



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년05월12일  
 (11) 등록번호 10-1392829  
 (24) 등록일자 2014년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01D 71/62 (2006.01) B01D 71/24 (2006.01)  
 B01D 53/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0019091  
 (22) 출원일자 2012년02월24일  
 심사청구일자 2012년02월24일  
 (65) 공개번호 10-2013-0097441  
 (43) 공개일자 2013년09월03일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 Santosh C. Kumbharkar 외 2인, Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture, Journal of Membrane Science Volume 286, 2006.12.15., pp 161~169\*  
 US20080241627 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국과학기술연구원  
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)  
 (72) 발명자  
 김형준  
 경기 수원시 영통구 태장로71번길 19, 201동 903호 (망포동, 동수원엘지빌리지2차)  
 함형철  
 서울 성북구 화랑로14길 5, 독신료 (하월곡동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **폴리벤즈이미다졸계 분리막**

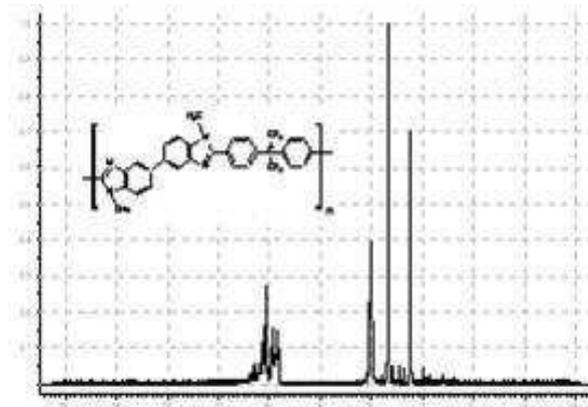
**(57) 요약**

본 발명은 산소 또는 질소 투과도가 향상된 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 제공하고자 출발물질인 3, 3'-디아미노벤지딘(3, 3'-diaminobenzidine)과 반응하는 디카르복실산 단량체로서 4, 4'-(헥사플루오로-이소프로필리덴)비스(벤조산)[4, 4'-(hexafluoro-isopropylidene) bis(benzoic acid)]을 사용함으로써 폴리벤즈이미다졸을 제조한 후, 용액 캐스팅법에 의하여 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 얻었다.

또한, 산소 또는 질소 투과도가 더욱 향상된 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 제공하고자 폴리벤즈이미다졸의 N-H 수소를 메틸기, 네오펜틸기 또는 벤질기 중에서 선택된 어느 하나의 것으로 치환하여 개질된 폴리벤즈이미다졸을 제조한 후, 용액 캐스팅법에 의하여 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 얻었다.

본 발명으로부터 종래의 폴리벤즈이미다졸에 비하여 기체투과도, 그 중에서도 산소 또는 질소 투과도가 현저하게 향상된 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 제공할 수 있다.

**대표도** - 도2a



(72) 발명자

**윤창원**

서울특별시 용산구 원효로1가 121번지

**최대기**

서울 강남구 영동대로128길 5, 101동 305호 (삼성동, 청구아파트)

**황승준**

서울 송파구 올림픽로 435, 229동 2501호 (신천동, 파크리오아파트)

**김용민**

서울 강동구 양재대로 1340, 305동 304호 (둔촌동, 주공아파트)

**남석우**

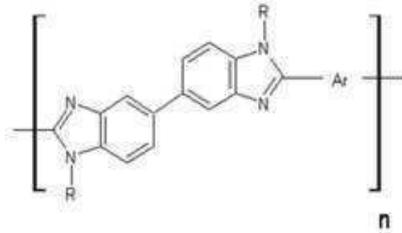
서울 동대문구 이문로12길 3-10, 104동 1604호 (이문동, 삼성래미안2차아파트)

**특허청구의 범위**

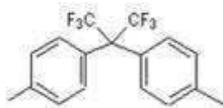
**청구항 1**

하기 [화학식 I]로 표시되는 반복단위를 갖는 기체투과용 폴리벤즈이미다졸계 분리막으로서,

[화학식 I]



