

전자선 조사로 제조된 Sulfonated Polystyrene/Trimethylolpropane Ethoxylate Triacrylate(SPS/TMPETA) 막의 가교제 함량에 따른 특성분석

송송이*** · 손준용****† · 박병희* · 신준화* · 정영민**

*한국원자력연구원 첨단방사선연구소 공업환경연구부, **군산대학교 화학공학과, ***한양대학교 에너지공학과
(2015년 7월 29일 접수, 2015년 9월 16일 수정, 2015년 9월 17일 채택)

Effect of Crosslinker Contents on the Properties of Sulfonated Polystyrene/Trimethylolpropane Ethoxylate Triacrylate (SPS/TMPETA) Membranes Prepared by Electron Beam Irradiation

Song-I Song***, Joon-Yong Sohn****†, Byeong-Hee Park*, Junhwa Shin*, and Young-min Chung**

**Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, 29 Geungu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 56212, Korea*

***Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, 558 Daehak-ro, Gunsan-si, Jeollabuk-do 54150, Korea*

****Department of Energy Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea*

(Received July 29, 2015; Revised September 16, 2015; Accepted September 17, 2015)

초록: 본 연구에서는 polystyrene(PS) 술폰화 반응을 통하여 얻어진 sulfonated polystyrene(PS)과 trimethylolpropane ethoxylate triacrylate(TMPETA) 가교제를 다양한 조성으로 혼합하여 캐스팅한 후, 전자선을 조사하여 가교제 함량이 증가할수록 가교도가 증가함을 확인하였다. 그리고 흡수율, 화학적 안정성, 기계적 물성 측정을 통해 가교제 함량에 따른 영향을 평가하였고, 가교구조의 도입으로 인하여 제조된 막의 흡수율, 화학적 안정성, 기계적 물성이 향상되었음을 확인하였다. 또한 전기화학적 분석을 통하여 막의 면적저항을 측정된 결과, 가교도의 증가로 인해 막 면적저항이 증가함을 확인하였다.

Abstract: In this study, crosslinked SPS/TMPETA membranes were fabricated by solution casting of various compositions of sulfonated polystyrene (SPS) prepared by sulfonation of polystyrene (PS) and trimethylolpropane ethoxylate triacrylate (TMPETA) crosslinker followed by an electron beam irradiation. We confirmed that SPS polymer was successfully prepared by the introduction of sulfonic acid group in PS from the results of FTIR analysis and measurement of sulfonation degree. The degree of crosslinking of the prepared membranes increased with an increase in absorption doses and crosslinker contents, which was obtained by measuring gel fraction. The effects of the crosslinker contents were estimated by measuring water uptake, chemical stability, and mechanical properties of the prepared membranes. It was confirmed that the introduction of crosslinked structures in SPS membranes improved the water uptake, chemical stability, and tensile strength. Also, the results of the electrochemical analysis showed that membrane area resistance increased with an increase in the degree of crosslinking.

Keywords: ion exchange membrane, crosslinking, electron beam, sulfonated polystyrene.

서 론

분리막은 두 성분 또는 다성분 혼합물로부터 특정성분을

선택적으로 분리할 수 있는 물리적 경계층을 의미하며 성능에 따라 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막, 이온교환막 등으로 분류된다. 이런 분리막을 이용한 공정은 수처리, 전기전자, 의약, 화학공정, 식음료 등 다양한 분야에 응용되고 있다.¹⁻⁶ 분리막 공정 중 이온교환막을 이용한 공정은 기존공정에 비하여 공정비용이 매우 낮고 재생성과 시간당 처리능력이 우수하여 많은 관심이 집중되고 있다.⁷ 또한 이온교

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sohnjy75@kaeri.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

환막은 높은 투과선택도와 낮은 전기저항, 우수한 기계적 강도, 높은 화학적 안정성 등이 요구되며 값이 저렴하고 공정에서 쉽게 적용할 수 있어야 한다.^{8,9}

현재 상업적으로 사용되고 있는 이온교환막은 Dupont사의 Nafion, 그리고 RAI Research사의 R-1010, R-1030과 같은 불소계 이온교환막과 Tokuyama Soda사의 AMX, CMX, 그리고 Kraton Polymers사의 S-SEBS와 같은 비불소계 이온교환막 등이 있다.⁹ 불소계 이온교환막의 경우 고분자 주사슬에 불소기가 도입되어 화학안정성이 우수한 장점이 있지만, 복잡한 제조공정과 높은 가격 및 높은 온도에서의 이온전도도 감소 등으로 인하여 다양한 분야에서의 이용이 제한된다는 단점을 가지고 있다.¹⁰⁻¹² 한편, 비불소계 이온교환막은 불소계 이온교환막에 비하여 가격이 비교적 저렴하며 제조공정이 간단한 장점을 가지고 있지만, 이온교환막의 성능을 향상시키기 위해 과량의 이온교환 작용기를 도입하게 되면 과도한 수분흡수로 인해 부피변형률이 증가하여 막의 내구성을 감소시키는 단점을 가지고 있다.¹³ 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 무기입자의 도입 및 고분자 블렌드 그리고 고분자 가교 등 다양한 방법을 이용하고 있다.¹⁴ 그 중에서도 가교방법은 높은 함수율과 낮은 치수안정성을 가진 이온교환막의 단점을 개선시키고, 기계적 강도 및 열 안정성을 향상시킬 수 있는 장점이 있어 많은 분야에 적용되고 있다.¹⁵

