



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0109803
(43) 공개일자 2017년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/22 (2006.01) C08F 2/22 (2006.01)
C08F 210/08 (2006.01) C08F 212/12 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) C08L 23/18 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/2243 (2013.01)
C08F 2/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0033849

(22) 출원일자 2016년03월22일

심사청구일자 2016년03월22일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

코웨이 주식회사

충청남도 공주시 유구읍 유구마곡사로 136-23

(72) 발명자

남상용

경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호 (엘아이지 사천리가)

강상현

서울특별시 관악구 남현길 91, 102동 205호 (남현동, 우림루미아트아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 10 항

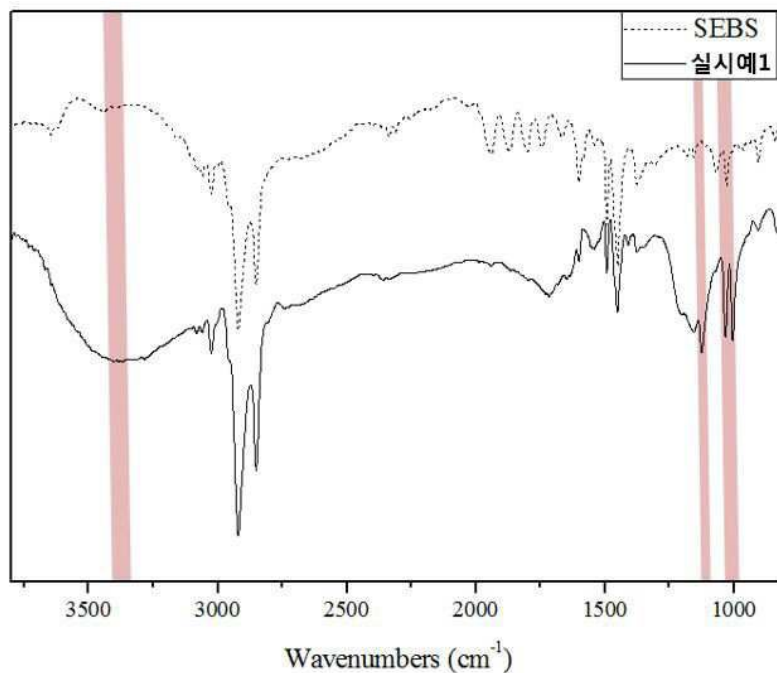
(54) 발명의 명칭 전기 흡착 탈이온 공정용 이온 교환막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전기흡착탈이온 공정용 이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 작고 균일한 나노 크기의 입자를 고무상의 공중합체와 블렌딩하여 이온교환용량과 이온전도도가 현저히 향상된 이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명의 여러 구현예에 따르면, 이온 교환기가 도입된 나노 크기의 입자를 제조하고, 상기 나노입자를 고무상의 공중합체와 블렌딩하여 이온교환막을 제조함으로써, 상기 이온 교환막의 이온교환용량과 이온전도도를 향상시키는데 현저한 효과를 나타낸다.

또한, 종래의 이온교환수지에 비하여 입자 크기가 작고 균일한 나노입자를 포함하여, 이온교환수지를 분쇄하는 추가공정을 필요로 하지 않아 제조공정을 단순화할 수 있으며, 상기 이온교환막을 전기화학적 탈염장치에 적용할 경우에는 탈염 성능을 현저히 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 210/08 (2013.01)
C08F 212/12 (2013.01)
C08J 5/005 (2013.01)
C08L 23/18 (2013.01)
C08L 25/08 (2013.01)

최동희

부산광역시 부산진구 가야대로679번길 166, 102동
 1905호 (가야동, 가야화신타운)

(72) 발명자

이국원

서울특별시 관악구 죽고개로22길 32, 201호 (봉천동, 엔빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10047796
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략적핵심소재기술개발사업
연구과제명	Desalination용 양/음이온 교환 및 흡착 고분자 소재
기 여 율	1/1
주관기관	더블유스코프코리아(주)
연구기간	2013.11.01 ~ 2020.08.31

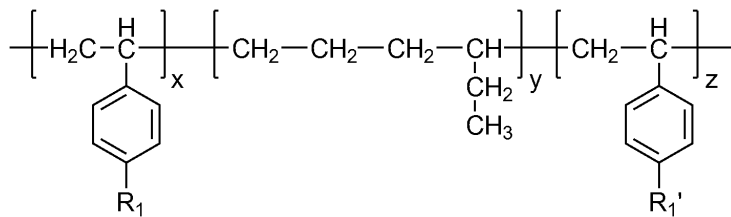
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공중합체; 및
나노입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막.

[화학식 1]



(단, 상기 식에서 R_1 과 R_1' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, H, SO_3^- , 및 $\text{R}_2-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_3'\text{R}_3''$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 R_2 는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이고,

상기 R_3 , R_3' 및 R_3'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며,

상기 x , y , z 는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 치환 또는 비치환된 페닐기를 갖는 스티렌이며,

상기 치환기는 SO_3^- 또는 $\text{R}_2-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_3'\text{R}_3''$ 이고,

상기 R_2 는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며,

상기 R_3 , R_3' 및 R_3'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기인 것을 특징으로 하는 이온 교환막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 직경의 크기가 100 내지 300 nm인 것을 특징으로 하는 이온 교환막.

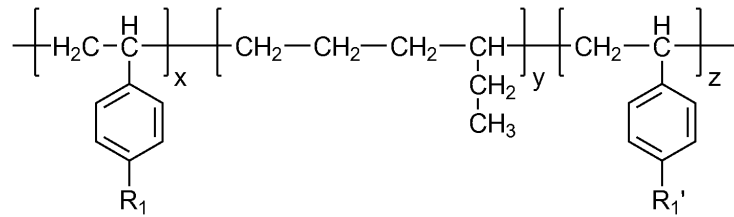
청구항 4

a) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공중합체를 제조하는 단계;

b) 나노입자를 제조하는 단계; 및

c) 상기 공중합체와 상기 나노입자를 혼합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막의 제조방법.

[화학식 1]



(단, 상기 식에서 R_1 과 R_1' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, H , SO_3^- , 및 $\text{R}_2-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_3'\text{R}_3''$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 R_2 는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이고,

상기 R_3 , R_3' 및 R_3'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며,

상기 x , y , z 는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.)

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 b) 단계는 스티렌 단량체에 가교제를 첨가하여 유화중합으로 나노입자를 합성하는 b-1) 단계; 및

