

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0035565 (43) 공개일자 2012년04월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01D 71/00 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)	
(21) 출원번호 10-2010-0097160	(72) 발명자 황택성 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 404동 1703호 (전민동, 엑스포아파트)	
(22) 출원일자 2010년10월06일 심사청구일자 2010년10월06일	신경섭 대전광역시 중구 서문로 96, 센트럴 파크 212동 1704호 (문화동) (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 김종관, 권오식, 박창희	

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **양이온교환기를 가지는 공중합체로 제조된 양이온교환막**

(57) 요약

본 발명은 양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체로부터 제조된 양이온교환기를 함유하는 양이온교환막 제조용 사원 공중합체, 상기 사원 공중합체를 광개시제로 광가교하여 제조되는 양이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 무수말레인산과 같은 산무수물 단량체 및 반응개시제를 포함하는 중합용 용액을 교반하여 공중합체를 제조하는 단계; 상기 공중합체 및 가교제, 광개시제를 포함하는 반응용 용액을 이용하여 용매 캐스팅(solvent casting)법에 의해 막을 형성하는 단계; 상기 막을 광개시제를 이용하여 광가교 방법으로 가교된 양이온 교환막을 제조하는 단계를 포함하는 양이온교환막의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 양이온교환막은 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라 내구성과 내산성이 뛰어나고, 가공성이 향상되어 수처리 및 전기투석 및 대용량 축전 배터리용 복합막에 유용하게 사용될 수 있다.

(72) 발명자

김용태

충청남도 논산시 노성면 장마루로 708

정원호

대전광역시 서구 정림서로 162-18, 강변들보람아파트 102동 1401호 (정림동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-1365

부처명 한국에너지기술연구원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 화학개질 및 방사선조사법을 이용한 RFB용 양이온 교환막의 개발

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2010.06.01 ~ 2011.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0019308

부처명 교육과학기술부

연구사업명 미래유망 융합기술 파이오니아 사업

연구과제명 나노그리드 소재를 이용한 chemical free 회수기술개발

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2010.07.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체를 포함하는 양이온교환막 제조용 공중합체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 공중합체는 양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체 5~20 중량%, (C2~C10) 디올계 단량체 40~60 중량%, (C2~C12) 방향족 산계 단량체 10~20 중량% 및 산무수물 단량체는 15~20 중량%를 포함하는 양이온교환막 제조용 공중합체.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체는 디메틸이소프탈레이트, 디페닐이소프탈레이트, 디메틸4,6-비스(벤질옥시)이소프탈레이트 및 디부틸이소프탈레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 양이온교환막 제조용 공중합체.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 (C2~C10)디올계 단량체는 1,6-헥산디올, 1,4-디시안-2,5-디올, 프로판-1,2-디올, 1,2-펜탄 디올 및 4,5-디브로모벤젠-1,2-디올에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 양이온교환막 제조용 공중합체.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 (C2~C12)방향족 산계 단량체는 이소프탈산, 벤조산, 살리실산, 카페익산 및 아세틸살리실산에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 양이온교환막 제조용 공중합체.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 산무수물 단량체는 무수말레인산 또는 무수 프탈산인 양이온교환막 제조용 공중합체.

청구항 7

a) 양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체 및 반응개시제를 포함하는 중합용 용액을 교반하여 공중합체를 제조하는 단계;

b) 상기 공중합체 및 가교제, 광개시제를 포함하는 반응용액을 이용하여 용매 캐스팅(solvent casting)법에 의해 막을 형성하는 단계;

c) 상기 막을 광개시제를 이용하여 광가교방법으로 가교된 양이온교환막을 제조하는 단계;

를 포함하는 양이온교환막의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 b) 단계의 용매 캐스팅(solvent casting)법에 의한 막 형성 시 막의 두께는 80~150 μm 인 이온교환막의 제조방법.

청구항 9

양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체로부터 제조된 이온교환기를 함유하는 공중합체를 가교제로 가교하여 제조되는 양이온교환막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10) 디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체로부터 제조된 양이온교환기를 함유하는 양이온교환막 제조용 공중합체, 상기 양이온교환막 제조용 공중합체를 UV 가교제로 가교하여 제조되는 양이온교환막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 사용되고 있는 이온교환막은 공정이 간편하고, 특정이온에 대한 선택성이 뛰어나며, 응용범위가 넓어 특히 화석원료 사용량을 감소시켜 환경오염을 저감할 수 있는 신 재생에너지 생산 청정기술로 세계적인 주목을 받고 있다. 최근 들어 소형 노트북, 컴퓨터, 핸드폰 등의 전자제품 사용 급증으로 인해 이에 필요한 고성능, 고성능의 배터리 개발 및 핵심소재인 새로운 연료전지의 개발 필요성에 따라 이온교환막에 대한 연구가 활발히 진행 되고 있다.

