



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월06일

(11) 등록번호 10-2161977

(24) 등록일자 2020년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/60 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 71/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 71/60 (2013.01)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0032862

(22) 출원일자 2019년03월22일

심사청구일자 2019년03월22일

(65) 공개번호 10-2020-0112420

(43) 공개일자 2020년10월05일

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Membrane Science 346 (2010)

194-201(2009.9.23.)*

Bharali et al., J Membra Sci Technol 2017,
7:1(2017.2.12.)*

KR1020150080620 A

Journal of Membrane Science(2019)

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대
학교)

(72) 발명자

김중학

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

이재훈

서울특별시 서대문구 성산로20길 24, 202호(창천
동)

(74) 대리인

특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 7 항

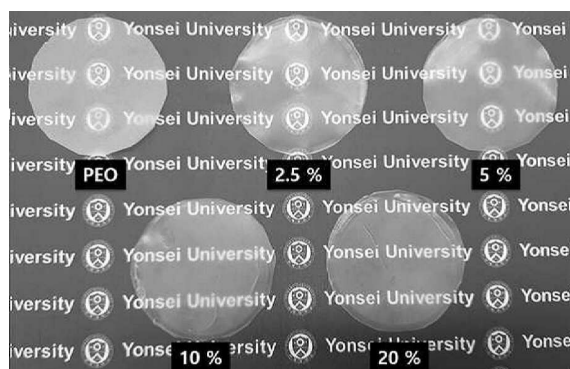
심사관 : 김훈석

(54) 발명의 명칭 아민계 화합물을 포함하는 기체 분리막

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 매트릭스; 및 상기 매트릭스의 내부에 분산된 아민계 화합물;을 포함하는, 기체 분리막을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 71/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018064285
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	[Ezbaro] (2세부)CO 흡진수송 고체 전해질 분리막 소재 개발 (1단계)(2/3)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.06.15 ~ 2019.04.14

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 매트릭스; 및

상기 매트릭스의 내부에 분산된 폴리아미도아민 덴드리머;를 포함하고,

상기 폴리아미도아민 덴드리머의 함량은 기체 분리막 전체 중량에 대하여 2.5 내지 15중량%인, 기체 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌옥사이드의 중량평균분자량(M_w)은 100,000 내지 5,000,000 g/mol인, 기체 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폴리에틸렌옥사이드의 중량평균분자량(M_w)은 500,000 내지 1,500,000 g/mol인, 기체 분리막.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리아미도아민 덴드리머의 함량은 상기 기체 분리막 전체 중량에 대하여 7.5 내지 15중량% 인, 기체 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기체 분리막의 이산화탄소에 대한 투과도는 10 내지 35 barrer인 기체 분리막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기체 분리막의 질소에 대한 투과도는 0.2 내지 5 barrer인 기체 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기체 분리막의 질소 대비 이산화탄소 선택도는 40 내지 60인, 기체 분리막.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 매트릭스 및 상기 매트릭스의 내부에 분산된 아민계 화합물을 포함

[0001]

