

Sulfonated Ether Sulfone을 포함한 Crosslinkable *m*-Aramid계 Ionomer의 합성과 연료전지 막으로의 이용

정현진 · 김정민 · 조창기[†]

한양대학교 섬유고분자공학과

(2009년 12월 9일 접수, 2010년 1월 23일 수정, 2010년 1월 23일 채택)

Synthesis of Crosslinkable *m*-Aramid Ionomer Containing Sulfonated Ether Sulfone and Their Characterization for PEMFC Membrane

Hyun Jin Jung, Jung Min Kim, and Chang Gi Cho[†]

Department of Fiber & Polymer Engineering, Hanyang University, Seoul 133–791, Korea

(Received December 9, 2009; Revised January 23, 2010; Accepted January 23, 2010)

초록: 열적 안정성과 기계적 강도에서 우수한 장점을 지니고 있는 메타계 aramid segment와 제막 특성이 우수하고 내가수분해성이 우수한 sulfone segment로 이루어진 공중합체를 이용하여 연료 전지용 막으로서의 응용가능성을 연구하였다. 아라미드 고분자의 solubility와 processability를 향상시키기 위해 아민기를 갖는 sulfonated ether sulfone 단량체와 *m*-phenylene diamine 그리고 isophthaloyl chloride를 반응시켜 아민으로 말단화된 랜덤공중합체를 합성하고 이것을 acryloyl chloride와 반응시켜 양 말단에 2중 결합이 도입된 고분자전구체를 합성하였다. 얻어진 고분자전구체는 열 가교를 통해 고분자 전해질 막으로 제조되었으며, 전구체의 합성을 비롯한 각 단계의 반응은 ¹H NMR, FTIR, 및 적정에 의하여 확인되었다. 얻어진 전해질막은 이온교환용량과 흡수율, 수소이온전도도, 열적 특성 등이 측정되었으며, sulfonated ether sulfone 단량체의 함유량이 증가할수록 이온교환용량, 흡수율, 수소이온전도도가 증가하는 것이 관찰되었다. Sulfonic acid sulfone segment를 30 몰%로 갖는 고분자 전해질 막의 경우 이온교환용량이 1.57 meq/g, 흡수율은 44 wt% 이하의 수치를 보였으며, 가장 높은 수소이온전도도의 값은 상대습도 100%, 25 °C에서 3.93×10^{-2} S/cm이었다.

Abstract: Aromatic copolyamides were prepared and their applicability to proton exchange membrane was studied. The copolymer contains thermally stable and mechanically strong poly(*m*-phenylene isophthalamide) segments, and easily processable and good film forming polysulfone segments. For the copolymer, amine-terminated sulfonated ether sulfone monomer, *m*-phenylene diamine, and isophthaloyl chloride were reacted, and the obtained copolymer was transformed into crosslinkable prepolymer by the reaction with acryloyl chloride. The prepolymer was thermally cured and converted into proton exchange membranes for fuel cell application. Each reaction step and the molecular characteristics of precursor copolymers were monitored and confirmed by ¹H NMR, FTIR, and titration. The performance of the membranes was measured in terms of water uptake, proton conductivity, and thermal stability. The water uptake, ion exchange capacity (IEC), and proton conductivity of the membranes increased with the increase of sulfonated ether sulfone segment content. Membrane containing 30 mol% sulfonic acid sulfone segment showed 1.57 meq/g IEC value. Water uptake was limited less than 44 wt% and the highest proton conductivity up to 3.93×10^{-2} S/cm (25 °C, RH=100%) was observed.

Keywords: sulfonated ether sulfone, *m*-aramid, crosslinkable polymer, proton exchange membrane, fuel cell.

서 론

고분자 전해질 막(PEM)을 이용한 연료전지를 120~150 °C와 같이 약간 높은 온도에서 운영할 경우 일산화탄소에 의한 촉매 중독의 위험저하, 전극 반응의 속도 증가, 필요 촉매양의 감소와 같은¹ 전체적

인 연료전지 시스템의 성능 향상 및 비용의 감소라는 긍정적인 결과를 가져오는 것으로 알려져 있으나, 대표적인 고분자 전해질 막인 Nafion의 경우, 높은 온도에서 야기되는 수분의 손실과 sulfonic acid의 가수분해로 인하여 여러가지 문제점이 발생하는 것으로 알려져 있다.²

따라서, 이러한 Nafion과 같은 불소계 PEM의 단점을 극복하여 보다 열 안정성이 높으며 기계적 강도가 좋고 값이 저렴한 차세대 대체 물질 중 하나가 ionic 그룹을 가지는 방향족 탄화수소형 엔지니어링 고분자

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cgcho@hanyang.ac.kr

이며, 유리전이온도(T_g)와 용점(T_m)이 높다는 일반적인 특징을 가지고 있다. 예를 들면, sulfonated polysulfone (SPSF), sulfonated polyimide (SPI), sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK), sulfonated polybenzimidazole (SPBI), sulfonated poly(phenylene oxide) (SPPO), polyphosphazene 등을 그 예로 들 수 있다.³ 이들 중 polysulfone (PSF)의 경우는 PSF의 주사슬에 술폰산기가 도입된 형태로 많이 연구가 되고 있는데, 전체 반복단위 중 약 20~40% 정도의 반복단위가 술폰화되어 있는 형태로 많이 연구되고 있으며, 40% 술폰화가 되어 있는 고분자의 경우 Nafion®과 유사한 전도도를 보인다고 알려져 있다.

