



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0055745
(43) 공개일자 2022년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 77/445 (2006.01) B01D 71/70 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) C08F 230/08 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 77/445 (2013.01)
B01D 71/70 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0140162

(22) 출원일자 2020년10월27일

심사청구일자 2020년10월27일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중학

서울특별시 양천구 목동로 212, 718동 304호(목동, 목동신시가지아파트7단지)

강미소

서울특별시 서대문구 연희로10길 43-55, 201호(연희동)

(74) 대리인

특허법인충현

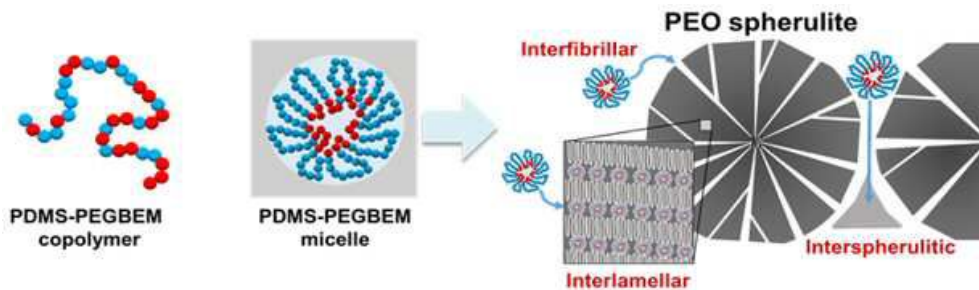
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 양친성 빗형 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막 및 상기 고분자막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양친성 빗형 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막 및 상기 고분자막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 친수성의 폴리에틸렌글리콜계 고분자와 소수성의 폴리디메틸실록산계 고분자를 라디칼 중합하여 양친성 빗형 공중합체를 형성함으로써 경제적이며 간단한 방법으로 합성이 가능하고, 폴리에틸렌옥사이드 기반 기체 분리막에 적용 시 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정인 결정 사이로 양친성 빗형 공중합체가 마이셀 형태로 침투하여 결정 사이의 거리를 늘림으로써 막의 결함을 방지할 수 있으며, 기체 투과도는 현저하게 향상시키면서도 선택도의 감소는 최소화할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/286 (2020.02)

C08F 230/08 (2013.01)

C08G 77/20 (2013.01)

C08G 77/46 (2013.01)

C08J 5/22 (2021.05)

C08G 2261/136 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315007
과제번호	2017R1D1A1B06028030
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

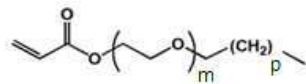
친수성을 갖는 폴리에틸렌글리콜계 고분자의 말단에 소수성을 갖는 폴리디메틸실록산계 고분자가 라디칼 중합에 의해 공중합된 양친성 빗형 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌글리콜계 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리(에틸렌글리콜)-비헤닐에테르메타그릴레이트 (poly(ethylene glycol)-behenyl ether methacrylate, PEGBEM)인 것인 양친성 빗형 공중합체.

[화학식 1]



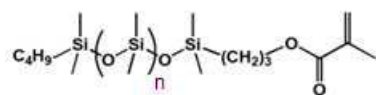
(상기 화학식 1에서, m은 1 내지 50의 정수이고, p는 10 내지 30의 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리디메틸실록산계 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 모노메타아크릴로옥시프로필 말단화 폴리(디메틸실록산)(monomethacryloxypropyl-terminated poly(dimethyl siloxane), PDMS-MA)인 것인 양친성 빗형 공중합체.

[화학식 2]



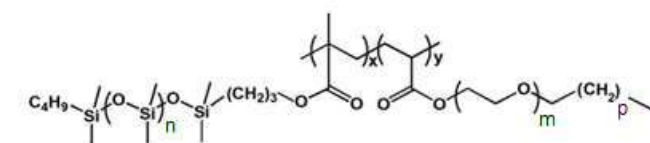
(상기 화학식 2에서, n은 100 내지 250의 정수이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양친성 빗형 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 양친성 빗형 공중합체.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서,

x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 1 내지 30이고, y 는 5 내지 150이며, $x:y$ 는 1:1 내지 1:20이고, n 은 100 내지 250의 정수이고, m 은 1 내지 50의 정수이고, p 는 10 내지 30의 정수이다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양친성 빗형 공중합체는 상기 폴리에틸렌글리콜계 고분자 및 폴리디메틸실록산계 고분자가 1:0.5 내지 1:2 중량비로 중합된 것인 양친성 빗형 공중합체.

청구항 6

폴리에틸렌옥사이드계 고분자; 및

상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정인 구정(spherulite) 사이, 구정 내부의 원섬유(fibrillar) 사이 및 구정층(lamellar) 사이의 공간 또는 틈에 결합된 고분자 마이셀(micelle);을 포함하고,

상기 고분자 마이셀은 제1항 내지 제5항 중에서 선택된 어느 한 항의 양친성 빗형 공중합체를 포함하는 고분자 막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자는 중량평균분자량이 900,000 내지 5,000,000 g/mol인 것인 고분자막.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 양친성 빗형 공중합체는 중량평균분자량이 100,000 내지 800,000 g/mol인 것인 고분자막.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 고분자 마이셀은 평균입경이 1 내지 20 nm인 것인 고분자막.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 고분자막은 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자 및 양친성 빗형 공중합체가 95:5 내지 40:60 중량비로 혼합된 것인 고분자막.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 고분자막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 ① 18° 내지 20° 범위 및 ② 22° 내지 24° 범위에서 각각 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보이고,

상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 세기(intensity) 비율은 2.0 내지 2.4인 것인 고분자막.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 고분자막은 이온성 전해질막용, 이온교환막용 또는 기체 분리막용인 것인 고분자막.

청구항 13

제6항에 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

제14항에 있어서,

상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 182 내지 240 barrer이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 30 내지 50 barrer이며, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 10 내지 15 barrer인 것인 기체 분리막.

청구항 16

제13항의 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치.

청구항 17

제13항의 기체 분리막을 포함하는 기체 포집 장치.

청구항 18

유기용매에 폴리에틸렌글리콜계 고분자, 폴리디메틸실록산계 고분자 및 중합개시제를 투입하여 라디칼 중합에 의해 공중합시켜 양친성 빗형 공중합체를 제조하는 단계;

폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 용액 및 상기 양친성 빗형 공중합체의 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 기재에 도포한 후 건조하여 고분자막을 제조하는 단계;

를 포함하는 고분자막의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 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 중합개시제는 2,2'-아조비스-이소부틸니트릴, 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 디메틸 2,2'-아조비스(이소부티레이트) 및 2,2'-아조비스(4-메톡시발레로니트릴)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 양친성 빗형 공중합체를 제조하는 단계는 50 내지 90 ℃에서 10 내지 30 시간 동안 라디칼 중합시키는 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 혼합용액은 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 용액 및 양친성 빗형 공중합체의 용액을 95:5 내지 40:60 중량비로 혼합하는 것인 고분자막의 제조방법.

청구항 23

제18항에 있어서,

상기 유기용매는 테트라하이드로퓨란(THF)이고,

상기 중합개시제는 2,2'-아조비스-이소부틸니트릴이고,

상기 양친성 빗형 공중합체를 제조하는 단계는 60 내지 66 ℃에서 16 내지 20 시간 동안 라디칼 중합시키는 것이고,

상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자는 중량평균분자량이 950,000 내지 1,500,000 g/mol이고,

상기 양친성 빗형 공중합체는 중량평균분자량이 20,000 내지 50,000 g/mol이고,

상기 혼합용액은 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 용액 및 양친성 빗형 공중합체의 용액을 90:10 내지 70:30 중량비로 혼합하는 것이고,

상기 고분자막은 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정인 구정(spherulite) 사이, 구정 내부의 원섬유(fibrillar) 사이 및 구정층(lamellar) 사이의 공간 또는 틈에 마이셀(micelle) 구조의 양친성 빗형 공중합체가 결합된 것인 분자막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양친성 빗형 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막 및 상기 고분자막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 막대한 양의 이산화탄소 배출로 인해 기후변화가 심각해짐에 따라 이산화탄소의 포집 및 저장 기술의 중요성이 부각되고 있다. 많은 기술 중 에너지 효율적이며 공간 효율적인 분리막 기술이 각광받고 있는데 이 중에서도 고분자 기반의 기체분리막은 필름을 형성하기 알맞으며 경제적으로도 실현 가능하여 실효성이 크다고 알려져 있다.

