

Sulfonated Poly(ether sulfone)과 *p*-Phenylene Terephthalamide 세그먼트를 포함하는 가교 공중합체 멤브레인의 제조 및 특성 연구

김정민 · 황승식* · 조창기†

한양대학교 섬유고분자공학과, *한양대학교 신소재공정공학과
(2010년 5월 12일 접수, 2010년 12월 8일 수정, 2010년 12월 8일 채택)

Preparation and Characterization of Crosslinked Copolymer Membrane Containing Sulfonated Poly(ether sulfone) and *p*-Phenylene Terephthalamide Segments

Jung Min Kim, Seung Sik Hwang*, and Chang Gi Cho†

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

*Department of Advanced Materials and Chemical Engineering,
Hanyang University, Seoul 133–791, Korea

(Received May 12, 2010; Revised December 8, 2010; Accepted December 8, 2010)

초록: 열적 안정성과 기계적 강도에서 우수한 장점을 지니고 있는 파라계 aramid 세그먼트와 제막 특성이 우수하고 내 가수분해성이 우수한 sulfone 세그먼트로 이루어진 공중합체를 이용하여 연료 전지용 막으로써의 응용가능성을 연구하였다. 아라미드 고분자의 용해도를 향상시키기 위해 아민기를 갖는 sulfonated ether sulfone 단량체와 *p*-phenylene diamine 그리고 terephthaloyl chloride를 일정한 순서로 반응시켜 아민으로 말단화된 공중합체를 합성하고, 이것을 epoxy group을 함유하고 있는 trimethylolpropane triglycidyl ether(TMPTGE)와 열 가교를 통해 고분자 전해질막으로 제조되었으며, 전구체의 합성을 비롯한 각 단계의 반응은 ¹H NMR, FTIR, 및 적정에 의하여 확인되었다. 얻어진 전해질막은 이온교환용량과 함수율, 수소이온전도도 등이 측정되었으며, sulfonated ether sulfone 단량체의 함유량이 증가할수록 이온교환용량, 함수율, 수소이온전도도가 증가하는 것이 관찰되었다. Sulfonic acid sulfone 세그먼트를 60 몰%로 갖는 고분자 전해질막의 경우 이온교환용량이 1.88 meq/g, 함수율은 110 wt% 이하의 수치를 보였으며, 가장 높은 수소이온전도도의 값은 상대습도 100%, 25 °C에서 7.4×10^{-2} S/cm이었다.

Abstract: Aromatic copolyamides were prepared and their applicability to proton exchange membrane was studied. The copolymers contain two segments; thermally stable and mechanically strong poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA), and easily processable and good film-forming polysulfone. For the copolymers, different ratios of amine-terminated sulfonated ether sulfone monomer, terephthaloyl chloride, and *p*-phenylene diamine were sequentially reacted. The obtained copolymers were mixed with trimethylolpropane triglycidyl ether (TMPTGE), thermally cured, and converted into proton exchange membranes for fuel cell application. The reactions at each step and the molecular characteristics of precursor copolymers were confirmed by ¹H NMR, FTIR, and titration. The performance of the membranes was measured in terms of water uptake and proton conductivity. 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 60 mol% sulfonic acid sulfone segment showed 1.88 meq/g IEC value. Water uptake was limited less than 110 wt% and the highest proton conductivity was up to 7.4×10^{-2} S/cm (25 °C, RH=100%).

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

서 론

일반적으로 고분자 전해질막(PEM)은 높은 수소이온전도도, 화학적, 기계적 안정성, 낮은 기체 및 연료의 투과도 등의 요구조건을 만족하여야 하며,^{1,2} 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC)의 핵심적인 역할을 담

당하고 있다.³ 대표적인 고분자 전해질막인 Nafion의 경우, 높은 온도에서 야기되는 수분의 손실 및 메탄올과 같은 연료의 높은 투과도로 인하여 여러가지 문제점이 발생하는 것으로 알려져 있다.⁴

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 고분자이며, 유리전이온도(T_g)와 용점(T_m)이 높다는 일반적인 특징을

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

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.⁵

한편, poly(*p*-phenylene terephthalamide) (Kevlar, PPTA)는 polybenzoxazole (PBO), polybenzothiazole (PBT) 등과 더불어 초내열성 고분자로 알려져 있으며, 우수한 열 안정성과 high-strength, high-modulus 등의 뛰어난 기계적 물성을 가지고 있으나 자체의 수소결합으로 인해 황산과 같은 강산에서만 용해하며, 용융점이 없이 높은 온도에서 열분해되는 성질을 가지고 있기 때문에 고분자의 가공 및 응용에 제약을 가지고 있다. 따라서 *p*-aramid의 우수한 물성을 이용하고자 이를 개질하는 많은 연구들이 보고되고 있으며, Meier-Haack 등은 aramid의 우수한 물성을 필름이나 membrane으로 활용하기 위해서 *p*-aramid에 황산으로 직접 sulfonation을 시켜 연료전지용 membrane으로서 sulfonated PPTA를 합성하였다.⁶⁻⁸ 하지만 산에 의한 가수분해로 점도 및 물성이 저하되는 현상이 발생하였으며 Viale은 이것을 보완하기 위해 sulfonation된 단량체와 sulfonation되지 않은 단량체를 사용하여 PPTA 공중합체를 합성하고 이온교환 고분자막으로 사용하였다.⁹⁻¹³

