

박막형 다공성입자구조 이온교환수지의 제조 및 특성

정종화 · 지용채 · 임선기

한국과학기술원 화학공학과
(1985년 8월 7일 접수, 1985년 10월 18일 채택)

Preparation and Characteristics of the Macroreticular Ion Exchange Membrane

J. H. Chung, Y. C. Chee, and S. K. Ihm

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Seoul 131, Korea*

(Received 7 August 1985; accepted 18 October 1985)

요 약

괴상중합법에 의하여 다공성입자구조를 갖는 두께 0.2mm의 poly(styrene-divinyl benzene) 막들을 합성하였다. 막의 성분 중 가교제와 기공형성제의 함량이 수지의 표면적과 팽윤능력에 미치는 영향을 조사하였다. 기공형성제의 함량이 증가하면 막의 표면적과 팽윤능력이 모두 증가 하였으나, 가교제의 함량이 증가하면 표면적은 증가 하되 팽윤능력은 감소하였다. 합성된 막들을 진한 황산과 니트로벤젠을 이용하여 황산화시켰으며 그들의 이온교환 용량을 적정법에 의하여 구하였다. 황산화된 막들의 이온교환 용량은 가교제의 함량이 증가하면 감소하고 기공형성제의 함량이 증가하면 따라서 증가하였다.

Abstract—Macroreticular poly(styrene-divinylbenzene) membranes of 0.2 mm thick have been synthesized by the bulk polymerization. The effects of the contents of the crosslinking agent and the diluent on the surface area and the swelling ability of the membranes were investigated. The swelling ability and the surface area increased with the amount of diluent. With the increase in the amount of crosslinking agent, the surface area increased while the swelling ability decreased. The membranes were sulfonated with concentrated sulfuric acid in the presence of nitrobenzene and the ion-exchange capacities of the membranes were measured by titration. The ion-exchange capacities increased with the increase in the diluent content but decreased with the increase in the crosslinking agent.

1. 서 론

이온교환 수지는 고분자로 이루어진 매트릭스에 활성기가 화학적으로 결합되어 있는 물질을 말한다. 가장 널리 사용되고 있는 이온교환 수지로서는 polystyrene 체인이 divinylbenzene에 의하여 가교된 공

중합체에 황산기가 결합된 양이온교환 수지를 들 수 있다. 이러한 이온교환 수지는 치환되는 이온의 종류에 따라 양이온교환 수지와 음이온교환 수지로 분류 되며, 구조적 특성에 따라 겔 형 수지와 다공성 입자구조 수지로 구분 된다[1]. 겔 형 수지는 고분자가 입체적으로 연속적인 균일상을 이루고 있으

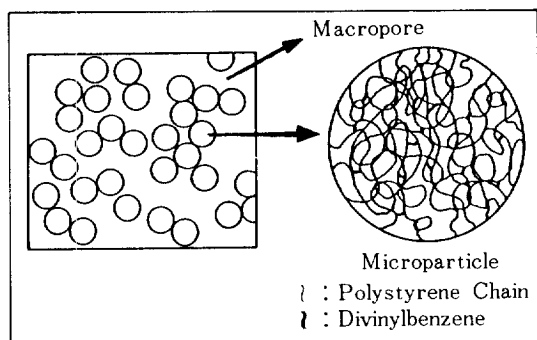


Fig. 1. Schematic diagram of macroreticular resin.

며, 다공성입자구조 수지는 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 미세한 겔 입자들과 그들 사이의 거세공(macropore) [2]으로 이루어져 있다.

다공성입자구조 수지는 1962년에 Meitzner와 Oline [3]에 의하여 현탁중합법으로 합성된 후 구형(spherical)의 이온교환 수지촉매의 담체로서 널리 사용되어 왔으며 [2] 많은 연구를 통하여 성분조성에 따른 수지의 내부구조 특성의 차이 및 그들의 조절방법등이 알려졌다 [2]. 그러나, 수지의 성분조성이 황산화된 수지의 이온교환용량, 표면적등에 미치는 영향은 잘 알려져 있지 않아 필요한 성질의 촉매를 설계, 제조하는데 많은 제약이 있었다.

