(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0077876
(43) 공개일자 2021년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1025 (2016.01) *C08J 5/22* (2006.01)
H01M 8/1027 (2016.01) *H01M 8/1032* (2016.01)
H01M 8/1039 (2016.01) *H01M 8/1081* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1025 (2013.01)
C08J 5/2256 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0169343
(22) 출원일자 2019년12월18일
심사청구일자 2019년12월18일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
이종찬
서울특별시 서초구 나루터로4길 28 신반포8차아파트 308동 1204호
이현희
인천광역시 서구 청서로 82
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인주원

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **전도성 가교막 및 그 제조방법**

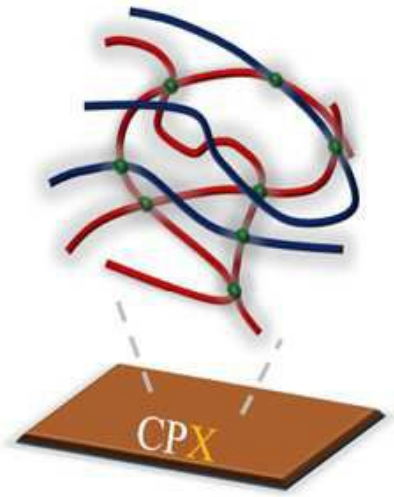
(57) 요 약

본 발명은, 전도성 가교막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히, 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 및 술폰산염(-SO3M)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체가 가교되어 형성된 전도성 가교막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 전도성 가교막은 치수 안정성을 향상시켜 기계적 물성이 우수하면서도 워터 업테이크 및 전기전도성이 우수하다.

또한, 본 발명에 따른 전도성 가교막의 제조방법은 가교 밀도 및 양성자 전도도를 쉽게 조절할 수 있을 뿐만 아니라 제조방법이 간단하여 전도성 가교막을 매우 용이하게 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 8/1027 (2013.01)
H01M 8/1032 (2013.01)
H01M 8/1039 (2013.01)
H01M 8/1081 (2013.01)

(72) 발명자
한주성
서울특별시 강남구 역삼로19길 25 동원스위트뷰 703호
김기현
경상남도 진주시 에나로 146 라온프라이빗시티 1동 907호
김정환
서울특별시 관악구 봉천로21라길 14
김혜진
서울특별시 관악구 남부순환로 1811 신원메트로빌 1209호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015M1A2A2056729
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 고분자 연료전지 MEA용 고성능 장수명 비과불화탄소계 전해질막 개발
연구과제명 나노분자 구조 조절을 통한 고성능, 장기 내구성의 가교/복합 막 연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국화학연구원
연구기간 2015.10.19 ~ 2020.10.18
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2018R1A5A1024127
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터지원사업
연구과제명 코팅기반 화학공정 연구센터
기 여 율 1/2
과제수행기관명 서울대학교
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

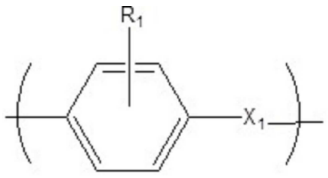
술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 술폰산염(-SO_3M)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체가 가교된 것을 특징으로 하는, 전도성 가교막.

청구항 2

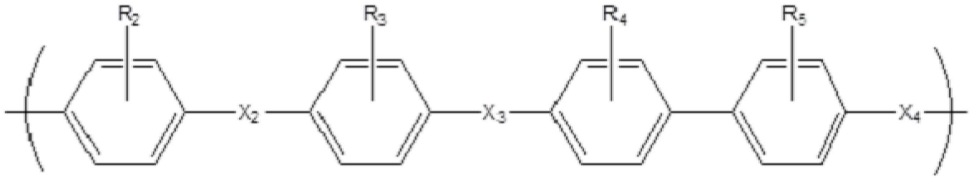
청구항 1에 있어서,

상기 고분자 중합체는 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 구조 중 적어도 하나를 반복단위로 하는 것을 특징으로 하는, 전도성 가교막:

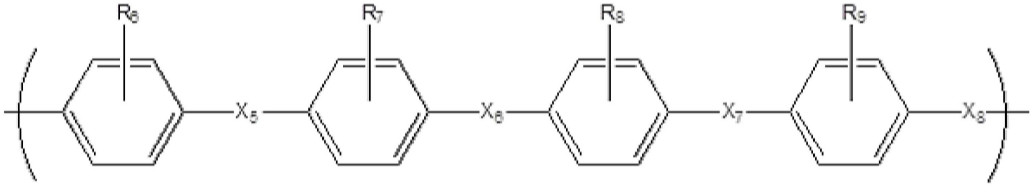
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

X_1 내지 X_8은 각각 독립적으로 SO_2, CO_2, O, S, CH_2, CF_2, 또는  이고,

R_1 내지 R_9은 각각 독립적으로 SO_3M 또는 H 이고,

상기 M은 금속임.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)은 -SO_3H로 표시되는 술폰산기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전도성 가교막.

청구항 4

(A) 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 술폰산염(-SO_3M)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체를 용매에 용해시키는 단계; 및

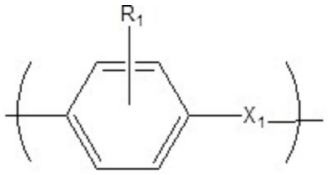
(B) 가열하여 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)의 가교반응을 유도하는 단계;를 포함하는, 전도성 가교막의 제조방법.

청구항 5

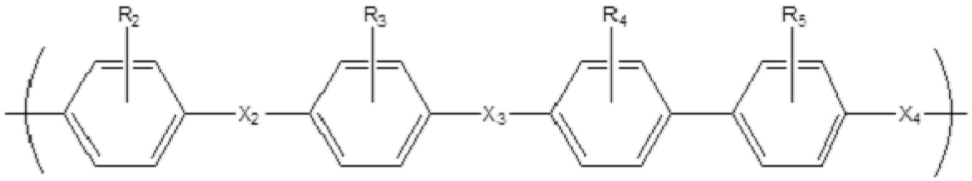
청구항 4에 있어서,

상기 고분자 중합체는 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 구조 중 적어도 하나를 반복단위로 하는 것을 특징으로 하는, 전도성 가교막의 제조방법.

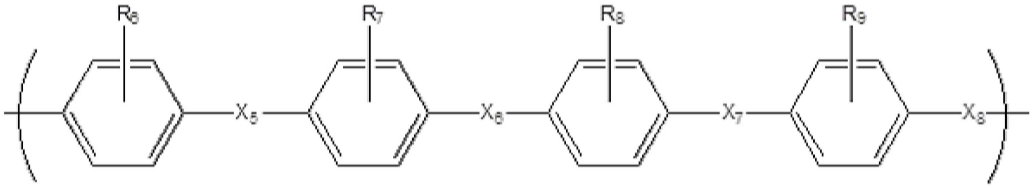
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

X_1 내지 X_8은 각각 독립적으로 SO_2, CO_2, O, S, CH_2, CF_2, 또는  이고,

R_1 내지 R_9은 각각 독립적으로 SO_3M 또는 H 이고,

상기 M은 금속임.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 전도성 가교막의 제조방법은, 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 상기 고분자 중합체의 비율을 조절하여 가교막의 가교밀도를 임의로 조절할 수 있는 것을 특징으로 하는, 전도성 가교막의 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 용매는 DMSO(Dimethyl sulfoxide)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전도성 가교막의 제조방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 단계 (B)는 140 내지 300 ℃, 150 내지 220 ℃, 또는 155 내지 190 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 전도성 가교막의 제조방법.

청구항 9

청구항 4에 있어서,

상기 전도성 가교막의 제조방법은,

(C) 술폰산염을 술폰산기로 치환하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 전도성 가교막의 제조방법.

청구항 10

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 전도성 가교막을 포함하는 연료전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 전도성 가교막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히, 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 및 술폰산염(-SO3M)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체가 가교되어 형성된 전도성 가교막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 전도성 가교막은 연료전지에 적용할 수 있다.

