

고분자 전해질을 이용한 양이온교환막의 표면개질에 관한 연구

전경용 · 김한성 · 한정우* · 조영일

연세대학교 공과대학 화학공학과

*한화그룹

(1993년 6월 1일 접수, 1993년 10월 25일 채택)

Modification of Cation Exchange Membrane Using the Polyelectrolyte

Kyoung-Yong Chun, Han-Sung Kim, Jeong-Woo Han* and Yung-Il Joe

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University

*Hanhwa Group Research and Engineering Center, Korea

(Received 1 June 1993; accepted 25 October 1993)

요 약

고분자 전해질인 poly(1-alkyl-4-vinylpyridinium iodide) (alkyl: methyl, butyl, heptyl)을 이용하여 상용 양이온 교환막에 흡착시켜 개질한 후, 개질막의 전기화학적 특성과 Na^+ 및 Ca^{2+} 의 분리 특성을 고찰하였다. 개질막은 개질변수에 따라 이온교환용량, 함수율, 전기전도도는 원막에 비해 특성치가 감소하였음을 알 수 있었다. 고분자 전해질의 분자량이 작을수록 동일한 함침시간에서 더 많은 양이 흡착되었으며, 흡착량이 클수록 선택도는 증가하나, 전기전도도와 이온 플럭스는 감소하였다. Na^+ 와 Ca^{2+} 의 선택도는 알킬기의 화학식량이 증가할수록 증가하였으며, 개질막의 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 전기저항비는 선택분리도와 선형적 비례 관계를 나타내었다.

Abstract—Commercial cation exchange membrane was modified using poly(1-alkyl-4-vinylpyridinium iodide) as polyelectrolyte. And the electrochemical properties and permselectivity between Ca^{2+} and Na^+ of the modified membrane were investigated. Ion exchange capacity, water content and specific conductivity of the modified membrane was lower than the original membrane (CL-25T). The smaller the molecular weight of polyelectrolyte was, the larger the adsorbed amounts were for same dipping time. As the adsorbed amounts were larger, permselectivity was increased, but specific conductance and ion flux were decreased. Permselectivity was also increased with the formular wight of alkyl group, and specific resistance of Na^+ , Ca^{2+} was proportional to permselectivity.

1. 서 론

이온교환막은 그 내부의 세공에 음이온이나 양이온이 막 물질의 일부로서 고정된 구조를 가졌으며, 이 고정 이온에 당량의 반대 전하이온, 즉, 상대 이온을 포함하고 있다. 이 고정이온 때문에 이온교환막은 보통의 격막에서는 볼 수 없는 특징을 가지게 되며, 가장 현저한

것이 이온의 선택 투과성(permionic selectivity)이다. 즉, 고정 음이온을 가진 막은 양이온을 통과시키지만 음이온이 통과하기 어렵고, 고정 양이온을 가진 막은 반대로 양이온이 통과하기 어렵다[1]. 이온교환막의 실질적 성질 및 특성을 나타내는 인자로는 이온교환용량, 함수율, 고정이온농도 등이 있다[2]. 또한, 막의 전기전도도는 높은 것이 실용적인데 이는 막의 이온교환용량과

Table 1. Properties of modified membrane(Dipping time: 30 h)

Type of polycation	M_n (g/mol)	Water content(W) (gH ₂ O/dry membrane)	Ion exchange capacity(A_R) (meq/g dry membrane)	$A_W = A_R/W$ (mg/gH ₂ O)
MeVpI	4.23×10^4	0.30	1.8	6.0
	1.23×10^4	0.27	1.7	6.3
	7.23×10^3	0.24	1.7	7.1
	1.35×10^3	0.26	1.6	6.2
BuVpI	4.23×10^4	0.26	1.7	6.5
	1.23×10^4	0.30	1.5	5.0
	7.23×10^3	0.29	1.5	5.2
	1.35×10^3	0.27	1.4	5.2
HeVpI	4.23×10^4	0.23	1.5	6.5
	1.23×10^4	0.28	1.5	5.4
	7.23×10^3	0.29	1.3	4.5
	1.35×10^3	0.27	1.2	4.4

함수율을 증가시켜 얻을 수 있다[3]

한편, 해수를 전기투석에 의해 농축하는 경우에 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} 등의 2가 이온은 강염기 분위기하에서 막 내에서 고정전달자와 결합하거나 침전이 되어 막의 성능을 저하시키므로, 양이온교환막에서도 이에 대한 선택성이 요구된다.

하지만, 현재 상용 양이온교환막의 고정전달자중 대부분을 차지하는 술포산기(SO_3^-)는 2가 이온에 대해 거의 선택성이 없다. 이의 개선 방법중 하나로, 이온교환막의 표면에 치밀한 구조의 상대(counter) 전하를 고분자 전해질로 박층을 형성시키는 방법이 고려되고 있다 [4]. 즉, 표면에 치밀한 상대이온(counter ion)층을 가지게 함으로써 1가 이온선택성을 주는 전기화학적 "체 분리" 효과를 기대하는 것이다. 이 방법은 해수중의 NaCl 이외의 성분을 배제하는데에는 효율적이므로, 1가 이온선택성은 현저하게 개선되지만, 이온 투과시 막의 전기저항이 증가하여 플럭스가 감소하는 결점이 있다.

