

질산성 질소 제거용 Quaternized Poly(vinylimidazole-co-trifluoroethylmethacrylate-co-divinylbenzene) 음이온교환막 제조와 관능화 조건

오창민 · 황택성[†]

충남대학교 바이오응용화학과

(2014년 7월 9일 접수, 2014년 7월 31일 수정, 2014년 8월 1일 채택)

Synthesis and Functionalized Conditions of Quaternized Poly(vinylimidazole-co-trifluoroethylmethacrylate-co-divinylbenzene) Anion Exchange Membrane

Chang Min Oh and Taek Sung Hwang[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 9, 2014; Revised July 31, 2014; Accepted August 1, 2014)

초록: 본 연구에서는 수중 질산성 질소(NO_3^-) 제거용 음이온교환막 제조를 위하여 poly(vinylimidazole-co-trifluoroethylmethacrylate-co-divinylbenzene)(PVTB) 공중합체를 제조하고, quaternization 반응을 통하여 관능기를 도입하기 위한 최적화 반응온도, 반응시간, 관능화농도 조건을 규명하였다. 제조한 음이온교환막의 구조 확인과 분자량 측정을 위하여 FTIR, ^1H NMR, 스펙트럼 분석과 GPC 분석을 하였다. 또한 제조한 음이온교환막의 함수율, 팽윤율, 전기저항, 이온교환용량과 같은 기본물성을 측정하였다. 또한 수중 질산염 제거율과 선택성을 확인하기 위하여 막의 음이온 투과성을 측정하여 질산성 질소의 선택성을 확인하였다. 최적 함수율, 전기저항, 이온교환용량은 각각 51.2%, $5.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 1.04 meq/g으로 측정되었다.

Abstract: In this study, we synthesized poly(vinylimidazole-co-trifluoroethylmethacrylate-co-divinylbenzene) (PVTB) copolymer and introduced functional group through quaternization reaction for removing nitrate from drinking water. Also, optimizing conditions (reaction time, reaction temperature and functionalized agents concentration) for introducing the functional group were confirmed. The basic properties such as water uptake, swelling ratio, electrical resistance, ion exchange capacity and anion permselectivity for removing nitrate from drinking water were measured. The optimal values of water uptake, electrical resistance and ion exchange capacity of synthesized anion exchange membrane were 51.2%, $5.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$, and 1.04 meq/g, respectively.

Keywords: quaternization, nitrate, ion permselectivity, anion exchange membrane.

서 론

현재 식수원으로 사용하고 있는 지하수에서 가장 흔한 오염물질 중 하나는 질산염(NO_3^-)이다. 질산염(nitrate)은 물에 대한 용해도가 높아 제거하기 어려울 뿐만 아니라 인체에 치명적인 영향이 있어 이의 제거가 반드시 필요한 실정이다.^{1,2}

그러나 이러한 식수원이 산업과 축산 농업이 발전할수록 오염이 심각해지고 있으며, 특히 질소 비료의 사용이 증가함에 따라 지하수의 질산염 농도가 날로 높아지고 있는 실정이다. 이 뿐만 아니라 생활폐수, 산업폐수 그리고 동물 폐기물의 증가가 지하수 중 질산염의 농도를 높이는 주요 원인이

되고 있다.³⁻⁵

지속적인 산업의 발전과 인구증가로 인하여 농어촌 식수 및 공업용수로 사용할 수 있는 지하수의 질산염 농도 증가가 심각한 문제로 대두되고 있다.^{6,7}

지하수 중에 함유되어 있는 고농도의 질산염을 섭취할 경우 인체 내에서 발암물질인 nitrosamine을 형성하고, NO_3^- 이온이 NO_2^- 이온으로 변화하여 혈액속의 hemoglobin과 결합해 methemoglobin을 형성한다. 이러한 methemoglobin은 특히 6세미만 어린아이에게 치명적인 유아 청색증(blue baby syndrome)을 유발시킨다.^{8,9}

이러한 문제 때문에 미국 등 선진국을 비롯한 세계 여러 나라에서는 식수의 질산염 농도를 제한하고 있다. 유럽에서는 25 mg/L 이하,¹⁰ 세계보건기구(WHO)에서는 50 mg/L 이하로 규제하고 있다.¹¹

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

수중 질산염 제거 방법에는 역삼투법, 흡착법, 생물학적 방법, 화학적 방법 및 이온교환 방법이 사용된다. 이 중에서 역삼투법은 제거 효율은 높으나 고농도의 TDS(total dissolved solids) 처리 및 부식 방지를 위한 처리가 필요하고, 인체에 유용한 무기이온까지 제거되며, 높은 공정비용에 대한 문제점이 지적되고 있다. 또한 흡착방법은 pH와 온도에 민감하고, 화학적 방법은 부산물에 대한 후속 처리문제와 효율이 떨어지는 단점이 있으며, 생물학적 방법은 온도에 민감하고 처리 후 잔존 유기물 제거문제와 바이오매스 폐기물이 발생하는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 이온교환법은 pH의 영향을 받지 않고, 처리 효율이 높기 때문에 수처리 분야에서 많이 사용되고 있다.^{1,12,13}

특히 이온교환막을 이용한 질산염 제거방법은 공정적용이 용이하고 제거효율이 높으며 처리 용량이 크고 다양한 분야에 응용할 수 있어 이 분야에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{14,15}

이온교환막을 이용한 수중 질산염 제거방법은 연구가 많이 진행되고 있지만 수중 질산이온은 매우 안정적이고 수용성이 높은 이온으로 이들을 제거하기 위해서는 이온 선택투과성 리간드(ligand)를 가지는 이온교환막의 제조가 필수적이다.¹⁶ 또한 물속에는 질산이온 외에도 염화이온(Cl⁻), 황산이온(SO₄²⁻)과 같은 경쟁 이온들이 존재하기 때문에 질산염만을 효율적으로 선택하는 분리막 개발에 대한 연구가 더욱 절실히 필요한 실정이다.^{6,17-20}