또한 가교 반응을 이용한 이온교환막은 높은 함수율과 팽창률을 가진 고분자 재료로부터 분리막을 제조할 경우, 낮은 함수율 및 팽창률, 높은 기계적 강도, 및 열 안정성을 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.¹⁴⁻¹⁹ 특히 aramid의 경우 고분자량을 갖는 공중합체를 합성하기가 상당히 어렵다는 점, imide 그룹과 마찬가지로 amide 결합에서 야기될 수 있는 가수분해 가능성, 높은 함수율과 팽창률 등을 고려하면 가교 시스템의 적용이 유리하다고 할 수 있다.

한편, 용매에 어느 정도 용해성을 가지는 poly(*m*-phenylene isophthalamide) (Nomex)의 경우에서는 이온함유 랜덤 공중합체가 양호한 용해성을 가지며, 고분자 사슬 양말단에 이중결합을 도입하였을 경우, 이중결합의 가교에 의하여 양호한 이온교환막을 형성할 수 있는 것이 알려졌다.²⁰ 그러나 *p*-aramid는 분자량이 상당히 작은 올리고머의 경우에도 용매에 대한 용해성이 상당히 제한된다고 알려져 있다.^{21,22} 따라서 본 연구에서는 *p*-aramid를 주성분으로 하는 공중합체의 양이온 교환막으로써의 가능성을 살펴 보기 위하여 sulfonated ether sulfone 세그먼트와의 공중합은 물론이러나 단량체의 투입 순서를 조절하여 용해도가 향상된 이온함유 공중합체를 합성하였으며, 사슬 양말단에 존재하는 아민기를 에폭시기로 가교시켜 분리막을 제조하고 전해질막으로써의 특성을 분석하였다.

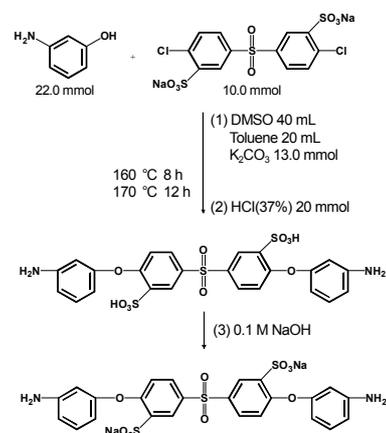
실 험

시약. 4-Dichlorodiphenyl sulfone (Aldrich, 98%), sulfuric acid (fuming, 30%, Aldrich), 3-amino phenol (Aldrich, 98%), potassium carbonate (Aldrich, 99%), 1,4-phenylenediamine (Aldrich, 99%), terephthaloyl chloride (Aldrich, 99%), trimethylolpropane triglycidyl ether (Aldrich, tech. grade)는 별도의 정제없이 사용하였고 용매로 사용된 toluene (Samchun Pure Che-

mical 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 정제하였다. Triethyl amine (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 정제없이 사용하였다.

S-DCDPS와 S-DADPS 단량체의 합성.^{23,24} 4-Dichlorodiphenyl sulfone 단량체에 술폰화를 시키기 위해 보고된 바와 같이 반응되었다.²⁴ 4-Dichlorodiphenyl sulfone과 발연황산(60 mL, 30% SO₃)을 500 mL round-bottom flask에 넣은 후 6시간 동안 110 °C 하에서 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 out시켜준다. 부반응물인 NaCl을 없애기 위해 증류수와 IPA가 30/70(v/v)으로 섞인 용매로 2회 이상 재결정을 해준다. 재결정된 반응물을 필터한 후 건조하여 순수한 sulfonated dichloro diphenyl sulfone 단량체를 얻었으며 수율은 약 60% 정도이었다.