[0003] 이산화탄소 분리에 이용되는 고분자 매질 중 하나는 폴리에틸렌옥사이드 (PEO) 기반의 기체 분리막이 있으며, PEO는 값이 저렴하고 이산화탄소와의 친화성이 매우 뛰어나 많은 연구자들에 의해 연구되고 있다. 하지만 고분자막으로 활용하기에는 PEO의 치명적인 단점이 존재하는데 이는 분자량이 커질수록 PEO 체인이 좁게 나열됨에 따라 결정도가 커져서 막에 결함이 생기기 쉬운 문제가 있다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위하여 많은 연구자들이 UV-가교결합을 하거나, 다른 고분자와 블록 공중합체로 합성하거나, 첨가물을 도입하는 등 다양한 방법을 활용하여 결정도를 줄이려는 노력을 하고 있다. 이 경우 경제적으로 실효성을 가지려면 막의 제조과정이 간단하고 고분자 합성에 필요한 개시제의 가격이 저렴해야 하는데 UV-가교결합이나 블록 공중합체 합성의 경우에는 불가피한 경제적, 공간적 제약이 따른다. 이에 따라 이를 해결하기 위해 간단한 혼합과정을 통해 효과적으로 PEO의 결정도를 줄이기 위한 연구가 보고되고 있으나, 아직까지 PEO의 결정도를 줄이면서 동시에 기체 투과도를 현저히 향상시킬 수 있는 새로운 고분자 물질에 대해서는 보고된 바가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2161977호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 폴리에틸렌옥사이드 기반 기체 분리막에 적용 시 마이셀 구조를 형성하여 결정 사이의 거리를 늘림으로써 기체 분리성능을 현저히 향상시킨 양친성 빗형 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0007] 또한 본 발명은 폴리에틸렌옥사이드계 고분자 및 고분자 마이셀을 포함하는 고분자막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막을 제공하는 것을 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 친수성을 갖는 폴리에틸렌글리콜계 고분자의 말단에 소수성을 갖는 폴리디메틸실록산계 고분자가 라디칼 중합에 의해 공중합된 양친성 빗형 공중합체를 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은 폴리에틸렌옥사이드계 고분자; 및 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정인 구정(spherulite) 사이, 구정 내부의 원섬유(fibrillar) 사이 및 구정층(lamellar) 사이의 공간 또는 틈에 결합된 고분자 마이셀(micelle);을 포함하고, 상기 고분자 마이셀은 상기 양친성 빗형 공중합체를 포함하는 고분자막을 제공한다.

- [0014] 또한 본 발명은 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.
- [0015] 또한 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치를 제공한다.
- [0016] 또한 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 포집 장치를 제공한다.
- [0017] 또한 본 발명은 유기용매에 폴리에틸렌글리콜계 고분자, 폴리디메틸실록산계 고분자 및 중합개시제를 투입하여 라디칼 중합에 의해 공중합시켜 양친성 빗형 공중합체를 제조하는 단계; 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 용액 및 상기 양친성 빗형 공중합체의 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 기재에 도포한 후 건조하여 고분자막을 제조하는 단계;를 포함하는 고분자막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

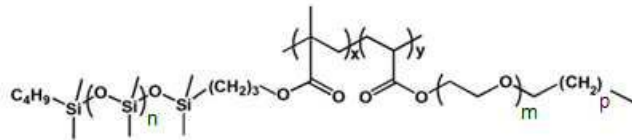
- [0018] 본 발명에 따른 양친성 빗형 공중합체는 친수성의 폴리에틸렌글리콜계 고분자와 소수성의 폴리디메틸실록산계 고분자를 라디칼 중합하여 공중합체를 형성함으로써 경제적이며 간단한 방법으로 합성이 가능하고, 폴리에틸렌옥사이드 기반 기체 분리막에 적용 시 마이셀 구조를 형성할 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명에 따른 기체 분리막은 폴리에틸렌옥사이드계 고분자에 양친성 빗형 공중합체를 최적의 비율로 혼합함으로써 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정 사이로 양친성 빗형 공중합체가 마이셀 형태로 침투하여 결정 사이의 거리를 늘림으로써 막의 결함을 방지할 수 있으며, 기체 투과도는 현저하게 향상시키면서도 선택도의 감소는 최소화할 수 있다.
- [0020] 또한 본 발명에 따른 기체 분리막은 폴리에틸렌옥사이드계 고분자에 양친성 빗형 공중합체를 도입함으로써 기계적 강성, 내충격성 및 내열성의 기계적 물성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0021] 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

- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 PEO/PDMS-PEGBEM 고분자막의 형성과정을 계략적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 (a) 비교예 1(PEO), (b) 실시예 1(PEO/PDMS-PEGBEM 10%), (c) 실시예 2(PEO/PDMS-PEGBEM 30%), (d) 실시예 3(PEO/PDMS-PEGBEM 50%) 및 (e) 비교예 2(PEO/PEGBEM 70%)에 대한 각 고분자막의 사진이다.
- 도 3은 (a, b) 비교예 1(PEO), (c, d) 실시예 1(PEO/PDMS-PEGBEM 10%), (e, f) 실시예 2(PEO/PDMS-PEGBEM 30%), (g, h) 실시예 3(PEO/PDMS-PEGBEM 50%) 및 (i, j) 비교예 2(PEO/PEGBEM 70%)의 각 고분자막에 대한 표면(좌)과 단면(우) SEM 사진이다.
- 도 4는 (a) 비교예 1(PEO), (b) 실시예 1(PEO/PDMS-PEGBEM 10%), (c) 실시예 2(PEO/PDMS-PEGBEM 30%), (d) 실시예 3(PEO/PDMS-PEGBEM 50%), (e) 비교예 2(PEO/PEGBEM 70%) 및 (f) 비교예 3(PEO/PDMS-MA)의 각 고분자막에 대한 표면 SEM 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2, 5에서 제조된 각 고분자막의 SAXS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2, 5에서 제조된 각 고분자막의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2, 5에서 제조된 각 고분자막의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 각 고분자막의 TGA 분석결과(a)와 응력-변형 곡선(b)를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PDMS-PEGBEM 고분자막의 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도(a)와 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4)의 선택도(b) 결과를 각각 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 1 내지 3과 기존의 PEO 기반 고분자막의 Robeson upper bound에 대한 기체분리성능 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0024] 본 발명에서 "구정(spherulite)"이라 함은 여러 개의 결정이 한 점에서 부챗살 모양으로 배열된 구상의 다결정을 의미하며, 미세한 결정핵을 중심으로 하여 성장된 것을 의미한다.
- [0025] 본 발명은 양친성 빗형 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막 및 상기 고분자막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0026] 앞서 설명한 바와 같이, 폴리에틸렌옥사이드의 에틸렌옥사이드 작용기는 이산화탄소의 용해도가 높아 이산화탄소 분리막의 주력 물질로 각광받고 있으나, 폴리에틸렌옥사이드의 분자량이 커질수록 고분자 사슬이 좁게 나열됨에 따라 결정도가 커지고 구정을 형성하여 막에 결함이 생기기 쉬운 문제가 있다. 기존에는 폴리에틸렌옥사이드의 높은 결정도를 줄이기 위해 첨가제를 추가하거나 다른 고분자와 함께 블록 공중합체로 합성하거나 가교 중합을 하는 방법을 주로 사용하였다. 그러나 이러한 방법들은 공정과정이 복잡하고, 실제 공정에 적용하려면 비용이 많이 드는 한계점이 있었다.
- [0027] 이에 본 발명에서는 폴리에틸렌옥사이드와 혼화성이 우수한 친수성의 폴리에틸렌글리콜계 고분자와 결정도가 없으며 고무와 유사한 특성을 가진 소수성의 폴리디메틸실록산계 고분자를 라디칼 중합하여 양친성 빗형 공중합체를 경제적이고 간단한 방법으로 합성하였다. 또한 이를 폴리에틸렌옥사이드 기반의 기체 고분자막에 적용함으로써 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정 사이로 상기 양친성 빗형 공중합체가 마이셀 형태로 침투하여 구정 사이를 늘림으로써 막의 결함을 방지할 수 있으며, 기체 투과도는 현저하게 향상시키면서도 선택도의 감소는 최소화할 수 있다.
- [0028] 구체적으로 본 발명은 친수성을 갖는 폴리에틸렌글리콜계 고분자의 말단에 소수성을 갖는 폴리디메틸실록산계 고분자가 라디칼 중합에 의해 공중합된 양친성 빗형 공중합체를 제공한다.
- [0029] 상기 폴리에틸렌글리콜계 고분자는 친수성을 가져 폴리에틸렌옥사이드계 고분자와 혼화성이 우수하고, 기계적 강성이 우수한 이점이 있다. 상기 폴리에틸렌글리콜계 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리(에틸렌글리콜)-비헤닐에테르메타크릴레이트(poly(ethyleneglycol)-behenyl ether methacrylate, PEGBEM)일 수 있다.
- [0030] [화학식 1]
-
- [0031]
- [0032] (상기 화학식 1에서, m은 1 내지 50, 바람직하게는 10 내지 40, 더욱 바람직하게는 15 내지 30, 가장 바람직하게는 22 내지 27의 정수이고, p는 10 내지 30, 바람직하게는 13 내지 28, 더욱 바람직하게는 15 내지 25, 가장 바람직하게는 18 내지 22의 정수이다.)
- [0033] 상기 폴리디메틸실록산계 고분자는 소수성 고분자로 결정성이 없으며, 고무와 유사한 특성을 가져 유연성 및 내충격성이 우수한 이점이 있다. 상기 폴리디메틸실록산계 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 모노메타아크틸로옥시프로필 말단화 폴리(디메틸실록산)(monomethacryloxypropyl-terminated poly(dimethyl siloxane), PDMS-MA)일 수 있다.
- [0034] [화학식 2]
-
- [0035]
- [0036] (상기 화학식 2에서, n은 100 내지 250, 바람직하게는 110 내지 200, 더욱 바람직하게는 120 내지 150, 가장 바람직하게는 130 내지 140의 정수이다.)
- [0037] 상기 양친성 빗형 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0038] [화학식 3]



