



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월11일  
(11) 등록번호 10-1272661  
(24) 등록일자 2013년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 65/40 (2006.01) C08G 65/48 (2006.01)  
C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0076624  
(22) 출원일자 2011년08월01일  
심사청구일자 2011년08월01일  
(65) 공개번호 10-2013-0014897  
(43) 공개일자 2013년02월12일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020110063178 A  
JP04233939 A  
KR100748049 B1  
JP2003147074 A

(73) 특허권자  
건국대학교 산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)  
(72) 발명자  
김환기  
충청북도 충주시 금릉로 17, 삼일아파트 101동 1304호 (칠금동)  
서동완  
충청북도 충주시 호암동 현대호반아파트 104동 1002호  
임영돈  
충청북도 충주시 하단7길 11-1, 105호 (단월동, 유림원룸)  
(74) 대리인  
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **술평화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체, 이의 제조방법 및 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 술평화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 술평화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 후술평화 공정을 통해 2~10개의 술평산기 도입이 가능하여 술평산기 도입을 위한 단량체 사용량을 저감할 수 있을 뿐만 아니라 고분자 전해질 막, 양이온 교환수지 또는 양이온 교환막으로 다양한 응용이 가능하다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-C1AAA001-0093168

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발사업

연구과제명 Channel 구조 제어 나노 cluster 형 양성자 전도성 고분자 전해질 연구

주관기관 건국대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.30 ~ 2011.09.29

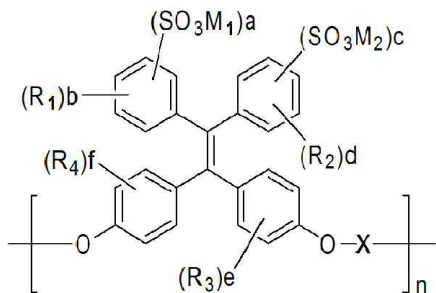
---

## 특허청구의 범위

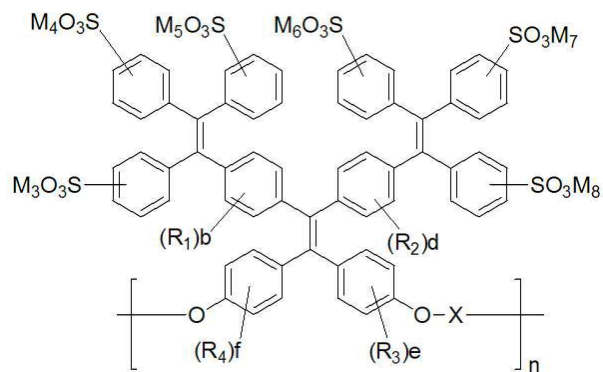
### 청구항 1

하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서,

X가 단일결합 또는 Ar<sub>1</sub>이며, 상기 Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub>, M<sub>7</sub> 및 M<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, 리튬, 나트륨 또는 칼륨이고,

a+b=5, c+d=5이며,

a 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이며,

b, c, e 및 f는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

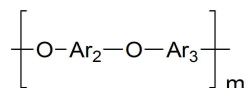
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, 탄소 수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소 수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소 수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소 수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소 수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소 수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소 수 1 내지 20의 알콕시기이고,

n은 중합도로서 10 내지 10,000이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 11로 표시되는 반복 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체:

[화학식 11]



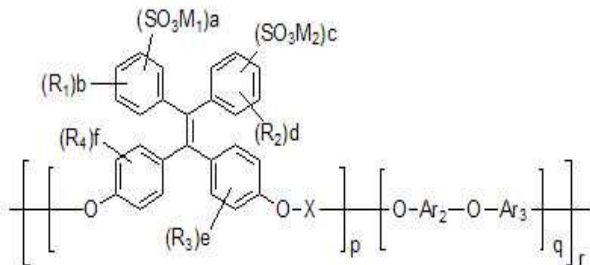
상기 식에서,

$Ar_2$  및  $Ar_3$ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기이며,  $m$ 은 중합도로서 10 내지 10,000이다.

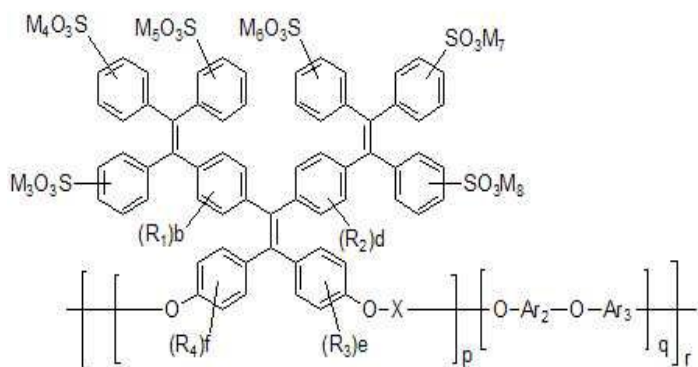
### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 공중합체가 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체:

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 식에서,

$X$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $M_6$ ,  $M_7$ ,  $M_8$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $Ar_2$  및  $Ar_3$ 은 상기 정의한 바와 같고,

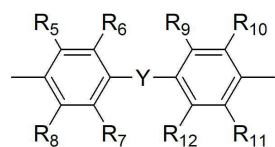
$p$  및  $q$ 는 물분율로서  $p+q=1$ 이며,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ 이고,

$r$ 은 중합도로서 10 내지 10,000이다.

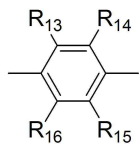
### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기가 하기 화학식 14 또는 화학식 15로 표시되는 것을 특징으로 하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체:

[화학식 14]



[화학식 15]



상기 식에서,

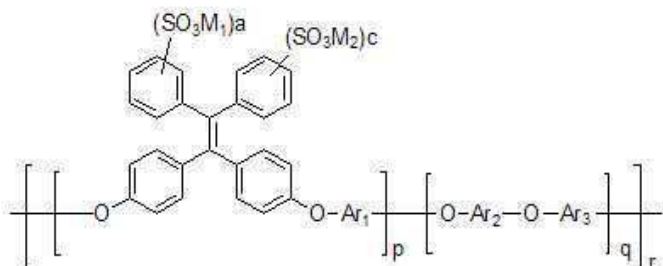
$R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}$  및  $R_{16}$ 이 서로 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 탄소 수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소 수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소 수 1 내지 20의 알키닐기, 탄소 수 5 내지 20의 시클로 알킬기, 탄소 수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소 수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소 수 1 내지 20의 알콕시기이며,

$Y$ 는 단일결합,  $S$ ,  $S(=O)_2$ ,  $C(=O)$ ,  $P(=O)(R_{17})$  또는  $C(R_{18})(R_{19})$ 이며, 상기  $R_{17}, R_{18}, R_{19}$ 는 서로 독립적으로 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴기이다.

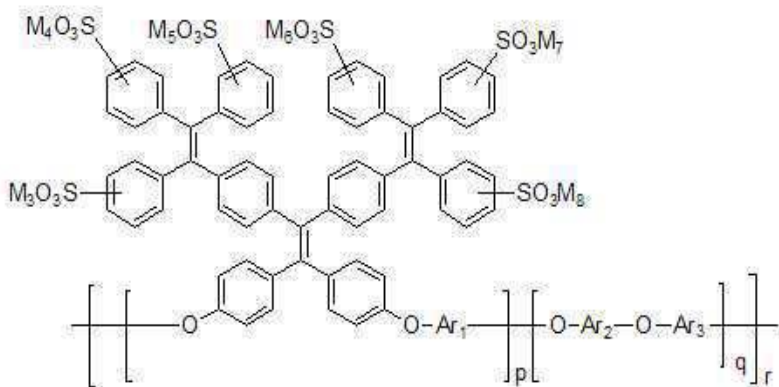
### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 공중합체가 하기 화학식 12 또는 화학식 13으로 표시되는 것을 특징으로 하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체:

[화학식 12]



[화학식 13]



상기 식에서,

$M_1$  내지  $M_8$ 은 서로 독립적으로 수소, 리튬, 나트륨 또는 칼륨이고,

$a$  및  $c$ 는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

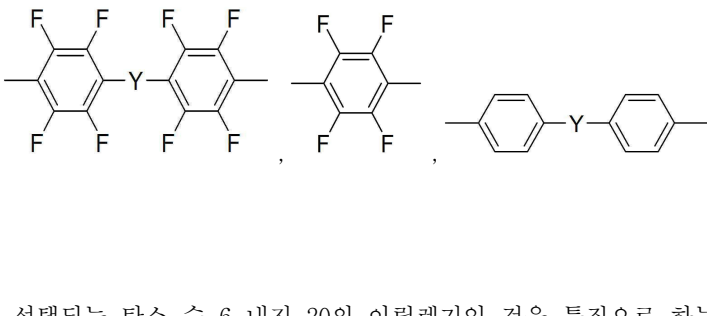
$Ar_1, Ar_2$  및  $Ar_3$ 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며,

$p$  및  $q$ 는 몰분율로서  $p+q=1$ ,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ 이고,

r은 중합도로서 10 내지 10,000이다.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  및  $Ar_3$ 이



로 이루어진 군에서 선택되는 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기인 것을 특징으로 하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체:

상기 식에서,

Y는 단일결합, S,  $S(=O)_2$ ,  $C(=O)$ ,  $P(=O)(R_{17})$  또는  $C(R_{18})(R_{19})$ 이며, 상기  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  및  $R_{19}$ 는 서로 독립적으로 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

#### 청구항 7

제3항에 있어서, 상기 p 및 q의 비가 1:9 내지 9:1인 것을 특징으로 하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 중량 평균분자량이 10,000 내지 1,000,000인 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체인 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체.

#### 청구항 10

제3항에 따른 공중합체를 포함하는 고분자 전해질 막.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 고분자 전해질 막은 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르에테르술폰, 폴리벤즈이미다졸, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리스티렌, 폴리트리플루오로스티렌 술폰산, 폴리스티렌 술폰산, 폴리우레탄 및 분지형 술폰화 폴리술폰케톤 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 고분자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 상기 고분자 전해질 막은 실리콘 산화물( $SiO_2$ ), 티타늄 산화물( $TiO_2$ ), 무기인산, 술폰화된 실리콘 산화물(Sulfonated  $SiO_2$ ), 술폰화된 지르코늄 산화물(sulfonated ZrO) 및 술폰화된 지르코늄 인산염(sulfonated ZrP)로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 무기물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

#### 청구항 13

제10항에 있어서, 상기 고분자 전해질 막이 다공성 지지체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

**청구항 14**

제10항의 고분자 전해질 막을 포함하는 막-전극 접합체.

**청구항 15**

제10항의 고분자 전해질 막을 채용한 연료전지.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 연료전지가 직접 메탄올 연료전지인 것을 특징으로 하는 연료전지.

**청구항 17**

제15항에 있어서, 상기 연료전지가 차량용 연료 전지인 것을 특징으로 하는 연료전지.

