멤브레인(Membrane Journal)
Vol.5, No.1, March, 1995, 26-34

Carboxylated Polysulfone/MeVpI-DVB 막의 제조와 특성에 관한 연구

김 관 식 · 전 경 용 · 조 영 일

연세대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 7월 18일 접수, 1994년 12월 16일 채택)

A Study on the Preparation of Carboxylated Polysulfone/MeVpI-DVB Membranes and Its Characteristics

Gwan-Sig Kim, Kyoung-Yong Chun, and Yung-Il Joe

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University

(Received July 18, 1994, Accepted December 16, 1994)

요 약 : 본 연구에서는 고분자 주사슬에 카르복실기를 도입하는 방법으로서 직접 리튬화 반응을 이용하여 polysulfone을 카르복실화(CPSf)한 후, 음이온에 대해 선택성이 있는 것으로 알려진 pyridinium 양이온을 고정전달자로 한 poly-(1-alkyl-4-vinylpyridinium iodide-co-divinylbenzene) (MeVpI-DVB)을 합성하고, 이들을 혼합한 고분자 분리막을 제조하여 특성화 한 후, 막의 열적특성 및 투과특성을 고찰하였다. CPSf와 MeVpI-DVB의 합성으로 혼성 반응 생성물이 아닌 blend가 형성되었으며, MeVpI-DVB에 대해 CPSf의 함량이 많을수록 열적안정도가 우수함을 알 수 있었고, 합성막은 종류에 따라 이온교환용량은 1.0~1.8(meq/g dry mem.), 함수율은 0.16~0.26(g H_2O/g dry mem.), 고정이온농도는 6.4~7.3 (meq/g H_2O)의 범위를 보였다. Cl^-의 플럭스 변화는 CPSf함량이 많을수록 증가하는 경향을 나타내었다.

Abstract: In this study, polysulfone was carboxylated(CPSf), as a method of introducing carboxyl group to polymer main chain using direct lithiation reaction. Then, poly(1-alkyl-4-vinylpyridinium iodide-co-divinylbenzene) (MeVpI-DVB) containing pyridinium cation which has an anion selectivity as a fixed carrier was synthesized. And polymer membranes were prepared by mixing CPSf and MeVpI-DVB. Characteristics and permeation of membranes were investigated. As a result of synthesizing CPSf/MeVpI-DVB, blend was formed, not new copolymer. As the content of CPSf amount increasing, thermal stability of membranes was increasing. Ion exchange capacity was 1.0~1.8(meq/g dry mem.) and water content was 0.16~0.26(g H_2O/g dry mem.) and fixed ion concentration was 6.4~7.3(meq/g H_2O) in synthetic membranes. The Cl^- flux showed an increase due to the increase of CPSf content.

1. 서 론

막의 기본적 기능은 분리 및 수송으로써, 주로 기질의 확산이나 여과에 의해 행해지는 분리기능과, 기질분자의 크기에 의한 분자체로서의 분리능력을 갖는 것이 대부분이다[1-4]. 현재, 널리 상용되고 있는 고분자 분리막의 한 종류인 이온교환막은 내부세공에 음이온이나 양이온이 막 물질의 일부로써 고정된 구조를 가지고 있어 보통의 격막에서는 볼 수 없는 특징을 가지고 있으며, 그 중 현저한 것으로는 이온의 선택투과성을 들 수 있다. 이러한 이온교환막은 전기투석, 전해투석, 연료전지의 막 등에 이용된다. 또한,

바닷물의 농축에 의한 소금의 제조, 탈염에 의한 공업용수 및 음료수의 제조, 도금공장의 폐수처리, 식품 및 의약품 공장 등에서 폭넓게 사용되고 있다. 한편, 고분자막의 기계적 강도를 향상시키기 위해 polysulfone, polyethylene, polystyrene, poly(vinylchloride), polypropylene 등의 열가소성 수지를 바인더로 사용하기도 한다. polysulfone은 내열성, 내약품성, 내유기용매성을 가지고 넓은 pH범위에서 사용할 수 있는 열가소성수지로써 가수분해와 산화에 잘 견디고 우수한 기계적 성질과 열안정도를 가지는 반면에 소수성수지이기 때문에 합성막의 투과유속을 저하시키게 된다[5]. 이러한 문제점을 해소하기 위해 고분자 주사슬에 친수성기를 도입하여 제막하는 방법, 제막된 막의 표면을 개질하여 친수성기를 도입하는 방법과 친수성 고분자와 소수성 고분자를 혼합하여 막의 친수성을 높이는 방법을 이용하여 왔다. 이전에는 주로 친수성의 향상을 위해 주로 다양한 술폰화 과정을 통한 화학적 개질이 이용되었으며, 최근에는 Himeshima와 Kurihara 등이 acetylation과 bromoform 반응의 2단계 공정에 의한 친수성 카르복실화 고분자의 제조를 연구 보고한 바 있다[5, 6]

