



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0021265
(43) 공개일자 2010년02월24일

(51) Int. Cl.

B01D 71/00 (2006.01) B01D 61/44 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0080098

(22) 출원일자 2008년08월14일

심사청구일자 2008년08월14일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(주) 시온텍

대전광역시 유성구 용산동 530

(72) 발명자

황택성

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 404동 1703호

강경석

대전광역시 유성구 용산동 대덕테크노밸리 (주)시
온텍

박승욱

대전시 유성구 관평동 테크노밸리 1차 APT
102-1101

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김종관

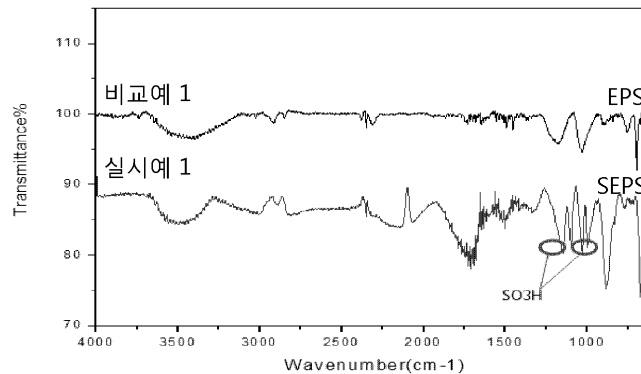
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 폴리스티렌 수지 또는 그 유도체들을 이용한 전극용 이온교환용액 조성물 제조 및 이를 포함한 이온교환막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 발포 폴리스티렌(이하 EPS라 칭함)을 원료로 CDI 전극용 고효율 이온교환막의 제조에 관한 것으로, 그 목적은 탈염공정이나 담수화, 경수로부터 연수제조에 사용되는 고가의 이온교환막을 저렴하고 간단한 공정으로 제조하여 기존 상용화되는 고가의 막을 대체할 수 있는 기존막보다 저가이며 이온교환 능력이 우수한 이온교환막을 제조하는데 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S5108L09500

부처명 중소기업청

연구사업명 중소기업청 산학협력실 지원사업

연구과제명 고도 선택성 초기능 이온교환 나노섬유 소재 및 응용기술 개발

주관기관 충남대 산학협력단

연구기간 2008.07.01 ~ 2010.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

이온교환수지 용액을 제조하는 단계;
 상기 이온교환수지 용액을 매쉬망의 기재에 코팅하는 단계;
 상기 코팅된 이온교환수지막을 후처리하는 단계;
 건조하는 단계;
 로 이루어지는 CDI 전극용 이온교환수지 막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 이온교환수지는 폴리스테렌계 수지에 황산 또는 클로로설폰산/황산의 혼합산을 이용하여 양이온교환기를 부여하는 것을 특징으로 하는 CDI 전극용 이온교환수지 막의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,
 상기 양이온교환기를 부여하는 반응은 실버설페이트 또는 아세틸설페이트를 촉매로 사용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 CDI 전극용 이온교환수지 막의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,
 상기 이온교환막의 후처리는 이온교환막의 비활성 용매에 대하여 0.1~10wt%의 설포살리실산, 설포아세트산, 설포숙신산에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하는 용액에 침지한 후 수세하여 처리하는 것을 특징으로 하는 CDI 전극용 이온교환수지 막의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,
 상기 황산 또는 클로로설폰산/황산의 혼합산은 1/10~1/100몰비로서 용매에 대하여 5~30v/v%, 스티렌계수지는 용매에 대하여 5~30w/v%에서 제조되는 것을 특징으로 하는 CDI 전극용 이온교환수지 막의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 이온교환수지 용액의 제조단계는 폴리스테렌계 수지용액에 클로로메틸메틸에테르 또는 클로로메틸에테르를 수지 기준으로 1:1.3~3몰비로 첨가하고, 촉매로서 루이스산을 상기 수지성분에 대하여 0.1~3wt%로 첨가하여 아민화 반응을 한 후, 이어서 4급 암모늄화반응을 하여 제조하는 특징으로 하는 CDI 전극용 이온교환수지 막의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,
 상기 루이스산은 염화아연, 염화알루미늄 또는 염화철인 것을 특징으로 하는 CDI 전극용 이온교환수지 막의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,
 상기 4급암모늄화 반응은 트리알킬아민과 반응하며, 촉매로서 상기 트리알킬아민 100ml 기준으로 요오드화 나트

