

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08J 5/22
C25B 13/08

(45) 공고일자 1991년06월17일
(11) 공고번호 특1991-0003960

(21) 출원번호	특 1983-0000637	(65) 공개번호	특 1984-0003704
(22) 출원일자	1983년 02월 17일	(43) 공개일자	1984년 09월 15일
(30) 우선권주장	82-004575 1982년 02월 17일 영국 (GB)		
(71) 출원인	임페리알 케미칼 인더스트리스 피엘시 데이비드 제임스 알렌		
	영국, 런던 에스더블유 1피 3제이에프, 밀뱅크, 임페리알 케미칼 하우스		

(72) 발명자 야누스 조세프 헨리 크라우즈
영국, 더블유에이7 4큐디, 체셔, 런던, 더 히드
피터 존 스미스
영국, 더블유에이7 4큐디, 체셔, 런던, 더 히드
로빈 앤드류 울하우스
영국, 더블유에이7 4큐디, 체셔, 런던 더 히드
(74) 대리인 목돈상

심사관 : 조인제 (책자공보 제2330호)

(54) 이온 교환막의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

이온 교환막의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 이온 교환막의 제조, 특히 전해조에 사용하기에 적절한 이온 교환막의 제조에 관한 것이다.

전해조는 다수의 양극과 음극을 포함하고 있으며 각 양극은 전해조를 다수의 양극 및 음극 격실들로 나누는 이온 교환막에 의하여 인접한 음극으로부터 분리되어진다는 것이 알려져 있다. 이같은 전해조의 양극 격실은 공통 헤더(common header)로부터 전해조로 전해액을 적절히 공급하는 장치 및 전해조로부터 전해생성물을 제거하는 장치가 구비된다. 유사하게, 전해조의 음극 격실은 전해조로부터 전해생성물을 제거하는 장치가 구비되며, 전해조로 물 또는 기타 액체를 공급하는 장치가 임의로 구비된다. 이 전해조는 단극(monopolar) 또는 이극(bipolar)형이어도 된다.

예를 들어 필터 프레스형(filter press type) 전해조는 예컨대 150개에 이르는 교체되는 양극 및 음극과 같이 더 많은 양극과 음극을 포함해도 되지만, 예컨대 50개의 음극과 교대로 되는 50개의 양극과 같이 많은 수의 교체되는 양극과 음극을 포함한다.

이같은 전해조에서 막은 본질적으로 불투성이고 사용중에 예컨대 수화 이온종류 같은 이온종류는 전해조의 양극과 음극 격실 사이에 있는 막을 가로질러 운반된다. 따라서, 알칼리 금속 염화물 수용액이 양이온 교환막이 장치되어 있는 전해조에서 전해될 때, 용액은 전해조의 양극 격실로 공급되고 전해에서 생성된 염소와 소모된 알칼리 금속 염화물 수용액은 양극 격실로부터 제거되며, 알칼리 금속 이온은 물 또는 묽은 알칼리금속 수산화물 용액이 공급되어지는 전해조의 음극 격실로 막을 가로질러서 운반되고, 알칼리금속 수산화물과 수산이온의 반응에 의하여 생성된 수소와 알칼리금속 수산화물 용액은 전해조의 음극 격실로부터 제거된다.

상술한 형태의 전해조는 염화나트륨 수용액의 전해에 의한 염소와 수산화나트륨의 제조에 특히 사용된다.

이같은 전해조에 사용될 이온 교환막은 일반적으로 양이온 교환막이고, 특히 전해조내의 액체가 클로르-알칼리 전해조에서와 같이 부식성일 경우, 막은 산 그룹, 또는 산 그룹의 유도체를 함유하는 폴리머 필름이 되어도 된다. 적절한 산 그룹은 설펡산, 카르복실산 또는 포스포산, 혹은 이들의 유도체들이다.

이온 교환막은 일반적으로 2mm에서 0.2mm 범위의 두께를 가진 필름의 형상으로 된다. 비록 이온 교환막이 전기 도전성이지만 전기저항을 가지며, 전해조가 작동되는 전압은 부분적으로 막의 저항에 의존한다. 막의 전기저항은 막의 두께의 함수이며, 전해조의 작동전압과 또한 막의 자재비를 감소시

키기 위하여, 막의 두께는 감소되는 것이 바람직하다.