이 외에 石井[5] 등은 양이온교환막을 사용한 해수의 전기 투석조에서 미리 해수중에 선택 화학 약품을 첨가하여 묶으로써 2가 이온의 투과를 방해하는 방법을 보고한 바 있으며, Sata[6] 등은 폴리에틸렌아민(PEI)을 포함한 여러 종류의 양이온성 고분자 전해질을 양이온교환막 표면에 흡착 혹은 이온교환시킴으로써 1가 이온 선택성을 향상시키는 개질법에 관해 보고한 바 있다.

본 연구에서는 상용 양이온 교환막인 NEOSEPTA CL-25T(Tokuyama Soda Co.)을 1가 및 2가 양이온에 대해 선택성이 있는 막으로 개질하기 위하여, 고분자 전해질인 poly(1-alkyl-4-vinylpyridinium iodide)(alkyl: methyl, butyl, heptyl)을 이용하여 흡착법으로 개질한 후, 개질막의 전기화학적 특성을 규명하였으며, 이를

통한 이온의 선택 분리도와 플럭스의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 고분자 전해질의 제조

본 연구에서는 양이온교환막에 고분자 전해질층을 얇게 흡착시켜 Na^+ 와 Ca^{2+} 간의 선택전달을 고찰하였다. 먼저 4-vinylpyridine을 중합시킨 후, 이를 다시 iodomethane, 1-iodobutane, 1-iodoheptane과 각각 반응시켜 poly(1-alkyl-4-vinylpyridinium-iodide)(alkyl: methyl, butyl, heptyl)를 제조하였다.

2-1-1. Poly(4-vinylpyridine)의 제조

시약으로서 4-vinylpyridine(Aldrich Chemical Co.)은 일급시약을 진공 증류(65°C/15 mmHg)하여 정제하였고, α, α' -azobisisobutyronitrile(AIBN)(Junsei Chemical Co.)은 특급시약을 메탄올로 3회 재결정하여 사용하였다[7].

Poly(4-vinylpyridine)은 4-vinylpyridine의 몰분율을 0.1로 고정시키고, 중합 개시제의 양을 전체 단량체 1 몰당 각각 0.78, 1.0, 5.0, 10.0으로 하여 Table 1과 같은 조건으로 질소로 밀봉한 중합관내에서 라디칼 중합하였으며, 이 때 중합온도는 60°C, 중합 시간은 48시간으로 하였다[7].

2-1-2. Poly(1-alkyl-4-vinylpyridinium-iodide)의 제조

앞에서 중합한 poly(4-vinylpyridine)을 3가지의 iodoalkane과 알킬화 반응시켜 poly(1-alkyl-4-vinylpyridinium-iodide)를 제조하였다. 이 때 iodoalkane으로는 iodomethane, 1-iodobutane, 1-iodoheptane을 사용하였으며, 반응시 농도는 양론량의 10배 농도로 사용하였다.

2-2. 고분자 전해질의 구조 및 물성측정

중합된 poly(4-vinylpyridine)의 평균 분자량 및 분자량 분포를 알아보기 위하여 표준 물질로는 polystyrene을, 컬럼 물질로는 microspyrigel을 사용하여, G.P.C.(Waters 150C)로 분석하였다. 4-Vinylpyridine과 4차 암모늄을 확인 및 평가하기 위하여 IR(Jas Co. IR-810), $^1\text{H-NMR}$ (Varian instrument Co. EM360/390)을 사용하여 분석하였다. 또한, 개질된 막의 표면 및 단면을 관찰하기 위하여 SEM 사진을 촬영한 후 이를 비교하였다.

2-3. 흡착 방법

Poly(1-alkyl-4-vinylpyridinium-iodide)의 흡착량이 평형에 이르기에 충분한 시간인 30 h 동안 수행하였다. 이 때 막면적은 8.04 cm^2 이고, 교반상태에서 1000 ppm 수용액상에서 흡착시켰다[8].

2-4. 개질막의 전기화학적 특성 측정

2-4-1. 이온교환용량

합성막의 이온교환용량을 다음과 같이 측정했다. 먼저, 시료막을 증류수로 세정한 후 1 M HCl 용액 중에 막을 담근다. 이 액을 여러 번 바꾸어 주면서 6시간 이상 방치했다. 완전히 H형으로 된 시료막을 증류수로 세척한 후 메틸레드 지시약으로 HCl이 더 이상 침출되지 않을 때까지 충분히 세정했다. 이것을 2 M NaCl 약 30 ml중에 침적시켰다.

1시간 마다 2회 액을 바꾸어 주었으며, 마지막으로 6시간 이상 침적시켜 H기와 Na기를 교환시켰다. 시료막을 꺼내어 AgNO_3 로 백색 침전이 완전히 없어질 때까지 증류수로 충분히 세정했다. 침적액과 세액을 페놀프탈레인 지시약을 떨어뜨린 후 표준 가성소다 용액으로 적정하였다[9].

2-4-2. 함수율

Na^+ 형이 된 시료막을 꺼내어 표면에 부착한 수분을 여과지로 빨리 닦아 낸 다음 밀폐 용기에 넣고 칭량했다. 다음으로, 이것을 건조기에 넣고 건조시켰다. 수분이 완전히 제거된 다음 밀폐용기로 옮긴 후 칭량했다. 건조탈수에 의한 질량 감소량을 건조수지 1g 기준으로 구하여 함수율로 하였다[9-11].