[0003] 이중, 양이온교환막은 수용액 중의 양이온을 선택적으로 분리할 수 있어 연료전지, 전기투석, 산과 염기 회수를 위한 물 분해 전기투석, 산세 폐액으로부터 산 및 금속화합물을 회수하기 위한 확산투석, 초순수 공정 등 폭 넓게 사용되고 있으며, 최근 선진국에서는 고성능 양이온교환막이 개발됨에 따라 그 응용범위는 더욱 확대되고 있다. 그러나 국내의 경우, 양이온교환막의 제조 및 응용에 대한 기술축적이 매우 부족한 실정으로 이 분야에 대한 학문적 발전은 물론 기술 선점을 통한 고성능의 새로운 양이온교환막 제조기술 개발이 시급한 실정이다.

[0004] 현재 연료전지막, 전극막 등에 사용되고 있는 상용화 양이온교환막은 술폰화된 폴리스티렌(Sulfonated polystyrene), 듀폰(Du Pont)사에서 제조한 NafionTM (이하 ‘나피온’ 이라 함)등을 들 수 있다. 그러나 상기 술폰화된 폴리스티렌은 제조후 건조하게 되면 취성의 증가로 부서지게 되어 박막화나 복합막 등의 형태로 성형이 어렵게 되며 전극으로 가공 시에 기계적 안정성이 뒤떨어진다는 단점을 갖고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해서는 폴리스티렌의 술폰화 비율을 낮추는 방법 또는 막의 두께를 두껍게 하는 방법 등이 있는데, 이때에는 막의 이온교환 능력이 현저하게 떨어져 이온교환막으로서의 성능을 기대할 수 없게 된다. 또한, 나피온은 불소계 물질로서 높은 도전성과 화학적 안정성 등으로 인해 양이온교환막으로 많이 사용되어 왔으나, 포함되어 있는 불소화합물로 인해 가격이 매우 고가이며, 고온에서의 사용이 제한되는 단점을 가지고 있다.

[0005] 그 밖의 양이온교환막 소재로는 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스파젠, PEEK, 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리에테르이미다졸 및 폴리페닐렌 설파이드술폰과 같이 기계적 물성이 우수한 수지를 혼합하여 양이온 교환막의 기재로 사용하고 있으나 이들 막은 가격이 고가이고, 막의 제조 후 관능화 반응을 통한 양이온교환기의 도입하는 방법은 관능화 도입 반응에 의해 막 표면 물성이 저하되어 기계적 물성이 취약하게 되어 내구성 향상을 위해 가소제와 같은 약품을 사용해야하는 단점을 지니고 있어 낮은 비용, 기계적 물성을 개선할 수 있는 새로운 방법의 필요성이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체로부터 제조된 양이온교환기를 함유하는 양이온교환막 제조용 공중합체, 상기 양이온교환막 제조용 공중합체를 가교제로 가교하여 제조되는 양이온교환막 및 그의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

[0007] 보다 구체적으로는 이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 무수말레인산과 같은 산무수물 단량체 및 반응개시제를 포함하는 중합용 용액을 교반하여 공중합체를 제조하는 단계; 상기 공중합체 및 가교제, 광개시제를 포함하는 반응용 용액을 이용하여 용매 캐스팅(solvent casting)법에 의해 막을 형성하는 단계; 상기 막을 광개시제를 이용하여 광가교 방법으로 가교된 양이온교환막을 제조하는 단계를 포함하는 양이온교환막의 제조방법을 통하여 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라

