(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0023492
(43) 공개일자 2011년03월08일

(51) Int. Cl.
C08J 5/22 (2006.01) *B01D 71/76* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0081413
(22) 출원일자 2009년08월31일
심사청구일자 2009년08월31일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교
(72) 발명자
황택성
대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 404-1703
신경섭
대전광역시 중구 문화동 센트럴아파트 212-1704
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 초음파와 무용제 직접 관능화 방법에 의한 이온교환막의 제조방법

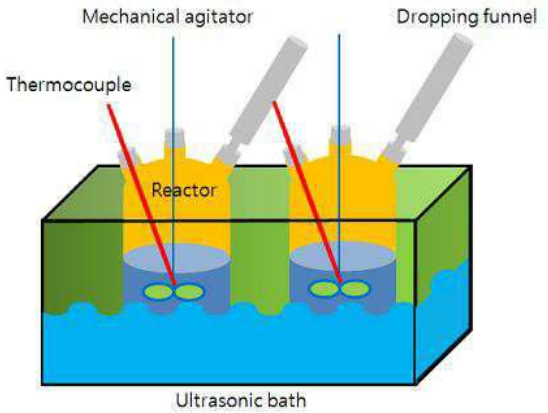
(57) 요 약

본 발명은 초음파와 무용제 직접 관능화 방법에 의한 이온교환막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고강도와 내구성을 지닌 고분자 수지를 산 용액 중에서 초음파 처리를 통하여 고분자 표면에 이온교환 관능기를 도입한 이온교환막의 제조방법에 관한 것이다.

이러한 고강도와 내구성을 지닌 고분자에 도입된 이온교환 관능기는 우수한 이온교환능력 뿐만 아니라 오염물질 및 극성을 갖는 유무기 중금속 오염원에 대한 내구성을 함께 가질 수 있는 특징을 나타낸다. 보다 구체적으로는 고강도와 내구성을 지닌 고분자 수지 및 가교제, 열개시제를 포함하는 반응용 용액을 이용하여 용매 캐스팅(solvent casting)법에 의해 막을 형성하는 단계; 상기 막을 산 용액 하에서 초음파 처리를 통해 술폰화하여 양이온교환기로 술폰산($-SO_3^-$)기를 형성하는 단계;를 포함하는 이온교환막의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 이온교환막은 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 뛰어나고, 가공성이 향상되어 전기투석용 복합막에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김용태

충청남도 논산시 노성면 장구리 177-3번지

최은정

대전광역시 서구 월평동 누리아파트 104-1203

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0452 / 2009-1367

부처명 지식경제부 / 중소기업청

연구관리전문기관

연구사업명 전문클러스터사업 / 산학협력실지원사업

연구과제명 수중 경도물질 선택성 양이온교환막의 개발 / 고도 선택성 초기능 이온교환 나노섬유 소재 및 응용기술개발

기여율

주관기관 대덕연구개발특구지원본부 / 중소기업청(산학협력실지원사업)

연구기간 2009년 04월 01일~2010년 03월 31일 / 2009년 07월 01일~2010년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

이온교환막의 제조방법에 있어서, 고강도와 내구성을 지닌 고분자 수지를 산 용액 중에서 초음파 처리를 통하여 고분자 표면에 이온교환 관능기를 도입한 이온교환막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 고분자는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리스틸렌, 폴리이미드, 폴리술폰에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이온교환막의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 산 용액에서의 초음파 처리 시 주파수 범위는 25 KHz ~ 1000 KHz인 것을 특징으로 하는 이온교환막의 제조방법.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 이온교환막.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초음파와 무용제 직접 관능화 방법에 의한 이온교환막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고강도와 내구성을 지닌 고분자 수지를 산 용액 중에서 초음파 처리를 통하여 고분자 표면에 이온교환 관능기를 도입한 이온교환막의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 사용되고 있는 이온교환막은 공정이 간편하고, 특정이온에 대한 선택성이 뛰어나며, 응용범위가 넓어 특히 화석원료 사용량을 감소시켜 환경오염을 저감할 수 있는 신 재생에너지 생산 청정기술로 세계적인 주목을 받고 있다. 최근 들어 소형 노트북, 컴퓨터, 핸드폰 등의 전자제품 사용 급증으로 인해 이에 필요한 고수명, 고성능의 배터리 개발 및 핵심소재인 새로운 연료전지의 개발 필요성에 따라 이온교환에 대한 연구가 활발히 진행 되고 있다.

