



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년01월09일  
(11) 등록번호 10-1815661  
(24) 등록일자 2017년12월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/22 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)  
B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/28 (2006.01)  
B01D 71/40 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)  
C08F 212/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08J 5/2231 (2013.01)  
B01D 67/0093 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0057970

(22) 출원일자 2017년05월10일

심사청구일자 2017년05월10일

(56) 선행기술조사문헌

JP2003082130 A\*

KR101188267 B1\*

JP10245417 A

KR1020100123023 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

장봉준

대전광역시 유성구 대덕대로604번길 11 (도룡동)

김정훈

대전광역시 유성구 어은로 57 131동 1203호 (어은동, 한빛아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이수재

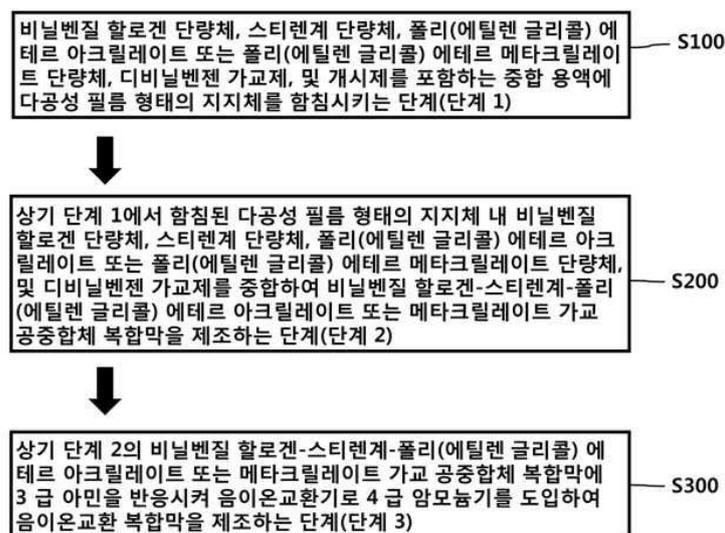
(54) 발명의 명칭 **음전하성 오염물질에 대한 내오염성이 우수한 세공층진 음이온교환 복합막 및 그의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계 반복단위, 스티렌계 반복단위, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위, 및 디비닐벤젠 가교 반복단위를 포함하는 가교 공중합체를 포함하는 음이온교환 복합막을 제공한다.

(뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



본 발명에 따른 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계 반복단위, 스티렌계 반복단위, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위, 및 디비닐벤젠 가교 반복단위를 포함하는 가교 공중합체를 포함하는 세공충전 음이온 교환 복합막은 음전하성 오염물질에 대한 내오염성이 우수하고, 낮은 전기저항, 우수한 이온교환능력, 가공성, 및 유연성을 가질 뿐만 아니라 상기 이온교환능력 및 이온전도도의 조절 또한 매우 용이하다. 또한 종래 음이온교환 복합막에 비하여 제조가 용이하고 제조 가격이 저렴한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

- B01D 69/10* (2013.01)
- B01D 71/28* (2013.01)
- B01D 71/40* (2013.01)
- C02F 1/44* (2013.01)
- C08F 212/06* (2013.01)
- C08J 5/2275* (2013.01)
- C08J 5/2287* (2013.01)

**문수영**

경기도 의정부시 시민로 136

(72) 발명자

**문혜진**

경상북도 경산시 성암로 12길 39-9

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	SI1701-04
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국화학연구원
연구사업명	정부출연 일반사업
연구과제명	(Sub) 부생가스내 화학원료가스 막분리/정제기술
기 여 율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2017.01.01 ~ 2017.12.31

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

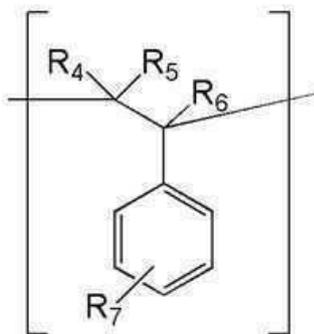
4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계 반복단위 100 중량부;

하기 화학식 3으로 표시되는 스티렌계 반복단위 40 내지 100 중량부;

폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위 10 및 40 중량부; 및

상기 비닐벤질계 반복단위, 스티렌계 반복단위, 및 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위를 포함하는 반복단위 혼합물 100 중량부에 대하여 디비닐벤젠 가교 반복단위 10 중량부 내지 25 중량부;를 포함하는 가교 공중합체를 포함하는 음이온교환 복합막:

<화학식 3>



(상기 화학식 3에서, R<sub>4</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 수소, 할로젠 원소 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 측쇄 알킬기이고, R<sub>7</sub>은 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 상기 알킬기의 수소에 할로젠 원소가 1 내지 3개 치환된 것이다).

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위의 단량체는 분자량이 300 내지 1,500인 것인, 음이온교환 복합막.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 음이온교환 복합막은 다공성 필름 형태의 지지체를 추가로 포함하는 것인, 음이온교환 복합막.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 지지체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인, 음이온교환 복합막.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제1항의 음이온교환 복합막을 포함하는 복합막 모듈.

**청구항 8**

제7항의 복합막 모듈을 이용한 수처리 방법.

**청구항 9**

비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체, 디비닐벤젠 가교제, 및 개시제를 포함하는 중합 용액에 다공성 필름 형태의 지지체를 함침시키는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 함침된 다공성 필름 형태의 지지체 내 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체, 및 디비닐벤젠 가교제를 중합하여 비닐벤질 할로젠-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막을 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 비닐벤질 할로젠-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막에 3 급 아민을 반응시켜 음이온교환기로 4 급 암모늄기를 도입하여 음이온교환 복합막을 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 제1항의 음이온교환 복합막의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 중합 용액은 비닐벤질 할로젠 단량체 100 중량부에 대하여 스티렌계 단량체 40 중량부 내지 100 중량부, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체 10 중량부 내지 40 중량부, 및 상기 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체를 포함하는 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 디비닐벤젠 가교제 10 중량부 내지 25 중량부를 포함하는 것인, 음이온교환 복합막의 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 비닐벤질 할로젠 단량체는 비닐벤질 클로라이드, 비닐벤질 브로마이드, 비닐벤질 아이오다이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함하는 것인, 음이온교환 복합막의 제조방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 단계 2의 중합 반응은 50℃ 내지 100℃의 온도에서 6 시간 내지 24 시간 동안 수행되는 것인, 음이온교환 복합막의 제조방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

상기 단계 3의 3 급 아민은 NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>로서, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 측쇄, 또는 고리 형태의 알킬 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴인 것인, 음이온교환 복합막의 제조방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 3 급 아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디페닐에틸아민, 디에틸페닐아민, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 아민을 포함하는 것인, 음이온교환 복합막의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 음전하성 오염물질에 대한 내오염성이 우수한 세공충전 음이온교환 복합막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 이온교환막은 고분자 분리막의 한 종류로써 막에 도입된 이온교환기(ion-exchangeable group)의 종류에 따라 정전기적 원리를 통해 음이온 또는 양이온을 선택적으로 분리할 수 있다. 상업용으로 사용되고 있는 양이온 교환막의 경우, 이온교환기로서 크게 강산성인 술포산 그룹(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)과 약산성인 카르복실산 그룹(-COO<sup>-</sup>)으로 구별되며, 음이온 교환막의 경우, 주로 강염기성인 4 차 암모늄 그룹(-NH<sup>3+</sup>)을 이온교환기로 갖게 된다.

[0004] 상기 이온교환막을 이용한 분리공정은 증류 또는 화학적인 처리를 이용한 분리방법에 비하여 비교적 고순도의 분리정제가 가능하고, 에너지의 소비가 적으며, 장치가 간단하여 설비투자비가 적을 뿐만 아니라, 연속공정이 가능하여 시간당 처리능력이 우수하다는 점에서 각종 산업분야에서의 분리 정제 공정으로서 주목받고 있다.

[0006] 현재 이온교환막은 인체에 유해한 중금속이나 기타 유해 이온성 물질의 제거를 위한 탈염 또는 정제를 위한 전기투석공정(electrodialysis), 물분해 전기투석공정(water-splitting electrodialysis), 산성 폐액에서 산을 회수하기 위한 확산투석(diffusion dialysis), 해수 또는 지표수의 탈염을 통한 반도체용 또는 발전용 초순수 생산을 위한 전기탈염과정(electrodeionization) 등의 산업분야에 활용될 수 있으며, 그 응용 분야 또한 계속 확대되고 있다. 일반적으로 상용막의 경우에는 높은 이온선택투과성(>0.95 - 0.98), 낮은 전기적 저항(<3.0 - 4.0 Ω/cm<sup>2</sup>), 적절한 함수율, 높은 기계적 강도 및 화학적 내성이 있어야 한다.

