

## 내열성 이온교환막 제조를 위한 용해성 PAES/PEES 공중합체의 합성과 특성

강윤옥 · 황태성<sup>†</sup> · 송해영 · 손원근 · 박정기\*

충남대학교 공과대학 화학공학부, \*한국과학기술원 화학공학과  
(1998년 8월 17일 접수)

### The Synthesis and Characteristics of Soluble PAES/PEES Copolymers for Heat Resistant Ion Exchange Membrane

Yun Uk Kang, Taek Sung Hwang<sup>†</sup>, Hae Young Song, Won Keun Son, and Jung Ki Park\*

School of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,  
Taejeon 305-764, Korea

\*Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon 305-701, Korea

<sup>†</sup>e-mail : tshwang@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received August 17, 1998)

요약: 중금속이온의 분리능을 갖는 내열성 이온교환막의 전구체를 제조하기 위해 열적, 기계적 성질 및 화학 안정성이 우수한 poly(arylene ether sulfone)/poly(ether ether sulfone) (PAES/PEES) 공중합체를 합성하였다. 질소분위기 하에서 dimethylacetamide (DMAc)를 용매로, 일정한 양의 4,4'-dichlorodiphenylsulfone에 bisphenol-A와 hydroquinone의 몰비변화에 따른 축합중합반응을 통해 흰색의 섬유상의 PAES/PEES 공중합체를 합성하였다. 합성된 공중합체는 chlorosulfonic acid와의 술폰화 반응을 통해서 술폰기가 도입되었다. 합성된 공중합체는 FT-IR 스펙트럼 및 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 분석으로 그 구조 및 술폰화가 확인되었다. 또한 공중합체의 내열성을 확인한 결과, 술폰화를 통해서 열중량감소율은 현저히 감소하고, 유리전이온도는 증가함을 알 수 있었다. 한편 PAES/PEES는 금속혼합용액에서 Cu<sup>2+</sup>의 금속이온에 대해 가장 우수한 흡착능을 나타냈고, pH가 6일때 최대의 흡착량을 나타내었다.

**ABSTRACT:** The poly(arylene ether sulfone)/poly(ether ether sulfone) (PAES/PEES) copolymers were synthesized to obtain the precursors for ion exchange membrane with thermal stability and adsorption capacity of metal ions. PAES/PEES copolymers were prepared by the condensation polymerization of bisphenol-A, hydroquinone and dichlorodiphenylsulfone in dimethylacetamide (DMAc), changing the molar ratio of these monomers. After the synthesis was completed, these copolymers were sulfonated with chlorosulfonic acid. The sulfonation was confirmed by the bands of O=S=O adsorption of SO<sub>3</sub>Na group at 1152 cm<sup>-1</sup> and S-C vibration at 624~710 cm<sup>-1</sup> by FT-IR spectra. According to the results of the TGA, the weight loss of sulfonated PAES/PEES copolymers was less than unmodified PAES/PEES copolymers. The sulfonated PAES/PEES copolymers had a good adsorption capacity for Cu<sup>2+</sup> ion and pH 6, especially.

**Keywords:** poly(arylene ether sulfone), poly(ether ether sulfone), thermal stability, adsorption, sulfonated PAES/PEES copolymer, ion exchange membrane.

## 서 론

유기물의 농축과 이온의 선택적인 분리를 동시에 할 수 있는 고분자 분리막은 물질의 분리, 능동수송, 에너지 변환, 정보전달, 방출조절, 반응조절 등 그 기능이 아주 다양하며 특히 분리공정에서 보다 간단한 장치와 작은 에너지로 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 장점을 갖고 있어 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1,2</sup> 이러한 막분리 공정은 증류 및 재결정 등과 같은 기존공정에 비해 에너지가 적게 들고 운전제어가 간편하며 연속분리가 가능한 장점을 지니고 있다.