2-4-3. 고정이온농도

이온교환용량과 함수율 $W(\text{gH}_2\text{O/gdryresin})$ 로부터 수지중의 물에 대한 고정이온농도 $A_{\text{fix}}(\text{meq/g H}_2\text{O})$ 를 다음 식으로부터 구했다[12, 13].

$$A_{\text{fix}} = A_{\text{R}}/W$$

2-4-4. 전기전도도

전기전도도를 측정하기 위하여 2시간정도 0.5 M NaCl 중에 침적시킨 시료막의 양면을 건조여지로 닦은 후, 2실형셀(유효 막면적 1 cm^2 , 백금흑 전극을 사용)에서 양쪽 셀에 0.5 M NaCl을 채우고, 각각 30°C , 45°C , 60°C 의 항온수조중에 두어 온도 평형에 도달한 후, 주파수 1,000 Hz에서 LCR meter(Escort ELC2260)로 전기저항을 측정하였다(r_1). 다음에는 막을 꺼내어 0.5 M NaCl의 양극간의 전기저항을 측정하여(r_2), 막의 전기저항, r 를 $r_1 - r_2$ 로부터 구하였다. 그리고, 시료막의 전기저항 측정 부분의 두께, d 를 마이크로미터로 측정하여 이상의 측정치로부터 실효저항 $R(=pd)$ 또는 비 저항을 산출하였다.

2-5. 투과 실험

2-5-1. 투과 실험 장치

1가 이온과 2가 이온의 선택분리도 및 이온의 플럭스를 알아보기 위하여 투과 셀을 polymethylmethacrylate로 제작하였다[9, 11].

모든 투과 실험은 온도를 30°C 로 유지시키며 수행하였다. 셀의 한쪽 부피는 150 cm^3 이며, 막의 유효면적은 8.04 cm^2 이다. 셀의 바닥은 평평하게 제작하였으며, 자력교반기를 이용하여 500 rpm으로 용액을 충분히 교반시켜, 위치에 따른 농도구배를 제거하였다.

분리도 실험시에는 이온의 흐름을 빠르게 하기 위해 은흑전극을 양쪽 셀에 설치하였고, 전달특성 실험시는 막전위 측정을 위하여 염교를 설치하였으며, 셀의 양쪽에 칼로멜 전극(TOA)을 potential meter(Schott Geräte)에 연결하여 전위차를 측정하였다. 또한, 막 양쪽의 전도도는 전도도 측정장치(Suntex, model Sc-17A)로 기록계를 사용하여 연속적으로 측정하였다.

용액의 전도도는 이온농도에 비례하므로 전도도 추이에 따라 1 mL씩 10분(선택분리도 측정), 2시간(전달 특성 실험)마다 우측 셀에서 시료용액을 채취하여 이온의 농도를 측정하였다.

2-5-2. 선택분리도 실험

양쪽 셀에 각각 0.25 N NaCl과 0.25 N CaCl_2 하여 수행하였고, Na^+ 와 Ca^{2+} 의 선택분리도를 막의 종류에 따라 비교하였다. 전류밀도는 90 mA/cm^2 으로 고정하여 실험하였다. Na^+ 와 Ca^{2+} 은 A.A.(Nippon JarellAsh, A.A-845)로 분석하였다.

2-5-3. 플럭스 특성 실험

좌측 셀에 0.1 N NaCl과 0.1 N CaCl_2 의 혼합용액을, 우측 셀에는 증류수를 고정하고, 시간에 따른 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 이동을 측정하였다. Na^+ 와 Ca^{2+} 은 A.A.(Nippon JarellAsh, A.A-845)로 분석하였다.

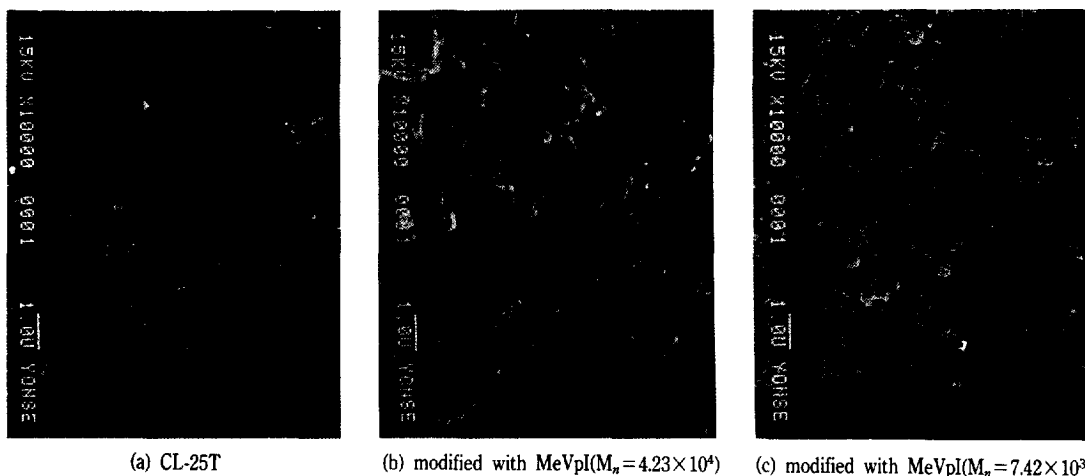


Fig. 1. SEM photograph of the surface region.

