

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0122132 (43) 공개일자 2012년11월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 20/10 (2006.01) C08F 20/06 (2006.01) C08F 2/18 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)	
(21) 출원번호 10-2011-0040135	(72) 발명자 황택성 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 404동 1703호 (전민동, 엑스포아파트)	
(22) 출원일자 2011년04월28일 심사청구일자 2011년04월28일	백영민 대전 서구 삼천동국화아파트 505동 101호 곽노석 대전광역시 대덕구 오정로52번길 44 (오정동)	
	(74) 대리인 김중관, 권오식, 박창희	

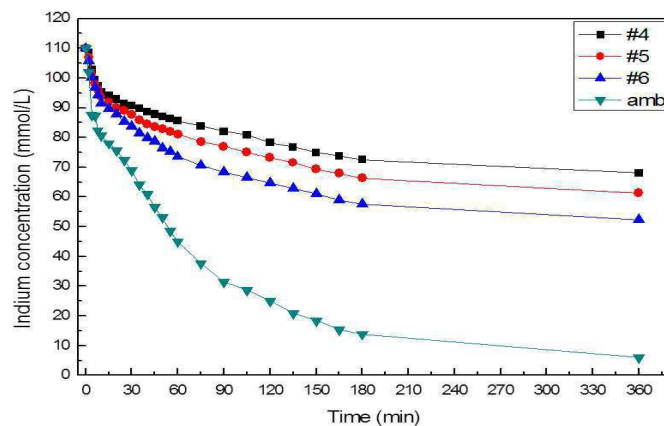
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **팽윤성과 흡착성이 우수한 인듐희수용 이온교환수지 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 팽윤성과 흡착성이 우수한 이온교환수지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 카르복실산이 있는 단량체 아크릴산계와 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate)의 현탁중합을 통하여 이온교환수지를 제조함을 목적으로 한다. 본 발명은 기공의 형성으로 비표면적이 상승하여 고흡착성의 성질을 가지며, 아크릴기를 함유하고 있어 고 팽윤성을 가지는 특징이 있다. 본 발명은 해수에서 인듐의 흡착에 응용이 가능하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

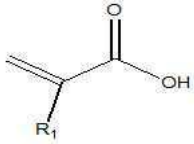
과제고유번호	1345124464/2010-1488
부처명	교육과학기술부
연구사업명	미래유망융합기술파이어사업
연구과제명	나노그리드 소재를 이용한 chemical free 회수기술개발
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2010.07.01 ~ 2011.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	1345142384/2010-1506
부처명	교육과학기술부
연구사업명	지역기초연구활성화(지역혁신인력양성)
연구과제명	특정이온 선택성 CDI 전극 원천소재 제조 및 녹색 응용 기술 개발
주관기관	(주)시온텍
연구기간	2010.07.01 ~ 2011.04.30

특허청구의 범위

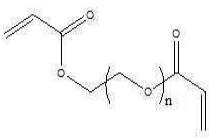
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 아크릴산 단량체와 가교제로서의 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA)를 현탁중합시켜 인듐 회수용 이온교환수지를 제조하는 방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식에서,

R₁은 H 또는 메틸기를 나타내고;

n은 7 내지 14의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 개시제의 용매로서 톨루엔(Toluene)이 사용되는 것을 특징으로 하여 인듐 회수용 이온교환수지를 제조하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 아크릴산 단량체는 인듐 회수용 이온교환수지의 총중량을 기준으로 하여 16 중량% 내지 20 중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하여 인듐 회수용 이온교환수지를 제조하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 초음파 세척기를 이용하여 세척하는 후처리 과정을 더 포함하는 것을 특징으로 하여 인듐 회수용 이온교환수지를 제조하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 해수에서 인듐을 흡착하는 것을 특징으로 하여 인듐 회수용 이온교환수지를 제조하는 방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중의 어느 하나의 방법에 따라 제조된 인듐 회수용 이온교환수지.

