



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월12일

(11) 등록번호 10-2164259

(24) 등록일자 2020년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 220/38 (2006.01) C08F 220/28 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)

C08L 33/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 220/38 (2013.01)

C08F 220/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0046432

(22) 출원일자 2019년04월22일

심사청구일자 2019년04월22일

(56) 선행기술조사문헌

US20150202575 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중학

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

박민수

서울특별시 서대문구 성산로17길 33,102호(연희동)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 10 항

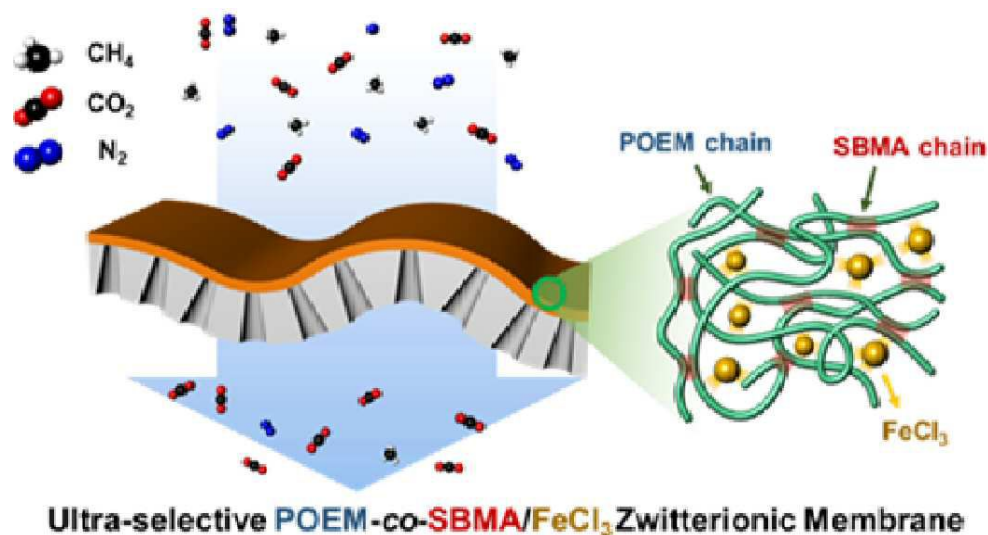
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 공중합체, 이의 제조방법, 상기 공중합체를 포함하는 기체 분리막 및 상기 기체 분리막을 포함하는 복합막

(57) 요약

본 발명은 공중합체, 이의 제조방법, 상기 공중합체를 포함하는 기체 분리막 및 상기 기체 분리막을 포함하는 복합막에 관한 것으로, 본 발명의 공중합체는 향상된 기계적 강도를 통해 제조되는 기체 분리막이 안정한 구조를 유지할 수 있도록 하며, 공중합체 사슬 내의 작용기와 선택적 상호작용을 하는 첨가제 도입하여 단량체 간의 응집을 방지하고, 자유 부피를 막아 기체 선택도를 크게 향상시킬 수 있다. 상기 공중합체는 자유 라디칼 중합에 의해 간단하게 합성되며, 별도의 침전이나 정제 과정 없이 합성된 용액을 다공성 지지체 코팅에 활용할 수 있어 경제적인 기체 분리막 제조가 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/34 (2013.01)

C08J 5/22 (2013.01)

C08L 33/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017R1A4A1014569
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실육성사업
연구과제명	지진 적응 면진용 자기조립 공중합체 복합체 연구실
기 여 율	50/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017R1D1A1B06028030
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원사업
연구과제명	물질이동과 전기전달의 대비논법을 통한 가속화된 이중상 멤브레인 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2024.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

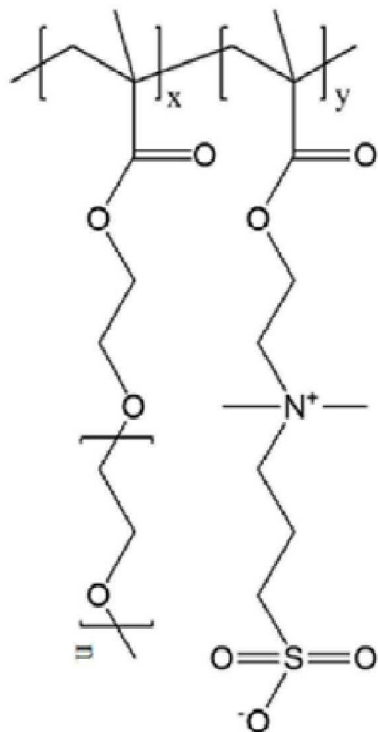
이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체(zwitterionic polymer)의 공중합체로서,

상기 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되고,

상기 공중합체는 Fe^{3+} 이온을 추가적으로 포함하고,

상기 공중합체는 FT-IR 스펙트럼 상에서, 1089 내지 1109 cm^{-1} 에서 피크를 갖지 않으며, 1066 내지 1086 cm^{-1} 에서 피크를 갖는 공중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, n은 5 내지 15의 정수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 친화성 단량체는 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate)이고,

상기 양쪽성 이온 단량체는 설포베타인메타크릴레이트(sulfobetaine methacrylate)이며,

상기 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체는 2 내지 5 : 1의 중량비로 중합되는 공중합체.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 Fe^{3+} 이온은 상기 공중합체 전체 중량 대비 0.5 내지 4 중량% 포함되는 공중합체.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항의 공중합체를 포함하는 기체 분리막.

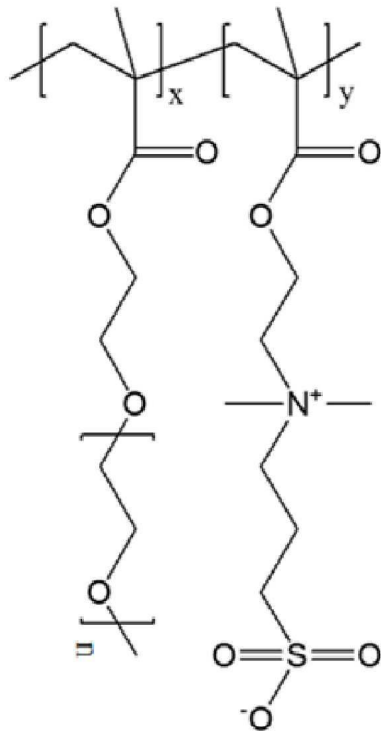
청구항 12

제11항에 있어서,

상기 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것이고, Fe^{3+} 이온을 추가적으로 포함하고,

상기 기체 분리막의 이산화탄소 단일 기체 투과도 값을 메탄 단일 기체 투과도 값으로 나눈 이상적인 이산화탄소 선택도(CO_2/CH_4)가 이산화탄소와 메탄을 1 : 1의 부피비로 혼합한 혼합 기체를 사용하여 측정한 혼합 기체 이산화탄소 선택도(CO_2/CH_4)에 비해 작은 기체 분리막:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, n은 5 내지 15의 정수이다.

청구항 13

제11항의 기체 분리막이 다공성 지지체 상에 형성되는 복합막.

청구항 14

이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체를 개시제의 존재 하에 중합하는 단계; 및

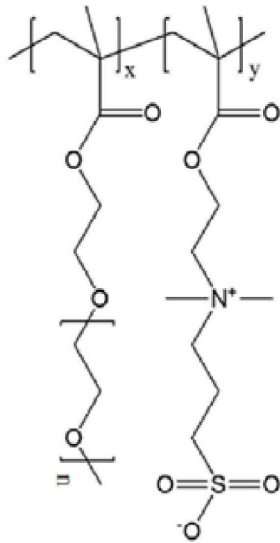
Fe³⁺ 이온을 포함하는 첨가제를 투입하는 단계;를 포함하는 공중합체의 제조방법으로서,

상기 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것이고,

상기 Fe³⁺ 이온을 포함하는 첨가제는 FeCl₃ 및 FeF₃ 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,

상기 Fe³⁺ 이온을 포함하는 첨가제를 투입하는 단계는 상기 Fe³⁺ 이온이 상기 공중합체 전체 중량 대비 1.5 내지 3 중량% 포함되도록 투입하는 공중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수 이고, n은 5 내지 15의 정수이다.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체는 2 내지 5 : 1의 중량비로 포함되는 공중합체의 제조방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

제14항에 있어서,

상기 개시제는 다이큐밀 퍼옥사이드(Dicumyl peroxide), 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile) 및 벤조일 퍼옥사이드(Benzoyl peroxide) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 공중합체의 제조방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

제14항에 있어서,

상기 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체를 개시제의 존재 하에 중합하는 단계에서 용매는 물, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공중합체, 이의 제조방법, 상기 공중합체를 포함하는 기체 분리막 및 상기 기체 분리막을 포함하는 복합막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 지구 온난화가 가속되면서 온실가스에서 가장 큰 비중을 차지하는 이산화탄소 기체 포집은 중요한 문제로 대두되고 있다. 이산화탄소 포집에는 크게 2 가지 방법이 있는데, 연소 전 포집과 연소 후 포집이 있다. 연소 전 포집은 천연가스의 순도를 높이는 과정으로, 메탄과 이산화탄소를 분리하는 과정이고, 연소 후 포집은 질소와 이산화탄소를 분리하는 과정이다. 이러한 기체 분리는 수십 년간 지속적으로 연구되어 왔다.

[0004] 이러한 연구 중 고분자 분리막은 풍부한 원소인 탄소를 기반으로 하는 물질로 높은 활용 가능성을 보였다. 이 중, 이산화탄소와 화학적인 상호작용을 통해 높은 이산화탄소 용해도를 갖는 고분자 분리막에 대한 다양한 연구가 진행되었으나, 대다수의 이산화탄소 친화도가 높은 고분자의 경우 고분자가 유체의 성질을 가지므로 형상을 유지하지 못하고 안정한 구조를 유지할 수 없으며 막의 결함을 초래하는 문제가 있다. 따라서 기계적 강도를 확보하여 안정한 구조를 장시간 유지할 수 있는 고분자 기체 분리막의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1576052호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 안정적 구조를 유지할 수 있는 기체 분리막의 제조가 가능하고, 기체 선택도가 향상된 공중합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 상기 공중합체를 포함하는 기체 분리막 및 복합막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면은 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온(zwitter ion) 단량체의 공중합체를 제공한다.

