



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월29일
(11) 등록번호 10-1913037
(24) 등록일자 2018년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) C08K 5/28 (2006.01)
H01M 8/083 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2243 (2013.01)
B01D 71/68 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0068249
(22) 출원일자 2017년06월01일
심사청구일자 2017년06월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR101545229 B1*
KR1020130100760 A
KR1020150091914 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로 130번길 32, 20
3동 1101호
권소현
인천광역시 남구 한나루로478번길 10-4
(74) 대리인
차준용

전체 청구항 수 : 총 7 항

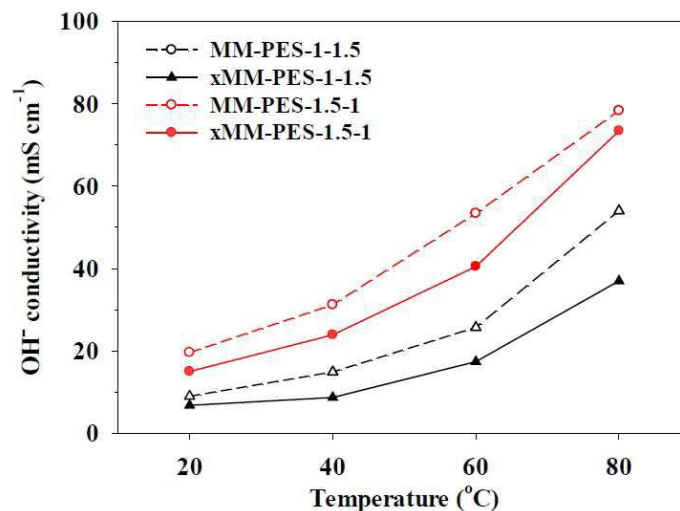
심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 메틸 모폴리늄을 가진 말단가교계 블록형 공중합체, 및 이를 이용한 음이온 교환막

(57) 요약

본 발명은 메틸 모폴리늄을 가진 말단가교계 블록형 공중합체, 및 이를 이용한 음이온 교환막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 메틸 모폴리늄을 전도기로 지닌 폴리(아릴렌 에터 술폰) 다중블록 공중합체(MM-PES)를 아지드 화합물을 가교제로 이용하여 당해 고분자 사슬의 말단에만 가교가 도입되게 함으로써(xMM-PES), 전도도 손실을 최소화하면서 열적, 기계적 및 화학적 안정성을 크게 증대시키고, 모폴리늄의 입체 구조에 기인하여 우수한 전도도를 추가적으로 확보하며, 물 흡수를 감소시키면서 물 보유 능력을 향상시킬 수 있는, 새로운 구조의 말단가교계 블록형 공중합체, 이의 알칼리 연료전지 음이온 교환막(AEM) 등으로의 용도, 및 간단한 열처리를 통해 이를 쉽게 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C02F 1/44 (2013.01)

C08J 5/2268 (2013.01)

C08K 5/28 (2013.01)

H01M 8/083 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2015M1A2A2058013

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 분자구조의 제어를 통한 고성능 음이온교환막 원천소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인천대학교

연구기간 2016.10.19 ~ 2017.10.18

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 5로 표시되는 메틸 모폴리늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에터 술폰) 다중블록 공중합체(MM-PES)가 가교된 고분자 막(xMM-PES)으로서,

상기 MM-PES가 하기 화학식 6으로 표시되는 아지드 화합물 가교제에 의해 가교된 것이며,

상기 가교는 MM-PES 고분자 사슬의 말단에만 도입되며,

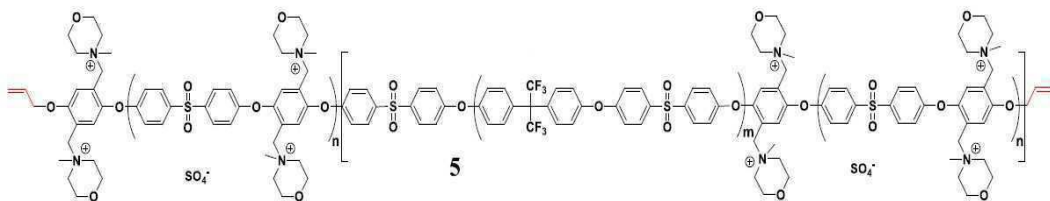
상기 xMM-PES는 n:m이 1.5:1인 고-친수성 조성을 갖고,

상기 아지드 화합물 가교제는 MM-PES 중량 기준 15 wt%의 양으로 사용되고,

상기 고분자막은 인장강도가 51MPa이며, 80℃에서 500시간 동안 처리한 후에도 본래의 외관 및 유연성을 유지하는 것을 특징으로 하는,

말단가교계 고분자 막:

[화학식 5]



[화학식 6]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 xMM-PES 중의 메틸 모폴리늄기가 전도기로 작용하는 것을 특징으로 하는,

말단가교계 고분자 막.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 xMM-PES는 부분적으로 수화된 조건에서 높은 전도도를 지니는 것으로,

상대 습도(RH) 95% 및 60~80℃에서 측정한 OH^- 전도도가, 가교되지 않은 MM-PES의 경우보다 더욱 높은 것을 특징으로 하는,
말단가교계 고분자 막.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 말단가교계 고분자 막은 음이온 교환막(AEM)으로 사용되는 것을 특징으로 하는,
말단가교계 고분자 막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 말단가교계 고분자 막은 알칼리 연료전지의 음이온 교환막(AEM)으로 사용되는 것을 특징으로 하는,
말단가교계 고분자 막.

청구항 9

제1항에 있어서,

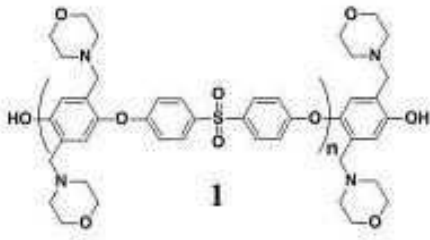
상기 말단가교계 고분자 막은 전기투석 및 정수필터를 비롯한 수처리 분야에 적용되는 것을 특징으로 하는,
말단가교계 고분자 막.

청구항 10

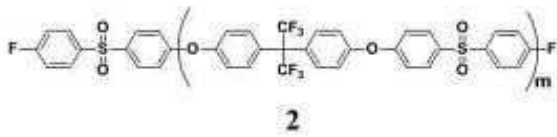
- a) 2,5-비스(모폴리노메틸)벤젠-1,4-디올 및 비스(4-플루오로페닐)술폰을 혼합하여 하기의 [화학식 1]을 제조하는 단계;
- b) 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)다이페닐 및 비스(4-플루오로페닐)술폰을 혼합하여 하기의 [화학식 2]를 제조하는 단계;
- c) n:m이 1.5:1이 되도록 [화학식 1] 및 [화학식 2]를 혼합하여 하기 [화학식 3]을 제조하는 단계;
- d) c)단계에서 제조된 화합물을 아릴 브로마이드(allyl bromide)를 이용하여 하기의 [화학식 4]를 제조하는 단계;
- e) 디메틸설페이트(dimethylsulfate)를 이용하여 하기 [화학식 5]를 제조하는 단계;
- f) 하기 화학식 5로 표시되는 메틸 모폴리늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에터 술폰) 다중블록 공중합체(MM-PES) 및 하기 화학식 6으로 표시되는 아지드 화합물 가교제 15wt%(MM-PES 대비)를 다이메틸포름아미드(DMF) 용매 중에서 혼합하여 용액을 얻은 후,
얻어진 용액을 필름 형태로 캐스팅 및 건조시킨 다음,

건조된 필름을 180℃에서 열처리하여 고분자를 가교시키는 것을 특징으로 하는,
말단가교계 고분자 막의 제조방법:

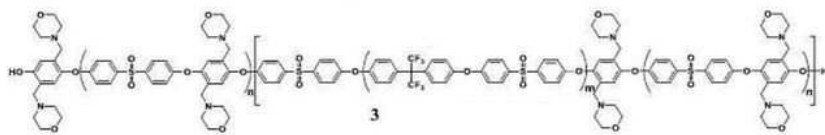
[화학식 1]



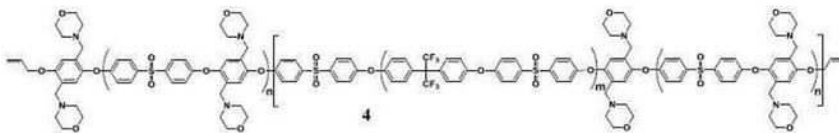
[화학식 2]



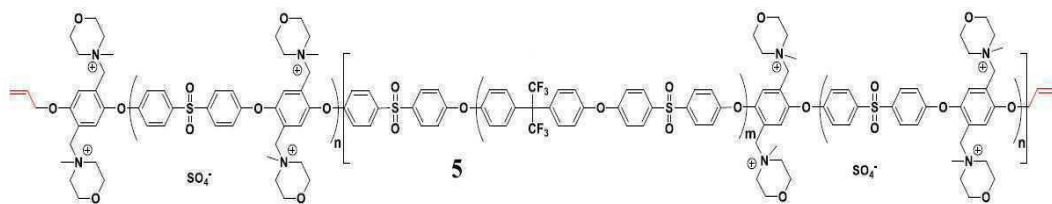
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메틸 모폴리늄을 가진 말단가교계 블록형 공중합체, 및 이를 이용한 음이온 교환막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 메틸 모폴리늄을 전도기로 지닌 폴리(아릴렌 에터 술폰) 다중블록 공중합체(MM-PES)를 아지드 화합물을 가교제로 이용하여 당해 고분자 사슬의 말단에만 가교가 도입되게 함으로써(xMM-PES), 전도도 손실을 최소화하면서 열적, 기계적 및 화학적 안정성을 크게 증대시키고, 모폴리늄의 입체 구조에 기인하여 우수한 전도도를 추가적으로 확보하며, 물 흡수를 감소시키면서 물 보유 능력을 향상시킬 수 있는, 새로운 구조의 말단가교계 블록형 공중합체, 이의 알칼리 연료전지 음이온 교환막(AEM) 등으로의 용도, 및 간단한 열처리를 통해 이를 쉽게 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 음이온 교환막(AEMs)은 연료전지, 전기투석 및 레독스 흐름전지와 같은 전기화학적 에너지 변환/저장 장치에의 적용 가능성으로 인해 지난 10년간 큰 관심을 모으고 있다. AEMs를 이러한 장치에 사용할 경우 비용을 감소시킬 수 있는바, 이는 알칼리 조건에서의 작동을 통해 비-귀금속 전극촉매를 사용할 수 있기 때문이다.