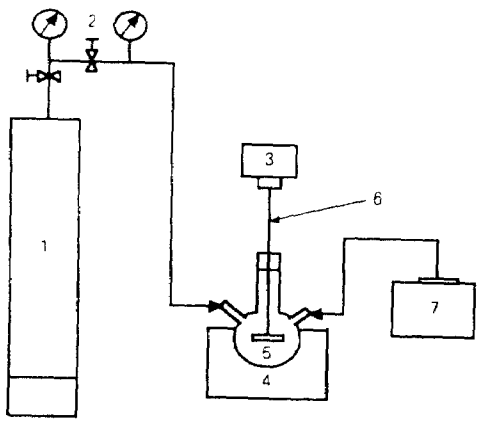
본 연구에서는 polysulfone의 친수성을 주기 위해 직접 리튬화 반응을 이용하여 polysulfone을 카르복실화한 후, 음이온에 대해 선택성이 있는 것으로 알려진 pyridinium 양이온을 고정전달자로 한 poly(1-alkyl-4-vinyl- pyridinium iodide-co-divinylbenzene)(MeVpl-DVB)을 합성하고, 이들을 혼합한 고분자 분리막을 제조하여 특성화 한 후, 막 특성 및 투과특성을 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2. 1. 고분자 제조

2. 1. 1. Carboxylated Polysulfone(CPSf)

시료는 사용전에 120℃에서 24시간 동안 건조한 Polysulfone(Ultrason 3010, BASF)을 사용하였고, 용매는 THF(tetrahydrofuran)로 하였다. 또한 리튬화 반응에서는 n-butyllithium(anhydrous)과 dry-ice를 이용하였다. 실험은 아르곤 가스 주입구와 mechanical stirrer 를 장치한 1l 플라스크에서 수행하였고, 리튬화 반응은 dry-ice/alcohol bath에서 −50℃까지 냉각된 상태에서 이루어졌다[7]. Fig. 1에 실험 장치도를 나타내었다.



1. Argon tank
2. Regulator
3. Motor
4. Dry-ice/alcohol both
5. 2-Branch pirex flask (1L)
6. Teflon stirrer
7. Micropump

Fig. 1. Schematic diagram of carboxylation apparatus.

Carboxylated Polysulfone 0.88[0.88: BuLi/PSf의 몰비]

THF 500ml에 PSf 50g(0.11mol)을 녹인 용액을 dry-ice/alcohol bath에서 −50℃까지 냉각시킨 후 n-butyllithium 10ml(0.1mol)을 syringe pump로 30ml/h의 속도로 주입하였다. 혼합물이 초기에는 녹색으로 변하며, 반응이 진행됨에 따라서 적갈색을 띠면서 점도가 증가하였다. n-butyllithium 첨가 후 용액을 15분간 교반시키고 450g 가량의 dry-ice를 리튬화된 폴리술폰에 넣은 다음, 격렬하게 교반시켰다. Dry-ice를 첨가하는 동안에는 플라스크 내의 습기가 응축되는 것을 막기 위해서 아르곤 가스를 빠르게 흘려보냈다. 결과적으로 생성된 두텁고 흰 고분자 침전물에서 잔류 THF 용액을 제거한 후에 상온까지 온도가 올라가도록 방치한 다음, 에탄올로 세척하고 80℃의 dry-oven에서 24시간 동안 건조하였다.

Carboxylated Polysulfone 2.21[2.21: BuLi/PSf의 몰비]

THF 500ml에 PSf 40g(0.09mol)을 녹인 용액으로 전과 같은 실험방법으로 진행하였다. 단지, 잔류 THF하에서의 고분자의 용해도 때문에 에탄올 대신 이소프로판올로 세척하였다. Table 1에는 카르복실

Table 1. The Condition of Carboxylation Reaction

Molar Ration BuLi/PSf	BuLi (mol)	PSf (mol)
0.88	0.1	0.113
2.21	0.2	0.090

Temperature: −50℃(in dry-ice/alcohol bath)
Solvent: THF
BuLi injection rate: 30ml/h

화의 반응조건을 나타내었다.

2.1.2. Poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-divinylbenzene)의 제조[8, 10]

먼저 poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)을 제조한 후, 이를 다시 iodomethane과 반응시켜 poly(1-methyl-4-vinyl-pyridinium iodide-co-divinylbenzene)분말을 제조하였다. 시약으로써 4-vinylpyridine(4-Vp) (Aldrich Chemical Co.)은 진공증류(65℃/15mmHg)하여 정제하였고, divinyl-benzene(DVB) (Aldrich Chemical Co.)은 혼합되어 있는 ethylstylene과의 분리가 어렵고 사용량이 적으므로 함량을 계산하여 사용하였다. DVB의 몰비를 4-Vp에 대해 8mol%로 고정시킨 후, 질소 분위기 하에서 BPO (benzoylperoxide)를 중합개시제로 희석제인 decaline 존재하에 중합하여 poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) (Vp-DVB)을 제조하였다. 이때의 중합온도는 80℃, 중합시간은 12시간으로 하였다. 다음에는 alkylation 공정으로써 중합된 고분자를 50% 과량의 iodomethane이 들어있는 DMF(dimethylformamide) (20g/70ml) 용액에 넣어 질소 분위기 하에서 24시간 교반시켰다. 황록색의 반응생성물을 에탄올로 세척한 후 30℃에서 진공건조하여 poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-divinylbenzene) (MeVpI-DVB)을 제조하였다.

