

## 부분불소계 Poly(Arylene Ether Sulfone) 블록이오노머막의 전기화학적 특성에 대한 분지체 함량의 효과

전 성 훈<sup>\*,\*\*</sup> · 장 봉 준<sup>\*</sup> · 강 호 철 · 김 정 훈<sup>\*,†</sup> · 주 혁 중<sup>\*\*</sup>

\*한국화학연구원 환경자원연구센터, \*\*충남대학교 고분자공학과  
(2010년 11월 6일 접수, 2010년 12월 20일 수정, 2010년 12월 20일 채택)

### Effect of Branching-agent Content on the Electrochemical Properties of Partially Fluorinated Poly(Arylene Ether Sulfone) Block Ionomer Membranes

Seong-Hoon Jeon<sup>\*,\*\*</sup>, Bong-Jun Chang<sup>\*</sup>, Ho-Cheol Kang<sup>\*</sup>, Jeong-Hoon Kim<sup>\*,†</sup>, and Hyeok-Jong Joo<sup>\*\*</sup>

\*Environment & Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

\*\*Department of Polymer Engineering, Chungnam National University, Deajeon 305-764, Korea

(Received November 6, 2010, Revised December 20, 2010, Accepted December 20, 2010)

**요 약:** 연료전지용 프로톤 전도성 고분자로서 분지체 함량이 조절된 부분불소계 Sulfonated poly(arylene ether sulfone) 이오노머 블록공중합체막의 합성 및 특성에 관하여 연구하였다. 분지형태의 부분불소계 블록고분자 전해질막 제조를 위해 설폰화 활성이 높은 단량체, 설폰화 활성이 낮은 단량체 그리고 분지체를 합성하였고, 블록형성을 위해 biphenyl계 올리고머를 합성하였다. 분지체의 양에 따른 막 특성변화를 고찰하기 위해, biphenyl계 올리고머와 sulfonyl계 단량체의 몰 비를 4 : 6으로 고정하고 분지체의 함량을 2 mol%까지 늘려가면서 중부가형태의 열중합을 통하여, 다른 분지체의 함량을 가지는 공중합체를 얻었다(BBC-40Bx). 제조된 분지형태의 공중합체들을 chlorosulfonic acid (CSA)를 사용하여 후설폰화(post-sulfonation) 하였다(SBBC-40Bx). 제조된 화합물, 단량체, 분지체 및 중합체들은 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>19</sup>F-NMR 및 FT-IR 분석을 통하여 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 분지형태의 블록공중합체(SBBC-40Bx)는 분지체의 함량이 증가함에 따라 이온교환 능력(IEC), 흡수율 및 이온전도도가 증가하는 경향을 보였다.

**Abstract:** Partially fluorinated poly(arylene ether sulfone) block ionomer membranes with different branch degree for fuel cell applications were investigated. A sulfonable monomer, a non-sulfonable monomer and a trifunctional branching agent were synthesized and the sulfonable monomer was oligomerized to obtain block structures. The oligomer was then further polymerized with the non-sulfonable monomer and the branching agent. The mole ratio of oligomer : non-sulfonable monomer was fixed at 4:6 and the content of the branching agent was varied from 0 to 2 mol% (BBC-40Bx). Post-sulfonation of BBC-40Bx was carried out using chlorosulfonic acid (CSA) (SBBC-40Bx). All the synthesized compounds were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>19</sup>F-NMR and FT-IR. It was confirmed that the ion exchange capacity (IEC), water uptake and ion conductivity of SBBC-40Bx increased with the increment of branching agent content.

**Keywords:** branched block copolymer, partially fluorinated, fuel cell membrane, sulfonated poly(arylene ether)

#### 1. 서 론

연료전지는 전기화학 반응에 의해 전기와 열을 생산하는 발전장치로써 Carnot's 효율에 제한받는 기존의

내연기관보다 높은 에너지효율을 가지며, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>와 같은 공해물질 배출이 없는 청정에너지원으로써 주목받고 있다. 특히 전해질로써 고상의 고분자 막을 사용하는 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC; Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)는 단위면적과 단위무게당 높은 전력밀도, 저온운전가능, 기계적 충격에 대한

<sup>†</sup>주저자(e-mail: jhoonkim@kriect.re.kr)

안전성과 같은 장점을 가지고 있어 이동전원용, 자동차의 동력원으로 각광받고 있다[1,2]. PEMFC에서 고분자 전해질 막은 연료극(anode)에서 공기극(cathode)으로 프로톤(proton)을 전도하는 역할을 하며 연료전지의 성능을 좌우하는 핵심부품이다. 현재 주로 사용되는 고분자 전해질 막으로는 미국 DuPont사의 전불소계 막인 Nafion<sup>®</sup>이 사용되고 있다. Nafion<sup>®</sup>막은 불소로 이루어진 고분자 주쇄와 고분자 주쇄로부터 grafting된 말단에 이온교환 사이트인 설펜산(SO<sub>3</sub>H)기를 가지고 있다. 고분자 주쇄와 측쇄의 극성차이로 인한 상분리로 인해 적은양의 설펜산기 도입으로도 이온전도 채널형성이 용이한 특성을 가지고 있다. 이러한 상분리적 특성은 블록고분자와 유사한 성질을 가지며, 높은 기계적강도와 이온전도도를 나타내는 큰 장점을 가지고 있다[3,4]. 하지만 Nafion<sup>®</sup>은 높은 메탄올 투과현상, 높은 생산단가, 고온 조작시 탈수현상에 따른 이온전도도 저하 등의 해결해야 할 문제점을 가지고 있다[5].

최근 들어 Nafion<sup>®</sup>의 단점을 극복하면서, 보다 낮은 생산단가를 갖기 위해 폴리아릴렌이서설펜(PAES; poly(arylene ether sulfone))계[6-10], 폴리에서이서케톤(PEEK; poly(ether ether ketone))계[11-13], 폴리이미드(PI; polyimide)계[14,15] 등과 같은 탄화수소계 내열성 고분자를 중심으로 많은 연구가 진행되고 있지만, 여전히 상용화막인 Nafion<sup>®</sup>에 비해 만족할 만한 수준의 성능을 확보하지 못하고 있다. 이는 전불소계 소재의 퍼플루오로설펜산기(perfluorosulfonic acid)에 비해 탄화수소계 설펜산기가 낮은 산도를 가지는 것에 기인한 것으로 보인다[16,17]. 따라서 탄화수소계 막이 높은 이온전도도를 가지기 위해서는 보다 높은 설펜화도를 유도해야 한다. 하지만 상대적으로 소수성이 부족한 폴리이미드나 폴리에서계통의 탄화수소계 소재는 높은 함수율로 인한 팽윤도를 억제하지 못함으로써 MEA 내에서 막 면적의 변화, 촉매전극 층 접착력의 저하와 같은 문제점을 나타낸다.

이러한 측면에서 부분적으로 불소그룹을 도입한 부분불소계 고분자 전해질 막이 주목받고 있다[18,19]. 부분불소계 막의 경우 탄화수소계 막의 낮은 제조가격 및 고온 사용가능 등의 장점과 전불소계 막의 소수성, 높은 이온전도도, 낮은 함수율, 높은 산도 그리고 내화학적 등의 장점을 동시에 살릴 수 있다. 즉, 부분불소계 막의 경우 탄화수소계 막 소재에 비해 높은 이온교환용량을 가지면서도 보다 낮은 함수율을 가지는 것으로 보

고되고 있다[20-22].