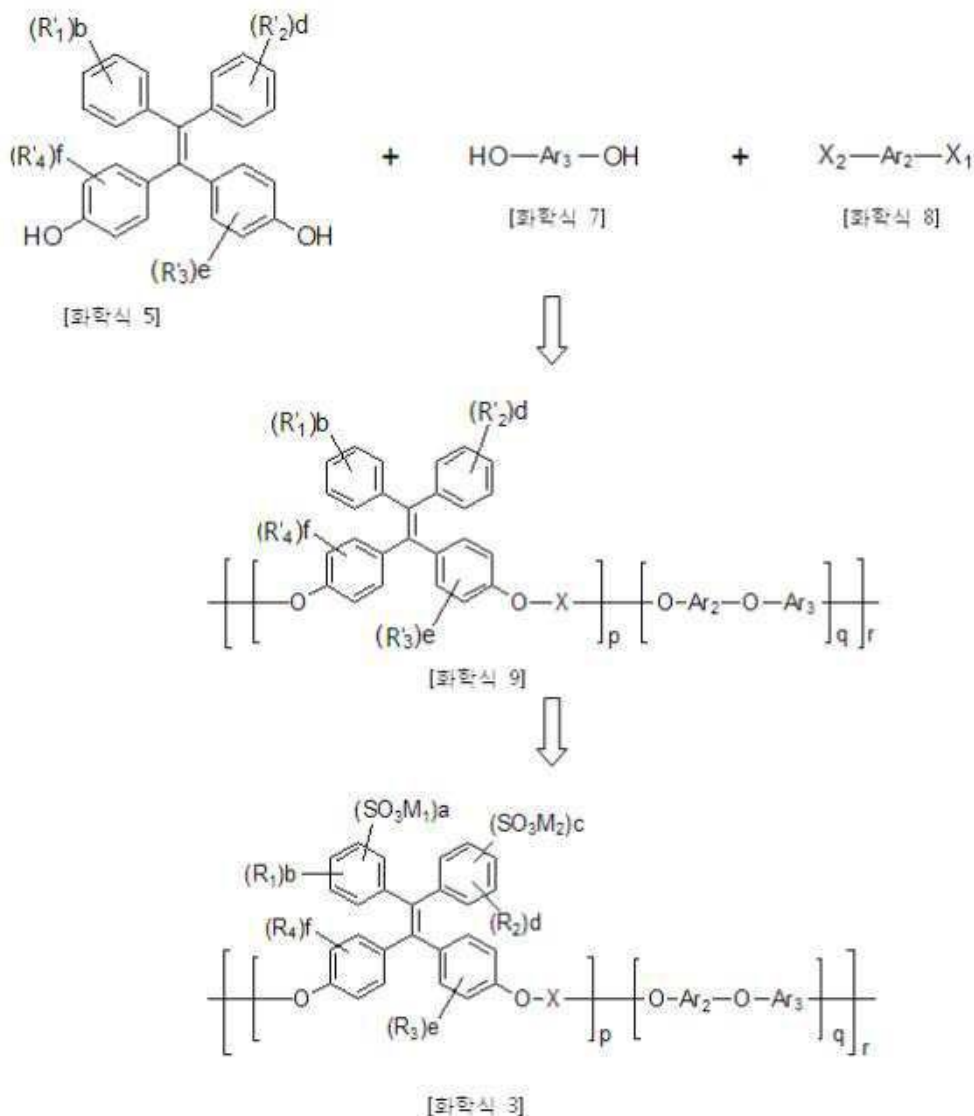
**청구항 18**

하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

(S1) 화학식 5의 단량체, 화학식 7의 단량체 및 화학식 8의 단량체를 중합하여 화학식 9로 표시되는 공중합체를 합성하는 단계; 및

(S2) 화학식 9의 공중합체의 페닐 고리 부분에 술폰산기를 도입하는 단계를 포함하는 화학식 3으로 표시되는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법:

[반응식 1]



상기 식에서,

X가 단일결합 또는  $\text{Ar}_1$ 이며, 상기  $\text{Ar}_1$ 은 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

$\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$ ,  $\text{M}_3$ ,  $\text{M}_4$ ,  $\text{M}_5$ ,  $\text{M}_6$ ,  $\text{M}_7$  및  $\text{M}_8$ 은 서로 독립적으로 수소, 리튬, 나트륨 또는 칼륨이고,

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 서로 독립적으로 수소, 탄소 수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소 수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소 수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소 수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소 수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소 수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소 수 1 내지 20의 알콕시기이고,

$a+b=5$ ,  $c+d=5$ 이며,

a 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이며,

b, c, e 및 f는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

$\text{Ar}_2$  및  $\text{Ar}_3$ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

p 및 q는 몰분율로서  $p+q=1$ 이며,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ 이고,

r은 중합도로서 10 내지 10,000이고,

$\text{R}'_1$ ,  $\text{R}'_2$ ,  $\text{R}'_3$  및  $\text{R}'_4$ 는 수소, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알킬기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{2-20}$  알케닐기, 치환 또는



비치환된  $C_{2-20}$  알킬닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{5-20}$  시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{7-20}$  알킬아릴기, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알콕시기이며,

$X_1$  및  $X_2$ 는 Cl, Br, I, 또는 F이다.

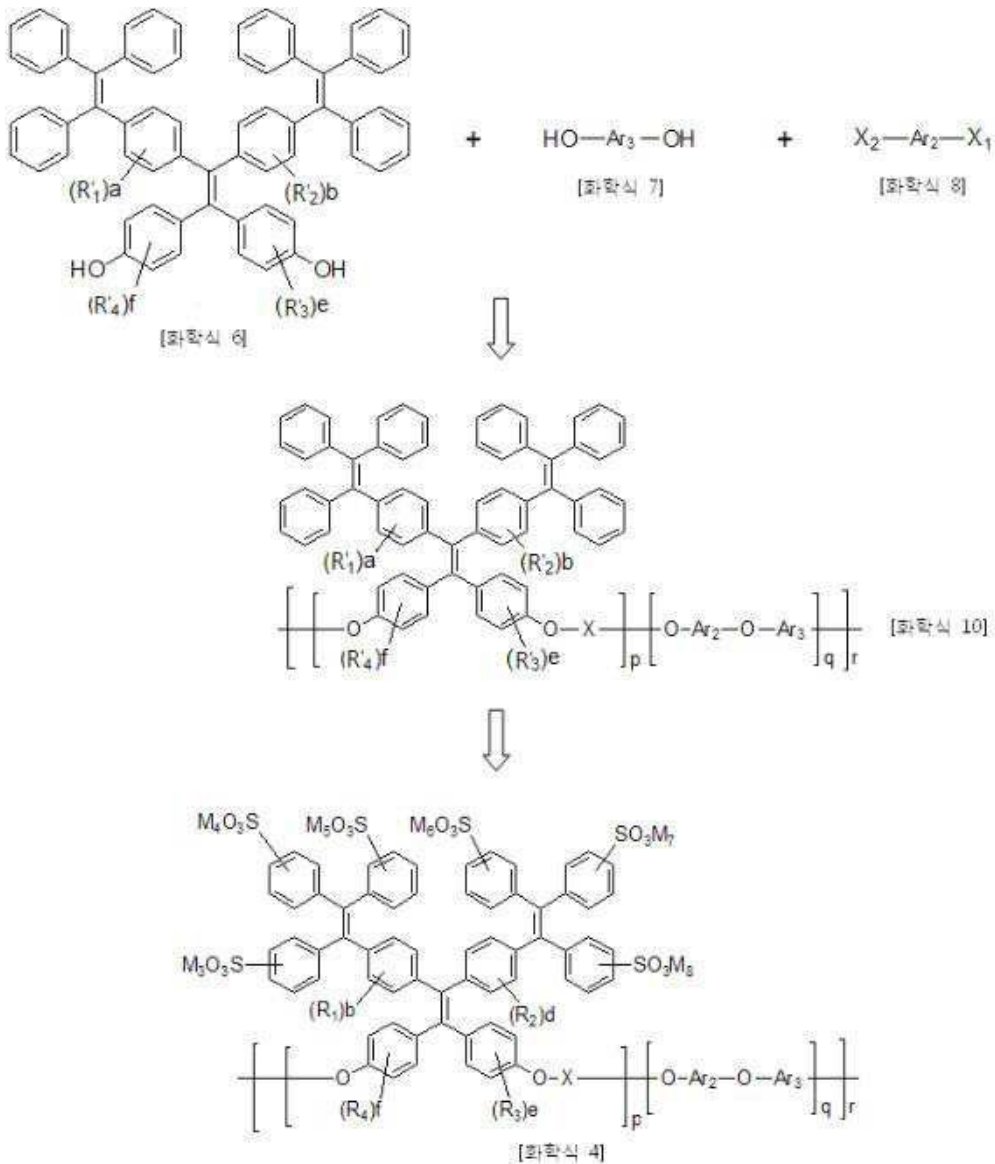
### 청구항 19

하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이,

(S1) 화학식 6의 단량체, 화학식 7의 단량체 및 화학식 8의 단량체를 중합하여 화학식 10으로 표시되는 공중합체를 합성하는 단계; 및

(S2) 화학식 10의 공중합체의 페닐 고리 부분에 술폰산기를 도입하는 단계를 포함하는 화학식 4로 표시되는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법:

[반응식 2]



상기 식에서,

$X$ 가 단일결합 또는  $Ar_1$ 이며, 상기  $Ar_1$ 은 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

$X_1$  및  $X_2$ 는 Cl, Br, I, 또는 F이고,

$M_1, M_2, M_3, M_4, M_5, M_6, M_7$  및  $M_8$ 은 서로 독립적으로 수소, 리튬, 나트륨 또는 칼륨이고,

$R_1, R_2, R_3$  및  $R_4$ 는 서로 독립적으로 수소, 탄소 수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소 수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소 수 2 내지 20의 알킬닐기, 탄소 수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소 수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소 수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소 수 1 내지 20의 알콕시기이고,

$R'_1, R'_2, R'_3$  및  $R'_4$ 는 수소, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알케닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알킬닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{5-20}$  시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{7-20}$  알킬아릴기, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알콕시기이며,

$a+b=5, c+d=5$ 이며,

$a$  및  $c$ 는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이며,

$b, c, e$  및  $f$ 는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

$Ar_2$  및  $Ar_3$ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

$p$  및  $q$ 는 물분율로서  $p+q=1$ 이며,  $0 < p < 1, 0 < q < 1$ 이고,

$r$ 은 중합도로서 10 내지 10,000이다.

## 청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 단계 (S1)은 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 및 수산화칼슘으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 알칼리 금속 염기하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법.

## 청구항 21

제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 단계 (S1)은 톨루엔, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종의 유기용매하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법.

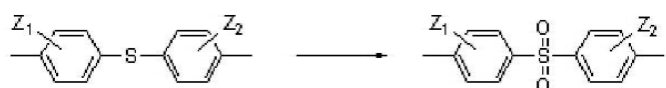
## 청구항 22

제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 단계 (S2)는 화학식 9 또는 10의 공중합체와 클로로술폰산, 발연황산, 발연황산 트리에틸포스페이트염 및 진한황산으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 술폰산 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법.

## 청구항 23

제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 단계 (S1) 이후,  $Ar_1, Ar_2$  및  $Ar_3$  중 하나 이상이 설페인(sulfane) 관능기를 포함하는 경우 하기 반응식 6과 같이 추가의 산화 반응을 통해 설페인(sulfone) 관능기로 산화시키는 산화반응을 추가로 수행하는 것을 특징으로 하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법:

[반응식 6]



상기 반응식에서,  $Z_1$  및  $Z_2$ 는 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 직쇄 또는 분지형  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{2-20}$  알케닐기,  $C_{2-20}$  알킬닐기,  $C_{5-20}$  시클로알킬기,  $C_{6-20}$  아릴기,  $C_{2-20}$  헤테로아릴기,  $C_{7-20}$  알킬아릴기, 또는  $C_{1-20}$  알콕시기이다.

명세서

## 기술분야

[0001] 본 발명은 후공정을 통해 술폰산기를 도입함으로써 술폰산기를 갖는 단량체의 사용량을 저감할 수 있을 뿐만 아니라 가공성 및 물리적 특성이 우수한 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

## 배경기술

[0002] 현대사회의 산업 발전에 따른 산업용수로 인한 하천수의 오염을 방지하고, 유가금속 자원의 확보를 위해 많은 관심이 집중되고 있다. 이를 위한 물리적 또는 화학적 방법이 다수 알려져 있으며, 이 중 화학적 방법으로는 이온교환 방법이 가장 많이 사용되고 있다.

[0003] 이온교환 방법은 용액 중에서 추출하고자 하는 이온을 수지의 관능기와 교환하여 용액 내 이온을 회수하는 방법으로서, 목적하는 이온을 용액으로부터 고체 수지로 분리시키는 흡착단계, 흡착된 이온을 수지로부터 산이나 알칼리 용액으로 회수하는 세출단계 및 수지를 재사용하기 위한 재생단계로 설명할 수 있다.

[0004] 이온교환수지는 기재 수지에 도입되는 이온교환기의 종류, 이온교환수지의 형태에 의해 분류될 수 있다. 이온교환수지의 형태에 따라 분류하면, 입상형 이온교환체와 섬유형 이온교환체로 나눌 수 있다. 또한, 이온교환기의 종류에 따라 분류하면, 용액 중의 양이온을 자신의 양이온과 치환시켜 용액 중의 양이온을 제거하는 양이온교환수지와 용액 중의 음이온을 자신의 음이온과 치환시켜 용액 중의 음이온을 제거하는 음이온교환수지가 있다.

