(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0091914
(43) 공개일자 2015년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/23 (2006.01) *B01D 71/68* (2006.01)
C08G 81/00 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
H01M 10/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0012731
(22) 출원일자 2014년02월04일
심사청구일자 2014년02월04일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 (송도동)
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 58, 203동 1101호 (송도동, 송도자이하버뷰1단지)
남상용
경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호 (엘아이지 사천리가)
라오, 아닐 하라우다라 나가라자
인도, 카르나타카 스테이트, 다방가르-577004, 뉴 니튜벨리 익스텐션, 니어 모우네쉐라 템플, "안자나드리" 샵 531/129
(74) 대리인
특허법인 신지

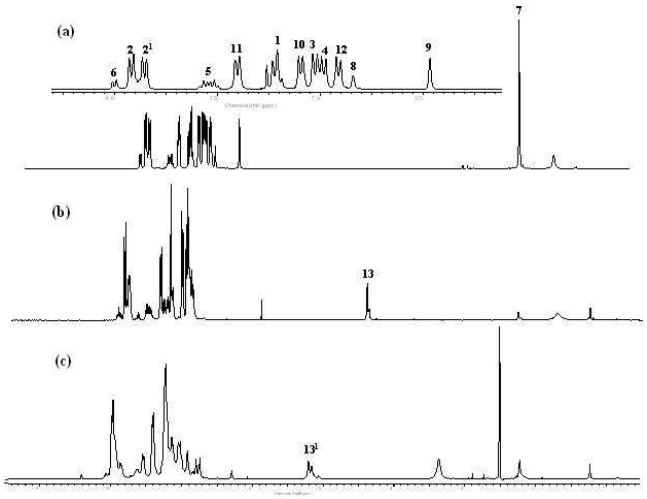
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **이온성액체 가교제 블록 공중합체, 이를 이용한 가교형 고분자막 및 가교형 고분자막의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 거대분자 가교제 블록 공중합체, 이를 이용한 가교형 고분자막 및 가교형 고분자막의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 가교 사이트와 이온 전도체로서의 두 가지 기능을 동시에 할 수 있고, 우수한 열적, 기계적 및 치수 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 높은 pH조건에서 우수한 화학적 안정성을 가지며, 이로 인해 알칼리 연료전지용 음이온 교환막에서부터 기체 분리막까지 다양한 용도로 사용될 수 있는 거대분자 가교제 블록 공중합체, 이를 이용한 가교형 고분자막 및 가교형 고분자막의 제조방법에 관한 것이다. 이를 위해 본 발명에 따른 거대분자 가교제 블록 공중합체는 이온성액체 작용기를 리지드한 고분자의 곁가지에 도입하되, 이온성액체 작용기는 이온 전도체 및 가교 사이트로 작용하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012-0008914
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터
연구사업명 거대과학연구개발사업(Korea CCS 2020사업)
연구과제명 고CO2 용해성 이온성액체계 분리막소재 개발
기 여 율 1/2
주관기관 인천대학교 산학협력단
연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012-0008913
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터
연구사업명 거대과학연구개발사업(Korea CCS 2020사업)
연구과제명 CO2 용해도가 향상된 CO2 포집용 중공사 제조 및 모듈 개발
기 여 율 1/2
주관기관 경상대학교 산학협력단
연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

이온성액체 작용기를 리지드한 고분자의 곁가지에 도입하되,

상기 이온성액체 작용기는 이온 전도체 및 가교 사이트로 작용하는 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이온성액체는 이미다졸리움계, 피롤리디니늄계, 트리아졸리움계, 테트라졸이움계, 모르폴리늄계 또는 피페리디늄계 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리지드한 고분자는 폴리(에테르 설폰) 블록 공중합체, 폴리(에테르 케톤) 블록 공중합체, 폴리벤지미다졸 블록 공중합체, 폴리이미드 블록 공중합체, 폴리페닐렌 블록 공중합체, 폴리(에테르 이미드) 블록 공중합체, 폴리(티오 케톤) 블록 공중합체, 폴리(티오 설폰) 블록 공중합체 또는 이와 유사한 구조의 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

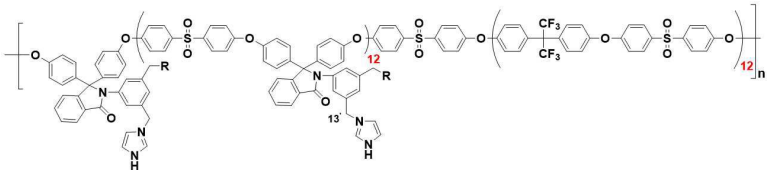
상기 이온성액체는 이미다졸리움이고, 상기 리지드한 고분자는 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 거대분자 가교제 블록 공중합체는 하기 화학식 1의 구조를 갖되,

(화학식 1)



이고, R은 이미다졸 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체.

청구항 6

이온성액체 작용기가 리지드한 고분자의 곁가지에 도입된 거대분자 가교제 블록 공중합체와 브롬화된 리지드한 고분자의 친핵 치환반응을 통해 제조된 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체를 이용한 가교형 고분자막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 이온성액체는 이미다졸리움계, 피롤리디니늄계, 트리아졸리움계, 테트라졸이움계, 모르폴리늄계 또는 피페리디늄계 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체를 이용한 가교형 고분자막.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 리지드한 고분자는 폴리(에테르 설폰) 블록 공중합체, 폴리(에테르 케톤) 블록 공중합체, 폴리벤지미다졸 블록 공중합체, 폴리이미드 블록 공중합체, 폴리페닐렌 블록 공중합체, 폴리(에테르 이미드) 블록 공중합체, 폴리(티오 케톤) 블록 공중합체, 폴리(티오 설폰) 블록 공중합체 또는 이와 유사한 구조의 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체를 이용한 가교형 고분자막.

청구항 9

제6항에 있어서,

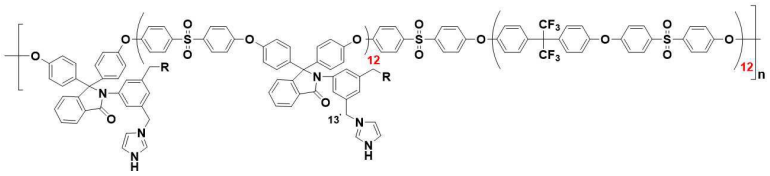
상기 이온성액체는 이미다졸리움이고, 상기 리지드한 고분자는 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체를 이용한 가교형 고분자막.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 거대분자 가교제 블록 공중합체는 하기 화학식 1의 구조를 갖되,

(화학식 1)



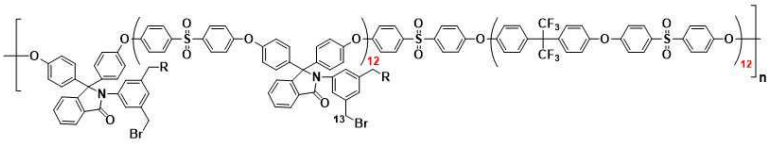
이고, R은 이미다졸 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체를 이용한 가교형 고분자막.

청구항 11

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 브롬화된 리지드한 고분자는 하기 화학식 5 표현되되,

(화학식 5)



이고, R은 Br 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 하는, 거대분자 가교제 블록 공중합체를 이용한 가교형 고분자막.

청구항 12

블록 공중합체를 제조하는 제1단계와,

상기 블록 공중합체로부터 브롬화된 블록 공중합체를 제조하는 제2단계와,

상기 브롬화된 블록 공중합체로부터 거대분자 가교제 블록 공중합체를 제조하는 제3단계와,

상기 브롬화된 블록 공중합체와 상기 거대분자 가교제 블록 공중합체로부터 가교형 고분자막을 제조하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 가교형 고분자막의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제3단계는 상기 브롬화된 블록 공중합체과 이온성액체 작용기를 반응시키는 단계인 것을 특징으로 하는, 가교형 고분자막의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 폴리(에테르 설폰) 블록 공중합체, 폴리(에테르 케톤) 블록 공중합체, 폴리벤지미다졸 블록 공중합체, 폴리이미드 블록 공중합체, 폴리페닐렌 블록 공중합체, 폴리(에테르 이미드) 블록 공중합체, 폴리(티오 케톤) 블록 공중합체, 폴리(티오 설폰) 블록 공중합체 또는 이와 유사한 구조의 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는, 가교형 고분자막의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 이온성액체는 이미다졸리움계, 피롤리디니늄계, 트리아졸리움계, 테트라졸이움계, 모르폴리늄계 또는 피페리디늄계 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 가교형 고분자막의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 제4단계는 상기 브롬화된 블록 공중합체와 상기 거대분자 가교제 블록 공중합체의 친핵 치환반응을 통해 가교형 고분자막을 형성하는 단계인 것을 특징으로 하는, 가교형 고분자막의 제조방법.

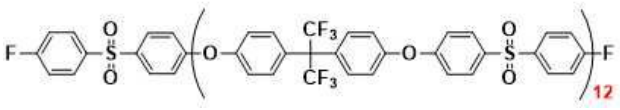
청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

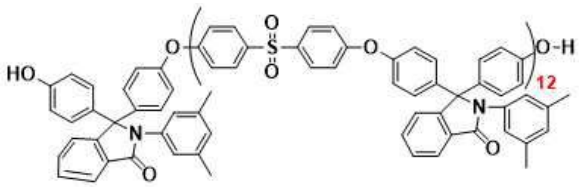
상기 제1단계는 F 말단기를 갖는 올리고머(F-terminated oligomer)와 OH 말단기를 갖는 올리고머로부터 상기 블록 공중합체를 제조하는 단계로서,

상기 F 말단기를 갖는 올리고머는 하기 화학식 2이고, OH 말단기를 갖는 올리고머는 하기 화학식 3으로 표현되되,

(화학식 2)



(화학식 3)



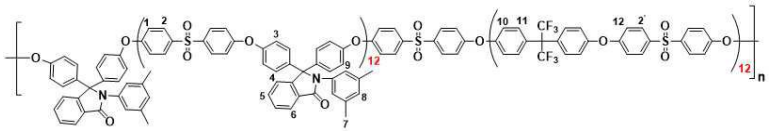
인 것을 특징으로 하는, 가교형 고분자막의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 제1단계에서 제조된 블록 공중합체는 하기 화학식 4로 표현되되,

(화학식 4)



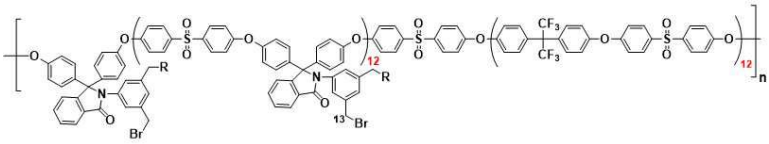
이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 하는, 가교형 고분자막의 제조방법.

