

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0007757

(43) 공개일자 2022년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/34 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 71/62 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01) C08F 214/22 (2006.01)

C08F 226/06 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01) C08L 39/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 71/34 (2013.01)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0084636

(22) 출원일자 2020년07월09일

심사청구일자 2020년07월09일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중학

서울특별시 양천구 목동로 212, 717동 906호(목동, 목동신시가자아파트7단지)

박병주

서울특별시 서대문구 신촌로7안길 59-8, 403호(창천동)

(74) 대리인

특허법인충현

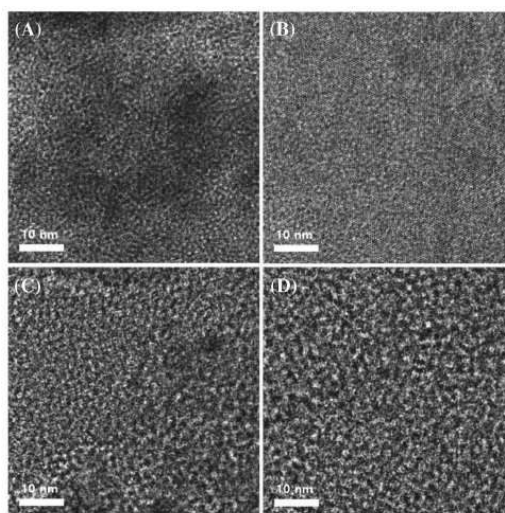
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 양친성 가지형 공중합체를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막 및 상기 고분자막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양친성 가지형 공중합체를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막 및 상기 고분자막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 소수성 고분자인 P(VDF-co-CTFE) 주쇄의 곁가지에 친수성 고분자인 비닐피리딘계 화합물 측쇄를 공중합하여 양친성 가교형 공중합체를 합성하고, 이를 고분자막에 적용함으로써 양친성 가교형 공중합체의 자기조립성에 의해 막의 구조 및 기공 형태를 제어할 수 있다. 또한 본 발명의 고분자막은 막의 열적, 화학적 안정성이 우수하고, 일정 간격으로 특정하게 정렬된 격자구조의 거대 기공을 형성하여 막의 친수성도 및 기체 투과도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01D 67/0013 (2013.01)
B01D 67/0093 (2013.01)
B01D 71/62 (2013.01)
C02F 1/44 (2013.01)
C08F 214/22 (2013.01)
C08F 226/06 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 27/16 (2013.01)
C08L 39/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315007
과제번호	2020-11-0340
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원사업
연구과제명	물질이동과 전기전달의 대비논법을 통한 가속화된 이중상 멤브레인 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

소수성 고분자 주쇄의 곁가지에 친수성 고분자 측쇄가 원자이동라디칼 중합에 의해 공중합된 양친성 가지형 공중합체를 포함하는 고분자막으로서,

상기 고분자막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 ④ 26° 내지 27° 범위 및 ⑤ 38° 내지 39° 범위에서 각각 제4 유효 피크 및 제5 유효 피크를 보이는 것을 특징으로 하는 고분자막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 소수성 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌(Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene), P(VDF-co-CTFE))인 것인 고분자막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 친수성 고분자는 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine), 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine) 또는 이들의 혼합물인 것인 고분자막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양친성 가지형 공중합체는 상기 소수성 고분자 주쇄 및 친수성 고분자 측쇄가 5:5 내지 7:3 중량비로 중합된 것인 고분자막.

청구항 5

제1항에 있어서,

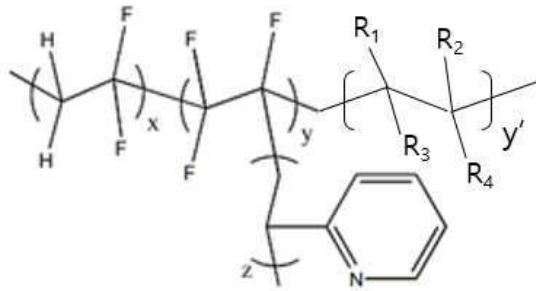
상기 양친성 가지형 공중합체는 수평균분자량(Mn)이 125,000 내지 200,000 g/mol이고, 분자량 분포도(PDI)가 1.5 내지 3인 것인 고분자막.

청구항 6


제1항에 있어서,

상기 양친성 가지형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 고분자막.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,


R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, Cl,  및 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고,

x , y 및 z 는 각 반복단위의 중합 몰비로서 100 : 10~15 : 20~80이고,
 y' 는 0 내지 10의 정수이다.)

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 H, Cl 및  중에서 선택되고,

R_3 및 R_4 는 서로 동일하고, 각각 독립적으로 H이고,

x , y 및 z 는 각 반복단위의 중합 몰비로서 100 : 12~14 : 26~60이고,
 y' 는 0 내지 1의 정수인 것인 고분자막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양친성 가지형 공중합체는 FT-IR 분석 결과 1185 내지 1205 cm^{-1} 의 파장수 범위에서 C-F 결합에 해당하는 피크를 가지는 것인 고분자막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고분자막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 ① 17° 내지 18° 범위, ② 18.2° 내지 19° 범위 및 ③ 20° 내지 21° 범위에서 각각 제1 유효 피크, 제2 유효 피크 및 제3 유효 피크를 더 보이는 것인 고분자막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 세기(intensity) 비율은 0.9 내지 1.1이고, 상기 (제2 유효 피크)/(제3 유효 피크)의 세기 비율은 0.5 내지 0.8이며, 상기 (제3 유효 피크)/(제4 유효 피크)의 세기 비율은 4.1 내지 5.5이고, 상기 (제4 유효 피크)/(제5 유효 피크)의 세기 비율은 0.9 내지 1.3인 것인 고분자막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고분자막은 두께가 30 내지 200 μm 인 것인 고분자막.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 고분자막은 기체 분리막용, 수처리막용, 이온성 전해질막용 또는 이온교환막용인 것인 고분자막.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 고분자막을 포함하는 기체 분리막.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 기체 분리막은 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상의 기체를 분리하는 것인 기체 분리막.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 기체 분리막은 질소(N_2) 투과도가 3×10^4 내지 8×10^4 GPU인 것인 기체 분리막.

청구항 16

제13항의 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치.

청구항 17

제13항의 기체 분리막을 포함하는 기체 포집 장치.

청구항 18

제1 유기용매에 소수성 고분자, 친수성 고분자, 촉매 및 중합개시제를 투입하여 원자이동라디칼 중합에 의해 공중합시켜 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계;

제2 유기용매에 불소계 고분자 및 상기 양친성 가지형 공중합체를 용해시켜 고분자 캐스팅 용액을 제조하는 단계; 및

상기 고분자 캐스팅 용액을 기재에 도포한 후 비용매 유도 상분리 방법에 의해 고분자막을 제조하는 단계;

를 포함하는 고분자막의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 제1 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF) 및 테트라하이드로퓨란(THF)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계는 상기 소수성 고분자 및 친수성 고분자를 5:5 내지 7:3 중량비로 중합하는 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 촉매는 CuCl, CuCl₂, CuBr 및 CuBr₂로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 중합개시제는 1,1,4,7,10,10-헥사메틸렌트리에틸렌테트라민(1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA), N,N,N',N', N''-펜타메틸 디에틸렌트리아민(N,N,N',N', N''-pentamethyl diethylenetriamine, PMDETA), 4,4'-디메틸-2,2'-디피리딜(4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, DMDP), 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine, TRE), 트리스(2-디메틸아미노에틸)아민(tris(2-dimethylaminoethyl)amine, Me6-TREN), 2,2'-바이피(바이피리딘)(2,2'-Bipy(Bipyridine), N,N,N',N-테트라메틸 에틸렌디아민(N,N,N',N-Tetramethylethylenediamine, TMEDA) 및 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라데칸(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, Me4-Cyclam)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 23

제18항에 있어서,

상기 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계는 70 내지 110 °C에서 10 내지 30 시간 동안 원자이동라디칼 중합시키는 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 24

제18항에 있어서,

상기 제2 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP)인 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 25

제18항에 있어서,

상기 불소계 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌)(poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene, P(VDF-co-CTFE))인 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 26

제18항에 있어서,

상기 고분자 캐스팅 용액은 불소계 고분자 및 상기 양친성 가지형 공중합체를 9.5:0.5 내지 6:4 중량비로 혼합하는 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 27

제18항에 있어서,

상기 제1 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP)이고,

상기 소수성 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌(Poly(vinylidenefluoride-co-chlorotrifluoroethylene), P(VDF-co-CTFE))이고,

상기 친수성 고분자는 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine)이고,

상기 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계는 상기 소수성 고분자 및 친수성 고분자를 6:4 내지 5:5 중량비로 중합하는 것이고,

상기 촉매는 CuCl이고,

상기 중합개시제는 1,1,4,7,10,10-헥사메틸렌트리에틸렌테트라민(1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA)이고,

상기 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계는 80 내지 100 °C에서 18 내지 22 시간 동안 원자이동라디칼 중합시키는 것이고,

상기 제2 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP)이고,

상기 불소계 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌)(poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene, P(VDF-co-CTFE))이고,

상기 고분자 캐스팅 용액은 불소계 고분자 및 상기 양친성 가지형 공중합체를 9:1 내지 8:2 중량비로 혼합하는 것인 고분자막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양친성 가지형 공중합체를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막, 상기 고분자막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 수처리와 가스 분리를 위한 소재로서 고분자막이 분리 기술 분야에서 주목을 받고 있다. 극저온 증류 및 흡착 기술 등을 사용한 분리 기술들도 개발되고 있지만 이러한 기술들은 자본 집약적이고 공정의 복잡성을 동반한다. 지난 십여 년 동안 막 기술은 다양한 막들의 발견으로 인해 큰 발전을 겪었다. 특히 고분자막 분리는 높은 에너지 효율, 용이한 스케일 업, 단순한 공정, 낮은 운영비용 등 많은 기술적 이점을 가지고 있다. 또한 고분자막 기반 분리 프로세스는 기계적 복잡성을 수반하지 않으므로 안전하고 환경 친화적이다. 게다가, 고분자의 다양한 화학적, 구조적 특성 때문에 용도에 다른 막의 제작이 가능하고 막 공정의 스케일 업 및 스케일 다운과

다른 분리 또는 반응 공정으로의 통합이 쉽다는 장점이 있다. 따라서 고분자막은 산업 분리 응용에 유망한 후보로 간주된다.

