



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월10일
(11) 등록번호 10-1977059
(24) 등록일자 2019년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C08L 73/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2256 (2013.01)
C08L 73/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0017375
(22) 출원일자 2018년02월13일
심사청구일자 2018년02월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR101734980 B1*
KR1020140032104 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
황택성
대전광역시 유성구 죽동로 39 대원칸타빌아파트,
209-2303
잔리에르 알리
대전광역시 중구 태평로 65, 35-123
(74) 대리인
특허법인 참좋은
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이수재

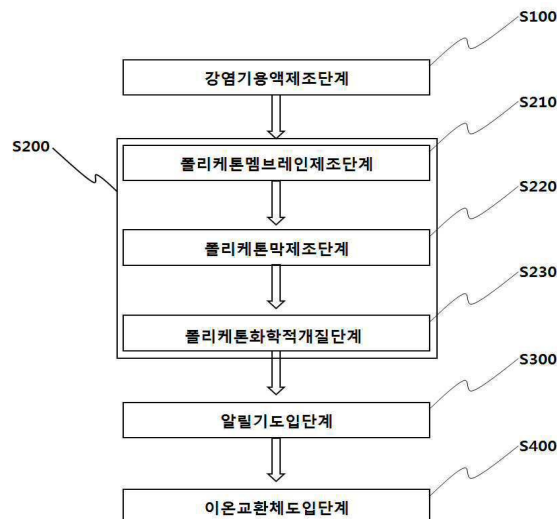
(54) 발명의 명칭 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리케톤 멤브레인에 알릴 그룹을 합성하여 폴리케톤 멤브레인이 이온교환기를 중합 가능하도록 하여 물성을 향상시킨 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 폴리케톤 이온 교환막은 기존의 폴리케톤 이온 교환막이 가지는 단점인 복잡한 제조과정을 간단한 화학적 개질 방법에 의해 단순화시켜 제조비용을 줄여 폴리케톤 막의 생산성을 높여 상용화를 극대화할 수 있는 효과를 발휘하게 된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 2373/00 (2013.01)

(72) 발명자

김인식

대전광역시 유성구 대학로137번길 46 온새미로,
203호

박은지

대전광역시 중구 계룡로 852 삼성아파트, 21-1308

정윤서

대전광역시 중구 대둔산로364번길 45-6 으뜸마을,
502호

황성연

대전광역시 유성구 대학로 34 노블레스타워, 2108
호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 N0002383

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단

연구사업명 사업화연계기술개발사업

연구과제명 500 ppm 이하 유해물질을 95%이상 제거할 수 있는 폴리케톤 섬유생산 기술 및 기능성 필터
제품 사업화

기 여 율 1/1

주관기관 비비씨(주)

연구기간 2017.04.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법에 있어서,

강염기를 포함하는 용액을 제조하는 강염기용액제조단계(S100)와,

제조된 상기 강염기 용액에 폴리케톤 기재를 침지시켜, 폴리케톤에 화학적 개질을 수행하는 화학적개질단계(S200)와,

상기 화학적 개질을 한 폴리케톤 기재에 알릴기를 도입하는 알릴기도입단계(S300)와,

상기 알릴기도입단계(S300)에서 알릴기가 도입된 폴리케톤 기재에 이온 교환체를 도입하는 이온교환체도입단계(S400)를 포함하며,

상기 강염기용액제조단계(S100)는,

강염기인 포타슘 tert-부톡사이드(Potassium tert-butoxide)를 다이메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide)와 섞어 강염기 용액을 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조 방법.

청구항 2

삭제

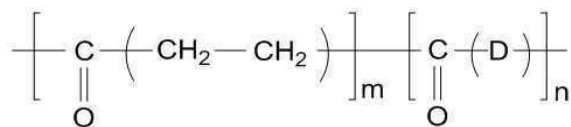
청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학적개질단계(S200)는,

레조시놀을 이용하여 폴리케톤 멤브레인을 제조하는 폴리케톤멤브레인제조단계(S210)와;

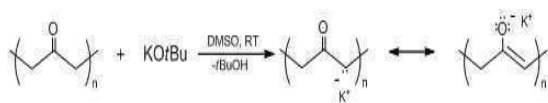
에틸렌 또는 에틸렌계 불포화 탄화수소 및 일산화탄소를 단위체로 하며, 하기 화학식 3으로 표기되는 지방족 폴리케톤을 금속염 수용액에 용해한 다음, 캐스팅하여 폴리케톤 막을 제조하는 폴리케톤막제조단계(S220)와;



(화학식 3)

(상기 화학식 3에서, D는 탄소수 3개 이상을 갖는 에틸렌계 불포화 탄화수소이며, m과 n은 동시에 0이 아닌 수.)

상기 제조된 폴리케톤 막을 상기 강염기용액제조단계(S100)에서 제조된 강염기를 포함하는 용액에 침지시켜, 아래 반응 메커니즘과 같이 폴리케톤을 화학적으로 개질하는 폴리케톤화학적개질단계(S230);를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법.

