(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0128568
(43) 공개일자 2021년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08J 9/28 (2006.01) *C08K 5/5419* (2006.01)
C08K 5/5435 (2006.01) *C08K 5/544* (2006.01)
C08K 5/549 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0046339
(22) 출원일자 2020년04월17일
심사청구일자 2021년07월12일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
이종석
서울특별시 서초구 잠원로 150, 6동 807호(잠원한신아파트)
안희성
충청북도 청주시 서원구 1순환로1137번길 19, 401호(분평주공6차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위정호

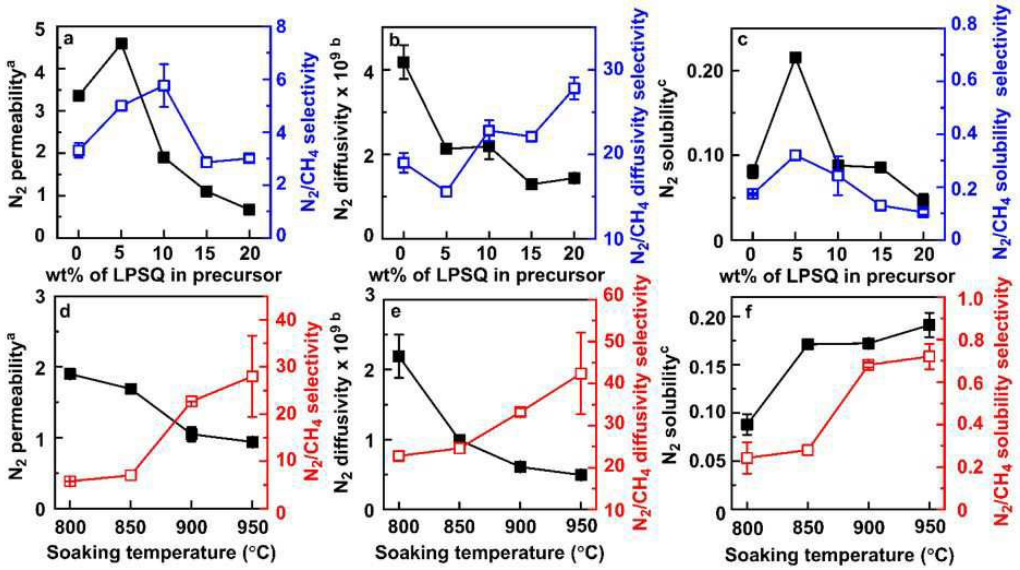
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **탄소 분자체 분리막 제조용 고분자 조성물, 이로부터 제조된 하이브리드 탄소 분자체 분리막 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 조성물, 이로부터 제조되는 고분자 분리막 전구체를 열분해(즉, 탄화)시켜 제조되는 하이브리드 탄소 분자체 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 천연 가스로부터 질소를 분리하는 데에 효과적으로 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도9



(52) CPC특허분류
B01D 71/06 (2013.01)
C08G 73/1067 (2013.01)
C08J 9/28 (2013.01)
C08K 5/5419 (2013.01)
C08K 5/5435 (2013.01)
C08K 5/5477 (2021.01)
C08K 5/549 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 83/04 (2013.01)

(72) 발명자
신주호
서울특별시 서초구 바우뫼로7길 11, 103동 102호(우면주공아파트)

유현정
경기도 성남시 분당구 분당로 190, 103동 1507(샛별마을라이프아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711113111
과제번호	2019R1A2C1085833
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형1-1)중견연구
연구과제명	클릭반응 기반 구조적 결함 유도된 고성능 분자체 분리막의 기체 이동현상 규명
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116682
과제번호	2018M1A2A6075919
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	차세대 탄소자원화 사업단
연구과제명	고효율 N2/CH4 분리를 위한 차세대 분리막 분자체 기능 구현
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2020.02.15 ~ 2020.12.14

명 세 서

청구범위

청구항 1

불소를 함유하지 않는 유리질 고분자 88~97 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함하는 탄소 분자체 제조용 조성물.

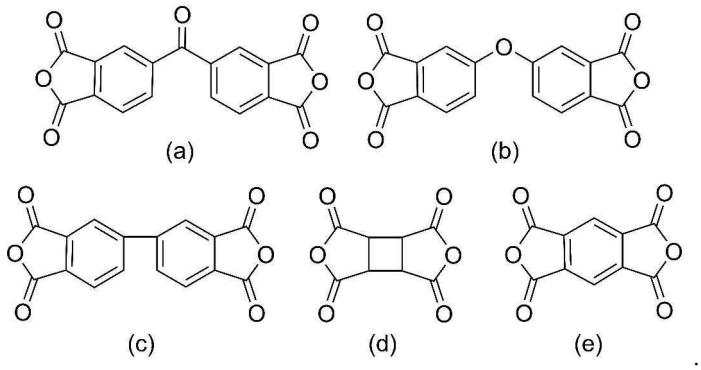
청구항 2

제1항에 있어서, 불소 미함유 유리질 고분자가 방향족 카르복실산 이무수물(aromatic carboxylic dianhydride)과 방향족 디아민(aromatic diamine)을 축합 중합하여 얻어지는 폴리이미드(polyimide)인, 탄소 분자체 제조용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 방향족 카르복실산 이무수물이 아래 화학식 1(a)의 구조를 갖는 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride; BTDA), 아래 화학식 1(b)의 구조를 갖는 4'4-옥시프탈릭 이무수물(4'4-oxydiphthalic dianhydride; ODPA), 아래 화학식 1(c)의 구조를 갖는 3,3'4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(3,3'4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride; BPDA), 아래 화학식 1(d)의 구조를 갖는 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride) 및 아래 화학식 1(e)의 구조를 갖는 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic dianhydride)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 탄소 분자체 제조용 조성물:

[화학식 1]

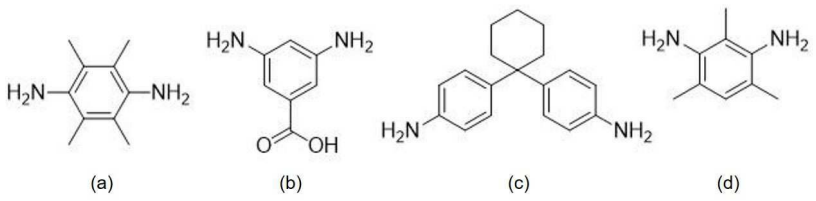


.

청구항 4

제2항에 있어서, 방향족 디아민이 아래 화학식 2(a)의 구조를 갖는 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine, Durene), 아래 화학식 2(b)의 구조를 갖는 3,5-디아미노벤조산(3,5-diaminobenzoic acid; DABA), 아래 화학식 2(c)의 구조를 갖는 1,1-비스(4-아미노페닐)-헥사플루오로프로판(1,1-bis(4-aminophenyl)-hexafluoropropane; BACH) 및 아래 화학식 2(d)의 구조를 갖는 2,4,6-트리메틸-1,3-디아미노벤젠(2,4,6-trimethyl-1,3-diaminobenzene; DAM)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 탄소 분자체 제조용 조성물:

[화학식 2]



.

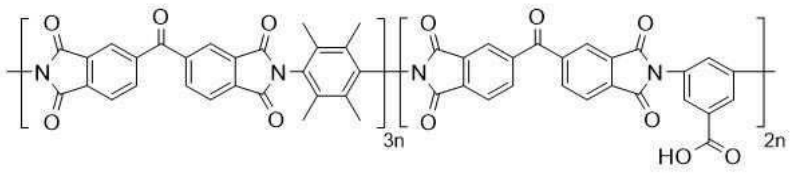
청구항 5

제2항에 있어서, 방향족 카르복실산 이무수물이 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(BTDA)이고, 방향족 디아민이 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(Durene)과 3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물인, 탄소 분자체 제조용 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 불소 미함유 유리질 고분자가 아래 화학식 3의 구조를 갖는 폴리이미드(BTDA-Durene:DABA(3:2))인, 탄소 분자체 제조용 조성물:

[화학식 3]

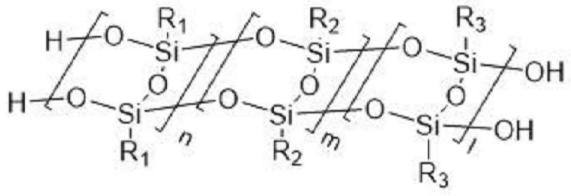


위 화학식 3에서, n은 10^2 내지 10^4에서 선택되는 정수이다.

청구항 7

제1항에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 아래 화학식 4의 구조를 갖는, 탄소 분자체 제조용 조성물:

[화학식 4]



위 화학식 4에서, R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 방향족 페닐, 헤테로(hetero) 방향족 페닐, 지방족 알킬, 고리형 지방족 알킬, 비닐, 아릴, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 및 에폭시로 구성되는 군으로부터 선택되는 유기 관능기이고, n, m 및 l은 각각 0 내지 100에서 선택되는 정수이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리실세스퀴옥산의 수평균 분자량이 10^2 내지 10^8 g/몰인, 탄소 분자체 제조용 조성물.

청구항 9

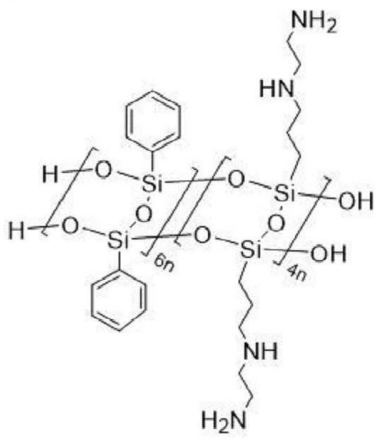
제7항에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 사다리형 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(poly(phenyl-co-3-(2-aminoethylamino)propyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-methacryloxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-glycidoxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸) 실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는, 탄소 분자체 제조용 조성물.

