



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0036492
(43) 공개일자 2022년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/02 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 71/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 71/028 (2013.01)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0118756

(22) 출원일자 2020년09월16일

심사청구일자 2020년09월16일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중학

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

이창수

서울특별시 서대문구 성산로16길 5(연희동)

(74) 대리인

특허법인충현

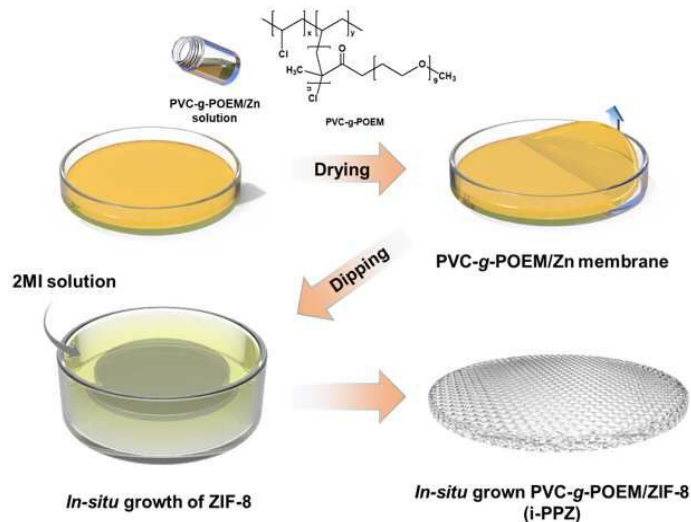
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 기체 분리용 혼합분리막, 이의 제조방법 및 상기 혼합분리막을 포함하는 기체 분리막

(57) 요약

본 발명은 기체 분리용 혼합분리막, 이의 제조방법 및 상기 혼합분리막을 포함하는 기체 분리막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 양친성 가지형 공중합체에 금속 양이온이 결합된 복합체를 포함하는 고분자막을 형성한 후 상기 고분자막 내 금속 양이온과 결합하여 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체를 성장시켜 혼합분리막을 제조함으로써 고분자와 금속 유기 골격체간의 상호작용을 증대시키고, 계면 결합을 방지할 수 있다. 또한 본 발명의 혼합분리막은 고분자막의 내부 및 표면에 다공성의 금속 유기 골격체를 인 시츄(in situ) 방법으로 성장시킴으로써 기존의 단순 혼합방법과 달리 고분자 사이의 프리볼륨 및 유동성을 증가시켜 기체 분리 성능을 현저히 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0006 (2013.01)

B01D 67/0018 (2013.01)

B01D 67/0088 (2013.01)

B01D 71/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116666
과제번호	2017M1A2A2043448
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	거대과학연구개발사업
연구과제명	CO 촉진수송 고체 전해질 분리막 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.02.15 ~ 2020.12.14

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345294019
과제번호	2019R1D1A1B06028030
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원사업
연구과제명	물질이동과 전기전달의 대비논법을 통한 가속화된 이중상 멤브레인 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

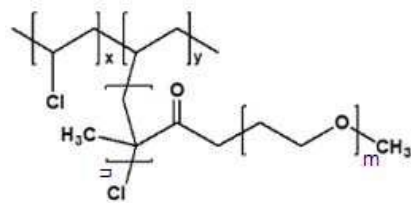
양친성 가지형 공중합체/금속 양이온 복합체를 포함하는 고분자막; 및
상기 고분자막의 내부 및 표면에 흡착되고, 상기 고분자막 내 금속 양이온과 결합하여 성장된 금속 유기 골격체 (metal-organic framework, MOF);
를 포함하는 기체 분리용 혼합분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양친성 가지형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐클로라이드(PVC)에 폴리(에틸렌글리콜)메틸 에테르메타크릴레이트(POEM)가 그래프트된 PVC-g-POEM인 것인 기체 분리용 혼합분리막.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, x와 y는 각 반복단위의 중합 몰비로서 1 : 10 내지 100이고,
n은 1 내지 20의 정수이고,
m은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 양이온은 Zn^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} 및 Mn^{4+} 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리용 혼합분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 양이온은 양친성 가지형 공중합체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부를 포함하는 것인 기체 분리용 혼합분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 기체 분리용 혼합분리막 총 중량에 대하여 10 내지 35 중량%를 포함하는 것인 기체 분

리용 혼합분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 채널 크기가 10 내지 11 Å이고, 평균 기공크기가 1 내지 8 Å인 것인 기체 분리용 혼합분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazole framework, ZIF)인 것인 기체 분리용 혼합분리막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체는 ZIF-7, ZIF-8, ZIF-22, ZIF-90, ZIF-8-90 및 ZIF-7-8로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리용 혼합분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기체는 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리용 혼합분리막.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 혼합분리막을 포함하는 기체 분리막.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 158 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 39 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 13 이상인 것인 기체 분리막.

청구항 12

폴리비닐클로라이드(PVC)에 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르메타크릴레이트(POEM)를 그래프트시켜 PVC-g-POEM의 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계;

상기 양친성 가지형 공중합체에 금속 전구체를 혼합하여 양친성 가지형 공중합체에 금속 양이온이 결합된 양친성 가지형 공중합체/금속 양이온 복합체를 포함하는 고분자막을 제조하는 단계; 및

상기 고분자막을 유기 전구체에 함침시킨 후 인시츄(in situ) 방법에 의해 상기 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)가 성장된 혼합분리막을 제조하는 단계;

를 포함하는 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 금속 전구체는 아연, 티타늄, 철, 지르코늄, 구리, 알루미늄, 크롬, 갈륨, 마그네슘 및 망간으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 전구체인 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 금속 전구체는 양친성 가지형 공중합체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부를 혼합하는 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 상기 고분자막 내 금속 양이온과 유기 전구체와의 배위결합에 의해 형성된 다공성 결정성 화합물인 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 금속유기 골격체는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazole framework, ZIF)인 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 유기 전구체는 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 이미다졸(imidazole), 1-에틸이미다졸(1-ethylimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 4-메틸-5-이미다졸카르복시알데히드(4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde), 5-니트로-1H-벤즈이미다졸(5-nitro-1H-benzimidazole), 4-포름일이미다졸(4-formylimidazole), 퓨린(purin), (1H-이미다졸-2-일)메탄올((1H-imidazol-2-yl)methanol) 및 5-클로로벤즈이미다졸(5-chlorobenzimidazole)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 혼합분리막을 제조하는 단계에서 인시츄 방법은 60 내지 90 °C에서 10 내지 16 시간 동안 열처리하는 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 기체 분리용 혼합분리막 총 중량에 대하여 10 내지 35 중량%를 포함하는 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 금속 전구체는 아연이고,

상기 금속 양이온은 Zn^{2+} 이고,

상기 금속 양이온은 양친성 가지형 공중합체 100 중량부에 대하여 30 내지 40 중량부를 포함하고,

상기 유기 전구체는 2-메틸이미다졸이고,

상기 금속 유기 골격체는 채널 크기가 10.1 내지 10.5 Å이고, 평균 기공크기가 3.4 내지 3.5 Å이고,

상기 금속 유기 골격체는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체인 ZIF-8이고,

상기 금속 유기 골격체는 기체 분리용 혼합분리막 총 중량에 대하여 26 내지 29 중량%를 포함하고,

상기 혼합분리막을 제조하는 단계에서 인시츄 방법은 65 내지 75 °C에서 11 내지 13 시간 동안 열처리하는 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기체 분리용 혼합분리막, 이의 제조방법 및 상기 혼합분리막을 포함하는 기체 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] CO₂의 배출로 인해 인류의 미래가 점점 그 투명도를 잃어가고 있음에 따라 이산화탄소 포집 및 저장 기술이 매우 각광받고 있다. 이 중 가장 에너지 효율적인 접근 방식이 바로 고분자 기반의 기체 분리막이다. 그러나 고분자 만으로는 그 성능을 극대화시킬 수 없으며 한계 또한 극명하기 때문에 첨가제를 넣어 제조하는 혼합매질분리막(mixed matrix membrane, MMM)이 다각도에서 촉망받고 있다.

