

폴리페닐렌 옥사이드 음이온 교환막의 가교결합

이 승 관 · 김 미 양* · 소 원 옥 · 강 경 석* · 김 광 제[†]

한국화학연구원, *(주)시온텍
(2018년 9월 14일 접수, 2018년 10월 23일 수정, 2018년 10월 25일 채택)

Crosslinking of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Anion Exchange Membranes

Seung-Gwan Lee, Mi-Yang Kim*, Won-Wook So, Kyung-Seok Kang*, and Kwang-Je Kim[†]

Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, South Korea

*Siontech Inc., 167-2 Techno 2-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34025, South Korea

(Received September 14, 2018, Revised October 23, 2018, Accepted October 25, 2018)

요 약: 축전식 탈염(capacitive deionization)에 이용할 수 있는 폴리페닐렌 옥사이드(PPO) 음이온 교환막의 가교결합에 대해 조사하였다. 브롬화와 아민화 반응단계를 거쳐 PPO 음이온 교환 고분자를 제조하고 비스페놀 A 디글리시딜에테르(BADGE), m-페닐렌디아민(m-PDA), 헥사메틸렌디아민(HMDA) 등으로 가교하였다. 가교에 따른 겔화되는 시간은 HMDA > m-PDA > BADGE 순으로 짧았으며, 일정한 함량 이상으로 실온에서 가교하면 1-메틸피롤리돈(NMP)과 같은 비양성자성 용매(aprotic solvent)에 녹지 않아 내화학성이 증대되었다. 가교제(BADGE) 함량에 따른 음이온 교환막의 이온 교환 용량과 함수율을 측정하고 비교하였다. HMDA 용액에 침적하여 표면 가교한 PPO 음이온 교환막을 축전식 탈염에 적용한 결과 그 탈염 성능은 가교하지 않은 막과 비교하여 흡착단계의 초기 부분을 제외하고 거의 차이가 없었다.

Abstract: Crosslinking of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) anion exchange membranes, which can be used for capacitive deionization (CDI), was investigated. PPO Anion exchange polymer was prepared through bromination and amination reaction steps and crosslinked with bisphenol A diglycidylether (BADGE), m-phenylenediamine (m-PDA), and hexamethylenediamine (HMDA). The gelation time by crosslinking was short in the order of HMDA > m-PDA > BADGE. The anion exchange membranes crosslinked at room temperature over a certain amount of crosslinking agent did not dissolve in an aprotic solvent such as 1-methylpyrrolidone (NMP) and the chemical durability of their membranes to organic solvent increased. The ion exchange capacity and water uptake of anion exchange membranes crosslinked with different crosslinker (BADGE) contents were measured and compared. The CDI performance of the crosslinked PPO anion exchange membrane immersed in the HMDA solution was almost the same as that of the non - crosslinked membrane except for the initial stage of the adsorption step.

Keywords: Crosslinking, Polyphenylene oxide, Anion exchange membrane, Gelation, Capacitive deionization

1. 서 론

이온교환막은 축전식 탈염(capacitive deionization, CDI), 전기투석, 연료 전지 산업 분야에서 사용되고 있다[1-4]. 수중에 녹아 있는 이온들을 제거하는데 효과적인 축전식 탈염 분야에서 음이온 교환막은 CDI 전극

제조 시에 탄소 전극 표면에 이온 교환막을 그대로 장착하거나 음이온 교환 고분자를 코팅하여 멤브레인 형태로 활용하고 있다[5,6].

음용수 또는 유기용매가 포함된 폐수와 재이용수 탈염 처리과정에서 이온교환막을 장기간 사용하게 되면 막의 기계적 강도가 떨어지고 막의 변형이 초래될 수

[†]Corresponding author(e-mail: kjkim@kRICT.re.kr, <http://orcid.org/0000-0001-7306-8477>)

있다. 가교되지 않은 폴리페닐렌 옥사이드(PPO) 음이온 교환막은 비양성자성 용매(aprotic solvent)에 용해될 수 있고 고분자의 특성상 인장강도는 높으나 유연성이 부족하여 깨지기 쉽다. 견고하고 안정성이 있는 PPO 음이온 교환막을 제조하기 위해서 적절한 가교제를 선정하고 가교조건을 확립할 필요가 있다. 가교결합된 고분자 사슬들은 그물처럼 묶여져 연결되기 때문에 유기 용매에 녹지 않고 흡수하여 팽윤(swelling)될 수 있다.