하는 기체 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 온실가스 감축을 위한 많은 노력들 중 이산화탄소 저감 기술은 지구온난화와 세계적 기후변화 극복을 위해 큰 관심을 받고 있다. 다양한 온실가스 중 80% 이상을 차지하는 이산화탄소는 주로 화석연료의 연소와 석유화학의 플랜트에서 발생된다. 따라서 연소가스에서 이산화탄소를 분리하는 기술은 중요한 분야로 떠오르고 있다. 기체 분리막 기술은 적은 제조비용, 낮은 운영비용, 친환경적 성질들로 인해 기존의 흡수, 증류, 화학적 흡착 등의 분리기술들을 대체할 것으로 여겨지고 있다.
- [0003] 특히, 고분자 분리막은 높은 기체 투과도(permeability)와 선택도(selectivity)를 가진다는 연구결과가 다수 보고되고 있다. 그러나, 일반적인 고분자 분리막의 기체 투과도와 선택도는 상충(trade-off) 관계에 있다는 문제점이 있다. 따라서, 이러한 문제점을 해결한 새로운 형태의 분리막들이 연구되고 있는데, 그 중 혼합 매트릭스 분리막(mixed matrix membranes, MMMs)은 고분자 매트릭스와 다공성 충전제(filler)들로 구성되어 있으며 기존의 고분자 분리막 대비 높은 투과도를 가질 수 있는 것으로 보고되었다.
- [0004] 하지만, 이러한 장점에도 불구하고, 혼합 매트릭스 분리막에는 몇 가지 문제점들이 존재한다. 대표적인 문제점으로 유기 고분자 매트릭스와 충전제 사이의 낮은 용화성(compatibility)으로 인해 선택성이 없는 계면 공극들이 형성되어 높은 선택도를 얻는 데에 한계가 있다는 점을 들 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 새로운 유형의 분리막이 필요하다.
- [0005] 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide), PEO))는 에테르기의 산소 분자가 이산화탄소 기체 분자와 루이스 산-염기 상호작용함으로써 높은 이산화탄소 용해도를 가질 수 있어 차세대 기체 분리막의 원료물질로서 부상하고 있다. 그러나, 이러한 폴리에틸렌옥사이드를 제막하여 기체 분리막으로 사용하는 경우 폴리에틸렌옥사이드의 강한 결정화 경향으로 인해 구조적 결함(defect)이 발생하는 문제점이 있다. 폴리에틸렌옥사이드 계열의 고분자인 폴리옥시에틸렌메타아크릴레이트(Poly(oxyethylene methacrylate))는 무정형의 성질을 가지나, 기계적 강도가 불량하여 기체 분리막으로 적용이 어려운 문제점이 있다. 따라서 순수한 폴리에틸렌옥사이드를 이용하여 기체 분리막 적용한 사례는 극히 드물다.
- [0006] 덴드리머(Dendrimer)는 연속적인 배치(cascade topology)를 갖는 반복적 가지형 고분자(repetitively branched polymer)의 한 종류이다. 폴리아미도아민(Poly(amidoamine), PAMAM)은 Tomalia 연구진에 의해 1985년에 처음으로 보고되었으며, 별 모양의 폴리아미도아민 덴드리머는 높은 밀도의 아민 작용기를 갖고 있다. 따라서 많은 수의 활성점을 갖고 있으며, 이러한 특성으로 인해 바이오 분야나 광학 센서 분야에서 다양하게 적용되었다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers, *Macromolecules*, 19 (1986) 2466-2468.
- (비특허문헌 0002) F. Zhang, B. Wang, S. He, R. Man, Preparation of graphene-oxide/polyamidoamine dendrimers and their adsorption properties toward some heavy metal ions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59 (2014) 1719-1726.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스에 아민계 화합물을 도입하여 종래의 계면 결함 문제를 해결하고, 높은 이산화탄소 선택도를 갖는 기체 분리막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 측면은 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 매트릭스; 및 상기 매트릭스의 내부에 분산된 아민계 화합물;을 포함하는, 기체 분리막을 제공한다.
- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리에틸렌옥사이드의 중량평균분자량(M_w)은 100,000 내지 5,000,000 g/mol일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리에틸렌옥사이드의 중량평균분자량(M_w)은 500,000 내지 1,500,000 g/mol일 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 아민계 화합물은 폴리아미도아민 텐드리머 구조일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 아민계 화합물의 함량은 상기 기체 분리막 전체 중량에 대하여 2.5 내지 20중량% 일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 아민계 화합물의 함량은 상기 기체 분리막 전체 중량에 대하여 7.5 내지 15중량% 일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 기체 분리막은 이산화탄소에 대한 투과도가 10 내지 35 barrer일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 기체 분리막은 질소에 대한 투과도가 0.2 내지 5 barrer일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 기체 분리막의 질소 대비 이산화탄소 선택도가 40 내지 60인, 기체 분리막일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 결정성이 강한 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 매트릭스에 아민계 화합물을 분산시켜 계면 결합의 발생을 억제함으로써 기체 분리 성능이 우수한 기체 분리막을 제공할 수 있다.
- [0019] 상기 기체 분리막은 아민계 화합물과 폴리에틸렌옥사이드가 상호작용하여 폴리에틸렌옥사이드의 공극을 효과적으로 충전시킴으로써 종래 기체 분리막에 비하여 높은 이산화탄소 투과율, 높은 이산화탄소/질소 선택도 및 낮은 폴리에틸렌옥사이드 결정화율을 가질 수 있다.
- [0020] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 및 폴리아미도아민 함량을 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막의 사진이다.
- 도 2는 메틸아크릴레이트(methyl acrylate, MA), 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl) amine, TAEA), 폴리아미도아민 0.5 G, 에틸렌디아민(ethylene diamine, EDA)와 폴리아미도아민 텐드리머의 푸리에변환 적외선 분석(Fourier Transform Infrared analysis, FT-IR) 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스, 폴리아미도아민 텐드리머 및 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 FT-IR 결과이다.
- 도 4는 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스, 폴리아미도아민 텐드리머 그리고 폴리아미도아민 함량을 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 X선 회절 (X-ray diffraction, XRD) 분석이다.
- 도 5는 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 및 폴리아미도아민 함량을 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 X선 소각 산란 (small-angle X-ray scattering, SAXS) 분석이다.
- 도 6은 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스, 폴리아미도아민 텐드리머 및 폴리아미도아민 함량을 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 시차 주사열량곡선(differential scanning calorimeter, DSC)이다.
- 도 7은 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 및 폴리아미도아민 함량을 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 응력-변형률 선도(stress-strain curve) 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 및 폴리아미도아민 함량을 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민

분리막의 이산화탄소에 대한 투과도와 질소 대비 이산화탄소의 선택도이다.