[0004] 그러나, 고도 알칼리(높은 pH) 작동 조건, 특히 높은 온도(> 80℃) 하에서 AEMs의 열악한 안정성은 이러한 기술의 성공적 도입에 제한이 되고 있다.

[0005] 이에, AEMs에서 고분자 백본 및 음이온(OH⁻) 전도성 그룹의 화학적 안정성 개선에 초점을 맞추어 최근 몇 년간 상당한 노력들이 있어 왔다. 폴리(아릴렌 에터 술폰), 폴리(페닐렌 옥사이드), 폴리(올레핀), 폴리(스타이렌) 및 폴리(페닐렌)를 포함한 다양한 고분자 백본 구조들이 AEMs로서 조사된 바 있다.

[0006] 그러나, 현재까지도 가장 유력한 고분자 구조에 대해서는 의견 일치를 보이지 못한 상황이다.

[0008] 가교는 AEMs 고분자 백본의 알칼리 안정성을 향상시켜 막의 장-기간 내구성을 확보할 수 있는 효율적인 수단이 될 수 있다.

[0009] 그러나, 대부분의 가교 시스템은 이온 전도도 감소를 필연적으로 수반하게 되는데, 이는 리지드한 3D-네트워크의 형성 및 이에 따른 낮은 물 흡수로 인해 가교 네트워크에 대한 이온 전도가 억제되기 때문이다.

[0010] 이에, 가교 네트워크에 따른 전도도 손실을 최소화하기 위한 대안으로, 블렌딩 또는 이온 전도체-매개 가교 등 몇몇 다른 접근법이 시도된 바 있다.

[0012] 한편, AEMs 전도성 그룹의 알칼리 안정성을 개선하기 위해, 다양한 연구들이 진행된 바 있다. 가장 일반적으로 사용되는 QA(4차 암모늄) 이외의 양이온들이 AEMs 내로 도입될 수 있는바, 이러한 예로는 이미다졸륨, 구아니디늄, 포스포늄, 술포늄 및 금속-기반 혼성 양이온 등을 들 수 있다.

[0013] 최근에는, 피페리디늄 및 모폴리늄과 같은 지방족 복소환 QA 양이온성 헤드 그룹이 가장 안정한 것으로 여겨지고 있는바, 이는 이들이 벌크한 구조를 지니기 때문이며, 이러한 벌크한 구조는 음이온-전도성 그룹이 결합된 고분자에 OH⁻가 접근하는 것을 방해하게 된다.

[0014] 이러한 전도체의 또 다른 장점은 향상된 이온 전도도인바, 이는 벌크한 구조에 기인한 이들의 높은 이온 해리 특성 때문이다.

[0015] 따라서, N-메틸 피페리디늄 및 N-메틸 모폴리늄 그룹으로 관능화된 고분자는 우수한 알칼리 안정성과 더불어 높은 OH⁻ 전도도를 나타낼 수 있다.

- [0017] 본 발명자들은 최근 신규한 양성자 교환막(PEMs)으로서 아지드를 이용한 말단가교계 술폰화 이오노머(이온-전도성 고분자)를 개발한 바 있다. 대부분의 가교 고분자 시스템과 달리, 이러한 술폰화 이오노머는 고분자 사슬의 말단에서만 가교되었다.
- [0018] 말단가교계 술폰화 폴리(아릴렌 에터 술폰)(sPESs)으로부터 제조된 막은 3-D 가교 네트워크의 형성을 최소화하여 가교 후에도 전도도 손실을 최소화할 수 있었으며, 대부분의 구조적 완전성이 그대로 유지되었다.
- [0019] 또한, 이러한 말단가교계 막은 유난히 높은 양성자 전도도, 특히 높은 온도 및/또는 부분적으로 수화된 RH(상대 습도) 조건에서 높은 양성자 전도도를 보였다. 이는 수열 에너지에 의해 유도된 고분자 백본의 구조적 재조직화에 따라 3-D 네트워크 내에 더욱 많은 물이 트랩되는, 특유의 말단가교계 시스템 형성으로 설명될 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0021] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1039089호

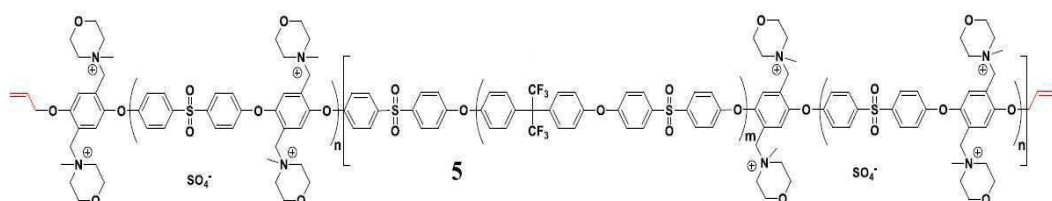
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0022] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, 별크한 모폴리늄 전도체 및 특유의 말단가교계 고분자 네트워크의 장점을 결합한, 말단가교계 메틸 모폴리늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에터 술폰)(xMM-PESs)과 이를 이용한 신규의 AEMs를 최초로 제공함을 기술적 과제로 한다.
- [0023] xMM-PESs로부터 제조된 가교 막은 우수한 열적, 기계적 및 화학적 안정성과 더불어 높은 이온 전도도를 나타내었는바, 특히 높은 온도 및 부분적으로 수화된 RH(상대 습도) 조건에서 이러한 장점들이 뚜렷하게 구현되었다.
- [0024] 또한, 본 발명자들은 가교가 고분자 막의 모폴로지, 물리적 특성, 이온 전도도 및 알칼리 안정성에 미치는 영향을 철저히 조사하였다.
- [0025] 이를 통해, 본 발명은 전도체로서 별크한 모폴리늄을 지닌 폴리(아릴렌 에터 술폰)에 말단가교를 적용하고, 이를 음이온 교환막의 용도로 활용한 최초의 예를 제시하고자 한다.

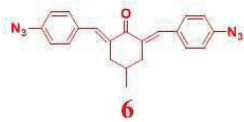
과제의 해결 수단

- [0027] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은
- [0028] 하기 화학식 5로 표시되는 메틸 모폴리늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에터 술폰) 다중블록 공중합체(MM-PES)가 가교된 고분자 막(xMM-PES)으로서,
- [0029] 상기 MM-PES가 하기 화학식 6으로 표시되는 아지드 화합물 가교제에 의해 가교된 것이며,
- [0030] 상기 가교는 MM-PES 고분자 사슬의 말단에만 도입되는 것을 특징으로 하는,
- [0031] 말단가교계 고분자 막을 제공한다.
- [0032] [화학식 5]



- [0033]
- [0034] (상기 화학식 5에서, n 및 m은 다중블록 공중합체의 반복단위로서 정수이며, n:m = 1:1.5~1.5:1의 범위이다)

[0035] [화학식 6]



[0036]

[0038] AEMFCs(음이온 교환막 연료전지)는 PEMFCs의 바람직한 대안으로서 현실화되고 있다. AEMs는 이러한 AEMFCs의 가장 중요한 구성요소로서, 높은 이온 전도도, 우수한 치수적, 기계적 및 알칼리 안정성이 요구된다. 다만 높은 전도도는 대개 열악한 치수적 및 기계적 안정성을 수반한다.

[0039] 이러한 문제를 극복하기 위해 고분자를 화학적 가교시키는 시도들이 있었지만, 가교는 가교 막의 소수성을 증가시켜 불가피하게 전도도를 유발한다.

[0040] 이에, 본 발명은 가교가 고분자 사슬의 말단에만 제한되어 전도도 손실이 최소화되면서도, 우수한 물리화학적 안정성을 함께 확보할 수 있는 새로운 구조의 말단가교계 고분자 막을 개발하였다.

[0042] 본 발명에 있어서, 상기 xMM-PES 중의 메틸 모폴리늄기는 전도기로 작용한다. 본 발명은 이러한 모폴리늄의 입체 구조에 기인하여 우수한 전도도를 추가적으로 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0044] 바람직한 일 구체예에서, 상기 xMM-PES는 n:m이 1.5:1인 고-친수성 조성을 갖는 것일 수 있다.

[0045] 이러한 고-친수성 조성 가교 막(xMM-PES-1.5-1)의 경우, 80℃에서 73.4 mS/cm에 이르는 높은 이온 전도도 및 26.1%에 이르는 낮은 물 흡수율이 얻어졌다. 또한 말단가교계 구조에 따른 향상된 물 보유 능력으로 인해, 95% 상대 습도 및 60℃가 넘는 온도 조건에서 비-가교 막(MM-PES-1.5-1)보다 높은 전도도를 나타내었다.

[0047] 상기 아지드 화합물 가교제는 MM-PES 중량 기준 10~20 wt% 정도의 양(예컨대, 15 wt%의 양)으로 사용될 수 있다.

[0048] 이처럼 아지드 화합물 가교제를 매개로 가교된 xMM-PES의 중량평균분자량(M_w)은 1,000~100,000 수준일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명에 따른 말단가교계 고분자 막은 음이온 교환막(AEM), 특히 알칼리 연료전지의 음이온 교환막(AEM)으로 매우 적합하게 사용될 수 있다.

[0051] 나아가, 전기투석 및 정수필터를 비롯한 수처리 분야 등의 요소로도 널리 적용될 수 있다.

[0053] 본 발명의 다른 측면에 따르면,

[0054] 말단가교계 고분자 막(xMM-PES)의 제조방법으로서,

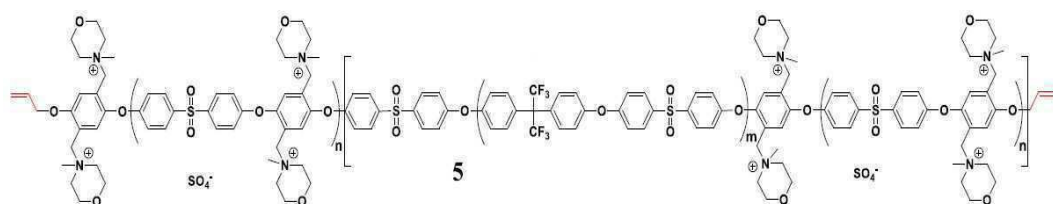
[0055] 하기 화학식 5로 표시되는 메틸 모폴리늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에터 술폰) 다중블록 공중합체(MM-PES) 및 하기 화학식 6으로 표시되는 아지드 화합물을 용매 중에서 혼합하여 용액을 얻은 후,

[0056] 얻어진 용액을 필름 형태로 캐스팅 및 건조시킨 다음,

[0057] 건조된 필름을 열처리하여 고분자를 가교시키는 것을 특징으로 하는,

[0058] 말단가교계 고분자 막의 제조방법이 제공된다.