현재까지 알려진 수중 질산염 선택성 리간드 화합물은 4차 암모늄기(quaternized amine group)가 가장 우수한 것으로 알려져 있다.²¹ 따라서 이러한 4차 암모늄기를 quaternization 반응을 통하여 매트릭스 고분자에 도입시켜야 한다. 이러한 관능화 반응에 대한 최적화 조건의 연구는 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 poly(vinylimidazole-co-trifluoroethylmethacrylate-co-divinylbenzene)(PVT) 공중합체를 합성하고, 여기에 4차 암모늄기를 도입하기 위한 quaternization 반응의 최적화 조건을 규명하고, 합성된 막의 질산염 선택 투과성을 확인하였다. 제조한 음이온교환막의 구조 확인을 위하여 FTIR, ¹H NMR 스펙트럼 분석을 하였다. 또한 이들 음이온교환막의 이온교환용량, 함수율, 팽윤율, 전기저항, 그리고 이온선택투과성을 측정하여 이온선택투과성을 갖는 음이온교환막 합성 최적조건을 규명하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서는 poly(vinylimidazole-co-trifluoroethylmethacrylate-co-divinylbenzene)(PVT) 공중합체 합성을 위하여 순도 99% vinylimidazole(VI), divinylbenzene(DVB)를 Aldrich(New York, USA)사에서 구입하였고, Esstech(Essington, USA)사의 순도 99% 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate

(TFEMA)를 사용하였다. 한편, 반응 용매인 *N,N*-dimethylformamide(DMF; 99%)는 Samchun(Seoul, Korea)사의 제품을 사용하였고, Junsei(Tokyo, Japan)사의 α,α' -azobis(isobutyronitrile) (AIBN; 98%)을 중합 개시제로 사용하였다. 합성한 공중합체의 4차 암모늄화(quaternization)를 위하여 Aldrich사의 1-bromo-2-methylpropane(순도 99%) 시약을 사용하였다. 기타 시약은 일급시약을 정제 없이 사용하였다.

음이온교환막 제조. Poly(VI-TFEMA-DVB)(이하 PVT)라 칭함) 공중합체를 합성하기 위하여 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료주입구가 부착된 1 L 4구 플라스크 반응기를 이용하여 Figure 1과 같은 합성 메커니즘으로 합성하였다. VI와 TFEMA의 합성비율에서 VI의 함량이 낮으면 막의 물성이 brittle 하고, 함량이 높으면 물에 분해되는 특성을 나타내고, DVB의 함량이 높으면 gelation되는 현상이 나타나기 때문에 최적인 Table 1과 같은 조건으로 공중합체를 합성하였다.²² 공중합체 합성을 위하여 반응기에 VI, TFEMA, DVB를 넣고

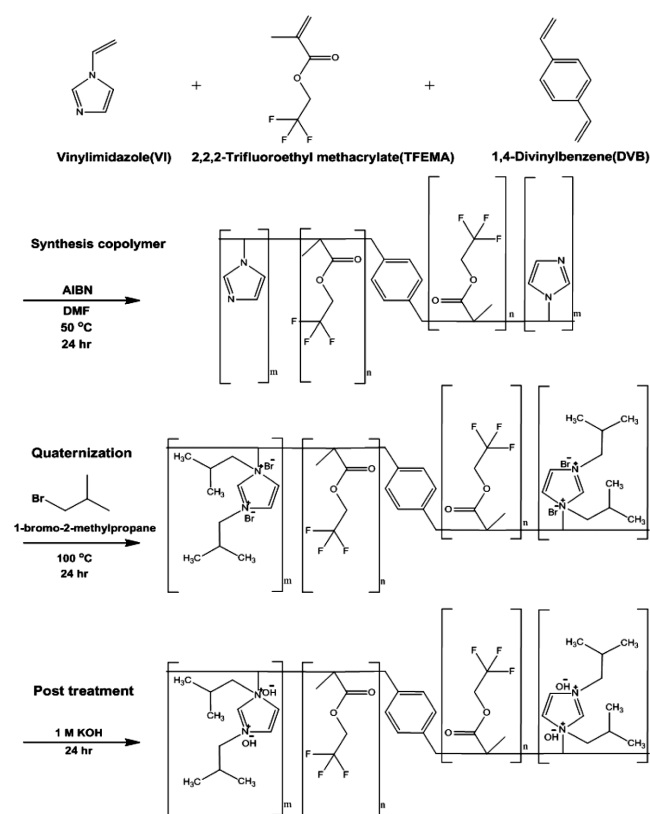


Figure 1. Synthetic scheme of QPVT copolymers.

Table 1. Synthesis Conditions of PVT Copolymer by Solution Polymerization

Monomer (mole/L)			AIBN (wt%)	DMF (wt%)	Temp. (°C)	Time (hr)
VI	TFEMA	DVB				
2.50	5.00	0.15	1.00	275	50	24

Table 2. Functional Conditions of QPVTD Copolymer by Quaternization

Batch No.	Time (hr)	Concentration (wt%)	Temperature (°C)
PQVTD-1	6	14.3	100
PQVTD-2	12	14.3	100
PQVTD-3	18	14.3	100
PQVTD-4	24	14.3	100
PQVTD-5	30	14.3	100
PQVTD-6	24	3.6	100
PQVTD-7	24	7.1	100
PQVTD-8	24	10.7	100
PQVTD-9	24	14.3	100
PQVTD-10	24	17.8	100
PQVTD-11	24	14.3	80
PQVTD-12	24	14.3	90
PQVTD-13	24	14.3	100
PQVTD-14	24	14.3	110
PQVTD-15	24	14.3	120

50 °C에서 24시간 동안 질소분위기에서 반응하여 PVTD 공중합체를 합성하였다.

