

1. 서 론

PSf는 내열성, 내약품성 및 기계적 특성이 좋으며 넓은 pH범위에서 사용 가능한 열가소성 수지로서, 가수분해와 내산화성이 우수하기 때문에 지금까지 합성막에서 지지체로서 사용되어 왔다. 그러나 소수성 수지이기 때문에 친수성을 필요로 하는 막에는 응용되지 못하였다[1,2,3].

기계적 강도를 증가시키고 지나친 팽윤을 막기 위하여 현재까지는 polystyrene divinylbenzene 계 이온교환막에 화학적 가교결합하여 제조하였는데, 화학적으로 가교결합한 막에서 이온선택성은 가교결합도와 비례적으로 증가하지만 선택투과성은 상대적으로 감소하는 문제점이 있다. 즉, 이온교환용량이 증가함에 따라 물에 대한 친화력이 커지기 때문에 고분자 모체의 응집력이 낮아지고 기계적 강도가 떨어진다[4]. 이것은 이온교환막에서 물은 이온기 주변에 분자덩어리로 응집되기 때문에 고분자는 물에 심하게 팽윤되거나 심지어 용해될 수 있기 때문이다[5].

고분자의 높은 팽윤성은 기계적 강도를 낮추게 되므로 이온교환막에 사용되는 고분자는 높은 이온교환용량과 낮은 팽윤성을 가지고 있어야 한다. 그러나 이온교환막에 대한 높은 이온교환용량과 우수한 기계적 강도를 동시에 유지하는 것이 어렵기 때문에 이온교환막 제조에서 고분자의 팽윤을 조절할 수 있는 방법이 필요하게 되었다.

또한 화학적 개질 방법중 하나인 술폰화반응은 반응 도중 가교결합 등의 부반응에도 불구하고 강한 극성기인 술폰산기(-SO₃H)의 도입에 의한 하전성 또는 친수성 고분자 소재의 개발에 매우 유용한 방법으로 연구되어져 왔다[6,7].

따라서 본 연구에서는 이온교환기가 도입될 수 있는 PSf와 이온교환기가 도입되지 않기 때문에 물리적 성질을 그대로 유지할 수 있는 PPSS를 블록공중합하여 막의 팽윤을 조절하고, 기계적 강도를 유지할 수 있는 점에 착안하였다. 이렇게 제조된 블록공중합체를 친전자성 치환반응[3]으로 다양한 술폰화도를 제조할 수 있는 CSA를 사용하여 술폰화 반응을 시킴으로써 양이온 교환막을 제조하고 또한 상용막보다 우수한 기계적 강도를 가질 수 있게 하기 위하여 막의 성질에는 영향을 주지 않고 그 기계적 강도를 증가시킬 수 있는 부직포를 접착시켜 제막한 후 제막조건이 막의 면적저항, 이온교환용량, 함수율 및 고정이온농도 등의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

공중합체 제조용 시약으로서 polysulfone(PSf, Aldrich, $\overline{M}_n \approx 26,000$), 4-4'-dichloro-rodiphenylsulfone(DCDPS, Fluka, 95%)과 sodium sulfide hydrate(Na₂S · nH₂O, Janssen, 60~62%)를 사용하였고, 촉매로는 lithium acetate dihydrate(CH₃COOLi · 2H₂O, Kanto, 98%)를, 용매로는 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, Micro-pure ultra™ II ISP Technologies, INC.)을 각각 사용하였다.

술폰화제로 chlorosulfonic acid(Janssen, 98%)를 사용하였고, 용매로는 1,1,2,2-tetra-chloroethane(TCE, Shinyo)를 사용하여 술폰화 반응에 의해 이온교환기를 도입하여 양이온 교환막을 제조하였다. 또한 지지체로 부직포(SciMAT 700/25, SciMAT, UK)를 사용하였으며, 증류수는 불순 이온과 pH가 실험변수에 미치는 영향을 고려하여 일반 증류수를 초순수 여과기(Milli-Q, Millipore Co.)로 다시 여과하여 비전도도 18.3 μS/cm 이하의 초순수를 사용하였다.

2.2. 양이온 교환막의 합성

2.2.1. Polysulfone block copolymer의 제조

반응기는 기계적 교반기가 부착된 1 L의 4구 플라스크와 온도조절기를 질소분위기하에서 사용하였다. 플라스크 내부에 18.953 g(0.066 mol)의 DCDPS, 4.682 g(0.060 mol)의 Na₂S · nH₂O 및 촉매인 CH₃COOLi · 2H₂O 6.121 g(0.060 mol)을 용매인 NMP 120 mL와 혼합한 후 일정속도로 교반과 동시에 질소분위기로 유지하면서 26.550 g(0.060 mol)의 PSf를 혼합하였다. 이 혼합물을 120 °C에서 완전 용해시킨 후 160 °C로 승온시키고 3시간 동안 300 rpm으로 중합하였다.

