



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0026133
(43) 공개일자 2019년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1023 (2016.01) C08F 212/10 (2006.01)
C08F 8/24 (2006.01) C08F 8/32 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) C08L 25/08 (2006.01)
H01M 8/103 (2016.01) H01M 8/1053 (2016.01)
H01M 8/1072 (2016.01)

(52) CPC특허분류
H01M 8/1023 (2013.01)
C08F 212/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0112476

(22) 출원일자 2017년09월04일

심사청구일자 없음

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자
남상용
경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호(엘아이지 사천리가)

이별남
경상남도 진주시 소호로 39, 114동 2203호(충무공동, 한림 풀에버)

손태양
경상남도 진주시 도동로189번길 3-1, 2층(하대동)

(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 10 항

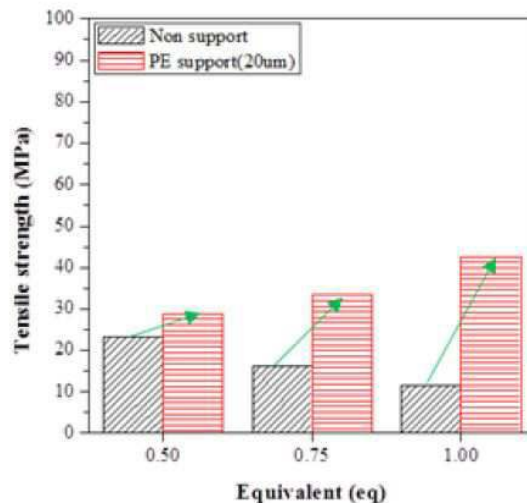
(54) 발명의 명칭 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스틸렌 공중합체를 포함하는 연료전지용 음이온교환막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스틸렌 공중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다양한 용매에 대하여 용해도가 우수하고, 기계적 강도, 수지 안정성 및 이온교환능이 향상된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체, 이를 포함하는 연료전지용 음이온교환막과 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 폴리스티렌에틸렌부틸렌스틸렌 공중합체 내에 4차 암모늄기를 도입하여, 용해성 뿐만 아니라 이온전도도, 화학적 안정성 및 내열성을 높인 음이온 교환막을 제공함으로써, 종래의 공중합체를 이용한 음이온 교환막의 단점이었던 용해성, 이온전도도, 화학적 안정성 및 기계적 안정성을 개선할 수 있었다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

C08F 8/24 (2013.01)
C08F 8/32 (2013.01)
C08J 5/2231 (2013.01)
C08L 25/08 (2013.01)
H01M 8/103 (2013.01)
H01M 8/1053 (2013.01)
H01M 8/1072 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016-0961
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응 기술개발사업
연구과제명	이온전도도가 향상된 고내구성 강화복합막의 개발
기 여 율	1/1
주관기관	경상대학교
연구기간	2016.10.19 ~ 2017.10.18

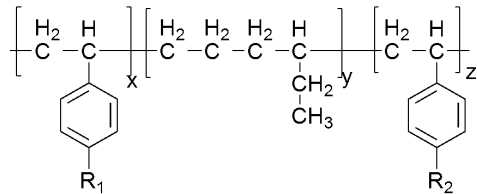
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I 로 표시되는 반복단위를 갖는, 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체.

<화학식 I>



상기 화학식에서,

상기 R_1 과 R_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소 또는 $-(\text{R}_3)\text{N}^+(\text{R}_4)(\text{R}_5)(\text{R}_6)$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나되며,

상기 $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며,

상기 x, y, z 는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R_1 과 R_2 는 서로 동일하고, $-(\text{R}_3)\text{N}^+(\text{R}_4)(\text{R}_5)(\text{R}_6)$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

상기 $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ 은 서로 동일하게 직쇄상의 탄소수가 1 내지 2인 알킬기인 것을 특징으로 하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체.

청구항 3

제1항에 따른 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 포함하는 연료전지의 음이온 교환막.

청구항 4

다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체 상에 형성된 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체;를 포함하는 음이온 교환용 복합막.

청구항 5

A) 유기용매 존재하에서, 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체에 과라포름알데하이드, 클로로메틸화제 및 촉매를 첨가하여 클로로메틸화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 합성하는 단계; 및

B) 상기 A) 단계를 통해 얻은 클로로메틸화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체에 유기용매 존재하에서, 트리알킬아민을 첨가하여 제1항의 기재의 화학식 I 로 표시되는 반복단위를 갖는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 얻는 단계;를 포함하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기용매는 메틸벤젠, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴 및 시클로헥산 이소프로필 알코올, n-헵탄, n-헥산, 톨루엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 클로로메틸화제는 클로로메틸메틸에테르, 클로로메틸에테르, 클로로메틸옥틸에트로 및 클로로트리메틸실란로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 촉매는 염화아연($ZnCl_2$), 염화주석($SnCl_4$) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 트리알킬아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민 및 트리옥틸아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

