



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0001720
(43) 공개일자 2019년01월07일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 77/455</i> (2006.01) <i>B01D 53/22</i> (2006.01)
 <i>B01D 71/64</i> (2006.01) <i>B01D 71/70</i> (2006.01)
 <i>C08J 5/22</i> (2006.01) <i>C08K 5/3432</i> (2006.01)
 <i>H01M 8/1027</i> (2016.01) <i>H01M 8/103</i> (2016.01)
 <i>H01M 8/1037</i> (2016.01) <i>H01M 8/1044</i> (2016.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08G 77/455</i> (2013.01)
 <i>B01D 53/228</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0081695
 (22) 출원일자 2017년06월28일
 심사청구일자 2017년06월28일</p> | <p>(71) 출원인
 인천대학교 산학협력단
 인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)</p> <p>(72) 발명자
 김태현
 인천광역시 연수구 컨벤시아대로 130번길 32, 20
 3동 1101호
 유혜림
 인천광역시 남동구 선수촌공원로 85, 구월아시아
 드선수촌아파트 103동 604호</p> <p>(74) 대리인
 차준용</p> |
|---|--|

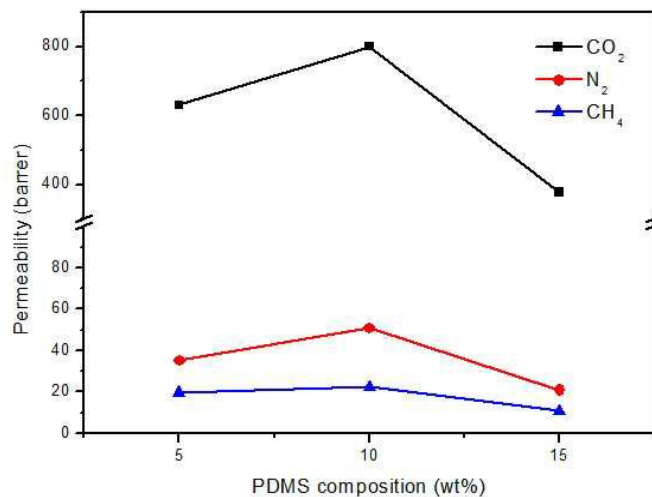
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **피페라지늄으로 가교된 폴리이미드-폴리디메틸실록세인 고분자, 및 이를 이용한 기체분리막**

(57) 요약

본 발명은 피페라지늄(Piperazinium)으로 가교된 폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자 및 기체분리막의 제조에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고-투과성 PDMS 부분과 우수한 물성을 갖는 PI 부분이 소정의 조성 범위로 포함되어 이루어진 주쇄 공중합체를 이온성 액체계 염인 피페라지늄으로 가교시켜, 기체(특히, CO₂)에 대한 고-투과성, 고-선택도와 열적/기계적 및 가소화에 대한 안정성 등 기체분리막에 요구되는 제반 물성을 조화롭게 구현할 수 있는, 피페라지늄으로 가교된 폴리이미드-폴리디메틸실록세인 고분자, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 고성능 기체분리막에 관한 것이다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

B01D 71/64 (2013.01)
B01D 71/70 (2013.01)
C08J 5/2256 (2013.01)
C08J 5/2287 (2013.01)
C08K 5/3432 (2013.01)
H01M 8/1027 (2013.01)
H01M 8/103 (2013.01)
H01M 8/1037 (2013.01)
H01M 8/1044 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	1/1
주관기관	인천대학교
연구기간	2017.06.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

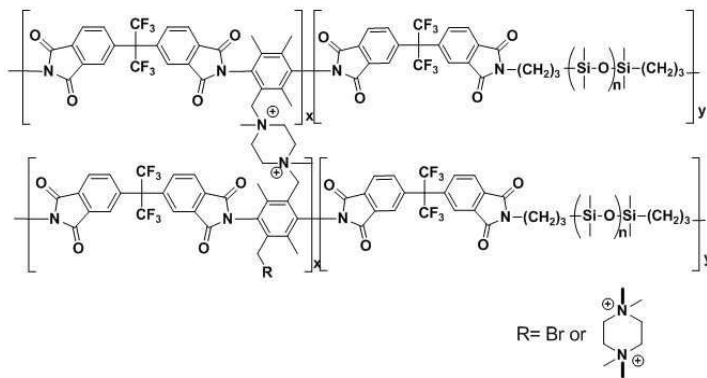
청구항 1

폴리이미드(PI) 및 폴리디메틸실록세인(PDMS)을 포함하는 주쇄 고분자가 이온성 액체계 염인 피페라지늄(Piperazinium)으로 가교된 고분자로서,

하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는,

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, $n = 25 \sim 350$ 이고, $x:y = 350:1 \sim 150:1$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 3에서, $x:y$ 는 307:1, 243:1 또는 189:1인 것을 특징으로 하는,

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 3에서, $x:y$ 는 243:1이며,

폴리이미드(PI)와 폴리디메틸실록세인(PDMS) 사이의 상분리가 최소화되는 것을 특징으로 하는.

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자.

청구항 4

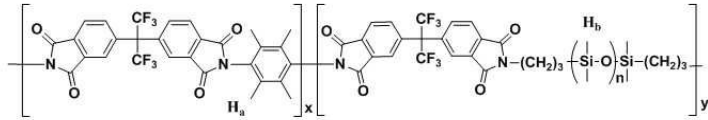
S1) 6FDA, 듀렌(Durene) 모노머 및 PDMS 전구체를 축합중합시켜, 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체(PI-PDMS)를 합성하는 단계;

S2) 화학식 1로 표시되는 공중합체 중 듀렌의 벤질 자리를 브로민화시켜, 하기 화학식 2로 표시되는 공중합체(Br-PI-PDMS)를 합성하는 단계; 및

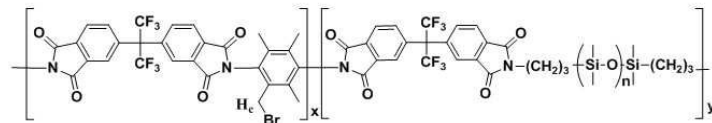
S3) 화학식 2로 표시되는 공중합체를 용매에 녹인 후 이온성 액체계 염인 N,N'-디메틸 피페라지늄(N,N'-dimethyl piperazinium)을 첨가하고 필름 형태로 캐스팅한 다음 열처리하여, 하기 화학식 3으로 표시되는 이온성 액체계 가교형 PI-PDMS 고분자(xPI-PDMS) 막을 제조하는 단계;를 포함하는,

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자 막의 제조방법:

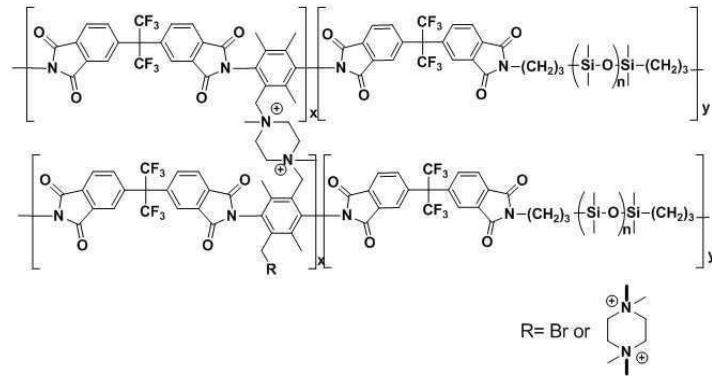
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식들에서, n = 25~350이고, x:y = 350:1~150:1이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 S1) 단계는 듀렌(Durene) 모노머에 대하여 PDMS 전구체를 5~15 wt%의 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는,