3. 결과 및 고찰

3-1. 개질막의 특성

3-1-1. 구조 및 물성

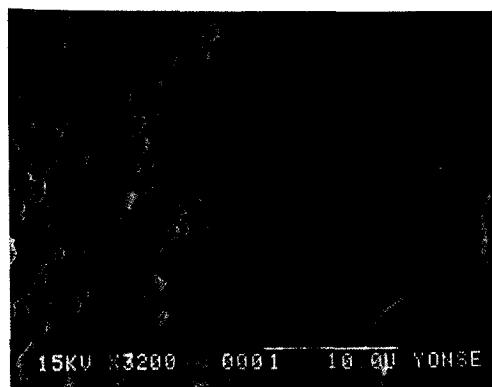
중합한 poly(4-vinylpyridine)의 특성을 알기 위하여 GPC를 이용해 측정하였으며, 이 때 중량평균분자량(M_w)과 수평균분자량(M_n)은 고정전달자(4-vinylpyridinium)의 양이 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈으며, 분자량 분포(M_w/M_n)는 3.4-9.8로 저분자량일수록 높은 상태를 나타내었다.

중합된 poly(4-vinylpyridine) 생성된 4차 암모늄(pyridinium cation)을 확인하기 위하여 FT-IR, H¹-NMR을 통해 분석하였으며, FT-IR 피크의 경우는 1600 cm⁻¹ 근방에서 pyridine 고리를 확인할 수 있었다. H¹-NMR의 경우(기준 물질: TMS, 용매: CDCl₃) 4-vinylpyridine은 7.0-9.2 ppm에서 확인할 수 있었으며, 이의 정량적인 계산을 통해 단량체의 배합비와 합성된 고분자중 존재비가 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 알킬화를 한 막의 경우 약 0.8 ppm에서 methyl기, butyl기를 확인할 수 있었으며 이를 통해 알킬화의 정도를 계산할 수 있었다. Fig. 1은 흡착된 MeVpl의 분자량에 따른 막의 표면을, Fig. 2는 흡착량에 따른 막의 단면을 각각 배율 10000, 3200에서 촬영한 SEM 사진 결과를 수록하였다.

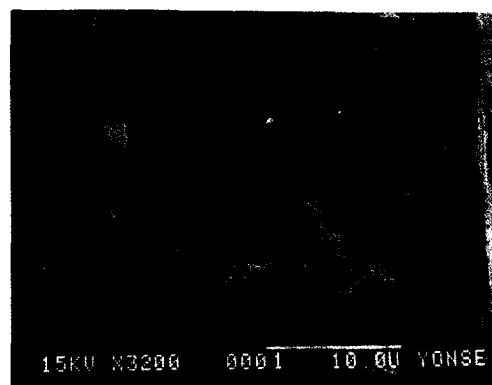
Fig. 3에서는 고분자 전해질의 최적 흡착시간을 정하기 위한 정보로 담금시간이 30시간 이후에는 일정한 흡착량을 보였다.

3-1-2. 이온교환용량 및 함수율

Table 1에는 제막 조건에 따라 개질한 막의 명칭법 및 각 막의 실용적 특성치인 함수율(W), 이온교환용량(A_R), 고정이온농도(A_w)에 대하여 기술하였다.



(a) dipping time: 5 hour(MeVpl)



(b) dipping time: 30 hour(MeVpl)

Fig. 2. SEM photograph of the cross section.

이들 특성치는 개질막의 경우 큰 변화가 없었으며, 이는 흡착된 고분자 전해질의 양이 원막에 비해 훨씬

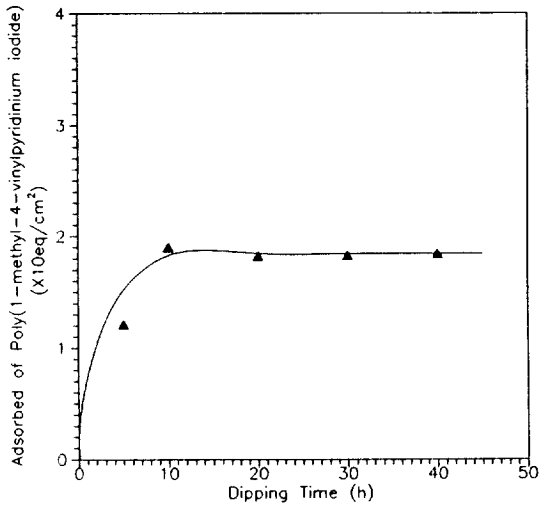


Fig. 3. Relationship between the dipping time and the amount of adsorbed poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide).

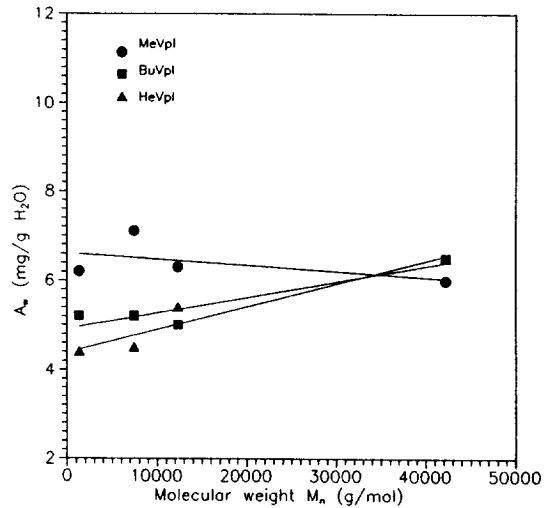


Fig. 5. Relation between molecular weight and fixed ion concentration of modified membrane.

