

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0131454

(43) 공개일자 2022년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 222/40 (2006.01) B01D 71/62 (2006.01)

C08F 232/08 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 222/404 (2022.08)

B01D 71/62 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0035913

(22) 출원일자 2021년03월19일

심사청구일자 2021년03월19일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203
동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)

이크발 호세인

보소와, 에크타르푸르 핫-7020, 코사와,
쿠슈티아, 방그라데시

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이름리온

전체 청구항 수 : 총 20 항

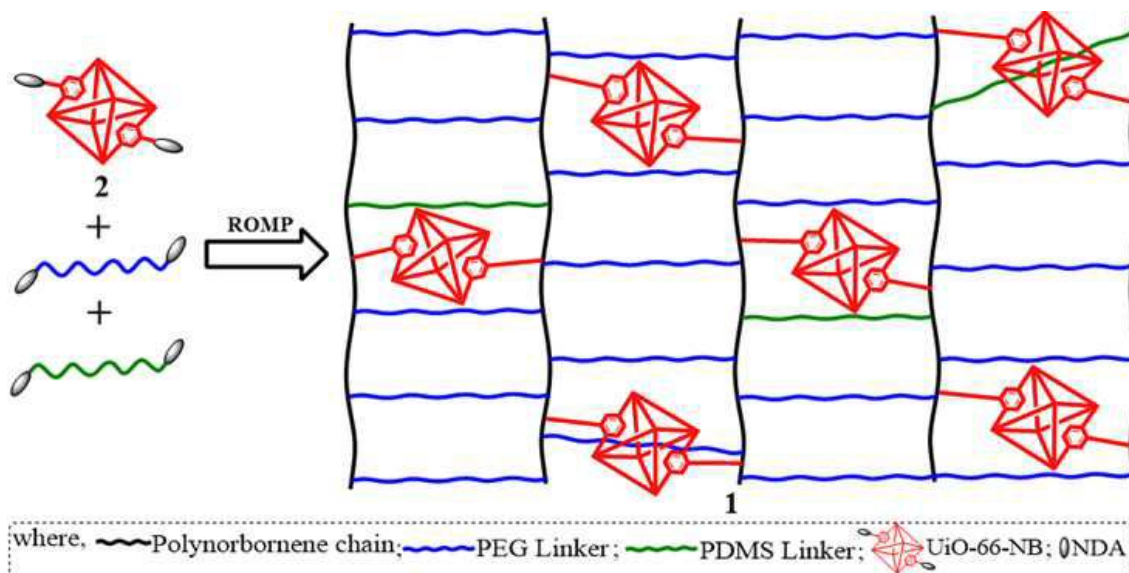
(54) 발명의 명칭 기체 분리 성능이 우수한 가교 공중합체, 이를 포함하는 기체 분리막, 가교 공중합체의 제조 방법 및 기체 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기체 분리 성능이 우수한 가교 공중합체, 이를 포함하는 기체 분리막, 가교 공중합체의 제조방법 및 기체 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고무상 고분자에 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체를 공유 결합시켜 가교 공중합체를 제조함으로써 그물망 형태의 상호 연결된 네트워크 구조를 형성하여 우수

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



한 분자체 능력과 높은 열역학적 안정성을 갖는 이점이 있다. 또한 막의 결정성을 감소시키고, 고분자 사슬 간 패킹 현상을 방지하고 기공 구조를 형성하여 자유 부피와 그에 따른 막의 기체 투과성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 기체 분리막은 고무상 고분자에 금속 유기 골격체를 개환 복분해 중합(ROMP)법을 통하여 가교 공중합체를 제조하고, 이를 인시츄 방법에 의해 캐스팅을 수행하여 막을 제조함으로써 기계적 물성이 우수한 동시에 높은 기체 투과성 및 선택성을 가져 기체 분리 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 232/08 (2013.01)

C08F 8/42 (2013.01)

C08J 3/24 (2021.05)

C08K 9/04 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

김동영

경기도 부천시 소사로730번길 32, B동 지하 1층
B103호(원종동, 미성빌라)

(72) 발명자

아스플 허스나

조아르더 파라, 추와단가-7200, 방글라데시

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315677
과제번호	NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨 및 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨을 포함하는 고무상 고분자; 및

상기 고무상 고분자에 가교 결합된 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF);를 포함하고,

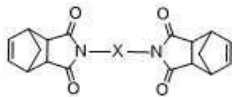
상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 상기 고무상 고분자의 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨 및 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨 사이의 양 말단에 가교 결합된 것인 가교 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

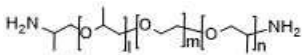
상기 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 가교 공중합체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, X는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이고,

[화학식 2]



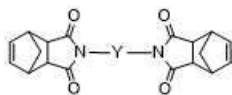
상기 화학식 2에서, l, m 및 n은 서로 독립적으로 1 내지 40의 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

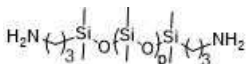
상기 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 가교 공중합체.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, Y는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, p는 5 내지 100의 정수이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고무상 고분자는 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨 및 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨이 1: 0.05 내지 0.5 몰비로 혼합된 것인 가교 공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 아민기를 갖는 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF); 및 노르보르넨계 화합물;을 포함하고,

상기 금속 유기 골격체의 아민기에 상기 노르보르넨계 화합물이 공유 결합된 것인 가교 공중합체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 지르코늄 기반 UiO-66형인 것인 가교 공중합체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 UiO-66-NH₂ (Zr₆O₄(OH)₄(BDC-NH₂)₆), UiO-67-NH₂ (Zr₆O₆(BPDC-NH₂)₁₂) 또는 이들의 혼합물인 것인 가교 공중합체.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 노르보르넨계 화합물은 시스-5-노르보르넨-엑소-2,3-디카르복실산 무수물인 것인 가교 공중합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 하기 화학식 5로 표시되는 것인 가교 공중합체.

[화학식 5]



청구항 10

제1항에 있어서,

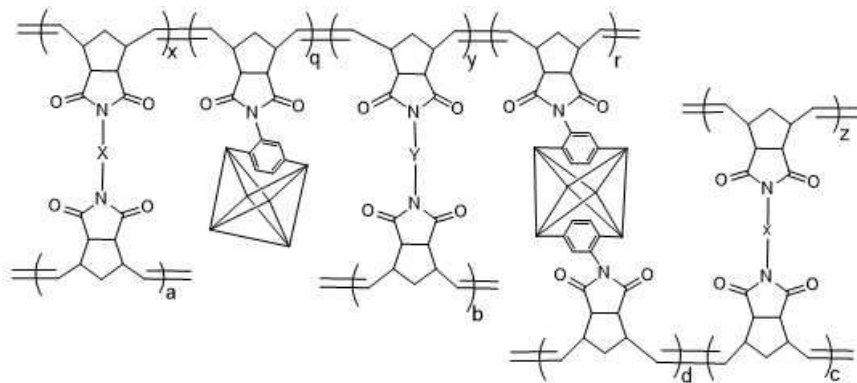
상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 상기 가교 공중합체 100 중량%에 대하여 0.1 내지 8 중량%를 포함하는 것인 가교 공중합체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물인 것인 가교 공중합체.

[화학식 6]



(상기 화학식 6에서,

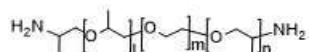
x, y 및 z는 각 반복단위의 반복수로서 x는 1 내지 500이고, y는 1 내지 50이고, z는 1 내지 200이고, x: y: z는 1: 1: 1 내지 500: 50: 200이고,

q 및 r은 각 반복단위의 반복수로서 1: 1 내지 100이고,

a, b, c 및 d는 각 반복단위의 반복수로서 1: 1 내지 500: 50: 100이고,

X는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이고,

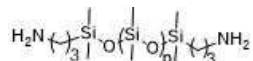
[화학식 2]



상기 화학식 2에서, l, m 및 n은 서로 독립적으로 1 내지 40의 정수이고,

Y는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, p는 5 내지 100의 정수이다.)

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 FT-IR 분석 결과에서 카르복실레이트기/이미드기의 피크 면적비가 0.09 내지 0.37인 것인 가교 공중합체.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 SEM-EDS 맵핑 분석 결과에서 지르코늄/탄소(Zr/C)의 중량비가 0.001 내지 0.04인 것인 가교 공중합체.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중에서 선택된 어느 한 항의 가교 공중합체를 포함하는 기체 분리막.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 530.1 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 50.7 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 16.5 이상인 것인 기체 분리막.

청구항 16

노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 제조하는 단계;

제1 유기용매에 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체를 혼합하여 제1 혼합 용액을 제조하는 단계;

제2 유기 용매에 제1 디노르보르넨계 매크로 단량체 및 제2 디노르보르넨계 매크로 단량체를 혼합하여 제2 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

상기 제2 혼합 용액에 상기 제1 혼합 용액을 투입한 후 중합하여 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 제1 디노르보르넨계 매크로 단량체는 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨이고,

상기 제2 디노르보르넨계 매크로 단량체는 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨인 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제2 혼합 용액은 제1 디노르보르넨계 매크로 단량체 및 제2 디노르보르넨계 매크로 단량체를 1: 0.05 내지 0.5 몰비로 혼합한 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 2세대 그럽 촉매(Grubb catalyst) 하에 개환 복분해 중합 반응에 의해 수행되는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 상기 가교 공중합체 100 중량%에 대하여 0.1 내지 8 중량%를 포함하는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 20

제16항 내지 제19항 중에서 선택된 어느 한 항의 방법에 의해 가교 공중합체를 제조하는 단계;

제3 유기 용매에 상기 가교 공중합체를 투입하여 제3 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

상기 제3 혼합 용액을 기판 상에 인 시유 방법에 의해 캐스팅하여 기체 분리막을 제조하는 단계;
를 포함하는 기체 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기체 분리 성능이 우수한 가교 공중합체, 이를 포함하는 기체 분리막, 가교 공중합체의 제조방법 및 기체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자막을 통한 가스 분리는 아민 스크리빙(amine scrubbing) 기술을 대체할 수 있는 잠재력을 가지고 있어 주목을 받고 있다. 고분자막은 에너지 효율적이고 저렴하며 제조 및 취급이 쉬운 소형 모듈로 가스 분리 분야에 널리 응용되고 있다.

[0003] 그러나 일반적인 유기 고분자막의 분리 성능은 투과성과 선택성 사이의 트레이드 오프 관계로 인해 이들 관계를 절충하여 분리 성능을 개선하는데 어려운 문제가 있다.

[0004] 이러한 유기 고분자막 기반 가스 분리의 한계를 극복하기 위해 높은 선택성과 투과성으로 효과적인 분리성능을 갖춘 혼합매트릭스막(mixed-matrix membranes, MMM)이 대안으로 떠오르고 있다. 혼합매트릭스막은 폴리머와 무기나노입자의 하이브리드로 고분자와 무기 충전제의 결합된 특성을 이용한 것이므로 일반적인 유기 고분자막의 Robeson 상한선을 돌파할 가능성이 있다.

[0005] 그러나 혼합매트릭스막은 고분자와 충전제를 적절하게 선택하는 것이 중요한데, 이는 막의 형태와 기체 분리 성능에 영향을 미친다. 혼합매트릭스막에 사용되는 다양한 충전제 중에서 금속 유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs)는 유기 링커에 배워진 금속 이온 또는 클러스터로 구성된 3차원 다공성 결정 구조를 가지고 있어 충전제로 널리 사용되고 있다. 상기 금속 유기 골격체는 뛰어난 열수 안정성, 넓은 비표면적, 다공성, 다양한 화학 구조(architectures) 및 가스 흡착 선택성을 가지는 이점이 있다. 특히 상기 금속 유기 골격체는 잘 발달된 다공성 구조로 이루어져 있어 가스 분자의 효율적인 수송을 위한 채널을 제공하는 이점이 있다.

[0006] 최근 가스 분리 성능을 향상시키기 위해 금속 유기 골격체를 고분자 매트릭스와 결합하는 많은 연구 보고가 있었으나, 혼합매트릭스막에서 금속 유기 골격체가 가스분리 성능에 미치는 영향은 아직 명확하게 보고된 바가 없다. 특히 CO₂ 분리의 경우 나노크기의 가스를 분리하기 위해 고분자와 금속 유기 골격체의 조합을 최적화하는 것이 어렵기 때문이다.

[0007] 혼합매트릭스막의 가스 분리 성능을 최대화하기 위해서는 고분자 매트릭스와 금속 유기 골격체간의 최적화된 계면을 형성하는 것이 중요한데, 기체 분자는 금속 유기 골격체와 고분자가 상호 연결된 기공 채널을 통해서만 통과해야 한다.

[0008] 도 1은 혼합매트릭스막(MMM)을 통한 가스 수송 경로와 혼합매트릭스막의 가능한 계면에 대한 3가지 사례를 개략적으로 나타낸 도면이다. 상기 도 1을 참조하면, 사례 2 및 3의 경우 고분자와 충전제 사이의 바람직하지 않은 계면을 형성하여 열악한 기체 분리 성능을 나타낸다. 이를 통해 계면의 비선택적 공극과 기공 차단으로 고분자 및 충전제 계면에서 발생할 수 있는 여러 유형의 불리한 구조적 결합이 있음을 보여준다.

[0009] 상기 사례 2의 경우 충전제(plugged sieves)에 대해 응집된 충전제와 고밀도 고분자의 치밀화로 인해 가스 분자는 주로 고분자와 고분자 사이의 경계면에서 비선택적 바이패스(nonselective bypass)로 결합을 통과하여 이동

하는 것을 보여준다. 또는 가스 분자는 사례 3과 같이 불투과성 충전제로 인해 경로 비틀림이 증가하여 순수 고분자에 비해 가스 투과성이 감소하고, 고분자 매트릭스를 통해서 가스 분자가 이동하는 것을 보여준다.