[0008] 그러나, 상기 이온교환막의 경우 다양한 공정 중 원수에 포함된 오염원에 의해 이온교환막 표면에 오염물질이 결합, 축적되어 막오염이 발생할 수 있다. 막오염이 일어나게 되면 오염물질이 막 표면과 유로에 축적되어 원수의 흐름을 방해하여 투과도를 감소시킬 수 있고 막의 수명감소, 세정 및 유지비용 증가, 생산수의 수질 저하 등의 문제를 야기시키게 된다.

[0010] 종래, 대한민국 등록특허 제10-0542295호에는 지지체로서 단량체 흡수성과 광가교성의 성질을 동시에 나타내는 비다공성 저밀도 폴리에틸렌 필름을 지지체로 사용하여 비닐벤질 클로라이드, 팽윤 촉진 단량체, 디비닐벤젠 및 광 개시제를 흡수시킨 후, 자외선을 조사하여 중합하고 4 급 아민화 반응을 통하여 음이온교환기를 도입하여 음이온교환막을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 상기 방법을 통해 제조된 이온교환막은 지지체 자체의 강도가 너무 낮고, 이온교환기 도입 후 높은 취성으로 인해 상업적인 생산에는 어려움이 있다.

[0012] 또한, 대한민국 등록특허 제10-099048호에는 스티렌계 단량체, 비닐벤질계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하

는 중합 용액에, 다공성 필름을 함침시켜 중합한 후 암모늄 이온의 도입을 형성하는 일련의 제조공정으로 제조되는 다공성 필름에 스티렌계-비닐벤질계 공중합체가 함유된 음이온교환 복합막이 개시되어 있다. 그러나, 상기 방법에 의해 제조된 음이온교환막은 기계적 강도의 향상을 위한 첨가제를 사용하고 있지 않아 고강도 및 고내충격의 물성 면에서 부족한 문제점이 있다.

[0014] 나아가, 대한민국 등록특허 제10-1188267호에는 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계-스티렌계-올레핀계 공중합체를 포함하여 구성되는 음이온교환 복합막이 개시되어 있다. 상기 음이온교환 복합막은 값비싼 올레핀계 첨가제를 포함하기 때문에 경제적이지 못한 문제가 있으며, 올레핀계 첨가제는 반응성이 떨어져, 상기 공중합체를 제조하기 어려운 문제가 있다. 또한, 상기 음이온교환 복합막은 물성 및 이온전도도가 부족한 문제가 있다.

[0016] 이에, 본 발명자들은 제조공정이 간단하고 제조비용이 저렴하며, 전도성, 기계적 강도 및 내오염성이 우수한 세공충전 음이온교환 복합막의 제조방법에 관심을 가지고 연구를 진행하던 중, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트를 사용하여 제조된 음이온교환 복합막이 우수한 이온교환능력, 낮은 전기저항, 우수한 내오염성 및 유연성을 가짐을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0017] 본 발명의 목적은 음전하성 오염물질에 대한 내오염성이 우수한 세공충전 음이온교환 복합막 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0019] 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계 반복단위, 스티렌계 반복단위, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위, 및 디비닐벤젠 가교 반복단위를 포함하는 가교 공중합체를 포함하는 음이온교환 복합막을 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은
- [0022] 상기 음이온교환 복합막을 포함하는 복합막 모듈을 제공한다.
- [0024] 또한 본 발명은
- [0025] 상기 복합막 모듈을 이용한 수처리 방법을 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명은
- [0028] 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체, 디비닐벤젠 가교제, 및 개시제를 포함하는 중합 용액에 다공성 필름 형태의 지지체를 함침시키는 단계(단계 1);
- [0029] 상기 단계 1에서 함침된 다공성 필름 형태의 지지체 내 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체, 및 디비닐벤젠 가교제를 중합하여 비닐벤질 할로젠-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막을 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0030] 상기 단계 2의 비닐벤질 할로젠-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막에 3 급 아민을 반응시켜 음이온교환기로 4 급 암모늄기를 도입하여 음이온교환 복합막을 제조하는 단계(단계 3);
- [0031] 를 포함하는
- [0032] 음이온교환 복합막의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0033] 본 발명에 따른 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계 반복단위, 스티렌계 반복단위, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위, 및 디비닐벤젠 가교 반복단위를 포함

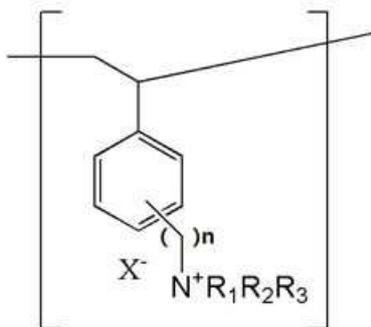
하는 가교 공중합체를 포함하는 세공충전 음이온 교환 복합막은 음전하성 오염물질에 대한 내오염성이 우수하고, 낮은 전기저항, 우수한 이온교환능력, 가공성, 및 유연성을 가질 뿐만 아니라 상기 이온교환능력 및 이온전도도의 조절 또한 매우 용이하다. 또한 종래 음이온교환 복합막에 비하여 제조가 용이하고 제조 가격이 저렴한 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 음이온교환 복합막 제조방법의 단계별 순서도이고,
- 도 2는 본 발명의 실험예 2에 따른 음이온교환 복합막의 전이 시간을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

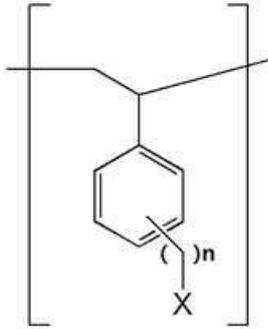
- [0035] 본 발명은
- [0036] 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계 반복단위, 스티렌계 반복단위, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위, 및 디비닐벤젠 가교 반복단위를 포함하는 가교 공중합체를 포함하는 음이온교환 복합막을 제공한다.
- [0038] 이하, 본 발명에 따른 세공충전 음이온교환 복합막에 대하여 상세히 설명한다.
- [0040] 종래 분리막의 표면을 친수성 개질시키는 방법은 별도의 공정, 비용, 및 시간이 소요되기 때문에 경제적이지 못하고, 막오염의 원인이 되는 물질의 특성을 고려하지 않아 막의 내오염성이 저하되는 문제가 있었다. 또한, 막오염의 원인이 되는 물질을 고려하여 특정 물질로 막 표면을 개질시키는 방법은 목적인 만큼 내오염성을 향상시키기 어렵고, 특히 분리막을 산성 또는 염기성용액을 사용하여 세척하면 막 표면에 가교결합하였던 물질이 쉽게 탈리되어 막 물성이 저하되는 문제가 있었다. 막 물성의 저하는 막의 내구성 저하와 직결되고, 분리막의 사용수명을 감소시켜 경제적으로도 유용하지 않다.
- [0042] 반면, 본 발명에 따른 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계 반복단위, 스티렌계 반복단위, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위, 및 디비닐벤젠 가교 반복단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 세공충전 음이온교환 복합막은 음전하성 오염물질에 대한 내오염성이 우수하고, 낮은 전기저항, 우수한 이온교환능력, 이온전도도, 가공성, 및 유연성을 가질 뿐만 아니라 상기 이온교환능력 및 이온전도도의 조절 또한 매우 용이하다.
- [0044] 또한, 종래의 음이온교환 복합막에서 사용되는 값비싼 올레핀계 첨가제를 포함하지 않기 때문에 경제적이며, 올레핀계 첨가제는 반응성이 떨어져 음이온교환 복합막을 형성하기 어려우나, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위의 경우에는 용액 상에 균일하게 잘 녹으며, 공중합이 진행되어 비닐벤질계 반복단위, 스티렌계 반복단위와 가교구조를 형성하여 용액이 고체화된 복합막으로 변화가 일어난 후에도 막 내부에 균일하게 분포할 수 있어, 세공충전 음이온교환 복합막 제조에 용이하다.
- [0046] 본 발명에 따른 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계 반복단위는 하기 화학식 1과 같이 나타낼 수 있다.
- [0048] <화학식 1>



- [0049]
- [0050] 상기 화학식 1에서 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 측쇄이고, X는 할로겐 원소이며, n은 1 내지 3일 수 있다.