한편, 합성한 공중합체 내에 quaternization 관능화 반응을 통해 4차 암모늄기를 도입시킨 음이온교환 용액을 합성하기 위하여 Table 2와 같은 조건으로 관능화 조건을 시간, 온도, 농도를 다르게 하여 이온교환기를 도입하여 quaternized PVTD(QPVTD) 용액을 합성하였다. 합성한 용액을 Doctor's blade를 이용하여 유리판에 캐스팅하고 오븐에서 50~130 °C로 건조한 뒤 1 M KOH 용액으로 후처리하여 OH form으로 치환하여 QPVTD 음이온교환막을 제조하였다.

분자량 측정 및 구조분석. 합성한 PVTD 공중합체의 분자량을 확인하기 위하여 gel permeation chromatography(GPC; Waters 2690)를 이용하여 공중합체의 분자량을 측정하였다. GPC 분자량 측정을 위한 컬럼은 μ -styragel HR-1, HR-2, HR-3 컬럼을 사용하였으며, polystyrene 표준물질을 사용하였으며 용매로 THF를 사용하여 유속 1 mL/min로 하여 분자량을 측정하였다. 한편, 관능화 전후 음이온교환막의 구조확인을 위하여 Shimadzu FTIR spectrometer를 이용하여 ATR 방법으로 파장 4000~600 cm^{-1} 범위에서 scan number 20, resolution 4 cm^{-1} 로 분석하였다. 또한 ^1H NMR 스펙트럼 분석은 JEOL사의 FT-NMR spectrometer(JNM-AL400)를 이용하여 deuterated methanol을 용매로 공중합체의 NMR 스펙트럼 분석을 하였다.

함수율, 팽윤율 측정. 합성한 QPVTD 음이온교환막의 함수율을 측정하기 위하여 막을 일정크기(3×3 cm)로 절단하여 증류수에 24시간 동안 침적시켜 막을 충분히 팽윤시킨 후 꺼

내어 막 표면의 수분을 제거한 뒤 막의 무게를 측정하고 식 (1)에 의하여 QPVTD 음이온교환막의 함수율을 계산하였다.

$$\text{Water uptake}(\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_{wet} 과 W_{dry} 는 팽윤 전후 막의 무게이다.

또한 절단한 막의 넓이를 측정하고 식 (2)에 의하여 QPVTD 음이온교환막의 팽윤율을 계산하였다.

$$\text{Swelling ratio}(\%) = \frac{A - A_{\text{dry}}}{A_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

여기서, A 와 A_{dry} 는 팽윤 전후 막의 넓이다.

이온교환용량 측정. 합성한 QPVTD 막의 이온교환용량을 측정하기 위해 적정법을 이용하였다. 막을 3×3 cm로 절단하여 1 M HCl 용액에 24시간 동안 침적시킨 후 상등액을 분취하여 지시약을 가한 후 0.1 M NaOH 표준용액으로 적정하여 식 (3)에 의해 QPVTD 음이온교환막의 이온교환용량을 계산하였다.

$$\text{IEC value} \left(\frac{\text{meq}}{\text{g}} \right)_{\text{dry}} = \frac{(V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}}) - (V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}})}{W_{\text{dry}}} \quad (3)$$

여기서, V_{HCl} , V_{NaOH} 는 HCl과 NaOH의 부피이고, C_{HCl} , C_{NaOH} 는 농도를 나타낸다. 또한 W_{dry} 는 건조된 막의 무게이다.

전기저항 및 전기전도도 측정. 막의 전기저항을 LCR meter(HIOKI Co. Japan)를 이용하여 측정하기 위해 QPVTD 음이온교환막을 1.5×1.5 cm 크기로 절단한 뒤 0.5 M NaCl 용액에 24시간 동안 침적 후 2-compartment cell을 이용하여 전기저항을 측정하였다. 이때 0.5 M NaCl 용액을 전해액으로 사용하였고, 0.8 V의 전압을 인가하여 음이온교환막의 전기저항을 측정하고 식 (4)에 의해 막의 전기저항을 계산하였다.

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

여기서, R_1 은 막이 장착된 후의 전기저항 값, R_2 는 막이 장착

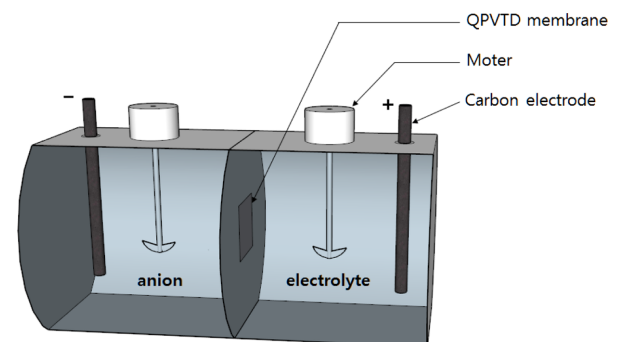


Figure 2. Schematic diagram of apparatus for measuring capacity of ion permselectivity.

되기 전의 전기저항 값, A 는 막의 유효면적이다.

이온선택투과성 측정. QPVTD 음이온교환막의 질산염의 이온선택투과성을 확인하기 위하여 Figure 2와 같은 2-compartment unit cell을 이용하여 합성한 음이온교환막을 장착하고, 음극에는 NaCl, NaNO_3 , Na_2SO_4 혼합용액을, 양극에 전해질용액인 NaCl 용액을 넣은 뒤 12 V의 전압을 인가하고 5, 10, 30, 120, 240, 360분 후에 샘플을 각각 채취하여 이온 크로마토 그래프(881 Compact IC pro, Metrohm Co., Switzerland)를 이용하여 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 이온 농도를 측정하였다.

결과 및 토론

분자량측정 및 구조분석. 합성한 PVTD 공중합체의 분자량을 측정한 결과 PVTD 공중합체의 수평균분자량(M_n)은 46000, 중량평균분자량(M_w)은 59000이었으며 분자량 분포(PDI)는 1.29로 분자량 분포가 작아 합성한 공중합체의 물성이 균일하다는 것으로 판단되었다.

