(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월05일
(11) 등록번호 10-1723681
(24) 등록일자 2017년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/20 (2006.01) *C08F 236/12* (2006.01)
C08F 8/36 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/20 (2013.01)
C08F 236/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0144404
(22) 출원일자 2015년10월16일
심사청구일자 2015년10월16일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030038232 A
KR101408601 B1*
JP2008195878 A
KR1020080087017 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이범재
대전광역시 서구 청사로 70 누리아파트 115-806
황택성
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 404-1703
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

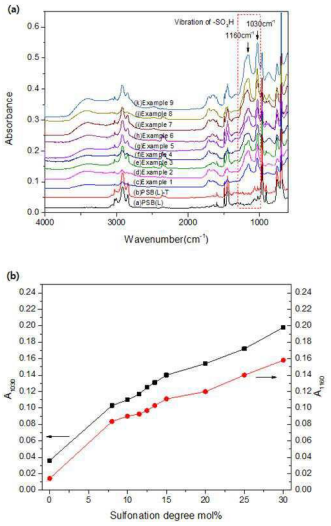
전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 **설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법 및 이로부터 제조된 이온교환수지**

(57) 요 약

본 발명은 스티렌 및 공액 디엔의 비수소화 싸이올-엔 반응 및 설폰화 반응을 통하여 제조된 페닐(sulfonated phenyl) 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 랜덤 공중합체 이온교환수지의 합성방법 및 이로부터 제조된 높은 전기전도도 및 이온교환용량을 나타내는 이온교환수지에 관한 것이다. 본 발명인 상기 PSB-T-S 이온교환수지의 합성방법을 통해, 고분자인 폴리스티렌-공액 디엔 랜덤 공중합체의 주쇄에 곁가지로 도입되는 페닐기 및 설폰화된 페닐기의 함량을 조절함으로써, 제조되는 이온교환수지의 내수성, 유연성, 전기전도도 및 이온교환용량의 현저한 향상효과를 도출할 수 있으며, 이를 통하여 높은 재생효율 및 이온교환용량을 나타내는 이온교환수지의 제조가 가능한 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 8/36 (2013.01)
H01M 8/1032 (2013.01)
Y02E 60/521 (2013.01)
(72) 발명자
영우빈
중국 절강성 닝보시 베이룬구 대기 거리 코닝로 8-1호
장지욱
대전광역시 서구 둔산로 201, 503-1102 (둔산동, 국화아파트)
설진용
충청북도 보은군 속리산면 법주사로 256

공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

1) 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계;

2) 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 싸이올-엔 클릭 반응을 통해 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계; 및

3) 상기 2)단계를 통하여 합성된 공중합체의 설폰화 반응을 통해 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계;를 포함하며,

상기 2)단계는 (가) 비양자성 극성용매에 상기 1)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 용해하여 공중합체 용액을 제조하는 단계; 및

(나) 상기 (가)단계에서 제조된 공중합체 용액에 싸이올 화합물 및 라디칼 개시제를 첨가하여 싸이올-엔 클릭 반응을 통해 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계;를 포함하는 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 1)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 스티렌 및 공액 디엔의 음이온 리빙용액중합을 통하여 합성되는 폴리스티렌-공액 디엔 랜덤 공중합체인 것을 특징으로 하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 공액 디엔은 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 1)단계의 음이온 리빙용액중합에서 첨가되는 상기 스티렌 및 공액 디엔의 몰비는 10:90 내지 25:75 인 것을 특징으로 하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 1)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 스티렌 반복단위 및 공액 디엔 반복단위를 포함하며, 상기 공중합체의 공액 디엔으로부터 유래된 반복단위 중 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 반복단위는 0.001 내지 35 mol%인 것을 특징으로 하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (가)단계에서 사용한 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 스티렌 반복단위 및 공액 디엔 반복단위를 포함하며, 상기 공중합체의 공액 디엔으로부터 유래된 반복단위 중 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 반복단위는 0.001 내지 35 mol%인 것을 특징으로 하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 싸이올 화합물은 페닐메탄싸이올, 2-페닐에탄싸이올, 3-페닐프로판-1-싸이올, 4-페닐부탄-1-싸이올, 5-페닐펜탄-1-싸이올, 6-페닐헥산-1-싸이올, 7-페닐헵탄-1-싸이올, 8-페닐옥탄-1-싸이올, 9-페닐노난-1-싸이올, 10-페닐데칸-1-싸이올, 11-페닐운데칸-1-싸이올 및 12-페닐도데칸-1-싸이올로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 라디칼 개시제는 2,2′ -아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 2,2′ -아조비스 이소부티로니트릴, 2,2′ -아조비스-2-메틸부티로니트릴, 2,2′ -아조비스-[N-(2-프로페닐)-2-메틸프로피온아미드], 2,2′ -아조비스-N-부틸-2-메틸프로피온아미드, 디메틸 2,2′ -아조비스 이소부티레이트 및 2,2′ -아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (나)단계의 싸이올 화합물은 상기 (가)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 구성하는 단위체의 반복단위 중 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 반복단위 총 함량 대비 50 내지 700 mol% 첨가하며, 상기 라디칼 개시제는 상기 (가)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 구성하는 단위체의 반복단위 중 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 반복단위 총 함량 대비 10 내지 50 mol% 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 (나)단계의 싸이올-엔 클릭 반응은 30 내지 50 ℃에서 10 내지 40시간 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 (나)단계로부터 합성된 상기 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 상기 공중합체에 포함되는 스티렌 및 공액 디엔 반복단위 총 함량 대비 20 내지 35 mol% 의 곁가지로 페닐기를 포함하는 반복단위를 포함

하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체인 것을 특징으로 하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 3)단계는 (가) C1 내지 C3의 유기용매에 상기 2)단계에서 합성된 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 첨가 및 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

(나) 상기 혼합용액에 C2 내지 C8 아실 설폰산염을 첨가한 후 교반하여 설폰화 반응을 통해 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계;

를 포함하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 (가)단계 후, 제조된 혼합용액을 비활성 기체로 버블링하는 단계를 더 포함하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 (나)단계로부터 합성된 상기 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 상기 공중합체에 포함되는 스티렌 및 공액 디엔 반복단위 총 함량 대비 5 내지 30 mol%의 곁가지로 설폰화된 페닐기를 포함하는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 높은 전기전도도 및 이온교환용량을 나타낼 수 있는 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 랜덤 공중합체 이온교환수지의 합성방법 및 이로부터 제조된 높은 재생효율 및 이온교환용량을 나타내는 이온교환수지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근, 화석 연료의 과다 사용에 의한 환경 피해 및 에너지원 고갈에 의해 다양한 분야에서 친환경 에너지 자원 및 기술이 활발히 개발되고 있다. 현대사회의 산업 발전에 따른 산업용수, 하천수의 오염 문제가 심각해짐에 따라, 현재 친환경 에너지 기술 분야에서 이온교환수지가 가장 중요시 되고 있으며, 상기 이온교환수지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이온교환수지를 이용한 공정은 화학원료 사용감소와 동시에 환경오염의 저감효과를 얻을 수 있는 청정기술로서 세계적인 주목을 받고 있으며 최근 고성능 이온교환막이 개발됨에 따라 그 응용범위는 확대되고 있다.

[0004] 이온교환은, 이온을 포함하는 용액을 이온교환수지와 접촉시켜 상기 용액 내존재하는 이온 중 추출하고자 하는 이온을 수지의 관능기와 교환하여 상기 이온을 회수하는 방법으로서, 목적하는 이온을 용액으로부터 고체수지로 분리시키는 흡착단계, 흡착된 이온을 수지로부터 산이나 알칼리 용액으로 회수하는 세출단계 및 수지를 재사용하기 위한 재생단계로 설명할 수 있다.

[0005] 이온교환수지는 기재수지에 도입되는 이온교환기의 종류, 이온교환수지의 형태에 의해 분류될 수 있다. 관능기에 따른 분류는 용액 중의 양이온을 자신의 양이온과 치환시켜 용액 중의 양이온을 제거하는 양이온교환수지와 용액 중의 음이온을 자신의 음이온과 치환시켜 용액 중의 음이온을 제거하는 음이온교환수지가 있다. 또한, 형태에 따른 분류는 입상형 이온교환체와 섬유형 이온교환제로 나눌 수 있다.

