

## 포스파젠 고분자를 이용한 이온교환 분리막 제조에 관한 연구

권 석 기 · 이 병 철

홍익대학교 과학기술대학 공업화학과  
(1998년 2월 23일 접수, 1998년 3월 13일 채택)

### A Study on the Preparation of Ion-Exchange Membranes with Polyphosphazenes

Suk-Ky Kwon and Byung-Chul Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hongik University, Chungnam 339-800, Korea  
(Received February 23, 1998, Accepted March 13, 1998)

**요 약 :** 페녹시기와 트라이플루오르에톡시기가 함께 치환된 포스파젠 고분자를 기초로 한 새로운 형태의 이온교환 분리막 재질을 제조하였다. 합성된 고분자의 구조를 핵자기 공명 분석기, 적외선 흡광 분석기, 원소 분석기와 겔침투 분석기를 통해 확인하였다. 기본 포스파젠 분리막은 친수성과 이온 투과성을 높이기 위해 술폰화시켰다.  $[NP(OC_6H_4SO_3H)_{1.58}(OCH_2CF_3)_{0.42}]_n$ 으로부터 얻은 분리막을 상용 분리막과 비교한 결과 매우 뛰어난 이온운반율, 면적 저항 및 이온교환용량을 나타내었다.

**Abstract :** A new series of ion separation membrane materials based on phenoxy and trifluoroethoxy co-substituted polyphosphazene has been designed and synthesized. The polymers were characterized by  $^{31}P$  NMR, FT-IR spectroscopy, elemental analysis, and gel permeation chromatography. The basic phosphazene membranes were sulfonated to obtain better hydrophilicity and ion-selectivity. The membrane from  $[NP(OC_6H_4SO_3H)_{1.58}(OCH_2CF_3)_{0.42}]_n$  gave excellent values of ion transport number, area resistivity, and also ion exchange capacity, compared with the commercial membranes.

#### 1. 서 론

19세기 중반부터 알려지기 시작한 수용액 레독스계를 이용한 이차전지는 전력계통에 있어서 태양광발전, 풍력발전등의 간헐적인 전력의 저장과 원자력발전, 수력발전 등의 잉여전력의 저장방법의 하나로 각광을 받기 시작하였다[1]. 특히 미국에서는 NASA의 Lewis연구소와 Battle Institute에서 수많은 연구보고를 행하였으며 또한 일본에서는 통산성의 "Moon light Project"의 하나로 취급하여 전자기술 총합연구소에서 많은 연구가 진행되고 있다[2~5]. 또한 최근에는 경량화가 요구되는 전기자동차의 축전지에 충전과 방전이 용이한 가벼운 레독스 흐름전지가 검토되고 있다[6~8]. 레독스 흐름전지는 두 개의 수용성 레독스들의 산화-환원을 이용한 전기화학적 저장장치로 레독스커플과 고선택성이온교환막, 그리고 전극등으로 구성되어진다[9]. 특히 이온교환막에서 요구되는 성질은 첫째, 전기저항이 작아야하며, 둘째, 막을 통한 양이온 레독스들의 확산량이 작아야하고, 셋째, 내산성 및 내약품성이 좋아야 하며, 마지막으로 장시간에 걸친 안정성이 있어야 한다[10]. 그러므로 이와 같은 조건들을 동시에 만족시키는 막의 연구가 필수적인 것이다.

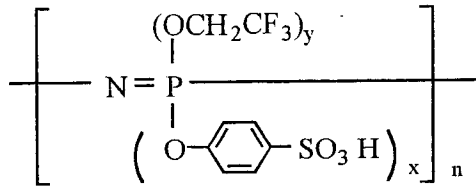
이온교환막은 주로 일본과 미국에서 실용규모로 제조하고 있으나 이들은 일부의 불균일계 모자이크막을 제외하고는 모두 균일계 겔상의 막이며 대부분은 삼차원망상구조의 가교에 의해 넓은 사용조건 범위에서 안정된 성능을 보이고 있다[7]. 현재 균일계막의 대부분은 스티렌, 디비닐벤젠 공중합체를 기초로 하여 보강제인 합성 섬유유에 이들 모노머의 혼합물을 함침 또는 도포하여 가열중합한 다음 여기에 술폰기, 4급아미노기 등의 이온교환기를 도입시켜 제조한다[4]. 또한 최근 들어 미국의 DuPont사와 일본의 Ashai Chemical

사, Ashai Glass사 등에서 내산성, 내알칼리성, 그리고 내약품성이 뛰어나고, 기계적 강도가 뛰어나며, 높은 온도에서도 작업이 가능한 불소계 이온교환막과 폴리술폰계 이온교환막을 개발하여 제조하고 있다[4].