내구성이 뛰어나고, 가공성이 향상된 양이온 교환막용 조성물 및 이를 이용한 양이온 교환막의 제조방법을 제공하는데 본 발명의 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여 안출된 것으로, 양이온교환기를 가지는 (C10?C30) 이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체로부터 제조된 양이온교환기를 함유하는 양이온교환막 제조용 공중합체, 상기 양이온교환막 제조용 공중합체를 광개시제로 광가교하여 제조되는 양이온 교환막 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0009] 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0010] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.
- [0011] 본 발명은 양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체로부터 제조된 양이온교환기를 함유하는 양이온교환막 제조용 공중합체, 상기 양이온교환막 제조용 공중합체를 가교제로 가교하여 제조되는 양이온교환막 및 광개시제를 이용한 광가교방법으로 제조되는 양이온교환막에 관한 것으로, 상기 공중합체는 양이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체 5~20 중량%, (C2~C10)디올계 단량체 40~60 중량%, (C2~C12)방향족 산계 단량체 10~20 중량% 및 산무수물 단량체는 15~20 중량%를 포함한다.
- [0012] 상기 공중합체 중 이소프탈계 단량체는 5~20 중량%를 포함하는 것이 좋으며, 바람직하게는 5~10 중량%인 것이다. 상기 이소프탈계 단량체가 5 중량% 미만일 경우에는 이소프탈계에 함유되어 있는 양이온교환기의 함량이 낮아져 이온교환용량의 저하되기 때문에 양이온교환막으로서의 성능을 기대할 수 없고, 20 중량%를 초과할 경우에는 취성의 증가로 양이온교환막으로서의 성형이 어렵게 된다.
- [0013] 상기 공중합체 중 (C2~C10)디올계 단량체는 공중합체의 유연성을 부여하기 위해 도입되며, 40~60 중량%를 포함하는 것이 좋다. 상기 ((C2~C10)디올계 단량체가 40 중량% 미만일 경우에는 양이온교환막의 유연성 효과를 기대할 수 없으며, 60 중량%를 초과할 경우에는 양이온교환막의 팽윤에 따른 내구성이 저하되는 단점이 있다.
- [0014] 상기 공중합체 중 (C2~C12)방향족 산계 단량체는 공중합체의 내산성을 부여하기 위해 도입되며, 10~20 중량%를 포함하는 것이 좋다. 상기 (C2~C12) 방향족 산계 단량체가 10 중량% 미만일 경우에는 양이온교환막의 내산성 효과를 기대할 수 없으며, 20 중량%를 초과할 경우에는 과도한 방향족계의 도입으로 인하여 양이온교환막의 내구성이 저하되는 단점이 있다.
- [0015] 상기 공중합체 중 산무수물 단량체는 가교반응을 통한 치수안정성 및 기계적 물성을 향상시키기 위해 도입되며, 15~20 중량%를 포함하는 것이 좋다. 상기 산무수물 단량체가 15 중량% 미만일 경우에는 가교반응이 충분히 이루어 지지 않아 기계적 물성의 향상을 기대할 수 없으며, 20 중량%를 초과할 경우에는 과도한 가교로 인해 막 표면의 취성(brittleness)이 증가하여 양이온교환막의 성능을 기대할 수 없게 된다.
- [0016] 상기 양이온교환기를 함유하는 (C10?C30)이소프탈계 단량체는 디메틸이소프탈레이트(Dimethyl isophthalate), 디페닐이소프탈레이트 (Diphenyl isophthalate), 디메틸4,6-비스(벤질옥시)이소프탈레이트 (Dimethyl 4,6-bis(benzyloxy) isophthalate), 디부틸이소프탈레이트 (Dibutyl isophthalate) 등의 이소프탈계 중 벤젠링에 양이온교환기가 도입되어 있는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 좋다.
- [0017] 상기 양양이온교환기로는 술폰산기(-SO₃H), 카르복실기(-COOH), 포스포닉기(-PO₃H₂), 포스포닉기(-HPO₂H)에서 선택되는 양양이온교환기가 적절하게 이용될 수 있다.
- [0018] 또한 상기 (C2~C10)디올계 단량체를 형성하는 알킬기의 탄소수가 10을 초과하는 경우에는 중합반응에 적합하지 않아 본 발명에서 목적으로 하는 효과를 얻을 수 없으므로 C2~C10을 유지하는 것이 좋다. 구체적인 예로는 1,6-헥산 디올 (1,6-Hexanediol), 1,4-디시안-2,5-디올 (1,4-Dithian-2,5-Diol), 프로판-1,2-디올 (Propane-1,2-Diol), 1,2-펜탄 디올 (1,2-Pentanediol), 4,5-디브로모벤젠-1,2-디올 (4,5-Dibromobenzene-1,2-diol) 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 반응의 효과 측면에서 좋고, 가장 바람직하게는 헥산 디올 (1,6-Hexanediol)를 사용하는 것이다.
- [0019] 또한 상기 (C2~C12)방향족 산계 단량체를 형성하는 알킬기의 탄소수가 12을 초과하는 경우에는 과도한 방향족계의 도입으로 인하여 본 발명에서 목적으로 하는 내산성의 효과를 얻을 수 없으므로 C2~C12을 유지하는 것이 좋

