



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월09일

(11) 등록번호 10-2225357

(24) 등록일자 2021년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/12 (2013.01)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0052705

(22) 출원일자 2019년05월07일

심사청구일자 2019년05월07일

(65) 공개번호 10-2020-0128770

(43) 공개일자 2020년11월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160093958 A*

KR1020170005901 A*

KR1020180115494 A*

Na Un Kim et al. "High-Performance Self-Cross-Linked PGP-POEM Comb Copolymer Membranes for CO₂ Capture". Macromolecules. Vol.50, pp. 8938-8947 (2017.11.10.) 1부.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김종학

서울특별시 양천구 목동로 212, 717동 906호(목동, 목동신시가지아파트7단지)

김나운

서울특별시 동작구 사당로8길 71, 201호(사당동, 그린홈)

(74) 대리인

특허법인충현

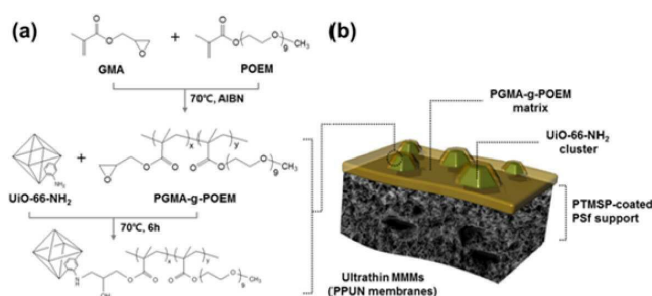
전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 혼합 매질 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 혼합 매질 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 혼합 매질 분리막은 에폭시기를 포함하는 공중합체 고분자 매트릭스와 표면이 아민기로 개질된 충전재의 공유결합을 통한 가교 구조에 의해 계면 특성이 우수하고, 공중합체의 점착성에 의해 계면 결합이 없는 100 nm 이하 두께를 갖는 얇은 선택층을 형성할 수 있으며, 우수한 기체 분리 특성을 갖는다. 또한 본 발명의 혼합 매질 분리막의 제조방법은 매우 간단하고 재현성이 높으며 스케일업이 가능한 합성법인 자유 라디칼 중합법으로 공중합체를 합성하며, 기존에 보고된 혼합 매질 분리막과는 달리 다공성 지지체 상에 바 코팅 공정을 통해 간단하게 선택층을 코팅할 수 있다는 장점이 있다.

대표도

(52) CPC특허분류

B01D 67/0093 (2013.01)

B01D 69/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017M1A2A2043448
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	2018.06.15 ~ 2019.04.14

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

에폭시(epoxy)기를 포함하는 단량체 및 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide) 유닛을 포함하는 매크로모노머(macromonomer)를 개시제의 존재 하에 중합하여 점착성 공중합체 용액을 제조하는 단계;

상기 점착성 공중합체 용액에 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체(metal-organic framework)를 혼합하여 코팅 용액을 제조하는 단계; 및

다공성 지지체에 상기 코팅 용액을 코팅하여 선택층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 에폭시기를 포함하는 단량체는 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate)이고,

상기 에틸렌 옥사이드 유닛을 포함하는 매크로모노머는 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate)이고,

상기 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-Azobisisobutyronitrile, AIBN)이고,

상기 점착성 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것이고,

상기 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체는 UiO-66-NH₂이고,

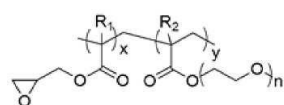
상기 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체(metal-organic framework)는 상기 선택층의 전체 중량 대비 23.1 내지 28.6 중량% 포함하도록 혼합되고,

상기 코팅 용액의 농도는 1.5 내지 1.7 중량%이고,

상기 선택층의 두께는 100 nm 이하이고,

25 °C의 온도 및 1 바(bar)의 압력 조건에서 측정된 이산화탄소 단일 기체 투과도가 1300 GPU 이상이고, 이산화탄소 단일 기체 투과도 값을 질소 단일 기체 투과도 값으로 나눈 CO₂/N₂ 선택도가 30 이상인 것인 혼합 매질 분리막의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, n은 5 내지 15의 정수이다.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 혼합 매질 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 멤브레인 공정은 저에너지, 저비용, 친환경성 등의 다양한 장점으로 인해 기체 분리 분야에서 주목 받아왔다. 그러나 기존의 고분자 멤브레인은 투과도와 선택도 사이의 상충 관계로 인해 분리 성능 향상에 한계가 있으며, 지난 수십 년 동안 이러한 한계를 뛰어넘는 성능을 가진 멤브레인을 개발하기 위한 연구가 진행되어왔다

[0004] 혼합 매질 분리막 (Mixed-matrix membrane, MMM)은 우수한 성능, 높은 가공성 및 저렴한 비용으로 인해 기존 고분자 막의 대안으로 개발되었다. MMM은 고분자 매질에 무기 나노 입자가 분산된 형태이며, 제올라이트, 다공성 실리카, 탄소 나노 튜브, 그래핀 옥사이드 및 금속-유기 골격체 (Metal-organic frameworks, MOFs) 등의 다양한 무기 물질이 MMM의 무기 충전재(filler)로 사용되었다. MOF는 높은 결정도를 가지는 다공성 물질로서, 비표면적이 크고 기공 크기와 구조, 화학적 특성 등이 쉽게 조절이 가능하며, 이산화탄소 친화도가 높아 기체 분리막의 소재로 각광받고 있다.

[0005] 그러나 MMM은 종종 무기 입자와 고분자 매트릭스 사이의 계면 결함으로 인한 성능 저하를 나타내었다. 고분자 매트릭스와 MOF 나노 입자 사이의 상호 작용을 향상시킴으로써 이러한 계면의 결함을 줄이기 위해 다양한 방법이 개발되어왔다. 이는 MOF 입자 표면을 개질하거나, 분자량이 낮은 첨가제를 도입하거나, MOF와 고분자 사이에 공유 결함을 형성하는 방법 등이다.

[0006] MMM은 다공성 지지체 상에 얇게 코팅된 형태인 복합막(composite membrane)으로의 제조가 어렵다는 또 다른 문제점을 가진다. 멤브레인이 실제 공정에 적용되기 위해서는 높은 투과도와 충분한 기계적 강도를 가진 복합막 형태로 제조 되어야 한다. 그러나, 얇은 두께의 선택층을 가진 복합막에서는 고분자와 충전재 사이 계면 결함이 더욱 심해지기 때문에 MMM의 두께를 100 nm 이하로 줄이는 것은 매우 난제이다. 따라서 우수한 분리 특성 및 계면 특성을 갖는 고분자 소재의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1576052호

발명의 내용

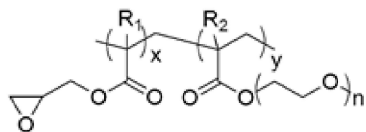
해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 충전제와 고분자 매트릭스 간의 계면 특성이 향상되고, 100 nm 이하 두께의 선택층을 포함하여 기체 분리 특성이 우수한 혼합 매질 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 코팅된 선택층;을 포함하고, 상기 선택층은 하기 화학식 1로 표시되는 점착성 고분자 매트릭스; 및 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체(metal-organic framework) 또는 표면이 아민기로 개질된 다공성 무기물이 응집된 0.5 내지 5 μm 크기의 클러스터(cluster);를 포함하며, 상기 아민기 및 상기 공중합체의 에폭시(epoxy)기가 공유 결합을 형성한 혼합 매질 분리막을 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, x 및 y 는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, n 은 5 내지 15의 정수이다.

