

## Post-sulfonation에 의한 SBS 이온교환막의 제조 및 특성

최용재 · 황의환\* · 황택성†

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 궁동 220

\*공주대학교 화학공학부

313-717 충남 천안시 서북구 부대동 275  
(2010년 5월 27일 접수, 2010년 7월 23일 채택)

## Preparation and Property of SBS Ion-exchange Membrane Via Post-sulfonation

Yongjae Choi, Eui Hwan Hwang\* and Taek Sung Hwang†

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,  
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Cheonan-si, Chungnam 331-717, Korea  
(Received 27 May 2010; accepted 23 July 2010)

### 요 약

본 연구에서는 post sulfonation 반응을 통하여 SBS 양이온교환막을 제조하였다. 술폰화 양이온교환막의 술폰화도, 함수율, 이온교환용량, 전기저항 및 전기전도도 등 막의 전기적 특성을 술폰화 시간을 변수로 하여 확인하였다. 술폰화 SBS 막의 술폰화도는 반응시간 및 황산의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 최대 술폰화도는 24.0%이었다. 또한 막의 함수율과 이온교환용량은 술폰화도가 증가함에 따라 증가하였으며 각각 41.2%, 0.80 meq/g로 가장 높았으며, 전기저항과 전기전도도는 각각  $23.6 \Omega\text{-cm}^2$ ,  $4.24 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이었다.

**Abstract** – In this study, the sulfonated SBS cation-exchange membrane was prepared by post-sulfonation. Degree of sulfonation(DS), water-uptake, ion exchange capacity and electrical resistance and conductivity of sulfonated SBS were investigated as a function of sulfonation time. The DS of sulfonated SBS membrane was increased with increasing the reaction time and concentration of sulfuric acid. The maximum value of DS was 24.0%. And also, the water uptake and ion exchange capacity of the sulfonated SBS membrane were increased as increasing the value of DS. The values of water uptake and IEC were 41.2% and 0.80 meq/g, respectively. The electrical resistance and conductivity of the membrane showed  $23.6 \Omega\text{-cm}^2$  and  $4.24 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , respectively.

**Key words:** SBS Membrane, Post Sulfonation, Water Uptake, Ion Exchange Capacity, Electrical Resistance

### 1. 서 론

20세기를 석유에 의존한 물질 중심 자원소비의 국가혁신체제라고 한다면 21세기는 물 중심 녹색국가 혁신체제라고 할 수 있다. 과거 지구온난화의 주요물질인 화석연료로부터 발생하는  $\text{CO}_2$ 로 인한 사회적인 문제를 최소화하는 저 탄소 사회로 패러다임이 변해가고 있다.

이러한 환경오염의 절감을 위한 청정기술로써 탈염공정이 주목받고 있다. 탈염이란 각종 염류를 제거하여 담수로 만드는 일을 말하는데 여기에는 증류법(Distillation process)[1], 이온교환수지법(Ion-exchange resin process)[2], 막분리법(Membrane process)[3] 등이 대표적이다. 증류법은 증기나 열, 농축의 과정으로 추출하는 방법으로

대용량의 탈염 및 염농도가 높은 경우에 효과적이거나 열에 불안정하고 초기 장치비가 높으며 에너지 소비가 높은 단점이 있다. 이온교환수지법은 미량의 이온을 이온교환수지를 이용하여 화학적으로 농도를 진하게 하는 방법으로 비교적 저 농도의 이온 제거에 효과적이지만 수지를 재생하는 과정에서 다량의 산, 염기, 또는 염 폐액이 발생한다. 막분리법은 반투과성 분리막을 이용하여 물속의 콜로이드 및 유기물 이온을 여과시켜 분리 제거하는 방법인 역삼투 공정과 수중의 양이온 및 음이온을 선택적으로 분리하여 전해질을 농축하거나 제거하는 방법인 이온교환막[4,5] 공정이 있다. 특히 이온교환막 공정의 경우 상의 변화가 없이 탈염이 가능하여 에너지 소비량이 비교적 낮고 처리 규모에 따라 scale-up이 용이한 장점이 있다. 하지만 막의 주기적인 교체와 막오염으로 처리효율이 감소한다는 단점이 있다.

이러한 이온교환막은 산과 염기회수를 위한 물분해 전기투석, 산 및 금속화합물을 회수하기 위한 확산투석, 초순수 제조공정, 해수의

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

\*이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

담수화 공정 등에 사용이 가능하다. 뿐만 아니라 공정에 적용할 시에 수중의 전해질을 농축할 수 있는 낮은 전력을 요구하기 때문에 탈염 공정 중 축전식 탈염(CDI: capacitive deionization)[6,7], 연료전지(fuel cell)[8-10], 태양전지(solar cell)[11] 등에도 응용이 가능하다.

