

직접메탄올 연료전지용 유무기 하이브리드 전해질
- 술폰화된 SEBS (SSEBS)-clay 하이브리드 막의 제조 및 물성 -

박 병 길 · 공 성 호 · 김 영 진* · 남 상 용*[†]

한양대학교 공과대학 화학공학과, *경상대학교 공과대학 고분자공학과, 공학연구원
(2005년 5월 13일 접수, 2005년 6월 18일 채택)

Organic/inorganic Hybrid Electrolytes for the Application of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)
- Preparation and Properties of Sulfonated SEBS (SSEBS)-clay Hybrid Membranes -

Byung-Kil Park, Sung-Ho Kong, Young Jin Kim*, and Sang Yong Nam*[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received May 13, 2005, Accepted June 18, 2005)

요 약: 본 연구에서는 SEBS와 여러 가지의 유기화물로 처리된 MMT type의 clay를 이용하여 SSEBS-clay 하이브리드 막을 용액법으로 제조하였다. clay의 함량은 5 phr로 고정하였다. 용액법을 사용하여 clay를 SEBS에 분산시켰으며, 제조된 SSEBS-clay 하이브리드에서 clay의 특성피크가 완전히 박리되거나 이동하는 XRD 결과로부터 고분자의 clay 층간삽입을 확인하였다. Clay의 종류에 따라서 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 가스투과도, 기계적 물성 및 열적 성질을 측정하였다. SSEBS-clay 하이브리드 막은 clay 자체의 도입과 층간거리의 확대에 의해 기체분자의 tortuosity를 증가시켜서 가스투과도를 저하시키는 것을 확인하였다.

Abstract: Sulfonated poly(styrene-ethylene-butadiene-styrene) (SSEBS)-clay hybrid membranes were prepared by solution method. In the preparation of hybrid membrane, the amount of clay content was fixed to 5 phr and montmorillonite (MMT) was fully exfoliated by the SEBS and it was confirmed by X-ray diffraction method. D-spacing of the characteristic peak from MMT plate in WAXD was fully diminished. Gas permeability, mechanical properties and thermal properties of the SSEBS-clay hybrid membranes were investigated. Gas permeability through the SSEBS-clay hybrid membranes decreased due to increased tortuosity made by exfoliation of clay in SEBS.

Keywords: SSEBS-clay hybrid, gas permeability, intercalation, exfoliation, MMT, mechanical property, thermal property

1. 서 론

최근 휴대전화의 실용화와 컴퓨터, 전자, 통신 산업의 급속한 발달로 인해 휴대용 전자기기를 장시간 사용할 수 있고, 전자 기기의 다기능화에 따른 고성능화된 대체에너지의 개발에 세계적인 관심사로 부각되고 있다. 이러한 문제에 대한 해결 방안으로 연료전지는 배터리와 같은 전력 공급원을 대체할 수 있는 새로운 에너지 소자로서 각광을 받기 시작했다. 화학에너지를 전

기에너지로 직접 변환하는 연료전지는 연료극에서는 수소 또는 메탄올의 산화반응이, 산소극에서는 산소의 환원반응이 일어난다. 이러한 연료전지는 기존 내연기관에 비해 효율이 높아, 연료 사용량이 적고, SO_x, NO_x 등 환경부화물질을 거의 배출하지 않는 청정 고효율 발전 장치로 최근 화석 연료 사용에 대두되는 환경 문제의 해결방안으로 기대된다. 연료전지용 고분자전해질을 막으로 사용하는 연료전지는 고분자전해질 연료전지와 직접메탄올 연료전지(DMFC)가 대표적이다. 고분자전해질 연료전지는 프로톤 전도성 고분자막을 전해질로

[†]주저자(e-mail : walden@snu.ac.kr)

사용한다. 고분자 전해질 연료전지에 널리 사용되는 막은 Du Pont사에서 제작한 Nafion이다. Nafion은 불소로 이루어진 고분자 주쇄로 인해 우수한 열적, 화학적, 그리고 기계적 물성을 지닌다. 그러나 Nafion계 막의 경우 100°C 이상의 고온에서 water uptake가 원활히 이루어지지 않으며 소수성 결정부분과 친수성 ion cluster 부분 사이에는 소수성이 강한 무정형 영역이 존재하여 H, O 등의 용해도가 높다[1]. 따라서 용매에 의해 막의 팽윤이 쉽게 된다. 끓는점 이상의 높은 온도에서 낮은 이온 전도도를 보인다. 또 다른 문제점은 전해질의 값이 비싸 경제성이 떨어지고 합성원료나 제조공정이 복잡하여 생산비용이 높은 점이다. 직접메탄올 연료전지(DMFC)는 개질장치 없이 연료극에 메탄올을 직접 흘려 산화시킴으로써 전기를 발생시키는 간단하면서도 이상적인 연료전지 시스템이다. DMFC에서 메탄올 분자는 수소분자를 생성하지 않고 연료전극 촉매상에서 직접 전자를 전극에 방출하고 프로톤이 전해질막으로 방출된다. 수소 발생용 개질기가 필요 없을 뿐 아니라, 높은 에너지 밀도로 인해 소형-경량의 2차 전원시스템을 만들 수 있어, 휴대기기의 전원으로서의 가능성이 높다. 액체인 메탄올을 연료로 사용함으로써 다루기가 쉽고 연료공급이 용이하고 자연으로부터 쉽고 값싸게 생성이 가능하다는 장점이 있다. 또한 소형화와 경량화가 가능하며 휴대가 용이하다. 하지만 메탄올 크로스오버로 인한 메탄올의 누수와 함께 전지의 성능을 급격하게 떨어뜨리며 DMFC의 실용화에 커다란 걸림돌이 되고 있다[2-4].

