

Epoxidized Polybutadiene/Divinylbenzene을 이용한 가교 SEBS/HIPS 양이온교환막의 제조 및 특성

최용재 · 이홍석 · 황택성[†]

충남대학교 화학공학과

(2009년 7월 28일 접수, 2009년 9월 7일 수정, 2009년 9월 8일 채택)

Preparation and Characteristics of Crosslinked SEBS/HIPS Cation Exchange Membrane Using Epoxidized Polybutadiene/Divinylbenzene

Yongjae Choi, Hong Suk Lee, and Taek Sung Hwang[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305–764, Korea

(Received July 28, 2009; Revised September 7, 2009; Accepted September 8, 2009)

초록: 본 연구에서 술폰화 SEBS/HIPS 양이온교환막을 epoxidized polybutadiene과 divinylbenzene 가교제로 가 교시켜 캐스팅 및 술폰화방법으로 제조하였다. 막의 술폰화 반응은 황산과 silver sulfate를 사용하여 진행하였다. 또 한, 막의 기본물성, 술폰화도, 흡수율, 이온교환용량, 전기저항 및 모듈러스를 확인하였다. 막의 술폰화도는 반응시간이 증가함에 따라 증가하였으며, 10 wt% HIPS가 혼합된 막의 술폰화도가 반응시간 120분에서 83.6%로 가장 높게 나 타났다. 또한, 막의 흡수율과 이온교환용량은 술폰화도가 증가함에 따라 증가하였으며 최대 43.8%, 1.14 meq/g이었 다. 막의 전기저항은 20 wt% HIPS가 혼합된 양이온교환막이 $83 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 가장 낮았으며 전기전도도는 10 wt% HIPS 혼합막이 $1.22 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 로 가장 우수하였다. 또한, 막의 기계적물성, 모듈러스는 술폰화도가 증가할수록 증 가하였으며, 술폰화 전후 모듈러스값은 153204 kgf/cm^2 이었다.

Abstract: The cation-exchange membrane which was sulfonated styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) block copolymer containing the high impact polystyrene (HIPS) was prepared via post-sulfonation and casting method using the epoxidized polybutadiene and divinylbenzene as crosslinking agents. Post-sulfonation was carried out with sulfuric acid as sulfonating agent and silver sulfate as initiator in the nitrogen atmosphere. The basic properties of membranes, degree of sulfonation (DS), water uptake, ion-exchange capacity (IEC), electrical resistance, and modulus have been examined. DS of membrane increased with increasing the sulfonation time. The maximum DS of membrane containing 10 wt% HIPS was 83.6 %. The water uptake and IEC of membranes gradually increased as increasing the DS. The maximum water uptake and IEC of membranes were 43.8 % and 1.14 meq/g, respectively. The lowest electrical resistance of membrane containing the 20 wt% HIPS was $83 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The electrical conduc-tivity of membrane containing 10 wt% HIPS was $1.22 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. The modulus of membrane increased with increasing DS and these values were 153 and 204 kgf/cm^2 before and after sulfonation, respectively.

Keywords: SEBS/HIPS, casting, crosslinking, sulfonation, water uptake, ion exchange capacity, electrical resistance.

서 론

최근 지구온난화의 주범인 화석연료로부터 발생하는 CO₂ 저감의 근본적 해결을 위한 저탄소 녹색성장의 원천소재 기술개발을 위한 관심이 고조되고 있는 실정이다. 과거에는 단순한 환경적인 측면을 고려하여 환경오염을 방지하기 위한 기술이 주요 과제였다면 현재에는 이러한 오염을 최소화 하고 높은 수준의 처리기술이 요구되는 고급 소

재개발의 중심으로 페러다임이 변화가고 있다. 특히, 화석연료의 고 갈로 인한 환경오염의 측면과 환경보전에 대한 국제적인 규제의 강화로 새로운 에너지 소재의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

이러한 새로운 환경오염의 절감을 위한 청정기술로써 이온교환막을 이용한 공정이 주목받고 있다. 이는 수중의 양이온 및 음이온을 선택적으로 분리할 수 있는 이온선택성 막으로써 연료전지,¹ 산과 염기 회수를 위한 물분해 전기투석,² 산세 폐액으로부터 산 및 금속화합물을 회수하기 위한 확산투석,³ 초순수 제조공정, 해수의 담수화^{4,5} 등에 폭 넓게 응용되고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

이러한 이온교환막은 여러 가지 특성이 요구된다. 우선, 높은 선택성을 가져야하고 용매 및 비이온 용질의 낮은 투과성, 선택된 투과이온의 확산에 대한 낮은 저항, 높은 기계적 강도 및 내화학성 등이 중요하고 저가로 쉽게 제조할 수 있어야 하며 취급시 다루기 쉽고 공정에서 쉽게 적용할 수 있어야 한다.⁶