배 경 기 술

[0002] PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)는 양성자를 전달해 줄 수 있는 특성을 갖는 고분자를 전해질로 사용하는 연료전지이다. 양성자 교환막(Proton Exchange Membrane; PEM)은 양성자의 전도체일 뿐만 아니라 반응물의 교차에 대한 분리막 역할을 한다. 따라서 양성자 교환막은 높은 양성자 전도성과 화학적, 기계적 안정성을 가져야하고, 저렴해야 한다.

[0003] 현재 상업적으로 가장 많이 사용되는 양성자 교환막은 높은 양성자 전도성과 화학적 안정성을 갖는 Nafion이다. 그러나, 이는 가격이 비싸고 반응물의 크로스 오버가 높다는 문제가 있다. 반면에 폴리아릴렌에테르설폰과 같은 방향족 탄화수소 중합체는 제조 비용이 낮고 물리 화학적 안정성이 높아 PFSA(Perfluoro sulfonic acid)를 대체할 유망한 후보로서 주목을 받고 있다. 그러나, 탄화수소계 양성자 교환막은 낮은 상대 습도에서 양성자 전도성이 저하되는 문제점을 갖는다.

[0004] 탄화수소계 양성자 교환막의 양성자 전도성을 향상시키기 위해서는 고도의 술폰화가 필요한데, 술폰화도(Degree of sulfonation; DS)가 높은 막은 과도한 팽창으로 인해 치수 안정성이 악화된다.

[0005] 따라서 탄화수소계 고분자막의 수소 이온 전도도와 치수 안정성의 트레이드 오프 관계를 해결하기 위해, 세미 아이피엔 구조 또는 가교구조를 도입하거나, 블락 코폴리머 형태로 고분자를 합성하거나, 충진재를 활용해 복합막을 제조하는 등 다양한 형태로 탄화수소계 고분자 막에 관한 연구가 이루어지고 있다.

[0006] 몇 가지 전략 중에서, 가교 구조의 도입이 가장 널리 사용되는 방법 중 하나이며, 이는 가교 후에 물리 화학적 안정성이 상당히 증가하기 때문이다.

[0007] 한국등록특허 제 1827728 호는 열적 안정성 및 수소 이온 전도도를 향상시키기 위해 셀룰로오스를 포함시켜 가교시킨 고분자 전해질 막을 제공하고 있고, 한국공개특허 제 2009-0088646 호는 가교성 아크릴 수지를 이용한 폴리술폰계 가교 고분자막에 관한 것으로 기계적 물성이 우수하고 메탄올 투과도가 낮은 코팅 조성물을 제시하고 있다.

[0008] 그러나, 이와 같은 중합체의 개질에는 매우 많은 단계가 필요하여 합성이 용이하지 않다는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제 1827728 호 (2018.02.12 등록)

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제 2009-0088646 호 (2009.08.20 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 전도성 가교막은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 및 술폰산염(-SO_3M)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체가 가교되어 형성된 전도성 가교막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 및 술폰산염(-SO_3M)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체를 매우 간단하고 용이하게 가교시키는 전도성 가교막의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

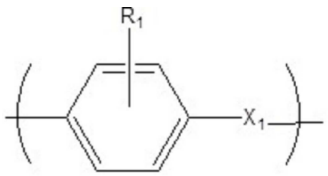
[0012] 본 발명은 또한 상기한 명확한 목적 이외에 이러한 목적 및 본 명세서의 전반적인 기술로부터 이 분야의 통상인에 의해 용이하게 도출될 수 있는 다른 목적을 달성함을 그 목적으로 할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 전도성 가교막은 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 술폰산염(-SO_3M)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체가 가교된 것을 특징으로 한다.

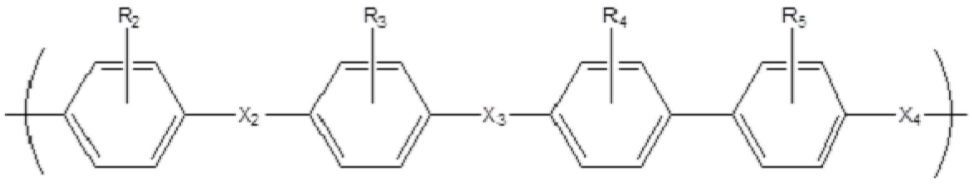
[0014] 또한, 상기 고분자 중합체는 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 구조 중 적어도 하나를 반복단위로 할 수 있다.

[0015] [화학식 1]



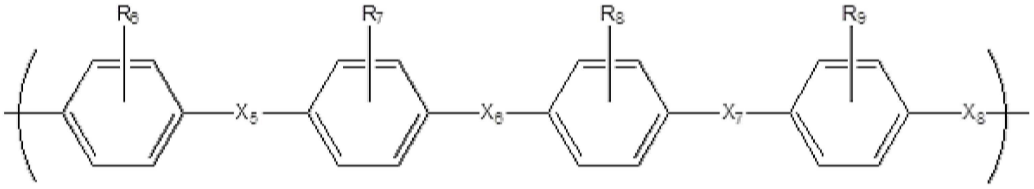
[0016]

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] [화학식 3]



[0020]

[0021] 상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

[0022] X_1 내지 X_8은 각각 독립적으로 SO_2, CO_2, O, S, CH_2, CF_2, 또는  이고,

[0023] R_1 내지 R_9은 각각 독립적으로 SO_3M 또는 H 이고,

[0024] 상기 M은 금속임.

[0025] 그리고, 상기 M은 알칼리 금속이고, Na 또는 K일 수 있다.

[0026] 또한, 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)은 $-SO_3H$로 표시되는 술폰산기를 포함할 수 있다.

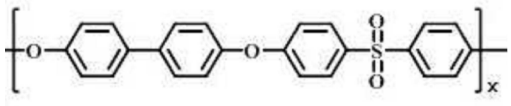
[0027] 그리고, 상기 가교는 $-SO_2-$ 를 통해 이루어질 수 있다.

[0028] 그리고, 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)의 술폰화도는 25 내지 95, 바람직하게는 33 내지 93, 더욱 바람직하게는 50 내지 90일 수 있다.

[0029] 그리고, 상기 고분자 중합체의 술폰화도는 25 내지 95, 바람직하게는 33 내지 93, 더욱 바람직하게는 50 내지 90일 수 있다.

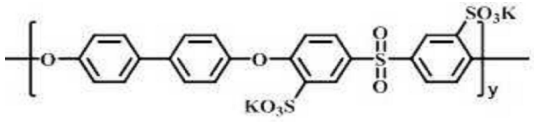
[0030] 그리고, 상기 고분자 중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위 및 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리(아릴렌 에테르 술폰)일 수 있다.

[0031] [화학식 4]



[0032]

[0033] [화학식 5]

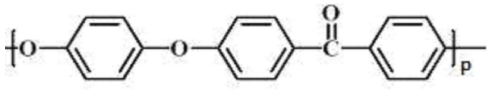


[0034]

[0035] 상기 화학식 4 및 5에서, x 및 y는 x+y=1의 관계를 갖는 0 과 1 사이의 소수이고, x:y 는 0.8:0.2 내지 0.1:0.9, 바람직하게는 0.5:0.5 내지 0.1:0.9, 더욱 바람직하게는 0.3:0.7 내지 0.1:0.9임.

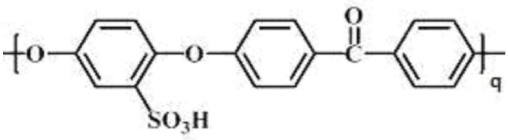
[0036] 그리고, 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)은 하기 화학식 6으로 표시되는 반복단위 및 화학식 7로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0037] [화학식 6]



[0038]

[0039] [화학식 7]



[0040]

[0041] 상기 화학식 6 및 7에서, p 및 q는 p+q=1의 관계를 갖는 0 과 1 사이의 소수이고, p:q 는 0.8:0.2 내지 0.1:0.9, 바람직하게는 0.5:0.5 내지 0.1:0.9, 더욱 바람직하게는 0.2:0.8 내지 0.1:0.9임.

