



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월11일
 (11) 등록번호 10-1403481
 (24) 등록일자 2014년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 297/00 (2006.01) C08F 214/18 (2006.01)
 C08G 61/12 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0025514
 (22) 출원일자 2012년03월13일
 심사청구일자 2012년03월13일
 (65) 공개번호 10-2013-0104207
 (43) 공개일자 2013년09월25일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100078459 A
 KR1020110090051 A
 KR1020090125516 A
 JP2008120957 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 홍영택
 대전 유성구 용산2로 30, 107동 303호 (용산동,
 경남아너스빌1단지)
 박지영
 경남 통영시 광도면 죽림1로 41-14, 102동 602호
 (한선파라타운)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

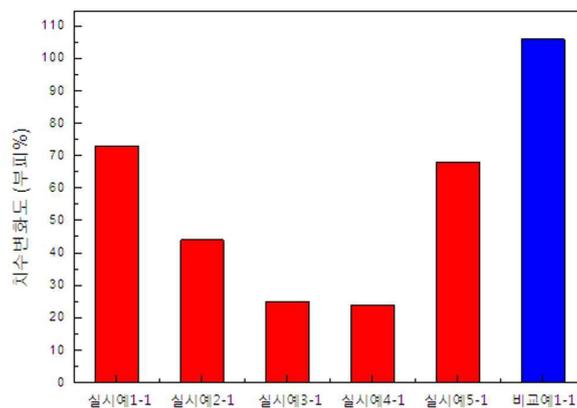
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 퍼플루오로사이클로부탄기로 연결되는 블록 공중합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 소수성 블록 단위 및 친수성 블록 단위 양말단의 트리플루오로비닐기가 서로 이합체화 반응으로, 1,2-퍼플루오로사이클로부탄기를 형성하여 연결되는 블록 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 블록 공중합체는 양말단에 트리플루오로비닐기가 치환된 소수성 블록 단위 및 친수성 블록 단위를 먼저 제조함으로써 각 블록 단위의 길이를 조절할 수 있고, 상기에서 제조한 각 블록 단위의 비율 조절을 통하여 원하는 물리 화학적 특성을 갖는 블록 공중합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 블록 단위의 내부가 아니라 양말단에 고가의 트리플루오로비닐기를 선택적으로 도입함으로써 제조비용을 절감할 수 있고, 또한 상기 트리플루오로비닐기의 이합체반응(dimerization)으로 간단하게 블록 공중합체를 제조할 수 있으며, 나아가 가교제를 이용하여 간단히 가교시킬 수 있으므로, 고분자 막의 제조에 유용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김태호

대전광역시 유성구 노은 2동 열매마을 APT
308-1201

김석제

대전 대덕구 대청로64번길 63, 305동 503호 (신탄
진동, 한신새여울아파트)

유덕만

경기 안산시 단원구 평화안길 21, 201호 (고잔동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1102-A0
부처명 산업기술연구회
연구사업명 기관고유사업
연구과제명 태양전지 및 연료전지 기반 소재기술 개발
기 여 율 1.2/2
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2011.01.01 ~ 2011.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

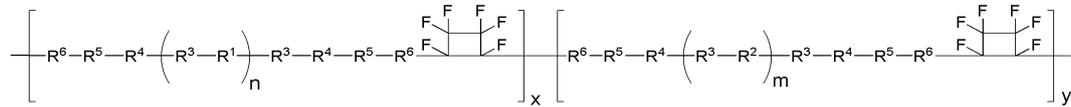
과제고유번호 10037748
부처명 지식경제부
연구사업명 지식경제기술혁신사업
연구과제명 (RCMS)연료전지용 탄화수소계 강화복합막 개발(2차)
기 여 율 0.8/2
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2011.04.01 ~ 2012.03.31

특허청구의 범위

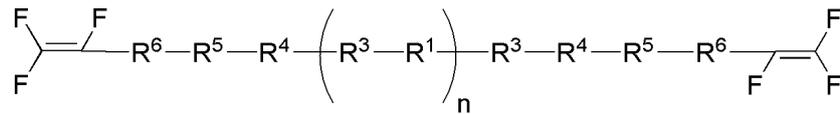
청구항 1

하기 화학식 2로 나타나는 소수성 블록 단위 및 하기 화학식 3으로 나타나는 친수성 블록 단위를 포함하되, 화학식 2 및 화학식 3 각각의 블록 단위 양말단의 트리플루오로비닐기가 서로 이합체화 반응하여 연결되는 하기 화학식 1로 나타나는 블록 공중합체:

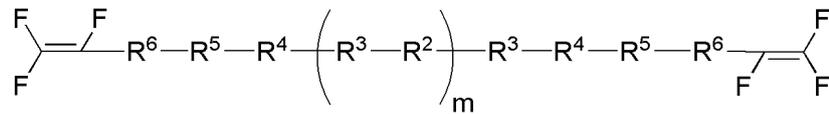
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

상기 R¹은 하나 이상의 할로젠 치환 또는 비치환된 벤젠환을 하나 이상 포함하되, 둘 이상의 벤젠환을 포함할 경우 단일결합, -O-, -(SO₂)-, -S-, -(CO)-, -(C(CH₃)₂)-, -(C(CF₃)₂)-, -P(O)(C₆H₅)- 또는 -(PO)-를 통해 연결되고,

R²는 -SO₃M⁺, -PO₃H⁺M⁺ 및 -PO₃²⁻2M⁺로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환체가 하나 이상 치환된 벤젠환을 하나 이상 포함하되, 둘 이상의 벤젠환을 포함할 경우 단일결합, -O-, -(SO₂)-, -S-, -(CO)-, -(C(CH₃)₂)-, -(C(CF₃)₂)-, -P(O)(C₆H₅)- 또는 -(PO)-를 통해 연결되고, 여기서 상기 M은 K, Na 및 Li로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 알칼리 금속이고,

R³, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 할로젠, 알콜 및 -SO₃M⁺으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환체가 치환되거나 또는 비치환된 벤젠환을 하나 이상 포함하되, 둘 이상의 벤젠환을 포함할 경우 단일결합, -O-, -S-, -(SO₂)-, -(CO)-, -(C(CH₃)₂)-, -P(O)(C₆H₅)- 또는 -(PO)-를 통해 연결되고,

R⁶는 -O- 또는 -(CH₂)₁-이고, 여기서 1은 1-6의 정수이고,

R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 단일결합, -O-, -S-, -(SO₂)-, -(CO)-, -(C(CH₃)₂)- 또는 -(PO)-를 통해 연결되고,

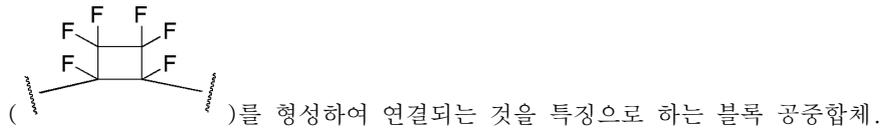
n 및 m은 독립적으로 3-30의 정수이고,

x 및 y는 블록 공중합체 제조시 들어가는 화학식 2로 나타나는 소수성 블록 및 화학식 3으로 나타나는 친수성 블록 각각의 몰 비율을 나타낸 것으로, x와 y의 합을 1로 기준으로 할 경우 x 및 y는 독립적으로 0.1 이상 내지 1.0 미만이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

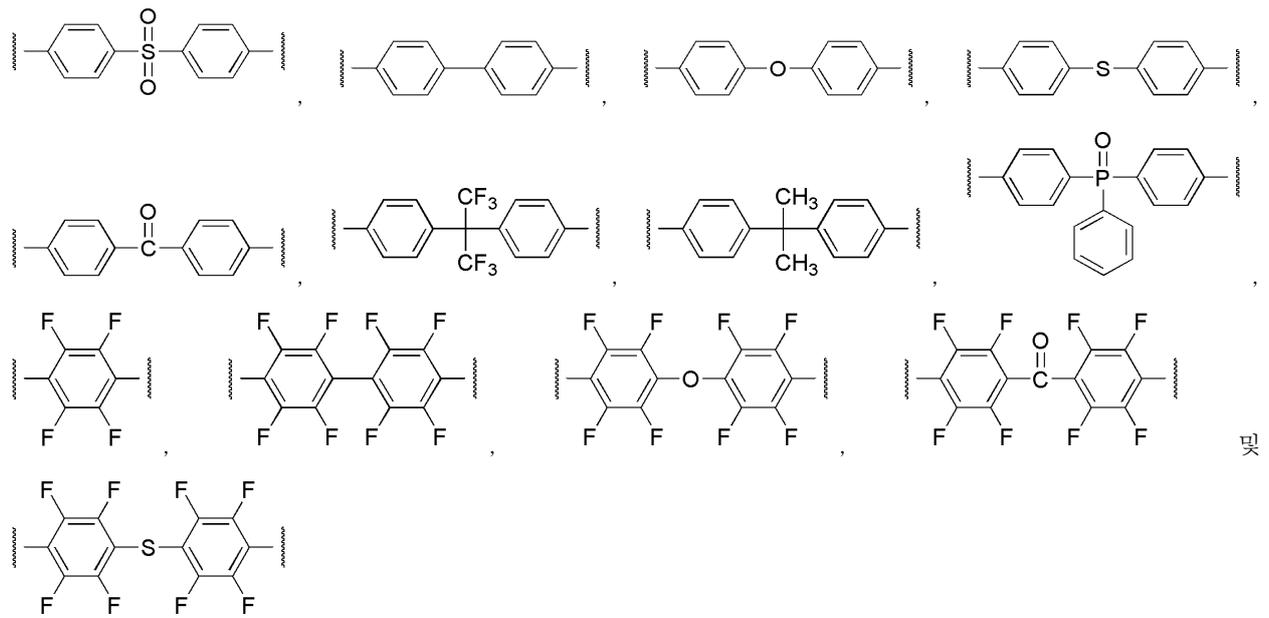
상기 블록 단위의 양말단에 있는 트리플루오로비닐기가 서로 이합체화 반응으로, 1,2-퍼플루오로사이클로부틸기



청구항 3

제1항에 있어서,

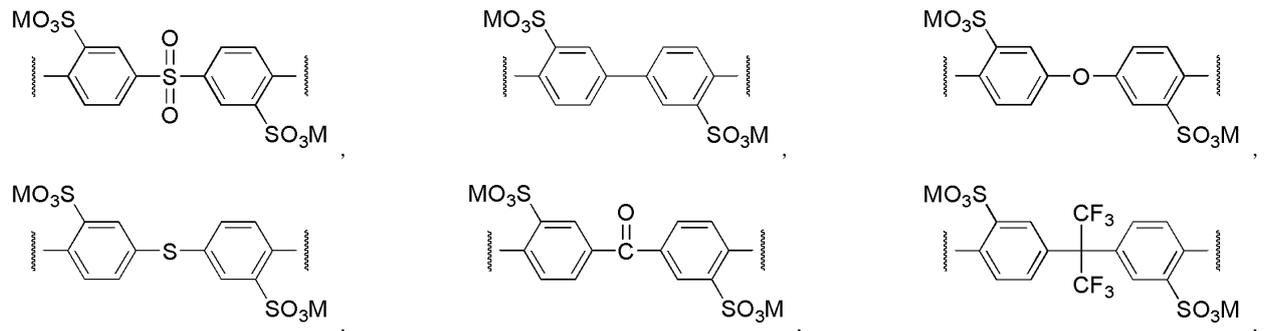
상기 R¹은 하기 화학구조식으로 나타나는 소수성 방향족 관능기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체:

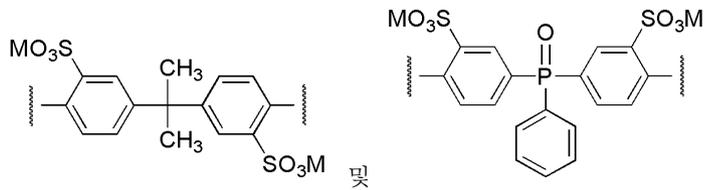


청구항 4

제1항에 있어서,

상기 R²는 하기 화학구조식으로 나타나는 친수성 방향족 관능기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체:





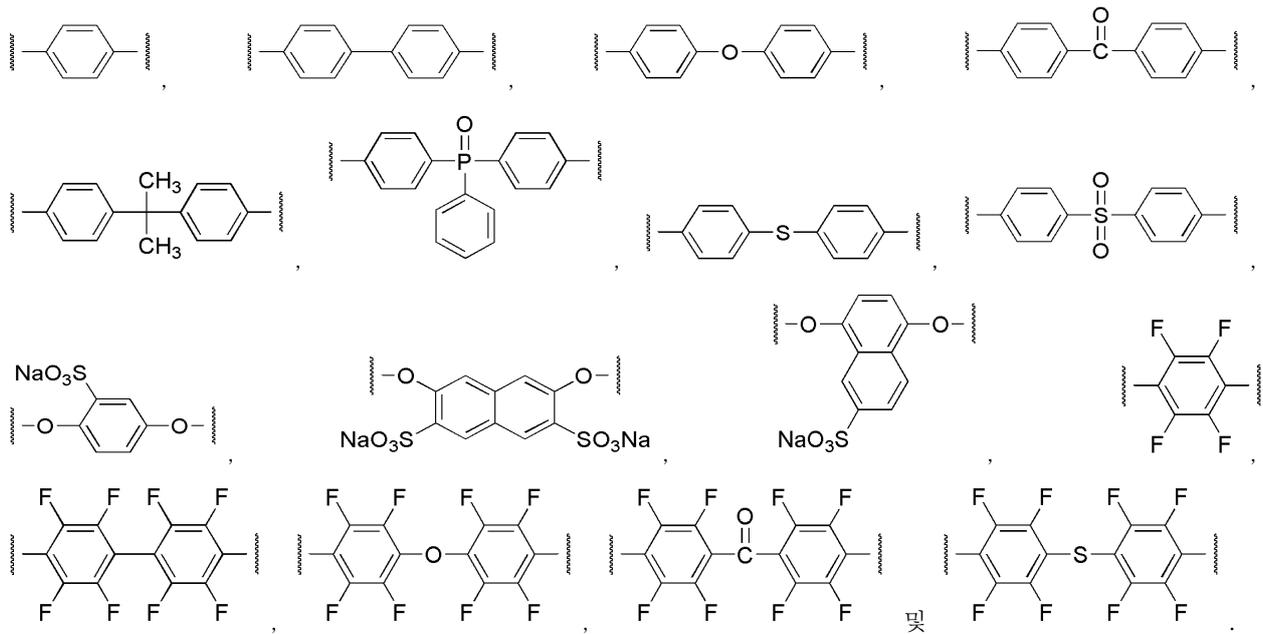
(여기서,

M은 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 R³, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 하기 화학구조식으로 나타나는 방향족 관능기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체:

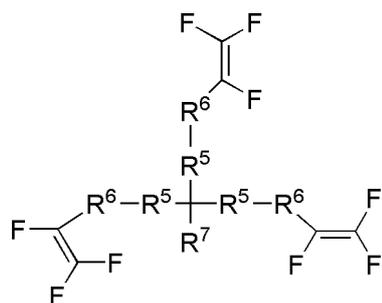


청구항 6

제1항에 있어서,

하기 화학식 4로 나타나는 가교제로 가교되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체:

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서,

R^7 은 -H 또는 C_{1-6} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

R^5 및 R^6 은 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 7

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

화학식 2로 나타나는 소수성 블록 단위를 제조하는 단계(단계 1);

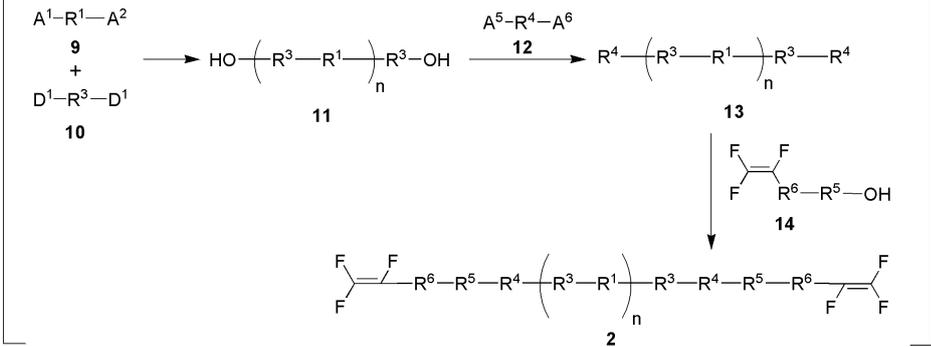
화학식 3로 나타나는 친수성 블록 단위를 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 1 및 2에서 제조한 화학식 2 및 3으로 나타나는 각각의 블록 단위 양말단에 있는 트리플루오로비닐기를 서로 이합체화 반응시켜 화학식 1로 나타나는 블록 공중합체를 제조하는 단계(단계 3);

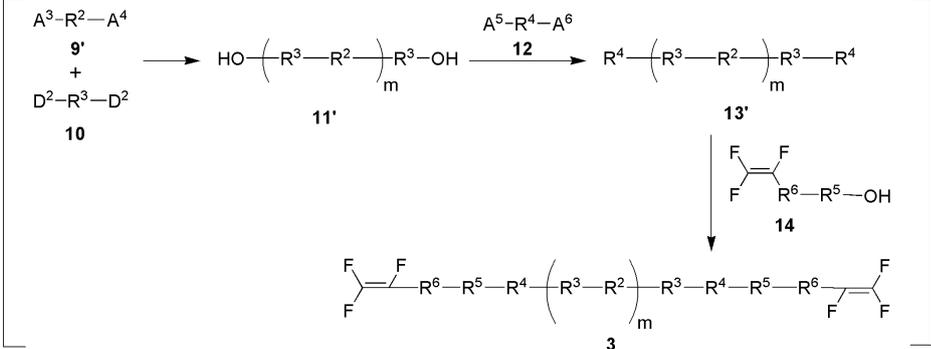
를 포함하는 블록 공중합체의 제조방법:

[반응식 1]

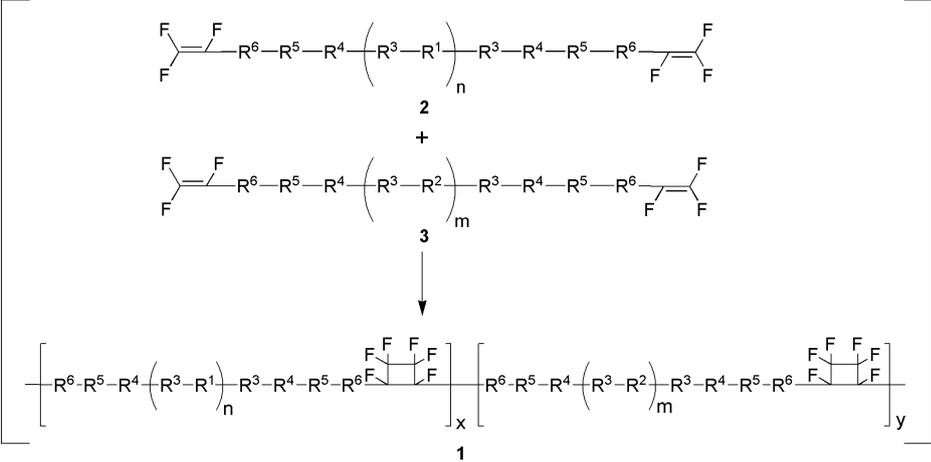
단계 1



단계 2



단계 3



(상기 반응식 1에서,

A^1, A^2, A^3, A^4, A^5 및 A^6 는 독립적으로 -F, -Cl, -Br 또는 -I이고,

D^1 및 D^2 는 독립적으로 -OH 또는 -SH이고,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, n, m, x$ 및 y 는 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 8

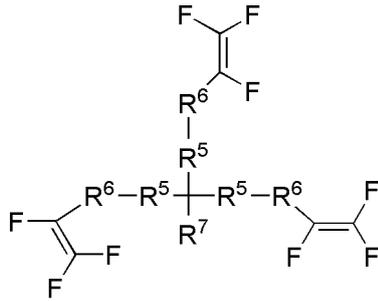
삭제

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 단계 3의 과정에 하기 화학식 4로 나타나는 가교제를 추가로 첨가하여 가교시키는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조방법:

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서,

R⁷은 -H 또는 C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

R⁵ 및 R⁶은 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 10

제1항에 따른 블록 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 소수성 블록 단위 및 친수성 블록 단위 양말단의 트리플루오로비닐기가 서로 이합체화 반응으로, 1,2-퍼플루오로사이클로부틸기를 형성하여 연결되는 블록 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 연료전지(fuel cell)는 메탄올이나 천연가스등 탄화수소 계열의 연료 중에 포함되어 있는 수소와 공기 중의 산소를 전기화학 반응에 의해서 직접 전기에너지로 변환시키는 고효율의 청정 발전기술로서 1970년대부터 미국에서 우주선 또는 군사용의 전원 공급용으로 개발된 이래 이를 일반 전원용으로 사용하고자 하는 연구가 활발히 추진되어 왔으며, 현재 미국, 일본과 유럽 등의 선진국에서 그 실용화를 위한 연구와 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 연료전지는 사용되는 전해질(electrolyte)의 종류에 따라 크게 알칼리형, 인산형, 용융탄산염, 고체산화물 및 고분자 연료전지로 분류되고 있다. 상기 여러 종류의 연료전지 중에서 고분자 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell)는 고분자를 전해질로 사용하기 때문에 전해질에 의한 부식이나 증발의 위험이 없으며, 단위면적당 높은 전류밀도(current density)를 얻을 수 있어 타 연료전지에 비해 출력특성이 월등히 높고, 작동온도가 낮아 현재 자동차 등의 이동용(transportable) 전원, 주택이나 공공 건물 등의 분산용 전원(on-site) 및 전자기기용 등의 소형 전원으로 이용하기 위하여 미국, 일본을 비롯한 유럽 등에서 이에 대한 개발이 활발히 추진되고 있다.

[0004] 이와 같은 고분자 연료전지 발전시스템의 중심을 이루고 있는 연료전지 스택 본체는 고분자 이온교환막(proton-exchange membrane)으로 된 고체 전해질(solid polymer electrolyte)을 중심으로 그 양쪽 면에 연료극(fuel electrode) 및 공기극(air electrode)을 열간가압(hot pressing)에 의해서 부착시킴에 의해서 구성되는 단위전

지(single cell)로 이루어져 있으며, 이러한 단위전지를 여러 층으로 적층(stacking)함으로써 수 W에서 수백 kW에 이르는 연료전지 발전시스템(fuel cell power plant system)을 구성하게 된다.

[0005] 한편, 고분자 연료전지의 발전시스템에서는 고분자막/전극 접합체 (membrane/electrode assembly, MEA)의 성능이 발전 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 상기 고분자막/전극 접합체는 고분자 전해질막(solid polymer electrolyte membrane)과 탄소담지 촉매전극층(carbon supported catalysts electrode layer)으로 구성되는데, 고분자 전해질막으로는 나피온(Nafion, DuPont사 제조의 상품명), 프레미온(Flemion, Asahi Glass사 제조의 상품명), 아시프렉스(Asiplex, Asahi Chemical사 제조의 상품명) 및 다우 XUS(Dow XUS, Dow Chemical사 제조의 상품명) 전해질막과 같은 퍼플루오로설포네이트 아이오노머막(perfluorosulfonate ionomer membrane)이 많이 사용되고 있으며, 탄소담지 촉매전극층은 다공성의 탄소종이 (carbon paper) 또는 탄소천(carbon cloth) 등의 전극지지체에 백금(Pt) 또는 루테튬(Ru) 등의 미세한 촉매입자를 담지시킨 탄소분말을 방수성 결합제로 결합시켜서 사용하고 있다.

[0006] 현재 사용되는 고분자 전해질막은 그 가격이 상당히 고가이기 때문에 상기 고분자 연료전지를 발전용 전원으로 상용화하는데 큰 애로 사항으로 작용하고 있다. 또한, 종래의 전해질막은 수분에 의하여 발생하는 고분자막의 큰 팽창과 수축에 의해 고분자막의 기계적 물성이 약한 문제가 있다.