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자 막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 S1) 단계는 듀렌(Durene) 모노머에 대하여 PDMS 전구체를 5, 10 또는 15 wt%의 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는,

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자 막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

폴리이미드(PI) 부분과 폴리디메틸실록세인(PDMS) 부분의 비율인 $x:y$ 는 각각 307:1, 243:1 또는 189:1이 되는 것을 특징으로 하는,

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자 막의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 S3) 단계의 열처리는 80~90℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는,

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자 막의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자로 구성된, 기체분리막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 기체분리막은 이산화탄소(CO_2)의 분리에 사용되는 것을 특징으로 하는,

기체분리막.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 기체분리막은 $x:y$ 가 243:1인 폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자로 구성된 것이고,

30℃ 및 2 atm 조건에서, CO_2 투과도가 799.5 barrer, CO_2/CH_4 선택도가 36.03인 것을 특징으로 하는,

기체분리막.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자는 연료전지용 고분자 막으로 사용되는 것을 특징으로 하는,

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자는 정수필터를 비롯한 수처리 분야의 막으로 사용되는 것

을 특징으로 하는,

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 피페라지늄(Piperazinium)으로 가교된 폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자 및 기체분리막의 제조에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고-투과성 PDMS 부분과 우수한 물성을 갖는 PI 부분이 소정의 조성 범위로 포함되어 이루어진 주쇄 공중합체를 이온성 액체계 염인 피페라지늄으로 가교시켜, 기체(특히, CO₂)에 대한 고-투과성, 고-선택도와 열적/기계적 및 가소화에 대한 안정성 등 기체분리막에 요구되는 제반 물성을 조화롭게 구현할 수 있는, 피페라지늄으로 가교된 폴리이미드-폴리디메틸실록세인 고분자, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 고성능 기체분리막에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 일반적으로 고분자는 보통 고무상 고분자와 유리상 고분자로 나눌 수 있으며, 고무상 고분자는 유연하고 부드러우며 유리상 고분자는 리지드(Rigid)한 구조를 가진다. 이에 따라 고무상 고분자는 일반적으로 높은 기체 투과도를 가지며 유리상 고분자는 상대적으로 낮은 투과도와 높은 기체 분리적 선택성을 가진다.
- [0004] 기체분리에 사용되는 대표적인 유리상 고분자 중 폴리이미드(Polyimide; PI)는 일반적으로 리지드한 사슬 구조를 가지기 때문에 이러한 구조는 기체 수송에 있어 장벽 역할을 하여 낮은 투과도와 높은 분리 성능을 가진다. 폴리이미드는 그 구조에 따라 매우 다양한 투과 특성을 보이며, 특히 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA) 기반의 폴리이미드 막은 CO₂/CH₄ 분리 특성이 좋고 높은 열적, 기계적 안정성을 가지기 때문에 고온에서의 기체분리막으로 이용하기에 유용하다.
- [0005] 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 폴리이미드 막은 높은 압력이나 높은 CO₂ 조성에서 가소화(Plasticization)가 일어나며 이에 따라 선택도의 감소가 초래된다. 또한 시간이 지남에 따라 고분자의 배열이 변하여 투과도가 점점 감소하게 되는 성질인 에이징(Aging)의 영향을 받고, 막이 브리틀(Brittle)할 수 있으며 용해도가 좋지 않아 실제 적용에 한계가 있다.
- [0006] 한편, 폴리디메틸실록세인(Polydimethylsiloxane; PDMS)은 플렉서블한 고무상 고분자로서 낮은 유리전이온도(T_g), 높은 열적 안정도와 투과도를 갖는 반면, 상대적으로 낮은 기계적 특성을 지니며, 이로 인해 낮은 필름형성을 갖는다.
- [0007] 이에 따라 PI와 PDMS 고분자가 가진 한계를 극복하기 위하여, PDMS를 가교하여 기계적 안정성을 높이거나 PI에 PDMS를 블록(Block) 또는 그래프트(Graft) 형태로 도입하여 공중합체(Copolymer)를 만드는 접근법이 연구되어왔다. 최근에 노보넨(Norbornene)에 PDMS를 도입하여 PDMS의 높은 투과도를 유지하면서 노보넨의 가교를 통해 기계적 안정성을 향상시킨 고분자(PDMSPNB)를 기체분리용 분리막으로써 사용한 방법은 높은 투과도를 나타내었다.
- [0008] 그러나, 이 경우 정확한 가교밀도의 조절이 어렵고 가교밀도의 증가에 따라 투과도의 감소가 수반되는 반면, 감소된 투과도에 비하여 선택도의 증가가 크게 나타나지 않는 문제점을 안고 있다.

[0009] [그림 1] 가교된 PDMS/PNB 막의 기체분리 특성

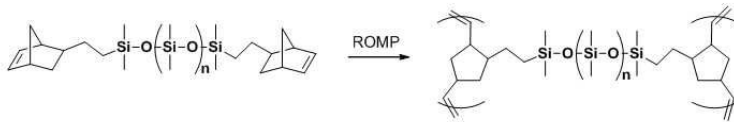


Table 2. Summary of gas permeability and CO₂/N₂ selectivity as a function of cross-link density.

Sample	Cross-link density [mol cm ⁻³ × 10 ³]	Permeability [Barrer]		CO ₂ /N ₂ selectivity
		CO ₂	N ₂	
A	0.57	4030	275	14.7
B	0.73	4474	329	13.6
C	1.19	6734	489	13.8
D	1.23	5929	464	12.8
E	1.47	5040	422	12.0
F	3.17	3154	377	8.4
-	7.81 (PDMS)	3545	460	7.7
C-mixed gas	1.19	6343	434	14.6

[0010]

[0011] 특히, PDMS를 폴리머 주쇄에 PI 고분자와 블록으로 공중합한 고분자를 사용하여 이산화탄소를 분리하는 방법은 기본 폴리이미드와 비교하여 높은 PDMS 조성에서, PDMS의 유연한(Flexible)한 특성으로 자유 부피(Free volume)가 증가되어 투과도가 크게 향상되는 결과를 보였으나, 그로 인한 급격한 선택도의 감소를 나타내었다.

[0012] [그림 2] 폴리실록세인/폴리이미드 블록 공중합체의 기체분리 특성

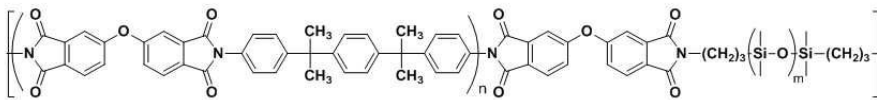


Table I Gas Transport Properties

Sample No.	Contents PDMS (wt %)	Permeability (Barrer)			Selectivity	
		P(N ₂)	P(O ₂)	P(CO ₂)	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
1	100	440	933	4550	2.1	10.6
2	30	29	64	330	2.2	11.4
3	20	3.3	8.3	48	2.5	14.6
4	17	1.4	3.2	16	2.3	11.0
5	15	0.26	1.5	12.8	5.5	47
6	10	0.23	1.5	9.6	6.3	42
7	0	0.12	0.79	5.7	6.8	54

1 Barrer = 1 · 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/(cm² s cmHg).

[0013]

선행기술문헌

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) Lai, J. Y., Lee, M. H., Chen, S.H., Shyu, S. S., (1994) "Polysiloxaneimide Membranes I. Physical properties" Polym. J. 26, pp. 1360-1367

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 상기와 같은 종래의 한계를 극복하기 위한 것으로, 선택도의 감소를 최소화할 수 있는 낮은 PDMS 조성 범위를 가진 새로운 형태의 가교된 폴리이미드계 PDMS 공중합체(PI-PDMS), 및 이의 기체분리막으로의 용도를 제공함을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