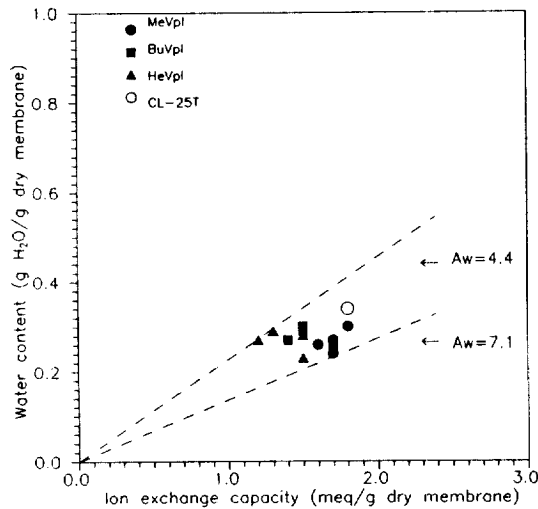


Fig. 4. Relation between ion exchange capacity and water content of modified membrane.

작으므로 평형에 기초한 A_x 에 큰 영향이 없었으며, 이들 전해질은 친수성이므로 함수율에도 큰 영향이 없었던 것으로 사료된다.

Fig. 4는 횡축에는 이온교환용량을, 종축에는 함수율을 나타낸 것으로, 이 도표에서 고정이온농도는 4.4-7.1 범위로 원막에 비해 큰 차이는 없으나 약간씩 작아졌음을 알 수 있었다. Fig. 5는 알킬기와 분자량과의 조합에 따른 변화를 본 것으로 함수율에 의한 고정이온농도의 변화를 잘 나타내고 있다.

3-1-3. 전기전도도

Table 2, 3에는 제조한 막에 대해 온도 30°C, 45°C, 60°C 에서 측정된 전기저항으로부터 계산한 비전기전도도(k : specific conductance)로부터 $1/T$ 과 $\ln k$ 를 회귀 분석하여 구한 겉보기 활성화 에너지(apparent activation energy)를 나타내었다.

Fig. 6(a), (b)에는 NaCl과 CaCl₂ 수용액내에서의, MeVpI에 대해서 온도 변화에 따른 분자량 대 비전도도의 자연로그값을 나타낸 것으로 분자량 증가에 대해 Na⁺에 대한 전도도는 거의 변화가 없었으나 Ca²⁺의 경우는 낮은 분자량의 전도도가 훨씬 낮게 나타났으며, 온도 증가시 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 7(a), (b)는 30°C 일 때 알킬기 종류에 따른 비저항 대 분자량을 플롯한 것으로 Na⁺의 이온보다 Ca²⁺의 이온의 경우가 훨씬 크며, Ca²⁺의 이온에 대해 HeVpI의 경우가 큼을 알 수 있었다. 즉, 분자량의 영향이 크다는 것을 알았다.

Fig. 8에서는 Ca²⁺ 경우에 있어 개질한 막에 대해 겉보기 활성화에너지(apparent activation energy)를 나타내었는 바, 원막보다 큰 수치를 나타내고 있었다. 분자량과의 조합으로 알킬기 종류에 따라 나타내었다.

3-2. 투과 실험

3-2-1. 제막 변수에 따른 선택분리도

Na⁺, Ca²⁺의 시간 대 농도 변화로부터 선택분리도를 구하여 막의 종류에 대하여 전기저항 및 선택분리도 간의 관계를 Fig. 9-11에 나타내었다. Na⁺, Ca²⁺의 선택분리도는 알킬기 종류에 따라서는 MeVpI, BuVpI, HeVpI

Table 2. Specific conductivity of modified membrane in 0.5N NaCl solution(Dipping time: 30 h)

Type of polycation	M _n (g/mol)	Specific conductivity(Ω ⁻¹ cm ⁻¹) in 0.5 NaCl solution			Apparent activation energy (-E) (kJ/mol)
		30°C	45°C	60°C	
MeVpl	4.23×10 ⁴	2.8×10 ⁻³	5.2×10 ⁻³	7.2×10 ⁻³	26.5
	1.23×10 ⁴	2.7×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	7.0×10 ⁻³	26.7
	7.23×10 ³	3.1×10 ⁻³	4.9×10 ⁻³	6.8×10 ⁻³	22.0
	1.35×10 ³	2.5×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	6.7×10 ⁻³	27.7
BuVpl	4.23×10 ⁴	2.5×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	6.5×10 ⁻³	26.9
	1.23×10 ⁴	2.8×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	6.8×10 ⁻³	24.9
	7.23×10 ³	2.8×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	6.7×10 ⁻³	24.4
	1.35×10 ³	2.4×10 ⁻³	4.6×10 ⁻³	6.5×10 ⁻³	28.0
HeVpl	4.23×10 ⁴	3.1×10 ⁻³	5.2×10 ⁻³	7.0×10 ⁻³	22.9
	1.23×10 ⁴	3.0×10 ⁻³	4.9×10 ⁻³	6.3×10 ⁻³	20.9
	7.23×10 ³	2.4×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	6.2×10 ⁻³	27.0
	1.35×10 ³	2.6×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	6.4×10 ⁻³	25.4
Neosepta CL-25T		3.0×10 ⁻³	5.3×10 ⁻³	7.1×10 ⁻³	24.2

Table 3. Specific conductivity of modified membrane in 0.5 N CaCl₂ solution(Dipping time: 30 h)