최근 막성능 향상을 위해 같은 이온교환기를 도입함에도 구조적 특성으로 인하여 높은 이온전도도를 가지는 블록고분자의 연구가 활발히 진행되고 있다. 블록고분자는 블록간의 미세상분리 거동을 양이온의 이동통로로써 구조화 하여, 양이온의 연료극에서 공기극의 전달 효율을 최대화 할 수 있는 장점이 있다[23-25]. 또한 고분자 전해질 막의 전기화학적 성능을 개선하기 위한 새로운 방법으로 이온전도 채널을 형성하는 친수성인 설펜산기의 side사슬의 길이와 형태변화, 분지형태의 고분자 제조에 관한 연구가 주목받고 있으나[26-32], 아직까지 부분불소계 고분자 막에서는 이러한 분지형태의 연구는 수행되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 부분불소계 블록공중합체에 분지체를 함량별로 도입하여 연료전지 막으로써의 특성을 알아보고자 하였다. 분지형태의 고분자 제조를 위해 플루오로알킬화 반응(fluoroalkylation)과 Zn매개성 제거반응(Zn-mediated elimination)과 같은 두 단계의 합성과정을 통하여 세 말단에 trifluorovinyloxy기를 가지는 분지체를 합성하였고 블록공중합체의 제조를 위해 양말단에 이중결합이 살아있는 올리고머를 합성하였다. 또한 우수한 열적/화학적 안정성과 탄화수소계 고분자보다 함수율 감소가 예측되는[33,34] PFCB (Perfluorocyclobutane)와 같은 불소 그룹을 고분자 주쇄에 부분적으로 도입하여 합성하였다. CSA를 사용하여 상온에서 설펜화 활성이 있는 biphenyl 올리고머에 선택적으로 설펜화 시킨 후 DMAc에 녹여 제막하였다[23]. 이와 같은 방법으로 SBBC40-Bx막을 제조하였고, 도입되는 분지체의 몰 비에 따른 이온교환능력, 함수율, 이온전도도와 같은 전기화학적 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

반응에 사용된 대부분의 시약은 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. 반응용매로 사용된 dimethylsulfoxide (DMSO), acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN), phenyl ether, toluene, dichloromethane (DCM)은 calcium hydride (CaH<sub>2</sub>) 존재 하에 감압 증류하여 사용하였다. Zinc (Zn, granule, 20 mesh, 99.8+%)는 0.1 M hydrochloric acid (HCl, DC chemical)수용액으로 활성화한 후 메탄올과 아세톤으로 수차례 세척한 후 140°C에서 하루 동안 진

공 건조하였다.

단량체와 분지체 제조용의 4,4'-biphenol (BP, 97%), 4,4'-sulfonyldiphenol (SDP, 98%), 1,1,1-tris (4'-hydroxyphenyl) ethane (THPE, 99%), 1,2-dibromotetrafluoroethane (DBTFE, 99.5+%)과 dimethylacetamide (DMAc), potassium hydroxide(KOH, flakes, 90+%), chlorosulfonic acid (CSA, 99%), sodium hydroxide (NaOH, 99.99%), sodium chloride (NaCl, 99%)를 비롯한 나머지 시약들은 더 이상의 정제과정 없이 사용하였다.

## 2.2. 측정 장비

합성된 화합물과 공중합체의 구조분석을 위해서 핵자기공명(NMR, Nuclear magnetic resonance) 분광법 ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{19}\text{F-NMR}$ )과 적외선 흡수(IR, Infrared spectroscopy) 분광법을 사용하였다. NMR 분광법과 IR 분광법은 Bruker DRX-300 FT-NMR 분광계, Bio-Rad Digilab FTS-165 FT-IR 분광계를 각각 사용하였다. 제조된 공중합체의 분자량은 Waters 2,690겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)로 측정하였다.

## 2.3. 단량체의 합성

### 2.3.1. 4,4'-Sulfonyl-bis(2-bromotetrafluoroethoxy) biphenyl의 제조(화합물 1)

기계적 교반기(mechanical stirrer), 질소가스 주입구, 딥-스타크(dean-stark) 트랩 상부에 냉각기(condenser)가 장착된 1,000 mL의 사구플라스크에 DMSO 450 mL와 SDP (51.07 g, 0.2 mol), KOH (25.56 g, 0.41 mol)를 주입한 후 120°C에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응 후 toluene 150 mL를 추가하고 140°C에서 36시간 동안 공비 증류하여 페놀릭(phenolic) 출발물질과 KOH의 반응으로부터 생성된 물을 완전히 제거하였다. 반응 중 부반응을 생성하는 물을 완전히 제거한 후 dropping funnel을 이용하여 DBTFE (48.86 mL, 0.41 mol)를 천천히 주입하며 반응시켰다. 24시간 반응 후 반응물을 증류수에 붓고 ethyl acetate를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기상을  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 건조 후 실리카겔 컬럼을 통하여 분리 정제하였고, 80.02 g (0.132 mol)의 최종 생성물을 얻었다(수율 : 65.8%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.26~8.02 (various m, 8H, CH arom.),  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): -86.67 (s, 2F,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ ), -68.86 (s, 2F,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ ).

### 2.3.2. 4,4'-bis(2-bromotetrafluoroethoxy)biphenyl의 제조(화합물 2)

기계적 교반기, 질소가스 주입구, 딥-스타크 트랩 상부에 냉각기가 장착된 1,000 mL의 사구플라스크에 DMSO 450 mL와 BP (38.39 g, 0.2 mol), KOH (25.56 g, 0.41 mol)를 주입한 후 120°C에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응 후 toluene 150 mL를 추가하고 140°C에서 36시간 동안 공비 증류하여 페놀릭 출발물질과 KOH의 반응으로부터 생성된 물을 완전히 제거하였다. 반응 중 부반응을 생성하는 물을 완전히 제거한 후 dropping funnel을 이용하여 DBTFE (48.86 mL, 0.41 mol)를 천천히 주입하며 반응시켰다. 16시간 반응 후 반응물을 증류수에 붓고 ethyl acetate를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기상을  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 건조 후 실리카겔 컬럼을 통하여 분리 정제하였고, 55.08 g (0.101 mol)의 최종 생성물을 얻었다(수율 : 50.6%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.30~7.60 (various m, 8H, CH arom.),  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : -86.38 (s, 2F,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ ), -68.51 (s, 2F,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ ).

### 2.3.3. 4,4'-Sulfonyl-bis(trifluorovinyl)oxy)biphenyl의 제조(단량체 1)

질소가스 주입구와 냉각기가 장착된 500 mL의 삼구플라스크에 화합물 1 (60.8 g, 0.09 mol), Zn (17.65 g, 0.27 mol)를 주입한 후  $\text{CH}_3\text{CN}$  250 mL를 넣고 교반하면서 36시간 동안 환류시켰다. 반응물을 원심분리기를 이용하여 수차례 DCM으로 세척한 후 진공 건조하였다. 얻어진 유기상을 실리카겔 컬럼을 통하여 분리 정제하였고, 23.37 g (0.057 mol)의 최종 생성물을 얻었다(수율 : 63.3%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : 7.20~7.98 (various m, 8H, CH arom.),  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): -118.2 (1F, dd, *cis*- $\text{CF}=\text{CF}_2$ ), -124.9 (1F, dd, *trans*- $\text{CF}=\text{CF}_2$ ), -135.5 (1F, dd, *cis*- $\text{CF}=\text{CF}_2$ ).