[0011] 본 발명의 다른 측면은 상기 공중합체를 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

- [0012] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 기체 분리막이 다공성 지지체 상에 형성되는 복합막을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 측면은 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체를 개시제의 존재 하에 중합하는 단계; 및 Fe^{3+} 이온을 포함하는 첨가제를 투입하는 단계;를 포함하는 공중합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 공중합체는 향상된 기계적 강도를 통해 제조되는 기체 분리막이 안정한 구조를 유지할 수 있도록 하며, 공중합체 사슬 내의 작용기와 선택적 상호작용을 하는 첨가제 도입하여 단량체 간의 응집을 방지하고, 자유 부피를 막아 기체 선택도를 크게 향상시킬 수 있다. 상기 공중합체는 자유 라디칼 중합에 의해 간단하게 합성되며, 별도의 침전이나 정제 과정 없이 합성된 용액을 다공성 지지체 코팅에 활용할 수 있어 경제적인 기체 분리막 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

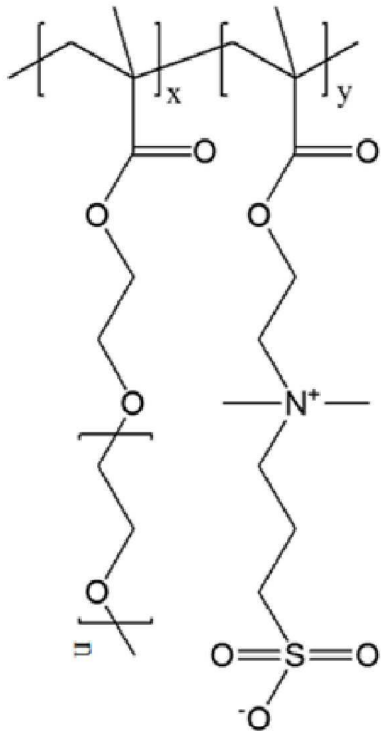
- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합막의 개념도이다.
- 도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 공중합체 제조방법의 개략도이고, 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합막의 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 공중합체 PS31의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과이고, 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 공중합체 PS41의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가제를 포함하는 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따라 단량체의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 DSC 분석 결과이며, 도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가제의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 DSC 분석 결과이다.
- 도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따라 단량체의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 TGA 분석 결과이며, 도 7b는 상기 도 7a의 변화량을 의미하고, 도 7c는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가물의 양을 달리하여 제조한 복합막의 TGA 분석 결과이며, 도 7d는 상기 도 7c의 변화량을 의미한다.
- 도 8a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PS31_0.0, 도 8b는 PS31_2.5, 도 8c는 PS31_5.0, 도 8d는 PS31_10의 TEM 분석 결과이다.
- 도 9a는 본 발명의 일 실시예에 따라 단량체의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 SAXS 분석 결과이고, 도 9b는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가물의 양을 달리하여 제조한 복합막의 SAXS 분석 결과이다.
- 도 10a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 PS31_5.0 막이 액체 질소에 의해 수축된 경계면을 나타내며, 도 10b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 PS31_0.0, 도 10c는 PS31_2.5, 도 10d는 PS31_5.0, 도 10e는 PS31_7.5, 도 10f는 PS31_10의 단면의 SEM 분석 결과이다.
- 도 11a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합막의 시간에 따른 이산화탄소 흡착 곡선을 나타낸 결과이고, 도 11b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합막의 시간에 따른 이산화탄소 투과도를 측정한 결과이다.
- 도 12a는 본 발명의 일 실시예에 따라 단량체의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 단일 기체 투과도를 측정한 결과이며, 도 12b는 본 발명의 일 실시예에 따라 단량체의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 이상적인 선택도를 측정한 결과이다.
- 도 13a는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가제의 양을 달리하여 제조한 복합막의 단일 기체 투과도를 측정한 결과이며, 도 13b는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가제의 양을 달리하여 제조한 복합막의 이상적인 선택도를 측정한 결과이다.
- 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 복합막의 혼합 기체 분리 성능을 측정한 결과이다.
- 도 15a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합막의 CO_2/N_2 Robeson Upper bound 그래프이며, 도 15b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합막의 CO_2/CH_4 Robeson Upper bound 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0020] 본 발명의 일 측면은 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온(zwitter ion) 단량체의 공중합체를 제공한다. 이산화탄소 친화성 단량체만으로 이루어진 고분자는 이산화탄소 분리 성능이 우수한 장점이 있으나, 형상을 유지하지 못하는 유체의 성질에 의해 장시간 기체 분리 성능을 유지하지 못하는 문제가 있었다. 따라서 본 발명의 공중합체는 음이온과 양이온을 동시에 가지는 양쪽성 이온 단량체를 이산화탄소 친화성 단량체와 공중합하여 이온결합을 통한 기계적 강도를 확보하였다.
- [0021] 상기 이산화탄소 친화성 단량체란 중합되어 이산화탄소와 화학적인 상호작용을 하는 화합물을 의미한다. 상기 이산화탄소 친화성 단량체는 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine), 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide), 프로필렌 옥사이드(propylene oxide), 비닐 알코올(vinyl alcohol), 비닐이미다졸(vinyl imidazole), 비닐피롤리돈(vinyl pyrrolidone) 및 아크릴로니트릴(acrylonitrile) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트는 상기한 이산화탄소 친화성 단량체 가운데 이산화탄소와의 상호작용이 가장 우수하다는 점에서 바람직하다.
- [0022] 상기 이산화탄소 친화성 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.
- [0023] [화학식 2]
- $$R_1-(OCH_2CH_2)_n-O-C(=O)-C(R_2)=CH_2$$
- [0024]
- [0025] 상기 화학식 2에서 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, n 은 1 내지 20의 정수이다.
- [0026] 더욱 바람직하게는, 상기 이산화탄소 친화성 단량체는 수평균 분자량(M_n)이 300 내지 700 $g\ mol^{-1}$ 인 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트일 수 있다. 상기 수평균 분자량이 300 $g\ mol^{-1}$ 미만인 경우 단량체가 갖는 에테르 작용기의 비율이 낮기 때문에 바람직하지 못하고, 700 $g\ mol^{-1}$ 초과인 경우 단량체의 반복단위가 길어져 포함된 에테르 작용기가 구조를 형성하므로, 이산화탄소의 용해도가 감소할뿐더러 상기 에테르 작용기가 형성한 구조 사이의 공간을 통해서 원하지 않는 기체도 통과하는 문제가 있을 수 있다.
- [0027] 상기 양쪽성 이온 단량체는 하기 화학식 3로 표시되는 것일 수 있다.
- [0028] [화학식 3]
- $$R_1-C(=O)-O-(CH_2CH_2)_n-N^+(R_2)(R_3)-(CH_2CH_2)_m-X$$
- [0029]
- [0030] 상기 화학식 3에서 R_1 은 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R_2 및 R_3 은 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 상기 X 는 SO_3^- , COO^- 중에서 선택되고, n 은 0 내지 4의 정수이고, m 은 0 내지 4의 정수이다.
- [0031] 상기 양쪽성 이온 단량체는 설포베타인메타크릴레이트(sulfobetaine methacrylate), 카복시베타인 메타크릴레이트(carboxybetaine methacrylate) 및 2-메타크릴로일록시에틸 포스포릴콜린(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 양쪽성 이온 단량체는 음이온과 양이온을 동시에 갖는 단량체를 의미하는 것으로, 음이온 및 양이온을 동시에 갖는 특성으로 분리막의 기계적 강도를 확보할 수 있다. 상기 설포베타인메타크릴레이트는 음이온과 양이온을 함께 포함하는 동시에 친수성이므로 무기물과의 혼화성 및 상호작용이 우수하기 때문에 무기물 첨가제를 첨가할 수 있으며, 상기한 다른 양쪽성 이온 단량체에 비해 생산 비용 및 과정이 저렴한 점에서 바람직하다.

[0032] 상기 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0033] [화학식 1]



[0034]

[0035] 상기 화학식 1에서 x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, n은 5 내지 15의 정수이다.

[0036] 상기 화학식 1은 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트와 설포베타인메타크릴레이트의 공중합체를 랜덤 공중합체에 해당한다.

[0037] 상기 이산화탄소 친화성 단량체는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate)이고, 상기 양쪽성 이온 단량체는 설포베타인메타크릴레이트(sulfobetaine methacrylate)이며, 상기 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체는 2 내지 5 : 1의 중량비로 중합될 수 있다. 상기 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체는 2 내지 5 : 1의 중량비, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 3.5 : 1의 중량비로 중합될 수 있다. 상기 2 내지 5 : 1의 중량비를 벗어나 양쪽성 이온 단량체가 적게 중합될 경우, 공중합체를 기체 분리막에 활용함에 있어서, 기계적 강도를 확보하기 어려울 수 있으며, 양쪽성 이온 단량체가 많이 중합될 경우, 양쪽성 이온 단량체 간의 응집이 발생하여 자유 부피를 증가시키며, 양쪽성 이온 단량체의 고유 성질인 깨지기 쉬운 성질을 가질 수 있기 때문에 바람직하지 못하다.

