



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0077281
(43) 공개일자 2020년06월30일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 41/14</i> (2017.01) <i>B01J 20/26</i> (2006.01)
 <i>B01J 20/28</i> (2006.01) <i>B01J 41/04</i> (2017.01)
 <i>B01J 47/014</i> (2017.01) <i>D06M 13/46</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 41/14</i> (2013.01)
 <i>B01J 20/265</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0166644
 (22) 출원일자 2018년12월20일
 심사청구일자 2018년12월20일</p> | <p>(71) 출원인
 충남대학교산학협력단
 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
 황택성
 대전광역시 유성구 죽동로 39, 209-2303(죽동, 죽
 동칸타빌아파트)</p> <p>박은지
 대전광역시 중구 계룡로 852 삼성아파트 21동
 1308호
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 플러스</p> |
|---|--|

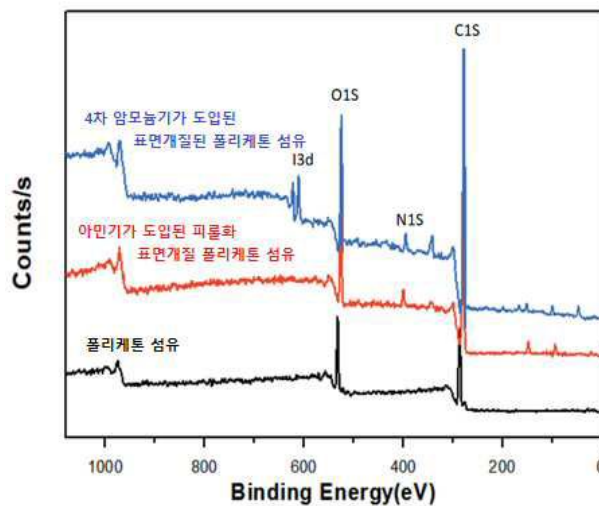
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 제조 방법은 화학 표면개질을 이용함으로써 기존의 이온 교환 섬유의 제조방법보다 간단하고 경제적이라는 이점이 있다. 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제공한다. 본 발명의 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유는 이온 교환 성능이 우수하며, 산성가스의 선택적 제거에 효과적이다. 또한 본 발명은 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 포함하는 흡착체를 제공하며, 이는 다양한 형태로 반도체 클린룸, 공기 정화용 필터, 스크러버 등 다양한 분야에서 응용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/28023 (2013.01)

B01J 41/04 (2013.01)

B01J 47/014 (2017.01)

D06M 13/46 (2013.01)

(72) 발명자

황성연

대전광역시 유성구 대학로 34, 2108호

정윤서

대전광역시 중구 대둔산로364번길 45-6, 502호

김인식

대전광역시 유성구 원신흥남로42번길 50, 203호(원신흥동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G02N05630009302

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 사업화연계기술개발사업(R&BD) 민간투자연계형(도움닫기플랫폼-TOP)

연구과제명 500 ppm 이하 유해물질을 95%이상 제거할 수 있는 폴리케톤 섬유생산 기술 및 기능성 필터
제품 사업화

기 여 율 70/100

주관기관 비비씨 주식회사

연구기간 2017.04.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018BG038010112

부처명 충남대학교 사회맞춤형 산학협력선도대학육성사업단

연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단

연구사업명 산학공동기술개발사업

연구과제명 고내구성 하니컴 플라스틱 소초 제조용 컴파운딩 기술 개발

기 여 율 30/100

주관기관 LINC+사업단

연구기간 2018.07.10 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리케톤 섬유를 2 이상의 아민기를 포함하고 적어도 하나 이상이 1차 아민기인 아민화합물과 반응시켜 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유를 제조하는 단계 및 상기 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유를 알킬 할라이드와 반응시켜 4차 암모늄화 표면개질 폴리케톤 섬유를 제조하는 단계를 포함하는 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 4차 암모늄화 표면개질 폴리케톤 섬유를 강염기성 용액에 침적시키는 단계를 더 포함하는 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 아민화합물은 N,N-다이메틸에틸렌디아민인 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 알킬 할라이드는 메틸 아이오다이드인 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유 표면의 질소 함량은 탄소, 산소 및 질소 함량 100At% 대비 1 내지 15At%인 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 제조방법.

청구항 6

제 1항 내지 5항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유.