### 2.3.4. 4,4'-bis(trifluorovinyl)oxy)biphenyl의 제조(단량체 2)

질소가스 주입구와 냉각기가 장착된 500 mL의 삼구플라스크에 화합물 2 (54.4 g, 0.1 mol), Zn (19.61 g, 0.3 mol)를 주입한 후  $\text{CH}_3\text{CN}$  250 mL를 넣고 교반하면서 30시간 동안 환류시켰다. 반응물을 원심분리기를 이용하여 수차례 DCM으로 세척한 후 진공 건조하였다. 얻어진 유기상을 실리카겔 컬럼을 통하여 분리 정

제하였고, 25.21 g (0.073 mol)의 최종 생성물을 얻었다 (수율 : 72.8%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : 7.16~7.55 (various m, 8H, CH arom.),  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): -120.0 (1F, dd, *cis*-CF=CF<sub>2</sub>), -126.9 (1F, dd, *trans*-CF=CF<sub>2</sub>), -134.7 (1F, dd, *cis*-CF=CF<sub>2</sub>).

#### 2.4. 양말단에 Trifluorovinyloxy기를 가지는 올리고머의 제조(Biphenyl계 올리고머)

순도 높게 정제한 monomer 2를 사용하여 100 mL의 schlenk 플라스크에 단량체 2 (10.00 g, 28.88 mmol), phenyl ether 30 mL를 주입한 후 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 용해 후에 Freeze-thaw방법을 이용하여 용해된 용액내부의 산소를 완전히 제거하였다. 반응기 내부를 아르곤으로 충전 시킨 후 200°C에서 15시간 동안 반응시켰다. 반응 후 methanol에 부어 용액 내의 공중합체를 침전시켰다. 세척 및 여과를 통하여 올리고머를 분리한 후 60°C에서 48시간 동안 진공 건조하였다(수율 : 95.4%). IR (KBr) : (961/cm, 1,820/cm), GPC (Mn : 7,775 Mw: 16,654).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : 7.14~7.55 (various m, CH arom.),  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : -128.4~-131.8, -120.0 (1F, dd, *cis*-CF=CF<sub>2</sub>), -126. (1F, dd, *trans*-CF=CF<sub>2</sub>), -134. (1F, dd, *cis*-CF=CF<sub>2</sub>).

#### 2.5. 분지체(Branching Agent)의 제조

##### 2.5.1. 1,1,1-Tris(4'-(2-bromotetrafluoroethoxy)phenyl)ethane의 제조(화합물 3)

500 mL의 플라스크에 45 wt% KOH수용액 100 mL를 넣고 THPE (61.27 g, 0.2 mol)를 천천히 주입한 후 2시간 동안 반응시켰다. 반응 후 진공 건조하여 페놀릭 출발물질의 potassium salt를 얻었다. 기계적 교반기, 질소가스 주입구, 딥-스탁 트랩 상부에 냉각기가 장착된 1000 mL의 사구플라스크에 DMSO 450 mL와 페놀릭 출발물질의 potassium salt, toluene 150 mL를 주입한 후 140°C에서 48시간 동안 공비 증류하여 수분을 완전히 제거하였다. 반응 중 부반응을 생성하는 물을 완전히 제거한 후 dropping funnel을 이용하여 DBTFE (78.66 mL, 0.66 mol)를 천천히 주입하며 반응시켰다. 16시간 반응 후 반응물을 증류수에 붓고 ethyl acetate를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기상을 MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 건조 후 실리카겔 컬럼을 통하여 분리 정제하였고, 77.14 g (0.091 mol)의 최종 생성물을 얻었다(수율 :

45.75%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : 7.08~7.17 (various m, 12H, CH arom.), 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>),  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : -86.00 (s, 2F, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br), -68.08 (s, 2F, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br).

##### 2.5.2. 1,1,1-Tris(4'-trifluorovinyloxyphenyl)ethane의 제조(분지체)

질소가스 주입구와 냉각기가 장착된 500 mL의 삼구 플라스크에 화합물 3 (67.45 g, 0.08 mol), Zn (23.53 g, 0.36 mol)를 CH<sub>3</sub>CN 300 mL에 넣고 교반하면서 30시간 동안 환류시켰다. 반응물을 원심분리기를 이용하여 수차례 DCM으로 세척한 후 진공 건조하였다. 얻어진 유기상을 실리카겔 컬럼을 통하여 분리 정제하였고, 33.9 g (0.062 mol)의 최종생성물을 얻었다(수율 : 77.56%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 6.99~7.09 (various m, 12H, CH arom.), 2.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>),  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): -120.1 (1F, dd, *cis*-CF=CF<sub>2</sub>), -126.9 (1F, dd, *trans*-CF=CF<sub>2</sub>), -134.3 (1F, dd, *cis*-CF=CF<sub>2</sub>).

#### 2.6. 분지형태 Poly(Arylene Ether Sulfone) 블록 공중합체의 제조(BBC-40Bx)

서로 다른 분지체 함량을 가지는 분지형태의 블록공중합체 BBC-40Bx (x : 분지체의 mol%)의 제조를 위해 biphenyl 올리고머, 단량체 1의 몰 비를 4 : 6으로 고정하고, 분지체의 함량을 0 mol%에서 2 mol%까지 조절하면서 제조하였다. BBC-40B2의 경우, 10 mL의 schlenk 플라스크에 biphenyl 올리고머(1.038 g, 3 mmol), 단량체 1 (1.845 g, 4.5 mmol), 분지체(0.0835 g, 0.153 mmol), phenyl ether 9 mL를 각각 주입한 후 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 용해 후에 Freeze-thaw방법을 이용하여 용해된 용액내부의 산소를 완전히 제거하였다. 반응기 내부를 아르곤으로 충전 시킨 후 225°C에서 72시간 동안 반응시켰다. 반응 후 methanol에 부어 혼합용액 내의 공중합체를 침전시켰다. 세척 및 여과를 통하여 분지형태의 공중합체를 분리한 후 100°C에서 24시간 동안 진공 건조하였다(수율 : 96.6%). IR (KBr) : hexafluorocyclobutane (961/cm),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : 7.02~7.93 (various m, CH arom.), 2.08 (s, CH<sub>3</sub>)  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : -126.7~-133.8.

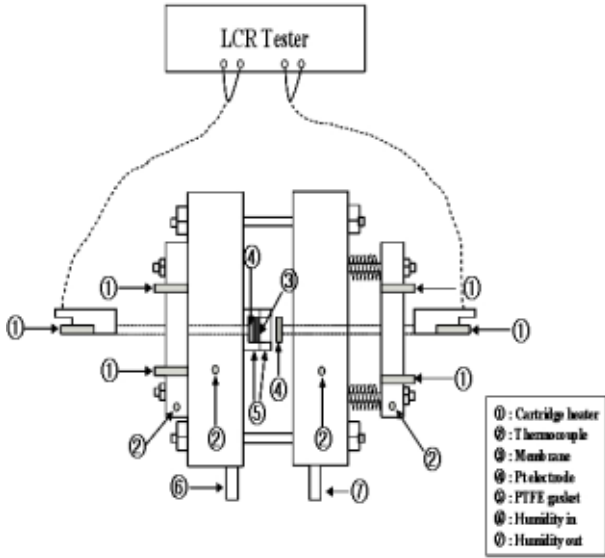


Fig. 1. Schematic illustration of ion conductivity measuring equipment.

