Journal of Radiation Industry 6 (1) : 49~54 (2012)

방사선그라프팅 음이온교환막의 기계적 물성에 대한 4차 암모늄 음이온교환기의 영향

고 범 석 · 손 준 용 · 신 준 화*

한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소

Influence of Quaternary Ammonium Anion Exchange Moieties onto Mechanical Properties of Radiation-grafting Anion Exchange Membranes

Beom-Seok Ko, Joon-Yong Sohn and Junhwa Shin*

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Various anion exchange membranes were prepared by radiation graft copolymerization of vinylbenzyl chloride onto fluorinated films and subsequent quaternization with various tertiary amines such as trimethylamine, *N,N*-dimethylbuthylamine, *N,N*-dimethylaniline, and *N*-methylpiperidine. The quaternizations of the anion exchange membranes were confirmed by measuring of the ion exchange capacities of the membranes. The mechanical properties and the water uptakes were also measured. The elongation at break was found to be largely dependent on the fluorinated film, the quateranry ammonium, and the degree of grafting. The results indicate that the poly (ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene) with quaternized trimethylamine moiety exhibits higher flexible property compared to the other prepared anion exchange membranes.

Key words : Quaternary ammonium, Mechanical property, Anion exchange membrane, SAFC

서 론

방사선그라프팅 기술은 불소계, 탄화수소계, 방향족 고분자와 같이 화학적, 열적, 기계적 특성이 검증된 상용 고분자에 고에너지 방사선을 조사하여 고분자 중합반응을 유도함으로써, 고효율 하이브리드 고분자를 손쉽게 만들 수 있는 기술이다. 일반적으로 방사선그라프팅을 이용한 고분자 제조는 전구체의 관능기 도입을 위한 방사선그라프팅과 음이온교환기 도입을 위한 화학적 처리를 통해 이루어지며, 방사선그라프팅 과정은 세부적으로 방사선에 의한 라디칼 생성, 확산에 의한 단량체의 접근, 그라프트 중합 과정으로 나눌 수 있다. 또한 방사선그라프팅의 라디칼 생성 단계는 단량체 확산 및 그라프팅 중합 단계와 나뉘어 실시되기도 하며, 이러한 경우를 전조사 방법이라 하고 세 단계를 동시에 실시하는 방법을 동시조사 방법이라고 한다. 이 두 방사선그라프팅 방법은 낭비성 단일 중합체 생성, 편의성, 반응시간, 대량 제조, 방사선원 종류로부터의 상대적 자율성 등에 대해서

* Corresponding author: Junhwa Shin, Tel. +82-63-570-3575, Fax. +82-63-570-3089, E-mail. shinj@kaeri.re.kr

각각의 장단점을 지니고 있으나, 두 방법을 사용함에 있어 방사선그라프팅된 고분자의 물성의 커다란 차이점은 보고되어지지 않고, 골격 고분자의 종류, 그라프트율, 단량체의 종류, 그라프팅 고분자의 분포가 전구체 고분자의 물성에 상대적으로 큰 영향을 주는 것으로 보고되어진다 (Nasef *et al.* 2004; Shin *et al.* 2009; Fei *et al.* 2010; Ko *et al.* 2010).