- [0039]
- [0040] (상기 화학식 3에서, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 1 내지 30이고, y는 5 내지 150이며, x:y는 1:1 내지 1:20이고, n은 100 내지 250의 정수이고, m은 1 내지 50의 정수이고, p는 10 내지 30의 정수이다.)
- [0041] 바람직하게는 상기 화학식 3에서, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 2 내지 20이고, y는 5 내지 100이며, x:y는 1:1 내지 1:10이고, n은 110 내지 200의 정수이고, m은 10 내지 40의 정수이고, p는 13 내지 28의 정수이다.
- [0042] 가장 바람직하게는 x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 2 내지 10이고, y는 7 내지 50이며, x:y는 1:2 내지 1:5이고, n은 130 내지 140의 정수이고, m은 22 내지 27의 정수이고, p는 18 내지 22의 정수이다.
- [0043] 상기 양친성 빗형 공중합체는 상기 폴리에틸렌글리콜계 고분자 및 폴리디메틸실록산계 고분자가 1:0.5 내지 1:2 중량비, 바람직하게는 1:0.8 내지 1:1.6 중량비, 가장 바람직하게는 1:1 중량비로 중합된 것일 수 있다. 특히 상기 폴리디메틸실록산계 고분자의 함량이 0.5 중량비 미만이면 기체 분리막에 적용하였을 때 마이셀 구조를 갖는 양친성 빗형 공중합체를 형성하는 것이 어려울 수 있고, 반대로 2 중량비 초과이면 상대적으로 상기 폴리에틸렌글리콜계 고분자의 함량이 적어 기체 분리막의 기계적 강성이 저하될 수 있고, 기체 투과도 또는 선택도가 절반 이하로 급격하게 저하될 수 있다.
- [0044] 상기 양친성 빗형 공중합체는 친수성을 갖는 폴리에틸렌글리콜계 고분자의 말단에 소수성을 갖는 폴리디메틸실록산계 고분자가 공중합되어 있어 폴리에틸렌옥사이드계 고분자와 혼합하여 막을 형성할 경우 마이셀 구조를 형성할 수 있다.
- [0045]
- [0046] 한편, 본 발명은 폴리에틸렌옥사이드계 고분자; 및 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정인 구정(spherulite) 사이, 구정 내부의 원섬유(fibrillar) 사이 및 구정층(lamellar) 사이의 공간 또는 틈에 결합된 고분자 마이셀(micelle);을 포함하고, 상기 고분자 마이셀은 상기 양친성 빗형 공중합체를 포함하는 고분자막을 제공한다.
- [0047] 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자는 결정성 고분자로 결정핵을 중심으로 규칙적인 사슬 접힘(chain folding)에 의해 결정영역이 성장하면서 원형 형태인 구정(spherulite)을 형성하고, 상기 구정들이 모여 고분자를 형성할 수 있다. 기존의 폴리에틸렌옥사이드계 고분자는 높은 결정도에 의해 형성된 구정 사이 또는 원섬유 사이의 틈으로 인해 막에 결함이 발생하는 문제가 있었다.
- [0048] 이로 인해 일반적으로 폴리에틸렌옥사이드계 고분자 기반의 기체 분리막은 10,000 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌옥사이드계 고분자를 도입하여 결정도를 줄였으나, 이 경우 기계적 강성이 좋지 않은 단점이 있다. 뿐만 아니라 기존의 폴리에틸렌옥사이드계 고분자 기반 기체 분리막은 섭씨 224 °C에서 고분자막 총 함량에 대하여 열에 약한 폴리에틸렌옥사이드계 고분자가 20 중량% 이상 손실될 수 있다.
- [0049] 본 발명에서는 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정인 구정 사이에, 구정 내부의 원섬유 사이 및 구정층 사이의 공간에 상기 양친성 빗형 공중합체를 포함한 고분자 마이셀이 결합되어 결정 사이의 거리를 효과적으로 늘려 막의 결함 발생을 방지할 수 있다. 또한 증가된 결정 사이의 간격으로 기체 투과도는 현저하게 향상시키고 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 부정형 사슬들이 이산화탄소와 루이스 산 염기(Lewis acid-base) 상호작용이 활발하게 이루어져 선택도는 약간만 감소시킬 수 있다. 뿐만 아니라 상기 양친성 빗형 공중합체를 포함할 경우 284 °C에서 20 중량% 이하로 적은 손실이 발생하여 열적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0050] 이에 따라 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자는 결정도가 높은 10,000 이상의 고분자량을 사용하여 기계적 강성 및 내충격성의 기계적 물성을 보완할 수 있다. 구체적으로 중량평균분자량이 900,000 내지 5,000,000 g/mol, 바람직하게는 930,000 내지 3,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 950,000 내지 1,500,000 g/mol, 가장 바람직하게는 1,000,000 g/mol일 수 있다. 이때, 상기 중량평균분자량이 900,000 g/mol 미만이면 고분자의 결정성이 떨어져 막의 기계적 강성 및 내충격성이 현저하게 저하될 수 있다. 반대로 5,000,000 g/mol 초과이면 과도한 결정성으로 인해 막의 결함이 발생할 수 있고, 유연성이 좋지 않으며, 기체 투과도 및 선택도의 분리능능이 저하될

수 있다.