청구항 10

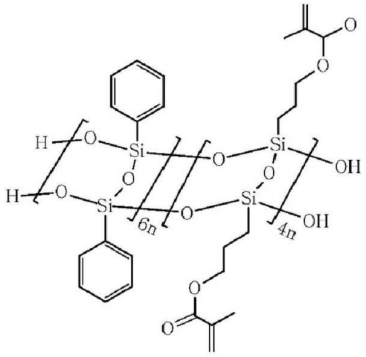
제9항에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 아래 화학식 4a로 표시되는 구조를 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-

3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(LPDA61), 아래 화학식 4b로 표시되는 구조를 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(LPMA64), 아래 화학식 4c로 표시되는 구조를 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(LPG64), 아래 화학식 4d로 표시되는 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LPPyr64), 아래 화학식 4e로 표시되는 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LCPyr64) 및 아래 화학식 4f로 표시되는 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LCPPyr334)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 탄소 분자체 제조용 조성물:

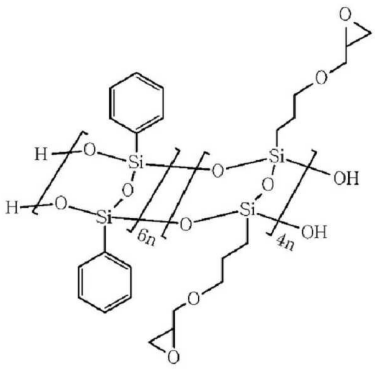
[화학식 4a]



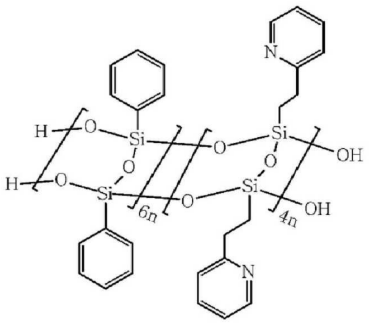
[화학식 4b]



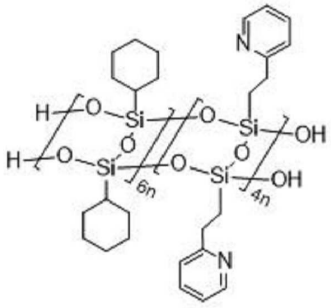
[화학식 4c]



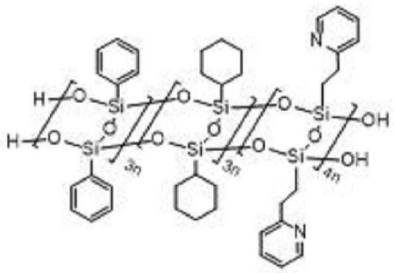
[화학식 4d]



[화학식 4e]



[화학식 4f]



.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 탄소 분자체 제조용 조성물의 탄화물을 포함하며, 4.0 이상의 질소/메탄 선택도를 나타내는 탄소 분자체 분리막.

청구항 12

제11항에 있어서, 평균 크기가 1 Å 이상 7 Å 미만인 초미세 기공 및 평균 크기가 7~20 Å인 미세 기공을 포함하는, 탄소 분자체 분리막.

청구항 13

제12항에 있어서, 초미세 기공과 미세 기공이 50:50~90:10의 부피 또는 면적 비율로 포함되는, 탄소 분자체 분리막.

청구항 14

제11항에 있어서, 두께가 10 ~ 100 ㎛인 탄소 분자체 분리막.

청구항 15

제11항에 있어서, 7.0 이상의 질소/메탄 선택도를 나타내는 탄소 분자체 분리막.

청구항 16

제11항에 있어서, 15.0 이상의 질소/메탄 확산선택도와 0.2 이상의 질소/메탄 흡수선택도를 나타내는 탄소 분자체 분리막.

청구항 17

(1) 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자 88~97 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함하는 조성물을 유기 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 필름으로 성형한 후, 유기 용매를 제거하는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 분리막 전구체를 열분해시키는 단계를 포함하는, 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 탄소 분자체 분리막의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 단계 (1)의 유기 용매가 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride; MC), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는, 탄소 분자체 분리막의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 불소 미함유 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 총 중량에 대한 유기 용매의 중량의 비가 0.1:99.9~40:60인, 탄소 분자체 분리막의 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서, 단계 (3)의 최종 열분해 온도가 500~1,000℃인 탄소 분자체 분리막의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 단계 (3)의 최종 열분해 온도가 800~950℃인 탄소 분자체 분리막의 제조방법.

청구항 22

제17항에 있어서, 단계 (1)에서 불소 미함유 유리질 고분자의 함량이 90~92 중량%, 유리질 고분자의 함량이 8~10 중량%이고, 단계 (3)의 열분해 온도가 850~950℃이며, 탄소 분자체 분리막의 질소/메탄 선택도가 7.0~40인, 탄소 분자체 분리막의 제조방법.

청구항 23

적어도 질소와 메탄을 포함하는 혼합 기체를 제11항의 탄소/분자체 분리막에 통과시켜 질소를 제거하는 단계를 포함하는, 기체의 분리 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 우수한 기체 분리 성능을 갖는 탄소 분자체 분리막을 제조하는 데 사용될 수 있는 고분자 조성물, 이로부터 제조된 하이브리드 탄소 분자체 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 조성물, 이로부터 제조되는 고분자 분리막 전구체를 열분해(즉, 탄화)시켜 제조되는 하이브리드 탄소 분자체 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 중국, 인도 등의 개발 도상국의 경제 발전과 함께 에너지에 대한 수요가 급격이 증가되고 있다. 특히, 천연가스는 이러한 에너지 공급원으로서 주요한 역할을 하고 있다. 그런데, 천연가스는 일반적으로 질소를 어느 정도 함유하고 있어서, 이를 일정한 함량(예컨대, 3%) 이하로 낮춰 천연가스의 질을 향상시킬 필요가 있다. 또

한, 천연가스의 수송을 위해 이산화탄소, 질소 및 C2-C4 탄화수소 등과 같은 불순물의 농도를 일정한 수준 이하로 제거해야 한다. 미국 파이프라인 규격(U.S. Pipeline Specifications)에 따르면, 이산화탄소와 질소의 농도는 각각 2%와 4% 이하로 낮추도록 규정하고 있다.

[0003] 일반적으로, 대용량의 천연가스 정제는 주로 액화 증류법(cryogenic distillation)을 이용하여 질소를 제거하였는데, 설비비가 많이 들고, 소용량의 천연가스 정제에는 비경제적이다. 소용량의 천연가스로부터 질소를 제거하기 위한 기술로서, 질소만을 선택적으로 흡착/제거할 수 있는 압력 변동 흡착(pressure swing adsorption; PSA) 공정이나 질소만을 선택적으로 통과시키는 분리막 기술이 관심을 받고 있다. 특히, 질소와 이산화탄소 등의 불순물을 선택적으로 통과시키고 메탄을 잔류물(retentate)로서 포집하면 재압축 공정이 필요 없어 공정 비용을 절감할 수 있다.

[0004] 한편, 기체 분자의 크기 차이가 매우 미미한 질소와 메탄을 분리하기 위하여, 우수한 분자체 기능을 지닌 탄소 분자체(carbon molecular sieve; CMS) 분리막이 주목을 받고 있다. 고분자 분리막 전구체를 열분해할 때, sp^2 하이브리드 탄소 평판들이 서로 어긋난 구조(즉, turbostratic 구조)를 형성하는데, 이때 탄소 평판들 사이에 존재하는 패킹 결함에 의해 고 투과도의 미세 기공(7~20 Å)과 고 선택도의 초미세 기공(<7 Å)구조가 함께 형성될 수 있어서, 탄소 분자체가 고분자 분리막 전구체에 비해 우수한 기체 투과도 및 선택도를 가질 수 있다.

[0005] 예를 들어, 국제출원공개 제2014/070789호에는 불소를 함유하지 않는 고분자 전구체를 탄화시켜 제조되는 질소/메탄 분리용 탄소 분자체 분리막이 개시되어 있다. 미국 특허출원공개 제2016/0346740호에는 고분자 전구체를 제공하는 단계 및 제2 기체의 흡착 계수를 선택적으로 낮추는 열분해 온도에서 고분자 전구체를 열분해하는 단계를 포함하며, 제1 기체와 제2 기체 사이의 소정의 투과 선택도를 갖는 탄소 분자체 분리막의 제조방법이 개시되어 있다. 또한, 대한민국 특허 제1792565호에는 불소를 함유하는 고분자 매트릭스 및 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 탄소 분자체 분리막이 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 이러한 종래 기술에 의핸 탄소 분자체 분리막은 질소/메탄의 선택도가 낮아서, 실제 상업적 분리 공정에 적용되기에는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제출원공개 제2014/070789호

(특허문헌 0002) 미국 특허출원공개 제2016/0346740호

(특허문헌 0003) 대한민국 특허 제1792565호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 탄소 분자체 분리막의 제조에 사용될 수 있는 고분자 조성물을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 위 고분자 조성물로부터 제조되며 우수한 질소/메탄의 선택도를 나타내는 하이브리드 탄소 분자체 분리막을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 위 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 위 하이브리드 탄소 분자체 분리막을 이용하여 질소와 메탄을 포함하는 혼합 기체를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 위 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 구체예에 따라서, 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자 88~97 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함하는 탄소 분자체 제조용 조성물이 제공된다.

[0013] 본 발명의 다른 구체예에 따라서, 위 조성물의 탄화물을 포함하며, 4.0 이상의 질소/메탄 선택도를 나타내는 탄

소 분자체 분리막이 제공된다.

[0014] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, (1) 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자 88~97 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함하는 조성물을 유기 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 필름으로 성형한 후, 유기 용매를 제거하는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 분리막 전구체를 열분해시키는 단계를 포함하는 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 제조방법이 제공된다.

