(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054919
(43) 공개일자 2024년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 61/46 (2006.01) *B01D 71/82* (2006.01)
B01J 47/12 (2017.01) *B01J 47/14* (2017.01)
C08J 5/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 61/461 (2022.08)
B01D 71/82 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7041768
(22) 출원일자(국제) 2022년08월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년12월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/031828
(87) 국제공개번호 WO 2023/032776
국제공개일자 2023년03월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-141359 2021년08월31일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 아스토무
일본국 도쿄토 미나토쿠 니시신바시 2쵸메 6반 2고
가부시끼가이샤 도꾸야마
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1
(72) 발명자
미즈구치, 가즈오
일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시키가이샤 아스토무 내
오무라, 노부히코
일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시키가이샤 아스토무 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박보현

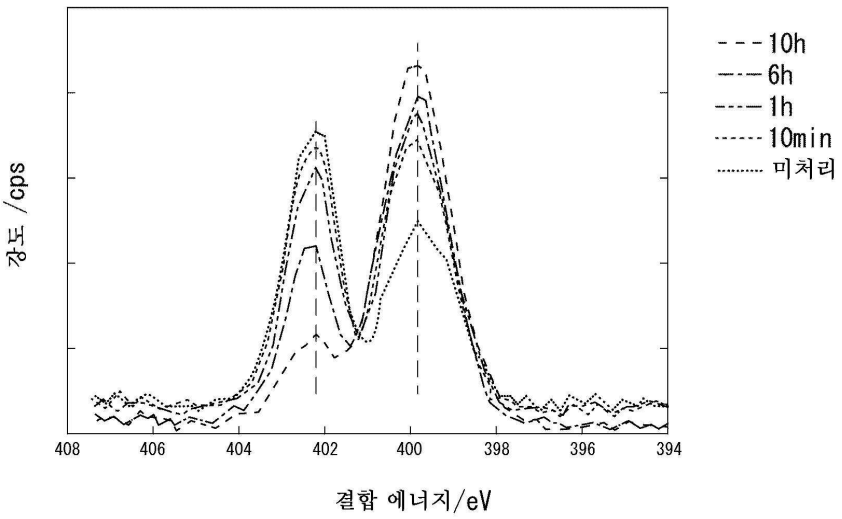
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **음이온 교환막 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

전기 투석을 행할 때의 전기 저항이 작음과 함께, 제조 비용이 증대하는 일이 없는, 1가 음이온의 선택 투과성이 우수한 음이온 교환막 및 그 제조 방법을 제공한다. 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막이며, 해당 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막 표면을 X선 광전자 분광법으로 측정했을 때의 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비가 1.0 이상인, 음이온 교환막을 사용한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 47/12 (2013.01)
B01J 47/14 (2013.01)
C08J 5/22 (2021.05)
B01D 2325/42 (2013.01)
(72) 발명자
기시노, 마사유키
일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시키가이샤 아스토무 내
나카타니, 미치히토
일본 7458648 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시끼가이샤 도꾸야마 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막이며, 해당 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막 표면을 X선 광전자 분광법으로 측정했을 때의 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비가 1.0 이상인 것을 특징으로 하는 음이온 교환막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비가 1.0 이상 7.0 이하인, 음이온 교환막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비가 1.0 이상인 범위가, 막 표면으로부터 내부로의 거리가 25㎚ 이하의 깊이인, 음이온 교환막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제3급 아미노기가 디메틸아미노기인, 음이온 교환막.

청구항 5

관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막이며, 해당 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막 표면을 X선 광전자 분광법으로 측정했을 때의 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비가 1.0 이상인 음이온 교환막의 제조 방법으로서, 이하의 공정,

(I) 이온 교환기 도입 원막용 중합성 조성물을 기재에 도입하는 공정,

(II) 상기 기재를 가열하여, 상기 중합성 조성물을 중합함으로써, 이온 교환기 도입 원막을 제조하는 공정,

(III) 상기 이온 교환기 도입 원막에 제3급 아미노기를 도입하는 공정,

(IV) 상기 제3급 아미노기를 도입한 이온 교환기 도입 원막을 50 내지 70℃의 알칼리성 수용액으로 처리하는 공정,

(V) 상기 알칼리성 수용액으로 처리 후의 이온 교환기 도입 원막에 제4급 암모늄기를 도입하는 공정,

을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 (IV)의 공정에서의 알칼리성 수용액의 25℃에 있어서의 pH가 10 내지 14인, 음이온 교환막의 제조 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 (IV)의 공정에서의 알칼리성 수용액의 처리 시간이 4 내지 24시간인, 음이온 교환막의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막이며, 표면에 있어서, 제4급 암모늄기 보다 많은 제3급 아미노기를 갖는 음이온 교환막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이온 교환막은 이온을 선택 투과시키는 막이며, 양이온 교환막 및 음이온 교환막으로 크게 구별된다. 여기서, 음이온 교환막은 막 표면에 양전하의 교환기가 고정되어 있는 구조를 갖는 점에서, 음이온은 용이하게 투과가 가능하고, 양이온은 양전하의 반발을 받기 때문에, 투과가 곤란해진다.

[0003] 음이온 교환막으로서는, 막 표면에 관능기로서 제4급 암모늄기를 갖지 않는 음이온 교환막이, 1가의 염소 이온(Cl^-)의 투과량에 대하여, 2가의 황산 이온(SO_4^{2-})의 투과량을 크게 저감하는, 1가 음이온의 선택 투과성이 우수한 것이 알려져 있다(특허문헌 1 참조).

[0004] 그러나, 상기 음이온 교환막은 해수 등의 전해질 용액의 탈염과 농축을 위한 전기 투석을 행할 때, 전기 저항이 큰 점에서, 전기 투석 장치의 전력 소비량을 저감하는 것이 곤란해지는 문제가 있다.

[0005] 또한, 막 표면의 구조에 대해서, 기재 상의 제1 층에 관능기로서 제3급 아미노기를 갖고, 그 위의 제2 층에 관능기로서 제4급 암모늄기를 갖는 복층 음이온 교환막이, 2가의 황산 이온(SO_4^{2-})의 투과량에 대하여, 2가의 철 이온(Fe^{2+})의 투과량을 크게 저감하는, 음이온의 선택 투과성이 우수함과 함께, 1가의 염소 이온(Cl^-)의 투과량에 대하여, 2가의 황산 이온(SO_4^{2-})의 투과량을 크게 저감하는, 1가 음이온의 선택 투과성이 우수한 것도 공지이다(특허문헌 2 참조).

[0006] 상기 복층 음이온 교환막은 복층막을 구성하는 각각 단층의 음이온 교환막을 사용한 경우에 비해서, 상기 음이온의 선택 투과성 및 1가 음이온의 선택 투과성이 우수하지만, 막의 형성을 2회 행할 필요가 있는 점에서, 단층의 음이온 교환막에 비교하여 제조 비용이 증대한다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본특허공고 소48-034999호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 평3-115439호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 전기 투석을 행할 때의 전기 저항이 작음과 함께, 제조 비용을 저감하는, 1가 음이온의 선택 투과성이 우수한 음이온 교환막 및 그 제조 방법을 제공할 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막이며, 해당 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막 표면을 X선 광전자 분광법으로 측정했을 때의 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비가 1.0 이상인 것을 특징으로 하는 음이온 교환막을 제공한다.