- [0010] 따라서 고성능 혼합매트릭스막을 설계하기 위해서는 상기 사례 1 내지 3에 나타난 바와 같이 금속 유기 골격체와 고분자 간의 상호 작용을 고려하는 것이 중요하다.
- [0011] 고분자와 충전제 사이의 계면은 H-결합 또는 π - π 와 같이 계면에서 발생하는 물리적 상호 작용에 전적으로 의존하기 때문에 단순한 혼합을 통해서 금속 유기 골격체-고분자 계면 형태를 극복하는 것이 매우 어렵다. 이에 따라 금속 유기 골격체와 고분자를 간단히 혼합하는 대신 공유 결합을 통해 금속 유기 골격체를 고분자 매트릭스에 결합하여 계면의 상호 작용을 강화하여 결합이 없는 혼합매트릭스막을 만들기 위한 연구 개발이 필요하다.
- [0012] 이를 위해 혼합매트릭스막에 대한 최신 연구에서는 금속 유기 골격체와 고분자 간의 공유 결합을 통해 유리한 계면을 형성하기 위해 각 구성성분을 적절하게 선택하는 것이 중요하다. 혼합매트릭스막에 사용되는 일반적인 고분자로는 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리비닐아민 및 미세 다공성을 갖는 고분자 등이 있다.
- [0013] 그러나 금속 유기 골격체는 단단하고 뻣뻣한 구조를 가진 유리 중합체에 잘 부착되지 않아 상기 도 1의 사례 2와 같이 두 구성성분 간의 호환성이 떨어지고, 막 성능이 저하되는 문제가 있다. 또한 이러한 유리 중합체의 잘 알려진 노화거동, 경쟁적인 흡착 및 필름 공정 이력으로 인한 다양한 성능 한계는 다양한 조건 하에 변동 또는 불안정한 자유 부피로 인하여 여전히 해결되지 못하였다.
- [0014] 이 외에도 여러 고무 중합체가 혼합매트릭스막에서 연속 상으로 사용되었는데 구조적 유연성과 용해도의 선택적 가스분리 거동으로 인해 매우 유망한 분리 성능을 나타내었다. 또한 이러한 고분자막은 비평형 자유 부피가 없기 때문에 노화 및 경쟁적 수착과 같은 가장 단단한 고분자막의 한계가 없다. 예를 들어, 고무 같은 Pebax 기반 혼합매트릭스막은 우수한 MOF-고분자 접착력과 탁월한 분리 성능을 가진다. Pebax는 폴리아미드(PA)와 폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 공중합체이다. 고무 PEO를 기반으로 한 혼합매트릭스막도 개발되었으며 CO₂에 대한 PEO의 높은 친화성으로 인해 CO₂에 대한 높은 선택성을 보였다.
- [0015] 그러나 금속 유기 골격체가 결합된 고무 중합체 기반 혼합매트릭스막은 Pebax와 같은 매우 값비싼 지지체를 사용하거나 PEO의 기능화를 위해 UV 조사와 같은 특수 기술을 필요로 한다. 또한 고무 고분자 기반 혼합매트릭스막의 경우 필러와 매트릭스 사이의 계면이 너무 강하여 상기 도 1의 사례 3과 같이 가스 투과성이 크게 감소하는 단점이 있다. 따라서 금속 유기 골격체를 쉽게 결합시키면서 적절한 상호 작용이 가능하고, 저비용이 드는 새로운 고분자막을 개발하는 것이 최우선 과제이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2029451호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 본 발명은 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨(PEG/PPG-DNB) 및 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨계(PDMS-DNB)를 포함한 고무상 고분자에 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체(UiO-66-NB)를 공유 결합된 가교 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 가교 공중합체를 포함하는 기체 분리막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 가교 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 기체 분리막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명은 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨 및 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨을 포함하는 고무상 고분자; 및 상기 고무상 고분자에 가교 결합된 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체(metal-

organic framework, MOF);를 포함하고, 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 상기 고무상 고분자의 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨 및 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨 사이의 양 말단에 가교 결합된 것인 가교 공중합체를 제공한다.

[0022] 또한 본 발명은 상기 가교 공중합체를 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0023] 또한 본 발명은 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 제조하는 단계; 제1 유기용매에 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체를 혼합하여 제1 혼합 용액을 제조하는 단계; 제2 유기 용매에 제1 디노르보르넨계 매크로 단량체 및 제2 디노르보르넨계 매크로 단량체를 혼합하여 제2 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제2 혼합 용액에 상기 제1 혼합 용액을 투입한 후 중합하여 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 디노르보르넨계 매크로 단량체는 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨이고, 상기 제2 디노르보르넨계 매크로 단량체는 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨인 것인 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0024] 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 가교 공중합체를 제조하는 단계; 제3 유기 용매에 상기 가교 공중합체를 투입하여 제3 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제3 혼합 용액을 기판 상에 인 시츄 방법에 의해 캐스팅하여 기체 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 가교 공중합체는 고무상 고분자에 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체를 공유 결합시켜 가교 공중합체를 제조함으로써 그물망 형태의 상호 연결된 네트워크 구조를 형성하여 고무상 고분자에서 보이는 힘든 우수한 분자체 능력(size-sieving abilities)과 높은 열역학적 안정성을 갖는 이점이 있다.

[0026] 또한 본 발명에 따른 가교 공중합체는 막의 결정성을 감소시키고, 고분자 사슬 간 패킹 현상을 방지하고 기공 구조를 형성하여 자유 부피와 그에 따른 막의 기체 투과성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0027] 한편, 본 발명에 따른 기체 분리막은 고무상 고분자에 금속 유기 골격체를 개환 복분해 중합(ROMP)법을 통하여 가교 공중합체를 제조하고, 이를 인시츄 방법에 의해 캐스팅을 수행하여 막을 제조함으로써 기계적 물성이 우수한 동시에 높은 기체 투과성 및 선택성을 가져 기체 분리 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0028] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 혼합매트릭스막(MMM)을 통한 가스 수송 경로와 혼합매트릭스막의 가능한 계면에 대한 3가지 사례를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 가교 공중합체의 그물망 형태의 네트워크 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명에 따른 기체 분리막의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 공정도와 실시예 2 내지 5에서 제조된 서로 다른 MOF 로딩량을 갖는 가교 UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)막의 사진이다.

도 4는 (a) NDA-모노머, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂, UiO-66-NB 및 poly(UiO-66-NB)의 ATR-FTIR 스펙트럼, (b) UiO-66-NH₂ 및 노르보르넨 기능화된 MOF(UiO-66-NB)의 H NMR 스펙트럼, (c) 77K에서 UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB의 N₂ 흡착(실선)-탈착(점선) 등온선 및 (d) Horvath-Kawazoe(HK)에 대한 기공크기 분포 곡선을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB의 SEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB의 PXRD 결과 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NB의 중합(a)과 페트리 디쉬에 형성된 폴리(UiO-66-NB)막 사진이다.

도 8은 (a) 본 발명의 비교예 1(PEG/PPG:PDMS)의 순수 x(1:0.1)막, 상기 실시예 2 내지 5의 xMMM@n-NB, 상기 실시예 1의 개질된 MOF(UiO-66-NB) 및 폴리(UiO-66-NB)의 ATR-FTIR 스펙트럼, (b) 상기 실시예 2 내지 5의 xMMM@n-NB 및 상기 실시예 1의 UiO-66-NB의 TGA 곡선, (c) 상기 실시예 2 내지 5의 xMMM@n에 대한 DSC 서모그

램(왼쪽) 및 확대된 곡선(오른쪽), (d) 상기 실시예 2 내지 5의 xMMM@n에 대한 WAXD, (e) 상기 실시예 3의 xMMM@3 및 비교예 3의 b-MMM@3의 비교 WAXD 패턴(삽입 사진은 막의 유연성을 보여주는 b-MMM@3 사진임) 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예 2 내지 5에서 제조된 xMMM@n과 상기 비교예 1의 x(PEG/PPG:PDMS)에 대한 WAXD 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 비교예 1(순수 x(PEG/PPG:PDMS))(a), 상기 비교예 3(b-MMM@3)(b), 상기 실시예 2(xMMM@1)(c), 실시예 3(xMMM@3)(d), 실시예 4(xMMM@5)(e), 실시예 5(xMMM@10)(f)의 단면 SEM 사진이다.

도 11은 본 발명의 실시예 1 내지 5에서 제조된 기체 분리막에 대하여 MOF 로딩량에 따른 CO₂, CH₄, N₂, CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄의 투과성(a) 및 확산성(b)과 맥스웰 방정식을 이용하여 예측된 투과성(c) 및 선택도(d)에 대한 결과 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 기체 분리막에 대한 CO₂/N₂ 선택도 및 CO₂/CH₄ 투과도의 상관관계를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시예 3의 기체 분리막(xMMM@3) 및 비교예 1의 고분자막(Pristine)에 대하여 온도 변화에 따른 기체 투과도 성능을 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시예 3의 기체 분리막(xMMM@3) 및 비교예 1의 고분자막(Pristine)에 대하여 활성화 에너지 측정을 위한 온도 변화에 따른 기체 투과도 성능을 나타낸 그래프이다.

도 15는 본 발명의 실시예 3(xMMM@3)에 대하여 다양한 온도의 가스 분리성능(a)과 상기 실시예 2(xMMM@1) 및 실시예 3(xMMM@3)에 대하여 다양한 압력(1, 5, 10, 15, 20 atm)에서의 가스 분리성능(b)을 비교한 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실시예 2(xMMM@1) 및 실시예 3(xMMM@3)의 압력 변화에 따른 CO₂ 투과도(a) 및 CO₂/N₂ 선택도(b) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 17은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 기체 분리막(xMMM@3)에 대하여 시간 경과에 따른 가스 분리성능을 평가한 그래프이다.

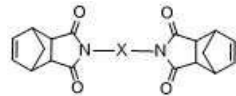
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하 본 발명을 실시예 및 도면과 함께 상세하게 설명한다.
- [0031] 본 발명은 기체 분리 성능이 우수한 가교 공중합체, 이를 포함하는 기체 분리막, 가교 공중합체의 제조방법 및 기체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명에서는 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨(PEG/PPG-DNB) 및 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨계(PDMS-DNB)를 포함한 고무상 고분자에 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체(UiO-66-NB)를 공유 결합시켜 가교 공중합체를 제조하였다.
- [0033] 보다 상세하게는 본 발명의 가교 공중합체는 투과성이 우수한 상기 PDMS-DNB과 높은 CO₂ 용해성을 갖는 상기 PEG/PPG-DNB를 결합하여 우수한 CO₂ 분리 성능을 갖는 이점이 있다. 또한 그물망 형태의 상호 연결된 네트워크 구조를 형성하여 고무상 고분자에서 보이기 힘든 우수한 분자체 능력(size-sieving abilities)과 높은 열역학적 안정성을 갖는 이점이 있다. 뿐만 아니라 상기 가교 공중합체는 고분자 사슬 사이에 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체가 공유 결합됨으로써 막의 결정성을 감소시키고, 고분자 사슬 간 패킹 현상을 방지하고 기공 구조를 형성하여 자유 부피와 그에 따른 막의 기체 투과성능을 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한 고온, 고압 및 장시간의 가혹한 조건에서도 기체 분리 성능이 우수한 이점이 있다.
- [0034] 한편, 본 발명의 따른 기체 분리막은 고무상 고분자(PEG/PPG:PDMS)에 공단량체(충전제)로 금속 유기 골격체(UiO-66-NB)를 개환 복분해 중합(ROMP)법을 통하여 가교 공중합체를 제조하고, 이를 인시츄 방법에 의해 캐스팅을 수행하여 막을 제조함으로써 기계적 물성이 우수한 동시에 높은 기체 투과성 및 선택성을 가져 기체 분리 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0035] 구체적으로 본 발명은 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨 및 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨을 포함하는 고무상 고분자; 및 상기 고무상 고분자에 가교 결합된 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체

(metal-organic framework, MOF);를 포함하고, 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 상기 고무상 고분자의 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨 및 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨 사이의 양말단에 가교 결합된 것인 가교 공중합체를 제공한다.

상기 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨(PEG/PPG-DNB)은 이산화탄소와 친화도가 높으며, 고분자 사슬 간의 조직화된 그물 구조를 형성하고, 치밀화된 패키징을 유도하여 고분자의 결정성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로 상기 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, X는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이고,

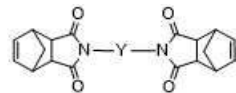
[화학식 2]



상기 화학식 2에서, l, m 및 n은 서로 독립적으로 1 내지 40의 정수이다.)

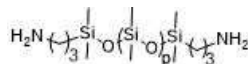
상기 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨(PDMS-DNB)은 이산화탄소, 메탄, 질소 등의 기체 투과성이 우수한 특성을 가지며 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, Y는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, p는 5 내지 100의 정수이다.)

상기 고무상 고분자는 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨 및 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨이 1: 0.05 내지 0.5 몰비, 바람직하게는 1: 0.08 내지 0.3 몰비, 더욱 바람직하게는 1: 0.09 내지 0.2 몰비, 가장 바람직하게는 1: 0.1 몰비로 혼합된 것일 수 있다. 이때, 상기 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨의 함량이 0.05 몰비 미만이면 기체 투과성이 저하될 수 있고, 반대로 0.5 몰비 초과이면 더 이상의 선택적인 기체 투과성 효과를 기대할 수 없으며, 제막 특성이 감소하여 온전한 분리막을 만들 수 없게 된다.

상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 아민기를 갖는 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF); 및 노르보르넨계 화합물;을 포함하고, 상기 금속 유기 골격체의 아민기에 상기 노르보르넨계 화합물이 공유 결합된 것일 수 있다.

상기 금속 유기 골격체는 지르코늄 기반 UiO-66형일 수 있다. 바람직하게는 상기 금속 유기 골격체는 UiO-66-NH₂ (Zr₆O₄(OH)₄(BDC-NH₂)₆), UiO-67-NH₂ (Zr₆O₆(BPDC-NH₂)₁₂) 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 UiO-66-NH₂ (Zr₆O₄(OH)₄(BDC-NH₂)₆)일 수 있다. 이때, 상기 분자식에서 'BDC'는 1,4-벤젠디카르복실레이트(1,4-benzenedicarboxylate)를 의미하고, 'BPDC'는 4,4'-비페닐디카르복실레이트(4,4'-biphenyldicarboxylate)를 의미한다. 상기 UiO-66-NH₂는 강산 Zr(IV) 원자와 강염기 카르복실레이트 산소 사이의 강력한 배위 결합에 의해 우수한 열화학적 안정성과 물 안정성을 가지는 이점이 있다.

상기 노르보르넨계 화합물은 시스-5-노르보르넨-엑소-2,3-디카르복실산 무수물(Cis-5-Norbornene-exo-2,3-

dicarboxylic anhydride)일 수 있다.

[0054] 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 하기 화학식 5로 표시되는 것일 수 있다.

[0055] [화학식 5]



[0056]

[0057] 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 상기 고무상 고분자와 공유 결합을 통해 손쉽게 결합되어 상기 고무상 고분자와의 우수한 호환성을 가질 수 있고, 두 성분 간의 좋은 계면을 형성할 수 있다. 다만, 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 노르보르넨기로 개질하지 않고 아민기를 갖는 금속 유기 골격체만을 사용할 경우 반응성이 높은 아민기로 인해 변형이 발생할 수 있고, 상기 고무상 고분자와의 비혼화성 또는 상 분리로 인해 결합이 발생할 수 있다. 또한 두 성분간의 결합력이 저하되어 초미세 기공을 갖는 가교 공중합체를 형성하는 것이 어려우며, 기계적 강도의 물성 저하로 기체 분리능력이 기대 수준에 미치지 못할 수 있다.

[0058] 기존에는 고무 중합체에 공유 결합을 통해 UiO-66 기반 금속 유기 골격체(MOF)를 도입하기 위한 여러 연구가 있었으나, UiO-66 MOF를 높은 함량으로 혼합하는 경우 기공 차단과 고분자와의 치밀화로 인해 매우 열악한 투과성을 나타내거나 투과성이 미미하게 개선되는 정도에 불과하였다. 이에 본 발명에서는 상기 고무상 고분자에 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체를 소량 혼합하여 기공 차단 현상과 고분자의 치밀화를 방지하여 기체 투과도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

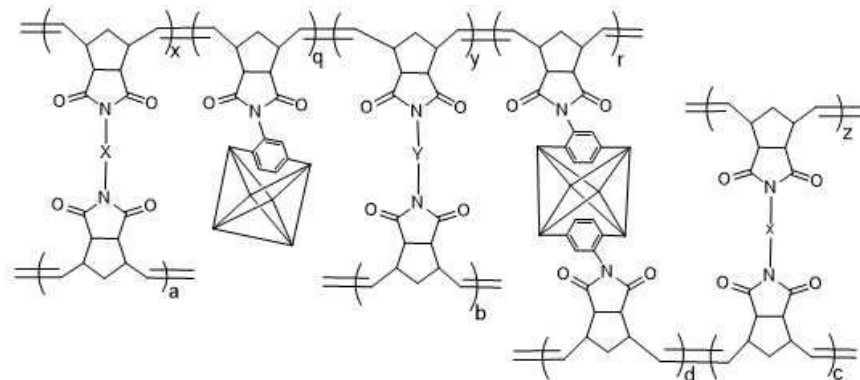
[0059] 구체적으로 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체를 상기 가교 공중합체 100 중량%에 대하여 0.1 내지 8 중량%, 바람직하게는 1 내지 6 중량%, 더욱 바람직하게는 1.9 내지 4.6 중량%, 가장 바람직하게는 2.5 내지 3.5 중량%를 포함할 수 있다.