상기 나노입자를 치환 용액에 담지시키는 b-2) 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 치환 용액은 황산, 아세트릴 설페이트, 아세트릭 안하이드라이드, 클로로메틸메틸에테르, 트리메틸실란, 및 1,3,5-트리옥산 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 c) 단계에서 공중합체와 나노입자는 1 : 0.2 내지 4의 중량 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 이온 교환막의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 나노입자는 SO_3^- 기로 치환된 페닐기이거나, 클로로메틸기로 치환된 페닐기를 갖는 스티렌인 것을 특징으로 하는 이온 교환막의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 제조방법은 상기 c) 단계를 통해 혼합된 혼합물을 아민화 용액에 담지시키는 d) 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 아민화 용액은 트리메틸아민, 또는 트리에틸아민인 것을 특징으로 하는 이온 교환막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 전기 흡착 탈이온 공정용 이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 작고 균일한 나노 크기의 입자를 고무상의 공중합체와 블렌딩하여 이온교환용량과 이온전도도가 현저히 향상된 이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 급속한 산업화로 인한 지구 온난화와 환경파괴 등으로 수자원의 오염과 물 부족 현상이 계속해서 심화되고 있다. 깨끗한 수자원을 확보하기 위하여 여러 공정들에 대한 연구가 진행 중에 있으며, 특히 분리막을 이용한 수처리 기술은 비교적 원리와 공정이 간단하고 분리되는 물질의 크기나 재료의 종류에 따라 다양하게 응용할 수 있다는 장점을 가지고 있어 급속도로 성장하고 있다.
- [0003] 상기 분리막에 사용되는 주요 재료로는 세라믹이나 고분자 등이 있으며, 상기 고분자를 사용한 분리막은 높은 가공성과 경제성을 가지고 있어 널리 이용되고 있는 상태이다. 더욱이 상기 분리막을 이용한 분리공정은 에너지 소비가 적어 경제적이며 상 변화나 고온처리와 같은 별도의 공정을 필요로 하지 않아, 환경오염방지와 화학공업의 분리공정을 대체할 수 있는 핵심적인 기술로 평가받고 있다.
- [0004] 현재 수처리 분야에 쓰이는 막은 여과방식으로 정수 과정에서 일정 이상의 압력이 요구되며, 물속에 있는 오염물질로 인하여 파울링(fouling)현상이 발생되어 세척이 필수적이다. 또한, 정밀여과막이나 한외여과막의 경우에는 풍부한 유량을 가지고 있지만 제거 성능이 떨어지며, 나노여과막이나 역삼투막의 경우에는 제거 효율이 좋은 장점을 가지고 있지만, 반대로 투수량이 적고 에너지효율이 낮은 문제점을 가진다.
- [0005] 따라서, 최근에는 이온교환막을 사용하는 탈염 공정을 통해 여과방식에서 비롯되는 단점들을 보완하고자 많은 연구가 진행되고 있다.
- [0006] 이온교환막을 이용한 전기적 탈염 기술은 막 모듈 내에 양이온 교환막과 음이온 교환막을 배치하고 양 끝에 설치한 전극에 전압을 가하여 물 속에 존재하는 이온들을 선택적으로 투과시켜 다양한 농도의 다양한 이온들을 제거하는데 효율적인 장점을 지닌다.
- [0007] 또한, 이온 교환막을 사용한 공정은 이온의 제거효율 및 처리용량이 우수하여, 연료전지 및 유기산을 정제하기 위한 전기투석, 산/염기 회수를 위한 물 분해 전기투석, 산성폐액으로부터 산 및 금속화합물을 회수하기 위한 확산투석, 해수발전용 역전기투석, 수중 무기 이온을 제거하는 축전식 탈염기술, 및 이온 교환 매개체를 이용하여 이온들을 투과시켜 회석 및 농축을 하는 전기 흡착 탈이온 공정 등에 이르기까지 매우 폭넓게 응용될 수 있다.
- [0008] 특히, 그 중에서도 전기 흡착 탈이온 공정의 경우에는 회석과 농축으로 인하여 전극의 손상을 비롯한 다양한 문제를 일으킴에 따라 별도의 공정 보완을 필요하며, 이온교환 매개체로 쓰이는 이온교환수지를 분쇄하여 사용하여 하는 추가 공정 등의 문제점을 가지고 있다.
- [0009] 또한, 전기 흡착 탈이온 공정의 경우에는 이온교환기가 재생이 되는데 시간이 걸려 이온교환기 모듈을 듀얼(dual)로 구성하지만, 이런 경우에는 필요 이상으로 부피가 커지게 되어 설치, 공간 또는 고비용이 소요되는 문제점이 발생한다. 그러므로 고성능을 가지면서 컴팩트한 구조를 가지는 이온교환막에 대한 연구가 절실한 실정

이다.

- [0010] 즉, 종래에는 이온교환수지를 분쇄하여 바인더에 도입하였으나, 이온교환수지를 분쇄하는데 높은 비용이 들고, 마이크로 단위 이하로 분쇄가 어려우며, 바인더는 바인더 역할만 할 뿐 별도의 이온교환용량을 가지고 있지 않아, 오직 이온교환수지가 가지고 있는 이온교환용량에 의존하는 단점을 가지고 있다.(비특허문헌 1, 2, 3)

선행기술문헌

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Hwang, H. Y., Koh, H. C., Rhim, J. W. and Nam, S. Y. 2008. Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties. Desalination. 233 : 173-182.
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Vinodh, R., Ilakkiya, A., Elamathi, S. and Sangeetha, D. 2010. A novel anion exchange membrane from polystyrene(ethylene butylene)polystyrene: Synthesis and characterization. Mater. Sci. Eng., B. 167 : 43-50.
- (비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: Sun, L., Guo, J., Zhou, J., Xu, Q., Chu, D. and Chen, R. 2012. Novel nanostructured high-performance anion exchange ionomers for anion exchange membrane fuel cells. J. Power Sources. 202 : 70-77.

발명의 내용

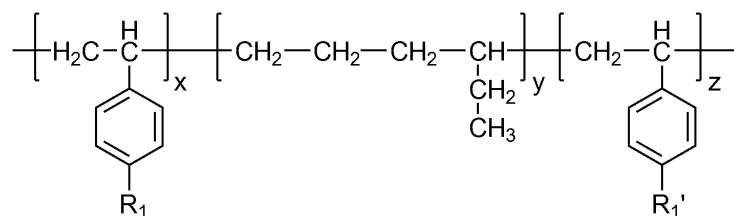
해결하려는 과제

- [0012] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 이온 교환기가 도입된 나노 크기의 입자를 제조하고, 상기 나노입자를 고무상의 공중합체와 블렌딩하여 높은 이온교환용량과 이온전도도를 갖는 이온교환막을 제공하고자 하는 것이다.
- [0013] 또한, 종래의 이온교환수지에 비하여 입자 크기가 작고 균일한 나노입자를 포함하여, 이온교환수지를 분쇄하는 추가 공정을 필요로 하지 않는 이온교환막의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공중합체, 및 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막을 제공한다.

- [0015] [화학식 1]



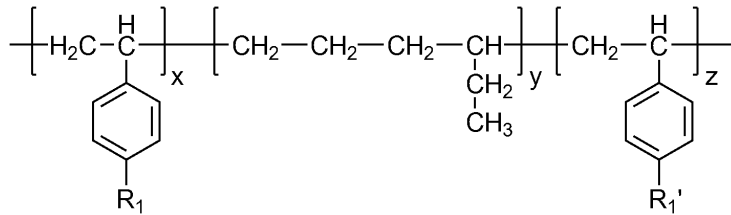
- [0016]
- [0017] (단, 상기 식에서 R_1 과 R_1' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, H, SO_3^- , 및 $\text{R}_2-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_3'\text{R}_3''$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 R_2 는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이고, 상기 R_3 , R_3' 및 R_3'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며, 상기 x, y, z는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.)

[0018] 상기 나노입자는 치환 또는 비치환된 페닐기를 갖는 스티렌이며, 상기 치환기는 SO_3^- 또는 $\text{R}_2-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_3'\text{R}_3''$ 이고, 상기 R_2 는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며, 상기 R_3 , R_3' 및 R_3'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 나노입자는 직경의 크기가 100 내지 300 nm인 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 본 발명은 a) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공중합체를 제조하는 단계, b) 나노입자를 제조하는 단계, 및 c) 상기 공중합체와 상기 나노입자를 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] (단, 상기 식에서 R_1 과 R_1' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, H, SO_3^- , 및 $\text{R}_2-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_3'\text{R}_3''$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 R_2 는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이고, 상기 R_3 , R_3' 및 R_3'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며, 상기 x, y, z는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.)