고분자 전해질 막으로 사용되는 수소이온 전도성 고분자는 고분자 주쇄에 음전하를 띤 작용기가 있는 고체 고분자 전해질이다. 주로 술폰산(sulfonic acid)기가 많이 사용되고 있는데 이는 술폰산기가 산도가 매우 크고, C-S 결합은 산화 조건에 강한 저항성을 가지기 때문이다. 이러한 고분자 전해질은 수분이 흡수되지 않으면 상당히 강직하여 매우 낮은 이온 전도도를 보인다. 하지만 수화된 고분자 전해질의 수소이온 전도도는 물의 함량에 따라 급격하게 증가하며 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/m의 전도도를 가진다. 양이온 혹은 수소이온 전도도는 음전하기의 운동성이 수분의 함량에 따라 증가될 수 있는 술폰산(-SO₃H) 및 카르복실산 작용기(-COOH)의 존재로 인해 고분자 주쇄의 이온기를 통해 발생한다. 프로톤 전도도는 술폰산기의 수, 막구조와 막 내부 물의 양에 의해

영향을 크게 받는다. 이온 교환막에서 물의 수축 특성에 영향을 주는 인자는 이온 교환기의 종류와 양, 양이온의 종류, 운전 온도 등이 있다. 위의 조건을 부합하기 위해 고분자를 공중합 또는 블렌딩하여 보다 우수한 열적, 화학적, 그리고 기계적 물성을 지닌 고분자를 개발하고 있다[5-8].

SEBS는 상온에서는 엘라스토머 즉, 고무 탄성을 보이며, 고온에서는 소성변형이 가능해져 플라스틱의 가공으로 성형할 수 있는 고분자 재료라고 할 수 있다. 이런 폴리스티렌 고무 중간블록-폴리스티렌에서 블록공중합체이고 분자중의 폴리스티렌말단 블록과 고무중간블록은 상호 비상용으로 2상구조를 형성한다. 열안정성, 내후성이 개량되어 올레핀계 수지를 중심으로 각종 수지와와의 상용성 제어 폭이 넓어져 수지 개질 용도가 확대되었다. 통상의 고무로는 어려운 블로우, 인플레이션, 트랜스퍼(transfer)성형을 할 수 있기 때문에 필름, 얇은 시트, 파이프, 복잡 부품을 용이하게 제조 가능하다. 가황제가 불필요하기 때문에 순수한 고무 제품의 제조가 가능하다. 세트가 작아 강인성에 뛰어나고 내구성도 양호하며 탄성이 있어 필름, 시트, 접착제, 접착제 등의 고분자 응용 제품에 고기능이나 고성능 부여가 가능하다. 그 예로써 고분자 전지의 고분자 전해질로서 DAIS사에서 SEBS를 이용하여 막을 개발하였으며 전도도면에서 Nafion과 비슷한 값을 나타내었다[9].

최근에 발전하는 나노기술을 고분자 복합체에 적용하는 경우에는 현재 널리 쓰이고 있는 고분자 컴파운드에 비해 동일 함량에서 입자의 표면적, 즉 계면 면적이 매우 크고 입자 사이의 거리도 크게 감소하여 복합체의 특성들이 크게 변하거나 새로운 기능들을 나타내게 되어서, 원하는 물성을 얻을 수 있어서 제품의 경량화가 매우 용이하며, 강도의 증가가 기이해서 나타나는 신장률의 감소 등의 문제를 극복할 수 있는 장점이 있다. MMT의 경우 각 층의 두께는 약 1 nm, 길이는 30~1,000 nm이고 층 사이의 간격은 약 0.2 nm 되는 구조로서 spect ratio는 수십 내지 수백 정도가 된다. 층상 실리케이트의 각 층은 van der Waals력에 의해 응집되어 있으며 층의 표면은 양이온이나 히드록시 그룹으로 이루어져 있기 때문에 친수성이 매우 큰 특징을 갖고 있다. 층상 실리케이트는 실리카로부터 합성도 가능하며 합성 층상 실리케이트는 종류 및 순도 등을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다. 이런 나노 입자를 함유한

고분자 나노복합체를 제조하는 경우에는 투명성 및 충격강도의 저하없이 strength나 modulus 등의 기계적 물성의 증가[10-12], 열변형온도, 치수안정성 및 난연성 등의 열적 특성 향상[13-20], 수증기나 가스의 투과능을 억제하는 barrier 특성[21] 등을 기대할 수 있다는 점에서 이 특성들을 이용해 기존 고분자가 보이는 여러 취약한 물성의 극복할 소재로서 기대되고 있다.