한편, 최근에 Swatling 등 [4]은 자외선에 의하여 황산화되는 benzoin을 반응 개시제로 사용하는 괴상중합법에 의하여 두께 7 mm의 다공성입자구조막을 성형하였다. 그리고 이들 수지의 내부구조적 특성이 현탁중합법에 의하여 합성된 수지와 많은 점에서 일치함을 발표하였다. 이러한 괴상중합법은 현탁중합법에 비하여 수지의 외형 및 크기의 조절이 쉽고 재현성이 높다. 따라서 이를 이용하여 타조건이 동일할 경우 내부구조에 의하여 좌우되는 이온교환 수지의 이온교환용량에 미치는 수지성분조성의 영향을 보다 간편히 알 수 있는 가능성이 제시되었다. 그러나, 기존의 [4] 괴상중합법으로 다공성입자구조 수지를 합성하면 중합이 진행됨에 따라 일어나는 수지의 수축현상 때문에 막 표면에 심한 주름이 형성된다. 막의 두께를 기존의 수지촉매 직경에 해당되는 1 mm 이하로 얇게 합성하면 이 주름을 따라서 막이 갈라진다. 반면 막의 두께가 두꺼워지면 황산화시의 심한 확산저항 때문에 기존의 촉매 입자들에

상응하는 이온교환 수지를 만들 수 없다. 또한 분리용 고분자막으로 사용될 경우에도 막의 두께가 얇을수록 막의 투과도가 증가하기 때문에 가능한 한 얇고 내부구조의 조절이 가능한 다공성 막의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 종래 [4]와는 다른 괴상중합법에 의하여 보다 얇은 다공성입자구조 수지막을 합성하였다. 또한 이를 이용하여 다공성입자구조를 갖는 poly(styrene-divinylbenzene) 수지막의 성분조성중 가교제인 divinylbenzene과 기공형성제인 t-amylalcohol의 함량이 이 막의 팽윤능력, 표면적 및 황산화되었을 때의 이온교환 용량등에 미치는 영향을 조사하였다. 합성된 막의 구조는 주사식 전자현미경(International Scientific Instruments, ISI-DS-130 Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. 이렇게 만들어진 다공성입자구조막은 분리용 복합막의 지지층으로 쓰일 수 있을 뿐만 아니라 평판형의 외형을 갖는 모델 수지촉매로 사용될 수 있다 [5].

2. 실험

합성에 사용된 styrene (Aldrich Chem. Co. Inc. 99%)과 divinylbenzene (Tokyo Kasei, 55% m- and p-isomer)은 0.1N NaOH 수용액으로 세척하여 사용하였다. 기공형성제로는 t-amylalcohol (Tokyo Kasei, 99%)과 poly butadiene (Aldrich Chem. Co. Inc. 45% Vinyl, 55% cis- and trans-1, 4, avg. Mn 4,500)을 사용하였고, 중합개시제로는 benzoyl peroxide (Hayashi Pure Chem.)를 사용하였다. Table 1에 성분의 조성을 표시하는 방법을 수록하였다.

2-1. 다공성입자구조 수지막의 제조

각 단량체들을 원하는 조성대로 혼합하여 잘 섞이도록 한 다음 Fig. 2와 같은 성형장치의 한쪽 유리판 위에 조심스럽게 따라 부었다. 합성된 막의 질긴 성질을 강화하기 위하여 두께 0.15 mm의 polypropylene 망사를 첨가하였으며 막의 두께를 일정하게 유지하기 위하여 두께 0.2 mm의 테프론 sheet를 사용하였다. 단량체의 혼합액이 부어진 면 위에 다른 한 장의 유리를 조심스럽게 덮은 후 클램프를 이용하여 두 장의 유리판을 단단히 조여서 항온 수조에 넣었다. 중합반응이 진행됨에 따라 일어나는

Table 1. Definitions of compositions and their ranges.