위의 반응을 통해 얻어진 proton의 이동 통로인 ionic 그룹을 가진 sulfonated dichlorodiphenyl sulfone 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 제거해 주고 170 °C에서 12시간 반응을 시키면 친핵성 방향족 치환반응을 하게 된다 (Scheme 1). 반응 중 발생한 NaCl과 KCl을 필터를 통해 걸러 주고 반응물을 IPA에 침전시켜 sulfonated diaminodiphenyl sulfone 단량체(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 위

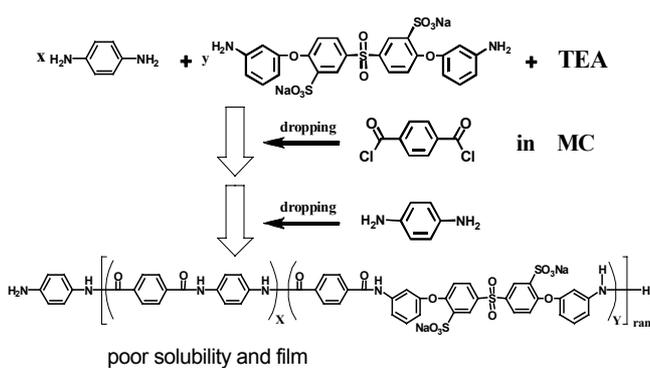


Scheme 1. Synthesis of S-DCDPS and S-DADPS.

해 24시간 동안 30 °C에서 건조 후 acid form으로 만들기 위해 HCl 15.7 mmol(37%, 1.49 g)과 sulfonated diaminodiphenyl sulfone 단량체 5 g(7.85 mmol)을 교반 후 필터하고 증류수에 재결정을 하였다. 그리고 0.1 M NaOH 수용액과 sulfonated diaminodiphenyl sulfone 단량체를 교반 후 IPA에 침전시켜 필터 후 건조하여 화합물을 얻었으며 수율은 약 85%이었다.

아민으로 말단화된 랜덤 공중합체의 합성. 축합중합을 통해 Scheme 2의 반응과 같이 aromatic amide의 segment인 1,4-phenylene diamine과 ionic 그룹을 가진 sulfonated diamino diphenyl sulfone 단량체와의 함량비를 조절해 이온교환용량을 조절하였고 repeat unit의 수를 조절하기 위해 Table 1에서와 같이 아민과 terephthaloyl chloride의 함량을 조절하여 S-PPTA(sulfonated 그룹을 함유하고 있는 PPTA)를 합성하였다. 함량비가 6:4, 분자량을 약 2000으로 조절하기 위해 1,4-phenylenediamine 1.8 mmol과 sulfonated diaminodiphenyl sulfone 단량체 1.2 mmol을 DMAc 20 mL에 녹인 후 반응 중에 생기는 HCl을 중화시켜주기 위해 triethylamine 0.56 mL(4.0 mmol)을 넣어주고 30분 동안 교반시킨다. 0.22 g(2.0 mmol)의 terephthaloyl chloride를 15 mL dichloromethane에 완전히 녹인 후 스포이드를 통해 천천히 dropping시켜 주었다. 반응은 10분간 진행되었고 2.0 mmol의 1,4-phenylenediamine을 첨가해 줌으로써 완전하게 아민으로 말단화시켜 주었다. 반응이 끝난 후 200 mL의 dichloromethane에 침전시키고 filter 후 triethylamine에 의해 생성된 salt를 제거해 주기 위해 methanol에 용해 후 chloroform에 재침전하고 filter한 뒤 건조하였다. 91%의 수율을 나타내었다.

아민으로 말단화된 Modified Random Copolymer의 합성. Scheme



Scheme 2. Synthesis of diamine-terminated random copolymer.

Table 1. Monomer Feed Ratios for Random Copolymer

Samples	PPD (mmol)	S-DADPS (mmol)	TPC (mmol)	M_w^b (g/mol)	IEC ^c (mmol/g)	M_w^d (g/mol)
S-PPTA 8:2 ^a	2.4	0.6	2	344	1.16	1720
S-PPTA 6:4	1.8	1.2	2	449	1.78	2245
S-PPTA 4:6	1.2	1.8	2	555	2.16	2775

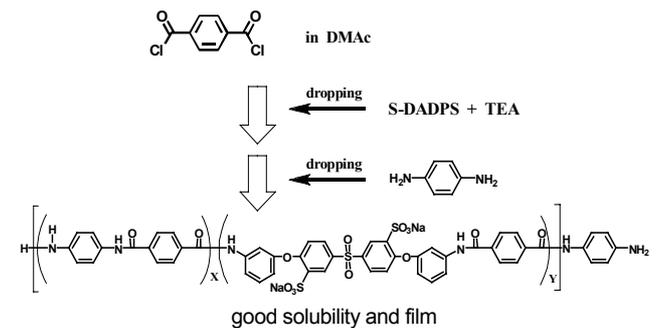
^aRatio of PPD: S-DADPS. ^bMolecular weight of repeating unit (M_w of X unit \times molar ratio of PPD + M_w of Y unit \times molar ratio of S-DADPS). ^cMeasured after soaking in 0.1 M NaCl solution 24 h and then titrated with 0.0129 N NaOH solution using phenolphthalein as an indicator. ^dTheoretical molecular weight (M_w of S-PPTA 8:2: $344 \times (1+r)/(1-r)$, $r=2/(2.4+0.6)$).