[0007] 특허문헌 1에서는 퍼플루오로싸이클로부탄기를 포함하는 블록 공중합체, 그의 제조방법 및 이를 포함하는 전해질막에 관하여 개시하고 있다. 하지만, 본 선행기술에서는 고가의 트리플루오로비닐기를 중합 반복 단위에 포함시켜 공중합체를 제조함으로써 제조비용이 증가하는 문제가 있다.

[0008] 특허문헌 2에서는 퍼플루오로싸이클로부탄기를 포함하는 술폰화 공중합체, 그의 제조방법 및 그의 용도에 관하여 개시하고 있다. 하지만, 본 선행기술 또한 상술한 특허문헌 1과 동일한 문제가 있다.

[0009] 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은 양말단에 트리플루오로비닐기가 치환된 소수성 블록 단위 및 친수성 블록 단위를 먼저 제조함으로써 각 블록 단위의 길이를 조절할 수 있고, 상기에서 제조한 각 블록 단위의 비율 조절을 통하여 원하는 물리화학적 특성을 갖는 블록 공중합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 블록 단위의 내부가 아니라 양말단에 고가의 트리플루오로비닐기를 선택적으로 도입함으로써 제조비용을 절감할 수 있고, 또한 상기 트리플루오로비닐기의 이합체반응(dimerization)으로 간단하게 블록 공중합체를 제조할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: KR10-2006-0107439
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: KR10-2008-0128487

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 소수성 블록 단위 및 친수성 블록 단위 양말단의 트리플루오로비닐기가 서로 이합체화 반응하여 연결되는 블록 공중합체를 제공한다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 소수성 블록 단위 및 친수성 블록 단위 양말단의 트리플루오로비닐기가 서로 이합체화 반응하여 연결되며, 가교제에 의해 가교되는 블록 공중합체를 제공한다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 블록 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 제공하는 것이다.

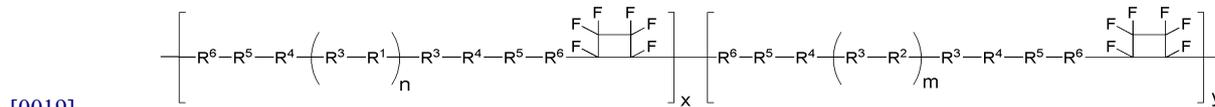
[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 블록 공중합체를 포함하는 막전극 집합체를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 블록 공중합체를 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

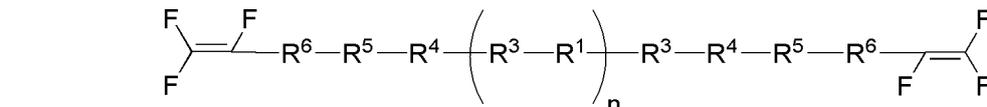
과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 2로 나타나는 소수성 블록 단위 및 하기 화학식 3으로 나타나는 친수성 블록 단위를 포함하되, 화학식 2 및 화학식 3 각각의 블록 단위 양말단의 트리플루오로비닐기가 서로 이합체화 반응하여 연결되는 하기 화학식 1로 나타나는 블록 공중합체를 제공한다.

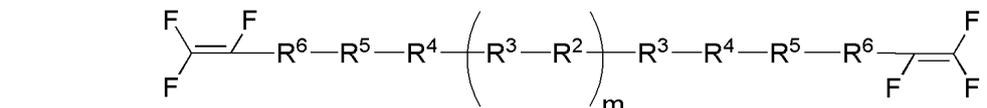
[0018] [화학식 1]



[0020] [화학식 2]



[0022] [화학식 3]



[0024] 상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

[0025] 상기 R¹은 하나 이상의 할로젠 치환 또는 비치환된 벤젠환을 하나 이상 포함하되, 둘 이상의 벤젠환을 포함할 경우 단일결합, -O-, -(SO₂)-, -S-, -(CO)-, -(C(CH₃)₂)-, -(C(CF₃)₂)-, -P(O)(C₆H₅)- 또는 -(PO)-를 통해 연결되고,

[0026] R²는 -SO₃⁻M⁺, -PO₃⁻H⁺M⁺ 및 -PO₃²⁻2M⁺로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환체가 하나 이상 치환된 벤젠환을 하나 이상 포함하되, 둘 이상의 벤젠환을 포함할 경우 단일결합, -O-, -(SO₂)-, -S-, -(CO)-, -(C(CH₃)₂)-, -(C(CF₃)₂)-, -P(O)(C₆H₅)- 또는 -(PO)-를 통해 연결되고, 여기서 상기 M은 K, Na 및 Li로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 알칼리 금속이고,

[0027] R^3 , R^4 및 R^5 는 독립적으로 할로젠, 알콜 및 $-SO_3^- M^+$ 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환체가 치환되거나 또는 비치환된 벤젠환을 하나 이상 포함하되, 둘 이상의 벤젠환을 포함할 경우 단일결합, -O-, -S-, $-(SO_2)-$, $-(CO)-$, $-(C(CH_3)_2)-$, $-P(O)(C_6H_5)-$ 또는 $-(PO)-$ 를 통해 연결되고,

[0028] R^6 는 -O- 또는 $-(CH_2)_1-$ 이고, 여기서 1은 1-6의 정수이고,

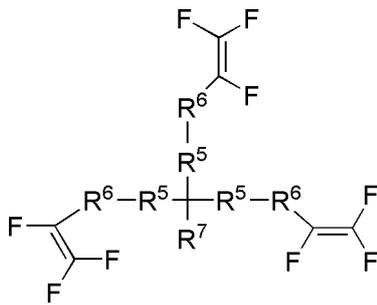
[0029] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 서로 단일결합, -O-, -S-, $-(SO_2)-$, $-(CO)-$, $-(C(CH_3)_2)-$ 또는 $-(PO)-$ 를 통해 연결되고,

[0030] n 및 m은 독립적으로 3-30의 정수이고,

[0031] x 및 y는 블록 공중합체 제조시 들어가는 화학식 2로 나타나는 소수성 블록 및 화학식 3으로 나타나는 친수성 블록 각각의 비율을 나타낸 것으로, x와 y의 합을 1로 기준으로 할 경우 x 및 y는 독립적으로 0.1 이상 내지 1.0 미만이다.

[0032] 한편, 상기 블록 공중합체는 하기 화학식 4로 나타나는 가교제를 사용하여 가교된 블록 공중합체를 제공한다.

[0033] [화학식 4]



[0034]

[0035] 상기 화학식 4에서,

[0036] R^7 은 -H 또는 C_{1-6} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0037] R^5 및 R^6 은 상기 화학식 1 내지 3에서 정의한 바와 같다.

[0038] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0039] 화학식 2로 나타나는 소수성 블록 단위를 제조하는 단계(단계 1);

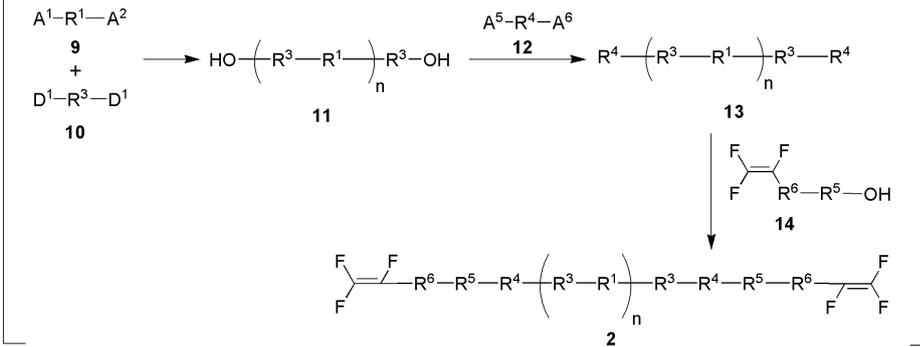
[0040] 화학식 3로 나타나는 친수성 블록 단위를 제조하는 단계(단계 2); 및

[0041] 상기 단계 1 및 2에서 제조한 화학식 2 및 3으로 나타나는 각각의 블록 단위 양말단에 있는 트리플루오로비닐기를 서로 이합체화 반응시켜 화학식 1로 나타나는 블록 공중합체를 제조하는 단계(단계 3);

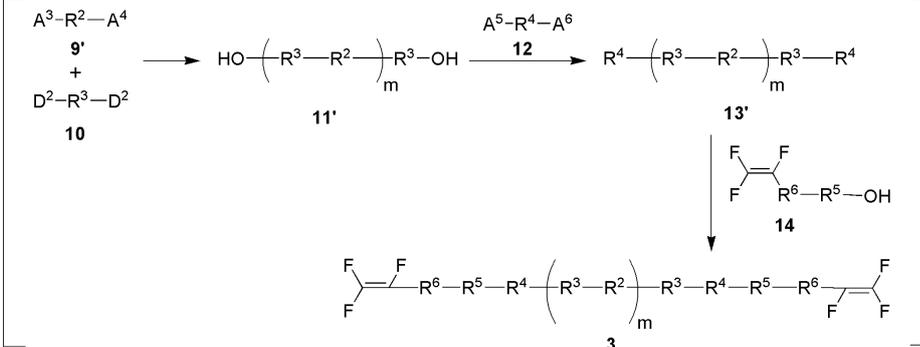
[0042] 를 포함하는 블록 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0043] [반응식 1]

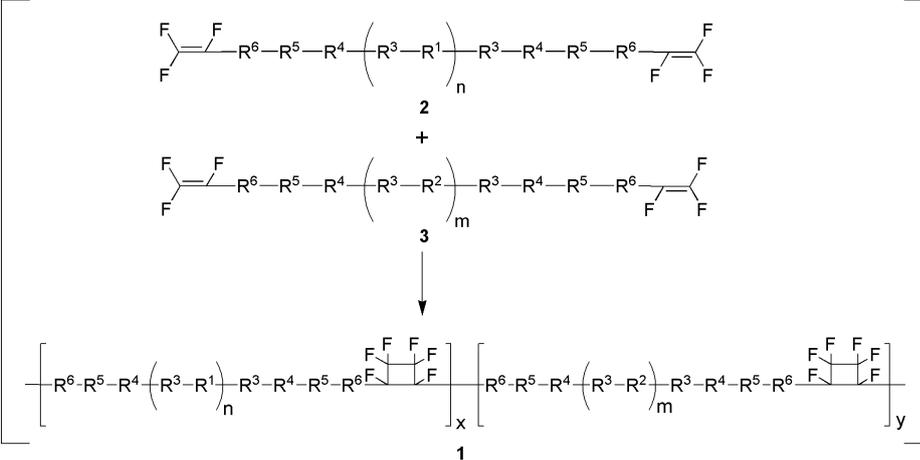
단계 1



단계 2



단계 3



[0044]

[0045] 상기 반응식 1에서,

[0046] A^1, A^2, A^3, A^4, A^5 및 A^6 는 독립적으로 -F, -Cl, -Br 또는 -I이고,

[0047] D^1 및 D^2 는 독립적으로 -OH 또는 -SH이고,

[0048] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, n, m, x$ 및 y 는 상기 화학식 1 내지 3에서 정의한 바와 같다.

[0049] 나아가, 본 발명은 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 제공한다.

[0050] 또한, 본 발명은 캐소드 및 애노드 사이에 상기 블록 공중합체를 고분자 전해질막으로 포함하는 것을 특징으로 하는 막전극 집합체를 제공한다.