음이온 교환막의 가교 방법에는 주쇄 고분자를 가교한 후에 할로겐화와 아민화 과정으로 음이온 교환막을 제조할 수 있고[7-9], 또 하나는 상용화되어 쉽게 확보할 수 있는 고분자에 할로젠 및 4급 암모늄 그룹을 도입한 후 가교제를 첨가 반응하여 가교된 음이온 교환막을 확보할 수 있다[10,11]. PPO 음이온 교환막의 기계적 물성, 유연성, 내화확성을 강화하기 위하여 가교를 도입한 문헌들이 보고되어 있다[12,13].

가교제의 특성과 가교 조건에 따라 겔화 또는 경화되기까지의 시간이 다를 수 있는데, 즉 가사시간(pot life)의 차이가 날 수 있다. 가교된 음이온 교환막의 롤투롤(roll to roll) 제조 공정 단계에서는 캐스팅과 제막할 수 있는 안정적인 가사시간의 확보가 필요하다. 브롬화된 PPO 고분자에 4급 암모늄기를 도입하면 음이온 교환막이 제조되는데, 아민화 후 여분의 브롬기는 가교제와 반응할 수 있다.

아민기나 에폭시 그룹을 포함하고 있는 가교제는 그 특성과 가교제 함량에 따라 겔화 시간(가교 시간), 그리고 가교된 음이온 교환막의 유기 용매에 대한 용해성, 이온 교환 용량, 함수율 등에 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 PPO 음이온 교환막을 제조하고 가교한 멤브레인의 물성 및 특성을 조사하고 가교 전후의 CDI 성능을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 재료

음이온 교환막 제조에 사용된 고분자는 폴리페닐렌 옥사이드(poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO), M_w 60,000, SABIC)이었다. 브롬화제는 N-브로모숙신이미드(99% N-bromosuccinimide (NBS), Aldrich), 반응용매로는 클로로벤젠(99%, Samchun)을 각각 사용하였다. 음이온 교환 작용기 도입을 위해서 트리메틸아민(30% TMA in H_2O , Junsei)과 제막용 유기용매로는

1-methyl-2-pyrrolidone (99.5% NMP, Samchun)을 사용하였다.

가교제로는 비스페놀 A 디글리시딜에테르(BADGE, Aldrich), m-페닐렌디아민(99% m-PDA, Aldrich), 헥사메틸렌디아민(70% HMDA, Aldrich)을 사용하였다.

막 특성 평가를 위하여 0.1 M HCl 수용액(Samchun)과 NaCl(Samchun)을 각각 사용하였다.

2.2. 음이온 교환 고분자 합성

음이온 교환 고분자 용액의 제조는 브롬화 및 아민화를 통해서 이루어졌다. 250 mL의 라운드 플라스크에서 클로로벤젠에 12% PPO 용액으로 녹이고 오일 중탕조의 온도를 138°C로 4시간 동안 유지하면서 NBS를 투입하여 브롬화 반응하였다. 이때 브롬화제와 고분자의 무게 비율을 NBS/PPO = 0.75/1로 하였다. 반응이 완료된 후 이소프로필알콜에 침전하여 얻어진 고분자(Br-PPO)를 60°C에서 건조하였다. 브롬화된 PPO 고분자를 NMP 용매에 15 wt%로 녹인 후 이 용액에 TMA를 넣어 이온교환 용량이 1.15 meq/g이 되도록 하였다. 아민화 반응은 40°C에서 10시간 이상을 유지하였다.

2.3. 가교된 음이온 교환막 제조

음이온 교환 고분자 용액에 일정 비율로 가교제 BADGE를 넣어서 30분 정도 교반한 후 유리 평판에서 캐스팅하고 건조하여 가교된 음이온 교환막을 제조하였다. 한편 HMDA와 m-PDA는 캐스팅된 음이온 교환막(10 cm × 10 cm)을 가교제 수용액 2 L 배쓰(bath)에 실온에서 24시간 이상 담가 표면 가교를 수행하였다.

2.4. 물성 분석

가교 용액의 점도 측정은 회전식 점도계(Brookfield RVDVE)를 사용하여 교반 시간에 따른 점도의 변화를 측정하였다. 제조된 음이온 교환막의 음이온 교환 용량(ion exchange capacity, I.E.C.)의 측정은 Mohr법을 이용하였다[14]. 이온교환막의 함수율(water uptake)은 물에 대한 침적 전후의 무게 차를 측정하고 건조 이온교환막의 무게 대비로부터 계산하였다.

