



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0095165
(43) 공개일자 2020년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 11/52 (2006.01) B01J 39/00 (2006.01)
B01J 47/127 (2017.01)
(52) CPC특허분류
D06M 11/52 (2013.01)
B01J 39/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0012916
(22) 출원일자 2019년01월31일
심사청구일자 2019년01월31일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
황택성
대전광역시 유성구 죽동로 39 대원칸타빌아파트
209동 2303호
정윤서
대전광역시 중구 대둔산로364번길 45-6 으뜸마을
502호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김창범

전체 청구항 수 : 총 7 항

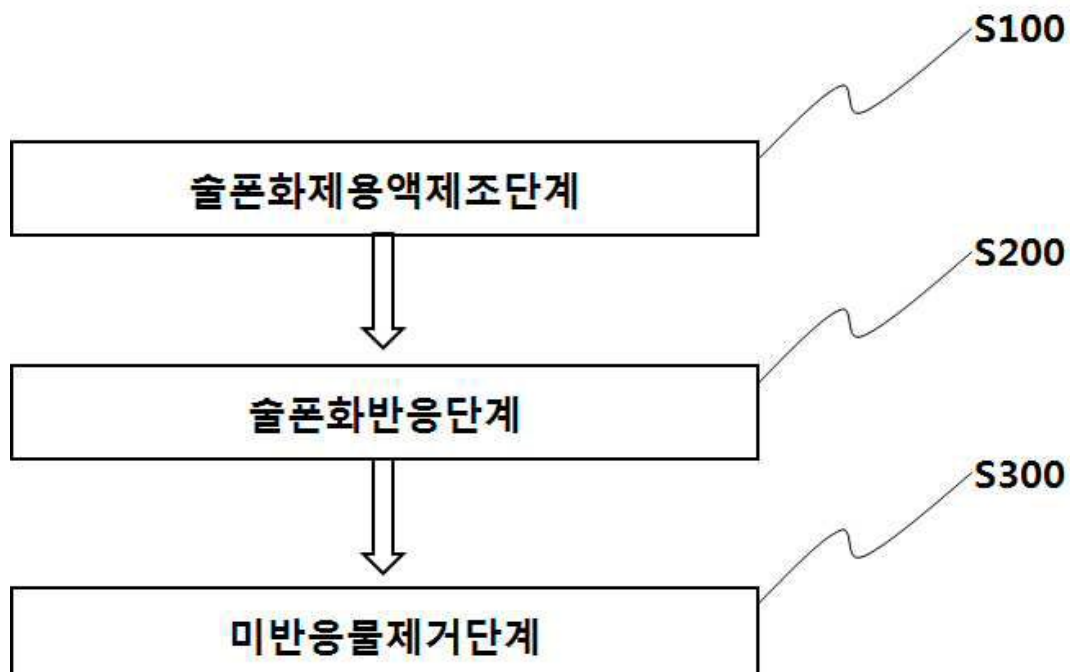
(54) 발명의 명칭 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 고내구성 양이온 교환 섬유

(57) 요약

본 발명은 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 고내구성 양이온 교환 섬유에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 술폰화 반응에 의해 폴리케톤 기재에 술폰산기를 도입함으로써 물성을 향상시킨 술폰화 폴리케톤 양이온 교환 섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 양이온 교환 섬유에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 의하면, 술폰화 반응을 통해 폴리카톤 기재에 술폰화제를 이용하여 술폰산기를 도입함으로써, 우수한 기계적 물성, 내화화성을 가진 폴리카톤을 구현하는 것뿐만 아니라, 이온 교환 능력이 우수하고 유해물질을 선택적으로 제거할 수 있는 성능을 가져 다양한 산업분야에 적용이 가능한 장점이 있다.

또한, 기존의 방사선 조사방법에 비해 공정이 간단하여 제조비용을 줄일 수 있고 생산성을 향상시킬 수 있는 장점이 있어 상용화를 극대화할 수 있는 효과를 발휘하게 된다.

또한, 폴리카톤의 장점인 내충격성, 내화화성, 내마모성, 기체 차단성 등의 기계적 물성을 가질 수 있다는 장점을 발휘하게 된다.

(52) CPC특허분류

B01J 47/127 (2017.01)

(72) 발명자

황성연

대전광역시 유성구 대학로 34 노블레스타워 2108호

박은지

대전광역시 중구 계룡로 852 삼성아파트 21동 1308호

김인식

대전광역시 유성구 원신흥남로42번길 50, 203호

명세서

청구범위

청구항 1

고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법에 있어서,
 술폰화제 용액을 제조하는 술폰화제용액제조단계(S100)와,
 폴리케톤 기재에 상기 술폰화제 용액을 적가시키고 술폰화 반응을 수행하는 술폰화반응단계(S200)와,
 폴리케톤 기재에서 미 반응물을 제거하는 미반응물제거단계(S300)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 술폰화제용액제조단계(S100)는,
 클로로포름(Chloroform)에 클로로술폰산(CSA, Chlorosulfonic acid)을 넣어 술폰화제 용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 술폰화반응단계(S200)는,
 폴리케톤 기재를 클로로포름 용액에 침지시킨 후, 상기 제조된 술폰화제 용액을 dropping funnel을 이용해 한방울씩 적가시키는 것을 특징으로 하는 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 미반응물제거단계(S300)는,
 일정시간 반응 후에 폴리케톤 기재를 에탄올, 증류수로 세척한 후, 50℃ 진공오븐에서 24시간 건조시키는 것을 특징으로 하는 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법.

