

방사선 그라프트 중합법에 의한 이온교환막의 합성과 투과특성

김준구, 안현진, 김민
동국대학교 안전공학과

Synthesis and characterization of ion-exchange membrane by the radiation induced graft polymerization

Jun-Gu Kim, Hyun-Jin An, Min Kim
Department of Safety Engineering, Dongguk University

1. 서론

이온교환수지는 폴리머 기재에 이온교환체가 결합되어 있는 물질이며, 치환되는 이온의 종류에 따라 양이온교환수지¹⁾와 음이온교환수지²⁾로 분류된다. 주로, 이온교환수지는 수 처리, 중금속이온의 제거, 아미노산 분리, 촉매로서 이용되고 있다. 본 연구에서는 공업적으로 널리 사용되고 있는 다공성 중공사막(porous hollow fiber membrane)을 이용하여 방사선 그라프트 중합³⁾을 한 후, 화학적인 개질 방법으로 양이온과 음이온교환기를 도입하였다.

방사선 그라프트 중합법은 필름, 중공사막, 부직포와 같은 여러 가지 형상과 재질의 기재를 취할 수 있다는 점에서 아주 우수한 방법이다. 현재까지 중합된 그라프트체인을 폴리머 기재로부터 분리할 수 없기 때문에 직접적인 그라프트체인의 특성을 평가하기 어렵다.^{4, 5)} 따라서, 본 연구에서는 방사선 그라프트 중합법에 의해 작성된 이온교환막에, 양이온과 음이온을 투과시킴으로서, 투과유속과 흡착량으로부터 그라프트체인의 특성을 검토하고자 한다.

본 연구의 목적은 다음과 같다.

- (1) 방사선 그라프트 중합법에 의해 양이온교환기와 음이온교환기의 도입 반응 조건을 검토한다.
 - (2) 제조된 이온교환막의 순수투과유속을 알아본다.
 - (3) 제조된 이온교환막의 흡착성능과 투과유속의 변화를 검토한다.
- 여기서, 양이온교환기로서 술폰산기(SO₃H)와 음이온교환기로서 디에틸아민기(N(C₂H₅)₂)를 사용하였다.

2. 실험

(1) 양이온과 음이온교환기의 도입

내경과 외경이 각각 1.9mm와 3.2mm이고, 평균 pore 직경이 0.34 μ m, 공률을 72%인 microfiltration(MF)막을 기제로 사용하여 에폭시기를 가지는 glycidyl methacrylate (GMA: CH₂=CCH₃COOCH₂CHOCH₂)를 방사선 그라프트 중합법으로 도입하였다. GMA가 도입된 막을 각각 Sodium sulfite /isopropyl alcohol /water=10/15/75 (weight ratio)의 혼합액과 Diethylamine /water=50/50 (volum ratio)에 반응하여 술폰산기(Sulfonic acid:-SO₃H)와 디에틸아민기(Diethylamine:-N(C₂H₅)₂)를 도입하였다. 이 때 얻어진 막을 SA막과 DEA막이라 하고 이온교환기함량, 전화율을 다음 식으로 정의하였다.

$$\text{이온교환기함량} = (W_2 - W_1) / W_2 M_2 \times 1000 \text{ [mol/kg]}$$

$$\text{전화율} = M_1 (W_2 - W_1) / M_2 (W_1 - W_0) \times 100 \text{ [%]}$$

여기서, W₀, W₁, W₂은 각각 기재, GMA막, 이온교환막의 중량을 나타내고 M₁, M₂는 각각 GMA와 반응에 사용된 이온교환기의 분자량을 나타낸다. SA막과 DEA막에 남아있는 에폭시기를 각각 1M 황산(H₂SO₄)에 353K로 2hr동안 반응하였고, 50v/v% EA(Ethanolamine : C₂H₄NH₂OH) 수용액에 303K로 5hr동안 반응하여 SA-Diol막과 DEA-EA막을 제조하였다.

(2) 양이온과 음이온교환막에 순수투과특성

Fig. 1에 나타난 시험장치를 이용하여 길이 약10cm의 증공사막을 U자형으로 하고 물을 0.1MPa의 압력으로 막의 내면에서 외면으로 투과시켰으며, 정해진 시간 내에 투과한 물의 체적을 측정하

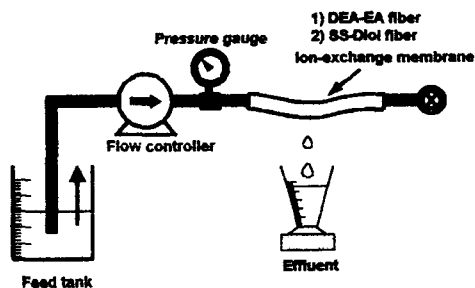


Fig. 1 Experimental apparatus

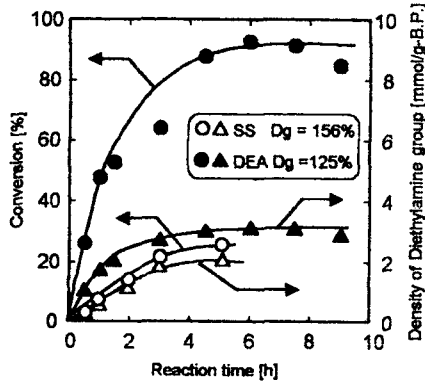


Fig. 2 Conversion of the epoxide group into a functional groups and density of function groups vs reaction time