[0024] 상기 b) 단계는 스티렌 단량체에 가교제를 첨가하여 유화중합으로 나노입자를 합성하는 b-1) 단계, 및 상기 나노입자를 치환 용액에 담지시키는 b-2) 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 상기 c) 단계에서 공중합체와 나노입자는 1 : 0.2 내지 4의 중량 비율로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 제조방법은 상기 c) 단계를 통해 혼합된 혼합물을 아민화 용액에 담지시키는 d) 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 나노입자는 SO_3^- 기로 치환된 페닐기이거나, 클로로메틸기로 치환된 페닐기를 갖는 스티렌인 것을 특징으로 한다.

[0028] 상기 치환 용액은 황산, 아세트알데하이드, 아세트알데하이드, 클로로메틸메틸에테르, 트리메틸실란, 및 1,3,5-트리옥산 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 상기 아민화 용액은 트리메틸아민, 또는 트리에틸아민인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 이온 교환기가 도입된 나노 크기의 입자를 제조하고, 상기 나노입자를 고무상의 공중합체와 블렌딩하여 이온교환막을 제조함으로써, 상기 이온 교환막의 이온교환용량과 이온전도도를 향상시키는 데 현저한 효과를 나타낸다.

[0031] 또한, 종래의 이온교환수지에 비하여 입자 크기가 작고 균일한 나노입자를 포함하여, 이온교환수지를 분쇄하는 추가 공정을 필요로 하지 않아 제조공정을 단순화할 수 있으며, 상기 이온교환막을 전기화학적 탈염장치에 적용할 경우에는 탈염 성능을 현저히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌(Styrene-ethylene-butylene-styrene, SEBS) 공중합체와 실시예 1의 술포기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체를 적외선 분광법(Fourier-transform infrared

spectroscopy)으로 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 제조예 1의 술폰기로 치환된 스티렌 나노입자와 폴리스티렌을 적외선 분광법으로 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1의 양이온 교환막을 이온교환용량과 이온전도도를 비교 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 폴리스티렌과 제조예 2의 제조예 2의 클로로메틸기로 치환된 스티렌 나노입자를 적외선 분광법으로 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 제조예 2의 클로로메틸기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체를 양성자 핵자기 공명법(Proton Nuclear Magnetic Resonance, $^1\text{H NMR}$)으로 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 6의 아마이드기가 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체를 양성자 핵자기 공명법으로 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 6 내지 10과 비교예 2의 음이온 교환막을 이온교환용량과 이온전도도를 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 제조예 1, 2의 나노입자와 실시예 1, 6의 이온 교환막을 주사형 전자 현미경(Field emission scanning electron microscope)으로 측정하여 그 결과를 나타낸 이미지로, (a)는 제조예 1, (b)는 제조예 2, (c)는 실시예 1의 양이온 교환막(표면), (d)는 실시예 1의 양이온 교환막(단면), (e)는 실시예 6의 음이온 교환막(표면), (f)는 실시예 6의 음이온 교환막(단면)을 나타낸다.

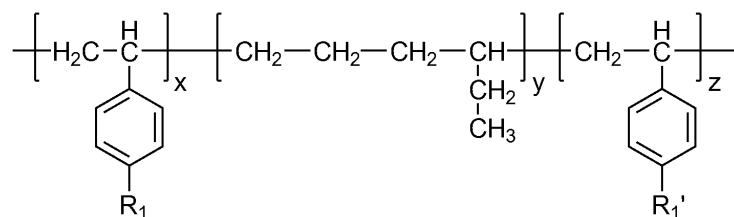
도 9는 제조예 1, 2의 나노입자를 주사형 전자 현미경으로 측정한 결과를 나타낸 이미지로, (a)는 제조예 1, (b)는 제조예 2를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공중합체, 및 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막을 제공한다.

[화학식 1]



(단, 상기 식에서 R_1 과 R_1' 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, H , SO_3^- , 및 $\text{R}_2-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_3'\text{R}_3''$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 R_2 는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이고, 상기 R_3 , R_3' 및 R_3'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며, 상기 x , y , z 는 각각 반복단위 내 물분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.)

상기 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되며, 바람직하게는 $x+z$ 값이 0.5 내지 0.6인 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌(Styrene-ethylene-butylene-styrene, SEBS) 블록 공중합체인 것으로, 상기 SEBS 블록 공중합체를 사용했을 때, 이온교환용량과 이온전도도 값이 가장 뛰어난 것을 후술하는 실시예를 통해 확인하였다.

더욱 바람직하게는 상기 R_1 과 R_1' 가 서로 동일하며 술폰기 또는 아마이드기인 것으로, 상기 R_1 과 R_1' 은 이온 교환작용기의 역할을 한다.

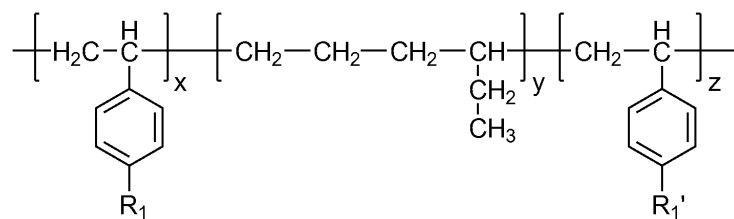
상기 나노입자는 직경의 크기가 100 내지 300 nm인 것으로, 더욱 바람직하게는 130 내지 170 nm인 것이다. 상기

나노입자의 크기는 종래의 이온교환수지보다 현저히 작고 균일한 입자 형태를 나타내는데, 이러한 입자 크기는 이온 교환막의 이온교환용량과 이온전도도를 향상시키는데 효과적인 역할을 한다.

[0041] 상기 나노입자는 치환 또는 비치환된 페닐기를 갖는 스티렌이며, 상기 치환기는 SO_3^- 또는 $\text{R}_2-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_3'\text{R}_3''$ 이고, 상기 R_2 는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며, 상기 R_3 , R_3' 및 R_3'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 R_3 , R_3' 및 R_3'' 는 서로 동일한 것으로, 메틸기인 것이다.

[0042] 또한, 본 발명에서는 a) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공중합체를 제조하는 단계, b) 나노입자를 제조하는 단계, 및 c) 상기 공중합체와 상기 나노입자를 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

[0043] [화학식 1]



[0044]

[0045] (단, 상기 식에서 R_1 과 R_1' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, H , SO_3^- , 및 $\text{R}_2-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_3'\text{R}_3''$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 R_2 는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이고, 상기 R_3 , R_3' 및 R_3'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며, 상기 x , y , z 는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.)

[0046] 본 발명에 따른 이온 교환막의 제조방법을 통해 제조된 이온 교환막의 종류는 상기 R_1 과 R_1' 에 따라 양이온 교환막과 음이온 교환막으로 나뉜다.

[0047] 즉, 상기 R_1 과 R_1' 이 SO_3^- 과 같은 음이온을 갖는 경우에는 양이온 교환막으로 제조되며, 상기 R_1 과 R_1' 이 $\text{R}_2-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_3'\text{R}_3''$ 과 같은 양이온을 갖는 경우에는 음이온 교환막으로 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0048] 따라서, 본 발명에 따른 이온 교환막의 제조방법의 구체적인 설명은 양이온 교환막의 제조방법과 음이온 교환막의 제조방법으로 나누어 설명하기로 한다.