이온교환막에 가교 구조를 도입하는 방법으로는 열적 가교, 화학적 가교, 방사선을 이용한 가교 등이 있다. 이 중에 방사선을 이용한 가교는 화학적 가교에 비하여 개시제나, 촉매 없이 라디칼 형성이 가능하며, 장시간 가교반응을 진행해야 하는 열 가교와는 달리 높은 에너지와 투과력으로 내부까지 짧은 시간 내에 가교반응을 진행할 수 있는 장점을 가지고 있다.^{16,17} 가교반응을 위해 상업적으로 주로 사용되는 방사선으로는 감마선과 전자선이 있으며, 감마선은 상대적으로 투과 깊이가 깊어 균일한 반응을 일으킬 수 있지만, 조사시간이 길다는 단점이 있는 반면, 전자선은 감마선과 비교하여 상대적으로 투과도가 낮지만, 조사 시간이 짧다는 장점이 있다.¹⁸

본 연구실의 이전 연구에서는 가교 SPEEK 연료전지막을 제조하기 위해 아크릴계 가교제와 전자선 가교 기술을 이용하였고, 가교구조 도입으로 제조된 막의 내구성이 향상된다는 것을 보고하였다.¹⁹ 본 연구에서는 저가의 polystyrene(PS) 고분자를 술폰화 반응하여 sulfonated PS(SPS) 고분자를 제조하였고, 아크릴계 가교제로 삼관능기를 가진 trimethylolpropane ethoxylate triacrylate(TMPETA) 가교제와 혼합한 후 전자선 조사를 통해 가교구조를 도입함으로써 SPS 이온교환막의 물성과 내구성을 향상시키고자 하였다. 또한 다양한 조사선량 및 가교제 함량으로 제조된 SPS/TMPETA 막의 물성 변화를 관찰하여 가교제 함량 및 방사선 조사에 의한 영향평가를 수행하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용된 polystyrene(PS, GPPS 25SPI)은 LG Chemical. Co., Ltd (Korea)에서 구입하였고, 술폰화 반응에 사용된 황산(sulfuric acid, 98%)과 용매인 dichloroethane (DCE)과 dimethylacetamide(DMAc)는 Showa Chemical Co., Ltd(Japan)에서 구입하였다. 또한 가교제인 trimethylolpropane ethoxylate triacrylate(TMPETA, $M_w \sim 912$)는 Sigma-Aldrich Co., LLC(USA)에서 구입하였으며 본 연구에서 사용된 모든 시약은 추가 정제 없이 사용하였다.

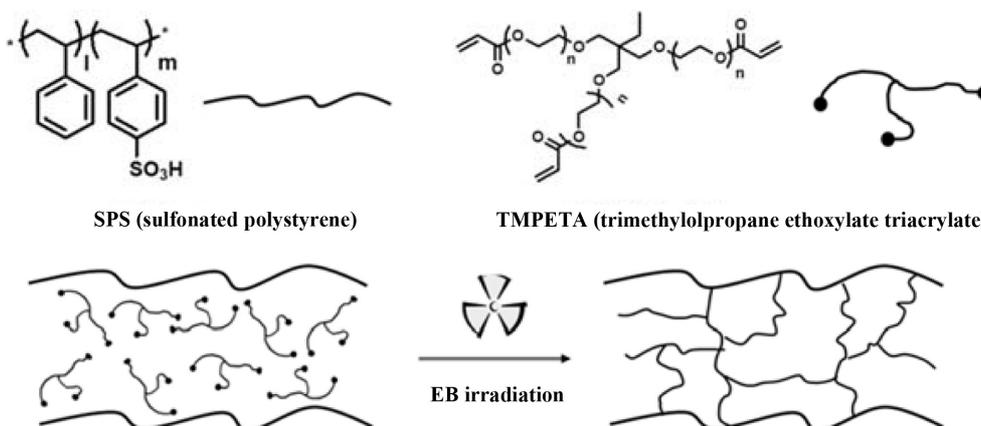
PS의 술폰화 반응. PS의 술폰화 반응은 다음과 같이 진행되었다. 3구 반응기에 용매 475 g의 DCE와 25 g의 PS를 넣어 50 °C oil bath에서 1시간 동안 용해하여 5 wt% PS 용액을 제조하였다. 완전히 용해된 PS 용액의 온도를 20 °C로 낮춘 후 황산을 첨가하여 10분간 교반하였고 온도를 60 °C로 올려 1시간 동안 술폰화 반응을 진행하였다. 술폰화 반응은 질소 분위기하에서 이루어졌으며, 반응 시간이 종료된 후 methanol(MeOH)을 첨가하여 PS의 술폰화 반응을 정지시켰다. 술폰화 반응이 완료된 용액을 100 °C 증류수에 부어 제조된 sulfonated PS(SPS)를 침전시켰다. SPS에 잔류하는 황산 및 용매(DCE)를 제거하기 위해 세척액의 pH가 7이 될 때까지 100 °C 증류수로 수 차례 세척하였다. 세척이 끝난 SPS는 70 °C convection oven에서 12시간 동안 건조한 후, 70 °C vacuum oven에서 24시간 동안 추가 건조하여 27 g의 SPS 고분자를 얻었다.