방사선그라프팅 기술은 특히 고강도/고전도성 고분자막을 필요로 하는 연료전지막 제조에 유용하게 이용되어 왔으며, 최근 수십 년간 고체 고분자 전해질 연료전지 (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell: SPEFC)가 관심을 받으면서, 우수한 성능의 다양한 방사선그라프팅 연료전지막들이 제조되었다 (Nasef *et al*. 2004). 그중에서도 SPEFC의 한 종류인 수소 이온교환막 연료전지 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)는 구동을 위한 빠른 응답속도, 가벼운 무게 및 작은 크기 등의 장점을 가지고 있어 주목을 받았으나 PEMFC에 사용되는 고가의 백금 전극은 PEMFC의 상용화에 걸림돌로 작용하고 있다 (Bashyam *et al.* 2006). 한편 알카리 조건에서 구동되는 고체 고분자 전해질 알칼라인 연료전지 (Solid Alkaline Fuel Cell: SAFC or Alkaline Anion Exchange Membran Fuel Cell: AAEMFC)는 산성 조건에서 구동되는 PEMFC에 비해 전극 물질의 피독현상으로부터 자유로워 최근 많은 연구가 진행되고 있다 (Couture *et al.* 2010). PEMFC는 피독현상에 내성이 강한 백금족 원소를 주로 사용하는 반면 SAFC는 백금족 원소뿐만 아니라 니켈, 금, 은 등 비교적 지각에 풍부한 원소와 다양한 합금들을 사용할 수 있는 장점이 있다 (McLean *et al.* 2002; Varcoe *et al.* 2006).

SAFC는 음이온교환막 (AEM)을 수산화 이온의 이동통로로 활용하여 구동되며, 음이온교환막은 수산화 이온 전도를 위하여 일부분이 유기염기로 치환된 고분자 필름 형태로 제조된다. SAFC를 위한 음이온교환막은 PEMFC의 양이온교환막과 마찬가지로 일반적인 음이온교환막에 비해 높은 이온전도도, 낮은 연료투과도, 화학적 안정성, 적당한 기계적 물성 등이 요구되는데, 이 중 기계적 물성은 막-전극 접합체 및 단위전지 결합가능성 유무를 결정하기도 하며, 물리적 충격으로부터 연료전지의 내구성을 결정하는 인자이기도 하다. 연료전지를 위한 음이온교환막의 중요한 기계적 특성으로는 기계적 강도와 유연성이 있다. 흔히 이온교환막의 기계적 강도는 항복강도와 인장강도가 중요시 되는데, 전자의 경우 이온교환막이 형태적 특징을 잃지 않고 탄성변형을 할 수 있는 최대 강도로 여겨지기 때문이고, 후자의 경우 이온교환막은 항복강도를 지나 소성변형을 하더라도 이온전도 및 연료차단 특성을 상당히 유지할 수 있기 때문이다. 정성적인 척도인 유연성은 정량적인 척도인 파단연신율로 계량화할 수 있는데, 주로 점탄성이 낮은 고분자들로부터 제조되는 연료전지막의 특성상 탄성변형 구간이 매우 짧고, 앞에서 언급한 바와 같이 소성변형을 하더라도 연료전지막으로서의 특성을 상당히 유지할 수 있기 때문에 자주 언급되어지는 것으로 사료된다.

본 논문에서는 염화비닐벤젠을 FEP (poly(tetrafluoroethylene-*co*-hexafluoropropylene))와, ETFE (poly(ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene)) 고분자 필름에 염화비닐벤젠 단량체를 방사선그라프팅하고, 다양한 3차 아민을 도입하여 4차 암모늄을 이온교환 관능기로 갖는 음이온교환막을 제조하였다. 또한 골격고분자의 종류, 그라프트율, 4차 암모늄의 종류에 따른 음이온교환막의 함수율, 항복강도, 파단연신율에 대해 연구하였다.

재료 및 방법

1. 시약 및 재료

ETFE 필름은 ASAHI GLASS Co., Ltd에서 구입을 하였고, FEP 필름은 Universal Co., Ltd에서 구입하였다. 염화비닐벤젠 (97%), 트리메틸아민 (45% in water), *N*,*N*-디메틸부틸아민 (98%), *N*,*N*-디메틸아닐린 (98%), *N*-메틸피퍼리딘 (98%)은 Aldrich Co., Ltd에서 구입하였고, 디클로로메탄 (99%), 클로로폼 (99%)은 SHOWA Co., Ltd에서 구입하였다. 아세톤은 Duksan Pure Chemicals Co., Ltd에서 구입하였으며, HCl (1.0 M), NaCl (1.0 M)은 동양제철화학에서 구입하여 사용하였다.

