

술폰화 반응에 의한 High impact polystyrene(HIPS) 양이온교환막의 제조 및 특성

김용태 · 광노석 · 이철호* · 진창수** · 황택성†

충남대학교 바이오응용화학과
305-764 대전광역시 유성구 대학로 79

*공주대학교 화학공학부

314-701 충남 공주시 신관동 182
**한국에너지기술연구원 에너지저장센터
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152

(2010년 9월 2일 접수, 2010년 9월 22일 채택)

Preparation and Properties of Sulfonated High Impact Polystyrene(HIPS) Cation Exchange Membrane Via Sulfonation

Yong Tae Kim, Noh-seok Kwak, Choul-Ho Lee*, Chang-Soo Jin** and Taek Sung Hwang†

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, 79 Daehangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Dep. of chemical engineering, Kongju National University, 182 Shinkwan-dong, Gongju-si, Chungnam 314-701, Korea

**Energy storage center, Korea Institute of Energy research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 2 September 2010; accepted 22 September 2010)

요 약

본 연구는 high impact polystyrene (HIPS)의 가교 및 술폰화시간을 달리하여 이온교환막을 제조하였다. 술폰화 HIPS (SHIPS) 이온교환막의 술폰화도는 술폰화시간이 증가함에 따라 증가하였고, 가교시간이 증가함에 따라 감소하였으며 이때 최대 술폰화도는 66%였다. 또한, SHIPS 이온교환막의 이온교환용량과 함수율은 가교율이 증가할수록 감소하였고 술폰화시간이 증가할수록 우수한 성능을 나타냈으며 가장 우수한 함수율과 이온교환용량은 35.2%와 1.55 meq/g이었다. SHIPS 이온교환막의 전기저항 및 이온전도도는 술폰화시간이 증가할수록 우수한 성능을 나타냈으며 가장 우수한 값은 각각 $0.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 0.1 S/cm 으로 나타났으며 Nafion 117보다 성능이 우수하였다. SHIPS 이온교환막의 유기용매에서의 내구성은 가교시간이 증가할수록 증가하였으며 SEM 관찰 결과 술폰화시간이 진행됨에 따라 표면이 불균일하게 변화되는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, ion exchange membranes were prepared using high impact polystyrene(HIPS) with various crosslinking and sulfonation time. Degree of sulfonation(DS) of sulfonated HIPS(SHIPS) membrane was increased with sulfonation time and decreased with crosslinking time. The highest value of DS was 66%. Also, water uptake and ion exchange capacity(IEC) of SHIPS membrane were decreased with degree of crosslinking and increased with sulfonation time. Then their values were 35.2% and 1.55 meq/g, respectively. Electrical resistance and ion conductivity of the membranes were showed more excellent value with sulfonation time. The maximum value of electrical resistance and ion conductivity were $0.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and 0.1 S/cm , respectively. It is indicated that the SHIPS membrane has the higher performance compare with Nafion 117. Durability of SHIPS membranes in a organic solvent was increased with increasing crosslinking time. The surface roughness of HIPS membranes were confirmed with SEM that was become uneven surface with progressing sulfonation.

Key words: Sulfonation, Crosslinking, HIPS, Ion Exchange Membrane

1. 서 론

이온교환막을 이용한 공정은 화학공업에서 이온성 물질을 화학물질을 사용하지 않고 선택적으로 분리할 수 있는 청정기술로 최근 들

어 국가 성장 핵심동력으로 녹색 에너지 분야가 선정되고 이 분야에 대한 각국의 관심이 높아짐에 따라 이온교환막 합성결과를 토대로 각 산업공정에 적용하고 있다. 이온교환막은 수용액중의 양, 음이온을 선택적으로 용이하게 분리할 수 있어 이들 공정은 전기투석을 이용한 폐수처리, 탈염공정에 활용되고 있으며, 연료전지 및 레독스 배터리, 초순수 제조를 위한 CEDI(continuous electric deionization) 공정과 수중 이온성 물질 제거를 통한 연수제조를 위한 축전식 탈이온공정

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

‡ 이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

(Capacitive deionization; CDI) 등 다양한 분야에 활용되고 있다[1-3].

또한 최근 미국, 일본, 유럽을 중심으로 전기투석과 전기탈염 공정은 해수의 담수화, 질산성질소 및 도금폐수 및 산업폐수로부터 중금속 제거, 방사선 폐기물 처리와 같은 환경산업 및 식품공업 등 다양한 분야에 이온교환막 공정을 적용하고 있어 우리나라도 이 분야에서 이들 국가와 경쟁력을 확보하기 위하여 이온교환막 합성 기술 및 응용공정 개발에 대한 연구가 시급한 실정이다. 그러나 현재 국내의 이온교환막 제조 및 공정에 대한 기술수준은 대학을 중심으로 실험실 연구수준에 머물러 있으나 최근 들어 국가의 녹색에너지 분야에 대한 집중 투자에 힘입어 대학은 물론 대기업을 중심으로 녹색에너지 핵심기술인 연료전지 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다.