[0038] 상기 이산화탄소 친화성 단량체는 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고, 상기 공중합체는 Fe^{3+} 이온을 추가적으로 포함할 수 있다. 공중합체 내에는 자유 부피(free volume)가 존재하는데, 상기 자유 부피는 비활성 기체의 투과도를 증가시켜 결과적으로 이산화탄소 선택도를 감소시키는 원인이 된다. 상기 Fe^{3+} 이온은 이산화탄소 친화성 단량체에 존재하는 에테르 작용기와 선택적으로 상호작용을 하기 때문에 효과적으로 상기 자유 부피를 막을 수 있다. 상기 Fe^{3+} 이온이 첨가됨에 따라 비활성 기체의 투과도는 급격하게 줄어들게 되며, 이산화탄소 용해도 및 선택도는 증가한다.

[0039] 상기 Fe^{3+} 이온은 상기 공중합체 전체 중량 대비 0.5 내지 4 중량% 포함될 수 있다. 0.5 중량% 미만의 경우 자유 부피를 막아 이산화탄소 용해도와 선택도를 향상시키는 효과를 기대하기 어려우며, 4 중량%를 초과하는 경우 상기 Fe^{3+} 이온 간의 응집이 발생하여 이산화탄소 투과도를 감소시키는 동시에 막의 기계적 성질을 악화시킨다. 상기 Fe^{3+} 이온은 더욱 바람직하게는 1.5 내지 3 중량% 포함될 수 있는데, 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와

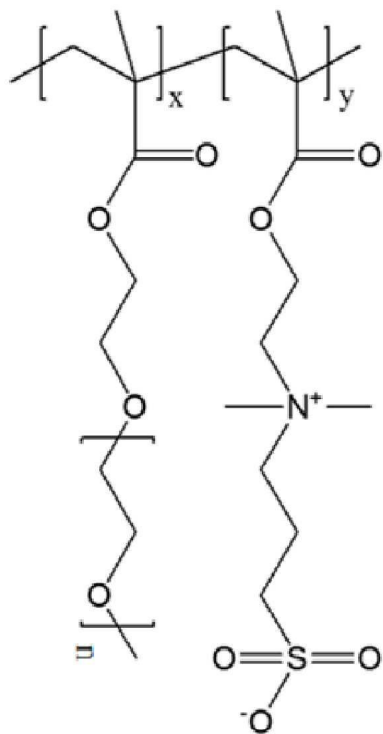
같이, Fe^{3+} 이온이 1.5 내지 3 중량% 포함되는 범위에서 이산화탄소 선택도가 급격하게 상승하며, 기계적 강도가 더욱 향상되는 효과를 갖는다는 점에서 더욱 바람직하다.

[0040] 상기 공중합체는 FT-IR 스펙트럼 상에서, 1089 내지 1109 cm^{-1} 에서 피크를 갖지 않으며, 1066 내지 1086 cm^{-1} 에서 피크를 가질 수 있다. 즉, 상기 공중합체에 Fe^{3+} 이온이 추가적으로 포함될 경우, 1089 내지 1109 cm^{-1} 에서 존재하던 피크는, 1066 내지 1086 cm^{-1} 범위로 이동한다. FT-IR 스펙트럼에서 상기 1089 내지 1109 cm^{-1} 범위에 존재하는 피크는 이산화탄소 친화성 단량체의 에테르 결합의 피크에 해당한다. 상술한 바와 같이, 상기 Fe^{3+} 이온이 에테르 결합과 선택적으로 상호작용함에 따라 에테르 결합의 결합 에너지를 약화시키기 때문에, 1089 내지 1109 cm^{-1} 에서 피크를 갖지 않게 되며, 피크는 1066 내지 1086 cm^{-1} 범위로 이동한다.

[0041] 본 발명의 다른 측면은 상기 공중합체를 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0042] 일 구현예에 따르면, 상기 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것이고, Fe^{3+} 이온을 추가적으로 포함하고, 상기 기체 분리막의 이산화탄소 단일 기체 투과도 값을 메탄 단일 기체 투과도 값으로 나눈 이상적인 이산화탄소 선택도(CO_2/CH_4)가 이산화탄소와 메탄을 1 : 1의 부피비로 혼합한 혼합 기체를 사용하여 측정한 혼합 기체 이산화탄소 선택도(CO_2/CH_4)에 비해 작을 수 있다.

[0043] [화학식 1]



[0044] 상기 화학식 1에서 x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, n은 5 내지 15의 정수이다.

[0046] 이산화탄소를 분리하는 기체 분리막의 성능을 평가할 수 있는 중요한 지표 중 하나로 기체 선택도가 있다. 기체 선택도는 이산화탄소 단일 기체 투과도 값을 비활성기체 단일 기체 투과도 값으로 나눈 값인 ‘이상적인 이산화탄소 선택도’와 혼합 기체에서 측정한 ‘혼합 기체 이산화탄소 선택도’로 구분된다. 일반적으로 ‘이상적인 이산화탄소 선택도’에 비해 ‘혼합 기체 이산화탄소 선택도’는 기체 분리막의 실제 기체 분리 공정의 활용에서 발휘되는 성능을 잘 반영하는 것으로 알려져 있다. ‘이상적인 이산화탄소 선택도’는 ‘혼합 기체 이산화탄소 선택도’에 비해 큰 값을 가진다.

[0047] 한편, 상기한 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 화학식 1로 표시되고, Fe^{3+} 이온을 추가적으로 포함하는 공중합체를 포함하는 기체 분리막은 기체 분리막 분야의 일반적인 측정 방법에 따라, 이산화탄소 단일 기체 투과도 값

을 메탄 단일 기체 투과도 값으로 나눈 값을 ‘이상적인 이산화탄소 선택도’라 정의하고, 이산화탄소와 메탄을 1 : 1의 부피비로 혼합한 혼합 기체를 사용하여 측정된 선택도를 ‘혼합 기체 이산화탄소 선택도’라 정의할 때, 혼합 기체 이산화탄소 선택도가 이상적인 이산화탄소 선택도에 비하여 큰 값을 가진다.

[0048] 즉, 일반적인 기체 분리막에서 ‘이상적인 이산화탄소 선택도’가 ‘혼합 기체 이산화탄소 선택도’에 비해 큰 값을 갖는 성질과는 정반대의 성질을 지닌다. 이러한 경우는 지금까지 보고된 바가 없는데, 이를 통해 상기한 본 발명의 일 구현예에 따른 기체 분리막은 실제 이산화탄소 분리 공정에서 더욱 우수한 성능을 발휘할 수 있음을 의미한다.

[0049] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 기체 분리막이 다공성 지지체 상에 형성되는 복합막을 제공한다. 상기 다공성 지지체는 다공성 구조의 폴리설펜, 폴리 아닐린, 폴리 비닐리덴 플루오라이드 등이 있을 수 있다.

[0050] 본 발명의 또 다른 측면은 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체를 개시제의 존재 하에 중합하는 단계; 및 Fe^{3+} 이온을 포함하는 첨가제를 투입하는 단계;를 포함하는 공중합체의 제조방법을 제공한다. 상기 공중합체의 제조방법은 이산화탄소 친화성 단량체만을 중합할 경우 발생하는 부족한 기계적 강도의 문제를 양쪽성 이온 단량체와의 공중합체를 제조하여 해결할 수 있다. 개시제의 존재 하에 자유 라디칼 중합을 통해 진행되기 때문에 제조 공정이 매우 간단하며, 스케일업(scale-up)이 가능하다는 장점을 가진다.

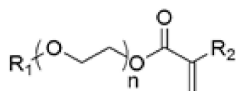
[0051] 상기 양쪽성 이온 단량체를 포함하는 공중합체는 양쪽성 이온 간의 응집이 일어날 수 있다. 응집이 일어날 경우 양쪽성 이온 단량체에 의해 기계적 강도 향상 효과를 기대하기 어려울 수 있다는 문제가 존재한다. 상기 Fe^{3+} 이온을 포함하는 첨가제는 공중합체에 첨가되어 양쪽성 이온 단량체의 응집을 방지하고 이산화탄소 친화성 단량체의 에테르 작용기와 상호작용을 통해 자유 부피를 효과적으로 막을 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 공중합체 제조방법은 별도의 침전이나 정제 과정 없이 제조한 용액을 곧바로 다공성 지지체의 표면에 코팅하여 경제적인 기체 분리막을 제조할 수 있다는 장점이 있다.

[0053] 상기 이산화탄소 친화성 단량체는 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine), 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide), 프로필렌 옥사이드(propylene oxide), 비닐 알코올(vinyl alcohol), 비닐이미다졸(vinyl imidazole), 비닐피롤리돈(vinyl pyrrolidone) 및 아크릴로니트릴(acrylonitrile) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0054] 상기 이산화탄소 친화성 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0055] [화학식 2]

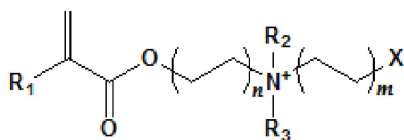


[0056]

[0057] 상기 화학식 2에서 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, n 은 1 내지 20의 정수이다.

[0058] 상기 양쪽성 이온 단량체는 하기 화학식 3로 표시되는 것일 수 있다.

[0059] [화학식 3]



[0060]

[0061] 상기 화학식 3에서 R_1 은 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R_2 및 R_3 은 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 상기 X 는 SO_3^- , COO^- 중에서 선택되고, n 은 0 내지 4의 정수이고, m 은 0 내지 4의 정수이다.

