



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0114742
(43) 공개일자 2022년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/333 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 71/52 (2006.01) B01D 71/60 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01) C08L 79/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 65/33331 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0018103
(22) 출원일자 2021년02월09일
심사청구일자 2021년02월09일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김중학
서울특별시 양천구 목동로 212, 718동 304호(목동, 목동신시가지아파트7단지)
민효준
서울특별시 서대문구 연희로8길 34, 402호(연희동)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 20 항

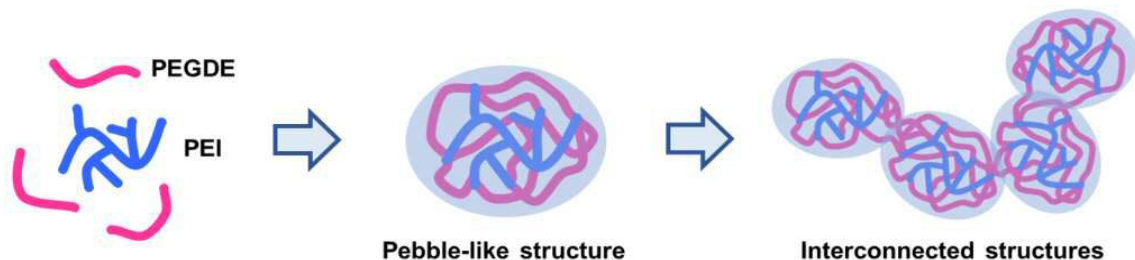
(54) 발명의 명칭 가교 공중합체, 이의 제조방법, 상기 가교 공중합체를 포함하는 기체 분리막 및 상기 기체 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가교 공중합체, 이의 제조방법, 상기 가교 공중합체를 포함하는 기체 분리막 및 상기 기체 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 상기 가교 공중합체는 에폭시기를 갖는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하는 제1 단량체에 아민기를 갖는 가지형 폴리에틸렌이민을 포함하는 제2 단량체를 가교 결합하

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



여 가교 공중합체를 제조함으로써 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 형성할 수 있으며, 이를 기체 분리막으로 적용 시 이산화탄소에 대한 기체 투과도 및 선택성을 현저히 향상시킬 수 있다.

또한 본 발명의 가교 공중합체는 기체 분리막으로 적용 시 분리막 내에서 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 형성하여 폴리에틸렌옥사이드 고분자의 결정화로 인한 구멍 형성과 구멍 사이의 결함이 생기는 것을 현저하게 방지할 수 있다. 뿐만 아니라 조약돌 모양 구조 사이는 기체의 확산 통로로 작용하여 기체 투과 및 분리 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01D 71/52 (2022.08)

B01D 71/60 (2022.08)

C08G 65/04 (2013.01)

C08G 73/0206 (2013.01)

C08G 73/022 (2013.01)

C08L 71/02 (2013.01)

C08L 79/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711105756

과제번호 2018M3A7B4071535

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 직접인쇄 가능한 고에너지/고출력 전고체 슈퍼커패시터의 전극 및 전해질 소재 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.02.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711121337

과제번호 2020K1A4A7A02095371

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 글로벌R&D기반구축사업

연구과제명 신규 흡착제/분리막 개발을 통한 개질가스로부터 고순도 수소 생산 및 CO2 포집을

위한 막분리-PSA 통합공정 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.07.20 ~ 2021.07.19

명세서

청구범위

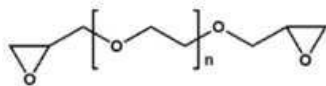
청구항 1

양 말단에 에폭시기를 갖는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하는 제1 단량체; 및
 양 말단에 아민기를 갖는 폴리(에틸렌이민)을 포함하는 제2 단량체;를 포함하고,
 상기 제1 단량체의 에폭시기와 상기 제2 단량체의 아민기가 서로 가교 결합되어 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 가지는 것인 가교 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 제1 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하는 것인 가교 공중합체.

[화학식 1]

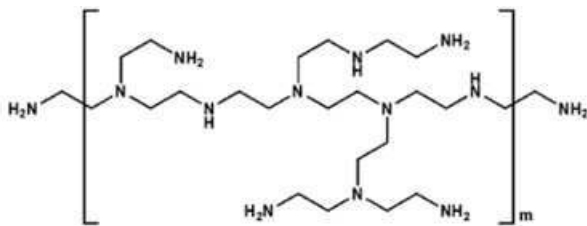


(상기 화학식 1에서, n 은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 제2 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리(에틸렌이민)을 포함하는 것인 가교 공중합체.

[화학식 2]

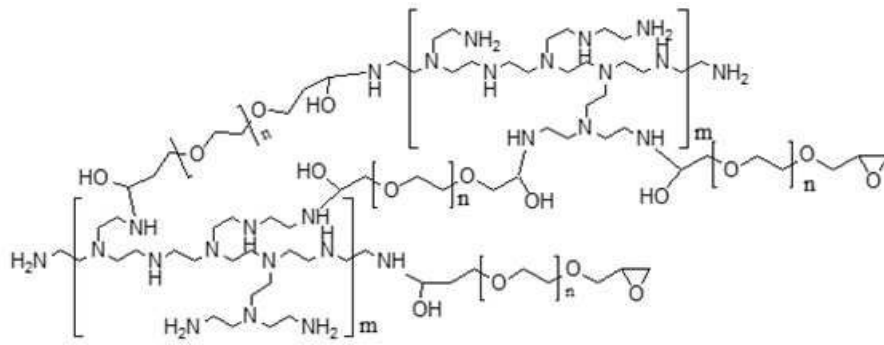


(상기 화학식 2에서, m 은 1 내지 50의 정수이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 가교 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 가교 공중합체.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, n 은 1 내지 30의 정수이고, m 은 1 내지 50의 정수이다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 8 내지 12 : 1 중량비로 중합된 것인 가교 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체의 조약돌 모양은 평균 크기가 1 내지 10 μm 인 것인 가교 공중합체.

청구항 7

폴리에틸렌옥사이드계 고분자를 포함하는 고분자 매트릭스; 및

상기 고분자 매트릭스의 내부에 함침된 제1항 내지 제6항 중에서 선택된 어느 한 항의 가교 공중합체;

를 포함하는 기체 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 기체 분리막은 상기 고분자 매트릭스 및 가교 공중합체가 8:2 내지 2:8 중량비로 혼합된 것인 기체 분리막.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 기체 분리막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 ① 18° 내지 20° 범위, ② 23° 내지 25° 범위에서 각각 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보이고,

상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 세기(intensity) 비율은 1.6 내지 1.8인 것인 기체 분리막.

청구항 10

제7항에 있어서,

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

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 기체 분리막은 이산화탄소 투과도가 105.7 내지 201.1 barrer이고, 상기 이산화탄소/메탄 선택도가 16 내지 15.7이며, 이산화탄소/질소 선택도가 47 내지 49.3인 것인 기체 분리막.

청구항 12

제7항의 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치.

청구항 13

제7항의 기체 분리막을 포함하는 기체 포집 장치.