한편, poly(*p*-phenylene terephthalamide) (Kevlar)와 poly(*m*-phenylene isophthalamide) (Nomex)와 같은 aramid는 polybenzoxazole (PBO), polybenzothiazole (PBT) 등과 더불어 초내열성 고분자로 분류되며, 우수한 열안정성과 high-strength, high-modulus 등의 뛰어난 기계적 물성을 가지고 있으나 자체의 수소결합으로 인해 대부분의 유기 용매에는 녹지 않고 높은 용융점 때문에 고분자의 가공 시 응용 범위에 제약을 가지고 있다. 우수한 물성을 갖는 aramid의 장점을 이용하기 위하여 이를 개질하는 연구들이 보고되었고 특히 필름이나 membrane으로 활용하기 위해서 Meier-Haack 등은 *p*-aramid에 황산으로 직접 sulfonation을 시켜 연료전지용 membrane으로서 sulfonated PPTA를 합성하였다.⁴⁻⁶ 하지만, 산에 의한 가수분해로 점도 및 물성이 저하되는 현상이 발생하였으며 Viale은 이것을 보완하기 위해 sulfonation된 단량체와 sulfonation 되지 않은 단량체를 사용하여 PPTA 공중합체를 합성하고 고분자막으로 사용하였다.⁷⁻¹¹ 이 밖에도 이온기가 함유된 *m*-aramid 공중합체를 수처리용 분리막으로 이용하는 등의 연구들이 진행되었다.¹²⁻¹⁴

본 연구에서는 내열성이 우수하면서도 유기용매에 대한 용해성이 어느 정도 있다고 알려진 *m*-aramid를 이용하여 분리막으로서의 가능성을 타진하여 보았으며, 필름 형성 능력을 향상시키고 이온교환능력을 부여하기 위하여 sulfonated ether sulfone segment를 가지는 *m*-aramid 랜덤공중합체를 그 대상으로 하였다. 그리고, 랜덤공중합체를 만들었을 때 고분자량을 갖는 공중합체를 합성하기가 상당히 어렵다는 점, imide 그룹과 마찬가지로 amide 결합에서 야기될 수 있는 가수분해 가능성, 높은 함수율과 팽창률을 갖는 고분자 전해질 막의 경우 실제 사용이 제한될 수 있다는 점 등을 고려하여 비교적 낮은 분자량의 *m*-aramid 랜덤공중합체 말단에 이중 결합이 도입된 형태의 전구체를 합성하고 이를 가교시켜 분리막을 제조하는 형태로 하였다.

한편, 가교 반응을 이용한 이온교환막은 높은 함수율과 팽창률을 가진 고분자 재료로부터 분리막을 제조할 경우, 낮은 함수율 및 팽창률, 높은 기계적 강도, 및 열안정성을 가지는 분리막을 얻을 수 있다는 장점 때문에 많이 이용이 되고 있으며, 분자량이 작은 전구체를 이용할 경우 그 합성이 비교적 쉬우며 적은 비용으로도 활용이 가능하다고 알려져 있다.¹⁵⁻²⁰ 이러한 가교 시스템을 이용한 PEM 연구는 여러 가지 형태가 있을 수 있으며, 크게 분류하면 산-염기를 이용한 ionic 가교 시스템과 유기반응이나 이중결합 등을 이용한 covalent 가교 시스템으로 나눌 수 있다. Ionic 가교는 산성 분자와 염기성 분자를 중화시키는 형태의 가교로, 전형적인 염기성 고분자로는 PBI, aminated PSF이나 PEEK 등이 있으며, 산성 고분자로는 SPEEK이나 sulfonated poly(arylene ether sulfone) 등을 예로 들 수 있다.²¹⁻²³ Covalent 가교

시스템을 이용하는 방법으로는 polyatomic alcohol과 sulfonic acid groups의 열가교 방법,^{24,25} Kerres가 고안해 낸 sulfinate groups의 alkylation 가교 방법,²⁶ 등이 있고, 이 밖에도 공중합체의 주사슬 또는 말단에 ethynyl 그룹을 치환하고 이를 가교시켜 고분자막을 만드는 방법,^{27,28} 말단을 allyl 그룹으로 end capping시켜 열 가교하는 방법²⁹ 또는 azide group과 함께 가교시키는 방법^{30,31} 및 acryloyl 그룹을 통해 가교시키는 방법,^{32,33} trifluorovinyl ether 기를 공중합체에 도입한 후 열 또는 UV를 통해 가교시키는 방법 등이 있다.³⁴ 본 연구에서는 end-capping 반응 및 가교 반응의 용이성 때문에 아민이 양 말단에 있는 *m*-aramid 랜덤공중합체에 acryloyl chloride를 반응시켜 아크릴기가 말단에 치환된 전구체를 합성하였고, 이를 과산화물로 열가교시켜 필름 상태로 전환하였다. 얻어진 필름은 산처리 및 여러 종류의 측정을 통하여 이온교환막으로서의 가능성을 타진하여 보았다.

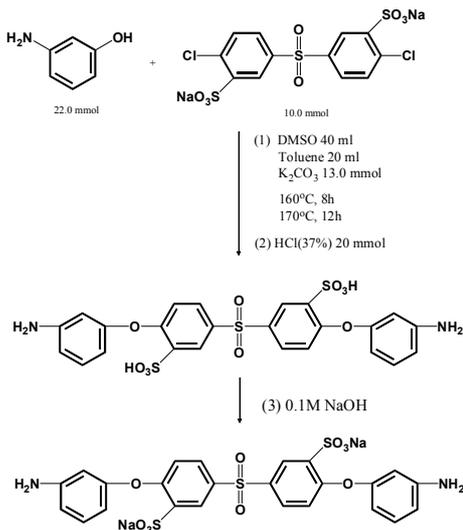
실 험

시약. 4-Dichlorodiphenyl sulfone (Aldrich, 98%), sulfuric acid (fuming, 30%, Aldrich), 3-aminophenol (Aldrich, 98%), potassium carbonate (Aldrich, 99%), 1,3-phenylenediamine (Aldrich, 99%), isophthaloyl chloride (Aldrich, 99%), acryloyl chloride (TCI, 95%)는 별도의 정제없이 사용하였고 용매로 사용된 toluene (Samchun Pure Chemical Co., Ltd, 99%)과 dimethyl acetamide (DMAc, 99%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea), dimethyl sulfoxide (DMSO, 99%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea)는 calcium hydride로 수분을 제거한 후 감압 증류하여 정제 하였고, benzoyl peroxide (BPO, Fluka chemical)는 methanol에 재결정하여 사용하였다. Triethylamine (Aldrich, 99.5%)과 침전용매로 사용된 chloroform (99%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea), dichloromethane (99.5%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea), isopropyl alcohol (IPA, 99.5%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea)는 별도의 정제 없이 사용하였다.