현재 사용되고 있는 이온교환막은 양, 음이온교환 막과 수소 이온교환 막 및 bipolar membrane으로 이들 막의 합성방법은 단량체를 이용한 고분자 합성법, 공중합 방법 및 polymer matrix를 이용한 interpolymer 막 합성법 및 방사선, 전자선을 이용한 그래프팅 방법[12-14]이 주로 이용되고 있다.

최근에는 막의 기계적 물성 및 이온교환용량을 증가시킨 고내구성의 막을 저렴한 가격으로 제조하기 위하여 불소계 막을 탈피한 polystyrene을 이용한 막의 제조에 관한 연구가 이루어지고 있다[15, 16]. Polystyrene 막은 관능화 반응이 용이하고 이온교환용량이 높은 막을 제조할 수 있으나 관능기 도입에 따른 함수율 증가로 부피 변형률이 크고 brittle한 성질이 있어 내구성에 한계가 있다.

따라서 본 연구에는 polystyrene 막의 단점을 보완하면서 내화학적 및 기계적 물성이 우수한 고무계열의 고분자인 styrene-butadiene-styrene을 이용하여 막을 제조하고 술폰화 반응을 통하여 양이온교환막을 제조하였다. 또한 이들의 함수율, 술폰화도, 이온교환용량, 전기저항 및 막의 전기전도도를 측정하였고 이를 토대로 막의 최적 제조조건을 규명하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 styrene-butadiene-styrene(이하 SBS로 칭함) 공중합체는 기본물성이 Table 1과 같은 Kumho petrochemical사의 KTR-201(Physical Form=porous pellet, styrene contents=31.5%)을 사용하였고, Samchun chemical사의 순도 99% 1,2-dichloroethane(이하 DCE로 칭함)과 sulfuric acid를 사용하였다. 또한 촉매인 silver sulfate는 Duksan 화학사의 순도 99% 특급시약을 사용하였다. 기타 시약은 시약급으로 정제없이 사용하였다.

Table 1. Basic property of styrene-butadiene-styrene(SBS)

| Item                                      | Styrene-butadiene-styrene (SBS) |
|---|---------------------------------|
| Commodity name                            | KTR-201                         |
| Structure                                 | Radial                          |
| Physical Form                             | Porous pellet                   |
| Styrene Content (wt%)                     | 31.5                            |
| Solution Viscosity in 25 wt% Toluene(cps) | 1200                            |
| Melt Flow Index 200 °C, 5 kg(g/10 min)    | 6                               |
| Specific Gravity                          | 0.94                            |
| Tensile Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )   | 240                             |
| Hardness (Shore-A, 5 sec)                 | 71                              |
| 300% modulus                              | 40                              |
| Elongation (%)                            | 800                             |

Table 2. Preparation condition of sulfonated SBS membrane

| Code No. | SBS (wt%) | Sulfuric acid (ml) | Deionized water (ml) | Silver sulfate (g) | Sulfonation time (hr) |
|----------|-----------|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|
| SBS-1    | 20        | 90                 | 10                   | 0.1                | 1, 2, 3, 4, 5         |
| SBS-2    | 20        | 80                 | 20                   | 0.1                | 1, 2, 3, 4, 5         |
| SBS-3    | 20        | 70                 | 30                   | 0.1                | 1, 2, 3, 4, 5         |
| SBS-4    | 20        | 60                 | 40                   | 0.1                | 1, 2, 3, 4, 5         |

### 2-2. 술폰화 SBS 이온교환막의 제조

교반기, 냉각기, 질소주입구 및 시료주입구가 부착된 250 ml 4구 플라스크에 1,2-dichloroethane 100 ml를 넣고 SBS 20 g을 질소치환 하면서 50 °C에서 5시간 동안 교반하여 수지를 용해시킨다. 제조된 용액을 테프론판 위에 doctor blade를 이용하여 막두께 50 μm로 캐스팅한 후 실온에서 30분 동안 방치한 후 60 °C 진공오븐에서 1시간 건조시켜 SBS 막을 제조하였다.

제조한 막의 분자구조 내에 술폰산기를 도입한 SBS 이온교환막을 제조하기 위하여 막의 5 cm×5 cm 크기로 절단한 후 황산 100 ml에 silver sulfate 0.1 g을 용해시켜 제조한 혼합용액에 침지시키고 질소 치환시킨 후 60 °C에서 술폰화 시간을 달리하여 Table 2와 같은 조건하에서 술폰화 반응을 하였다. 술폰화 반응 후, 미반응 황산의 제거 및 막의 수축방지를 위하여 진한 황산, 70, 50, 30% 황산에 순차적으로 세척하고, 탈이온수로 여러 번 세척한 후 50 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 술폰화된 SBS 양이온교환막을 제조하였다.

### 2-3. FT-IR 스펙트럼 분석

SBS 양이온교환막 내에 도입된 술폰산기의 술폰화 정도를 확인하기 위하여 Shimadzu FT-IR spectrometer(Model IR Prestige-21)를 이용하여 4,000~600 cm<sup>-1</sup> 범위에서 scan 수 16, resolution 4 cm<sup>-1</sup>로 하여 술폰화 SBS 이온교환막의 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였다.