[0015] 본 발명의 다른 측면은 에폭시(epoxy)기를 포함하는 단량체 및 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide) 유닛을 포함하는 매크로모노머(macromonomer)를 개시제의 존재 하에 중합하여 점착성 공중합체 용액을 제조하는 단계; 상기 점착성 공중합체 용액에 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체(metal-organic framework) 또는 표면이 아민기로 개질된 다공성 무기물을 혼합하여 코팅 용액을 제조하는 단계; 및 다공성 지지체에 상기 코팅 용액을 코팅하여 선택층을 형성하는 단계;를 포함하는 혼합 매질 분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 혼합 매질 분리막은 에폭시기를 포함하는 공중합체 고분자 매트릭스와 표면이 아민기로 개질된 충전제의 공유결합을 통한 가교 구조에 의해 계면 특성이 우수하고, 공중합체의 점착성에 의해 계면 결합이 없는 100 nm 이하 두께를 갖는 얇은 선택층을 형성할 수 있으며, 우수한 기체 분리 특성을 갖는다. 또한 본 발명의 혼합 매질 분리막의 제조방법은 매우 간단하고 재현성이 높으며 스케일업이 가능한 합성법인 자유 라디칼 중합법으로 공중합체를 합성하며, 기존에 보고된 혼합 매질 분리막과는 달리 다공성 지지체 상에 바 코팅 공정을 통해 간단하게 선택층을 코팅할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 PGMA-g-POEM 공중합체의 합성 매키니즘이며, 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합막으로 제조된 혼합 매질 분리막의 구조이다.

도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 공중합체의 사진이며, 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 입자의 SEM 분석 결과이며, 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 입자의 TEM 분석 결과이다. 도 3c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 입자의 N_2 흡착-탈착 등온선이며, 도 3d는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 입자의 기공 크기 분포도이다.

도 4a 및 b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PGMA-g-POEM 공중합체가 결합된 MOF 나노 입자의 TEM 분석 결과이고, 도 4c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 나노 입자의 TEM 이미지이다. 도 4d는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 나노입자 및 PPUN 멤브레인의 XPS N 1s 스펙트럼이다.

도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 혼합 매질 분리막의 TGA 분석 결과이다. 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 혼합 매질 분리막의 DSC 분석 결과이다. 도 5c는 비교예 PPU-9.1 혼합 매질 분리막의 DSC

분석 결과이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 혼합 매질 분리막의 단면을 분석한 SEM 이미지이다. 도 6a는 PPUN-0, 6b는 PPUN-9.1, 6c는 PPUN-16.7, 6d는 PPUN-23.1, 6e는 PPUN-28.6, 6f는 PPUN-33.3의 단면을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 혼합 매질 분리막의 표면을 분석한 SEM 이미지이다. 도 7a는 PPUN-0, 7b는 PPUN-9.1, 7c는 PPUN-16.7, 7d는 PPUN-23.1, 7e는 PPUN-28.6, 7f는 PPUN-33.3의 표면을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 혼합 매질 분리막 표면의 고배율 SEM 이미지이다. 도 8a 및 8b는 PPUN-28.6, 도 8c 및 8d는 PPUN-33.3 혼합 매질 분리막의 고배율 SEM 이미지이다.

도 9a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 혼합 매질 분리막의 25 °C, 1 bar에서 측정된 순수 기체 투과도이고, 도 9b는 CO₂/N₂선택도이다.

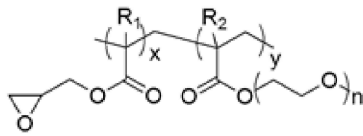
도 10a 및 10b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 감소된 선택층의 두께를 갖는 혼합 매질 분리막의 단면 SEM 이미지이다. 도 10c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 혼합 매질 분리막과 문헌에 보고된 다른 박막 혼합 매질 분리막에 대한 CO₂ 투과도 대 CO₂/N₂ 선택도의 플롯을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0022] 본 발명의 일 측면은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 코팅된 선택층;을 포함하고, 상기 선택층은 하기 화학식 1로 표시되는 점착성 고분자 매트릭스; 및 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체(metal-organic framework) 또는 표면이 아민기로 개질된 다공성 무기물이 응집된 0.5 내지 5 μm 크기의 클러스터(cluster);를 포함하며, 상기 아민기 및 상기 공중합체의 에폭시(epoxy)기가 공유 결합을 형성한 혼합 매질 분리막을 제공한다.

[0023] [화학식 1]



[0024]

[0025] 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, n은 5 내지 15의 정수이다.

[0026] 혼합 매질 분리막은 고분자 매질과 충전제 사이의 낮은 상호성으로 인하여 계면 결합이 발생한다는 문제를 갖는다. 이러한 계면 결합은 혼합 매질 분리막의 선택성을 현저히 감소시킴으로써 분리 성능에 막대한 영향을 미친다. 본 발명에서는 이 문제를 해결하기 위해 고분자 매질과 충전제 사이에 공유 결합 형성을 통한 가교 구조를 설계하였다. 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체 또는 표면이 아민기로 개질된 다공성 무기물을 에폭시기를 포함하는 공중합체와 혼합하여 에폭사이드-아민 반응에 의해 공유 결합이 형성됨으로써, 비선택적인 계면 공극의 형성을 방지할 수 있어, 우수한 계면 특성을 갖는 혼합 매질 분리막을 제조할 수 있었다. 게다가 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체 또는 표면이 아민기로 개질된 다공성 무기물의 표면에 존재하는 아민기는 이산화탄소에 대한 친화도가 높기 때문에, 이산화탄소 투과도 및 선택도를 증가시키는 역할을 수행한다.

[0027] 혼합 매질 분리막의 또 다른 문제는 다공성 지지체 상에 선택층이 얇게 코팅된 형태의 복합막으로 제조하는 것이 어렵다는 것이다. 실제 공정에 적용되기 위해서는 높은 투과도와 충분한 기계적 강도를 갖는 복합막 형태로 제조되는 것이 필수적인데, 높은 투과도를 달성하기 위해선 선택층의 두께를 얇게 코팅해야한다. 그러나 얇은 두께의 선택층을 갖는 복합막에서는 고분자 매질과 충전제 간의 계면 결합이 더욱 심해지기 때문에 두께를 100 nm 이하로 줄이지 못하는 실정이었다. 본 발명은 점착성 공중합체를 이용하여 문제를 해결하였다. 공중합체의 우수한 점착성으로 다공성 지지체와 충전제 입자 표면을 매우 얇은 두께로 완벽하게 덮을 수 있었다. 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체는 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate)와 폴리(에틸렌글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate)의 공중합체로 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 우수한 점착성을 보인다.

[0028] 또한, 기존의 혼합 매질 분리막은 성능 향상을 위하여 고분자 매트릭스 내에 충전제 입자를 완전히 분산시켰다.