- [0051] 상기 고분자 마이셀은 양친성 빗형 공중합체를 포함할 수 있는데, 상기 고분자 마이셀은 양친성 빗형 공중합체의 소수성을 갖는 폴리디메틸실록산계 고분자가 안쪽에 위치하고, 친수성을 갖는 폴리에틸렌글리콜계 고분자가 바깥쪽에 위치한 구조의 마이셀을 형성할 수 있다. 상기 고분자 마이셀은 평균입경이 1 내지 20 nm, 바람직하게는 5 내지 15 nm, 더욱 바람직하게는 8 내지 12 nm, 가장 바람직하게는 10 nm일 수 있다. 이때, 상기 고분자 마이셀이 평균입경이 1 nm 미만이면 폴리에틸렌글리콜계 고분자의 결정 사이를 충분히 채우지 못하여 막의 결함이 발생할 수 있고, 반대로 20 nm 초과이면 입경이 너무 커서 구멍 사이, 구멍 내부의 원섬유 사이 또는 구멍층 사이의 공간 또는 틈에 결합되는 것이 어려울 수 있다.
- [0052] 상기 양친성 빗형 공중합체는 중량평균분자량이 20,000 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 20,000 내지 200,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 100,000 g/mol, 가장 바람직하게는 20,000 내지 50,000 g/mol일 수 있다. 이때, 상기 중량평균분자량이 20,000 g/mol 미만이면 고분자막의 기계적 강성 및 내충격성이 저하될 수 있고, 반대로 300,000 g/mol 초과이면 높은 결정성을 갖는 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자와 혼화성이 떨어져 구멍 사이의 공간 또는 틈으로 상기 양친성 빗형 공중합체를 침투시키는 것이 어려울 수 있고, 이로 인해 기체 분리막으로 적용 시 기체 투과도 및 선택도가 기대 수준에 미치지 못할 수 있다.
- [0053] 상기 양친성 빗형 공중합체의 혼합량에 따라 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정 사이의 거리를 조절할 수 있다. 구체적으로 상기 고분자막은 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자 및 양친성 빗형 공중합체가 95:5 내지 40:60 중량비, 바람직하게는 90:10 내지 50:50 중량비, 가장 바람직하게는 90:10 내지 70:30 중량비, 가장 바람직하게는 70:30 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 특히 상기 양친성 빗형 공중합체의 함량이 5 중량비 미만이면 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 함량이 상대적으로 많아 결정 사이의 거리를 늘리는 것이 극히 제한적이며, 이로 인해 고분자막에 결함이 발생할 수 있다. 반대로 60 중량비 초과이면 과량의 고분자 마이셀을 형성하여 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자에 불필요하게 결합되어 구멍을 아예 덮어 버리거나 뭉침 현상이 발생할 수 있다. 이로 인해 기체 투과도 또는 선택도의 기능이 급격하게 저하시킬 수 있다.
- [0054] 상기 고분자막은 XRD 분석 결과, 2 θ 가 ① 18° 내지 20° 범위 및 ② 22° 내지 24° 범위에서 각각 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보이고, 상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 세기(intensity) 비율은 2.0 내지 2.4일 수 있다.
- [0055] 즉, 상기 고분자막은 XRD 분석 결과에서 이러한 유효 피크들과 세기 비율을 보이는 경우, 상기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지 않았지만 이를 막의 안정성 및 내구성이 우수할 뿐만 아니라 이산화탄소, 질소 및 메탄에 대한 기체 투과도 및 선택도의 기체 분리성능에서 현저하게 향상된 결과를 나타내었다.
- [0056] 상기 고분자막은 이온성 전해질막용, 이온교환막용 또는 기체 분리막용일 수 있고, 바람직하게는 기체 분리막용일 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명은 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.
- [0058] 상기 기체 분리막은 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상의 기체를 분리하는 것일 수 있고, 바람직하게는 이산화탄소일 수 있다.
- [0059] 상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO₂) 투과도가 182 내지 240 barrer이고, 이산화탄소/질소(CO₂/N₂) 선택도가 30 내지 50 barrer이며, 이산화탄소/메탄(CO₂/CH₄) 선택도가 10 내지 15 barrer일 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치를 제공한다.
- [0061] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 포집 장치를 제공한다.
- [0062] 또한, 본 발명은 유기용매에 폴리에틸렌글리콜계 고분자, 폴리디메틸실록산계 고분자 및 중합개시제를 투입하여 라디칼 중합에 의해 공중합시켜 양친성 빗형 공중합체를 제조하는 단계; 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 용액 및 상기 양친성 빗형 공중합체의 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 기체에 도포한 후 건조하여 고분자막을 제조하는 단계;를 포함하는 고분자막의 제조방법을 제공한다.
- [0063] 상기 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 있다. 바람직하게는 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용할 수 있다.

- [0064] 상기 중합개시제는 2,2'-아조비스-이소부틸니트릴, 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 디메틸 2,2'-아조비스(이소부티레이트) 및 2,2'-아조비스(4-메톡시발레로니트릴)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 2,2'-아조비스-이소부틸니트릴을 사용할 수 있다. 기존 기체 분리막은 비싼 라디칼 개시제를 사용하거나 단계가 복잡한 고분자 제조방법으로 실제 산업에 도입하기 어려운 문제가 있는 반면에 본 발명에서는 비교적 저렴한 2,2'-아조비스-이소부틸니트릴(AIBN)과 같은 라디칼 개시제를 사용하고, 간단한 중합방법을 통해 양친성 빗형 공중합체를 합성할 수 있다.
- [0065] 상기 양친성 빗형 공중합체를 제조하는 단계는 50 내지 90 °C에서 10 내지 30 시간 동안 라디칼 중합시키는 것일 수 있다. 바람직하게는 55 내지 70 °C에서 12 내지 24 시간, 가장 바람직하게는 60 내지 66 °C에서 16 내지 20 시간 동안 중합할 수 있다. 이때, 상기 중합온도 및 중합시간 중 어느 하나의 범위라도 만족하지 않을 경우 중합속도가 급격하게 느려지거나 과중합되어 분자량이 지나치게 커져 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자와 혼화성이 저하될 수 있다.
- [0066] 상기 혼합용액은 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 용액 및 양친성 빗형 공중합체의 용액을 95:5 내지 40:60 중량비, 바람직하게는 90:10 내지 50:50 중량비, 가장 바람직하게는 90:10 내지 70:30 중량비, 가장 바람직하게는 70:30 중량비로 혼합할 수 있다.
- [0067] 상기 고분자막을 제조하는 단계는 고온의 오븐에서 40 내지 100 시간, 바람직하게는 48 내지 96 시간, 가장 바람직하게는 48 시간 동안 건조시킬 수 있다.
- [0068] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 고분자막의 제조방법에 있어서, 하기 조건들을 달리하여 제조된 고분자막을 기체 분리막에 적용한 후 1~10 bar 압력 조건에서 500 시간 동안 이산화탄소(CO₂) 투과도, 이산화탄소/질소(CO₂/N₂) 선택도 및 이산화탄소/메탄(CO₂/CH₄) 선택도를 평가하였다.
- [0069] 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 장시간 지속하는 것을 확인하였다. 뿐만 아니라 분리막의 내열성, 기계적 강성 및 내충격성의 기계적 물성이 높은 수준으로 유지됨을 확인하였다.
- [0070] ① 상기 유기용매는 테트라하이드로퓨란(THF)이고, ② 상기 중합개시제는 2,2'-아조비스-이소부틸니트릴이고, ③ 상기 양친성 빗형 공중합체를 제조하는 단계는 60 내지 66 °C에서 16 내지 20 시간 동안 라디칼 중합시키는 것이고, ④ 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자는 중량평균분자량이 950,000 내지 1,500,000 g/mol이고, ⑤ 상기 양친성 빗형 공중합체는 중량평균분자량이 20,000 내지 50,000 g/mol이고, ⑥ 상기 혼합용액은 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 용액 및 양친성 빗형 공중합체의 용액을 90:10 내지 70:30 중량비로 혼합하는 것이고, ⑦ 상기 고분자막은 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정인 구정(spherulite) 사이, 구정 내부의 원섬유(fibrillar) 사이 및 구정층(lamellar) 사이의 공간 또는 틈에 마이셀(micelle) 구조의 양친성 빗형 공중합체가 결합된 것일 수 있다.
- [0071] 다만, 상기 7가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 압력이 증가하거나 시간이 오래 지속될수록 기체 투과도 및 선택도 성능이 급격하게 저하되었으며, 분리막의 기계적 강성 및 내충격성이 떨어져 250 시간 이후부터는 기체 분리성능을 측정하는 것이 어려웠다.
- [0072] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 PEO/PDMS-PEGBEM 고분자막의 형성과정을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 상기 도 1을 참조하면, PDMS-PEGBEM 공중합체 용액을 친수성의 PEO 용액과 혼합하게 되면 PDMS-PEGBEM 공중합체가 마이셀을 형성하게 된다. 형성된 마이셀은 소수성을 띄는 PDMS 사슬이 안쪽에 모이고, 친수성을 띄는 PEGBEM 사슬이 바깥쪽으로 모인 구조를 형성한다. 또한 중량평균분자량이 높은 PEO는 미세한 결정핵을 중심으로 하여 구정을 형성한다. 기존의 분자량이 높은 PEO는 구정 사이 또는 구정 내부의 원섬유 사이의 공간 또는 틈으로 결합이 발생한다. 본 발명에서는 이러한 구정 사이, 구정 내부의 원섬유 사이 및 구정층 사이의 공간 또는 틈으로 마이셀 구조의 PDMS-PEGBEM 공중합체가 채워지면서 고분자막의 결합을 방지하고 기체 분리성능을 향상시킬 수 있다.
- [0073] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0074] **실시예 1: PDMS-PEGBEM 공중합체의 제조**