### 2-4. 함수율 측정

술폰화 SBS 이온교환 막의 함수율 측정을 위하여 일정 크기로 절단한 막(3 cm×3 cm)의 무게를 측정하고 증류수에 24시간 동안 침적시켜 충분히 팽윤시킨 다음 이온교환막 표면의 자유수(free water)를 제거하고 무게를 측정한 후 식 (1)에 대입하여 이온교환막의 함수율을 측정하였다[17].

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

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

### 2-5. 이온교환용량 측정

적정방법으로 술폰화 SBS 이온교환막의 이온교환용량을 측정하였다. 일정한 크기로 절단한 이온교환막을 1 N HCl 표준용액으로 여러 번 세척하고 증류수로 씻은 후 250 ml 삼각플라스크에 넣고 여기에 0.1 N NaOH 표준용액 100 ml를 넣고 교반하면서 24시간 동안 반응시켜 평형에 도달시킨 후 상등액을 일정량 분취하여 50 ml 삼각플라스크에 넣고 페놀프탈레인 지시약 2~3 방울 적가한 후 교반하면서 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하고 식 (2)로 SBS 막의 이온교환 용량을 계산하였다[17].

$$\text{IEC}(\text{meq/g-dry}) = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - (V_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{\text{Weight of sample}} \quad (2)$$

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

## 2-6. 술폰화도 분석

SBS 양이온교환 막의 술폰화도는 측정된 이온교환용량을 이용하여 다음 식에 의해 계산하였다[18,19]. 술폰화 SBS는 SBS 구조 및 술폰화 SBS 구조의 반복단위로 구성되어 있는 공중합체이다.  $N_1$ 이 SBS sample의 1 g 당 술폰화 SBS의 몰수이고,  $N_2$ 는 술폰화 SBS sample 1 g 당 SBS의 몰수라고 가정하면,

$$N_1 = 0.001 \times \text{IEC} \quad (3)$$

$$N_2 = \frac{1 - (0.001 \times \text{IEC} \times M_{W1})}{M_{W2}} \quad (4)$$

여기서,  $M_{W1}$ 과  $M_{W2}$ 는 술폰화 SBS 단위분자량과 SBS 단위분자량을 나타내며 그 값은 각각 424 g/mol, 262 g/mol이다.

술폰화도는 술폰화 SBS 반복단위 구조 당 포함하고 있는 술폰산 그룹의 비율이기 때문에 술폰화도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{DS} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \times 100 \quad (5)$$

위 식 (5)를 이용하여 술폰화도를 계산하였다.

## 2-7. SEM morphology 관찰

술폰화 SBS 이온교환 막의 술폰화 전후 morphology 변화를 관찰하기 위하여 Jeol사의 Model JSM-840 전자현미경을 이용하여 시료의 표면구조를 관찰하였다. Morphology 관찰을 위하여 모든 시료를 ion sputter를 이용하여 gold coating하고 3,000배율에서 SEM 관찰하였다.

## 2-8. 막의 전기저항

술폰화 SBS 이온교환 막의 전기저항을 측정하기 위하여 3522-50 LCR meter(Japan)를 이용하여 2-compartment cell에 1.5 cm × 1.5 cm 크기의 막을 24시간 동안 0.5 N NaCl 표준용액에 침적시킨 1.5 cm × 1.5 cm 크기의 막을 고정된 후 0.5 N NaCl 전해액을 채운 후 막의 전기저항을 측정( $R_1$ )하였다. 또한 NaCl 전해질 용액만의 저항을 측정( $R_2$ )하여 식 (6)에 대입하여 막의 전기저항 값을 구하였다[20].

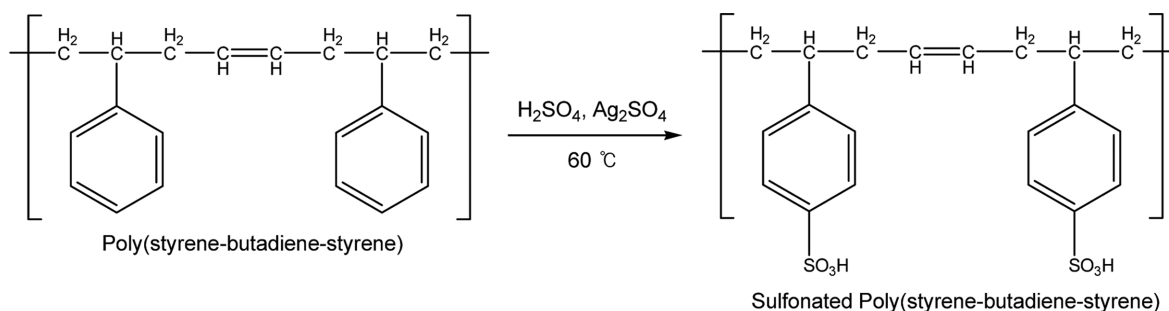


Fig. 1. Reaction scheme of sulfonated SBS membrane.