2.5. 축전식 탈염법에 의한 TDS 제거율 측정

TDS 제거율은 축전식 탈염(CDI, capacitive deionization)법에 의해 측정하였으며, CDI 전극을 장착한 단위 셀(unit cell)을 사용하였다[15]. 가교제로 처리한

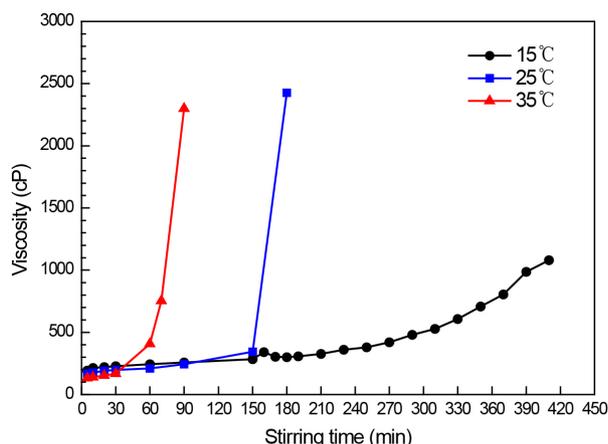


Fig. 1. Effect of crosslinking time and temperature on the viscosity of anion exchange polymer solution blended with BADGE crosslinking agent. Ratio of crosslinking agent to anion exchange polymer = 1 : 4.

PPO 음이온 교환막의 CDI 전극과 가교하지 않은 음이온 교환 고분자로 코팅된 CDI 전극의 TDS 제거율을 측정하고 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가교결합

고분자의 분자구조 단위 사이에 화학결합이 이루어지면 전체를 망상구조로 변화시키는 가교결합이 이루어지고 가교결합의 수가 적당하면 기계적 물성이 우수해지고 탄성이 좋아질 수 있다. 이와 같은 복잡한 분자구조를 형성하는 분자 간의 결합 단계에서 가교 반응이 진행됨에 따라 점도가 증가할 수 있는데, PPO 음이온 교환막과 가교제 BADGE의 가교 반응 결과를 Fig. 1에 나타낸다. 음이온 교환 고분자 용액의 이오노머 고분자 무게 대비 25% BADGE를 넣고 가교 시간과 온도에 따라 점도의 변화를 측정하였다. 15°C의 가교 반응에서는 점도가 5시간(300분)까지 서서히 증가하다가 그 이후부터는 상대적으로 점도증가 속도가 빨라졌다. 한편 25°C와 35°C에서는 각각 2시간 30분(150분), 1시간(60분)에서 급격하게 점도가 올라가는 현상을 나타내었으며 25°C의 180분과 35°C의 90분에서 더 이상 점도를 측정할 수 없을 정도로 굳어져서 겔화가 이루어졌다.

가교 온도에 따른 BADGE ($M_w = 340.4$), m-PDA ($M_w = 180.1$), HMDA ($M_w = 116.2$)와 음이온 교환 고분자의 겔화 시간을 Table 1에 나타낸다. 음이온 교환

Table 1. Gelation Time of Crosslinking Agent at Different Reaction Temperatures

Crosslinking agents	Gelation time (min)		
	15°C	25°C	35°C
BADGE	NA	180	90
m-PDA	13	9	5
HMDA	0.6	0.3	0.2

Ratio of crosslinking agent to anion exchange polymer = 1 : 4.

Table 2. Solubility of Anion Exchange Membrane Crosslinked with BADGE for 30 min at Room Temperature

BADGE contents (%)	NMP	Chloroform
0.5	○	○
1.0	○	○
2.5	○	○
5.0	×	×
10.0	×	×
15.0	×	×

○: soluble, ×: insoluble.

Table 3. Solubility of Anion Exchange Membrane Crosslinked with m-PDA and HMDA for 24 h at Room Temperature in NMP

Crosslinking agent conc (%)	m-PDA	HMDA
0	○	○
1	×	×
2	×	×
5	×	×

○: soluble, ×: insoluble

고분자 용액에 고분자 무게 대비 25% 가교제를 넣고 일정 온도에서 교반하면 시간이 지나면서 점도가 급격하게 증가하여 멎쳐지는 시간을 겔화가 되는 시간으로 측정하였다. 가교 온도의 증가에 따라 겔화 시간이 단축되었다. 즉 반응 온도 상승에 따른 고분자의 가교가 촉진된 것이다. 그리고 가교제의 종류에 따라 겔화 시간의 영향을 받았다. Table 1에 나타난 바와 같이 겔화 시간은 BADGE > m-PDA > HMDA 순이었으며, 분자량이 많고 에폭시 그룹을 포함하고 있는 BADGE 가교제가 겔화 시간이 상대적으로 길었다. 반면에 아민기를 가지고 있고, 방향족 보다 선형 구조의 HMDA 가교제