본 연구에서는 고분자에 강한 극성기를 도입하고 또한, 보다 나은 기계적 물성이 우수한 고분자를 고분자 전해질 막으로 이용할 수 있기 위해 고분자에 술폰기를 첨가함으로써 강한 극성기를 도입함으로 이온전도도와 기계적 강도를 향상시키려 하였고, 열적 물성 및 기계적 물성을 가진 SSEBS-clay 하이브리드 막을 제조하기 위하여 SSEBS에 clay를 첨가하여 SSEBS-clay 하이브리드 제조하였다. 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 층간삽입의 정도를 XRD로 확인하였으며, 술폰기 도입 여부를 확인하기 위해 적외선 분광분석기를 이용하여 화합물의 구조를 확인하였다. 열적 물성변화를 열질량 분석법(TGA)과 시차주사열량계(DSC)로 알아보았다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 재 료

실험에 사용된 SEBS는 Shell Chemical co의 KRATON G-1652를 사용하였으며, 술폰화제로서 sulfuric acid (Daejung chem. co.)와 acetic anhydride (Daejung chem. co.)를 사용하여 acetic sulfate를 제조하여 사용했으며, 용매로 1,2-dichloroethane (1,2-DCE, Shinyo pure chem. co.)를 사용하였다. 반응의 종결을 위해 isopropanol (Daejung chem. co.)를 사용하였다. SSSEBS-clay hybrid를 위한 solution에 사용된 용매로는 THF/EtOH (4:1)를 사용하였다. Southern Clay Product사의 Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 30B를 사용하였다.

2.2. SSEBS-clay 하이브리드 제조

용액법을 이용하여 SSSEBS-clay 하이브리드 막을 제조하기 위해서, 먼저 sulfonoin반응을 위한 acetyl sulfate를 제조한다. ice bath를 이용 0°C를 유지시키면서 교반기가 부착된 3구 플라스크에 acetic anhydride를 교반한다. Sulfuric acid를 dropping funnel를 사용하여 천천히 떨어뜨려 30분간 반응시킨다. DCE를 넣은 후

실온에서 1시간 동안 교반한다. sulfonated SEBS를 제조하기 위해 질소 기류 하에서 환류용축기와 교반기가 부착된 4구 플라스크를 이용 SEBS와 DCE를 넣고 52°C에서 완전히 용해시킨다. 용해된 고분자 용액에 술폰기 도입을 위해 앞서 먼저 제조한 acetic sulfate를 천천히 떨어뜨리면서 50°C에서 60°C사이로 1 h 동안 교반한다. 반응의 종결을 위해 isopropanol을 넣어 30분간 반응시킨다. 끓는 증류수를 사용하여 반응된 고분자용액을 수회 세척한 후 24시간 동안 진공오븐에서 건조하여 SSEBS를 SSSEBS-clay 하이브리드 막을 제조하기 위해 여러 종류의 clay를 70°C에서 8시간 이상 진공오븐에서 건조한다. 술폰화된 SSEBS를 THF/EtOH (4:1)에 녹인 후 여러 종류의 clay를 첨가한 후 격렬하게 교반시켰다. 완전히 녹은 용액을 petri dish부은 후 Hood에서 완전히 건조하여 SSSEBS-clay 하이브리드 막을 제조하였다.

2.3. Characterization

SSSEBS-clay 하이브리드 막의 고분자 삽입에 의한 여러종류의 clay의 삽입 정도 및 박리 정도를 알아보기 위해 XRD (Bruker AXS)측정을 수행하였다. XRD분석은 실온에서 측정하였으며, scanning rate는 1°C/min로, scattering angle은 $2\theta = 1\sim 10^\circ$ 의 영역으로 실험하였다.

제조된 SSSEBS-clay 하이브리드 막의 술폰기 도입 여부를 확인하기 위해 적외선 분광분석기(infrared spectrometry, IR)를 이용하여 화합물의 구조를 확인하였다. IR은 ATR (attennuated total reflectance)mode로 측정하였다.

제조된 SSSEBS-clay 하이브리드 막의 clay 첨가에 의한 열적 물성의 변화 비교를 위하여 시차주사 열 분석기(differential scanning calorimetry, DSC TA Instruments Ltd)를 이용하여 측정하였다. N₂ 분위기 하에서 승온 온도 10°C/min으로 -100°C부터 150°C까지 온도를 상승시키면서 흡열피크를 측정하였다. 제조한 SSEBS-clay 하이브리드 막의 내열성을 알아보기 위하여 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)를 사용하여 혼합 공기 분위기 하에서 상온부터 700°C까지 10°C/min의 속도로 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

제조한 SSEBS-clay 하이브리드 막의 기계적 물성을 알아보기 위하여 dumbbell형 시편을 만들어 Llody사의

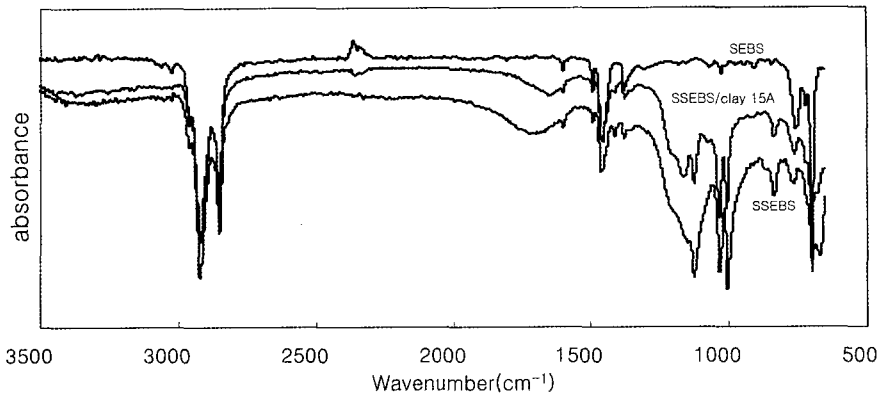


Fig. 1. ATR spectra of sulfonated SEBS.

