

방사선 그래프트를 순차적으로 진행하여 제조된 실란 가교구조의 수소이온교환막

이지홍 · 최홍석 · 송주명 · 손준용 · 신준화[†]

한국원자력연구원 첨단방사선연구소 공업환경연구부
(2012년 7월 16일 접수, 2012년 8월 16일 수정, 2012년 8월 22일 채택)

Silane-crosslinked Proton Exchange Membranes Prepared by a Stepwise Radiation Grafting

Ji-Hong Lee, Hongsuk Choi, Ju-Myung Song, Joon-Yong Sohn, and Junhwa Shin[†]

Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute,
Korea Atomic Energy Research Institute, 1266 Sinjeong-dong, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

(Received July 16, 2012; Revised August 16, 2012; Accepted August 22, 2012)

초록: 본 연구에서는 스티렌(styrene)과 TMSPM(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate) 단량체를 방사선을 이용하여 ETFE(poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)) 필름에 순차적으로 그래프트시킨 후 졸-겔 반응 및 설폰화 반응을 진행하여 실란 가교구조의 수소이온교환막을 제조하였다. 그래프트시 수소이온 전도성을 부여하게 될 스티렌과 가교구조를 형성시킬 TMSPM의 그래프트 순서가 다른 두 종류의 필름을 제조하여 FTIR을 통하여 구조 변화를 비교하였으며, TGA를 이용하여 열적 특성 변화를 관찰하였다. 두 종류의 필름에 설폰산 작용기를 도입한 후 SEM-EDX 기기를 이용하여 막 내부 설폰산 및 실리콘의 분포를 확인하였다.

Abstract: In this study, silane-crosslinked proton exchange membranes were prepared by step-wise radiation grafting of styrene and 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) onto an poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) film and followed by sol-gel processing and sulfonation. The sequentially grafted films with styrene to provide the proton conductivity and TMSPM to form the crosslinked structure were prepared by different grafting order. The structural changes and thermal properties of the prepared films were investigated by FTIR and TGA, respectively. After the introduction of sulfonic acid functional groups, the distributions of sulfonic acid group and silicon atoms at the inside of the sulfonated membranes were analyzed by SEM-EDX.

Keywords: PEM, radiation, grafting, ETFE, silane-crosslinking.

서 론

고분자 전해질 연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 장치로써 기존의 에너지 변환장치보다 1.5배 이상의 에너지 효율을 가지며 에너지 변환 시에 물과 전기, 열 이외의 어떠한 환경오염 물질도 배출하지 않기 때문에 차세대 에너지원으로 주목받고 있다.¹⁻³ 다양한 종류의 고분자 전해질 막이 연료전지 전해질 막으로 개발 및 연구되고 있는데 현재 가장 많이 사용되고 있는 대표적인 고분자 전해질 막은 듀폰에서 개발된 불소계 고분자인 나피온(Nafion)이다. 나피온은 높은 이온전도도를 가지고 있으며 화학적 안정성이 뛰어나고 우수한 기계적 물성 등의 장점이 있는 반면 가격이

고가이고 고온에서 성능이 떨어지며 높은 메탄을 투과도를 가지고 있어 직접메탄을 연료전지로 활용이 제한되는 단점을 가지고 있다.^{4,5} 따라서 나피온의 단점을 보완할 수 있는 고분자 전해질 막에 대한 연구가 다방면으로 진행되고 있으며 방사선을 이용한 고분자 전해질 막 제조 연구 또한 활발히 진행되고 있다.⁶⁻⁹

방사선 그래프트 기술은^{10,11} 감마선과 전자선 등의 방사선을 이용하여 고분자 주사슬에 상이한 물성을 갖는 고분자를 그래프트시키는 기술로써 UV나 플라즈마와 달리 방사선은 높은 투과력을 지니고 있어 고분자 물질 내부까지 새로운 고분자를 도입시킬 수 있는 장점을 갖고 있다.¹²⁻¹⁴ 이러한 방사선 그래프트 기술을 이용한 연료전지용 고분자 전해질 막은 열적/화학적 안정성을 가지고 기계적 강도가 우수한 불소계 고분자 또는 부분 불소계 고분자 필름에 스티렌 설폰산(poly(styrene sulfonic acid))과 같은 이온 전도성 고분자를 도

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shinj@kaeri.re.kr

입하여 제조하게 된다.¹⁵⁻¹⁸ 하지만, 그래프트된 스티렌 설펜산 고분자 사슬의 화학적 안정성이 상대적으로 떨어지고 제조된 막의 수소이온 전도도를 증가시키기 위하여 막의 이온교환용량을 높일 경우, 함수율(water uptake) 및 팽윤(swelling)도가 높아져 기계적 물성이 저하되는 문제점을 가지고 있다. 따라서 제조된 막의 화학적 안정성과 기계적 물성을 향상시키기 위하여 가교제를 단량체와 함께 그래프트시켜 사슬간의 가교 구조를 형성시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁹⁻²¹