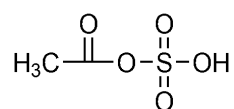
1. 양이온 교환막의 제조

[0050] 먼저, a) 단계는 술폰기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 공중합체를 제조하는 단계로, 바인더로 사용되는 공중합체 중에서 스티렌에 술폰기를 도입함으로써, 바인더에 이온 교환 작용기를 도입하는 단계이다.

[0051] 상기 공중합체에 술폰기를 도입하기 위해서는 아세틸 설페이트(acetyl sulfate)를 이용하는 것이 바람직하다.

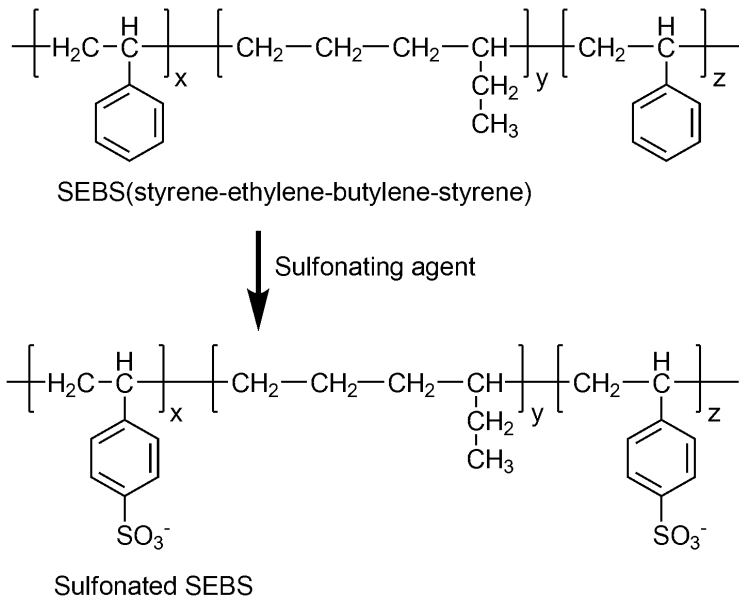
[0052] 이를 위해서는 먼저 SEBS 공중합체를 준비하고, 상기 공중합체를 황산과 아세트산무수물로 제조한 하기 화학식 2의 아세틸 설페이트에 담지시키는 용액 침지법으로 술폰기를 도입하는 것이다. 이는 하기 화학 반응식 1에서 보는 바와 같이 반응이 일어나게 된다.

[0053] [화학식 2]



[0054]

[0055] [화학 반응식 1]



[0056]

[0057] 상기 b) 단계는 나노입자를 제조하는 단계로, 상기 나노입자는 스티렌 단량체에 가교제를 첨가하여 유화중합으로 나노입자를 합성하는 b-1) 단계, 및 상기 나노입자를 치환 용액인 황산에 담지시키는 b-2) 단계를 통해 제조된다.

[0058] 특히, 상기 나노입자를 합성함에 있어서, 반드시 유화중합으로 수행되어야 하는데, 이는 나노 크기를 갖는 입자를 균일하게 제조할 수 있도록 하기 위해서다. 즉, 균일하고 나노 크기를 갖는 입자는 전환율을 향상시켜 높은 이온교환용량과 이온전도도를 갖는 이온 교환막을 제조하는데 효과적인 역할을 한다.

[0059] 상기 b-1) 단계에 대하여 구체적으로 설명하자면 다음과 같다.

[0060] 먼저, 반응기에 스티렌 단량체와 가교제를 부가하고 질소 분위기하에서 50 내지 120 °C의 온도로 승온시키면서 교반한다. 그리고, 적정 온도에 도달하면 개시제를 투입하여 1 내지 10 시간 동안 교반하여 반응시킨다. 반응이 종료되면 불순물을 제거하기 위하여 여과 또는 원심분리를 통해 불순물을 제거한 후, 동결건조하여 파우더 형태의 나노입자를 합성한다. 이때, 상기 스티렌 단량체와 가교제를 투입하기 전에 계면활성제 등을 먼저 첨가할 수 있다. 상기 계면활성제와 개시제의 종류는 특별히 제한되지는 않으며, 통상적으로 널리 사용되는 도데실황산나트륨과 과황산칼륨 등을 각각 사용할 수 있다.

[0061] 상기 스티렌 단량체와 함께 투입되는 가교제는 디비닐벤젠(divinylbenzene), 또는 글루타르디알데히드(glutaric dialdehyde)인 것이 바람직하며, 스티렌 전체 중량에 대하여 1 내지 20 중량%로 투입하는 것이 바람직하다.

[0062] 상기 가교제의 함량이 1 중량% 미만이면, 치환될 수 있는 이온교환기가 적어져서 이온교환용량이 낮게 나타날 우려가 있으며, 20 중량%를 초과하면 스웰링이 과도하게 일어나 실제로 막을 제조하여 물 속에서 운전했을 때 효율이 현저히 저하되는 문제점이 생긴다.

[0063] 그리고, 상기 b-1) 단계를 통해 합성된 나노입자는 황산에 담지시키는 용액 침지법으로 스티렌의 벤젠링에 술폰기를 도입하였다.

[0064] 이로써, 상술한 a), b) 단계를 통해 이온 교환 작용기가 각각 도입된 SEBS 공중합체와 나노입자를 제조할 수 있다.

[0065] 상기 c) 단계는 상기 a), b) 단계를 통해 제조된 공중합체와 나노입자를 혼합하는 단계이다.

[0066] 상기 공중합체와 나노입자는 1 : 0.2 내지 2의 중량비율로 혼합하는 것이 바람직한데, 상기 중량비율의 범위를 벗어나는 경우에는 이온교환용량 및 이온전도도가 저하되거나, 나노입자가 막 내에서 고르게 분포되지 못하고 뭉치는 등의 문제점을 가진다.

[0067] 상기 c) 단계를 통해 술폰기의 음이온 교환 작용기가 도입된 이온 교환막은 필요에 따라 용매 증발법 등을 통해 용매를 제거하여 최종적인 양이온 교환막을 제조할 수 있다.

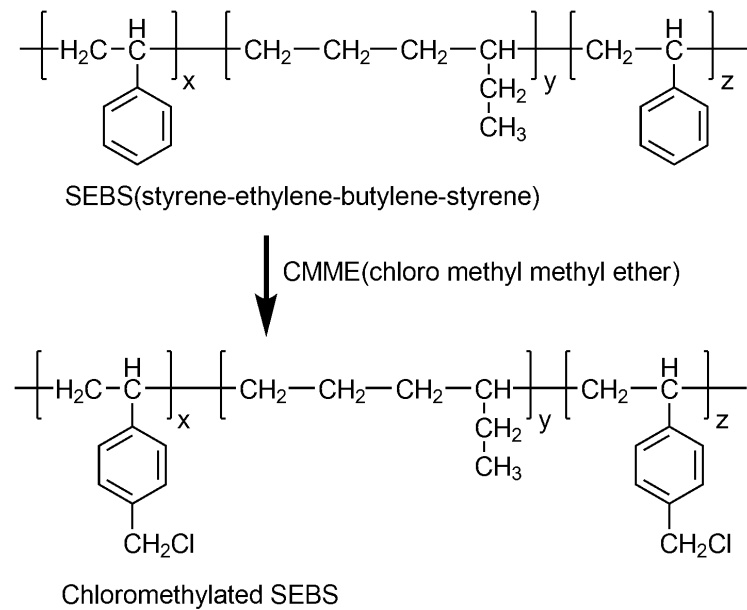
2. 음이온 교환막의 제조

먼저, a) 단계는 클로로메틸기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 공중합체를 제조하는 단계로, 바인더로 사용되는 공중합체에 최종적으로 아민기를 도입시킬 수 있도록 클로로메틸기로 전처리하는 단계이다.