[0010] 상기 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비가 1.0 이상 7.0 이하인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비가 1.0 이상인 범위가, 막 표면으로부터 내부로의 거리가 25㎚ 이하의 깊이인 것이 바람직하다.

[0012] 상기 제3급 아미노기가 디메틸아미노기인 것이 바람직하다.

[0013] 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막이며, 해당 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막 표면을 X선 광전자 분광법으로 측정했을 때의 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비가 1.0 이상인 음이온 교환막의 제조 방법으로서, 이하의 공정,

[0014] (I) 이온 교환기 도입 원막용 중합성 조성물을 기재에 도입하는 공정,

[0015] (II) 상기 기재를 가열하여, 상기 중합성 조성물을 중합함으로써, 이온 교환기 도입 원막을 제조하는 공정,

[0016] (III) 상기 이온 교환기 도입 원막에 제3급 아미노기를 도입하는 공정,

[0017] (IV) 상기 제3급 아미노기를 도입한 이온 교환기 도입 원막을 50 내지 70℃의 알칼리성 수용액으로 처리하는 공정,

[0018] (V) 상기 알칼리성 수용액으로 처리 후의 이온 교환기 도입 원막에 제4급 암모늄기를 도입하는 공정,

[0019] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조 방법을 제공한다.

[0020] 상기 (IV)의 공정에서의 알칼리성 수용액의 25℃에 있어서의 pH가 10 내지 14인 것이 바람직하다.

[0021] 상기 (IV)의 공정에서의 알칼리성 수용액의 처리 시간이 4 내지 24시간인 것이 바람직하다.

[0022] X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy: 이하, 「XPS」라고 칭한다.)은, 시료의 최표면으로부터 내부로의 거리가 수㎚의 깊이에 존재하는 각종 원소의 화학 결합 상태를 분석 가능한 수단, 방법인 것이 알려져 있다. 따라서, 본 명세서에 있어서, 음이온 교환막의 「표면」은, 최표면으로부터 내부로의 거리가 수㎚까지의 깊이를 포함한다. 본 발명에서는, 음이온 교환막의 표면에 있어서의 질소 원소의 화학 결합 상태를 분석하기 위해서 XPS에 의한 N1s 스펙트럼의 측정을 행하였다. 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기는, 각각 400.0eV 및 402.5eV의 위치에 피크를 갖는 점에서, 파형 분리에 의해 얻어진 각 피크 면적의 적분 강도를 사용하고, 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비(제3급 아미노기의 적분 강도/제4급 암모늄기의 적분 강도=강도비)를 산출하고, 상기 강도비가 1.0 이상인 경우, 관능기에 제3급 아미노기를 도입한 효과가 발휘된다. 또한, 바람직하게는 상기 강도비가 1.0 이상 7.0 이하이고, 보다 바람직하게는 2.0 이상 6.5 이하이다. 강도비가 너무 높을 경우에는, 선택성은 보다 높아지지만, 전기 저항이 너무 높아진다.

[0023] 또한, 상기 XPS에 있어서, 이온빔을 사용해서 표면층을 에칭함으로써, 깊이 방향의 내부의 분석을 하는 뎁스 프로파일링도 알려져 있다. 예를 들어, 어떤 일정한 깊이까지 이온 에칭을 행한 후, 상기 N1s 스펙트럼의 측정을 행하고, 상기 강도비가 1.0 미만이었던 경우, 이 깊이 이상의 내부에는 제4급 암모늄기에 비교해서 제3급 아미노기의 비율이 적은 점에서, 제3급 아미노기가 도입되어 있지 않은 것을 알 수 있다. 이 분석에 의해 제3급 아미노기가 도입되고 있는 두께를 분석할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 음이온 교환막을 사용해서 전기 투석을 행하는 경우, 전기 저항이 작은 점에서 전기 투석 장치의 전력 소비량이 저감할 수 있는 것에 더하여, 음이온 교환막의 제조 비용이 거의 동등하면서 전해질 용액의 탈염과 농축의 효율이 높은 점에서, 탈염과 농축이 보다 단시간에 가능해지거나, 또는 동일한 시간을 요했다고 해도, 보다 대량의 탈염과 농축이 가능해진다. 또한, 이온의 선택성이 높기 때문에 불순물이 적은 농축액을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1의 (a)는 이온 교환기 도입 원막의 표면 화학 구조를 나타내고, (b)는 본 발명의 음이온 교환막의 표면 화학 구조를 나타내는, 본 발명에 있어서의 음이온 교환막 표면의 중요한 처리 공정의 흐름도이다.

도 2는 알칼리성 수용액 처리의 각 시간별 XPS 스펙트럼이다.

도 3은 뎁스 프로파일링을 행한 XPS 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 1의 제4급 암모늄기 도입 공정 전후의 XPS 스펙트럼이다.

도 5는 비교예 1의 제4급 암모늄기 도입 공정 전후의 XPS 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 바람직한 형태에 대해서 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하의 내용에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 도 1은 본 발명에 있어서의 음이온 교환막 표면의 중요한 처리 공정의 흐름도이다. 여기서, 도 1의 (a)는 이온 교환기 도입 원막의 표면 화학 구조를 나타내고, 도 1의 (b)는 본 발명의 음이온 교환막의 표면 화학 구조를 나타내고 있고, 상기 원막의 표면에 있어서의 클로로메틸스티렌의 염소가 제3급 아미노기인 디메틸아민으로 치환

되어 있다. 또한, 도 1의 (b)에는 도시되어 있지 않지만, 표면으로부터 내부로의 깊이 방향에 있어서의 클로로메틸스티렌의 염소는 제3급 아미노기의 도입에 의해 제4급 암모늄기로 치환되어 있다.

[0028] 도 1의 (a)의 이온 교환기 도입 원막은, 이하의 (I) 내지 (II)의 공정에 의해 제조된다.

[0029] <(I) 이온 교환기 도입 원막용 중합성 조성물을 기재에 도입하는 공정>

[0030] 이온 교환기 도입 원막용 중합성 조성물은, 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체를 포함하는 중합성 조성물이다.

[0031] 상기 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체는, 공지된 것을 제한없이 사용할 수 있다. 알킬기의 탄소수는 1 내지 8인 것이 바람직하고, 이것에 치환하는 할로겐 원자로서는, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있다. 이러한 할로게노알킬기로서는, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 요오드메틸기, 클로로에틸기, 브로모에틸기, 요오드에틸기, 클로로프로필기, 브로모프로필기, 요오드프로필기, 클로로부틸기, 브로모부틸기, 요오드부틸기, 클로로펜틸기, 브로모펜틸기, 요오드펜틸기, 클로로헥실기, 브로모헥실기, 요오드헥실기 등이다. 이러한 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체의 구체예는, 클로로메틸스티렌, 브로모메틸스티렌, 요오드메틸스티렌, 클로로에틸스티렌, 브로모에틸스티렌, 요오드에틸스티렌, 클로로프로필스티렌, 브로모프로필스티렌, 요오드프로필스티렌, 클로로부틸스티렌, 브로모 부틸스티렌, 요오드부틸스티렌, 클로로펜틸스티렌, 브로모펜틸스티렌, 요오드펜틸스티렌, 클로로헥실스티렌, 브로모헥실스티렌, 요오드헥실스티렌 등을 들 수 있고, 이 중 클로로메틸스티렌, 브로모메틸스티렌, 요오드메틸스티렌, 클로로에틸스티렌, 브로모에틸스티렌, 요오드에틸스티렌, 클로로프로필스티렌, 브로모프로필스티렌, 요오드프로필스티렌, 클로로부틸스티렌, 브로모부틸스티렌, 요오드부틸스티렌을 사용하는 것이, 특히 바람직하다.

