



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0132492
(43) 공개일자 2021년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 271/02 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) C08F 226/10 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 271/02 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0050952

(22) 출원일자 2020년04월27일

심사청구일자 2020년04월27일

(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

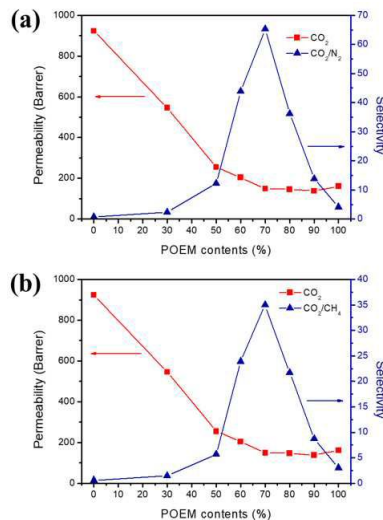
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막, 상기 공중합체의 제조방법 및 상기 기체 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막, 상기 공중합체의 제조방법 및 상기 기체 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이미다졸기를 가지는 제1 단량체에 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체를 적정 비율로 혼합하여 그래프트된 공중합체를 형성함으로써 이를 기체 분리막에 적용 시 미세상분리를 통한 기체 투과 경로를 형성하여 기체 투과도 및 선택도를 향상시킬 수 있다. 또한 본 발명의 공중합체는 점착성 및 유연성을 가지면서도 기계적 강성이 우수하고, 독성이 없는 물 또는 알코올에 용해되어 상용성이 우수하여 이를 이용한 다양한 분야로의 응용이 가능하다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

B01D 69/10 (2013.01)

B01D 69/12 (2013.01)

C08F 220/286 (2020.02)

C08F 226/10 (2013.01)

C08J 5/2231 (2013.01)

C08J 2351/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019064530
과제번호	2019-11-0619
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	CO 흡진수송 고체 전해질 분리막 소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.04.15 ~ 2020.02.14

명세서

청구범위

청구항 1

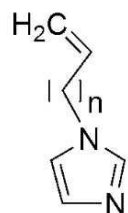
이미다졸기를 가지는 제1 단량체에 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체가 그래프트된 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 공중합체.

[화학식 1]



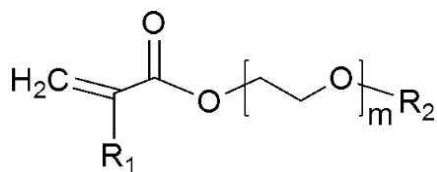
(상기 화학식 1에서, n은 0 내지 30의 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트인 것인 공중합체.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, COOH 및 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고,

m은 1 내지 50의 정수이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

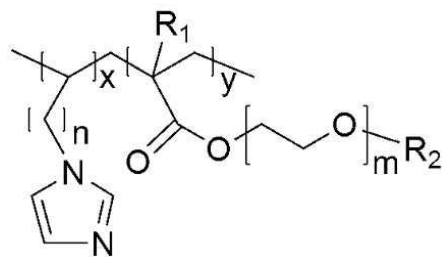
상기 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 22~40: 60~78 중량비로 중합된 것인 공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 공중합체.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서,

R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, COOH 및 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고,

x 및 y 는 각 반복단위의 중합 몰비로서 65~85: 15~35이고,

n 은 0 내지 30의 정수이고,

m 은 1 내지 50의 정수이다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 3에서,

R_1 및 R_2 는 서로 동일하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고,

x 및 y 는 각 반복단위의 중합 몰비로서 71~82: 18~29이고,

n 은 0 내지 10의 정수이고,

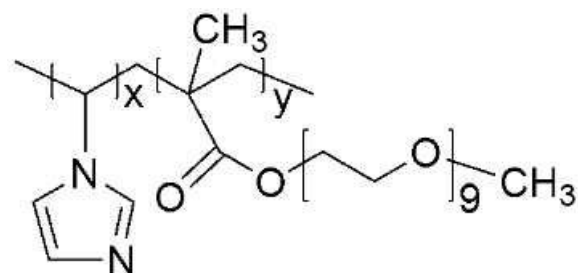
m 은 3 내지 15의 정수인 것인 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 공중합체는 하기 화학식 3a로 표시되는 화합물인 것인 공중합체.

[화학식 3a]



(상기 화학식 3a에서,

x 및 y는 각 반복단위의 중합 물비로서 77~80: 20~23이다.)

청구항 8

제1항의 공중합체를 포함하는 고분자막.

청구항 9

제8항에 있어서,

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

청구항 10

다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 코팅된 제8항에 따른 고분자막;을 포함하는 기체 분리막.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 폴리설폰, 폴리에스터설폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로스아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리막.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 표면이 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로판)으로 코팅된 표면 코팅층을 더 포함하는 것인 기체 분리막.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 고분자막은 두께가 1~20 μm 인 것인 기체 분리막.

청구항 14

제10항에 있어서,

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

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 기체 분리막은 20~40 nm 크기의 미세상분리가 일어나 기체 투과 통로를 형성하는 것인 기체 분리막.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 148 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 43 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 23 이상인 것인 기체 분리막.

청구항 17

이미다졸기를 가지는 제1 단량체 및 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체를 개시제의 존재 하에 중합시켜 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 공중합체의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 공중합체를 제조하는 단계는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체를 22~40: 60~78 중량비로 중합하는 것인 공중합체의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 공중합체를 제조하는 단계는 50~100 °C에서 10 내지 30 시간 동안 자유 라디칼 반응시키는 것인 공중합체의 제조방법.

청구항 20

이미다졸기를 가지는 제1 단량체 및 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체를 개시제의 존재 하에 중합시켜 공중합체를 제조하는 단계;

상기 공중합체를 용매에 용해시켜 코팅 용액을 제조하는 단계;

상기 코팅 용액을 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 코팅하여 고분자막을 형성하는 단계; 및

상기 고분자막이 형성된 다공성 지지체를 건조시켜 기체 분리막을 제조하는 단계;

를 포함하는 기체 분리막의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 코팅 용액을 제조하는 단계에서 상기 코팅 용액 전체함량 중 상기 공중합체는 10~30 중량%를 포함하는 것인 기체 분리막의 제조방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, 클로로포름, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막, 상기 공중합체의 제조방법 및 상기 기체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 급격한 산업적 분야의 성장에 더불어 다양한 환경 공해에 대한 요소들이 인류를 위협하고 있다. 그 중 하나로, CO₂ 등의 온실가스들을 포집/분리하는 기술이 매우 중요한 이슈이다. 이 관점에서, 고분자 분리막 기술은 적은 에너지를 이용해서 효율적인 기체 분리를 할 수 있기 때문에 공해 오염을 개선할 수 있는 차선택으로 대두되고 있다.

[0003] 기체 분리용 평막(flat membrane)은 크게 두 종류로 나눌 수 있는데 프리스탠딩 막(free-standing membrane)과 복합막(composite membrane)이 있다. 그 중 하나인 복합막은 기체가 빠르게 투과하고 물리적인 특성을 보완해주는 다공성 지지체 표면에 기체를 선택적으로 분리하는 얇은 고분자층을 코팅하여 제조한다.

[0004] 이러한 기체분리용 복합막은 낮은 농도의 고분자 용액을 다공성 지지체에 얇은 바를 이용하여 바 코팅(bar-coating)하거나 스핀 코팅(spin-coating)하기 때문에 제조가 매우 용이하고 짧은 시간 안에 제조 가능하며 공정이 간단하다는 장점이 있다.

[0005] 그러나 기존의 복합막에 형성된 고분자층은 주로 이산화탄소 친화도가 높은 폴리에틸렌옥사이드와 같은 작용기를 갖는 고분자들로 구성되는데, 이러한 고분자들은 기계적 강도가 낮으며, 점착성이 낮아 흐르는 성질 때문에 다공성 지지체의 기공 사이로 침투하여 기체 투과를 방해하거나 막을 형성하지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1063697호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 향상된 기체 투과도 및 선택도를 가지는 동시에 물 또는 알코올에 용해되어 상용성이 우수한 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 점착성 및 유연성을 가지면서도 기계적 강성이 우수한 고분자막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 기체 투과도 및 선택도의 분리능력이 향상된 기체 분리막을 제공하는 것으로 그 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 공중합체의 제조방법을 제공하는 것으로 그 목적으로 한다.

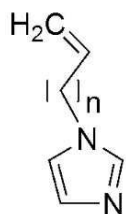
[0011] 또한 본 발명은 기체 분리막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 이미다졸기를 가지는 제1 단량체에 폴리아킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체가 그래프트된 공중합체를 제공한다.

[0013] 상기 제1 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0014] [화학식 1]

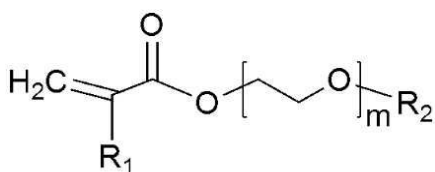


[0015]

[0016] (상기 화학식 1에서, n은 0 내지 30의 정수이다.)

[0017] 상기 제2 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트일 수 있다.