[0003] "양친성 고분자"라는 용어는 친수성과 소수성이 공존하는 물질을 가리키며 이러한 성질은 나노구조에서 고분자에 자기조립성을 부여한다. 친수성 사슬은 고분자에 기능성을 제공하는 반면 소수성 사슬은 좋은 화학적 안정성과 기계적 강도를 제공하는 역할을 한다. 양친성 고분자는 블록 공중합체와 가지형 공중합체로 존재할 수 있는데, 블록 공중합체가 잘 정렬된 미세구조와 좋은 물성을 가질지라도 블록 공중합체의 합성은 일반적으로 다단계 공정을 포함한다. 이에 비해, 가지형 공중합체는 합성방식이 단순해 경제적으로 유리하다는 이점을 갖고 있다. 이러한 양친성 고분자를 첨가제로 사용하여 막의 친수성, 구조, 안정성을 제어하는 연구가 활발히 진행되어 왔다.

[0004] 상업적으로 이용되는 다양한 고분자 중에서, 불소수지는 높은 화학적, 물리적 안정성과 훌륭한 변성 저항성으로 다양한 분야에 사용되고 있다. 불소수지의 이러한 특성은 탄소와 불소의 강한 결합에 기인할 수 있다. 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등 다른 탄화수소 중합체와 비교해 볼 때, 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF)는 높은 안정성과 우수한 공정성, 다양한 응용성으로 인해 활용성이 높은 불소수지 중 하나로 꼽힌다. PVDF 기반 고분자막은 C와 F의 강한 결합으로 인한 훌륭한 열적 및 수성 안정성, 산화 방지성, 우수한 기계적 특성, 좋은 필름 형성 능력을 가지고 있다. 그러나 PVDF막은 소수성막으로 인해 여전히 많은 기술적 한계에 직면해 있다.

[0005] 막 기술에서 고려해야 할 가장 중요한 점은 막의 구조 특성에 대한 제어이다. 막 제조는 매우 민감한 과정이기 때문에 상전이 과정의 열역학적 및 운동학적 요인 등 여러 조건에 따라 구조가 달라지게 된다. 이러한 과정에서 첨가제는 상전이 과정에 영향을 미치기 때문에 막의 구조와 기공을 제어하기 위해 널리 사용되어 왔다. 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol, PEG)은 대표적인 첨가제로 막의 제조과정에서 기공 형성제로 흔히 사용된다. PEG를 첨가제로 사용할 경우, PEG 분자량과 용량에 따라 막의 형태와 구조가 달라진다. 그러나 막의 형태와 기공 형태를 제어하기 위해 양친성 고분자를 첨가제로 사용한 연구는 아직까지 전무한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제2019-0127524호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 자기조립성에 의해 막의 구조 및 기공 형태를 제어할 수 있는 양친성 가지형 공중합체를 포함하는 고분자막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 상기 고분자막을 포함하여 열적 및 화학적 안정성이 우수하고, 친수성도, 기체 투과도 및 선택성이 향상된 기체 분리막을 제공하는 것으로 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 포집 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 고분자막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 소수성 고분자 주쇄의 곁가지에 친수성 고분자 측쇄가 원자이동라디칼 중합에 의해 공중합된 양친성 가지형 공중합체를 포함하는 고분자막으로서, 상기 고분자막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 ④ 26° 내지 27° 범위 및 ⑤ 38° 내지 39° 범위에서 각각 제4 유효 피크 및 제5 유효 피크를 보이는 것을 특징으로 하는 고분자막을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 포집 장치를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 제1 유기용매에 소수성 고분자, 친수성 고분자, 촉매 및 중합개시제를 투입하여 원자이동라디칼 중합에 의해 공중합시켜 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계; 제2 유기용매에 불소계 고분자 및 상기 양친성 가지형 공중합체를 용해시켜 고분자 캐스팅 용액을 제조하는 단계; 및 상기 고분자 캐스팅 용액을 기재에 도포한 후 비용매 유도 상분리 방법에 의해 고분자막을 제조하는 단계;를 포함하는 고분자막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 고분자막은 소수성 고분자인 P(VDF-co-CTFE) 주쇄의 곁가지에 친수성 고분자인 비닐피리딘계 화합물 측쇄를 공중합하여 양친성 가교형 공중합체를 합성하고, 이를 고분자막에 적용함으로써 양친성 가교형 공중합체의 자기조립성에 의해 막의 구조 및 기공 형태를 제어할 수 있다.

[0018] 또한 본 발명에 따른 고분자막은 막의 열적, 화학적 안정성이 우수하고, 일정 간격으로 특정하게 정렬된 격자구조의 거대 기공을 형성하여 막의 친수성도, 기체 투과도 및 선택성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0019] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 고분자막의 비용매 유도 상분리 방법(a) 및 양친성 가지형 공중합체의 화학구조(b)를 계략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조된 공중합체의 FT-IR 그래프(a), ¹H NMR 분석(b) 및 GPC 분석(c) 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1(d), 실시예 2(c), 실시예 3(b) 및 비교예 1(a)에서 제조된 양친성 가지형 공중합체의 TEM 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조된 양친성 가지형 공중합체의 DSC 분석(a) 및 TGA 분석(b) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 비교예 2(M1)(a), 비교예 3(M2)(b), 실시예 4(M3)(c), 비교예 4(M4)(d)에서 제조된 고분자막의 단면 SEM 이미지이다.

도 6은 본 발명의 비교예 2(M1)(a), 비교예 3(M2)(b), 실시예 4(M3)(c), 비교예 4(M4)(d)에서 제조된 고분자막의 표면 SEM 이미지이다.

도 7은 본 발명의 비교예 4(M4)(a), 비교예 5(M5)(b) 및 비교예 6(M6)(c)에서 제조된 고분자막의 단면 SEM 이미지이다.

도 8은 본 발명의 실시예 4(M3) 및 비교예 4(M4)에서 제조된 고분자막에 대한 FT-IR 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9의 (a)는 실시예 4(iii) 및 비교예 2~4(i, ii, v)에서 제조된 고분자막의 XRD 분석 결과와 (b)는 실시예 4, 5(i, iii), 비교예 4, 5(ii, v)에서 제조된 고분자막의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 비교예 2(NMP) 및 비교예 3(DMF)에서 제조된 고분자막(a) 및 상기 실시예 4(NMP) 및 비교예 4(DMF)에서 제조된 고분자막(b)의 SAXS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

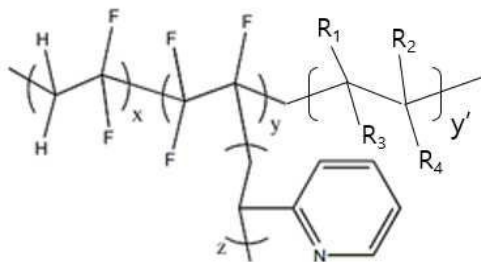
도 11은 본 발명의 실시예 6~8(b, c, d) 및 비교예 7(a)에서 제조된 고분자막에 대하여 물에 대한 표면 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명의 실시예 6~8(M8, M9, M10) 및 비교예 7(M7)에서 제조된 고분자막에 대하여 시간에 따른 순수물 투과도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용


- [0021] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 발명은 양친성 가지형 공중합체를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막, 상기 고분자막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0023] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 기체 분리막용 고분자막은 기공을 형성하기 위해 기공 형성제로 폴리에틸렌글리콜과 같은 첨가제를 사용하였으나, 폴리에틸렌글리콜의 분자량과 용량에 따라 막의 형태 및 구조가 달라져 이를 적용하는데 한계가 있었다.
- [0024] 이에 본 발명에서는 소수성 고분자인 P(VDF-co-CTFE) 주쇄의 곁가지에 친수성 고분자인 비닐피리딘계 화합물 측쇄를 공중합하여 양친성 가지형 공중합체를 합성하고, 이를 고분자막에 적용함으로써 상기 양친성 가지형 공중합체의 자기조립성에 의해 막의 구조 및 기공 형태를 제어할 수 있다. 또한 상기 고분자막은 열적 및 화학적 안정성이 우수하고, 일정 간격으로 특정하게 정렬된 격자구조의 거대 기공을 형성하여 막의 친수성도, 기체 투과도 및 선택성을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0025] 구체적으로 본 발명은 소수성 고분자 주쇄의 곁가지에 친수성 고분자 측쇄가 원자이동라디칼 중합에 의해 공중합된 양친성 가지형 공중합체를 포함하는 고분자막으로서, 상기 고분자막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 ④ 26° 내지 27° 범위 및 ⑤ 38° 내지 39° 범위에서 각각 제4 유효 피크 및 제5 유효 피크를 보이는 것을 특징으로 하는 고분자막을 제공한다.
- [0026] 상기 소수성 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌(Poly(vinylidenefluoride-co-chlorotrifluoroethylene), P(VDF-co-CTFE))일 수 있다. 상기 폴리비닐리덴플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌(Poly(vinylidenefluoride-co-chlorotrifluoroethylene), P(VDF-co-CTFE))은 화학적 및 열적으로 안정하고 훌륭한 기계적 강도를 가지는 고분자이다. 게다가 상기 CTFE 가지의 존재는 원자이동라디칼 중합(Atom transfer radical polymerization, ATRP) 합성법에 의해 다른 고분자 사슬을 결합시켜 가지형 공중합체를 형성하는 역할을 할 수 있다.
- [0027] 상기 친수성 고분자는 비닐피리딘계 화합물로서 구체적인 예로는 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine), 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine) 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 2-비닐피리딘일 수 있다.
- [0028] 상기 양친성 가지형 공중합체는 상기 소수성 고분자 주쇄 및 친수성 고분자 측쇄가 5:5 내지 7:3 중량비, 바람직하게는 6:4 내지 5:5 중량비, 가장 바람직하게는 5:5 중량비로 중합된 것일 수 있다. 이때, 상기 친수성 고분자 측쇄의 혼합비가 5 중량비 미만이면 더 이상의 향상된 고분자막의 미세상분리 효과를 기대할 수 없고, 반대로, 3 중량비 초과이면 고분자막의 미세상분리가 충분히 일어나지 않아 투과도가 급격하게 저하될 수 있다.
- [0029] 상기 양친성 가지형 공중합체는 수평균분자량(M_n)이 125,000 내지 200,000 g/mol이고, 분자량 분포도(PDI)가 1.5 내지 3일 수 있고, 바람직하게는 수평균분자량(M_n)이 130,000 내지 180,000 g/mol이고, 분자량 분포도(PDI) 1.6 내지 2.2일 수 있고, 더욱 바람직하게는 수평균분자량(M_n)이 140,000 내지 150,000 g/mol이고, 분자량 분포도(PDI)가 1.65 내지 1.8일 수 있으며, 가장 바람직하게는 수평균분자량(M_n)이 145,000 g/mol이고, 분자량 분포도(PDI)가 1.7일 수 있다.
- [0030] 상기 양친성 가지형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0031] [화학식 1]



[0032]


[0033] (상기 화학식 1에서,


[0034] R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, Cl,  및 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에

서 선택되고,

[0035] x, y 및 z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 100 : 10~15 : 20~80이고,

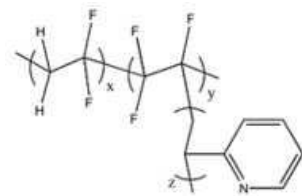
[0036] y'는 0 내지 10 의 정수이다.)