2. 방사선그라프팅

FEP 및 ETFE 필름을 6 cm × 50 cm 크기로 잘라 아세톤에 세척한 후 2시간 동안 35°C의 오븐에 건조시켜 골격 고분자로 사용하였다. 골격 고분자 필름을 염화비닐벤젠/클로로폼 40% (v v^{-1})단량체 용액에 침지시켜, ^{60}Co에서 발생한 감마선으로 조사 선량률 2 kGy h^{-1}에서 주어진 시간 동안 방사선조사를 진행하였다. 조사가 완료된 고분자 필름은 디클로로메탄에 12시간 동안 세척한 후 건조하여 보관하였다. 그라프트율은 다음 수식에 의해 구해졌으며, 이식에서 DOG (Degree of grafting)는 그라프트율, W_g는 그라프트 이후의 필름의 무게, W_O는 그라프트 이전의 골격 고분자 필름의 무게이다.

$$DOG\,(\%) = (W_g - W_O) \times 100 / W_O$$

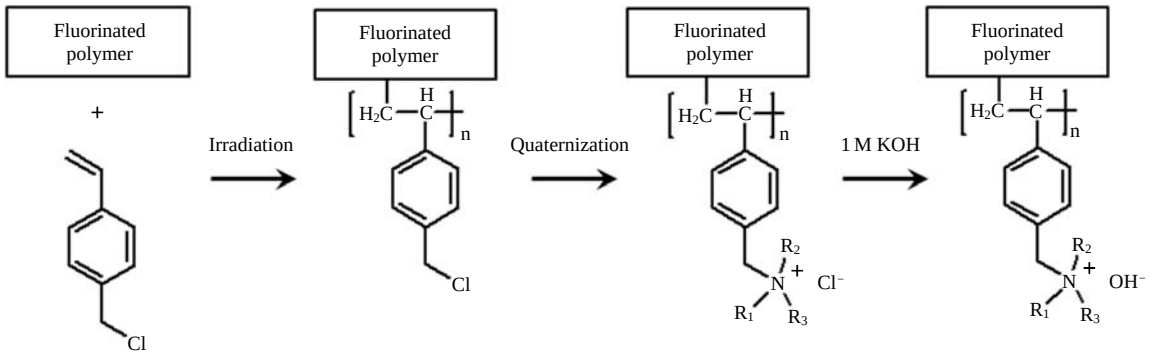

Fig. 1. Radiolytical preparation of anion exchange membranes.

Table 1. Radiation-grafting condition for FEP and ETFE films

Back bone polymer film	Vinylbenzyl chloride /chloroform (%)	Irradiation dose rate (kGy h^{-1})	Irradiation dose (kGy)	Degree of grafting (%)
FEP	40	2	40	49.4
			60	69.4
ETFE	40	2	30	49.5
			40	69.6

3. 4차 암모늄화 및 수산화이온으로 치환

염화비닐벤젠이 방사선그라프팅된 전구체 필름을 6 cm × 10 cm 크기로 자른 후 다양한 구조의 3차 아민(원액)과 반응시켜 염화비닐벤젠의 이탈기를 4차 암모늄으로 변환하였다. 4차 암모늄화를 위하여 트리메틸아민(TMA)은 48시간(상온); *N*,*N*-디메틸부틸아민(DMBA), *N*,*N*-디메틸아닐린(DMA)과 *N*-메틸피퍼리딘(MPP)은 10시간(80°C) 동안 반응하였다. 반응을 마친 음이온교환막들은 증류수로 24시간 동안 수차례 세척한 후 상온에서 건조하여 보관하였다. 제조된 음이온교환막의 물성은 연료전지에 사용되는 OH^- 폼으로 변환시켜 측정하였으며, 변환은 상온의 KOH 1.0 M 수용액에 24시간 동안 침지하여 수행하였다. 방사선그라프팅, 4차 암모늄화 및 수산화이온치환 과정은 Fig. 1에 도식화하였다.