상기 [화학식 I]에서,



상기 Ar은 이고,

상기 R은 메틸기인 것을 특징으로 하는 기체투과용 폴리벤즈이미다졸계 분리막.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 기체투과용 폴리벤즈이미다졸계 분리막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 종래 폴리벤즈이미다졸의 낮은 기체투과도를 향상시켜 기체분리막으로 사용할 수 있도록 기체투과도, 그 중에서도 산소 또는 질소 투과도가 향상된 폴리벤즈이미다졸계 분리막에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 기체분리를 위한 고분자막의 이용은 혁신적인 설계와 공정개발로 생산비용의 절감뿐만 아니라 장비의 부피감소, 에너지 이용의 효율성, 부산물의 재회수 용이성 측면에서 중요성이 부각되어 빠르게 성장하고 있다. 더욱이 여러 고분자 소재 중 고온고압에서도 화학적, 기계적으로 안정한 것들이 새롭게 연구 개발되고 있다.

[0003] 이들 중에서 대표적으로 폴리벤조티아졸(polybenzothiazole), 폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazole) 및 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole : PBI) 등이 있으며, 이러한 고분자들은 이산화탄소 포집공정 또는 혼합기체로부터의 수소분리 등에 기체분리막 소재로 검토되고 있다.

[0004] 특히 폴리벤즈이미다졸 계열의 고분자는 다른 방향족 고분자에 비해 높은 밀도 (1.34 g/cm<sup>3</sup>)를 갖고(폴리카보네이트: 1.2 g/cm<sup>3</sup>, 폴리술폰: 1.24 g/cm<sup>3</sup>, 폴리아릴레이트: 1.212 g/cm<sup>3</sup>), 500 °C 이상의 열분해온도를 보이며, 400 °C 이상의 유리전이온도를 나타내는 것으로 알려져 있다. 이러한 PBI의 열적, 화학적, 물리적 안정성에 의

해 최근 기체 분리막 시장에서 새롭게 각광을 받고 있다.

[0005] 더구나 On Board Inert Gas Generation System (OBIGGS)에 사용되는 고분자는 항공기 엔진 공기 온도인 최소 90 °C 이상에서 내열성이 요구되며, 항공기의 연료탱크 내에 불활성 기체인 질소에 대한 산소 투과도 및 선택도가 우수해야 하므로 이 분야에서 적합한 재료로 활용할 수 있으리라 기대된다.

[0006] 한편, 종래의 폴리벤즈이미다졸은 우수한 내열성에도 불구하고 조밀한 chain packing에 의해 낮은 기체투과도를 보임으로써 기체분리막에 사용이 제한적이었는데, 이는 고분자사슬에 존재하는 이미다졸 고리의 수소분자에 의해 사슬간의 수소결합이 일어나고, 이로 인해 고분자구조는 견고해져 chain packing이 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서 일부 연구자들은 chain packing을 저해하고 사슬의 회전운동을 감소시키는 노력을 하고 있으며, 고분자 사슬간의 자유 부피(free volume)를 증가시켜 기체투과도를 향상시키기 위해 고분자 주쇄의 개질과 작용기 치환법을 연구해왔다.

[0007] 한편, 폴리벤즈이미다졸의 개질은 공중합(Brock T et al., Polymer 32, 1991)과 블록 공중합(Gordon B et al., J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem 26, 1988)에 의해 실험된 바도 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 따라서 본 발명에서는 종래 폴리벤즈이미다졸의 낮은 기체투과도를 향상시켜 기체분리막으로 사용할 수 있도록 기체투과도, 그 중에서도 산소 또는 질소 투과도가 향상된 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명은 상기 언급한 종래기술의 문제점을 해결하고 산소 또는 질소 투과도가 향상된 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 제공하고자 일 구현예로, 용액축중합 방법에 의하여 폴리벤즈이미다졸을 합성하는 과정에서 출발물질인 3, 3'-디아미노벤지딘(3, 3'-diaminobenzidine)과 반응하는 디카르복실산 단량체로서 4, 4'-(헥사플루오로-이소프로필리덴)비스(벤조산)[4,4'-(hexafluoro-isopropylidene)bis(benzoic acid)]을 사용함으로써 폴리벤즈이미다졸을 제조한 후, 용액 캐스팅법에 의하여 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 얻는다.