2.7. 설폰화 반응 및 막 제조(SBBC-40Bx)

합성된 고분자의 설폰화 반응은 CSA를 이용하였으며, biphenyl 단량체 반복단위당 첨가되는 CSA의 농도를 과량(biphenyl unit 물 비의 24배)으로 고정하여 실시하였다. SBBC-40B2를 예로 들면, 질소 분위기 하에서 삼구플라스크에 DCM 190 mL와 BBC-40B2 2.5 g (biphenyl unit 2.6 mmol)을 각각 정량 주입한 후 완전히 용해될 때까지 교반한 다음 DCM 60 mL와 CSA (4.15 mL, 62.3 mmol) 혼합용액을 dropping funnel을 이용하여 1시간 동안 적하시켰다. 반응 동안 온도는 상온을 유지하고 강하게 교반하였다. 48시간 동안 반응 후 pH가 7이 될 때까지 DCM과 증류수로 수차례 세척하였다. 이렇게 제조된 분지형태의 설폰화된 공중합체를 120°C 진공오븐에서 24시간 동안 진공 건조하여 잔량의 용매와 물을 완전히 제거하였다. 설폰화된 공중합체를 약 10 wt% 비율로 DMAc에 용해시킨 후 유리판에 붓고 캐스팅(casting)하였다. 핀홀(pinhole)현상을 방지하기 위해 초기 12시간 동안 온도를 50°C로 유지하여 용매의 증발속도를 최소화 하였으며, 120°C에서 24시간 동안 진공 건조하여 막을 제조하였다.

2.8. 분석 및 평가

2.8.1. 흡수율(Water Uptake)의 측정

완전히 건조된 설폰화 고분자막의 무게( $W_{dry}$ )를 측정 한 후 증류수에 24시간 동안 침지시키고 꺼내어 막의

표면에 부착된 물을 제거한 뒤 무게( $W_{wet}$ )를 측정하여 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{흡수율(Water uptake)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

2.8.2. 이온교환용량(IEC)의 측정

제조된 고분자막의 IEC측정은 Fisher의 적정법을 이용하였다[35]. 설폰화 고분자의 건조된 막 무게를 측정 한 후, 1.0 M HCl수용액에 15시간 동안 담가 설폰산기를  $-SO_3H$  형태로 완전히 치환시킨 후 걸러진 물의 pH가 7이 될 때까지 증류수로 충분히 세척하였다. 2.0 M NaCl수용액에 15시간 담가  $-SO_3H$ 를  $-SO_3Na^+$ 형태로 치환시킨 후 0.1 M NaOH용액을 이용하여 적정하였다.

$$\text{이온교환능력(IEC)} = \frac{\Delta V_{NaOH} C_{NaOH}}{W_s} (\text{mmol/g})$$

여기에서  $W_s$ 는 건조된 막의 무게,  $\Delta V_{NaOH}$ 는 소모된 NaOH의 양,  $C_{NaOH}$ 는 적정에 사용된 NaOH용액의 몰 농도를 각각 나타낸다.

2.9.3. 이온전도도(Ion Conductivity)의 측정

24시간 동안 증류수에 팽윤시킨 고분자 전해질막을 이온전도도 측정 셀(Fig. 1)에 고정하였다. 이온전도도 측정용 셀을 온도와 습도조절이 가능한 챔버 내에 위치시킨 후 LCR tester(Reactance Capacitor Resistor Tester, Hioki 3532-50)를 이용하여 전압 1 V, 1,000 Hz~5 MHz의 주파수 범위에서 막의 저항을 측정하였다. 이온 전도도는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} (S/cm)$$

여기에서 R은 막의 저항, l은 전극사이의 거리(cm), S는 유효 막면적( $cm^2$ )을 각각 나타낸다.

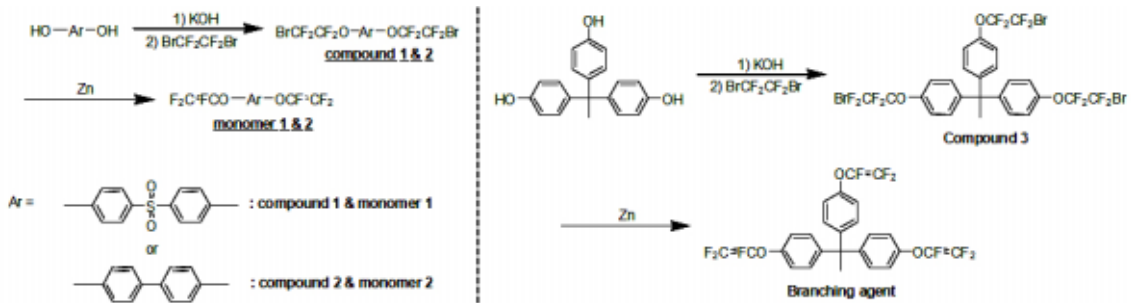
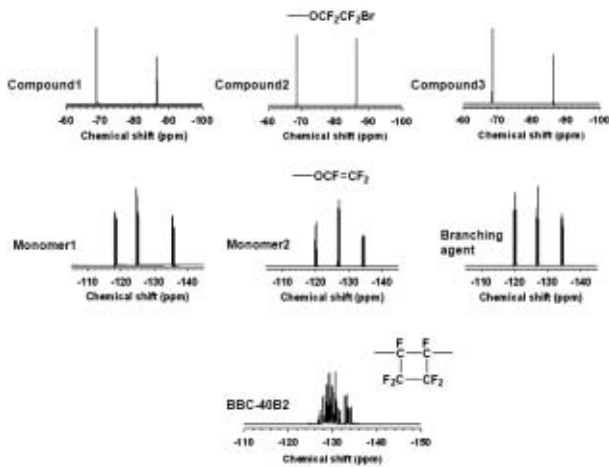
3. 결과 및 토론

3.1. 분지형태 블록공중합체(BBC-40Bx)의 제조

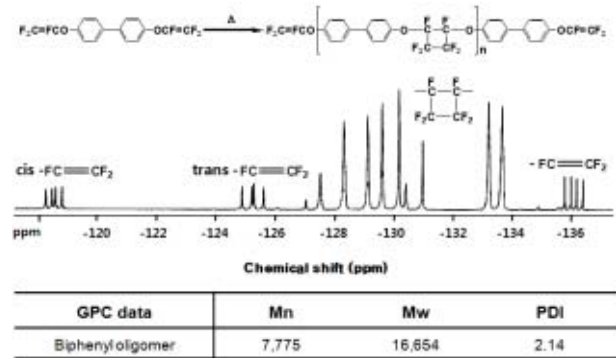
단량체 1, 단량체 2 그리고 분지체는 기존의 제조방법[36,37]을 참조하여 플루오로알킬화 반응과 Zn 매개

**Table 1.** GPC Data of Non-sulfonated BBC-40Bx Membranes

Samples	Monomer ratio (mol%)			Mn	Mw	PDI <sup>a</sup>
	Monomer1	Oligomer	Branching agent			
BBC-40B0	60	40	-	22,200	79,400	3.58
BBC-40B1	60	40	1	33,500	167,900	5.00
BBC-40B2	60	40	2	29,000	272,000	9.37

<sup>a</sup>PDI (polydispersity index).**Fig. 2.** Synthetic procedures of compounds, monomers and branching agent for the preparation of branched block ionomers.**Fig. 3.** <sup>19</sup>F-NMR spectra of compounds, monomers, branching agent and BBC-40B2.