[0032] 상기 중합성 조성물을 중합시켜서 얻은 음이온 교환기 도입용 원막에서는, 상기 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체에서 유래해서 막 중에 할로게노알킬기를 갖고 있고, 후술하는 바와 같이 이것을 음이온 교환기, 즉 제3급 아미노기 또는 제4급 암모늄기로 변환한다. 이러한 제3급 아미노기는 약염기성기이고, 제4급 암모늄기는 강염기성기이고, 음이온 교환기로서 대단히 우수한 것이지만, 이 것 이외의 음이온 교환기의 존재도 요망되는 경우에는, 중합성 조성물에는, 상기 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체에 더하여, 다른 음이온 교환기를 갖는 중합성 단량체, 혹은 다른 음이온 교환기를 도입할 수 있는 관능기를 갖는 중합성 단량체를 병용해도 된다. 이러한 제3급 아미노기 또는 제4급 암모늄기 이외의 음이온 교환기로서는, 수용액 중에서 부 또는 정의 전하가 될 수 있는 관능기이면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 1 내지 2급 아미노기, 피리딜기, 이미다졸기, 제4급 피리디늄기 등을 들 수 있다. 상기 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체는, 상기 중합성 조성물 중의 중합성 단량체 성분 100질량부에 대하여, 30 내지 98질량부 배합하는 것이 바람직하고, 50 내지 95질량부 배합하는 것이 더욱 바람직하다.

[0033] 중합성 조성물에는, 얻어지는 음이온 교환막의 치밀성을 증가시켜 막 강도를 높이기 위해서, 가교성 중합성 단량체가 사용되는 것이 바람직하다. 이러한 가교성 중합성 단량체도, 종래 공지인 이온 교환막의 제조에 있어서 사용되는 단량체가 특별히 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 m-, p- 혹은 o-디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디비닐술폰, 부타디엔, 클로로프렌, 이소프렌, 트리비닐벤젠, 디비닐나프탈렌, 디알릴아민, 트리알릴아민, 디비닐피리딘, 혹은 일본특허공개 소62-205153호 공보 등에 개시되어 있는 비닐벤질기를 3개 이상 갖는 타관능 비닐벤질계 화합물 등이 사용된다.

[0034] 이들 가교성 중합성 단량체는, 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체에 비하여 너무 많이 배합되면, 음이온 교환막의 이온 교환 용량이 감소할 뿐만 아니라, 가교도가 너무 높아져서 막 저항이 증대해버려, 전력원 단위가 높아질 우려가 있다. 반대로, 가교성 중합성 단량체의 배합 비율이 너무 적어도, 막의 강도가 저하될 뿐만 아니라, 막 표면에 마련하는, 제3급 아미노기를 포함하는 층과의 가교도의 차이로부터, 함수 상태에서의 팽윤율차가 너무 커져서, 제3급 아미노기를 포함하는 층을 내측으로 해서 크게 휨이 발생해서 취급이 곤란해질 우려가 있다. 이들로부터 가교성 중합성 단량체는, 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체 및 상기 설명한 필요에 따라 병용하는 다른 중합성 단량체의 합계를 포함하는 중합성 단량체 성분 100질량부에 대하여, 3 내지 40질량부, 적합하게는 5 내지 30질량부, 보다 적합하게는 7 내지 15질량부 배합시키는 것이 바람직하다.

[0035] 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체 및 가교성 중합성 단량체 외에 필요에 따라서 다른 단량체를 사용할 수 있다. 그 구체예로서는 스티렌, 비닐톨루엔, 비닐크실렌, 에틸비닐벤젠, α-메틸스티렌, 비닐나프탈렌, 아크릴로니트릴, 아크롤레인, 메틸비닐케톤 등을 들 수 있다.

[0036] 중합성 조성물에는, 통상 중합 개시제가 배합된다. 중합 개시제는, 종래 공지된 것이 특별히 제한되지 않고 사

용되고, 사용하는 기재, 성형 조건 등을 감안해서 적절히 선택하면 된다. 그 구체예로서는, p-멘탄하이드로퍼옥시드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥시드, α,α'-비스(tert-부틸퍼옥시-m-이소프로필)벤젠, 디-tert-부틸퍼옥시드, tert-부틸하이드로퍼옥시드, 디-tert-아밀퍼옥시드, tert-부틸쿠밀퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥신-3, 쿠멘하이드로퍼옥시드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸하이드로퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디하이드로퍼옥시헥산, 2,5-디메틸-2,5-디하이드로퍼옥시헥신-3, 벤조일퍼옥시드, 메틸에틸케톤퍼옥시드, 메틸이소부틸케톤퍼옥시드, 시클로헥산퍼옥시드, 메틸시클로헥산퍼옥시드, 이소부틸퍼옥시드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥시드, o-메틸벤조일퍼옥시드, 비스-3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, p-클로로벤조일퍼옥시드, 1,1-디-tert-부틸퍼옥시-트리메틸시클로헥산, 1,1-디-tert-부틸퍼옥시시클로헥산, 2,2-디-(tert-부틸퍼옥시)-부탄, 4,4-디-tert-부틸퍼옥시발레르산-n-부틸에스테르, 2,4,4-트리메틸펜틸퍼옥시-페녹시아세테이트, α-쿠밀퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시-이소부티레이트, 디-tert-부틸퍼옥시-헥사히드로테레프탈레이트, 디-tert-부틸퍼옥시아젤레이트, tert-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시아세테이트, tert-부틸퍼옥시벤조에이트 등이 적합하다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 조합으로 모노머페이스트 중에 첨가 혼합된다.

[0037] 상기와 같은 중합 개시제의 사용량은, 통상 전술한 중합성 단량체 성분 100질량부에 대하여, 0.1 내지 30질량부가 적합하고, 1 내지 10질량부의 범위가 보다 적합하다.

[0038] 또한, 중합성 조성물 중에는, 점도 조정제로서 매트릭스 수지를 배합해도 된다. 이러한 매트릭스 수지를 배합함으로써, 중합성 조성물의 도포성을 높이고, 이것을 고공극 기재에 도포시켰을 때의 늘어짐 등을 방지할 수 있다.