도 9는 투과막 분석기(permeation membrane analyzer, PMA)를 이용하여 측정한 폴리에틸렌옥사이드 분리막과 폴리아미도아민 함량을 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 이산화탄소 용해도와 확산도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 제시되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.
- [0025] 본 명세서에서 각 공정에서 온도, 기압 등의 조건은 특별한 기재가 없으면 표준온도 및 압력(standard temperature and pressure, STP)에서 수행될 수 있다.
- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0027] 기체 분리막
- [0028] 본 발명의 일 측면에 따른 기체 분리막은, 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 매트릭스; 및 상기 매트릭스의 내부에 분산된 아민계 화합물;을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 기체 분리막은 기체를 투과시킬 수 있는 다공성 매트릭스일 수 있고, 각각의 기공이 높은 이산화탄소 용해도를 가질 수 있다.
- [0030] 폴리에틸렌옥사이드는 에틸렌옥사이드의 개환중합(ring-opening polymerization) 등으로 제조되는 고분자로, 폴리에틸렌글리콜(poly(ethylene glycol))과 일반식이 동일하나, 일반적으로 폴리에틸렌글리콜은 바이오 분야에서 주로 활용되는 중량평균분자량이 20,000 g/mol 미만의 저분자량 올리고머를 의미하고, 폴리에틸렌옥사이드는 중량평균분자량이 20,000 g/mol 이상의 고분자를 의미한다.
- [0031] 사슬 길이의 영향에 따라 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리에틸렌글리콜은 기계적 성질이 상이하며, 특히, 중량평균분자량이 1,000 g/mol 이상에서 결정성을 나타내므로 폴리에틸렌옥사이드는 폴리에틸렌글리콜 대비 강한 결정성을 가질 수 있다.
- [0032] 상기 폴리에틸렌옥사이드의 중량평균분자량(M_w)은 100,000 내지 5,000,000 g/mol, 또는 500,000~1,500,000 g/mol일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 폴리에틸렌옥사이드의 중량평균분자량이 100,000 미만이면 분리막으로 제작하는 것이 어려울 수 있고, 5,000,000 초과이면 용융점도가 급격히 상승하여 가공성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0033] 폴리에틸렌옥사이드의 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)를 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 일정 농도의 샘플 시료를 준비한 후, GPC 측정 기기를 안정화시키고, 기기가 안정화되면 기기에 표준 시료와 샘플 시료를 주입하여 크로마토그램을 얻어낸 다음 중량평균분자량을 산출할 수 있다.
- [0034] 상기 아민계 화합물은 반복되는 가지형 구조를 갖는 아민계 화합물일 수 있고, 아민 또는 아마이드 작용기를 포함하는 가지형 구조를 포함하여 상기 매트릭스 및 이산화탄소와 상호작용할 수 있다.
- [0035] 상기 아민계 화합물은 폴리아미도아민 덴드리머일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 아민계 화합물의 함량은 상기 기체 분리막 전체 중량에 대하여 2.5 내지 20중량% 이거나, 또는 상기 기체 분리막 전체 중량에 대하여 7.5 내지 15중량% 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 아민계 화합물

의 함량을 조절하여 상기 매트릭스의 결정성을 제어하거나, 이산화탄소 투과도 또는 선택도를 향상시킬 수 있다. 일반적인 혼합 매트릭스 분리막은 선택성이 없는 계면 공극이 형성되어 이산화탄소의 선택도가 저하되는 문제점이 있으나, 본 발명의 일 측면에 따르면 상기 아민계 화합물을 매트릭스 내부에 분산시켜 상기 공극을 충전 시킴으로써 기체 분리막의 이산화탄소에 대한 선택도를 향상시킬 수 있다.

[0037] 상기 기체 분리막은 이산화탄소에 대한 투과도가 10 내지 35 barrer이거나, 질소 대비 이산화탄소 선택도가 40 내지 60일 수 있다. 상기 기체 분리막은 상기 투과도 및 선택도 조건을 각각 만족할 수 있으나, 바람직하게는 상기 조건을 동시에 만족할 수 있다.

[0038] 상기 투과도 단위인 barrer은 $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 를 의미하며, 재료의 벌크(bulk) 상태의 기체 투과도를 나타낸다.

[0039] 기체 분리막의 제조방법

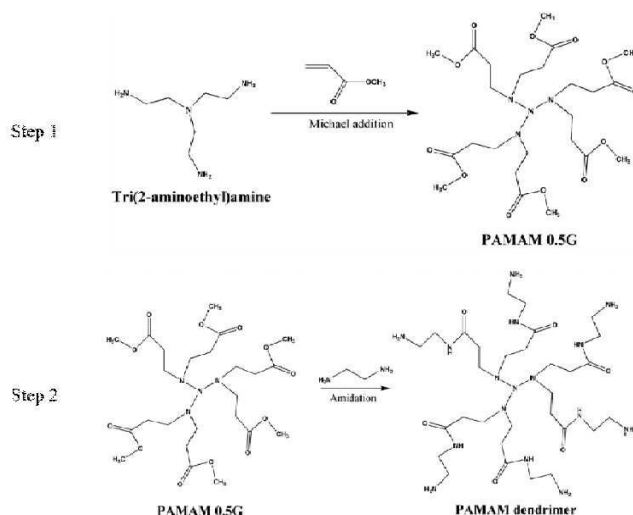
[0040] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 기체 분리막의 제조방법은, (a) 아민계 화합물을 제조하는 단계; (b) 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 매트릭스 내부에 상기 아민계 화합물을 분산시켜 아민계 화합물과 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 기체 분리막을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0041] 상기 (a) 단계는 TAEA를 중심으로 하여 MA와 EDA를 이용한 마이클 첨가 중합(Michael addition polymerization)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0043] 본 발명의 일 측면에 따른 하기 실시예 및 실험예에 따르면, 높은 이산화탄소 선택도와 결합이 없는 기체 분리막을 제조할 수 있다. 상기 기체 분리막은 폴리에틸렌옥사이드 고분자 매트릭스와 아민이 가지화된 폴리아미도아민 첨가제로 구성된다. 폴리아미도아민 덴드리머는 하기 반응식 1로 표시되는 마이클 첨가 중합과 아미드화 과정으로 이루어진 이 단계(two-step) 첨가 중합으로 제조되었다.