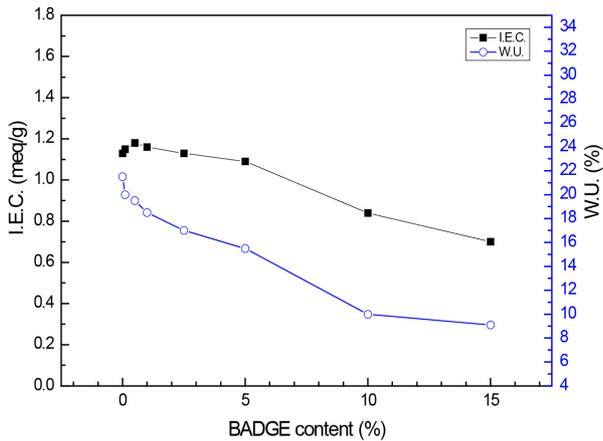


Fig. 2. Effect of BADGE contents on ion exchange capacity and water uptake of PPO anion exchange membranes crosslinked for 30 min at room temperature.

가 겔화 시간이 가장 짧았다. 가교제가 포함된 음이온 교환 고분자 용액의 제막 시 코팅이나 캐스팅의 공정 단계에서 일정한 작업 시간(가사 시간) 동안 점도가 크게 상승하지 않고 유지하는 것이 바람직하다는 것을 감안하면 실온에서 2시간 동안 큰 점도 변화가 없는 BADGE가 제막 전에 이온교환 고분자 용액과 혼합하여 사용하는데 적합하다. m-PDA나 HMDA는 겔화 시간이 상대적으로 짧아서 제막 전의 혼합 용액 가교제로서 사용하기에는 적합하지 않고, 제막 후 형태가 갖추어진 PPO 이온교환막을 희석된 디아민 가교제 수용액에 침적하여 표면 가교하는 것이 바람직하다 할 수 있다.

일반적으로 가교결합하지 않은 이온 교환막은 NMP와 같은 유기 용매에 취약하여 녹기 쉽다. 탄성이 유지되고 우수한 기계적 또는 내화학적 물성을 확보하기 위하여 가교결합이 필요하다. 음이온 교환 고분자 용액에 BADGE를 혼합하여 실온에서 30분 정도 교반 후 유리판 위에서 캐스팅하여 제막하였으며 0.5%~15.0% 범위의 가교제 함량에 따라 가교된 음이온 교환막의 유기 용매에 대한 용해 여부 특성을 조사한 결과(Table 2) 2.5% BADGE 이하로 가교된 음이온 교환막은 NMP, 클로로포름에 용해되었다. 그러나 5% BADGE 이상으로 가교된 막은 24시간 이상 유기 용매에 침적하여 관찰한 결과 녹지 않는 것을 확인하였다.

한편 m-PDA와 HMDA로 가교된 음이온 교환막은 1%~5%의 침적 수용액의 농도에 따라 24시간 동안 침적하여 제조하였다. 음이온 교환 고분자 용액에 첨가 교반하여 가교한 BADGE와는 달리 침적 용액에서 1%

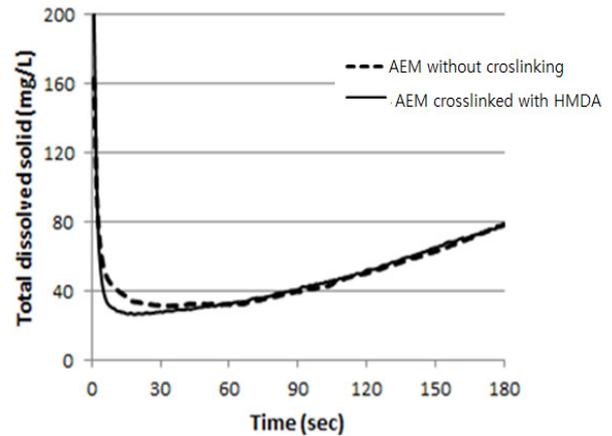


Fig. 3. CDI performance during the purification step using PPO anion exchange membrane crosslinked with 1% HMDA solution in a bath for 24 h at room temperature.