중합이 거의 완료되었을 때 반응정지제로 3-chloro-2-methyl-1-propene(β -methallyl chloride) 20 mL를 주입하여 반응을 정지시킨 후 미반응물과 반응정지제의 제거를 위하여 냉·온 증류수를 사용하여 여러번 세척을 하고, 마지막으로 메탄올을 사용하여 표면세척을 한 후 150 °C에서 5시간 동안 60 mmHg에서 감압 건조하여 블록공중합체(block copolymer, BPSf)를 얻었다. 반응정지제를 사용한 이유는 BPSf의 물비를 1.02~1.20으로 유지하기 위해서이며, 물비가 0.5 이하거나 1.5 이상이면 저분자량이나 단독중합체가 얻어지기 때문이다.

2.2.2. 술폰화 BPSf 제조

제조된 BPSf 6.930 g(0.01 mol)을 1,1,2,2-TCE에 녹인 후 BPSf에 대한 CSA의 최적 몰비를 구하기 위하여 술폰화 반응 온도를 상온(25 °C)으로 고정하고 CSA의 몰비를 1:1, 1:2 및 1:3으로 하여 10분 동안 적하시키고 50분 동안 200 rpm의 속도로 교반하여 반응을 시킨다. 이 때 반응기 내부에 CSA와 산소와의 반응을 방지하기 위해서 질소분위기를 유지시켜 주었다. 이후 메탄올로 여러 번 세척한 후 침전물을 90 °C에서 4~5시간 건조하여 술폰화된 BPSf(SPSf)을 제조하였다.

2.2.3. PSf계 양이온 교환막의 제막

합성된 SPSf는 skin층과 다공성 지지층을 갖도록 상분리법을 이용하여 양이온 교환막을 제막하였다. 이 방법은 polymer 용액(용매가 연속상)이 3차원의 거대 분자 그물구조와 gel(고분자가 연속상)로 반전되는 공정이다. 본 연구에서는 습식공정을 이용하였고, casting 용매인 NMP를 사용하여 15 wt%의 용액을 제조한 후 두께별로 유리판 위에 제막하였다.

제막조건은 비용매(nonsolvent) 겔화 용기에 침적하기 직전 부분적으로 용매를 증발시켜 점성이 큰 용액(10,000 cP 이상)으로 만들기 위하여 깨끗한 항은 건조기에서 70 °C로 3~4시간 동안 건조하였으며, 증류수에 2시간 침적시켜 양이온 교환막을 제조하였다.

비용매로 사용한 증류수는 용매와 친화력이 크기 때문에 pore형성제는 사용하지 않았으며[8], 전기적 특성치의 향상을 기대하기 위하여 GBL과 propylene carbonate(PC)를 casting 용액에 소량 첨가하여 양이온 교환막을 제조하였다.

또한 부직포를 사용한 SPSf막의 제조에는 SPSf를 유리판 위에 제막하여 70 °C에서 3~4시간 건조한 후 casting 용액과 메탄올의 비율을 1:4로 제조한 접착용액[9]을 SPSf막에 도포한 후 부직포를 올려놓고 70 °C에서 1시간 동안 건조하여 막을 제조하였다.

2.3. 양이온 교환막의 물성치 확인

2.3.1. 물리화학적 특성 확인

제조된 SPSf 막중에 도입된 술폰산기를 확인하기 위하여 적외선 분광분석기(FT-IR, model 2000, Perkin Elmer Co.)를 사용하여 분석하였다. 또한 제조된 막의 단면구조는 주사현미경(SEM, Hitachi S-4700)으로 확인하였다.

또한 BPSf와 SPSf막의 열적 안정성을 측정하기 위해서 열질량분석기(Thermo Gravimetric Analyzer, TS 2950, TA Instruments)로 25~650 °C의 범위에

서 승온 속도를 20 °C/min로 하여 분석하였다. 기계적 강도를 알아보기 위해서 Tensile strength machine (Rheometric Scientific- minimat)을 이용하여 단위 면적당 막의 인장강도를 kgf로 측정하였다.

2.3.2. 전기화학적 특성 확인

막의 면적저항을 면적저항 측정셀과 LCR 측정기(Stanford, SR-715)를 이용하여 측정하였다. 막의 유효면적은 1.327 cm² 이었다.