성 제거반응을 통하여 합성되었으며, 합성과정을 Fig. 2에 개략적으로 나타내었다. 단량체와 분지체를 합성하는 플루오로알킬화 반응과 Zn 매개성 제거반응은 반응기 내에 존재하는 수분이나 알콜류에 의해 부반응이 생성된다. 이러한 부반응은 낮은 반응수율, 정제과정의 복잡성을 야기함으로써 합성과정 중 수분 및 알콜류의 제거가 매우 중요하다. 반응에 사용된 화합물, 단량체, 분지체의 구조분석은 <sup>19</sup>F-NMR 분석을 통하여 확인하였으며, Fig. 3에 나타내었다. 올리고머는 단량체2가 사용되

**Fig. 4.** Analysis of biphenyl oligomer.

어 중부가형태의 열중합으로 합성되었으며, 양말단의 이중결합작용기 활성여부를 <sup>19</sup>F-NMR 분석을 통하여 확인하였고 GPC분석을 통하여 분자량을 확인하였다 (Fig. 4). Fig. 3와 Fig. 4에 나타난 바와 같이 화합물의 특성 피크인 -68 (s, 2F, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br), -86 (s, 2F, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br) ppm과 이중결합 특성 피크인 -120 (1F, dd, cis-CF=CF<sub>2</sub>), -126 (1F, dd, trans-CF=CF<sub>2</sub>), -134 (1F, dd, -CF=CF<sub>2</sub>) ppm, PFCB의 피크인 -127.9~-133.4 ppm의 생성으로 보아 화합물, 단량체, 분지체, 올리고머가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

본 실험에 앞서 biphenyl계 올리고머, 단량체1의 몰비를 조절한 블록공중합체를 제조하여 특성을 분석하

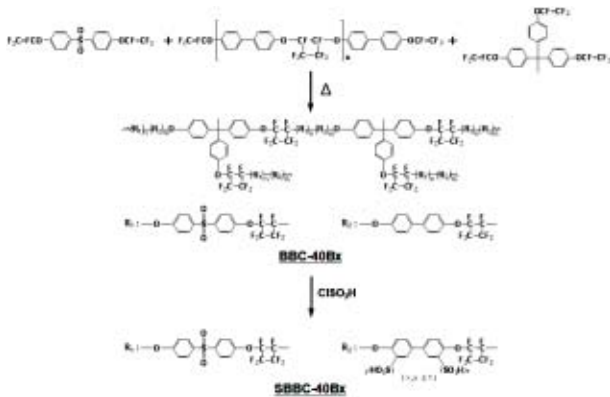


Fig. 5. Chemical structure of SBBC-40Bx.

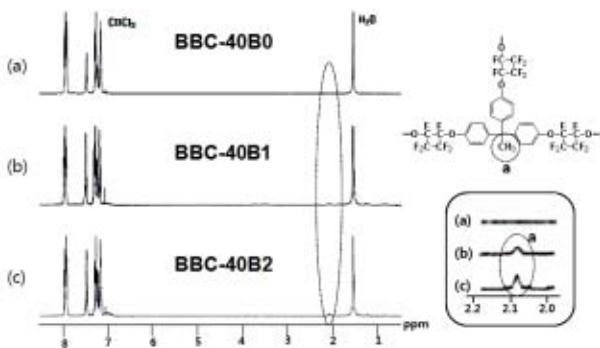


Fig. 6. <sup>1</sup>H-NMR spectra of BBC-40Bx.

였다[23]. 함수율, IEC, 이온전도도와 같은 특성을 종합해 본 결과, biphenyl unit의 함량이 40%일 때 가장 뛰어난 성능을 나타내었다.

따라서 본 실험에서는 분지체의 함량에 따른 특성을 보기 위하여 biphenyl올리고머와 단량체 1의 몰 비를 4 : 6으로 고정하고, 분지체의 몰 비를 0 mol%에서 2 mol%까지 늘려가면서 분지형태의 공중합체(BBC-40Bx)를 제조하였으며, Fig. 5에 개략적으로 나타내었다. 합성된 공중합체의 <sup>19</sup>F-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR 분석결과를 Figs. 3, 6, 7에 각각 나타내었다. 제조된 BBC-40Bx의 <sup>19</sup>F-NMR 분석 결과, 단량체가 가지고 있는 trifluorovinylxy기의 이중결합 특성 피크인 -120, -126, -134 ppm의 피크가 사라지고, PFCB기의 특성 피크인 -127.9~-133.4의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 또한 FT-IR 분석결과 trifluorovinylxy기의 특정 흡수 피크인 1834 cm<sup>-1</sup>의 피크가 사라지고, PFCB기의 961 cm<sup>-1</sup>의 피크가 생성되는 것을 확인할 수 있었다 [31]. <sup>1</sup>H-NMR 분석결과, 분지체의 methyl 특성피크

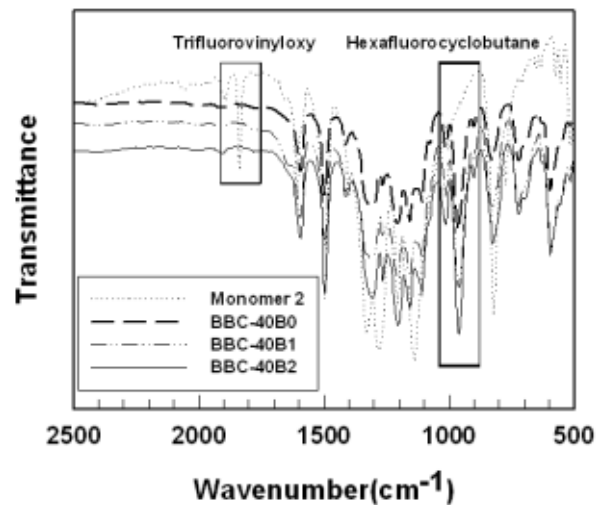


Fig. 7. FT-IR spectra of monomer 2, BBC-40Bx.

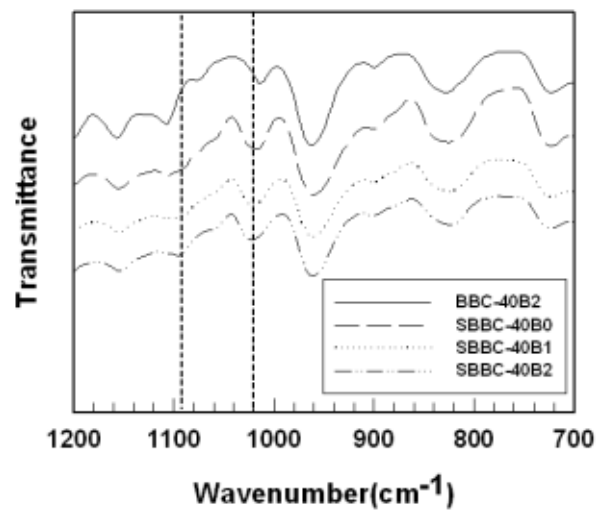


Fig. 8. FT-IR spectra of BBC-40B2, SBBC-40Bx.