지금까지 알려진 분리막은 역삼투막, nanofiltration (NF)막, 한외여과막, 이온교환막 등이 있으나 이들 중 가장 유용한 것은 이온교환막이다. 이온교환막은 일본에서 해수의 전기투석 농축으로 염화나트륨을 얻기 위해 처음으로 개발되었다. 이들 이온교환막은 고정 이온(음이온)에 대한 대립이온(양이온)들을 선택적으로 흡착함으로써 회귀 금속 및 환경오염의 요인이 되는 중금속의 흡착, 분리, 회수로부터 부가 가치를 높이거나 환경오염을 제거하는 방안으로 활용할 수 있다. 이러한 이온교환막은 환경산업, 식품산업, 석유화학산업 등의 수 많은 화학관련 산업에 이용되거나 발전소, 자동차 등에서 배출되는 유독성 배기가스를 정화하는 소재로 널리 사용하고 있는 실정이다.<sup>1-5</sup> 또한 특정 금속이온이나 유해가스와 쉽게 결합할 수 있는 작용기를 고분자 소재에 결합시켜 다성분계 혼합물에서 목적하는 특정 성분만을 선택적으로 분리, 정제할 수 있다. 그러나 이러한 이온교환막들을 다양한 목적으로 사용하기 위해 내열성, 내약품성, 우수한 기계적 성질 등의 특별한 물성을 갖는 분리막의 개발이 요구되고 있다.<sup>1-5</sup>

그러므로 최근 poly(ether ether sulfone) (PEES), poly(arylene ether sulfone) (PAES)와 폴리술폰계 고분자 수지는 주쇄에 sulfur와 페닐기를 갖고 있어 우수한 열적, 화학적 및 기계적 성질을 갖고 있을 뿐만 아니라 관능기 도입이 가능하기 때문에 이온교환 수지 및 분리막 제조에 대한 관심이 집중되고 있다.

PEES은 polysulfone계 고분자의 한 종류로서 좋은 열적, 기계적 성질을 가지고 있으며, 우수한 화학

안정성을 갖고 있으면서 다른 엔지니어링 플라스틱에 비해 상대적으로 가격이 저렴하다는 장점을 갖고 있다. PEES은 이러한 우수한 성질에 의해 의료용 기구, 자동차 부품, 전기전자 재료, 복합재료의 매트릭스, 코팅재료 등에 널리 이용되고 있으나, 내용제성 때문에 응용의 한계성을 가지고 있다. 반면에 PAES은 dimethylformaldehyde (DMF), 디옥산, 클로로벤젠 등의 용매에 용해될 수 있기 때문에 분리막 제조가 용이하다. 그러므로 많은 연구자들이 PAES을 이용하여 이들 이온교환체를 합성하고자 노력하고 있다. 예를 들면 Johnson 등은 PAES을 친핵성 치환 반응을 통해 축중합 방법으로 합성하고 이들의 반응 메카니즘 및 특성을 연구하였는데 이들의 연구결과 생성한 PAES은 내열성이 있고 방향족 고리 내에 관능기를 부여할 수 있다고 하였다.<sup>5</sup> Hedrick, Johnson 및 Robin 등은 부분적으로 술폰화 반응을 통해 술폰기가 도입된 PEES를 합성하고 그들의 특성에 대해 연구한 바 있다.<sup>1,6</sup> 그 밖에 PPS, PES, PPO 등의 엔지니어링 플라스틱의 술폰화와 그의 특성에 관한 연구가 되어왔다.<sup>6,13</sup>

그러나 PEES은 열적, 기계적 성질이 우수하지만 용해성이 낮아 분리막 등의 제조가 어려운 반면에, PAES은 용해성은 좋으나 기계적 성질이 낮아 가공성에 문제가 있다. 따라서 이러한 문제의 해결이 시급한 실정이다.

본 연구에서는 용해성 및 기계적 물성이 우수한 내열성 이온교환막을 제조하기 위하여 단량체의 물비를 변화시켜 PAES/PEES 공중합체의 전구체를 합성하였다. 이때, 분자량을 증가로 인한 열안정성을 향상시키기 위해 용매와 단량체 물비를 변화시켰으며, 클로로황산을 이용하여 술폰화된 PAES/PEES 공중합체를 합성하였다. 이를 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 분석을 통해 합성여부를 확인하고, 열분석을 통해 내열특성을 규명하였다. 그리고 이 공중합체를 분리막 제조를 위한 용해성 실험, 이온교환용량 및 금속이온에 대한 흡착능 실험을 하였다.