상기 공중합체에 클로로메틸기를 도입하기 위해서는 클로로메틸메틸에테르(chloromethyl methyl ether)를 사용하는 것이 바람직하다.

이를 위해서는 먼저, 상기 SEBS 공중합체를 준비하고, 상기 SEBS 공중합체를 클로로메틸메틸에테르에 담지시키는 용액 침지법으로 클로로메틸기를 도입하는 것으로, 하기 화학 반응식 2에서 보는 바와 같이 반응이 일어나게 된다.

[화학 반응식 2]



상기 b) 단계는 나노입자를 제조하는 단계로, 스티렌 단량체에 가교제를 첨가하여 유화중합으로 나노입자를 합성하는 b-1) 단계, 및 상기 나노입자를 치환 용액인 클로로메틸화 용액에 담지시키는 b-2) 단계를 통해 제조된다.

상기 b-1) 단계는 앞서 상술한 양이온 교환막의 b-1) 단계와 동일한 방법으로 실시되므로, 구체적인 내용은 생략하기로 한다.

마찬가지로, 상기 나노입자를 합성함에 있어서는 가장 중요한 것은 반드시 유화중합으로 수행되어야 하는 것이다. 상기 유화중합을 통해 합성되어야만 균일하고 나노 크기를 갖는 입자의 제조가 가능하다.

상기 b-1) 단계를 통해 합성된 나노입자는 클로로메틸화 용액에 담지시키는 용액 침지법으로 스티렌의 벤젠링에 클로로메틸기를 도입하였다.

상기 클로로메틸화 용액은 클로로메틸메틸에테르, 트리메틸실란, 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직한데, 나노입자의 벤젠링에 클로로메틸기를 형성시키는 역할을 한다.

상기 c) 단계는 상기 a), b) 단계를 통해 제조된 공중합체와 나노입자를 혼합하는 단계로, 상기 상기 공중합체와 나노입자는 1 : 0.2 내지 4의 중량비율로 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 중량비율의 범위를 벗어나는 경우에는 이온교환용량 및 이온전도도가 저하되거나, 나노입자가 막 내에서 고르게 분포되지 못하고 뭉치는 등의 문제점을 가진다.

특히, 음이온 교환막의 경우에는 이온교환용량과 이온전도도를 향상시키기 위하여 양이온 교환막보다 나노입자를 더 함유하는 것이 더욱 바람직한데, 이는 상기 양이온 교환막의 성능에 준하는 성능을 나타내기 위함이다.

본 발명에 따른 음이온 교환막을 제조하기 위해서는 상기 c) 단계를 통해 혼합된 혼합물을 아민화 용액에 담지

시키는 d) 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0082] 상기 d) 단계는 상기 c) 단계를 통해 혼합된 혼합물을 아민화 용액에 1 내지 30 시간 동안 담지시키는 단계이다.

[0083] 상기 아민화 용액은 상기 클로로메틸기를 아민기로 변환시키는 아민화 반응을 유도하는 역할을 하며, 상기 아민화 반응을 통해, 클로로메틸기의 염소(Cl^-)는 아민기($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$)로 치환된다.

[0084] 상기 아민화 용액은 트리메틸아민, 또는 트리에틸아민인 것이 바람직하다.

[0085] 특히, 클로로메틸화 용액으로는 클로로메틸메틸에테르와 트리메틸실란이 혼합된 것을 사용하고, 아민화 용액으로는 트리메틸아민을 사용하였을 때 클로로메틸레이션 반응과 아민화 반응의 효율이 최대화됨을 후술하는 실험을 통해 확인하였다.

[0086] 상기 d) 단계를 통해 아마이드기의 양이온 교환 작용기가 도입된 이온 교환막은 용매 증발법 등을 통해 용매를 제거하여 최종적인 음이온 교환막을 제조할 수 있다.

[0087] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0088] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0089] 제조예 1: 술폰기가 도입된 나노입자의 제조

[0090] (1. 나노입자의 합성)

[0091] 도데실황산나트륨(sodium dodecyl sulfate) 0.24 g을 163 mL의 증류수에 용해시켜 4구 플라스크에 투입하고, 여기에 스티렌 12 g와 디비닐벤젠 1.2 g을 첨가한 후, 질소 분위기하에서 150 rpm의 속도로 교반하면서 85 °C로 승온시켰다. 온도가 85 °C에 도달하면, 5 mL의 증류수에 용해된 0.3 g의 과산화이중황산칼륨(potassium peroxodisulfate)을 천천히 투입하면서 6 시간 동안 교반하여 반응시켜 라텍스를 제조하였다. 제조된 라텍스는 냉각하고, 10000 rpm의 속도로 원심분리는 5회 이상 실시한 후, 40 °C이하의 온도에서 동결건조하여, 입자 크기가 130-150 nm인 흰색 파우더 형태의 나노입자를 제조하였다.

[0092] (2. 술폰기가 도입된 나노입자의 제조)

[0093] 황산에 상기 나노입자를 담지시켜 술폰기가 치환된 벤젠링을 갖는 스티렌 나노입자를 제조하였다.

[0094] 제조예 2: 클로로메틸기가 도입된 나노입자의 제조

[0095] (1. 나노입자의 합성)

[0096] 제조예 1과 동일한 방법으로 150-170 nm의 입자크기를 갖는 나노입자를 제조하였다.

[0097] (2. 클로로메틸기가 도입된 나노입자의 제조)

[0098] 클로로메틸메틸에테르 1 mL와 트리메틸실란 7.2 mL가 혼합된 용액에 상기 나노입자를 담지시켜 클로로메틸기가 치환된 벤젠링을 갖는 스티렌 나노입자를 제조하였다.

[0099] 실시예 1 내지 5: 양이온 교환막의 제조

[0100] SEBS 블록 공중합체에 아세틸 설페이트를 첨가하여 술폰기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체를

제조하여 준비하였다.

[0101] 상기 술폰기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체와 제조예 1의 술폰기로 치환된 스티렌 나노입자를 블렌딩하여 불균질 양이온 교환막을 제조하였다.

[0102] 단, 상기 SEBS 블록 공중합체와 나노입자의 각 함량은 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 각각 투입하였으며, 상기 SEBS 블록 공중합체는 스티렌 함량이 총 57 중량%인 것을 사용하였다.

표 1

구분 (중량%)	술폰기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 공중합체	술폰기로 치환된 스티렌 나노입자
실시예1	5	1
실시예2	5	2
실시예3	5	3
실시예4	5	4
실시예5	5	5

[0104] 실시예 6 내지 10: 음이온 교환막의 제조

[0105] SEBS 블록 공중합체에 클로로메틸메틸에테르를 첨가하고 클로로메틸반응을 유도하여 클로로메틸기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체를 제조하여 준비하였다.

[0106] 상기 클로로메틸기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체에 제조예 2의 나노입자를 혼합하고, 상기 혼합물을 트리메틸아민 용액에 담지시켜 아민기가 도입된 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 디시에 부어 용매 증발법으로 용매를 증발시켜 음이온 교환막을 제조하였다.

[0107] 단, 상기 SEBS 블록 공중합체와 나노입자의 각 함량은 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 각각 투입하였으며, 상기 SEBS 블록 공중합체는 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 것을 사용하였다.

