

## 막 축전식 탈염용 비불소계 아민화 Poly(vinylbenzyl chloride-co-ethyl methacrylate-co-styrene) 음이온교환막의 합성 및 특성

구진선 · 곽노석 · 황택성\*<sup>†</sup>

충남대학교 바이오응용화학과, \*충남대학교 화학공학과  
(2011년 12월 15일 접수, 2012년 3월 21일 수정, 2012년 4월 14일 채택)

## Synthesis and Properties of Nonfluoro Aminated Poly(vinylbenzyl chloride-co-ethyl methacrylate-co-styrene) Anion Exchange Membranes for MCDI Process

Jin Sun Koo, Noh-Seok Kwak, and Taek Sung Hwang\*<sup>†</sup>

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,  
79 Daehang-no, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,  
79 Daehang-no, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received December 15, 2011; Revised March 21, 2012; Accepted April 14, 2012)

**초록:** 본 연구에서는 막축전식 탈염(membrane capacitive deionization, MCDI) 공정용 음이온교환막의 제조를 위하여 vinylbenzyl chloride-co-ethyl methacrylate-co-styrene(VBC-EMA-St) 공중합체를 합성하였으며, 아민화 반응과 열처리를 통하여 음이온교환막을 제조하였다. 구조확인을 위하여 FTIR 분석을 하였고, GPC와 TGA를 통하여 합성한 고분자의 분자량과 분자분포, 열안정성을 분석하였으며, 함수율 및 이온교환용량을 측정하였다. 또한 LCR meter로 전기저항을 측정하고, MCDI 공정에 적용하기 위하여 제조한 음이온교환막을 충방전 시험 측정하였다. 이온교환용량, 함수율, 전기저항, 분자량은 각각 1.69 meq/g, 23.7%, 1.61 Ω·cm,  $3.4 \times 10^4$  g/mol이었으며, CDI 충방전 시험 결과 상용화막인 AMX보다 우수한 성능을 나타내었다.

**Abstract:** A terpolymer of vinylbenzyl chloride-co-ethyl methacrylate-co-styrene (VBC-EMA-St) was prepared for membrane capacitive deionization (MCDI) by radical polymerization and amination reaction of various amination times. Nonfluoro aminated VBC-EMA-St anion-exchange membranes were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry. Molecular weight, polydispersity and thermal stability were obtained by gel permeation chromatography (GPC) and thermogravimetric analysis (TGA). The basic properties such as water uptake, ion exchange capacity, electrical resistance and CDI charge-discharge current were measured. The optimal values of ion exchange capacity, water uptake, electrical resistance and molecular weight of synthesized anion-exchange membrane were 1.69 meq/g, 23.7%, 1.61 Ω·cm and  $3.4 \times 10^4$  g/mol, respectively. As compared with conventional membrane, the pattern of cyclic charge-discharge current of synthesized anion-exchange membrane indicated efficient electrosorption and desorption.

**Keywords:** VBC-EMA-St, anion exchange membrane, water uptake, MCDI, electrical resistance.

## 서 론

최근 무분별한 화석연료의 사용으로 최근 전 세계적으로 청정기술 및 청정에너지 자원의 필요성이 급증하여 그에 따른 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다. 특히 수자원은 현재 전 세계 인구의 1/3이상 충족시킬 수 있는 식음수를 확보하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있다. 그 중 바닷물이나

여러 이온 등이 포함된 물을 담수화하는 공정에 대한 필요성이 지속적으로 증가하는 추세이다. 보편적인 담수화 기술로는 역삼투법, 다단계발법, 다중효용법이 있고 또한, 결정화법, 이온교환막법, 용제추출법, 가압흡착법 등이 적용되고 있다.<sup>1-6</sup>

그 중 이온교환막을 이용하는 공정은 다른 화학 산업 공정들과 달리 이온성 물질과 같은 화학물질을 사용하거나 생성하지 않고 선택적인 분리를 할 수 있는 청정 기술로 알려져 있어, 시대에 맞는 환경 친화적인 기술이라 할 수 있다. 이온교환막은 연료전지의 고분자 전해질 막, 유기중금속 이온의

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

회수, 해수의 탈염을 위한 전기 투석, 초순수의 제조를 위한 연속식 전기탈염(continuous electro deionization, CEDI) 공정과 연수제조를 위한 경도물질 제거를 위한 축전식 탈염(capacitive deionization, CDI) 등 다양한 공정에 이용되고 있다.<sup>7-12</sup> 1960년대부터 연구되기 시작한 축전식 탈염기술은 수중의 이온을 제거하는데 경제적이며 효율적인 장점을 가진 공정으로, 이온이 포함된 물에 2개의 다공성 전극으로 비교적 낮은 전압을 인가하면 양이온과 음이온이 각각 음극과 양극의 표면으로 모이면서 이온을 제거한 순수 물을 얻는 원리이다. CDI 공정은 전극에 많은 이온들을 흡착하여 제거하기 위해서는 전극의 자기체 전기용량을 증가시켜야 하며, 전극 표면의 효과적인 흡·탈착 메카니즘, 그리고 효율적인 탈착이 중요한 요소로 고려되어야 한다. 그러나 기존 CDI 공정의 문제점으로 대두된 것은 전극표면에 흡착된 이온이 탈착과정에서 모두 벌크용액으로 이동하지 않아 전극의 표면에 잔재하던 염이 다시 전극의 표면에 흡착되어 염 제거 효율이 감소하는 것이다.

이러한 문제점을 보완한 것이 막축전식 탈염(membrane capacitive deionization, MCDI) 공정으로 전극과 이온교환막을 결합하여 염의 제거율을 향상시켰다.<sup>13-15</sup> MCDI 공정 시 이온교환막은 이온을 포함하는 수중에서 선택적으로 반대전하를 가지는 이온을 분리하여 공정의 염 제거 효율을 증대시킨다. 현재 상업적으로 이용되는 이온교환막은 DuPont의

Nafion, Asahi Chemical의 Aciplex, Asahi Glass의 Flemion, 그리고 음이온교환막으로 일본 Tokuyama의 AMX가 있으나 가격이 비싸고 불소계막은 전과의 부착성도 좋지 않아 이들 단점을 개선한 새로운 막의 개발이 필요한 실정이다.<sup>16,17</sup>