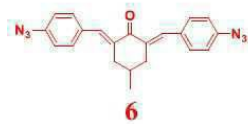
[0059] [화학식 5]



[0060]

[0061] (상기 화학식 5에서, n:m = 1:1.5 내지 1.5:1이다)

[0062] [화학식 6]



[0063]

[0065] 즉, 본 발명의 말단가교계 고분자 막은 간단한 열처리에 의해 합성될 수 있으며, 아지드를 이용한 열적 가교에 의해 서로 다른 친수성-소수성 조성을 지닌 말단가교계 xMM-PES들이 성공적으로 제조되었음을 실험을 통해 확인하였다.

[0067] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 용매로는 다이메틸포름아미드(DMF)를 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0069] 상기 열처리는 170~200℃에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 180℃에서 소정 시간 동안 열처리를 수행하도록 한다. 이러한 열처리를 통해 가교제인 아지드 화합물 양 말단 N₃에서 N₂가 빠지면서 MM-PES를 상호 연결하는 가교가 진행된다.

[0070] 또한, 경우에 따라서는 열처리 대신 동일한 가교 작용을 진행할 수 있는 자외선(UV) 처리를 수행할 수도 있다.

발명의 효과

[0072] 본 발명에 따른 말단가교계 고분자 막은 가교에 따른 전도도 감소를 최소화하면서도, 당해 막의 치수적, 열적, 기계적 및 화학적 안정성을 크게 증대시킬 수 있다.

[0073] 또한, 모폴리늄의 입체 구조에 기인하여 우수한 전도도를 추가적으로 확보할 수 있다.

[0074] 특히, 특히 높은 온도 및 부분적으로 수화된 RH(상대 습도) 조건에서 높은 이온 전도도 및 안정성을 유지할 수 있는 장점이 있다.

[0075] 또한, 물 흡수율을 크게 감소시켜 스웰링 현상을 효과적으로 방지하되, 물 보유 능력은 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0076] 또한, 본 발명에 따른 말단가교계 고분자 막은 용액-캐스팅 및 간단한 열처리에 의해 쉽게 합성될 수 있다.

[0077] 이를 통해, 본 발명에 따른 말단가교계 고분자 막은 음이온 교환막, 예를 들어 알칼리 연료전지의 음이온 교환막(AEM)으로 매우 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0079] 도 1은 CDCl₃에서 OH-말단 올리고머 1 (a); F-말단 올리고머 2 (b);의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 2는 CDCl₃에서 OH-PES 3 (a); CDCl₃에서 allyl-PES 4 (b); d₆-DMSO에서 allyl-MM-PES 5 (c);의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 3은 비-가교 MM-PES 및 가교 xMM-PES 막의 사진이다.

도 4는 비-가교 MM-PES 및 가교 xMM-PES 막의 AFM 이미지이다.

도 5는 MM-PES 및 xMM-PES 막의 SAXS 패턴이다.

도 6은 MM-PES 및 xMM-PES 막에 대한 전도도 vs. 온도 그래프이다.

도 7은 MM-PES, 가교 xMM-PES, 및 선택된 다른 암모늄- 및 이미다졸륨-관능화 AEMs의 80℃에서의 전도도를 λ 값(전도성 그룹 당 흡수된 물 분자)의 함수로 도시한 그래프이다.

도 8은 MM-PES 및 xMM-PES 막의 TGA 그래프이다.

도 9는 MM-PES 및 xMM-PES 막의 응력-변형 곡선이다.

도 10은 MM-PES 및 xMM-PES 막의 TGA 써모그램 (a); 막의 전체 물 함량 중 결합 수 및 자유 수의 상대 분율을

나타낸 그래프 (b);이다.

도 11은 MM-PES-1.5-1 및 가교 xMM-PES-1.5-1 막의 DSC 써모그램이다.

도 12는 MM-PES-1.5-1 및 xMM-PES-1.5-1 막에 대한, 95% RH에서의 전도도 vs. 온도 그래프 (a); 95% RH, 물(액체) 및 80℃ 조건에서 전도도를 비교한 그래프 (b);이다.

도 13은 60℃(a,b) 및 80℃(c,d)에서 500시간 동안 1 M NaOH로 알칼리 처리한 후, 비-가교 MM-PES-1.5-1(흑색) 및 가교 xMM-PES-1.5-1(적색) 막에 대한, 전도도 값 변화 (a,c); 전도도 잔존의 백분율 (b,d);을 나타낸 그래프이다.

도 14는 80℃에서 500시간 동안 1 M NaOH에 침지한 후, 비-가교 MM-PES-1.5-1 및 가교 xMM-PES-1.5-1 막의 사진이다.

도 15는 60℃(a,b) 및 80℃(c,d)에서 500시간 동안 1 M NaOH에 침지하기 전/후, 가교 xMM-PES-1.5-1 막 (a,c); 비-가교 MM-PES-1.5-1 막 (b,d);의 FT-IR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0082] 실시예

[0083] (1) 말단가교성 그룹을 지닌 메틸 모폴리늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에터 술폰) 다중블록 공중합체의 합성

[0084] 그림 1에 도시된 바에 따라, 가교성 그룹으로서 말단 알릴을 지닌 메틸 모폴리늄으로 관능화된 다중블록 폴리(아릴렌 에터 술폰) 5를 제조하였다.

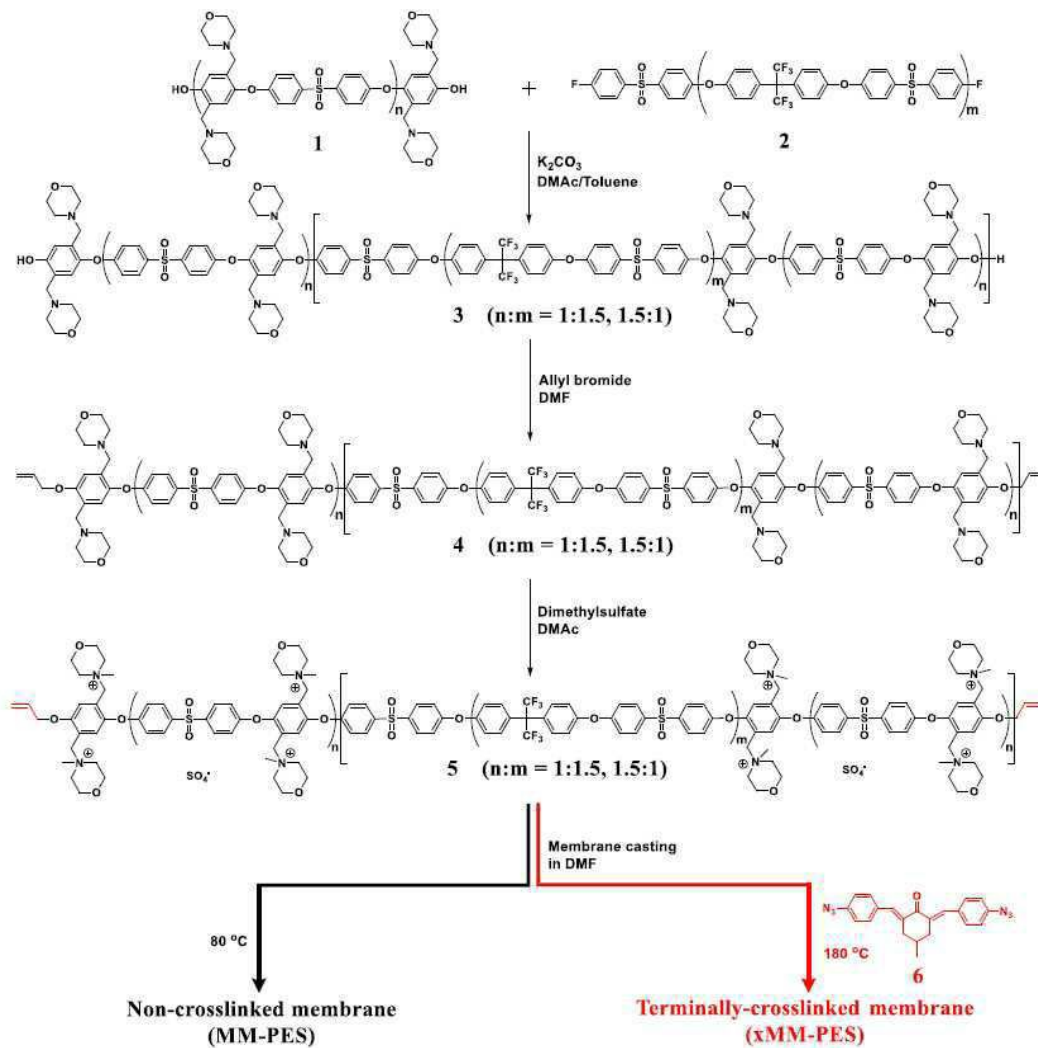
[0085] 먼저, M-OH 및 FPS 사이의 축합 중합에 의해 반복단위 11 및 21의 모폴린-함유 OH-말단 올리고머 1을 제조하였다(그림 2).

[0086] 6-FBPA와 FPS 모노머의 반응에 의해 반복단위 13의 F-말단 올리고머 2를 비슷한 방식으로 합성하였다(그림 2).

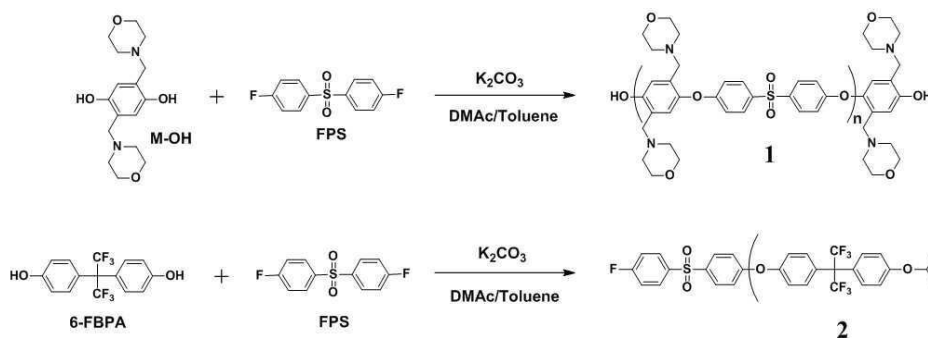
[0087] 각 올리고머(1 및 2)의 반복단위 수는 모노머 당량에 의해 조절하였다.