B) 단계는 10 내지 100 °C 바람직하게는 30 내지 50 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다양한 용매에 대하여 용해도가 우수하고, 기계적 강도, 수지 안정성 및 이온교환능이 향상된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체, 이를 포함하는 연료전지용 음이온교환막과 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 음이온 교환막(AEM) 연료전지는 비-귀금속 전극촉매의 활용 가능성, 연료의 용이한 산화, 산소의 빠른 환원 속도, 환원된 연료의 크로스오버(crossover), 촉매의 강화된 일산화탄소 내성, 및 비교적 간단한 물 관리 등의 많은 장점으로 인해 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)에 비해 최근에 많은 관심을 받아 왔고, 이에 따라 양성자 교환막(PEM)의 대안으로 음이온 교환막에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 이러한 음이온 교환막으로 사용될 수 있는 고분자로는, 높은 수산화물(hydroxide) 전도도, 기계적 강도, 치수 안정성, 용해도 및 화학적 안정성이 필수조건으로 여겨지고 있다.

[0004] 최근까지 상술한 기준을 만족하는 음이온 교환막용 고분자로 무기물과 혼합된 폴리(비닐알콜), 폴리(페닐렌), 및 폴리(아릴렌에테르) 등의 주요 고분자 사슬을 갖는 고분자들이 개발되어 왔다. 상술한 종래 고분자들은 우수한 열 안정성과 같은 특성을 가지고 있음에도 불구하고, 높은 온도에서 낮은 전도도 및 알칼리 안정성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 평소 낮은 용해성을 가지고 있기 때문에 음이온 교환막 연료전지에 사용하는데 장기 내구성 등의 실용적인 한계가 있었다.

[0005] 본 발명의 연료전지용 음이온 교환막과 관련된 종래기술로 이미다졸류 염 이온성 액체를 갖는 음이온 교환막에

관한 내용이 있으나, 음이온 교환막 연료전지에 사용하는데 있어, 용해성, 치수 안정성 및 이온전도도가 여전히 낮다는 문제가 있다.

[0006] 따라서, 높은 용해도와 함께 기계적 안정성 및 치수 안정성이 향상된 음이온 교환막에 대한 개발의 필요성이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0008487호

발명의 내용

해결하려는 과제

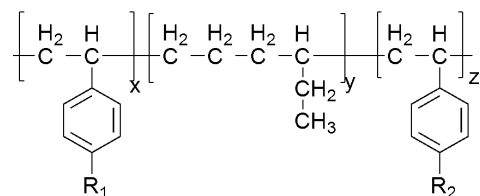
[0008] 따라서 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 삼중 블록 공중합체(tri-block copolymer)인 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌을 클로로메틸화한 후, 클로로메틸기를 아민화하여 제조된 새로운 구조의 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체 및 이의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명의 목적은 높은 용해도와 기계적 안정성, 치수 안정성 및 이온교환능이 모두 높은 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 포함하는 연료전지용 음이온교환막 및 음이온 교환용 복합막을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 하기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는, 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 제공한다.

[0011] <화학식 I>



[0012]

[0013] 상기 화학식에서,

[0014] 상기 R_1 과 R_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소 또는 $-(R_3)N^+(R_4)(R_5)(R_6)$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0015] 상기 R_3, R_4, R_5, R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며,

[0016] 상기 x, y, z 는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.

[0017] 상기 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체는 상기 R_1 과 R_2 는 서로 동일하고, $-(R_3)N^+(R_4)(R_5)(R_6)$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 R_3, R_4, R_5, R_6 은 서로 동일하게 직쇄상의 탄소수가 1 내지 2인 알킬기인 것일 수 있다.

[0018] 상기 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체는 수평균분자량이 10,000 내지 200,000인 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여, 암모늄화 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 포함하는 연료전지의 음이온 교환막을 제공한다.

- [0020] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 다공성 지지체; 및
- [0021] 상기 다공성 지지체 상에 형성된 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 암모늄화 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체;를 포함하는 음이온 교환용 복합막을 제공한다.
- [0022] 본 발명은 상기 또 다른 목적을 이루기 위하여
- [0023] A) 유기용매 존재하에서, 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체에 파라포름알데하이드, 클로로메틸화제 및 촉매를 첨가하여 클로로메틸화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 합성하는 단계; 및
- [0024] B) 상기 A) 단계를 통해 얻은 클로로메틸화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체에 유기용매 존재하에서, 트리알킬아민을 첨가하여 제1항의 기재의 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 얻는 단계;를 포함하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 상기 유기용매는 메틸벤젠, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴 및 시클로헥산 이소프로필 알코올, n-헵탄, n-헥산, 톨루엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0026] 상기 클로로메틸화제는 클로로메틸메틸에테르, 클로로메틸에테르, 클로로메틸옥틸에트로 및 클로로트리메틸실란로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0027] 상기 촉매는 염화아연($ZnCl_2$), 염화주석($SnCl_4$) 중에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0028] 상기 트리알킬아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민 및 트리옥틸아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0029] B) 단계는 10 내지 100 °C 바람직하게는 30 내지 50 °C에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따르면, 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체 내에 4차 암모늄기를 도입하여, 용해성 뿐만 아니라 이온전도도, 화학적 안정성 및 내열성을 높인 음이온 교환막을 제공함으로써, 종래의 공중합체를 이용한 음이온 교환막의 단점이었던 용해성, 이온전도도, 화학적 안정성 및 기계적 안정성을 개선할 수 있었다.
- [0031] 또한 다공성 지지체 상에 상기 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 함침함으로써, 이온전도도뿐만 아니라 열적 안정성이 증가된 복합막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