청구항 14

에폭시기를 갖는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하는 제1 단량체에 아민기를 갖는 폴리(에틸렌이민)을 포함하는 제2 단량체를 가교 반응시켜 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 가교 공중합체는 상기 제1 단량체의 에폭시기와 상기 제2 단량체의 아민기가 서로 가교 결합되어 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 가지는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

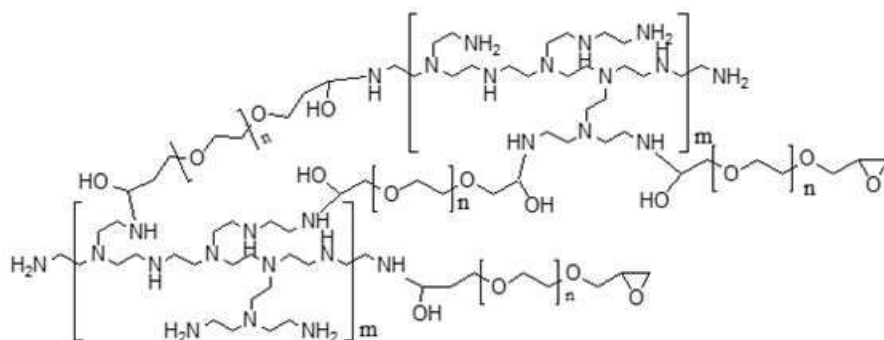
상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체를 8 내지 12 : 1 중량비로 중합시키는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 가교 공중합체의 제조방법.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, n 은 1 내지 30의 정수이고, m 은 1 내지 50의 정수이다.)

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 가교 공중합체의 조약돌 모양은 평균 크기가 1 내지 10 μm 인 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 18

제14항 내지 제17항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 가교 공중합체를 제조하는 단계;

용매에 폴리에틸렌옥사이드계 고분자 및 상기 가교 공중합체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 건조시켜 기체 분리막을 제조하는 단계;

를 포함하는 기체 분리막의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 혼합물을 제조하는 단계는 용매에 폴리에틸렌옥사이드계 고분자 및 가교 공중합체를 8:2 내지 2:8 중량비로 혼합하는 것인 기체 분리막의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 기체 분리막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 ① 18° 내지 20° 범위, ② 23° 내지 25° 범위에서 각각 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보이고,

상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 세기(intensity) 비율은 1.6 내지 1.8인 것인 기체 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가교 공중합체, 이의 제조방법, 상기 가교 공중합체를 포함하는 기체 분리막 및 상기 기체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 기후변화의 가장 큰 원인 중 하나는 주로 화석 연료의 연소로 인한 이산화탄소(CO_2) 배출이다. 흡수 또는 극저온 분리와 같은 기존의 많은 시도가 CO_2 포집을 위해 이루어졌으나, 이는 상당한 양의 에너지를 필요로 하는 복잡한 공정이다. 이에 따라 낮은 에너지 소비, 적은 탄소 발자국 및 간단한 공정 등으로 인해 막 분리에 많은 관심이 쏟아지고 있다. 특히 고분자 기반의 기체 분리막이 주로 상업적 응용을 위해 연구되고 있다.

[0003] 한편, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)는 루이스 산-염기 매커니즘에 기반하여 CO_2 와 강한 친화성을 보이는 에틸렌 옥사이드기를 가지고 있어 CO_2 용해도가 매우 높은 것으로 알려져 있다. 하지만 폴리에틸렌 옥사이드의 분자량이 커질수록 폴리에틸렌 옥사이드의 결정성이 증가하고, 폴리에틸렌 옥사이드 결정에 의해 성장된 구멍들 사이의 결합을 통해 기체가 선택도 없이 투과하게 되는 치명적인 단점이 있다. 뿐만 아니라 결합이 없는 경우에도 높은 결정성 때문에 매우 낮은 투과도를 보이는 문제가 있다.

[0004] 기존에는 저분자량의 폴리에틸렌옥사이드를 기반으로 한 블록 공중합체를 포함하는 기체 분리막을 개발하였으나, 복잡한 제조 공정과 비싼 가격으로 인해 산업적 응용이 제한될 수 있다.

[0005] 따라서, 기존 고분자량을 갖는 폴리에틸렌옥사이드를 이용하여 기체 분리막으로 이용하되, 폴리에틸렌옥사이드의 결정화로 인한 구정 형성과 구정들 사이의 결합을 방지하면서 기체의 투과도 및 분리 성능을 증가시킬 수 있는 새로운 소재에 대한 연구 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2161977호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 가져 기체 투과 및 분리성능을 향상시킬 수 있는 가교 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 상기 가교 공중합체를 포함하여 이산화탄소에 대한 기체 투과도 및 선택성이 현저히 향상된 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 가교 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0012] 또한 본 발명은 기체 분리막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 양 말단에 에폭시기를 갖는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하는 제1 단량체; 및 양 말단에 아민기를 갖는 폴리(에틸렌이민)을 포함하는 제2 단량체;를 포함하고, 상기 제1 단량체의 에폭시기와 상기 제2 단량체의 아민기가 서로 가교 결합되어 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 가지는 것인 가교 공중합체를 제공한다.

[0014] 또한 본 발명은 폴리에틸렌옥사이드계 고분자를 포함하는 고분자 매트릭스; 및 상기 고분자 매트릭스의 내부에 함침된 상기 가교 공중합체;를 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 에폭시기를 갖는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하는 제1 단량체에 아민기를 갖는 폴리(에틸렌이민)을 포함하는 제2 단량체를 가교 반응시켜 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 가교 공중합체는 상기 제1 단량체의 에폭시기와 상기 제2 단량체의 아민기가 서로 가교 결합되어 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 가지는 것인 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한 본 발명은 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계; 용매에 폴리에틸렌옥사이드계 고분자 및 상기 가교 공중합체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 건조시켜 기체 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 가교 공중합체는 에폭시기를 갖는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하는 제1 단량체에 아민기를 갖는 가지형 폴리(에틸렌이민)을 포함하는 제2 단량체를 가교 결합시킴으로써 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 형성할 수 있으며, 이를 기체 분리막으로 적용 시 이산화탄소에 대한 기체 투과도 및 선택성을 현

저히 향상시킬 수 있다.

[0020] 또한 본 발명의 가교 공중합체는 기체 분리막으로 적용 시 분리막 내에서 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 형성하여 폴리에틸렌옥사이드 고분자의 결정화로 인한 구정 형성과 구정 사이의 결합이 생기는 것을 현저하게 방지할 수 있다. 뿐만 아니라 조약돌 모양의 구조 사이는 기체의 확산 통로로 작용하여 기체 투과 및 분리 성능을 효과적으로 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 PEGDEI 공중합체에 대하여 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 생성하는 매커니즘을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 PEGDEI 공중합체의 합성과정(a)과 상기 PEGDEI 공중합체를 이용하여 형성된 PEO/PEGDEI 고분자막의 구조(b)를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1, 2에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막, PEO 고분자막 및 PEGDEI 고분자막의 XRD 그래프(a) 및 DSC 그래프(b)이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PEGDEI 91(실시예 2-1, b), PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2, c), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3, d), PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, e), 및 PEO 고분자막(a)의 단면 SEM 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2-2 내지 2-4에서 제조된 PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2, a), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3, b) 및 PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, c)에서 PEO를 녹여내고 PEGDEI만을 추출하여 얻은 표면 SEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PEGDEI 91(실시예 2-1, b), PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2, c), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3, d), PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, e), 및 PEO 고분자막(a)의 광학 현미경 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PEGDEI 91(실시예 2-1, b), PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2, c), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3, d), PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, e), 및 PEO 고분자막(a)의 응력-변형 곡선(a, b) 및 TGA 그래프(b)이다.