2.1.3. CPSf와 MeVpI-DVB의 혼합 및 합성막의 제조

카르복실화시킨 polysulfone을 선정한 용매(DMF)에 용해시킨 후 원하는 중량비의 MeVpI-DVB를 넣어 80℃에서 12시간 동안 교반하였다. 이 혼합물을 casting한 후 vaccum dry oven에서 60℃로 9시간 동안 용매를 증발시켜 MeVpI-DVB/CPSf 막을 제조하였다(Table 2).

Table 2. Condition of Preparation of MeVpI-DVB/CPSf Membrane

CPSf Concentration	MeVpI-DVB (g)	CPSf (g)
40 wt. %	3.0	2.0
70 wt. %	1.5	3.5
100wt. %	0.0	5.0

Solvent: DMF
Casting Volume: $10cm^3$
Temperature: 80℃
Reaction Time: 12h

2.2. CPSf 및 MeVPI-DVB의 구조 및 물성 측정

2.2.1. CPSf의 특성

CPSf의 카르복실기를 확인하기 위하여 FT-IR(BIO-RAD, FTS-65)을 사용하였고, 열적안정성 평가를 위하여 TGA(thermogravimetric analyzer, Shimadzu)로 분석하였다. 또한, PSf와 CPSf의 분자량 측정을 위하여 GPC(Gel Permeation Chromatography, Waters 150C)를 사용하였다.

2.2.2. MeVpI-DVB의 특성

먼저 중합체 MeVpI-DVB의 구조 및 4차 암모늄을 평가하기 위하여 IR(JAS. Co IR-810)을 사용하여 분석하였다. 분쇄한 MeVpI-DVB의 입자크기 및 분포는 particle analyzer(Horiba CAPA-300 particle analyzer)를 이용하여 측정하였다.

2.3. 합성막의 특성

2.3.1. 합성막의 구조특성 및 열적 특성

합성막의 구조를 알아보기 위해 FT-IR(BIO-RAD, FTS-65)을 사용하여 분석하였으며, 합성된 막의 표면을 SEM(scanning electron microscope, AKASHI DS-130) 사진을 통해 살펴보았다. 또한 합성된 막의 열적 안정성(thermal stability)은 TGA (thermogravimetric analyzer, Shimadzu)로 30~700℃의 온도범위에서 승온속도를 10℃/min로 하여 측정하였다.

2.3.2. 합성막의 전기화학적 특성

이온교환용량[9]

합성막의 이온교환용량을 다음과 같이 측정하였다. 먼저, 시료막을 증류수로 세정한 후 2M $NaNO_3$ 용액 중에 30분간 담근 다음 세척하고, 2M NaCl 중에

액을 여러번 바꾸어 주면서 6시간 이상 방치했다. 완전히 Cl^-형으로 된 시료막을 증류수에 미량의 $AgNO_3$을 넣은 세척액에서 백색 혼탁이 없어질 때까지 충분히 세정하고, 약 30ml의 2M $NaNO_3$ 중에 침적시켰다. 1시간마다 2회 액을 바꾸어 주었으며(각 30ml), 마지막으로 6시간 이상 침적시킨 후 시료막을 꺼내어 증류수에 미량의 $AgNO_3$을 넣은 세척액에서 백색 혼탁이 없어질 때까지 충분히 세정했다. 침적액과 세액을 0.1M $AgNO_3$ 로 K_2CrO_4을 지시약으로 적정하였다.

함수율[9]

Cl^-형이 된 시료막을 꺼내어 표면에 부착된 수분을 여과지로 빨리 닦아 낸 다음 밀폐 용기에 넣고 칭량하였다. 다음으로 이것을 건조기에 넣고 건조시켰다. 수분을 완전히 제거시킨 다음 밀폐용기에 옮긴 후 칭량하였다. 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조수지 1g을 기준으로 구하여 함수율로 하였다.

고정이온농도

이온교환용량과 함수율(g H_2O/g dry resin)로부터 수지 중의 물에 대한 고정이온농도 A_W(meq/g H_2O)를 다음 식으로 구했다.

$$A_W = A_R/W$$

2.3.3. 합성막의 투과실험

투과실험장치

본 실험에서는 유기 음이온인 Cl^-의 투과 특성을 polymethylmethacrlylate로 만든 투과셀로 실험하였으며, 전달현상의 모든 실험은 30℃하에서 행해졌다. 셀의 한쪽 부피는 150cm^3이며, 막의 유효면적은 8.04cm^2이다. 셀의 바닥은 평평하게 제작하였으며, 자력교반기를 이용하여 500rpm으로 용액을 충분히 교반시켜 위치에 따른 농도구배를 제거하였다.