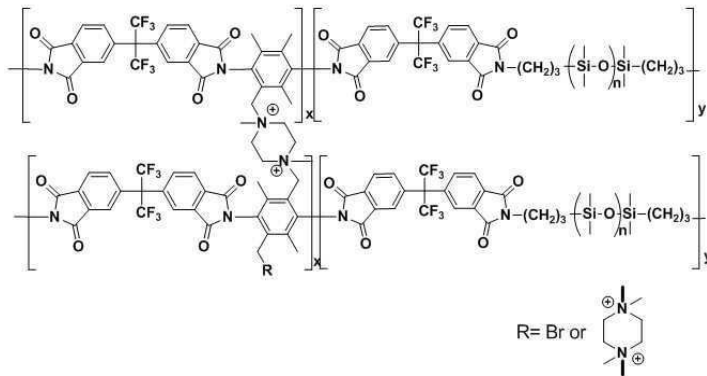
[0018] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은

[0019] 폴리아미드(PI) 및 폴리디메틸실록세인(PDMS)을 포함하는 주쇄 고분자가 이온성 액체계 염인 피페라지늄(Piperazinium)으로 가교된 고분자로서,

[0020] 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는,

[0021] 폴리아미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자를 제공한다.

[0022] [화학식 3]



[0023] (상기 화학식 3에서, $n = 25 \sim 350$ 의 정수이고, $x:y = 350:1 \sim 150:1$ 이다)

[0026] 구체적으로, 본 발명자들은 특정 기체에 대해 고-투과성을 가지면서도 선택도를 유지할 수 있는 낮은 PDMS 조성 범위를 가진 다양한 폴리아미드계 PDMS 공중합체(PI-PDMS)를 합성하고, 이의 기체분리막으로서의 성능을 검증하였다.

[0027] PDMS와 공중합할 폴리아미드로는 ~ 500 barrer의 투과도와 ~ 12 의 CO_2/N_2 선택도를 갖는 6FDA-듀렌 고분자를 선택하였다. 이와 더불어 PDMS의 첨가로 인한 선택도와 기계적 안정성 감소 문제를 보완하기 위해, 이온성 액체로 가교된 PDMS-PI 고분자 막을 개발하였다. 이온성 액체는 이산화탄소에 대한 높은 친화도를 지녀 이를 이용하여 얻어진 고분자 막의 이산화탄소에 대한 선택도 증대와 함께 가교를 통한 이산화탄소 가소화 현상 또한 억제하였기에 이러한 장점들을 모두 살린 우수한 특성을 갖는 고분자 막을 개발할 수 있었다. 특히 일반적으로 유사한 기체분리막용 가교형 폴리아미드계 고분자들은 가교와 동시에 그 골격구조가 폴리 아미드-이미드로 변경되는 것과 달리, 본 발명은 이온성 액체계 가교제로서 피페라지늄을 사용하여 폴리아미드계 골격구조의 변형 없이 PI 부분을 유지할 수 있었다.

[0028] 이와 같이, 고-기체투과성 PDMS와 우수한 물성을 갖는 PI 구조의 고분자 주쇄 구조에 CO_2 기체에 대한 우수한 선택도를 갖는 이온성 액체(Piperazinium)를 고분자의 결사슬에 도입한 시도는 본 발명이 최초이며, 특히 이러한 이온성 액체는 PI-PDMS 고분자의 결사슬에 가교기 및 고- CO_2 용해성 작용기로서 도입되었다.

[0030] 일 구체예에서, 상기 화학식 3의 $x:y$ 는 307:1, 243:1 또는 189:1일 수 있다. 특히 $x:y$ 가 243:1일 때 폴리아미드(PI)와 폴리디메틸실록세인(PDMS) 사이의 상분리가 최소화되어 더욱 바람직하다.

[0032] 본 발명의 다른 측면에 따르면,

[0033] S1) 6FDA, 듀렌(Durene) 모노머 및 PDMS 전구체를 축합중합시켜, 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체(PI-PDMS)를 합성하는 단계;

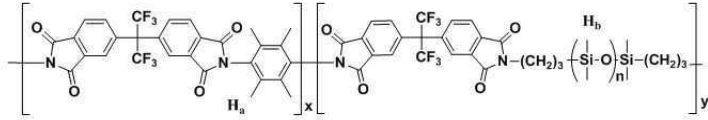
[0034] S2) 화학식 1로 표시되는 공중합체 중 듀렌의 벤질 자리를 브로민화시켜, 하기 화학식 2로 표시되는 공중합체(Br-PI-PDMS)를 합성하는 단계; 및

[0035] S3) 화학식 2로 표시되는 공중합체를 용매에 녹인 후 이온성 액체계 염인 N,N'-디메틸 피페라지늄(N,N'-

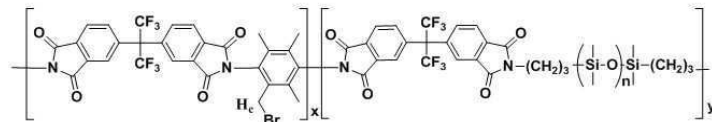
dimethyl piperazinium)을 첨가하고 필름 형태로 캐스팅한 다음 열처리하여, 하기 화학식 3으로 표시되는 이온성 액체계 가교형 PI-PDMS 고분자(xPI-PDMS) 막을 제조하는 단계;를 포함하는,

폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자 막의 제조방법이 제공된다.

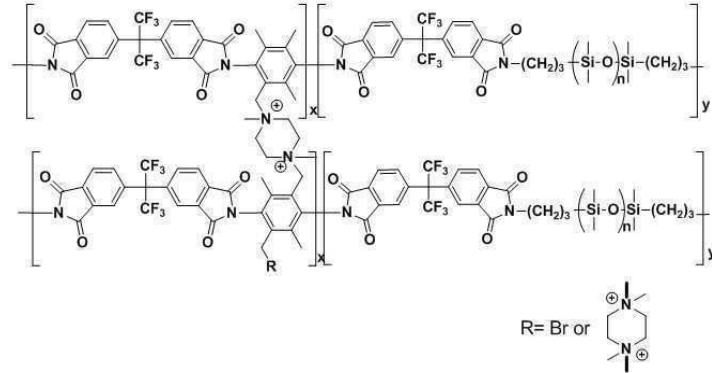
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식들에서, n = 25~350의 정수이고, x:y = 350:1~150:1이다)

상기 S1) 단계는 듀렌(Durene) 모노머에 대하여 PDMS 전구체를 5~15 wt%, 예를 들어 5, 10 또는 15 wt%의 양으로 첨가하는 것일 수 있으며, 이 경우 폴리이미드(PI) 부분과 폴리디메틸실록세인(PDMS) 부분의 비율인 x:y는 각각 307:1, 243:1 또는 189:1로 설정된다.

상기 S3) 단계의 열처리는 80~90℃(예컨대, 80℃)에서 수행될 수 있다.

본 발명에 따른 폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자는 기체분리막, 특히 이산화탄소(CO₂) 분리막의 용도로 매우 적합하게 사용될 수 있다.

일 구체예에서, x:y가 243:1(즉, 10 wt%의 PDMS)인 폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자를 기체분리막으로 사용한 경우, CO₂ 투과도 799.5 barrer, CO₂/CH₄ 선택도 36.03 수준에 이르는 매우 우수한 성능을 구현할 수 있었다.

나아가, 본 발명의 폴리이미드(PI)-폴리디메틸실록세인(PDMS) 고분자는 기체분리막 뿐만 아니라, 연료전지용 고분자 막(예컨대, PEMFC의 고분자 전해질막)이나 정수필터 등 수처리 분야의 요소 막으로도 적용될 수 있다.