S-DCDPS와 S-DADPS 단량체의 합성.^{35,36} 4-Dichlorodiphenyl sulfone 단량체에 술폰화를 시키기 위해 보고된 바와 같이 진행되었다. 4-Dichlorodiphenyl sulfone과 발연황산(60 mL, 30% SO₃)을 500 mL round-bottom flask에 넣은 후 6시간 동안 110 °C하에서 교반하였다. Sulfonic acid 그룹의 경우는 친전자 방향족 치환 반응에 의하여 부착되는데, 발연황산을 이용한 반응을 통해 sulfonation 반응이 진행된다. 반응물을 실온으로 식힌 후 차가운 증류수를 첨가해 주고 과량의 NaCl로 salting out시켜줌으로써 흰색의 침전물을 얻을 수 있다. 산성을 띠는 반응물을 10 N NaOH 수용액으로 중성화시켜 주고 다시 한번 NaCl로 salting out 시켜준다. 부반응물인 NaCl을 없애기 위해 증류수와 IPA가 30/70(v/v)으로 섞인 용매로 2회 이상 재결정을 해준다. 재결정된 반응물을 필터한 후 건조하여 순수한 sulfonated dichlorodiphenyl sulfone (S-DCDPS) 단량체를 얻었으며 수율은 약 60% 정도이었다.

Scheme 1과 같이 S-DCDPS 단량체(sodium salt form) 4.91 g (10.0 mmol)을 3-aminophenol 단량체 2.40 g (22.0 mmol)과 potassium carbonate 1.80 g (13.0 mmol), DMSO 40 mL, toluene

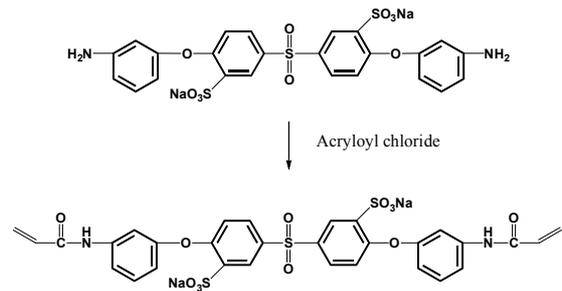
20 mL와 함께 Dean stark trap을 통해 질소 상태에서 160 °C에서 8시간 반응시킨 후 물과 toluene을 완전히 제거해주고 170 °C에서 12시간 반응을 시키면 친핵성 방향족 치환반응을 하게 된다. 반응 중 발생한 NaCl과 KCl을 필터를 통해 걸러 주고 반응물을 IPA에 침전시켜 sulfonated diaminodiphenyl sulfone 단량체(S-DADPS) (sodium & potassium salt form)를 합성하였다. Potassium salt를 없애고 sodium salt form으로만의 단량체를 만들기 위해 acid form으로 변환시킨 다음 다시 sodium form으로 바꾸어 주었다. 그러기 위해 24시간 동안 30 °C에서 건조 후 acid form으로 만들기 위해 HCl 15.7 mmol(37%, 1.49 g)과 S-DADPS 단량체 5 g(7.85 mmol)을 교반 후 필터하고 증류수에 재결정을 하였다. 그리고 0.1 M NaOH 수용액과 S-DADPS 단량체를 교반 후 IPA에 침전시켜 필터 후 건조하여 화합물을 얻었으며 수율은 약 70%이었다.



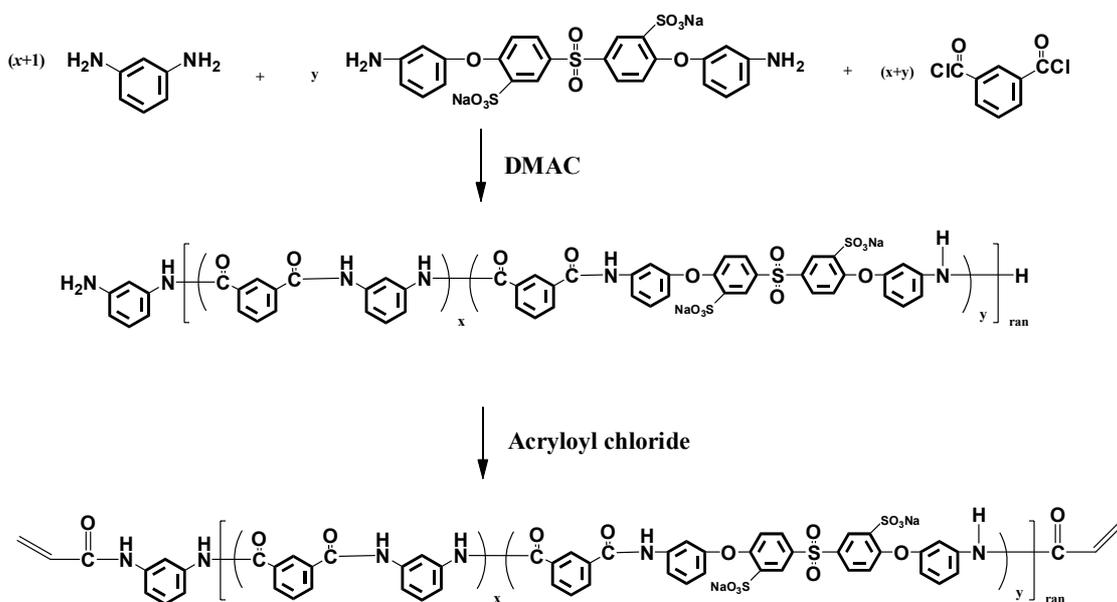
Scheme 1. Synthesis of S-DADPS.

Crosslinkable Model Macromonomer의 합성.³² 가교가 가능한 macromonomer의 모델 화합물을 만들기 위해 S-DADPS 단량체 (sodium salt form) 0.40 g(0.63 mmol)에 acryloyl chloride 0.57 mL(6.30 mmol)를 end capping agent로 사용하여 합성하였다 (Scheme 2). S-DADPS 단량체(sodium salt form)를 DMAc 10 mL에 녹인 후 반응 중에 생기는 산을 중화시켜주기 위해 triethylamine 을 0.35 mL (2.52 mmol) 넣어주고 30분 동안 교반시켜 주었다. 격렬한 반응이기 때문에 ice bath를 이용하여 저온으로 낮춰 2시간 동안 반응 후 실온에서 4시간 반응을 더 시켜준 후 침전 용매인 chloroform 250 mL에 침전시킨 후 filter하여 건조하였다.

이민으로 말단화된 랜덤공중합체의 합성. 축합중합을 통해 Scheme 3의 첫 번째 반응과 같이 aromatic amide의 segment인 1,3-phenylene diamine과 ionic 그룹을 가진 S-DADPS 단량체와의 함량비를 7:3, 8:2, 9:1로 조절해 이온교환용량을 조절하였고 분자량이 2000과 5000으로 되게 하기 위해 아민과 isophthaloyl chloride의 함량을 조절하였다. 함량비가 7:3, 분자량을 2000으로 조절하기 위해 1,3-phenylenediamine 0.23 g(2.1 mmol)과 S-DADPS 단량체 0.60 g(0.90 mmol)을 DMAc 20 mL에 녹인 후 반응중에 생기는 HCl을 중화시켜 주기 위해 triethylamine 0.56 mL(4.0 mmol)을



Scheme 2. Synthesis of crosslinkable model macromonomer.



