

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08J 5/22 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월22일 10-0562521 2006년03월13일
--------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0021738	(65) 공개번호	10-2005-0097024
(22) 출원일자	2004년03월30일	(43) 공개일자	2005년10월07일

(73) 특허권자	한국화학연구원 대전 유성구 장동 100번지
(72) 발명자	이규호 대전광역시유성구어은동한빛아파트133-205 김상균 대전광역시유성구전민동세종아파트104-304 이기섭 충청북도청주시상당구영운동80번지형제아파트나동203호
(74) 대리인	백남훈 이학수

심사관 : 나수연

(54) 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 착물막 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 착물막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 음이온성 고분자를 혼합하여 형성한 고분자 매트릭스와, 양이온금속 또는 양이온성 고분자가 상호침투하여 형성한 망상구조의 착물막을 특정의 조건에서 수팽윤 및 비용매에 의해 치환하는 일련의 과정으로, 비용매로 치환방법에 따라 완전 다공성에서부터 부분적 다공성으로 물폴로지 제어가 가능한 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 착물막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

비대칭 구조, 고분자 전해질 착물막, 수팽윤 및 비용매

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 고분자전해질 막물막의 전자주사현미경 사진(1000배 확대사진)을 나타낸 것이다.

도 2은 본 발명의 실시예 2에 따른 고분자전해질 막물막에 대한 전자주사현미경 사진으로서,

(a)는 수팽윤 상태에서 휘발성 유기용매로 치환시킨 전자주사현미경 사진(2000배 확대사진)이고, (b)는 수팽윤 상태에서 증기상의 휘발성 유기용매로 치환시킨 전자주사현미경 사진(2500배 확대사진)이다.

도 3은 본 발명에 따른 고분자전해질 막물막에 대한 전자주사 현미경 사진으로서,

(a)는 수팽윤 상태에서 휘발성 유기용매로 치환시킨 전자주사현미경 사진(1000배 확대사진)이고, (b)는 수팽윤 상태에서 증기상의 휘발성 유기용매로 치환시킨 전자주사현미경 사진(800배 확대사진)이다.

도 4는 비교예 1에서 제조된 막물막에 대한 전자주사 현미경 사진을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 막물막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 음이온성 고분자를 혼합하여 형성한 고분자 매트릭스와, 양이온금속 또는 양이온성 고분자가 상호침투하여 형성한 망상구조의 막물막을 특정의 조건에서 수팽윤 및 비용매에 의해 치환하는 일련의 과정으로, 비용매로 치환방법에 따라 완전 다공성에서부터 부분적 다공성으로 몰폴로지 제어가 가능한 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 막물막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

상호 침투하는 고분자 구조는 고분자 물질을 혼합하는 고분자 블렌드의 한 형태로서 두 가지 이상의 가교 고분자의 혼합물로 정의되며, 하나의 그물 구조에 속한 고분자 사슬이 화학적 결합 없이 물리적으로 다른 그물 구조의 사슬과 영구적으로 얽혀 있어, 각 그물을 형성하고 있는 화학결합을 파괴하기 전에는 그물 분리가 불가능한 독특한 형태의 고분자 혼합구조이다. 반면에 단순 블렌드의 경우는 영구적으로 얽힌 사슬구조를 갖지 못하기 때문에 상호 침투 고분자 구조 효과를 나타내지 못하고 훨씬 미세한 도메인 구조를 갖기 때문에 상호 침투형 고분자 구조와 물성적인 측면에서 큰 차이를 나타낸다.

본 발명과 관련하여 분리막을 이용한 유기 혼합물 분리는 증류나 흡착, 재결정 및 여과 등에 비해 조작성이 간편하고 장치 규모가 작아 에너지를 절감할 수 있는 분리 기술이며, 물질 분리에 있어 열을 가하지 않아도 되므로 상변화나 열적 변화 없이 물질을 분리할 수 있는 장점을 가지고 있다.

이러한 이유로 최근의 화학공정 산업에서 한외여과, 정밀여과, 나노여과 및 역삼투 그리고 기체분리와 투과증발법 등의 막 분리 기술들이 이용되고 있다. 현재는, 석유화학 등과 같은 화학공업에서 그 가치가 크게 대두되고 있다.

