



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0068639
(43) 공개일자 2014년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
B01D 71/64 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0136370
(22) 출원일자 2012년11월28일
심사청구일자 2012년11월28일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
남상용
경남 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호 (엘아이지사천리가)
이보미
전남 순천시 조례못등길 5, 201동 501호 (조례동, 동신2차아파트)
오대윤
경남 통영시 광도면 우동2길 122-12,
(74) 대리인
특허법인충현

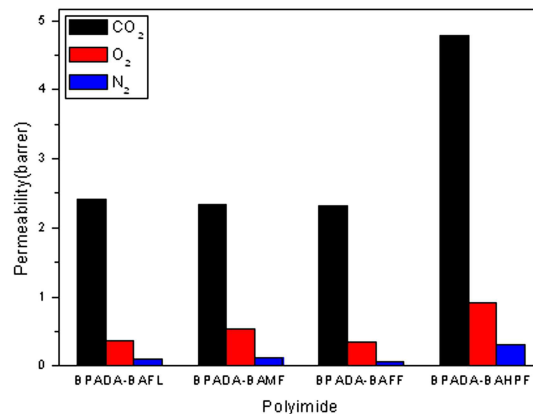
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 신규한 폴리이미드 유도체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 고분자 기체 분리막

(57) 요약

본 발명은 신규한 폴리이미드 유도체 및 이를 포함하는 고분자 기체 분리막에 관한 것으로서, 구체적으로는 다이안하이드라이드와 디아민을 사용하여 고분자 기체 분리막으로 사용 가능한 폴리이미드 유도체의 제조에 관한 것이다. 본 발명에 의한 폴리이미드 유도체를 이용한 고분자 막은 높은 유리전이 온도 및 높은 열 분해온도를 나타내어 높은 온도에 대해서도 안정할 뿐만 아니라, 기체 투과성이 우수하므로 고온용 고분자 기체 분리막으로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

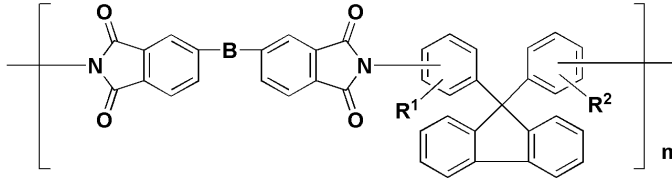
과제고유번호	2012-0719
부처명	지식경제부
연구사업명	WPM(World Premium Materials)
연구과제명	불활성기체충진장치용 고투과성 고분자 멤브레인 소재의 개발 (3차년도)
기 여 율	1/1
주관기관	애경유화(주)
연구기간	2010.09.01 ~ 2019.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 유도체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 B는 결합, , 또는 이고;

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_1 - C_4 직쇄 또는 측쇄 알킬, C_1 - C_4 직쇄 또는 측쇄 알킬옥시 또는 하이드록시이고; 및
n은 양의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 B는 결합, , 또는 이고;

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 플루오로, 클로로, 브로모, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 하이드록시로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고; 및

n은 10-400의 정수인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 유도체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 B는 또는 이고;

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 플루오로, 메틸 또는 하이드록시이고; 및

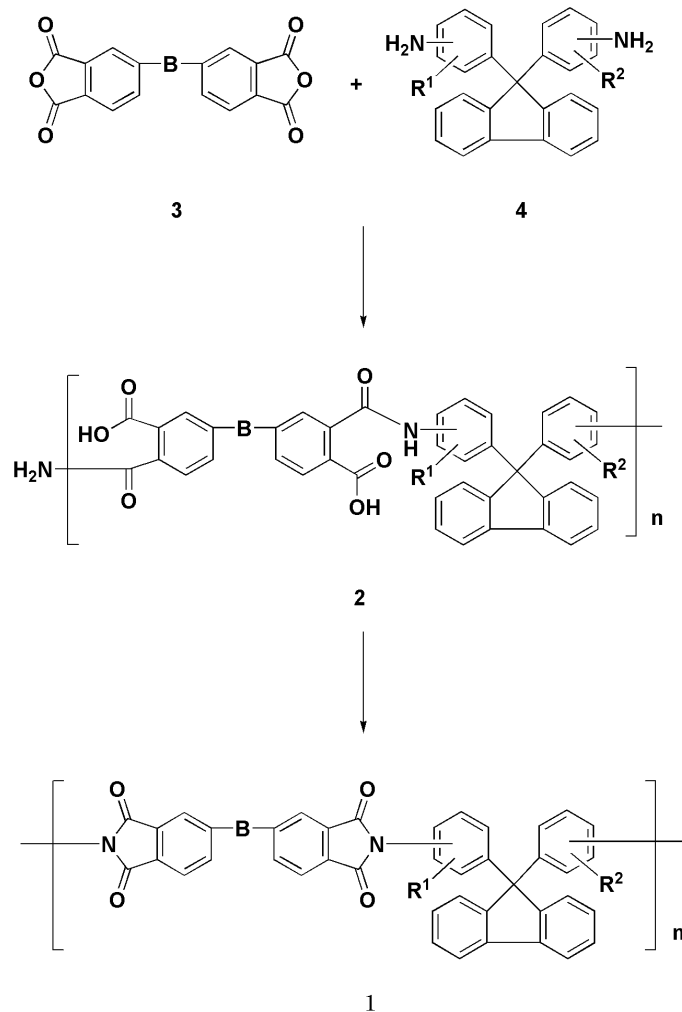
n은 10-400의 정수인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 유도체.

청구항 4

하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

- (a) 상온에서 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드 모노머 화합물 및 화학식 4로 표시되는 다이아민 모노머 화합물을 유기용매 하에서 교반시켜 균일한 상태의 화학식 2로 표시되는 중간체 화합물을 얻는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)에서 얻은 화학식 2로 표시되는 중간체 화합물을 포함하는 균일 혼합물을 가열하여 이미드화 반응을 수행하여 목적화합물을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 폴리이미드 유도체의 제조방법;

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서, B, R¹ 및 R²는 상기 청구항 1의 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 단계 (a)의 유기용매는 n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

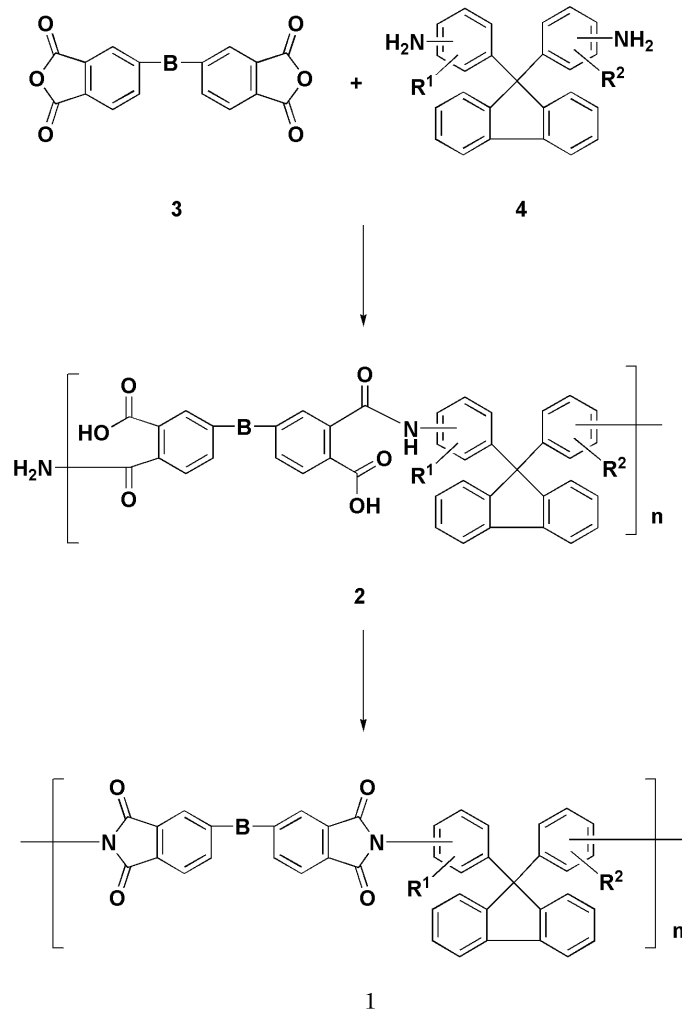
상기 단계 (b)의 가열은 150-250 °C의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이,

