



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월07일  
(11) 등록번호 10-0756821  
(24) 등록일자 2007년08월31일

(51) Int. Cl.

C08G 75/20(2006.01) C08G 61/12(2006.01)  
C08J 5/22(2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0122400  
(22) 출원일자 2005년12월13일  
심사청구일자 2005년12월13일  
(65) 공개번호 10-2006-0067844  
공개일자 2006년06월20일  
(30) 우선권주장  
1020040105493 2004년12월14일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP15147074 A  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의도동 20  
(72) 발명자  
장재혁  
대전시 유성구 송강동 청솔아파트 309동 1206호  
태영지  
서울시 중랑구 면목3동 454-30번지 18통 6반  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
함현경

전체 청구항 수 : 총 19 항

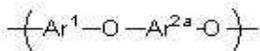
심사관 : 신귀업

(54) 술폰화 멀티블록 공중합체 및 이를 이용한 전해질막

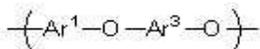
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1a로 표시되는 반복단위를 갖는 친수블록(X)과 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 소수블록(Y)를 포함하는 블록 공중합체로서, 친수블록(X) 내 화학식 1a의 반복단위 횟수(m) 및 소수블록(Y) 내 화학식 2의 반복단위 횟수(n)는 각각 독립적으로  $4 \leq m \leq 400$ ,  $4 \leq n \leq 400$ 인 것이 특징인 술폰화 멀티블록 공중합체, 상기 술폰화 멀티블록 공중합체로부터 제조되는 전해질막 및 상기 전해질막이 적용된 연료전지를 제공한다.

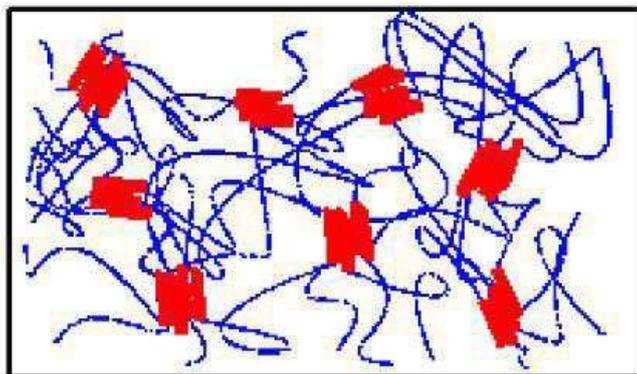
[화학식 1a]



[화학식 2]



대표도 - 도1



Hydrophilic(■)-Hydrophobic(~~~~)

(72) 발명자

**신정규**

대전시 유성구 하기동 18-9

**이봉근**

대전시 유성구 신성동 럭키하나아파트 103-306

(56) 선행기술조사문헌

JP2002226575 A

JP2003031232 A

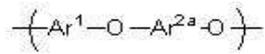
KR1020050023259 A

**특허청구의 범위**

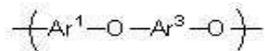
**청구항 1**

하기 화학식 1a로 표시되는 반복단위를 갖는 친수블록(X)와 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 소수블록(Y)를 포함하는 블록 공중합체로서, 친수블록(X) 내 화학식 1a의 반복단위 횟수(m) 및 소수블록(Y) 내 화학식 2의 반복단위 횟수(n)는 각각 독립적으로  $4 \leq m \leq 400$ ,  $4 \leq n \leq 400$ 인 것이 특징인 술폰화 멀티블록 공중합체.

[화학식 1a]

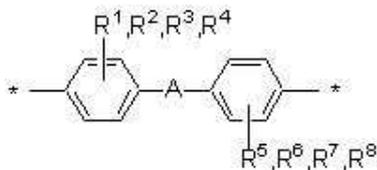


[화학식 2]



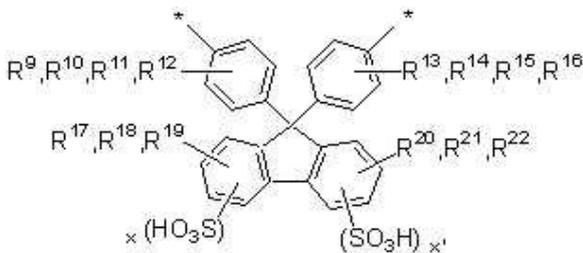
여기서,  $\text{Ar}^1$ 는 화학식 3으로 표시되는 결합단위이고;  $\text{Ar}^{2a}$ 는 화학식 4a로 표시되는 결합단위이며;  $\text{Ar}^3$ 는 화학식 5로 표시되는 결합단위임.

[화학식 3]



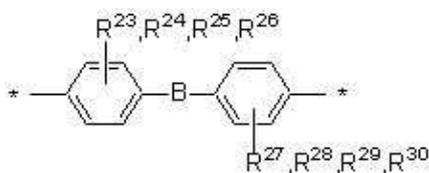
이때, A는 직접결합(direct bond), -O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 이고, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>는 각각 독립적으로 수소, C1~C6의 알킬기, C2~C6의 알케닐기, C2~C6의 알키닐기, 니트로기, 염소, 브롬, 옥소, 또는 수산화기임.

[화학식 4a]



이때, x 및 x'는 각각 독립적으로  $0 \leq x \leq 1$ 이고,  $0 \leq x' \leq 1$ 이 되,  $0 < x + x' \leq 2$ 이고, R<sup>9</sup> 내지 R<sup>22</sup>는 각각 독립적으로 수소, C1~C6의 알킬기, C2~C6의 알케닐기, C2~C6의 알키닐기, 니트로기, 염소, 브롬, 옥소, 또는 수산화기임.

[화학식 5]



이때, B는 직접결합(direct bond), -O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 이고, R<sup>23</sup> 내지 R<sup>30</sup>는 각

각 독립적으로 수소, C1-C6의 알킬기, C2-C6의 알케닐기, C2-C6의 알키닐기, 니트로기, 염소, 브롬, 옥소, 또는 수산화기임.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 소수블록(Y)에 의해 막(film) 기재가 형성되고, 화학식 1a로 표시되는 반복단위를 갖는 친수블록(X)가 상기 막 기재로부터 실린더(cylinder) 형태로 돌출되어 있는 2차원 패턴을 형성하는 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 소수블록(Y)의 분자량이 2,000 (g/mol) 내지 200,000 (g/mol)인 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 소수블록(Y)의 기계적 강도는 연신율 50 %이상, 인장강도 20 MPa 이상인 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 멀티블록 공중합체 내 친수블록(X)의 분자량이 소수블록(Y)의 분자량에 대해 0.2배 내지 4배인 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 분자량이 4,000 (g/mol)내지 400,000 (g/mol)인 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 1종 이상의 친수블록(X)과 1종 이상의 소수블록(Y)을 포함하는 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 8**

제1항에 있어서, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2a</sup> 및 Ar<sup>3</sup> 중 어느 하나 이상은 각각 동일한 술폰화 멀티블록 공중합체 내에서 2종 이상의 구조로 되는 Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2a</sup> 및 Ar<sup>3</sup> 이 동일 블록 내 또는 서로 다른 블록 내에 존재하는 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 친수블록(X) 및 소수블록(Y) 각각을 구성하는 반복단위 이외의 다른 단위체를 더 포함하는 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 10**

제1항에 있어서, Ar<sup>1</sup>의 전구체는 4,4'-디플루오로벤조페논, 4,4'-디클로로 디페닐 술폰, 비스(4-플루오로페닐)술폰으로 구성된 군에서 1종 선택된 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 11**

제1항에 있어서, Ar<sup>2a</sup>의 전구체는 9,9-비스(4-히드록시 페닐 플루오렌)인 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 12**

제1항에 있어서, Ar<sup>3</sup>의 전구체는 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-바이페놀, 비스(4-히드록시 페닐)술폰, 1,1,-비스(4-히드록시 페닐)에탄, 2,2,-비스(4-히드록시 페닐)프로판, 비스(4-히드록시 페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시 페닐)부탄, 3,3-비스(4-히드록시 페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸 페닐)프로판, 비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 및 비스(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)메탄으로 구성된 군에서 1종

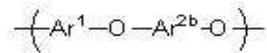
이상 선택된 것이 특징인 술폰화 멀티블록공중합체.

**청구항 13**

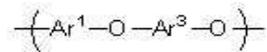
a) 하기 화학식 1b로 표시되는 반복단위를 갖는 블록(X')와 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 블록(Y)를 포함하는 블록 공중합체를 제조하는 단계; 및

b) 상기 a)단계에서 제조한 블록 공중합체를 술폰화시키는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 술폰화 멀티블록 공중합체의 제조 방법.

[화학식 1b]

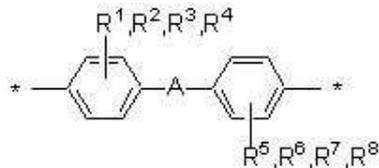


[화학식 2]



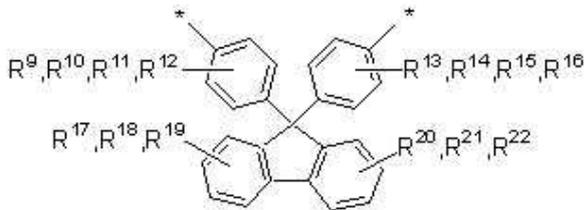
여기서, Ar<sup>1</sup>는 화학식 3으로 표시되는 결합단위이고; Ar<sup>2b</sup>는 화학식 4b로 표시되는 결합단위이며; Ar<sup>3</sup>는 화학식 5로 표시되는 결합단위임.