[0039] 이러한 매트릭스 수지로서는, 예를 들어 폴리염화비닐, 염소화폴리염화비닐, 에틸렌-염화비닐의 공중합체, 염화비닐계 엘라스토머, 염소화 폴리에틸렌, 클로로술폰화 폴리에틸렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리부틸렌 등의 포화 지방족 탄화수소계 폴리머, 스티렌-부타디엔 공중합체 등의 스티렌계 폴리머 및, 이들에 비닐톨루엔, 비닐크실렌, 클로로스티렌, 클로로메틸스티렌, α-메틸스티렌, α-할로겐화 스티렌, α,β,β'-트리할로겐화 스티렌 등의 스티렌계 모노머, 에틸렌, 부틸렌 등의 모노 올레핀이나, 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디올레핀 등을 공중합시킨 것; 등을 사용할 수 있다. 또한 스티렌-부타디엔 고무 또는 그 수소 첨가 고무, 니트릴 고무 또는 그 수소 첨가 니트릴 고무, 피리딘 고무 또는 그 수소 첨가 고무, 스티렌계 열가소성 엘라스토머도 적합하게 사용할 수 있다.

[0040] 여기서, 스티렌계 열가소성 엘라스토머란, 폴리스티렌 중합체와, 스티렌과 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 비닐폴리이소프렌, 에틸렌-부틸렌의 교호 공중합체, 에틸렌-프로필렌의 교호 공중합체를 말한다. 예를 들어, 폴리스티렌-수소 첨가 폴리부타디엔-폴리스티렌 공중합체, 폴리스티렌-(폴리에틸렌/부틸렌 고무)-폴리스티렌 공중합체, 폴리스티렌-수소 첨가 폴리이소프렌 고무-폴리스티렌 공중합체, 폴리스티렌-(폴리에틸렌/프로필렌 고무)-폴리스티렌 공중합체, 폴리스티렌-폴리에틸렌-(폴리에틸렌/프로필렌 고무)-폴리스티렌 공중합체, 폴리스티렌-비닐 폴리이소프렌-폴리스티렌 공중합체 등이 예시된다. 이러한 매트릭스 수지의 분자량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상 1,000 내지 1,000,000, 특히 50,000 내지 500,000의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0041] 또한, 이러한 매트릭스 수지는, 적당한 점성을 확보할 수 있는 정도의 양으로 분자량에 따라서 중합성 조성물 중에 배합되고, 예를 들어 그 양은, 전술한 중합성 단량체 성분 100질량부에 대하여, 1 내지 50질량부인 것이 바람직하고, 3 내지 15질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0042] 또한, 중합성 조성물에는, 상술한 각종 성분 이외에도, 필요에 따라, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 인산트리부틸, 혹은 지방산이나 방향족산의 알코올 에스테르 등의 가소제나, 유기 용매 등이 배합되어 있어도 된다.

[0043] 또한, 상기 중합성 조성물에는, 상기 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체의 열분해에 의해 생성되는 할로겐 가스나 할로겐화수소 가스를 보충하도록, 스티렌옥사이드, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르 등의 에폭시기를 1개 이상 갖는 화합물을 첨가하는 것도 적합하다.

[0044] 이상의 성분 구성을 포함하는 중합성 조성물은, 기재의 공극부에 도입된 후에 중합되어, 음이온 교환기 도입용 원막을 얻는다. 이러한 기재로서는, 이온 교환막의 기재로서 공지의 어떤 것을 사용해도 되고, 일반적으로는, 공극률이 20 내지 90%, 바람직하게는 40 내지 80%, 보다 바람직하게는 45 내지 55%의 지지 재료가 사용된다. 예를 들어 폴리염화비닐, 폴리올레핀 등으로 형성된 직포, 부직포, 다공성 필름, 망상물 등을 들 수 있다. 이

중 특히, 다공성 필름을 사용하는 것이, 막 저항을 극단적으로 높이는 일 없이 1가 음이온 선택성을 얻는 점에서 바람직하다. 다공성 필름의 평균 세공 직경은 0.05 내지 0.20㎛가 이온 교환막으로서의 신축과 저항의 밸런스로부터 바람직하다. 기재의 두께는, 일반적으로는 5 내지 300㎛의 범위로부터 채택되고, 막 저항이나 강도의 유지의 관점 등에서 70 내지 250㎛인 것이 바람직하다.

[0045] 이러한 기재로의 중합성 조성물의 도입 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 중합성 조성물을 기재에 도포나 스프레이하거나, 혹은 기재를 중합성 조성물 중에 침지하거나 하는 방법 등이 예시된다. 중합성 조성물이 페이스트상으로 있는 경우, 도포에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 도포에 의한 기재로의 도입은 롤 코터, 플로 코터, 나이프 코터, 콤마 코터, 스프레이, 디핑 등의 공지된 수단에 의해 행할 수 있다.

[0046] <(II) 상기 기재를 가열하여, 상기 중합성 조성물을 중합함으로써, 이온 교환기 도입 원막을 제조하는 공정>

[0047] 상기와 같이 해서 기재에 중합성 조성물을 도입한 후, 기재끼리가 밀착하지 않도록 이형성을 갖는 박리재와 함께 적층해서 롤러에 권취를 행하고, 가열해서 중합을 행한다.

[0048] 상기 박리재로서는, 중합에 견딜 수 있는 내열성을 갖고, 또한 중합 후에 용이하게 박리시킬 수 있는 것이 사용된다. 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리1-부텐, 폴리4-메틸-1-펜텐 혹은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 등의 α-올레핀끼리의 랜덤 혹은 블록 공중합체 등의 폴리올레핀, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체, 에틸렌·비닐알코올 공중합체, 에틸렌·염화비닐 공중합체 등의 에틸렌·비닐 화합물 공중합체, 폴리아크릴산메틸, 폴리메타크릴산메틸 등의 폴리비닐 화합물, 나일론 6, 나일론 6-6, 나일론 6-10, 나일론 11, 나일론 12 등의 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 열가소성 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리페닐렌옥시드 등이나, 폴리락트산 등 생분해성 수지, 혹은 그들의 혼합물의 어느 수지를 포함하는 필름을 들 수 있고, 이러한 필름은 2축 연신되어 있어도 된다.

[0049] 즉, 상기의 필름 중에서 중합성 조성물 중의 단량체 성분의 종류에 따라 적절한 것을 선택해서 박리재로서 사용하면 된다. 특히, 내열성 및 이형성의 점에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 폴리에스테르 필름이 가장 적합하다.

[0050] 중합 시의 압력은 상압 또는 가압의 어느 쪽의 상태여도 되고, 일반적으로, 0.1 내지 1.0㎫ 정도여도 된다.

[0051] 중합 온도는, 기재의 융점보다 낮은 온도이면 되지만, 일반적으로는, 40 내지 130℃의 범위가 좋다. 즉, 이러한 온도 범위에 가열해서 중합을 행함으로써, 기재의 일부가 중합성 조성물 중에 용해하고, 이 상태에서 중합이 행해지게 되고, 이 결과, 이온 교환 수지와 기재의 접합 강도를 높일 수 있고, 막 강도나 전류 효율을 한층 향상시킬 수 있다.

[0052] 또한, 중합 시간은 중합 온도 등에 따라서도 다르지만, 일반적으로는, 3 내지 20시간 정도이다.