이를 본 발명과 관련하여, 기존의 다공성 고분자전해질 분리막을 제조하는 방법에 대해 구체적으로 살펴보면, 일반적으로 가소제를 넣은 후 제거하는 방법과 기계적인 방법으로 다수의 미세구멍을 천공한 후, 금속염 용액에 고분자 전해질을 형성시키는 막 제조방법 등이 개발되어 있다[대한민국 특허공개 2002-0362497]. 그러나 이들은 가소제 추출 공정을 거친 후에도 가소제 잔류가 많고, 공극형성이 미비하며, 기계적인 방식으로 미세다공성을 형성시키는 경우, 표면층에 치밀한 구조를 형성시킬 수가 없어, 유기 혼합물 분리용으로 직접 이용이 불가능하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 상기와 같은 막의 미세다공성을 형성하기 위한 가소제 및 기계의 도입시 발생하는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과, 2종 이상의 음이온성 고분자를 혼합하여 형성한 고분자 매트릭스와, 2 ~ 3개의 양이온금속 또는 양이온성 고분자가 상호침투하여 형성한 망상구조의 막물막을 수팽윤 시킨 후, 상기 물과 상호작용이 큰 비용매에 침지시켜 상호치환시키면 완전 다공성, 부분 다공성 및 치밀층과 다공성 지지층으로 구성된 비대칭성의 몰폴로지의 형성이 가능하다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명은 고-액 착물법에 의해 형성된 착물막을 수팽윤 및 비용매에 의해 침지 처리로 유기 혼합물의 분리에 효과적인 비대칭성 물폴로지를 갖는 고분자 전해질 착물막 및 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 음이온 고분자 매트릭스와, 상기 매트릭스 표면에 존재하는 음이온과 착결합을 형성하는 양이온 금속 또는 양이온 고분자의 착물층이 형성된 착물막으로, 상기 착물막이 수팽윤 및 비용매에 의해 치환된 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 착물막에 그 특징이 있다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

종래의 음이온성 고분자와 양이온성 고분자를 이용한 착물막에 대해 본 발명자들에 의해 여러 가지 발표된 바[대한민국 특허공개 2001-37062호, 대한민국 특허등록 제376379호] 있다. 그러나, 본 발명은 상기한 특허와는 달리 지지체 사용없이 음이온 고분자 매트릭스를 양이온 수용액에 침지시켜 고-액 착물법에 의해 착물막을 형성하고, 상기에서 형성한 착물막을 수팽윤 상태에서 비용매에 의해 침지 또는 증기로 물과 상호 치환한 고분자 전해질 착물막을 형성한다. 상기 수팽윤은 물분자들이 고분자 전해질 착물구조의 금속이온 주변에 6 배위 형태로 교착(膠着)된 수화현상으로, 매트릭스내 분자간 자유부피를 크게 증대시키는 작용을 하게되고, 이를 비용매에 의해 치환하면 물분자에 의한 수화현상이 급격히 감소하게 되어 고분자 사슬들이 응축되는 특성을 가지게 되므로, 형성된 착물막이 미세기공이 다분산된 다공성 또는 부분 다공한 구조 등의 다공도의 제어가 가능하며, 친수성을 가지는 고분자 착물막을 형성하게 된다.

따라서, 기존의 대한민국 특허등록 제376379호는 다공성 지지체의 무기계 화합물에 음이온성 고분자와 음이온성 고분자를 도포하여 복합막을 형성하는 발명인데 반하여, 본 발명의 착물막은 음이온성 유기 고분자로 형성한 음이온 매트릭스를 양이온성 금속 또는 양이온성 고분자에 침지시켜 착결합으로 착물층을 형성한 후에, 이를 수팽윤 시킨 상태에서 비용매에 의해 물과 상호 치환한 유기 혼합물 분리용 고분자 전해질 착물막을 형성하는 데 기술 구성상의 특징이 있는 것이다.