본 발명에서는 혼합 매질 분리막의 투과 성능을 극대화하기 위하여 의도적으로 충전제 입자들이 응집된 클러스터 형태로 존재하도록 하였다. 일반적으로 혼합 매질 분리막에서 충전제의 응집은 계면 결함을 유발하여 혼합 매질 분리막의 선택도를 감소시킨다. 그러나 본 발명의 혼합 매질 분리막은 우수한 점착성을 갖는 고분자 매트릭스에 의해 충전제가 0.5 내지 5 μm 크기의 응집된 클러스터 형태로 존재함에도 불구하고 계면에 결함이 관찰되지 않았으며, 클러스터에 의해 형성된 평행하고 견고한 통로를 통하여 기체 투과도가 극대화되었다.

[0029] 상기 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체는 UiO-66-NH₂, MIL-125-NH₂, MIL-101-NH₂, UiO-67-NH₂ 및 ZIF-8-NH₂ 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고, 상기 다공성 무기물은 SiO₂, TiO₂, CNT(carbon nanotube) 및 제올라이트(zeolite) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 UiO-66-NH₂는 기공 크기가 크고 열 안정성과 내화확성이 뛰어나다는 점에서 바람직하다.

[0030] 상기 선택층은 상기 클러스터를 선택층의 전체 중량 대비 15 내지 30 중량% 포함할 수 있으며, 바람직하게는 25 내지 30 중량% 포함할 수 있다. 상기 클러스터를 15 중량% 미만 포함할 경우, 연속적인 투과 채널이 충분히 형성되지 못하여 기체 투과도가 감소할 수 있으며, 30 중량%를 초과할 경우, 과량의 클러스터가 선택층 내부가 아닌 표면에 응집되어 기체 수송 채널 역할을 할 수 없을 수 있어 바람직하지 못하다. 상기 클러스터가 25 내지 30 중량% 포함될 경우, 이산화탄소 투과도 및 선택도가 극대화된다는 점에서 바람직하다.

[0031] 상기 선택층의 두께는 100 nm 이하이고, 25 °C의 온도 및 1 바(bar)의 압력 조건에서 측정된 이산화탄소 단일 기체 투과도가 1300 GPU 이상이고, 이산화탄소 단일 기체 투과도 값을 질소 단일 기체 투과도 값으로 나눈 CO₂/N₂ 선택도가 30 이상일 수 있다. 100 nm 이하의 선택층 두께를 가짐에도 불구하고 구조적 결함을 보이지 않았으며, 얇은 선택층 두께에 의해 1300 GPU 이상의 이산화탄소 단일 기체 투과도를 보임과 동시에 이산화탄소/질소 선택도가 30 이상의 값을 가져 매우 우수한 이산화탄소 분리 성능을 보였다. 이는 연소 후 공정에 요구되는 최소 성능인 이산화탄소 투과도 1000 GPU 이상, 이산화탄소/질소 선택도 20 이상의 분리 성능을 월등히 뛰어넘는 우수한 분리 성능에 해당한다.

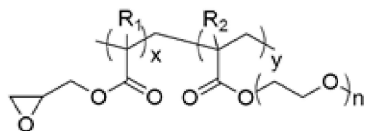
[0033] 본 발명의 다른 측면은 에폭시(epoxy)기를 포함하는 단량체 및 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide) 유닛을 포함하는 매크로모노머(macromonomer)를 개시제의 존재 하에 중합하여 점착성 공중합체를 용액을 제조하는 단계; 상기 점착성 공중합체 용액에 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체(metal-organic framework) 또는 표면이 아민기로 개질된 다공성 무기물을 혼합하여 코팅 용액을 제조하는 단계; 및 다공성 지지체에 상기 코팅 용액을 코팅하여 선택층을 형성하는 단계;를 포함하는 혼합 매질 분리막의 제조방법을 제공한다. 상기 혼합 매질 분리막은 매우 간단하고 재현성이 높으며 스케일업(scale-up)이 가능한 합성법인 자유 라디칼 중합법으로 합성할 수 있다. 또한 기존에 보고된 혼합 매질 분리막과는 달리 다공성 지지체 상에 바 코팅 공정을 통해 간단하게 선택층을 코팅할 수 있다는 장점이 있다.

[0034] 상기 에폭시기를 포함하는 단량체는 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate), 알릴 글리시딜 에테르(Allyl glycidyl ether), 1,2-에폭시-5-헥센(1,2-epoxy-5-hexene), 3,4-에폭시-1-부텐(3,4-Epoxy-1-butene) 및 1,2-에폭시-9-데센(1,2-Epoxy-9-decene) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고, 상기 에틸렌 옥사이드 유닛을 포함하는 매크로모노머는 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), 폴리(에틸렌 글리콜) 베헨일 에테르 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) behenyl ether methacrylate), mPEG6-아크릴레이트(mPEG6-Acrylate), mPEG5-아크릴레이트(mPEG5-Acrylate) 및 mPEG7-아크릴레이트(mPEG7-Acrylate) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이 혼합물이고, 상기 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN), 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate)), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile) 및 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0035] 상기 에폭시기를 포함하는 단량체는 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate)이고, 상기 에틸렌 옥사이드 유닛을 포함하는 매크로모노머는 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate)인 것이 합성되는 공중합체가 우수한 점착성을 가질 수 있으며, 일반적인 유기 용매에 대한 용해도가 높다는 점에서 바람직하다. 상기 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴인 것이 상온에서 분해가 일어나지 않으면서 너무 높지 않은 60 내지 80 °C의 분해 온도를 가진다는 점에서 바람직하다.

[0036] 상기 점착성 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, x 및 y 는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, n 은 5 내지 15의 정수이다.

[0040] 상기 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체는 UiO-66-NH₂, MIL-125-NH₂, MIL-101-NH₂, UiO-67-NH₂ 및 ZIF-8-NH₂ 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고, 상기 다공성 무기물은 SiO₂, TiO₂, CNT(carbon nanotube) 및 제올라이트(zeolite) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 UiO-66-NH₂는 기공 크기가 크고 열 안정성과 내화학성이 뛰어나다는 점에서 바람직하다.

[0041] 상기 표면이 아민기로 개질된 금속-유기 골격체(metal-organic framework) 또는 표면이 아민기로 개질된 다공성 무기물은, 상기 선택층의 전체 중량 대비 15 내지 30 중량% 포함하도록 혼합될 수 있다.

[0042] 상기 코팅 용액의 농도는 1.5 내지 2.0 중량%인 것이 바람직하다. 상기 코팅 용액의 농도를 조절함으로써 인하여, 상기 선택층의 두께를 조절할 수 있다. 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 코팅 용액의 농도가 상기 범위에서 조절되는 경우, 100 nm 이하의 선택층을 갖는 혼합 매질 분리막을 제조할 수 있으며, 가장 높은 이산화탄소 투과도와 선택도를 갖는다는 점에서 바람직하다.

[0044] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0046] **실시예. PPUN-X 멤브레인의 제조**

[0047] PGMA-g-POEM 공중합체의 제조

[0048] PGMA-g-POEM 가지형 공중합체는 다음과 같은 자유 라디칼 중합법으로 합성되었다. 먼저, 1 g의 GMA 및 5 g의 POEM을 24 mL의 에틸 아세테이트에 용해한 후, 개시제인 2,2'-아조비스소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.01 g을 첨가하고 교반하였다. 30분 동안 N₂ 퍼징 한 후, 용액을 교반하면서 70 °C의 오일 배스에서 24시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후, 미반응된 물질을 제거하기 위해 반응이 종료된 용액을 과량의 노말-헥세인(n-hexane)에 강한 교반과 함께 흘려주어 중합된 고분자가 침전되도록 하였다. 이 과정을 세 번 이상 반복하여 잔류된 미반응 물질이 완전히 제거되도록 하였다. 합성된 가지형 공중합체를 50 °C의 오븐에서 건조시키고 진공 오븐에서 추가로 건조시켜 잔류 용매를 제거 하였다. 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 PGMA-g-POEM 공중합체의 합성 메커니즘이다.