청구항 5

제 1항의 제조 방법에 의해 제조된 고내구성 양이온 교환 섬유.

청구항 6

제 5항에 있어서,
 고내구성 양이온 교환 섬유는,
 폴리케톤 기재에 술폰산기가 도입된 폴리케톤 양이온 교환 섬유로서, 술폰화율이 47 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 고내구성 양이온 교환 섬유.

로 하는 고내구성 양이온 교환 섬유.

청구항 7

제 5항에 있어서,

고내구성 양이온 교환 섬유는,

이온 교환용량이 0.5 내지 3.4meq/g 이고, 함수율은 1 내지 35 중량%인 것을 특징으로 하는 고내구성 양이온 교환 섬유.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 고내구성 양이온 교환 섬유에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 술폰화 반응에 의해 폴리케톤 기재에 술폰산기를 도입함으로써 물성을 향상시킨 술폰화 폴리케톤 양이온 교환 섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 양이온 교환 섬유에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 최근 산업발달로 인한 환경오염이 심각한 실정으로, 환경오염 문제가 제기됨에 따라 수질 및 대기오염 문제를 개선하기 위한 해결 방안이 필요하다.
- [0004] 이온 교환섬유 소재는 다양한 공정에서 발생하는 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있는 핵심공정의 기능성 소재이다.
- [0005] 따라서, 이온 교환섬유는 이온교환법에 의해 오염원들을 제거할 수 있는 해결책이다.
- [0006] 현재 이온 교환섬유의 원료로는 폴리비닐알코올 섬유, 셀룰로오스 섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유 등이 사용되고 있다.
- [0007] 하지만, 이온 교환섬유는 전자선 조사에 의해 제조가 가능하기 때문에 제조과정이 어렵고 비싸다는 한계가 있다.
- [0008] 따라서, 단순한 화학적 개질 방법에 의해 이온 교환섬유를 제조하는 연구의 개발이 필요한 실정이다.
- [0010] 한편, 폴리케톤은 일산화탄소와 에틸렌, 프로필렌으로 구성된 친환경 고분자 소재이다.
- [0011] 폴리케톤은 우수한 내화학적, 내마모성, 내화학적, 고 난연성 등의 특징을 가져 물리적, 화학적으로 매우 안정한 고분자 소재이다.
- [0012] 따라서, 이러한 우수한 물성으로 인해 현재 폴리케톤은 내화학적, 가스차단성, 내충격성, 내마모성, 치수안정성을 가져 자동차 내, 외장재뿐만 아니라, 전기전자분야, 산업자재, 필름, 파이프 등에 사용되고 있다.
- [0013] 하지만, 폴리케톤은 합성 과정이 복잡하고, 화학적으로 매우 안정적이어서 관능화가 쉽지 않음에 따라 이온 교환섬유 제조에 있어 상당한 어려움이 존재한다.
- [0014] 또한, 논문 1(Macromolecular Research, 2017, 25(11), 1063-1069.)에는 방사선 조사를 이용해 폴리케톤 양이온 교환막을 합성하고 MCDI 공정에 적용한 연구결과가 있다.
- [0015] 하지만, 이러한 폴리케톤 양이온 교환막의 이온 교환성능은 우수하나 비용이 높은 단점이 여전히 존재하여 이를 개선할 필요가 있었다.
- [0016] 따라서, 간편한 방법으로 폴리케톤 양이온 교환 섬유를 제조할 수 있으면서도 내구성이 우수한 양이온 교환 섬유의 개발이 필요한 실정이다.

[0017] 결국, 본 발명에서는 술폰화 반응에 의해 폴리케톤 기재에 술폰산기를 도입함으로써 물성을 향상시킨 술폰화 폴리케톤 양이온 교환 섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 양이온 교환 섬유를 제안함으로써, 간편한 방법으로 폴리케톤 양이온 교환 섬유의 제조할 수 있으면서도 내구성이 우수한 양이온 교환 섬유를 제공할 수가 있게 되는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0019] (특허문헌 0001) (선행문헌1) 대한민국등록특허 제10-1673928호(2016.11.09.)

비특허문헌

[0020] (비특허문헌 0001) (선행문헌1) 논문 1(Macromolecular Research, 2017, 25(9), 898-904.)