[0006] 양이온교환수지로 스티렌에 디비닐벤젠을 가교제로 사용하여 제조된 3차원의 망상구조를 갖는 수지에 이온 교환기를 도입한 스티렌계 수지가 통상적으로 사용되어 왔다. 이는 화학적으로 강산, 강염기에 안정하고, 설폰산기가 교환기로 되어 있어 전 pH 범위에서 이온교환이 가능하다는 장점이 있지만, 이온교환용량, 밀도, 수분 흡착이 낮으며, 대부분 가교된 구조를 가지고 있어 가공성이 떨어지는 단점이 있다. 또한, 양이온교환수지 재생에는 염산 또는 황산 등과 같은 강산의 다량 사용이 불가피하여, 다량의 재생폐액이 발생하며, 이에 따른 환경오염 및 재생폐액의 처리를 위한 각종 장치 및 화학약품이 소요되어 상당한 비용이 요구되는 문제점이 있다. 이온교환용량이 낮은 종래의 양이온교환수지의 한계를 개선하고자 양이온교환수지의 높은 수소이온 전도도를 부여하기 위하여, 양이온교환수지에 설폰산기 등의 친수성 이온기를 도입하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0007] 대한민국 공개특허공보 제1997-0006365호에 따르면, 가교된 스티렌계 공중합체에 팽윤제를 첨가하고 가열하여 팽윤시킨 후, 설폰화(sulfonnation)하여 강산성의 양이온교환수지를 제조하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 상기 선행기술이 제시하는 양이온교환수지는 가교된 스티렌계 구상입자를 팽윤제의 존재 하에서 열처리한 후 무수황상으로 설폰화하는 구성을 통해 제조되어, 표면 결함, 기계적 강도 및 사이클 강도가 개선된 효과를 나타내고 있다. 그러나 상기 양이온교환수지는 이온교환용량의 현저한 향상효과를 도출하지 못하며, 친수성인 설폰산기의 도입에 따라, 수분에 의해 과도하게 팽윤되어 기계적 물성 및 안정성이 저하되고, 설폰화된 수지의 일부가 용출되는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제1997-0006365호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 스티렌 및 공액 디엔(Conjugated diene)의 비수소화 싸이올-엔 클릭 반응(Thiol-ene click reaction) 및 설폰화 반응을 통해, 고분자인 폴리스티렌-공액 디엔 랜덤 공중합체의 주쇄에 도입되는 페닐기 및 설폰화된 페닐기의 함량을 조절함으로써, 제조되는 이온교환수지의 내수성, 유연성, 전기전도도 및 이온교환용량의 현저한 향상효과를 도출할 수 있는 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 랜덤 공중합체 이온교환수지의 합성방법 및 이에 따라 제조되는 높은 재생효율 및 이온교환용량을 나타내는 이온교환수지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 1) 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계; 2) 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 싸이올-엔 클릭 반응을 통해 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계; 및 3) 상기 2)단계를 통하여 합성된 공중합체의 설폰화 반응을 통해 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계; 를 포함하는 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법에 관한 것이다.

[0013] 본 발명에서 상기 1)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 스티렌 및 공액 디엔의 음이온 리빙용액중합을 통하여 합성되는 폴리스티렌-공액 디엔 랜덤 공중합체일 수 있다.

[0014] 본 발명에서 상기 공액 디엔은 특별히 제한되지는 않으나, 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0015] 본 발명에서 상기 1)단계의 음이온 리빙용액중합에서 첨가되는 상기 스티렌 및 공액 디엔의 몰비는 10:90 내지 25:75 일 수 있다.

[0016] 본 발명에서 상기 1)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 스티렌 반복단위 및 공액 디엔 반복단위를 포함하며, 상기 공중합체의 공액 디엔으로부터 유래된 반복단위 중 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 반복단위는 0.001 내지 35 mol%일 수 있다.

[0017] 본 발명에서 상기 2)단계는 (가) 비양자성 극성용매에 상기 1)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 용해하여 공중합체 용액을 제조하는 단계; 및 (나) 상기 (가)단계에서 제조된 공중합체 용액에 싸이올 화합물 및 라디칼 개시제를 첨가하여 싸이올-엔 클릭 반응을 통해 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명에서 상기 (가)단계에서 사용한 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 스티렌 반복단위 및 공액 디엔 반복단위를 포함하며, 상기 공중합체의 공액 디엔으로부터 유래된 반복단위 중 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 반복단위는 0.001 내지 35 mol%일 수 있다.

[0019] 본 발명에서 상기 싸이올 화합물은 특별히 제한되지는 않으나, 페닐메탄싸이올(phenylmethanethiol), 2-페닐에탄싸이올(2-Phenylethanethiol), 3-페닐프로판-1-싸이올(3-phenylpropane-1-thiol), 4-페닐부탄-1-싸이올(4-phenylbutane-1-thiol), 5-페닐펜탄-1-싸이올(5-phenylpentane-1-thiol), 6-페닐헥산-1-싸이올(6-phenylhexane-1-thiol), 7-페닐헵탄-1-싸이올(7-phenylheptane-1-thiol), 8-페닐옥탄-1-싸이올(8-phenyloctane-1-thiol), 9-페닐노난-1-싸이올(9-phenylnonane-1-thiol), 10-페닐데칸-1-싸이올(10-phenyldecane-1-thiol), 11-페닐운데칸-1-싸이올(11-phenylundecane-1-thiol) 및 12-페닐도데칸-1-싸이올(12-phenyldodecane-1-thiol) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0020] 본 발명에서 상기 라디칼 개시제는 특별히 제한되지는 않으나, 2,2′-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 2,2′-아조비스 이소부티로니트릴, 2,2′-아조비스-2-메틸부티로니트릴, 2,2′-아조비스-[N-(2-프로페닐)-2-메틸프로피온아미드], 2,2′-아조비스-N-부틸-2-메틸프로피온아미드, 디메틸 2,2′-아조비스 이소부티레이트 및 2,2′-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0021] 본 발명에서 상기 (나)단계의 싸이올 화합물은 상기 (가)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 구성하는 단위체의 반복단위 중 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 반복단위 총 함량 대비 50 내지 700 mol% 첨가하며, 상기 라디칼 개시제는 상기 (가)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 구성하는 단위체의 반복단위 중 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 반복단위 총 함량 대비 10 내지 50 mol% 첨가하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 본 발명에서 상기 (나)단계의 싸이올-엔 클릭 반응은 30 내지 50 ℃에서 10 내지 40시간 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 본 발명에서 상기 (나)단계로부터 합성된 상기 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 상기 공중합체에 포함되는 스티렌 및 공액 디엔 반복단위 총 함량 대비 20 내지 35 mol% 의 곁가지로 페닐기를 포함하는 반복단위를 포함하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체일 수 있다.

[0024] 본 발명에서 상기 3)단계는 (가) C1 내지 C3의 유기용매에 상기 2)단계에서 합성된 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 첨가 및 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (나) 상기 혼합용액에 C2 내지 C8 아실 설폰산염을 첨가한 후 교반하여 설폰화 반응을 통해 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명에서 상기 (가)단계 후, 제조된 혼합용액을 비활성 기체로 버블링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명에서 상기 (나)단계로부터 합성된 상기 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 상기 공중합체에 포함되는 스티렌 및 공액 디엔 반복단위 총 함량 대비 5 내지 30 mol%의 곁가지로 설폰화된 페닐기를 포함하는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0027] 또한 본 발명은 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법으로부터 제조되는 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지에 관한 것이다.

[0028] 더불어, 본 발명은 상기 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따른 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 랜덤 공중합체 이온교환수지의 합성방법은 스티렌 및 공액 디엔의 비수소화 싸이올-엔 반응 및 설폰화 반응을 통해, 폴리스티렌-공액 디엔 랜덤 공중합체 고분자의 주쇄에 곁가지로 특정 함량 범위인 페닐기 및 설폰화된 페닐기를 도입하여, 제조되는 이온교환수지의 내수성, 유연성, 전기전도도 및 이온교환용량이 현저히 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 재생효율 및 이온교환용량이 극대화 된 이온교환수지를 제공할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1-(a)는 본 발명의 실시예에 따른 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 흡광도를 측정한 결과이며; 도 1-(b)는 설폰산기 고유의 흡광 파장영역에서 나타나는 peak의 흡광도에 따른 설폰화도를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 이온교환수지의 기계적 물성을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0034] 본 발명 명세서에서 용어 “설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체(Sulfonated phenyl functionalized Polystyrene-Conjugated diene copolymer)”는 본 발명 합성 방법의 최종단계에서 합성되는 ‘곁가지로 설폰화된 페닐(sulfonated phenyl) 관능기를 포함하는 반복단위를 일부 포함하는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체’를 뜻하는 단어로 사용되었으며, 용어 “이중결합 곁가지”는 본 발명의 공액 디엔 반복단위 중 일부의 반복단위가 포함하는 ‘곁가지로 도입된 이중결합’을 뜻하는 단어로 사용되었다.