명세서

기술분야

본 발명은 팽윤성과 흡착성이 우수한 이온교환수지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아크릴산계 단량체와 가교제로서의 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate(PEGDA))의 현탁중합을 통하여 제조된 팽윤성과 흡착성이 우수한 인듐회수용 이온교환수지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 유기금속은 세계적으로 자원의 보유량이 적거나 광물로부터 경제성 있게 추출이 어려운 금속이다. 그러나 유기금속은 다양한 기능을 창출하는 원천성을 가지고 있으며, 구조 소재나 기능 소재로 산업적 수요가 높은 필수 소재이다.
- [0003] 10대 희소 유기금속으로는 망간, 몰리브덴, 코발트, 텅스텐, 티타늄, 리튬, 마그네슘, 인듐, 크롬, 우라늄이 있다.
- [0004] 해수에는 이러한 유기금속이 존재하며, 해수로부터 유기금속을 회수하기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다.
- [0005] 이 중 인듐은 반도체, 도전막, 태양전지 등의 분야에서 사용되고 있으며, 인듐의 대부분은 인듐주석 산화물(indium tin oxide) 또는 인듐아연 산화물(indium zinc oxide)로서 이용되고 있다.
- [0006] 하지만 인듐은 대부분 산업폐기물로부터 인듐산화물의 형태로 회수된다. 인듐 회수법으로는 황화물법[참조예: 일본공개특허 2000-169991호], 수산화물법[참조예: 일본공개특허 2002-69684호], 킬레이트 수지에 의한 방법[참조예: 일본공개특허 2002-308622호], 용매 추출법[참조예: 일본공개특허 2000-212658호] 등이 있다.
- [0007] 또한 도와 메탈스 앤드 마이닝 가부시끼가이샤의 등록특허 10-0940621, (주)티에스엠의 등록특허 10-0932706, 그리고 주식회사 지엠에스 21의 등록특허 10-0725282와 같은 인듐 회수 방법이 있다. 그러나, 이들 공개 또는 등록특허문헌에서 개시하고 있는 방법으로는 해수로부터 인듐을 회수하기에는 적합하지 않다. 따라서 해수에서도 유기금속인 인듐을 회수할 수 있는 방안에 대한 모색이 요구된다.

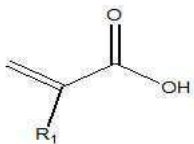
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 한계를 극복하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 팽윤성과 흡착성이 우수하며, 해수로부터도 인듐을 양호하게 회수할 수 있는 인듐 회수용 이온교환수지를 제공하는 데에 있다.

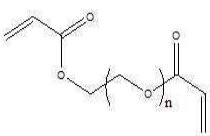
과제의 해결 수단

- [0009] 상기 및 그 밖의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 한 일면은,
- [0010] 하기 화학식 1로 표시되는 아크릴산 단량체와 가교제로서의 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA)를 현탁중합시켜 제조된 인듐 회수용 이온교환수지를 제공한다:
- [0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] [화학식 2]



[0014]

[0015] 상기 화학식에서,

[0016] R₁은 H 또는 메틸기를 나타내고;

[0017] x는 7 내지 14의 정수이다.

[0018] 본 발명의 다른 일면은,

- [0019] (a) 상기 화학식 1로 표시되는 단량체와 상기 화학식 2로 표시되는 가교제를 현탁중합하는 단계; 및
- [0020] (b) 상기 단계 (a)를 통해 생성된 합성물을 초음파 세척기를 이용하여 후처리 하는 단계를 포함하여, 이온교환 수지를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0021] 상기 단계 (a)에서 톨루엔(Toluene)을 개시제의 용매로 사용하여 다공성의 수지를 제조함을 특징으로 한다. 또한 아크릴산계의 단량체는 이온교환수지의 총중량에 대하여 16 중량% 내지 20 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 아크릴산계의 단량체가 16 중량% 미만일 경우에는 중합 후 수지에 이온교환능력을 가진 카르복실산기가 부족하여 흡착 능력이 낮으며, 20 중량%를 초과하는 경우에는 가교반응이 적절히 않아 수지의 형성이 어렵다.
- [0022] 상기 단계 (b)의 후처리 과정에서 초음파 세척기의 사용을 특징으로 한다. 초음파 세척기의 바이브레이션을 이용하여 미반응물에 의해 결합되어 있는 수지를 분리시키며, 기공에 있는 미반응물을 제거한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따라 제조된 이온교환수지는 기공의 형성으로 비표면적이 상승하여 고흡착성의 성질을 가지며, 아크릴기를 함유하고 있어 고팽윤성을 가져, 특히 해수에서 인듐의 흡착에도 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3의 수지에 대한 시간에 따른 인듐의 흡착량 관계를 보여주는 그래프이다.