발명의 내용

해결하려는 과제

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

[0022] 본 발명의 제1 목적은 술폰화 반응을 통해 폴리케톤 기재에 술폰화제를 이용하여 술폰산기를 도입함으로써, 우수한 기계적 물성, 내화확성을 가진 폴리케톤을 구현하는 것뿐만 아니라, 이온 교환 능력이 우수하고 유해물질을 선택적으로 제거할 수 있는 폴리케톤 양이온 교환섬유를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0023] 본 발명의 제2 목적은 폴리케톤 양이온 교환섬유의 제조방법이 간단하여 제조 비용을 줄일 수 있으며, 생산성을 극대화할 수 있는 폴리케톤 양이온 교환섬유의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0025] 본 발명이 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법은,

[0026] 술폰화제 용액을 제조하는 술폰화제용액제조단계(S100)와,

[0027] 폴리케톤 기재에 상기 술폰화제 용액을 적가시키고 술폰화 반응을 수행하는 술폰화반응단계(S200)와,

[0028] 폴리케톤 기재에서 미 반응물을 제거하는 미반응물제거단계(S300)를 포함한다.

[0030] 또한, 본 발명의 고내구성 양이온 교환 섬유는,

[0031] 폴리케톤 기재에 술폰산기가 도입된 폴리케톤 양이온 교환 섬유로서, 술폰화율이 47 중량% 이상인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명인 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 고내구성 양이온 교환 섬유에 의하면, 술폰화 반응을 통해 폴리케톤 기재에 술폰화제를 이용하여 술폰산기를 도입함으로써, 우수한 기계적 물성, 내화확성을 가진 폴리케톤을 구현하는 것뿐만 아니라, 이온 교환 능력이 우수하고 유해물질을 선택적으로 제거할 수 있는 성능을 가져 다양한 산업분야에 적용이 가능한 장점이 있다.

[0034] 또한, 기존의 방사선 조사방법에 비해 공정이 간단하여 제조비용을 줄일 수 있고 생산성을 향상시킬 수 있는 장

점이 있어 상용화를 극대화할 수 있는 효과를 발휘하게 된다.

[0035] 또한, 폴리케톤의 장점인 내충격성, 내화학적, 내마모성, 기체 차단성 등의 기계적 물성을 가질 수 있다는 장점을 발휘하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법의 전체 공정도.
 도 2는 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법 반응 메커니즘을 나타낸 도면.
 도 3은 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 구조 확인을 위하여 FT-IR 적외선 분광기를 이용하여 스펙트럼을 분석한 결과를 나타낸 그래프.
 도 4는 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 표면 특성을 확인하기 위하여 SEM을 이용하여 표면 분석한 결과를 나타낸 이미지.
 도 5는 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 반응시간과 술폰화제의 농도에 따른 술폰화율의 관계를 나타낸 그래프.
 도 6은 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 이온교환용량 측정 결과를 나타낸 그래프.
 도 7은 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 반응시간과 술폰화제의 농도에 따른 함수율의 관계를 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다.

[0039] 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0040] 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체에서 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 도면부호가 사용되었다.

[0041] 또한, 널리 알려진 공지 기술의 경우, 그 구체적인 설명은 생략한다.

[0042] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다.

[0043] 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.

[0044] 한편, 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0045] 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.

[0046] 한편, 어떤 부분이 다른 부분 "바로 아래에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0047] 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.

[0049] <제1 실시예>

[0050] 본 발명에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법은,

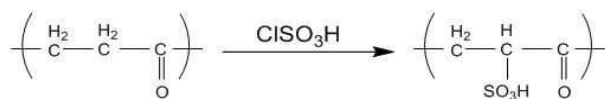
[0051] 술폰화제 용액을 제조하는 술폰화제용액제조단계(S100)와,

[0052] 폴리케톤 기재에 상기 술폰화제 용액을 적가시키고 술폰화 반응을 수행하는 술폰화반응단계(S200)와,

[0053] 폴리케톤 기재에서 미 반응물을 제거하는 미반응물제거단계(S300)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

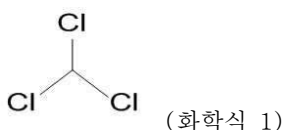
- [0054] 또한, 상기 술폰화제용액제조단계(S100)는,
- [0055] 클로로포름(Chloroform)에 클로로술폰산(CSA, Chlorosulfonic acid)을 넣어 술폰화제 용액을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0056] 또한, 상기 술폰화반응단계(S200)는,
- [0057] 폴리케톤 기재를 클로로포름 용액에 침지시킨 후, 상기 제조된 술폰화제 용액을 dropping funnel을 이용해 한방울씩 적가시키는 것을 특징으로 한다.
- [0058] 또한, 상기 미반응물제거단계(S300)는,
- [0059] 일정시간 반응 후에 폴리케톤 기재를 에탄올, 증류수로 세척한 후, 50℃ 진공오븐에서 24시간 건조시키는 것을 특징으로 한다.
- [0061] 이때, 상기 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법을 통해 고내구성 양이온 교환 섬유를 제조하게 된다.
- [0062] 또한, 상기 고내구성 양이온 교환 섬유는,
- [0063] 폴리케톤 기재에 술폰산기가 도입된 폴리케톤 양이온 교환 섬유로서, 술폰화율이 47 중량% 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0064] 또한, 상기 고내구성 양이온 교환 섬유는,
- [0065] 이온 교환용량이 0.5 내지 3.4meq/g 이고, 함수율은 1 내지 35 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0067] 또한, 상기와 같은 본 발명인 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법 상 반응 메커니즘은 하기의 반응 메커니즘과 같이 나타나는 것을 특징으로 한다.