상기 수팽윤 및 비용매의 치환으로 형성된 착물막은 다공도의 제어가 가능하며, 이는 물과 비용매간의 치환하는 방법 즉, 상온에서 침지 또는 증기상의 침지법으로 사용하느냐에 따라 완전 다공성 또는 부분 다공성을 가지게 된다. 일반적으로 증기상의 침지법으로 사용하는 경우, 증기와 접촉된 부분이 빠른 속도로 치환되면서 다공성이 감소하거나 없어지게 된다. 이는 종래의 가소제를 사용하거나, 기계적 방법을 사용하는 경우보다 다공성이 더욱 효과적으로 제어된다. 이외에 다공성과 관련된 제어 인자로는 비용매의 농도, 고분자 용액 농도, 치환용액조의 온도 등도 있다.

또한, 상기와 같이 용매를 치환하는 형태로 막을 형성하기 때문에 막두께의 제조도 용이하다. 본 발명에 따른 전해질 막의 두께는 약 40 ~ 200 μm 정도로 그 범위가 광범위하며, 두께는 매트릭스 제조용액의 농도에 의해 제어된다.

또한 본 발명은 음이온성 고분자와 양이온성 고분자의 착막이 형성되어 있는 착물복합막에 있어서, 상기한 양이온성 고분자 대신에 다가의 양이온 금속을 사용할 수 있으며, 상기한 양이온 금속은 매트릭스내로의 확산 용이성과 6 배위 형태로 많은 수의 물분자를 교착할 수 있는 특성을 가지고 있어 본 발명의 다공성 제어를 위한 공정에 보다 효과적이다.

본 발명의 음이온성 고분자는 음이온 폴리사카라이드계 고분자 단독 또는 상기 폴리사카라이드계 고분자와 음이온 고분자 및 폴리비닐알콜 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물과 혼합하여 사용할 수 있다. 이 중 고분자 매트릭스 형성에 사용되는 주성분인 음이온 폴리사카라이드 고분자는 막내 자유부피가 큰 피라노오스 고리들이 주사슬을 형성하고 있고, 음이온기와 수산기를 가지고 있어 물에 대한 상호작용이 큰 특성을 갖는 것으로, 예를 들면 알긴산 나트륨, 카파형-카라기난, 아이오타형-카라기난, 람타형-카라기난, 셀룰로오스계 셀페이트, 텍스트린 셀페이트, 텍스트린 셀페이트, 카르복시메틸 셀룰로오스, 소듐 하이아루로네이트 및 셀페이트기를 함유한 글리코사미노글리칸 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

또한, 본 발명은 상기와 같이 음이온 폴리사카라이드 고분자를 단독 사용하거나, 기계적인 성질 또는 매트릭스 내 높은 자유부피를 부여하기 위하여 상기한 고분자에 음이온 고분자 및 폴리비닐알콜 등의 화합물을 일정량 첨가하여 혼합하여 고분자 매트릭스를 형성할 수 있다. 이러한 물질들을 혼합하여 사용하는 경우, 음이온 고분자 및 폴리비닐알콜의 화합물은 상기 음이온 폴리사카라이드 고분자에 대하여 각각 2 ~ 60 중량% 정도 사용하는 것이 바람직하나, 사용량이 2 중량% 미만이면 블랜드의 효과가 나타나지 않고, 60 중량%를 초과하는 경우에는 착물반응시 팽윤현상이 커서 부분적으로 용해되는 현상이 발생한다. 음이온 고분자는 반복단위의 크기가 작은 형태의 이온기로 구성되어, 수팽윤시 많은 물분자들과 교착될 수 있는 특성을 갖는 것으로, 예를 들면 선형 폴리아크릴산 또는 소듐 폴리스티렌설포네이트를 사용하는 것이 좋다.

상기한 화합물을 혼합하여 수용액을 상온에서 20 ~ 26 시간동안 건조하여 고상의 매트릭스를 형성한다.

상기한 화합물로 형성된 고상의 고분자 매트릭스와 다가의 양이온금속 수용액 또는 양이온 화합물로 예를 들면 양이온 폴리사카라이드에 침지하여 상호 침투 형태법에 의해 착물 반응하여 망상구조를 갖는 전해질 고분자 착물막을 제조한다.