[0037] 바람직하게는 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 H, Cl 및  중에서 선택되고, R₃ 및 R₄는 서로 동일하고, 각각 독립적으로 H이고, x, y 및 z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 100 : 12~14 : 26~60이고, y'는 0 내지 1 의 정수일 수 있다.

[0038] 더욱 바람직하게는 상기 화학식 1에서, 상기 R₁, R₃ 및 R₄는 각각 H이고, 상기 R₂가 Cl일 수 있거나, 상기 R₁이  이고, 상기 R₂, R₃ 및 R₄는 각각 H일 수 있다.

[0039] 가장 바람직하게는 상기 양친성 가지형 공중합체는 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0040] [화학식 1-1]



[0041]

[0042] (상기 화학식 1-1에서, x, y 및 z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 100 : 13 : 40~60이다.)

[0043] 상기 양친성 가지형 공중합체는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌)-g-폴리(2-비닐 피리딘)(poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)-g-(poly(2-vinyl pyridine), (P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP))일 수 있다.

[0044] 상기 양친성 가지형 공중합체는 FT-IR 분석 결과 1185 내지 1205 cm⁻¹의 파장수 범위, 바람직하게는 1197 cm⁻¹의 파장수에서 C-F 결합에 해당하는 피크를 가지는 것일 수 있다.

[0045] 상기 양친성 가지형 공중합체는 소수성 고분자 주쇄의 경우 고분자막에 높은 기계적 강도, 열적 및 화학적 안정성을 부여할 수 있으며, 친수성 고분자 측쇄의 경우 고분자막에 친수성도, 기체 투과도 및 선택성의 기능성을 부여할 수 있다. 즉, 상기 양친성 가지형 공중합체는 소수성 고분자 주쇄의 곁가지에 친수성 고분자 측쇄가 그라프팅된 구조로 인해 자기조립성을 가질 수 있다. 이러한 자기조립성은 미세상분리가 일어나 막의 구조와 기공 형태를 제어할 수 있고, 열적 및 화학적 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한 상기 소수성 고분자 측쇄의 함량에 따라 막의 친수성도, 기체 투과도 및 선택성을 제어할 수 있다.

[0046] 특히, 상기 고분자막은 제막 시 상기 양친성 가지형 공중합체를 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 혼합하여야만 상기 공중합체와 NMP 용매 간의 강한 상호작용에 의해 특정하게 정렬된 격자구조의 거대 기공을 형성하고, XRD 분석 결과에서 2θ가 ④ 26° 내지 27° 범위 및 ⑤ 38° 내지 39° 범위에서 각각 제4 유효 피크 및 제5 유효 피크를 보일 수 있다. 상기 고분자막이 제4 유효 피크 및 제5 유효 피크들을 가질 때 기체 투과도 및 선택성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0047] 또한 상기 고분자막은 제막 시 상기 NMP 용매의 선택적 사용뿐만 아니라 상기 양친성 가지형 공중합체 및 불소계 고분자의 특정 혼합비율과 비용매 유도 상분리 방법 조건을 추가로 모두 만족하는 경우 XRD 분석 결과에서 2θ가 ① 17° 내지 18° 범위, ② 18.2° 내지 19° 범위 및 ③ 20° 내지 21° 범위에서 각각 제1 유효 피크, 제2 유효 피크 및 제3 유효 피크를 더 보일 수 있다.

[0048] 이러한 유효 피크들에 대하여 바람직하게는 상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 세기(intensity) 비율은 0.9 내지 1.1이고, 상기 (제2 유효 피크)/(제3 유효 피크)의 세기 비율은 0.5 내지 0.8이며, 상기 (제3 유효 피크)/(제4 유효 피크)의 세기 비율은 4.1 내지 5.5이고, 상기 (제4 유효 피크)/(제5 유효 피크)의 세기 비율은 0.9 내지 1.3일 수 있다.

- [0049] 즉, 상기 고분자막은 XRD 분석 결과에서 이러한 유효 피크들 및 세기 비율들을 보이는 결정 구조를 가지는 경우, 상기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지 않았지만 막의 기계적 물성을 크게 향상시켜 100 시간 이상의 장시간 사용이 가능하며, 200 °C의 고온에서도 열 안정성이 우수한 이점이 있다.
- [0050] 상기 고분자막은 두께가 30 내지 200 μm , 바람직하게는 40 내지 180 μm , 더욱 바람직하게는 50 내지 150 μm , 가장 바람직하게는 60 내지 120 μm 일 수 있다. 상기 고분자막의 두께가 30 μm 미만이면, 막 두께가 너무 얇아 기계적 물성이 저하될 수 있으며 장시간 사용이 어려울 수 있다. 반대로 200 μm 초과이면 기체 분리막의 총 두께가 너무 두꺼워져 기체 분리성능이 오히려 저하될 수 있다.
- [0051] 상기 고분자막은 기체 분리막용, 수처리막용, 이온성 전해질막용 또는 이온교환막용일 수 있고, 바람직하게는 기체 분리막용 또는 수처리막용일 수 있다.
- [0052] 한편, 본 발명은 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.
- [0053] 상기 기체 분리막은 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상의 기체를 분리하는 것일 수 있다.
- [0054] 상기 기체 분리막은 질소(N_2) 투과도가 3×10^4 내지 8×10^4 GPU, 바람직하게는 5×10^4 내지 7×10^4 GPU, 가장 바람직하게는 6.2×10^4 GPU일 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치를 제공한다.
- [0056] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 포집 장치를 제공한다.
- [0057] 또한, 본 발명은 제1 유기용매에 소수성 고분자, 친수성 고분자, 촉매 및 중합개시제를 투입하여 원자이동라디칼 중합에 의해 공중합시켜 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계; 제2 유기용매에 불소계 고분자 및 상기 양친성 가지형 공중합체를 용해시켜 고분자 캐스팅 용액을 제조하는 단계; 및 상기 고분자 캐스팅 용액을 기재에 도포한 후 비용매 유도 상분리 방법에 의해 고분자막을 제조하는 단계;를 포함하는 고분자막의 제조방법을 제공한다.
- [0058] 상기 제1 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF) 및 테트라하이드로퓨란(THF)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 제1 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈일 수 있다.
- [0059] 상기 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계는 상기 소수성 고분자 및 친수성 고분자를 5:5 내지 7:3 중량비, 바람직하게는 6:4 내지 5:5 중량비, 가장 바람직하게는 5:5 중량비로 중합하는 것일 수 있다.
- [0060] 상기 촉매는 CuCl , CuCl_2 , CuBr 및 CuBr_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 CuCl 일 수 있다.
- [0061] 상기 중합개시제는 1,1,4,7,10,10-헥사메틸렌트리에틸렌테트라민(1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA), N,N,N',N', N'-펜타메틸 디에틸렌트리아민(N,N,N',N', N'-pentamethyl diethylenetriamine, PMDETA), 4,4'-디메틸-2,2'-디피리딜(4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, DMDP), 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine, TRE), 트리스(2-디메틸아미노에틸)아민(tris(2-dimethylaminoethyl)amine, Me6-TREN), 2,2'-바이피(바이피리딘)(2,2'-Bipy(Bipyridine), N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌디아민(N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine, TMEDA) 및 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라데칸(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, Me4-Cyclam)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 중합개시제는 HMTETA, PMDETA 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 HMTETA일 수 있다.
- [0062] 상기 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계는 70 내지 110 °C에서 10 내지 30 시간, 바람직하게는 80 내지 100 °C에서 18 내지 22 시간, 가장 바람직하게는 90 °C에서 20 시간 동안 원자이동라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP)시키는 것일 수 있다. 이때, 상기 중합온도가 70 °C 미만이거나, 중합시간이 10 시간 미만이면 상기 소수성 고분자 및 친수성 고분자간의 가교 결합이 충분히 이루어지지 않을 수 있고, 반대로 중합온도가 110 °C 초과이거나, 중합시간이 30 시간 초과이면 가교 결합이 과도하게 일어나 수득된 양친성 가지형 공중합체의 열적 및 화학적 안정성이 저하될 수 있다.
- [0063] 상기 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계는 소수성 고분자 주쇄 및 친수성 고분자 측쇄가 원자이동라디칼

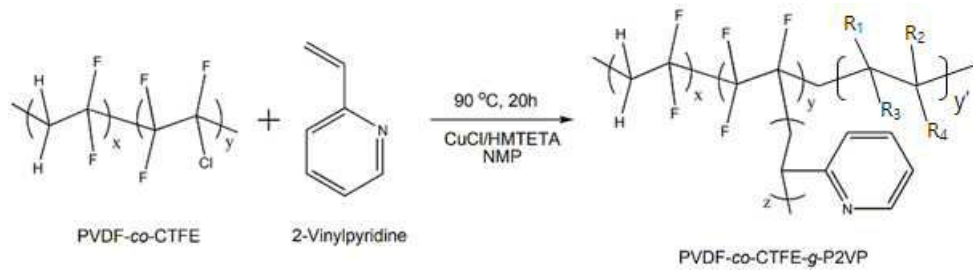
중합 반응을 통하여 양친성 고분자를 형성하게 되어 나노단위의 자기조립성을 가질 수 있다.