본 연구팀에서는 설펜산 작용기 도입이 쉬운 스티렌 단량체와 졸-겔 반응으로 가교 구조를 형성할 수 있는 TMSPM (3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate) 단량체를 동시에 ETFE(poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) 필름에 그래프트시키고 설펜화 및 졸-겔 가교 반응을 진행시켜 실란 가교구조의 ETFE-g-PSSA/PTMSPM 수소이온교환막을 제조하였고 막의 성능 평가를 수행하였다.²² 유사한 이온교환용량(IEC: ion exchange capacity) 값을 가지지만 실란 가교에 영향을 주는 TMSPM 단량체의 함량이 다른 막들을 선별하여 비교 평가한 결과, TMSPM의 함량이 높을수록 실란 가교 구조 형성이 용이하며 가교 구조 형성으로 인하여 인장강도가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 제조된 막을 이용하여 MEA (membrane electrode assemblies)를 제작한 후 80 °C에서 단위 전지 성능을 측정된 결과 TMSPM 30% 조성비로 제조된 막을 이용한 단위전지의 전류밀도는 0.6 V에서 819 mA/cm²으로 높은 값을 보였고 최대밀도 또한 631 mW/cm²으로 높은 값을 보였다. 하지만 이렇게 ETFE 필름에 스티렌과 TMSPM 단량체를 혼합한 후 동시에 그래프트시킬 경우 두 단량체의 그래프트 반응성이 상이하고 또한 두 단량체로부터 그래프트된 고분자의 함량을 정확히 측정하기가 어려워져 제조된 막의 수소이온 전도성 및 가교도 조절이 쉽지 않은 단점이 있다.

본 연구에서는 ETFE 필름에 스티렌과 TMSPM 단량체들을 순차적으로 그래프트시켜 그래프트 순서가 다른 두 종류의 필름을 제조한 후 졸-겔 반응과 설펜화 반응을 진행시켜 실란 가교구조와 설펜산 작용기가 도입된 수소이온교환막을 제조하였다. 이렇게 순차적으로 두 단량체를 그래프트시킬 경우 각각의 단량체로부터 그래프트된 고분자의 함량을 정확히 측정할 수 있어 수소이온 전도성 및 가교도 조절이 용이한 장점이 있다. 순차적으로 그래프트된 필름들의 구조 및 열적 특성은 FTIR과 TGA를 이용하여 관찰하여 비교 분석하였다. 이후 설펜화반응을 진행하여 제조된 막의 단면의 설펜산 작용기 및 실리콘의 분포는 SEM-EDX 기기를 이용하여 확인하였다.

실 험

시료준비. 50 μm 두께의 ETFE 필름은 Asahi Glass Co.,

Ltd.에서 구입을 하였고, 스티렌(99%)과 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(TMSPM)는 Aldrich에서 구입하였다. 아세톤, 디클로로메탄(DCM), 1,2-디클로로에탄, 테트라하이드로퓨란(THF)은 Showa(Japan)에서 구입하였으며 클로로설펜산(98%)은 Kanto Chemical Co. Inc에서 구입하였다. 구입한 시약 및 용매는 추가 정제과정 없이 사용하였다.

수소이온교환막 제조. 50 μm의 ETFE 필름을 4 × 80 cm² 크기로 자르고, 아세톤으로 세척하여 건조한 후 스티렌 단량체와 DCM 용매를 혼합한 용액 또는 TMSPM 단량체와 아세톤 용매를 혼합한 용액에 침지하였다. 20분간 질소 충전하여 반응기에 잔류하고 있는 산소를 제거한 후 ⁶⁰Co에서 발생되는 감마선을 이용하여 2 kGy/h의 조사선량으로 정해진 선량에 따라 조사하였다. 이후 그래프트된 ETFE 필름을 세척하여 잔류하고 있는 단량체 및 올리고머 등을 제거한 후 80 °C로 12시간 동안 진공오븐에서 건조하였다. 스티렌과 TMSPM이 그래프트된 ETFE 필름은 단량체를 바꾸어 TMSPM과 스티렌 용액에 각각 침지시킨 후 감마선 조사한 후 세척 및 건조하였다. 그래프트 순서가 다른 두 종류의 필름을 1.0 M HCl 용액에 담근 후 80 °C에서 24시간 동안 졸-겔 반응시켜 가교 구조를 형성시켰다. 제조된 필름은 증류수로 수회에 걸쳐 세척한 후 진공오븐 80 °C에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 필름은 클로로설펜산/1,2-디클로로에탄(2/98 v/v) 혼합 용매 안에 넣어 60 °C에서 6시간 동안 반응시키고 70 °C 증류수에 3시간 동안 담귀 설펜산 작용기가 도입된 실란 가교 구조의 수소이온교환막을 제조하였다. 이후 제조된 수소이온교환막은 증류수로 수회 세척한 후 60 °C에서 진공 건조하였다.