이온교환막을 전해질 수용액에서 침적할 경우 막 내부의 상대이온의 양은 공동이온에 비교하여 상대적으로 많아지므로 막을 통하여 이동하는 전류의 대부분은 상대이온에 의하여 운반되는데 전위차계(Model 9902, Hung Chang Co. Ltd)로 막전위를 측정하여 운반율을 구하였다. 이온교환용량은 건조중량을 기준으로 적정하여 계산하였고, 함수율은 습윤막과 건조막을 측정하여 계산하였다. 고정이온농도는 이온교환용량과 함수율에 의하여 계산하였다.

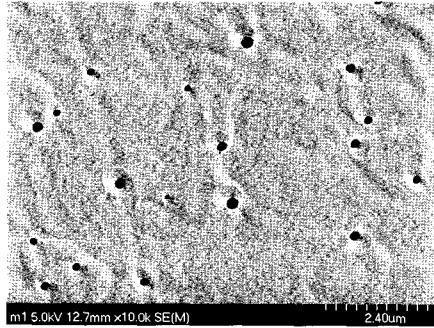
3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 물리화학적 특성

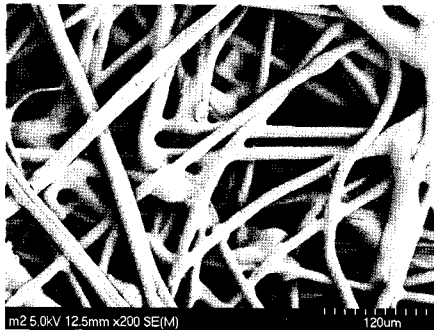
3.1.1. SEM 분석

PSf와 PPSS를 사용하여 술폰화된 SPSf를 합성한 후 casting하여 제조한 양이온 교환막을 주사현미경으로 촬영한 막의 표면사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 (a)는 순수한 막의 표면을 10000배의 비율로 측정하였으며, (b)는 부직포의 표면사진을, (c)는 부직포에 SPSf막을 접착시킨 후 표면사진을 200배의 비율로 나타내었다. (a)에서 보는 바와 같이 막의 표면에서 pore의 분포가 균일하다는 것을 확인할 수 있었으며, (b) 및 (c)에서 부직포와 막의 형상이 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

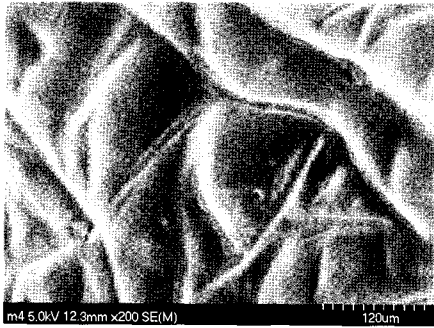
Fig. 2의 (a) 및 (b)는 순수한 막의 단면을 각각 500배 및 10000배의 비율로, (c) 및 (d)는 부직포를 사용한 후의 막의 단면사진을 각각 500배 및 2500배의 비율로 측정하였다. Fig. 2의 (a)사진에서는 약 9.5 μm의 skin층과 60 μm 정도의 다공성 층이 확실히 구분됨을 확인할 수 있었다. (c)는 부직포의 섬유와 막의 접착부분으로 그림 하단부에서는 막의 구조가 부직포의 접착 후에도 그대로 유지됨을 알 수 있었으며, (d)의 막의 단면에서도 pore의 분포가 균일하게 되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이 때의 pore size는 약 0.12~0.3 μm를 나타내었다.



(a) SPSf membrane



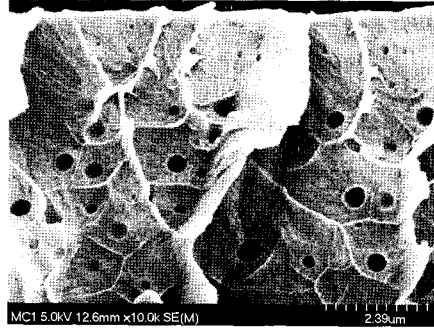
(b) Non woven cloth



(c) SPSf with non woven cloth



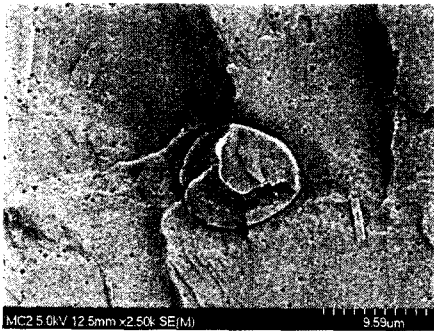
(a) SPSf membrane($\times 500$)



(b) SPSf membrane($\times 10000$)



(c) SPSf with non woven cloth($\times 500$)



(d) SPSf with non woven cloth ($\times 2500$)

Fig. 1. Scanning electron microscope of the surface of membrane.