현재까지 알려진 이온교환막의 합성방법에는 균질합성법과 불균질합성법, 불규칙공중합법, 불특공중합법, inter penetration 방법 등이 있다[4-6]. 균질합성법은 관능기함유 단량체로부터 고분자를 제조하거나 고분자에 관능기를 도입하는 방법으로 제조가 간편한 장점이 있다. 또한 불규칙 공중합 법은 관능성 모노머와 comonomer를 공중합 하거나 공중합체에 관능기를 도입하는 방법이며 불특공중합 방법은 방사선 조사 등으로 관능성 모노머를 비관능성 고분자에 결합시켜 이온교환막을 제조하는 방법이다. 또한 Interpolymer 막은 물과 같은 colloidum으로 고분자를 팽윤시킨 후 고분자 전해질을 흡착시켜 막을 제조하는 방법으로 막이 불균질한 단점이 있다.

이러한 합성방법에 의해 제조된 막은 크게 불소계(Nafion) 막과 비불소계 막으로 나누어지는데 불소계 막은 막의 물성이 우수하고 성능이 우수한 장점이 있으나 가격이 비싼 단점이 있어 최근 들어 이의 대체 막으로 비 불소계 막의 제조에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[6]. 또한 지금까지 알려진 비 불소계 이온교환막 제조는 styrene-divinyl benzene 공중합체를 이용한 이온교환막이 대표적이다. Styrene-divinyl benzene 이온교환막은 제조가 쉽고 공정이 간단한 장점을 갖고 있으나 styrene의 brittle한 성질에 의해 막의 내구성이 떨어지는 단점을 가지고 있어 이를 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 styrene의 brittle한 특성을 보완하여 내구성이 우수한 이온교환막을 제조하기 위해 분자 내 가교가 가능한 이중결합을 지니는 high impact polystyrene(HIPS)를 이용하여 가교반응과 술폰화반응을 통해 이온교환막을 제조하고 이들의 막 특성을 확인하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 High impact polystyrene(HIPS)는 금호석유화학의 HI 450W(MW: 190,000, styrene content: 90.7%)를 사용하였다. HIPS의 기본물성은 Table 1에서 보는 바와 같다. Divinylbenzene(DVB)과 Benzoyl peroxide(BPO)는 Aldrich사의 순도 80, 99% 일

Table 1. Basic properties of HIPS

Test item	Tensile strength (kg/cm ² (psi))	Specific gravity	Water absorption rate (%)	softening temperature (°C)
Test standard (ASTM)	D638	D792	D570	D1525
Value	3976	1.04	0.05	97

Table 2. Crosslinking condition of HIPS membrane

No.	HIPS (g)	DVB (wt%)	BPO (wt%)	Crosslinking time (min)
1	35	3	1.0	20
2	35	3	1.0	40
3	35	3	1.0	60

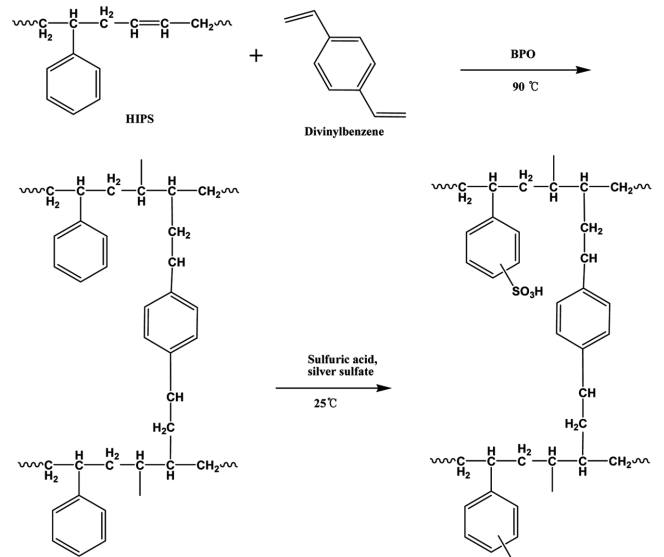


Fig. 1. Scheme of crosslinking and sulfonation mechanism of the SHIPS ion exchange membranes.

급시약을 사용하였다. 또한, Sulfuric acid와 Silver sulfate는 덕산화학 제품으로 순도 99% 일급시약을 사용하였으며, 용매인 1, 2-dichloroethane(DCE)은 Duksan 화학 제품의 일급시약을 정제없이 그대로 사용하였다.

2-2. HIPS의 가교반응

SHIPS 양이온교환막을 제조하기 위하여 DCE에 HIPS를 녹여 35 wt% HIPS 용액을 제조하였다. HIPS 용액 100 ml에 HIPS 기준 3 wt% DVB와 1.0 wt% BPO를 넣은 후 25 °C에서 충분히 교반시켜 균질 용액을 제조하고 용액을 테프론판 위에 doctor blade를 이용하여 100 μm 이하의 막을 제조하였다. 용매증발을 위하여 제조한 막을 3 시간동안 방치하여 용매를 증발시킨 후 건조된 HIPS 막을 90 오븐에서 Table 2와 같이 가교시간을 변수로 Fig. 1과 같은 반응경로로 열가교시켜 가교 HIPS 막을 제조하였다[4].