[0003] 이온교환막은 수용액 중의 양이온 및 음이온을 선택적으로 분리할 수 있어 연료전지, 전기투석, 산과 염기 회수를 위한 물 분해 전기투석, 산세 폐액으로부터 산 및 금속화학종을 회수하기 위한 확산투석, 초순수 공정 등 폭넓게 사용되고 있으며, 최근 선진국에서는 고성능 이온교환막이 개발됨에 따라 그 응용범위는 더욱 확대되고 있다. 그러나 국내의 경우, 이온교환막의 제조 및 응용에 대한 기술축적이 매우 부족한 실정으로 이 분야에 대한 학문적 발전은 물론 기술 선점을 통한 고성능의 새로운 이온교환막 제조기술 개발이 시급한 실정이다.

[0004] 현재 연료전지막, 전극막 등에 사용되고 있는 상용화 이온교환막은 술폰화된 폴리스티렌(Sulfonated polystyrene), 듀퐁(Du Pont)사에서 제조한 Nafion™(이하 '나피온' 이라 함)등을 들 수 있다. 그러나 상기 술폰화된 폴리스티렌은 건조하게 되면 취성의 증가로 부서지게 되어 박막화나 복합막 등의 형태로 성형이 어렵게 되며 전극으로 가공 시에 기계적 안정성이 뒤떨어진다는 단점을 갖고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해서는 폴리스티렌의 술폰화 비율을 낮추는 방법 또는 막의 두께를 두껍게 하는 방법 등이 있는데, 이때에는 막의 이온교환 능력이 현저하게 떨어져 이온교환막으로서의 성능을 기대할 수 없게 된다. 또한, 나피온은 불소계 물질로서 높은 도전성과 화학적 안정성 등으로 인해 이온교환막으로 많이 사용되어 왔으나, 포함되어 있는 불소화합물

로 인해 가격이 매우 고가이며, 고온에서의 사용이 제한되는 단점을 가지고 있다.

[0005] 그 밖의 이온교환막 소재로는 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스파젠, PEEK, 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리에테르이미다졸 및 폴리페닐렌 설파이드술폰과 같이 기계적 물성이 우수한 수지를 혼합하여 양이온교환막의 기재로 사용하고 있으나 이들 막은 가격이 고가이고, 기계적 물성이 취약하여 가소제를 사용해야하는 단점을 지니고 있어 낮은 비용, 기계적 물성을 개선할 수 있는 새로운 방법의 필요성이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고강도와 내구성을 갖는 고분자 수지를 초음파 처리를 통하여 이온교환 관능기를 부여하여 제조되는 이온교환막의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

[0007] 보다 구체적으로는 상기 고분자 수지 및 가교제, 열개시제를 포함하는 반응용 용액을 이용하여 용매 캐스팅(solvent casting)법에 의해 막을 형성하는 단계; 상기 막을 산 용액 하에서 초음파 처리를 통한 이온교환 능력을 형성하는 단계;를 포함하는 초음파와 무용제 직접 관능화 방법에 의한 이온교환막의 제조방법을 통하여 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 뛰어나고, 가공성이 향상된 이온교환막용 조성물 및 이를 이용한 이온교환막의 제조방법을 제공하는데 본 발명의 목적이 있다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여 안출된 것으로, 고강도와 내구성을 갖는 고분자 수지를 초음파 처리를 통하여 이온교환 관능기를 부여하여 제조되는 이온교환막을 제공한다.

[0009] 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0010] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0011] 본 발명은 이온교환막의 제조방법에 있어서, 고강도와 내구성을 지닌 고분자 수지를 산 용액 중에서 초음파 처리를 통하여 고분자 표면에 이온교환 관능기를 도입한 초음파와 무용제 직접 관능화 방법에 의한 이온교환막의 제조방법에 관한 것이다.

[0012] 상기 고강도와 내구성을 갖는 고분자 수지는 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리비닐클로라이드(Polyvinylchloride), 폴리스틸렌(Polystyrene), 폴리이미드(Polyimide), 폴리술폰(Polysulfone)에서 선택되는 1종 또는 2종이상의 혼합물을 사용하는 것이 좋고, 고분자 형태에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 산 용액은 황산, 염산 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0013] 본 발명에 따른 이온교환막은,

[0014] a) 고강도와 내구성을 갖는 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리비닐클로라이드(Polyvinylchloride), 폴리스틸렌(Polystyrene), 폴리이미드(Polyimide), 폴리술폰(Polysulfone)에서 선택되는 1종 또는 2종이상의 혼합물인 고분자 수지;

[0015] c) 상기 고분자 수지에 초음파 처리를 통해 술폰화하여 양이온교환기로 술폰산($-SO_3^-$)기를 형성하는 단계;

[0016] 를 포함하는 공정으로 제조할 수 있다.

