

Poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)계 고분자 음이온교환막 계면동전위 특성평가

손 태 양 · 윤 준 성 · 한 송 이 · 남 상 용[†]

경상대학교 나노신소재융합공학과, 공학연구원
(2017년 9월 9일 접수, 2017년 9월 12일 수정, 2017년 9월 12일 채택)

Electrokinetics Evaluation of Poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) Based Anion Exchange Membrane

Tae Yang Son, Jun Seong Yun, Song I Han, and Sang Yong Nam[†]

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received September 9, 2017, Revised September 12, 2017, Accepted September 12, 2017)

요 약: 계면동전위라 불리는 제타전위(zeta potential)란 표면 전하적 특성을 정량화 한 값으로 전기동역학적 현상으로 발생하는 전위차를 말한다. 제타전위는 막오염(fouling)과 표면전하 분석을 통한 개질 확인 및 치환기 확인에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그리고 제타전위를 측정하는 방법으로는 전기영동(electrophoresis), 전기삼투(electrosmosis), 유동전위(streaming potential)를 기초로 개발되었고, 그중에서도 평막은 유동전위 측정이 적합하다고 알려졌다. 따라서, 본 연구에서는 poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) 고분자에 암모늄을 도입하여 아민화된 SEBS 평막 형태의 분리막을 제조하고, 계면동전위 측정기를 이용하여 제조된 분리막들의 유동전위를 측정하여 결과를 분석하였다.

Abstract: The zeta potential, called an electrokinetic potential, refers to the potential difference caused by electrodynamic phenomenon, which is a value obtained by quantifying the surface charge property. The zeta potential has been actively studied for membrane fouling, confirmation of modification and substituent confirmation through surface charge analysis. The methods of measurement for zeta potential were developed on the basis of electrophoresis, electrosmosis and streaming potential. Among them, it was known that the streaming potential method was suitable for the flat sheet membrane. So, in this study, aminated poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) membranes were prepared by introducing ammonium groups and the streaming potentials of the prepared membranes were measured by using an electrokinetic potential analyzer (SurPASS) and the results were analyzed.

Keywords: SEBS, A-SEBS, anion exchange membrane, electrokinetic potential, zeta potential

1. 서 론

계면동전위(electrokinetic potential)로 불리는 제타전위(zeta potential, ζ)란 분리막의 표면 전하적 특성을 정량화한 값으로, 전기동역학적 현상으로 인하여 발생하는 전기적 이중층의 유동층을 통과하는 전위차를 말한다. 또, 유체역학적 현상을 포함하는 물리·화학적인 수치로, 표면화학분야의 기초는 물론 응용적인 연구에

있어서도 중요하다[1,2]. 추가로, 분리막의 제타전위는 막오염(fouling)으로 인한 막여과속도(flux)가 감소하여 공정 효율성을 저하하는 원수 속의 막오염 유발 물질들이 대부분 음전하를 띄고 있기 때문에 분리막 표면의 제타전위가 음전하의 값을 띄도록 만들어 전하반발력이 증가하여 막오염이 막표면에 축적되는 것을 방지하는 연구가 활발히 진행되어 왔다[3-5]. 또, 표면전하 분석을 통해 개질확인 및 치환기 확인 또한 수치리, 연료

[†]Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-6056-2318>)

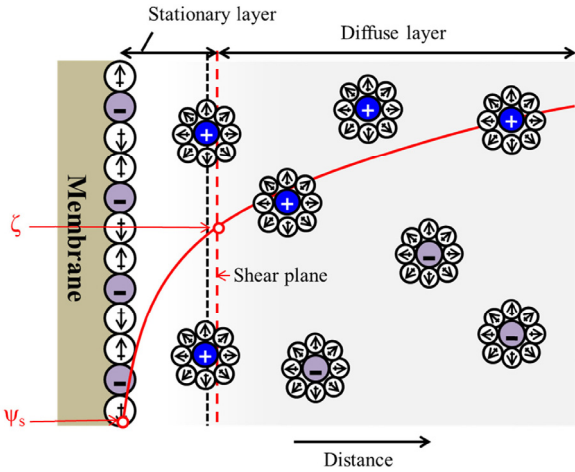


Fig. 1. Model of the electrochemical double layer at the solid-liquid interface (ζ : zeta potential, ψ : surface potential).