발명의 효과

- [0053] 본 발명에 따른 피페라지늄으로 가교된 폴리이미드-폴리디메틸실록세인 고분자는 CO₂에 대한 고-투과도, 고-선택도와 더불어 열적/기계적 및 가소화에 대한 안정성을 모두 갖는 탁월한 기체분리막 소재가 될 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명에 따라 최적의 PI:PDMS 조성 범위를 적용하여 PI와 PDMS의 상분리 및 막의 선택도 감소를 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1은 [PI-5PDMS] (a), [PI-10PDMS] (b) 및 [PI-15PDMS] (c)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.
- 도 2는 [Br-PI-5PDMS] (a), [Br-PI-10PDMS] (b) 및 [Br-PI-15PDMS] (c)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.
- 도 3은 가교된 [xPI-5PDMS][Br], [xPI-10PDMS][Br] 및 [xPI-15PDMS][Br] 막의 사진이다.
- 도 4는 [xPI-5-PDMS][Br], [xPI-10-PDMS][Br] 및 [xPI-15-PDMS][Br] 막의 FT-IR 스펙트럼(500~3500 cm⁻¹)이다.
- 도 5는 [xPI-5-PDMS][Br], [xPI-10-PDMS][Br] 및 [xPI-15-PDMS][Br] 막의 TGA 그래프이다.
- 도 6은 [xPI-5PDMS][Br] (a), [xPI-10PDMS][Br] (b) 및 [xPI-15PDMS][Br] (c) 막의 AFM 이미지이다.
- 도 7은 [xPI-5-PDMS][Br], [xPI-10-PDMS][Br] 및 [xPI-15-PDMS][Br] 막의 DSC 그래프이다.
- 도 8은 [xPI-5PDMS][Br], [xPI-10PDMS][Br] 및 [xPI-15PDMS][Br] 막에 대한 광각 X-선 회절(Wide-angle X-ray diffraction) 그래프이다.
- 도 9는 [xPI-5PDMS][Br], [xPI-10PDMS][Br] 및 [xPI-15PDMS][Br] 막의 응력-변형 거동(Stress-strain behavior)을 보여주는 그래프이다.
- 도 10은 [xPI-PDMS][Br] 막의 투과성을 보여주는 그래프이다.
- 도 11은 [xPI-PDMS][Br] 막의 선택성을 보여주는 그래프이다.
- 도 12는 [xPI-5PDMS][Br], [xPI-10PDMS][Br] 및 [xPI-15PDMS][Br] 막의 확산 계수(Diffusivity coefficient)에 관한 그래프이다.
- 도 13은 [xPI-5PDMS][Br], [xPI-10PDMS][Br] 및 [xPI-15PDMS][Br] 막의 용해도 계수(Solubility coefficient)에 관한 그래프이다.
- 도 14는 이온-매개 가교 PI-PDMS의 CO₂/N₂ (a) 및 CO₂/CH₄ (b) 분리 성능을 비교하기 위한 "Robeson upper bound 2008" 플롯이다.
- 도 15는 가교된 막의 정규화된 투과성 (a) 및 CO₂/N₂ 선택성 (b)를 공급압력의 함수로 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0059] 실시예

- [0060] (1) 다양한 PDMS 조성을 지닌 6FDA-Durene-PI-PDMS 폴리이미드의 합성

- [0061] PI-PDMS 공중합체의 합성은 그림 3에 요약되어있다.

- [0062] 우선, PDMS를 포함한 6FDA-듀렌 고분자를 주 골격으로 갖는 PI-PDMS의 합성은 6FDA와 듀렌, PDMS의 축합중합(Polycondensation) 반응으로 진행되었다.

[0063] PDMS는 각각 듀렌 모노머에 대하여 5, 10, 15 wt%로 첨가되었으며 세 가지 PDMS 조성을 가지는 PI-PDMS의 합성 후, 듀렌의 반응성이 큰 벤질 자리를 브로민화(Br-PI-PDMS) 하였다.

[0064] 이 고분자를 DMF 용매에 용해시킨 후, 디메틸 피페라지늄과 혼합하여 막을 제조하고 이 과정에서 열처리에 의해 이온성 액체계 가교형 xPI-PDMS 고분자 막을 제조하였다(도 3).

[0065] PDMS 조성에 따른 각 가교형 고분자막은 각각 [xPI-5PDMS][Br], [xPI-10PDMS][Br], [xPI-15PDMS][Br]으로 명하였다.

[0067] PI-PDMS의 합성과 선택적인 브로민화(Bromination)는 상대적인 ^1H NMR 분석으로 확인되었다(도 1, 도 2).

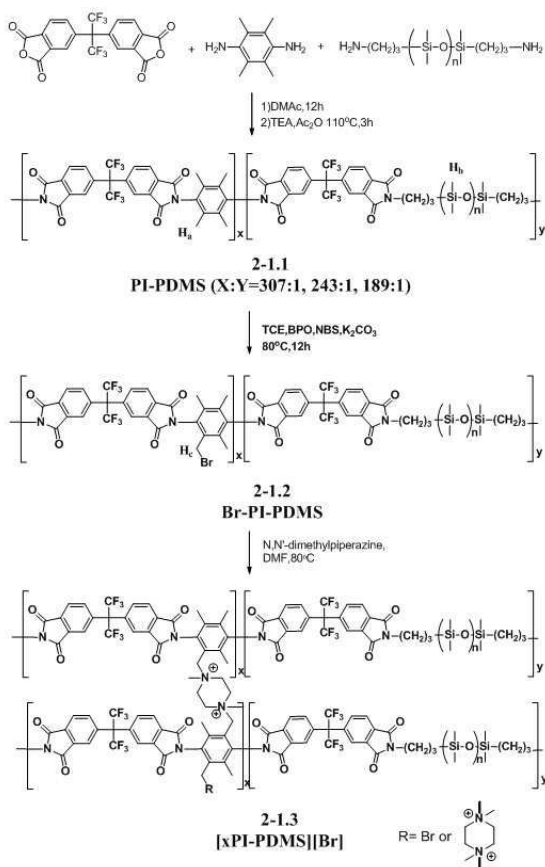
[0068] 고분자 2-1.1의 6FDA-듀렌 PI 부분과 PDMS 부분의 비율은 듀렌의 벤질 양성자(H_a)와 PDMS 메틸($-\text{CH}_3$)기의 양성자(H_b)의 적분 비율을 통해 PI-5PDMS, PI-10PDMS 그리고 PI-15PDMS가 각각 307:1, 243:1, 189:1임을 확인할 수 있었다.

[0069] 또한, 브로민화는 듀렌의 벤질 양성자(H_a)의 세기가 감소한 반면, 새로운 브로모벤질 양성자(H_c) 피크가 Br-PI-PDMS 고분자의 ^1H NMR 스펙트럼의 4.5 ppm 부근에서 나타나는 것을 통해 확인하였다.

[0070] 반면, 다른 방향족 피크들에서 큰 변화는 보이지 않았다.

[0071] 이러한 결과는 벤질기의 선택적인 브로민화를 의미한다. 브로민화의 정도는 브로모벤질 양성자(H_c) 피크와 벤질 양성자(H_a) 피크의 적분 값의 비율로 측정되었고, 세 가지 조성의 PI-PDMS(Br-PI-5PDMS, Br-PI-10PDMS 및 Br-PI-15PDMS) 모두 7%임이 확인되었다.