를 0.02 ~0.05mol를 첨가하여 20~80℃에서 제조하는 것을 특징으로 하는 CDI 전극용 이온교환수지 막의 제조 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 루이스산은 수지에 대하여 0.1~3wt%, 트리알킬아민은 수지용액에 대하여 5~30v/v%이며, 상기 수지는 용매에 대하여 5~30w/v%로 용해하여 제조하는 것을 특징으로 하는 CDI 전극용 이온교환수지 막.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리스티렌(이하 PS라 칭함)을 원료로 CDI 전극용 고효율 이온교환막의 제조에 관한 것으로, 보다 상세하게는 지하수 및 간이금속내의 칼슘, 마그네슘 및 질산성질소와 같은 이온성 물질을 제거할 수 있는 전극용 이온교환용액과 그를 이용한 막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 사용되고 있는 이온교환막은 대부분 내열성이 우수한 불소계 고분자 수지에 술폰산기 등의 양이온성 관능기를 도입한 형태이며, 미국의 듀폰, 다우케미칼, 일본의 아사히 케미칼, 도쿠야마 글래스 등에서 제조하여 상용화 하고있다. 또한 폴리스티렌, 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스페이젠 등에 양이온 교환기를 도입한 형태에 PEEK, 폴리설폰, 폴리이미드, 폴리에테르이미다졸, 및 폴리페닐렌 설파이드술폰과 같이 기계적 물성이 우수한 수지를 혼합하여 양이온교환막의 기재로 사용하고 있다.

[0003] 양이온 교환 막의 제조방법에는 고분자의 중합법인 벌크중합, 라텍스법, 페이스트법이 주로 이용되고 있다. 벌크중합법은 가장 일반적인 방법 중의 하나로 스티렌과 디비닐벤젠을 공중합시켜 제조하는 방법이 있지만 상기 단량체들은 취성이 강하여 가소제등을 사용해야하는 단점을 지니고 있고 또한 이를 이용한 박막제조를 위해서는 특수한 도구를 사용해야 하므로 제조원가가 높은 단점을 지니고 있다.

[0004] 따라서 이러한 단점을 해결하는 방법으로 라텍스법이 사용되고 있는데 라텍스 법은 고무성질이 있는 스티렌-부타디엔 공중합체의 라텍스를 지지체에 침적시켜 건조한 후, 산화가교법을 이용하여 막을 제조하는 방법으로서, 이 방법은 라텍스의 소수특성으로 인한 물과의 친화력이 떨어져 성능이 저하됨은 물론 잔존 첨가물에 의한 물성 저하와 이로 인한 전기적 성질이 저하되는 단점을 지니고 있다.

[0005] 또 다른 방법으로는 고분자 분말에 가교제등 첨가제를 배합하여 페이스트를 제조한 후에 이를 PVC와 같은 플라스틱 천에 함침시킨 후, 관능화 방법을 통해 이온교환막을 제조하고 있으나 이들 방법은 기계적물성은 증가하나 막의 표면이 거칠고 기계적 강도의 증가를 위한 많은 첨가제가 필요하여 제조공정이 복잡하고 막의 제조원가가 높은 단점을 지니고 있다.

[0006] 따라서 이러한 기존의 막제조의 단점을 개선하기 위한 새로운 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명에서는 지금까지 알려진 막 제조방법에 대한 단점을 개선하기 위하여 용해가 쉽고, 관능기의 도입이 가능한 전해전극용 이온교환 막을 제조하기 위하여 스티렌수지 및 그의 유도체를 이용한 이온교환수지의 제조및 이를 이용한 용액도포 방법에 의한 이온교환 막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명에 따른 이온교환수지의 제조방법은 간단하고 용이하게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이고 또한 그 막의 제조방법으로서 이온교환 용액 도포법은 기존 이온교환 막의 제조방법에서 채택하고 있는 페이스트화 단계, 중합단계 등을 거치지 않고, 침적 및, 팽윤공정이 불필요하며, 가교제 등 막제조를 위한 첨가제가 필요 없다.