표 1

구분(중량비)	중량비	
	PEO	PDMS-PEGEBEM
실시예 1 (PEO/PDMS-PEGEBEM 10%)	90	10
실시예 2 (PEO/PDMS-PEGEBEM 30%)	70	30
실시예 3 (PEO/PDMS-PEGEBEM 50%)	50	50
비교예 1 (PEO)	100	-
비교예 2 (PEO/PDMS-PEGEBEM 70%)	30	70
비교예 3 (PEO/PDMS-MA)	70	30(PDMS-MA)
비교예 4 (PEO/PPEGEBEM)	70	30(PEGEBEM)
비교예 5 (PDMS-PEGEBEM)	-	100

[0081]

[0082]

실험예 1: PEO/PDMS-PEGEBEM 고분자막의 SEM 분석

[0083]

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 PEO/PDMS-PEGEBEM 고분자막에 대하여 막의 표면구조를 확인하기 위해 SEM을 이용하여 분석하였다. 그 결과는 도 2 내지 4에 나타내었다.

[0084]

도 2는 (a) 비교예 1(PEO), (b) 실시예 1(PEO/PDMS-PEGEBEM 10%), (c) 실시예 2(PEO/PDMS-PEGEBEM 30%), (d) 실시예 3(PEO/PDMS-PEGEBEM 50%) 및 (e) 비교예 2(PEO/PEGEBEM 70%)에 대한 각 고분자막의 사진이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 PEO/PDMS-PEGEBEM 고분자막은 어느 정도 투명한 막을 형성하였으나, 상기 비교예 2의 PEO/PDMS-PEGEBEM 고분자막은 PDMS-PEGEBEM 공중합체가 70 중량%로 과량 함유되자 상분리가 일어나 고분자막으로서의 기능이 저하되었고, 불투명한 막이 형성된 것을 확인하였다.

[0085]

도 3은 (a, b) 비교예 1(PEO), (c, d) 실시예 1(PEO/PDMS-PEGEBEM 10%), (e, f) 실시예 2(PEO/PDMS-PEGEBEM 30%), (g, h) 실시예 3(PEO/PDMS-PEGEBEM 50%) 및 (i, j) 비교예 2(PEO/PEGEBEM 70%)의 각 고분자막에 대한 표면(좌)과 단면(우) SEM 사진이다. 상기 도 3의 (a, b)를 참조하면, 상기 비교예 1의 PEO 고분자막은 표면 및 단면에 빨간색 원으로 표시된 결함들이 발생한 것을 확인하였다. 이에 반해 상기 실시예 1 내지 3(c 내지 h)의 PEO/PDMS-PEGEBEM 고분자막들은 PDMS-PEGEBEM 공중합체가 도입된 이후 표면 및 단면에 결함들이 사라진 것을 확인할 수 있었다. 또한 PDMS-PEGEBEM 공중합체가 혼합됨에 따라 특징적인 시트 모양이 더욱 뚜렷하게 나타남을 확인하였다. 한편, 상기 비교예 2(i, j)의 PEO/PDMS-PEGEBEM 고분자막은 PDMS-PEGEBEM 공중합체의 함량이 70 중량%로 과량 혼합되자 뭉침 현상이 발생한 것을 확인하였다.

[0086]

도 4는 (a) 비교예 1(PEO), (b) 실시예 1(PEO/PDMS-PEGEBEM 10%), (c) 실시예 2(PEO/PDMS-PEGEBEM 30%), (d) 실시예 3(PEO/PDMS-PEGEBEM 50%), (e) 비교예 2(PEO/PEGEBEM 70%) 및 (f) 비교예 3(PEO/PDMS-MA)의 각 고분자막에 대한 표면 SEM 사진이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 비교예 1(PEO)의 경우 PEO 구멍이 형성되었으며, 구멍 사이의 공간, 구멍 안의 섬유 사이의 틈 간격이 넓어 결함이 발생하는 원인으로 작용하는 것을 알 수 있었다. 반면에, 상기 실시예 1 내지 3(b, c, d)의 경우 PEO 구멍 사이와 구멍 내 섬유 사이의 틈과 결정층 사이의 공간에 평균입경이 10 nm인 마이셀 형태의 PDMS-PEGEBEM 공중합체가 채워진 것을 확인하였다.

[0087]

한편, 비교예 2(PEO/PEGEBEM 70%)의 경우 과량의 PDMS-PEGEBEM 공중합체가 혼합됨에 따라 PEO 구멍을 아예 덮어 버리거나 뭉침 현상으로 PDMS-PEGEBEM 공중합체가 균일하게 결함이 발생하는 틈 또는 공간이 제대로 채워지지 않아 고분자막으로서의 기능이 상실된 것을 알 수 있었다. 또한 상기 비교예 3(PEO/PDMS-MA)의 경우 PEO와 PDMS-MA 고분자를 혼합함으로써 특징적인 원모양의 선이 나타나는 것을 확인하였다. 이는 PDMS-MA 고분자 사슬이 PEO 구멍에서 배제되어 패색 현상이 일어난 것임을 알 수 있었다. 이를 통해 PEGEBEM 고분자와 PDMS-MA 고분자가 공중합된 PDMS-PEGEBEM 공중합체로 PEO에 투입되어야만 마이셀을 형성하여 효과적으로 PEO의 결함을 방지할 수 있음을 알 수 있었다.

[0088] **실험예 2: PEO/PDMS-PEGBEM 고분자막의 SAXS, DSC, XRD 및 TGA 분석**

[0089] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 PEO/PDMS-PEGBEM 고분자막에 대하여 SAXS, DSC, XRD 및 TGA 분석법을 실시하여 막의 미세구조와 열적 특성을 분석하였다. 또한 기계적 강도를 테스트하기 위해 통상의 방법에 의해 응력-변형 시험을 실시하였다. 그 결과는 하기 표 2와 도 5 내지 8에 나타내었다.

[0090] PEO 결정도는 다음 식으로 계산하였다.

$$X_{c,PEO}(\%) = \frac{\Delta H_{m,PEO+PEGBEM}}{w_{PEO}\Delta H_{m,PEO}^{\circ}} \times 100$$

[0091]

[0092] $X_{c,PEO}$ 는 PEO의 결정도이고 이는 PEO와 PEGBEM에 모두 에틸렌 옥사이드기가 있고, 이들의 용융온도가 분리되지 않으므로 PEO와 PEGBEM의 용융엔탈피(ΔH_m)를 전체 막의 질량에서 PEO와 PEGBEM의 에틸렌옥사이드가 차지하는 질량분율(w_{PEO})과 100% 결정상태의 PEO의 이상적인 용융엔탈피(ΔH_m°)로 나누어 계산하였다.

[0093] 도 5는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2, 5에서 제조된 각 고분자막의 SAXS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0094] 도 6은 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2, 5에서 제조된 각 고분자막의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0095] 하기 표 2는 DSC 그래프를 이용하여 계산한 PEO의 결정도 및 SAXS 그래프를 활용하여 계산한 d-spacing 값을 나타낸 것이다.

표 2

구분	$X_{c,PEO}(\%)$	q/q_{max} ratio	d-spacing (nm)
비교예 1(PEO)	67.4	1:2	61.1/31.7
실시예 1 (PEO/PDMS-PEGBEM 10%)	63.9	1:2	61.1/31.7
실시예 2 (PEO/PDMS-PEGBEM 30%)	65.0	1:2	64.0/31.4
실시예 3 (PEO/PDMS-PEGBEM 50%)	62.6	1:2:3:4	81.0/41.3/27.4/19.5
비교예 2 (PEO/PDMS-PEGBEM 70%)	52.9	1:3:4	79.3/26.9/19.5
비교예 5 (PDMS-PEGBEM)	20.9	-	-

[0096]

[0097] 상기 도 5, 6 및 표 2를 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 2의 경우 PDMS-PEGBEM 공중합체의 투입량이 증가할수록 PEO의 결정도가 감소하고 d-spacing이 증가하는 것을 확인하였다. 이를 통해 PDMS-PEGBEM 공중합체가 효과적으로 PEO의 구멍 사이, 구멍 내 사슬 사이 및 결정층 사이에 침투하여 결정도가 감소하고, 결정층 사이의 거리가 증가함을 알 수 있었다.