[0005] 현재 양이온교환수지로 상용되고 있는 것은 스티렌에 디비닐벤젠을 가교제로 사용하여 제조된 3차원의 망상구조를 갖는 수지에 이온 교환기를 도입한 스티렌계 수지이다. 이는 화학적으로 강산, 강염기에 안정하고, 술폰산기가 교환기로 되어 있어 전 pH 범위에서 이온교환이 가능하다는 장점이 있지만, 150℃ 이상으로 가열하면 분해되어 교환용량, 밀도, 수분 흡착이 저하하고, 186℃에서 24시간 가열하면 교환용량이 15~40% 저하되어 사용할 수 없는 단점이 있다. 이러한 이온교환수지는 유가금속의 회수, 공기정화, 촉매, 수처리, 의약분야 및 단백질 분리 등에 다양하게 용도로 사용되고 있다. 그러나, 현재 사용되고 있는 이온교환수지는 이온교환 용량에 한계가 있고, 대부분 가교되어 있어 가공성이 떨어지는 단점이 있다. 이에 이러한 단점을 개선한 신규한 이온교환수지의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

[0006] 또한, 이온교환수지는 이온 교환능으로 인해 연료전지의 고분자 전해질 막으로 응용될 수 있다. 고분자 전해질 막의 종류는 크게 불소계(fluorinated PEM)와 탄화수소계(Hydrocarbon-based PEM)로 구분되는데, 그 중 탄화수소계 전해질 막은 폴리이미드(PI), 폴리설폰(PSU), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리아릴렌에테르설폰(PAES) 등의 고분자를 사용하여 제조되며, 일반적으로 불소계 전해질 막에 비해 제조원가가 낮고, 열 안정성이 우수한 장점이 있다.

[0007] 하지만, 탄화수소계 전해질 막에는 불소계 막 수준의 수소이온 전도도를 부여하기 위하여 술폰산기 등 친수성 이온기가 도입되는데, 그에 따라 수분에 의한 과도한 팽윤으로 기계적 물성이 저하되어 막의 안정성이 떨어지고, 술폰화된 수지의 일부가 용출되는 문제점이 있다. 상기 문제점을 보완하기 위하여 원료 수지에 공유결합에 의한 가교 구조를 도입하여 전해질 막의 수용성을 낮추어 수지의 용출을 억제하거나, 고분자의 주쇄가 아닌 측쇄에 술폰산기를 도입하여 고분자 사슬의 유동성을 증가시킴으로써 수소 이온의 전도도를 향상시키는 방법이 제안되었다. 그러나, 수소이온 전도도가 여전히 낮고, 가교에 의한 거대 고분자는 합성과정 및 이를 이용한 막 제조과정에 어려움이 있으며, 유리전이온도( $T_g$ )의 상승으로 고분자의 유동성이 떨어져 막의 기계적 물성이 충분치 못한 문제점이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 가공성 및 물리적 특성이 우수한 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 제공하는 것이다.

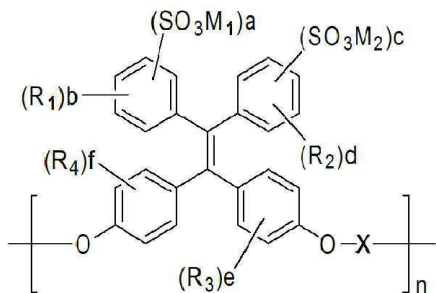
[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 포함하여 향상된 이온교환능 및 금속이온 흡착능을 갖는 고분자 전해질 막, 이를 채용한 막-전극 접합체 및 연료전지를 제공하는 것이다.

# 과제의 해결 수단

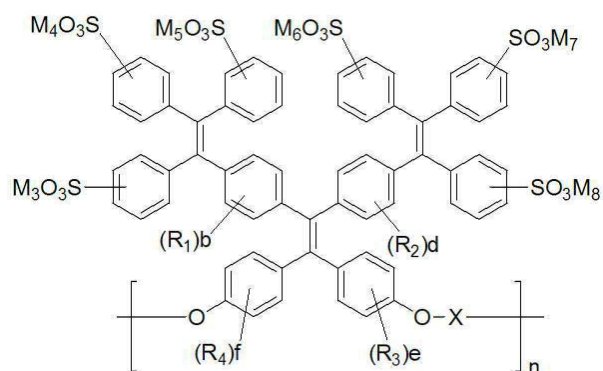
[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] 상기 식에서,

[0017] X가 단일결합 또는 Ar<sub>1</sub>이며, 상기 Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

[0018] M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub>, M<sub>7</sub> 및 M<sub>8</sub>는 서로 독립적으로 수소, 리튬, 나트륨 또는 칼륨이고,

[0019] a+b=5, c+d=5이며,

[0020] a 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이며,

[0021] b, c, e 및 f는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

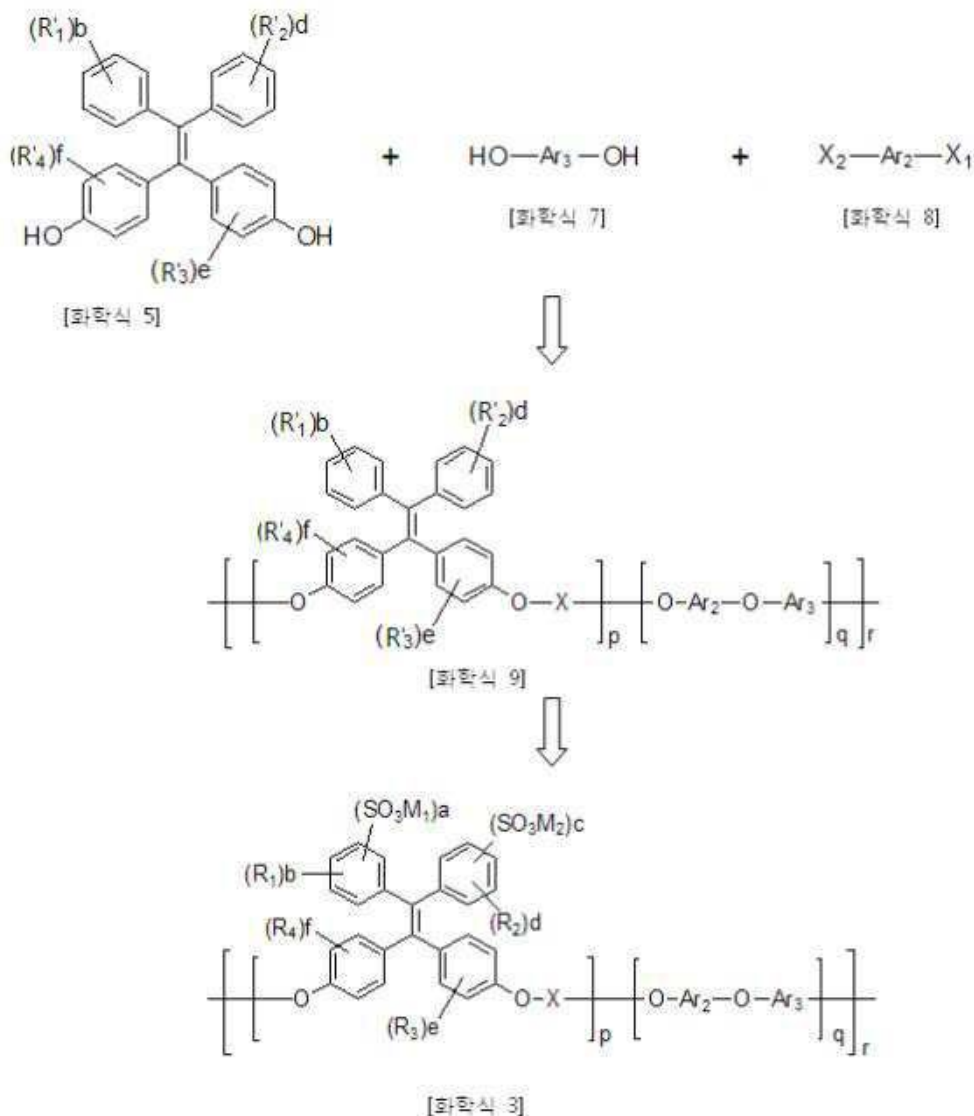
[0022] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, 탄소 수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소 수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소 수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소 수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소 수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소 수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소 수 1 내지 20의 알콕시기이고,

[0023] n은 중합도로서 10 내지 10,000이다.

[0024] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

[0025] (S1) 화학식 5의 단량체, 화학식 7의 단량체 및 화학식 8의 단량체를 중합하여 화학식 9로 표시되는 공중합체를 합성하는 단계; 및 (S2) 화학식 9의 공중합체의 페닐 고리 부분에 술폰산기를 도입하는 단계를 포함하는 화학식 3으로 표시되는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0026] [반응식 1]



[0027]

[0028] 상기 식에서,

[0029] X,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $M_6$ ,  $M_7$ ,  $M_8$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , a, b, c, d, e, f는 상기 정의한 바와 같고,

[0030]  $Ar_2$  및  $Ar_3$ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴기이고,

[0031] p 및 q는 몰분율로서  $p+q=1$ ,  $0<p<1$ ,  $0<q<1$ 이고,

[0032] r은 중합도로서 10 내지 10,000이고,

[0033]  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  및  $R'_4$ 는 수소, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알케닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알키닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{5-20}$  시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{7-20}$  알킬아릴기, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알콕시기이며,

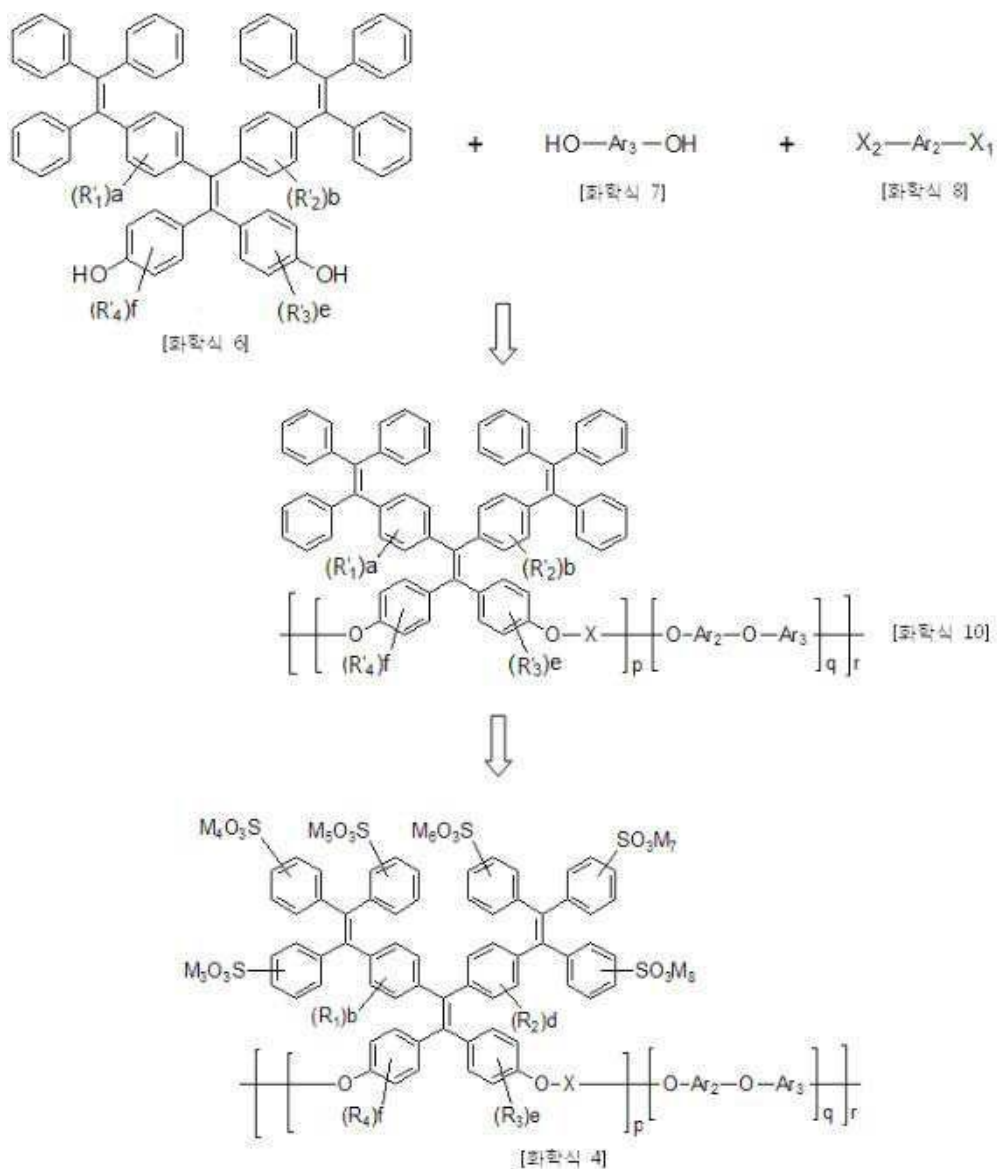
[0034]  $X_1$  및  $X_2$ 는 Cl, Br, I, 또는 F이다.