현재 사용되고 있는 이온교환막은 연료전지에 사용되고 있는 불소계 양이온교환막(Dupont: Nafion,^{7,8} Gore: Gore-select, Asahi: Aciplex & Flemion 등), styrene을 기재로 사용한 이온교환막(Tokuyama: CMX & AMX, Asahi: CMV & HJC 등), rubber계 고분자를 사용한 막(Dais-Analytic: S-SEBS) 등이 있다. 하지만, 불소막의 경우 유리전이 온도가 낮아 80 °C 이상의 온도에서 열 안정성이 떨어지고 가격이 비싸 저가의 비불소계 막에 대한 연구가 진행되고 있다.^{9,10}

지금까지 연구결과를 살펴보면 BAM 공중합체막, 방사선 조사에 의한 ETFE에 polystyrene sulfonic acid를 그래프트시켜 제조된 막과 PEEK, PAES 및 PI와 같은 engineering plastic 수지를 술폰화하여 제조한 막이 연구되고 있으나 Nafion에 비해 성능이 낮은 문제점이 있다.¹¹

또한, 이러한 단점을 개선하기 위하여 고무성질을 띠고 있어 물성이 우수한 styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer(이하 SEBS로 칭함)를 이용한 연료전지용 막의 개발이 연구되고 있다. 그러나, 이들은 기계적 물성은 우수하나 용해성과 제막 특성이 낮고 막의 전기저항이 높아 연료전지용 막으로 사용하기 위해서는 이들의 단점을 개선한 새로운 막의 제조연구가 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 epoxidized polybutadiene과 divinylbenzene을 이용한 가교반응과 분자구조 내에 고무성질이 함유되어 있어 기계적 물성이 우수하고 술폰화 반응이 용이하며 SEBS와 상용성이 좋은 high impact polystyrene(이하 HIPS로 칭함)을 혼합하여 막의 성능과 내구성이 우수한 SEBS/HIPS 양이온교환막을 제조하였다.

또한, 이들의 함수율, 술폰화도, 이온교환용량, 전기저항 및 막의 전기전도도를 측정하였고 이를 토대로 막의 최적 제조조건을 규명하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용한 SEBS 삼원공중합체는 Shell사의 Kraton G-1650($M_n=101400$, styrene contents=30%)을 사용하였고, HIPS는 Kumho petrochemical사의 HI 450 W(styrene contents=90.7%)를 사용하였다. SEBS의 가교제인 epoxidized polybutadiene(이하 BF-1000으로 칭함)은 ADEKA사의 제품을 그대로 사용하였고, HIPS의 가교제인 divinylbenzene(이하 DVB로 칭함)은 Aldrich사의 순도 55% 시약을 정제 후 사용하였다. 또한, 개시제인 benzoyl peroxide(이하 BPO로 칭함)는 Lancaster사의 75% 시약을 사용하였고 SEBS와 HIPS의 용매 1,2-dichloroethane(이하 DCE로 칭함) 99% 시약을 사용하였다. 또한, 술폰화제와 술폰화 촉매로 각각 Duksan사의 99% sulfuric acid, silver sulfate를 사용하였다.

막의 제조. 교반기, 냉각기, 질소주입구 및 시료주입구가 부착된 250 mL 4구 플라스크에 100 mL의 DCE를 넣고 여기에 SEBS와

Table 1. Preparation Conditions of SEBS/HIPS Cation-Exchange Membrane

| Code No. | SEBS (g) | HIPS (g) | BF-1000 (g) | DVB (g) | DCE (mL) | BPO (g) |
|----------|----------|----------|-------------|---------|----------|---------|
| SH-10 | 13.5 | 1.5 | 2.7 | 0.3 | 100 | 0.15 |
| SH-20 | 12.0 | 3.0 | 2.4 | 0.6 | 100 | 0.15 |
| SH-30 | 10.5 | 4.5 | 2.1 | 0.9 | 100 | 0.15 |
| SH-40 | 9.0 | 6.0 | 1.8 | 1.2 | 100 | 0.15 |

HIPS를 혼합비로 나누어 15 g 넣은 후 50 °C에서 질소 purge하고 4 시간 동안 교반하여 수지를 용해시킨다. 여기에 가교제인 BF-1000을 SEBS의 20%, DVB를 HIPS의 20%로 각각 넣고 1시간 동안 교반한 다음 고흡분의 1% BPO를 넣고 10분간 교반하여 혼합 용액을 제조하였다. 제조된 혼합 용액을 테프론판 위에 캐스팅하고 90 °C 건조오븐에서 1시간 동안 가교반응시켜 100 μm 두께의 SEBS/HIPS 막을 제조하였다.¹² 막의 제조조건은 Table 1에서 보는 바와 같다.

