

폴리사불화에틸렌록불화프로필렌-스티롤형 불소수지양이온교환막의 몇가지 특성

김용철, 이성범, 정철진

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새로운 과학기술분야를 개척하기 위한 사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 138페이지)

대표적인 불소수지양이온교환막인 파불화술폰산형불소수지양이온교환막(Nafion)은 높은 화학적안정성, 열건딜성 및 력학적특성을 가지므로 수소연료전지격막, 중금속이온의 전해환원격막 및 가성소다제조용전해환원격막으로 널리 리용되고있다. 그러나 제조공정이 복잡하고 가격이 매우 비싸므로 그것과 비슷한 특성을 가진 불소수지양이온교환막을 제조하기 위한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고있다.[1-5]

우리는 이미 γ 선조임법으로 폴리사불화에틸렌록불화프로필렌(FEP)박막에 스티롤단량체(St)를 접지시켜 FEP-St계접지중합체를 합성하였다.[1]

본문에서는 FEP-St계접지중합체를 클로로술폰산으로 술폰화하여 제조한 FEP-St형불소수지양이온교환막의 몇가지 특성을 평가하였다.

실험 방법

면적비저항측정방법 FEP-St형불소수지양이온교환막을 자름면면적이 1cm^2 인 측정장치의 두 극실사이에 끼우고 양쪽의 극실에 1mol/L NaCl용액을 채운다. 다음 회로를 용액저항측정기(《ORION3star》)에 연결하고 전류를 통과시켜 총저항을 측정한다. 다음 두 극실사이에 끼운 양이온교환막을 분리하고 두 극실에 채운 용액의 저항을 측정하고 그 차로부터 막의 전기저항을 계산한다.

당김세기측정방법 양이온교환막의 당김세기는 WPM형당김시험기로 측정하였다.

측정기의 당김속도는 25°C 에서 50mm/min 이다. 시편은 국규 《562-82》의 I형이다.

합수률결정 $4\text{cm} \times 4\text{cm}$ 크기의 양이온교환막시편 3개를 Na형으로 준비하고 탈이온수에 24h 동안 잠그어 충분히 팽윤시킨다.

수용액에서 막을 꺼내어 막결면의 물을 빨리 닦아내고 평량병에 넣어 평량한다.(G_2) 이것을 80°C , 19.7kPa 의 진공건조로에서 4h동안 건조시킨 다음 평량한다.(G_1)

합수률(%)은 다음식으로 계산한다.

$$W = \frac{G_2 - G_1}{G} \cdot 100$$

실험결과 및 해석

양이온교환막의 전기저항과 이온교환용량사이의 관계 FEP-St형 불소수지 양이온교환막에서 이온교환용량에 따르는 면적비저항의 변화는 그림 1과 같다.

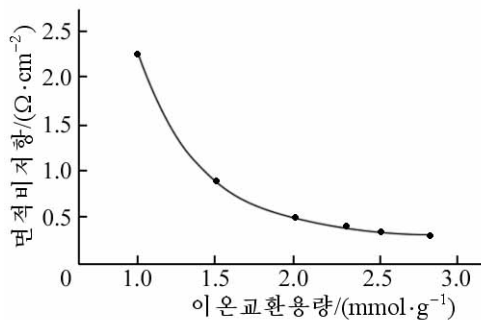


그림 1. 이온교환용량에 따르는 면적비저항의 변화

도 관계된다. 단량체희석용매로 벤졸과 디클로로메탄을 리용하였을 때 같은 접지률에 해당하는 양이온교환막의 면적비저항의 변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 단량체희석용매로 벤졸을 리용한 경우 접지률 35%에서 면적비저항이 $0.50\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 이지만 디클로로메탄인 경우 접지률 25%에서 같은 값을 가진다는것을 알수 있다. 이것은 디클로로메탄을 희석용매로 리용할 때 모체FEP막막이 충분히 팽윤되어 계전체에 St단량체가 균일하게 확산되는것과 관련된다. 따라서 디클로로메탄을 희석용매로 리용하는것이 효과적이다.

그림 1에서 보는바와 같이 이온교환용량이 커짐에 따라 면적비저항은 급격히 감소하다가 2.3mmol/g이상에서는 일정해진다는것을 알수 있다. 이것은 양이온교환막에서 고정이온의 농도가 짙어짐에 따라 대응한 수소이온의 농도도 증가하기때문이다. 또한 2.3mmol/g이상에서는 양이온교환막의 함수률이 커지면서 단위체적당 수소이온의 농도가 서서히 증가하는것과 관련된다.