[0044] [반응식1]



[0045]

[0046] 제조된 폴리아미도아민 덴드리머의 풍부한 아민 작용기는 이산화탄소 분자와 가역적인 반응을 통해 이산화탄소의 투과를 촉진할 수 있다. 폴리아미도아민 덴드리머가 폴리에틸렌옥사이드 고분자 매트릭스에 도입된 경우, 작은 크기의 폴리아미도아민은 폴리에틸렌옥사이드의 에틸렌옥사이드 그룹과 수소결합하여 큰 폴리에틸렌옥사이드 결정들 사이의 틈을 효과적으로 막아줄 수 있다. 폴리아미도아민이 도입된 폴리에틸렌옥사이드 분리막의 경우 순수한 폴리에틸렌옥사이드 분리막에 비해 이산화탄소/질소 선택도가 큰 폭으로 향상되었다.

[0047] 시료 내지 실험도구

표 1

[0048]

시료 내지 실험 명칭	제조사	비고
tris(2-aminoethyl)amine (TAEA)	Sigma-aldrich	-
methyl acrylate (MA)	Sigma-aldrich	-
ethylenediamine (EDA)	Sigma-aldrich	-
poly(ethylene oxide) PEO	Sigma-aldrich	$M_w : 1,000,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
메탄올 및 에탄올	J. T. Baker	-
DSC	Perkin Elmer, DSC8000	질소 환경하에서 분당 10℃로 승온 측정
XRD	RIGAKU, RINT 2000	-
SAXS	Pohang Light Source (PLS), 4C SAXS II beamline	-
열적 안정성 측정(thermogravimetric analysis, TGA)	TA instruments, DTA/TGA analyzer	-
기계적 강도 측정	Universal testing machine (UTM)	-
기체 투과 성능 측정	Airrane, time-lag	-
FT-IR	DIGLAS Co. Hannover, Excalibur series	-

[0049]

제조예

[0050]

2.5 g의 TAEA를 10 mL의 메탄올에 용해시켜 TAEA 용액을, 19.6 mL의 MA를 20 mL의 메탄올에 용해시켜 MA 용액을 제조하였다. 상기 TAEA 및 MA 용액을 각각 30분간 교반한 후, 영하 20℃의 질소 조건에서 MA 용액을 TAEA 용액에 한 방울씩 첨가하여 반응 혼합물을 제조하였다. 상기 반응 혼합물은 상온에서 24시간동안 반응시킨 뒤 50℃에서 감압 증류를 통해 건조시켜 PAMAM 0.5 G를 제조하였다. 19.8 g의 EDA와 상기 제조된 5 g의 PAMAM 0.5 G를 각각 10 mL의 메탄올에 분산시켰다. 상기 분산된 두 용액을 대상으로 앞서 언급한 폴리아미도아민 0.5 G를 만드는 과정을 동일하게 반복하여 폴리아미도아민 덴드리머를 제조하였다.

[0051]

실시예 1

[0052]

중량평균분자량(M_w)이 1,000,000인 폴리에틸렌옥사이드를 50℃에서 에탄올에 용해시켜 폴리에틸렌옥사이드 용액을 제조하였다. 상기 폴리에틸렌옥사이드 용액에 폴리아미도아민 덴드리머를 전체 용액 중량에 대하여 2.5중량%만큼 첨가하여 혼합 용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액을 증발시킨 뒤 상온에서 6시간 동안 1차로 건조시키고 50℃에서 2차로 건조시켜 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막을 제조하였다.

[0053]

실시예 2

[0054]

폴리아미도아민 덴드리머를 전체 용액 중량에 대하여 5중량% 만큼 첨가한 것을 제외하면 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막을 제조하였다.

[0055]

실시예 3

[0056]

폴리아미도아민 덴드리머를 전체 용액 중량에 대하여 10중량% 만큼 첨가한 것을 제외하면 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막을 제조하였다.

[0057]

실시예 4

[0058]

폴리아미도아민 덴드리머를 전체 용액 중량에 대하여 20중량% 만큼 첨가한 것을 제외하면 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막을 제조하였다.

[0059]

비교예 1

[0060]

폴리아미도아민 덴드리머를 첨가하지 않고 폴리에틸렌옥사이드만으로 기체 분리막을 제조한 것을 제외하면 상기 실시예 1과 동일하게 기체 분리막을 제조하였다.