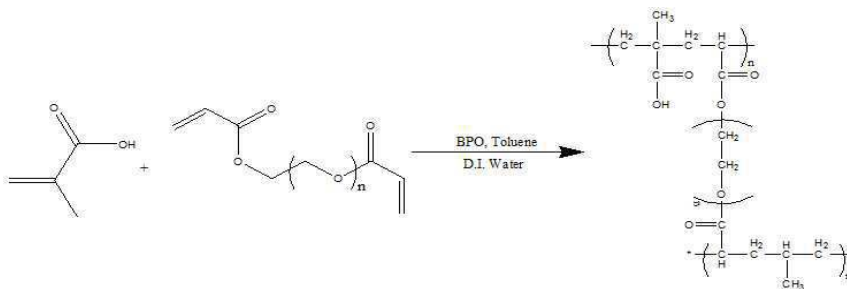
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명의 하기의 실시예로 설명된다. 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0026] 합성 일반

- [0027] 하기에 본 발명의 반응식 1과 반응식 2를 나타내었다.

[0028] 반응식 1



- [0029]
- [0030] 반응식 1은 아크릴산계의 단량체와 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate(PEGDA))를 현탁중합하여 이온교환능력이 있는 이온교환수지를 형성시킨다. 반응식 1에서 R₁은 H 또는 메틸기이고, n은 7 내지 14의 정수이다.

[0031] [제조예 1]

- [0032] 단량체인 메틸아크릴산(methacrylic acid(MAA))과 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate(PEGDA))의 현탁 중합에 의한 MAA-PEGDA의 합성 (MAA-PEGDA 합성)

- [0033] 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구가 부착된 500 ml 용량의 4구 둥근플라스크를 준비한다. 4구 둥근 플라스크에서 용매인 증류수 107.05 g, 안정제 역할을 하는 폴리비닐알코올 0.64 g, 단량체인 메틸아크릴산(MAA) 30.82 g, 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA) 28.75 g을 넣고 교반시켰다. 기공형성을 위해서 톨루엔(toluene) 22.27 g에 개시제인 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide(BPO)) 0.26 g을 용해시킨 후 65℃, 질소 분위기 하에서 개시제 용액을 드라핑 펀넬(dropping funnel)을 이용하여 떨어뜨리면서 6시간 동안 반응을 진행시켰다. 생성된 합성물을 초음파 세척기를 이용하여 에탄올과 톨루엔 그리고 증류수 순으로 후처리를 진행하였다.

[0034] 본 실시예에서 사용된 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA)는 화학식 2에서 n이 14인 값을 갖는 분자량 575 g/mol인 것을 사용하였다.

[0035] [제조예 2 내지 제조예 3]

[0036] 상기 제조예 1과 동일하게 수행하되 사용된 화합물의 양을 하기 표 1과 같이 달리하여 수행하였다.

표 1

제조예	MAA (g)	PEGDA (g)	PVA (g)	BPO (g)	톨루엔 (g)
제조예 1	30.82	28.75	0.64	0.26	22.27
제조예 2	35.22	28.75	0.64	0.26	22.27
제조예 3	39.63	28.75	0.64	0.26	22.27

[0038] [제조예 4 내지 제조예 6]

[0039] 상기 제조예 1과 동일하게 실험하되 함량을 달리하였으며, 단량체를 메타아크릴산(MAA) 대신 아크릴산(acrylic acid(AA))을 사용하였으며, 사용된 화합물과 함량을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

제조예	AA (g)	PEGDA (g)	PVA (g)	BPO (g)	톨루엔 (g)
제조예 4	30.82	28.75	0.64	0.26	22.27
제조예 5	35.22	28.75	0.64	0.26	22.27
제조예 6	39.63	28.75	0.64	0.26	22.27

