

## PVC-PMMA결합제를 리용한 불균일양이온교환막의 제조와 그 특성

황릉국, 이정찬

현재 이온교환막은 여러가지 방법으로 제조되고있다.[2-4] 특히 불균일이온교환막은 제조원가가 낮지만 전기저항 및 수송특성 등의 제한성으로 하여 응용분야가 제한되고있다.

탈염 및 농축, 강전해질의 확산투석 및 전기투석, 전기분해, 연료전지 등에서 양이온 교환막모체에 카르복실기를 도입하여 히드록실이온의 수송률을 낮추고 내알칼리성을 높이기 위한 연구[1]가 진행되고있다.

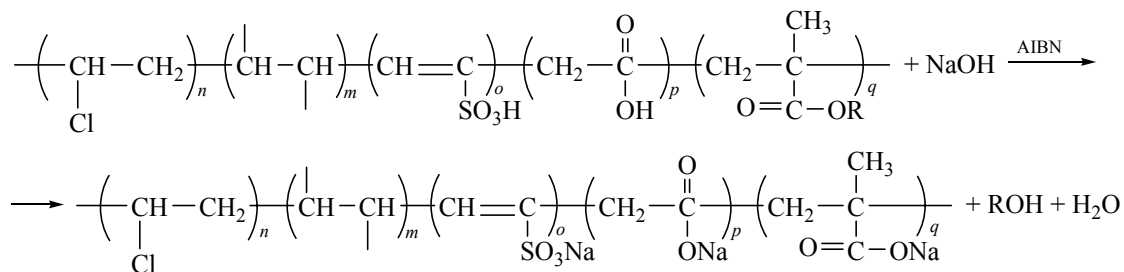
우리는 PVC-PMMA를 리용하여 불균일양이온교환막을 제조하고 그 특성을 높이기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

이온교환막제조시약으로는 술폰화한 폴리염화비닐(SuPVC, 0.2mmol/g, 30 $\mu$ m이하), 폴리메틸메타크릴라트(PMMA),  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -아조비스이소부틸로니트릴(AIBN, 분석순) N-메틸피롤리돈(NMP, 분석순), 톨루올(분석순), 아세톤(분석순), 탈이온수, 메타놀, 양이온교환수지 분말(암베라이트 IR-120, 4.3mmol/g, 70 $\mu$ m), 막강화섬유(20~30 $\mu$ m)를, 분석시약으로는 페놀프탈레인(분석순), 2mol/L NaOH(분석순), 2mol/L HCl(분석순), NaCl을, 비교수지로는 CMB(210 $\mu$ m), 3361BW(450 $\mu$ m)를 리용하였다.

기구로는 항온조(200 $^{\circ}$ C), I-V측정장치(RuO<sub>2</sub>+Ti전극, 2격실, 유효면적 80cm<sup>2</sup>), 유리봉칼, 유리판, 온도계, 100mL 및 250mL 비커, 10mL 피펫를 리용하였다.

결합제의 알칼리처리변성과정은 다음과 같다.



#### 1) 이온교환막제조방법

고분자혼합용액의 제조방법 100mL 비커에 PMMA 8g과 아세톤 40g을 넣고 40 $^{\circ}$ C의 항온조에서 교반하여 결합제용액을 준비하였다.

SuPVC 10g과 AIBN 0.005g, 양이온교환수지분말 18g을 톨루올 40g에 분산시킨 다음 NMP 25g을 천천히 첨가하면서 교반시켜 균일한 혼합용액을 준비하였다.

250mL 비커에 결합제용액과 혼합용액을 넣은 다음 30min동안 교반하고 30min동안 방치시켜 고분자혼합용액에 있는 기포를 충분히 제거하였다.

이온교환막의 제조 및 처리방법 세척한 유리판우에 막강화섬유를 고정하고 유리봉칼을 리용하여 고분자혼합용액으로  $300\mu\text{m}$  두께의 이온교환막을 제조하였다. 이온교환막을 메타놀속에 15min동안 침지시켜 상분리시키고 탈이온수에 1h동안 침지시켰다.