[0051] 나아가, 본 발명은 상기 블록 공중합체를 고분자 전해질막으로 포함하는 것을 특징으로 하는 연료 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0052] 본 발명에 따른 블록 공중합체는 양말단에 트리플루오로비닐기가 치환된 소수성 블록 단위 및 친수성 블록 단위를 먼저 제조함으로써 각 블록 단위의 길이를 조절할 수 있고, 상기에서 제조한 각 블록 단위의 비율 조절을 통하여 원하는 물리화학적 특성을 갖는 블록 공중합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 블록 단위의 내부가 아니라 양말단에 고가의 트리플루오로비닐기를 선택적으로 도입함으로써 제조비용을 절감할 수 있고, 또한 상기 트리플루오로비닐기의 이합체반응(dimerization)으로 간단하게 블록 공중합체를 제조할 수 있으며, 나아가 가교제를 이용하여 간단히 가교시킬 수 있으므로, 고분자 막의 제조에 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

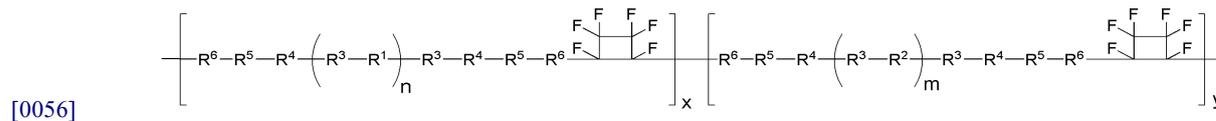
[0053] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1-1 내지 5-1 및 비교예 1-1에서 제조한 고분자 막의 치수변화도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

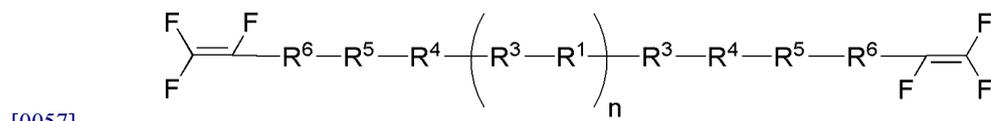
[0054] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0055] 본 발명은 하기 화학식 2로 나타나는 소수성 블록 단위 및 하기 화학식 3으로 나타나는 친수성 블록 단위를 포함하되, 화학식 2 및 화학식 3 각각의 블록 단위 양말단의 트리플루오로비닐기가 서로 이합체화 반응하여 연결되는 하기 화학식 1로 나타나는 블록 공중합체를 제공한다.

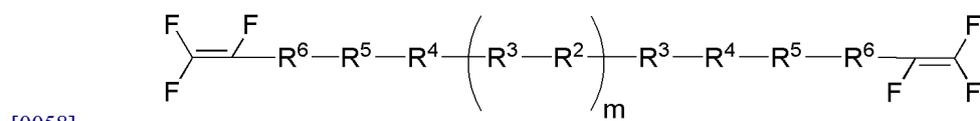
화학식 1



화학식 2



화학식 3



[0059] 상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

[0060] 상기 R¹은 하나 이상의 할로젠 치환 또는 비치환된 벤젠환을 하나 이상 포함하되, 둘 이상의 벤젠환을 포함할 경

우 단일결합, -O-, -(SO₂)-, -S-, -(CO)-, -(C(CH₃)₂)-, -(C(CF₃)₂)-, -P(O)(C₆H₅)- 또는 -(PO)-를 통해 연결되고,

[0061] R²는 -SO₃⁻M⁺, -PO₃H⁻M⁺ 및 -PO₃²⁻2M⁺로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환체가 하나 이상 치환된 벤젠환을 하나 이상 포함하되, 둘 이상의 벤젠환을 포함할 경우 단일결합, -O-, -(SO₂)-, -S-, -(CO)-, -(C(CH₃)₂)-, -(C(CF₃)₂)-, -P(O)(C₆H₅)- 또는 -(PO)-를 통해 연결되고, 여기서 상기 M은 K, Na 및 Li로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 알칼리 금속이고,

[0062] R³, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 할로젠, 알콜 및 -SO₃⁻M⁺으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환체가 치환되거나 또는 비치환된 벤젠환을 하나 이상 포함하되, 둘 이상의 벤젠환을 포함할 경우 단일결합, -O-, -S-, -(SO₂)-, -(CO)-, -(C(CH₃)₂)-, -P(O)(C₆H₅)- 또는 -(PO)-를 통해 연결되고,

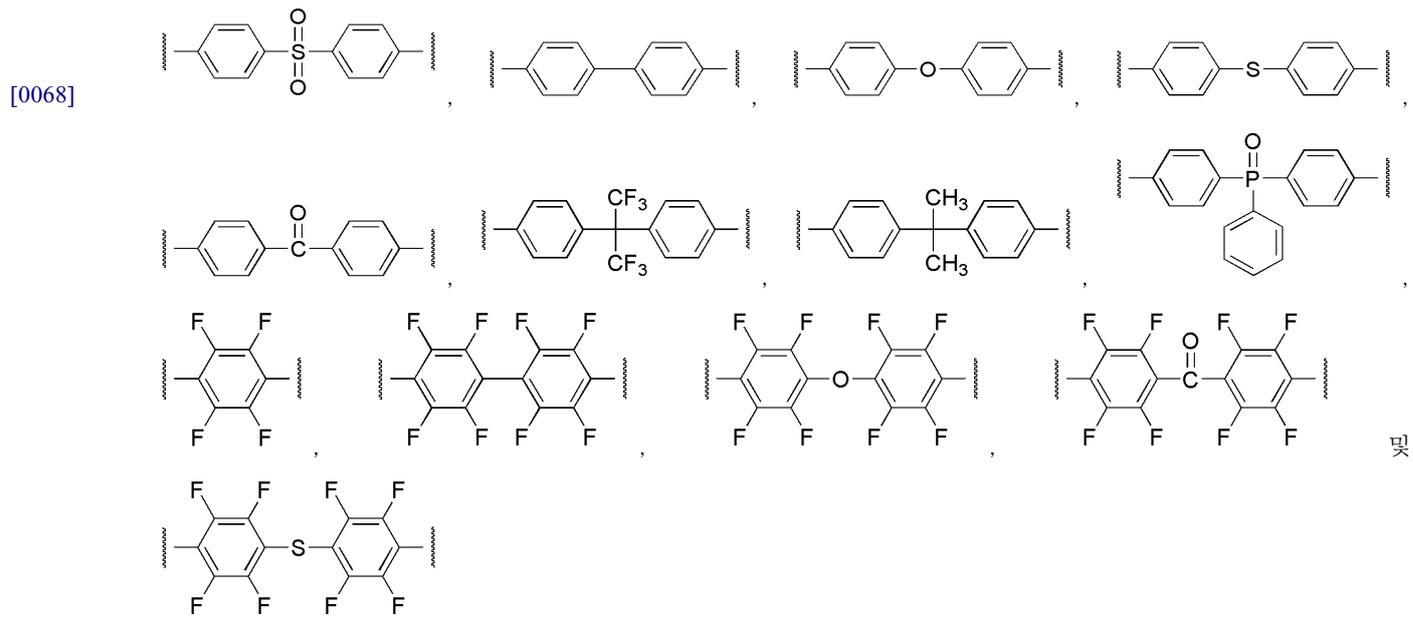
[0063] R⁶는 -O- 또는 -(CH₂)₁-이고, 여기서 1은 1-6의 정수이고,

[0064] R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 단일결합, -O-, -S-, -(SO₂)-, -(CO)-, -(C(CH₃)₂)- 또는 -(PO)-를 통해 연결되고,

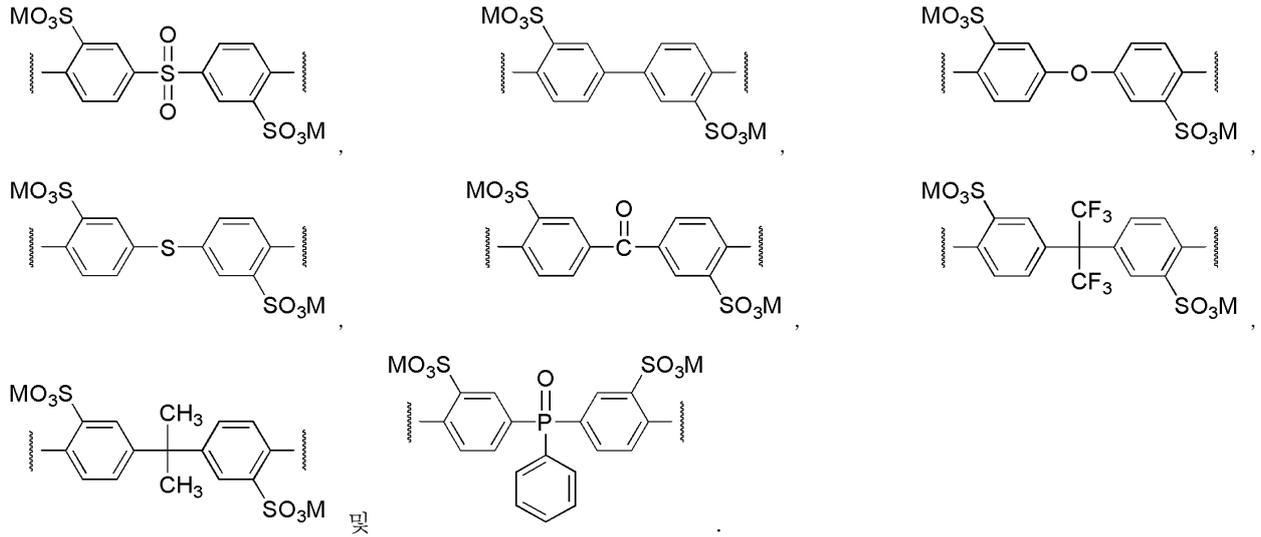
[0065] n 및 m은 독립적으로 3-30의 정수이고,

[0066] x 및 y는 블록 공중합체 제조시 들어가는 화학식 2로 나타나는 소수성 블록 및 화학식 3으로 나타나는 친수성 블록 각각의 비율을 나타낸 것으로, x와 y의 합을 1로 기준으로 할 경우 x 및 y는 독립적으로 0.1 이상 내지 1.0 미만이다.

[0067] 바람직하게 상기 R¹은 하기 화학구조식으로 나타나는 소수성 방향족 관능기 중에서 선택되는 것을 사용할 수 있다:

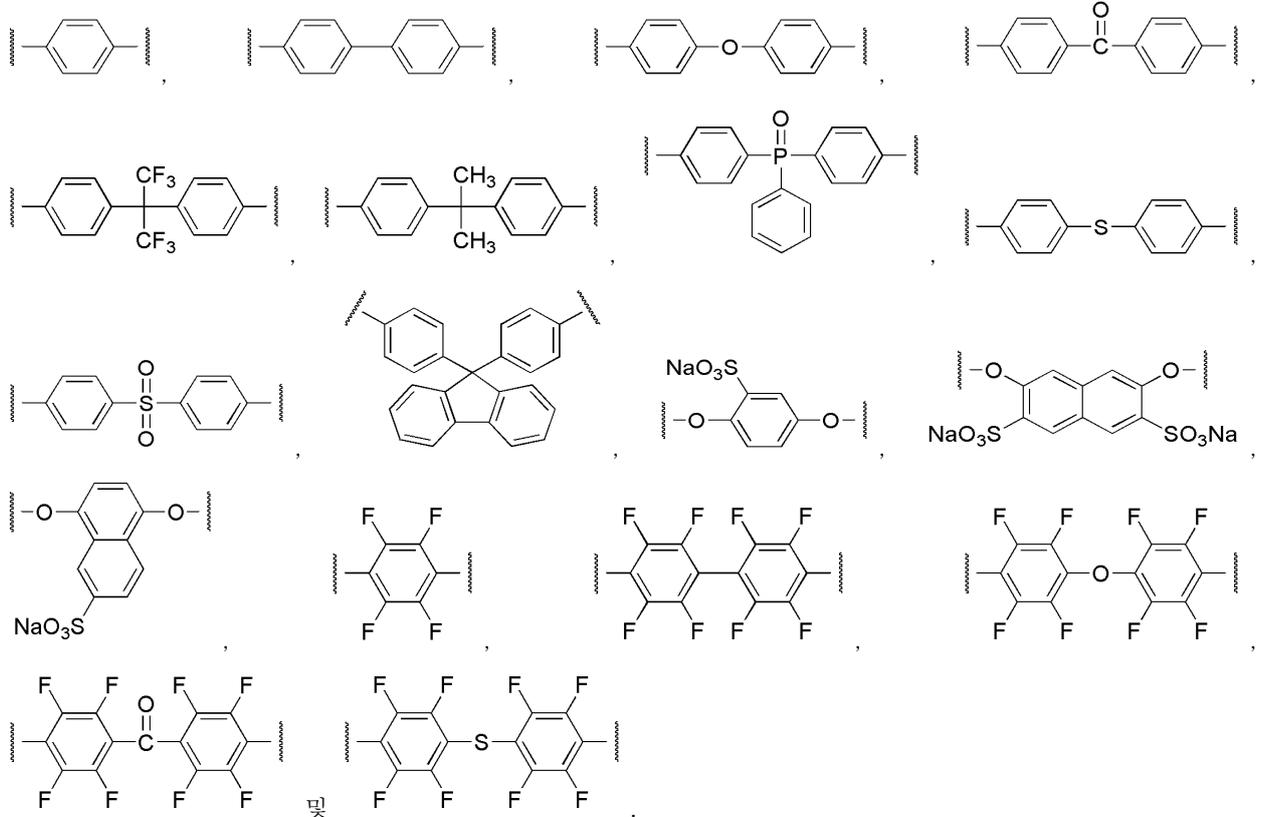


[0069] 또한, 바람직하게 상기 R²는 하기 화학구조식으로 나타나는 친수성 방향족 관능기 중에서 선택되는 것을 사용할 수 있다:



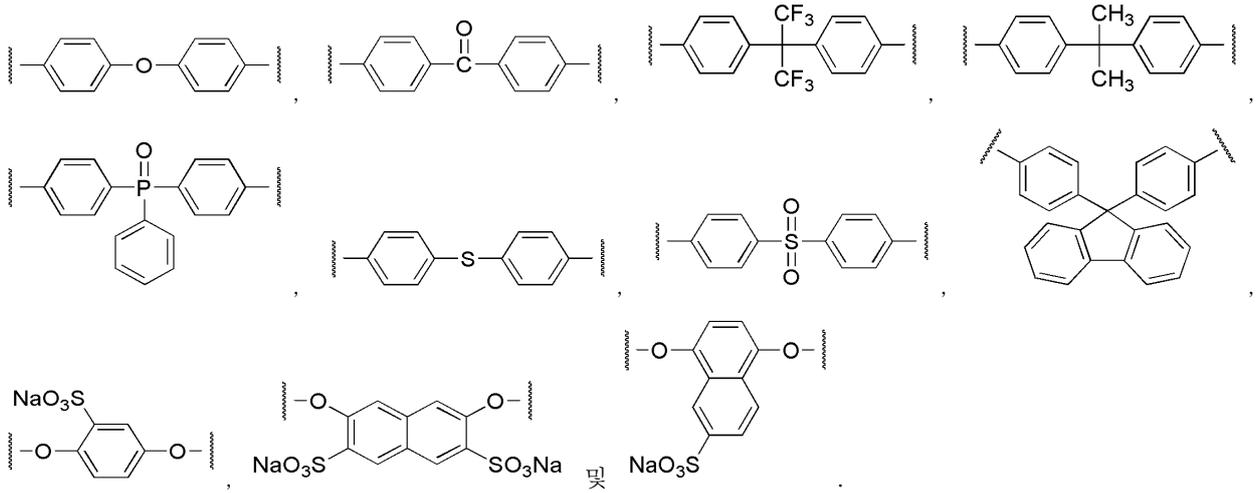
[0071] 여기서,
 [0072] M은 상기 화학식 1 내지 3에서 정의한 바와 같다.

[0073] 나아가, 바람직하게 상기 R³, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 하기 화학구조식으로 나타나는 방향족 관능기 중에서 선택되는 것을 사용할 수 있다:



[0075] 더욱 상세하게는, 상기 R³은 하기 화학구조식으로 나타나는 방향족 관능기 중에서 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다:

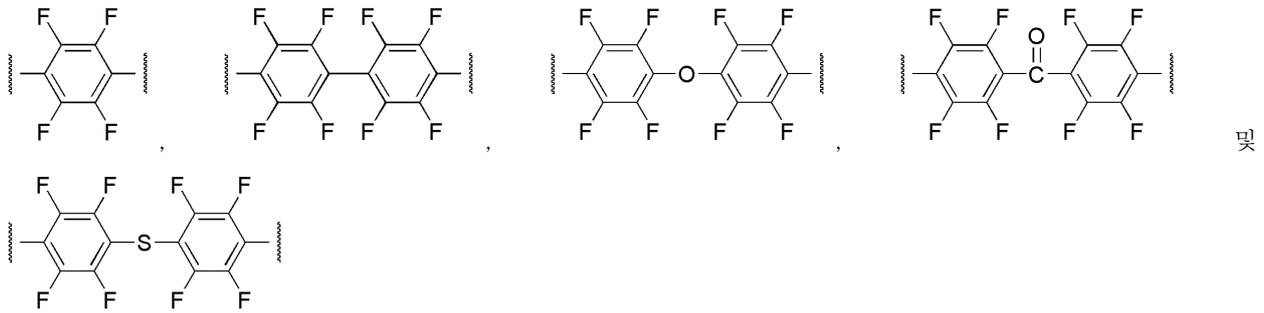
[0076]



[0077]

또한, 상기 R⁴는 하기 화학구조식으로 나타나는 방향족 관능기 중에서 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다:

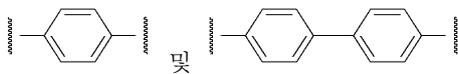
[0078]



[0079]

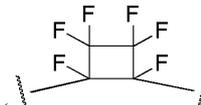
나아가, 상기 R⁵는 하기 화학구조식으로 나타나는 방향족 관능기 중에서 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다:

[0080]



[0081]

본 발명에 따른 블록 공중합체에 있어서, 상기 블록 단위의 양말단에 있는 트리플루오로비닐기는 열을 가하면

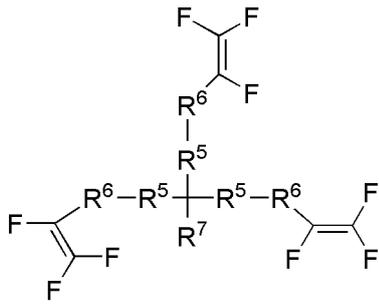


서로 이합체화(dimerization) 반응으로, 1,2-디플루오로사이클로부틸기()를 형성하며 각각의 블록 단위를 연결하는 역할을 한다.

[0082]

본 발명에 따른 블록 공중합체에 있어서, 하기 화학식 4로 나타나는 가교제를 사용하여 가교된 블록 공중합체를 제공할 수 있다.

화학식 4



[0083]

[0084]

상기 화학식 4에서,

[0085]

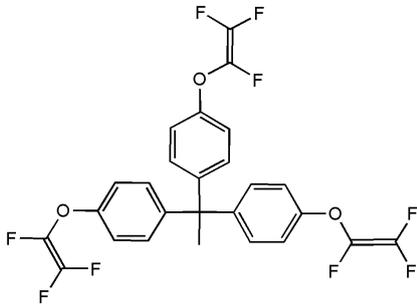
R⁷은 -H 또는 C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0086]

R⁵ 및 R⁶은 상기 화학식 1 내지 3에서 정의한 바와 같다.

[0087]

바람직하게, 상기 화학식 4로 나타나는 가교제는 하기에 화학구조식을 나타낸 4,4',4''-(에탄-1,1,1-트리일)트리스((1,2,2-트리플루오로비닐옥시)벤젠)을 사용할 수 있다:



[0088]

[0089]

본 발명에 따른 블록 공중합체는 소수성 및 친수성 블록 단위를 각각 준비하는 과정에서 블록 단위의 길이를 조절하고, 블록 공중합체로 제조할 때 투입되는 각 블록 단위의 비율 조절을 통하여 원하는 물리화학적 특성(이온 전도도, 기계적 강도 등)을 제어할 수 있는 장점이 있다.

[0090]

또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0091]

화학식 2로 나타나는 소수성 블록 단위를 제조하는 단계(단계 1);

[0092]

화학식 3로 나타나는 친수성 블록 단위를 제조하는 단계(단계 2); 및

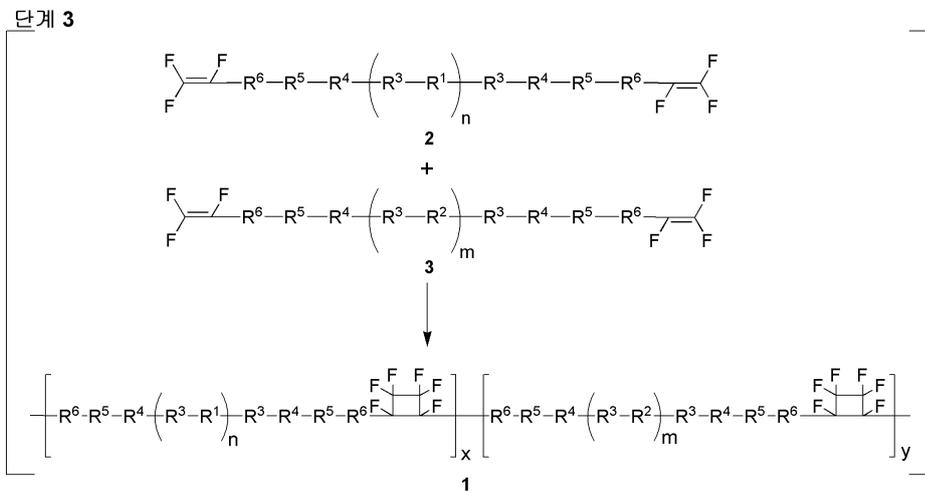
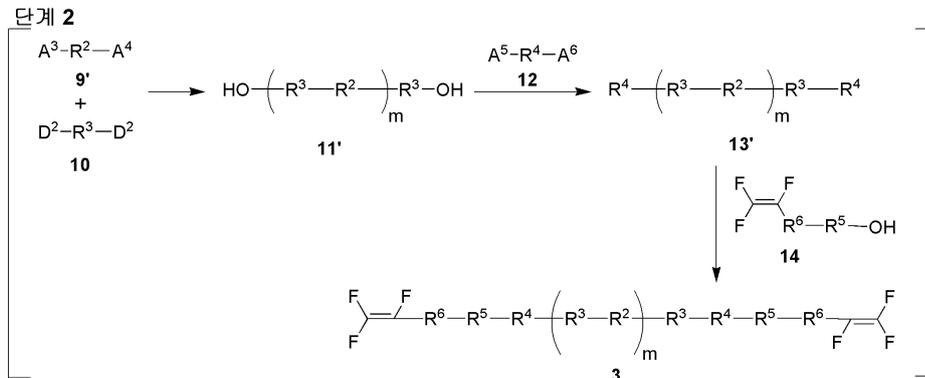
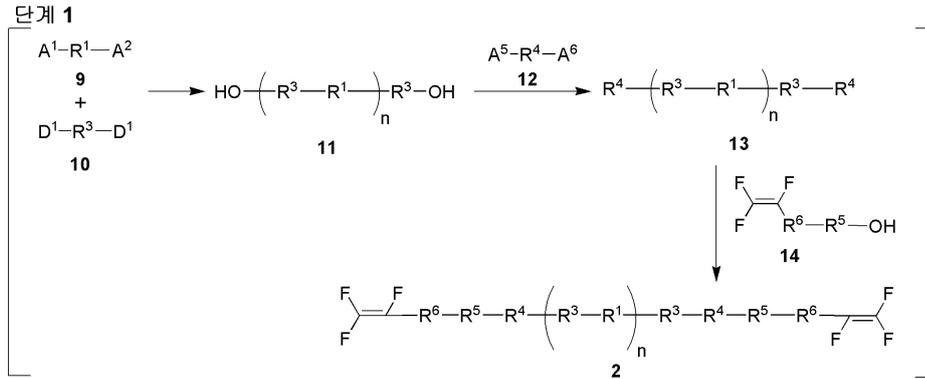
[0093]

상기 단계 1 및 2에서 제조한 화학식 2 및 3으로 나타나는 각각의 블록 단위 양말단에 있는 트리플루오로비닐기를 서로 이합체화 반응시켜 화학식 1로 나타나는 블록 공중합체를 제조하는 단계(단계 3);

[0094]

를 포함하는 블록 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0095] [반응식 1]



[0096]

[0097] 상기 반응식 1에서,

[0098] A^1, A^2, A^3, A^4, A^5 및 A^6 는 독립적으로 -F, -Cl, -Br 또는 -I이고,

[0099] D^1 및 D^2 는 독립적으로 -OH 또는 -SH이고,

[0100] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, n, m, x$ 및 y 는 상기 화학식 1 내지 3에서 정의한 바와 같다.