따라서 이러한 단점을 개선하기 위하여 스티렌계 탄화수소계 막을 제조하여 사용하고 있으나 이들은 막의 물성이 brittle하여 막제조에 어려움이 있고 기계적 물성이 낮은 단점을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 스티렌계 탄화수소계 막을 제조하는데 있어 기계적 물성을 향상시키고 막의 제조가 용이하게 하기 위하여 연성이 우수한 아크릴계 단량체와 공중합시켜 막의 제조가 용이하고 막의 성능과 기계적 물성이 우수한 VBC/EMA/St 공중합체를 합성하였다. 또한 아민화 반응을 통하여 음이온교환 전해질 용액을 합성하였으며 이를 이용한 이온교환막을 제조하고 FTIR 스펙트럼 분석을 통하여 구조확인을 하였다. 그리고 막의 기본성능인 흡수율, 이온교환용량 및 전기저항, 전기전도도 및 막의 이온 선택성을 위한 단위셀의 충·방전 실험을 통하여 상용화 막인 AMX 막과 성능을 비교시험하여 음이온교환막 제조의 최적조건을 규명하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 본 연구에서는 삼원 공중합체를 합성하기 위한 단량체로 Sigma Aldrich 사의 순도 90%인 4-vinylbenzyl chloride(VBC)와 순도 99%인 ethyl methacrylate(EMA), Samchun 화학(주) 제품인 순도 99.5%의 styrene(St)을 사용하였으며, 중합 개시제로 Lancaster 사 제품의 순도 75%의 benzoyl peroxide(BPO)를 사용하였다. 또한 아민화제로 Sigma Aldrich 제품의 순도 98% tripropylamine(TPA)를 사용하였으며, 용매로 *N,N*-dimethylformamide(DMF) 1급 시약을 정제없이 사용하였다.

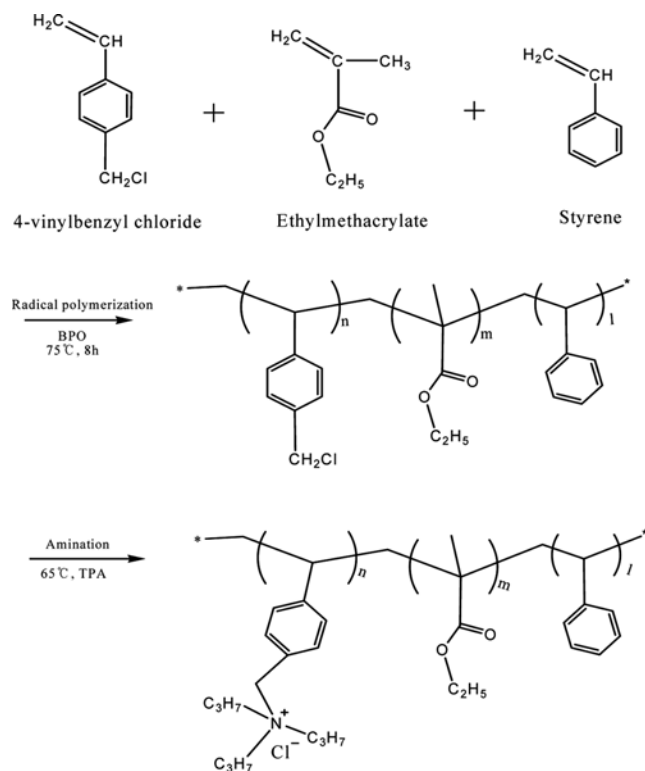


Figure 1. Synthetic scheme of VBC/EMA/St copolymers.

Table 1. Synthesis Conditions of VBC/EMA/St Copolymers by Radical Copolymerization

Code No.	Mole ratio(reactant)			Initiator (g)	Reaction time(hr)	Temp. (°C)
	St	VBC	EMA			
VES-1	0.60	0.15	0.25	0.159	8	75
VES-2	0.45	0.15	0.40	0.159	8	75
VES-3	0.30	0.15	0.55	0.159	8	75
VES-4	0.55	0.25	0.20	0.161	8	75
VES-5	0.40	0.25	0.35	0.161	8	75
VES-6	0.25	0.25	0.50	0.161	8	75
VES-7	0.50	0.35	0.15	0.163	8	75
VES-8	0.35	0.35	0.30	0.163	8	75
VES-9	0.20	0.35	0.45	0.163	8	75

**VBC/EMA/St 공중합체의 합성.** 이온교환막 제조용 삼원공 중합체를 합성하기 위하여 VBC와 EMA 및 St을 사용하여 Table 1과 같은 조건으로 Figure 1과 같은 합성 메커니즘에 따라 라디칼 중합방법에 의해 공중합체를 합성하였다. 공중합체 합성을 위하여 VBC와 EMA 및 St 단량체를 Table 1과 같은 몰비로 혼합하여 교반기와 냉각기, 시료 및 질소 주입 장치가 부착된 500 mL 3구 플라스크 반응기에 반응 개시제인 benzoyl peroxide를 넣고 75 °C에서 8시간 반응시킨다. 반응 후, 미반응물은 진공 탈 용제법으로 제거하여 공중합체를 합성하였다.

**아민화 반응.** 합성한 VBC/EMA/St 공중합체에 아민기를 도입하기 위한 아민화 반응을 Table 2와 같은 조건으로 진행하였다. 아민화 반응을 위하여 교반기 냉각기 dropping funnel 온도계가 부착된 1 L 4구 플라스크에 공중합체를 넣고 아민화제인 tripropylamine(TPA)과 acetone 혼합용액을 교반하면서 적가하고 60 °C에서 반응시간을 달리하여 아민화 반응을 진행하였다.

아민화 반응후 반응물을 메탄올에 quenching하여 미반응물과 불순물을 제거하고 40 °C 진공오븐에 3시간 건조시켜 아민화 이온교환용액을 합성하였다.

**음이온교환막의 제조.** 아민화 음이온교환용액을 dimethylformamine(DMF)에 희석시켜 농도를 60 wt%로 조절한 후, doctor blade를 사용하여 유리판에 일정 두께(80 μm)로 캐스팅하고 오븐에서 70 °C부터 130 °C까지 시간당 10 °C씩 승온시켜 음이온교환막을 제조하였다. 또한 제조한 음이온교환막을 24시간 동안 1 M KOH 용액에 함침시켜 수산화이온(OH<sup>-</sup>) 형태의 음이온교환막을 제조하였다.

**원소 분석.** 합성 후, 실제 중합된 공중합체의 조성을 확인하기 위하여 SEM-EDX(JEOL Instrument, JSM-6700F, Thermo NORAN)를 사용하여 원소성분을 분석하였다. 이때 가속전압은 5 kV이며, 시료는 백금 코팅 처리하여 측정하였다. 측정된 원소성분을 분석하여 합성된 중합비를 확인하였다.

**FTIR 스펙트럼 분석.** 공중합체 및 아민화 음이온교환막의 구조 확인을 위하여 Shimadzu의 Model IR Prestige-21 FTIR spectrometer를 이용하여 ATR법으로 파장 범위 4000~

600 cm<sup>-1</sup>에서 resolution 4 cm<sup>-1</sup>으로 20회 스캔하여 스펙트럼 분석을 하였다.