[0088] M-OH 모노머 및 FPS 모노머의 공급 비율을 각각 조절하여 OH-말단 올리고머 1의 반복단위 수(n)는 21로, F-말단 올리고머 2의 반복단위 수(m)는 13이 되도록 목표하였다.

[0089] [그림 1] 말단가교계 메틸 모폴리늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에터 술폰) 블록 공중합체 막(xMM-PESs) 및 비-가교 막(MM-PESs)의 합성 경로



[그림 2] OH-말단 올리고머 1 및 F-말단 올리고머 2의 합성 과정



^1H NMR 분광 분석을 사용하여, OH-말단 올리고머 1 및 F-말단 올리고머 2에서의 반복단위 수를 측정하였다(도 1).

고분자 사슬 말단에 위치한 H_8 (6.54 ppm)의 강도를 H_3 (7.13 ppm)의 강도와 비교한 결과, OH-말단 올리고머 1의 반복단위는 21 및 11로 결정되었다. 또한 말단 H_5 (7.18 ppm)의 강도를 H_2 (7.41 ppm)의 강도와 비교한 결과, F-말단 올리고머 2의 반복단위는 13으로 계산되었다.

이어서, OH-말단 올리고머 1 및 F-말단 올리고머 2 사이의 축합 중합에 의해, 1:1.5 및 1.5:1의 2가지 서로 다른 친수성(n):소수성(m) 조성을 지닌 다중블록 공중합체 3을 합성하였다(그림 1).

다소 과량의 OH-말단 매크로모노머 1을 사용하여, 추가적인 관능화에 이용될 수 있는 말단 하이드록시 그룹을

지닌 다중블록 공중합체를 얻었다.

[0100] ^1H NMR 스펙트럼 결과, 2가지 친수성 및 소수성 올리고머 블록에 상응하는 모든 특징적인 피크들이 나타났는바, OH-말단 다중블록 공중합체(OH-PES) 3의 구조가 확인되었다(도 2a).

[0101] H_8 에 대한 H_5 의 적분 비율을 비교한 결과, 1:1.5 및 1.5:1(친수성:소수성)의 조성을 지닌 것으로 확인되었으며, 각 고분자를 OH-PES-1-1.5 및 OH-PES-1.5-1로 명명하였다. 2가지 고분자 3은 높은 분자량($M_n > 46 \text{ kDa}$, GPC에 의해 확인)을 나타내었는바, 이는 다중블록 구조의 형성을 뒷받침해주는 것이다.

[0103] 고분자 3에서 말단 하이드록실의 추가적인 알킬화에 의해 allyl-PES 4를 생산한 후, 메틸화한 결과, 2가지 서로 다른 친수성-소수성 조성(allyl-MM-PES-1-1.5 및 allyl-MM-PES-1.5-1)의 allyl-말단 메틸 모폴리늄으로 관능화된 PES 다중블록 공중합체 5를 수득할 수 있었다(그림 1).

[0104] ^1H NMR 스펙트럼 결과, 5.4~5.3 ppm 및 4.55 ppm에서 allyl-PES 4의 특징적인 알릴 피크가 나타났다(도 2b).

[0105] 또한, 모폴린 그룹의 메틸화에 의해 새로운 피크(H_{11})가 나타나고, 인접 피크(H_4 , H_5 및 H_6)가 모두 다운필드로 이동하였는바, 이는 모폴리늄 그룹의 증대된 음전기 특성에 기인한 것으로, allyl-MM-PES 5에서 메틸 모폴리늄 그룹으로의 완전한 변환이 일어났음을 확인시켜주는 것이다.

[0107] (2) 말단가교계 MM-PES 막의 제조

[0108] allyl-말단 MM-PESs 5 및 가교제로 비스(아릴 아지드) 6을 사용하여, 2가지 서로 다른 친수성-소수성 조성을 지닌 말단가교계 메틸 모폴리늄으로 관능화된 PES 막(xMM-PES-1-1.5 및 xMM-PES-1.5-1)을 제조하였다.

[0109] 필름 캐스팅 중 아지드 가교제 6을 첨가한 것으로 제외하고는 동일한 방법을 통해, 비-가교 메틸 모폴리늄으로 관능화된 PES 막(MM-PES-1-1.5 및 MM-PES-1.5-1)을 제조하여 비교 대상으로 삼았다(그림 1).

[0111] 구체적으로, 모든 막은 상응하는 고분자를 포함하는 DMF 용액으로 용액-캐스팅 방법을 이용해 제조하였고, 필름 두께는 닥터 블레이드 기술을 이용해 조절하였다.

[0112] 모폴리늄으로 관능화된 PES 블록 공중합체(10%, w/v)의 교반된 DMF 용액에 2,6-비스(4-아지도벤질리텐)-4-메틸-사이클로헥산온(15 wt%, 고분자 5 대비)을 첨가하여, 말단가교 MM-PES(xMM-PES) 막을 수득하였다.

[0113] 이어서, 용액을 깨끗한 유리 플레이트 상에 붓고, 필름을 캐스팅 및 진공 오븐에서 80°C 로 12시간 동안 건조시켰다.

[0114] 이어서, 필름을 진공 오븐에서 180°C 로 12시간 동안 더 열적으로 처리하였다.

[0115] 탈이온수에 침지하여 막을 벗겨내고, 얻어진 막을 밀폐 용기 내에서 실온으로 48시간 동안 1M NaOH에 침지하여 OH^- 형태 막을 수득하였다.

[0116] 측정에 앞서, 얻어진 막을 탈이온수에서 24시간 동안 세척 및 침지하였다.

[0118] **실험예**

[0119] (1) 말단가교계 MM-PES 막의 성질 분석

[0120] 투명하고 플렉서블한 가교 막(xMM-PESs)이 수득되었고(도 3), 이들은 DMF, DMSO 및 DMAc 비롯한 대부분의 유기 용매에 용해되지 않았다. 반면 비-가교 막(MM-PESs)은 이러한 용매에 쉽게 용해되었다(표 1).

[0122] 겔 분율(가교밀도의 간접적인 측정 도구) 측정 결과, 높은 가교밀도를 나타내었는바, 이는 PES 고분자의 말단에 서만 가교가 일어나는 가교 후에도 xMM-PES 막에 높은 가교도가 부여됨을 의미한다(표 1).

[0123] [표 1] 비-가교 MM-PES 및 가교 xMM-PES 막의 용해도 및 겔 분율 데이터

Membrane	Solubility			Gel fraction (%)
	DMF	DMSO	DMAc	
MM-PES-1-1.5	O	O	O	NA
xMM-PES-1-1.5	X	X	X	82.5
MM-PES-1.5-1	O	O	O	NA
xMM-PES-1.5-1	X	X	X	97.9

(O : soluble, X: insoluble)

[0124]

[0126] (2) 모폴로지 분석

[0127] 가교 xMM-PES 막(xMM-PES-1-1.5 및 xMM-PES-1.5-1) 및 비-가교 MM-PES 막(MM-PES-1-1.5 및 MM-PES-1.5-1)의 탭핑 모드 원자력 현미경(TM-AFM) 이미지를 20℃에서 수집하였다(도 4).

[0128] 모든 4가지 막에 대해, 친수성(어두운 영역) 및 소수성(밝은 영역) 블록 사이에 상 분리가 잘 관찰되었는바, 이는 블록 이오노머의 전형적인 현상으로, 가교 후에도 블록 공중합체의 상 분리 모폴로지가 유지됨을 의미한다.

[0129] 예상대로, 가교 막(xMM-PESs)은 고밀도로 패킹된 가교 네트워크로 인해 비-가교 막(MM-PESs)보다 더 좁은 친수성 채널을 나타내었다.

[0130] 또한, 높은 친수성 블록 조성을 지닌 MM-PES-1.5-1 및 그 가교 막(xMM-PES-1.5-1)이 MM-PES-1-1.5 및 xMM-PES-1-1.5 막보다 더 큰 친수성 이온 전도성 채널을 나타내었는바, 더 높은 전도도를 제공할 수 있다.

[0132] 4가지 막의 추가적인 모폴로지 조사를 위해, SAXS 측정을 수행하였다(도 5).

[0133] 1차 산란 피크로부터 계산된 이온 도메인 간격 결과를 표 2에 나타내었다.

[0134] 가교 xMM-PES 막에서 더욱 뚜렷한 산란 피크가 관찰되었는바, 이는 말단가교에 의해 고분자 사슬의 패킹이 향상되었기 때문이다(즉, 향상된 결정화도).

[0136] 또한, 가교 xMM-PES 막은 비-가교 MM-PES 막보다 고분자 사슬간에 더 작은 구역간(d -) 간격을 나타내었는바, 이는 더 작은 자유 부피 및 이에 따른 더 낮은 전도도와 관련된다.

[0137] 한편, 높은 친수성 조성의 막은 더 큰 d -간격(27.6 및 26.0 nm: MM-PES-1-1.5 및 xMM-PES-1-1.5 각각, 58.5 및 35.3 nm: MM-PES-1.5-1 및 xMM-PES-1.5-1 각각)을 나타내었는바, 이는 전도도의 증가를 의미한다.

[0138] [표 2] SAXS 데이터로부터 계산된 MM-PES 및 xMM-PES 막의 산란 벡터와 이온 도메인 간격(d -spacing)

Membrane	scattering vector (nm^{-1})	d -spacing (nm)
MM-PES-1-1.5	0.23	27.6
xMM-PES-1-1.5	0.24	26.0
MM-PES-1.5-1	0.11	58.8
xMM-PES-1.5-1	0.18	35.3

[0139]

[0141] (3) IEC 및 하이드록시드 전도도 분석

[0142] IEC는 이온 전도도와 관련이 깊으며, 대부분의 경우 IEC 값이 높을수록 전도도가 향상된다.

[0143] 4가지 막(비-가교 MM-PES-1-1.5 및 MM-PES-1.5-1, 가교 xMM-PES-1-1.5 및 x-MM-PES-1.5-1)에 대해, 역-적정 방법으로 IEC 값을 측정하였다(표 3).

[0144] 관능화도를 이용해 이론적인 IEC 값을 계산한 결과, 실험적인 IEC 값과 잘 일치하였다.

[0145] 비-가교 메틸 모폴리뉴으로 관능화된 PES 막(MM-PESs)의 IEC는 1.12 meq/g(MM-PES-1-1.5) 및 1.43 meq/g(MM-

PES-1.5-1)이었다.