Scheme 3. Synthetic route of crosslinkable random copolymer.

넣어주고 30분 동안 교반시킨다. 0.22 g(2.0 mmol)의 isophthaloyl chloride를 15 mL dichloromethane에 완전히 녹인 후 스폰지드를 통해 천천히 dropping시켜 주었다. 반응은 10분간 진행되었고 0.22 g(2.0 mmol)의 1,3-phenylenediamine을 첨가해 줌으로써 완전하게 아민으로 말단화시켜 주었다. 반응이 끝난 후 200 mL의 dichloromethane에 침전시키고 filter 후 triethylamine에 의해 생성된 salt를 제거해 주기 위해 methanol로 여러 번 세척해 준 후 건조하였다. 91%의 수율을 나타내었다.

Crosslinkable 랜덤공중합체의 합성. 양 말단이 아민으로 된 oligomer에 acylation 반응으로 acryloyl chloride를 사용해 crosslinking site인 이중결합을 치환하였다. 함량비가 7:3, 분자량이 2000으로 조절된 양 말단이 아민으로 된 공중합체 0.87 g(0.44 mmol)을 40 mL DMAc에 녹인 후 아민으로 말단화된 랜덤공중합체를 합성할 때와 마찬가지로 반응 중에 생기는 산을 중화시켜주기 위해 0.20 mL(1.80 mmol)의 triethylamine을 넣어주고 30분 동안 교반시킨다. Acryloyl chloride가 격렬히 반응하기 때문에 ice bath를 이용하여 저온으로 낮춰 0.40 mL(4.4 mmol)의 acryloyl chloride를 넣고 2시간 동안 반응 후 실온에서 4시간 반응을 더 시켜준 후 침전 용매인 chloroform 150 mL에 침전시킨 후 filter하여 triethylamine에 의해 생성된 salt를 제거해 주기 위해 methanol로 여러 번 세척해 준 후 건조하였다. 92%의 수율을 보였다.

양이온 교환막의 제조. 함량비가 7:3, 분자량을 2000으로 합성된 가교가 가능한 랜덤공중합체 1 g과 thermal initiator로 benzoyl peroxide 0.03 g(3.0 wt%)을 DMF 5.0 g에 녹이고 이 혼합용액을 0.45 μ m membrane filter를 이용하여 filter하였고, 수평을 맞춘 유리판에 부어 1시간 동안 60 $^{\circ}$ C, N₂ 분위기 하에서 건조하였다. 그 후 80 $^{\circ}$ C, N₂ 분위기에서 4시간, 90 $^{\circ}$ C에서 2시간 건조시키고 건조된 막은 물에 담겨 유리판에서 분리하였다. 마지막으로 양이온 교환막을 제조하기 위하여 0.5 M H₂SO₄ 수용액에서 2시간 동안 끓인 후, 끓는 물에 1시간 동안 처리한 후 증류수로 씻어 주었다. 제조된 양이온 교환막은 증류수에 보관하였다.

이온교환용량과 함수율. 산처리로 sodium ion이 proton으로 변환되어진 가교된 공중합체 membrane의 이온교환용량(IEC)은 중화 적정에 의해 결정하였다. 2 M NaCl 용액에 담겨 24시간 동안 교반하였으며 0.025 M NaOH 용액으로 phenolphthalein end point 적정을 하였다. 이온교환용량(mmol/g)은 식 (1)에 의해 계산하였으며 V_{NaOH} 은 소비된 0.025 M NaOH 수용액의 부피를 나타내며, W_{B} 은 blank titration을 위한 NaOH 수용액의 부피를 나타내며, W_{dry} 은 건조된 시료의 무게를 나타낸다.

$$\text{IEC} = \frac{0.025 \times (V_{\text{NaOH}} - V_{\text{B}})}{W_{\text{dry}}} \quad (1)$$

양이온 교환막의 함수율은 다음과 같은 방법으로 결정하였다. 먼저 양이온 교환막을 증류수에 3일 동안 담가두었고, 3일 경과 후 꺼내어 종이 휴지로 닦은 후 즉시 무게를 측정하였다. 무게 측정 후 진공 오븐에 80 $^{\circ}$ C로 일정한 무게를 나타낼 때까지 건조하였다. 양이온 교환막의 함수율은 식 (2)에³⁷ 의해 계산하였으며, W_{wet} 은 젖은 상태의

무게를 나타내고, W_{dry} 는 건조된 막의 무게를 나타낸다.

$$\text{함수율}(\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

수소이온전도도 양이온 교환막의 수소이온전도도는 two-point probe A, C에 의해 측정하였다. 막의 impedance는 4192A LF Impedance Analyzer(Yokogawa, Hewlett Packard)을 사용하였고,³⁸ 16048C test leads probe에 의해 측정하였다. Impedance의 측정은 25 $^{\circ}$ C, 탈이온수(상대습도 100%)에서 측정하였으며, 식 (3)은 수소이온전도도 (σ)의 계산식을 나타낸다.

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (3)$$

σ 은 수소이온전도도(S/cm), R 은 측정된 impedance이고, S 는 양이온 교환막의 cross-sectional area(cm^2), L 은 전극 사이의 거리(cm)를 나타낸다.

결과 및 토론

S-DADPS 합성 및 분석. 이미 알려진 바와³⁵ 같이 발연황산으로 친전자 방향족 치환 반응에 의하여 sulfonation 반응이 진행된 S-DCDPS를 사용하여 S-DADPS를 합성하였다.³⁶ 본 연구에서는 Scheme 1에서와 같이 생성물을 산처리하여 재결정하고, 다시 이것을 NaOH로 처리하여 재결정함으로써 free amine 상태의 순수한 S-DADPS를 합성할 수 있었으며 문헌들과 비교하여 깨끗한 상태의 NMR spectrum을 얻을 수 있었다. Figure 1(a)는 proton의 이동 동료인 ionic 그룹을 가진 S-DADPS 단량체(sodium salt form)의 ¹H NMR spectrum을 나타내었고 용매는 DMSO를 사용하였다. 친핵성 방향족 치환 반응된 단량체는 sulfonic acid 근처의 proton이 8.17 ppm에서 singlet, 7.6 ppm에서 doublet, 6.8 ppm에서 doublet으로 나타나고 aminophenol기에 있는 proton이 7.02 ppm에서 triplet, 6.36 ppm에서 doublet, 6.23 ppm에서 singlet, 6.19 ppm doublet으로 동일한 적분비로 나타나고 diamine 피크가 5.25 ppm에서 singlet으로 다른 proton의 2배 비율의 적분비로 나타남에 따라 S-DADPS가 잘 합성됨을 보여준다.

