

## UV 조사에 의한 아민화 Poly(ethersulfone) 이온교환막의 제조 및 특성

최국종 · 황의환\* · 이영우 · 황택성†

충남대학교 생명화학공학과, \* 공주대학교 화학공학부  
(2007년 9월 27일 접수, 2007년 1월 8일 채택)

### Preparation and Properties of Aminated Poly(ethersulfone) Ion-Exchange Membrane by UV Irradiation Method

Kuk Jong Choi, Eui Hwan Hwang\*, Young Woo Rhee, and Taek Sung Hwang†

Department of Chemical and Biological Engineering, College of Engineering,  
Chungnam National University, Daejeon 305–764, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kongju National University,  
182 Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam 314–701, Korea

(Received September 27, 2007; Accepted January 8, 2007)

**초록 :** UV 조사방법으로 poly(ethersulfone) PES 막에 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid(BTCA)를 그래프트 공중합하고, 이를 아민화시켜 PES 음이온교환막을 합성하였으며, 이들의 구조 및 특성을 확인하였다. PES 음이온교환막의 그래프트율과 아민화율은 반응 시간에 따라 증가하였으며, 80분에서 최대 134%, 1.20 mmol/g이었다. PES 음이온교환막의 초기 열분해온도는 400 °C로 표면개질반응이 진행됨에 따라 감소하였다. PES 음이온교환막의 접촉각은 아민화율이 증가함에 따라 68.1°~40.2°로 감소하였으며, 함수율과 이온교환용량은 UV 조사시간이 증가함에 따라 80분까지 선형적으로 증가하였다. 또한 막의 평균 기공의 크기와 비표면적은 PES 막, PES-g-BTCA 공중합체막, PES 음이온교환막의 순이었으며, 평균기공 크기값은 624.8, 359.7, 138.5 Å, 비표면적은 10.1, 9.7, 1.7 m<sup>2</sup>/g이었다.

**Abstract :** The PES-g-BTCA membrane was synthesized by UV irradiation method and then used to be modified into the PES anion exchange membrane by the amination reaction. Their chemical structures and adsorption properties were investigated. The degree of grafting and amination were increased with increasing the reaction time and had the maximum values of 138% and 1.20 mmol/g at 80 min, respectively. The initial thermal degradation temperature of PES membrane was 400 °C. Which was reduced as the surface modification reaction had proceeded. The values of contact angle for PES membrane were decreased from 68.1 to 40.2° with increasing the extent of amination, the water up-take and ion exchange capacity were also increased with increasing UV irradiation time until 80 min. The average pore size and BET surface area were decreased in order of PES, PES-g-BTCA, and aminated PES ion exchange membrane. Their average pore sizes were 624.8, 359.7, and 138.5 Å, and their surface areas were 10.1, 9.7, and 1.7 m<sup>2</sup>/g, respectively.

**Keywords :** UV irradiated polymerization, BTCA, poly(ethersulfone), amination.

## 서 론

계속되는 화학, 생물, 전자, 제약, 철강 등 산업의 발달과 더불어 각종 산업의 제조 공정에서 다량의 이온성 폐수가 발생되고 이로 인한 수질, 토양, 대기 등 환경오염이 심각한 실정이다. 이들 중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>나 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>는 수질과 토양의 산성화는 물론 부식성이 강하여 산업용수로 사용이 곤란하고, 음용수로도 부적합하여 이의 제거가 필수적이다. 지금까지 알려진 이러한 음이온성 물질의 처리방법에는 역삼투압법, 이온교환법, 생물학적 방법, 전기탈이온법 등 다양한 방법이 알려

져 있다. 이 중 역삼투압법은 처리효율은 좋으나 에너지 소비량이 많고, 생물학적 방법은 대량처리가 가능하나 특정 이온에 대한 미생물 확보가 어렵다는 단점이 있다. 또한 전기탈이온법은 실험실적 성능은 우수하나 현장적용에 한계성이 있다.<sup>1</sup> 이에 비해 이온교환 방법은 처리비용이 저렴하고 에너지 소비가 적으며, 처리 시스템과 공정이 간편하며 특히 재생성이 있고 처리효율이 우수하여 많은 관심이 집중되고 있다. 이온교환 방법은 수지를 사용한 방법과, 섬유를 사용한 방법 등이 주로 이용되고 있는데 수지를 이용한 방법은 소재의 종류가 다양하고, 저렴하며 흡착제거 효율이 크나 수지상으로 충전 밀도가 커서 처리 시간이 느려 사용에 한계가 있다.<sup>2-6</sup> 한편, 이온교환 섬유는 수지에 비해 충전밀도가 낮고 흡착이 빠르며 공정압력이 낮아

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

처리속도가 빠른 장점이 있으나 섬유상으로 부피가 커서 사용에 한계가 있다. 따라서 최근 들어 이들의 단점을 제거하기 위하여 사용되는 방법이 전기투석 방법으로, 물론 처리 에너지 소모는 많으나 처리효율이 좋아 최근 들어 소규모 장치에 사용되는 소재의 연구가 증가하고 있는 실정이다. 그러나 전기투석법을 산업에 적용하기 위해서 이에 적합한 소재의 개발이 필수적이다. 최근 이러한 문제점을 해결하기 위하여 막 분리 공정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>7,8</sup>