술폰화 반응. 술폰화 SEBS/HIPS 양이온교환막을 제조하기 위하여 막을 5 cm×5 cm 크기로 절단한 후 황산 200 mL에 silver sulfate 0.08 g을 용해시켜 제조한 용액에 침지시키고 질소분위기, 실온에서 술폰화 시간을 달리하여 술폰화 반응을 진행하였다. 술폰화 반응 후, 미반응 황산을 제거하기 위하여 진한 황산, 70, 50, 30% 농도의 황산에 순차적으로 세척하고, 탈이온수로 여러 번 세척한 후 50 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 술폰화된 SEBS/HIPS 양이온교환막을 제조하였다.

FT-IR 스펙트럼 분석. SEBS/HIPS 양이온교환막의 술폰화 및 가교유무를 확인하기 위하여 Shimadzu FT-IR spectrometer (IRPrestige-21)를 이용하여 ATR 방법에 의해 4000~400 cm⁻¹ 범위에서 scan number 15, resolution 4 cm⁻¹ 조건으로 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였다.

술폰화도 측정. 가교시간을 변화시켜 제조한 SEBS/HIPS 양이온교환막의 술폰화도를 막의 무게변화로부터 측정하였다. 술폰화도 측정을 위하여 동일한 두께의 술폰화 전후의 막을 5 cm×5 cm 크기로 절단한 후 이들의 무게를 측정하고 후 식 (1)에 대입하여 SEBS/HIPS 양이온교환막의 술폰화도를 측정하였다.¹³

$$\text{Degree of Sulfonation (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{\frac{M_s}{W_1 \times F}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_1 은 술폰화 전 SEBS/HIPS 막의 중량이고, W_2 은 술폰화 후 SEBS/HIPS 양이온교환막의 중량이다. M_s 와 M_m 은 H₂SO₄와 styrene의 분자량이며 F 는 SEBS 내 styrene의 분율을 나타낸다.

함수율 측정. SEBS/HIPS 양이온교환막의 함수율 측정을 위하여 막을 3 cm×3 cm로 절단한 후 무게를 측정하고 증류수에 침적시켜 충분히 팽윤시킨 다음 이온교환막 표면의 자유수(free water)를 제거하고 무게를 측정하고 후 식 (2)에 의해 함수율을 측정하였다.¹³

$$\text{Water Uptake (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

여기서, W_{wet} 는 습윤상태의 막의 무게이며, W_{dry} 는 건조상태의 막의 무게이다.

이온교환용량 측정. SEBS/HIPS 양이온교환막의 이온교환용량을 적정법에 의해 측정하였다. 이온교환막 1 g을 1 N HCl로 수회 세척하고 증류수로 한 번 더 수회 세척한 다음 250 mL 삼각플라스크에 넣고 여기에 0.1 N NaOH 표준용액 100 mL를 넣고 교반하면서 24시간 동안 평형에 도달시킨 후 일정량의 상등액을 채취하여 50 mL 삼각플라스크에 넣은 후, 페놀프탈레인 지시약을 2~3 방울 적가하고 교반하면서 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하였으며, 식 (3)으로 이온교환용량을 계산하였다.¹⁴

$$IEC (\text{meq/g} \cdot \text{dry}) = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) - (V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}})}{\text{Weight of sample}} \quad (3)$$

여기서, V_{HCl} 와 V_{NaOH} 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 부피이며, N_{HCl} 와 N_{NaOH} 은 노르말 농도를 나타낸다.

막의 전기저항. SEBS/HIPS 양이온교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 3522-50 LCR HiTESTER (Japan)의 2-compartment cell을 사용하여 막의 전기저항을 측정하였다. 전기저항 측정을 위하여 막을 1.5 cm × 1.5 cm로 절단하여 24시간 동안 0.5 M NaCl 표준용액에 침적시킨 후 평형상태에 도달시킨다. 평형에 도달한 막을 전기화학 셀에 끼운 후 0.5 N NaCl 용액에서 전기저항을 측정(R_1)한 후 막을 제거하고 전해질 용액만의 저항을 측정(R_2)하여

식 (4)를 통해 전기저항 값을 구하였다.¹⁴

$$ER (\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \cdot A \quad (4)$$

여기서, R_1 은 전기화학 셀에 막을 끼운 후 측정된 전기저항이고 R_2 는 막을 제거한 후 전해질만의 전기저항을 나타낸다. 또한, A 는 막의 유효 면적을 나타낸다.

막의 전기전도도. SEBS/HIPS 양이온교환막의 전기전도도를 측정하기 위하여 막의 전기저항 값을 이용하여 식 (5)로 전기전도도를 계산하였다.

$$\sigma (\text{S/cm}) = \frac{L}{ER \times A} \quad (5)$$

여기서, σ 는 이온전도도를 나타내고 L 은 막의 두께(cm)를 나타낸다. 또한, ER 은 막의 전기저항(Ω)이고 A 는 막의 유효 면적(cm^2)을 나타낸다.

SEM 모폴로지 관찰. SEBS/HIPS 양이온교환막의 모폴로지를 관찰하기 위하여 Jeol사의 Model (JSM-840) SEM을 이용하여 시료를 관찰하였다. 이때 배율을 3000배로 하고 모든 시료를 platinum coating하여 분석하였다.