상온에서 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드 모노머 화합물 및 화학식 4로 표시되는 다이아민 모노머 화합물을 페놀류 유기용매 하에서 교반시켜 균일한 상태의 화학식 2로 표시되는 중간체 화합물을 얻은 후, 이소퀴놀린 및 페놀류 유기용매를 첨가하여 가열하고, 일정한 속도로 교반하여 목적화합물을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 폴리이미드 유도체의 다른 제조방법:

[반응식 2]



(상기 반응식 1에서, B, R¹ 및 R²는 상기 청구항 1의 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 단계 (a)의 페놀류 유기용매는 자일렌, 벤젠, m-크레졸 및 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항의 폴리아미드를 포함하는 고분자 기체 분리막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 고분자 기체 분리막은 대한 H_2 , He, CH_4 , O_2 , N_2 또는 CO_2 의 단일기체에 대한 분리막으로 사용하는 것을 특징으로 하는 고분자 기체 분리막.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 고분자 기체 분리막은 필름(film), 파이버(fiber) 또는 중공사(hollow fiber) 형태인 것을 특징으로 하는 고분자 기체 분리막.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 고분자 기체 분리막은 비다공성 막인 것을 특징으로 하는 고분자 기체 분리막.

청구항 13

(a) 제1항의 화학식 1로 표시되는 폴리아미드 유도체에 유기용매를 첨가한 후, 단일상이 될 때까지 교반시킨 후, 상온에서 탈기시키는 단계;

(b) 상기 단계 (a)에서 얻은 탈기 된 폴리아미드 혼합물을 유리판 위에 부은 후, 고온에서 용매를 휘산시킨 후, 비용매에 함침시켜 막을 분리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 제9항의 고분자 기체 분리막의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 단계 (a)의 유기용매는 n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 유기용매는 폴리아미드 1 중량%에 대하여 9-10 중량%로 혼합하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 단계 (b)의 휘산은 150-300 ℃의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 단계 (b)의 비용매는 메탄올, 물, 이소프로필알코올(IPA) 및 에탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 폴리이미드 유도체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 고분자 기체 분리막에 관한 것으로서, 구체적으로는 다이안하이드라이드와 다이아민을 사용하여 고분자 기체 분리막으로 사용 가능한 폴리이미드 유도체의 제조에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 미국의 Air product & chemicals는 항공, 선박용 기체 분리막과 같은 대형 모듈을 주로 생산하며, 분리막 모듈을 비롯하여 분리막 시스템, 이들 아이템을 전방 산업으로 갖는 사업분야를 자체 영위하고 있으며, 산소/질소/수소/이산화탄소 분리, 제습 등 기체 분리막 기술 전반을 아우르고 있어 독보적인 시장 점유율을 보이고 있다. Air products & chemicals의 경우, 분리하고자 하는 가스에 대해 적용하는 분리막 소재가 나누어져 있으며, 주로 사용하는 소재는 셀룰로오즈, 폴리술폰, 폴리이미드로서, 천연가스 중의 수분의 제거, 항공기용 질소부화장치, LNG 선용 질소부화장치 등에 적용이 되고 있다. 최근에는 한양대에서 개발된 TR (thermally rearranged) polymer 소재의 상용화를 위한 연구를 공동으로 진행하고 있는 것으로 알려져 있다.

[0003] 이 외에 일본의 Ube사는 주로 수소 분리막, 멤브레인 드라이어, 질소 분리막 등 기체 분리막과 유기용제 탈수 분리막 등 액체 분리막 등을 제조하고 있으며, 최근에는 질소 분리막과 알코올 탈수막의 수요증가에 대응하기 위해 기체 분리막용 중공사제조 설비를 증설하고 2007년 10월부터 증산에 들어갔으며 현재 증설을 완료하여 증설전보다 기체 분리막 생산량은 3배 이상 증가하였다. 우베는 자체적으로 개발한 우수한 투과 선택성을 나타내는 폴리이미드계 고분자의 단량체 제조부터 모듈, 시스템 개발까지를 일관적으로 담당하고 있으며, 일본시장에서는 독보적인 지위를 확보하고 있다.

[0004] 앞서 언급한 바와 같이, 기체 분리막을 이용한 분리공정은 기존의 분리공정을 대체할 공정으로서 수십 년간 발전이 되어 왔다. 특히, 분리막 공정은 가스분리에 있어서 기존공정에 비해서 에너지 소모가 적고, 설치에 필요한 공간이 간소하며, 대량 생산시, 그 제조방법이 간단한 장점이 있으며, 최근에는 기체 분리막 공정은 질소발생장치, 수소발생장치, 막 제습기, 선박이나 항공기용 불활성 기체 충전 장치, 천연가스 정제, 바이오 가스 정제, 연료전지분야에서 널리 사용이 되고 있으며, 향후에는 이산화탄소의 분리에도 강력한 대체공정으로 사용이 될 수 있다. 이러한 기체 분리막 공정을 좀 더 널리 보급하기 위해서는 로베슨 플롯의 한계를 넘어설 수 있는 새로운 소재의 개발이 요구되고 있으며, 이러한 한계를 돌파하기 위하여 많은 연구자와 회사들이 카도그룹이나 스피로 구조를 가지는 고분자나 PIMs 같은 소재의 개발에 노력하고 있다.

[0005] 한편, 고분자 기체 분리막에서 투과도와 선택도는 기체분리 공정에 있어서 매우 큰 영향을 미치는 요인으로 소재에 따라 다양한 투과도와 선택도를 나타내고 있다. 투과도는 투과되는 조성물의 속도를 뜻하는 것으로 열역학적 측면과 분자의 운동학적 측면으로 해석된다. 열역학적 측면에서 보면 공급되는 기체와 기체분리용 고분자 막으로 사용되는 고분자 소재에 따라 투과도가 결정되며 분자의 운동학적 측면에서 볼 때, 미세다공성 막의 용해도와 확산도가 결정됨에 따라 투과도가 변하게 된다. 투과도가 높은 소재는 높은 회수율을 보일 수 있다. 선택도는 공정에 있어서 주어진 분리도를 수행할 수 있는 능력을 뜻하는 것으로 높은 선택도를 가지는 분리막은 높

은 순도의 기체를 분리할 수 있다.

[0006] 고분자 소재에 대한 기체 투과도와 선택도는 서로 상반된 값을 나타내고 있다. 이를 trade-off 관계라고 부르는데 일반적으로 투과도가 증가하면 선택도가 떨어지고, 선택도가 증가하면 투과도가 감소하는 경향을 보인다. 소재가 가지고 있는 fractional free volume(FFV) 값이 낮을 경우 투과도는 낮지만 선택도가 높게 되는데 대부분의 유리상 고분자들이 이러한 경향을 띠고 있다. 반대로 고무상 고분자의 경우 FFV 값이 높고 따라서 사슬간의 응집밀도가 낮기 때문에 높은 투과도와 낮은 선택도를 보인다. 현재까지 보고되고 있는 고분자 소재들을 바탕으로 Robeson이 발표한 바에 따르면, upper-bound라고 불리는 선을 넘는 소재가 적은 것으로 보인다. 현재 Robeson의 upperbound 선은 고분자 분리막에 대한 가장 경제성을 판가름 하게 해주는 척도로 많은 연구자들에게 활용되고 있다. 가장 이상적인 소재는 높은 투과도와 높은 선택도를 나타내는 소재로 이를 극복하기 위한 많은 연구가 활발하게 이루어지고 있는 실정이다.

[0007] 한편, 폴리이미드는 일반적으로 다이안하이드라이드(dianhydride)와 다이아민(diamine)의 축합 중합에 의해 제조되는데 일반적인 two-step 반응을 거쳐 생성된다. 현재 상업적으로 사용되고 있는 대표적인 폴리이미드로는 Kapton, Ultem, Matrimid, P-84가 있으며, 이 중에서는 Robeson's upperbound에 대해 근접한 소재도 있어 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다.