[0146] 가교 xMM-PES 막의 경우 다소 낮은 값(1.09 meq/g: xMM-PES-1-1.5, 1.42 meq/g: xMM-PES-1.5-1)이 관찰되었는 바, 이는 가교 고분자 구조 내 가교제의 존재에 따라 이온 농도가 희석되었기 때문으로 여겨진다.

[0147] [표 3] 비-가교 MM-PES 및 가교 xMM-PES 막의 IEC 및 전도도 데이터

	IEC (meq g ⁻¹)		OH ⁻ conductivity (mS cm ⁻¹)			
	Calculated	Measured	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
MM-PES-1-1.5	1.12	1.45	9.0	14.9	25.7	54.0
xMM-PES-1-1.5	1.09	1.22	6.8	8.7	17.4	37.0
MM-PES-1.5-1	1.43	1.69	19.6	31.2	53.4	78.3
xMM-PES-1.5-1	1.42	1.40	15.0	23.9	40.5	73.4

[0148]

[0150] 온도 범위 20~80℃의 물(액체)에서 모든 4가지 막의 하이드록시드 전도도를 측정하였다(도 6 및 표 3).

[0151] 2가지 서로 다른 친수성-소수성 조성의 메틸 모폴리늄으로 관능화된 PES 막(MM-PES-1-1.5 및 MM-PES-1.5-1)은 상대적으로 낮은 IEC 값(1.45 meq g⁻¹)과 함께 합리적으로 높은 전도도를 나타내었다(20℃에서 9.0 mS cm⁻¹, 80℃에서 54.0 mS cm⁻¹ 이상).

[0152] 블록 구조에 기인한 친수성 및 소수성 집합체 사이의 상 분리와 벌크한 모폴리늄 양이온에서 유래된 OH⁻ 이온의 용이한 해리는 효율적인 이온 수송 경로를 제공할 수 있고, 그 결과 MM-PES 막에 대해 상대적으로 낮은 IEC 값에서도 높은 전도도를 부여할 수 있다.

[0153] 또한, 높은 친수성 조성의 막(MM-PES-1.5-1 및 xMM-PES-1.5.1)이 예상대로 MM-PES-1-1.5 및 xMM-PES-1-1.5보다 온도에 따라 더 높은 전도도를 나타내었고, 가교에 의해 전도도는 감소하였다.

[0154] IEC 및 전도도 경향 모두 AFM 및 XRD로부터 확보한 모폴로지 분석 결과와 일치하였다.

[0155] 그러나, 전도도 감소에도 불구하고, 전도도 손실 폭이 크지 않다는 점에 주목해야 하며, 이는 본 발명 특유의 말단가교 시스템에 의해 가교 네트워크의 형성이 최소화되었기 때문이다.

[0156] 특히, 높은 친수성 조성의 가교 막(xMM-PES-1.5-1)은 60℃ 이상에서 전도도가 빠르게 증가하고, 80℃에서 비-가교 막(MM-PES-1.5-1: 78.3 mS/cm)과 거의 비슷한 전도도(73.4 mS/cm)를 나타내었다.

[0157] 또한, 높은 친수성 조성의 말단가교계 막은 온도에 대해 높은 의존성을 보인다.

[0158] 가교 막에서 수열 에너지에 의해 유도된 구조적 재조직화에 의해 상 분리가 일어나고, 증가된 온도에서 이온 전도에 대한 높은 활성화 에너지를 극복하도록 촉진한 것으로 여겨진다.

[0160] (4) 물 흡수 및 스웰링 특성 분석

[0161] 4가지 막(비-가교 MM-PES-1-1.5, MM-PES-1.5-1, 및 가교 xMM-PES-1-1.5, xMM-PES-1.5-1)의 물 흡수를 20 및 80℃에서 측정하였다(표 4).

[0162] 가교 막은 그들의 비-가교 형태보다 훨씬 낮은 물 흡수 값을 나타내었는바, 이는 가교 네트워크가 물 흡수를 억제했기 때문이다.

[0163] MM-PES-1.5-1의 경우, 친수성 조성 증가에 따라 낮은 온도 및 높은 온도 모두에서 MM-PES-1-1.5 대비 물 흡수가 급격하게 증가한 반면, 그 가교 형태(xMM-PES-1.5-1)의 경우 더 낮은 친수성 조성의 가교 막(xMM-PES-1-1.5) 대비 물 흡수가 유의적으로 증가하지 않았다.

[0164] 말단가교계 메틸 모폴리늄으로 관능화된 PES 막(xMM-PESs)은 (특히 높은 온도(80℃)에서) 높은 전도도 및 매우 낮은 물 흡수 값을 나타내었는바, 이는 본 발명의 말단가교가 이온 전도도의 희생 없이 물 스웰링을 완하시키는 데 효율적임을 의미한다.

[0165] 따라서, 본 발명의 말단가교계 메틸 모폴리늄으로 관능화된 PES 막(xMM-PESs)은 AEMFC에 적용하기 위한 이상적

인 후보가 될 수 있다.

특히, 높은 친수성 조성의 xMM-PES-1.5-1은 80℃에서 73.4 mS/cm에 이르는 높은 전도도와 26.1%에 이르는 낮은 물 흡수율을 나타내었다.

[표 4] MM-PES 및 xMM-PES 막의 물 흡수, 스웰링 비율 및 λ 값

Membrane	Water uptake (%)		Swelling ratio (%)				λ	
			Δt		Δl			
	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C
MM-PES-1-1.5	12.6	21.4	8.2	12.6	3.4	7.4	4.8	8.2
xMM-PES-1-1.5	8.5	13.6	5.1	7.8	3.3	6.8	3.9	6.2
MM-PES-1.5-1	48.5	80.9	23.8	33.3	13.0	25.0	15.9	26.6
xMM-PES-1.5-1	22.5	26.1	11.4	23.5	10.0	12.8	8.9	10.3

또한, 하이드록시드 전도체(메틸 모폴리늄 그룹) 부분 당 흡수된 물 분자의 수, 즉 λ 값을 80℃에서 계산하였다(표 4).

본 발명의 말단가교계 xMM-PESs(1.1 및 1.4 meq g⁻¹ 사이)의 값을 비슷한 IEC 값을 갖는 전형적인 4차 암모늄-및 이미다졸륨-관능화 AEMs의 값과 비교하였다.

도 7에서 보듯이, 본 발명의 말단가교계 xMM-PES 막은 주어진 λ 값에서 전형적인 AEMs보다 훨씬 더 높은 하이드록시드 전도도를 나타내었는바, 이는 말단가교계 AEMs가 물이 OH⁻ 수송을 촉진하는데 효율적으로 활용될 수 있음을 의미한다.

이러한 결과는 본 발명의 말단가교계 막이 낮은 물 흡수 값에 불구하고 높은 전도도를 보이는 이유를 명확하게 설명해 준다.

또한, 본 발명의 말단가교계 막(xMM-PESs)은 높은 온도(80℃)에서도 in-plane(Δl) 및 through plane(Δt) 방향 모두에서 매우 낮은 스웰링 거동을 나타내었는바(표 4), 이는 말단가교계 시스템의 높은 치수 안정성을 의미한다.

(5) 열적 및 기계적 안정성 분석

TGA 기술을 이용해, 4가지 막의 열적 안정성을 그들의 하이드록시드 형태에서 평가하였다(도 8).

약 6%에 이르는 초기 중량 손실은 주로 막에 함유된 물이 증발되었기 때문으로 여겨진다.

이어서, 각각의 막은 2-단계 중량 손실 거동을 나타내었다.

187~195℃(MM-PESs) 및 228~261℃(xMM-PESs)에서 시작하는 중량 손실은 모폴리늄 그룹의 분해 때문이며, 375~410℃(MM-PESs) 및 390~420℃(xMM-PESs)에서 시작하는 중량 손실은 고분자 백본의 열화에 기인한다.

가교 막(xMM-PESs)이 비-가교 막보다 전도성 그룹 및 고분자 주사슬 모두 더 높은 온도에서 열화되었는바, 이는 가교 막의 열적 안정성이 증가되었음을 의미한다.

또한, AEMs는 연료전지가 작동하는 조건에 견딜 수 있는 기계적 강도를 보유해야 한다.

이에, 50% RH에서 4가지 막의 기계적 특성을 측정하였다.

가교가 기계적 특성에 영향을 미쳤으며, 가교에 의해 고분자 사슬 사이의 상호작용이 향상되어 인장강도 및 영률(Young's modulus)이 증가하였다(도 9 및 표 5).

이러한 결과는 말단가교가 상응하는 막의 기계적 특성 또한 향상시킴을 의미한다.

[0188] [표 5] MM-PES 및 xMM-PES 막의 기계적 특성

Membrane	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (GPa)
MM-PES-1-1.5	32.5	4.5	0.9
xMM-PES-1-1.5	41.8	3.4	1.4
MM-PES-1.5-1	38.9	4.9	1.4
xMM-PES-1.5-1	51.0	3.9	1.7

[0189]

[0191] (6) 물 상태 분석

[0192] 말단가교계 네트워크는 고분자 사슬 사이의 물 보유 및 그 능력 증가에도 기여한다. 따라서 낮은 RH 조건에서도 향상된 전도도를 확보할 수 있다.

[0193] 연료전지에의 적용을 위해, 부분적으로 수화된 RH 조건 하에서 높은 전도도를 구현하는 것이 특히 중요한바, 많은 경우 이오노머(AEMs 또는 PEMs)가 가스 연료전지 등 전지 내로 운반된 수증기를 통해서만 수화되기 때문이다.

[0194] 서로 다른 친수성-소수성 조성을 지닌 2가지 가교 xMM-PES 막(xMM-PES-1-1.5 및 xMM-PES-1.5-1)의 TGA 써모그램을 측정하여, 막에서 물의 상태를 조사하였다. 또한 2가지 샘플의 값을 그들의 비-가교 막(MM-PES-1-1.5 및 MM-PES-1.5-1)의 경우와 비교하였다(도 10). TGA에 기초한 물 분자의 특성 분석은 샘플간 비교에 제한하고, 정량적 분석은 배제하였다.

[0195] 도 10a 및 도 10b는 가교 xMM-PES 막 및 비-가교 MM-PES 막의 전체 물 함량을 보여준다.

[0196] 비-가교 막의 경우 그 값은 2.5 wt%(MM-PES-1-1.5) 및 6.0 wt%(MM-PES-1.5-1)였고, 가교 막(2.4 wt%: xMM-PES-1-1.5, 5.1 wt%: xMM-PES-1.5-1)의 경우 약간 더 낮은 값을 나타내었다.

