

Acrylonitrile/Sodium Allylsulfonate 공중합체 방사선 접목을 이용한 다공성 Polytetrafluoroethylene 지지체의 친수화

박병희 · 손준용 · 윤기석* · 신준화†

한국원자력연구원 첨단방사선연구소 공업환경연구부, *충남대학교 공과대학 고분자공학과
(2013년 10월 29일 접수, 2013년 12월 24일 수정, 2013년 12월 30일 채택)

Hydrophilization of a Porous Polytetrafluoroethylene Supporter by Radiation Grafting Poly(Acrylonitrile-co-Sodium Allylsulfonate)

Byeong-Hee Park, Joon-Yong Sohn, Ki-Suk Yoon*, and Junhwa Shin†

Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute,
29 Geumgu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received October 29, 2013; Revised December 24, 2013; Accepted December 30, 2013)

초록: 본 연구에서는 방사선을 이용하여 다공성 polytetrafluoroethylene(PTFE) 지지체에 acrylonitrile(AN)과 친수성 작용기를 가진 sodium allylsulfonate(SAS)를 접목시켜 복합 연료전지막의 지지체로 사용되는 친수화 다공성 지지체를 제조하였다. SAS/AN의 몰비율, 단량체 농도, 방사선의 조사선량에 변화를 주어 제조된 지지체의 물성을 평가하였다. 제조된 지지체의 FTIR 분석을 통하여 각 단량체들이 다공성 PTFE 지지체에 성공적으로 그래프팅되었음을 확인하였다. 또한 FE-SEM과 gurley number 측정을 이용하여 그래프트율이 증가할수록 지지체 표면의 기공이 감소하는 것을 관찰하였고, 그래프트율, 접촉각, TBO(toluidine blue O) uptake 분석을 통해 그래프트율이 증가됨에 따라 제조된 지지체의 친수화도가 증가하는 것을 확인하였다.

Abstract: We prepared hydrophilic porous supporters for the reinforced composite fuel cell membrane by radiation grafting of acrylonitrile (AN) and hydrophilic sodium allylsulfonate (SAS) into a porous polytetrafluoroethylene (PTFE) supporter. The physicochemical properties of the supporters prepared under various reaction conditions such as molar ratio of SAS/AN, monomer concentration, and irradiation dose were evaluated. FTIR was utilized to confirm the successful introduction of SAS/AN copolymer chains into the porous PTFE. The pores of the porous PTFE film were found to be decreased with an increase in the degree of grafting by using FE-SEM and gurley number. Furthermore, by analyzing the degree of grafting, contact angle, and TBO (toluidine blue O) uptake, the hydrophilicity of the prepared supporters was found to increase with an increase in the degree of grafting.

Keywords: radiation grafting, surface modification, porous PTFE, sodium allylsulfonate, acrylonitrile.

서 론

고분자 전해질막 연료전지(PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell)는 전력밀도가 높고, 저온 운전이 가능하며, 효율이 높은 장점을 가지고 있다.^{1,2} 현재 상용화에 가장 근접한 연료전지막으로는 다공성 지지체를 이용한 강화 복합막이 크게 주목을 받고 있는데 이는 연료전지막의 박막화가 가능해져 제조 가격을 낮출 수 있으며, 막의 열적/기계적 성

질을 증가시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.³⁻⁶

강화 복합막으로 활용 가능한 다공성 지지체로는 polytetrafluoroethylene(PTFE),⁷ polypropylene,⁸ polycarbonate,³ polyimide⁴ 등이 있다. 이 중 PTFE 지지체는 우수한 내화학성 및 내열성, 기계적 특성을 가지고 있어 고분자 전해질을 함침시켜 제조하는 강화 복합 연료전지막의 지지체로 널리 사용되고 있다.⁹⁻¹⁴ 그러나 초소수성의 다공성 PTFE 지지체에 친수성을 가지는 고분자 전해질을 함침시켜야 하는 기술적 어려움과 함침을 시켜도 고분자 전해질과 지지체 사이의 결합이 약해 분리가 일어나는 문제점을 가지고 있다.^{10,13,15,16} 이러한 문제점을 해결하기 위하여 초소수성의 다공성 PTFE 지지체

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

에 친수화기를 도입하여 친수성인 고분자전해질과의 상용성을 증가시켜 다공성 PTFE 지지체에 고분자전해질이 함침된 강화 복합막을 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁷

다공성 PTFE 지지체의 표면을 친수화시키는 방법으로는 화학약품과 반응시키는 화학적 처리 방법, 플라즈마 처리 방법, UV, 전자빔 또는 이온빔, γ -ray와 같은 방사선을 이용한 조사방법 등이 있다.⁹ 화학적 처리 방법은 PTFE 표면을 활성화하고 다양한 작용기를 도입시키는데 효과적이나, 균일하게 친수성 작용기를 도입하기 어렵다는 단점을 가지고 있다.⁹ 플라즈마는 처리 방법이 간단하고 안정적이며 비용 대비 효율이 높다는 장점이 있다. 하지만, 실험 중 공기에 노출되면 PTFE 표면이 공기 중의 산소와 반응하여 성질이 변하게 되며, 분자 설계 능력이 부족하여 기질 표면에 다양한 작용기를 도입시키기에 어려움이 있다.^{18,19} UV, 전자빔 또는 이온빔, γ -ray와 같은 방사선 조사 방법은 다공성 PTFE 지지체 표면에 라디칼을 형성시킨 후 친수성 고분자 사슬을 그래프트 중합을 통해 도입시키는 것이다. 이러한 방법은 초소수성 PTFE 지지체의 표면에 다양한 구조의 친수성 고분자를 그래프트시키는 것이 가능하여 친수성 효과가 크며 그래프트율 조절이 용이하여 친수화도 조절이 쉬운 장점이 있다.¹⁷

본 연구실에서는 최근 방사선을 이용하여 초소수성 다공성 PTFE 지지체에 아크릴산 고분자 사슬을 그래프트시켜 친수화된 다공성 지지체 제조 방법을 보고하였다.¹⁷ 친수성을 나타내는 작용기로는 카르복실기(-COOH)와 술폰산기(-SO₃H) 등이 있는데, 그 중 술폰산기는 이온성이 매우 우수하여 높은 친수성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 방사선 동시조사법을 이용하여 초소수성의 다공성 PTFE 지지체에 친수성 작용기를 가지는 sodium allylsulfonate/acrylonitrile(SAS/AN) 공중합 고분자가 도입된 친수화 다공성 지지체를 제조하였다. 다양한 제조 조건을 변화시켜 그래프트율의 변화를 확인하였고, FTIR 분석을 통하여 각 단량체들이 다공성 PTFE 지지체에 성공적으로 그래프트되었음을 확인하였다. 또한 FE-SEM을 이용하여 친수성 단량체가 그래프트된 다공성 지지체 표면의 모폴로지 변화를 관찰하였고, 그래프트율, 접착각, TBO(toluidine blue O) uptake 분석을 통하여 제조된 지지체의 친수화 정도를 확인함으로써 강화 복합막의 지지체로서의 가능성을 확인해 보았다.

실 험

시료준비. 본 실험에서 사용된 다공성 지지체 polytetrafluoroethylene(PTFE)은 Sumitomo electronic사의 Poreflon(두께 30 μ m)을 사용하였다. Sodium allylsulfonate(SAS, 90.0%)는 TCI에서 구입하였고, acrylonitrile(AN, 99.0%)은 Showa에서 구입하여 사용하였다. Toluidine blue O(TBO)는 Sigma-

Table 1. Radiation Grafting Conditions of SAS and AN

Monomer concentration (M)	SAS (mole%)	AN (mole%)	Total dose (kGy)
0.5	50	50	200
1.0	50	50	200
2.0	50	50	200
3.0	50	50	200
2.0	0	100	200
2.0	30	70	200
2.0	50	50	200
2.0	70	30	200
2.0	100	0	200
2.0	50	50	20
2.0	50	50	70
2.0	50	50	160
2.0	50	50	200

Aldrich Co. Ltd에서 구입하였고, 2차 증류수를 용매로 사용하였다. 그 외에 사용된 시약과 용매는 일반 회사에서 구입하였으며, 본 실험에서 사용된 모든 시약은 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

친수화 다공성 지지체 제조. 다공성 지지체 PTFE를 메탄올로 수차례 세척하여 50 °C 오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후, Table 1과 같이 다양한 SAS/AN 혼합 단량체 함량으로 제조한 용액에 침지하였다. 단량체의 희석용액으로는 증류수를 사용하였다. 침지된 용액은 10분간 질소로 충전하여 용액 안의 산소를 제거하였다. 용액에 침지된 다공성 PTFE 지지체는 Co⁶⁰에서 발생하는 감마선(한국원자력연구원, 첨단방사선연구소)에 의해 주어진 선량 및 선량률로 조사하였다. 조사가 끝난 후 그래프트된 다공성 PTFE 지지체를 N,N-dimethylformamide(DMF)에 수 회 세척한 후 12시간 동안 60 °C 진공오븐에서 건조하였다. 건조된 지지체를 1.0 N HCl에 24시간 침지시켜 SAS의 Na⁺를 H⁺로 모두 치환하여 변환하였다. 제조된 막은 증류수에 수차례 세척한 후 60 °C 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하여 술폰산기(-SO₃H)를 가지는 친수화 다공성 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체를 얻을 수 있었다.

