



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0150483
(43) 공개일자 2022년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 5/56 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 5/56 (2013.01)
B01D 67/0006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0057319

(22) 출원일자 2021년05월03일

심사청구일자 2021년05월03일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김태현

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

아스몰 허스나

조아르더 파라, 추와단가-7200, 방글라데시

이크발 호세인

보소와, 에크타르푸르 핫-7020, 코사와,
쿠슈티아, 방글라데시

(74) 대리인

특허법인이플리온

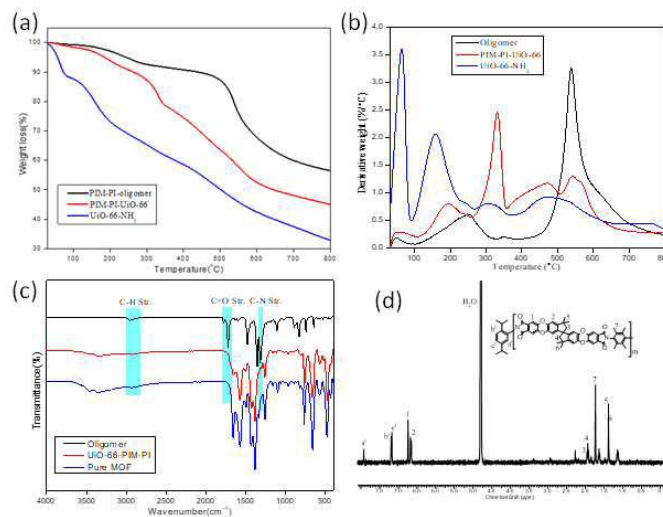
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 가교 공중합체, 이를 포함하는 기체 분리막, 가교 공중합체의 제조방법 및 기체 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가교 공중합체, 이를 포함하는 기체 분리막, 가교 공중합체의 제조방법 및 기체 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 무수물로 말단화된 폴리이미드계 고분자에 아민기를 갖는 금속 유기 골격체를 결합시켜 가교 공중합체를 제조함으로써, 이를 기체 분리막에 적용 시 고분자막과 가교 공중합체가 동일한 화학 구조를 가져 계면 호환성을 증대시킬 수 있고, 높은 열 안정성을 가지며, 가교 공중합체 내 금속 유기 골격체의 응집과 막의 치밀화를 방지하여 기체 분자의 흡착 및 확산을 촉진할 수 있다. 또한 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체를 갖는 가교 공중합체가 균일하게 분산되어 금속 유기 골격체의 다공성 구조를 통한 기체 투과도 및 선택도를 증가시켜 기체 분리 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01D 71/06 (2013.01)

C08G 73/1078 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

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

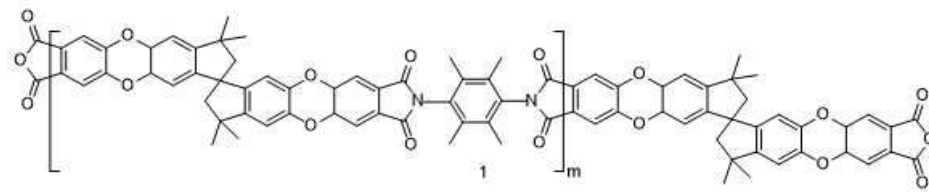
청구항 1

무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자; 및

상기 폴리이미드계 고분자에 가교 결합된 아민기를 갖는 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF);를 포함하고,

상기 아민기를 갖는 금속 유기 골격체는 상기 폴리이미드계 고분자의 무수물(anhydride)기에 축합 반응에 의해 이미드 결합된 것인 가교 공중합체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드계 고분자는 이무수물과 1,4-페닐디아민이 1: 1 내지 5: 1 몰비로 공중합된 것인 가교 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

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

청구항 4

제3항에 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 5

제4항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 하기 화학식 2로 표시되는 UiO-66-NH₂ (Zr₆O₄(OH)₄(BDC-NH₂)₆)인 것인 가교 공중합체.

[화학식 2]



청구항 6

제1항에 있어서,

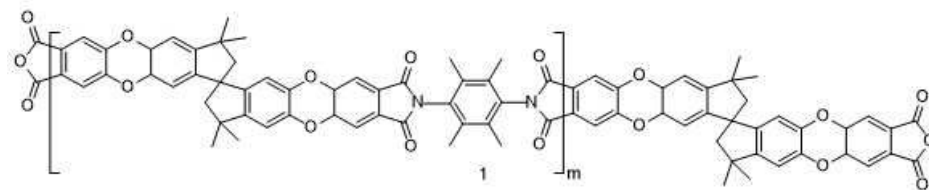
상기 아민기를 갖는 금속 유기 골격체는 상기 가교 공중합체 100 몰%에 대해 10 내지 90 몰%를 포함하는 것인 가교 공중합체.

청구항 7

무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자막; 및

상기 폴리이미드계 고분자막의 내부 및 표면에 분산된 제1항 내지 제6항 중에서 선택된 어느 한 항의 가교 공중합체;를 포함하는 기체 분리막.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 기체 분리막 100 중량%에 대하여 2 내지 13 중량%를 포함하는 것인 기체 분리막.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 기체 분리막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 3° 내지 5° 범위 및 6° 내지 8° 범위에서 각각 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보이고,

상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 세기(intensity) 비율은 2 내지 3.5인 것인 기체 분리막.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 3400 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 22 이

상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 12이상인 것인 기체 분리막.

청구항 11

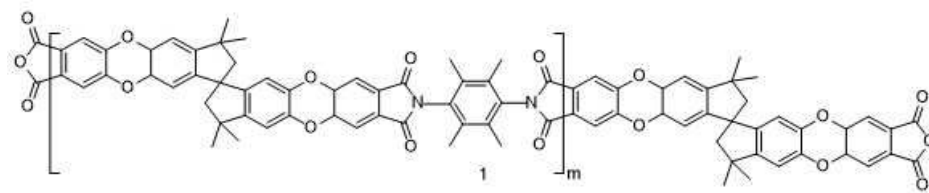
무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자를 제조하는 단계;

아민기를 갖는 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 제조하는 단계; 및

유기용매에 상기 폴리이미드계 고분자 및 금속 유기 골격체를 투입한 후 중합하여 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 아민기를 갖는 금속 유기 골격체는 상기 폴리이미드계 고분자의 무수물(anhydride)기에 축합 반응에 의해 이미드 결합된 것인 가교 공중합체의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 폴리이미드계 고분자를 제조하는 단계는 이무수물과 1,4-페닐디아민이 1: 1 내지 5: 1 몰비로 공중합하여 폴리이미드계 고분자를 제조하는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 아민기를 갖는 금속 유기 골격체는 상기 가교 공중합체 100 몰%에 대해 10 내지 90 몰%를 포함하는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 2000 rpm 내지 15000 rpm의 세기로 2 내지 4 시간 동안 초음파 처리하여 중합하는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 15

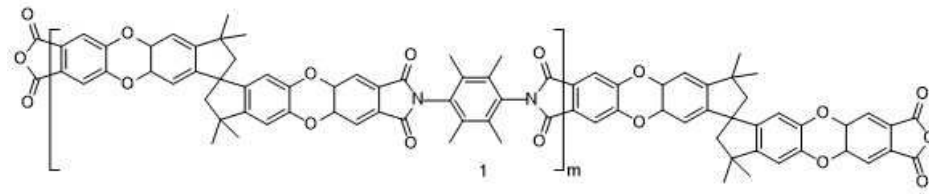
무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자막을 제조하는 단계;

제11항 내지 제14항 중에서 선택된 어느 한 항의 방법에 의해 가교 공중합체를 제조하는 단계; 및

상기 폴리이미드계 고분자막의 내부 및 표면에 상기 가교 공중합체를 용매 증발법에 의해 캐스팅하여 기체 분리막을 제조하는 단계;

를 포함하는 기체 분리막의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 기체 분리막 100 중량%에 대하여 2 내지 13 중량%를 포함하는 것인 기체 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 이산화탄소(CO₂) 배출은 기후 변화 관련 환경 위기의 근간이 된다. 이 문제를 해결하기 위해서는 CO₂ 포집 및 분리를 위한 실질적인 해결책이 시급히 필요하다. 화학적 및 물리적 흡착과 같은 다른 기술과 달리 고분자막은 암모니아 생산 또는 탄화수소 처리에서 H₂ 회수, 천연가스 정제, 생산과 같은 가스분리 문제를 해결하는데 큰 관심을 끌었다. 공기 중의 N₂ 및 CO₂ 처리, 고분자막 기반 가스분리는 낮은 자본 및 운영비용, 작동 용이성 및 환경 친화성이라는 이점이 있다.

[0003] 그러나 고분자막은 종종 투과성과 선택성 사이의 균형을 맞추는 이른바 Robeson 상한 문제가 있다. 투과성은 확산성과 용해도의 곱($P = D \times S$)이고, 선택성은 두 가스 PA/PB 간의 투과성 비율이다.

[0004] 무기 충전제를 고분자막에 혼합하는 것은 순수 고분자막의 한계를 극복할 수 있는 방법이다. 특히 혼합매트릭스막(Mixed Matrix membrane, MMM)은 충전제와 고분자 성분의 특징을 결합하여 기존 고분자막의 한계를 극복하는 가스분리 성능을 나타낼 수 있다. 고분자 매트릭스는 고분자의 우수한 가공성과 가스분리 성능을 결합하는 반면, 무기 충전제는 순수 고분자막에 비해 성능이 어느 정도 향상될 수 있는지를 결정할 수 있다.

[0005] 현재까지 실리카, 제올라이트 및 활성탄과 같은 무기 충전제는 고분자 매트릭스에 혼합되어 순수 고분자에 비해 분리 성능이 향상된 MMM을 제작하였다. 그러나 이러한 MMM은 고분자 매트릭스와 무기 충전제 간의 호환성이 좋지 않은 문제가 있다. 이에 따라 충전제와 고분자 매트릭스간의 호환성이 좋은 구성성분을 선택적으로 조합하는 것이 중요하다.

[0006] 한편, 다양한 유형의 충전제 중에서 금속-유기골격체(MOF)는 넓은 표면적, 제어 가능한 다공성, 특정 가스에 대한 높은 흡착 능력 및 고분자 사슬과의 우수한 친화성을 갖는 고유한 특성으로 인해 MMM에 유망한 재료로 간주된다. 또한 유기 링커에 의해 상호 연결된 금속 이온 또는 클러스터로 구성된 조정 가능한 화학적 특성과 주기적 구조를 가지고 있다. 유기/무기 하이브리드 구조의 결과로 MOF는 본질적으로 고분자와 더 잘 호환되며, 다른 무기 재료보다 MMM의 충전제 재료로서 더 큰 가능성을 보여준다.

[0007] 특히 아민 관능화 지르코늄 기반 MOF는 루이스 염기-NH₂ 관능기가 CO₂의 선택적 흡착을 전달할 뿐만 아니라 변형될 수 있기 때문에 무기 충전제로서 많은 관심을 끌었다. 이러한 아민 관능화 지르코늄 기반 MOF는 합성 후 고

분자 매트릭스와 상호작용하는 화학적인 부분을 제공할 수 있고, 높은 물, 열 및 화학적 안정성을 가진다.