2-3. HIPS의 술폰화 반응

가교된 HIPS 막을 술폰화하여 이온교환막을 제조하기 위하여 HIPS 막을 500 ml 반응기에 넣고 여기에 황산과 silver sulfate를 넣고 질소 치환시킨 후 Table 3과 같은 반응조건하에서 술폰화 반응을 진행하였다. 술폰화 반응 후 막을 꺼내어 70, 50, 30%의 황산용액에 순차적으로 세척하고 증류수로 여러번 세척하여 미반응 황산을 제

Table 3. Sulfonation condition of crosslinked HIPS membrane

No.	H ₂ SO ₄ (mL)	Ag ₂ SO ₄ (wt%)	Sulfonation time (min)	Atmosphere
1	200	0.35	45	N ₂
2	200	0.35	90	N ₂
3	200	0.35	135	N ₂
4	200	0.35	180	N ₂

거하고 50 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 술폰화 HIPS 이온교환막을 제조하였다.

2-4. FT-IR 스펙트럼 분석

HIPS 이온교환막의 술폰화 반응 및 구조 확인을 위하여 Shimadzu 사의 FT-IR spectrometer(Model IR Prestige-21)를 이용하여 파수 4,000-600 cm⁻¹의 범위에서 scan 수 16, resolution 4 cm⁻¹로 하여 멤브레인의 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였다.

2-5. 막의 술폰화도 측정

술폰화 반응에 의해 제조한 SHIPS 이온교환막의 술폰화도를 측정하기 위하여 가교된 HIPS 막을 4 × 4 cm 크기로 절단한 후 황산으로 술폰화한 후 막을 증류수로 세척하여 건조시킨 후 반응전 후 막의 무게를 측정하여 다음식에 의해 SHIP 이온교환막의 술폰화율을 구하였다[7,8].

$$\text{Degree of sulfonation(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{\frac{M_s}{W_1 \times F} \times M_m} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W₁과 W₂는 HIPS와 SHIPS 이온교환막의 무게이다. 또한, M_s과 M_m는 황산과 styrene의 분자량이며, F는 HIPS 내 styrene의 물분율이다.

2-6. 함수율 측정

SHIPS 이온교환막의 함수율 측정을 위하여 SHIPS 이온교환막을 4 cm × 4 cm 크기로 절단하여 무게를 측정하고 증류수에 24시간 동안 담가 완전히 팽윤시킨 후 꺼내어 막 표면의 수분을 제거한 후 무게를 측정하여 다음 식 (2)에 의해 SHIPS 이온교환막의 함수율을 측정하였다[7-9].

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

위 식에서 W_{wet}과 W_{dry}는 팽윤된 이온교환막과 건조된 이온교환막의 무게이다.

2-6. 이온교환용량 측정

SHIPS 이온교환막의 이온교환용량을 Fisher의 적정법에 의해 측정하기 위하여 이온교환막을 4 cm × 4 cm 크기로 절단하여 1.0 M HCl 표준용액 300 ml에 24시간 동안 함침시켜 H-form으로 치환시킨 후 이들 막을 0.1 M NaOH 표준용액 300 ml에 함침시켜 24시간 동안 교반하면서 평형에 도달시킨 후 상등액 50 ml를 분취하여 250 ml 삼각플라스크에 넣은 후 페놀프탈레인 용액 2~3방울 적가하고 0.1 M HCl 표준용액으로 적정한 후 다음 식에 의해 SHIPS 이온교환막의 이온교환 용량을 구하였다[11].

$$\text{IEC(meq/g-dry)} = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH}) - (V_{HCl} \times N_{HCl})}{\text{Weight of sample}}$$

여기서 V_{HCl}과 V_{NaOH}는 적정에 사용된 HCl 표준용액과 NaOH 표준용액의 부피를 나타내고, N_{NaOH}와 N_{HCl}은 적정에 사용된 표준용액의 노르말 농도를 나타낸다.

2-8. 막의 전기저항 측정

SHIPS 이온교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 0.5 M NaCl 용

액에 함침시켜 평형에 도달시킨 SHIPS 이온교환막을 1 cm × 1 cm 크기로 절단하여 2-compartment cell에 고정시키고 NaCl 전해질을 충전시킨 후 LCR tester(Model HIOKI 3522-50)를 이용하여 저항을 측정하였고 다음 식에 의해 SHIPS 이온교환막의 이온전도도를 계산하였다[11-13].

$$\text{Electrical resistance } (\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \cdot A \quad (4)$$

$$\text{Ion conductivity (S/cm)} = \frac{L}{ER \times A} \quad (5)$$

여기서, A는 이온교환막의 유효면적을 나타내며 L은 이온교환막의 두께를 나타낸다.

2-9. 내구성시험

SHIPS 이온교환막의 내구성 실험을 위하여 막을 4 cm × 4 cm 크기로 절단 후 100 ml DCE에 넣고 24시간 동안 방치시킨 후 막의 무게변화를 측정하여 다음식에 의해 SHIPS 이온교환막의 내구성을 시험하였다[14].

$$\text{Durability(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (6)$$

여기서 W₁은 건조된 막의 무게이며 W₂는 변화된 막의 무게를 나타낸다.