[0017] 상기 a) 단계의 고분자 수지들은 어느 한 종류에 한정되는 것이 아니라 필요한 요구특성에 부합되는 고분자를 선정하여 사용할 수 있으며, 본 발명에서 언급한 것에만 한정하는 것은 아니다.

[0018] 상기 a) 단계에서 고분자 수지를 필름 형태인 것을 사용할 때 필름의 두께는 30 ~ 50 ㎛인 것이 좋고, 상기 범위일 때 이온교환막의 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 뛰어난 이점이 있다.

[0019] 다음으로 상기 b) 단계의 술폰화 반응을 위해 95% 황산에 a) 단계의 고분자 수지를 침적시켜 양이온교환기로

술폰산($-SO_3^-$)기를 형성할 수 있으며, 이때 사용되는 초음파 조건은 통상적인 주파수 범위의 초음파로 처리하는 과정을 의미하며, 통상 25 KHz ~ 1000 KHz의 초음파를 이용하여 처리하는 과정을 의미한다. 초음파 주파수가 25 KHz이하일 경우에는 주파수의 세기가 낮아 술폰화 반응을 일으킬 수가 없으며, 주파수가 1000 KHz보다 높을 경우에는 초음파에 따른 폴리머 및 폴리머 필름 표면의 손상을 유발할 수 있다. 또한 초음파 처리 시 온도는 일반적인 화학반응 온도의 범위로 실시할 수 있으며, 바람직하게는 20 ~ 60 ℃, 보다 바람직하게는 30 ~ 50℃이다. 초음파 처리 시 화학반응의 온도가 30 ℃ 미만일 경우에는 낮은 온도로 인해 술폰화 반응이 저하되는 결과를 나타내며, 온도가 50 ℃ 이상일 경우에는 과도한 반응으로 인한 화학반응의 부반응이 생길 가능성이 있다. 상기에 있어서 고분자 수지를 초음파 처리를 통하여 이온교환기를 도입하는 데 있어서, 본 발명은 도 1과 같은 장치를 이용하여 초음파 처리하게 된다. 본 발명에 따른 이온교환막은 술폰산기의 농도가 높아 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 뛰어나고 유연한 이점이 있다.

효 과

[0020] 본 발명에 따른 고강도와 내구성을 지닌 고분자 수지를 산 용액 중에서 초음파 처리를 통하여 고분자 표면에 이온교환 관능기를 도입한 이온교환막의 제조방법에 의해 제조되는 이온교환막은 술폰산기를 형성함으로써 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 뛰어나고, 가공성이 향상되는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명하나, 이는 발명의 구성 및 효과를 이해시키기 위한 것일뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0022] [실시예 1]

[0023] 술폰화 반응을 위하여 폴리비닐클로라이드(PVC)(M.W : 80,0000)를 술폰화 개시제로 silver sulfate를 첨가한 95% 황산에 상기 폴리머를 침적시킨 후 도 1의 초음파 발생기에 투입한다. 이때 초음파 주파수는 30 KHz이였으며, 반응 온도는 40 ℃에서 4시간 동안 술폰화 반응을 진행하였으며, 술폰화 반응 종결 후, 증류수를 이용하여 미반응 황산을 제거하였다. 미반응 황산이 제거된 폴리머는 50 ℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 이온교환막을 제조하였다.

[0024] [실시예 2]

[0025] 술폰화 반응을 위하여 폴리비닐클로라이드(PVC)(M.W : 80,0000)를 술폰화 개시제로 silver sulfate를 첨가한 95% 황산에 상기 폴리머를 침적시킨 후 도 1의 초음파 발생기에 투입한다. 이때 초음파 주파수는 40 KHz이였으며, 반응 온도는 45 ℃에서 4시간 동안 술폰화 반응을 진행하였으며, 술폰화 반응 종결 후, 증류수를 이용하여 미반응 황산을 제거하였다. 미반응 황산이 제거된 폴리머는 50 ℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 이온교환막을 제조하였다.

[0026] [실시예 3]

[0027] 술폰화 반응을 위하여 폴리비닐클로라이드(PVC)(M.W : 80,0000)를 술폰화 개시제로 silver sulfate를 첨가한 95% 황산에 상기 폴리머를 침적시킨 후 도 1의 초음파 발생기에 투입한다. 이때 초음파 주파수는 50 KHz이였으며, 반응 온도는 50 ℃에서 4시간 동안 술폰화 반응을 진행하였으며, 술폰화 반응 종결 후, 증류수를 이용하여 미반응 황산을 제거하였다. 미반응 황산이 제거된 폴리머는 50 ℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 이온교환막을 제조하였다.