막의 모듈러스 시험. SEBS/HIPS 양이온교환막의 모듈러스는 ASTM D882 시험방법에 따라 specimen을 제조하고, 이들을 70 °C 진공오븐에서 완전히 건조시킨 후 Instron사의 UTM (Series IX

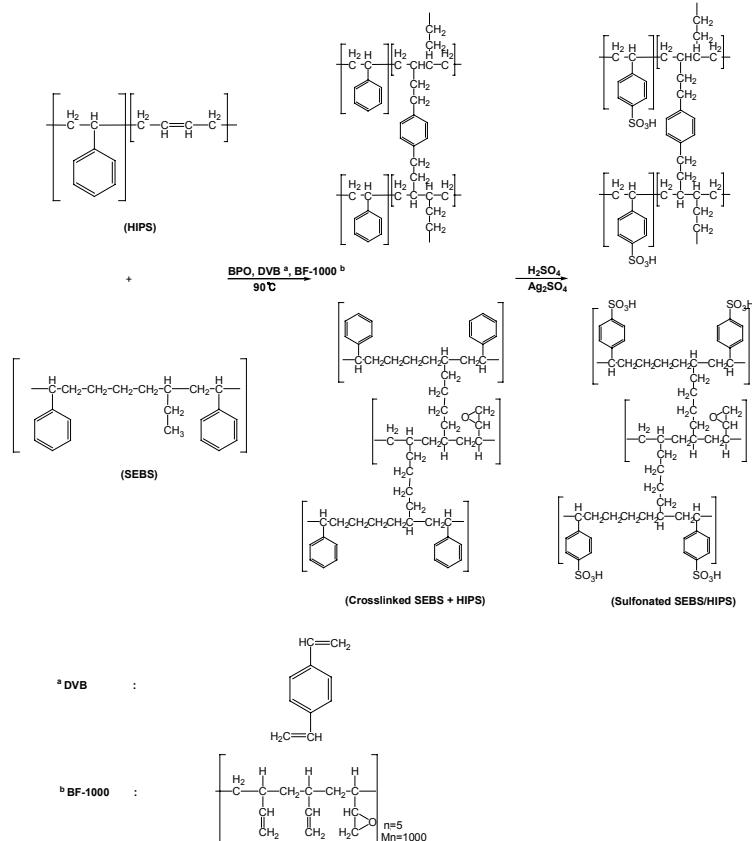


Figure 1. Preparation mechanism of sulfonated SEBS cation-exchange membrane containing HIPS.

Automated Materials Testing System 1.16)으로 막의 모듈러스를 측정하였다. 측정오차를 줄이기 위하여 동일한 시료에 대해서 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

결과 및 토론

술폰화 SEBS/HIPS 양이온교환막의 제조. SEBS와 HIPS를 혼합하고 열가교 반응으로 가교시키고 술폰화하여 SEBS/HIPS 양이온교환막을 제조하였는데 그 결과가 Figure 1에 나타나있다. Figure 1은 SEBS와 HIPS를 BF-1000과 DVB로 가교한 후 술폰화한 mechanism으로 Figure 1에서 보는 바와 같이 가교반응은 SEBS와 HIPS 내 butadiene의 이중결합이 열에 의해 라디칼을 형성하고 이들이 BF-1000과 DVB 가교제의 사슬을 활성화시켜 서로 가교반응이 진행되었다. 또한, 술폰화 mechanism은 가교된 막의 벤젠고리에 황산의 친전자성 핵치환 반응에 의해 술폰산기를 도입하여 술폰화된 SEBS/HIPS 양이온교환막을 제조하였다.

FT-IR 스펙트럼 분석. SEBS/HIPS 양이온교환막의 구조확인을 위하여 FT-IR 적외선 분광기를 이용하여 스펙트럼을 분석한 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2에서 보는 바와 같이 (a)는 가교된 SEBS 막의 FT-IR spectrum으로 2900 cm⁻¹ 부근에서의 방향족 및 지방족의 C-H 신축 진동 피크와 1450 cm⁻¹ 부근에서의 방향족 C=C 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 SEBS 막의 구조를 확인할 수 있었다. 한편, (b)에서 (e)까지는 SEBS/HIPS의 혼합비를 달리하여 제조한 막을 술폰화하여 이온교환막을 제조하고 이들의 구조를 확인한 FT-IR spectrum으로 Figure 2에서 보는 바와 같이 술폰화된 막에서 나타나지 않던 술폰산기(SO₃H)에 의한 특성피크가 1030, 3450 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 보아 SEBS/HIPS가 술폰화되었음을 확인할 수 있었다.