[0035] 더불어, 명세서 전체에서, “2)-(가)단계”, “2)-(나)단계”, “3)-(가)단계” 및 “3)-(나)단계”는 ‘상위 단계인 2) 또는 3)단계에 각각 속하는 하위 단계 (가) 또는 (나)단계’를 뜻하는 단어로 사용되었다.

[0037] 이하 본 발명의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법 및 이로부터 제조된 이온교환수지를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0039] 본 발명은 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법으로, 1) 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체(Polystyrene-Conjugated diene copolymer)를 합성하는 단계; 2) 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 싸이올-엔 클릭 반응(Thiol-ene click reaction)을 통해 페닐 관능화된(phenyl functionalized) 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계; 및 3) 상기 2)단계를 통하여 합성된 공중합체의 설폰화 반응을 통해 설폰화 페닐 관능화된(Sulfonated phenyl functionalized) 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계;를 포함한다.

[0040] 본 발명에서 상기 1)단계는 스티렌 및 공액 디엔의 음이온 리빙용액중합을 통하여 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 반응물로서 스티렌 및 공액 디엔 단량체를 C5 내지 C20인 유기용매에 용해시켜 혼합용액을 제조한 후, 상기 혼합용액에 음이온 중합 개시제 및 극성첨가제를 혼합 및 교반하여 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있고, 이 때 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 상기 음이온 리빙용액중합을 통하여 합성되는 폴리스티렌-공액 디엔 랜덤 공중합체일 수 있다.

[0041] 본 발명에서 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 상기 스티렌 및 공액 디엔 단량체를 포함하며, 이에 제한되지 않고, 상기 공중합체의 물성을 저해하지 않는 조건에 한하여 다른 단량체를 더 포함할 수 있다.

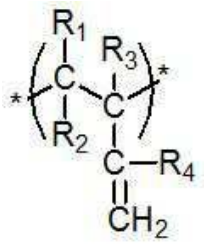
[0042] 본 발명에서 상기 공액 디엔은 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은

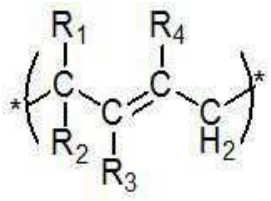
아니다.

[0043] 더불어, 본 발명 상기 1)단계의 음이온 리빙용액중합에서 첨가되는 상기 스티렌 및 공액 디엔의 몰비는 10:90 내지 25:75 일 수 있다. 이 때, 상기 스티렌 및 공액 디엔의 함량 범위는 특별히 제한되는 것은 아니나, 상기 범위에서는 본 발명의 최종 생성물인 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체가 이온교환수지로 사용되기에 적합한 탄성 및 강도 등의 기계적 물성을 나타낼 수 있어 좋다.

[0044] 또한, 본 발명의 상기 1)단계에서 사용되는 상기 음이온 중합 개시제는 유기리튬 화합물일 수 있고, 바람직하게는 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬, n-데실리튬, tert-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, n-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 사이클로헥실리튬, 3,5-디-n-헵틸사이클로헥실리튬 및 4-사이클로펜틸리튬 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물일 수 있으며, 상기 음이온 중합 개시제의 함량은 스티렌 및 공액 디엔 단량체 총 100 g에 대하여 0.01 내지 10 mmol, 바람직하게는 0.1 내지 5 mmol, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 1 mmol일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 음이온 중합 개시제의 첨가를 통해 생성되는 라디칼에 의하여, 본 발명의 상기 공액 디엔은 하기 화학식 1로 표시되는 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 곁가지를 포함하지 않는 반복단위로 변환되어, 스티렌 반복단위와 함께 상기 1)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체에 포함될 수 있다.

[0045] [화학식 1] [화학식 2]





[0046]

[0047] 이 때, 상기 화학식 1 및 2에서, R_1, R_2, R_4는 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C3의 지방족 알킬기이며, R_3는 수소, 페닐기 또는 C1 내지 C3의 지방족 알킬기일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 더불어, 본 발명의 상기 1)단계에서 사용되는 상기 극성첨가제는 트리메틸아민(trimethylamine), 트리에틸아민(triethylamine), 디에틸에테르(diethylether), 디프로필 에테르(di-n-propylether), 디이소프로필에테르(diisopropylether), 디부틸에테르(di-n-butylether), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 다이옥산(dioxane), 에틸렌글리콜디메틸에테르(ethyleneglycol dimethylether), 에틸렌글리콜 디에틸에테르(ethyleneglycol diethylether), 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(triethyleneglycol dimethylether), N-메틸몰폴린(N-methylmorpholine), N-에틸몰폴린(N-ethylmorpholine), N-메트릴몰폴린(N-methrylmorpholin) 및 디테트라하이드로퓨릴프로판(ditetrahydrofurylpropane; DTHFP) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용할 수 있고, 상기 극성첨가제의 함량은 스티렌 및 공액 디엔 단량체 총 100 g에 대하여 0.01 내지 5 mmol, 바람직하게는 0.05 내지 1 mmol 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서는 극성이 상대적으로 큰 극성첨가제를 사용하여, 스티렌 단량체 대비 중합 반응속도가 느린 공액 디엔 단량체의 반응속도를 증가시킴으로써, 스티렌 반복단위 및 공액 디엔으로부터 유래된 두 가지 구조의 반복단위(이하, 공액 디엔 반복단위) 각각의 블록 중합체 형성을 최소화하여 효과적인 랜덤 형태 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 합성을 가능하게 할 수 있다. 더불어, 상기한 바와 같이 상대적으로 극성이 큰 극성첨가제를 첨가하여 동일한 반복단위의 블록 중합체 형성을 최소화함으로써, 본 발명의 최종 생성물인 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 균일성에 영향을 미치는 상기 화학식 1의 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 공액 디엔 반복단위의 함량을 조절할 수 있는 효과를 얻을 수 있다.

[0051] 본 발명에서 상기 1)폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계; 는 중합반응 종결제를 첨가하여 음이온 리빙용액중합 반응을 종료시키는 단계를 포함할 수 있으며, 이 때 상기 중합반응 종결제로는 물 또는 C1 내지 C3의 알코올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 이에 따라, 본 발명의 상기 1)단계를 통하여 제조되는 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는, 상기한 바와 같이 스티렌 반복단위 및 공액 디엔 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 공중합체는 이에 포함되는 공액 디엔 반복단위 총 함량 중 상기 화학식 1로 표시되는, 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 공액 디엔 반

복단위를 0.001 내지 35 mol%, 바람직하게는 0.1 내지 15 mol%, 매우 바람직하게는 5 내지 12 mol% 포함할 수 있다. 이 때, 상기 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 반복단위의 함량 범위는 특별히 제한되지는 않으나, 상기 범위에서는 본 발명의 최종 생성물인 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 균일한 막 형성이 가능하여 좋다.