[0052] 한편, 상기 4 급 암모늄기가 도입되기 전의 비닐벤질계 반복단위는 암모늄염화 반응 활성 물질로서 사용되며 하기 화학식 2와 같이 나타낼 수 있다.

[0054] <화학식 2>

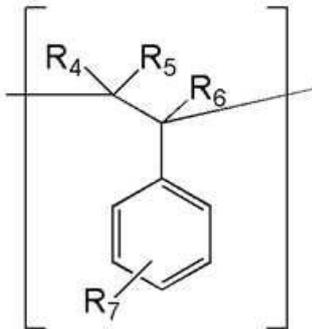


[0055] 상기 화학식 2에서 X는 할로젠 원소이며, n은 1 내지 3일 수 있다.

[0058] 상기 비닐벤질계 반복단위의 단량체는 비닐벤질 클로라이드, 비닐벤질 브로마이드, 비닐벤질 아이오다이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게 상기 비닐벤질계 단량체는 암모늄염화 반응 활성 물질인 비닐벤질 클로라이드일 수 있다.

[0060] 또한, 상기 스티렌계 반복단위는 하기 화학식 3과 같이 나타낼 수 있다.

[0062] <화학식 3>



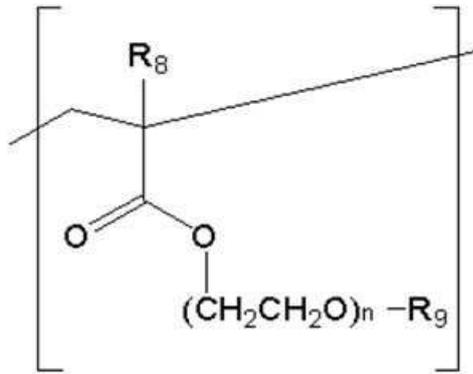
[0063] 상기 화학식 3에서 R<sub>4</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 수소, 할로젠 원소 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 측쇄 알킬기일 수 있으며, R<sub>7</sub>은 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 상기 알킬기의 수소에 할로젠 원소가 1 내지 3개 치환된 것일 수 있다.

[0066] 한편, 상기 스티렌계 반복단위는 암모늄염화 반응 불활성 물질로서 사용되며 상기 스티렌계 반복단위의 단량체는 스티렌을 포함하여 공지된 화합물이면 제한없이 선택하여 사용할 수 있다.

[0068] 상기 암모늄염화 반응 활성인 비닐벤질계 단량체는 음이온교환기를 도입할 수 있는 작용기를 부여함으로써, 상기 가교 공중합체에서 그 조성비가 증가할수록 이온교환능력과 함수율이 증가한다. 또한, 상기 암모늄염화 반응 불활성인 스티렌계 단량체는 음이온교환기의 도입을 저해함으로써, 상기 가교 공중합체에서 그 조성비가 증가할수록 이온교환능력이 낮아지나, 함수율 또한 낮춤으로써 막의 강도를 유지할 수 있다.

[0070] 또한, 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위는 하기 화학식 4와 같이 나타낼 수 있다.

[0072] <화학식 4>



- [0073]
- [0074] 상기 화학식 4에서 R<sub>8</sub>은 수소 또는 탄소수 1의 메틸이고, R<sub>9</sub>는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기일 수 있으며, 상기 n은 1 내지 50이거나, 4 내지 35일 수 있다.
- [0076] 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위는 결사슬에 친수성 고분자인 폴리(에틸렌 글리콜)을 포함하고 있어 음전하성 오염물질이 막 표면에 흡착되는 것을 방지하여 세공충전 음이온교환 복합막의 내오염성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 세공충전 음이온교환 복합막은 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위를 포함함으로써 우수한 유연성을 나타낼 수 있다.
- [0078] 따라서, 상기 세공충전 음이온교환 복합막은 상기 비닐벤질계 반복단위, 스티렌계 반복단위, 및 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위의 조성을 조절함으로써 이온교환능력 및 전기저항을 조절할 수 있으며, 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위의 분자량을 조절함으로써 음전하성 오염물질에 대한 내오염성 및 유연성을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 상기 세공충전 음이온교환 복합막에 있어서, 상기 음이온교환 복합막은 지지체를 추가로 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 가교 공중합체는 지지체에 의하여 지지될 수 있다. 상기 지지체는 기계적 강도 및 내화학성이 우수한 물질일 수 있으며, 예를 들어, 다공성 폴리올레핀계 필름을 사용할 수 있다. 상기 다공성 폴리올레핀계 필름을 지지체로 사용함으로써 상기 세공충전 음이온교환 복합막의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 상기 폴리올레핀계 물질은 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0082] 또한, 상기 가교 공중합체에 있어서 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위의 단량체는 분자량이 약 300 내지 약 1,500일 수 있으며, 바람직하게는 약 500 내지 약 1,500일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위의 단량체는 분자량이 약 300 내지 약 1,500, 약 400 내지 약 1,500, 약 500 내지 약 1,500, 약 600 내지 약 1,500, 약 700 내지 약 1,500, 약 800 내지 약 1,500, 약 900 내지 약 1,500, 약 1,000 내지 약 1,500, 약 1,100 내지 약 1,500, 약 1,200 내지 약 1,500, 약 1,300 내지 약 1,500, 약 1,400 내지 약 1,500, 약 300 내지 약 1,400, 약 300 내지 약 1,300, 약 300 내지 약 1,200, 약 300 내지 약 1,100, 약 300 내지 약 1,000, 약 300 내지 약 900, 약 300 내지 약 800, 약 300 내지 약 700, 약 300 내지 약 600, 약 300 내지 약 500, 또는 약 300 내지 약 400일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 세공충전 음이온교환 복합막은 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위를 포함함으로써 복합막 내부의 자유부피가 증가하여 우수한 유연성을 나타낼 수 있으며, 상기 분자량을 조절함으로써 음전하성 오염물질에 대한 내오염성과 유연성을 용이하게 조절할 수 있다. 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체의 분자량이 300 미만일 경우 세공충전 음이온교환 복합막의 유연성 및 음이온성 오염물질에 대한 내오염성이 떨어질 수 있으며, 1,500 초과일 경우 세공충전 음이온교환 복합막의 친수화도가 지나치게 증가하여 막의 강도가 저하될 수 있다.

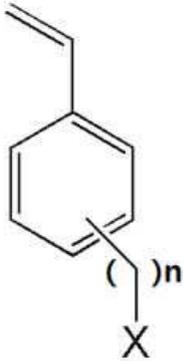
- [0084] 이어서, 상기 가교 공중합체는 디비닐벤젠 가교 반복단위 및 개시제를 포함하며, 상기 디비닐벤젠 가교 반복단위는 최종 복합막의 팽윤도와 가교도를 좌우하는 역할을 한다.
- [0086] 이때, 상기 가교 공중합체는 비닐벤질계 반복단위 100 중량부에 대하여 스티렌계 반복단위 40 중량부 내지 100 중량부 및 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위 10 중량부 내지 40 중량부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위의 함량이 10 중량부 미만인 경우에는 효과가 잘 발휘되지 않아 세공충전 음이온교환 복합막의 내오염성이 향상되기 어려운 문제가 있으며, 40 중량부를 초과하는 경우에는 세공충전 음이온교환 복합막의 친수화도가 지나치게 증가하여 막의 강도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 디비닐벤젠 가교 반복단위의 함량은 상기 비닐벤질계 반복단위, 스티렌계 반복단위, 및 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 반복단위를 포함하는 반복단위 혼합물 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 25 중량부이고, 상기 개시제의 함량은 상기 반복단위 혼합물 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 5 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0089] 나아가, 상기 개시제는 열 가교 중합을 개시할 수 있는 것이라면 제한없이 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드(BPO), 큐밀 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 개시제를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 또는 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 사용할 수 있다.
- [0091] 나아가, 본 발명은
- [0092] 상기 음이온교환 복합막을 포함하는 복합막 모듈 및 상기 복합막 모듈을 이용한 수처리 방법을 제공한다.
- [0094] 상기 음이온교환 복합막을 포함하는 복합막 모듈을 이용한 수처리 방법은 증류 또는 화학적인 처리를 이용한 분리 정제 방법에 비하여 고순도의 분리 정제가 가능하고, 에너지의 소비가 적으며, 장치가 간단하여 설비투자비가 적을 뿐만 아니라, 연속 공정이 가능하여 시간당 처리능력이 우수하다는 점에서 각종 산업분야에서 사용될 수 있다.
- [0095] 특히, 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질 반복단위, 스티렌계 반복단위, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 반복단위를 포함하는 가교 공중합체를 포함하는 음이온교환 복합막을 사용함으로써, 우수한 이온 교환 능력, 기계적 물성, 및 화학적 물성을 나타내며, 제조하는데 있어서 가격이 저렴하기 때문에 경제적이다.
- [0097] 또한, 본 발명은
- [0098] 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체, 디비닐벤젠 가교제, 및 개시제를 포함하는 중합 용액에 다공성 필름 형태의 지지체를 함침시키는 단계(단계 1);
- [0099] 상기 단계 1에서 함침된 다공성 필름 형태의 지지체 내 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체, 및 디비닐벤젠 가교제를 중합하여 비닐벤질 할로젠-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막을 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0100] 상기 단계 2의 비닐벤질 할로젠-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막에 3 급 아민을 반응시켜 음이온교환기로 4 급 암모늄기를 도입하여 음이온교환 복합막을 제조하는 단계(단계 3);
- [0101] 를 포함하는
- [0102] 음이온교환 복합막의 제조방법을 제공한다.
- [0104] 이하, 본 발명에 따른 음이온교환 복합막의 제조방법에 대하여 도 1을 참조하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0106] 먼저, 본 발명에 따른 음이온교환 복합막의 제조방법에 있어서, 단계 1은 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체, 디비닐벤젠 가교제, 및 개시제를 포함하는 중합 용액에 다공성 필름 형태의 지지체를 함침시키는 단계