Term	Meaning	Range
Wt % Cross linking (Wt % X-link)	$\frac{\text{Weight of divinylbenzene (DVB)} \times 100}{\text{Weight of (styrene + ethylstyrene + DVB)}}$	20, 25, 30, 35 Wt %
Solvent ratio (SR)	$\frac{\text{Vol. of t-amylalcohol}}{\text{Vol. of total monomers}^a}$	0.25, 0.5, 0.75, 1.0
Polybutadiene ratio (PR)	$\frac{\text{Wt of polybutadiene}}{\text{Wt of total monomers}}$	0.218
Benzoylperoxide Wt % (B. P. O. Wt %)	$\frac{\text{Wt of B. P. O.} \times 100}{\text{Wt of total monomers}}$	0.2 Wt %

^{a)} Total monomers; styrene + ethylstyrene + DVB + polybutadiene

수지의 수축의 영향을 줄이기 위하여 유리판을 세워 놓았으며 수조의 온도를 처음 72시간 동안은 50°C로 그 후 72시간 동안은 85°C로 유지하였다. 합성된 막은 증류수와 톨루엔으로 세척하고 80°C, 10^{-3} torr 에서 48시간 동안 진공건조하였다.

2-2. 표면적

78°K에서의 질소의 흡착-탈착 평형관계로부터 건조한 상태의 막의 표면적을 측정하였다. 사용된 BET 장치는 Ace glass社 제품을 조립한 것이다.

2-3. 팽윤도

건조한 상태의 막의 무게를 측정한 다음 25°C로 유지되는 nitrobenzene (Hayashi Pure Chemical Industry Ltd., 99%)에 24시간 동안 담가두었다. 팽윤된 상태의 막을 꺼내어 표면에 묻은 nitrobenzene

을 제거한 후 무게를 측정하였다.

2-4. 황산화

Nitrobenzene에 의하여 팽윤된 막을 85°C로 유지되는 진한 황산 (Junsei Chemical Co. Ltd., 95%)에 담가 72시간 동안 반응시켰다. 황산화된 막을 포함하고 있는 용액을 증류수로 서서히 희석시켰다. 24시간 후 용액의 황산 농도가 10% 정도에 이르렀을 때 막을 꺼내어 메탄올과 증류수로 세척하였다. 수지에 화학적으로 결합되지 않고 세공에 잔류하는 황산을 제거하기 위하여 세척한 용액의 pH가 증류수의 pH와 같아질 때까지 반복 세척하였다. 겔 형태의 막을 같은 방법으로 합성, 황산화시킨 후 황산화 전후의 막의 적외선 흡수 스펙트럼을 비교하여 수지의 벤젠링과 황산기와의 화학적 결합을 확인하였다.

2-5. 이온교환 용량

황산화된 막을 세척, 진공건조 하여 무게를 측정하고, 이를 상온에서 10% NaCl 수용액에 담가 교환시키면서 이온교환 시켰다. 이온교환된 용액을 0.1N NaOH로 적정하여 사용한 수지의 무게와 NaOH의 농도 및 양으로부터 이온교환 용량을 구하였다. 이 방법으로 Amberlyst-15의 이온교환 용량을 구한 결과와 NaCl 수용액을 흘려 주면서 수지를 닦아낸 용액을 NaOH로 적정한 결과는 모두 Rohm and Haas사에서 발표한 이온교환 용량과 거의 일치하였다.

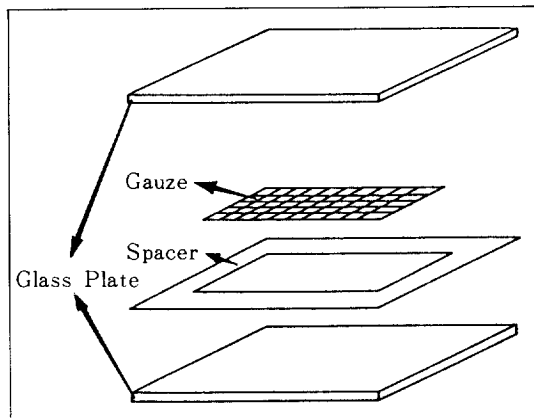


Fig. 2. Apparatus for membrane synthesis.