[0055] 본 발명에서 상기 2)단계는 (가) 비양자성 극성용매에 상기 1)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 용해하여 공중합체 용액을 제조하는 단계(이하, 2)-(가)단계); 및 (나) 상기 (가)단계에서 제조된 공중합체 용액에 싸이올(Thiol) 화합물 및 라디칼 개시제를 첨가하여 싸이올-엔 클릭 반응(Thiol-ene click reaction)을 통해 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계(이하, 2)-(나)단계);를 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명의 상기 2)-(가)단계에서 사용한 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 상기 1)단계로부터 제조된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체와 동일한 물질로, 상기한 바와 같이 스티렌 반복단위 및 공액 디엔 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 공중합체는 이에 포함되는 공액 디엔 반복단위 총 함량 중 상기 화학식 1로 표시되는 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 공액 디엔 반복단위를 0.001 내지 35 mol% 포함할 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명의 2)-(가)단계에서 사용되는 상기 비양자성 극성용매는 다이옥산(Dioxane), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran; THF), 아세톤(Acetone), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide; DMSO), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide; DMF) 및 1-메틸-2-피롤리돈(1-methyl-2-pyrrolidone; NMP) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 본 발명의 상기 2)-(나)단계에서 상기 싸이올(Thiol) 화합물로는 방향족 고리에 메르캡토 작용기를 가지는 유기 황화합물이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 페닐메탄싸이올(phenylmethanethiol), 2-페닐에탄싸이올(2-Phenylethanethiol), 3-페닐프로판-1-싸이올(3-phenylpropane-1-thiol), 4-페닐부탄-1-싸이올(4-phenylbutane-1-thiol), 5-페닐펜탄-1-싸이올(5-phenylpentane-1-thiol), 6-페닐헥산-1-싸이올(6-phenylhexane-1-thiol), 7-페닐헵탄-1-싸이올(7-phenylheptane-1-thiol), 8-페닐옥탄-1-싸이올(8-phenyloctane-1-thiol), 9-페닐노난-1-싸이올(9-phenylnonane-1-thiol), 10-페닐데칸-1-싸이올(10-phenyldecane-1-thiol), 11-페닐운데칸-1-싸이올(11-phenylundecane-1-thiol) 및 12-페닐도데칸-1-싸이올(12-phenyldodecane-1-thiol) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 또한, 본 발명의 상기 2)-(나)단계에서 상기 라디칼 개시제로는 2,2′-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴(2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)), 2,2′-아조비스 이소부티로니트릴(2,2'-Azobis(isobutyronitrile)), 2,2′-아조비스-2-메틸부티로니트릴(2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile)), 2,2′-아조비스-[N-(2-프로페닐)-2-메틸프로피온아미드](2,2'-Azobis[N-(2-propenyl)-2-methylpropionamide]), 2,2′-아조비스-N-부틸-2-메틸프로피온아미드(2,2'-Azobis(N-butyl-2-methylpropionamide)), 디메틸 2,2′-아조비스 이소부티레이트(Dimethyl 2,2'-Azobis(isobutyrate)) 및 2,2′-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴(2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 본 발명에서 상기 2)-(나)단계의 싸이올 화합물은, 상기 2)-(가)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 구성하는 모든 단위체의 반복단위 중, 상기 화학식 1로 표시되는 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 공액 디엔 반복단위 총 함량 대비 50 내지 700 mol% 첨가될 수 있으며, 상기 라디칼 개시제는 상기 2)-(가)단계의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 구성하는 모든 단위체의 반복단위 중, 상기 화학식 1로 표시되는 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 공액 디엔 반복단위 총 함량 대비 10 내지 50 mol% 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 상기 싸이올 화합물의 함량 범위는 특별히 제한되지는 않으나, 상기 함량 범위에서는, 본 발명의 최종 생성물인 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지가 탄성률 및 신장률과 같은 물성 및 이온교환용량의 현저한 향상효과를 나타낼 수 있는, 특정 범위의 설폰화 반응이 일어나기에 충분한 함량의 페닐기 곁가지가 포함된 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 제조가 가능하여 좋다.

[0061] 본 발명에서 상기 2)-(나)단계의 싸이올-엔 클릭 반응은 상기 2)-(가)단계에서 제조된 공중합체 용액에 싸이올(Thiol) 화합물 및 라디칼 개시제를 첨가하여 제조한 혼합용액을 30 내지 50 ℃에서 10 내지 40시간 보관하여 수행할 수 있으며, 상기 혼합용액을 -10 내지 5 ℃로 냉각시킴으로써 상기 싸이올-엔 클릭 반응을 종결할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명은 상기 2)-(나)단계의 싸이올-엔 클릭 반응의 종결 이후, 상기 2)-(나)단계를 거친 혼합용액에

물 또는 C1 내지 C3의 알코올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 비용매를 첨가하여, 혼합용액 내에 존재하는 합성된 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 정제하는 과정을 더 포함할 수 있다.

[0063] 상기의 과정을 거쳐, 본 발명의 상기 2)-(나)단계로부터 합성된 상기 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는, 상기 공중합체에 포함되는 스티렌 및 공액 디엔 반복단위 총 함량 대비 20 내지 35 mol% 의 상기 화학식 1로 표시되는 공액 디엔 반복단위(곁가지로 페닐기를 포함하는 공액 디엔 반복단위)를 포함할 수 있다.

[0065] 본 발명에서 상기 3)단계는 (가) C1 내지 C3의 유기용매에 상기 2)단계에서 합성된 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 첨가 및 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (나) 상기 혼합용액에 C2 내지 C8 아실 설폰산염을 첨가한 후 교반하여 설폰화 반응을 통해 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0066] 본 발명의 상기 3)-(가)단계에서 사용하는 유기용매는 C1 내지 C3의 할로겐화 탄화수소일 수 있으며, 바람직하게는 디클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(Chloroform), 사염화탄소(Tetrachloromethane), 트리클로로에탄(Trichloroethane) 및 디클로로에탄(Dichloroethane) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 디클로로에탄이 사용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 또한, 본 발명에서 상기 3)-(가)단계 후, 제조된 혼합용액을 비활성 기체로 버블링하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계에서 상기 비활성 기체로는 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 제논(Ze), 라돈(Rn) 및 질소(N) 기체 등에서 선택되는 하나 이상이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 질소 기체가 사용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 상기 3)-(가)단계로부터 제조된 혼합용액을 비활성 기체로 버블링하는 단계를 더 포함함으로써, 상기 혼합용액에 용해된 상기 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 싸이올기와 산소의 접촉을 방지하여 상기 싸이올기의 산화를 최소화할 수 있는 효과를 얻을 수 있다.

[0068] 본 발명의 상기 3)-(나)단계에서 사용하는 아실 설폰산염은 C2 내지 C8인 아실 설폰산염일 수 있으며, 바람직하게는 아세틸설폰산염(Acetyl sulfonate), 프로피오닐설폰산염(Propionyl sulfonate) 및 부티릴설폰산염(Butyryl sulfonate)일 수 있고, 더욱 바람직하게는 아세틸설폰산염(Acetyl sulfonate)일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 본 발명의 상기 3)-(나)단계로부터 합성된 상기 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 상기 공중합체에 포함되는 스티렌 및 공액 디엔 반복단위 총 함량 대비 총 함량 대비 5 내지 30 mol%, 바람직하게는 10 내지 15 mol% 의, 곁가지로 설폰화된 페닐기를 포함하는 반복단위를 포함하여 5 내지 30 mol%, 바람직하게는 10 내지 15 mol%의 설폰화도를 나타낼 수 있다.

[0070] 본 발명에서 상기 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 이에 제한하는 것은 아니나, 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 설폰화도가 10 내지 15 mol%일 경우, 내수성 향상 효과가 우수하여 막 안정성이 높으며, 낮은 표면저항에 의해 현저히 향상된 전기전도도를 나타내고, 탄성도 및 이온교환능력이 우수한 이온교환수지의 제조가 가능하여, 본 발명의 최종 생성물인 상기 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체는 상기 범위의 설폰화도를 가지는 것이 가장 좋다.

[0071] 또한, 본 발명은 상기 3)-(나)단계 이후, 합성된 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체가 존재하는 혼합용액에 물 또는 C1 내지 C3의 알코올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 첨가하여 설폰화 반응을 종결하고 증류하여 팽윤된 상태의 상기 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 수득하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 수득한 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 다공성 지지체 몰드에 넣고 건조시켜, 멤브레인 형태의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지를 제조하는 과정을 더 포함할 수 있다. 이 때, 상기 다공성 지지체는 다공성 폴리에틸렌과 같은 다공성 폴리올레핀, 다공성 테플론 및 다공성 폴리이미드 등에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지는 다공성 지지체를 포함함으로써, 이온교환수지의 인장강도가 향상된 효과를 얻을 수 있다.

[0073] 본 발명은 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법으로부터 제조되는 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지를 포함할 수 있다. 본 발명의 이온교환수지는 상기 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체를 포함하여, 일반적으로 폴리스티렌계 중합체가 가지는 열적 안정성 및 화학적 안정성을 가질 수 있으며, 특정 함량의 설폰산기 함유로 낮은 수분함량에서도 높은 수소이온전도도를 가질 수 있고, 수분흡수성이 극히 낮아 수분에 장시간 노출되어도 수지의 특성에 변화가 없어 높은 막 안정성을 나타낼 수 있으므로, 이온교환수지로서의 성능이 우수하여 연료전지 또는 이차전지 등의 다양한 분야에서 전해질 막으로 사용될

수 있다.

[0074] 더불어 본 발명은 상기 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지를 포함하는 연료전지를 포함할 수 있다. 본 발명의 연료전지는 양극(Cathode), 음극(Anode) 및 양극과 음극 사이에 위치하는 본 발명의 상기 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지를 포함한다. 상기 양극은 산소의 환원반응이 일어나는 곳으로, 환원반응의 촉진을 위하여 촉매 입자와 양이온 교환기를 가지는 촉매를 포함할 수 있다. 상기 음극은 연료의 산화반응이 일어나는 곳으로, 산화반응의 촉진을 위하여 촉매 입자와 양이온 교환기를 가지는 촉매를 포함할 수 있다. 상기 양극 및 음극에 사용되는 촉매는 촉매금속 입자와 촉매 담체를 포함할 수 있으며, 본 발명의 이온교환수지와 접촉할 수 있다. 그 외, 본 발명의 이온교환수지가 사용될 수 있는 연료전지에는 당업계에 통상적으로 알려져 있는 여러 구성요소들이 선택적으로 부가될 수 있다.