2의 방법으로 합성한 뒤 얻은 생성물의 경우 *p*-aramid의 시슬 함유량이 40% 이상일 경우 용매에 대한 용해도가 좋지 않고 film casting 후 얻어지는 필름이 상당히 brittle하여 연료 전지막으로서의 역할을 하기 어려웠다. 따라서 단량체를 넣어주는 순서를 달리 하여 Scheme 3과 같이 반응을 하였다.

먼저 terephthaloyl chloride를 DMAc 25 mL에 녹인 후 sulfonated diaminodiphenyl sulfone 단량체와 반응 중에 발생하는 HCl을 중화시켜 주기 위한 triethylamine을 DMAc 15 mL에 완전히 녹인 후 스포이드를 통해 천천히 dropping시켜 주었다. 2시간 동안 교반시킨 후 1,4-phenylenediamine을 넣어준 뒤 30분간 반응이 진행되었고 2.0 mmol의 1,4-phenylenediamine을 첨가해주어 완전하게 아민으로 말단화시켜 주었다. 반응이 끝난 후 200 mL의 dichloromethane에 침전시키고 filter 후 triethylamine에 의해 생성된 salt를 제거해 주기 위해 methanol에 녹인 후 chloroform에 재침전하고 filter한 뒤 건조하였다. 81%의 수율을 나타내었다.

Table 2에서와 같이 단량체의 함량을 조절하여 이온교환용량과 분자량을 조절하였다. 이렇게 얻어진 modified random copolymer의 경우 용매에 대한 용해도가 향상되었고 good film을 얻을 수 있었다.

양이온 교환막의 제조. 용해도가 향상된 modified random copolymer는 다음과 같이 에폭시 가교 방법을 이용하여 membrane을 제조하였다. 함량비가 2:2, 분자량이 약 5500으로 조절된 양 말단이 아민으로 된 공중합체 0.45 g(15 wt%)을 DMAc 2.55 g에 녹이고 이 혼합용액을 0.45 μ m membrane filter를 이용하여 filter한 뒤 이 혼합용액에 가교제인 TMPTGE를 당량의 2배(0.064 g)로 넣어주었다. 수평을 맞춘 유리판에 부어 3시간 동안 60 °C, N₂ 분위기하에서 건조하였다. 그 후 80 °C, N₂ 분위기하에서 1시간 100 °C에서 30분, 150 °C에



Scheme 3. Synthesis of diamine-terminated sequence modified random copolymer.

Table 2. Monomer Feed Ratios for Sequence Modified Random Copolymer

Samples	PPD (mmol)	S-DADPS (mmol)	TPC (mmol)	M_w^b (g/mol)	IEC ^c (mmol/g)	M_w^d (g/mol)
S-PPTA 2:3 ^a	1.2	1.8	2.5	555	2.16	6105
S-PPTA 2:2	1.5	1.5	2.5	502	1.99	5522
S-PPTA 2:1	2	1	2	414	1.80	2070

^aRatio of PPD: S-DADPS. ^bMolecular weight of repeating unit (M_w of X unit \times molar ratio of PPD + M_w of Y unit \times molar ratio of S-DADPS). ^cMeasured after soaking in 0.1 M NaCl solution 24 h and then titrated with 0.0129 N NaOH solution using phenolphthalein as an indicator. ^dTheoretical molecular weight (M_w of S-PPTA 2:3: $555 \times (1+r)/(1-r)$, $r=2.5/(1.2+1.8)$).

서 1시간, 125 °C에서 12시간 건조시켰다. 이렇게 얻어진 건조된 막은 양이온 교환막으로 제조하기 위하여 1.0 M H₂SO₄ 수용액에서 상온에서 24시간 산 처리한 후, 25 °C 물에 24시간 넣어 놓은 뒤 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 교환하였으며 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.

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

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 °C로 일정한 무게를 나타낼 때까지 건조하였다. 양이온 교환막의 함수율은 식 (2)에²⁵ 의해 계산하였으며, W_{wet} 은 젖은 상태의 무게를 나타내고, W_{dry} 는 건조된 막의 무게를 나타낸다.

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

수소이온전도도 양이온 교환막의 수소이온전도도는 two-point probe A.C에 의해 측정하였다. 막의 impedance는 4192A LF Impedance Analyzer(Yokogawa, Hewlett Packard)을 사용하였고,²⁶ 16048C test leads probe에 의해 측정하였다. Impedance의 측정은 25 °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(cm²), L 은 전극 사이의 거리(cm)를 나타낸다.