[0072] [그림 3] 피페라지늄으로 가교된 PI-PDMS의 합성



[0073]

[0075] (2) 피페라지늄으로 가교된 PI-PDMS 막([xPI-PDMS][Br])의 제조

- [0076] 브로민화시킨 Br-PI-PDMS 고분자에 CO₂ 용해기 및 가교제로 피페라지늄을 사용하여 가교된 고분자 xPI-PDMS 막을 제조하였다.
- [0077] 먼저, DMF에 Br-PI-PDMS 고분자를 녹여 5 wt% 용액을 만든 후, 가교제인 디메틸 피페라지늄을 과량으로 첨가하여 패트리디쉬에 캐스팅한 후 열적 가교를 유도하였다.
- [0078] 세 가지 이온성 액체계 가교형 xPI-PDMS 가교 막인 [xPI-5PDMS][Br], [xPI-10PDMS][Br], [xPI-15PDMS][Br]은 모두 투명하고 유연한 특성을 나타내었다(도 3).

- [0080] 가교 고분자 xPI-PDMS의 구조는 FT-IR 분광법에 의해 다음과 같이 확인되었다(도 4).
- [0081] [xPI-5PDMS][Br], [xPI-10PDMS][Br], [xPI-15PDMS][Br] 세 가지 조성의 가교고분자 막 모두 피페라지늄의 특징적인 피크가 2860 및 3070 cm⁻¹에서 확인되었다.
- [0082] 또한, 1354 cm⁻¹(imide, C-N), 783 및 1720 cm⁻¹(imide, C=O)에서 각각 이미드의 특징적인 피크와 1110 cm⁻¹(Si-O-Si), 1257 cm⁻¹(Si-CH₃)에서 PDMS의 특징적인 피크를 확인할 수 있었다.

[0084] 실험예

[0085] (1) 물리적 특성

- [0086] xPI-PDMS의 열적인 안정도를 확인하기 위해 TGA를 측정하였다.
- [0087] 초기 25~110℃까지의 분해는 수분 및 용매의 증발에 의한 분해이며, 이후 각각 두 단계의 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 즉 첫 번째 210~240℃ 부근에서의 분해는 피페라지늄의 분해온도이며, 400~420℃ 부근에서의 분해는 고분자 주쇄의 분해온도이다.
- [0088] 세 가지 조성의 가교 xPI-PDMS 막은 높은 분해온도를 보였으며, 이는 개발된 xPI-PDMS 막이 기체분리용 막으로서 높은 열적 안정도를 가지는 것을 의미한다(도 5, 표 1).
- [0089] [표 1] xPI-PDMS 막의 물리적 파라미터

Membrane	T _{dt} (°C)	T _{dt} (°C)
[xPI-5-PDMS][Br]	218	408
[xPI-10-PDMS][Br]	212	406
[xPI-15-PDMS][Br]	237	417

- [0090]
- [0092] AFM을 통하여 고분자 막의 모폴로지를 관찰한 결과, 소프트한 영역인 PDMS 부분은 어둡게 나타나며 상대적으로 리지드한 PI 부분이 밝게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0093] 또한, PDMS 5 wt% 막([xPI-5PDMS][Br])보다 PDMS 15 wt% 막([xPI-15PDMS][Br])에서 어두운 부분이 더 많이 나타났다으며, 세 가지 PDMS 조성 중 [xPI-10PDMS][Br] 고분자 막이 가장 상분리가 적은 것을 확인할 수 있었다.
- [0094] PDMS 5 wt% 막([xPI-5PDMS][Br])에서는 PDMS의 양이 PI에 비하여 적은 양으로 존재하여 PI와 잘 혼합되지 못한 것으로 보이며, PDMS 15 wt% 막([xPI-15PDMS][Br])에서는 PDMS의 양이 증가하여 PDMS 간 응집(Aggregation)에 의해 더욱 뚜렷한 상분리가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0095] 이와 같은 결과는 PDMS 조성에 따른 폴리이미드 고분자의 모폴로지 변화를 관찰시, PDMS의 조성이 적을 때는 응집되기에는 PDMS 사이의 거리가 멀어 하드(Hard)한 세그먼트인 폴리이미드와 잘 섞이는 반면, PDMS의 조성이 많아질 경우 PDMS끼리 응집되어 상분리가 나타나기 때문이다.
- [0096] 이를 통해, 소프트한 PDMS 부분과 리지드한 PI 부분의 상분리가 가장 적게 일어나는 최적의 조성은 10 wt%임을

알 수 있다(도 6).

[0098] 피페라지늄으로 가교된 xPI-PDMS 고분자 막들의 PDMS 조성에 따른 상분리 정도를 확인하기 위해, 추가적으로 DSC 실험을 통한 PDMS 영역의 유리전이온도(Glass transition temperature, T_g)를 확인하였다(도 7, 표 2).

[0099] 리지드한 폴리이미드 부분의 유리전이온도는 관찰되지 않았으며, PDMS의 T_g 값은 PDMS 10 wt% 조성의 고분자 ([xPI-10PDMS][Br])에서 가장 높은 값(-59°C)을 나타내었다.

[0100] 일반적으로 고분자의 유리전이온도는 고분자의 주사슬이 리지드할수록 높고 소프트할수록 낮은 값을 나타내는데, PDMS 10 wt% 고분자 막([xPI-10PDMS][Br])의 PDMS 유리전이온도가 가장 높은 것을 볼 때 PDMS가 10 wt% 일 때가 PI와 가장 잘 혼합되어 리지드한 PI의 영향으로 가장 높은 유리전이온도를 가지는 것으로 여겨진다.

[0101] 세 가지 조성의 xPI-PDMS 막 모두 순수한 PDMS의 유리전이온도($\sim 123^{\circ}\text{C}$)에 비하여 높은 유리전이온도를 갖는 것을 확인할 수 있었으며 결정화 온도(Crystallization temperature, T_c)와 녹는점(Melting temperature, T_m) 또한 순수한 PDMS의 결정화 온도($\sim 90^{\circ}\text{C}$)와 녹는점($-50 \sim -30^{\circ}\text{C}$)에 비하여 높아진 것을 확인할 수 있었다.

[0102] 이러한 결과는 PDMS와 폴리이미드 블록 공중합체를 이용한 경우 순수한 PDMS의 유리전이온도보다 폴리이미드나 폴리아크릴레이트 블록으로 공중합하였을 때의 PDMS의 유리전이온도가 더 높아지는 결과와도 일치하는 것이다.

[0103] 이를 통해, AFM 결과에서 확인한 것과 같이 [xPI-10PDMS][Br]의 고분자 막이 다른 PDMS 조성을 가지는 고분자 막들([xPI-5PDMS][Br], [xPI-15PDMS][Br])에 비하여 PI 부분과 PDMS 부분이 더 균일하게 혼합되었음을 알 수 있었다.

[0104] [표 2] [xPI-5PDMS][Br], [xPI-10PDMS][Br] 및 [xPI-15PDMS][Br] 막의 유리전이온도

Membranes	T_g
[xPI-5PDMS][Br]	-64°C
[xPI-10PDMS][Br]	-59°C
[xPI-15PDMS][Br]	-64°C

[0105]

[0107] PDMS와 폴리이미드 두 가지 서로 상이한 특성을 갖는 고분자들의 PDMS 조성에 따른 결정성을 확인하기 위해, 세 가지 가교 막(xPI-PDMS)에 대해 WAXS(Wide-angle X-ray Scattering) 실험을 진행하였다.

[0108] WAXS 데이터에서, PDMS의 양이 증가할수록 피크가 점점 넓어지는 것을 볼 수 있었는데, 이는 PDMS의 증가로 인하여 xPI-PDMS 고분자가 점점 비정질(Amorphous)에 가까워짐을 의미한다(도 8).