전지를 위한 이온전도성 분리막에 대해 제타전위 연구 또한 활발히 진행되어 왔다[6].

계속해서 제타전위는 용액 내에서 표면 전하 특성에 대해 유용한 정보를 얻을 수 있다. 표면전하 특성을 알아낼 수 있는 측정방법은 세 가지의 계면동전위효과 (electrokinetic effects), 즉, 전기영동(electrophoresis), 전기삼투(electrosmosis), 유동전위(streaming potential)를 기초로 개발되었고, 그중에서도 평막은 유동전위가 적합하다고 알려져 있다[7,9]. 유동전위(streaming potential) 특성평가는 많은 상업용 나노여과막(nanofiltration membrane), 역삼투막(reverse osmosis membrane) 그리고 이온교환막에 대한 연구가 진행되어 왔고, 막의 형태로 구분하여 평막(flat sheet membrane)과 중공사막(hollow fiber membrane)에 대한 연구 또한 많이 진행되었다[8-12]. 그중에서도 평막 형태의 분리막에 대한 제타전위 측정은 상용화된 제타전위 기기로 쉽게 측정이 가능하고, 이에 따라 많은 연구가 활발히 진행되어 왔다[7]. 제타전위의 변화는 표면 작용기의 해리 또는 용액으로부터의 이온 및 고분자의 선택적 흡착을 고려하여 설명된다[6,11].

본 연구에서는 poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)계 고분자에 암모늄을 도입하여 음이온교환 고분자를 합성하였고, 합성고분자를 이용하여 음이온교환막을 제조하였다. 제타전위 측정기기를 이용하여 음이온교환막 표면의 제타전위를 pH변화와 암모늄의 당량에 따라 측정하였고, 결과를 비교 분석하였다.

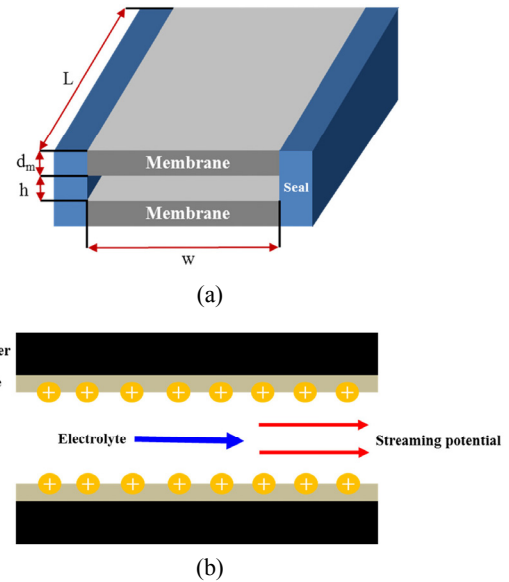


Fig. 2. Schematic illustration of streaming current measurements : (a) Parallel plate microchannel geometry, (b) Illustration of the streaming potential generated by electrolyte flow through the channel.

2. 원 리

2.1. 제타전위의 이론적 측정원리

앞의 설명과 더불어 Fig. 1로 알 수 있듯이, 계면동전위(electrokinetic potential)라고 불리는 제타전위(zeta potential, ζ)는 전기동역학적 현상으로 인하여 발생하는 전기적 이중층의 유동층을 통과하는 전위차를 말한다. 분리막 표면의 전위를 직접적으로 측정할 수 없지만 표면의 전기화학적 특성을 파악할 수 있다[2]. 분리막의 표면 전위 측정은 보통 유동전위(streaming potential)로써 이루어진다. 유동전위(streaming potential)는 두 물체 사이를 전해질 수용액이 흐를 때 생기는 전위차를 말하며, 분리막에 형성되는 전기 이중층과 이때 외부압력에 의하여 흐름이 발생할 경우 나타나는 유동전위를 측정한다. 이러한 유동전위 측정 기본적 원리는 Fig. 2에 나타내었다. Smoluchowski 방정식은 제타전위(ζ)와 유동전위(eq 1) 또는 유동전류(eq 2)에 사이의 관계에 대해 설명을 할 수 있다[14].