[0008] 그러나 아민 관능화 지르코늄 기반 MOF는 유기 조성을 포함하고 있음에도 불구하고 MOF의 구조 상 무기 결정성을 가져 MOF 결정과 고분자 사이에서 비이상적인 계면 결합이 발생할 수 있다. 즉, 무기 충전제의 기공이 막히고 고분자에 응집된 무기 충전제가 치밀화되어 여러 유형의 불리한 구조적 결합이 발생할 수 있다. 예를 들어, 고분자와 충전제 사이의 상호 작용이 없기 때문에 계면의 비선택적 공극 또는 케이지 내 체(sieve-in-a-cage)와 같은 응집된 충전제를 사용하여 고분자가 치밀화되고, 여러 유형의 불리한 구조적 결합을 일으킬 수 있다.

[0009] 이에 따라 결합 없는 MMM을 만들기 위해 표면 개질을 포함하는 다양한 제안된 접근 방식을 통해 MOF와 고분자 매트릭스간의 계면 호환성을 강화하기 위한 연구가 필요하다. 기존의 변형된 MMM은 상호 작용이 가능한 MOF와 고분자의 몇 가지 조합으로만 제한되었다. 예를 들어, MMM에 사용되는 가장 일반적인 고분자는 폴리이미드(PI), 폴리아마이드 폴리에테르 블록 공중합체(Pebax®), 폴리페닐렌옥사이드(Polyphenylene oxide, PPO) 및 폴리설폰이 있다. 실제로 6FDA-Durene(2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)-Durene), 6FDA-ODA(4,4-Diaminophenyl Ether) 및 폴리이미드(Matrimid®)를 포함하는 폴리이미드 제품군은 필름 형성 능력과 우수한 열 및 기계적 특성으로 인해 MMM에서 가장 많이 연구된 고분자 매트릭스이다.

[0010] 그러나 이러한 고분자의 대부분은 가스 분리에 대해 고려되지 않거나 산업적 관련성이 거의 전무하다. 이는 투과성이 낮은 Matrimid®, 6FDA-Durene 및 ODA-DDAM과 같은 고분자 매트릭스로 제작되었기 때문에 가스분리 성능이 2008 Robeson 상한선 보다 훨씬 낮은 문제가 있다.

[0011] 따라서 MOF와 고분자 매트릭스간의 계면 호환성을 개선하여 기체분리 성능을 향상시키기 위해 MOF와 고분자간의 최적의 조합을 갖는 새로운 기체 분리막 재료에 대한 연구 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2019-0081086호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 본 발명은 폴리아미드계 고분자와 금속 유기 골격체를 가교 결합시킨 가교 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 폴리아미드계 고분자막과 가교 공중합체 간의 계면 결합을 방지하고, 기체 투과도 및 선택도가 현저하게 향상된 기체 분리막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

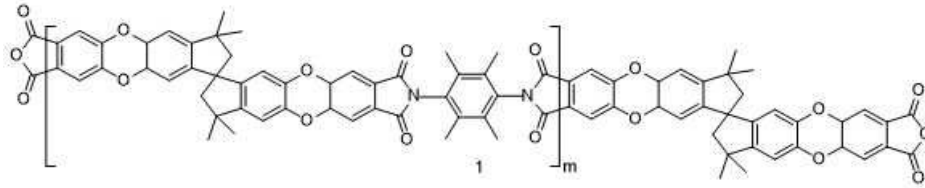
[0015] 또한, 본 발명은 가교 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은 기체 분리막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리아미드계 고분자; 및 상기 폴리아미드계 고분자에 가교 결합된 아민기를 갖는 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF);를 포함하고, 상기 아민기를 갖는 금속 유기 골격체는 상기 폴리아미드계 고분자의 무수물(anhydride)기에 축합 반응에 의해 이미드 결합된 것인 가교 공중합체를 제공한다.

[0018] [화학식 1]

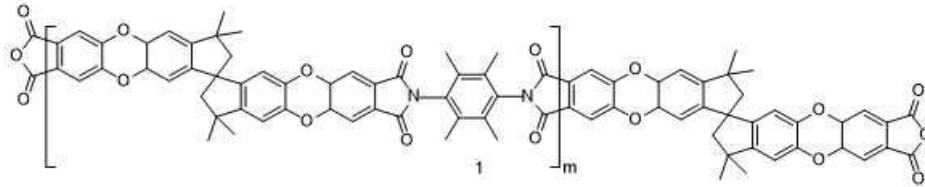


[0019]

[0020] (상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

[0021] 또한, 본 발명은 무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자막; 및 상기 폴리이미드계 고분자막의 내부 및 표면에 분산된 상기 가교 공중합체;를 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0022] [화학식 1]

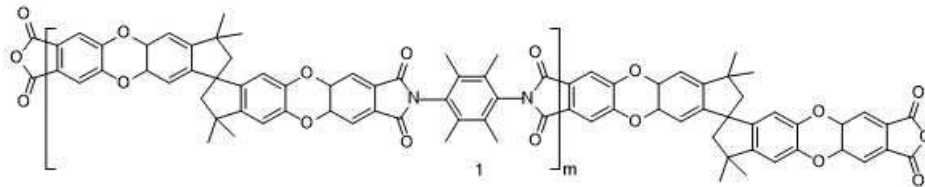


[0023]

[0024] (상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

[0025] 또한, 본 발명은 무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자를 제조하는 단계; 아민기를 갖는 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 제조하는 단계; 및 유기용매에 상기 폴리이미드계 고분자 및 금속 유기 골격체를 투입한 후 중합하여 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 아민기를 갖는 금속 유기 골격체는 상기 폴리이미드계 고분자의 무수물(anhydride)기에 축합 반응에 의해 이미드 결합된 것인 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0026] [화학식 1]

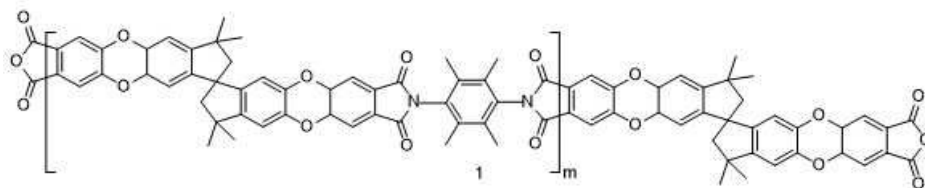


[0027]

[0028] (상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

[0029] 또한, 본 발명은 무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자막을 제조하는 단계; 상기 방법에 의해 가교 공중합체를 제조하는 단계; 및 상기 폴리이미드계 고분자막의 내부 및 표면에 상기 가교 공중합체를 용매 증발법에 의해 캐스팅하여 기체 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] (상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 가교 공중합체는 무수물로 말단화된 폴리이미드계 고분자의 무수물기에 아민기를 갖는 금속 유기 골격체를 축합 반응으로 이미드 결합시켜 가교 공중합체를 제조함으로써 이를 기체 분리막에 적용 시 고분자 막과 가교 공중합체가 동일한 화학 구조를 가져 계면 호환성을 증대시킬 수 있고, 높은 열 안정성을 가지며, 가교 공중합체 내 금속 유기 골격체의 응집과 막의 치밀화를 방지하여 기체 분자의 흡착 및 확산을 촉진할 수 있다.

[0034] 또한 본 발명에 따른 기체 분리막은 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체를 갖는 가교 공중합체가 균일하고 고르게 분산되어 금속 유기 골격체의 다공성 구조를 통한 기체 투과도 및 선택도를 증가시켜 기체 분리 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0035] 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

[0036] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 사용된 1,4-페닐디아민(Durene^{EE}, 듀렌)(a)과 이무수물 모노머(b)의 H-NMR 스펙트럼 결과이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 무수물로 말단화된 PIM-PI-1 올리고머의 H-NMR(a) 및 FRIR(b) 스펙트럼 결과이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂의 H-NMR(a) 및 PXRD(b) 스펙트럼 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂와 UiO-66-PIM-PI의 (a) TGA 곡선, (b) DTG 곡선, (c) FT-IR 스펙트럼 및 (d) UiO-66-PIM-PI의 ¹H NMR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂(a)와 UiO-66-PIM-PI(b)의 SEM 이미지이다.

도 8은 본 발명의 비교예 1(순수 PIM-PI-1막)(a), 실시예 2(M-5)(b), 실시예 3(M-10)(c), 실시예 4(M-15)(d) 및 실시예 5(M-20)(e)에서 제조된 각 혼합매트릭스막(MMM)의 단면 SEM 이미지이다.

도 9은 본 발명의 비교예 1(PIM-PI-1), 실시예 2(M-5), 실시예 3(M-10), 실시예 4(M-15), 실시예 5(M-20) 및 비교예 3(UiO-66-PIM-PI)에서 제조된 각 혼합매트릭스막(MMM)의 TGA 곡선 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)의 CO₂, CO₂/N₂, CO₂/CH₄ 가스 투과도와 선택도 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)의 CO₂/N₂, CO₂/CH₄ 확산도를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)의 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄의 가스 용해도를 비교한 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)의 CO₂/N₂, CO₂/CH₄에 대한 Robeson 상한 플롯이다.

도 14는 본 발명의 실시예 3(M-10)과 비교예 1(PIM-PI-1) 및 비교예 4(N-10)에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)의 CO₂ 투과도에 따른 노화효과를 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하 본 발명을 실시예 및 도면과 함께 상세하게 설명한다.

[0038] 본 발명은 가교 공중합체, 이를 포함하는 기체 분리막, 가교 공중합체의 제조방법 및 기체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

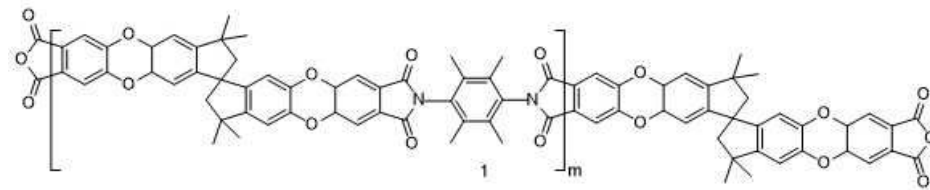
[0039] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 아민 관능화 지르코늄 기반 MOF는 유기 조성을 포함하고 있음에도 불구하고 MOF의 구조 상 무기 결정성을 가져 MOF 결정과 고분자 사이에서 비이상적인 계면 결합이 발생하였다. 즉, 무기 층

전체의 기공이 막히고 고분자에 응집된 무기 충전제가 치밀화되어 여러 유형의 불리한 구조적 결함이 발생하는 문제가 있었다.

[0040] 이에 본 발명에서는 MOF와 고분자 매트릭스간의 계면 호환성을 개선하기 위해 무수물로 말단화된 폴리이미드계 고분자의 무수물기에 아민기를 갖는 금속 유기 골격체를 축합 반응으로 이미기 결합시켜 가교 공중합체를 제조함으로써 금속 유기 골격체를 이미드화하여 이를 기체 분리막에 적용 시 폴리이미드계 고분자막과 가교 공중합체가 동일한 화학 구조를 가져 계면 호환성을 증대시킬 수 있고, 높은 열 안정성을 가지며, 가교 공중합체 내 금속 유기 골격체의 응집과 막의 치밀화를 방지하여 기체 분자의 흡착 및 확산을 촉진할 수 있다.

[0041] 구체적으로 본 발명은 무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자; 및 상기 폴리이미드계 고분자에 가교 결합된 아민기를 갖는 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF);를 포함하고, 상기 아민기를 갖는 금속 유기 골격체는 상기 폴리이미드계 고분자의 무수물(anhydride)기에 축합 반응에 의해 이미드 결합된 것인 가교 공중합체를 제공한다.

[0042] [화학식 1]



[0043]

[0044] (상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 10, 가장 바람직하게는 3 내지 8의 정수이다.)