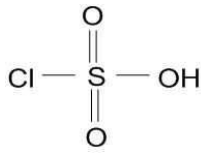
[0068]



- [0070] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명인 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 고내구성 양이온 교환 섬유의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다.
- [0071] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법의 전체 공정도이다.
- [0072] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명인 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법은 술폰화제용액제조단계(S100), 술폰화반응단계(S200), 미반응물제거단계(S300)를 포함하게 된다.
- [0073] 구체적으로 설명하자면, 하기와 같다.
- [0074] 먼저, 상기 술폰화제용액제조단계(S100)는 술폰화제 용액을 제조하는 것이다.
- [0075] 실시예로서, 클로로포름(Chloroform)에 클로로술폰산(CSA, Chlorosulfonic acid)을 넣어 술폰화제 용액을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0076] 즉, 하기의 화학식 1을 가지는 클로로포름(Chloroform)과 하기의 화학식 2를 가지는 클로로술폰산(CSA, Chlorosulfonic acid)을 일정 비율로 섞어 예를 들어, 1 : 1 비율로 섞어 술폰화제 용액을 제조하는 것이다.

[0077]





[0079] (화학식 2)

[0081] 다음으로, 상기 술폰화반응단계(S200)는 폴리케톤 기재에 상기 술폰화제 용액을 적가시키고 술폰화 반응을 수행하는 단계이다.

[0082] 실시예로서, 폴리케톤 기재를 클로로포름 용액에 침지시킨 후, 상기 제조된 술폰화제 용액을 dropping funnel을 이용해 한방울씩 적가시키는 것을 특징으로 한다.

[0083] 본 발명에서 사용되는 폴리케톤 기재는 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위 내에서 그 크기 및 형태를 제한하지는 않는다.

[0084] 예를 들어, 폴리케톤 기재는 일반적인 막 형태이거나 다공성을 가질 수 있으며, 폴리케톤 섬유를 부직포 형태로 적층한 것을 포함하여 사용될 수 있지만, 바람직하게는 막 형태인 것을 사용할 수 있다.

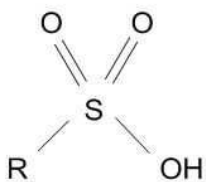
[0085] 이때, 폴리케톤 막은 크게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 금속염 수용액에 폴리케톤을 용해시킨 폴리케톤 용액을 이용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 폴리케톤 막은 폴리케톤 용액을 캐스팅하여 형성된 것일 수 있다.

[0086] 또한, 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.

[0087] 또한, 친수성을 높이기 위하여 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 콜라겐 등의 친수성 고분자 등을 포함할 수 있다.

[0089] 그리고, 상기 술폰화반응단계(S200)는 양이온 교환 섬유의 제조 방법에 있어 술폰화 반응을 수행하게 되는데, 술폰화 반응은 술폰산기의 성분을 이용하여 실시할 수 있다.

[0090] 바람직하게, 상기 술폰화 반응은 하기 화학식3으로 표기되는 화합물을 이용하는 것을 포함할 수 있다.



[0091] (화학식 3)

[0093] 다음으로, 미반응물제거단계(S300)는 폴리케톤 기재에서 미 반응물을 제거하는 단계이다.

[0094] 실시예로서, 일정시간 반응 후에 예를 들어, 30분 ~ 5시간 정도 반응 후에 폴리케톤 기재를 에탄올, 증류수로 세척한 후, 50℃ 진공오븐에서 24시간 건조시키는 것을 특징으로 한다.

[0095] 한편, 폴리케톤 기재에 에탄올, 증류수를 부여하여 수세할 수 있으며, 상기 제시한 용액 이외에 당업계에서 수세 시 사용하는 일반적인 액체라면 본 발명에서 한정하지 않는다.

[0096] 또한, 수세 횟수 및 시간은 반응 조건에 따라 자유롭게 결정할 수 있다.

[0097] 상기와 같이 본 발명에 따른 양이온 교환 섬유는 간단한 공정으로 쉽게 제조할 수 있는 장점이 있으며, 기재로 폴리케톤을 사용함으로써, 기계적, 화학적 물성이 우수한 특성을 가지게 되는 것이다.

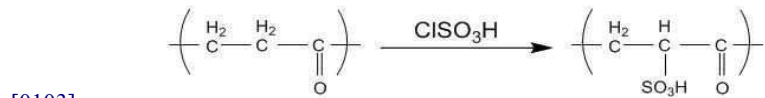
[0098] 그리고, 상기와 같은 제조 방법을 통해, 제조된 양이온 교환 섬유는 이온 교환용량이 0.5 내지 3.4meq/g 이고,

함수율은 1 내지 35 중량%인 것을 특징으로 하고 있다.

[0099] 상기와 같은 범위에서는 이온 교환 능력이 우수하고 유해물질을 선택적으로 제거할 수 있게 된다.