[0061]

실험예 1

- [0062] 도 2는 메틸아크릴레이트, 트리스(2-아미노에틸)아민, 폴리아미도아민, 에틸렌디아민 및 폴리아미도아민 텐드리머의 FT-IR 사진이다.
- [0063] 폴리아미도아민 텐드리머의 중심핵을 구성하는 트리스(2-아미노에틸)아민은 아민 작용기의 신축 모드(stretching mode)에 의한 $1,592\text{ cm}^{-1}$ 띠와 진동모드(vibration mode)에 의한 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 띠를 가지고 있다. 폴리아미도아민 텐드리머의 가지를 구성하는 메틸아크릴레이트는 C=O 작용기에 의한 강한 $1,726\text{ cm}^{-1}$ 부근 띠를 갖는다. 트리스(2-아미노에틸)아민과 메틸아크릴레이트로부터 합성된 폴리아미도아민 0.5 G의 경우 상기 $1,592\text{ cm}^{-1}$ 띠와 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 띠가 사라진 것을 통하여 트리스(2-아미노에틸)아민의 아민 작용기와 메틸아크릴레이트의 C=C 이중결합이 반응으로 인해 사라졌음을 확인하였고, $1,726\text{ cm}^{-1}$ 부근 띠가 $1,731\text{ cm}^{-1}$ 부근으로 이동한 것을 통하여 마이클 첨가 중합으로 C=O 작용기 사이의 거리가 멀어져 C=O 작용기의 세기가 더 강해졌음을 확인하였다.
- [0064] 폴리아미도아민과 에틸렌디아민으로부터 합성된 폴리아미도아민 텐드리머의 경우 C=O , N-H 및 C-H 신축모드의 결합에 의한 $1,550\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,642\text{ cm}^{-1}$ 부근 띠를 가지고 있다. 결론적으로 상기 도2를 통하여 폴리아미도아민 텐드리머가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.
- [0065] 실험예 2
- [0066] 도 3은 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스, 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막 및 폴리아미도아민의 FT-IR 분석 사진이다.
- [0067] 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스는 C-O-C 신축모드에 의한 $1,094\text{ cm}^{-1}$ 띠와 C-H 대칭신축모드(symmetric stretching mode)에 의한 $2,877\text{ cm}^{-1}$ 띠를 가지며, 폴리아미도아민은 C=O 작용기의 신축모드에 의한 $1,643\text{ cm}^{-1}$ 띠를 가진다.
- [0068] 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막에서는 상기 C-O-C 작용기에 의한 $1,094\text{ cm}^{-1}$ 띠와 C-H 에 의한 $2,877\text{ cm}^{-1}$ 띠는 거의 이동하지 않았지만, 상기 C=O 작용기에 의한 $1,643\text{ cm}^{-1}$ 의 띠가 $1,638\text{ cm}^{-1}$ 로 이동하여 파수가 낮아진 것을 확인하였다. 일반적으로 C=O 작용기가 다른 작용기와 상호작용하는 경우 그 파수가 감소하기 때문에, 도3을 통하여 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막 내에 C-H 와 C-O-C 는 변화가 없지만, C=O 작용기가 다른 작용기와 상호작용하여 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스와 폴리아미도아민이 잘 혼합되어있음을 알 수 있다.
- [0069] 실험예 3
- [0070] 도 4는 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스, 폴리아미도아민 및 폴리아미도아민 농도를 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막들의 XRD 패턴을 나타낸다.
- [0071] 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스는 19.2° 와 23.4° 에서 뾰족한 결정성 피크를 보였다. 브래그 법칙(Bragg's law)를 이용할 때 도메인 사이 거리(d-spacing)은 각각 4.6 \AA 과 3.8 \AA 로 계산되었다. 이러한 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스의 결정성 피크는 정렬된 폴리에테르 결합지와 폴리에틸렌옥사이드 사이 강한 수소결합에 기인한다. 한편, 폴리아미도아민은 21.1° 에서 넓은 피크를 나타내었으며 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스와 같은 결정성 피크는 관찰되지 않았다.
- [0072] 첨가되는 폴리아미도아민의 양을 늘림에 따라 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막의 결정성 피크의 세기는 점차 감소하였다. 이를 통해 폴리아미도아민과 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 사이 상호작용이 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스의 연쇄충진(chain-packing)을 방해하는 것을 확인할 수 있다.
- [0073] 실험예 4

표 2

폴리아미도아민 함량 (중량%)	피크 1 (nm ⁻¹)	피크 2 (nm ⁻¹)	q/q _{max} 비율	d-spacing (nm)
0	0.1153	0.2259	1:2	54.5/27.8
2.5	0.0982	0.1948	1:2	64.0/32.2
5	0.0919	0.187	1:2	68.4/33.6
10	0.1044	-	-	60.2
20	0.1075	-	-	58.4

도 5와 표 2은 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 및 폴리아미도아민 농도를 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 SAXS 분석 결과이다.

폴리에틸렌옥사이드 매트릭스는 좁고 강하며 q/q_{max} 비율은 1:2인 피크 2개를 나타내었다. 또한 라멜라(lamellar) 구조를 이루고 있었는데, 이러한 구조는 폴리에틸렌옥사이드의 높은 분자량으로 인해 긴 폴리에틸렌옥사이드 사슬이 근처 분자들과 일정한 거리를 유지하며 배열되어 있는 것에서 기인하였다. 브래그 식을 이용하였을 때 폴리에틸렌옥사이드의 d-spacing은 54.5 nm로 계산되었다.