[0050] UiO-66-NH₂의 합성

[0051] 먼저 ZrCl₄ 0.54 mmol(125mg)을 DMF 5 mL에 녹인 후, 1 mL의 HCl을 첨가하였다. 용액이 완전히 투명해질 때까지 20 분간 소니케이션 처리했다. 이어서, 2-아미노 테레프탈산 0.75 mmol(134 mg)을 DMF 10 mL에 용해시키고 20분 동안 소니케이션 처리하였다. 두 용액을 혼합하고, 20 분 동안 소니케이션하여 완전히 균일한 용액을 얻었다. 이 용액이 담긴 바이알을 80 °C의 오일 배스에서 12 시간 이상 가열하였다. 생성된 고체를 DMF 및 메탄올로 각각 2회씩 씻고, 원심분리를 통해 MOF 입자를 수집하였다. 실온에서 수 시간 동안 건조하여 용매를 제거한 후, 150 °C의 진공오븐에서 3 시간 동안 가열함으로써 활성화(activation)하였다. UiO-66는 2-아미노 테레프탈산 대신 테레프탈산 123 mg을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하였다.

[0053] 혼합 매질 분리막의 제조

[0054] PGMA-g-POEM/UiO-66-NH₂ 혼합 매질 분리막은 다음과 같은 방법을 통해 제조되었다. 먼저, 시클로헥산에 1.5 중량%로 용해된 폴리(1-트라이메틸실릴-1-프로파인(poly(1-trimethylsilyl-1-propyne, PTMSP) 용액을 RK 코터를 사용하여 폴리 실론 다공성 지지체 상에 코팅한 후 실온에서 건조하였다. PGMA-g-POEM 공중합체를 7:3 비율의 에탄올-물 혼합 용매에 10 중량 %로 용해하여 고분자 용액을 제조 하였다. 서로 다른 함량(0, 9.1, 16.7, 23.1,

28.6 및 33.3 중량%)의 UiO-66-NH₂ 나노 입자를 2 일 동안 교반하면서 에탄올에 먼저 분산시킨 후, PGMA-g-POEM 용액을 첨가하여 1일 동안 교반하였다. 제조된 용액을 RK 코터를 사용하여 PTMSP가 코팅된 폴리 설편 지지체에 코팅하였다. PTMSP 거터층은 코팅 용액이 다공성 지지체의 기공 내로 침투하는 것을 방지함으로써 선택층이 균일하고 매우 얇은 두께로 코팅될 수 있도록 하였다. 제조된 멤브레인을 실온에서 건조시킨 다음, 70 °C에서 6 시간 동안 추가로 건조시켰다. 제조된 MMM은 PPUN-X로 표시하였으며, 여기서 X는 MOF 입자의 중량%를 나타낸다. 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합막으로 제조된 혼합 매질 분리막의 구조를 나타내었다.

[0056] **비교예. PPU 멤브레인의 제조**

[0057] 상기 실시예와 동일하게 실시하되, UiO-66-NH₂ 대신 UiO-66을 충전재로 사용하여 PPU 멤브레인을 제조하였다. 상기 UiO-66은 상기 실시예의 UiO-66-NH₂의 합성과 동일한 방법으로 실시하되, 2-아미노테레프탈산 대신 테레프탈산 123 mg을 사용하여 UiO-66을 제조하였다.

[0059] **실험예 1. 푸리에 변환 적외선 분광(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 분석**

[0060] 상기 실시예에서 제조한 PGMA-g-POEM 공중합체의 FT-IR 분석을 진행하였다. 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다. 상기 도 2b로부터 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[0061] 도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 공중합체의 사진이다. 상기 도 2a로부터 확인할 수 있는 바와 같이, 합성된 PGMA-g-POEM 공중합체는 우수한 점착성을 가졌다.

[0063] **실험예 2. MOF 나노입자 분석**

[0064] 상기 실시예에 따라 제조된 UiO-66-NH₂ 나노 입자의 형태를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 분석을 통하여 확인하였다. 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 입자의 SEM 분석 결과이며, 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 입자의 TEM 분석 결과이다. 상기 도 3a 및 3b로부터 확인할 수 있는 바와 같이, UiO-66-NH₂는 약 100 nm 크기의 둥근 모양의 결정을 나타내었다.

[0065] 도 3c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 입자의 N₂ 흡착-탈착 등온선이며, 도 3d는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 입자의 기공 크기 분포도이다. 상기 도 3c로부터 확인할 수 있는 바와 같이, N₂ 흡착-탈착 등온선은 Type-1의 거동을 보였으며, 이를 통해 미세 기공의 존재를 확인하였다. 또한 도 3d의 기공 크기 분포도로부터 UiO-66-NH₂의 기공이 9.5 내지 11.5 Å 크기임을 확인할 수 있었다.

[0067] **실험예 3. MOF 나노입자와 PGMA-g-POEM 사이 가교 반응 분석**

[0068] 도 1a에 제시된 바와 같이, UiO-66-NH₂ 나노 입자와 PGMA-g-POEM 매트릭스 사이의 가교 반응은 멤브레인 제조 과정에서 일어난다. 두 개의 상 사이의 반응을 확인하기 위해, PGMA-g-POEM 공중합체가 표면에 결합된 UiO-66-NH₂ 나노 입자를 제조하여 BET, 기공 크기 분포 및 TEM 분석을 실시하였다. 도 4a 및 b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PGMA-g-POEM 공중합체가 결합된 MOF 나노 입자의 TEM 분석 결과이고, 도 4c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 나노 입자의 TEM 이미지이다. 상기 도 4a 내지 4c에서 확인할 수 있는 바와 같이, PPGMA-g-POEM 가지형 공중합체가 MOF 나노 입자 주위에 형성되어 있는 것을 볼 수 있으며, 이를 통해 이들 사이의 반응을 간접적으로 확인할 수 있다.

[0069] 도 4d는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MOF 나노입자 및 PPUN 멤브레인의 XPS N 1s 스펙트럼이다. 상기 도 4d에서 확인할 수 있는 바와 같이, 공중합체가 결합된 UiO-66-NH₂ 나노 입자의 기공 크기 분포는 원래의 UiO-66-NH₂ 입자에 비해 약간 더 낮은 값으로 이동하였고, 이는 입자 표면에 결합된 공중합체에 의해 기공이 부분적으로 막히기 때문이다. XPS 분석으로부터 PGMA-g-POEM 고분자와 UiO-66-NH₂ 나노 입자 사이의 공유 결합 형성을 직접적으로 확인했다. UiO-66-NH₂는 N 1s 스펙트럼에서 399.0 eV의 결합 에너지를 갖는 피크를 나타내었는데, 이는 MOF 리간드에 존재하는 아민기에 기인한다. 에폭시 그룹과의 공유 결합이 UiO-66-NH₂의 N 원자의 결합 에너지를 감소시킴에 따라, PPUN 멤브레인의 스펙트럼에서 398.6 eV로 약간 이동하였다. 고분자 매트릭스와 MOF 나노 입자 사이의 반응에 의한 공유 결합의 형성은 계면 상호성을 향상시키고 비선택적 결합의 형성을 억제함으로써 우

수한 기체 분리 성능을 제공할 수 있도록 한다.