청구항 19

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2단계에서 제조된 브롬화된 블록 공중합체는 하기 화학식 5 표현되되,

(화학식 5)



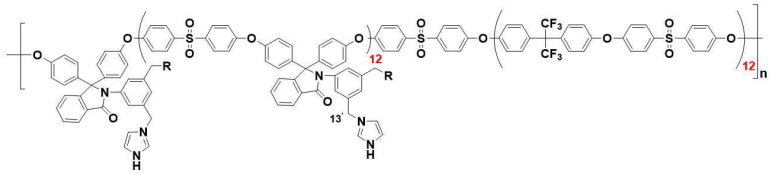
이고, R은 Br 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 하는, 가교형 고분자막의 제조방법.

청구항 20

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제3단계에서 제조된 거대분자 가교제 블록 공중합체는 하기 화학식 1로 표현되되,

(화학식 1)



이고, R은 이미다졸 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 하는, 가교형 고분자막의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 거대분자 가교제 블록 공중합체, 이를 이용한 가교형 고분자막 및 가교형 고분자막의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 가교 사이트와 이온 전도체로서의 두 가지 기능을 동시에 할 수 있고, 우수한 열적, 기계적 및 치수 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 높은 pH조건에서 우수한 화학적 안정성을 가지며, 이로 인해 알칼리 연료전지용 음이온 교환막에서부터 기체 분리막까지 다양한 용도로 사용될 수 있는 거대분자 가교제 블록 공중합체, 이를 이용한 가교형 고분자막 및 가교형 고분자막의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 이온성액체(Ionic liquids), 특히 이미다졸리움을 위주로 한 이온성액체는 촉매, 전해질 등 다양한 응용분야에 활용되고 있으며, 특히 N_2나 CH_4에 비해 높은 CO_2에 대한 용해도를 갖고 있어 이를 이용해 CO_2의 흡수제로 주로 활용되어 왔다. 최근 이러한 이미다졸리움계 이온성액체를 고분자 분리막에 적용한 예들이 활발히 연구·개발되기 시작하였다.

[0003] 이러한 (이미다졸리움을 위주로 한) 이온성액체를 이용한 고분자 분리막은, 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 크게 다음과 같이 이온성 액체를 고분자의 주사슬이나 곁사슬에 도입하여 이온성액체계 고분자를 만들어 활용하는 poly(IL) (a), Ionene-IL (b,d)와 poly(IL)-IL composite (c)의 세가지 형태로 분류된다.

[0004] 한편, 이러한 이온성액체를 고분자에 도입한 poly(IL)의 경우 이온성액체와 유사한 이온 전도도와 고분자의 물성을 나타내므로 알칼리연료전지(alkaline fuel cell)용 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)으로도 사용하고 있다.

[0005] 이러한 음이온 교환막의 경우 연료전지의 전해질 분리막으로 사용하는데 가장 중요한 것이 이온 전도도와 치수/화학적 안정성이지만, 일반적으로 이온 전도도와 치수/화학적 안정성이 모두 높은 음이온 교환막을 개발하는 것은 매우 어렵다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 가교 사이트와 이온 전도체로서의 두 가지 기능을 동시에 할 수 있고, 우수한 열적, 기계적 및 치수 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 높은 pH 조건에서 우수한 화학적 안정성을 가지며, 이로 인해 알칼리 연료전지용 음이온 교환막에서부터 기체 분리막까지 다양한 용도로 사용될 수 있는 거대분자 가교제 블록 공중합체, 이를 이용한 가교형 고분자막 및 가교형 고분자막의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0007] 본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 보다 분명해 질 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적은, 이온성액체 작용기를 리지드한 고분자의 곁가지에 도입하되, 상기 이온성액체 작용기는 이온 전도체 및 가교 사이트로 작용하는 것을 특징으로 하는 거대분자 가교제 블록 공중합체에 의해 달성된다.

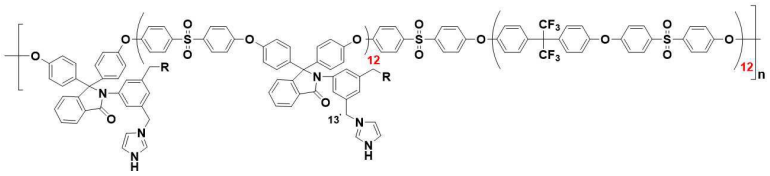
[0009] 여기서, 상기 이온성액체는 이미다졸리움계, 피롤리디니늄계, 트리아졸리움계, 테트라졸이움계, 모르폴리늄계 또는 피페리디늄계 중 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.

[0010] 바람직하게는, 상기 리지드한 고분자는 폴리(에테르 설폰) 블록 공중합체, 폴리(에테르 케톤) 블록 공중합체, 폴리벤지미다졸 블록 공중합체, 폴리이미드 블록 공중합체, 폴리페닐렌 블록 공중합체, 폴리(에테르 이미드) 블록 공중합체, 폴리(티오 케톤) 블록 공중합체, 폴리(티오 설폰) 블록 공중합체 또는 이와 유사한 구조의 블록 공중합체인 것을 특징으로 한다.

[0011] 바람직하게는, 상기 이온성액체는 이미다졸리움이고, 상기 리지드한 고분자는 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체인 것을 특징으로 한다.

[0012] 바람직하게는, 상기 거대분자 가교제 블록 공중합체는 하기 화학식 1의 구조를 갖되,

[0013] (화학식 1)

[0014] 

[0015] 이고, R은 이미다졸 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한 상기 목적은, 이온성액체 작용기가 리지드한 고분자의 곁가지에 도입된 거대분자 가교제 블록 공중합체와 브롬화된 리지드한 고분자의 친핵 치환반응을 통해 제조된 것을 특징으로 하는 거대분자 가교제 블록 공중합체를 이용한 가교형 고분자막에 의해 달성된다.

[0017] 여기서, 상기 이온성액체는 이미다졸리움계, 피롤리디니늄계, 트리아졸리움계, 테트라졸이움계, 모르폴리늄계 또는 피페리디늄계 중 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.

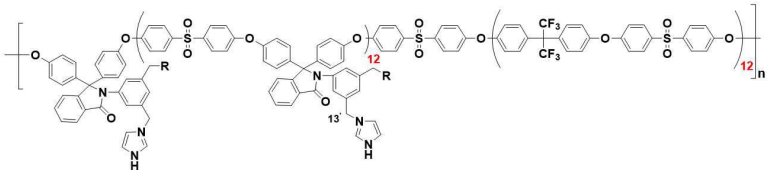
[0018] 바람직하게는, 상기 리지드한 고분자는 폴리(에테르 설폰) 블록 공중합체, 폴리(에테르 케톤) 블록 공중합체,

폴리벤지미다졸 블록 공중합체, 폴리이미드 블록 공중합체, 폴리페닐렌 블록 공중합체, 폴리(에테르 이미드) 블록 공중합체, 폴리(티오 케톤) 블록 공중합체, 폴리(티오 설폰) 블록 공중합체 또는 이와 유사한 구조의 블록 공중합체인 것을 특징으로 한다.

[0019] 바람직하게는, 상기 이온성액체는 이미다졸리움이고, 상기 리지드한 고분자는 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체인 것을 특징으로 한다.

[0020] 바람직하게는, 상기 거대분자 가교제 블록 공중합체는 하기 화학식 1의 구조를 갖되,

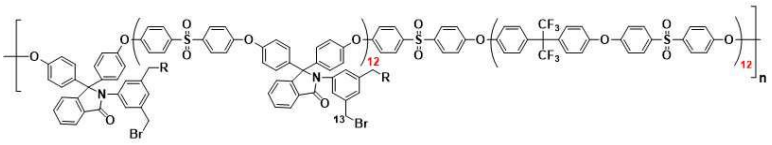
[0021] (화학식 1)

[0022] 

[0023] 이고, R은 이미다졸 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 한다.

[0024] 바람직하게는, 상기 브롬화된 리지드한 고분자는 하기 화학식 5 표현되되,

[0025] (화학식 5)

[0026] 

[0027] 이고, R은 Br 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 한다.

[0028] 또한 상기 목적은, 블록 공중합체를 제조하는 제1단계와, 상기 블록 공중합체로부터 브롬화된 블록 공중합체를 제조하는 제2단계와, 상기 브롬화된 블록 공중합체로부터 거대분자 가교제 블록 공중합체를 제조하는 제3단계와, 상기 브롬화된 블록 공중합체와 상기 거대분자 가교제 블록 공중합체로부터 가교형 고분자막을 제조하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 가교형 고분자막의 제조방법에 의해 달성된다.

[0029] 여기서, 상기 제3단계는 상기 브롬화된 블록 공중합체와 이온성액체 작용기를 반응시키는 단계인 것을 특징으로 한다.

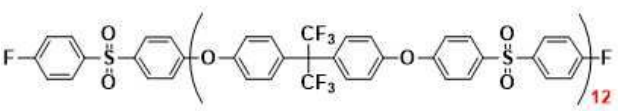
[0030] 바람직하게는, 상기 블록 공중합체는 폴리(에테르 설폰) 블록 공중합체, 폴리(에테르 케톤) 블록 공중합체, 폴리벤지미다졸 블록 공중합체, 폴리이미드 블록 공중합체, 폴리페닐렌 블록 공중합체, 폴리(에테르 이미드) 블록 공중합체, 폴리(티오 케톤) 블록 공중합체, 폴리(티오 설폰) 블록 공중합체 또는 이와 유사한 구조의 블록 공중합체인 것을 특징으로 한다.

[0031] 바람직하게는, 상기 이온성액체는 이미다졸리움계, 피롤리디니늄계, 트리아졸리움계, 테트라졸이움계, 모르폴리늄계 또는 피페리디늄계 중 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.

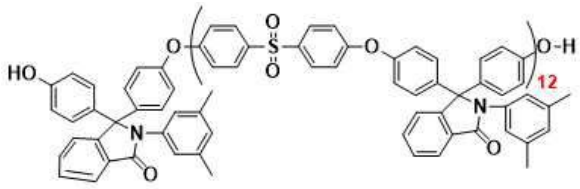
[0032] 바람직하게는, 상기 제4단계는 상기 브롬화된 블록 공중합체와 상기 거대분자 가교제 블록 공중합체의 친핵 치환반응을 통해 가교형 고분자막을 형성하는 단계인 것을 특징으로 한다.