결과 및 토론

S-DADPS 합성 및 분석. 이미 알려진 바와²³ 같이 발연황산으로 친전자 방향족 치환 반응에 의하여 sulfonation 반응이 진행된 S-DCDPS를 사용하여 S-DADPS를 합성하였다.²⁴ 본 연구에서는 Scheme 1에서와 같이 생성물을 산처리하여 재결정하고, 다시 이것을 NaOH로 처리하여 재결정함으로써 free amine 상태의 순수한 S-DADPS를 합성할 수 있었으며 문헌들과 비교하여 깨끗

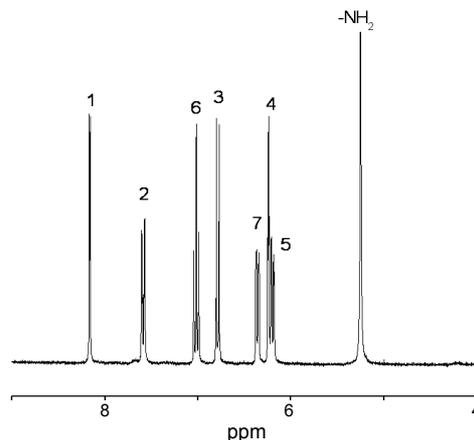
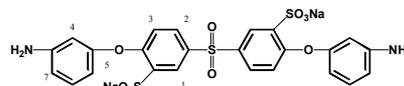


Figure 1. ¹H NMR spectrum of diamine terminated macromonomer in DMSO-*d*₆.

한 상태의 NMR spectrum을 얻을 수 있었다.

Figure 1은 proton의 이동 통로인 ionic 그룹을 가진 sulfonated diaminodiphenyl sulfone 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. 본 연구에서는 Kevlar형 고분자를 membrane으로 사용하기 때문에 para 형태의 S-DADPS가^{27,28} 유리할 것으로 생각되어 합성을 시도하였으나 실제 work-up 과정에서 product를 회수하기가 쉽지 않았다.

아민으로 말단화된 랜덤 공중합체의 합성 및 분석. Figure 2에서 보듯 10.5 ppm과 10.1 ppm에서 아미드 결합에 의한 피크와 양말단이 아민으로 되어있다는 것을 5.24 ppm과 4.90 ppm의 아민 피크에서 확인할 수 있다. *p*-Aramid 사슬의 함유량이 많아질수록 H-bonding으로 인해 10.5 ppm 부근의 아미드 피크가 여러 개로 갈라지는 것을 확인하였고 정확한 적분비를 얻기가 어려웠다.

양말단의 아민 피크는 5.24 ppm과 4.90 ppm에서 확인할 수 있는데 S-DADPS의 함유량이 많아질수록 5.24 ppm의 피크 적분비가 커지는 것을 확인할 수 있었다. S-PPTA 8:2의 경우 S-DADPS의 아민 피크가 PPD의 아민 피크보다 여전히 더 큰 적분비를 보이는데 함유량 차이가 크어도 불구하고 S-DADPS의 반응성이 PPD보다 작기 때문에 사슬 말단에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 반응성의 차이는 생성물의 용해도에 큰 영향을 끼쳤는데 *p*-aramid 사슬의 함유량이 40% 이상일 경우 용해도가 낮아 film casting을 위해 용매에 녹이는 과정에 있어서 어려움이 있었다.

아민으로 말단화된 Modified Random Copolymer의 합성 및 분석. S-DADPS와 PPD의 반응성 차이로 인한 용해도 문제를 개선하고

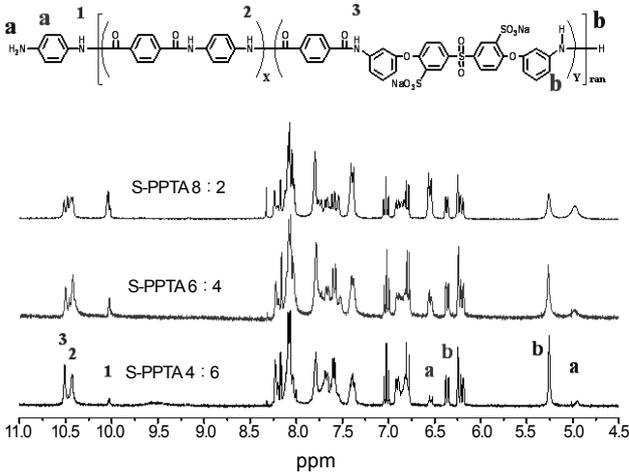


Figure 2. ¹H NMR spectrum of diamine terminated random copolymers in DMSO-*d*₆.