(S100)이다.

[0108] 구체적으로, 상기 단계 1의 중합 용액은 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 및 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체를 혼합하여 제조한다.

[0110] 이때, 상기 비닐벤질 할로젠 단량체는 하기 화학식 5와 같이 나타낼 수 있다.

[0112] <화학식 5>



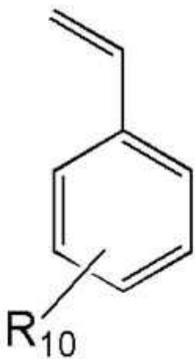
[0113]

[0114] 상기 화학식 5에서 X는 할로젠 원소이며, n은 1 내지 3일 수 있다.

[0116] 한편, 상기 비닐벤질 할로젠 단량체는 암모늄염화 반응 활성 단량체로서 사용되며 비닐벤질 클로라이드, 비닐벤질 브로마이드, 비닐벤질 아이오다이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게 상기 비닐벤질계 단량체는 암모늄염화 반응 활성 물질인 비닐벤질 클로라이드일 수 있다.

[0118] 또한, 상기 스티렌계 단량체는 하기 화학식 6과 같이 나타낼 수 있다.

[0120] <화학식 6>



[0121]

[0122] 상기 화학식 6에서 R<sub>10</sub>은 탄소수 0 내지 3의 알킬기 또는 상기 알킬기의 수소에 할로젠 원소가 1 내지 3개 치환된 것일 수 있다.

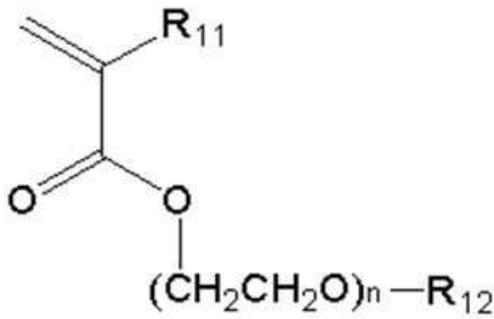
[0123]

[0124] 상기 스티렌계 단량체는 암모늄염화 반응 불활성 단량체로서 사용되며 스티렌을 포함하여 공지된 화합물이면 제한없이 선택하여 사용할 수 있다.

[0126] 상기 암모늄염화 반응 활성인 비닐벤질 할로젠 단량체는 음이온교환기를 도입할 수 있는 작용기를 부여함으로써, 상기 공중합체에서 그 조성비가 증가할수록 이온교환능력과 함수율이 증가한다. 또한, 상기 암모늄염화 반응 불활성인 스티렌계 단량체는 음이온교환기의 도입을 저해함으로써, 상기 공중합체에서 그 조성비가 증가할수록 이온교환능력이 낮아지나, 함수율 또한 낮춤으로써 막의 강도를 유지할 수 있다.

[0128] 또한, 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체는 하기 화학식 7과 같이 나타낼 수 있다.

[0130] <화학식 7>



[0131]

[0132] 상기 화학식 7에서 R<sub>11</sub>은 수소 또는 탄소수 1의 메틸이고, R<sub>12</sub>는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기일 수 있으며, 상기 n은 1 내지 50이거나, 4 내지 35일 수 있다.

[0134] 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체는 겔 사슬에 친수성 고분자인 폴리(에틸렌 글리콜)을 포함하고 있는 단량체로서 음전하성 오염물질이 막 표면에 흡착되는 것을 방지하여 세공충전 음이온교환 복합막의 내오염성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 세공충전 음이온교환 복합막은 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체를 포함함으로써 우수한 유연성을 나타낼 수 있다.

[0136] 이때, 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체는 분자량이 약 300 내지 약 1,500일 수 있으며, 바람직하게는 약 500 내지 약 1,500일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체는 분자량이 약 300 내지 약 1,500, 약 400 내지 약 1,500, 약 500 내지 약 1,500, 약 600 내지 약 1,500, 약 700 내지 약 1,500, 약 800 내지 약 1,500, 약 900 내지 약 1,500, 약 1,000 내지 약 1,500, 약 1,100 내지 약 1,500, 약 1,200 내지 약 1,500, 약 1,300 내지 약 1,500, 약 1,400 내지 약 1,500, 약 300 내지 약 1,400, 약 300 내지 약 1,300, 약 300 내지 약 1,200, 약 300 내지 약 1,100, 약 300 내지 약 1,000, 약 300 내지 약 900, 약 300 내지 약 800, 약 300 내지 약 700, 약 300 내지 약 600, 약 300 내지 약 500, 또는 약 300 내지 약 400일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 세공충전 음이온교환 복합막은 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체를 포함함으로써 복합막 내부의 자유부피가 증가하여 우수한 유연성을 나타낼 수 있으며, 상기 분자량을 조절함으로써 음전하성 오염물질에 대한 내오염성과 유연성을 용이하게 조절할 수 있다. 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체의 분자량이 300 미만일 경우 세공충전 음이온교환 복합막의 유연성 및 음이온성 오염물질에 대한 내오염성이 떨어질 수 있으며, 1,500 초과일 경우 세공충전 음이온교환 복합막의 친수화도가 지나치게 증가하여 막의 강도가 저하될 수 있다.

[0138] 따라서, 상기 세공충전 음이온교환 복합막은 상기 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 및 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체의 조성을 조절함으로써 이온교환능력 및 전기저항을 조절할 수 있으며, 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체의 분자량을 조절함으로써 음전하성 오염물질에 대한 내오염성 및 유연성을 용이하게 조절할 수 있다.

[0140] 한편, 상기 지지체는 기계적 강도 및 내화학성이 우수한 물질일 수 있으며, 예를 들어, 다공성 폴리올레핀계 필름을 사용할 수 있다. 상기 다공성 폴리올레핀계 필름을 지지체로 사용함으로써 상기 세공충전 음이온교환 복합막의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 상기 폴리올레핀계 물질은 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0141] 상기 다공성 필름 형태의 지지체를 상기 중합 용액에 함침시킴으로써, 상기 지지체의 기공을 상기 중합 용액으로 채우고, 각 섬유와 섬유 사이의 공간들의 네트워크 구조들이 가공되는 과정에서 가교되기 때문에 종래의 복합막에 비하여 기계적 강도 및 내화학성이 우수하고 균일한 이온교환 복합막을 제조할 수 있다.