[0045] 상기 폴리이미드계 고분자는 고유한 미세 세공을 갖는 PIM-PI-1 고분자로서, PIM(polymer intrinsic microporosity)의 단단하고 뒤튼린 구조로 인해 높은 열 안정성을 가지며, 다른 폴리이미드 고분자에 비해 우수한 기체 투과성을 가질 수 있다. 이에 따라 상기 PIM-PI-1를 사용하는 폴리이미드 기반 혼합매트릭스막은 개선된 가스분리 애플리케이션을 개발하는데 중요한 소재로 적용할 수 있다.

[0046] 상기 폴리이미드계 고분자는 이무수물과 1,4-페닐디아민이 1: 1 내지 5: 1 몰비, 바람직하게는 1.1: 1 내지 3: 1 몰비, 가장 바람직하게는 1.22: 1 내지 2: 1 몰비로 공중합된 것일 수 있다. 이때, 상기 이무수물과 1,4-페닐디아민의 혼합비가 상기 몰비 범위를 벗어날 경우 미세 세공의 크기가 지나치게 커지거나 너무 작아져 기체 분자를 효율적으로 분리하는 것이 어려울 수 있고, 기체 분리의 선택도가 저하될 수 있다.

[0047] 일반적으로 금속 유기 골격체는 루이스 염기-NH₂ 관능기가 CO₂와 선택적으로 흡착할 수 있으며, 고분자 매트릭스와 상호 작용이 가능하며, 높은 물, 열 및 화학적 안정성을 갖는 이점이 있다. 본 발명에서 사용된 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 있다. 이때, 상기 분자식에서 'BDC'는 1,4-벤젠디카르복실레이트(1,4-benzenedicarboxylate)를 의미하고, 'BPDC'는 4,4'-비페닐디카르복실레이트(4,4'-biphenyldicarboxylate)를 의미한다.

[0048] 가장 바람직하게는 상기 금속 유기 골격체는 하기 화학식 2로 표시되는 UiO-66-NH₂ (Zr₆O₄(OH)₄(BDC-NH₂)₆)일 수 있다.

[0049] [화학식 2]



[0050]

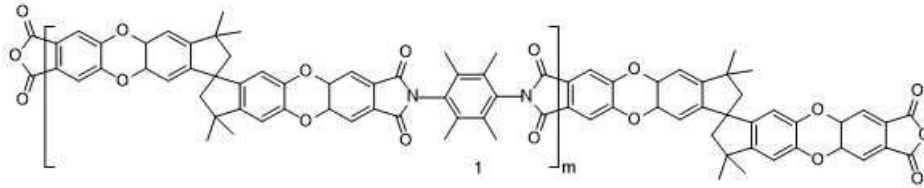
[0051] 상기 UiO-66-NH₂는 강산 Zr(IV) 원자와 강염기 카르복실레이트 산소 사이의 강력한 배위 결합에 의해 다른 금속 유기 골격체에 비해 넓은 표면적과 다공성 구조로 이루어져 있으며, 매우 우수한 열화학적 안정성과 물 안정성

을 가지는 이점이 있다.

[0052] 상기 아민기를 갖는 금속 유기 골격체는 상기 가교 공중합체 100 몰%에 대해 10 내지 90 몰%, 바람직하게는 40 내지 60 몰%, 더욱 바람직하게는 45 내지 55 몰%, 가장 바람직하게는 50 몰%를 포함할 수 있다. 특히, 상기 금속 유기 골격체의 함량이 40 몰% 미만이면, 기체 분자의 흡착 능력이 저하될 수 있고, 반대로 60 몰% 초과이면, 금속 유기 골격체끼리 서로 응집되어 기체 분리막으로 적용 시 불리한 구조적 결함이 발생할 수 있고, 고분자막과 금속 유기 골격체 간의 계면 호환성이 저하될 수 있다.

[0053] 한편, 본 발명은 무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자막; 및 상기 폴리이미드계 고분자막의 내부 및 표면에 분산된 상기 가교 공중합체;를 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0054] [화학식 1]



[0055]

(상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

[0056]

[0057] 상기 기체 분리막은 폴리이미드계 고분자막의 내부 및 표면에 무기 충전제로서 폴리이미드계 고분자로 관능화된 금속 유기 골격체가 균일하고 고르게 분산되어 기공 구조를 통한 기체 분자의 흡착 및 확산을 촉진함으로써 가스 분리성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 특히, 상기 기체 분리막 내 가교 공중합체의 함량에 따라 균일한 분산을 유도하여 금속 유기 골격체의 응집과 막의 치밀화를 방지할 수 있으며, 고르게 분산된 가교 공중합체는 기체 투과도 및 선택도를 증대시킬 수 있다.

[0058] 상기 가교 공중합체는 기체 분리막 100 중량%에 대하여 2 내지 13 중량%, 바람직하게는 5 내지 12 중량%, 더욱 바람직하게는 8 내지 11 중량%, 가장 바람직하게는 10 중량%를 포함할 수 있다. 이때, 상기 가교 공중합체의 함량이 2 중량% 미만이면 기체 투과도 또는 선택도의 저하로 가스분리 성능이 좋지 않을 수 있고, 반대로 13 중량% 초과이면 고분자막의 열 운동을 제한하여 기체 분리막의 열 안정성이 저하될 수 있고, 금속 유기 골격체의 응집 및 치밀화로 인해 기체 선택도 및 투과도가 급격하게 저하될 수 있다.

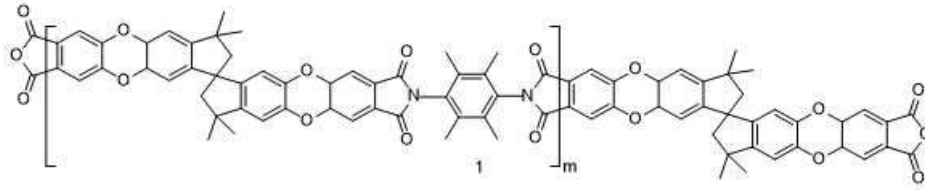
[0059] 상기 기체 분리막은 XRD 분석 결과, 2θ 가 3° 내지 5° 범위 및 6° 내지 8° 범위에서 각각 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보이고, 상기 (제1 유효 피크)/(제2 유효 피크)의 세기(intensity) 비율은 2 내지 3.5, 바람직하게는 2.3 내지 3.4, 더욱 바람직하게는 2.8 내지 3.2일 수 있다.

[0060] 상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 3400 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 22 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 12이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 3800 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 24 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 13 이상일 수 있다.

[0061] 이러한 본 발명의 기체 분리막은 고분자막의 내부 및 표면에 금속 유기 골격체를 갖는 가교 공중합체가 균일하고 고르게 분산되어 금속 유기 골격체의 다공성 구조를 통해 기체 투과도 및 선택도를 증가시켜 기체 분리 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명은 무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자를 제조하는 단계; 아민기를 갖는 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 제조하는 단계; 및 유기용매에 상기 폴리이미드계 고분자 및 금속 유기 골격체를 투입한 후 중합하여 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 아민기를 갖는 금속 유기 골격체는 상기 폴리이미드계 고분자의 무수물(anhydride)기에 축합 반응에 의해 이미드 결합된 것인 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0063] [화학식 1]



[0064]

[0065] (상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

[0066]

상기 폴리이미드계 고분자를 제조하는 단계는 이무수물과 1,4-페닐디아민이 1: 1 내지 5: 1 몰비, 바람직하게는 1.1: 1 내지 3: 1 몰비, 가장 바람직하게는 1.22: 1 내지 2: 1 몰비로 공중합하여 폴리이미드계 고분자를 제조할 수 있다.

[0067]

상기 아민기를 갖는 금속 유기 골격체는 상기 가교 공중합체 100 몰%에 대해 10 내지 90 몰%, 바람직하게는 40 내지 60 몰%, 더욱 바람직하게는 45 내지 55 몰%, 가장 바람직하게는 50 몰%를 포함할 수 있다.

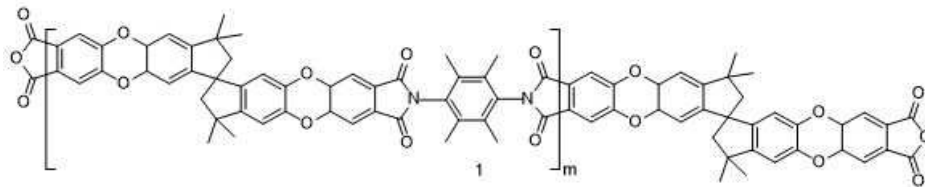
[0068]

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 2000 rpm 내지 15000 rpm의 세기로 2 내지 4 시간 동안 초음파 처리하여 중합할 수 있다. 이때, 상기 초음파 처리의 세기 및 시간은 상기 범위를 모두 만족하지 못할 경우 상기 폴리이미드계 고분자의 무수물기에 상기 금속 유기 골격체가 균일하고 고르게 분산되지 않을 수 있고, 금속 유기 골격체의 응집과 고분자의 치밀화로 인해 가스분리 성능이 저하될 수 있다.

[0069]

또한, 본 발명은 무수물로 말단화된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자막을 제조하는 단계; 상기 방법에 의해 가교 공중합체를 제조하는 단계; 및 상기 폴리이미드계 고분자막의 내부 및 표면에 상기 가교 공중합체를 용매 증발법에 의해 캐스팅하여 기체 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0070] [화학식 1]



[0071]

[0072] (상기 화학식 1에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

[0073]

상기 가교 공중합체는 기체 분리막 100 중량%에 대하여 2 내지 13 중량%, 바람직하게는 5 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 8 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 10 중량%를 포함할 수 있다.

[0074]

이하, 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명하겠으나, 다음 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

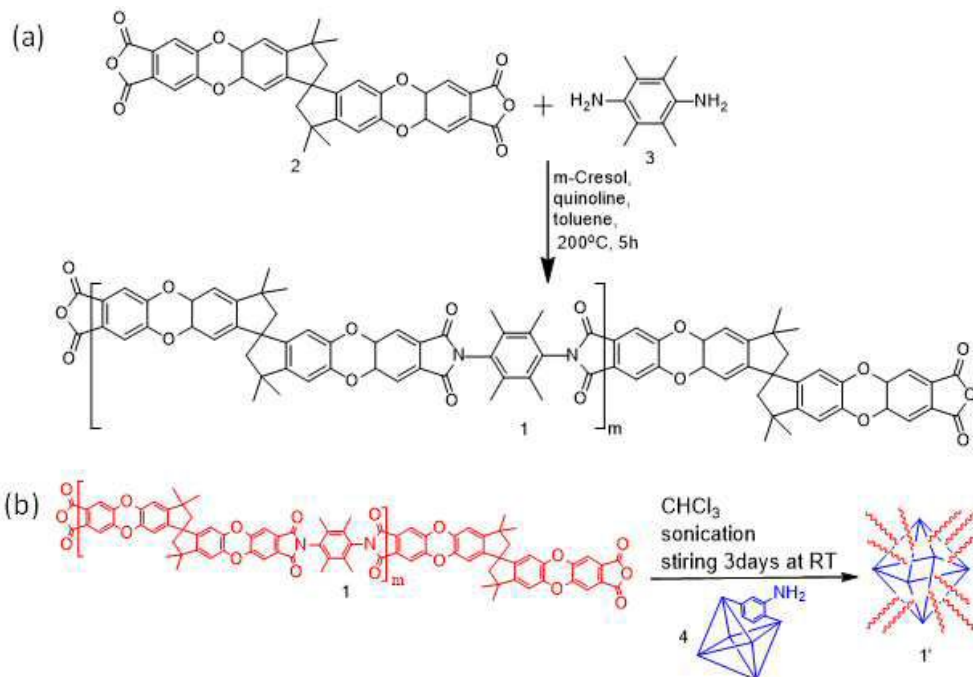
[0075]

실시예 1: UiO-66-PIM-PI(가교 공중합체)의 제조

[0076]

(1) 무수물로 말단화된 PIM-PI-1 올리고머 합성

[0077] [반응식 1]



[0078]

[0079] 상기 반응식 1을 참조하여, m-크레졸(m-cresol), 퀴놀린(quinoline), 톨루엔이 75: 0.7 :15 중량비로 혼합된 혼합용매에 이무수물(dianhydride) 2와 1,4-페닐디아민(p-PDA) 3을 1.22: 1 몰비로 투입하고, 200 °C에서 5 시간 동안 공중합시켜 무수물로 말단화된 PIM-PI-1 올리고머(a)를 합성하였다. 이때, 무수물로 말단화된 PIM-PI-1(representative polyimide polymer with intrinsic microporosity) 올리고머의 반복단위(또는 중합도)는 이 무수물 2와 1,4-페닐디아민 3 사이의 비율을 조절하여 m이 5가 되도록 하였다.