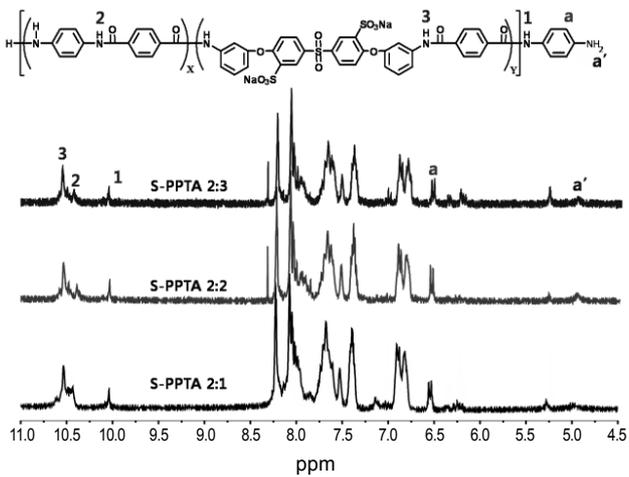


Figure 3. ¹H NMR spectrum of diamine terminated modified random copolymers in DMSO-*d*₆.

자 terephthaloyl chloride와 S-DADPS를 먼저 반응을 시킨 뒤 PPD를 나중에 반응시킴으로써 용해도를 향상시켰다. 생성물은 ¹H NMR을 통해 확인할 수 있었는데 Figure 3에서 볼 수 있듯이 S-DADPS 말단의 아민 피크(5.24 ppm)와 PPD말단의 아민 피크(4.90 ppm)의 적분비가 Figure 2에서의 적분비 차이보다 현저하게 줄어든 것을 알 수 있으며, 이로부터 분자구조가 바뀌었다는 것을 확인할 수 있다.

Figure 2에서와 같이 S-DADPS를 PPD와 함께 TPC와 반응시킬 경우 S-DADPS의 아민 피크가 크게 나타나는 것을 확인함으로써 랜덤 공중합체의 양쪽 말단에 상당량의 S-DADPS가 위치하고 있는 것을 확인하였다. 반면에 Figure 3에서는 S-DADPS의 아민 피크와 PPD의 아민 피크가 유사한 적분비를 나타냄으로써 modified random copolymer의 양 말단에 S-DADPS와 PPD이 유사한 비율로 위치하고 있다는 것을 확인하였다. 이는 S-DADPS를 TPC와 먼저 반응시켜줌으로써 친수성 S-DADPS가 사슬 말단보다 사슬 중앙에 합성되어 *p*-aramid 세그먼트들의 수소결합을 방해 해주는 역할을 함으로써 용해도를 향상시키는 역할을 했다고 보여진다.

적외선 분광 특성 및 가교반응. Figure 4는 diamine terminated

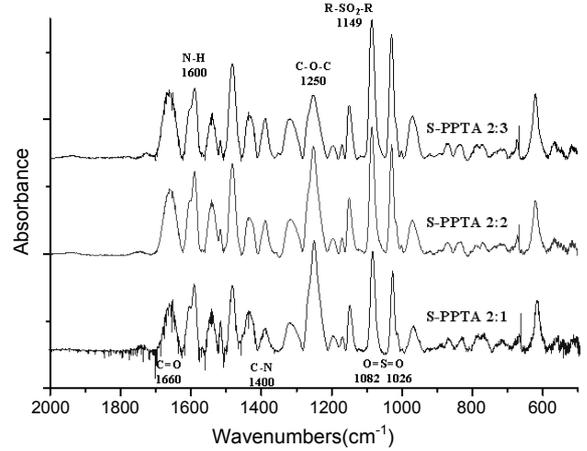


Figure 4. FTIR spectra of diamine terminated modified random copolymers.

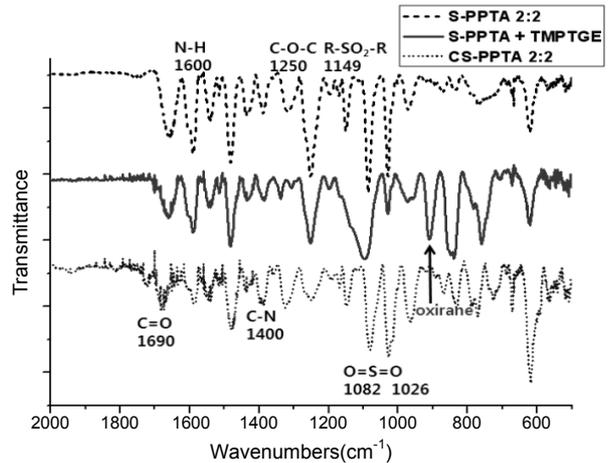


Figure 5. FTIR spectra of diamine terminated modified random copolymer, its compound before cross-linking, and the film after cross-linking.