더욱이, 이같은 전해조에서 막은 예컨대 가스켓사이에 고정하므로써 전해조에 고착된다. 막은 전해조에 팽팽한 상태로 설치되어지고 전해조에 전해액이 채워져서 전해조가 작동될 때 거의 팽팽한 상태로 유지되는 것이 바람직하다. 그러나, 전해조에 막이 건조한 상태에서 설치되고 그 안에서 팽팽하게 고정되면 전해액이 전해조내의 막과 접촉되어질 때 막이 부풀고 팽창하여 늘어지게 되고 주름이 잡히기까지도 한다. 그 결과 기체는 불균등하게 방출되며 전해조의 전압을 증가시킨다. 이것은 전해조가 양극과 음극 갭이 작거나 또는 0으로 작동되도록 설계될 경우 특히 불리한 것이다.

사용중 막이 부푸는 이 문제점을 경감하기 위하여, 전해조에 막을 설치하기 전에 막을 물, 염화나트륨 수용액 또는 수산화나트륨 수용액에 담가서 막을 미리 부풀리는 것이 제시되었다. 이상적으로는, 막은 건조한 막이 전해조에서 전해액과 접촉하여 부풀어지게 되는 정도와 대략 같은 정도까지 미리 부풀어져야 한다. 미합중국 특허 제4000057호에는 전해조에 막을 설치하기 전에 막을 미리 부풀리는 방법이 설명되어 있는바, 그 방법은 막을 액체 매체와 접촉시킨후에 막이 최소한 4시간동안 시간에 대해 거의 단조로운 곡선을 나타내는 액체와 접촉시키는 것으로 구성된다. 적절한 액체 매체로는 예컨대 에틸렌 글리콜, 글리세린 및 더 고급의 지방 알코올이 포함된다.

비록 상술한 방법이 막이 전해조내의 전해액과 접촉할 때 막의 부풀음의 문제를 해소하는데 도움이 되지만 그래도 상당히 문제점이 있는 것이다. 따라서, 미리 부풀려진 막은 젖어있고 전해조에 설치하는 중에도 계속 젖어있으므로 취급이 곤란하다. 예컨대 막이 부식성 소다 용액 같은 부식성 액체와 접촉되어 미리 부풀려졌을 경우 특별한 취급주의를 해야 한다. 또한 젖은 막을 예컨대 한상의 가스켓사이에 누설 방지되게 전해조를 고착하는데 어려움이 있다.

또한 일본특허공보 제54029892호에는 막의 단위면적당 중량을 줄이기 위하여 사용된 퍼플로로 카본 양이온 교환막을 100℃와 막의 분해온도 사이에서 5내지 50kg/cm²의 압력으로 압축하여 재생하는 것이 제시되었다.

본 발명은 이온 교환막의 두께가 축소되는 방법에 관한 것으로, 이 방법에 의하여 전해조에서 감소된 전압으로 작동되며 이같은 전해조에 사용시 주름이 잡히지 않고 또한 증가된 전류 효율로 전해 생성물이 생성되어진다.

본 발명에 의하면 이온 교환 그룹 또는 이온 교환 그룹으로 전환될 수 있는 그룹을 함유하고 있는 유기폴리머의 이온 교환막의 제조방법이 제공되는바, 이 방법에서 막은 막의 단위 중량당 표면적을 증가시키기 위하여 확장되고, 막의 필름이 상승된 온도에서 가열되며 또한 막은 막의 단위중량당 표면적을 증가시키기 위하여 상기 상승된 온도에서 신장되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 방법에서 막의 단위중량당 표면적을 증가시키도록 신장되어 막이 확장 되어지는 것이다. 이와 같은 막의 확장은 막을 부풀려서 확장시키는 액체 매체의 사용에 의존하지 않는다. 실제로, 신장에 의한 확장은 건조한 막에서 일반적으로 수행되어지고 또한 수행되는 것이 바람직하며 따라서 액체 매체의 사용에 관련된 상당한 결점을 피하게 된다. 더구나, 확장은 단지 막을 상승된 압력 및 온도에서 압축하므로써만 수행되는 것은 아니다.