[0080] (2) UiO-66-NH₂ 합성

[0081] 2-아미노 테레프탈산(1.05g, 5.8 mmol, 0.81 g), ZrCl₄ (1.35 g, 5.8 mmol) 및 8 mL의 아세트산을 30 mL의 DMF에 용해시켜 혼합 용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액을 테플론으로 라이닝된 오토클레이브로 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.

[0082] (3) UiO-66-PIM-PI 합성

[0083] 클로로포름(CHCl₃) 용매에 상기 무수물로 말단화된 PIM-PI-1 올리고머와 UiO-66-NH₂를 50:50 몰%비로 투입하고, 6000 rpm의 세기로 3 시간 동안 초음파 처리하여 상기 PIM-PI-1 올리고머의 무수물기에 UiO-66-NH₂의 아민기가 축합 반응에 의해 이미드 결합된 가교 공중합체인 UiO-66-PIM-PI를 제조하였다.

[0084] 실시예 2 내지 5: UiO-66-PIM-PI/PIM-PI막 제조

[0085] 무수물로 말단화된 PIM-PI-1 고분자막 상에 무기 충전제로 상기 UiO-66-PIM-PI 5, 10, 15, 20 중량%를 상온 조건 하에 용매 증발법으로 캐스팅하여 각각의 UiO-66-PIM-PI/PIM-PI막을 제조하였다. 이때, 제조된 UiO-66-PIM-PI/PIM-PI(MMM)막은 UiO-66-PIM-PI-n/PIM-PI-1로 지정하였고, n은 UiO-66-PIM-PI(MOF)의 중량%를 나타내었다. 즉, UiO-66-PIM-PI-5/PIM-PI-1 (M-5)(실시예 2), UiO-66-PIM-PI-10/PIM-PI-1 (M-10)(실시예 3), UiO-66-PIM-PI-15/PIM-PI-1 (M-15)(실시예 4), UiO-66-PIM-PI-20/PIM-PI-1 (M-20)(실시예 5)은 각각 UiO-66-PIM-PI(MOF)가 5, 10, 15 및 20 중량%의 함량으로 로딩된 MMM를 의미하였다.

[0086] 비교예 1: PIM-PI-1막 제조

[0087] 상기 실시예 1의 UiO-66-PIM-PI를 로딩하지 않고, 순수 무수물로 말단화된 PIM-PI-1막을 제조하였다.

[0088] 비교예 2: UiO-66-NH₂(MOF)막 제조

- [0089] 무수물로 말단화된 PIM-PI-1 고분자막 상에 무기 충전제로 상기 실시예 1의 PIM-PI-1 올리고머로 개질되지 않은 UiO-66-NH₂(MOF) 10 중량%를 로딩하여 MMM 형태의 UiO-66-NH₂(MOF)막을 제조하였다.
- [0090] **비교예 3: UiO-66-PIM-PI막 제조**
- [0091] 무수물로 말단화된 PIM-PI-1 고분자막을 포함하지 않고, 상기 실시예 1의 UiO-66-PIM-PI 10 중량%로만 이루어진 UiO-66-PIM-PI막을 제조하였다.
- [0092] **실험예 1: PIM-PI-1 올리고머 및 UiO-66-NH₂의 H-NMR 및 FTIR 분석**
- [0093] 상기 실시예 1에서 제조된 PIM-PI-1 올리고머 및 UiO-66-NH₂와 1,4-페닐디아민(Durene[™], 듀렌), 이무수물 모노머에 대하여 화합물 구조를 확인하기 위해 H-NMR 및 FTIR 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 1 내지 3에 나타내었다.
- [0094] 도 1은 상기 실시예 1에서 사용된 1,4-페닐디아민(Durene[™], 듀렌)(a)과 이무수물 모노머(b)의 H-NMR 스펙트럼 결과이다. 상기 도 1을 참조하면, 각 말단기의 적분비를 주쇄 양성자의 적분비와 비교한 분광 분석결과 1에서 방향족 양성자의 말단기에 해당하는 피크(H3' 또는 H4')를 주쇄 양성자(1의 경우 H3 또는 H4)에 해당하는 피크와 비교하였다. ¹H NMR 분광 분석을 통해 확립된 올리고머 전구체(1)의 실제 또는 실험 길이는 Carothers 방정식을 사용하여 공급 비율에서 계산된 목표값 5에 가까운 5.3인 것을 확인하였다.
- [0095] 올리고머화 이전에 관찰된 디아민 모노머에 해당하는 피크(a)가 사라지고, 이무수물 모노머 2 (a)의 방향족 양성자(7.1에서 H1, 6.8 ppm에서 H₂)에 해당하는 피크가 올리고머 1에서 각각 H1 (7.35 ppm) 및 H2 (7.25 ppm)로 관찰되었다. 또한 아릴 아민에서 양성자가 검출되지 않았으며, 디아민(Durene[™] diamine 3)의 경우 3 내지 4 ppm 범위인 것을 확인하였다. 이는 PIM-PI-1(텔레킬릭, telechelic) 올리고머가 NMR의 분해능 내에서 이무수물로 정량적으로 말단 캡핑되었음을 확인할 수 있었다.
- [0096] 도 2는 상기 실시예 1에서 제조된 무수물로 말단화된 PIM-PI-1 올리고머의 H-NMR(a) 및 FRIR(b) 스펙트럼 결과이다. 상기 도 2를 참조하면, 무수물로 말단화된 PIM-PI-1(텔레킬릭) 올리고머의 경우 -NH₂ 스트레칭에 해당하는 3464 및 3364 cm⁻¹의 피크가 사라진 것을 확인하였다. 이는 이미드 결합이 나타나서 원하는 무수물로 말단화된 PIM-PI-1 올리고머가 형성되었음을 의미하였다. 이때, 상기 무수물로 말단화된 PIM-PI-1 올리고머의 중량평균분자량(Mw)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했을 때 4464 Da인 것을 통해 올리고머가 형성된 것을 뒷받침하였고, 평균 분자량은 4400 g/mol이었다.
- [0097] 도 3은 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂의 H-NMR(a) 및 PXRD(b) 스펙트럼 결과이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 UiO-66-NH₂의 결정도 및 상 순도는 원하는 UiO-66-PIM-PI에 대한 PIM-PI 작용기(고분자와 상호작용을 위한 활성 부위)를 갖는 UiO-66-PIM-PI 1' MOF 입자를 제공하기 위해 UiO-66-NH₂를 무수물로 말단화된 PIM-PI-올리고머와 반응할 수 있음을 확인하였다.
- [0098] **실험예 2: UiO-66-NH₂ 및 UiO-66-PIM-PI의 H-NMR, FTIR 및 TGA 분석**
- [0099] 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂와 UiO-66-PIM-PI에 대하여 화합물 구조와 열 안정성을 확인하기 위해 H-NMR, FTIR 및 열 중량 분석(TGA) 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 4 및 5에 나타내었다.
- [0100] 도 4는 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂와 UiO-66-PIM-PI의 (a) TGA 곡선, (b) DTG 곡선, (c) FT-IR 스펙트럼 및 (d) UiO-66-PIM-PI의 ¹H NMR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.
- [0101] 상기 도 4의 (a) 및 (b)를 참조하면, 상기 UiO-66-NH₂의 열 안정성은 3 단계의 체중 감소가 관찰되었다. 첫 번째 무게 손실은 물 또는 용매의 증발로 인해 30 내지 100 °C 사이에서 발생하였다. 체중 감소의 두 번째 단계는 흡착된 물의 제거로 인해 150 내지 250 °C에서 발생하였다. 체중 감소의 세 번째 단계는 MOF의 분해로 인해 300 °C 이상에서 발생하였다. 이러한 결과는 UiO-66-NH₂가 300 °C까지 안정적임을 나타내었다. 또한 파생 열 중량 측정법(DTG) 결과(a)에서 UiO-66-NH₂-PIM-PI는 UiO-66-NH₂(순수 MOF)과 비교하여 더 높은 온도에서 열 분해되는 것을 확인하였다. 이는 UiO-66-NH₂(순수 MOF)에 비해 PIM-PI-올리고머의 열 안정성이 높기 때문이며, PIM-PI-올

리고머와 UiO-66-NH₂이 성공적으로 개질된 것을 나타내었다.

[0102] 상기 도 4의 (c)를 참조하면, 3464 cm⁻¹ (NH 대칭 스트레칭), 3356 cm⁻¹ (NH 대칭 스트레칭), 1660 cm⁻¹ (-NH₂ 굽힘) 및 1100 cm⁻¹ (C-NH₂ 스트레칭)에서 UiO-66-NH₂의 특성 피크는 PIM-PI 올리고머를 UiO-66-NH₂에 결합한 후 크게 감소하였다. 감소된 강도는 1700 cm⁻¹를 중심으로 하는 (-Ar-C = O) 및 1297 cm⁻¹를 중심으로 하는 ν(-C-N)에 해당하는 새로운 밴드의 출현과 일치하였다. 앞서 언급한 피크의 강도 변화는 UiO-66-NH₂를 해당 폴리이미드 결합(예: UiO-66-PIM-PI)으로 성공적으로 변형하는 경우를 뒷받침하였다. 다만, 1658 cm⁻¹에서 매우 작은 피크(NH 굽힘)와 3300 cm⁻¹ 이상에서 넓은 피크(NH 스트레칭)의 존재는 MOF 구조(UiO-66-NH₂)에 일부 아민기가 있음을 나타내었다. 즉, PIM-PI 올리고머와 완전히 반응하지 않고 변형되지 않은 아민 형태로 남아 있음을 의미하였다.

[0103] 또한 클로로포름 용매를 이용하여 개질된 MOF를 철저히 세척한 후에도 올리고머 코팅이 제거되지 않았다. 즉, 클로로포름은 PIM-PI의 수한 용매이나 MOF를 용해하지 못하는 것을 알 수 있었다. 이는 FTIR 특성화 전에 미반응 PIM-PI 올리고머가 제거되었기 때문에 공유 결합이 형성되었음을 의미하였다. 결과적으로 이러한 강도 변화는 MOF에서 올리고머의 물리적 접촉보다는 UiO-66-NH₂와 PIM-PI 올리고머 사이의 공유 결합에 의해 발생한 것임을 알 수 있었다.