[0042] 그리고, 상기 전도성 가교막은,

[0043] 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 100 중량부; 및

[0044] 상기 고분자 중합체 1 내지 500 중량부, 바람직하게는 10 내지 300 중량부, 더욱 바람직하게는 50 내지 200 중량부;를 포함할 수 있다.

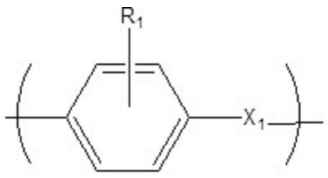
[0045] 한편, 본 발명의 전도성 가교막의 제조방법은,

[0046] (A) 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체를 용매에 용해시키는 단계; 및

[0047] (B) 가열하여 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)의 가교반응을 유도하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

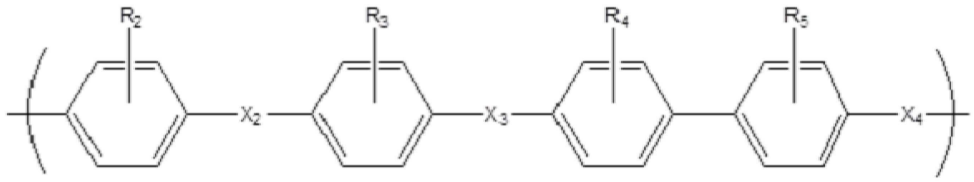
[0048] 또한, 상기 고분자 중합체는 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 구조 중 적어도 하나를 반복단위로 할 수 있다.

[0049] [화학식 1]



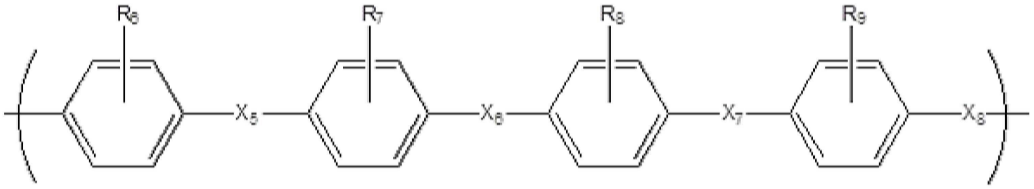
[0050]

[0051] [화학식 2]



[0052]

[0053] [화학식 3]



[0054]

[0055] 상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

[0056] X_1 내지 X_8은 각각 독립적으로 SO_2, CO_2, O, S, CH_2, CF_2, 또는  이고,

[0057] R_1 내지 R_9은 각각 독립적으로 SO_3M 또는 H 이고,

[0058] 상기 M은 금속임.

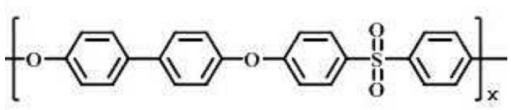
[0059] 그리고, 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)은 $-SO_3H$로 표시되는 술폰산기를 포함할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 전도성 가교막의 제조방법은, 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 상기 고분자 중합체의 비율을 조절하여 가교막의 가교밀도를 임의로 조절할 수 있다.

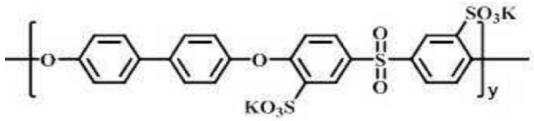
[0061] 그리고, 상기 단계 (A)는 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)에 $-SO_2$가 도입되는 단계일 수 있다.

[0062] 그리고, 상기 고분자 중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위 및 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리(아릴렌 에테르 술폰)일 수 있다.

[0063] [화학식 4]

[0064] 

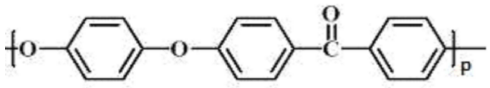
[0065] [화학식 5]

[0066] 

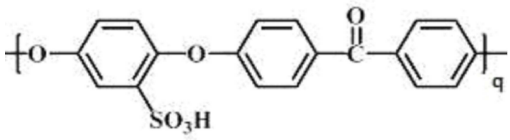
[0067] 상기 화학식 4 및 5에서, x 및 y는 x+y=1의 관계를 갖는 0 과 1 사이의 소수이고, x:y 는 0.8:0.2 내지 0.1:0.9, 바람직하게는 0.5:0.5 내지 0.1:0.9, 더욱 바람직하게는 0.3:0.7 내지 0.1:0.9임.

[0068] 그리고, 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)은 하기 화학식 6으로 표시되는 반복단위 및 화학식 7로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0069] [화학식 6]

[0070] 

[0071] [화학식 7]

[0072] 

[0073] 상기 화학식 6 및 7에서, p 및 q는 p+q=1의 관계를 갖는 0 과 1 사이의 소수이고, p:q 는 0.8:0.2 내지 0.1:0.9, 바람직하게는 0.5:0.5 내지 0.1:0.9, 더욱 바람직하게는 0.2:0.8 내지 0.1:0.9임.

[0074] 그리고, 상기 단계 (A)는,

[0075] 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 100 중량부; 및

[0076] 상기 고분자 중합체 1 내지 500 중량부, 바람직하게는 10 내지 300 중량부, 더욱 바람직하게는 50 내지 200 중량부;를 용매에 용해시킬 수 있다.

[0077] 그리고, 상기 단계 (A)는 상기 고분자 중합체 및 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)을 하나의 용매에 함께 용해시킬 수 있다.

[0078] 또한, 상기 용매는 DMSO(Dimethyl sulfoxide)를 포함할 수 있다.

[0079] 또한, 상기 단계 (B)는 140 내지 300 ℃바람직하게는 150 내지 220 ℃더욱 바람직하게는 155 내지 190 ℃에서 수행될 수 있다.

[0080] 그리고, 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)은 폴리(에테르 에테르 케톤)에 황산을 반응시켜 술폰산기를 도입할 수 있다.

[0081] 그리고, 상기 고분자 중합체는, 모노머 3,3'-Disulfonate-4,4'-difluorodiphenyl sulfone(SDFDPS), 4,4'-Difluorodiphenyl sulfone(DFDPS), 및 4,4'-Dihydroxybiphenyl(BP)를 중합하여 제조한 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)일 수 있다.

[0082] 그리고, 상기 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)의 술폰화도는 상기 SDFDPS 및 DFDPS의 몰비를 조절하여 임의로 선택할 수 있다.

[0083] 또한, 상기 전도성 가교막의 제조방법은, (C) 술폰산염을 술폰산기로 치환하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0084] 한편, 본 발명의 연료전지는 상기 본 발명에 따른 전도성 가교막을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0085] 그리고, 상기 전도성 가교막의 술폰화지수는 0.01 내지 6.5, 바람직하게는 0.07 내지 3.9, 바람직하게는 0.3 내지 2.6일 수 있다.

발명의 효과

[0086] 본 발명에 따른 전도성 가교막은 치수 안정성을 향상시켜 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 전기전도성이 우수한 전도성 가교막을 제공할 수 있다.

[0087] 또한, 본 발명에 따른 전도성 가교막의 제조방법은 가교를 이루는 화합물의 비율을 조절하여 가교 밀도 및 양성자 전도도를 쉽게 조절할 수 있어 용처에 따라 원하는 물성의 가교막을 얻는 것이 가능하여 활용도가 우수하다. 또한 종래 매우 여러 단계의 반응을 통해 제조한 전도성 가교막과 달리 본 발명은 제조방법이 간단하여 막 제조가 용이하고 신속할 뿐만 아니라 경제성 및 범용성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0088] 도 1은 본 발명에 따른 전도성 가교막의 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 막의 겔 분획 시험 결과이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 막의 겔 분획 시험 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 막의 FT-IR 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 막의 디지털 이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 막의 흡수 및 팽윤비 측정 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 막의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0089] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세히 설명한다.