H. R. Allcock이 공기중에서 안정한 유기 포스파젠 고분자를 처음 합성한 이래 포스파젠 고분자는 여러분야에서 많이 응용되어 왔다[11~14]. Alkoxy 및 aryloxy기가 치환된 포스파젠 고분자는 난연성 섬유, 저온에서의 유연성 파이프, 고온에서의 가스켓, O-ring 등의 용도에 사용되어져 왔다[15, 16]. 특히 불화알콕시그룹이 치환된 포스파젠 고분자는 1960년부터 여러 가지 산업분야에 실제적으로 응용되어 왔다[17, 18].

1988년 H. R. Allcock, M. Gebura, S. Kwon 등이 amphiphilic polyphosphazene을 이용한 분리막에 관한 논문을 발표한 이래 포스파젠 고분자를 기본 물질로 한 이온분리막을 제조하고자 하는 연구가 활발히 전개되어져 왔다[19~23].

본 연구의 가장 큰 목적은 내산성, 내알칼리성, 내수성 및 내약품성이 매우 뛰어나고 물리적 강도가 좋은 불화알콕시기가 치환된 포스파젠 고분자를 기본골격으로 하고 그 위에 술폰산기와 같은 이온성기를 도입해 이치환체를 동시에 보유한 포스파젠 고분자를 합성하여 이온 선택성이 뛰어나고 전기저항이 적은 이온교환막을 제조하고 전기저항 및 투과특성을 측정하여 우수한 이온교환막을 설계하는데 있다[18, 24]. 특별히 본 연구에서는 아래의 구조와 같이 유리전이온도를 낮추고 투과 특성이 높은 trifluoroethoxy기와 이온선택성이 높은 술폰산기를 함유한 phenoxy기를 동시에 치환된 포스파젠 고분자를 x와 y의 비율을 변화시켜가며 합성하였다 [17, 18].



여러 가지 합성된 포스파젠 고분자들을 가지고 분리막을 제조한 후에 면적저항(area resistivity), 이온교환용량(ion exchange capacity), 그리고 이온운반율(ion transport number) 과 같은 전기화학적 특성값을 측정하였고, 또한 이러한 수치들을 상용막의 값들과 서로 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 이온교환막의 제조

#### 2.1.1. 분석 및 실험기

$^{31}\text{P}$  NMR spectrum을 얻기 위해 Varian Gemini-2000 핵자기공명분광기를 사용하였고, chemical shift는  $\text{D}_2\text{O}$  capillary lock을 이용해 aqueous 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 기준으로 해서 얻어 내었다. 적외선 분광 스펙트럼은 Bio-Rad FTS-165 적외선 분광기를 사용하였고, 원소분석은 Carlo Erba EA1108 원소분석기를 사용하였다. 분자량은 polystyrene gel column을 이용한 Spectra-Physics P1000 PL를 사용하여 얻어내었다. 고분자 열개환중합을 위해서는  $250^\circ\text{C}$ 로 조절된 오븐 속에 기계적 장치를 통해 계속적으로 고분자 중합튜브를 흔들어서 주었다. 또한 고분자 치환반응시 교반을 위해서는 교반속도 변환이 가능한 Talboys T-102 mechanical stirrer를 사용하였다.