청구항 7

제 6항의 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 포함하는 산성가스 제거용 흡착체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 4차 암모늄이 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 산업의 발달로 공장에서 배출되는 유해가스물질에 의한 대기오염이 점차 심각해지고 있다. 이에 따라 유해가스물질을 효과적으로 제거 하기 위한 효율적인 흡착소재의 개발이 요구되고 있다.

[0003] 유해가스의 흡착 제거기술은 물리적 흡착법과 화학적 흡착법이 있다. 물리적 흡착제로는 활성탄과 제올라이트 등이 있고, 화학적 흡착제로는 이온 교환 수지나 이온 교환 섬유 등이 있다.

- [0004] 물리적 흡착제의 경우 가격이 저렴하고 사용이 간편하나 특정 이온이나 성분에 대한 선택성이 낮다는 단점이 있다. 화학적 흡착제 중 이온 교환 수지는 이온 교환 용량이 크고 가격이 저렴하나 분리공정상 압력손실이 커 공정적용에 한계가 있다는 단점을 가지고 있다.
- [0005] 반면 화학적 흡착제 중 이온 교환 섬유는 넓은 표면적, 우수한 기계적 강도의 특징을 가지고 있으며, 이온 교환 수지보다 이온 교환 속도가 빨라 대기상의 유해가스 제거에 효과적인 성능을 가지고 있다.
- [0006] 이러한 이온 교환 섬유의 소재로는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리프로필렌(PP), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 등이 사용되고 있다.
- [0007] 폴리카톤은 비교적 저렴한 일산화탄소와 에틸렌을 모노머로 사용하여 비용 면에서 경쟁력이 있는 소재이며, 내충격성 및 유기용매에 대한 내화학성 또한 우수한 소재이다. 또한 폴리카톤은 카보닐기를 가지고 있어 이를 다양한 관능기로 치환할 수 있고, 이를 이용하여 특정한 화학적 관능기를 폴리카톤에 도입할 수 있다.
- [0008] 이에 착안하여, 특정 이온에 대하여 선택성을 갖는 폴리카톤 이온 교환 섬유 및 이의 제조 방법에 대한 연구에 이르게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제 10-1913118호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 보다 간단하고 경제적인 폴리카톤 이온 교환 섬유의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한 본 발명의 목적은 이온 교환 능력이 우수하고 산성가스의 선택적 제거에 효과적인 폴리카톤 이온 교환 섬유를 제공하는 것이다.
- [0012] 또한 본 발명의 목적은 상술한 이점을 갖는 폴리카톤 이온 교환 섬유를 포함하는 산성가스 제거용 흡착체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리카톤 섬유를 2 이상의 아민기를 포함하고 적어도 하나 이상이 1차 아민기인 아민화합물과 반응시켜 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리카톤 섬유를 제조하는 단계 및 상기 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리카톤 섬유를 알킬 할라이드와 반응시켜 4차 암모늄화 표면개질 폴리카톤 섬유를 제조하는 단계를 포함하는 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리카톤 음이온 교환 섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리카톤 음이온 교환 섬유를 제공한다.
- [0015] 또한 본 발명은 4차 암모늄기가 도입된 폴리카톤 음이온 교환 섬유를 포함하는 산성가스 제거용 흡착체를 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따르면, 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리카톤 음이온 교환 섬유를 제조할 수 있다. 본 발명의 제조방법은 화학 표면개질을 이용함으로써 기존의 이온 교환 섬유 제조방법인 UV, 플라즈마, 방사선 조사법보다 간단하고 경제적이라는 이점을 갖는다.
- [0017] 또한 본 발명에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 음이온 교환 섬유를 제공할 수 있다. 이는 이온 교환 능력이 우수하고 산성가스의 선택적 제거에 효과적이다.
- [0018] 또한 본 발명에 따르면, 상술한 이점을 갖는 4차 암모늄기가 도입된 폴리카톤 음이온 교환 섬유를 포함하는 산

성가스 제거용 흡착체를 제공할 수 있다. 이는 다양한 형태로 반도체 클린룸, 공기 정화용 필터, 스크러버 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 실시예 1의 XPS 분석 결과이다.

도 2는 실시예 1의 SEM 이미지이다.