4. 이온교환용량 측정

제조된 막의 이온교환용량(Ion Exchanging Capacity, IEC)을 측정하기 위하여 OH^- 폼 음이온교환막을 100 mL의 0.10 M HCl 수용액에 12시간 동안 함침시킨 후 용액에서 소멸한 HCl의 양을 0.10 M NaOH로 역적정하여 구하였다. 소멸한 HCl의 양은 공실험(blank test)을 통해 보정되었고, 이온교환용량은 아래 식에 의해 계산되었으며, 여기서 N (mol)은 소멸한 HCl의 몰수이고, W_O (g)는 OH^- 폼 음이온교환막의 건조 무게이다.

$$IEC\ (meq\ g^{-1}) = N \times 1000/W_O$$

5. 항복강도 및 파단 연신율 측정

음이온교환막의 항복강도 및 파단 연신율을 측정하기 위하여, OH^- 폼 음이온교환막을 1.0 cm × 5 cm 크기로 자르고 Instron사의 이중 컬럼 테이블형 만능 재료 시험기 5969 모델을 사용하여 인장실험을 수행하였다.

결과 및 논의

상용 불소 계열 고분자 필름을 이용하여 음이온교환막을 제조하기 위해서는, 불소계열 고분자 필름을 아민화가 가능한 전구체로 변환하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 3차 아민과 반응하여 4차 아민화가 가능한 염화비닐벤젠을 감마선 조사를 통해 FEP 및 ETFE 불소고분자에 그라프트하였다. 각 불소고분자에 대하여 그라프트율이 50%와 70%가 되도록 방사선 조사선량률, 조사선량, 단량체 농도가 조절되었으며, 방사선 조사를 위한 조건은 Table 1에 표기하였다.

Fig. 2는 Table 1에 나타낸 방사선그라프팅 필름들로부터 제조된 다양한 음이온교환막의 이온교환용량을 보여준다. 제조된 모든 음이온교환막들은 일정량 이상의 음이온교환용량을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 대체로 70%의 그라프트율을 가지는 필름을 이용하여 제조된

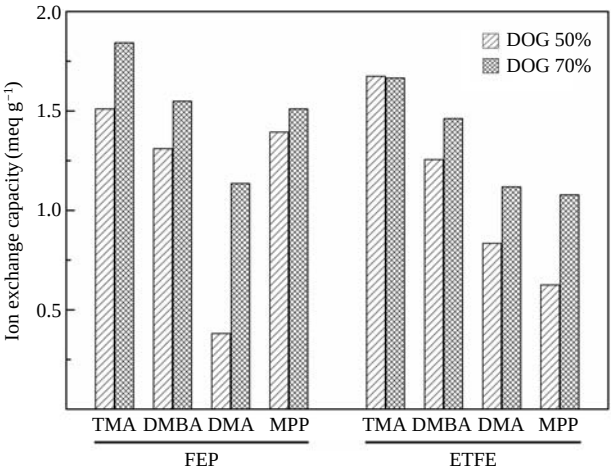

Fig. 2. Ion exchange capacity of radiolytically prepared anion exchange membranes.

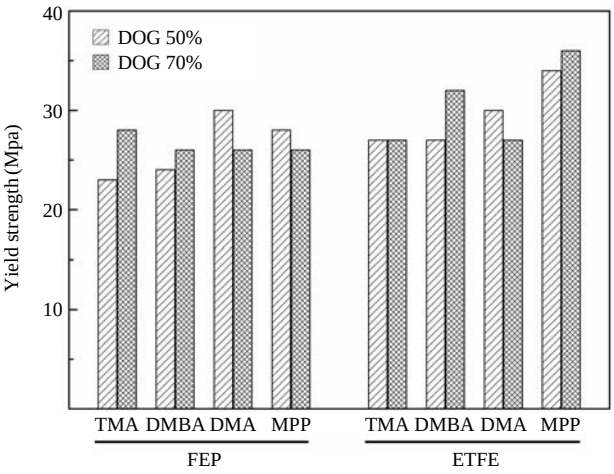

Fig. 4. Yield strength of radiolytically prepared anion exchange membranes.

