

폴리사불화에틸렌록불화프로필렌-스티를계접지공중합막의 술폰화에 미치는 몇가지 인자들의 영향

김용철, 이성범

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

일부 불소수지공중합체에 방사선화학적방법으로 비닐계단량체를 접지시키고 술폰화하여 제조한 양이온교환막의 전기화학적특성이 과불화술폰산형양이온교환막(Nafion)과 비교된다는것이 알려지면서 그에 대한 연구가 많이 진행되고있다.[1-4] 그러나 폴리사불화에틸렌록불화프로필렌-스티를(FEP-St)계접지공중합체의 술폰화에 미치는 인자들의 영향을 구체적으로 검토한 자료는 발표된것이 없다.

본문에서는 클로로술폰산에 의한 FEP-St계접지공중합막의 술폰화에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 논의하였다.

실험 방법

시약 및 기구 시약으로는 분석순의 클로로술폰산, 1, 1, 2, 2-사염화에탄, 삼염화에틸렌, 페놀프탈레인, 가성소다를 리용하였다. 기구로는 전자천평(《FA2004N》), 항온조(《U15》), 유리제술폰화반응기 등을 리용하였다.

술폰화반응 클로로술폰산용액이 들어있는 술폰화반응기에 접지률이 $(35 \pm 3)\%$ 인 FEP-St계접지공중합막시편($40\mu\text{m} \times 5\text{cm} \times 5\text{cm}$)을 잠그고 봉합한 다음 주어진 온도에서 일정한 시간동안 유지하여 술폰화반응을 진행시켰다. 반응후에 막시편을 0.5mol/L 가성소다용액이 들어있는 비커로 옮기고 방온도에서 12h동안 놓아둔 다음 탈이온수로 세척액이 중성으로 될 때까지 씻어냈다.

이온교환용량과 술폰화률의 결정 술폰화된 막시편의 이론적인 이온교환용량($IEC_{리}$)과 실제이온교환용량($IEC_{실}$)은 선행연구[4]의 방법으로 결정하였으며 술폰화률(%)은 다음식으로 계산하였다.

$$\text{술폰화률} = \frac{IEC_{실}}{IEC_{리}} \cdot 100$$

실험결과 및 해석

술폰화반응시간의 영향 술폰화반응시간은 양이온교환막의 전기화학적특성과 기계적세기

에 큰 영향을 미친다.

30% 클로로술폰산의 1, 1, 2, 2-사염화에탄용액에 의한 FEP-St계 접지공중합막의 술폰화에서 반응시간에 따르는 술폰화률의 변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 술폰화률은 술폰화반응시간에 따라 증가한 다음 일정한 시간후부터는 최대값에서 일정해진다.

술폰화반응온도의 영향 30% 클로로술폰산의 1, 1, 2, 2-사염화에탄용액에 의한 FEP-St계 접지공중합막의 술폰화에서 반응온도에 따르는 술폰화률의 변화는 그림 2와 같다.

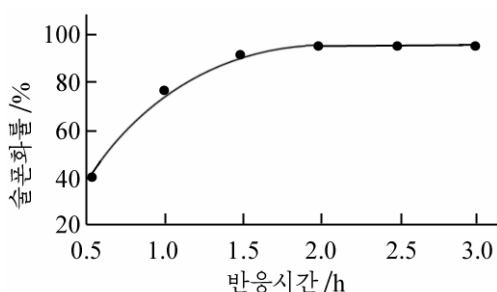


그림 1. 30% 클로로술폰산의 1, 1, 2, 2-사염화에탄용액에 의한 FEP-St계 접지공중합막의 술폰화에서 반응시간에 따르는 술폰화률의 변화
반응온도 30°C

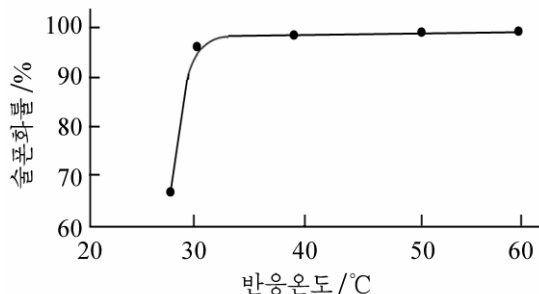


그림 2. 30% 클로로술폰산의 1, 1, 2, 2-사염화에탄용액에 의한 FEP-St계 접지공중합막의 술폰화에서 반응온도에 따르는 술폰화률의 변화
반응시간 2h

그림 2에서 보는바와 같이 술폰화반응온도가 30°C 이상일 때에는 술폰화률이 반응온도에 의존하지 않는다.

희석용매의 영향 1, 1, 2, 2-사염화에탄과 삼염화에틸렌을 클로로술폰산의 희석용매로 리용할 때 술폰화반응시간에 따르는 술폰화률의 변화는 그림 3과 같다.