그래프트된 ETFE 필름의 그래프트율(DOG)은 식 (1)을 이용하여 계산하였다. W_g 는 방사선 그래프트 전의 ETFE 필름의 건조 무게이며, W_g^0 는 그래프트된 ETFE 필름의 무게이다.

$$\text{DOG}(\%) = [(W_g - W_g^0)/W_g^0] \times 100 \quad (1)$$

이온교환용량(IEC: Ion Exchange Capacity) 측정. 제조된 수소이온교환막의 IEC는 적정 방법을 이용하여 측정하였다. 제조된 막은 1.0 M NaCl 수용액에 24시간 동안 침지시켜 설펜산 작용기의 수소이온을 Na 이온으로 치환시킨 후 용액 속에 생성된 HCl의 양을 0.1 M NaOH 수용액으로 적정하였다. 적정에 사용된 NaOH의 양을 식 (2)에 대입하여 IEC 값을 계산하였다. 여기서, N 은 적정한 NaOH의 노르말 농도이고, Y 는 적정된 NaOH의 양(mL)이며, W_{dry} 는 시료의 건조 무게이다.

$$\text{IEC}(\text{meq/g}) = (N \times Y)/W_{dry} \quad (2)$$

함수율(Water Uptake). 제조된 수소이온교환막은 4 × 4 cm² 크기로 절단하여 무게를 측정하고 증류수에 24시간 동안 담가 팽윤시킨 후 꺼내어 막 표면의 수분을 제거하고 무게를

측정하여 함수율을 식 (3)으로 계산하였다.

$$\text{Water uptake(\%)} = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) \times 100 / W_{\text{dry}} \quad (3)$$

여기서, W_{wet} 는 팽윤된 수소이온교환막의 무게이고, W_{dry} 는 건조된 수소이온교환막의 무게를 나타낸다.

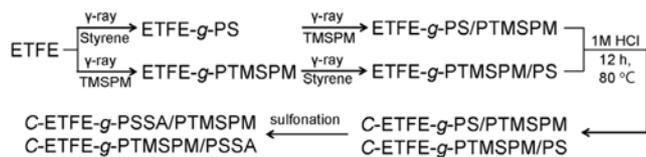
FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 분석. 단량체들의 그래프트 및 실란 가교구조 형성 필름은 FTIR spectrometer(Bruker, Tensor-37)를 이용하여 4000~500 cm^{-1} 파장 범위에서 적외선 스펙트럼을 측정하고 비교 분석하여 관찰하였다.

TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 분석. 그래프트된 필름의 열적 특성은 TA Instrument사의 SDT600을 사용하여 관찰하였다. 약 10 mg의 시료를 이용하였으며, 질소 기류 아래에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 650 $^{\circ}\text{C}$ 까지 측정하였다.

결과 및 토론

ETFE 필름에 두 가지 이상의 상이한 단량체를 혼합하여 동시에 그래프트할 경우 각각의 단량체들의 그래프트율을 조절하거나 정량화하기가 어렵다. 이러한 문제점들은 단량체들을 순차적으로 그래프트시키고 각 단계에서 그래프트율을 측정함으로써 보완할 수 있을 것으로 여겨진다. Scheme 1에서는 실란 가교구조의 수소이온교환막 제조시 스티렌과 TMSPM 단량체들을 순차적으로 그래프트시켜 제조하는 과정을 보여 준다. ^{60}Co 에서 발생하는 감마선을 이용하여 50 μm 두께의 ETFE 필름에 스티렌과 TMSPM 단량체를 각각 그래프트시켜 수소이온 전도성을 부여하게 될 스티렌 고분자가 그래프트된 ETFE 필름과 졸-겔 반응으로 가교구조를 형성시킬 TMSPM 고분자가 그래프트된 ETFE 필름을 제조하였다. 이후 스티렌 고분자가 그래프트된 필름에는 TMSPM 고분자를 그래프트시키고 TMSPM이 그래프트된 필름에는 스티렌 고분자를 그래프트시켜 스티렌과 TMSPM 고분자가 모두 ETFE 필름에 도입되었지만 그래프트 순서가 다른 두 종류의 필름을 제조할 수 있었다. 이후 제조된 두 필름은 실란 가교구조 형성과 이온 전도성 부여를 위하여 졸-겔 반응과 설폰화 반응을 진행시켜 연료전지용 수소이온교환막을 제조하였다.

