



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월06일  
(11) 등록번호 10-1239883  
(24) 등록일자 2013년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C08J 3/28* (2006.01) *C08F 14/18* (2006.01)

*C08J 7/18* (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0011039

(22) 출원일자 2011년02월08일

심사청구일자 2011년02월08일

(65) 공개번호 10-2012-0090554

(43) 공개일자 2012년08월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR101088404 B1

KR1019990044970 A

(73) 특허권자

한국원자력연구원

대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)

(72) 발명자

신준화

광주광역시 광산구 장덕로95번길 45, 103동 701호  
(장덕동, 수완자이)

노영창

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 211동 901호 (전민동, 엑스포아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

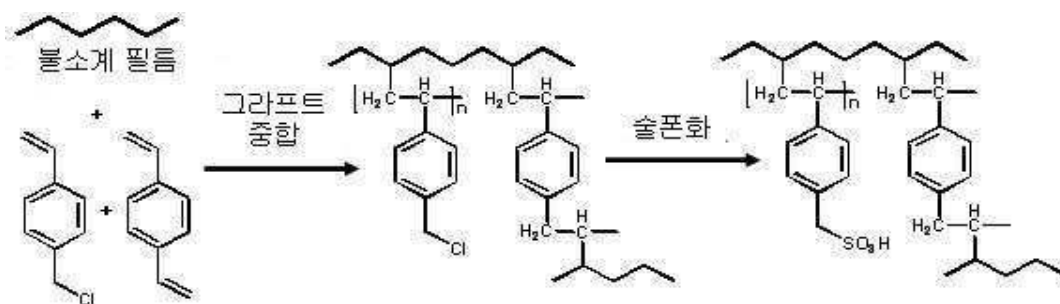
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 방사선 동시조사법을 이용한 화학적 안정성이 향상된 가교 불소고분자막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 불소고분자막

(57) 요약

본 발명은 방사선 동시조사법을 이용한 화학적 안정성이 향상된 가교 불소고분자막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 불소고분자막에 관한 것으로, 상세하게는 염화비닐벤질 단량체와 가교제를 용매에 용해시켜 염화비닐벤질 단량체/가교제 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 단량체/가교제 혼합용액에 불소계 고분자막을 첨가하고, 방사선 동시조사법을 이용하여 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 제조하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2의 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 술폰화 반응시켜 폴리비닐벤질술폰산이 그래프트된 불소고분자막을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 방사선 동시조사법을 이용한 불소고분자막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 불소고분자막을 제공한다. 본 발명에 따른 방사선 동시조사법을 이용한 불소고분자막은 염화비닐벤질 및 가교제를 포함하는 혼합용액과 불소계 고분자 막에 방사선을 동시에 조사하여 그래프트막을 제조함으로써 제조방법이 간단하고, 방사선 조사량에 따라 불소고분자막의 그래프트율을 조절할 수 있는 효과가 있다. 또한 본 발명에 따른 불소고분자막은 가교제에 의하여 화학적·물리적 안정성이 향상되는 효과가 있어 이온 교환막, 전지용 분리막, 수소이온 연료전지막, 직접메탄올 연료전지막 등의 기능성 막으로 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**손준용**

전라북도 정읍시 금구길 29, 정읍방사선과학연구소  
신선관 302호 (신정동, 한국원자력연구원)

**경비**

중국 지양 수, 창 슈, 99 년 산후안 로드, 스쿨 오브 케미스트리 앤드 메테리얼스 엔지니어링, 창 슈 인스티튜드 오브 테크놀로지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 76710-10

부처명 기초기술연구회

연구사업명 협동과제

연구과제명 방사선을 이용한 연료전지 소재 개발

주관기관 한국원자력연구원

연구기간 2007.10.01 ~ 2012.06.30

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

염화비닐벤질 단량체와 가교제를 용매에 용해시켜 염화비닐벤질 단량체/가교제 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 단량체/가교제 혼합용액에 불소계 고분자막을 첨가하고, 방사선 동시조사법을 이용하여 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 술폰화 반응시켜 폴리비닐벤질술폰산이 그래프트된 불소고분자막을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 방사선 동시조사법을 이용한 불소고분자막의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 가교제는 디비닐벤젠, 비스비닐페닐에탄, 트리알릴시아누레이드, 헥산디올 디아크릴레이트, 디프로필렌 글라이콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글라이콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실레이트 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 또는 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 불소고분자막의 제조방법.