[0010] 또한, 산소 또는 질소 투과도가 더욱 향상된 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 제공하고자 또 다른 구현예로, 상기 일 구현예로부터 제조된 폴리벤즈이미다졸의 N-H 수소를 메틸기, 네오펜틸기 또는 벤질기 중에서 선택된 어느 하나의 것으로 치환하여 개질된 폴리벤즈이미다졸을 제조한 후, 용액 캐스팅법에 의하여 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 얻는다.

**발명의 효과**

[0011] 본 발명으로부터 종래의 폴리벤즈이미다졸에 비하여 기체투과도, 그 중에서도 산소 또는 질소 투과도가 현저하게 향상된 폴리벤즈이미다졸계 분리막을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0012] 도 1a는 본 발명에서 합성된 폴리벤즈이미다졸(PBI-HFA)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼이고, 도 1b는 본 발명에서 합성된 폴리벤즈이미다졸(PBI-IPA)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼이다.

도 2a는 본 발명에서 개질된 폴리벤즈이미다졸(MePBI-HF)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼이고, 도 2b는 본 발명에서 개질된 폴리벤즈이미다졸(NeoPBI-HF)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼이며, 도 2c는 본 발명에서 개질된 폴리벤즈이미다졸(BzPBI-HF)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명에서 얻어진 폴리벤즈이미다졸 막의 기체투과도 측정장치이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0013] 본 발명의 폴리벤즈이미다졸은 출발물질로서 3, 3'-디아미노벤지딘(3, 3'-diaminobenzidine)과 디카르복실산 단량체인 4, 4'-(헥사플루오로-이소프로필리덴)비스(벤조산)[4, 4'-(hexafluoro-isopropylidene)bis(benzoic

acid)]을 폴리포스포릭산[polyphosphoric acid(PPA)] 용매 하에서 용액 축중합 방법에 의하여 합성하였고, 또한 이렇게 합성된 폴리벤즈이미다졸을 무수 상태의 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매하에서 소듐 하이드리드(NaH)에 의해 생성된 소듐염과 알킬 할라이드의 반응에 의해 폴리벤즈이미다졸의 N-H 수소를 메틸기, 네오펜틸기 또는 벤질기로부터 선택된 어느 하나의 것으로 치환하여 개질된 폴리벤즈이미다졸을 얻었으며, 이들로부터 디메틸 설펍시드(DMSO)를 용매로 사용하여 용액 캐스팅법에 의하여 기체투과 실험을 위한 막을 제조하였다.

[0014] 이하, 구체적인 실시예를 상세히 설명한다.

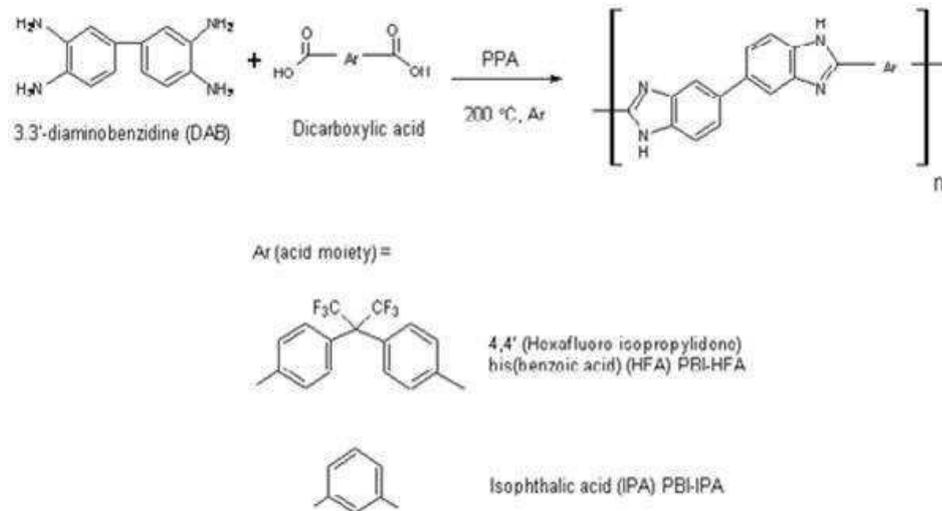
[0015] 실시예 1.