SPS/TMPETA 막 제조 및 전자선 조사. 본 연구에서 제조된 1.88 meq/g의 이온교환용량을 가지는 SPS(SPS-1.88)와 가교제 TMPETA를 95/5, 90/10, 85/15, 80/20의 무게 비로 DMAc에 녹여 10% 용액을 제조한 후 유리판에 제조된 용액을 캐스팅하여 70 °C vacuum oven에서 건조하였다(Table 1). SPS/TMPETA가 제막된 유리판을 전자선(EB-Tech, 1.5 MeV)을 이용하여 50, 100, 200 kGy 선량으로 조사하였다. 조사가 끝난 막을 유리판에서 분리한 뒤, 24시간 동안 1 M HCl에 담지한 후 증류수로 수 차례 세척하여 막에 잔류하는 불순물을 제거하였다. 세척된 막을 70 °C vacuum oven에서 건조하여 전자선으로 조사된 SPS/TMPETA 막을 얻었다(Scheme 1).

FTIR 스펙트럼 분석. PS의 술폰화 여부를 확인하기 위하여 적외선 분광분석(FTIR, Bruker Co. Tensor 37) 장치를 이

Table 1. Composition of SPS/TMPETA

SPS (%)	TMPETA (%)	Sample name
95	5	SPS/TMPETA (95/5)
90	10	SPS/TMPETA (90/10)
85	15	SPS/TMPETA (85/15)
80	20	SPS/TMPETA (80/20)



Scheme 1. Scheme for the preparation of crosslinked SPS/TMPETA membrane.

용하여 분석하였다. 본 분석은 ATR법을 이용하였으며, 16번의 스캔과 2 cm^{-1} 의 분해능으로 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 스펙트럼 데이터를 얻었다.

젤화율(Gel Fraction) 측정. 전자선으로 조사된 SPS/TMPETA 막의 가교 정도를 측정하기 위하여 젤화율을 다음과 같이 측정하였다. 제조된 막을 철망에 넣고 DMAc 용매에 침지시켜 상온에서 24시간 동안 교반한 후 이를 꺼내어 $70\text{ }^\circ\text{C}$ vacuum oven에서 24시간 동안 충분히 건조시켰다. 건조된 막의 무게 변화를 관찰하여 젤화율을 측정하였다. 젤화율을 구하는 식은 (1)과 같다.

$$\text{젤화율(\%)} = \frac{W_{\text{dry}} - W_{\text{after dissolved}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_{dry} 는 용매에 침지하기 전 막의 무게이며, $W_{\text{after dissolved}}$ 는 용매에 침지하고 난 후 건조된 막의 무게이다.

이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC) 측정. 제조된 막의 이온교환용량은 중화 적정법을 이용하여 측정하였다. 건조된 막을 1 M NaCl 수용액에 24시간 침지하여 술폰산 그룹의 H^+ 이온을 Na^+ 이온으로 치환시킨 후 용액 속에 존재하는 H^+ 이온을 0.1 M NaOH 용액으로 중화 적정하여 IEC를 측정하였다. 제조된 막의 정확한 이온교환용량을 측정하기 위해 Mettler Toledo사의 자동 적정기(DL22)를 이용하였으며, 식 (2)를 이용하여 IEC 값을 계산하였다.

$$\text{IEC}\left(\frac{\text{meq}}{\text{g}}\right) = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}} \quad (2)$$

여기서, C_{NaOH} 는 NaOH 용액의 농도, V_{NaOH} 는 중화 적정에 사용된 0.1 M NaOH 용액의 부피, W_{dry} 는 건조된 막의 무게이다.

함수율(Water Uptake) 측정. 제조된 막의 함수율을 측정하기 위하여 건조된 막의 무게를 측정한 후 상온에서 증류수에 24시간 동안 침지하였다. 막을 꺼내어 표면에 묻은 수분을 제거한 후 팽윤된 막의 무게를 측정하여 식 (3)으로 함수

율을 구하였다.

$$\text{Water uptake(\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (3)$$

여기서, W_{dry} 는 건조된 막의 무게이고, W_{wet} 는 팽윤된 막의 무게이다.