[0033] 바람직하게는, 상기 제1단계는 F 말단기를 갖는 올리고머(F-terminated oligomer)와 OH 말단기를 갖는 올리고머로부터 상기 블록 공중합체를 제조하는 단계로서, 상기 F 말단기를 갖는 올리고머는 하기 화학식 2이고, OH 말단기를 갖는 올리고머는 하기 화학식 3으로 표현되되,

[0034] (화학식 2)

[0035] 

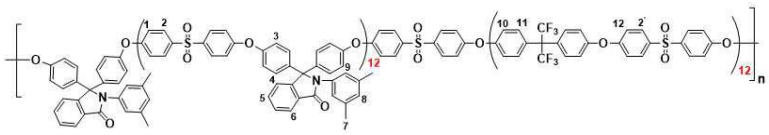
[0036] (화학식 3)



[0037] 인 것을 특징으로 한다.

[0038] 바람직하게는, 상기 제1단계에서 제조된 블록 공중합체는 하기 화학식 4로 표현되되,

[0039] (화학식 4)

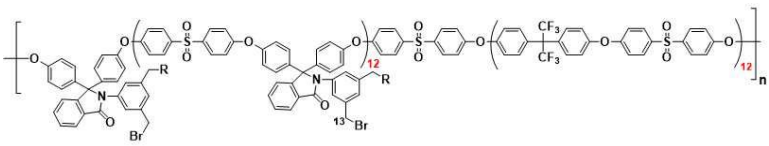


[0040]

[0041] 이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 한다.

[0042] 바람직하게는, 상기 제2단계에서 제조된 브롬화된 블록 공중합체는 하기 화학식 5 표현되되,

[0043] (화학식 5)

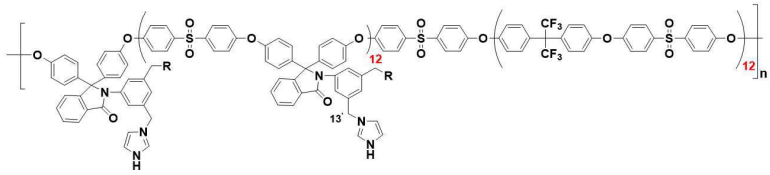


[0044]

[0045] 이고, R은 Br 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 한다.

[0046] 바람직하게는, 상기 제3단계에서 제조된 거대분자 가교제 블록 공중합체는 하기 화학식 1로 표현되되,

[0047] (화학식 1)



[0048]

[0049] 이고, R은 이미다졸 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0050] 본 발명에 따르면, 가교 사이트와 이온 전도체로서의 두 가지 기능을 동시에 할 수 있고, 우수한 열적, 기계적 및 치수 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 높은 pH조건에서 우수한 화학적 안정성을 가지는 등의 효과를 가진다.

[0051] 이로 인해 본 발명에 따른 가교형 고분자막은 알칼리 연료전지용 음이온 교환막에서부터 기체 분리막까지 다양한 용도로 사용될 수 있는 등의 효과를 가진다.

[0052] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0053] 도 1은 종래의 고분자 분리막에 사용된 이온성액체의 예를 도시한 도면.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 가교형 고분자막 제조과정의 단계에서 사용 및 합성된 (a) PES, (b) Br-PES, 및 (c) Im-PES 화합물의 ^{1}H NMR을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 가교형 고분자막 제조과정의 단계에서 사용 및 합성된 PES, Br-PES, Im-PES 화합물 및 PI-PES 가교형 고분자막에 대해 퓨리에 적외선 분광광도법(FT-IR)을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 가교형 고분자막의 열 안정성을 확인하기 위해 열중량분석법(TGA)으로 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 가교형 고분자막의 기계적 특성을 측정하여 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 가교형 고분자막의 온도에 따른 전도성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 막의 AFM 이미지로서, (a)PI-cPES-15 , (b)PI-cPES-25 및 (c) PI-cPES-50 가교형 막의 AFM 이미지이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 가교형 고분자막의 SAXS 프로파일이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 가교형 고분자막의 고온 및 높은 pH 하에서의 시간에 따른 IEC 및 이온 전도성의 변화를 관찰하여 결과를 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1에 따른 가교형 고분자막(PI-cPES-15)의 화학적 안정성 실험 전과 후를 비교한 FT-IR 스펙트럼이다.

도 11은 본 발명의 실시예 2에 따른 가교형 고분자막(PI-cPES-25)의 화학적 안정성 실험 전과 후를 비교한 FT-IR 스펙트럼이다.

도 12는 본 발명의 실시예 3에 따른 가교형 고분자막(PI-cPES-50)의 화학적 안정성 실험 전과 후를 비교한 FT-IR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.

[0055] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다.

[0056] 소정의 중합체를 설명함에 있어서, 때로는 출원인은 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체 또는 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체의 양에 의해 중합체를 언급하고 있음을 이해하여야 한다. 그러한 설명은 최종 중합체를 설명하기 위해 사용되는 특정 명명법을 포함하지 않을 수 있거나 또는 공정에 의한 생성물(product-by process) 용어를 포함하지 않을 수 있지만, 단량체 및 양에 대한 임의의 그러한 언급은 중합체가 이들 단량체(즉, 이들 단량체의 공중합된 단위) 또는 단량체의 그 양, 및 상응하는 중합체와 그 조성을 포함하는 것을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

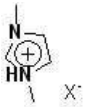
[0057] 본 발명을 설명하고/하거나 청구함에 있어서, 용어 "공중합체"는 둘 이상의 단량체의 공중합에 의해 형성된 중합체를 언급하기 위해 사용된다. 그러한 공중합체는 이원공중합체, 삼원공중합체 또는 더 고차의 공중합체를

[0058] 포함한다.

[0059] 본 발명에 따른 거대분자 가교제 블록 공중합체는 이온성액체 작용기를 리지드한 고분자의 곁가지에 도입하되, 상기 이온성액체 작용기는 이온 전도체 및 가교 사이트로 작용하는 것을 특징으로 한다.

[0060] 이온성액체는 이미다졸리움계, 피롤리디니늄계, 트리아졸리움계, 테트라졸이움계, 모르폴리늄계 또는 피페리디늄계 중 적어도 하나인 것이 바람직한데, 이들의 구조는 하기와 같다.

[0061] (1) 이미다졸리움계 이온성액체

[0062] 

X^- = Br^-, $TFSI^-$, PF_6^-, BF_4^-, OH^-, CH_3COO^-, $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^-, $CF_3SO_3^-$, Tosylate anion

[0063] (2) 피롤리디니늄계 이온성액체



X^- = Br^-, $TFSI^-$, PF_6^-, BF_4^-, OH^-, CH_3COO^-, $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^-, $CF_3SO_3^-$, Tosylate anion

[0064]

[0065] (3) 트리아졸리움계 이온성액체



X^- = Br^-, $TFSI^-$, PF_6^-, BF_4^-, OH^-, CH_3COO^-, $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^-, $CF_3SO_3^-$, Tosylate anion

[0066]

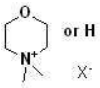
[0067] (4) 테트라졸이움계 이온성액체



X^- = Br^-, $TFSI^-$, PF_6^-, BF_4^-, OH^-, CH_3COO^-, $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^-, $CF_3SO_3^-$, Tosylate anion

[0068]

[0069] (5) 모르폴리늄계 이온성액체



X^- = Br^-, $TFSI^-$, PF_6^-, BF_4^-, OH^-, CH_3COO^-, $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^-, $CF_3SO_3^-$, Tosylate anion

[0070]

[0071] (6) 피페리디늄계 이온성액체



X^- = Br^-, $TFSI^-$, PF_6^-, BF_4^-, OH^-, CH_3COO^-, $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^-, $CF_3SO_3^-$, Tosylate anion

[0072]

[0073] 리지드한 고분자는 폴리(에테르 설폰) 블록 공중합체, 폴리(에테르 케톤) 블록 공중합체, 폴리벤지미다졸 블록 공중합체, 폴리이미드 블록 공중합체, 폴리페닐렌 블록 공중합체, 폴리(에테르 이미드) 블록 공중합체, 폴리(티오 케톤) 블록 공중합체, 폴리(티오 설폰) 블록 공중합체 또는 이와 유사한 구조의 블록 공중합체인 것이 바람직하다.

[0074] 보다 바람직하게는 이온성액체는 이미다졸리움이고, 리지드한 고분자는 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체인 것이다.

[0075] 이하, 본 발명의 대표적인 실시예로서 가교 사이트와 이온 전도체의 두 가지 기능을 하는 이미다졸이 도입된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체인 거대분자 가교제 블록 공중합체 및 이를 이용한 가교형 고분자막에 대해 설명하나, 이에 한정된 것은 아니다.

[0076] 본 발명에서는 이미다졸리움계 이온성액체 작용기를 폴리(에테르 설폰)(poly(ether sulfone))과 같이 리지드한 고분자의 곁가지에 도입하되, 이미다졸리움을 통한 가교 사이트를 생성함으로써, 이미다졸리움 작용기를 이온 전도체로써 뿐만 아니라, 고분자 사슬을 연결해 주는 가교 사이트로써 동시에 작용하는 새로운 형태의 가교 고분자를 개발하고 이를 이용한 고분자 막을 제공할 수 있다. 본 발명에서와 같이, 예컨대 이미다졸리움계 이온성액체를 가교제로 사용한 예는 아직까지 보고된 바 없고 전혀 신규하고 진보된 기술이다. 또한 본 발명에 따른 개발된 이미다졸리움 곁가지를 가진 가교형 고분자의 경우 고 알칼리 연료전지용 음이온 교환막으로써 뿐만 아니라 고 CO2용해성 고분자로서도 활용이 가능하다.

[0077] 이에 사용되는 고분자는 본 발명이 일 실시예에서 사용한 폴리(에테르 설폰) 외에도 상술한 다양한 구조의 고분자를 사용할 수 있으며, 이러한 고분자의 곁가지에 이미다졸 등 상술한 다양한 형태의 이온성액체를 손쉽게 도입할 수 있다. 이에 의하면 이러한 구조를 CO2 분리막에 적용할 경우, 이온성액체가 고분자의 곁가지에 화학결합으로 붙어 있으므로, SIM과 같이 실제 분리압에서 이온성액체가 새어 나오는 낮은 안정성의 문제를 해결할 수 있게 된다. 또한 이미다졸리움계 이온성액체가 가교 사이트로 작용함으로써 고분자의 곁가지에 이미다졸리움 기를 갖는 가교형 고분자막은 우수한 열적, 기계적 및 치수 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 높은 pH조건에서 우수한

화학적 안정성을 가진다. 따라서 본 발명에 따른 가교형 고분자막은 음이온 교환막(AEM)계 알칼리 연료전지에서부터 CO2 가스 분리를 위한 기체 분리막까지 다양한 용도로 적용될 수 있다.