[0003] 대표적으로 이용되는 고분자 매질의 가장 중요한 특징은 값이 저렴해야 하며, 물리적 안정성을 가지고 있어야 한다. 이 중 하나인 PVC(Polyvinyl chloride)는 값이 매우 저렴한 고분자로 알려져 있지만 그 성능이 매우 낮기 때문에 좋은 물리적 안정성에도 불구하고 적용하는데 어려움이 있다. 이에 따라 PVC의 Cl 작용기에 원자이동 라디칼중합(atom transfer radical polymerization) 방법으로 단량체를 가지형으로 중합함으로써 그 성능을 극대화시킬 수 있는 방법이 고안되고 있다. 특히 CO₂와 강한 상호작용을 할 수 있는 PEG 그룹이 포함된 단량체를 이용하는 방법은 최근에도 매우 활발하게 연구되고 있다.

[0004] 그러나 이러한 고분자 개질 및 중합 과정을 거친다고 하더라도 고분자 분리막을 이용한 기체 분리 성능에는 여전히 한계가 있다. 이를 해결하기 위해서 고분자 용액에 무기 충전제를 첨가하여 기체의 투과도를 크게 높이려는 시도가 이루어지고 있다. 금속산화물, 제올라이트, 활성탄 등을 첨가하여 그 기공 사이로 기체가 빠르게 투과할 수 있는 길을 제공함으로써 성능을 향상시킨 연구가 많이 보고되고 있다.

[0005] 그 중에서도 금속 유기 골격체(metal organic framework, MOF)는 금속 이온(metal ion)과 유기 연결체(organic linker)간의 결합을 통해 다공성 채널을 만들고 그 채널의 정렬된 포어(pore) 사이로 기체가 투과할 수 있다. 다른 무기 충전제들과 차이점으로는 일정한 크기의 포어 덕분에 기체를 분자 크기로 분리할 수 있는 가능성이 있다는 점과 다른 무기물에 비해 매우 높은 기공도(porosity) 덕분에 기체 투과도가 비약적으로 상승한다는 것이다.

[0006] 그러나 이러한 장점에도 불구하고 금속 유기 골격체를 이용한 제조방법은 매우 단조로우며, 고분자 용액에 단순히 섞어서 제조한 분리막은 고분자와 무기 충전제 간의 상호작용이 충분히 이루어지지 않아 기체 분리 선택도가 크게 감소하는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2017-0053510호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 고분자와 금속 유기 골격체간의 상호작용이 향상되고, 계면 결함이 방지된 기체 분리용 혼합분리막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기 혼합분리막을 포함하여 기체 분리 성능이 현저히 향상된 기체 분리막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 양친성 가지형 공중합체/금속 양이온 복합체를 포함하는 고분자막; 및 상기 고분자막의 내부 및 표면에 흡착되고, 상기 고분자막 내 금속 양이온과 결합하여 성장된 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF);를 포함하는 기체 분리용 혼합분리막을 제공한다.

[0012] 본 발명은 상기 혼합분리막을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0013] 본 발명은 폴리비닐클로라이드(PVC)에 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르메타크릴레이트(POEM)를 그래프트시켜 PVC-g-POEM의 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계; 상기 양친성 가지형 공중합체에 금속 전구체를 혼합하여 양친성 가지형 공중합체에 금속 양이온이 결합된 양친성 가지형 공중합체/금속 양이온 복합체를 포함하는 고분자막을 제조하는 단계; 및 상기 고분자막을 유기 전구체에 함침시킨 후 인시츄(in situ) 방법에 의해 상기 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)가 성장된 혼합분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 기체 분리용 혼합분리막은 양친성 가지형 공중합체에 금속 양이온이 결합된 복합체를 포함하는 고분자막을 형성한 후 상기 고분자막 내 금속 양이온과 결합하여 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체를 인 시츄(in situ) 방법으로 성장시켜 혼합분리막을 제조함으로써 고분자와 금속 유기 골격체간의 상호작용을 증대시키고, 계면 결함(defect)을 방지할 수 있다.

[0015] 또한 본 발명에 따른 기체 분리용 혼합분리막은 고분자막의 내부 및 표면에 다공성의 금속 유기 골격체를 인시츄 방법에 의해 성장시킴으로써 기존의 단순 혼합 방법과 달리 고분자 사이의 프리볼륨 및 유동성을 증가시켜 기체 분리 성능을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0016] 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

[0017] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 기체 분리용 혼합분리막(PVC-g-POEM/ZIF-8)의 제조방법을 계략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1~3에서 제조된 혼합분리막의 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1, 2에서 제조된 (a) i-PPZ1, (b) i-PPZ2, (c) i-PPZ3, (d) i-PPZ4, (e) i-PPZ5 및 (f) i-PPZ6 혼합분리막의 단면 FE-SEM 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예 3의 i-PPZ3 (a, b), 실시예 4의 i-PPZ4 (c, d) 및 비교예 1의 i-PPZ5(e, f)에 대하여

확대된 단면 FE-SEM 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1~7에서 제조된 i-PPZ1 내지 i-PPZ6 혼합분리막 및 PVC-g-POEM과 상용 ZIF-8의 (a) XRD 그래프, (b) TGA 결과 곡선, (c) DSC 그래프 및 (d) 본 발명의 비교예 3~7의 DSC 그래프이다.

도 6은 본 발명의 비교예 3의 PVC-g-POEM과 상기 실시예 1~4의 i-PPZ1 내지 i-PPZ4 혼합분리막에 대한 SAXS 그래프(a)와 본 발명의 비교예 3의 PVC-g-POEM과 본 발명의 비교예 4~7의 PP/Zn1 내지 PP/Zn4 분리막에 대한 SAXS 그래프(b)이다.

도 7은 본 발명의 실시예 4(i-PPZ4) 및 비교예 4(PP/Zn4)의 혼합분리막에 대하여 각각의 분자 사슬간의 거리를 비교한 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1~2에서 제조된 i-PPZ1 내지 i-PPZ6 혼합분리막의 EDS 맵핑 분석 결과를 나타낸 것이다.

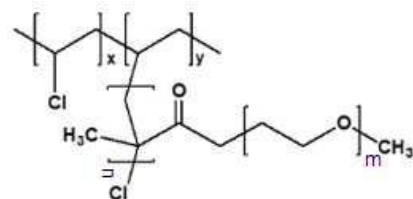
도 9는 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1~7에서 제조된 혼합분리막에 대하여 이산화탄소(CO₂)의 투과도, 이산화탄소/질소(CO₂/N₂) 및 이산화탄소/메탄(CO₂/CH₄)에 대한 선택도 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 비교예 3의 PVC-g-POEM, 상기 실시예 1 내지 4의 i-PPZ1 내지 i-PPZ4 및 본 발명의 비교예 8의 PVC-g-POEM/ZIF-8(mixing, 28%)와 다른 상용 분리막들에 대하여 기체 투과도 및 선택도의 분리성능을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0019] 본 발명에서 인 시츄(in situ) 방법이라 함은 한 용기 내에서 열처리하여 반응시키는 것을 의미하며, 추가로 고분자 막 내에 직접 금속 유기 골격체를 바로 성장시키는 방법을 포함한다.
- [0020] 본 발명은 기체 분리용 혼합분리막, 이의 제조방법 및 상기 혼합분리막을 포함하는 기체 분리막에 관한 것이다.
- [0021] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 혼합매질 분리막은 일반적으로 고분자 용액과 무기 첨가제를 단순히 혼합한 후 용매를 건조시키는 방법으로 제조하였다. 이 경우 고분자와 무기 첨가제 간의 상호작용의 결핍과 계면 결함에 의해 기체 분리 선택도가 감소하는 문제가 있었다.
- [0022] 이에 본 발명에서는 양친성 가지형 공중합체에 금속 양이온이 결합된 복합체를 포함하는 고분자막을 먼저 형성한 후 상기 고분자막 내 금속 양이온과 결합하여 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체를 인 시츄(in situ) 방법으로 성장시켜 혼합분리막을 제조함으로써 고분자와 금속 유기 골격체간의 상호작용을 증대시키고, 계면 결함(defect)을 방지할 수 있다. 또한 본 발명의 기체 분리용 혼합분리막은 고분자막의 내부 및 표면에 성장된 다공성의 금속 유기 골격체를 포함함으로써 기체 분리 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0023] 구체적으로 본 발명은 양친성 가지형 공중합체/금속 양이온 복합체를 포함하는 고분자막; 및 상기 고분자막의 내부 및 표면에 흡착되고, 상기 고분자막 내 금속 양이온과 결합하여 성장된 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF);를 포함하는 기체 분리용 혼합분리막을 제공한다.
- [0024] 상기 양친성 가지형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐클로라이드(PVC)에 폴리(에틸렌글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate, POEM)가 그래프트된 PVC-g-POEM일 수 있다.