$$\text{ER}(\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \cdot A \quad (6)$$

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

## 2-9. 막의 전기이온전도도 측정

SBS 양이온교환막의 전기전도도를 측정하기 위하여 막의 전기저항 값을 이용하여 다음 식 (7)로 전기전도도를 계산하였다.

$$\sigma(\text{S/cm}) = \frac{L}{\text{ER} \times A} \quad (7)$$

여기서,  $\sigma$ 는 전기 이온전도도를 나타내고 L은 막의 두께를 나타낸다. 또한 ER은 막의 전기저항이고 A는 막의 유효 면적을 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. FT-IR 스펙트럼 분석

SBS의 관능화 반응을 통한 술폰화 SBS 이온교환막의 반응 메커니즘을 Fig. 1에 나타내었다. 제조한 술폰화 SBS 이온교환막의 술폰화 유무를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 분석하였는데 그 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. Fig. 2는 SBS 막의 술폰화 전 후 FT IR 스펙트럼으로 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 3,100  $\text{cm}^{-1}$ , 2,900  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 방향족 및 지방족의 C-H 신축 진동 피크와 1,450  $\text{cm}^{-1}$  부근

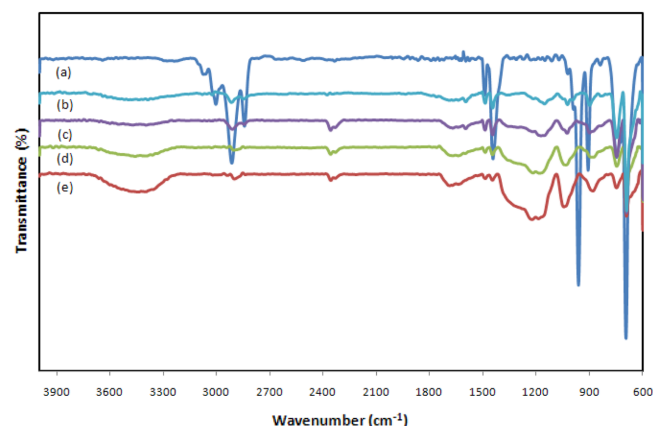


Fig. 2. FT-IR spectra of SBS membrane with various concentration of sulfuric acid: (a) non-sulfonated, (b) 60%, (c) 70%, (d) 80%, and (e) 90%.

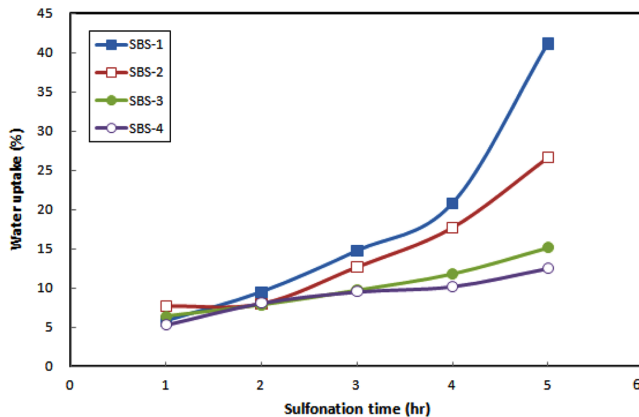


Fig. 3. Effect of concentration of sulfuric acid and sulfonation time on the water uptake of SBS membrane.

에서의 방향족 C=C 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 SBS 막의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 Figure(b)~(e)는 SBS 막을 황산의 농도를 달리하여 술폰화한 SBS 이온교환막의 스펙트럼으로 Figure에서 보는바와 같이 Fig. 2(a)에서 나타나지 않던  $3,500\text{ cm}^{-1}$  부근의 -OH 피크와  $1,150\text{ cm}^{-1}$ 과  $1,020\text{ cm}^{-1}$  부근에서  $\text{SO}_3\text{H}$  특성피크가 나타나는 것으로 보아 SBS 막이 술폰화되었음을 확인할 수 있었다 [21,22]. 또한 술폰화 시간이 증가함에 따라  $3,450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,150\text{ cm}^{-1}$ 과  $1,020\text{ cm}^{-1}$  부근에서 -OH 및  $-\text{SO}_3\text{H}$  특성피크 intensity가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

### 3-2. 함수율 및 이온교환용량

SBS 양이온교환막의 술폰화 시간과 술폰화제 농도에 따른 함수율의 변화를 측정하였는데 그 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 SBS 막의 함수율은 술폰화 시간과 술폰화제의 농도에 따라 증가하였으며 술폰화 시간이 5시간, 황산의 농도가 90%일 때 가장 높게 나타났다. 또한 술폰화 시간과 술폰화제의 농도가 증가함에 따라 함수율이 높게 나타나는 경향을 보였으며 최대 함수율은 41.2%로 나타났다. 이러한 이유는 SBS의 구조에서 양쪽 말단의 styrene과 butadiene의 triblock 형태로 styrene의 방향족기에 술폰산기의 도입이 용이하고 이로 인한 술폰산기의 도입량이 증가하여 함