[0008] 최근에는 TR polymer를 이용한 copolymer에 대한 결과도 보고 있는데 상기 고분자는 upper bound 선을 넘어서는 소재로써, 뛰어난 기체 투과도 및 vapor/gas 선택도를 가지는 PTMSP는 Masuda에 의해 처음으로 소개되었고, PTMSP는 기체 분리막으로 적용되기 위한 연구들이 이루어져왔다. 그러나 뛰어난 기체 분리 성능을 가졌음에도 불구하고, 빠르게 물리적으로 노화되어 실질적인 그 응용은 제한적이다. 한편, 가교된 PTMSP의 투과도는 가교되지 않은 PTMSP보다는 선택되는 크게 향상되었으나, 투과도가 낮게 나타나는 단점이 있다.

[0009] 앞서 언급한 바와 같이, 기체 분리용 고분자 분리막은 주로 방향족 고분자들, 폴리설폰, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리(페닐렌옥사이드) 등이 주로 사용되어 왔으나, 여전히 기체 분리용 고분자 분리막의 개발이 요구되는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 신규한 폴리이미드 유도체를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 과제는 상기 폴리이미드 유도체의 제조방법을 제공하는 것이다.

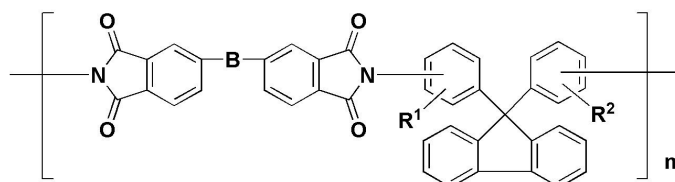
[0012] 본 발명의 또 다른 과제는 상기 폴리이미드 유도체를 포함하는 고분자 기체 분리막을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 과제는 상기 폴리이미드 유도체를 포함하는 고분자 기체 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 유도체를 제공한다:

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] (상기 화학식 1에서, B, R¹, R² 및 n은 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

[0018] 또한, 본 발명은 상기 폴리아미드 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0019] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리아미드 유도체를 포함하는 고분자 기체 분리막을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 폴리아미드 유도체를 포함하는 고분자 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의한 폴리아미드 유도체를 이용한 고분자 막은 높은 유리전이 온도 및 높은 열 분해온도를 나타내어 높은 온도에 대해서도 안정할 뿐만 아니라, 기체 투과성이 우수하므로 고온용 고분자 기체 분리막으로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 폴리아미드 유도체의 TGA 분석 결과를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 폴리아미드 유도체의 DSC 분석 결과를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 폴리아미드 유도체의 NMR 분석 결과를 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 FT-IR 분석 결과를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 기체 투과도를 나타내는 도면이다.

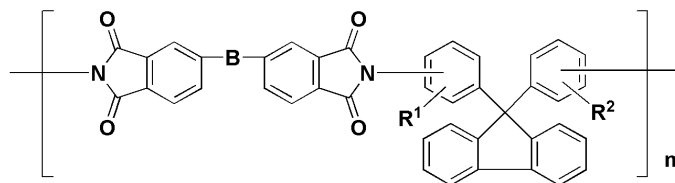
도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 혼합 기체에 대한 선택도를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0024] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리아미드 유도체를 제공한다:

화학식 1



[0025]

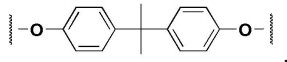
[0026] 상기 화학식 1에서,

[0027] 상기 B는 결합, , 또는 이고;

[0028] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_1-C_4 직쇄 또는 측쇄 알킬, C_1-C_4 직쇄 또는 측쇄 알킬옥시 또는 하이드록시이고; 및

[0029] n은 양의 정수이다.

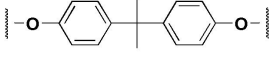
[0030] 바람직하게는,

[0031] 상기 B는 결합, ,  또는  이고;

[0032] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 플루오로, 클로로, 브로모, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 하이드록시로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이 고; 및

[0033] n은 10-400의 정수이다.

[0034] 더욱 바람직하게는,

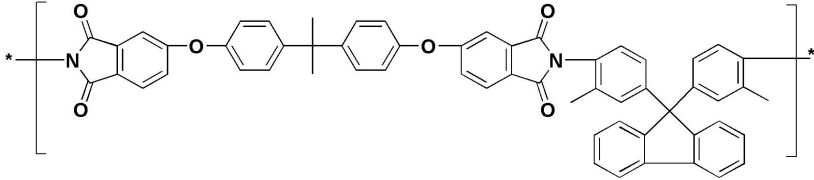
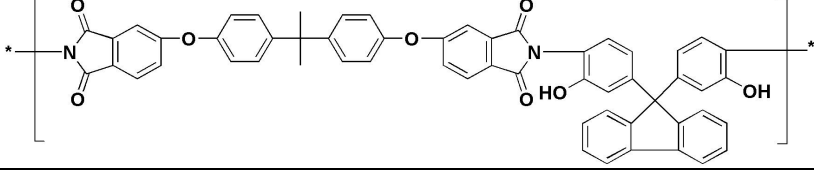
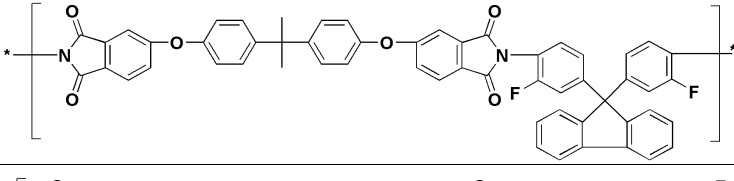
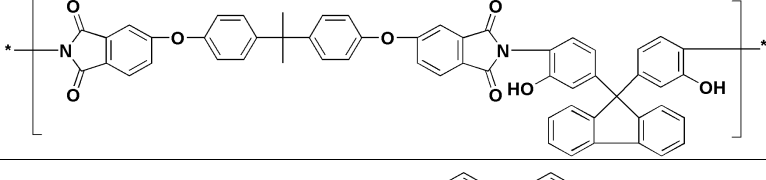
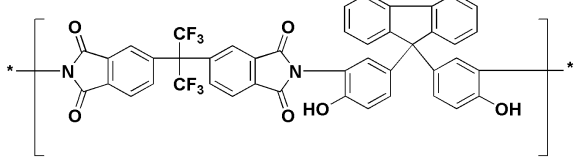
[0035] 상기 B는  또는  이고;

[0036] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 플루오로, 메틸 또는 하이드록시이고; 및

[0037] n은 10-400의 정수이다.

[0038] 또한, 상기 화학식 1의 폴리이미드 유도체를 보다 구체적으로 예시하면 다음과 같다:

표 1

화학식	구조
1	
2	
3	
4	
5	

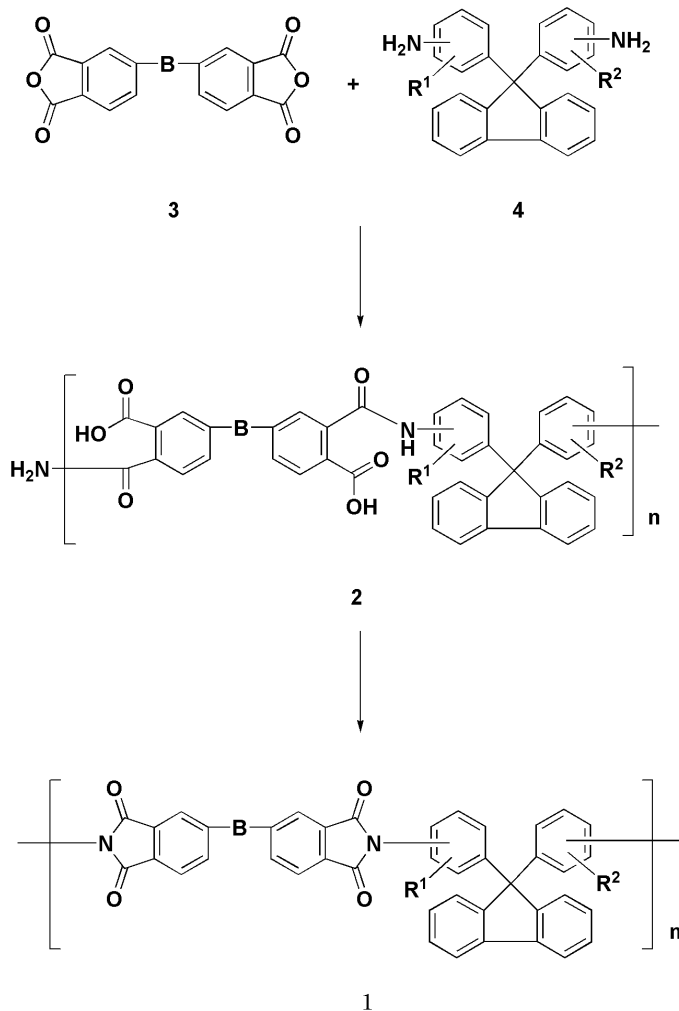
[0040] 또한, 본 발명에 따른 화학식 1의 폴리이미드 유도체는 2가지 방법, one step 또는 two step으로 제조될 수 있다. 이하, 상기 폴리이미드 유도체의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0041] 본 발명은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 유도체의 제조방법을 제공한다:

[0042] (a) 상온에서 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드 모노머 화합물 및 화학식 4로 표시되는 다이아민 모노머 화합물을 유기용매 하에서 교반시켜 균일한 상태의 화학식 2로 표시되는 중간체 화합물을 얻는 단계;

[0043] (b) 상기 단계 (a)에서 얻은 화학식 2로 표시되는 중간체 화합물을 포함하는 균일 혼합물을 가열하여 이미드화 반응을 수행하여 목적화합물을 얻는 단계.