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 용매는 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 톨루엔, 1,4-다이옥신, 1,2-디클로로에탄, 디메틸포름아미드, 아세톤 또는 테트라하이드로퓨란 인 것을 특징으로 하는 불소고분자막의 제조방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 용매는 디클로로메탄인 것을 특징으로 하는 불소고분자막의 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 용매에 대하여 염화비닐벤질 단량체의 함량은 30 - 70 부피%인 것을 특징으로 하는 불소고분자막의 제조방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 불소계 고분자막은 에틸렌테트라플루오로에틸렌(ETFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌(FEP), 페르플루오로알킬비닐에테르(PFA), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 불소고분자막의 제조방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 방사선은 1kGy/h의 조사선량으로 총 조사선량이 10 내지 20 kGy 범위인 것을 특징으로 하는 불소고분자막의 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 2에서 불소계 고분자막에 그래프트되는 염화비닐벤질의 그래프트율은 15 내지 95%인 것을 특징으로 하는 불소고분자막의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 술폰화 반응은

상기 단계 2의 가교된 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 티오우레아 용액에 첨가하여 반응시켜 티오우로늄 염을 도입시키는 단계(단계 3(a));

상기 단계 3(a)에서 제조된 티오우로늄 염이 도입된 불소고분자막을 염기성용액에 첨가하여 가수분해시키는 단계(단계 3(b)); 및

상기 단계 3(b)의 가수분해에 의해 티올기를 포함하는 불소고분자막을 산화시키는 단계(단계 3(c))를 포함하는 것을 특징으로 하는 불소고분자막의 제조방법.

#### 청구항 11

제1항, 제2항, 제4항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 불소고분자막.

#### 청구항 12

제11항의 불소고분자막을 이용한 이온교환막.

#### 청구항 13

제11항의 불소고분자막을 이용한 연료전지막.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 방사선 동시조사법을 이용한 화학적 안정성이 향상된 가교 불소고분자막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 불소고분자막에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 자외선보다 짧은 파장의 전자파는 물질을 전리(이온화)하는 능력을 가지고 있어 전리 방사선 또는 이온화 방사선으로 불리고 있다. 가시광선이나 적외선, 전자 레인지에서 사용되고 있는 마이크로파, 휴대전화로부터 나오는 전파 등의 전자파도 넓은 의미로서는 방사선이지만 전리를 일으키지 않기 때문에 비전리 방사선으로 구분된다. 전리방사선의 종류로는 감마선이나 X-선과 같은 전자파, 알파선, 베타선, 전자선, 중성자선, 양성자선, 양전자선, 중이온선과 같은 입자선이 있으며, 특히  $\text{Co}^{60}$  에서 방출하는 감마선은 물질을 투과하는 능력이 뛰어나서 식품과 의료제품의 멸균, 고분자 물질의 가공 등에 널리 사용되고 있고 전자를 가속시켜 얻는 전자선의 경우에는 감마선보다 투과력은 작지만 짧은 시간에 높은 에너지를 발생시킬 수 있는 장점이 있어 타이어 및 케이블 제작에 널

리 사용되고 있다.