- [0064] 상기 제2 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP)일 수 있다. 특히, 상기 NMP 용매는 고분자막의 구조를 제어하고 기공을 형성하는데 중요한 역할을 할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 상기 제2 유기용매로 NMP 용매를 사용할 경우 기존의 디메틸포름아미드(DMF) 용매와 달리 상기 양친성 가지형 공중합체와 상기 NMP 용매 간의 강한 상호작용에 의해 고분자막의 표면에 일정 간격으로 특정하게 정렬된 격자구조의 거대 기공을 형성하여 막의 친수성도, 기체 투과도 및 선택성을 현저히 향상시킬 수 있다. 만일, 상기 제2 유기용매로 디메틸포름아미드(DMF) 용매를 사용할 경우 고분자막에 거대 기공이 불규칙하게 형성되어 막의 구조 및 기공 형태를 제어하는 것이 어려운 문제가 있다.
- [0065] 상기 불소계 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌)(poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene, P(VDF-co-CTFE)))일 수 있다. 상기한 바와 같이, 상기 P(VDF-co-CTFE) 고분자는 일반적으로 지지체로 사용되는 폴리설폰(polysulfone)과 폴리에테르설폰(polyethersulfone)과 같은 고분자들보다 높은 화학적 및 열적 안정성을 가지며, 기계적 강도가 우수한 이점이 있다.
- [0066] 상기 고분자 캐스팅 용액은 불소계 고분자 및 상기 양친성 가지형 공중합체를 9.5:0.5 내지 6:4 중량비, 바람직하게는 9:1 내지 7:3 중량비, 더욱 바람직하게는 9:1 내지 8:2 중량비, 가장 바람직하게는 9:1 중량비로 혼합할 수 있다. 이때, 상기 양친성 가지형 공중합체의 혼합비가 0.5 중량비 미만이면 고분자막의 구조 및 기공 형태를 제어하는 것이 어려울 수 있고, 반대로 4 중량비 초과이면 더 이상의 향상된 막의 자가조립성 효과를 기대할 수 없다.
- [0067] 상기 고분자막을 제조하는 단계에서 비용매 유도 상분리(non-solvent induced phase separation, NIPS) 방법은 고분자를 용해시킬 수 있는 용매에 고분자를 용해시켜 양용매(good solvent)와 비용매(non solvent)가 고분자 용액 내에서 상호교환이 이루어짐으로써 액체-고체 상분리 및 고화를 유도하여 다공성을 갖는 고분자막을 형성할 수 있다.
- [0068] 도 1은 본 발명의 고분자막의 비용매 유도 상분리 방법(a) 및 양친성 가지형 공중합체의 화학구조(b)를 계략적으로 나타낸 것이다. 상기 도 1의 (a)를 참조하면, 상기 고분자 캐스팅 용액을 양용매 및 비용매의 상호 교환에 의한 비용매 유도 상분리 방법으로 고분자막을 형성하는 것을 과정을 보여준다. 또한, 상기 (b)는 양친성 가지형 공중합체의 화학구조를 나타낸 것으로 소수성을 갖는 고분자 주쇄의 곁가지에 친수성을 갖는 고분자 측쇄가 공중합된 구조를 보여준다.
- [0069] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 고분자막의 제조방법에 있어서, 제1 유기용매의 종류, 소수성 고분자 및 친수성 고분자의 종류와 혼합비, 촉매 및 중합개시제의 종류, 공중합체의 중합온도 및 시간, 제2 유기용매 및 불소계 고분자의 종류, 고분자 캐스팅 용액의 혼합비 조건을 달리하여 제조된 고분자막을 기체 분리막에 적용한 후 1~10 bar 압력 조건에서 200 시간 동안 이산화탄소(CO₂) 투과도, 질소(N₂) 투과도, 이산화탄소/질소(CO₂/N₂) 선택도 및 이산화탄소/메탄(CO₂/CH₄) 선택도를 평가하였다.
- [0070] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 기존의 분리막과는 달리 모든 압력 범위에서 우수한 기체 분리성능(투과도 및 선택도)을 오랫동안 지속하는 것을 확인하였다.
- [0071] ① 상기 제1 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이고, ② 상기 소수성 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌(P(VDF-co-CTFE))이고, ③ 상기 친수성 고분자는 2-비닐피리딘이고, ④ 상기 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계는 상기 소수성 고분자 및 친수성 고분자를 6:4 내지 5:5 중량비로 중합하는 것이고, ⑤ 상기 촉매는 CuCl이고, ⑥ 상기 중합개시제는 1,1,4,7,10,10-헥사메틸렌테트라에틸렌테트라민(HMTET A)이고, ⑦ 상기 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계는 80 내지 100 °C에서 18 내지 22 시간 동안 원자이동라디칼 중합시키는 것이고, ⑧ 상기 제2 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이고, ⑨ 상기 불소계 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌)(P(VDF-co-CTFE))이고, ⑩ 상기 고분자 캐스팅 용액은 불소계 고분자 및 상기 양친성 가지형 공중합체를 9:1 내지 8:2 중량비로 혼합할 수 있다.
- [0072] 다만, 상기 10가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 압력이 증가할수록 기체 분리성능이 급격하게 저하되었으며, 기체 분리성능이 장시간 지속되지도 못하였다.
- [0073] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1: P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP(5:5) 공중합체의 제조

(1) P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체 합성

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서, R₁, R₃ 및 R₄는 각각 H이고, R₂는 Cl이며, x, y 및 z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 100 : 13 : 60이고, y'은 0이다.)

P(VDF-co-CTFE)와 2VP(2-vinylpyridine)를 각각 모노머로 사용하여 CTFE 사슬에 존재하는 염소기를 이용하여 원자이동라디칼 중합(Atom Transfer radical polymerization, ATRP)하여 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP를 합성하였다. 구체적으로 P(VDF-co-CTFE) 3 g을 70 °C 조건에서 50 mL의 NMP(N-Methyl pyrrolidone)에 용해시켰다. 균일한 용액이 만들어진 후, 2VP 3 g, CuCl 0.24 g 및 HMTETA(1,1,4,7,10,10- Hexamethyltriethylenetetramine) 0.66 mL를 넣고 고무마개로 플라스크를 밀봉하였다. 40분의 질소 퍼징 후, 90 °C 오일 배스에서 20 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 결과물은 메탄올에 침전하였고 용액 속에 남아있는 미반응물을 제거하기 위해 NMP에 다시 녹인 뒤 메탄올에 재침전하였다. 이 과정을 3회 진행하였으며, 남은 용매 제거를 위해 진공오븐에서 건조하여 각 양친성 가지형 공중합체(P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP(5:5) 공중합체)를 합성하였다.

실시예 2, 3 및 비교예 1: P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체의 제조

P(VDF-co-CTFE)와 2VP(2-vinylpyridine)를 각각 하기 표 1과 같은 중량비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP(x:y) 고분자막을 제조하였다.

표 1

구분	2VP 투입량	P(VDF-co-CTFE):P2VP 중량비
실시예 1 (P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP(5:5))	3 g	5:5
실시예 2 (P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP(6:4))	2 g	6:4
실시예 3 (P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP(7:3))	1.3 g	7:3
비교예 1 (P(VDF-co-CTFE))	-	1:0

실시예 4 및 비교예 2~6: P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 고분자막 제조

다공성을 갖는 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 고분자막은 비용매 유도 상분리(nonsolvent induced phase separation, NIPS)를 통하여 제조되었다. 하기 표 2와 같이, 70 °C 에서 양용매인 NMP 용매 또는 DMF 용매 3 mL 및 P(VDF-co-CTFE) 고분자와 상기 실시예 1의 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP(5:5) 공중합체를 하기 표 2의 중량비로 투입하여 고분자 용액을 준비하였다. 이때, 그 다음 상기 고분자 용액은 기포를 없애기 위해 1 시간 동안 상온에서 놓아둔 뒤, 200 μm 닥터블레이드를 사용하여 유리판 위에 캐스팅하였다. 공기 중에 30초 동안 노출시킨 후, 상전이를 위해 고분자가 캐스팅된 유리판을 20 °C 비용매인 초순수 배스에 담갔다. 하루 동안 초순수 배스에 놓아둔 후에 유리판에서 떼어내어 두께가 60 내지 120 μm인 각각의 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 고분자막은 수득하였다. 제조된 고분자막은 불순물 제거를 위해 하루 동안 초순수에 넣어 보관하였다가 건져 내었다.

표 2

구분	P(VDF-co-CTFE) (x), g	P(VDF-co-CTFE):P2V P(5:5)(y), g	중량비 (x:y)	비용매	양용매
비교예 2(M1)	0.75	-	1:0	D.I. Water	NMP
비교예 3(M2)	0.75	-	1:0		DMF
실시예 4(M3)	0.675	0.075	9:1		NMP
비교예 4(M4)	0.675	0.075	9:1		DMF
실시예 5	0.6	0.15	8:2		NMP
비교예 5(M5)	0.6	0.15	8:2		DMF
비교예 6(M6)	0.525	0.225	7:3		DMF

실험예 1: 양친성 가지형 공중합체의 조성, FT-IR, ¹H NMR, GPC 및 TEM 분석

상기 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조된 양친성 가지형 공중합체에 대하여 조성과 FT-IR(Fourier-transform infrared), ¹H NMR, GPC(gel permeation chromatography) 및 TEM(transmission electron microscopy)을 이용하여 구조를 분석하였다. 그 결과는 표 3 및 도 2, 3에 나타내었다.

도 2는 상기 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조된 공중합체의 FT-IR 그래프(a), ¹H NMR 분석(b) 및 GPC 분석(c) 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 2의 (a)를 참조하면, 상기 비교예 1(P(VDF-co-CTFE))의 경우 1178 cm⁻¹에서 강한 밴드가 관찰되었는데, 이는 C-F 결합의 신축 진동(stretching vibrations)에 기인한 것이다. 또한 1400 cm⁻¹에서 또 다른 강한 밴드가 관찰되었는데, 이는 P(VDF-co-CTFE) 주사슬의 C-H 결합에 의한 것이다.

반면에 상기 실시예 1(P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP(5:5))의 경우 고분자 중합에 따라 P2VP 결사슬의 방향족(aromatic) 그룹의 C-C 결합에 대한 신축 진동이 1591 cm⁻¹에서 관찰되었다. 상기 밴드는 2VP의 경우에 1586 cm⁻¹에서 나타나지만 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체로 중합된 후에는 1591 cm⁻¹로 더 높은 파수(wavenumber)로 이동하게 되는데, 이는 근접한 2VP 그룹간의 특정 상호작용 때문이다. 이러한 FT-IR 그래프를 통해 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체의 합성이 성공적으로 진행되었음을 확인하였다. 추가로 합성 중에 P2VP 단일 중합체가 생성되었을 수 있으나, 이는 침전 과정 중 메탄올에 녹아서 제거되었음을 알 수 있었다.

또한 상기 도 2의 (b)를 살펴보면, ¹H NMR을 통해 상기 실시예 1~3에서 제조된 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 두 가지 다중신호가 2.2 ppm 내지 2.7 ppm 및 2.7 ppm 내지 3.2 ppm에서 관찰되었는데, 이는 P(VDF-co-CTFE) 주사슬에 존재하는 tail-tail(-CF₂-CH₂-CH₂-CH₂-)과 head-tail(-CF₂-CH₂-CF₂-CH₂-)에 각각 해당한다. 또한, 3.0 ppm 내지 3.3 ppm에서 나타나는 신호는 CTFE와 인접한 VDF의 -CF₂-CH₂-CFC1-CF₂-에 기인한다.