[0044] [반응식 1]



[0045] (상기 반응식 1에서, B, R¹ 및 R²는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

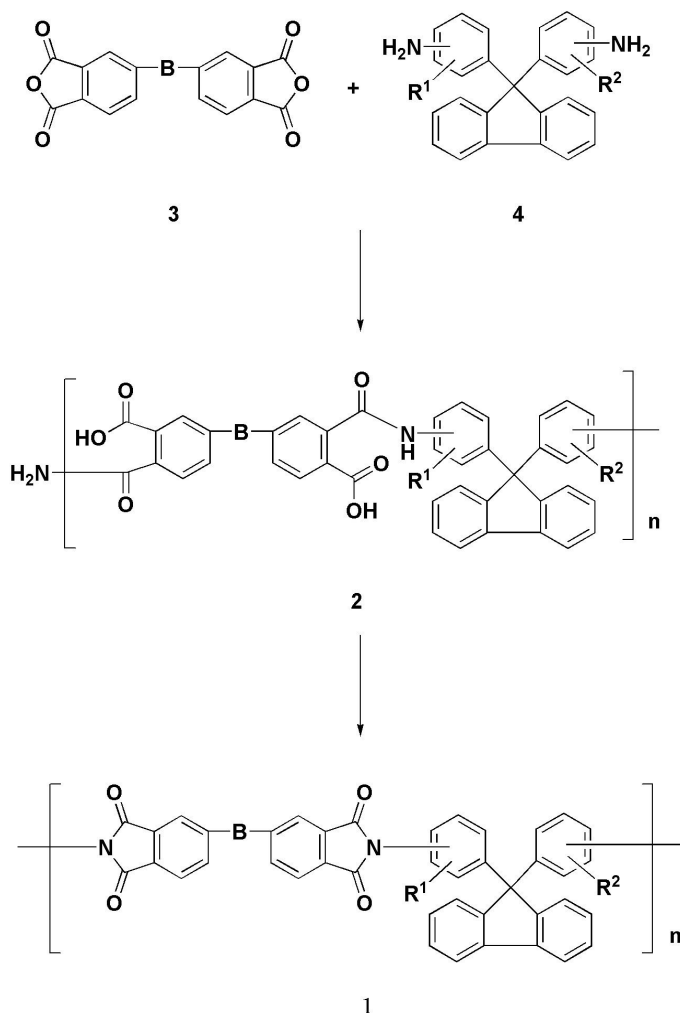
[0046]

[0047] 상기 단계 (a)는 상온에서 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드 모노머 화합물 및 화학식 4로 표시되는 다이아민 모노머 화합물을 유기용매 하에서 교반시켜 균일한 상태의 화학식 2로 표시되는 폴리아민산 중간체 화합물을 얻는 단계이다. 본 발명에 따른 폴리아민산의 중합도를 높이기 위해서는 반응온도, 용매의 수분 함유량, 단량체의 순도 조절 등이 요구된다.

[0048] 이때, 사용 가능한 유기용매는 n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고, 바람직하게는 n-메틸-2-피롤리돈이다.

- [0049] 또한, 반응온도는 0-100 ℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 15-30 ℃의 상온에서 수행될 수 있다.
- [0050] 이때, 상기 범위를 벗어나는 경우, 특히, 0 ℃ 미만에서 반응을 수행하는 경우, 균일한 상태의 폴리아민산 중간체 화합물의 반응속도가 느려 폴리아민산 중간체를 제조하기까지의 시간이 길어지는 문제점이 있으며, 100 ℃를 초과하는 경우, 폴리아민산 중간체 화합물의 수율이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 상기 단계 (b)는 상기 단계 (a)에서 얻은 화학식 2로 표시되는 중간체 화합물을 포함하는 균일 혼합물을 가열하여 이미드화 반응을 수행하여 목적화합물을 얻는 단계로써, 본 발명의 목적화합물은 상기 단계 (a)에서 얻은 중간체 화합물을 탈수 및 폐환 반응시켜 얻는다.
- [0052] 이때, 상기 단계 (b)의 가열 온도는 100-250 ℃이고, 바람직하게는 150-200 ℃이다.
- [0053] 상기 범위를 벗어나는 경우, 특히, 100 ℃ 미만으로 가열하는 경우, 아미드화 반응이 잘 일어나지 않아 목적화합물의 수율이 떨어지는 문제점이 있고, 250 ℃ 초과하여 가열하는 경우, 아미드화 반응 외에 부수반응이 진행될 수 있어, 목적화합물의 수율이 떨어지는 문제점이 있으며, 목적화합물이 깨지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0054] 나아가, 본 발명은 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이, 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 유도체의 다른 제조방법을 제공한다.
- [0055] (a) 상온에서 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드 모노머 화합물 및 화학식 4로 표시되는 다이아민 모노머 화합물을 폐놀류 유기용매 하에서 일정한 속도로 교반시켜 균일한 상태의 화학식 2로 표시되는 중간체 화합물을 얻은 후, 이소퀴놀린 및 폐놀류 유기용매를 첨가하여 가열하고, 교반하여 목적화합물을 얻는 단계.

[0056] [반응식 2]



[0057]

[0058] (상기 반응식 2에서, B, R¹ 및 R²는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

[0059] 상기 반응식 2의 반응은 one-step 반응으로써, one-pot에서 다이안하이드라이드 모노머 화합물 및 화학식 4로 표시되는 다이아민 모노머 화합물을 페놀류 유기용매 하에서 일정한 속도로 교반시켜 균일한 상태의 화학식 2로 표시되는 중간체 화합물을 얻은 후, 이소퀴놀린 및 페놀류 유기용매를 첨가하여 가열하고, 교반하여 목적화합물을 얻는 단계를 포함한다. 이는 앞서, 반응식 1에서 나타낸 바와 같이, two-step을 이용하여 합성하는 경우, 목적화합물의 분자량이 증가하지 못하여 막이 갈라지는 현상이 발생하는 문제점을 해결하기 위해서 개선된 반응이다.

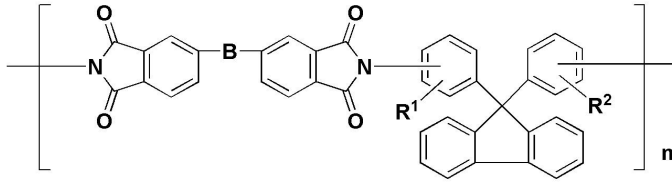
[0060] 이때, 상기 단계 (a)의 페놀류 유기용매는 자일렌, 벤젠, m-크레졸 및 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고, 당업자에 의해 선택하여 사용할 수 있다.

[0061] 본 발명의 가열온도는 150-300 °C이고, 바람직하게는 180-250 °C이다.

[0062] 상기 범위를 벗어나는 경우에는 목적화합물의 수율이 떨어지는 문제점이 있다.

[0063] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1의 폴리이미드 유도체를 포함하는 고분자 기체 분리막을 제공한다:

[0064] [화학식 1]



[0065]

[0066] (상기 화학식 1에서, B, R¹ 및 R²는 상기에서 정의한 바와 같다).