[0100] 그리고, 본 발명은 폴리카톤 기재에 술폰산기가 도입된 폴리카톤 양이온 교환 섬유로서, 술폰화율이 47 중량% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0102] 결국, 도 2에 도시한 바와 같이, 본 발명인 고내구성 양이온 교환 섬유의 제조방법에 의한 반응 메커니즘은 하기의 반응 메커니즘과 같이 나타나는 것을 특징으로 한다.



[0104] 그리고, 상술한 바와 같은 제조 방법에 따라 제조된 고내구성 양이온 교환 섬유는 술폰화 반응을 통해 폴리카톤 기재에 술폰화제를 이용하여 술폰산기를 도입함으로써, 우수한 기계적 물성, 내화화성을 가진 폴리카톤을 구현하는 것뿐만 아니라, 이온 교환 능력이 우수하고 유해물질을 선택적으로 제거할 수 있는 성능을 가져 다양한 산업분야에 적용이 가능한 장점이 있다.

[0105] 따라서, 기존의 방사선 조사방법에 비해 공정이 간단하여 제조비용을 줄일 수 있고 생산성을 향상시킬 수 있는 장점이 있어 상용화를 극대화할 수 있는 효과를 발휘하게 된다.

[0107] <반응조건>

[0108]

Batch No.	PK (g)	Sulfonating agent concentration (wt%, CSA/Chloroform)	Time (min)
SPK-1	0.1	0.17	5
			10
			15
			20
SPK-2	0.1	0.35	5
			10
			15
			20
SPK-3	0.1	0.52	5
			10
			15
			20
SPK-4	0.1	0.70	5
			10
			15
			20

[0110] 상기 반응 조건과 같이, Sulfonating agent concentration(술폰화 농도), 시간을 자유롭게 결정할 수 있으며, 반응 조건을 조절함으로써, 우수한 기계적 물성, 내화화성을 가진 폴리카톤을 구현하는 것뿐만 아니라, 이온 교환 능력이 우수하고 유해물질을 선택적으로 제거할 수 있는 성능을 다양하게 가질 수 있어 다양한 산업분야에 적용할 수 있을 것이다.

[0112] <구조확인>

[0113] 본 발명에 의해 제조된 폴리카톤 양이온 교환섬유의 구조 확인을 위해 Shimadzu(Japan)사의 FT-IR(Model IR Prestige-21)을 이용하여, ATR로 파장범위 4000 ~ 600 cm⁻¹에서 Resolution 4 cm⁻¹으로 20회 스캔하여 Fourier Transform Infrared(FT-IR) Spectrum을 분석하였다.

[0115] <섬유 표면의 SEM morphology 관찰>

[0116] 폴리카톤 양이온 교환섬유의 술폰화 반응이 진행됨에 따른 섬유 표면의 변화 관찰을 위해 JEISS(Germany)사의 Merlin Compact SEM-EDS 분석기를 이용하여 측정하였으며, 섬유 표면은 Platinum으로 Coating한 후 SEM morphology를 관찰하였다.

[0118] <술폰화율 측정>

[0119] 폴리카톤 양이온 교환섬유의 술폰화율을 측정하기 위하여 폴리카톤 섬유를 술폰화한 후, 섬유를 증류수로 세척하여 50 °C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 뒤 반응 전후 섬유의 무게를 측정하여 다음 수식1에 의해 폴리카톤 양이온교환섬유의 술폰화율을 구하였다.

$$\text{Degree of sulfonation (\%)} = \frac{\frac{W_s - W_p}{M_s}}{\frac{W_p}{M_p}} \times 100 \quad (\text{수식1})$$

[0120] (수식1)

[0121] 여기에서, W_p는 술폰화 반응 전 폴리카톤 섬유의 무게이며, W_s는 술폰화 반응 후, 폴리카톤 양이온교환섬유의 무게이다.

[0122] 또한, M_p는 PK의 분자량이며, M_s는 술폰산기의 분자량을 나타낸다.

[0124] <이온교환용량 측정>

[0125] 폴리카톤 양이온 교환섬유의 이온교환 용량을 적정법에 의해 측정하였다.

[0126] 건조된 폴리카톤 양이온 교환섬유를 1M HCl 용액에 24시간 침적시켜 H⁺ form으로 치환한 후 증류수로 수차례 세척하여 50 °C 진공오븐에서 24시간동안 건조하였다.

[0127] 건조된 폴리카톤 양이온 교환섬유를 1.0 M NaCl 용액에 24시간 침적시켜 Na⁺ form으로 치환한 후, 페놀프탈레인 2 ~ 3방울 적가한 후, 0.01 M NaOH 표준용액으로 적정하여 다음 수식2에 의해 폴리카톤 양이온교환섬유의 이온교환용량을 계산하였다.

$$\text{Ion exchange capacity(meq/g)} = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{W_{dry}} \quad (\text{수식2})$$

[0128] (수식2)

[0129] 여기에서 V_{NaOH}는 적정시 사용한 NaOH의 부피(mL)이고, C_{NaOH}는 NaOH의 농도(mol/L)이다.

[0130] 또한, W_{dry}는 건조된 폴리카톤 양이온교환섬유의 무게이다.