화학적 안정성(Chemical Stability) 분석. 제조된 막의 화학적 안정성을 측정하기 위하여 제조된 막을 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 의 증류수에 24시간 동안 침지하여 팽윤된 무게를 측정한 뒤, 다시 $60\text{ }^\circ\text{C}$ Fenton's reagent 용액(3% H_2O_2 , 4 ppm FeCl_2)에 담지하였다. 담지된 막의 무게변화는 1시간 간격으로 측정하였고, 상태를 관찰하여 막의 분해 거동을 관찰하였다.

기계적 물성(Mechanical Properties) 측정. 제조된 막의 인장강도는 만능재료시험기(AGS-J, SHIMADZU Co. Ltd., Japan)를 이용하여 측정하였다. 제조된 막의 시편은 제조된 막을 증류수에 24시간 침지한 뒤, 막 표면의 수분을 제거한 후, $2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 크기로 막을 절단하여 준비하였다. 실험은 상온에서 진행하였으며, 5 mm/min의 변형속도로 설정하여 측정하였다.

막 면적 저항(Membrane Area Resistance, MAR) 측정. 제조된 막의 면적저항을 측정하기 위하여 막을 일정 크기로 절단한 후, 1 M NaCl 용액에 24시간 동안 침지하였다. 침지된 막은 4 전극(기준전극, 센서전극: Ag/AgCl 전극, 작업전극, 상대전극: 백금(platinum, Pt)) 측정 셀에 장착한 후, 0.5 M NaOH 전해질 용액에서 임피던스 분석기(solartron, SI1287, SI1260)를 사용하여 저항을 측정하였다. 막의 면적저항을 구하는 식은 (4)와 같다.

$$\text{MAR}(\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \times A \quad (4)$$

여기서, R_1 은 막을 셀에 장착 후 측정된 면적저항 값이고, R_2 는 막을 제거하고 전해질만의 저항을 측정된 값이다. 또한 A

는 막의 면적을 나타낸다.

결과 및 토론

본 연구에서 제조된 SPS 고분자의 술폰산기 도입여부를 확인하기 위하여 FTIR 스펙트럼을 분석하였고, 이온교환용량을 측정하여 술폰화도를 계산하였다. FTIR을 이용하여 스펙트럼을 분석한 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(A)는 PS 막의 스펙트럼으로 3025와 2911 cm^{-1} 영역에서 방향족과 지방족의 C-H 특성피크가 각각 관찰되었고, 1493과 1452 cm^{-1} 의 영역에서는 방향족 C=C 특성피크가 나타나는 것을 확인하였다. 한편, Figure 1(B)는 SPS 막을 측정 한 스펙트럼으로 PS 막의 스펙트럼에서 관찰되지 않던 술폰산기의 -OH와 술폰산기 주위에 잔류하는 물의 영향으로 3440 cm^{-1} 부근의 넓은 피크가 확인되었고, 술폰산기에서 나타나는 SO_3 신축진동의 피크가 1004 cm^{-1} 부근에서 관찰되었다. 따라서 술폰화 반응을 통해 PS에 술폰산기가 도입되어 SPS 고분자가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

한편, SPS 고분자의 술폰화도(degree of sulfonation, DS)는 이온교환용량을 측정한 후 식 (5)와 같은 방법으로 계산하여 얻었다.²⁰

$$\text{DS}(\%) = \frac{120 \times \text{IEC}}{1000 + 120 \times \text{IEC} - 200 \times \text{IEC}} \times 100 \quad (5)$$

본 연구에서는 두 종류의 술폰화도를 갖는 SPS 고분자를 제조하였고(Table 2), 제조된 SPS 고분자 중 술폰화도가 26.8%(이온교환용량: 1.88 meq/g)인 SPS-1.88 고분자를 이용

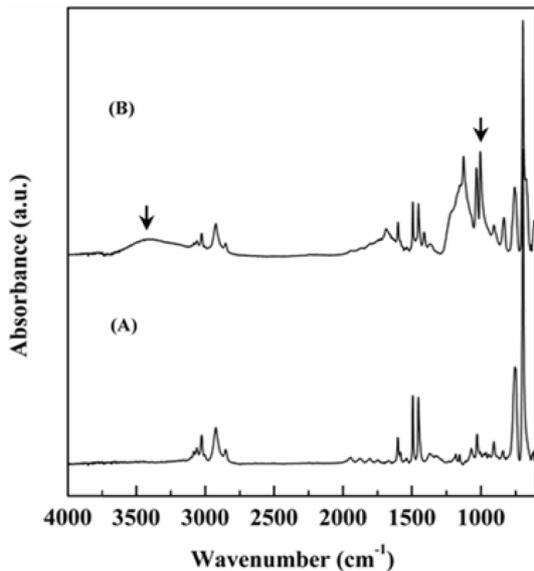


Figure 1. FTIR spectra of (A) polystyrene; (B) sulfonated polystyrene.

Table 2. DS and IEC Values of SPS

Polymer	H ₂ SO ₄ :Styrene (mole %)	IEC (meq/g)	DS (%)
SPS-1.52	45:55	1.52	20.7
SPS-1.88	50:50	1.88	26.8

하여 가교구조의 SPS/TMPETA 막을 제조하였다.