[0090] 다만, 아래는 특정 실시예들을 예시하여 상세히 설명하는 것일 뿐, 본 발명은 다양하게 변경될 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있기 때문에, 예시된 특정 실시예들에 본 발명이 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0091] 또한, 하기의 설명에서는 구체적인 구성요소 등과 같은 많은 특정사항들이 설명되어 있는데, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐 이러한 특정 사항들 없이도 본 발명이 실시될 수 있음은 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하다 할 것이다. 그리고, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0092] 그리고, 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어

들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0093] 본 출원에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0094] 본 출원에서, '포함하다', '함유하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소(또는 구성성분) 등이 존재함을 지칭하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 부가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.

[0095] 본 발명에 있어서, 술폰화지수는 다음과 같이 정의된다:

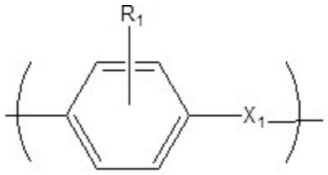
[0096] 술폰화지수 = {(고분자 A의 술폰화도) x (고분자 A의 중량)}/{(고분자 B의 술폰화도) x (고분자 B의 중량)}

[0097] 상기 술폰화지수에서 고분자 A는 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체이며, 고분자 B는 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)을 의미한다.

[0098] 본 발명의 전도성 가교막은 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)(Sulfonated poly(ether ether ketone);SPEEK) 및 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체가 가교된 것을 특징으로 한다. 술폰화가 이루어진 두 종류의 고분자를 이용함으로써 기계적 물성 및 전도성을 모두 만족시키는 가교막을 제공할 수 있으며, 특히 양성자 교환막 연료 전지에 적용할 경우 우수한 성능을 나타낼 수 있다.

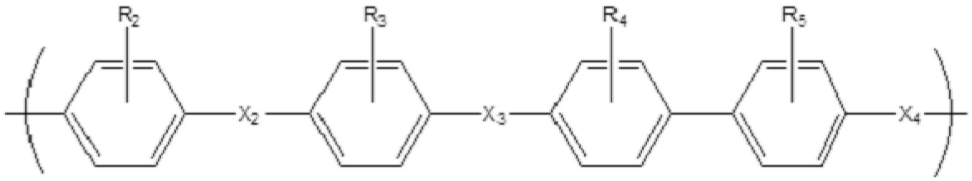
[0099] 상기 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체는 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 구조 중 적어도 하나를 반복단위로 할 수 있다.

[0100] [화학식 1]



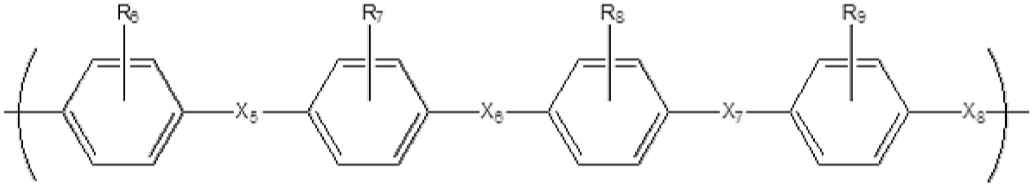
[0101]

[0102] [화학식 2]



[0103]

[0104] [화학식 3]



[0105]

[0106] 상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

[0107] X_1 내지 X_8은 각각 독립적으로 SO_2, CO_2, O, S, CH_2, CF_2, 또는  이고,

[0108] R_1 내지 R_9은 각각 독립적으로 SO_3M 또는 H 이고,

[0109] 상기 M은 금속이며, 알칼리 금속인 Na 또는 K일 수 있다.

[0110] 상기 고분자 중합체는 술폰기를 SPEEK에 비해 단위당 더 많이 가질 수 있고, 이로 인해 전도성 가교막의 양성자 전도성을 우수하게 할 수 있다.

[0111] 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)은 술폰산기를 가지되 상기 술폰산기는 술폰산염의 형태가 아닌 $-SO_3H$(H Form)로 표시되는 것을 특징으로 할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 가교막의 재료가 되는 두 고분자가 모두 술폰화된 고분자이지만 그 중 하나는 술폰산기를, 다른 하나는 술폰산염의 형태를 갖는 것에 주목해야 한다.

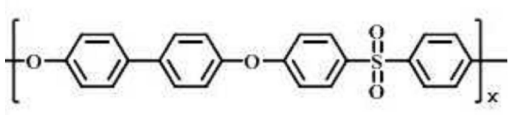
[0112] 가교를 형성하여 가교막의 치수 안정성을 향상시키는 것은 술폰산기를 갖는 SPEEK이다. 이는 후술하는 바와 같이 술폰산기의 존재에 의해 중간체를 통한 가교 반응이 진행되어 고분자 간의 가교가 형성될 수 있기 때문이다. 따라서 본 발명의 전도성 가교막은 SPEEK - (SO_3M)고분자 간의 가교는 물론, SPEEK - SPEEK 간의 가교가 존재할 수 있다. 술폰산기를 통한 가교가 형성되므로, 상기 가교는 $-SO_2-$ 구조를 포함할 수 있다.

[0113] 본 발명에서 '술폰화도(Degree of sulfonation; DS)'는 중합체에 있어 반복 단위에 있는 술폰산 그룹의 비율을 가리키는 것이다. 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)의 술폰화도는 25 내지 95, 바람직하게는 33 내지 93, 더욱 바람직하게는 50 내지 90일 수 있다. 술폰화도가 상기 범위 미만인 경우 전도도가 나쁠 수 있다.

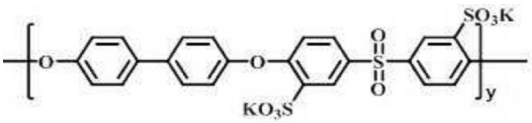
[0114] 또한, 상기 고분자 중합체의 술폰화도는 25 내지 95, 바람직하게는 33 내지 93, 더욱 바람직하게는 50 내지 90일 수 있다. 술폰화도가 상기 범위 미만인 경우 전도도가 낮고, 반면에 상기 범위를 초과할 경우 기계적 물성이 악화된다.

[0115] 상기 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위 및 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리(아릴렌 에테르 술폰)일 수 있다.

[0116] [화학식 4]

[0117] 

[0118] [화학식 5]

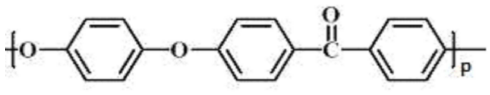
[0119] 

[0120] 상기 화학식 4 및 5에서, x 및 y는 x+y=1의 관계를 갖는 0 과 1 사이의 소수이고, x:y 는 0.8:0.2 내지 0.1:0.9, 바람직하게는 0.5:0.5 내지 0.1:0.9, 더욱 바람직하게는 0.3:0.7 내지 0.1:0.9이다. 상기 y가 상기 범위 미만일 경우 제조된 막이 낮은 전도도를 가지며, 상기 범위를 초과할 경우 치수안정성이 감소할 수 있다.

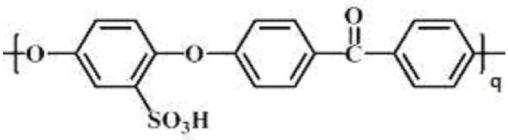
[0121] 상기 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(Sulfonated poly(arylene ether sulfone);SPAES)은 술폰화에 의해 상기 화학식 5와 같은 반복단위를 가질 수 있는데, 2 이상의 술폰기가 도입될 수 있어 가교막에 우수한 양성자 전도성을 부여할 수 있다.

[0122] 또한, 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)은 하기 화학식 6으로 표시되는 반복단위 및 화학식 7로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0123] [화학식 6]

[0124] 

[0125] [화학식 7]



[0126]

[0127] 상기 화학식 6 및 7에서, p 및 q는 p+q=1의 관계를 갖는 0 과 1 사이의 소수이고, p:q 는 0.8:0.2 내지 0.1:0.9, 바람직하게는 0.5:0.5 내지 0.1:0.9, 더욱 바람직하게는 0.2:0.8 내지 0.1:0.9이다. 상기 q가 상기 범위 미만인 경우 전도도가 낮은 막이 제조될 수 있다.