그래프트율(Degree of Grafting; DOG). 제조된 다공성 지지체의 그래프트율은 식 (1)에 의해 계산되었다. 여기서, W_0 는 그래프트 전의 PTFE 지지체의 무게이며, W_g 는 그래프트 후의 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체의 무게이다.

$$\text{DOG}(\%) = [(W_g - W_0)/W_0] \times 100 \quad (1)$$

FTIR 분석. SAS/AN 공중합 고분자가 그래프트된 다공성

지지체의 적외선 분광 스펙트럼은 FTIR 분광계(Bruker, Tensor-37)를 이용하여 측정하였다. 투과율 방식으로 4000~500 cm^{-1} 파장범위에서 적외선 스펙트럼을 측정하여 비교 분석하였다.

Gurley Number(GN) 측정. 다공성 지지체의 기공도는 GN을 통해 간접적으로 얻었다. Toyoseiki사의 158 gurley type densometer를 이용하여 제조된 다공성 지지체를 원형 지그에 맞물려 고정시키고, 공기 100 cc를 통과시켜 공기가 통과하는 시간을 측정하여 GN을 구하였다.

FE-SEM 표면 분석. 방사선 그래프팅 방법에 의한 다공성 PTFE 지지체 표면 변화는 FE-SEM(Horiba사의 7200-H 모델, 한국기초과학 지원연구원 전북 분원)을 이용하여 관찰하였다. 샘플은 오스뮴(Os)으로 코팅하고 10 kV의 가속전압에서 일정 배율로 측정하였다.

Toluidine Blue O(TBO) 염색법.²⁰⁻²² TBO 염색법은 간단한 염색을 통해 술폰산기의 상대적인 함량을 측정할 수 있는 방법이다. 따라서 본 실험에서는 SAS가 그래프트된 지지체의 친수화 정도를 관찰하였다. 페트리 접시에 0.01 M HCl, 0.0013 M toluidine blue O와 0.034 M NaCl의 혼합용액으로 구성된 TBO 염색 용액을 3 mL 넣고, 술폰산기로 친수화된 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체를 일정한 크기(2 cm×2 cm)로 자른 후 6시간 이상 침지시켰다. 염색이 된 샘플을 증류수에 담궈 TBO 용액이 더 이상 녹아 나오지 않을 때까지 세척하였다. 세척이 끝난 샘플은 0.1 M NaOH와 에탄올의 혼합용액(1/4, v/v)에 넣어 염색되었던 TBO 용액을 탈착시킨 후, UV-Vis 분광계(PowerWave XS, Biotek, USA)를 이용하여 530 nm 파장에서 탈착된 용액의 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도가 나타내는 TBO의 농도를 알아보기 위해 순수한 TBO 혼합용액의 농도에 따른 흡광도-TBO 보정선을 구하여 그 식에 대입함으로써 TBO uptake를 측정할 수 있었으며, 측정된 값을 식 (2)를 이용하여 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체에 그래프트된 SAS의 상대적 함량을 계산할 수 있었다.

$$\text{SAS Content}(\%) = (W_{\text{g-SAS}}/W_{\text{g-total}}) \times 100 \quad (2)$$

여기서, $W_{\text{g-SAS}}$ 는 TBO uptake를 통하여 구한 그래프트된 SAS 단량체의 무게이며, $W_{\text{g-total}}$ 은 SAS/AN 공중합체가 그래프트된 후의 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체의 증가된 무게이다.

접촉각 측정. SAS/AN 공중합 고분자가 그래프트된 다공성 지지체의 친수화 정도를 알아보기 위하여 접촉각을 측정하였다. Surface electro optics(SEO)사의 Phoenix 300 접촉각 측정기를 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 방사선 그래프팅 방법을 이용하여 다공성 PTFE 지지체에 친수화 작용기를 가지는 SAS/AN 공중합 고분자를 도입함으로써 친수화된 다공성 지지체인 PTFE-g-P(AN-co-SAS)를 제조하였다. SAS와 AN 단량체가 공중합이 가능하다는 점을 고려하여,²³ SAS/AN 공중합체의 조성 비율, 몰농도, 조사선량에 따른 실험을 진행하였다.