크기가  $140\text{mm}\times 140\text{mm}$ 인 막들을 제조하고 그중 1개( $M_0$ )를  $60^\circ\text{C}$ 에서 12h동안 건조시키고  $0.5\text{mol/L}$  NaCl용액에 침지시켰다. 나머지막들을  $60\sim 70^\circ\text{C}$ 의  $8\text{mol/L}$  NaOH용액속에서 각각 5, 10, 15, 20h동안 처리하였다. ( $M_1, M_2, M_3, M_4$ )

제조한 이온교환막들을 탈이온수로 3회 세척하고  $0.5\text{mol/L}$  HCl용액으로 30min동안 처리한 후 중성이 될 때까지 탈이온수로 세척한 다음  $0.5\text{mol/L}$  NaCl용액에 침지시켰다.

## 2) 이온교환막의 특성량측정방법[2-4]

이온교환용량(IEC)측정방법 제조한 양이온교환막들( $M_0, M_1, M_2, M_3, M_4$ )과 CMB, 3361BW를  $1\text{mol/L}$  HCl용액과 탈이온수에 각각 3회 세척하였다. 다음  $1\text{mol/L}$  HCl용액에서 24h동안 처리하여  $\text{H}^+$ 형으로 넘기고 탈이온수로 3h동안 세척하였다.

양이온교환막들의 겉면에 남아있는 물기를 제거하고  $1\text{mol/L}$  NaCl용액에 24h동안 침지시켜  $\text{Na}^+$ 형으로 전환시켰다. 이때 얻어진 용액을  $0.05\text{mol/L}$  NaOH용액으로 적정하였다.

이온교환막들을  $60^\circ\text{C}$ 에서 12h동안 건조시켜 질량( $m_0$ )을 측정하고 다음식으로부터 IEC( $\text{mmol/g}$ )를 결정하였다.

$$IEC = \frac{C_{\text{OH}}V_{\text{OH}}}{m_0} \times 10^3 \quad (1)$$

수분함량측정방법  $1\text{mol/L}$  NaCl용액으로 처리한 후 막의 질량( $m_a$ )을 측정하고 수분함량( $W_R$ )과 기능단의 단위물질량당 물분자의 물질량비( $n_m$ )를 다음식으로부터 결정하였다.

$$W_R = \frac{m_a - m_0}{m_a} \quad (2)$$

$$n_m = \frac{W_R \times 10^3}{IEC \times 18} \quad (3)$$

면저항측정방법 NaCl용액에 침지시킨 이온교환막들을  $I-V$ 측정장치(동작주파수  $1\text{kHz}$ , 동작전류밀도  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ )에 넣고  $0.5\text{mol/L}$  NaCl용액을 2개의 격실에 순환시키면서 단자전압과 전류를 측정하고 이온교환막이 없을 때의 단자전압( $U_0$ )과 전류( $I_0$ )를 측정하여 다음식으로부터 면저항( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )을 결정하였다.

$$R = \left( \frac{U}{I} - \frac{U_0}{I_0} \right) \times S_0 \quad (4)$$

수송률측정방법 전류-전압곡선으로부터 수송률을 평가하였다. 이온교환막을  $I-V$ 측정장치에 넣고 양극격실에는  $0.02\text{mol/L}$  NaCl용액을, 음극격실에는  $2\text{mol/L}$  NaCl용액을 넣고 역방향측정을 한 다음 반대극성을 걸고 정방향측정을 하여 전류전압곡선을 얻었다. 이때  $200\text{ms}$ 간격으로  $100\text{mV}$ 의 분해능으로 측정하였다.

물작용분해가 진행되지 않는 전압( $1\text{V}$ )에서의 전류밀도를 측정하고 용액에서 이온( $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ )들의 수송률[1]을 고려하여 다음식으로부터 수송률을 결정하였다.

$$t_+ = \frac{64.2 - 0.605k}{63.805 + 35.195k} \quad (5)$$

여기서  $k = i_{\text{역}}/i_{\text{정}}$ ,  $i_{\text{역}}$ ,  $i_{\text{정}}$ 은  $1\text{V}$ 에서 역방향 및 정방향전류밀도( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )이다.