술폰화도 측정. SEBS/HIPS 이온교환막의 술폰화 시간 변화에 따른 술폰화도의 변화를 측정하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 SEBS와 HIPS의 혼합비를 달리하여 제조한 SEBS/HIPS 양이온교환막의 술폰화도를 나타낸 것으로 Figure 3에서 보는 바와 같이 술폰화도는 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며 이온교환막내의 HIPS 함량이 증가함에 따라 감소하는 원인은 술폰화제인 황산이 친전자성 핵치환 반응에 의해 주로

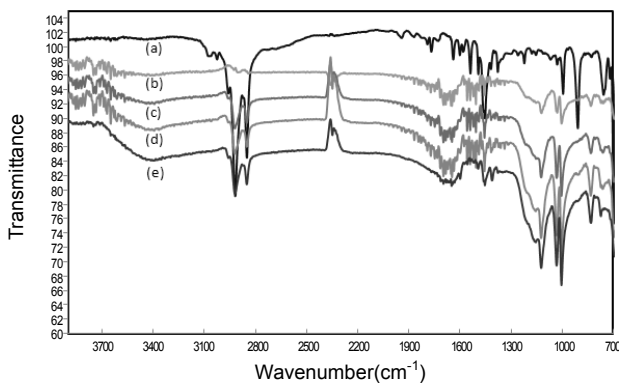


Figure 2. FT-IR spectra of (a) SEBS membrane and sulfonated SEBS membranes containing (b) 40; (c) 30; (d) 20; (e) 10% HIPS.

SEBS 내 벤젠고리와 핵치환 반응을 일으키기 때문으로 사료되며 막 내에 도입된 HIPS는 주로 butadiene이 SEBS와 가교되어 황산이 가교구조내 침투가 어려워 반응성이 낮아지기 때문으로 사료되었다.

함수율 및 이온교환용량 측정. 혼합비를 달리하여 제조한 SEBS/HIPS 양이온교환막의 술폰화 시간에 따른 함수율의 변화를 측정하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다. Figure 4에서 보는 바와 같이 SEBS/HIPS 막의 함수율은 혼합비와 술폰화 시간에 따라 증가하였으며 10 wt% HIPS를 혼합하고 술폰화 반응이 120분간 진행되었을 때 약 43.8%로 가장 높게 나타났다. 이렇게 술폰화 시간의 증가와 SEBS의 혼합 비율이 증가할수록 함수율이 높게 나타나는 이유는 술폰산기의 증가로 인한 친수화도의 증가 때문인 것으로 사료된다. 또한, 함수율의 증가율은 40 wt% HIPS를 혼합하였을 때 가장 높게 나타나는데 그 이유는 막의 가교시 HIPS의 함량이 높아짐에 따라 고정된 가교제의 양으로 인해 미가교된 HIPS의 존재 때문인 것으로 사료된다.

Figure 5는 SEBS/HIPS 양이온교환막의 혼합비에 따른 이온교

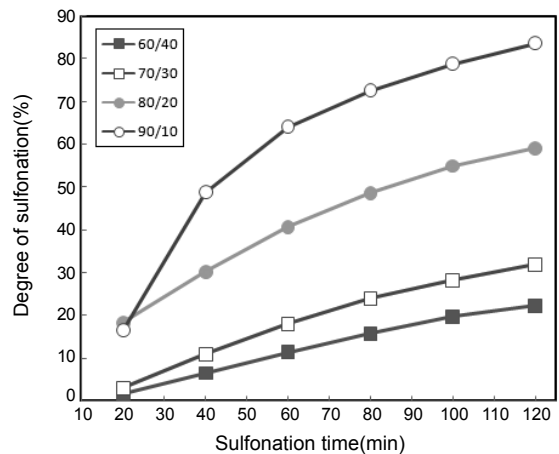


Figure 3. Effect of HIPS content and sulfonation time on the DS of the SEBS/HIPS cation-exchange membrane.

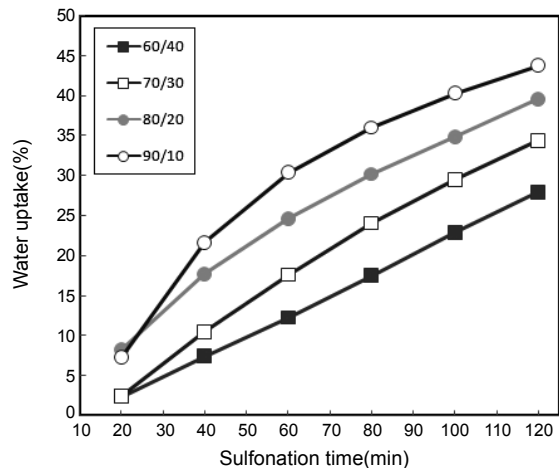


Figure 4. Effect of HIPS content and sulfonation time on the water uptake of the SEBS/HIPS cation-exchange membrane.