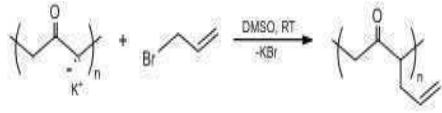


청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 알릴기도입단계(S300)는,

상기 화학적개질단계(S200)에 의해 화학적 개질을 한 폴리케톤 멤브레인을 브롬화 알릴 용액에 침지하여, 아래 반응 메커니즘과 같이 폴리케톤에 이중결합이 도입된 알릴화 폴리케톤 멤브레인을 제조하는 것을 특징으로 하는 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법.



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리케톤 멤브레인에 알릴 그룹을 합성하여 폴리케톤 멤브레인이 이온교환기를 중합 가능하도록 하여 물성을 향상시킨 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 산업의 발달과 더불어 수처리 및 신 재생에너지 소재에 대한 관심이 고조되고 있는 실정이다.
- [0003] 따라서, 이들 분야의 핵심소재인 이온선택성 멤브레인에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0004] 이온교환막은 연료전지 및 유기산을 정제하기 위한 전기투석, 산/염기 회수를 위한 물분해 전기투석, 산세 폐액으로부터 산 및 금속화합물을 회수하기 위한 확산투석, 그리고 초순수를 제조하기 위한 전기탈염(Continuous Electro-deionization, CDI) 등에 이르기까지 폭 넓게 응용되고 있다.
- [0005] 현재 사용되고 있는 멤브레인은 주로 불소계 나피온(Nafion)막이 사용되고 있는데 이들은 성능과 기계적 물성이 우수하나 가격이 비싼 단점을 지니고 있다.
- [0006] 또한, 관능화 반응이 어려운 단점이 있다.
- [0007] 한편, 탄화수소계 이온교환막은 생산 단가가 저렴하고, 높은 열화학적 안정성 및 제조가 용이하여 불소계 나피온막의 대체용으로 많은 관심이 집중되고 있다.
- [0008] 하지만, 함수율, 팽윤률 특성이 낮고 내구성이 좋지 않아 그 사용에 한계가 있다.
- [0009] 이에, 개선할 수 있는 새로운 막의 개발이 필요한 실정이다.
- [0011] 한편, 폴리케톤은 우수한 내화학적, 가스차단성, 내충격성, 내마모성, 치수안정성을 가져, 자동차 내,외장재뿐만 아니라, 전기전자분야, 산업자재, 필름, 파이프 등에 사용되고 있다.
- [0012] 하지만, 폴리케톤 막의 합성과정이 복잡하고, 분자구조상 입체장애가 발생하여 연료전지에 폴리케톤 막을 적용하는 데에는 한계가 있다.
- [0013] 또한, 이온교환수지와 혼합한 불균질막을 제조하는 경우 막두께 및 전기저항이 커 이온선택성이 낮아 막 성능이 제한적이다.
- [0014] 특히, 지방족 폴리케톤의 경우, 그 우수한 물성에도 불구하고, 화학적으로 매우 안정적이어서 관능화가 쉽지 않음에 따라 이온교환막 제조에 이용하는데 있어 어려움이 있는 바, 이에 대한 기술 개발이 필요하다.
- [0015] 논문 1(Macromolecular Research, 2017, 25(9), 898-904.)에는 폴리케톤 기재에 스티렌술폰산염을 포함하는 모액을 침지시키고 방사선을 조사함으로써 기재에 이온교환기를 그래프트 중합시킨 폴리케톤 양이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이 개시되어 있고, 논문 2(Macromolecular Research, 2017, 25(11), 1063-1069.)에는

폴리케톤 기재에 비닐벤질클로라이드를 도입하여 폴리케톤-그래프트-비닐벤질클로라이드 공중합체를 합성한 후, 이를 아민화 반응함으로써 물성을 향상시킨 폴리케톤 음이온 교환막의 제조방법 및 이로부터 제조된 음이온 교환막에 관한 것이 개시되어있다.

[0016] 상기한 논문을 이용하여 제조한 폴리케톤 이온교환 막은 전기적 성능, 내구성, 이온교환용량이 우수하지만, 방사선 조사를 통해 멤브레인을 합성하기 때문에 과정이 복잡하고 제조 과정에 비용이 많이 들어 상용화에 있어 어렵다는 문제점을 야기한다.

[0017] 따라서, 간편한 방법으로 폴리케톤 이온교환막을 제조할 수 있으면서도 내구성이 우수한 이온 교환막의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0019] (특허문헌 0001) (선행문헌1) 대한민국등록특허 제10-1734980호(2017.05.04.)

(특허문헌 0002) (선행문헌2) 대한민국등록특허 제10-1673928호(2016.11.02.)

비특허문헌

[0020] (비특허문헌 0001) (선행문헌3) 논문 1(Macromolecular Research, 2017, 25(9), 898-904.)