Crosslinkable Model Macromonomer의 합성 및 분석. Model compound를 만들기 위해 S-DADPS 단량체(sodium salt form)에 acryloyl chloride를 반응시켜 crosslinkable macromonomer를 합성하였다. 양 말단에 있는 아민 그룹이 acryloyl 그룹으로 치환되면서 아미드 결합이 생기고 가교를 할 수 있는 이중결합이 생기게 된다. 그렇기 때문에 특징적으로 ¹H NMR 피크(Figure 1(b))에서 S-DADPS 단량체에 있던 아민 피크인 5.25의 singlet 피크가 사라지고 6.37, 6.22, 5.73에 acryloyl의 이중결합 피크가 생겨났다. 또한, 10.2 ppm에 아미드 피크가 singlet으로 나타난 것으로 확인한 결과 acryloyl chloride가 end capping agent로 잘 치환되었다는 것을 보여준다.

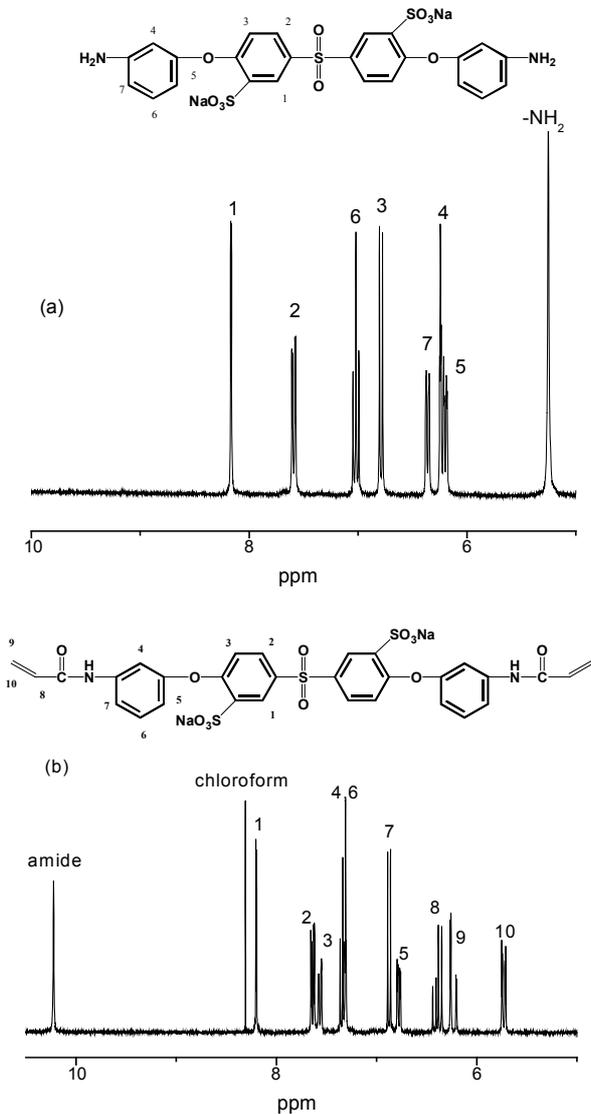


Figure 1. (a) ^1H NMR spectra of diamine terminated macro-monomer in $\text{DMSO}-d_6$; (b) acryloyl terminated model macro-monomer in CDCl_3 .

아민으로 말단화된 랜덤공중합체의 합성 및 분석. Figure 2에서 보통 10.5 ppm과 10.1 ppm에서 아마이드 결합에 의한 피크와 양 말단이 아민으로 되어있다는 것을 5.24 ppm과 5.09 ppm의 아민 피크에서 확인할 수 있다.

아마이드 피크와 아민의 피크의 비율을 통해 분자량을 확인할 수 있었고 공중합체에서 분자량이 커질수록 아마이드 결합이 늘어나 아마이드 피크인 10.5 ppm의 H_a 의 적분 비율이 커지는 것을 확인할 수 있었다. 말단의 아마이드 피크를 나타내는 10.1 ppm의 H_b 는 일정함을 보여주며 적분비율에 따라 예상 분자량이 2000인 것과 5000인 것은 유사한 분자량을 보였다. 그리고 아민으로 말단화된 랜덤공중합체의 반응 시 triethylamine에 의해 생성된 salt는 합성시 사용되는 유기 용매에 대한 용해도가 떨어지기 때문에 methanol로 여러 번 세척을 해주었다.

Crosslinkable 랜덤공중합체의 합성 및 분석. Figure 3에서는 앞서 합성한 model 화합물인 crosslinkable macromonomer에서도 보여

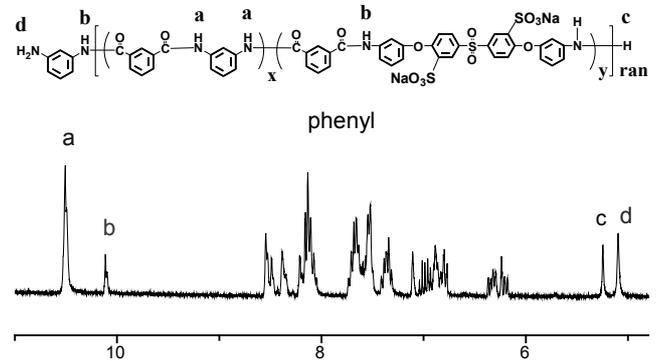


Figure 2. ^1H NMR spectrum of diamine terminated random copolymer in $\text{DMSO}-d_6$.