#### 2.1.2. 시 막

포스파젠 합성반응은 모두 질소분위기하에서 이루어졌다. 1,4-Dioxane은 sodium과 benzophenone을 넣고 흑청색으로 바뀐 후 증류하여 사용하였다. Hexachlorocyclotriphosphazene(1) (Aldrich, mp  $110\sim 112^\circ\text{C}$ )은 삼량체-사량체 혼합물을 n-hexane에서 분별결정시킨 후  $60^\circ\text{C}$ (0.5 Torr)에서 진공 분별 승화시키고, 이것을 두번 반복한 후에 정제된 상태로 사용했다. Poly(dichlorophosphazene) (2)는 고리형 삼량체(1)를  $250^\circ\text{C}$ 에서 열에 의한 고리개환 중합시켜서 얻었다. Trifluoroethanol (Aldrich)은 진공 증류를 통해 건조시킨 다음 molecular sieve 4Å를 넣어 장기간 보관한 후 사용하였다. Phenol, sodium spheres, sodium hydride, sulfuric acid, hydrochloric acid, tetra-n-butylammonium bromide, benzophenone등은 Aldrich 사로부터 구입해 정제없이 바로 사용하였다.

#### 2.1.3. Poly(dichlorophosphazene)(2)의 제조

Pyrex tube에 정제된 삼량체(1)을 넣고 이것을 진공상태에서 가열하여 밀봉하였다. 이 튜브를 중합 오븐에 넣고  $250^\circ\text{C}$ 에서 기계적 장치를 통해 흔들어서 서서히 중합반응을 시켰다. 튜브속의 고분자(2)를 승화기를 사용하여 진공에서 정제한 후 반응에 이용하였다.

#### 2.1.4. $(\text{NP}(\text{OAr})_x(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_y)_n$ 의 합성

$(\text{NP}(\text{OAr})_x(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_y)_n$ 의 합성을 위해 500 ml flask 안에 sodium hydride(1.34 g, 0.33 mol)를 dioxane 200 ml에 suspension시키고, 여기에 phenol(3.42 g, 0.33 mol)을 정제된 dioxane 20 ml 정도에 녹여 funnel을 이용하여 아주 천천히 떨어뜨린후 실온에서 2시간 반응시킨다. 얻어진 sodium phenoxide solution을 고분자(2)

(2.13 g, 0.018 g)의 용액에 addition funnel을 이용하여 천천히 떨어뜨린 후  $80^\circ\text{C}$  정도에서 24시간 교반시켰다. 반응 정도는  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum으로 확인하였다.

Sodium(1.03 g, 0.045 mol)을 30 ml 정도의 dioxane에 넣고 trifluoroethanol(4.93 g, 0.049 mol)을 funnel을 이용하여 천천히 떨어뜨린다. 이 반응 혼합물을 실온에서 24시간 가량 반응시켰다. 얻어진 sodium trifluoroethoxide용액을 고분자 반응 혼합물에 천천히 떨어뜨린후 실온에서 24시간 반응시켰다. 반응의 완결정도는  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum에 의해 확인하였다.

얻어진 고분자는 물에 5번, hexane에 3번 재침전시킨 후 진공에서 건조시켰다.

### 2.1.5. Polyphosphazene 이온교환막의 제조

합성 후 얻은 5종류의 고분자를 THF 용매에 녹인후 membrane filter(Whatman, pore size :  $0.5\ \mu\text{m}$ )에 일정량 도포시켰으며, 용매를 건조시킨 다음 중량을 측정하였다. 건조된 고분자막을 숯분화시키기 위해 진한 황산에 침지시킨 다음 증류수에 넣어 세척하였다. 숯분화시간의 영향을 보기 위하여 침지 시간을 20~180초로 변화시켰다.

### 2.2. 이온교환막의 전기화학적 특성측정

#### 2.2.1. 막저항

이온교환막의 막저항은 다음과 같은 식으로 나타 낼 수 있다.

$$r = (r_2 - r_1) \cdot S \quad (1)$$

여기서  $r$ 은 막의 면적저항,  $r_2$ 는 막을 삽입하여 측정된 전기저항,  $r_1$ 은 막이 없을 때의 순수한 포화 KCl수용액의 전기저항이고, S는 막의 면적( $\text{cm}^2$ )이다.

막저항은 이온교환막을 2N KCl 수용액에 50시간 이상 침지시킨 다음, 진공펌프를 이용하여 막 기공 내의 공기를 제거하고, 측정셀의 가운데에 고정시킨 후 포화 KCl수용액을 20 ml/min로 순환시켜 측정하였다. 측정셀은 양쪽극에 은선과 연결된 전극(은판 :  $2\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ )을 1 cm 간격으로 부착시킨 투명아크릴로 제작하였다. 막저항 측정 장치도는 Fig. 1과 같다.