## 실험결과 및 고찰

제조한 양이온교환막들의 특성값들은 표 1과 같다. 비교를 위하여 CMB와 3361BW의 값들도 함께 주었다.

표 1. 제조한 양이온교환막들의 특성값

양이온교환막	$IEC/(mmol \cdot g^{-1})$	$W_R$	$n_m$	$R/(\Omega \cdot cm^2)$
$M_0$	2.24	0.53	13.14	18
$M_1$	2.42	0.46	10.56	12
$M_2$	2.74	0.43	8.72	9
$M_3$	2.78	0.39	7.79	8
$M_4$	2.78	0.40	7.99	7.9
CMB	2.50	0.34	7.55	4.5
3361BW	2.01	0.45	12.44	10

표 1에서 보는바와 같이 이온교환용량이 비교적 크고 수분함량과 면저항이 작은 양이온교환막은  $M_3$ 이다.

양이온교환막들의 전류밀도-전압곡선은 그림 1과 같다.

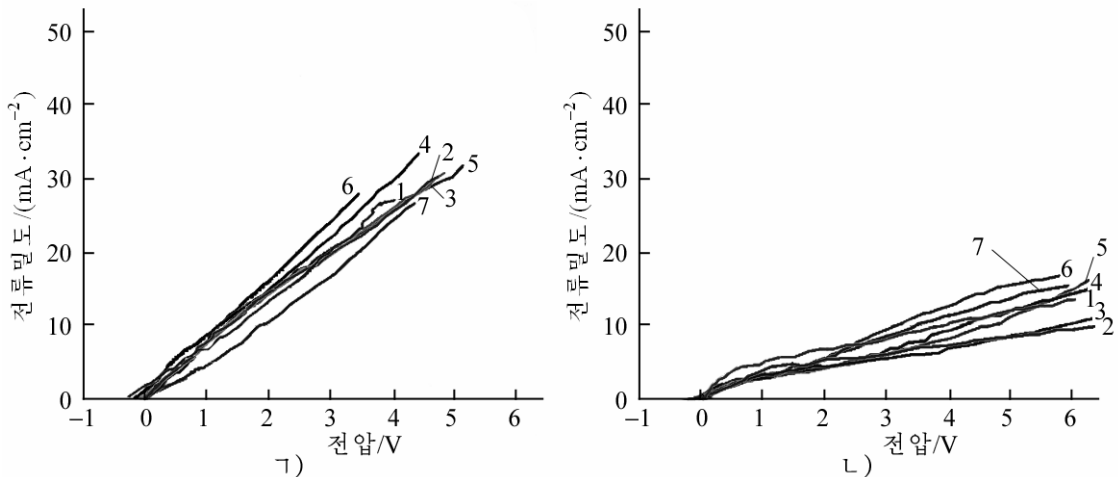


그림 1. 양이온교환막들의 전류밀도-전압곡선

ㄱ) 역방향, ㄴ) 정방향

1- $M_0$ , 2- $M_1$ , 3- $M_2$ , 4- $M_3$ , 5- $M_4$ , 6-CMB, 7-3361BW

그림 1로부터 계산한 양이온교환막들의 수송률은 표 2와 같다.

표 2. 양이온교환막들의 수송률

양이온교환막	$t_+$	선행연구결과[4]	양이온교환막	$t_+$	선행연구결과[4]
$M_0$	0.72	—	$M_4$	0.85	—
$M_1$	0.79	—	CMB	0.86	0.98
$M_2$	0.85	—	3361BW	0.77	0.9
$M_3$	0.85	—			

표 2에서 보는바와 같이  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ 의 수송률이 제일 크다. 따라서 특성이 제일 좋은  $M_3$ 을 선정하였다.

NaOH처리시간에 따르는 양이온교환막( $M_3$ )의 특성변화는 그림 2와 같다.