(비특허문헌 0002) (선행문헌4) 논문 2(Macromolecular Research, 2017, 25(11), 1063-1069.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 따라서, 본 발명은 상기 종래의 문제점을 해소하기 위한 것으로,

[0022] 본 발명의 제1 목적은 강염기를 이용한 화학적 개질에 의한 방법으로 폴리케톤 기재에 알릴 그룹을 합성하여 폴리케톤 막이 이온 교환기를 중합 가능하도록 하여 내구성이 뛰어나고 이온교환 성능을 향상시킨 폴리케톤 이온 교환막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0023] 본 발명의 제2 목적은 간단한 화학적 개질법에 의한 폴리케톤의 이온교환막을 가능하게 함으로써, 제조과정을 단순하게 하여 제조비용을 줄일 수 있으며, 이에 따라, 폴리케톤 막의 생산성을 극대화할 수 있는 폴리케톤 이온교환막의 제조방법을 제공하는 것이며, 수처리용 MCDI, 레독스 플로우 전지(RFB, redox flow battery) 등에 적용 가능한 이온교환막을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0025] 본 발명이 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 실시예에 따른 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법은,

[0026] 강염기를 포함하는 용액을 제조하는 강염기용액제조단계(S100)와,

[0028] 상기 강염기 용액에 폴리케톤 기재를 침지시키고, 화학적 개질을 수행하는 화학적개질단계(S200)와,

[0030] 상기 화학적 개질을 한 폴리케톤 기재에 알릴기를 도입하는 알릴기도입단계(S300)와,

[0032] 상기 알릴기도입단계(S300)에서 알릴기가 도입된 폴리케톤 기재에 이온 교환체를 도입하는 이온교환체도입단계(S400)를 포함한다.

[0034] 또한, 본 발명의 폴리케톤 기재는 레조시놀과 증류수에 폴리케톤을 용해시킨 폴리케톤 용액을 캐스팅하여 형성된 막인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0036] 본 발명인 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법에 의하면, 폴리케톤 이온 교환막은 기존의 폴리케톤 이온 교환막이 가지는 단점인 복잡한 제조과정을 간단한 화학적 개질 방법에 의해 단순화시켜 제조비용을 줄여 폴리케톤 막의 생산성을 높여 상용화를 극대화할 수 있는 효과를 발휘하게 된다.

[0037] 또한, 폴리케톤의 장점인 내충격성, 내화학적, 내마모성, 기체 차단성 등의 기계적 물성을 가질 수 있다는 장점을 발휘하게 된다.

[0038] 또한, 본 발명에 따른 화학적 개질에 의한 폴리케톤 이온 교환막은 상기와 같은 장점을 바탕으로 축전식 탈염 분야, 특히 상하수의 유해이온 제거, 산업폐수에서의 탈염 등에 적용될 수 있으며, 상기 탈염 분야뿐만 아니라, 레독스 플로우 전지와 같이 신재생에너지 분야 등 이온교환 수지법이 응용되는 거의 모든 산업현장에서 적용이 가능한 폭넓은 응용 가능성을 제공하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법의 전체 공정도.

도 2는 본 발명의 제1 실시예에 따른 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법에서 사용되는 폴리케톤과 같은 에텐과 일산화탄소가 결합된 이원공중합체 또는 삼원공중합체의 특성을 나타낸 도표.

도 3은 본 발명의 제1 실시예에 따른 폴리케톤 막의 구조 확인을 위하여, FT-IR 적외선 분광기를 이용하여 스펙트럼을 분석한 결과를 나타낸 그래프.

도 4는 본 발명의 제1 실시예에 따른 폴리케톤 막의 구조 확인을 위하여, FT-Raman 분광기를 이용하여 스펙트럼을 분석한 결과를 나타낸 그래프.

도 5는 본 발명의 제1 실시예에 따른 폴리케톤 막의 표면상의 조성 및 화학적인 결합상태 확인을 위하여, 광전자 분광기 결과를 나타낸 그래프.

도 6은 본 발명의 제1 실시예에 따른 폴리케톤 막의 표면 형상 및 구조 형태를 관찰하기 위하여, 주사전자현미경으로 폴리케톤 막을 관찰한 결과를 나타낸 이미지.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다.

[0042] 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0043] 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체에서 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 도면부호가 사용되었다.

[0044] 또한, 널리 알려진 공지 기술의 경우, 그 구체적인 설명은 생략한다.

[0045] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다.

[0046] 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0047] 한편, 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0048] 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "아래에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

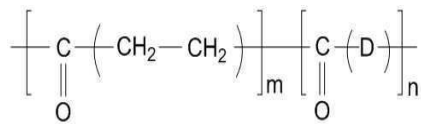
[0049] 한편, 어떤 부분이 다른 부분 "바로 아래에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0050] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0052] <제1 실시예>

[0053] 본 발명에 따른 화학 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법은,

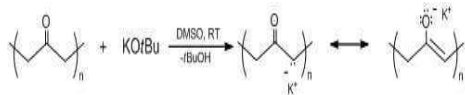
- [0054] 강염기를 포함하는 용액을 제조하는 강염기용액제조단계(S100)와,
- [0055] 상기 강염기 용액에 폴리카톤 기재를 침지시켜, 폴리카톤에 화학적 개질을 수행하는 화학적개질단계(S200)와,
- [0056] 상기 화학적 개질을 한 폴리카톤 기재에 알릴기를 도입하는 알릴기도입단계(S300)와,
- [0057] 상기 알릴기도입단계(S300)에서 알릴기가 도입된 폴리카톤 기재에 이온 교환체를 도입하는 이온교환체도입단계(S400)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0059] 이때, 상기 강염기용액제조단계(S100)는,
- [0060] 강염기인 포타슘 tert-부톡시드(Potassium tert-butoxide)를 다이메틸설폭시드(Dimethyl sulfoxide)와 섞어 강염기 용액을 제조하는 단계인 것을 특징으로 한다.
- [0062] 이때, 상기 화학적개질단계(S200)는,
- [0063] 레조시놀을 이용하여 폴리카톤 멤브레인을 제조하는 폴리카톤멤브레인제조단계(S210);
- [0064] 에틸렌 또는 에틸렌계 불포화 탄화수소 및 일산화탄소를 단위체로 하며, 하기 화학식 3으로 표기되는 지방족 폴리카톤을 금속염 수용액에 용해한 다음, 캐스팅하여 폴리카톤 막을 제조하는 폴리카톤막제조단계(S220);