[0109] 또한, PDMS의 조성이 늘어날수록 2θ 값이 감소되는 경향을 보였으며, 이를 통해 고분자 사슬 사이의 거리가 증가되는 것을 확인할 수 있었다(도 6, 표 3). 이것은 폴리이미드에 비하여 상대적으로 자유 부피(Free volume)가 큰 PDMS가 증가함으로써 PI 사이의 거리가 더 증가하는 것을 의미한다.

[0111] 세 가지 가교 막의 밀도를 추가적으로 측정하였다.

[0112] 밀도 측정 결과에서는 PDMS 10 wt% 고분자 막 [xPI-10PDMS][Br]이 가장 작은 밀도를 나타내었는데, 이는 자유 부피가 상대적으로 큰 PDMS가 가장 잘 혼합되어 있기 때문으로 판단된다.

[0113] 또한, PDMS 5 wt%와 PDMS 15 wt%에서는 PDMS가 더 많이 포함된 PDMS 15 wt% 막([xPI-15PDMS][Br])이 더 작은 밀도 값을 나타내었다(표 3).

[0114] [표 3] xPI-PDMS 막의 d-spacing 및 밀도 데이터

Membrane	d-spacing	Density
[xPI-5PDMS][Br]	6.4	1.41
[xPI-10PDMS][Br]	6.7	1.28
[xPI-15PDMS][Br]	6.7	1.35

[0115]

[0117] (2) 기계적 특성

[0118] 피페라지늄으로 가교된 PI-PDMS 고분자 막의 기계적인 특성을 50% 상대습도(RH)에서 측정하여, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0119] PDMS의 양이 증가할수록 유연한 PDMS의 영향으로 더 높은 연신률(Elongation)을 가지게 되며, PDMS와 PI가 가장 잘 혼합된 PDMS 10 wt% 고분자 막([xPI-10PDMS][Br])이 가장 높은 인장강도(Tensile strength)를 보였다.

[0120] [xPI-5PDMS][Br], [xPI-15PDMS][Br]의 막에서는 PDMS의 양이 적은 [xPI-5PDMS][Br] 막이 [xPI-15PDMS][Br] 막에 비하여 더 높은 인장강도를 보였다.

[0121] 한편, 세 가지 가교 막은 모두 84.6 MPa 이상에 달하는 뛰어난 인장강도를 보였고, Young's modulus 역시 2.2 GPa에 달했다.

[0122] 이를 통해, 본 발명에 따른 새로운 PDMS-PI 가교 막들이 기체분리에 적합한 기계적인 물성을 가짐을 확인하였다.

[0123] [표 4] [xPI-5PDMS][Br], [xPI-10PDMS][Br] 및 [xPI-15PDMS][Br] 막의 기계적 특성

Membrane	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (GPa)
[xPI-5PDMS][Br]	89.99	6.77	2.3
[xPI-10PDMS][Br]	100.12	7.02	2.5
[xPI-15PDMS][Br]	84.55	9.48	2.2

[0124]

[0126] (3) 기체분리 특성

[0127] 가교 막들의 단일 기체 투과도와 선택도를 일정-부피 가변-압력(Constant-volume variable-pressure) 방법으로 2 atm, 30℃에서 측정하고, 이 데이터들을 PDMS 조성에 따라 비교하였다(표 5).

[0128] 피페라지늄계 PI-PDMS 가교 막(xPI-PDMS) 중 5 wt% PDMS(xPI-5-PDMS)와 10 wt% PDMS(xPI-10-PDMS) 막은 앞서 언급한 기존의 6FDA-Durene 투과도(~500 barrer), 선택도(~12)와 비교하여 향상된 투과도와 선택도를 나타내었다.

[0129] 소프트한 PDMS가 폴리이미드에 첨가되면서 고분자 사슬 간의 자유 부피가 증가되어 확산도가 증가하고 이에 따라 투과도가 증가하는 경향이 관찰되며, 이온성 액체를 통해 가교한 결과 가교효과와 동시에 이온성 액체가 CO₂에 대한 높은 용해도를 가지므로 선택도 또한 증가한 것으로 판단된다.

[0130] 특히, PDMS 10 wt% 조성의 가교 막 [xPI-10PDMS][Br]은 CO₂에 대해서 약 799 barrer의 매우 높은 투과도 값을 나타내었다. PDMS 5 wt%와 15 wt% 가교 막은 각각 630([xPI-5PDMS][Br]) barrer, 378([xPI-15PDMS][Br]) barrer의 CO₂ 투과도를 보였다.

[0131] 이는 AFM과 DSC(도 6, 도 7) 결과에서 알 수 있듯이 [xPI-10PDMS][Br] 고분자 막이 다른 조성의 고분자 막에 비하여 폴리이미드에 PDMS가 잘 혼합되어 자유 부피가 큰 PDMS의 영향을 가장 많이 받아 높은 확산도를 나타내고 이로 인하여 가장 높은 투과도를 구현할 것으로 여겨진다.

[0133] 세 가지 조성의 xPI-PDMS 고분자 막은 앞서 언급한 6FDA-Durene의 선택도(~12)에 비하여 모두 향상된 선택도를 보였고, 가장 높은 투과도를 가지는 [xPI-10PDMS][Br] 막이 가장 낮은 CO₂/N₂ 선택도를 보였다.

[0134] 그러나, [xPI-10PDMS][Br] 고분자 막은 다른 두 가지 조성의 막([xPI-5PDMS][Br], [xPI-15PDMS][Br])과 비교하여 더 높은 CO₂/CH₄ 선택도를 보였는데(표 5), 이러한 결과는 CH₄ 기체가 다른 기체들에 비해 상대적으로 큰 운동 직경(Kinetic diameter)을 가지기 때문에 PDMS의 조성에 따른 확산도 변화가 가장 적게 나타나 높은 확산율 선택도(Diffusivity selectivity)를 가지기 때문이다(도 12).

[0135] 이를 통해, 본 발명에 따라 새롭게 합성된 xPI-PDMS 고분자는 다른 기체들에 비해 매우 높은 CO₂ 투과도를 가지는 것으로 확인되었으며, PDMS 10wt% 막([xPI-10PDMS][Br])은 폴리이미드와 PDMS 간의 적은 상분리로 인하여 가장 높은 CO₂ 투과도와 CO₂/CH₄ 선택도를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0136] [표 5] 30℃ 및 2 atm에서 xPI-PDMS 막의 순수 기체 투과도 및 선택도(α)

Membrane	P _{CO2}	P _{N2}	P _{CH4}	α _{CO2/N2}	α _{CO2/CH4}
[PDMS-5 Pp-7][Br]	629.82	35.28	19.72	17.85	35.28
[PDMS-10 Pp-7][Br]	799.50	50.99	22.19	15.68	36.03
[PDMS-15 Pp-7][Br]	377.75	20.92	10.64	18.06	35.50

^a Permeabilities in barrers, where 1 barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cm Hg

[0137]

[0138] [표 6] 30℃ 및 2 atm에서 xPI-PDMS 막의 기체 확산 계수 및 용해도 계수

Membrane	D _{CO2}	D _{N2}	D _{CH4}	D _{CO2/N2}	D _{CO2/CH4}	S _{CO2}	S _{N2}	S _{CH4}	S _{CO2/N2}	S _{CO2/CH4}
[PDMS-5 Pp-7][Br]	13.1	10.1	1.62	1.30	8.09	0.47	0.03	0.12	13.59	3.90
[PDMS-10 Pp-7][Br]	17.0	13.4	1.49	1.29	11.41	0.47	0.04	0.14	12.34	3.16
[PDMS-15 Pp-7][Br]	9.62	7.38	0.82	1.30	11.73	0.39	0.03	0.13	13.87	3.03

^a Diffusivity coefficient (10⁻⁸ cm²/s) ^b Solubility coefficient (cm³ (STP)/cm³ cmHg)

[0139]

[0141] (4) xPI-PDMS 막에 대한 투과도 vs. 선택도

[0142] 이온성 액체계 가교형 xPI-PDMS 고분자 막의 투과 특성을 확인하기 위해, CO₂/CH₄, CO₂/N₂의 Robeson plot을 다룬 가교 폴리이미드 막 및 poly(IL) 등과 비교하였다(도 14).