도 8은 본 발명의 실시예 2-2 내지 2-4에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막에 대한 이산화탄소 투과도 및 이산화탄소/메탄의 선택도 그래프(a)와 이산화탄소/질소의 선택도 그래프(b)를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예 2-2 내지 2-4에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막에 대한 CO₂ 용해도 및 확산도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0024] 본 발명에서 "구정"이라 함은 고분자의 결정화에 의해 미세 결정핵을 중심으로 부챗살 모양으로 배열되어 성장하는 구상의 다결정으로, 구정의 평균 크기가 50 내지 400 μm 인 것을 의미한다.

[0025] 본 발명은 가교 공중합체, 이의 제조방법, 상기 가교 공중합체를 포함하는 기체 분리막 및 상기 기체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[0026] 앞서 설명한 바와 같이, 폴리에틸렌옥사이드계 고분자는 이산화탄소와 강한 친화성을 보이는 에틸렌 옥사이드기를 가지고 있어 이산화탄소 용해도가 매우 높은 이점이 있다. 그러나 높은 고분자량을 가지는 폴리에틸렌옥사이드계 고분자를 기체 분리막으로 적용하기 위해서는 폴리에틸렌옥사이드 결정에 의해 성장된 구정들 사이의 결합을 막고, 기체의 투과도를 증가시키는 것이 매우 중요하다.

[0027] 이에 본 발명에서는 에폭시기를 갖는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하는 제1 단량체에 아민기를 갖는 가지형 폴리에틸렌이민을 포함하는 제2 단량체를 가교 결합시킴으로써 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 형성할 수 있으며, 이를 기체 분리막으로 적용 시 이산화탄소에 대한 기체 투과도 및 선택성을 현저히 향상시킬

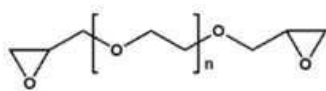
수 있다.

[0028] 또한 본 발명의 가교 공중합체는 기체 분리막으로 적용 시 분리막 내에서 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 형성하여 폴리에틸렌옥사이드 고분자의 결정화로 인한 구멍 형성과 구멍 사이의 결합이 생기는 것을 현저하게 방지할 수 있다. 뿐만 아니라 상기 가교 공중합체의 조약돌 모양의 구조 사이는 기체의 확산 통로로 작용하여 기체 투과 및 분리 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[0029] 구체적으로 본 발명은 양 말단에 에폭시기를 갖는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하는 제1 단량체; 및 양 말단에 아민기를 갖는 폴리(에틸렌이민)을 포함하는 제2 단량체;를 포함하고, 상기 제1 단량체의 에폭시기와 상기 제2 단량체의 아민기가 서로 가교 결합되어 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 가지는 것인 가교 공중합체를 제공한다.

[0030] 상기 제1 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르(poly(ethylene glycol) diglycidyl ether, PEGDE)를 포함할 수 있다.

[0031] [화학식 1]



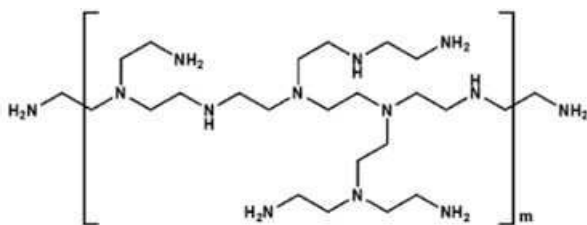
[0032]

[0033] (상기 화학식 1에서, n 은 1 내지 30의 정수이다.)

[0034] 상기 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르는 저분자량의 에틸렌옥사이드 기반으로 하여 양 말단에 에폭시기를 갖는 고분자 사슬이며, 에틸렌옥사이드기로 인해 우수한 이산화탄소 친화도를 가질 수 있다. 특히 상기 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르의 에폭시기는 상기 제2 단량체의 1차 아민과 반응하여 2차 아민을 형성하고, 형성된 2차 아민은 다시 에폭시와 반응하여 3차 아민을 형성하기 때문에 1차 아민이 다수 존재하는 상기 제2 단량체와 가교 결합될 때 가교도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0035] 상기 제2 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리(에틸렌이민)(poly(ethyleneimine), PEI)을 포함할 수 있다.

[0036] [화학식 2]



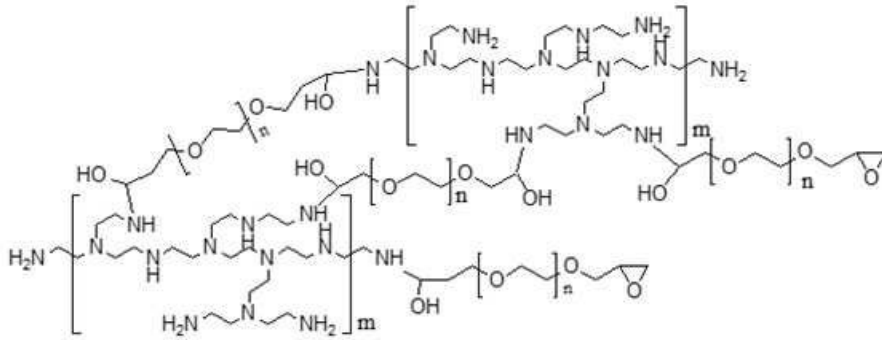
[0037]

[0038] (상기 화학식 2에서, m 은 1 내지 50의 정수이다.)

[0039] 상기 폴리(에틸렌이민)은 수많은 아민기를 가지는 가지형(branched) 고분자 사슬이며, 특히 다량의 아민기는 이산화탄소의 탄소 원자와의 상호작용에 의해 우수한 이산화탄소 흡착능력을 가질 수 있다. 또한 상기 폴리(에틸렌이민)은 가지형 고분자 사슬과 복수개의 아민기로 인해 상기 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르와의 높은 가교도를 가지며, 에폭시 아민 결합에 의해 조약돌 모양의 구조를 가지는 가교 공중합체를 형성할 수 있다.

[0040] 상기 가교 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0041] [화학식 3]



[0042]

[0043] (상기 화학식 3에서, n 은 1 내지 30의 정수이고, m 은 1 내지 50의 정수이다.)

[0044] 상기 가교 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 8 내지 12: 1 중량비, 바람직하게는 9 내지 11: 1 중량비, 가장 바람직하게는 9.5 내지 10.5: 1 중량비로 중합된 것일 수 있다. 이때, 상기 제1 단량체의 함량이 8 중량비 미만이면 기계적 물성 및 이산화탄소의 흡착 성능이 저하될 수 있고, 반대로 12 중량비 초과이면 상대적으로 상기 제2 단량체의 함량이 줄어들어 조약돌 모양의 구조를 갖는 가교 공중합체를 형성할 수 없다.