[0104] 상기 도 4의 (d)를 참조하면, UiO-66-PIM-PI의 ¹H NMR 스펙트럼은 NaOD aq 용액을 사용하여 초음파 처리에 의해 MOF(UiO-66-PIM-PI, 1')를 분해하여 분석한 결과로서, 새로운 피크는 UiO-66-PIM-PI (1')의 PIM-PI 단위에서 Ar-H에 기인한 6.5 ~ 6.65 ppm과 CH 및 CH₃에 기인한 1.3 내지 2.6 ppm에서 발견하였다. 이는 상기 도 3의에서 UiO-66-NH₂의 ¹H NMR 스펙트럼과 비교하였을 때, 이는 UiO-66-NH₂의 아민 기가 PIM-PI-MOF 1'에 대한 PIM-PI 관능기로 개질된 것임을 나타내었다.

[0105] 도 5는 상기 실시예 1에서 제조된 UiO-66-NH₂(a)와 UiO-66-PIM-PI(b)의 SEM 이미지이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 UiO-66-NH₂(a) 및 UiO-66-PIM-PI(b)는 PIM-PI-올리고머 및 UiO-66-NH₂를 결합한 후에도 100 내지 150 nm 범위에서 유사한 입자 크기를 보여 변형이 발생하지 않았음을 확인하였다.

[0106] 실험예 3: 혼합매트릭스막(MMM)의 유연성 평가와 WAXD 및 SEM 분석

[0107] 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1, 2에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)에 대하여 막의 유연성 및 형태를 확인하기 위해 WAXD(Wide-angle X-ray diffraction) 및 SEM 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 6 내지 8에 나타내었다.

[0108] 도 6은 상기 비교예 1(순수 PIM-PI-1막)(a), 실시예 2(M-5), 실시예 3(M-10), 실시예 4(M-15), 실시예 5(M-20) 및 비교예 2(UiO-66-NH₂(MOF))에서 제조된 각 혼합매트릭스막의 유연성 평가 결과를 나타낸 사진이다. 상기 도 6을 참조하면, 모든 막에서 가스 분리막으로 적용하는데 충분한 유연성을 갖는 것을 확인하였다.

[0109] 도 7은 상기 비교예 1(순수 PIM-PI-1막)(a), 실시예 2(M-5), 실시예 3(M-10), 실시예 4(M-15), 실시예 5(M-20) 및 비교예 2(UiO-66-NH₂(MOF))에서 제조된 각 혼합매트릭스막(MMM)의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 7을 참조하면, 상기 비교예 1(순수 PIM-PI-1막)은 13.2 Å를 중심으로 넓은 피크를 가졌는데, 이는 비정질 고분자의 특성을 의미하였다. 또한 순수한 UiO-66-NH₂ 입자를 가진 비교예 2(UiO-66-NH₂(MOF))의 경우 피크세기가 가장 높은 것으로 보아 이는 강한 결정성을 나타내었고, 이러한 강한 결정성은 PIM-PI-1막과 UiO-66-NH₂ 사이의 비 혼화성(또는 상 분리)으로 기체 분리성능에 적합하지 않는 것을 의미하였다.

[0110] 반면에, 상기 실시예 2 내지 5의 경우 피크세기가 상기 비교예 2에 비해 상대적으로 낮은 것으로 보아 비정질과 결정질 사이의 기체 분리막에 적합한 결정성을 나타내었고, 혼합매트릭스막(MMM) 형성 후에도 형태 보존이 잘 이루어지는 것을 확인하였다.

[0111] 도 8은 상기 비교예 1(순수 PIM-PI-1막)(a), 실시예 2(M-5)(b), 실시예 3(M-10)(c), 실시예 4(M-15)(d) 및 실시예 5(M-20)(e)에서 제조된 각 혼합매트릭스막(MMM)의 단면 SEM 이미지이다. 상기 도 8을 참조하면, 상기 비교예 1(순수 PIM-PI-1막)(a)은 매우 부드럽고 결합이 없는 토폴로지(topology)를 보여 주었다. 이와 대조적으로, 상

기 실시예 2(b) 내지 5(e)의 모든 MMM의 단면 이미지는 결함이 없는 미세 구조를 보여 주었다. 다만, PIM-PI-1 올리고머에 대한 UiO-66-NH₂(MOF)의 분포는 MOF의 로딩량에 따라 다른 것을 확인하였다. 특히, 상기 실시예 2(M-5)(b) 및 실시예 3(M-10)(c)의 경우 UiO-66-NH₂-PIM-PI가 가장 고르고 균일하게 분포된 것을 확인하였다. 또한 상기 실시예 4(M-15)(d)의 경우 UiO-66-NH₂(MOF) 입자가 상대적으로 약간 응집되었고, 상기 실시예 5(M-20)(e)의 경우 UiO-66-NH₂(MOF) 입자가 더욱 두드러지게 응집된 것을 알 수 있었다.

이를 통해 UiO-66-NH₂(MOF) 입자의 균일한 분산은 MOF의 다공성 구조를 통해 기체 분자를 수송하고, 빠른 확산을 가능하게 하여 기체 투과성을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다. 다만, 이와 대조적으로 UiO-66-NH₂(MOF) 입자의 응집 형태를 가진 경우, 기공 차단이나 MOF-고분자 계면을 둘러싼 고분자의 치밀화로 인해 가스 분리 성능이 낮은 것을 짐작할 수 있었다. 이에 따라 XRD 및 SEM에 의한 혼합매트릭스막(MMM)의 형태학적 분석은 다양한 MOF 구성을 가진 모든 MMM에 대해 균일하고, 결함이 없는 막이 형성되었음에도 불구하고 가장 효과적인 가스 분리 성능을 얻기 위해 잘 분산된 MOF 형태로 MOF 로딩량을 최적화 하는 것이 중요함을 의미하였다.

[0113] 실험예 4: 혼합매트릭스막(MMM)의 열 안정성 분석

[0114] 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1, 3에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)에 대하여 막의 열 안정성을 확인하기 위해 TGA 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 9 및 하기 표 1에 나타내었다.

[0115] 도 9은 상기 비교예 1(PIM-PI-1), 실시예 2(M-5), 실시예 3(M-10), 실시예 4(M-15), 실시예 5(M-20) 및 비교예 3(UiO-66-PIM-PI)에서 제조된 각 혼합매트릭스막(MMM)의 TGA 곡선 그래프이다.

표 1

구분	T ₁₀ , °C	T _{max} , °C
비교예 1 (PIM-PI-1)	532.4	543.2
실시예 2 (M-5)	526.9	542.2
실시예 3 (M-10)	513.9	542.9
실시예 4 (M-15)	489.9	542.58
실시예 5 (M-20)	407.9	541.48
비교예 3 (UiO-66-PIM-PI)	283	331.9

[0117] 상기 도 9 및 표 1의 결과에 의하면, 상기 비교예 1(PIM-PI-1)의 경우 최대 열 분해(T_{max})는 543 °C에서 시작되었고, 543 °C 이상에서는 온도에 따라 지속적으로 무게가 감소하였다. 또한 800 °C의 최종 온도에서 상기 비교예 1(PIM-PI-1)은 원래 무게의 39 중량%를 잃었다. 상기 실시예 2 내지 5의 혼합매트릭스막(MMM)은 상기 비교예 1(PIM-PI-1)과 여러 중량손실 단계가 있는 변형된 MOF 사이의 분해 거동을 보여주었다. 이를 통해 혼합매트릭스막(MMM)은 PIM-PI-1 고분자 매트릭스로 인해 개질된 MOF 보다 열에 대한 저항성이 더 높은 것을 알 수 있었다.

[0118] 또한 상기 실시예 2 내지 5의 혼합매트릭스막(MMM)은 UiO-66-PIM-PI(MOF)의 로딩량에 따라 분해 온도에 차이가 있음을 확인하였다. 일반적으로 MMM의 분해 온도는 MOF 로딩량이 증가함에 따라 증가하는데, 상기 실시예 2 내지 5의 경우 UiO-66-PIM-PI를 포함하는 MMM의 분해 온도는 PIM-PI-1과 MOF 입자 간의 상호 작용이 고분자의 열 운동을 제한하기 때문에 MOF 로딩량이 증가함에 따라 분해 온도가 감소하였다. 상기 비교예 2(UiO-66-PIM-PI)의 분해 온도가 상기 비교예 1(PIM-PI-1) 보다 100 °C 이상 낮아 PIM-PI-1막과 UiO-66-PIM-PI를 결합함으로써 분해 온도가 감소한 것을 알 수 있었다.

[0119] 그러나 MMM에서 MOF 아날로그의 최대분해온도(T_{max})는 상기 비교예 1(PIM-PI-1) 보다 훨씬 빠르지 않은 약 541 °C에서 시작되었다. MMM의 유사한 열 안정성(T_{max})은 충전제 입자와 고분자의 높은 상호 작용에 기인할 수 있음을 알 수 있었다. 아울러 모든 MMM의 열 안정성은 가스 분리막에 응용하는데 충분한 수준임을 확인하였다.

[0120] 실험예 5: 혼합매트릭스막(MMM)의 가스 분리성능 분석

[0121] 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)에 대하여 가스 분리성능을 확인하였다. 그 결과는 도 10, 11 및 하기 표 2, 3에 나타내었다. 추가로 아민(PIM-PI-1 올리고머)으로 기능화되지 않은 UiO-66-NH₂(MOF)를 PIM-PI 고분자막에 각각 23 중량% 및 35 중량% 혼합한 비교예 4(PIM-PI-1(23)) 및 비교예 5(PIM-PI-1(35))를 대조군으로 제조하였다.

[0122] 가스 분리성능은 PIM-PI-MOF가 결합된 MMM(UiO-66-PIM-PI/PIM-PI-1)의 단일 가스 투과성은 1 atm 및 30 °C에서 일정 부피/가변 압력 방법을 사용하여 측정하였다. 기체 분리성능은 순수 고분자막, PIM-PI-1 및 UiO-66-NH₂이 결합된 MMM(N-10)의 성능과 비교하였다. 3개의 독립적으로 제작된 멤브레인에서 각 가스에 대해 3 회 측정을 수행하고 평균값을 계산하였다. 이상적인 선택도("선택도"라고 함)는 고 투과성 가스 대 저 투과성 가스의 비율에서 계산하여 N₂, CH₄ 및 CO₂에 대한 가스 분리와 이들의 투과 선택도(즉, PCO₂/N₂ 및 PCO₂/CH₄)를 평가하였다.

[0123] 도 10은 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)의 CO₂, CO₂/N₂, CO₂/CH₄ 가스 투과도와 선택도 결과를 나타낸 그래프이다.

표 2

구분	*Permeability, Barrer			Selectivity, α	
	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
비교예 1 (PIM-PI-1)	2156.5	147.7	209.24	14.6	10.3
실시예 2 (M-5)	3443.9	151.3	271.8	22.8	12.7
실시예 3 (M-10)	3827.3	159.2	285.3	24.0	13.4
실시예 4 (M-15)	1470	70	103.5	21	14.2
실시예 5 (M-20)	1190	59.4	80.9	20	14.7
비교예 2 (N-10)	3895	289.2	329.5	13.4	11.8
비교예 4 (PIM-PI-1(23))	1100	47	77	23.4	14.3
비교예 5 (PIM-PI-1(35))	2000	91	175	22	11.40
*Permeability in Barrer, where 1 Barrer = 10 ⁻¹⁰ [cm ³ (STP) · cm]/(cm ² · s · cm · Hg) · 10 ³					

[0124]

[0125] 상기 도 10 및 표 2의 결과에 의하면, 상기 실시예 2 및 3의 UiO-66-PIM-PI-(n)/PIM-PI-1막은 모든 가스에 대한 투과성이 상기 비교예 1(PIM-PI-1)의 투과성에 비해 최대 10 중량% 증가함에 따라 점진적으로 증가하는 것을 확인하였다. 즉, PIM-PI-1 올리고머를 갖는 개질된 MOF는 기공 구조가 차단되는 것을 방지하여 기체 분자가 MOF 기공을 통과함으로써 기체 투과도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

[0126] 또한 상기 비교예 2(N-10)의 경우 모든 가스에 대한 가스 투과율은 상기 실시예 3(M-10)에 비해 약간 높았다. 예를 들어 상기 비교예 2(N-10)의 CO₂ 투과성은 상기 실시예 3(M-10)의 PCO₂인 3827.3 Barrer에 비해 4022.1 Barrer이며, 그 값은 원래의 비교예 1(PIM-PI-1)(PCO₂ = 2156.5 Barrer)에 비해 거의 두 배였다. 다만, CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄의 선택도가 상기 실시예 2 및 3에 비해 낮은 것을 확인하였다.