2-10. SEM 관찰

HIPS 막의 가교 및 술폰화 반응 전후 morphology 변화를 관찰하기 위하여 JEOL 사의 SEM(Model LEO 1455VP, 독일)을 이용하여 ion sputtering 방식으로 표면을 gold coating하여 제조한 이온교환막을 x20,000배로 하여 morphology 관찰을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. FT-IR 스펙트럼 분석

술폰화 반응을 통하여 제조한 이온교환막의 구조확인을 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Fig. 2, 3에 나타나 있다. Fig. 2, 3은 술폰화 및 가교시간을 변화시켜 제조한 HIPS 이온교환

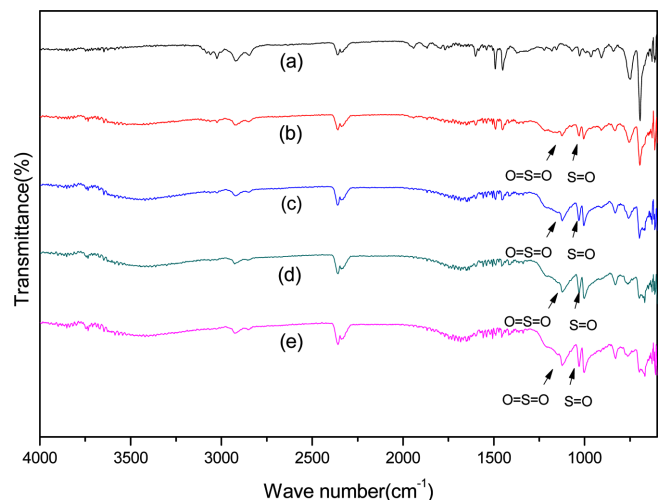


Fig. 2. FT-IR spectra of HIPS film and 3% DVB contained SHIPS ion exchange membranes in various sulfonation time; (a) HIPS, (b)45 min, (c)90 min, (d)135 min and (e)180 min.

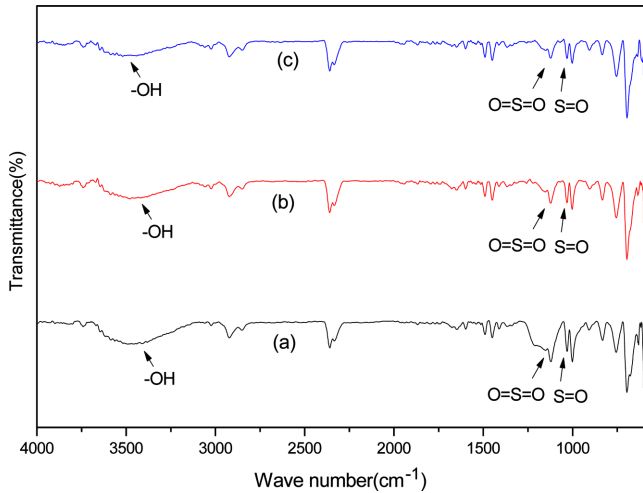


Fig. 3. FT-IR spectra of 135 min sulfonated HIPS-co-DVB membranes in various crosslinking time (min); (a)20, (b)40 and (c)60.

막의 FT-IR 스펙트럼으로 Fig. 2에서 보는바와 같이 가교반응이 진행됨에 따라 HIPS의 1,650 cm^{-1} 부근의 C=C 이중결합 피크가 나타나지 않고 DVB 가교제의 도입에 의한 3,100 cm^{-1} 부근의 방향족 CH 신축진동 피크 intensity가 증가하는 것으로 보아 가교가 진행되었음을 확인할 수 있었고 가교시간이 진행됨에 따라 이들 피크 intensity가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 가교가 진행에 따라 1,500 cm^{-1} 부근의 피크가 나타나는데 이는 C=C 이중결합의 피크가 적어지면서 불포화 컨주게이션 형태의 피크가 나타나는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 가교 HIPS의 술폰화 반응시간에 따른 술폰화 진행정도를 확인하기 위하여 분석한 FT IR 스펙트럼으로 Fig. 3에서 보는바와 같이 술폰화 반응이 진행됨에 따라 가교 HIPS에서 나타나지 않던 3,400 cm^{-1} 부근에서 OH에 의한 특성피크와 SO_3^- 의 특성피크가 1,050, 1,200 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것으로 보아 술폰화 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다[15]. 또한 술폰화시간이 증가할수록 이들 특성피크 intensity가 증가하였으며 가교시간이 증가함에 따라 1,050, 1,200 cm^{-1} 부근의 피크가 감소하는 경향을 보였으며 이로부터 Fig. 6의 SHIPS 멤브레인의 이온교환용량에 가교도가 영향을 미친다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

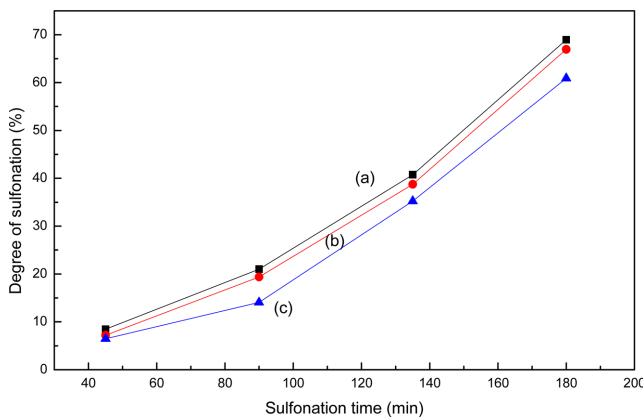


Fig. 4. Degree of sulfonation of SHIPS ion exchange membranes in various crosslinking time (min); (a)20, (b)40 and (c)60.