[0018] [화학식 2]



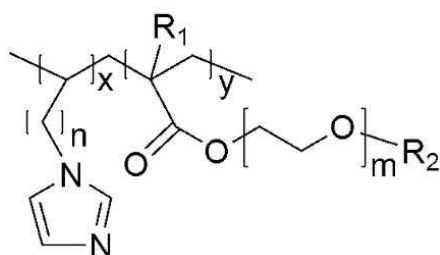
[0019]

[0020] (상기 화학식 2에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, COOH 및 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고, m은 1 내지 50의 정수이다.)

[0021] 상기 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 22~40: 60~78 중량비로 중합된 것일 수 있다.

[0022] 상기 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0023] [화학식 3]



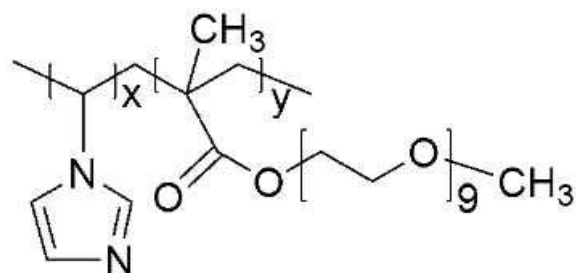
[0024]

[0025] (상기 화학식 3에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, COOH 및 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고, x 및 y는 각 반복단위의 중합 몰비로서 65~85: 15~35이고, n은 0 내지 30의 정수이고, m은 1 내지 50의 정수이다.)

[0026] 상기 화학식 3에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, x 및 y는 각 반복단위의 중합 몰비로서 71~82: 18~29이고, n은 0 내지 10의 정수이고, m은 1 내지 15의 정수일 수 있다.

[0027] 상기 공중합체는 하기 화학식 3a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0028] [화학식 3a]



[0029]

- [0030] (상기 화학식 3a에서, x 및 y는 각 반복단위의 중합 몰비로서 77~80: 20~23이다.)
- [0031] 한편, 본 발명은 상기 공중합체를 포함하는 고분자막을 제공한다.
- [0032] 상기 고분자막은 이온성 전해질막용, 이온교환막용 또는 기체 분리막용일 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 코팅된 상기 고분자막;을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.
- [0034] 상기 다공성 지지체는 폴리설폰, 폴리에스터설폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로스아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0035] 상기 다공성 지지체는 표면이 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로판)으로 코팅된 표면 코팅층을 더 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 고분자막은 두께가 1~20 μm 일 수 있다.
- [0037] 상기 기체는 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0038] 상기 기체 분리막은 20~40 nm 크기의 미세상분리가 일어나 기체 투과 통로를 형성할 수 있다.
- [0039] 상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 148 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 43 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 23 이상일 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명은 이미다졸기를 가지는 제1 단량체 및 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체를 개시제의 존재 하에 중합시켜 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0041] 상기 공중합체를 제조하는 단계는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체를 22~40: 60~78 중량비로 중합할 수 있다.
- [0042] 상기 공중합체를 제조하는 단계는 50~100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 내지 30 시간 동안 자유 라디칼 반응시키는 것일 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명은 이미다졸기를 가지는 제1 단량체 및 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체를 개시제의 존재 하에 중합시켜 공중합체를 제조하는 단계; 상기 공중합체를 용매에 용해시켜 코팅 용액을 제조하는 단계; 상기 코팅 용액을 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 코팅하여 고분자막을 형성하는 단계; 및 상기 고분자막이 형성된 다공성 지지체를 건조시켜 기체 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0044] 상기 코팅 용액을 제조하는 단계에서 상기 코팅 용액 전체함량 중 상기 공중합체는 10~30 중량%를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, 클로로포름, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0046] 본 발명에 따른 공중합체는 이미다졸기를 가지는 제1 단량체에 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체를 적정 비율로 혼합하여 그래프트된 공중합체를 형성함으로써 이를 기체 분리막에 적용 시 미세상분리를 통한 기체 투과 경로를 형성하여 기체 투과도 및 선택도를 향상시킬 수 있다.
- [0047] 또한 본 발명에 따른 공중합체는 점착성 및 유연성을 가지면서도 기계적 강성이 우수하고, 독성이 없는 물 또는 알코올에 용해되어 상용성이 우수한 이점이 있다.
- [0048] 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

- [0049] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1~2 및 비교예 1~6에서 합성된 PVIm, PVIm-POEM 공중합체 및 PPOEM 고분자의 합성 결과물을 보여주는 사진이다.

도 2는 VIm, POEM과 본 발명에 따른 실시예 2 및 비교예 2, 3에서 합성된 PVIIm-POEM 공중합체의 FT-IR(a) 및 H-NMR(b, c, d) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1, 4, 5에서 합성된 PVIIm 및 PVIIm-POEM 공중합체의 FT-IR 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1~2 및 비교예 1~6에서 합성된 PVIIm, PVIIm-POEM 공중합체 및 PPOEM 고분자에 대한 DSC 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1~2 및 비교예 1~6에서 합성된 PVIIm, PVIIm-POEM 공중합체 및 PPOEM 고분자에 대한 TGA 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 4(PVIIm-POEM37) 및 비교예 8(PVIIm-POEM73), 9(PVIIm-POEM55), 12(PPOEM)에서 제조된 기체 분리막에 대한 SAXS 분석(a) 및 XRD 분석(b) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 4(PVIIm-POEM37)(e, f) 및 비교예 8(PVIIm-POEM73)(a, b), 9(PVIIm-POEM55)(c, d)에서 제조된 기체 분리막에 대한 TEM 사진이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 4(PVIIm-POEM37) 및 비교예 8(PVIIm-POEM73)에서 제조된 기체 분리막에 대한 상분리를 비교하여 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 3~4 및 비교예 7~12에서 제조된 기체 분리막의 단면에 대한 FE-SEM 사진이다.

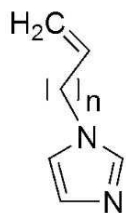
도 10은 본 발명에 따른 실시예 3~4 및 비교예 7~12에서 제조된 기체 분리막에 대한 이산화탄소(CO₂)의 투과도, 이산화탄소/질소(CO₂/N₂) 및 이산화탄소/메탄(CO₂/CH₄)에 대한 선택도 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 4(PVIIm-POEM37) 및 비교예 8(PVIIm-POEM73), 비교예 9(PVIIm-POEM55)에서 제조된 기체 분리막에 대하여 다른 고분자들로 이루어진 평막과 기체 투과도 및 선택도의 분리성능을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0051] 본 발명은 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막, 상기 공중합체의 제조방법 및 상기 기체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0052] 이산화탄소 친화도가 높은 고분자들 중 이미다졸기를 가지는 고분자는 너무 딱딱하고 유연하지 못하기 때문에 유연한 다공성 폴리설폰 지지체에서 부러질 수 있고, 에틸렌글리콜기를 가지는 고분자는 흐르는 성질 때문에 기공 사이로 침투하여 막을 형성하지 못하는 특성이 있다.
- [0053] 본 발명에서는 이러한 각 고분자들을 적정 비율로 혼합하여 공중합함으로써 물리적인 성질들을 상호 보완할 수 있으며, 다른 중합 비율에 비해 고분자들간의 혼화성이 우수하여 미세상분리가 잘 일어나 효율적인 기체 투과를 위한 경로를 제공할 수 있다. 또한 에틸렌글리콜기를 가지는 고분자는 에틸렌글리콜기가 대표적인 루이스 염기(Lewis base) 그룹 중 하나로, 루이스산(Lewis acid)인 CO₂와 산-염기 상호작용을 통해 선택적인 기체 투과 경로를 형성할 수 있다. 이에 따라 CO₂의 용해도를 증가시켜 투과도와 선택도를 동시에 높일 수 있다.
- [0054] 구체적으로 본 발명은 이미다졸기를 가지는 제1 단량체에 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체가 그래프트된 공중합체를 제공한다.
- [0055] 상기 제1 단량체는 중합 가능한 C=C 결합을 가지고 있으면서 동시에 이미다졸링(imidazole ring)을 포함할 수 있다. 이에 상기 제1 단량체는 금속이온과의 복합체를 형성하거나 이온성 액체로서의 다양한 개질화가 가능하며, 이산화탄소와 같은 기체와 친화적이며, 유연성이 낮고 딱딱하여 고분자막의 기계적 강성을 향상시킬 수 있다. 바람직하게는 상기 제1 단량체는 이미다졸(imidazole)기를 가지며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0056] [화학식 1]



[0057]

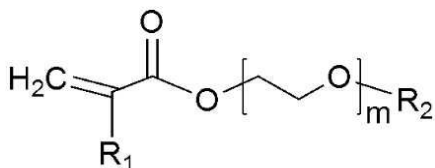
[0058] (상기 화학식 1에서, n은 0 내지 30의 정수이다.)

[0059] 보다 바람직하게는 상기 화학식 1에서 n은 0 내지 10의 정수일 수 있고, 가장 바람직하게는 상기 화학식 1이 1-비닐이미다졸일 때, n은 0이다.