[0053] <(III) 상기 이온 교환기 도입 원막에 제3급 아미노기를 도입하는 공정>

[0054] 도 1의 (a)에는, 상기 할로게노알킬기를 갖는 방향족 중합성 단량체로서, 클로로메틸스티렌을 사용한 이온 교환기 도입 원막이 예시되어 있고, 상기 이온 교환기 도입 원막에 이온 교환기로서, 2급 아민 화합물을 사용해서 제3급 아미노기를 도입한다(제3급 아미노기 도입 공정). 2급 아민 화합물로서, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디에탄올아민 등을 들 수 있다. 저항과 1가 음이온 선택성의 밸런스로부터 치환기가 짧은 쪽이 좋고, 디메틸아민이 바람직하다.

[0055] 2급 아민 화합물의 수용액에 접촉시켜서, 제3급 아미노기를 도입함으로써, 이온 교환기 도입 원막의 표면의 할로게노알킬기가 제3급 아미노기로 치환될뿐만 아니라, 상기 할로게노알킬기의 일부에 가교 반응이 발생한다. 수용액으로는 내부로의 확산이 너무 느린 경우나, 용해성이 나쁜 경우에 있어서는, 확산 속도의 조정 및 용해성의 개선을 도모하기 위해서, 물의 일부를 유기 용매로 치환해도 된다. 이 경우, 물에 치환하는 유기 용매로서는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 아세톤 등의 친수성 용매를 사용할 수 있다. 그 함유량은, 물에 대하여 30질량% 이내, 특히는 5 내지 15질량%인 것이 바람직하다.

[0056] 2급 아민 화합물을 물에 용해해서 반응시키는 경우, 농도로서는 0.01mol/L 내지 2mol/L이 바람직하고, 0.03mol/L 내지 1mol/L이 특히 바람직하다. 농도가 너무 연할 경우에는, 할로게노알킬기와의 치환 반응성이 저하되고, 농도가 너무 진하는 경우에는, 음이온 교환기 도입용 원막의 막 내부로의 확산이 강해지고, 막 내부 심층으로의 치환 반응이 발생하기 쉬워진다.

[0057] 또한, 제3급 아미노기를 도입 시의 반응 온도는 20 내지 50℃이고, 반응 시간은 1 내지 24시간이다. 반응 온도

가 20℃ 미만 및/또는 반응 시간이 1시간 미만인 경우, 할로게노알킬기와의 치환 반응을 충분히 행할 수 없다. 반응 온도가 50℃를 초과하거나 및/또는 반응 시간이 24시간을 초과하는 경우, 음이온 교환기 도입용 원막의 막 내부로의 확산이 강해지고, 막 내부 심층으로의 치환 반응이 발생하기 쉬워진다. 음이온 교환기 도입용 원막과 2급 아민 화합물을 반응시킨 후에는 반응에 제공하지 않은 과잉의 2급 아민 화합물을 제거할 목적으로 세정을 행해도 된다.

[0058] <(IV) 상기 제3급 아미노기를 도입한 이온 교환기 도입 원막을 50 내지 70℃의 알칼리성 수용액으로 처리하는 공정>

[0059] 도 1에 나타내고 있는 바와 같이, 제3급 아미노기 도입 공정 후에 알칼리성 수용액으로 처리하는 공정(알칼리성 수용액 처리 공정)을 행한다. 이 공정을 행함으로써, 상기 이온 교환기 도입 원막의 표면의 제3급 아미노기의 양이 증가한다. 상세한 반응은 이해할 수 없지만, 상기 제3급 아미노기를 도입하는 공정에서 일부에 발생한 가교 구조가 가수 분해되고, 단 제3급 아미노기가 표면으로부터 유리할 때까지의 가수 분해는 발생하지 않고, 상기 가교 구조의 한쪽의 결합이 절단됨으로써 가교 구조가 소실될 정도의 가수 분해이며, 결과로서 제3급 아미노기가 증가하는 것이 추정된다. 따라서, 이온 교환기 도입 원막의 표면의 할로게노알킬기의 대부분이 제3급 아미노기로 치환된 상태가 된다.

[0060] 알칼리성 수용액으로서는, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화바륨 수용액, 암모니아수 등 공지된 것을 사용할 수 있다. 처리를 보다 효율적으로 행하는 것이 가능해지는 점에서, 강염기성인 수산화나트륨 수용액 또는 수산화칼륨 수용액이 바람직하다.

[0061] 상기 알칼리성 수용액은, 25℃에 있어서의 pH가 8 내지 14이면 되지만, 처리를 보다 효율적으로 행하는 것이 가능해지는 점에서, 25℃에 있어서의 pH가 10 내지 14인 것이 바람직하다. 또한, 처리 온도는 50 내지 70℃가 바람직하고, 55 내지 65℃가 보다 바람직하다. 50℃ 미만인 경우, 처리에 장시간을 요하는 점에서, 생산성이 낮아진다. 70℃를 초과한 경우, 처리가 과혹해지고, 제3급 아미노기의 유리가 발생할 가능성이 있다.

[0062] 상기 (IV)의 공정에서의 알칼리성 수용액의 처리 시간은 4 내지 24시간이면 되고, 6 내지 12시간인 것이 바람직하고, 6 내지 10시간인 것이 보다 바람직하다. 4시간 미만의 경우, 처리가 불충분해지는 경우가 있다. 24시간을 초과하는 경우, 처리가 과혹해지고, 전기 저항이 상승해버린다.

[0063] <(V) 상기 알칼리성 수용액으로 처리 후의 이온 교환기 도입 원막에 제4급 암모늄기를 도입하는 공정>

[0064] 도 1에 나타내고 있는 바와 같이, 알칼리성 수용액 처리 공정 후의 이온 교환기 도입 원막에 있어서의 막 중의 잔여의 할로게노알킬기에, 3급 아민 화합물을 사용해서 제4급 암모늄기를 도입하는 공정(제4급 암모늄기 도입 공정)을 행한다. 3급 아민 화합물로서, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N,N-디메틸프로필아민, N-에틸-N-메틸부틸아민 등을 들 수 있다. 저항의 관점에서, 트리메틸아민이 바람직하다.

[0065] 3급 아민 화합물의 수용액에 접촉시켜서, 제4급 암모늄기를 도입함으로써, 이미 제3급 아미노기가 도입된 막의 표면에 영향을 주는 일 없이, 표면보다 내부에 존재하는 막 중의 잔여의 할로게노알킬기를 치환시킨다. 그 방법은 음이온 교환막의 제조에 있어서의 제4급 암모늄기 도입의 통상법에 따르면 된다.

[0066] 이상의 방법에 의해, 도 1의 (b)에 기재된 본 발명에 있어서의 음이온 교환막 표면을 제조할 수 있다. 본 발명은 제3급 아미노기를 갖는 층 및 제4급 암모늄기를 갖는 층의 복층을 포함하는 음이온 교환막이지만, 각각의 막을 형성하지 않고 제조할 수 있는 점에서, 제조 비용의 저감을 가능하게 하고 있다.

[0067] <본 발명의 음이온 교환막>

[0068] 상기 본 발명의 음이온 교환막의 제조 방법에 의해, 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막이며, 해당 관능기로서 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막 표면을 X선 광전자 분광법으로 측정했을 때의 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비가 1.0 이상인 음이온 교환막을 얻을 수 있다.