[0028] [비교예 1]

[0029] 술폰화 반응을 위하여 폴리비닐클로라이드(PVC)(M.W : 80,0000)를 술폰화 개시제로 silver sulfate를 첨가한 95% 황산에 상기 폴리머를 침적시킨 후 반응 온도는 40 ℃에서 4시간 동안 술폰화 반응을 진행하였으며, 술폰화 반응 종결 후, 증류수를 이용하여 미반응 황산을 제거하였다. 미반응 황산이 제거된 폴리머는 50 ℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 이온교환막을 제조하였다.

[0030] [비교예 2]

[0031] 술폰화 반응을 위하여 폴리비닐클로라이드(PVC)(M.W : 80,0000)를 술폰화 개시제로 silver sulfate를 첨가한 95% 황산에 상기 폴리머를 침적시킨 후 반응 온도는 50 ℃에서 4시간 동안 술폰화 반응을 진행하였으며, 술폰화 반응 종결 후, 증류수를 이용하여 미반응 황산을 제거하였다. 미반응 황산이 제거된 폴리머는 50 ℃ 진공오븐에

서 24시간 동안 건조하여 이온교환막을 제조하였다.

[0032] [시험예 1]

[0033] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조한 이온교환막의 이온교환용량 및 기계적 물성에 대한 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0034] 이온교환용량 측정

[0035] 건조된 이온교환막을 1N HCl 수용액으로 1차 세척 한 후, 다시 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 2차 세척 하였다. 50 ℃ 진공오븐에서 하루 이상 건조 시킨 다음, 건조된 이온교환막의 무게를 재고 200 mL 삼각플라스크에 넣는다. 0.1N NaOH 수용액 100 mL를 가하고 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 이 후, 0.1N HCl 용액으로 적정을 한 후, 다음 식을 이용하여 이온교환용량을 측정하였다.

[0036] $$IEC\,(meq/g.dry) = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH}) - (V_{HCl} \times N_{HCl})}{Weight\ of\ sample}$$

[0037] V_{HCl}와 V_{NaOH}는 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 전체 부피이며, N_{HCl}와 N_{NaOH}는 HCl과 NaOH의 노르말 농도를 나타낸다.

[0038] 기계적 물성 측정(인장강도)

[0039] 이온교환막의 인장강도는 인장강도 시험기를 이용하여 측정하였으며, 시편은 길이 100 mm, 외폭 25 mm, 내폭 5 mm인 아령형을 사용하였고, 길이 20 mm, 폭 5 mm 부위의 시편으로 시험편을 잡아 늘릴 때의 Strain-Stress의 curve로 초기로부터 파단 시까지의 신장에 대한 응력의 방법으로 측정하였으며, 인장강도는 ASTM D 882의 방법으로 측정하여 확인하였다.

[0040] [표 1] 이온교환막의 이온교환용량 및 기계적 물성 성능 평가

[0041]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
이온교환용량 (meq/g)	2.6	2.7	2.9	1.5	1.7
인장강도 (kg_f/cm^2)	180	220	240	140	160

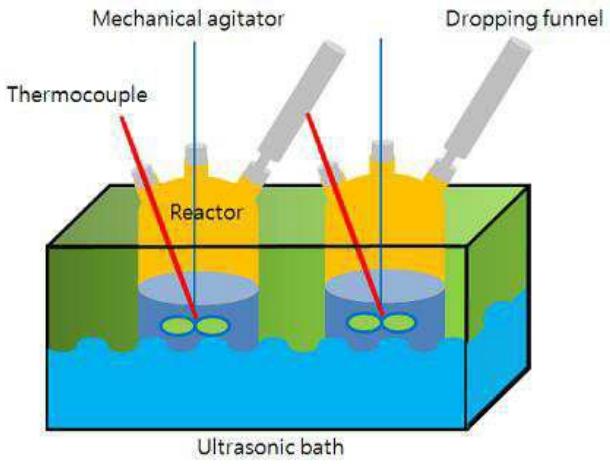
[0042] 상기 표 1에서 살펴본 바와 같이, 실시예 1~3에 의해 제조된 이온교환막의 경우 비교예 1~2에 의해 제조된 이온교환막보다 초음파로 처리됨으로써 술폰화 반응이 향상 된 효과로 인해 막이 불안정(brittle)하지 않아 보는 바와 같이 아주 높은 이온교환용량을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 또한 실시예 1~3에 의해 제조된 이온교환막의 경우 비교예 1~2에 의해 제조된 이온교환막보다 기계적 강도(인장강도)가 월등하게 향상된 수치를 보였다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 일실시예 따른 초음파 발생기를 나타낸 것이다.

도면

도면1


Mechanical agitator
Dropping funnel
Thermocouple
Reactor
Ultrasonic bath