전자선으로 조사된 SPS/TMPETA 막의 가교 정도는 젤화율 측정법을 통해 관찰하였다. Figure 2는 방사선 조사선량(A) 및 가교제 함량(B)에 따른 젤화율의 변화를 보여주고 있다. 조사선량에 따른 젤화율을 관찰한 결과, 동일한 조성(PS/TMPETA(80/20))에서 조사선량이 50 kGy에서 200 kGy까지 증가함에 따라 49.2%에서 88.0%로 젤화율이 증가하는 것을

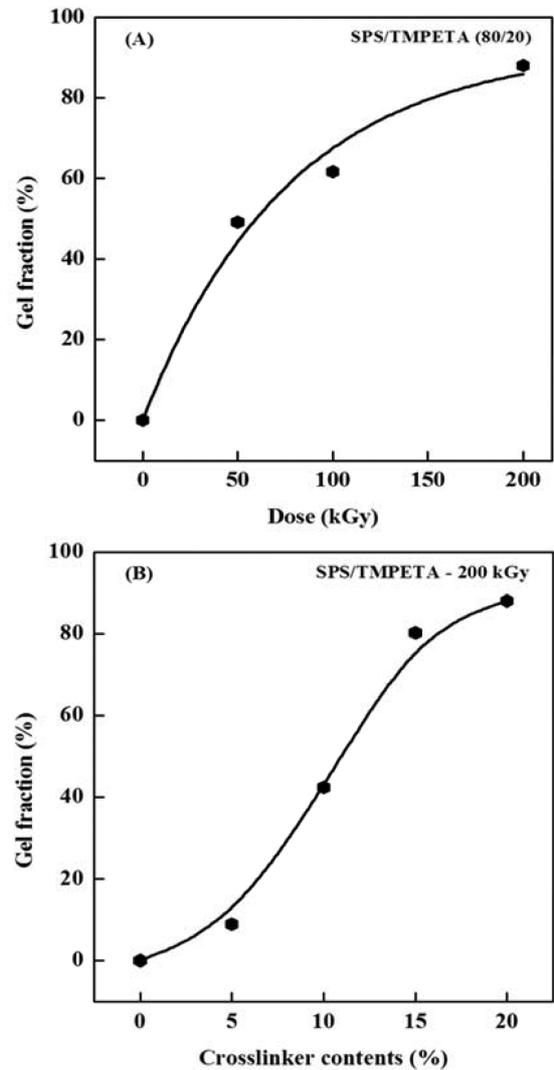


Figure 2. Gel fraction of the irradiated SPS/TMPETA membranes as a function of the (A) irradiation dose; (B) crosslinker contents.

관찰할 수 있었다. 또한 동일한 조사선량(200 kGy)에서 TMPETA 가교제 함량이 증가할수록 젤화율이 증가하는 것을 확인하였으며, 가교제 함량이 20%일 때, 젤화율이 약 88.0%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 가교제가 첨가된 함량보다 높은 젤화율의 수치를 관찰할 수 있었는데 이는 조사선량이 높을수록 라디칼의 생성이 증가하여 SPS-1.88과 TMPETA 가교제 사이의 화학적 결합을 증가시켜 젤화율이 증가하는 것으로 보여진다. 또한 전자선 가교에 참여하는 가교제의 함량의 증가로 젤화율이 증가하는 것으로 사료된다.

한편, 전자선 조사 후 SPS와 TMPETA 가교제 사이의 가교 여부를 좀 더 자세히 확인하기 위하여 전자선 조사 후 SPS/TMPETA(80/20) 막과 젤화율 측정 후 건조된 SPS/TMPETA(80/20) 막의 FTIR 스펙트럼을 관찰하였다.

Figure 3은 젤화율 측정 전 SPS/TMPETA(80/20) 막(A)와 젤화율 측정 후 건조된 SPS/TMPETA(80/20) 막(B)의 스펙트럼으로 3440, 1004 cm^{-1} 부근에서 SPS 고분자에 존재하는 술폰산기의 피크와 1740 cm^{-1} 부근에서 TMPETA 가교제에 존재하는 acrylate기의 C=O 피크가 동일하게 나타나는 것으로 보아 전자선 조사에 의해 SPS 고분자와 TMPETA 가교제와의 화학적 결합으로 가교가 이루어졌음을 명확히 확인할 수 있다.