[0076] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 하기 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니며, 다양한 다른 변형 및 변경이 가능할 수 있다.

[0077] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

[0078] 본 발명의 실시예에서, 용어 “이중결합 곁가지”는 본 발명의 공액 디엔 반복단위 중 일부의 반복단위가 포함하는 ‘곁가지로 도입된 이중결합’을 뜻하는 단어로 사용되었다.

[0079] 본 발명의 실시예에서, 용어 “저함량의 이중결합 곁가지”는 본 발명의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체에 포함되는 공액 디엔 반복단위 중 ‘곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 공액 디엔(실시예의 부타디엔) 반복단위의 함량 범위가 상기 공액 디엔 반복단위 총 함량 대비 0.001 내지 35 mol%를 만족하는 것’을 뜻하는 단어로 사용되었으며, 용어 “중간함량의 이중결합 곁가지”는 본 발명의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체에 포함되는 공액 디엔 반복단위 중 ‘곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 공액 디엔(부타디엔) 반복단위의 함량 범위가 상기 공액 디엔 반복단위 총 함량 대비 36 내지 75 mol%를 만족하는 것’을 뜻하는 단어로 사용되었다.

[0080] 또한, 본 발명의 실시예에서, 용어 “PSB(L)”은 ‘저함량(L; Low)의 이중결합 곁가지를 포함하는 폴리스티렌-부타디엔 공중합체(Polystyrene-butadiene copolymer; PSB)’를 축약하는 단어로 사용되었으며, 용어 “PSB(M)”은 ‘중간함량(M; Middle)의 이중결합 곁가지를 포함하는 폴리스티렌-부타디엔 공중합체(Polystyrene-butadiene copolymer; PSB)’를 축약하는 단어로 사용되었다.

[0081] 더불어, 본 발명의 실시예에서, 용어 “PSB”는 ‘상기 PSB(L) 및 PSB(M)을 모두 포함할 수 있으며 일반적이고 통상적인, 폴리스티렌-부타디엔 공중합체’를 뜻하는 단어로 사용되었으며, 용어 “PSB(L)-T-S” 또는 “PSB(M)-T-S”는 ‘싸이올-엔 반응(T; Thiol-ene reaction) 및 설폰화 반응(S; Sulfonation)을 거쳐 설폰화 페닐 관능화된, 저함량(L; Low) 또는 중간함량(M; Middle)의 이중결합 곁가지를 포함하는 폴리스티렌-부타디엔 공중합체(PSB)’를 축약하는 단어로 사용되었다.

[0084] 먼저, 본 발명에서 실시한 실험의 방법에 대하여 제시한다.

[0085] 실험 1) 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 설폰화도 측정

[0086] 적외선 분광 분석기(Bruker Equinox 55 FT-IR spectrometer, Bruker, Germany)를 이용해 흡광도를 측정하여, 하기 실시예를 통하여 합성된 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체의 설폰화도를 측정하였다.

[0088] 실험 2) 이온교환수지의 기계적 물성 측정

[0089] 만능인장시험기(Instron 4484, Instron, USA)를 이용하여, 하기 실시예를 통해 제조한 이온교환수지의 탄성도 및 경도를 측정하였다.

[0091] 실험 3) 이온교환수지의 전기 저항, 전도성 및 내수성 측정

[0092] 이온교환수지의 전기 저항을 측정하기 위하여 전도 전기용량 저항 측정기(LCR, HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER, Japan)을 진동수 100 kHz와 0.8V 전압에서 사용하였다.

[0093] 2㎝×2㎝ 크기의 하기 실시예를 통하여 제조한 이온교환수지를 1M 염화나트륨 용액에 상온에서 24시간 침적시켜 평형에 도달시킨다. 평형에 도달한 이온교환수지를 전기화학 셀에 끼운 후 0.5M의 염화나트륨 용액에서 상기 전

도 전기용량 저항 측정기를 이용하여 전기저항(R_1)을 측정한 후, 이온교환수지를 제거하고 전해질 용액만의 저항(R_2)을 측정하여 하기 수학식 1을 통해 전기저항과 전도성을 측정하였다.

[0094] (이 때, 하기 R_1은 전기화학 셀에 이온교환수지를 끼운 후 측정한 전기저항이며, R_2는 이온교환수지를 제거한 후 전해질만의 전기저항이다. 또한, A는 이온교환수지의 유효면적을 나타낸다.)

[0095] [수학식 1]

[0096] $$Electrical\ Resistance(\Omega \cdot cm^2) = (R_1 - R_2) \times A$$

[0097] 더불어, 이온교환수지의 함수율을 측정하기 위하여 하기 실시예를 통하여 제조한 이온교환수지를 4㎝×4㎝ 크기로 제단하고 건조무게를 측정한 후, 증류수에 상온에서 24시간 침적시켜 이온교환수지를 팽윤시킨다. 이후, 충분히 팽윤된 이온교환수지의 표면에 있는 자유수를 제거하여 팽윤된 이온교환수지의 무게를 측정한 다음 하기 수학식 2를 통해 이온교환수지의 함수율을 계산하였다.

[0098] (이 때, 하기 W_{dry}는 건조 상태의 이온교환수지의 무게이며, W_{wet}는 습윤상태의 이온교환수지의 무게이다.)

[0099] [수학식 2]

[0100] $$Water\ \ uptake(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\%$$

[0102] 실험 4) 이온교환수지의 이온교환용량 측정

[0103] 이온교환수지의 이온교환용량을 적정법에 의하여 측정하였다.

[0104] 하기 실시예를 통하여 제조한 건조된 상태의 이온교환수지를 1M의 황산용액에 24시간 침적시켜 H-형태로 치환시킨 후, 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 수 회 세척한다. 상기 세척한 이온교환수지를 50℃의 진공오븐에서 24시간 건조시킨 후 건조된 이온교환수지의 무게를 측정하고, 상기 건조된 이온교환수지를 200㎖ 삼각플라스크에 투입한 후 상기 플라스크에 1N 수산화나트륨 표준용액을 50㎖ 첨가하였다. 상기 이온교환수지 및 수산화나트륨 표준용액이 첨가된 플라스크를 상온에서 24시간 교반하여 평형에 도달시킨 후, 상기 플라스크로부터 일정량의 상등액을 채취하여 페놀프탈레인 지시약을 2 내지 3방울 적가하고 교반하면서 0.1N 염산 표준용액으로 적정하였으며, 하기 수학식 3을 이용하여 이온교환용량을 측정하였다.

[0105] (이 때, V_{HCl} 및 V_{NaOH} 는 적정에 사용된 염산 및 수산화나트륨의 부피이며, N_{HCl} 및 N_{NaOH} 는 염산 및 수산화나트륨의 노르말농도이다.)

[0106] [수학식 3]

[0107] $$IEC(meg/g) = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH}) - (V_{HCl} \times N_{HCl})}{weight\ \ of\ \ sample}$$

[0110] [실시예 1] 저함량(8.8 mol%)의 이중결합 곁가지를 포함하며, 설폰화도 7.3 mol%인 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0111] < 기본 폴리스티렌-부타디엔(이하, PSB(L)) 랜덤 공중합체의 합성 >

[0112] 400 ㎖의 사이클로헥산에 스티렌 12 g(0.12 mol) 및 공액 디엔으로 부타디엔 28 g(0.52 mol)을 첨가 및 혼합하여 스티렌-부타디엔 혼합용액을 제조하였다. 상기 제조한 혼합용액에 음이온 중합 개시제로서 0.16 mmol의 2-부틸리튬 및 극성첨가제로서 0.067 mmol의 테트라하이드로퓨란(THF)을 첨가하고 50℃의 온도에서 8시간 교반하여 음이온 리빙용액중합반응을 시킨 후, 상기 중합반응이 진행된 혼합용액에 반응 종결제로 메탄올을 첨가하여 중합반응을 종결시켰다. 중합반응이 종결된 상기 혼합용액에 과량의 메탄올을 첨가하여 합성된 폴리스티렌-부타디엔 공중합체를 세 번 침전시켜 정제한 후, 건조시켜 정제된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)) 랜덤 공중합체를 수득

하였다.