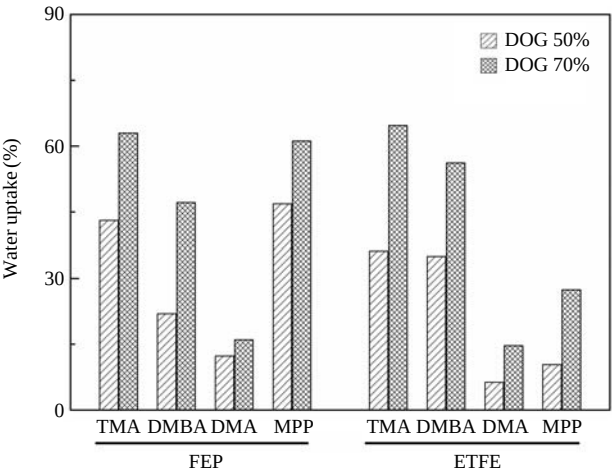

Fig. 3. Water uptake of radiolytically prepared anion exchange membranes.

음이온교환막들이 50%의 그라프트율을 가지는 필름을 이용하여 제조된 음이온교환막들에 비해 높은 이온교환용량을 나타내어, 그라프트율이 이온교환능을 결정하는 중요한 요소임을 알 수 있다. 또한 알킬사슬만으로 이루어진 트리메틸아민 (TMA), *N*,*N*-메틸부틸아민 (DMBA)으로 제조된 음이온교환막들이 높은 음이온교환용량을 보이는데, 이는 트리메틸아민 (TMA), *N*,*N*-메틸부틸아민 (DMBA)이 고리구조를 포함하는 *N*,*N*-디메틸아닐린 (DMA)과 *N*-메틸피페리딘 (MPP)에 비해 그라프팅막 안에서 높은 확산계수를 가지고 있기 때문으로 사료된다 (Haas *et al*. 1997).

FEP와 ETFE를 골격고분자로 사용함에 있어 트리메틸아민 (TMA), *N*,*N*-메틸부틸아민 (DMBA) 그리고 *N*,*N*-디메틸아닐린 (DMA)은 눈에 띄는 이온교환용량 차이를 보이지 않으나, *N*-메틸피페리딘 (MPP)은 FEP를 골격 고분자로 하는 음이온교환막에서 ETFE를 골격 고분자로 하는 음이온교환막에 비해 높은 이온교환용량을 보인다. 동시조사 방법을 이용한 그라프팅 반응 시, 스타이렌 계열 단량체는 불소계열 고분자의 비정형 사슬에 주로 그라프팅되는 것으로 알려져 있다. 따라서 FEP와 *N*-메틸피페리딘 (MPP)을 이용하여 제조된 음이온교환막의 높은 이온교환용량은 *N*-메틸피페리딘 (MPP)이 4차 아민화 반응 시 염화비닐벤젠이 그라프트된 FEP의 비정형 사슬의 팽윤을 유도하였기 때문으로 사료된다.