[0035] 또한, 본 발명은 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이,

[0036] (S1) 화학식 6의 단량체, 화학식 7의 단량체 및 화학식 8의 단량체를 중합하여 화학식 10으로 표시되는 공중합

체를 합성하는 단계; 및 (S2) 화학식 10의 공중합체의 페닐 고리 부분에 술폰산기를 도입하는 단계를 포함하는 화학식 4로 표시되는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0037] [반응식 2]



[0038]

[0039] 상기 식에서, X,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $M_6$ ,  $M_7$ ,  $M_8$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ , a, b, c, d, e, f,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ , p, q 및 r은 상기 정의한 바와 같다.

[0040] 또한, 본 발명은 상기 양성자 전도성 블록 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 제공한다.

[0041] 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 접합체를 제공한다.

[0042] 또한, 본 발명은 상기 막-전극 접합체를 채용한 연료전지를 제공한다.

### 발명의 효과

[0043] 본 발명에 따른 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 후공정을 통해 바람직하게는 2개 이상, 가장 바람직

하계는 10개 이상의 술폰산기의 도입이 가능하므로, 상기 술폰산기의 도입을 위한 단량체의 사용량을 저감할 수 있다.

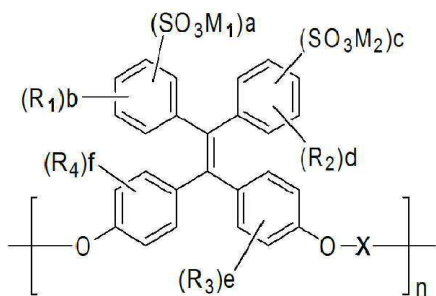
[0044] 또한, 본 발명의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 물리적 특성, 수소이온 전도도 이온교환능 및 금속 이온 흡착능이 우수할 뿐만 아니라 가공이 용이하고, 다양한 형태로 성형되어 고분자 전해질막, 양이온 교환수지 등의 광범위한 용도에 응용될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

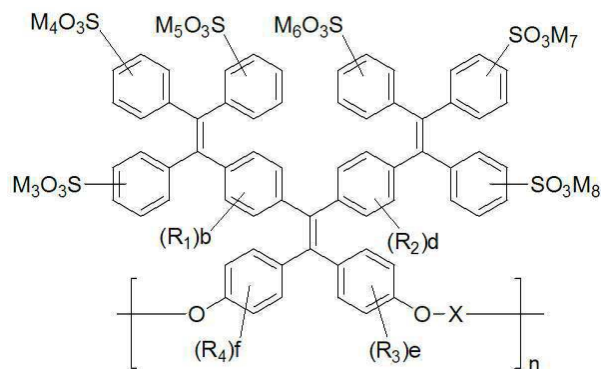
[0046] 본 발명은 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 제공한다:

[0047] [화학식 1]



[0048]

[0049] [화학식 2]



[0050]

[0051] 상기 식에서,

[0052] X가 단일결합 또는 Ar<sub>1</sub>이며, 상기 Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

[0053] M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub>, M<sub>7</sub> 및 M<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, 리튬, 나트륨 또는 칼륨이고,

[0054] a+b=5, c+d=5이며, a 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

[0055] b, c, e 및 f는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

[0056] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, 탄소 수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소 수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소 수 2 내지 20의 알킬닐기, 탄소 수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소 수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소 수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소 수 1 내지 20의 알콕시기이고,

[0057] n은 중합도로서 10 내지 10,000이다.

[0058] 본 발명의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체에 포함된 술폰산기는 측쇄의 일 말단에 연결된다. 상기 술폰

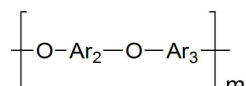


산기가 상기 중합체 측쇄의 일 말단에 연결됨에 의하여 주쇄로부터 이격되어 비교적 자유롭게 움직일 수 있다. 상기 측쇄에 연결된 술폰산기는 중합체 내에서 계면활성제와 같은 역할을 수행할 수 있다. 그러므로, 상기 측쇄 말단의 술폰산기는 마이셀(micelle)과 같은 이온 채널을 형성하기가 용이하고, 상기 술폰산기가 측쇄에 연결된 위치를 조절함에 의하여 이온 채널의 크기도 조절할 수 있다. 결과적으로 상기 술폰산계 중합체는 상기 이온 채널에 포함된 물의 양을 용이하게 조절할 수 있으며 높은 수소이온 전도도를 가질 수 있다.

[0059] 종래의 일반적인 양성자 전도성 중합체는 양이온 교환기가 주쇄에 직접 연결됨에 의하여 중합체 내에서 양이온 교환기의 함량이 높아지면 중합체 자체가 물에 녹게 되어 전해질막의 기능이 상실될 수 있어 양이온 교환기의 함량에 한계가 있다. 그러므로, 양이온 교환기가 주쇄에만 연결된 종래의 일반적인 양성자 전도성 중합체는 높은 수소이온 전도도를 가지기 어려우며 메탄올의 주쇄를 통한 투과가 용이할 수 있다. 또한, 상기 중합체에서 양이온 교환기가 주쇄로부터 이격되어 존재함에 의하여 상기 중합체에서 친수부와 소수부가 분리되므로, 소수부인 주쇄를 경유하는 메탄올의 투과가 더욱 억제될 수 있다. 또한, 양이온 교환기가 주쇄에 존재하지 않고 측쇄에 존재함에 의하여 양성자 전도성 중합체 자체의 유연성이 향상되고, 열안정성, 산화/환원반응에 대한 안정성도 향상될 수 있다.

[0060] 본 발명에 따른 공중합체는 하기 화학식 11로 표시되는 반복 단위를 더 포함할 수 있다:

[0061] [화학식 11]



[0062]

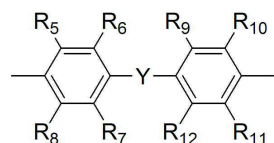
[0063] 상기 식에서,

[0064]  $\text{Ar}_2$  및  $\text{Ar}_3$ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기이며,  $m$ 은 중합도로서 10 내지 10,000이다.

[0065] 전술한 치환기의 정의를 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

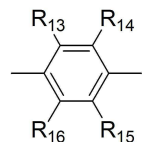
[0066] 본 발명의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체에서, 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기는 하기 화학식 14 또는 화학식 15로 표시되는 것이 바람직하다.

[0067] [화학식 14]



[0068]

[0069] [화학식 15]



[0070]

[0071] 상기 식에서,

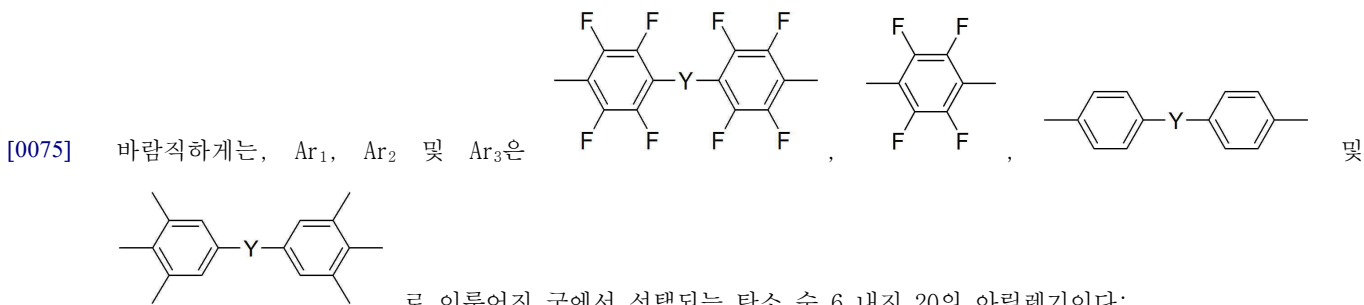
[0072]  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  및  $\text{R}_{16}$ 이 서로 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 탄소 수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소 수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소 수 1 내지 20의 알킬닐기, 탄소 수 5 내지 20의 시클로 알킬기, 탄소 수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소 수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소 수 1 내지 20의 알콕시기이며,

[0073] Y는 단일결합, S,  $\text{S}(=\text{O})_2$ ,  $\text{C}(=\text{O})$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{R}_{17})$  또는  $\text{C}(\text{R}_{18})(\text{R}_{19})$ 이며, 상기  $\text{R}_{17}$ ,  $\text{R}_{18}$ ,  $\text{R}_{19}$ 는 서로 독립적으로 할로젠



으로 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴기이다.

- [0074] 상기 화학식 14 및 15로 표시되는 아릴렌기가 치환기로서  $-SO_3M$  (M은 수소, 또는 알칼리 금속)를 추가적으로 포함할 수 있다. 일반적으로 상기 아릴렌기에는 술포네이트기가 포함되지 않으나 용도에 따라 필요한 경우에는 상기 아릴렌기에 상기 술포네이트기가 1 이상 치환될 수 있다.



- [0078] 상기 식에서, Y는 단일결합, S, S(=O)<sub>2</sub>, C(=O), P(=O)(R<sub>17</sub>) 또는 C(R<sub>18</sub>)(R<sub>19</sub>)이며, 상기 R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>는 서로 독립적으로 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

- [0079] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기는 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 포화 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에서 다르게 정의하지 않는 이상, 상기 알킬기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH<sub>2</sub>, -NH(R), -N(R')(R'')), 이때, R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 또는 히드라존기 카르복실기, 술포산기, 인산기, C<sub>1-20</sub> 알킬기, 할로겐화된 C<sub>1-20</sub> 알킬기, C<sub>1-20</sub> 알케닐기, C<sub>1-20</sub> 알키닐기, C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬기, C<sub>6-20</sub> 아릴기, C<sub>6-20</sub>의 아릴알킬기, C<sub>6-20</sub>의 헤테로아릴기, 또는 C<sub>6-20</sub>의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

- [0080] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알케닐기는 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알케닐기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐기의 예로서 에테닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 펜테닐, 5-헥세닐, 도데세닐 등을 들 수 있다. 상기 알케닐기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

- [0081] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알키닐은 1 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 대표적인 직쇄 및 분지형 알키닐기로는 아세틸레닐, 프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 1-펜티닐, 2-펜티닐, 3-메틸-1-부티닐, 4-펜티닐, 1-헥시닐, 2-헥시닐, 5-헥시닐, 1-헵티닐, 2-헵티닐, 6-헵티닐, 1-옥티닐, 2-옥티닐, 7-옥티닐, 1-노니닐, 2-노니닐, 8-노니닐, 1-데시닐, 2-데시닐, 9-데시닐 등이 있다.

- [0082] 본 발명에서 사용되는 치환기인 아릴기는 6 내지 20개, 바람직하게는 6 내지 20개의 고리 원자를 가지는 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 1 이상의 할로겐 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 아릴기의 방향족 부분은 탄소 원자만을 포함한다. 아릴기의 예로서 페닐, 나프탈레닐 및 플루오레닐을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

- [0083] 본 발명에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

- [0084] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬아릴기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소 원자중 일부가 저급알킬,

예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.

[0085] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 라디칼 -O-알킬을 말하고, 이때 알킬은 위에서 정의된 바와 같다. 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

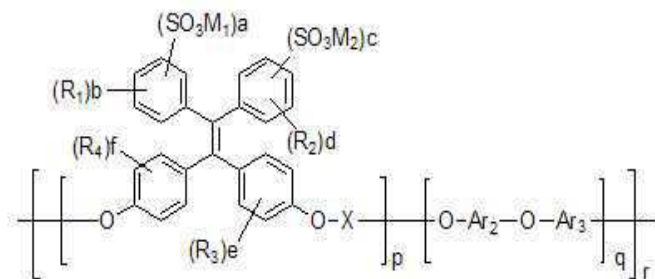
[0086] 본 발명에서 사용되는 사이클로알킬기는 탄소원자수 3 내지 20, 바람직하게는 3 내지 10개, 보다 바람직하게는 3 내지 6개의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.

[0087] 본 발명에서 사용되는 아릴렌기는 6 내지 20개, 바람직하게는 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 2가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미한다. 아릴렌기의 예로는 페닐렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 나프탈렌 등을 들 수 있으며, 마찬가지로 상기 아릴렌기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0088] 본 발명에서 사용되는 할로젠은 불소, 염소, 브롬, 요오드, 또는 아스타틴이며, 이들 중에서 불소가 특히 바람직하다.