(2.08 ppm)가 나타나며 분지체의 함량이 증가함에 따라 methyl 특성피크의 적분 값이 증가함을 확인할 수 있었다(Fig. 6). 이와 같이 <sup>19</sup>F-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR결과를 분석하여 다양한 분지체 함량(0~2 mol%)을 가지는 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

BBC-40Bx의 가교반응(crosslinking)으로의 진행 여부를 확인하기 위해 tetrahydrofuran (THF)에 대한 용해도(solubility)를 측정하였으며, BBC-40Bx의 분자량과 분지화된 정도를 보다 객관적으로 확인하기 위해 GPC 분석을 수행하였다. BBC-40B0에서 BBC-40B2의 경우 용매인 THF에 용해되었지만 BBC-40B3의 경우 THF에 녹지 않고 팽윤(swelling)되는 것으로 보아 분지체의 함

**Table 2.** Electrochemical Properties of SBBC-40Bx and Nafion<sup>®</sup>-115 Membranes

Samples	IEC (mmol/g)	Calculated IEC at DS 100% (mmol/g)	Water uptake (wt%)
SBBC-40B0	1.47	1.78	25.9
SBBC-40B1	1.53	1.82	27.6
SBBC-40B2	1.71	1.85	35.1
Nafion <sup>®</sup> -115	1.02	-	12.9
10K-10K BPSH100-BP50 <sup>a</sup>	1.38	1.57	68
SPIII-2.16/PVDF5 <sup>a</sup>	1.74	2.16	58.5

<sup>a</sup>Data obtained from refs. 38 and 39.

량이 3 mol%일 때 가교가 진행됨을 확인하였다.

THF에 용해되는 SBBC-40Bx를 GPC로 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. GPC 분석결과, 분지체 함량이 증가함에 따라 수평균분자량(Mn)의 변화는 크지 않지만 무게평균분자량(Mw)이 크게 증가하였으며, 이에 따라 다분산 지수(PDI, polydispersity index)값이 증가하였다. PDI값 증가의 이유는 분지체가 도입됨으로써 선형고분자일 때 보다 결합하는 단량체들의 경우의 수가 증가하여 분자량의 크기가 다양해졌기 때문이다.

설펀화 반응은 분지형태 고분자를 DCM에 용해시킨 후 CSA를 상온에서 적하할때기를 사용하여 천천히 첨가하여 진행되었다. 상온에서 설펀화되는 biphenyl계 단량체 몰 비당, CSA를 24배의 몰 비로 과량 사용하여 biphenyl계 단량체에 선택적으로 후설펀화 시켰다. 분지형태의 고분자에 설펀산기가 도입됨에 따라 고분자의 친수성이 증가하여 DCM으로부터 석출되는 것과 Fig. 8의 FT-IR에 나타난 1,020 cm<sup>-1</sup>와 1095 cm<sup>-1</sup>의 설펀산기 흡수 피크로 보아 SBBC-40Bx에 설펀산기가 성공적으로 도입되었음을 확인할 수 있었다[36].

### 3.2. 분지형태 고분자 전해질막의 특성 평가

분지체의 함량을 조절한 SBBC-40Bx의 IEC, 100% 설펀화시 IEC, 함수율 측정결과를 Table 2에 나타내었다. SBBC-40B0과 분지형태의 고분자 전해질 막(SBBC-40B1,2)의 설펀화도, 함수율, 전기화학적 특성을 해석하는데 가장 중요한 IEC값은 분지체의 함량이 증가함에 따라 IEC값이 1.47에서 1.71 mmol/g로 이론치에 비해 약간 낮은 값이지만 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 분지체의 함량이 증가함에 따라 가지화됨으로써 고분자 내 자유부피가 크게 증가함은 물론, DCM에 대한 용해도가 증가하여 설펀화 되었을 때 선형(linear)의 고분자보다 석출되는 정도가 개선되어, 결과적으로 CSA

의 접근이 보다 용이하게 되어 설펀화도와 IEC값이 증가한 것으로 사료된다.

SBBC-40Bx 전해질 막은 Table 2에 나타낸 바와 같이 100% 설펀화 반응이 진행되었을 때의 80% 내외의 IEC값을 가진다. 100%의 설펀산기를 도입하기 위해 충분한 시간(60, 72시간) 동안 설펀화 반응을 진행하였지만, 48시간의 설펀화 반응시와 유사한 IEC값을 가짐을 확인하였다. 이와 같은 결과는 설펀산기가 고분자사슬에 도입됨에 따라 용매인 DCM으로부터 석출되어 일정 시간(48시간) 이상 반응시킬지라도 설펀화 반응은 더 이상 진행되지 않는 것으로 생각된다. 또한 분지체를 후설펀화 시킨 후 MASS 분석을 한 결과, 설펀산기가 도입되어 분자량이 증가하는 것을 확인하였고 분지체가 후설펀화 되는 것을 확인하였다.

100% 설펀화 반응이 진행되었을 때의 IEC값 계산은 Fisher의 적정법[35] (SO<sub>3</sub>H에 과량의 NaCl을 넣어 SO<sub>3</sub>Na와 HCl로 치환시킨 후 NaOH로 적정하여 SO<sub>3</sub>H의 도입도를 알아보는 방법)을 이용하여 계산하였다. SBBC-40B2의 경우 설펀산기가 biphenyl 그룹과 분지체에 전부 설펀화 되면 SBBC-40B2 1 g에는 sulfonyl 그룹 0.530 g (1.292 mmol, 58.8%), biphenyl 그룹 0.436 g (0.861 mmol, 39.2%), 분지체 0.034 g (0.043 mmol, 2%)을 포함하게 된다. Fisher의 적정법을 사용하여 SBBC-40B2 1 g을 NaOH로 적정시, biphenyl 그룹은 2 당량, 분지체는 3당량이므로(0.861 mmol × 2) + (0.043 mmol × 3) = 1.851 mmol이 사용된다. 즉, SBBC-40B2의 100% 설펀화 반응시 IEC값은 1.85 mmol/g이 된다.

제조된 SBBC-40Bx의 함수율은 막의 건조상태와 수화상태의 무게변화를 측정함에 의해 평가되며 Table 2에 그 결과를 나타내었다. Fig. 9에 제조된 SBBC-40Bx 고분자 전해질 막의 IEC에 따른 함수율의 변화를 나타내었고, 분지체의 함량이 증가함에 따라 함수율이 25.9



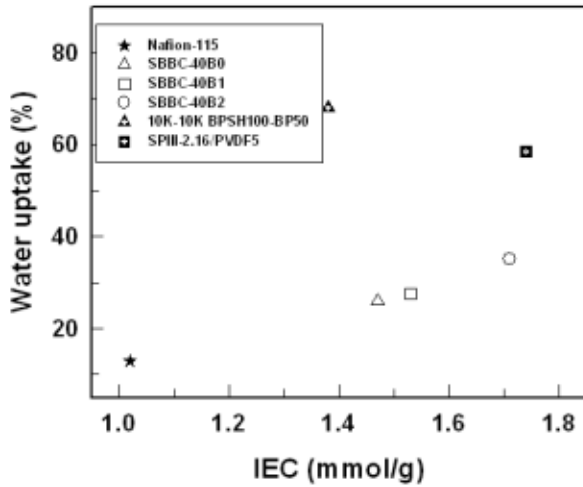


Fig. 9. Water uptake of Nafion<sup>®</sup>-115, SBBC-40Bx, 10K-10K BPSH100-BP50 and SPIII-2.16/PVDF5 as a function of IEC.