3.1.2. FT-IR 분석

BPSf의 합성 및 SPSf 고분자에 도입된 치환기를 확인하기 위해서 FT-IR을 이용하여 PSf, BPSf 및 SPSf의 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. PSf는 $-(C_6H_4)-O-(C_6H_4)-$ 의 C-O 비대칭 신축진동이 $1275 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, $-SO_2-$ 의 S=O 비대칭 신축진동이 1300 cm^{-1} , 대칭 신축진동이 1150 cm^{-1} , $C(CH_3)_2$ 의 진동이 $1175 \sim 1165 \text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났으며 PPSS의 $-(C_6H_4)-S-$ 가 $1500 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타난 것으로 보아 BPSf의 합성을 확인할 수 있었다. 또한

Fig. 2. Scanning electron microscope of the cross section of sulfonated polysulfone membrane.

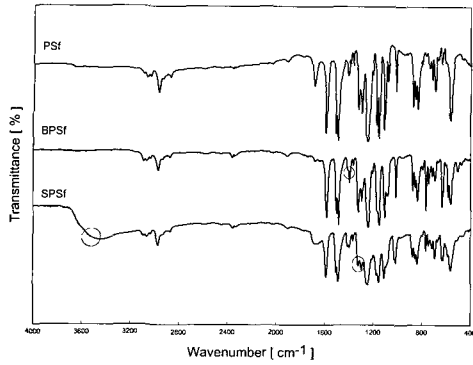


Fig. 3. FT-IR spectroscopy of membrane.

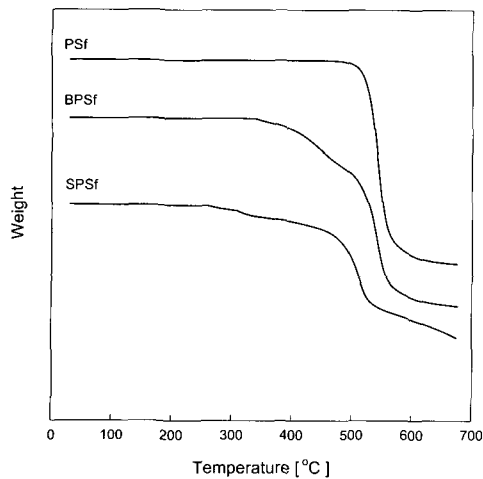


Fig. 4. TGA thermodiagram of membrane.

$-SO_3H$ 에서의 $-OH$ 기는 $3500\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 부근에서, $S=O$ 의 비대칭 신축진동이 $1200\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 것을 확인함으로써 양이온 교환막이 제조되었음을 확인할 수 있었다[10].

3.1.3. 열적 안정성

블록 공중합체를 제조하고 슬론산기 도입 분석을 확인한 후 열적 안정성을 알아보기 위한 TGA의 분석을 Fig. 4에 나타내었다. PSf와 PPSS의 블록 공중합체를 제조하였을 때 열적 안정성은 조금 감소하였지만 전기투석과 전지등의 실제 공정에서 문제점 없이 사용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 막의 전기화학적 특성

3.2.1. 면적저항과 운반율

운반율(transport number)은 전전류(total electric

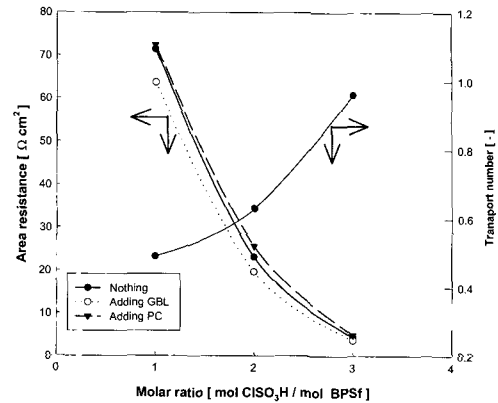


Fig. 5. Effect of molar ratio on area resistance with and without additives and transport number without additives.

current)에 대하여 특정이온에 의하여 운반되는 전류의 분율로 이온의 선택투과성을 나타낸다. BPSf와 CSA의 몰비 변화에 대한 막의 면적저항과 운반율을 Fig. 5에 나타내었다. CSA의 양이 증가함에 따라 막의 면적저항이 감소함을 알 수 있었고 운반율은 반대로 증가하는 것을 알 수 있었다. BPSf와 CSA의 몰비가 1:3의 비율에서 순수한 BPSf의 면적저항이 $4.37\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 최저치를 나타내었고 운반율은 0.96으로 제일 높았다. 이 값은 Zschoke[1]의 $0.5\sim 5\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, Assink[11]의 $4.3\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 과 비교하면 약간 높거나 거의 비슷한 것을 알 수 있었다. 그러나 이들은 순수한 PSf막을 슬론화한 것인데 비하여 본 연구에서는 PSf와 PPSS의 블록공중합체를 슬론화하였기 때문에 본 연구보다 면적저항은 낮아지고 이온교환용량은 높아지게 된다. 막의 면적저항이 낮아수록 전기전도도가 증가하기 때문에 운반율은 증가하며, 운반되는 전류의 양을 1로 보았을 때 K^+ 양이온이 0.96 이동한다면 Cl^- 음이온이 0.04 이동한다는 것으로 양이온의 선택투과성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