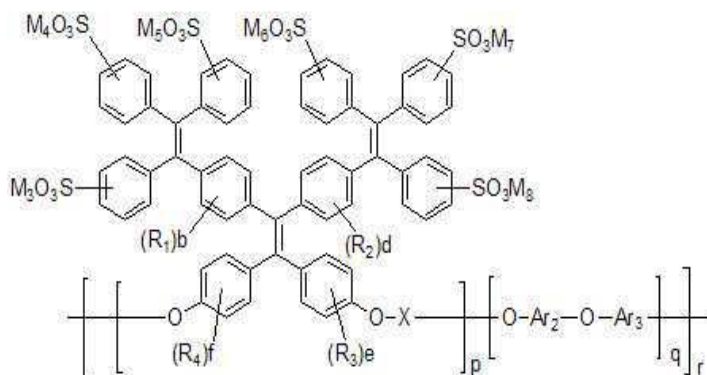
[0089] 바람직하게는, 본 발명의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시될 수 있다:

[0090] [화학식 3]



[0091]

[0092] [화학식 4]



[0093]

[0094] 상기 식에서,

[0095] X, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>, M<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, a, b, c, d, e 및 f는 상기 정의한 바와 같고,

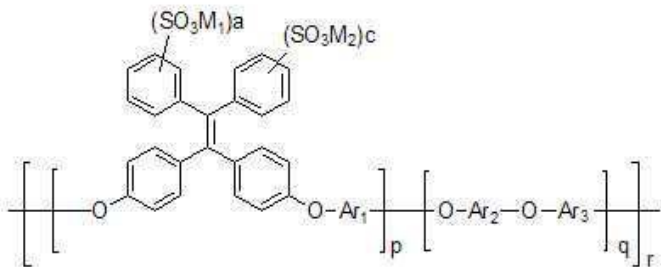
[0096] Ar<sub>2</sub> 및 Ar<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴렌기이며,

[0097] p 및 q는 물분율로서 p+q=1이며, 0<p<1, 0<q<1이고,

[0098] r은 중합도로서 10 내지 10,000이다.

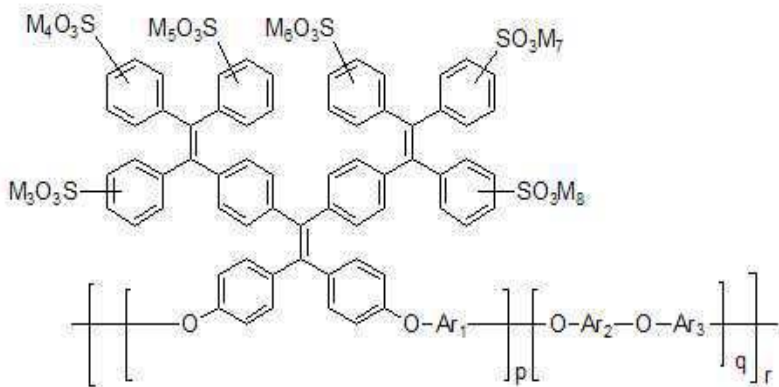
[0099] 가장 바람직하게는, 본 발명의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 하기 화학식 12 또는 화학식 13으로 표시될 수 있다:

[0100] [화학식 12]



[0101]

[0102] [화학식 13]



[0103]

[0104] 상기 식에서,

[0105] M<sub>1</sub> 내지 M<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, 리튬, 나트륨 또는 칼륨이고,

[0106] a 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

[0107] Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> 및 Ar<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며,

[0108] p 및 q는 몰분율로서 p+q=1, 0<p<1, 0<q<1이고,

[0109] r은 중합도로서 10 내지 10,000이고, 바람직하게는 20 내지 100이다. 상기 중합도 범위가 본 발명의 목적 달성에 적합하다.

[0110] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 3 및 4 또는 12 및 13으로 표시되는 공중합체에서 상기 p 및 q의 비가 1:9 내지 9:1인 것이 바람직하다. 상기 p 및 q의 비율이 1:9 내지 9:1를 만족하는 경우, 전도도가 낮아 물성이 저하되거나 물에 용해되는 문제가 개선될 수 있다.

[0111] 본 발명에 따른 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 랜덤(random) 또는 블록(block) 공중합체일 수 있다.

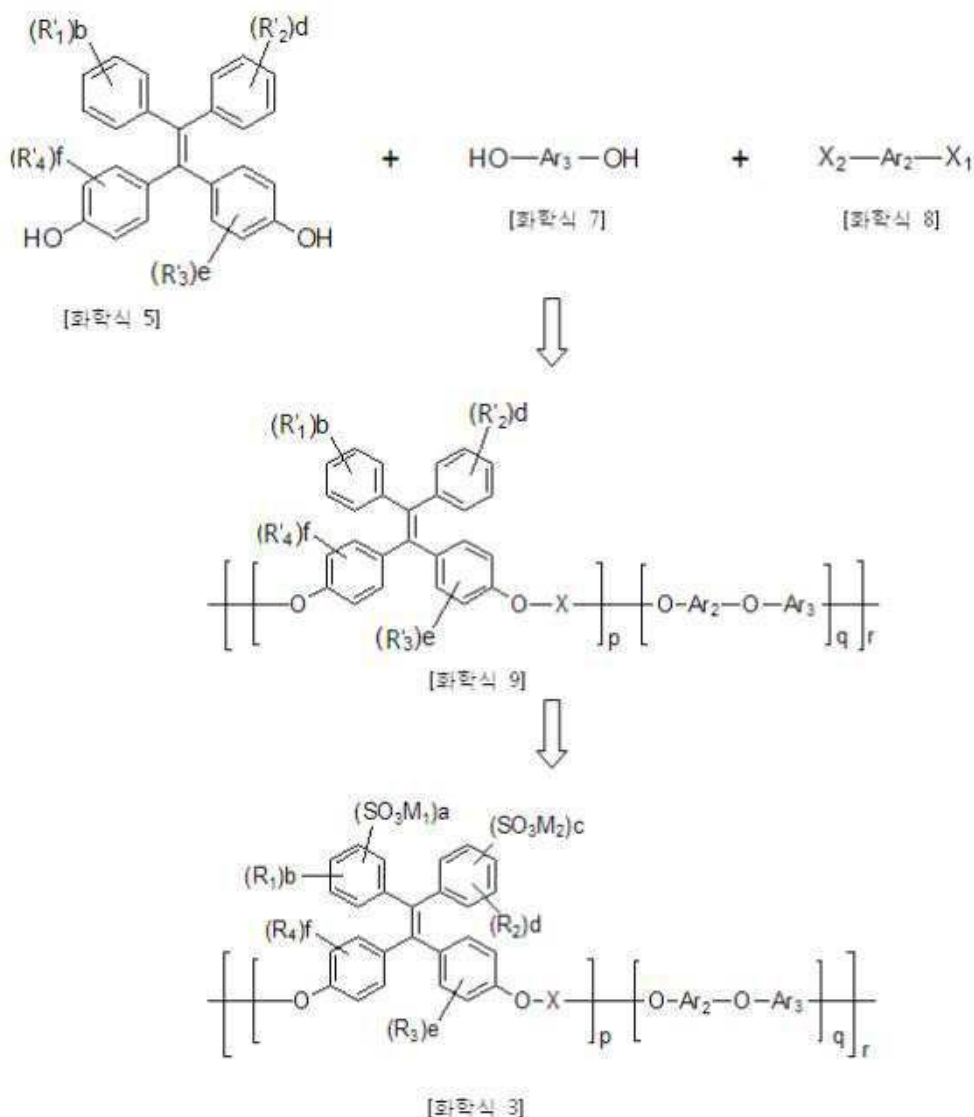
[0112] 상기 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 제조단계에서 적절한 분자량을 갖도록 설계하며, 바람직하기로 중량평균 분자량이 10,000 내지 1,000,000이 되도록 한다. 만약 상기 범위 미만이면 기계적 물성 및 화학적 안정성이 불충분하고 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 점도가 너무 높아져 취급이 곤란한 문제점이 있다.

[0113] 또한, 상기 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 술폰화도가 30~50%로, 측쇄에 최대 6개까지 도입될 수 있어, 술폰산 도입을 위한 단량체를 과도하게 사용하지 않고도 술폰산 또는 술폰산염 도입을 위한 화합물의 물비 제어를 통해 상기 술폰화도를 달성할 수 있다.

[0114] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0115] (S1) 화학식 5의 단량체, 화학식 7의 단량체 및 화학식 8의 단량체를 중합하여 화학식 9로 표시되는 공중합체를 합성하는 단계; 및 (S2) 화학식 9의 공중합체의 페닐 고리 부분에 술폰산기를 도입하는 단계를 포함하는 화학식 3으로 표시되는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0116] [반응식 1]



[0117]

[0118] 상기 식에서,

[0119] X, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>, M<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, a, b, c, d, e, f는 상기 정의한 바와 같고,

[0120] Ar<sub>2</sub> 및 Ar<sub>3</sub>는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소 수 6 내지 20의 아릴기이고,

[0121] p 및 q는 몰분율로서 p+q=1, 0<p<1, 0<q<1이고,

[0122] r은 중합도로서 10 내지 10,000이고,

[0123] R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub> 및 R'<sub>4</sub>는 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5-20</sub> 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴기, 치환 또는 비

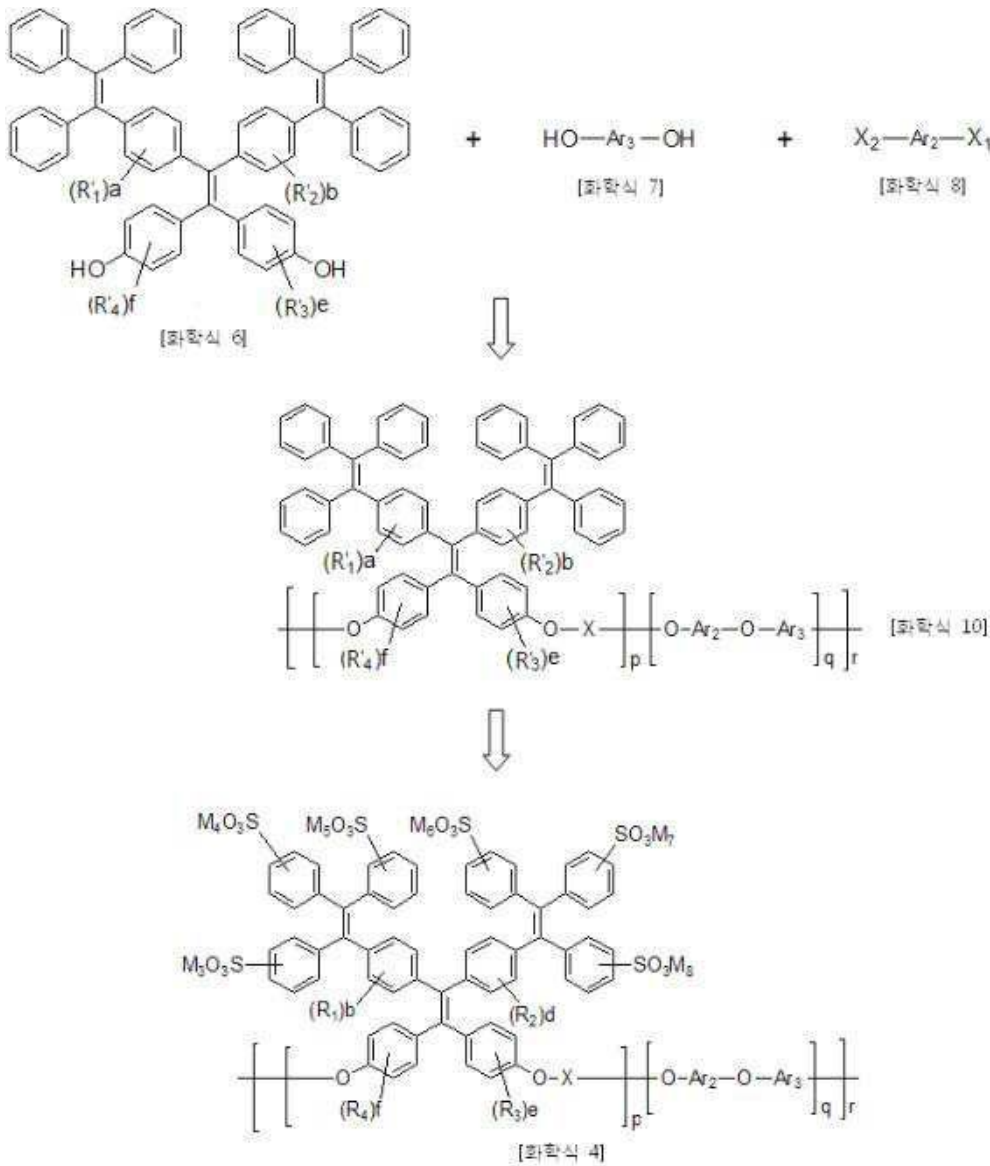
치환된  $C_{2-20}$  헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{7-20}$  알킬아릴기, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알콕시기이며,

[0124]  $X_1$  및  $X_2$ 는 Cl, Br, I, 또는 F이다.