도 3은 실시예 1 내지 9의 이온 교환 용량을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1, 4, 7 및 비교예 1의 HCl 흡착 특성 시험 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0021] 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 다른 정의가 없다면 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 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. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

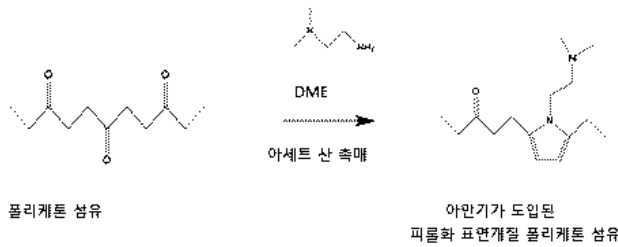
[0022] 본 발명에서의 이온 교환 섬유란 그 구조에 이온 교환성 작용기를 가짐으로써 이온 교환 성능을 갖는 섬유를 말한다.

[0023] 본 발명은 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 제조방법을 제공하는데, 그 제조방법은, 폴리케톤 섬유를 2 이상의 아민기를 포함하고 적어도 하나 이상이 1차 아민기인 아민화합물과 반응시켜 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유를 제조하는 단계 및 상기 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유를 알킬 할라이드와 반응시켜 4차 암모늄화 표면개질 폴리케톤 섬유를 제조하는 단계를 포함한다.

[0024] 본 발명의 제조방법은 화학 표면개질을 이용함으로써, 기존의 이온 교환 섬유 제조방법인 UV, 플라즈마, 방사선 조사법보다 간단하고 경제적이라는 이점을 갖는다.

[0025] 본 발명의 일 예에 따를 때, 상기 4차 암모늄화 표면개질 폴리케톤 섬유를 강염기성 용액에 침적시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 강염기성 용액은 특별히 제한되는 것은 아니지만 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH) 용액일 수 있다. 상기 단계는 보다 구체적으로 상기 4차 암모늄화 표면개질 폴리케톤 섬유를 1.0M의 수산화칼륨 용액에 침적시켜 24시간 진행될 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 단계를 통해 상기 4차 암모늄화 표면개질 폴리케톤 섬유를 강염기인 OH^- 폼으로 치환시킴으로써 보다 효과적으로 산성가스를 흡착 제거할 수 있는 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제조할 수 있다.

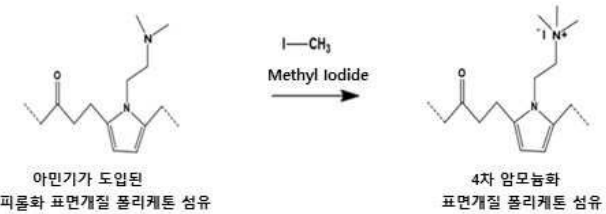
[0026] 본 발명의 일 예에 따를 때, 상기 아민화합물은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 원활한 폴리케톤의 피롤화 반응 및 적정 수준의 아민기 도입을 위하여 N,N-다이메틸에틸렌디아민(DME; N,N-Dimethylethylenediamine)을 사용할 수 있다. 용매로는 다이메틸설폭사이드(DMSO; Dimethyl sulfoxide)를 사용하여 반응을 진행할 수 있다. 이때 농도는 특별히 제한되는 것은 아니지만 1 내지 30v/v%(DME/DMSO)일 수 있고, 보다 구체적으로는 적정 수준의 아민기 도입을 위해 5 내지 12v/v%일 수 있다. 또한 이때 반응시간은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 1 내지 24시간일 수 있고, 보다 구체적으로는 적정 수준의 아민기 도입을 위해 9 내지 15시간일 수 있다. 또한 이때 반응온도는 특별히 제한되는 것은 아니지만 50 내지 100℃일 수 있다. 또한 특별히 제한되는 것은 아니지만 아세트산(acetic acid)을 촉매로 하여 반응을 진행할 수 있다. 하기의 그림은 N,N-다이메틸에틸렌디아민을 아민화합물로 사용하여 폴리케톤을 피롤화한 반응의 메커니즘이다.



[0027]

[0028] 폴리케톤 섬유의 1,4-다이카보닐과 N,N-다이메틸에틸렌다이아민의 1차 아민기가 아세트 산 촉매 조건 하에 반응하여 피롤화가 이루어진다. 그 반응결과 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유가 제조된다.