[0071] **실험예 4. 혼합 매질 분리막 분석**

[0072] 상기 실시예의 혼합 매질 분리막의 열적 안정성을 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)를 통하여 분석하였다. 도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 혼합 매질 분리막의 TGA 분석 결과이다.

[0073] 상기 도 5a로부터 확인할 수 있는 바와 같이, MMM은 고분자와 MOF 나노 입자의 분해로 인해 300 °C 부근에서 급격한 중량 손실을 보였다. UiO-66-NH₂입자의 도입에 따라 MMM의 열분해 온도가 약간 증가하였다. 이는 MOF 입자와 고분자 매트릭스 사이의 공유 결합에 의해 고분자 사슬의 이동성이 감소하였기 때문이다.

[0074] 또한, 시차주사열계량법(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 분석을 통해 고분자 매트릭스의 유리 전이 온도(T_g)에 대한 UiO-66-NH₂ 함량의 영향을 조사하였다. 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 혼합 매질 분리막의 DSC 분석 결과이다. 상기 도 5b에서 확인할 수 있는 바와 같이, UiO-66-NH₂나노 입자의 도입은 PGMA-g-POEM 공중 합체의 T_g를 현저하게 증가시켰다. 이는 고분자와 MOF 입자 사이의 공유 결합 형성에 의해 입자의 함량이 증가함에 따라 고분자 사슬의 강직성이 증가하였기 때문이다. 그러나 28.6 중량% 이상의 나노 입자가 첨가 되었을 때 T_g는 다시 약간 감소하였는데, 이것은 멤브레인 내에서 MOF 입자가 응집되어 고분자와 나노 입자 사이의 표면 상호 작용을 약화시켰기 때문이다.

[0075] 한편 상기 비교예의 PPUN-9.1 혼합 매질 분리막은 같은 MOF 함량의 실시예 PPUN-9.1과 비교하였을 때, 더욱 낮은 T_g를 보였는데, 이는 UiO-66보다 UiO-66-NH₂와 고분자 사이의 상호작용이 더 강해서 고분자 사슬이 더욱 강직해졌기 때문이다. 따라서 이는 PPUN 멤브레인에서의 나노입자와 고분자 사이의 공유결합 형성을 뒷받침하는 자료가 될 수 있다. 도 5c는 비교예 PPUN-9.1 혼합 매질 분리막의 DSC 분석 결과이다.

[0077] **실험예 5. 혼합 매질 분리막 단면 분석**

[0078] 상기 실시예를 통해 제조된 혼합 매질 분리막의 단면을 SEM을 통해 분석하였다. 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 혼합 매질 분리막의 단면을 분석한 SEM 이미지이다. 도 6a는 PPUN-0, 6b는 PPUN-9.1, 6c는 PPUN-16.7, 6d는 PPUN-23.1, 6e는 PPUN-28.6, 6f는 PPUN-33.3의 단면을 나타낸다.

[0079] 상기 도 6으로부터 확인할 수 있는 바와 같이, MMM의 평균 선택층 두께는 약 400-500 nm였다. 지지체와 선택층 사이 그리고 고분자 매트릭스와 나노 입자 사이에 공극 또는 구조적 결합이 없음을 확인하였다.

[0081] **실험예 6. 혼합 매질 분리막의 표면 분석**

[0082] 상기 실시예로부터 제조된 혼합 매질 분리막의 표면을 SEM을 통해 분석하였다. 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 혼합 매질 분리막의 표면을 분석한 SEM 이미지이다. 도 7a는 PPUN-0, 7b는 PPUN-9.1, 7c는 PPUN-16.7, 7d는 PPUN-23.1, 7e는 PPUN-28.6, 7f는 PPUN-33.3의 표면을 나타낸다.

[0083] 상기 도 7로부터 확인할 수 있는 바와 같이, PPUN-0 막은 균일하고 매끄러운 표면을 나타냈다. 종래의 MMM의 제조는 MMM의 성능을 향상시키기 위해 소니케이션 처리를 통해 고분자 매트릭스 내에 MOF 입자를 완전히 분산시켰다. 그러나 본 발명에서 제시한 MMM에서는 의도적으로 UiO-66-NH₂입자들이 멤브레인 내에서 뭉쳐진 클러스터 형태로 존재하도록 하였다. UiO-66-NH₂의 함량이 증가함에 따라 막의 표면에서 더 많은 MOF 클러스터가 관찰되었으며, 그 크기는 점차적으로 증가했다. 일반적으로 MOF 나노 입자의 응집은 계면 결합을 유발하여 멤브레인의 선택도를 감소시킨다. 그러나 PPUN 멤브레인은 1~3 μm 크기의 많은 UiO-66-NH₂ 클러스터가 고분자 매트릭스에 존재함에도 불구하고 계면에 심각한 결합이 관찰되지 않았다.

[0084] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 혼합 매질 분리막 표면의 고배율 SEM 이미지이다. 도 8a 및 8b는 PPUN-28.6, 도 8c 및 8d는 PPUN-33.3 혼합 매질 분리막의 고배율 SEM 이미지이다.

[0085] 상기 도 8로부터 확인할 수 있는 바와 같이, PGMA-g-POEM 공중합체가 MOF 클러스터의 표면을 완전히 덮었다. 이는 고분자와 UiO-66-NH₂사이의 공유 결합과 고분자 자체의 우수한 점착성으로 인해 두 상 사이의 상호성이 향상되었기 때문이다. 높은 MOF 함량에도 불구하고 MMM은 결합 없이 매우 얇은 두께로 제조되었으며 이러한 구조는 높은 투과성과 선택성을 동시에 제공함으로써 우수한 기체 분리 성능을 나타내도록 하였다.

[0087] **실험예 7. 분리막의 기체 분리 특성 평가**

[0088] 상기 실시예에 따라 제조된 혼합 매질 분리막의 기체 분리 성능을 분석하였다. 도 9a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 혼합 매질 분리막의 25 °C, 1 bar에서 측정된 순수 기체 투과도이고, 도 9b는 CO₂/N₂선택도이다. 또한 그 상세 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0089]

Sample	Permeance (GPU)		Selectivity
	CO ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂
PPUN-0	50.9	1.1	46.3
PPUN-9.1	100.2	2.0	50.1
PPUN-16.7	277.7	8.3	33.5
PPUN-23.1	354.1	10.3	34.4
PPUN-28.6	487.7	15.3	31.9
PPUN-33.3	366.1	15.1	24.2
PPU-28.6	666.0	29.7	22.4

[0090]