한편, Figure 3은 관능화 전·후 합성한 막의 구조 확인을 위해 FTIR 스펙트럼 분석결과이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 관능화전 PVTD 공중합체의 경우 2926와 2860 cm^{-1} 에서 C-H 신축진동(stretching vibration) 피크가 나타나고, 1666 cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{N}$ cm^{-1} 특성피크, 1504 cm^{-1} 에서 imidazole ring의 $\text{C}=\text{C}$ 특성피크와²³ 1439 cm^{-1} 는 aromatic ring의 C-C 신축피크,²⁴ 1385 cm^{-1} 에서 α -methyl group의 굽힘진동 피크,²² 1256와 1165 cm^{-1} 에서 trifluoromethyl C-F 특성피크,²² 1089 cm^{-1} 에서 C-N 신축피크, 657 cm^{-1} 에서 C-F₃ 특성피크가 나타나는 것으로 보아 PVTD 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 PVTD 음이온교환막의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸다. Figure 4에서 보는 바와 같이 $\delta=3.0$, 4.5 ppm에서 VI

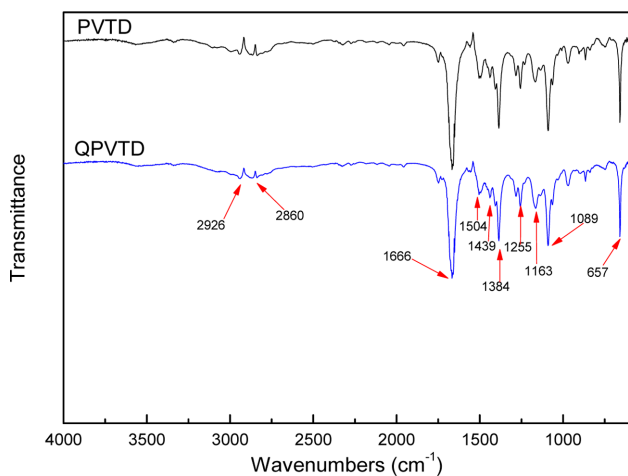


Figure 3. FTIR spectra of PVTD and QPVTD copolymers.

와 DVB의 결합피크가 나타났으며, $\delta=7.9$ ppm에서 VI의 특성피크가 나타났고 $\delta=1.4$, 4.9 ppm에서 TFEMA의 특성피크가 나타났다. 한편, 관능화 반응 후 관능기가 도입된 QPVTD 막은 $\delta=1.8$, 3.3, 4.0 ppm에서 1-bromo-2-methylpropane의 특성피크를 확인하였다.

이러한 FTIR과 ^1H NMR 분석 결과를 통하여 고분자의 합성이 이루어졌음을 확인하였다.

함수율 및 팽윤율 측정. 함수율과 팽윤율은 매우 밀접한 관계를 이루고 있으며 수처리용 막에서 매우 중요한 물성이다. 함수율과 팽윤율이 매우 높거나 낮은 이온교환막은 이온교환능력을 저하시키며, 막의 변형을 일으켜 사용 시 문제를 일으킬 수 있다. 따라서 관능화 조건을 다르게 하여 합성한 QPVTD 음이온교환막의 함수율과 팽윤율을 측정하였다.

관능화 시간에 따른 함수율과 팽윤율 결과를 Figure 5에 나

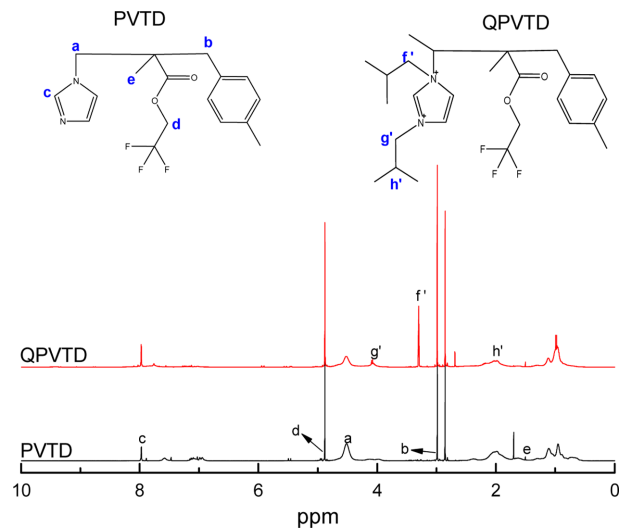


Figure 4. ^1H NMR spectra of PVTD and QPVTD copolymers.

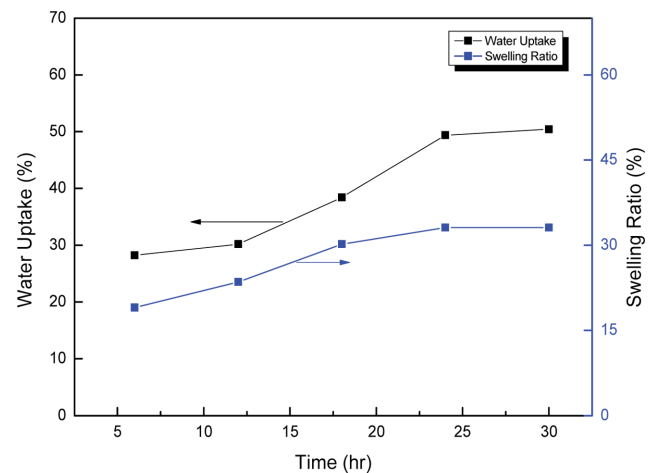


Figure 5. Effect of quaternization time on water uptake and swelling ratio of QPVTD membranes.

타냈다. 관능화 시간에 따라 함수율이 증가하다 24시간 이후 변화량이 매우 적은 것을 확인할 수 있다. 팽윤율도 함수율과 마찬가지로 24시간 이후에 변화가 없는 것을 확인하였다. 시간이 증가함에 따라 함수율이 증가하는 이유는 친수성을 갖는 관능화제 1-bromo-2-methylpropane이 공중합체에 도입되면서 함수율과 팽윤율이 증가하는 것으로 사료된다. 또한 PVTD 공중합체에 관능기가 충분히 도입되기에 24시간의 반응시간이 필요하고, 24시간 이후에는 관능기가 충분히 도입되었기 때문에 더 이상의 관능기가 치환될 자리가 없어 함수율과 팽윤율이 증가하지 않는 것으로 사료된다.