[0016] 3, 3'-디아미노벤지딘 3 g과 같은 몰비의 4, 4'-(헥사플루오로-이소프로필리덴)비스(벤조산), 폴리포스포릭산 125 g을 둥근바닥 플라스크에 넣고 아르곤가스 분위기 하에서 150 °C, 5 시간 동안 교반시켰다. 단량체를 충분히 녹인 후, 반응온도를 200 °C로 서서히 올려주고 15 시간 동안 반응시켰다. 이어서 중합체 용액을 탈이온수에 침전시킨 후, 잔존하는 인산을 제거하기 위해 약 12% 암모니아수로 50 °C에서 3 일 동안 세척하였다. 마지막으로 탈이온수로 중성 산도까지 세척을 한 후, 60 °C 진공오븐에서 건조시켜 본 발명의 폴리벤즈이미다졸을 합성하였다.

[0017] 상기 얻어진 폴리벤즈이미다졸을 디메틸 설펍시드(DMSO) 용매에 50 °C에서 녹여 2 wt% 폴리벤즈이미다졸 용액을 준비하였다. 기공이 0.45 μm인 주사기필터로 걸러낸 후, 평평한 유리에 도포하고 80 °C 오븐에서 건조시켜 두께 30-40 μm의 투명한 폴리벤즈이미다졸 막을 제조하였다.

[0018] 비교예

[0019] 상기 실시예 1의 4, 4'-(헥사플루오로-이소프로필리덴)비스(벤조산) 대신에 이소프탈산(isophthalic acid)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 폴리벤즈이미다졸 막을 제조하였다. 아래에 실시예 1 및 비교예로부터 합성되는 폴리벤즈이미다졸의 합성 경로를 간단히 표시하였다.



[0020]

[0021] 실시예 2

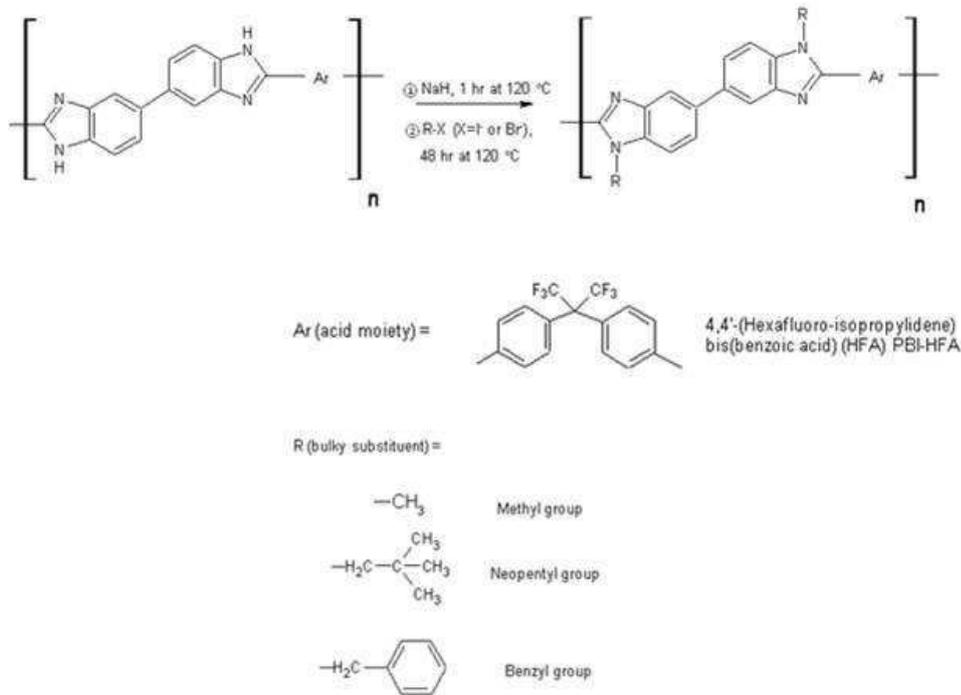
[0022] 둥근바닥 플라스크에서 상기 실시예 1로부터 합성된 폴리벤즈이미다졸 1 g을 무수 상태의 NMP 40 ml에 아르곤가스 분위기하에서 120 °C, 12 시간 동안 용해시켰다. 완전히 용해된 반응물을 실온으로 식힌 후, 60% NaH 0.223 g을 넣고 120 °C, 1시간 반응시켰다. 반응 후 다시 실온에서 10 몰 당량의 알킬 할라이드를 서서히 첨가하고 120 °C에서 2 일간 반응시켰다. 반응용액을 아세톤에서 침전시킨 후, 탈이온수로 수차례 세척하고 60 °C 진공오븐에서 건조하여 개질된 폴리벤즈이미다졸을 얻었다.