상기 도 9로부터 확인할 수 있는 바와 같이, PPUN-0 막은 50.3 GPU의 이산화탄소 투과도를 나타내었고, POEM 사슬에 포함된 다량의 에테르(ether) 작용기로 인해 46.3의 높은 이산화탄소/질소 선택성을 보였다. UiO-66-NH₂ 나노 입자의 도입은 CO₂와 N₂의 투과도를 상당히 증가시켰다. 9.1 중량%의 나노 입자가 도입되었을 때 선택도가 약간 증가하였는데, 이는 DSC 결과에 의해 확인된 바와 같이, 고분자 사슬의 견고화로 인한 것이다. 낮은 나노 입자 함량에서는 연속적인 MOF 투과 채널이 충분히 형성되지 못한다. MOF 함량이 16.7 중량%로 증가함에 따라, 연속적인 MOF 채널, 즉 이중 투과 경로(dual transport pathway)이 형성됨으로써 투과도가 급격히 증가하였다. 이중 수송 메커니즘에 따르면, 기체 분자는 무정형의 고분자 매트릭스를 통하는 것보다 활성화 에너지가 더 낮은 UiO-66-NH₂ 클러스터에 의해 형성된 평행 견고한 경로를 통과하는 것이 바람직하며, 이로써 MMM의 투과도가 현저히 증가한다. UiO-66-NH₂의 입자 내 채널의 크기는 9.5와 11.5 Å로 이산화탄소와 질소 분자의 직경보다 훨씬 크기 때문에, 이 경우 MOF 채널을 통한 확산 메커니즘은 Knudsen 확산에 의해 이루어진다. 따라서 낮은 분자량을 갖는 N₂는 CO₂보다 빠르게 투과하여 CO₂/N₂선택도를 손실한다. 그러나 PPUN 멤브레인은 UiO-66-NH₂의 높은 CO₂ 친화성으로 이를 보완함으로써 28.6 중량%의 높은 나노 입자 함량까지 비교적 높은 선택성을 유지하였다. PPUN-28.6 막은 487.7 GPU의 CO₂투과도와 31.9의 CO₂/N₂선택도를 나타내었다. 이 투과도 값은 PGMA-g-POEM 고분자 멤브레인보다 958% 증가된 수치이다.

[0091]

30 중량% 이상의 높은 MOF 함량에서 CO₂투과도와 CO₂/N₂선택도가 약간 감소하였는데, 이는 과량의 나노 입자가 고분자 매트릭스 내부가 아닌 표면에 응집되어 수송 채널 역할을 할 수 없기 때문이다.

[0092]

한편, 상기 비교예에 의해 제조된 PPU-28.6 혼합 매질 분리막의 경우, 실시예의 PPUN 혼합 매질 분리막에 비하여 이산화탄소 투과도는 높은 값을 가졌으나, 매우 낮은 CO₂/N₂선택도를 보였다.

[0093]

또한, 하기 표 2에는 코팅 용액에 따른 PPUN-28.6 혼합 매질 분리막의 기체 분리 성능 측정 결과를 나타내었다.

표 2

[0094]

Sample	Coating solution	Permeance (GPU)	Selectivity
		CO ₂	N ₂
PPUN-28.6	2.5%	487.7	15.3
	2%	962.1	29.1
	1.7%	1321.6	42.9

[0095]

MMM의 이산화탄소 투과성을 최대화하기 위해 코팅 용액의 농도를 감소시킴으로써 PPUN-28.6 막의 선택층 두께를 조절하였다. 선택층의 두께가 감소함에 따라 CO₂투과도는 상당히 증가하는 반면 CO₂/N₂선택성은 거의 일정하게 유지되었다.

[0096]

도 10a 및 10b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 감소된 선택층의 두께를 갖는 혼합 매질 분리막의 단면

SEM 이미지이다. 도 10a 및 b에서 확인할 수 있는 바와 같이 100 nm 이하의 선택층 두께를 가짐에도 불구하고 MOF 클러스터의 표면은 계면 결함 없이 고분자로 완전히 덮여있었다.

[0097] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PPUN 멤브레인의 기체 분리 성능을 이전에 보고된 다양한 박막 MMM의 성능을 비교하였다. 도 10c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 혼합 매질 분리막과 문헌에 보고된 다른 박막 혼합 매질 분리막에 대한 CO₂ 투과도 대 CO₂/N₂ 선택도의 플롯을 나타낸다.

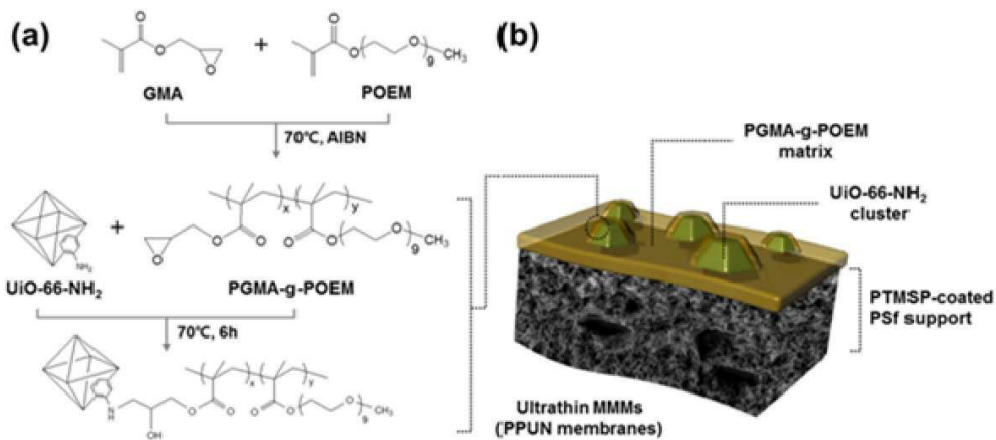
[0098] 상기 도 10c에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PPUN 막의 기체 분리 성능은 다른 박막 MMM의 성능보다 우수함을 하였다. 특히, PPUN-28.6-1.7 % 막은 CO₂투과도 1321.6 GPU, CO₂/N₂선택도 30.8의 매우 우수한 분리 성능을 나타내었다.

[0100] 따라서, 본 발명의 혼합 매질 분리막은 에폭시기를 포함하는 공중합체 고분자 매트릭스와 표면이 아민기로 개질된 충전재의 공유결합을 통한 가교 구조에 의해 계면 특성이 우수하고, 공중합체의 점착성에 의해 계면 결함이 없는 100 nm 이하 두께를 갖는 얇은 선택층을 형성할 수 있으며, 우수한 기체 분리 특성을 갖는다. 또한 본 발명의 혼합 매질 분리막의 제조방법은 매우 간단하고 재현성이 높으며 스케일업이 가능한 합성법인 자유 라디칼 중합법으로 공중합체를 합성하며, 기존에 보고된 혼합 매질 분리막과는 달리 다공성 지지체 상에 바 코팅 공정을 통해 간단하게 선택층을 코팅할 수 있다는 장점이 있다.