UTM (Universal Testing Machine)을 사용하여 100 N의 load cell로 500 mm/min의 속도를 적용하여 측정하였다. 경도는 규정 하중 하에서 표면이 규정된 크기의 압침침입(indentor penetration)에 저항하는 정도를 나타내는데 제조된 하이브리드의 경도를 알아보기 위해 경도 시험기를 통해 확인하였다. 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 밀도를 알아보기 위해 밀도구배관을 이용하여 측정하였다.

2.4. 기체투과도 측정

제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 투과특성을 알아보기 위해 가압 기체투과장치를 이용하여 기체투과도를 측정하였다. 투과실험은 실온에서 행하였으며, 질소(N₂)가스를 이용하여 압력을 3 kg/cm²로 유지하며 기체투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. SSEBS의 IR분석

Fig. 1에 SSEBS의 술폰화 관능기의 구조를 확인하기 위하여 IR로 분석을 나타내었다. 1200 cm⁻¹ 위치에 S=O peak가 나타났고, 1038, 1105 cm⁻¹ 부근에서 phenyl ring에 치환된 술폰기가 확인되었다. 위 피크들이 나타나는 것으로 보아 SEBS에 술폰화가 되었음을 확인하였다.

5 phr의 동일한 함량의 서로 다른 종류의 clay를 사용하여 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 각각의 층간 삽입의 정도를 확인하기 위하여 XRD 측정을 통해서 알아보았다. 고분자가 실리케이트 층간에 삽입되어

층상 구조를 유지하면서 층간 거리를 넓히면 XRD 상에서 원래의 실리케이트 피크가 낮은 각에서 나타난다. 박리형 구조는 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 층간의 층상구조가 파괴되어 고분자 매트릭스 상에 균일하게 분포하게 되며 XRD 상에는 실리케이트의 피크가 사라지게 되는 것으로 구별할 수 있다. 이 외에 고분자와 실리케이트 간에 혼화성이 좋지 않으면 실리케이트 피크의 이동이 없고 하이브리드 막도 얻을 수 없다.

Fig. 2에 유기화 처리가 되지 않은 Cloisite[®] Na⁺ 자체와 제조한 SSEBS-clay 하이브리드 막을 SSEBS-Na⁺로 나타내었다(Fig. 2~5는 동일한 방법으로 실험하였다). 실리케이트 층간의 간격변화는 Miller 지수 (001)피크로부터 Bragg식($d = n\lambda/2\sin\theta$)을 사용하여 계산하였다. Cloisite[®] Na⁺의 경우 혼합 전 층간 거리가 11.9 Å로 측정되었는데, SSEBS-Na⁺는 완전박리가 되어서 층간 거리를 측정할 수가 없었다. Fig. 3은 동일한 방법으로 제조한 SSEBS-clay 하이브리드 막 SSEBS-Cloisite[®] 15A와 Cloisite[®] 15A에 대한 XRD분석 결과이다. Cloisite[®] 15A의 층간 거리는 31.5 Å로 측정되었으며, SEBS-15A는 MMT의 특성피크가 나타나지 않는 박리 형태를 보여주었다. 이는 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 XRD상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 나타났다. 일반적으로 용융법에 의한 분산으로는 clay의 완전박리 보다는 intercalation이 일어나서 clay의 특성피크들이 이동 또는 d-spacing이 증가하는 경향을 나타내는 데 비하여, 본 실험에서 사용한 용액법으로는 특성피크가 완전히 사라지는 것으로 완전박리가 일어나는 것으로 사료된다. 이 결과에서 보듯이 층상 실리케이트 내로

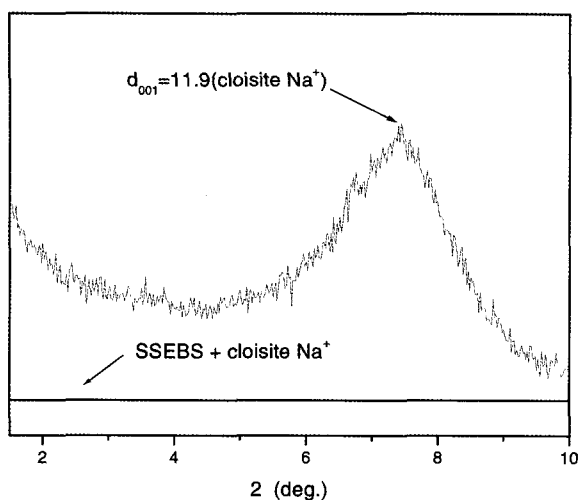


Fig. 2. XRD patterns of SSEBS-clay (cloisite Na⁺) hybrid membranes.