본 발명의 방법에서 상승된 온도에서 신장됨에 의하여 수행되는 막의 최소한 어느정도의 확장은 막이 낮은 온도 예컨대 "고착(lock)"되고 따라서 이같이 제조된 막은 전해조에 사용하기에 특히 적합한 형상으로 된다.

이온 교환막은 전해조내에서 전해액과 접촉될 때 전해액을 흡수하여 부풀어서, 비록 막이 전해조에 팽팽하게 설치될지라도 막의 확장은 느슨해지고 막의 표면이 평탄하지 않게 되며 주름잡힌 막이 되기도 한다. 막이 주름잡히면 막의 표면으로부터 가스의 방출이 형편없게 되고 결과적으로 전해조의 작동 전압을 증가시킨다.

본 발명의 방법으로 제조된 확장 및 신장된 막이 전해조에 설치되어 전해조에 고착되고 막이 전해액과 특히 상승된 온도에서, 예컨대 알칼리 금속 염화물 수용액과 클로르-알칼리 전해조내에서 95℃와 같이 높은 온도에서 접촉될 때 비록 막이 물론 전해조에서 다시 당겨질지라도 막에 고착된 확장은 풀어지거나 혹은 부분적으로 풀어지고, 막은 그 원상태로 수축되려고 한다. 이같은 수축경향은 막을 전해액과 접촉시키기에 의하여 초래되는 부풀음으로 야기되는 막의 확장에 의해 방해되어서 전해조에 설치된 막은 팽팽하게 유지되고 사용중에 주름이 잡혀지지 않는다.

신장시킨 막의 대부분의 확장이 막에 고착되도록 막이 확장 및 신장된 상태로 다시 신장되는 동안 막은 상승된 온도로부터 낮은 온도까지 냉각된다. 그러나, 이같은 막이 전해조에 사용될 때 막이 상승된 온도에서 전해액과 접촉될 때 생기는 막의 수축은 전해액의 흡수에 의하여 막의 부풀음으로 야기되는 확장보다 훨씬 크고, 막은 찢어지려고 한다. 찢어지려고 하는가 아닌가는 물론 신장시킨 막의 확장의 정도에 따른다.

신장시킴에 의하여 이루어진 막의 확장정도가 예컨대 단위 중량당 표면적이 크게 증가된 따라서 전해조에서 상당히 감소된 전압으로 작동될 수 있는 막을 제조하기 위하여 상당할 경우, 확장 및 신장된 막은 먼저 상승된 온도에서 가열되고 후에 막을 낮은 온도로 냉각하는 것이 바람직하다. 이런 방법으로 충분한 확장이 막에 "고착"되어 막이 전해조에 사용중에 주름이 잡히지 않으며 또한 사용중 막이 찢어지려는 경향이 해소된다.

막의 신장은 막을 찢지않도록 주의하여 되어져야 한다. 본 발명의 방법에서와 같이 막의 신장중에 상승된 온도의 사용은 막이 찢기는 것을 피하는데 크게 도움을 준다.

막의 신장은 예컨대 막을 상이한 원주속도로 작동되는 로울러들 사이 및 주위로 통과시키므로써 되어지고 확장 및 신장된 막은 필요하면 낮은 온도로 냉각되기전에 어니일 되어진다(annealed).

혹은, 막의 맞은편 주면에 신장력을 가하여 신장되어도 되며, 확장 및 신장된 막은 필요하면 낮은

온도로 냉각되기전에 어니일된다. 막의 신장은 신장프레임 또는 기계에 의하여 되어진다.

막은 단축방향으로 또는 양축방향으로 신장되고, 양축방향의 신장은 동시에 두방향으로 또는 순차적으로 되어진다.

막이 단축방향으로 신장될 때 비교적 굳은 재료의 스트립이 막의 맞은편 주연에 부착되어 막이 신장되는 방향에 대해 횡방향으로 막이 수축되는 것을 방지한다.