[0025] [화학식 1]



[0027] (상기 화학식 1에서, x와 y는 각 반복단위의 중합 몰비로서 1 : 10 내지 100이고, n은 1 내지 20의 정수이고, m은 1 내지 30의 정수이다.)

- [0028] 바람직하게는 상기 화학식 1에서 x와 y는 각 반복단위의 중합 몰비로서 1 : 80 내지 90이고, n은 4 내지 10의 정수이고, m은 7 내지 15의 정수일 수 있다.
- [0029] 상기 양친성 가지형 공중합체의 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르메타크릴레이트(POEM)는 친수성 고분자로 금속 양이온과 상호작용하여 정렬된 구조를 이룰 수 있다. 상기 POEM 고분자는 이산화탄소와 루이스 산 염기(Lewis acid-base) 상호작용을 통해 투과할 수 있는 통로(pathway)를 제공하면서 상기 금속 유기 골격체와의 상호작용이 우수하여 기체 투과도 및 선택도를 향상시킬 수 있다.
- [0030] 다만, 상기 금속 양이온이 상기 POEM 도메인 간 결합을 너무 강하게 유도하여 기체 분리 성능이 감소할 수 있는데, 금속 유기 골격체의 전구체인 유기 전구체에 함침시키면 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체가 성장하면서 상기 POEM 도메인 간 간격을 적절하게 조절하여 기체 분리 성능을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0031] 상기 금속 양이온은 상기 양친성 가지형 공중합체와 결합하여 양친성 가지형 공중합체/금속 양이온 복합체를 형성한 후 유기 전구체와 배위결합에 의해 금속 유기 골격체를 형성할 수 있다. 특히, 상기 금속 양이온은 화학적 결합에 의해 양친성 가지형 공중합체와 금속 유기 골격체간의 상호작용을 향상시키고, 계면 결합을 방지하는 역할을 할 수 있다. 상기 금속 양이온의 구체적인 예로는 Zn^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} 및 Mn^{4+} 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} 및 Mn^{2+} 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 더욱 바람직하게는 Zn^{2+} , Fe^{2+} 및 Cu^{2+} 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 Zn^{2+} 일 수 있다.
- [0032] 상기 금속 양이온은 양친성 가지형 공중합체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부, 더욱 바람직하게는 30 내지 40 중량부, 가장 바람직하게는 40 중량부를 포함할 수 있다. 이때, 상기 금속 양이온의 함량이 10 중량부 미만이면 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체가 제대로 성장하지 않을 수 있고, 기체가 투과할 수 있는 채널을 충분히 확보하지 못할 수 있다. 반대로 40 중량부 초과이면 상기 금속 양이온이 상기 양친성 가지형 공중합체의 POEM 도메인과 강한 상호작용으로 인해 오히려 고분자의 자유볼륨(free-volume)이 감소하여 기체 분리성능이 저하될 수 있다. 또한 상대적으로 과도한 함량의 금속 양이온으로 인해 분리막의 내구성이 저하되어 막이 쉽게 찢어질 수 있다.
- [0033] 상기 금속 유기 골격체는 상기 고분자막 내 금속 양이온과 결합하여 고분자막의 내부 및 표면에 흡착된 형태로 성장된 것일 수 있다. 이러한 상기 금속 유기 골격체는 혼합분리막의 거동을 자유롭게 하고 고분자 사이의 프리볼륨을 증대시키며, 유동성을 증가시켜 기체 투과도 및 선택도의 기체 분리 성능을 현저히 향상시킬 수 있다. 상기 금속 유기 골격체는 기체 분리막 총 중량에 대하여 10 내지 35 중량%, 바람직하게는 14.2 내지 32 중량%, 더욱 바람직하게는 23.1 내지 30 중량%, 가장 바람직하게는 26 내지 29 중량%를 포함할 수 있다. 상기 금속 유기 골격체의 함량이 10 중량% 미만이면 기체 분리 성능이 감소할 수 있고, 반대로 35 중량% 초과이면 더 이상의 향상된 기체 분리 성능 효과를 기대할 수 없다.
- [0034] 상기 금속 유기 골격체는 채널 크기가 10 내지 11 Å이고, 평균 기공크기가 1 내지 8 Å일 수 있고, 바람직하게는 가장 바람직하게는 채널 크기가 10.1 내지 10.5 Å이고, 평균 기공크기가 3.4 내지 3.5 Å일 수 있고, 가장 바람직하게는 채널 크기가 10.4 Å이고, 평균 기공크기가 3.42 Å일 수 있다. 특히, 이러한 기공 크기는 이산화탄소의 운동 직경(kinetic diameter)(3.3 Å) 보다는 크고, 질소의 운동 직경(3.64 Å) 보다는 작기 때문에 분자 크기에 의한 기체 분리를 유도할 수 있다.
- [0035] 상기 금속 유기 골격체는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazole framework, ZIF)일 수 있다. 구체적으로 상기 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체는 ZIF-7, ZIF-8, ZIF-22, ZIF-90, ZIF-8-90 및 ZIF-7-8로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 ZIF-8일 수 있다.
- [0036] 상기 기체는 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명은 상기 혼합분리막을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.
- [0038] 상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 158 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 39 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 13 이상일 수 있다. 바람직하게는 이산화탄소(CO_2) 투과도가 224 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 39 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 14 이상일 수 있다.

- [0039] 한편, 본 발명은 폴리비닐클로라이드(PVC)에 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르메타크릴레이트(POEM)를 그래프트시켜 PVC-g-POEM의 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계; 상기 양친성 가지형 공중합체에 금속 전구체를 혼합하여 양친성 가지형 공중합체에 금속 양이온이 결합된 양친성 가지형 공중합체/금속 양이온 복합체를 포함하는 고분자막을 제조하는 단계; 및 상기 고분자막을 유기 전구체에 함침시킨 후 인시츄(in situ) 방법에 의해 상기 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)가 성장된 기체 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 것인 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0040] 상기 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계는 유기용매에 폴리비닐클로라이드, 염화구리, 1,1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라민(1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylenetetramine) 및 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르메타크릴레이트(POEM)를 투입하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 질소 기체 상에서 퍼징(purging)한 후 70 내지 100 °C에서 12 내지 24 시간 동안 반응시켜 양친성 가지형 공중합체를 제조하는 단계; 상기 양친성 가지형 공중합체를 메탄올에 세척하는 단계; 및 상기 세척된 양친성 가지형 공중합체를 건조시키는 단계;를 포함하여 제조할 수 있다.
- [0041] 상기 금속 전구체는 아연, 티타늄, 철, 지르코늄, 구리, 알루미늄, 크롬, 갈륨, 마그네슘 및 망간으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 전구체일 수 있고, 바람직하게는 아연, 철, 구리, 마그네슘 및 망간으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 더욱 바람직하게는 아연, 철 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 아연일 수 있다.
- [0042] 상기 아연 전구체의 구체적인 예로는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $Zn(OH)_2$ 및 $Zn(CH_3COO)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 이상인 것일 수 있다. 바람직하게는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 일 수 있다.
- [0043] 상기 금속 전구체는 양친성 가지형 공중합체 100 중량부 대하여 10 내지 40 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부, 더욱 바람직하게는 30 내지 40 중량부, 가장 바람직하게는 40 중량부를 혼합할 수 있다.
- [0044] 상기 고분자막을 제조하는 단계는 유기용매에 상기 양친성 가지형 공중합체 및 금속 전구체를 혼합하여 혼합물을 제조한 후 테프론 디쉬에 상기 혼합물을 붓고 상온에서 22 내지 26 시간 동안 건조시켜 양친성 가지형 공중합체/금속 양이온 복합체를 포함하는 고분자막을 제조할 수 있다.
- [0045] 상기 유기용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, 클로로포름, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 유기용매로 테트라하이드로퓨란을 사용할 수 있다.
- [0046] 상기 금속 유기 골격체는 상기 고분자막 내 금속 양이온과 유기 전구체와의 배위결합에 의해 형성된 다공성 결정성 화합물일 수 있다. 상기 금속 유기 골격체는 성장한 후 기공 사이로 이산화탄소가 빠르게 투과하면서 기체 투과도가 매우 우수한 고투과성 분리막 성능을 가질 수 있다. 특히 질소나 메탄은 상기 고분자막 내 POEM의 반복적인 PEG 도메인과 상호작용을 할 수 없어 더 낮은 투과도를 보이는 반면에 이산화탄소와는 루이스 산-염기 반응을 통해 고분자 내에 녹아 들어가 매우 우수한 이산화탄소 투과도를 가질 수 있다.
- [0047] 상기 금속 유기 골격체는 기체 분리용 혼합분리막 총 중량에 대하여 10 내지 35 중량%, 바람직하게는 14.2 내지 32 중량%, 더욱 바람직하게는 23.1 내지 30 중량%, 가장 바람직하게는 26 내지 29 중량%를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 금속 유기 골격체는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazole framework, ZIF)일 수 있다. 바람직하게는 상기 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체는 ZIF-8일 수 있다.
- [0049] 상기 유기 전구체는 상기 고분자막 내 친수성 고분자인 POEM을 따라 내부 및 표면으로 침투하여 인 시츄 방법에 의해 금속 유기 골격체를 성장시킬 수 있도록 할 수 있다. 상기 금속 유기 골격체의 전구체로서 구체적인 예로는 상기 유기 전구체는 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 이미다졸(imidazole), 1-에틸이미다졸(1-ethylimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 4-메틸-5-이미다졸카르복시알데히드(4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde), 5-니트로-1H-벤즈이미다졸(5-nitro-1H-benzimidazole), 4-포름일이미다졸(4-formylimidazole), 푸린(purin), (1H-이미다졸-2-일)메탄올((1H-imidazol-2-yl)methanol) 및 5-클로로벤즈이미다졸(5-chlorobenzimidazole)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 2-메틸이미다졸, 이미다졸 및 1-에틸이미다졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 2-메틸이미다졸일 수 있다.