[0101] 이하, 본 발명에 따른 블록 공중합체의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0102] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 소수성 블록 단위를 제조하는 단계이다. 구체적으로, 화학식 9로 나타나는 화합물과 화학식 10으로 나타나는 화합물의 비율을 임의로 선택하여 화학식 11로 나타나는 소중합체를 제조한 다음, 화학식 12로 나타나는 화합물을 양말단에 치환하고, 마지막으로 트리플루오로비닐기를 갖는

화학식 14의 화합물을 양말단에 치환하여 소수성 블록 단위로 사용되는 소중합체를 제조한다.

[0103] 이때, n의 범위는 3-30이 바람직하다. 만약, n이 3 미만일 경우 반복단위가 너무 작아 n이 3 미만의 반복단위를 가진 소중합체를 합성하기 어려울 뿐만 아니라 너무 짧은 반복단위로 인해 블록 공중합체의 특성과 효과를 가지기에는 부족한 문제가 있고, 30을 초과할 경우 n이 30을 초과하는 긴 반복단위를 가진 소중합체를 합성하여 얻는데 어려움이 있을 뿐만 아니라 재현성이 부족한 문제가 있다.

[0104] 또한, 상기 단계 1에서 사용되는 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 사이클로헥산, 벤젠, 클로로벤젠, 디페닐에테르, 1,3,5-트리메틸벤젠 등에서 선택되는 1종의 유기용매 또는 2종 이상의 혼합용액이 공비혼합물(azeotrope)인 것을 사용할 수 있다. 또한, 반응조건의 알칼리화를 위하여 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산칼슘(CaCO₃) 등과 같은 시약을 사용할 수 있다.

[0105] 이때, 상기 탄산칼륨, 탄산칼슘 등의 시약은 반응식 1의 단계 1에서 화학식 10으로 나타나는 화합물을 $O^{-}K^{+}-R^{3}-K^{+}O^{-}$ 형태로 만들어, 화학식 9로 나타나는 화합물과 효과적인 반응이 일어나도록 하는 보조역할을 한다.

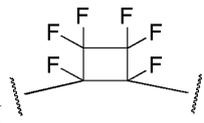
[0106] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 친수성 블록 단위를 제조하는 단계이다. 구체적으로, 구체적으로, 화학식 9'로 나타나는 화합물과 화학식 10으로 나타나는 화합물의 비율을 임의로 선택하여 화학식 11'로 나타나는 소중합체를 제조한 다음, 화학식 12로 나타나는 화합물을 양말단에 치환하고, 마지막으로 트리플루오로비닐기를 갖는 화학식 14의 화합물을 양말단에 치환하여 소수성 블록 단위로 사용되는 소중합체를 제조한다.

[0107] 이때, m의 범위는 3-30이 바람직하다. 만약, m이 3 미만일 경우 반복단위가 너무 작아 m이 3 미만의 반복단위를 가진 소중합체를 합성하기 어려울 뿐만 아니라 너무 짧은 반복단위로 인해 블록 공중합체의 특성과 효과를 가지기에는 부족한 문제가 있고, 30을 초과할 경우 m이 30을 초과하는 긴 반복단위를 가진 소중합체를 합성하여 얻는데 어려움이 있을 뿐만 아니라 재현성이 부족한 문제가 있다.

[0108] 또한, 상기 단계 2에서 사용되는 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 사이클로헥산, 벤젠, 클로로벤젠, 디페닐에테르, 1,3,5-트리메틸벤젠 등에서 선택되는 1종의 유기용매 또는 2종 이상의 혼합용액이 공비혼합물(azeotrope)인 것을 사용할 수 있다. 또한, 반응조건의 알칼리화를 위하여 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산칼슘(CaCO₃) 등과 같은 시약을 사용할 수 있다.

[0109] 이때, 상기 탄산칼륨, 탄산칼슘 등의 시약은 반응식 1의 단계 2에서 화학식 10으로 나타나는 화합물을 $O^{-}K^{+}-R^{3}-K^{+}O^{-}$ 형태로 만들어, 화학식 9'로 나타나는 화합물과 효과적인 반응이 일어나도록 하는 보조역할을 한다.

[0110] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 1 및 2에서 제조한 각각의 블록 단위 양말단에 있는 트리플루오로비닐기를 서로 이합체화 반응시켜 블록 공중합체를 제조하는 단계이다. 구체적으로, 열을 가하여 화학식 2 및 화학식 3의 소중합체 양말단에 있는 트리플루오로비닐기를 서로 이합체화 반응시켜 1,2-피플루



오로사이클로부틸기()를 형성하여 화학식 1로 나타나는 블록 공중합체를 제조한다.

[0111] 이때, 투입하는 화학식 2 및 화학식 3의 소중합체 양을 임의로 조절하여 x 및 y의 범위를 조절함으로써, 원하는 물성(이온전도도, 기계적 강도 등)의 블록 공중합체를 얻을 수 있다.

[0112] 여기서, x 및 y는 블록 공중합체 제조시 들어가는 화학식 2로 나타나는 소수성 블록 및 화학식 3으로 나타나는 친수성 블록 각각의 비율을 나타낸 것으로, x와 y의 합을 1로 기준으로 할 경우 x 및 y는 독립적으로 0.1 이상 내지 1.0 미만이다. 바람직하게는, 상기 x 및 y의 비율은 0.3:0.7이다.

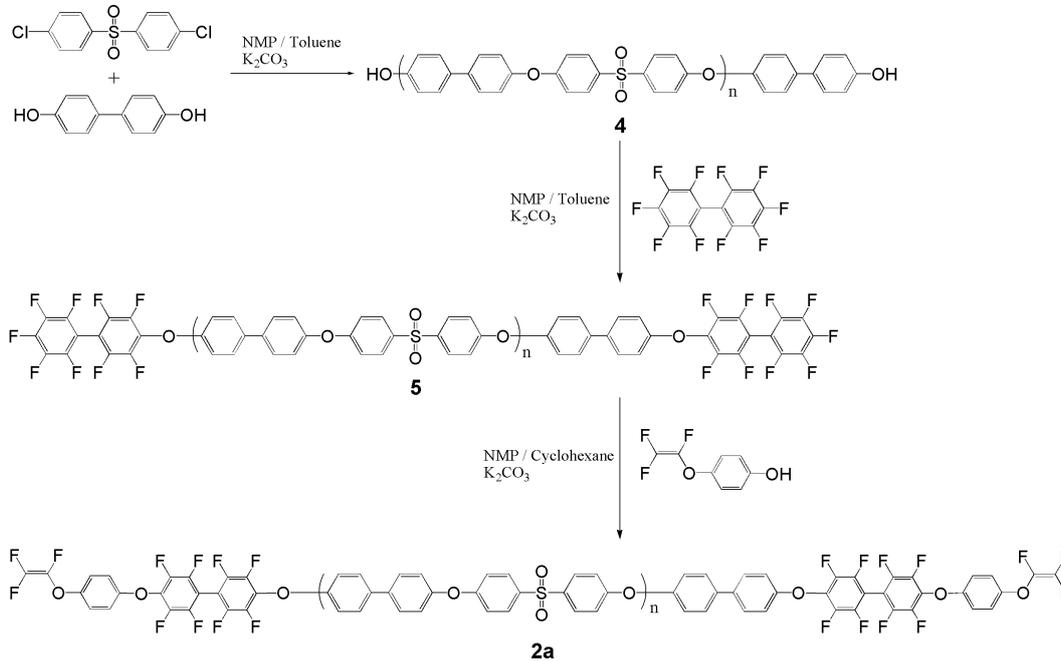
[0113] 만약, x가 1.0일 경우 소수성의 성질만 가지는 공중합체가 만들어지므로 수소이온전달이 이루어지지 않아 전해질 막으로의 사용이 어려운 문제가 있고, y가 1.0일 경우 친수성의 성질만 가지는 공중합체가 만들어지므로 너무 큰 물 흡수율 및 팽윤율(swelling ratio)로 인해 공중합체를 막의 형태로 얻기 어렵고, 기계적 강도 또한 현저히 낮아지는 문제가 있다.

- [0114] 또한, 상기 단계 3에서 사용되는 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 사이클로헥산, 벤젠, 클로로벤젠, 디페닐에테르, 1,3,5-트리메틸벤젠 등에서 선택되는 1종의 유기용매 또는 2종 이상의 혼합용액이 공비혼합물(azeotrope)인 것을 사용할 수 있다. 또한, 불활성 기체 분위기에서 1-72시간 동안 100-300 ℃로 가열하여 이합체화 반응을 유도할 수 있다.
- [0115] 나아가, 상기 단계 3에서 상기 화학식 4로 나타나는 가교제를 추가로 첨가하여 가교된 블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0116] 나아가, 본 발명은 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 제공한다.
- [0117] 본 발명에 따른 고분자 전해질막은 연료전지용, 전기분해용, 수계 및 비수계 전기투석 및 확산투석용, 이온교환, 투과증발, 제습, 가습, 가스분리, 투석, 한외여과, 나노여과 또는 역삼투압공정용 등 여러 용도로 사용가능하다.
- [0118] 또한, 상기 고분자 전해질막은 본 발명의 기술분야에서 통상적으로 사용되는 가공방법에 의해 고분자블렌드막, 고분자가교막, 고분자복합막, 평막, 증공사막, 튜브막 등의 형태로 다양하게 가공하여 사용될 수 있다.
- [0119] 상기 고분자 전해질 막은 본 발명에 따른 블록 공중합체를 이용하는 것을 제외하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 일례로, 상기 블록 공중합체를 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸아크릴릭에시드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈, 및 디메틸포름아마이드(DMF)로 이루어진 군에서 선택되는 비양성자성 극성용매 또는 메탄올, 에탄올 및 아이소프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 극성용매에 용해시키는 단계; 상기 고분자 용액을 지지체에 캐스팅하여 필름을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 필름을 건조하는 단계를 거쳐 제조할 수 있다.
- [0120] 이때, 상기 건조는 50 내지 250 ℃의 온도 범위에서 상압 또는 진공하에서 10분 내지 48시간 동안 수행하여 제조할 수 있다.
- [0121] 또한, 본 발명은 캐소드 및 애노드 사이에 상기 블록 공중합체를 고분자 전해질막으로 포함하는 것을 특징으로 하는 막전극 접합체를 제공한다.
- [0122] 나아가, 본 발명은 상기 블록 공중합체를 고분자 전해질막으로 포함하는 것을 특징으로 하는 연료 전지를 제공한다.
- [0123] 연료전지는 캐소드, 및 애노드 사이에 고분자 전해질막이 개재된 막전극 접합체를 구비하고, 상기 캐소드와 애노드 사이의 전기 화학적 반응을 통해 전기 에너지를 발생하는 장치이다.
- [0124] 이때, 상기 막전극 접합체의 고분자 전해질막으로, 본 발명에 따른 블록 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 사용하며, 바람직하게는 수소이온 전도성 고분자 연료전지(PEMFC) 또는 직접메탄올연료전지(DMFC), 더욱 바람직하게는 직접메탄올연료전지(DMFC)에 적용된다.
- [0125] 여기서, 캐소드, 애노드는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에 공지된 것이면 모두 사용가능하다.
- [0126] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 블록 공중합체는 양말단에 트리플루오로비닐기가 치환된 소수성 블록 단위 및 친수성 블록 단위를 먼저 제조함으로써 각 블록 단위의 길이를 조절할 수 있고, 상기에서 제조한 각 블록 단위의 비율 조절을 통하여 원하는 물리화학적 특성(이온전도도, 기계적 강도 등)을 갖는 블록 공중합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 블록 단위의 양말단에 고가의 트리플루오로비닐기를 선택적으로 도입함으로써 제조 비용을 절감할 수 있고, 또한 상기 트리플루오로비닐기의 이합체반응(dimerization)으로 간단하게 블록 공중합체를 제조할 수 있으므로, 고분자 막의 제조에 유용할 수 있다.