$$\zeta = \frac{dE_s}{dP} \cdot \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} \cdot \frac{L}{WhR} = \frac{dE_s}{dP} \cdot \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} \lambda_0 \tag{1}$$

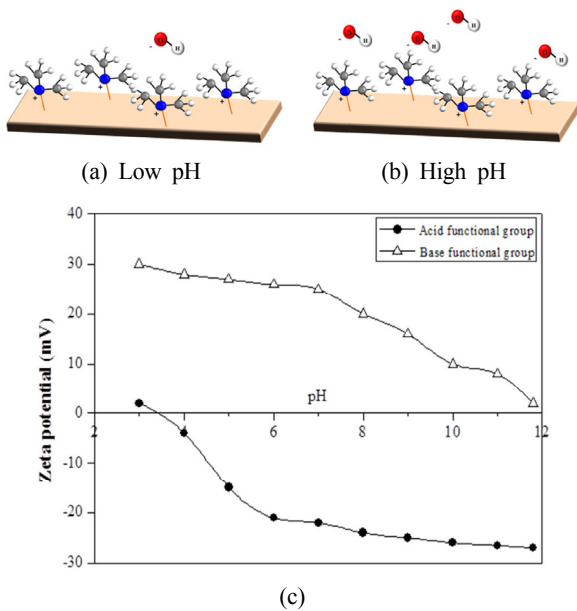


Fig. 3. Schematic illustration for role of ionic functional groups in the membrane surface[7] Copyright 2009 KERIS.

$$\zeta = \frac{dI_s}{dP} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot \frac{L}{Wh} = \frac{dI_s}{dP} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} \lambda_0 R \quad (2)$$

λ : 전해질 용액의 전도도(mS/m)

η : 전해질 용액의 점도(mPa/s)

ζ : 제타전위(mV)

E : 전압(mV)

P : 압력(mbar)

ε : 전해질의 유전율

2.2. pH에 따른 제타전위의 변화원인

제타전위는 pH의 따라 민감하게 변한다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 이는 분리막 표면에 붙어있는 작용기들이 pH에 따라 수소이온의 농도가 변함으로써 작용기의 수소이온이 결합과 분리를 하면서 표면의 전하적 특성이 변화하기 때문이다. 이와 같이 제타전위의 값이 pH에 따라 변하면서 제타전위가 0이 되는 pH가 생기게 되고, 이때 pH를 등전위점(isoelectric point, IEP)이라고 부르며 IEP에서는 분리막 표면의 전위가 사라진다고 볼 수 있다. 따라서, pH에 따른 제타전위의 값을 보면 측정 값의 변화에 따라서 분리막에 어떤 작용기가 도입되어 있는지를 알 수 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 분리막 표면에 알칼리 작용기가 많으면 pH가 증가할수록

제타전위 값이 양에서 음으로 감소하고, 산성 작용기가 많으면 pH가 증가할수록 제타전위가 증가한다[14,15].

3. 실험

3.1. 재료

Styrene 57% 함량의 poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)(SEBS, A1535HU, Kraton, USA)를 주쇄 고분자로 사용하였고, 용매로 chloroform (99.5%, Samchun chemical, Korea)를 사용하였다. Paraformaldehyde (95%, Sigma-Aldrich)와 chlorotrimethylsilane (CTMS, > 98%, TCI)를 이용하여 클로로메틸화 반응용제로 사용하였고, 반응촉매로 Tin(IV) chloride (SnCl_4 , 98%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 침전 및 세척을 위한 용매로 methyl alcohol (methanol, MeOH, 99.5%, Samchun chemical, Korea)를 사용하였다. 클로로메틸화를 통해 주쇄 고분자에 도입된 할로젠과 치환하여 암모늄을 도입하기 위하여 trimethylamine solution (TMA, ~45 wt% in H_2O , Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 마지막으로, potassium hydroxide (KOH, 95%, Samchun chemical, Korea)를 말단 OH기 형태로 치환하는데 사용하였다.