[0060] 상기 제2 단량체는 고무(rubbery)와 유사하여 고분자의 점착성 및 유연성을 증대시키는 역할을 할 수 있다. 또한 상기 제2 단량체는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 등과 같은 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지고 있어 이산화탄소와 같은 기체와의 친화도가 우수하며 빠르고 효율적인 기체 분리를 유도할 수 있다. 구체적으로 알킬렌옥사이드 작용기는 이산화탄소와 쌍극자-사극자 상호작용(dipole-quadrupole interaction)함으로써 높은 친화도를 가질 수 있다. 또한 이산화탄소는 루이스산(Lewis acid)으로 전자를 받을 수 있는 전자 수용체(electron acceptor)이기 때문에 부분적으로 음전하를 띠는 도메인을 녹일 수 있어 상기 제2 단량체의 C-O-C 결합에서 산소에 선택적인 용해도를 가질 수 있다.

[0061] 바람직하게는 상기 제2 단량체는 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(polyoxyethylene methacrylate, POEM)일 수 있다.

[0062] [화학식 2]



[0063]

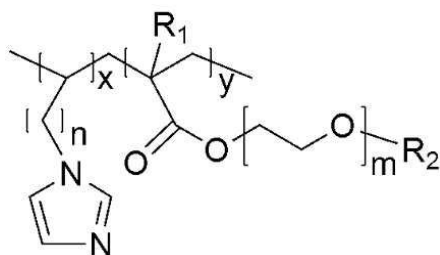
[0064] (상기 화학식 2에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, COOH 및 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고, m은 1 내지 50의 정수이다.)

[0065] 바람직하게는 상기 화학식 2에서 R₁ 및 R₂는 서로 동일하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다. 가장 바람직하게는 상기 R₁ 및 R₂는 서로 동일하고, 각각 독립적으로 CH₃, C₂H₅ 또는 C₃H₇일 수 있다. 상기 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트는 다른 제2 단량체에 비해 높은 기체 투과도를 구현할 수 있다.

[0066] 상기 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 22~40: 60~78 중량비, 바람직하게는 25~35: 65~75 중량비, 보다 바람직하게는 28~32: 68~72 가장 바람직하게는 30:70 중량비로 중합될 수 있다. 특히 상기 제2 단량체의 함량이 60 중량비 미만이면 중합 시 기체 투과도가 저하될 수 있으며, 거시상분리(macro-phase)가 일어날 수 있다. 반대로 상기 제2 단량체의 함량이 78 중량비 초과이면 상대적으로 상기 제1 단량체의 함량이 감소하여 고분자막의 기계적 강성 및 기체 선택도가 저하될 수 있다.

[0067] 상기 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0068] [화학식 3]



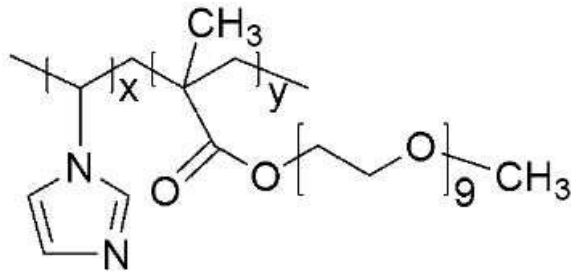
[0069]

[0070] (상기 화학식 3에서, R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, COOH 및 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고, x 및 y 는 각 반복단위의 중합 몰비로서 65~85: 15~35이고, n 은 0 내지 30의 정수이고, m 은 1 내지 50의 정수이다.)

[0071] 바람직하게는 상기 화학식 3에서, R_1 및 R_2 는 서로 동일하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, x 및 y 는 각 반복단위의 중합 몰비로서 71~82: 18~29이고, n 은 0 내지 10의 정수이고, m 은 3 내지 15의 정수일 수 있다.

[0072] 가장 바람직하게는 상기 공중합체는 하기 화학식 3a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0073] [화학식 3a]



[0074]

[0075] (상기 화학식 3a에서, x 및 y 는 각 반복단위의 중합 몰비로서 77~80: 20~23이다.)

[0076] 상기 공중합체는 중량평균분자량(M_w)이 5,000 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 25,000 내지 80,000 g/mol, 보다 바람직하게는 48,000 내지 53,000 g/mol, 가장 바람직하게는 50,000 g/mol일 수 있다.

[0077] 상기 공중합체는 하기 도 2에 나타난 바와 같이 FT-IR 분석 결과, 1722 내지 1724 cm^{-1} 의 파장범위 및 1098 내지 1100 cm^{-1} 의 파장범위에서 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보이고, 상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 흡수(absorbance) 비율이 0.2 내지 0.3, 바람직하게는 0.22 내지 0.27, 가장 바람직하게는 0.24 내지 0.26일 수 있다.

[0078] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 공중합체와 대조군으로 상용 고분자체인 PEO(Polyethylene Oxide) 및 PEBAX(Polyether-block-amide)를 준비한 후 용매의 종류에 따른 용해도 평가를 실시하였다.

[0079] 그 결과, 본 발명의 공중합체는 상온(25 $^{\circ}\text{C}$)에서 물, 에탄올, 에탄올/물(1:1 중량비) 혼합용매에 각각 완전히 용해되어 수용성이 매우 우수함을 확인하였다.

[0080] 반면에 상기 PEO(중량평균분자량이 1,000,000 g/mol임)의 경우 상온에서는 물, 에탄올, 에탄올/물 혼합용매에 각각 2 중량% 이하의 용해도를 보였고, 불안정한 상태를 나타내었다. 상기 PEO는 약 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 에탄올/물 혼합용매에 완전히 용해되는 것을 확인하였다. 또한 상기 PEBAX의 경우 약 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 물, 에탄올, 에탄올/물 혼합용매에 각각 용해되었으나, 20 중량% 이하의 용해도를 나타내었다.

[0081] 이상과 같이, 상기 공중합체는 다양한 개질화 및 기계적 강성이 우수한 제1 단량체와 이산화탄소와 같은 기체에 대한 친화도가 우수한 제2 단량체가 그래프트된 공중합체로 서로의 물리적 특성을 상호 보완하여 점착성 및 유연성을 가지면서도 기계적 강성이 우수하고, 이산화탄소의 용해도를 증가시켜 기체 투과도 및 선택도의 분리성능을 균형적으로 향상시킬 수 있다.

[0082] 또한 일반적인 공중합체는 대부분 유기용매에 용해되고 물이나 알코올 계열에는 잘 용해되지 않는데, 상기 공중합체는 독성이 없는 수용성의 물 또는 휘발성의 알코올계 용매와 잘 용해되어 상업적 이용이 용이하고, 증발 속도가 빨라 상용 막으로의 적용이 적합한 이점이 있다. 이 밖에도 상기 공중합체는 다양한 개질화 특성을 갖는 제1 단량체를 포함하고 있어 금속이온과 결합한 복합체, 생체모방 또는 이온성 액체로의 개질 등 다양한 분야로의 응용이 가능하다.

[0083] 한편, 본 발명은 상기 공중합체를 포함하는 고분자막을 제공한다.

[0084] 상기 고분자막은 이온성 전해질막용, 이온교환막용 또는 기체 분리막용일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니

다.