[화학식 3]



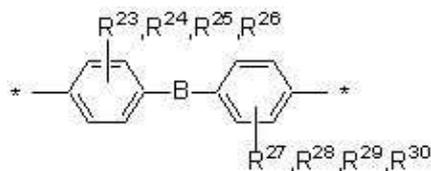
이때, A는 직접결합(direct bond), -O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 이고, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>는 각각 독립적으로 수소, C1~C6의 알킬기, C2~C6의 알케닐기, C2~C6의 알키닐기, 니트로기, 염소, 브롬, 옥소, 또는 수산화기임.

[화학식 4b]



이때 R<sup>9</sup> 내지 R<sup>22</sup>는 각각 독립적으로 수소, C1~C6의 알킬기, C2~C6의 알케닐기, C2~C6의 알키닐기, 니트로기, 염소, 브롬, 옥소, 또는 수산화기임.

[화학식 5]



이때, B는 직접결합(direct bond), -O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 이고, R<sup>23</sup> 내지 R<sup>30</sup>는 각각 독립적으로 수소, C1~C6의 알킬기, C2~C6의 알케닐기, C2~C6의 알키닐기, 니트로기, 염소, 브롬, 옥소, 또는 수산화기임.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 블록(X')와 블록(Y)를 포함하는 블록 공중합체는

- i) 화학식 3의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체와 화학식 4b의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체를 공중합하여 하기 화학식 1b로 표시되는 반복단위를 갖는 블록(X')를 제공하는 전구체를 1종 이상 제조하는 단계; 및
- ii) 상기 1종 이상의 블록(X')를 제공하는 전구체에 하기 화학식 3의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체와 화학식 5의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체를 공중합시키는 단계를 포함하거나; 또는
- i) 화학식 3의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체와 화학식 5의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체를 공중합하여 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 블록(Y)를 제공하는 전구체를 1종 이상 제조하는 단계; 및
- ii) 상기 1종 이상의 블록(Y)를 제공하는 전구체에 하기 화학식 3의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체와 화학식 4b의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체를 공중합시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 제공되는 것이 특징인 제조 방법.

**청구항 15**

제13항에 있어서, b) 단계에서 술폰화제로 클로로황산(CISO<sub>3</sub>H) 또는 트리메틸실리클로로술포네이트 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiSO<sub>3</sub>Cl]를 사용하는 것이 특징인 제조 방법.

**청구항 16**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 술폰화 멀티블록 공중합체를 함유하는 수지 조성물로부터 형성된 성형체.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 전해질막인 것이 특징인 성형체.

**청구항 18**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 술폰화 블록 공중합체를 함유하는 수지 조성물로부터 형성된 전해질막을 구비한 연료전지.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 고분자 전해질 연료전지 또는 직접 메탄올 연료전지인 것이 특징인 연료전지.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <5> 본 발명은 술폰화 멀티블록 공중합체, 상기 술폰화 멀티블록 공중합체로부터 제조되는 전해질막 및 상기 전해질막이 적용된 연료전지에 관한 것이다.
- <6> 연료전지는 연료의 화학적 에너지를 직접 전기적 에너지로 변환시키는 에너지 전환 장치로써 높은 에너지 효율성과 오염물 배출이 적은 친환경적인 특징으로 차세대 에너지원으로 연구 개발되어져 왔다. 이중 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 낮은 작동온도, 고체 전해질 사용으로 인한 누수문제 배제, 빠른 구동 등의 장점으로 휴대용, 차량용, 및 가정용 전원장치로 각광 받고 있다.
- <7> 고분자 전해질막으로는 듀퐁(Dupont)사에서 개발된 퍼플루오리네이트드(perfluorinated) 고분자막(Nafion)이

현재까지 널리 쓰여지고 있다. 이 고분자막은 폴리테트라플루오로에틸렌 (polytetrafluoroethylene, PTFE)을 골격으로 하며 우수한 기계적 물성, 화학적 안정성으로 연료전지 분야에서 높은 성능을 나타내고 있다. 그러나, 복잡한 제조공정에 따른 높은 가격, 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC) 적용시 메탄올 투과(MeOH crossover)에 의한 성능 저하, 고온에서 전도도 약화 등의 단점으로 새로운 대체 고분자막이 연구 개발되고 있다.

- <8> 연료전지에 사용되는 고분자 전해질막은 연료전지 구동시 요구되는 조건에서 안정해야 하므로 사용가능한 고분자가 방향족폴리에테르(APE, Aromatic Poly Ether) 등으로 매우 제한된다. 연료전지 구동 시 가수분해, 산화, 환원반응 등이 고분자막의 분해를 야기하여 연료전지의 성능을 저하시킨다. 따라서, 폴리에테르케톤(polyetherketone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone) 계열의 폴리아릴렌에테르(polyaryleneether) 고분자가 우수한 화학적 안정성과 기계적 물성으로 인해 연료전지에의 적용이 연구되어져 왔다.
- <9> 미국특허 제4,625,000호는 고분자 전해질막으로 폴리에테르술폰(polyethersulfone)의 후처리 술폰화(post-sulfonation) 공정에 대하여 개시하고 있다. 상기 문헌에 개시된 후처리 술폰화 방법은 황산과 같은 강산을 술폰화제로 사용하고, 술폰산기(sulfonic acid group, -SO<sub>3</sub>H)가 고분자 골격에 무작위로 도입되므로 술폰산기의 분포, 위치, 수 등의 제어가 어렵다.
- <10> 또한, 유럽특허 제1,113,517 A2호는 술폰산기를 가진 블록, 술폰산기를 가지지 않는 블록으로 구성된 블록 공중합체 고분자 전해질막에 대하여 개시하고 있다. 지방족(aliphatic) 블록과 방향족(aromatic) 블록으로 구성된 블록 공중합체를 강산인 황산(sulfuric acid)을 사용하여 후처리 술폰화하므로, 술폰화 과정에서 지방족 고분자의 화학결합이 분해되는 등의 문제점이 있고, 방향족 블록을 구성하는 환에 술폰산기가 무작위로 도입되어 고분자 골격내 술폰산기의 위치, 수 등의 제어가 어려웠다.
- <11> 한편, Watanabe 교수의 논문(Macromolecules 2003, 36, 9691-9693)과 일본공개특허공보 제2003-147074호는 플루오렌(fluorene) 화합물이 포함되어 있는 공중합체를 클로로황산(chlorosulfonic acid, ClSO<sub>3</sub>H), 혹은 황산을 사용하여 술폰산기를 고분자의 플루오렌에 도입하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 상기 방법에서는 플루오렌(fluorene) 화합물을 구성하는 환에 술폰산기가 무작위로 도입된다.
- <12> 전술한 종래기술에서 제시한 고분자 술폰화 방법들은, 상용화된 나피온(Nafion)과 유사한 수소이온 전도도를 구현하고자 술폰산기 함량(술폰화도: DS, Degree of Sulfonation)을 증가시킬 경우, 즉 전해질막의 이온교환능력도(IEC, Ion Exchange Capacity)를 1.3 (mequiv./g) 이상으로 증가시킬 경우, 전해질막의 물 함량 및 메탄올 함량이 지나치게 증가해 전해질막이 메탄올에 용해되는 등 전해질막의 기계적 집적도를 현저히 떨어뜨려 연료전지 구동시 요구되는 전해질막의 물성을 충족시키지 못했다.

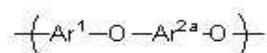
**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <13> 본 발명은 친수성을 나타내는 술폰산기가 고분자내 무작위적으로 넓게 분포되어 상기 고분자가 물 혹은 메탄올 등의 알콜류에 녹아(dissolved) 전해질막의 집적도를 유지하지 못하는 것을 억제하기 위해, 수소이온 전도성을 발휘하는 부분으로서 친수성을 나타내는 술폰산기가 밀집된 친수블록(X)과, 기계적 강도를 제공할 수 있는 소수블록(Y)을 교대로 포함하고, 상기 친수블록(X)과 소수블록(Y)의 각 분자량 및 그 비율이 조절된 술폰화 멀티블록 공중합체 및 이로부터 제조된 전해질막 및 연료전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**발명의 구성 및 작용**

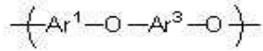
- <14> 본 발명은 하기 화학식 1a로 표시되는 반복단위를 갖는 친수블록(X)와 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 소수블록(Y)를 포함하는 블록 공중합체로서, 친수블록(X) 내 화학식 1a의 반복단위 횟수(m) 및 소수블록(Y) 내 화학식 2의 반복단위 횟수(n)는 각각 독립적으로 4 ≤ m ≤ 400, 4 ≤ n ≤ 400인 것이 특징인 술폰화 멀티블록 공중합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

<15> [화학식 1a]



<16>

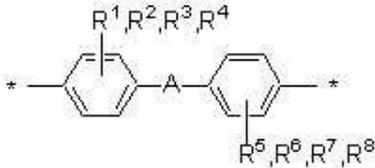
<17> [화학식 2]



<18>

<19> 여기서, Ar<sup>1</sup>는 화학식 3으로 표시되는 결합단위이고; Ar<sup>2a</sup>는 화학식 4a로 표시되는 결합단위이며; Ar<sup>3</sup>는 화학식 5로 표시되는 결합단위임.

