

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0147831

(43) 공개일자 2022년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 69/06 (2006.01) B01D 71/64 (2006.01)

B01D 71/70 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 67/0006 (2013.01)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0054830

(22) 출원일자 2021년04월28일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

이중석

서울특별시 서초구 잠원로 150, 6동 807호(잠원한신아파트)

유현정

경기도 성남시 분당구 분당로 212 셋별마을동성아파트

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

위정호

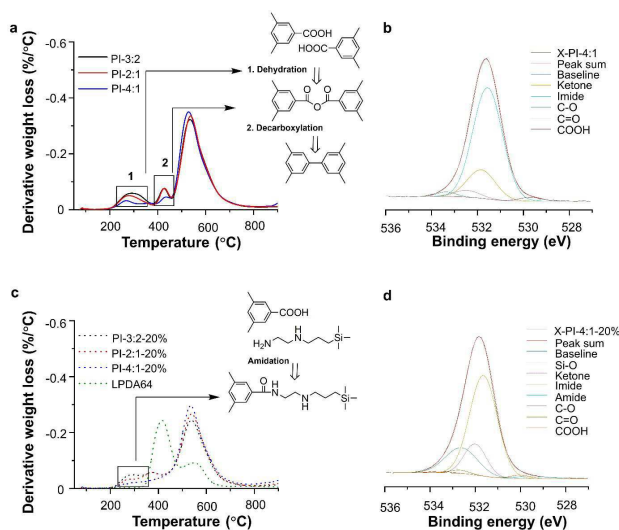
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 하이브리드 가교 고분자 분리막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 하이브리드 가교 고분자 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하고, 가교 구조를 갖는 하이브리드 가교 고분자 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막은 자유부피가 증가하여 우수한 이산화탄소 투과도를 나타내며, 향상된 내가소화, 내화학적 및 내구성을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0083 (2013.01)
B01D 69/06 (2022.08)
B01D 71/64 (2022.08)
B01D 71/70 (2022.08)
B01D 2257/504 (2013.01)
B01D 2325/24 (2013.01)
B01D 2325/30 (2013.01)

안희성

충청북도 청주시 서원구 1순환로1137번길 19, 401호(분평주공6차아파트)

(72) 발명자

신주호

서울특별시 서초구 남부순환로342길 62-33

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711131077
과제번호	2018M1A2A6075919
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	고효율 N ₂ /CH ₄ 분리를 위한 차세대 분리막 분자체 기능 구현
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2020.12.15 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~90 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조되며, 제1 작용기와 제2 작용기가 반응하여 형성된 가교 구조를 갖는 하이브리드 가교 고분자 분리막.

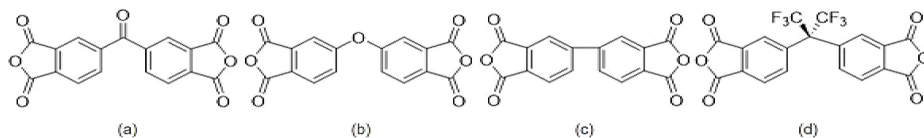
청구항 2

제1항에 있어서, 유리질 고분자가 방향족 카르복실산 이무수물(aromatic carboxylic dianhydride)과 방향족 디아민(aromatic diamine)을 축합 중합하여 얻어지는 폴리이미드(polyimide)인, 하이브리드 가교 고분자 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서, 방향족 카르복실산 이무수물이 아래 화학식 1(a)의 구조를 갖는 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride; BTDA), 아래 화학식 1(b)의 구조를 갖는 4,4'-옥시프탈릭 이무수물(4,4'-oxydiphthalic dianhydride; ODPA), 아래 화학식 1(c)의 구조를 갖는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride; BPDA), 아래 화학식 1(d)의 구조를 갖는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride; 6FDA)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 하이브리드 가교 고분자 분리막:

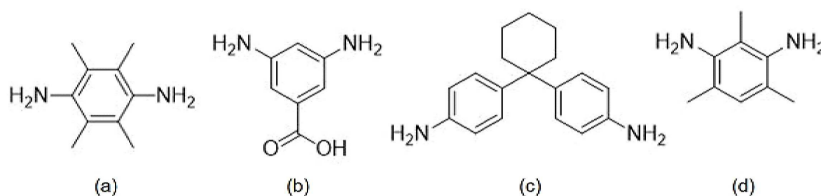
[화학식 1]



청구항 4

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

[화학식 2]



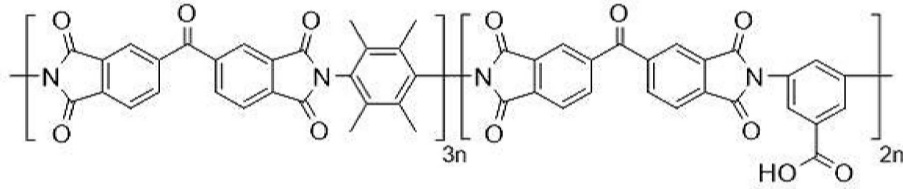
청구항 5

제2항에 있어서, 방향족 카르복실산 이무수물이 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(BTDA)이고, 방향족 디아민이 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(Durene)과 3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물인, 하이브리드 가교 고분자 분리막.

청구항 6

제5항에 있어서, 유리질 고분자가 아래 화학식 3의 구조를 갖는 폴리이미드(BTDA-Durene:DABA(3:2))인, 하이브리드 가교 고분자 분리막:

[화학식 3]



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

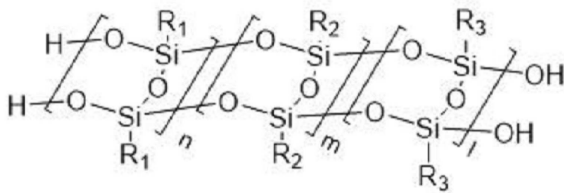
청구항 7

제1항에 있어서, 제1 작용기가 아민기 및 카르복실기로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 하이브리드 가교 고분자 분리막.

청구항 8

제1항에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 아래 화학식 4의 구조를 갖는, 하이브리드 가교 고분자 분리막:

[화학식 4]



위 화학식 4에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 방향족 페닐, 헤테로(hetero) 방향족 페닐, 지방족 알킬, 고리형 지방족 알킬, 비닐, 아릴, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 및 에폭시로 구성되는 군으로부터 선택되는 유기 관능기이고, n , m 및 l 은 각각 0 내지 100에서 선택되는 정수이다.

청구항 9

제8항에 있어서, 폴리실세스퀴옥산의 수평균 분자량이 10^2 내지 10^8 g/몰인, 하이브리드 가교 고분자 분리막.

청구항 10

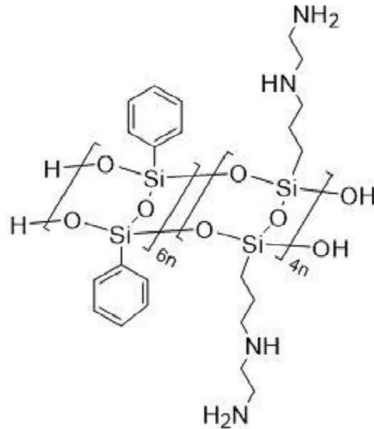
제8항에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 사다리형 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(poly(phenyl-co-3-(2-aminoethylamino)propyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-methacryloxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-glycidoxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는, 하이브리드 가교 고분자 분리막.