- [0003] 방사선 조사에 의해 고분자 재료를 합성 또는 개질하는 방법은 방사선이 고체 중에서도 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으키게 할 수 있는 특징이 있어 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자 재료나 첨단소재 개발에 중요한 수단이 되고 있다. 특히 방사선 그래프트 중합법은 고분자막과 같은 기존 소재의 특징이 손실되지 않으면서, 이온이나 탈취성분을 도입하여 흡착기능을 갖게 할 수 있어 우라늄, 중금속 포집재료 등의 기능성 고분자 물질의 제조기술, 환경공해물질의 처리기술 등에 사용되고 있다.
- [0004] 방사선 그래프트 방법은 크게 전조사법과 동시조사법으로 나눌 수 있으며, 이들은 각각 다른 특징을 가지고 있다. 전조사법은 고분자 재료를 먼저 조사하여 라디칼을 생성시킨 다음 단량체와 접촉하여 그래프트 반응을 진행시키기 때문에 단일중합체 생성이 적은 반면 조사량이 많아야 하는 단점이 있다. 반면 동시조사법은 단량체와 고분자 재료를 동시에 방사선에 조사시켜 그래프트시키기 때문에 조사량은 적어도 되지만 단량체 역시 라디칼이 생성되어 단일 중합체가 많이 생성되는 단점이 있다. 또한 동시조사법에서는 고분자의 자유라디칼 수율이 단량체의 수율보다 클 때 높은 그래프트 퍼센트를 기대할 수 있다. 하지만 아크릴산이나 아크릴레이트 등의 단량체들은 라디칼 수율이 비교적 높은 것으로 알려져 있기 때문에 동시조사법에 의한 그래프트 반응은 매우 어렵다.
- [0005] 전리 방사선 중 감마선의 경우, 물질의 투과력이 좋아 전조사와 동시조사 모두에 사용 가능하지만 전자선은 상대적으로 투과력이 작아 주로 전조사에 한정되어 연구가 진행되고 있다. 상기 방사선을 이용한 그래프트 기술은 재료 내부까지 고르게 그래프트 시킬 수 있는 장점이 있어, 상용화된 필름에 새로운 기능성을 부여하는데 유용하게 사용할 수 있다. 방사선을 이용한 그래프트 방법은 두 가지 이상의 상이한 물질을 적절히 결합하여 각각의 물질이 가지는 특성을 발현할 수 있는 기능성 하이브리드 물질을 제조할 수 있다. 예를 들어, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌(FEP, 이하 FEP), 페르플루오로알킬비닐에테르(PFA), 에틸렌테트라플루오로에틸렌(ETFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)와 같은 높은 열안정성과 기계적 강도를 지닌 불소 고분자 필름에 적절한 단량체를 방사선 그래프트하고, 필요한 경우 추가적인 처리과정을 거쳐 높은 열안정성과 기계적 강도를 지닌 이온 전도성 막을 제조할 수 있다.
- [0006] 방사선 그래프트를 이용하여 제조된 가장 대표적인 예는 불소고분자 필름에 스티렌(styrene) 단량체를 방사선 그래프트시킨 후, 염화술포산(chlorosulfonic acid)으로 술포화하여 폴리스티렌 술포산(poly(styrene sulfonic acid))이 그래프트된 이온전도성 고분자 막이다. 상기 이온전도성 고분자 막은 방사선 그래프트와 술포화 과정으로 술포산 작용기가 막 내부까지 고르게 분포된 막을 제조할 수 있다. 상기 방법으로 제조된 막을 연료전지용 막으로 사용하면 높은 이온전도도와 전력밀도를 나타내나, 연료전지 구동 환경에서 발생하는 하이드록시 라디칼에 의해 이온전도성 그래프트 고분자 사슬이 서서히 끊어지는 단점이 있어 장시간 사용시 문제가 있고, 고온에서 사용시 문제가 있다.
- [0007] 염화비닐벤질(vinylbenzyl chloride) 단량체는 다른 여러 화학 작용기와 반응할 수 있는 클로로메틸(chloromethyl) 작용기가 있어 중합반응 전 또는 후에 여러 화학 물질들과 반응하여 기능성 고분자 물질을 만드는데 유용하게 사용되고 있다. 방사선을 이용하여 염화비닐벤질을 불소고분자 필름에 그래프트하는 방법에는 지금까지 전조사 방법을 사용하였고, 아민류와의 반응에 의해 음이온 교환막으로 제조되거나 인산화 작용기를 도입하여 인산 작용기가 도입된 양이온 교환막 등으로 제조되었다. 염화비닐벤질의 경우 지금까지 전조사 방법으로만 연구가 진행되어왔는데 이는 염화비닐벤질 작용기 중 클로로메틸 작용기가 방사선 동시조사 조건 하에서의 안정성에 대한 의문 때문인 것으로 여겨진다.
- [0008] 이에, 본 발명자들은 염화비닐벤질 및 가교제를 포함하는 혼합용액과 불소계 고분자 막에 방사선을 동시에 조사하여 그래프트막을 제조함으로써 제조방법이 간단하고, 방사선 조사량에 따라 불소고분자막의 그래프트율을 조절할 수 있으며, 가교제에 의하여 화학적·물리적 안정성이 향상되는 효과가 있어 이온교환막, 전지용 분리막, 수소이온 연료전지막, 직접메탄올 연료전지막 등의 여러 기능성 막으로 유용하게 사용될 수 있는 불소고분자막의 제조방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 방사선 동시조사법을 이용한 가교 불소고분자막의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0010] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 방사선 동시조사법을 이용한 불소고분자막을 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 염화비닐벤질 단량체와 가교제를 용매에 용해시켜 염화비닐벤질 단량체/가교제 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 단량체/가교제 혼합용액에 불소계 고분자막을 첨가하고, 방사선 동시조사법을 이용하여 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 제조하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2의 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 술폰화 반응시켜 폴리비닐벤질술폰산이 그래프트된 불소고분자막을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 방사선 동시조사법을 이용한 불소고분자막의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 제조방법을 통해 제조되는 불소고분자막을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0013] 본 발명에 따른 방사선 동시조사법을 이용한 불소고분자막은 염화비닐벤질 및 가교제를 포함하는 혼합용액과 불소계 고분자 막에 방사선을 동시에 조사하여 그래프트막을 제조함으로써, 제조방법이 간단하고 방사선 조사량에 따라 불소고분자막의 그래프트율을 조절할 수 있는 효과가 있다. 또한 본 발명에 따른 불소고분자막은 가교제에 의하여 화학적·물리적 안정성이 향상되는 효과가 있어 이온교환막, 전지용 분리막, 수소이온 연료전지막 등의 여러 기능성 막으로 유용하게 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명에 따른 불소고분자막의 제조 중 그래프트 중합 및 술폰화 반응이 일어나는 것을 나타낸 개략도이고;
- 도 2는 본 발명에 따른 불소고분자막의 그래프트율을 나타낸 그래프이고;
- 도 3은 본 발명에 따른 불소고분자막의 이온전도도를 나타낸 그래프이고; 및
- 도 4는 본 발명에 따른 불소고분자막의 화학적 안정성을 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명은 염화비닐벤질 단량체와 가교제를 용매에 용해시켜 염화비닐벤질 단량체/가교제 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0016] 상기 단계 1의 단량체/가교제 혼합용액에 불소계 고분자막을 첨가하고, 방사선 동시조사법을 이용하여 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0017] 상기 단계 2의 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 술폰화 반응시켜 폴리비닐벤질술폰산이 그래프트된 불소고분자막을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 방사선 동시조사법을 이용한 불소고분자막의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법에 있어 그래프트 반응 및 술폰화 반응을 도 1에 구조식을 통하여 나타내었다.
- [0018] 이하, 본 발명에 따른 불소고분자막의 제조방법을 단계별로 더욱 상세히 설명한다.
- [0019] 본 발명에 따른 불소고분자막의 제조방법에 있어서, 단계 1은 염화비닐벤질 단량체와 가교제를 용매에 용해시켜 염화비닐벤질 단량체/가교제 혼합용액을 제조하는 단계이다.