[0060] 이때, 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체의 함량이 0.1 중량% 미만이면 상기 가교 공중합체의 결정도가 감소하고, 상기 고무상 고분자의 고분자 사슬끼리 밀착 패킹되어 가스 확산성과 용해도 및 투과성이 저하될 수 있다. 반대로 8 중량% 초과이면 상기 고무상 고분자 내 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체의 응집으로 상기 가교 공중합체의 밀도 및 결정도가 지나치게 증가하여 가스 확산 장벽이 생성되어 가스 통과를 방해할 수 있다. 또한 에스테르기의 산소가 금속 유기 골격체의 금속 이온과 우선적으로 상호 작용하여 이산화탄소 친화성을 감소시킬 수 있다.

[0061] 즉, 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체를 적정 함량으로 혼합할 경우 상기 고무상 고분자와 가교 결합 시 고분자 사슬 패킹을 방해하지 않으면서 기체 분리막의 결정성을 저하시켜 가스 확산성 및 투과성을 향상시킬 수 있다.

[0062] 상기 가교 공중합체는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0063] [화학식 6]



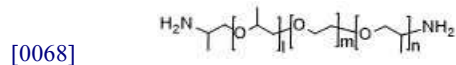
[0064]

[0065] (상기 화학식 6에서, x, y 및 z는 각 반복단위의 반복수로서 x는 1 내지 500이고, y는 1 내지 50이고, z는 1 내

지 200이고, x: y: z는 1: 1: 1 내지 500: 50: 200이고, q 및 r은 각 반복단위의 반복수로서 1: 1 내지 100이고, a, b, c 및 d는 각 반복단위의 반복수로서 1: 1 내지 500: 50: 100이고,

[0066] X는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이고,

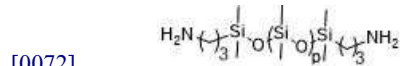
[0067] [화학식 2]



[0069] 상기 화학식 2에서, l, m 및 n은 서로 독립적으로 1 내지 40의 정수이고,

[0070] Y는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이고,

[0071] [화학식 4]



[0073] 상기 화학식 4에서, p는 5 내지 100의 정수이다.)

[0074] 상기 가교 공중합체는 FT-IR 분석 결과에서 카르복실레이트기/이미드기의 피크 면적비가 0.09 내지 0.37, 바람직하게는 0.15 내지 0.32, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.28일 수 있다.

[0075] 상기 가교 공중합체는 SEM-EDS 맵핑 분석 결과에서 지르코늄/탄소(Zr/C)의 중량비가 0.001 내지 0.04, 바람직하게는 0.005 내지 0.035, 더욱 바람직하게는 0.0072 내지 0.0321, 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.02일 수 있다.

[0076] 상기 가교 공중합체는 카르복실레이트기/이미드기의 피크 면적비와 지르코늄/탄소(Zr/C)의 중량비 범위를 모두 만족하는 경우 상기 고무상 고분자 상에 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체가 침전되지 않고 고르게 분산되어 결합이 없는 계면을 형성할 수 있으며, 기공 구조를 조절하여 기체의 이동 통로 확보를 극대화할 수 있다. 이로 인해 기체 확산성 및 투과성을 향상시킬 수 있다.

[0077] 도 2는 본 발명의 가교 공중합체의 그물망 형태의 네트워크 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 가교 공중합체는 상기 고무상 고분자와 금속 유기 골격체와의 공유 결합에 의해 그물망 구조의 상호 연결된 네트워크 구조를 형성할 수 있음을 보여준다. 특히 상기 가교 공중합체는 상기 고무상 고분자와 금속 유기 골격체와의 우수한 상호 작용으로 안정적인 계면을 형성할 수 있고, 이로 인해 기체 투과성 및 선택성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0078] 한편, 본 발명은 상기 가교 공중합체를 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0079] 상기 기체 분리막은 인시츄 방법에 의해 빠른 막 형성으로 상기 가교 공중합체 내 고무상 고분자와 금속 유기 골격체 간의 상호 작용을 더욱 향상시킬 수 있으며, 금속 유기 골격체의 침전을 억제하고, 그물망 구조로 인해 높은 열역학적 안정성을 가지며, 우수한 분자체 능력을 갖는 경질 중합체 특성으로 높은 기체 선택성 및 투과성을 갖는 이점이 있다. 이로 인해 고효율의 기체 분리 성능을 가질 수 있다.

[0080] 상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO₂) 투과도가 530.1 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO₂/N₂) 선택도가 50.7 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO₂/CH₄) 선택도가 16.5 이상일 수 있다.

[0081] 또한, 본 발명은 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 제조하는 단계; 제 1 유기용매에 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체를 혼합하여 제1 혼합 용액을 제조하는 단계; 제2 유기 용매에 제1 디노르보르넨계 매크로 단량체 및 제2 디노르보르넨계 매크로 단량체를 혼합하여 제2 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제2 혼합 용액에 상기 제1 혼합 용액을 투입한 후 중합하여 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 디노르보르넨계 매크로 단량체는 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜계 디노르보르넨이고, 상기 제2 디노르보르넨계 매크로 단량체는 폴리디메틸실록산계 디노르보르넨인 것인 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0082] 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체를 제조하는 단계는 UiO-66-NH₂에 시스-5-노르보르넨-엑소-2,3-디카르복실산 무수물(Cis-5-Norbornene-exo-2,3-dicarboxylic anhydride)를 혼합하여 노르보르넨기로 개질된 금

속 유기 골격체(UiO-66-NB)를 제조할 수 있다.

- [0083] 상기 제1 유기 용매 및 제2 유기 용매는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 서로 동일한 것일 수 있다. 구체적으로 디클로로메탄, 클로로폼, 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 디클로로메탄일 수 있다.
- [0084] 상기 제2 혼합 용액은 제1 디노르보르넨계 매크로 단량체 및 제2 디노르보르넨계 매크로 단량체를 1: 0.05 내지 0.5 몰비, 바람직하게는 1: 0.08 내지 0.3 몰비, 더욱 바람직하게는 1: 0.09 내지 0.2 몰비, 가장 바람직하게는 1: 0.1 몰비로 혼합한 것일 수 있다.
- [0085] 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 2세대 그럽 촉매(Grubb catalyst) 하에 개환 복분해 중합 반응(ROMP, ring opening metathesis polymerization)에 의해 수행할 수 있다.
- [0086] 상기 노르보르넨기로 개질된 금속 유기 골격체는 상기 가교 공중합체 100 중량%에 대하여 0.1 내지 8 중량%, 바람직하게는 1 내지 6 중량%, 더욱 바람직하게는 1.9 내지 4.6 중량%, 가장 바람직하게는 2.5 내지 3.5 중량%를 포함할 수 있다.
- [0087] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 가교 공중합체를 제조하는 단계; 제3 유기 용매에 상기 가교 공중합체를 투입하여 제3 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제3 혼합 용액을 기판 상에 인 시츄 방법에 의해 캐스팅하여 기체 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0088] 상기 기체 분리막은 개환 복분해 중합 및 인시츄 방법에 의한 캐스팅 공정으로 상기 고무상 고분자와 금속 유기 골격체 사이의 상호 작용을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0089] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명하겠으나, 다음 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

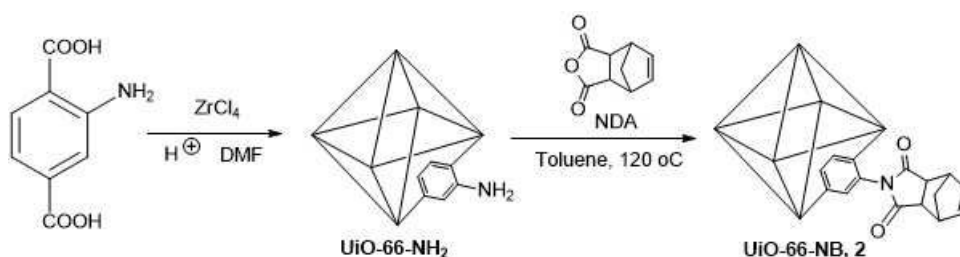
[0090] 실시예 1: 노르보르넨기로 개질된 UiO-66-NB의 제조

[0091] [재료 성분]

[0092] 0,0'-비스(2-아미노프로필)폴리프로필렌글리콜-블록-폴리에틸렌글리콜-블록-폴리프로필렌글리콜(평균 Mn: 1900 g/mol) 3 (PEG/PPG), 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리(디메틸실록산)(평균 Mn: 2500 g/mol) 4 (PDMS), 에틸비닐에테르(EVE) 및 2 세대 Grubbs 촉매(99.95 %)는 Sigma Aldrich(대한민국 용인)에서 구입하였다. 염화지르코늄($ZrCl_4$)과 2-아미노 테레프탈산은 Alfa Aesar(서울, 한국)에서 구입하였다. 시스-5-노르보르넨-엑소-2,3-디카르복실산 무수물 (Cis-5-Norbornene-exo- 2,3-dicarboxylic anhydride)(96 %) (NBDA) 및 아세트산 (96 %)은 Tokyo Chemical Industry (TCI) Co. Ltd.(한국 서울)에서 구입하였다. 디클로로메탄(용매 및 HPLC 등급), 클로로포름, 메탄올, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 및 테트라히드로푸란(THF)은 대웅 화학(한국 시흥)에서 구입하였다. 디노르보르넨 관능화된 PEG/PPG 매크로 단량체(PEG/PPG-DNB) 3 및 디노르보르넨 관능화된 PDMS 매크로 단량체(PDMS-DNB) 4는 기존 방법에 따라 합성되고 특성화되었다.

[0093] (1) 노르보르넨기로 개질된 UiO-66-NB의 제조

[0094] [반응식 1]



[0095]

[0096] 상기 반응식 1을 참조하여, 2-아미노 테레프탈산 (1.05g, 5.8 mmol, 0.81 g), $ZrCl_4$ (1.35 g, 5.8 mmol) 및 8 mL의 아세트산을 30 mL의 DMF에 용해시켜 혼합 용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액을 테플론으로 라이닝된 오토 클레이브로 옮긴 다음 오븐에서 120 °C에서 24 시간 동안 가열하여 황색 현탁액을 생성하였다. 그 다음 생성된 황색 현탁액을 원심 분리하고 메탄올로 여러 번 세척하고 메탄올에 1 주일 동안 재분산시키고, 마지막으로 원심 분리한 후 120 °C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 활성화하여 UiO-66-NH₂를 제조하였다.

[0098]

[0099]

[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

[0105]

칭), 1704 (이미드 C=O 대칭 스트레칭), 1580 (COO-Zr⁴⁺와 연결), 1356 (이미드 CN 스트레칭), 1260 (Si-CH₃ 대칭 굽힘), 1240 (CH₂-O-CH₂ 비대칭 스트레칭), 1100 (CH₂-O-CH₂ 대칭 스트레칭), 1090 및 1020 (Si-O-Si 비대칭 및 대칭 스트레칭), 960 (CH=CH 굽힘) 및 800 (Si-CH₃ 흔들림). 다른 모든 멤브레인은 1580cm⁻¹에서 서로 다른 강도로 유사한 IR 스펙트럼을 나타내었다.

[0106] 도 3은 본 발명에 따른 기체 분리막의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 공정도와 실시예 2 내지 5에서 제조된 서로 다른 MOF 로딩량을 갖는 가교 UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)막의 사진이다.

[0107] **비교예 1: PEG/PPG:PDMS막 제조**

[0108] PEG/PPG와 PDMS를 1:0.1 몰비로 혼합하여 PEG/PPG:PDMS막을 제조하였다.

[0109] **비교예 2: UiO-66-NH₂막 제조**

[0110] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 UiO-66-NB₂를 제조하여 UiO-66-NB₂막을 형성하였다.

[0111] **비교예 3: b-MMM@3막 제조**

[0112] 상기 실시예 1의 UiO-66-NB₂ 3 중량%를 x(PEG/PPG:PDMS)와 가교 결합시킨 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하여 b-MMM@3막을 제조하였다.

[0113] **실험예 1-1: UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB의 ATR-FTIR 스펙트럼, H NMR 스펙트럼, N₂ 흡탈착 및 기공크기 분포도 분석**

[0114] 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂, UiO-66-NB와 NDA-모노머, poly(UiO-66-NB)에 대하여 화학 구조, N₂ 흡착-탈착 및 기공크기를 확인하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0115] 도 4는 (a) NDA-모노머, 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂, UiO-66-NB 및 poly(UiO-66-NB)의 ATR-FTIR 스펙트럼, (b) UiO-66-NH₂ 및 노르보르넨 기능화된 MOF(UiO-66-NB)의 H NMR 스펙트럼, (c) 77K에서 UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB의 N₂ 흡착(실선)-탈착(점선) 등온선 및 (d) Horvath-Kawazoe(HK)에 대한 기공크기 분포 곡선을 나타낸 것이다.

[0116] 상기 도 4의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NB의 경우 UiO-66-NH₂에 비해 3464 cm⁻¹ (NH 대칭 스트레칭), 3356 cm⁻¹ (NH 대칭 스트레칭), 1660 cm⁻¹ (-NH₂ 굽힘) 및 1100 cm⁻¹ (C-NH₂ 스트레칭)이 크게 감소하였다. 또한 1772 cm⁻¹ 및 1704 cm⁻¹ (각각 C=O의 대칭 및 대칭 스트레칭) 및 1300cm⁻¹ (CN 스트레칭)에서 새로운 피크가 UiO-66-NB의 스펙트럼에 나타났으며, 이는 UiO-66-NH₂가 UiO-66-NB로 성공적으로 합성된 것임을 보여준다. 다만, 1660 cm⁻¹에서 매우 작은 피크(NH 굽힘)와 3300 cm⁻¹ 이상에서 넓은 피크(NH 스트레칭)는 MOF 구조(UiO-66-NH₂)에 일부 아민기가 있음을 나타내었고, 이는 노르보르넨기와 완전히 반응하지 않았으며 변형되지 않은 아민 형태로 남아 있음을 의미하였다.

[0117] 상기 도 4의 (b)를 참조하면, 상기 UiO-66-NB는 NaOD aq를 사용하고 초음파 처리로 MOF(UiO-66-NB)를 분해하여 분석한 결과, UiO-66-NB의 노르보르넨 단위에서 =CH에 기인한 6.5 ppm과 CH 및 CH₂에 기인한 1.3 내지 2.6 ppm에서 새로운 피크가 있음을 확인하였다. 이는 UiO-66-NH₂의 스펙트럼과 비교하여 UiO-66-NH₂의 아민기가 UiO-66-NB에 대한 노르보르넨 기능성으로 성공적으로 변형되었음을 나타내었다.

[0118] 상기 도 4의 (c)를 참조하면, 비가역 흡착 및 탈착 곡선에 히스테리시스 루프가 없다는 것은 MOF 구조의 대칭 기공 분포를 나타낸다. Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면적은 각각 UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB에 대해 1245 m²/g 및 613 m²/g 값을 나타내었다. UiO-66-NH₂과 비교하여 상대적으로 감소된 UiO-66-NB의 표면적은 MOF 표면에 부착된 부피가 큰 노르보르넨 유닛이 가져오는 점유 자유부피 때문임을 확인하였다.

[0119] 상기 도 4의 (d)를 참조하면, 변형된 MOF(UiO-66-NB)의 경우 UiO-66-NH₂에 대한 10.5 내지 13.0 Å의 큰 미세

기공이 거의 사라진 것을 나타내었다. 또한 6.9 내지 8.0 및 5.5 Å에서 초미세 기공 분포에 해당하는 피크도 감소된 강도로 6.4 내지 7.3 및 5.2 Å로 약간 이동하였다. 이러한 결과는 UiO-66-NB에 대한 노르보르넨 유닛이 MOF(UiO-66-NH₂) 표면에서 성공적으로 변형된 것임을 알 수 있었다.