[0067] 본 발명에 따른 고분자 기체 분리막은 높은 온도에 대해서도 안정할 뿐만 아니라, 단일 기체에 대한 투과성이 우수하므로(실험예 4 참조) H₂, He, CH₄, O₂, N₂ 또는 CO₂의 단일기체에 대한 분리막으로 유용하게 사용될 수 있다.

[0068] 한편, 본 발명에 따른 상기 고분자 기체 분리막은 필름(film), 파이버(fiber) 또는 중공사(hollow fiber) 형태로 제조하여 사용할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 이때의 상기 고분자 기체 분리막은 비다공성 막이다.

[0069] 나아가, 본 발명은 상기 고분자 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0070] (a) 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 유도체에 유기용매를 첨가한 후, 단일상이 될 때까지 교반시킨 후, 상온에서 탈기시키는 단계;

[0071] (b) 상기 단계 (a)에서 얻은 탈기 된 폴리이미드 혼합물을 유리판 위에 부은 후, 고온에서 용매를 휘산시킨 후, 비용매에 함침시켜 막을 분리하는 단계.

[0072] 본 발명에 따른 상기 단계 (a)는 비다공성 막을 제조하기 위하여 수행하는 단계로써, 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 유도체를 유기용매에 분산시킨 후, 단일상이 될 때까지 교반시킨 후, 상온에서 탈기시키는 단계이다.

[0073] 이때, 상기 단계 (a)에서 사용가능한 유기용매는 n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸 포름아미드(DMF)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고, 바람직하게는 n-메틸-2-피롤리돈이다.

[0074] 이때, 상기 단계 (a)에서 유기용매는 폴리이미드 1 중량%에 대하여 9-10 중량%로 혼합하는 것이 바람직하다.

[0075] 또한, 상기 단계 (b)는 상기 단계 (a)에서 얻은 탈기 된 폴리이미드 혼합물을 유리판 위에 부은 후, 고온에서 용매를 휘산시킨 후, 비용매에 함침시켜 막을 분리하는 단계 하는 단계이다.

[0076] 이때, 상기 단계 (b)의 휘산 온도는 150-300 °C이다.

[0077] 상기 범위를 벗어나는 경우, 특히, 150 °C 미만으로 휘산하는 경우, 용매가 덜 휘발되는 문제점이 발생할 수 있고, 300 °C 초과하여 휘산하는 경우, 너무 빨리 증발하게 되어 막이 브리틀(brittle)하거나 깨지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0078] 또한, 상기 단계 (b)에서 반응 종결 후, 사용가능한 비용매는 메탄올, 물, 이소프로필알코올(IPA) 및 에탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고, 바람직하게는 비점이 낮은 메탄올을 사용할 수 있다.

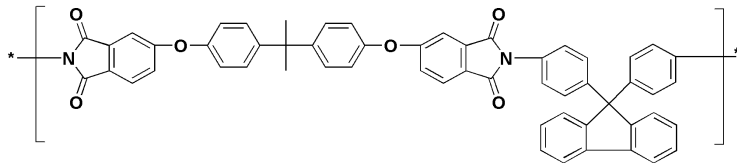
[0079] 여기에서, 비용매라함은 반응에 참여하지 않은 용매로써, 반응종결 후, 제조된 고분자를 세척하기 위해 사용되는 용매이다.

[0080] 본 발명에 의한 폴리이미드 유도체를 이용한 고분자 막은 높은 유리전이 온도 및 높은 열 분해온도를 나타내어 높은 온도에 대해서도 안정할 뿐만 아니라, 기체 투과성이 우수하므로 고온용 고분자 기체 분리막으로 유용하게 사용될 수 있다.

[0081] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0082] 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

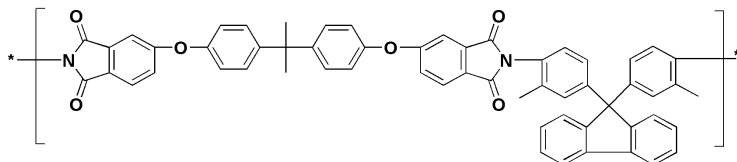
[0083] <실시예 1> BPADA-BAFL 폴리이미드의 제조



[0084]

[0085] 질소 분위기 하에서 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴 디-페녹시))비스 무수 프탈산(BPADA) 6.91 g(0.01328 mol), 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(BAFL) 5 g(0.01328 mol) 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 54.26 g을 플라스크에 첨가한 후, 실온에서 교반하였다. 그 다음 상기 용액을 180 °C에서 8시간 동안 가열하여 이미드화 시킨 다음, 상기 폴리이미드용액을 메탄올로 2 시간씩 2번 세척한 후, 진공오븐에서 140 °C에서 8시간 동안 건조하여 상기 화학식의 BPADA-BAMF 폴리이미드를 얻었다(수율 : 83%).

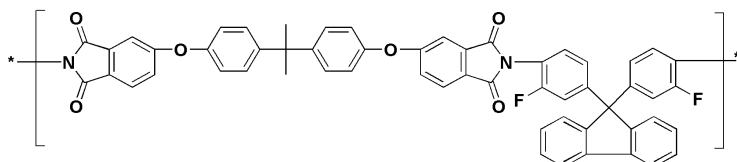
[0086] <실시예 2> BPADA-BAMF 폴리이미드의 제조



[0087]

[0088] 상기 실시예 1에서 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(BAFL) 대신 9,9-비스(4-아미노-3-메틸 페닐)플루오렌(BAMF)을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 상기 화학식의 BPADA-BAMF 폴리이미드를 얻었다.

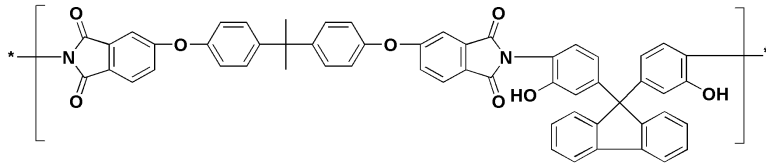
[0089] <실시예 3> BPADA-BAFF 폴리이미드의 제조



[0090]

[0091] 상기 실시예 1에서 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(BAFL) 대신 9,9-비스(4-아미노-3-플루오로페닐)플루오렌(BAFF)을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 BPADA-BAFF 폴리이미드를 얻었다.

[0092] <실시예 4> BPADA-BAHPF 하이드록시 폴리이미드의 제조



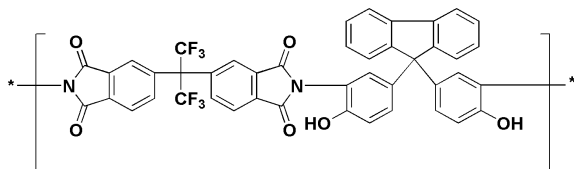
[0093]

[0094]

질소 분위기 하에서 9,9-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)플루오렌 2 g(0.527 mmol), 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴 디-페녹시)비스(무수 프탈산) 2.736 g(0.527 mol)의 혼합물에 m-크레솔 42.66 g을 첨가한 후, 1시간 동안 교반하였다. 이소퀴놀리딘(m-크레솔에 대하여 5 wt%) 및 m-크레솔 12.80 g을 첨가한 후, 80 ℃에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 혼합용액을 천천히 200 ℃까지 올려준 후, 6시간 동안 환류교반 하였다. 상온에서 식힌 후, 상기 혼합용액에 메탄올을 30 mL 첨가하여 세척하였다. 그 다음 진공 하에서 90 ℃에서 24시간 동안 건조하였다.

[0095]

<실시예 5> 6FDA-BAHPF 하이드록시 폴리이미드의 제조



[0096]

[0097]

질소 분위기 하에서 9,9-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)플루오렌 3.804 g(10 mmol) 및 NMP 16 mL를 첨가한 후, 상온에서 교반하고, 상기 9,9-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)플루오렌이 완전히 용해된 후에 0 ℃의 온도로 유지시킨 상태에서 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 무수 디프탈산 4.442 g(10 mmol)을 첨가하고, NMP 16 mL를 첨가하고, 0 ℃에서 15분 동안 반응시킨 후, 상온에서 12시간 동안 반응시켰다. 그 다음 0-자일렌 32 mL를 첨가한 후, 6시간 동안 180 ℃에서 교반시켰다. 이러한 혼합물을 증류수로 세척하여 120 ℃에서 12시간 동안 진공오븐에서 건조하였다.