3-2. 이온교환막의 술폰화도

가교된 HIPS 멤브레인의 술폰화 반응시간을 변화시켜 합성한 SHIPS 이온교환막의 술폰화도를 측정하였는데 그 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. Fig. 4는 SHIPS 멤브레인의 술폰화 시간에 따른 술폰화도의 변화를 나타낸 그래프로 Fig. 4에서 보는바와 같이 SHIPS 이온교환막의 술폰화도는 반응시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며 최대 술폰화율은 66%까지 증가하였다. 또한 가교시간의 변화에 따른 술폰화율은 Fig. 4에서 보는바와 같이 가교시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 술폰화시간에 따른 술폰화도의 증가는 HIPS의 페닐기에 술폰산기의 치환반응이 일어나 para-치환위치의 술폰산기 치환율이 높아지기 때문이며 가교시간에 따른 술폰화율의 감소는 가교도가 증가함에 따라 분자의 mobility가 감소하여 페닐기에 술폰산기의 치환반응이 용이하지 않기 때문으로 사료되었다.

3-3. 함수율 측정

Fig. 5는 SHIPS 이온교환막의 술폰화 및 가교시간 변화에 따른 함수율과의 관계를 나타낸 것으로 Fig. 5에서 보는바와 같이 이온교환막의 함수율은 술폰화시간이 증가함에 따라 증가하다 술폰화시간 180분에서 다시 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 이온교환막의 함수율이 증가하는 것은 이온교환막에 도입된 술폰산기의 함량이 증가함에 따라 막의 친수화도가 증가하여 함수율이 높아지기 때문이며, 술폰화 시간 180분 이상에서 함수율이 감소하는 원인은 이온교환막에 도입된 술폰산기가 술폰화 반응을 하기보다 자체 반응하여 산가교반응으로 진행되는 경향이 강하기 때문으로 사료되었다. 한편 가교시간이 증가함에 따라 함수율이 최초로 높은 경향을 보이다가 술폰화가 진행되면서 산에 의한 가교가 발생하여 DVB에 의한 가교와 산에 의한 가교가 이온교환막에 복합적으로 작용하였고 이에 따라 가장 적은 가교가 일어난 40분 가교가 된 SHIPS 이온교환막에서 가장 높은 함수율을 나타냈으며 가교도가 증가함에 따라 술폰산기도 입량이 감소하고 가교에 따른 분자 mobility가 감소하기 때문으로 사료된다.

3-4. 이온교환용량

합성한 SHIPS 이온교환막의 술폰화 및 가교시간에 따른 이온교환용량의 변화를 측정하였는데 그 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. Fig.

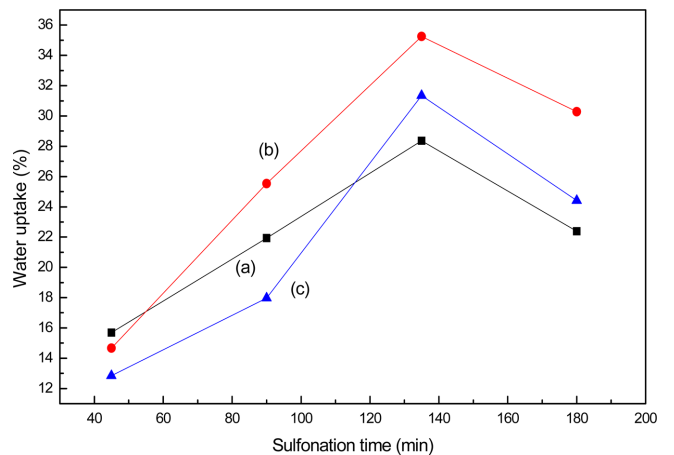


Fig. 5. Water uptake of SHIPS ion exchange membranes in various crosslinking time (min); (a)20, (b)40 and (c)60.

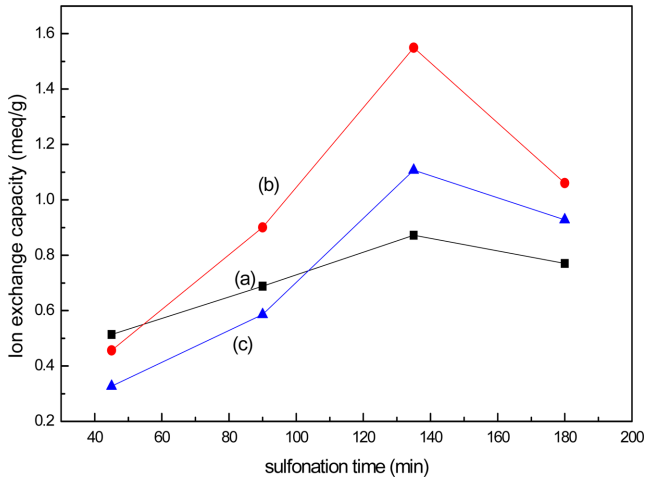


Fig. 6. Ion exchange capacity of SHIPS ion exchange membranes in various crosslinking time (min); (a) 20, (b) 40 and (c) 60.