농도 이상의 가교제(m-PDA, HMDA)로 제조한 가교 음이온교환막은 NMP 유기 용매에 용해되지 않았다(Table 3). m-PDA와 HMDA는 BADGE와 비교하여 가교 속도가 빠르고 가교제 용액 중에 충분한 시간 동안 침적하여 표면 가교가 잘 이루어져 상대적으로 낮은 1% 가교제 농도에서도 NMP 용매에도 녹지 않았다.

3.2. 가교된 음이온 교환막의 이온교환 용량과 함수율

아민기가 있는 m-PDA와 HMDA는 PPO의 브롬화에 따른 음이온 교환 고분자의 여분의 브롬화 메틸기와 가교가 이루어진다. 그러나 BADGE의 에폭시기는 브롬보다는 음이온 교환 고분자의 4급 암모늄 그룹과 반응 가능성이 있다. 에폭시 화합물은 아민기 또는 카르복실기, 하이드록실기와 반응하고 개환이 이루어져 경화 또는 가교가 이루어지는 것으로 알려져 있다[11,16]. Fig. 2에서 보는 바와 같이 이온 교환 용량(I.E.C.)은 5% BADGE 함량 이내에서 별 변화가 없었으나 그 이상에서는 일정하게 감소하는 경향을 나타냈다. 한편 함수율(W.U.)은 가교제 함량이 증가함에 따라 처음의 적은 가교제 함량부터 상당한 수준으로 감소하였다. BADGE의 일정 함량 이상의 증가에 따른 이온 교환 용량과 함수율의 변화로부터 가교제와 음이온 교환 고분자 간에 가교가 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다. 이온 교환 용량의 큰 희생 없이 소량의 가교제로 가교가 바람직하다는 것을 감안할 때 본 연구에서는 5% 정도 BADGE 가교제를 사용하는 것이 적절하다고 여겨졌다.

3.3. 축전식 탈염(CDI) 성능

CDI는 흡착과 탈착의 반복되는 공정을 통해 수중의 용존되어 있는 이온들을 제거한다. CDI 공정에서 탄소 전극 표면 위에 장착되어 물 흐름에 노출되어 있는 음이온 교환막은 장기간 사용하려면 막의 기계적 물성과 내화확성이 우수해야 한다. 가교된 음이온 교환막은 이러한 물리·화학적 내구성 향상에 기여할 수 있다. Fig. 3에 가교된 PPO 음이온 교환막과 그렇지 않은 막의 CDI 정수 단계에서 TDS의 흡착성능을 나타낸 것이다. 가교 없이 합성된 음이온 교환 고분자 용액으로 캐스팅한 막과 1% HMDA 수용액에 침적하여 가교한 음이온 교환막을 CDI 전극에 각각 장착하여 CDI 성능을 측정하는 것이다. TDS 농도가 낮으면 그만큼 흡착이 잘 되고 제거되어 CDI 성능이 높아진다는 것을 의미한다. 정수(흡착) 단계의 50초 내외의 초기 부분을 제외하고 가교된 음이온 교환막과 그렇지 않은 막의 TDS 농도가 유사하다는 것을 볼 수 있다. 가교된 음이온 교환막의 흡착(정수) 단계 평균 TDS 제거율은 80%이었다. 가교된 이온교환막의 많은 데이터가 있는 것은 아니지만, 음이온 교환막이 일정 농도 이하에서 가교가 이루어지면 CDI 성능의 희생 없이 가교된 음이온 교환막의 확보가 가능하다고 할 수 있다.

4. 결 론

폴리페닐렌 옥사이드(PPO)의 브롬화와 아민화 반응을 거쳐 음이온 교환막을 제조하고 가교된 막과 그렇지 않은 멤브레인의 물성 및 CDI 적용 특성을 조사하였다. 어느 일정 농도 또는 함량 이상에서 가교가 이루어진 음이온 교환막은 NMP, 클로로포름 등의 유기 용매에 녹지 않았다. 가교 반응속도의 척도를 나타내는 겔화 시간에서는 HMDA > m-PDA > BADGE 가교제 순으로 빨랐다. 상대적으로 가교 반응속도가 느린 BADGE는 음이온 교환 고분자 용액에 첨가한 후 캐스팅하여 막을 제조하는 것이 가능하였다. BADGE로 가교하는 음이온 교환막의 이온교환 함량은 5% 가교제 함량 이내에서 별 차이가 없었으나 그 이상에서는 I.E.C. 값이 감소하였으며, 그 막의 함수율은 처음부터 상당한 수준으로 줄어들었다. 1% HMDA 수용액으로 가교하였을 때 TDS 흡착 제거의 희생이 없는 CDI 성능을 얻을 수 있었다. 즉, 적은 농도의 가교제로 가교하여 유기 용매에 대한 내화확성을 확보하고 CDI 성능에 큰 영향을 미치지 않

는 가교된 PPO 음이온 교환막을 확보할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다(과제번호: R0006235).