[0015] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, 적어도 질소와 메탄을 포함하는 혼합 기체를 본 발명의 구체예에 따른 탄소/분자체 분리막에 통과시켜 질소를 제거하는 단계를 포함하는 기체의 분리 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 구체예에 따른 고분자 조성물로부터 제조되는 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 사다리 형태의 단단한 이중 실록산 구조를 갖는 폴리실세스퀴옥산이 내가소 및 내노화 효과를 발휘한다.

[0017] 또한, 고분자에 균질하게 혼합된 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산이 탄화 시 비투과성(impermeable)의 산화 실리콘(SiO_2) 영역을 형성하여 4.0 이상의 우수한 질소/탄소 선택도를 나타낸다.

[0018] 또한, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 15.0 이상의 질소/메탄 확산선택도와 0.2 이상의 질소/메탄 흡수선택도를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 고분자 분리막을 열분해시키기 위한 장치의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 있어서, 불소 미함유 폴리이미드(BTDA-Durene:DABA(3:2))의 분석 결과이다. 도 2에서 a는 화학적 구조, b는 FT-IR 분석 결과, c는 ^{1}H NMR 분석 결과이고, d는 ^{13}C NMR 분석 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 있어서, 폴리실세스퀴옥산(LPDA64)의 분석 결과이다. 도 3에서 a는 화학적 구조, b는 XRD 분석 결과, c는 FT-IR 분석 결과, d는 ^{1}H NMR 분석 결과이고, e는 ^{13}C NMR 분석 결과이다.

도 4a 내지 도 4c는 제조예 1에서 얻은 BTDA-Durene:DABA(3:2)와 여기에 제조예 2에서 얻은 LPDA64을 각각 9:1 및 8:2의 중량비로 첨가한 조성물로부터 제조된 하이브리드 고분자 분리막의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이고, 도 4d는 FT-IR 분석 결과이다.

도 5는 폴리아미드-이미드(Torlon®)에 폴리실세스퀴옥산(LPPyr64)을 80/20의 중량비로 혼합한 조성물로부터 제조된 하이브리드 고분자 분리막의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다.

도 6은 하이브리드 탄소 분자체 분리막(PI-LPSQ10) 단면의 TEM 사진(a~c), STEM 사진(d), C EDX 매핑 사진(e) 및 Si EDX 매핑 사진(f)이다.

도 7은 하이브리드 탄소 분자체 분리막(PI-LPSQ10) 표면의 XPS 분석 결과이다. 도 7a와 도 7b는 각각 C1s 및 Si2p narrow scan을 나타낸다.

도 8은 하이브리드 탄소 분자체 분리막(PI-LPSQ10)의 라만(Raman) 스펙트럼이다.

도 9는 폴리실세스퀴옥산의 함량 및 탄화 온도에 따른 기체 분리 성능을 나타낸다.

도 10은 하이브리드 탄소 분자체 분리막(PI-LPSQ10, 800℃ 탄화)의 시간에 따른 질소 투과도 변화를 나타낸다.

도 11은 하이브리드 탄소 분자체 분리막(PI-LPSQ10, 900℃ 탄화)의 질소/메탄/에탄(20/76/4) 삼성분계 혼합 조건에서 피드(feed) 압력 변화에 따른 질소/메탄 분리성능을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

[0021] 고분자 조성물

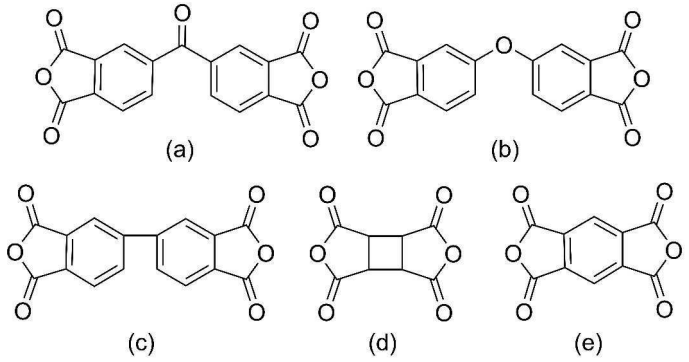
[0022] 본 발명의 구체예에 따른 고분자 조성물은 불소(fluorine)를 함유하지 않는 유리질(glassy) 고분자 88~97 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산(ladder-structured polysilsesquioxane; LPSQ) 3~12 중량%를 포함한다.

[0023] 본 발명의 구체예에 따른 고분자 조성물의 하나의 성분인 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자는 불소를 함유하지 않는 폴리이미드(polyimide)일 수 있다.

[0024] 구체적으로, 분자 내에 불소를 함유하지 않는 폴리이미드는 방향족 카르복실산 이무수물(aromatic carboxylic dianhydride)과 방향족 디아민(aromatic diamine)을 공지의 방법으로 축합 중합하여 얻을 수 있다. 따라서, 분자 내에 불소를 함유하지 않는 폴리이미드는 방향족 카르복실산 이무수물과 방향족 디아민을 축합 중합하여 얻어지는 불소 미함유 폴리이미드일 수 있다.

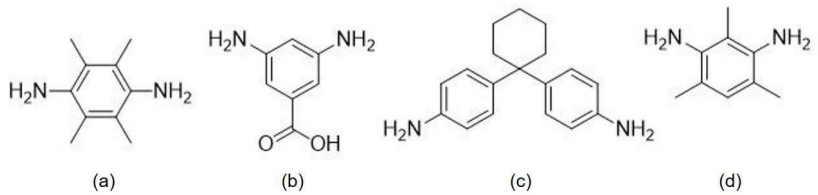
[0025] 본 발명의 구체예에 따른 불소 미함유 폴리이미드의 합성에 사용될 수 있는 방향족 카르복실산 이무수물은 아래 화학식 1(a)의 구조를 갖는 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride; BTDA), 아래 화학식 1(b)의 구조를 갖는 4'4-옥시프탈릭 이무수물(4'4-oxydiphthalic dianhydride; ODPA), 아래 화학식 1(c)의 구조를 갖는 3,3'4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(3,3'4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride; BPDA), 아래 화학식 1(d)의 구조를 갖는 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride) 및 아래 화학식 1(e)의 구조를 갖는 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic dianhydride)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 방향족 카르복실산 이무수물이 이들로 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 방향족 카르복실산 이무수물이 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물일 수 있다.

[0026] [화학식 1]

[0027] 

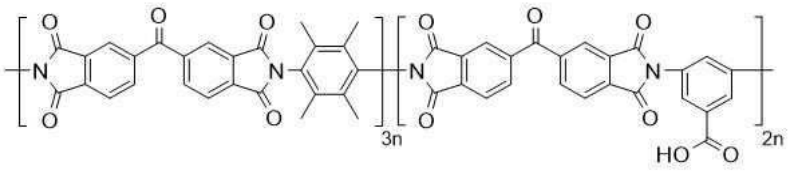
[0028] 본 발명의 구체예에 따른 불소 미함유 폴리이미드 합성에 사용될 수 있는 방향족 디아민은 아래 화학식 2(a)의 구조를 갖는 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine, Durene), 아래 화학식 2(b)의 구조를 갖는 3,5-디아미노벤조산(3,5-diaminobenzoic acid; DABA), 아래 화학식 2(c)의 구조를 갖는 1,1-비스(4-아미노페닐)-헥사플루오로프로판(1,1-bis(4-aminophenyl)-hexafluoropropane; BACH) 및 아래 화학식 2(d)의 구조를 갖는 2,4,6-트리메틸-1,3-디아미노벤젠(2,4,6-trimethyl-1,3-diaminobenzene; DAM)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 방향족 디아민이 이들로 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 방향족 디아민이 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(Durene)과 3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물일 수 있다.

[0029] [화학식 2]

[0030] 

[0031] 바람직한 일 실시예에서, 본 발명의 구체예에 따른 불소 미함유 폴리이미드는 아래 화학식 3의 구조를 갖는 폴리이미드(BTDA-Durene:DABA(3:2))일 수 있다.

[0032] [화학식 3]

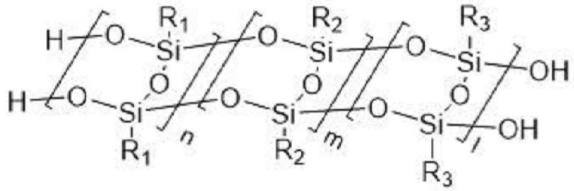


[0033]

[0034] 위 화학식 3에서, n은 10^2 내지 10^4에서 선택되는 정수이다.

[0035] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 조성물의 하나의 성분인 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 아래 화학식 4의 구조를 가질 수 있다.

[0036] [화학식 4]



[0037]

[0038] 위 화학식 4에서, R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 방향족 페닐, 헤테로(hetero) 방향족 페닐, 지방족 알킬, 고리형 지방족 알킬, 비닐, 아릴, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 및 에폭시로 구성되는 군으로부터 선택되는 유기 관능기이고, n, m 및 l은 각각 0 내지 100에서 선택되는 정수이다.

[0039] 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 유기 관능기의 공중합체 비율로서, R_1 대 R_3의 몰 비율(즉, n:l)이 0.1:99.9~99.9:0.1이고, m이 0일 수 있다. 또한, R_2 대 R_3의 몰 비율(즉, m:l)이 0.1:99.9~99.9:0.1이고, n이 0일 수 있다.

[0040] 구체적으로, 몰 기준의 R_1:R_3은 10:90~90:10, 20:80~80:20, 30:70~70:30, 50:50~70:30, 55:45~65:35 범위일 수 있고, 더 구체적으로는 몰 기준의 R_1:R_3이 약 6:4일 수 있다. 이때 m은 0일 수 있다. 또한, 몰 기준의 R_2:R_3은 10:90~90:10, 20:80~80:20, 30:70~70:30, 50:50~70:30, 55:45~65:35 범위일 수 있고, 더 구체적으로는 몰 기준의 R_2:R_3이 약 6:4일 수 있다. 이때 n은 0일 수 있다.