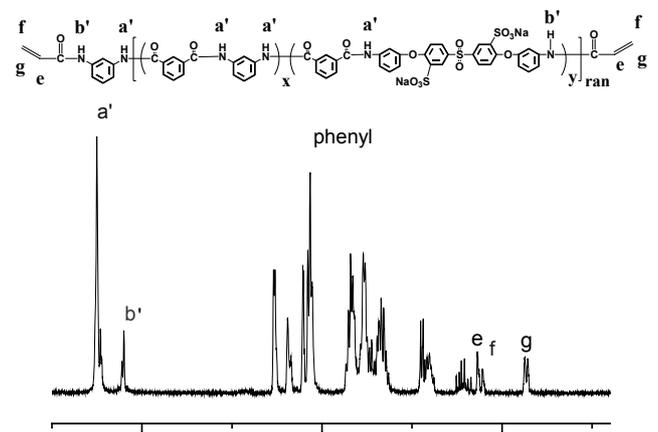


Figure 3. ^1H NMR spectrum of acryloyl terminated random copolymer in $\text{DMSO}-d_6$.

지듯이 crosslinkable 랜덤공중합체에서도 양 말단의 아민인 5.24 ppm의 S-DADPS의 아민 피크와 5.09 ppm의 1,3-phenylene-diamine의 아민 피크가 사라지고 6.37, 6.22, 5.73 ppm에서 acryloyl 그룹의 이중결합의 피크가 새롭게 생겨남을 확인할 수 있었다. 또한, 양 말단이 아민으로 되어 있는 공중합체에서 acryloyl chloride를 반응시켜 아민 대신 생겨난 아마이드 결합으로 10.5 ppm에서의 H_a 의 integration이 증가하였고 acryloyl chloride로 인해 생겨난 양 말단의 아마이드의 수소를 나타내기 때문에 H_b 는 integration 비율이 일정함을 보였다. 이중결합이 달린 acryloyl 그룹이 생겨남으로써 가교가 가능한 랜덤공중합체의 합성이 잘 이루어짐을 확인하였다.

연료전지용 양이온 교환막의 분석.

이온교환용량과 함수율: 이전 연구에서 합성된 랜덤공중합체와 crosslinked 랜덤공중합체의 양이온 교환막의 함수율과 이온교환용량의 결과는 Table 1과 같다. 이론적 IEC 값은 sulfonated ether sulfone 그룹이 차지하는 mol%와 랜덤공중합체의 분자 특성을 바탕으로 계산되었다. Table 1에서 보여지는 이온교환용량 값은 이론적으로 계산된 값과 적정을 이용해 구한 IEC 값을 나타낸다. 두 공중합체 모두 IEC 값은 sulfonic ether sulfone 그룹의 함량이 10%에서 30%로 높아짐에 따라 증가하였다.

그 이상의 경우에는 prepolymer의 분리가 어려웠다. 랜덤공중합체

와 crosslinked 랜덤공중합체의 두 이온교환막에서 적정에 의해 구한 IEC는 이론적 IEC 값과 유사한 값을 나타내었다. 이온교환막에서 함수를 역시 sulfonated ether sulfone 함량의 증가에 따라 증가하였으며 이는 일반적으로 sulfonic acid 그룹의 수에 따라 친수성이 증가하기 때문에 이온교환용량과 이온교환막의 함수를 역시 증가하였다고 사료된다.

그 중에서 분자량을 2000을 목표로 한 crosslinked 랜덤공중합체의 함수와 이온교환용량 값이 분자량을 5000으로 목표로 한 cross-linked 랜덤공중합체의 함수를 값보다 적게 나옴을 확인하였다. 이는 가교된 결합수가 많아질수록 가교 밀도가 높아져 hydrophobic하게 행동해 물의 침투가 힘들기 때문으로 보인다. 그리고 이 값들은 가교가 없는 랜덤공중합체의 것에 비교해도 낮은 수치를 보인다. 본 연구에서는 가교된 결합으로 이루어져 있는 이온교환막이 가교 밀도가 높아질수록 함수율이나 이온교환용량이 낮아지는 것을 확인하였다. 이온 그룹의 mol%가 작은 경우에는 *m*-aramid segment의 hydrophobic한 특성으로 인해 이론적인 IEC 값에 비해 낮은 값을 갖게 된다.

수소이온전도도. 랜덤공중합체와 crosslinked 랜덤공중합체의 양 이온교환막의 수소이온전도도는 Table 1과 같다. 이온교환막의 수소이온전도도는 proton의 이동 통로인 ionic 그룹을 가진 sulfonated ether sulfone 그룹의 함량 증가에 따른 sulfonic acid 그룹의 증가에 따라 높아졌으며, 랜덤공중합체에서는 1.36 meq/g의 IEC 값에서 2.94×10^{-2} S/cm, 분자량이 2000인 crosslinked 랜덤공중합체에서는 1.22 meq/g의 IEC 값에서 3.23×10^{-2} S/cm 값을, 분자량이 5000인 crosslinked 랜덤공중합체에서는 1.57 meq/g의 IEC 값에서 3.93×10^{-2} S/cm 값을 나타내었다. 가교되지 않은 공중합체의 경우 산처리 및 이온전도도 측정시에는 막의 형태성이 유지가 되었으나 물에 약 6시간 이상 보관시 필름이 파괴되는 현상이 관찰되었다. 가교된 막의 경우 수 주일 동안의 관찰기간 동안 형태 안정성이 유지되었다. 이온 그룹의 mol%가 작은 경우에는 *m*-aramid segment의 hydrophobic한 특성으로 랜덤공중합체와 crosslinked 랜덤공중합체의 두 양이온 교환막에서 유사한 낮은 수소이온전도도를 나타내지만 sulfonated ether sulfone 그룹의 함량 증가에 따라 랜덤공중합체보다는 crosslinked 랜덤공중합체에서 높은 수소이온전도도를 보인다. 이는 sulfonated ether sulfone segment를 많이 가지는 일부 공중합체가 산처리 과정 중에 소

량 소실되기 때문에 그런 것으로 추측할 수 있다. 가교된 공중합체의 경우 전구체의 분자량이 큰 것이 수소이온전도도 및 함수율이 높은 것으로 나타났는데, 이는 말단 가교에 기인한 가교 밀도가 전구체의 분자량에 반비례하기 때문으로 생각된다. 하지만, 랜덤공중합체와 cross-linked 랜덤공중합체의 두 양이온 교환막의 수소이온전도도는 Nafion (0.91 meq/g의 IEC 0.1 S/cm)에 비해서 다소 작은 값을 보여주었다.