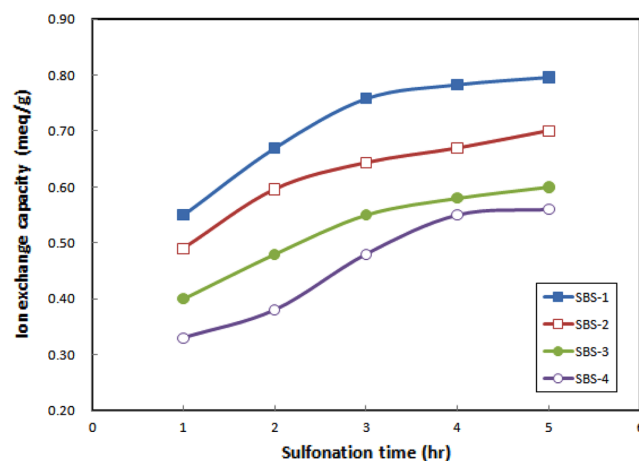


Fig. 4. Plot of ion exchange capacity(IEC) and sulfonation time of SBS membrane.

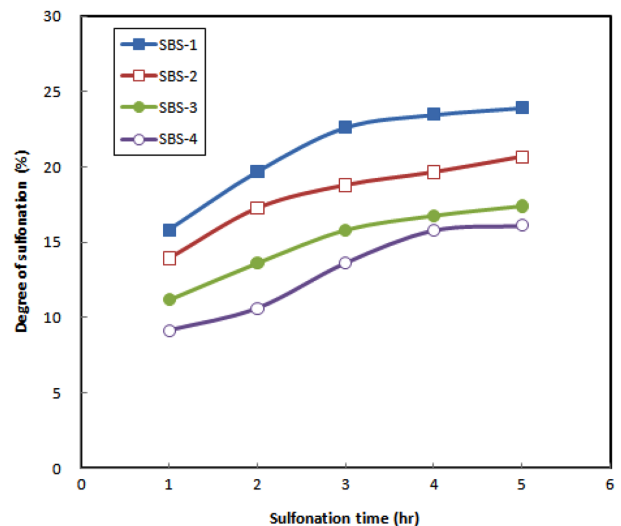


Fig. 5. Effect of concentration of sulfuric acid and sulfonation time on the DS of SBS membrane.

수율이 증가하는 것으로 사료되었다.

한편 Fig. 4는 술폰화 시간과 술폰화제 농도 변화에 따른 SBS 양이온교환막의 이온교환용량을 측정한 결과로 Fig. 4에서 보는 바와 같이 SBS 양이온교환막의 이온교환 용량은 술폰화 시간과 술폰화제인 황산의 농도가 증가할수록 높게 나타나는 경향을 보였으며 술폰화제의 90%의 황산으로 5 시간 술폰화 반응시킨 SBS 양이온교환막의 이온교환용량이 0.80 meq/g로 가장 높게 나타났다.

### 3-3. 술폰화도

SBS 이온교환막의 술폰화 시간 및 술폰화제의 농도 변화에 따른 술폰화도의 변화를 이온교환용량을 이용하여 계산한 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5는 SBS 이온교환막의 술폰화 시간과 농도 변화에 따른 술폰화도의 관계를 나타낸 것으로 Fig. 5에서 보는 바와 같이 SBS 이온교환막의 술폰화도는 술폰화 시간과 황산의 농도가 증가함에 따라 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며 전체적으로 술폰화도는 낮은 값을 나타내었다. 술폰화도가 낮게 나타나는 이유는 SBS를 먼저 필름으로 제작한 후 황산에 함침하여 술폰화하게 되는데 이 과정에서 소수성인 SBS와 친수성 술폰화제인 황산 계면에서의 분자간의 힘이 약하여 친핵성 치환 반응이 일어나기 어려운 환경을 제공하기 때문이다. 술폰화도는 90% 황산으로 5시간 동안 반응시킨 SBS 이온교환막의 술폰화도가 24.0%로 가장 높게 나타났다. 이는 술폰화 시간에 따라 SBS의 styrene에 술폰산기의 치환율이 증가하기 때문으로 사료되었다.

### 3-4. SEM morphology 관찰

SBS 양이온교환막의 반응조건에 따른 SEM morphology변화를 관찰하였는데 그 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. Fig. 6에서 보는바와 같이 술폰화 반응이 진행됨에 따라 막의 표면에 주름이 생성되는 경향을 보였으며 시간이 증가함에 따라 그런 경향이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 술폰화 반응이 진행됨에 따라 도입된 술폰산기의 일부가 서로 산 가교를 일으켜 분자내 구조를 변화시키고 또한 술폰산기에 의한 친수화도가 증가되어 막의 표면에 주름이 형성되는 것으로 사료되었다.