[0128] 상기 화학식 4 내지 7에서 x, y, p, 및 q는 각 화학물의 술폰화 정도를 나타내는 지표이며, 상기 술폰화도는 {y/(x+y)}*100 또는 {q/(p+q)}*100 으로 계산된다.

[0129] 그리고, 상기 전도성 가교막은,

[0130] 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)(SPEEK) 100 중량부; 및

[0131] 상기 고분자 중합체 1 내지 500 중량부, 바람직하게는 10 내지 300 중량부, 더욱 바람직하게는 50 내지 200 중량부;를 포함할 수 있다.

[0132] 상기 고분자 중합체의 중량부가 상기 범위 미만인 경우에는 막의 전도도가 좋지 않고, 반면에 상기 범위를 초과할 경우 기계적 물성에 악영향을 미칠 수 있을 뿐만 아니라 막 제조과정에서 막의 표면이 물에 용해되어 균일성을 저하시키는 요인이 될 수 있다. 다만, 상기 SPEEK 및 상기 고분자 중합체의 중량비는 각 화합물의 술폰화도에 따라 조절될 수 있다.

[0133] 이에, 본 발명자는 각 고분자의 술폰화도와 중량부 간의 관계에 대하여 고찰하여 술폰화지수라는 새로운 지수를 도입하였다. 이는 전도성 가교막의 기계적 물성 및 양성자 전도성을 나타내는 지표가 될 수 있으며 다음과 같이 정의된다:

[0134] 술폰화지수 = {(고분자 A의 술폰화도) x (고분자 A의 중량)}/{(고분자 B의 술폰화도) x (고분자 B의 중량)}

[0135] 상기 본 발명에 따른 전도성 가교막의 술폰화지수는 0.01 내지 6.5, 바람직하게는 0.07 내지 3.9, 바람직하게는 0.3 내지 2.6이다. 술폰화지수가 상기 범위 이내일 때 가교막의 치수안정성 및 양성자 전도성이 우수하고 표면의 불균일성을 최소화할 수 있다.

[0136] 한편, 본 발명의 전도성 가교막의 제조방법은,

[0137] (A) 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체를 용매에 용해시키는 단계; 및

[0138] (B) 가열하여 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)의 가교반응을 유도하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0139] 재료가 되는 두 고분자 화합물인 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체의 구조 또는 반복단위는 전술한 바와 같다. 또한, 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)은 $-SO_3H$로 표시되는 술폰산기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0140] 이하, 본 발명의 전도성 가교막의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0141] 먼저, 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체를 준비하고, 이를 용매에 용해시킨다(단계 (A)).

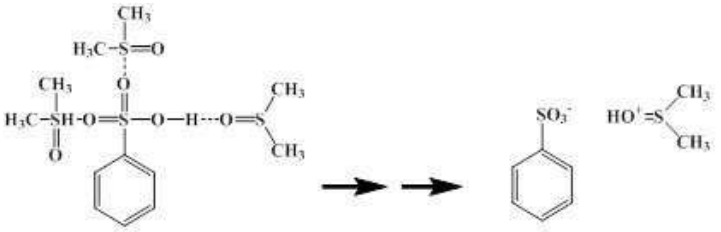
[0142] 이 때 용매에 용해시키는 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 상기 고분자 중합체의 비율을 조절하여 가교막의 가교밀도 및 전도도를 용이하게 조절할 수 있는 것이 본 발명의 중요한 기술적 특징을 이룬다. 더욱 구체적으로는, 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)의 비율을 증가시키면 가교막의 가교 밀도가 높아지고 기계적 물성이 좋아지며, 반대로 술폰산염이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체의 비율을 증가시키면 전도도를 향상시킬 수 있다. 따라서 본 발명은 필요에 따라 가교막의 물성을 임의로 조절할 수 있는 유용한 전도성 가교막의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0143] 상기 용매는 DMSO(Dimethyl sulfoxide)일 수 있으며, 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체를 하나의 용매에 함께 용해시킬 수 있다. DMSO는 SPEEK와의 상호작용에 의해 친전자종을 형성할 수 있다.

[0144] 그리고, 상기 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체는 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(SPAES)일 수 있으며, 이의 구조는 전술한 바와 같다.

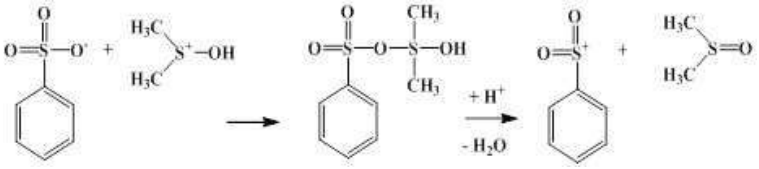
[0145] 또한, 상기 단계 (A)는 고분자에 $-SO_2$가 도입되는 단계일 수 있다. 가능한 한 가지 메커니즘은 하기 반응식 1 및 반응식 2와 같다. 하기 메커니즘에 따르면 먼저 DMSO와 SPEEK의 술폰산 그룹($-SO_3H$) 사이의 강한 수소결합 및 쌍극자-쌍극자 상호작용으로 이온쌍을 형성하게 되고 그 후 연속적인 반응을 통해 친전자종 $-SO_2^+$가 형성된다.

[0146] [반응식 1]



[0147]

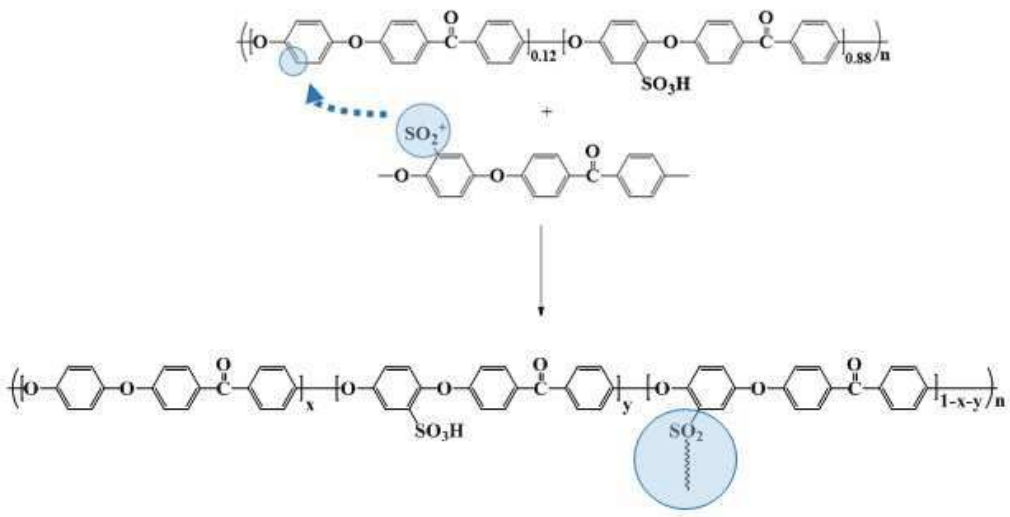
[0148] [반응식 2]



[0149]

[0150] 이렇게 생성된 친전자종은 SPEEK의 활성화 부위 또는 술폰산염($-SO_3M$)이 치환된 방향족 고리를 포함하는 고분자 중합체의 활성화 부위와 결합을 형성하여 가교가 진행된다. 활성화 부위는 친전자종과 반응을 할 수 있는 사이트로서, 방향족 고리에 존재할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 가교 반응은 하기 반응식 3과 같이 나타낼 수 있다.