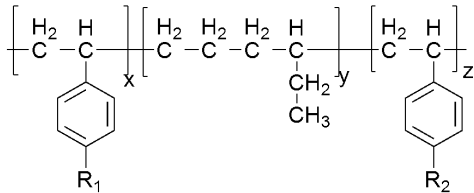
- [0032] 도 1은 SEBS 공중합체(비교예 1)와 합성에 1 내지 3으로부터 제조된 CM-SEBS-CTMS(1.00eq, 0.75eq, 0.50eq)의 ^1H -NMR 스펙트럼이다.
- 도 2는 합성에 1로부터 제조된 CM-SEBS-CTMS(1.00eq)의 ^1H -NMR 스펙트럼이다.
- 도 3은 합성에 4로부터 제조된 A-SEBS(1.00eq)의 ^1H -NMR 스펙트럼이다.
- 도 4는 합성에 1로부터 제조된 CM-SEBS-CTMS(1.00eq) 공중합체의 용해도 테스트 결과를 촬영한 사진이다.
- 도 5는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막의 실제 모습을 촬영한 사진이다.
- 도 6는 실시예 4로부터 제조된 음이온 교환용 복합막의 실제 모습을 촬영한 사진이다.
- 도 7은 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막과 실시예 4 내지 6으로부터 제조된 음이온 교환용 복합막 각각의 이온교환용량(meq/g)을 측정하여 나타낸 결과 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막과 실시예 4 내지 6으로부터 제조된 음이온 교환용 복합막 각각의 인장강도(tensile strength)(MPa)를 측정하여 나타낸 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0034] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는, 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체에 관한 것이다.

[0035] <화학식 I>



[0036]

[0037] 상기 화학식에서,

[0038] 상기 R_1 과 R_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소 또는 $-(\text{R}_3)\text{N}^+(\text{R}_4)(\text{R}_5)(\text{R}_6)$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나되며,

[0039] 상기 $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며,

[0040] 상기 x, y, z 는 각각 반복단위 내 물분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.

[0041] 본 발명에서 사용된 용어 "공중합체"는 둘 이상의 단량체의 공중합에 의해 형성된 중합체를 언급하기 위해 사용되는 것으로, 본 발명에서의 공중합체는 이원공중합체, 삼원공중합체 또는 더 고차의 공중합체를 포함한다.

[0042] 상기 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체는 수평균분자량이 10,000 내지 200,000인 것이 바람직하다.

[0043] 상기 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체는 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 주쇄 내 스티렌 영역에 4차 암모늄기를 도입함으로써, 이온교환능력뿐만 아니라, 이온전도도 및 용해도를 향상시킬 수 있다.

[0044] 상기 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체는 이온교환용량이 우수하고, 기계적 물성이 향상되었을 뿐만 아니라, 상술한 구조가 아닌 다른 공중합체에 비해, 높은 온도에서 적정량의 흡수율을 가짐으로써 취성이 크게 낮아져 강도가 개선되고, 낮은 막면적 저항을 가짐으로써 우수한 이온전도도를 가지며, 막의 유연성이 증가하여 전체적인 막의 이온분포도가 향상되며, 용매에 대해 우수한 용해도를 가지기 때문에 막 형성에 있어서 용이성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0045] 상기 본 발명의 화학식 I로 표시되는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체는, 상기 화학식 I에서 상기 R_1 과 R_2 는 서로 동일하고, $-(\text{R}_3)\text{N}^+(\text{R}_4)(\text{R}_5)(\text{R}_6)$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ 은 서로 동일하게 직쇄상의 탄소수가 1 내지 2인 알킬기인 것이 상대적으로 용매에 대해 우수한 용해성을 가지면서, 전기저항이 낮아 이온전도도가 개선되고, 이온교환능력, 기계적물성, 화학적 물성, 가공성 및 내열성이 향상된 연료전지용 음이온교환막을 형성하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[0046] 본 발명의 다른 측면은 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 포함하는 연료전지용 음이온교환막에 관한 것이다.

[0047] 구체적으로 상기 연료전지의 음이온교환막용 공중합체를 포함하는 조성물을 테플론 등과 같은 기관상에 도포하고, 처리함으로써, 단일막 구조를 갖는 연료전지용 음이온교환막을 나타내는 것이다.