[0023] 개질된 폴리벤즈이미다졸로부터 실시예 1에 기재한 것과 같은 방법에 의하여 개질된 폴리벤즈이미다졸 막을 제

조하였다.

[0024] 아래에 실시예 2로부터 얻어지는 폴리벤즈이미다졸의 개질 경로를 간단히 표시하였다.

[0025] 실시예 1 및 비교예를 통하여 고분자 주쇄의 구조가 기체투과에 미치는 영향을 알아보기 위해 상기 합성 경로에 나타낸 것처럼 각각 PBI-HFA와 PBI-IPA로 표시되는 폴리벤즈이미다졸을 합성하였다. 폴리벤즈이미다졸의 합성 메커니즘에 의하면, 축중합에 의한 산축매 단계에서 아미드가 형성되며 연속된 반응에 의해 이미다졸 고리가 형성된다. 사슬에 하나의 단량체가 추가될 때마다 물 2 분자가 생성된다. 중합반응을 촉진시키고 역반응을 방지하기 위하여 반응물은 무수상태의 산성조건을 유지하여야 한다. 또한 최종생성물을 얻기 위해서는 높은 온도와 긴 반응시간이 필요하다.



[0026]

[0027] 도 1의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 폴리벤즈이미다졸 사슬의 특성 피크인 이미다졸 고리 N-H의 수소를 δ 13.2, 벤젠고리의 방향족 양자를 δ 7-9 범위에서 보여줌으로써 실시예 1의 PBI-HFA 및 비교예의 PBI-IPA가 성공적으로 합성되었음을 증명한다.

[0028] 또한, 도 2의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서는 폴리벤즈이미다졸의 개질 후, 개질 전 폴리벤즈이미다졸의 <sup>1</sup>H-NMR스펙트럼 δ 13.2 에서 보였던 이미다졸 N-H 수소가 사라짐을 볼 수 있다. 아울러 첨가해준 알킬기(메틸기, 네오펜틸기, 벤질기)로부터 특유의 수소들의 함이 양적으로 증가하였음을 보여줌으로써 실시예 2의 폴리벤즈이미다졸이 성공적으로 개질되었음을 증명한다.

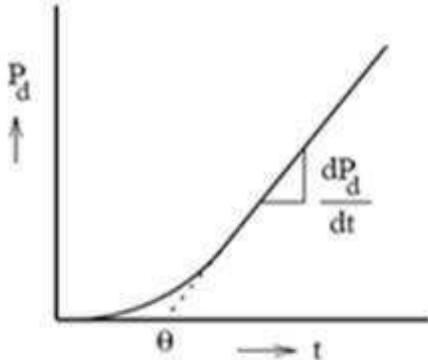
[0029] 이를 구체적으로 설명하면, 메틸화의 경우, 메틸기를 δ 4.2에서 확인할 수 있고, 네오펜틸화 이후 터셔리-부틸기(tert-butyl)를 δ 0.61-0.71, 메틸렌을 δ 4.39-4.47 에서 확인할 수 있었다. 한편, 벤질화는 기본 폴리벤즈이미다졸 사슬의 벤젠고리와 치환기의 벤젠고리로부터의 수소가 δ 6.77-8.45에 걸쳐 넓게 나타나는 것을 볼 수 있으며, 네오펜틸화의 메틸렌 수소(δ 4.39-4.47)에 비해 벤질화의 메틸렌 수소들의 다운필드(δ 5.63-5.69)로의 이동을 볼 수 있는데, 이것은 주변 벤젠고리의 디실딩 효과(deshielding effect) 때문인 것으로 보인다.