방사선 그래프팅 기술을 이용하여 고분자 필름에 새로운 고분자 사슬을 도입할 경우 단량체와 혼합된 용매가 그래프



Scheme 1. Scheme for illustrating the preparation of silane crosslinked proton exchange membrane.

트 반응에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{23,24}

Figure 1은 ETFE 필름에 스티렌 또는 TMSPM 단량체를 여러 용매와 섞은 후 선량률 2 kGy/h로 조사하여 얻은 조사 선량에 따른 그래프트율 변화를 나타낸 것이다. 이 실험 결과 조사선량이 증가할수록 그래프트율이 증가하는 것을 확인할 수 있고, 스티렌은 DCM용매에서 가장 높은 그래프트율을 보였으며, TMSPM은 아세톤에서 가장 높은 그래프트율을 보임을 확인할 수 있었다.

Table 1은 ETFE 필름에 단량체들을 순차적으로 그래프트

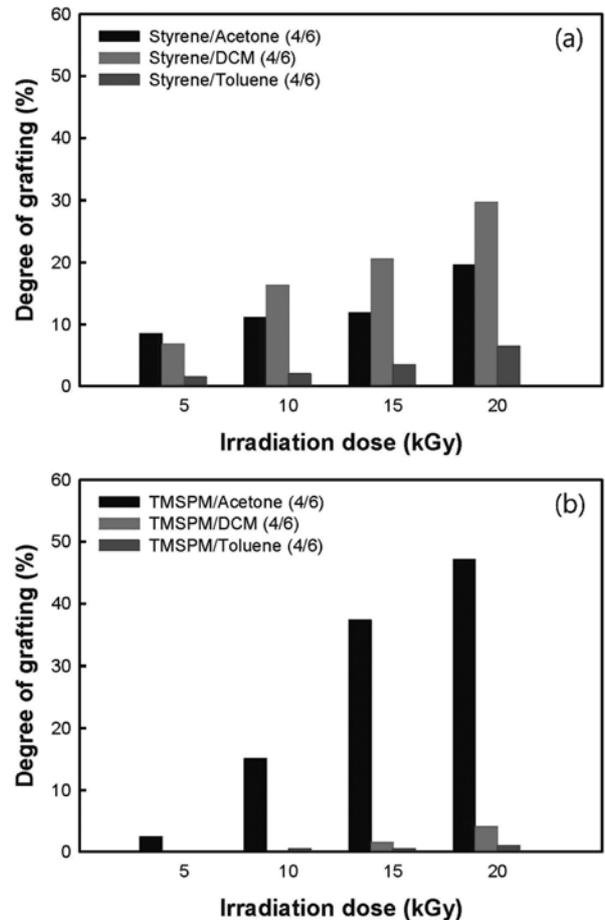


Figure 1. Effect of solvents on the radiation grafting of styrene (a); TMSPM (b) onto an ETFE film.

Table 1. Degrees of Grafting of the Grafted Films Prepared by Step-wise Radiation Grafting of Styrene and TMSPM

Sample name	Dose rate (kGy/hr)	Dose (kGy)	DOG _S (%)	DoG _T (%)
ETFE-g-PS/PTMSPM(34/16)	2	5	34	16
ETFE-g-PS/PTMSPM(34/46)		10	34	46
ETFE-g-PTMSPM/PS(24/34)	2	15	34	24
ETFE-g-PTMSPM/PS(32/32)		20	32	32

시킨 후 측정된 그래프트율을 보여준다. ETFE 필름에 스티렌 및 TMSPM을 그래프트시킬 경우 스티렌은 DCM과 5:5 조성비로 혼합하여 사용하였고, TMSPM은 아세톤과 3:7로 혼합하여 사용하였다. Table 1에서 제조된 필름은 스티렌의 그래프트율은 유사하지만 실란 가교구조 형성에 참여하는 TMSPM의 그래프트율은 상이하며 또한 두 단량체의 그래프트 순서가 다르게 구성되었다.