[0132] <함수율 측정>

[0133] 폴리카톤 양이온 교환섬유의 함수율 측정을 위하여 건조된 폴리카톤 양이온교환섬유의 무게를 측정하고, 증류수에 24시간 동안 침적시켜 완전히 팽윤시킨 후, 꺼내어 섬유 표면의 수분을 제거하여 무게를 측정하였다.

[0134] 다음 수식3에 의해 폴리카톤 양이온 교환섬유의 함수율을 측정하였다.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (\text{수식3})$$

[0135] (수식3)

[0136] 여기에서, W_{dry}는 건조된 폴리카톤 양이온 교환섬유의 무게이며, W_{wet}는 팽윤된 폴리카톤 양이온 교환섬유의 무게

를 나타낸다.

- [0138] <폴리케톤의 술폰화>
- [0139] 폴리케톤의 카보닐 주쇄에 술폰산기가 도입된 폴리케톤 양이온 교환섬유를 제조하기 위하여 술폰화제의 농도와 반응시간(상기 반응 조건 참조)을 변수로 술폰화 반응을 진행하였다.
- [0140] 일정량의 폴리케톤 섬유와 Chloroform을 250 mL 반응기에 넣고, 30분간 섬유를 팽윤시킨 후, 반응기에 술폰화제를 적가한 후, 질소분위기에서 교반시켜 도 2와 같은 반응 메커니즘으로 술폰화 반응을 진행하였다.
- [0141] 술폰화 반응을 통해 제조한 폴리케톤 양이온교환섬유를 Ethanol, 탈염수로 반복 세척한 뒤 50 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 술폰화 PK 섬유를 제조하였다.
- [0143] 도 3은 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 구조 확인을 위하여 FT-IR 적외선 분광기를 이용하여 스펙트럼을 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0144] 도 3에 도시한 바와 같이, 폴리케톤 양이온 교환섬유의 FT-IR 구조분석 결과, 폴리케톤에서는 나타나지 않던 술폰산기 피크를 폴리케톤 양이온 교환섬유에서 나타남을 확인할 수 있었다.(배치 SPK-1, SPK-2, SPK-3, SPK-4의 반응조건은 상기 실시예인 반응조건 참조)
- [0145] 3460 cm^{-1} 부근에서 -OH 특성피크가 나타나고, 1556 cm^{-1} 부근에서 C=C 신축진동 피크가 나타났다.
- [0146] 또한, 술폰산기(-SO₃H)의 O=S=O 특성피크를 1148 cm^{-1} 과 1009 cm^{-1} 부근에서 확인할 수 있었고, S-O 신축진동 피크는 644 cm^{-1} 부근에서 확인할 수 있었다.
- [0147] 또한, 술폰화제의 농도가 증가할수록 피크의 인텐시티(Intensity)가 증가함을 확인할 수 있었다.
- [0149] 도 4는 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 표면 특성을 확인하기 위하여 SEM을 이용하여 표면 분석한 결과를 나타낸 이미지이다.
- [0150] 도 4는 폴리케톤 양이온 교환섬유의 표면 특성과 조성변화를 확인하기 위해 측정한 SEM-EDS 분석 결과를 나타낸 것으로, 폴리케톤 양이온 교환섬유의 표면에서 주름이 생기는 것을 확인할 수 있었다.
- [0151] 하지만 폴리케톤 섬유와 비교시 폴리케톤 섬유의 형태를 유지하고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0152] 하기 표 1에서 확인할 수 있듯이 폴리케톤 양이온 교환섬유는 폴리케톤에서는 나타나지 않던 Sulfur의 함량이 나타났으며, 최대 10%까지 증가함을 확인할 수 있었다.

표 1

Batch NO.	Elements (at.%)		
	Carbon	Oxygen	Sulfur
PK fiber	80.02	19.98	Not detected
SPK-1	73.76	24.67	1.57
SPK-2	68.87	25.83	5.30
SPK-3	66.85	26.10	7.05
SPK-4	62.75	27.14	10.11

[0153]

[0155] 도 5는 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 반응시간과 술폰화제의 농도에 따른 술폰화율의 관계를 나타낸 그래프이다.

[0156] 도 5는 고내구성 양이온 교환 섬유 즉, 폴리카톤 양이온 교환섬유의 술폰화율 측정 결과를 나타낸 것이며, 술폰화제의 농도가 증가할수록 술폰화율이 증가하였으며, 이때, 최대 술폰화율은 47%로 나타났다.

[0157] 도 6은 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 이온교환용량 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[0158] 도 6은 고내구성 양이온 교환 섬유 즉, 폴리카톤 양이온 교환섬유의 이온교환용량 측정 결과를 나타낸 것이며, 술폰화제의 농도가 증가할수록 이온교환용량이 증가(0.5 에서 3.4meq/g 까지)하였으며, 이때, 최대 이온교환용량은 3.4 meq/g 으로 나타났다.

[0159] 도 7은 본 발명의 제1 실시예에 따른 고내구성 양이온 교환 섬유의 함수율 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[0160] 도 7은 폴리카톤 양이온 교환섬유의 함수율 측정 결과를 나타낸 것이며, 술폰화제의 농도가 증가할수록 함수율이 증가(1 에서 35% 까지)하였으며, 이때, 최대 함수율은 35%로 나타났다.