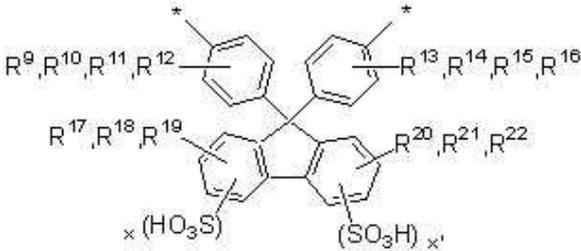
<20> [화학식 3]



<21>

<22> 이때, A는 직접결합(direct bond), -O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 이고, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>는 각각 독립적으로 수소, C1~C6의 알킬기, C2~C6의 알케닐기, C2~C6의 알키닐기, 니트로기, 염소, 브롬, 옥소, 또는 수산화기임.

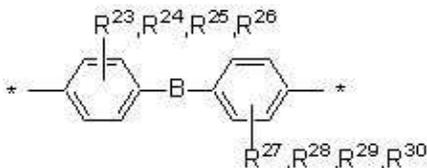
<23> [화학식 4a]



<24>

<25> 이때, x 및 x'는 각각 독립적으로 0 ≤ x ≤ 1이고, 0 ≤ x' ≤ 1이되, 0 < x + x' ≤ 2이고, R<sup>9</sup> 내지 R<sup>22</sup>는 각각 독립적으로 수소, C1~C6의 알킬기, C2~C6의 알케닐기, C2~C6의 알키닐기, 니트로기, 염소, 브롬, 옥소, 또는 수산화기임.

<26> [화학식 5]



<27>

<28> 이때, B는 직접결합(direct bond), -O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 이고, R<sup>23</sup> 내지 R<sup>30</sup>는 각각 독립적으로 수소, C1~C6의 알킬기, C2~C6의 알케닐기, C2~C6의 알키닐기, 니트로기, 염소, 브롬, 옥소, 또는 수산화기임.

<29> 또한, 본 발명은 상기 술폰화 멀티블록 공중합체로부터 제조되는 전해질막 및 상기 전해질막이 적용된 연료전지를 제공한다.

<30> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<31> 블록이란 하나의 반복단위가 2개 이상 연결된 고분자를 의미하고, 멀티블록 공중합체란 2종 이상의 블록이 각각 하나 이상씩 직접 결합 또는 연결기를 통해 연결된 공중합체를 의미한다.

<32> 술폰산기는 고분자 전해질막에 수소이온(proton, H<sup>+</sup>) 전도성을 부여하기 위해 도입된다. 그러나, 술폰산기가 친수성이므로 술폰산기를 많이 도입하는 경우 고분자 전해질막의 내수성이 악화되고 물 함량 증가에 따른 팽윤에 의한 고분자 전해질막의 기계적 강도, 집적도 저하 등에 의하여 연료전지 구동 시 요구되는 고분자 전해질막의

물성을 충족시키지 못한다.

- <33> 따라서, 본 발명은 친수성을 나타내는 술폰산기가 고분자내 무작위적으로 넓게 분포되어 상기 고분자가 물 또는 메탄올 등의 알콜류에 녹아(dissolved) 전해질막의 집적도를 유지하지 못하는 것을 억제하기 위해, 수소이온 전도성을 발휘하는 부분으로서 친수성을 나타내는 술폰산기가 밀집된 친수블록(X)과, 기계적 강도를 제공할 수 있는 소수블록(Y)을 포함하고, 상기 친수블록(X)과 소수블록(Y)의 각 분자량 및 그 비율이 조절된 술폰화 멀티블록 공중합체를 제공하는 것을 특징으로 한다.
- <34> 술폰산기가 도입되는 친수블록(X)은 블록을 구성하는 반복단위 1개당 평균 0.5개 이상의 술폰산기가 결합되어 있는 블록을 의미한다.
- <35> 블록 공중합체는 자기조립성질을 가지고 있으므로 원자간의 공유결합으로 이루어진 고분자가 분자 간의 상호 인력에 의하여 특정 나노구조를 자발적으로 형성할 수 있고, 이로 인해 2차원 패턴을 형성할 수 있다. 본 발명에 따른 멀티블록 공중합체는, 전해질막 성형시 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 소수블록(Y)에 의해 분리막으로서의 기계적 강도 및 집적도를 부여하는 전해질막 기재가 형성되고, 화학식 1a로 표시되는 반복단위를 갖는 친수블록(X)이 상기 전해질막 기재로부터 실린더(cylinder) 형태로 돌출되어 이온전도 채널을 형성하는 2차원 패턴을 형성할 수 있다(도 1 참조).
- <36> 상기와 같은 2차 패턴을 갖는 전해질막에서 돌출된 복수개의 실린더 형태를 형성하는 친수블록(X)은 이온 전도성을 발휘하는 술폰산기가 밀집되어 멀티블록 공중합체가 이온 전도성을 갖는 전해질막 역할을 수행할 수 있게 한다. 한편, 친수블록(X)에 밀집되어 있는 술폰산기의 친수성으로 인해 물, 메탄올, 에탄올과 같은 극성 용매 하에 멀티블록 공중합체가 해리되어 기계적 강도가 저하되는 것을 억제하기 위해, 친수블록(X)에 인접한 소수블록(Y)을 술폰산기와 같은 친수성기가 존재하지 않도록 구성하고 소수블록(Y)의 분자량을 2,000 (g/mol) 내지 200,000 (g/mol)로 조절함으로써 블록공중합체 전체에 기계적 강도를 부여할 수 있다. 특히, 블록(Y)의 분자량은 6,000정도가 바람직하다. 연료전지 구동시 요구되는 고분자 전해질막의 최소 기계적 강도는 연신율 50 %, 인장강도 20 MPa 내외이다.
- <37> 친수블록(X)에 의해 적절한 이온전도성을 발휘하면서 소수블록(Y)에 의해 적절한 기계적 집적도를 부여하기 위해, 본 발명에 따른 멀티블록 공중합체는 친수블록(X) 내 화학식 1a의 반복단위 횟수(m) 및 소수블록(Y) 내 화학식 2의 반복단위 횟수(n)가 각각 독립적으로  $4 \leq m \leq 400$ ,  $4 \leq n \leq 400$ 이 되도록 조절하고, 또한 수소이온 전도도 및 기계적 물성이 균형을 이루기 위해서 멀티블록 공중합체 내 친수블록(X)의 분자량이 소수블록(Y)의 분자량에 대해 0.2배 내지 4배인 것이 바람직하다.
- <38> 본 발명의 멀티블록 공중합체의 분자량은 4,000 (g/mol) 내지 400,000 (g/mol)인 것이 바람직하다. 블록 공중합체의 분자량이 4,000 (g/mol) 미만인 경우 본 발명의 멀티블록 공중합체를 포함하는 전해질막은 충분한 강도를 얻을 수 없으며, 블록 공중합체의 분자량이 400,000 (g/mol) 초과인 경우 가공이 곤란하다.
- <39> 한편, 측쇄처럼 주쇄골격을 형성하지 않은 방향족환은 주쇄골격을 형성하는 방향족환보다 설폰화 반응에 극히 높은 활성을 나타낸다. 따라서, 본 발명은 친전자 핵치환 반응인 술폰화 반응시 술폰산기가 밀집된 친수블록(X)을 형성하기 위해 친수블록(X)의 반복 단위 내 하나의 결합단위로, 측쇄처럼 주쇄골격을 형성하지 않은 방향족환을 갖는 단위체(예, 플루오렌기 함유 단위체)를 포함하고, 술폰화 반응시 주쇄 골격이 깨지지 않도록 친수블록(X) 및 소수블록(Y)이 모두 지방족(aliphatic) 단위체가 아닌 방향족(aromatic) 단위체를 반복단위의 결합단위로 사용하는 것을 다른 특징으로 한다.
- <40> 본 발명은 화학식 1a의 반복단위 중 Ar<sup>2a</sup>로 술폰화 반응성이 높은 화학식 4a로 표시되는 플루오렌기 함유 결합단위를 사용하고, 상기 화학식 4a의 플루오렌기 함유 결합단위를 함유하는 친수블록(X)과 상기 화학식 4a의 플루오렌기 함유 결합단위를 함유하지 않는 소수블록(Y)의 분자량을 조절함으로써, 고분자 골격내 술폰산기의 분포, 위치, 수를 제어할 수 있으며, 나아가 물, 메탄올, 에탄올과 같은 극성 용매 하에 블록 공중합체가 해리되지 않도록 기계적 집적도를 부여할 수 있다.
- <41> 화학식 1a의 반복단위와 화학식 2의 반복단위가 무작위적으로 공중합된 중합체는 플루오렌(fluorene) 화합물을 구성하는 환에 술폰산기가 무작위적으로 도입되고, 현재 상용화되고 있는 나피온(Nafion)과 유사한 수소이온 전도도를 구현하고자 술폰화도(DS, Degree of Sulfonation)를 증가시킬 경우, 즉 전해질막의 이온교환능력도(IEC, Ion Exchange Capacity)를 1.3 (mequiv./g) 이상으로 높일 경우 전해질막의 물 함량 및 메탄올 함량이 지나치게 증가해 전해질막이 메탄올에 용해되는 등 전해질막의 기계적 집적도를 현저히 떨어뜨려 연료전지 구동 시

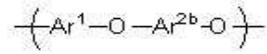
구되는 전해질막의 물성을 충족시키지 못한다.