[0009] 또한 막 제조를 위하여 폴리스티렌 수지는 물론 페 EPS와 같은 물질을 원료로 재활용할 수 있는 장점이 있으며,

상용화된 고분자를 직접 용매에 용해시켜 사용하기 때문에 공정이 매우 간편하며 관능화 등 반응시간이 짧아 제조단가가 매우 저렴한 특성을 지니고 있다.

[0010] 한편 본 발명의 특징은 ESP나 폴리스티렌(이하 PS라 칭함)을 용해시켜 용액을 제조후 관능기르 도입하는 것이며 그 제조에 의해 물성이 우수하고 안정한 플라스틱 지지체에 닥터블레이드와 같은 장치를 이용하여 직접 캐스팅 할 수 있기 때문에 용도에 맞는 두께로 표면이 균질한 막의 제조가 가능하다.

[0011] 또한 이온교환 코팅용액을 제조 사용함으로써, 다양한 형태와 크기의 막 제조가 가능하고, 용액을 다른 물질과 혼합하여 슬러리 상으로 성형이 가능하여 기능성 복합전극 소재의 제조에 응용가능하다. 그리고 기존 이온교환 막의 단점인 막내 기포를 반복 캐스팅함으로써 제거가 용이하며 막의 제조 시 용액상태로 관능화 하여 막전체에 관능기가 고루 분포되어 이온교환 성능이 높은 특성을 지니고 있고, PS의 기계적 강도가 취약한 성질을 우수한 물성의 지지체를 사용함으로써 인장강도 등 기계적 물성이 우수한 막의 제조가 가능하다.

[0012] 따라서 본 발명에서는 EPS, PS등 관련 고분자물질을 용매에 용해시켜 막 제조용 이온교환 수지를 제공하고 이를 이용한 고도 선택성 전극용 이온교환 막을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

[0013] 상기와 같은 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 이온성교환막을 제조하는 새로운 방법을 제공하는 것으로 양이온교환막과 음이온교환막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0014] 양이온교환막의 제조에서는, 이온교환 막의 원료로서 EPS 또는 PS, EPS 폐기물 등의 PS수지를 1,2-디클로로에탄(이하 DC라 칭함), 클로로포름 등의 용매에 대하여 5~30 w/v%로 상기 고분자중 한가지 또는 2가지 이상을 선택하여 용해시켜 이온교환 용액을 제조한다.

[0015] 이어서, 술폰화촉매로서 실버술페이트 또는 아세틸술페이트를 PS계 수지에 대하여 0.005~0.01몰%로 투입하여 혼합하여 고분자용액을 제조한 후, 이어서 양이온교환막을 제조하기 위하여 고분자 용액에 황산을 용매에 대해 5~30 vol%로 넣은 후 반응온도를 상온부터 80℃ 까지 변화시키고 교반하면서 술폰화 반응을 진행한다. 본 발명에서는 선폰화반응과 동시에 일부의 가교반응을 수행하는 경우에는 클로로술폰산을 추가로 첨가할 수 있는데, 이때 클로로술폰산/황산의 비를 부피비로 1/10~1/100으로 조절하여 적가한 후 반응온도를 0℃~50℃ 까지 변화시켜 술폰화 양이온교환 용액을 제조하는 방법을 제공한다. 황산에 클로로 술폰산을 첨가하는 경우 더욱 좋게는 1~10 vol% 추가하는 것이 이온교환용액의 기능을 증가시키며 양이온교환기를 포함하여 벤젠고리 간에 부분적 가교를 통해 막의 내구성을 향상 시킨다.