Figure 1(a)는 그래프트 용액으로 사용된 SAS와 AN의 몰 비율에 따른 그래프트율을 나타낸 것이다. SAS 단량체의 몰 비율이 증가할수록 그래프트율이 증가하다가 50%일 때 그래프트율이 가장 높은 값을 가지고 이후에는 다시 그래프트율이 감소하였다. 친수성 단량체인 SAS를 그래프트 단량체로 사용할 경우 높은 친수성으로 인해서 초소수성인 PTFE 지지체에 그래프트시키는데 어려움을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.^{24,25} 이는 SAS 단량체를 용해시키기 위해서는 용매로 물을 사용하여야 하고 물에 용해된 SAS 단량체의 술폰산기 주변이 이온화된 물 분자들에 의해 수화되어 있으므로 소수성 고분자인 다공성 PTFE 지지체에 접근성이 떨어지기 때문이다. 또한 소수성 단량체인 AN을 그래프트 단량체로 사용할 경우 용매인 물과 상분리 현상이 나타나 그래프트가 잘 이루어지지 않은 것을 확인하였다. SAS와 AN 단량체를 50/50, 70/30 mole%로 혼합하여 사용할 경우 AN 단량체만 사용했

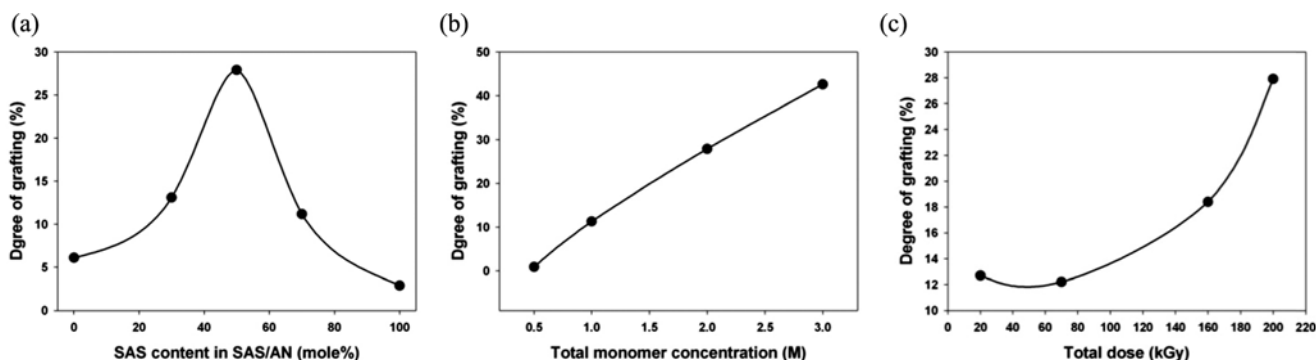


Figure 1. Degree of grafting of the grafted PTFE films as functions of (a) SAS mole ratio in SAS/AN mixture; (b) monomer concentrations; (c) irradiation dose.

을 때 관찰되었던 상분리 현상이 나타나지 않았으며, 30/70 mole% 일 경우는 상분리 현상이 줄어드는 것을 관찰하였다. 따라서 SAS와 AN 단량체의 혼합 비율에 따라 그래프트율이 변하게 되는 것을 관찰하였고, 그래프에서 보이는 것과 같이 SAS/AN의 혼합 비율은 50/50 mole% 일 때 가장 높은 그래프트율을 보이는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 SAS와 AN 단량체가 적절한 비율로 혼합되어 물에 희석되었을 경우 초소수성인 다공성 PTFE 지지체에 효과적으로 그래프트시킬 수 있음을 보여주고 있다.

Figure 1(b)는 SAS/AN (1:1) 혼합 단량체의 농도에 따른 그래프트율의 변화를 보여준다. 200 kGy의 조사선량에서 실험을 진행하였다. 단량체의 농도가 증가할수록 그래프트율 또한 증가하는 것으로 나타나는데, 이는 농도가 증가할수록 방사선에 의해 다공성 PTFE 지지체에 형성된 라디칼 주변에 그래프트 반응에 참여할 단량체가 상대적으로 많이 존재하기 때문이다. 혼합 단량체 몰농도 3.0 M에서는 homopolymerization으로 인해 용액의 점도가 높아지고 그 이상의 몰농도에서는 용액이 굳어져 친수화된 지지체를 얻을 수 없었다.