함수율은 이온교환용량으로부터 직접적으로 영향을 받는 인자로서 음이온교환막에 흡수된 물의 무게와 고분자의 무게로부터 계량된다. 음이온교환막에 흡수된 물분자는 이온 교환기 사이의 이온전달자 역할을 하는 것으로도 알려져 있으나 높은 함수율은 이온 교환막의 과도한 수치적 팽윤을 유도하여, 연료전지 구동 시 음이온교환막의 기계적 강도를 약화시키는 요인이 되기도 한다. Fig. 3에는 보여지는 음이온교환막들의 함수율은 이온교환용량에 크게 의존함을 알 수 있으며, 70%의 그라프트율을 가지는 음이온교환막들이 50%의 그라프트율을 가지는 음이온교환막들에 비해 높은 함수율을 나타낸다. 이는 막에 흡수되는 물의 양은 음이온교환기의 수에 비례하기 때문이다. FEP-MPP막이 FEP-TMA나 FEP-DMBA보다 이온교환용량이 낮거나 비슷하였음을 고려할 때, FEP-MPP막의 함수율은 다소 높게 나타낸다. 이는 *N*,*N*-디메틸아닐린 (DMA)이 4차 아민화 반응 시 염화비닐벤젠이 그라프트된 FEP의 비정형 사슬의 팽윤을 유도하면서, 염화비닐벤젠이 그라프트된 FEP의 비정형

Table 2. Yield strength and elongation at break of FEP and ETFE films

Film	Structure	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
FEP	$(CF_2\text{-}CF_2)_n\text{-}(CFCF_3\text{-}CF_2)_m$	23	325
ETFE	$(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CF_2\text{-}CF_2)_n$	48	430

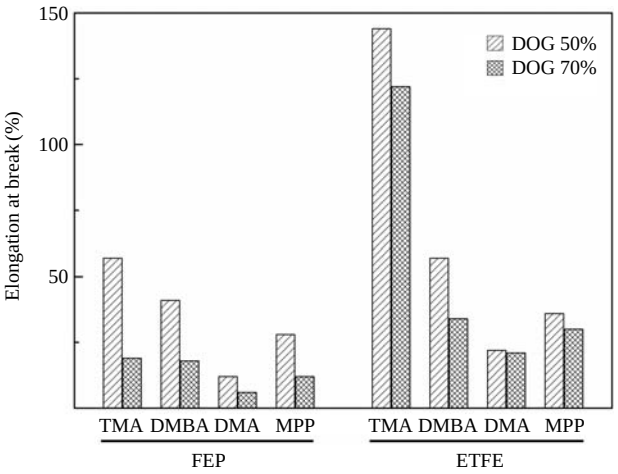

Fig. 5. Elongation at break of radiolytically prepared anion exchange membranes.

사슬의 응력을 약화시켰기 때문으로 사료된다.

Fig. 4에 보이는 제조된 음이온교환막의 항복강도에서, 대체로 ETFE로 제조된 음이온교환막들의 항복 강도가 FEP로 제조된 음이온교환막들의 항복강도에 비해 높게 나타난다. 이는 ETFE 골격 고분자의 항복강도가 FEP의 항복강도에 비해 높기 때문에 나타나는 경향으로 사료된다. Table 2에 있는 각 불소계열 고분자의 항복강도와 비교하여, ETFE 음이온교환막들의 항복강도는 감소하였으며 FEP 음이온교환막들의 항복강도는 오히려 증가한 것이 관찰된다. 따라서 음이온교환막의 항복강도는 골격 고분자보다 4차 아민화된 비닐벤젠사슬의 영향을 크게 받은 것으로 판단된다.