modified random copolymer의 FTIR spectrum이다. 1600 cm⁻¹에서 아미드 결합의 N-H 결합의 피크가 나타나고 1250 cm⁻¹에서 sulfonated ether sulfone 세그먼트에 있는 diphenyl의 ether band의 흡수 띠가, 1150 cm⁻¹에서는 sulfone의 S=O 흡수 띠가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 sulfonated 그룹에 의한 asymmetric stretching이 1080 cm⁻¹에서, symmetric stretching 흡수 띠가 1020 cm⁻¹에서 나타나는 것을 확인하였다. Sulfonated 그룹에 의한 흡수 띠는 S-DADPS의 함유량이 많을수록 피크의 intensity가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 5는 합성된 diamine terminated modified random copolymer와 여기에 가교제인 TMPTGE를 넣어주었을 때, 그리고 열 가교 후 가교된 교환막의 FTIR spectra이다. 가교제인 TMPTGE의 epoxide 그룹에 의한 asymmetric stretching 이 900 cm⁻¹에서, symmetric stretching 흡수 띠가 835 cm⁻¹에서 나타나는 것을 확인하였다. 열 가교 후에는 가교반응을 통해 epoxide 그룹이 diamine terminated modified random copolymer의 양 말단에 있는 아민과

반응함으로써 900 cm⁻¹과 835 cm⁻¹에서의 피크가 사라지는 것을 확인함으로써 가교여부를 확인할 수 있었다.

용해도. 가교된 고분자의 용해도를 위해 용매에 10% (w/v) 농도로 측정하였다. 용매로서 NMP, DMAc, DMSO, DMF, chloroform, THF, water, methanol 등을 사용하였는데 가교된 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.

연료전지용 양이온 교환막의 분석.

이온교환용량과 함수율. 가교된 랜덤 공중합체의 양이온 교환막의 함수율과 이온교환용량의 결과는 Table 3과 같다. 이론적 IEC 값은 sulfonated ether sulfone 그룹이 차지하는 mol%와 공중합체의 이론적 분자량 그리고 가교제인 TMPTGE의 함량을 바탕으로 계산되었다. Table 3에서 보여지는 이온교환용량 값은 이론적으로 계산된 값과 적정을 이용해 구한 IEC 값을 나타낸다. IEC 값은 sulfonated ether sulfone 그룹의 함량이 증가함에 따라 증가하였다.

가교된 랜덤 공중합체의 이온 교환막에서 적정에 의해 구한 IEC는 이론적 IEC 값과 유사한 값을 나타내었다. 이온 교환막에서 함수율을 역시 sulfonated ether sulfone 함량의 증가에 따라 증가하였으며 이는 일반적으로 sulfonic acid 그룹의 수에 따라 친수성이 증가하기 때문에 이온교환용량과 이온 교환막의 함수율을 역시 증가하였다고 사료된다.

수소이온전도도. 가교된 랜덤 공중합체의 양이온 교환막의 수소이온전도도는 Table 3과 같다. 이온 교환막의 수소이온전도도는 proton의 이동 통로인 ionic 그룹을 가진 sulfonated ether sulfone 그룹의 함량 증가에 따른 sulfonic acid 그룹의 증가에 따라 높아졌으며, CS-PPTA 2:1에서는 0.83 meq/g의 IEC 값에서 7.8×10⁻³ S/cm, CS-PPTA 2:3에서는 1.94 meq/g의 IEC 값에서 7.4×10⁻² S/cm 값을 나타내었다. 이온 그룹의 mol%가 작은 경우에는 *p*-aramid 세그먼트의 수소성 특성으로 가교된 랜덤 공중합체의 양이온 교환막에서 낮은 수소이온전도도를 나타내지만 sulfonated ether sulfone 그룹의 함량 증가에 따라 높은 수소이온전도도를 보인다. 가교된 랜덤 공중합체의 경우 전구체의 분자량이 다소 큰 것이 수소이온전도도 및 함수율이 높은 것으로 나타났는데, 이는 말단 가교에 기인한 가교 밀도가 전구체의 분자량에 반비례하기 때문으로 생각된다. 가교된 랜덤 공중합체의 양이온 교환막은 crosslinking으로 인해 ionic channel의 cluster 형성이 다소 어려워 Nafion 117에 비해 비교적 작은 수소이온전도도 값을 보여주었다.

Table 3. Characterization of Crosslinked Membranes

Samples	IEC (mmol/g)		Proton conductivity (S/cm) °C ^a	Water uptake (%)
	Theory	Experimental		
CS-PPTA 2:3	1.88	1.94	7.4×10 ⁻²	110
CS-PPTA 2:2	1.71	1.78	6.3×10 ⁻²	73
CS-PPTA 2:1	1.29	0.83	7.8×10 ⁻³	22
Nafion 117	0.91		1.0×10 ⁻¹	17

^aMeasurement condition: 25 °C, RH=100%.