[0098]

<실시예 6-10> 폴리이미드 및 하이드록시폴리이미드 막의 제조

[0099]

상기 실시예 1-5에서 얻은 각각의 폴리이미드를 NMP에 녹인 후, 유리판 위 페트리 디쉬에 부어준 후, IR 램프를 이용하여 용매를 휘발시켜 각각의 폴리이미드 막을 얻었다.

[0100]

<실험예 1> 폴리이미드의 열안정성 측정

[0101]

본 발명에 따른 상기 실시예 1-3의 폴리이미드 및 실시예 4의 하이드록시 폴리이미드의 열안정성을 알아보기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

[0102]

본 발명에 따른 실시예 1-3의 폴리이미드 및 실시예 4의 하이드록시 폴리이미드의 열안정성은 열중량분석(Gravimetric Analysis, TGA)과 시차 주사 열량법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)을 이용하여 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2, 도 1 및 도 2에 나타내었다.

표 2

[0103]

구분	PI			HPI
	실시예 1 (BPADA-BAFL)	실시예 2 (BPADA-BAMF)	실시예 3 (BPADA-BAFF)	실시예 4 (BPADA-BAHPF)
T _g (℃)	289	290	291	269
T _d (℃)	564	533	565	425

[0104] 본 발명에 따른 실시예 1-3의 폴리아미드 및 실시예 4의 하이드록시폴리아미드는 약 260-300 °C의 높은 유리전이온도를 나타내는 것으로 확인되었다. 특히, 실시예 3의 BPADA-BAFF 폴리아미드의 경우, 291 °C로 가장 높은 유리전이온도를 나타내었다.

[0105] 또한, 본 발명에 따른 폴리아미드 및 하이드록시 폴리아미드는 약 420-570 °C의 높은 우수한 열 안정성을 나타내는 것으로 확인되었고, 특히, 실시예 3의 BPADA-BAFF 폴리아미드의 경우, 565 °C의 가장 높은 열 분해온도를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0106] 따라서, 본 발명에 따른 폴리아미드 및 하이드록시폴리아미드는 높은 온도 범위의 기체 연구분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0107] <실험예 2> 폴리아미드의 구조분석

[0108] 본 발명에 따른 실시예 1-6의 폴리아미드 또는 하이드록시폴리아미드의 구조분석을 위하여 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6)과 FT-IR을 이용하여 고분자의 합성 여부를 확인하였다. 그 결과를 하기 도 3 및 4에 나타내었다.

[0109] 결과

[0110] 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리아미드 및 하이드록시폴리아미드의 $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과, 합성 시, 예상되는 구조와 동일한 피크가 확인되었고, 특히, 하이드록시폴리아미드의 경우, 10 ppm 부근에서 하이드록시(-OH)기가 확인되었다.

[0111] 또한, 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리아미드 및 하이드록시폴리아미드의 FT-IR 측정 결과, 본 발명에 따른 화합물에서 동일하게 나타나는 구조인 1780 cm^{-1} 및 1720 cm^{-1} (C=O) 피크와 1370 cm^{-1} (C-N) 피크가 나타나는 것을 확인하였고, 특히 하이드록시폴리아미드의 경우 3590 cm^{-1} 부근에서 -OH 피크가 나타나는 것으로 확인됨에 따라, 최종적으로 폴리아미드 및 하이드록시폴리아미드가 합성되었음을 판단하였다.

[0112] <실험예 3> 폴리아미드의 분자량 측정

[0113] 분자의 분자량과 분자량 분포는 고분자 물질의 기계적 성질, 열적 성질에 큰 영향을 미치게 되고 가공성에까지 많은 영향을 미치기 때문에, 분자량 분석은 고분자에서 가장 기본적이고 중요한 기술이다. 이에, 가장 기본적으로 사용하는 방법인 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)를 이용하여 본 발명에 따른 실시예 1-5의 폴리아미드 및 하이드록시폴리아미드의 분자량을 측정하였다.

[0114] 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	Mn	Mw
실시예 1 (BPADA-BAFL)	29765	42128
실시예 2 (BPADA-BAMF)	41777	61281
실시예 3 (BPADA-BAFF)	11528	18068
실시예 5 (6FDA-BAHPF)	34142	53171

[0116] GPC는 다공성 겔을 컬럼에 충전시켜 분자량 차이에 의해 물질을 분리하는 방법으로 고분자의 분자량과 분자량 분포를 결정하는 가장 기본적인 기기로써, 상기 기기를 이용하여 본 발명에 따른 폴리아미드 및 하이드록시폴리아미드의 분자량을 측정한 결과, 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 수평균분자량과 중량평균분자량이 각각 측정되었으며, 특히 본 발명에 따른 실시예 2의 BPADA-BAMF 폴리아미드의 경우, Mn, Mw가 각각 41777, 61281로 둘 다

가장 높은 것으로 확인되었다.

[0117] <실험예 4> 기체 투과도 및 선택도 측정

[0118] 고분자 분리막은 용해-확산(solution-diffusion) 메커니즘을 따르게 되며 확산은 기체, 증기 등과 같은 작은 분자들이 임의의 분자 거동에 의해 시스템을 지나는 과정이며, 용해도는 주어진 온도에서 고분자에 용해될 수 있는 기체분자의 농도에 따르며, 용해도상수는 압력에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다. 기체가 투과되는 속도에 따라 분리가 일어나게 되고 각각의 기체 성분의 기체 투과 특성은 막 물질에 대하여 서로 다르게 나타난다. 또한 투과성의 차이는 기체 분리에 적용을 위해 개발되며 막 두께의 변화는 중합체의 분리 특징 이외에 투과율의 변화를 바꾸지 않는다는 특징이 있다.

[0119] 이에, 본 발명에 따른 실시예 6-10의 폴리이미드 및 하이드록시폴리이미드 막의 Time-lag를 사용하여 상기와 같은 투과원리를 통해 막의 기체 투과 성능을 평가하기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

[0120] 본 발명에 따른 실시예 6-10의 폴리이미드 및 하이드록시 폴리이미드 비다공성 막을 1.5 cm×1.5 cm의 유효면적을 갖는 테스트 투과셀로 제작하였다. 분리막을 통과하는 기체의 투과도는 30 ℃에서 기체 투과 셀과 고 진공 Time-lag 기술을 이용하여 측정되었다. 이 실험을 하기 위해 사용된 기체(H₂, He, CO₂, O₂, N₂, CH₄)의 순도는 99.99% 이상이다. 이 기체투과 장치는 단일 기체 및 혼합 기체에 대한 정확한 투과도(P)의 계산이 가능하며 Time-lag의 계산으로 확산도(D)를 얻을 수 있다. 기체 투과 셀은 8.11×10⁶ Pa까지의 압력에서 순수 기체 투과도를 측정하기 위해 사용될 수 있다. 측정의 원리는 막을 통과하여 일정한 부피를 가지고 있는 챔버 내로 들어오는 투과물의 축적되는 양을 시간의 함수로 표현하여 결정될 수 있다. 막 상부의 투과물의 압력 P1은 일정하게 고정시키며, 막을 통과하는 투과물을 받는 하부의 용적은 충분히 커서 하부의 압력 P2가 투과도를 측정하는 동안 상부의 압력에 비해 무시할 만큼 작게 한다.

[0121] 일반적으로 이러한 closed-volume permeation 실험에서 데이터는 확보된다. 상류와 하류의 압력은 각각 3.33×10⁶과 2.67×10²의 충분한 범위인 Baraton 변환기를 이용하여 측정하였다. 그 결과를 하기 표 4 및 도 5 및 6에 나타내었다.