[0143] 또한, 상기 중합 용액은 비닐벤질 할로젠 단량체 100 중량부에 대하여 스티렌계 단량체 40 중량부 내지 100 중

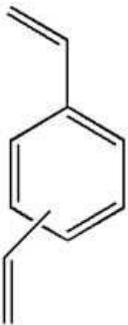
량부, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체 10 중량부 내지 40 중량부를 포함하는 단량체 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체의 함량이 10 중량부 미만인 경우에는 효과가 잘 발휘되지 않아 세공충전 음이온교환 복합막의 내오염성이 향상되기 어려운 문제가 있으며, 40 중량부를 초과하는 경우에는 세공충전 음이온교환 복합막의 친수화도가 지나치게 증가하여 막의 강도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0144] 또한, 상기 중합 용액은 가교제 및 개시제가 포함되며, 상기 가교제의 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 25 중량부이고, 상기 개시제의 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 5 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0145] 바람직하게, 상기 중합 용액 내 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체, 및 가교제의 중량비는 약 6 내지 8 : 약 2 내지 4 : 약 1 내지 3 : 약 0.5 내지 2일 수 있다.

[0147] 한편, 상기 가교제는 최종 복합막의 팽윤도와 가교도를 좌우하는 역할을 하는데, 상기 단량체 혼합물을 가교할 수 있는 것이라면 제한없이 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 디비닐벤젠을 사용할 수 있다. 상기 가교제는 하기 화학식 8과 같이 나타낼 수 있다.

[0149] <화학식 8>



[0150]

[0152] 나아가, 상기 개시제는 열 가교 중합을 개시할 수 있는 것이라면 제한없이 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드(BPO), 큐밀 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 개시제를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 또는 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 사용할 수 있다.

[0154] 다음으로, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 함침된 다공성 필름 형태의 지지체 내 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체, 및 디비닐벤젠 가교제를 중합하여 비닐벤질 할로젠-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막을 제조하는 단계(S200)이다.

[0156] 이때, 상기 단계 2에 앞서 상기 단계 1에서 상기 중합 용액에 다공성 필름 형태의 지지체의 함침은 상온에서 약 30 분 내지 약 24 시간 동안 유지시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 중합 용액에 다공성 필름 형태의 지지체의 함침은 상온에서 약 30 분 내지 약 24 시간, 약 1 시간 내지 약 24 시간, 약 2 시간 내지 약 24 시간, 약 3 시간 내지 약 24 시간, 약 4 시간 내지 약 24 시간, 약 5 시간 내지 약 24 시간, 약 6 시간 내지 약 24 시간, 약 7 시간 내지 약 24 시간, 약 8 시간 내지 약 24 시간, 약 9 시간 내지 약 24 시간, 약 10 시간 내지 약 24 시간, 약 11 시간 내지 약 24 시간, 약 12 시간 내지 약 24 시간, 약 14 시간 내지 약 24 시간, 약 16 시간 내지 약 24 시간, 약 18 시간 내지 약 24 시간, 약 20 시간 내지 약 24 시간, 약 22 시간 내지 약 24 시간, 약 30 분 내지 약 22 시간, 약 30 분 내지 약 20 시간, 약 30 분 내지 약 18 시간, 약 30 분 내지 약 16 시간, 약 30 분 내지 약 14 시간, 약 30 분 내지 약 12 시간, 약 30 분 내지 약 11 시간, 약 30 분 내지 약 10 시간, 약 30 분 내지 약 9 시간, 약 30 분 내지 약 8 시간, 약 30 분 내지 약 7 시간, 약 30 분 내지 약 6 시간, 약 30 분 내지 약 5 시간, 약 30 분 내지 약 4 시간, 약 30 분 내지 약 3 시간, 약 30 분 내지 약 2 시간, 또는 약 30 분 내지 약 1 시간 동안 유지시킬 수 있으며, 바람직하게는 약 1 시간 내지 약 12 시간 동안 유지시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 함침을 상기 시간 동안 충분히 유지시킴으로써 상기 비닐벤질 할로젠 단량체, 스티렌계 단량체, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에

틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체, 가교제, 및 개시제가 충분히 상기 다공성 필름 형태의 지지체에 수착되어 평형 상태에 도달할 수 있다.

- [0158] 이후, 상기 단계 2의 중합 반응을 통하여 비닐벤질 할로젠-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 공중합체 복합막을 제조할 수 있으며, 이때 상기 중합 반응은 약 50℃ 내지 약 100℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 중합 반응은 약 50℃ 내지 약 100℃, 약 60℃ 내지 약 100℃, 약 70℃ 내지 약 100℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 약 90℃ 내지 약 100℃, 약 50℃ 내지 약 90℃, 약 50℃ 내지 약 80℃, 약 50℃ 내지 약 70℃, 약 50℃ 내지 약 60℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 중합 온도가 50℃ 미만일 경우 중합이 원활히 이루어지지 않을 수 있으며, 상기 중합 온도가 100℃ 초과일 경우 제조된 공중합체 복합막의 물성이 저하될 수 있다.
- [0159] 또한, 상기 중합 반응은 약 6 시간 내지 약 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어 상기 중합 반응은 약 6 시간 내지 약 24 시간, 약 8 시간 내지 약 24 시간, 약 10 시간 내지 약 24 시간, 약 12 시간 내지 약 24 시간, 약 14 시간 내지 약 24 시간, 약 16 시간 내지 약 24 시간, 약 18 시간 내지 약 24 시간, 약 20 시간 내지 약 24 시간, 약 22 시간 내지 약 24 시간, 약 6 시간 내지 약 22 시간, 약 6 시간 내지 약 20 시간, 약 6 시간 내지 약 18 시간, 약 6 시간 내지 약 16 시간, 약 6 시간 내지 약 14 시간, 약 6 시간 내지 약 12 시간, 약 6 시간 내지 약 10 시간, 또는 약 6 시간 내지 약 8 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 중합 시간이 6 시간 미만일 경우 중합이 원활히 이루어지지 않을 수 있으며, 상기 중합 시간이 24 시간 초과일 경우 이미 중합이 완성되어 더 이상의 중합 시간은 의미가 없으며, 오히려 제조된 공중합체 복합막의 물성이 저하될 수 있다.
- [0161] 상기 중합 반응이 완료된 후, 상기 공중합체 복합막에 남아있는 미반응 단량체를 유기 용매를 이용하여 세척하여 제거할 수 있으며, 상기 유기 용매는 예를 들어, 테트라하이드로퓨란, 디클로로에탄, 아세톤, 톨루엔, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 유기 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0163] 다음으로, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 비닐벤질 할로젠-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막에 3 급 아민을 반응시켜 음이온교환기로 4 급 암모늄기를 도입하여 음이온교환 복합막을 제조하는 단계(S300)이다.
- [0165] 이때, 상기 단계 3의 3 급 아민은 상기 비닐벤질 할로젠과 반응할 수 있으며 구체적으로 할로젠 원소가 3 급 아민으로 치환되어 4 급 암모늄기가 도입되는 것일 수 있다. 상기 3 급 아민은  $NR_1R_2R_3$ 로서 나타낼 수 있으며, 상기  $R_1$  내지  $R_3$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 측쇄, 또는 고리 형태의 알킬 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 3 급 아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디페닐에틸아민, 디에틸페닐아민, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 아민을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0166] 상기 공중합체 복합막에 상기 3 급 아민만을 반응시킬 수 있으며, 또는 아세톤, 테트라하이드로퓨란 등과 같은 유기 용매에 희석시켜 함께 반응시킬 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0167] 상기 3 급 아민의 농도는 크게 제한이 없다.
- [0169] 또한, 상기 공중합체 복합막과 상기 3 급 아민의 반응은 아민 또는 아민 용액에 상기 공중합체 복합막을 담궈서 약 1 시간 내지 약 36 시간 동안 반응시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반응은 약 1 시간 내지 약 36 시간, 약 2 시간 내지 약 36 시간, 약 4 시간 내지 약 36 시간, 약 6 시간 내지 약 36 시간, 약 8 시간 내지 약 36 시간, 약 10 시간 내지 약 36 시간, 약 12 시간 내지 약 36 시간, 약 14 시간 내지 약 36 시간, 약 16 시간 내지 약 36 시간, 약 18 시간 내지 약 36 시간, 약 20 시간 내지 약 36 시간, 약 22 시간 내지 약 36 시간, 약 24 시간 내지 약 36 시간, 약 26 시간 내지 약 36 시간, 약 28 시간 내지 약 36 시간, 약 30 시간 내지 약 36 시간, 약 32 시간 내지 약 36 시간, 약 34 시간 내지 약 36 시간, 약 1 시간 내지 약 34 시간, 약 1 시간 내지 약 32 시간, 약 1 시간 내지 약 30 시간, 약 1 시간 내지 약 28 시간, 약 1 시간 내지 약 26 시간, 약 1 시간 내지 약 24 시간, 약 1 시간 내지 약 22 시간, 약 1 시간 내지 약 20 시간, 약 1 시간 내지 약 18 시간, 약 1 시간 내지 약 16 시간, 약 1 시간 내지 약 14 시간, 약 1 시간 내지 약 12 시간, 약 1 시간 내지 약 10 시간, 약 1 시간 내지 약 8 시간, 약 1 시간 내지 약 6 시간, 약 1 시간 내지 약 4 시간, 또는 약 1 시간 내지 약 2 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 바람직하게 약 12 시간 내지 약 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