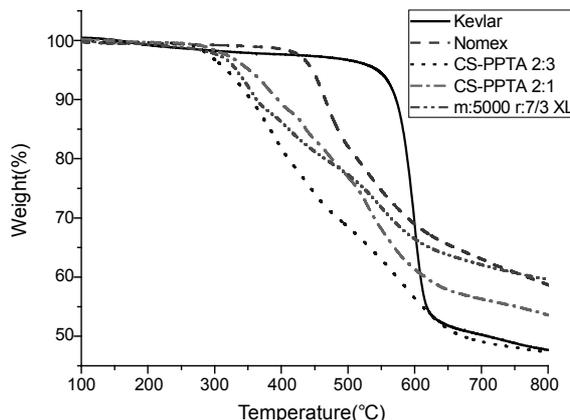


Figure 6. TGA thermograms of aramids and their crosslinked ionomeric copolymers.

열적 안정성. 가교된 modified 랜덤 공중합체의 분해 거동과 열적 안정성은 TGA 분석을 통해 평가하였다. Figure 6에서와 같이 합성된 이온교환막은 모두 300 °C까지 우수한 열안정성을 보였다. 높은 온도에서 CS-PPTA는 PPTA보다 낮은 열적 안정성을 나타내었으며, 또한 파라계 세그먼트를 갖는 랜덤 공중합체의 경우 메타계 세그먼트를 갖는 랜덤 공중합체(m: 5000 r: 7/3 XL)보다 낮은 열적 안정성을 나타내었다.²⁰

PPTA의 경우 강한 수소결합을 하고 있어 높은 열적 안정성을 보이지만 CS-PPTA의 경우 친수성 S-DADPS가 합성되어 *p*-aramid 세그먼트들의 수소결합을 방해하고 따라서 고온 열적 안정성이 낮은 것으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 연료전지용 *p*-aramid계 수소이온 교환막을 만들기 위하여 *p*-phenylene terephthalamide 세그먼트와 sulfonated ether sulfone 세그먼트를 포함하는 아민으로 말단화된 랜덤 공중합체를 합성하였으며, 합성 순서를 바꿔 줌으로써 용매에 대한 용해도를 조절할 수 있었다. 이렇게 합성된 공중합체들은 ¹H NMR, FTIR에 의해 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 아민으로 말단화된 modified random copolymer는 가교제인 TMPTGE와 열 가교를 통해 연료전지용 양이온 교환막으로 제조되었고 생성된 양이온 교환막은 수소이온전도도, 이온교환용량(IEC), 함수율 등을 확인하였다. Acid의 함량이 증가할수록 이온 교환막의 함수율과 IEC, 수소이온전도도가 증가하였다. 그 중 CS-PPTA 2:3은 가장 높은 수소이온전도도 7.4×10⁻² S/cm(25 °C, RH=100%)를 나타내었다. 본 연구에서는 합성 순서를 바꿔주어 *p*-aramid계 공중합체의 용해도를 향상시켜줌으로써 solvent casting을 통한 비교적 수소이온전도도가 높은 가교된 수소이온 교환막을 제작할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(No. 313-2008-2-DO0272)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

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. Purif. 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. J. H. Chen, M. Asano, T. Yamaki, and M. Yoshida, *J. Power Sources*, **158**, 69 (2006).
15. J. L. Qiao, T. Hamaya, and T. Okada, *Polymer*, **46**, 10809 (2005).
16. S. L. Chen, J. B. Benziger, A. B. Bocarsly, and T. Zhang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **44**, 7701 (2005).
17. M. Doytcheva, R. Stamenova, V. Zvetkov, and C. B. Tsvetanov, *Polymer*, **39**, 6715 (1998).
18. C. Decker and T. N. T. Viet, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 358 (1999).
19. Y. Liu, J. Y. Lee, and L. Hong, *J. Power Sources*, **129**, 303 (2004).
20. H. J. Jung, J. M. Kim, and C. G. Cho, *Polymer(Korea)*, **34**, 202 (2010).
21. N. Yamazaki, M. Matumoto, and F. Higashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1373 (1975).
22. J. Perston and W. L. Hofferbert, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **65**, 13 (1978).
23. Y. Li, R. A. VanHouten, A. E. Brink, and J. E. McGrath, *Polymer*, **49**, 3014 (2008).
24. 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).
25. E. J. Blanchard and E. E. Graves, *Tex. Res.*, **73**, 22 (2003).
26. T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6040 (1991).
27. S. Chen, Y. Yin, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2797 (2007).
28. X. X. Guo, F. Zhai, J. H. Fang, M. Fe Laguna, M. Lopez-Gonzalez, and E. Riande, *J. Phys. Chem.*, **111**, 13694 (2007).