[0069] 또한 본 발명의 음이온 교환막은 전기 저항이 1.5Ω·㎠ 이상 3.0Ω·㎠ 이하, 바람직하게는 1.8Ω·㎠ 이상 2.5Ω·㎠ 이하, 보다 바람직하게는 2.1Ω·㎠ 이상 2.4Ω·㎠ 이하이다. 해수의 농축 시험에 있어서의 염소 이온(Cl^-)의 농도가 3.2mol/L 이상, 바람직하게는 3.8mol/L 이상이고, 황산 이온(SO_4^{2-})의 농도가 20×10^{-3}N 이하, 바람직하게는 15×10^{-3}N 이하이다.

[0070] 즉, 본 발명의 음이온 교환막은 3급 아미노기를 포함하는 표면층을 형성함으로써 높은 선택성을 갖고 있고, 또한 3급 아미노기를 포함하는 표면층을 극박층으로 함으로써 전기 저항이 작다고 하는 성질을 겸비하고 있다.

[0071] 실시예

[0072] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0073] (실시예 1)

[0074] 클로로메틸스티렌 85질량부, 디비닐벤젠 5.7질량부, 에틸비닐벤젠 4.3질량부, 라디칼 중합 개시제로서 디-tert-부틸퍼옥시드 4질량부 및 염화수소 가스의 보충제로서, 스티렌옥사이드 3질량부를 더해서 페이스트상의 중합성 조성물을 얻었다.

[0075] 이어서, 기재인 폴리에틸렌제 2축 연신 다공성 필름(두께 100㎛, 공극률 46%, 평균 세공 직경 0.13㎛)에 상기한 중합성 조성물을 도포하고, 중합성 조성물을 기재에 도입하는 공정을 실시했다.

[0076] 이어서, 중합성 조성물을 도입한 기재의 양면을 폴리에스테르 필름을 포함하는 박리재로 피복함과 함께 롤러에 권취한 후, 중합을 행하였다. 중합 온도의 패턴은, 20℃로부터 50℃까지 30분에 걸쳐 승온하고, 50℃를 20분간 유지하고, 이어서 130℃까지 80분에 걸쳐 승온하고, 130℃를 4시간 유지하고, 음이온 교환기 도입용 원막을 제조하는 공정을 실시했다.

[0077] 이어서, 음이온 교환기 도입용 원막으로부터 박리 필름을 박리하지만, 이때, 상기 원막 양면의 박리재를 완전히 박리하는 것은 아니고, 편면에는 박리재를 붙인 채로 하였다. 이 편측만 박리재로 덮인 음이온 교환기 도입용 원막을 0.05mol/L-디메틸아민 수용액에, 8시간, 34℃에서 침지하고, 박리재로 덮여 있지 않은 면에 있어서의 표면의 클로로메틸기 염소를 디메틸아민으로 치환함으로써, 제3급 아미노기를 도입하는 공정을 실시했다. 그 후, 1.0mol/L-염산수 용액 및 순수를 사용해서 제3급 아미노기 도입 후의 원막의 세정을 행하였다.

[0078] 이어서, 편면을 덮고 있는 폴리에스테르 필름을 제거한 후, 음이온 교환기 도입용 원막을 다시 롤러에 권취하고, 0.01mol/L-수산화나트륨 수용액에, 10시간, 60℃에서 침지하고, 알칼리성 수용액으로 처리하는 공정을 실시했다. 그 후, 순수를 사용해서 알칼리성 수용액 처리 후의 원막의 세정을 행하였다.

[0079] 이어서, 트리메틸아민 5질량% 및 아세톤 25질량%를 포함하는 수용액을 사용하여, 16시간, 30℃에서 4급화 반응을 행하고, 막 중의 잔여의 클로로메틸기의 염소를 트리메틸아민으로 치환함으로써, 제4급 암모늄기를 도입하는 공정을 실시했다. 그 후, 1.0mol/L-염산수 용액 및 순수를 사용해서 제4급 암모늄기 도입 후의 원막의 세정을 행하였다.

[0080] (실시예 2 내지 4 및 비교예 1)

[0081] 실시예 1에 있어서의 알칼리성 수용액으로 처리하는 공정에서의 처리 시간을 0분(미처리), 10분, 1시간 및 6시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 음이온 교환막을 제조하고, 각각 비교예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4로 하였다.

[0082] 도 2는 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 음이온 교환막의 표면에 대해서, 알칼리성 수용액 처리의 각 시간별 X선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 측정된 N1s 스펙트럼(이하, 「XPS 스펙트럼」이라 한다.)을 나타낸다. XPS는 알백・파이 가부시끼가이샤제의 XPS 측정 장치 『PHI5000 VersaProbe III』을 사용하여 측정했다. X선원에는 단색화한 Al-Kα선을 사용하고, 광전자 취출각은 45° 로 하였다.

[0083] XPS 스펙트럼에 있어서의 400eV 및 402.5eV의 피크는, 각각 제3급 아미노기 및 제4급 암모늄기에서 유래하고 있고, 피크 면적의 적분 강도가 각각의 강도를 반영하고 있다. 알칼리성 수용액의 처리 시간이 커짐에 따라, 제3급 아미노기에서 유래하는 400eV 부근의 강도는 커지지만, 제4급 암모늄기에서 유래하는 402.5eV 부근의 강도는 작아진다. 여기서, 알칼리성 수용액의 처리 시간이 10분인 실시예 2의 상기 강도비는 1.0 이상이었다. 상세하게는, 실시예 4 및 실시예 1은, 후술하는 실시예 6 및 실시예 8과 알칼리성 수용액 처리 시간이 동일하고, 표 1에 나타내는 바와 같이, 상기 강도비가 실시예 4(실시예 6)는 3.8, 실시예 1(실시예 8)은 6.5였다. 그리고, 알칼리성 수용액 처리가 미처리인 비교예 1의 상기 강도비는 0.4였다.

[0084] 도 3은 실시예 1의 음이온 교환막에 대해서, 에칭 미실시의 최표면, 에칭 깊이 3㎚ 및 24㎚에 있어서의 뎁스 프로파일링을 행한 XPS 스펙트럼을 나타낸다. XPS는 서모 피셔 사이언티픽 가부시키가이샤제의 XPS 측정 장치 『ESCALAB220iXL』을 사용하여 측정했다. X선원에는 단색화한 Al-Kα선을 사용하고, 광전자 취출각은 90° 로 하였다. 또한, 에칭 이온으로서는 Ar 가스 클러스터 이온을 사용하고, 에칭 레이트는 2.7㎚/min(LDPE 환산)으로

하였다. 최표면 및 에칭 깊이 3㎚에 있어서의 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비는 1.0보다 크지만, 에칭 깊이 24㎚에 있어서의 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비는 1.0 미만이었다. 따라서, 실시예 1의 음이온 교환막에서는 최표면으로부터 내부로의 거리가 24㎚ 이상의 깊이에 있어서, 제3급 아미노기는 거의 도입되어 있지 않은 것이 명확하다.

