HEMA를 이용한 음이온교환막의 제조 및 특성 연구

허광범, 김민[1], 정경학, 김병식*
동국대학교 화학공학과, [1]동국대학교 안전공학과
(bskim@dongguk.edu*)

Study of Anion-exchange Membrane by 2-Hydroxyethyl Methacrylate

Kwang-Beom Heo, Min Kim[1], Kyung-Hag Jung, Byoung-Sik Kim*
Chemical Engineering, Dongguk University, [1]Safety Engineering Dongguk Unibversity
(bskim@dongguk.edu*)

서론

본 연구에서는 복막투석액 정화기술 개발에 긴요한 기술요소인 urea를 효과적으로 제거시키는 방법을 연구하기 위한 목적으로 음이온 및 urea의 투과유속을 증가시키고 양이온은 배제시키는 음이온 선택분리막을 UV-그라프트 중합법을 이용하여 제조하였다.

UV중합은 환경 친화적이고 저온 중합이 가능하며 반응속도가 빠르기 때문에 생산성이 향상되고 에너지 절감 효과를 가져 올 수 있어 근래에 들어 많이 이용되고 있는 방법이다. UV중합반응은 크게 광개시제에 의하여 라디칼이 생성되는 개시반응과 라디칼의 지속적인 반응이 일어나는 성장 및 연쇄반응 그리고 마지막으로 정지반응의 메커니즘으로 이루어져있다. 이 과정에서 base membrane인 Polypropylene(PP)는 강한 소수성을 띠고 있어 모노머의 중합이 어렵다. 따라서 2-Hydroxyethyl Methacrylate(HEMA)를 사용하여 이온교환기를 도입하는 과정에서 고분자 matrix로 침투하는 monomer의 확산도를 높이고 제조된 이온교환막의 친수화를 높였다.

실험

Base membrane 으로는 polypropylene(PP)다공성 막을 사용하였으며 광개시제는 benzoin methylether(BME)을 사용하였다. Monomer로는 4급암모늄염을 가지는 비닐모노머인 vinylbenzyl trimethyl ammonium chloride (VBTAC)를 사용하였다. 우선 소정 농도의 단량체 VBTAC, 2-HEMA 및 광개시제인 BME를 H2O/MeOH 계에 용해 시킨 후 이 혼합용액에 PP membrane을 일정시간 동안 침지시킨 후 질소가 충진 된 상태에서 UV를 조사하였다. 사용된 UV램프는 Power 400w, 파장 300 ~ 400nm을 사용하였으며 광원과 시료와의 거리는 15cm 떨어진 상태에서 조사하였다. 광중합된 PP membrane는 MeOH로 수차례 세척하여 호

모폴리머를 제거한 후 진공건조하여 무게를 칭량하였다. Table 1에는 중합을 위한 조건을 나타내었고 Figure 1에는 UV중합 과정을 나타내었다.

Table 1. Preparation conditions for polymerization

Monomer	VBTAC / HEMA
Concentration (vol/vol %)	30 in H2O/MeOH (7 : 3 in vol/vol %)
Reaction temperature (℃)	Room temperature (20℃)