[0120] 실험예 2: UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB의 SEM, XRD 분석

[0121] 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB에 대하여 표면 구조 및 화학구조를 확인하기 위해 SEM 및 PXRD(Powder X-ray diffraction) 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 5 내지 7에 나타내었다.

[0122] 도 5는 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB의 SEM 사진이다.

[0123] 도 6은 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB의 PXRD 결과 그래프이다.

[0124] 상기 도 5 및 6을 참조하면, 상기 UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB는 모두 100 내지 150 nm 범위에서 유사한 치수와 입자 크기를 보여 주어 UiO-66-NH₂의 개질 이후에도 변형이 발생하지 않았음을 나타내었다. 또한, PXRD 결과는 UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-NB가 모두 유사한 회절 패턴을 보였으며, 이는 노르보르넨 유닛을 갖는 MOF(UiO-66-NH₂)의 개질 후 결정구조에 대한 영향이 없거나 무시할 수 있는 정도임을 알 수 있었다.

[0125] 도 7은 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NB의 중합(a)과 페트리 디쉬에 형성된 폴리(UiO-66-NB)막 사진이다. 상기 도 7의 (a)를 참조하면, 노르보르넨 기능화된 MOF(UiO-66-NB)는 먼저 Grubbs의 촉매 존재 하에 ROMP 방법을 이용하여 중합한 다음 공단량체를 사용하지 않고, 인 시츄 방법에 의한 막 캐스팅을 수행하여 형성된 것을 보여준다.

[0126] 상기 도 7의 (b)를 참조하면, 폴리(UiO-66-NB)막은 형성되었으나 가스 분리에 사용하기에 충분한 기계적 강도를 나타내지 못하였다. 다만, 필름 형성은 개질된 MOF(UiO-66-NB)가 성공적으로 제조되었고, 노르보르넨 유닛을 통해 중합될 수 있음을 나타내었다. 또한 상기 폴리(UiO-66-NB)막의 구조는 상기 도 4의 ATR-FTIR 분광법에 의해 확인되었으며, 모든 피크는 모노머에 비해 더 높은 강도로 넓어진 것을 알 수 있었다. 특히, CH 스트레칭(폴리 노르보르넨 유닛)에 해당하는 2964 및 2856 cm⁻¹의 피크는 UiO-66-NB에 비해 극적으로 향상되었고, 중합에 의해 형성된 C=C 결합에 해당하는 새로운 흡수 피크가 노르보르넨(norbornene)은 960 cm⁻¹에서 나타났으며, 이로 인해 성공적으로 중합되었음을 확인하였다.

[0127] 실험예 3: UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)의 겔분율 및 FTIR 분석

[0128] 상기 실시예 2 내지 5에서 제조된 기체 분리막에 대하여 겔 분율(gel fraction) 및 FTIR 스펙트럼 분석을 실시하였으며, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	용해도							Gel fraction (%)
	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ OH	DMF	DMSO	NMP	THF	
실시예 2 (xMMM@1)	-	-	-	-	-	-	-	99.3
실시예 3 (xMMM@3)	-	-	-	-	-	-	-	99.6
실시예 4 (xMMM@5)	-	-	-	-	-	-	-	99.4
실시예 5 (xMMM@10)	-	-	-	-	-	-	-	99.5

[0130] 상기 표 1의 결과에 의하면, 상기 실시예 2 내지 5의 경우 모두 일반적인 유기 용매(CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₃OH, THF, DMF, DMSO, NMP)에 용해되지 않는 것을 확인하였고, 4개의 막 모두에 대해 99.3% 이상의 매우 높은 겔 분율로 효과적인 가교된 것을 확인하였다.

[0131] 또한 비교를 위해 순수 UiO-66-NH₂의 함량(3 중량% 및 5 중량%)을 각각 다르게 하고, PEG/PPG-DNB 3 및 PDMS-DNB 4 (몰비 1:0.10)와 물리적으로 혼합하여 xMMM@n 제조에 적용된 것과 동일한 방법으로 Grubbs 촉매의 존재 및 in-situ 막 캐스팅을 통해 화학적으로 기능화된 UiO-66이 해당 xMMM@n의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 5 중량% 이상의 UiO-66-NH₂ 로딩을 갖는 기체 분리막은 PEG/PPG-PDMS와 UiO-66-NH₂ 사이의 비혼화성 또는 상 분리로 인해 많은 결함을 보이는 것을 확인하였다. 다만 3 중량%의 UiO-66-NH₂가 결합된 기체 분리막(b-MMM@3)은 결함이 없는 막을 생성하였다. 여기서 b는 MOF가 가교된 x(PEG/PPG:PDMS)로 혼합됨을 나타낸다.

[0132] **실험예 4: UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)의 ATR-FTIR 스펙트럼, TGA 곡선, DSC 서모그램 및 WAXD 분석**

[0133] 상기 실시예 2 내지 5에서 제조된 기체 분리막과 비교를 위해 혼합막인 Poly(NB-MOF)을 준비하여 물성을 평가하기 위해 ATR-FTIR 스펙트럼, TGA 곡선, DSC 서모그램 및 WAXD 분석을 실시하였으며, 그 결과는 표 2 및 도 8에 나타내었다.

표 2

구분	Peak area ^a		B/A의 면적 비율 (B/A)	시료 구성 (중량%)	실험적 MOF 로딩량 (중량%)
	C=O 이미드 (1770 & 1704) (A)	카복실레이트 피크 (1580) (B)			
대조군 Poly(NB-MOF)	185.71	1433.47	7.72	-	100
실시예 2 (xMMM@1)	838.24	75.70	0.09	1	1.17
실시예 3 (xMMM@3)	770.01	180.70	0.24	3	3.11
실시예 4 (xMMM@5)	639.03	233.74	0.37	5	4.74
실시예 5 (xMMM@10)	705.05	569.02	0.81	10	10.45
^a Peak area calculated from the FT IR software for the corresponding peaks					

[0134]

[0135] 상기 표 2의 결과에 의하면, MOF 구조의 경우 1580 cm⁻¹에서 Zn⁴⁺와 배위된 카르복실레이트기와 관련된 피크는 xMMM@n에 대한 MOF 로딩량의 증가와 함께 증가한 것을 확인하였다. 또한 1772 및 1704 cm⁻¹의 피크는 모든 xMMM@n에 대해 이미드 작용기(C=O 비대칭 및 대칭)의 존재를 나타내었다. 다양한 MOF 로딩량을 갖는 상기 실시예 2 내지 5의 경우 막의 특성 수준이 이론적으로 유사하므로 xMMM@n의 실제 MOF 함량 백분율은 COO-Zr(약 1580 cm⁻¹의 카르복실레이트기) 피크 및 이미드 피크(1772 및 1704 cm⁻¹에서 C=O)에 대한 피크 간의 상대적 적분 비율을 계산하였다. 이러한 계산은 계산된 MOF 로딩량이 시료 로딩량과 유사하다는 것을 확인하였으며, 이를 통해 로딩량이 계산된 로딩량과 거의 동일한 양으로 MOF(UiO-66-NB)가 결합되었음을 알 수 있었다.

[0136] 도 8은 (a) 상기 비교예 1(PEG/PPG:PDMS)의 순수 x(1:0.1)막, 상기 실시예 2 내지 5의 xMMM@n-NB, 상기 실시예 1의 개질된 MOF(UiO-66-NB) 및 폴리(UiO-66-NB)의 ATR-FTIR 스펙트럼, (b) 상기 실시예 2 내지 5의 xMMM@n-NB 및 상기 실시예 1의 UiO-66-NB의 TGA 곡선, (c) 상기 실시예 2 내지 5의 xMMM@n에 대한 DSC 서모그램(왼쪽) 및 확대된 곡선(오른쪽), (d) 상기 실시예 2 내지 5의 xMMM@n에 대한 WAXD, (e) 상기 실시예 3의 xMMM@3 및 비교예 3의 b-MMM@3의 비교 WAXD 패턴(삽입 사진은 막의 유연성을 보여주는 b-MMM@3 사진임) 결과를 나타낸 것이다.

[0137] 상기 도 8의 (a)를 참조하면, C=C 스트레칭(960 cm⁻¹에서)의 특징적인 피크는 상기 도 4에 나타낸 바와 같이 상기 UiO-66-NB 2, PEG/PPG-DNB 3 및 PDMS-DNB 4의 세 단량체에 해당하는 것을 확인하였다. 또한 C-H 스트레칭(각각 알켄 및 알칸에 해당)에 대한 2964 및 2868 cm⁻¹에서 신호의 강도 및 피크 면적은 중합 후 크게 증가하였다. 이를 통해 모두 노르보르넨기로 관능화된 세 공단량체가 성공적으로 중합된 것을 알 수 있었다.

[0138] 상기 도 8의 (b)를 참조하면, FT IR 분석법을 이용하여 노르보르넨 기반 단량체의 개환 중합을 확인하였다. 한

편 PEG/PPG 및 PDMS 매크로 단량체에 해당하는 다른 모든 피크는 UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)막이 모두 거의 동일한 것을 확인하였다. 예를 들어 PEG/PPG-DNB 매크로 단량체 3에 해당하는 1452cm^{-1} (CH_2 - 굽힘), 1240 및 1100cm^{-1} ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ 비대칭 및 대칭 스트레칭)에서의 피크 강도와 PDMS-DNB 매크로 단량체 4에 해당하는 1260cm^{-1} (Si-CH_3 대칭 굽힘), 1020cm^{-1} (Si-O-Si 대칭 스트레칭) 및 800cm^{-1} (Si-CH_3 흔들림)에서의 피크 강도가 중합 후 모두 동일하게 유지되었다. 또한 1580cm^{-1} 에서 MOF 구조에서 Zn^{4+} 와 배위된 카르복실레이트기와 관련된 피크는 xMMM@n에 대한 MOF의 함량 증가와 함께 증가하였다.

[0139] 또한 1772 및 1704cm^{-1} 의 피크는 모든 xMMM@n에 대해 이미드 작용기(C=O 비대칭 및 대칭)의 존재를 나타내었다. MOF의 로딩량이 서로 다른 모든 멤브레인은 기능 수준이 이론적으로 유사하므로 xMMM@n의 실제 MOF 함량 백분율은 이미드(1772 및 1704cm^{-1} 에서 C=O)와 COO-Zr (약 1580cm^{-1} 의 카르복실레이트기)에 대한 피크 간의 상대적 적분 비율을 계산하여 환산되었다. 이러한 계산은 계산된 MOF 함량이 시료 함량과 유사하다는 것을 보여 주었으며, 이는 로딩된 것과 거의 동일한 양의 MOF(UiO-66-NB)가 통합되었음을 나타내었다.

[0140] 상기 도 8의 (c)를 참조하면, 상기 실시예 2 내지 5(xMMM@n)의 유리전이온도(T_g)가 상기 비교예 1(순수 x(PEG/PPG:PDMS)막)의 T_g 에 비해 높은 것을 확인하였다. 또한 상기 도 8의 (d)를 참조하면, 상기 실시예 1(UiO-66-NB)에 대한 특성 회절 피크의 강도는 MOF 로딩량이 증가함에 따라 피크 위치가 변경되지 않고 xMMM@n에 따라 증가하였다. 이러한 결과는 MOF 나노 입자의 내부 기공 및 결정 구조가 UiO-66-NB-MOF의 중합 및 PEG/PPG-PDMS 매트릭스와의 결합 후에도 잘 유지되었음을 알 수 있었다.

[0141] 또한 상기 도 8의 (e)를 참조하면, 상기 비교예 3(b-MMM@3 막)의 피크는 상기 실시예 3(xMMM@3막)의 피크에 비해 상당히 날카로운 것으로 보아 더 높은 결정도를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 상기 UiO-66-NH₂가 상기 b-MMM@3막의 PEG-PPG 고분자 매트릭스에 광범위하게 응집되었기 때문이며, 응집된 MOF는 고분자 사슬의 규칙적인 구조를 방해하였다. 즉, 상기 실시예 3(xMMM@3막)의 경우 결정도가 상기 비교예 3에 비해 상대적으로 낮아 가스 분리 성능을 높일 수 있음을 짐작할 수 있었다.

[0142] 실험예 5: UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)의 열적 특성 분석

[0143] 상기 실시예 2 내지 5에서 제조된 기체 분리막과 실시예 1 및 비교예 1의 고분자막을 준비하여 물성을 평가하기 위해 ATR-FTIR 스펙트럼, 열중량 분석(TGA), DSC 서모그램 및 WAXD 분석을 실시하였으며, 그 결과는 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	$T_d(^{\circ}\text{C})^a$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})^b$	Residual weight (%)	MOF loading (wt%)	$T_g(^{\circ}\text{C})^c$	$T_m(^{\circ}\text{C})^d$
비교예 1 (Pristine, x(1:0.1))	360	410	1.43	0	-59.0	19.8
실시예 2 (xMMM@1)	352	406	1.95	1.1	-54.5	22.4
실시예 3 (xMMM@3)	348	405	3.35	3.9	-52.0	25.4
실시예 4 (xMMM@5)	340	404	4.60	6.5	-51.0	27.1
실시예 5 (xMMM@10)	320	401	7.42	12.3	-	27.4
실시예 1 (UiO-66-NB)	-	-	48.52	100	-	-
* T_d : onset decomposition temperature; * T_{max} : maximum weight loss temperature; * T_g : glass transition temperature; * T_m : melting temperature of crosslinked copolymer membranes and *data obtained from our previous study.*						

[0144]