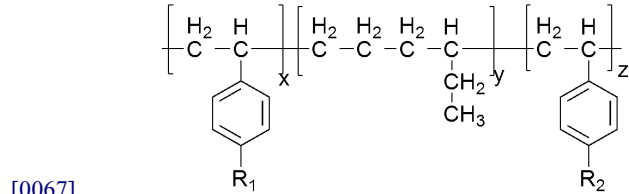
[0048] 상기 음이온교환막은 이온교환능력, 내열성을 비롯하여, 가공성 즉 제조의 용이성을 동시에 만족하여야 하기 때문에, 상기 음이온교환막의 두께가 90 내지 110 μm 인 것이 바람직하다.

[0049] 보다 바람직하게, 상기 <화학식 I>로 표시되는 반복단위를 포함하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌

공중합체로 음이온교환막을 제조할 경우, 높은 온도 조건에서도 이온전도도, 이온교환능력 모두가 우수하면서, 동시에 물리적 강도 및 내열성 특성도 우수한 효과를 얻을 수 있다는 장점을 갖는다.

- [0050] 또한 상기 음이온교환막은 음이온교환용량을 측정한 결과, 4급 암모늄 관능기를 도입하지 않은 경우에 비해 0.5 내지 1.5 meq/g의 매우 우수한 음이온교환용량을 가지고 있음을 확인하였다.
- [0051] 나아가 온도에 따른 기계적 강도 역시 10 내지 30 Mpa로, 아민화반응을 거치지 않은 공중합체를 포함하는 음이온교환막에 비해 2 배, 4 배 이상 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 다른 측면은 다공성 지지체; 및
- [0053] 상기 다공성 지지체 상에 형성된 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 암모늄화 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체;를 포함하는 음이온 교환용 복합막에 관한 것이다.
- [0054] 상기 다공성 지지체는 공극 부피가 70 내지 80%, 기공 사이즈가 0.1 내지 1 μm 인 것이면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리에틸렌(PE) 등을 사용할 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리에틸렌(PE)일 수 있다.
- [0055] 상기 다공성 지지체의 기공에는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는, 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체가 함입되어 있다. 상기 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 유기용매에 용해시킨 고분자 용액을 상기 다공성 지지체에 함침시킴으로써, 복합막 구조를 갖는 연료전지 음이온교환용 복합막을 형성하는 것이다.
- [0056] 상기 복합막은 이온교환능력, 내열성을 비롯하여, 가공성 즉 제조의 용이성을 동시에 만족하여야 하기 때문에, 상기 복합막의 총 두께가 100 내지 200 μm 인 것이 바람직하다.
- [0057] 보다 바람직하게, 상기 <화학식 1>로 표시되는 반복단위를 포함하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체로 제조할 경우, 높은 온도 조건에서도 이온전도도, 이온교환능력 모두가 우수하면서, 동시에 물리적 강도 및 내열성 특성도 우수한 효과를 얻을 수 있다는 장점을 갖는다.
- [0058] 또한 상기 복합막은 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체로만 형성된 단일막의 음이온 교환막에 비해 음이온교환용량은 다소 낮지만, 인장강도에 의해 측정된 치수안정성이 현저히 개선된 것을 확인하였다.
- [0059] 또한, 본 발명은 상기 음이온교환막 또는 복합막을 포함하는 연료전지를 제공한다.
- [0060] 상기 음이온교환막 또는 복합막을 포함하는 연료전지는 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC) 또는 붕소화물연료전지(borohydride fuel cell, BFC)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 음이온 교환막을 포함하는 연료전지는, 열적 안정성으로 인해 교환막 사이의 pH 값의 차이로 인한 열역학적 전압 손실을 감소시키는 효과가 있다.
- [0061] 본 발명의 또 다른 측면은 아래 단계들을 포함하는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0062] A) 유기용매 존재하에서, 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체에 파라포름알데하이드, 클로로메틸화제 및 촉매를 첨가하여 클로로메틸화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 합성하는 단계; 및
- [0063] B) 상기 A) 단계를 통해 얻은 클로로메틸화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체에 유기용매 존재하에서, 트리알킬아민을 첨가하여 제1항의 기재의 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 얻는 단계;를 포함한다.
- [0064] 우선, 상기 A) 단계는, 유기용매 존재하에서, 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체에 클로로메틸화제 및 촉매를 첨가하여 클로로메틸화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 합성하는 단계이다.
- [0065] 상기 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0066] <화학식 1>



[0068] 상기 x , y , z 는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.

[0069] 상기에서 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 유기용매에 용해시킨 다음, 클로로메틸화제와 촉매를 첨가하여 클로로메틸화 반응을 수행하게 된다.