[0065] (화학식 3)

[0066] (상기 화학식 3에서, D는 탄소수 3개 이상을 갖는 에틸렌계 불포화 탄화수소이며, m과 n은 동시에 0이 아닌 수.)

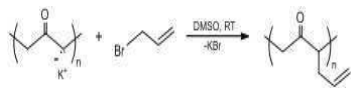
[0067] 상기 제조된 폴리카톤 막을 상기 강염기용액제조단계(S100)에서 제조된 강염기를 포함하는 용액에 침지시켜 아래 반응 메커니즘과 같이 폴리카톤을 화학적으로 개질하는 폴리카톤화학적개질단계(S230);를 포함하는 것을 특징으로 한다.



[0068]

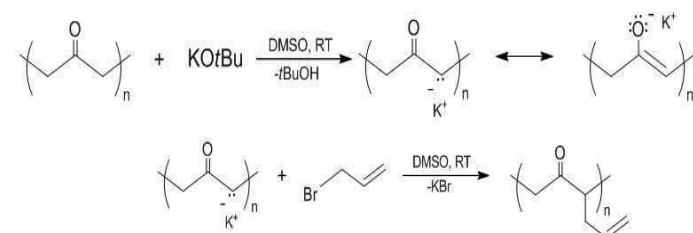
[0070] 이때, 상기 알릴기도입단계(S300)는,

[0071] 상기 화학적개질단계(S200)에 의해 화학적 개질을 한 폴리카톤 멤브레인을 브롬화 알릴 용액에 침지하여 아래 반응 메커니즘과 같이 폴리카톤에 이중결합이 도입된 알릴화 폴리카톤 멤브레인을 제조하는 것을 특징으로 한다.



[0072]

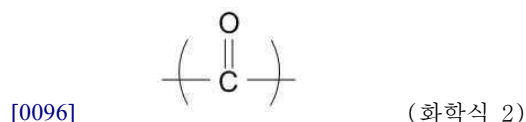
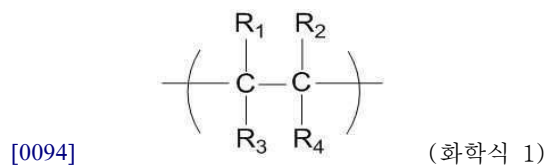
[0074] 상기와 같은 본 발명인 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리카톤 이온 교환막의 제조방법 상 반응 메커니즘은 하기의 반응 메커니즘과 같이 나타나는 것을 특징으로 한다.



[0075]

[0076] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명인 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리카톤 이온 교환막의 제조방법의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다.

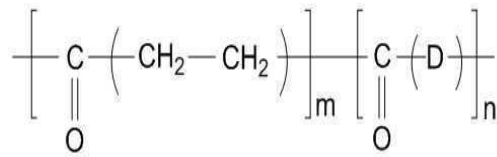
- [0077] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법의 전체 공정도이다.
- [0078] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명인 화학적 개질에 의한 고 내구성 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법은 강염기 용액제조단계(S100), 화학적개질단계(S200), 알릴기도입단계(S300), 이온교환체도입단계(S400)를 포함하게 된다.
- [0079] 구체적으로 설명하자면, 하기와 같다.
- [0080] 먼저, 상기 강염기용액제조단계(S100)는 강염기를 포함하는 용액을 제조하는 단계로서, 폴리케톤 막의 화학적 개질에 사용되는 강염기를 포함하는 용액을 제조하는 것이다.
- [0081] 상기 강염기에 사용되는 용액은 일반적인 강염기 용액을 사용하여도 무관하지만, 바람직하게는 강염기인 포타슘 tert-부톡시드(Potassium tert-butoxide)의 성분일 수 있다.
- [0082] 이때, 강염기는 폴리케톤 막의 화학적 개질시 사용되는 강염기로 강염기를 용매에 용해하여 제조하게 된다.
- [0083] 이때, 용매는 크게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 다이메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide)와 섞여 강염기 용액을 제조하게 된다.
- [0085] 다음으로, 화학적개질단계(S200)는 상기 강염기 용액에 폴리케톤 기재를 침지시켜 폴리케톤에 화학적 개질을 수행하는 단계이다.
- [0086] 상기 단계를 수행하기 위하여, 구체적인 화학적개질단계(S200)는, 폴리케톤멤브레인제조단계(S210), 폴리케톤막 제조단계(S220), 폴리케톤화학적개질단계(S230)를 포함하게 된다.
- [0088] 본 발명에서 사용되는 폴리케톤 기제는 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위 내에서 그 크기 및 형태를 제한하지는 않는다.
- [0089] 예를 들어, 폴리케톤 기제는 일반적인 막 형태이거나 다공성을 가질 수 있으며, 폴리케톤 섬유를 부직포 형태로 적층한 것을 포함하여 사용될 수 있지만, 바람직하게는 막 형태인 것을 사용할 수 있다.
- [0090] 이때, 폴리케톤 막은 크게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 금속염 수용액에 폴리케톤을 용해시킨 폴리케톤 용액을 이용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 폴리케톤 막은 폴리케톤 용액을 캐스팅하여 형성된 것일 수 있다.
- [0091] 또한, 본 발명에서 폴리케톤은 케톤기를 포함하는 분자를 반복 단위로 하는 중합체 또는 공중합체 구조를 갖는 것이다.
- [0092] 구체적으로, 에틸렌 또는 에틸렌계 불포화 탄화수소와 일산화탄소를 단위체로 하는 고분자일 수 있으며, 케톤기를 반복 단위로 하는 것이라면 크게 제한되는 것은 아니다.
- [0093] 상기 폴리케톤은 제조방법에 의해 제한되지 않고, 케톤기를 함유하는 것이라면 제한없이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 하기 화학식 1 및 화학식 2의 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.