[0127] 이러한 결과는 상기 도 8에 표시된 SEM 이미지와 일치하였고, 이는 무기 충전제의 응집이 고분자와 무기 충전제 사이의 상호작용의 부재로 인해 발생한 것임을 알 수 있었다. 즉, 상기 비교예 4의 경우 PIM으로 기능화하지 않은 MOF를 사용함으로써 인해 PIM 고분자와 상호작용을 하지 않아서 자기끼리 응집되었고, 이에 따라 투과도는 높

지만 상기 실시예 3에 비해서 선택도가 낮아진 것임을 확인하였다.

[0128] 한편, 상기 실시예 4, 5 및 비교예 4 및 5의 경우 아민으로 기능화되지 않은 UiO-66-NH₂(MOF)의 함량이 증가함에 따라 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄의 선택도는 동등 수준을 유지하였으나, 무기 충전제인 MOF의 과도한 분산으로 가스 투과도가 저하된 것을 알 수 있었다.

[0129] 도 11은 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)의 CO₂/N₂, CO₂/CH₄ 확산도를 나타낸 그래프이다.

표 3

구분	Diffusivity ^a			Diffusivity selectivity		Solubility			Solubility Selectivity	
	D _{CO2}	D _{N2}	D _{CH4}	D _{CO2/N2}	D _{CO2/CH4}	S _{CO2}	S _{N2}	S _{CH4}	S _{CO2/N2}	S _{CO2/CH4}
비교예 1 (PIM-PI-1)	44.8	26.25	11.25	1.71	3.98	0.48	0.05 ₆	0.19	8.6	2.5
실시예 2 (M-5)	45.3	27.7	15.9	1.63	2.8	0.78	0.05 ₄	0.17	14.4	4.6
실시예 3 (M-10)	45.9	29.2	14.24	1.58	3.2	0.83	0.05 ₅	0.20	15.1	4.15
실시예 4 (M-15)	20.6	19.9	6.65	1.04	3.1	0.71	0.03 ₅	0.16	20.3	4.4
실시예 5 (M-20)	19.2	14.25	5.13	1.35	3.7	0.55	0.03 ₇	0.14	14.9	3.9
PIM-PI-1*	17	20	7	0.85	2.4	0.48	0.05 ₆	0.19	8.6	2.5
^a Permeability in Barrer, where 1 Barrer = 10 ⁻¹⁰ [cm ³ (STP) · cm]/(cm ² · s · cm · Hg) · 10 ³										

[0130]

[0131] 상기 도 11 및 표 3의 결과에 의하면, MMM의 투과율 증가는 PIM-PI-1 < M-5 < M-10로 주로 투과율과 동일한 순서로 확산성이 향상되었기 때문임을 확인하였다. MMM의 향상된 확산성은 다음과 같이 설명할 수 있다. 첫째, 기능성 MOF를 고분자 매트릭스에 결합하면 고분자 사슬과 기능성 MOF 간의 표면 호환성이 증가하고, 고분자 사슬 패키징에 장애가 발생하며, 가스 확산을 향상시킨다. 이에 따라 가스 확산 (Knudsen 확산)을 위한 자유부피 증가가 발생한다. 둘째, 고분자 매트릭스에 잘 분산된 MOF는 고분자 매트릭스를 통한 확산보다 에너지(Ed)가 적기 때문에 기공 구조를 통한 가스 분자의 확산을 촉진할 수 있다.

[0132] 확산성을 향상시키는 것 외에도 MOF는 높은 표면적과 다공성으로 인해 가스의 용해도를 향상시킨 것을 확인하였다. 결과적으로 가스 투과성은 MOF 입자가 고분자 매트릭스에서 잘 분산되는 수준까지 증가하는 것을 확인하였다. 특히 상기 실시예 2(M-5)의 CO₂ 투과율은 3443.9 Barrer로 60% 증가했으며, 상기 실시예 3(M-10)의 경우 상기 비교예 1(PIM-PI-1)의 2156.5 Barrer에 비해 78% 증가한 3827.3 Barrer에 도달하였다.

[0133] 그러나 MMM의 투과성은 상기 실시예 4(M-15)에서 급격히 감소하기 시작하였고, 상기 실시예 5(M-20)에서도 계속 감소하였다. 또한 상기 실시예 4(M-15)(1470 Barrer) 및 실시예 5(M-20)(1190 Barrer)의 투과율은 순수 고분자 매트릭스인 비교예 1(PIM-PI) 보다 훨씬 낮았다. 높은 MOF 로딩량(M-15 및 M-20)에서 MMM의 투과성이 감소하는 데에는 몇 가지 이유가 있다. 첫째로 MOF의 응집으로 인해 계면에서 고분자 밀도가 발생하여 가스확산 장벽이 생성되었고, 둘째로 기공 구조를 통한 가스의 통과를 방해하였다. 셋째로 높은 MOF 로딩량으로 인해 가스 투과도가 감소하는 경향을 나타내었다.

[0134] MMM의 확산도는 투과성과 동일한 순서를 따랐는데, M-10> M-15> M-20 순이었고, 이는 MOF의 높은 로딩량이 MMM에서 MOF-고분자 계면을 둘러싼 응집 또는 고분자 치밀화로 인한 것임을 알 수 있었다. 높은 로딩량으로 인한 MOF의 응집은 PIM-PI 고분자 매트릭스와 유사한 표면 구조가 아니기 때문에 고분자 사슬 패키징을 방해할 수 없는 관능화되지 않은 UiO-66-NH₂의 존재에 기인한 것임을 알 수 있었다.

- [0135] 도 12는 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)의 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄의 가스 용해도를 비교한 그래프이다. 상기 도 12를 참조하면, 상기 실시예 2 내지 5의 UiO-66-PIM-PI-n/PIM-PI-1은 비극성 N₂ 및 CH₄에 대한 CO₂ 선택도는 22.8 내지 24로 높으며, MOF 함량이 최대 10 중량%로 증가함에 따라 순수 PIM-PI-1 < M-5 < M-10의 순서로 선택성이 증가한 것을 확인하였다. 투과도 증가에 따른 선택도의 극적인 변화는 UiO-66-PIM-PI(MOF)의 결합이 가스 확산을 촉진하고 향상시킨 것임을 알 수 있었다. 더 중요한 결과는 고분자 사슬과 MOF 사이의 적절한 호환성이 비선택적 공동(void) 형성을 억제하는 것을 확인하였다.
- [0136] 반면에, PIM-PI 올리고머로 개질한 후 특히 CO₂의 경우 상기 실시예 3(M-10)에서 CO₂, N₂, CH₄의 용해도 계수와 확산 계수가 동시에 증가한 것을 확인하였다. 이는 운동 직경(kinetic diameter)이 작기 때문에 CO₂ 확산 계수는 모든 막에서 다른 가스보다 더 많이 증가하여 MOF의 분자체 효과의 활성화로 막의 전체 확산 선택성에 기여하였음을 알 수 있었다. 상기 실시예 3(M-10)의 CO₂/N₂ 선택도는 약간 감소한 것이 관찰되었는데, 이는 감소된 확산 선택도에 기인한 것임을 확인하였다. 또한 상기 실시예 2(M-5)의 CO₂/CH₄ 선택도가 2.8에서 상기 실시예 5(M-20)의 CO₂/CH₄ 선택도가 3.7로 증가하였다. 즉, UiO-66-PIM-PI-1의 로딩량이 증가함에 따라 CO₂/CH₄의 확산 선택도가 함께 증가한 것을 알 수 있었다. 이는 MOF 표면에 결합된 PIM-PI 사슬의 N₂ 및 CH₄ 분자에 대한 사중극성(quadrupolar) CO₂ 분자에 대한 특정 친화성 때문임을 확인하였다. 이러한 결과는 UiO-66-PIM-PI-MOF 내 경질 고분자의 크기 선택성이 혼합매트릭스막(MMM) 내에 MOF를 결합함으로써 더욱 강화되었음을 나타내었다.
- [0137] 그러나 순수한 MOF를 함유한 비교예 4(N-10)의 선택도(CO₂/N₂)는 모든 상기 실시예 2 내지 5에 비해 낮았다. 이는 동등한 UiO-66-PIM-PI(MOF)가 결합된 상기 실시예 3(M-10) 보다 46% 낮았고, 상기 비교예 1(순수 PIM-PI-1) 보다 훨씬 낮았다. 이러한 결과는 고분자 매트릭스와 UiO-66-NH₂ 사이에 비선택적 공극이 형성되어 발생하는 확산 선택도의 과도한 손실에 기인한 것임을 알 수 있었다. 또한 상기 비교예 4(N-10)의 전체 선택도는 UiO-66-NH₂와 CO₂의 높은 친화성 때문이며, 더 높은 응축성은 CO₂의 용해도 계수를 크게 증가시키는 것을 확인하였다.
- [0138] **실험예 6: 혼합매트릭스막(MMM)의 가스 투과도 대 선택도 분석**
- [0139] 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1, 3에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)에 대하여 가스 분리성능을 확인하였고, 그 결과는 도 13에 나타내었다. CO₂/N₂의 가스 분리성능의 유효성은 Robeson 2008 상한 플롯에 실험 결과를 플로팅하여 확인하였다. 고성능 PIM-PI 기반 막 및 PI 기반 MMM의 데이터가 비교를 위해 포함하였다.
- [0140] 도 13은 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)의 CO₂/N₂, CO₂/CH₄에 대한 Robeson 상한 플롯이다. 상기 도 13을 참조하면, UiO-66-PIM-PI(MOF) 10중량%가 결합된 실시예 3의 경우 Robeson 2008 상한을 능가하였고, 2008년 CO₂/CH₄의 가스분리 상한에 근접한 우수한 CO₂/N₂ 분리 성능을 나타내었다. 이 막은 변형 및 비변형 MOF를 포함하는 대부분의 경질 고분자 기반 MMM을 포함하여 대부분의 PI 기반 MMM 보다 우수한 성능을 나타내었다. 2008년 CO₂/N₂ 분리 상한을 극복한 경질 고분자 기반 MMM의 예는 극히 적으며, 이러한 결과는 PIM-PI-MOF를 결합하여 제조된 UiO-66-PIM-PI/PIM-PI-1 (MMM)을 나타내었다. 본 발명의 고분자 매트릭스에 PI-MOF를 추가하면 높은 CO₂ 가스 투과성(최대 3827.3 Barrer)과 우수한 선택성(CO₂/N₂의 경우 최대 24)으로 CO₂/N₂ 분리 응용 분야에 매우 적합함을 알 수 있었다.
- [0141] **실험예 7: 혼합매트릭스막(MMM)의 노화방지 성능 분석**
- [0142] 상기 실시예 2 내지 5 및 비교예 1, 3에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)에 대하여 노화방지 성능을 분석하였고, 그 결과는 도 14에 나타내었다.
- [0143] 가스분리 성능의 장기적인 안정성은 산업 응용 분야에 필수적이며, 경질 중합체가 시간이 지남에 따라 열역학적 평형에 도달하기 때문에 경질 중합체 매트릭스를 사용하는 대부분의 MMM의 주요 단점 중 하나는 불충분한 안정성이다. 이러한 노화 과정에서 고분자 사슬이 이완되고, 고분자의 이동성이 제한되며, 고분자 매트릭스의 자유 부피가 감소한다. 결과적으로 가스 투과성은 일반적으로 장기적인 막의 작동에 따라 감소하여 막 성능이 저하된다. 노화 현상은 특히 PIM-PI-1과 같은 본질적인 다공성 유리 중합체의 경우 실험실 외부에서 유리 중합체 막을 적용하는데 가장 심각한 장애물 중 하나이다.
- [0144] 개질된 MOF 필러를 MMM에 결합하면 물리적 노화에 대한 저항이 증가할 것이라는 가설을 세운 후, 24 시간 간격

으로 순수 가스 투과성을 측정하여 PIM-PI-1(비교예 1), 10 중량% 개질되지 않은 MOF MMM(비교예 4, N-10) 및 10 중량% 개질된 MOF가 결합된 MMM(실시예 3, M-10)에 대해 168 시간 동안 물리적 노화 실험을 수행하였다.