[0113] 상기 수득한 PSB(L) 랜덤 공중합체의 수평균분자량은 겔침투 크로마토그래피(Gel Permission Chromatography; GPC) 측정을 통하여 240,000 g/mol으로 확인하였다. 또한 1H-NMR 분석을 통해 상기 PSB(L) 공중합체의 스티렌과 부타디엔의 몰비가 18.8/81.2 인 것을 확인하였으며, 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 부타디엔 반복단위의 함량은 부타디엔 반복단위 총 함량 대비 8.8 mol%인 것을 확인하였다.

[0115] < 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(이하, PSB(L)-T) 공중합체의 합성 >

[0116] 질소 분위기 하에서, 500㎖의 테트라하이드로퓨란(THF)에 상기 합성한 8.8 mol%의 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 부타디엔 반복단위를 함유하는 PSB(L) 공중합체 20 g (0.022 mol의 이중결합 곁가지 포함)을 용해하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 싸이올 화합물로서 13.18㎖(0.11 mol)의 페닐메탄싸이올(Phenylmethane thiol) 및 라디칼 개시제로써 2.08 g(0.0066 mol)의 2,2-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(2.2-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile); V-70, 와코 순약공업(주), Japan)을 첨가한 후, 40℃에서 24시간 보관하여 싸이올-엔 클릭 반응을 통해 페닐 관능화가 진행되도록 하였다. ([싸이올화합물]/[이중결합 곁가지 포함 반복단위]/[라디칼개시제]의 몰 비율 = 5/1/0.3)

[0117] 이 후, 상기 싸이올-엔 클릭 반응이 진행된 혼합용액을 0 ℃로 냉각하여 싸이올-엔 클릭 반응을 종결시킨 후, 비용매로써 과량의 메탄올을 가하여 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T) 공중합체를 정제하는 과정을 3번 거쳤다. 상기한 과정을 거쳐 수득한 PSB(L)-T 공중합체를 용매가 완전히 증발할 때까지 건조시켜, 정제된 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T) 공중합체를 수득하였다.

[0118] 1H-NMR 분석을 통하여 상기 수득한 PSB(L)-T 공중합체의 페닐 함량이 스타이렌 및 부타디엔 반복단위 총 함량 대비 28.4 mol%인 것을 확인하였다.

[0120] < 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(이하, PSB(L)-T-S) 공중합체의 합성 >

[0121] 1,2-디클로로에탄 용매 150 ㎖에 상기 합성한 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T) 공중합체 2 g을 용해하여 고분자 용액을 제조하였다. 상기 고분자 용액을 질소 기체로 30분간 버블링한 후, 0 ℃로 냉각 및 유지시켰다.

[0122] 아이스 배치에서 아세트산 무수물 0.4 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.12 ㎖을 천천히 적가하여 아세틸 설페이트 용액 10.52 ㎖를 제조하였으며, 상기 아세틸 설페이트 용액 10.52 ㎖를 상기 제조한 0 ℃의 고분자 용액에 첨가한 후 3시간 교반하여 설폰화 반응을 진행시켰다. 이 후 상기 설폰화 반응이 진행된 용액에 2-이소프로판올 10 ㎖을 첨가하여 설폰화 반응을 종결시키고, 상기 설폰화 반응이 종결된 용액에 증류수를 첨가하여 정제하였으며, 상기 용액의 용매인 1,2-디클로로에탄을 증발시켜 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체를 수득하였다.

[0124] < 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(이하, PSB(L)-T-S) 공중합체 이온교환수지의 제조 >

[0125] 상기 수득한 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체를 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide; DMF)에 용해시켜 제조한 용액을 테플론(Teflon)으로 코팅된 몰드에 붓고 상온에서 12시간 건조한 후, 상온의 진공조건에서 12시간 추가로 건조하여 멤브레인(membrane; 막) 형태의 PSB(L)-T-S 공중합체 이온교환수지를 제조하였다.

[0127] [실시예 2] 설폰화도 9.0 mol%인 PSB(L)-T-S 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0128] 상기 실시예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체의 합성단계에서, 아세트산 무수물 0.5 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.15 ㎖을 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 10.65 ㎖를 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 PSB(L)-T-S 공중합체를 합성 및 이온교환수지를 제조하였다.

[0130] [실시예 3] 설폰화도 9.4 mol%인 PSB(L)-T-S 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0131] 상기 실시예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체의 합성단계에서, 아세트산 무수물 0.58 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.17 ㎖을 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 10.75 ㎖를 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 PSB(L)-T-S 공중합체를 합성 및 이온교환수지를 제조하였다.

[0133] [실시예 4] 설폰화도 10.9 mol%인 PSB(L)-T-S 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0134] 상기 실시예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체의 합성단계에서, 아세트산 무수물 0.63 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.19 ㎖을 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 10.82 ㎖를 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 PSB(L)-T-S 공중합체를 합성 및 이온교환수지를 제조하였다.

[0136] [실시예 5] 설폰화도 11.1 mol%인 PSB(L)-T-S 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0137] 상기 실시예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체의 합성단계에서, 아세트산 무수물 0.68 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.20 ㎖을 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 10.88 ㎖를 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 PSB(L)-T-S 공중합체를 합성 및 이온교환수지를 제조하였다.

[0139] [실시예 6] 설폰화도 13.2 mol%인 PSB(L)-T-S 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0140] 상기 실시예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체의 합성단계에서, 아세트산 무수물 0.76 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.23 ㎖을 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 10.99 ㎖를 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 PSB(L)-T-S 공중합체를 합성 및 이온교환수지를 제조하였다.

[0142] [실시예 7] 설폰화도 18.0 mol%인 PSB(L)-T-S 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0143] 상기 실시예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체의 합성단계에서, 아세트산 무수물 1.0 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.30 ㎖을 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 11.3 ㎖를 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 PSB(L)-T-S 공중합체를 합성 및 이온교환수지를 제조하였다.

[0145] [실시예 8] 설폰화도 21.5 mol%인 PSB(L)-T-S 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0146] 상기 실시예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체의 합성단계에서, 아세트산 무수물 1.26 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.37 ㎖을 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 11.63 ㎖를 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 PSB(L)-T-S 공중합체를 합성 및 이온교환수지를 제조하였다.

[0148] [실시예 9] 설폰화도 24.3 mol%인 PSB(L)-T-S 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0149] 상기 실시예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T-S) 공중합체의 합성단계에서, 아세트산 무수물 1.44 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.43 ㎖을 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 11.87 ㎖를 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 PSB(L)-T-S 공중합체를 합성 및 이온교환수지를 제조하였다.

[0151] [비교예 1] 중간함량(57.1 mol%)의 이중결합 곁가지를 포함하며, 설폰화도 7.1 mol%인 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(M)-T-S) 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0152] < 기본 폴리스티렌-부타디엔(이하, PSB(M)) 랜덤 공중합체의 합성 >

[0153] 상기 실시예 1의 기본 폴리스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체의 합성단계에서, 극성첨가제로서 0.16 mmol의 테트라메틸에틸렌디아민(Tetramethylethylenediamine; TMEDA)을 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 폴리스티렌-부타디엔(PSB(M)) 랜덤 공중합체를 합성하였다.

[0154] 상기 수득한 PSB(M) 랜덤 공중합체의 수평균분자량은 겔침투 크로마토그래피(Gel Permission Chromatography; GPC) 측정을 통하여 259,000 g/mol으로 확인하였다. 또한 1H-NMR 분석을 통해 상기 PSB(M) 공중합체의 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 부타디엔 반복단위의 함량이 부타디엔 반복단위 총 함량 대비 57.1 mol%인 것을 확인하였다.

[0156] < 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(이하, PSB(M)-T) 공중합체의 합성 >

[0157] 상기 실시예 1의 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔 공중합체의 합성단계에서, 300㎖의 테트라하이드로퓨란(THF)에 57.1 mol%의 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 부타디엔 반복단위를 함유하는 PSB(M) 공중합체 10

g (0.075 mol의 이중결합 곁가지 포함)을 용해하여 제조한 혼합용액에, 싸이올 화합물로서 44.73㎖(0.38 mol)의 페닐메탄싸이올(Phenylmethane thiol) 및 라디칼 개시제로써 7.05 g(0.0225 mol)의 2,2-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(2.2-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile); V-70, 와코 순약공업(주), Japan)을 첨가하여 사이올-엔 클릭 반응을 6시간 진행하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(M)-T) 공중합체를 합성하였다. ([싸이올화합물]/[이중결합 곁가지 포함 반복단위]/[라디칼개시제]의 몰 비율 = 5/1/0.3)

[0158] 1H-NMR 분석을 통하여 상기 수득한 PSB(M)-T 공중합체의 페닐 함량이 스타이렌 및 부타디엔 반복단위 총 함량 대비 35.7 mol%인 것을 확인하였다.