- [0098] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 C₁ 내지 C₂₀의 탄화수소기인 것이다.
- [0099] 이때, 상기 치환은 수소 원자가 할로젠기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 할로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 및 이들의 조합을 포함하

는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0100] 상기 폴리케톤은 일산화탄소와 에틸렌이 공중합된 이원공중합체(copolymer) 또는 일산화탄소, 에틸렌 및 프로필렌이 공중합된 삼원공중합체(terpolymer)일 수 있으며, 구체적인 예로서, 하기 화학식 3으로 표기되는 화합물일 수 있다.



[0101] (화학식 3)

[0102] 상기 화학식 3에서, D는 탄소수 3개 이상을 갖는 에틸렌계 불포화 탄화수소이며, m과 n은 동시에 0이 아닌 수이다.

[0103] 구체적으로, 일산화탄소와 에틸렌의 코폴리머 또는 일산화탄소와 에틸렌 적어도 3개의 탄소원자를 가지는 에틸렌계 불포화 탄화수소, 일예로서, 프로펜과 같은 α-올레핀과의 삼원공중합체(terpolymer)일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0104] 보다 바람직하게는 도 2에 표기된 폴리케톤과 같은 에틸렌과 일산화탄소가 결합된 이원공중합체 또는 삼원공중합체를 사용할 수 있다.

[0106] 이때, 상기한 가장 바람직한 화학식 3을 가지는 지방족 폴리케톤을 본 발명에서 이용하게 된다.

[0107] 우선적으로, 레조시놀을 이용하여 폴리케톤 멤브레인을 제조(S210)하게 된다.

[0108] 구체적으로 설명하자면, 본 발명에서 폴리케톤은 중량평균 분자량이 50,000 내지 500,000g/mol, 바람직하게는 100,000 내지 400,000g/mol인 것을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 범위를 만족하는 경우, 목적하는 기계적 물성, 내화학적 및 내구성에 더하여 우수한 전기적 특성을 구현하는 데 더욱 좋다.

[0109] 이때, 폴리케톤 기재 즉, 폴리케톤 멤브레인은 레조시놀을 이용하여 제조하게 되는데, 레조시놀의 함량을 폴리케톤 용액 중 20 내지 80 중량%인 것이 더욱 좋다.

[0110] 상기 범위를 초과하면 막의 형성이 어려울 수 있다.

[0111] 또한, 상기 폴리케톤 기재인 폴리케톤 멤브레인이 부직포의 경우에는 폴리케톤 성분 이외의 불순물이 포함될 수 있어 정련 과정을 거친 것을 사용하는 것이 좋으며, 섬유는 효율적으로 이온교환기를 도입할 수 있는 것이라면 섬도(fineness), 단면 형태 및 길이에 제한이 사용될 수 있다.

[0112] 또한, 상기 폴리케톤 기재인 폴리케톤 멤브레인이 다공성 막인 경우에는 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위 내에서 기공의 직경 및 공극률을 한정하지 않는다.

[0113] 상기 폴리케톤 다공성 막은 일예로 공극율이 5 내지 95 부피%일 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 기계적 강도 및 투과도가 원활하여 좋다.

[0114] 그리고, 본 발명에서 이용되는 폴리케톤 기재는 두께가 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 100 내지 5,000μm의 범위일 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 전지 또는 콘텐서 등의 분리막으로 적용하는데 있어 더욱 좋다.

[0115] 그리고, 본 발명에서 이용되는 폴리케톤 기재는 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위 내에서 무기 필러, 광안정제, 산화방지제, 대전방지제, 친수성 고분자 등의 기능성 물질을 포함할 수 있다.

[0116] 구체적으로, 폴리케톤 기재는 기계적 강도, 내충격성, 및 내열성을 상승시키기 위해, 무기 필러로서 유리 섬유, 카본 섬유 등의 무기 섬유나 탄소나노튜브 등을 사용할 수 있으며, 광 및 산화에 대한 안정성을 향상시키기 위하여 광안정제로서 자외선흡수제, 힌더드 아민계 광안정제 등을, 산화방지제로서 페놀계, 인계 또는 황계의 산화방지제 등을 포함할 수 있다.