고기능성 엔지니어링 플라스틱인 poly(ethersulfone) (PES)은  $T_g$ 가 높고 열적 기계적 성질이 우수하며 화학안정성이 있어 막 분리 소재로 많이 사용되고 있는 실정이다. 그러나 PES는 소수성이 있어 응용성에 한계가 있다. 따라서 이의 단점을 개선하기 위해서는 표면 개질을 통한 친수성을 증가시킬 필요가 있다. 그러나, PES의 구조적 특성으로 인한 친수화가 용이하지 않다. 지금까지 PES의 친수화 연구는 화학적 표면처리에 의한 개질방법이 있으나 이들 방법은 효과는 우수하나 chemical의 사용으로 인한 기체의 기계적 물성이 저하되는 단점이 있다.<sup>9-11</sup>

따라서, 이러한 단점을 개선하기 위하여 본 연구에서는 화학적 부반응이 없고 반응조건이 간편하며, 처리 시간이 짧은 장점이 있는 자외선 조사(UV)법을 이용하여 PES 표면 친수성을 증가시키기 위하여 중간단계로 BTCA를 그래프트시킨 후 작용기 치환방법으로 아민화 반응을 통해 아민화 음이온교환막을 합성하였다.<sup>12-14</sup> 또한, 합성한 음이온교환막의 구조 및 열적 특성과 친수화도를 적외선 분광분석, 열분석 및 접촉각측정 방법을 통해 확인하였고 이를 토대로 최적 합성조건을 규명하였다.<sup>15-17</sup>

실 험

**시약 및 재료.** 본 연구에서는 Table 1과 같은 물성을 지닌 Philos사의 poly(ethersulfone) (PES)막을 기제로 사용하였으며, 단량체로 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid(BTCA, Aldrich)는 특급 시약을 사용하였다. Benzoyl peroxide(BPO, Aldrich)와 TiO<sub>2</sub> (Sigma)를 UV 광개시제와 광촉매로 사용하였으며, 아민화제로 Aldrich사의 diethylamine (DEA)와 Sigma사의 *n*-hydroxy-succinimide (NHS), dicyclohexylcarbodiimide (DCC)를 사용한다. 또한 이 밖에 acetonitrile과 ethanol은 Sigma사의 일급시약을 정제 없이 사용하였다.

**PES-g-BTCA막의 제조.** 본 연구에서는 아민화 음이온교환막을 제조하기 위하여 중간반응인 PES-g-BTCA막을 제조하기 위

Table 1. Basic Properties of Poly(ethersulfone) Membrane

ITEMS	Value			
	Physical property	Mechanical property	Thermal property	ASTM
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.37	-	-	D792
Water absorption, 24 hrs (%)	54	-	-	D570
Tensile strength (psi)	-	12200	-	D638
Tensile modulus (psi)	-	385000	-	D638
Tensile elongation at yield (%)	-	6.5	-	D638
Thermal conductivity (×10 <sup>-4</sup> cal/cm sec°C)	-	-	3.89	C177

하여 Figure 1의 UV 반응기내 플라스크에 PES막 일정량을 아세톤과 탈이온수로 여러 번 세척하여 건조한 후 일정량을 칭량하여 넣은 후 여기에 0.2 M butanetetracarboxylic acid(BTCA) 용액 100 mL를 주입하고 개시제인 benzoyl peroxide(BPO)를 0.5 mmol 가한 후 UV 조사장치를 이용하여 25 °C에서 UV-B(G8T5E, 280~360 nm, Sankyo) 광원을 이용하여 Table 2와 같은 실험조건하에서 UV 조사 시간을 변수로 Figure 2와 같은 반응경로를 통하여 PES-g-BTCA 그래프트 공중합막을 합성하였다. 반응 후 미반응 BTCA를 제거하기 위해 PES막을 40 °C에서 탈이온수로 여

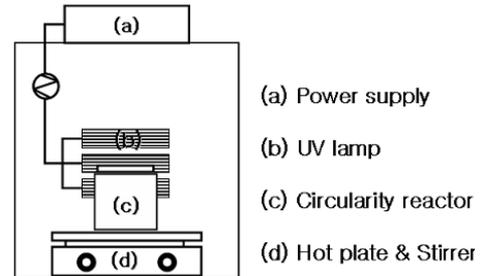


Figure 1. Scheme of UV irradiation system.