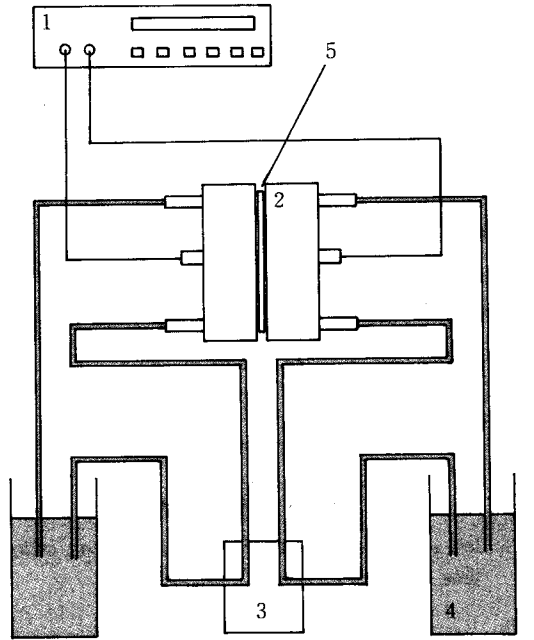
#### 2.2.2. 이온교환용량

막의 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)의 측정을 위해 먼저 시료막을 증류수로 충분히 세척한 후 비이커에 막과 증류수를 넣고 교반기를 사용해 약 24시간 교반 시켜 준 다음 시료막을  $\text{H}^+$  이온형으로 바꾸기 위해 1N HCl 수용액에 넣고 용액을 교환해 주면서 48시간 교반하였다. 여기에 메틸레드를 지시약으로 산성이 나타나지 않을 때까지 증류수로 세척하였다. 이와 같은 전처리 작업이 끝난 시료막에 0.01 N NaOH 수용액 100ml를 넣고 밀폐시킨 후 8시간 고속으로 교반 해 준다. 교반후 용액을 20ml( $V_{\text{sample}}$ ) 채취하여 페놀프탈레인 지시약을 넣은 후 0.01 N HCl 수용액으로 역적정(back titration) 하였으며 식(2)에 대입하여 산출하였다.

$$\text{IEC} = \frac{\text{meq. cation exchange capacity}}{\text{gram of wet H}^+\text{ form membrane}} \quad (2)$$

$$= \frac{N_{\text{NaOH}} \times f_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} - \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{sample}}} \times N_{\text{HCl}} \times f_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000}}{\text{g. wet. membrane}} \times 1000$$

여기서 f 는 factor, N은 노르말 농도 및 V는 부피이다.



1. Digital multimeter 2. Cell 3. Tubing pump motor  
4. Conc. KCl solution 5. Membrane

Fig. 1. Schematic apparatus for area resistivity measurement.

2.2.3. 이온운반율

상대적 평가에 간편한 방법인 정적운반율의 측정을 위하여 양·음이온의 이동도가 거의 같은 KCl 수용액을 이용하였고, 시료막을 0.1 N KCl 수용액에 2일 이상 침지시킨 후 진공펌프로 기공내의 공기를 빼어낸 다음 측정셀에 삽입하였다. 측정셀의 한쪽에는 0.1 N KCl수용액을 넣고 다른 한쪽은 0.01 N KCl수용액을 넣어 30분간 순환시킨 후 막전위를 측정한 후 다음 식을 이용하여 측정하였다.

$$\Delta E_M = (2\tau_+ - 1) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (3)$$

여기서  $\tau_+$ 는 각각 양이온의 정적운반율이고, F는 Faraday 상수이며,  $a_1$ 과  $a_2$ 는 각 셀에서 이온의 활동도이다.