[0030] 한편, 본 발명에서는 궁극적으로 기체(산소 또는 질소)투과도가 향상된 폴리벤즈이미다졸 막을 제공하고자 하는 것인바, 본 발명에서 얻어진 폴리벤즈이미다졸 막의 기체투과도를 도 3에 도시한 기체투과 측정 장치로부터 time-lag 법에 의해 측정하였다.

[0031] 기체의 고분자막 투과는 확산도 D 와 용해도 S의 함수로 해석할 수 있다. 확산도는 고분자막 내부의 부분적 빈 공간(fractional free volume-FFV)과 사슬의 운동성(chain mobility)에 의해 결정되며, 용해도는 기체분자와 고분자간의 상호작용에 의해 결정된다. FFV는 기체분자의 수송에 관여하는 공간으로서 전체고분자막의 부피 중

에 고분자가 차지하지 않는 빈공간의 비율로 정의되며, 사슬의 운동성의 증감과 고분자 집적도 (packing density), 사슬 주변의 작용기(side groups)에 의해 영향을 받으며 이는 확산도와 직접적인 관계를 가지게 된다. 용해도 또한 FFV의 증가에 따른 증가를 보이며, 사슬 주변의 작용기에 따른 용해도의 변화를 보이지만, 전체 투과도 측면에서는 확산도의 함수가 지배적인 것으로 알려져 있다.

[0032] 고분자막은 투과셀에 장착되어 막의 양쪽 면에 진공펌프에 의한 감압상태에서 막에 잔존하는 모든 기체를 제거한다. 실험 초기 시간  $t=0$ 에서 막의 위쪽으로 일정기체 (산소 혹은 질소)를 일정압력  $P_{feed}$ 으로 주입함과 동시에 기체투과측정이 시작되며, 막의 아래쪽의 압력을 시간함수로 측정하여 time-lag 그래프를 얻게 된다. 아래 그래프의 steady-state부분을 외삽법에 의해 time-lag  $\theta$ 를 얻게 되고, 식(1)에 의해 막의 두께  $d$ 를 이용하여 확산도  $D$ 를 계산한다.



[0033]

[0034]  $D = d^2/6\theta$                       식(1)

[0035] 기체투과도  $P$  는 식(2)와 time-lag 그래프의 steady-state 직선구간의 기울기를 이용하여 계산된다.  $P_{feed}$ 는 막 상부에 적용된 기체압력(cmHg),  $V_d$ 는 막하부의 기체투과장치 용적( $cm^3$ ),  $M_{gas}$ 는 투과기체의 분자량( $g/mol$ ),  $\rho$ 는 투과기체의 밀도( $cm^3/g$ ),  $A$ 는 기체의 막투과면적( $cm^2$ )을 나타낸다.

[0036]  $P = (1/P_{feed}) \cdot (V_d M_{gas} d / \rho RTA) \cdot (dp_d/dt)$     식(2)

[0037] 기체의 용해도  $S$ 는 확산도  $D$ 와 투과도  $P$ 의 관계를 이용하여 식(3)으로부터 계산되며, 투과도의 단위는 Barrer [ $10^{-10} cm^3(STP)cmcm^{-2}s^{-1}cmcmHg^{-1}$ ]로 표현된다.

[0038]  $P = D \cdot S$                       식(3)

[0039] 두 개의 기체 (기체A, 기체B)가 혼합기체로 되어 분리막을 투과할 때, 기체 B에 대한 기체 A의 선택도 ( $\alpha_{AB}$ )는 식(4)와 같이 정의된다.  $P_A$ 와  $P_B$ 는 각각 기체 A와 B의 투과도를 말한다.

[0040]  $\alpha_{AB} = P_A/P_B$                       식(4)

[0041] 기체의 투과도는 운전조건 (온도, 압력 등), 기체의 용해도 (기체의 condensibility가 증가하면 용해도 증가), 고분자-투과기체간의 반응성, 고분자의 morphology (crystallinity, orientation 등)에 의해 영향을 받는다. 따라서 실험에 이용된 모든 분리막 시료와 투과실험은 동일한 조건과 합성과정에 의해 준비되었다.