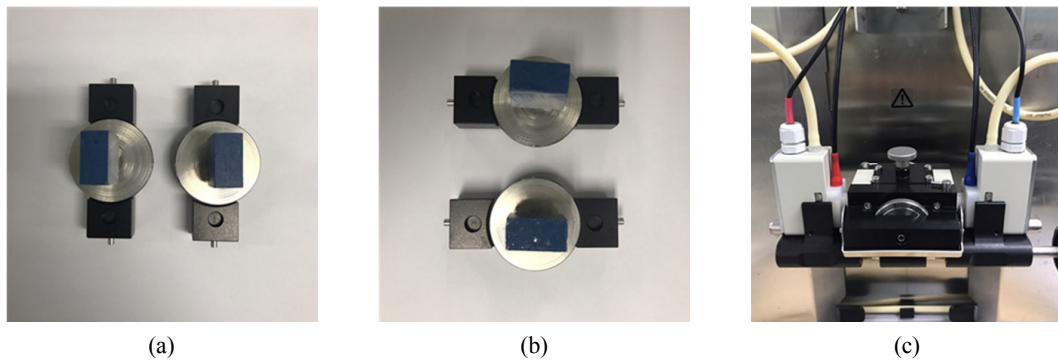
3.2. 이온교환막의 제조

먼저, 환류응축기와 둥근바닥 플라스크에 SEBS 고분자와 chloroform 용매를 이용하여 고분자 용액을 제조하였다. 다음으로, paraformaldehyde를 용액으로 넣어 골고루 분산시켜주었다. 그 후, paraformaldehyde와 동일 당량의 chlorotrimethylsilane을 용액으로 주입하여 주었다. 온도를 65°C 로 승온하며 충분히 교반시켜 용액이 골고루 균질 되게 만들었다. 반응온도에 도달하고 충분히 교반이 된 후, Tin(IV) chloride 촉매를 천천히 주입하여 반응을 진행하였다. 반응시간은 촉매가 모두 주입된 후 12시간 동안 진행하였다. 반응을 마친 용액을 methanol에 침전하여 반응물(chloromethylated SEBS, CM-SEBS)을 얻고, 동일 용매에 수차례 세척을 한 후, 60°C 진공오븐에서 건조를 진행하였다.

건조를 마친 CM-SEBS를 chloroform을 용매로 이용하여 5 wt% 용액으로 완전히 용해시킨다. 제조된 용액을 페트리 디시에 부어 후드 안에서 용매를 완전히 휘발시켜 막을 제조하였다. 제조된 막을 trimethylamine solution에 함침하여 말단의 할로젠을 암모늄으로 치환하고 증류수에 수차례 세척을 진행하였다. 다음으로, 알

Table 1. Sample Designation of SEBS and A-SEBS Membranes Prepared[17]

Sample	Equivalent (eq)		IEC value (meq/g)	Water uptake (%)
	SEBS	Chloromethylation reagent		
SEBS	1	0.00	0.04	2.8
A-SEBS_0.50eq	1	0.50	0.68	12.8
A-SEBS_0.75eq	1	0.75	1.02	13.9
A-SEBS_1.00eq	1	1.00	1.36	16.3

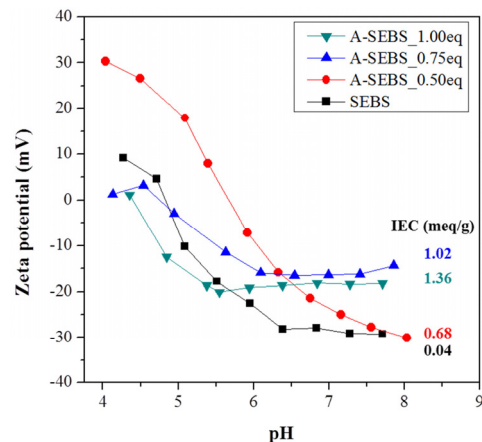
**Fig. 4.** Pictures of test cell : (a) Ceramic mounts without sample, (b) Ceramic mounts with samples, and (c) Equipped adjust gap cell.