방사선을 이용하여 스티렌 단량체와 TMSPM 단량체를 각각 순차적으로 그래프트시킨 필름과 반대로 TMSPM 단량체와 스티렌 단량체를 각각 순차적으로 그래프트시킨 필름의 그래프트 과정과 실란 가교구조 형성 과정은 FTIR 스펙트럼을 통하여 관찰할 수 있다. Figure 2(a)는 ETFE 필름에 스티렌을 그래프트시킨 후 TMSPM을 그래프트하고 졸-겔 반응으로 실란 가교구조를 형성하는 과정을 보여주는 FTIR 스펙트럼이다. ETFE 필름에 스티렌을 그래프트시킨 필름은 스티렌 고분자의 특성 피크(3010~3100, 2,930 1596, 754 cm^{-1})들을 보여주었고, 스티렌이 그래프트된 필름(ETFE-g-PS)에

TMSPM을 추가적으로 그래프트시킨 필름의 경우 스티렌 고분자 피크와 함께 에스터(1725 cm^{-1}) 그룹 피크와 메톡시(-OCH₃, 830 cm^{-1}) 그룹 피크를 보여주어 스티렌이 그래프트된 ETFE 필름에 TMSPM 단량체가 성공적으로 그래프트된 것을 확인하였다. 졸-겔 반응을 진행한 후에는 ETFE-g-PS/PTMSPM 필름의 메톡시 그룹이 사라지고 Si-O-Si 결합의 피크가 928 cm^{-1} 에서 새로 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 한편, 졸-겔 반응 과정에서 산 촉매 가수분해 이후 축합반응에 참여하지 못한 Si-OH 그룹이 남아 있어 3400 cm^{-1} 에서 하이드록시(-OH) 피크가 관찰되었다.^{20,22,23}

Figure 2(b)는 Figure 2(a)와는 반대로 ETFE 필름에 TMSPM을 그래프트시킨 후 추가적으로 스티렌을 그래프트시키고 졸-겔 반응으로 실란 가교구조를 형성하는 과정을 보여주는 FTIR 스펙트럼이다. ETFE 필름에 TMSPM을 그래프트시킨 필름의 경우 메톡시 그룹과 에스터 그룹이 생성되었음을 확인할 수 있었으며 스티렌을 추가적으로 그래프트시킨 후에는 스티렌 고분자 피크들이 생성됨과 함께 메톡시 그룹 피크는 사라지고 졸-겔 반응에 참여한 Si-O-Si 결합 피크(928 cm^{-1})와 졸-겔 반응에 참여 못한 Si-OH 피크(3400 cm^{-1})가 생성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 방사선에 의해 스티렌이 그래프트됨과 동시에 먼저 그래프트된 TMSPM 고분자의 졸-겔 반응이 진행되어 실란 가교구조가 형성되었기 때문으로 여겨진다. 제조된 ETFE-g-PTMSPM/PS 필름을 추가적으로 산성용액에서 졸-겔 반응시켜도 FTIR 스펙트럼의 변화가 거의 없어 방사선에 의해서 졸-겔 반응이 거의 진행되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 방사선에 의해 유도되는 졸-겔 반응은 이전 문헌에도 보고되었다.^{25,26}

Figure 3은 ETFE 필름에 스티렌과 TMSPM을 순차적으로 그래프트시킨 필름들과 이후 졸-겔 반응을 진행시킨 필름들의 TGA(thermo gravimetric analysis) 측정 결과를 나타낸 것이다. Figure 3(a)는 ETFE 필름에 스티렌을 그래프트한 후 TMSPM을 그래프트한 필름의 TGA이다. 스티렌만 그래프트된 ETFE 필름은 400 °C와 500 °C 부근에서 각각 스티렌 그래프트 고분자 사슬과 ETFE 주사슬의 분해로 인해 무게 변화를 보인다. 이후 추가로 TMSPM을 그래프트시킬 경우 스티렌 그래프트 고분자 및 ETFE 주사슬의 분해와 함께 추가적으로 그래프트된 TMSPM 그래프트 고분자의 분해를 250 °C 부근에서 관찰할 수 있다. 이 후 졸-겔 반응으로 실란 가교구조를 형성한 필름의 경우에는 TMSPM 그래프트 고분자 사슬이 분해되는 250 °C에서 무게 변화가 관찰되지 않고 400 °C 부근에서 스티렌 그래프트 고분자와 함께 분해가 되는 것을 관찰할 수 있었다. ETFE 주사슬의 분해 또한 졸-겔 반응 후에 10 °C 정도 증가하는 것을 관찰하였다. Figure 3(b)는 ETFE 필름에 TMSPM을 그래프트한 후 스티렌을 그래프트한 필름의 TGA 측정 결과이다. TMSPM만 그래프트한 경우 TMSPM 그래프트 고분자 사슬 및 ETFE 주사슬의 분해로 인

