, B. Rahzani, H. Asiani, A. R. khodabakhshi, A. R. Hamidi, S. S. Madaeni, A. R. Moghadassi, and A. Seidyipoor, "Surface modification of heterogeneous cation exchange membranes by simultaneous using polymerization of (acrylic acid-co-methyl methacrylate): Membrane characterization in desalination process", *Desalination*, **345**, 13 (2014).
5. P. R. Song, H. J. Mun, S. K. Hong, J. H. Kim, and B. J. Chang, "The preparation and electro-

- chemical properties of homogeneous anion-exchange composite membranes containing acrylonitrile-butadiene rubber”, *Membr. J.*, **24**, 463 (2014).
6. M. Turek and B. Bandura, “Renewable energy by reverse electrodialysis”, *Desalination*, **205**, 67 (2007).
 7. S. P. Kim, B. K. Kim, H. M. Lee, J. W. Rhim, and S. I. Jeong, “Studies on the preparation of anion exchange membrane through blending of the poly(ethyleneimine) and the poly(vinyl alcohol)”, *Membr. J.*, **20**, 335 (2010).
 8. M. Higa, N. Tanaka, M. Nagase, K. Yutani, T. Kameyama, K. Takamura, and Y. Kakihana, “Electrodialytic properties of aromatic and aliphatic type hydrocarbon based anion-exchange membranes with various anion-exchange groups”, *Polymer*, **55**, 3951 (2014).
 9. 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”, *Membr. J.*, **20**, 142 (2010).
 10. S. Y. Lee, M. S. Shin, and J. S. Park, “Anion-conducting pore-filling membranes with optimization of transport number and resistance for reverse electrodialysis”, *Chem. Lett.*, **43**, 621 (2014).
 11. D. H. Kim, J. H. Park, S. J. Seo, J. S. Park, S. K. Jung, Y. S. Kang, J. H. Choi, and M. S. Kang, “Development of thin anion-exchange pore-filled membranes for high diffusion dialysis performance”, *Journal of membrane science*, **447**, 80 (2013).
 12. W. Jiang, B. Sc, and M. Sc, “Preparation and characterization of pore-filled cation-exchange membranes”, *McMaster University* thesis (1999).
 13. K. S. Sin and T. S. Hwang, “Synthesis and characterization of cation exchange membrane based on sulfonated Sty/HEA/LMA terpolymer”, *Chungnam National University* thesis (2009).
 14. 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”, *Korea Chem. Eng. Res.*, **49**, 211 (2011).
 15. B. H. Tan, H. Hussain, Y. Liu, C. B. He, and T. P. Davis, “Synthesis and self-assembly of brush-type Poly[poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate]-block-poly(pentafluorostyrene) amphiphilic diblock copolymers in aqueous solution”, *Langmuir*, **26**, 2361 (2010).
 16. H. Hussain, K. Y. Mya, and C. He, “Self-assembly of brush-like Poly[poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate] synthesized via aqueous atom transfer radical polymerization”, *Langmuir*, **24**, 13279 (2008).
 17. E. M. Choi and K. S. Shin, “Preparation and characterization of a cation exchange membrane using a styrene-hydroxyethyl acrylate-lauryl methacrylate terpolymer”, *Macromol. Res.*, **18**, 577 (2010).
 18. J. S. Koo, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, “Synthesis and properties of an anion-exchange membrane based on vinylbenzyl chloride-styrene-ethyl methacrylate copolymers”, *Journal of Membrane Science*, **423-424**, 293 (2012).
 19. T. Sata, “Ion exchange membranes: Preparation, characterization, modification and application”, *The Royal Society of Chemistry*, 89 (2004).