다. 구체적인 예로는 이소프탈산 (Isophthalic acid), 벤조산 (Benzoic acid), 살리실산(Salicylic acid), 카페익산 (Caffeic acid), 아세틸살리실산 (Acetylsalicylic acid) 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 반응의 효과 측면에서 좋고, 가장 바람직하게는 이소프탈산 (Isophthalic acid)을 사용하는 것이다.

- [0020] 상기 가교반응을 통해 양이온교환막의 내구성 향상을 위해 사용되는 산무수물 단량체는 무수말레인산 (Maleic anhydride), 무수 프탈산(Phthalic anhydride) 등이 있으며, 반응의 효과 측면 및 가교반응시 효과적인 것은 무수말레인산을 사용하는 것이다.
- [0021] 본 발명에 따른 양이온교환막은,
- [0022] a) 이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체 및 반응개시제를 포함하는 중합용 용액을 교반하여 공중합체를 제조하는 단계;
- [0023] b) 상기 공중합체 및 가교제, 광개시제를 포함하는 반응용액을 이용하여 용매 캐스팅(solvent casting)법에 의해 막을 형성하는 단계;
- [0024] c) 상기 막을 광개시제를 이용하여 광가교방법으로 가교된 양이온교환막을 제조하는 단계;
- [0025] 를 포함하는 공정으로 제조할 수 있다.
- [0026] 상기 a) 단계의 반응개시제는 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 특히 본 발명에서는 벤조일 퍼옥사이드 (Benzoyl peroxide;BPO), 디쿠밀 퍼옥사이드(Dicumyl peroxide;DCP), 아조비스이소부티로니트릴 (Azobisisobutyronitrile; AIBN), 부틸주석산(Butylstannoic acid;BuSnOOH) 등이 사용될 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 반응개시제는 0.1 ~ 0.5 중량%로 첨가되는 것이 바람직하며, 0.1 중량% 미만일 경우에는 충분한 가교가 일어나지 않아 삼원 공중합이 어려우며, 0.5 중량%를 초과하는 경우에는 반응개시제 자체의 함량이 너무 많아 물성의 저하가 일어난다는 문제점이 있다.
- [0027] 상기 a) 단계에서 이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체를 2단계의 반응으로 중합이 이루어지며, 반응 후 미 반응물은 진공 탈용제법으로 제거할 수 있다.
- [0028] b) 단계에서 사용되는 가교제는 최종적으로 막의 팽윤도와 가교도를 좌우하는 역할을 하는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 특히 본 발명에서는 다관능성 아미드계, 다관능성 아크릴레이트계, 다관능성 이소시아네이트계 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 가교제는 10 ~ 30 중량%로 첨가되는 것이 좋으며, 10 중량% 미만일 경우에는 가교도가 부족하게 되며, 30 중량%를 초과하는 경우에는 가교도가 너무 높아 막이 부서지는 문제가 발생한다.
- [0029] 또한 b) 단계의 광개시제는 가교시 가교반응의 촉진 역할을 하는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 본 발명에서는 벤조페논(benzophenone)계열과 티옥산톤(thioxantone)계열 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 광개시제는 1.0 ~ 5.0 중량%로 첨가되는 것이 좋으며, 1.0 중량% 미만일 경우에는 적은 양으로 인해 가교 촉진역할을 할 수 없는 문제점이 있으며, 5.0 중량%를 초과하는 경우에는 과량의 첨가에 따른 가교반응시 물성 저하문제가 발생한다.
- [0030] 상기 b) 단계의 용매 캐스팅(solvent casting)법에 의한 막 형성 시 막의 두께는 80 ~ 150 μm 인 것이 좋고, 상기 범위일 때 양이온교환막의 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 뛰어난 이점이 있다.
- [0031] 상기 c) 단계의 가교에 의한 막을 형성하는 단계는 광가교 방법을 사용하게 되는 데 UV 조사에 의해 가교가 일어난다.
- [0032] 본 발명에 따른 양이온교환막은 양이온교환기를 함유하고 있는 공중합체의 합성 및 양이온교환막의 제조를 통한 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 뛰어나고 유연한 이점이 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따른 이온교환기를 가지는 (C10?C30)이소프탈계 단량체; (C2~C10)디올계 단량체; (C2~C12)방향족 산계 단량체; 산무수물 단량체를 포함하는 이온교환기를 함유하고 있는 공중합체를 가교제로 가교하여 제조되는 이온교환막 및 그의 제조방법에 관한 것으로 합성된 공중합체는 양이온교환기를 함유하고 있어 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라 기존의 막 제조 후 관능화 반응이 필요하지 않기 때문에 관능화 반응에 따른 막 표면의 물