[0098] 도 7은 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2, 5에서 제조된 각 고분자막의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 7을 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 경우, 상기 비교예 1의 순수 PEO 고분자막에서 보이는 결정 피크인 19.1°와 23.2°의 유효 피크들의 세기가 PDMS-PEGBEM 공중합체가 도입됨에 따라 감소한 것을 확인하였다. 반면에 상기 비교예 2의 경우 PDMS-PEGBEM 공중합체가 과량 혼합됨으로써 PEO의 결정 피크들이 상기 실시예 1 내지 3에 비해 상대적으로 현저하게 감소된 것을 확인하였다.

[0099] 도 8은 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 각 고분자막의 TGA 분석결과(a)와 응력-변형 곡선(b)를 나타낸 그래프이다. 상기 도 8의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 경우 PDMS-PEGBEM 공중합체의 함량이 증가할수록 내열성이 증가하는 것을 확인하였다. 즉, 열적 특성은 PDMS-PEGBEM 공중합체를 PEO에 도입함

에 따라 증가하였는데, 고분자막의 함량이 80 중량%가 되는 온도인 T80% 와 580 °C에서 남은 중량 비율 (weight(%) residue)이 모두 큰 폭으로 증가한 것을 알 수 있었다. 이를 통해 PDMS-PEGBEM 공중합체가 PEO/PDMS-PEGBEM 고분자막의 열적 특성을 개선시킬 수 있음을 확인하였다.

[0100] 또한 상기 도 8의 (a)를 참조하면, 항복 인장변형률은 상기 실시예 3의 경우 비교예 1(PEO)과 유사한 수준을 보였으며, 상기 실시예 1 및 2의 경우 상기 비교예 1(PEO) 보다 현저하게 개선된 결과를 보이는 것을 확인하였다. 또한 상기 실시예 1 내지 3은 PDMS-MA와 PEGBEM 단량체를 각각 PEO와 혼합한 상기 비교예 3 및 4의 고분자막과 비교하여도 인장변형률이 확연히 높은 수준을 나타낼 수 있었다. 이를 통해 PDMS-MA와 PEGBEM을 라디칼 중합하여 합성된 PDMS-PEGBEM 공중합체를 PEO에 도입할 때 인장변형률을 현저하게 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다. 특히 상기 실시예 1(PEO/PDMS-PEGBEM 10%)의 고분자막은 항복 인장변형률이 2000%로 가장 높은 수치를 보이는 것을 알 수 있었다.

[0101] 실험예 3: PEO/PDMS-PEGBEM 고분자막의 기체분리성능 평가

[0102] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 PEO/PDMS-PEGBEM 고분자막에 대하여 순수 이산화탄소와 질소, 메탄 가스를 대상으로 기체 투과도를 측정하였고, 이를 통해 이산화탄소/질소(CO_2/N_2)와 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4)의 선택도를 구할 수 있었다. 그 결과는 하기 표 3과 도 9 및 10에 나타내었다.

[0103] 도 9는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PDMS-PEGBEM 고분자막의 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도(a)와 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4)의 선택도(b) 결과를 각각 나타낸 그래프이다. 상기 도 9를 참조하면, 상기 비교예 1(PEO)의 고분자막은 결정도가 높아 결합이 잘 생기기 때문에 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 선택도는 1 이하, CO_2 투과도는 300 이상의 수치를 보여 기체분리막으로서 역할을 하지 못하는 것을 알 수 있었다. 반면에 상기 실시예 1 내지 3의 경우 PDMS-PEGBEM 공중합체가 도입되자 고분자막의 결합이 방지되어 CO_2 투과도가 급격히 낮아지고 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 선택도가 각각 증가하였다.

[0104] 또한 PDMS-PEGBEM 공중합체의 함량이 증가함에 따라 CO_2 투과도는 늘어났으며 CO_2/N_2 선택도는 감소하였다. 이러한 선택도의 감소는 이산화탄소와 상호작용이 큰 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 사슬이 차지하는 비율이 고분자막의 총 중량에서 감소함에 따라 발생하는 것임을 알 수 있었다. 또한 투과도의 증가는 앞서 DSC, SAXS, XRD에서 설명한 결정도의 감소와 d-spacing의 증가의 복합적인 요인으로 이산화탄소와 상호작용할 수 있는 고무 같은 (rubbery) 사슬이 더 늘어났기 때문임을 알 수 있었다. 특히 상기 실시예 3(PEO/PDMS-PEGBEM 50%)의 고분자막은 CO_2 투과도 240, CO_2/N_2 선택도 34.6 및 CO_2/CH_4 선택도 12.2를 각각 나타내어 다른 고분자막들에 비해 뛰어난 성능을 보임을 확인하였다. 또한 상기 실험예에는 명시하지 않았으나, 70 °C에서 2 시간 동안 열처리하여 결합을 방지한 PEO 고분자막이 CO_2 투과도 47.2와 CO_2/N_2 선택도 42.5의 수치와 비교하여도 우수한 성능임을 알 수 있었다.

[0105] 도 10은 상기 실시예 1 내지 3과 기존의 PEO 기반 고분자막의 Robeson upper bound에 대한 기체분리성능 결과를 나타내는 그래프이다.

[0106] 하기 표 3은 상기 실시예 1 내지 3과 기존의 PEO 기반 고분자막에 대한 기체분리성능을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

표 3

구분	PEO 분자량 (Mw)(g/mol)	CO ₂ 투과도 (barrer)	CO ₂ /N ₂ 선택도	시험조건
Thermally-treated neat PEO	10 ⁶	13	55	4.4 atm/ 35° C
Thermally-treated neat PEO	10 ⁶	47.2±13.4	42.5±9.0	1 bar/ 35° C
Pebax/PEG	200	151	47	1 bar/ 30° C
Ethylene vinyl acetate/PEG	200	42.1	27.9	8 bar/ 25° C
PEO-PBT/PEG	200	208	48.7	0.3 bar/20° C
PVC/PEG	4,000	5.82	109	20 atm/ 25° C
PEGMA-co-MMA-co-BPMA	74,040	110.7	49.9	1 bar/ 25° C
PEO/PGP-POEM	10 ⁵	120.9	44.9	1 bar/ 35° C
PEO/PAMAM	10 ⁶	32.3	42	1 bar/ 35° C
실시예 3 (PEO/PDMS-PEGBEM 50%)	10 ⁶	240	34.6	1 bar/ 35° C
실시예 2 (PEO/PDMS-PEGBEM 30%)	10 ⁶	202	37.2	1 bar/ 35° C
실시예 1 (PEO/PDMS-PEGBEM 10%)	10 ⁶	182	41.7	1 bar/ 35° C

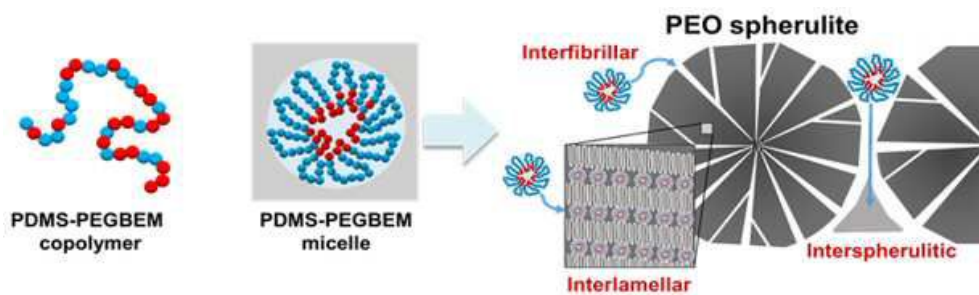
[0107]

[0108]