[0151] [반응식 3]



[0152]

[0153] 상기 본 발명의 전도성 가교막의 제조방법은, SPEEK 및 SPAES 두 물질의 중량비를 조절하여 가교 밀도 및 이온 전도성을 쉽게 조절할 수 있는 것을 중요한 특징으로 한다. 가교 반응을 일으키는 SPEEK의 함량이 많을 수록 가교 밀도가 증가하며, 가교 밀도가 증가함에 따라, 가교막의 산화 및 열 안정성이 증가하는 경향이 있다.

반대로, SPAES의 함량이 많을수록 전도성이 좋아지는데 SPAES가 술폰산염기를 다량 가지고 있기 때문이다.

[0154] 이러한 맥락에서, 상기 단계 (A)는,

[0155] 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) 100 중량부; 및

[0156] 상기 고분자 중합체 1 내지 500 중량부, 바람직하게는 10 내지 300 중량부, 더욱 바람직하게는 50 내지 200 중량부;를 용매에 용해시키는 것일 수 있다. 상기 고분자 중합체의 중량부가 상기 범위 미만인 경우 제조된 가교막의 전도성이 낮고, 반면에 상기 범위를 초과할 경우 막의 파단값에서 인장 강도 및 신장이 감소하는 문제점이 발생할 수 있다. 한편, SPAES와 같은 고분자 중합체의 중량비가 상기 범위를 초과할 경우 세척 과정에서 탈이온수에 모두 용해되어 가교막을 얻을 수 없는 문제가 발생할 수 있다.

[0157] 또한, SPEEK와, SPAES로 대표되는 상기 고분자 중합체 각각의 술폰화도에 따라 단계 (A)에서 두 고분자의 중량비가 조절될 수 있다.

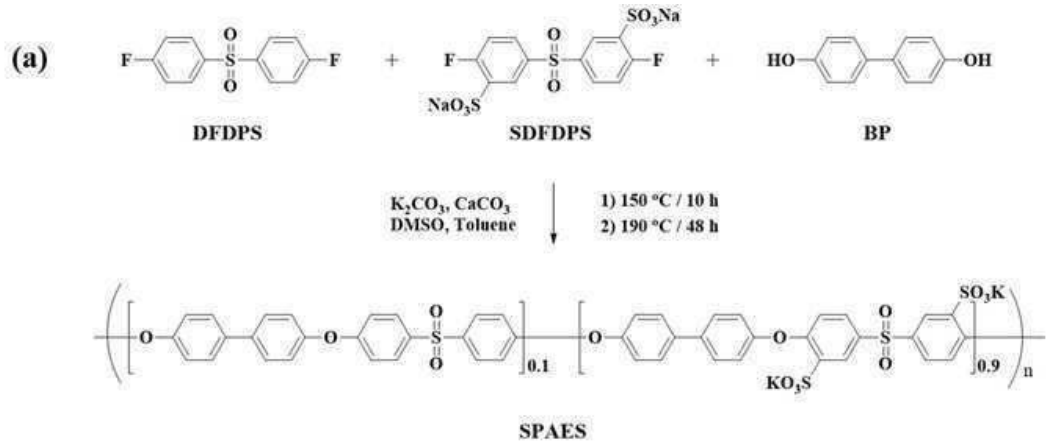
[0158] 다음으로, 상기 단계 (A)에서 형성된 용액을 가열하여 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)의 가교반응을 유도한다(단계 (B)).

[0159] 상기 단계 (B)는 상기 단계 (A)에서 형성된 용액을 기재에 도포 또는 코팅한 후 가열하는 것일 수 있고, 이 때 용액-캐스팅법을 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0160] 상기 가교 단계에 있어 가열온도는 140 내지 300 ℃, 바람직하게는 150 내지 220 ℃, 더욱 바람직하게는 155 내지 190 ℃일 수 있다. 또한 160 ℃ 이상의 온도가 바람직하다. 가열 온도가 상기 범위 미만일 경우 가교 구조가 도입되지 않을 수 있으며, 반면에 상기 범위를 초과할 경우 술폰산 그룹의 열분해가 발생할 수 있다.

[0161] 이렇게 본 발명에 의한 전도성 가교막의 제조방법은, 용액 형성 후 가열이라는 매우 단순한 공정으로 이루어져 있다. 이는 고온 및 DMSO 하에서 SPEEK의 자체 가교 능력(Self-cross linking)에 의한 것으로서, 종래의 다른 복잡한 단계적 반응에 의한 가교막 형성방법에 비해 매우 간단하게 막을 형성할 수 있는 것이다.

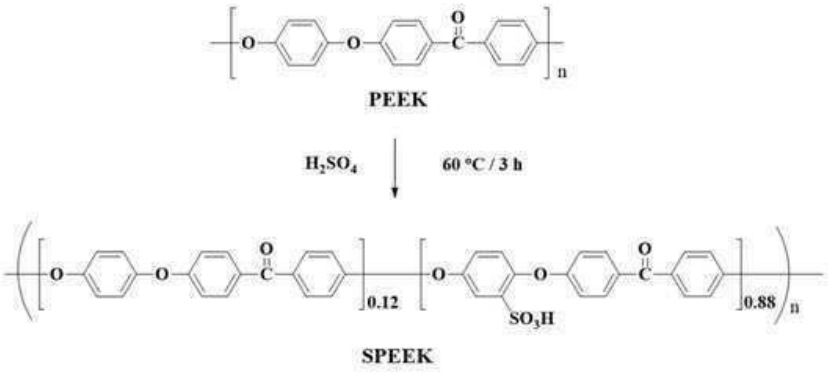
[0162] 가교막을 구성하는 두 고분자는 모체가 되는 고분자에 술폰화를 통해 제조된 것일 수 있다. 상기 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)은 모노머 3,3'-Disulfonate-4,4'-difluorodiphenyl sulfone(SDFDPS), 4,4'-Difluorodiphenyl sulfone(DFDPS), 4,4'-Dihydroxybiphenyl(BP)을 중합하여 제조되는 것일 수 있으며, 특히 상기 SDFDPS 및 DFDPS의 몰비를 통해 상기 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)의 술폰화도를 조절할 수 있다. 본 발명의 일 실시예로서, 상기 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(SPAES)은 하기 반응식 (a)와 같이 합성될 수 있다.



[0163]

[0164] 또한, 본 발명의 일 실시예로서 상기 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)(SPEEK)은, 하기 반응식 (b)와 같이 폴리(에테르 에테르 케톤)(PEEK)에 황산을 반응시켜 술폰산기를 도입할 수 있다.

(b)



[0165]

[0166] 상기와 같이 SPAES는 H+ 형태(H form), SPEEK는 K+ 형태(K form)를 가짐으로써 가교막의 기계적 물성이 우수하면서도 전도성이 향상된 전도성 가교막을 형성할 수 있는 것이다. 따라서 SPEEK 를 예로 들었으나 술폰산염(-SO_3M)이 치환된 방향족 고리를 포함하고 SPEEK와 가교를 형성할 수 있는 고분자 중합체라면 상기 SPEEK와 함께 물성이 우수한 막을 얻을 수 있다.

[0167] 더욱이, 본 발명의 전도성 가교막의 제조방법은 단계 (B) 이후, 술폰산염을 술폰산기로 치환하는 단계(단계(C))를 더 포함할 수 있다. 가교막을 형성하는 동안 SPEEK의 술폰산기 -SO_3H는 가교반응을 통해 소모되나, SPAES의 술폰산염 -SO_3K는 가교막 형성 후에도 여전히 존재하며, 이를 황산 용액 등을 통해 술폰산기로 치환시킬 수 있다. 이러한 처리를 통해 가교막의 전도도를 쉽게 조절할 수 있는 것이 본 발명의 전도성 가교막 제조방법의 중요한 기술적 특징을 이룬다.

[0168] 한편, 본 발명의 연료전지는 상기 본 발명에 따른 전도성 가교막을 포함할 수 있다.