**분자량 측정.** 합성한 공중합체의 분자량을 측정하기 위하여 gel permeation chromatography(GPC; Waters 2690) 분석을 실시하였다. 컬럼은 Waters의 μ-styragel HR-1, HR-2, HR-3을 사용하였다. 또한 GPC 표준물질로서 폴리스티렌을 사용하였으며 용매로 THF를 사용하여 유속 1 mL/min로 하여 공중합체의 분자량을 측정하였다.

**열분석.** 아민화된 이온교환막의 열 안정성을 분석하기 위하여 TA Instrument의 Q500 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하여 질소 분위기하에서 10 °C/min의 속도로 25에서 800 °C까지 측정하여 열분석 실험을 하였다.

**흡수율 측정.** 합성한 이온교환막의 흡수율을 측정하기 위하여 막을 일정크기(4 cm×4 cm)로 절단한 후 건조무게를 측정된 다음 증류수에 침적시킨다. 24시간 후에 막의 표면에 있는 자유수를 제거하여 충분히 팽윤된 막의 무게를 측정하고 다음 식으로 흡수율을 계산하였다.<sup>18</sup>

$$\text{Water uptake(\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $W_{\text{wet}}$ 는 습윤한 막의 무게이며,  $W_{\text{dry}}$ 는 건조된 막의 무게이다.

**막의 전기저항 측정.** 제조한 VES 음이온교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 3522-50 LCR HiTESTER(Japan) 2-compartment 셀을 사용하였다. 전기저항 측정을 위하여 막을 일정크기(2 cm×2 cm)로 절단하여 24시간 이상 0.5 N NaCl 용액에 침적시켜 평형에 도달시킨다. 평형에 도달한 막을 전기화학 셀에 끼운 다음 0.5 N NaCl 용액에서 전기저항( $R_1$ )을 측정 후, 막을 제거하고 전해질 용액만의 저항( $R_2$ )을 측정하여 다음 식을 통해 전기저항 값을 구하였다. Frequency와 voltage는 100.0 kHz, 0.8 V로 일정하게 유지하였다.<sup>19,20</sup>

$$\text{Electrical resistance}(\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \times A \quad (2)$$

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

**이온교환용량 및 아민화도 측정.** 제조한 VES 음이온교환막의 이온교환용량은 Mohr 적정법에 의하여 측정하였다. 건조된 이온교환막을 NaCl 용액에 침적시켜 4급 아민기를  $\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}^-$  형태로 완전히 치환시키고 다시  $\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{CO}_3^-$ 로 치환시키기 위하여 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액에 침적시킨 후, 이 용액에 5% 크롬산칼륨 용액을 2~3방울 적가한 후  $\text{AgNO}_3$ 로 적갈색 침전이 일어날 때까지 적정하여 소모된  $\text{AgNO}_3$ 의 양

**Table 2. Amination of VBC/EMA/St Copolymer by Tripropylamine**

Condition No.	TPA (mL)	Acetone (mL)	Temp. (g)	Reaction time (hr)
1			60	1
2			60	3
3	50	120	60	5
4			60	7
5			60	9

을 구하여 식 (3)에 의해 이온교환용량을 계산하였다.<sup>21,22</sup>

$$\text{Ion exchange capacity} \left( \frac{\text{meq}}{\text{g}} \right) = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times C_{\text{AgNO}_3}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (3)$$

여기서,  $W_{\text{dry}}$ 는 건조된 막의 무게,  $V_{\text{AgNO}_3}$ 는 소모된  $\text{AgNO}_3$ 의 부피,  $C_{\text{AgNO}_3}$ 는 적정에 사용된  $\text{AgNO}_3$  용액의 농도이다.

공중합체 종류에 따른 아민화도를 측정하였다. 원소분석에서 얻어진 합성된 공중합체의 비율과 측정된 이온교환용량 값을 통하여 아민화도를 계산하였다.

**SEM 모폴로지 관찰.** 아민화된 VES 음이온교환막의 표면 특성을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM; field emission scanning electron microscope)에 의해 분석하였다. 주사전자현미경 분석은 JSM-7000F(JEOL, Japan) 장비를 사용하였으며, 모든 시료는 백금(platinum) 코팅을 하여 분석하였고 배율은 130배로 하였다.

**CDI 실험.** 제조한 VES 음이온교환막을 MCDI 공정에 적용하기 위하여 전기 흡착 및 탈착 평가를 Figure 2와 같은 전기화학 셀을 제작하여 Wonatech의 WEIS 500 potentiogalvanostat 장비와 연결하여 충방전 실험을 하였다.<sup>23-25</sup> 전기화학 셀은 실리콘 barrier, nylon spacer, 양이온교환막, 음이온교환막, 그리고 양극, 음극으로 구성되어 있다. 전기화학 셀의 양극에는 작업전극과 센서전극을 연결하고 음극에는 상대전극과 기준전극을 연결하여 미량펌프로 0.1 N NaCl 수용액을 흘리면서 측정하였다.

전극에서의 흡착과 탈착 반응을 관찰하기 위하여 전극에 일정한 전위를 인가하면서 시간에 따른 전류량을 관찰하여 전극에서의 흡착 및 탈착량을 분석하였다. 1.5 V의 일정한 전위를 3분 동안 공급하면서 전류의 변화량을 측정하고 -1.5 V의 전극전위가 인가될 수 있도록 10회 반복 설정하여 이온 흡착 및 탈착과정 중의 전류 변화량을 측정하였다.