이온교환용량과 함수율은 이온교환막의 성능에 영향을 미치는 중요한 인자로서 이온교환용량이 증가하면 함수율 또한 증가하여 이온의 이동을 원활하게 한다. 하지만, 지나치게 높은 이온교환용량과 함수율은 막의 기계적 물성을 악화시키는 요인이 되기도 한다.^{21,22} Figure 4는 전자선으로 제조된 SPS/

TMPETA 막의 가교제 함량에 따른 이온교환용량(A)과 함수율(B)의 변화를 보여주고 있다. Figure 4(A)는 TMPETA 가교제 함량이 증가함에 따라 이온교환용량이 선형적으로 감소하고 있음을 보여준다. 이러한 결과는 술폰산 작용기가 없는 TMPETA 가교제가 막 무게에 차지하는 비중의 증가로 인하여 SPS/TMPETA 막에 존재하는 술폰산 작용기의 상대적인 함량이 감소하기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 한편, 전자선을 조사한 SPS-1.88 막의 이온교환용량은 1.84 meq/g으로 전자선을 조사하지 않은 SPS-1.88 막의 이온교환용량 1.88 meq/g보다 약간 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 사용한 200 kGy의 조사선량까지는 막에 존재하는 술폰산기에 크게 영향을 주지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

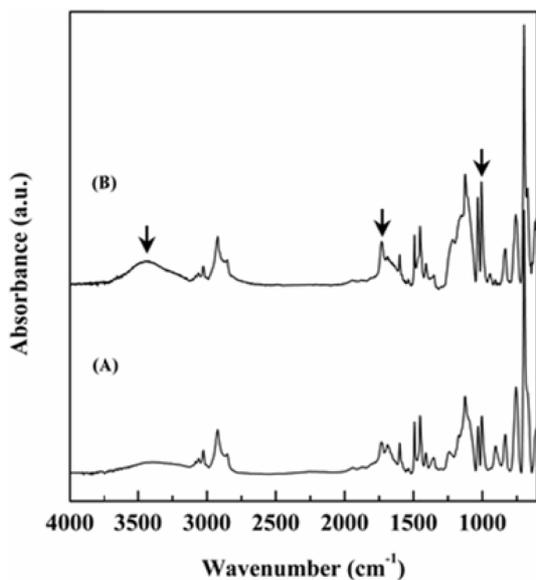


Figure 3. FTIR spectra of irradiated SPS/TMPETA (80/20) membrane (A) before; (B) after measuring gel fraction.

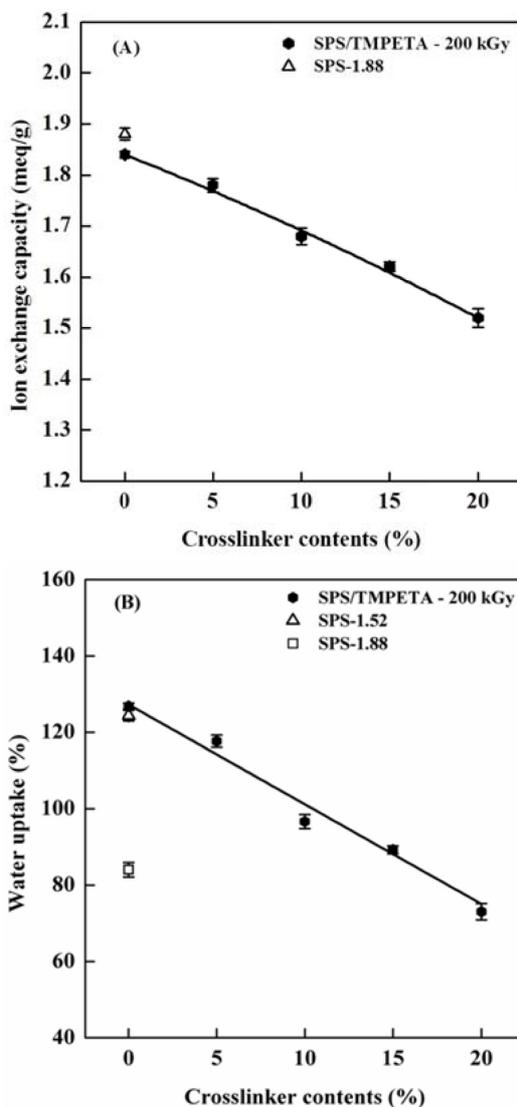


Figure 4. (A) Ion exchange capacity; (B) water uptake of the irradiated SPS/TMPETA membranes as a function of the crosslinker contents.

Figure 4(B)는 가교제 함량이 5%에서 20%로 증가함에 따라 전자선으로 조사된 막의 함수율이 118%에서 73%로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 제조된 SPS/TMPETA 막의 이온교환용량의 감소로 인하여 나타나는 현상으로 여겨진다. 그러나 유사한 이온교환용량을 갖는 SPS-1.52 막(IEC 1.52 meq/g)과 SPS/TMPETA(80/20) 막(IEC 1.55 meq/g)의 함수율을 비교해 보면 SPS-1.52 막의 함수율은 84%인 반면, 전자선 가교 SPS/TMPETA(80/20) 막의 함수율이 73%로 감소됨을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 전자선 조사를 통한 SPS/TMPETA 막의 가교구조의 도입으로 인해 나타나는 현상으로 보여진다.