Table 2. Surface Modified Conditions of PES Membrane by UV Irradiation Method

Matrix	Irradiation time (min)	Irradiation intensity (W)	Temp. (°C)	Distance (cm)	BPO (wt%)	TiO <sub>2</sub> (wt%)
1	20	450	25	15	0.1	0.1
2	40	450	25	15	0.1	0.1
3	60	450	25	15	0.1	0.1
4	80	450	25	15	0.1	0.1
5	100	450	25	15	0.1	0.1

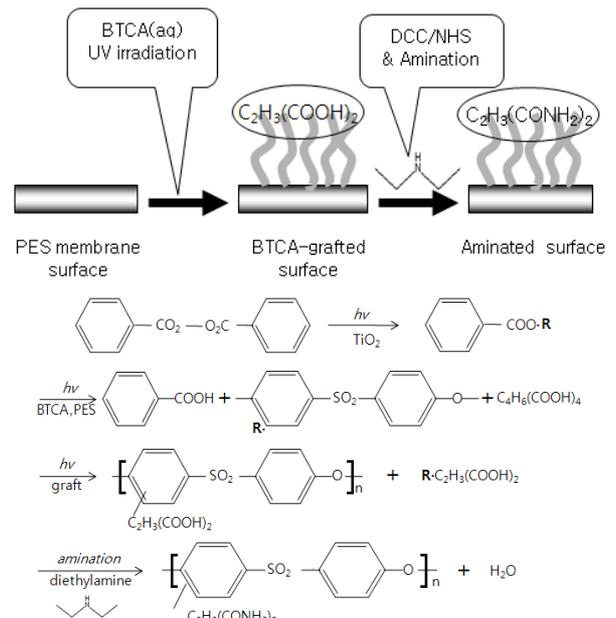


Figure 2. Reaction route and mechanism of PES anion exchange membrane by UV irradiation.

러 번 세척한 후 60 °C 진공오븐에 24시간 건조시켜 PES-*g*-BTCA막을 합성하였다. 합성된 막의 그래프트율은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Degree of Grafting (\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

여기서,  $W_0$ ,  $W_1$ 는 각각 초기 기재와 그래프트 후 막의 중량을 나타낸다.

**아민화 PES 이온교환막의 합성.** 합성한 PES-*g*-BTCA막을 2-step carbodiimide 가교법으로 diethylamine (DEA)을 이용하여 아민화하여 아민화 PES (APES) 이온교환막을 합성하였다. 이온교환막을 합성하기 위하여 250 mL 삼각플라스크에 일정량의 PES-*g*-BTCA막을 넣고 여기에 50 mmol *n*-hydroxysuccinimide (NHS)와 50 mmol dicyclohexylcarbodiimide (DCC)를 가한 후 acetonitrile을 첨가하여 총 부피가 100 mL되게 한 후 상온에서 6시간 동안 교반하며 반응시킨 후 시료를 분리하여 0.03 mmol의 DEA가 포함되어 있는 acetonitrile용액에 침적시킨 후 교반하면서 12시간 반응시켰다. 반응 후 부산물인 dicyclohexyl urea를 제거하기 위해 ethanol로 여러 번 세척한 후 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 APES 이온교환막을 합성하였다. 또한 이온교환막의 아민화율과 아민화 밀도를 막의 중량을 이용하여 다음 식으로 계산하였다.<sup>18</sup>

$$\text{Density of amination (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{\frac{73.14}{W_1 - W_0}} \times 100$$

$$\text{Density of amination group (mmole/g)} = \frac{W_1 - W_0}{\frac{73.14}{W_0}} \times 1000$$

여기서,  $W_2$ 는 아민화 반응후의 막의 질량이며 73.14와 234.16은 DEA와 BTCA의 분자량이다.

**원소분석.** 반응시료의 아민화 정도를 정량적으로 확인하기 위하여 CE Instrument사(model : EA 1110)의 원소분석기를 사용하여 아민기의 양을 측정하였다. 원소분석은 헬륨을 운반기체로 사용하였으며, 유속을 180 mL/min으로 하여, 시료를 완전 연소 후 연소가스를 흡수시켜 시료의 조성을 백분율로 환산하여 분석하였다.

**열분석.** 반응 전 후 PES 음이온교환막의 열안정성을 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 TA-2050 TGA를 이용하여 질소분위기에서 승온 속도를 10 °C/min로 하여 상온에서 600 °C 온도범위에서 등속 열분석하였다.

**전자현미경(SEM) 관찰.** 반응 전 후 시료의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM(model LEO 1455VP, Germany)을 이용하여 시료를 sputter로 gold coating한 후 배율을 변화시켜 SEM 사진 관찰을 하였다.

**접촉각 측정.** UV 조사, 아민화 반응에 따른 막 표면의 친수화도를 알아보기 위하여 PES막과 UV 처리 시간을 변화시켜 합성한 PES막 및 아민화 이온교환막의 접촉각을 Chan, DCA 322 접촉각 측정기기를 이용하여 probe liquid로 증류수를 사용하여 접촉각을

측정하였다.

**흡수율(Swelling Ratio).** PES 음이온교환막을 일정크기(2×2 cm)로 절단한 후 0.1 M NaCl 용액에 침적시켜 충분히 팽윤시킨 다음 이온교환막 표면의 자유수(free water)를 제거한 후 칭량하고, 이것을 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 냉각시킨 후 무게를 측정한 후 다음 식에 의해 시료의 흡수율을 구하였다.

$$\text{WC (\%)} = ((W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}) \times 100$$

여기서  $W_{\text{wet}}$ 는 습윤 상태의 막의 무게이며,  $W_{\text{dry}}$ 는 건조 상태의 막의 무게이다.