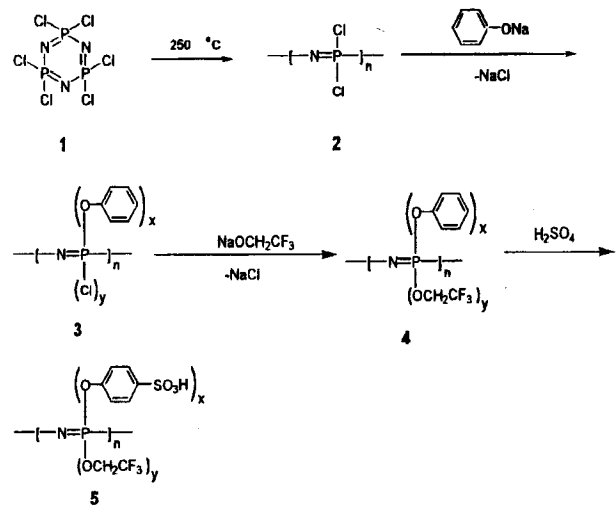
3. 실험결과 및 고찰

3.1. 포스파젠고분자의 합성

선형포스파젠 고분자(2)는 염화포스파젠 삼중체(1)을 250°C에서 열개환 중합하여 얻었다. 얻어진 고분자(2)에 적당한 치환율 x만큼의 sodium phenoxide을 넣고 반응시켜 고분자(3)을 얻은 다음 고분자 (3)에 과량의 sodium trifluoroethoxide를 반응시켜 고분자(4)를 얻었으며 고분자(4)를 진한황산에 반응시켜 친수성기인 sulfonated phenoxy기와 소수성기인 trifluoroethoxy기를 동시에 보유한 고분자(5)를 최종적으로 얻었다. 단계적인 합성과정에 대한 개요는 Scheme 1에 나타내었다.

3.2. 합성된 고분자의 분석

고분자 합성에 따른 구조확인용  $^{31}\text{P}$  NMR, FT-IR와 원소분석기에 의해 이루어졌다. Fig. 2와 같은  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum상의 peak들의 위치와 크기를 비교하여 phenoxy와 trifluoroethoxy 그룹의 치환율을 구하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 각



Scheme 1.

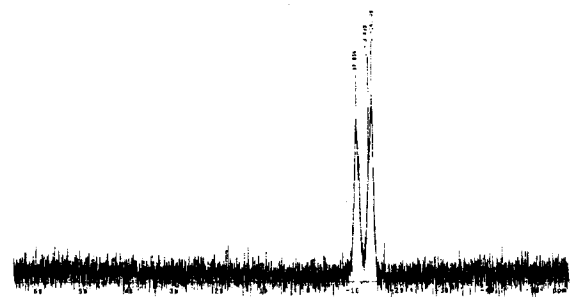


Fig. 2.  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of  $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{0.42}(\text{OAr})_{1.58}]_n$ .

고분자들에 대한 원소분석결과들을 Table 2에 나타내었다. 치환되지 않고 남아 있는 염소의 양은 극히 적어 거의 나타나지 않았다.

또한 최종적인 술폰화된 고분자들을 얻기 위해 술폰화시킨 경우, 단기간 술폰화시킨 경우에는  $^{31}\text{P}$  NMR에는 거의 변화가 없음이 나타났다, 또한 분자량의 감소도 거의 발견되지 않았으며, 다만 FT-IR의 경우에만 새로운 S=O stretching peak이  $1430\text{ cm}^{-1}$ 에 나타났다음을 확인할 수 있었다.

3.3. 이온교환막의 전기화학적 특성

3.3.1. 면적저항

막을 종류별로 술폰화 시간에 따라 저항값을 비교해 보았을 경우, 각 수치들은 초기에는 높은 저항값을 갖다가, 60초까지는 급격하게 낮아지고, 다시 90초 이후에는 약간 높아지는 경향을 나타냈다(Fig. 3). 이것은 90초를 기점으로 술폰화 시간이 길어지면 고분자가 황산에 용해되는 현상으로 생각된다. 막의 종류별로 보았을 경우 phenoxy의 치환율이 79%일 경우가 가장 높은 저항값들을 나타내고 있다.