상기한 양이온금속은, 착물 반응액인 양이온성 고분자가 음이온성 고분자 표면에 적층되는 착물반응의 형태인 종래의 특허공개 2001-37062호에서 사용된 폴리사카라이드계 양이온 고분자와는 다르게, 저분자량의 금속이온이 수용액상태에서 착물 반응에 참여하는 특징을 갖는 것으로 바륨, 카드뮴, 칼슘, 크롬, 구리, 철, 납, 마그네슘, 망간, 수은, 스트론튬, 니켈, 아연 및 주석 중에서 선택된 2가 양이온 또는 알루미늄, 크롬 및 철 중에서 선택된 3가 양이온을 사용할 수 있다. 양이온금속은 물에 대하여 0.5 ~ 35 중량% 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 양이온성 고분자는 키토산, 카르복시메틸 키토산, 카르복시에틸 키토산, 시아노에틸 키토산 및 아이독심 키토산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 양이온성 폴리사카라이드를 사용할 수 있다.

상기에서 상호 침투법에 의해 망상형 구조를 갖는 착물막은 상온 ~ 50 °C, 6 ~ 12 시간동안 건조시킨 후, 10분 ~ 1시간 정도 비용매에 의해 침지시키거나 상기 비용매를 증기상으로 전환하여 물과 치환한다. 또한 상기 수팽윤과 비용매에 의한 치환과정은 물과 비용매의 혼합용액을 사용하여 동시에 수행될 수 있으며, 상기 혼합용액의 혼합비는 비용매에 대해 3 ~ 0 : 7 ~ 10 중량비로 사용하는 것이 바람직하다. 이를 벗어나는 경우에는 교착된 물분자의 낮은 해리 현상이 일어나 본 발명이 목적으로 하는 미세 다공성 구조의 착물막 형성에 문제가 있다.

상기 비용매는 물과 상호작용이 큰 알콜계 예를 들면 메탄올, 에탄올 및 2-프로판올과 아세톤과 같은 케톤계 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용하는 것이 좋다. 이후, 상기 과정이 종료된 착물막은 상온에서 건조한다.

상기와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

알긴산 나트륨과 람다-카라기난을 각 2% 중량비로 순수에 넣은 후, 상온에서 24시간 이상 교반하여 균일한 고분자전해질 수용액을 각각 제조하였다. 제조된 각 용액은 혼합비, 95/5 중량비의 알긴산 나트륨/폴리비닐알코올 혼합용액을 제조한 후, 상온에서 24시간 동안 건조하여 고상(固狀)의 매트릭스를 제조하였다. 제조한 매트릭스를 5 중량% 2가 칼슘수용액 속에서 일정시간 동안 착물반응을 진행시킨 후, 순수에서 3회 이상 침지-세척하고, 12시간 이상 순수에서 수팽창시키고, 메탄올 용액에서 2시간정도 침지 치환시킨 후 30 °C에서 건조하여 착물막을 제조하였다.

상기에서 제조된 착물막의 전자현미경 사진은 다음 도 1에 나타내었다.

실시예 2

알긴산 나트륨과 폴리비닐알코올을 각 2% 중량비로 순수에 넣은 후, 상온에서 24시간 이상 교반하여 균일한 고분자전해질 수용액을 각각 제조하였다. 제조된 각 용액은 혼합비, 95/5 중량비의 알긴산 나트륨/폴리비닐알코올 혼합용액을 제조한 후, 상온에서 24시간 동안 건조하여 고상(固狀)의 매트릭스를 제조하였다. 제조한 매트릭스를 5 중량% 2가 칼슘수용액 속에서 일정시간 동안 착물반응을 진행시킨 후, 순수에서 3회 이상 침지-세척하고, 12시간 이상 순수에서 수팽창시키고, 메탄올 용액에서 2시간정도 침지 치환시킨 후 30 °C에서 건조하여 착물막을 제조하였다. 또한, 상기 수 팽창 후에, 110 °C 메탄올 증기상으로 치환 및 건조하여 착물막을 제조하였다.