[0050] 상기 기체 분리막을 제조하는 단계에서 인시츄 방법은 60 내지 90 ℃에서 10 내지 16 시간, 바람직하게는 65 내지 75 ℃에서 11 내지 13 시간, 가장 바람직하게는 70 ℃에서 12 시간 동안 열처리할 수 있다. 이때, 상기 열처리 온도가 60 ℃ 미만이면 금속 유기 골격체가 제대로 성장하지 않을 수 있고, 반대로 90 ℃ 초과이면 금속 유기 골격체가 과도하게 성장하여 분리막의 내구성 및 유연성이 저하될 수 있다.

[0051] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 기체 분리용 혼합분리막(PVC-g-POEM/ZIF-8)의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 구체적으로 상기 도 1은 인시츄 PVC-g-POEM/ZIF-8 (이하, i-PPZ로 칭함)의 합성 과정을 나타낸 것으로 합성된 PVC-g-POEM의 양친성 가지형 공중합체에 아연 전구체를 첨가하여 PVC-g-POEM/ Zn^{2+} (이하, PP/ Zn 으로 칭함) 복합체를 포함하는 고분자막을 제조하였다. 그 다음 상기 고분자막을 유기 전구체인 2-메틸이미다졸 수용액에 침지한 후 열처리하여 고분자막의 내부 및 표면에 인 시츄(in situ) 방법으로 ZIF-8을 성장시킬 수 있다. 특히, 이 과정에서 Zn^{2+} 와 2-메틸이미다졸이 배위결합에 의해 다공성의 기공 크기가 일정한 금속 유기 골격체가 성장할 수 있다. 이렇게 형성된 혼합분리막은 상기 도 1과 같이 점점 더 흰색으로 변하며 불투명해지고, 매우 균일하고 고른 혼합분리막이 형성될 수 있다.

[0052] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 기체 분리용 혼합분리막의 제조방법에 있어서, 상기 금속 전구체, 금속 양이온 및 유기 전구체의 종류, 각 성분의 혼합량, 금속 유기 골격체의 종류와 기공크기, 인시츄 방법 조건을 달리하여 제조된 혼합분리막을 기체 분리막에 적용한 후 10 내지 40 atm의 압력 범위 내에서 200 시간 동안 이산화탄소(CO_2) 투과도, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도 및 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도를 평가하였다.

[0053] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 기존의 분리막과는 달리 모든 압력 범위에서 기체 투과도 및 선택도의 분리성능이 매우 우수하였으며, 높은 분리성능을 오랫동안 지속하는 것을 확인하였다.

[0054] ① 상기 금속 전구체는 아연이고, ② 상기 금속 양이온은 Zn^{2+} 이고, ③ 상기 금속 양이온은 양친성 가지형 공중합체 100 중량부에 대하여 30 내지 40 중량부를 포함하고, ④ 상기 유기 전구체는 2-메틸이미다졸이고, ⑤ 상기 금속 유기 골격체는 채널 크기가 10.1 내지 10.5 Å이고, 평균 기공크기가 3.4 내지 3.5 Å이고, ⑥ 상기 금속 유기 골격체는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체인 ZIF-8이고, ⑦ 상기 금속 유기 골격체는 기체 분리용 혼합분리막 총 중량에 대하여 26 내지 29 중량%를 포함하고, ⑧ 상기 혼합분리막을 제조하는 단계에서 인시츄 방법은 65 내지 75 ℃에서 11 내지 13 시간 동안 열처리할 수 있다.

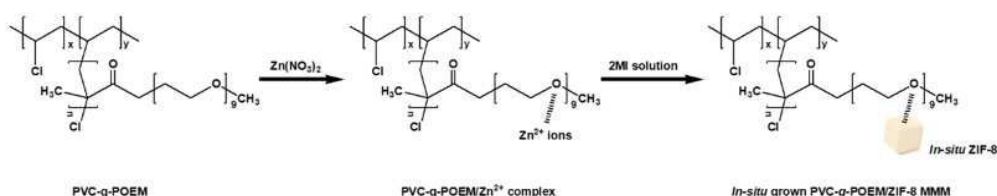
[0055] 다만, 상기 8가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 압력이 증가할수록 기체 분리성능이 급격하게 저하되었으며, 기체 분리성능 효율을 장시간 지속하지 하였다.

[0056] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0057] 실시예 1~4 및 비교예 1~3

[0058] (1) PVC-g-POEM의 양친성 가지형 공중합체 합성

[0059] [반응식 1]



[0060]

[0061] (상기 반응식 1에서 x와 y는 1 : 80 내지 90이며, n은 6이다.)

[0062] 6 g의 PVC를 50 mL의 NMP에 녹인 후 0.1 g의 $CuCl$ 과 0.17 mL의 HMTETA를 첨가한 뒤 24 g의 POEM을 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 그 다음 질소 기체로 혼합물을 퍼징(purging)한 뒤, 90 ℃에서 24 시간 반응시켜 PVC-g-POEM의 양친성 가지형 공중합체를 수득하였다. 그런 다음 상기 PVC-g-POEM 공중합체를 메탄올에 침전시켜 세척하였으며, 상기 메탄올을 교체하면서 각 3시간씩 총 3번을 세척하였다. 세척된 PVC-g-POEM 공중합체를 50 ℃의

진공오븐에 넣어 건조시켰다.

(2) PVC-g-POEM/ZIF-8 혼합분리막 제조

상기 PVC-g-POEM 공중합체 100 중량부와 하기 표 1과 같은 함량비로 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 5 mL의 THF에 녹여 혼합물을 제조하였다. 그 다음 각 혼합물을 테프론 디쉬(Teflon dish)에 부어준 후 상온에서 약 2일 정도 건조시켜 PVC-g-POEM/ Zn^{2+} 복합체를 포함한 고분자막을 제조하였다. 그 다음 상기 고분자막을 20 중량%의 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole) 수용액에 침지하였다. 그 다음 70 °C에서 약 12 시간 정도 열처리하여 인 시츄(in situ) 방법에 의해 상기 고분자막의 내부 및 표면에 존재하는 Zn^{2+} 을 ZIF-8로 성장시켜 PVC-g-POEM/ZIF-8(이하, i-PPZ라 함) 혼합분리막을 제조하였다. 그 다음 상기 제조된 혼합분리막을 꺼내어 물과 메탄올로 세척한 후 상온에서 12 시간 건조시키고, 이어서 진공 오븐에서 약 1일 동안 건조시켰다. 제조된 PVC-g-POEM/ZIF-8 혼합분리막은 각 하기 표 1과 같이 i-PPZ1, i-PPZ2, i-PPZ3, i-PPZ4, i-PPZ5 및 i-PPZ6으로 명명하였다.