또한, 6.5 ppm과 8.4 ppm에서 나타나는 두 가지 신호는 P(VDF-co-CTFE) 주사슬에 중합된 P2VP 결사슬에 의해 나타나는 신호로 이 신호들은 P2VP 결사슬의 피리딘 고리에 존재하는 수소에 의한 것이다. P2VP의 양이 증가할수록 상기 두 가지 신호는 점점 두드러지는 것을 확인하였다. 또한 P(VDF-co-CTFE) 주사슬에 해당하는 2.3 ppm과 2.9 ppm에서의 신호와 P2VP 결사슬에 해당하는 6.5 ppm과 8.4 ppm에서의 신호의 면적을 적분하여 비교함으로써 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP의 조성을 구했으며, 하기 표 3에 정리하였다.

또한, 상기 도 2의 (c)는 상기 비교예 1(P(VDF-co-CTFE))과 실시예 1(P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP(5:5))의 각 수평균분자량(number-average molecular weight, Mn) 및 분자량분포(polydispersity index, PDI)를 확인하기 위해 GPC를 사용하여 측정한 결과이다. 이를 살펴보면, 수평균분자량 및 분자량 분포 모두 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP에서 증가되었으며, 이는 ATRP를 통한 성공적인 고분자 중합을 의미한다.

표 3

Polymer	Feed Weight Ratio of P (VDF-co-CTFE):P2VP	Actual Molar Ratio (x:y:z)	Actual Weight Ratio (x:y:z)	Actual P2VP Content, wt%
P (VDF-co-CTFE)	1:0	100:13:0	100:23:0	0
P (VDF-co-CTFE)-g-P2VP (7:3)	7:3	100:13:26	100:16:41	26.3
P (VDF-co-CTFE)-g-P2VP (6:4)	6:4	100:13:40	100:16:65	36.1
P (VDF-co-CTFE)-g-P2VP (5:5)	5:5	100:13:60	100:16:97	45.6

Abbreviations: P2VP, poly(2-vinyl pyridine); P (VDF-co-CTFE), poly (vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene); P (VDF-co-CTFE)-g-P2VP, poly (vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)-g-poly(2-vinyl pyridine).

[0093]

[0094]

상기 표 3은 상기 도 2의 (b)를 참조하여 P(VDF-co-CTFE) 주사슬에 해당하는 2.3 ppm과 2.9 ppm 에서의 신호와 P2VP 결사슬에 해당하는 6.5 ppm과 8.4 ppm에서의 신호의 면적을 적분하여 계산된 상기 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조된P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체의 조성을 나타낸 것이다. 이를 통해, 각각의 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체에 대하여 x, y 및 z의 중합 몰비를 확인하였다.

[0095]

도 3은 상기 실시예 1(d), 실시예 2(c), 실시예 3(b) 및 비교예 1(a)에서 제조된 양친성 가지형 공중합체의 TEM 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 3의 TEM 이미지에서 높은 전자 밀도를 가지는 영역은 어두운 반면에 낮은 전자 밀도를 가지는 영역은 밝게 나타난다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 비교예 1(a)의 경우 상대적으로 덜 정렬된 구조가 관찰되었다. 반면에, 상기 실시예 1(d), 실시예 2(c) 및 실시예 3(b)의 경우 어두운 영역과 밝은 영역이 명확하게 대비된 나노구조를 나타냄을 확인하였다. P(VDF-co-CTFE) 주사슬에 중합된 P2VP 결사슬의 양이 증가할수록 명확한 대비의 정렬된 나노구조가 형성되는데, 이는 소수성의 P(VDF-co-CTFE) 주사슬과 친수성의 P2VP 결사슬에 의한 미세상분리가 일어나기 때문이다.

[0096]

실험예 2: 양친성 가지형 공중합체의 DSC 및 TGA 분석

[0097]

상기 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조된 양친성 가지형 공중합체에 대하여 DSC 및 TGA 분석을 실시하여 막의 구조 및 열적 특성을 분석하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0098]

도 4는 상기 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조된 양친성 가지형 공중합체의 DSC 분석(a) 및 TGA 분석(b) 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 4의 (a)를 참조하면, 상기 비교예 1(P(VDF-co-CTFE))의 경우 92 °C에서 큐리에 전이온도가 관찰되고, 166 °C에서 용융점이 관찰됨을 확인하였다.

[0099]

반면에, 상기 실시예 1~3의 경우 그래프팅된 P2VP 사슬에 의해 88 °C에서 강한 열전이 피크가 나타나는데, 이는 P2VP 사슬의 유리전이 온도에 기인한다. 이러한 결과는 소수성의 P(VDF-co-CTFE) 주사슬과 친수성의 P2VP 결사슬로 인한 고분자의 양친성 성질로 인해 미세상분리 구조가 형성된다는 명백한 증거이다. 이로 인해 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체의 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 P2VP 사슬에 의해 용융점이 166 °C에서 170 °C로 증가하였는데, 이는 고분자 중합으로 인해 합성 고분자의 열적 성질이 향상됨을 나타내었다.

[0100]

또한, 상기 도 4의 (b)를 참조하면, 상기 실시예 1(P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP(5:5))의 경우 약 300 °C까지 무게 손실을 보이지 않았다. 이러한 결과는 상기 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체가 뛰어난 열적 안정성을 가지며, 동시에 높은 열적 성질을 요구하는 다양한 분야에 응용할 수 있음을 짐작할 수 있었다.

[0101]

실험예 3: 고분자막의 구조 분석

[0102]

상기 실시예 4 및 비교예 2~6에서 제조된 고분자막에 대하여 막의 구조를 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 분석하였다. 그 결과는 도 5, 6 및 7에 나타내었다.

[0103]

도 5는 상기 비교예 2(M1)(a), 비교예 3(M2)(b), 실시예 4(M3)(c), 비교예 4(M4)(d)에서 제조된 고분자막의 단면 SEM 이미지이다. 상기 도 5를 참조하면, 제조된 각 고분자막들은 밀집되고 얇은 두께로 선택성을 갖게 하는 표면층과 finger-like 또는 spong-like 구조를 가지는 지지층으로 나뉘어져 형성되었다. 이러한 비대칭성 구조는 상전이 시에 비용매와 용매간의 교환에 의해서 형성된 것임을 알 수 있었다. 용매와 비용매간의 교환속도는 밀집된 상부 표면층이 표면에 형성된 이후에 느려지게 되고, 이어서 하부 지지층이 형성된 것을 확인하였다.

[0104]

상기 도 5에서 순수 P(VDF-co-CTFE) 공중합체로 이루어진 고분자막인 상기 비교예 2(M1)(a) 및 비교예 3(M2)(b)를 비교하였을 때 NMP를 사용한 M1(a)에서 거대기공(macrovaid)이 더 발달된 것을 확인하였다. 막의 구조는

상전이 시 용매와 비용매간 교환속도에 의해 결정되기 때문에 용매와 비용매간의 상호작용에 의해 크게 좌우되었다. 더 나은 상호작용이 존재할수록 더 많은 거대기공이 형성되었다. 반면에, 상기 M2(b)의 경우 DMF 용매에서 고분자 사슬이 얹히게 되어 지연된 디믹싱(demixing)이 일어나 기공이 적게 형성되었다.

[0105] 이러한 결과에 대하여 한센 용해 인자는 상호작용의 정도를 수치적으로 제공하는데, 이는 용해도의 다른 물질간 용해도의 좋은 척도가 될 수 있다. 용해 인자는 다음과 같이 물($47.9 \text{ MPa}^{1/2}$) \gg DMF($24.9 \text{ MPa}^{1/2}$) $>$ NMP($23.0 \text{ MPa}^{1/2}$)의 순서로 이루어진다. 용해 인자로 예측하였을 때, 물과 DMF의 상호작용이 물과 NMP와의 상호작용보다 크고, 용매와 비용매간 교환속도도 더 빨라서 DMF를 사용하여 제조한 막에서 더 많은 거대기공이 관찰될 것으로 예상하였다. 그러나 반대의 결과를 확인하였다. 즉, 고분자와 용매간 상호작용에 의해 예상과 다른 반대되는 결과가 나타난 것임을 알 수 있었다. P(VDF-co-CTFE)의 용해 인자는 유사한 고분자인 PVDF($17.5 \text{ MPa}^{1/2}$)와 유사하다고 가정하면, NMP는 P(VDF-co-CTFE)와 좋은 상호작용을 가진다. 이에 따라 고분자 사슬은 NMP 용매에서 더 풀리고, 고도로 뻗은 상태로 존재하는데 이는 즉각적인 디믹싱이 일어나게 한다.

[0106] 또한 상기 실시예 4(M3)(c)의 경우 많은 수의 거대기공을 가지는 finger-like 구조가 관찰되었다. 반면에 상기 비교예 4(M4)(d)에서는 거대기공이 감소된 sponge-like 구조가 관찰되었고 막의 하단부는 기공이 매우 적게 형성되었다. 이러한 단면적 구조의 차이는 두 가지 사실을 확인하였다. 첫째로, 상전이가 발생하는 동안 막의 구조는 용매의 영향을 크게 받는 것이다. 둘째로, 양친성 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체의 도입은 정리가 잘된 다공성 finger-like 구조 발달을 촉진시키는데, 이는 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 고분자의 자가조립성과 친수성에 의한 것임을 알 수 있었다.

[0107] 도 6은 상기 비교예 2(M1)(a), 비교예 3(M2)(b), 실시예 4(M3)(c), 비교예 4(M4)(d)에서 제조된 고분자막의 표면 SEM 이미지이다. 상기 도 6을 참조하면, 상기 도 5와 비슷한 결과를 얻었는데, 특히 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체를 기공 형성을 위한 첨가제로 사용한 상기 실시예 4(M3)(c) 및 비교예 4(M4)(d)의 경우 P(VDF-co-CTFE)만을 단독 사용하여 제조한 상기 비교예 2(M1)(a) 및 비교예 3(M2)(b)에 비해 기공도가 증가된 것을 확인하였다. 이러한 결과는 양친성을 갖는 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체의 자가조립성 및 친수성질이 기공 형성에 이온트로서 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다.

[0108] 도 7은 상기 비교예 4(M4)(a), 비교예 5(M5)(b) 및 비교예 6(M6)(c)에서 제조된 고분자막의 단면 SEM 이미지이다. 상기 도 7을 참조하면, P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체의 함량이 증가할수록 거대기공이 많은 다공성 구조가 잘 발달되었다. 이러한 결과는 친수성을 가지는 P2VP 사슬로 인해 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체가 양친성 성질을 갖게 되어 자가조립이 일어난다는 사실을 뒷받침해준다.