- <42> 반면, 본 발명은 플루오렌을 함유하는 블록(X')과 플루오렌을 함유하지 않는 블록(Y)을 구별하여 포함하는 멀티블록 공중합체를 제조 후 클로로황산(CISO<sub>3</sub>H), 트리메틸실릴클로로술포네이트[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiSO<sub>3</sub>Cl] 등을 술포화제로 사용하여 플루오렌을 함유하는 블록(X')에만 술포산기를 선택적으로 도입함으로써, 플루오렌에 술포산기가 도입된 친수블록(X)는 이온 클러스터, 즉 이온전도채널을 형성하여 전해질막에 수소이온 전도도를 제공한다. 이때, 플루오렌을 함유하지 않아 술포산기가 도입되지 않은 블록(Y)은 기계적 집적도를 부여하는 소수블록을 형성하므로, 수소이온 전도도 및 기계적 집적도가 최적화된 술포화 멀티블록 공중합체 전해질막이 제공된다.
- <43> 상기와 같이 본 발명에 따라 플루오렌 화합물이 특정 블록(X, X')에만 존재하고 최적화된 기계적 집적도를 부여할 수 있는 소수블록(Y)을 포함하는 술포화 멀티블록 공중합체는, 상용화된 나피온(Nafion)과 유사 또는 이보다 더욱 향상된 수소이온 전도도를 구현하고자 플루오렌(fluorene) 화합물을 포함하는 블록(X')에만 선택적으로 술포산기를 과량 도입하여 비록 술포화도(DS, Degree of Sulfonation)가 높아 전해질막의 이온교환능력도(IEC, Ion Exchange Capacity)가 다소 높은 1.3 (mequiv./g) 이상이 되더라도 플루오렌을 함유하지 않는 소수블록(Y)이 전해질막의 기계적 집적도를 유지시켜줌으로써 연료전지 구동 시 요구되는 물성을 충족시키는 전해질막을 제공할 수 있다.
- <44> 화학식 1 또는 2의 반복단위 중 Ar<sup>1</sup>은 Ar<sup>2a</sup>와 중합 시 반응성을 부여하기 위해 사용하는 것이며, 화학식 2의 반복단위 중 Ar<sup>3</sup>은 블록공중합체가 기계적 강도를 유지하면서 유기용매에 용해될 수 있도록 용해성을 부여한다.
- <45> Ar<sup>1</sup>의 전구체의 예로는 4,4'-디플루오로벤조페논(4,4'-difluorobenzophenone), 4,4'-디클로로 디페닐 술포, 4,4'-디플루오로 디페닐 술포, 비스(4-플루오로페닐)술포(bis(4-fluorophenyl)sulfone) 등이 있다.
- <46> Ar<sup>2a</sup>의 전구체의 예로는 9,9-비스(4-히드록시 페닐 플루오렌) 등이 있으며, 상기 전구체가 블록 공중합체에 도입된 후 술포화될 수 있다.
- <47> Ar<sup>3</sup>의 전구체의 예로는 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane), 또는 4,4'-바이페놀(4,4'-biphenol), 비스(4-히드록시 페닐)술포, 1,1-비스(4-히드록시 페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시 페닐)프로판, 비스(4-히드록시 페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시 페닐)부탄, 3,3-비스(4-히드록시 페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸 페닐)프로판, 비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)메탄 등이 있다.
- <48> 친수블록(X) 및 소수블록(Y)이 각각 화학식 1a 및 화학식 2의 반복단위로 표시되는 한, 1종 이상의 친수블록(X)과 1종 이상의 소수블록(Y)이 하나의 멀티블록 공중합체에 존재할 수 있다.
- <49> 또한, 결합단위 Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2a</sup> 및 Ar<sup>3</sup> 각각은 화학식 3, 4a, 5로 표현되는 한 어느 구조라도 좋다. 본 발명의 술포화 멀티블록 공중합체 중에 함유되는 결합단위 Ar<sup>1</sup>의 구조는 반드시 한 종류로 한정되는 것이 아니고, 동일 블록 공중합체 내에서도 2종 이상의 구조로 되는 Ar<sup>1</sup>이 동일 블록 내 또는 서로 다른 블록 내에 존재할 수 있다. 결합단위 Ar<sup>2a</sup> 및 Ar<sup>3</sup>의 경우도 마찬가지이다.
- <50> 본 발명의 술포화 멀티블록 공중합체는 친수블록(X) 및 소수블록(Y) 각각을 구성하는 반복단위 이외의 다른 단위체를 포함할 수 있다. 예를들면, 에틸렌 옥시드, 프로필렌옥시드, 테트라메틸렌옥시드 등의 알킬렌 에테르, 퍼플루오르 알킬렌 에테르, 방향족 이미드, 아미드, 옥사졸, 티아졸 등의 결합을 가지는 방향족에테르, 티오펜, 피롤 등의 헤테로 고리 함유 방향족 에테르, 방향족 술피드 등이 있으며, 상기 단위체는 단독으로 또는 블록을 형성하여 본 발명의 멀티블록 공중합체 내에 존재할 수 있다.
- <51> 본 발명에 따른 술포화 멀티블록 공중합체는 대표적으로 하기와 같은 방법으로 제조할 수 있으나, 하기 제조방법은 본 발명의 술포화 멀티블록 공중합체를 제조하기 위한 일례일 뿐, 그 제조가 하기의 방법에 한정되지 않음은 물론이다.
- <52> 본 발명에 따른 술포화 멀티블록 공중합체를 제조하는 방법의 일 실태형태는
- <53> a) 하기 화학식 1b로 표시되는 반복단위를 갖는 블록(X')와 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 블록

(Y)를 포함하는 블록 공중합체를 제조하는 단계; 및

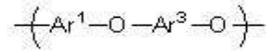
<54> b) 상기 a)단계에서 제조한 블록 공중합체를 술폰화 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

<55> [화학식 1b]



<56>

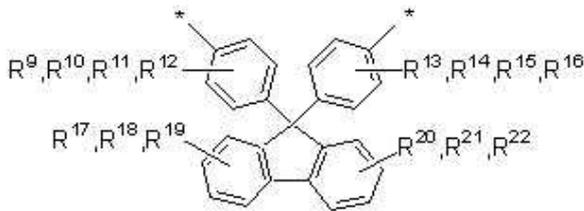
<57> [화학식 2]



<58>

<59> 여기서, Ar<sup>1</sup>는 화학식 3으로 표시되는 결합단위이고; Ar<sup>2b</sup>는 화학식 4b로 표시되는 결합단위이며; Ar<sup>3</sup>는 화학식 5로 표시되는 결합단위임.

<60> [화학식 4b]



<61>

<62> 이때, R<sup>9</sup> 내지 R<sup>22</sup>는 각각 독립적으로 수소, C1~C6의 알킬기, C2~C6의 알케닐기, C2~C6의 알키닐기, 니트로기, 염소, 브롬, 옥소, 또는 수산화기임.

<63> 화학식 1b로 표시되는 반복단위를 갖는 블록(X')와 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 블록(Y)를 포함하는 멀티블록 공중합체는 술폰화 반응시키면 블록(X') 중 플루오렌에 선택적으로 술폰산기가 도입된다.

<64> 상기 제조방법에서, 블록(X')와 블록(Y)를 포함하는 블록 공중합체는

<65> i) 화학식 3의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체와 화학식 4b의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체를 공중합하여 하기 화학식 1b로 표시되는 반복단위를 갖는 블록(X')를 제공하는 전구체를 1종 이상 제조하는 단계; 및

<66> ii) 상기 1종 이상의 블록(X')를 제공하는 전구체에 하기 화학식 3의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체와 화학식 5의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체를 공중합시키는 단계를 포함하거나; 또는

<67> i) 화학식 3의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체와 화학식 5의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체를 공중합하여 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 블록(Y)를 제공하는 전구체를 1종 이상 제조하는 단계; 및

<68> ii) 상기 1종 이상의 블록(Y)를 제공하는 전구체에 하기 화학식 3의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체와 화학식 4b의 결합단위를 제공하는 전구체로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 전구체를 공중합시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 제공될 수 있다.

<69> 상기 블록(X')와 블록(Y)를 포함하는 멀티블록 공중합체 제조 시 탄산염 무수물을 촉매로 사용할 수 있으며, 통상의 탄산염 무수물을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 포타슘카보네이트(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 사용하는 것이 좋다.