## 실 험

시약. 본 연구에 사용한 bisphenol-A, hydroquinone (HQ), dichlorodiphenylsulfone은 Aldrich사

의 순도 99% 이상의 특급시약을 사용하였다. 또한 용매인 dimethylacetamide (DMAc), 톨루엔 및 탄산칼륨은 Wako사의 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였고, 클로로황산은 Junsei사의 순도 98%인 특급시약을 사용하였으며, 그 밖에 sodium methoxide, 메탄올 등 특급시약을 그대로 사용하였다.

**Polysulfone 공중합체의 합성.** 폴리술폰 공중합체 (PAES/PEES)를 합성하기 위하여 교반기, 온도계, Dean-Stark trap 및 냉각기가 부착된 500 mL의 4구 플라스크를 온도조절이 가능한 항온수조에 설치하고 DMAc (150 mL), 톨루엔 (75 mL) 및 과잉의  $K_2CO_3$  (6.22 g, 0.045 mol)를 플라스크 안에 넣은 후, 질소분위기 하에서 교반한다. 일정량의 4,4'-dichlorophenylsulfone (8.61 g, 0.03 mol)을 넣고 155 °C의 온도에서 충분히 교반한 후, hydroquinone과 bisphenol-A의 몰비를 각각 0.009 mol (0.99 g) / 0.021 mol (4.79 g) 과 0.015 mol (1.65 g) / 0.015 mol (3.42 g) 및 0.021 mol (2.31 g) / 0.009 mol (2.05 g)으로 변화시켜 첨가한 후, 6시간동안 반응시켰다. 반응 후 생성물을 여과시켜 염을 제거한 후 여과액을 메탄올에 분별 침전시켜 여러 가지의 PAES/PEES 공중합체를 합성하고 메탄올과 증류수로 여러 번 세척한 다음, soxhlet 장치로 증류수를 이용하여 미반응 단량체를 추출하였다. 그리고 50 °C 진공 오븐에서 24시간동안 건조시켜 PAES/PEES 공중합체를 얻었다. 이들 반응 과정을 Fig. 1에 나타내었다.<sup>14-18</sup>

**공중합체의 술폰화 반응.** 합성한 PAES/PEES 공중합체에 관능기를 도입하기 위해 공중합체 (1 g)를 DMAc (50 mL)에 완전히 녹인 다음, 클로로황산 (3 mL)으로 과량을 넣은 후 30 °C에서 3시간동안 반응시켰다. 그리고 sodium methoxide가 과량 녹아 있는 메탄올 용액에 넣어 침전 분리하여 메탄올과 증류수로 3번씩 세척한 후, 50 °C 진공 오븐에서 24시간동안 건조시켜 술폰화된 PAES/PEES 공중합체를 합성하였다.<sup>9</sup>

**공중합체의 이온교환용량 측정.** PAES/PEES 공중합체의 이온교환용량을 알아보기 위하여 합성된 Na-form의 공중합체 0.1 g을 0.1 N HCl 수용액 100 mL에 넣고 48시간 평형에 이르게 한 후 상등액 10 mL를 취해 지시약 (페놀프탈레인)을 넣고 0.1 N NaOH 표준용액으로 적정하였다. 그리고 다음 식에

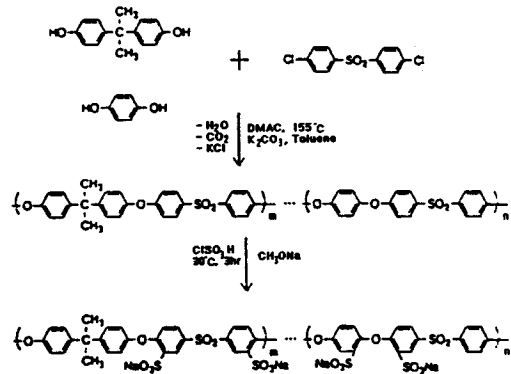


Figure 1. Synthetic mechanism of PAES/PEES copolymer.

