

## 불소그룹을 함유하는 설폰화된 aryl ether계 고분자막

유민철<sup>1,2</sup>, 장봉준<sup>1</sup>, 김정훈<sup>1</sup>, 이수복<sup>1</sup>, 이용택<sup>2</sup>, 신정규<sup>3</sup>, 이봉근<sup>3</sup>  
한국화학연구원 계면재료공정팀<sup>1</sup>, 충남대학교 화학공학과<sup>2</sup>,  
LG화학 CRD연구소<sup>3</sup>

## Fluorinated & Sulfonated Aryl Ether Polymer Electrolyte Membranes

Min Chul Yoo<sup>1,2</sup>, Bong Jun Chang<sup>1</sup>, Jeong Hoon Kim<sup>1</sup>, Soo-Bok Lee<sup>1</sup>, Yong Taek Lee<sup>2</sup>, Chong Kyu Shin<sup>3</sup>, Bong Keun Lee<sup>3</sup>  
Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology<sup>1</sup>,  
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University<sup>2</sup>, Corporate Research & Development, LG Chem Ltd<sup>3</sup>

### 1. 서론

최근 고분자 전해질막 소재 개발의 주된 목표는 새로운 고성능, 저비용의 수소이온 전도성 고분자 전해질막을 개발하는 데 있다. 일반적으로 이러한 목표를 달성하기 위해 연구되고 있는 다양한 소재들, 폴리설폰(polysulfone), 폴리에테르케톤(polyetherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리이미드(polyimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리포스파젠(polyphosphazene) 등과 같은 많은 엔지니어링 열가소성 고분자들이 과불소화 고분자 전해질막의 대체 재료로서 연구되고 있으며 부분적인 불소화 그리고 불소를 포함하지 않은 고분자 전해질막에 대한 연구가 많은 문헌상에 보고되고 있고[1,2], 고분자의 화학적 개질 혹은 설폰화 단량체를 이용한 고분자 합성을 통해 새로운 고분자 전해질막을 개발하려는 시도가 이루어지고 있다.[3]. 부분 불소계 고분자막은 대개의 경우 주사슬에 불소를 가지고 있어 물리적, 화학적 안정성이 우수하며, 높은 열적 안정성을 가지고 있으나, 설폰산기의 미세 상분리와 응집현상의 제어가 이루어지지 않아 과불소계 고분자 전해질에 비해 낮은 수소이온 전도도를 나타낸다[6]. 따라서, 현재 부분불소계 고분자막의 연구는 설폰산기의 분포 및 미세 상 분리의 제어를 통해 높은 수소이온 전도도를 확보하는 방향으로 연구가 진행

중이다[4,5].

본 연구에서는 부분 불소계 고분자에 post sulfonation시킨 poly aryl ether계 polymer를 제조하고 연료전지 막으로서의 특성 및 물성을 연구하였다.

## 2. 실험

불소화된 PFCB기를 포함하는 디에시드계 단량체는 2단계를 거쳐 Fig.1에서 보는 것과 같이 biphenol류 출발물질에서부터 합성되었다. Fig.2에는 부반응에 의한 부산물 생성단계를 나타내었다[9].

### 2-1. 4,4'-bis(2-bromotetrafluoroethoxy)Biphenyl의 제조 (화합물 1)

질소분위기하에서 삼구플라스크에 DMSO 400ml와 NaH 13.432g (0.3358mol)을 주입한 후 4,4'-Biphenol 25g (0.1343mol)을 천천히 넣어주고 교반하였다. 수소가스 생성이 진행된 후, 1,2-dibromotetrafluoroethane 50ml을 dropping funnel을 이용해서 천천히 주입하며 반응을 진행시켰다. 전체 반응동안 반응온도가 30℃를 넘지 않도록 ice-water bath를 사용하였다. 16시간 후 반응물을 분액 깔대기에 넣어 ethyl acetate를 넣은 후 물로 씻어주고 MgSO<sub>4</sub>로 물을 제거한 후 진공으로 용매를 건조하였다. 부산물의 제거를 위하여 건조된 생성물을 실리카겔이 담긴 column chromatography를 통하여 hexane을 이용하여 분리 정제하여 화합물1을 얻었다.

### 2-2. 4,4'-bis(trifluorovinyl)oxy)Biphenyl의 제조 (단량체 1)

4,4'-bis(2-bromotetrafluoroethoxy)Biphenyl(화합물1) 20g (0.0367mol)을 질소분위기하에서 삼구플라스크에 Zinc powder 7.5g (0.1146mol)와 무수 CH<sub>3</sub>CN 50ml를 넣고 교반을 하면서 열을 가해 환류를 시켜주었다. 16시간 후 반응물을 거름종이를 통해 부산물 및 염을 제거한 여과액을 Methylene chloride를 넣은 후 물로 씻어주고 MgSO<sub>4</sub>로 물을 제거한 후 진공으로 용매를 건조하였다. 건조된 생성물을 실리카겔이 담긴 column chromatography를 통하여 hexane을 이용하여 분리 정제하여 단량체 1을 얻었다.