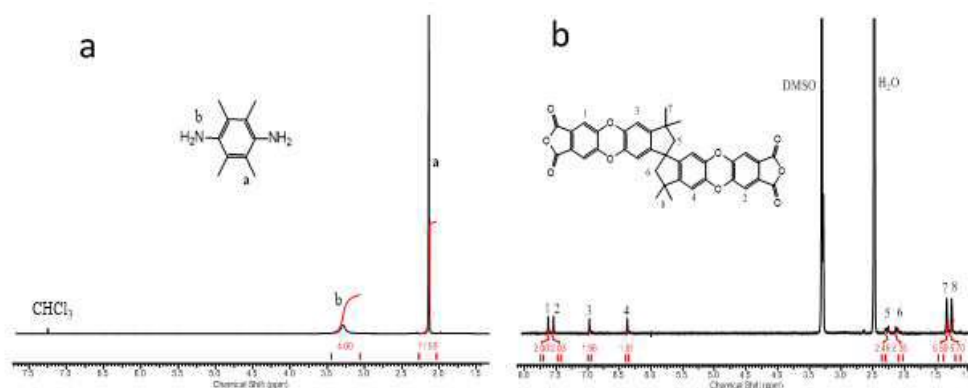
[0145] 도 14는 상기 실시예 3(M-10)과 비교예 1(PIM-PI-1) 및 비교예 4(N-10)에서 제조된 혼합매트릭스막(MMM)의 CO₂ 투과도에 따른 노화효과를 평가한 그래프이다. 상기 도 14를 참조하면, 상기 비교예 1(PIM-PI-1)의 경우 168 시간 동안 손실된 상대 투과율은 각각 27% (CO₂), 18% (N₂) 및 16% (CH₄)였다. 노화가 진행됨에 따라 상기 비교예 1(PIM-PI-1)의 CO₂ 투과도가 급격히 떨어졌다. 또한 168 시간 숙성 후 상기 비교예 4(N-10)의 상대 기체 투과성은 상기 비교예 1(PIM-PI-1) 보다 훨씬 높지 않았다. 이를 통해 MOF 충전제의 결합이 PIM-PI-1의 노화성능 저하를 방지함을 보여 주었다. 이는 MOF가 노화 과정에서 고분자가 압축되는 것을 어느 정도 방지하기 때문임을 알 수 있었다. 그러나 개질된 MOF MMM의 경우 올리고머 코팅으로 인해 MOF 입자와 고분자 매트릭스 사이의 추가 상호작용으로 고분자 사슬이 두 상 사이의 접촉 지점에서 더욱 단단해진 것을 확인하였다. 이러한 경직화는 물리적 노화에 저항하여 시간이 지남에 따라 막의 분리 성능이 느리게 저하됨을 나타내었다.

[0146] 이상과 같이, 본 발명에 따른 혼합매트릭스막(MMM)은 PIM-PI-1 고분자에 CO₂ 선택적이고 PIM-PI로 관능화된 UiO-66-NH₂ 나노입자를 결합하여 형성하였다. 균일한 크기 분포와 약 150 nm의 직경을 가진 UiO-66-NH₂ 나노 입자는 먼저 아세트산 변조기 접근법(modulator approach)을 사용하여 합성된 후 공유 결합된 PIM-PI 올리고머의 얇은 층에 의해 캡슐화 되도록 합성한 후 개질되었다. MMM의 가스분리 성능, CO₂ 투과성과 N₂ 및 CH₄ (즉, CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄)에 대한 선택도는 MOF 로딩량(10 중량%까지)이 증가함에 따라 증가하였으며, 그 성능은 2008년 CO₂/N₂ Robeson 상한을 초과하였고, 2008년 CO₂/CH₄ 상한선에 매우 근접하였다.

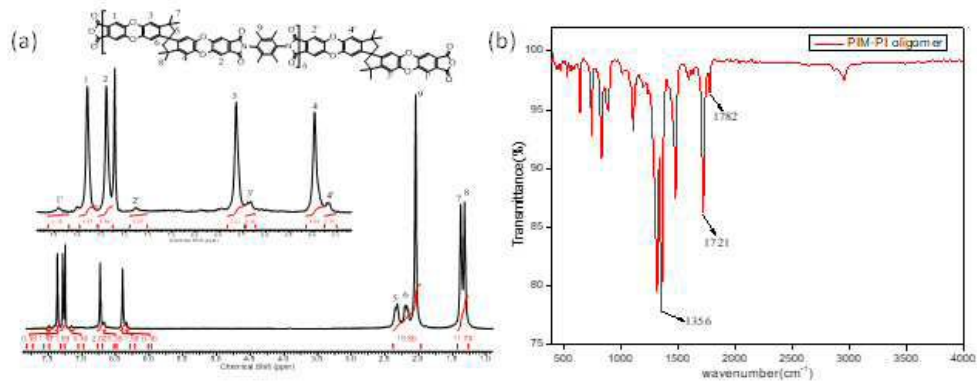
[0147] 특히 10 중량% MOF 로딩량을 갖는 상기 실시예 3(M-10)에서 CO₂ 투과도가 3827.3 Barrer이고, CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄의 선택도가 각각 24.0 및 13.4를 나타내어 최상의 분리 성능을 갖는 것을 확인하였다. 또한 장기적 유용성을 위해 개선된 노화 방지 성능을 나타내었다. 이러한 현상은 이미드 관능화된 MOF와 PIM-PI-1 사이의 계면에서 고분자 사슬 유연성의 국부적인 감소와 관련이 있음을 나타내었다. 아울러, 본 발명에서 순수 UiO-66-NH₂에 대한 예측된 투과도와 선택도는 Maxwell 모델과 같은 모델을 적용하여 고유한 고분자 종으로부터 형성된 다른 MMM에 대한 성능 한계를 예측할 수 있으며, 이러한 MMM이 결합 없는 계면을 형성할 수 있음을 확인하였다.