3. 결과 및 검토

3-1. 다공성입자구조 수지막

현재까지 제조된 거의 대부분의 다공성 입자구조 수지는 현탁중합법에 의하여 제조되었다[4]. 이렇게 제조된 수지는 구형을 이루고 있다. Swatling 등[4]이 제시한 피상중합 방법으로 제조된 다공성 입자구조의 polystyrene 막의 표면에는 심한 톱날 모양의 주름(crenelation)이 있었다[4]. 본 연구에서 사용한 피상중합 방법으로 제조한 막에는 이러한 주름이 없기 때문에 Fig. 3에서 볼 수 있는 것 같이 두께 0.2mm 정도의 얇고 균일한 막을 제조할 수 있었다. 제조된 막은 흰색을 띠고 있었으며 불투명하였다.

막의 내부구조는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 다공성의 구조를 이루고 있었다. 미세한 젤 입자들이 뭉쳐져 있었으며 그 사이에 거세공들이 형성되어 있었다. Fig. 4의 (a)와 (b)를 비교해 보면 가교도가 높고 기공형성제의 함량이 높을수록 이러한 입자들의 크기가 작아지고 그들 사이의 거세공의 크기도 작아짐을 알 수 있다.

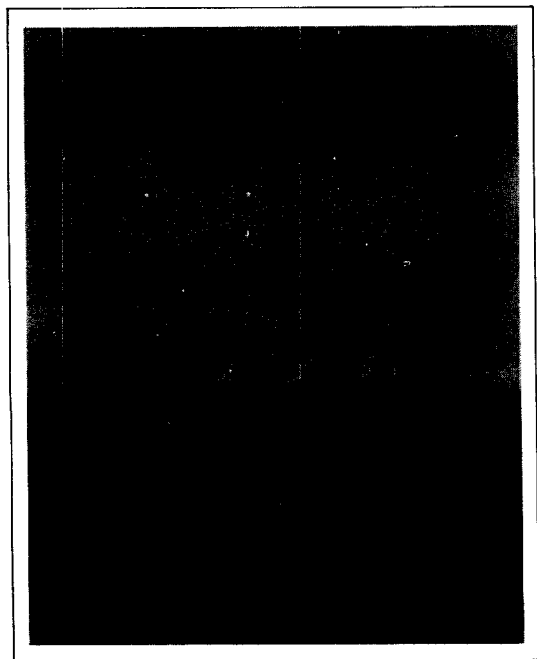


Fig. 3. Cross-sectional view of the membrane (×65).

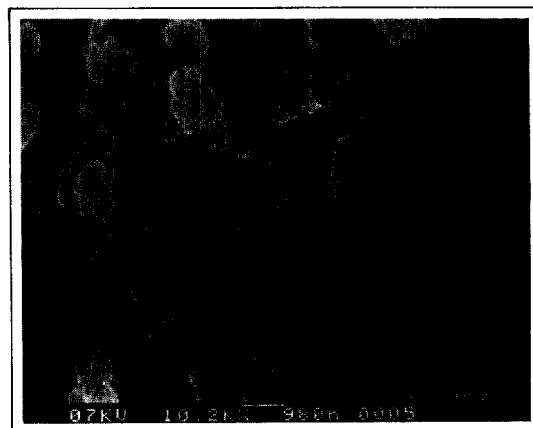
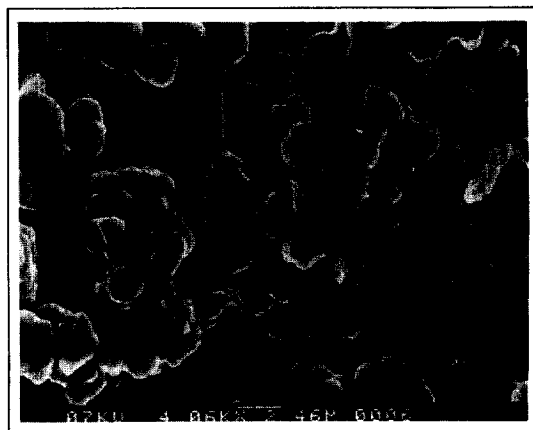


Fig. 4. Inner-structures of the macroreticular membranes (a) 20 wt% DVB, SR=0.25 (×4,060) (b) 30 wt% DVB, SR=0.5 (×10,200).