[0041] 또한, R_1:R_2:R_3의 몰 비율(즉, n:m:l)이 바람직하게는 약 3:3:4, 3:4:3, 또는 4:3:3일 수 있으나, 이 비율로 제한되는 것은 아니다.

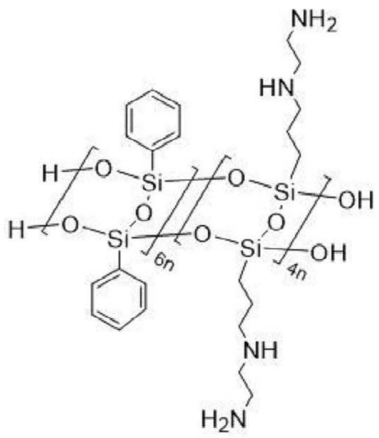
[0042] 폴리실세스퀴옥산의 수평균 분자량은 10^2 내지 10^8 g/몰, 더 구체적으로 10^3 내지 10^7 g/몰 또는 10^4 내지 10^6 g/몰일 수 있다.

[0043] 예를 들어, 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 사다리형 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(poly(phenyl-co-3-(2-aminoethylamino)propyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-methacryloxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-glycidoxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸) 실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 단, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0044] 바람직하게는, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 화학식 4의 R_1과 R_3가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(LPDA61; 아래 화학식 4a 참조), 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(LPMA64; 아래 화학식 4b 참조), 화학식 4의 R_1과 R_3가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형

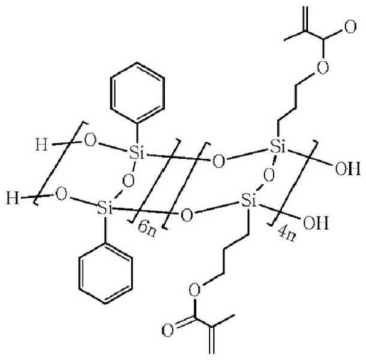
폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(LPG64; 아래 화학식 4c 참조), 화학식 4의 R_1과 R_3가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LPPyr64; 아래 화학식 4d 참조), 화학식 4의 R_2와 R_3가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LCPyr64; 아래 화학식 4e 참조) 및 화학식 4의 R_1, R_2 및 R_3가 3:3:4 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LCPPyr334; 아래 화학식 4f 참조)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0045] [화학식 4a]



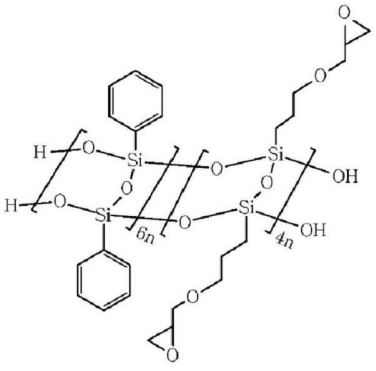
[0046]

[0047] [화학식 4b]



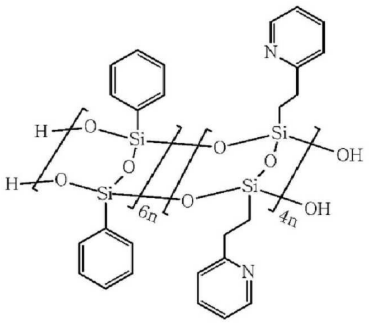
[0048]

[0049] [화학식 4c]



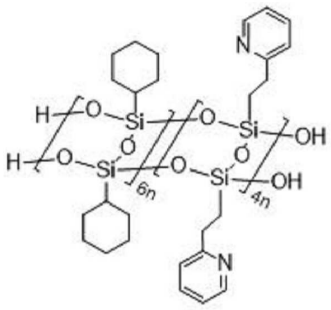
[0050]

[0051] [화학식 4d]



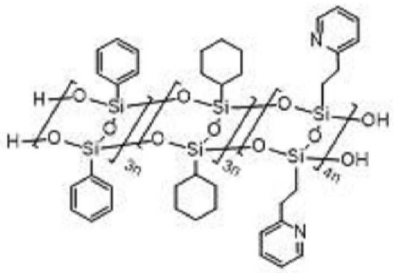
[0052]

[0053] [화학식 4e]



[0054]

[0055] [화학식 4f]



[0056]

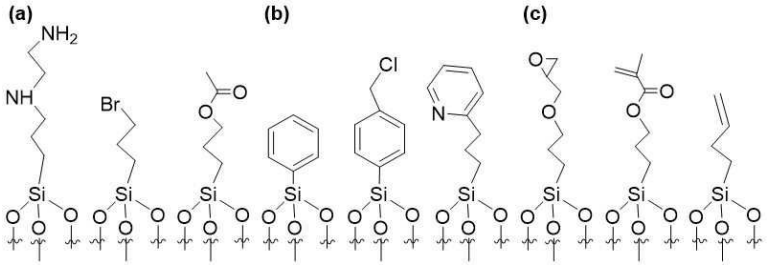
[0057] 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 실란(silane) 단량체를 공지의 방법으로 가수분해-축합(hydrolysis-condensation) 반응시켜 얻을 수 있다. 구체적으로, 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 (a) 지방족 단량체, (b) 방향족 단량체 및 (c) 가교결합 가능한 단량체로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 공지의 방법으로 가수분해-축합 반응시켜 얻을 수 있다.

[0058] 구체적으로, 실란 단량체가 [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란([3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane), (3-브로모프로필)트리메톡시실란((3-bromopropyl)trimethoxysilane), (아세톡시)메틸트리메톡시실란((acetoxy)methyltrimethoxysilane), (페닐)트리메톡시실란((phenyl)trimethoxysilane), ((클로로메틸)페닐에틸)트리메톡시실란(((chloromethyl)phenylethyl)trimethoxysilane), 2-(2-피리딜에틸)트리메톡시실란(2-(2-pyridylethyl)trimethoxysilane), (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란((3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane), (메타크릴옥시프로필)트리메톡시실란((methacryloxypropyl)trimethoxysilane) 및 (부테닐트리)메톡시실란((butenyl)trimethoxysilane)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 단, 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 제조할 수 있는 실란 단량체가 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0059] 바람직하게는, 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 합성에 사용될 수 있는 지방족 실란 단량체는 아래 화학식 5(a)로 표시되는 [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (3-브로모프로필)트리메톡시실란 및 (아세톡시)메틸트리메톡시실란 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 방향족 실란 단량체는 아래 화학식 5(b)로 표시되는 (페닐)

트리메톡시실란, ((클로로메틸)페닐에틸)트리메톡시실란 및 2-(2-피리딜에틸)트리메톡시실란 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 가교결합 가능한 실란 단량체는 아래 화학식 5(c)로 표시되는 (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란, (메타크릴옥시프로필)트리메톡시실란 및 (부테닐)트리메톡시실란 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0060] [화학식 5]

[0061] 

[0062] 본 발명의 구체예에 따른 고분자 조성물은 불소 미함유 유리질 고분자 88~97 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 구체예에 따른 고분자 조성물은 불소 미함유 유리질 고분자 90~96 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 4~10 중량%를 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 본 발명의 구체예에 따른 고분자 조성물은 불소 미함유 유리질 고분자 90~94 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 6~10 중량% 또는 불소 미함유 유리질 고분자 90~92 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 8~10 중량%를 포함할 수 있다. 본 발명의 구체예에 따른 고분자 조성물 중의 불소 미함유 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 혼합 비율이 위 범위를 만족할 경우, 본 발명의 고분자 조성물로부터 제조되는 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 질소/메탄 선택도가 우수하다.

[0063] 하이브리드 고분자 분리막 전구체 및 그 제조방법

[0064] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 분리막 전구체는 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자 매트릭스 88~97 중량%와 이 매트릭스에 분산된 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함한다.

[0065] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 분리막 전구체는 위에서 설명한 고분자 조성물로부터 제조될 수 있다.

[0066] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 분리막 전구체에 있어서, 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자의 매트릭스는 위에서 설명한 고분자 조성물을 구성하는 하나의 성분인 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자로부터 형성될 수 있다.

[0067] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 분리막 전구체에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 위에서 설명한 고분자 조성물을 구성하는 다른 하나의 성분인 사다리형 폴리실세스퀴옥산으로부터 형성될 수 있다.

[0068] 일반적으로, 고분자 분리막은 그 선택층에 미세 기공이 존재하지는 않지만, 고분자 사슬들의 열적 요동(thermal fluctuation)에 의해 사슬 간에 빈 공간, 즉 자유부피가 형성되고, 이 자유부피를 통해서 기체 투과가 이루어진다. 그런데, 통상의 고분자 분리막은 시간이 지남에 따라 투과도가 감소하는 노화현상(aging)과 고압의 응축성 기체에 대한 선택도가 감소하는 가소화현상(plasticization)을 나타낸다.

[0069] 반면, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 분리막 전구체의 경우, 자유부피가 큰 불소 미함유 유리질 고분자, 구체적으로 불소 미함유 폴리이미드의 매트릭스에 첨가된 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산 물질의 단단한 이중 가닥의 실록산 구조가 고분자 사슬의 움직임을 지연시켜서 노화현상을 줄일 수 있고(즉, 내노화(antiaging) 효과), 가소화현상도 줄일 수 있다(즉, 내가소(antiplasticization) 효과).

[0070] 한편, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 분리막 전구체는 5~100 ㎛의 두께, 바람직하게는 10~90 ㎛, 20~80 ㎛ 또는 30~80 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0071] 바람직하게는, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 분리막 전구체는 후술하는 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 전구체로 사용될 수 있다.

[0072] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 분리막 전구체의 제조방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 분리막 전구체는 (1) 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자 88~97 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함하는 조성물을 유기 용매에 용해시키는 단계; 및 (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 필름으로 성형한 후, 유기 용매를 제거하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조

될 수 있다.

[0073] 단계 (1)에서, 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자 88~97 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함하는 조성물을 유기 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는다.

[0074] 이때, 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 위 고분자 조성물의 항목에서 설명한 것과 실질적으로 동일하다.