Reference

1. S. Porada, R. Zhao, A. Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization", *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 1388 (2013).
2. L. Alvarado and A. Chen, "Electrodeionization: Principles, strategies and applications", *Electrochim. Acta*, **132**, 583 (2014).
3. B. Bae, E. Kim, S. Lee, and H. Lee, "Research trends of anion exchange membranes within alkaline fuel cells", *New & Renewable Energy*, **11**, 52 (2015).
4. C. Wang, Z. He, X. Xie, X. Mai, Y. Li, T. Li, M. Zhao, C. Yan, H. Liu, E. V. Wujcik, and Z. Guo, "Controllable cross-linking anion exchange membranes with excellent mechanical and thermal properties", *Macromol. Mater. Eng.*, **303**, 1700462 (2018).
5. J. S. Kim, C. S. Kim, H. S. Shin, and J. W. Rhim, "Application of synthesized anion and cation exchange polymers to membrane capacitive deionization (MCDI)", *Macromol. Res.*, **23**, 360 (2015).
6. J. Y. Lee, S. J. Seo, S. H. Yun, and S. H. Moon, "Preparation of ion exchanger layered electrodes for advanced membrane capacitive deionization (MCDI)", *Water Res.*, **45**, 5375 (2011).
7. M. S. Cha, J. Y. Lee, T. H. Kim, H. Y. Jeong, H. Y. Shin, S. G. Oh, and Y. T. Hong, "Preparation and characterization of crosslinked anion exchange membrane (AEM) materials with poly(phenylene ether)-based short hydrophilic block for use in electrochemical applications", *J. Membr. Sci.*, **530**,

- 73 (2017).
8. J. S. Lee, M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, H. Kang, and S. B. Lee, "Preparation of anion exchange membranes for electrodialysis by impregnation porous polyethylene films with cross-linked poly(vinylbenzyl ammonium chloride)s", *Membr. J.*, **18**, 138 (2008).
 9. Y. Tanaka, "Membrane science and technology, 12: ion exchange membranes: Fundamentals and applications", pp 7-10, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2007).
 10. L. Zhu, T. J. Zimudzi, Y. Wang, X. Yu, J. Pan, J. Han, D. I. Kushner, L. Zhuang, and M. A. Hickner, "Mechanically robust anion exchange membranes via long hydrophilic cross-linkers", *Macromolecules*, **50**, 2329 (2017).
 11. J. Zhou, M. Unlu, I. Anestis-Richard, and P. A. Kohl, "Crosslinked, epoxy-based anion conductive membranes for alkaline membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **350**, 286 (2010).
 12. J. Hou, Y. Liu, Q. Ge, Z. Yang, L. Wu, and T. Xu, "Recyclable cross-linked anion exchange membrane for alkaline fuel cell application", *J. Power Sources*, **375**, 404 (2018).
 13. L. Zhu, T. J. Zimudzi, N. Li, J. Pan, B. Lin, and M. A. Hickner, "Crosslinking of comb-shaped polymer anion exchange membranes via thiol-ene click chemistry", *Polym. Chem.*, **7**, 2464 (2016).
 14. M. Y. Kim, K. J. Kim, and H. Kang, "Preparation of anion exchange membranes of cross-linked poly((vinylbenzyl)trimethylammonium chloride-2-hydroxyethyl methacrylate)/poly(vinyl alcohol)", *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 621 (2010).
 15. H. W. Yoo, J. H. Kang, N. S. Park, T. I. Kim, M. I. Kim, and Y. S. Lee, "Preparation and characteristics of fluorinated carbon nanotube applied capacitive desalination electrode with low energy consumption", *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 386 (2016).
 16. Z. W. Wicks Jr, F. N. Jones, S. P. Pappas, and D. A. Wicks, "Organic Coatings Science and Technology", 3rd ed., pp278-285, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2007).