[0029] 본 발명의 일 예에 따를 때, 상기 알킬 할라이드는 특별히 제한되는 것은 아니지만 메틸 브로마이드(Methyl bromide) 또는 메틸 아이오다이드(Methyl iodide)일 수 있다. 보다 구체적으로 원활한 4차 암모늄화 반응의 진행을 위해 메틸 아이오다이드 일 수 있다. 하기의 그림은 N,N-다이메틸에틸렌다이아민을 아민화합물로 사용하여 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유에 메틸 아이오다이드를 사용하여 4차 암모늄화한 반응의 메커니즘이다.



[0030]

[0031] 피롤에 결합된 아민기와 메틸 아이오다이드가 메틸레이션 반응을 진행하여, 4차 암모늄화 표면개질 폴리케톤 섬유가 제조된다.

[0032] 본 발명의 일 예에 따를 때, 상기 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유 표면의 질소 함량은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 탄소, 산소 및 질소 함량 100At% 대비 1 내지 15At%일 수 있다. 보다 구체적으로는, 후속단계를 통해 적정 수준의 이온 교환 성능 및 산성가스 제거 성능을 갖는 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 음이온 교환 섬유를 제조하기 위해 8 내지 12At%일 수 있다.

[0033] 또한 본 발명은 상술한 제조방법에 의하여 제조되는 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제공한다. 본 발명의 음이온 교환 섬유는 그 구조 내에 이온 교환성 작용기로 4차 암모늄기를 가지며, 후술하는 실시예로부터 이온 교환 성능을 갖는 것을 확인할 수 있다. 본 발명에 따른 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유는 내충격성, 내화학성 및 기계적 강도가 우수한 폴리케톤 섬유를 기반으로 하며, 음이온 교환 성능이 우수한 4차 암모늄기를 가지고 있어 이온 교환 소재로서 다양한 분야에 활용될 수 있다.

[0034] 또한 본 발명은 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 포함하는 산성가스 제거용 흡착체를 제공한다. 본 발명의 흡착체는 상기 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 포함하고 있으면 그 형태는 특별히 제한되지 않으며, 일 예로 실, 직물, 편물, 끈목, 부직포 등의 일반적인 섬유 제품이나 각종 필터 등의 형태를 취할 수 있다. 본 발명의 흡착체는 반도체 클린룸, 공기 정화용 필터, 스�크러버 등의 다양한 분야에 응용될 수 있다.

[0035] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0036] 본 실험에서는 백색의 침상형태인 폴리케톤(Polyketone) 섬유(평균 MW: 200,000, 평균 직경: 0.155mm)를 사용하였다.

[0037] 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유를 제조하는 단계는 냉각기, 온도계, 질소 주입구 및 시료주입구가 부착된 100ml 4구 반응기 안에서 진행되었다. 0.56g의 폴리케톤 섬유를 50ml의 다이메틸설폭사이드(DMSO;

Dimethyl sulfoxide) 용매에 2.79ml의 N,N-다이메틸에틸렌디아민(DME; N,N-Dimethylethylenediamine)을 혼합한 5.29v/v% N,N-다이메틸에틸렌디아민 용액에 침지시켜 반응을 진행하였다. 아세트산(acetic acid) 촉매는 1.44ml 사용하였으며, 70℃의 온도에서 15시간 동안 반응을 진행하였다. 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유를 증류수로 여러 번 세척한 후 50℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0038] 4차 암모늄화 표면개질 폴리케톤 섬유의 제조 단계는 100ml 삼각 플라스크에서 반응을 진행하였다. 상기 건조된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유를 30ml의 메틸 아이오다이드(Methyl iodide)에 침적시키고 실온에서 48시간 동안 교반시켰다. 4차 암모늄화 표면개질 폴리케톤 섬유를 메탄올과 증류수로 여러 번 세척한 후 50℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제조하였다.

[0039] 이 때 반응이 잘 이루어졌는지 확인하기 위하여, X선 광전자 분광법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였다. Thermo Fisher Scientific사(USA)의 MultiLab 2000를 사용하였고, 0eV에서 1200eV까지의 에너지 분석 범위에서 분석하여 그 결과를 도 1에 기재하였다. 도 1로부터 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 결합에너지(Binding energy) 619eV에서 아이오딘(Iodine)의 3d 피크를, 399eV에서 질소(Nitrogen) 1s peak를 확인할 수 있었다. 다만 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유에서는 질소 1s peak를 확인할 수 있었지만 아이오딘 피크는 확인할 수 없었다. 이러한 결과로부터 4차 암모늄화 반응이 성공적으로 진행되었음을 확인할 수 있다.