[0075] 유기 용매는 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 용해시키고, 그 후에 제거될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 유기 용매가 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride; MC), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0076] 유기 용매에 용해되는 고분자 조성물은 불소 미함유 유리질 고분자 88~97 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함한다. 바람직하게는, 유기 용매에 용해되는 고분자 조성물은 불소 미함유 유리질 고분자 90~96 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 4~10 중량%를 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 유기 용매에 용해되는 고분자 조성물은 불소 미함유 유리질 고분자 90~94 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 6~10 중량% 또는 불소 미함유 유리질 고분자 90~92 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 8~10 중량%를 포함할 수 있다. 유기 용매에 용해되는 고분자 조성물 중의 불소 미함유 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 혼합 비율이 위 범위를 만족할 경우, 본 발명의 하이브리드 고분자 분리막 전구체로부터 제조되는 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 질소/메탄 선택도가 우수하다.

[0077] 불소 미함유 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 총 중량에 대한 유기 용매의 중량의 비는 0.1:99.9~40:60일 수 있다. 구체적으로, 불소 미함유 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 고형분 중량은 불소 미함유 유리질 고분자, 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 유기 용매의 총 중량에 대하여, 0.1% 이상, 1% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상, 25% 이상, 30% 이상, 35% 이상 또는 40%일 수 있으며, 40% 이하, 35% 이하, 30% 이하, 25% 이하, 20% 이하, 15% 이하, 10% 이하, 5% 이하, 1% 이하 또는 0.1%일 수 있다. 더 구체적으로, 불소 미함유 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 고형분 중량은 불소 미함유 유리질 고분자, 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 유기 용매의 총 중량에 대하여, 0.1 내지 40%, 1 내지 30%, 5 내지 20% 또는 7 내지 13%일 수 있다. 불소 미함유 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 총 중량이 불소 미함유 유리질 고분자, 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 유기 용매의 총 중량의 40%를 초과하면 탄소 분자체 분리막의 성형이 어려우며, 0.1% 미만이면 기체 분리 성능이 낮아질 수 있다.

[0078] 단계 (2)에서, 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 필름으로 성형한 후, 유기 용매를 제거하여 하이브리드 고분자 분리막 전구체를 제조한다.

[0079] 고분자 용액으로부터 필름을 성형하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 구체적인 일 실시예로서, 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 유리판 위에서 용해 주조 기법으로 필름을 제조할 수 있다. 이때, 용매의 증발을 용이하게 하기 위하여, 60℃로 설정된 진공 오븐에서 용해 주조를 실시하고, 성형된 필름을 약 12시간 동안 진공 오븐 내에 두는 것이 바람직하다.

[0080] 이후, 성형된 필름으로부터 잔류 용매를 제거하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 구체적인 일 실시예로서, 유리화된 필름을 180℃에서 12시간 동안 진공하에서 건조시키는 것이 바람직하다.

[0081] 하이브리드 탄소 분자체 분리막 및 그 제조방법

[0082] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자 88~97 중량%와 이 매트릭스에 분산된 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함하는 조성물의 탄화물을 포함하며, 4.0 이상의 질소/메탄 선택도를 나타낸다.

[0083] 구체적으로, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자 매트릭스 88~97 중량%와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 3~12 중량%를 포함하는 하이브리드 고분자 분리막 전구체의 탄화물을 포함한다.

[0084] 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 전구체인 하이브리드 고분자 분리막에 포함되어 있는 폴리실세스퀴옥산이 불소 미함유 유리질 고분자와 수소결합을 포함하는 2차 결합을 형성하여 균일하게 결합하거나, 수소결합 없이 불균일하게 분산될 수 있다. 본 명세서에서, "2차 결합"은 분자와 분자 사이의 결합을 의미한다. 이러한 2차 결합

은 수소결합, 반데르발스 결합 등을 포함하며, 이온결합과 같은 원소 간의 결합인 1차 결합과 구분된다.

[0085] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 평균 크기가 1 Å 이상 7 Å 미만인 초미세 기공(ultramicropore)을 포함할 수 있다. 구체적으로, 초미세 기공의 평균 크기는 4 Å 이상 7 Å 미만일 수 있다. 또는, 탄소 분자체 분리막은 평균 크기가 7 Å 미만인 초미세 기공과 평균 크기가 7~20 Å인 미세 기공(micropore)을 포함할 수 있다. 이때, 초미세 기공 및 미세 기공의 크기는 탄소 분자체 분리막을 저온에서 측정한 이산화탄소(CO_2) 흡착 결과를 비국소 밀도 함수 이론(nonlocal density functional theory)으로 분석하여 측정할 수 있다.

[0086] 구체적으로, 탄소 분자체 분리막에서, 초미세 기공과 미세 기공은 50:50~90:10의 부피 또는 면적 비율로 포함될 수 있다. 본 발명의 구체예에 따른 탄소 분자체 분리막은 기체의 투과도가 높은 미세 기공 외에 분자체 기능을 하는 초미세 기공을 포함하여, 미세 기공과 초미세 기공의 이중 구조를 가짐으로써 분자 크기가 작은 기체들까지 효과적으로 분리할 수 있다.

[0087] 본 발명의 구체예에 따른 탄소 분자체 분리막은, 예를 들어 0.1 Å 내지 5 Å의 분자 크기 차이를 갖는 기체들을 효과적으로 분리할 수 있다. 구체적으로, 분리 가능한 기체들의 분자 크기 차이는 0.1 Å 이상, 0.15 Å 이상, 0.2 Å 이상, 0.3 Å 이상, 0.4 Å 이상, 0.5 Å 이상, 1 Å 이상, 2 Å 이상, 3 Å 이상, 4 Å 이상, 또는 5 Å일 수 있으며, 5 Å 이하, 4 Å 이하, 3 Å 이하, 2 Å 이하, 1.5 Å 이하, 1 Å 이하, 0.8 Å 이하, 0.6 Å 이하, 0.5 Å 이하, 0.4 Å 이하, 0.3 Å 이하, 0.2 Å 이하, 0.1 Å일 수 있다.

[0088] 본 발명의 구체예에 따른 탄소 분자체 분리막은 10 ~ 100 ㎛의 두께, 바람직하게는 20~90 ㎛, 30~80 ㎛ 또는 40~80 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0089] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 4.0 이상의 질소/메탄 선택도를 나타낸다. 바람직하게는, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 4.5 이상, 5.0 이상, 5.5 이상, 6.0 이상, 6.5 이상 또는 7.0 이상의 질소/메탄 선택도를 나타낸다.

[0090] 또한, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 15.0 이상의 질소/메탄 확산선택도와 0.2 이상의 질소/메탄 흡수선택도를 나타낼 수 있다.

[0091] 따라서, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 질소/메탄을 서로 분리하는 데에 효과적으로 사용될 수 있다.

[0092] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 제조방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 (1) 88~97 중량%의 불소를 함유하지 않는 유리질 고분자와 3~12 중량%의 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 조성물을 유기 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 필름으로 성형한 후, 유기 용매를 제거하는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 분리막 전구체를 열분해시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0093] 위 단계 (1) 및 (2)는 위 하이브리드 고분자 분리막 전구체의 제조방법에서 설명한 단계 (1) 및 (2)와 실질적으로 동일하다.

[0094] 단계 (3)에서, 고분자 분리막을 열분해(즉, 탄화)시킨다.

[0095] 도 1을 참조하여 고분자 분리막의 열분해(즉, 탄화) 과정을 설명한다. 건조된 고분자 분리막을 열분해 장치의 수정관(quartz tube) 내의 수정판(quartz plate) 위에 놓는다. 이어서, 아르곤과 같은 불활성 기체를 지속적으로 주입하면서 열분해가 가능한 온도로 승온시킨다. 바람직하게는, 열분해 시 상온부터 250℃까지 10℃/분, 250℃부터 $T_{soaking}$(즉, 최종 탄화 온도) - 15℃까지 3.85℃/분, $T_{soaking}$ - 15℃부터 $T_{soaking}$까지 0.25℃/분의 속도로 승온시키고, 최종 탄화온도($T_{soaking}$)에서 2시간을 유지시키는 것이 바람직하나, 이 열분해 조건으로 특별히 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 하이브리드 고분자 분리막의 최종 열분해 온도는 500~1,000℃가 적합하다. 더 바람직하게는, 하이브리드 고분자 분리막의 최종 열분해 온도가 500~950℃, 600~950℃, 700~950℃ 또는 800~950℃일 수 있다. 이 최종 열분해 온도에서 1~2시간 동안 유지시키는 것이 바람직하다.

[0096] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 단계 (1)에서 불소 미함유 유리질 고분자의 함량이 90~92 중량%, 유리질 고분자의 함량이 8~10 중량%이고, 단계 (3)의 열분해 온도가 850~950℃이며, 탄소 분자체 분리막의 질소/메탄 선택도가 7.0~40일 수 있다.

[0097] **실시예**

[0098] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 아래의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0099] 제조예 1: 불소 미함유 폴리이미드의 제조

[0100] 6.23 g의 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(BTDA)과 3.08 g의 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌디아민(Durene)/3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물(몰 비 3:2)에 83.8 ㎖의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 첨가하여 10 중량%의 단량체 용액을 제조하였다. 이를 약 5℃에서 24시간 동안 교반하여, 고분자량의 폴리아믹산 용액을 얻었다. 1.85 g의 β피콜린과 18.5 g의 아세트산 무수물을 폴리아믹산 용액에 가하고, 상온에서 24시간 동안 교반하여 이미드화시켰다. 침전된 폴리이미드(BTDA-Durene:DABA(3:2))를 메탄올로 세척하고 205℃ 진공하에서 24시간 동안 건조시켜 BTDA-Durene:DABA(3:2) 8.47 g(수율 91%)을 얻었다. NMR과 FT-IR 분석을 통해 BTDA-Durene:DABA(3:2)의 구조를 확인하였다(도 2 참조).