청구항 11

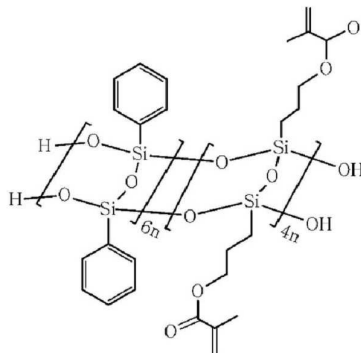
제10항에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 아래 화학식 4a로 표시되는 구조를 갖는 사다리형 폴리(페닐-코

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

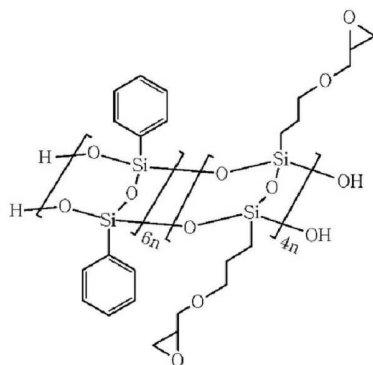
[화학식 4a]



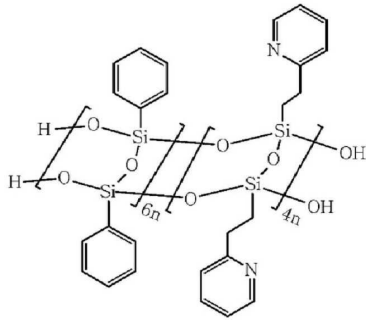
[화학식 4b]



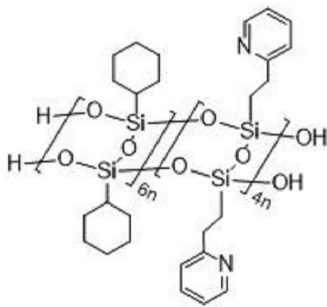
[화학식 4c]



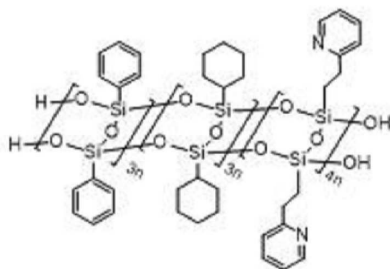
[화학식 4d]



[화학식 4e]



[화학식 4f]



청구항 12

제1항에 있어서, 제2 작용기가 아민기 및 에폭시기로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 하이브리드 가교 고분자 분리막.

청구항 13

제1항에 있어서, 제1 작용기가 카르복실기이고 제2 작용기가 아민기이거나, 제1 작용기가 아민기이고 제2 작용기가 에폭시기인, 하이브리드 가교 고분자 분리막.

청구항 14

제1항에 있어서, 제1 작용기 및 제2 작용기 각각의 70~100%가 가교 반응에 참여하는, 하이브리드 가교 고분자 분리막.

청구항 15

제1항에 있어서, 5~100 μm 의 두께를 갖는 평판형인 하이브리드 가교 고분자 분리막.

청구항 16

(1) 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~90 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 필름으로 성형한 후, 유기 용매를 제거하는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 분리막을 열처리하여 가교 구조를 형성하는 단계를 포함하는 하이브리드 가교 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 단계 (1)의 유기 용매가 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride; MC), 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는, 하이브리드 가교 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 총 중량에 대한 유기 용매의 중량의 비가 0.1:99.9~40:60인, 하이브리드 가교 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 단계 (3)의 열처리가 300~400℃의 온도에서 수행되는 하이브리드 가교 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 단계 (3)의 열처리가 320~380℃의 온도에서 수행되는 하이브리드 가교 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 21

적어도 이산화탄소를 포함하는 혼합 기체를 제1항에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막에 통과시켜 이산화탄소의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기체의 분리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이브리드 가교 고분자 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하고, 가교 구조를 갖는 고분자 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 중국, 인도 등의 개발 도상국의 경제 발전과 함께 에너지에 대한 수요가 급격히 증가되고 있다. 특히, 천연가스는 이러한 에너지 공급원으로서 주요한 역할을 하고 있다. 그런데, 천연가스는 일반적으로 질소를 어느 정도 함유하고 있어서, 이를 일정한 함량(예컨대, 3%) 이하로 낮춰 천연가스의 질을 향상시킬 필요가 있다. 또한, 천연가스의 수송을 위해 이산화탄소, 질소 및 C2~C4 탄화수소 등과 같은 불순물의 농도를 일정한 수준 이하로 제거해야 한다. 미국 파이프라인 규격(U.S. Pipeline Specifications)에 따르면, 이산화탄소와 질소의 농도는 각각 2%와 4% 이하로 낮추도록 규정하고 있다.