표 2

구분 (중량%)	클로로메틸기가 치환된 스티렌을 포함 하는 SEBS 공중합체	클로로메틸기로 치환된 스티렌 나노입자
실시예6	5	1
실시예7	5	3
실시예8	5	5
실시예9	5	10
실시예10	5	20

[0109] 비교예 1: 나노입자를 함유하지 않은 양이온 교환막의 제조

[0110] 5 중량%의 술폰기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체를 이용하여 양이온 교환막을 제조하였다.

[0111] 비교예 2: 나노입자를 함유하지 않은 음이온 교환막의 제조

[0112] 5 중량%의 아민기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체를 이용하여 음이온 교환막을 제조하였다.

[0113] 도 1은 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌(Styrene-ethylene-butylene-styrene, SEBS) 공중합체와 실시예 1의 술폰기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체를 적외선 분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, Nicolet Impact 400/Thermo Scientific)으로 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

[0114] 도 1을 참조하면, 스티렌의 벤젠링에 술폰기를 갖는 SEBS 블록 공중합체의 경우에는 S=O 신축진동 (1125 cm^{-1}), SO_3^- 신축진동 (1000 cm^{-1} , 1030 cm^{-1}), OH (3400 cm^{-1})의 특성피크가 보이는 것을 알 수 있는데, 이는 SEBS 블록

공중합체의 벤젠고리의 수소가 SO_3^- 기로 잘 치환되었음을 보여주는 결과이다.

[0115] 도 2는 제조예 1의 술폰기로 치환된 스티렌 나노입자와 폴리스티렌을 적외선 분광법으로 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다. 마찬가지로, S=O 신축진동 (1120 cm^{-1}), SO_3^- 신축진동 (1000 cm^{-1} , 1050 cm^{-1}), OH (3400 cm^{-1})의 특성피크가 나타나는 것을 알 수 있으며, 이는 벤젠링에 술폰기를 갖는 나노입자가 잘 합성되었음을 보여주는 결과이다.

[0116] 도 3은 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1의 양이온 교환막을 이온교환용량과 이온전도도를 비교 측정한 결과를 나타낸 그래프로, 하기 표 3에 정확한 데이터 값을 나타내었다. (단, 상기 이온교환용량과 이온전도도는 오차범위 내에서 측정되었다.)

표 3

구분	이온교환용량(meq/g)	이온전도도(mS/cm)
실시예1	1.76 ± 0.20	10.97 ± 2.00
실시예2	1.90 ± 0.20	17.07 ± 2.00
실시예3	2.21 ± 0.20	20.00 ± 2.00
실시예4	2.29 ± 0.20	24.72 ± 2.00
실시예5	2.41 ± 0.20	29.30 ± 2.00
비교예1	1.43 ± 0.20	8.06 ± 2.00

[0118] 도 3과 표 3을 참조하면, 최대 약 69 %까지 이온교환용량이 상승하였으며, 이온전도도의 경우에는 최대 약 2.6 배 정도 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0119] 이러한 결과는, 이온교환 작용기를 가지고 있는 나노입자가 이온교환막 내에 잘 분산되어 있어, 이온교환용량을 향상시키고, 더불어 약간의 스웰링을 촉진하여 전류의 흐름을 더욱 원활하게 하였기 때문이다.

[0120] 도 4는 폴리스티렌과 제조예 2의 클로로메틸기로 치환된 스티렌 나노입자를 적외선 분광법으로 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

[0121] 도 4를 참조하면, CH_2Cl 작용기 내의 C-H 신축진동 (1242 cm^{-1})의 특성피크를 알 수 있는데, 이는 클로로메틸기로 치환되었음을 보여주는 결과이다.

[0122] 도 5는 제조예 2의 클로로메틸기로 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체를 양성자 핵자기 공명법 (Proton Nuclear Magnetic Resonance, ^1H NMR, DRX-300/ Bruker)으로 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이고, 도 6은 실시예 6의 아마이드기가 치환된 스티렌을 포함하는 SEBS 블록 공중합체를 양성자 핵자기 공명법으로 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0123] 도 5, 6를 참조하면, 도 5에 나타난 CHCl (4.5ppm)의 특성 피크가 아민화가 일어남에 따라 도 6에서는 사라진 것을 알 수 있다. 그리고, CH_2N (3.5ppm), NCH_3 (2.5ppm)의 특성 피크가 나타나, SEBS 블록 공중합체의 염소가 아민기로 잘 변환되었음을 확인할 수 있다.

[0124] 도 7은 실시예 6 내지 10과 비교예 2의 음이온 교환막을 이온교환용량과 이온전도도를 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프로, 하기 표 4에 정확한 데이터 값을 나타내었다. (단, 상기 이온교환용량과 이온전도도는 오차범위 내에서 측정되었다.)

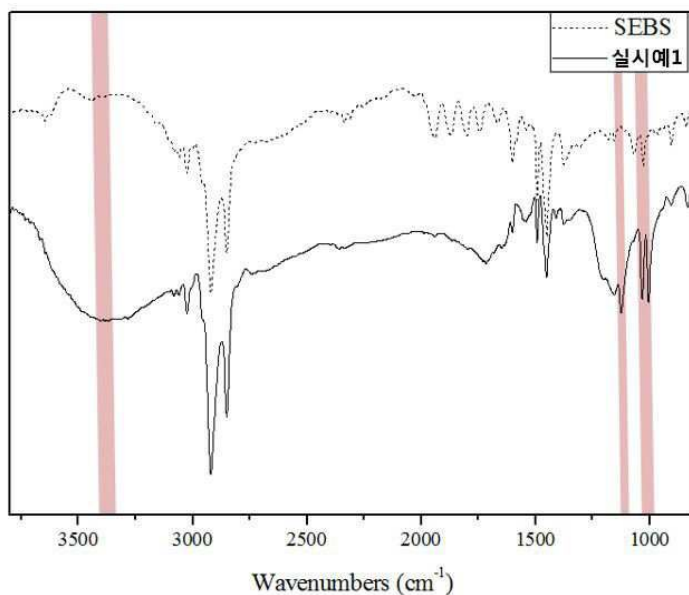
표 4

구분	이온교환용량(meq/g)	이온전도도(mS/cm)
실시예6	1.74 ± 0.20	10.23 ± 1.50
실시예7	1.92 ± 0.20	13.15 ± 1.50
실시예8	1.95 ± 0.20	15.10 ± 1.50
실시예9	1.86 ± 0.20	12.25 ± 1.50
실시예10	1.79 ± 0.20	11.13 ± 1.50
비교예2	1.52 ± 0.20	8.86 ± 1.50