- [0085] 또한, 본 발명은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 코팅된 상기 고분자막;을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.
- [0086] 상기 다공성 지지체는 폴리설폰, 폴리에스터설폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로스아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 폴리설폰, 폴리에스터설폰 및 폴리메틸메타아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리설폰(polysulfone)일 수 있다. 상기 폴리설폰은 다른 다공성 지지체에 비해 가격이 저렴하면서도 기체 투과도가 매우 우수한 이점이 있다.
- [0087] 상기 다공성 지지체는 표면이 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로펜)으로 코팅된 표면 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 표면 코팅층은 기체 투과도가 우수한 고분자를 상기 다공성 지지체의 표면 상에 코팅한 것으로 상기 코팅 용액이 상기 다공성 지지체의 기공을 침투하여 결함 또는 빈 공간이 생기는 것을 방지할 수 있다.
- [0088] 상기 고분자막은 두께가 1~20 μm , 바람직하게는 3~15 μm 이고, 보다 바람직하게는 4~12 μm 이고, 가장 바람직하게는 5~10 μm 일 수 있다. 이때, 상기 고분자막의 두께가 1 μm 미만이면 고분자막의 기체 분리성능은 우수하나 기계적 강성이 저하될 수 있고, 반대로 20 μm 초과이면 이를 기체 분리막의 총 두께가 너무 두꺼워져 기체 분리성능이 저하될 수 있다.
- [0089] 상기 기체는 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 이산화탄소일 수 있다.
- [0090] 상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 148 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 43 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 23 이상일 수 있다. 바람직하게는 이산화탄소(CO_2) 투과도가 148 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 65 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 35 이상일 수 있다.
- [0091] 상기 기체 분리막은 이산화탄소 친화적인 이미다졸링과 에틸렌글리콜을 모두 포함한 고분자막을 적용함으로써 이산화탄소의 용해도를 증가시켜 선택성을 높일 수 있다. 상기 고분자막은 제1 단량체 및 제2 단량체를 적정 비율로 혼합함으로써 인해 서로 다른 화학적 특성에 의해 20~40 nm 크기의 미세상분리(micro-phase separation)를 유도할 수 있다. 상기 미세상분리는 이산화탄소와 같은 기체들이 투과 경로를 형성하여 더 빠르고 효율적으로 기체를 분리할 수 있다.
- [0092] 또한, 본 발명은 이미다졸기를 가지는 제1 단량체 및 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체를 개시제의 존재 하에 중합시켜 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0093] 상기 공중합체를 제조하는 단계는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체를 22~40: 60~78 중량비, 바람직하게는 25~35: 65~75 중량비, 보다 바람직하게는 28~32: 68~72 중량비, 가장 바람직하게는 30:70 중량비로 혼합할 수 있다.
- [0094] 상기 개시제는 제1 단량체 및 제2 단량체의 혼합용액 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.03 내지 0.5 중량부, 가장 바람직하게는 0.05 중량부를 혼합할 수 있다. 이때, 상기 개시제의 함량이 0.01 중량부 미만이면 라디칼 중합이 제대로 일어나지 않을 수 있고, 반대로 1 중량부 초과이면 과도한 라디칼 중합에 의해 기체 분리성능 및 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0095] 상기 개시제는 아조비스부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN), 암모늄 퍼설파이트(ammonium persulfate) 및 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아조비스부티로니트릴을 사용할 수 있다.
- [0096] 상기 공중합체를 제조하는 단계는 50~100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 내지 30 시간 동안 자유 라디칼 반응시키는 것일 수 있다. 바람직하게는 60~80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 11 내지 26 시간, 보다 바람직하게는 60~75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 내지 24 시간, 가장 바람직하게는 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 18시간 동안 반응시키는 것일 수 있다. 이때, 상기 중합온도가 50 $^{\circ}\text{C}$ 미만이거나, 중합시간이 10 시간 미만이면 자유 라디칼 중합반응이 제대로 일어나지 않을 수 있고, 반대로 중합온도가 100 $^{\circ}\text{C}$ 초과이거나, 중합시간이 30 시간 초과이면 중합반응이 과도하게 일어나 화학적 및 물리적 특성이 저하될 수 있다.
- [0097] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 공중합체의 제조방법

에 있어서, 상기 제1 단량체 및 제2 단량체의 혼합비율, 상기 개시제의 함량 및 종류, 중합 단계에서의 온도 및 시간 조건을 달리하여 제조된 공중합체를 기체 분리막에 적용한 후 10~40 psig 압력 조건에서 100 시간 동안 이산화탄소(CO₂) 투과도, 이산화탄소/질소(CO₂/N₂) 선택도 및 이산화탄소/메탄(CO₂/CH₄) 선택도를 평가하였다.

[0098] 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.

[0099] ① 상기 공중합체를 제조하는 단계는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체를 28~32: 68~72 중량비로 혼합하고, ② 상기 개시제는 제1 단량체 및 제2 단량체의 혼합용액 100 중량부에 대하여 0.03 내지 0.5 중량부로 혼합하고, ③ 상기 개시제는 아조비스부티로니트릴이고, ④ 상기 공중합체를 제조하는 단계는 60~75 °C에서 12 내지 24 시간 동안 자유 라디칼 반응시키는 것일 수 있다.

[0100] 다만, 상기 4가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 압력이 증가할수록 기체 분리성능이 급격하게 저하되었으며, 기체 분리성능이 장시간 지속되지 못하였다.

[0101] 또한, 본 발명은 이미다졸기를 가지는 제1 단량체 및 폴리알킬렌옥사이드 반복단위를 가지는 제2 단량체를 개시제의 존재 하에 중합시켜 공중합체를 제조하는 단계; 상기 공중합체를 용매에 용해시켜 코팅 용액을 제조하는 단계; 상기 코팅 용액을 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 코팅하여 고분자막을 형성하는 단계; 및 상기 고분자막이 형성된 다공성 지지체를 건조시켜 기체 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0102] 상기 다공성 지지체는 표면이 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로판)으로 코팅된 표면 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[0103] 상기 코팅 용액을 제조하는 단계에서 상기 코팅 용액 중 상기 공중합체의 함량은 10~30 중량%, 바람직하게는 13~25 중량%, 가장 바람직하게는 15~20 중량%일 수 있다.

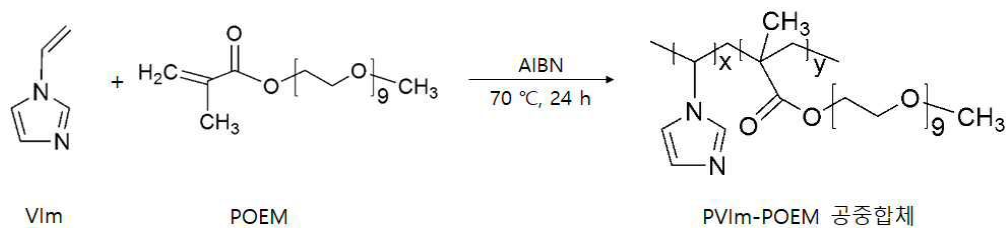
[0104] 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, 클로로포름, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 용매는 물, 에탄올 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 에탄올 및 물이 7:3 중량비로 혼합된 혼합용매일 수 있다.

[0105] 상기 고분자막을 형성하는 단계는 상온에서 10 내지 15 시간 동안 1차 건조한 후 진공 오븐에서 4 내지 8시간 동안 2차 건조할 수 있다. 바람직하게는 상온에서 11~13 시간 동안 1차 건조한 후 진공 오븐에서 5~7시간 동안 2차 건조할 수 있다.

[0106] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0107] 실시예 1~2 및 비교예 1~6: PVIm, PVIm-POEM 공중합체 및 PPOEM 고분자 합성

[0108] [반응식 1]



[0109]

(상기 반응식 1에서 x는 78.7이고, y는 21.3이다.)

[0111] 100 ml의 에탄올에 하기 표 1과 같이 VIm(1-vinylimidazole)과 POEM(poly(oxyethylene methacrylate))을 각각 다른 중량비로 하여 총 10 g을 혼합하였다. 개시제는 5 ml의 DMF(Dimethylformamide)에 0.05 g의 AIBN(Azobisisobutyronitrile)을 용해시켰다. 그 다음 상기 혼합용액 100 중량부에 AIBN 개시제를 0.05 중량부를 혼합하였다. 그런 다음 상기 혼합용액을 질소기체로 퍼징(purging)한 뒤, 70 °C에서 18시간 자유 라디칼 중합(free-radical polymerization)하였다. 중합반응 후 반응물을 헥산/에틸아세테이트(hexane:ethyl acetate = 2:1 중량비)의 혼합용매에 침전시킨 후 교반하여 상기 혼합용매를 교체하면서 3회 반복 세척하였다. 그 다음 상기 세척된 반응물을 상온에서 48시간 동안 1차 건조 후 진공 오븐에서 24시간 동안 1차 건조하여 PVIm-POEM 공

중합체를 합성하였다.

표 1

구분	공 중합체명	혼합용액 (중량비)		개시제 (중량부)
		VIm	POEM	AIBN
비교예 1	PVIm	10	0	0.05
비교예 2	PVIm-POEM73	7	3	0.05
비교예 3	PVIm-POEM55	5	5	0.05
실시예 1	PVIm-POEM46	4	6	0.05
실시예 2	PVIm-POEM37	3	7	0.05
비교예 4	PVIm-POEM28	2	8	0.05
비교예 5	PVIm-POEM19	1	9	0.05
비교예 6	PPOEM	0	10	0.05

실시예 3~4 및 비교예 7~12: 기체 분리막 제조

사이클로헥산(cyclohexane) 용매에 1.5 중량%의 농도로 희석된 PTMSP (poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]) 용액을 다공성의 폴리실론 지지체의 표면에 바코팅 방법으로 코팅하여 표면 코팅층을 형성하였다. 그 다음 상기 실시예 1~2 및 비교예 7~12에서 제조된 PVIm, PVIm-POEM 공중합체 및 PPOEM 고분자를 각각 에탄올/물(7:3 중량비) 혼합용매에 녹여 질량 대비 15~20 중량%의 농도가 되도록 코팅 용액을 제조하였다. 그 다음 상기 코팅 용액을 PTMSP가 코팅된 다공성 폴리실론 지지체에 바코팅 방법으로 코팅한 후 상온에서 12시간 동안 1차 건조한 뒤 진공 오븐에서 약 6시간 2차 건조하여 다공성의 폴리실론 지지체 상에 5~10 μm 의 두께를 갖는 고분자막이 형성된 기체 분리막을 제조하였다.

실험예 1: PVIm-POEM 공중합체의 형태, FT-IR 및 H-NMR 분석

상기 실시예 1~2 및 비교예 1~6에서 합성된 PVIm, PVIm-POEM 공중합체 및 PPOEM 고분자에 대하여 FT-IR 및 H-NMR 분광학적 분석법(spectroscopic analysis)을 이용하여 구조를 분석하였다. 그 결과는 도 1~3 및 표 2에 나타내었다.