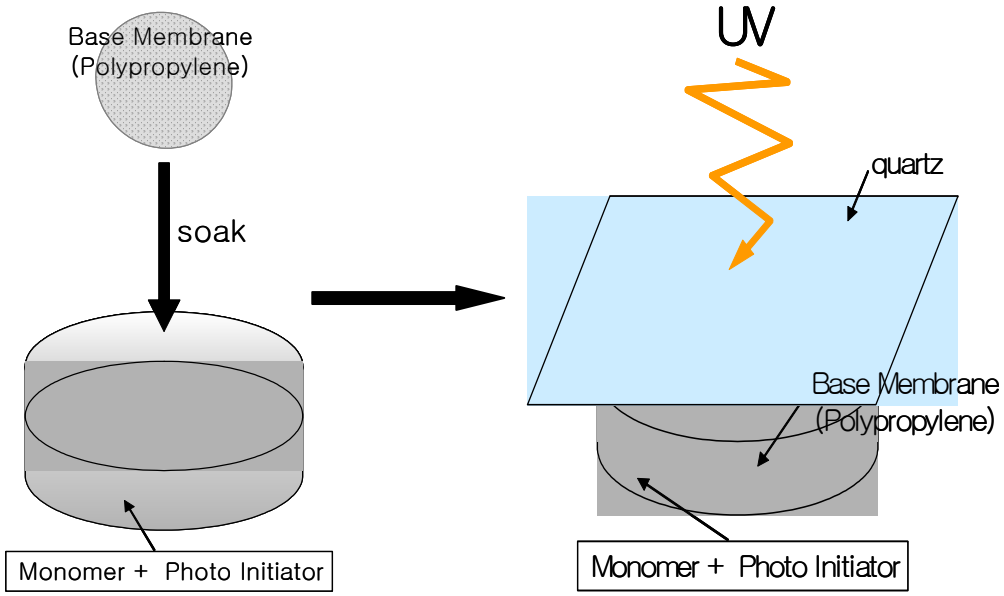

Fig. 1. Schematic Diagrams of UV-graft Polymerization

제조된 막은 식1-1과 식1-2를 이용하여 각각 그라프트율과 팽윤도를 구하였다.

$$degree\ of\ grafting(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \qquad \text{---- (1-1)}$$

W_0, W_1 은 각각 초기 기재와 중합 후의 중량

$$degree\ of\ swelling(\%) = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100 \qquad \text{---- (1-2)}$$

Ws는 팽윤된 섬유의 질량이고 W0는 건조된 membrane의 중량

제조된 막은 투석법을 이용하여 투과 성능을 분석하기 위하여 Fig. 2와 같은 장치를 사용하였다.

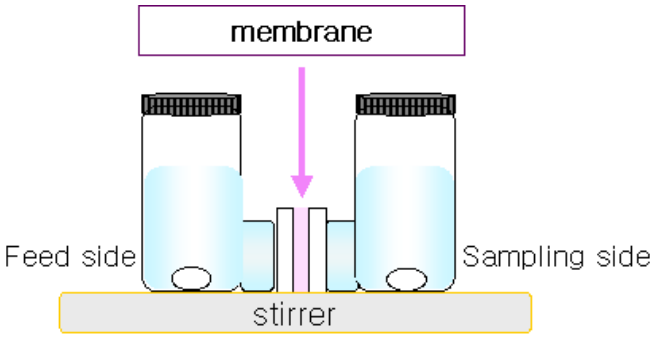

Fig. 2. Schematic diagram of permeable cell

Feed side에는 NaCl (10mmol/L)수용액을 Sampling side에는 초순수를 넣고 교반기를 돌리면서 시간에 따른 Na+와 Cl-의 농도를 이온크로마토그래피를 사용하여 측정하였다.

결과 및 토론

HEMA의 함량에 따른 그라프트율의 변화 :

Fig. 3에는 VBTAC의 고정량에 대하여 0 ~ 3까지의 HEMA의 비율(wt:wt%)에 따른 그라프트율의 변화를 나타내었다. 이 때 UV 조사 시간은 40분으로 고정을 하고 광개시제의 농도는 0.2 wt/vol%로 하였으며 용매는 H2O/MeOH (7 : 3 vol/vol%)로 하였다.