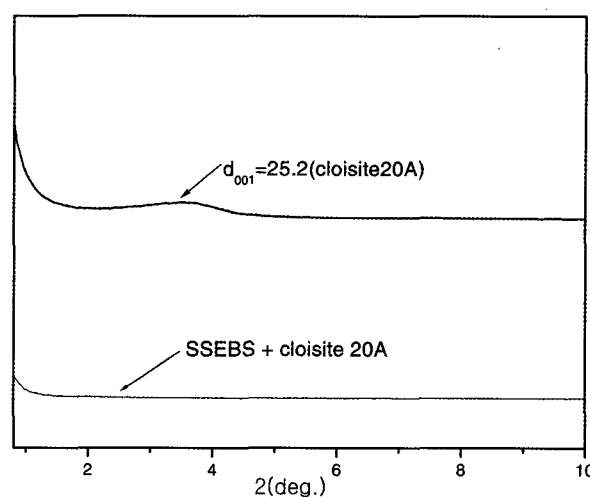


Fig. 4. XRD patterns of SSEBS-clay (cloisite 20A) hybrid membranes.

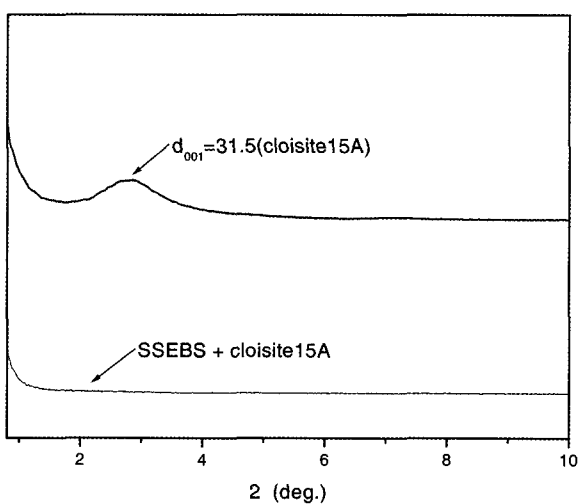


Fig. 3. XRD patterns of SSEBS-clay (cloisite 15A) hybrid membranes.

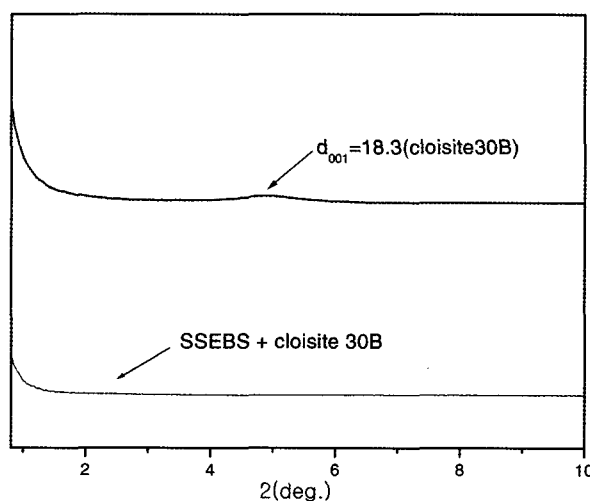


Fig. 5. XRD patterns of SSEBS-clay (cloisite 30B) hybrid membranes.

SEBS가 삽입되어 완전 박리 상태에 있음을 관찰할 수 있다. Fig. 4에 Cloisite[®] 15A와 비교해서 유기화물의 농도가 95 meq/100 g clay인 Cloisite[®] 20A와 SEBS-Cloisite[®] 20A에 대한 XRD분석을 나타내었다. Cloisite[®] 20A의 층간 거리는 25.2 Å로 측정되었으며, SEBS-Cloisite[®] 20A의 경우도 XRD상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 나타났다. 이 경우도 완전 박리 상태에 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 5의 경우에는 유기화물에 hydroxy기가 포함된 Cloisite[®] 30B를 사용한 SSEBS-clay 하이브리드 막에 대한 XRD분석을 볼 수 있다. Cloisite[®] 30B의 경우는

18.3 Å의 층간거리를 나타낸다. 이 경우도 앞의 실험 결과와 비슷하게 완전박리가 일어나서 clay의 특성피크를 나타내는 피크가 완전히 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 2~5에서 결과를 Table 1에 정리하여 나타내었다. XRD분석 결과 본 실험에서의 방법으로 SSEBS-clay 하이브리드 막에서 용액법을 사용하여 제조함으로써 MMT (montmorillonite)의 층상구조의 간격을 넓힘으로 완전박리가 가능한 것으로 보여지고, MMT의 유기화처리를 확인하여 가장 적합한 MMT를 찾는 것도 필요하다고 본다.

Table 1. d-spacings of Clays and SSEBS-clay Hybrid Membranes

	Clay	Hybrid membrane
Cloisite [®] Na ⁺	11.9 (Å)	N/D
Cloisite [®] 15A	31.5 (Å)	N/D
Cloisite [®] 20A	25.2 (Å)	N/D
Cloisite [®] 30B	18.3 (Å)	N/D

* N/D = Not detectable

3.2. 열적 특성

Fig. 6에 SSEBS-clay 하이브리드 막의 DSC thermogram을 나타내었다. DSC thermogram을 보면 SEBS의 경우 -25°C 부근에서 Tg를 확인하였다. SSEBS의 경우 -43°C에서, SSEBS-Cloisite[®] Na⁺ 하이브리드 막은 -39 °C에서 명확하게 Tg를 나타내었고, 다른 종류의 clay를 첨가한 경우도 비슷한 온도부근에서 Tg가 관찰되었다. SSEBS와 비교해 볼 때 SSEBS-clay 하이브리드 막의 피크의 경우 Tg이 증가하거나 거의 유사한 Tg 나타냄을 관찰하였다.