[0016] 반응시간은 적절히 조절하여 반응시킬 수 있으므로 크게 제한은 되지 않지만 예를 들면, 상기 이온교환 용액의 제조과정은 황산 술폰화제를 사용하는 경우 65℃에서 40분 수행하는 것이 이온교환 성능을 향상시키는데 바람직하며, 클로로술폰산을 첨가한 경우 30℃에서 1시간 이내에 이루어지는 것이 바람직하다.

[0017] 한편 상기에서 제조한 이온교환수지를 이용하여 막을 제조하는 단계에서는, 이온교환용액의 캐스팅 시에 아웃가싱(outgasing)에 의한 막의 고르지 못한 표면은 높은 막저항과 이온수송도의 저하를 가져올 수도 있으므로, 이를 방지하기 위하여 상기 방법으로 제조된 양이온 교환 수지막을 비활성 용매에 넣고, 가교역할을 함과 동시에 이온선택성을 높일 수 있도록 설포살리실산, 설포아세트산, 설포숙신산 등을 비활성용매인 물이나 에탄올 등의 극성용매에 대하여 0.1~10wt%의 용액에 담그어 막을처리함으로써 제조함으로써 표면의 폐쇄기공 등을 줄일 수 있고 동시에 표면을 2차 결합(second force)에 의해 부분 가교화 할 있어서 더욱 좋다.

[0018] 다음에는 음이온성 이온교환수지를 제조하는 방법에 대하여 설명한다.

[0019] 아민화 음이온교환용액의 제조과정은 상기 양이온교환용액 제조과정에서 EPS를 용해한 비율과 동일하게 제조한 용액에 클로로메틸메틸에테르(이하 CMME라 칭함) 및 클로로메틸에테르(이하 CME라 칭함)에서 선택되는 1 이상을 투입하여 반응시킨다. 예를 들면 클로로메틸메틸에테르를 EPS를 기준으로 1: 2 몰비로 첨가하고 반응온도를 CMME의 끓는점(bp) 보다 5~10℃ 높게 유지하고, 3~6시간동안 반응시켜 염화메틸화 PS 용액을 제조한다. 이때 루이스산으로서 염화아연 또는 염화알루미늄, 사염화철 등의 촉매를 PS수지 기준으로 0.1~3wt%로 첨가하여 반응시킨다.

[0020] 아민화 음이온교환용액의 제조를 위하여 염화메틸화된 PS용액에 트리메틸아민, 디메틸아민, 트리에틸아민 등의 3급 아민화제를 PS기준 5~30 vol%로 넣은 후 반응온도를 상온부터 80℃ 까지 변화시키고 교반하면서 4급 아민화반응을 진행하여 음이온교환용액을 제조한다. 이때 4급 암모늄화를 촉진하기 위하여 촉매성분으로서 아민화제

인 트리알킬아민 100ml기준으로 요오드화 나트륨을 0.02 ~0.05mol를 첨가하고 반응온도를 상온부터 80℃ 까지 바람직하게는 60 ~80℃변화시키고 교반하면서 1~6시간까지 아민화반응을 진행하여 4급 아민화반응을 통하여 음이온교환용액을 제조한다.

[0021] 상기 방법에 의해 제조된 양, 음이온교환용액에 메탄올 첨가하여 반응을 정지시킴과 동시에 정지시켜 충분히 하여 미반응 물질을 제거하여 이온교환수지를 제조한다.

[0022] 이하에서는 상기 이온교환수지를 이용한 이온교환막에 대하여 설명한다.

[0023] 이온교환막은 상기방법에 의해 제조된 술폰화 또는 아민화 이온교환용액을 닥터블레이드와 같은 장치를 이용하여 플라스틱 기재에 캐스팅한 후 건조시켜 이온교환 막을 제조하는 방법을 제공한다.

[0024] 상기 방법에 의해 제조된 막은 각각 10~40%의 황산수용액에 충분히 세척한 후 다시 증류수로 세척하여 제조한다. 이후 이를 건조하여, 예를들면 상온에서 0.5 ~ 1시간 정도 건조, 하여 제조한다.