의하여 이온교환용량 값을 계산하였다.

$$\text{이온교환용량 (meq/g)} = \frac{(100 \times C_{HCl}) - 10(C_{NaOH} - V_{NaOH})}{\text{수지무게} \times \% \text{건조수지} / 100}$$

여기서  $C_{HCl}$ 는 염산용액의 노르말농도이며,  $C_{NaOH}$  및  $V_{NaOH}$ 는 각각 수산화나트륨의 노르말농도와 소비된 수산화나트륨 용액의 mL 수를 나타낸다.

**공중합체의 금속이온 흡착능 시험.** 술폰화된 PAES/PEES 공중합체의 금속이온에 대한 선택적인 흡착능을 알아보기 위해,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ 의 각각 농도가 1000 ppm인 이온용액을 제조하였다. 이들 용액을 각각 100 mL씩 분취해서 혼합한 후, 증류수로 총 1 L까지 채워서 각각 금속이온의 농도가 100 ppm인 금속혼합용액을 제조하였다. 이 혼합용액을 삼각플라스크에 50 mL 넣은 후, 회분식 공정으로 25 °C, pH 2~8 범위의 조건에서 술폰화된 PAES/PEES 공중합체 (0.2 g)를 넣고 72시간동안 교반시켰다. 이 용액이 평형에 도달하도록 48시간 방치한 후, 상등액을 취해서 ICP-AES 분석을 통해 수지의 금속이온 흡착량을 측정하였다.

**시료의 분석.** 합성한 PAES/PEES 공중합체의 단량체 몰비의 변화 및 술폰화 반응에 따른 공중합체의 구조를 확인하기 위하여 Mattson사의 Model Denesis-2 FT-IR spectrometer를 사용하여 주사회수를 32로 하고 resolution은  $4 \text{ cm}^{-1}$ 로 고정하여 KBr pellet법으로 스펙트럼을 분석하였다. 또한 Bruker model-ARX 300  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer를

사용하여 dimethylsulfoxide (DMSO)를 용매로하고 tetramethyl silane (TMS)을 기준물질로 하여 스펙트럼 분석하였다. 공중합체의 열안정성은 DuPont Model 2100 TG 분석기로 50 mL/min의 질소분위기 하에서 승온속도 10 °C/min으로 하여 상온에서 800 °C까지 알아 보았다. 그리고 분자량은 RI, UV 검출기가 부착된 Waters Model 600 GPC를 사용하였으며, 용리액으로 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하고, 유속 1.0 mL/min로 하였으며, 0.3 wt% 농도의 시료를 200  $\mu$ L 주입하여 공중합체의 분자량을 측정하였다.

### 결과 및 고찰

FT-IR 스펙트럼 분석. 단량체 몰비를 달리하여 합성한 PAES/PEES와 술폰화된 PAES/PEES의 구조확인을 위해 FT-IR 스펙트럼 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 공중합체의 방향족, 지방족 C-H의 신축진동에 의한 흡수피크가 3042~3100  $\text{cm}^{-1}$ , 2880~2980  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 나타나고, 1490~1590  $\text{cm}^{-1}$ 에서 방향족 C=C의 신축진동에 의한 흡수피크와 1412  $\text{cm}^{-1}$ 에서 메틸기의 C-H 굽힘진동과 1368~1393  $\text{cm}^{-1}$ 에서 대칭 굽힘진동에 의한 흡수피크가 나타났다. 또한 폴리술폰의 특성기인 O=S=O의 흡수피크가 1230, 1172, 1152, 1028  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 강하게 나타나고 1245  $\text{cm}^{-1}$ 에서 aryl ether의 C-O-C에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 PAES/PEES 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

한편 술폰화된 PAES/PEES 공중합체의 경우 PAES/PEES의 스펙트럼과는 달리 술폰산기의 O=S=O에 의한 흡수피크가 1140  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 broad하게 나타나 있으며, 624~710  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-S에 의한 신축진동 피크가 나타나는 것으로 보아 공중합체 내에 술폰산기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.<sup>1,4,10,19</sup>