[0040] 폴리케톤 섬유의 표면 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscopy)을 사용하였다. TESCAN사의 LYRA3 XMU(Czech)를 사용하였으며, 그 결과를 도 2에 기재하였다. 도 2의 (a)는 폴리케톤 섬유, (b)는 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유, (c)는 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 SEM 이미지이다. 도 2에서 보는 바와 표면개질이 진행됨에 따라 폴리케톤 섬유는 그 두께 및 표면 거칠기가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 원인은 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유의 경우 그 표면에 도입된 아민기에 의해 결합구조가 벌크해지기 때문이며, 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 경우 관능기에 의한 분기가 형성되어 그 표면이 불규칙해지기 때문으로 생각된다.

[0041] 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유의 표면 원소 조성을 확인 하기 위해 SEM-EDS(Energy dispersive spectroscopy) 분석을 하였다. TESCAN사의 LYRA3 XMU(Czech)를 사용하였으며, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0042] 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 이온 교환 용량 측정을 위하여 건조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 1.0M 수산화칼륨(KOH) 표준용액이 담긴 100ml 삼각플라스크에 넣고 24시간 교반하여 OH⁻ 폼으로 치환시킨 후, 증류수로 여러 번 세척하고 50℃ 진공오븐에 24시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 OH⁻ 폼 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 0.1M 염산(HCl) 용액에 넣고 24시간 동안 교반시켜 평형에 도달시킨 다음 페놀프탈레인 2 내지 3 방울 적가 하여 0.1M 수산화나트륨(NaOH) 표준용액으로 적정하였다. 아래 식과 같이 이온 교환 용량(IEC; Ion exchange capacity)을 계산하였고, 그 결과를 도 3에 기재하였다.

$$IEC(meq/g) = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl} - C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{W_{dry}}$$

[0043]

[0044] 여기에서 C_{HCl}은 HCl의 농도(mol/L), V_{HCl}는 HCl의 부피(mL)이며, C_{NaOH}는 NaOH의 농도(mol/L), V_{NaOH}는 NaOH의 부피(mL)이다. 또한 W_{dry}는 건조된 섬유의 무게이다.

[0045] 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 산성가스 흡착특성을 확인하기 위해 HCl 흡착시험을 수행하였다. HCl 흡착 성능 시험장치는 가스 발생부, 수분 발생부와 흡착칼럼으로 구성하였다. 밸런스 가스로 질소를 사용하였으며, 가스 발생부는 질량 흐름 제어기(MFC; Mass flow controller)를 이용하여 질소 가스와 HCl 가스가 균일하게 혼합 되고 일정농도로 조절될 수 있도록 하였다. 수분 발생부는 증류수를 질소로 버블링하여 습도를 조절할 수 있도록 하였다. 흡착 칼럼부는 내경 6cm, 길이 70cm 인 아크릴 칼럼을 사용하였다. 질량 흐름 제어기를 이용하여 HCl 농도를 300 ppm으로 조절하고 유량은 5 L/min으로 유지시키면서 HCl 가스 흡착시험을 진행하였다. 흡착시험 장치의 평형상태를 유지하기 위하여 30분 동안 공시험(Blank test)를 수행하였다. 유량과 농도가 평형상태에 도달하였을 때 HCl 가스 300ppm을 흡착 칼럼에 통과시키면서 HCl 가스의 통과 시간을 측정하였다. 이때 흡착칼럼 안의 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유는 5g으로 충전하였다. HCl 가스의 통과시간은 HCl 유출농도가 유입농도의 50%에 해당되는 시점을 기준으로 하였고, HCl 가스의

유입 및 유출농도는 Gastec indicator을 이용하여 검지관의 색깔변화로 유입 및 유출농도를 확인하였다. 흡착 특성 시험의 결과는 도 4에 기재하였다.

실시예 2

[0046]

실시예 1에서 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유 제조단계를 12시간 동안 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제조하였다. 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유의 SEM-EDS 분석 값을 표 1에, 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 이온 교환 용량 분석 결과를 도 3에 기재하였다.