[0025] 이하 각 과정에 따라 본 발명을 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명은 PS 또는 EPS를 재활용한 이온교환막의 제조방법에 관한 것으로 PS 또는 EPS의 용해과정, 술폰화과정, 염화메틸화과정, 아민화과정 및 이들 용액을 이용한 이온교환막의 제조과정으로 나눌 수 있다.

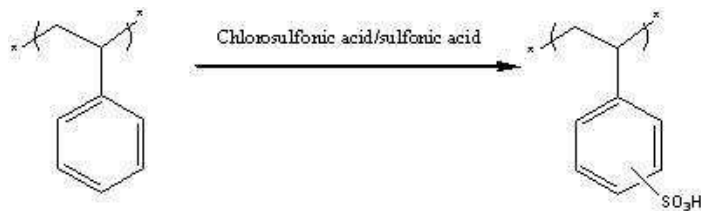
[0027] (1) EPS의 용해과정

[0028] PS수지를 DC 또는 클로로포름 10~30 vol%로 교반하면서 용해시켜 PS 고분자 용액을 제조한다.

[0029] 이때 용해온도는 30~40℃로 유지하고 용해시간은 1~4시간 사이에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0030] (2) 술폰화과정

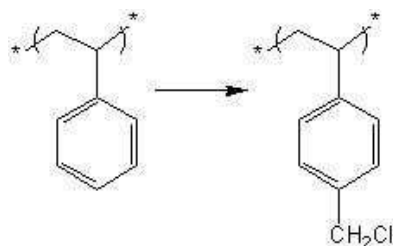
[0031] 양이온 교환 수지제조 용액은 PS 고분자대비 용매를 80 ~ 90 중량%로 된 고분자 용액에 술폰화반응 촉매인 실버술포이트(Silver sulfate), 또는 아세틸술포이트(acetyl sulfate)를 PS대비 0.005 ~0.01몰비로 첨가하고, 술폰화제인 황산을 용매에 대해 5~30 vol%로 넣은 후 질소분위기 하에서 반응온도 25℃~80℃, 바람직하게는 60~70℃에서 10~60분 동안 교반을 통해 술폰화 반응을 진행한다. 또는 클로로술폰산/황산의 혼합성분을 술폰화제로 사용하는 경우 클로로술폰산/황산의 비를 1/10~1/100으로 조절하여 적가한 후 반응온도를 0℃~50℃ 까지 변화시켜 술폰화 양이온교환 용액을 제조한다.



[0032]

[0033] (3) 염화메틸화 과정

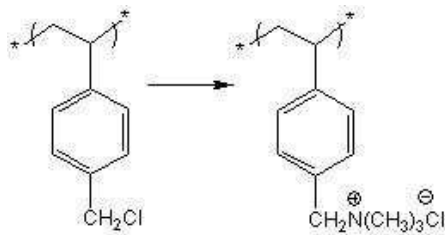
[0034] 상기 동일 EPS 용액에 클로로메틸메틸에테르(이하 CMME라 칭함) 또는 클로로메틸에테르(이하 CME라 칭함)를 EPS를 기준으로 1:1.3~3, 바람직하게는 1: 2 몰비로 첨가하고 반응온도를 CMME 또는 CME의 끓는점(bp) 보다 5 ~10℃ 높게 유지하고, 질소 분위기하에 1~6시간동안 바람직하게는 3시간 교반과 함께 반응시켜 염화메틸화 한다. 이때 루이스산으로서 염화아연 또는 염화알루미늄, 사염화철등의 촉매를 상기 수지성분에 대하여 0.1~3wt%로 첨가하여 반응시킨다. 또한 반응의 수율을 증가시키기 위하여 염화물 촉매중의 수분을 충분히 제거 후 사용하여야 한다. 이 과정에서 벤젠 고리를 할로메틸레이션화하여 아민그룹을 도입 할 수 있게 한다.



[0035]

[0036] (4) 아민화과정

[0037] 상기 염화메틸화된 PS용액에 트리메틸아민등의 3차 아민을 PS용액 기준 5~30 vol%로 넣은 후 아민화제인 트리메틸아민 100ml기준으로 요오드화 나트륨을 0.02 ~0.05mol를 첨가하고 반응온도를 상온부터 80℃ 까지 바람직하게는 60 ~80℃ 변화시키고 교반하면서 1~6시간까지 아민화반응을 진행하여 4급 아민화반응을 통하여 음이온교환용액을 제조한다.