<70> 상기 전구체들의 혼합물을 140~150 °C에서 3~5 시간 동안 교반한 후, 톨루엔 혹은 벤젠 혹은 클로로벤젠과 공비혼합물인 물을 딥-스타크 트랩(dean-stark trap)을 통하여 제거할 수 있다. 이때, 증류되어 나오는 공비혼합물이 딥-스타크 트랩을 통하여 나오지 않을 때까지 제거하는 것이 바람직하다. 상기와 같이 공비혼합물을 완전히 제거한 후, 반응혼합물의 온도를 170~190°C에서 6~24 시간 동안 계속 교반하면서 반응시키는 것이 바람직하다. 상기 반응종료 후, 탈이온수 또는 메탄올에 직접 첨가시키거나 반응생성물에 탈이온수 또는 메탄올을 첨가하여 희석시키고, 여과하여 반응생성물에 있는 염(salt)을 제거한 후, 여액인 반응생성물을 탈이온수에 침전시킨다.

그 다음, 상기 침전물을 여과하여 뜨거운 탈이온수(~80℃)와 메탄올으로 수회 세척함으로써 중량평균분자량 4,000 (g/mol) 내지 400,000 (g/mol)인 상기 블록(X')과 블록(Y)를 포함하는 멀티블록 공중합체를 제조할 수 있다.

- <71> 상기 블록(X')과 블록(Y)를 포함하는 멀티블록 공중합체의 제조시 유기용매 중에서 반응시키는 바람직하며, 상기 유기용매는 반응물과 생성물을 잘 용해시킬 수 있는 것이면 크게 제한되지 않으나, 특히 N,N'-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 또는 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF) 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- <72> 상기 블록(X')과 블록(Y)를 포함하는 멀티블록 공중합체에서 플루오렌에만 선택적으로 술폰화하기 위해서는 술폰화제로 클로로황산(CISO<sub>3</sub>H), 트리메틸실리클로로술포네이트[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiSO<sub>3</sub>Cl]을 사용하는 것이 바람직하고, 술폰화제의 농도는 상기 멀티블록 공중합체를 기준으로 10 내지 200 중량부인 것이 바람직하다. 또한, 술폰화 후처리시 반응 온도는 0℃ 내지 60℃이고, 반응시간은 0.1 내지 12 시간인 것이 바람직하다. 구체적으로, 유기용매에 상기 멀티블록 공중합체와 클로로황산을 각각 용해시킨 후, 블록 공중합체 용액에 클로로황산 용액을 가하면서 후처리 술폰화 반응시켜 고분자에 술폰산기가 도입되면 유기용매를 제거하고, 세척, 여과, 및 건조시켜 본 발명에 따라 친수블록(X)과 소수블록(Y)를 함유하는 술폰화 블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- <73> 블록(X)과 블록(Y)를 함유하는 술폰화 멀티 블록 공중합체는 화학식 4a와 같이 플루오렌기에 술폰산기가 도입되어 있는 전구체를 사용하여 블록 공중합 반응시킴으로써 제공될 수도 있다.
- <74> 본 발명은 또한 본 발명에 따라 블록(X)과 블록(Y)를 함유하는 술폰화 멀티 블록 공중합체를 함유하는 수지 조성물을 제공한다.
- <75> 상기 수지 조성물은 본 발명에 따라 블록(X)과 블록(Y)를 함유하는 술폰화 멀티블록 공중합체 1종만으로 된 수지 조성물 뿐만 아니라, 본 발명의 술폰화 멀티블록 공중합체를 2종 이상 함유하는 수지 조성물일 수 있다. 또한, 본 발명의 수지 조성물은 블록(X)과 블록(Y)를 함유하는 술폰화 멀티블록 공중합체과 다른 종류의 수지를 포함할 수 있다. 상기 수지의 비제한적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, ABS수지 및 AS수지 등의 범용수지; 폴리아세테이트, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등의 고성능 플라스틱; 및 폴리페닐렌 술피드, 폴리케톤, 폴리이미드, 폴리아릴레이트 및 각종 액성 폴리머 등의 열가소성 수지; 에폭시 수지, 페놀 수지, 노볼락 수지 등의 열경화성 수지 등이 있다. 수지 조성물 중 블록(X)과 블록(Y)를 함유하는 술폰화 멀티블록 공중합체는 50중량% 내지 100중량% 함유되는 것이 바람직하다.
- <76> 또한, 본 발명의 수지 조성물은 필요에 따라 산화 방지제, 열안정제, 윤활제, 점착부여제, 가소제, 가교제, 소포제, 분산제 등 각종 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- <77> 본 발명에 따라 블록(X)과 블록(Y)를 함유하는 술폰화 멀티 블록 공중합체 또는 상기 수지 조성물은 이를 압출하고 방사, 압연 또는 캐스트 등 임의의 방법에 의해 섬유 또는 필름 등의 성형체를 제조할 수 있다.
- <78> 일례로, 본 발명은 상기 술폰화 블록 공중합체를 성형하여 술폰화 멀티블록 공중합체 전해질막을 제공할 수 있다. 상기 전해질막은 술폰화 블록 공중합체를 용매에 용해, 바람직하게는 술폰화 블록 공중합체 용액의 농도가 5 내지 30 %(w/v)가 되도록 한 후, 용액 붓기 방법, 바람직하게는 유리판에 캐스팅하여 제조할 수 있다. 상기 용매는 통상의 유기용매를 사용할 수 있으며, 구체적으로 상기 술폰화 블록 공중합체의 제조시 기재한 유기용매와 동일한 것을 사용할 수 있다. 상기 캐스팅은 통상의 방법으로 실시할 수 있으며, 전해질막의 두께가 수십~수백 μm, 바람직하게는 10~120 μm 가 되도록 실시하는 것이 좋다. 상기와 같이 캐스팅된 술폰화 블록 공중합체 막으로부터 용매를 건조시켜 필름 형태의 술폰화 멀티 블록 공중합체 전해질막을 제조하게 되는데, 이때 상기 건조 공정은 상온에서 60 내지 80℃까지 온도를 서서히 승온시킨 후 12시간 내지 24 시간 동안 건조시키고, 90 내지 120℃에서 12시간 내지 24시간 동안 추가 건조시킬 수 있다.
- <79> 본 발명에 따른 술폰화 멀티 블록 공중합체 전해질막은 기계적 강도로 인장강도 20 내지 120 MPa, 연신율 50 내지 500 %, 수소이온 전도도 0.01 내지 0.2 S/cm (80℃, 상대습도 80 %), 그리고 메탄올 투과도 0.1 내지 20 (10<sup>-7</sup>\*cm<sup>2</sup>/sec, 실온) 를 발휘할 수 있다.
- <80> 나아가, 본 발명은 상기와 같은 술폰화 멀티 블록 공중합체 전해질막이 적용된 연료전지를 제공한다. 본 발명의 술폰화 멀티 블록 공중합체 전해질막은 높은 수소이온전도도와 기계적 물성, 및 화학적 안정성이 우수하여 수소

이온 전해질막으로 사용될 수 있으며, 더욱 상세하게는 상기 이온 전해질막은 고분자 전해질 연료전지, 직접 메탄올 연료전지 등의 이온교환막으로 사용 가능하다.

<81> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<82> [실시예]

<83> 비교예 1. 블록(X)에 해당하는 공중합체 제조

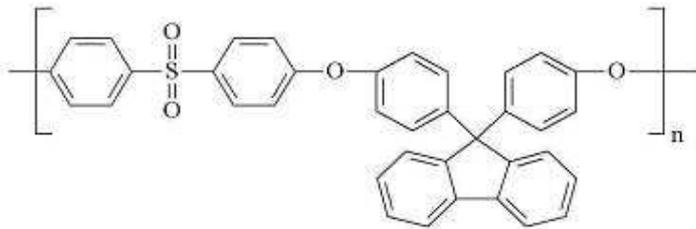
<84> (공중합체 제조)

<85> 250 mL의 둥근 플라스크에 딘-스타크(dean-stark) 장치를 연결한 후, N-메틸-2-피롤리돈 100 mL과 벤젠 80 mL로 된 혼합용매에 비스(4-플루오로페닐)술폰 5 g(19.67 mmol), 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 6.89 g(19.67 mmol), 포타슘 카보네이트 5.44 g(39.34 mmol)를 첨가하였다.

<86> 그 다음 상기 반응 혼합물을 질소하에서 140°C의 온도로 4 시간 동안 교반하고, 딘-스타크 장치에 있는 벤젠과 물의 공비혼합물(azotrope)을 제거한 후, 반응온도를 180°C로 승온시켜 12 시간 동안 중합 반응시켰다.

<87> 상기 반응종료 후 상기 공중합체를 메탄올 1 L에 부어 침전시키고, 여과하여 얻은 고체(cake form)를 80°C 이상의 진공오븐에서 12 시간 이상 건조하여 하기 화학식 6으로 표시되는 공중합체 10.6 g을 제조하였다.

<88> [화학식 6]



<89>

<90> (술폰화 후처리)

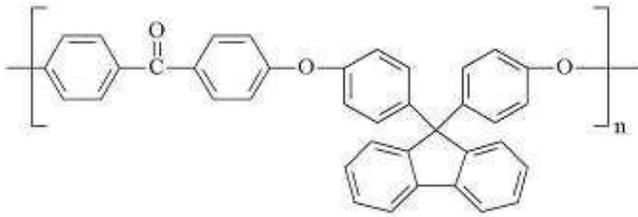
<91> 상기에서 제조한 공중합체를 클로로황산(chlorosulfonic acid, ClSO<sub>3</sub>H)으로 술폰화 반응시켜 부분적으로 술폰산기를 도입시켰다.