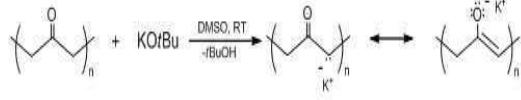
[0117] 또한, 친수성을 높이기 위하여 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 콜라겐 등의 친수성 고분자 등을 포함할 수 있다.

[0119] 이후, 에틸렌 또는 에틸렌계 불포화 탄화수소 및 일산화탄소를 단위체로 하며, 상기 화학식 3으로 표기되는 지

방죽 폴리케톤을 금속염 수용액에 용해한 다음, 캐스팅하여 폴리케톤 막을 제조(S220)하게 되는 것이다.

[0121] 이후, 상기 제조된 폴리케톤 막을 상기 강염기용액제조단계(S100)에서 제조된 강염기를 포함하는 용액에 침지시켜 폴리케톤을 화학적으로 개질(S230)하게 되는 것이다.

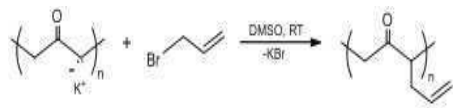
[0122] 즉, 폴리케톤 막을 강염기를 포함하는 용액에 침지시키게 되면 폴리케톤이 화학적으로 개질되게 되며, 화학적으로 개질된 반응 메커니즘은 하기와 같다.



[0123]

[0124] 다음으로, 상기 알릴기도입단계(S300)는 상기 화학적 개질을 한 폴리케톤 기재에 알릴기를 도입하는 단계이다.

[0125] 구체적으로는 상기 화학적개질단계(S200)에 의해 화학적 개질을 한 폴리케톤 멤브레인을 브롬화 알릴 용액에 침지하여 폴리케톤에 이중결합이 도입된 알릴화 폴리케톤 멤브레인 제조하는 것이며, 그 반응 메커니즘은 하기와 같다.



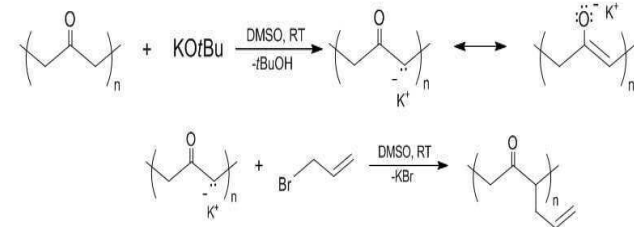
[0126]

[0127] 즉, 폴리케톤 기재인 폴리케톤 멤브레인(막)을 알릴 용액에 침지하여 폴리케톤 기재에 알릴기를 도입하는 것이다.

[0128] 이때, 알릴 용액은 알릴기를 가진 용액과 용매를 섞어 제조하는데, 바람직하게는 브롬화 알릴(allyl bromide)과 다이메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide)를이용하여 제조한다.

[0129] 따라서, 화학적 개질을 한 폴리케톤 멤브레인(막)을 브롬화 알릴용액에 침지하는 과정을 통해 폴리케톤에 이중결합이 도입된 알릴화 폴리케톤 멤브레인을 제조할 수 있게 되는 것이다.

[0131] 결국, 상기과 같은 폴리케톤 이온 교환막의 제조방법에 의한 반응 메커니즘은 하기와 같게 된다.



[0132]

[0134] 다음으로, 이온교환체도입단계(S400)는 알릴기도입단계(S300)에서 알릴기가 도입된 폴리케톤 기재에 이온 교환체를 도입하는 단계이다.

[0135] 즉, 알릴기도입단계(S300)를 통해 제조한 이중결합이 도입된 알릴화 폴리케톤 멤브레인을 이온 교환용액에 침지시켜 이중결합에 이온교환체가 도입되도록 하는 것이다.

[0136] 결국, 상술한 바와 같은 제조 방법에 따라 제조된 폴리케톤 이온 교환막은 폴리케톤을 기재로 사용함으로써, 기계적 화학적 물성이 우수한 특성을 가지며, 막의 전기적 특성 및 이온교환 성능을 극대화할 수 있는 효과를 발휘하게 되는 것이다.

[0137] 또한, 응용 분야로서, 기계적, 화학적 안정성을 이용한 자동차 소재, VRFB 등의 나피온 막 대체 분리막 소재, 공기청정용 화학필터소재, 탈염장치의 분리막소재(이온 세퍼레이터), 이온선택성 반도체 화학필터 소재, 유용금속 선택 회수 소재 제조에 활용가능하다.

[0138] 또한, 기존의 폴리케톤 관능화 기술은 방사선 조사에 의한 개질 방법 외에는 기술이 진보되지 않았지만, 본 발명의 기술은 화학적 방법으로 공정이 간단하고, 양산이 가능하며, 폴리케톤 소재 고유의 물성을 손상시키지 않는 매우 우수한 기술이다.

[0139] 따라서, 기존 불소막 대체용 핵심소재로 활용 가능성이 있어 이 분야의 기술혁신을 이룰 수 있을 것으로 예상된다

다.