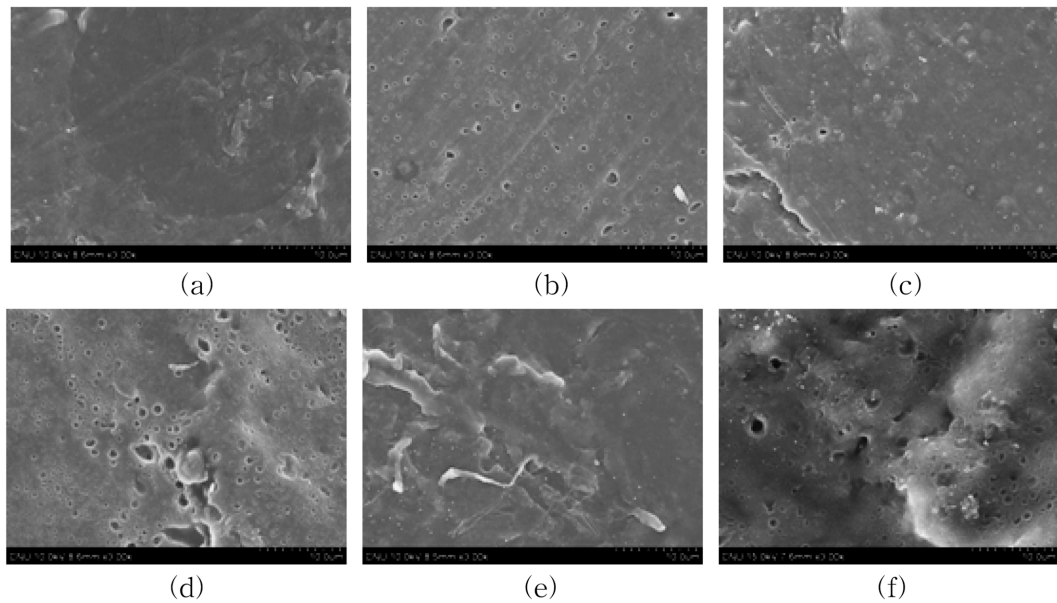


Fig. 6. SEM morphology of sulfonated SBS membrane at 90% sulfuric acid. sulfonation time; (a) SBS membrane (b) 1 hr, (c) 2 hrs, (d) 3 hrs, (e) 4 hrs, and (f) 5 hrs.

Table 3. Electrical property of sulfonated SBS membrane

| Code No. | Sulfonation time (hr) | Thickness ( $\mu\text{m}$ ) | Electrical resistance ( $\Omega\text{-cm}^2$ ) | Electrical conductivity (S/cm) |
|----------|-----------------------|-----------------------------|--|--------------------------------|
| SBS-1    | 1                     | 112                         | 365.5  | 2.81E-05                       |
|          | 2                     | 110                         | 71.7   | 1.39E-04                       |
|          | 3                     | 113                         | 42.2   | 2.37E-04                       |
|          | 4                     | 110                         | 27.0   | 3.70E-04                       |
|          | 5                     | 121                         | 23.6   | 4.24E-04                       |
| SBS-2    | 1                     | 118                         | 556.5  | 1.80E-05                       |
|          | 2                     | 112                         | 91.7   | 1.09E-04                       |
|          | 3                     | 119                         | 62.2   | 1.61E-04                       |
|          | 4                     | 120                         | 47.0   | 2.13E-04                       |
|          | 5                     | 125                         | 36.6   | 2.73E-04                       |
| SBS-3    | 1                     | 134                         | 1008.5   | 9.92E-06                       |
|          | 2                     | 186                         | 702.5  | 1.42E-05                       |
|          | 3                     | 263                         | 325.0  | 3.07E-05                       |
|          | 4                     | 176                         | 76.7   | 1.30E-04                       |
|          | 5                     | 168                         | 51.3   | 1.95E-04                       |
| SBS-4    | 1                     | 159                         | 5189.5   | 1.93E-06                       |
|          | 2                     | 245                         | 1514.5   | 6.60E-06                       |
|          | 3                     | 173                         | 560.8  | 1.78E-05                       |
|          | 4                     | 83                          | 126.8  | 7.89E-05                       |
|          | 5                     | 177                         | 69.3   | 1.44E-04                       |

### 3-5. 막의 전기적 특성

SBS 양이온교환막의 막 특성을 확인하기 위하여 막의 전기저항 및 전기전도도를 측정하였는데 그 결과가 Table 3과 Fig. 7, 8에 각각 나타나있다.