3-2. 표면적

B·E·T 방법에 의하여 측정된 막의 표면적이 가교도와 기공형성제의 함량에 따라 변화하는 관계를 Fig. 5에 도시하였다. 합성된 막들의 표면적은 50~160m²/g이었으며 같은 가교도를 갖는 막들에서 기공형성제의 총 단량체들의 합에 대한 부피비 (용매비, SR)가 커질수록 표면적은 증가하였다. 같은 용매비를 갖는 막들의 가교도가 증가하여도 표면적은 증가하였다. 이는 앞의 Fig. 4의 (a), (b)에서 볼 수 있었듯이 가교도와 용매비가 증가함에 따라 입자들의 응집체의 크기가 줄어들고 그 사이의 거세공의 크기도 줄어들었기 때문이라고 설명할 수

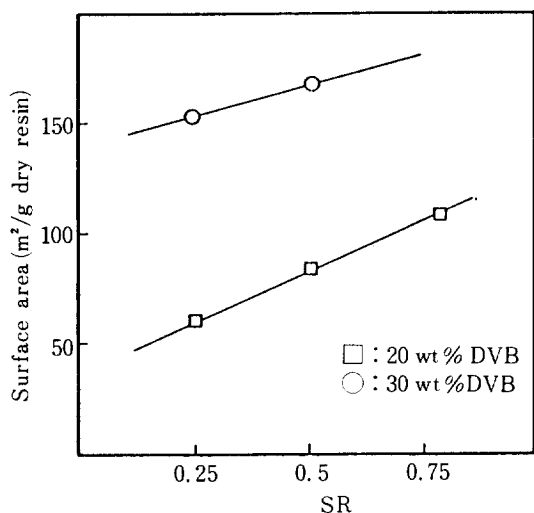


Fig. 5. Effect of the amount of the crosslinking agent and the diluent on the surface area of the membrane.

있다.

같은 가교도를 갖는 막들에서 용매비가 0.25에서 0.5로 두배 증가함에 따라 표면적은 20 wt % DVB의 경우 60에서 80 m²/g으로, 30 wt % DVB의 경우에는 150에서 160 m²/g으로 각각 증가하였다. 그러나, 용매비가 일정한 경우 가교도가 20 wt %에서 30 wt %로 1.5배 증가함에 따라 면적은 60에서 150 m²/g으로 (SR=0.25) 80에서 160 m²/g으로 (SR=0.5) 약 두배 가량이 증가하였다. 따라서 본 연구에서 택한 성분 조성의 범위 내에서는 가교도의 증가가 표면적의 증가에 미치는 영향이 용매비의 증가가 미치는 영향보다 큰 것으로 나타났다. 이러한 현상은 현탁중합에 의하여 합성된 수지에서도 보고되어 있다 [6]. 현탁중합법에 의하여서는 용매비가 1 이상인 다공성 입자구조 수지를 제조할 수 있으며 [7] 이때의 표면적은 용매비가 1 부근에서 극대치를 보이는 것으로 알려졌다 [6]. 그러나, 본 연구에서는 용매비가 1 이상인 경우에는 연속적으로 균일한 막을 성형할 수 없었다.