**이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC).** 이온교환용량을 측정하기 위하여 1 N NaOH 수용액으로 세척한 후 다시 탈이온수를 사용하여 세척수의 pH가 중성이 될 때까지 세척한 후 70 °C 진공 오븐에서 건조하였다. 건조된 음이온교환막 0.2 g을 정량하여 250 mL 삼각플라스크에 넣은 후 0.1 N HCl 수용액 100 mL를 가하고 24시간 교반하였다. 교반 후 상등액 20 mL를 분취하여 0.1 N NaOH 용액으로 적정된 후, 다음 식을 이용하여 이온교환용량을 측정하였다.

$$\text{IEC (meq/g)} = \frac{(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) - 5 \times (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})}{\text{Weight of sample}}$$

여기서  $V_{\text{HCl}}$ 와  $V_{\text{NaOH}}$ 는 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 전체 부피이며,  $N_{\text{HCl}}$ 와  $N_{\text{NaOH}}$ 은 HCl과 NaOH의 노르말 농도이다.

**BET 표면적 측정.** PES막의 반응 전 후 비표면적의 변화를 관찰하기 위하여 BET analyzer (TriStar 3000, Micromeritics, Norcross, USA)를 이용하여 질소흡착법에 의해 PES, PES-*g*-BTCA 및 APES의 비표면적 변화를 측정하였다. APES막의 경우 친수성이 높아서 BET측정 전에 100 °C의 진공오븐에 6시간 동안 건조시킨 후 진공팩에 보관을 한 후 측정을 하였다.

**막의 인장강도 시험.** 막의 인장시험은 ASTM D638 시험방법에 따라 specimen을 제조하고, 이들을 70 °C 진공오븐에서 완전히 건조시킨 후 Instron사의 UTM (Series IX Automated Materials Testing System 1.16)으로 막의 인장강도, 인장신율을 측정하였다. Cross head 속도는 50 mm/min로 측정오차를 줄이기 위하여 동일 시료에 대해서 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

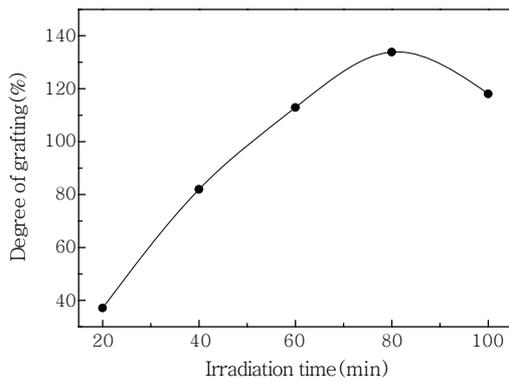
## 결과 및 토론

**PES-*g*-BTCA막의 합성.** 본 연구에서는 아민화 PES-*g*-BTCA막을 합성하기 위하여 Figure 2와 같은 반응경로를 통하여 PES 공중합체 막을 합성하였다. 그래프트 반응은 UV 조사방법으로 하였으며 그래프트 반응은 Figure 2에서 보는 바와 같이 UV 조사에 의해 광개시제인 BP가 활성화되어 PES 막의 설폰기에 라디칼을 형성하고 이들이 BTCA와 반응하여 공중합체가 합성되었다. 또한 이들과 마찬가지로 본 연구에서는 그래프트율을 증가시키기 위하여 광촉매인 TiO<sub>2</sub>를 BP 대신 사용하였는데 이들의 공중합체 생성과정은 BP를 이용한 그래프트 공중합 반응과 동일하였다.

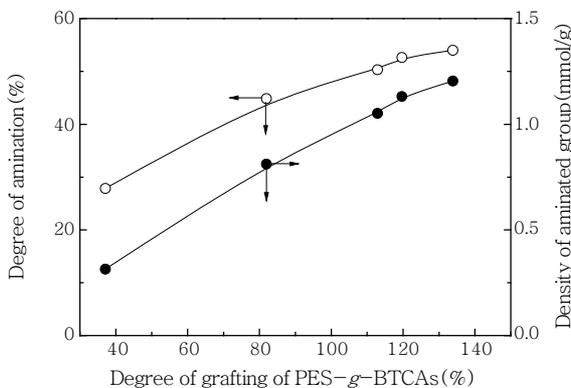
한편, UV 조사방법에 의해 UV 조사시간을 변수로 PES막에 BTCA를 그래프트 반응시킨 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 UV조사법으로 PES-*g*-BTCA를 합성 후 반응시간에 따른 그래프트율의 변화를 관찰한 결과로 반응시간이 증가함에 따라 80분까지는 그래프트율이 증가하였으며 최대 그래프트 전환율이 130%이었다. 그 이후에는 그래프트율이 약간 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 반응시간이 증가함에 따라 그래프트율이 증가하는 이유는 UV 조사시간에 따라 PES 내의 ether기가 활성화되고 여기에 BTCA와 반응이 활발히 이루어지기 때문으로 사료되었으며 80분 이후에는 과도한 UV 조사에 의한 PES의 분해와 그래프트 반응에 참여하지 못한 BTCA가 서로 반응하여 에스테르기가 생성되는 부반응이 진행되기 때문에 그래프트율이 저하되는 것으로 사료되었다.<sup>9</sup>

**아민화 PES 음이온교환막의 합성.** UV 조사시간을 달리하여 합성한 PES-*g*-BTCA막을 Figure 2의 반응경로에 따라 APES 음이온교환막을 합성하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다. Figure 4는 그래프트율에 따른 아민화율 및 아민기 도입 밀도와의 관계를 나타낸 그래프로 아민화율은 BTCA의 도입량이 증가할수록 증가하였으며 아민기의 밀도 또한 동일한 경향을 보였다. 또한 원소분석을 통하여 PES막에 도입된 아민량을 계산한 결과 그래프트율 130%에서 최대 1.20 mmol/g 이었다.