- [0171] 상기 반응이 완료된 후에, 상기 공중합체 복합막에 남아있는 미반응 아민을 제거하기 위하여 초순수 또는 유기 용매로 상온에서 수차례 세척하고, 상기 초순수 또는 유기 용매에 하루정도 담근 후에 다시 수차례 세척함으로써 4 급 암모늄기가 도입된 음이온교환 복합막을 제조할 수 있다.
- [0173] 상기 제조방법에 따라 제조된 음이온교환 복합막은 이온교환용량이 우수하고, 막두께가 얇으면서 고강도 내구성을 가지는 다공성 필름 형태의 지지체를 사용함으로써 향상된 기계적 물성을 나타낸다. 또한, 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 에테르 메타크릴레이트 단량체를 첨가하지 않은 음이온교환 복합막에 비해, 높은 연신율을 가짐으로써 취성이 크게 낮아져 강도가 개선되고, 낮은 막 면적 저항을 가짐으로써 우수한 이온전도도를 나타내며, 막의 유연성이 증가하여 전체적인 막의 이온분포도가 향상되는 효과가 있다.
- [0175] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 통해 더욱 상세히 설명한다.
- [0177] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0179] <실시예 1> 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트를 포함하는 세공충전 음이온교환 복합막의 제조 - 1
- [0181] 단계 1: 분자량 300을 가지는 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 단량체를 이용하여 비닐벤질 클로라이드 단량체 : 스티렌 단량체 : 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 단량체 : 디비닐벤젠 가교제를 45 : 30 : 10 : 15의 중량비로 혼합하고, 상기 단량체 혼합물 100 중량%에 대하여 개시제로서 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 1 중량%를 혼합하여 중합 용액을 제조하였다. 그 후, 두께 약 100  $\mu\text{m}$  다공성 필름 형태의 폴리(에틸렌) 지지체를 상기 중합 용액에 4 시간 동안 침지시켜 포화 함침되게 하였다.
- [0183] 단계 2: 상기 단계 1에서 중합 용액이 함침된 다공성 폴리에틸렌 지지체를 PET 필름에 놓고 다른 PET 유리판으로 덮은 후 이를 유리판 사이에 끼워넣어 막이 일정한 두께를 가질 수 있도록 하였다. 이를 오븐에 넣어 80  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 24 시간 동안 열중합 가교를 수행하여 공중합체 복합막 전구체를 제조하였다. 중합이 완료되면 상기 공중합체 복합막 전구체를 PET 필름으로부터 분리하여 상온의 테트라하이드로퓨란에 담귀 1 시간 동안 방치한 후, 미반응 단량체를 제거하여 비닐벤질 클로라이드-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막을 제조하였다.
- [0185] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 공중합체 복합막을 25 부피%의 트리메틸아민 수용액과 75 부피%의 아세톤이 1:3의 부피비로 혼합된 혼합 용액에 침지시키고, 상온에서 24 시간 동안 4차 암모늄염화 반응을 수행하였다. 상기 4차 암모늄염화 반응이 완료되면, 반응이 완료된 복합막에 남아있는 미반응 트리메틸아민을 제거하기 위하여 초순수로 상온에서 여러 번 세척하고 다시 초순수에 하루정도 담귀 다시 수차례 세척하여 상기 비닐벤질 클로라이드의 클로라이드 자리에 4 급 암모늄기( $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ )가 도입된 음이온교환 복합막을 제조하였다. 상기 과정을 통하여, 막 전체 두께가 약 110  $\mu\text{m}$ 인, 다공성 폴리에틸렌 필름을 지지체로 하는 비닐벤질계-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 가교 음이온교환 복합막을 제조하였다.
- [0187] <실시예 2> 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트를 포함하는 세공충전 음이온교환 복합막의 제조 - 2
- [0189] 단계 1: 분자량 500을 가지는 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 단량체를 이용하여 비닐벤질 클로라이드 단량체 : 스티렌 단량체 : 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 단량체 : 디비닐벤젠 가교제를 45 : 30 : 10 : 15의 중량비로 혼합하고, 상기 단량체 혼합물 100 중량%에 대하여 개시제로서 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 1 중량%를 혼합하여 중합 용액을 제조하였다. 그 후, 두께 약 100  $\mu\text{m}$  다공성 필름 형태의 폴리(에틸렌) 지지체를 상기 중합 용액에 4 시간 동안 침지시켜 포화 함침되게 하였다.
- [0191] 단계 2: 상기 단계 1에서 중합 용액이 함침된 다공성 폴리에틸렌 지지체를 PET 필름에 놓고 다른 PET 유리판으로 덮은 후 이를 유리판 사이에 끼워넣어 막이 일정한 두께를 가질 수 있도록 하였다. 이를 오븐에 넣어 80  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 24 시간 동안 열중합 가교를 수행하여 공중합체 복합막 전구체를 제조하였다. 중합이 완료되면 상기 공중합체 복합막 전구체를 PET 필름으로부터 분리하여 상온의 테트라하이드로퓨란에 담귀 1 시간 동안 방치한 후, 미반응 단량체를 제거하여 비닐벤질 클로라이드-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막을 제조하였다.