[0125] 또한, 본 발명은 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이,

[0126] (S1) 화학식 6의 단량체, 화학식 7의 단량체 및 화학식 8의 단량체를 중합하여 화학식 10으로 표시되는 공중합체를 합성하는 단계; 및 (S2) 화학식 10의 공중합체의 페닐 고리 부분에 술폰산기를 도입하는 단계를 포함하는 화학식 4로 표시되는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0127] [반응식 2]



[0129] 상기 식에서,  $X$ ,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $M_6$ ,  $M_7$ ,  $M_8$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $p$ ,  $q$  및  $r$ 은 상기 정의한 바와 같다.

[0130] 본 발명에 따른 제조방법은 제조가 간단하고, 정제가 용이하고 수율이 높으므로 상기 고분자를 저렴하게 대량으로 제조할 수 있어, 경제성이 매우 높다. 또한, 술폰화도의 조절이 용이하다.

[0131] 이하 제조방법을 각 단계별로 더욱 상세히 설명한다.

[0132] 먼저, S1 단계에서, 화학식 5 또는 6의 단량체를 화학식 7의 단량체와 화학식 8의 단량체와 축중합 반응을 수행하여 화학식 9 또는 화학식 10으로 표시되는 블록 공중합체를 합성한다. 이러한 축중합 반응은 활성화 단계와 중합단계를 거치는 친핵성 치환반응을 통해 진행된다. 이러한 반응은 본 발명이 속하는 기술분야에서 일반적으로 알려진 반응조건으로 수행될 수 있으므로, 본 발명에서는 특별히 제한하지는 않는다.

[0133] 상기 중합반응은 유기 용매 내에서 수행되는데, 반응물과 생성물을 잘 용해시킬 수 있는 것이라면 본 발명에서 특별히 제한하지 않는다. 구체적인 예로서, 톨루엔, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폭사이드, 자이렌, 벤젠, n-부틸아세테이트, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산 및 이들의 혼합 용매가 가능하다. 이때 축중합 반응을 용이하게 하기 위해 알칼리 금속 염기 하에서 반응이 진행될 수 있다. 상기 알칼리 금속 염기로는 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 또는 수산화칼슘 등이 사용될 수 있다.

[0134] S2 단계에서는, 화학식 9 또는 화학식 10으로 표시되는 화합물의 페닐 고리 부분에 술폰산기를 도입한다.

[0135] 상기 술폰산기 도입을 위한 화합물로는 진한황산(Conc  $H_2SO_4$ ), 클로로술폰산( $ClSO_3H$ ), 발연황산(Fuming  $SO_3$ ), 발연황산 트리에틸포스페이트 염( $SO_3 \cdot TEP$ ) 및 인산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용 가능하다.

[0136] 상기 술폰산기 도입 반응은 화학식 9 또는 10으로 표시되는 화합물과 술폰산기 도입을 위한 화합물을 예를 들면 0 내지  $100^\circ C$ , 또는 25 내지  $50^\circ C$ 에서 0.1~2시간 동안 반응시켜 수행한다. 이때, 상기 반응온도가  $0^\circ C$  미만이면 충분히 술폰화된 고분자를 얻을 수 없고, 이와 반대로  $100^\circ C$ 를 초과하면 더 이상 도입 비율이 높아지지 않을 뿐만 아니라 경우에 따라 고분자의 주쇄가 분해될 수 있다.

[0137] 이때 필요한 경우, 상기 축중합 단계 및 양이온 교환기 도입 반응 단계 사이에 추가의 반응을 더욱 수행할 수 있다.

[0138] 일 예로, 상기 화학식 9 및 10의  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  및  $Ar_3$  중 하나 이상이 설포(sulfone) 관능기를 가지는 경우, 이때 상기 설포 관능기는 하기 반응식 6과 같은 설페인(sulfane) 관능기의 산화 반응의 결과로 얻어질 수 있다.

[0139] [반응식 6]



[0140]

[0141] 상기 반응식에서,  $Z_1$  및  $Z_2$ 는 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 직쇄 또는 분지형  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{2-20}$  알케닐기,  $C_{2-20}$  알키닐기,  $C_{5-20}$  시클로알킬기,  $C_{6-20}$  아릴기,  $C_{2-20}$  헤테로아릴기,  $C_{7-20}$  알킬아릴기, 또는  $C_{1-20}$  알콕시기이다.

[0142] 상기 산화 반응은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 방법이 가능하다. 예를 들면, 용매 존재 하에 설페인 관능기를 포함하는 화합물과 산화제를 일정 당량비로 혼합하여 산화 반응을 수행한다. 상기 산화제로는 메타클로로퍼 옥시벤조산, 과산화수소, 포타슘 퍼옥시모노설페이트(OXONE®), 또는 마그네슘 모노퍼옥시프탈산 등을 사용할 수 있다. 용매로는 디클로로메탄, 톨루엔, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폭사이드, 크실렌, 벤젠, n-부틸아세테이트, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산 및 이들의 혼합 용매가 가능하다. 상기 반응은 25 내지  $50^\circ C$ 에서 30분 내지 10시간 동안 수행한다.

[0143] 또한, 본 발명은 본 발명의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 포함하는 고분자 전해질 막을 제공한다. 본 발명의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 메탄올 투과도가 낮으면서도 수소이온 전도도가 높다. 그리고 흡수율 특성도 우수하다. 또한, 고분자 전해질 막은 폴리(아릴렌 에테르)계 중합체가 통상적으로 보유하는 열적 안정성, 화학적 안정성을 가질 수 있으며 가공이 쉽고 흡습을 또한 적어 열가소성 고분자, 막 탄성체 등으로 이용될 수 있다. 또한, 술폰산기 함유로 인해 낮은 수분 함량에서도 높은 수소이온 전도도를 가질 수 있고, 수분에 장시간 노출되어도 전해질 막의 특성의 변화가 없어 높은 치수안정성을 나타낼 수 있기 때문에, 고분자 전해질 막으로서의 성능이 우수하여 연료전지 또는 2차 전지 등에 사용하기에 매우 적합하다.



- [0144] 본 발명에 따른 고분자 전해질 막은 본 발명에 따른 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 이용하는 것을 제외하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명에 따른 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 디메틸아크릴릭에시드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF) 등의 유기용매에 용해시킨 후, 유리판에 캐스팅하고 80 내지 160 °C에서 건조하는 방법으로 제조할 수 있다.
- [0145] 한편, 고분자 전해질 막 제조시 본 발명에 따른 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체 이외에, 본 발명이 속하는 기술분야에서 고분자 전해질 막 제조시 사용 가능한 성분을 더 첨가할 수 있다.
- [0146] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 고분자 전해질 막은 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리설폰산, 폴리에테르설폰산, 폴리에테르에테르설폰산, 폴리벤즈이미다졸, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리스티렌, 폴리트리플루오로스티렌 설폰산, 폴리스티렌 설폰산, 폴리우레탄 및 분지형 술폰화 폴리설폰케톤 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 더 포함할 수 있다.
- [0147] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 고분자 전해질 막은 실리콘 산화물( $\text{SiO}_2$ ), 티타늄 산화물( $\text{TiO}_2$ ), 무기인산, 술폰화된 실리콘 산화물(Sulfonated  $\text{SiO}_2$ ), 술폰화된 지르코늄 산화물(sulfonated ZrO) 및 술폰화된 지르코늄 인산염(sulfonated ZrP)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 무기물을 더 포함할 수 있다. 이러한 무기물을 포함하면 무기물이 수소이온 및 메탄올이 투과되는 채널의 장벽 역할을 하여 고분자 전해질 막의 연료 투과도가 감소될 수 있다.
- [0148] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 고분자 전해질 막은 다공성 지지체를 더 포함할 수 있다. 다공성 지지체를 포함하면 고분자 전해질 막의 인장 강도가 향상될 수 있다. 다공성 지지체로서는 다공성 폴리에틸렌과 같은 다공성 폴리올레핀, 다공성 테프론, 다공성폴리이미드 등을 예로 들 수 있다.
- [0149] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 막-전극 접합체 및 연료전지가 제공된다.
- [0150] 막-전극 접합체는 애노드(연료극, anode), 캐소드(산소극, cathode) 및 두 전극 사이에 배치되는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질 막(electrolyte membrane)을 포함한다. 상기 애노드 및 캐소드는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것을 사용할 수 있으므로 이를 특별히 제한하지 않는다.
- [0151] 캐소드 및 애노드는 가스확산층과 촉매층으로 구성된다. 상기 촉매층은 수소의 산화 및 산소의 환원 반응을 촉진시키는 금속 촉매를 포함한다. 상기 촉매층은 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금 및 백금-M 합금(M은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, 또는 Zn)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금, 백금-코발트 합금, 백금-니켈 합금 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 금속 촉매는 일반적으로 담체에 지지된 상태로 사용된다. 상기 담체는 아세틸렌 블랙, 흑연과 같은 탄소계 재료; 또는 알루미늄, 실리카와 같은 무기 미립자를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매를 담지하는 담체는 다공성을 가지며 표면적인  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 특히 500 내지  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 평균 입경이 10 내지 300 nm, 특히 20 내지 100 nm일 수 있다.
- [0152] 상기 가스확산층은 탄소 페이퍼 또는 탄소천(cloth)이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 가스확산층은 연료전지용 전극을 지지하는 역할을 하며 촉매층으로 반응가스를 확산시켜 촉매층으로 반응기체가 쉽게 접근할 수 있게 하는 역할을 한다. 상기 가스확산층은 탄소 페이퍼나 탄소 천을 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 불소계 수지로 발수 처리한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 발수처리된 탄소페이퍼 또는 탄소천은 연료 전지의 구동시 발생하는 물에 의하여 가스 확산 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0153] 상기 전극은 상기 가스확산층과 상기 촉매층 사이에 가스 확산 효과를 더욱 증진시키기 위하여 미세다공층(microporous layer)를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 미세다공층은 탄소 분말, 카본 블랙, 활성 탄소, 아세틸렌 블랙 등의 전도성 물질, 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 바인더 및 필요에 따라 이오노머를 포함하는 조성물을 도포하여 제조될 수 있다.
- [0154] 상기 캐소드 및/또는 애노드는 예를 들어 다음과 같이 제조될 수 있다. 먼저, 촉매 분말, 바인더 및 혼합용매를 혼합하여 촉매 슬러리를 제조한다. 상기 촉매 분말은 상술한 바와 같으며, 탄소계 지지체에 담지된 금속 입자, 또는 탄소계 지지체에 담지되지 않은 상태의 금속 입자 상태일 수 있으며, 백금이 특히 바람직하다. 상기 혼합용매 및 바인더는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 다음으로,

상기 촉매 슬러리를 코터를 사용하여 가스확산층 상에 코팅하고 건조시켜 촉매층 및 가스확산층으로 이루어진 캐소드 및/또는 애노드를 제조한다.

[0155] 상기 캐소드 및 애노드 사이에 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질 막이 삽입하고 열간압착 방법으로 압착하면 막-전극 접합체가 얻어진다. 상기 열간압착 방법에서 사용되는 조건은 예를 들어, 가해지는 압력 500 내지 2000 psi, 온도 50 내지 300℃, 가압 시간 1 내지 60분이다.

[0156] 상기 막/전극 접합체에 분리판이 부가되어 발전부가 얻어진다. 상기 분리판은 막/전극 접합체의 양면에 각각 부착되며 애노드에 부착되는 분리판이 애노드 분리판 및 캐소드에 부착되는 분리판이 캐소드 분리판이다. 애노드 분리판은 애노드에 연료를 공급하기 위한 유로를 구비하고 있으며, 애노드에서 발생한 전자를 외부 회로 또는 인접하는 단위전지로 전달하기 위한 전자전도체의 역할을 한다. 캐소드 분리판은 캐소드에 산화제를 공급하기 위한 유로를 구비하고 있으며, 외부회로 또는 인접하는 단위전지로부터 공급된 전자를 캐소드로 전달하기 위한 전자전도체의 역할을 한다. 다음으로, 상기 발전부에 적어도 하나의 개질기, 연료탱크, 연료펌프 등을 선택적으로 부가하여 연료전지가 완성된다.