**PES막의 열적 성질.** UV 조사에 의한 PES 음이온교환막의 반응



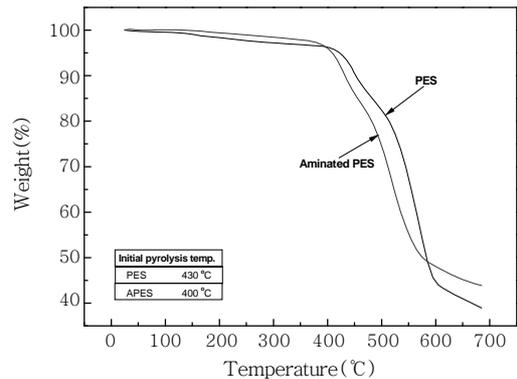
**Figure 3.** Effect of irradiation time on the degree of grafting of PES membrane.



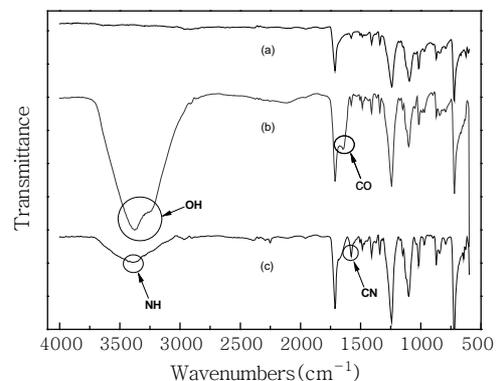
**Figure 4.** Plot of degree of amination, density of amine group and degree of grafting of PES-*g*-BTCA.

전 후 막의 열적 성질을 관찰하기 위하여 각 조건에서 합성한 막의 열 중량 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5는 PES막 기재와 APES 음이온교환막의 thermogram으로 PES막은 430 °C에서 초기 열분해가 일어났으며 음이온교환막의 초기열분해 온도는 400 °C로 PES막 보다 낮아지는 경향을 보였다. 이렇게 반응이 진행됨에 따라 열안정성이 감소하는 이유는 PES막 표면에 도입된 아민기가 열에 의해 분해되기 때문으로 사료되었다. 그러나, APES막의 초기 열분해 온도가 400 °C로 PES막보다 낮지만 고온에서도 기능이 저하되지 않을 것으로 예상되어 내열성 이온교환막으로 사용에 전혀 문제가 없을 것으로 판단되었다.

**구조 확인.** 본 연구에서는 합성한 PES 이온교환막의 구조를 확인하기 위하여 ATR FT-IR 스펙트럼 분석하였다. 이때 분석시료는 PES 막을 일정 크기(2×2 cm)로 절단하여 탈이온수로 세척하고 이를 80 °C 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켜 시료를 제조한 후 ATR(Attenuated Total Reflectance) FT-IR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6(a)은 반응 전 PES막의 스펙트럼이며 Figure 6(b)는 UV 조사시간이 80분인 가장 그래프트율이 높은 PES막을 이용하여 표면재질에 의해 합성된 PES-*g*-BTCA막의 스펙트럼이며 Figure 6(c)는 아민화 음이온교환막의 스펙트럼으로 Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 1660 cm<sup>-1</sup> 부근에서 ether 기의 특성피크와 1080 cm<sup>-1</sup> 부근에서 설폰의 특성피크가 나타나는 것을 확인하였다. 반면, Figure 6(b)는 PES 표면에 BTCA를 도입시킴 PES막으로 반응 전 PES막에서



**Figure 5.** TGA thermograms of PES membranes.



**Figure 6.** FT-IR spectra of PES membranes. (a) PES, (b) PES-*g*-BTCA, and (c) APES.

나타나지 않던  $3400\text{ cm}^{-1}$  부근에서  $-\text{OH}$  피크와  $1700\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{C}=\text{O}$ 기에 의한 특성피크가 나타나는 것으로 보아 PES막 표면에 BTCA가 도입되었음을 확인하였다. 한편, Figure 6(c)는 아민화 반응시킨 PES막의 적외선 스펙트럼으로  $\text{NH}_2$ 의 특성피크가  $3450\text{ cm}^{-1}$  부근에서 broad하게 나타나고  $1690\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났던  $\text{C}=\text{O}$  피크가 사라지고  $1600\text{ cm}^{-1}$  부근에서  $\text{C}-\text{N}$  피크가 나타나는 것으로 보아 PES막 표면에 아민기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 아민기 도입의 보조적 데이터로 원소 분석 결과를 Table 3에 첨부하였다. Table 3에서 PES와 PES-*g*-BTCA 막의 경우 nitrogen의 함유량이 0%에 가까웠지만 APES 막의 경우 2.1%로 증가하였음을 확인할 수 있었다. 이로써 아민기가 도입되었음을 재차 확인할 수 있었다.