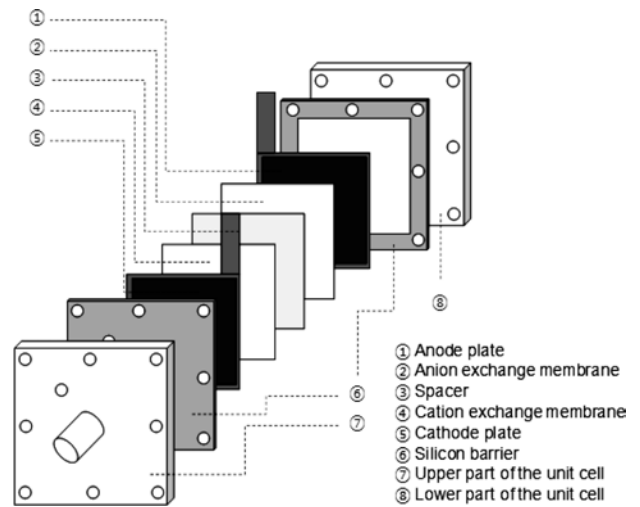


Figure 2. Schematic view of potentiogalvanostat.<sup>25</sup>

### 결과 및 토론

**VBC/EMA/St 공중합체의 합성.** MCDI용 음이온 교환막을 제조하기 위한 VBC/EMA/St 고분자 전해질 용액을 합성하였는데 그 결과가 Table 3과 4에 나타나 있다. Table 3은 제조한 음이온교환막의 기본 물성인 함수율, 이온교환용량, 전기저항, 그리고 전환율을 나타낸 것으로 Table 3에서 보는 바와 같이 음이온교환막의 이온교환용량과 함수율은 VBC의 함량이 증가하고 EMA의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이러한 원인은 VBC의 염화메틸기가 아민화에 의해 관능화가 이루어지면서 이온교환 가능한 전하를 갖게 됨에 따라 친수화도가 증가하였고, EMA가 증가함에 따라 친수성인 EMA의 아크릴기가 증가하기 때문인 것으로 판단되었다. 한편, 음이온교환막의 전기저항은 이온교환용량이 증가함에 따라 감소하였으며, 최저 전기저항은 1.61  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 상용화 막

Table 3. Basic Characteristics of VBC/EMA/St Copolymers (Amination time = 5 h)

Code No.	Mole ratio(reactant)			Water uptake (%)	Ion exchange capacity (meq/g)	Electrical resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Conversion (%)
	St	VBC	EMA				
SEV-1	0.60	0.15	0.25	23.7	0.98	8.79	96.1
SEV-2	0.45	0.15	0.40	26.1	1.07	8.60	93.8
SEV-3	0.30	0.15	0.55	28.7	1.13	8.53	90.5
SEV-4	0.55	0.25	0.20	44.3	1.38	3.74	93.3
SEV-5	0.40	0.25	0.35	48.5	1.40	3.63	91.2
SEV-6	0.25	0.25	0.50	50.7	1.42	3.52	87.9
SEV-7	0.50	0.35	0.15	65.4	1.57	1.68	89.7
SEV-8	0.35	0.35	0.30	67.3	1.62	1.65	86.4
SEV-9	0.20	0.35	0.45	68.6	1.69	1.61	85.5
AMX	-	-	-	30.0	1.40	3.50	-

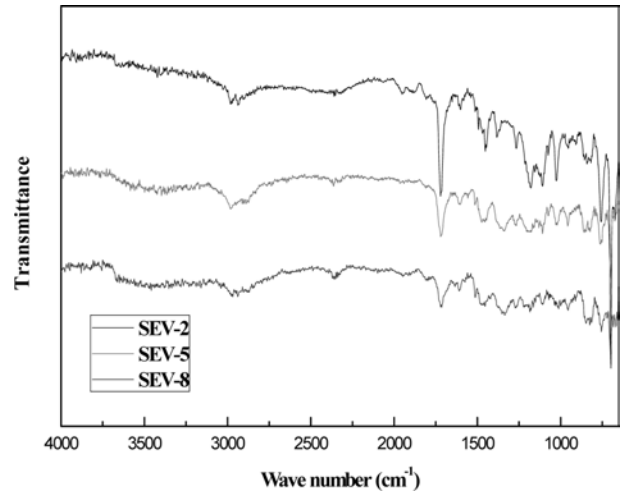
**Table 4. Molecular Weights of VBC/EMA/St Copolymers**

Batch No.	Mole ratio(reactant)			$M_n$ (g/mol)	PDI*
	St	VBC	EMA		
VES-2	0.45	0.15	0.40	$2.8 \times 10^4$	2.0
VES-5	0.40	0.25	0.35	$3.3 \times 10^4$	1.2
VES-8	0.35	0.35	0.30	$3.5 \times 10^4$	1.1

\*Polydispersity index.

인 AMX 보다 낮은 값을 나타내었는데, 이는 관능기가 증가함에 따라 이온의 선택적인 투과도가 높아지기 때문인 것으로 사료되었다. 한편, Table 3에서 보는 바와 같이 공중합체의 전환율은 VBC의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 최대 전환율은 96.1%이었다. Table 4는 단량체의 농도를 달리하여 합성한 공중합체의 분자량을 관찰한 결과로 Table 4에서 보는 바와 같이 공중합체의 분자량은 VBC의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, 최대 분자량은  $M_n = 35100$  g/mol이었는데 이는 VBC가 St와의 성장반응이 잘 진행되어 긴 사슬(long chain)의 형성이 이루어지기 때문인 것으로 사료되었다. 비율을 달리하여 합성한 공중합체를 SEM-EDX를 사용하여 원소분석한 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5에 나타낸 공중합체는 SEM-EDX를 통하여 계산된 실제 합성된 공중합체의 비율로, 중합 전의 단량체 혼합비율을 비교하면 비슷한 경향으로 합성된 것을 확인할 수 있지만, EMA보다 VBC와 St의 반응이 우세한 것으로 확인할 수 있었다. 따라서 EMA보다 VBC와 St의 반응비가 더 우세하다는 것으로 사료되었으며, 단량체 중 분자량이 가장 큰 VBC의 함량이 증가할수록 분자량이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다.

**FTIR 스펙트럼 분석.** Figure 3은 합성한 공중합체 및 음이온교환막의 구조확인을 위하여 측정된 FTIR 스펙트럼으로 Figure 3에서 보는 바와 같이  $3100 \text{ cm}^{-1}$  부근의 방향족 C-H

**Figure 3.** FTIR spectra of VBC/EMA/St copolymers: (a) VES-2; (b) VES-5; (c) VES-8.

신축진동 피크와  $1600$ ,  $1511$ , 그리고  $1446 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 방향족 C=C 특성 피크와<sup>26</sup>  $1720 \text{ cm}^{-1}$  부근의 C=O 특성 피크 및  $800 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 C-Cl 피크 나타나는 것으로 보아 VBC/EMA/St 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

한편, Figure 4는 공중합체의 아민화 반응전후 FTIR 스펙트럼으로 Figure 4에서 보는 바와 같이 아민화 반응이 진행됨에 따라 공중합체에서는 나타나지 않던  $3500$ ,  $980 \text{ cm}^{-1}$  부근의 NH 특성 피크가 나타나고,  $1200 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 C-N 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 아민화 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

**열분석.** VBC의 함량을 변화시켜 합성한 아민화 VBC/EMA/St 음이온교환막의 열안정성을 확인하기 위하여 열중량분석을 하였는데, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a), (b), (c)는 각각 VBC의 함량이 0.15, 0.25, 0.35 mol%로 합성하여 제조한 음이온교환막의 열중량분석 곡선으로 Figure