Figure 1(c)는 제조된 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체의 방사선 조사선량에 따른 그래프트율의 변화를 나타낸 것이다. SAS 단량체와 AN 단량체의 몰비율은 1:1로 고정하여 실험을 진행하였다. 조사선량이 증가할수록 다공성 PTFE 지지체에 라디칼이 많이 형성되어 그래프트율이 증가하는 것을 확인하였다. 한편, 20과 70 kGy에서 조사된 필름의 그래프트율은 각각 12.7, 12.2%로 거의 동일하게 측정되었으며 이는 그래프트 중합 초기에 단량체들의 중합이 빠르게 진행되지 않기 때문으로 여겨진다.

Figure 2는 PTFE 지지체에 SAS/AN 혼합 단량체를 그래프트시켜 제조한 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 2243 cm^{-1} 에서 관찰된 피크는 AN 단량체가 그래프트되어 형성된 $\text{C}\equiv\text{N}$ 피크이고, $1456, 2943\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된 피크는 지방족 화합물 고분자 사슬의 C-H 피크이다.^{26,27} 또한 $1040, 1067\text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 피크가 나타나는데 이는 SAS 단량체가 그래프트되어 형성된 SO_3 그룹에 의해 나타나는 피크이다.^{28,29} $3200\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 에서 보여지는 넓은 피크는 술폰산($-\text{SO}_3\text{H}$) 작용기와 완전히 중화되지 않고 잔류하는 물에 의한 O-H 피크이다.^{29,30} 이러한 FTIR 스펙트럼을 통하여 SAS와 AN 단량체가 PTFE 지지체에 그래프트되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 3은 제조된 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체에 술폰산 작용기가 도입되었는지 육안으로 관찰하기 위하여 지지체를 TBO 용액으로 염색한 사진이다. 그래프트되지 않은 PTFE 지지체(a)는 TBO 용액에 의해 염색이 되지 않았지만 SAS/AN 혼합 단량체가 그래프트되어 제조된 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체(b)는 TBO 용액에 의해 진한 보라빛을 나타내어 PTFE 지지체 표면에 강한 친수성을 가지는 SAS 단량체

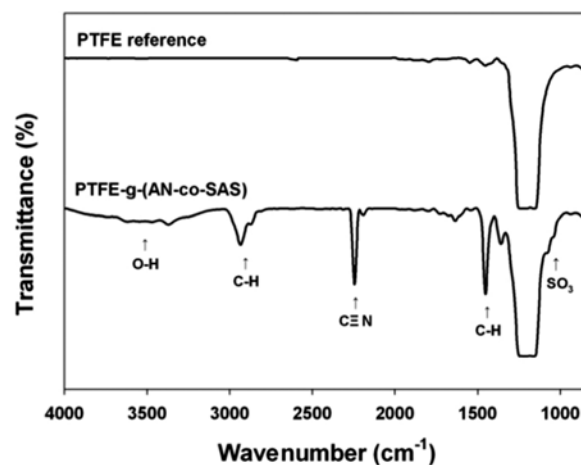


Figure 2. FTIR transmittance spectra of pristine PTFE and PTFE-g-P(AN-co-SAS).

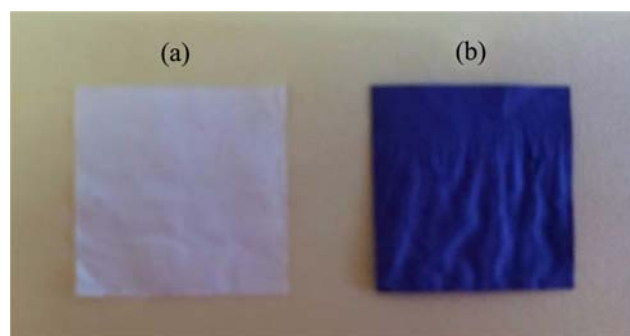


Figure 3. TBO staining test of (a) pristine PTFE; (b) PTFE-g-P(AN-co-SAS).

가 그래프트되었음을 확인할 수 있었다.