일반적으로 본 발명의 방법에 의하여 신장되는 막의 확장은 막의 단위중량당 최소한 5%의 표면적의 증가, 즉 막의 두께에 5%의 감소가 되도록 될 것이다.

막이 추후에 전해조에 사용될 때 막의 수축을 방지하기 위하여 막의 단위중량당 표면적의 15%-20%의 증가면 충분할 것이다.

막의 확장이 막의 전해조에 사용될 때 전압이 상당히 감소되게 하기 위해 신장에 의하여 되어지는 확장은 막의 단위중량당 표면적의 최소한 50%의 증가, 바람직하게는 최소한 100%의 증가, 즉 막의 두께의 최소한 50%, 바람직하게는 최소한 100%의 감소가 되도록 되는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법으로 지극히 얇은 막이 제조될 수 있지만, 확장 및 신장된 막은 지나치게 얇아서 전해조에 사용될 때 극히 손상받기 쉽도록 되어서는 안된다. 일반적으로 확장 및 신장된 막은 최소한 0.02mm, 바람직하게는 0.1mm의 두께가 될 것이다.

막의 신장이 이루어지는 상승된 온도는 막의 성질에 따른다. 그러나 일반적으로 40℃이상, 바람직하게는 55℃이상으로 될 것이다. 특수한 막에 사용될 적절한 온도는 간단한 실험으로 선정된다. 그 온도는 막의 유기폴리머가 녹거나 또는 상당히 열화될 정도로 높아서는 안된다. 일반적으로 신장이 이루어지는 상승된 온도는 150℃ 이상이 되지 않을 것이다.

확장 및 신장된 막이 어니일되는 경우, 어니일링 온도는 막이 신장되는 상승된 온도와 비슷하거나 동일하다. 어니일링 온도는 신장되어지는 온도보다 높아도 된다. 확장 및 신장된 막이 어니일 되는 시간은 막이 추후에 낮은 온도로 냉각될 때 막에 고착되는 막의 확장 정도를 결정할 것인바, 이 어니일링 시간이 길수록 막에 고착되는 확장 정도가 적을 것이다. 일반적으로 어니일링 시간은 최소한 1분이 될것이나, 일반적으로 5시간 이상이 되지는 않는다.

막이 냉각되는 낮은 온도는 어떤 다시 신장되는 힘이 막으로부터 제거될 때 막이 급속히 느슨해지지 않는 온도로 될 것이다. 막을 주위온도에서 혹은 그 근처에서 냉각하는 것이 가장 편리하다. 막이 신장에 상당한 정도로 확장되는 경우에 극히 유용한 본 발명의 다른 바람직한 예에서 막은 상승된 온도에서 신장되고 낮은 온도 예컨대 주위온도에서 또는 그 근처로 냉각되는 한편 막은 확장 및 신장된 상태에서 다시 신장되고 상승된 온도에서 신장에 의한 확장 및 냉각단계가 최소한 각각 한번 반복된다. 이런 방법으로 막의 소기의 양의 확장은 여러단계로 신장함에 의하여 이루어지고 막이 예컨대 신장중에 찢어짐에 의하여 손상될 확률이 감소된다.

이온 교환막은 산 그룹 또는 산 그룹으로 전환될수 있는 산 그룹 유도체를 함유하는 양이온 교환막으로 되는 것이 바람직하다. 많은 전해조, 특히 클로르-알칼리 전해조에서 마주치는 부식성 환경에 대하여 저항력을 갖기 위해 막은 이같은 산 그룹 또는 그 유도체를 함유하는 플로로 폴리머, 더 바람직하게는 퍼플로로 폴리머로 되는 것이 바람직하다.