- [0020] 상기 단계 1의 가교제는 디비닐벤젠(divinylbenzene), 비스비닐페닐에탄(bis(vinyl phenyl)ethane) 트리알릴시아누레이트(triallylcyanurate), 헥산디올 디아크릴레이트(hexanediol diacrylate), 디프로필렌 글라이콜 디아크릴레이트(dipropylene glycol diacrylate), 네오펜틸 글라이콜 디아크릴레이트(neopentyl glycol diacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 에톡실레이트 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(pentaerythritol tetraacrylate), 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexaacrylate) 등을 사용할 수 있다. 상기 가교제는 그래프트 반응 시 그래프트 체인 사이를 연결하는 역할을 하며, 불소고분자막의 화학적·물리적 안정성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0021] 삭제
- [0022] 상기 단계 1의 용매는 사염화탄소(carbon tetrachloride), 클로로포름(chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 톨루엔(toulene), 1,4-다이옥신(1,4-dioxane), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 아세톤(acetone) 등을 사용할 수 있고, 디클로로메탄을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 상기 단계 1의 용매에 대하여 염화비닐벤질 단량체의 함량은 30 내지 70 부피%로 첨가되는 것이 바람직하다. 만약, 상기 염화비닐벤질 단량체의 함량이 30 부피% 미만인 경우에는 낮은 그래프트율에 의하여 장시간 동안 방사선을 조사하여 그래프팅 과정을 수행하여야 하는 문제점이 있으며, 염화비닐벤질 단량체의 함량이 70 부피%를 초과하는 경우에는 제조된 불소고분자막이 쉽게 깨지는 문제가 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 불소고분자막의 제조방법에 있어서 상기 단계 2는 단계 1의 단량체/가교제 혼합용액에 불소계 고분자막을 첨가하고, 방사선 동시조사법을 이용하여 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 제조하는 단계이다.
- [0025] 상기 단계 2의 불소계 고분자막은 에틸렌테트라플루오로에틸렌(ETFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌(FEP), 페르플루오로알킬비닐에테르(PFA), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등을 사용할 수 있다. 상기 불소계 고분자막은 우수한 기계적 특성을 나타내는 효과가 있어, 우수한 안정성을 가지는 이온교환막으로 제조될 수 있다.
- [0026] 상기 단계 2의 방사선은 1 kGy/h의 선량율로, 총 조사량이 10 내지 20 kGy가 되도록 조사되는 것이 바람직하다. 상기 총 조사량이 10 kGy 미만인 경우에는 불소계 고분자막과 염화비닐벤질 단량체간의 그래프트 반응이 부족한 문제점이 있으며, 20 kGy를 초과하는 경우에는 그래프트율이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0027] 또한, 상기 단계 2에서 불소계 고분자막에 그래프트되는 염화비닐벤질의 그래프트율은 15 내지 95%인 것이 바람직하다. 상기 그래프트율이 15% 미만인 경우에는, 그래프트된 고분자의 특성이 부족하여 이온전도성 고분자막으로 사용하기에 적절하지 못하고, 95%를 초과하는 경우에는, 필름의 물성이 그래프트된 고분자의 물성에 가까워져 불소고분자의 기계적 물성을 약화시키는 문제가 있다.
- [0028] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 불소고분자막을 숯산화 반응시켜 폴리비닐벤질숯산이 그래프트된 불소고분자막을 제조하는 단계이다.
- [0029] 본 발명에 따른 숯산화 반응은 상기 단계 2의 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 티오우레아 용액에 첨가하여 반응시켜 티오우로늄 염을 도입시키는 단계(단계 3(a)); 상기 단계 3(a)에서 제조된 티오우로늄 염이 도입된 불소고분자막을 염기성 용액에 첨가하여 가수분해시키는 단계(단계 3(b)); 및 상기 단계 3(b)의 가수분해에 의해 티올기를 포함하는 불소고분자막을 산화시키는 단계(단계 3(c))를 포함한다.
- [0030] 상기 단계 3(a)는 상기 단계 2의 폴리염화비닐벤질이 그래프트된 불소고분자막을 티오우레아 용액에 첨가하고 반응시켜 티오우로늄 염을 도입시키는 단계이다. 상기 티오우레아 용액은 에탄올 용액에 티오우레아를 첨가하여 제조하는 것이 바람직하다. 상기 방법으로 제조된 막은 에탄올로 세척한 후, 진공오븐에서 건조시킨다.
- [0031] 상기 단계 3(b)는 상기 단계 3(a)에서 제조된 티오우로늄 염이 도입된 불소고분자막을 염기성 용액에 첨가하여