칼리화 반응을 진행하여 말단에 OH기 형태로 치환하였고, 특성평가를 진행하기 전에 증류수에 보관하였다.

4. 특성평가

4.1. 제타전위 측정

SurPASS (Antor Paar GmbH, Graz, Austria) 계면동전위 분석기를 이용하여서 pH 범위에 따른 streaming potential을 확인하였다. 유동전위(Streaming potential) 측정을 위한 샘플 제작은 20 mm × 10 mm 크기의 분리막 2개를 이용하였고, Fig. 3처럼 adjust gap cell의 세라믹 마운트에 분리막을 부착하여 0.001 M KOH 수용액이 흐르는 공간을 만들었다. 그리고 0.01M HCl과 0.01 M NaOH 수용액을 이용하여 자동적정하여 pH 4에서 8까지 변화를 주며, 0.001 M KOH 수용액을 300 mbar의 압력으로 좌에서 우로, 우에서 좌로 흐르게 하여 교차측정하였고, 그 결과로 전위를 측정할 수 있었다. 제타전위를 측정하여 계산할 때에는 앞서 제시한 Helmholtz-Smoluchowski 공식을 이용하여 계산되었다.

**Fig. 5.** Effect of pH on zeta potential of the membranes with different IEC values.

5. 결과 및 토론

5.1. pH 변화에 따른 제타전위 변화

Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 전체적으로 pH가 감소할수록 양전하를 띄고, pH가 증가할수록 음전하를 띄는 것을 확인할 수 있다. 또, 이온교환용량이 1.02, 1.36 meq/g 인 A-SEBS_0.75eq와 A-SEBS_1.00eq 고분자들은 Fig.

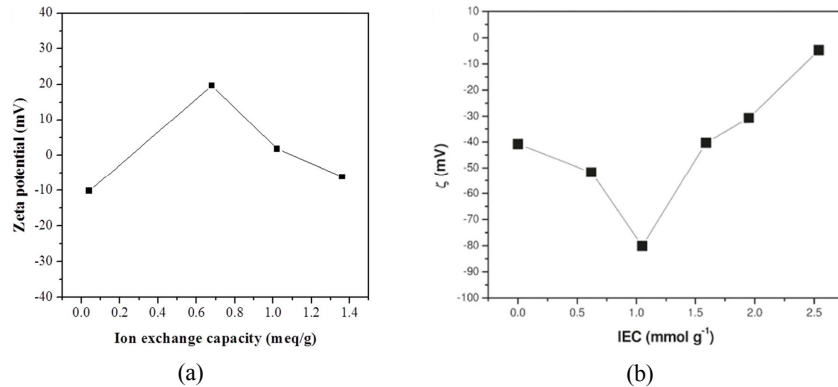


Fig. 6. Effect of IEC values on zeta potential of the membranes at pH 5 : (a) A-SEBS (b) S-PPS[6] Copyright 2011 American Chemical Society.

2의 (c)와 같이 양에서 음으로 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 이는 앞서 원리에서 설명했듯이, pH가 증가할수록 표면에 알칼리 작용기가 많기 때문이다. 따라서, 제조된 A-SEBS 분리막이 표면에 암모늄기가 도입이 잘 이루어짐을 판단할 수 있다. 그리고 A-SEBS_0.50eq가 낮은 pH환경에서 암모늄 함량이 낮아 표면전하에 기여하지 않은 더 많은 접촉 이온쌍에 의해 낮은 pH에서 높은 제타전위를 가졌다고 설명될 수 있고 암모늄 함량이 높은 A-SEBS_1.00eq의 경우 낮은 pH에서 가장 낮은 제타전위를 나타내었다. 이 결과로 당량에 따라서 고분자 주사슬에 암모늄 함량 조절 확인 또한 가능함을 확인할 수 있었다[6,14,15].