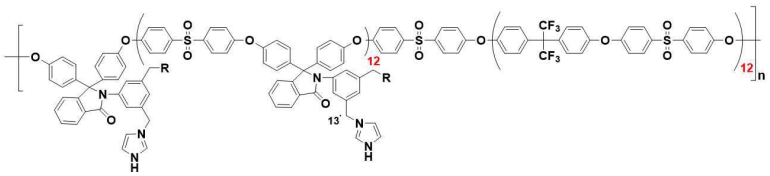
[0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 펜던트 이미다졸리움기를 갖는 가교형 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 고분자막은 20℃에서 0.01 S/cm 이상 및 80℃에서 0.06 S/cm 이상의 높은 이온 전도성을 나타낸다.

[0079] 폴리머 주쇄에서 이온 전도체를 확실히 분리하면, 방향족 이오노머의 전도성과 안정성을 향상시킬 수 있다고 알려져 있다. 불소 및 펜던트 황산기를 갖는 테트라페닐 프탈라진을 포함하는 카도 형태의 분자는 양이온막 연료전지로 적합하게 만들 수 있는 높은 양이온 전도성과 함께 우수한 물리화학적 안정성을 갖는 유망한 이온 전도성 폴리머이다. 그러나 폴리머 곁가지에 음이온 전도성기를 갖는 어떤 이오노머도 이를 합성하는 것은 매우 어렵다. 이는 폴리머 곁가지 상에 음이온 전도성 기를 효과적으로 도입할 수 있는 적합한 모노머 및/또는 합성루트 부족하기 때문이다.

[0080] 또한 종종 가교는 특히 높은 이온 교환값(ion exchange capacity, IEC)을 갖는 폴리머의 특성을 향상시키기 위한 효과적인 수단으로 사용되는데, 이는 이온교환값이 높은 고분자의 경우 큰 팽윤현상을 겪게 되기 때문이다. 이러한 팽윤현상은 수용 불가능한 물 흡수 및 메탄올 흡수성, 큰 치수 변형 및 이로 인한 불충분한 기계적 특성을 일으킨다. 그러나 대부분의 경우에서 가교의 도입으로 인해 이온 전도성의 감소가 불가피하게 동반되고 단지 몇몇 보고서만이 고전도성 및 치수/기계적 안정성을 갖는 가교형 고분자막을 실질적으로 제시하고 있을 뿐이다.

[0081] 본 발명에서는, 신규의 거대분자 가교제 블록 공중합체(화학식 1)로서 폴리머의 곁가지에 펜던트 이미다졸리움기(PI-PES)를 갖는 폴리(아릴렌 에테르 설폰)을 하나의 실시예로 제조하였다. 신규의 거대분자를 가교하면 가교단위(crosslinking unit) 및 이온 전도체(및/또는 CO2-용해 작용기) 두 가지 모두로 작용하는 펜던트 이미다졸리움기로 가교형 고분자막의 3차원 구조를 제어하는 대안 방법을 제공할 수 있다.

[0082] (화학식 1)

[0083] 

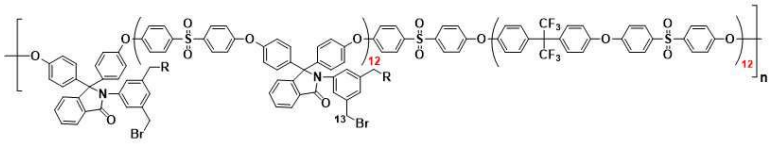
[0084] 여기서, R은 이미다졸 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수이다.

[0085] 본 발명에 따른 거대분자 가교제 블록 공중합체를 이용한 가교형 고분자막은 이온성액체 작용기가 리지드한 고분자의 곁가지에 도입된 거대분자 가교제 블록 공중합체와 브롬화된 리지드한 고분자의 친핵 치환반응을 통해 제조할 수 있다.

[0086] 하나의 예로, 펜던트 이미다졸리움 작용기가 도입된 가교형 고분자막(PI-cPESs)은 PI-PES와 이의 전구체 폴리머, 브로모벤질레이트화된(브롬화된) PES(Br-PES) 사이의 친핵 치환반응을 통해 간단하고 효율적으로 제조할 수 있다. 다양한 양의 이미다졸리움 작용기가 도입된 거대분자 가교제가 가교형 고분자막의 성능을 최적화하기 위해 Br-PES와 반응된다.

[0087] 여기서 브롬화된 리지드한 고분자는 하기 화학식 5 표현되되,

[0088] (화학식 5)

[0089] 

[0090] 이고, R은 Br 또는 H이고, n은 10 내지 1,000,000의 정수인 것을 특징으로 한다.

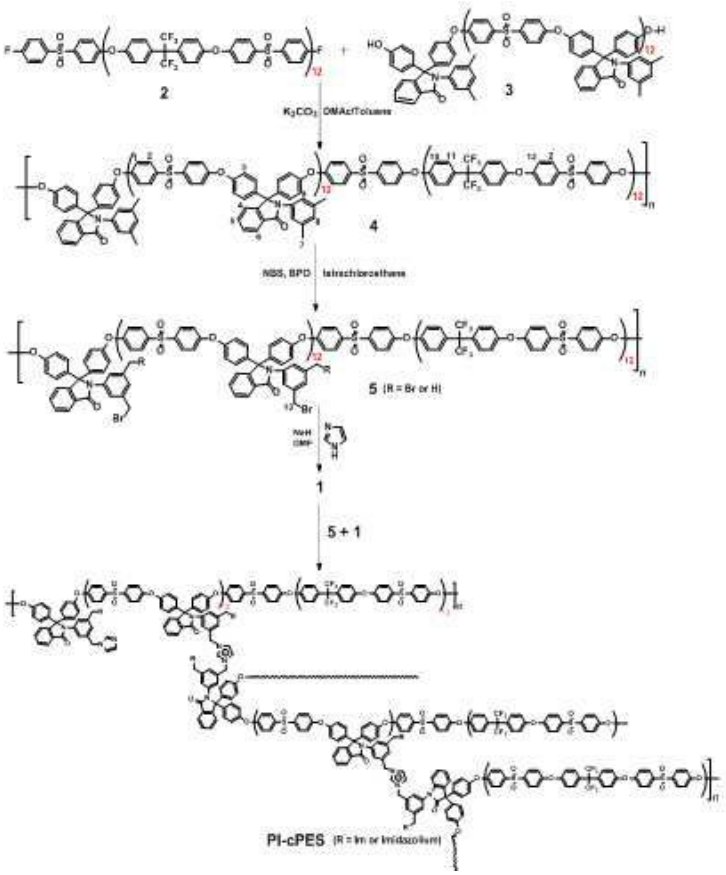
[0091] 본 발명자들이 확인한 바로는 가교제로서 사용된 이미다졸리움기에 대한 보고서는 아직까지 없다. 가교형 고분자막은 높은 가교화도를 갖는 음이온 교환막으로 평가된다. 가교형 고분자막의 수산화물(hydroxide) 전도성과 안정성 모두 이미다졸리움-가교제 함량이 증가할수록 향상된다. 후술하는 바와 같이, 본 발명에 따른 곁가지에

이미다졸리움기를 갖는 PES(PI-PES)에 대한 모든 결과는 적합한 가교제라는 것을 보여주고 있고 또한 이 방법은 종래에 보고된 이온 전도성 고분자(ionomer)의 단점을 극복할 수 있는 효과적인 방법이라는 것을 보여준다. 결론적으로 이들 가교형 고분자막을 테스트한 특성들은 알칼리 연료전지에 적용하는 것이 적합하다는 것을 보여준다.

[0092] 본 발명에 따른 거대분자 가교제 블록 공중합체를 이용한 가교형 고분자막의 제조방법은 블록 공중합체를 제조하는 제1단계와, 상기 블록 공중합체로부터 브롬화된 블록 공중합체를 제조하는 제2단계와, 상기 브롬화된 블록 공중합체로부터 거대분자 가교제 블록 공중합체를 제조하는 제3단계와, 상기 브롬화된 블록 공중합체와 상기 거대분자 가교제 블록 공중합체로부터 가교형 고분자막을 제조하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0093] 이하, 본 발명에 따른 거대분자 가교제 블록 공중합체를 이용한 가교형 고분자막의 일 실시예로서 펜던트 이미다졸리움 작용기가 도입된 가교형 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체 고분자막(PI-cPESs)의 제조방법에 대해 하기 화학반응식 1에 따라 설명한다.

[0094] (화학반응식 1)



[0095]

[0096] 간략하게 설명하면, F-말단의 올리고머(2)와 OH-말단의 올리고머(3) 사이의 친핵성 방향성 치환 반응, 벤질 위치에서 브롬화 반응 및 이미다졸을 도입을 통하여 거대 분자 가교제로서 펜던트 이미다졸 기(PI-PES)(1)을 가진 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체를 제조한다. 이온 전도체가 도입될 반응성 벤질 위치를 고분자 주쇄로부터 분리할 수 있는 독특한 구조 때문에, 모노머로 디벤질 작용기를 가진 카도계 비페놀을 사용한다. 예를 들어 이미다졸리움 기와 같은 음이온 전도체를 추가로 도입할 수 있는 이러한 두 위치를 가지는 것은 이 모노머의 또 다른 특징이다. F-말단 및 OH-말단의 텔레킬릭(telechelic) 올리고머 (2 및 3)를 제조하고, 두 올리고머에 대해 각각 중합도 (D.P.)는 12로 제어한다. 핵자기공명분광기(^{1}H NMR spectra) 내에서 반복단위의 양성자에 대한 말단 페닐기의 양성자의 적분 비율로부터 올리고머 길이를 결정한다. 또한 추가로 이러한 올리고머를 반응시켜 높은 분자량(GPC에 의해 확인된 Mn > 130 kDa)을 가진 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체(PES)(4)를 제조한다. 이것은 다중 블록 구조가 형성되었다는 것을 뒷받침한다.

[0097] 이후 상기 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체(PES)로부터 브롬화된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중

합체(Br-PES)를 제조하고, 상기 브롬화된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체(Br-PES)로부터 거대분자 가교제 블록 공중합체인 이미다졸이 도입된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체(Im-PES)를 제조한다.