다공성 지지체에 새로운 고분자를 그래프트시킬 경우, 다공성 지지체의 모폴로지에 영향을 주게 된다. 본 실험에서 제조한 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체 기공에 고분자전해질을 도입시켜 연료전지용 강화 복합막으로 사용하기 위해서는 SAS/AN 공중합 고분자 도입으로 인한 지지체 기공의 변화를 관찰하는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는 SEM과 GN을 이용하여 그래프트 반응 이후 변화되는 다공성 지지체의 모폴로지를 관찰하였다. Figure 4는 제조된 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체의 그래프트율에 따른 GN의 변화와 각각의 그래프트율에서의 표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 사진을 함께 나타낸 것이다. GN은 다공성 지지체에 100 cc의 공기를 투과시키는데 걸린 시간(초)을 말하며, 지지체 기공의 크기 및 기공률이 작을수록 공기의 투과 시간이 길어져 GN이 증가하게 된다. 다양한 그래프트율을 가지는 지지체의 GN을 측정한 결과, 그래프트율이 증가할수록 GN이 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 SEM

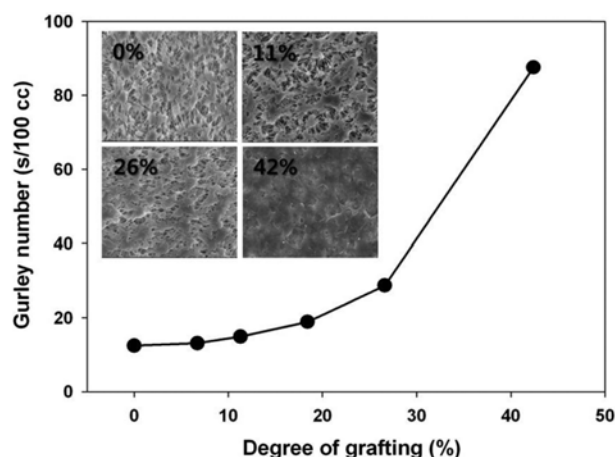


Figure 4. Effects of the degree of grafting on the surface morphology and gurley numbers.

에서도 보여주듯이 PTFE 지지체의 기공벽에 SAS/AN 공중합 고분자가 그래프트되는 양이 증가하여 표면의 기공 크기가 작아져 공기가 투과하는 속도가 줄어들기 때문이다. SEM 사진을 살펴보면 그래프트율이 증가할수록, 즉 다공성 지지체에 SAS/AN 공중합 고분자가 많이 그래프트될수록 다공성 지지체의 기공의 숫자와 크기가 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 특히, 그래프트율 42% 샘플은 과도하게 그래프트된 SAS/AN 공중합 고분자로 인해 다공성 지지체의 기공들이 거의 막혀버린 것을 확인할 수 있었다.

Figure 5는 SAS/AN 공중합 고분자가 그래프트된 지지체에 존재하는 술폰산기의 상대적 함량을 측정하기 위하여 TBO 시약으로 염색한 후, 지지체의 단위면적당 술폰산기와 결합된 TBO의 양을 도식화한 결과이다. GN 측정 결과와 마찬가지로 그래프트율이 증가할수록 TBO uptake가 증가하는 것을

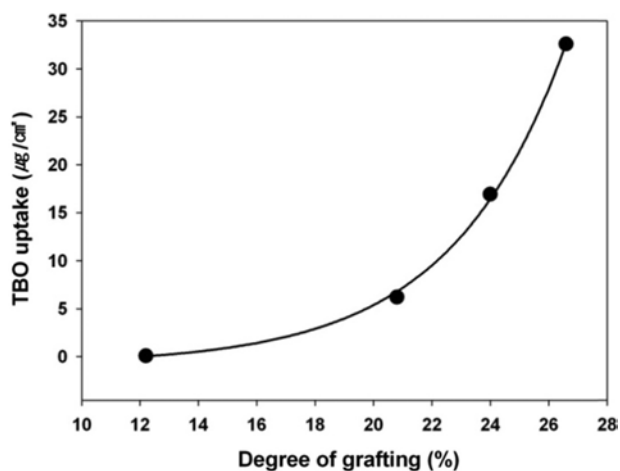


Figure 5. TBO uptakes of PTFE-g-P(AN-co-SAS) as a function of the degree of grafting.

Table 2. SAS and AN Contents in SAS/AN Copolymer as a Function of the Degree of Grafting

DOG (%)	SAS (%)	AN (%)
12.2	0.04	99.96
20.8	1.64	98.36
24.0	3.70	96.30
26.6	6.20	93.80

관찰하였다. 이는 그래프트율이 증가할수록 그래프트된 고분자에 존재하는 술폰산기의 양도 함께 증가하는 것을 의미한다.