3.3.2. 이온교환용량

Fig. 4는 막의 종류별로 술폰화시간에 따른 이온교환용량의 차이를 나타낸 것으로 모두 90초일 때 가장 큰 이온교환용량을 갖게 됨을 알 수 있다. 막의 종류를 기준으로 놓고 보면, phenoxy의 치환율이 79%일 때 가장 높은 이온교환용량을 갖게 되고, phenoxy의 치환율과 비례하여 이온교환용량의 수치가 떨어져서, 27%일 때 가장 낮은 이온교환용량수치를 나타냄을 알 수 있었다.

Table 1. Characterization Data for Polymers

Polymer	<sup>31</sup> P NMR <sup>a</sup>	FT-IR	MW (GPC)
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>1.46</sub> (OAr) <sub>0.54</sub> ] <sub>n</sub> (P-27)	-6.9, -12.5, -14.1	Aliphatic C-H at 2950cm <sup>-1</sup> Aromatic C=C at 1600,1500cm <sup>-1</sup> P=N stretch at 1250cm <sup>-1</sup>	4×10 <sup>5</sup>
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>1.34</sub> (OAr) <sub>0.66</sub> ] <sub>n</sub> (P-33)	-5.8, -9.2, -13.3	"	6×10 <sup>5</sup>
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>0.78</sub> (OAr) <sub>1.22</sub> ] <sub>n</sub> (P-61)	-9.8, -13.3	"	1×10 <sup>6</sup>
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>0.54</sub> (OAr) <sub>1.46</sub> ] <sub>n</sub> (P-73)	-10.6, -14.2	"	9×10 <sup>4</sup>
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>0.42</sub> (OAr) <sub>1.58</sub> ] <sub>n</sub> (P-79)	-10.9, -14.3	"	2×10 <sup>5</sup>

a. Chemical shift positions were relative to aqueous 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Table 2. Elemental Microanalysis Data for the Polymer

Compounds	%C	%H	%N
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>1.46</sub> (OAr) <sub>0.54</sub> ] <sub>n</sub> calcd (P-27)	67.40	4.91	9.83
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>1.46</sub> (OAr) <sub>0.54</sub> ] <sub>n</sub> found (P-27)	67.92	4.31	9.64
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>1.34</sub> (OAr) <sub>0.66</sub> ] <sub>n</sub> calcd (P-33)	67.56	4.93	9.85
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>1.34</sub> (OAr) <sub>0.66</sub> ] <sub>n</sub> found (P-33)	68.09	4.49	9.59
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>0.78</sub> (OAr) <sub>1.22</sub> ] <sub>n</sub> calcd (P-61)	68.37	4.99	9.97
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>0.78</sub> (OAr) <sub>1.22</sub> ] <sub>n</sub> found (P-61)	70.07	4.85	10.16
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>0.54</sub> (OAr) <sub>1.46</sub> ] <sub>n</sub> calcd (P-73)	68.72	5.01	10.02
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>0.54</sub> (OAr) <sub>1.46</sub> ] <sub>n</sub> found (P-73)	70.07	4.51	9.03
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>0.42</sub> (OAr) <sub>1.58</sub> ] <sub>n</sub> calcd (P-79)	68.89	5.02	10.05
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>0.42</sub> (OAr) <sub>1.58</sub> ] <sub>n</sub> found (P-79)	67.08	4.79	9.80

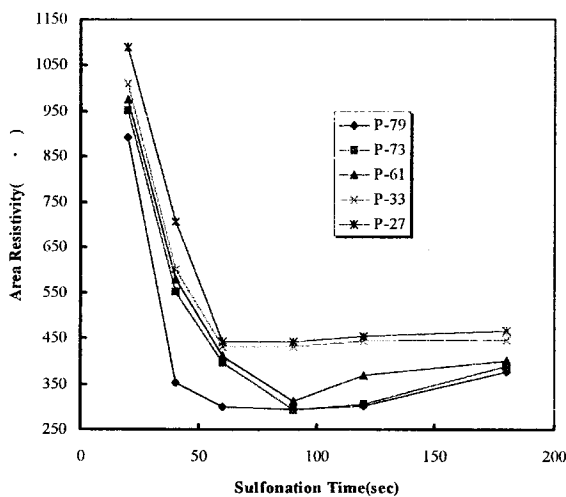


Fig. 3. Area resistivity changes at various sulfonation time

3.3.3. 이온운반율

Fig. 5는 술폰화시간의 변화에 따른 여러 가지 포스파젠 분리막의 이온운반율을 나타낸다. 그림에서와 같이 술폰화시간이 90초일 때 가장 높은 운반율을 가졌다. phenoxy의 치환율이 79%일 때 가장 높은 운반율값을 가졌으며, 또 phenoxy의 치환율이 적어질수록 그 값은 떨어짐을 알 수 있었다.