[0101] 제조예 2: 폴리실세스퀴옥산의 제조

[0102] 100 ㎖ 크기의 둥근 바닥 플라스크에 0.04 g의 탄산 칼륨, 4.8 g의 탈이온수 및 8 g의 테트라하이드로퓨란(THF)을 충전하여 투명한 용액을 얻었다. 여기에 9.52 g의 페닐트리메톡시실란과 10.68 g의 [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란을 질소하에서 적가하였다. 반응 혼합물을 5일 동안 격렬하게 교반하였다. 휘발성 물질을 증발시킨 후, 흰색의 수지상 부분을 100 ㎖의 디클로로메탄에 용해시키고, 물로 수차례 추출하였다. 유기물을 수집한 후 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 필터링하고, 디클로로메탄을 증발시켜, 16.2 g의 흰색 분말인 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(LPDA64)을 얻었다(수율 80%). XRD, NMR과 FT-IR 분석을 통해 LPDA64의 구조를 확인하였다(도 3 참조).

[0103] 제조예 3: 하이브리드 고분자 분리막 전구체의 제조

[0104] 제조예 1에서 얻은 불소 미함유 폴리이미드(BTDA-Durene:DABA(3:2)) 및 여기에 제조예 2에서 얻은 폴리실세스퀴옥산(LPDA64)을 각각 95:5, 90:10, 85:15 및 80:20의 중량비로 첨가한 조성물(이하, PI, PI-LPSQ5, PI-LPSQ10, PI-LPSQ15 및 PI-LPSQ20이라고 약칭함)을 이용하여 하이브리드 고분자 분리막을 제조하였다. 구체적으로, 각각의 고분자 조성물 0.45 g을 2.55 g의 n-메틸 피롤리돈(n-methyl pyrrolidone; NMP)에 완전히 용해시켰다. 닥터 블레이드로 유리판 위에서 용해 주조 기법으로 필름을 제조하였다. 이때, 용매를 증발시키기 위해, 60℃로 설정된 진공 오븐에서 용해 주조를 실시하고, 성형된 필름을 약 12시간 동안 진공 오븐 내에 두었다. 이후, 유리화된 필름의 잔여 용매매를 제거하기 위해, 180℃에서 12시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 얻어진 고분자 분리막 전구체 필름의 두께는 균일하게 30 ± 3 ㎛이었다.

[0105] 주사전자현미경(SEM)으로 각각의 고분자 분리막 전구체의 단면을 관찰하였다(도 4 참조). 또한, FT-IR 분석을 통해 BTDA-Durene:DABA(3:2)에 있는 카르복실기와 LPDA64의 아민기 사이의 수소 결합으로 인하여 두 물질이 균일하게 섞이는 것을 확인하였다(도 4d).

[0106] 비교를 위해, 카르복실기를 포함하지 않는 폴리아미드-이미드(Torlon®)에 폴리실세스퀴옥산(LPPyr64)를 80:20의 중량비로 혼합한 조성물로부터 제조한 분리막의 단면을 SEM으로 관찰하였다. 이 경우, 상분리가 발생한 것을 확인할 수 있다(도 5).

[0107] 제조예 4: 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 제조

[0108] 제조예 3에서 얻은 고분자 분리막을 도 1의 열분해 장치의 수정관(quartz tube; MTI, USA) 내의 수정판(quartz plate; United Silica Products, USA) 위에 놓고, 수정관의 양 끝을 실리콘 오-링을 갖춘 금속 플랜지로 밀봉하였다. 열분해 장치는 수정관 내 온도를 정확하고 균일하게 제어하기 위하여, 3-구역으로 구성된 분해로(Thermcraft, USA)를 사용하였다. 수정관에 아르곤을 400 ㎤/분의 양으로 지속적으로 주입하면서 열분해가 가능한 온도로 승온시켰다. 이때, 온도 및 승온 속도는 아래 표 1에 기재된 바와 같다.

표 1

[0109]

초기 온도(℃)	최종 온도(℃)	승온 속도(℃/분)
50	250	13.3
250	785	3.85
785	800	0.25
800	800	2 시간 동안 유지

[0111] 제조된 하이브리드 탄소 분자체 분리막(이하, CMS PI, CMS PI-LPSQ5, CMS PI-LPSQ10, CMS PI-LPSQ15 및 CMS PI-LPSQ20이라고 약칭함) 중에서 CMS PI-LPSQ10의 단면을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과, 열분해 후에도 탄소 매트릭스 내에 실리콘이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다(도 6). 또한, CMS PI-LPSQ10의 X-선광전자분광기(XPS) 분석 결과, 폴리실세스퀴옥산에 존재하는 대부분의 실리콘은 산소와 결합한 SiO_4 형태로 존재하지만, $Si-O_3C$, $Si-O_2C_2$ 피크를 통해 일부는 탄소와 결합한 형태로 존재함을 확인하였다(도 7). 한편, 라만(Raman) 스펙트럼의 D 피크(~1366 cm^{-1})과 G 피크(~1593 cm^{-1})을 통해 하이브리드 탄소 분자체 분리막 내의 탄소 평판들이 서로 어긋난 구조 (turbostratic 구조)를 형성하고 있는 것을 확인하였다(도 8).

[0112] 제조예 5: 불소 함유 폴리이미드 기반의 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 제조

[0113] 비교를 위해, (1) 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride; 6FDA)/벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(BTDA)(2:1)과 3,5-디아미노벤조산(DABA)로부터 제조된 폴리이미드(6FDA:BTDA-DABA(2:1)), (2) 6FDA와 1,3-페닐렌디아민(m-PDA)/DABA(3:2)로부터 제조된 폴리이미드(6FDA-mPDA:DABA(3:2)) 및 (3) 6FDA-mPDA:DABA(3:2)에 폴리실세스퀴옥산(LPPyr64)을 8:2의 중량비로 혼합한 조성물로부터 제조된 폴리이미드(6FDA-mPDA:DABA(3:2)/LPPyr64(8:2))를 각각 제조하고, 이를 제조예 3과 동일한 방법을 통해 분리막으로 제조한 후, 제조예 4와 동일한 탄화 조건에서 탄화시켜 탄소 분자체 분리막을 얻었다.

[0114] 제조예 6: 탄화 온도에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 제조

[0115] 탄화 조건, 특히 탄화 온도에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 분리 성능을 확인하기 위하여, 850~950℃ 범위에서 하이브리드 고분자 분리막(PI-LPSQ10)을 열분해하여 탄소 분자체 분리막을 얻었다. 열분해 조건은 아래 표 2 내지 4에 나타내었다.

표 2

[0116]

초기 온도(℃)	최종 온도(℃)	승온 속도(℃/분)
50	250	13.3
250	835	3.85
835	850	0.25
850	850	2시간 동안 유지

표 3

[0118]

초기 온도(℃)	최종 온도(℃)	승온 속도(℃/분)
50	250	13.3
250	885	3.85
885	900	0.25
900	900	2시간 동안 유지

표 4

[0120]

초기 온도(℃)	최종 온도(℃)	승온 속도(℃/분)
50	250	13.3
250	935	3.85
935	950	0.25
950	950	2시간 동안 유지

[0122] 실험예 1: 하이브리드 고분자 분리막의 질소/메탄 분리 성능

[0123] 1 기압, 35℃조건에서, 제조예 3에서 얻어진 하이브리드 고분자 분리막(PI, PI-LPSQ10 및 PI-LPSQ20)의 질소/메탄 분리 성능을 평가하고, 그 결과를 아래 표 5에 나타내었다.

표 5

[0124]

고분자 분리막	P_{N2} (Barrer)	P_{CH4} (Barrer)	$\alpha_{N2/CH4}$ (-)
PI	0.18	0.14	1.22
PI-LPSQ5	0.24	0.20	1.24
PI-LPSQ10	0.24	0.18	1.31
PI-LPSQ15	0.29	0.25	1.16
PI-LPSQ20	0.29	0.26	1.14

[0126] 표 5로부터 확인되는 바와 같이, 불소 미함유 폴리이미드에 첨가되는 폴리실세스퀴옥산의 함량이 증가함에 따라, 질소와 메탄의 투과도가 증가하는 추세를 보였다.

[0127] 여기서, 기체의 투과도(permeability; P)는 확산속도(diffusivity; D)와 흡수도(solubility; S)의 곱으로 정의된다.

[0128] 실험예 2: 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 질소/메탄 분리 성능

[0129] 1 기압, 35℃조건에서, 제조예 4에서 얻어진 하이브리드 탄소 분자체 분리막(PI, PI-LPSQ10 및 PI-LPSQ20)의 질소/메탄 분리 성능을 평가하고, 그 결과를 아래 표 6에 나타내었다.

표 6

[0130]

탄소 분자체 분리막	P_{N2} (Barrer)	P_{CH4} (Barrer)	$\alpha_{N2/CH4}$ (-)
CMS PI	3.4	1.0	3.3
CMS PI-LPSQ5	4.6	0.92	5.0
CMS PI-LPSQ10	1.9	0.33	5.8
CMS PI-LPSQ15	1.1	0.39	2.9
CMS PI-LPSQ20	0.67	0.22	3.0

[0132] 표 6으로부터 확인되는 바와 같이, 불소 미함유 폴리이미드에 첨가되는 폴리실세스퀴옥산의 함량이 증가함에 따라, 질소의 투과도가 감소하였다. 그러나, 폴리실세스퀴옥산의 함량이 5~10 중량%인 CMS PI-LPSQ5와 CMS PI-LPSQ10의 경우, 질소/메탄 선택도가 각각 5.0과 5.8로 폴리실세스퀴옥산이 첨가되지 않은 CMS PI에 비해 선택도가 각각 약 51%와 76% 향상되었다. 폴리실세스퀴옥산의 함량에 따른 질소 투과도 및 질소/메탄 선택도를 도 9에 나타내었다.