[0041] [제조예 7 내지 제조예 9]

[0042] 상기 제조예 1과 동일하게 실험하되 화학식 2의 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA)에서 n의 수를 달리하였으며, 사용된 화합물의 함량을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

제조예	PEGDA의 n 수	PEGDA의 분자량 (g/mol)
제조예 7	7	375
제조예 8	10	475

[0044] [실시예 1 내지 실시예 8]

[0045] 상기 제조예 1 내지 제조예 9의 생성된 수지를 이용하여 함수율을 측정하였다.

[0046] 함수율 측정: 제조예 1 내지 제조예 9의 함수율 측정을 위하여 일정 무게를 측정하고 증류수에 24시간 동안 침적시켜 충분히 팽윤시킨 후 표면의 증류수를 제거하고 무게를 측정한 후 하기 수학식 (1)에 대입하여 함수율을 측정하였다.

[0047] [수학식 1]

$$WaterUptake(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

[0048]

[0049] 상기 수학식 1에서, W_{wet} 는 습윤상태의 수지의 무게이며, W_{dry} 는 건조상태의 수지의 무게이며, 측정된 함수율 값은 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

실시예	사용된 제조예	함수율 (%)
실시예 1	제조예 1	88.23
실시예 2	제조예 2	97.68
실시예 3	제조예 3	119.40
실시예 4	제조예 4	92.48
실시예 5	제조예 5	107.26
실시예 6	제조예 6	128.70
실시예 7	제조예 7	75.54
실시예 8	제조예 8	83.26

[실시예 9 내지 실시예 15]

상기 제조예 1 내지 제조예 9를 통해 제조된 수지를 이용하여 이온교환능력을 측정하였다.

이온교환용량 측정: 적정방법을 이용하여 제조예 1 내지 제조예 9의 이온교환용량을 측정하였다. 일정한 무게의 수지를 1 N HCl 표준용액으로 3회 세척하고 증류수로 씻은 후 250 ml 삼각플라스크에 넣고 여기에 1 N NaOH 표준용액 50 ml를 넣고 교반하면서 24시간 동안 반응시켜 평형에 도달시킨 후, 상등액을 5 ml 분취하여 50 ml 삼각플라스크에 넣고 페놀프탈레인 지시약 2?3 방울 적가한 후 교반하면서 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하고 수학적 식 2로 수지의 이온교환용량을 측정하였다.

[수학적 식 2]

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

상기 수학적 식 2에서, V_{HCl} 와 V_{NaOH} 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 부피이며, N_{HCl} 과 N_{NaOH} 은 노르말 농도를 나타내며, 측정된 이온교환용량을 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

실시예	사용된 제조예	이온교환용량 (meq/g○dry)
실시예 9	제조예 1	0.54
실시예 10	제조예 2	0.61
실시예 11	제조예 3	0.69
실시예 12	제조예 4	0.52
실시예 13	제조예 5	0.59
실시예 14	제조예 6	0.64
실시예 15	제조예 7	0.46

[실시예 16 내지 실시예 18]

상기 제조예 1 내지 제조예 3에 대해서 인듐 흡착 실험을 진행하였다. pH 8, 100ppm의 인듐용액에 제조예 1 내지 제조예 3의 수지를 함침하여 시간의 지남이 따라 용액을 분취하였다. 분취한 용액을 ICP(Inductively Coupled Plasma) 장치를 이용하여 인듐의 흡착량을 측정하였다. 측정된 값은 도 1에 나타내었다.

[비교예 1 내지 비교예 3]

상기 제조예 1 내지 제조예 3을 동일하게 수행하되 다공성을 형성시키는 톨루엔(Toluene)을 대신 증류수를 개시제의 용매로 사용하여 다공성이 없는 이온교환수지를 제조하였으며, 실시예 1과 동일하게 이온교환용량을 측정하여 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

비교예	이온교환용량 (meq/g○dry)
비교예 1	0.39

비교예 2	0.44
비교예 3	0.49

도면

도면1