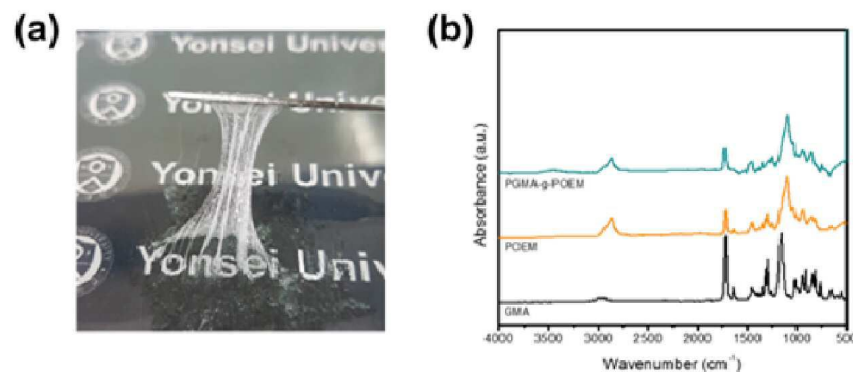
[0102] 진술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

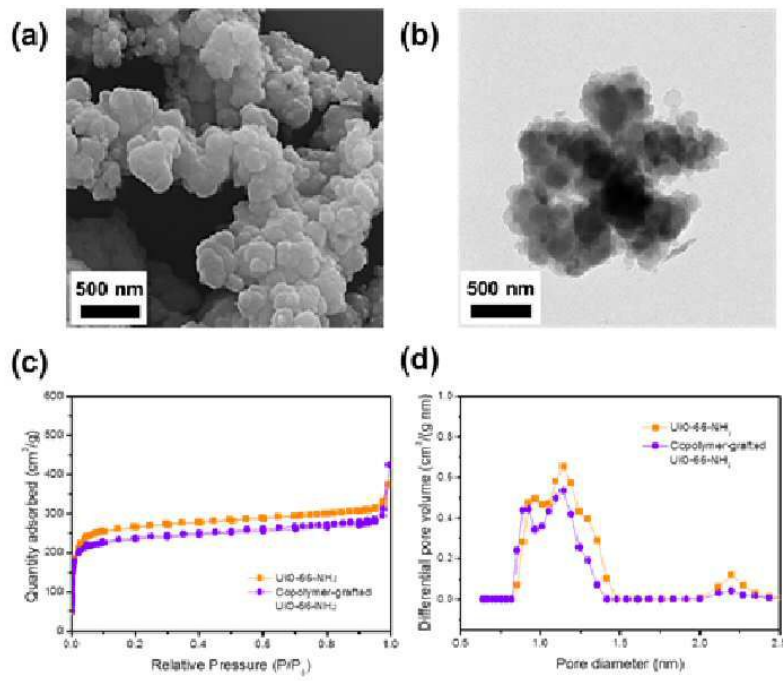
도면1



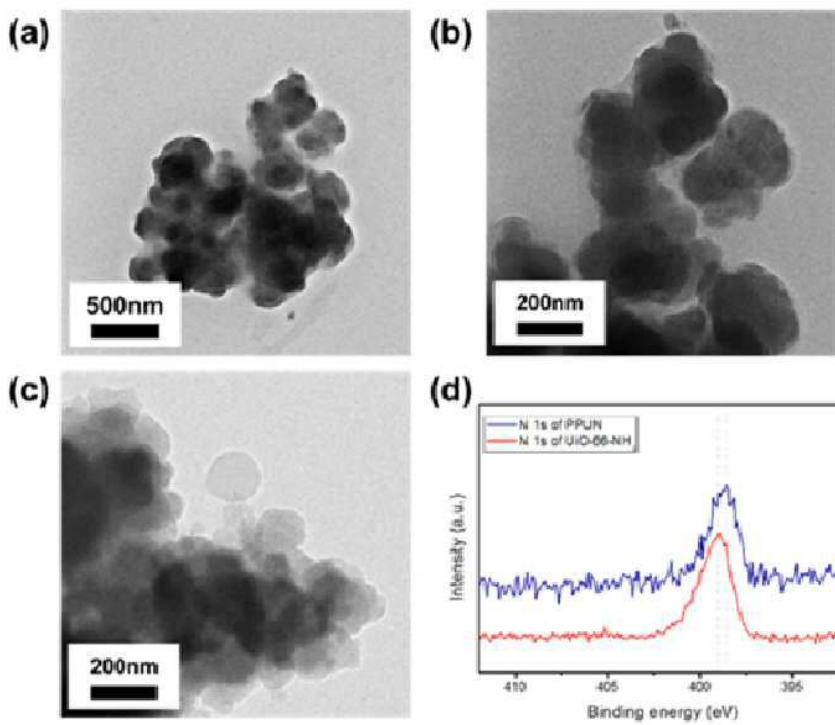
도면2



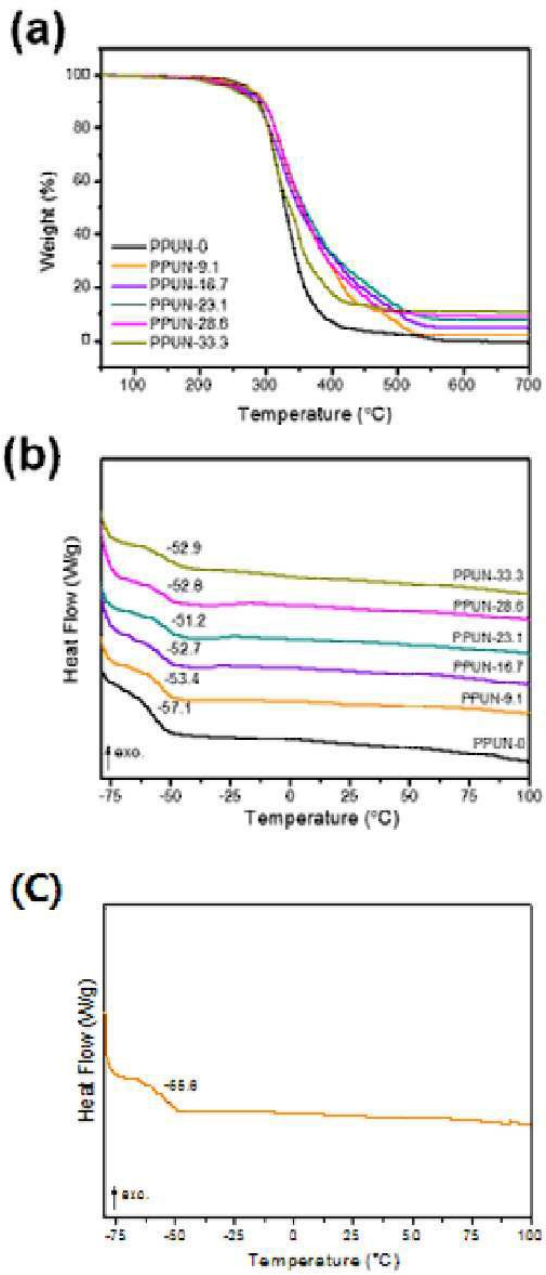