[0109] 실험예 4: 고분자막의 FI-IR 분석

[0110] 상기 실시예 4(M3) 및 비교예 4(M4)에서 제조된 고분자막에 대하여 FI-IR(Fourier-transform infrared)을 이용하여 구조를 분석하였으며, 그 결과는 도 8에 나타내었다.

[0111] 도 8은 상기 실시예 4(M3) 및 비교예 4(M4)에서 제조된 고분자막에 대한 FT-IR 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 8의 (a)를 참조하면, NMP 용매를 사용한 상기 실시예 4(M3)의 경우 특히 P(VDF-co-CTFE)의 C-F 결합에 의해 나타나는 1179 cm^{-1} 밴드가 1197 cm^{-1} 로 이동하는 것을 확인하였다. 이러한 밴드의 이동은 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체와 NMP 용매간 강한 상호작용이 존재함을 나타내는 직접적인 지표이다. 반면에 상기 도 7의 (b)를 참조하면, DMF 용매를 사용하여 고분자막을 제조하였을 때, C-F 결합에 의한 밴드의 위치가 변하지 않는 것을 확인할 수 있는데 이는 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP와 DMF 용매간 상호작용이 약함을 의미한다.

[0112] 실험예 5: 고분자막의 XRD 분석

[0113] 상기 실시예 4-5 및 비교예 2-5에서 제조된 각 고분자막에 대하여 XRD 분석을 실시하여 막의 구조적 특성을 분석하였으며, 그 결과는 도 9에 나타내었다.

[0114] 도 9의 (a)는 실시예 4(iii) 및 비교예 2-4(i, ii, v)에서 제조된 고분자막의 XRD 분석 결과와 (b)는 실시예 4, 5(i, iii), 비교예 4, 5(ii, v)에서 제조된 고분자막의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 9의 (a) 및 (b)를 참조하면, 모든 고분자막에서 용매에 상관없이 두 가지 피크($2\theta = 17.9^\circ$, 20.0°)가 관찰되었는데, 이는 P(VDF-co-CTFE)의 밀러 지수(100) 및 (110)의 α -crystal면에 의해 나타났다. 두 가지 용매를 비교하였을 때, NMP 용매를 사용한 상기 도 9의 (a)에서 비교예 2(i), 실시예 4(iii)와 상기 도 9의 (b)에서 실시예 4(i) 및 실시예 5(iii)에서만 26.7° 에서 특정한 피크가 나타나는데 이는 α (021)면에 기인한 것이다. 이러한 결과들은

NMP 용매를 사용한 경우에만 P(VDF-co-CTFE)와 P(VDF-co-CTFE)-*g*-P2VP 모두 특정한 결정 구조를 가진다는 사실을 의미한다. 이러한 피크들은 다양한 각도의 횡축과 사슬축의 무질서를 가지는 나선형 사슬의 유사 육방밀집 구조로 인해 나타난다.

[0115] 또한, 38.84°에서의 피크는 P(VDF-co-CTFE)-*g*-P2VP 공중합체와 NMP 용매를 모두 사용하여 고분자막을 형성한 상기 (a)에서 실시예 4(iii)와 상기 (b)의 실시예 4(i) 및 실시예 5(iii)에서만 나타나는데, 이는 α -crystal면의 (002) 반사에 기인한다. 고분자의 디스페이싱은 Bragg 방정식을 사용하여 계산되었는데, 26.7°와 38.8°에서 나타나는 피크에 대하여 각각 3.34 nm와 2.32 nm의 값을 가진다. 이러한 결과는 양친성 P(VDF-co-CTFE)-*g*-P2VP 공중합체가 P(VDF-co-CTFE) 공중합체와는 다르게 특정한 결정 구조를 형성함을 의미한다.

[0116] 실험예 6: 고분자막의 SAXS 분석

[0117] 상기 실시예 4 및 비교예 2~4에서 제조된 고분자막에 대하여 SAXS 분석법을 실시하여 막의 미세구조를 분석하였다. 그 결과는 도 10에 나타내었다. SAXS 분석법은 나노단위의 밀집 구조를 확인하기 위한 유용한 분석법이다.

[0118] 도 10은 상기 비교예 2(NMP) 및 비교예 3(DMF)에서 제조된 고분자막(a) 및 상기 실시예 4(NMP) 및 비교예 4(DMF)에서 제조된 고분자막(b)의 SAXS 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 10의 (a)를 참조하면, 상기 비교예 2(NMP) 및 비교예 3(DMF)의 고분자막은 모두 선명한 피크를 보이지 않았는데, 이는 용매 차이로 인한 고분자의 미세상분리 구조가 형성되지 않고 임의로 정렬된 구조를 가지는 것을 의미한다.

[0119] 반면에 상기 도 10의 (b)를 참조하면, 상기 실시예 4(NMP)의 고분자막은 $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 에서 넓은 피크가 나타났으며, 이러한 피크의 존재는 고분자 내에서 미세상분리 구조가 형성됨을 의미한다. 또한 Bragg 방정식을 사용하여 도메인간 평균 거리인 디스페이싱을 구한 결과, 20.9 nm의 값을 얻을 수 있었다. 이러한 SAXS 결과는 NMP 용매를 사용했을 경우에만 P(VDF-co-CTFE)-*g*-P2VP 공중합체를 사용한 고분자막 내에서 특정한 미세상분리 구조가 형성됨을 나타낸다. 이러한 결과는 앞서 언급한 도 8의 FT-IR 결과 및 도 9의 XRD 결과와도 일치하였다.

[0120] 실험예 7: 고분자막의 물에 대한 표면 접촉각 및 투과도 분석

[0121] 상기 실시예 1에서 제조된 양친성 가교형 공중합체를 이용하여 하기 표 4의 구성과 실시예 2와 동일한 방법으로 비교예 7 및 실시예 6~8의 고분자막을 형성하였다. 각 고분자막에 대하여 막의 표면 친수성 및 물 투과성능을 확인하기 위해 물에 대한 표면 접촉각 및 투과도 분석을 실시하였으며, 그 결과는 표 4 및 도 11 및 12에 나타내었다.

[0122] 막의 표면 친수성은 투과 성능에 영향을 미치는 가장 중요한 특성 중에 하나이다. 막의 친수성은 대개 막의 표면에 물을 떨어뜨려 물과의 접촉각을 확인하는 방법으로 측정한다. 낮은 접촉각은 막의 표면이 친수성을 띄는 것을 의미한다.

[0123] 도 11은 상기 실시예 6~8(b, c, d) 및 비교예 7(a)에서 제조된 고분자막에 대하여 물에 대한 표면 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

표 4

구분	P(VDF-co-CTFE) (x), g	P(VDF-co-CTFE):P2VP (5:5)(y), g	중량비 (x:y)	비용매	양용매	CA(°)
비교예 7(M7)	0.75	-	1:0	D.I. Water	NMP	88.0
실시예 6(M8)	0.675	0.075	9:1		NMP	87.3
실시예 7(M9)	0.6	0.15	8:2		NMP	80.8
실시예 8(M10)	0.525	0.225	7:3		NMP	78.4

[0125] 상기 표 3 및 도 11은 고분자 용액의 조성과 접촉각 결과를 나타낸 것으로, 고분자막들의 접촉각은 각각 88.0°, 87.3°, 80.8° 및 78.4°로 측정되었다. 특히, 상기 실시예 6(M8)에서 상기 실시예 8(M10)로 갈수록 상기 P(VDF-co-CTFE)-*g*-P2VP 공중합체의 첨가량이 증가함에 따라 접촉각이 감소하였는데, 이는 P2VP의 비율이 증가함에 따른 친수성과 기공도를 증가시켰기 때문이다. 결과적으로 P2VP 결사슬은 막 표면의 친수성을 강화시키는데 상당한 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

[0126] 도 12는 상기 실시예 6~8(M8, M9, M10) 및 비교예 7(M7)에서 제조된 고분자막에 대하여 시간에 따른 순수 물 투과도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 12를 참조하면, 순수 물 투과도는 기공크기, 기공도, 단면 구조, 친수성 등 막의 다양한 성질에 의해 영향을 받게 되는데 상기 실시예 6~8(M8, M9, M10) 및 비교예 7(M7)의 고분자막들은 60 분(min) 후 물 투과도가 $57.2 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ 에서 $310.1 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ 까지 증가하였는데, 이는 상기 비교예 7(M7)의 순수한 P(VDF-co-CTFE) 고분자막 보다 5.4 배 높은 투과도이다. 물 투과도의 증가는 앞서 언급한 TEM, SEM, FT-IR, XRD, SAXS 분석 등에 의해 증명된 P2VP 결사슬과 NMP 용매간 상호작용에 의한 많은 수의 거대기공이 존재하는 잘 정렬된 기공구조 발달에 의한 것이다. 또한 P2VP 사슬의 도입은 막 표면의 친수성을 증가시켜 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체의 첨가량이 증가할수록 물 투과도 또한 증가하였다.

[0127] **실험예 8: 고분자막의 N_2 기체 투과도 분석**

[0128] 상기 실시예 4 및 비교예 2~4에서 제조된 고분자막에 대하여 기체 분리막으로의 활용 가능성을 평가하기 위해 25°C 에서 막의 단일 N_2 기체 투과도 분석을 실시하였으며, 그 결과는 표 5에 나타내었다.

표 5

Membrane	M1	M2	M3	M4	Commercial Polyethersulfone	Commercial Polysulfone
N_2 permeance, GPU	1.1×10^4	42.3	6.2×10^4	51.3	3.1×10^3	5.8×10^4

Abbreviations: GPU, gas permeation units; P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP, poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)-g-poly(2-vinyl pyridine).