표 1

구분	분리막명	고분자막 구성성분 (중량부)		유기 첨가제 (중량%)
		PVC-g-POEM	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2-메틸이미다졸
실시예 1	i-PPZ1	100	10	20
실시예 2	i-PPZ2	100	20	20
실시예 3	i-PPZ3	100	30	20
실시예 4	i-PPZ4	100	40	20
비교예 1	i-PPZ5	100	50	20
비교예 2	i-PPZ6	100	60	20
비교예 3	PVC-g-POEM	100	-	-
비교예 4	PP/Zn1	100	10	-
비교예 5	PP/Zn2	100	20	-
비교예 6	PP/Zn3	100	30	-
비교예 7	PP/Zn4	100	40	-

비교예 4~7

상기 실시예 1에서 제조된 상기 PVC-g-POEM 고분자 100 중량부와 상기 표 1과 같은 함량비의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 5 mL의 THF에 녹여 혼합물을 제조한 후 상기 혼합물을 테프론 디쉬(Teflon dish)에 부어준 후 상온에서 약 2일 정도 건조시켜 PVC-g-POEM/ Zn^{2+} 고분자막을 제조하였다. 제조된 각 고분자막은 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 함량에 따라 비교예 3(PP/Zn1), 비교예 4(PP/Zn2), 비교예 5(PP/Zn3) 및 비교예 6(PP/Zn4)으로 명명하였다.

비교예 8

상기 실시예 4와 동일한 방법으로 PVC-g-POEM/ Zn^{2+} 고분자막을 제조한 후 상용 ZIF-8과 혼합하여 PVC-g-POEM/ZIF-8 혼합분리막을 제조하였다.

실험예 1: PVC-g-POEM/ZIF-8 혼합분리막의 형태 및 SEM 분석

상기 실시예 1~4 및 비교예 1~3에서 제조된 PVC-g-POEM/ZIF-8 혼합분리막에 대하여 SEM을 이용하여 막의 형태와 구조를 분석하였으며, 그 결과는 도 2 내지 4에 나타내었다.

도 2는 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~3에서 제조된 혼합분리막의 사진이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 비교예 3(PVC-g-POEM)은 진한 갈색을 나타내었으며, 상기 실시예 1~4의 i-PPZ1 내지 i-PPZ4는 Zn 전구체의 혼합량이 증가할수록 갈색이 점점 옅어지면서 흰색을 띄는 분리막으로 변하는 것을 확인하였다. 또한 두께가 균일하게 형성되는 것을 알 수 있었다. 반면에 상기 비교예 1 및 2의 i-PPZ5 및 i-PPZ6은 투명한 분리막이 형성되었으나, 분리막이 수축에 의해 형태가 고르지 못한 것을 확인하였다.

[0073] 도 3은 상기 실시예 1~4 및 비교예 1, 2에서 제조된 (a) i-PPZ1, (b) i-PPZ2, (c) i-PPZ3, (d) i-PPZ4, (e) i-PPZ5 및 (f) i-PPZ6 혼합분리막의 단면 FE-SEM 사진이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 실시예 1의 (a) i-PPZ1은 ZIF-8 나노입자들이 고분자막 내에 등성등성 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 상기 실시예 2의 (b)i-PPZ2도 비슷한 경향을 보였으며, 상기 실시예 3의 (c)i-PPZ3은 고분자막의 내부뿐만 아니라 표면층에도 밀집되어 있음을 확인하였다. 또한 상기 실시예 4의 (d)i-PPZ4는 고분자막의 내부에 ZIF-8 나노입자들이 분포되어 있으며, 표면층에도 ZIF-8 나노입자들이 균일한 두께로 형성된 것을 확인하였다. 특히, 고분자막의 표면층은 인시츄(in situ) 형성 과정에서 적정 함량의 Zn^{2+} 이온이 표면으로 확산되어 나옴에 따라 표면에 많은 ZIF-8 나노입자들이 형성된 것임을 알 수 있었다. 밀집된 표면층의 두께는 Zn^{2+} 이온이 많아짐에 따라 더 두꺼워지는 것을 확인하였다.

[0074] 반면에, 상기 비교예 1의 (e)i-PPZ5는 과도한 양의 Zn^{2+} 이온이 표면으로 확산되어 밀집된 표면층의 두께가 지나치게 두꺼워지는 것을 알 수 있었다. 또한 상기 비교예 2의 (f)i-PPZ6은 고분자막의 표면층에 ZIF-8 나노입자들이 제대로 형성되지 않았고, 매우 큰 입경을 갖는 ZIF-8 나노입자들이 산발적으로 분포되어 있음을 확인하였으며, 이로 인해 기체 분리성능이 저하됨을 알 수 있었다.

[0075] 도 4는 상기 실시예 3의 i-PPZ3 (a, b), 실시예 4의 i-PPZ4 (c, d) 및 비교예 1의 i-PPZ5(e, f)에 대하여 확대된 단면 FE-SEM 사진이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 실시예 3 및 4의 경우 고분자막의 표면층에 ZIF-8 나노입자들이 밀집되어 일정 두께를 형성하는 것을 확인하였다. 반면에 상기 비교예 1의 경우 입경이 매우 큰 ZIF-8 나노입자들이 산발적으로 분포되어 있음을 확인하였다.

[0076] 실험예 2: PVC-g-POEM/ZIF-8 혼합분리막의 DSC, TGA 분석

[0077] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~7에서 제조된 PVC-g-POEM/ZIF-8 혼합분리막에 대하여 X선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD), 열중량분석(Thermogravimetric Analysis, TGA) 및 시차주사열량분석(Differential Scanning Calorimetry, DSC)을 실시하였다. 비교를 위해 상용 ZIF-8를 준비하였다. 그 결과는 도 5 및 표 2에 나타내었다.

[0078] 도 5는 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~7에서 제조된 i-PPZ1 내지 i-PPZ6 혼합분리막 및 PVC-g-POEM과 상용 ZIF-8의 (a) XRD 그래프, (b) TGA 결과 곡선, (c) DSC 그래프 및 (d) 상기 비교예 3~7의 DSC 그래프이다. 상기 도 5의 (a)를 참조하면, XRD를 통해 고분자 내에 형성된 입자가 ZIF-8이 맞는지 확인한 결과, 5 내지 20 °C에서 나타난 매우 뾰족한 피크들이 모두 ZIF-8의 결정격자(crystal lattice)와 정확히 일치하였다. 이런 독특한 결정도(crystallinity)는 정렬된 ZIF-8의 구조적 특징에 의해서 발생하는데, 이는 수 Å의 미세 기공이 정렬되어 있기 때문에 그 정렬도가 XRD 그래프와 같이 뾰족한 peak로 나타난 것이다.

[0079] 또한 상기 도 5의 (b)에서 TGA 분석은 PVC-g-POEM과 i-PPZ 혼합분리막의 온도에 따른 고분자의 남아있는 무게를 측정하는 방법으로 이를 이용하여 ZIF-8의 함유량을 계산할 수 있었다. 이를 확인하기 위해 PVC-g-POEM과 ZIF-8의 열 안정성을 먼저 테스트한 결과, ZIF-8는 전체 분리막 무게의 55.3 중량%가 남아있음을 확인하였다. 또한 이를 이용하여 다음과 같은 계산식으로 계산하여 혼합분리막 내 실제 ZIF-8의 함유량을 확인하였으며, 그 결과는 후술하는 실험예 3의 표 2에 나타내었다.

$$w_{ZIF-8}(\%) = \frac{55.3 - 10.0}{55.3 - w_{i-PPZ}} \times 100$$

[0080]

[0081] w_{ZIF-8} 는 실제 ZIF-8의 함유량이며 w_{i-PPZ} 은 i-PPZ 분리막의 600 °C에서 남아있는 질량이다.

[0082] 또한 상기 도 5의 (c) 및 (d)를 참조하면, DSC 분석을 통해 PVC-g-POEM과 i-PPZ, PP/Zn의 열적 거동을 확인한 결과, 상기 비교예 3의 PVC-g-POEM에 비해 상기 실시예 1~4 및 비교예 1, 2는 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)가 ZIF-8이 더 많이 형성됨에 따라 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 유리전이온도는 충전제가 더 첨가됨에 따라 고분자의 거동이 더 제한되어 증가하는데 본 발명에서 성장된 ZIF-8은 오히려 가소제(plasticizer)로 작용하면서 고분자의 거동을 더 자유롭게 하여 고분자 사이의 프리볼륨(free-volume)을 증대시키고, 유동성(mobility)을 증가시켜 투과도를 높여주는데 기여한 것임을 알 수 있었다. 이러한 현상은 상기 비교예 4~7의 PP/Zn1 내지 PP/Zn4의 유리전이온도 변화량 추이와는 반대였는데, 상기 PP/Zn1 내지 PP/Zn4는 Zn^{2+} 이온이 POEM domain과 너무 강하게 결합함으로써 고분자의 유동성을 매우 크게 제한하였기 때문임

을 알 수 있었다. 이에 따라 상기 PP/Zn1 내지 PP/Zn4의 유리전이온도는 급격하게 상승하였고, 고분자가 더 글로시(glassy)해지는 것을 확인하였다.