[0042] 실험예

[0043] 본 투과도 측정실험에서 일정온도(25 °C)를 유지시키기 위하여 유효 막면적 14.52  $cm^2$ 을 갖는 기체투과 셀을 오

본 속에 장치하고, 분리막 상 하부의 모든 기체분자를 제거하기 위하여 진공펌프를 이용하여 감압하였다. 분리막 상부로 가스 저장용기의 압력을 1000 torr로 적용압력으로 하여 주입함과 동시에 time-lag측정은 시작된다. 투과되는 기체의 압력에 의해 변화하는 압력차는 MKS Baratron gauge와 연결된 컴퓨터로 단위시간별로 자동기록되었다. 만약 막하부의 압력이 막상부 압력과 비교해서 무시할 수 있을 정도로 낮을 경우, 투과기체간의 반응과 막소재의 가스화는 없는 것으로 가정할 수 있다.

[0044] [표 1]에 실시예 1 및 비교예로부터 얻어진 폴리벤즈이미다졸 막의 산소와 질소 투과도 및 선택도를 나타낸다.

표 1

	PBI-HFA(실시예 1)	PBI-IPA(비교예)
P <sub>O2</sub>	3.083	0.232
P <sub>N2</sub>	0.596	0.029
P <sub>O2</sub> /P <sub>N2</sub>	5.2	8

[0046] 상기 [표 1]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에서 합성된 PBI-HFA로부터 얻어진 폴리벤즈이미다졸 막(실시예 1)의 산소와 질소 투과도는 종래 폴리벤즈이미다졸 주쇄의 디카르복실산 부분이 IPA인 PBI-IPA로부터 얻어진 폴리벤즈이미다졸 막(비교예)에 비하여 산소 투과도는 약 13 배, 질소 투과도는 약 20 배까지 향상되었음을 알 수 있다. 다만, 산소의 질소에 대한 선택도는 35% 감소하였는데, 이는 고분자 막이 기체를 선택적으로 분리할 때, 투과도와 선택도 간의 trade-off가 존재하는 주지의 사실을 나타내는 것이라 하겠다.

[0047] 본 발명에서 산소 및 질소의 투과도가 현저하게 향상된 결과는 폴리벤즈이미다졸 주쇄의 디카르복실산 부분의 크기가 커짐에 따라 사슬구조의 격임과 뒤틀림을 유도하고, 이것이 사슬 간의 공간, 즉 자유부피(free volume)를 증가시키는 것으로 해석된다. [표 2]에는 실시예 2로부터 얻어진 폴리벤즈이미다졸 막의 산소와 질소 투과도 및 선택도를 나타낸다.

표 2

	MePBI-HFA	NeoPBI-HFA	BzPBI-HFA
P <sub>O2</sub>	4.94	2.70	2.01
P <sub>N2</sub>	1.09	0.48	0.36
P <sub>O2</sub> /P <sub>N2</sub>	4.5	5.6	5.6

[0049] MePBI-HFA(메틸화 PBI-HFA)

[0050] NeoPBI-HFA(네오펜틸화 PBI-HFA)

[0051] BzPBI-HFA(벤질화 PBI-HFA)

[0052] 상기 [표 2]에서 확인할 수 있는 바와 같이 PBI-HFA의 이미다졸 고리 N-H 수소를 메틸기로 치환하여 개질된 폴리벤즈이미다졸 막(MePBI-HFA)의 경우, 산소와 질소 투과도는 개질하지 않은 실시예 1의 폴리벤즈이미다졸 막(PBI-HFA)에 비하여(표 1의 실시예 1 참조) 각각 약 1.6 배, 약 1.8 배 정도 향상되었으나, 종래 폴리벤즈이미다졸 주쇄의 디카르복실산 부분이 IPA인 PBI-IPA로부터 얻어진 폴리벤즈이미다졸 막에 비하면(표 1의 비교예 참조) 산소 투과도는 약 21 배, 질소투과도는 약 38 배까지 향상되었음을 알 수 있다.