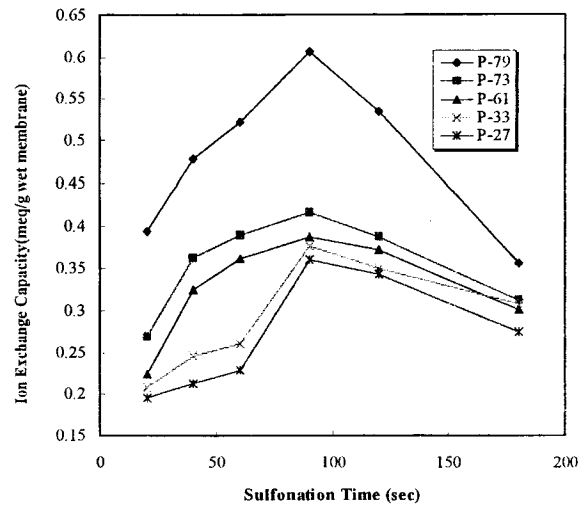


Fig. 4. Ion exchange capacity changes at various sulfonation time.

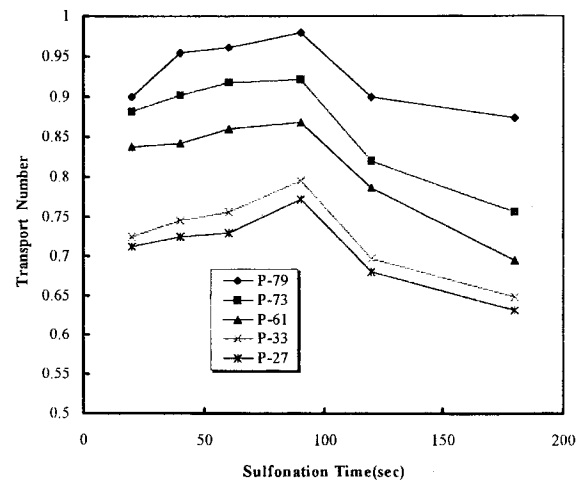


Fig. 5. Transport number changes at various sulfonation time.

Table 3. Electrochemical Properties of Membranes

Mmembrane	Area resistivity [Ω · cm]	Ion exchange capacity [meq/g wet membrane]	Ion transport number [-]
Nafion 112	2.79	0.7216	0.96
Nafion 117	2.96	0.9173	0.97
Nafion 551	2.42	0.7680	0.98
Nafion 90209	2.58	0.9874	0.98
CMV	2.96	1.1623	0.97
ACIPLEX	1.45	1.0350	0.94
P-79	0.29	0.6067	0.98

3.3.4. 상용막의 물성치

일반 상용막과의 물성치를 비교해보면 Table 3과 같다. 면적저항 값에 있어서는 일반 상용막보다 훨씬 우수한 값을 갖는다. 실측한 상용막의 경우 가장 우수한 것은 ACIPLEX로서 그 값이 1.45(Ω · cm)에 이르는데 반하여, P-79막의 경우 겨우 0.29(Ω · cm)의 값을 나타내었다. 하지만 이온교환용량의 경우 일반 상용막들이 0.721~1.1623까지의 높은 수치를 나타내는데 반하여, 제막 중 가장 우

수한 P-79의 경우 0.6067의 수치를 나타내고 있어, 이 고분자막이 이온교환용량에 있어 낮은 수치를 나타내고 있음을 보여준다. 또한 운반율의 경우 P-79막이 일반상용막에서도 가장 높은 값인 0.98을 나타내어, 전체적으로 면적저항과 운반율에 있어서 매우 좋은 결과를 보여 주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 내산성, 내약품성, 내수성 등이 뛰어나고 물리적 강도가 좋으며 고온안정성이 뛰어난 불화알콕시기와 폐녹시기가 치환된 포스파젠고분자를 기본골격으로 하여 술폰산기와 같은 이온성기를 도입해 이온선택성이 뛰어나고 전기저항이 작은 이온교환막을 제조하고, 이들에 대한 전기화학적 특성값들을 측정하여 이온교환막의 설계기준을 제시하고자 하였다.