5.2. 이온교환용량에 따른 제타전위 변화

Fig. 6는 pH 5에서의 이온교환용량과 제타전위에 대한 그래프이다. 그림을 보면, sulfonated poly(phenylsulfone)을 사용한 그래프와 거의 반대의 경향을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 이 연구논문에서 사용한 고분자가 암모늄이 도입된 SEBS계 고분자 이온교환막로 진행되었기 때문이다. 암모늄이 도입되어 있어 표면에 sulfonated poly(phenylsulfone)과 다르게 표면전하가 양전하를 띄고 있기 때문이다. pH 5에서는 이온교환용량이 0.68 meq/g까지 증가할 때 제타전위가 양전하로 증가하고, 그 이후 제타전위가 다시 음전하로 감소하였다. 이는 이온교환용량이 높을수록 작용기가 많이 도입되어 고분자가 팽윤이 더욱 잘 일어나게 되고, 이때 일어나는 팽윤으로 전하 입자를 둘러싼 전단면(shear plane)의 위치 변화하게 된다. 인한 정전하 준위가 변화하기 때문에 설명할 수 있다[16].

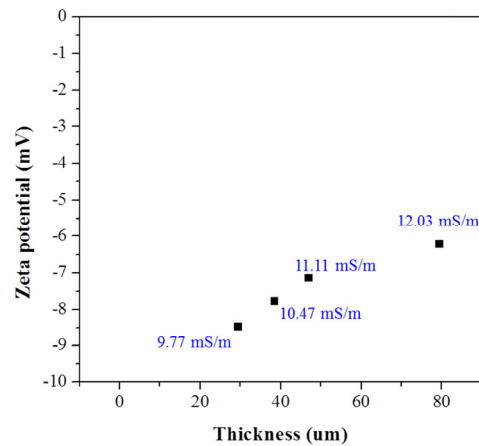


Fig. 7. Effect of membrane thickness on zeta potential of the membranes (pH 5, A-SEBS_1.00eq).

5.3. 두께에 따른 제타전위 변화

Fig. 7에서는 pH 5에서의 두께에 따른 제타전위의 변화를 그래프로 도시화하였다. 필름의 두께는 고분자 함량을 조절하여 두께를 조절하였고, 79.5 μm 에서 29.5 μm 까지 다양한 두께의 A-SEBS_1.00eq 필름을 얻을 수 있었다. 다음으로, 그래프에서 볼 수 있듯이, 두께가 상대적으로 얇을수록 더욱 음전하를 띄게 된다. 이는 두께로 인한 막저항의 영향을 받는 결과를 나타낸다. 즉, 높은 이온전도도를 갖는 샘플이 보다 낮은 음전하의 제타전위를 가지는 결과를 나타낸다. 따라서, 79.5 μm 의 두께인 A-SEBS_1.00eq 샘플이 -6.22 mV로 가장 높은 제타전위를 가지고, 두께가 얇은 29.5 μm A-SEBS_1.50eq 샘플이 -8.47 mV로 낮은 제타전위를 나타내었다[6]. 이는 두께에 따른 전도도 변화와 거의 동일한 경향을 나타내었다.