폴리아미도아민의 함량이 증가함에 따라 피크의 세기와 위치는 변화하였지만, 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막은 여전히 라멜라 구조를 유지하였다. 함량이 5중량%일 때까지는 d-spacing이 증가하였다. 이는 폴리에틸렌옥사이드의 무정형(amorphous) 부분의 양과 결정성 영역 사이의 거리가 증가한 것을 의미한다. 즉, 강한 상호작용을 할 수 있는 폴리아미도아민이 도입됨에 따라 폴리아미도아민이 폴리에틸렌옥사이드가 결정화 되는 과정을 방해하여 분리막의 결정성을 감소시키는 것이다. 폴리아미도아민의 회전 반경(radius of gyration, R_g)는 약 7.5 Å로 보고된 바 있으며 작은 크기의 폴리아미도아민은 결정성 영역들 사이에 효과적으로 도입되어 계면의 결함들을 채워줄 수 있다. 따라서 첨가되는 폴리아미도아민의 양이 늘어남에 따라 d-spacing이 늘어나는 것을 해석 할 수 있다. 함량이 10중량% 이상일 경우 폴리아미도아민이 폴리에틸렌옥사이드 사슬들이 라멜라 결정 구조를 형성하는 것을 크게 방해하여 SAXS 곡선상 라멜라 결정성 피크가 사라졌다.

실험예 5

표 3

폴리아미도아민 함량 (중량%)	T _m ^{PEO} (°C)	X _c ^{PEO}
0	66.4	50.8
2.5	66.6	49.6
5	66.5	48.0
10	66.0	44.0
20	66.0	39.8

도 6과 표 3는 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 및 폴리아미도아민 농도를 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 DSC 분석 결과이다.

폴리에틸렌옥사이드 매트릭스는 높은 결정성 때문에 66.4°C에서 녹는점 (melting temperature, T_m)를 나타냈다. 폴리아미도아민이 첨가됨에 따라 녹는점은 거의 변화하지 않았지만 피크의 강도는 점차 감소하였다.

구조적 특성에 관한 정량적 수치를 확인하기 위하여 아래의 식으로 계산되는 결정도(Degree of crystallinity, X_c)를 활용하였다.

$$X_c(\%) = \Delta H_f / \Delta H_{f(100\% \text{ crystal})} \times 100$$

ΔH_f는 DSC 곡선의 녹는점의 면적으로부터 계산된 융해열(Heat of fusion)이며 ΔH_{f(100% crystal)}는 100 % 결정화된 고분자의 융해열이다. 폴리에틸렌옥사이드의 ΔH_{f(100% crystal)}은 205 J/g 로 알려져 있다. 앞서 XRD분석과 SAXS 분석에서 확인한 것과 마찬가지로 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막의 결정도는 첨가되는 폴리아

미도아민의 양이 증가함에 따라 꾸준히 감소하였다.

[0085] 실험예 6

[0086] 도 7은 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 및 폴리아미도아민 농도를 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 UTM 분석 결과이다.

[0087] 모든 분리막은 전형적인 반결정(semi-crystalline) 고분자의 변형 곡선의 형태를 나타냈다. 폴리아미도아민의 도입이 곡선의 형태를 변화시키지 않았지만, 변형율(strain)과 응력(stress)은 폴리아미도아민의 양이 늘어남에 따라 꾸준히 증가하였다.

[0088] 일반적으로 고분자의 결정도가 높아질수록 기계적 강도는 증가하는 추세를 나타낸다. 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막의 경우 폴리아미도아민의 함량이 증가할수록 기계적 강도가 증가하는 결과를 보였는데, 이는 작은 크기의 폴리아미도아민이 효과적으로 큰 폴리에틸렌옥사이드 결정을 사이를 메꾸며, 마치 접착제의 역할을 수행함으로써 분리막의 결정성을 낮추는 것으로 이해할 수 있다.

[0089] 실험예 7

표 4

폴리아미도아민 함량 (중량%)	두께 (μm)	투과도 (Barrer)		선택도 (CO_2/N_2)
		CO_2	N_2	
0 (순수한 PEO)	60	2388	2589	0.92
0	57	34.2	4.56	7.5
2.5	52	32.3	0.77	42
5	60	25.8	0.6	43
10	75	25.5	0.45	56.7
20	55	10.1	0.42	24.0

[0091] 도 8과 표 4는 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 및 폴리아미도아민 농도를 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 기체 분리 특성을 35°C , 1 bar의 조건에서 time-lag 방식을 통하여 측정한 결과이다.

[0092] 순수한 PEO의 경우 추가적인 열처리 없이 상온에서 건조과정만을 거친 폴리에틸렌옥사이드 분리막으로서 구조적 결함들 때문에 0.92라는 매우 낮은 선택도를 나타내었다. 6시간의 열처리를 거친 폴리에틸렌옥사이드 분리막의 경우 큰 결함들을 막아주어 순수한 PEO에 비해 상대적으로 증가된 7.5의 기체 선택도를 나타내었다. 하지만 여전히 10 미만의 기체 선택도를 나타내는 것은 폴리에틸렌옥사이드 결정들 사이의 계면 결함에 기인한 것이다.

[0093] 폴리아미도아민의 함량이 증가함에 따라 이산화탄소와 질소에 대한 투과도는 모두 감소하였다. 질소에 대한 투과도가 감소하는 것은 폴리아미도아민의 채움 효과(filling effect)에 의한 것이다. 폴리아미도아민의 일차 아민 작용기는 폴리에틸렌옥사이드 사슬들과 상호작용하여 선택도가 없는 공극(non-selective voids)들을 채우는 데 도움을 준다. 질소에 대한 투과도가 크게 감소한 것에 비해 이산화탄소에 대한 투과도가 조금만 감소한 것은 폴리아미도아민의 일차 아민과 이산화탄소 분자가 강한 친화도를 갖기 때문이다.