[0070] 상기 유기용매는 A) 단계에서 수행되는 반응에 사용되는 용매면 특별히 이에 제한되지 않으나, 본 발명의 출발 물질, 중간물질 및 생성물질과 반응하지 않으면서 용해성이 우수한 것이 바람직하다. 예컨대, 헥산(hexane), 헵탄(heptane)을 포함하는 지방족 탄화수소 용매(aliphatic hydrocarbon solvent); 피리딘(pyridine), 퀴놀린(quinoline), 아니솔(anisol), 메시틸렌(mesitylene), 자일렌(xylene)을 포함하는 방향족계 탄화수소 용매(aromatic hydrocarbon solvent); 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 시클로헥산온(cyclohexanone), 아세톤(acetone)을 포함하는 케톤계 용매(ketone-based solvent); 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 이소프로필 에테르(isopropyl ether)을 포함하는 에테르계 용매(ether-based solvent); 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate)을 포함하는 아세테이트계 용매(acetate-based solvent); 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol)을 포함하는 알코올계 용매(alcohol-based solvent); 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide)을 포함하는 아미드계 용매; 실리콘계 용매(silicon-based solvent); 및 상기 용매들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것이 바람직하고, 메틸벤젠, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴 및 시클로헥산 이소프로필 알코올, n-헵탄, n-헥산, 톨루엔 및 이들의 혼합물이 더욱 바람직하다.

[0071] 상기 클로로메틸화제는 클로로메틸메틸에테르, 클로로메틸에테르, 클로로메틸옥틸에트로 및 클로로트리메틸실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상이 사용될 수 있고, 바람직하게는 클로로트리메틸실란일 수 있다.

[0072] 상기 A) 단계의 클로로메틸화 반응에 있어서, 상기 파라포름알데하이드와 클로로메틸화제의 당량을 조절하여, 클로로메틸화 당량을 제어할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0073] 구체적으로 상기 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 화학식 1의 반복단위를 기준으로 파라포름알데하이드와 클로로메틸화제의 당량비를 조절하여 첨가한다.

[0074] 상기 촉매는 염화아연($ZnCl_2$), 염화주석($SnCl_4$) 중에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있고, 상기 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체 100 중량부를 기준으로 상기 촉매가 0.1 내지 0.5 중량부 포함되는 것을 특징으로 하고, 상기 촉매는 클로로메틸화제와 혼합한 다음 서서히 첨가하는 것이 바람직하다.

[0075] 상기 과정을 통해 얻은 클로로메틸화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체는 메탄올에 침지하여 수회 세척한 다음 진공 하에 건조하여 분말형태로 얻을 수 있다.

[0076] 다음으로 B) 상기 A) 단계를 통해 얻은 클로로메틸화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체에 유기용매 존재하에서, 트리알킬아민을 첨가하여 제1항의 기재의 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 얻는 단계이다.

[0077] 상기 B) 단계는 상기 A) 단계를 통해 얻은 클로로메틸화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 트리알킬아민과 반응시켜, 화학식 1의 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체 주쇄 내에 음이온 교환기(4급 암모늄 관능기)를 도입하는 것이다.

[0078] 상기 유기용매는 A) 단계에서 수행되는 반응에 사용되는 용매면 특별히 이에 제한되지 않으나, 본 발명의 출발 물질, 중간물질 및 생성물질과 반응하지 않으면서 용해성이 우수한 것이 바람직하다. 예컨대, 헥산(hexane), 헵탄(heptane)을 포함하는 지방족 탄화수소 용매(aliphatic hydrocarbon solvent); 피리딘(pyridine), 퀴놀린

(quinoline), 아니솔(anisol), 메시틸렌 (mesitylene), 자일렌(xylene)을 포함하는 방향족계 탄화수소 용매(aromatic hydrocarbon solvent); 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 시클로헥산온(cyclohexanone), 아세톤(acetone)을 포함하는 케톤계 용매(ketone-based solvent); 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 이소프로필 에테르(isopropyl ether)을 포함하는 에테르계 용매(ether-based solvent); 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate)을 포함하는 아세테이트계 용매(acetate-based solvent); 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol)을 포함하는 알코올계 용매(alcohol-based solvent); 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide)을 포함하는 아미드계 용매; 실리콘계 용매 (silicon-based solvent); 및 상기 용매들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것이 바람직하고, 메틸벤젠, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴 및 시클로헥산 이소프로필 알코올, n-헵탄, n-헥산, 톨루엔 및 이들의 혼합물이 더욱 바람직하다.

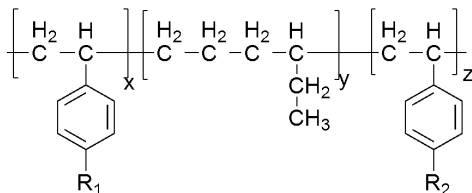
[0079] 상기 트리알킬아민은 트리메틸아민((CH₃)₃N), 트리에틸아민((C₂H₅)₃N), 트리프로필아민((CH₃CH₂CH₂)₃N), 트리부틸아민((CH₃(CH₂)₃)₃N), 트리헵틸아민((C₅H₁₁)₃N), 트리헥실아민((CH₃(CH₂)₅)₃N), 트리옥틸아민((CH₃(CH₂)₇)₃N) 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고 바람직하게는 트리메틸아민일 수 있다.