[0038]

[0039] (5) 이온교환막 제조과정

[0040] 관능화된 양.음이온 교환 수지 용액을, 표면처리하여 친수화된 폴리에스테르 혹은 PVC등과 같은 메쉬 망 위에 닥터 블레이드를 이용하여 두께가 100 μm 이하의 이온교환 막을 형성하고 이를 상온에서 건조시켜 막을 제조한다. 이때 이온교환 용액을 한차례에서 수차례 반복하여 코팅하는 방법으로 막두께의 조절이 가능하다. 막의 제조과정에서 DC, 클로로포름 등 초기용매의 휘발도에 따라 점성의 급격하게 커지는 것을 방지하기 위해 밀폐된 공간에서 소량의 이온교환용액을 연속적으로 공급하는 것이 바람직하다. 한편 이온교환용액의 점도조절을 통한 액의 유동성을 이용하여 PE, PVC필름, 혹은 파이프 형태 등의 지지체에 캐스팅 혹은 코팅, 라미네이팅 어떠한 방법으로도 제조가 가능한 것을 특징으로 하는 기술이다.

[0041] 그러나 양이온교환수지의 경우에는 상기 이온교환용액의 캐스팅 시에 막의 고르지 못한 표면 때문에 막의 저항이 높고 이온수송도가 다소 낮은 경향이 있으므로 이를 해결하기 위하여 양이온 교환 수지의 경우에는 비활성 용매에 넣고, 가교역할을 함과 동시에 이온선택성을 높일 수 있도록 설포살리실산, 설포아세트산, 설포숙신산 등을 추가하여 막을 제조함으로써 표면의 패쇄기공 등을 줄일 수 있고 동시에 표면을 2차 결합(second force)에 의해 부분 가교화하는 것이 좋다.

[0042] 음이온교환막의 경우에는 미반응 3급아민등을 완전히 제거하기 위하여 0.05~1N의 암모늄염으로 세척하고 이어서 물로 충분히 씻어주는 것이 이온선택성을 더욱 높일 수 있고, 또한 표면의 불순물을 제거할 수 있다.

효 과

[0043] 본 발명에 의한 이온교환막 제조방법을 이용하면 저렴하고 처리비용이 현재 전기투석장치에 쓰이고 있는 고가의 이온교환 막을 대체 할 수 있어 매우 저렴하고 간단한 공정으로 성능이 우수한 전기투석장치 공정에 이용될 수 있어 연수화 장치 및 산업, 광산폐수에 존재하는 유용금속의 분리 및 기타 산업폐수에서의 중금속 회수등의 분야에 널리 상용화 될 수 있다. 원하는 기재에 이온교환용액을 도포하여 성형이 자유로우며 또한 원하는 관능기를 도입할 수 있다는 장점이 있어 그 응용분야가 다양할 것이라고 기대된다.

[0044] 본 발명에 의해 제조된 이온교환막은 원재료인 폐 EPS 수지등을 이용하여 재활용 효과도 기대할 수 있으며 이같은 가격 경쟁력과 막의 고성능으로 향후 세계 멤브레인 시장에도 큰 효과를 볼 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0045] 본 발명은 CDI 전해전극용 고성능 이온교환막의 제조에 관한 것으로 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0046] 1. 술폰화 양이온교환막의 제조

[0047] 하기 표 1에 기재된 바와 같이 EPS를 클로로포름에 용해시켜 제조된 이온교환용액에 클로로술폰산/황산 혼합 술폰화제의 농도를 변화시켜 술폰화 반응을 하여 양이온교환막을 제조한다.

[0048] 실시예 1: 양이온교환막의 제조

[0049] EPS 15g 을 DC 100ml에 녹인뒤 황산은(silver sulfate) 0.02g을 첨가하고 술폰화 과정에서 황산을 용매 대비 10v/v%의 농도로 첨가하여 45℃에서 술폰화반응 시간을 달리하여 각각 15(a), 30(b), 45(c), 60(d)분간 반응시켜 양이온교환용액을 제조하였다.