[0094] 수치도 증가하다가 10중량%일 경우 최대값을 가지며, 그 후에는 감소한다. 이러한 경향성은 과량의 폴리아미도아민이 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스와 수소결합을 하여 기체 투과를 막은 장애물(barrier)로서 역할하기 때문이다.

[0095] 실험예 8

표 5

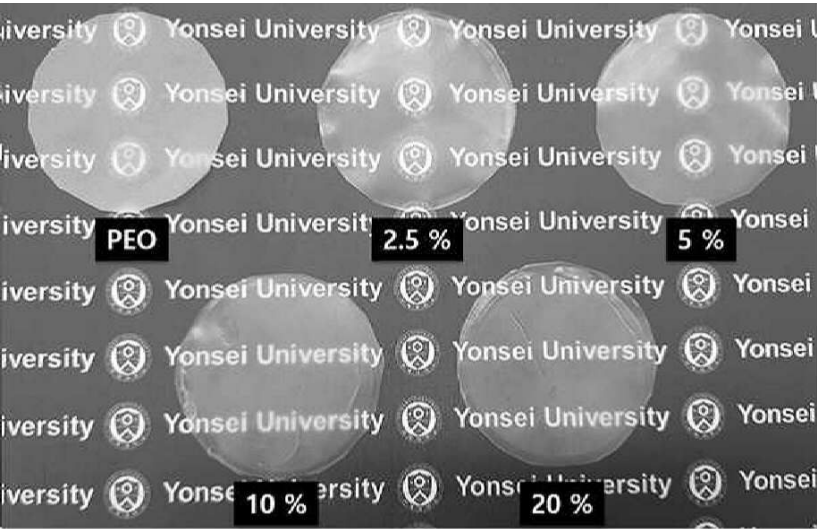
폴리아미도아민 함량 (중량%)	CO_2 용해도 ($\times 10^{-1}$)	CO_2 확산도 ($\times 10^{-9}$)	CO_2 투과도 (Barrer)
0	3.01	11.35	34.2
2.5	4.03	8.02	32.3
5	3.38	7.64	25.8
10	3.73	6.83	25.5
20	3.29	3.09	10.1

(단위 : 용해도= $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$, 확산도= $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

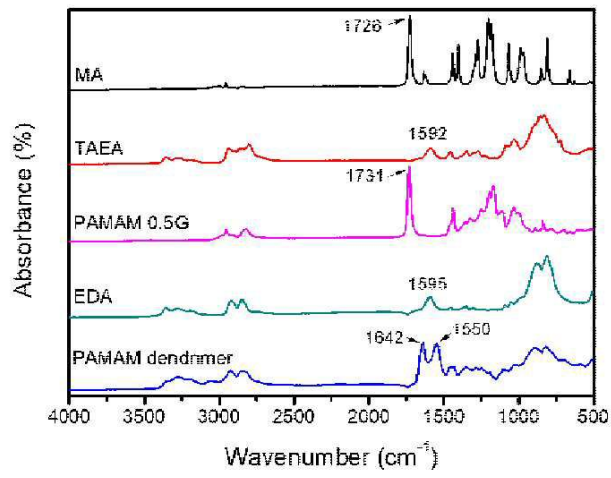
- [0097] 도 9와 표 5는 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 및 폴리아미도아민 농도를 달리하는 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 분리막의 PMA 측정 결과이다. 또한 측정된 용해도와 확산도를 곱하여 이산화탄소에 대한 투과도를 구하였다.
- [0098] 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막의 이산화탄소에 대한 용해도는 순수한 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스 보다 높았다. 이는 폴리아미도아민의 일차 아민 작용기가 이산화탄소의 용해도를 향상시키는 데에 효과적이기 때문이다.
- [0099] 폴리아미도아민의 함량이 증가함에 따라 폴리에틸렌옥사이드 매트릭스의 결정성이 감소함에도 불구하고, 폴리에틸렌옥사이드/폴리아미도아민 기체 분리막의 이산화탄소에 대한 확산도 및 투과도는 감소하였다. 투과도의 감소 경향은 투과도가 용해도보다 확산도에 의해 지배되기 때문이다.
- [0100] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0101] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