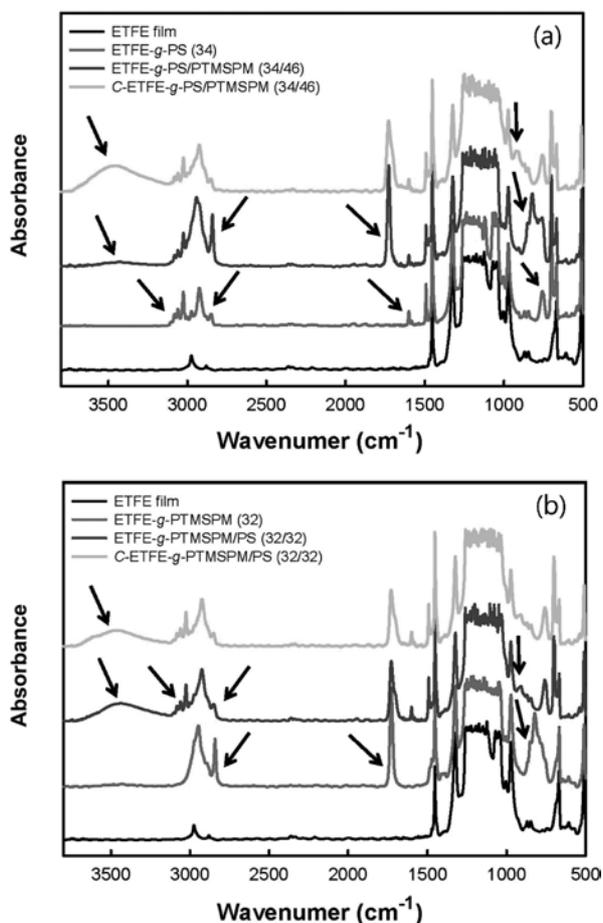


Figure 2. FTIR spectra of the prepared silane crosslinked (a) ETFE-g-PS/PTMSPM and its precursor films; (b) ETFE-g-PTMSPM/PS and its precursor films.

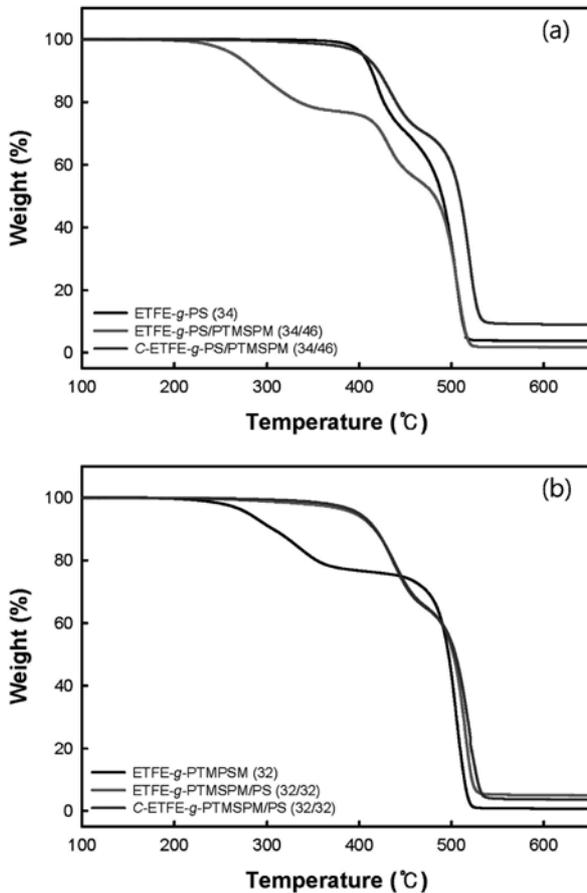


Figure 3. TGA curves of the prepared silane crosslinked (a) ETFE-g-PS/PTMSPM and its precursor films; (b) ETFE-g-PTMSPM/PS and its precursor films.

한 무게 감소가 각각 250와 500 °C 부근에서 관찰되었다. 한편, TMSPM이 그래프트된 필름에 스티렌을 추가로 그래프트시켰을 경우 TMSPM의 분해로 인한 무게 변화가 관찰되지 않고 400 °C에서 스티렌과 TMSPM 그래프트 고분자의 분해와 ETFE 주사슬에 의한 분해만 관찰되었다. 이 후 제조된 필름의 졸-겔 반응을 산성용액에서 추가로 진행한 후 TGA를 측정된 결과 이전 필름과 유사한 무게 변화를 관찰하여 TMSPM이 그래프트된 필름에 스티렌을 그래프트하였을 경우 방사선에 의한 스티렌 그래프트 반응과 졸-겔 반응이 동시에 진행되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 실란 가교구조를 형성하고 있는 필름들에 설펜산 작용기를 도입하여 제조된 수소이온교환막들의 단면을 SEM-EDX로 측정하여 실란 가교구조의 스티렌 설펜산 그래프트 고분자의 상대적 분포를 측정된 결과를 보여준다. 위 그림에서는 스티렌 설펜산 작용기의 황원소와 실란 가교 그래프트 고분자의 실리콘원소가 막 외부에서 내부까지 고르게 분포되어 있어 그래프트 반응을 순차적으로 진행시켜도 그래프트 고분자들이 막 내부로 고르게 분포되었음을 확인할 수