면적저항은 실험실에서 같은 조건으로 측정된 상용 막인 CMV[®]막 $4.14\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 보다 조금 높았지만 거의 비슷한 저항치를 나타냄을 알 수 있었다. 그리고 BPSf와 CSA의 몰비가 1:3 이상에서는 gel화 현상이 생겨서 고분자의 표면이 녹아 반응기내의 고분자가 불균일하게 분산되어 균일한 반응을 기대할 수 없었고, 또한 반응 종결 후 SPSf의 회수는 가능하였지만 막의 casting이 불가능하여 막의 제조가 불가능하였다[12,13]. 또한 첨가제로 GBL을 첨가하였을 때는 막 저항이 $3.77\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 13% 정도 감소시킬 수 있었으며 PC를 첨가하였을 때는 $4.91\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 저항이

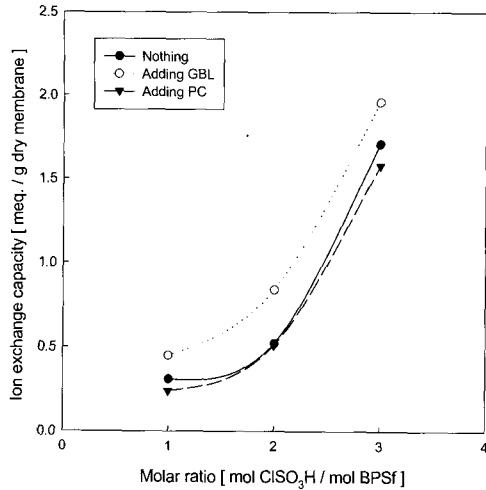


Fig. 6. Effect of molar ratio on ion exchange capacity with and without additives.

증가함을 알 수 있었다. GBL은 물의 존재하에서 가수분해가 일어나고 다른 용매보다 전기전도성 등의 전기적 특성 및 반응성이 우수하기 때문에 저항이 감소하였으며, PC는 물의 응집현상이 발생되기 때문에 상대적으로 저항이 증가된 것으로 사료된다. 이러한 현상은 polyimide막을 NMP와 GBL의 공용매로 제조 시에도 나타났다[14].

3.2.2. 이온교환용량

BPSf에 CSA의 몰비 변화에 대한 막의 이온교환용량의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. CSA의 양이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가함을 알 수 있었으며 BPSf와 CSA의 몰비가 1:3의 비율에서 이온교환용량이 1.71 meq/g dry membrane으로 최고치를 나타내었다. 막저항이 낮을 때 상대적으로 이온교환용량의 값이 증가함을 알 수 있었다. 이온교환용량은 막 구조 내에 이온교환기의 비율로서 상대이온과의 치환정도를 나타내며 일반적으로 이온교환용량이 높을수록 막 저항은 감소하게 된다. 이 값은 Zschocke[1]의 1~1.2, Assink[11]의 1.21 meq/g dry membrane 과 비교하거나 이미 상용화되어 널리 쓰이는 CMV[®]막의 이온교환용량 1.28 meq/g dry membrane 및 Nafion 117[®]막의 이온교환용량 1.14 meq/g dry membrane 으로, 본 연구에서 제조한 양이온 교환막의 이온교환용량은 상용막과 비교하여 우수함을 알 수 있었다. 또한 첨가제로 GBL을 첨가하였을 때는 1.96 meq/g dry membrane으로 약 14 %정도 이온교환용량이 증가됨을 관찰할 수 있었다[14].

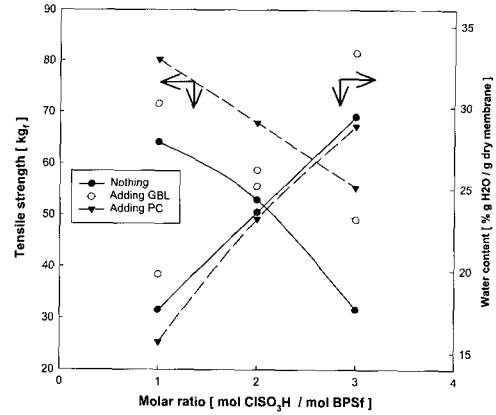


Fig. 7. Effect of molar ratio on tensile strength and water content with and without additives.