성 저하가 없어 내구성이 뛰어나고, 가공성이 향상되는 효과가 있다. 또한 유연성 있는 (C2~C10)디올계 단량체와 내산성을 가지고 있는 (C2~C12)방향족 산계 단량체와 가교반응을 통해 치수안정성과 기계적 물성을 향상시키는 무수화물계의 도입을 통해 이온교환용량이 높고, 내구성이 우수하며 유연한 막을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명하나, 이는 발명의 구성 및 효과를 이해시키기 위한 것일뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[실시예 1]

[0036] 공중합체 합성을 위하여 이온교환기가 함유되어 있는 이소프탈계인 디메틸 5-술포이소프탈레이트 소듐 솔트(DMISP) 10 중량%와 1,6-헥산 디올 (1,6-Hexanediol) 60 중량%를 혼합하여 1L 플라스크에 넣고 균일하게 섞일 때까지 온도 200℃에서 교반한다. 교반 후 반응개시제인 부틸주석산(Butylstannoic acid; BuSnOOH) 0.1 중량%를 넣고 230℃에서 5 시간 동안 중합을 수행하였다. 이때 반응 부산물인 메탄올은 제거한다. 1차 반응을 마친 후 온도를 80℃로 내린 후 이소프탈산 (Isophthalic acid)과 무수말레인산(MAn)을 각각 10과 20 중량% 투입 후 반응개시제인 부틸주석산(BuSnOOH) 0.1 중량%를 투입한다. 투입 후 반응 온도를 200℃로 승온 후 4시간 동안 반응시켜 DMSIP/HDO/IPA/MAn 사원 공중합체를 제조하였다. 제조한 DMSIP/HDO/IPA/MAn 사원 공중합체를 디메틸 아세트아미드(DMAc)에 완전히 용해한 후, 가교제인 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 (PETA) 블록 이소시아네이트 20 중량%, 광개시제인 벤조페논(BP) 3.0 중량%를 첨가하여 6시간 동안 교반하였다. 교반 후, 용매 캐스팅법을 이용하여 100 μ m 두께로 제막한 다음 상온에서 3 시간 동안 건조하고, UV 조사기에서 일정 세기를 이용하여 가교시켜 막을 제조하였다.

[실시예 2]

[0038] 공중합체 합성을 위하여 이소프탈계인 디메틸 5-술포이소프탈레이트 소듐 솔트(DMISP) 12.5 중량%와 1,6-헥산 디올 (1,6-Hexanediol) 57.5 중량% 와 2차 반응에서 이소프탈산 (Isophthalic acid)과 무수말레인산(MAn)을 각각 12.25와 17.25 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 이온교환막을 제조하였다.

[실시예 3]

[0040] 공중합체 합성을 위하여 이소프탈계인 디메틸 5-술포이소프탈레이트 소듐 솔트(DMISP) 15 중량%와 1,6-헥산 디올 (1,6-Hexanediol) 55 중량% 와 2차 반응에서 이소프탈산 (Isophthalic acid)과 무수말레인산(MAn)을 각각 15와 15 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 이온교환막을 제조하였다.

[비교예 1]

[0042] 실시예 1의 이온교환기가 함유된 디메틸 5-술포이소프탈레이트 소듐 솔트(DMISP) 사용 대신 양이온교환기가 함유되지 않은 디메틸 이소프탈레이트 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 막을 제조하였다.

[비교예 2]

[0044] 비교예 1과 동일한 방법으로 이온교환막의 제조 후 이온교환막을 술포화 개시제로 황산은(silver sulfate)을 첨가한 95% 황산에 상기 막을 침적시킨 다음 상온에서 2시간 동안 술포화 반응을 진행하였으며, 술포화 반응 종결 후, 농도별 황산(70%, 50%, 20% 중량% 순)으로 수 회 세척하고, 최종적으로 증류수를 이용하여 미반응 황산을 제거하였다. 세척한 막은 50℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 양이온교환막을 제조하였다.

