불균질 양이온교환막의 제조와 특성에 관한 연구

조 병 하, 양 현 수

충남대학교 대학원 공업화학과

The Study on the Preparation and Characteristics of Heterogeneous Cation Exchange Membrane

Byoung. H. Cho and Hyun S. Yang

Dept. of Industrial Chemistry, Graduate School, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

서 론

이온교환막은 1950년대에 Juda[1,2] 등에 의해 처음 발명된 이래로 많은 발전과 개발을 거쳐서 현재에는 바닷물의 농축에 의한 소금의 제조, 바닷물의 탈염에 의한 공업용수 및 음료수의 제조, 도금공장의 폐수처리, 식품 및 약품공장에서의 사용, 광학, 보일러 용수등에서 폭 넓게 사용되고 있고 전기투석과 전기탈이온시스템 등에 이용되고 있다.

이온교환막은 선택적으로 특정한 이온만을 흡착 및 확산에 의해 통과시키고 다른 이온 및 용질, 용매 등은 통과시키지 않는 막으로 용도에 따라 여러 가지 물성이 만족되어야 한다. 특히 높은 선택성, 낮은 용매 및 비이온 용질의 투과성, 선택된 투과이온에 대한 낮은 확산 저항, 높은 기계적 물성 및 내화학성 등이 중요하고, 또한 유독성 물질을 사용하지 않고 저가로 쉽게 제조할 수 있어야 하며 취급시 다루기 쉽고, 공정에 대한 응용이 용이하여야 한다.

현재 사용되는 이온교환막에는 균질막(Homogeneous Membrane)과 불균질막(Heterogeneous Membrane)의 두 가지가 있다[3]. 균질막은 고분자막에 직접 이온성기(group)를 부착한 것으로 전하가 막 전체에 균일하게 분포되어 있으며 일반적으로 팽윤현상(Swelling)을 방지하기 위해서 일부를 가교하게 된다. 이러한 균일막의 예로는 Styrene-divinyl benzene polymer를 Sulfonation시키거나 Amination시킨 형태 또는 Polytetrafluoro-ethylene, Polyethylene 또는 Polysulfone을 Sulfonation시킨 형태 등이 있다.

이와 같은 균질이온교환막은 일반적으로 합성시 유해한 물질을 이용하게 되고 기존의 고분자를 개질하는 경우에도 화학적 반응 단계를 거쳐야 하기 때문에 제조가 어려운 경우가 많다. 또한 전기화학적인 특성과 기계적인 특성을 동시에 만족시키는 것도 용이하지 않다. 또한 균질막은 팽윤현상을 방지하기 위하여 가교를 시키게 되는데 이때 가교도가 커지면 팽윤현상은 방지되지만 재질이 약해 지게 된다. 반면에 불균질막은 이온교환수지와 결합제를 혼합하여 제조되는데 이온교환수지는 전기적 특성을 주게 되고 결합제는 물리적 강도를 주게 된다. 일반적으로 불균질막은 제조가 용이하고 결합제로써 PE, PP, rubber 등을 사용함으로 가

격이 저렴하며 후처리조건, 이온교환수지와 결합제 비율, 이온교환수지의 입자크기 등으로 쉽게 특성을 변경시킬 수 있으므로 높은 기계적 강도와 전기화학적 특성을 갖는 이온교환막을 제조할 수 있다.

본 연구에서는 전기투석이나 전기탈이온공정에 사용되는 불균질 이온교환막을 제조하여 이온교환막의 후처리에 따르는 물리적, 화학적, 이온의 분리특성을 고찰하였다.

실 험 방 법

1. 불균질양이온교환막의 제조

분자량(Mn)이100,000인 HDPE(High Density Polyethylene)를 결합제로 사용하고 분말(100 ~ 150 micrometer)로 된 양이온교환수지와 막의 가공온도를 낮추고 혼합계의 분산도를 높이기 위한 첨가제로 glycerol을 넣고 혼합한다. 이때의 중량비율은 (결합제 55%/ 양이온교환수지 45%)/ glycerol 5%로 한다. 완전히 혼합후에 압출기를 사용하여 압출하고 twin roll mill을 거쳐 0.5-0.6mm의 sheet형으로 성형하여 양이온교환막을 제조한다.

2. Water Conditioning

제조된 불균질 양이온교환막을 증류수와 전해질용액(포화 NaCl)을 사용하여 시간별로 후처리를 시키고 항온조내에서 90℃로 유지하여 각각의 불균질 양이온교환막을 제조하였다.

3. 불균질막의 특성평가[4]

1) 이온교환용량

양이온 교환막의 교환용량을 측정하기 위해서는 우선 시료막을 세척한후에 1M HCl중에 24시간이상 침적시킨다. 완전히 H형으로 평형이된 시료막을 증류수로 세척한다. $AgNO_3$로 백색침전이 나타나지 않을때 까지 세척한 후에 0.1N NaOH 200㎖중에 침적시킨다. 6시간이상 평형이 될때까지 방치시켜 H+와 Na+를 교환시킨다. 위 용액 200㎖중 50㎖를 채취하여 페놀프탈레인 용액을 넣고 0.1N HCl 표준용액으로 적정한다.(A㎖ HCl)

$$\text{Total, } \frac{\text{meq}}{\text{dry}-g} = \frac{200N\ (NaOH) - (4 \times A\text{㎖} \times N(HCl))}{S_d}$$

2) 함수율

함수량을 측정하기 위해서는 이온교환용량을 측정한후에 시료막(양이온교환막은 완전히 Na형으로 치환된것)의 부착수분을 압지로 닦은후 밀폐용기에 넣고 측량한다. 다음으로 이것을 65℃ 진공 건조기에 넣고 건조 시킨다. 수분이 완전히 제거된 다음 밀폐용기로 옮긴 후 측량한다. 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조 수지 1g 기준으로 구하여 함수율을 측정한다.