가수분해시키는 단계이다. 상기 염기성 용액은 수산화나트륨 용액 등을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 방법으로 제조된 불소고분자막은 묽은 염산과 증류수로 세척액의 pH가 중성이 되도록 세척한 후, 진공오븐에 건조시킨다.

[0032] 상기 단계 3(c)는 상기 단계 3(b)의 가수분해에 의해 티올기를 포함하는 불소고분자막을 산화시키는 단계이다. 상기 단계 3(b)의 폴리비닐벤질 티올이 그래프트된 불소고분자막에 과산화수소/아세트산의 혼합용액을 첨가하고 반응시키는 단계로써, 상기 방법으로 제조된 막은 증류수로 세척한 후, 진공오븐에 건조시킨다.

[0033] 본 발명에 따른 불소고분자막의 제조방법에 의해 염화비닐벤질을 포함한 혼합용액과 불소계 고분자막에 방사선을 동시에 조사하여 그래프트율을 조절할 수 있으며, 간단한 제조방법으로 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 불소고분자막을 제조할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 불소고분자막을 제공한다.

[0035] 상기 불소고분자막은 우수한 화학적·물리적 안정성을 나타내며, 우수한 이온전도도를 나타내는 특징이 있어 이온교환막 또는 연료전지막으로 유용하게 사용할 수 있다.

[0036] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0037] <실시예 1> 그래프트된 불소고분자막의 제조 1

[0038] 단계 1: 염화비닐벤질과 플로로포름 용매를 50:50의 부피비로 혼합하고, 가교제로 디비닐벤젠을 염화비닐벤질에 대하여 4 부피 %의 농도로 상기 혼합액에 첨가·혼합하여 염화비닐벤질/가교제 혼합용액을 제조하였다.

[0039] 단계 2: 에틸렌테트라플루오로에틸렌(ETFE) 필름을 5 cm × 8 cm 크기로 자른 후 상기 단계 1에서 제조된 염화비닐벤질/가교제 혼합용액에 침지하고, 1 kGy/h의 선량율로 총조사량이 10kGy가 되도록 방사선을 조사하였다.

[0040] 단계 3 (a): 상기 단계 2에서 폴리염화비닐벤질(PBVC)이 그래프트된 고분자막을 티오우레아 200 mg이 첨가된 에탄올 용액 20 ml에 담그고, 상기 그래프트된 폴리염화비닐벤질을 티오우로늄 염으로 만들기 위해 40 °C에서 6시간 동안 반응시켰다. 티오우로늄 염이 그래프트된 막을 에탄올로 여러 번 세척하였으며, 진공오븐에 60 °C에서 건조시켰다.

[0041] 단계 3 (b): 상기 단계 3(a)에서 폴리비닐벤질 티오우로늄 염(FEP-g-PVBTS)이 그래프트된 고분자 막을 수산화나트륨 4 g이 첨가된 50 ml 수용액에 상온에서 8시간 동안 담갔다. 상기 제조된 막을 묽은 염산과 증류수로 세척액의 pH가 중성이 될 때까지 세척하고, 60 °C 진공오븐에서 건조시켰다.

[0042] 단계 3 (c): 상기 단계 3(c)에서 폴리비닐벤질 티올(FEP-g-PVBSH)이 그래프트된 고분자 막을 과산화수소/아세트산이 40:60의 부피비로 혼합된 용액에 담그고, 상온에서 8시간 동안 반응시켰다. 상기 제조된 막을 증류수로 여러 번 세척하고, 60 °C 진공오븐에 건조시켜 본 발명에 따른 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 고분자막을 제조하였다.

[0043] <실시예 2> 그래프트된 불소고분자막의 제조 2

[0044] 본 발명에 따른 상기 실시예 1의 단계 2에서 방사선의 총조사선량이 20 kGy인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과



동일하게 수행하여 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 고분자막을 제조하였다.