제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 TGA thermogram을 Fig. 7에 나타내었다. 5% 중량감소와 10% 중량감소가 일어나는 온도를 Table 2에 나타내어 내열성을 관찰하였다. 일반적으로 고분자-clay 하이브리드의 경우에 중합법 등으로 완벽한 분산이 이루어지는 경우에는 내열성의 증가가 보고되고 있으나[22], 분산성이 떨어지는 경우에는 내열성의 증가가 다소 둔화되거나 오히려 감소한다고 보고되고 있다. 본 연구에서 제조된 SSEBS-

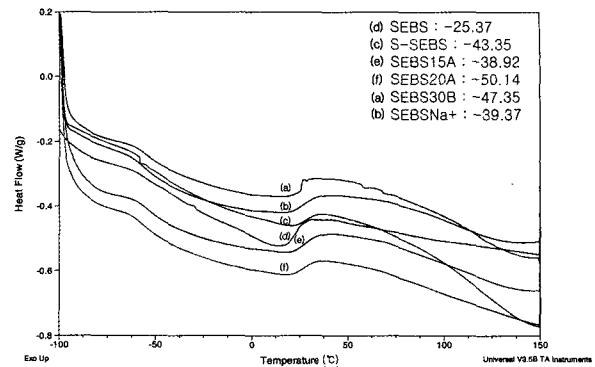


Fig. 6. DSC thermograms of SEBS and SSEBS-clay hybrid membranes. (a) SSEBS-cloisite 30B, (b) SSEBS-cloisite Na⁺, (c) SEBS-cloisite 30B, (d) SEBS (e) SSEBS-cloisite 15A, and (f) SSEBS-cloisite 20A.

clay 하이브리드 막의 경우 SSEBS와 비교해 볼 때 Cloisite[®] 15A의 5%, 10% 중량감소 온도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데, 분산이 이루어져서 불연성인 MMT가 열분해를 억제하여 내열성의 증가를 가져왔다고 볼 수 있다. 이와 달리 나머지 SSEBS-clay 하이브리드 막의 경우엔 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 clay의 도입으로 인하여 고분자 사슬의 가교가 다소 영향을 받은 것으로 보여진다.

3.3. 기계적 물성

Fig. 8은 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 인장강도와 모듈러스, 신장율을 나타낸 것이다. 모듈러스와 인장강도의 경우 SEBS-Cloisite[®] 20A의 경우가 가장

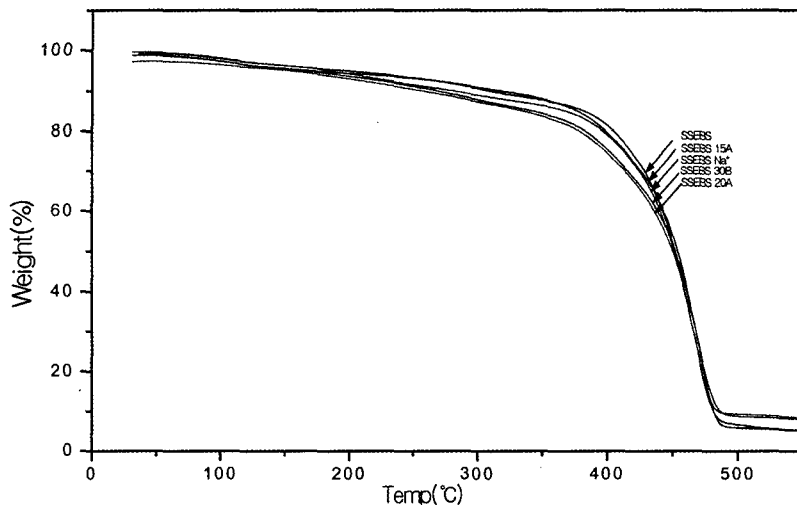
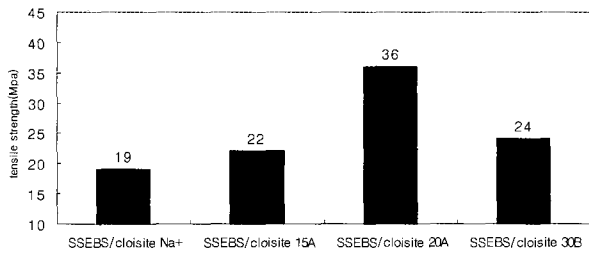


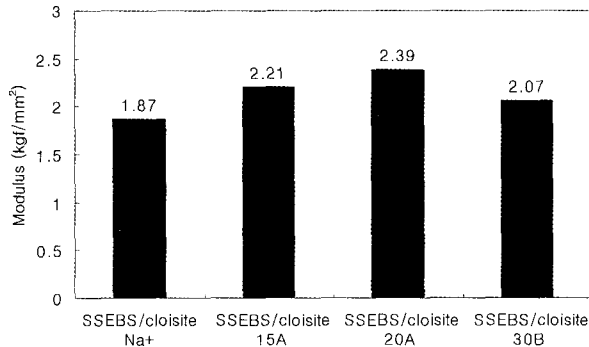
Fig. 7. TGA thermograms of SEBS and SSEBS-clay hybrid membranes.