<92> 먼저 500 mL의 둥근 플라스크에 상기에서 제조한 공중합체 1 g을 넣은 후, 상온에서 디클로로메탄(dichloromethane, DCM) 100 g에 용해시킨 클로로황산 0.45 g을 50 mL의 디클로로메탄에 희석시키고 dropping funnel을 통하여 상기 둥근 플라스크에 소량씩 투입하면서 반응시켰다. 이때 반응은 상온에서 진행하였으며, 공중합체에 술폰산기가 도입되어 플라스크 벽면에 갈색으로 침전하게 될 때 디클로로메탄 용매를 제거하고 증류수로 중성이 될 때까지 반복하여 씻어주었다. 상기 침전물을 여과한 후 80°C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 술폰화된 공중합체를 제조하였다.

<93> 비교예 2. 블록(X)에 해당하는 공중합체 제조

<94> 상기 비교예 1에서 4,4'-디플루오로벤조페논 5 g(22.94 mmol), 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 8.04 g(22.94 mmol), 및 포타슘 카보네이트 6.34 g(45.87 mmol)를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1의 공중합체 제조방법과 동일한 방법으로 하기 화학식 7로 표시되는 흰색의 공중합체 12.3 g을 제조하였으며, 비교예 1과 동일한 술폰화 후처리 방법으로 상기 화학식 7의 공중합체로부터 술폰화된 공중합체를 제조하였다.

<95> [화학식 7]

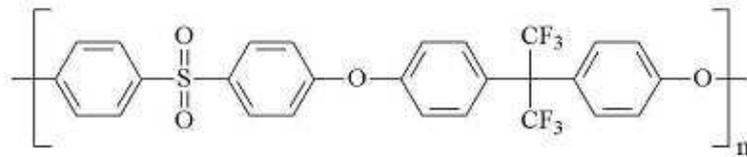


<96>

<97> 비교예 3. 블록(Y)에 해당하는 공중합체 제조

<98> 상기 비교예 1에서 비스(4-플루오로페닐)술폰 5 g(19.67 mmol), 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 5.44 g(19.67 mmol), 및 포타슘 카보네이트 5.44 g(39.34 mmol)를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1의 공중합체 제조방법과 동일한 방법으로 하기 화학식 8로 표시되는 공중합체 10.4 g을 제조하였으며, 비교예 1과 동일한 술폰화 후처리 방법으로 상기 화학식 8의 공중합체로부터 술폰화된 공중합체를 제조하였다.

<99> [화학식 8]

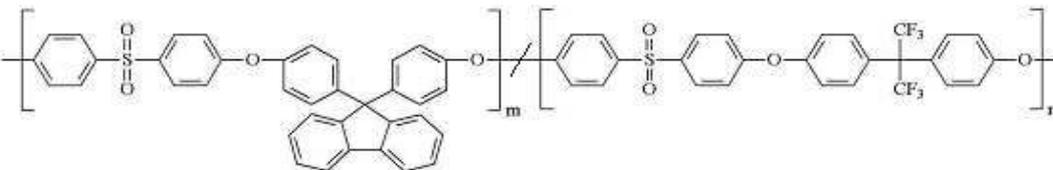


<100>

<101> 비교예 4. 랜덤 공중합체 제조

<102> 상기 비교예 1에서 비스(4-플루오로페닐)술폰 4.54 g(17.85 mmol), 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 2 g(5.95 mmol), 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 4.17 g(11.9 mmol), 및 포타슘 카보네이트 4.93 g(35.69 mmol)를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1의 공중합체 제조방법과 동일한 방법으로 하기 화학식 9로 표시되는 공중합체 9.1 g을 제조하였으며, 비교예 1과 동일한 술폰화 후처리 방법으로 상기 화학식 9의 공중합체로부터 술폰화된 공중합체를 제조하였다.

<103> [화학식 9]



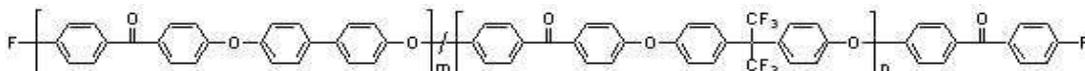
<104>

<105> 실시예 1. 블록(X)와 블록(Y) 함유 멀티블록 공중합체 제조

<106> (올리고머 제조)

<107> 상기 비교예 1에서 4,4'-디플루오로벤조페논 14 g(64.16 mmol), 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 6.34 g(18.86 mmol), 4,4'-바이페놀 7.03 g(37.73 mmol), 및 포타슘 카보네이트 15.64 g(113.18 mmol)를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1의 공중합체 제조방법과 동일한 방법으로 하기 화학식 10으로 표시되는 중량 평균분자량이 5,000 (g/mol) 내외의 올리고머 23.1 g을 제조하였다.

<108> [화학식 10]



<109>

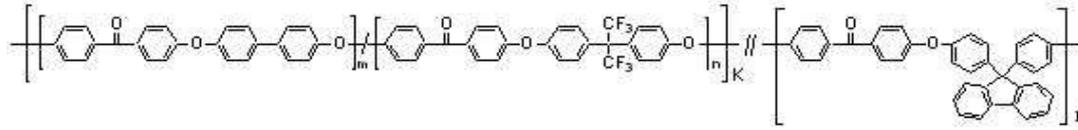
<110> 여기서, m/n=2임

<111> (멀티블록 공중합체 제조)

<112> 상기 제조한 올리고머-1 5 g(1.00 mmol), 4,4'-디플루오로벤조페논 1.96 g(9 mmol), 9,9-비스(4-히드록시페

닐)플루오렌 3.5 g(10.00 mmol), 및 포타슘 카보네이트 2.76 g(20.00 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1의 공중합체 제조방법과 동일한 방법으로 하기 화학식 11로 표시되는 멀티블록 공중합체 9.2 g을 제조하였다.

<113> [화학식 11]



<114> (술폰화 후처리)

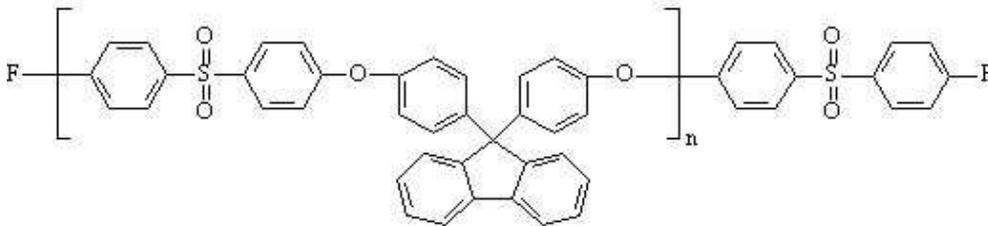
<116> 비교예 1과 동일한 술폰화 후처리 방법으로 상기 화학식 11의 공중합체로부터 술폰화된 공중합체를 제조하였다.

<117> 실시예 2. 블록(X)와 블록(Y) 함유 블록 공중합체 제조

<118> (올리고머 제조)

<119> 상기 비교예 1에서 비스(4-플루오로페닐)술폰 15 g(98.35 mmol), 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 22.46 g(64.09 mmol), 및 포타슘 카보네이트 17.71 g(128.00 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1의 공중합체 제조방법과 동일한 방법으로 하기 화학식 12로 표시되는 중량평균분자량이 5,000 (g/mol) 내외의 올리고머 30.8 g을 제조하였다.

<120> [화학식 12]

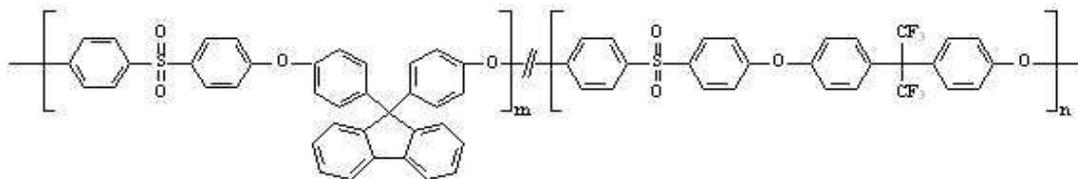


<121>

<122> (멀티블록 공중합체 제조)

<123> 상기 제조한 올리고머 5 g(1.00 mmol), 비스(4-플루오로페닐)술폰 1.5 g(5.9 mmol), 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 2.42 g(7.20 mmol), 및 포타슘 카보네이트 1.99 g(14.40 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1의 공중합체 제조방법과 동일한 방법으로 실시하여 하기 화학식 13으로 표시되는 공중합체 8.0 g을 제조하였다.

<124> [화학식 13]



<125>

<126> (술폰화 후처리)

<127> 비교예 1과 동일한 술폰화 후처리 방법으로 상기 화학식 13의 블록 공중합체로부터 술폰화된 멀티블록 공중합체를 제조하였다.