도 1은 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~6에서 합성된 PVIm, PVIm-POEM 공중합체 및 PPOEM 고분자의 합성 결과물을 보여주는 사진이다. 상기 도 1을 참조하면, PVIm의 비율이 높아질수록 좀더 딱딱하고 부서지는 고분자가 형성되었고, POEM의 비율이 높아질수록 말랑하고 찢득찢득한 고분자가 형성되었다. 또한 POEM만으로 이루어진 상기 비교예 6의 PPOEM은 액체와 비슷하여 흐르는 성질을 가지는 것을 확인하였다.

도 2는 VIm, POEM과 상기 실시예 2 및 비교예 2, 3에서 합성된 PVIm-POEM 공중합체의 FT-IR(a) 및 H-NMR(b, c, d) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 상기 실시예 1과 비교예 1, 4, 5에서 합성된 PVIm 및 PVIm-POEM 공중합체의 FT-IR 결과를 나타낸 그래프이다.

상기 도 2의 (a)과 도 3을 참조하면, PVIm-POEM 공중합체 합성 후 기존 VIm과 POEM의 파장수(wavenumber) 1646과 1637 cm^{-1} 에서 관찰되는 C=C 밴드(band)가 공중합체로 중합됨에 따라 사라진 것을 확인하였다. 또한 PVIm의 양이 증가할수록 이미다졸링의 대표적인 결합인 C-N 결합에 해당하는 1226, 1106, 1078 cm^{-1} 의 파장수 영역에서 상대적인 세기가 증가하였다. 또한 POEM의 양이 증가함에 따라 1099 cm^{-1} 에서 나타나는 반복적인 C-O 결합의 상대적인 세기가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 POEM의 대표적인 결합인 C=O 결합이 나타나는 1717 cm^{-1} 의 스트레칭 밴드(stretching band)도 PVIm의 중량비가 늘어남에 따라 더 낮은 파장수 영역으로 이동하였는데, 이는 Hooke's 법칙에 의해 C=O 결합의 세기가 약해졌음을 의미한다. 즉, PVIm의 이미다졸 작용기가 POEM의 C=O 결합과 서로 상호작용하는 것을 확인하였다.

또한 상기 도 2의 (b), (c), (d)를 참조하면, PVIm-POEM73(b), PVIm-POEM55(c), PVIm-POEM37(d)의 proton에 관해 분석한 결과 PVIm의 대표적인 작용기인 이미다졸링(imidazole ring)의 프로톤(proton)이 세 고분자에서 모두 관찰되었고, POEM의 메틸기(-CH₃)가 관찰되었다.

표 2

구분	몰비		적분비	
	PVIm	POEM	PVIm	POEM
비교예 2 (PVIm-POEM73)	93.9	6.1	72.7	27.3
비교예 3 (PVIm-POEM55)	86.1	13.9	51.4	48.6
실시예 2 (PVIm-POEM37)	78.7	21.3	38.7	61.3

[0122]

[0123]

상기 표 1은 상기 도 2의 대표적인 peak를 적분하여 넓이를 계산하고 이를 이용하여 실제 합성된 몰비 및 적분비를 계산하였다. POEM의 합성 비율이 늘어남에 따라 실제 PVIm-POEM의 POEM 비율이 증가하였고, 실제 합성에 사용한 중량비 보다는 POEM의 양이 조금 줄어들었다. 이는 POEM이 VIm에 비해 분자의 크기가 더 크기 때문에 합성 시 입체 장애(steric hindrance)로 인해 중합 비율이 더 낮은 것으로 기인한 것임을 알 수 있었다.

[0124]

실험예 2: PVIm-POEM 공중합체의 DSC, TGA 분석

[0125]

상기 실시예 1~2 및 비교예 1~6에서 합성된 PVIm, PVIm-POEM 공중합체 및 PPOEM 고분자에 대하여 시차주사열량 분석(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 및 열중량분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)을 실시하였다. 그 결과는 도 4, 5 및 표 3에 나타내었다.

[0126]

도 4는 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~6에서 합성된 PVIm, PVIm-POEM 공중합체 및 PPOEM 고분자에 대한 DSC 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 4를 참조하면, 매우 고무같은(rubbery) 고분자인 상기 비교예 6의 PPOEM은 섭씨 -58.2 °C에서 유리전이온도(T_g , glass transition temperature)가 관찰되었고, 이를 통해 상기 비교예 6의 PPOEM은 상온에서는 매우 끈적하고 유동성이 높은 것을 알 수 있었다.

[0127]

상기 비교예 1의 PVIm의 경우 상온에서 매우 유리같은(glassy) 고분자로써, 그 물리적 특성이 뛰어나기 때문에 T_g 가 섭씨 173.1 °C에서 관찰되었다. 상기 실시예 1~2 및 비교예 2~5의 경우 PVIm의 함량이 증가할수록 POEM에 해당하는 T_g 도 높아지는 것을 확인하였다. 이는 단단한 PVIm이 POEM 단량체와 상호작용을 하였기 때문임을 알 수 있었다. 이를 통해 기체 분리막의 제조 시 고분자의 너무 큰 유동성은 오히려 막의 제조와 안정성에 해가 되므로 물리적인 안정성을 향상시키는 것이 중요함을 DSC 결과를 통해 확인하였다.

[0128]

도 5는 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~6에서 합성된 PVIm, PVIm-POEM 공중합체 및 PPOEM 고분자에 대한 TGA 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, TGA 분석을 통해 고분자의 온도에 따른 거동을 분석한 결과 약 100~200 °C에서 분해되는 유기물은 고분자와 강하게 결합하고 있는 물이고, 상기 비교예 1의 PVIm은 섭씨 약 400 °C, 상기 비교예 6의 PPOEM은 섭씨 약 230 °C 부근에서 분해되기 시작하는 것을 확인하였다. 이를 통해 이 미다졸링기를 보유하고 있는 유리같은(glassy) 고분자인 상기 비교예 1의 PVIm은 매우 단단한 물리적 성질로 인해 열적 안정성이 뛰어난 반면, 에틸렌글리콜기로 대부분을 이루고 있는 상기 비교예 6의 PPOEM은 200 °C에서 C-O-C 결합이 깨지면서 빠르게 분해되는 것을 알 수 있었다. 또한 상기 실시예 1~2의 경우 열적 안정성이 중간 정도의 안정성을 나타내는 것을 확인하였다.

표 3

구분	PVI _m 의 중량비율		상대적 중량 유지력	2 차 분해온도
	200 °C	400 °C		
비교예 1 (PVI _m)	76.2	61.4	80.6	413.4
비교예 2 (PVI _m -POEM73)	91.7	44.5	48.5	409.1
비교예 3 (PVI _m -POEM55)	92.7	40.1	43.6	403.6
실시예 1 (PVI _m -POEM46)	97.8	42.2	43.1	393.8
실시예 2 (PVI _m -POEM37)	94.3	32.3	34.3	392.1
비교예 4 (PVI _m -POEM28)	98.7	35.1	35.6	387.8
비교예 5 (PVI _m -POEM19)	98.4	30.9	31.4	367.4
비교예 6 (PPOEM)	94.1	14.9	15.8	-

[0129]

[0130]

상기 표 3은 상기 TGA 결과에 대하여 상대적인 분해를 수치로 확인한 결과로, 물이 모두 증발한 뒤 고분자와 400 °C에서 남아있는 고분자(PVI_m 단량체)의 질량 비율을 계산해 본 결과 PVI_m의 비율이 중합 비율에 거의 비례하게 변화함을 확인할 수 있었다. 이를 통해 PVI_m가 PPOEM에 비해 열적 안정성이 뛰어나며, 상기 실시예 1~2 및 비교예 2~5의 PVI_m-POEM 공중합체에 대해 중합이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있었다.

[0131]

실험예 3: 기체 분리막의 SAXS 및 XRD 분석

[0132]

상기 실시예 4(PVI_m-POEM37) 및 비교예 8(PVI_m-POEM73), 9(PVI_m-POEM55), 12(PPOEM)에서 제조된 기체 분리막에 대하여 기체 분리막의 매우 중요한 요소인 분자 사슬간의 거리 또는 단량체간의 거리를 분석하기 위해 X선 소각 산란(small-angle x-ray scattering, SAXS) 및 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 실시하였다. 상기 SAXS 분석은 고분자 도메인 사이의 거리를 확인할 수 있고, XRD는 고분자 체인 간의 거리를 분석할 수 있다. 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[0133]

도 6은 상기 실시예 4(PVI_m-POEM37) 및 비교예 8(PVI_m-POEM73), 9(PVI_m-POEM55), 12(PPOEM)에서 제조된 기체 분리막에 대한 SAXS 분석(a) 및 XRD 분석(b) 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 6의 (a)를 참조하면, 상기 비교예 12(PPOEM 고분자)의 경우 POEM 단일 단량체로만 구성되어 있어 어떠한 피크도 나타나지 않았다. 반면에 상기 실시예 4 및 비교예 8, 9의 경우 VIm과 POEM의 상분리가 일어나 피크가 관찰되었고, POEM의 함량이 증가함에 따라 q의 값이 증가하였다. 브래그 식(Bragg equation)($q = 2\pi/d$)에 의하면, 단량체 사이의 간격(d-spacing) 값은 점점 감소하였는데, 이는 상대적으로 줄어드는 PVI_m의 양에 따라 POEM 단량체 간의 거리가 줄어들었기 때문임을 알 수 있었다.