실시예 3

[0047]

실시예 1에서 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유 제조단계를 9시간 동안 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제조하였다. 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유의 SEM-EDS 분석 값을 표 1에, 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 이온 교환 용량 분석 결과를 도 3에 기재하였다.

실시예 4

[0048]

실시예 1에서 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유 제조단계의 N,N-다이메틸에틸렌디아민을의 양을 3.90ml하여 용액의 농도를 7.24v/v%로, 아세트산 촉매의 양을 2.00ml 하여 반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제조하였다. 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유의 SEM-EDS 분석 값을 표 1에 기재하였으며, 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 이온 교환 용량 분석 결과를 도 3에, HCl 가스 흡착 성능 시험 결과는 도 4에 기재하였다.

실시예 5

[0049]

실시예 1에서 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유 제조단계의 N,N-다이메틸에틸렌디아민을의 양을 3.90ml하여 용액의 농도를 7.24v/v%로, 아세트산 촉매의 양을 2.00ml 하여 12시간 동안 반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제조하였다. 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유의 SEM-EDS 분석 값을 표 1에, 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 이온 교환 용량 분석 결과를 도 3에 기재하였다.

실시예 6

[0050]

실시예 1에서 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유 제조단계의 N,N-다이메틸에틸렌디아민을의 양을 3.90ml하여 용액의 농도를 7.24v/v%로, 아세트산 촉매의 양을 2.00ml 하여 9시간 동안 반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제조하였다. 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유의 SEM-EDS 분석 값을 표 1에, 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 이온 교환 용량 분석 결과를 도 3에 기재하였다.

실시예 7

[0051]

실시예 1에서 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유 제조단계의 N,N-다이메틸에틸렌디아민을의 양을 5.57ml로 하여 용액의 농도를 10.02v/v%로, 아세트산 촉매의 양을 2.86ml 하여 반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제조하였다. 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유의 SEM-EDS 분석 값을 표 1에 기재하였으며, 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 이온 교환 용량 분석 결과를 도 3에, HCl 가스 흡착 성능 시험 결과는 도 4에 기재하였다.

실시예 8

[0052]

실시예 1에서 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유 제조단계의 N,N-다이메틸에틸렌디아민을의 양을 5.57ml로 하여 용액의 농도를 10.02v/v%로, 아세트산 촉매의 양을 2.86ml 하여 12시간 동안 반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제조

하였다. 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유의 SEM-EDS 분석 값을 표 1에, 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 이온 교환 용량 분석 결과를 도 3에 기재하였다.

실시예 9

[0053] 실시예 1에서 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유 제조단계의 N,N-다이메틸에틸렌다이아민 양을 5.57ml로 하여 용액의 농도를 10.02v/v%로, 아세트산 촉매의 양을 2.86ml 하여 9시간 동안 반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유를 제조하였다. 제조된 아민기가 도입된 피롤화 표면개질 폴리케톤 섬유의 SEM-EDS 분석 값을 표 1에, 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 이온 교환 용량 분석 결과를 도 3에 기재하였다.

[0054] <비교예 1>

[0055] 실시예 1에서 사용한 폴리케톤 섬유로서, 표면개질을 진행하지 않은 미처리 폴리케톤 섬유이다. SEM-EDS 분석 값을 표 1에, HCl 흡착 성능 시험 결과는 도 4에 기재하였다.

표 1

	C(At%)	O(At%)	N(At%)
비교예 1	79.97	20.03	-
실시예 1	82.09	7.88	10.03
실시예 2	82.6	7.69	9.71
실시예 3	81.3	10.29	8.41
실시예 4	82.92	6.70	10.38
실시예 5	82.64	7.53	9.83
실시예 6	81.28	9.96	8.76
실시예 7	82.04	6.43	11.53
실시예 8	81.95	7.38	10.67
실시예 9	83.41	7.15	9.44

[0057] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 폴리케톤 섬유와 반응하는 N,N-다이메틸에틸렌다이아민 용액의 농도와 반응시간이 증가할수록 질소 함량이 8.41At%에서 11.53At%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

이온 교환 용량 분석 결과

[0059] 도 3으로부터 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유는 N,N-다이메틸에틸렌다이아민 용액의 농도와 반응시간이 증가함에 따라 이온 교환 용량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 친수성을 갖는 아민기가 폴리케톤 섬유 기재 내에 도입되면서 이온 교환 용량이 증가하는 것으로 생각된다. 측정된 이온 교환 용량 값은 최대 1.03 meq/g으로 나타났다. 이러한 이온 교환 용량 값을 통해, 제조된 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유는 이온 교환 섬유로서의 특성을 갖고 있음을 확인할 수 있다.