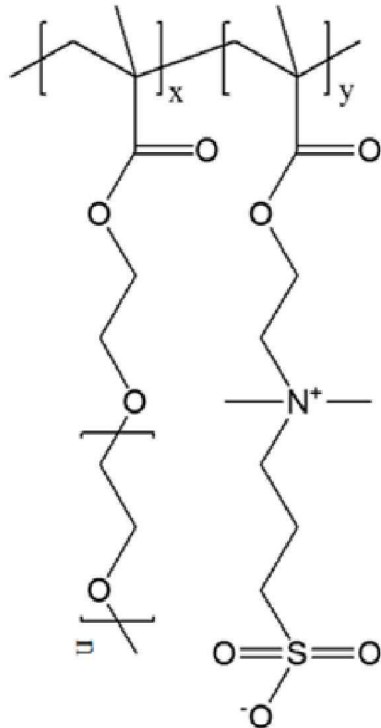
[0062] 상기 양쪽성 이온 단량체는 설포베타인메타크릴레이트(sulfobetaine methacrylate), 카복시베타인 메타크릴레이트(carboxybetaine methacrylate) 및 2-메타크릴로일록시에틸 포스포릴콜린(2-methacryloyloxyethyl

phosphorylcholine) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0063] 상기 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체는 2 내지 5 : 1의 중량비로 포함될 수 있다.

[0064] 상기 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0065] [화학식 1]



[0066]

[0067] 상기 화학식 1에서 상기 화학식 1에서 x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, n은 5 내지 15의 정수이다.

[0068] 상기 개시제는 다이큐밀 퍼옥사이드(Dicumyl peroxide), 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile) 및 벤조일 퍼옥사이드(Benzoyl peroxide) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0069] 상기 Fe^{3+} 이온을 포함하는 첨가제는 $FeCl_3$ 및 FeF_3 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 Fe^{3+} 이온을 포함하는 첨가제는 Fe^{3+} 이온을 포함하는 화합물이라면 제한 없이 적용되어 양쪽성 이온 단량체의 응집을 방지하고 자유 부피를 막아 이산화탄소 선택도를 높이는 역할을 할 수 있으나, 음이온의 크기가 지나치게 클 경우 공중합체 사슬 내에서 기체 선택도를 감소시킬 수 있기 때문에, 음이온의 크기가 작은 $FeCl_3$ 및 FeF_3 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0070] 상기 Fe^{3+} 이온을 포함하는 첨가제를 투입하는 단계는 상기 Fe^{3+} 이온이 상기 공중합체 전체 중량 대비 0.5 내지 4 중량% 포함되도록 투입할 수 있다. 상기 Fe^{3+} 이온이 상기 공중합체 전체 중량 대비 0.5 중량% 미만만 포함되도록 투입되는 제조되는 공중합체에서 양쪽성 이온 단량체의 응집을 방지하고 자유 부피를 막아 이산화탄소 선택도를 높이는 역할을 충분히 수행하지 못할 수 있으며, 4 중량%를 초과하도록 투입되는 경우 Fe^{3+} 이온을 포함하는 첨가제간의 응집이 일어날 수 있어 막의 기계적 강도를 약화시킬 수 있기 때문에 바람직하지 못하다.

[0071] 더욱 바람직하게는 상기 Fe^{3+} 이온을 포함하는 첨가제를 투입하는 단계는 상기 Fe^{3+} 이온이 상기 공중합체 전체 중량 대비 1.5 내지 3 중량% 포함되도록 투입할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 Fe^{3+} 이온을 포함하는 첨가제는 기체 투과도 및 선택도에도 큰 영향을 미칠 수 있는데, 상기 Fe^{3+} 이온이 상기 공중합체 전체 중량 대비 1.5 내지 3 중량% 범위로 포함될 경우 이산화탄소 선택도가 급격하게 상승한다는 점에서 더욱 바람직할 수 있다. 또한, 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 농도 범위에서 제조한 공중합체를 이용하여 제조한

기체 분리막은 기계적 강도가 더욱 향상되는 효과를 기대할 수 있다.

[0072] 상기 이산화탄소 친화성 단량체 및 양쪽성 이온 단량체를 개시제의 존재 하에 중합하는 단계에서 용매는 물, 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0074] 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.

[0076] **실시예. 기체 분리막의 제조**

[0077] 사용 재료

[0078] 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(poly(oxyethylene methacrylate), POEM, poly(ethylene glycol) ether methacrylate, $M_n = 500 \text{ g mol}^{-1}$) 단량체와 설포베타인메타크릴레이트(sulfobetaine methacrylate, SBMA, [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide, 95%)의 단량체, 염화철(III) Chloride, FeCl_3 , reagent grade 97%), 다이큐밀 페록사이드(Dicumyl peroxide, DCP, 98%) 고분자 합성 개시제는 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. 다공성 폴리설폰 지지체는 LG화학에서 구매하였다.

[0080] POEM-co-SBMA 공중합체의 제조

[0081] 자유 라디칼 중합을 사용하여 고분자 공중합체를 제조하였다. 도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 공중합체 제조방법의 개략도이다. 먼저 SBMA를 물 100 mL에 녹인 후, 액체상의 POEM과 혼합하였다. DCP 0.02 g을 투입하고, 질소로 30 분 동안 퍼징하였다. 이 후 70 °C에서 24 시간 동안 중합시켜 POEM-co-SBMA 고분자 용액을 완성하였다.

[0083] POEM-co-SBMA/ FeCl_3 /폴리설폰 복합막 제조

[0084] 상기 POEM-co-SBMA 고분자 용액에 첨가제로 FeCl_3 수용액을 첨가하고 균일하게 혼합하였다. 상기 FeCl_3 은 합성되는 공중합체 전체 중량 대비 각각 2.5 wt%, 5.0 wt%, 7.5 wt%, 10 wt%, 12.5 wt% 포함(합성되는 공중합체 전체 중량 대비 포함되는 Fe^{3+} 이온은 각각 0.86 wt%, 1.72 wt%, 2.58 wt%, 3.44 wt%, 4.30 wt% 포함됨)되도록 첨가하였다. 혼합된 용액을 다공성 폴리설폰(polysulfone) 지지체 상에 2 번 코팅하였으며, 코팅은 용액의 두께가 24 μm 가 되도록 코팅하였다. 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합막의 제조방법을 나타낸 모식도이다. 코팅이 완료된 폴리설폰 지지체를 상온에서 24 시간 동안 건조하였다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합막의 개념도이다.

[0086] 공중합체 및 복합막의 명명

[0087] 상기 제조된 공중합체는 사용된 POEM 단량체 및 SBMA 단량체의 사용량에 따라 명명하였으며, POEM 단량체가 4 g, SBMA 단량체가 4 g(중량비 1 : 1) 사용된 경우 PS11, POEM 단량체가 6 g, SBMA 단량체가 2 g(중량비 3 : 1) 사용된 경우 PS31, POEM 단량체가 4.8 g, SBMA 단량체가 3.2 g(중량비 3 : 2) 사용된 경우 PS32, POEM 단량체가 6.4 g, SBMA 단량체가 1.6 g(중량비 4 : 1) 사용된 경우, PS41이라 명명하였다.

[0088] 상기 PS31 공중합체를 이용하여 제조된 복합막은 공중합체에 첨가제로 포함된 FeCl_3 의 wt%에 따라 구분하여 명명하였으며, 2.5 wt% FeCl_3 이 포함된 경우 PS31_2.5, 5.0 wt% FeCl_3 이 포함된 경우 PS31_5.0, 7.5 wt% FeCl_3 이 포함된 경우 PS31_7.5, 10 wt% FeCl_3 이 포함된 경우 PS31_10, 12.5 wt% FeCl_3 이 포함된 경우 PS31_12.5라 명명하였다. 또한, FeCl_3 이 포함되지 않은 경우 PS31_0.0이라 명명하였다.

[0090] **비교예 1. P(POEM)**

[0091] 수평균 분자량(M_n)이 500 g mol^{-1} 인 폴리(옥시에틸렌 메타크릴레이트)(poly(oxyethylene methacrylate), POEM)를 사용하였다.

[0093] **실험예 1. 양성자 핵자기 공명(Proton nuclear magnetic resonance, ^1H -NMR) 분석**

[0094] 상기 합성된 공중합체 PS31 및 PS41 공중합체를 ^1H -NMR 분광법을 통해 분석하였다. 도 3a는 본 발명의 일 실시

예에 따라 제조된 공중합체 PS31의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과이고, 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 공중합체 PS41의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과이다. POEM 사슬의 경우 에틸렌 옥사이드 작용기를, SBMA의 경우 3차 아민 및 술폰 작용기를 통해 분석을 진행하였다. 상기 도 3a 및 3b에서 확인할 수 있는 바와 같이, PS31의 경우 25.2%, PS41의 경우 18.9%의 SBMA가 공중합체에 함유되어 있음을 확인할 수 있었다. 상기 결과를 통해 대부분의 단량체가 공중합체로 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[0096] **실험예 2. 푸리에 변환 적외선 분광(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 분석**

[0097] FT-IR 스펙트럼으로 추가적인 공중합체 합성 분석을 진행하였다. 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다. 상기 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 탄소 이중 결합 밴드(1620 cm^{-1})가 관찰되지 않았으며, 동시에 POEM에 포함되어 있는 에틸렌 옥사이드 작용기(1035 cm^{-1})와 SBMA에 포함되어 있는 술폰($523, 601\text{ cm}^{-1}$) 및 C-N 결합(1035 cm^{-1})이 동시에 관찰되었다. 또한 에스테르 작용기에 있는 C=O 이중결합 에너지가 합성 후 더욱 강하게 나타난 것으로 보아 공중합체 합성을 통해 구조적 방해 효과를 확인할 수 있었다. 상기 결과를 종합할 때, POEM-co-SBMA 공중합체 합성이 성공적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

[0098] 또한, FeCl_3 첨가제를 포함한 공중합체의 FT-IR 분석을 진행하였다. 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가제를 포함하는 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다. FeCl_3 첨가제를 포함하였을 때, 다른 밴드의 변화는 없었으나 에틸렌 옥사이드 작용기에 있는 에테르 결합이 1099 에서 1076 cm^{-1} 로 이동하였으며, 결합 에너지가 약해졌음을 확인하였다. 이를 통해 Fe^{3+} 이온이 에테르 결합의 산소와 선택적 상호작용을 통해 결합 에너지를 약화시킨 것을 확인할 수 있었다.