플럭스 특성 실험

Cl^-이온의 플럭스는 한쪽 셀에는 증류수를 다른 쪽 셀에는 0.1mol/ℓ 의 NaCl을 넣어 측정하였다. 막 양측의 전도도는 전도도 측정장치(Suntex, Model Sc-17A)로 연속적으로 측정하였다. 용매의 전도도는 이온농도에 비례하므로 전도도 추이에 따라 1ml씩 일정시간마다 양쪽 셀에서 시료용액을 채취하여 이온의 농도를 측정하였으며, Cl^-이온의 분석은 argentometric method 를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. CPSf 및 MeVpl-DVB의 특성

3. 1. 1. CPSf의 특성

CPSf의 카르복실기 확인을 위하여 FT-IR을 통하여 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 1740cm^{-1} 근방의 피크는 C=O streching vibration으로, CPSf 0.88에 비해 CPSf 2.21의 경우가 좀 더 강한 것을 알 수 있었고, 이로부터 폴리술폰 구조 내의 카르복실기를 확인할 수 있었다. Fig. 3에는 CPSf 0.88, CPSf 2.21 및 PSf의 TGA 결과를 나타내었다. PSf와는 달리 CPSf의 TGA curve에는 2단계 degradation이 나타나는데, 약 100℃ 부근에서 관찰되는 첫번째 degradation은 반응한 카르복실기의 탈착에 의한 무게 감소로 보여진다. 이는 PSf보다는 현저한 thermal degradation 현상을 보여 열적안정도에 있어 취약점이 있으므로, 고온에서 조작을 요하는 막 반응에서는 적용이 용이하지 않으리라 사료된다. Fig. 4는 GPC로 분석한 분자량 분포도로써, CPSf는 PSf와 비교하여 근본적인 분자량 분포의 변화는 없었다.

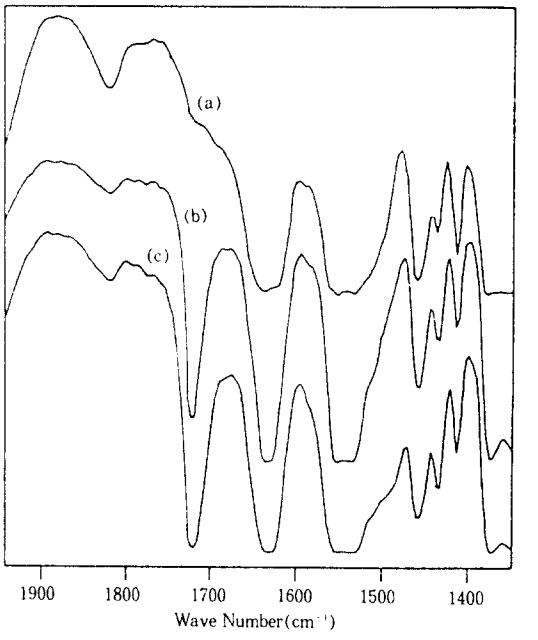


Fig. 2. FT-IR spectroscopy of PSf and CPSf. (a) PSf (b) CPSf 0.88 (c) CPSf 2.21

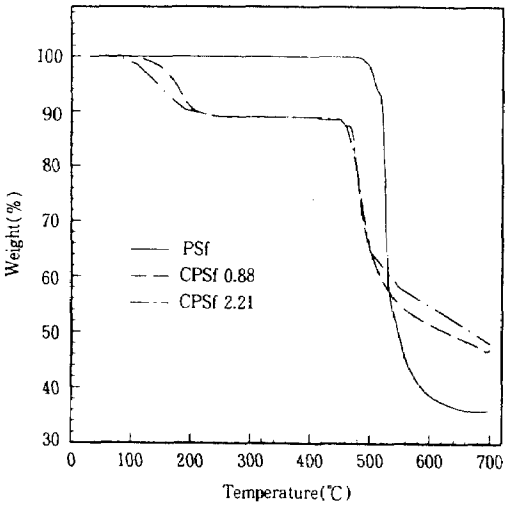


Fig. 3. TGA thermodiagram of SPf and CPSf.

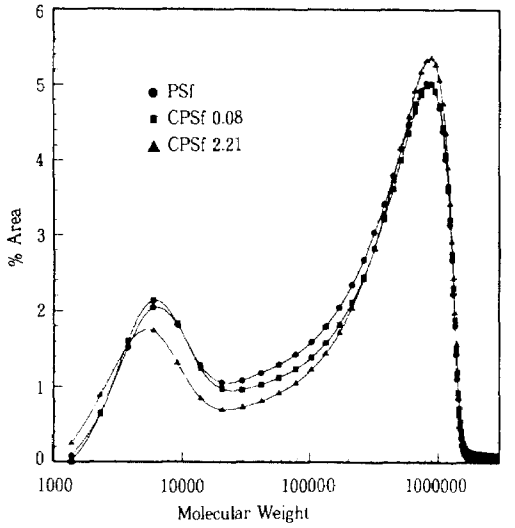


Fig. 4. Molecular weight distribution of PSf and CPSf.