[0160] < 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(이하, PSB(M)-T-S) 공중합체의 합성 >

[0161] 상기 실시예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔 공중합체의 합성단계에서, 1,2-디클로로에탄 용매에 PSB(M)-T 공중합체 2 g을 용해하여 제조한 고분자 용액을 사용하며, 아이스 배치에서 아세트산 무수물 0.35 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.10 ㎖을 천천히 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 10.45 ㎖를 사용하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(M)-T-S) 공중합체를 수득하였다.

[0163] < 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(이하, PSB(M)-T-S) 공중합체 이온교환수지의 제조 >

[0164] 상기 실시예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔 공중합체 이온교환수지의 제조단계에서, 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(M)-T-S) 공중합체를 사용하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 멤브레인(membrane; 막) 형태의 PSB(M)-T-S 공중합체 이온교환수지를 제조하였다.

[0166] [비교예 2] 설폰화도 8.8 mol%인 PSB(M)-T-S 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0167] 상기 비교예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(M)-T-S) 공중합체의 합성단계에서, 아세트산 무수물 0.44 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.13 ㎖을 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 10.57 ㎖를 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 PSB(M)-T-S 공중합체를 합성 및 이온교환수지를 제조하였다.

[0169] [비교예 3] 설폰화도 13.1 mol%인 PSB(M)-T-S 공중합체의 합성 및 이온교환수지의 제조

[0170] 상기 비교예 1의 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(M)-T-S) 공중합체의 합성단계에서, 아세트산 무수물 0.66 ㎖ 및 1,2-디클로로에탄 10 ㎖를 혼합한 혼합물에 황산 0.20 ㎖을 적가하여 제조한 아세틸 설페이트 용액 10.86 ㎖를 첨가하는 것을 제외하고 나머지는 동일한 과정으로 PSB(M)-T-S 공중합체를 합성 및 이온교환수지를 제조하였다.

[0172] 상기 실험 1)의 방법을 통하여, 상기 실시예 1 내지 실시예 9로부터 합성된 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔 공중합체의 설폰화도를 측정한 결과를 도 1에 도시하였으며, 상기 실험 2)의 방법을 통하여, 상기 실시예 1 내지 실시예 9 및 비교예 1 내지 비교예 3으로부터 제조된 이온교환수지의 기계적 물성을 측정한 결과를 하기 표 1 및 도 2에 도시하였다.

[0173] 또한, 상기 실험 3) 및 실험 4)의 방법을 통하여, 상기 실시예 1 내지 실시예 9로부터 제조된 이온교환수지의 전기 저항, 전도성, 내수성 및 이온교환용량을 측정한 결과를 하기 표 2에 도시하였다.

표 1

[0175]

	PSB-T-S 특성				비고	이온교환수지의 기계적 물성			
	PSB		PSB-T	PSB-T-S					
	부타디엔 반복단위 함량비 [mol%]		페닐기 함량 [mol%]	설폰화도 [mol%]	(이온교환수지의 막 특성)	영률 [MPa]	인장강도 [MPa/mm²]	신장률 [%]	인성 [J]
	이중결합 포함	이중결합 포함 X							
실시예 1	8.8	91.2	28.4	7.3	균일한 필름 제조됨 (Hard & tough)	1.6249	6.2	276.4	0.0776
실시예 2				9.0		11.467	7.83	243.8	0.1801
실시예 3				9.4		406.26	8.07	58.8	0.1111
실시예 4				10.9		630.72	8.42	34.6	0.0610
실시예 5				11.1		1131.9	20.00	7.5	0.0169
실시예 6				13.2		1975.9	3.4	3.8	0.0023
비교예 1	57.1	42.9	35.7	7.1	불균일한 필름 제조됨	-	-	-	-
비교예 2				8.8		-	-	-	-
비교예 3				13.1		-	-	-	-

표 2

[0177]

	설폰화도 [mol%]	표면저항 [Ω · cm²]	함수율 [%]		이온교환용량 [meq/g]
			1일	1주	
실시예 1	7.3	74.30	1.9	12.8	0.60
실시예 2	9.0	42.56	1.7	12.3	1.06
실시예 3	9.4	35.28	-	11.7	1.15
실시예 4	10.9	22.49	-	9.6	1.24
실시예 5	11.1	15.31	-	7.9	1.73
실시예 6	13.2	5.72	1.4	5.1	2.26

[0179] 도 1-(a)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 9로부터 합성된 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(이하, PSB(L)-T-S) 공중합체는 설폰화된 관능기를 포함하고 있음을 확인할 수 있다. 본 발명 실시예 1 내지 실시예 9로부터 제조된 PSB(L)-T-S 공중합체는 흡광도를 측정한 결과, 설폰산기가 존재할 경우 나타나는 1030 cm^{-1} 및 1160 cm^{-1}의 영역에서 큰 흡광도 피크를 나타내고 있으며, 설폰화 되지 않은 기본 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)) 공중합체 및 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB(L)-T) 공중합체는 상기 영역에서 흡광도 피크를 나타내지 않는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명에서 황산 및 아세트산 무수물의 첨가 함량을 높여 합성한 실시예의 PSB(L)-T-S 공중합체일수록, 상기 영역에서 흡광도의 피크가 더욱 크게 나타남을 확인할 수 있다. 도 1-(b)의 그래프를 응용하여 도 1-(a)의 결과를 분석한 결과, 본 발명 실시예 1 내지 실시예 9로부터 제조된 PSB(L)-T-S 공중합체가 각각 차례로 7.3, 9.0, 9.4, 10.9, 11.1, 13.2, 18.0, 21.5 및 24.3 mol%의 다양한 설폰화도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 상기의 결과에 의해, 합성과정에서 첨가하는 황산 및 아세트산 무수물의 반응으로 생성되는 아세틸 설페이트의 함량이 증가함에 따라, 본 발명으로부터 합성되는 PSB(L)-T-S 공중합체의 설폰화도가 함께 증가하는 것을 알 수 있으며, 본 발명을 통하여 넓은 범위의 설폰화도를 가지는 PSB(L)-T-S 공중합체의 제조가 가능함을 확인할 수 있다.

[0180] 상기 표 1 및 도 2의 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 3의 이온교환수지의 기계적 물성을 측정한 결과를 통하여, 설폰화 페닐 관능화된 폴리스티렌-부타디엔(PSB-T-S) 공중합체에 포함되는 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 부타디엔 반복단위의 함량이 높을수록, 균일한 외관특성 및 물성 특성을 가지는 이온교환수지의 제조가 어려움을 알 수 있으며, 본 발명의 PSB(L)-T-S 공중합체의 경우, 설폰화도에 따라 기계적 물성이 변화하는 것을 알 수 있다. 유사한 설폰화도를 가지는 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 6과 비교예 1 내지 비교예 3을 대비할 경우, 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 부타디엔 반복단위의 함량이 낮은 실시예의 PSB(L)-T-S 공중합체는 균일한 물성 특성을 가지는 멤브레인 형태의 이온교환수지로 제조될 수 있어 이온교환수지로 사용 가능한 정도의 기계적 물성을 나타내고 있으나, 상기 곁가지로 도입된 이중결합을 포함하는 부타디엔 반복단위의 함량이 높은 비교예의 PSB(M)-T-S 공중합체는 멤브레인 형태의 수지로 제조될 수는 있으나 이 경우, 수지의