[0080] 상기 B) 단계는 10 내지 100 °C에서 수행되는 것이 바람직하고, 바람직하게는 30 내지 50 °C에서 수행되는 것일 수 있다.

[0081] 상기 얻어진 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로푸란, 클로로포름 및 메틸클로라이드 중에서 선택되는 어느 하나의 용매에 녹인 후, 기관 상에 도포하여 제막하는 단계를 통해, 연료전지용 음이온교환막을 제조할 수 있다.

[0082] 상술한 일련의 과정을 통해 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체를 합성하는데, 이는 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체의 주쇄에 4급 암모늄 관능기를 포함하는 음이온 교환성 고분자이다.

[0083] <화학식 1>



[0084]

[0085] 상기 화학식에서,

[0086] 상기 R₁과 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소 또는 $^{+}N(R_3)(R_4)(R_5)(R_6)$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나되며,

[0087] 상기 R₃, R₄, R₅, R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄상 또는 분쇄상의 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이며,

[0088] 상기 x, y, z는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.4 \leq x+z \leq 0.6$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이다.

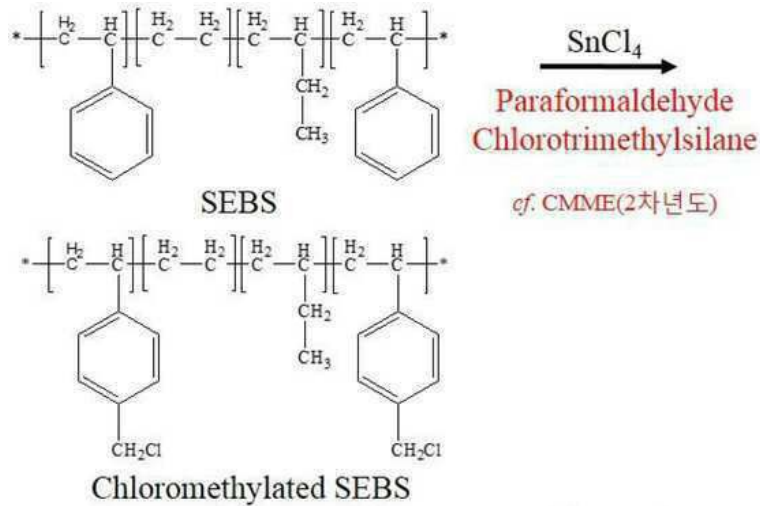
[0089] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0090] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한

다.

[0091] 합성예 1 내지 3. CM-SEBS(1.00eq, 0.75eq, 0.50eq) 공중합체의 제조.

[0092] <반응식 1>



[0093]

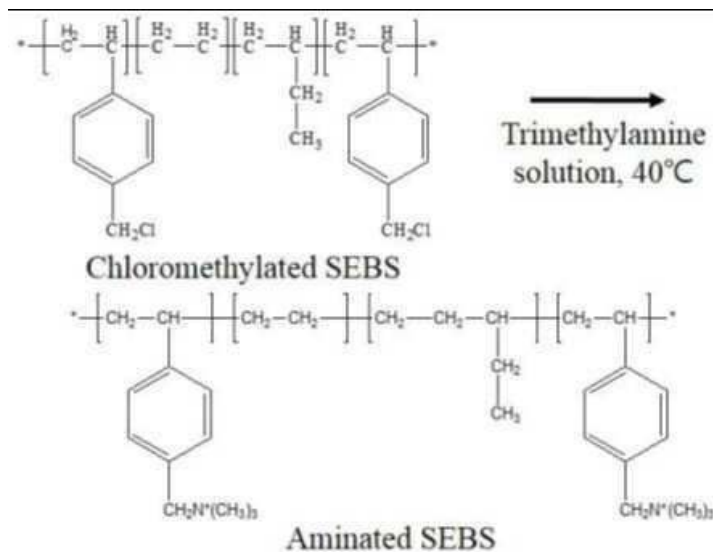
[0094] SEBS 공중합체에 파라포름알데하이드, 클로로트리메틸실란, SnCl₄를 첨가하여 실온에서 클로로메틸화된 SEBS 공중합체(CM-SEBS-CTMS)를 제조하였다.

[0095] 이때, SEBS 공중합체 3g 를 기준으로 파라포름알데하이드, 클로로트리메틸실란을 당량 1.00eq(합성예 1), 0.75eq(합성예 2), 0.50eq(합성예 3)으로 각각 첨가하였다.

[0096] 상기 합성예 1 내지 3을 통해 얻은 클로로메틸화된 SEBS 공중합체(CM-SEBS-CTMS)에 대한 NMR 분석결과는 도 1 및 2에 도시한 것과 같다.

[0097] 합성예 4 내지 6. A-SEBS(1.00eq, 0.75eq, 0.50eq) 공중합체의 제조.