[0134]

또한 상기 도 6의 (b)를 참조하면, POEM의 양이 증가할수록 간격(d-spacing) 값이 증가하였는데, 이는 다음의 식($n\lambda = 2d \sin\theta$)에 의해 POEM 체인 사이에 PVI_m의 이미다졸링이 상호작용을 통하여 간격을 좁혔기 때문임을 알 수 있었다.

[0135]

실험예 4: 기체 분리막의 TEM 및 FE-SEM 분석

[0136]

상기 실시예 4(PVI_m-POEM37) 및 비교예 8(PVI_m-POEM73), 9(PVI_m-POEM55)에서 제조된 기체 분리막에 대하여 TEM을 이용하여 고분자막의 상과 거동을 시각적으로 확인하였다. 또한 상기 실시예 3~4 및 비교예 7~12에서 제조된 기체 분리막을 액체 질소에서 단면으로 잘라 FE-SEM을 이용하여 형태를 확인하였다. 그 결과는 도 7~9에 나타내었다.

[0137]

도 7은 상기 실시예 4(PVI_m-POEM37)(e, f) 및 비교예 8(PVI_m-POEM73)(a, b), 9(PVI_m-POEM55)(c, d)에서 제조된 기체 분리막에 대한 TEM 사진이다. 상기 도 7을 참조하면, 상기 비교예 8(PVI_m-POEM73)(a, b) 및 비교예

9(PVIm-POEM55)(c, d)의 경우 약 300~350 nm 정도의 거시상분리(macrophase separation)가 대다수를 이루고 있었다. 이런 거대한 상의 분리는 주로 고분자의 혼화성(miscibility)이 좋지 않거나 상호작용이 약하기 때문에 일어나는 결과이다.

[0138] 반면에 상기 실시예 4(PVIm-POEM37)(e, f)의 경우 거시상분리가 거의 관찰되지 않았으며 오히려 정렬된 약 20~40 nm 정도의 미세상분리(microphase separation)가 주를 이루고 있음을 확인하였다. 이러한 거동은 상기 SAXS의 결과와 매우 흡사하며, CO₂ 투과에도 미세상분리를 통해 더 좋은 경로(pathway)를 형성하고 있음을 알 수 있었다.

[0139] 도 8은 상기 실시예 4(PVIm-POEM37) 및 비교예 8(PVIm-POEM73)에서 제조된 기체 분리막에 대한 상분리를 비교하여 나타낸 것이다. 상기 도 8을 참조하면, 상기 비교예 8(PVIm-POEM73)의 경우 PVIm 및 POEM 간의 고분자 혼화성 및 상호작용이 좋지 않아 거시상분리가 일어나면서 기체 투과가 용이하지 않고, 결함 사이트(defective site)가 존재하는 것을 보여준다. 반면에, 상기 실시예 4(PVIm-POEM37)는 PVIm 및 POEM 간의 고분자 혼화성이 우수하여 미세상분리가 일어나면서 기체 투과가 용이한 통로(pathway)를 제공하는 것을 보여준다.

[0140] 도 9는 상기 실시예 3~4 및 비교예 7~12에서 제조된 기체 분리막의 단면에 대한 FE-SEM 사진이다. 상기 도 9를 참조하면, 각 기체 분리막은 2~10 μ m 내외의 PVIm, PVIm-POEM 공중합체, PPOEM 고분자의 고분자막이 코팅되어 있으며 육안으로는 균열이나 흠은 발견되지 않았다. FE-SEM 사진의 하단부는 고투과성의 물리적 강도가 좋은 다공성의 폴리설폰 지지체를 나타내었다.

[0141] 실험예 5: 기체 분리막의 기체 투과도 및 선택도 분석

[0142] 상기 실시예 3~4 및 비교예 7~12에서 제조된 기체 분리막에 대하여 기체투과 장치 및 flow meter를 이용하여 기체 투과도 및 선택도의 분리성능을 확인하였다. 그 결과는 표 4 및 도 10~11에 나타내었다.

[0143] 도 10은 상기 실시예 3~4 및 비교예 7~12에서 제조된 기체 분리막에 대한 이산화탄소(CO₂)의 투과도, 이산화탄소/질소(CO₂/N₂) 및 이산화탄소/메탄(CO₂/CH₄)에 대한 선택도 결과를 나타낸 그래프이다.

표 4

구분		CO ₂ (Barrer)	N ₂ (Barrer)	CH ₄ (Barrer)	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
비교예 7	PVIm	923.4	1180.8	1561.9	0.78	0.59
비교예 8	PVIm-POEM73	545.7	233.1	372.2	2.3	1.5
비교예 9	PVIm-POEM55	254.8	20.9	44.8	12.2	5.7
실시예 3	PVIm-POEM46	204.5	4.7	8.6	43.9	23.9
실시예 4	PVIm-POEM37	148.6	2.3	4.3	65.3	35.0
비교예 10	PVIm-POEM28	146.5	4.0	6.7	36.2	21.7
비교예 11	PVIm-POEM19	137.3	9.9	15.8	13.9	8.7
비교예 12	PPOEM	212.42	31.0	70.2	6.8	3.0

[0144]

[0145] 상기 도 10 및 표 4의 결과에 의하면, 상기 비교예 7의 경우 이산화탄소, 질소 및 메탄에 대한 투과도가 가장 높았으나, 선택도는 상대적으로 가장 낮은 성능을 나타내었다. 또한 상기 실시예 3~4 및 비교예 8~12의 경우 POEM의 함량이 증가할수록 기체 투과도 및 선택도가 개선되는 것을 확인하였다. POEM의 함량이 증가함에 따라 기체 투과도는 물리적 성질이 다른 PVIm과 POEM의 상호 보완이 잘 이루어지면서 향상된 것이고, 기체 선택도는 이산화탄소 친화성을 가지는 POEM의 증가로 향상된 것임을 알 수 있었다.

[0146] 특히 상기 실시예 3 및 4의 경우 비교예 7~12에 비해 기체 투과도 및 선택도가 고르게 우수한 것을 확인하였다. 이 중에서 상기 실시예 4(PVIm-POEM37)의 경우 CO₂ 투과도 (permeability)가 약 148.6 barrer, CO₂/N₂ 선택도 65.3, CO₂/CH₄ 선택도 35.0로 가장 높은 기체 투과도 및 선택도 성능을 나타내었다.

[0147]

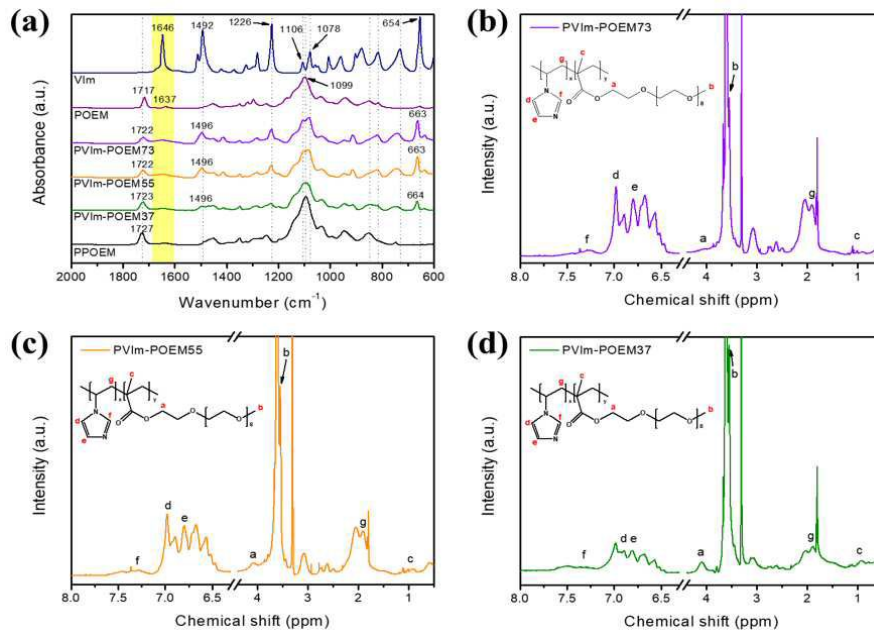
도 11은 상기 실시예 4(PVIm-POEM37) 및 비교예 8(PVIm-POEM73), 비교예 9(PVIm-POEM55)에서 제조된 기체 분리막에 대하여 다른 고분자들로 이루어진 평막과 기체 투과도 및 선택도의 분리성능을 비교한 그래프이다. 상기 도 11을 참조하면, 상기 실시예 4(PVIm-POEM37)의 경우 비교예 8, 9 및 다른 평막들과 비교하여 Robeson upper bound (2008)에 거의 근접하는 성능을 나타내어 기체 투과도와 선택도의 분리 성능이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