관능화 반응 시 관능화제의 농도에 따른 함수율과 팽윤율 측정 결과를 Figure 6에 나타냈다. 관능화반응 시 관능화제의 양이 증가할수록 함수율과 팽윤율은 증가하다 14.3 wt% 이후로는 변화가 거의 없음을 확인하였다. 이러한 경향은 시간을 변수로 하여 측정하였을 때와 일치한다. 합성된 공중합체에 친수성을 갖는 관능화제의 관능기가 도입되는 양이 많아 질수록 함수율이 증가하다 더 이상 관능기가 도입될 자리가 없으면 함수율과 팽윤율이 증가하지 않는다. Figure 5와 비교해보면 함수율과 팽윤율은 관능화제의 농도보다는 관능화 시간에 영향을 많이 받는 것을 확인할 수 있었다.

관능화 반응 시 반응 온도에 따른 함수율과 팽윤율 결과를 Figure 7에 나타내었다. 반응에 사용한 관능화제(1-bromo-2-methylpropane)의 끓는점인 90 °C 보다 낮은 온도에서 반응시킨 QPVTD 음이온교환막의 함수율이 매우 낮은 것으로 보아 관능기가 제대로 도입되지 않는 것으로 사료된다. 90 °C 이후로 함수율이 증가하지만 110~120 °C 부근에서 함수율과 팽윤율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통하여 관능기가 공중합체에 도입되기 위해서는 일정 반응온도(관능화제의 끓는점 이상)가 필요하며, 반응온도가 관능화제의 끓는점보다 매우 높으면 반응기 내에서 관능화제가 기화

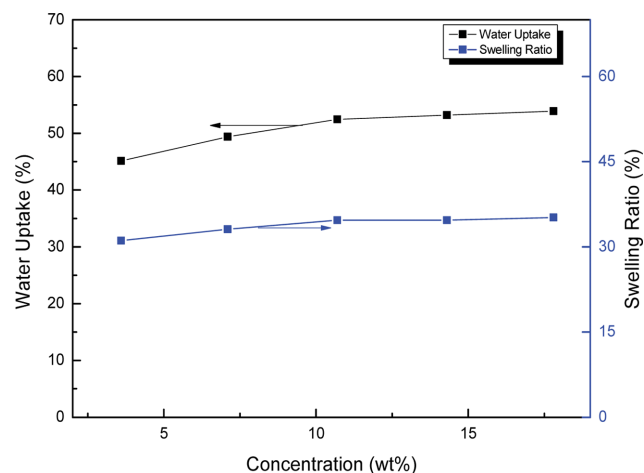


Figure 6. Effect of concentration of functionalized agents on water uptake and swelling ratio of QPVTD membrane.

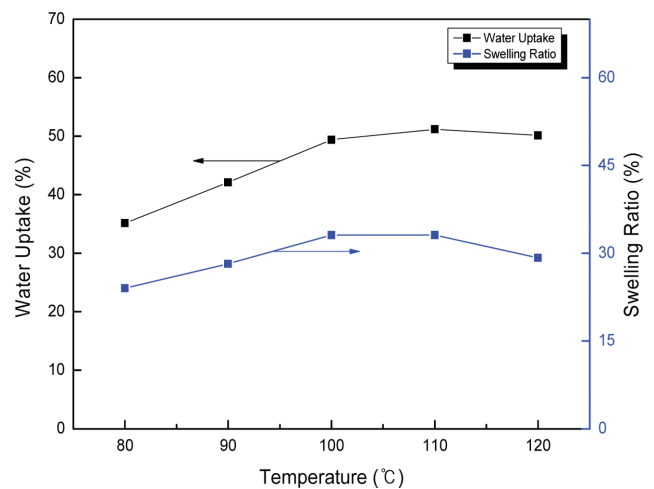


Figure 7. Effect of quaternization temperature on water uptake and swelling ratio of QPVTD membrane.

하여 용액상태인 공중합체와 반응이 충분히 일어나지 않기 때문에 관능기가 제대로 도입되지 않는 것으로 사료된다.

전기저항 및 이온교환용량. 이온교환막의 전기저항과 이온교환용량은 배터리 및 수처리 성능에 매우 중요한 인자이다. 또한 이온선택투과성 측정은 전위차를 이용하기 때문에 전기저항은 낮을수록 막의 효율이 높다. 전기저항은 이온교환용량에도 영향을 주며, 공중합체에 이온교환이 가능한 관능기가 도입되면 전기저항은 낮아지고, 이온교환용량은 증가한다. 따라서 본 논문에서도 이를 확인하기 위하여 관능화 반응 조건을 달리하여 제조한 QPVTD 음이온교환막의 전기저항과 이온교환용량을 측정하였다.

관능화 반응시간을 다르게 하여 합성한 QPVTD 음이온교환막의 측정결과를 Figure 8에 나타내었다. 관능화 반응시간이 길어질수록 전기저항은 낮아지고, 이온교환용량은 증가하

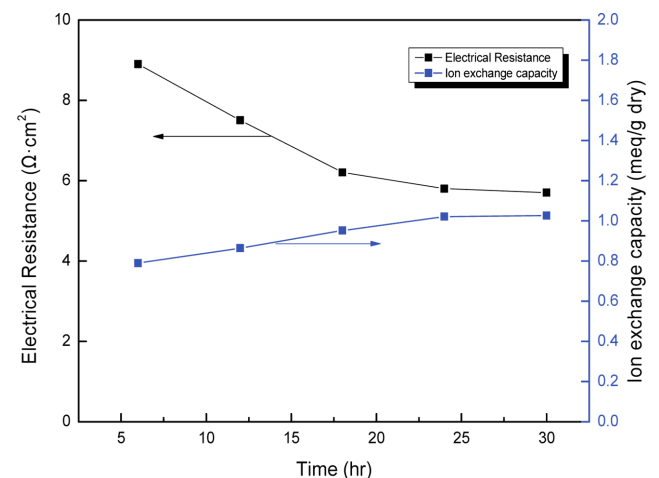


Figure 8. Effect of quaternization time on electrical resistance and ion exchange capacity of QPVTD membrane.