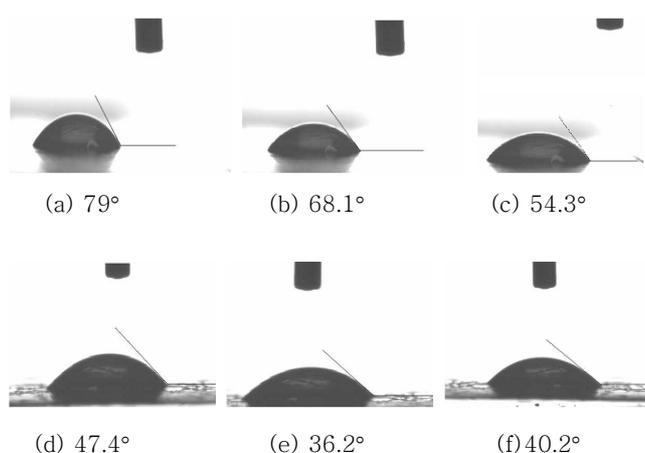
**막의 접촉각 측정.** Table 4와 Figure 7은 UV 조사시간을 달리 하여 합성한 PES막의 친수화도를 확인하기 위하여 접촉각 측정을 한 결과로 Table 4에서 보는 바와 같이 표면개질 전 PES막의 접촉각은  $79^\circ$ 로 매우 높았으며 소수성이 강한 반면, PES막 표면에

**Table 3. Elemental Composition of PES Membranes by EA**

	Carbone content (%)	Hydrogen content (%)	Nitrogen content (%)	Sulfur content (%)
PES	61.8	4.0	0.0	8.9
PES- <i>g</i> -BTCA	59.6	3.4	0.0	8.8
APES	60.2	4.1	2.1	8.0

**Table 4. Contact Angle Values of PES Membranes**

Irradiation time (min)	Contact angle (degree)	
	PES	APES
0	79	-
20	-	68.1
40	-	54.3
60	-	47.4
80	-	36.2
100	-	40.2



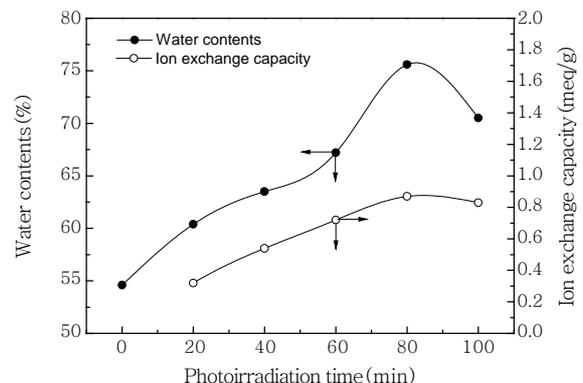
**Figure 7.** Effect of irradiation time on the contact angle of PES membranes. Irradiation time, (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 80 min, and (f) 100 min.

아민기가 도입됨에 따라 접촉각은 UV 조사시간이 증가함에 따라 조사시간 20, 40, 60, 80, 100분에서 각각  $68.1^\circ$ ,  $54.3^\circ$ ,  $47.4^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $40.2^\circ$ 로 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 반응시간이 증가함에 따라 접촉각이 작아지는 이유는 PES막 표면에 친수성기인 아민기의 도입량이 증가하여 PES막 표면에 물의 친수화도가 증가하여 표면장력이 작아지기 때문으로 사료되었다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 합성한 PES 음이온교환막은 전기투석용 이온교환막 소재로 사용할 경우 막 표면작용기에 이온의 확산을 원활하게 시킬 수 있어 적합할 것으로 사료되었다.

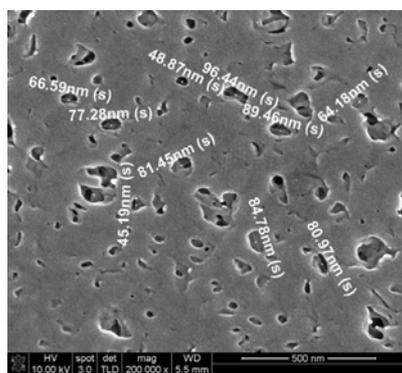
**함수율 측정.** 이온교환막의 함수율은 흡착소재로 사용할 경우 이온운반율과 이온수송수를 증가시켜 흡착효율을 높이는 데 중요한 변수이다. 따라서 본 연구에서도 합성한 PES 음이온교환막의 함수율을 측정하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8은 PES막과 카르복시기 및 APES 이온교환막의 UV 조사시간에 따른 함수율을 측정된 결과로 PES 음이온교환막의 함수율은 UV 조사시간이 증가함에 따라 100분까지 선형적으로 증가하였으며 그 이후에서는 감소하는 경향을 보였다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 아민화율이 증가함에 따라 친수성이 증가하여 함수율이 증가하였으나 100분 이후에서는 PES막 표면에 도입된 중간반응 카르복시기가 아민기와 치환이 이루어져 더 이상 반응할 수 없기 때문에 함수율이 약간 감소하는 것으로 판단되었다. UV 조사시간이 100분인 막에서 함수율이 떨어졌는데 이는 Figures 3과 4에서 볼 수 있듯이 그래프트율이 떨어짐에 따라 친수성을 부여 하는 아민화율이 떨어지면서 함수율이 감소하는 것으로 사료되었다. 이러한 결과는 Figure 7의 접촉각 측정에 의한 친수화도의 결과와 잘 일치하는 경향을 보였다.