- [0145] 상기 표 3의 결과에 의하면, 상기 UiO-66-NB는 약 200 °C에서 초기 분해되었고 800 °C로 가열한 후 원래 무게의 약 50 중량%를 잃었으나, 상기 실시예 2 내지 4의 xMMM@n은 상기 실시예 5의 xMMM@10(분해 온도가 ~ 270 °C인 MOF의 높은 로딩량을 포함함)을 제외하고 340 °C 이상에서 분해되기 시작하는 것을 확인하였으며, 이는 상기 xMMM@n의 우수한 열 안정성을 나타냄을 알 수 있었다.
- [0146] 또한 최대 체중감소 온도(Tmax)는 모든 xMMM@n에 대해 유사하였으나, 상기 xMMM@n의 초기 체중감소 분해온도(Td)는 MOF 함량이 증가함에 따라 감소하는 것을 확인하였다. 또한 800 °C 이상의 xMMM@n의 잔류 질량은 MOF 로딩량을 계산하는데 사용되었고, 계산된 MOF 로딩량은 상기 표 2의 실험적인 시료 로딩량과 유사하였다.
- [0147] 한편, 상기 xMMM@n의 유리전이온도(Tg)와 용융온도(Tm)는 상기 도 8의 (c)에 나타난 결과와 마찬가지로 상기 비교예 1(순수 x(PEG/PPG:PDMS)막)의 Tg(-59 °C) 및 Tm(19.8 °C) 보다 높았다. 더욱이 Tg와 Tm 모두 MOF 로딩량에 따라 상기 xMMM@1의 경우 -54.5 °C에서 상기 xMMM@5의 경우 -51.0 °C로 상기 xMMM@1의 경우 22.4 °C에서 상기 xMMM@10의 경우 27.4 °C로 점차 증가한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 매트릭스 고분자인 x(PEG/PPG:PDMS)와 UiO-66-NB MOF 사이의 향상된 상호 작용으로 인한 것임을 알 수 있었다.
- [0148] **실험예 6: UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)의 WAXD 및 SEM 분석**
- [0149] 상기 실시예 2 내지 5에서 제조된 기체 분리막 및 비교예 1의 고분자막에 대하여 형태학적 미세구조를 확인하기 위해 WAXD 및 SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 9, 10 및 표 4에 나타내었다.
- [0150] 도 9는 상기 실시예 2 내지 5에서 제조된 xMMM@n과 상기 비교예 1의 x(PEG/PPG:PDMS)에 대한 WAXD 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 9의 (a)를 참조하면, 상기 비교예 1(순수 x(PEG/PPG:PDMS))막은 PDMS 및 PEG/PPG 유닛에 해당하는 10.5 내지 13.5 ° 및 16.5 내지 23 ° 범위에서 두 개의 넓은 피크를 나타내었다. 이러한 회절 피크의 위치는 상기 도 8의 (d) 및 (e)에 나타난 xMMM@n 및 b-MMM@3와 비교하여 UiO-66-NB를 결합한 후에도 변경되지 않았으나, 피크 강도는 UiO-66-NB의 로딩량이 증가수록 피크 강도가 증가하는 것을 알 수 있었다.
- [0151] 또한 상기 도 9에서 상기 xMMM@n의 형태를 자세히 살펴보면 UiO-66-NB를 매트릭스 고분자인 x(PEG/PPG:PDMS)에 결합하면 순수 고분자 멤브레인의 정렬된 패키징이 줄어드는 것을 확인하였다. 즉, 상기 UiO-66-NB가 인근 고분자 사슬 사이에 밀착 패키징 형성을 방해하기 때문에 상기 UiO-66-NB를 PEG/PPG-PDMS에 결합하면 원래의 PEG/PPG-PDMS에 비해 xMMM@n에 대한 가스의 확산성과 용해도 및 투과성이 향상될 수 있음을 알 수 있었다.
- [0152] 또한 상기 도 9의 (a) 내지 (d)를 참조하면, 상기 xMMM@1 및 xMMM@3에 대한 피크 강도가 MOF의 로딩량 증가로 감소한 것을 나타내었다. 또한 상기 xMMM@10의 경우 피크 강도가 가장 높은 것을 확인하였다. 이러한 결과는 노르보르네티기로 관능 화되지 않고, PEG/PPG-PDMS에 공유 결합되지 않은 UiO-66-NH₂(MOF)의 존재로 인해 발생할 수 있는 고로딩된 MOF(10 중량%)의 축적에 기인한 것임을 알 수 있었다. 여기서, 상기 UiO-66-NH₂(MOF)는 UiO-66-NH₂를 UiO-66-NB로 관능화하여도 일부는 관능화되지 않고, UiO-66-NH₂로 그대로 남아 있는데, 관능화되지 않은 부분은 응집되는 경향이 있어 상기 실시예 5와 같이 UiO-66-NB를 고로딩할 경우 결정성이 다시 증가하는 것임을 알 수 있었다.
- [0153] 또한 MOF 로딩량이 감소하면 고분자 결정성이 감소되고, 반대로 로딩량이 증가하면 고분자 결정성 역시 증가됨을 알 수 있으며, 응집된 MOF는 사슬 패키징(chain packing)을 방해하지 않으면서 매트릭스의 결정성을 감소시켜 PEG-PDMS의 피크 강도를 증가시킨 것임을 확인하였다.
- [0154] 도 10은 상기 비교예 1(순수 x(PEG/PPG:PDMS))(a), 상기 비교예 3(b-MMM@3)(b), 상기 실시예 2(xMMM@1)(c), 실시예 3(xMMM@3)(d), 실시예 4(xMMM@5)(e), 실시예 5(xMMM@10)(f)의 단면 SEM 사진이다. 상기 도 10에서 빨간색 원은 PEG/PPG:PDMS에 공유적으로 결합된 UiO-66-NB가 응집된 것을 의미한다.
- [0155] 상기 도 10을 참조하면, 상기 비교예 1(a)의 경우 매우 부드럽고, 결합이 없는 토폴로지를 나타내었다. 그러나 상기 비교예 3(b-MMM@3)(b)은 응집된 내부 토폴로지를 나타내었는데, 이는 UiO-66-NH₂ 구조의 다양한 리간드 사이에서 입자 간 H-결합과 효과적인 MOF-고분자의 상호작용 부족으로 인한 것임을 알 수 있었다. 특히 이러한 입자 침전은 가스 분리 성능을 방해하였다.
- [0156] 반대로 상기 실시예 2 내지 5의 xMMM@n은 결합이 없는 미세 구조를 보여 주었으나, PEG/PPG:PDMS 고분자에 대한 MOF의 분포는 MOF 로딩량에 따라 일부 차이가 있었다. 상기 실시예 2(xMMM@1)(c) 및 실시예 3(xMMM@3)(d)의 경우 UiO-66-NB의 좋은 분포도를 나타내었다. 다만, 상기 실시예 4(xMMM@5)(e)의 경우 MOF 입자가 약간 응집되었고, 상기 실시예 5(xMMM@10)(f)에서 더욱 두드러졌다. 이를 통해, 상기 실시예 5(xMMM@10)의 경우 관능화되지

많은 MOF(UiO-66-NH₂)가 최대 로딩량에서 응집되는 것을 알 수 있었다.

[0157] MOF의 균일한 분산은 빠른 확산을 통해 MOF의 다공성 구조에 의해 가스 분자의 이동을 가능하게 하여 상기 도 1의 사례 1과 같이 가스 투과성을 증가시킬 수 있다. 이와 대조적으로, 막의 입자응집 형태는 기공 차단 또는 MOF-고분자 상호작용을 둘러싼 고분자의 치밀화로 인해 가스 분리 성능을 저하시킬 수 있다. 이에 따라 XRD 및 SEM에 의한 xMMM@n의 형태학적 분석은 다양한 MOF 구성을 갖는 모든 xMMM@n에 대해 균일하고 결함이 없는 막이 형성되었음에도 불구하고 MOF의 로딩량을 최적화함에 따라 가스 분리 성능을 효과적으로 조절할 수 있음을 알 수 있었다

[0158] 또한, 상기 실시예 1 내지 5에 대하여 탄소 및 지르코늄의 함량을 확인하기 위해 SEM-EDS 매핑 분석을 실시하였으며, 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

Membranes	Carbon, C (weight %)	Zirconium, Zr (weight %)	Zr/C ratio
실시예 1 (UiO-66-NB)	47.73	25.99	0.5445
실시예 2 (xMMM@1)	78.90	0.57	0.0072
실시예 3 (xMMM@3)	77.35	1.19	0.0154
실시예 4 (xMMM@5)	72.92	2.34	0.0321
실시예 5 (xMMM@10)	66.32	3.25	0.0490

[0159]

[0160] 상기 표 4의 결과에 의하면, 탄소 및 지르코늄의 함량은 상기 MOF의 로딩량이 증가함에 따라 Zr 및 Zr/C 비율이 모두 증가하는 것을 확인하였다.

[0161] **실험예 7: UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)의 기체 분리성능 평가**

[0162] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 기체 분리막에 대하여 기체 분리성능을 확인하기 위해 1 atm 및 30 °C에서 단일 가스 투과성을 일정한 부피/가변 압력 방법을 사용하여 CO₂, CH₄ 및 N₂ 투과성 및 확산성을 측정하였다. 그 결과는 표 5 및 6과 도 11에 나타내었다.

[0163] 도 11은 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 기체 분리막에 대하여 MOF 로딩량에 따른 CO₂, CH₄, N₂, CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄의 투과성(a) 및 확산성(b)과 맥스웰 방정식을 이용하여 예측된 투과성(c) 및 선택도(d)에 대한 결과 그래프이다.

표 5

구분	Permeability ^a			Ideal selectivity, α	
	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
비교예 1 (Pristine, x(1:0.1))	437.0	7.8	25.2	56.2	17.4
실시예 2 (xMMM@1)	530.1	10.0	30.6	53.0	17.3
실시예 3 (xMMM@3)	585.0	11.1	35.3	52.7	16.6
실시예 4 (xMMM@5)	540.7	10.6	32.7	50.7	16.5
실시예 5 (xMMM@10)	362.4	7.4	22.4	49.0	16.2
비교예 3 (b-MMM@3)	180.3	4.3	12.6	41.5	14.3
^a Permeability in Barrer, where 1 Barrer =10 ⁻¹⁰ [cm ³ (STP) cm]/(cm ² s cm Hg)					

[0164]

[0165]

상기 표 5 및 도 11을 참조하면, 상기 실시예 2 내지 5의 xMMM@n은 투과성이 상기 비교예 1의 x(PEG/PPG:PDMS)(1:0.10)막에 비해 MOF의 로딩량이 증가함에 따라 점진적으로 증가하여 기체 분자가 MOF 기공을 통과하고, 노르보르넨 유닛으로 MOF를 변형하면 MOF 기공 구조의 차단을 방지하여 기체 투과도가 향상된 것임을 알 수 있었다.

[0166]

또한 상기 실시예 2 내지 5의 기체 투과성은 MOF 입자가 고분자 매트릭스에서 잘 분산된 수준까지 증가하였는데, 상기 실시예 3의 경우 가장 우수한 투과성을 나타내었다. 즉, 상기 비교예 1의 경우 437 Barrer 인데 반하여, 상기 실시예 2(xMMM@1)의 CO₂ 투과율은 21.3% 증가한 530 Barrer였고, 상기 실시예 3(xMMM@3)의 경우 585 Barrer로 34% 증가하였다. 이러한 투과율 향상은 기존 연구에서 10 내지 20% 이상의 높은 충전제를 혼합하여도 고무상 고분자막에 대한 성능이 크게 증가하지 않는 점과 비교하였을 때 향상된 수치임을 알 수 있었다.

[0167]

다만, 상기 xMMM@n의 투과성은 상기 실시예 4(xMMM@5)에서 감소하기 시작하여 상기 실시예 5(xMMM@10)까지 계속 해서 급격히 감소하였다. 상기 실시예 4(xMMM@5)의 투과성은 540 Barrer로 상기 실시예 2(xMMM@1) 보다 약간 높았으며, 상기 실시예 5(xMMM@10)의 경우 362.4 Barrer로 감소하였다.

[0168]

또한 상기 비교예 3(b-MMM@3)의 경우 가스 투과성은 상기 비교예 1 및 실시예 3(xMMM@3)에 비해 상당히 낮았다. 구체적으로 상기 비교예 3(b-MMM@3)의 CO₂ 투과도(180 Barrer)는 상기 비교예 1(437 Barrer) 및 실시예 3(xMMM@3) 보다 각각 2.4 배 및 3.25 배 낮았다. 또한 이러한 값은 모든 상기 xMMM@n 중에서 가장 낮은 성능을 보인 상기 실시예 5의 MMM(xMMM@10)의 362 Barrer 보다 절반에 불과하였다. XRD 및 SEM 분석에 의한 기체 분리막의 높은 MOF 응집은 분리 성능이 좋지 않은 원인으로 작용함을 알 수 있었다. 상기 기체 분리막은 노르보르넨으로 관능화된 UiO-66-NB를 잘 분산시키는 것이 무결함을 갖는 MMM의 합성에 중요한 역할을 할 수 있으며, 이로 인해 가스 분리 성능을 향상시켰음을 알 수 있었다.

[0169]

이러한 결과는 높은 MOF의 로딩량에도 상기 실시예 5(xMMM@10)에서 투과성이 감소하는 데에는 몇 가지 이유가 있다. 첫째로 MOF의 응집으로 인해 상호작용에서 고분자 밀도가 증가하여 가스 확산 장벽이 생성될 수 있다. 둘째로 에테르기의 산소는 이러한 높은 부하에서 UiO-66-NB의 금속 이온과 우선적으로 상호 작용하여 중합체에 대한 CO₂ 친화성을 감소시킬 수 있다. 셋째로 MOF의 응집이 기공 구조를 통한 가스의 통과를 방해할 수 있다.

[0170]

한편, 상기 xMMM@n의 CO₂ 선택도(비극성 N₂ 및 CH₄ 이상)는 49 ~ 53으로 매우 높았고, MOF의 로딩량이 증가함에 따라 비교예 1> 실시예 2(xMMM@1)> 실시예 3(xMMM@3)> 실시예 4(xMMM@5)> 실시예 5(xMMM@10) 순으로 선택도가 약간 감소하였다. 이러한 투과성의 증가에 따른 선택성 변화는 MOF가 결합된 xMMM이 바람직하지 않은 체내 상호 작용을 형성하지 않았다는 것을 의미하였다. 따라서 MOF 로딩량이 증가함에 따라 상기 xMMM@n의 선택성이 약간

감소한 것은 확산성 이후 MOF 로딩량이 증가함에 따라 두 가스 쌍(CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄)의 용해도 선택성이 감소했기 때문임을 알 수 있었다.

표 6

구분	Diffusivity, D (10 ⁻⁸ cm ² /s)			Diffusivity selectivity		Solubility, S*			Solubility selectivity	
	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
비교예 1 Pristine, x(1:0.1)	98.8	19.5	38.1	5.07	2.60	4.42	0.39	0.65	11.33	6.80
실시예 2 (xMMM@1)	108.0	20.5	40.5	5.27	2.67	4.91	0.49	0.76	10.02	6.46
실시예 3 (xMMM@3)	116.0	22.0	43.2	5.27	2.68	5.05	0.51	0.79	9.90	6.40
실시예 4 (xMMM@5)	106.2	20.2	40.8	5.26	2.65	5.09	0.53	0.80	9.60	6.36
실시예 5 (xMMM@10)	87.6	16.6	33.6	5.27	2.64	4.13	0.45	0.67	9.60	6.16
비교예 3 (b-MMM@3)	54.1	10.9	25.8	4.96	2.10	3.33	0.40	0.55	9.39	6.06
*S [10 ⁻² {cm ³ (STP)} / (cm ³ cm Hg)]										

[0171]

[0172]

상기 표 6을 참조하면, 상기 비교예 1 및 실시예 2 내지 5의 확산율은 각 기체 분리막의 투과성 증가와 동일하게 비교예 1 < 실시예 2(xMMM@1) < 실시예 3(xMMM@3) 순서로 증가됨을 확인하였다. 이를 통해 기체 확산(Knudsen 확산)을 위한 자유 부피의 증가가 발생한 것을 알 수 있었다.

[0173]

한편, 확산성 향상 외에도 MOF는 높은 표면적과 다공성으로 인해 가스의 용해도를 향상시킬 수 있는데, 상기 xMMM@n의 향상된 확산성은 화학적 결합에 의해 고분자 매트릭스에 고강성 및 다공성 MOF의 결합이 고분자 사슬 패키징에 장애를 일으키고, PEG/PPG:PDMS 고분자의 결정화도를 감소시킬 수 있다. 즉, 기체 확산(Knudsen 확산)을 위한 자유 부피의 증가가 발생하였다. 또한 고분자 매트릭스에 잘 분산된 MOF는 고분자 매트릭스를 통한 확산보다 에너지(Ed)가 적기 때문에 기공 구조를 통한 가스 분자의 확산을 촉진할 수 있음을 알 수 있었다.

[0174]

결합된 MOF(경질 재료를 탄성 재료로 감싸는 것과 유사함)를 둘러싼 중합체의 응집 및 그에 따른 치밀화는 상기 도 1의 사례 3과 같이 기체 수송에 대한 장벽을 유발하여 기체 투과성을 감소시키는 것임을 알 수 있었다. 상기 비교예 1과 비교하여 상기 xMMM@n의 확산성은 투과성과 동일하게 실시예 3(xMMM@3) > 실시예 4(xMMM@5) > 실시예 5(xMMM@10)의 순서를 따랐으며, 이는 MOF의 고로딩량에서 xMMM@n 내 MOF-고분자 상호작용을 둘러싼 응집 또는 고분자 치밀화의 가설을 뒷받침하였다. 즉, 고로딩에서 MOF의 응집은 PEG/PPG:PDMS 매트릭스에 화학적으로 고정되지 않았기 때문에 중합체의 사슬 패키징을 방해할 수 없는 UiO-66-NH₂의 존재에 기인한 것임을 알 수 있었다.

