

술폰화 폴리술폰을 이용한 이온교환막의 제조 및 특성에 관한 연구

최 창일, 장 순호, 전 경용, 한 학수, 조 영일
연세대학교 화학공학과

A Study on Preparation and Characteristics of Sulfonated Polysulfone for Ion-Exchange Membrane.

Chang-Il Choi, Soon-Ho Jang, Chun Kyoung-yong, Hak-Soo Han, Yung-Il Joe
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

서 론

Polysulfone(PSF)는 가수분해와 산화에 강하고, 좋은 열적 안정성과 기계적 강도를 보이는 중요한 공학적 열가소성 수지이다. 가장 널리 상업적으로 이용되는 물질은 Poly(arylene ether sulfone)으로 UDEL polysulfone등으로 알려져 있다. 비록 이 물질들은 우수한 특성이 많고 여러가지 합성막에서 공극지지체로서 사용되었지만 그 자체로서 친수성을 필요로 하는 막 응용에 있어서는 유용성을 발견하지 못했다. 그러나 현재 Polysulfone은 술폰화등에 의한 의한 작용기 부여로 이온교환막에 응용되어 염분해 응용에 뛰어난 재료로 평가되고 있으며, Redox 전지의 격막 및 연료전지용 고분자 전해질로서의 수행이 가능하다고 보고되고 있다.

본 실험에서는 플루오르계 이온교환막 수요를 대체할 목적으로 고온과 산화에 약한 막의 저항력 향상을 위해 가수분해적으로 안정한 Poly(arylene ether sulfone)을 술폰화하여 양이온교환막을 제조하였고 그 특성을 분석, 고찰하였다.

실험 방법

1. Sulfonated polysulfone(SPSF)의 제조

Polysulfone(PSF)은 Ultrason 3010(BASF)을 사용하였다. 80℃ oven에서 건조된 PSF를 1,2-dichloroethane에 질소 분위기에서 용해시킨 후, trimethylchlorosilane을 첨가한다. 그후 1,2-dichloroethane과 chlorosulfonic acid(HSO₃Cl)의 혼합물을 천천히 첨가한다. 30℃ 일정 온도에서 약 12시간 500r.p.m.으로 교반하여 균일하게 된 반응용액을 메탄올을 첨가하면서 계속 500r.p.m.으로 교반한다. 생성된 polymer를 물과 메탄올을 이용하여 세척한 후 100℃의 진공에서 건조한다. 이후 추출장치인 Soxhlet을 이용하여 불순물을 제거한다.

제조된 SPSF는 반응시, chlorosulfonic acid과 PSF의 molar ratio로 정의하였다. 예로서 SPSF-0.7은 chlorosulfonic acid/PSF의 molar ratio가 0.7이다.

2. Casting

제조된 각각의 SPSF에 용매인 dimethylformamide(DMF)를 첨가하여, 약 30wt%의 용액을 만든다. 이 polymer용액을 실리콘 웨이퍼 위에서 r.p.m.을 변화시키며 spin coating하여 제막한다. 제조된 막은 결과적으로 8시간 동안 80~100℃에서 1mbar의 진공 하에서 건조한다.

3. SPSF막의 특성 평가

합성막의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR (BIO-RAD, FTS-65)을 사용하여 분석하고, 막의 열적 안정성(thermal stability)은 TGA (thermo gravimetric analyzer, Polymer Lab)로 30~700°C의 온도 범위에서 승온속도를 10°C/min로 하여 측정한다.

4. 이온교환용량 측정

시료막을 증류수로 세정한 후 1 M HCl 용액 중에 막을 담근다. 이 액을 여러 번 바꾸어 주면서 6 시간 이상 방치한다. 완전히 H⁺형으로 된 시료막을 증류수로 세척한 후 메틸레드 지시약으로 HCl이 더 이상 침출되지 않을 때까지 충분히 세정한다. 이것을 약 100 mL 2 M NaCl 용액 중에 침적시킨다. 1시간마다 2회 NaCl 용액을 바꾸어 주고, 마지막으로 6 시간 이상 침적시켜 H⁺와 Na⁺를 교환시킨다. 시료막을 꺼내어 AgNO₃로 백색 침전이 완전히 없어질 때까지 증류수로 충분히 세정한다. 침적액과 세액을 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 표준가성소다 용액으로 적정한다.

5. 함수율 측정

Na⁺형이 된 시료막을 꺼내어 표면에 부착한 수분을 여과지로 빨리 닦아 낸 다음 밀폐 용기에 넣고 칭량한다. 다음으로, 이것을 110°C 진공 oven에 넣어 건조하여 수분을 완전히 제거시킨 후, 밀폐용기로 옮겨 질량을 측정한다. 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조수지 1g 기준으로 구하여 함수율로 한다.

6. 고정이온 농도 계산

이온교환용량(A_R)과 함수율 W(% , g H₂O / g dry resin)로부터, 막 중의 물에 대한 고정이온농도 A_w (meq/g H₂O) 를 다음 식으로 구한다.

$$A_w = A_R/W$$

실험결과 및 결론

1. Sulfonated polysulfone 의 특성

SPSF의 술폰기 확인을 위하여 FT-IR을 통하여 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타나 있는 1010-1028 cm⁻¹, 1298-1325 cm⁻¹ 근방의 피크 변화로부터 술폰기를 확인하였다. Fig. 2는 SPAS 및 PSF의 TGA 결과를 나타낸다. 술폰기가 증가함에 따라 Tg (SPSF-0.25)는 190°C 에서 Tg (SPSF-1.0)는 270°C 정도로 상승하였으며, 이는 술폰화를 통해 막의 내열성이 향상되었음을 의미한다.