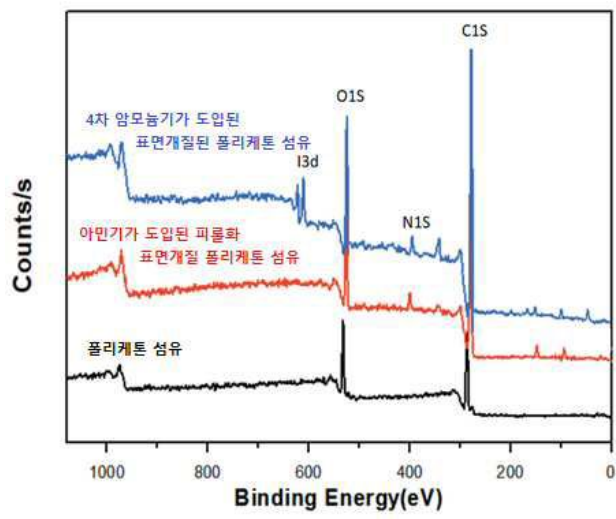
HCl 흡착 특성 시험 결과

[0061] 실시예 1의 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유의 경우 10분, 실시예 4의 경우 25분, 실시예 7의 경우 40분 동안 100% 흡착 효율을 유지하였다. 흡착 효율이 50%인 시점을 기준으로 할 때, 흡착 과과시간은 실시예 1의 경우 38분, 실시예 4의 경우 55분, 실시예 7의 경우 70분으로, 실시예 7의 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유가 HCl에 대한 흡착효율이 가장 큰 것으로 확인되었다. 이로부터 도입된 아민기 및 4차 암모늄기의 양이 증가할수록 흡착 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 반면 비교예 1의 폴리케톤 섬유는 출구 농도에서 바로 300ppm이 검출되어 흡착 효율이 0%임을 확인하였다. 따라서 본 실험에서 제조한 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유는 HCl 가스 선택흡착 소재로 적합하다고 생각된다.

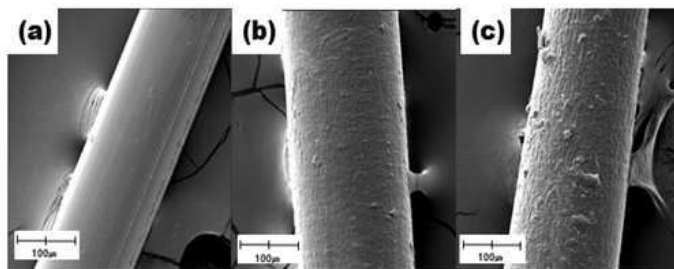
[0062] 상기와 같은 결과로부터 본 발명의 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유는 산성가스를 흡착 제거하는 소재로 개발 가능할 것으로 판단된다. 따라서 본 발명의 4차 암모늄기가 도입된 표면개질 폴리케톤 음이온 교환 섬유는 다양한 형태의 흡착체에 포함되어 반도체 클린룸, 공기 정화용 필터, 스크리버 등 다양한 분야에서 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

도면

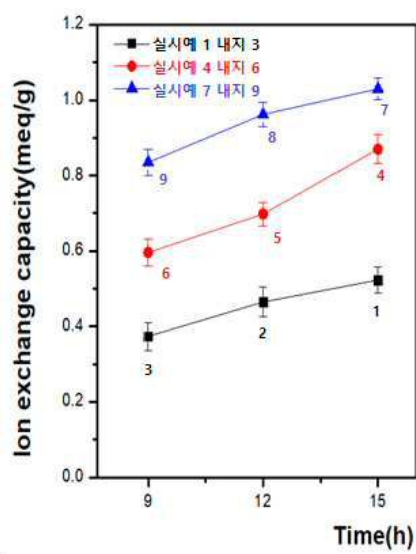
도면1



도면2



도면3



도면4