[0100] **실험예 3. 시차주사열계량법(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 분석**

[0101] SBMA 합성 비율 및 첨가제의 양에 따라 제조된 복합막의 DSC 분석을 실시하였다. 도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따라 단량체의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 DSC 분석 결과이며, 도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가제의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 DSC 분석 결과이다.

[0102] 상기 도 6a에서 확인할 수 있는 바와 같이, POEM 단량체만으로 합성한 P(POEM)의 경우 POEM의 구조를 확인할 수 있으며, SBMA의 사용 비율이 증가할수록 이 구조는 점점 약해짐을 확인할 수 있었다.

[0103] 또한 상기 도 6b에서 확인할 수 있는 바와 같이, FeCl_3 첨가제의 양이 늘어날수록 DSC 곡선에서 관찰되지 않을 정도로 POEM 구조가 없어지는 것을 확인하였다. 이는 이산화탄소와 상호작용을 할 수 있는 에테르 작용기가 더욱 늘어났음을 의미하고, 이산화탄소의 용해도가 증가할 것으로 예측할 수 있었다.

[0105] **실험예 4. 열중량분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)**

[0106] SBMA 합성 비율 및 첨가물의 양에 따른 TGA 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따라 단량체의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 TGA 분석 결과이며, 도 7b는 상기 도 7a의 변화량을 의미한다. 또한 도 7c는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가물의 양을 달리하여 제조한 복합막의 TGA 분석 결과이며, 도 7d는 상기 도 7c의 변화량을 의미한다.

[0107] 상기 도 7에서 확인할 수 있는 바와 같이, P(POEM)의 경우 한 개의 특징적인 변곡점이 관찰되고, P(SBMA)의 경우, 고분자 내에 함유된 수분을 제외하고 두 개의 특징적인 변곡점이 관찰되었다. 이 두 단량체가 함께 중합된 PS31의 경우 P(POEM)과 P(SBMA)에서 나타난 변곡점이 합쳐진 개형을 보였으며, 이는 공중합체가 랜덤 공중합체의 성질을 보임을 확인할 수 있었다. 또한 첨가제가 첨가된 경우 한 가지의 뚜렷한 변곡점이 돋보이게 되었으며, 이를 통해 POEM과 FeCl_3 의 선택적 상호작용으로 나타난 하나의 상이 변곡점으로 표현되었음을 확인할 수 있었다.

[0109] **실험예 5. 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 분석**

[0110] 상기 실시예에 따라 제조된 복합막의 TEM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PS31_0.0, 도 8b는 PS31_2.5, 도 8c는 PS31_5.0, 도 8d는 PS31_10의 TEM 분석 결과이다.

[0111] 상기 도 8에서 확인할 수 있는 바와 같이, 검은색 나노 영역(응집된 SBMA 영역)을 관찰할 수 있었다. 도 8a의

순수 고분자의 경우 응집된 SBMA 영역이 가장 크게 관찰되었다. 그러나 도 8b 및 8c의 결과를 통해 FeCl_3 가 첨가량이 증가할수록 첨가물이 POEM 사슬과 선택적 상호작용을 함에 따라 응집된 SBMA 영역이 점점 감소함을 확인하였다. 상기 결과를 통해 POEM 구조가 붕괴됨과 동시에 이산화탄소와 상호작용할 수 있는 영역이 늘어남을 확인할 수 있었다. 다만, 도 8d를 통해 확인할 수 있는 바와 같이, FeCl_3 가 10 wt% 이상 포함될 경우, FeCl_3 의 응집이 발생하여 진한 검은색으로 뭉침 현상이 일어남을 확인할 수 있었다.

[0113] 실험예 6. 소각 X선 회절 곡선(Small Angle X-ray Spectroscopy, SAXS)

[0114] 소각 X선 회절 곡선 분석을 통해 고분자 사슬 간의 거리를 확인할 수 있었다. 이 간격을 d-spacing이라 부르며 2π 에 q의 극대값(peak)을 나눈 값으로 계산할 수 있다. 도 9a는 본 발명의 일 실시예에 따라 단량체의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 SAXS 분석 결과이고, 도 9b는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가물의 양을 달리하여 제조한 복합막의 SAXS 분석 결과이다.

[0115] 상기 도 9a에서 확인할 수 있는 바와 같이, SBMA를 단량체로 사용한 경우, 5.5 - 5.7 nm의 d-spacing 값을 가졌다. 이는 SBMA 이온 결합으로 인해 발생하는 사슬 간격을 의미한다.

[0116] 또한 상기 도 9b에서 확인할 수 있는 바와 같이, 첨가물을 2.5 wt% 첨가한 경우, POEM과의 선택적 상호작용으로 구조적 붕괴가 일어나 일시적으로 증가한 6.2 nm의 d-spacing 값이 관찰되었으며, 첨가량이 증가할수록(5.0, 7.5 wt%) 5.7, 5.5 nm로 감소하였으며, 이는 구조적 붕괴로 발생한 공간을 첨가제가 채우는 것을 의미한다.

[0118] 실험예 7. 복합막의 단면 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 분석

[0119] 복합막의 단면을 SEM 분석을 통해 관찰하였다. 도 10a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 PS31_5.0 막이 액체 질소에 의해 수축된 경계면을 나타내며, 도 10b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 PS31_0.0, 도 10c는 PS31_2.5, 도 10d는 PS31_5.0, 도 10e는 PS31_7.5, 도 10f는 PS31_10의 단면의 SEM 분석 결과이다.

[0120] 복합막의 단면을 관찰할 때, 액체 질소를 사용하였는데, 이 때 사용된 액체 질소에 의해 복합막의 경계면이 수축하게 되며, 그 결과를 상기 도 10a에 나타내었다. 상기 도 10b 내지 10f는 제조된 복합막의 단면을 나타내며 제조된 막의 두께는 0.7 - 1 μm 임을 확인할 수 있었다.

[0122] 실험예 8. 시간에 따른 이산화탄소 용해도 및 투과도 측정

[0123] 상기 실시예에 따라 제조된 복합막의 이산화탄소 용해도 및 투과도를 측정하였다. 도 11a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합막의 시간에 따른 이산화탄소 흡착 곡선을 나타낸 결과이고, 도 11b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합막의 시간에 따른 이산화탄소 투과도를 측정한 결과이다.

[0124] SBMA 단량체가 사용된 경우, 이산화탄소 친화성을 갖는 POEM 사슬을 대체하게 되며, SBMA는 이온 결합을 형성하게 된다. 상기 이온 결합은 결국 이산화탄소가 상호작용할 자리를 감소시키며, P(POEM)에 비해 낮은 용해도를 보이게 한다. 반면, 첨가제가 사용된 경우 상기 이온 결합이 대체한 부분보다 P(POEM)의 결정상을 무너뜨려 이산화탄소와 유리하게 상호작용하는 자리가 확보되는 효과가 월등하게 크므로, 가장 높은 용해도를 나타냄을 상기 도 11a로부터 확인할 수 있었다.

[0125] 또한, 상기 도 11b에서 확인할 수 있는 바와 같이, 시간에 따른 이산화탄소 투과도는 시간에 따른 이산화탄소 용해도 곡선과 비슷한 시간 경향성을 보이는데, 이는 흡착한 후 과용해 상태인 이산화탄소가 탈착되는 과정을 거치기 때문이다.

[0127] 실험예 9. 복합막의 기체 분리 성능 측정

[0128] 상기 실시예에 따라 제조된 복합막의 기체 분리 성능을 측정하였다. 도 12a는 본 발명의 일 실시예에 따라 단량체의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 단일 기체 투과도를 측정한 결과이며, 도 12b는 본 발명의 일 실시예에 따라 단량체의 비율을 달리하여 제조한 복합막의 이상적인 선택도를 측정한 결과이다. 이상적인 선택도는 단일 기체의 투과도를 서로 나눈 값이다.

[0129] 도 12a 및 12b에서 확인할 수 있는 바와 같이, SBMA 비율이 증가할수록 자유 부피가 증가하게 되어 비활성 기체의 투과도가 증가하며, 동시에 이산화탄소의 용해도는 줄어들게 되므로, 이산화탄소의 투과도는 감소함을 확인할 수 있었다. SBMA가 50 wt% 이상 함유될 경우, 고분자의 고유 성질로 인하여 코팅한 얇은 필름이 쉽게 부서지게 되어 크누센 확산(Knudsen diffusion)의 경향성을 보였다.

[0130] 또한 도 13a는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가제의 양을 달리하여 제조한 복합막의 단일 기체 투과도를 측정

한 결과이며, 도 13b는 본 발명의 일 실시예에 따라 첨가제의 양을 달리하여 제조한 복합막의 이상적인 선택도를 측정한 결과이다.

[0131] 상기 도 13a 및 13b를 통해 확인할 수 있는 바와 같이, 첨가제를 첨가할 경우, POEM의 구조상을 붕괴시키며, 비활성 기체의 투과도가 급격하게 줄어들었다. 하지만, 이산화탄소의 경우 에테르 작용기의 증가로 인해 상호작용 자리가 늘어나기 때문에 용해도가 증가하였다. 이를 통해 매우 높은 이산화탄소와 질소, 이산화탄소와 메탄의 선택도 값을 가짐을 확인하였다.

[0133] 또한 상기 실시예에 의해 제조된 복합막의 혼합 기체 분리 성능을 측정하였다. 혼합기체 분리 성능 측정을 위해 이산화탄소와 메탄을 같은 비율로 혼합한 기체를 사용하였다. 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 복합막의 혼합 기체 분리 성능을 측정한 결과이다.

[0134] 상기 도 14에서 확인할 수 있는 바와 같이, 혼합 기체 투과도는 이상 기체 투과도에 비해 절반 이하로 떨어지지만, 선택도는 급격하게 상승하였다. 이는 혼합 기체 투과 시 메탄이 확산할 수 있는 통로를 이산화탄소 기체 선택적 상호작용을 통해 막는 작용을 하기 때문이며, 이상적인 기체 분리 성능에 비해 더 높은 선택도를 얻을 수 있었다.