상기 각각의 착물막의 전자 현미경 사진은 다음 도 2의 (a)와 (b)에 차례로 나타내었으며, 또한 (a)와 (b)막의 두께는 각각 대략 30 μm, 25 μm를 나타내었다.

실시예 3

알긴산 나트륨과 폴리비닐알코올을 각 2% 중량비로 순수에 넣은 후, 상온에서 24시간 이상 교반하여 균일한 고분자전해질 수용액을 각각 제조하였다. 제조된 각 용액은 혼합비, 70/30 중량비의 알긴산 나트륨/폴리비닐알코올 혼합용액을 제조한 후, 상온에서 24시간 동안 건조하여 고상(固狀)의 매트릭스를 제조하였다. 제조한 매트릭스를 5 중량% 2가 칼슘수용액

속에서 일정시간 동안 착물반응을 진행시킨 후, 순수에서 3회 이상 침지-세척하고, 12시간 이상 순수에서 수팽창시키고, 메탄올 용액에서 2시간 정도 침지 치환시킨 후 30 °C에서 건조하여 착물막을 제조하였다. 또한, 상기 수 팽창 후에, 110 °C 메탄올 증기상으로 치환 및 건조하여 착물막을 제조하였다.

상기 각각의 착물막의 전자 현미경 사진은 다음 도 3의 (a)와 (b)에 차례로 나타내었으며, 또한 (a)와 (b)막의 두께는 각각 대략 50 μm를 나타내었다.

실시예 4

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2가 칼슘수용액 대신에 3가 알루미늄 수용액을 사용하여 착물막을 제조하였다,

상기 착물막의 2가 금속수용액과 거의 비슷한 형상을 나타내었으며, 두께는 40 μm, 35 μm을 나타내었다.

비교예 1

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 수팽윤 및 메탄올 침지하는 과정은 생략하고 반응을 수행하여 착물막을 제조하였다.

상기에서 제조한 착물막의 경우, 막의 두께는 대략 35 μm이고 전반적인 균일상의 투명한 필름이다. 이의 전자 현미경 사진을 다음 도 4에 나타내었다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 수팽윤 및 비용매에 의한 침지과정을 수행하여 제조된 고분자전해질 착물막들은 다공성 및 미세다공, 부분다공성이 특징인 물폴로지를 가질 수 있었고, 또한 용매치환형태이므로 막 두께 제어가 용이한 특성을 동시에 기대할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

음이온성 고분자 매트릭스와,

상기 매트릭스 표면에 존재하는 음이온과, 양이온 금속 또는 양이온성 고분자가 상호침투 및 착결합하여 형성된 망상구조를 갖는 착물층으로 구성되어 이루어지며,

상기 착물층은 수팽윤과 비용매에 의한 치환에 의해 다공도가 조절된 것임을 특징으로 하는 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 착물막.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 음이온성 고분자는

음이온 폴리사카라이드계 고분자 단독; 또는

상기 음이온 폴리사카라이드계 고분자에, 선형 폴리아크릴산, 소듐 폴리스티렌설포네이트 및 폴리비닐알콜 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상으로 구성된 혼합물이 포함되어 이루어진 고분자 혼합물인 것임을 특징으로 하는 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 착물막.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 음이온 폴리사카라이드계 고분자는 알긴산 나트륨, 카파형-카라기난, 아이오타형-카라기난, 람타형-카라기난, 셀룰로오즈계 설페이트, 텍스트린 설페이트, 카르복시메틸 셀룰로오스, 소듐 하이아루로네이트 및 설페이트기를 함유한 글리코사미노글리칸 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상으로 구성된 혼합물인 것임을 특징으로 하는 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 막물막.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 양이온금속은 바륨, 카드뮴, 칼슘, 크롬, 구리, 철, 납, 마그네슘, 망간, 수은, 스트론튬, 니켈, 아연 및 주석 중에서 선택된 2가 이온 또는 알루미늄, 크롬 및 철 중에서 선택된 3가 이온인 것임을 특징으로 하는 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 막물막.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 양이온성 고분자는 키토산, 카르복시메틸 키토산, 카르복시에틸 키토산, 시아노에틸 키토산 및 아이독심 키토산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상으로 구성된 혼합물인 것을 특징으로 하는 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 막물막.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 비용매는 알콜계 또는 아세톤인 것임을 특징으로 하는 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 막물막.