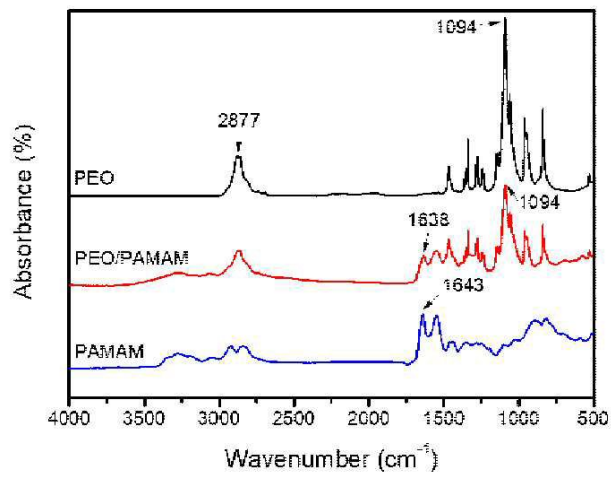
도면1



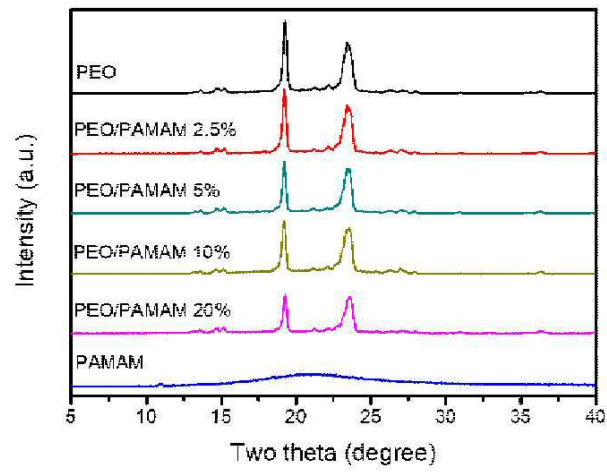
도면2



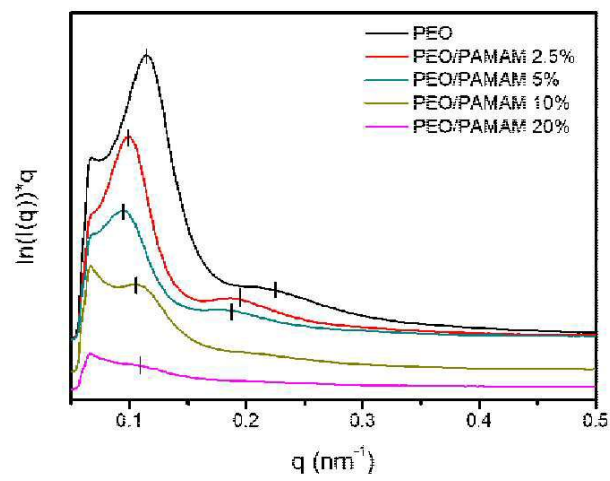
도면3



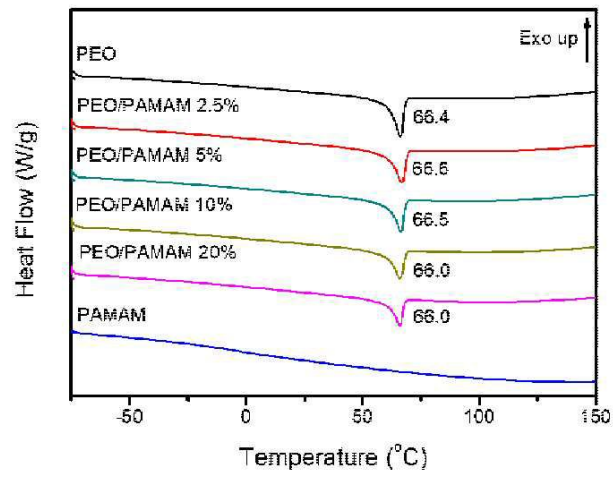
도면4



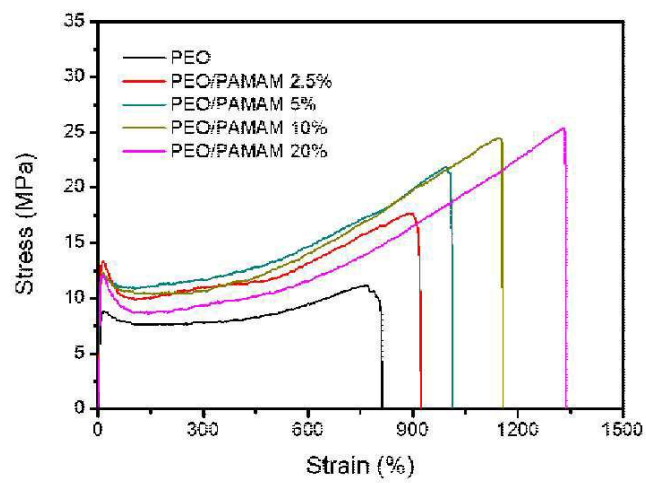
도면5



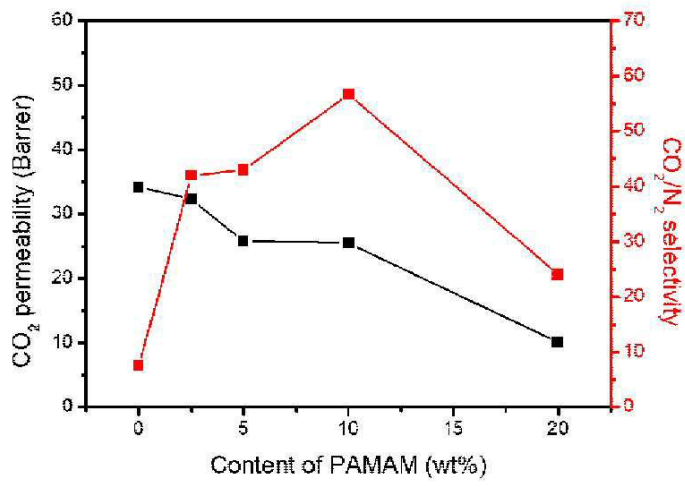
도면6



도면7



도면8



도면9