Proton NMR 스펙트럼. 단량체 몰비에 따라 PAES/PEES 공중합체를 합성한 후 이들의 구조변화를 확인하기 위하여 측정된 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

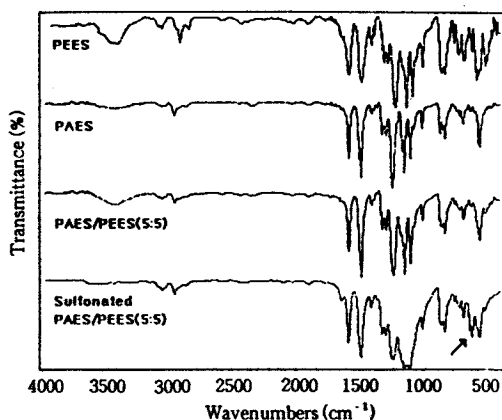


Figure 2. FT-IR spectra of PAES/PEES copolymers.

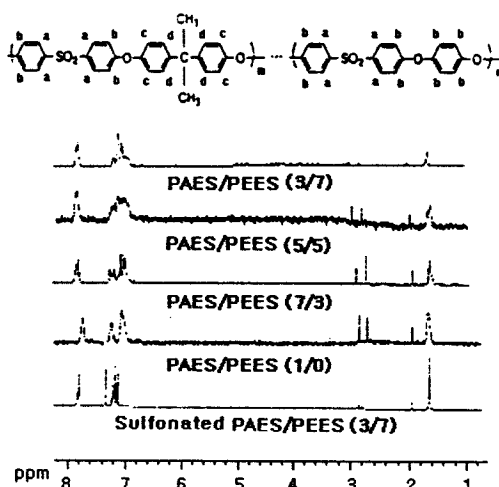


Figure 3. <sup>1</sup>H-NMR spectra of PAES/PEES copolymers as a function of molar ratio.

Fig. 3에서 보는 바와 같이, PAES의 경우  $\delta=1.7$  ppm에서 메틸기에 의한 특성 피크가 나타났고,  $\delta=6\sim7.8$  ppm에서 방향족에 의한 피크가 나타났다. PAES/PEES 공중합체의 경우 bisphenol-A의 양이 감소할수록 1.7 ppm 부근의 메틸기에 의한 피크강도는 감소하였다. 또한,  $\delta=7.0\sim7.4$  ppm 부근에서 에테르기를 갖는 벤젠 고리의 C-H 피크가 나타났으며,  $\delta=7.8$  ppm 부근에서는 술폰기를 갖는 벤젠고리의 C-H 피크가 인접 술폰기의 영향을 받아서 저장이동(downfield shift)되어 나타나는 것으로 보아 PAES/

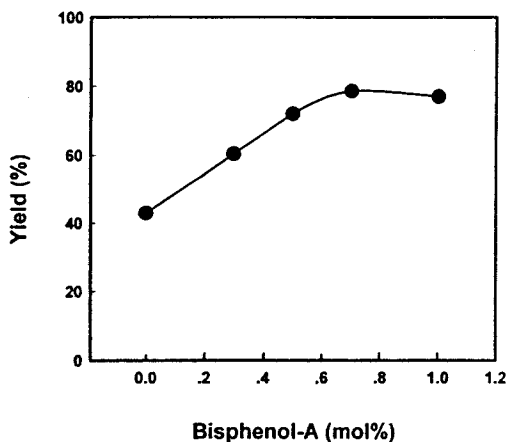


Figure 4. The yield of PAES/PEES copolymers as the change of bisphenol-A.

PEES 공중합체의 합성 및 술폰화기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.<sup>1,4,5,8-10</sup>

공중합체의 수율. Bisphenol-A와 HQ의 몰비를 달리하여 합성한 PAES/PEES 공중합체의 수율을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 bisphenol-A의 양이 증가할수록 그 수율은 선형적으로 증가하였으며 공중합체 내에 bisphenol-A의 양이 0.7 mol%인 경우 수율은 최대 78%이었으며 그 이상에서는 더 이상 증가하지 않았다.