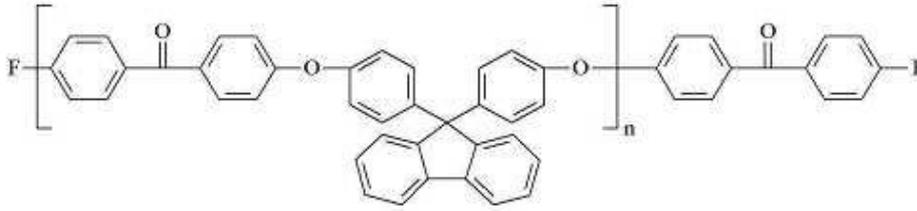
<128> 실시예 3. 블록(X)와 블록(Y) 함유 멀티블록 공중합체 제조

<129> (올리고머 제조)

<130> 상기 비교예 1에서 4,4'-디플루오로벤조페논 16.51 g(75.66 mmol), 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 22.46 g(64.09 mmol), 및 포타슘 카보네이트 17.71 g(128.00 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1의 공중합체 제조방법과 동일한 방법으로 하기 화학식 14로 표시되는 중량평균분자량이 5,000 (g/mol) 내외의 올리고머

33.9 g을 제조하였다.

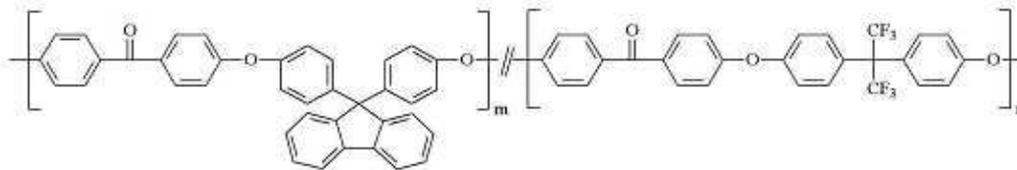
<131> [화학식 14]



<132> (멀티블록 공중합체 제조)

<133> (멀티블록 공중합체 제조)  
 <134> 상기 제조한 올리고머 5 g(1.00 mmol), 4,4'-디플루오로벤조페논 1.35 g(6.19 mmol), 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 2.42 g(7.20 mmol), 및 포타슘 카보네이트 1.99 g(14.40 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1의 공중합체 제조방법과 동일한 방법으로 실시하여 하기 화학식 15로 표시되는 공중합체 8.0 g을 제조하였다.

<135> [화학식 15]



<136> (술폰화 후처리)

<137> (술폰화 후처리)  
 <138> 비교예 1과 동일한 술폰화 후처리 방법으로 상기 화학식 15의 블록 공중합체로부터 술폰화된 블록 공중합체를 제조하였다.

<139> 상기 실시예 3에서 제조한 술폰화된 블록 공중합체를 이용하여 후처리 술폰화 반응 전, 후 각각의 구조에 대한 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 분석을 하여 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었으며, 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이 술폰산기가 플루오렌 화합물에 선택적으로 도입되었음을 확인할 수 있었다.

<140> <전해질막 제조>

<141> 상기 비교예 1로부터 전해질막 1, 비교예 2로부터 전해질막 2, 비교예 3으로부터 전해질막 3, 비교예 4로부터 전해질막 4, 실시예 1로부터 전해질막 5, 실시예 2로부터 전해질막 6, 실시예 3으로부터 전해질막 6을 다음과 같이 제조하였다. 술폰화된 공중합체를 각각 디메틸설폭사이드에 완전히 용해시킨 후, 유리기판에 용액 붓기 방법에 부어 일정한 두께의 막으로 캐스팅한 후, 80°C 진공오븐에서 12 시간 동안 건조하여 용매를 제거하여 20 내지 200 μm 두께의 술폰화 공중합체 전해질막을 제조하였다.

<142> 제조된 전해질막을 이용하여 하기와 같은 방법으로 이온교환능력도(IEC, Ion Exchange Capacity), 수소이온 전도도, 메탄올 투과도, 및 물/메탄올 흡수율을 측정하였다.

<143> ㄱ) 이온교환능력도(IEC, Ion Exchange Capacity)

<144> 상기 제조된 전해질막 약 0.5 g을 100°C의 초순수에서 2 시간 동안 수화시킨 후 NaCl 100 mL 용액에 10 시간 이상 담지시켜 수소 이온(H<sup>+</sup>)을 나트륨 이온(Na<sup>+</sup>)으로 치환시켰다. 상기 치환된 수소 이온(H<sup>+</sup>)을 0.1 N NaOH 표준 용액으로 적정하고, 적정에 사용된 NaOH의 양으로 하기 수학적 식 1에 따라 고분자막의 IEC 값을 계산하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이때, 듀폰사에서 제조한 나피온 115의 IEC 값을 비교데이터로 하였다.

<145> [수학적 식 1]

<146> 
$$IEC(-SO_3H \text{ mequiv./g}) = (\text{소비된 NaOH 표준용액(mL)} \times 0.1N) / \text{건조된 박막의 무게(g)}$$

<147> [표 1]

구분	이온교환능력도	물성
전해질막 1	1.50	끓는 물이나 메탄올에서 전해질막이 서서히 녹음(dissolving)
전해질막 2	1.60	끓는 물이나 메탄올에서 전해질막이 서서히 녹음(dissolving)
전해질막 3	/	후처리 숯pon화가 되지 않음
전해질막 4	1.35	상 분리 없이 투명하나 건조시 깨짐
전해질막 5	1.20	투명하고 물성이 우수
전해질막 6	1.40	투명하고 물성이 우수
전해질막 7	1.45	투명하고 물성이 우수
Nafion 115	0.91	투명하고 물성이 우수

<148>

<149> 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 전해질막 5, 6, 7은 종래 고분자막에 사용되던 나피온과 비교하여 IEC값이 우수하였으며, 투명하고 우수한 물성(표2, 기계적 강도)을 나타냄을 확인할 수 있었다.

<150>

ㄴ) 수소이온 전도도

<151>

상기 제조된 전해질막 5, 6, 7 및 나피온 전해질막 각각의 수소이온 전도도를 potentiostatic two-probe 방법에 의해 측정하였다.

<152>

먼저 면적이 2×2(cm<sup>2</sup>)인 시편 양편에 각각 1×1(cm<sup>2</sup>), 1.5×1.5(cm<sup>2</sup>)의 카본 페이퍼(carbon paper) 전극을 일정한 압력으로 맞대고, 그 외부로 초순수를 흘려주면서 5 mV의 교류전압을 전극 양단에 1 MHz 에서 100 Hz의 주파수를 인가하였다. 이때, 전극 양단에 걸리는 교류전류를 통하여 임피던스를 얻을 수 있었고, 이를 이용하여 각각의 숯pon화된 전해질막의 수소이온 전도도를 얻을 수 있었다.

<153>

상기 전해질막 5, 6, 7와 나피온 115의 수소이온 전도도를 측정한 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3을 통하여, 본 발명에 따라 제조한 숯pon화 멀티블록 공중합체 전해질막 5, 6, 7은 종래 고분자막에 사용되던 나피온과 비교하여 향상된 수소이온 전도도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

<154>

비교예로 제조된 전해질막 1, 2, 4는 물성이 너무 약해서 측정 불가능했으며, 전해질막 3후처리 숯pon화가 불가능하였다.

<155>

ㄷ) 메탄올 투과도(MeOH crossover)

<156>

상기 전해질막 5, 6, 7과 나피온 115의 메탄올 투과도는 확산 셀(diffusion cell) 장치를 사용하여 측정하였다.

<157>

먼저 좌측 셀에는 10 M의 메탄올 수용액을, 우측 셀에는 순수한 물을 넣고 셀의 중간에 전해질막을 끼워 넣은 후, 우측 셀에서 용액을 샘플링하면서 얻은 시간(*t*)에 따른 우측 셀 내의 메탄올 농도(*C<sub>i</sub>(t)*)의 변화로부터 메탄올 투과도를 계산하였다. 이때, 상온에서 실시하였으며, 메탄올 투과도(*D<sub>i</sub> · K<sub>i</sub>*)는 전해질 두께(*L*)와 막의 노출면적(*A*) 값, 우측 셀의 부피(*V*), 및 좌측 셀의 메탄올 초기농도(*C<sub>i0</sub>*) 값으로부터 하기 수학식 2에 의하여 계산하였다.

<158>

[수학식 2]

<159>

$$C_i(t) = \{(A \cdot D_i \cdot K_i \cdot C_{i0}) / V \cdot L\} \times t$$

<160>

상기 전해질막 5, 6, 7과 나피온 115(듀폰사 제조)의 메탄올 투과도를 측정한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<161> [표 2]

구분	Stress (MPa)	Strain (%)	메탄올 투과도 (10 <sup>-7</sup> *cm <sup>2</sup> /sec)
전해질막 1	92.4	15	/
전해질막 2	58.8	120	/
전해질막 3	/	/	/
전해질막 4	88.6	10	/
전해질막 5	70.6	180	3.9
전해질막 6	98.5	30	5.5
전해질막 7	65.5	250	6.1
Nafion 115	15.7	280	24

<162>

<163> 상기 표 2를 통하여, 본 발명에 따라 제조한 술폰화 멀티블록 공중합체 전해질막 5, 6, 7의 메탄올 차단성이 종래 고분자막에 사용되던 나피온과 비교하여 현저히 향상되었음을 확인할 수 있었으며, 전해질막 1, 2, 4는 낮은 물성으로 인하여 메탄올 투과도를 측정하지 못하였다.