**Table 5. SEM-EDX Data of the Copolymers and their Mole Ratio**

	SEM-EDX data			Mole ratio of synthesized copolymer		
	C(%)	O(%)	Cl(%)	St(%)	VBC	EMA
SEV-1	93.89	3.66	2.45	0.64	0.21	0.15
SEV-2	91.59	5.85	2.56	0.48	0.19	0.22
SEV-3	87.43	10.56	2.01	0.37	0.16	0.41
SEV-4	92.96	3.99	3.05	0.54	0.24	0.16
SEV-5	90.32	6.67	3.01	0.42	0.23	0.26
SEV-6	86.98	10.27	2.75	0.32	0.22	0.42
SEV-7	94.10	1.98	3.92	0.58	0.34	0.09
SEV-8	90.69	5.06	4.25	0.36	0.33	0.20
SEV-9	87.64	8.17	4.19	0.24	0.32	0.31

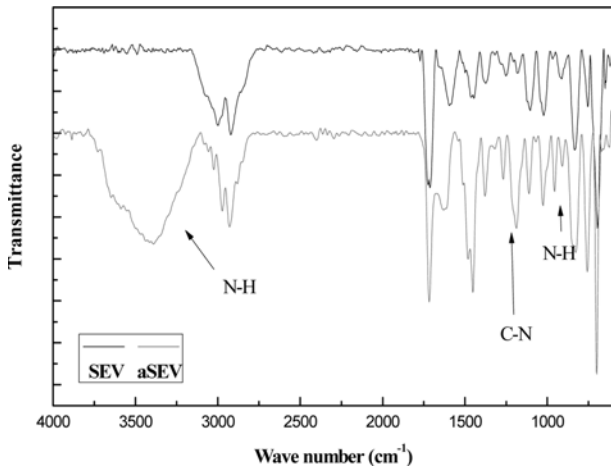


Figure 4. FTIR spectra of aminated VBC/EMA/St anion exchange membranes: (a) VES-5; (b) aminated VES-5.

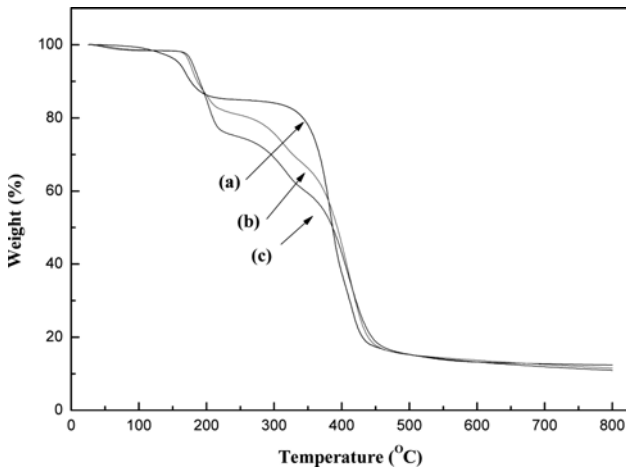


Figure 5. TGA curves of aminated VBC/EMA/St anion exchange membranes: (a) VES-2; (b) VES-5; (c) VES-8.

5에서 보는 바와 같이 VBC의 함량이 증가함에 따라 초기 열분해 온도는 높아지는 경향을 보였으며 190 °C 부근에서 -N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>에 의한 초기 열분해가 시작되었다. 또한 300~400 °C 에서 2차 열분해에 의한 급격한 중량감소가 일어남을 확인할 수 있었다. 이렇게 VBC의 함량이 증가함에 따라 열분해 온도가 높게 나타나는 이유는 이온교환막내 C-Cl의 함량이 증가되어 할로겐 원소의 특징인 Cl 이온의 자기소화성에 의해 열분해가 지연되기 때문으로 사료되었다.

**함수율 측정.** 이온교환막 전하를 띤 작용기가 고분자 사슬에 고정되어 있기 때문에 용액에서는 삼투압 현상에 의해 막이 부풀어 오르는 현상을 나타낸다. 이러한 현상은 이온교환막의 선택성을 저하시킬 수 있기 때문에 관능화 정도에 따라 조절하게 된다. 함수율은 이온교환막 적용 시 친수화에 따른 온도와 습도에 대해 큰 영향을 미치게 된다. 이온교환막의 높

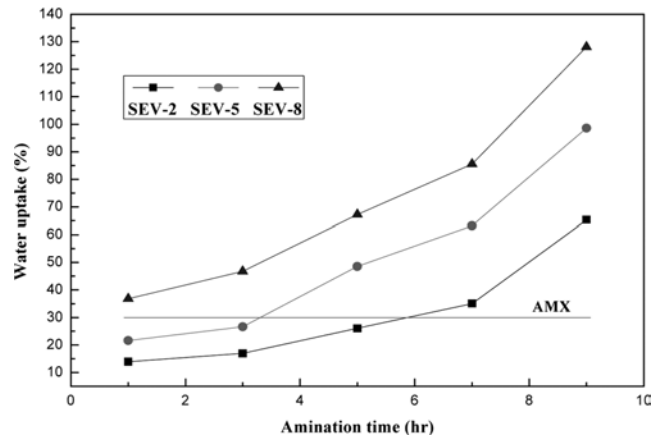


Figure 6. Effect of amination time on water uptake of VBC/EMA/St anion exchange membranes.

은 친수성은 높은 팽윤의 결과를 야기하여 막의 함수에 따른 표면의 치수 안정성을 낮추거나 고분자 사슬에 영향을 끼쳐 핀홀을 형성할 수 있는 문제점을 가진다.<sup>27,28</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최적의 아민화 시간을 규명하고자 아민화를 진행하였다.

Figure 6은 아민화 이온교환막의 아민화 시간에 따른 함수율 측정을 한 결과로 Figure 6에서 보는바와 같이 함수율은 아민화 시간이 증가하고 VBC의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 합성한 음이온교환막의 함수율은 VBC 함량이 0.15 mole%(VES-2)인 경우 함수율이 15~60%로 아민화 시간이 6시간 이전에서는 상용화 막인 AMX보다 낮게 나타났으며 VES-3의 경우 아민화 시간 3시간 이전에서는 AMX보다 낮은 함수율을 나타내었고 VBC 함량이 0.35 mole%인 음이온교환막의 함수율은 AMX보다 모든 아민화 반응시간에서 높게 나타나는 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 합성한 음이온교환막의 VBC 함량은 0.25 mole%가 최대로 사료되며 아민화 시간은 최대 6시간으로 판단되었다.