3. 1. 2. MeVpI-DVB의 특성

중합된 MeVpI-DVB의 4차 암모늄(pyridinium cation)을 확인하기 위하여 FT-IR을 통하여 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 FT-IR 피크가 Vp-DVB의 경우와는 달리 alkylation한 경우는 1640cm^{-1} 근방에서 4차 암모늄의 예리한 피크를 확인할 수 있었다. 제막에 사용하기 위해 분쇄한 MeVpI-DVB분말의 입자크기 및 분포를 particle analyzer를 이용하여 측정한 결과를 Table 3과 Fig. 6

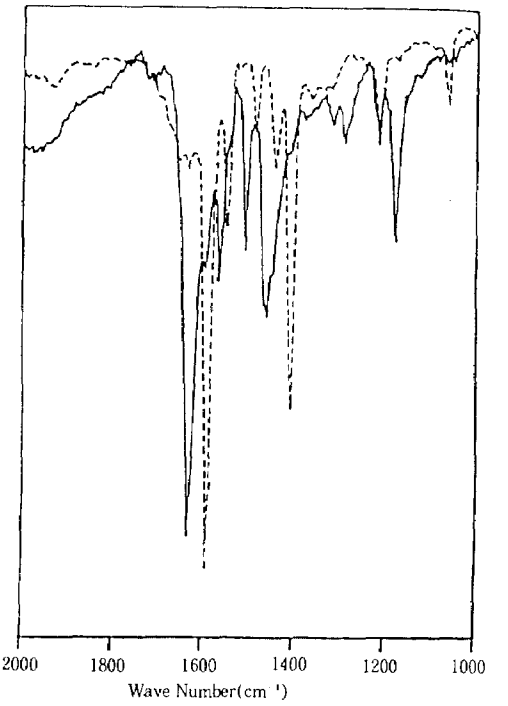


Fig. 5. Infra-red spectra of poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) and poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-divinylbenzene).
---poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)
—poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-divinylbenzene)

Table 3. Particle Size Distribution of MeVpI-DVB Copolymer Powder

	8mol% DVB	
D[a](μm)	F[b](%)	R[c](%)
70.00<	0.0	0.0
70.00~65.00	0.2	0.2
65.00~60.00	2.1	2.3
60.00~55.00	0.0	2.3
55.00~50.00	0.0	2.3
50.00~45.00	3.5	5.8
45.00~40.00	4.8	10.6
40.00~35.00	2.6	13.2
35.00~30.00	0.0	13.2
30.00~25.00	5.1	18.3
25.00~20.00	13.2	31.5
20.00~15.00	25.1	56.6
15.00~10.00	9.8	66.4
10.00~ 0.00	33.6	100.0
D(median)	16.32(μm)	

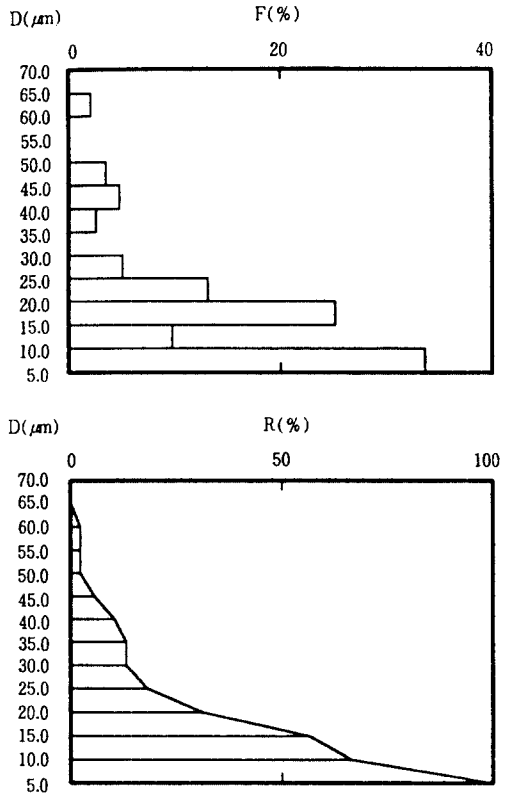


Fig. 6. Particle size distribution of MeVpl-DVB copolymer.

에 나타내었으며, 이때 측정조건은 Fritsch pelverisette 02-102 type으로 24시간 분쇄한 후 메탄올을 분산제로 하여 입자의 밀도(0.79g/cm^3), 점도(0.68 cp)를 측정하였고, 입자크기의 측정간격은 5μm, 분석범위는 0~70μm였다. 제막에 사용한 분말의 크기는 0.1~70μm(60% 정도의 2~20μm의 크기를 갖는)이었고, 측정된 평균입자의 크기는 16.32μm였다.

3.2. 합성막의 특성

3.2.1. 합성막의 구조 및 열적 특성

합성막의 FT-IR 측정결과는 Fig. 7로써 1640cm^{-1} 근방의 4차 암모늄과 1740cm^{-1} 근방의 카르복실기 피크를 확인할 수 있었다. 그러므로 고분자와 CPSf를 혼합시킨 결과, 혼성 반응 생성물이 아닌 두 성분의 혼합상태임을 확인할 수 있었다. 한편, CPSf 0.88/MeVpl-DVB와 CPSf 2.21/MeVpl-DVB는 구조적으로 별다른 차이가 없었다.