도면

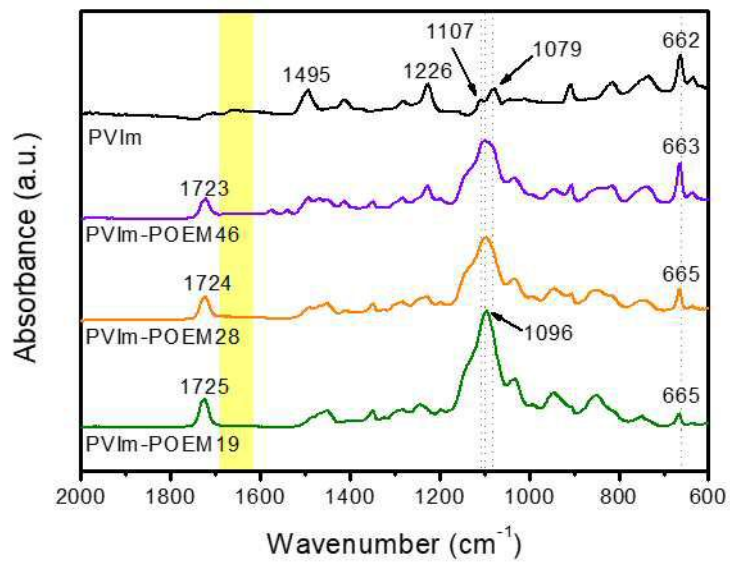
도면1



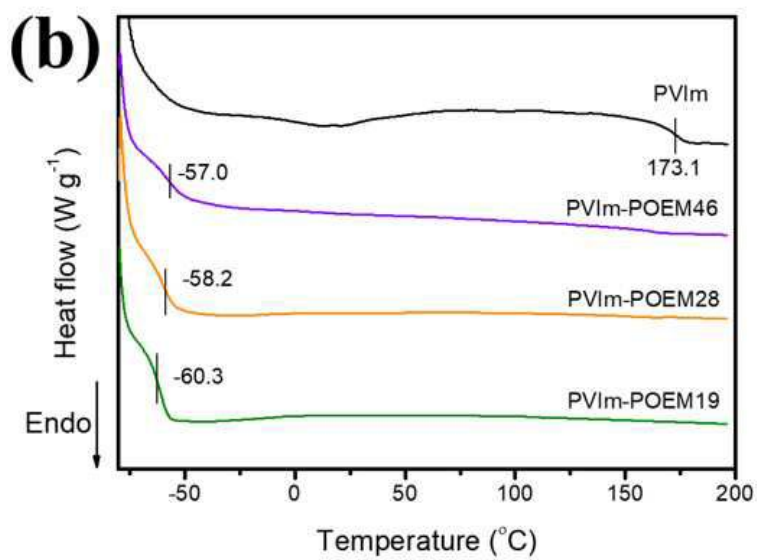
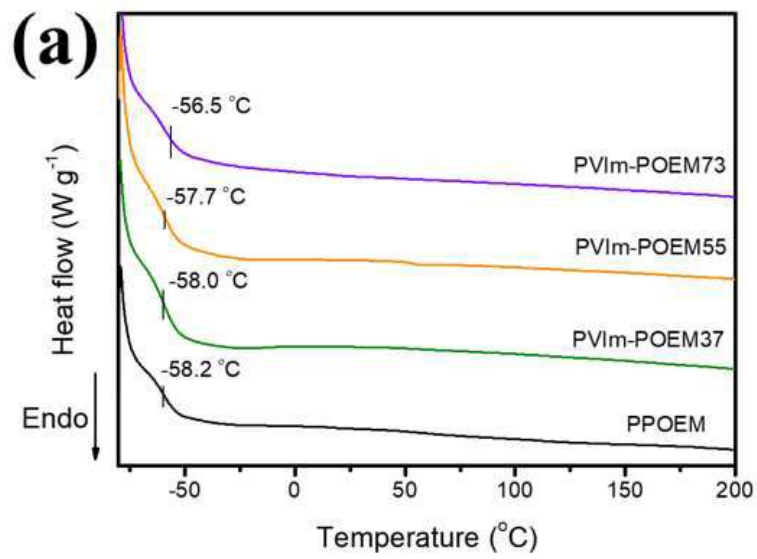
도면2