[0157] 연료전지는 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질 막을 포함하는 막-전극 접합체의 양면에 각각 부착된 분리판을 추가적으로 포함한다. 상기 분리판에 개질기, 연료탱크, 연료펌프 등이 필요에 따라 선택적으로 부가될 수 있다. 또한, 연료전지는 상기 막-전극 접합체를 복수개 포함할 수 있다.

[0158] 본 발명의 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 연료전지는 직접 메탄올 연료전지일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0159] 본 발명의 또 다른 일실시예에 따르면 상기 연료전지는 차량용(vehicle) 연료전지일 수 있다. 따라서, 상기 차량은 자동차, 트럭 등의 운반용 차량, 굴삭기, 지게차 등의 기타 다른 용도의 차량 등 모든 용도의 차량을 포함한다. 상기 연료전지의 구성 및 출력 등은 용도에 따라 적절히 수정될 수 있다. 예를 들어, 자동차의 시동, 급발진 등에는 단시간에 많은 양의 전류가 요구되므로, 출력밀도가 높은 연료전지가 적합하다.

[0160] 본 발명의 또 다른 일실시예에 따른 중합체는 다양한 기술 분야에 사용될 수 있으며 그 분야가 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 중합체는 태양전지, 2차 전지, 슈퍼커패시터 등과 같은 모든 에너지 저장 및 생산 장치에 사용될 수 있다. 또한, 유기전계발광소자에도 사용될 수 있다. 또한 상기 중합체의 양성자 전도성을 이용하는 모든 기술 분야에 사용될 수 있다.

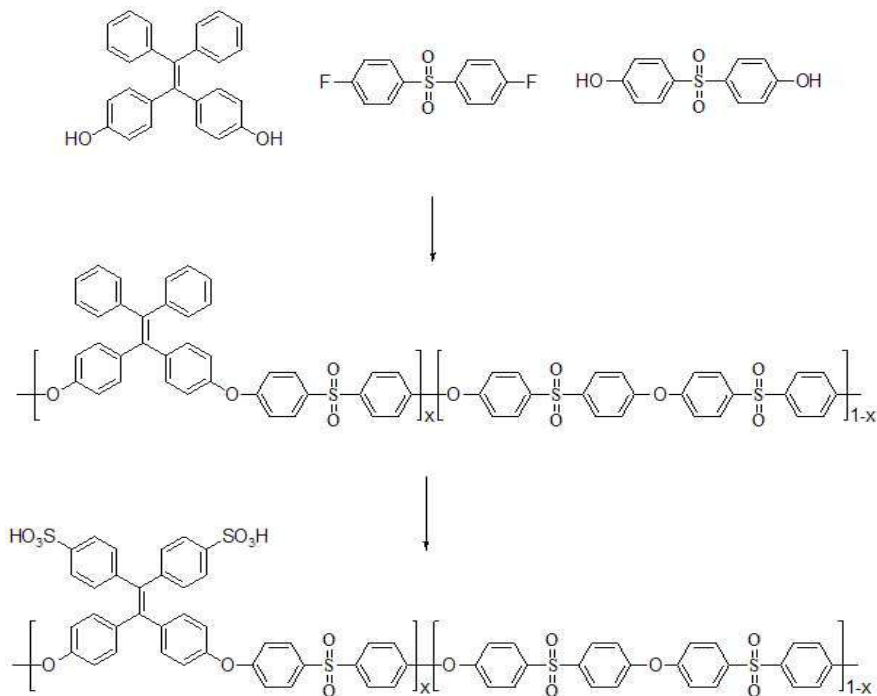
[0161] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술 사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0162] 실시예 1: 화학식 1의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체 합성( $x=0.30$ )

[0163] 하기 반응식 3으로 표시되는 반응을 거쳐 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 제조하였다.



[0164] [반응식 3]



[0165]

[0166] (단계 1) 축중합 단계

[0167] 콘텐서, 딥스탁 트랩 및 마그네틱 스테어링바가 장착된 장치에 질소분위기 상태에서 3구 둥근바닥 플라스크에 3 종류의 단량체 4,4'-설폰디페놀(4,4'-sulfonyl diphenol) 10.5 mmol, 4,4'-(2,2-디페닐에테닐리덴)비스페놀 (4,4'-(2,2-diphenylethenylidene)bisphenol) 4.5 mmol, 4,4'-디플루오로디페닐설폰(4,4'-difluorodiphenylsulfone) 15 mmol을 넣고, 디메틸아세트아마이드 50 mL를 넣어 완전히 녹였다. 상기 단량체들이 완전히 녹은 다음 탄산칼륨 18 mmol과 톨루엔 50 mL를 투입하고 반응기의 온도를 135℃로 올려 4시간 동안 환류시키면서 물 제거와 중합을 위한 활성화 단계를 수행하였고, 이어 반응 온도를 165℃까지 점진적으로 올리면서 포집된 수분과 톨루엔을 제거하였다. 이후 2시간 동안 축중합 반응을 수행하였다. 반응 종료 후 얻어진 반응물을 메탄올/물(1:1,v/v) 혼합물에 여러 번 세척하였다. 이어 60℃에서 1일간 진공 건조하여 흰색 고체의 공중합체(수율 92%, X=0.3)를 얻었다.

[0168] (단계 2) 술폰화 단계

[0169] 3구 플라스크에 마그네틱 스테어링바 및 콘텐서를 장착하고, 질소 분위기에서 상기 단계 1에서 얻은 공중합체 1 g을 넣고 진한 황산 10 mL를 투입하여 온도를 50℃까지 올려 완전히 녹이고 24시간 동안 반응시켰다. 이어서 상기 반응 용액을 증류수에 부어 여러 번 세척하여 미반응한 진한 황산을 제거하였다. 이어서 상기 침전물을 여과하고 60℃에서 24시간 진공건조시켰다. 건조된 침전물을 다시 디메틸 아세트아마이드에 녹여 용액을 제조한 후 3 중량%의 수산화칼륨 수용액을 적가하였고, 이어서 염산을 첨가하여 상기용액의 pH를 중성으로 맞추었다. 이후 상기 생성물을 여과하고 진공건조시켜 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체(수율 94%, X=0.3)를 얻었다.

[0170] 실시예 2: 화학식 1의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 합성(x=0.4)

[0171] (단계 1) 축중합 단계

[0172] 4,4'-설폰디페놀 7.5 mmol, 4,4'-(2,2-디페닐에테닐리덴)비스페놀 5 mmol, 4,4'-디플루오로디페닐설폰 12.5 mmol을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1의 단계 1과 동일한 방법으로 공중합체(수율 90%, X=0.4)를 제조하였다.

[0173] (단계 2) 술폰화 단계

[0174] 상기 실시예 2의 단계 1에서 만들어진 생성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 단계 2와 동일한 방법으로 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체(수율 93%,  $X=0.4$ )를 제조하였다.

[0175] 실시예 3: 화학식 1의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 합성( $x=0.5$ )

[0176] (단계 1) 축중합 단계

[0177] 4,4'-설포닐디페놀 7 mmol, 4,4'-(2,2-디페닐에테닐리덴)비스페놀 7mmol, 4,4'-디플루오로디페닐설포 14 mmol 을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 단계 1과 동일한 방법으로 공중합체(수율 93%,  $x=0.5$ )를 제조하였다.

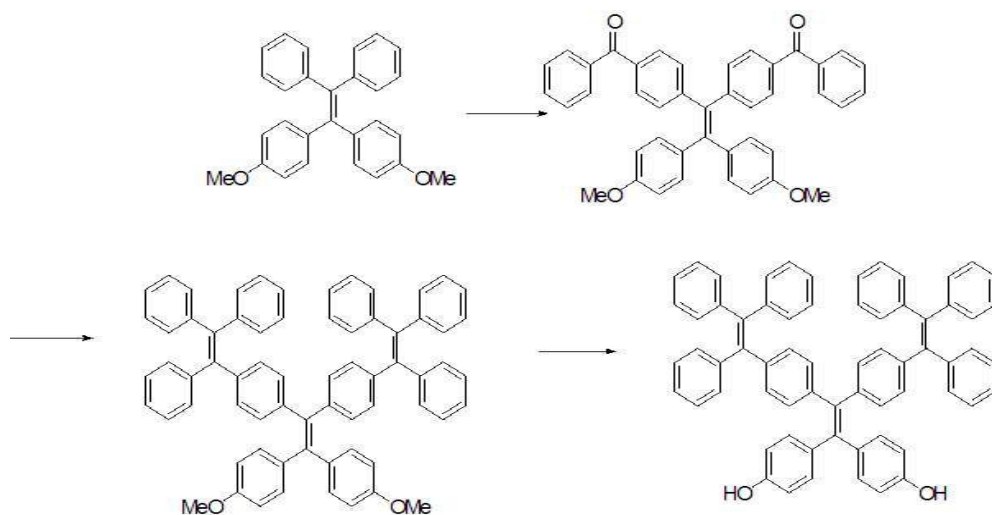
[0178] (단계 2) 술폰화 단계

[0179] 상기 실시예 3의 단계 1에서 만들어진 생성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 단계 2와 동일한 방법으로 상기 화합물을 제조하였다. 상기 화합물에서  $x$ 값은 0.5이었다. 수율 92%.

[0180] 실시예 4: 다중 페닐 단량체의 합성

[0181] 하기 반응식 4로 표시되는 반응을 거쳐 다중 페닐 단량체를 제조하였다.

[0182] [반응식 4]



[0183]

[0184] (단계 1) 프리델-크라프트 반응 단계

[0185] 3구 플라스크에 적하핀을 장착하고 질소분위기에서 4,4'-(2,2-디페닐에테닐리덴)비스메톡시벤젠 10 mmol과 알루미늄 클로라이드 10 mmol을 카본 디설파이드 15 ml를 넣어 교반하여 현탁액 상태로 만들었다. 이어서 벤조일 클로라이드 22 mmol을 카본 디설파이드 5 ml에 녹인 용액을 실온에서 상기 현탁액에 교반하면서 적가하였다. 실온에서 5시간 동안 반응시키고 0℃의 증류수에 교반하면서 조심스럽게 부었다. 상기혼합물을 디클로로메탄을 사용하여 추출해내고 이어서 추출된 용액을 수산화나트륨 수용액으로 세척하고 증류수로 수차례 세척한 후 소듐 설페이트를 사용하여 건조시켰다. 이어서 수분이 제거된 상기 용액을 증발시켜 연한 갈색을 띠는 파우더 형태의 단량체(수율 62%)를 얻었다.

[0186] (단계 2) 다중페닐화 단계

[0187] 3구 플라스크 디페닐 메탄 12 mmol을 건조한 테트라하이드로퓨란 20 ml에 녹이고 2.5M n-부틸리튬 헥산 용액 4 ml를 0℃, 질소분위기하에서 첨가하였다. 첨가가 끝나고 20분 동안 교반시킨 후 상기 실시예 4의 단계 1에서 얻은 단량체 4.5 mmol을 실온에서 투입하였다. 6시간 동안 실온에서 반응시키고 암모늄 클로라이드 수용액에 부어 반응을 종결시켰다. 유기층을 디클로로메탄을 사용하여 추출해 내고 추출된 유기층을 소듐 설페이트로 건조시킨 후 용매를 건조시켜 제거하여 연한 노란색의 점성 있는 액체를 얻었다. 상기 점액을 3구 플라스크에서 톨루엔 80ml에 완전히 녹이고 p-톨루엔 술폰산 1.8 mmol을 첨가하였다. 이어서 딘스탁 트랩과 콘덴서를 설치하여 4시간 동안 환류시켰다. 반응물을 실온까지 식힌 후 10중량% 소듐 비카보네이트 수용액을 사용하여 수차례 씻어내고 소듐 설페이트로 건조시킨 뒤 용매를 증발시켜 베이지색의 파우더를 얻었고, 얻은 파우더를 디클로로메탄과 메탄올을 사용하여 재결정하여 순도가 높은 생성물(수율 87%)을 얻었다.