도면3



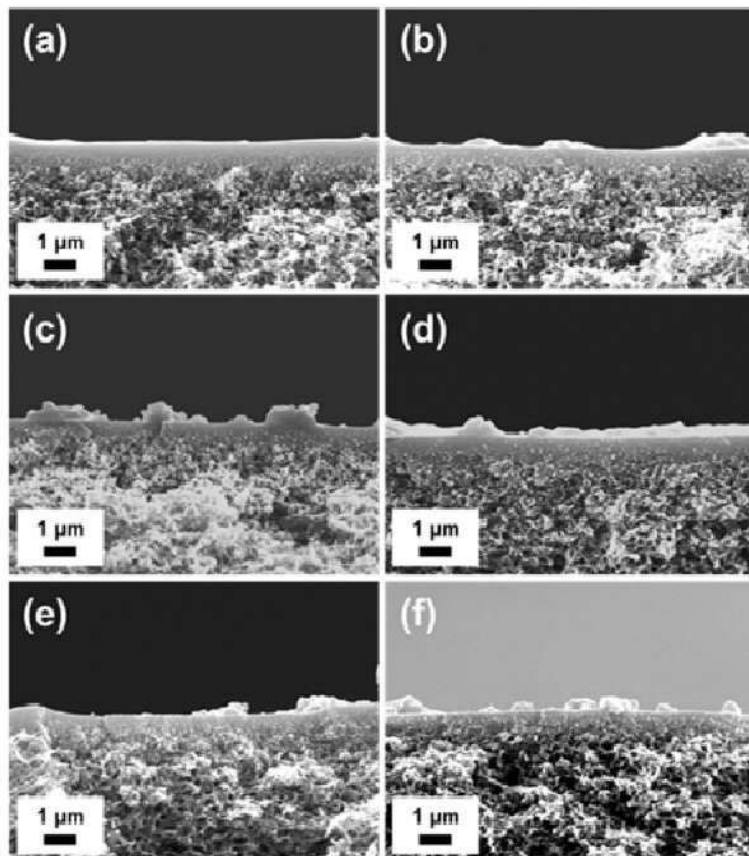
도면4



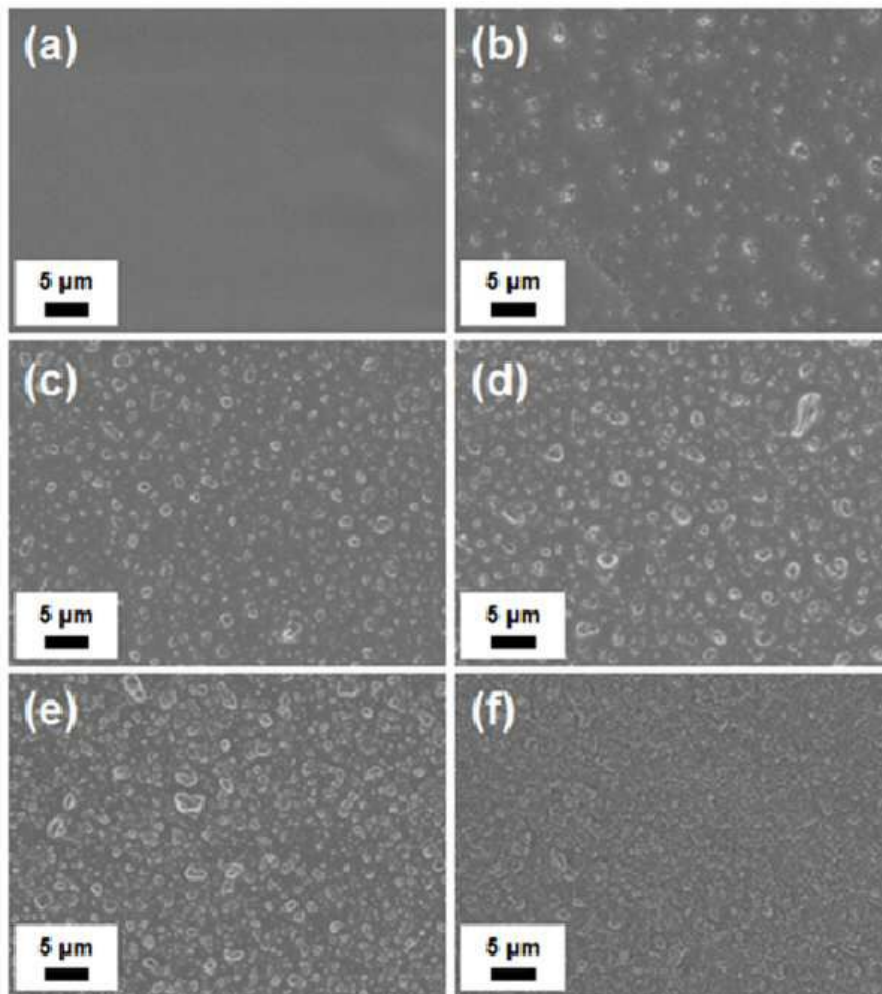
도면5



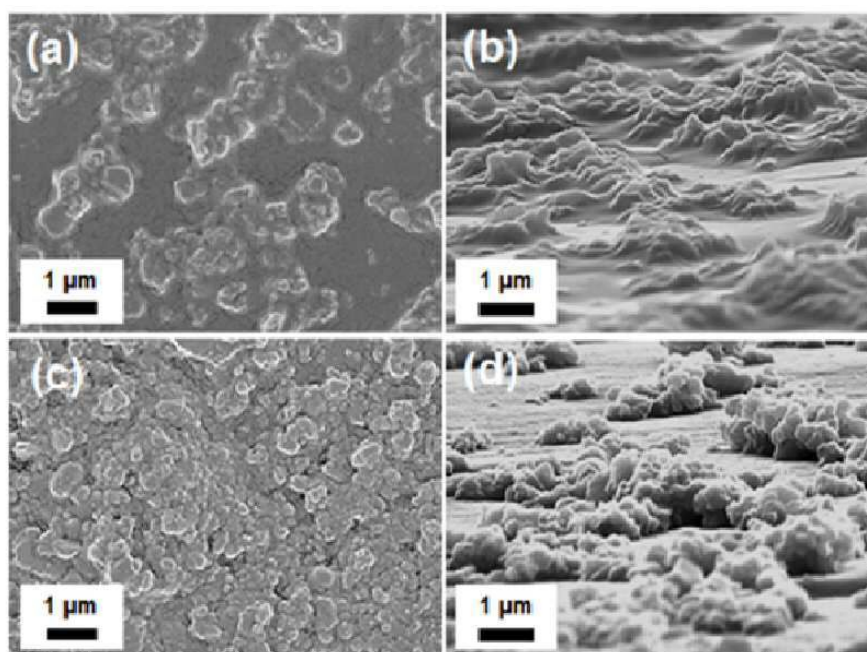
도면6



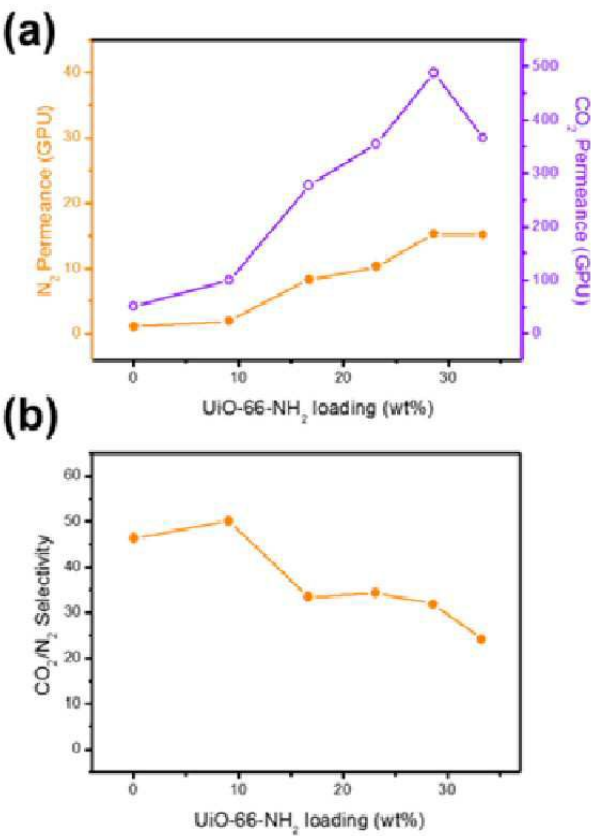
도면7



도면8



도면9



도면10