[0143] CO₂/CH₄에 있어서 xPI-PDMS 고분자 막들의 결과는 Robeson plot을 넘어서는 매우 우수한 결과를 보였으며, CO₂/N₂에서는 Robeson plot을 넘지는 못했지만 다른 많은 폴리이미드보다 Robeson plot에 더 가까운 결과를 나타내었다.

[0144] 이를 통해, 본 발명에 따라 개발된 xPI-PDMS 가교 막이 기체분리에 대한 높은 가능성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0146] 추가적으로 5 atm부터 25 atm까지의 CO₂ 투과도 측정을 통해, 피페라지늄으로 가교된 PI-PDMS 막의 가소화에 대한 저항성을 측정하였다(도 15).

[0147] 일반적으로 고분자 막의 가소화가 일어나게 되면 투과도의 급격한 증가와 선택도의 감소가 동반된다. 그러나 가

교된 PI-PDMS 막은 25 atm까지 큰 변화가 나타나지 않았으며, CO₂/N₂ 선택도 또한 높은 압력에서 큰 차이를 보이지 않았다.

[0148] 위의 결과를 통해, 본 발명에 따라 피페라지늄으로 가교된 막이 CO₂ 가소화에 대한 저항성을 가지는 것을 확인하였다.

[0150] 결과 검토

[0151] 본 발명에서는 PDMS가 도입된 폴리이미드계 고분자를 이온성 액체에 염인 피페라지늄을 통해 가교함으로써, 이산화탄소에 대한 고-투과성을 가지면서도 선택도를 유지할 수 있는 기체분리막을 제조하였다.

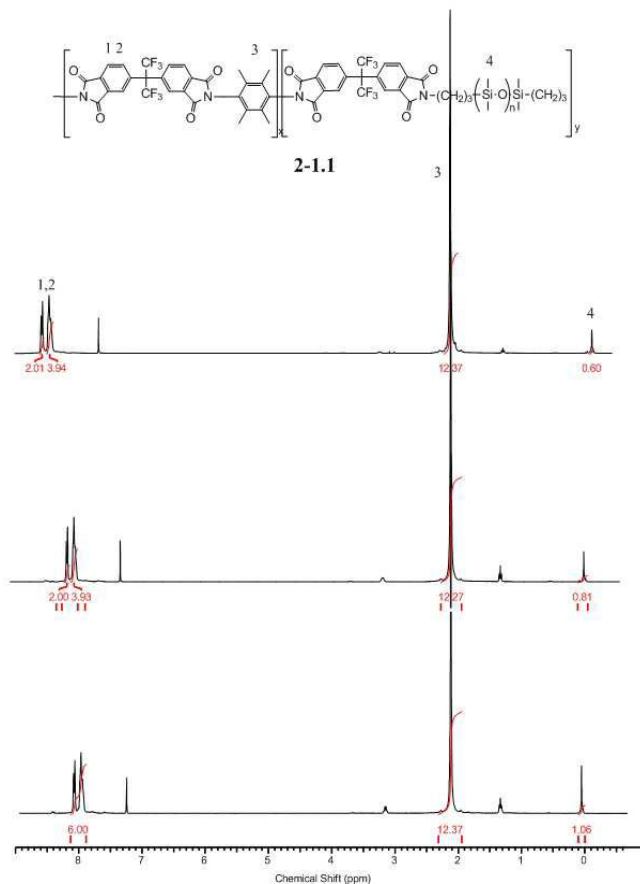
[0152] PDMS의 조성별 특성 측정을 통해 폴리이미드와 PDMS 사이의 상분리가 가장 적게 일어나는 최적의 조성을 확인하였으며, 가교된 PDMS-PI 막의 투과도(799.5 barrer)와 선택도(15.7)는 기존의 6FDA-Durene 폴리이미드 막의 투과도(~500 barrer)나 선택도(~12)에 비해 향상된 값을 나타내었다.

[0153] 이러한 투과도와 선택도의 증가는 PDMS의 도입에 의한 선택도의 감소가 이산화탄소에 대해 용해도가 좋은 이온성 액체를 통해 가교됨으로써 보완된 것으로 해석할 수 있다.

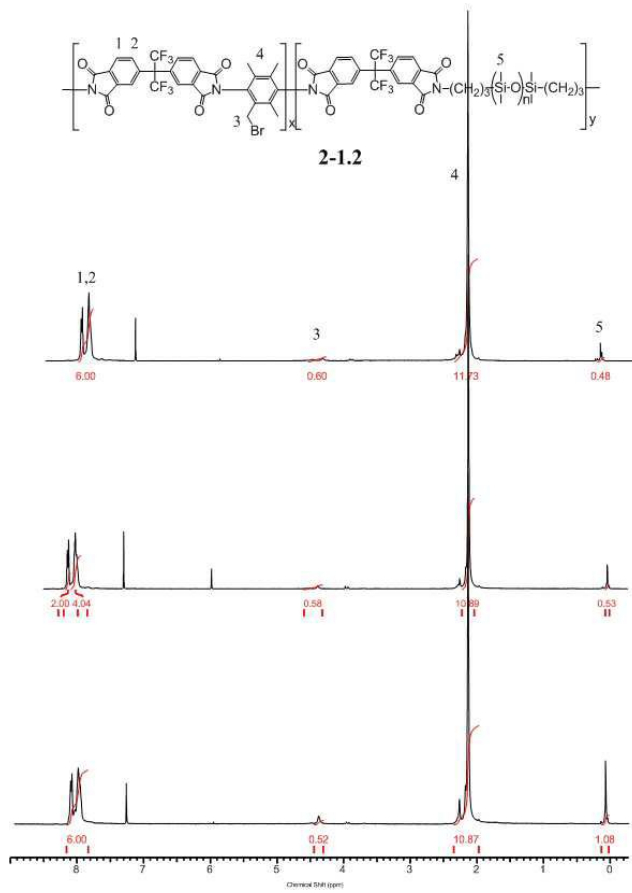
[0154] 세 가지 PDMS 조성의 막은 모두 우수한 열적, 기계적 안정성을 보였으며, 이를 통해 기체분리막 소재로서의 높은 가능성을 확인하였다.