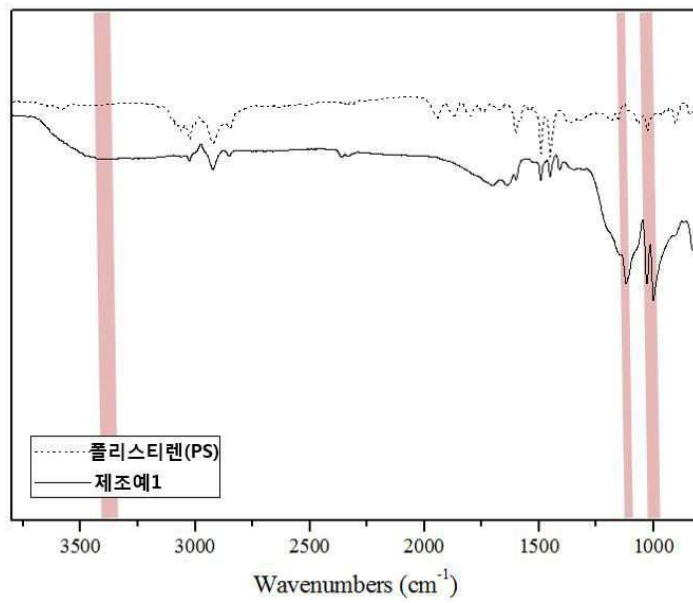
- [0126] 상기 표 4과 도 7를 참조하면, 실시예 6 내지 10에 따른 나노입자가 도입된 음이온교환막의 경우에는 비교예 2의 나노입자가 도입되지 않은 음이온교환막에 비하여, 현저히 향상된 이온교환용량과 이온전도도를 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0127] 이러한 결과는 나노입자의 함량이 증가함에 따라 전반적으로 이온교환용량과 이온전도도가 증가하는 경향을 보였는데, 이를 통해 이온 교환 작용기를 가지고 있는 나노입자가 이온교환막 내에 잘 분산되어 있으며, 이온 교환막의 이온교환용량을 높이고 약간의 스웰링을 일으켜 전류의 흐름을 더욱 원활하게 하여 이온전도도를 향상시켰음을 확인할 수 있다.
- [0128] 그러나 입자가 5 중량%이상으로 도입되었을 때는 과량의 입자들이 분산될 수 있는 공간이 적어 응집이 일어날 확률이 증가하기 때문에 이온교환용량과 이온전도도가 약간 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0129] 즉, 공중합체와 나노입자를 1 : 0.6 내지 1의 중량비율로 투입하여 음이온 교환막을 제조했을 때 가장 효과적임을 확인할 수 있다.
- [0130] 도 8은 제조예 1, 2의 나노입자와 실시예 1, 6의 이온 교환막을 주사형 전자 현미경(Field emission scanning electron microscope, XL30S/ Phillips)으로 측정하여 그 결과를 나타낸 이미지로, (a)는 제조예 1, (b)는 제조예 2, (c)는 실시예 1의 양이온 교환막(표면), (d)는 실시예 1의 양이온 교환막(단면), (e)는 실시예 6의 음이온 교환막(표면), (f)는 실시예 6의 음이온 교환막(단면)을 나타낸다.
- [0131] 그리고, 도 9는 상기 제조예 1, 2의 나노입자 크기를 확인할 수 있도록 확대하여 주사형 전자 현미경으로 재측정한 결과를 나타낸 이미지로, (a)는 제조예 1, (b)는 제조예 2를 나타낸다.
- [0132] 도 8을 참조하면, 구형의 나노입자가 잘 형성된 것을 알 수 있으며, 상기 나노입자가 이온 교환막의 표면과 단면에 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0133] 뿐만 아니라, 도 9의 이미지를 통해 제조예 1, 2의 나노입자가 130 내지 170 nm의 크기를 갖는 것을 확인할 수 있다.