[0175]

한편, 상기 xMMM@n에 대한 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄의 확산 선택성은 상기 비교예 1의 경우 5.1에서 상기 xMMM@n의 경우 5.3으로 증가하였고, 상기 비교예 1의 2.6에서 MOF 로딩이 증가함에 따라 상기 xMMM@n의 경우 2.7로 증가하였다. 이러한 확산성 선택성은 거의 모든 기준 고무상 고분자막이 일반적으로 매우 낮거나 심지어 음의 확산 선택도 값을 보여주는 것과 비교하여 매우 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 고무질의 상기 xMMM@n에서 경질 고분자와 같은 크기 선택성이 있음을 나타내었고, 고무상 고분자에 MOF를 결합함으로써 더욱 강화되었다.

[0176]

그러나 상기 비교예 3(b-MMM@3)의 선택성(CO₂/N₂)은 공유 결합된 모든 MOF 기반 상기 xMMM@n에 비해 훨씬 낮았으며, 그 값은 동일한 양의 MOF가 로딩된 상기 실시예 3(xMMM@3) 보다 거의 27% 더 낮았다. 이러한 결과는 확산성의 과도한 손실로 확산성 선택성에 기인하며, 이는 고분자 매트릭스와 변형되지 않은 UiO-66-NH₂ 사이에 비이성적인 계면(plugged sieve)의 형성으로 인해 발생했을 가능성이 가장 높았다.

[0177]

상기 xMMM@n의 가스 분리 성능 조사 결과, 낮은 MOF의 로딩량(xMMM@1 내지 xMMM@5)에서 xMMM@n의 가스 수송은

MMM(도 1, 사례 1)과 달리 MOF의 높은 로딩량에서 "plugged-sieve" 상호작용의 형성에 의해 가스 투과가 방해를 받았다(도 1, 사례 3).

[0178] 이를 추가로 평가하기 위해 Maxwell 방정식을 기반으로 xMMM@n의 투자율을 수학적으로 계산하였으며, 그 결과는 상기 도 11의 (c) 및 (d)에 나타내었다. 상기 도 11의 (c)를 참조하면, 상기 실시예 5(xMMM@10)에 사용된 값은 'plugged sieve' 효과를 고려하여 계산한 반면, 다른 상기 xMMM@n에 대한 값은 이상적인 방정식을 기반으로 계산하였다.

[0179] 상기 도 11의 (c) 및 (d)에서 확인할 수 있듯이, 상기 xMMM@n의 실험적 투과성은 이론적 값(최대 3 중량% MOF 로딩)보다 약간 높았지만, 일반적으로 이론적 투과성과 실험적 투과성 데이터 사이의 추세에 좋은 일치가 있었다. 또한 실험 결과의 선택성은 예측된 상기 도 11의 (d) 값 보다 약간 낮았다. 전반적으로 결과는 실험적 예측과 이론적 예측 사이에 매우 좋은 일치를 보여 주었다.

[0180] **실험예 8: UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)의 CO₂/N₂ 선택도 및 CO₂/CH₄ 투과도 평가**

[0181] 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 기체 분리막에 대하여 기체 분리성능을 확인하기 위해 상기 실험예 7과 동일한 방법으로 실시하여 CO₂/N₂ 선택도 및 CO₂/CH₄ 투과도를 평가하였다. 그 결과는 도 12에 나타내었다.

[0182] 도 12는 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 기체 분리막에 대한 CO₂/N₂ 선택도 및 CO₂/CH₄ 투과도의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 상기 도 12의 (a)를 참조하면, 상기 xMMM@n의 경우 Robeson 2008 상한을 초과하고 제안된 2019 상한에 가까운 우수한 CO₂/N₂ 분리 성능을 나타내었다. 상기 xMMM@n은 가교 및 비가교 PEO를 포함하는 고무 폴리머 기반 MMM을 포함하여 대부분의 고성능 MMM 보다 더 나은 성능을 보여 주었다. 게다가 기존의 PDMS 보다 더욱 향상된 분리 성능을 나타내었다. 즉, 상기 x(PEG/PPG:PDMS) 고분자 매트릭스에 MOF를 공유 결합하여 최대 585 Barrer의 높은 CO₂ 가스 투과성과 최대 53 Barrer의 탁월한 CO₂/N₂ 선택성으로 가스 분리 성능이 향상된 것을 확인하였다.

[0183] 또한 상기 도 12의 Robeson 경계 영역을 자세히 살펴보면, 상기 xMMM@n이 상기 비교예 1(x(1:0.10))에 비해 크게 향상된 성능을 나타내었다. 이를 확대한 도면에서 상기 실시예 2(xMMM@1) 및 실시예 3(xMMM@3)에 대한 데이터는 원래 막이 있는 2008년 상한선과 평행하지 않고, 오히려 2019년 상한을 향해 상향으로 진행되어 상기 xMMM@n이 초과되었음을 확인하였다. 즉, 상기 실시예 2 내지 5는 순수 고분자막과 비교하여 트레이드 오프 관계를 뛰어넘는 것을 나타내었다.

[0184] 한편, 상기 도 12의 (b)를 참조하면, 가스 분리 성능에 대한 경험적 예측을 제공하는 Maxwell 모델을 사용하여 얻은 이론적 결과와 비교하였을 때 작은 편차가 관찰되었으나 추세는 비슷한 것을 확인하였다. Maxwell 모델의 편차 원인은 명확하지 않지만 다음과 같은 가능한 요인의 조합일 수 있음을 짐작할 수 있었다. 첫째로 방정식(ESI)에서 가정한 것처럼 필러의 모양이 구형이 아닌 점, 둘째로 실험에 사용된 고농도(5~10 중량%)에서 충전제 간의 상호 작용이 현저하다는 점, 셋째로 가스 분자는 확실한 응집 및 접촉 계면을 가지며, 강한 응집 계면은 때때로 모세관 응축을 일으켜 투자율을 증가시킬 수 있는 점, 넷째로 가소화 효과는 성능을 변경할 수 있음을 알 수 있었다.

[0185] **실험예 9: UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)의 가스 분리 성능에 대한 온도 평가**

[0186] 상기 실시예 3에서 제조된 기체 분리막(xMMM@3)과 비교예 1의 고분자막에 대하여 기체 분리성능을 확인하기 위해 1 atm의 압력에서 30 °C에서 50 °C까지의 가스 투과성을 확인하였다. 그 결과는 표 7, 8과 도 13, 14, 15에 나타내었다.

[0187] 도 13은 상기 실시예 3의 기체 분리막(xMMM@3) 및 비교예 1의 고분자막(Pristine)에 대하여 온도 변화에 따른 기체 투과도 성능을 나타낸 그래프이다.

표 7

Temperature (°C)	P_{CO_2}	P_{N_2}	P_{CH_4}	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
30	585	35.3	11.1	52.7	15.6
35	623	45.8	13.7	45.5	13.6
40	692	52.3	19.4	35.7	13.2
45	762	64.3	23.4	32.6	11.9
50	883	84.1	29.8	29.7	10.6

[0188]

[0189]

상기 도 13 및 표 7의 결과에 의하면, 모든 가스의 투과성은 점진적으로 증가하고 작동 온도가 증가함에 따라 두 가스 쌍(CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4)에 대한 선택도가 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 가스 분리성능의 절충 관계와 유사하였다. 그 이유는 첫째로 고온에서 중합체의 사슬 이동성이 증가하면 중합체의 부분적 자유 부피가 증가하여 기체 수송이 가속화될 수 있고, 둘째로 기체 분자는 점프 빈도의 증가로 인해 고온에서 더욱 활성화되어 기체 수송을 위한 에너지 장벽(E_p , 투과 활성화 에너지) 극복을 촉진할 수 있음을 알 수 있었다.

[0190]

도 14는 상기 실시예 3의 기체 분리막(xMMM@3) 및 비교예 1의 고분자막(Pristine)에 대하여 활성화 에너지 측정을 위한 온도 변화에 따른 기체 투과도 성능을 나타낸 그래프이다. 상기 도 14는 온도 상승에 따른 투과성의 향상을 추가로 설명하기 위해 Van't Hoff-Arrhenius 방정식을 사용하여 E_p 를 얻기 위해 대수 척도 대 $1/T$ 의 투과성을 플로팅하여 나타낸 것이다.

표 8

Membrane	CO_2		CH_4		N_2	
	E_p	slope	E_p	slope	E_p	slope
Pristine	19.03	-2.2891	39.02	-4.6933	49.06	-5.9010
xMMM@3	16.66	-2.0039	33.80	-4.0653	40.93	-4.9237

[0191]

[0192]

상기 도 14 및 표 8을 참조하면, 상기 실시예 3(xMMM@3)에 대한 모든 가스의 투과 활성화 에너지는 상기 비교예 1(x(1:0.1)) 보다 낮았으며, 가스가 상기 실시예 3(xMMM@3)을 더 쉽게 통과할 수 있음을 나타내었다. 이는 상기 실시예 3(xMMM@3)에서 MOF에 의해 부여된 더 높은 자유 부피로 인해 가스 수송에 대한 장벽이 감소한 것임을 알 수 있었다.

[0193]

또한 상기 도 13에 나타난 바와 같이 상기 실시예 3 및 비교예 1의 선택성은 온도가 증가함에 따라 선택성이 점차 감소하는 것으로 나타났다. 이는 활성화 에너지로도 설명할 수 있는데, 더 높은 활성화 에너지를 가진 가스는 작동 온도가 증가함에 따라 투과성이 더 크게 향상되었으며, 결과적으로 선택성이 감소한 것을 알 수 있었다. 또한 용해도 선택성의 감소는 CO_2 용해도의 급격한 감소로 인한 온도 상승과 관련이 있음을 알 수 있었다. 즉, 기체 확산속도는 동적 직경이 큰 분자(예: CH_4 및 N_2)의 경우 작동 온도에 의해 결정되며, 이는 CO_2 투과성 증가에 대한 고분자막의 선택성에 해를 끼치는 것임을 알 수 있었다.

[0194]

또한 상기 도 13에서 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 에 대한 상기 실시예 3(xMMM@3)의 초기 선택성은 상기 비교예 1(x(1:0.1)) 보다 낮지만 고온 범위에서 더 높아진 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 고온에서 상기 실시예 3(xMMM@3)의 구조적 안정성이 상기 비교예 1(x(1:0.10))의 구조적 안정성보다 낫다는 것을 강조하며, 특히 고온에서도 다른 매개 변수가 일정하게 유지될 때 더욱 그러한 것을 확인하였다. 상기 실시예 3(xMMM@3)의 더 높은 안정성은 단단한 MOF와 중합체의 다중 연결에 기인하며, 이는 중합체의 사슬 이동성을 다소 제한하여 선택성의 손실을 최소화할 수 있음을 짐작할 수 있었다.

[0195]

도 15는 상기 실시예 3(xMMM@3)에 대하여 다양한 온도의 가스 분리성능(a)과 상기 실시예 2(xMMM@1) 및 실시예 3(xMMM@3)에 대하여 다양한 압력(1, 5, 10, 15, 20 atm)에서의 가스 분리성능(b)을 비교한 그래프이다. 상기 도

15의 (a)를 참조하면, 고온에서 상기 실시예 3(xMMM@3)에 대한 선택성이 점진적으로 감소하였는데 이는 대부분의 유기 고분자막의 일반적인 현상임에도 불구하고, 고온에서 상기 실시예 3(xMMM@3)의 가스 분리성능은 우수한 것을 알 수 있었다. 이러한 가스 분리성능은 상승된 온도(40 °C 이상)에서 트레이드 오프 라인에 매우 근접한 것으로 나타났으며, 가장 높은 CO₂ 투과율은 883 Barrer이고, CO₂/N₂ 선택성은 50 °C에서 30인 것을 확인하였다.

[0196] **실험예 10: UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)의 압력에 대한 가스 분리성능 평가**

[0197] 상기 실시예 2 및 3에서 제조된 기체 분리막에 대하여 압력 변화에 따른 투과 계수의 변화를 확인하였으며, 그 결과는 도 16에 나타내었다.

[0198] 도 16은 상기 실시예 2(xMMM@1) 및 실시예 3(xMMM@3)의 압력 변화에 따른 CO₂ 투과도(a) 및 CO₂/N₂ 선택도(b) 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 16의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 2(xMMM@1) 및 실시예 3(xMMM@3)에서 CO₂의 투과성은 압력이 최대 25 atm까지 증가함에 따라 점차 감소하였다. 고압에서 CO₂의 투과성 감소는 상기 xMMM@n 내 MOF의 흡착 부위가 포화되어 결과적으로 가스 용해도와 투과성이 감소하기 때문임을 알 수 있었다. 이러한 현상은 "이중 모드 흡착" 거동일 수 있으며, 이는 가소화 거동과 반대이므로 가소화 거동이라고도 할 수 있다. 상기 xMMM@n의 가소화 거동은 막이 가소화되는 것을 허용하지 않는 단단하고 다공성인 MOF 구조를 가진 고분자의 화학적 가교 구조에 기인한 것임을 알 수 있었다.

[0199] 또한 상기 도 16의 (b)를 참조하면, 상기 xMMM@n의 CO₂/N₂ 선택성은 압력이 증가함에 따라 점차적으로 증가하였는데 이는 CO₂에 비해 N₂ 투과성이 과도하게 감소한 것임을 알 수 있었다. 이는 N₂와 N₂-포빅(phobic) 고분자의 열악한 상호작용으로 인해 물질이 매우 빠르게 포화되어 극성인 CO₂에 비해 N₂ 투과성이 급격히 감소하였기 때문이다. 거의 일정한 CO₂ 투과성을 유지하면서 선택성을 높이는 것은 상기 도 16의 (b)와 같이 CO₂/N₂ 가스 분리 성능에 매우 유용하다. 상기 실시예 2(xMMM@1) 및 실시예 3(xMMM@3)의 성능은 압력 증가로 2019년 상한에 근접했으며, 매우 높은 분리 성능을 가진 상기 실시예 3(xMMM@3)은 25 atm에서 2019년 상한선과 교차하였다. 이를 통해 상기 xMMM@n은 특히 고압에서 CO₂/N₂ 분리가 필요한 응용 분야에 적용 가능함을 짐작할 수 있었다.

[0200] **실험예 11: UiO-66-NB-n@x(PEG/PPG:PDMS)의 가스 분리성능에 대한 장기 안정성 평가**

[0201] 상기 실시예 3에서 제조된 기체 분리막(xMMM@3)에 대하여 기체 분리성능의 장기 안정성을 평가하기 위해 11개월 동안 가스 투과성을 확인하였다. 그 결과는 도 17에 나타내었다.

[0202] 도 17은 상기 실시예 3에서 제조된 기체 분리막(xMMM@3)에 대하여 시간 경과에 따른 가스 분리성능을 평가한 그래프이다. 상기 도 17을 참조하면, 상기 실시예 3(xMMM@3)의 경우 CO₂, CH₄ 및 N₂의 투과성과 CO₂/N₂, CO₂/CH₄의 선택성은 11 개월 후에도 매우 안정적인 것을 확인하였다. 이러한 우수한 성능은 단단한 MOF와 강하게 상호 작용하는 고무 재질의 조합 및 고분자 매트릭스의 가교 구조에 기인한 것임을 알 수 있었다. 특히 막의 미세 구조는 가교된 네트워크 구조에 의해 안정화되었으며, 이를 통해 상기 기체 분리막은 단시간 및 장시간 가스 분리 응용 분야에 적용 가능함을 짐작할 수 있었다.