Fig. 5에 나타난 음이온교환막들의 파단 연신율은 각 인자에 따른 뚜렷한 경향성을 나타낸다. Table 2에 나타난 불소계열 필름의 물성과 비교하여 모든 음이온교환막들의 낮은 파단연신율을 보이고 있으며, 50% 그라프트율을 가지는 그라프팅막을 이용하여 제조된 음이온교환막이 70% 그라프트율을 가지는 그라프팅막을 이용하여 제조된 음이온교환막에 비해 높은 파단연신율을 가지고 있어 그라프트율이 증가함에 따라 파단연신율을 감소함이 확인된다. 이는 음이온교환막으로 변환 중 그라프트된 염화비닐벤젠과 4차 암모늄에 의해 불소계열 필름의 부피가 증가하여 불소계열 필름이 연신되었기 때문으로 사료된다. 또한 ETFE필름으로부터 제조된 음이온교환막들이 FEP필름으로부터 제조된 음이온교환막들에 비해 높은 파단연신율을 가지고 있음이 관찰된다. 이는 FEP필름에 비해 높은 파단연신율을 가지는 ETFE필름은 방사선그라프팅 반응과 4차 아민화 과정을 거치면서 연신이 되더라도 파단연신율에 이르기까지 여유가 있기 때문으로 사료된다. 이온교환기의 종류에 따른 비교에서는 트리메틸아민 (TMA)으로 제조된 음이온교환막이 가장 높은 파단연신율을 보이며, *N*,*N*-메틸부틸아민 (DMBA), *N*-메틸피페리딘 (MPP) 그리고 *N*,*N*-디메틸아닐린 (DMA)순으로 파단연신율이 낮아져, 기계적으로 유연한 음이온교환막을 제조하기 위해 트리메틸아민으로 4차 아민화를 하는 것이 적합함을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 FEP와 ETFE필름에 염화비닐벤젠을 그라프트율 약 50%와 70%가 되도록 방사선그라프팅하고, 이를 각각 트리메틸아민, *N*,*N*-메틸부틸아민, *N*,*N*-디메틸아닐린, *N*-메틸피페리딘으로 4차 아민화하여 다양한 음이온교환막을 제조하였다. ETFE로 제조된 음이온교환막이 FEP필름으로 제조된 음이온교환막에 비하여 높은 항복 강도와 높은 유연성을 가지고 있음을 확인 하였고, 특히 ETFE를 골격 고분자로 사용하고 트리메틸아민의 4차 암모늄을 이온교환기로 하는 음이온교환막은 다른 음이온교환막들에 비해 매우 높은 유연성 (파단 연신율)을 보여 기계적 특성이 우수한 연료전지막으로 활용될 수 있음을 확인하였다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부 재원으로 원자력연구개발사업의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Bashyam R and Zelenay P. 2006. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature* **443**:63-66.

Couture G, Alaaeddine A, Boschet F and Ameduri B. 2011. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *Prog. Polym. Sci.* **36**:1521-1557.

Fei G, Kang SA, Ko BS, Lee YS, Nho YC and Shin JH. 2010. Influence of the radiation grafting conditions on the cross-sectional distribution of poly(vinylbenzyl chloride) grafted polymer onto poly(tetrafluoroethylene-*co*-hexafluoropropylene) films. *J. Appl. Polym. Sci.* **117**:2380-2385.

Haas O, Brack H, Buchi F, Gupta B and Scherer G. 1997. Properties of radiation grafted membranes for fuel cell applications. New materials for fuel cell and modern battery systems II. Proceedings of the international symposium on new materials for fuel cell and modern battery systems-2nd, Montreal; 836-849.

Ko BS, Shon JY, Kim JY, Nho YC and Shin JH. 2010. Effect of the thickness of a fluoropolymer film on the radiotically prepared fuel cell membranes. *J. Rad. Ind.* **4**:159-163.

McLean GF. Niet T, Prince-Richard S and Djilali N. 2002. An assessment of alkaline fuel cell technology. *Int. Hydrog. Energy* **27**:507-526.

Nasef MM and Hegazy EA. 2004. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. *Prog. Polym. Sci.* **29**:499-561.

Shin JH, Ko BS, Kang SA, Fei G, Nho YC and Kang PH. 2009. A study on the distribution of polystyrene sulfonic acid grafts over the cross-section of a PFA film. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Resear. B.* **267**:791-794.

Varcoe JR. Slade RCT, Wright GL and Chen Y. 2006. Steady-state and impedance investigations of H_2/O_2 alkaline membrane fuel cells with commercial Pt/C, Ag/c and Au/C cathodes. *J. Phys. Chem.* **110**:21041-21049.

Manuscript Received: February 9, 2012
Revised: February 23, 2012
Revision Accepted: March 2, 2012