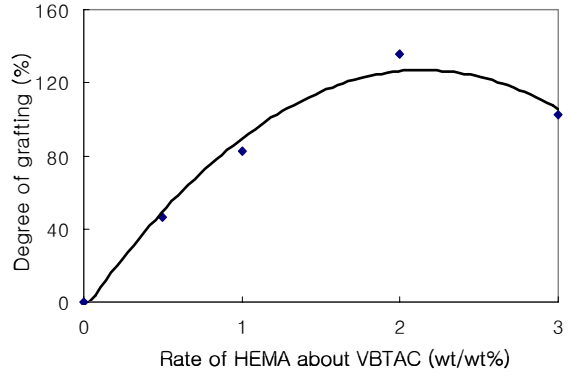

Fig. 3. Degree of grafting by composition of VBTAC:HEMA

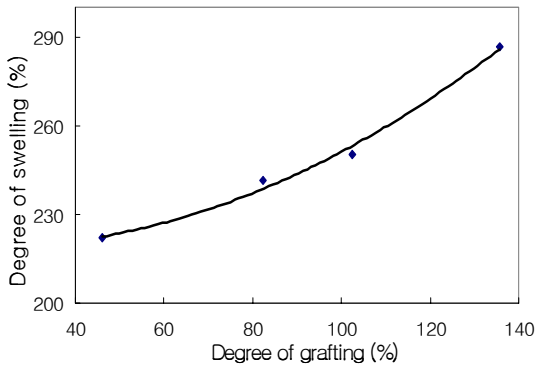

Fig. 4. Degree of swelling by degree of grafting

단량체 HEMA 함량의 효과를 보면 VBTAC의 약 2배가 되는 경우까지는 그라프트율이 증가하다 그 이상이 되면 감소하는 경향을 나타내었다.

이것은 HEMA의 함량이 VBTAC의 약 2배가 되는 경우에는 단량체 함량이 증가함에 따라 PP

membrane에 흡착된 단량체 함량이 증가되어 이것이 backbone membrane의 활성점과 쉽게 반응되어 나타난 결과라 생각한다. 하지만 HEMA의 함량이 더 이상 늘어나게 되면 그라프트율이 오히려 감소하였는데 이것은 backbone membrane에 지나친 단량체에 의하여 호모폴리머의 생성량이 많아져서 이것이 단량체의 확산 속도를 저하시키고 따라서 자외선 침투를 제약하기 때문에 나타난 결과라고 생각되어진다.

Figure 4에는 그라프트율에 따른 membrane의 팽윤도를 나타내었다. 그라프트율이 높아지면 높아질 수록 membrane의 팽윤도는 높아지는 결과를 나타내었다. 이것은 그라프트율이 높을 수록 HEMA에 있는 -OH기가 PP membrane에 그라프트되면서 보다 많은 수분을 잡을 수 있는 역할을 했다는 것을 알 수 있다.

투과실험 결과 :

NaCl용액의 투과성능을 제조된 막에 의해 실험한 결과 Na+보다는 Cl-이온의 투과성이 현저히 크게 나타났다. Sampling side 쪽의 Cl-이온의 농도는 크게 증가한 반면에 Na+의 농도는 큰 변화를 나타내지 않는 것을 보아 제조된 막이 이온 선택적 기능을 갖고 있는 것을 확인 할 수 있었다. Figure 5에는 그라프트율에 따른 Cl- 이온의 농도변화를 나타내었다. 그림에서 보면 그라프트율이 높은 쪽의 Cl- 이온의 농도변화가 작은 것을 보아 그라프트율이 무조건 높은 쪽 보다는 적절한 그라프트율을 찾아야 한다는 결론을 얻을 수 있다.

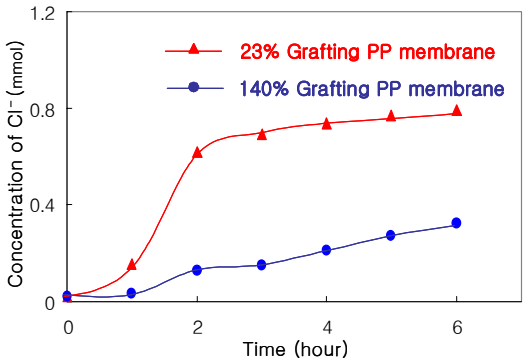

Fig. 5. Permeation of Cl^-

참고문헌

1. Ma H, Davis RH, Bowman CN. A novel sequential photoinduced living graft polymerization. *Macromolecules* 2000;33(2):331–5.
2. A. Gordon et al., *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organ*., 17(1971), 253.
3. R.E. Sparks et al., *Advances in Bioeng., Chem. Eng. Prog. Symp*. Series, 67(114) (1971), 133.
4. M. Kosai and Y. Moriuchi, Japan Patent, *KoKai* 78-62791(1978), 519.