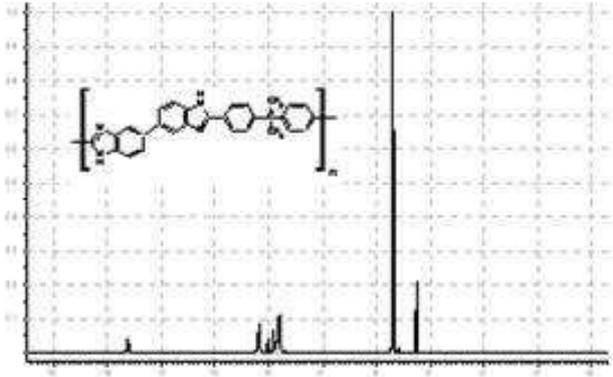
[0053] 본 발명에서 이미다졸 고리의 N-H 수소를 치환반응에 의해 메틸기로 치환하여 개질한 폴리벤즈이미다졸 막의 산소 및 질소 투과도가 종래의 폴리벤즈이미다졸 막에 비하여 더욱 현저하게 향상된 결과는 이미다졸 고리의 N-H 수소가 메틸기로 치환됨에 따라 사슬 간의 packing이 와해되고, 그 치환기에 의해 사슬의 회전운동성이 저해된 것으로 해석된다.

[0054] 다만, 네오펜틸화(NeoPBI-HFA) 및 벤질화(BzPBI-HFA)된 폴리벤즈이미다졸 막의 경우에는 종래의 폴리벤즈이미다졸 막에 비하여는 여전히 산소 및 질소 투과도가 향상된 것이나, 메틸화(MePBI-HFA)된 폴리벤즈이미다졸 막과

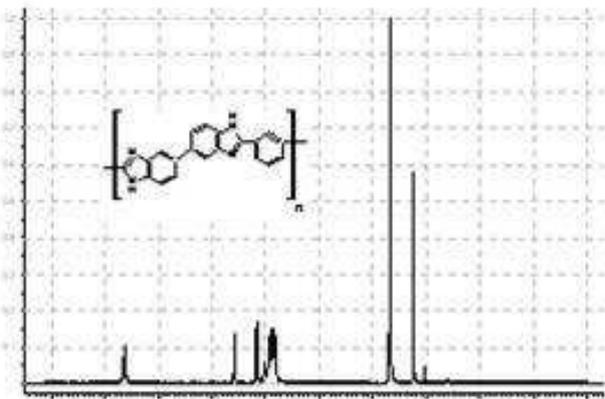
비교하면 산소 투과도 및 질소 투과도가 감소하였는데, 이는 치환기가 비대칭적으로 사슬 내에 위치함에 따라 오히려 사슬 간의 공간을 채움으로써 조밀한 구조가 형성되어 기체 분자의 투과가 방해되는 경향을 보이는 것이라 해석할 수 있다.

도면

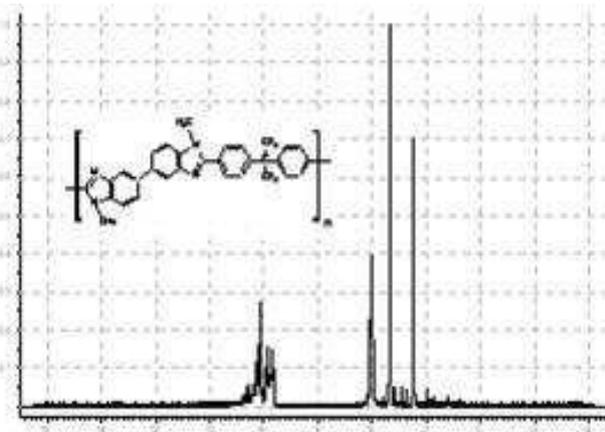
도면1a



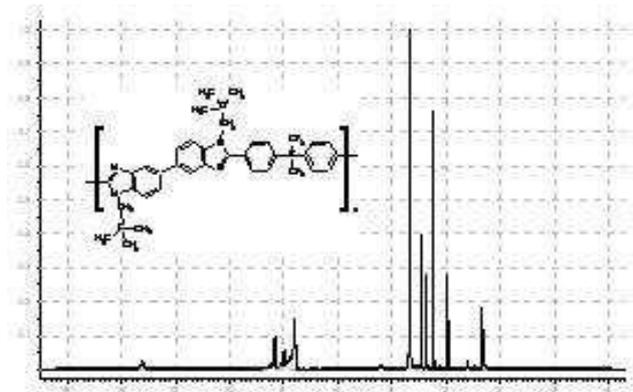
도면1b



도면2a



도면2b



도면3