표 4

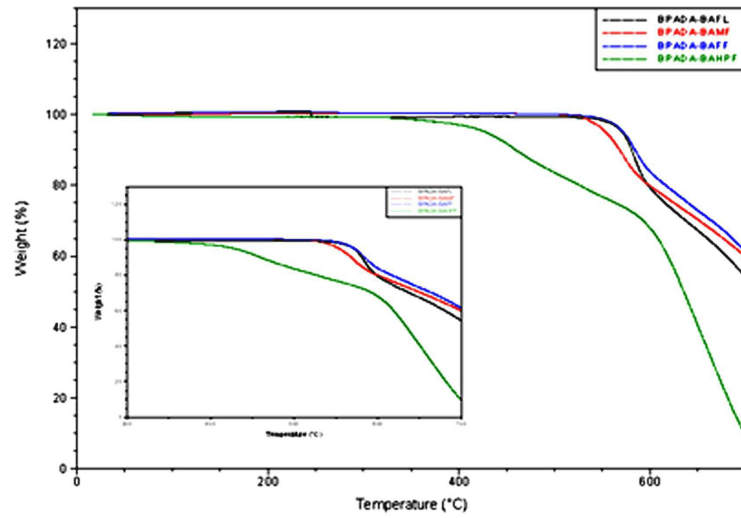
	P(CO ₂) (barrer)	P(O ₂) (barrer)	P(N ₂) (barrer)	P(CO ₂)/P(N ₂)	P(O ₂)/P(N ₂)
실시예 6 (BPADA-BAFL)	2.42	0.37	0.09	26.50	4.02
실시예 7 (BPADA-BAMF)	2.33	0.54	0.12	20.23	4.71
실시예 8 (BPADA-BAFF)	2.31	0.35	0.07	33	5
실시예 9 (BPADA-BAHPF)	4.78	0.91	0.30	16.06	3.09
대조군 (Kapton)	2.7	0.61	0.10	27	6

[0123] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리이미드 및 하이드록시폴리이미드의 기체투과 성능을 측정된 결과, 각각 다른 kinetic diameter를 가지는(CO₂, O₂, N₂) 단일기체에 대한 투과계수는 kinetic diameter가 증가할수록 감소하였고, 현재 상용화되어 있는 kapton(대조군) 필름의 기체투과도와 비교한 결과, 본 발명에 따른 실시예 6-8의 폴리이미드의 투과도는 유사한 것으로 확인되었고, 특히, 본 발명에 따른 실시예 9의 하이드록시폴리이미드 경우, kapton보다 약 2배정도 높은 투과도를 나타내는 것으로 확인되었다(도 5 및 6 참조).

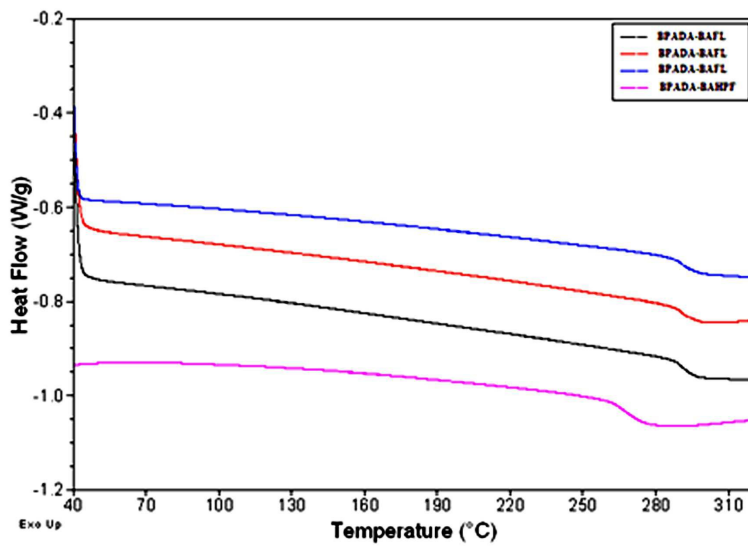
[0124] 따라서, 본 발명에 따른 폴리이미드 및 하이드록시 폴리이미드 막은 높은 온도에 대해서도 안정할 뿐만 아니라, 기체 투과성이 우수하므로 고온용 고분자 기체 분리막으로 유용하게 사용될 수 있다.