[0098] 마지막으로 상기 브롬화된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체(Br-PES)와 상기 이미다졸이 도입된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체(Im-PES)로부터 펜던트 이미다졸리움 작용기가 도입된 가교형 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 블록 공중합체 고분자막(PI-cPESs)을 제조한다. 브롬화된 PES(Br-PES, 5) DMF 용액에 DMF에 용해되어 있는 이미다졸 작용기가 도입된 PES (Im-PES, 1) 용액의 양을 달리하여 혼합한 혼합물 용액을 각각 제조하한다. 이후 유리 플레이트 상에 붓고 진공 하에서 80℃ 에서 12 시간 동안 건조시킨다. 건조 작업 동안 브롬화된 PES(Br-PES, 5)의 반응성 벤질브로마이드 그룹을 이미다졸 작용기가 도입된 PES (Im-PES, 1)의 이미다졸과 반응시켜, 다른 이미다졸리움 조성물을 갖는 다른 펜던트 이미다졸리움 작용기가 도입된 가교된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 을 열 조사(thermal irradiation)를 통해 제조한다.

[0099] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0100] 먼저, 본 실시예에 사용된 화학물질을 살펴보면 다음과 같다.

[0101] 비스-(4-플루오르페닐)-설폰(FPS)은 알드리찌사로부터 구입하였다. 2,2-비스(4-하이드로페닐)-헥사플루오로프로판(6-FBPA)은 TCI로부터 구입하였다. 탄산칼륨(Potassium carbonate), FPS 및 6-FBPA을 중합하기 전에 60℃의 진공하에서 24시간 동안 건조하였다. 페놀프탈레인(PP) 및 3,5-디메틸아닐린(DMA)은 알드리찌사로부터 구입하였다. 2-(3,5-디메틸페닐)-3,3-비스(4-하이드록시페닐)이소인돌린-1-온은 3,5-디메틸아닐린을 산 형태의 페놀프탈레인(PP)과 반응시킴으로써 문헌(Polymer, 2013, 54, 6918)에 따라 합성하였다. 그 외 다른 화학물질은 상업 회사로부터 구입하였고 정제 작업 없이 그대로 사용하였다. 증류수는 본 실험 전체를 통해 사용되었다.

[0102] **[실시예 1 내지 3]**

[0103] **제조예 1: 폴리(아릴렌 에테르 설폰)(PES) 블록 공중합체(4)의 합성**

[0104] F 말단기를 갖는 올리고머(F-terminated oligomer)(2)(4.0 g, 0.49 mmol)과 OH 말단기를 갖는 올리고머(3)(3.40 g, 0.49 mmol)을 탄산칼륨(0.15 g, 1.04 mmol)과 함께 Dean-Stark 장치와 질소 유입기를 구비한 250 cm^3 둥근 바닥 플라스크에 넣고 혼합하였다. 이후 DMAc (35 cm^3)와 톨루엔 (30 cm^3)을 첨가한 다음 이 반응 혼합물에서 공비증류에 의해 물을 필수적으로 제거하기 위해 150℃에서 가열하였다. 4시간 후 톨루엔은 증류되어 나가고 반응 혼합물의 온도는 170℃까지 상승하였다. 다음으로 질소가스 분위기 하 170℃에서 18시간 동안 교반하였다. 이후 반응 혼합물을 실온까지 냉각시켜 DMF (20 cm^3)에 용해시켰다. 이 반응 혼합물을 메탄올(700 cm^3)에 부었다. 다음으로 필터링과 잔존하는 무기 물질을 제거하기 위해 탈이온수로 수회 세척한 후 생산물을 얻었다. 얻어진 고체를 진공하의 80℃의 온도에서 적어도 48시간 동안 건조시켜 흰색 비드(6.8 g, 91.8%)인 다중 블록 공중합체(4)를 얻었다.

[0105] **제조예 2: 브롬화된 PES 블록 공중합체(5)의 합성**

[0106] 자석교반기, 질소 유입구 및 컨덴서를 구비한 2개의 목을 가진 500 mL의 플라스크에 1,1,2,2-테트라클로로에탄에 들어 있는 블록 공중합체(4)(6.5 g, 0.43 mmol)를 첨가한 다음 공중합체 용해시키기 위해 적절하게 가열하였다. 다음으로 벤조일 퍼옥사이드(BPO)의 촉매량과 N-브로모석씬이미드 (NBS) (3.03 g, 17.06 mmol)을 소량씩 첨가하는데, 이는 부반응을 피하기 위한 것이다. 반응 혼합물을 85℃에서 8시간 더 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후 용액을 메탄올(750 cm^3)에 침전시키고 여과를 통해 고체를 얻었다. 이후 고체를 물로 체척한 다음 진공하의 80℃에서 적어도 24 시간 이상 건조하여 노란색의 고체인 브롬화된 PES 블록 공중합체(5)(6.0 g, 82%)를 얻었다.

[0107] **제조예 3: 이미다졸이 도입된 PES 공중합체(1)의 합성**

[0108] 건조된 DMF가 들어 있는 브롬화된 다중 블럭 공중합체(5) (5.0 g, 0.30 mmol) 용액에 DMF에 용해된 1-에틸 이미다졸(1.2 cm^3, 11.78 mmol)을 한 방울씩 첨가하였다. 반응 혼합물을 질소 분위기 하의 85℃에서 48시간 동안 가열하였다. 이후 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고 아세톤(500 cm^3)에 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 필터링하여 얻은 다음 진공하의 60℃에서 건조시켜 브라운색 고체의 펜던트 이미다졸리움 작용기가 도입된 PES 공중합체 ,

PI-PES(1)(4.7 g, 86.4%)을 얻었다.

[0109] **제조예 4: 가교형 고분자막의 제조**

[0110] 가교형 음이온 교환막은 하기와 같이 제조하였다.

[0111] 서로 다른 중량%(15, 25 and 50중량%)의 펜던트 이미다졸 작용기가 도입된 Im-PES 거대분자 가교제(1)를 DMF에 용해시켰다. 다른 병을 사용하여 Br-PES(5)를 DMF에 용해시켰다. 가교제(1)를 Br-PES(5) 용액에 혼합하고 균질한 용액을 얻기 위해 10분 동안 교반하였다. 균질한 용액을 솜 플러그를 통해 필터링한 다음 유리 플레이트에 붓고 진공 하의 80℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 막의 두께는 닥터블레이드로 조절하였다. 탈이온수에 담금으로써 막은 떨어져 나가고, 이러한 최종 막은 수산화물과 교환시키기 위해 실온에서 48시간 동안 1M NaOH에 담갔다. 최종적으로 얻어진 막을 48시간 동안 탈이온수에 담근 후에 추후 측정을 실시하였다.

[0112] Br-PES(5) 100중량 대비 펜던트 이미다졸 작용기가 도입된 Im-PES 거대분자 가교제(1) 15중량%의 혼합물(PI-PES-15)를 사용하여 제조한 가교형 고분자막(PI-cPES-15)을 실시예 1로, 25중량%의 혼합물(PI-PES-25)을 사용하여 제조한 가교형 고분자막(PI-cPES-25)을 실시예 2로, 50중량%의 혼합물(PI-PES-50)을 사용하여 제조한 가교형 고분자막(PI-cPES-50)을 실시예 3으로 하였다.

[0113] 상기 실시예 1 내지 3에 따른 가교형 고분자막을 사용하여 다음과 같은 실험예를 통해 물성을 측정하고 그 특성을 아래에 설명하였다.

[0114] **[실험예]**

[0115] ^{1}H MNR 스페트럼은 d_6-DMSO 또는 $CDCl_3$을 참조 (reference) 혹은 내부 중수소 록(lock)으로 사용하는 Agilent 400-MR (400 MHz) 장치를 통해 얻었다.

[0116] FT-IR 스펙트럼은 Nicolet MAGNA 560-FTIR 분광계에 기록하였다.

[0117] 몰 질량은 ^{1}H NMR를 사용하여 비교 분광 방법에 의해 측정하거나, 또는 DFM에서 운용되는 30℃에서 PL Gel 30 cm x 5 ㎛의 혼합 C 칼럼 두 개를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)에 의해 측정한 후, Knauer 굴절률 검출기를 사용하여, 폴리스티렌(M_n = 600-10^6 g/mol) 표준에 대하여 조정하였다.

[0118] 에너지 분산형 X선 분광 (EDX) 측정은 JEOL JSM-7001F FE-SEM에 부착된 분광계로 이루어졌다.

[0119] 건조된 막의 x-선 회절 패턴은 Rigaku HR-XRD 스마트랩 회절장치를 사용하여, Cu-Kα X-ray(λ = 1.54Å)을 사용하여 0° 에서 1.5° 의 2Θ 범위 내에서 분당 0.1° (0.1° /min) 스캔속도로 이루어졌다. 건조된 막은 진공하 80℃에서 24시간 동안 방치한 후 측정하였다.

[0120] 하이드록시 형태 막의 열 안정성은 질소 플로우에서 10℃ min^{-1} 의 가열 속도로 Shimadzu TGA-2950장치에서 열중량 분석 측정을 통해 분석하였다.

[0121] 탭핑 모드 AFM은 Bruker MultiMode 기기를 사용하여 실시하였다. 10 nm를 초과하는 단부 반경과 40 N/m 의 힘 상수((NCHR, 나노센서, f=300 kHz)를 갖는 실리콘 캔틸리버를 사용하여 상온에서의 시료를 이미지화하였다. 이미지화 작업 이전에 시료들은 최소한 24시간 동안 50% 상대습도로 평형화되었다. 측정은 일관성을 유지하기 위해 각 시료에 대해 동일한 조건 하에서 수행하였다.

[0122] 인장 특성은 상대 습도 50 %, 25℃에서 1mm/min의 크로스 헤드 속도로 시마즈 EZ-TEST E2-L 기기 벤치 탑 인장 시험기로 측정하였다. 막은 25 내지 30㎛의 두께를 갖는다. 공칭응력은 시료의 초기 단면적으로부터 계산하였고, Young률 (신장 탄성률)(E)은 응력-변형 곡선의 초기 기울기로부터 측정하였다. 막 시료는 80 mm x 8 mm (총) 및 80 mm x 3 mm (테스트 영역)의 사각형 형태로 잘랐다.