[0129]

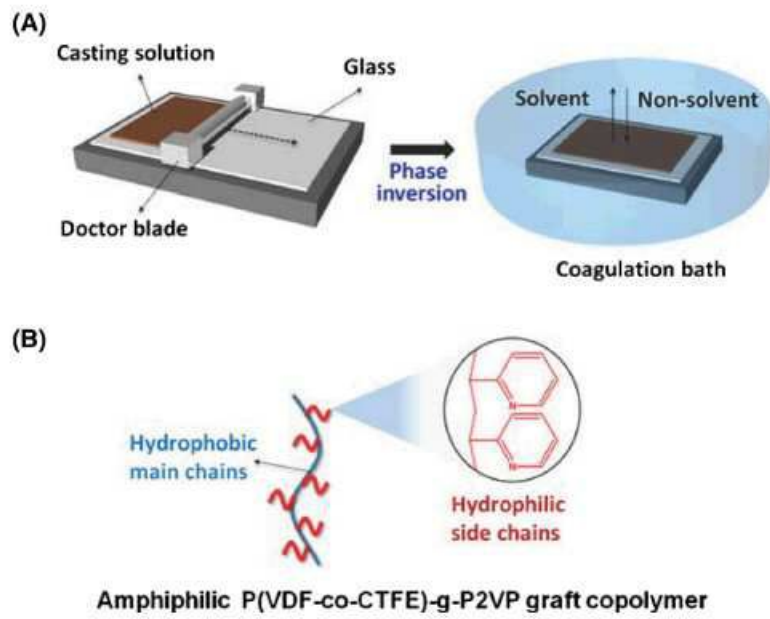
[0130] 상기 표 5의 결과에 의하면, NMP 용매를 사용하여 제조된 상기 비교예 2(M1)와 실시예 4(M3)가 DMF 용매를 사용하여 제조된 상기 비교예 3(M2)과 비교예 4(M4) 보다 상당히 높은 기체 투과도를 보여주는 것을 알 수 있는데, 이는 막의 구조 차이와 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP의 자기조립성에 기인한 것이다. 이는 상기 도 4 및 도 5에서 확인할 수 있듯이, M1과 M3의 경우 표면에 더 많은 기공과 거대기공이 발달된 finger-like 구조를 가지므로 이러한 구조가 기체 분자의 수송을 용이하게 해준다.

[0131] 반면에, 상기 비교예 3(M2)와 비교예 4(M4)의 경우에는 기공도가 낮고 sponge-like 구조가 관찰됨에 따라 기체 투과도가 현저하게 저조한 것을 알 수 있었다. 이를 통해 앞서 언급한 바와 같이 NMP 용매의 사용은 고분자 매트릭스에서 즉각적인 디믹싱(De-Mixing)이 일어나게 되어 잘 정렬되고 기공이 잘 형성된 구조가 만들어지게 된다.

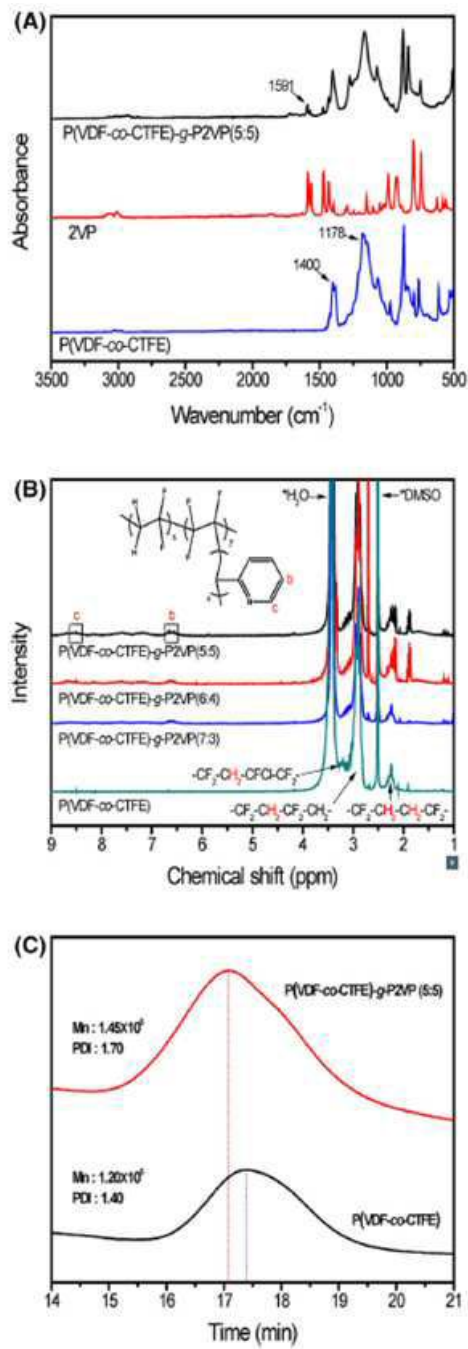
[0132] 특히, 상기 실시예 4(M3)의 경우, N_2 기체 투과도가 $6.2 \times 10^4 \text{ GPU}$ ($1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3 [\text{STP}]/[\text{s cm}^2 \text{ cmHg}]$)로 상용 폴리에테르설폰(polyethersulfone)과 폴리설폰(polysulfone) 지지체와 비등한 값을 보였다. 이는 상기 P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP 공중합체가 상기 비교예 2(M1) 및 비교예 3(M2)의 P(VDF-co-CTFE) 고분자에 비해 높은 열적, 화학적 안정성을 보이고, N_2 기체 투과도 또한 뛰어나기 때문에 기체 분리막용 고분자막으로 적용하는데 유망한 소재임을 알 수 있었다.