Table 3 및 Fig. 7에서 보는 바와 같이 SBS 양이온교환막 전기저항은 술폰화 시간과 술폰화제의 농도가 증가할수록 낮아지는 경향을 보였으며 90% 황산내에서 5 시간 반응시킨 SBS 양이온교환막의 전기저항이  $23.6 \Omega\text{-cm}^2$ 으로 가장 낮게 나타났으며 막의 전기전도도는 동일조건에서 술폰화 시간과 술폰화제의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며  $4.23 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 로 가장 높게 나타났다. 이들 결과로부터 본 연구에서 제조한 SBS 양이온교환막의 전기저항이 기존 수처리용 상용화 막(SABREX)에 비해 높게 나타났는데 이는

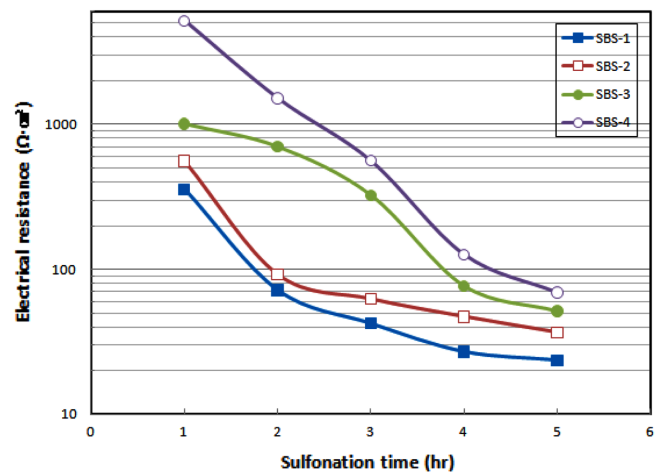


Fig. 7. Effect of concentration of sulfuric acid and sulfonation time on the electrical resistance of sulfonated SBS membrane.

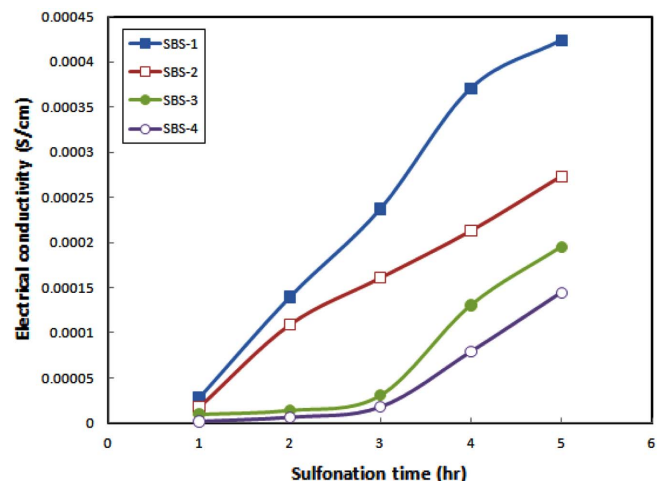


Fig. 8. Effect of concentration of sulfuric acid and sulfonation time on the electrical conductivity of sulfonated SBS membrane.

SBS 분자내 술폰화 반응 site가 단일 고분자(polystyrene)에 비해 많이 존재하기 때문에 술폰화 반응시 황산에 의한 산 가교반응 속도가 너무 빨라 술폰산기의 도입량이 낮고 이로 인한 이온교환용량이 상용화 막에 비해 낮기 때문으로 사료되었다. 그러나 본 연구에서 확인한 결과를 토대로 술폰화 반응 방법을 개선한다면 물성과 성능이 우수한 이온교환막의 제조가 가능할 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 styrene-butadiene-styrene(SBS)을 post sulfonation 방법으로 술폰화 하여 양이온교환막을 제조하고 FT-IR, 술폰화도, 함수율, 이온교환용량, 전기적 특성을 규명한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) SBS의 FT-IR 스펙트럼 분석을 통해  $3,500\text{ cm}^{-1}$  부근의 -OH 피크와  $1,150\text{ cm}^{-1}$ 과  $1,020\text{ cm}^{-1}$  부근에서  $\text{SO}_3\text{H}$  특성피크를 확인함으로써 술폰화가 정상적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

(2) SBS 양이온교환막의 술폰화도는 술폰화 시간과 술폰화제의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 최대 술폰화도는 95.5%로 높게 나타났다.

(3) 막의 함수율과 이온교환용량은 술폰화 반응시간과 술폰화제의 농도가 증가할 수록 증가하였으며 최대 함수율과 이온교환용량은 각각 41.2%, 0.80 meq/g이었다.

(4) 막의 전기저항은 술폰화 반응시간이 증가함에 따라 감소하였고 전기전도도는 증가하는 경향을 보였으며 SBS 양이온교환막의 최저 전기저항과 전기전도도는 각각  $23.6\ \Omega\text{-cm}^2$ ,  $4.23 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 이었다. 그러나, SBS 양이온교환막의 성능은 상용화막에 비해 다소 낮으나, 술폰화 반응 방법을 개선한다면 물성과 성능이 우수한 이온교환막의 제조가 가능할 것으로 판단되었다.