[0085] 도 4는 후술하는 실시예 5의 음이온 교환막 표면의 제4급 암모늄기 도입 공정 전후의 XPS 스펙트럼의 변화를 나타내고, 각각의 수치는 강도를 반영하는 피크 면적의 적산값을 나타낸다. 제4급 암모늄기 도입 공정 전의 도 4의 (a)에 있어서는, 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비는 2.7(3.0/1.1=2.7)이고, 제4급 암모늄기 도입 공정 후의 도 4의 (b)에 있어서의 상기 강도비는 1.8(2.7/1.5=1.8)이었다. 따라서, 실시예 1의 음이온 교환막의 표면에서는, 제4급 암모늄기 도입 공정에 의해, 제4급 암모늄기가 일부 도입되지만, 제3급 아미노기가 제4급 암모늄기로 치환되는 것은 적다고 생각된다.

[0086] 도 5는 비교예 1의 음이온 교환막 표면의 제4급 암모늄기 도입 공정 전후의 XPS 스펙트럼의 변화를 나타내고, 각각의 수치는 강도를 반영하는 피크 면적의 적산값을 나타낸다. 제4급 암모늄기 도입 공정 전의 도 5의 (a)에 있어서는, 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비는 1.5(1.6/1.1=1.5)였지만, 제4급 암모늄기 도입 공정 후의 도 4의 (b)에 있어서의 상기 강도비는 0.4(1.1/2.5=0.4)였다. 따라서, 알칼리성 수용액으로 처리하는 공정을 실시하지 않은 경우, 제3급 아미노기의 대부분이 제4급 암모늄기로 치환되는 것은 명확하다.

[0087] (실시예 5 내지 11 및 비교예 1)

[0088] 실시예 1에 있어서의 알칼리성 수용액으로 처리하는 공정에서의 처리 시간을 0분(미처리), 4시간, 6시간, 8시간, 10시간, 12시간, 16시간 및 24시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 음이온 교환막을 제조하고, 각각 비교예 1, 실시예 5, 실시예 6(실시예 4와 동일), 실시예 7, 실시예 8(실시예 1과 동일), 실시예 9, 실시예 10 및 실시예 11로 하였다.

[0089] 실시예 5 내지 11 및 비교예 1의 음이온 교환막을 사용하여, 이하의 전기 저항 시험 및 해수 농축 시험을 행하였다.

[0090] <전기 저항 시험>

[0091] 백금흑 전극을 갖는 2실 셀 가운데에 이온 교환막을 끼우고, 이온 교환막의 양측에 0.5mol/L-NaCl 수용액을 채워서, 교류 브리지(주파수 1000사이클/초)에 의해 25℃에 있어서의 전극간의 저항을 측정하고, 해당 전극간 저항과 이온 교환막을 설치하지 않은 경우의 전극간 저항과의 차에 의해 막 저항(Ω·㎠)를 구하였다. 또한, 상기 측정에 사용하는 이온 교환막은, 미리 0.5mol/L-NaCl 수용액 중에서 평형으로 한 것을 사용했다.

[0092] <해수 농축 시험>

[0093] 소형 전기 투석 장치(통전 막 면적 100㎠)에, 양이온 교환막 CIMS(가부시키가이샤 아스톰제)를 쌍으로 사용하고, 시료의 음이온 교환막의 제3급 아미노기 등이 도입된 측을 탈염실을 향하도록 조립했다. 운전 조건은 탈염실에 25℃의 해수를 유속 6㎝/초로 흘리고, 농축실을 3.5mol/L의 NaCl 수용액을 채워서, 전류 밀도 3A/d㎡로 5시간 이상(농축실의 농도 변화가 없어질 때까지) 전기 투석을 행하여, 농축실의 염소 이온(Cl^-) 및 황산 이온(SO_4^{2-})의 농도를 측정했다.

[0094] 표 1은 실시예 5 내지 11 및 비교예 1의 알칼리성 수용액 처리 시간마다의 전기 저항 시험 및 해수를 사용한 농축 시험의 결과를 나타낸다. 또한, 제4급 암모늄기에 대한 제3급 아미노기의 강도비의 결과도 나타낸다.

[0095] 전기 저항에 대해서는, 알칼리성 수용액의 처리 시간이 4 내지 24시간(실시예 5 내지 11)까지는 2.0 내지 2.6(Ω·㎠)이고, 비교예 1의 2.0(Ω·㎠)과 거의 동등했다. 표 1에는 기재하지 않고 있지만, 더욱 상기 처리 시간이 증가함에 따라, 전기 저항이 커졌다.

[0096] 해수를 사용한 농축 시험에 대해서, 1가의 염소 이온(Cl^-)의 농도는, 알칼리성 수용액의 처리 시간이 4 내지 24시간(실시예 5 내지 11)에 있어서, 3.78 내지 3.85(mol/L)이고, 비교예 1의 3.70(mol/L)과 거의 동등하며, 상기 처리 시간에 따른 큰 변화는 없었다. 2가의 황산 이온(SO_4^{2-})의 농도는, 알칼리성 수용액의 처리 시간이 4시간(실시예 5)이라 해도, 비교예 1에 대하여 43%(16.3/38.3=0.43) 저감한 농도의 값을 나타내고, 더욱 상기 처리 시간이 증가함에 따라 황산 이온의 농도는 저감하고, 처리 시간이 16시간(실시예 10)에 14%(5.5/38.3=0.14), 24

시간(실시예 11)에 13%(5.0/38.3=0.13)가 되고, 24시간에 거의 일정한 값이 되었다.

[0097] 따라서, 본 발명의 음이온 교환막은 알칼리성 수용액 처리 시간을 4 내지 24시간 행한 경우에 있어서, 1가의 염소 이온(Cl^-)의 투과량에 대하여, 2가의 황산 이온(SO_4^{2-})의 투과량을 크게 저감하는, 1가 음이온의 선택 투과성이 우수한 것이 명확해졌다.

표 1

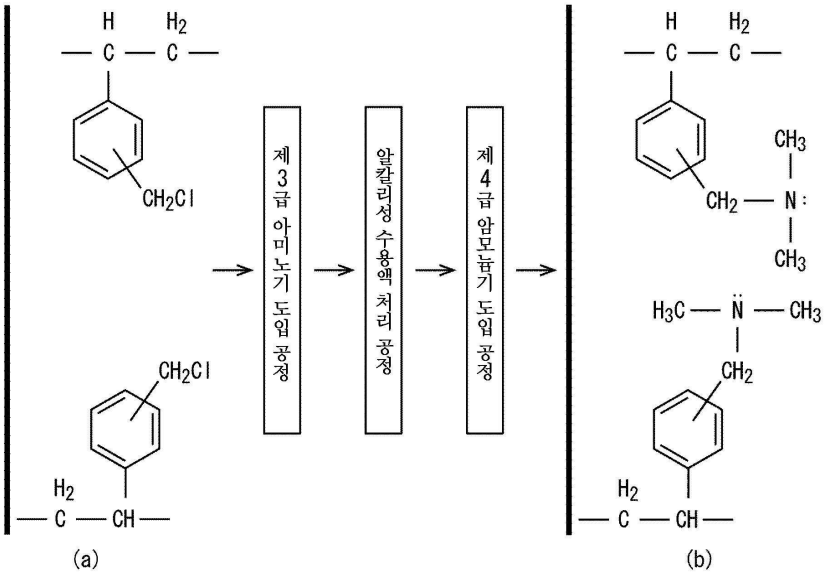
알칼리성 수용액 처리 시간마다의 전기 저항 시험 및 해수 농축 시험의 결과