[0123] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 가교형 고분자막 제조과정의 단계에서 사용 및 합성된 (a) PES, (b) Br-PES, 및 (c) Im-PES 화합물의 ^{1}H NMR을 측정한 결과를 나타낸 도면인 도 2부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 블록 공중합체(4)의 NMR 스펙트럼 (^{1}H NMR spectra)은 제안된 화학 구조와 호환이 잘 맞고, 명백히 두 가지 반응 올리고머 2, 3(도 2a)의 스펙트럼으로부터 비롯되었음을 알 수 있다. 벤질 위치에서의 브롬화반응은 BPO 존재하에 폴리머(4)의 테트라클로로에탄 용액에서 NBS를 이용하여 수행하고, 이로써 브롬벤질화된

(bromobenzylated) PES (Br-PES)(5)를 제조할 수 있었다. 폴리머 4와 5의 핵자기공명분광기 (^{1}H NMR spectra) 비교 분석을 통해 폴리머 4의 브롬화 정도를 알 수 있는데, 폴리머 4의 브롬 양성자 (H_7)에 대한 폴리머 5의 브로모벤질 양성자 (H_{13}) 의 적분 비율 84%로부터 추산하였다(도 2a 및 2b). 다른 방향족 최고치에 대해서 어떠한 특정한 변화는 관찰되지 않았으며, 이는 벤질기에서의 선택적 브롬화를 나타낸다. 고분자 5의 DMF 용액을 이미다졸과 추가로 반응시켜서 펜던트 이미다졸 도입 PES인 PI-PES(1)을 거대분자 가교제로 얻었다. 핵자기공명분광기 (^{1}H NMR spectra) 의 4.5 ppm에서 bromo-PES의 벤질 피크는 사라졌고, 이러한 피크는 PI-PES에 대해 5.1 ppm으로 전환되었다. 이러한 결과는 이미다졸 기의 완전한 도입을 의미한다(도 2).

[0124] 다음으로, 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 펜던트 이미다졸리움기를 사용하여 가교된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 가교형 고분자막의 가교된 구조는 bromo-PES(5)의 FT-IR 스펙트럼과 이미다졸리움 작용기가 도입된 가교된 PESs (Im-cPESs)를 비교하여 확인하였고, 이는 프리스틴 상태(pristine)의 bromo-PES(5)의 C-Br 신축진동에 해당되는 613 cm^{-1}에서의 특성피크와, 이미다졸리움 양이온의 진동 모드에서 비롯된 1605 cm^{-1} 및 759 cm^{-1}에서의 새로운 특성 피크가 나타났음을 보여주며, 이미다졸리움 기가 가교 부위로서 성공적으로 도입되었음을 나타내었다(도 3).

[0125] 다음으로, 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 펜던트 이미다졸리움기를 사용하여 가교된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 가교형 고분자막을 수산화나트륨 용액에 담가 펜던트 이미다졸리움 관능화 가교된 PES (PI-cPES) 고분자막을 수산화 카운터 음이온으로 제조하였다. 에너지 분산형 X-ray 스펙트럼(energy dispersive X-ray (EDX) spectra)을 사용하여 브롬화물과 수산화물의 이온 교환에 대한 변환을 분석하였고, ca. 00 to 00% 임을 알아냈다. 모든 PI-cPES을 사용하여 투명하고 유연한 막을 제조하였고, 두께는 대략 30-50 ㎛이었다.

[0126] 다음으로 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 펜던트 이미다졸리움기를 사용하여 가교된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 가교형 고분자막은 DMF, DMAc 및 DMSO 가 포함되어 있는 일반적인 유기 극성 용매에서 용해되지 않는다. 이는 가교 네트워크가 성공적으로 형성되었음을 나타낸다. DMAc로부터 추출 후 가교형 고분자막의 중량과 원래 중량의 비율로부터 측정된 겔분율이 가교 밀도에 의해 간접 측정으로서 고려되었고, 실시예 1 내지 3(PI-cPES-15, PI-cPES-25 및 PI-cPES-50) 각각에 대해 86%, 90% 및 95%의 높은 수치를 보였는데, 이는 가교 효율이 높음을 나타낸다. 또한 거대분자 가교제인 Im-PES의 함량이 증가함에 따라 가교 밀도도 증가함을 나타내었다.

[0127] 또한 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 펜던트 이미다졸리움기를 사용하여 가교된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 가교형 고분자막의 열 안정성 및 기계적 안정성에 대해 살펴보면, 다음과 같다.

[0128] 하이드록시 형태의 가교된 PI-cPES 막의 열 안정성은 열 중량분석기(TGA)를 사용하여 측정하였다(도 4). 이러한 막은 최초에는 3% 미만의 근소한 중량 손실을 보였는데, 아마도 수용액 또는 잔류 용액의 증발로 인한 손실인 것으로 보인다. 그리고 난 후, 실시예 1 내지 3에 따른 모든 가교형 고분자막은 3단계의 중량 손실 거동을 보였다. 240-370℃ 범위에서 대략적인 첫 번째 중량 손실 단계는 이미다졸리움 기 손실에 기인한 것이며, 두 번째와 세 번째 중량손실 단계는 ~370℃ 에서 ~430℃ 에서 시작되는데, 각각 폴리머의 곁가지와 주쇄의 분해로 인한 손실인 것으로 보인다. 예상대로, 열 안정성은 가교 밀도가 향상됨에 따라 증가하였다.

[0129] 또한 가교형 고분자막은 MEA에 견디기 위해서는 AEM이 적절한 물리적 강도를 지니는 것이 필수적이다[26. Interj. hy. Ener, 2012]. 가교된 PI-cPES 막의 기계적 특성 검사는 상대습도 50%에서 이루어졌다(도 5). 영률(Young's modulus, 인장탄성계수)는 가교 밀도가 증가함에 따라 증가하였다 (실시예 1인 PI-cPES-15에 대해 1.42 GPa, 실시예 2인 PI-cPES-25에 대해 1.80 GPa, 실시예 3인 PI-cPES-50에 대해 3.32 GPa). 이는 폴리머 체인 사이의 상호작용이 가교에 의해 향상되었고, 이를 통해 기계적 강도가 강화되었음을 나타낸다. 이러한 기계적 특성은 가교된 PI-cPES 막이 강하고 단단하여 연료 전지용 고분자 전해액 막로 사용되기에 충분함을 나타낸다.

[0130] 또한 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 펜던트 이미다졸리움기를 사용하여 가교된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 가교형 고분자막의 IEC, 수분흡수율(water uptake) 및 치수 안정성(dimensional stability)을 살펴보면 아래와 같다.

[0131] IEC는 폴리머 그램 당 전도성 그룹(conducting group)의 밀리그램 당량(meq.)으로 정의되며, 막의 수분 흡수율과 전도성에 중대한 역할을 한다. 가교된 PI-cPES 막의 IEC 수치는 적정에 의해 측정되었는데 0.80-1.21 meq/g 범위를 가짐을 확인할 수 있다(표 1). 대부분의 AEM의 경우, 막의 수분 흡수율은 수산화물 전도율과 깊이 연관되어 있는데, 이는 수분이 수산화 이온을 전달하는 매개물질로 작용하기 때문이다. 그러나 지나치게 높은 수분

흡수율은 심각한 팽윤 현상을 야기하여 막의 기계적 강도가 약해져 AEM으로 사용되기에 부적합하게 만든다. 가교는 이러한 팽윤 현상을 억제하는 효과적인 방법임이 틀림없다. 가교된 PI-cPES 막의 수분 흡수율은 심지어 80℃에서도 매우 낮은 것(15 중량% 미만)을 나타냈는데, 이는 3-D network 형성으로 인해 높은 온도에서도 수분환경에서 유연성을 유지할 수 있음을 나타낸다.

표 1

[0132]

막	IEC (meq/g)	수분 흡수율(%)		팽윤율(%)	
		20℃	80℃	20℃	80℃
실시예 1 PI-cPES-15	0.80	2.94	5.06	2.85	5.50
실시예 2 PI-cPES-25	1.12	4.12	5.71	3.64	6.85
실시예 3 PI-cPES-50	1.21	5.12	6.21	4.45	7.83

[0133] 가교된 PI-cPES 고분자막의 치수 안정성(dimenisonal stability)을 추가로 평가하였다. 이는 큰 치수 변화로 인해 연료 전지 장치 제조에 어려움을 야기할 수 있기 때문이다(표 1). 예상대로, 모든 가교된 PI-cPES 고분자막은, 종래의 AEM과 비교하여 매우 낮은 수준의 팽윤 현상(swelling)을 보였다. 이렇게 낮은 수분 흡수율과 치수 변화는 가교된 PI-cPES 구조가 바람직하지 않은 막의 팽윤 현상을 효과적으로 억제하는 효과가 있음을 나타낸다.

[0134] 또한 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 펜던트 이미다졸리움기를 사용하여 가교된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 가교형 고분자막의 수산화물 전도율 및 모폴로지(morphology)를 살펴보면 아래와 같다.

[0135] 펜던트 이미다졸리움 작용기가 도입된 가교된 PES 막(PI-cPESs)의 수산화물 전도율은 물 속에서 20 ℃에서 80 ℃의 온도로 측정하였다(표 2). 모든 세 가지 막은 20 ℃에서 0.01 S/cm 의 전도율을 보였는데, 낮은 IEC 값(1.2 meq/g 이하)에 비해 이렇게 드물게 높은 전도율은 이오노머(ionomer)가 연료 전지로 사용되기에 최상의 조건이다. 이미다졸리움 기는 전도체(conductor)로서 폴리머의 곁가지에 존재하는데, 이는 가교된 PI PES 막 (PI-cPESs)에 높은 전도성을 부여한다[참고로, 다른 펜던트 곁가지 이오노머로부터 이와 유사한 결과를 얻었다.]. 가교형 고분자막의 낮은 치수 변화는 또한 막 내에서 이미다졸리움 기를 더욱 효과적으로 농축(concentration)시킬 수 있는데, 이는 수산화 이온 전도율의 향상에 유용하다[38,39 in the Int. J. Hydro. Ener, 2012]. 또한 이미다졸리움 가교제 함유량 (및 이로 인한 가교밀도) 이 증가할수록 전도도 또한 상승했다. 대부분의 경우 가교는 불가피하게 전도성을 현저히 떨어뜨린다. 이는 가교가 보통 소수성 네트워크를 통해 형성되고, 이에 따라 전도 매개물질의 양이 가교에 의해 희석되는 대부분의 가교(Crosslinkage) 시스템과 달리, 본원발명의 가교된 고분자는, 가교 부위 (site) 뿐만 아니라 이온 전도체로 작용하는 이미다졸리움 기에 의해 결합된다. 따라서 가교도의 증가는 이온 전도체인 이미다졸리움 기의 농도 증가에 의해 향상되며, 이에 따라 IEC가 상승하고 전도성이 향상된다.