[0098] <반응식 2>



[0099]

[0100] 우선, 트리메틸아민을 디메틸아세트아미드에 3 중량% 농도로 희석하여 용액을 제조한 후, 상기 용액에 상기 합성예 1 내지 3에서 제조된 클로로메틸화된 SEBS 공중합체(CM-SEBS-CTMS) 각각 첨가하여, 40 °C에서 24 시간 동안 교반하여, 아민화된 SEBS 공중합체(A-SEBS)를 합성하였다.

[0101] 합성된 아민화된 SEBS 공중합체(A-SEBS) 중에서 합성에 4로부터 제조된 아민화된 SEBS 공중합체(A-SEBS)의 NMR 분석결과는 도 3에 나타내었다.

[0102] 실시예 1 및 3. 음이온 교환막 제조.

[0103] 합성에 4 내지 6으로부터 수득한 아민화된 SEBS 공중합체(A-SEBS)를 클로로포름 용매에 3 wt%의 농도로 용해시킨 후 glass dish 에 도포하고, 상기 도포된 용액을 80 °C로 예열된 건조기에서 3 시간 동안 건조하여 최종적으로 박막형태의 음이온 교환막을 제조하였다. 이때, 음이온 교환막의 두께는 100 μ m였다.

[0104] 실시예 4 내지 6. 음이온 교환용 복합막 제조.

[0105] 상기 합성에 4 내지 6으로부터 수득한 아민화된 SEBS 공중합체(A-SEBS) 각각을 클로로포름 용매에 3 wt%의 농도로 용해시킨 후, 상기 용액에 막 두께 70 μ m, 기공크기 0.3 μ m, 기공분포 75%의 폴리에틸렌(PE) 기재의 다공성 지지체를 함침시켜 지지체 내에 충분히 스며들 수 있도록 한 다음, 1.8 J/cm²가 되도록 자외선 에너지를 조사하여 복합막을 제조하였다.

[0106] 상기 과정이 완료된 후, 회수한 상기 복합막 표면의 부산물을 제거하여 표면을 균일하게 한 다음, 초순수로 수차례 세척하여 음이온 교환용 복합막을 얻었다.

[0107] 도 4는 합성에 1로부터 제조된 CM-SEBS-CTMS(1.00eq) 공중합체의 용해도 테스트 결과를 촬영한 사진이고, 이의 결과를 정리하여 하기 표 1에 나타내었다. 이를 살펴보면 합성에 1로부터 제조된 클로로메틸화된 SEBS 공중합체는 THF, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드에 대하여 용해도가 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

표 1

구분	THF	chloroform	methylchloride	NMP	DMF	DMAc	EA	아세톤	MeOH	EtOH
합성에 1	○	○	○	X	X	X	X	X	X	X

[0109] 도 5는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막의 실제 모습을 촬영한 사진이고, 도 6는 실시예 4로부터 제조된 음이온 교환용 복합막의 실제 모습을 촬영한 사진이다. 이를 통해, 실시예 1 및 실시예 4의 막 모두 투명도가 우수하고 균일한 막을 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

[0110] 도 7은 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막과 실시예 4 내지 6으로부터 제조된 음이온 교환용 복합막 각각의 이온교환용량(meq/g)을 측정하여 나타낸 결과 그래프이다.

[0111] 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막은 단일막으로 실시예 4 내지 6의 복합막에 비해 2 내지 5배 이상 우수한 이온교환용량을 가지고 있음을 확인하였다. 구체적인 수치로는 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막은 0.5 내지 1.0 meq/g의 매우 우수한 음이온교환용량을 가지고 있었고, 실시예 4 내지 6의 복합막은 0.1 내지 0.5 meq/g이었다.

[0112] 또한 4급 암모늄기의 도입이 증가할수록 이온교환용량이 증가하는 것을 확인하였고, 이에 가장 높은 것은 실시예 3으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막(1.0 meq/g)이었다.

[0113] 도 8은 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막과 실시예 4 내지 6으로부터 제조된 음이온 교환용 복합막 각각의 인장강도(tensile strength)(MPa)를 측정하여 나타낸 결과 그래프이다.

[0114] 표 8에 나타난 바와 같이, 다공성 지지체를 이용한 실시예 4 내지 6의 복합막이 수화현상으로 인한 기계적 강도 감소가, 실시예 1 내지 3의 음이온교환막보다 낮음을 확인하였다.