2. SPSF막의 특성 평가

제조한 술폰막의 이온교환용량, 함수율, 고정이온농도를 Table 1과 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다. 술폰기 함유량이 증가함에 따라 함수율 및 이온교환 용량이 증가하는 것을 보이고 있다. 또한 상용막인 Nafion 117 과 비교하여 SPSF막들은 막 특성에 있어 상응하거나 부분적으로 큰 값의 물성치를 보였다.

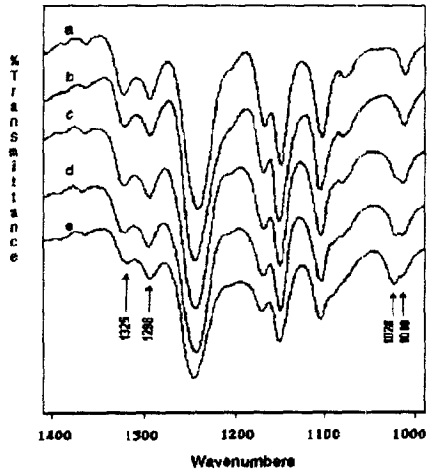


Fig. 1. FT-IR Spectroscopy of PSF and SPSF.

- (a) PSF
- (b) SPSF 0.25
- (c) SPSF 0.50
- (d) SPSF 0.75
- (e) SPSF 1.00

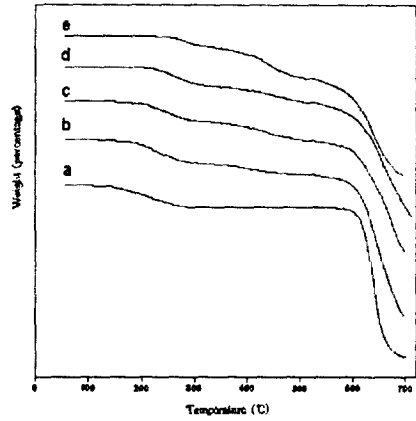


Fig. 2. TGA thermogram of PSF and SPSF.

- (a) PSF
- (b) SPSF 0.25
- (c) SPSF 0.50
- (d) SPSF 0.75
- (e) SPSF 1.00

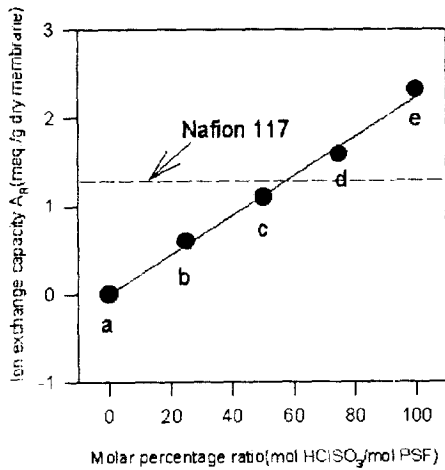


Fig. 3. Effect of molar ratio on ion exchange capacity.

- (a) PSF (b) SPSF 0.25 (c) SPSF 0.5 (d) SPSF 0.75 (e) SPSF 1.0

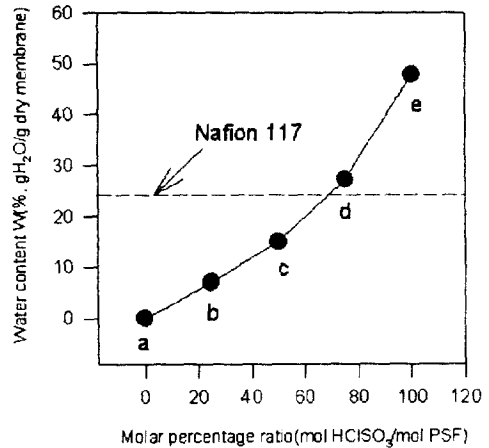


Fig. 4. Effect of molar ratio on water content.

- (a) PSF (b) SPSF 0.25 (c) SPSF 0.5 (d) SPSF 0.75 (e) SPSF 1.0

Table 1. Physical Properties of Sulfonated Polysulfone Membrane

Membrane	Ion exchange capacity(A_R) (meq/g dry membrane)	Water Content(W) % (gH ₂ O/g dry membrane)	$A_u=A_r/W$ (meq./gH ₂ O)
SPSF-0.25	0.63	7.2%	0.88
SPSF-0.5	1.11	15.1%	7.35
SPSF-0.75	1.58	27.2%	5.81
SPSF-1.0	2.32	47.8%	4.85
Nafion117	1.32	23.8%	5.55

이러한 실험 결과는 Sulfonated Polysulfone막이 열적으로 안정하고, 이온교환용량당 양이온 교환막으로써의 기본 물성이 충족되므로, 앞으로의 연구를 통한 최적 제막조건의 결정 및 투과실험을 이용한 막 성능 평가등을 분석하여 실용화 가능성을 타진할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 緒方直哉, 吉川正和 : “有機合成化學”, 40(10), 939(1982).
2. Shimidzu, T., et al. : *Makromol. Chem.*, 178, 1923(1977).
3. Brown, G., Thomas, D., and Selogny, E. : *J. Membrane Biology*, 8, 313(1972).
4. Shimidzu, T. : *Kobunshi*, 32, 78(1983).
5. 北條舒正 : “キシート樹脂. 이온交換樹脂,” 講談社(1976).
6. Guiver M D, Croteau S, Hazlett J D, Kutowy O. : *Brit Polym J*, 23, 29(1990).
7. Peng Z H, Nguyen Q T, Neel J. : *Makromol Chem.*, 190, 437(1989).
8. R. Nolte, K. Ledjeff : *J. of Membrane Science*, 83, 211(1993).