[0135] 도 15a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합막의 CO₂/N₂ Robeson Upper bound 그래프이며, 도 15b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합막의 CO₂/CH₄ Robeson Upper bound 그래프이다. 상기 도 15에서 확인할 수 있는 바와 같이, CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 선택도 모두 우수한 기체 분리막 성능을 평가하는 기준의 하나인 Robeson upper bound 선을 초과하였으며, 이를 통해 상기 실시예의 분리막이 우수한 기체 분리 성능을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0136] 한편, 상기 도 15에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예의 분리막은 이산화탄소 분리에 탁월한 성능을 보이는 고분자 재료 중 하나로 알려진 Pebax 1657와 비교에서도 월등히 우수한 성능을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0138] 실험예 10. 분리막의 안정성 및 기계적 강도 측정

[0139] 상기 실시예에 따라 제조한 분리막과 비교예 1의 P(POEM) 분리막을 이용하여 시간에 따른 이산화탄소 단일가스 기체 투과 성능을 측정하였다. 이를 통해 장시간 동안 분리막의 기계적 강도가 유지될 수 있는지 여부를 확인할 수 있었다. 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 분리막의 이산화탄소 투과도를 측정한 결과이다.

[0140] 상기 도 16에서 확인할 수 있는 바와 같이, 초기 성능과 최종 성능을 비교하였을 때, 실시예의 PS31_0.0 막은 초기 성능 31.4에서 최종 성능 25.1로 79.8%의 이산화탄소 투과 성능을 유지하였던 반면, 비교예 1의 막은 초기 성능 33.6에서 최종 성능 25.1로 74.7%의 이산화탄소 투과 성능을 유지하였다. 이를 통해 실시예의 분리막이 막의 안정성 및 기계적 강도가 우수함을 확인할 수 있었다.

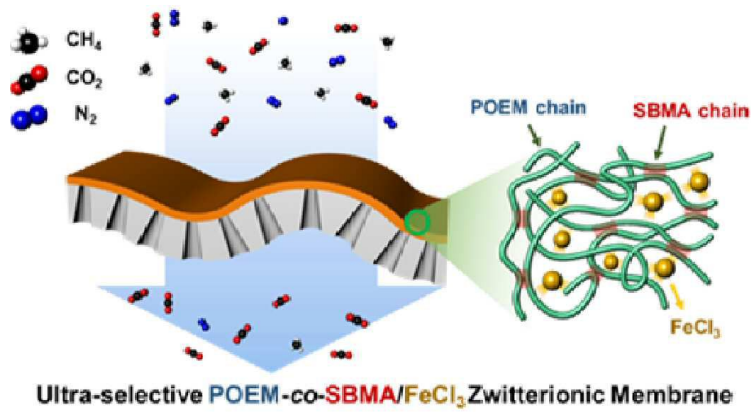
[0141] 한편, PS31_7.5 막의 경우, 도 11b에서 확인할 수 있는 바와 같이, 초기 성능 16.8에서 최종 성능 14.9로 88.4%의 성능 유지를 보여 첨가제의 추가에 의해 막의 안정성 및 기계적 강도가 극대화될 수 있음을 확인하였다.

[0143] 따라서, 본 발명의 공중합체는 향상된 기계적 강도를 통해 제조되는 기체 분리막이 안정한 구조를 유지할 수 있도록 하며, 공중합체 사슬 내의 작용기와 선택적 상호작용을 하는 첨가제 도입하여 단량체 간의 응집을 방지하고, 자유 부피를 막아 기체 선택도를 크게 향상시킬 수 있다. 상기 공중합체는 자유 라디칼 중합에 의해 간단하게 합성되며, 별도의 침전이나 정제 과정 없이 합성된 용액을 다공성 지지체 코팅에 활용할 수 있어 경제적인 기체 분리막 제조가 가능하다.

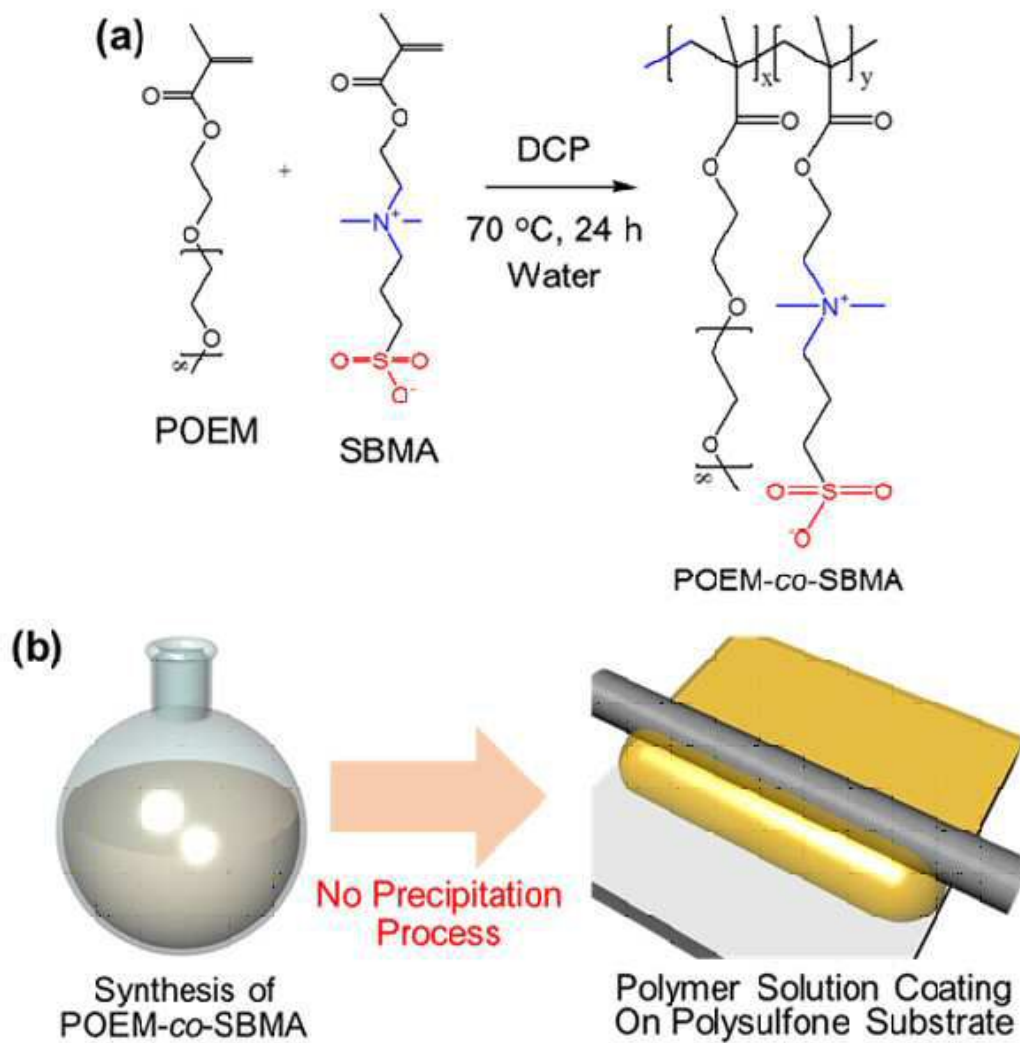
[0145] 진술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