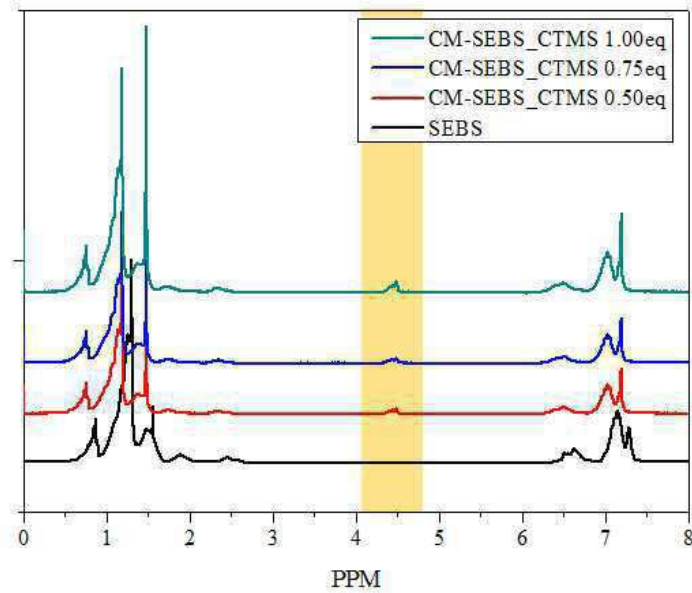
[0115] 이는 본 발명에 따라 제조된 음이온교환막과 복합막은 연료전지 산업분야에 응용할 수 있을 정도의 충분한 기계적인 강도를 유지할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0116] 상술한 실험결과를 종합하면, 본 발명에 따른 아민화된 폴리스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체(화학식 I)을

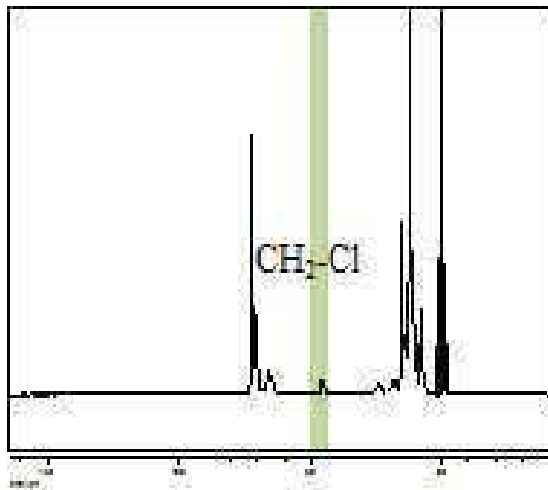
쉽고 간단하게 합성함과 동시에, 이를 이용한 음이온교환막 및 복합막은 용해성 뿐만 아니라 이온전도도, 화학적 안정성 및 내열성이 우수하다는 것을 실험적으로 입증하였는 바, 음이온교환 연료전지와 같은 산업분야에 적용이 가능함을 확인하였다.

도면

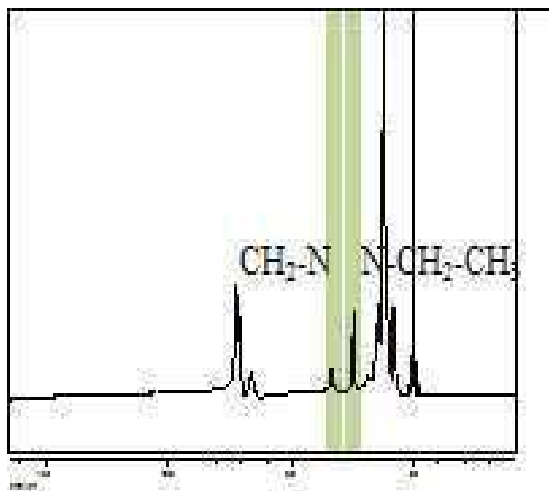
도면1



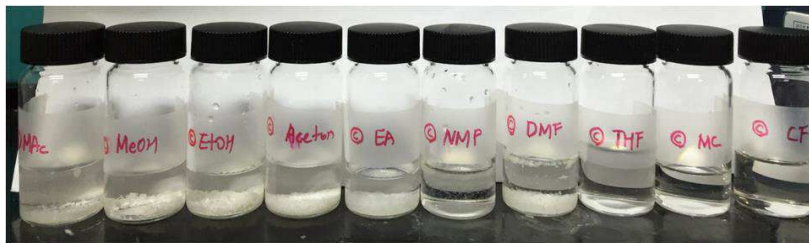
도면2



도면3



도면4



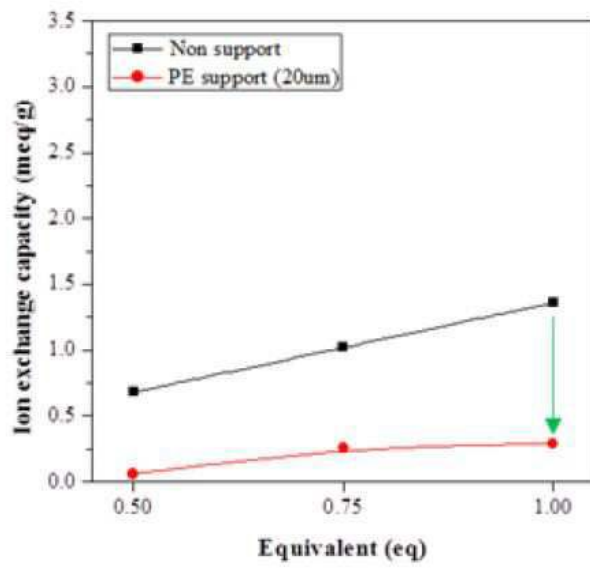
도면5



도면6



도면7



도면8