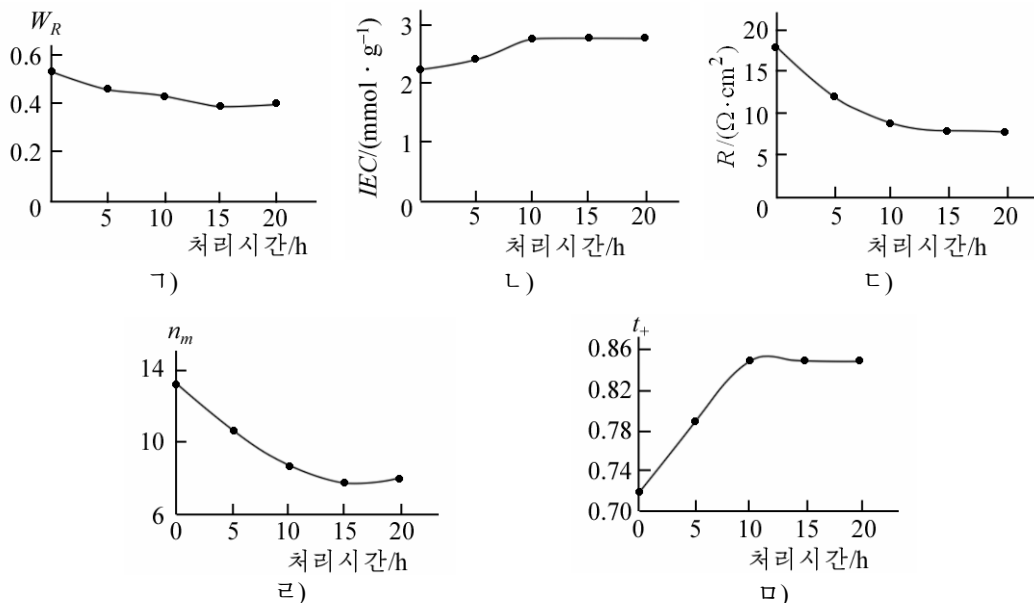


그림 2. NaOH처리시간에 따르는 양이온교환막의 특성변화  
 1) 수분함량, 2) 이온교환용량, 3) 면저항, 4) 물질량비, 5) 수송률

그림 2에서 보는바와 같이 NaOH처리시간이 길어짐에 따라 양이온교환막의 수분함량과 면저항은 감소하고 이온교환용량과 수송률은 증가하다가 15h후에는 변화가 거의 없다. 이온교환용량이 증가함에도 불구하고 수분함량이 감소하는것은 양이온교환수지에 기능단으로 술폰기외에 카르복실기가 들어간다는것을 보여준다.

NaOH처리시간이 15h일 때 제조한 불균일양이온교환막의 특성값들은 균일양이온교환막인 CMB의 특성값과 근사하며 불균일양이온교환막인 3361BW의 특성값보다 더 좋다.

## 맺 는 말

알카리매질에서 리용할수 있는 카르복실기와 술폰기가 도입된 불균일양이온교환막을 제조하였다. 제조한 양이온교환막의 이온교환용량은  $2.78mmol/g$ , 수분함량은 0.4, 수송률은 0.85로서 이전의 양이온교환막의 특성값보다 더 좋다.

## 참 고 문 헌

- [1] 한정운 등; 화학기술자들을 위한 물리화학편람, 공업출판사, 221~222, 주체99(2010).
- [2] V. Balaji et al.; Journal Applied Polymer Science, 106, 2615, 2007.
- [3] Sopia Tan et al.; J. Phys. Chem., B 109, 29, 14085, 2005.
- [4] Hong Meng et al.; Desalation, 181, 101, 2005.

## **Preparation of Heterogeneous Cation Exchange Membrane by Using PVC-PMMA Binder and Its Characteristics**

*Hwang Ryong Guk, Ri Jong Chan*

We prepared the heterogeneous cation exchange membranes introduced carboxyl and sulfonic group, which was utilizable in alkali medium. The ion exchange capacity of cation exchange membrane is 2.78mmol/g, the moisture content is 0.4 and the transport number is 0.85.

Keywords: cation exchange membrane, ion exchange capacity