[0083] **실험예 3: PVC-g-POEM/ZIF-8 혼합분리막의 SAXS 및 XRD 분석**

[0084] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~3에서 제조된 i-PPZ1 내지 i-PPZ4 혼합분리막과 상기 비교예 4~7에서 제조된 PP/Zn1 내지 PP/Zn4 분리막에 대하여 기체 분리막의 매우 중요한 요소인 분자 사슬간의 거리 또는 단량체간의 거리를 분석하기 위해 X선 소각산란(small-angle x-ray scattering, SAXS) 분석을 실시하였다. 상기 SAXS 분석은 고분자 도메인 사이의 거리를 확인할 수 있는 분석법이다. 그 결과는 도 6, 7 및 표 2에 나타내었다.

[0085] 도 6은 상기 비교예 3의 PVC-g-POEM과 상기 실시예 1~4의 i-PPZ1 내지 i-PPZ4 혼합분리막에 대한 SAXS 그래프(a)와 상기 비교예 3의 PVC-g-POEM과 상기 비교예 4~7의 PP/Zn1 내지 PP/Zn4 분리막에 대한 SAXS 그래프(b)이다.

표 2

구분		ZIF-8 함량 (중량%)	T _g (°C)	d-spacing (nm)
비교예 3	PVC-g-POEM	0	-53.5	62.3
실시예 1	i-PPZ1	14.2	-61.4	57.8
실시예 2	i-PPZ2	23.1	-65.9	51.5
실시예 3	i-PPZ3	26.8	-66.6	59.5
실시예 4	i-PPZ4	28.7	-67.0	71.2
비교예 5	i-PPZ5	36.8	-66.3	-
비교예 6	i-PPZ6	36.4	-63.7	-

[0086]

[0087] 상기 표 2는 상기 도 5의 TGA 그래프를 활용하여 계산한 ZIF-8의 첨가량, DSC를 활용하여 계산한 유리전이온도 및 SAXS 그래프에서 계산한 d-spacing 값을 나타낸 것이다. 상기 도 6 및 표 2의 결과에 의하면, 상기 비교예 3(PVC-g-POEM)에 비해 상기 실시예 1 내지 4(i-PPZ1 내지 i-PPZ4)의 혼합분리막은 d-간격(d-spacing)이 대폭 감소하였다가 Zn²⁺ 이온들의 함량이 증가할수록 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 Zn²⁺ 이온이 고분자막 내 POEM 도메인(domain)과 매우 강하게 결합하여 도메인간 거리를 매우 좁혔기 때문이며, 이후 Zn²⁺ 이온들의 함량이 증가할수록 많은 양의 Zn²⁺ 이온들이 오히려 반발력으로 작용하여 도메인간 거리를 더 떨어지게 만들면서 d-간격이 다시 증가한 것임을 알 수 있었다.

[0088] 그러나 ZIF-8이 성장한 이후 d-간격의 감소폭이 확연하게 줄어들었는데, 이러한 현상은 Zn²⁺ 이온에 비해 더 벌키(bulky)한 입자인 ZIF-8이 POEM 도메인 사이에 형성되어 고분자의 프리볼륨을 증가시켰기 때문이다. 또한 여전히 약간의 감소는 일어난 것으로 보아 표면의 Zn²⁺와 POEM이 여전히 결합할 수 있음을 알 수 있으며, 상기 도 5의 DSC에서 Tg가 떨어진 원인과 유사한 경향을 보임을 알 수 있었다.

[0089] 도 7은 상기 실시예 4(i-PPZ4) 및 비교예 4(PP/Zn4)의 혼합분리막에 대하여 각각의 분자 사슬간의 거리를 비교한 것이다. 상기 도 7을 참조하면, 상기 PVC-g-POEM에 낮은 함량의 Zn²⁺ 이온들 또는 ZIF-8 나노입자들이 결합되었을 때 고분자막 내 POEM 도메인과 강한 결합에 의해 도메인간 거리가 매우 좁아지고, 높은 함량의 Zn²⁺ 이온들 또는 ZIF-8 나노입자들이 결합되었을 때 오히려 반발력에 의해 d-간격이 현저하게 증가한 것을 각각 보여준다.

[0090] **실험예 4: PVC-g-POEM/ZIF-8 혼합분리막의 EDS 맵핑(mapping) 분석**

[0091] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~2에서 제조된 i-PPZ1 내지 i-PPZ6 혼합분리막에 대하여 각 원소들의 분포도 및 함유량을 확인하기 위해 EDS 맵핑(mapping) 분석을 실시하였다. 상기 EDS 맵핑 분석은 고분자 도메인 사이의 거리를 확인할 수 있는 분석법이다. 그 결과는 도 8 및 표 3에 나타내었다.

[0092] 도 8은 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~2에서 제조된 i-PPZ1 내지 i-PPZ6 혼합분리막의 EDS 맵핑 분석 결과를 나타낸 것이다.

표 3

구분 (atomic %)		C	Zn	N	Cl
실시예 1	i-PPZ1	78.2	2.4	0.0	19.4
실시예 2	i-PPZ2	72.8	4.9	3.2	19.1
실시예 3	i-PPZ3	70.5	7.0	8.4	14.1
실시예 4	i-PPZ4	68.8	7.3	11	13.4
비교예 1	i-PPZ5	71.5	8.3	5.9	14.3
비교예 2	i-PPZ6	70	8.6	6.4	15

상기 도 8 및 표 3의 결과에 의하면, 상기 실시예 1~4의 i-PPZ1 내지 i-PPZ4 혼합분리막은 Zn이 고분자막의 내부 및 표면에 고르게 분포되어 있음을 알 수 있으며, Zn 전구체의 혼합량이 증가할수록 표면층에 Zn이 더욱 밀집되는 것을 확인하였다. 반면에, 상기 비교예 1~2의 i-PPZ5 및 i-PPZ6 혼합분리막은 Zn이 고분자막의 내부 보다 표면층에 밀집된 것을 알 수 있었다.

실험예 5: 기체 분리막의 기체 투과도 및 선택도 분석

상기 실시예 1~4 및 비교예 1~7에서 제조된 혼합분리막에 대하여 기체투과 장치 및 유량계(flow meter)를 이용하여 기체 투과도 및 선택도의 분리성능을 확인하였다. 그 결과는 표 4 및 도 9, 10에 나타내었다.

도 9는 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~7에서 제조된 혼합분리막에 대하여 이산화탄소(CO₂)의 투과도, 이산화탄소/질소(CO₂/N₂) 및 이산화탄소/메탄(CO₂/CH₄)에 대한 선택도 결과를 나타낸 그래프이다.

표 4

구분	CO ₂ permeability (Barrer)	N ₂ permeability (Barrer)	CH ₄ permeability (Barrer)	α (CO ₂ /N ₂)	α (CO ₂ /CH ₄)
비교예 3 (PVC-g-POEM)	113.6	3.2	7.9	35.1	14.4
비교예 4 (PP/Zn1)	27.7	0.87	1.7	31.8	16.7
비교예 5 (PP/Zn2)	19.3	0.61	1.1	31.6	17.5
비교예 6 (PP/Zn3)	17.7	0.80	1.0	22.0	17.0
비교예 7 (PP/Zn4)	9.1	0.21	0.52	42.8	17.6
실시예 1 (i-PPZ1)	158.4	3.6	10.7	44.3	14.8
실시예 2 (i-PPZ2)	177.0	4.3	12.8	41.1	13.9
실시예 3 (i-PPZ3)	224.5	5.6	15.7	40.0	14.3
실시예 4 (i-PPZ4)	244.9	6.2	17.6	39.3	14.0
비교예 1 (i-PPZ5)	201.7	10.8	20.4	18.7	9.9
비교예 2 (i-PPZ6)	189.1	29.5	42.6	6.4	4.4

상기 도 9 및 표 4의 결과에 의하면, 상기 비교예 3의 PVC-g-POEM은 CO₂ 투과도가 약 113.6 Barrer, CO₂/N₂ 선택도 및 CO₂/CH₄ 선택도는 각각 35.1 의 14.4의 기체 분리 성능을 나타내었다.