에서 35.1 wt%로 약간 증가하는 경향을 보여주었다. 흡수를 증가의 이유는 고분자 전해질 막에 도입된 친수성(hydrophilic)인 설펜산기가 증가했기 때문이다.

또한 고분자의 주쇄에 PFCB와 같은 불소그룹을 도입한 부분불소계 블록고분자 전해질 막인 SBBC-40Bx를 Badami, Erdogan 등이 보고한 탄화수소계 블록고분자 전해질 막과 비교하였다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 탄화수소계인 10K-10K BPSH100-BP50 (1.38 mmol/g), SPIII-2.16/PVDF10 (1.62 mmol/g) 전해질 막과 비교했을 때 유사한 IEC값에서 BPSH100-BP50, SPIII-2.16/PVDF10보다 아주 낮은 흡수율을 나타내었다[38,39].

SBBC-40Bx, Nafion<sup>®</sup>-115의 이온전도도 측정은 LCR tester를 이용하여 100% 가습조건에서 온도에 따른 이온전도도 변화를 측정하였으며, 그 측정결과를 Fig. 10에 나타내었다. 예상한 바와 같이 SBBC-40B0에서 SBBC-40B2까지 모든 온도범위(40~80°C)에서 온도가 증가함에 따라 이온전도도가 증가하는 경향을 보였다. 전체적으로 제조된 막은 상용화 막인 Nafion<sup>®</sup>-115에 비하여 약간 낮은 이온전도도 값을 보였다. 예상한 바와 같이 SBBC-40Bx막은 분지체의 농도가 0 mol%에서 2 mol%로 점차 증가함에 따라 이온전도도가 0.078 S/cm (80°C at RH 100%)에서 0.087 S/cm로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 제조된 막이 분지화에 따른 구조적 이점을 바탕으로 이온교환막으로써의 성능이 증가하는 것을 보여준다.

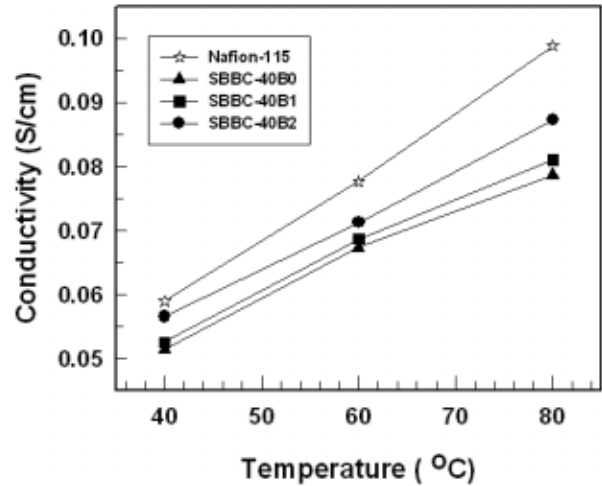


Fig. 10. Proton conductivity of SBBC-40Bx and Nafion<sup>®</sup>-115 as a function of temperature at RH 100%.

그중 SBBC-40B2 막의 경우 가장 높은 0.087 S/cm (80°C at RH 100%)의 이온전도도 값을 보여 연료전지 대체막으로써의 큰 가능성을 보여주었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 연료전지를 위한 분지체 함량이 조절된 부분불소계 Sulfonated poly(arylene ether sulfone) 이오노머 블록공중합체막의 합성 및 특성에 관해 실험하였다. 분지형태의 부분불소계 블록고분자 제조를 위해 세 개의 말단에 trifluorovinylxy기를 가지는 분지체를 합성하였고, biphenyl계 올리고머 및 sulfonyl계 단량체를 합성하였다. 분지체의 함량에 따른 막물성의 변화를 알아보기 위해 biphenyl계 올리고머, sulfonyl계 단량체의 몰 비를 4 : 6으로 고정하고 분지체 함량을 0에서 2 mol%로 늘려가며, 분지형태의 부분불소계 블록공중합체막을 제조하였다. 제조된 분지형태의 중합체들은 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>19</sup>F-NMR 및 FT-IR분석을 통하여 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

본 연구에서 제조된 SBBC-40Bx 중 분지체 함량이 3 mol%인 경우 가교화로 인해 용매 성형법으로 막을 제조할 수 없었다. 따라서 분지체 함량이 0~2 mol%인 전해질 막(SBBC-40Bx)을 제조하여 IEC, 흡수율, 이온전도도 등을 측정하였다. SBBC-40Bx는 분지체의 함량이 0 mol%에서 2 mol%로 증가함에 따라 IEC값이 1.47 mmol/g에서 1.71 mmol/g으로 증가하였고, 25.9~

35.1 wt%의 함수율과 0.078~0.087 S/cm (80°C at RH 100%)의 이온전도도를 각각 나타내었다. 분지체의 함량이 증가할수록 이온전도도가 증가하였고, 이를 바탕으로 분지체의 함량을 조절하여 설폰화도 및 이온전도도 조절에 사용가능함을 확인하였다.

또한 부분불소계 블록고분자인 SBBC-40Bx막은 탄화수소계 블록고분자와 비교해 보았을 때, 비슷한 IEC 값에서 더 낮은 함수율을 보여 주었다. 이와 같은 결과는 PFCB를 포함하여 낮은 함수율을 가지고, 분지체를 포함하여 높은 이온 전도도를 가지는 SBBC-40Bx막이 연료전지의 대체막으로 높은 적용가능성을 가지고 있음을 보여준다.

## 감 사

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환으로 진행되고 있는 고분자 전해질 연료전지용 탄화수소계 MEA 설계 및 제조 기술 개발(2008-N-FC12-J-01-2-100)과제의 지원 아래 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho, and T. H. Lee, "Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes", *Electrochimica Acta*, **43**, 3693 (1998).
2. R. K. Ahluwalia, X. Wang, A. Rousseau, and R. Kumar, "Fuel economy of hydrogen fuel cell vehicles", *J. Power Sources*, **130**, 192 (2004).
3. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, "Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)", *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
4. K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001).
5. O. Savadogo, "Emerging membrane for electrochemical system: (I) solide polymer electrolyte membranes for fuel cell systems", *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, **1**, 47 (1998).
6. L. Li and Y. Wang, "Sulfonated polyethersulfone Cardo membranes for direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **246**, 167 (2005).
7. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
8. Y. Yang, Z. Shi, and S. Holdcroft, "Synthesis of sulfonated polysulfone-block-PVDF copolymers: enhancement of proton conductivity in low ion exchange capacity membranes", *Macromolecules*, **37**, 1678 (2004).
9. D. S. Kim, H. B. Park, and Y. M. Lee, "Synthesis of sulfonated poly(imidoaryl ether sulfone) membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5620 (2005).
10. K. S. Yoon, J. H. Choi, J. K. Choi, S. K. Hong, Y. T. Hong, and H. S. Byun, "Fabrication and Characteristics of Partially Covalent-crosslinked Poly(arylene ether sulfone)s Use in a Fuel Cell", *Membrane Journal*, **18**, 274, (2008).
11. M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers", *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
12. M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, and Y. Lu, "Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **234**, 75 (2004).
13. P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, "Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **229**, 95 (2004).
14. K. Miyatake, H. Zhou, T. Matsuo, H. Uchida, and M. Watanabe, "Proton conductive polyimide electrolytes containing trifluoromethyl groups: synthesis, properties, and DMFC performance", *Macromole-*