도면

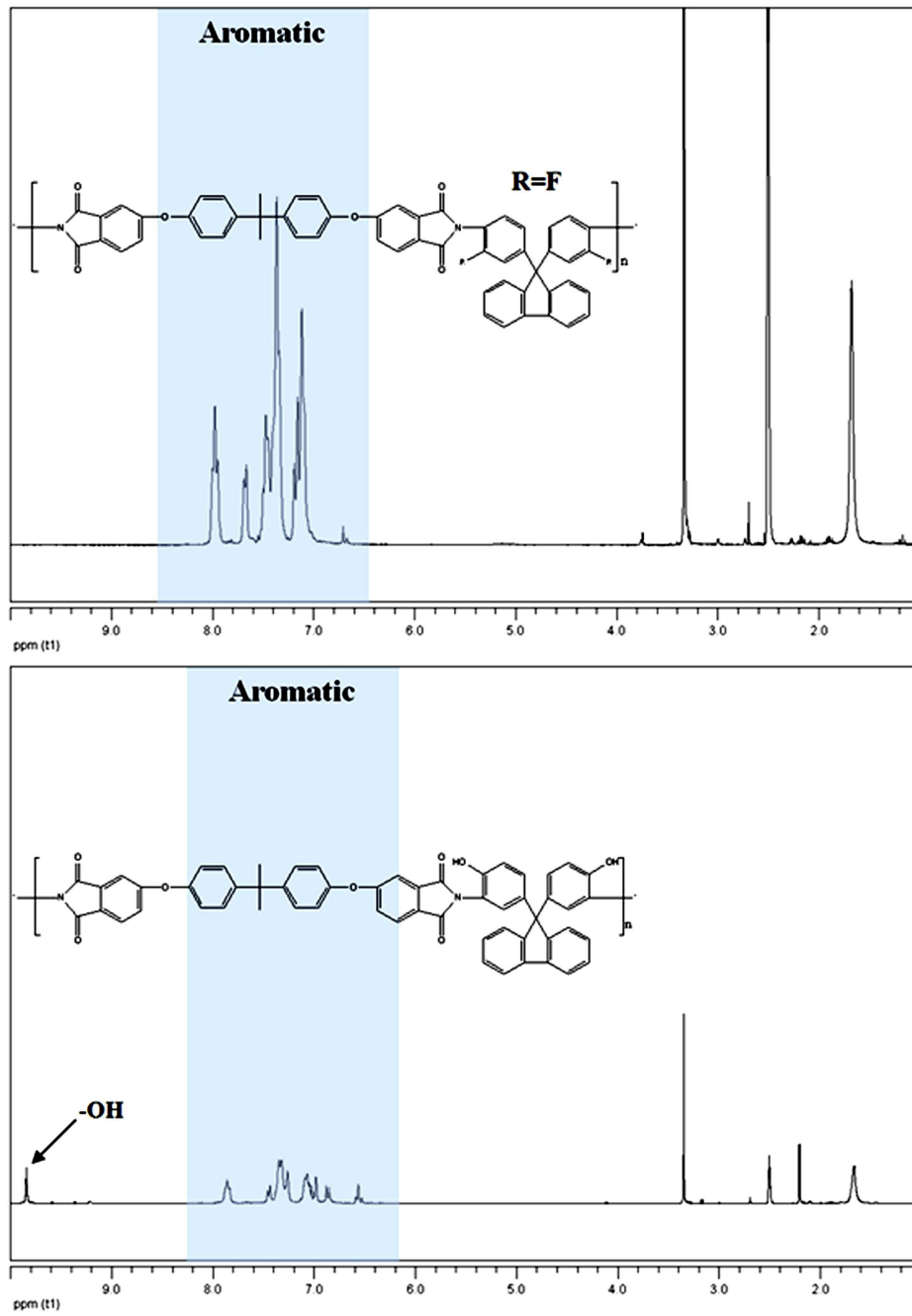
도면1



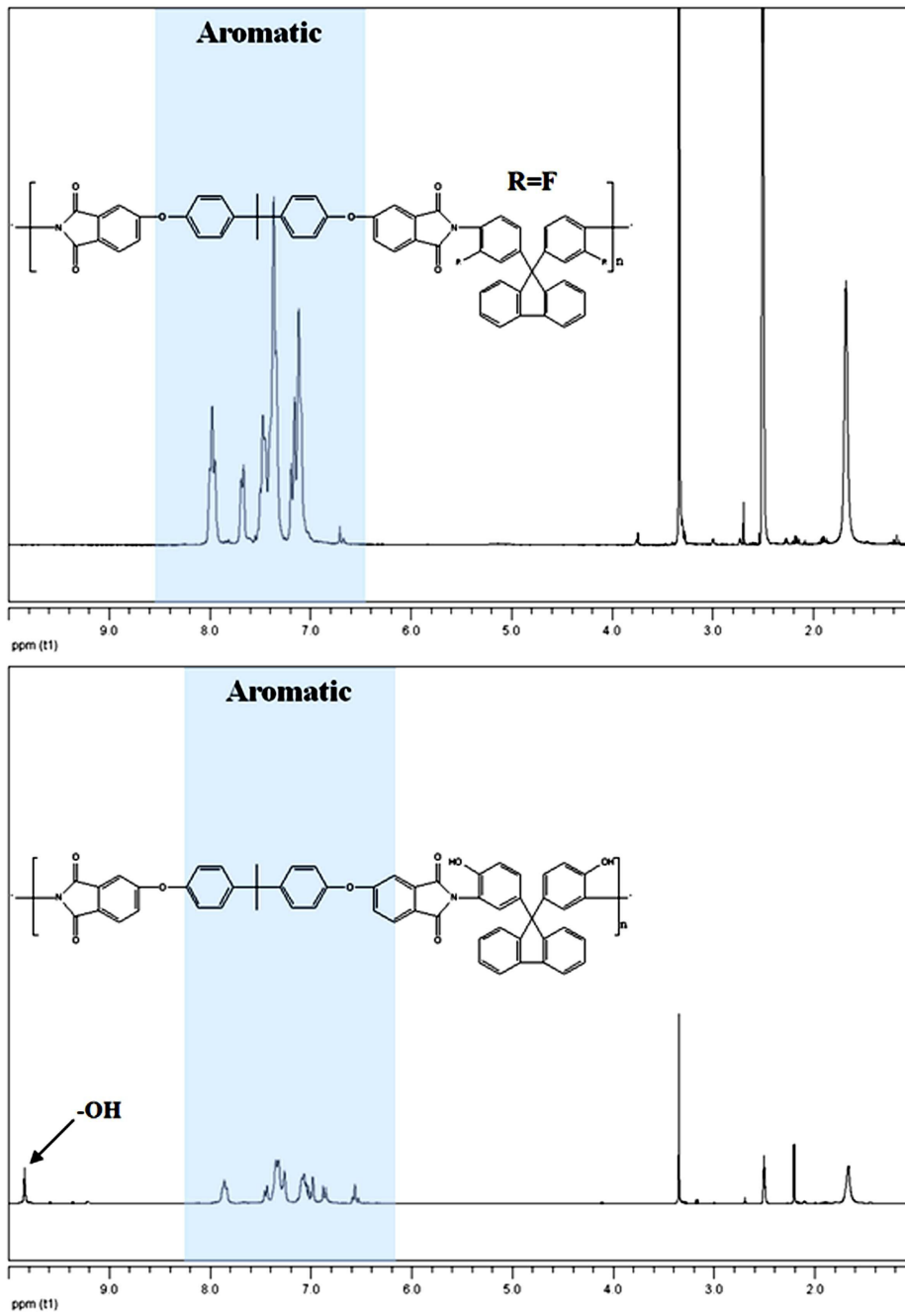
도면2



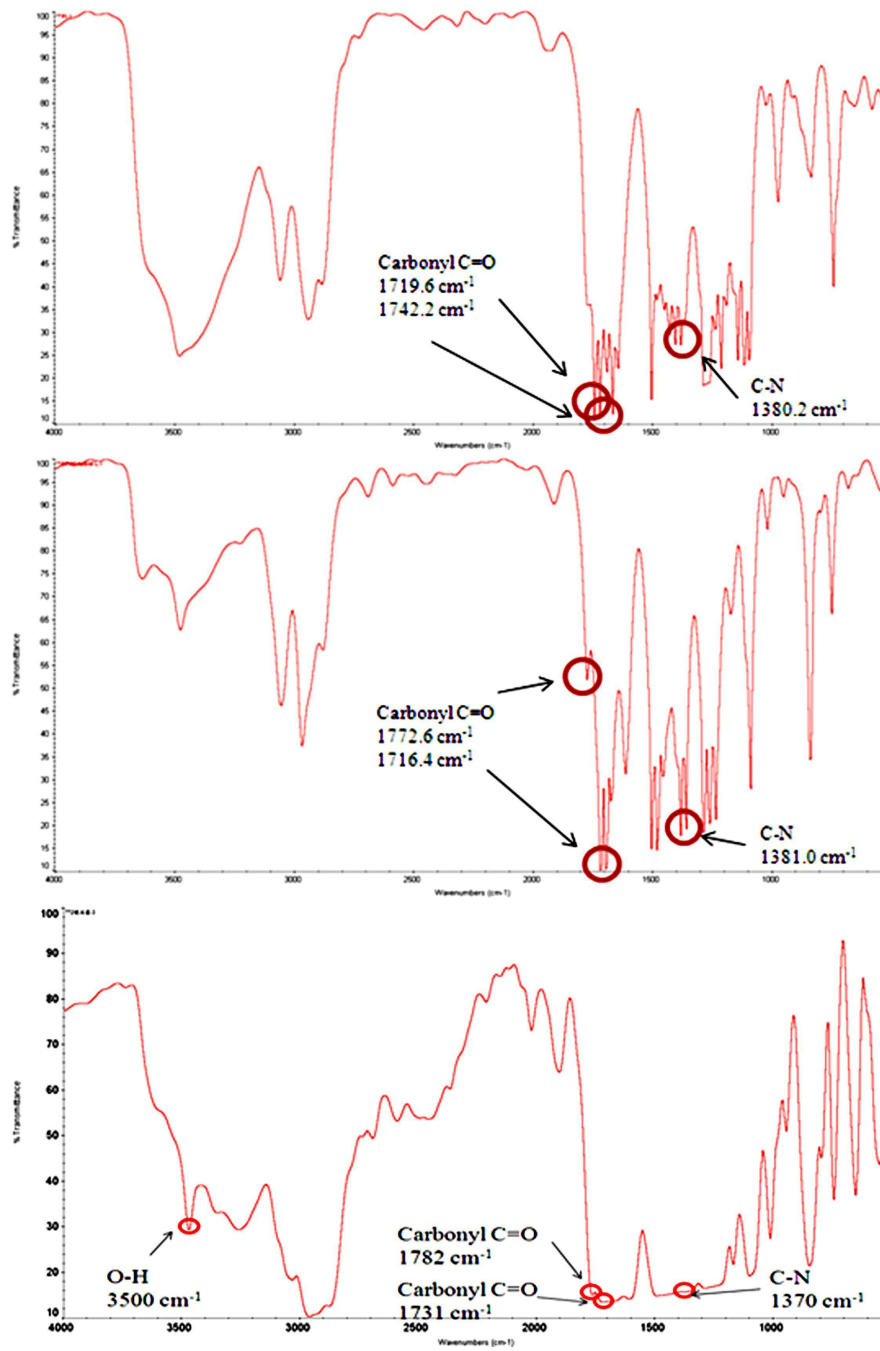
도면3a



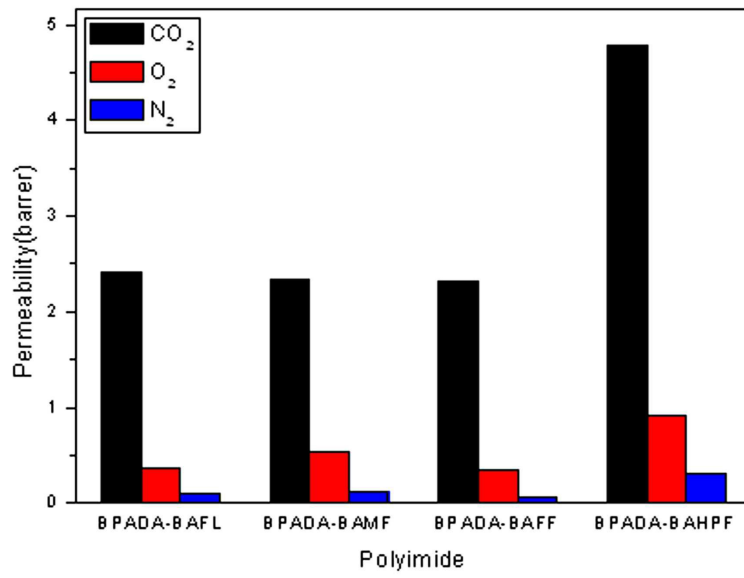
도면3b



도면4



도면5



도면6