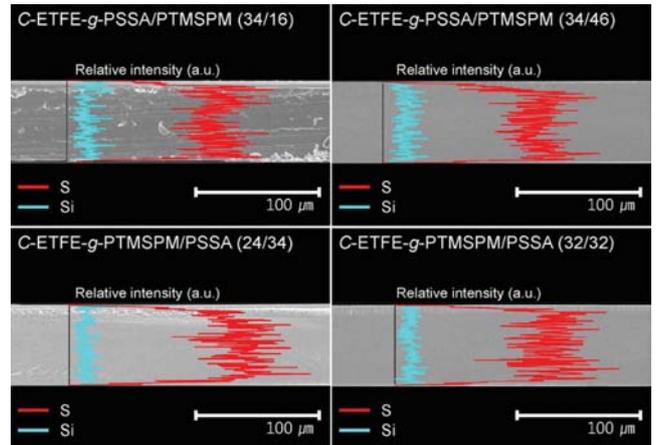


Figure 4. SEM-EDX analysis for the degree of grafting on the sulfur and silicon distribution over the cross-section of the sulfonated ETFE membranes.

Table 2. Characterization of the Prepared Membranes

Sample name	IEC (meq/g)	DOS (%)	Water uptake (%)
C-ETFE-g-PSSA/PTMSPM(34/16)	1.9	94	51
C-ETFE-g-PSSA/PTMSPM(34/46)	1.9	91	36
C-ETFE-g-PTMSPM/PSSA(24/34)	1.9	94	46
C-ETFE-g-PTMSPM/PSSA(32/32)	1.9	99	41

있었다. 또한 설펜화 반응을 통하여 설펜산 그룹이 막 내부까지 고르게 분포되었음을 보여준다. 단량체의 그래프트 순서와 가교제로 사용되는 TMSPM 함량에 따른 특이적 분포는 관찰되지 않았다.

Table 2는 졸-겔 반응 및 설펜화 과정을 거쳐 제조된 실란 가교구조의 수소이온교환막 중에 스티렌의 그래프트율과 IEC 값은 유사하지만 가교제로 사용되는 TMSPM의 그래프트율이 상이하고 단량체들의 그래프트 순서가 다른 막을 선별하여 측정된 이온교환용량(IEC), 설펜화율(DOS), 함수율(water uptake) 값을 보여준다. 유사한 스티렌 그래프트율과 설펜화율로 인하여 이온교환용량 값은 동일하였으며, TMSPM의 그래프트율에 따른 함수율의 변화를 관찰해 보면 TMSPM의 그래프트율이 증가할수록 함수율은 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 TMSPM의 함량이 많아지면서 실란 가교구조가 더 치밀하게 일어나게 되어 서서히 자유 부피가 감소하기 때문이다.

결론

본 실험에서는 방사선을 이용하여 ETFE 필름에 스티렌과 TMSPM 단량체를 순차적으로 그래프트시킨 후 졸-겔 반응

을 진행하여 실란 가교구조를 갖는 필름을 제조하였다. 제조된 그래프트 필름 및 실란 가교구조를 형성하는 필름의 FTIR 및 TGA 실험을 진행하여 실란 가교구조 형성 여부를 관찰한 결과, 방사선으로 TMSPM이 그래프트된 ETFE 필름에 스티렌을 그래프트시킬 경우 그래프트 반응과 함께 졸-겔 반응에 의한 실란 가교구조 반응이 동시에 일어남을 확인하였다. 반면, 스티렌이 그래프트된 ETFE 필름에 TMSPM을 그래프트시킬 경우는 추가적인 졸-겔 반응을 진행하여 실란 가교구조의 필름을 제조할 수 있다. 설존화 과정을 진행하여 수소이온교환막을 제조한 후 설존산 그룹과 실란 가교구조의 분포도를 SEM-EDX로 측정된 결과, 순차적으로 그래프트시켜도 막 내부까지 그래프트 고분자들이 고르게 분포하였으며, 설존산 그룹 또한 막 내부까지 고르게 분포되었음을 확인할 수 있었다. 또한 막 제조 시 TMSPM의 함량을 조절하여 실란 가교구조 형성에 의한 함수를 조절이 가능함을 보여주었다.