**막의 전기저항.** 이온교환막에서의 물질 전달은 전위차를 구동력으로 이용하기 때문에 이온교환막의 전기저항은 낮을수록 효율이 높다. 막의 전기저항은 이온교환막의 작용기와 이온교환용량에 따라 달라질 수 있다. 음이온교환막의 작용기가 TPA와 같이 bulk하지 않으면 막의 전기저항은 감소하게 되어 전기저항 측면에서는 효과적일 수 있다. 그러나 이온교환막은 느슨한 구조를 갖게 되고 이온선택성 또한 감소하게 되어 효과적인 이온교환막으로 사용할 수 없게 된다. 따라서 이온교환막의 전기저항은 막의 선택성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 최소가 되도록 조절하여야 한다.

따라서 본 연구에서도 이들의 영향을 알아보기 위하여 제조한 막의 전기저항을 측정하였는데 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다. Figure 7은 단량체의 몰비를 변화시켜 제조한 음

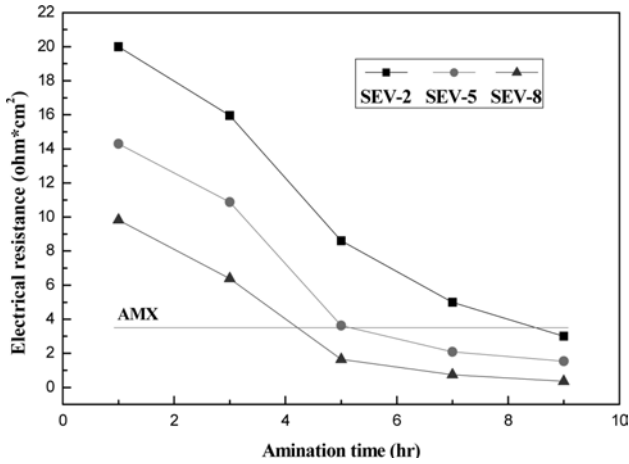


Figure 7. Effect of amination time on electrical resistance of aminated VBC/EMA/St anion exchange membranes.

이온교환막의 아민화 시간에 따른 전기저항을 그래프화한 결과로 Figure 7에서 보는 바와 같이 아민화 시간이 증가함에 따라 전기저항은 단량체의 몰비에 관계없이 모두 감소하는 경향을 보였으며 VES-8을 제외한 음이온교환막의 전기저항 값은 아민화 시간이 6시간 이후에서는 AMX 막보다 낮게 나타나는 경향을 보였다. 이는 Shin의<sup>29</sup> 연구결과에서와 같이 이온교환막의 관능기의 함량이 증가할수록 막의 이온선택성이 증가되어 이온교환막의 전기저항 값은 감소하기 때문으로 본 연구결과와도 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 연구에서는 TPA와 같은 bulk한 아민화제를 사용하였기 때문에 이온선택성이 좀 더 향상되어 전기저항이 감소하여도 막의 선택성에 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

**이온교환용량 및 아민화도 측정.** Figure 8은 합성한 아민화 음이온교환막의 아민화 시간과 이온교환용량과의 관계를 나타낸 그래프로 Figure 8에서 보는 바와 같이 막의 이온교환용량은 아민화 반응시간이 증가함에 따라 증가하였으며 VES-2를 제외한 모든 막은 아민화 반응시간이 4시간 이후부터 AMX 막보다 높게 나타나는 경향을 확인할 수 있었다. 그러나 이온교환용량은 아민기의 친수성으로 인하여 함수율에 영향을 미치므로 막의 기계적 물성을 고려하여 아민화 반응시간과 단량체의 몰비를 조절하여 이온교환용량을 조절하는 것이 필요하다고 판단된다.

Figure 9는 원소분석을 통하여 얻은 합성된 공중합체에서 아민화가 가능한 단량체인 VBC의 비와 이온교환용량에서 얻은 아민화된 VBC의 비로 아민화도를 계산한 결과이다. Figure 9에서 보는 바와 같이 제조한 음이온교환막의 아민화도는 아민화 시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 VBC의 함량은 증가할수록 약간 감소하는 경향을 보였는데 이는 아민화제인 TPA가 trimethylamine이나 triethylamine보다 bulky하여 입체적인 장애가 일어나 오히려 VBC의 함량

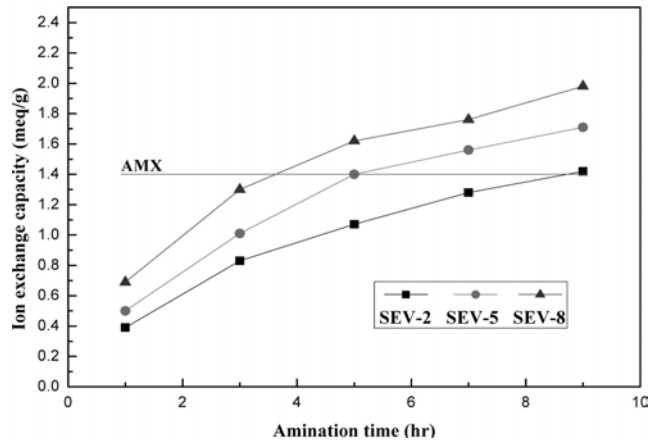


Figure 8. Effect of amination time on IEC of aminated VBC/EMA/St anion exchange membranes.

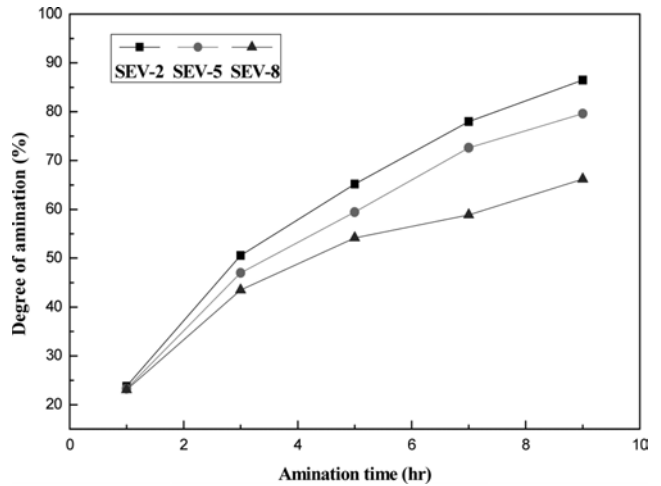


Figure 9. Degree of amination of VBC/EMA/St anion exchange membranes.

이 많아질수록 약간 감소한 것으로 판단된다.

**SEM 모폴로지 관찰.** 제조한 VES-2, 5, 8 음이온교환막의 표면특성변화를 확인하기 위하여 SEM 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 10에 나타내었다. Figure 10(a)는 VBC의 함량이 0.15 mol%로 합성하여 제조한 음이온교환막이고 Figure 10(b)는 VBC의 함량을 0.25 mol%, Figure 10(c)는 0.35 mol%로 합성하여 제조한 음이온교환막의 SEM 사진으로 Figure 10에서 보는 바와 같이 VBC의 함량이 증가함에 따라 표면 모폴로지가 거칠게 변화되는 것을 확인할 수 있었다.