6은 술폰화 및 가교시간과 막의 이온용량과의 관계를 나타낸 그래프로 Fig. 6에서 보는 바와 같이 막의 이온교환용량은 술폰화 시간이 증가함에 따라 증가하고 DVB에 의한 가교와 산가교가 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 SHIPS 이온교환막의 최대 이온교환 용량은 1.55 meq/g으로 매우 높게 나타났는데 이는 앞에서 설명한바와 같이 막의 폐닐기에 술폰산기가 많이 도입되었기 때문이며 적당한 가교로 인한 술폰화 반응이 용이하게 이루어졌기 때문으로 사료되었다. 그러나 술폰화 시간이 135분 이상에서는 오히려 이온교환용량이 낮아지는 경향을 보였는데 이는 도입된 술폰산기중 일부가 산가교 반응을 하였기 때문으로 사료되었다.

3-5. 막의 전기특성

합성한 SHIPS 이온교환막의 전기저항 및 이온전도도를 측정하였는데 그 결과가 Fig. 7, 8에 나타나 있다. Fig. 7은 SHIPS 이온교환막의 가교 및 술폰화 시간에 따른 전기저항과의 관계를 나타낸 그래프로 Fig. 7에서 보는 바와 같이 이온교환막의 전기저항은 술폰화 시간이 지남에 따라 감소하다 135분 이상에서 약간 증가하는 경향을 보였으며 135분에서 제조한 이온교환막의 전기저항 값이 0.4 Ω·cm² 가장 낮게 나타났으며 본 연구에서 기준막인 Nafion 117의

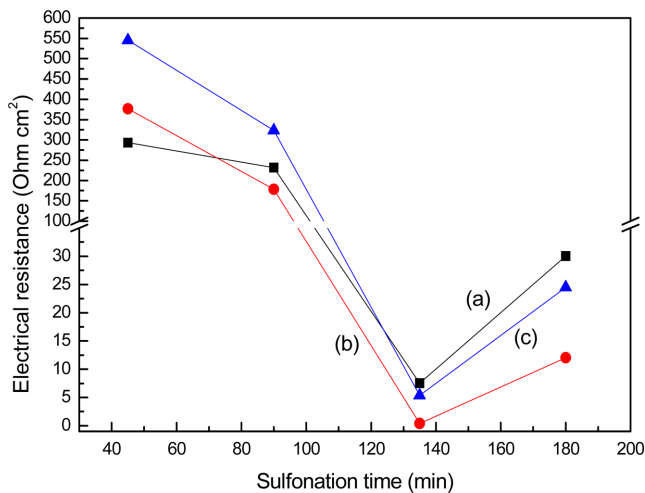


Fig. 7. Electrical resistance of SHIPS ion exchange membranes in various crosslinking time (min); (a) 20, (b) 40 and (c) 60.

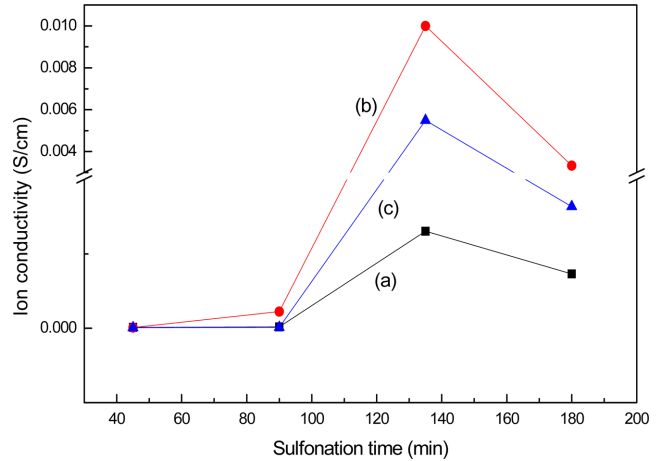


Fig. 8. Ion conductivity of SHIPS ion exchange membranes in various crosslinking time (min); (a) 20, (b) 40 and (c) 60.

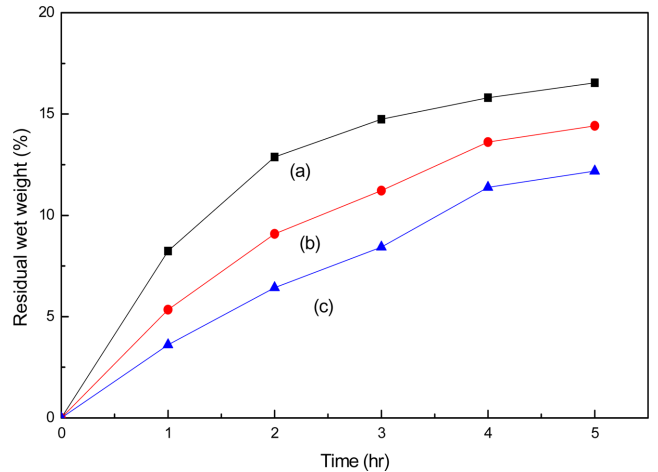


Fig. 9. Solubility test of 45 min sulfonated HIPS ion exchange membranes in various crosslinking time (min); (a) 20, (b) 40 and (c) 60.

전기저항(1.5 Ω·cm²)보다 매우 낮게 나타나는 것으로 보아 본 연구에서 제조한 이온교환막의 성능이 우수하다고 판단되었다.