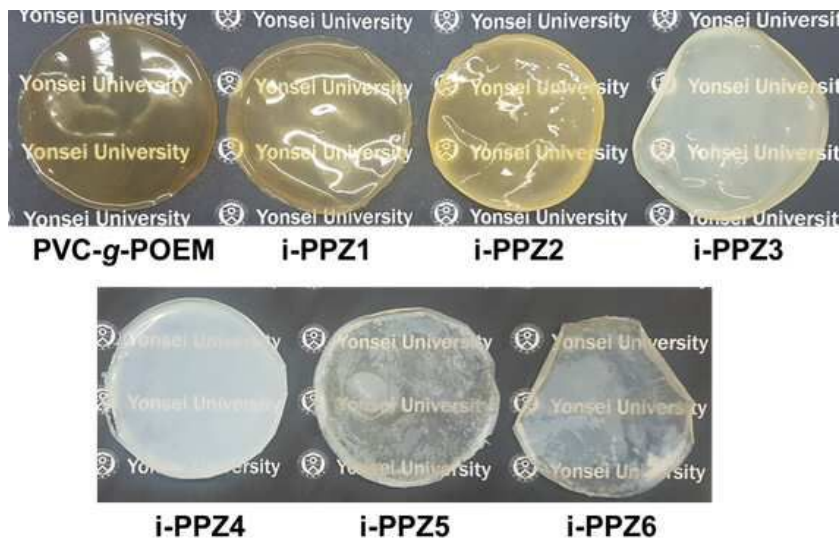
- [0100] 또한 상기 비교예 4 내지 7의 경우 Zn^{2+} 이온이 첨가될수록 오히려 CO_2 침투성(permeability)이 급격하게 감소하였는데, 이러한 감소 경향은 Zn^{2+} 이온이 앞서 설명한 바와 같이 고분자막 내 POEM과 너무 강하게 결합하여 분리막의 프리볼륨을 크게 감소시킴으로써 기체의 투과도에 불리하게 작용하였기 때문이다. 이에 따라 선택도는 큰 변화가 없었지만 CO_2 의 투과도만 크게 감소하였다.
- [0101] 반면에 상기 실시예 1 내지 4의 i-PPZ1 내지 i-PPZ4는 2-메틸이미다졸 수용액을 이용하여 고분자막의 내부 및 표면에 ZIF-8을 성장시켜 혼합분리막을 형성함으로써 CO_2 의 투과도가 급격하게 증가한 것을 확인하였다. 특히, 상기 실시예 4의 i-PPZ4는 PVC-g-POEM 대비 CO_2 투과도가 약 116% 증가하고, CO_2/N_2 선택도가 약 12% 증가한 수치인 244.9 Barrer 및 39.3을 각각 달성하였다. 이와 같이, CO_2 투과도가 증가하면서 동시에 CO_2/N_2 선택도도 동시에 증가하였기 때문에 기체 분리막의 가장 이상적인 성능 향상임을 알 수 있었다.
- [0102] 한편, 상기 비교예 1 및 2의 i-PPZ5 및 i-PPZ6은 CO_2 투과도는 우수한 성능을 보였으나, 질소 및 메탄 투과도의 증가에 따라 CO_2/N_2 선택도 및 CO_2/CH_4 선택도가 현저하게 낮은 수치를 보임을 확인하였다. 이는 과량의 Zn^{2+} 이 고분자막 내 POEM과 강한 상호작용에 의해 고분자의 자유볼륨을 감소시켜 기체 선택도가 저하된 것임을 알 수 있었다.
- [0103] 도 10은 상기 비교예 3의 PVC-g-POEM, 상기 실시예 1 내지 4의 i-PPZ1 내지 i-PPZ4 및 상기 비교예 8의 PVC-g-POEM/ZIF-8(mixing, 28%)와 다른 상용 분리막들에 대하여 기체 투과도 및 선택도의 분리성능을 비교한 그래프이다. 상기 도 10을 참조하면, 상기 실시예 1 내지 4의 i-PPZ1 내지 i-PPZ4는 상기 비교예 3 및 비교예 8과 다른 분리막들과 비교하여 Robeson upper bound (2008)에 거의 근접하는 성능을 나타내어 기체 투과도와 선택도의 분리 성능이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