적절한 산 그룹에는 설폰산, 카르복실산 또는 포스포산이 포함된다. 막은 둘 또는 그 이상의 산 그룹을 내포하여도 된다. 적절한 산 그룹의 유도체에는 이같은 그룹의 염들, 예컨대 이같은 그룹의 금속염, 특히 알칼리 금속염이 포함된다. 적절한 유도체에는 특히 가수분해에 의하여 산 그룹으로 전환될 수 있는 유도체들 예컨대 산 할로겐 그룹, 즉 $-SO_2F$ 및 $-COF$, 니트릴 그룹 $-CN$, 산 아마이드 그룹 $-CONR_2$ (여기서 R은 H 또는 알킬), 그리고 산 에스테르 그룹, 즉 $-COOR$ (여기서 R은 알킬그룹)이 포함된다.

적절한 양이온 교환막들은 예컨대 영국특허 제1184321호, 제1402920호, 제1406613호, 제1455070호 제1497748호, 제1497749호, 제1518387호 및 제1531068호에 설명된 것들이다.

본 발명의 방법에서 산 그룹의 유도체를 함유하는 막을 사용하는 것이 바람직한데 그 이유는 이같은 그룹을 함유하는 막이 더 신장되기 쉽기 때문이다. 예컨대 막이 카르복실 및 이온 교환 그룹같은 그룹을 함유하는 플로로 폴리머인 경우에 막을 카르복실 그룹이 에스테르 형태, 예컨대 메틸 에스테르 형태로 되는 형태로 신장하는 것이 바람직하다.

막이 가수분해에 의하여 이온 교환 그룹으로 전환될 수 있는 그룹을 함유하는 경우에 가수분해는 예컨대 막을 알칼리 금속 수산화물 수용액, 즉 수산화나트륨 수용액과 접촉시켜 이루어진다. 막은 가수분해시에 부푸는 경향이 있으므로 이같은 가수분해는 신장된 막이 전해조 또는 그 일부에 고착된 후에 되어지는 것이 바람직하다.

플로로 폴리머의 네트로 보강된 막은 보강네트를 신장하는데 어려움이 있으므로 바람직하지 않지만, 막은 예컨대 플로로 폴리머의 네트로 보강되어도 된다. 이 막은 적층(laminate)형태로 되거나 혹은 전극 또는 비전극재료로 코우팅되어도 된다.

확장된 막은 전해조에 또는 전해조의 일부에 어떤 편리한 장치에 의하여 고착된다. 예컨대 막은 전해조내의 한쌍의 가스켓사이에 확고히 고정되거나 혹은 막이 전해조에 설치된 프레임에 고착되거나 혹은 막이 전극에 고착되어도 된다.

본 발명의 방법은 필터 프레스형 전해조에 장치되어질 이온 교환막에 적용하기에 특히 적합하다. 필터 프레스형 전해조는 많은수의 양극과 음극을 교대로 포함하며 이온 교환막은 각 양극과 인접한 음극사이에 배치된다. 이같은 전해조는 예컨대 150개의 양극과 음극이 교대로 포함될 수도 있지만 예컨대 50개의 양극과 음극을 교대로 포함한다.

이들 전해조에서 전극은 금속 또는 합금으로 만들어질 것이다. 금속 또는 합금의 성질은 그 전극이 양극 또는 음극으로 사용될 것인가 및 그 전해조에서 전해될 전해액의 성질에 따를 것이다.

알칼리 금속 염화물의 수용액의 수용액이 전해되고 전극이 양극으로서 사용될 경우, 그 전극은 필름 형성 금속 또는 그 합금, 예컨대 지르코늄, 니오븀, 텅스텐 또는 탄탈륨으로 만들어지는 것이 적절하나, 티타늄으로 만들어지는 것이 바람직하고 양극과 표면은 전기 도전성의 전기 촉매적으로 활성인 재료의 코우팅을 적절히 지닌다. 그 코우팅은 하나 또는 그 이상의 플래티늄 그룹 금속, 즉 플래티늄, 로듐, 이리듐, 루테튬, 오스뮴 또는 파라듐 및 또는 이들 금속의 하나 또는 그 이상의 산화물로 구성된다. 플래티늄 그룹 및 또는 그 산화물의 코우팅은 하나 또는 그 이상의 비 귀금속 산화물, 특히 하나 또는 그 이상의 필름 형성 금속산화물 예컨대 이산화 티타늄과의 혼합물로 존재한다.