Type of polycation	M _n (g/mol)	Specific conductivity(Ω ⁻¹ cm ⁻¹) in 0.5 NaCl solution			Apparent activation energy (-E) (kJ/mol)
		30°C	45°C	60°C	
MeVpl	4.23×10 ⁴	1.0×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	3.2×10 ⁻³	32.5
	1.23×10 ⁴	9.4×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻³	2.9×10 ⁻³	31.5
	7.23×10 ³	8.4×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻³	2.8×10 ⁻³	33.6
	1.35×10 ³	4.4×10 ⁻⁴	7.6×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻³	32.3
BuVpl	4.23×10 ⁴	9.8×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	31.3
	1.23×10 ⁴	9.1×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻³	2.8×10 ⁻³	31.4
	7.23×10 ³	7.7×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻³	2.4×10 ⁻³	31.8
	1.35×10 ³	4.2×10 ⁻⁴	7.2×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻³	31.6
HeVpl	4.23×10 ⁴	9.5×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻³	2.9×10 ⁻³	31.2
	1.23×10 ⁴	9.5×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻³	2.7×10 ⁻³	29.1
	7.23×10 ³	5.9×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	31.2
	1.35×10 ³	3.3×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	31.0
Neosepta CL-25T		2.4×10 ⁻³	3.6×10 ⁻³	4.2×10 ⁻³	28.2

순으로 증가하였다. 분자량이 작을수록 Ca²⁺의 농축이 잘 이루어짐을 알 수 있었으며, 이는 저분자량일수록 흡착이 균일하게 이루어졌음을 의미한다. 또한 흡착시간이 길어짐에 따라 선택분리도도 높아졌다. Fig. 11은 Na⁺, Ca²⁺ 간의 비저항비와 선택분리도는 비례 관계에 있음을 나타내고 있으며, 이를 직선식으로 표현하면 다음과 같다. MeVpl의 경우는 P=0.014R+1.55, BuVpl의 경우는 P=0.014R+1.56, HeVpl의 경우에는 P=0.012R+1.59로 각각의 correlation coefficient는 0.83, 0.9, 0.74로 나타났다. 참고로 Sata[13]가 고분자 전해질을 polyethylene imine을 이용하여 양이온교환막(CL-25T)에 흡착시켜 Na⁺에 대한 Ca²⁺의 선택분리도를 실

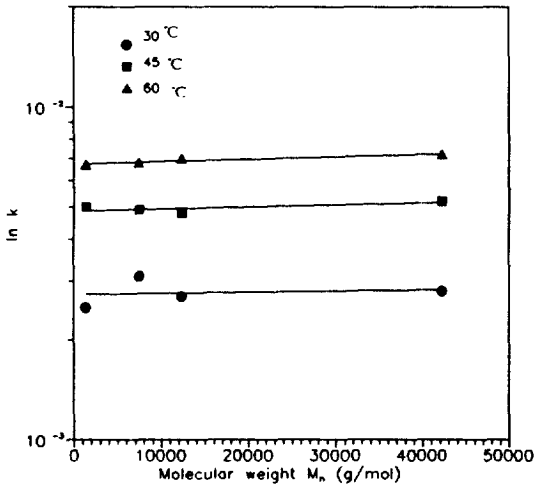
험한 결과로는 분리도가 0.6-2.4까지의 수치를 보였다. 선택분리도(permselectivity)는 다음과 같이 구했다.

$$P_{Na}^{Ca} = \frac{T_{Ca}/T_{Na}}{C_{Ca}/C_{Na}}$$

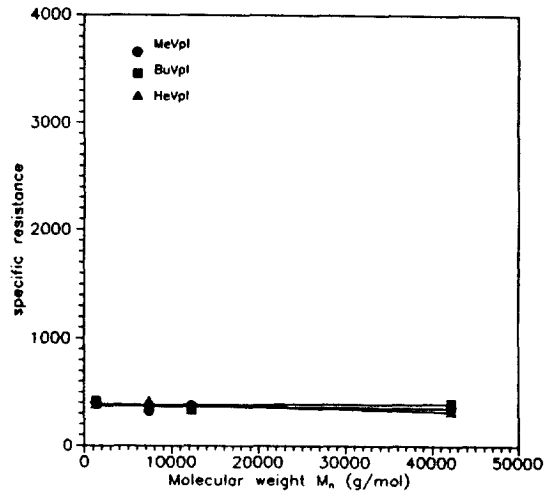
위에서 C_{Ca}와 C_{Na}는 전기투석전의 용액상에서 Ca²⁺ 및 Na⁺의 농도이고, T_{Ca}와 T_{Na}는 Ca²⁺ 및 Na⁺의 수송수이다.

3-2-2. 플럭스의 특성

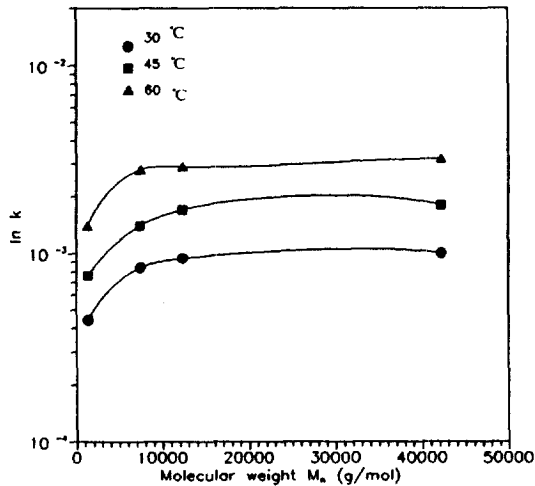
각각의 개질된 막을 장치한 후, 이를 통한 Na⁺, Ca²⁺의 시간 대 농도 변화를 Fig. 12, 13에 나타내었다. Na⁺, Ca²⁺의 농도 평형점에 이르는 시간이 빠름을 알 수 있다.