적외선 분광 특성: Figure 4는 합성된 crosslinkable 랜덤공중합체를 열 가교시켜 만든 양이온 교환막의 FTIR spectrum이다. 1650 cm^{-1} 에서 아마이드 결합의 N-H 결합의 피크가 나타나고 1240 cm^{-1} 에서 sulfonated ether sulfone segment에 있는 diphenyl의 ether band의 흡수 띠가, 1150 cm^{-1} 에서는 sulfone의 S=O 흡수 띠가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, sulfonated 그룹에 의한 asymmetric stretching이 1080 cm^{-1} 에서, symmetric stretching 흡수 띠가 1020 cm^{-1} 에서 나타나는 것을 확인하였다. 1650 cm^{-1} 에서 아마이드 결합의 N-H 결합의 피크는 *m*-aramid segment가 많아질수록 intensity가 커지며 이에 따라 sulfonated ether sulfone segment의 특징적인 피크들은 intensity가 줄어들음을 확인할 수 있었다. 가교전 후 이중결합의 존재여부는 IR로써는 확인이 어려웠다.

열적 안정성: 가교된 랜덤공중합체의 분해 거동과 열적 안정성은 TGA 분석을 통해서 평가하였다. Figure 5는 crosslinked 랜덤공중합체 양이온 교환막의 열적 특성을 나타내었다. 모든 시료는 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 후 진공건조 후 측정되었기 때문에 흡수된 물에 기인하여 약간의 질량 감소만을 보였다. Sulfonated ether sulfone segment를 가지는 crosslinked 랜덤공중합체는 두 단계의 질량 감소를 보였고, 첫 번째는 285 $^{\circ}\text{C}$ 에서 시작되었으며, 두번째 질량감소는 370~380 $^{\circ}\text{C}$ 부터 발생하였다. 285 $^{\circ}\text{C}$ 에서 350 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서 보이는 첫 번째 질량 감소는 SO_3 의 열적 분해에 의해 나타나고 두번째 질량 감소는 crosslinkable 랜덤공중합체에서 일어난다. *m*-Aramid와 sulfonated ether sulfone segment의 비가 7:3, 8:2, 9:1일 때 공중합체에서 이론적인 SO_3 의 wt%는 12.6, 9.7, 5.6%로 sulfonated ether sulfone 그룹이 차지하는 wt%와 랜덤공중합체의 분자 특성을 바탕으로 계산되었으며 Figure 5에서 보듯이 TGA 열분석을 통한 첫 번째 단계인 SO_3 의 열적 분해 wt%는 이론적인 값과 유사함을 보였다.

Table 1. Characterization of Membranes

Membrane	IEC (mmol/g)		Proton conductivity (S/cm) ^c	Water uptake (%)
	Theory	Experimental		
r:9/1 random ^a	0.68	0.53	6.29×10^{-3}	14.9
r:8/2 random	1.16	0.97	1.72×10^{-2}	33.5
r:7/3 random	1.51	1.36	2.94×10^{-2}	68.2
m:2000 r:9/1 XL ^b	0.58	0.49	4.67×10^{-3}	9.2
m:2000 r:8/2 XL	1.00	1.05	2.35×10^{-2}	21.7
m:2000 r:7/3 XL	1.33	1.22	3.23×10^{-2}	38.5
m:5000 r:9/1 XL	0.58	0.56	7.19×10^{-3}	15.4
m:5000 r:8/2 XL	1.00	1.21	3.27×10^{-2}	31.3
m:5000 r:7/3 XL	1.33	1.57	3.93×10^{-2}	43.8
Nafion 117	0.91		9.12×10^{-2}	17

^aRatio of meta phenylene isophthalamide/sulfonated ether sulfone. ^bTheoretical molecular weight of prepolymer. ^cMeasurement condition: 25 $^{\circ}\text{C}$, RH=100%.

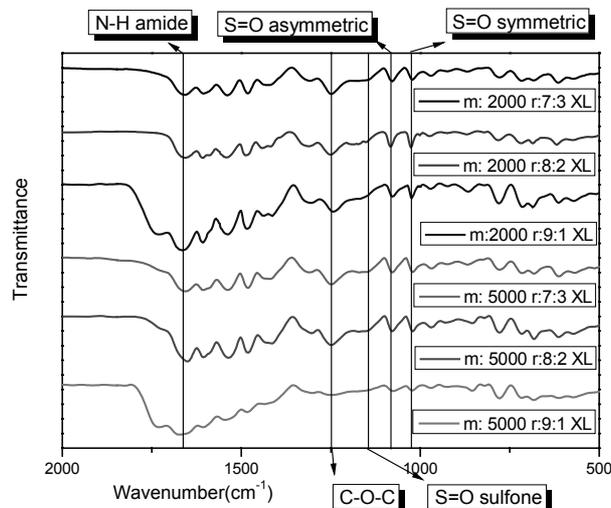


Figure 4. FTIR spectra of crosslinked random copolymer.

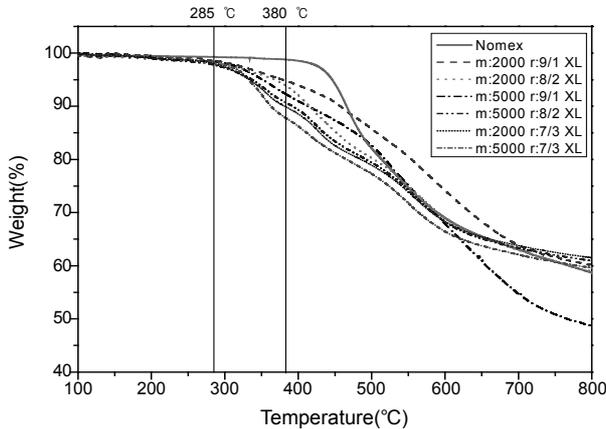


Figure 5. TGA thermograms of crosslinked random copolymers.

용해도. 가교된 고분자의 용해도를 위해 용매에 10% (w/v) 농도로 측정하였다. 용매로서 NMP, DMAc, DMSO, DMF, chloroform, THF, water, methanol 등을 사용하였는데 acryloyl terminated 공중합체는 NMP, DMAc, DMSO, DMF에서 용해성을 보였지만 이 밖에 용매인 chloroform, THF, water, methanol에는 용해되지 않았다. 가교가 이루어짐에 따라 양이온막은 가교되지 않은 공중합체에 비해서 chloroform, THF, water, methanol에는 물론 NMP, DMAc, DMSO, DMF에도 잘 용해되지 않는 것으로 보아 가교가 잘 되었음을 확인하였다.