전기 도전성의 전기 촉매적으로 활성인 알칼리 금속 염화물 수용액의 전해를 위한 전해조에서 양극 코우팅으로 사용할 재료 및 이같은 코우팅의 부착방법은 이 분야에 공지되어 있다.

알칼리 금속 염화물 수용액이 전해되고 전극이 음극으로 사용될 경우에 전극은 철 또는 강철, 혹은 니켈같은 다른 적절한 금속으로 만들어진다. 이 음극은 전해의 수소 과전위를 감소시키도록 되는 재료로 코우팅된다.

전해조에는 어떤 적절한 전극 구조가 사용되어도 된다. 예컨대 전극은 다수의 기다란 부재, 예컨대 로드 또는 스트립으로 구성되거나 혹은 소공이 있는 표면, 예컨대 천공된 판, 메쉬 또는 익스판디드 메탈로 구성되어도 된다.

본 발명을 이하 예로서 설명한다.

[예 1]

카르복실산 그룹을 함유하는 테트라 플로로 에틸렌 및 퍼플로로비닐 에테르의 코폴리머의 음이온 교환막의 280미크론 두께의 판으로부터 35cm×30cm 장방형 단면이 절단되고, 막의 이온 교환 용량은 1.3밀리 당량 퍼 그람으로 된다.

PVC 탄성 테이프의 스트립이 판의 35cm 길이 각 주연에서 판에 부착되고 알루미늄 스트립이 판의 30cm 길이 각 주연에서 판에 부착된다. 그 다음에 이 판은 브록너 카로 11 방향기(Bruckener karo 11 orienter)에 장착되고 그 판의 온도는 방향기와 결합된 오븐내에서 67℃까지 상승된다.

알루미늄 스트립은 판에 부착된 알루미늄 스트립의 간격이 계수 1.5만큼 증가할때까지 분당 1미터의 속도로 떼어 놓아지며, PVC 탄성 스트립은 판의 웨이스팅(Waisting:잘록하게 되는 현상)을 방지하는데 도움이 된다. 방향기 장착되어있는 동안 판은 그 다음에 오븐으로부터 이동되어 공기류내에서 주위온도로 냉각된다.

판을 67℃의 온도에서 신장시키고 주위온도로 냉각하는 상기 과정은 두 번 반복되고, 그 첫 번째 반복과정에서 알루미늄 스트립의 간격은 원래의 간격보다 계수 2.5만큼 증가되고 두 번째 반복과정에서 원래 간격의 계수 4.2만큼 증가한다.

그 다음에 이같은 양이온 교환막이 방향기로부터 제거된다. 필름은 판의 원래 치수로 약간 느슨해진다. 이같이 약간 느슨해진 후의 필름의 두께는 80미크론이었다.

상술한 바와같이 제조된 양이온 교환막의 필름은 한쌍의 EPDM 고무 가스켓 사이에 단단히 팽팽하게 고정되고 7.5cm 직경의 니켈 메쉬 음극 및 RuO₂와 TiO₂가 중량비 35:65인 혼합물로 코우팅된 7.5cm 직경의 티타늄 메쉬 음극이 장치된 전해조에 설치된다.

pH 8.0의 NaCl 수용액 310g/l가 전해조의 양극 격실에 채워지고 물이 전해조의 음극 격실에 채워지며 NaCl은 90℃의 온도에서 그 전해조내에서 전해되었고 전해중에 양극 격실내의 NaCl의 농도는 200g/l였다.

염소와 고갈된 NaCl 용액이 양극 격실로부터 제거되었고 수소와 NaOH 수용액은 (중량 35%) 음극 격실로부터 제거되었다.

전해는 1kA/m²의 전류밀도에서 이루어졌으며 전해조 전압은 3.01볼트였다.

총 20일간의 전해후에 전해조가 개방되고 음이온 교환막이 검사되었다. 막은 팽팽하고 주름이 잡히지 않았음이 밝혀졌다.