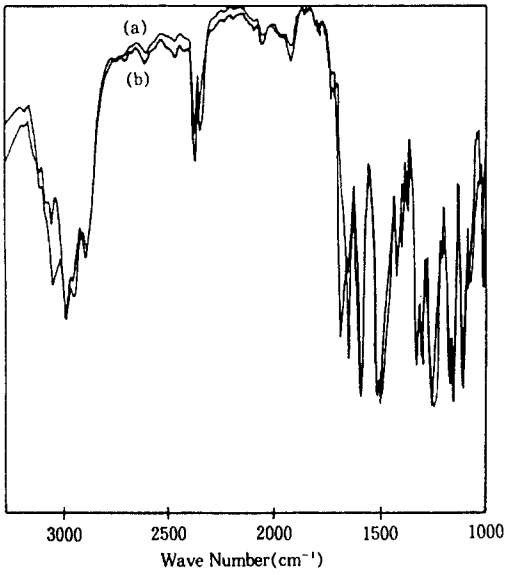


Fig. 7. FT-IR spectroscopy of CPSf/MeVpl-DVB. (a) CPSf 0.88 (b) CPSf 2.21

Fig. 8에는 합성막을 배율 10,000에서 촬영한 SEM 사진 결과를 수록하였으며, 막의 형태는 MeVpl-DVB 입자와 CPSf가 혼합되어 있음을 보여준다. 그러므로 막 성형시 뭉쳐있던 MeVpl-DVB powder가 작은 입자로 막제조 용매상에서 분산되어 용매가 증발함과 동시에 CPSf와 서로 혼합된 것을 알 수 있다. 또한. CPSf와 MeVpl-DVB가 밀도 있게 결합되었다면 thermal degradation의 온도 영역이 더욱 상승하리라 본다.

Fig. 9, 10은 CPSf 0.88, 2.21에 있어 각각의 혼합조성에 따른 합성막의 TGA 결과로써, CPSf(100wt.%)보다는 열적 안정도가 떨어지나 MeVpl-DVB에 대해 CPSf의 함량이 커질수록 합성막의 열적 안정성이 우수함을 알 수 있으며, 이는 결합된 CPSf의 열적 안정성으로 인한 합성막의 열적 강도가 향상됨을 의미한다. 이는 기계적 강도에도 좋은 영향을 줄 것으로 생각한다. 또한 CPSf와 MeVpl-DVB가 서로 혼합되지 않는다면 두 가지의 무게손실 곡선이 나타나야 하는데 한 곡선으로 표현되는 것으로 보아 FT-IR의 결과와 일치함을 알 수 있다.