[0162] 지금까지 설명한 본 발명에 의하면, 술폰화 반응을 통해 폴리카톤 기재에 술폰화제를 이용하여 술폰산기를 도입 함으로써, 우수한 기계적 물성, 내화화성을 가진 폴리카톤을 구현하는 것뿐만 아니라, 이온 교환 능력이 우수하고 유해물질을 선택적으로 제거할 수 있는 성능을 가져 다양한 산업분야에 적용이 가능한 장점이 있다.

[0163] 또한, 기존의 방사선 조사방법에 비해 공정이 간단하여 제조비용을 줄일 수 있고 생산성을 향상시킬 수 있는 장점이 있어 상용화를 극대화할 수 있는 효과를 발휘하게 된다.

[0164] 또한, 폴리카톤의 장점인 내충격성, 내화화성, 내마모성, 기체 차단성 등의 기계적 물성을 가질 수 있다는 장점을 발휘하게 된다.

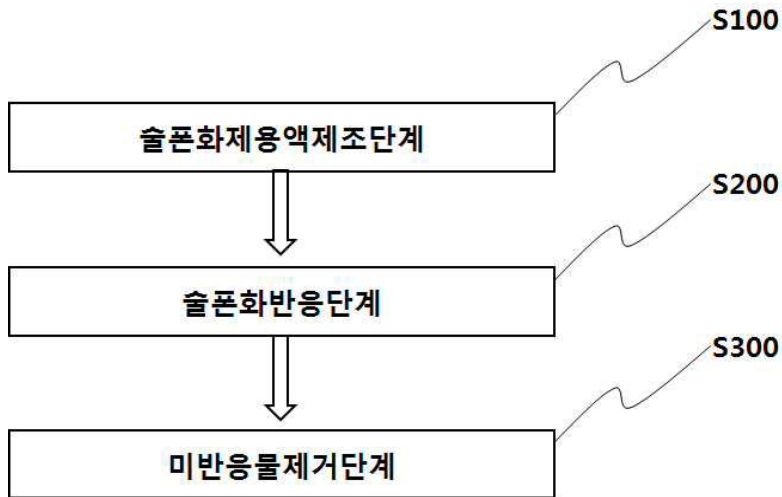
[0165] 또한, 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특성의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형 실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안될 것이다.

부호의 설명

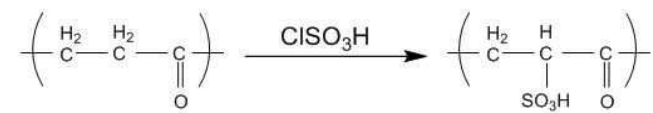
- [0167] S100 : 술폰화제용액제조단계
S200 : 술폰화반응단계
S300 : 미반응물제거단계