- cules*, **37**, 4961 (2004).
15. C. Geniesa, R. Merciera, B. Silliona, N. Corneth, G. Gebelb, and M. Pineric, "Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes", *Polymer*, **42**, 359 (2001).
  16. H. Ghassemi, J. E. McGrath, and T. A. Zawodzinski Jr., "Multiblock sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s for a proton exchange membrane fuel cell", *Polymer*, **47**, 4132 (2006).
  17. M. Sankir, Y. S. Kim, B. S. Pivovar, and J. E. McGrath, "Proton exchange membrane for DMFC and H<sub>2</sub>/air fuel cells: Synthesis and characterization of partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether benzonitrile) copolymers", *J. Membr. Sci.*, **299**, 8 (2007).
  18. N. Y. Arnett, W. L. Harrison, A. S. Badami, A. Roy, O. Lane, F. Cromer, L. Dong, and J. E. McGrath, "Hydrocarbon and partially fluorinated sulfonated copolymer blends as functional membranes for proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, **172**, 20 (2007).
  19. Y. Li, A. Roy, A. S. Badami, M. Hill, J. Yang, S. Dunn, and J. E. McGrath, "Synthesis and characterization of partially fluorinated hydrophobic-hydrophilic multiblock copolymers containing sulfonate groups for proton exchange membrane", *J. Power Sources*, **172**, 30 (2007).
  20. K. B. Wiles, C. M. de Diego, J. de Abajo, and J. E. McGrath, "Directly copolymerized partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers for PEM fuel cell systems: Synthesis, fabrication and characterization of membranes and membrane-electrode assemblies for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **294**, 22 (2007).
  21. B. J. Chang, D. J. Kim, J. H. Kim, S. B. Lee, and H. J. Joo, "Sulfonated poly(fluorene-co-sulfone) ether membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **325**, 989 (2008).
  22. J. W. Park, B. J. Chang, J. H. Kim, and Y. T. Lee, "Preparation and characteristics of partially fluorinated-sulfonated poly(biphenylene-co-sulfone) ether membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell" *Polymer (Korea)*, **34**, 137 (2010).
  23. M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and Y. T. Lee, "Sulfonated perfluorocyclobutyl biphenylene polymer electrolyte membrane for fuel cell", *Membrane Journal*, **15**, 355, (2005).
  24. N. Takimoto, S. Takamuki, M. Abe, A. Ohira, H. S. Lee, and J. E. McGrath, "Conductive area ratio of multiblock copolymer electrolyte membranes evaluated by e-AFM and its impact on fuel cell performance", *J. Power Sources*, **194**, 662 (2009).
  25. A. Roy, H. S. Lee, and J. E. McGrath, "Hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers based on poly(arylene ether sulfone)s as novel proton exchange membranes", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Chem.*, **49**, 5037, (2008).
  26. L. E. Karlsson and P. Jannasch, "Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: sulfoalkylated polysulfones", *J. Membr. Sci.*, **230**, 61 (2004).
  27. T. B. Norsten, M. D. Guiver, J. Murphy, T. Astill, T. Navessin, S. Holdcroft, B. L. Frankamp, V. M. Rotello, and J. Ding, "Highly fluorinated comb-shaped copolymers as proton exchange membranes (PEMs): Improving PEM properties through rational design", *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1814 (2006).
  28. Z. Li, J. Ding, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, "A novel bisphenol monomer with grafting capability and the resulting poly(arylene ether sulfone)s", *Macromolecules*, **39**, 6990 (2006).
  29. S. Matsumura, A. R. Hlil, N. Du, C. Lepiller, J. Gaudet, D. Guay, Z. Shi, S. Holdcroft, and A. S. Hay, "Ionomers for proton exchange membrane fuel cells with sulfonic acid groups on the end-groups: Novel branched poly(ether-ketone)s with 3,6-ditryl-9H-carbazole end-groups", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 3860 (2008).
  30. S. Matsumura, A. R. Hlil, C. Lepiller, J. Gaudet, D. Guay, Z. Shi, S. Holdcroft, and A. S. Hay, "Ionomers for proton exchange membrane fuel cells with sulfonic acid groups on the end-groups: Novel branched poly(ether-ketone)s", *Macromole-*

- cules*, **41**, 281 (2008).
31. H. S. Park, D. W. Seo, S. W. Choi, Y. G. Jeong, J. H. Lee, D. I. Kim, and W. G. Kim, "Preparation and characterization of branched and linear sulfonated poly(ether ketone sulfone) proton exchange membranes for fuel cell applications", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1792 (2008).
  32. J. K. Koh, J. K. Choi, J. T. Park, J. H. Goh, and J. H. Kim, "Preparation and Characterization of Proton Conducting Crosslinked Membranes Based On Poly(vinyl chloride) Graft Copolymer", *Membrane Journal*, **18**, 261 (2008).
  33. D. W. Smith Jr., D. A. Babb, H. V. Shah, A. Hoeglund, R. Traiphol, D. Perahia, H. W. Boone, C. Langhoff, and M. Radler, "Perfluorocyclobutane (PFCB) polyaryl ethers: versatile coatings materials", *J. Fluorine Chem.*, **104**, 109 (2000).
  34. S. Wong, H. Ma, A. K. Y. Jen, R. Barto, and C. W. Frank, "Highly fluorinated trifluorovinyl aryl ether monomers and perfluorocyclobutane aromatic ether polymers for optical waveguide applications", *Macromolecules*, **36**, 8001 (2003).
  35. X. Shang, S. Tian, L. Kong, and Y. Meng, "Synthesis and characterization of sulfonated fluorene-containing poly(arylene ether ketone) for proton exchange membrane", *J. Membr. Sci.*, **266**, 94 (2005).
  36. D. A. Babb, B. R. Ezzell, K. S. Clement, W. F. Richey, and A. P. Kennedy, "Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3465 (1995).
  37. A. P. Kennedy, D. A. Babb, J. N. Bremmer, and A. J. Pasztor Jr., "Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers. II. thermal/oxidative stability and decomposition of a thermoset polymer", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1859 (1995).
  38. A. S. Badami, O. Lane, H. S. Lee, A. Roy, and J. E. McGrath, "Fundamental investigations of the effect of the linkage group on the behavior of hydrophilic-hydrophobic poly(arylene ether sulfone) multiblock copolymers for proton exchange membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **333**, 1 (2009).
  39. T. Erdogan, E. E. Unveren, T. Y. Inan, and B. Birkan, "Well-defined block copolymer ionomers and their blend membranes for proton exchange membrane fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **344**, 172, (2009).