[0045] <실시예 3> 그래프트된 불소고분자막의 제조 3

[0046] 본 발명에 따른 상기 실시예 1의 단계 1에서 가교제인 디비닐벤젠 농도가 8 %인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 고분자막을 제조하였다.

[0047] <실시예 4> 그래프트된 불소고분자막의 제조 4

[0048] 본 발명에 따른 상기 실시예 3의 단계 2에서 방사선의 총조사선량이 20 kGy인 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 고분자막을 제조하였다.

[0049] <실시예 5> 그래프트된 불소고분자막의 제조 5

[0050] 본 발명에 따른 상기 실시예 1의 단계 1에서 가교제인 디비닐벤젠 농도가 12 %인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 고분자막을 제조하였다.

[0051] <실시예 6> 그래프트된 불소고분자막의 제조 6

[0052] 본 발명에 따른 상기 실시예 5의 단계 2에서 방사선의 총조사선량이 20 kGy인 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 고분자막을 제조하였다.

[0053] <실시예 7> 그래프트된 불소고분자막의 제조 7

[0054] 본 발명에 따른 상기 실시예 1의 단계 1에서 가교제인 디비닐벤젠 농도가 16 %인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 고분자막을 제조하였다.

[0055] <실시예 8> 그래프트된 불소고분자막의 제조 8

[0056] 본 발명에 따른 상기 실시예 7의 단계 2에서 방사선의 총조사선량이 20 kGy인 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 고분자막을 제조하였다.

[0057] <비교예 1> 그래프트된 불소고분자막의 제조 9

[0058] 본 발명에 따른 상기 실시예 1의 단계 1에서 가교제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 고분자막을 제조하였다.

[0059] <비교예 2> 그래프트된 불소고분자막의 제조 10

[0060] 상기 비교예 1의 단계 2에서 방사선의 총조사선량이 20 kGy인 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 수행하여 폴리비닐벤질 술폰산이 그래프트된 고분자막을 제조하였다.

표 1

	가교제 첨가 유무	가교제 농도 (%)	방사선 총조사량(kGy)
실시예 1	○	4	10
실시예 2	○	4	20
실시예 3	○	8	10

실시예 4	○	8	20
실시예 5	○	12	10
실시예 6	○	12	20
실시예 7	○	16	10
실시예 8	○	16	20
비교예 1	X	-	10
비교예 2	X	-	20

[0062] 상기 표 1은 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실시예 1 내지 실시예 8과 비교예 1 및 비교예 2의 가교제 첨가 유무, 가교제 농도 및 방사선 총조사량을 나타낸 것이다.

[0063] <실험예 1> 불소고분자막의 그래프트율 분석

[0064] 가교제의 첨가 및 방사선 조사선량에 따른 그래프트율의 변화를 알아보기 위하여 하기 실험을 수행하였고, 그 결과는 도 2에 나타내었다.

[0065] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 2의 단계 2까지 수행된 불소고분자막을 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조한 후 무게를 측정하여 하기 수학식 1을 통하여 그래프트율을 측정하였다.

[0066] 도 2에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 실시예들을 통해 제조된 불소고분자막들은 가교제가 첨가됨에 따라 그래프트율이 비교예 1 및 2와 비교하여 더 높은 것을 알 수 있다. 이때, 총 방사선 조사량이 10 kGy인 경우 4%의 농도로 가교제를 첨가한 실시예 1이 가장 그래프트율이 높게 나타났으며, 총 방사선 조사량이 20 kGy인 경우 12%의 농도로 가교제를 첨가한 실시예 6이 가장 그래프트율이 높게 나타났다. 상기 결과와 같이, 본 발명에 따른 불소고분자막의 제조방법에서 가교제를 사용함으로써 그래프트율을 높일 수 있음을 확인하였고, 그래프트율이 향상된 만큼 우수한 화학적·물리적 안정성을 가지는 불소고분자막을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0067] <수학식 1>

[0068] 
$$\text{그래프트율}(\%) = [(W_g - W_0) / W_0] \times 100$$

[0069] ( $W_g$  : 그래프트 후의 무게,  $W_0$  : 초기 무게)

[0070] <실험예 2> 불소고분자막의 특성분석

[0071] 가교제의 첨가에 따른 불소고분자막의 특성변화를 알아보기 위하여 하기 실험들을 수행하였고, 그 결과는 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시예 2	가교제 미첨가
가교제 농도 (%)	4	0
그래프트율 (%)	57.7	55.5
이온교환용량 (meq/g)	1.45	1.48
이온교환용량 <sub>이론값</sub> (meq/g)	2.15	2.11
술폰화도 (%)	67.49	70.15
흡수율 (%)	23.87	28.74
부피변화율 (%)	23.13	70.86

[0073] (1) 흡수율 및 부피변화 측정

[0074] 본 발명에 따른 실시예 2를 통하여 제조된 불소고분자막을 24시간동안 상온에서 증류수에 담가둔 후, 막의 표면을 수분을 닦아내고 무게와 크기를 측정하여 하기 수학식 2 및 수학식 3에 의해 흡수율 및 부피변화율을 계산하

였다.