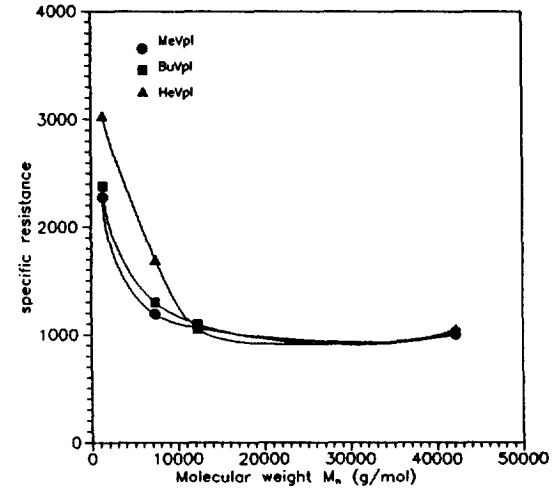
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 6. Effect of temperature on specific conductivity.
(a) in 0.5 N NaCl solution(MeVpI), (b) in 0.5 N CaCl₂ solution(MeVpI)

Fig. 7. Relation between molecular weight and specific resistance of polycation at 30°C.
(a) in 0.5 N NaCl solution, (b) in 0.5 N CaCl₂ solution

Table 4에는 초기 플럭스를 나타내었다. 이 때, 초기 플럭스는 시간 대 농도 $Y=at^2+bt$ 의 2차함수로 비선형 curve fitting한 후 $dy/dt|_{t=0}=b$ 로부터 구하였다. 분자량이 큰 알킬기일수록 초기 플럭스가 적음을 알 수 있고, Na^+ 가 Ca^{2+} 보다 같은 알킬기에 대해 큰 값을 나타낸다. 또한, 이와 같은 플럭스는 막의 전기저항과 직접적인 비례관계를 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

양이온교환막에 고분자 전해질인 poly(1-alkyl-4-vinylpyridinium iodide)을 흡착시킨 개질막에서 선택분리도 실험 및 투과 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 개질한 막은 개질 변수에 따라 이온교환 용량은 1.2-1.8(meq/g dry membrane), 함수율은 0.23-0.30(gH_2O/g dry membrane), 전기전도도는 25°C 에서 1.0×10^{-5} - $9.5 \times 10^{-3}(\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$ 으로 원막에 비해 위의 특성치가 감소하였음을 알 수 있었다.

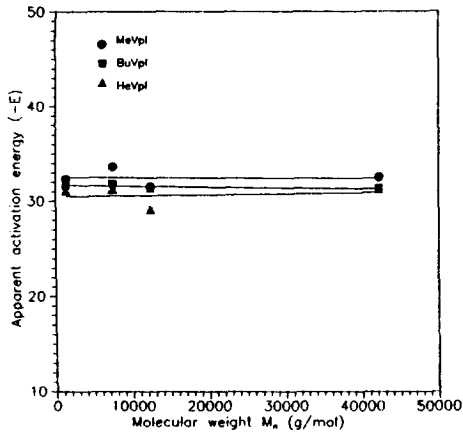


Fig. 8. Relationship between the molecular weight of polycation and apparent activation energy in 0.5 N CaCl_2 solution.

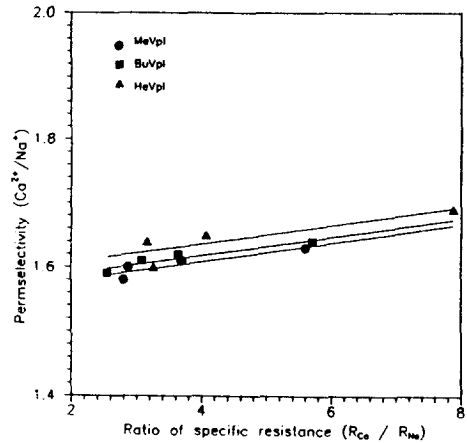


Fig. 11. Relationship between the permselectivity and ratio of specific resistance (R_{Ca}/R_{Na}).

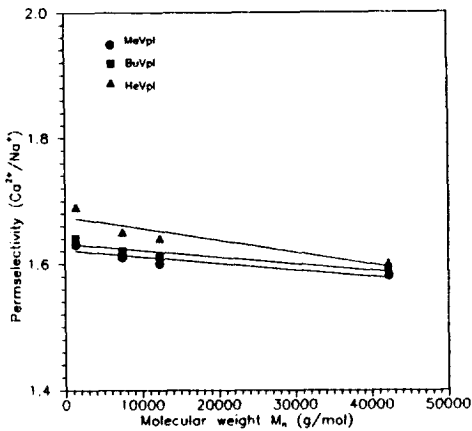


Fig. 9. Relationship between the molecular weight of polycation and permselectivity.