Fenton's reagent를 이용하여 SPS-1.88 막 및 전자선으로 제조된 SPS/TMPETA 막의 라디칼에 대한 화학적 안정성을 측정하였고, 이러한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5의 결과를 보면 SPS-1.88 막은 4시간까지 무게변화가 없다가 5시간 이후부터는 막의 무게가 급격히 감소하는 것을 관찰하였고, SPS/TMPETA(95/5) 막 또한 유사한 경향을 보였다. 반면, 제조된 SPS/TMPETA(80/20) 막은 SPS-1.88 막과 달리 7시간까지 무게변화가 없다가 9시간부터는 막의 무게가 감소하는 것을 관찰하였다. 이러한 결과는 제조된 SPS/TMPETA(80/20) 막이 전자선에 의한 가교구조 형성으로 화학적 안정성이 향상되는 것을 의미한다.

이온교환막은 이온이 녹아 있는 수용액상에서 특정 이온을 분리하는 용도로 주로 사용되기 때문에 젖은 상태의 이온교환막의 기계적 물성이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 젖은 상태에서의 SPS-1.88 및 가교제 함량에 따른 SPS/TMPETA

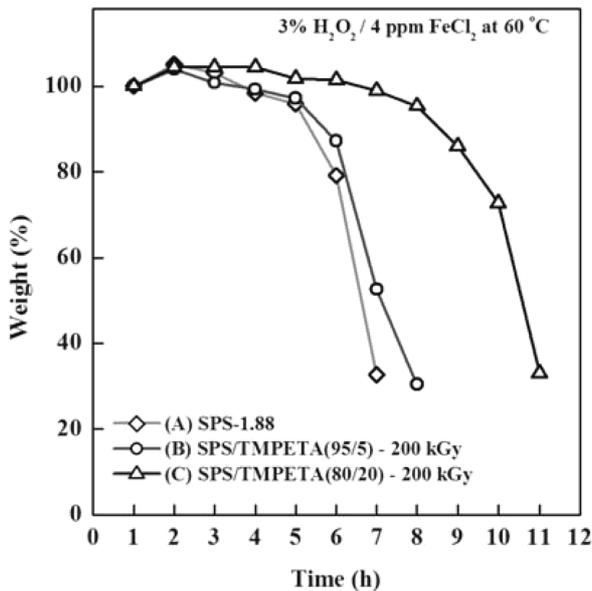


Figure 5. The chemical stability tests of the prepared (A) SPS-1.88; (B) SPS/TMPETA(95/5); (C) SPS/TMPETA(80/20).

막의 인장강도를 측정하였고, 이에 대한 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 전자선을 조사한 SPS-1.88 막의 인장강도는 11.8 MPa로 전자선을 조사하지 않은 SPS-1.88 막의 인장강도 13.0 MPa 보다 약간의 감소를 확인할 수 있다. 이러한 결과는 SPS-1.88 막이 전자선 조사에 의해 고분자 주사슬의 분해가 일부 일어나기 때문으로 여겨진다. 한편, 가교제가 첨가됨에 따라 인장강도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었고, 특히 20% 함량의 가교제가 첨가되었을 때, 막의 인장강도가 18.0 MPa로 급격히 증가하였다. 따라서 전자선으로

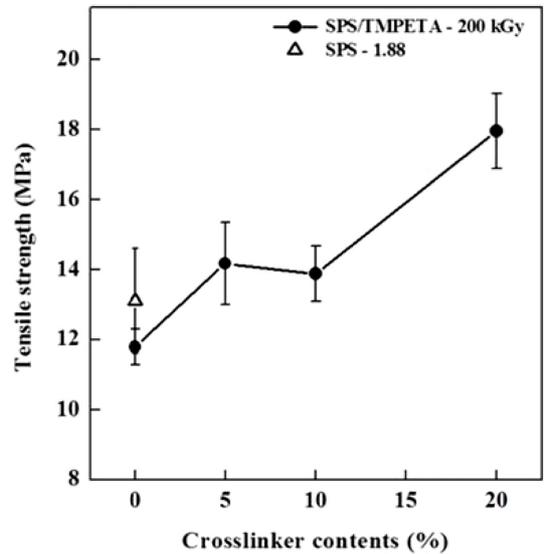


Figure 6. Mechanical property of the irradiated SPS/TMPETA membranes as a function of the crosslinker contents.

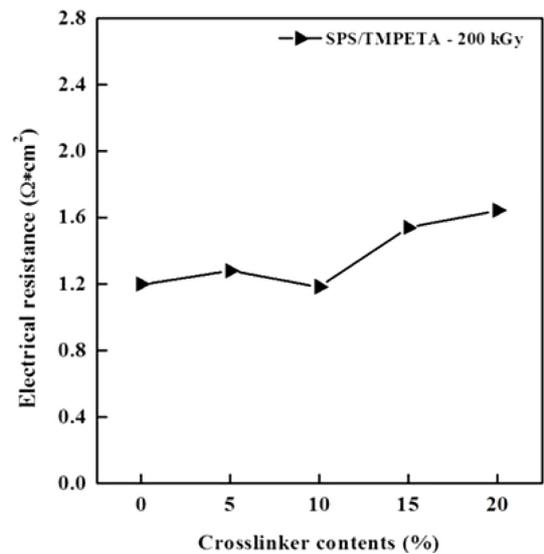


Figure 7. Membrane resistance of the irradiated SPS/TMPETA membranes as a function of the crosslinker contents.