[0197] 또한, TGA 그래프로부터 막의 전체 물 함량 중 '자유 수(Free water)'에 대한 '결합 수(Bound water)'의 상대 분율을 분석하였다(도 10b).

[0198] TGA 그래프에서 초기 중량 손실(약 6%)로부터 전체 물 함량을 계산하였다.

[0199] 100℃ 이하에서의 중량 손실은 이온 전도체와 상호작용하지 않는 '자유 수' 때문이며, 비-가교 MM-PES 막에서 그 값은 전체 물 함량 중 64.9%(MM-PES-1-1.5) 및 85.5%(MM-PES-1.5-1)였다.

[0200] 한편, 100℃ 이상에서의 중량 손실은 전도체와의 상호작용을 통해 잘 결합된 '결합 수'에 해당하며, 그 값은 35.1%(MM-PES-1-1.5) 및 14.5%(MM-PES-1.5-1)였다.

[0201] 말단가교 후 '자유 수'의 상대 분율이 감소하고, 그 결과 '결합 수'의 양이 증가하였음에 주목할 필요가 있는바(도 10b), 이는 본 발명의 말단가교가 고분자 네트워크 내에 물을 효율적으로 유지할 수 있음을 의미한다.

[0202] 친수성 단위가 증가함에 따라 가교 막의 물 보유 능력은 더욱 향상되었는바, 이는 xMM-PES-1.5-1의 경우가 xMM-PES-1-1.5의 경우보다 결합 수의 양 증가 폭이 훨씬 더 크기 때문이다(35.1% → 36.4%: xMM-PES-1-1.5, 14.5% → 29.2%: xMM-PES-1.5-1).

[0204] 또한, 높은 친수성 조성의 가교 막(xMM-PES-1.5-1)에 대해 DSC 분석을 수행하여, 말단가교가 물 보유 능력 향상에 미치는 영향을 추가적으로 조사하고, 그 결과를 비-가교 막(MM-PES-1.5-1)과 비교하였다(도 11).

[0205] 일반적으로, 고분자 막에 존재하는 물의 상태는 '자유 수(Free water)', '동결 결합 수(Freezing bound water)' 및 '비-동결 결합 수(Non-freezing bound water)'의 3가지 유형으로 분류될 수 있다.

[0206] 고분자 사슬에 존재하는 이온 전도체에 강하게 결합된 물 분자를 '비-동결 결합 수(Non-freezing bound water)'로 정의하며, 그 상 전이 피크는 DSC에 의해 탐지할 수 없다.

[0207] 0℃ 이하에서 상 전이를 보이는 것은 '자유 수' 및 '동결 결합 수(또는 느슨한 결합 수)'이다.

[0208] 비-가교 막(MM-PES-1.5-1) 및 그 가교 막(xMM-PES-1.5-1) 모두, 그들의 완전 수화된 상태에서, 약 0℃에서 물

이 녹아 상 전이 피크(T_m)를 나타내었고, 0℃ 아래에서 물이 결정화되어 피크(T_{c1} , T_{c2})를 나타내었다. 이때 T_{c1} 은 '자유 수'에 대한 결정화 온도, T_{c2} 는 '동결 결합 수'에 대한 결정화 온도이다.

[0209] 가교 xMM-PES-1.5-1 막의 경우, T_{c1} (-9.4℃) 및 T_{c2} (-22.8℃) 모두가 비-가교 막(MM-PES-1.5-1: T_{c1} -7.1℃, T_{c2} -9.1℃)의 경우보다 더 낮은 온도에서 관찰되었다.

[0210] 또한, DSC 그래프로부터 확보한 흡열 용융 피크(용융 엔탈피, ΔH_m) 영역으로부터 '자유 수' 및 '동결 결합 수'의 양을 계산하였다.

[0211] '자유 수' 및 '동결 결합 수'를 구별하기 어려웠으나, 이들 2가지 물 상태에 상응하는 피크가 일반적으로 오버랩되기 때문이다. 따라서 계산을 위해 '자유 수' 및 '동결 결합 수' 모두를 '동결 수(Freezing water)'로 간주하였다.

[0212] 이어서, 전체 물 함량 및 '동결 수' 함량의 차이에 의해 '비-동결 결합 수'의 양을 계산하고, 전술한 바와 같은 물 흡수 분석으로부터 전체 물 함량을 측정하였다.

[0213] 그 결과를 표 6에 요약하였는바, 다시 한번 가교 xMM-PES-1.5-1 막(44.0%)이 비-가교 막(MM-PES-1.5-1: 32.2%)보다 잘 결합된 물의 비율이 훨씬 더 높게 나타났다.

[0214] DSC 결과는 TGA 분석 결과와 일치하였다. 말단가교계 구조 형성에 의해 물 보유 능력이 증가하여 가교 네트워크 내에 더욱 많은 물이 트랩됨이 확인되었는바, 이는 가교 막의 경우 부분적으로 수화된 낮은 RH 조건 하에서 더 높은 전도도를 제공할 수 있음을 시사해 주는 것이다.

[0215] [표 6] MM-PES-1.5-1 및 xMM-PES-1.5-1 막에서 각 물 상태의 물 함량 및 분율 분석

Membrane	Water content (%)			Ratio (%)	
	Total	Freezing	Bound	[Freezing]/[Total]	[Bound]/[Total]
MM-PES-1.5-1	45.8	32.9	15.6	67.8	32.2
xMM-PES-1.5-1	22.5	12.6	9.9	56.0	44.0

[0216]

[0218] (7) 부분적으로 수화된 상대 습도 조건 하에서의 하이드록시드 전도도 분석

[0219] 전체 물 함량 중 높은 분율의 '결합 수'를 지닌 경우, 낮은 습도에서의 이온 전도 특성을 조사하기 위해, 가교 xMM-PES-1.5-1 막의 OH⁻ 전도도를 95% RH 및 20~80℃ 온도 조건에서 측정하고, 그 결과를 비-가교 막(MM-PES-1.5-1)의 경우와 비교하였다(도 12 및 표 7).

[0220] [표 7] RH 95% 조건 및 물(액체)에서 MM-PES-1.5-1 및 xMM-PES-1.5-1 막의 전도도

Membrane	OH ⁻ conductivity (mS cm ⁻¹)				
	95% RH				In water at 80℃
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	
MM-PES-1.5-1	9.5	12.8	14.8	14.8	78.3
xMM-PES-1.5-1	9.5	12.8	18.3	19.6	73.4

[0221]

[0223] 2개 막의 전도도는 40℃까지는 동일한 반면(20℃에서 9.5 mS/cm, 40℃에서 12.8 mS/cm), 60℃ 이상에서는 더 높은 결합 수 분율을 지닌 가교 막(xMM-PES-1.5-1)이 비-가교 막(MM-PES-1.5-1)을 능가하였다.

[0224] 말단가교에 기인한 향상된 물 보유 능력(TGA 및 DSC 데이터에 의해 확인)과 열적으로 유도된 구조적 재조직화의 영향이 결합되어, 가교 xMM-PES-1.5-1 고분자가 증가된 온도, 부분적으로 수화된 95% RH 조건에서 높은 전도도를 나타낸 것이다.

[0226] (8) 알칼리 안정성 분석

[0227] 우수한 치수적, 열적 및 기계적 안정성과 더불어, 본 발명에 따른 높은 친수성 조성의 말단가교계 막(xMM-PES-

1.5-1)이 알칼리 용액에 대해 장-기간 내구성을 지니는지를 조사하였다. 구체적으로 막을 60℃ 및 80℃에서 500시간 동안 1M NaOH 용액에 침지 전/도중/후의 전도도를 측정하고, 그 결과를 비-가교 막(MM-PES-1.5-1)의 경우와 비교하였다. 전도도 변화를 20℃에서 매 48시간마다 측정하였다(도 13).

[0228] 비-가교 MM-PES-1.5-1 막의 경우 60℃에서 유지한 후 전도도가 빠르게 감소하였고, 더 높은 온도(80℃)에서는 이러한 감소가 더욱 심해졌다. 이러한 막은 60℃에서 500시간 동안 저장한 후 약 71.4%의 전도도 손실이 나타났고, 80℃에서 400시간 동안 저장한 후에는 심지어 막이 조각으로 부서졌다(도 14).

[0229] 반면, 가교 막(xMM-PES-1.5-1)의 경우 훨씬 적은 전도도 손실이 관찰되었다.

[0230] 500시간 후에도 그 원래 전도도 대비 단지 13.9%(60℃ 저장) 및 32.2%(80℃ 저장)의 전도도 감소만 발생하였는 바(도 13), 이는 말단가교가 상응하는 막의 화학적 안정성도 향상시킴을 의미한다.

[0231] 또한, 가교 xMM-PES-1.5-1 막은 80℃에서 500시간 동안 처리한 후에도 그 본래의 외관 및 유연성을 유지하였다(도 14).

[0233] 높은 친수성 조성의 메틸 모폴리늄으로 관능화된 막(MM-PES-1.5-1) 및 그 가교 형태(xMM-PES-1.5-1)에 대해 추가적인 구조적 분석을 수행하였다. 구체적으로 높은 pH 조건에서 500시간 동안 처리 전/후 그들의 IR 스펙트럼을 비교하여, 전도성 그룹 및 고분자 백본에 열화가 발생하는지 조사하였다.

[0234] 도 15에서 보듯이, 60℃(도 15a) 및 80℃(도 15c)에서 저장한 후, 가교 xMM-PES-1.5-1 막은 1488 및 1410 cm^{-1} 에서의 특징적인 모폴리늄 피크 및 OH 스트레칭에 상응하는 3380 cm^{-1} 에서의 피크 강도가 그 원래 IR 스펙트럼과 비교할 때 매우 경미하게 감소하였다.

[0235] 고분자 백본에 상응하는 다른 피크(CO 결합: 1240, 1100 cm^{-1} ; S=O 결합: 1290, 1148 cm^{-1})들은 알칼리 용액에의 노출 후에도 거의 변함 없이 유지되었는바, 이는 가교 막의 구조적 완전성이 유지되었음을 의미한다.

[0236] 한편, 80℃ 및 500시간의 기본 조건에 노출된 후, 비-가교 MM-PES-1.5-1 막은 60℃에서 대부분의 피크 강도가 경미하게 감소한 것과는 달리(도 15b), 전술한 모폴리늄 및 PES 고분자 백본에 상응하는 피크 강도가 급격하게 감소하였다(도 15d). 이러한 결과는 동일한 조건에서의 유연성(도 14 참조) 및 전도도(도 13 참조) 손실과 일치하는 것이다.