[0141] <구조확인>

[0142] 본 발명에 의해 제조된 이중결합이 도입된 폴리케톤 막에 대한 구조를 확인하기 위하여, 포타슘 tert-부톡시드(Potassium tert-butoxide)를 다이메틸설폭시드(Dimethyl sulfoxide)에 녹여 1몰의 강염기 용액을 제조하며, 레조시놀 58.5 wt%에 폴리케톤 기재 10 wt%를 첨가하여 폴리케톤 멤브레인을 제조하고, 상기 폴리케톤 멤브레인을 강염기 용액에 침지시켜 폴리케톤을 화학적으로 개질시킨 후, 브롬화 알릴(allyl bromide)을 다이메틸설폭시드(Dimethyl sulfoxide)와 섞어 1몰의 브롬화 알릴 용액을 제조하게 된다.

[0143] 이후, 브롬화 알릴 용액에 상기 화학적으로 개질된 폴리케톤 멤브레인을 침지시켜 이중결합이 도입된 알릴화 폴리케톤 막 시편을 제조하게 된다.

[0144] 이때, 본 발명에 의해 제조된 이중결합이 도입된 알릴화 폴리케톤 막 시편을 FT-IR 스펙트럼 분석하였다.

[0145] 이때, 장비는 FT-IR spectrometer(Shimadzu사)를 사용하였으며, ATR법으로 파장 $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 Scan number 20, Resolution 4 cm^{-1} 로 분석하였다.

[0146] 제조된 이중결합이 도입된 알릴화 폴리케톤 막 시편을 FT-Raman 스펙트럼 분석하였다.

[0147] 이때, 장비는 FT-Raman Spectrometer(Bruker사, USA)를 사용하였으며, 1 cm^{-1} 의 분해능으로 $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 분석하였다.

[0148] 제조된 이중결합이 도입된 알릴화 폴리케톤 막 시편을 XPS 분석하였다.

[0149] 이때, 장비는 XPS(MultiLab 2000, Thermo Fisher Scientific사, USA)를 사용하였으며, 0eV에서 2,500eV까지의 범위에서 제조된 알릴화 폴리케톤 막 표면의 화학 조성을 확인하였다.

[0150] 또한, 이중결합이 도입된 알릴화 폴리케톤의 모폴로지(morphology) 및 원소조성을 정량적으로 알아보기 위하여 SEM-EDS(JEOL Instrument, JSM-6700F, Thermo NORAN)를 사용하여 분석하였다. 이때 가속전압은 5 kV이며, 시료는 Ion sputter로 백금 코팅 처리하여 측정하였다.

[0152] 측정 결과, 도 3은 폴리케톤 막과 알릴화 폴리케톤막의 구조확인을 위하여 FT-IR 적외선 분광기를 이용하여 Spectrum을 분석한 결과를 나타낸 것으로, 알릴화 폴리케톤막은 폴리케톤 막에서 관찰할 수 없었던 C=C 특성피크와 알릴그룹의 특성피크가 나타났다.

[0153] 641 cm^{-1} , 1601 cm^{-1} 및 1499 cm^{-1} 에서 C=C 특성피크가 나타났고, 994 cm^{-1} 과 912 cm^{-1} 에서 알릴그룹의 특성피크로 보아 폴리케톤 막에 알릴화가 진행되어 이중결합이 도입되었음을 확인하였다.

[0155] 도 4는 폴리케톤막과 알릴화 폴리케톤 막의 구조 확인을 위하여 라만 분광광도계를 이용하여 Spectrum을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[0156] 3081 cm^{-1} , 3003 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} 및 923 cm^{-1} 에서 알릴그룹의 특성피크가 나타났고, 1640 cm^{-1} 에서 C=C 특성피크가 나타나는 것으로 보아 폴리케톤 막에 알릴그룹이 잘 도입되었음을 구조적으로 확인하였다.

[0158] 도 5는 알릴화 폴리케톤 막의 화학 조성을 확인하기 위하여 광전자 분광기를 이용하여 분석한 결과를 나타낸 것으로, 이론적 C/O의 비율인 6과 가까운 6.43의 비율을 얻음으로 보아 폴리케톤 막에 알릴그룹이 잘 도입되었음을 확인하였다.

[0160] 도 6은 알릴화 폴리케톤 막의 모폴로지(morphology) 및 원소조성을 정량적으로 알아보기 위하여 SEM을 사용하여 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[0161] 막 표면에 구멍이나 갈라짐이 없는 것으로 보아 화학적 개질 및 알릴그룹 도입 후에도 폴리케톤의 물성이 잘 유지됨을 확인하였다.

[0163] 지금까지 설명한 본 발명에 의하면, 폴리케톤 이온 교환막은 기존의 폴리케톤 이온 교환막이 가지는 단점인 복잡한 제조과정을 간단한 화학적 개질 방법에 의해 단순화시켜 제조비용을 줄여 폴리케톤 막의 생산성을 높여 상용화를 극대화할 수 있는 효과를 발휘하게 된다.

[0164] 또한, 폴리케톤의 장점인 내충격성, 내화학적, 내마모성, 기체 차단성 등의 기계적 물성을 가질 수 있다는 장점

을 발휘하게 된다.