Table 2는 TBO 시약이 SAS/AN 공중합체의 술폰산기와 1:1로 반응한다는 가정하에 그래프트된 공중합체에 존재하는 SAS와 AN의 조성을 계산하여 나타낸 것이다. 그래프트율이 증가할수록 그래프트된 SAS의 함량이 증가하는 것을 관찰하였고, 이는 AN 단량체가 SAS 단량체보다 그래프트 중합 반응성이 더 높기 때문에 상대적으로 많은 함량이 포함된 것으로 여겨진다. 그래프트율이 증가할수록 SAS의 상대적인 함량이 증가되는 것은 그래프트 중합 초기에 친수성을 가지는 SAS 단량체가 초소수성 PTFE 지지체에 그래프트되는 데에 어려움을 가지고 있기 때문으로 사료된다.

제조된 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체의 친수화도는 강화 복합막 제조에서 친수성을 가지는 고분자 전해질을 효과적으로 함침시키기 위한 중요한 물성이며, 본 실험에서는 지지체의 상대적인 친수화도를 접촉각 측정을 통해 관찰하였다. Figure 6은 제조된 지지체의 그래프트율에 따른 접촉각의 변화를 보여주며 그래프트율이 증가할수록 접촉각이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 제조된 지지체의 그래프트율이 증가할수록 물에 대한 친화성이 좋은 술폰산기가 증가한다는 것을 의미한다. 그래프트율이 26% 샘플의 접촉각은 20° 까

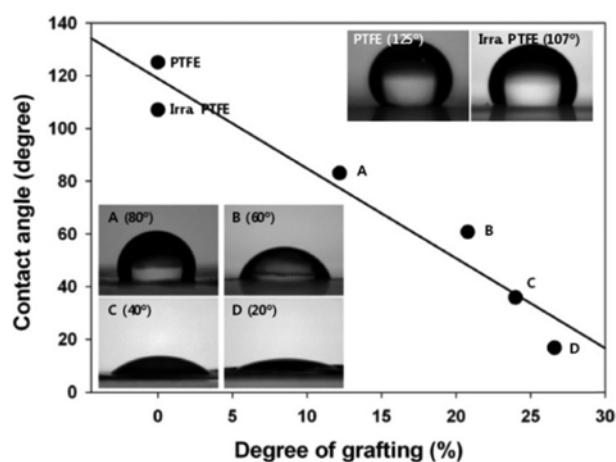


Figure 6. Contact angles of PTFE-g-P(AN-co-SAS) as a function of the degree of grafting.

지 감소하여 높은 친수성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 친수화된 다공성지지체의 친수화도는 표면적이 증가하면 친수성이 증가하게 되는 것으로 알려져 있다. Figure 4에서는 그래프트율이 증가할수록 SAS/AN 공중합체가 다공성 PTFE 고분자 영역의 표면에 도입되어 지지체 표면적의 감소를 의미하는 기공의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 결과를 Figure 6에서 얻어진 결과와 함께 고려하면 친수성인 SAS/AN 공중합체의 그래프트율이 증가됨에 따라 지지체의 다공 크기가 감소하여 표면적이 감소함에도 불구하고 친수성이 크게 증가되는 것을 확인할 수 있었고, 이는 SAS/AN 공중합체의 그래프트율이 지지체 친수화도에 미치는 영향이 지지체 표면적이거나 기공의 크기가 미치는 영향보다 크다는 것을 의미한다.

결 론

본 연구에서는 방사선 그래프팅 방법을 이용하여 초소수성의 다공성 PTFE 지지체에 SAS/AN 공중합 고분자를 도입함으로써 다공성 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체를 제조하였다. SAS/AN의 몰비율은 50/50%, SAS/AN 혼합 단량체의 농도는 3.0 M, 조사선량은 200 kGy일 때 그래프트율이 가장 높은 것을 알 수 있었으며, FTIR과 TBO 염색을 통하여 제조된 친수화 다공성 지지체에 SAS/AN 공중합 고분자가 성공적으로 그래프트되었음을 확인할 수 있었다. 다양한 그래프트율의 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체를 제조한 후 SEM 사진과 GN 측정을 통해 지지체 표면의 기공 변화를 관찰한 결과, 그래프트율이 증가할수록 표면의 기공이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 제조된 지지체의 친수화도를 측정하기 위하여 TBO uptake와 접촉각을 측정하였고, 그래프트율이 증가할수록 TBO uptake가 증가하는 것과 접촉각이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 방사선을 이용하여 SAS/AN 공중합 고분자를 그래프트시키는 방법이 초소수성인 다공성 PTFE 지지체를 효과적으로 친수화시킬 수 있음을 확인하였고, 또한 그래프트 고분자의 그래프트율을 변화시켜서 지지체의 친수화도를 조절할 수 있음을 확인하였다. 이로서 제조한 다공성 PTFE-g-P(AN-co-SAS) 지지체는 연료전지를 포함한 다양한 응용 분야의 강화 복합막 지지체로 활용이 가능할 것으로 여겨진다.