함수율을 다음 식으로 계산한다.

$$\text{함수율(wt \%)} = \frac{(S_w - S_d)}{S_d}$$

S_w = 젖었을때 막의 중량(g)
S_d = 초기 막의 중량(g)

3) 고정이온농도

이온 교환용량과 함수율 W(g H_2O/g dry resin)로 부터 수지중의 물에 대한 고정이온농도 Aw(meq/g H_2O)를 다음 식으로 부터 구한다.

$$A_W = A_R/W$$

4) 물리적·형태학적 특성

물리적 특성으로 두께, 인장강도, 신율, 탄성율을 인장시험기(Instron사의 Series IX Automated Materials Testing System 1.16)로 sheet형일때의 ASTM법으로 측정하였다.

결과 및 토론

미분말로된 양이온교환수지(Microlite사의 PrCH)를 이용하고 HDPE를 결합제로 사용하여 PE계 불균질 양이온교환막을 제조했다. 이때 압출 성형후 sheet형으로 얻어진 양이온교환막은 아직까지 충분히 응력이 풀려진 상태로 존재하지 않기 때문에 후처리를 통해 고분자 결합제 및 이온교환수지의 균질한 재배열이 요구되었다.

표 1은 제조된 불균질양이온교환막을 탈이온수 및 NaCl포화용액속에서 후처리 시간에 따른 기계적 강도들을 비교한 결과이다. 탈이온수속에서 후처리된 경우 후처리 시간 1시간 경과후 인장강도, 신장율, 탄성율은 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 1시간 후처리후 인장강도 79.01kg/㎠, 97.47kg/㎠ 및 671.43kg/㎠의 값을 보였으며 이것은 후처리전의 40.42kg/㎠, 65.48kg/㎠ 및 587.46kg/㎠의 값들과 비교할 때 매우 우수한 것으로 나타났다. 즉, 후처리에 의해 불균질양이온교환막의 기계적 강도는 매우 증가하는 결과를 보였다. 또한 이것은 막두께의 증가와도 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 후처리 전의 막두께는 0.48㎜이었으나 1시간후 팽윤현상의 결과로 0.56㎜의 값을 보였으며 그 이후에는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이 결과는 1시간 정도면 충분히 제조된 막에 결합제로 첨가된 고분자의 구조가 원상회복이 가능하기 때문에 탈이온수 및 NaCl포화용액속에서 기계적성질이 우수하게 되는 것으로 생각된다.

표 2는 제조된막을 탈이온수 및 NaCl포화수용액속에서 후처리 시간에 의해 변화되는 화학적 성질을 양이온교환용량, 함수율 및 고정이온농도로 나타내었다. 탈이온수에서 후처리한 경우 후처리전과 비교하였다. 양이온교환용량, 함수율 및 고정이온농도들은 모도 증가하였고 1시간 정도의 후처리시간 이상에서는 유사한 화학적 성질들이 관찰되었다. 반면, NaCl포화수용액에서 후처리한 경우 후처리전과 비교하여 양이온교환용량 및 고정이온농도는 증가했으나 함수율은 감소하는 결과를 보여 주었다. 그리고 탈이온수에서와 마찬가지로 후처리 시간 1시간 이상에서는 큰 변화가 관찰되지 않았다.

이상의 연구결과로부터 후처리시 용액은 NaCl포화수용액보다 탈이온수가 막의 우수한 기계적 화학적 물성을 부여하는데 우수한 결과를 보였으며 후처리에 의

해 막이 원상으로 회복되는데 요구되는 시간은 1시간 정도가 적당한 것으로 나타났다.

Table.1 Physical Properties of Prepared Heterogeneous Membrane

Condition	Conditioning Time(hr.)	Stress at Auto. Break(kg/㎠)	%Strain at Auto.Break(%)	Modulus(kg/㎠)	Thickness(㎜)
Deionized Water	0	40.42	65.48	587.46	0.48
	1	79.01	97.47	671.43	0.56-0.57
	3	78.82	91.77	732.83	0.50-0.54
	5	73.36	96.39	622.70	0.54-0.57
Saturated NaCl	0	40.42	65.48	587.46	0.48
	1	93.96	72.14	1655	0.48-0.52
	3	51.97	88.53	2067	0.55
	5	51.13	80.61	2958	0.50-0.51

Table. 2 Chemical Properties of Prepared Heterogeneous Membrane

Condition	Conditioning Time(hr.)	Cation Exchange Capacity(meq/dry-g)	Water Content (%)	Fixed Ion Concentration
Deionized Water	0	0.60	33.7	1.782
	1	1.95	45.5	4.286
	3	1.95	45.5	4.286
	5	1.90	39.0	4.872
Saturated NaCl	0	0.60	33.7	1.782
	1	1.43	25.5	5.608
	3	1.38	23.0	6.000
	5	1.45	26.5	5.472

참고문헌

1. W. Juda and W. A. McRae, J. Am. Chem. Soc., 72(1950)1044.
2. W. Juda and W. A. McRae, (Ionics Inc.), U.S. Pat. 2,636,851(April 28, 1953).
3. Giuffrida Heterogeneous Membrane and Method PCT Int. Appl WO 94. 06,850
4. George P. Simon, Desalination, 57,61-103,(1886).