[0045] 상기 가교 공중합체는 상기 제1 단량체의 에폭시기와 상기 제2 단량체의 아민기가 서로 에폭시 아민 가교 결합에 의해 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 가질 수 있다. 상기 조약돌 모양은 상기 제2 단량체인 가지화(branched)된 폴리(에틸렌이민)를 중심으로 사슬 길이가 짧은 제1 단량체인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르가 동일한 상기 폴리(에틸렌이민)과 가교 결합되고, 이러한 가교 결합으로 성장되어 상호 연결된 조약돌 모양의 구조가 형성된 것일 수 있다. 상기 가교 공중합체를 기체 분리막으로 적용 시 폴리에틸렌옥사이드계 고분자와 혼합 비율을 조절하여 조약돌 모양의 구조와 크기를 제어할 수 있다.

[0046] 상기 가교 공중합체의 조약돌 모양은 평균 크기가 1 내지 10 μm , 바람직하게는 2 내지 8 μm , 더욱 바람직하게는 3 내지 7 μm , 가장 바람직하게는 4 내지 6 μm 일 수 있다. 이때, 상기 조약돌 모양의 평균 크기가 1 μm 미만이면 조약돌 모양의 구조가 지나치게 조밀해져 기체 확산 통로로의 역할을 충분히 수행할 수 없고, 이로 인해 이산화탄소의 투과 및 기체 분리 성능이 저하될 수 있다. 반대로 10 μm 초과이면 상기 조약돌 모양의 구조 사이에 폴리에틸렌옥사이드의 결정화로 인한 구멍이 형성되고, 구멍 사이의 결합이 발생하여 기체의 이동을 방해할 수 있다.

[0047] 상기 가교 공중합체는 중량평균분자량이 50,000 내지 5,000,000 g/mol, 바람직하게는 100,000 내지 1,000,000 g/mol, 가장 바람직하게는 300,000 내지 500,000 g/mol일 수 있다. 이때, 상기 가교 공중합체는 중량평균분자량이 상기 범위를 만족하지 못하는 경우 열적 및 기계적 물성이 저하될 수 있고, 평막을 형성하기 어려워 기체 분리막으로의 적용이 제한될 수 있다.

[0048] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 PEGDEI 공중합체에 대하여 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 생성하는 매커니즘을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 상기 도 1을 참조하면, 상기 가교 공중합체의 조약돌 모양 구조는 가지화(branched)된 PEI를 중심으로 사슬 길이가 짧은 PEGDE가 같은 PEI와 반응하여 가교하게 되고, 이러한 방식으로 PEGDEI가 성장되어 상호 연결된 조약돌 모양의 구조가 생성된 것을 보여준다.

[0049] 한편, 본 발명은 폴리에틸렌옥사이드계 고분자를 포함하는 고분자 매트릭스; 및 상기 고분자 매트릭스의 내부에 함침된 상기 가교 공중합체;를 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

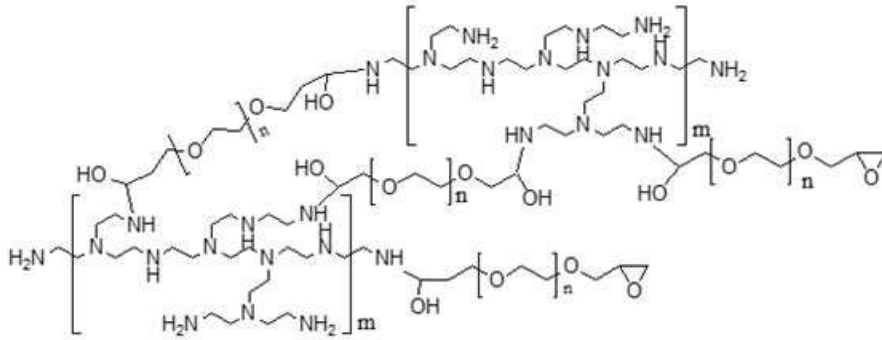
[0050] 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자는 중량평균분자량이 500,000 내지 1,500,000 g/mol, 바람직하게는 800,000 내지 1,300,000 g/mol, 가장 바람직하게는 900,000 내지 1,100,000 g/mol일 수 있다. 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자는 기체 분리막으로 적용 시 기계적 물성 및 이산화탄소와의 흡착 능력을 향상시키기 위해 고분자량을 가지는 것이 좋다. 이에 따라 상기 중량평균분자량의 범위를 만족하지 못하는 경우 기체 분리막의 내구성, 인장강도 및 변형률의 기계적 물성이 저하될 수 있고, 이산화탄소와의 흡착 능력이 줄어들어 이산화탄소의 투과 및 분리 성능이 기대하는 수준에 미치지 못할 수 있다.

[0051] 상기 기체 분리막은 상기 고분자 매트릭스와 가교 공중합체의 혼합비를 조절을 통해 상기 가교 공중합체의 조약돌 모양의 구조 크기와 상호 연결성을 제어할 수 있다. 구체적으로 상기 기체 분리막은 상기 고분자 매트릭스 및 가교 공중합체가 8:2 내지 2:8 중량비, 바람직하게는 7:3 내지 3:7 중량비, 더욱 바람직하게는 7:3 내지 5:5

중량비, 가장 바람직하게는 7:3 중량비로 혼합된 것일 수 있다.

- [0052] 특히 상기 가교 공중합체의 함량이 2 중량비 미만이면 상기 가교 공중합체의 조약돌 모양의 평균 크기가 과도하게 성장하여 조약돌 모양의 구조 사이에 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정화로 인한 구멍이 생성되고, 구멍 사이에 결합이 발생할 수 있다. 반대로 8 중량비 초과이면 상대적으로 상기 고분자 매트릭스의 함량이 줄어들어 인장강도 및 변형율의 기계적 물성이 현저하게 저하될 수 있다.
- [0053] 상기 기체 분리막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 ① 18° 내지 20° 범위, ② 23° 내지 25° 범위에서 각각 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보이고, 상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 세기(intensity) 비율은 1.6 내지 1.8일 수 있다. 즉, 상기 기체 분리막은 각 유효 피크들에 대한 상기 세기 비율을 보이는 결정 구조를 가지는 경우, 상기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지 않았지만 막의 연신율, 가공성, 내열성 등의 기계적 물성뿐만 아니라 200 시간 이상의 장시간 사용이 가능하고, 300°C 의 고온에서도 열 안정성이 우수한 이점이 있다.
- [0054] 상기 기체 분리막은 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상의 기체를 분리하는 것일 수 있고, 바람직하게는 이산화탄소를 분리하는 것일 수 있다.
- [0055] 상기 기체 분리막은 이산화탄소 투과도가 105.7 내지 201.1 barrer이고, 상기 이산화탄소/메탄 선택도가 16 내지 15.7이며, 이산화탄소/질소 선택도가 47 내지 49.3일 수 있다.
- [0056] 도 2는 본 발명에 따른 PEGDEI 공중합체의 합성과정(a)과 상기 PEGDEI 공중합체를 이용하여 형성된 PEO/PEGDEI 고분자막의 구조(b)를 나타낸 것이다. 상기 도 2의 (a)를 참조하면, PEGDE의 에폭시기와 가지형 PEI의 아민기가 가교 결합되어 높은 가교도에 의해 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 가지는 PEGDEI 공중합체가 형성된 것을 보여준다.
- [0057] 또한 상기 도 2의 (b)를 참조하면, PEO 용액에 PEGDE 및 PEI를 혼합하여 에폭시-아민 가교반응에 의해 50°C 이하의 저온에서 개시제나 촉매 등의 첨가제 없이 낮은 온도에서 가교 반응을 유도하여 PEO/PEGDEI 고분자막이 형성된 것을 보여준다. 상기 PEO/PEGDEI 고분자막에 함유된 PEGDEI 공중합체는 고분자막 내에서 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 나타내는 것을 보여준다. 특히 상기 PEGDEI 공중합체의 조약돌 모양 구조는 상기 폴리에틸렌옥사이드 고분자의 결정화 특성인 구멍의 형성을 효과적으로 방해하고, 구멍 사이의 결합이 생기는 것을 방지할 수 있다. 또한, 조약돌 모양의 구조 사이는 기체의 확산 통로로 작용하여 기체의 투과도를 효과적으로 높이는 역할을 할 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치를 제공한다.
- [0059] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 포집 장치를 제공한다.
- [0060] 또한, 본 발명은 에폭시기를 갖는 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하는 제1 단량체에 아민기를 갖는 폴리(에틸렌이민)을 포함하는 제2 단량체를 가교 반응시켜 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 가교 공중합체는 상기 제1 단량체의 에폭시기와 상기 제2 단량체의 아민기가 서로 가교 결합되어 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 가지는 것인 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0061] 상기 가교 공중합체는 원-스팟 공정(one-pot process)을 통해 상기 제1 단량체와 제2 단량체의 에폭시 아민 결합에 의해 개시제나 촉매 등의 첨가제 없이 간단한 공정으로 가교도가 높은 가교 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0062] 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체를 8 내지 12: 1 중량비, 바람직하게는 9 내지 11: 1 중량비, 가장 바람직하게는 9.5 내지 10.5: 1 중량비로 중합시킬 수 있다.
- [0063] 상기 가교 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0064] [화학식 3]