결 론

본 연구에서는 연료전지용 *m*-aramid계 수소이온교환막을 만들기 위하여 *m*-phenylene isophthalamide segment와 sulfonated ether sulfone segment를 포함하는 아민으로 말단화된 랜덤공중합체를 합성하였으며, 양 말단을 가교 가능 관능기인 acryloyl기로 치환시켜 반응성 전구체를 합성하였다. 이렇게 합성된 공중합체들은 ¹H NMR, FTIR에 의해 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 합성된 crosslinkable 공중합체는 연료전지용 양이온 교환막으로 제조되었고 생성된 양이온 교환막은 수소이온전도도, 이온교환용량(IEC), 함수율과 열적 특성이 확인되었다. TGA에 의한 확인 결과 가교된 랜덤공중합체는 약 285 °C부터 SO₃의 분해가 관찰되었고 고분자는 380 °C까지 열적 안정성을 가지고 있는 것으로 관찰되었다. Acid의 함량이 증가할수록 이온교환막의 함수율과 IEC, 수소이온전도도가 증가하였다. 가장 높은 수소이온전도도는 3.93×10^{-2} S/cm (90 °C, RH=100%)를 나타내었다. 연구 결과 본 연구에서 제조된 이온교환막은 44% 이하의 비교적 낮은 함수율과 낮은 수소이온전도도, 우수한 열적 특성을 나타내어 PEMFC용 전해질 막으로 적용할 수 있는 가능성을 보여주었으며, 이와 유사한 기능을 수행하는 분리막으로서의 적용가능성을 보여주었다.

감사의 글: 본 연구는 수암장학문화재단의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. D. Kreuer, "Hydrocarbon Membrane", in *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, John Wiley and Sons, Inc., England, Vol **3**, p 420, Chapter 33 (2003).
2. J. S. Kim, R. J. Jackman, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **27**, 2789 (1994).
3. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
4. A. Taeger, C. Vogel, D. Lehmann, D. Jehnichen, H. Komber, J. Meier-Haack, N. A. Ochoa, S. P. Nunes, and K. V. Peinemann, *React. Funct. Polym.*, **57**, 77 (2003).
5. C. Vogel, J. Meier-Haack, A. Taeger, and D. Lehmann, *Fuel Cells*, **4**, 320 (2004).
6. J. Meier-Haack, A. Taeger, C. Vogel, K. Schlenstedt, W. Lenk, and D. Lehmann, *Sep. Purifi. Technol.*, **41**, 207 (2005).
7. S. Viale, W. F. Jager, and S. J. Picken, *Polymer*, **44**, 7843 (2003).
8. S. Viale, A. S. Best, E. Mendes, W. F. Jager, and S. J. Picken, *Chem. Commun.*, **14**, 1596 (2004).
9. S. Viale, N. Li, A. H. M. Schotman, A. S. Best, and S. J. Picken, *Macromolecules*, **38**, 3647 (2005).
10. S. Viale, A. S. Best, E. Mendes, and S. J. Picken, *Chem. Commun.*, **12**, 1528 (2005).
11. C. Sisbandini, H. A. Every, S. Viale, E. Mendes, and S. J. Picken *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45**, 666 (2007).
12. S. Konagaya and M. Tokai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 913 (2000).
13. S. Konagata, M. Tokai, and H. Kuzumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 505 (2001).
14. S. Konagata, H. Kuzumoto, and O. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1357 (2000).
15. J. H. Chen, M. Asano, T. Yamaki, and M. Yoshida, *J. Power Sources*, **158**, 69 (2006).
16. J. L. Qiao, T. Hamaya, and T. Okada, *Polymer*, **46**, 10809 (2005).
17. S. L. Chen, J. B. Benziger, A. B. Bocarsly, and T. Zhang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **44**, 7701 (2005).
18. M. Doytcheva, R. Stamenova, V. Zvetkov, and C. B. Tsvetanov, *Polymer*, **39**, 6715 (1998).
19. C. Decker, and T. N. T. Viet, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 358 (1999).
20. Y. Liu, J. Y. Lee, and L. Hong, *J. Power Sources*, **129**, 303 (2004).
21. W. Cui, J. Kerres, and G. Eigenberger, *Sep. Purifi. Technol.*, **14**, 145 (1998).
22. J. Kerres, W. Cui, and S. Reichle, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 2421 (1996).
23. S. Fenga, Y. Shanga, S. Wanga, X. Xiea, Y. Wanga, Y. Wanga, and J. Xua, *J. Membr. Sci.*, **346**, 105 (2010).

24. P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **229**, 95 (2004).
25. S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, *J. Membr. Sci.*, **233**, 93 (2004).
26. J. A. Kerres, W. Cui, and M. Junginger, *J. Membr. Sci.*, **139**, 227 (1998).
27. M. H. Jeong, K. S. Lee, and J. S. Lee, *Macromolecules*, **42**, 1652 (2009).
28. K. S. Lee, M. H. Jeong, J. P. Lee, and J. S. Lee, *Macromolecules*, **42**, 584 (2009).
29. S. D. Park, Y. J. Chang, J. C. Chung, W. Lee, H. Kim, and J. C. Chung, *Macromol. Symp.*, **249**, 202 (2007).
30. Y. S. Oh, H. J. Lee, M. J. Yoo, H. J. Kim, J. H. Han, and T. H. Kim, *J. Membr. Sci.*, **323**, 309 (2008).
31. Y. S. Oh, H. J. Lee, M. J. Yoo, H. J. Kim, J. H. Han, K. W. Kim, J. D. Hong, and T. H. Kim, *Chem. Commun.*, 2028 (2008).
32. R. Kaneko, M. Jikei, and M. Kakimoto, *High Performance Polym.*, **14**, 53 (2002).
33. Y. H. Kwon, S. C. Kim, and S. Y. Lee, *Macromolecules*, **42**, 5244 (2009).
34. L. A. Ford, D. D. DesMarteau, and D. W. Smith Jr., *J. Fluorine Chem.*, **126**, 653 (2005).
35. Y. Li, R. A. VanHouten, A. E. Brink, and J. E. McGrath, *Polymer*, **49**, 3014 (2008).
36. B. R. Einsla, Y. T. Hong, Y. S. Kim, F. Wang, N. Gunduz, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 862 (2004).
37. E. J. Blanchard and E. E. Graves, *Tex. Res. J.*, **73**, 22 (2003).
38. T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6040 (1991).