청구항 7.

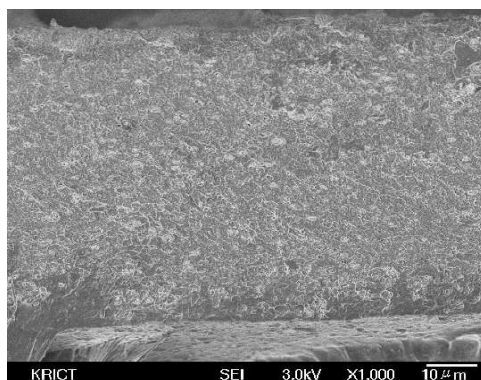
음이온성 고분자 매트릭스 표면을, 2 ~ 3가 양이온 금속 또는 양이온성 고분자 중에서 선택된 양이온 함유 수용액에 침지시켜 고분자 매트릭스와 양이온이 상호 침투하여, 매트릭스 표면에 존재하는 음이온과 수용액 중의 양이온 간의 고-액 착물법에 의한 착물반응으로 망상구조의 착물층을 형성시키는 단계와;

상기 착물층을 수팽윤 시킨 후에, 알콜계 및 아세톤 중에서 선택된 비용매로 물을 치환하고, 건조하여 착물층의 기공도를 조절하는 단계를

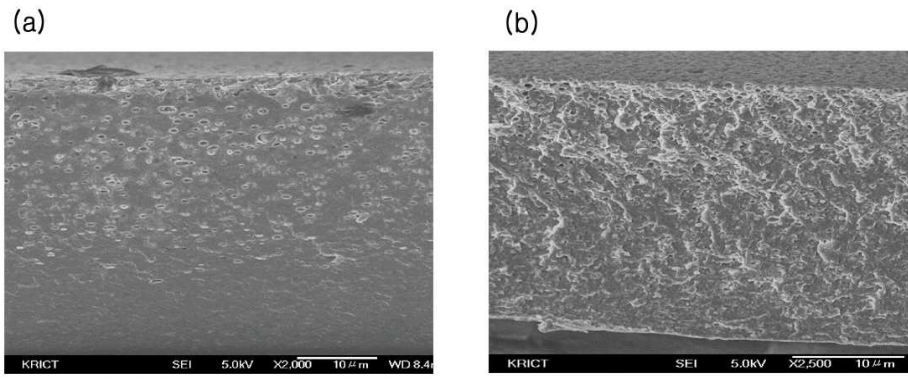
포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 비대칭 구조를 갖는 고분자 전해질 막물막의 제조방법.

도면

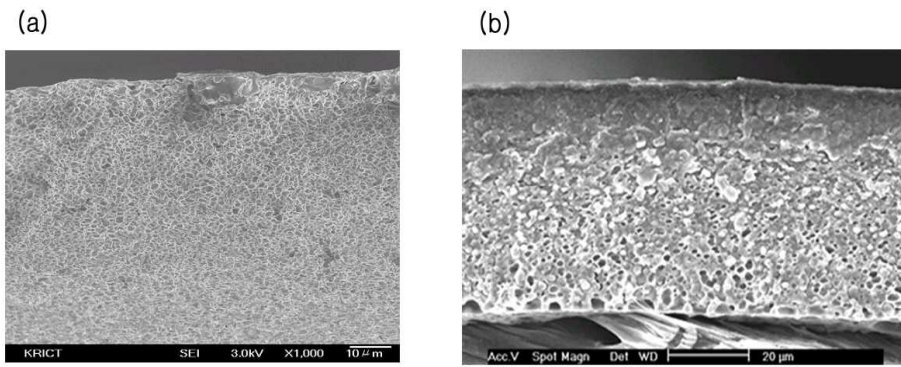
도면1



도면2



도면3



도면4