[0098]

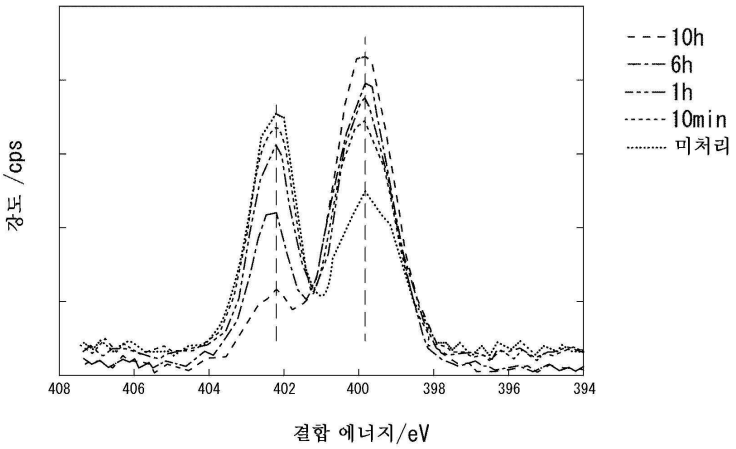
	알칼리성 수용액 처리 (시간)	전기 저항 ($\Omega \cdot cm^2$)	제3급 아미노기/ 제4급 암모늄기 강도비	염소 이온의 농도 (mol／L)	황산 이온의 농도 ($\times 10^{-3}$ N)
비교예 1	0	2.0	0.4	3.70	38.3
실시예 5	4	2.1	1.8	3.78	16.3
실시예 6	6	2.2	3.8	3.83	12.7
실시예 7	8	2.2	4.5	3.85	11.5
실시예 8	10	2.3	6.5	3.81	9.1
실시예 9	12	2.3	6.8	3.81	6.3
실시예10	16	2.5	7.4	3.82	5.5
실시예11	24	2.6	11.3	3.82	5.0

도면

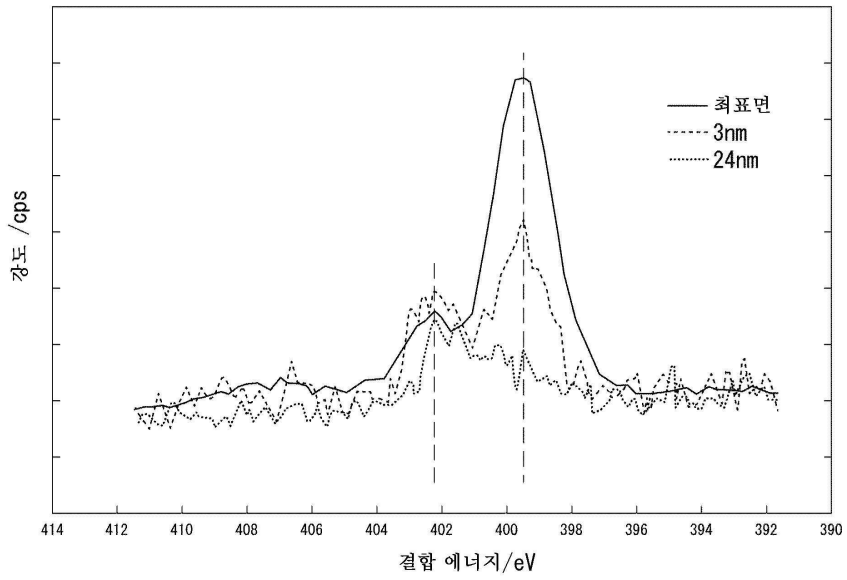
도면1


제3급 아미노기 도입 공정
알칼리성 수용액 처리 공정
제4급 암모늄기 도입 공정
(a)
(b)

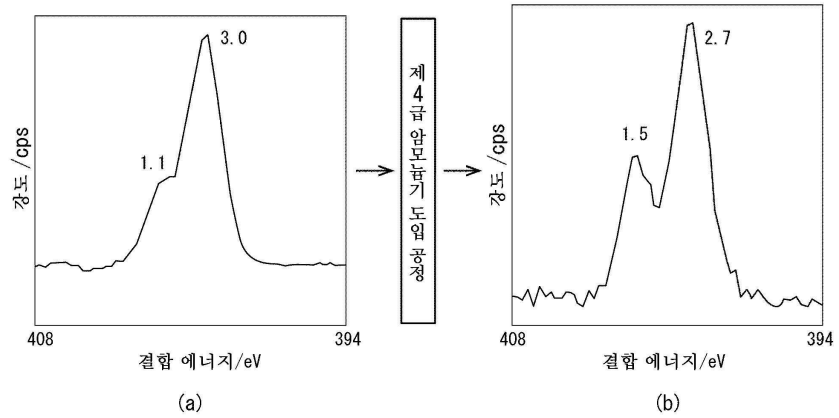
도면2


10h
6h
1h
10min
미처리
강도 /cps
408
406
404
402
400
398
396
394
결합 에너지/eV

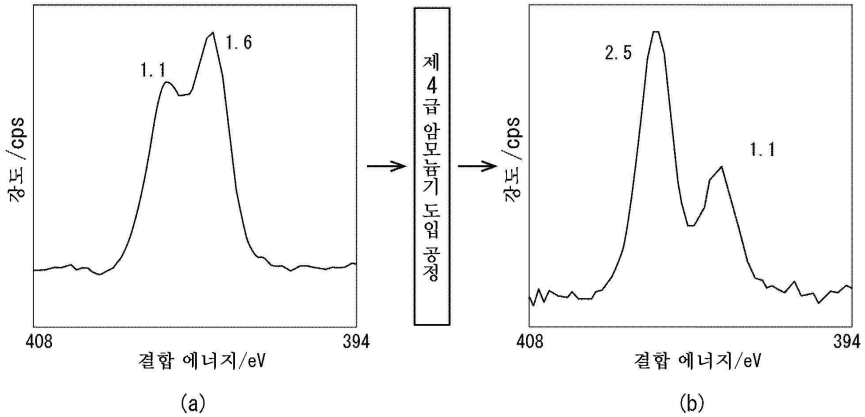
도면3


최표면
3nm
24nm
강도 /cps
414
412
410
408
406
404
402
400
398
396
394
392
390
결합 에너지/eV

도면4


3.0
1.1
강도 /cps
408
394
결합 에너지/eV
(a)
제4급 암모늄기 도입 공정
2.7
1.5
강도 /cps
408
394
결합 에너지/eV
(b)

도면5


1.6
1.1
강도 /cps
408
394
결합 에너지/eV
(a)
제4급 암모늄기 도입 공정
2.5
1.1
강도 /cps
408
394
결합 에너지/eV
(b)