조사된 SPS/TMPETA(80/20) 막의 형성된 가교구조는 기계적 물성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

이온교환막의 가교구조의 도입에 따른 막 면적저항의 영향을 알아보기 위해 전자선으로 조사된 SPS/TMPETA 막의 가교제 함량에 따른 면적저항을 측정하였고, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7의 결과를 보면 막의 면적저항은 동일한 조건에서 가교제 함량이 0%에서 10%로 증가함에 따라 1.20에서 1.18 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 큰 변화가 없었다. 반면, 가교제 함량이 15% 이상부터 면적저항이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 가교도의 증가로 인해 나타나는 현상이다.

결 론

본 연구에서는 PS 술폰화반응을 통하여 얻어진 SPS를 가교제 함량에 따라 용액을 제조하여 캐스팅한 후, 전자선을 이용하여 SPS/TMPETA 막을 제조하였다. 제조된 SPS/TMPETA 막의 기본특성을 시험한 결과를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 제조된 SPS의 FTIR 스펙트럼 분석과 이온교환용량을 통해 술폰화가 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.
- 2) 제조된 SPS/TMPETA 막의 젤화율 측정 결과, 전자선의 조사선량과 가교제 함량이 증가함에 따라 가교도가 증가하였다.
- 3) 제조된 SPS/TMPETA(80/20) 막은 전자선에 의해 형성된 가교구조로 인하여 유사한 이온교환용량을 갖는 SPS-1.52 막보다 함수율이 감소하였다.
- 4) 전자선으로 인한 가교 구조의 도입은 SPS/TMPETA 막의 화학적 안정성과 기계적 물성을 향상시켰다.
- 5) 제조된 SPS/TMPETA 막의 면적저항을 측정한 결과, 가교도의 증가로 인하여 막의 면적저항이 증가하였다.

감사의 글: 이 논문은 미래창조과학부와 한국연구재단의 방사선기술개발사업으로 연구 지원한 결과물이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. Song, Z. Zhang, S. Song, and Z. Gao, *J. Mater. Sci. Technol.*, **23**, 55 (2007).
2. K. S. Kim, K. H. Lee, K. Cho, and C. E. Park, *J. Membr. Sci.*, **199**, 135 (2002).
3. K. Bousso, B. V. der Bruggen, A. Volodin, C. V. Haesendonck, J. A. Delcour, P. V. Meeren, and C. Vandecasteele, *Desalination*, **191**, 245 (2006).
4. K. P. Lee, T. C. Arnot, and D. Mattia, *J. Membr. Sci.*, **370**, 1 (2011).
5. S. Savari, S. Sachdeva, and A. Kumar, *J. Membr. Sci.*, **310**, 246 (2008).
6. Y. T. Kim, N. S. Kwak, C. H. Lee, C. S. Jin, and T. S. Hwang, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 211 (2011).
7. K. J. Choi, E. H. Hwang, Y. W. Rhee, and T. S. Hwang, *Polym. Korea*, **32**, 70 (2008).
8. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, and V. K. Shahi, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 97 (2006).
9. Y. J. Choi, H. S. Lee, and T. S. Hwang, *Polym. Korea*, **33**, 608 (2009).
10. K. A. Mauritz and R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).
11. K. Miyatake and M. Watangabe, *Electrochem.*, **73**, 12 (2005).
12. C. Yang, P. Costamagana, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, *J. Power Source*, **103**, 1 (2001).
13. J. S. Koo, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polym. Korea*, **36**, 564, (2012).
14. S. Maulijani, K. Dahlan, and A. Wulanawati, *Inter. J. Mater. Mech. Manuf.*, **2**, 36 (2014).
15. J. M. Kim, S. S. Hwang, and C. G. Cho, *Polym. Korea*, **35**, 106 (2011).
16. J. Won, H. H. Park, Y. J. Kim, S. W. Choi, H. Y. Ha, I. Oh, H. S. Kim, Y. S. Kang, and K. J. Ihn, *Macromolecules*, **36**, 3228 (2003).
17. J. Akhavan, E. Koh, S. C. Waring, and E. Kronfli, *Polymer*, **42**, 7711 (2001).
18. J. S. Im, J. Y. Sohn, J. H. Shin, Y. M. Lim, J. H. Choi, J. S. Kim, and Y. C. Nho, *Polym. Korea*, **34**, 74 (2010).
19. J. M. Song, D. W. Shin, J. Y. Sohn, Y. C. Nho, Y. M. Lee, and J. H. Shin, *J. Membr. Sci.*, **430**, 87 (2013).
20. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *J. Membr. Sci.*, **225**, 63 (2003).
21. C. E. Tsai, C. W. Lin, and B. J. Hwang, *J. Power Source*, **195**, 2166 (2010).
22. C. K. Yeom and K. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **109**, 257 (1996).