표 2

[0136]

막	전도성 (S/cm)				활성화 에너지 (kJ/mol)	메탄올 투과성 (x 10^{-8} cm^2/s)	선택성 (x 10^5 S · s/cm^3)
	20℃	40℃	60℃	80℃			
실시예 1 PI-cPES-15	0.012	0.024	0.049	0.068	25.57	0.80	13.0
실시예 2 PI-cPES-25	0.024	0.051	0.062	0.080	16.60	3.14	7.6
실시예 3 PI-cPES-50	0.030	0.054	0.065	0.090	16.26	4.72	6.3

[0137] 실시예 1 내지 3의 모든 막의 전도성은 또한 온도 의존성이 높은 Arrhenius 형 거동(Arrhenius-type behavior)을 보였다(도 6). 사실, 모든 가교된 PI-cPES 막은 80℃에서 0.06 S/cm를 초과하는 전도성을 보였는데, 이는

더 높은 IEC 값을 가진 폴리머 주쇄에 전도체를 가진 일반적인 가교된 AEMs 보다 높다. 고분자 주쇄로부터 이온 전도체를 분리하는 본 발명에 따른 이오노머의 독특한 구조가 고분자의 곁가지에 이미다졸리움 작용기가 도입된 가교된 PESs (PI-cPESs)에 의해 높은 전도성을 가진다고 판단하였다. 수산화 전도의 겉보기 활성화 에너지 ($\triangle E_a$)는 아레니우스 도표의 기울기에 의해 추산했으며, PI-cPES-25 (16.6 kJ/mol)에 대한 활성화 에너지는 PI-cPES-15 (25.6 kJ/mol)보다 현저히 낮았다. 이러한 수치는 PI-cPES-50 (16.2 kJ/mol)에 대해서는 거의 유사한 상태를 유지했다. 이러한 결과는, 수산화 이온이 효과적으로 전달될 수 있는 이온 채널의 임계값 (percolation threshold)이 이미다졸리움 가교제 함량의 25 중량%에 도달함을 암시한다. 이에 대한 증거로 이미다졸리움 함량의 25 중량%(PI-cPES-25)에서 50 중량%(PI-cPES-50)까지의 전도성 증가율은 모든 측정 온도에서 15 중량% (PI-cPES-25)에서 25 중량% 증가만큼 높은 것은 아니었다(표 2). AFM 에 의한 형태적 (morphological) 분석은, PI-cPES-15보다 더 두드러진 상 분리와 더 광범위한 친수성 도메인을 드러냄으로써, PI-cPES-25이 더 나은 이온 채널(ionic channels)을 형성한다는 것을 뒷받침해 준다. 또한 폴리머 체인 사이에 상호연결이 가교에 의해 향상됨에도 불구하고, 펜던트 이미다졸리움 작용기가 도입된 가교형 고분자막에 대해 수산화 이온 전달을 방해하는 컴팩트한 고분자 구조를 형성하지 못하였다.

[0138] 또한 PI-cPES 막의 메탄올 투과성은 20℃(표 2)에서 측정하였다. 실시예 1 내지 3에 따른 모든 가교된 고분자막은 7.9×10^{-8} $cm^2 s^{-1}$ 미만의 메탄올 확산계수를 보였고, 최저치는 PI-cPES-15에 대해 8.0×10^{-9} $cm^2 s^{-1}$ 였다. 이러한 수치는 뛰어난 메탄올 저항성을 나타낸다. 대개의 경우, AEM의 메탄올 투과율은 약 10^{-7} $cm^2 s^{-1}$ 이다. 이와 비교해 보았을 때, PI-cPES 막의 메탄올투과율은 이보다 훨씬 낮다. 본 발명자들이 아는 한, 이 수치는 가교 시스템을 포함하여 모든 알려진 AEM 중에서 가장 낮은 수치이다[Chem. Commun. 2011, 47, 8943]. 따라서 펜던트 이미다졸리움 작용기가 도입된 가교구조는 막의 연료 저항성을 향상시키는 가장 효과적인 한 방법이며, 높은 이미다졸리움 가교제 함량을 가진 가교된 고분자에 대한 메탄올 투과율 향상은 큰 이온 클러스터의 형성에 기인하는데, 이는 AFM에 확인된 바와 같다 (도 7). 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 막의 AFM 이미지로서, 각각 PI-cPES-15 (a), PI-cPES-25 (b) 및 PI-cPES-50 (c) 막의 AFM 이미지이다.

[0139] 또한 SAXS 실험에서는 이온 클러스터의 치수가 증가함을 보이는데, 이로 인해 더 많은 이미다졸리움-함유 고분자에 대해 더 큰 클러스터가 형성된다는 것을 뒷받침해 준다. 이는 이미다졸리움 함량의 증가에 따른 $2\Pi/q$의 관계식을 이용하여 도 8의 first-order scattering peaks로부터 계산하였다. 가교된 PI-cPESs 의 높은 수산화 전도성 및 낮은 메탄올 투수성에 의해 메탄올 투과성 (P_M)에 대한 이온 전도성(σ) 의 비율을 나타내는 선택성 (Φ)이 뛰어난 고분자 전해액 막을 가능하게 하며 직접 메탄올 연료 전지로서 사용가능하다(표 2). 실시예 1 내지 3에 따른 PI-cPESs 모두 매우 높은 선택성을 보이는데, PI-cPES-15의 경우 무려 13×10^5 $S \cdot s/cm^3$ 의 선택성을 보였다. 본 발명자들이 확인한 바로는 이 수치는 AEM에 대해 보고된 수치 중 가장 높은 선택성 수치이다. 참고로, 음이온 교환막은 10^3 $S \cdot s/cm^3$ to 10^4 $S \cdot s/cm^3$ 범위의 선택성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

[0140] 또한 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 펜던트 이미다졸리움기를 사용하여 가교된 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 가교형 고분자막의 화학 안정성을 살펴보면 다음과 같다.

[0141] 강한 알칼리 용액에서 막의 안정성, 특히 화학적 안정성은 AEM이 가지고 있는 가장 중요한 특성 중 하나이다. 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 세 가지 막의 화학적 안정성은 2 M NaOH에 막을 60℃에서 840 시간 동안 담근 후 IEC 및 이온 전도성의 변화를 관찰하여 평가하였다. 이러한 환경에서도 PI-PES 막은 원래의 외관 상태와 유연성을 유지하였다. 이러한 조건에서 막을 처리한 후 IEC의 변화를 측정하였으며 세 가지 가교형 고분자막 모두에 대해 어떠한 현저한 변화도 관찰되지 않았다. 이는 PI-cPES가 높은 pH 환경에서도 부식을 견딜 수 있음을 나타낸다. 각각 막의 이온 전도성을 20 ℃에서 각 120 시간 마다 추가로 측정하였고, 최대 500 시간까지 측정한 후, 72 시간마다 측정하여 최대 840 시간까지 측정하였다. 측정 결과, PI-cPES 막의 전도성은 600시간까지 유지되었고, 이 시간 이후에는 기본 조건에서 열처리 후 원래보다 전도성이 약간 감소됨을 관찰하였다. 그 후, 세 가지 고분자막 모두 840 시간 동안 거의 변화 없이 전도성이 유지되었다(도 9). 이러한 결과는 현재까지 개발된 대부분의 음이온 교환막보다 더 우수함을 나타내며, 본 발명에 따른 가교형 고분자막이 직접 메탄올 알칼리 연료전지(DMAFC)용으로 사용되기에 매우 적합함을 나타낸다.

[0142] 또한 기본 환경 조건에서 열처리 후 이미다졸리움 기 및/또는 폴리머 체인의 열화를 관찰하기 위하여, 가교형 고분자막을 같은 환경 조건에 노출시키기 전과 후의 적외선 스펙트럼(IR spectra)을 비교하여 가교형 고분자막의 구조 분석을 수행하였다. 도 10 내지 도 12에 도시된 바와 같이, 이미다졸리움 기에 해당되는 1605 및 759

cm^{-1} 이 최고치였고, 최고치의 강도 (intensity)가 약간 감소함을 보인 것 외에는 적외선 스펙트럼에는 현저한 변화가 없었다. 이는 가교를 통해 고분자막의 특성이 유지되었음을 나타낸다.

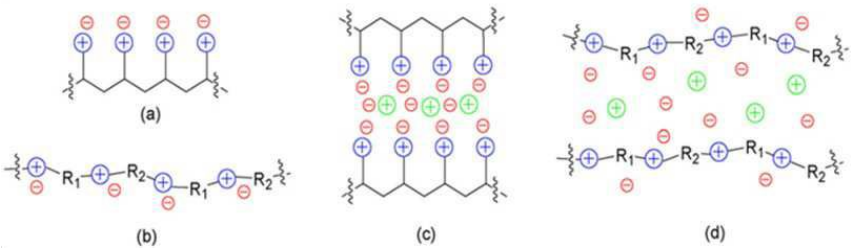
[0143] 도 10은 본 발명의 실시예 1에 따른 가교형 고분자막의 FT-IR 스펙트럼으로서 60℃의 2 M NaOH에 840 시간 침지하기 전(a)과 후(a')의 스펙트럼이다. 도 11은 본 발명의 실시예 2에 따른 가교형 고분자막의 FT-IR 스펙트럼으로서 60℃의 2 M NaOH에 840 시간 침지하기 전(b)과 후(b')의 스펙트럼이다. 도 12는 본 발명의 실시예 3에 따른 가교형 고분자막의 FT-IR 스펙트럼으로서 60℃의 2 M NaOH에 840 시간 침지하기 전(c)과 후(c')의 스펙트럼이다.

[0144] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 고분자의 곁가지에 이미다졸리움 기를 가진 폴리(아릴렌 에테르 설폰)(PI-PES) 블록 공중합체를 신규 거대분자 가교제로서 개발하였고, 여러 다른 이미다졸리움 가교제 함량을 가진 일련의 가교형 고분자막을 PI-PES와 고분자 전구체인 Br-PES를 반응하여 제조하였다. 가교 부위와 이온 전도체(또는 CO2 용해가능 그룹)로서 이미다졸리움이 고분자 곁가지에 존재함으로써, 고분자의 곁가지에 이미다졸리움 작용기가 도입된 가교된 PI-cPES 막은 높은 수산화 전도성과 함께 뛰어난 물리적 및 화학적 안정성을 보였다. 이러한 PI-cPES 막은 높은 전도성과 치수 안정성을 갖춘 몇 안 되는 가교형 고분자막 중 하나이다. 이러한 결과는 신규 거대분자 가교제로서 고분자의 곁가지에 이미다졸 함유 고분자(PI-PES)가, 이전의 알칼리 연료 전지용 및 CO2 분리용 고분자 전해액의 여러 단점들을 극복하는 한 대안이 될 수 있음을 보여준다.