**막의 CDI 단위셀 충방전 실험.** VES 이온교환막의 전기적 특성을 확인하기 위하여 제조된 이온교환막을 이용하여 전극에 일정한 전위를 인가하였을 때 전기 이중층에서 흡착 및 탈착되는 경향을 관찰하기 위하여 CDI 충방전 측정 결과를 Figure 11에 나타내었다.

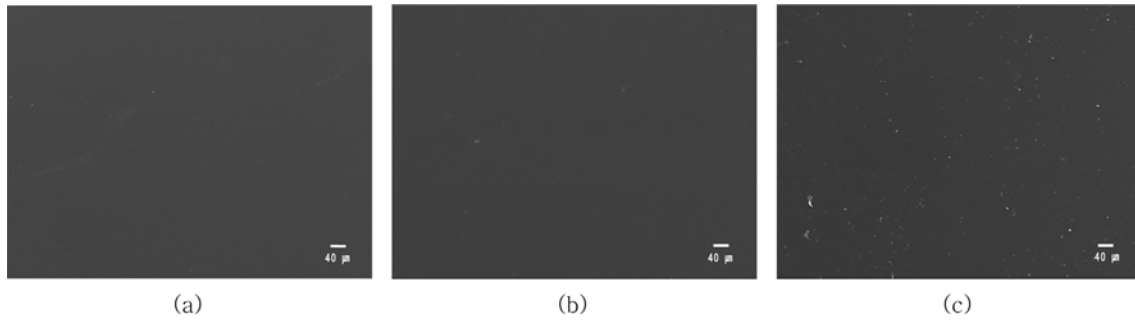


Figure 10. SEM images of VBC/EMA/St copolymer: (a) SEV-2; (b) SEV-5; (c) SEV-8.

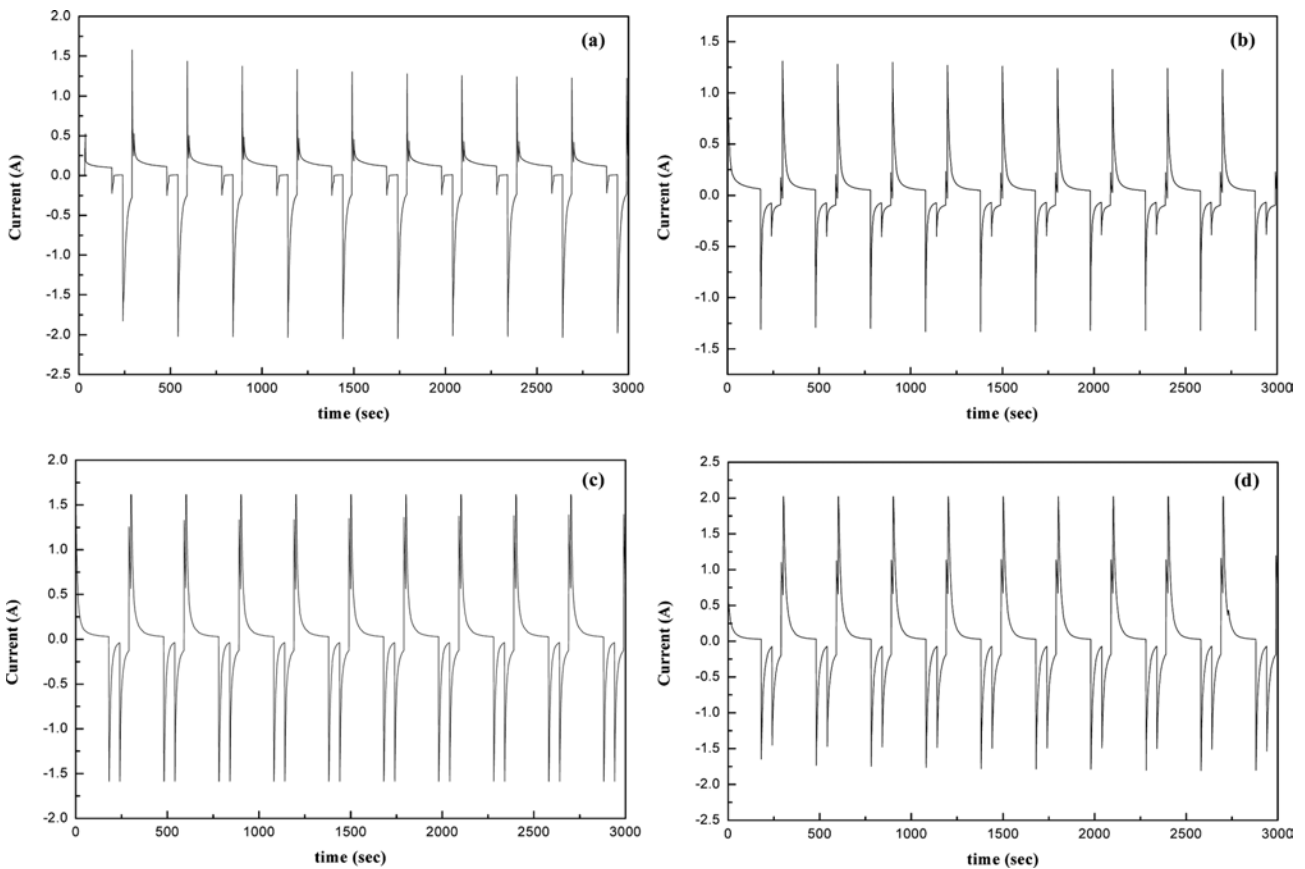


Figure 11. Cyclic charge/discharge current profiles of VBC/EMA/St membranes with different monomer ratios and AMX membrane: (a) AMX; (b) VES-2; (c) VES-5; (d) VES-8.

탄소전극에 1.5 V의 일정한 전극 전위를 3분동안 인가한 후 전극 전위를 -1.5 V로 변화시키면서 시간에 따른 전류를 측정하여 제조한 이온교환막에 의한 흡착 및 탈착 반응의 특성을 관찰하였다. Figure 11에서 보는 바와 같이 전극 전위를 1.5 V로 일정하게 유지하면서 시간에 따른 전류량을 측정할 결과 시간에 따라 전류가 급격히 감소하는 것은 전극 표면에 전기이중층이 형성되면서 축전기와 유사한 구조를 나타내기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 전극에 흐르는 전류량은 전

극 표면에 흡착된 이온의 양을 나타낸다. 제조한 삼원 공중합체 중 VES-8 이온교환막의 경우는 흡착 과정과 마찬가지로 탈착과정에서도 좋은 성능을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 이온교환용량과 비교해 보면 이온교환용량이 클수록 cyclic charge/discharge current 측정 결과에서도 우수한 물성을 나타내는 경향과 일치함을 알 수 있다.