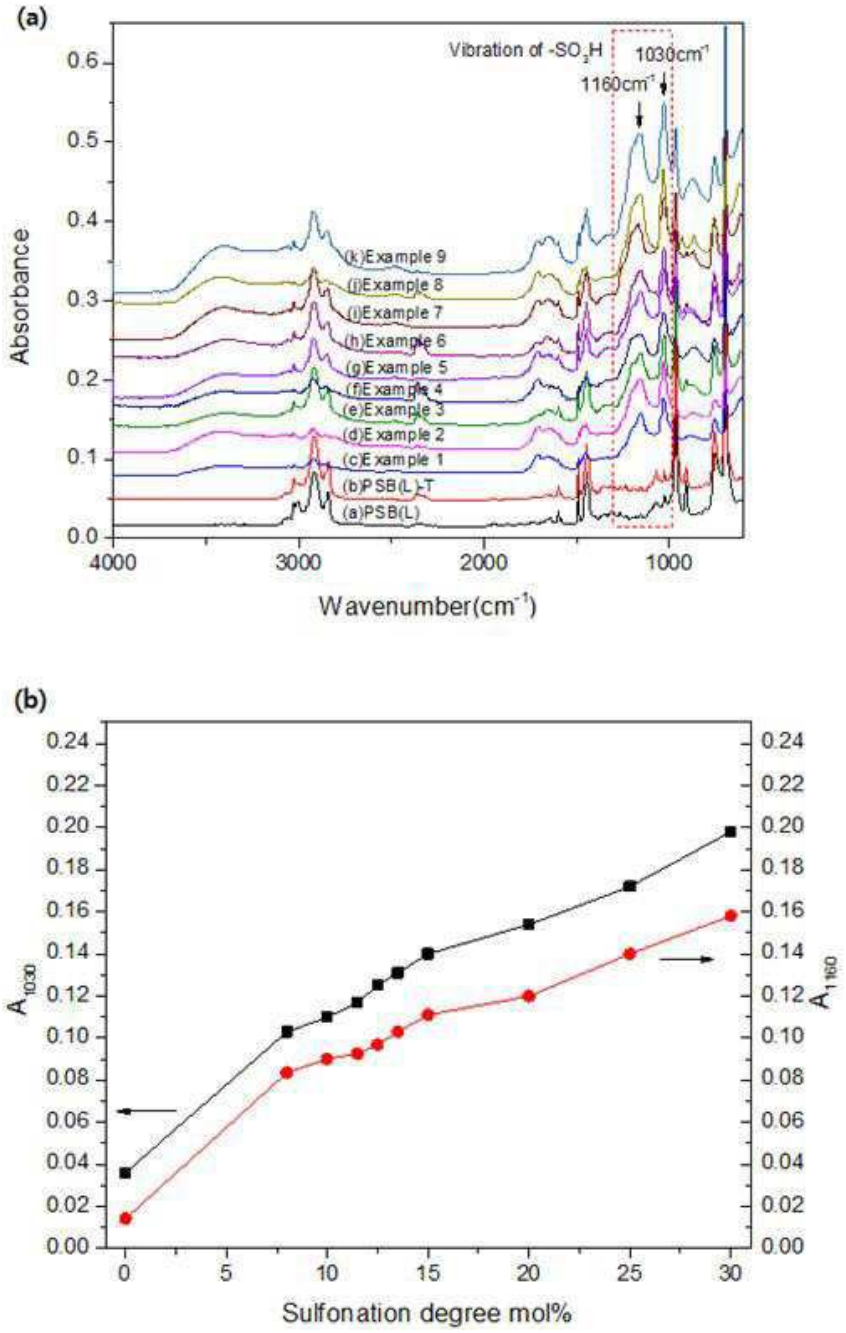
외관 및 물성특성이 불균일하여 이온교환수지로써 사용되기 부적합함을 확인할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에 따른 이온교환수지의 기계적 물성 측정 결과에 따라, 본 발명 실시예 1 내지 실시예 6으로부터 합성된 PSB(L)-T-S 공중합체로 이온교환수지로써 사용하기 적합한 유연한 수지의 제조가 가능함을 확인할 수 있으며, 상기 PSB(L)-T-S 공중합체의 설폰화도가 증가함에 따라, 제조되는 이온교환수지의 영률 및 경도가 증가하고 신장률 및 탄성도가 감소하여, 플라스틱 특성이 증가함을 알 수 있다.

[0181] 더불어, 상기 표 2의 본 발명 실시예로부터 제조한 이온교환수지의 전기적 특성 및 이온교환용량을 측정한 결과를 통하여, 표면 저항이 100 Ω · ㎠ 이상이며, 24시간 물에 침적시킬 시 최소 10 %의 함수율을 나타내고, 평균 1.1 meq/g 의 이온교환용량을 가지는 종래의 이온교환수지에 대비할 때, 본 발명의 실시예로부터 제조된 PSB(L)-T-S로 제조된 이온교환수지가 75 Ω · ㎠ 미만의 낮은 표면저항을 나타내고, 24시간 및 1주간 물에 침적된 경우 각각 최대 2 % 및 최대 13% 미만의 낮은 함수율을 나타내며, 2 meq/g 이상의 높은 이온교환용량을 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 본 발명 PSB(L)-T-S 공중합체의 설폰화도가 증가함에 따라, 제조되는 이온교환수지의 표면저항 및 함수율이 현저히 감소하며 이온교환용량이 효과적으로 향상하는 효과가 나타나, 본 발명을 통하여 전도성 및 수지 안정성이 우수하고 이온교환용량이 현저히 향상된 이온교환수지의 제조가 가능함을 알 수 있다. 본 발명 실시예 4 내지 실시예 6의 이온교환수지의 경우, 표면저항 측정값이 5.72 내지 22.49 Ω · ㎠ 으로 표면저항이 매우 낮은 특성을 나타내고 있으며, 1주간 물에 침적될 시 5.1 내지 9.6 %의 낮은 함수율 및 1.24 내지 2.26의 높은 이온교환용량을 동시에 나타내고 있어, 전도성, 수지 안정성 및 이온교환용량이 우수한 이온교환수지를 제조할 시, 설폰화도가 10 내지 15 mol% 인 PSB(L)-T-S 공중합체를 사용하는 것이 바람직함을 확인하였다.

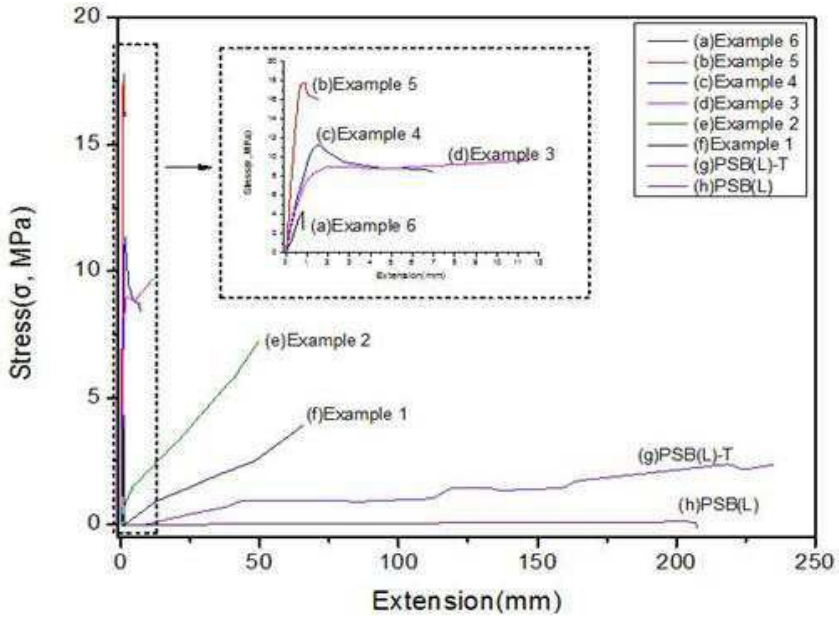
[0182] 상기 실험 1 내지 실험 4의 결과인 표 1 내지 표 2 및 도 1 내지 도 2로부터, 본 발명의 폴리스티렌-공액 디엔 공중합체 이온교환수지의 합성방법을 통하여, 멤브레인 형태의 수지로 제조되어 우수한 전도성, 수지 안정성 및 기계적 물성을 나타내며 동시에 높은 이온교환용량 나타낼 수 있는, 설폰화도가 5 내지 30 mol%, 바람직하게는 10 내지 15 mol% 인 PSB(L)-T-S 공중합체를 합성할 수 있으며, 상기 PSB(L)-T-S 공중합체를 통하여 기계적 물성, 전도성 및 수지 안정성이 우수하고 이온교환용량이 현저히 향상된 이온교환수지를 제조할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

도면

도면1


(a)
Vibration of -SO3H
1030cm-1
1160cm-1
(k)Example 9
(j)Example 8
(i)Example 7
(h)Example 6
(g)Example 5
(f)Example 4
(e)Example 3
(d)Example 2
(c)Example 1
(b)PSB(L)-T
(a)PSB(L)
Absorbance
Wavenumber(cm-1)
(b)
A1030
A1160
Sulfonation degree mol%

도면2


Stress(σ, MPa)
Extension(mm)
(a)Example 6
(b)Example 5
(c)Example 4
(d)Example 3
(e)Example 2
(f)Example 1
(g)PSB(L)-T
(h)PSB(L)