도면

도면1



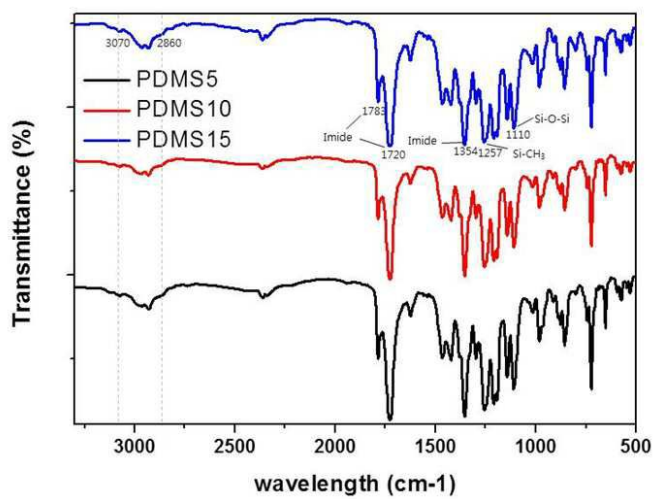
도면2



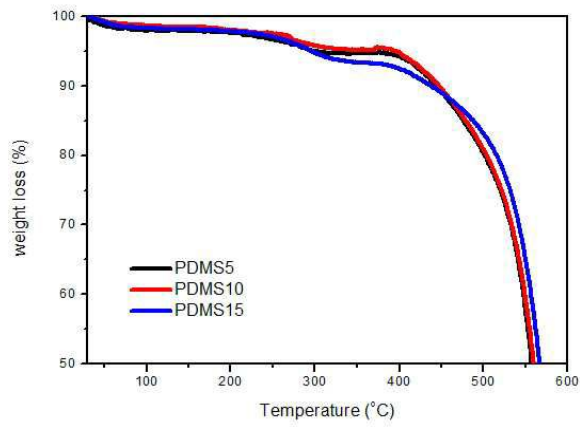
도면3



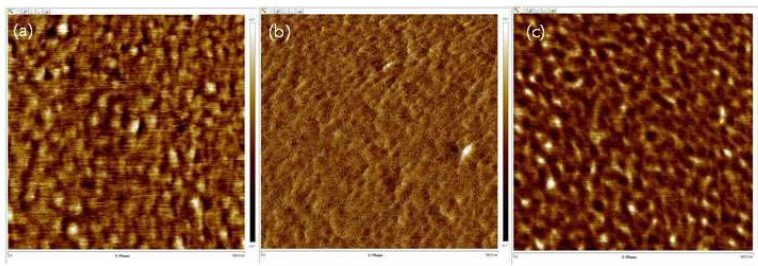
도면4



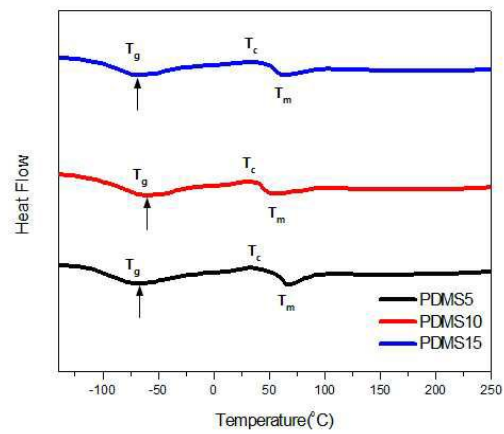
도면5



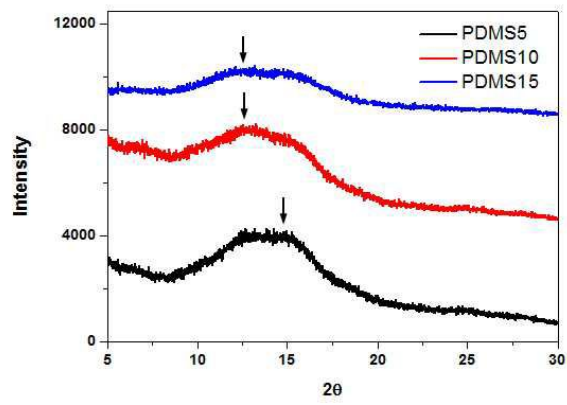
도면6



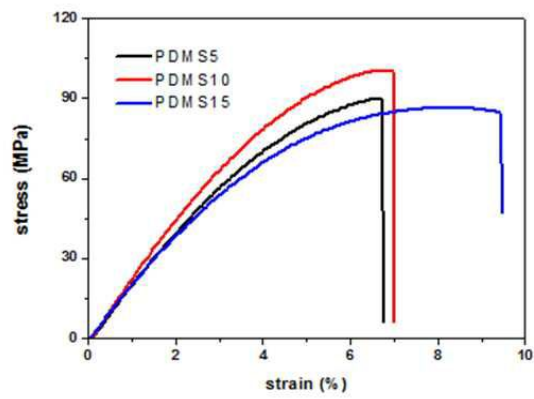
도면7



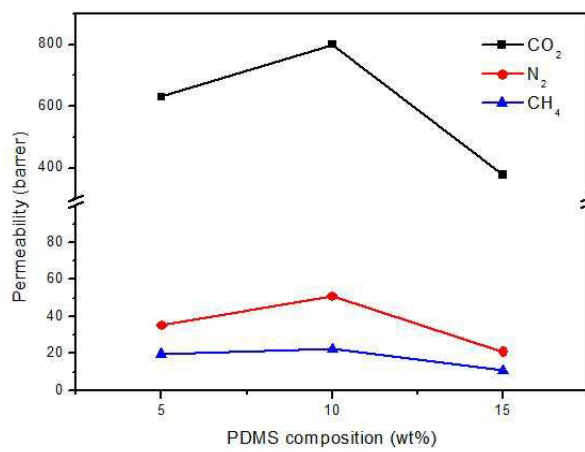
도면8



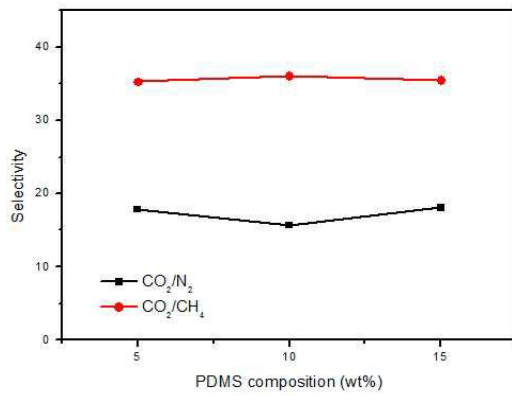
도면9



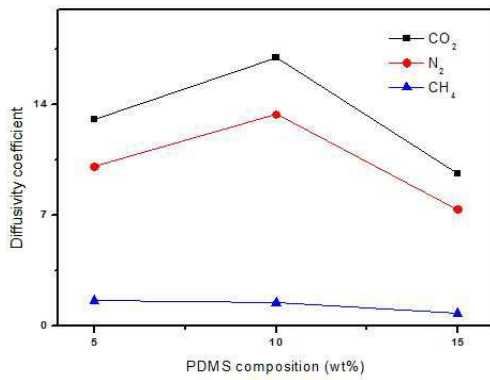
도면10



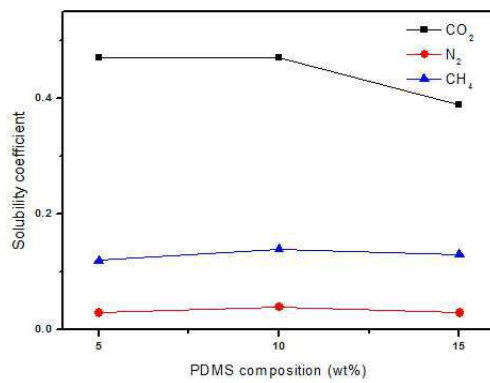
도면11



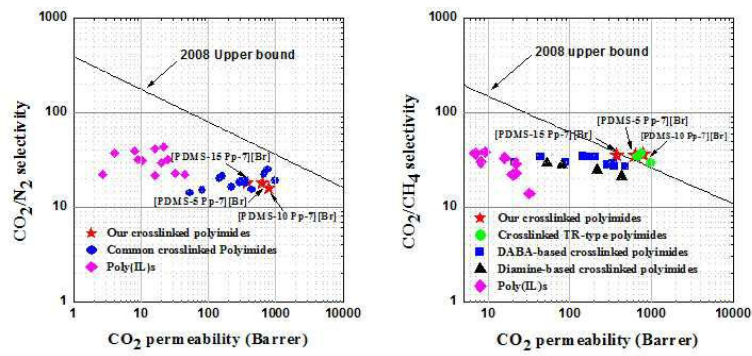
도면12



도면13



도면14



도면15