[0065]

[0066] (상기 화학식 3에서, n 은 1 내지 30의 정수이고, m 은 1 내지 50의 정수이다.)

[0067] 상기 가교 공중합체의 조약돌 모양은 평균 크기가 1 내지 10 μm , 바람직하게는 2 내지 8 μm , 더욱 바람직하게는 3 내지 7 μm , 가장 바람직하게는 4 내지 6 μm 일 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명은 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계; 용매에 폴리에틸렌옥사이드계 고분자 및 상기 가교 공중합체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 건조시켜 기체 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0069] 상기 기체 분리막은 폴리에틸렌옥사이드계 고분자에 높은 가교도로 인해 상호 연결된 조약돌 모양의 구조를 가지는 가교 공중합체를 혼합하여 상기 폴리에틸렌옥사이드계 고분자의 결정화 특성을 제어함으로써 기체 분리 성능 및 기계적 물성 특성뿐만 아니라 열적 특성도 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0070] 상기 용매는 에탄올, 물, 메탄올, 이소프로판올 및 부탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 메탄올, 물 또는 이들의 혼합물이고, 가장 바람직하게는 에탄올 및 물이 94:6 부피비로 혼합된 혼합물일 수 있다.

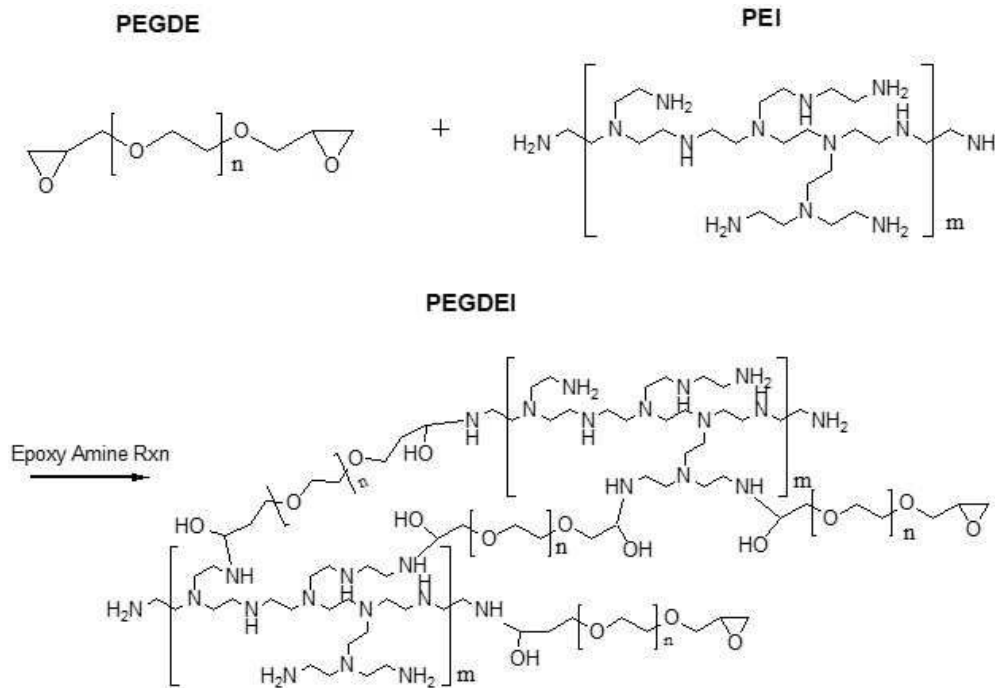
[0071] 상기 혼합물을 제조하는 단계는 용매에 폴리에틸렌옥사이드계 고분자 및 가교 공중합체를 8:2 내지 2:8 중량비, 바람직하게는 7:3 내지 3:7 중량비, 더욱 바람직하게는 7:3 내지 5:5 중량비, 가장 바람직하게는 7:3 중량비로 혼합할 수 있다.

[0072] 상기 기체 분리막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 ① 18° 내지 20° 범위, ② 23° 내지 25° 범위에서 각각 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보이고, 상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 세기(intensity) 비율은 1.6 내지 1.8일 수 있다.

[0073] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0074] 실시예 1: PEGDEI 공중합체 합성

[0075] [반응식 1]



[0076]

[0077] (상기 반응식 1에서, n은 9 이고, m은 2 내지 3 이다.)

[0078] 메탄올에 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르(poly(ethylene glycol) diglycidyl ether, PEGDE) 및 폴리에틸렌이민(poly(ethyleneimine), PEI)을 10: 1 중량비로 투입한 후 1 시간 동안 가교 결합시켜 PEGDEI 공중합체를 제조하였다.

[0079] 실시예 2-1 내지 2-4: PEO/PEGDEI 고분자막 합성

[0080] 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol인 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 2 g을 메탄올:물 (94:6 부피%) 혼합용매 100 mL에 50 ℃에서 48 시간 동안 용해하여 폴리에틸렌옥사이드 용액을 제조하였다. 그 다음 상기 폴리에틸렌옥사이드 용액에 상기 실시예 1의 PEGDEI 공중합체를 투입한 후 1 시간 동안 가교 결합시켜 PEO/PEGDEI 혼합물을 제조하였다. 그 다음 상기 PEO/PEGDEI 혼합물을 테플론 디시(Teflon dish)에 부어준 후 50 ℃의 오븐에서 충분히 건조시켜 PEO/PEGDEI 고분자막을 수득하였다.