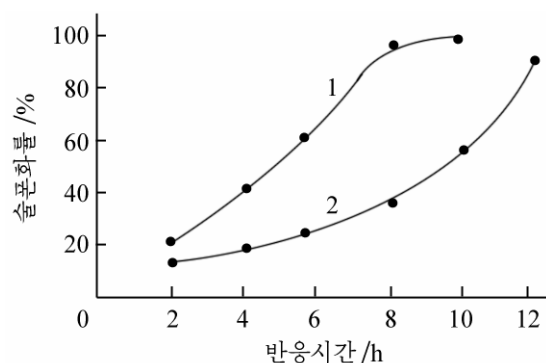


그림 3. 1, 1, 2, 2-사염화에탄과 삼염화에틸렌을 클로로술폰산의 희석용매로 리용할 때 술폰화반응시간에 따르는 술폰화률의 변화

1-1, 1, 2, 2-사염화에탄, 2-삼염화에틸렌,
반응온도 30°C, 클로로술폰산의 농도 5%

그림 3에서 보는바와 같이 1, 1, 2, 2-사염화에탄을 희석용매로 리용하는 경우에는 술폰화률변화속도가 더 빠르기때문에 최대술폰화률에 도달하는데 필요한 반응시간이 더 짧다.

클로로술폰산농도의 영향 농도가 각이한 클로로술폰산의 1, 1, 2, 2-사염화에탄용액에 의한 FEP-St계 접지공중합막의 술폰화에서 반응시간에 따르는 술폰화률의 변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 클로로술폰산의 농도가 높을수록 술폰화률변화속도는 빨라지며 최대술폰화률에 도달하는 시간이 짧아진다.

한편 클로로술폰산의 농도가 8% 이상일 때에는 술폰화반응후에 막이 갈색으로 변화되며

그 색깔도 더 짙어진다. 그것은 술폰화와 함께 부반응(폴리사불화에틸렌, 불화프로필렌 및 폴리스티롤사슬의 탄화)이 진행되기때문이다. 그러나 클로로술폰산의 농도가 5%이하인 경우에는 막의 색깔변화가 나타나지 않으며 반응시간이 9h 이상일 때 술폰화률이 98%에 도달된다.

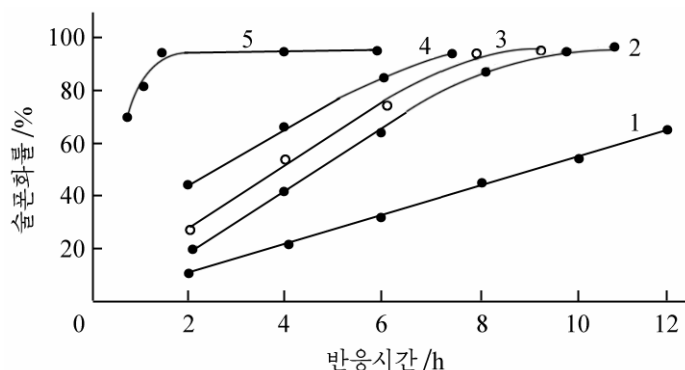


그림 4. 농도가 각이한 클로로술폰산의 1, 1, 2, 2-사염화에탄용액에 의한 FEP-St계 접지공중합막의 술폰화에서 반응시간에 따르는 술폰화률의 변화
1-5는 클로로술폰산의 농도가 각각 3, 5, 8, 15, 30%인 경우, 반응온도 30℃

맺는 말

5% 클로로술폰산의 1, 1, 2, 2-사염화에탄용액으로 접지률이 $(35 \pm 3)\%$ 인 FEP-St계 접지공중합막을 30℃에서 9h이상 처리하면 술폰화률이 98%에 도달된다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 53, 6, 96, 주체96(2007).
- [2] J. Chen et al.; Journal of Membrane Science, 269, 194, 2007.
- [3] M. M. Nasef et al.; J. Appl. Polym. Sci., 76, 1, 2004.
- [4] D. Henkenseier et al.; Journal of Membrane Science, 447, 228, 2014.

주체106(2017)년 8월 5일 원고접수

Influence of Some Factors on Sulfonation of Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)-Styrene System Graft Copolymer Membrane

Kim Yong Chol, Ri Song Bom

We considered the influence of some factors on sulfonation of poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)-styrene(FEP-St) system graft copolymer membrane.

When FEP-St system graft copolymer membrane whose degree of graft is $(35 \pm 3)\%$ is treated with 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane solution of 5% chlorosulfonic acid at 30℃ for more than 9 hours, the degree of sulfonation becomes 98%.

Key words: cation exchange membrane, sulfonation