- [0050] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시시에 따른 양이온교환막의 적외선분광분석결과이다. 도 1을 참조하면, 제조한 양이온교환막의 적외선분광분석 결과 술폰화전에 나타나지 않는 술폰산기의 특성피크가 1028cm^{-1} , $1100\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것으로부터 술폰화된 양이온교환 막이 제조되었음을 확인할 수 있었다.
- [0051] 제조하여 관능화된 용액은 메탄올(methanol)을 2~3ml 적가하여 반응을 정지시키고 동시에 정치(dedication)시켜 미반응 황산과 silver를 증분리하여 제거하고, 캐스팅은 $70\mu\text{m}$ 두께의 폴리에스테르 필름(polyester film)(100mesh)에 캐스팅하여 양이온막을 제조하였으며, 제조된 양이온교환막을 각각 40% 20% 10% 설포살리실산 수용액에 세척하고 증류수에서 충분히 세척한 후 상온에서 1시간동안 건조하였다.
- [0052] 실시예 2 : 양이온수지막의 제조
- [0053] 술폰화제를 용매대비 10(a), 20vol%(b)로 황산/클로로술폰산을 부피비로 10/1의 몰비로 혼합 첨가하여 반응시간 30분으로 실시예 1에서와 동일한 방법으로 양이온 교환막을 제조한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0054] 비교예 1: 막제조시 가교제를 첨가하지 않은 경우
- [0055] 실시예 1과 비교하여 막을 제조한 후 가교제로서 설포살리실산으로 처리하지 않은 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0056] 2. 아민화 음이온교환막
- [0057] 실시예 3 : 음이온교환막의 제조
- [0058] EPS 15g을 100ml의 DC 용매에 녹인후 5.5g의 CMME를 첨가하고, 촉매인 ZnCl_2 을 0.05g을 넣고 30°C 에서 3시간동안 반응하였다. 클로로메틸화 된 용액을 아민화제인 트리메틸아민을 PS대비 20, 30vol%로 첨가하고 반응시간을 2, 4시간으로 달리하여 음이온교환용액을 제조하였으며 용액내의 미반응 물질 및 불순물은 정지를 시켜 증분리함과 동시에 폴리에스테르 필름(polyester film)(100mesh)위에 캐스팅하여 0.1N 암모늄 클로라이드에 반복 세척 후 증류수에 세척하여 상온에서 1시간동안 건조하였다. 제조한 음이온교환막의 적외선분광분석 결과 아민기의 특성피크가 3500cm^{-1} 에서 나타나는 것으로부터 아민화된 양이온교환 막이 제조되었음을 확인하였다.
- [0059] 3. 막의 특성분석
- [0060] (1) 이온교환용량의 측정
- [0061] 이온교환용량을 측정하기 위하여 1 N NaOH 수용액과 1N HCl 수용액을 이용 산염기 적정에 의하여 이온교환용량을 다음과 같은 식에 의해 결정하였다. 음이온교환막의 경우 NaOH, HCl의 순서를 바꾸어 실시하였다.
- [0062]
$$\text{IEC}(\text{meq/g}) = \{(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) - 5(V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})\} / \text{Weight of sample(g)}$$
- [0063] IEC: 이온교환용량(meq/g)
- [0064] V_{HCl} : HCl의 부피 (ml), V_{NaOH} : NaOH의 부피(ml)
- [0065] N_{HCl} : HCl의 농도(N), N_{NaOH} : NaOH의 농도(N)
- [0066] (2) 함수율 측정
- [0067] 이온교환막을 일정크기($3 \times 3\text{ cm}$)로 절단한 후 0.1 M NaCl 용액에 침적시켜 충분히 팽윤시킨 다음 이온교환막 표면의 수분(free water)를 제거한 후 칭량하고, 이것을 60°C 진공오븐에서 24 시간 건조시켜 냉각시킨 후 무게로 함수율을 구하였다.
- [0068]
$$\text{WC}(\%) = \{(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}\} \times 100$$
- [0069] WC: 물의 함량(%), W_{wet} : 침정한후 무게(g), W_{dry} : 건조후의 무게(g)
- [0070] (3) 이온수송수(Ion Transport number): 이온교환막의 이온수송수를 측정하기 위하여 일정크기($3 \times 3\text{ cm}$)로 절단한 막을 0.1 M NaCl 용액에 침적시켜 평형상태에 도달시킨 후 2-compartment cell을 조립하고 우측에 0.01 M NaCl과 좌측에 0.1 M NaCl을 동일하게 채운 후 Ag/AgCl 기준전극을 멀티메타(multi meter)에 연결하여 전위차를