[0075] 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 2를 통하여 제조된 불소고분자막의 함수율과 부피변화율은 각각 23.87%와 23.13%로 나타났다. 상기 결과값을 가교제를 첨가하지 않는 불소고분자막과 비교하였을 때, 실시예 2를 통하여 제조된 불소고분자막의 함수율 및 부피변화량이 더욱 낮은 것을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 불소고분자막에 가교제를 첨가함으로써 물리적 안정성이 향상되는 효과를 입증하였다.

[0076] <수학식 2>

[0077]  $\text{함수율}(\%) = [(W_s - W_d) / W_d] \times 100$

[0078] ( $W_s$ : 수분을 흡수한 막의 무게,  $W_d$ : 건조된 막의 무게)

[0079] <수학식 3>

[0080]  $\text{부피변화율}(\%) = [(V_s - V_d) / V_d] \times 100$

[0081] ( $V_s$ : 수분을 흡수한 막의 부피,  $V_d$ : 건조된 막의 부피)

[0082] (2) 이온교환용량 및 술폰화도 측정

[0083] 본 발명에 따른 실시예 2를 통하여 제조된 불소고분자막을 과량의 염화나트륨 수용액(NaCl, 3M)에 24시간 동안 침지시킨 후, 수용액에 생성된 염화수소를 수산화나트륨으로 적정하여 하기의 수학식 4, 5 및 6으로 이온교환용량 및 술폰화도를 계산하였다.

[0084] 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 2를 통하여 제조된 불소고분자막의 이온교환용량과 술폰화도는 각각 1.45meq/g와 67.49%로 나타났다. 상기 결과값을 가교제를 첨가하지 않는 불소고분자막과 비교하였을 때, 실시예 2를 통하여 제조된 불소고분자막의 이온교환용량과 술폰화도가 큰 차이가 나지 않는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 본 발명에 따른 불소고분자막 제조방법에서 가교제를 첨가하여 물리적·화학적 안정성을 향상시키되, 이온교환용량 및 술폰화도는 가교제가 첨가되지 않는 불소고분자막과 동등한 수치를 나타내는 것을 확인하였다.

[0085] <수학식 4>

[0086]  $\text{이온교환용량}(\text{meq/g}) = N(\text{meq/ml}) \times Y(\text{ml}) / \text{weight of sample}(\text{g})$

[0087] (N: 적정한 NaOH의 몰농도(meq/ml), Y: 적정된 NaOH의 양(ml))

[0088] <수학식 5>

[0089]  $\text{이온교환용량}_{\text{이론값}}(\text{meq/g}) = 1000\text{DOG} / (100\text{MVBC}(\text{eq}) + \text{DOG} \times \text{MPVBC}(\text{eq}))$

[0090] (DOG: 그래프트율, MVBC: 염화비닐벤질 단량체의 분자량, MPVBC: 폴리비닐벤질 술폰산의 분자량)

[0091] <수학식 6>

[0092]  $\text{술폰화도}(\%) = (\text{이온교환용량} / \text{이온교환용량}_{\text{이론값}}) \times 100$

[0093] <실험예 3> 불소고분자막의 이온전도도 분석

[0094] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 불소고분자막의 이온전도도를 측정하기 위해, 실시예 2를 통하여 제조된

불소고분자막의 수소이온전도도 측정을 수행하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0095] 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 2를 통하여 제조된 불소고분자막의 수소이온전도도는 온도의 증가에 따라 이온전도도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이를 통하여 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조되는 불소고분자막을 이온교환막 또는 연료전지막으로 유용하게 사용할 수 있음을 알 수 있다.

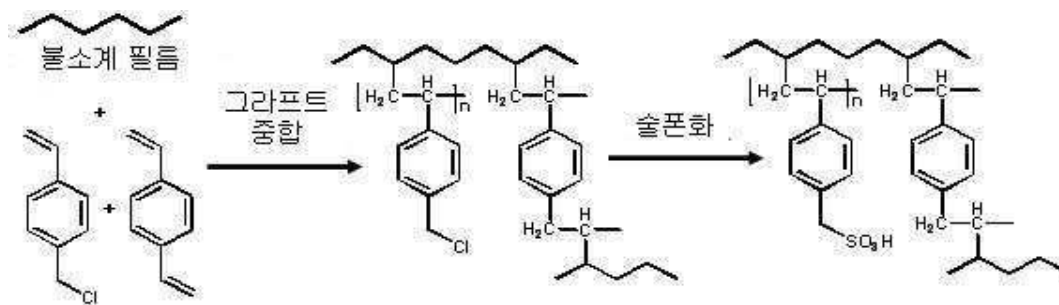
[0096] <실험예 4> 불소고분자막의 화학적 안정성 분석

[0097] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 불소고분자막의 화학적 안정성을 측정하기 위해, 실시예 2를 통하여 제조된 불소고분자막과 비교예 1의 불소고분자막을 일정한 크기로 자른 후, 70 °C 증류수에 20분 간 담궈 팽윤을 시킨 후 무게를 측정하고 4 ppm의 FeCl<sub>2</sub>가 포함된 과산화수소 용액에 넣어 70 °C에서 변화되는 막의 팽윤된 무게 변화를 관찰하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