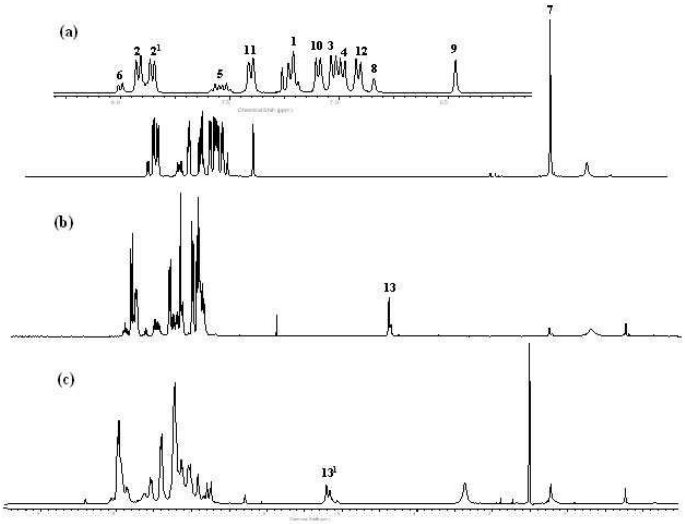
[0145] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

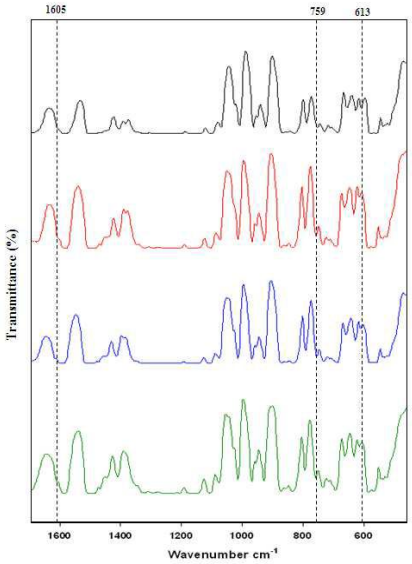
도면1



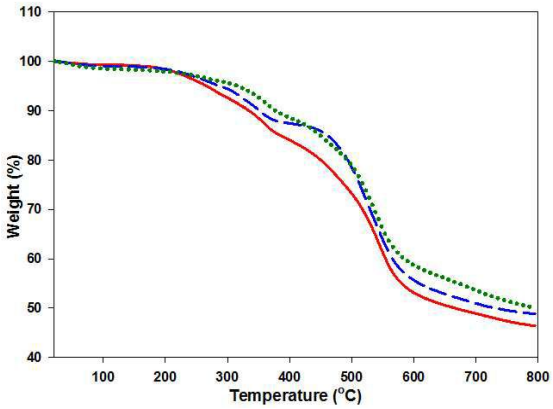
도면2



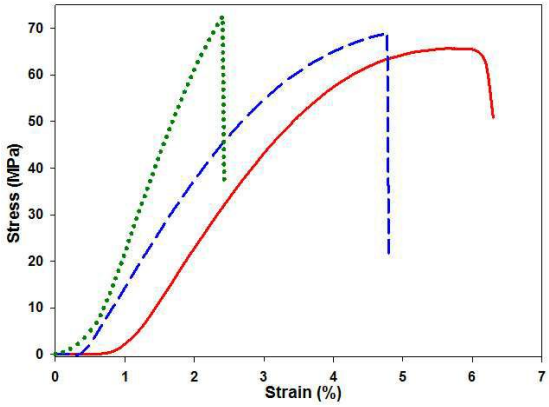
도면3


1605
759
613
Transmittance (%)
1600
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber cm-1

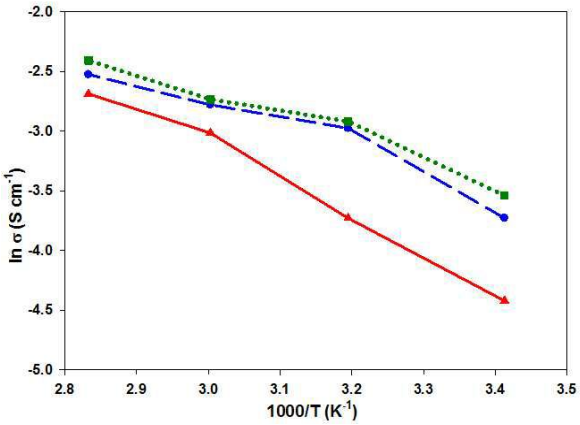
도면4


110
100
90
80
70
60
50
40
Weight (%)
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature (°C)

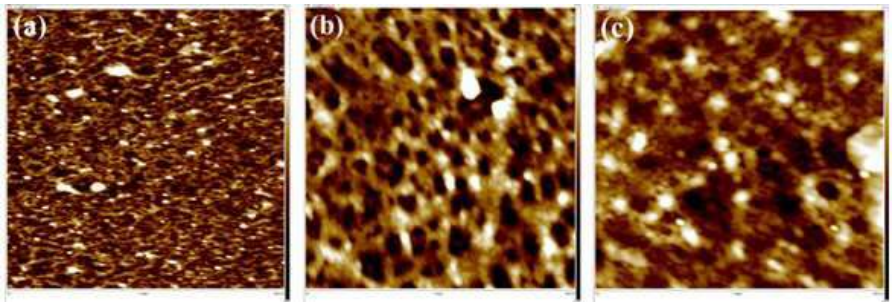
도면5


70
60
50
40
30
20
10
0
Stress (MPa)
0
1
2
3
4
5
6
7
Strain (%)

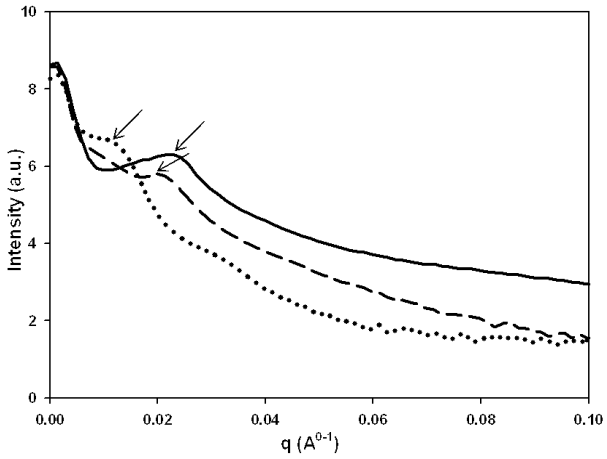
도면6


-2.0
-2.5
-3.0
-3.5
-4.0
-4.5
-5.0
ln σ (S cm-1)
2.8
2.9
3.0
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
1000/T (K-1)

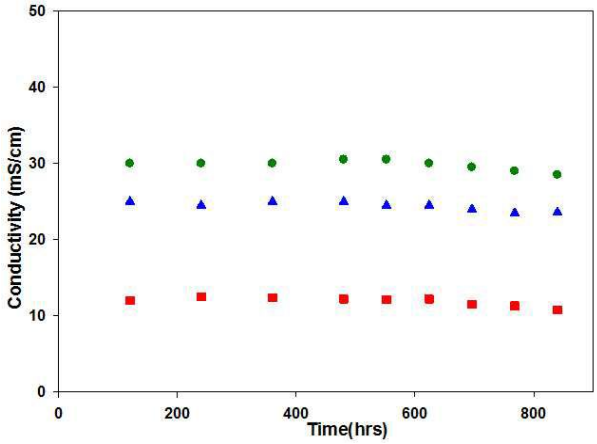
도면7


(a)
(b)
(c)

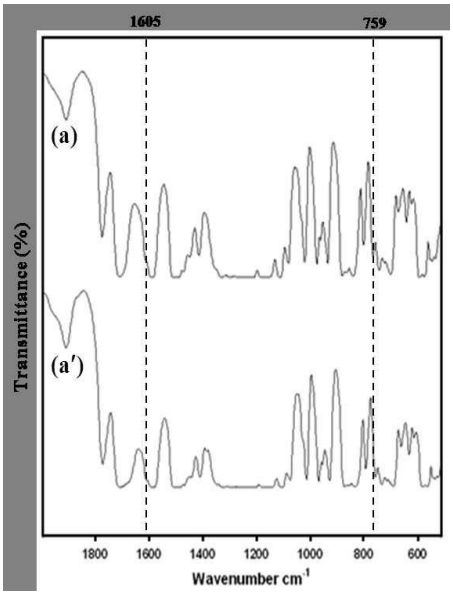
도면8


10
8
6
4
2
0
Intensity (a.u.)
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
q (A0-1)

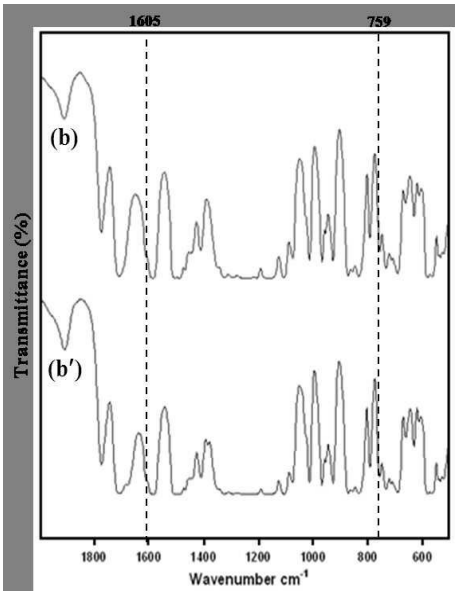
도면9


Conductivity (mS/cm)
Time(hrs)
0
10
20
30
40
50
0
200
400
600
800

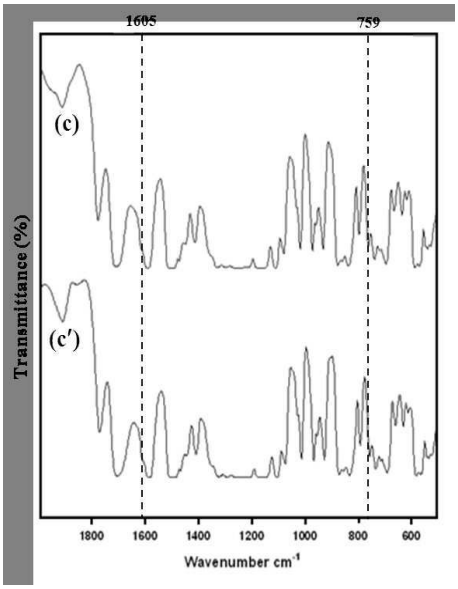
도면10


1605
759
(a)
(a′)
Transmittance (%)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber cm-1

도면11


1605
759
(b)
(b′)
Transmittance (%)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber cm-1

도면12


1605
759
(c)
(c′)
Transmittance (%)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber cm-1