- [0193] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 공중합체 복합막을 25 부피%의 트리메틸아민 수용액과 75 부피%의 아세톤이 1:3의 부피비로 혼합된 혼합 용액에 침지시키고, 상온에서 24 시간 동안 4차 암모늄염화 반응을 수행하였다. 상기 4차 암모늄염화 반응이 완료되면, 반응이 완료된 복합막에 남아있는 미반응 트리메틸아민을 제거하기 위하여 초순수로 상온에서 여러 번 세척하고 다시 초순수에 하룻밤 정도 담궈 다시 수차례 세척하여 상기 비닐벤질 클로라이드의 클로라이드 자리에 4 급 암모늄기(-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)가 도입된 음이온교환 복합막을 제조하였다. 상기 과정을 통하여, 막 전체 두께가 약 110 μm인, 다공성 폴리에틸렌 필름을 지지체로 하는 비닐벤질계-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 가교 음이온교환 복합막을 제조하였다.
- [0195] <실시예 3> 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트를 포함하는 세공충전 음이온교환 복합막의 제조 - 3
- [0197] 단계 1: 분자량 950을 가지는 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 단량체를 이용하여 비닐벤질 클로라이드 단량체 : 스티렌 단량체 : 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 단량체 : 디비닐벤젠 가교제를 45 : 30 : 10 : 15의 중량비로 혼합하고, 상기 단량체 혼합물 100 중량%에 대하여 개시제로서 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 1 중량%를 혼합하여 중합 용액을 제조하였다. 그 후, 두께 약 100 μm 다공성 필름 형태의 폴리에틸렌 지지체를 상기 중합 용액에 4 시간 동안 침지시켜 포화 함침되게 하였다.
- [0199] 단계 2: 상기 단계 1에서 중합 용액이 함침된 다공성 폴리에틸렌 지지체를 PET 필름에 놓고 다른 PET 유리판으로 덮은 후 이를 유리판 사이에 끼워넣어 막이 일정한 두께를 가질 수 있도록 하였다. 이를 오븐에 넣어 80 °C의 온도에서 24 시간 동안 열중합 가교를 수행하여 공중합체 복합막 전구체를 제조하였다. 중합이 완료되면 상기 공중합체 복합막 전구체를 PET 필름으로부터 분리하여 상온의 테트라하이드로퓨란에 담궈 1 시간 동안 방치한 후, 미반응 단량체를 제거하여 비닐벤질 클로라이드-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 가교 공중합체 복합막을 제조하였다.
- [0201] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 공중합체 복합막을 25 부피%의 트리메틸아민 수용액과 75 부피%의 아세톤이 1:3의 부피비로 혼합된 혼합 용액에 침지시키고, 상온에서 24 시간 동안 4차 암모늄염화 반응을 수행하였다. 상기 4차 암모늄염화 반응이 완료되면, 반응이 완료된 복합막에 남아있는 미반응 트리메틸아민을 제거하기 위하여 초순수로 상온에서 여러 번 세척하고 다시 초순수에 하룻밤 정도 담궈 다시 수차례 세척하여 상기 비닐벤질 클로라이드의 클로라이드 자리에 4 급 암모늄기(-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)가 도입된 음이온교환 복합막을 제조하였다. 상기 과정을 통하여, 막 전체 두께가 약 110 μm인, 다공성 폴리에틸렌 필름을 지지체로 하는 비닐벤질계-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 가교 음이온교환 복합막을 제조하였다.
- [0203] <비교예 1> 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트를 포함하지 않는 음이온교환 복합막의 제조
- [0205] 상기 실시예 1의 단계 1에서 중합 용액 제조시 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트를 코모노머로 사용하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 음이온교환 복합막을 제조하였다.
- [0207] <비교예 2> 페이스트법에 의해 제조된 막
- [0209] 시중에서 구입할 수 있는 종래의 페이스트법에 의해 제조된 상용막(일본 아스토포사, AMX, 두께: 약 140 μm)을 준비하였다.
- [0211] <비교예 3> 올레핀 첨가제를 함유한 음이온교환 복합막의 제조
- [0213] 단계 1: 비닐벤질 클로라이드 : 스티렌 : 디비닐벤젠을 60 : 25 : 15의 중량비로 혼합하고, 단량체 혼합물 100 중량%에 대하여 개시제로서 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 1 중량%로 조절하여 포함시킨 중합 용액에 올레핀계 첨가제로 1-헥센을 50 : 50의 중량비로 혼합하여 중합 용액을 제조하였다. 그 후, 두께가 약 180 μm인 직물형태의 폴리에틸렌 지지체를 상기 중합 용액에 4 시간 동안 침지시켜 포화 함침되게 하였다.
- [0215] 단계 2: 상기 단계 1에서 중합 용액이 함침된 폴리에틸렌 지지체를 사각 유리판에 놓고 또 다른 유리판으로 덮은 후 중합 용액의 손실을 막기 위해 테이프으로 밀봉하였다. 이를 오븐에 넣어 65 °C의 온도에서 16 시간 동안 중합을 수행하였다. 중합이 완료되면 막을 유리판으로부터 분리하여 상온의 테트라하이드로퓨란에 담궈 12 시간 동안 방치한 후, 다시 테트라하이드로퓨란에 담궈 수 차례 세척하여 미반응 단량체를 제거하여 비닐벤질 클로라이드-스티렌계 공중합체 및 올레핀계 첨가제를 포함하는 복합막을 제조하였다.
- [0217] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 복합막을 25 부피%의 트리메틸아민 수용액과 75 부피%의 아세톤이 1:3의 부피

비로 혼합된 혼합 용액에 침지시키고 상온에서 24 시간 동안 아민화하였다. 아민화 반응이 완료되면, 반응이 완료된 복합막에 남아있는 미반응 트리메틸아민을 제거하기 위하여 초순수로 상온에서 여러 번 세척하고 다시 초순수에서 밤새 담궈 다시 수차례 세척하여 상기 비닐벤질 클로라이드의 클로라이드 자리에 4 급 암모늄기(-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)가 도입된 음이온교환 복합막을 제조하였다. 상기 과정을 통하여, 막 전체 두께가 약 230 μm인, 폴리 에틸렌을 지지체로 하는 올레핀이 첨가된 비닐벤질계-스티렌계 음이온교환 복합막을 제조하였다.

[0219] <실험예 1> 음이온교환 복합막의 특성 분석

[0220] 본 발명에 따른 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 공중합체로 구성되는 음이온교환 복합막의 향상된 특성을 확인하기 위하여, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 음이온교환 복합막의 함수율, 이온교환용량(IEC) 및 막 면적 저항을 하기 실험을 수행하여 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0222] 먼저, 음이온교환 복합막의 함수율은 음이온교환 복합막을 초순수에 24 시간 이상 침적시켜 막을 충분히 팽윤시킨 후 표면 물기를 조심스럽게 닦아내고 늘어난 무게 W<sub>1</sub>(g)을 측정하고, 이것을 24 시간 동안 120 °C의 온도로 설정된 진공 오븐에 건조시킨 후, 건조 무게를 W<sub>2</sub>(g)를 측정하여 하기 수학적 식 1에 의해 함수율(%)을 계산하였다.

[0224] <수학적 식 1>

$$\text{함수율}(\%) = \left[ \frac{(W_1 - W_2)}{W_2} \right] \times 100$$

[0225]

[0227] 또한, 음이온교환 복합막의 이온교환용량을 계산하기 위해, 음이온교환 복합막의 건조 무게를 측정한 후, 1.0 M의 염화나트륨(NaCl) 용액에 24 시간 동안 침지시켜 4 급 암모늄기를 -N<sup>+</sup>(R)Cl<sup>-</sup> 형태로 완전히 치환시켰다. 그 후, 다시 0.5 M의 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 용액에 24 시간 동안 침적시켜 N<sup>+</sup>(R)<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 치환하고 상기 용액에 이온기에서 떨어져 나온 용액 중에 분포하고 있는 염소이온(Cl<sup>-</sup>)을 질산은(AgNO<sub>3</sub>)으로 염화은(AgCl) 침전이 발생할 때까지 적정하여 소모된 질산은의 양(mL)을 측정하고, 하기 수학적 식 2에 의해 이온교환용량(IEC, 단위 meq/g)을 계산하였다.

[0229] <수학적 식 2>

$$\text{이온 교환 용량}(\text{meq/g}) = \frac{V \times C}{W_y}$$

[0230]

[0231] (상기 수학적 식 2에 있어서, W<sub>y</sub>는 건조된 막의 무게, V는 소모된 질산은(AgNO<sub>3</sub>)의 양, C는 적정에 사용된 질산은(AgNO<sub>3</sub>) 용액의 농도를 나타낸다).

[0233] 나아가, 음이온교환 복합막의 막 면적 저항은 0.5 M의 염화나트륨(NaCl) 수용액에서 LCR 미터의 2-칸막이 셀(2-compartment cell)을 이용해 평형을 이룬 막의 전기저항 (R<sub>1</sub>)을 측정한 후, 막을 제거한 전해질 용액만의 전기저항 (R<sub>2</sub>)을 측정하여 다음 수학적 식 3에 의해 전기저항 값을 계산하였다.

[0235] <수학적 식 3>

$$\text{전기저항} (\Omega \times \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \times A$$

[0236]

[0237] (상기 수학적 식 3에 있어서, R<sub>1</sub>은 셀에 장착된 이온교환막과 전해질을 포함한 전기저항, R<sub>2</sub>는 막을 제거한 전해질만의 저항, A는 막의 유효면적을 나타낸다.)

[0239] 더욱 나아가, 음이온교환 복합막의 선택성을 나타내는 이동수는 막 전위(potential)를 이용하여 측정할 수 있다. 음이온교환 복합막의 전위를 측정하기 위해서 2개의 실로 나누어진 전기화학 셀 사이에 측정하고자 하는 막을 끼우고, 양쪽에 각각 0.1 M NaCl과 0.01 M NaCl의 서로 다른 농도의 전해질을 채운 뒤 이온교환막 사이의 전위차(ΔE)를 측정하였다. 전위차와 음이온교환 복합막의 이동수와의 다음 수학적 4와 같은 관계식이 성립되며, 식으로부터 막의 이동수(t)를 계산할 수 있다.

[0241] <수학적 4>

[0242] 
$$\Delta E = (2t-1) \times (RT/F) \times \ln(a_1/a_2)$$

[0243] (상기 수학적 4에 있어서, ΔE는 농도차에 의해 생긴 전위차, t는 이동수, R은 기체상수(=8.314J/Kmol), T는 절대온도, F는 패러데이 상수(=96485 C/mol), a<sub>1</sub>과 a<sub>2</sub>는 사용한 전해질의 농도를 나타낸다.)