[0081] 이때, 상기 PEO/PEGDEI 고분자막은 PEO/PEGDEI 고분자막 100 중량%에 대하여 PEGDEI 공중합체가 10 중량%, 30 중량%, 50 중량% 및 70 중량%가 되도록 혼합하였다. 수득된 PEO/PEGDEI 고분자막은 각각 PEO/PEGDEI 91(실시예 2-1), PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3), PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4)로 명명하였다.

[0082] 비교예 1

[0083] 상기 실시예 2에서 사용된 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 용액을 단독 사용하여 테플론 디시(Teflon dish)에 부어준 후 50 ℃의 오븐에서 충분히 건조시켜 PEO 고분자막을 제조하였다.

[0084] 비교예 2

[0085] 상기 실시예 1에서 제조된 PEGDEI 공중합체를 단독 사용하여 테플론 디시(Teflon dish)에 부어준 후 50 ℃의 오븐에서 충분히 건조시켜 PEGDEI 고분자막을 제조하였다.

[0086] 실험예 1: XRD 및 DSC 분석

[0087] 상기 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1, 2에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막, PEO 고분자막 및 PEGDEI 고분자막에 대하여 막 구조를 확인하기 위해 XRD 및 DSC 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0088] 도 3은 상기 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1, 2에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막, PEO 고분자막 및 PEGDEI 고분자막의 XRD 그래프(a) 및 DSC 그래프(b)이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 비교예 2의 PEGDEI 고분자막에서는 피크가 전혀 발생하지 않는 무정형 구조인 것을 확인하였다. 반면에 상기 비교예 1의 PEO 고분자막의 경우

높은 결정성을 가지는 것을 알 수 있었다.

[0089] 한편, 상기 PEO/PEGDEI 91(실시예 2-1), PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3) 및 PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4)의 경우 무정형 구조의 PEGDEI 공중합체와 높은 결정성을 갖는 PEO의 가교에 의해 막의 결정성이 다소 감소하였으며, 특히 상기 PEGDEI 공중합체의 함량이 증가할수록 결정성이 점점 감소하는 것을 확인하였다. 또한 기존의 높은 분자량을 갖는 PEO를 기반으로 한 기체 분리막의 경우 PEO의 결정도를 효과적으로 낮추는 반면에, 상기 실시예 2-1 내지 2-4의 PEO/PEGDEI 고분자막에서는 PEGDEI의 첨가에 따라 PEO의 결정도가 조금밖에 낮아지지 않았으며, 이는 PEGDEI가 PEO와 서로 다른 상을 형성하면서 PEO의 결정도에 영향을 주지 않았음을 알 수 있었다.

[0090] 실험예 2-1: SEM 분석

[0091] 상기 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막 및 PEO 고분자막에 대하여 막의 단면과 구멍 구조를 확인하기 위해 SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 4 및 5에 나타내었다.

[0092] 도 4는 상기 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PEGDEI 91(실시예 2-1, b), PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2, c), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3, d), PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, e), 및 PEO 고분자막(a)의 단면 SEM 사진이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2, c), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3, d) 및 PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, e) 고분자막의 경우 상기 비교예 1 및 실시예 2-1의 고분자막에서는 관찰되지 않는 조약돌 모양의 가교 공중합체가 막 내부에 박혀있는 듯한 구조를 확인할 수 있었다. 이러한 각 고분자막에 대하여 SEM 상으로 막의 단면을 보기 위해서는 막을 물리적으로 쪼개게 되는데 물리적인 힘에 의해 쪼개져도 조약돌 모양의 구조가 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 조약돌 모양의 구조를 제대로 알아보기 위해 메탄올에 상기 고분자막의 PEO를 녹이는 과정을 진행하였다. 이때, PEO는 메탄올에 의해서 녹아 나오지만, PEGDEI는 가교가 많이 되었기 때문에 메탄올에 녹지 않아 PEO/PEGDEI 막으로부터 PEGDEI를 추출할 수 있다. 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[0094] 도 5는 상기 실시예 2-2 내지 2-4에서 제조된 PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2, a), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3, b) 및 PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, c)에서 PEO를 녹여내고 PEGDEI만을 추출하여 얻은 표면 SEM 사진이다. 상기 도 5를 참조하면, 추출된 상기 PEGDEI의 경우 상기 실시예 2-2 내지 2-4에서 모두 수많은 조약돌 모양의 구조가 형성되어 있음을 확인하였고, 평균 크기가 각각 4 μm , 6 μm 및 6 μm 인 것을 확인하였다. 이러한 조약돌 모양의 구조는 가지화(branched)된 PEI를 중심으로 사슬 길이가 짧은 PEGDEI가 같은 PEI와 반응하여 가교하게 되고, 이러한 방식으로 PEGDEI가 성장되어 조약돌 모양의 구조가 생성된 것임을 알 수 있었다.

[0095] 또한 상기 실시예 2-2 및 2-3과 같이 PEGDEI 함량이 30 중량%에서 50 중량%로 증가 시 조약돌 모양의 구조 크기가 조금씩 커지다가 상기 실시예 2-4와 같이 PEGDEI 함량이 70 중량%로 증가하였을 때 그 크기가 더 커지지 않는 것을 확인하였다. 또한 상기 실시예 2-2 내지 2-4의 경우 조약돌 모양의 구조가 서로 연결되는 구조를 형성하는 특징을 갖고 있는데, 이는 PEGDEI가 인접한 다른 PEI를 중심으로 성장된 PEGDEI에도 결합되어 반응하기 때문임을 확인하였다. 또한 PEGDEI의 혼합비를 조절을 통해 PEGDEI의 조약돌 모양의 구조 크기와 상호 연결성을 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

[0096] 실험예 2-2: 광학현미경 분석

[0097] 상기 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막 및 PEO 고분자막에 대하여 PEO의 구멍 형성 여부를 확인하기 위해 광학현미경 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[0098] 도 6은 상기 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PEGDEI 91(실시예 2-1, b), PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2, c), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3, d), PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, e), 및 PEO 고분자막(a)의 광학현미경 사진이다. 상기 도 6을 참조하면, 상기 비교예 1의 PEO 고분자막(a)과 상기 실시예 2-1의 PEO/PEGDEI 91 고분자막(b)의 경우 모두 구멍이 형성되었고, 구멍 사이의 결합이 관찰되는 것을 확인할 수 있었다.

[0099] 반면에 상기 PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2, c) 고분자막의 경우 구멍이 형성되었으나, 구멍의 크기가 작아졌고, 구멍사이의 빈틈이 채워져 있는 것을 확인하였다. 이는 PEGDEI가 형성된 후에 PEGDEI 사이의 공간에서 PEO의 결정화 및 구멍 성장이 이루어져 구멍이 제대로 성장하지 않은 것임을 알 수 있었다.