도면

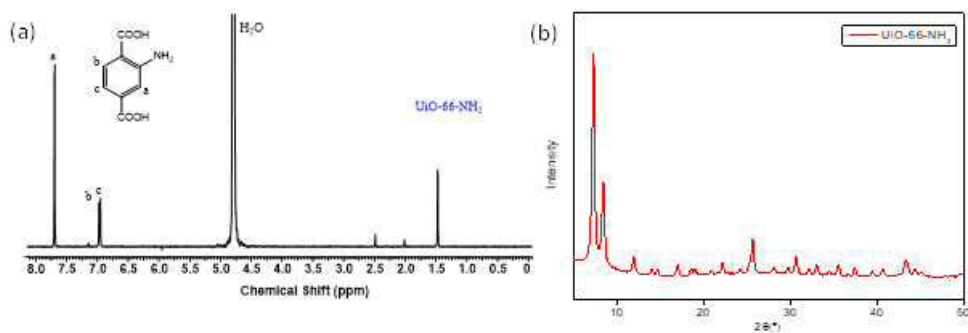
도면1



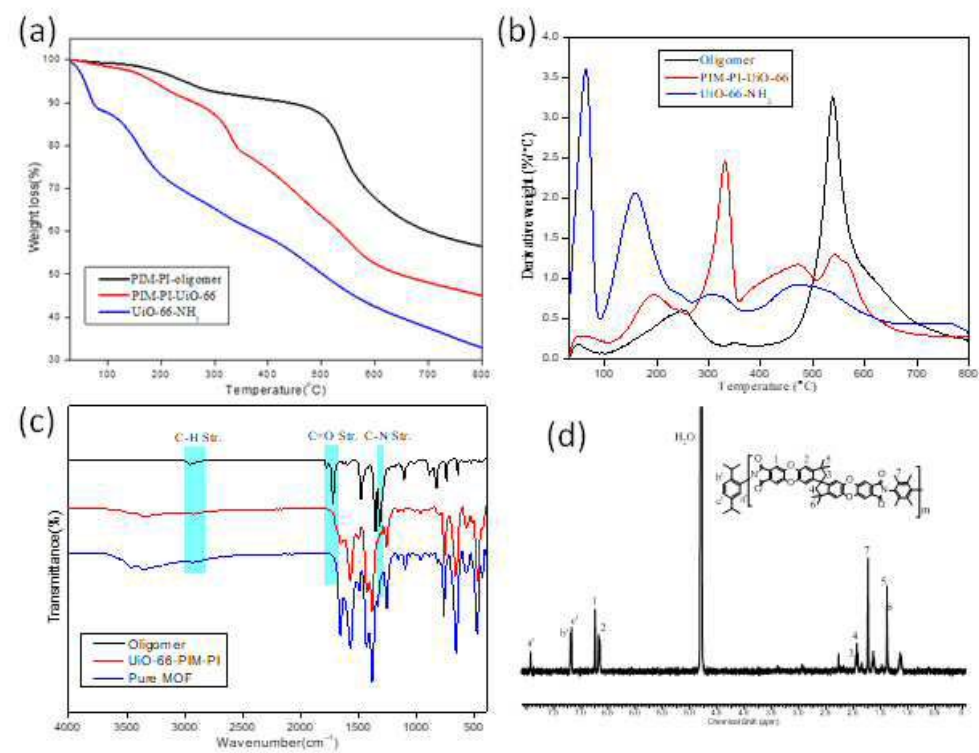
도면2



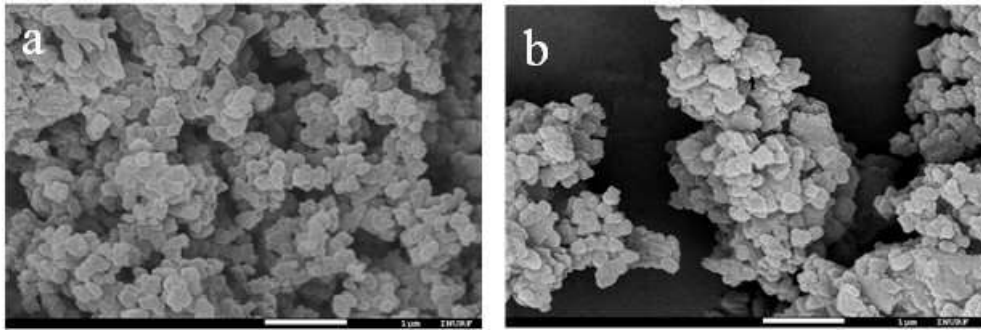
도면3



도면4



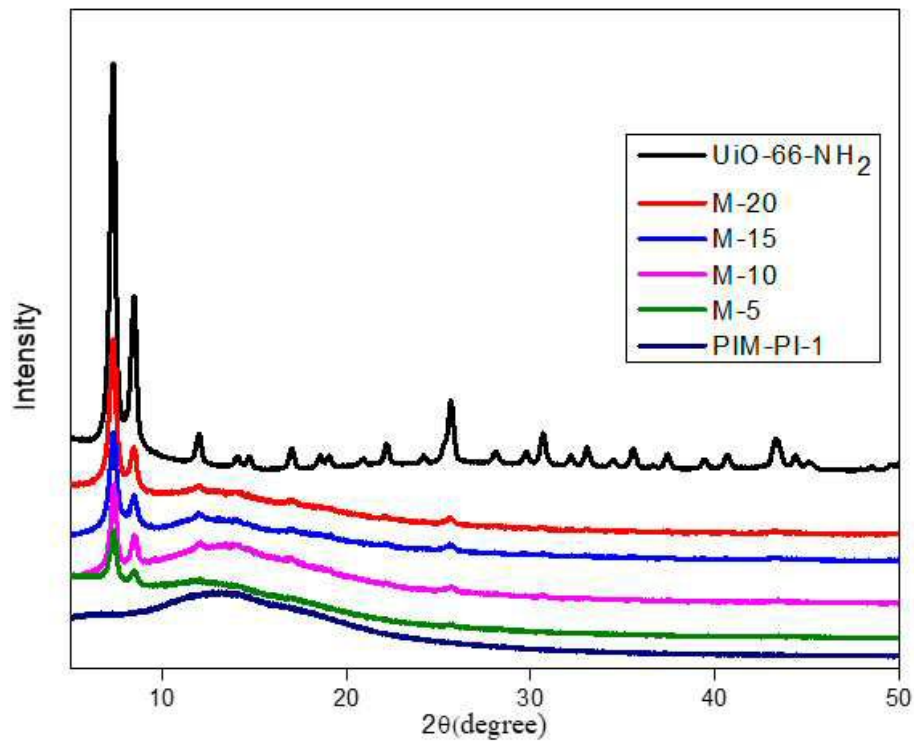
도면5



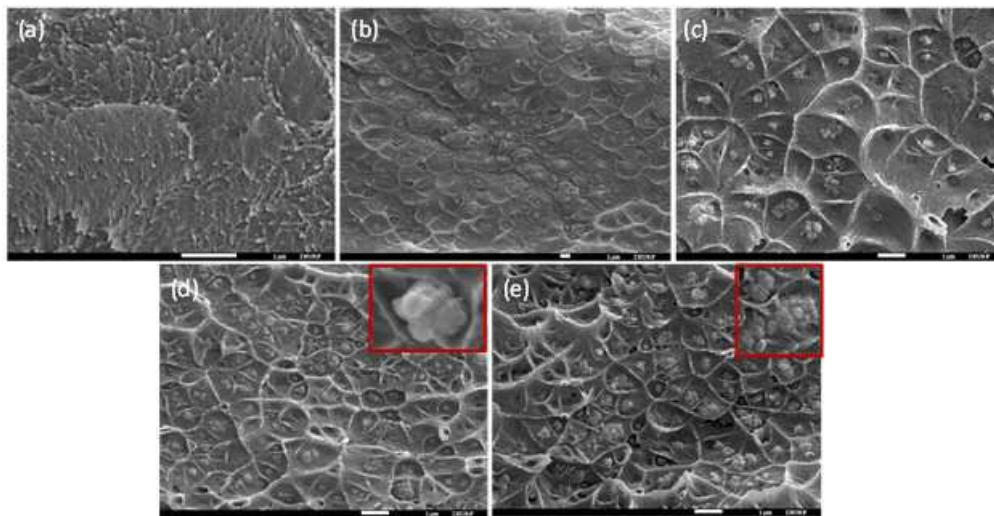
도면6



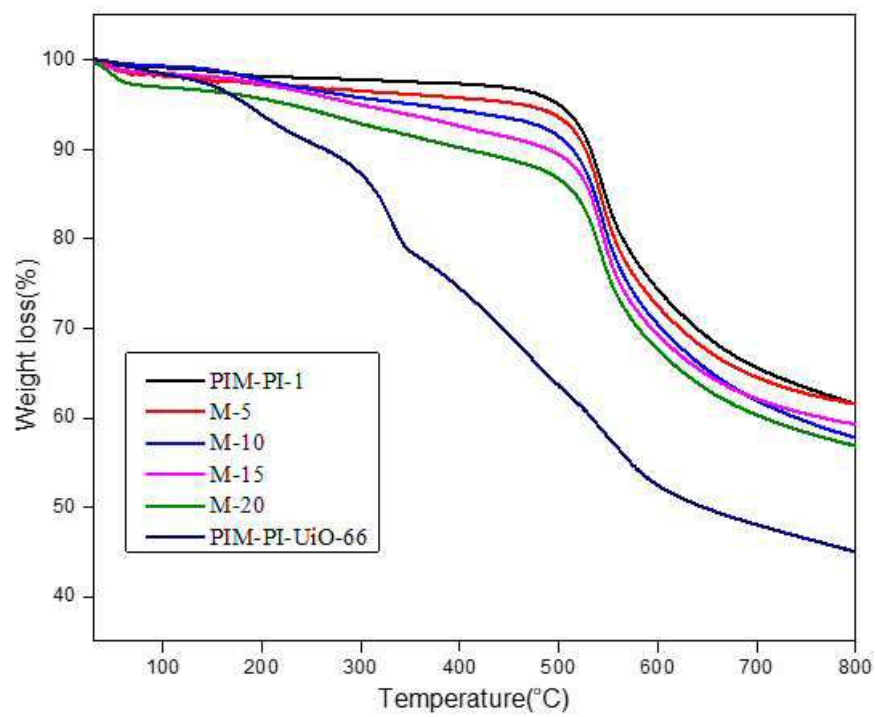
도면7



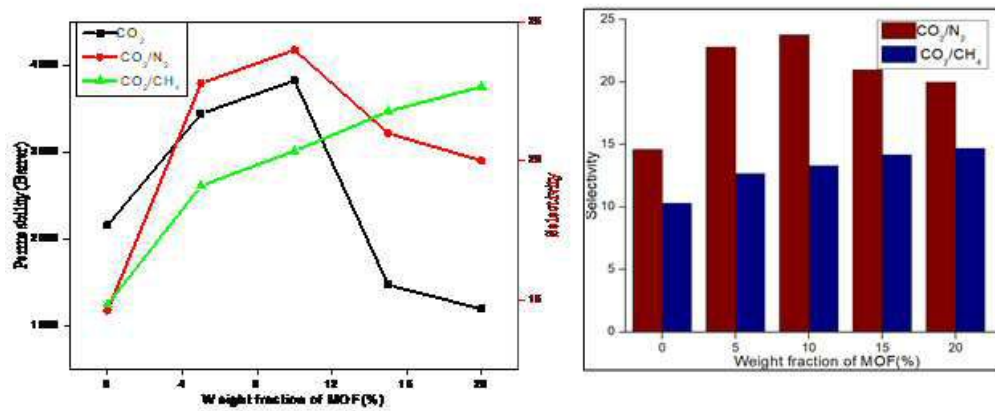
도면8



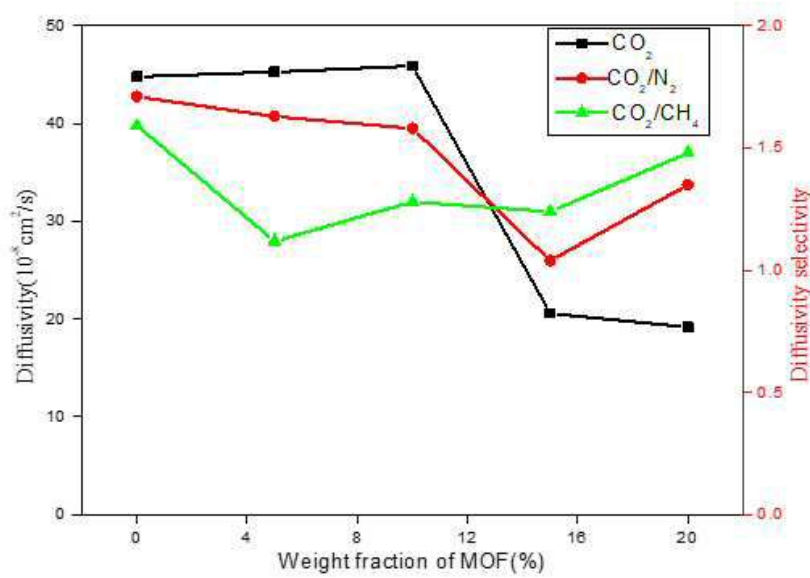
도면9



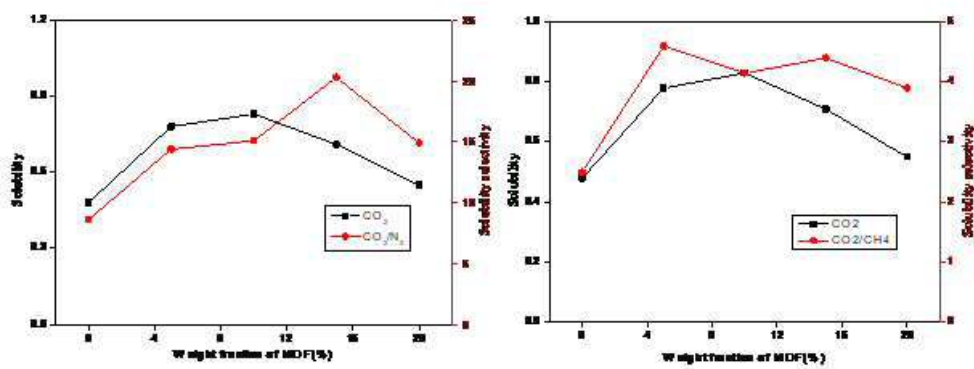
도면10



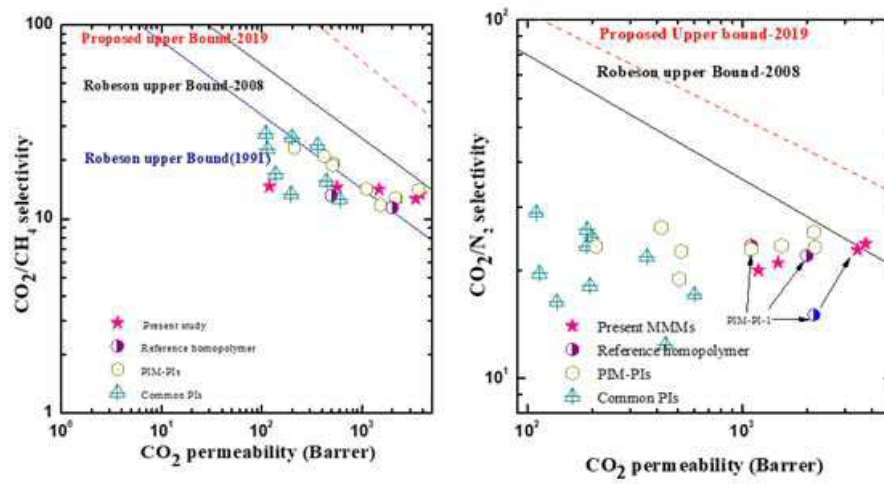
도면11



도면12



도면13



도면14