또한 Table 6는 각 공중합체의 비에 따른 최대 흡착량과 탈착량을 나타낸 표이다. 그래프 결과와 마찬가지로 합성비



**Table 6. Effect of Current with Time on the Maximum Electrosorption and Desorption Current of the VBC/EMA/St Membrane**

Adsorption/Desorption condition		Ratio		
		VES-2	VES-5	VES-8
Adsorption	Time(s)	301	301	301
	Voltage(V)	1.5	1.5	1.5
	Current(A)	1.315	1.617	2.021
Desorption	Time(s)	1081	1081	2580
	Voltage(V)	-1.5	-1.5	-1.5
	Current(A)	-1.328	-1.586	-1.808

VES-8의 이온교환막이 최대 흡착량과 탈착량을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

## 결 론

본 연구에서는 4급 아민의 도입이 가능한 염화메틸기를 가진 4-vinylbenzyl chloride(VBC)와 사슬연장 합성한 VES 삼원공중합체의 최대 전환율과 분자량은 각각 96.1%, 35100 g/mol이었으며, 분자량은 VBC의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 제조한 VES 음이온교환막의 초기 열분해 온도는 190 °C 전후였으며, 400 °C 전후에서 급격한 중량감소를 나타내었으며 이는 관능기의 도입에 따라 약간 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 제조한 VES 음이온교환막의 함수율과 이온교환용량은 VBC의 함량이 증가하고 아민화 시간이 증가함에 따라 증가하였다. 반면, 막의 전기저항은 VBC의 함량이 감소하고 아민화 시간이 감소함에 따라 증가하였다. 최저 함수율 및 전기저항과 최대 이온교환용량은 각각 23.7%, 1.61 Ω·cm<sup>2</sup>, 1.69 meq/g으로 AMX보다 우수한 물성을 나타내었다. 따라서 이러한 기본 물성결과를 토대로 제조한 이온교환막을 분석한 결과, 함수율이 높으면 치수안정성이 낮기 때문에 막은 함수율이 낮을수록, 이온교환용량은 높을수록, 전기저항은 낮을수록 우수하기 때문에 비율을 달리하여 합성한 공중합체 중, VES-5 조건으로 합성하여 5시간 동안 아민화한 음이온교환막의 경우가 가장 최적으로 판단된다. 또한 CDI 충방전 실험을 통한 전극에서의 흡탈착 특성평가 결과, 제조한 VES 음이온교환막의 최고전류와 최저전류는 각각 2.021, -1.808 A로 나타났으며, 상용화막인 AMX과 비교하여 위에서 언급한 VES-5 또한 상응하게 우수한 흡탈착 특성을 보였다.

**감사의 글:** 본 연구는 교육과학기술부 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업(과제번호: I00087) 및 교육과학기술부 한국연구재단의 파이오니어 연구센터 사업(20120000425)에 의해 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, and J.-M. Wie, *Desalination*, **221**, 47 (2008).
2. Y. M. Kim, S. J. Kim, Y. S. Kim, S. Lee, I. S. Kim, and J. H. Kim, *Desalination*, **238**, 312 (2009).
3. K. S. Kim, S. H. Kim, and I. H. Jung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 560 (2001).
4. C. Charcosset, *Desalination*, **245**, 214 (2009).
5. K. P. Lee, T. C. Arnot, and D. Mattia, *J. Membr. Sci.*, **370**, 1 (2011).
6. C. H. Cho, K. Y. Oh, S. K. Kim, J. G. Yeo, and P. Sharma, *J. Membr. Sci.*, **371**, 226 (2011).
7. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, and K. V. Shahi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **119**, 97 (2006).
8. V. E. Santarosa, F. Peretti, V. Caldart, J. Zoppasb, and M. Zeni, *Desalination*, **149**, 389 (2002).
9. M. Y. Kariduraganavar, R. K. Nagarale, A. A. Kittur, and S. S. Kulkarni, *Desalination*, **197**, 225 (2006).
10. M. S. Kang, Y. J. Choi, I. J. Choi, T. H. Yoon, and S. H. Moon, *J. Membr. Sci.*, **216**, 39 (2003).
11. Y. J. Choi, M. S. Kang, and S. H. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1488 (2003).
12. V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, and J. Zhang, *J. Power Sources*, **169**, 221 (2007).
13. S. Savari, S. Sachdeva, and A. Kumar, *J. Membr. Sci.*, **310**, 246 (2008).
14. Y. J. Kim and J. H. Choi, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 87 (2010).
15. P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, *J. Membr. Sci.*, **346**, 256 (2010).
16. T. W. Xu and W. H. Yang, *J. Membr. Sci.*, **203**, 145 (2002).
17. A. J. B. Kemperman, *Handbook on Bipolar Membrane Technology*, Twente University Press, Enschede, p. 9 (2000).
18. Y. Choi, H. S. Lee, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **33**, 608 (2007).
19. I. H. Cho, K. W. Baek, C. S. Lee, Y. C. Nho, S. K. Yoon, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 239 (2007).
20. B. Y. Jeong, S. H. Song, K. W. Baek, I. H. Cho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **30**, 486 (2006).
21. D. J. Kim, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and H. J. Joo, *Memb. J.*, **16**, 221 (2006).
22. K. J. Choi, J. H. Choi, E. H. Hwang, Y. W. Rhee, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 247 (2007).
23. R. Q. Fu, J. J. Woo, S. J. Seo, J. S. Lee, and S. H. Moon, *J. Membr. Sci.*, **309**, 156 (2008).
24. M. J. Sumner, W. L. Harrion, R. M. Weyers, Y. S. Kim, J. E. McGrath, J. S. Riffle, A. Brink, and M. H. Brink, *J. Membr. Sci.*, **239**, 199 (2004).
25. N.-S. Kwak, J. S. Koo, T. S. Hwang, and E. M. Choi, *Desalination*, 10.1016/j.desal.2011.09.046 (2012).
26. H. K. Xu, J. Fang, M. L. Guo, X. H. Lu, X. L. Wei, and S. Tu, *J. Membr. Sci.*, **354**, 206 (2010).
27. C. E. Tsai, C. W. Lin, and B. J. Hwang, *J. Power Sources*, **195**, 2166 (2010).
28. C. K. Yeom and K. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **109**, 257 (1996).
29. K. S. Shin, E. M. Choi, and T. S. Hwang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 3180 (2011).