[0100] 또한 상기 PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3, d) 및 PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, e)고분자막의 경우에는 구멍을 찾아볼 수 없는데, 이는 PEGDEI 사이의 작은 틈에서 PEO의 제한된 결정화(confined crystallization)가 이루어졌기 때문임을 알 수 있었다. 상기 도 4에서 볼 수 있듯이, PEO의 구멍 크기는 대략 200 μm 정도 되는데 서로 연결된

PEGDEI 사이의 거리는 수 μm 정도이므로 PEO의 제한된 결정화(confined crystallization)를 형성하고, 구정의 성장이 저해되어 결과적으로는 구정에 의한 결함 생성이 억제된 것임을 알 수 있었다. 이러한 특성은 높은 분자량의 PEO를 기체 분리막으로 활용하는 데에 있어 매우 효과적임을 확인하였다.

실험예 3: 기계적 물성 및 열적 특성 분석

상기 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막 및 PEO 고분자막에 대하여 기계적 물성 및 열적 특성을 확인하기 위해 응력-변형 및 TGA 분석하였으며, 그 결과는 도 7에 나타내었다.

도 7은 상기 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PEO/PEGDEI 91(실시예 2-1, b), PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2, c), PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3, d), PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, e), 및 PEO 고분자막(a)의 응력-변형 곡선(a, b) 및 TGA 그래프(b)이다. 상기 도 7의 (a)를 참조하면, 상기 PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2) 고분자막의 경우 PEGDEI 공중합체를 최대 30 중량%까지 혼합하였을 때 인장변형율과 극한 응력이 크게 증가하였으며, 상기 PEO 고분자막(비교예 1)에 비해 3배 이상 더 큰 인장변형율로 우수한 기계적 강도를 가지는 것을 확인하였다. 이는 무정형의 PEGDEI 네트워크가 선형의 PEO 사슬과 동적으로 얽혀있어 기계적 특성이 향상되었기 때문임을 알 수 있었다.

또한 상기 PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3) 고분자막의 경우, 인장응력은 약간 감소하였으나 1400%의 인장 변형율을 가져 상기 PEO 고분자막(비교예 1) 보다 여전히 우수한 기계적 안정성을 나타내는 것을 확인하였다. 반면에 상기 PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4) 고분자막의 경우 PEO에 비해 무정형의 PEGDEI 사슬이 주요 도메인이 됨으로써 충분한 기계적 강도를 제공하지 못하여 기계적 물성이 낮아진 것을 알 수 있었다.

한편, 상기 도 7의 (b)를 참조하면, 상기 PEO 고분자막(비교예 1)의 열분해는 약 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 발생하기 시작하였고, 상기 PEO/PEGDEI 91(실시예 2-1) 고분자막은 300 $^{\circ}\text{C}$ 주변의 분해 영역을 제외하고는 상기 PEO 고분자막(비교예 1)과 거의 동일한 곡선을 나타내었다.

또한 상기 PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2) 및 PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3) 고분자막의 경우 PEGDEI의 함량이 증가함에 따라 PEGDEI의 가교에 의해 고분자막이 더 나은 열적 특성을 나타내었다. 결과적으로 상기 PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4, e) 고분자막은 고분자막 중에서 최고의 열 안정성을 나타내었다. 이는 상기 PEO 고분자막과 고도로 가교된 PEGDEI의 혼합으로 인해 약 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 중량% 이하로 낮은 중량 손실을 보이는 것을 확인하였다. 특히, 상기 실시예 2-2 및 내지 실시예 2-4의 PEO/PEGDEI 고분자막이 고온 조건에서 적합함을 알 수 있었다.

실험예 4: 기체 분리 성능 분석

상기 실시예 2-2 내지 2-4에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막에 대하여 기체 분리 성능을 확인하기 위해 순수 이산화탄소와 질소, 메탄 가스의 기체 투과도를 측정하였으며, 이를 이용하여 이산화탄소/질소, 이산화탄소/메탄의 선택도를 분석하였다. 그 결과는 도 8 및 9에 나타내었다.

도 8은 상기 실시예 2-2 내지 2-4에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막에 대한 이산화탄소 투과도 및 이산화탄소/메탄의 선택도 그래프(a)와 이산화탄소/질소의 선택도 그래프(b)를 나타낸 것이다. 우선 상기 PEO 고분자(비교예 1) 및 PEO/PEGDEI 91(실시예 2-1)의 경우 상기 도 6과 같이 구정의 성장으로 인한 결함으로 선택도 없이 모든 기체가 높은 투과도로 투과되어 측정이 불가능하였다.

상기 도 8을 참조하면, 상기 PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2) 고분자막의 경우 결함이 사라져 조밀막으로서의 역할을 함에 따라 105.7 barrer의 이산화탄소 투과도와 16.0의 이산화탄소/메탄 선택도, 47.0의 이산화탄소/질소 선택도를 갖는 기체 분리 성능을 나타내었다. 이를 통해 조약돌 모양의 구조를 가지는 PEGDEI와 그 사이를 채우는 PEO의 상이 완벽하게 분리되어 있음에도 불구하고, 이들의 구조적 유사성에 의해서 상 사이의 결함이 형성되지 않은 조밀막 형태를 유지하여 용해-확산 메커니즘에 의한 향상된 기체의 투과 및 분리 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.

또한 PEGDEI의 함량이 증가할수록 선택도의 변화는 거의 없었으나, 투과도는 계속 증가하였고, 상기 PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4) 분리막에서는 201.1 barrer의 이산화탄소 투과도와 15.7의 이산화탄소/메탄 선택도, 49.3의 이산화탄소/질소 선택도를 갖는 기체 분리 성능을 나타내었다. 또한 상기 PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3) 분리막의 경우 이산화탄소/메탄 선택도에서 소폭 감소하였으나, 이는 투과도와 선택도의 상충관계에 의한 것임을 알 수 있었다.

각 고분자막에서의 이산화탄소의 용해도 및 확산도를 확인하기 위해 time-lag 방법으로 계산하여 그 결과를 도

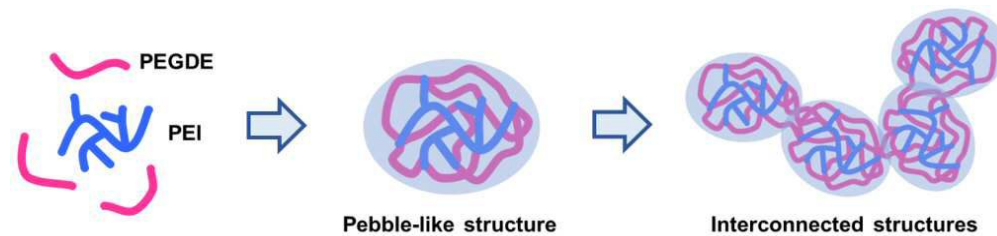
9에 나타내었다.

[0113] 도 9는 상기 실시예 2-2 내지 2-4에서 제조된 PEO/PEGDEI 고분자막에 대한 CO₂ 용해도 및 확산도 그래프이다. 상기 도 9를 참조하면, 상기 PEGDEI의 함량이 증가함에 따라 이산화탄소의 용해도 및 확산도가 지속적으로 증가하는 양상을 보였으며, 확산도가 증가한 이유는 무정형의 투과도가 높은 PEGDEI를 따라 기체가 투과되었기 때문임을 알 수 있었다. 특히, 상기 PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3) 고분자막에서 PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4) 고분자막으로 갈 때 이산화탄소의 확산도가 크게 증가하였는데, 이는 조약돌 모양의 PEGDEI에 대한 상호 연결성에 의한 것임을 알 수 있었다.