비교하기 위하여 전해조에 280미크론 두께의 음이온 교환막의 판, 즉 신장과정을 거치지 않은 막이 설치된 것을 제외하고는 상기 공정을 반복하였다.

1kA/m²의 전류밀도에서 전압은 3.1볼트였고 전해조에서 제거된 막은 주름이 잡혔으며 더 이상 팽팽하지 않다는 것이 밝혀졌다.

[예 2]

예 1의 전해공정이 2kA/m²의 전류밀도에서 반복되었다. 이 경우 전압은 3.24볼트였고 예 1의 경우에서와 같이 막은 전해조에서 제거되었을 때 팽팽하고 주름이 잡히지 않았음이 밝혀졌다.

비교하기 위하여 상기 전해공정이 280미크론 두께의 양이온 교환막의 판이 즉 신장과정을 거치지 않은 막이 전해조에 설치된 것을 제외하고 반복되었다.

2kA/m²의 전류밀도에서 전압은 3.4볼트였고 전해조에서 제거된 막은 주름이 잡혔으며 더 이상 팽팽하지 않음이 밝혀졌다.

[예 3]

예 1의 전해공정이 3kA/㎡의 전류밀도에서 반복되어졌다. 이 경우 전압은 3.52볼트였고 예 1의 경우에서와 같이 막은 전해조에서 제거되었을 때 팽팽하고 주름이 잡히지 않았음이 밝혀졌다.

비교하기 위하여 상기 전해공정이 280미크론 두께의 양이온 교환막의 판이 즉 신장과정을 거치지 않은 막이 전해조에 설치된 것을 제외하고 반복되었다.

3kA/㎡의 전류밀도에서 전압은 3.7볼트였고 전해조에서 제거된 막은 주름이 잡혔으며 더 이상 팽팽하지 않았음이 밝혀졌다.

[예 4]

칼륨염의 형태로 설폰산 그룹을 함유하는 테트라 플로로 에틸렌 퍼플로로 비닐 에테르의 코폴리머의 11.5cm×11.5cm 규격의 양이온 교환막의 샘플이 PVC 테이프로 주연이 붙여졌으며, 이와같이 테이프 붙여진 막이 스텐더 프레임(stentor frame)에 고정되었다. 이 막은 180℃의 온도까지 가열되었으며 이 막이 계수 2.0만큼 인발될때까지 0.85m/min의 인발속도로 단축방향으로 인발되었다.

그 막이 예 1에 설명된 바와 같은 전해조에 설치되고 예 2의 전해공정이 뒤어어졌다. 즉 NaCl 수용액이 24kA/㎡의 전류밀도에서 전해되었다.

중량으로 25%의 농도인 NaOH 용액이 50%의 전류효율에서 만들어졌다. 전해조 전압은 2.95볼트였다.

전해조가 개방되었을 때 막은 팽팽하고 주름이 잡혀지지 않았음이 밝혀졌다. 비교하기 위하여 신장과정을 거치지 않은 상술한 바와 같은 막이 사용된 것을 제외하고는 전해공정이 반복되었다. 전해조는 3.1볼트의 전압에서 작동되었으며 NaOH는 57%의 전류효율에서 생성되었다.

전해조가 개방되었을 때 막은 주름이 잡혔으며 더 이상 팽팽하지 않았음이 밝혀졌다.

[예 5]

예 4의 신장과정이 사용된 막이 카르복실산 메틸 에스테르 그룹을 함유하는 테트라 플로로 에틸렌 및 퍼플로로 비닐 에테르 코폴리머였으며 신장중에 막이 가열된 온도가 80℃였다는 것을 제외하고는 반복되었다.

그 막이 예 1에서 설명된 바와같은 전해조에 설치되고 NaOH 용액과의 접촉에 의하여 가수분해되었으며, 예 3의 진행과정, 즉 NaCl 수용액의 3kA/㎡의 전류밀도에서의 전해가 뒤이어졌다. 중량으로 35%의 농도에서 NaOH 용액이 94%의 전류효율에서 생성되었다. 전해조 전압은 3.32볼트였다.

전해조가 개방되었을 때 막은 팽팽하고 주름이 잡혀지지 않았음이 밝혀졌다.