#### 감 사

본 논문은 2010 전문 클러스터 사업(과제번호: 2010-0500)과 2010년 교육과학기술부(지역거점연구단 육성사업)에너지자립형 그린빌리지 핵심기술사업단)로부터 지원받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Mauhar, S. M., Barjaktarovic, B. G. and Sovilj, M. N., "Optimization of Propylene-propane Distillation Process," *Chem. Pap.*, **58**, 386(2004).
- Silva, D. L. and Brunner, G., "Desorption of Heavy Metals from Ion Exchange Resin with Water and Carbon Dioxide," *Braz. J. Chem. Eng.*, **23**, 213(2006).
- Rajindar Singh, "Sustainable Fuel Cell Integrated Membrane Desalination Systems," *Desalination*, **227**, 14(2008).
- Xu, T., "Ion Exchange Membranes : State of Their Development and Perspective," *J. Membr. Sci.*, **263**, 1(2005).
- Nagarale, R. K., Gohil, G. S. and Shahi, V. K., "Recent Developments on Ion-exchange Membranes and Electro-membrane Processes," *Adv. Colloid. Inter. Sci.*, **119**, 97(2006).
- Farmer, J. C., Fix, D. V., Mack, G. V., Pekala, R. W. and Poco, J. F., "Capacitive Deionization of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  Solutions with Carbon Aerogel Electrodes," *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1007(1996).
- Lee, K. S., Kim, J. H. and Kim, J. H., "Capacitive Deionization of NaCl and NaF Solutions with Activated Carbon Cloth Electrodes," *Appl. Chem.*, **7**, 129(2003).
- Kariduraganavar, M. Y., Nagarale, R. K., Kittur, A. A. and Kulkarni, S. S., "Ion-exchange Membranes: Preparative Methods for Electrodialysis and Fuel Cell Applications," *Desalination*, **197**, 225(2006).
- Yang, Y. and Holdcroft, "Synthetic Strategies for Controlling the Morphology of Proton Conducting Polymer Membranes," *Fuel Cells*, **2**, 171(2005).
- Park, H. B. and Lee, Y. M., "Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1(2002).
- Green, M. A., "Thin-film Solar Cells: Review of Materials, Technologies and Commercial Status," *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, **18**, 15(2007).
- Baek, K. W., Cho, I. H., Nho, Y. C. and Hwang, T. S., "Adsorption Properties for Heavy Metals Using Hybrid Ion Exchange Fibers with Sulfonated POF-g-styrene by Radiation Polymerization and Cation Exchange Resin," *Polym. (Korea)*, **30**, 525(2006).
- Cho, I. H., Baek, K. W., Lim, Y. M., Nho, Y. C. and Hwang, T. S., "Synthesis of POF Cation Exchange Fibers Using PE Coated PP Matrix by Radiation-induced Polymerization and Their Adsorption Properties for Heavy Metals," *Polym. (Korea)*, **31**, 239(2007).
- Choi, K. J., Lee, C. H. and Hwang, T. S., "Synthesis of High Affinity Anion Exchanger Using Ultrafine Fibrous PPmb Nonwoven Fabric by Co60 Irradiation Method," *Polym. (Korea)*, **32**, 509(2008).
- Nasef, M. M., Saidi, H. and Nor, H. M., "Proton Exchange Membranes Prepared by Simultaneous Radiation Grafting of Styrene Onto Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) Films. I. Effect of Grafting Conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 220(2000).
- Nasef, M. M. and Saidi, H., "Preparation of Cross Linked Cation Exchange Membranes by Radiation Grafting of Styrene/divinylbenzene Mixtures Onto PFA Films," *J. membr. Sci.*, **5572**, 1(2003).
- Cho, I. H., Baek, K. W., Lee, C. S., Nho, Y. C., Yoon, S. K. and Hwang, T. S., "Synthesis of Sulfonated POF-g-Styrene Ion Exchange Fibers by Radiation-Induced Polymerization and Properties of Ammonia Adsorption," *Polym. (Korea)*, **31**, 1(2007).
- Othman, M. H. D., Ismail, A. F. and Mustafa, A., "Physico-chemical Study of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application," *Malaysian Polym. J. (MPJ)*, **2**, 10(2007).
- Shang, X., Fang, S. and Meng, Y., "Synthesis and Characterization of Poly(arylene ether ketone) with Sulfonated Fluorene Pendants for Proton Exchange Membrane," *J. Membr. Sci.*, **297**, 90 (2007).
- Jeong, B. Y., Song, S. H., Baek, K. W., Cho, I. H. and Hwang, T. S., "Preparation and Properties of Heterogeneous Cation Exchange Membrane for Recovery of Ammonium Ion from Waste Water," *Polym. (Korea)*, **30**, 486(2006).
- Bebin, P., Caravanier, M. and Galiano, H., J., "Nafion®/clay- $\text{SO}_3\text{H}$  Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Application," *J. Membr. Sci.*, **278**, 35(2006).
- Sumner, M. J., Harrison, W. L., Weyers, R. M., Kim, Y. K., McGrath, J. E., Riffle, J. S., Brink, A. and Brink, M. H., "Novel Proton Conducting Sulfonated Poly(arylene ether) Copolymers Containing Aromatic Mitriles," *J. Membr. Sci.*, **239**, 199(2004).