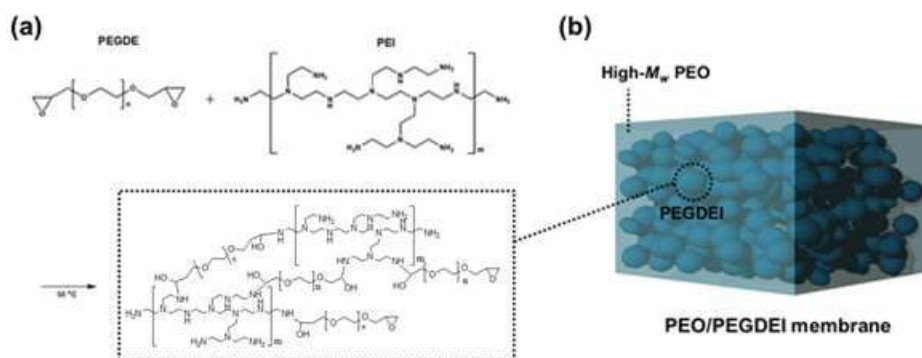
[0114] 이러한 결과는 상기 도 5의 결과에서 확인한 바와 같이 상기 PEO/PEGDEI 73(실시예 2-2) 고분자막에서 상기 PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3) 고분자막으로 변화할 때는 조약돌 모양의 PEGDEI 크기가 커진 반면, 상기 PEO/PEGDEI 55(실시예 2-3) 고분자막에서 상기 PEO/PEGDEI 37(실시예 2-4)로 변화할 때는 크기는 변하지 않고 서로 연결되는 양상을 보였기 때문이다. 결과적으로 상호 연결된 PEGDEI는 기체 확산통로로 작용하여 이산화탄소의 투과도를 높이는데 크게 작용할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 이산화탄소의 용해도가 증가하는 이유는 이산화탄소 친화도가 높은 PEGDEI의 아민기 함량이 증가하였기 때문임을 알 수 있었다.

도면

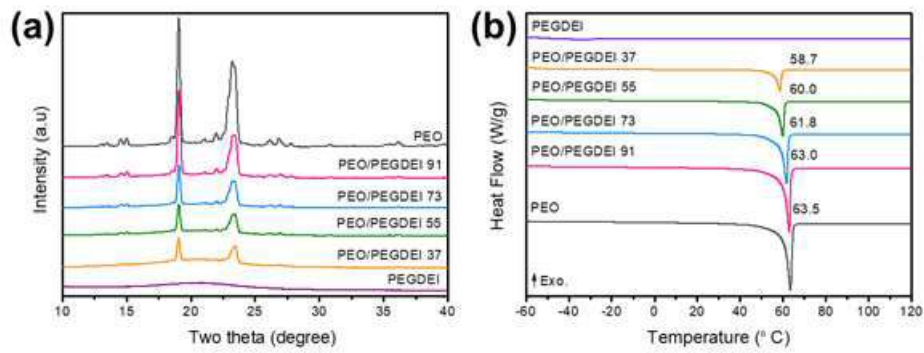
도면1



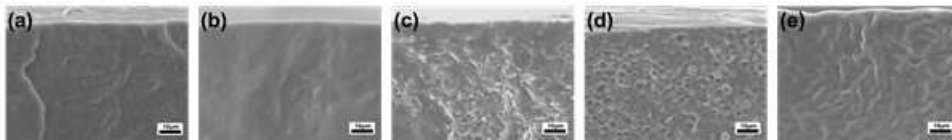
도면2



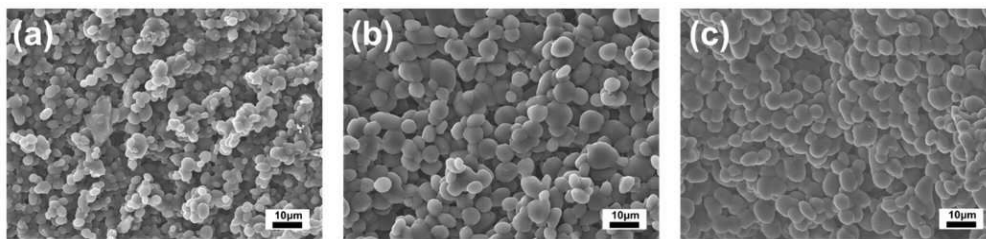
도면3



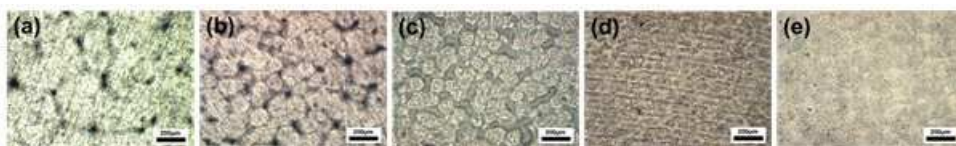
도면4



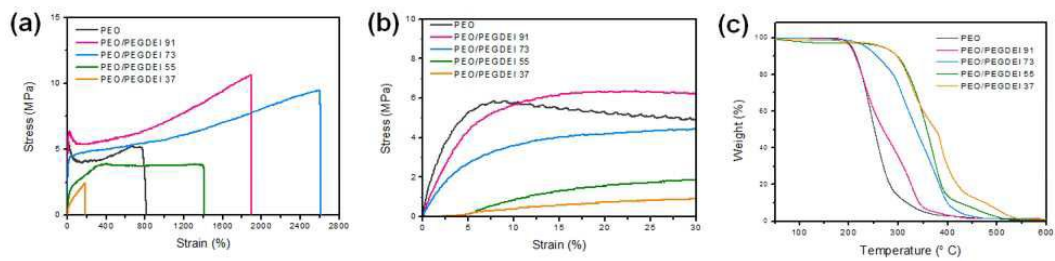
도면5



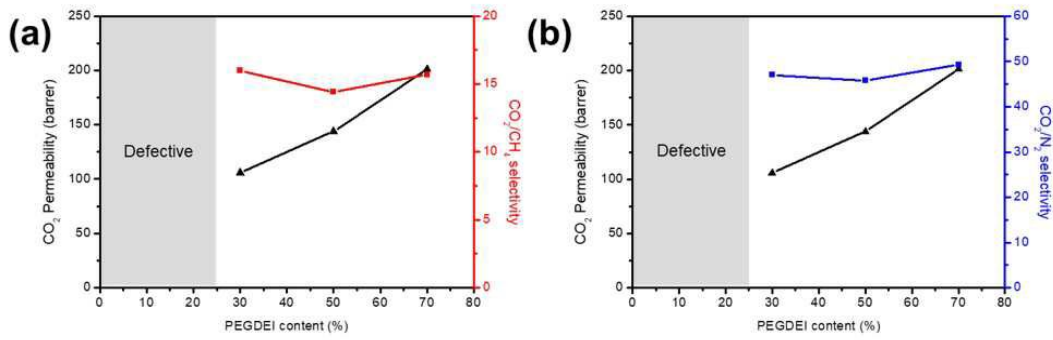
도면6



도면7



도면8



도면9

