

## 방사선접지중합된 불소수지-스티롤(PVDF-g-PS)박막의 술평화반응에 대한 연구

현은철, 김명신, 김항일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《...에너지를 효과적으로 리용하고 절약하기 위한 과학기술적문제들을 풀어야 하며 태양에너지, 풍력에너지를 비롯한 새로운 에너지를 개발하기 위한 연구에 힘을 넣어 그 리용전망을 확고히 열어놓아야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

바나디움산화환원촉전지는 수명이 길고 용량을 쉽게 조절할수 있으며 환경보호에도 적합한 효율적인 에너지저장장치로 리용되고있다.[2] 바나디움산화환원촉전지는 전극과 격막, 전해액으로 구성되어있는데 그중에서도 격막의 구조와 성능은 전지의 효율과 사용수명을 결정하는 중요한 요소로 된다.[1]

우리는 방사선조임법으로 스티롤접지중합한 PVDF박막을 술평화하여 양이온교환막을 제조하였다.

### 실험 방법

시약으로는 사염화탄소(분석순), 클로로포름(분석순), 1, 2-디클로로에탄(분석순), 클로로술평산(분석순), 스티롤을 접지시킨 PVDF박막(접지율 50%), 10% NaCl용액, 0.1mol/L HCl, NaOH표준용액, 페놀프탈레인용, 기구로는 전자천평(《FA2004A》), 자동온도조절가열기(《DF-101B》), 진공건조로(《DZF-6050》), 푸리에변환적외선분광광도계(《Nicolet 6700》), 뷰렛(25mL), 피펫, 삼각플라스크, 구관팽각기, 둥근밀플라스크를 리용하였다.

스티롤을 접지시킨 PVDF박막겉면을 증류수로 세척하고 100℃에서 진공건조시킨 후 0.1mg의 정확도로 평량하여 술평화반응용액이 들어있는 둥근밀플라스크에 넣고 환류팽각기를 설치하였다. 자동온도조절가열기에서 온도를 일정하게 유지하면서 일정한 시간동안 술평화시켰다. 박막을 꺼내어 증류수가 들어있는 비커에 넣고 30min동안 용액이 끓을 정도로 가열한 다음 세척, 건조시켜 0.1mg의 정확도로 평량하였다.

제조된 이온교환막의 적외선흡수스펙트르를 측정하여 막의 구조변화를 확인하였다.

이온교환용량 제조한 이온교환막 3g을 0.1mol/L HCl용액 100mL에 24h동안 넣었다가 꺼낸 다음 0.1mol/L NaOH용액 100mL에 24h동안 넣었다. 다음 막을 꺼내고 NaOH용액을 0.1mol/L HCl표준용액으로 적정하여 다음식으로 이온교환용량(mmol/g)을 결정하였다.

$$I_{EC} = \frac{(100 - V) \cdot 0.1}{m}$$

여기서  $V$ 는 적정에 소비된 HCl용액의 체적(mL),  $m$ 은 건조된 막의 질량(g)이다.

술폰화도 술폰화도(%)는 접지된 스티롤의 전체 물질량에 대한 이온교환용량으로 결정된 막의 술폰산기량의 비로서 다음식으로 결정하였다.

$$D_S = \frac{I_{EC} \cdot M_s (100 + D_G)}{10 \cdot D_G}$$

여기서  $D_G$ 는 접지률(%),  $M_s$ 는 스티롤의 물질량(g/mol)이다.

## 실험결과 및 해석

클로로술폰산농도의 영향 1, 2-디클로로에탄용액에 각이한 농도의 클로로술폰산을 넣고 상온에서 24h동안 반응시킨 다음 술폰화도를 결정한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 클로로술폰산의 농도가 10%이상일 때 술폰화도가 85%이상으로서 술폰화반응이 비교적 충분히 진행되었다고 볼수 있다. 15%이상에서는 술폰화도가 크게 변하지 않았는데 이것은 클로로술폰산의 용해도가 일정하기때문이다. 따라서 클로로술폰산의 농도를 10~15%로 하는것이 좋다.

용매의 영향 클로로술폰산의 농도가 15%일 때 상온에서 사염화탄소, 클로로포름, 1, 2-디클로로에탄을 용매로 하여 24h동안 반응시킨 다음 술폰화도를 결정한 결과는 표와 같다.

표. 술폰화도에 미치는 용매의 영향

| 용매     | 사염화탄소 | 클로로포름 | 1, 2-디클로로에탄 |
|--------|-------|-------|-------------|
| 술폰화도/% | 59.4  | 72.0  | 90.2        |

막의 결면에서부터 시작되면서 용매에 의한 부풀음에 의하여 클로로술폰산이 박막내부에 까지 확산되어 진행되기때문에 박막에 대한 용매의 용해특성이 좋아야 하기때문이다. 즉 1, 2-디클로로에탄의 용해도파라미터가 스티롤의 용해도파라미터와 제일 근사[3]하므로 고분자사슬의 접지층을 잘 부풀게 한다.