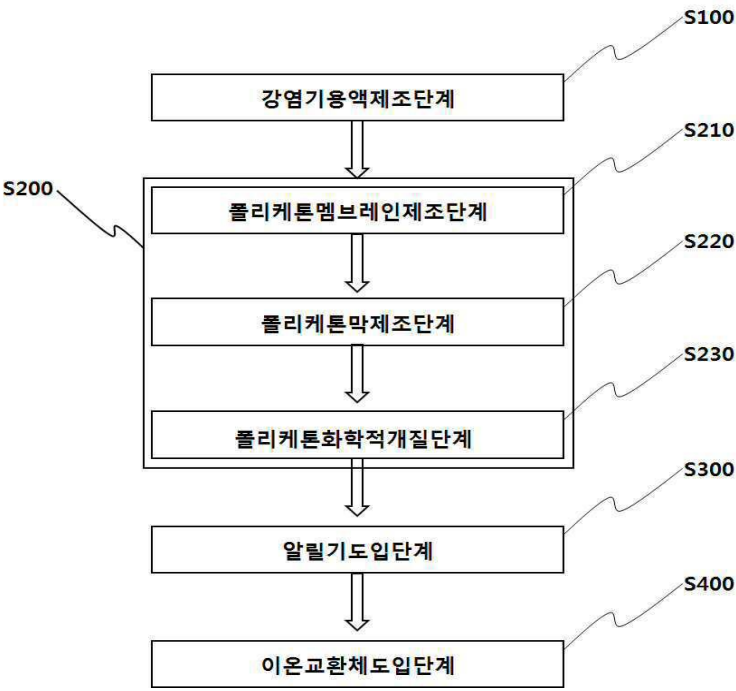
[0165] 또한, 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특정의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형 실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안될 것이다.

부호의 설명

- [0167] S100 : 강염기용액제조단계
S200 : 화학적개질단계
S300 : 알릴기도입단계
S400 : 이온교환체도입단계

도면

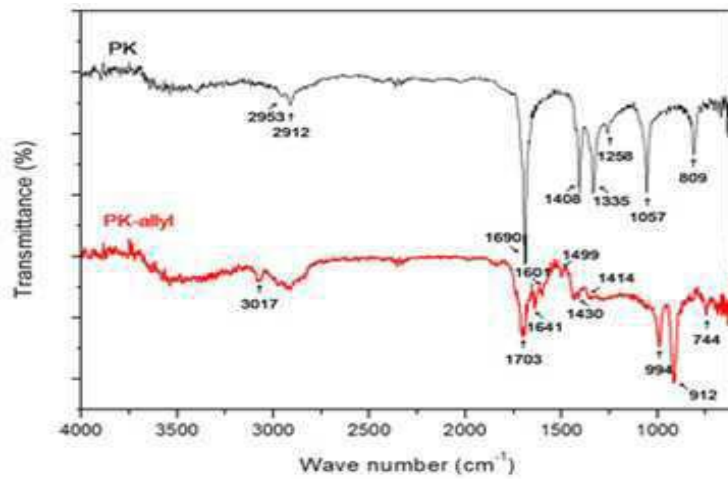
도면1



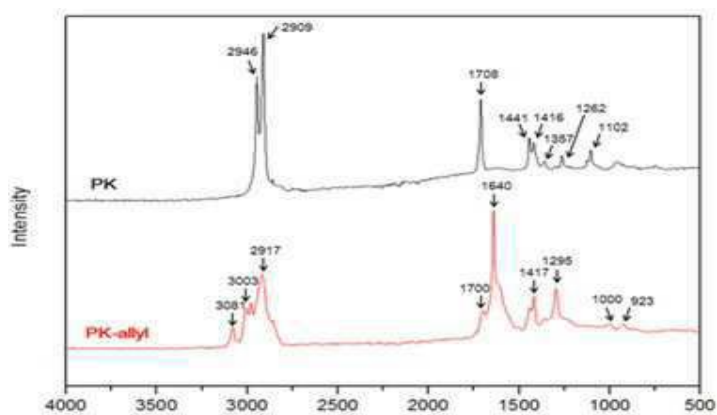
도면2

종류	코폴리머	터폴리머
화학식	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]_{n,m} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]_m$
Mw	200,000 g/mol 이상	300,000 g/mol 이상
Density (g/cm ³)	1.24	1.24
Water Absorption	0.5	0.5
Tensile Strength (MPa)	-	58
Nominal Strain (%)	-	300
Heat Deflection Temp. (°C)	-	105
Melt Flow Index (g/10min)	-	6

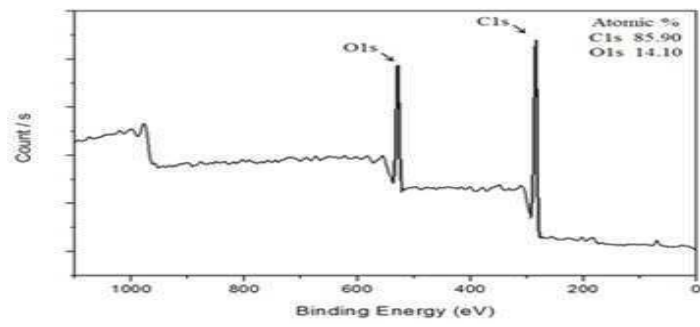
도면3



도면4



도면5



도면6