[시험예 1]

[0046] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조한 양이온교환막의 이온교환용량 및 기계적 물성에 대한 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

이온교환용량 측정

[0048] 건조된 양이온교환막을 1N HCl 수용액으로 1차 세척 한 후, 다시 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 2차 세척 하였다. 50℃ 진공오븐에서 하루 이상 건조 시킨 다음, 건조된 이온교환막의 무게를 재고 200 mL 삼각플라스크에 넣는다. 0.1N NaOH 수용액 100 mL를 가하고 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 이 후, 0.1N HCl 용액으로 적정을 한 후, 다음 식을 이용하여 이온교환용량을 측정하였다.

$$IEC (meq/g \cdot dry) = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH}) - (V_{HCl} \times N_{HCl})}{Weight of sample}$$

[0049]

[0050]

V_{HCl} 와 V_{NaOH} 는 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 전체 부피이며, N_{HCl} 와 N_{NaOH} 는 HCl과 NaOH의 노르말 농도를 나타낸다.

[0051]

기계적 물성 측정(인장강도)

[0052]

양이온교환막의 내구성을 측정하기 위한 인장강도는 인장강도 시험기를 이용하여 측정하였으며, 시편은 길이 100 mm, 외폭 25 mm, 내폭 5 mm인 아령형을 사용하였고, 길이 20 mm, 폭 5 mm 부위의 시편으로 시험편을 잡아 늘릴 때의 Strain-Stress의 curve로 초기로부터 파단 시까지의 신장에 대한 응력의 방법으로 측정하였으며, 인장강도는 ASTM D 882의 방법으로 측정하여 확인하였다.

[0053]

내산성 물성 측정

[0054]

양이온교환막의 내산성을 측정하기 위하여 황산(95%)에 상기의 실시예와 비교예 시편을 24시간 침적 후 물성 변화를 보기위한 인장강도는 인장강도 시험기를 이용하여 측정하였으며, 시편은 길이 100 mm, 외폭 25 mm, 내폭 5 mm인 아령형을 사용하였고, 길이 20 mm, 폭 5 mm 부위의 시편으로 시험편을 잡아 늘릴 때의 Strain-Stress의 curve로 초기로부터 파단 시까지의 신장에 대한 응력의 방법으로 측정하였으며, 인장강도는 ASTM D 882의 방법으로 측정하여 확인하였다.

[0055]

[표 1] 양이온교환막의 이온교환용량, 기계적 물성 및 내산성 성능 평가

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
이온교환용량 (meq/g)	2.3	2.5	2.6	0.7	1.8
인장강도 (kg/cm ²)	190	215	240	160	120
내산성 시험후 인장강도 (kg/cm ²)	160	195	230	120	75

[0056]

[0057]

상기 표 1에서 살펴본 바와 같이, 실시예 1~3에 의해 제조된 이온교환막의 경우 비교예 1~2에 의해 제조된 양이온 교환막보다 양이온교환기가 함유된 DMSIP/HDO/IPA/MAn 사원 공중합 효과로 인해 막이 불안정(brittle)하지 않아 보는 바와 같이 아주 높은 이온교환용량을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 1의 경우 양이온 교환기가 도입되지 않은 경우에 이온교환용량이 실시예와 대비하여 저하되는 결과를 나타냈다. 또한 실시예 1~3에 의해 제조된 이온교환막의 경우 비교예 1~2에 의해 제조된 이온교환막보다 기계적 강도(인장강도)가 월등하게 향상된 수치를 보였다. 비교예 2의 경우에는 막 제조 후 술폰화 반응을 통한 이온교환기의 도입에 의해 이온교환용량은 비교예 1과 대비하여 높지만, 내구성의 척도인 인장강도의 경우에는 실시예 1~3과 비교예 1과 대비하여 저하되는 결과를 나타냈다.

[0058]

또한, 내산성 시험 후의 인장강도 시험결과를 보면 실시예 1~3에 의해 제조된 이온교환막의 경우 비교예 1~2에 의해 제조된 이온교환막보다 내산성을 위해 도입된 이소프탈산의 투입량이 증가 할수록 기계적 강도의 저하가 작은 것을 확인할 수 있었다.