희석용매의 영향 접지중합과정에 모체중합체막막내부에로의 단량체의 확산속도는 용매의 종류에

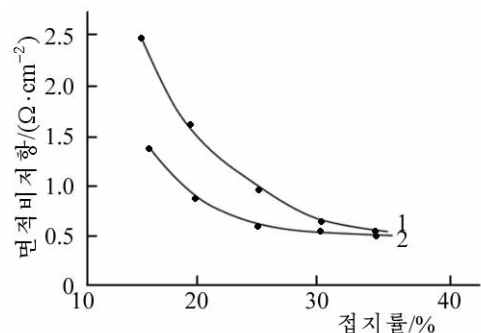


그림 2. 희석용매의 효과

1-벤졸, 2-디클로로메탄

접지용액 St-75%, DVB-2.4%, TAC-0.44%

가교제의 영향 양이온교환막의 기계적세기를 보장하는데 가교제가 일정한 영향을 미친다. 서로 다른 가교제를 첨가할 때 접지률에 따르는 면적비저항변화는 그림 3과 같다.

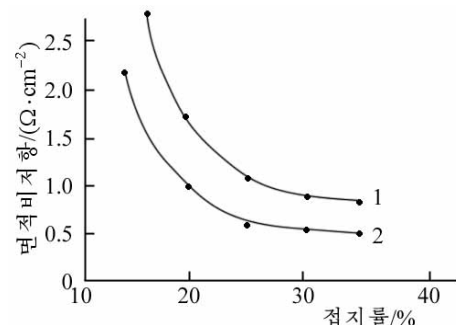


그림 3. 서로 다른 가교제를 첨가할 때 접지률에 따르는 면적비저항의 변화

1-DVB, 2-TAC+DVB

접지용액 St-70%, DVB-5%, TAC-3%

그림 3에서 보는바와 같이 접지용액에 DVB만을 첨가하였을 때 접지률 35%에서 면적비저항은 $0.80\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 정도이다.

그러나 가교제로 DVB와 함께 시아누르산알릴(TAC)을 3% 더 첨가하면 접지률 25%에서 면적비저항이 $0.50\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 이라는것을 알수 있다. 이것은 알릴의 가지사슬에 있는 에테르결합이 접지사슬들을 유연하게 하여 이온교환막에서의 H^+ 의 이동도를 높여주기때문이다.

함수물결정 FEP-St형 양이온교환막의 접지률에 따르는 함수물변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 접지률이 증가함에 따라 함수물은 증가하며 접지률 25%에서 함수물은 20%정도라는것을 알수 있다. 이것은 Nafion막에서의 함수물값과 유사하다.

기계적세기특정 FEP-St형 불소수지 양이온교환막에서 접지률에 따르는 당김세기의 변화는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 FEP-St형 불소수지 양이온교환막의 당김세기는 접지률에 거의 관계되지 않는다는것을 알수 있다.

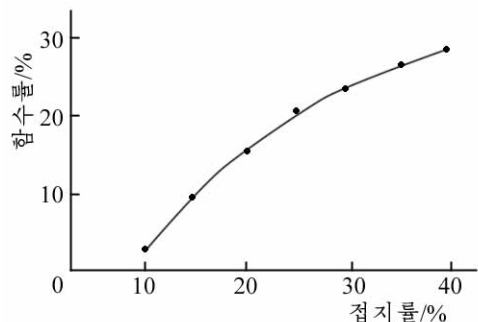


그림 4. 접지률에 따르는 함수물변화

표. FEP-St형 불소수지 양이온교환막에서 접지률에 따르는 당김세기의 변화

접지률/%	15.5	20.1	25.2	30.1	35.4
당김세기/MPa	38.4±3.1	38.6±3.5	38.5±3.4	38.9±3.2	38.8±3.6

맺 는 말

γ 선조임법으로 합성한 FEP-St형 불소수지 양이온교환막의 면적비저항이 $0.50\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 일 때 이온교환용량은 2.2mmol/g정도이다. 단량체희석용매로 디클로로메탄을, 가교제로 DVB와 TAC를 리용하면 양이온교환막의 전기저항을 더 낮출수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 53, 6, 96, 주체96(2007).
- [2] Jinhua Chen et al.; Journal of Membrane Science, 269, 194, 2006.
- [3] M. M. Nasef et al.; J. Appl. Polym. Sci., 76, 1, 2002.
- [4] B. Gupta et al.; J. Polym. Sci., A 32, 1931, 1994.
- [5] D. Henkenseier et al.; Journal of Membrane Science, 447, 228, 2013.

주체105(2016)년 1월 5일 원고접수

Some Characteristics of Styrene-Grafted Poly (Tetrafluoroethylene-co-Hexafluoro Propylene) Fluororesin Proton Exchange Membrane

Kim Yong Chol, Ri Song Bom and Jong Chol Jin

When the specific area electric resistance of the FEP-g-PSSA proton exchange membrane prepared by γ -ray irradiation method is $0.50\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, the ion exchange capacity is about 2.2mmol/g.

Using dichloromethane as the monomer diluting solvent, DVB and TAC as the cross-linking reagent, the electric resistance of the proton exchange membrane can be decreased.

Key words: radiation grafting, polymer electrolyte membrane, FEP