### 2-3. 4,4'-Biphenylene Perfluorocyclobutyl Ether 고분자의 제조 (고분자 1)

질소분위기하에서 삼구플라스크에 4,4'-bis(trifluorovinyl)oxy)Biphenyl(단량체1) 10g (0.0288mol)과 1-Methyl-2-Pyrrolidinone을 함께 넣고 200℃에서 교반하면서 3시간 동안 반응시켰다. 진공건조 후 고분자1을 얻었다.

### 3. 결과 및 토론

Fig. 2. 에 도시한 것과 같이 부반응이 생성되어 일반적인 분리 정제 방법으로는 부산물들의 분리가 쉽지 않아 column chromatography 방법을 통하여 부산물과 생성물을 분리해 내었다. Fig.1에서 보는 것과 같이 생성된 단량체로 aryl ether 고분자를 제조 하였다. 화합물 및 단량체의 합성은 여러 가지 분석을 통해 확인하였다. 제조된 aryl ether 고분자를 이용하여 연료전지 막으로써의 특성 및 물성에 대하여 논의해보고자 한다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 50W급 DMFC 개발을 위해 LG화학과 산자부 수소연료전지 사업단 및 에너지관리공단의 지원 하에 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, and S. O'Connor, Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 154, 175 (1999).
2. U. S. Patent 5,422,411, (1995).
3. F. Wang, J. Li, T. Chen, and J. Xu, Synthesis of poly(ether ether ketone) with high content of sodium sulfonate groups and its membrane characteristics, *Polymer*, 40, 795 (1999).
4. F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, and E. Passalacqua, *Solid state Ionics*, 145, 47 (2001).
5. J. Kerres, W. Zhang, and W. Cui, *J. Membr. Sci.*, 139, 211 (1998).
6. K. D. Kreuer, *J. Membr.Sci.*, 185, 29 (2001).
7. D. J. Jones and J. Roziere, *J. Membr. Sci.*, 185, 41 (2001).
8. P. Staiti, F. Lufrano, A. S. Acio, E. Passalacqua, V. Antonucci, *J. Membr. Sci.*, 188, 71 (2001).
9. Woon-Seop Choi, F. W. Harris, "Synthesis and polymerization of trifluoro-vinylether-terminated imide oligomers. I", *Polymer*, 41, 6213-6221 (2000).

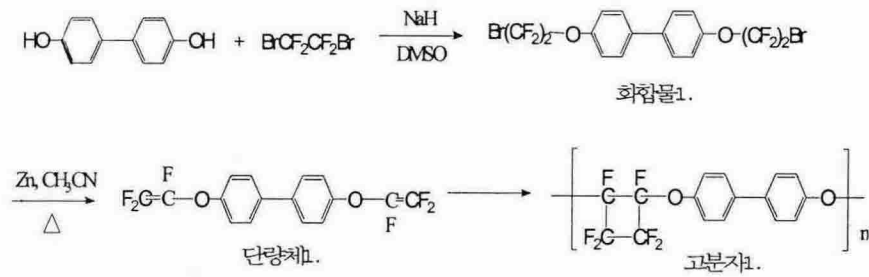
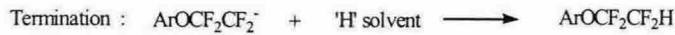
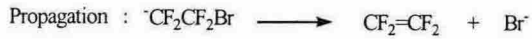
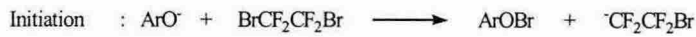


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of the poly(aryl ether)-based containing PFCB unit.

### 1. Ether formation



### 2. Elimination

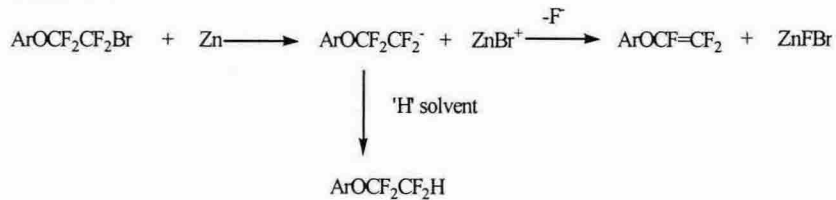


Fig. 2. mechanisms about the formation of by-product[9].