[0127] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0128] <실시예 1> 퍼플루오로사이클로부틸기로 연결되는 블록 공중합체의 제조 1

[0129] 단계 1: 소수성 블록 단위로 사용되는 소중합체(2a)의 제조

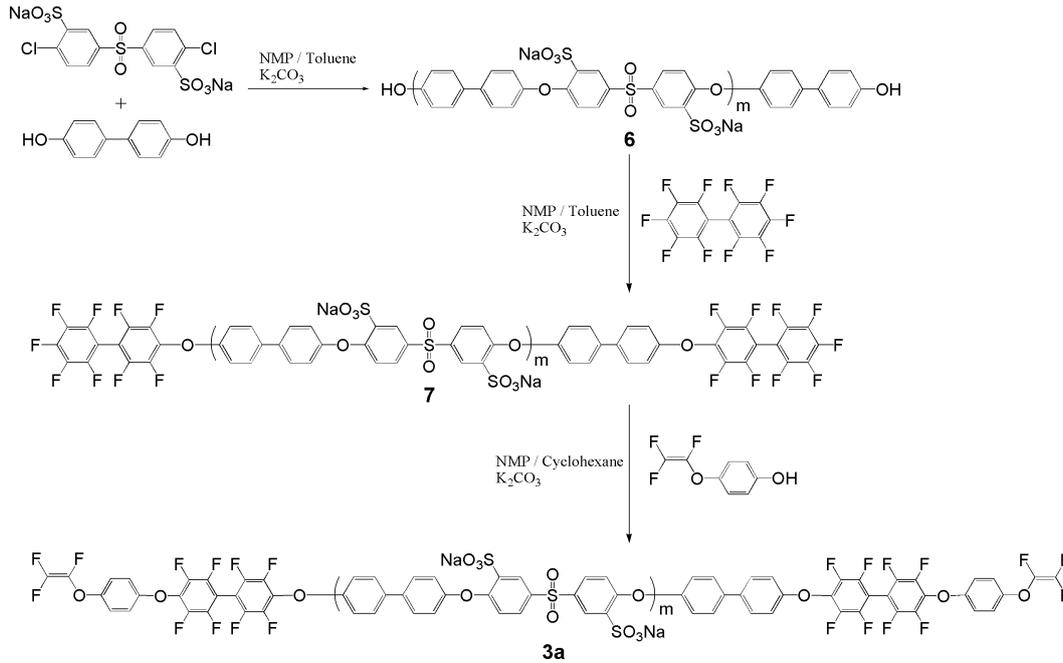


[0130]

[0131] NMP(N-Methylpyrrolidinone)/톨루엔 혼합용매에 탄산칼륨(K_2CO_3)과 함께 4,4'-설포닐비스(클로로벤젠)(4,4'-Sulfonylbis(chlorobenzene)) 5.82 g 및 바이페닐-4,4'-디올(Biphenyl-4,4'-diol) 4.17 g을 넣고 190 °C 질소 분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 화학식 4의 화합물을 얻은 후, 퍼플루오로바이페닐(perfluorobiphenyl)을 4.00 g을 넣고 100 °C 질소 분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 화학식 5의 화합물을 얻었다. 다음으로, NMP/사이클로헥산 혼합용매에 탄산칼륨과 함께 4-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)페놀(4-(1,2,2-trifluorovinyl)oxy)phenol) 1.47 g을 넣고 100 °C 질소 분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 양말단에 트리플루오로비닐기가 치환된 화학식 2a로 나타나는 소수성 블록 단위를 제조하였다(분자량 4979.868 g/mol). 이때, 화학식 2a의 화합물에서 n은 약 10이다.

[0132]

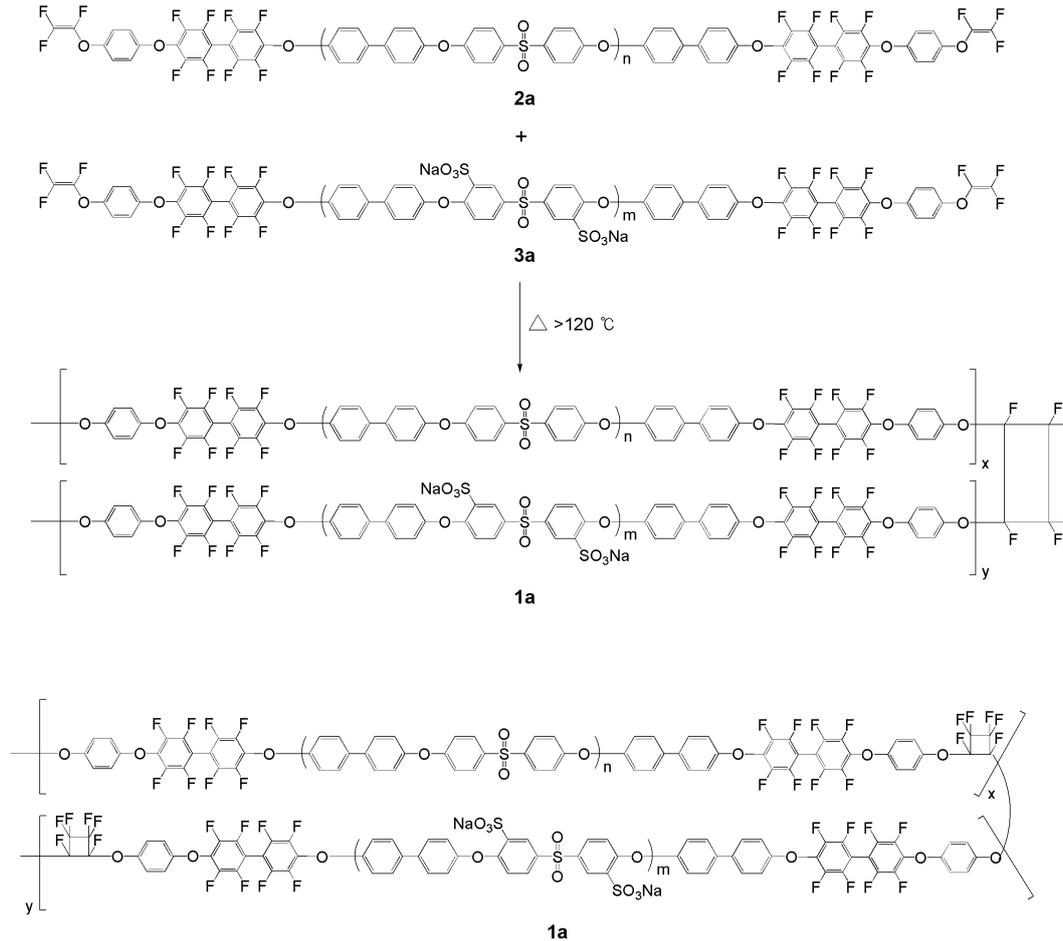
[0133] 단계 2: 친수성 블록 단위로 사용되는 소중합체(3a)의 제조



[0134]

[0135] NMP(N-Methylpyrrolidinone)/톨루엔 혼합용매에 탄산칼륨(K_2CO_3)과 함께 소듐 5,5'-설포닐비스(2-클로로벤젠설포네이트)(sodium 5,5'-sulfonylbis(2-chlorobenzenesulfonate)) 7.10 g 및 바이페닐-4,4'-디올(Biphenyl-4,4'-diol) 2.89 g을 넣고 190 °C 질소분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 화학식 6의 화합물을 얻은 후, 퍼플루오로바이페닐(perfluorobiphenyl) 2.91 g을 넣고 100 °C 질소분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 화학식 7의 화합물을 얻었다. 다음으로, NMP/사이클로헥산 혼합용매에 탄산칼륨과 함께 4-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)페놀(4-(1,2,2-trifluorovinyl)phenol) 1.05 g을 넣고 100 °C 질소분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 양말단에 트리플루오로비닐기가 치환된 화학식 3a로 나타나는 친수성 블록 단위를 제조하였다(분자량 6804.7 g/mol). 이때, 화학식 3a의 화합물에서 m은 약 9이다.

[0136] 단계 3: 블록 공중합체(1a)의 제조



[0137]

[0138] 상기 단계 1에서 제조한 화학식 2a로 나타나는 소수성 블록 단위 및 단계 2에서 제조한 화학식 3a로 나타나는 친수성 블록 단위를 0.3:0.7 몰 비율로 하여 DMSO 용매에 10 중량%가 되도록 넣은 후, 200 °C의 질소 분위기에서 24시간 동안 가열하여 양말단의 트리플루오로비닐기가 서로 이합체 반응으로 연결되도록 한 후 60 °C까지 식혀서 화학식 1a로 나타나는 블록 공중합체를 용액 상태로 제조하였다. 이때, 상기 n은 약 10이고, m은 약 9이다.

[0139] <실시예 2> 퍼플루오로사이클로부틸기로 연결되는 블록 공중합체의 제조 2

[0140] 실시예 1의 단계 3에서 화학식 2a로 나타나는 소수성 블록 단위 및 화학식 3a로 나타나는 친수성 블록 단위를 0.4:0.6 몰 비율로 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 블록 공중합체를 제조하였다.

[0141] <실시예 3> 퍼플루오로사이클로부틸기로 연결되는 블록 공중합체의 제조 3

[0142] 실시예 1의 단계 3에서 화학식 2a로 나타나는 소수성 블록 단위 및 화학식 3a로 나타나는 친수성 블록 단위를 0.5:0.5 몰 비율로 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 블록 공중합체를 제조하였다.

[0143] <실시예 4> 퍼플루오로사이클로부틸기로 연결되며 가교된 블록 공중합체의 제조 1

[0144] 실시예 1의 단계 3에서 화학식 2a로 나타나는 소수성 블록 단위 및 화학식 3a로 나타나는 친수성 블록 단위를 0.3:0.7 몰 비율로 사용한 것과, 가교제로 1,1,1-트리스(4-트리플루오로비닐옥시페닐)에탄올 1.50 몰 비율로 더 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 가교된 블록 공중합체를 제조하였다.

[0145] <실시예 5> 퍼플루오로사이클로부틸기로 연결되며 가교된 블록 공중합체의 제조 2

[0146] 실시예 1의 단계 3에서 화학식 2a로 나타나는 소수성 블록 단위 및 화학식 3a로 나타나는 친수성 블록 단위를 0.3:0.7 몰 비율로 사용한 것과, 가교제로 1,1,1-트리스(4-트리플루오로비닐옥시페닐)에탄올 0.10 몰 비율로 더 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 가교된 블록 공중합체를 제조하였다.

[0147] <실시예 1-1> 블록 공중합체 고분자 막의 제조 1

[0148] 실시예 1에서 제조한 용액 상태의 블록 공중합체를 유리판 상에 주사기와 5 μm 주사기 필터를 이용하여 필름 캐스팅하였다. 다음으로, 80 °C에서 24시간 건조시켜 막을 얻었다. 다음으로, 상기 막을 1.5 M 농도의 황산(H₂SO₄) 수용액에 24시간 동안 담궈, 친수성 블록 단위의 -SO₃Na 치환기를 -SO₃H로 치환시켰다. 마지막으로, 막의 표면에 잔류하는 황산을 제거하기 위해서 상온에서 24시간 동안 증류수에 담궈 블록 공중합체 고분자 막을 제조하였다. 이때, 얻어진 막의 두께는 0.05-0.06 mm이었다.

[0149] <실시예 2-1> 블록 공중합체 고분자 막의 제조 2

[0150] 실시예 1-1에서 실시예 1에서 제조한 용액 상태의 블록 공중합체 대신에 실시예 2에서 제조한 용액 상태의 블록 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 블록 공중합체 고분자 막을 제조하였다.

[0151] <실시예 3-1> 블록 공중합체 고분자 막의 제조 3

[0152] 실시예 1-1에서 실시예 1에서 제조한 용액 상태의 블록 공중합체 대신에 실시예 3에서 제조한 용액 상태의 블록 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 블록 공중합체 고분자 막을 제조하였다.