[0245] 또한, 음이온교환 복합막의 유연성을 알아보기 위하여, 오븐에서 완전히 건조시킨 음이온교환 복합막의 연신율을 Series IX Automated Materials System을 사용하여 측정하였다.

표 1

[0247]

구분	실시에			비교예			
	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2 (상용막, AMX)	비교예 3	
PEGMA 분자량	300	500	950	-	-	-	
중합 용액 성분 (중량%)	스티렌	30	30	30	40	-	25
	비닐벤질 클로라이드	45	45	45	45	-	60
	PEGMA	10	10	10	-	-	-
	디비닐벤젠	15	15	15	15	-	15
물성	이온교환 용량 (meq/g)	2.0	2.0	2.0	2.2	2.4	3.8
	함수율 (%)	29.9	31.5	33.0	27.8	25	25
	막면적 저항 (Ω · cm <sup>2</sup> )	1.72	1.68	1.61	1.96	3.6	2.7
	이동수	>0.95	>0.97	>0.96	>0.95	>0.95	-
	연신율 (%)	37.64	40.46	44.18	25.31	15	-

[0249] 상기 표 1에서 상기 PEGMA는 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트이며, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 중합 용액 제조에 300, 500, 950의 분자량을 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트가 사용된 실시예 1 내지 3의 음이온교환 복합막들을 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트를 사용하지 않은 비교예 1, 상용막인 비교예 2, 및 올레핀계 첨가제가 사용된 비교예 3과 상호 비교하였다.

[0250] 그 결과, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 음이온교환 복합막은 고강도의 다공성 폴리에틸렌 필름을 지지체로 사용하고, 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트를 포함함으로써 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 막보다 높은 함수율을 가짐으로써 이온의 이동이 용이해져 막 면적 저항이 낮아지는 효과를 확인할 수 있었다. 또한, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 음이온교환 복합막은 상이한 분자량을 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트를 포함하지만, 비교예 1과 비교하여 이온교환용량에 큰 차이가 나타나지 않기 때문에 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트의 분자량은 이온교환용량에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0252] 나아가, 본 발명의 실시예 1 내지 3 음이온교환 복합막은 낮은 막 면적 저항을 가짐으로써 이온전도도가 개선될 뿐만 아니라 선형의 결사슬을 가지는 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트의 분자량이 증가함에 따라 막 내의 자유부피가 증가하여 유연성이 증가하는 효과를 확인할 수 있었다. 실시예 1 내지 3의 연신

율은 모두 35% 이상으로 비교예 1 내지 2와 비교하였을 때 막의 취성이 매우 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0254] <실험예 2> 음이온 교환막의 내오염성 분석

[0255] 음이온교환 복합막에 있어서, 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트의 유, 무와 분자량에 따른 음이온성 오염물질에 대한 내오염성을 확인하기 위하여, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 에서 제조된 음이온교환 복합막의 전이 시간(transition time)을 실험을 수행하여 측정하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0257] 먼저, 음이온교환 복합막의 내오염성 평가는 음이온성 오염물질인 소듐 도데실벤젠설퍼네이트(sodium dodecylbenzenesulfonate, SDBS)를 사용하였으며, 0.05 M의 NaCl 전해질 용액에서 임계 미셀 농도(critical micelle concentration, CMC) 이상의 농도로 제조하여 진행하였다.

[0259] 또한, 음이온교환 복합막의 내오염성은 막이 오염되기 까지 걸리는 시간을 나타내는 전이 시간을 측정하여 나타낼 수 있다. 전이 시간을 측정하기 위해서 2-칸막이 셀 사이에 이온교환막을 위치시키고, 양극 셀에는 0.05 M의 NaCl 전해질 용액을, 음극 셀에는 0.05 M의 NaCl 전해질 용액에 음이온성 오염물질인 소듐 도데실벤젠설퍼네이트를 CMC의 1.5 배로 하여 균일하게 섞은 뒤 채워주었다. 파워 공급원(power supply)을 사용하여 2-칸막이 셀에 전기장을 가하여 주었으며, 전류가 공급되어 막 표면에서 일어나는 막 오염에 의한 전위차의 변화를 측정하기 위해 기준전극을 이용하여 막 사이의 전위차를 측정하였다. 막 오염이 일어나기 전까지 완만하게 증가하던 전위차가 막 오염이 발생하여 급격하게 증가할 때의 시간이 전이 시간이며, 이를 통하여 음이온교환 복합막의 내오염성을 측정하였다.

[0261] 도 2에 나타낸 바와 같이, 중합 용액 제조에 300, 500, 950의 분자량을 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트가 사용된 실시예 1 내지 3의 음이온교환 복합막들을 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트를 사용하지 않은 비교예 1과 내오염성을 나타내는 전이 시간을 상호 비교하였다.

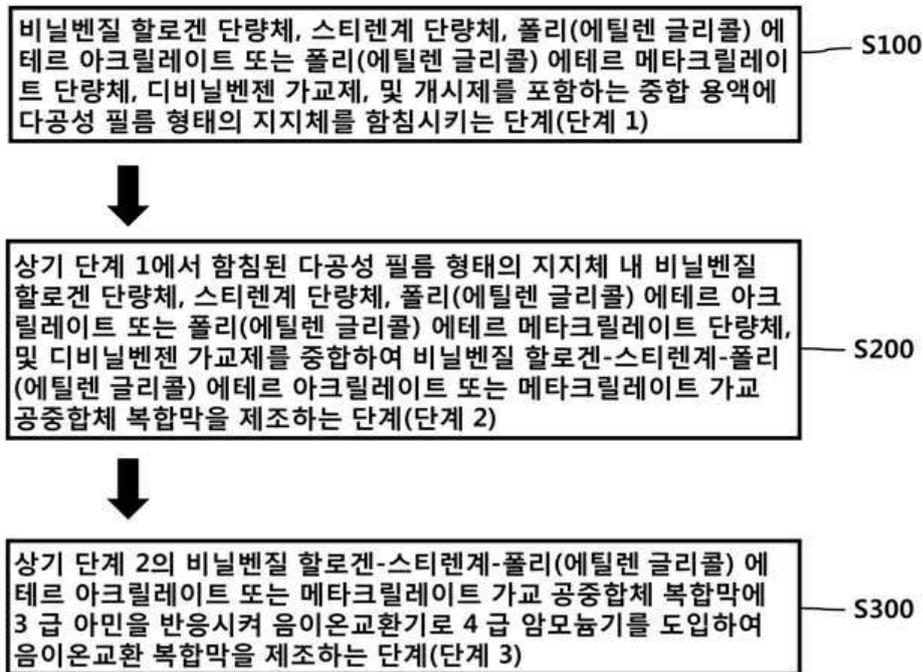
[0262] 그 결과, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 음이온교환 복합막은 비교예 1의 음이온교환 복합막에 비해 선형의 결과들을 가지기 때문에 음이온성 오염물질에 대한 우수한 내오염성을 가져 높은 전이 시간을 나타냄을 확인할 수 있었다. 음이온성 오염물질인 소듐 도데실벤젠설퍼네이트(sodium dodecylbenzenesulfonate)는 방향족 구조를 가지기 때문에, 방향족으로만 이루어진 비교예 1의 음이온교환 복합막과 상호작용이 일어나 막 표면에 쉽게 흡착되어 낮은 전이 시간을 가지는 것을 알 수 있었다.

[0264] 또한, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 음이온교환 복합막은 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트의 분자량이 증가할수록 전이 시간이 증가하여 음이온성 오염물질에 대하여 우수한 내오염성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트의 분자량이 증가할수록 결과들의 길이가 길어져 수용액 중에서 뛰어난 웨깅 효과(wagging effect)를 나타내기 때문에, 음이온성 오염물질인 소듐 도데실벤젠설퍼네이트가 양이온성을 띄는 음이온교환 복합막 표면에 흡착하는 것을 방해하여 내오염성이 향상되는 효과를 확인할 수 있었다.

[0266] 따라서, 본 발명의 4 급 암모늄기가 도입된 비닐벤질계-스티렌계-폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트 공중합체로 구성되는 음이온교환 복합막은 전기저항이 낮으면서 이온교환능력, 기계적 물성, 화학적 물성, 가공성 및 음이온성 오염물질에 대한 내오염성이 향상된 음이온교환 복합막인 것을 확인할 수 있으며, 경제적이고, 이를 제조하는 방법이 용이하여, 음이온교환 복합막의 제조에 용이하게 사용할 수 있다.

도면

도면1



도면2