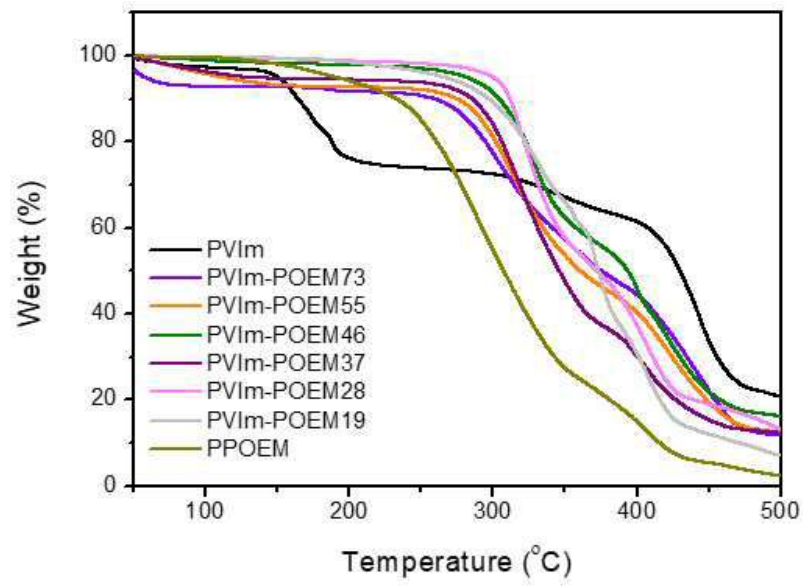
도면3



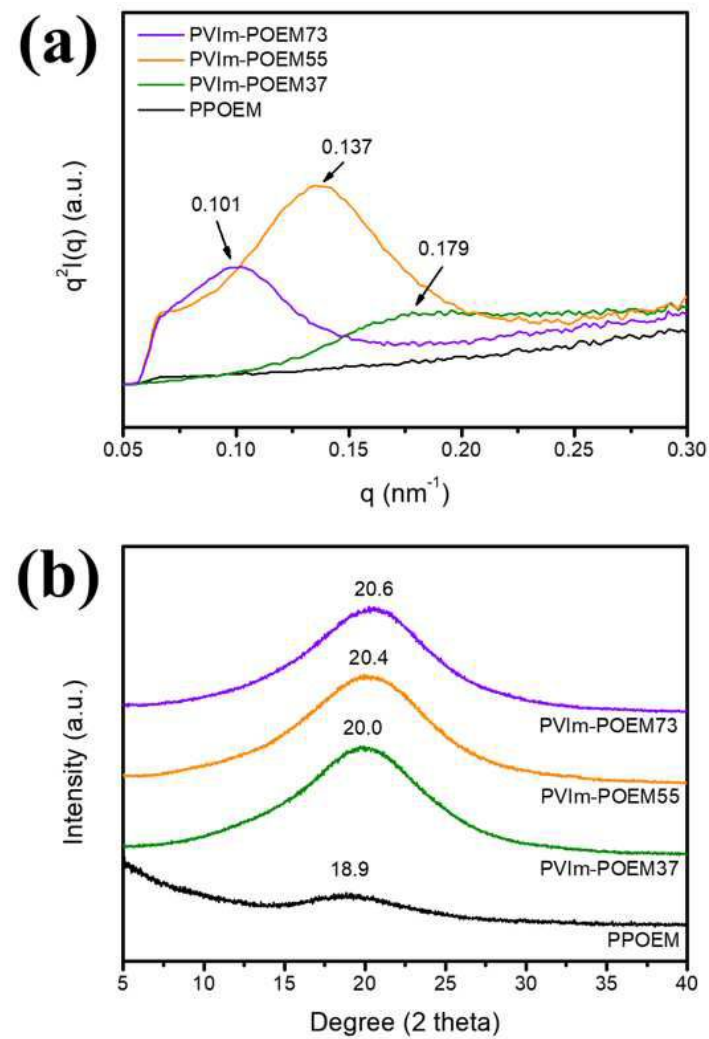
도면4



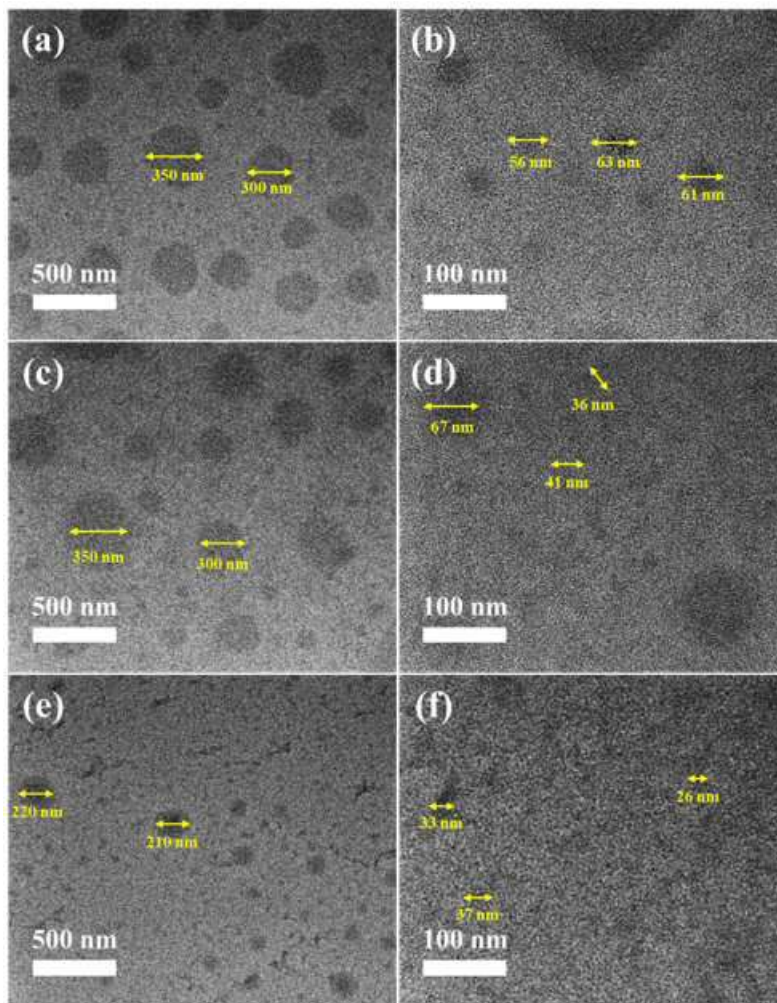
도면5



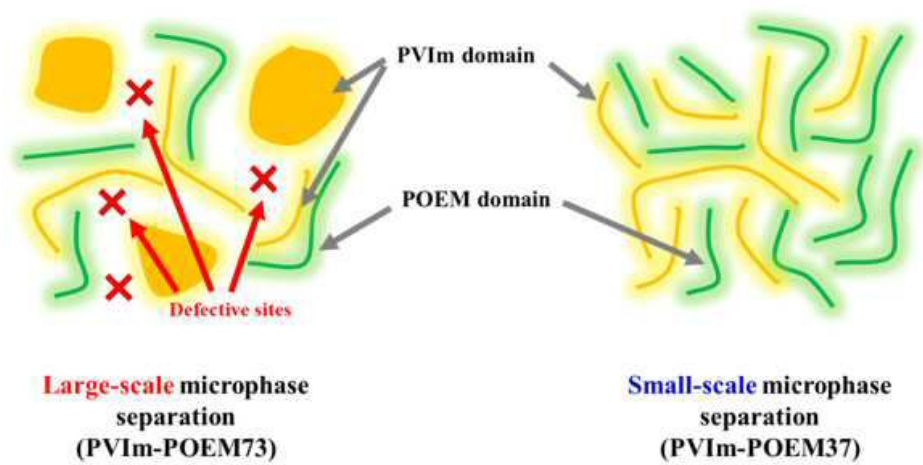
도면6



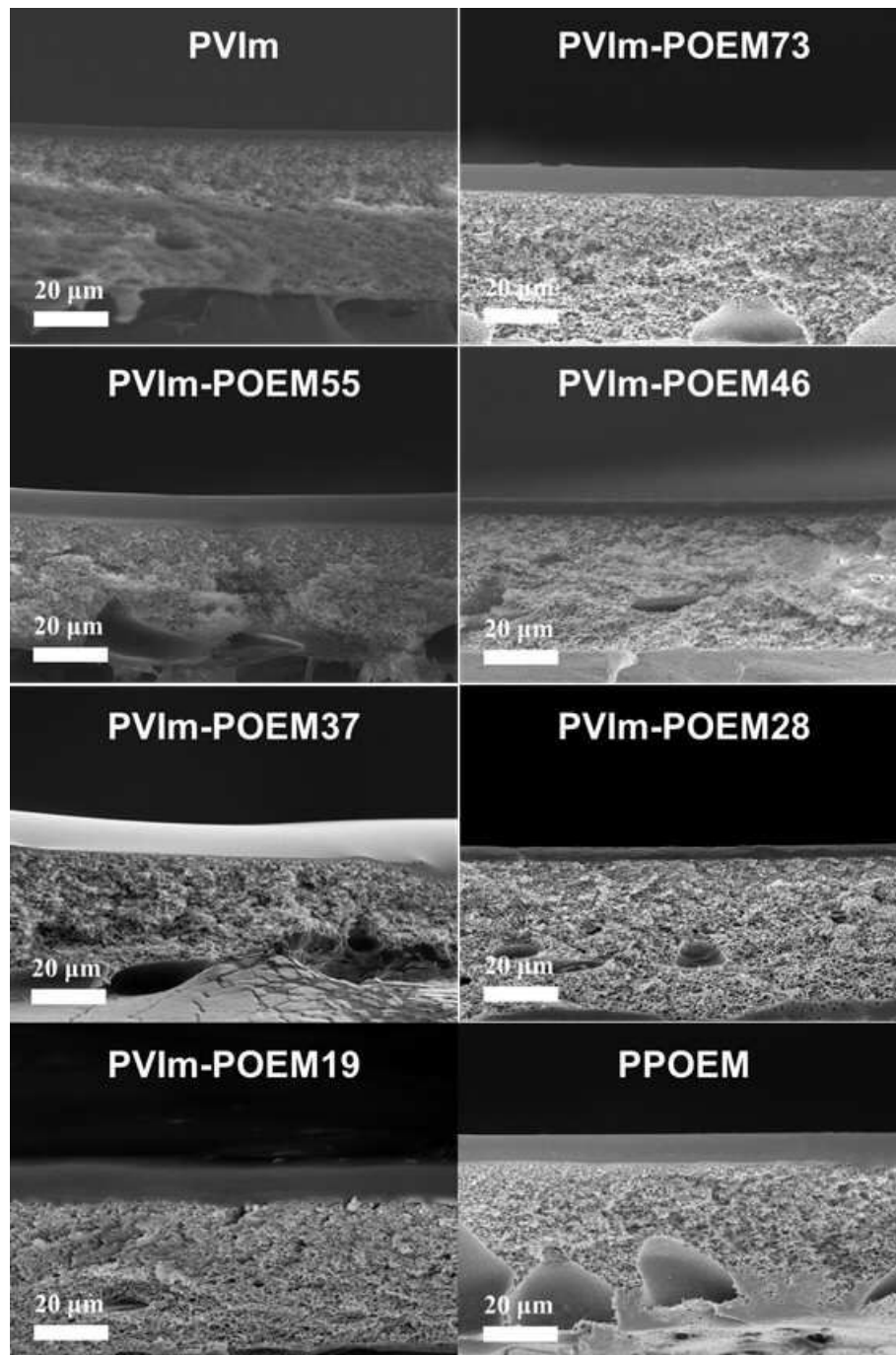
도면7



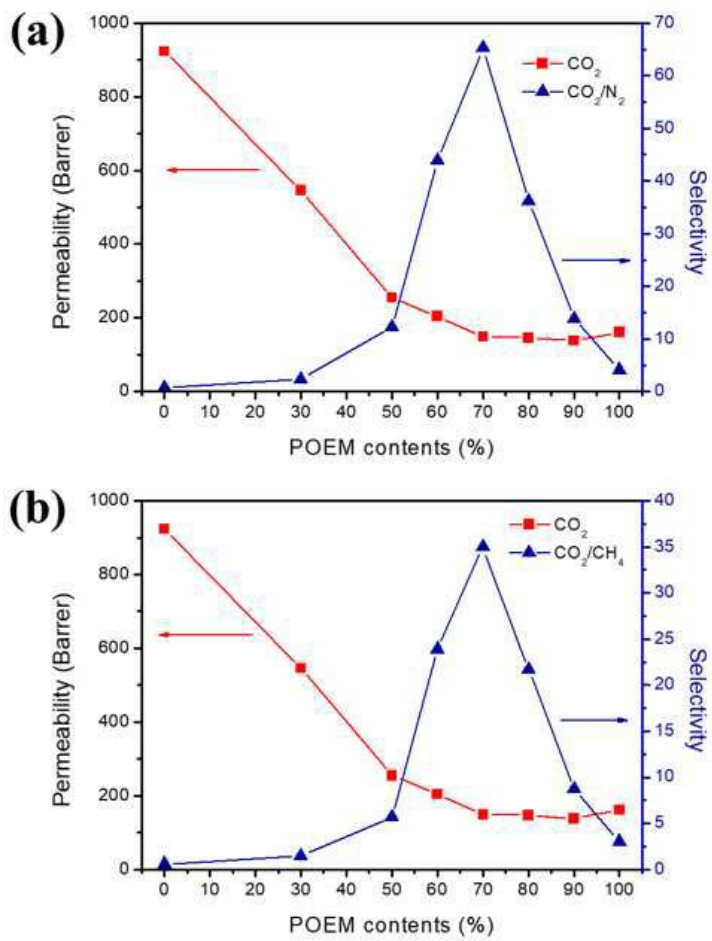
도면8



도면9



도면10



도면11