Table 2. Thermal Properties of SSEBS-clay Hybrid Membranes

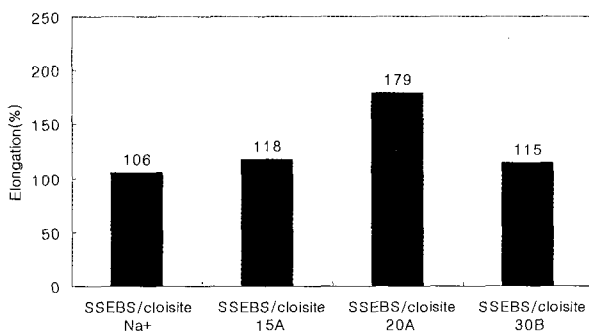
	SSEBS	SSEBS + cloisite Na ⁺	SSEBS + cloisite 15A	SSEBS + cloisite 20A	SSEBS + cloisite 30B
5% weight loss	168°C	182°C	195°C	151°C	163°C
10% weight loss	307°C	279°C	316°C	255°C	267°C



(a) Tensile strength



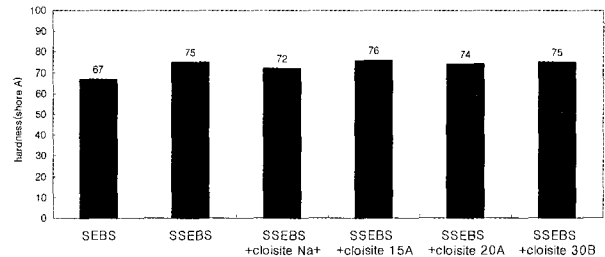
(b) Modulus



(c) Elongation

Fig. 8. Mechanical properties of SSEBS-clay hybrid membranes.

좋은 물성을 나타냈으며 이는 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 SEBS가 박리 상태에 있으므로 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이루어졌음을 알 수 있었다. 이는 clay가 분산되었을 경우 높은 모듈러스와 인장강도, 신장율향상을 가져올 수 있

**Fig. 9.** Hardness for SEBS and SSEBS-clay hybrid membranes.

음을 보여주었다.

Fig. 9는 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 경도를 측정하는 것으로서 경도 측정은 인장응력과 같은 강성을 측정하는 시험에서 전체 물질의 큰 변형에서 얻어지는 것과 달리 표면의 작은 변형으로부터 얻어진다. 본 실험의 결과로 SSEBS-clay 하이브리드 막의 경도는 SEBS와 비교하였을 때 SEBS의 경우 65 정도로 나왔고, SSEBS의 경우 75 정도가 나왔다. SSEBS-clay 하이브리드 막의 경도는 shore A가 약 72~76 정도로 거의 비슷하게 나왔다.

제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 밀도측정은 밀도구배관을 통해 알아보았다. Fig. 10은 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 밀도를 나타내었고, Clay의 밀도는 Cloisite[®] Na⁺를 첨가한 것이 밀도가 가장 높다. 나머지 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 비슷한 수준으로 관찰되었다. 이와 같은 결과 SSEBS에 clay를 첨가할 경우 밀도가 거의 비슷하게 관측되었는데 이는 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막에서 Clay의 단순한 밀도의 산술평균치보다 감소한 것으로 보인다. 이는 SSEBS-clay 하이브리드를 할 경우 계면 접착력이 떨어져 밀도가 더 이상 높아지지 않는다고 보아진다.

SSEBS-clay 하이브리드 막의 기계적 물성을 분석한 결과 본 연구에서 제조한 SSEBS-clay 하이브리드 막들 중 Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 20A는 다른 SSEBS-clay 하이브리드 막에 비해 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막에서 층

Table 3. Effect of Cloisite Species on Gas Permeability Through SSEBS-clay Hybrid Membranes (N₂, 3 kgf/cm²)

	SEBS	SSEBS + cloisite Na ⁺	SSEBS + cloisite 15A	SSEBS + cloisite 20A	SSEBS + cloisite 30B
permeability ^a	57.9	8.4	7.1	4.9	4.7

^a Barrer = 10⁻¹⁰ × cm³ (STP)cm/(cm²cmHg).

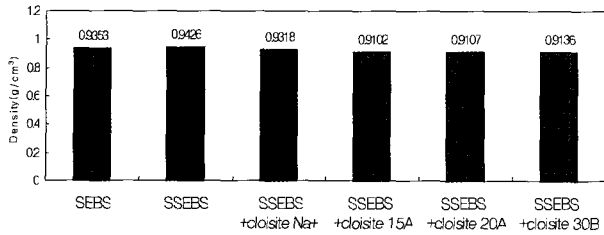


Fig. 10. Density for SEBS and SSEBS-clay hybrid membranes.

상 실리케이트 내로 SEBS가 박리 상태에 있으므로 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이루어졌음을 알 수 있었다. 완전분산 상태라기보다는 층간 삽입 상태로 존재한다고 보여진다.

3.4. 기체투과 특성

Polymer-clay 하이브리드 막의 기체투과도의 경우 layered silicates로 인하여 투과경로가 길어지고, 완전박리가 일어난 경우에는 투과경로가 더욱 더 길어짐으로써 투과도가 현저히 낮아지게 된다.