환용량 측정결과이다. Figure 5에서 보는 바와 같이 술폰화 시간과 SEBS의 함량이 높아짐에 따라 도입되는 술폰산기의 양이 증가하여 친수성이 좋아지기 때문에 이온교환용량이 증가하는 것으로 나타났다. 최대 이온교환용량은 10 wt% HIPS를 혼합하였을 때 1.14 meq/g으로 나타났으며 HIPS의 함량이 높아질수록 감소하는 경향을 보였다.

막의 전기적 특성. SEBS/HIPS 양이온교환막의 전기저항 및 전도도 측정결과가 Table 2, Figures 6, 7에 각각 나타나 있다.

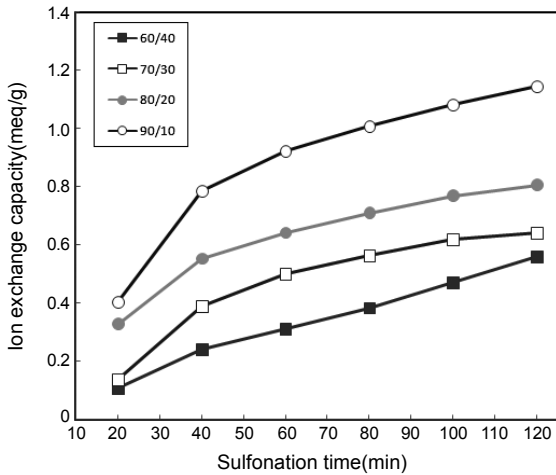


Figure 5. Plot of IEC and sulfonation time in the SEBS/HIPS cation-exchange membrane.

Table 2. Electrical Properties of the Sulfonated SEBS/HIPS Cation-Exchange Membrane

| Code No. | Sulfonation time (min) | Thickness (μm) | Electrical resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Electrical conductivity (S/cm) |
|----------|------------------------|-----------------------------|--|--------------------------------|
| SH-10 | 20 | 142.2 | 282 | 4.73E-05 |
| | 40 | 130.6 | 152 | 6.46E-05 |
| | 60 | 128.4 | 109 | 8.72E-05 |
| | 80 | 130 | 100 | 9.58E-05 |
| | 100 | 101.4 | 93 | 1.05E-04 |
| | 120 | 94.6 | 89 | 1.22E-04 |
| SH-20 | 20 | 133.4 | 341 | 4.17E-05 |
| | 40 | 98.2 | 220 | 5.94E-05 |
| | 60 | 95 | 172 | 7.47E-05 |
| | 80 | 95.8 | 150 | 8.67E-05 |
| | 100 | 97.6 | 113 | 8.97E-05 |
| | 120 | 108.6 | 83 | 1.14E-04 |
| SH-30 | 20 | 124.6 | 378 | 3.30E-05 |
| | 40 | 139.4 | 290 | 4.81E-05 |
| | 60 | 151.4 | 263 | 5.76E-05 |
| | 80 | 161.4 | 260 | 6.21E-05 |
| | 100 | 108.2 | 131 | 8.26E-05 |
| | 120 | 105.6 | 110 | 9.60E-05 |
| SH-40 | 20 | 133 | 535 | 2.49E-05 |
| | 40 | 101.6 | 279 | 3.64E-05 |
| | 60 | 103 | 230 | 4.48E-05 |
| | 80 | 112.6 | 200 | 5.63E-05 |
| | 100 | 88.4 | 137 | 6.45E-05 |
| | 120 | 104.2 | 121 | 8.61E-05 |

Figure 6에서 보는 바와 같이 SEBS/HIPS 양이온교환막 전기저항은 술폰화 시간과 HIPS의 함량이 높아질수록 전기저항이 높아지는 경향을 보였으며 20 wt% HIPS를 혼합하여 제조한 SEBS/HIPS 양이온교환막의 전기저항 값이 $83 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 가장 낮게 나타났다. 또한, 막의 전기전도도는 술폰화 시간이 증가함에 따라 높아지는 경향을 보였으며 HIPS의 혼합비가 증가할수록 낮아지는 것을 확인하였으며 10 wt% HIPS가 함유된 이온교환막의 전기전도도가 $1.22 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 로 가장 높게 나타났다.

SEM 모폴로지 관찰. SEBS/HIPS 양이온교환막은 SEBS와 HIPS의 혼합성 및 술폰화 전후의 표면을 관찰한 결과가 Figure 8에 나타

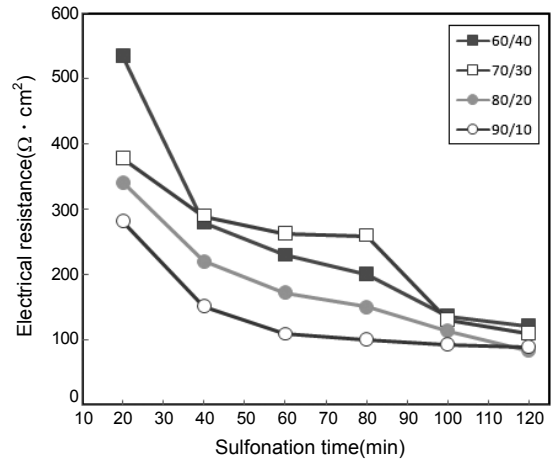


Figure 6. Effect of HIPS content and sulfonation time on the electrical resistance of the SEBS/HIPS cation-exchange membrane.