[0169] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

[0170] **실시예**

[0171] 제조예 1: 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰) SPAES90의 제조

[0172] 모노머 3,3'-디설포네이트-4,4'-디플루오로디페닐술폰(3,3'-Disulfonate-4,4'-difluorodiphenyl sulfone;SDFDPS), 4,4'-디플루오로디페닐술폰(4,4'-Difluorodiphenyl sulfone;DFDPS), 4,4'-디히드록시바이페닐(4,4'-Dihydroxybiphenyl;BP)을 K_2CO_3, $CaCO_3$ 하에서 150 ℃, 10 시간 동안 중합시켰다.

[0173] 그 후 DMSO, 톨루엔 하에서 190 ℃, 48 시간 가열하여 단계별 중합을 거쳐 중합체 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(SPAES)를 제조하였다. 이 때, 상기 SDFDPS와 DFDPS의 몰비를 9:1로 하여 술폰화도가 90인 SPAES90을 제조하였다. 제조한 SPAES90의 술폰산기는 -SO_3K 로서, K^+ 형태를 갖는다.

[0174] 제조예 2: 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤) SPEEK88의 제조

[0175] 폴리(에테르 에테르 케톤)(PEEK)을 60 ℃에서 3 시간 동안 황산을 사용하여 술폰화를 진행하였다. 그 후, 반응 용액을 탈이온수에 침전시켜 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)(SPEEK) 중합체를 수득하고 탈이온수로 세척하여 황산을 완전히 제거하였다. 제조한 SPEEK의 술폰화도는 88로서 SPEEK88로 명명하였으며, 상기 SPEEK 88의 술폰산기는 -SO_3H 로서, H^+ 형태를 갖는다.

[0176] 실시예 1: 전도성 가교막 CP67의 제조

[0177] 상기 제조예 1에서 제조한 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 SPAES90 및 상기 제조예 2에서 제조한 술폰화 폴리에테르에테르케톤 SPEEK88을 중량비 1:2로 하여 DMSO에 용해시켰다.

[0178] 생성된 용액을 닥터 블레이드를 사용하여 평판 유리판 상에 캐스팅하고, 160 ℃에서 12 시간 동안 가열하여 술폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)의 자기 가교를 유도하였다. 이 후, 가교된 막 CP67을 수득하였다.

[0179] 실시예 2: 전도성 가교막 CP50의 제조

[0180] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가교막을 제조하되, SPAES90 및 SPEEK88의 중량비를 1:1로 하여 CP50을 수득

하였다.

[0181] 실시예 3: 전도성 가교막 CP33의 제조

[0182] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가교막을 제조하되, SPAES90 및 SPEEK88의 중량비를 2:1로 하여 CP33을 수득하였다.

[0183] 실시예 4: 전도성 가교막 CP25의 제조

[0184] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가교막을 제조하되, SPAES90 및 SPEEK88의 중량비를 3:1로 하여 CP25를 수득하였다.

[0185] 비교예 1: 전도성 가교막 CP100의 제조

[0186] 상기 제조예 2에서 제조한 SPEEK88을 DMSO에 용해시켰다. 생성된 용액을 닥터 블레이드를 사용하여 평판 유리판 상에 캐스팅하고, 160 ℃에서 12 시간 동안 가열하여 술폰화 폴리에테르에테르케톤의 자기 가교를 유도하였다. 이 후, 가교된 막 CP100을 수득하였다.

[0187] 비교예 2: SPEEK(Na^+)의 가교

[0188] 실시예 1과 동일한 방법으로 가교막을 제조하되, 술폰산기가 $-SO_3H$인 SPEEK 88 대신 술폰산 나트륨염 $-SO_3Na$ 형태의 SPEEK(Na^+)를 이용하였다.

[0189] 비교예 3: DMAc 용매에 의한 용액 제조

[0190] 실시예 1과 동일한 방법으로 가교막을 제조하되, 용매를 DMAc로 하였다.

[0191] 비교예 4: 140 ℃ 에서의 제조

[0192] 실시예 1과 동일한 방법으로 가교막을 제조하되, 가열 온도를 140 ℃로 하였다.

[0193] 시험예 1: 겔 분획 시험

[0194] 도 2는 좌측부터 비교예 2, 3, 4, 및 실시예 1을 통해 제조한 막을 겔 분획 시험을 통해 관찰한 것이다. 실시예 1의 막이 잘 유지된 것과 달리, 비교예 2 내지 4의 막은 용액에 용해되어 막이 유지되지 않았다. 이를 통해 SPEEK의 술폰산기가 염이 아닌 H+ 형태이고, 용매가 DMSO일 때 막이 잘 형성되는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 4의 겔 분획 시험 결과를 통해 160 ℃ 이상에서 가교가 더욱 용이하게 형성될 수 있음을 추측할 수 있다.

[0195] 비교예 5: 120 ℃ 에서의 제조

[0196] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 가열 온도를 120 ℃로 하였다.

[0197] 시험예 2: 겔 분획 시험

[0198] 도 3은 실시예 1 및 비교예 5를 통해 제조한 가교막을 겔 분획 시험을 통해 관찰한 것이다. 실시예 1의 가교막과 달리 비교예 5의 가교막은 용액에 완전히 용해되었으며, 이를 통해 120 ℃에서는 가교 구조가 도입되지 않았음을 알 수 있다.

[0199] 시험예 3: CP33의 FT-IR 스펙트럼

[0200] 도 4는 상기 SPAES90, CP100, CP33, 및 CP33 겔 분획 잔류물의 FT-IR 스펙트럼이다. CP33 겔-분획 잔류물의 FT-IR 스펙트럼에서 CP100에는 존재하지 않는 SPAES의 술폰 근처 페닐렌의 특징적인 피크가 관찰되었다. 이를 통해 CP33에서 SPAES 및 SPEEK가 모두 막의 가교구조를 형성하고 있음을 알 수 있다.

[0201] 시험예 4: 가교 밀도 평가

[0202] 도 5는 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 막의 겔-분획 시험 전후 디지털 이미지이며, 겔 분획 시험의 결과는 하기 표 1과 같다. 상기 겔 분획 시험으로부터, SPEEK 함량의 증가에 따라 가교 밀도가 증가하는 것으로 관찰되었다.

표 1

[0203]

	CP100	CP67	CP50	CP33	CP25
Weight percent of SPEEK(%)	100.00	67.00	50.00	33.33	25.00
Residual weight after gel-fraction test(%)	99.81	89.06	82.11	76.75	62.17

[0204] 시험예 5: 치수안정성 평가

[0205] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 가교막의 물 흡수 및 팽윤 비율을 측정하여 가교 구조가 치수안정성에 미치는 효과를 확인하였다(도 6). 예상한 바와 같이, SPEEK 함량이 증가함에 따라 가교 밀도가 증가하여 막의 수분 흡수값이 감소하였다. 막의 팽창비 거동은 물 흡수 거동과 유사하였으며, 이는 물에 의한 막의 부피 팽창은 친수성 그룹의 수화에 의해 직접 영향을 받기 때문이다.

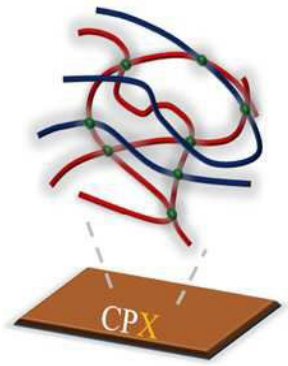
[0206] 시험예 6: 막 표면 평가

[0207] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 가교막의 형태는 SEM에 의해 조사되었다. 도 7은 각 샘플의 표면(좌) 및 단면(우)의 SEM 이미지이다. 모든 샘플에서 상분리 도메인을 관찰할 수 없었다. 그러나 CP33 및 CP25은 거친 표면을 갖는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 세척 과정에서의 과도한 팽창으로 인한 현상일 수 있다.