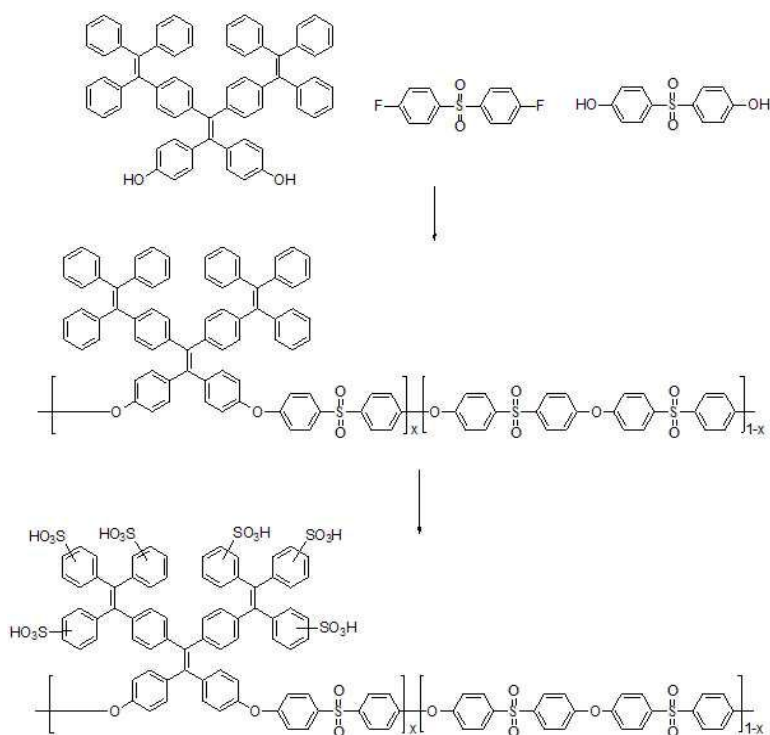
[0188] (단계 3) 메틸기 제거 단계

[0189] 적가 편벨을 설치한 3구 플라스크에 상기 실시예 4의 단계 2의 과정으로 합성된 단량체 10 mmol을 디클로로메탄 80 ml에 완전히 녹였다. 1.0M 보론 트리브로마이드-디클로로메탄 용액 20 ml를 0℃, 질소 분위기하에서 천천히 적가하였다. 적가가 끝난 후 온도를 실온까지 높이고 12시간 반응시켰다. 반응 용액의 온도를 0℃로 낮추고 증류수를 부어 반응을 종결시켰다. 이어서 에틸 아세테이트와 1M 염산 수용액을 사용하여 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 증류수로 수회 세척한 후 소듐 설페이트를 사용하여 건조시켰다. 건조된 용액의 용매를 증발시키고 얻어진 파우더를 아세토나이트릴과 증류수를 사용, 재결정하여 연한 베이지색의 단량체(수율 84%)를 얻었다.

[0190] 실시예 5: 화학식 2의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 합성(x=0.1)

[0191] 하기 반응식 5로 표시되는 반응을 거쳐 다중 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 제조하였다.

[0192] [반응식 5]



[0193]

[0194] (단계 1) 축중합 단계

[0195] 실시예 4에서 합성된 단량체 1 mmol, 4,4'-설폰디페놀 9 mmol, 4,4'-디플루오로디페닐설폰 10 mmol을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 단계 1과 동일한 방법으로 상기 화합물(수율 93%, x=0.1)을 제조하였다.

[0196] (단계 2) 후술평화 단계

[0197] 실시예 5의 단계 1에서 만들어진 생성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 단계 2와 동일한 방법으로 상기 화합물(수율 91%,  $x=0.1$ )을 제조하였다.

[0198] 실시예 6: 화학식 2의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 합성( $x=0.13$ )

[0199] (단계 1) 축중합 단계

[0200] 실시예 4에서 합성된 단량체 1.3 mmol, 4,4'-설폰닐디페놀 8.7 mmol, 4,4'-디플루오로디페닐설폰 10 mmol을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 단계 1과 동일한 방법으로 상기 화합물(수율 94%,  $x=0.13$ )을 제조하였다.

[0201] (단계 2) 후술평화 단계

[0202] 실시예 6의 단계 1에서 만들어진 생성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 단계 2와 동일한 방법으로 상기 화합물(수율 90%,  $x=0.13$ )을 제조하였다.

[0203] 실시예 7: 화학식 2의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 합성 ( $x=0.17$ )

[0204] (단계 1) 축중합 단계

[0205] 실시예 4에서 합성된 단량체 1.7 mmol, 4,4'-설폰닐디페놀 8.3 mmol, 4,4'-디플루오로디페닐설폰 10 mmol을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 단계 1과 동일한 방법으로 상기 화합물(수율 91%,  $x=0.17$ )을 제조하였다.

[0206] (단계 2) 후술평화 단계

[0207] 실시예 7의 단계 1에서 만들어진 생성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 단계 2와 동일한 방법으로 상기 화합물(수율 92%,  $x=0.17$ )을 제조하였다.

[0208] <실시예 8~13 및 비교예 1: 고분자 전해질 막의 제조>

[0209] 실시예 8

[0210] 실시예 1에서 제조한 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 디메틸 아세트아마이드에 녹여 평편한 유리판과 둥근 유리막대를 이용하여 유리판 위에 캐스팅한 후 진공오븐에서 80℃로 건조하여 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[0211] 실시예 9

[0212] 실시예 2에서 제조한 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 사용하여 실시예 8과 동일한 방법으로 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[0213] 실시예 10

[0214] 실시예 3에서 제조한 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 사용하여 실시예 8과 동일한 방법으로 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[0215] 실시예 11

- [0216] 실시예 5에서 제조한 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 사용하여 실시예 8과 동일한 방법으로 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 고분자 전해질 막을 제조하였다.
- [0217] **실시예 12**
- [0218] 실시예 6에서 제조한 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 사용하여 실시예 8과 동일한 방법으로 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 고분자 전해질 막을 제조하였다.
- [0219] **실시예 13**
- [0220] 실시예 7에서 제조한 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 사용하여 실시예 8과 동일한 방법으로 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 고분자 전해질 막을 제조하였다.
- [0221] **비교예 1**
- [0222] 나피온112(Nafion 112, DuPont)를 고분자 전해질 막으로 사용하였다. 나피온 112를 100℃의 1M 농도 황산용액에서 24시간 침전시켜 술포네이트기의 양이온을 소듐에서 수소 이온으로 교환시켰다. 이어서, 상기 수소화된 공중합체를 탈이온수로 세척하였다.
- [0223] **실험예 1: 술포화도, 분자량 및 다분산지수 측정**
- [0224] 술포화도는 수소이온 적정을 통해 예측하였다
- [0225] 크로마토그래피를 사용하여 상기 실시예 1 내지 3과 실시예 5 내지 7에서 제조한 술포화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 중량평균 분자량 및 다분산지수(PolyDispersity Index: PDI)를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 측정에 사용된 기기 및 조건은 다음과 같다:
- [0226] GPC 장치: Waters사, 모델명 2414
- [0227] 사용 컬럼: Waters사, 모델명 HR3,4,5 컬럼 온도 : 80℃
- [0228] 용출 용매 : 디메틸포름아마이드
- [0229] 용출 속도: 1 ml/min.
- [0230] 기준 물질: 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)

**표 1**

구분	술포화도(%)	중량평균분자량( )	다분산지수(PDI)
실시예 1	30	$156 \times 10^3$	2.38
실시예 2	40	$148 \times 10^3$	2.14
실시예 3	50	$152 \times 10^3$	2.42
실시예 5	10	$138 \times 10^3$	2.41
실시예 6	13	$141 \times 10^3$	2.17
실시예 7	17	$137 \times 10^3$	2.24

- [0232] **실험예 2: 유기용매에 대한 용해도 측정**
- [0233] 상기 실시예 1 내지 3과 실시예 5 내지 7에서 제조한 술포화된 폴리(아릴렌에테르) 공중합체의 상온에서의 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설포나이드(DMSO), 메탄올(MeOH)

및 물에 대한 용해도를 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

[0234]

구분	NMP	DMAc	DMF	DMSO	MeOH	물
실시예 1	용해	용해	용해	용해	불용해	불용해
실시예 2	용해	용해	용해	용해	불용해	불용해
실시예 3	용해	용해	용해	용해	불용해	불용해
실시예 5	용해	용해	용해	용해	불용해	불용해
실시예 6	용해	용해	용해	용해	불용해	불용해
실시예 7	용해	용해	용해	용해	불용해	불용해

[0235]

상기 표 2에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 다양한 종류의 용매에 상온에서의 용해도가 우수하여 여러 가지 용도로 가공할 수 있다는 매우 큰 장점이 있다.

[0236]

### 실험예 3: 이온교환용량(Ion Exchange Capacity) 측정

[0237]

상기 실시예 1 내지 3과 실시예 5 내지 7에서 얻은 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체 막을 각각 0.1 M NaCl 용액에 48시간 이상 담지시켜 수소 이온( $H^+$ )을 나트륨 이온( $Na^+$ )으로 치환시켰다. 상기 치환된 수소 이온( $H^+$ )을 0.01N NaOH 표준용액으로 적정하고, 적정에 사용된 NaOH의 양으로 하기 수학적 2에 따라 고분자 막의 이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC) 값을 계산하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[0238]

[수학적 1]

[0239]

$$IEC \text{ (meq/g)} = (V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}) / W_{dry}$$

[0240]

(상기 수학적 1에서,  $W_{dry}$ : 건조된 박막의 무게 (g),  $V_{NaOH}$ : 소비된 NaOH 표준용액(mL),  $C_{NaOH}$ : NaOH 표준용액의 농도(M))

표 3

[0241]

구분	이온교환용량(meq/g)
실시예 1	1.14
실시예 2	1.47
실시예 3	1.72
실시예 5	1.04
실시예 6	1.32
실시예 7	1.61

[0242]

### 실험예 4: 수소이온 전도도 측정

[0243]

상기 실시예 8 내지 13 및 비교예 1의 고분자 전해질 막에 대하여 수소이온 전도도(proton conductivity)를 측정하였다. 수소이온 전도도의 측정은 넓이  $2.54\text{cm}^2$ 의 두 개의 백금전극 사이에 상기 고분자 전해질 막을 각각 개재한 후, 전위차 측정기(Impedance Spectroscopy, 제조사: 솔라트론)를 사용하여  $25^\circ\text{C}$ 에서 초기저항값을 측정하고, 이어서 하기 수학적 2를 사용하여 수소이온 전도도를 계산하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0244]

[수학적 2]

[0245]

$$\text{수소이온 전도도[S/cm]} = (\text{막 두께[cm]} / \text{막 면적[cm}^2]) \times \text{초기 전도도[S]}$$

[0246]

### 실험예 5: 메탄올 투과도 측정

[0247]

두 개의 셀 사이에 실시예 8 내지 13에 따른 고분자 전해질 막을 각각 개재한 후, 하나의 셀에 1M의 메탄올 수용액 15 mL를 주입하고, 다른 셀에 증류수 15 mL를 주입한 후, 증류수가 들어간 셀에서 10 분당  $10 \mu\text{L}$ 씩 분취한

후, 다시 10  $\mu\text{l}$ 의 증류수로 채웠다. 분취한 시료에 대하여 가스크로마토그래피로 메탄올 농도를 측정하였다. 시간에 따른 메탄올 농도의 변화를 그래프로 작성하고 그 기울기로부터 하기 수학식 3에 따라 메탄올 투과도를 계산하여, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0248] [수학식 3]

[0249] 메탄올 투과도[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]=(기울기[ppm/s]  $\times$  용액부피  $\times$  전해질 막 두께)/(전해질 막 면적  $\times$  메탄올 농도)

[0250] (상기 식에서, 막의 두께 0.05 cm, 메탄올 농도 1 mol/L(32000 ppm), 용액 부피 15 mL, 막 면적 7.06  $\text{cm}^2$ )

표 4

[0251]

구분	수소 이온 전도도[S/cm]	메탄올 투과율[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
실시예 8	$1.24 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-7}$
실시예 9	$1.85 \times 10^{-3}$	$4.4 \times 10^{-7}$
실시예 10	$2.32 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-7}$
실시예 11	$1.23 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-7}$
실시예 12	$1.79 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-7}$
실시예 13	$2.28 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-7}$
비교예 1	$3.5 \times 10^{-3}$	$21.0 \times 10^{-7}$

[0252] 상기 표 4로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 포함하는 실시예 8 내지 13의 고분자 전해질 막은 비교예 1과 유사한 수소이온 전도도를 가지면서 비교예 1에 비해 현저히 낮은 메탄올 투과도를 보여주었다.

[0253]