3.2.3. 기계적 강도 및 함수율

BPSf와 CSA의 몰비 변화에 대한 막의 기계적 강도와 함수율을 Fig. 7에 나타내었다. 몰비가 증가함에 따라서 막의 기계적 강도는 감소하고 함수율은 증가하였다. 또한 첨가제로 GBL과 PC를 사용한 경우 기계적 강도에서는 PC가 가장 우수하였고 함수율에서는 GBL인 경우 가장 높았다. 막의 세공(pore)의 다공성 구조내에서 이온교환기 주변의 물의 응집과 침투로 인하여 함수율이 증가하고 막 저항이 낮아지며 이온교환용량이 높아지는 결과를 얻었다. 또한 함수율은 몰비가 증가하면서 이온교환용량과 비슷한 경향을 나타내었고, 기계적 강도는 몰비가 증가하면서 그 기계적 강도는 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 물의 응집에 의하여 고분자 모체가 팽윤되어 기계적 강도가 약해진다는 것을 알 수 있었다[15]. 그리고 상대적으로 전기적 특성이 우수하지 않은 PC를 첨가하였을 때의 강도가 더욱 높은 것을 확인할 수 있었다. 본 연구의 특징이라고 할 수 있는 기계적 강도를 증가시키기 위한 BPSf와 순수 PSf를 몰비 1:3에서 슬론화하여 강도를 비교하였다. 이온교환기가 도입되지 않는 PPSS segment의 응집에 의하여 막의 팽윤이 조절되어 막의 기계적 강도와 높은 이온교환용량이 유지되는 점을 착안하였는데 그 강도는 21.56 kgf에서 31.65 kgf로 약 40 % 정도의 강도가 증가됨을 확인할 수 있었다.

이상의 BPSf막의 면적저항과 이온교환용량을 순수한 PSf막의 값과 비교시 BPSf막은 우수한 기계적 강도를 유지하면서도 저항과 이온교환용량에서 우수한 특성을 나타내었다.

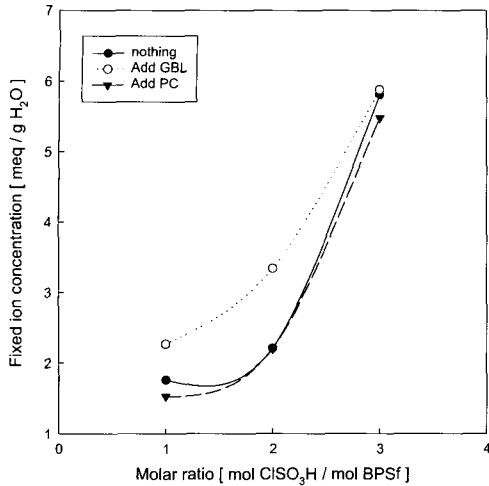


Fig. 8. Effect of molar ratio on fixed ion concentration with and without additives.

3.2.4. 고정이온 농도

BPSf에 CSA의 몰비 변화에 대한 고정이온농도를 Fig. 8에 나타내었다. 몰비가 증가하면서 고정이온농도가 증가함을 알 수 있었으며 CSA의 몰비가 1:3일 때 5.81 meq/g H₂O로 가장 높은 고정이온농도를 나타내었다. 또한 첨가제로 GBL을 첨가하였을 때는 5.88 meq/g H₂O로 우수한 고정이온농도값을 나타내었다. 고정이온농도는 함수율에 의존하며 전도성 및 선택성 등을 평가할 수 있는 막의 특성으로서 Fig. 5, 6 및 7를 비교할 때 본 연구의 PSf/PPSS 블록공중합체 이온교환막은 일반적인 경향과 마찬가지로 고정이온농도가 커질수록 이온교환용량, 함수율 및 전기전도도는 증가하는 경향을 나타내었다[15].

3.2.5. 이온교환용량, 함수율 및 고정이온농도의 관계

이온교환막의 기능은 이온교환용량, 함수율 및 고정이온농도에 크게 의존하며 전기전도도, 기계적 강도 및 이온선택성과도 밀접한 관계에 있다[16]. 이온교환용량이 증가하면 물과 반응하거나 ion cluster를 형성하여 쉽게 팽윤되어 기계적 강도가 약해지고, 막의 가교화는 3차원 network를 형성하여 팽윤을 억제하게 되고 가교도가 높아지면 팽윤압이 높아져 함수율은 떨어진다.