[0203] 이상과 같이, 본 발명은 개환 복분해 중합을 통해 PEG/PPG 및 PDMS 기반 고무상 고분자에 UiO-66-NB(MOF)가 공유 결합된 가교 공중합체를 제조하고, 이를 이용하여 인시츄 막 캐스팅을 통해 기체 분리막을 형성하였다. 상기 PEG/PPG:PDMS 기반 고무상 고분자의 가교 구조는 구조적 양친성에 의해 유도된 UiO-66-NB와의 우수한 호환성으로 고성능의 xMMM용 고분자 매트릭스를 형성할 수 있다. 반응성을 갖는 MOF인 UiO-66-NB는 CO₂-친화성 매트릭스와 성공적으로 공중합되어 균일하게 분산시킬 수 있다. 관능화된 MOF와 고무상 고분자의 빠른 막 형성 공정으로 공유 계면은 UiO-66-NB 입자의 침전을 방지하여 결함이 없는 xMMM@n을 형성할 수 있다.

[0204] 가스 투과성의 현저한 개선은 선택성을 거의 변하지 않은 상태로 유지하는 동시에 상기 비교예 1의 순수 고분자 막에 비해 최대 5 중량% MOF의 로딩량을 가진 상기 실시예 4까지 달성할 수 있다. 또한 상기 실시예 2(xMMM@1), 실시예 3(xMMM@3) 및 실시예 4(xMMM@5)의 CO₂/N₂ 분리 성능은 Robeson의 2008년 상한선을 능가했으며, 최고 성능의 막인 상기 실시예 3(xMMM@3)(PCO₂ = 585)을 뛰어넘었다. 또한 2019년 상한선에 접근하여 이러한 접근 방식이 연도 가스에서 CO₂ 포집에 매우 유망함을 나타내었다. 공유 결합된 MOF 기반 MMM(즉, xMMM@3)의 투과성(PCO₂) 및 CO₂/N₂ 선택성은 상기 비교예 3의 혼합막(b-MMM@3)과 비교하여 각각 3 배 및 27% 더 높았다.

[0205] 한편, 본 발명에서는 MMM용 Maxwell 모델을 사용하여 얻은 이론적 데이터에 의해 평가되고 뒷받침되었는데, 이

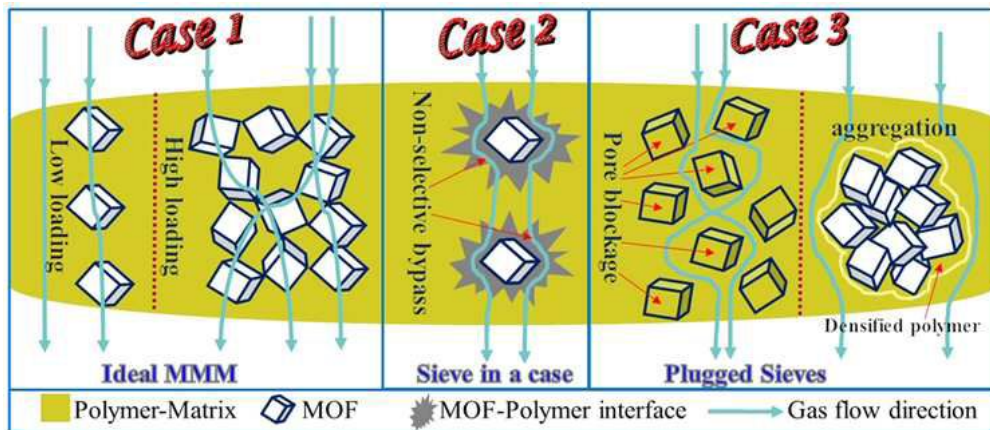
론적 예측과 실험 결과는 저분자막의 기체 투과도가 최대 3 중량% MOF의 로딩량까지 고분자 매트릭스와 MOF 기공을 통해 순차적으로 이상적인 경로를 따랐음을 확인하였다. 또한 상기 실시예 4(xMMM@5)의 경우 5 중량%의 더 높은 MOF의 로딩량에서 '플러그드 체' 모델을 따르기 시작했으며, 이는 10 중량%의 MOF 로딩량에서 완전히 적용 가능함을 알 수 있었다. 상기 실시예 5(xMMM@10)의 성능은 입자 응집과 고분자 치밀화에 기인하는 상기 비교예 1의 성능보다 열등하였다. 이러한 효과는 중합 가능한 기능에 의한 MOF의 불충분한 변형 때문임을 알 수 있었다.

[0206]

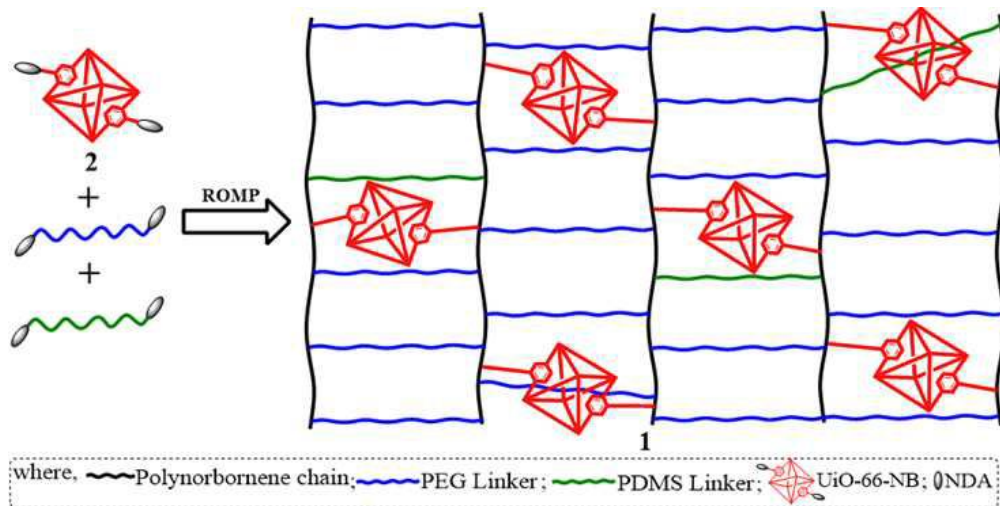
또한 본 발명에 따른 기체 분리막인 xMMM@n은 최대 25 atm 압력까지 뛰어난 가소화 방지 성능과 우수한 온도 전환 동작으로 최대 11 개월까지 매우 안정적인 성능을 제공할 수 있음을 확인하였다.