3.2.2. 합성막의 전기화학적 특성

Table 4에는 제막조건에 따라 제조한 막의 특성치인 함수율(W), 이온교환용량(AR), 고정이온농도

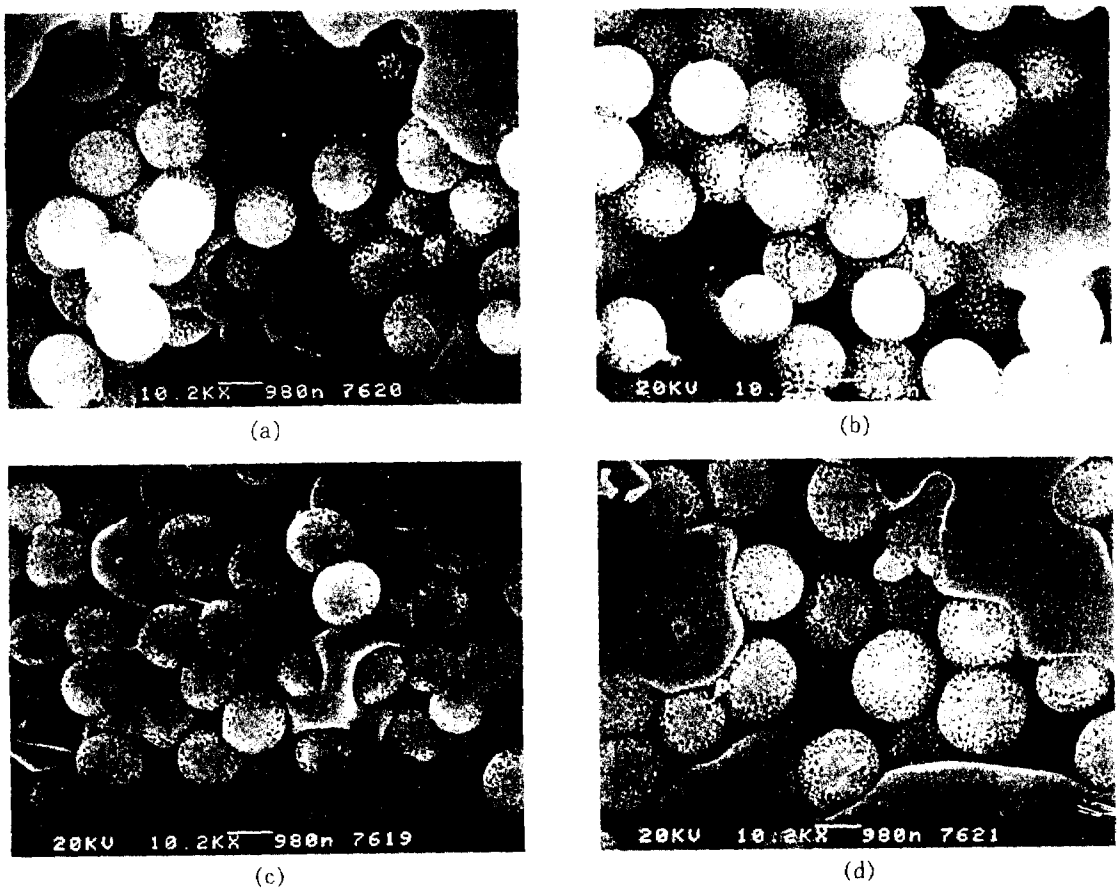


Fig. 8. SEM photograph of the surface region of MeVp-DVBl/CPSf. (a) CPSf 2.21/MeVpl-DVB 30% (b) CPSf 2.21/MeVpI-DVB 60% (c) CPSf 0.88/MeVpI-DVB 30% (d) CPSf 0.88/MeVpI-DVB 60%

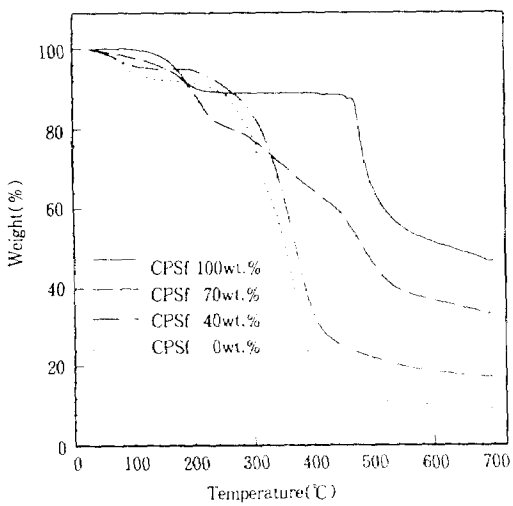


Fig. 9. TGA thermodiagram of CPSf 0.88/MeVpI-DVB.

(A_w)에 대하여 기술하였다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이 이온교환용량과 함수율은 비례적인 관계를 보이고 있다. 전체적으로 큰 차이는 없지만(이는 BuLi/PSf 몰비의 차이가 작기 때문이다.)CPSf의 함량이 증가할수록 MeVpI-DVB함량이 증가할수록 고정이온농도가 증가하는 경향을 나타내었고, 고정이온농도는 6.4~7.3의 범위를 보였다.

3.2.3. 투과실험

각각의 막을 투과셀에 장치한 후, 이를 통한 Cl 의 플럭스 변화를 시간대 농도로써 Fig. 12에 나타내었으며, Cl 의 농도 평형점에 이르는 시간이 빠름을 확인할 수 있었다. Table 5에는 초기플럭스를 나타내었다. 이때, 초기플럭스는 시간대 농도 $Y=at^2+bt$의

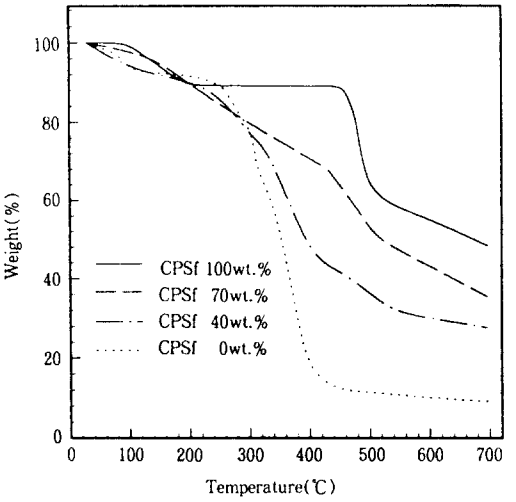


Fig. 10. TGA thermodiagram of CPSf 2.21/MeVpI-DVB.

Table 4. Properties of MeVpI-DVB/CPSf Membrane

Membrane Type		Thickness (mm)	Water content (W) (g H_2O/g dry membrane)	Ion exchange capacity (A_w) (meq/g dry membrane)	$A_w/A_w/W$ (meq/g H_2O)
PSf Type	MeVpI-DVB wt.%				
PSf	0	0.23	0.09	0.1	1.1
	30	0.24	0.16	1.0	6.3
	60	0.26	0.20	1.3	6.5
CPSf 0.88	0	0.21	0.22	1.4	6.4
	30	0.23	0.24	1.6	6.7
	60	0.23	0.25	1.7	6.8
CPSf 2.21	0	0.24	0.23	1.5	6.5
	30	0.22	0.25	1.7	6.8
	60	0.26	0.26	1.9	7.3