도면

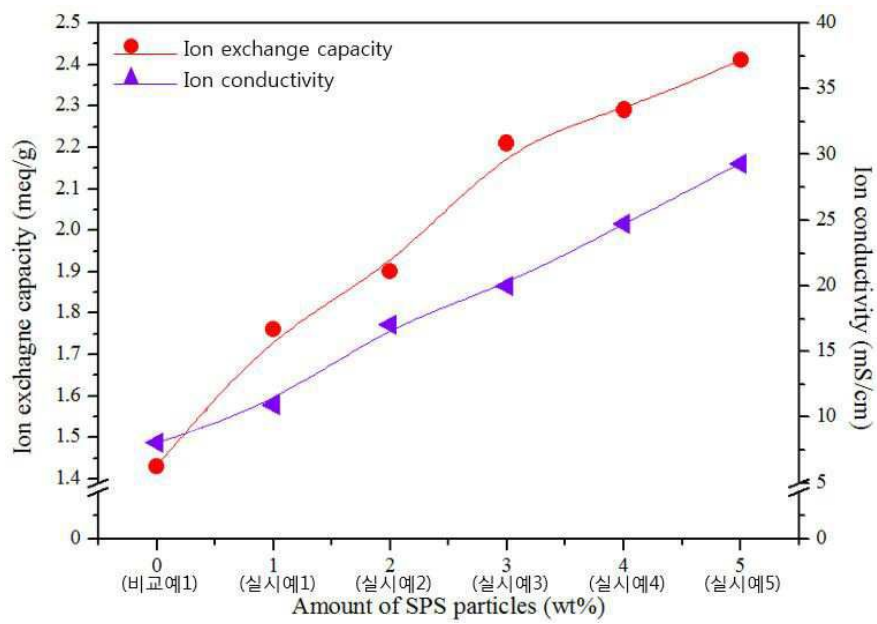
도면1



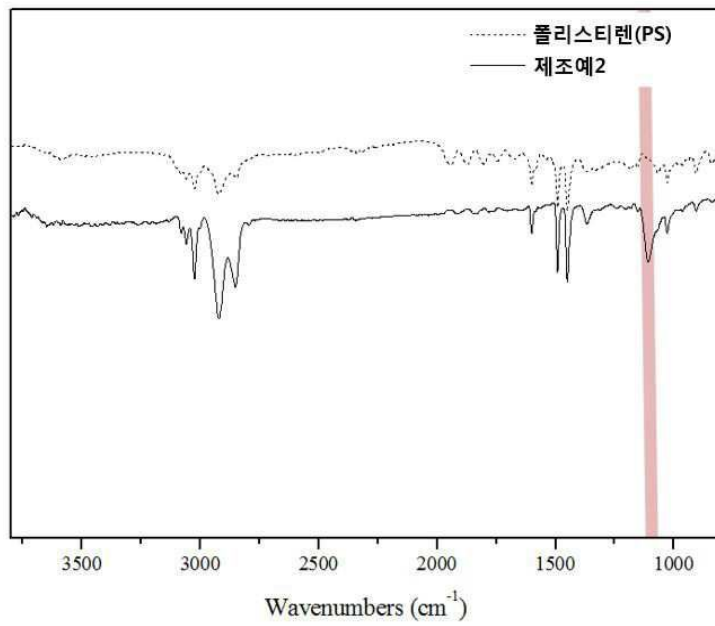
도면2



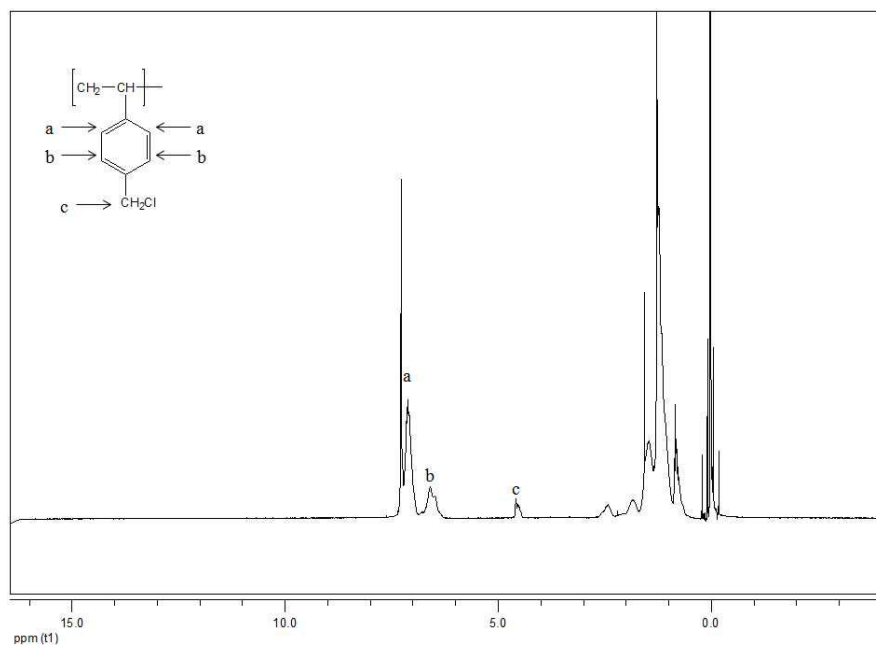
도면3



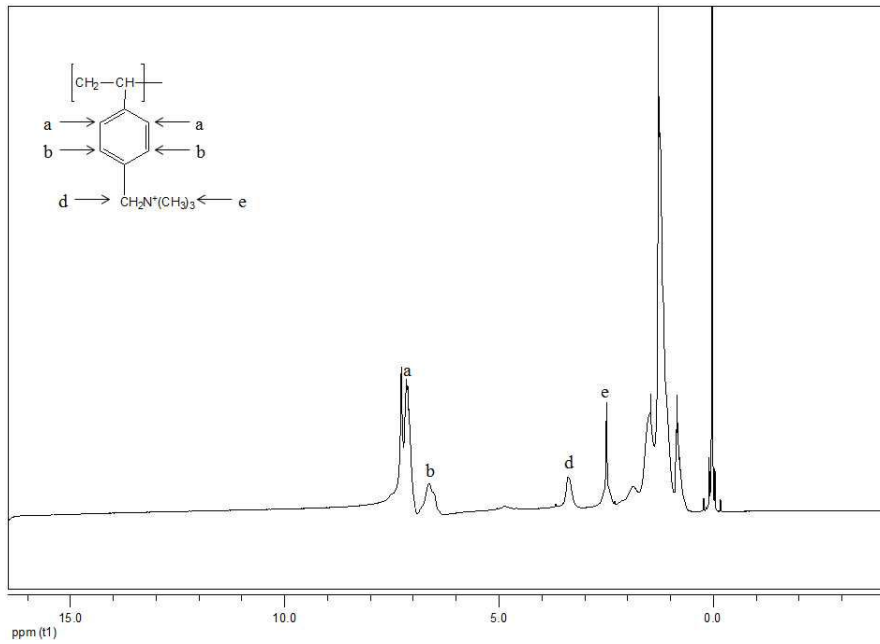
도면4



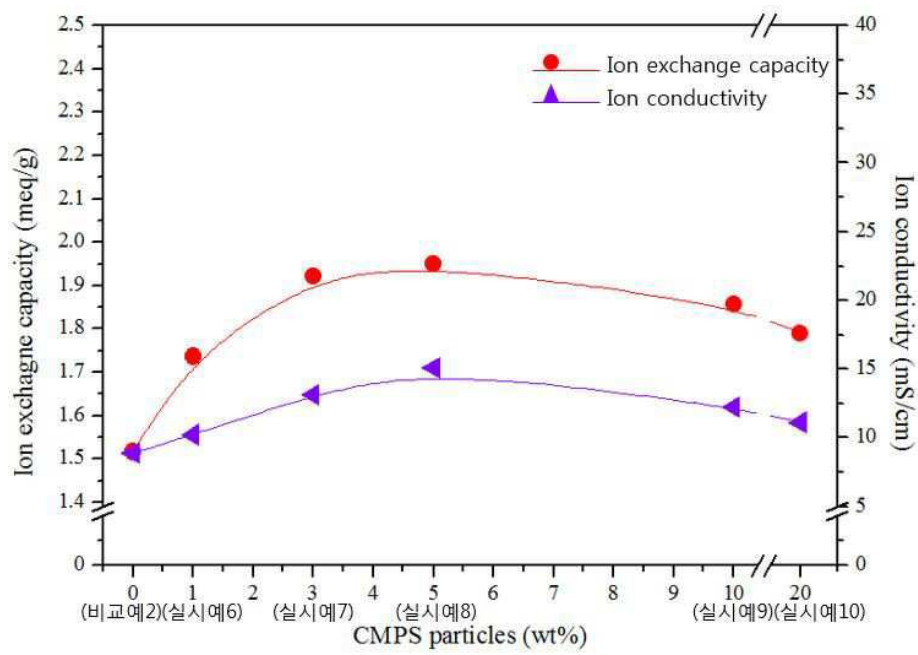
도면5



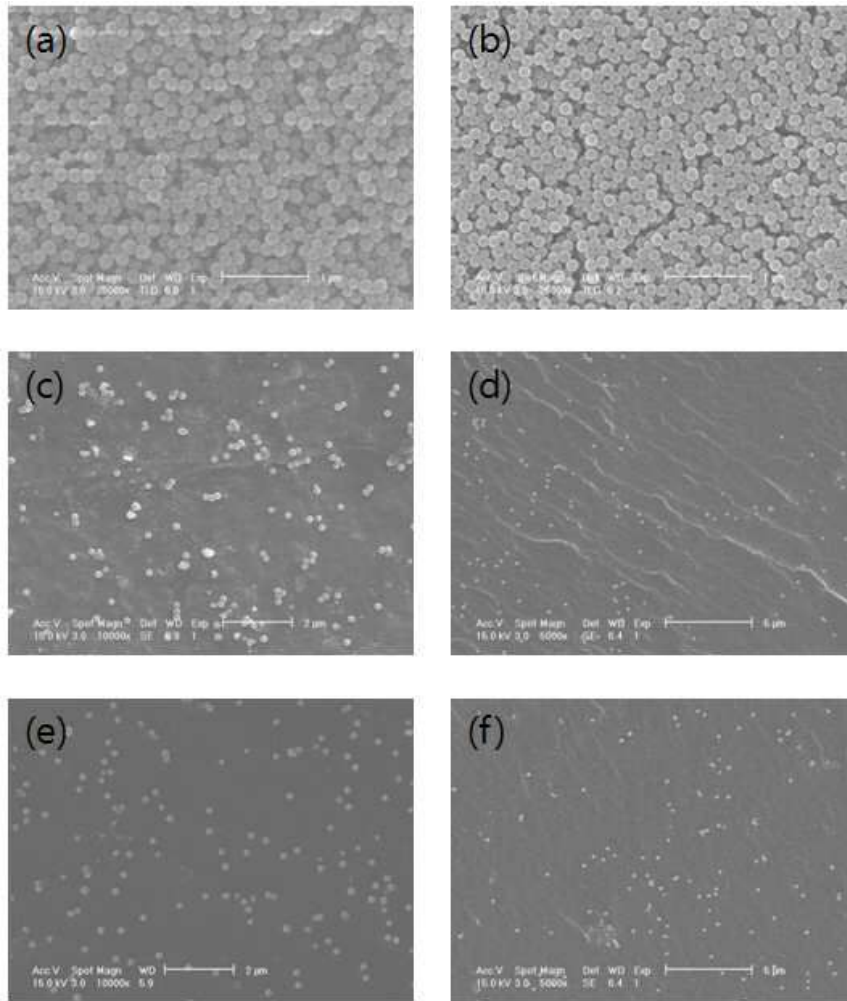
도면6



도면7



도면8



도면9