- 1) Phenoxy의 치환율이 각각 79%, 73%, 61%, 33%, 27%인 다섯 종류의 phenoxy trifluoroethoxy cosubstitued polyphosphazene을 합성하였고, 또 membrane filter에 고분자를 입힌 후 각각 시간에 따라(20, 40, 60, 90, 120, 180초) 술폰화시켜 막을 제조하였다.
- 2) 포스파젠고분자 막의 제조시 술폰화 시간이 90초이고 phenoxy의 치환율이 79%일 경우일 때 가장 낮은 면적저항값인 0.29( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )를 나타내었다.
- 3) 술폰화 시간이 90초이고 phenoxy의 치환율이 79%일 때 가장 높은 이온교환용량값인 0.6067(meq/g wet membrane)을 나타내었다.
- 4) Phenoxy의 치환율이 79%인 포스파젠 고분자를 90초 술폰화시켜 얻은 교환막이 가장 높은 이온운반율값인 0.98을 나타내었다.
- 5) 일반 상용막인 Nafion 112, 117, 551, 90209, CMV, ACIPLEX 등과 비교하여 전기저항, 이온운반율의 값에서 매우 높은 값을 나타내었고, 이온교환용량에서도 상당히 우수한 수치를 나타내었다.

감 사

본 연구는 1996년도 교육부의 학술연구 조성비(신소재 분야)의 지원에 의하여 수행하였으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. P. R. Prokopins, "Model for Calculating Electrolytic Shunt

Path Losses in Large Electrochemical Energy Conversion Systems", NASA TMX-3359(1976).

2. K. Jobst, L. Sawtschenko, and L. Wuckel, *Plaste und Kautschunk*, **13**, 579(1996).
3. K. Nozaki, H. Kaneko, A. Negishi, and T. Aoki, *Denki Kagaku*, **51**, 51(1983).
4. 中恒正幸, "膜學實驗法", 喜多見書房, 東京(1984).
5. 野崎建, 浜本修, 三根孝一, 小澤文夫, *電氣化學*, **55**, 229(1987).
6. N. Gahn and H. Hagedorn, J. S. Ling, NASA TM-83385, NASA, U.S. Dept. of Energy(1983).
7. H. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negish, and M. Kamimoto, *Electrochimica Acta*, **36**, 1191(1991).
8. M. Skyllas-Kazacos, D. Kasherman, D. Hong, and M. Kazacos, *J. Power Sources*, **35**, 399(1991).
9. The Rare Metal News, "自動車用電池 企業化に, 先進争い", No. 1617, 1-2(1991).
10. L. H. Thaller, NASA TMX-71540 NASA, U.S. Dept. of Energy, (1974).
11. H. R. Allcock and R. L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4216 (1965).
12. H. R. Allcock and S. Kwon, U.S. Patent 4, 880, 622(1988).
13. H. R. Allcock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 16(1977).
14. H. R. Allcock and S. Kwon, *Macromolecules*, **19**, 1502(1986).
15. H. R. Allcock and F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1992).
16. J. E. Mark, H. R. Allcock, and R. West, "Inorganic Polymers", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1992).
17. H. R. Allcock, *Chem. & Eng. News*, **63**, 22(1985).
18. H. R. Allcock, *Chem. Rev.*, **72**, 315(1972).
19. H. R. Allcock, M. Gebura, S. Kwon, and T. X. Neenan, *Biomaterials*, **9**, 500(1988).
20. H. R. Allcock and S. Kwon, *Biomaterials*, **19**, 6, 1508(1986).
21. H. R. Allcock and S. Kwon, *Macromolecules*, **22**, 75(1989).
22. H. R. Allcock and S. Kwon, *Macromolecules*, **21**, 1980(1988).
23. H. R. Allcock and S. Kwon, U.S. Patent 5, 053, 451, (1991).
24. H. R. Allcock, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 351(1979).