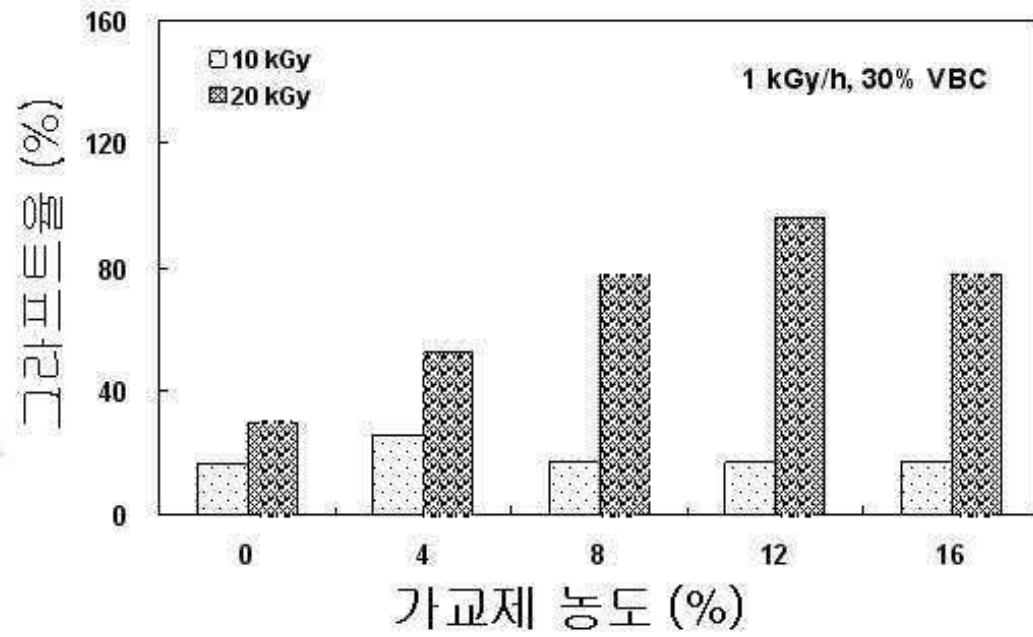
[0098] 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 2를 통하여 제조된 불소고분자막의 무게는 6시간이 지난 후에 감소되는 것을 알 수 있다. 반면에 비교예 1의 불소고분자막은 3시간이 지난 후 무게가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조되는 불소고분자막이 가교제를 포함함으로써 화학적 안정성이 향상되는 것을 알 수 있다.

## 도면

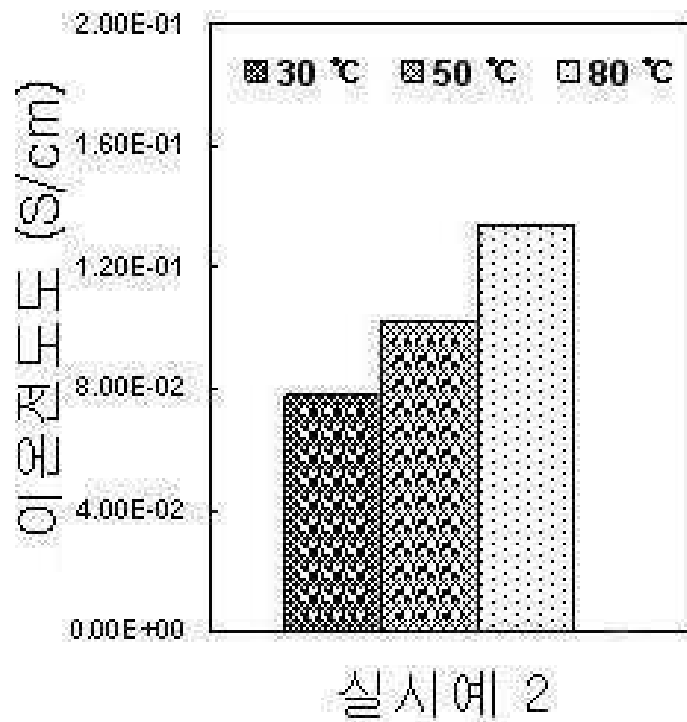
### 도면1



도면2



도면3



도면4