는 것을 확인할 수 있다. 이는 충분한 시간 동안 관능화 반응을 진행하지 않으면 관능기가 공중합체에 도입되지 않기 때문에 관능기가 충분히 도입되기 위해서는 일정시간 이상 반응하여야 관능기가 도입되는 것으로 사료된다. 또한 24시간 이후에 변화가 매우 적은 점을 보아 24시간 이후에는 관능기가 충분히 도입되어 더 이상 관능기가 치환될 자리가 없기 때문에 전기저항과 이온교환용량의 변화가 없는 것으로 사료된다.

관능화제의 농도에 따른 전기저항과 이온교환용량의 측정 결과를 Figure 9에 나타내었다. 관능화제의 농도가 높아질수록 전기저항은 낮아지고, 이온교환용량은 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 관능화제의 농도가 높으면 공중합체에 관능기가 도입될 확률이 높아지기 때문으로 사료된다. 관능화제 14.3 wt%로 반응한 경우의 전기저항은 $5.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 이온교환용량은 1.02 meq/g으로 좋은 물성을 가지고 있다. 관능화제 17.8 wt%로 반응한 경우의 전기저항과 이온교환용량의 변화가 적은 것은 미반응 관능화제가 있는 것으로 사료된다. 이렇게 과량의 관능화제로 반응시킬 경우 효율이 떨어질 뿐만 아니라 용액제조 후에 미반응물을 추가로 제거해야 하므로 14.3 wt%로 반응시키는 것이 가장 효율적이라고 판단된다.

관능화 반응온도를 변화하여 합성한 막의 전기저항과 이온교환용량의 결과를 Figure 10에 나타내었다. 관능화 반응온도에 따라 전기저항과 이온교환용량은 변화한다. 반응온도가 80~100 °C 사이에서는 전기저항은 감소하고, 이온교환용량은 계속 감소하는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 100~110 °C 이상에서는 변화가 매우 작고 120 °C에서는 반대의 결과가 나타난다. 이는 관능화 반응 시 일정온도가 되지 않으면 공중합체에 관능기가 도입되는 반응이 제대로 일어나지 않으며 일정온도(120 °C 이상)에서부터는 관능화제의 반응온도가 높아 제대로 관능기가 도입되지 않고 반응 용액의 변질이 일어

나는 것을 확인하였다. 따라서 관능화 온도는 100~110 °C가 가장 이상적이며, 이때의 전기저항은 $5.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 이온교환용량은 1.04 meq/g이다.

합성한 QPVTD 음이온교환막의 기본물성측정 결과 값을 Table 3에 나타내었다.

이온선택투과성 측정. 수중 질산염 선택투과성을 확인하기 위하여 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 가 각각 50 ppm 농도로 혼합된 용액에서 질산염 제거율을 측정하였다. 관능화 반응시간, 관능화

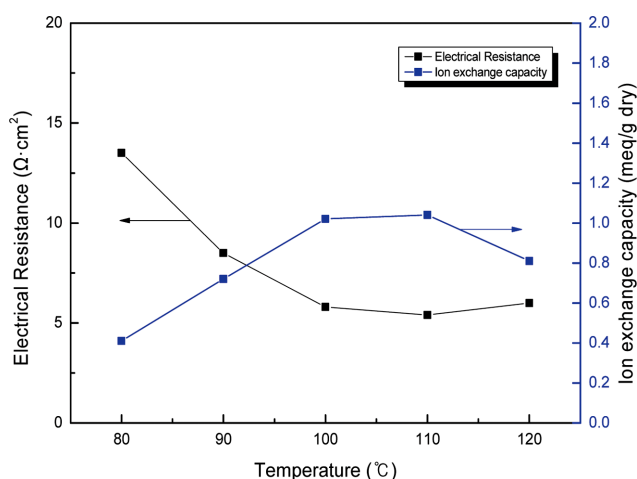


Figure 10. Effect of quaternization temperature on electrical resistance and ion exchange capacity of QPVTD membranes.

Table 3. Basic Properties of QPVTD Membranes

Batch No.	Water uptake (%)	Swelling ratio (%)	Electrical resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Ion exchange capacity (meq/g dry)
QPVTD-1	28.2	19.0	8.9	0.789
QPVTD-2	30.2	23.5	7.5	0.864
QPVTD-3	38.4	30.2	6.2	0.951
QPVTD-4	49.4	33.1	5.8	1.020
QPVTD-5	50.4	33.1	5.7	1.025
QPVTD-6	45.1	31.1	10.5	0.543
QPVTD-7	49.4	33.1	8.8	0.754
QPVTD-8	52.5	34.7	6.5	0.844
QPVTD-9	53.2	34.7	5.8	1.020
QPVTD-10	53.9	35.2	5.6	1.041
QPVTD-11	35.1	24.0	13.5	0.412
QPVTD-12	42.1	28.2	8.5	0.723
QPVTD-13	49.4	33.1	5.8	1.020
QPVTD-14	51.2	33.1	5.4	1.040
QPVTD-15	50.1	29.2	6.0	0.811

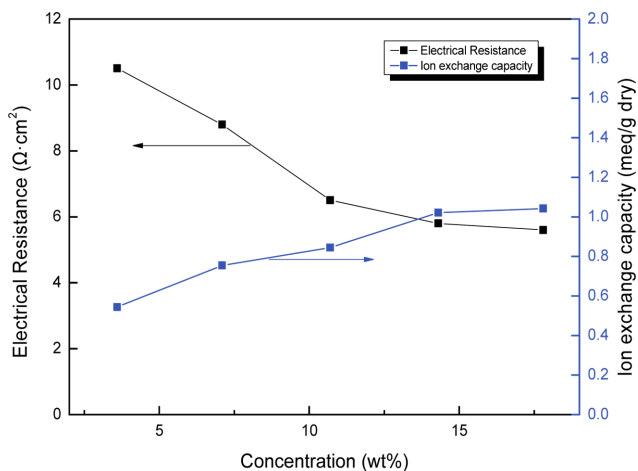


Figure 9. Effect of concentration of functionalized agents on electrical resistance and ion exchange capacity of QPVTD membranes.