<164> 르) 물/메탄올 흡수율

<165> 상기 제조된 전해질막 각각을 상온, 40℃, 60℃, 80℃ 및 100℃의 초순수 또는 메탄올에서 4 시간 동안 담근 후, 막 표면의 수분 또는 메탄올을 제거하고 막의 무게를 측정하였다. 그 다음, 100℃의 진공오븐에서 12 시간 이상 건조시킨 후 건조된 막의 무게를 측정하고, 하기 수학적 식 3에 따라 물 또는 메탄올의 흡수율을 측정하였다.

<166> [수학적 식 3]

<167> 흡수율 (%) = {(흡착된 막의 무게 - 건조된 막의 무게) / 건조된 막의 무게} × 100

<168> 상기 제조한 전해질막과 나피온 115(듀폰사 제조)의 물/메탄올 흡수율을 측정한 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

<169> [표 3]

구분	물 / (°C.)					메탄올 / (°C)		
	상온	40	60	80	100	상온	40	60
전해질막 1	40	80	200	/	/	/	/	/
전해질막 2	60	120	/	/	/	/	/	/
전해질막 3	/	/	/	/	/	/	/	/
전해질막 4	35	60	160	/	/	/	/	/
전해질막 5	18	25	32	50	60	25	38	45
전해질막 6	20	28	38	55	70	30	42	56
전해질막 7	25	32	40	65	83	37	48	60
Nafion 115	15	18	20	30	35	52	85	130

<170>

<171> 상기 표 3을 통하여, 본 발명에 따라 제조한 술폰화 블록 공중합체 전해질막 5, 6, 7은 종래 고분자막에 사용되던 나피온과 비교하여 물 흡수율은 다소 증가한 반면, 메탄올 흡수율은 낮음을 확인할 수 있었다.

**발명의 효과**

<172> 본 발명에 따라 술폰산기를 포함하는 친수블록(X)과 술폰산기를 포함하지 않는 소수블록(Y)이 교대로 연결되고,

상기 친수블록(X)과 소수블록(Y)의 각 분자량 및 그 비율이 조절된 술폰화 멀티블록 공중합체는 고분자 골격내에 술폰산기의 분포, 위치, 수 등이 제어되므로 술폰산기의 증가에 따른 전해질막의 물성 저하가 없으며, 높은 수소이온 전도도를 가지면서도 동시에 기계적 물성이 우수하고 화학적으로 안정하며, 후처리 술폰화 과정에서 고분자 주쇄의 화학결합에 영향을 받지 않아 효과적으로 박막을 제조할 수 있다.

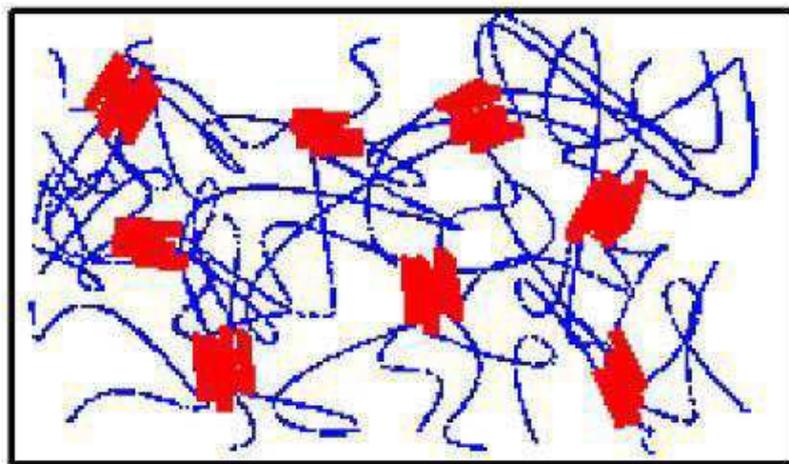
<173> 이상에서 본 발명의 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- <1> 도 1은 본 발명에 따른 술폰화 멀티블록 공중합체의 2차원 패턴의 모식도이다.
- <2> 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 공중합체의 후처리 술폰화 반응 전의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 분석한 결과이다.
- <3> 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 공중합체의 후처리 술폰화 반응 후의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 분석한 결과이다.
- <4> 도 4는 본 발명에 따라 제조한 술폰화 멀티블록 공중합체 전해질막들과 상용화된 나피온(Nafion) 전해질막의 수소이온 전도도를 나타낸 그래프이다.

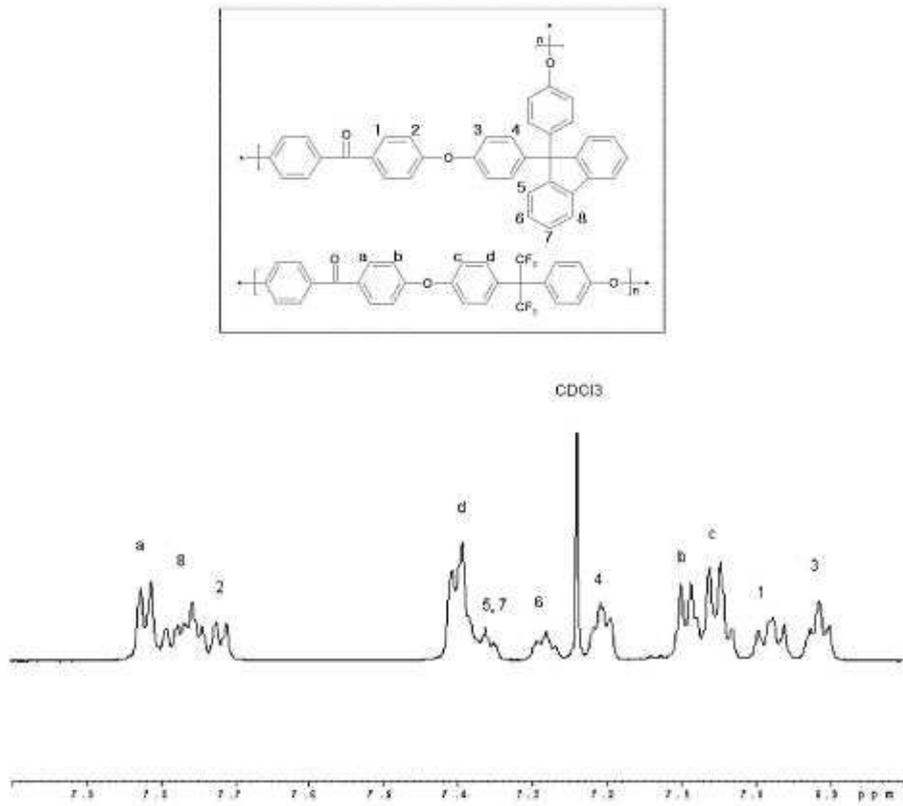
**도면**

**도면1**

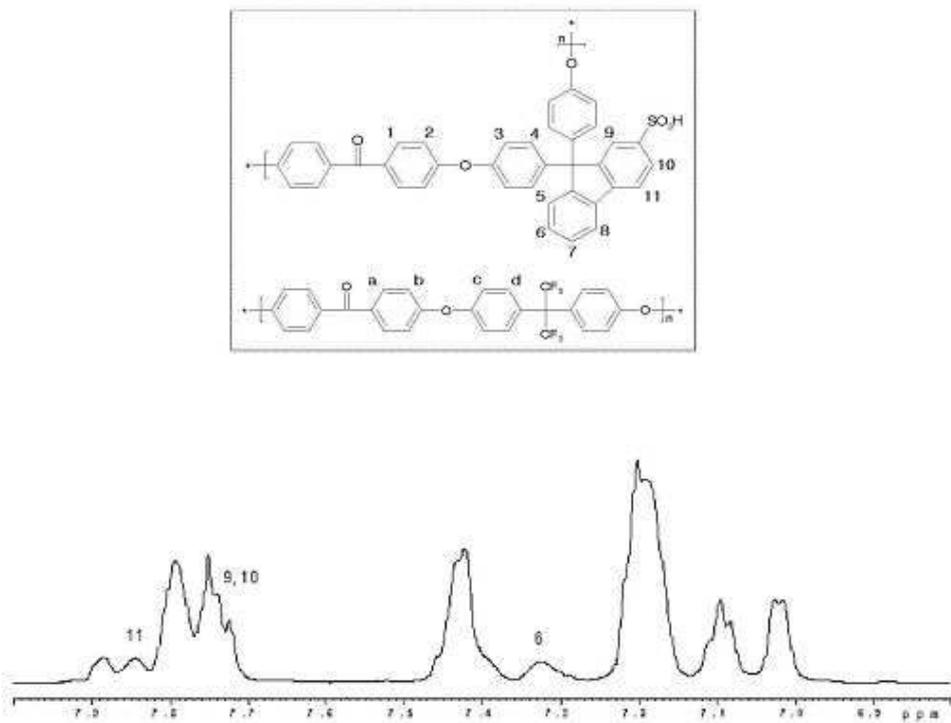


Hydrophilic(■)-Hydrophobic(〰)

도면2



도면3



도면4