분자량 측정. Bisphenol-A와 HQ의 몰비를 변화시켜 합성한 PAES/PEES 공중합체의 분자량 변화를 GPC 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 PAES/PEES 공중합체의 분자량은 bisphenol-A의 몰비가 0.3 mol% 일 때  $M_n = 1.08 \times 10^5$ 으로 최대이었으며 그 이상에서는 다시 감소하였다. 이렇게 분자량이 증가하는 이유는, Johnson 등의 연구결과에서처럼 bisphenol-A가 적당량 존재하면 축중합에 의한 반응시 탈염소화가 진행되면서 쇠상결합을 하기 때문이고, 반면 분자량이 낮아지는 이유는 bisphenol-A의 메틸기 증가로 인한 입체장애 효과가 일어나기 때문으로 사료되었다.<sup>10,20</sup>

열분석. 합성한 공중합체의 열안정성을 알아보기 위하여 열중량 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 PAES/PEES 공중합체는, PAES 및 PEES와 비교해 볼 때 그 초기 열

Table 1. Molecular Weight of PAES/PEES Copolymers as the Change of Molar Ratio

molar ratio (bisphenol-A/HQ)	MW		
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
0/1	81000	131000	1.62
3/7	108000	166000	1.54
5/5	94000	153000	1.63
7/3	85000	145000	1.71
1/0	37000	59000	1.61

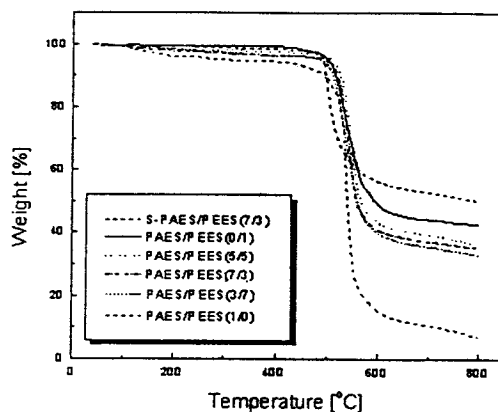


Figure 5. TGA curves of PAES/PEES copolymers as the change of molar ratio.

분해온도는 비슷하였으나 중량감소율은 PAES보다는 높게 나타났고 PEES보다는 낮게 나타났다. 이때, 몰비에 따른 열중량감소율은 거의 비슷하게 나타났다. 한편 술폰화된 PAES/PEES 공중합체는, 술폰산기와 인접한 벤젠기간의 탈수 축합반응에 기인한 가교결합때문에 초기 열분해온도가 더 낮아지고, 열중량감소율이 현저히 낮아진다고 생각되어진다.<sup>4,9,19</sup>

한편 Fig. 6은 PAES/PEES 공중합체의 술폰화 반응 전후의 유리전이온도( $T_g$ )의 변화를 알아보기 위하여 분석한 DSC 결과이다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 순수한 PAES의 경우  $T_g$ 는 약 180 °C 전후이었으며, PAES/PEES 공중합체는 bisphenol-A의 몰비가 증가함에 따라  $T_g$ 가 감소하였다. 또한 술폰산기가 도입된 PAES/PEES 공중합체의  $T_g$ 는 높게 나타났는데, 이와 같이  $T_g$ 가 증가하는 이유는 선형의 구조를 갖는 PAES/PEES 공중합체에 비해 비교적 bulky한 술폰산기가 도입되

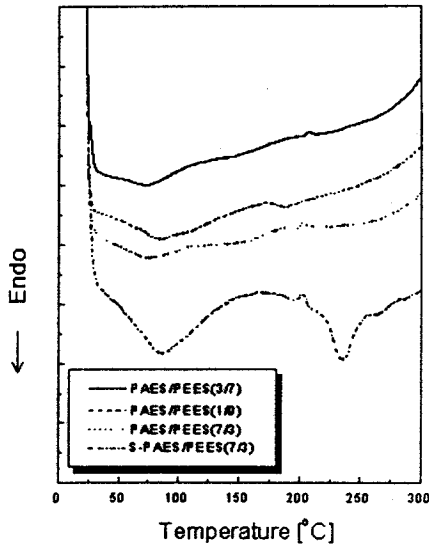


Figure 6. DSC curves of PAES/PEES copolymers as the change of molar ratio.