**이온교환용량 측정.** UV 표면개질에 의해 합성한 PES 음이온교환막의 UV 조사시간에 따른 이온교환용량을 측정하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8은 PES 음이온교환막의 이온교환용량을 측정된 결과로 막의 이온교환용량은 UV 조사시간이 증가함에 따라 증가하여 80분에서  $0.9\text{ meq/g}$ 으로 가장 높게 나타났으며 이후에는 조금 감소하였다. 그 이후에서는 큰 변화를 보이지 않았다.

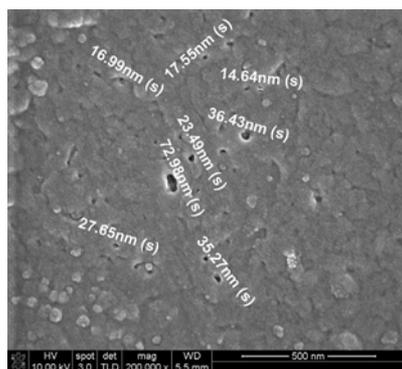
**전자현미경(SEM) 관찰.** 본 연구에서는 UV 조사에 의해 표면개질된 PES막의 반응 전 후 모폴로지를 관찰하였는데 그 결과가



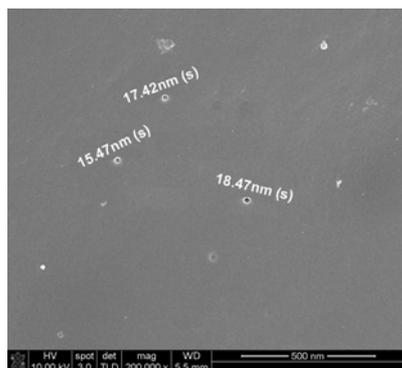
**Figure 8.** Water contents and ion exchange capacity of PES anion exchange membranes. (●) water content, (○) ion exchange capacity.



(a)



(b)



(c)

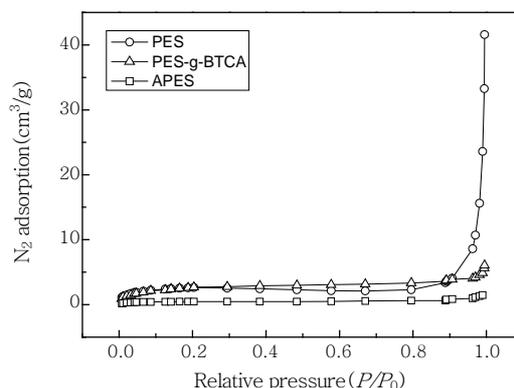
**Figure 9.** SEM photographs of PES membranes. (a) PES, (b) PES-*g*-BTCA, and (c) APES.

Figure 9에 나타나 있다 Figure 9(a)는 PES막의 SEM 사진으로 PES막 표면의 micro pore가 균일하게 발달되어 있음을 확인할 수 있었다. 반면, Figure 9(b),(c)는 카르복시기와 아민기가 도입된 PES막의 SEM 사진으로 반응이 진행됨에 따라 초기 PES에서 보이던 micro pore의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 반응 후 PES막의 micro pore의 감소율이 크지 않아 막으로서의 기능에는 큰 문제가 없을 것으로 사료되었다.

**BET 표면적 측정.** UV 조사법에 의해 개질된 PES막의 반응 전 후 pore 및 비표면적의 변화를 정량적으로 알아보기 위하여 BET 분석시험을 하였는데 그 결과가 Table 5와 Figure 10에 나타내었다.

**Table 5.** BET Surface Area and Average Pore Diameter of PES, PES-*g*-BTCA and APES Membranes

Membrane	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore diameter(Å)
PES	10.1	624.8
PES- <i>g</i> -BTCA	9.7	359.7
APES	1.7	138.5



**Figure 10.** Adsorption isotherm curve of PES membranes by BET using nitrogen absorption at 77 K (○) PES, (△) PES-*g*-BTCA, (□) APES.

**Table 6.** Mechanical Property of PES Membranes

Membrane	Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Tensile elongation (%)
PES	857.74	27.74
PES- <i>g</i> -BTCA	688.12	25.65
APES	488.23	23.22

Table 5에서 보는 바와 같이 PES막의 평균 pore 크기는 624.8 Å 이고 비표면적은 10.1 m<sup>2</sup>/g이었으며 PES-*g*-BTCA막의 평균 pore size와 비표면적은 각각 359.7 Å와 9.7 m<sup>2</sup>/g로 PES 기재 막보다 작게 나타났고 APES 음이온교환막의 평균 pore size와 비표면적은 각각 138.5 Å와 1.7 m<sup>2</sup>/g로 현저히 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 pore size와 비표면적이 감소하는 이유는 반응이 진행됨에 따라 BTCA의 기공 내 PES 활성기와 그래프트 반응이 진행되기 때문이며 아민화에 의한 아민화율의 증가로 인하여 pore size가 작아지는 것으로 사료되었고 이들의 결과는 Figure 9의 SEM 사진을 통하여도 확인할 수 있었다.