본 연구에서는 순차적인 그래프트 과정을 통해 막의 이온교환용량과 함수율 등에 크게 영향을 미치는 스티렌과 TMSPM 그래프트 고분자들의 조성을 보다 정밀하게 조절할 수 있어 방사선을 이용한 실란 가교구조의 수소이온교환막 제조에 유용하게 활용될 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부 재원으로 원자력연구개발사업의 지원을 받아 수행되었고, SEM-EDX 분석은 기초과학연구원 전주분소에 도움을 받아 측정되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- M. K. Rahman, G. Aiba, M. A. H. Susan, and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **50**, 633 (2004).
- S. J. Yoon, J. H. Choi, and Y. T. Hong, *Macromol. Res.*, **18**, 352 (2010).
- M. Winter and R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **104**, 4245 (2004).
- J.-S. Kim, R. J. Jackman, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **27**, 2789 (1994).
- J.-P. Shin, B.-J. Change, J.-H. Kim, S.-B. Lee, and D.-H. Suh, *J. Membr. Sci.*, **251**, 247 (2005).
- B.-S. Ko, J. Shin, J.-Y. Sohn, Y.-C. Nho, and P.-H. Kang, *Polymer(Korea)*, **33**, 268 (2009).
- S. Kang, D.-H. Peck, S.-K. Kim, S. Lim, D. Jung, Y.-C. Park, J. Shin, P.-H. Kang, Y.-C. Nho, and Y. Shul, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **12**, 173 (2009).
- J.-M. Song, J. Shin, J.-Y. Sohn, and Y.-C. Nho, *Macromol. Res.*, **20**, 477 (2012).
- J. Chen, M. Asano, Y. Makawa, and M. Yoshida, *J. Membr. Sci.*, **296**, 77 (2007).
- T. R. Dargaville, G. A. George, D. J. T. Hill, and A. K. Whittaker, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1355 (2003).
- T. Hatanaka, N. Hasegawa, A. Kamiya, M. Kawasumi, Y. Morimoto, and K. Kawahara, *Fuel*, **81**, 2173 (2002).
- J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, and M. Yoshida, *J. Power Sources*, **158**, 69 (2006).
- M. M. Nasef and E. S. A. Hegazy, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 499 (2004).
- J. Shin, B.-S. Ko, S.-A. Kang, G. Fei, Y.-C. Nho, and P.-H. Kang, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **267**, 791 (2009).
- J.-H. Choi, P.-H. Kang, Y.-M. Lim, J.-Y. Sohn, J. Shin, C.-H. Jung, J.-P. Jeun, and Y.-C. Nho, *Korean Membrane J.*, **9**, 52 (2007).
- L. Gubler, S. A. Gursel, and G. G. Scherer, *Fuel Cells*, **5**, 317 (2005).
- J. Huslage, T. Rager, B. Schnyder, and A. Tsukada, *Electrochim. Acta*, **48**, 254 (2002).
- F. N. Buchi, B. Gupta, O. Haas, and G. G. Scherer, *Electrochim. Acta*, **40**, 345 (1995).
- S.-A. Kang, J. Shin, G. Fei, B.-S. Ko, C.-Y. Kim, Y.-C. Nho, and P.-H. Kang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 516 (2009).
- J. Chen, M. Asano, Y. Makawa, and M. Yoshida, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5559 (2008).
- J.-M. Song, J. Shin, J.-Y. Sohn, and Y.-C. Nho, *Macromol. Res.*, **19**, 1082 (2011).
- J.-H. Lee, J.-Y. Sohn, D.-W. Shin, J.-M. Song, Y.-M. Lee, Y.-C. Nho, and J. Shin, *Polymer(Korea)*, **36**, 525 (2012).
- H.-J. Sung, J.-Y. Sohn, J.-M. Song, J. Shin, and Y.-C. Nho, *Polymer(Korea)*, **35**, 478 (2011).
- S.-Y. Lee, J.-M. Song, J.-Y. Sohn, Y.-C. Nho, and J. Shin, *Polymer(Korea)*, **35**, 610 (2011).
- G. A. Lisovskii, V. A. Saechnikov, E. A. Chernyavskaya, T. P. Yanukovich, I. M. Melnichenko, and E. N. Poddenezhnyi, *J. Appl. Spectrosc.*, **67**, 369 (2000).
- M. M. Nasef, *Polym. Int.*, **50**, 338 (2001).