어 고분자의 주쇄의 움직임이 제한을 받아  $T_g$ 의 상승이 초래되었으리라 생각된다.<sup>21</sup>

이온교환용량과 금속이온 흡착능. Bisphenol-A와 HQ의 몰비 변화에 따른 술폰화된 PAES/PEES 공중합체의 이온교환용량 값과  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  금속이온들에 대한 흡착능의 측정 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 이온교환용량은 공중합체의 몰비가 5/5일 때 최대값인 1.5meq/g으로 나타내었다.

또한 술폰화된 PAES/PEES 공중합체의  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  금속이온들에 대한 흡착능을 pH=2~8 범위에서 알아본 결과,  $Cu^{2+}$  금속이온의 경우 pH=6에서 최대 흡착량을 나타내는 것을 알 수 있었다. Table 2에서 처럼, pH 6에서 수지가 최대 흡착능을 나타내는 이유는 구리이온이 공중합체 내의 술폰산과 안정한 착물을 형성하기 때문이고, 그 이상의 pH에서 흡착능이 감소하는 이유는 구리가 산성용액에서는  $Cu^{+2}$  형태로 존재하고 알칼리용액에서는  $Cu^{+1}$  형태로 존재하기 때문에 낮아지는 것으로 생각된다. 즉 이온교환은 고정이온과 교환이온간의 정전기적 인력에 의해 교환된다. 그러므로 원자가가 증가할수록 금속이온의 흡착량이 증가한다. 그러나 알칼리용액에서 구

Table 2. Adsorption Capacity of Sulfonated PAES/PEES Copolymers as a Function of pH

molar ratio (PAES/PEES)	capacity (meq/g)	adsorption capacity (ppm)								
		pH								
		2			6			8		
		$Co^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Co^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Co^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$
3/7	1.4	-	1.1	-	0.6	13.4	1.0	0.9	3.7	1.0
5/5	1.5	1.0	3.3	0.5	0.8	14.6	1.0	0.6	3.6	1.0
7/3	0.8	1.4	1.4	0.6	-	11.5	-	0.9	3.0	1.0

Table 3. Solubility of PAES/PEES Copolymers for Various Organic Solvent

solvent	materials	PAES	PAES/PEES			PEES
			(7/3)	(5/5)	(3/7)	
DMF	S	S	S	S	PS	
DMSO	swells	I	swells	I	I	
DMAc	S	S	S	S	PS	
MEK	I	I	I	I	I	
Dioxane	S	S	S	swells	I	
Chlorobenzene	S	S	PS	I	I	

\* Solubility at room temperature; S = soluble, I= insoluble, PS = partially soluble.

\* DMF : Dimethylformamide, DMSO : Dimethylsulfoxide, DMAc : Dimethylacetamide, MEK : Methyl ethyl ketone.

리가 +1가 이온의 상태로 존재함으로 흡착량이 감소하는 것으로 사료된다.

한편  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  금속이온들에 대한 흡착능은 pH의 변화에 따라 약간의 변화는 있지만 일정량의 흡착을 보여주고 있다. 그러나  $Cu^{2+}$ 의 흡착량보다 낮은 것을 알 수 있다. 일반적으로 이온의 흡착량은 원자가가 같을 경우 원자번호가 증가함에 따라 이온반경이 증가함에 따라 흡착량이 증가하기 때문에  $Cu^{2+}$ 이온보다 적게 흡착되는 것으로 생각된다.