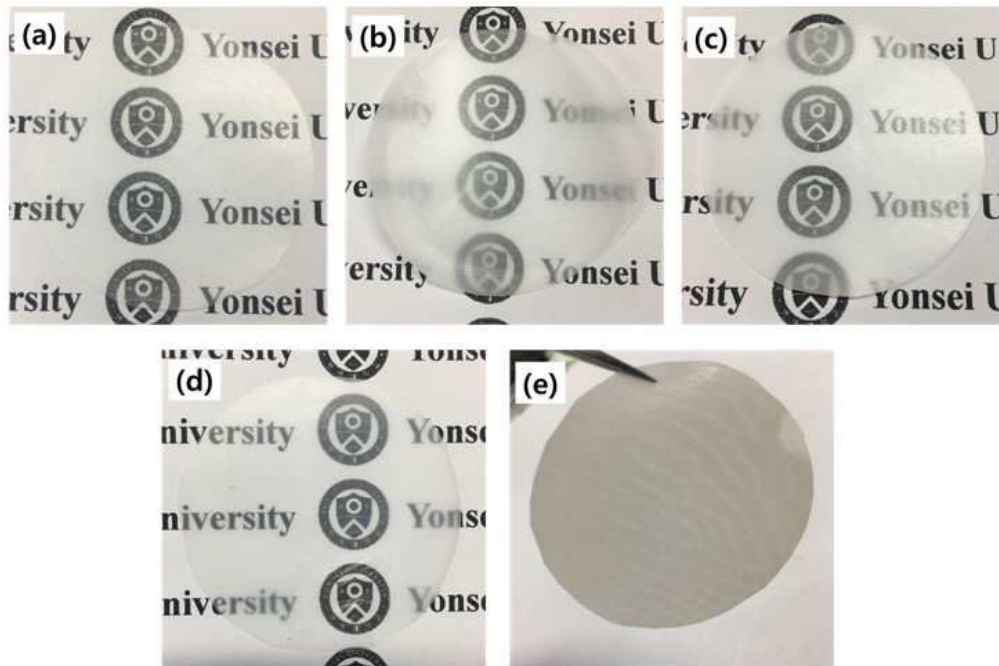
상기 도 10 및 표 3을 참조하면, 기존의 다른 PEO 기반의 고분자막들과 기체 투과성능을 비교한 결과 상기 실시예 1 내지 3의 경우 PEO/PDMS-PEGBEM 고분자막의 CO₂ 투과도 및 CO₂/N₂ 선택도 성능이 우수한 수준을 나타냄을 확인하였다. 특히, CO₂ 투과도가 다른 막들에 비해 크게 향상된 것을 확인하였다. 이를 통해, PDMS-PEGBEM 공중합체를 PEO에 혼합하는 간단한 방법으로 높은 분자량을 가진 PEO의 이산화탄소 분리 성능을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