Fig. 9는 이온교환용량과 함수율의 관계로 고정이온농도를 매개변수로 나타낸 것으로 3 및 6의 직선은 고정이온농도를 나타낸 것이고 좌측 상단에 화살표로 전기전도도와 기계적 강도를 나타내었다. 따라서 Fig. 9의 우측 상단으로 갈수록 전기전도도가 좋아지며 좌

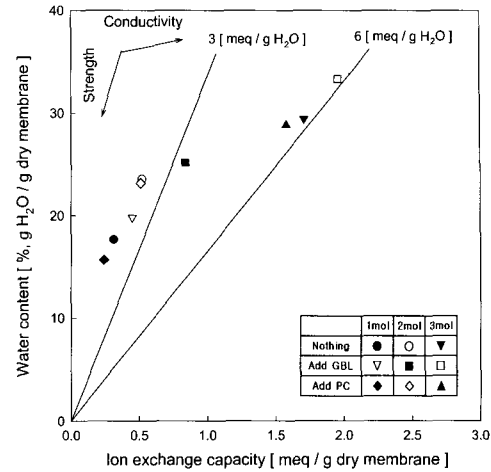


Fig. 9. The relationship between water content and ion exchange capacity.

측 하단으로 내려갈수록 기계적 강도가 좋다는 것을 나타낸다[15]. 대부분의 실험자료들은 전기적 특성치가 우수한 경향을 나타내면서 고정이온농도도 증가하는 것으로 나타났으며, 몰비가 3인 우측 상단의 점들은 막의 면적저항이 낮아 전기전도도가 우수한 이온교환막을 나타낸 것들이고 좌측 하단의 점들(몰비가 1, 2)은 이온교환용량이 작기 때문에 함수율이 낮아져 막의 팽윤도가 낮아지므로 기계적 강도가 높다는 것을 의미한다[15]. 실제 앞의 Fig. 6, 7 및 8의 결과를 재확인할 수 있었다. 본 실험의 자료들이 고정농도선 위에 위치하고 있는 것으로 보아 이온교환용량과 함수율은 비례함을 알 수 있었고, 막의 전기전도성이 우수할수록 전기저항이 감소하고, 기계적 강도는 서서히 저하됨을 확인할 수 있었다[15].

3.2.6. 부직포 사용에 따른 면적저항과 기계적 강도

SPSf막의 두께에 따른 막의 면적저항과 기계적 강도를 Table 1에 나타내었다. BPSf와 CSA의 몰비가 1:3일 때의 면적저항은 막의 두께에 따라 큰 변화를

Table 1. Effect of area resistance and tensile strength on thickness of SPSf membrane.

Thickness [mm]	Area resistance [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Tensile strength [N]
0.042	4.20	10.91
0.073	4.37	12.66
0.104	4.42	13.80

Table 2. Physical and electrochemical characteristics of the SPSf membrane and commercial ion exchange membrane.

	SPSf	SPSf with non woven cloth	SPSf with GBL	SPSf with PC	CMV [®]	Nafion [®] 117
CSA mol ratio	3 mol	3 mol	3 mol	3 mol	-	-
Thickness [mm]	0.07	0.28	0.07	0.07	0.13	0.18
Tensile strength [kgf]	31.65	153.32	49.03	55.25	58.73	166.83
Area resistance [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	4.37	4.40	3.77	4.91	4.14	4.78
I.E.C. [meq/g]	1.71	1.73	1.96	1.58	1.28	1.14
Water content [%, g H ₂ O/g]	29.41	30.88	33.33	28.83	18.43	18.09
F.I.C. [meq/g H ₂ O]	5.81	5.60	5.88	5.48	6.95	6.30

나타내지 않았지만 일반적인 경향과 같이 막의 두께가 얇아질수록 막저항은 낮아졌다. 또한 기계적 강도에서는 막의 두께가 두꺼워질수록 강도는 증가하였다. 두께가 얇으면 막의 면적저항은 상대적으로 낮아지고 실용면에서 그 강도를 유지할 수 없다는 단점을 가지고 있기 때문에 본 실험에서는 0.07±0.005 mm 이상으로 최소 두께를 유지하였다.

이외에도 막의 강도를 증가시키기 위하여 막의 전기화학적 성질은 그대로 유지하면서 그 강도를 증가시키기 위하여 부직포를 사용하였다. SPSf막, 부직포를 사용한 SPSf막 및 대표적인 양이온 교환막인 CMV[®]막과 Nafion117[®]막의 물리적, 전기화학적 물성치를 Table 2에 나타내었다. 막의 전기화학적 특성인 막의 면적저항, 이온교환용량 및 함수율은 부직포 사용여부와 관계없이 비슷한 값을 나타내면서 강도는 31.65 kgf에서 153.32 kgf로 증가하였다.