공중합체의 용해도. 이온교환막 제조를 위해, 용매에 대하여 합성한 PAES/PEES 공중합체의 용해도 측정 결과를 Table 3에 나타내었다.<sup>4,9</sup>

Table 3에서 보는 바와 같이 PAES/PEES 공중합체는 PEES의 몰비가 증가함에 따라 용해도는 감소하였는데 이는 PAES/PEES 공중합체의 분자구조가 HQ의 양이 증가함에 따라 이 공중합체가 PEES의 구조와 비슷하게 되면서 용해도가 낮아지는 것으로 생각되었다. 따라서 기계적 강도를 유지하고 용해성을 증가시키기 위해서는 bisphenol-A와 HQ의 몰비를 적당히 조절해야 한다고 생각되었다. 또한 합성

한 공중합체를 이용하여 이온교환막을 제조하기 위해서는 Table 3에서 보는 바와 같이 모든 공중합체에 용해성이 있는 DMAc, DMF의 용매를 사용하여야 하며 캐스팅 방법에 의해 막의 제조가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

## 결 론

열적, 기계적 성질이 우수하며 용매에 가용성인 이온교환막을 제조하기 위해 합성 및 술폰화한 PAES/PEES 공중합체의 구조확인 및 특성을 살펴본 결론은 다음과 같다.

PAES/PEES 공중합체는 bisphenol-A/HQ 몰비가 3/7에서 분자량이  $M_n = 1.08 \times 10^5$ 으로 최대이었다. 또한 이 공중합체는 분자량에 관계없이 DMF, DMAc 용매에 모두 용해되었으며, 이 결과로부터 합성한 공중합체는 분리막 제조에 적합하다는 것을 알 수 있었다. 또한 PAES/PEES 공중합체의 내열성을 확인한 결과 bisphenol-A/HQ의 몰비변화에 따라 중량감소율이 거의 비슷하였으며, 술폰화된 PAES/PEES 공중합체는  $T_g$ 와 열중량감소율이 술폰화 전보다 증가하였다. 한편 술폰화된 PAES/PEES의 이온교환용량은 몰비가 5/5일 때 1.5 meq/g로 가장 높게 나타내었으며, 금속혼합용액에 대한 흡착능을 측정한 결과, 이 공중합체는  $Cu^{2+}$ 의 금속이온이 가장 잘 흡착되는 것을 알 수 있으며, pH가 6일 때 최대의 흡착량을 나타내었다.

## 참 고 문 헌

1. J. L. Hedrick, D. K. Mohanty, B. C. Johnson, R. Viswanathan, J. A. Hinkley, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23** (1986).
2. I. K. Ahmed, N. Walker, I. W. Parsons, and R. N.

- Haward, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 821 (1980).
3. J. B. Rose, *Polymer*, **15**, 456 (1974).
4. B. C. Johnson, I. Yilgor, C. Tran, M. Iqbal, J. P. Wightman, D. R. Lloyd, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 721 (1984).
5. R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, and R. Mulhaupt, *J. Memb. Sci.*, **83**, 211 (1993).
6. J. C. R. Turner, P. Meares, and K. A. Weldon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2817 (1995).
7. H. A. Naik, I. W. Parsons, P. T. McGrail, and P. D. MacKenzie, *Polymer*, **32**, 140 (1991).
8. A. Al-Omran and J. B. Rose, *Polymer*, **37**, 9 (1996).
9. A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
10. R. Viswanathan, B. C. Johnson, and J. E. McGrath, *Polymer*, **25**, 1827 (1984).
11. J. B. Rose and Letchworth, U.S. Patent 4273903 (1979).
12. J. E. Harris and L. M. Maresca, U.S. Patent 4785072 (1988).
13. L. M. Robeson and L. M. Maresca, U.S. Patent 4939228 (1990).
14. R. N. Johnson, A. G. Farnham, *J. Polym. Sci.*, **5**, 2415 (1967).
15. R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, and C. N. Merriam, *J. Polym. Sci.*, **5**, 2375 (1967).
16. W. F. Hale, A. G. Farnham, R. N. Johnson, and R. A. Clendinning, *J. Polym. Sci.*, **5**, 2399 (1967).
17. M. J. Coplan and G. Gotz, U.S. Patent 4413106 (1983).
18. B. Denjamin, U.S. Patent 4508852 (1983).
19. T. Ueda, H. Toyota, T. Ouchi, J.-I. Sugiyama, T. Yonetake, T. Masuco, and T. Teramoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 853 (1993).
20. H. Kobayashi and T. Saito, U.S. Patent 449,666 (1995).
21. W. K. Son, Y. J. Kim, H. Y. Song, and D. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **22**, 345 (1998).