[0133] 여기서, 두 기체(a와 b)의 선택도($\alpha_{a/b}$)는 $(D_a/D_b) \times (S_a/S_b)$로 정의되며, (D_a/D_b) 및 (S_a/S_b)는 각각 확산선택도 및 흡수선택도이다.

[0134] 실험예 3: 불소 함유 폴리이미드 기반의 탄소 분자체 분리막의 질소/메탄 분리 성능

[0135] 1 기압, 35℃ 조건에서, 제조예 5에서 얻어진 불소 함유 폴리이미드 기반의 탄소 분자체 분리막의 질소/메탄 분리 성능을 평가하고, 그 결과를 아래 표 7에 나타내었다.

표 7

[0136]

탄소 분자체 분리막	P_{N2} (Barrer)	P_{CH4} (Barrer)	$\alpha_{N2/CH4}$ (-)
CMS 6FDA:BTDA-DABA(2:1)	11.3	4.9	2.3
CMS 6FDA-mPDA:DABA(3:2)	14.6	5.8	2.5
CMS 6FDA-mPDA:DABA(3:2)/LPPyr64(8:2)	15.0	7.5	2.0

[0137] 표 7로부터 확인되는 바와 같이, 제조예 4에서 얻어진 불소 미함유 폴리이미드 기반의 탄소 분자체 분리막(CMS PI)에 비해 질소와 메탄의 투과도는 증가했지만, 질소/메탄 선택도는 훨씬 낮았다.

[0138] 실험예 4: 탄화 온도에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 질소/메탄 분리 성능

[0139] 1 기압, 35℃ 조건에서, 제조예 6에서 얻어진 불소 미함유 폴리이미드 기반의 탄소 분자체 분리막의 질소/메탄 분리 성능을 평가하고, 그 결과를 아래 표 8에 나타내었다.

표 8

[0140]

탄소 분자체 분리막	P_{N2} (Barrer)	P_{CH4} (Barrer)	$\alpha_{N2/CH4}$ (-)
CMS PI-LPSQ10(800℃)	1.9	0.33	5.8
CMS PI-LPSQ10(850℃)	1.7	0.24	7.0
CMS PI-LPSQ10(900℃)	1.1	0.046	23
CMS PI-LPSQ10(950℃)	0.94	0.030	28

[0141] 표 8로부터 확인되는 바와 같이, 탄화 온도가 800℃에서 950℃로 증가함에 따라 질소/메탄 선택도가 5.8에서 28로 증가하였다. 탄화 온도에 따른 질소 투과도 및 질소/메탄 선택도를 도 9에 나타내었다.

[0142] 실험예 5: 혼합 가스 조건하에서 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 질소/메탄 분리 성능

[0143] 제조예 6에서 얻어진 하이브리드 탄소 분자체 분리막(CMS PI-LPSQ10(900℃))을 제조한 후 30일 후, 질소/메탄/에탄(20/76/4) 혼합가스 조건에서 질소/메탄의 분리 성능을 4 기압, 35℃에서 평가하였다. 그 결과를 아래 표 9에 나타내었다.

표 9

[0144]

압력(bar)	P_{N2} (Barrer)	P_{CH4} (Barrer)	$\alpha_{N2/CH4}$ (-)
4	0.52	0.016	25.7
6	0.41	0.018	17.7
8	0.16	0.0077	16.0
10	0.15	0.0077	15.2

[0145] 표 8로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막(CMS PI-LPSQ10(900℃))은 혼합 가스 조건에서도 우수한 질소/메탄 선택도를 나타내었다.

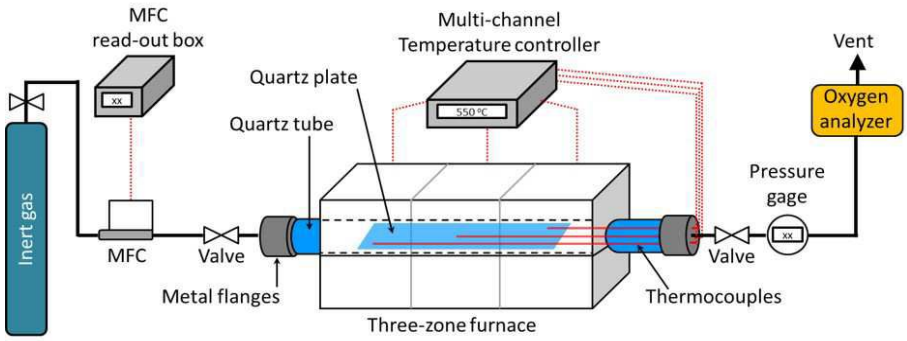
[0146] 실험예 6: 하이브리드 탄소 분자체 분리막의 내노화 성능

[0147] 일반적인 탄소 분자체 분리막이 물리적 노화에 의해 시간에 따라 기체 투과도가 현저히 감소하는 현상을 보인다. 이에 반해, 폴리실세스퀴옥산을 10 중량% 함유하는 CMS PI-LPSQ10(800℃) 분리막의 시간에 따른 질소 투과도를 50일 동안 측정한 결과 폴리실세스퀴옥산을 포함하지 않는 탄소 분자체 분리막에 비해 질소 투과도 감소 비율이 낮고(72% vs 87%), 향상된 장기 안정성을 보유하였다(도 10).

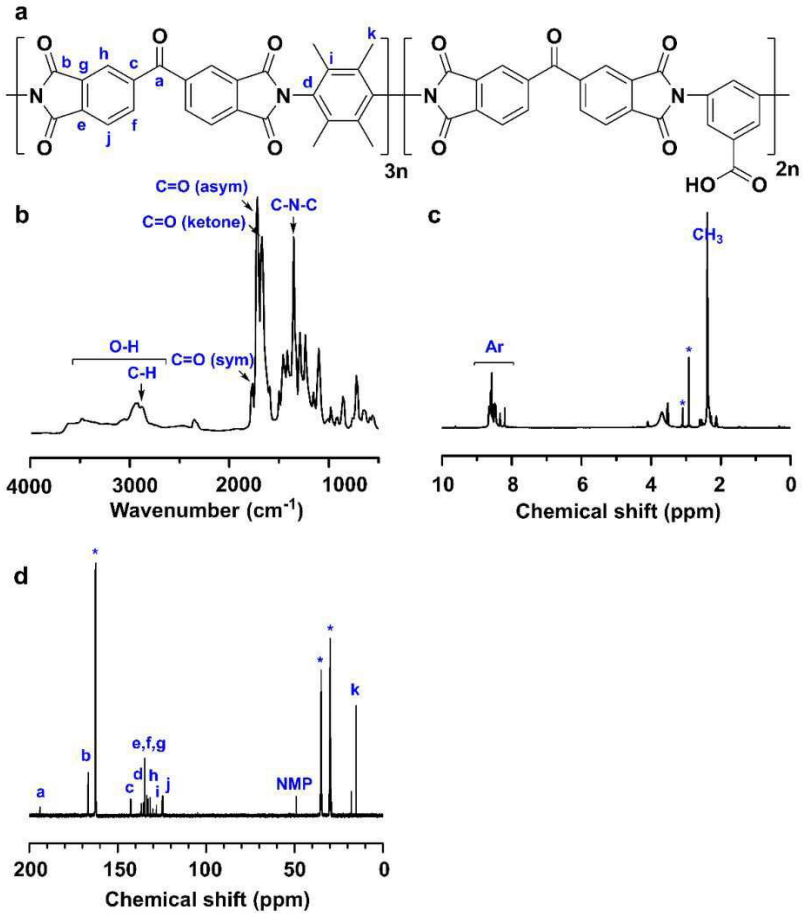
[0148] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 고분자 분리막과 탄소 분자체 분리막은 고분자에 균질하게 혼합된 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산이 탄화 시 비투과성(impermeable)의 산화 실리콘(SiO_2) 영역을 형성하여 우수한 질소/탄소 선택도를 나타내며, 내노화 성능 또한 우수하다. 따라서, 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 탄소 분자체 분리막은 천연 가스로부터 질소를 분리하는 데에 효과적으로 사용될 수 있다.

도면

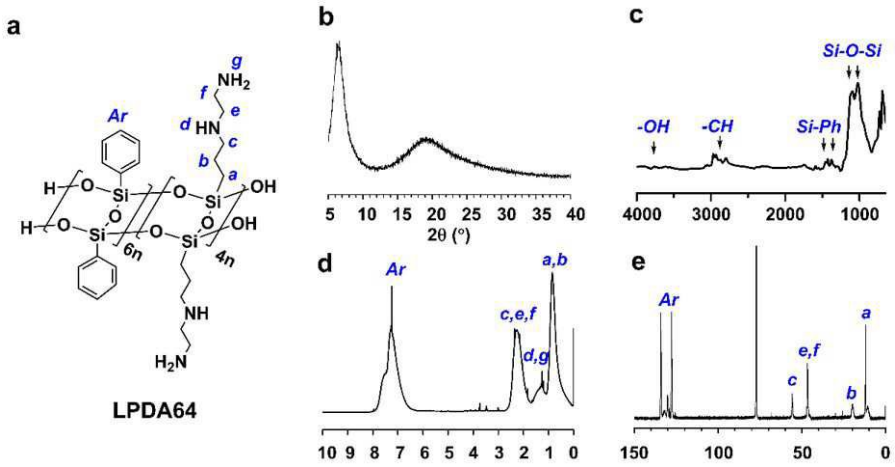
도면1


MFC
read-out box
Multi-channel
Temperature controller
Vent
Quartz plate
Quartz tube
Oxygen
analyzer
Inert gas
Pressure
gage
MFC
Valve
Valve
Metal flanges
Thermocouples
Three-zone furnace