[0237] 전체적으로, 본 발명에 따른 말단가교는 60℃ 및 80℃ 모두에서 막의 화학적 안정성을 크게 향상시킬 수 있었다.

[0239] 결과 검토

[0240] 본 발명에서는, 아지드를 이용한 말단가교계 메틸 모폴리늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에터 술폰) 블록 공중합체(xMM-PESs)에 기반한 새로운 음이온 교환막(AEMs)을 최초로 개발하였다.

[0241] 벌크한 모폴리늄 전도체, 및 고분자 사슬 말단에서만 가교가 일어나는 특유 말단가교계 고분자 네트워크의 장점을 결합함으로써, 본 발명에 따른 말단가교계 AEMs는 가교 후에도 전도도 손실을 최소화하되, 물 흡수는 여전히 크게 감소시키고, 가교 막의 치수 안정성을 향상시킬 수 있었다.

[0242] 또한, 말단가교는 상응하는 막의 열적, 기계적 및 화학적 안정성도 크게 증대시켰다.

[0243] 본 발명에 따른 말단가교계 xMM-PES 막은 물이 OH⁻ 수송을 촉진하는데 효율적으로 활용될 수 있는바, 증가된 온도에서 낮은 물 흡수 값에도 불구하고 높은 전도도를 구현할 수 있었다.

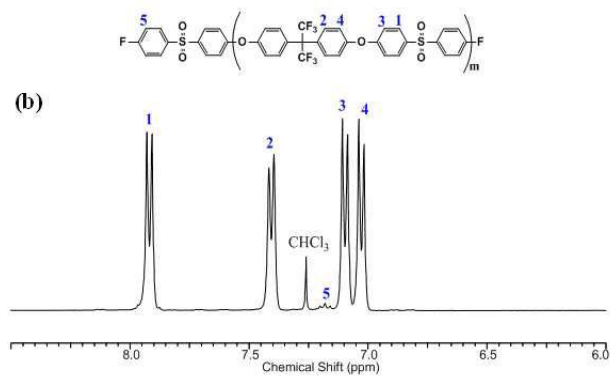
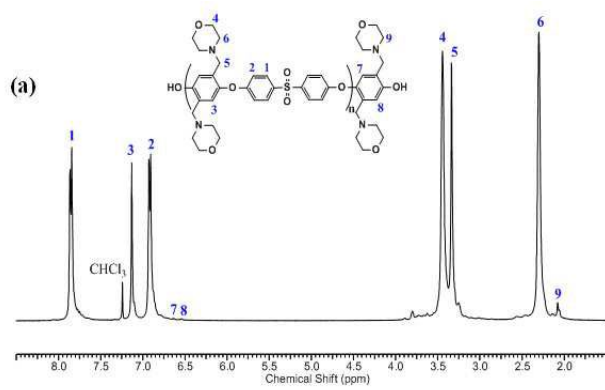
[0244] 특히, 높은 친수성-소수성 조성을 지닌 가교 xMM-PES-1.5-1 막은 80℃에서 73.4 mS/cm의 높은 이온 전도도와 26.1%의 낮은 물 흡수 정도를 나타내었다.

[0245] 또한, 가교 xMM-PES-1.5-1 막은 그 향상된 물 보유 능력에 기인하여 비-가교 막(MM-PES-1.5-1) 대비 더욱 높은 결합 수 분율을 보였고, 이는 TGA 및 DSC 분석을 통해 구체적으로 확인되었다. 그 결과 가교 xMM-PES-1.5-1 막의 전도도는 부분적으로 수화된 95% RH 및 60℃ 이상의 조건에서 비-가교 MM-PES-1.5-1 막의 전도도를 능가하였다.

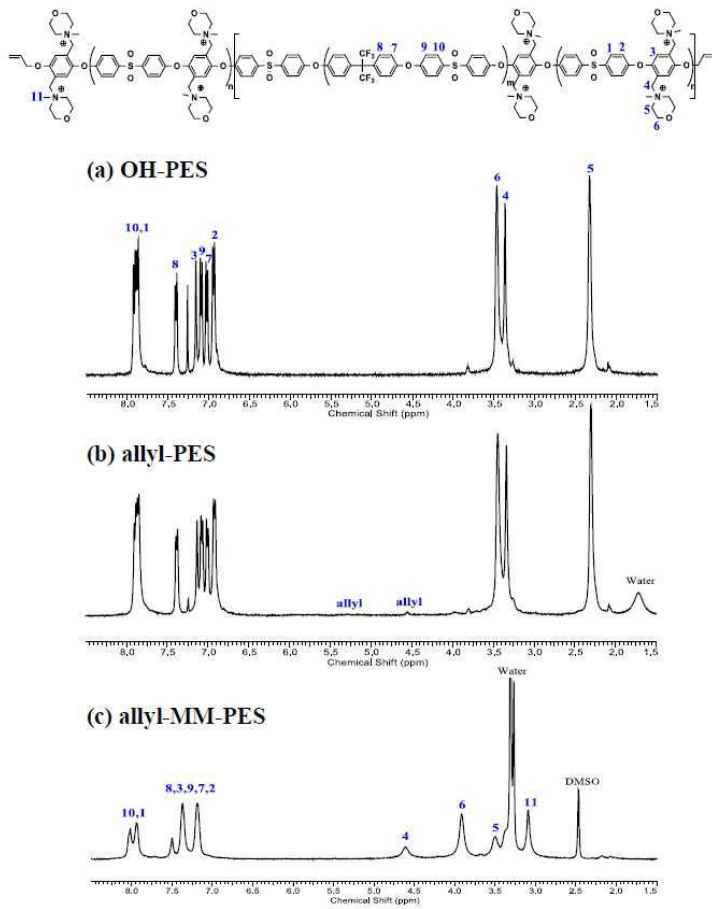
[0246] 요컨대, 본 발명에 따른 말단가교계 메틸 모폴리늄으로 관능화된 xMM-PES 막은 AEMs를 위한 매우 이상적인 막이 될 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3