도면

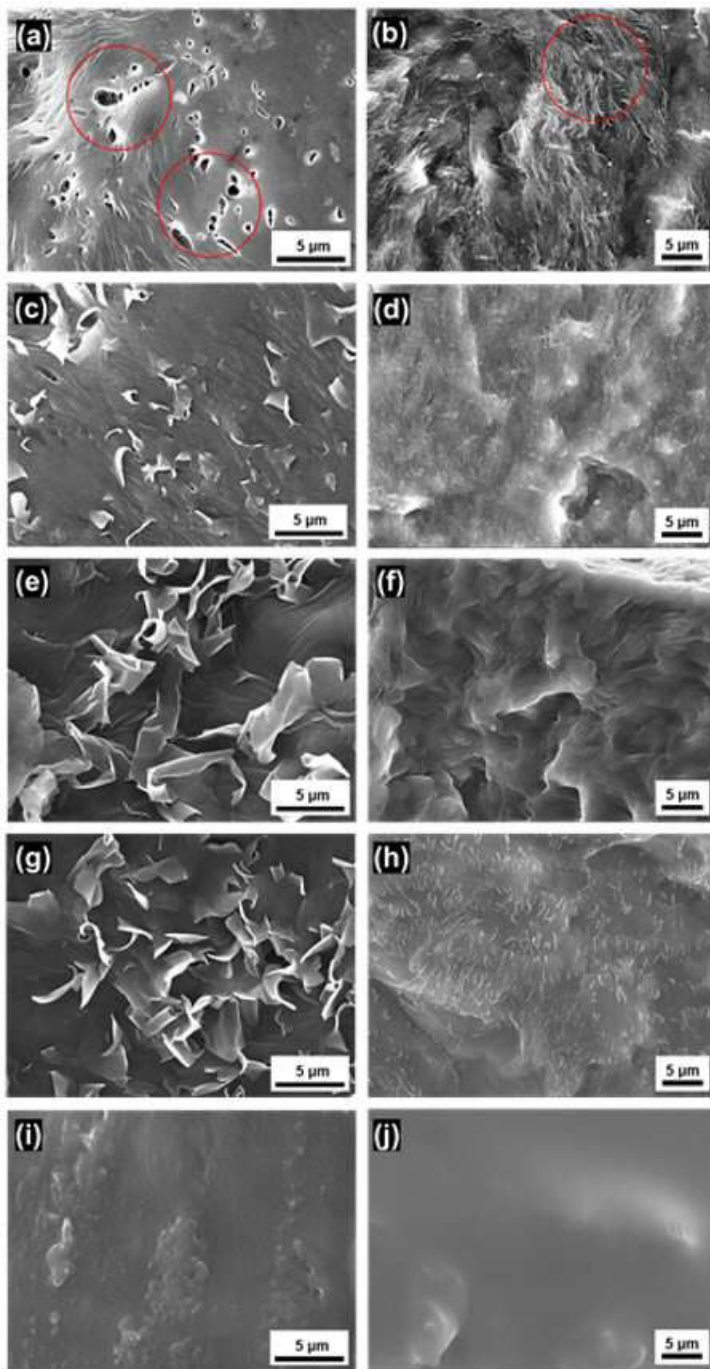
도면1



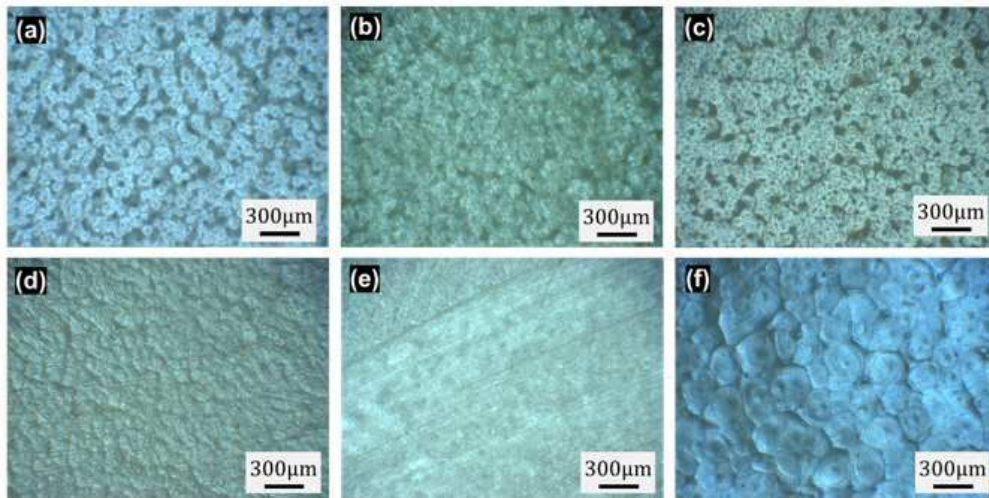
도면2



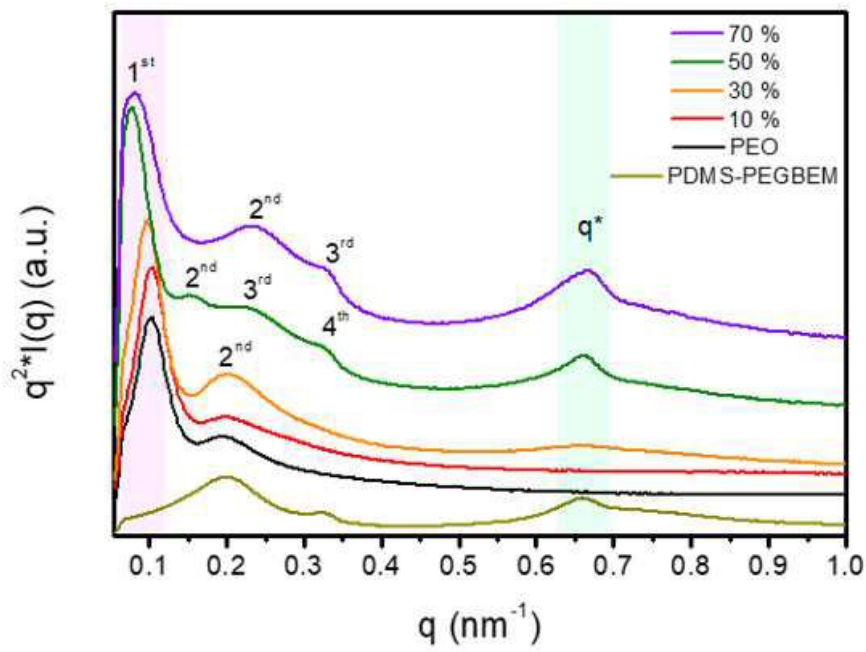
도면3



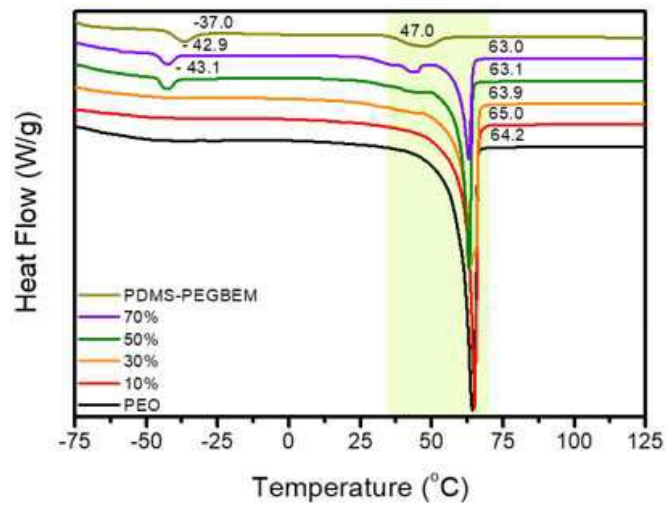
도면4



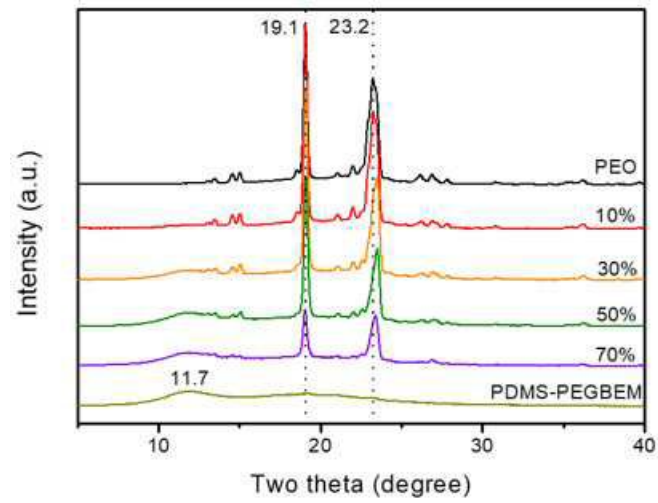
도면5



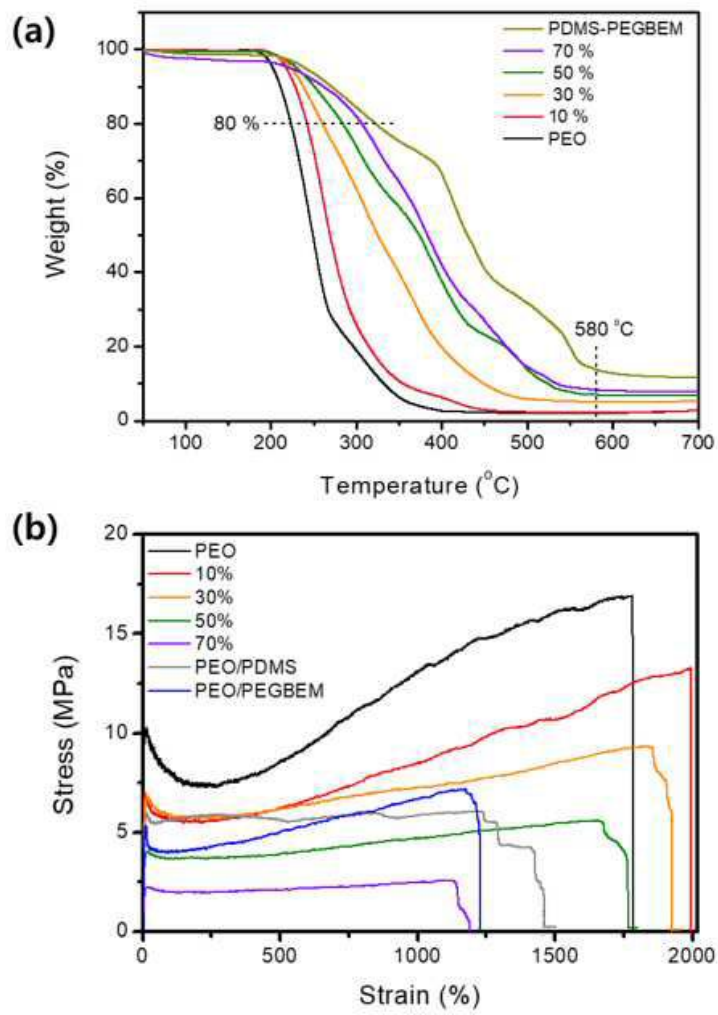
도면6



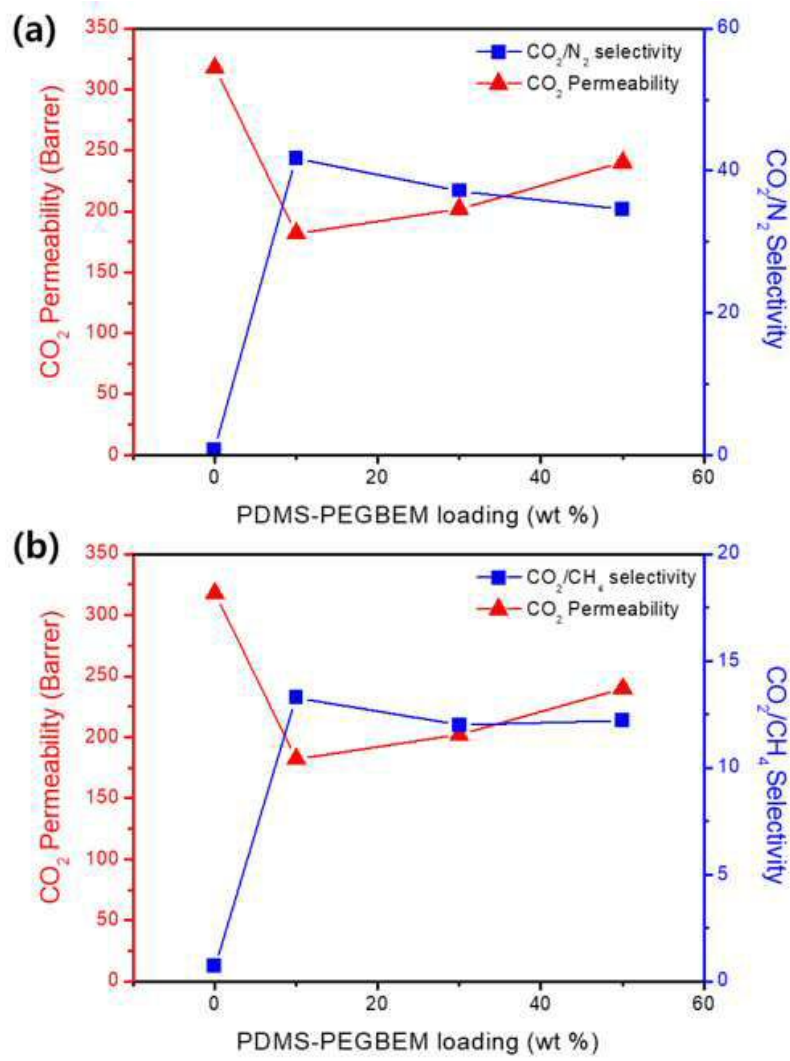
도면7



도면8



도면9



도면10