도면

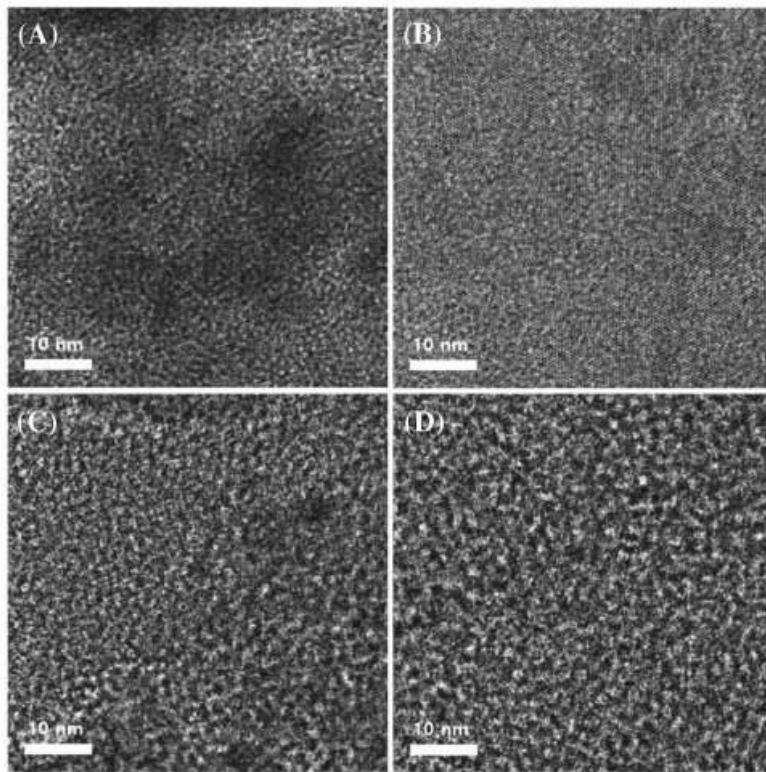
도면1



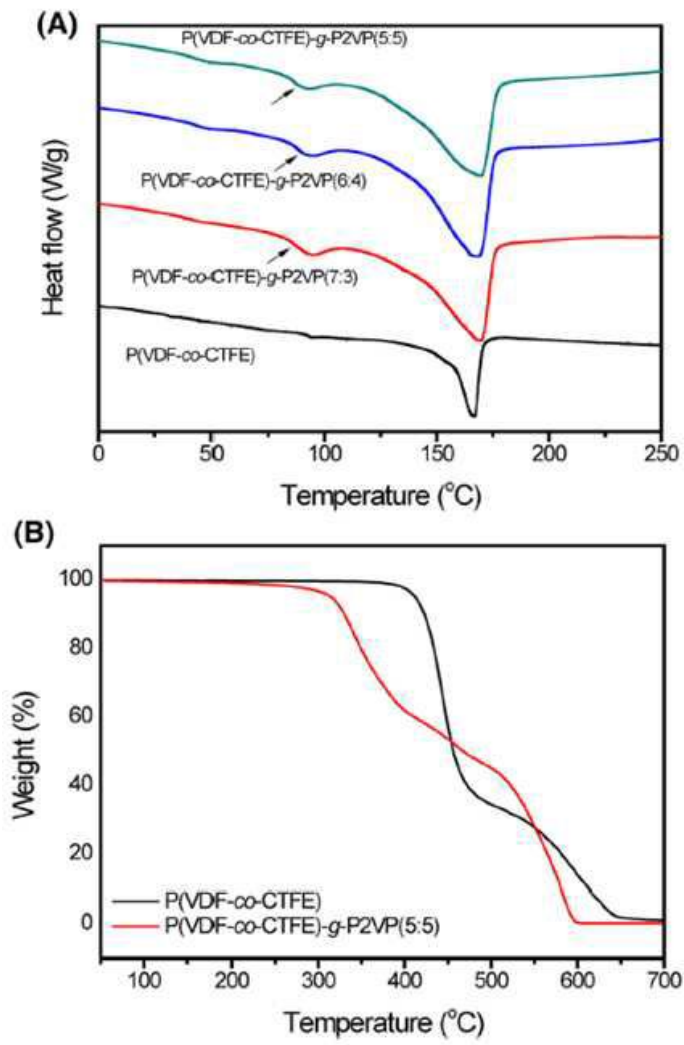
도면2



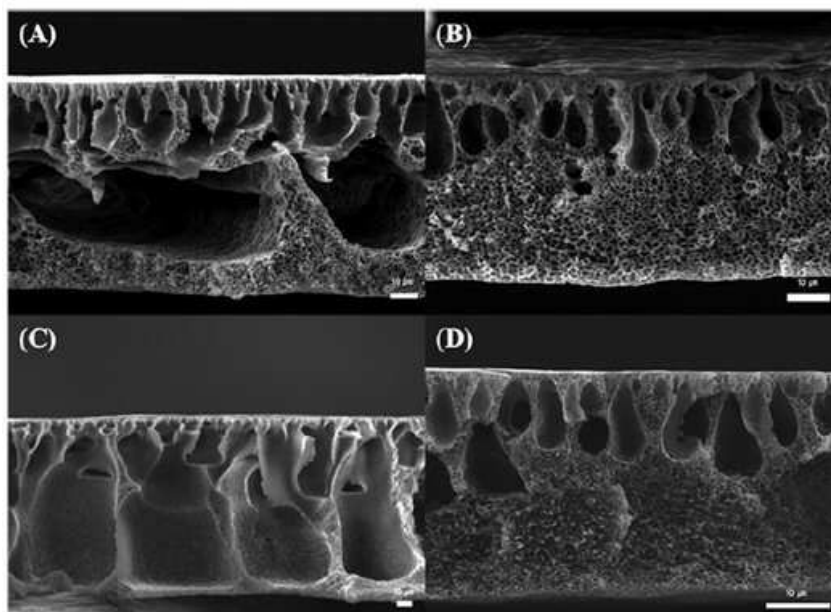
도면3



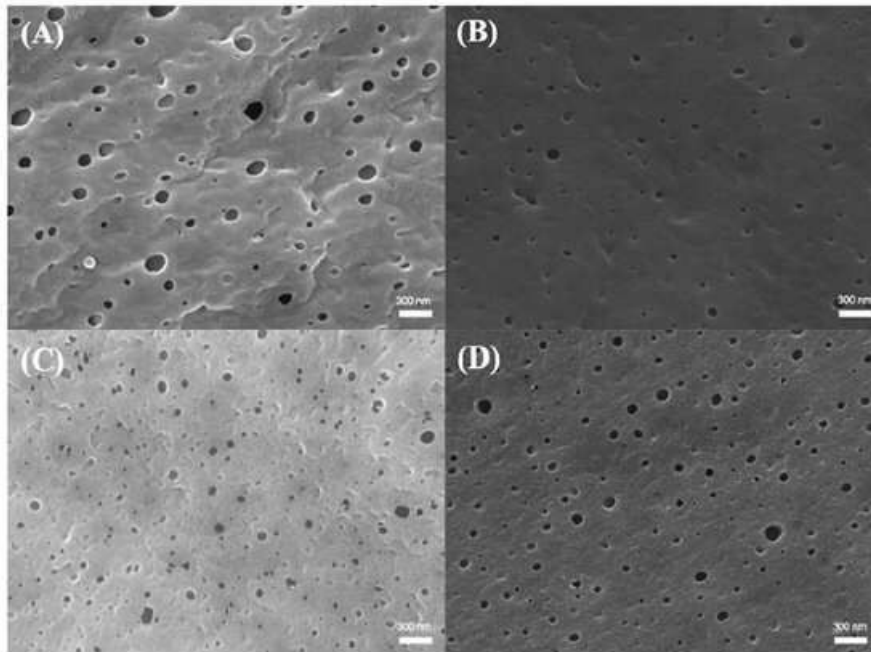
도면4



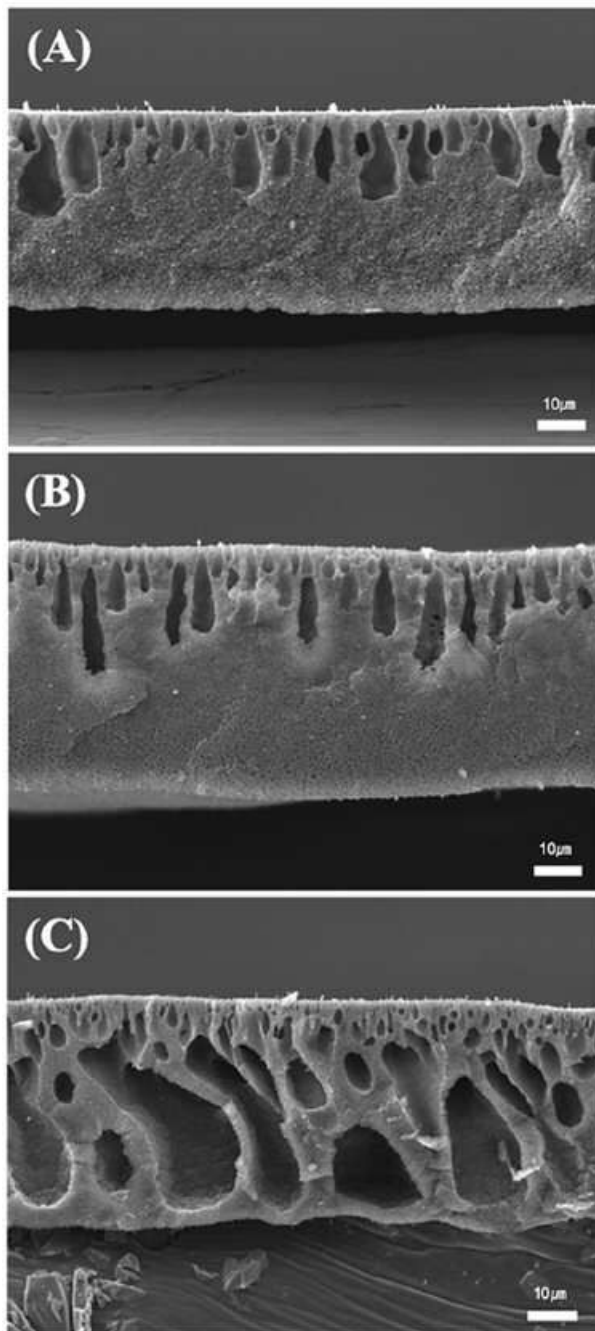
도면5



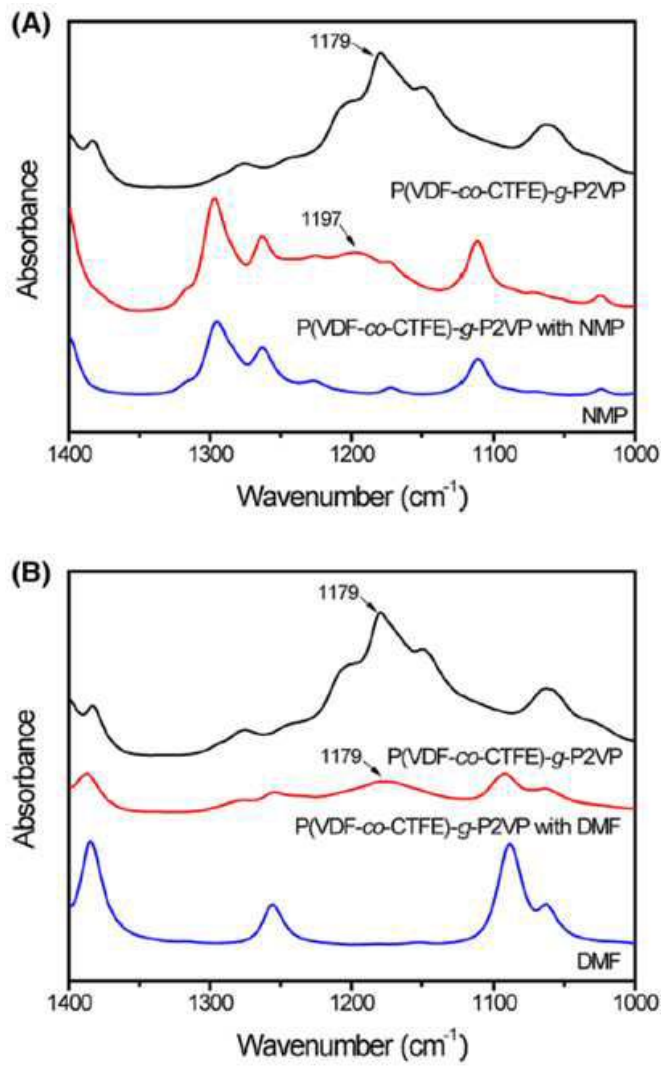
도면6



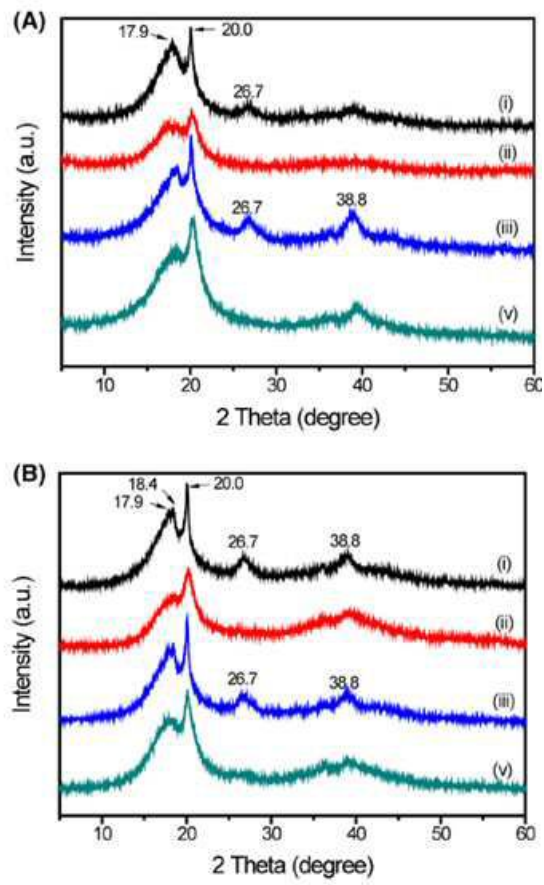
도면7



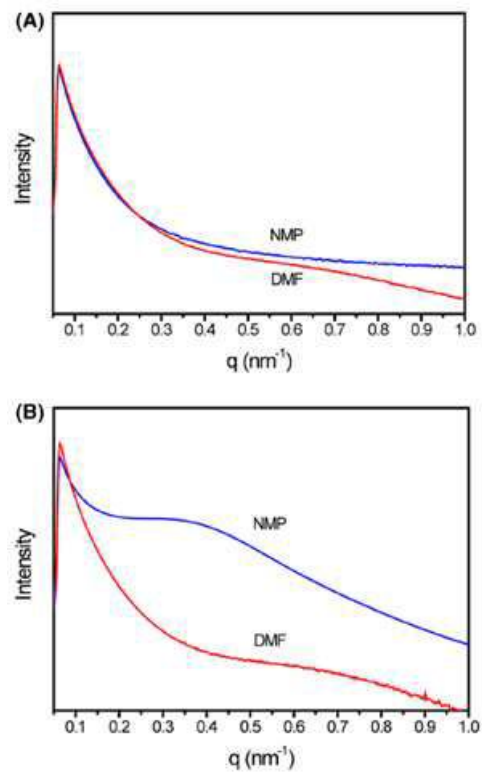
도면8



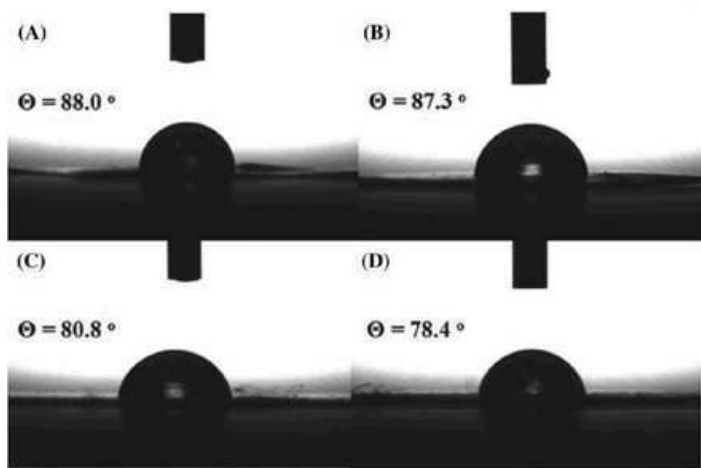
도면9



도면10



도면11



도면12