측정하였다.

(4) 막저항

이온교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 2-compartment cell을 사용하였다. 막을 일정크기(3×3 cm)로 절단하여 전기화학 셀에 끼운 후 0.1 M NaCl 용액에서 전기저항을 측정(R_1)한 후 막을 제거하고 전해질 용액만의 저항을 측정(R_2)하여 전기저항값(ER)을 구하였다.

$$ER(\Omega \cdot m^2) = (R_1 - R_2) \cdot A$$

R: 저항(Ω), A:면적(m^2)

[표 1] 실시예 1의 성능

실시예	술폰화 반응시간 (분)	함수율 (%)	이온교환용량 (meq/ g)	막저항 (ohm-cm ²)	이온수송수 (-)
실시예 1a	15	17.8	1.6	13	0.86
실시예 1b	30	20.7	2.0	9	0.88
실시예 1c	45	23.1	2.2	8	0.92
실시예 1d	60	28.5	2.3	8	0.92
비교예 1a	15	15.3	1.5	14	0.79
비교예 1b	30	18.7	1.9	13	0.81
비교예 1c	45	20.8	2.0	14	0.83
비교예 1d	60	25.7	2.2	13	0.86

상기 표 1에서와 보는바와 같이 실시예 1(a)~1(d)까지 술폰화제의 일정한 농도에서 반응시간을 달리했을때 반응시간에 따라 막의 기본 특성변화를 나타내었다. 함수율과 이온교환용량이 증가하고 막의 전기적특성에서는 막저항이 저하되고 이온수송도가 증가하여 이온교환막으로써 유리함을 보여준다. 그러나 막을 형성한 후 가교제로 처리하지 않은 경우의 막성능은 전반적으로 떨어지는 것을 알 수 있다.

[표 2] 실시예 2의 막성능

실시예	축매 (v/v%)	함수율 (%)	이온교환용량 (meq/ g)	막저항 (ohm-cm ²)	이온수송수 (-)
a	10	24.76	2.5	7	0.98
b	20	27.54	2.7	7	0.97

상기 표 2에서는 술폰화제의 농도증가는 상대적인 막저항 저하와과 이온수송도 증가를 가져왔으며 이러한 이유는 클로로술폰산의 첨가로 인하여 막성능이 향상되었기 때문이라고 보여진다. 즉 이온수송도 >0.97 을 보여주어 상용화 막으로서 충분한 가능성을 보여주었다. 클로로술폰산의 함유량 증가부분가교를 증가시켜 상대적인 막저항의 저하로 나타났다.

[표 3] 실시예 3의 막성능

실시예	트리메틸아민	반응시간 (시간)	함수율 (%)	이온교환 용량 (meq/ g)	막저항 (ohm-cm ²)	이온수송수 (-)
a	20	2	17.80	0.8	14	0.91
b	30	2	20.76	1.1	11	0.93
c	20	4	23.10	1.2	8	0.97
d	30	4	24.05	1.3	7	0.97

상기 표 3의 실시예에서 보는바와 같이 트리메틸아민의 양이 증가함에따라 함수율은 증가하였고 이온교환용량은 0.8~1.3meq/g이었으며 막저항은 14~7로 감소하였고 이온수송수는 0.91~0.97로 증가하였다.

[0084] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0085] 도 1은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 양이온교환막의 적외선분광분석결과.

도면

도면1