**기계적 물성의 변화.** 본 연구에서는 UV 조사에 의한 친수화 표면개질 반응에 따른 막의 기계적 물성의 변화를 알아보기 위하여 반응 전 후 PES, PES-*g*-BTCA, 및 APES막의 인장강도와 인장신율을 측정하였는데 그 결과가 Table 6에 나타나 있다. Table 6에서 보는 바와 같이 PES, PES-*g*-BTCA 및 APES막의 인장강도는 막의 경우 857.74, 688.12, 488.23 kgf/cm<sup>2</sup>로 감소하는 경향을 보였고 인장신율 또한 27.74, 26.65, 23.22%로 약간 감소하는 경향을 보였다. 그러나 이러한 기계적 물성의 감소에도 불구하고 막의 최저 인장강도가 300 kgf/cm<sup>2</sup> 이상으로 전기투석막의 용

도로서는 전혀 문제가 없을 것으로 사료되었다.

## 결 론

UV 조사에 의한 PES막의 표면개질에 의해 합성한 아민화 PES 음이온교환막의 기본성능 및 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) UV 조사시간에 따른 PES막의 그래프트율은 80분에서 133.8%로 최대이었으며 PES막의 아민화율은 그래프트율이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 막의 아민농도는 그래프트율 133.8%일 때 1.20 mmol/g이었으며 막의 초기 열분해온도는 표면개질 반응이 진행됨에 따라 감소하였다.

2) UV 조사시간에 따른 PES막의 접촉각은 PES, PES-g-BTCA 및 APES의 경우 각각 68.1°, 54.3°, 47.4°, 36.2°, 40.2°로 감소하였다. 이로부터 아민화 음이온교환막의 친수성이 증가하였음을 확인하였다.

3) PES막의 표면개질 반응에 따른 함수율과 이온교환용량은 UV 조사시간이 증가함에 80분까지 선형적으로 증가하였다.

4) 막의 pore size 및 비표면적은 PES, PES-g-BTCA 및 APES막의 경우 각각 624.8 Å, 10.1 m<sup>2</sup>/g와 359.8 Å, 9.7 m<sup>2</sup>/g, 및 138.5 Å, 1.7 m<sup>2</sup>/g로 감소하는 경향을 보였다. 또한, 인장강도 및 인장신율 역시 857.7 kgf/cm<sup>2</sup>, 27.7%와 688.1 kgf/cm<sup>2</sup>, 25.7%, 및 488.2 kgf/cm<sup>2</sup>, 23.2%로 감소하였다.

**감사의 글** : 본 연구는 산업자원부 지정 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터(RIC/NMR)의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. S. Sherry, *Fibrinolysis, thrombosis, and Hemostasis*, Philadelphia, London, 1992.
2. H. R. Lijnen and D. Collen, *Tromb. Haemost.*, **66**, 88 (1991).
3. K. H. Chung, M. W. Sunwoo, H. S. Woo, and S. B. Baik, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **5**, 2, 183 (1990).
4. J. R. B. Williams, *Brit. J. Exp. Pathol.*, **32**, 530 (1951).
5. O. K. Albrechtsen, *Acta Physiol. Scand.*, **39**, 284 (1957).
6. O. K. Albrechtsen, *Brit. J. Haematol.*, **3**, 284 (1957).
7. Giuffrida, PCT Int. Appl WO 94. 06, 850 (1994).
8. E. M. Gunther, *J. Membrane Sci.*, **8**, 309 (1981).
9. H. Ma, R. H. Davis, and C. N. Bowman, *Polymer*, **42**, 8333 (2001).
10. S. Y. Kim, Y. J. Kim, O. H. Kwon, Y. C. Nho, and C. N. Choi, *J. Kor. Fiber Soc.*, **37**, 582 (2000).
11. K. Ishihara, Y. Iwasaki, S. Ebihara, Y. Shindo, and N. Nakabayashi, *Colloid Surface B*, **18**, 325 (2000).
12. B. Gupta, N. Anjum, and K. Sen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 282 (2002).
13. J. P. Fouassier, X. Allonas, and D. Burget, *Prog. Org. Coat.*, **47**, 16 (2003).
14. D. Li, S. Zhu, and R. H. Pelton, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1199 (1998).
15. C. H. Yoon, H. S. Ham, and K. H. Chae, *Polymer(Korea)*, **23**, 238 (1999).
16. M. Ulbricht, *React. Funct. Polym.*, **31**, 165 (1996).
17. H. Borchering, H. G. Hicke, D. Jorcke, and M. Ulbricht, *Desalination*, **149**, 297 (2002).
18. T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, T. Kawakami, J. Kanno, A. Katakai, N. Seko, and T. Sugo, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 405 (2000).