[0153] <실시예 4-1> 가교된 블록 공중합체 고분자 막의 제조 1

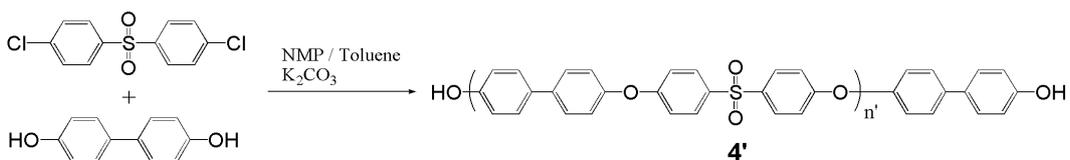
[0154] 실시예 1-1에서 실시예 1에서 제조한 용액 상태의 블록 공중합체 대신에 실시예 4에서 제조한 용액 상태의 가교된 블록 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 가교된 블록 공중합체 고분자 막을 제조하였다.

[0155] <실시예 5-1> 가교된 블록 공중합체 고분자 막의 제조 2

[0156] 실시예 1-1에서 실시예 1에서 제조한 용액 상태의 블록 공중합체 대신에 실시예 5에서 제조한 용액 상태의 가교된 블록 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 가교된 블록 공중합체 고분자 막을 제조하였다.

[0157] <비교예 1> 블록 공중합체의 제조

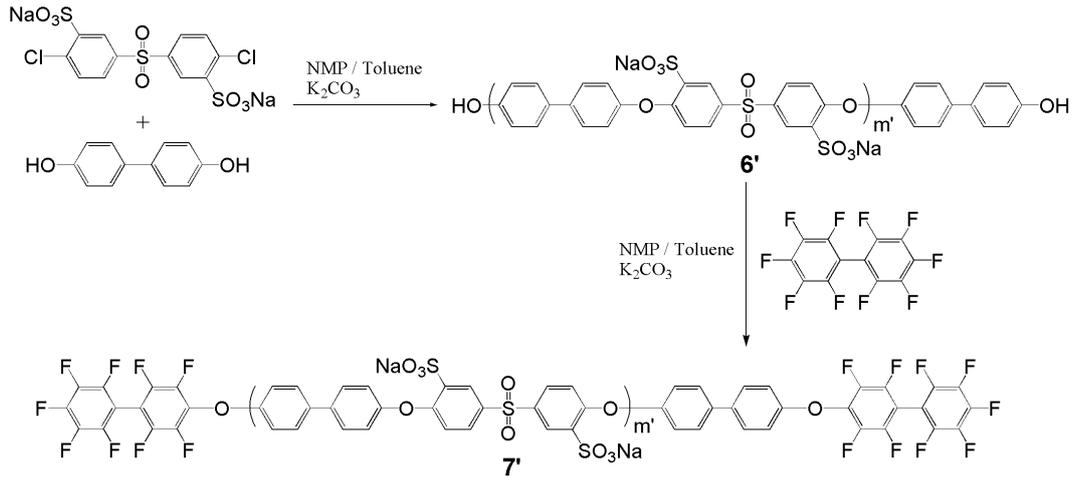
[0158] 단계 1: 소수성 블록 단위로 사용되는 소중합체(4')의 제조



[0159]

[0160] NMP(N-Methylpyrrolidinone)/톨루엔 혼합용매에 탄산칼륨(K₂CO₃)과 함께 4,4'-설포닐비스(클로로벤젠)(4,4'-Sulfonylbis(chlorobenzene)) 5.8701 g 및 바이페닐-4,4'-디올(Biphenyl-4,4'-diol) 4.1298 g을 넣고 195 °C 질소분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 화학식 4'로 나타나는 소수성 블록 단위를 제조하였다. 이때, 화학식 4'의 화합물에서 n'는 약 12이다.

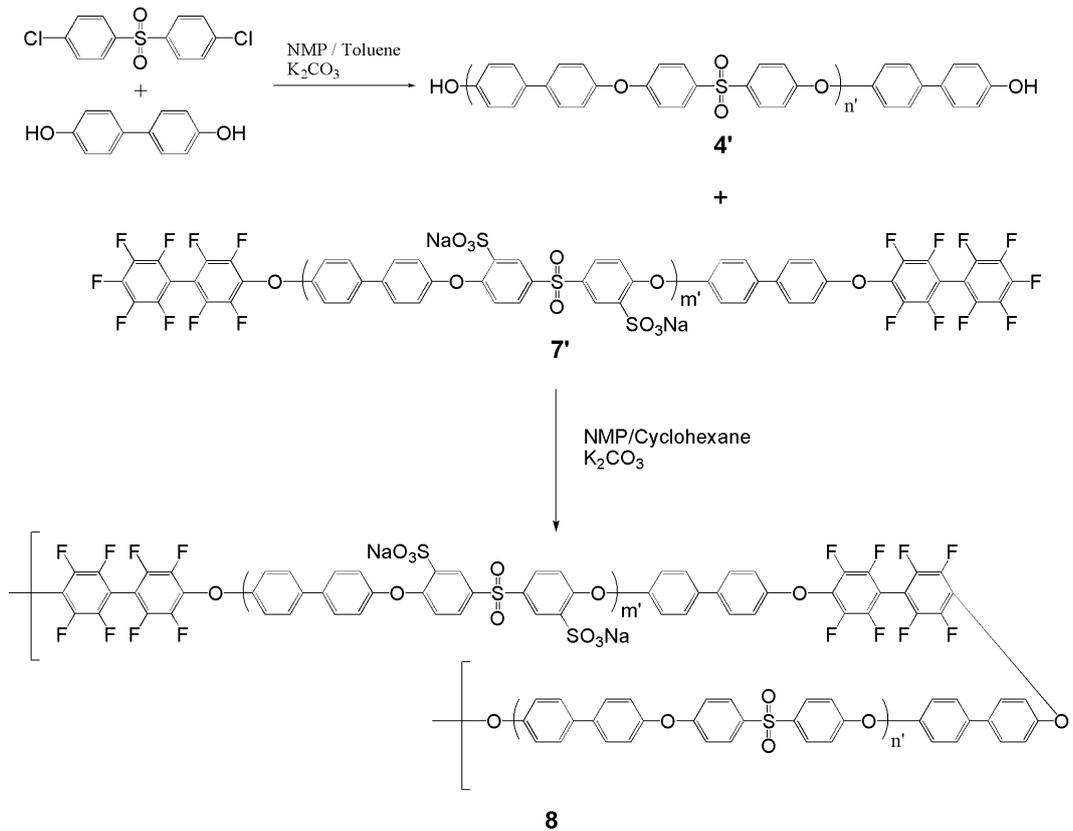
[0161] 단계 2: 친수성 블록 단위로 사용되는 소중합체(7')의 제조



[0162]

[0163] NMP(N-Methylpyrrolidinone)/톨루엔 혼합용매에 탄산칼륨(K₂CO₃)과 함께 소듐 5,5'-설포닐비스(2-클로로벤젠설포네이트)(sodium 5,5'-sulfonylbis(2-chlorobenzenesulfonate)) 7.0749 g 및 바이페닐-4,4'-디올(Biphenyl-4,4'-diol) 2.9250 g을 넣고 195 °C 질소분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 화학식 6'의 화합물을 얻은 후, 퍼플루오로바이페닐(perfluorobiphenyl) 2.6338 g을 넣고 105 °C 질소분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 화학식 7'로 나타나는 친수성 블록 단위를 제조하였다. 이때, 화학식 7'의 화합물에서 m'는 약 11이다.

[0164] 단계 3: 블록 공중합체(8)의 제조



[0165]

[0166] 상기 단계 1에서 제조한 화학식 4'로 나타나는 소수성 블록 단위 및 단계 2에서 제조한 화학식 7'로 나타나는 친수성 블록 단위를 1:1 몰 비율로 하여 NMP/사이클로헥산 혼합용매에 탄산칼륨과 함께 넣은 후, 105 °C 질소분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 축중합(polycondensation) 반응으로 연결되도록 하여 화학식 8로 나타나는 블록 공중합체를 제조하였다. 이때, 상기 n'는 약 12이고, m'는 약 11이다.

[0167] <비교예 1-1> 블록 공중합체 고분자 막의 제조

[0168] 실시예 3-1에서 실시예 3에서 제조한 용액 상태의 블록 공중합체 대신에 비교예 1에서 제조한 블록 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 블록 공중합체 고분자 막을 제조하였다.

[0169] <실험예 1> 수소이온 전도도의 측정

[0170] 실시예 1-1 내지 3-1에서 제조한 고분자 막 및 비교예 1-1에서 제조한 고분자 막의 수소이온 전도도를 비교하여 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0171] 구체적으로, 상기 실시예 1-1 내지 3-1 및 비교예 1-1에서 제조한 고분자 막의 수소이온 전도도를 정전위 4 탐침(potentiostatic four-probe) 방법에 의해 측정하였다(측정조건: 25 ℃, 상대습도 100%). 면적이 1×3 cm² 인 시편에 교류전압을 전극 양단에 10 Hz-10,000 Hz의 주파수를 인가하였다. 이때, 전극 양단에 걸리는 교류전류를 통하여 임피던스를 얻고, 하기 수학적 식 1을 이용하여 각각의 고분자 막의 수소이온전도도를 산출하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

수학적 식 1

$$\text{이온전도도 (ion conductivity, S/cm)}; \delta = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A}$$

[0172]

[0173] 상기 수학적 식 1에서,

[0174] R은 측정 저항(Ω)이고,

[0175] L은 측정 전극 사이의 길이(cm)이고,

[0176] A는 제조된 전해질 막의 단면적(cm²)이다.

표 1

[0177]

	수소이온전도도(S/cm)
실시예 1-1	0.13
실시예 2-1	0.11
실시예 3-1	0.07
실시예 4-1	0.113
실시예 5-1	0.149
비교예 1	0.11

[0178] 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1-1 내지 3-1에서 제조한 고분자 막은 제조비용이 저렴함에도 불구하고, 종래의 비교예 1-1에서 제조한 고분자 막과 비교하여 거의 동등하거나 그 이상의 수소이온전도도를 나타냄을 알 수 있었다. 특히, 실시예 5-1은 비교예 1-1에 비해 수소이온전도도가 1.35배나 향상되는 것을 알

수 있었다.

[0179] 따라서, 본 발명에 따른 블록 공중합체는 종래의 블록 공중합체에 비하여 제조비용을 절약할 수 있음에도 불구하고, 거의 동등하거나 향상된 수소이온전도도를 나타내므로, 연료전지막, 이온교환막 등의 고분자 전해질막으로 유용하게 사용할 수 있다.

[0180] <실험예 2> 치수변화도 및 물흡수율 측정

[0181] 실시예 1-1 내지 3-1에서 제조한 고분자 막 및 비교예 1-1에서 제조한 고분자 막의 물 흡수율을 비교하여 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0182] 구체적으로, 상기에서 제조된 고분자 전해질 막을 탈 이온수에 24시간 동안 침지시킨 후 꺼내어 표면에 존재하는 물을 제거한 후 무게를 측정하였다(W_{wet}). 동일한 막을 다시 100 °C의 감압 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 다시 무게를 측정하였다(W_{dry}). 수학적 식 2에 따라 치수 변화율을 계산하였다. 상기 치수변화도 및 물흡수율 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

수학적 식 2

$$\text{물 흡수율 (water uptake, \%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

[0183]

표 2

[0184]

	두께변화(%)	길이변화(%)	치수변화도(부피%)	물흡수율(중량%)
실시예 1-1	39	13	73	107
실시예 2-1	20	9	44	61
실시예 3-1	15	6	25	40
실시예 4-1	10	6	24	44
실시예 5-1	38	11	73	90
비교예 1	63	15	106	90

[0185] 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 2-1 내지 4-1에서 제조한 고분자 막은 비교예 1-1에서 제조한 고분자 막에 비하여 치수변화도 및 물흡수율이 매우 낮은 것으로 나타나, 기계적 물성이 더욱 우수함을 알 수 있었다.

[0186] 따라서, 본 발명에 따른 블록 공중합체는 종래의 블록 공중합체에 비하여 치수변화도 및 물흡수율이 현저히 낮게 나타나 기계적 물성이 더욱 우수하므로, 연료전지막, 이온교환막 등의 고분자 전해질막으로 유용하게 사용할 수 있다.

도면

도면1