6. 결 론

Poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) 고분자에 chlorotrimethylsilane과 paraformaldehyde를 이용하여 chloromethylation reagent를 제조하고 당량을 조절하여 클로로메틸화된 SEBS 고분자를 성공적으로 합성하였다. 그리고 클로로메틸화된 SEBS 고분자로 분리막을 제조한 후 trimethylamine solution에 함침하여 암모늄을 클로로메틸기에 치환하여, 결과적으로 아민화된 SEBS 분리막을 제조할 수 있었다. 이렇게 제조된 음이온교환 분리막을 SurPASS 계면동전위 분석기를 이용하여 다양한 조건에서의 제타전위 변화를 확인하였다. 먼저, pH를 4에서 8까지 변화를 주었을 때, 아민화된 SEBS 분리막의 경우 알칼리 작용기가 있기 때문에 제타전위가 양전하에서 음전하로 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 이온교환용량 0.68 meq/g까지 양전하로 증가하다 다시 음전하인 제타전위로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 높은 이온교환용량 고분자의 경우 작용기가 많고 그에 따른 팽윤 때문에 전단면의 변화로 인한 결과로 판단되었다. 또, 두께에 따른 제타전위를 확인하였고, 막저항과 이온전도도에 따라 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 결론적으로, 계면동전위 측정기를 이용하여 얻은 제타전위 측정결과를 이용해서 고분자 표면전하, 높은 이온교환용량으로 인한 팽윤, 막저항 그리고 이온전도도 등에 대한 영향을 확인할 수 있었고, 이를 토대로 음이온교환연료전지에 전해질로 사용되는 음이온교환고분자를 이용하여 제조한 음이온교환막의 표면전하를 확인하는데 도움이 되는 특성평가 중 하나로 판단되어진다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015M1A2A2058028).

Reference

1. M. Nystrom and H. Zhu, "Characterization of cleaning results using combined flux and streaming potential methods", *J. Membr. Sci.*, **131**, 195 (1997).
2. A. Nabe, E. Staude, and G. Belfort, "Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions", *J. Membr. Sci.*, **133**, 57 (1997).
3. I. C. Kim, J. G. Choi, N. S. Choi, J. H. Kim, and T. M. Tak, "Synthesis of sulfonated polyethersulfone membrane material for ultrafiltration by heterogeneous sulfonation and fouling reduction effect", *Membr. J.*, **8**, 210 (1998).
4. E. H. Cho, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, "Study on the fouling reduction of the RO membrane by the coating with an anionic polymer", *Membr. J.*, **22**, 481 (2012).
5. I. H. Kim, E. H. Ji, J. W. Rhim, and S. I. Cheong, "Studies on the fouling reduction through the coating of poly(vinyl alcohol) on polyamide reverse osmosis membrane surface", *Membr. J.*, **22**, 272 (2012).
6. H. Xie, T. Saito, and M. A. Hickner, "Zeta potential of ion-conductive membranes by streaming current measurements", *Langmuir*, **27**, 4721 (2011).
7. T. S. Lee, S. Y. Lee, J. H. Lee, and S. K. Hong, "Measurement and methods for analyzing zeta potential of the external surface of hollow fiber membranes", *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **23**, 353 (2009).
8. R. Rautenbach and A. Groschi, "Separation potential of nanofiltration membranes", *Desalination*, **77**, 73 (1990).
9. M. Elimelech, W. H. Chen, and J. J. Waypa, "Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer", *Desalination*, **95**, 269 (1994).
10. S. L. Walker, S. Bhattacharjee, E. M. V. Hoek, and M. Elimelech, "A novel asymmetric clamping cell for measuring streaming potential of flat surfaces", *Langmuir*, **18**, 2193 (2002).
11. M. S. Chun, H. I. Cho, and I. K. Song, "Electrokinetic behavior of membrane zeta potential during the filtration of colloidal suspensions", *Desalination*, **148**, 363 (2002).

12. E. Hinke and E. Staude, "Streaming potential of microporous membranes made from homogeneously functionalized polysulfone", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2951 (1991).
13. R. J. Hunter, "Zeta potentials in colloid science: Principles and applications, pp. 59-121, Academic Press, London (1988).
14. A. Szymczyk, A. Pierre, J. C. Reggiani, and J. Pagetti, "Characterization of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements", *J. Membr. Sci.*, **134**, 59 (1997).
15. M. Nystrom, A. Pihlajamaki, and N. Ehsani, "Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements", *J. Membr. Sci.*, **87**, 245 (1994).
16. C. Werner, H. J. Jacobasch, and G. Reichelt, "Surface characterization of hemodialysis membranes based on streaming potential measurements", *J. Biomater. Polymer Edn.*, **7**, 61 (1995).
17. T. Y. Son, J. H. Kim, C. H. Park, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of hydrophilic aminated poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) polymer membrane", *Membr. J.*, **24**, 336 (2017).