따라서 1, 2-디클로로에탄을 용매로 리용하는것이 좋다.

반응온도의 영향 클로로술폰산의 농도 10%, 용매 1, 2-디클로로에탄, 반응시간 5h일 때 반응온도에 따르는 술폰화도변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 술폰화도는 급격히 증가하다가 50℃에서 90% 이상, 60℃에서 95%에 도달한다. 이것은 온도가 높아지면 접지된 박막의 부풀음이 촉진되어 클로로술폰산의 침투를 촉진시키기때문이다. 따라서 반응온도를 60℃로 하는것이 좋다.

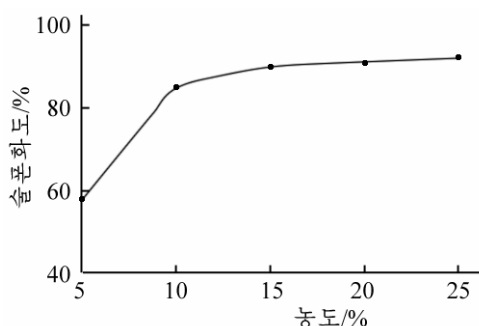


그림 1. 클로로술폰산농도에 따르는 술폰화도변화

표에서 보는바와 같이 1, 2-디클로로에탄을 용매로 리용하는 경우 술폰화도가 90.2%로서 제일 높다. 이것은 술폰화반응이 접지된 불소수지박

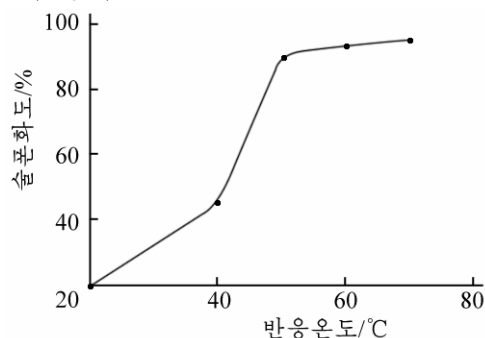


그림 2. 반응온도에 따르는 술폰화도변화

적외선흡수스펙트럼분석 PVDF박막과 스티롤접지된 PVDF박막, 술폰화된 PVDF박막들의 적외선흡수스펙트럼을 측정하였다.

술폰화반응후 벤졸핵의 C-H신축진동에 해당하는  $3\,080$ ,  $3\,055\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수띠들이 없어지고  $3\,020\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수띠세기가 약해졌으며  $699\text{cm}^{-1}$ 에서의 벤졸핵의 C-H변각진동에 해당하는 흡수띠가 없어졌다. 또한  $1\,350\text{cm}^{-1}$ 에서 술폰산기의  $\text{SO}_2$ 의 비대칭신축진동에 해당하는 흡수띠가,  $1\,190\text{cm}^{-1}$ 에서 술폰산기의  $\text{SO}_2$ 의 대칭신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다.

측정결과 고분자사슬의 벤졸핵에서 수소가 떨어지고 술폰산기가 도입되었다는것을 알 수 있다.

### 맺는 말

1, 2-디클로로에탄을 용매로 리용하여 클로로술폰산의 농도 10%, 반응온도  $60^\circ\text{C}$ , 반응시간 5h일 때 PVDF-g-PS박막의 술폰화도가 98%이상이다. PVDF박막의 스티롤접지률이 50%이고 술폰화도가 95%인 경우 이온교환용량은  $3.1\text{mmol/g}$ 이다.

### 참고 문헌

- [1] R. Mazzei et al.; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 287, 26, 2012.
- [2] M. Y. Kariduranavar et al.; Desalination, 197, 225, 2006.
- [3] Kaweta Jetsrisuparb; European Polymer Journal, 53, 75, 2014.

주체105(2016)년 11월 5일 원고접수

## On the Sulfonation of Radiation Grafted PVDF-g-PS Membrane

*Hyon Un Chol, Kim Myong Sin and Kim Hang Il*

The degree of sulfonation of PVDF-g-PS membrane is up to 98% using 1, 2-dichloroethane as the solvent if the concentration of chlorosulfonic acid is 10%, the reaction temperature is  $60^\circ\text{C}$  and the reaction time is 5h. When the grafting rate of styrene of PVDF membrane is 50% and the degree of sulfonation is 95%, the ion-exchange capacity is  $3.1\text{mmol/g}$ .

Key words: radiation graft, sulfonation, ion-exchange capacity