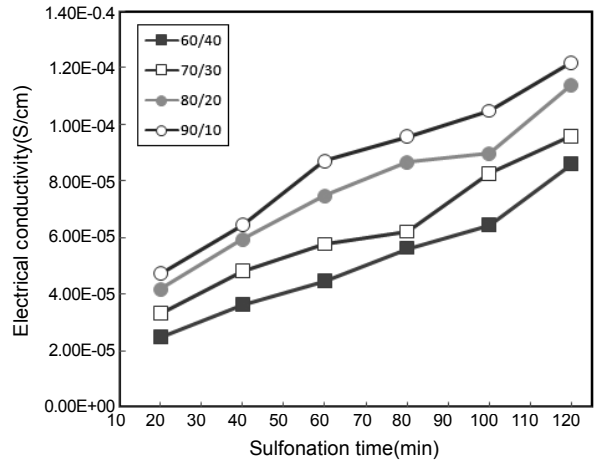


Figure 7. Effect of HIPS content and sulfonation time on the electrical conductivity of the SEBS/HIPS cation-exchange membrane.

Table 3. Modulus of the SEBS/HIPS Membrane Before and after Sulfonation

| Modulus (kgf/cm ²) | SH-10 | SH-20 | SH-30 | SH-40 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| SEBS/HIPS membrane | 70 | 85 | 124 | 153 |
| Sulfonated membrane | 148 | 152 | 172 | 204 |

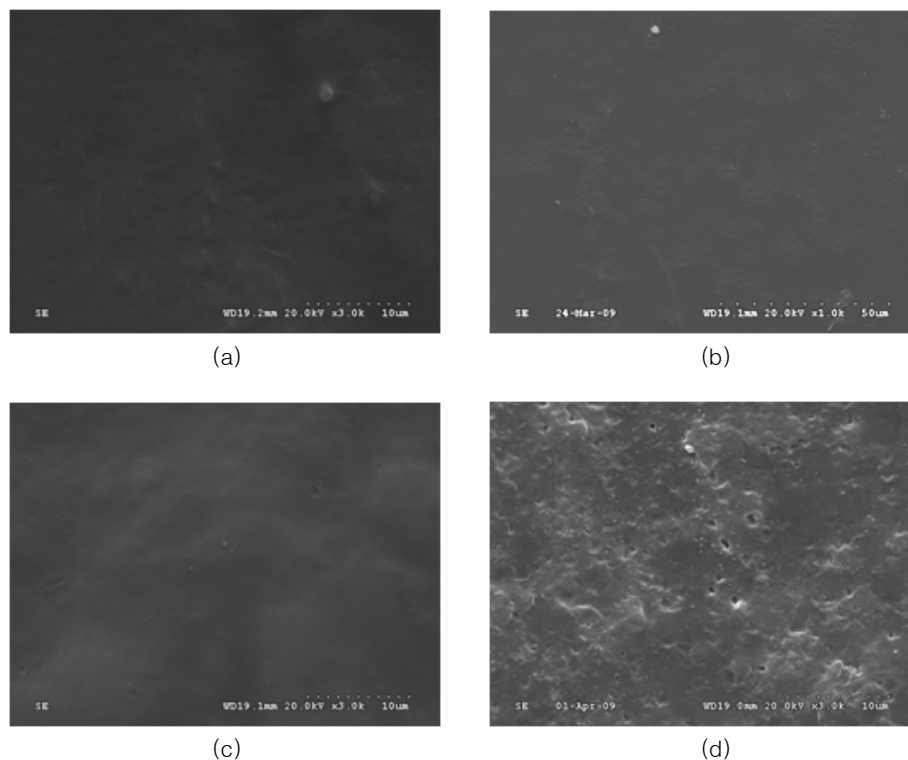


Figure 8. SEM morphology of (a) SEBS membrane; (b) HIPS membrane; (c) SEBS/HIPS membrane; (d) sulfonated SEBS/HIPS membrane.

나 있다. Figure 8(a)는 SEBS 단독으로 제조한 막이고 (b)는 HIPS 단독으로 제조한 막의 SEM 사진이다. (c)는 SEBS와 HIPS를 혼합하여 제조한 막이고 (d)는 가교된 SEBS/HIPS 막을 술폰화시킨 막의 SEM 사진이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 SEBS와 HIPS를 가교시킨 막은 표면이 균일하다. 또한, (c)에서 볼 수 있듯이 SEBS와 HIPS를 혼합하여 가교시킨 막은 상용성이 우수하기 때문에 균일한 표면상태를 보여준다. SEBS와 HIPS를 혼합하여 가교한 후 술폰화한 후 표면을 관찰한 (d)의 경우 술폰산기의 도입으로 인해 기재의 표면의 roughness가 커지는 결과를 보여준다.