[예 6]

예 5에서 사용된 바와같은 카르복실산 메틸 에스테르 그룹을 함유하는 테트라 플로로 에틸렌 및 퍼플로로 비닐 에테르의 코폴리머의 이온 교환막의 샘플이 67℃의 온도에서 가열되었으며, 신장속도가 1m/min이었고 막이 계수 4.3으로, 즉 신장방향으로 원래 길이의 430%까지 신장된 것을 제외하고는 예4에서 설명된 과정에 뒤이어 스텐더 프레임상에서 단축방향으로 신장되었다. 신장완료후에 막은 공기류속에서 주위온도로 급속히 냉각되었으며 프레임에서 제거되었다.

15분동안 견딘후에 막은 신장방향으로 15%수축된 것이 밝혀졌으며 그 방향으로 원래 길이의 365%가 된 것이다.

상술한 막을 사용하여 예1의 전해공정이 반복되었다. 20일간의 전해후에 막은 팽팽하고 주름이 잡혀지지 않았음이 밝혀졌다.

[예 7-예 9]

냉각 및 스텐더 프레임에서 제거하기 전에 샘플들이 제각기 1분(예 7), 2분 (예 8) 그리고 3분(예 9)동안 가열시켜 신장을 완료한 후에 어니일 된 것을 제외하고는 예6의 공정이 3개의 별도의 샘플들에 반복되었다.

프레임에서 제거한 후 15분동안 지난후에 막들은 신장방향으로 제각기 11%(예7), 10%(예8) 및 9%(예 9)만큼 수축된 것이 밝혀졌다. 즉 그 방향으로 막들이 그 원래길이의 383%(예7), 387%(예8) 및 391%(예9)로 된것이다.

상술한 막들을 사용하여 예 1의 전해공정이 반복되었다. 20일간 전해한 후에 각 막은 팽팽하고 주름이 잡혀지지 않았음이 밝혀졌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

막의 팽름을 상승된 온도에서 가열시키고 막을 상승된 온도에서 신장시켜 막의 단위중량당 표면적을 증가시키는 것을 특징으로 하는 막을 확장시켜 막의 단위 중량당 표면적을 증가시키는 방법인, 이온-교환 그룹 또는 이온-교환 그룹으로 전환될 수 있는 그룹을 함유하는 유기 폴리머의 이온-교환막을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 확장된 상태에서 막을 제한하면서 저온까지 막을 냉각시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상승된 온도에서 가열에 의해 확장된 막을 어니일시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에서 3 항까지의 어느 한 항에 있어서, 막의 맞은편 주면에 신장력을 가하여 막을 신장시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에서 4 항까지의 어느 한 항에 있어서, 막을 단축방향으로 신장시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에서 4 항까지의 어느 한 항에 있어서, 막을 양축방향으로 신장시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에서 6 항까지의 어느 한 항에 있어서, 막의 단위중량당 표면적이 최소한 5%의 증가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 막의 단위중량당 표면적이 최소한 100%의 증가를 이루게하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항에서 8 항까지의 어느 한 항에 있어서, 최소한 55℃의 온도에서 막을 신장시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 3 항에서 9 항까지의 어느 한 항에 있어서, 막을 신장시키는 것보다 더욱 높은 온도에서 가열에 의해 막을 어니일시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항에서 10 항까지의 어느 한 항에 있어서, 상승된 온도에서 막을 신장시키고 확장된 상태에서 막을 제한하면서 저온까지 막을 냉각시키고 상승된 온도에서 신장 및 냉각단계를 최소한 각각 한번씩 반복시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항에서 11 항까지의 어느 한 항에 있어서, 이온-교환 그룹 또는 이온-교환 그룹으로 전환될 수 있는 그룹을 함유한 플로로 중합체로 구성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항에서 12 항까지의 어느 한 항에 있어서, 이온-교환 그룹이 설펜산 및 또는 카르복실산 그룹 또는 이들로 전환될 수 있는 그룹인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서 이온-교환 그룹이 카르복실산 에스테르 그룹인 것을 특징으로 하는 방법.