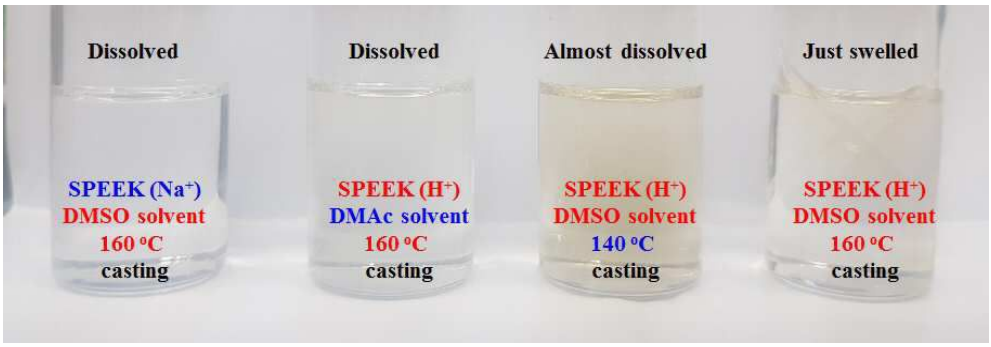
[0208] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해서 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 실시예에 한정되지 아니하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본원 발명의 요지를 벗어남이 없이 다양한 변형 실시가 가능함은 물론이다. 따라서, 본 발명의 범위는 위의 실시예에 국한해서 해석되어서는 안되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

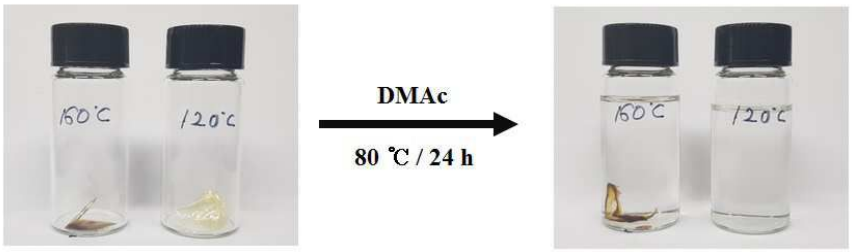
도면1



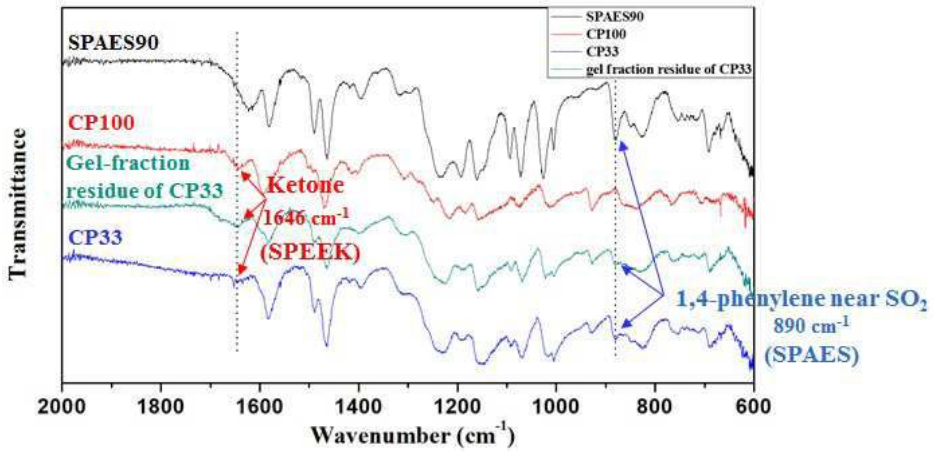
도면2



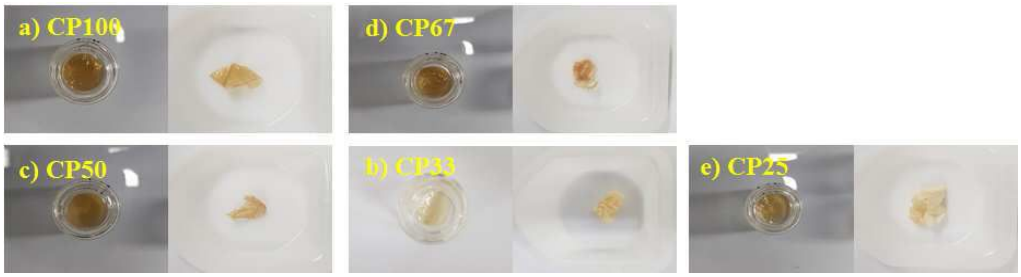
도면3



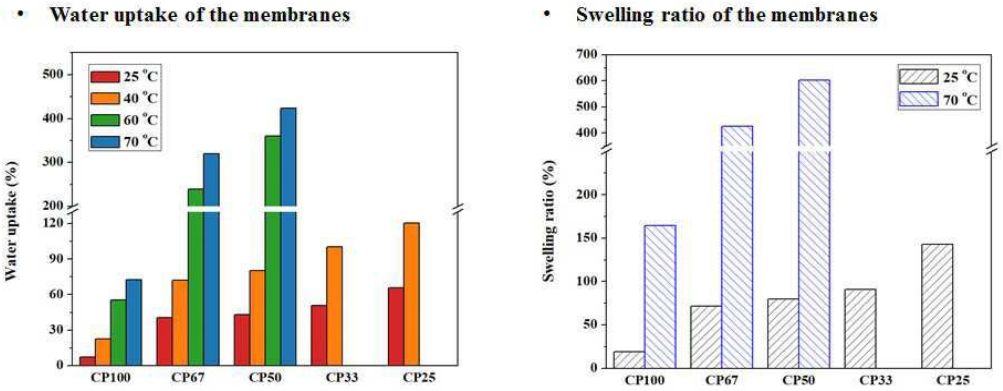
도면4



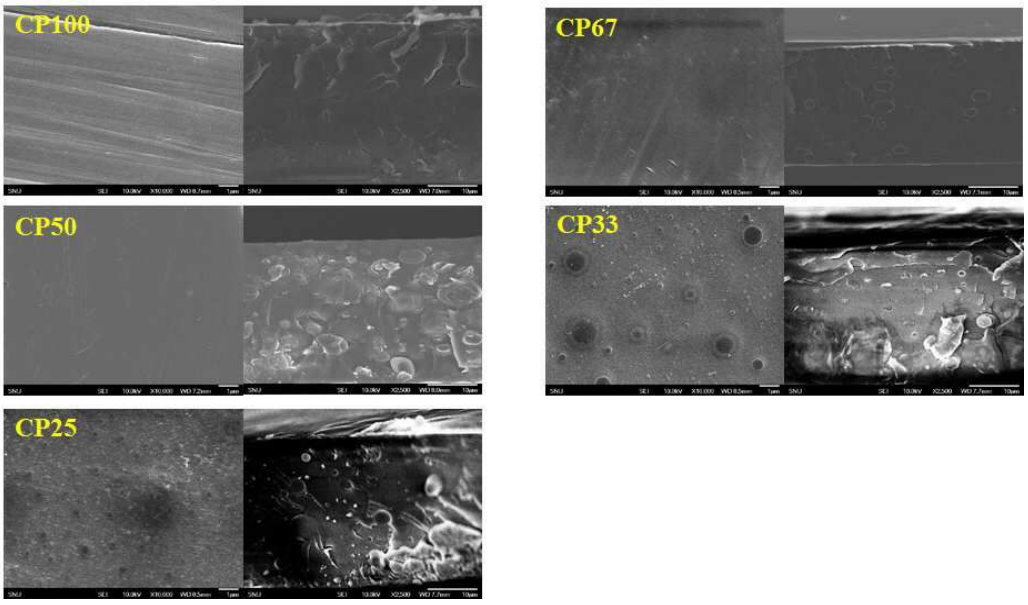
도면5



도면6


• Water uptake of the membranes
Water uptake (%)
25 °C
40 °C
60 °C
70 °C
CP100
CP67
CP50
CP33
CP25
• Swelling ratio of the membranes
Swelling ratio (%)
25 °C
70 °C
CP100
CP67
CP50
CP33
CP25

도면7


CP100
CP67
CP50
CP33
CP25