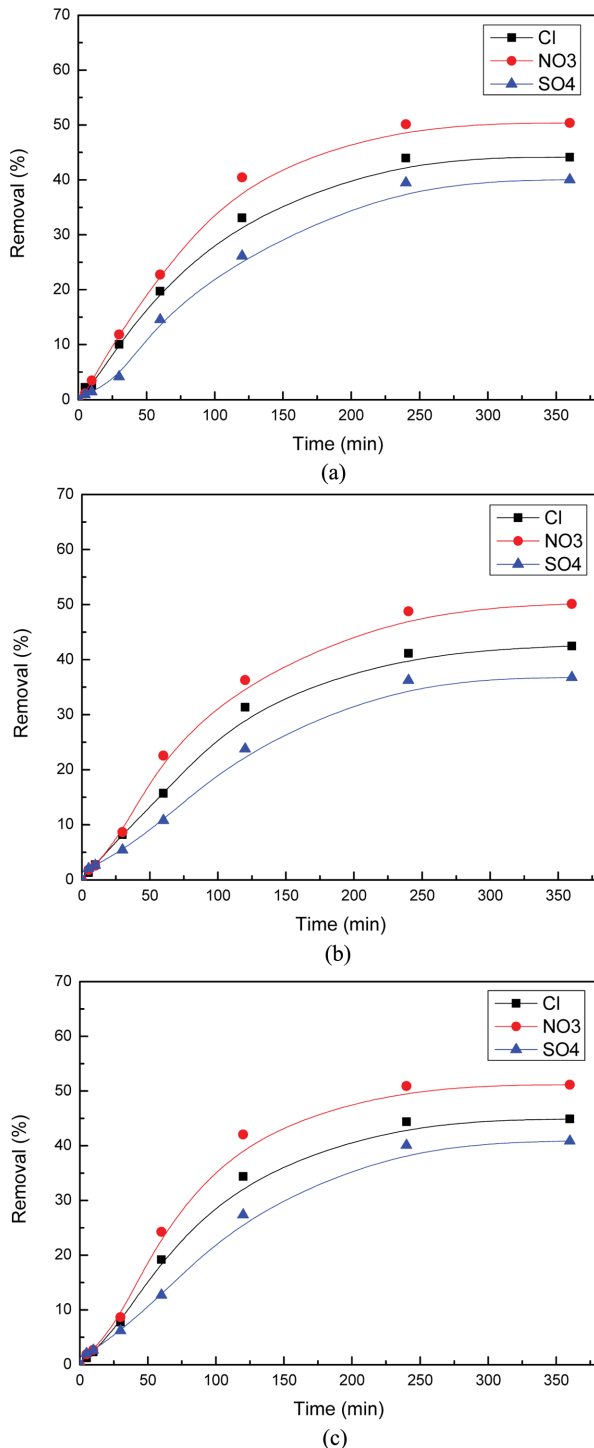


Figure 11. Anion permselectivity of (a) QPVTD-4; (b) QPVTD-10; (c) QPVTD-14 membrane.

제의 농도, 반응온도를 변수로 하여 합성한 QPVTD 음이온교환막 각 변수에서 가장 우수한 물성을 나타내는 3가지 이온교환막인 QPVTD-4, QPVTD-10, QPVTD-14 막의 질산염, 황산염, 염소의 혼합 용액 중 질산염 선택투과성 실험을 하

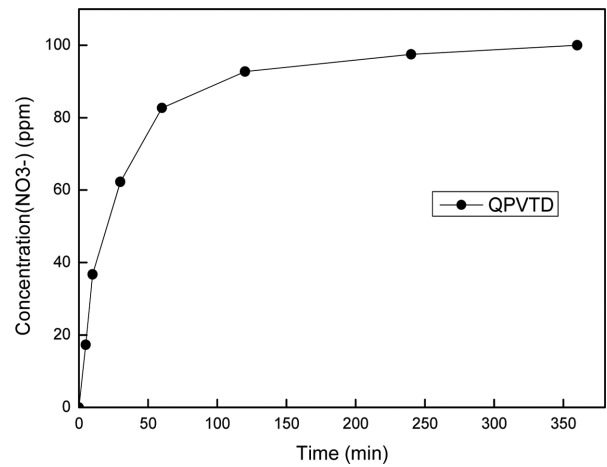


Figure 12. Ion permeability of QPVTD membrane in the NO₃⁻ solution.

Table 4. Gibbs Hydration Energy of Anion²⁵

Anion species	$-\Delta G_h(\text{kJ/mol})^a$
NO ₃ ⁻	270
Cl ⁻	317
SO ₄ ²⁻	1000

^a $-\Delta G_h$: Gibbs hydration energy.

여 결과를 Figure 11에 나타내었다.

측정한 막의 음이온 제거율은 매우 유사한 결과를 나타내었다. QPVTD-4, QPVTD-10, QPVTD-14 막의 질산염 제거율은 각각 50.3, 50.1, 51.1%로 거의 비슷한 값을 나타내었다. Figure 11을 보면 NO₃⁻의 제거율이 모두 Cl⁻, SO₄²⁻보다 높은 것을 확인하였다. 이는 수중에 포함되어 있는 음이온 중에서 NO₃⁻를 상대적으로 많은 양을 선택적으로 제거 가능하다고 판단된다.