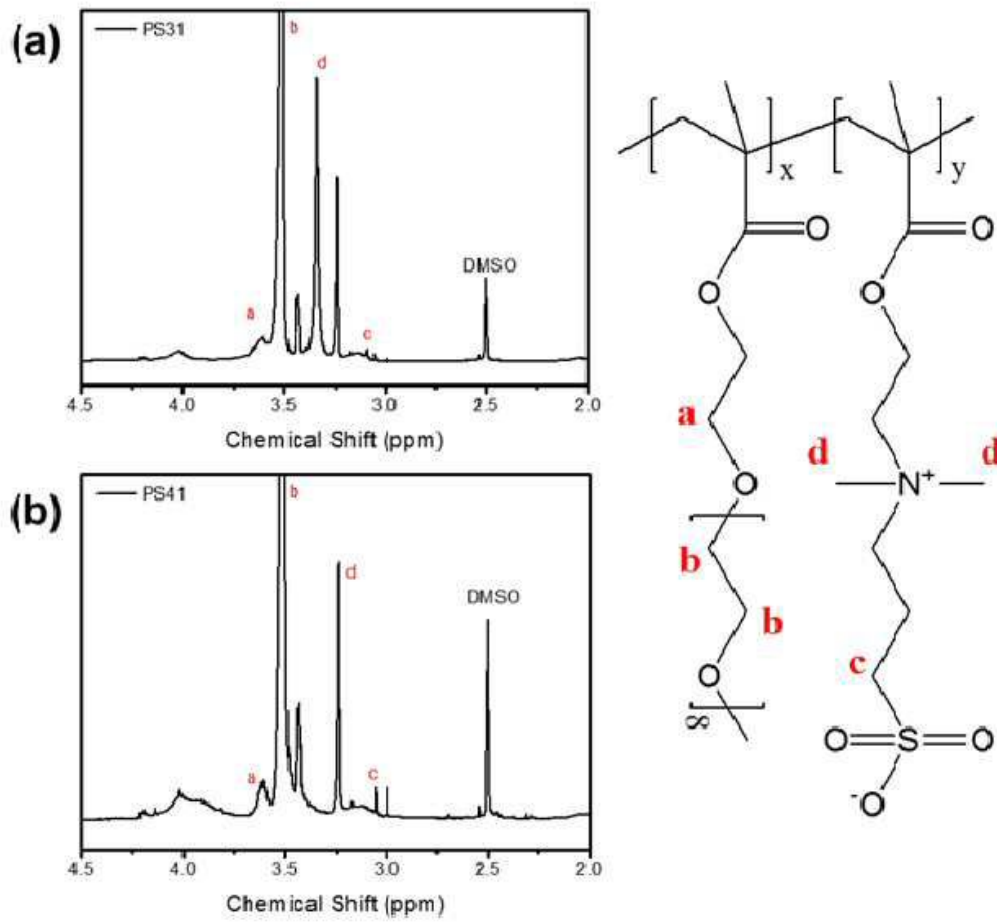
도면1



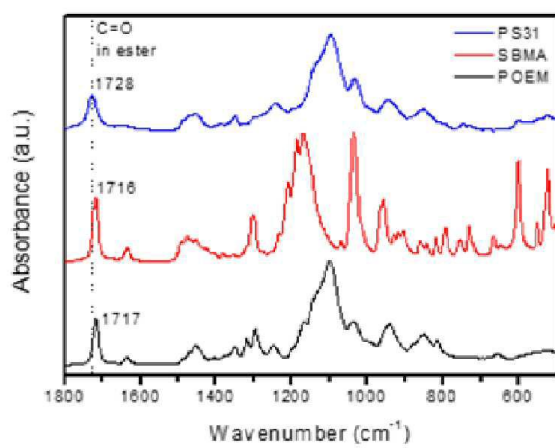
도면2



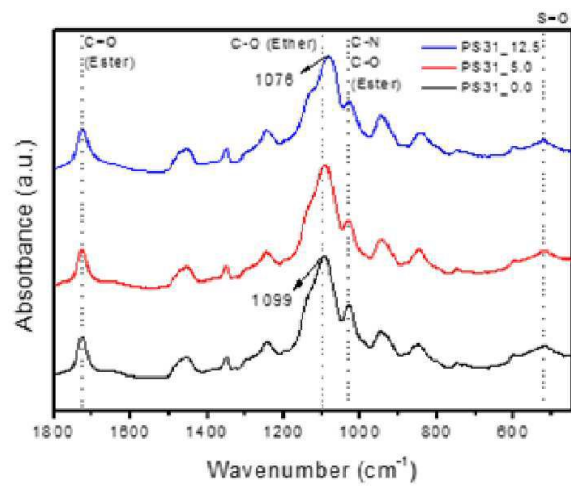
도면3



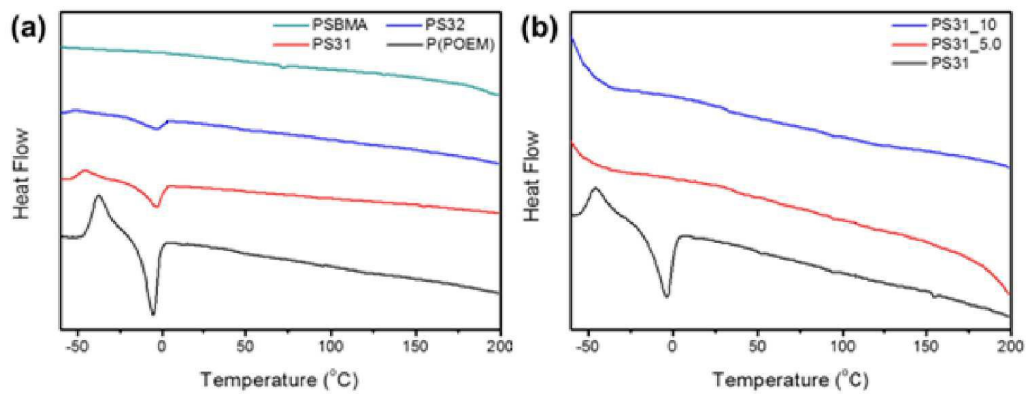
도면4



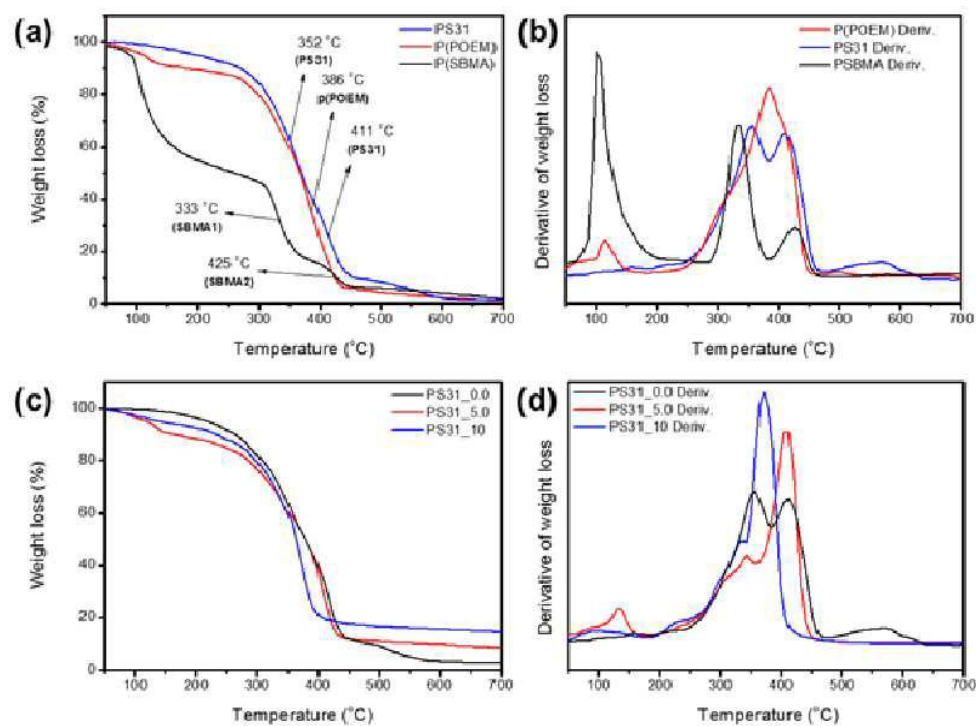
도면5



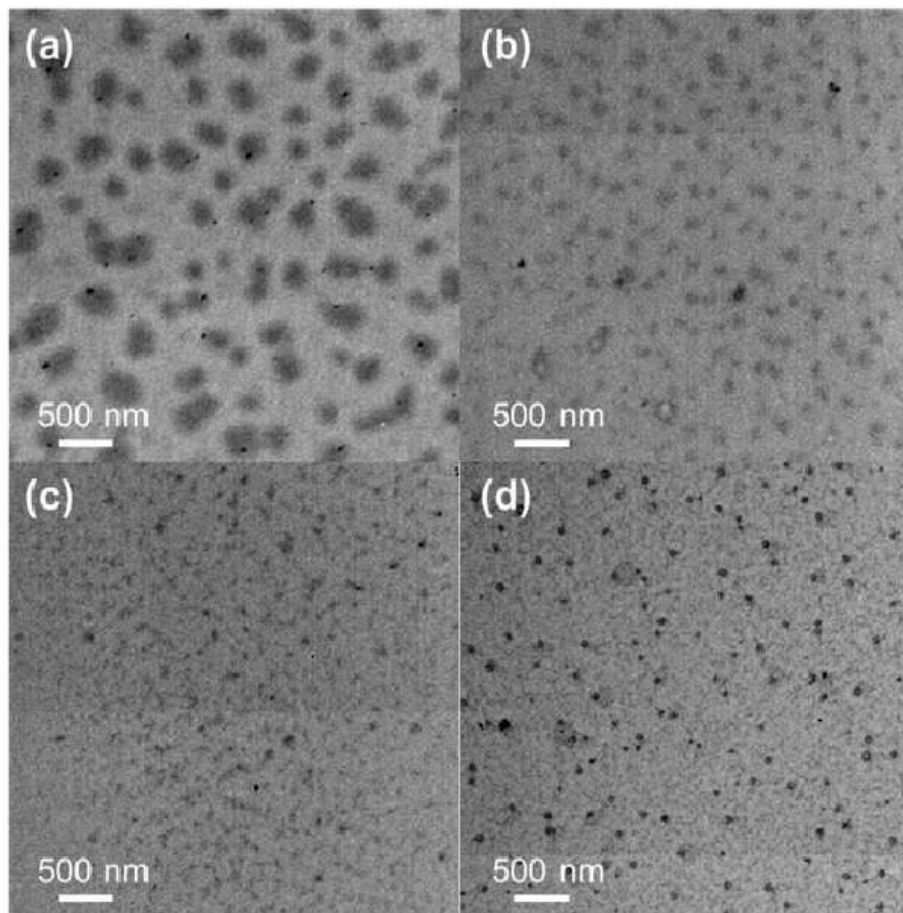
도면6



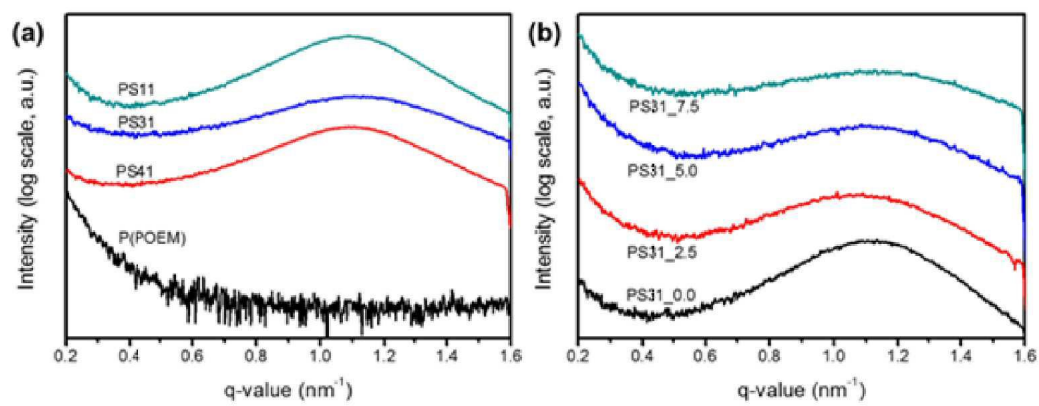