부직포는 섬유질이 다공성을 이루고 있어서 액체의 침투가 용이하기 때문에 막의 전기화학적 특성에는 영향을 주지 않으면서 강도만을 증가시킨다는 장점이 있다. 본 실험에서 제조한 SPSf막을 상용막인 CMV[®]막 및 Nafion117[®]막과 물성치를 비교한 결과 물리적, 전기화학적 특성이 동등하거나 우수하였다.

4. 결 론

(1) PSf와 PPSS를 이용하여 블록공중합체(BPSf)를 제조하였고 술폰화 반응으로 양이온 교환막을 제조하여 FT-IR 분석결과 양이온 교환막의 특성을 확인하였고, 열분석을 통하여 전기투석과 전지 등 실제 공정에 사용할 수 있는 열적 안정성을 확인하였다.

(2) BPSf를 CSA로 술폰화 반응시 BPSf와 CSA의 물비가 1:3에서 가장 우수한 전기화학적 특성치를 나

타내는 양이온 교환막이 제조되었다.

(3) 본 연구의 조건에서 첨가제를 사용하지 않은 경우 전기화학적 물성치는 면적저항 4.37 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 함수율 0.90, 이온교환용량 1.71 meq/g dry membrane, 함수율 29.41 %, g H₂O/g dry membrane 및 고정온도 5.81 meq/g H₂O를 나타내었다. 이는 상용막인 CMV[®]막 및 Nafion 117[®]막의 면적저항과 비슷한 값을 나타내었고, 이온교환용량 등 다른 전기화학적 특성에서는 상대적으로 우수한 특성을 나타내었다.

(4) 첨가제로써 γ -butyrolactone을 사용하였을 경우 물성치는 각각 면적저항이 3.77 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 13.7 %, 이온교환용량 19.6 meq/g dry membrane으로 14.6 % 정도의 특성이 향상되었으나 기계적 강도는 감소하였다.

(5) 순수 PSf와 BPSf를 물비 1:3에서 양이온교환막을 제조하여 기계적 강도를 비교한 바 각각 21.56 kgf 와 31.65 kgf 로 약 40% 정도 강도가 증가한 것으로 보아 PSf를 블록공중합시키면 면적저항, 이온교환용량 등 전기화학적 특성을 변화시키지 않으면서 기계적 강도를 유지할 수 있는 막을 제조할 수 있었다. 또한 부직포의 사용으로 막의 전기화학적 특성에는 변화를 주지 않고 기계적 강도가 우수한 막을 제조할 수 있었고 이 때 tensile strength는 31.65 kgf에서 153.32 kgf로 4배 이상 증가하는 것으로 보아 실제 상용막으로 사용가능하였다.

참 고 문 헌

1. P. Zschocke and D. Quellmalz, *J. Memb. Sci.*, **22**, 325 (1985).
2. K. Rodemann and E. Staude, *J. Memb. Sci.*, **104**, 147 (1995).

3. J. Kerres, W. Cui and S. Reichle, *J. Polym. Sci.: Part A*, 34, 2421 (1996).
4. D. S. Flett, "Ion Exchange Membranes", *Ellis Horwood*, London (1983).
5. A. E. Rodrigues, *Ion Exchange : Science and Technology*, Dordrecht, Martinus Nijhoff Pub. (1986).
6. A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polymer Science*, **20**, 1885 (1984)
7. B. C. Johnson, I. Yilgor, C. Tran, M. Iqbal, J. P. Wightman, D. R. Llyod and J. E. Mcgrath, *J. Appl. Polymer Science*, **22**, 721 (1984)
8. R. E. Kesting, "Phase Inversion Membranes", in "Materials Science of Synthetic Membranes", D. R. Lloyd edn., ACS Symposium Series 269, ACS, Washington (1985).
9. J. Kashiwame et al., U.S. Patent 4,654,410 (Mar. 31, 1987).
10. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of FT-IR Spectra", 1st/ed., Aldrich Chem. Co., Wisconsin (1988).
11. C. Arnold, Jr. and R. A. Assink, *J. Memb. Sci.*, 38, 71 (1988).
12. W. J. Kim et al., *Membrane Journal*, **9**, 10 (1999).
13. Y. J. Kim et al., *Membrane Journal*, **6**, 10 (1996).
14. S. H. Yoo et al., Proceedings of the World Polymer Congress, Gold Coast, Australis (1998).
15. Z. Ogumi, *Hyomen*, 23, 433 (1985).
16. W. Dusch, *Sen-I Gakkaishi*, **44**, 20 (1988).