한편 Fig. 8은 가교 및 술폰화 시간 변화와 이온교환막의 이온전도도와의 관계를 나타낸 그래프로 Fig. 8에서 보는 바와 같이 이온교환막의 이온전도도는 전기저항의 측정결과와 같은 경향을 보였으며 술폰화 시간 및 가교시간이 각각 135분, 40분인 이온교환막의 이온전도도가 0.1 S/cm로 가장 높게 나타났으며 이들 결과는 이온교환막의 전기저항 측정결과와 잘 일치하는 경향을 보였다.

3-6. 내구성시험

가교시간 및 술폰화 시간을 달리하여 두께(40 μm)를 일정하게 하여 제조한 이온교환막의 내구성을 시험한 결과가 Fig. 9에 나타나 있다. Fig. 9는 HIPS와 SHIPS 이온교환막의 내구성을 확인하기 위하여 DCE에 막을 일정크기(4 cm × 4 cm)로 절단하여 침적시킨 후 24시간 후 막을 꺼내어 증류수로 세척 후 건조시킨 후 막의 무게를 측정하여 침적전과 후의 무게변화로써 용해도를 측정된 결과로 Fig. 9에서 보는 바와 같이 이온교환막의 가교도가 증가함에 따라 용해도가 감소하는 것으로 보아 막의 내구성이 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 요구하는 함수율과 막의 성능을 충족시키

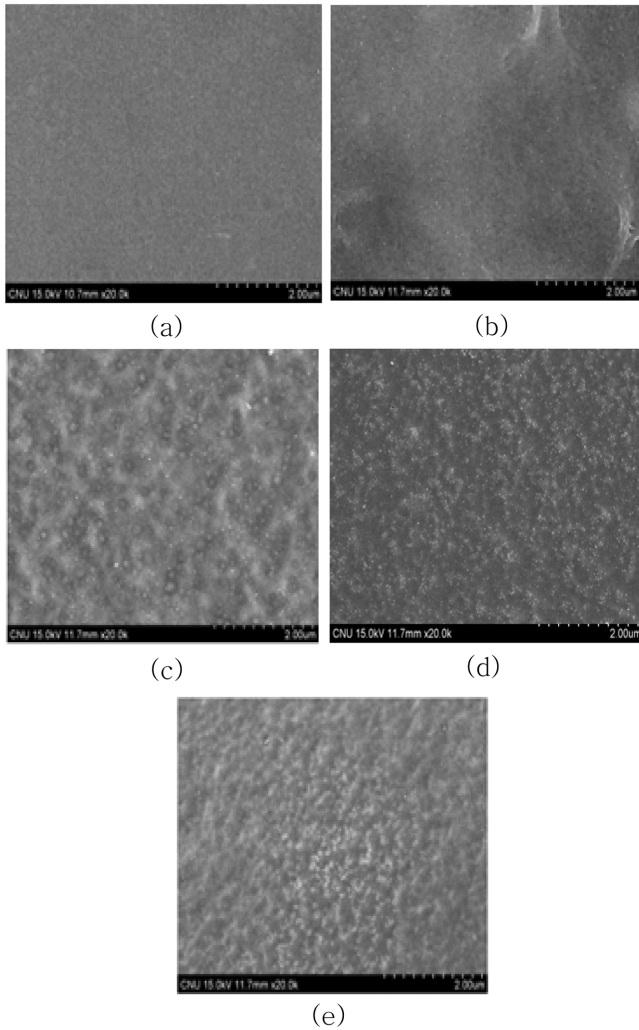


Fig. 10. SEM image ($\times 20.0$ k) of 3% DVB contained SHIPS ion exchange membranes in various sulfonation time; (a) HIPS, (b) 45 min, (c) 90 min, (d) 135 min, and (e) 180 min.

기 위해서는 이온교환막 제조 시 가교율의 조절이 매우 중요하다고 판단된다.

3-7. SEM morphology 관찰

가교시간 및 술폰화 시간을 달리하여 제조한 이온교환막의 표면 morphology 변화를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 하였는데 그 결과가 Fig. 10에 나타나 있다. Fig. 10은 가교시간을 달리하여 제조한 막의 SEM 사진으로 Figure에서 보는 바와 같이 HIPS 막 표면이 매우 균일하며 기공이 관찰되지 않았으며 가교시간에 따른 표면변화가 뚜렷이 나타나지 않는 경향을 보였다. 한편 술폰화 시간을 변화시켜 제조한 이온교환막의 경우 술폰화가 진행됨에 따라 HIPS 막의 균일한 표면에 비해 표면 morphology가 불균질하게 관찰되었는데 이는 술폰화에 따라 도입된 술폰산기에 의해 친수성이 증가하고 분자구조가 변화되었기 때문으로 판단되었으며 이들 SEM morphology로부터 HIPS 막의 술폰화가 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 HIPS의 가교 및 술폰화 시간을 달리하여 제조한 이온

교환막의 막특성을 시험한 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) SHIPS 이온교환막의 술폰화도는 술폰화 시간이 증가함에 따라 증가하였으며 반면 가교시간이 증가함에 따라 감소하였고 최대 술폰화율은 66%이었다.