도면

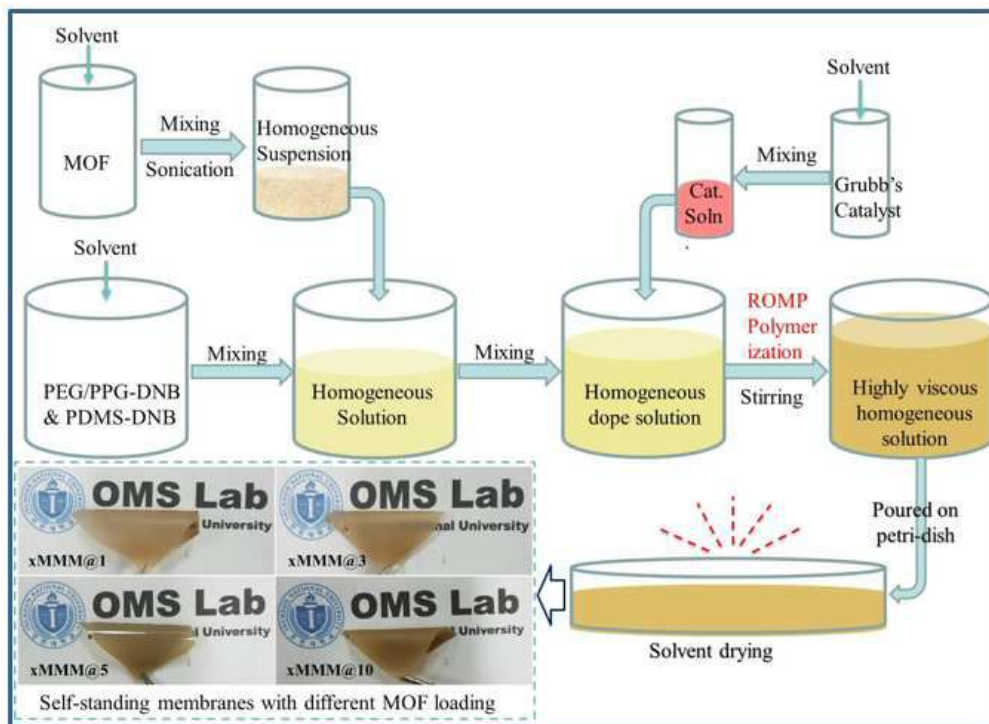
도면1



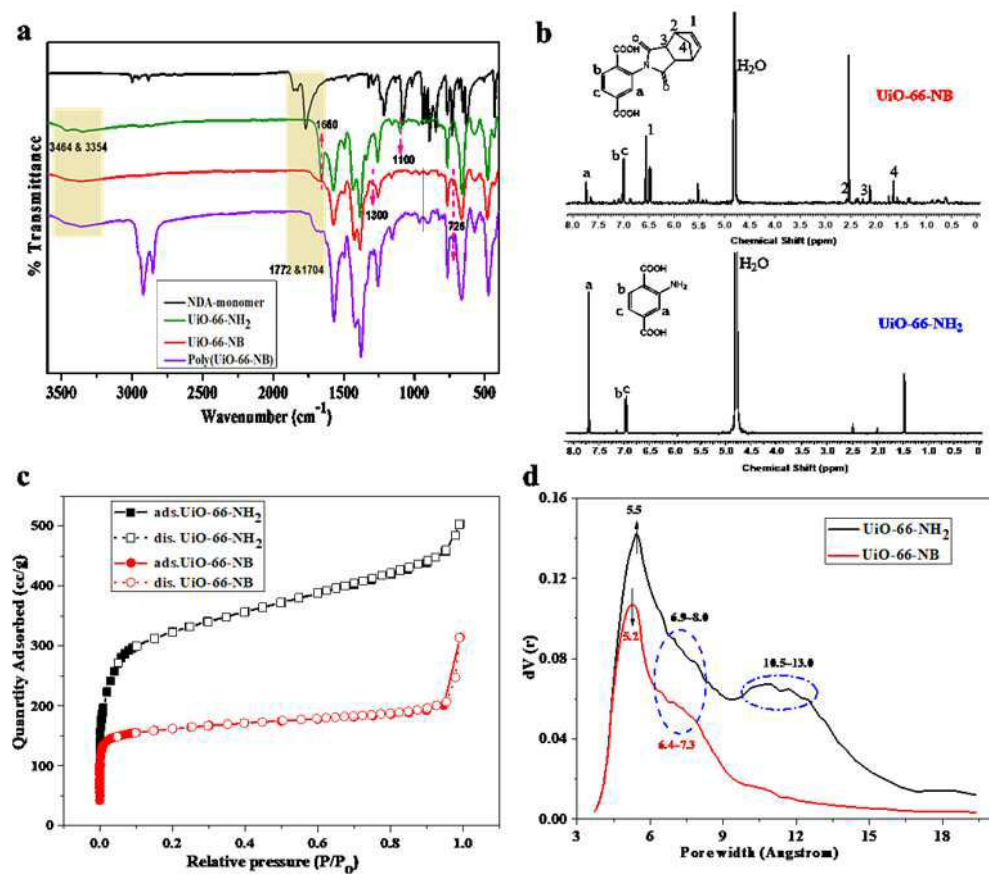
도면2



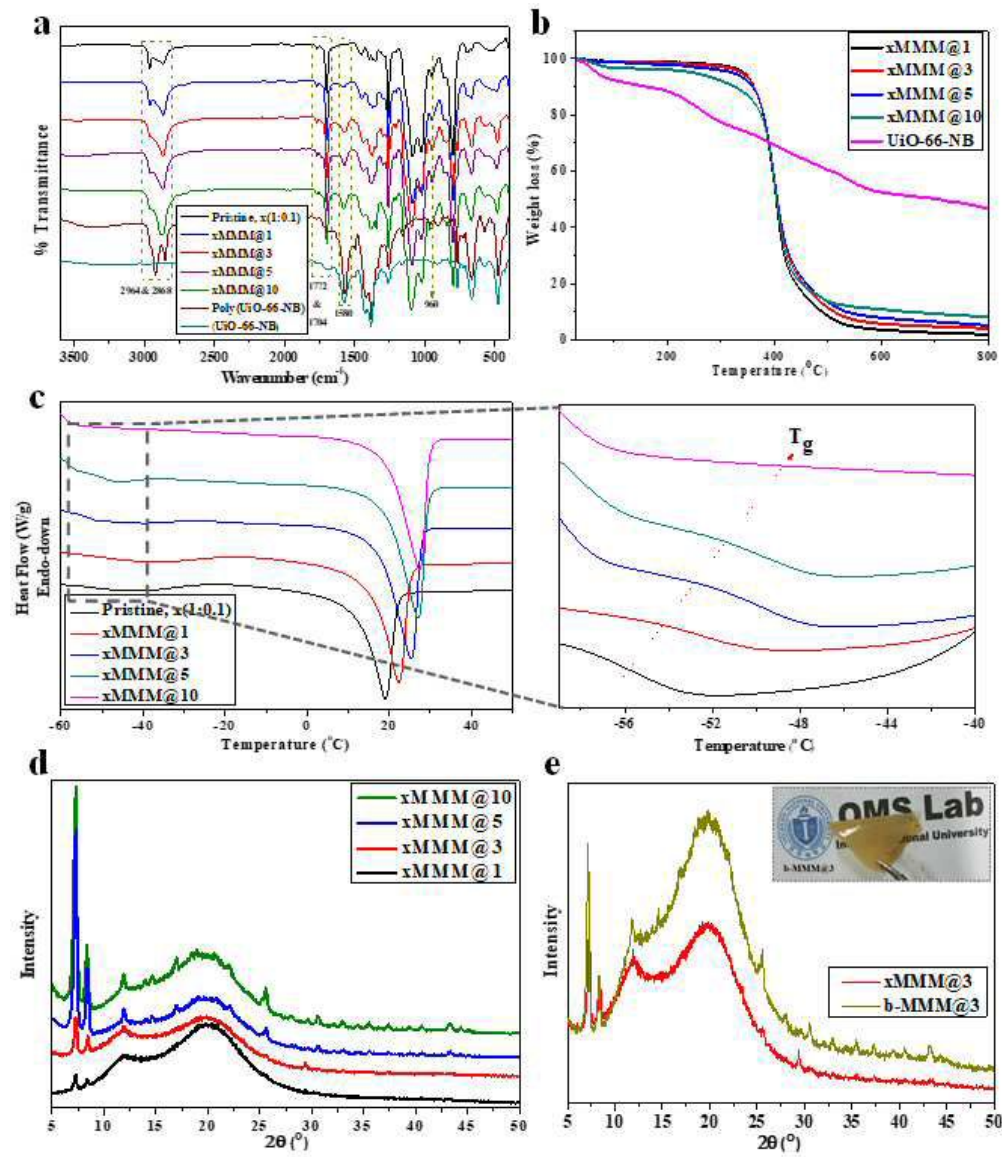
도면3



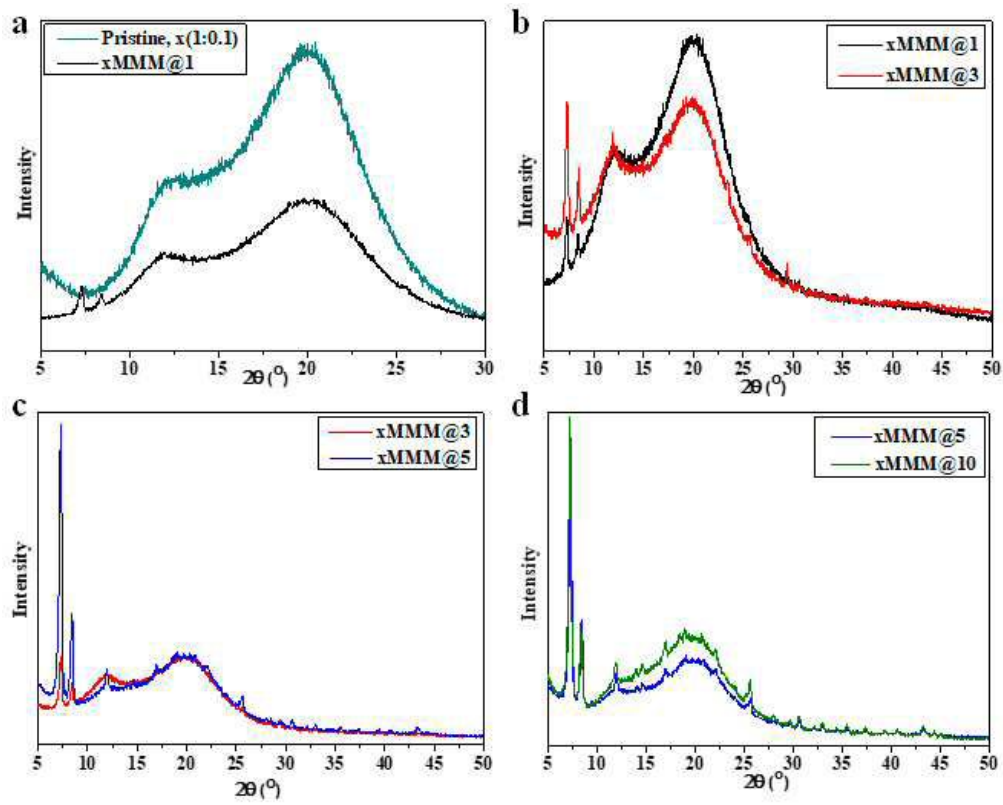
도면4



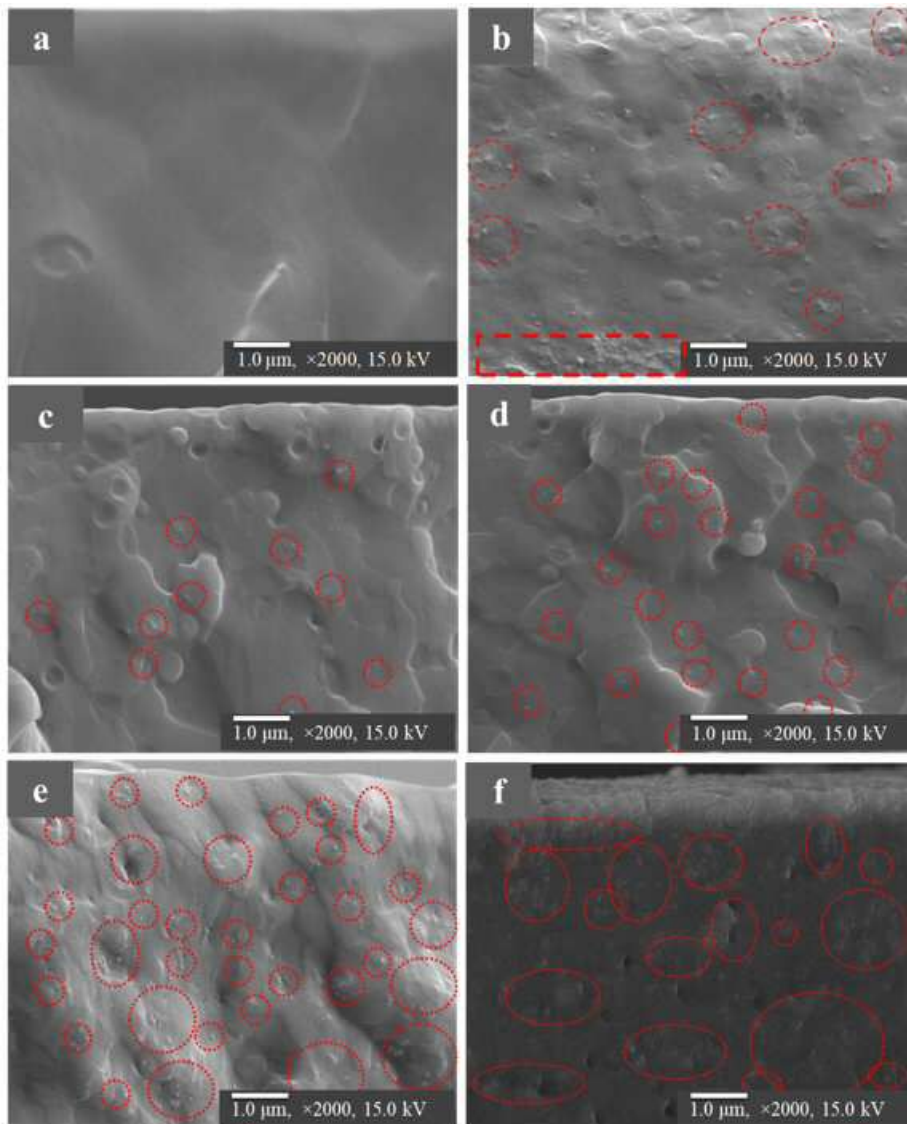
도면8



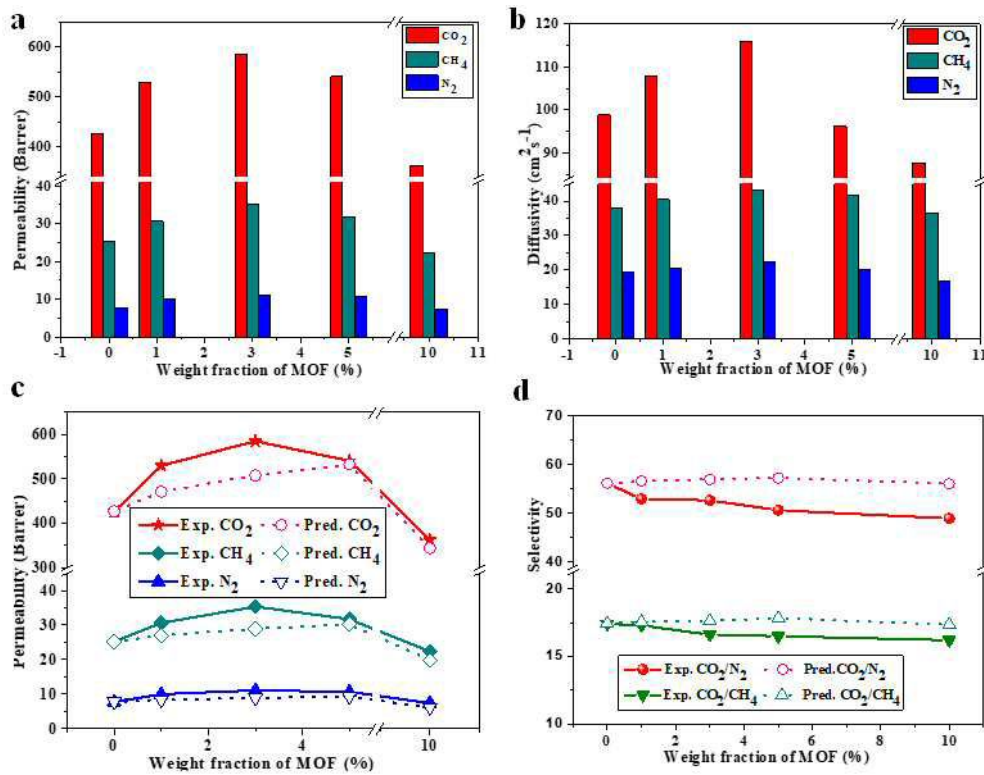
도면9



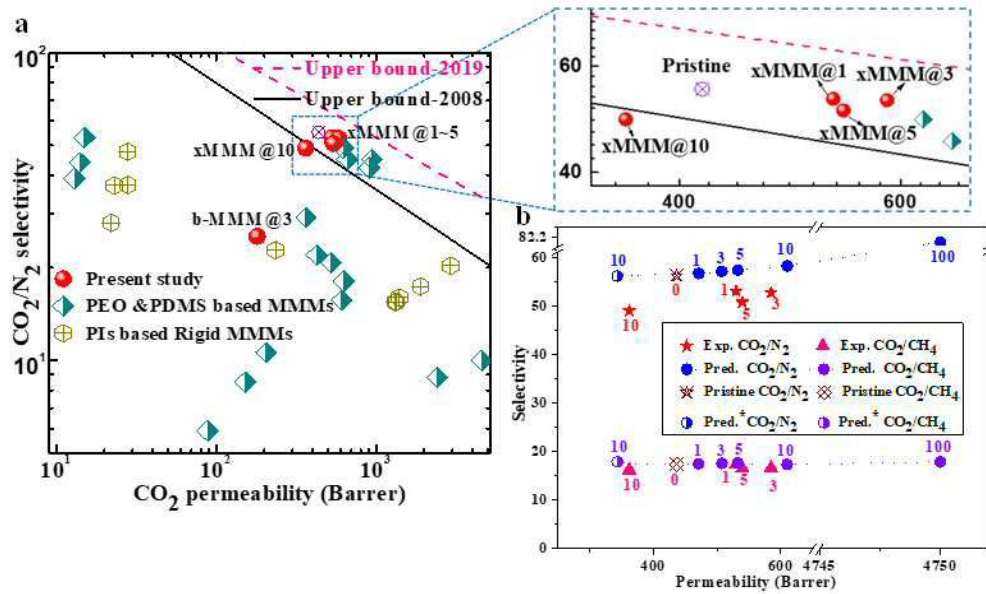
도면10



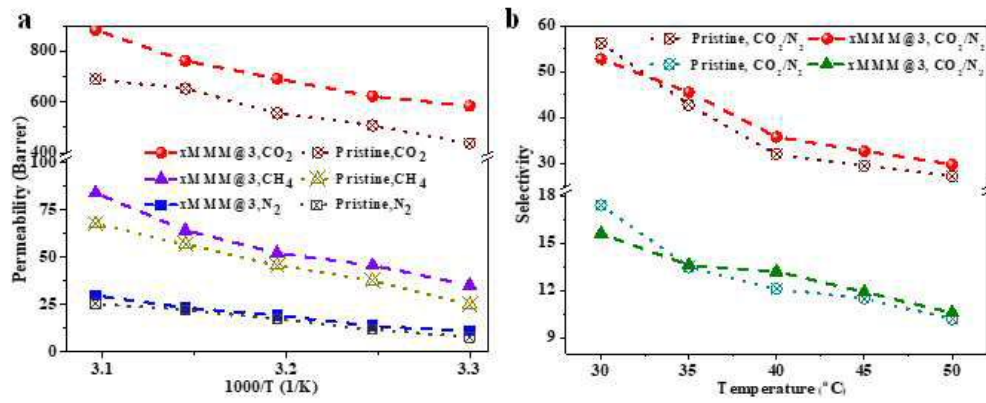
도면11



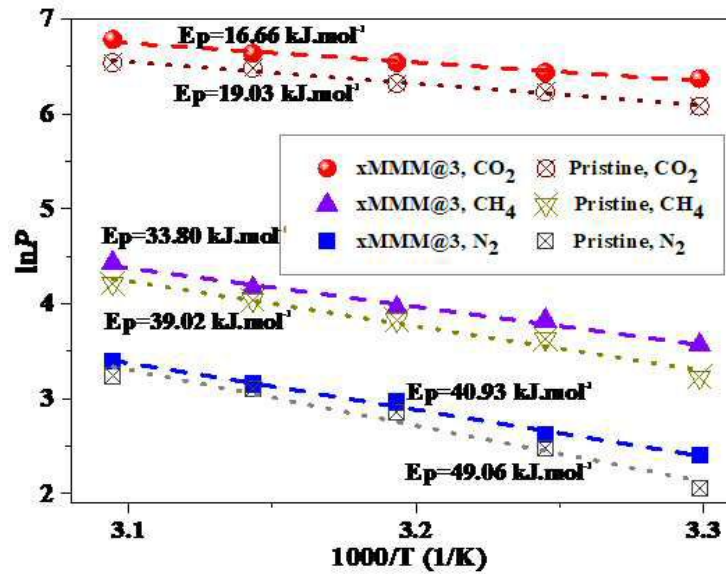
도면12



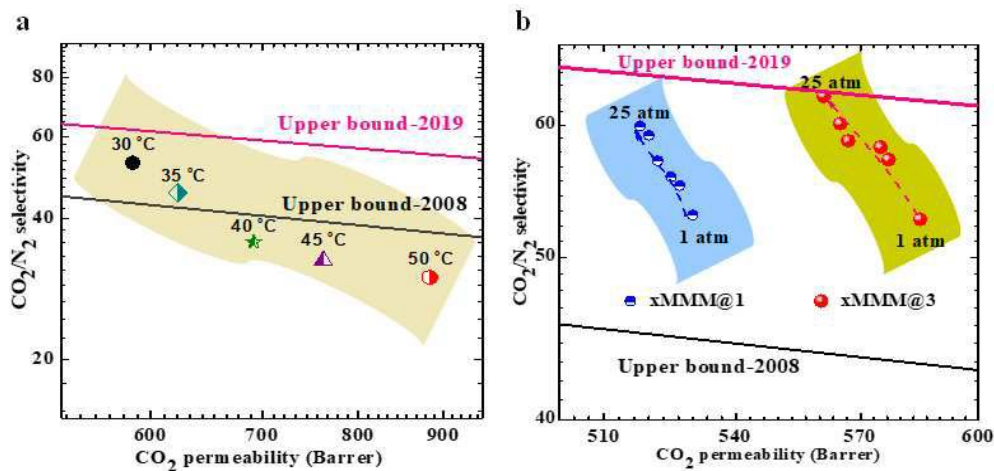
도면13



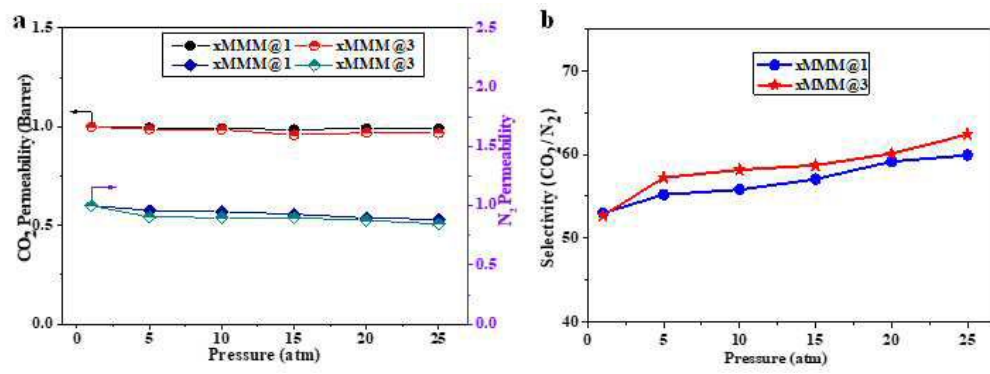
도면14



도면15



도면16



도면17