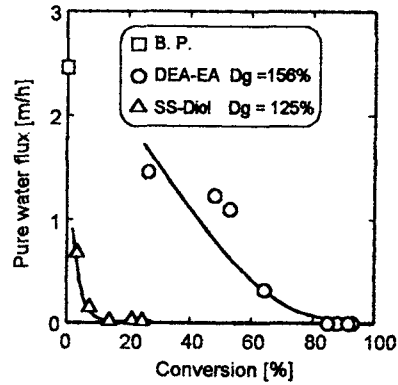


Fig. 3 Pure water flux as a function of conversion

여 막 내면을 기준으로 투과유속을 계산하였다.

(3) 양이온과 음이온교환막의 흡착과 투과특성

SA-Diol막과 DEA-EA막의 이온흡착성과 투과특성을 투과법에 의해 조사하였다. 투과해 나온 용액의 농도를 양이온(Cd^{2+})은 적정수준으로 희석한 후, 원자흡광분광광도법 (AAs; Atomic Absorption Spectrophotometry)으로 분석하였고, 음이온(Cl^-)은 질산은 적정법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 양이온과 음이온교환기의 도입

Fig. 2에 나타난 바와 같이 SA막의 경우, 반응시간 5hr에 양이온교환기 밀도는 2.14 mmol/g와 전화율 25%로 나타났고, DEA막은 반응시간 6hr부터 전화율 92%로 일정하게 나타났으며, 이때 음이온교환기의 밀도는 3.09 mmol/g으로 나타남을 보여주고 있다.

(2) 양이온과 음이온교환막의 순수투과특성

SA-Diol막과 DEA-EA막의 순수투과유속의 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 두 막 모두 이온교환기가 도입됨에 따라 투과유속이 감소함을 보이고 있다. 이것은 이온교환기가 가지는 전하의 반발력으로 pore의 유효직경이 감소함을 설명할 수 있다.

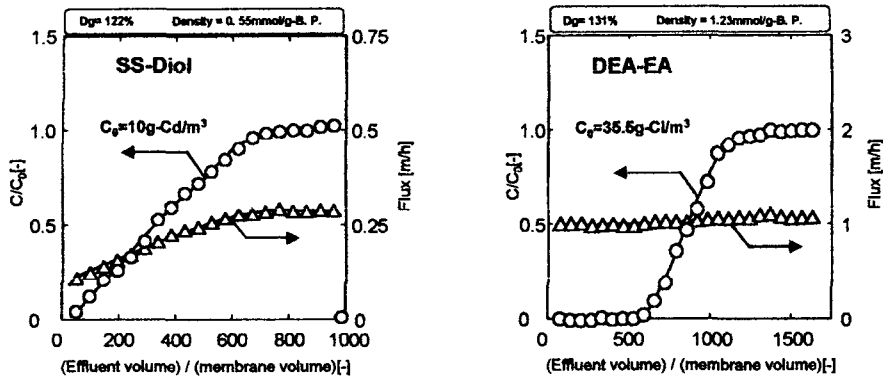


Fig. 4 Breakthrough curves and flux as a function of DEV

(3) 양이온과 음이온교환막의 흡착과 투과특성

Fig. 4는 두 가지의 이온교환막에 각각 양이온과 음이온이 흡착함에 따라 파과곡선과 투과유속과의 관계를 나타내었다. SA-Diol막은 0.1MPa의 일정압력으로 투과했을 때 양이온이 흡착함에 따라 투과유속이 0.1m/h에서 0.28m/h로 증가하지만, DEA-EA막은 음이온이 흡착되는 것과 무관하게 거의 1.0m/h로 일정하게 나타나고 있다. 이것은 흡착량과 이온교환기함량의 관계가 SA-Diol막은 $H^+ : Cd^{2+} = 2 : 1$ 로 이온교환이 이루어져 GMA 체인의 가교로 인하여 pore의 유효직경이 감소하고 DEA-EA막은 $OH^- : Cl^- = 1 : 1$ 로 이온교환이 이루어져 그래프트 체인의 형상에 변화가 없음을 알 수 있다.

4. 참고문헌

1. Mitsubishi Kasei Co. Manual, DIAION; p.154, (1995).
2. Pharmacia Biotech Co. Sepharose Catalog; Pharmacia Biotech Co.:Uppsala, Sweden, (1994).
3. Min Kim, K. Saito, *Reactive & Functional Polymers*, 40, p.275-279, (1999).
4. S. Tsuneda, T. Endo, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, I. Ishigaki, *J. Membr. Sci.* 71, p.1-12, (1992).
5. W. Lee, S. Furusaki, K. Saito, T. Sugo, K. Makuuchi, *Biotechnol. Prog.* 12, p.178-183, (1996).