감사의 글: 이 논문은 미래창조과학부와 한국연구재단의 방사선기술개발사업으로 연구 지원한 결과물이며, FE-SEM 분석은 한국기초과학지원연구원 전북분원에서 수행하였기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. J. Park, K. H. Choi, and S. J. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **35**, 21 (1997).
2. J. H. Yang and J. S. Park, *J. Korean Soc. Aeronaut. Space Sci.*, **39**, 400 (2011).
3. K. H. Kim, S. Y. Ahn, and Y. C. Lee, *Electrochim. Acta*, **50**, 577 (2004).
4. T. Tezuka, K. Tadanaga, and A. Matsuda, *Electrochem. Commun.*, **7**, 245 (2005).
5. H. Munakata, D. Yamamoto, and K. Kanamura, *Chem. Commun.*, **31**, 3986 (2005).
6. T. Nguyen and X. Wang, *J. Power Sources*, **195**, 1024 (2010).
7. M. P. Rodgers, J. Berring, S. Holdcroft, and Z. Shi, *J. Membr. Sci.*, **321**, 100 (2008).
8. K. M. Nouel and P. S. Fedkiw, *Electrochim. Acta*, **43**, 2381 (1998).
9. E. T. Kang and Y. Zhang, *Adv. Mater.*, **12**, 1481 (2000).
10. H. Tang, X. Wang, and F. Wang, *J. Membr. Sci.*, **306**, 298 (2007).
11. Z. Jie, T. Haolin, and P. Mu, *J. Membr. Sci.*, **312**, 41 (2008).
12. T. L. Yu, H.-L. Lin, and K.-S. Shen, *J. Polym. Res.*, **11**, 217 (2004).
13. H.-L. Lin, T. L. Yu, and K.-S. Shen, *J. Membr. Sci.*, **237**, 1 (2004).
14. S.-Y. Ahn, Y.-C. Lee, and I.-H. Oh, *Electrochim. Acta*, **50**, 571 (2004).
15. H. Tang, M. Pan, and S. P. Jiang, *Electrochim. Acta*, **52**, 5304 (2007).
16. X. Zhu, H. Zhang, and Y. Liang, *J. Mater. Chem.*, **17**, 386 (2007).
17. J. Y. Sohn, B. H. Park, and J. H. Shin, *Polymer(Korea)*, **37**, 1 (2013).
18. C. M. Chan and T. M. Ko, *Surf. Sci. Rep.*, **24**, 1 (1996).
19. R. C. Chatelier, X. Xie, and H. J. Griesser, *Langmuir*, **11**, 2585 (1995).
20. A. Prado, N. Briz, and H. Reinecke, *Analyst*, **137**, 5666 (2012).
21. S. Sano, K. Kato, and Y. Ikada, *Biomaterials*, **14**, 871 (1993).
22. X. Zhan, J. Wu, and B. J. Hinds, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 279 (2013).
23. Z. Izumi, H. Kiuchi, and M. Watanabe, *J. Polym. Sci.*, **3**, 2965 (1965).
24. J. Zu, M. Wu, and J. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 3401 (2006).
25. R. Li, H. Wang, and Y. Ye, *Radiat. Phys. Chem.*, **91**, 132 (2013).
26. M. H. Kim, Y. M. Ha, and M. S. Khil, *Tex. Sci. Eng.*, **49**, 402 (2012).
27. H. K. Shin, J. P. Jeun, and P. H. Kang, *Fiber. Polym.*, **13**, 724 (2012).
28. L. S. Kravchuk, V. Z. Radkevich, and G. N. Lysenko, *Fiber. Chem.*, **35**, 134 (2003).
29. M. M. Nasef, N. A. Zubir, and A. F. Ismail, *J. Membr. Sci.*, **268**, 96 (2006).
30. S. G. Kang, D. H. Peck, and S. K. Kim, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **12**, 173 (2009).