Figure 12는 질산염 단일용액에서의 QPVTD 음이온교환막의 질산염제거율을 나타낸다. 단일용액에서는 NO₃⁻이온을 100% 제거하지만 혼합용액에서는 경쟁이온이 존재하기 때문에 NO₃⁻이온을 모두 제거하지 못한다. 하지만, 다른 이온보다 NO₃⁻의 제거율이 높은 이유는 QPVTD 음이온교환막이 갖는 특성으로 이온의 친수성을 나타내는 Gibbs hydration energy로 설명이 가능하다. 각 음이온의 Gibbs hydration energy를 Table 4에 나타내었다. 세 가지 이온 중에 가장 낮은 값을 갖는 NO₃⁻이온은 상대적으로 소수성을 갖지만 관능기인 4차 암모늄기는 친수성을 갖기 때문에 NO₃⁻이온을 배척하는 것으로 사료된다.²⁶

이러한 결과를 통하여 일정 반응시간, 온도, 농도를 초과한 반응조건들은 이온선택성에 미치는 영향이 미미하다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 가장 효율적인 반응조건은 반응시간

24시간, 관능화제 농도 14.3 wt%, 반응온도 100~110 °C가 가장 이상적인 관능화 반응 조건임을 확인하였다.

결 론

본 연구는 VI-TFEMA-DVB로 공중합체를 합성하고 quaternization 관능화 반응을 통하여 질산염 선택투과성이 있는 QPVTD 음이온교환막을 합성하였다. 관능화반응 시 합성 조건(시간, 온도, 농도)을 변화하여 최적 반응 조건을 규명한 논문으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 관능화 반응시간과, 관능화제의 농도가 높아질수록 함수율, 팽윤율, 이온교환용량은 증가하고, 전기저항은 감소하였으며 24시간, 14.3 wt% 이후에는 거의 변화가 없었다.

2) 관능화 반응온도가 증가함에 따라 함수율, 팽윤율, 이온교환용량은 증가하고, 전기저항은 감소하였지만 100~110 °C를 기점으로 반대 현상이 나타났다.

3) 합성 QPVTD 음이온교환막의 가장 우수한 함수율, 팽윤율, 이온교환용량, 전기저항은 각각 51.2, 33.1%, 1.04 meq/g, $5.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 나타났다.

4) 각 변수별로 가장 우수한 QPVTD 음이온교환막의 질산염 선택투과성은 큰 차이가 없었으며 일정 반응조건 이상이 되면 질산염 선택성에 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

5) QPVTD 음이온교환막의 관능화 최적조건은 반응시간 24시간, 관능화제 농도 14.3 wt%, 반응온도 100~110 °C가 최적임을 확인하였고, 합성된 QPVTD-4 막의 물성이 가장 이상적이었다. 또한 이렇게 합성된 QPVTD 음이온교환막은 질산염에 대한 선택투과성을 갖는 것을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 산학연 공동연구법인 지원사업(2014) 및 한국연구재단을 통해 미래창조과학부의 미래유망 융합기술 파이오니어사업(2014008092) 재원으로 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Bhatnagar and M. Sillanp, *Chem. Eng. J.*, **168**, 493 (2011).
2. H. Song, Y. Zhou, A. Li, and S. Mueller, *Desalination*, **296**, 53 (2012).
3. S. Ghafari, M. Hasan, and M. K. Aroua, *Bioresour. Technol.*, **99**, 3965 (2008).
4. O. Altintas, A. Tor, Y. Cengeloglu, and M. Ersoz, *Desalination*, **239**, 276 (2009).
5. P. C. Mishra and R. K. Patel, *J. Environ. Manage.*, **90**, 519 (2009).
6. K. Kesore, F. Janowski, and V. A. Shaposhnik, *J. Memb. Sci.*, **127**, 17 (1997).
7. K. Kimura, M. Nakamura, and Y. Watanabe, *Water Res.*, **36**, 1758 (2002).
8. A. Kapoor and T. Viraraghavan, *J. Environ. Eng.*, **123**, 371 (1997).
9. K. Mizuta, T. Matsumoto, Y. Hatate, K. Nishihara, and T. Nakanishi, *Bioresour. Technol.*, **95**, 255 (2004).
10. M. Alikhani and M. R. Moghbeli, *Chem. Eng. J.*, **239**, 93 (2014).
11. S. Ben Hamouda, K. Touati, and M. B. Amor, *Arab. J. Chem.*, (2012).
12. S. Shams, *Assessing innovative technologies for nitrate removal from drinking water*, Waterloo, Canada, 2010.
13. K. S. Ha, *J. Environ. Eng.*, **19**, 49 (1997).
14. T. W. Xu, Y. Li, L. Wu, and W. H. Yang, *Sep. Purif. Technol.*, **60**, 73 (2008).
15. T. Xu, *J. Memb. Sci.*, **263**, 1 (2005).
16. A. A. Hekmatzadeh, A. Karimi-Jashani, N. Talebbeydokhti, and B. Kløve, *Desalination*, **284**, 22 (2012).
17. F. Guesmi, C. Hannachi, and B. Hamrouni, *Can. J. Chem. Eng.*, **91**, 1465 (2013).
18. T. Sata, K. Teshima, and T. Yamaguchi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1475 (1996).
19. M. J. Ariza and T. F. Otero, *J. Memb. Sci.*, **290**, 241 (2007).
20. Y. Berbar, M. Amara, and H. Kerdjoudj, *Desalination*, **223**, 238 (2008).
21. H.-M. Park, S.-G. Park, C. W. Hwang, and T. S. Hwang, *J. Memb. Sci.*, **447**, 253 (2013).
22. C. W. Hwang, H.-M. Park, C. M. Oh, T. S. Hwang, J. Shim, and C.-S. Jin, *J. Memb. Sci.*, **468**, 98 (2014).
23. A. Bobrowski and B. Grabowska, *Metall. Foundry Eng.*, **38**, 73 (2012).
24. A. Shoaib, N. Akhtar, and N. A. Aftab, *Pakistan J. Phytopathol.*, **25**, 105 (2013).
25. T. Sata, T. Yamaguchi, and K. Matsusaki, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12875 (1995).
26. D. Clifford and W. J. Weber, Jr., *React. Polym. Ion Exch. Sorbents*, **1**, 77 (1983).