도면

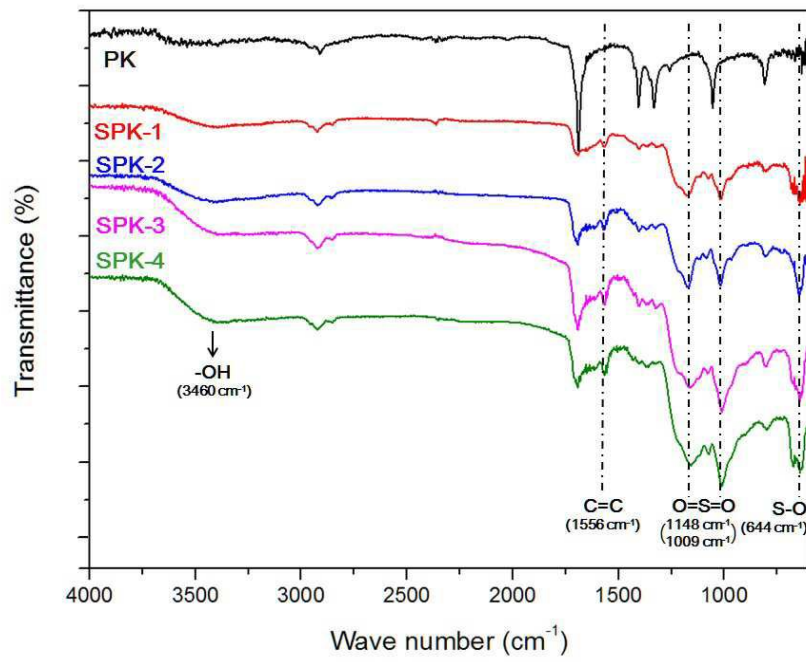
도면1



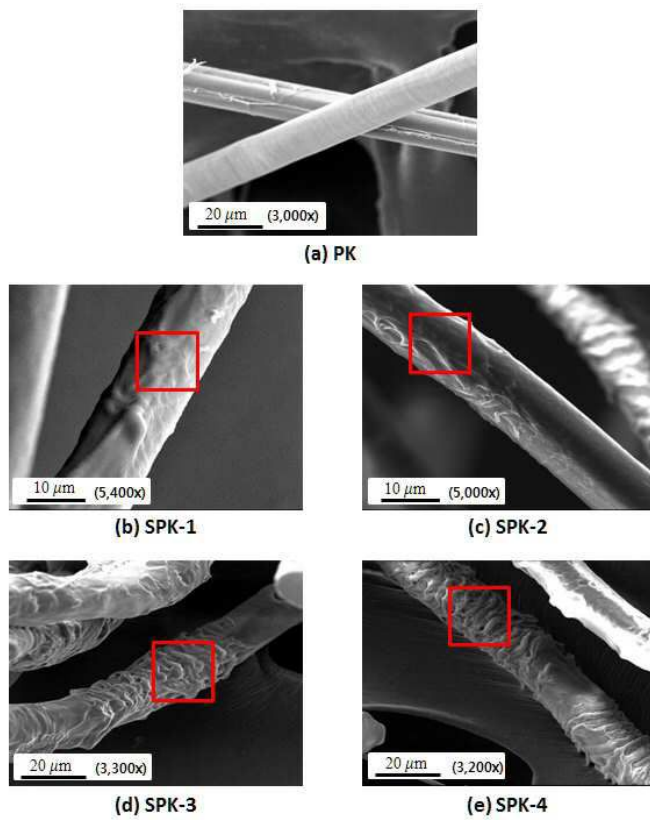
도면2



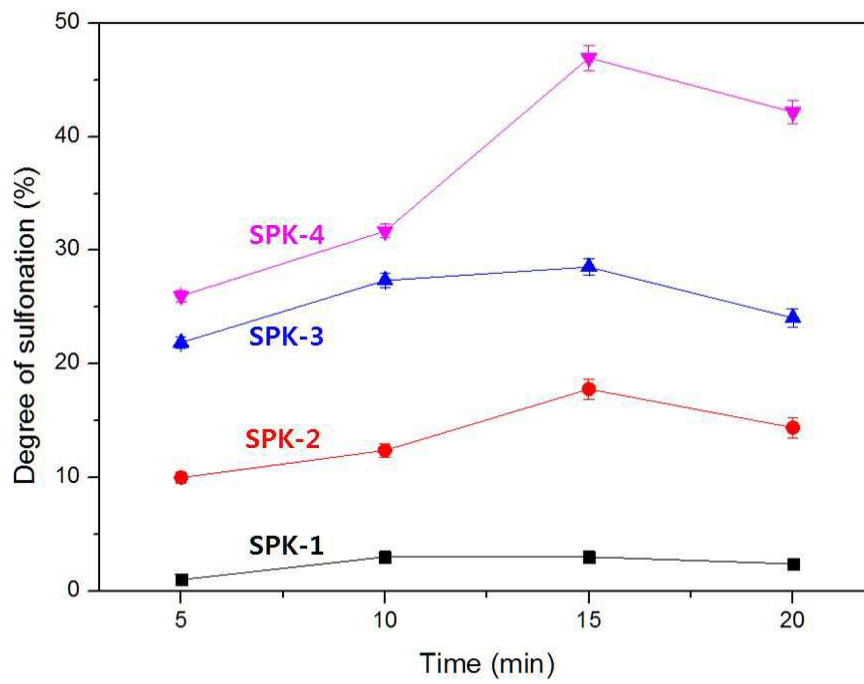
도면3



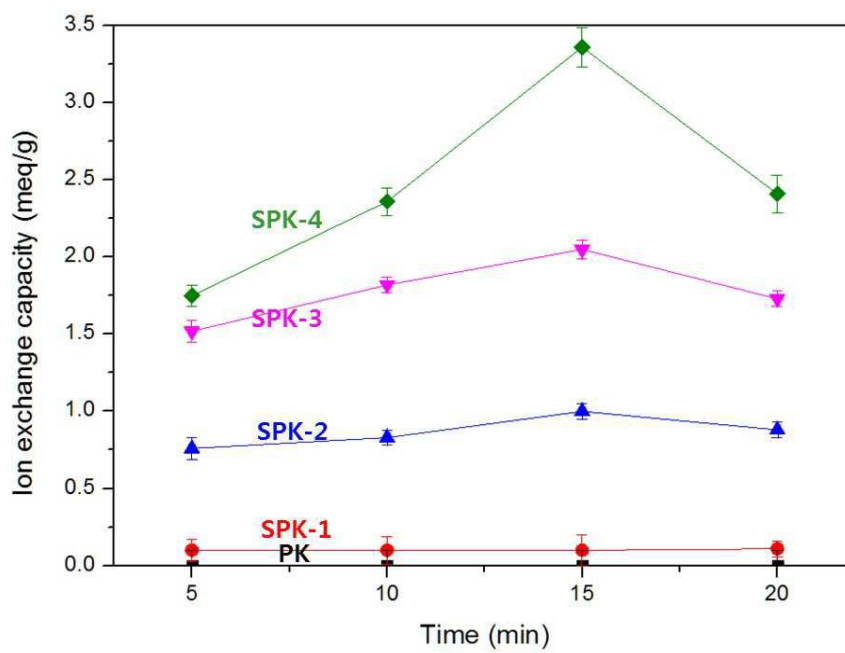
도면4



도면5



도면6



도면7