제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막의 기체투과특성을 Table 3에 나타내었다. SSEBS-clay 하이브리드 막의 질소 투과특성은 SEBS와 비교하였을 때 상대적으로 감소하는 것으로 나타났다. 이는 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 SEBS가 박리 상태에 있으므로 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이룸으로써 질소의 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 투과도를 감소시키는 것으로 보인다. 이러한 결과로 기체 투과성 및 수분 투과성을 억제하게 되어 자동차의 연료저장탱크의 연료가스의 투과억제용 및 음료 용기의 산소 투과억제용으로 개발이 기대되며, 식품포장 용지 및 필름의 코팅과 방염성 코팅 및 자동차의 헤드라이트 렌즈용 투명 코팅과 내구성 마루 코팅 등 고분자 코팅분야와 고분자 탄성체에 적용할 경우 타이어,

벨트, 호스, 실 등의 응용제품 등의 응용이 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고분자에 강한 극성기를 도입하고 또한, 보다 나은 기계적 물성이 우수한 고분자를 고분자 전해질 막으로 이용할 수 있기 위해 고분자에 술폰기를 첨가함으로써 강한 극성기를 도입함으로써 이온전도도와 기계적 강도를 향상시키려 하였고, 열적 물성 및 기계적 물성을 가진 SSEBS-clay 하이브리드 막을 제조하기 위하여 SSEBS에 clay를 첨가하여 SSEBS-clay 하이브리드를 제조하였다. XRD 측정 결과 층상 실리케이트 내로 SEBS가 삽입되어 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 XRD 상에는 피크가 사라지게 되는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과에서 보듯이 층상 실리케이트 내로 SEBS가 삽입되어 완전 박리 상태에 있음을 확인할 수 있었다. 또한 기체투과 측정 결과에 의하면 SEBS와 비교하였을 때 상대적으로 기체투과도가 감소하는 것을 보이는데 이는 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 SEBS가 삽입되어 질소의 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 투과도를 감소시키는 것으로 보인다. 열적특성은 clay의 첨가에 따른 물성의 경우 SSEBS와 비교해 볼 때 SSEBS-clay 하이브리드 막의 피크의 경우 Tg이 증가하거나 거의 유사한 Tg 나타냄을 관찰하였다. Cloisite[®] 15A의 5%, 10% 중량감소 온도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 SEBS가 박리 상태에 있으므로 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이루어졌음을 알 수 있었다. 기계적 물성의 경우 SEBS-Cloisite[®] 20A의 경우가 가장 좋은 물성을 나타냈으며 이는 제조된 SSEBS-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 SEBS가 박리 상태에 있으므로 높은 모듈러스와 인장강도, 신장율향상을 가져올 수 있음

을 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 2004년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2004-005-D00251).

참 고 문 헌

- O. Savodogo, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **1**, 47 (1998)
- J. Larminie and A. Dicks, "Fuel cell systems explained", *John Wiley & Sons, West Sussex, England* (2000).
- A. Heinzl and V. M. Barragan, "A review of the state of art of the methanol crossover in direct methanol fuel cell", *J. Power Source*, **84**, 70 (1999).
- Y. M. Lee and H. B. Park, "Development of membrane materials for direct methanol fuel cell", *Membrane J.*, **10**, 103 (2000).
- J. Cruickshank and K. Scott, "The degree and effort of methanol crossover in the direct methanol fuel cell", *J. Power Source*, **70**, 40 (1998).
- H. S. Shin, C. S. Lee, J. H. Jun, S. Y. Jung, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of ion exchange membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) using sulfonated polysulfone", *Membrane J.*, **12**, 247~254 (2002).
- J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes", *J. Membr. Sci.*, **238**(1-2), 143~151 (2003).
- K. Yano, A. Usuki, A. Oakda, T. kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid", *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
- J. Won, H. H. Park, Y. J. Kim, S. W. Choi, H. Y. Ha, I.-H. Oh, H. S. Kim, Y. S. Kang, and K. J. Ihn, "Fixation of Nanosized Proton Transport Channels in Membranes", *Macromolecules*, **36**, 3228 (2003).
- M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, and P. Dubois, "Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers", *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 643 (2001).
- M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Oakda, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids", *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
- M. Kato, A. Usuki, and A. Oakda, "Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds", *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
- Y. H. Lee, S. K. Hong, K. S. Yoon, I. S. Choi, S. G. Lee, J. H. Lee, and K. Y. Choi, "Intercalation of polycarbonate/montmorillonite nanocomposites", *Polymer(Korea)*, **25**, 818 (2001).
- A. Oakda and A. Usuki, "The chemistry of polymer-clay hybrids", *Mater. Sci. Eng.*, **C3**, 109 (1995).
- T. Lan, P. D. Kavirata, and T. J. Pinnavia, "Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 2114 (1995).
- R. Krishanmoorti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, "Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites", *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996).
- R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawies, L. G. Seanlon, and E. P. Giannelis, "New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates", *Adv. Mater.*, **7**, 154 (1995).
- A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Oakda, T. kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis of nylon6-clay hybrid", *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
- H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures 2nd ed. : Wiley, New York* 966 (1974).
- P. H. Nadeau, J. M. Tait, W. J. McHardy, and M. J. Wilson, "Interstratified X-ray diffraction characteristics of physical mixtures of elementary clay particles", *Clay Minerals*, **19**, 67 (1984).
- K. Yano, A. Usuki, A. Oakda, T. kurauchi, and O.

- Kamigaito, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid", *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
22. M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, and P. Dubois, "Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers", *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 643 (2001).
23. J. Zhu and C. A. Wilkie, "Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites", *Polym. Int.*, **49**, 1158 (2000).