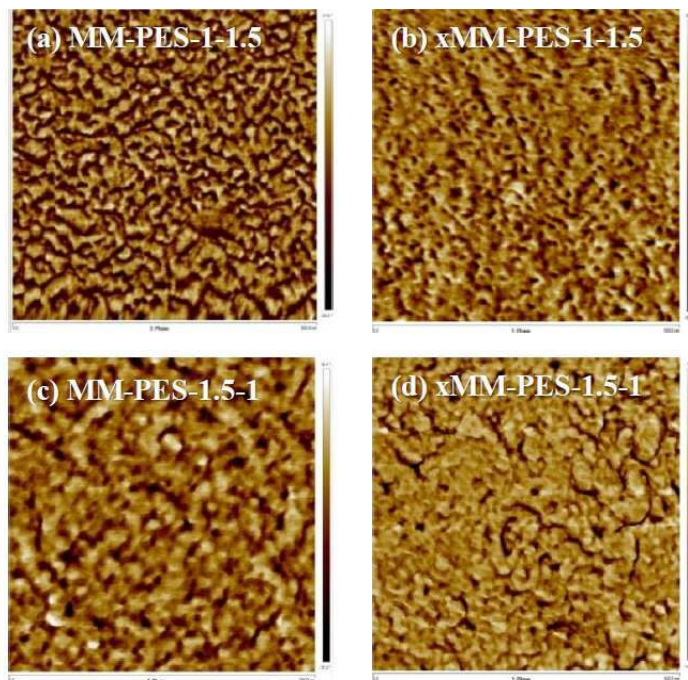
Non-crosslinked membranes



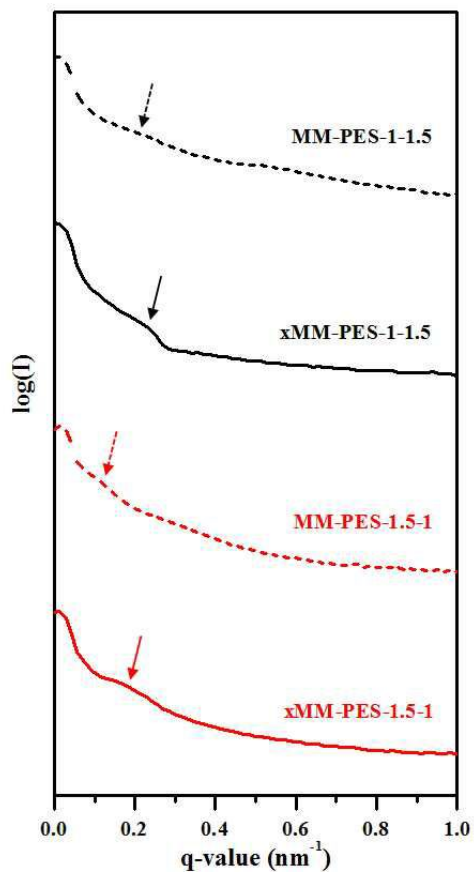
Terminally-crosslinked membranes



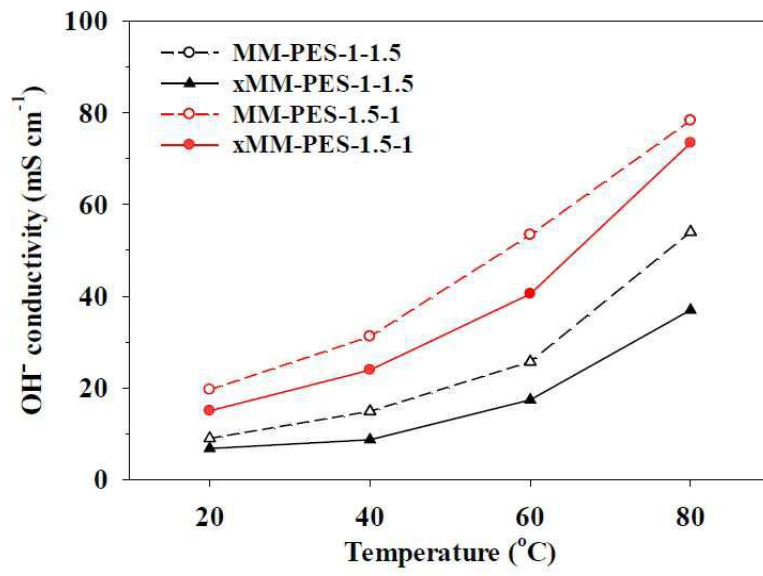
도면4



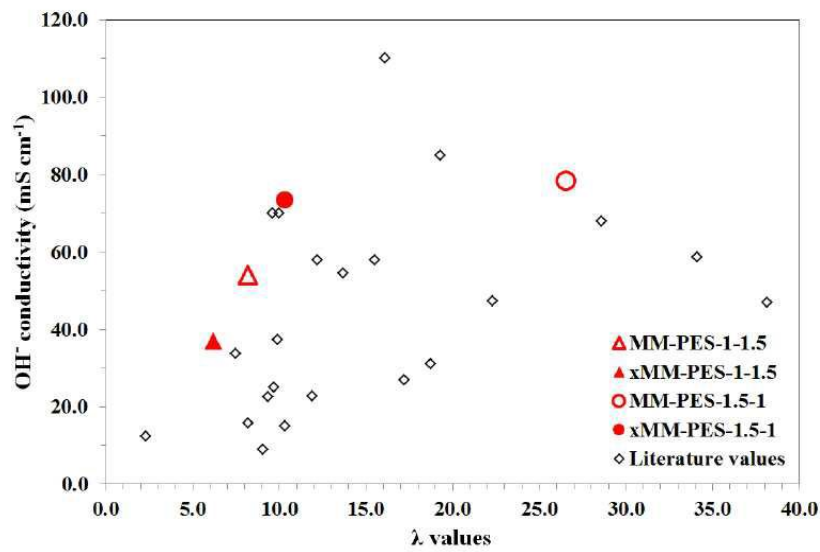
도면5



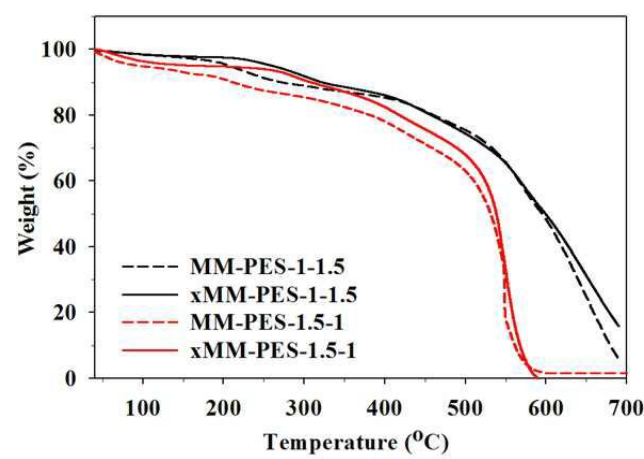
도면6



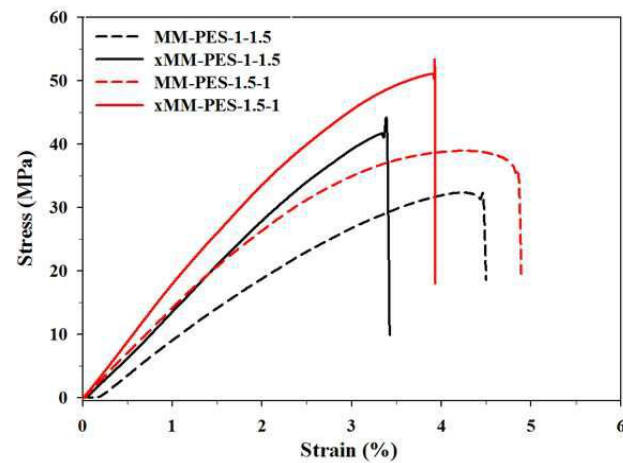
도면7



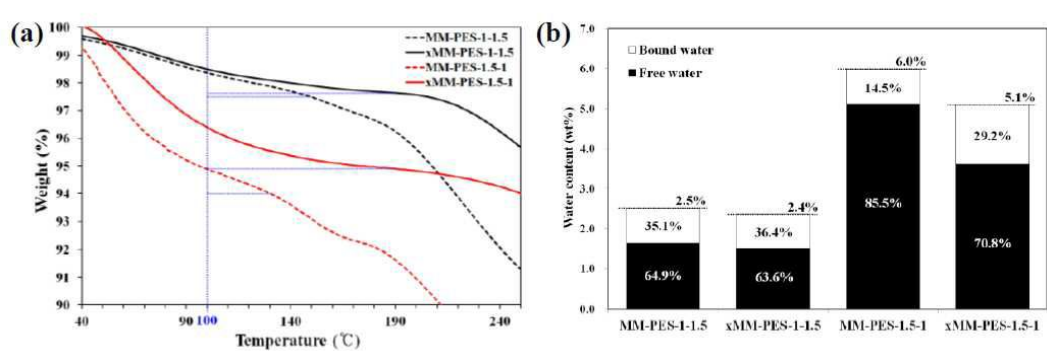
도면8



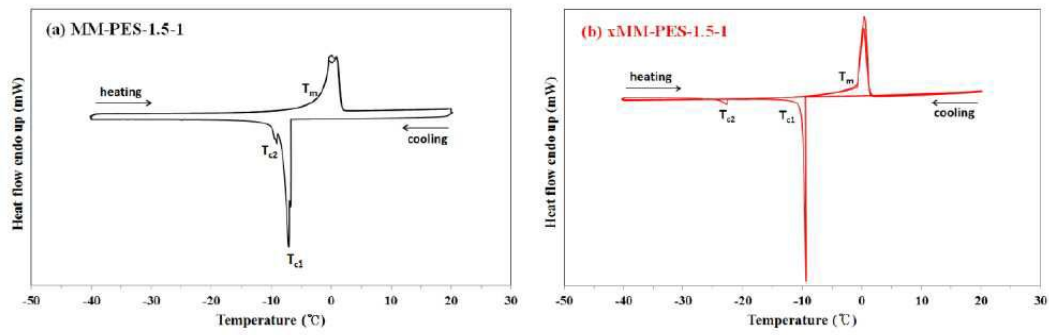
도면9



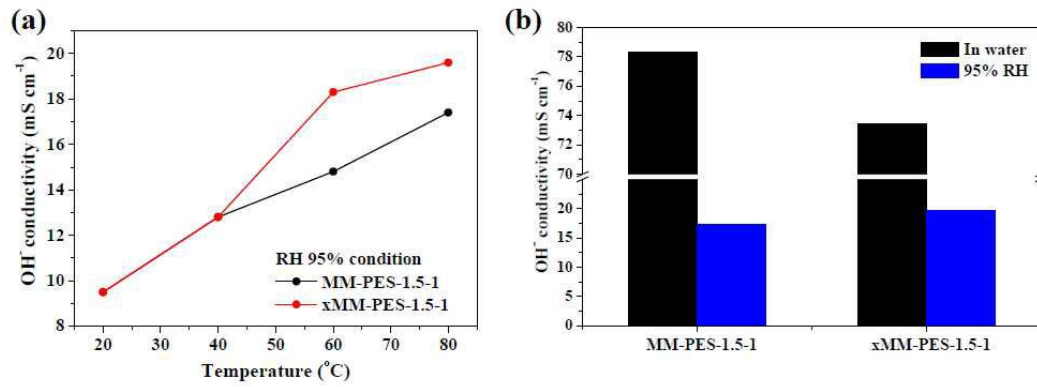
도면10



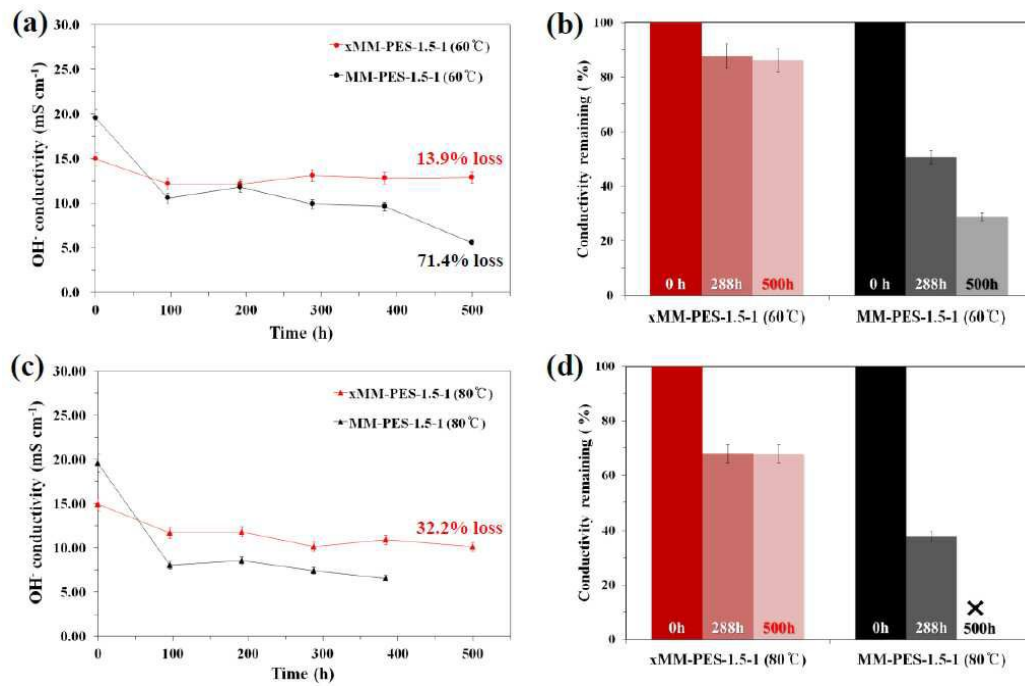
도면11



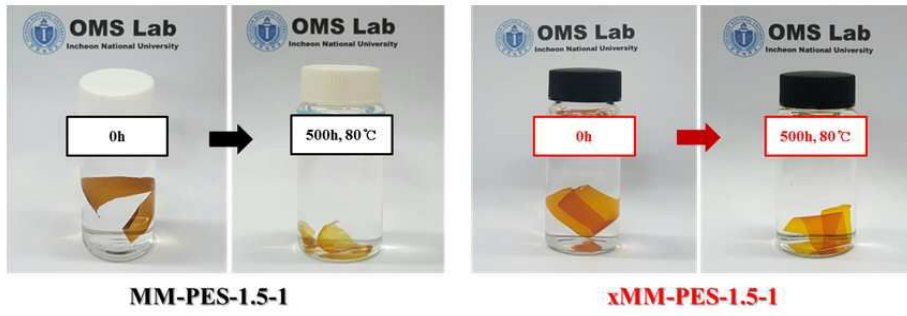
도면12



도면13



도면14



도면15