Table 5. Initial Flux of Cl^- through MeVpI-DVB/CPSf Membrane

Membrane Type	Initial Flux of Cl^- [mol/cm² · h]
CPSf 0.88/MeVpI-DVB 30%	4.2×10^{-3}
CPSf 0.88/MeVpI-DVB 60%	4.5×10^{-3}
CPSf 2.21/MeVpI-DVB 30%	4.6×10^{-3}
CPSf 2.21/MeVpI-DVB 60%	4.9×10^{-3}

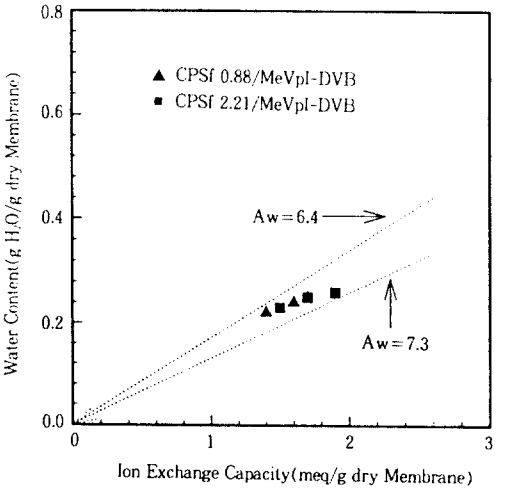


Fig. 11. Relation between ion exchange capacity and water content of MeVpI-DVB/CPSf membrane.

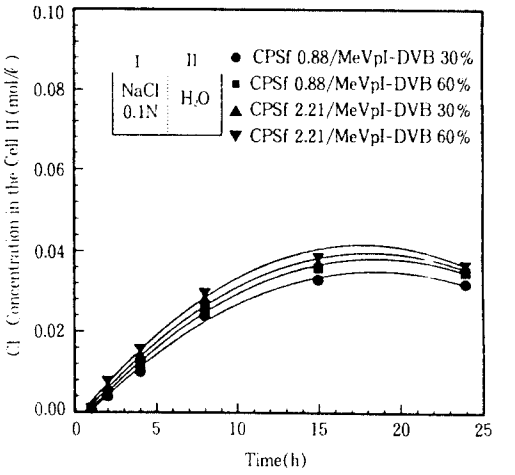


Fig. 12. Time transport curve for Cl^- ion through MeVpI-DVB/CPSf membrane.

2차함수로 비선형 curve fitting 한 후 $dy/dt\,|_{t=0}=b$ 로부터 구하였다. $4.2\times10^{-3}\sim4.9\times10^{-3}$[mol/cm² · h]의 변화를 보이며 카르복실화의 비율이 높은 합성막이 초기 플럭스가 비교적 값이 큼을 알 수 있었다. 전체적으로 초기 플럭스가 큰 변화를 보이지 못하는 이유는 합성막 내에 고정되어 있는 카르복실기 수가 많은 차이를 보이지 못하는 것으로 사료된다. 이는 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 밀집상태의 막구조 형

태를 갖지 못하는 결과와 일치한다.

4. 결 론

Carboxylated polysulfone과 poly(1-methyl-4-vinylpyridinium-iodide-co-DVB)의 합성막을 제조한 후, 막특성 및 투과특성 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CPSf와 MeVpI-DVB와의 합성으로 혼성 반응 생성물이 아닌 blend가 형성되었다.

2. TGA에 의한 weight loss(%)로부터 MeVpI-DVB에 대해 CPSf의 함량이 많을수록 열적안정도가 우수함을 알 수 있었다.

3. 합성막은 종류에 따라 이온교환용량은 1.0~1.8 (meq/g dry mem.), 함수율은 0.16~0.26(g H_2O/g dry mem.), 고정이온농도는 6.4~7.3(meq/g H_2O)의 범위를 보였다.

4. Cl^-의 플럭스 변화는 CPSf의 함량이 많을수록 증가하는 경향을 나타내었다.

감 사

본 논문은 1994년도 한국과학재단 특정기초연구과제(총괄제목 : 고분자 전해질막 연료전지의 전극 및 이온교환막에 관한 연구)의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Shimidzu, et al., *Makromol. Chem.*, **178**, 1923 (1977).
2. G. Brown, D. Thomas, and E. Selogny, *J. Membrane Biology*, **8**, 313(1972).
3. T. Shimidzu, *Kobunshi*, **32**, 78(1983).
4. 北條舒正: "キレート樹脂.イオン交換樹脂," 講談社(1976).
5. M. D. Guiver, S. Croteau, J. D. Hazlett, and O. Kutowy, *Brit Polym J*, **23**, 29(1990).
6. Z. H. Peng, Q. T. Nguyen, and J. Neel, *Makromol Chem.*, **190**, 437(1989).
7. Michael D. Guivner, S. Croteau, John D. Hazlett, and O. Kutowy, *British Polymer Journal*, **23**(1990).
8. 장순호, 석사학위논문, 연세대학교(1991).
9. 中垣正幸, "膜學實驗法", 喜多見書房(1984).
10. 한정우, 박사학위논문, 연세대학교(1992).