도면

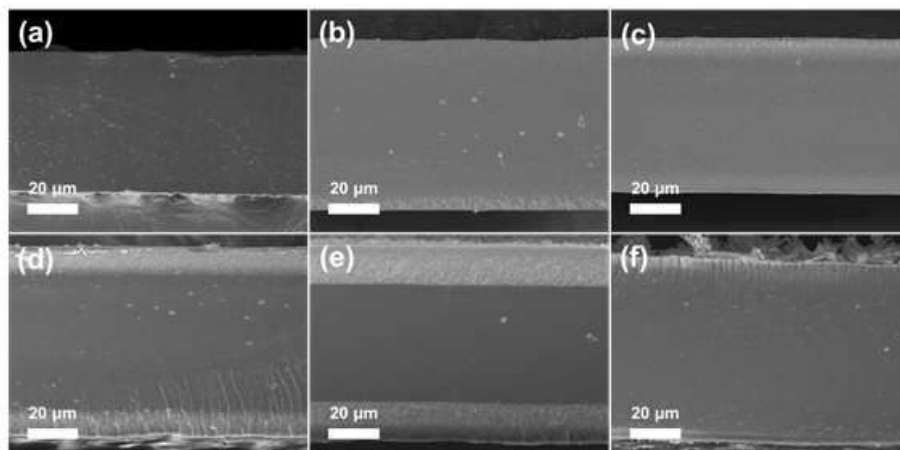
도면1



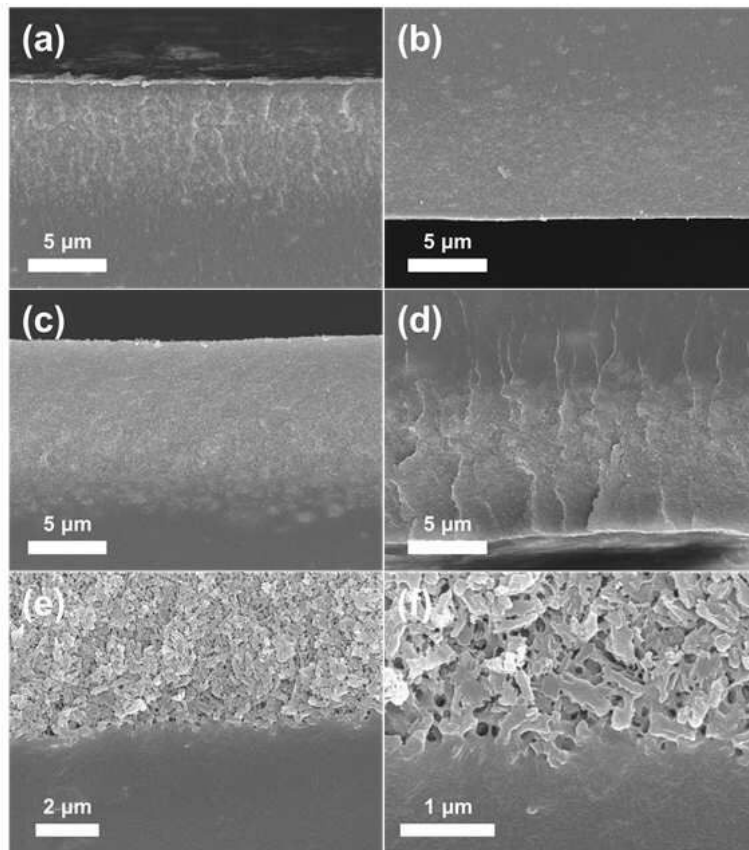
도면2



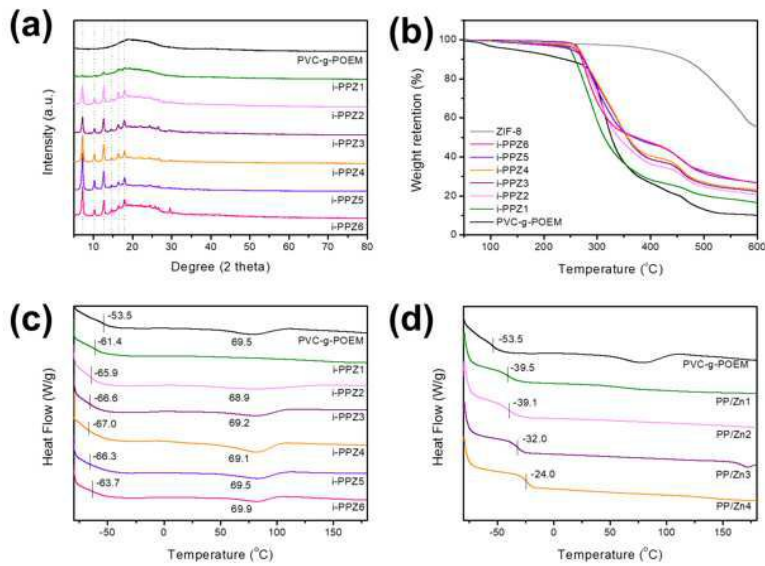
도면3



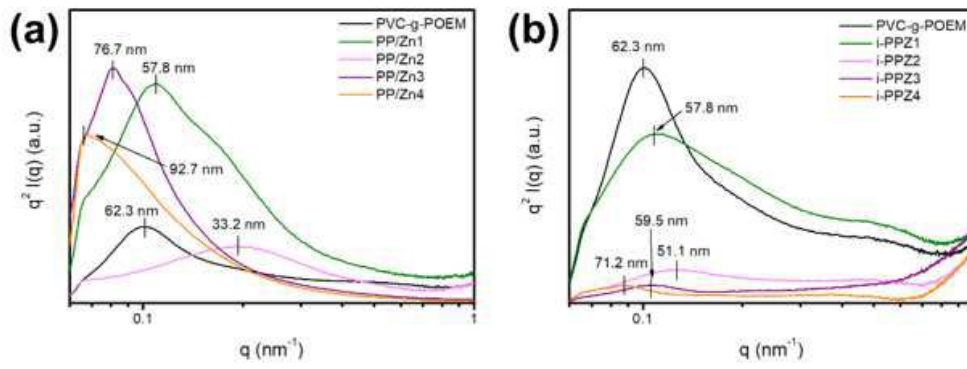
도면4



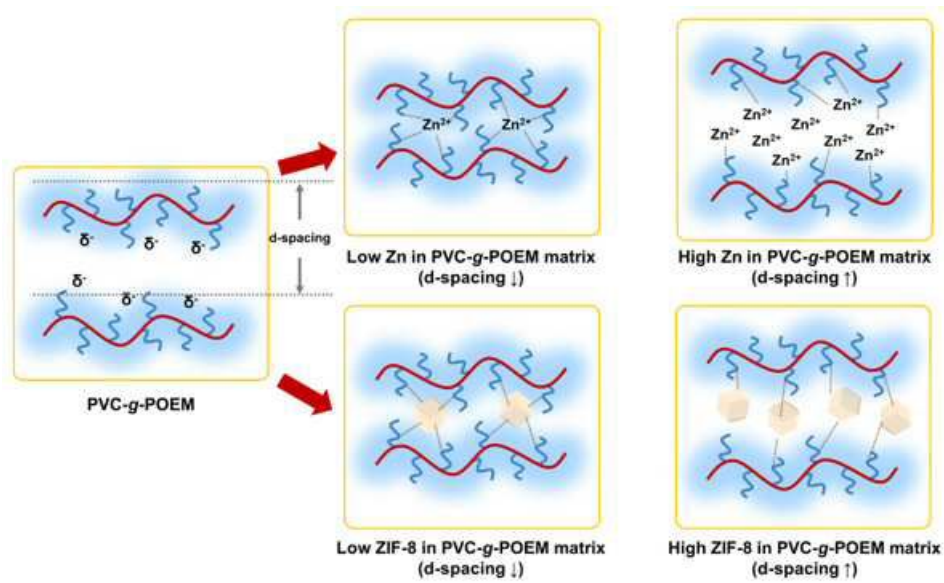
도면5



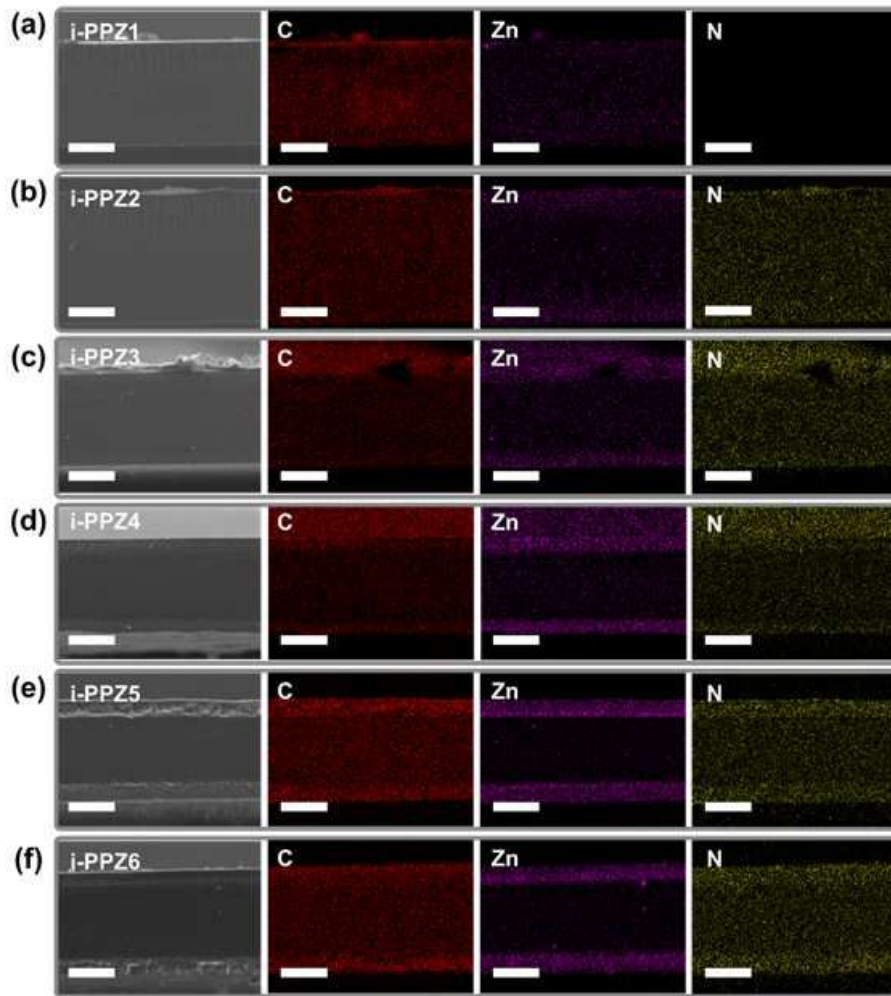
도면6



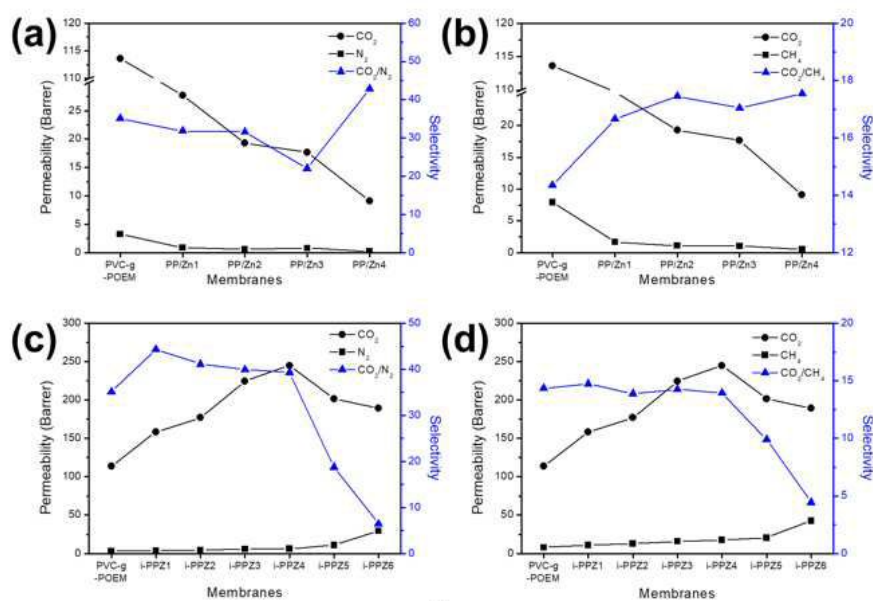
도면7



도면8



도면9



도면10