3-3. 팽윤도

Polystyrene 수지는 소수성이므로 순수 황산에 의하여서는 황산화가 잘 일어나지 않는다 [8]. 따라서, 미리 팽윤된 상태에서 황산기를 도입하는데 이때의

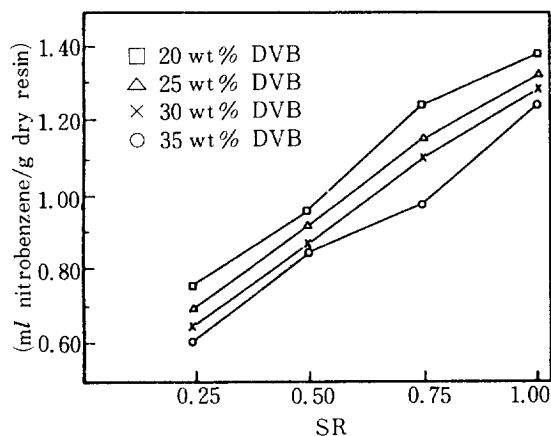


Fig. 6. Effect of the amount of the crosslinking agent and the diluent on the swelling ability of the membrane.

팽윤정도는 수지의 표면적과 더불어 황산화된 수지의 이온교환 용량에 중요한 영향을 미친다. 일반적으로 젤형 수지의 경우에는 가교도가 낮을수록 팽윤이 잘 일어나는 것으로 알려져 있다 [9]. Fig. 6에서도 이와 같은 경향을 볼 수 있다. 반면 같은 가교도를 갖는 수지에서 용매비 (SR)가 증가하면 팽윤도가 증가하는 것으로 나타나는데 이는 기공형성제의 양이 많아짐에 따라 수지 내부에 세공이 많이 형성되고 여기에 포함되는 니트로벤젠의 양이 증가하기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

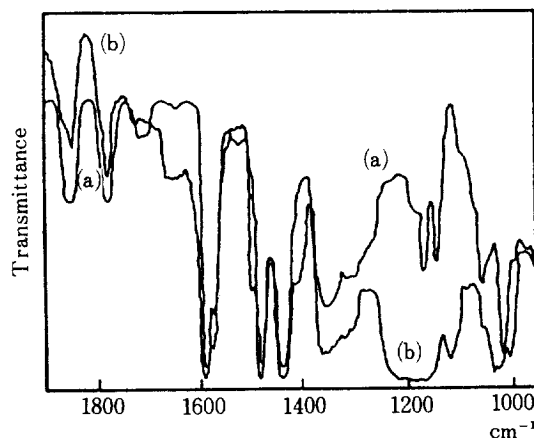


Fig. 7. IR absorption spectrum of (a) unsulfonated and (b) sulfonated membrane. (PERKIN-ELMER 399B IR SPECTROPHOTOMETER)

3-4. 이온교환 수지

황산화된 수지에서 황산기와 벤젠링 사이에 화학 결합이 이루어져 있는가를 확인하기 위하여 젤 형 수지막을 제조하여 적외선 흡수 스펙트럼의 변화를 조사하였다. Fig. 7에서 (a)는 황산화되기 전의 흡수 스펙트럼이며 (b)는 황산화된 수지의 흡수 스펙트럼이다. 두 경우 모두 벤젠고리와 $-\text{CH}_2-$ 에 의한 흡수 피크들을 보여주고 있다. 황산화됨에 따라 새로 나타난 1040 cm^{-1} 와 1120 cm^{-1} 부근의 피크는 모두 벤젠링에 $-\text{SO}_3\text{H}^+$ 가 붙어서 나타나는 피크이었다[10].

황산화된 막의 내부 구조는 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 황산화되기 전과 마찬가지로 다공성 입자구조를 이루고 있었다.

황산화된 다공성 입자구조 수지의 이온교환 용량은 그 제법에 따라 달라진다[11]. 그러나, 기본 고분자의 성분 조성과 황산화된 수지의 이온교환 용량간의 관계는 잘 알려져 있지 않다. Fig. 9에 황산화된 막의 이온교환 용량이 기본수지의 가교도 및 용매비에 따라 변화하는 관계를 도시하였다. 같은 조건으로 황산화를 시켰더라도 그 조성에 따라 이온교환 용량이 $2.4\sim 4.7$ (milliequivalent $\text{H}^+/\text{g dry resin}$)으로 달라지는 것으로 나타났다.