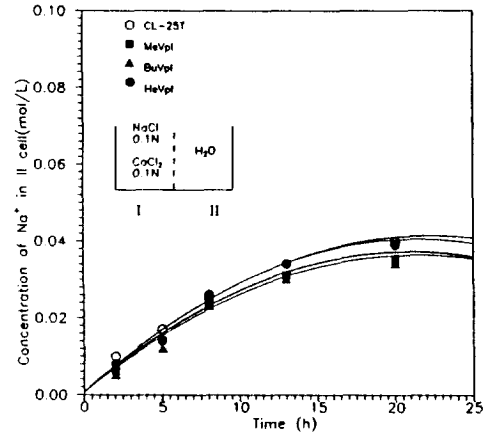


Fig. 12. Time transport curve for Na^+ ion through modified membrane.

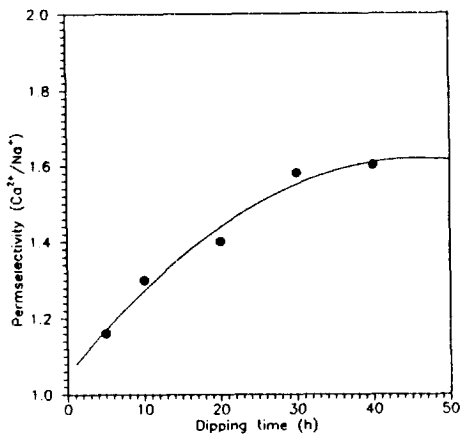


Fig. 10. Relationship between the dipping time and permselectivity (MeVpl).

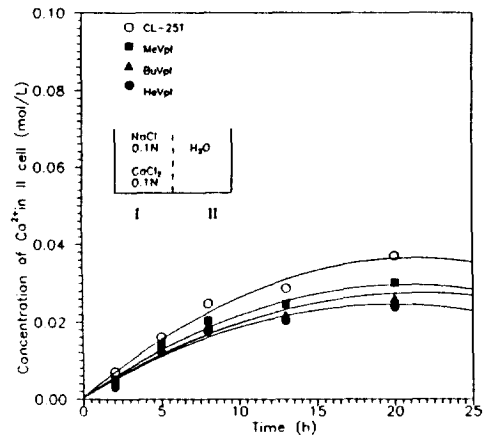


Fig. 13. Time transport curve for Ca^{2+} ion through modified membrane.

Table 4. Initial flux of Na⁺, Ca²⁺ through modified membrane(Dipping time: 30 h)

Kind of alkyl groups	Initial flux of Na ⁺	Initial flux of Ca ²⁺
CL-25 T	8.3×10^{-3}	6.7×10^{-3}
-CH ₃ I	7.7×10^{-3}	4.5×10^{-3}
-CH ₃ (CH ₂) ₃ I	7.7×10^{-3}	3.9×10^{-3}
-CH ₃ (CH ₂) ₆ I	6.9×10^{-3}	3.9×10^{-3}

(2) 고분자의 분자량이 작을수록 동일한 함침 시간에서 더 많은 양이 흡착되었으며, 일정한 함침시간에 따른 흡착량이 클수록 선택도는 증가하는 추세를 보이나, 전기전도도와 이온 플럭스는 감소하였다.

(3) Na⁺와 Ca²⁺의 선택도는 알킬기의 화학식량이 증가할수록 증가하였다.

(4) 개질막의 Na⁺와 Ca²⁺ 이온의 비전기저항비(R)는 선택분리도(P)와 선형적 비례 관계를 나타내었다. 이는 MeVPI로 개질한 경우 $P = 0.014R + 1.55$ 의 식으로 표시할 수 있었다.

감 사

본 연구는 1992년도 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구구성비에 의해 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

사용기호

A_R : ion exchange capacity [meq/g dry membrane]
 A_w : fixed ion concentration [mg/g H₂O]
 DMF : dimethylformamide
 k : specific conductivity [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
 M_w : weight average molecular weight [g/mol]

M_n : number average molecular weight [g/mol]
 M_w/M_n : molecular weight distribution
 R_{Ca} : specific resistance of Ca²⁺ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
 R_{Na} : specific resistance of Na⁺ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
 T : absolute temperature [K]

참고문헌

1. Meyer, K. M. and Sievers, F. E.: *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649(1937).
2. 北條舒正: "키レート樹脂. 이온交換樹脂", 講談社(1976).
3. Kesting, R. E.: "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley Sons, New York(1985).
4. Bungay, P. M., Lonsdale, H. K. and de Pinho, M. N.: "Synthetic Membranes: Science, Eng. and Application", D. Reidel Publishing Co.(1983).
5. 石井, 淺論: 旭硝子研報, **19**, 151(1970).
6. Sata, T.: *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **16**, 1063(1978).
7. Yoshikawa, M., Yatsuzuka, Y., Sauni, K. and Ogata, N.: *Macromolecules*, **19**, 995(1986).
8. Shimasaki, K., Ihara, H. and Mizutani, Y.: *J. Applied Polym. Sci.*, **34**, 1093(1987).
9. 中垣正幸: "膜學實驗法", 喜多見書房(1984).
10. 이병철: "이온교환막에서의 전해질용액의 이동", 연세대학교 대학원 박사학위논문, 연세대학교 대학원, 서울(1987).
11. 박형관: "이온교환막을 통한 전해질 용액의 이동특성에 관한 연구", 연세대학교 대학원 석사학위 논문, 연세대학교 대학원, 서울, 1987.
12. 八幡屋 正: "이온交換膜", 共立出版株式會社, Tokyo(1982).
13. Sata, T. and Izou, R.: *Colloid and Polymer Sci.*, **256**, 757(1978).