도면7



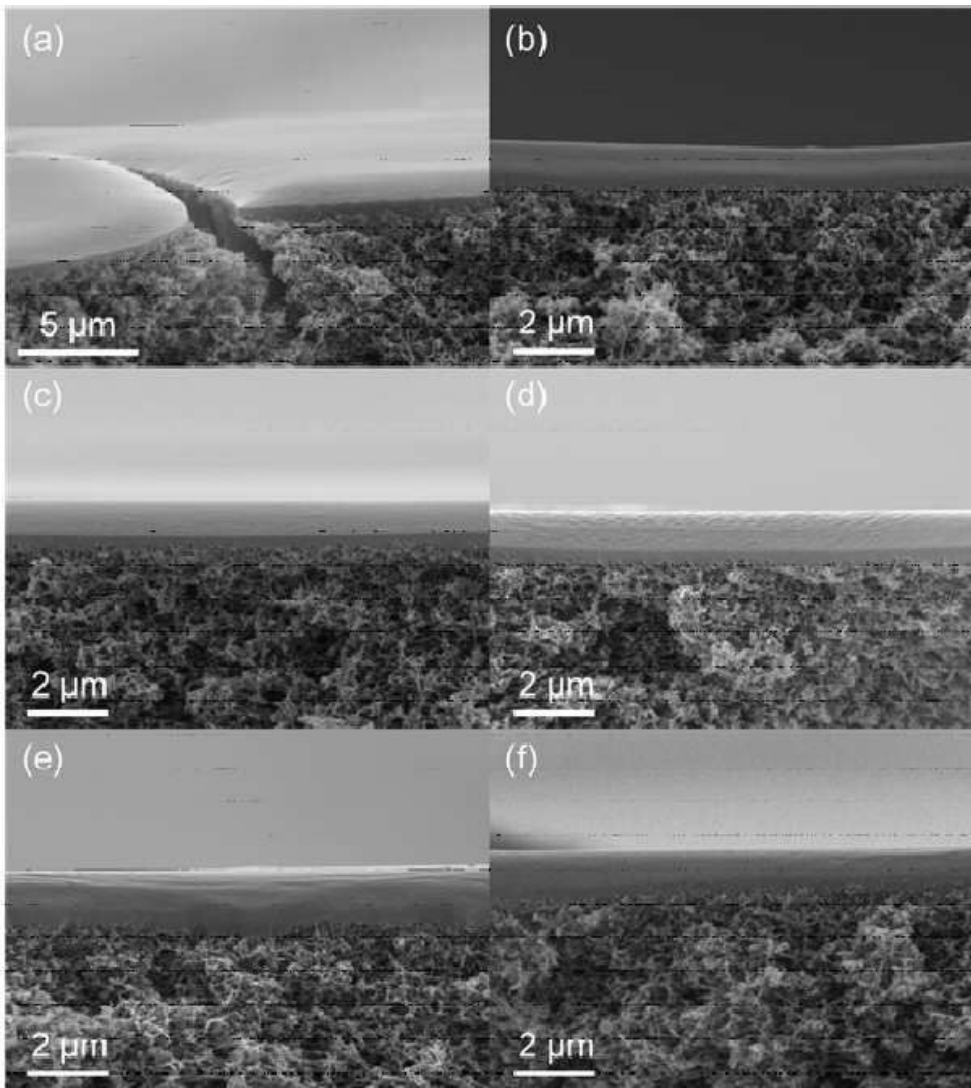
도면8



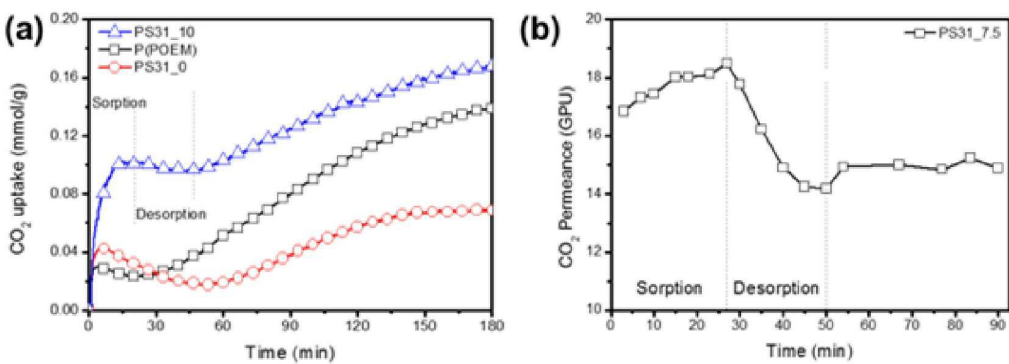
도면9



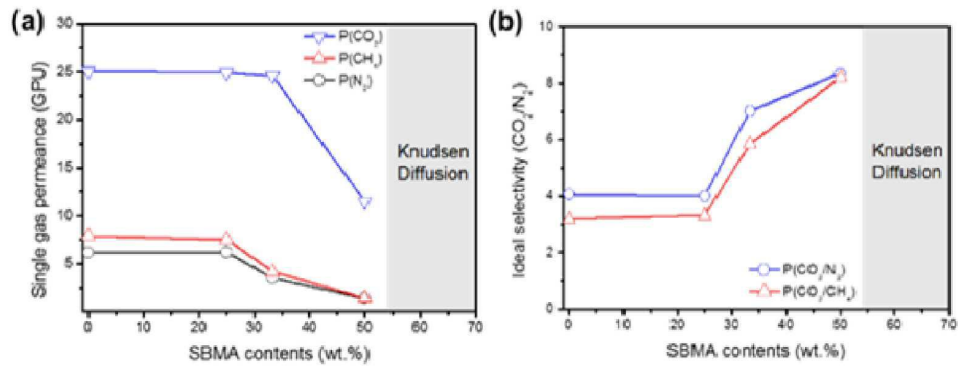
도면10



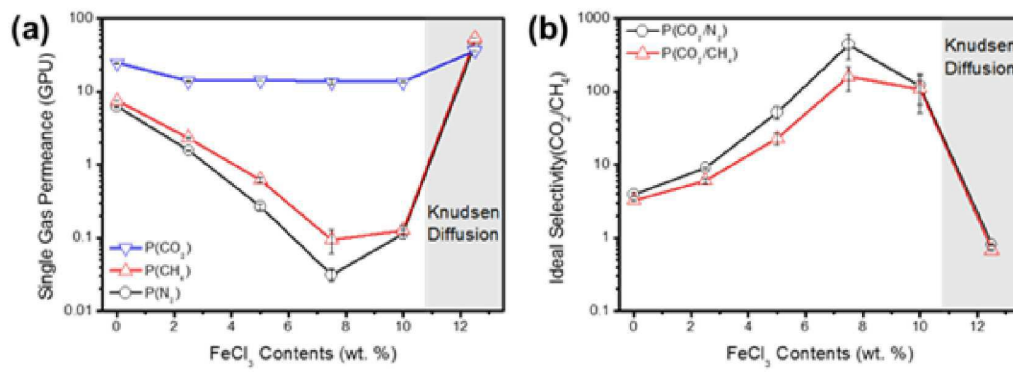
도면11



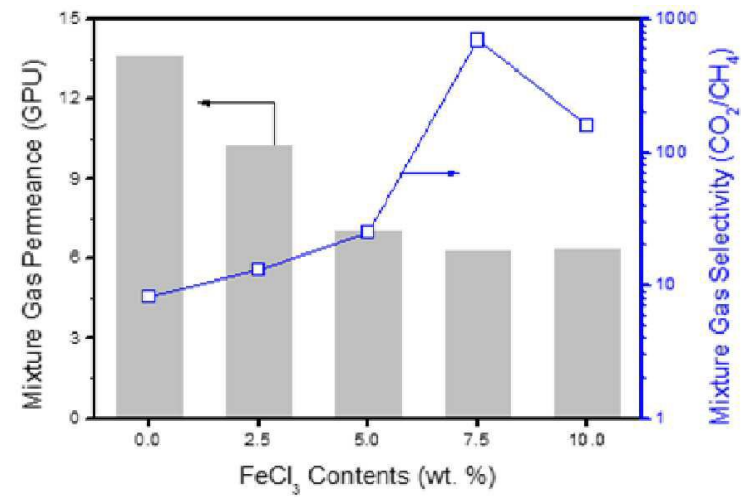
도면12



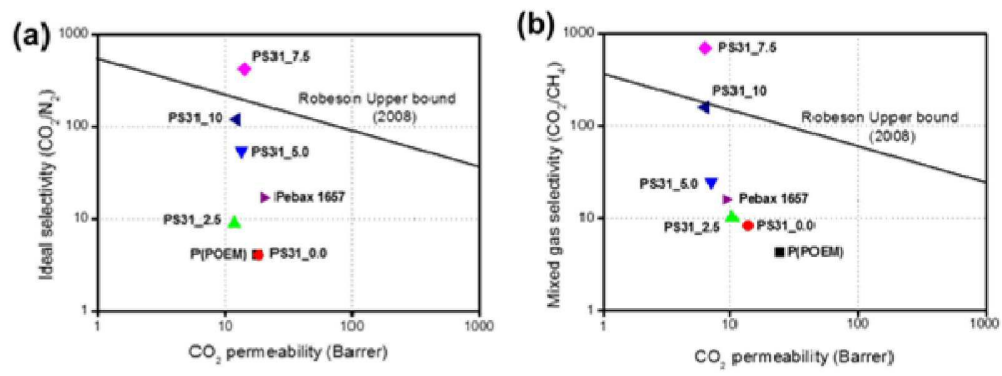
도면13



도면14



도면15



도면16