같은 가교도에서는 용매비가 증가할수록 이온교환 용량이 증가하였다. 이는 같은 가교도에서 용매비가 증가할수록 수지의 표면적이 넓어질 뿐만 아니라 팽윤도도 증가하기 때문에 (Fig. 5, 6) 같은 시



Fig. 8. Inner-structure of the sulfonated membrane 30 wt% DVB, SR=0.5 ($\times 10, 200$).

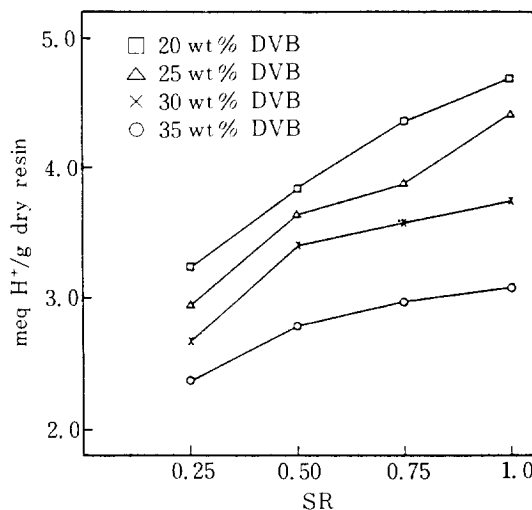


Fig. 9. Effect of the amount of the crosslinking agent and the diluent on the ion-exchange capacity of the membrane.

간내에 보다 많은 황산기가 수지내부의 벤젠링에 도달하여 반응할 수 있기 때문으로 설명할 수 있다. 반면 용매비가 일정한 경우에 가교도가 증가하면 이온교환 용량은 감소하였다. 이는 앞의 결과에서 가교도가 증가하면 막의 표면적은 증가하더라도 팽윤도는 감소한다는 사실에 비추어 볼 때, 팽윤도의 감소가 황산기의 수지 내부로의 침투를 억제하여 이온교환 용량의 감소를 초래하였기 때문이라고 해석할 수 있다.

결론

1. 괴상중합 방법에 의하여 다공성 입자구조를 갖는 두께 0.2 mm의 poly(styrene-divinylbenzene)막을 합성할 수 있었다.
2. 합성된 막의 내부 표면적은 가교도와 용매비가 커질수록 증가하였으며, 용매비와 가교도의 증가가 표면적의 증가에 미치는 영향은 현탁중합에 의하여 합성된 수지의 경우와 유사하였다.
3. 가교도의 증가는 표면적을 넓히는 역할을 하지만 팽윤능력을 감소시키기 때문에 결과적으로 같은 조건에서 황산화된 막의 이온교환 용량을 감소시켰다.

REFERENCES

1. Pitochelli, A.R.: "Ion-Exchange Catalysis and Matrix Effects," Rohm and Haas Co., Philadelphia (1975).
2. Kun, K.A. and Kunin, R.: *J. of Polym. Sci., A*, **6**, 2689 (1968).
3. Meitzner, E.F. and Oline, J.A.: Union of South Africa Pat., Appl., 5912393 (1962).
4. Swatling, D.K., Manson, J.A., Thomas, D.A., and Sperling, L.H.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **26**, 591 (1981).
5. Chee, Y.C. and Ihm, S.K.: In preparation.
6. Jacobelli, H., Bartholin, M., and Guyot, A.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **23**, 927 (1979).
7. Miller, J.R., Smith, D.C., and Kressman, T.R.E.: *J. Chem. Soc.*, 304 (1965).
8. Bothe, N., Dösher, F., Klein, J., and Widdecke, H.: *Polymer*, **20**, 850 (1979).
9. Kressman, T.R.E. and Miller, J.R.: *Chemistry and Industry*, **11**, 1833 (1961).
10. Szymask, H.A. and Erickson, R.E.: "Infrared Band Handbook," IFI/Plenum, New York, NY (1970).
11. Klein, J., Widdecke, H., and Bothe, N.: *Macromol. Chem. Suppl.* **6**, 211 (1984).