(2) 막의 이온교환용량과 함수율은 DVB를 이용한 가교와 산가교의 역할에 의해 감소하였고 술폰화 시간이 증가함에 따라 증가하였으며 가장 높은 함수율과 가장 우수한 이온교환용량은 각각 35.2%, 1.55 meq/g이었다.

(3) SHIPS 이온교환막의 전기저항 및 이온전도도는 가교시간이 짧고, 술폰화 시간이 135분일 때 우수하였으며 각각 $0.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 0.1 S/cm 로 가장 우수하였으며, Nafion 117 막의 그것보다 우수한 값을 나타내었다.

(4) SHIPS 이온교환막의 유기용매에서의 내구성은 가교도가 높을수록 높게 나타났으며 술폰화시간이 증가함에 따라 감소하였다. 또한 막의 표면은 술폰화 반응이 진행됨에 따라 표면이 불균질하게 변화되는 것을 확인하였다.

(5) 따라서 이러한 결과로부터 물성이 우수한 이온교환막을 제조하기 위하여 가교시간 및 술폰화 반응시간의 조절이 매우 중요하다고 판단된다.

감 사

본 논문은 교육과학기술부에서 시행하는 에너지기술개발사업(2010-1365)과 원천기술개발사업(2010-1488)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Lee, D. H., Kang, Y. S. and Kim, J. H., "Olefin Separation Performances and Coordination Behaviors of Facilitated Transport Membranes Based on Poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene)/silver Salt Complexes," *Macromol. Res.* **17**, 104(2009).
- Kariduranavar, M. Y., Nagarale, R. K., Kittur, A. A. and Kulkarni, S. S., "Competitive Transport of Ionic Liquids and Impurity Ions During the Electrodialysis Process," *Desalination*, **197**, 225(2006).
- Yang, Y. and Holdcroft, "Synthetic Strategies for Controlling the Morphology of Proton Conducting Polymer Membranes," *Fuel-Cells*, **2**, 171(2005).
- Lee, W. M., Gil, S. C., Lee, H. J. and Kim, H. K., "Improved Mechanical Strength of Partially Sulfonated Polystyrene-poly(Dimethylsiloxane) Block Copolymer Proton Exchange Membranes by Nanoscale Sequestration of Thermally Crosslinked Silicone," *Macromol. Res.* **17**, 451(2009).
- Strathmann, H., Electrodialysis and related processes, in: R.D. Nobe, S.A. Stern (Eds.), *Membrane Separation Technology: Principles and Applications*, Elsevier Science B.V., 214(1995).
- Park, H. S., Kim, Y. J., Hong, W. H., Choi, Y. S. and Lee, H. K., "Influence of Morphology on the Transport Properties of Perfluorosulfonate Ionomers/polypyrrole Composite Membrane," *Macromolecules*, **38**, 289(2005).
- Cho, I. H., Baek, K. W., Lee, C. S., Nho, Y. C., Yoon, S. K. and Hwang, T. S., "Synthesis of Sulfonated POF-g-Styrene Ion Exchange Fibers by Radiation-Induced Polymerization and Properties of

- Ammonia Adsorption;" *Polym(Korea)*, **31**, 1(2007).
8. Ok, J. L., Kim, D. W., Lee, C. J., Choi, W. C., Cho, S. M. and Kang, Y. K., "Modified Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Membranes Prepared Via a Radiation Grafting Method for Fuel Cell Application;" *Macromol. Res.* **17**, 825(2009).
 9. Kim, D. H. and Kim, S. C., "Selective Coordination of Silver Ions to Poly(styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene) and Its Influence on Morphology and Facilitated Olefin Transport;" *Macromol. Res.* **16**, 457(2008).
 10. Masuelli, M., Marchese, J. and Ochoa, N. A., "SPC/PVDF Membrane for Emulsified Oily Wastewater Treatment;" *J. Membr. Sci.*, **326**, 688(2009).
 11. Jeong, B. Y., Song, S. H., Baek, K. W., Cho, I. H. and Hwang, T. S., "Preparation and Properties of Heterogeneous Cation Exchange Membrane for Recovery of Ammonium ion from Waste Water;" *Polym(Korea)*, **30**, 486(2006).
 12. Kang, M. S., Choi, Y. J., Choi, I. J., Yoon, T. H. and Moon, S. H., "Electrochemical Characterization of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) (S-PES) Cation-exchange Membranes;" *J. Membr. Sci.* **216**, 39(2003).
 13. Chen, S. L., Krishnan, L., Srinivasan, S., Benziger, J. and Bocarsly, A. B., "Ion Exchange Resin/polystyrene Sulfonate Composite Membranes for PEM Fuel Cells;" *J. Membr. Sci.* **243**, 327(2004).
 14. Chen, J. H., Asano, M., Yamaki, T. and Yoshida, M., "PVDF/PMMA Brushes Membrane for Lithium-ion Rechargeable Batteries Prepared Via Preirradiation Grafting Technique;" *J. Membr. Sci.* **269**, 194(2006).
 15. Choi, B. G., Park, H. S., Im, H. S., Kim, Y. J. and Hong, W. H., "Influence of Oxidation State of Polyaniline on Physicochemical and Transport Properties of Nafion/polyaniline Composite Membranes for DMFC;" *J. Membr. Sci.* **324**, 102(2008).