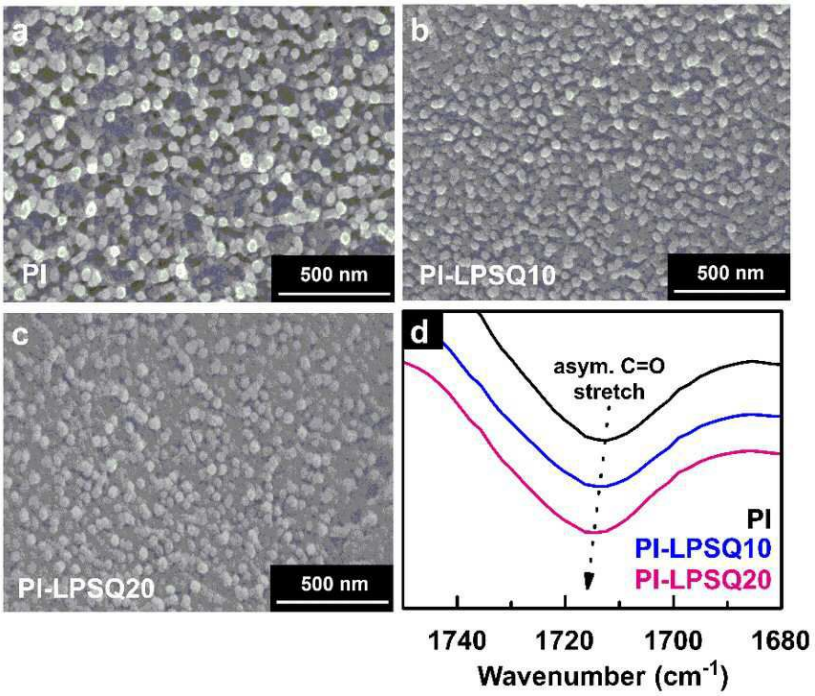
도면2


a
3n
2n
HO
b
C=O (asym)
C=O (ketone)
C-N-C
O-H
C-H
C=O (sym)
4000
3000
2000
1000
Wavenumber (cm-1)
c
CH3
Ar
10
8
6
4
2
0
Chemical shift (ppm)
d
a
b
c
d
e,f,g
h
i
j
k
NMP
200
150
100
50
0
Chemical shift (ppm)

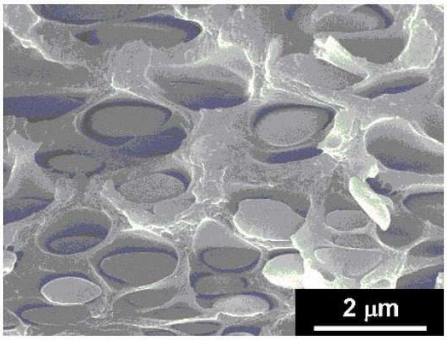
도면3


a
b
c
Ar
g
NH2
f
e
d HN
c
b
a
OH
H
O
Si
6n
4n
NH
H2N
LPDA64
5 10 15 20 25 30 35 40
2θ (°)
-OH
-CH
Si-Ph
Si-O-Si
4000 3000 2000 1000
d
e
Ar
a,b
c,e,f
d,g
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
Ar
e,f
c
b
a
150 100 50 0

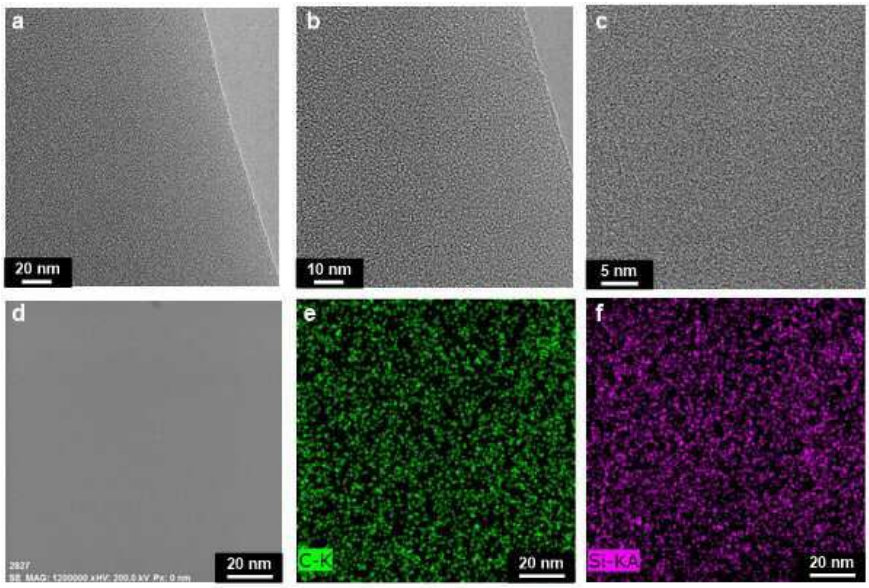
도면4


a
PI
500 nm
b
PI-LPSQ10
500 nm
c
PI-LPSQ20
500 nm
d
asym. C=O
stretch
PI
PI-LPSQ10
PI-LPSQ20
1740 1720 1700 1680
Wavenumber (cm-1)

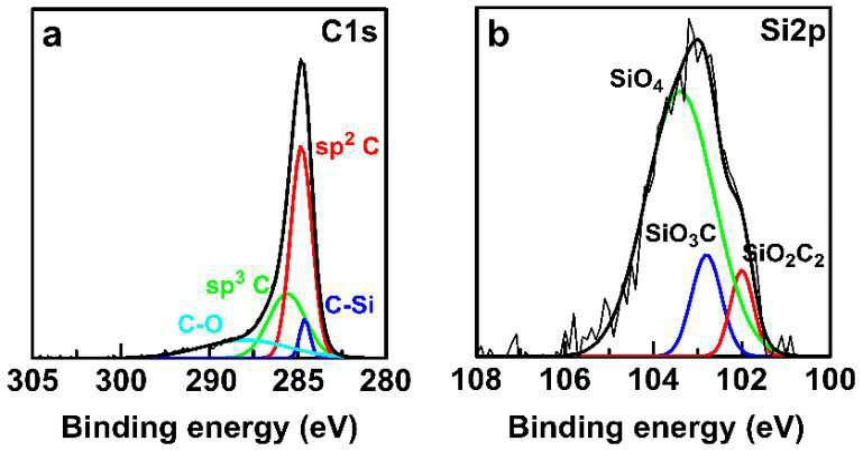
도면5


2 μm

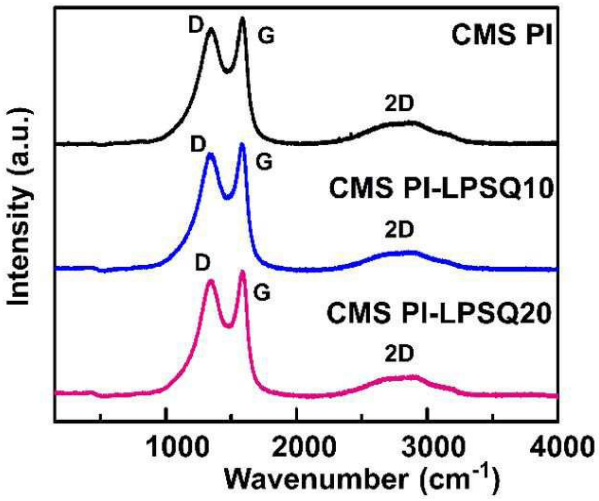
도면6


a
20 nm
b
10 nm
c
5 nm
d
20 nm
e
C-K
20 nm
f
Si-KA
20 nm

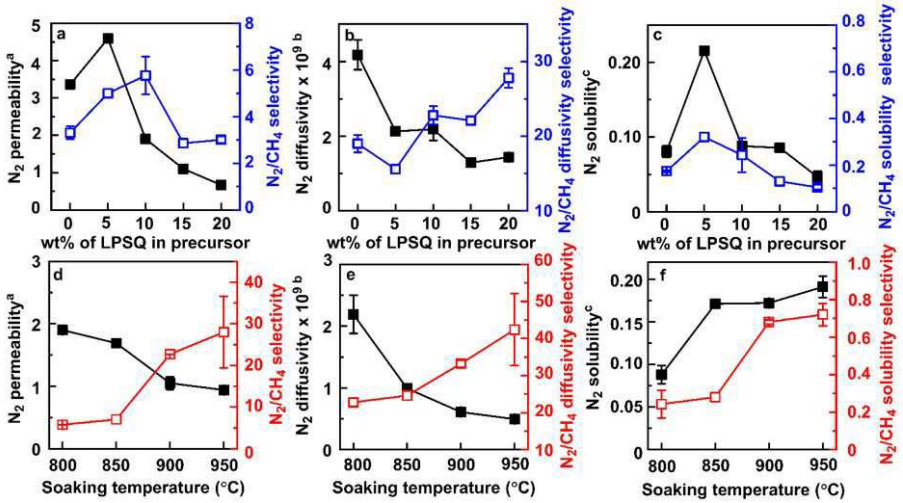
도면7


a
C1s
sp2 C
sp3 C
C-O
C-Si
305 300 290 285 280
Binding energy (eV)
b
Si2p
SiO4
SiO3C
SiO2C2
108 106 104 102 100
Binding energy (eV)

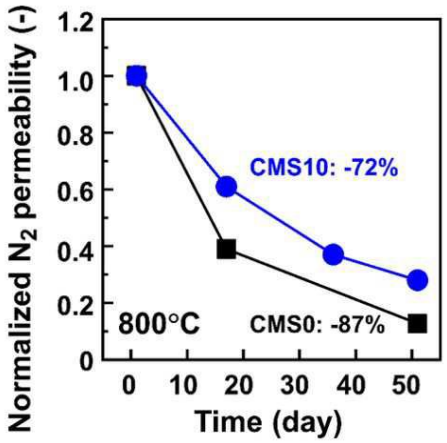
도면8


D
G
CMS PI
2D
D
G
CMS PI-LPSQ10
2D
D
G
CMS PI-LPSQ20
2D
Intensity (a.u.)
1000 2000 3000 4000
Wavenumber (cm-1)

도면9



도면10



도면11