막의 모듈러스 시험. SEBS/HIPS 양이온교환막의 모듈러스 측정 결과가 Table 3에 나타나 있다. Table 3에서 보는 바와 같이 술폰화하기 전의 막의 경우 HIPS의 함량이 증가할수록 모듈러스의 값이 증가하는 경향을 보였다. 이는 내충격성이 우수한 HIPS가 SEBS와 혼합되어 보강재의 역할을 하기 때문에 막의 모듈러스의 값이 증가한 것으로 사료된다. 또한, 술폰화 SEBS/HIPS 막의 경우 술폰산기가 도입됨에 따라 일부 도입된 술폰산기의 산가교반응으로 인하여 값이 전체적으로 증가하는 경향을 보였으며 40 wt%의 HIPS를 혼합하여 제조한 막의 술폰화 전후 모듈러스값은 각각 153, 204 kgf/cm²으로 가장 높게 나타났다.

결 론

본 연구에서는 SEBS와 HIPS를 혼합하고 epoxidized polybutadiene과 DVB를 사용하여 막을 제조하고 술폰화 반응을 통하여 양이온

교환막을 제조하였다. SEBS는 고무계열의 고분자로서 이를 casting법으로 막을 제조할 경우 수축현상으로 인해 막의 제조의 어려운 점이 있다. 따라서, 치수안정성이 우수하고 내충격성이 강한 HIPS를 사용하여 막을 제조할 경우 이러한 문제점을 일부 해결할 수 있었고 막의 물성 및 내구성을 향상시킬 수 있었다. 또한, 제조된 양이온교환막의 기본특성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SEBS/HIPS 양이온교환막의 술폰화도는 HIPS의 함량이 증가할수록 감소하였는데 이는 HIPS의 butadiene의 가교로 인해 가교구조내 황산의 침투속도가 느려지기 때문이다. 또한, 술폰화 시간이 증가할수록 술폰화도가 증가하였는데 10 wt% HIPS를 혼합하였을 때 83.6%로 가장 높게 나타났다. 이는 술폰화 시간에 따른 막의 친수화도가 증가하였기 때문이다.

2) SEBS/HIPS 양이온교환막의 함수율과 이온교환용량은 술폰화 시간과 혼합 비율에 따라 증가하였고 최대 이온교환용량은 1.14 meq/g이었다. 이는 술폰화 시간에 따른 이온교환을 할 수 있는 술폰산기의 증가 때문이다.

3) SEBS/HIPS 양이온교환막의 전기저항 및 전기전도도는 이온투과성을 결정하는 주요 특성이다. HIPS 함량이 증가할수록 전기저항은 증가하였고 전기전도도는 낮아지는 경향을 보였으며 최대 전기저항 및 전기전도도는 $83 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $1.22 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이었다.

4) SEBS/HIPS 양이온교환막의 술폰화 전후 모듈러스는 막의 내구성을 결정하는 주요 특성이다. HIPS의 함량이 증가할수록 증가하였으며 술폰화율이 증가함에 따라 모듈러스는 증가하는 경향을 보였다. 이는 HIPS가 SEBS의 보강재 역할을 하기 때문이다.

감사의 글: 본 논문은 2008 중소기업청 기술혁신개발사업(과제번호 : 2008-2263)과 대덕특구 연구개발사업(과제번호:2008-2608)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Yang and Holdcroft, *Fuel Cells*, **2**, 171 (2005).
2. W. W. Winston and K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
3. S. J. Oh, S. H. Moon, and T. Davies, *J. Membr. Sci.*, **169**, 95 (2000).
4. M. Y. Kariduraganavar, R. K. Nagarale, A. A. Kittur, and S. S. Kulkarni, *Desalination*, **197**, 225 (2006).
5. S. A. Kalogirou, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **31**, 242 (2005).
6. D. N. Richard and S. A. Stern, *Membrane Separations Technology*, Elsevier Science, St. Louis, 1995.
7. R. Fleming and E. Pow, *Fuel Cell Seminar*, Tucson, Arizona, 1992.
8. M. J. Lain, P. T. Moseley, and A. J. Walker, *Fuel Cells Programme*, Development of Trade & Industry, 1992.
9. M. M. Nasef, H. Saidi, and H. M. Nor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 220 (2000).
10. M. M. Nasef and H. Saidi, *J. Membr. Sci.*, **5572**, 1 (2003).
11. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
12. W. H. Choi and W. H. Jo, *J. Power Sources*, **188**, 127 (2009).
13. I. H. Cho, K. W. Baek, C. S. Lee, Y. C. Nho, S. K. Yoon, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 1 (2007).
14. B. Y. Jeong, S. H. Song, K. W. Baek, I. H. Cho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **30**, 486 (2006).