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

[0004] 한편, 기체 분자의 크기 차이가 매우 미미한 질소와 메탄을 분리하기 위하여, 분리막을 이용한 공정이 주목을 받고 있다. 분리막 공정의 경우, 에너지 소모가 상대적으로 적고, 비용 측면에서 유리하다는 장점이 있다. 하지만, CO₂와 같이 응축성이 높은 기체가 고압의 상태로 공급 가스(feed gas)에 존재할 경우, 분리막이 가스화되어

기체의 선택도가 저하된다. 고분자 분리막의 가소화를 억제하기 위해 가교 분리막이 개발되었으나, 아민 가교제를 이용한 폴리이미드 가교는 자유부피가 감소하여 CO₂ 투과도가 감소하는 문제점이 있고, 브롬화/디브롬화를 이용한 가교 분리막은 폴리이미드의 브롬화, 디브롬화를 거쳐야 해서 공정 효율성이 떨어지는 단점이 있다(J. Membr. Sci. 2008, 312, 174-185 및 J. Membr. Sci. 2018, 545, 358-366 참조).

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) J. Membr. Sci. 2008, 312, 174-185
(비특허문헌 0002) J. Membr. Sci. 2018, 545, 358-366

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 이산화탄소(CO₂) 투과도가 우수하고 내가소화, 내화학적, 및 내구성을 향상된 하이브리드 가교 고분자 분리막을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 위 하이브리드 가교 고분자 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 위 하이브리드 가교 고분자 분리막을 이용하여 혼합 기체를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 위 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 구현예에 따라서, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~90 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조되며, 제1 작용기와 제2 작용기가 반응하여 형성된 가교 구조를 갖는 하이브리드 가교 고분자 분리막이 제공된다.
- [0010] 본 발명의 다른 구현예에 따라서, (1) 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~90 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 필름으로 성형한 후, 유기 용매를 제거하는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 분리막을 열처리하여 가교 구조를 형성하는 단계를 포함하는 하이브리드 가교 고분자 분리막의 제조방법이 제공된다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라서, 적어도 이산화탄소를 포함하는 혼합 기체를 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막에 통과시켜 이산화탄소의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기체의 분리 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막은 자유부피가 증가하여 우수한 이산화탄소 투과도를 나타낼 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막은 가교에 의해 향상된 내가소화, 내화학적 및 내구성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 폴리이미드 가교 분리막의 열중량 분석(a)과 O1s XPS 스펙트라(b), 하이브리드 가교 고분자 분리막의 열중량 분석(c)과 O1s XPS 스펙트라(d)를 나타낸다.
- 도 2는 X-PI-3:2(a), X-PI-3:2-20%(b), X-PI-2:1(c), X-PI-2:1-20%(d), X-PI-4:1(e), X-PI-4:1-20%(f)의 XPS 스펙트라이다.

도 3은 폴리이미드 전구체 분리막과 폴리이미드 가교 분리막의 기체 투과도(a), 하이브리드 고분자 전구체 분리막과 하이브리드 가교 고분자 분리막의 기체 투과도(b), 가교 후 폴리이미드 가교 분리막의 투과도 상승률(c) 및 하이브리드 가교 고분자 분리막의 투과도 상승률(d)을 나타낸다.

도 4는 PI-4:1-20% 분리막의 CO₂/CH₄ 혼합가스 분리 성능(a)과 고압 조건에서 CO₂ 투과도(b)를 나타낸다.

도 5는 상한(upper bound) 대비 가교 분리막의 CO₂/N₂, CO₂/CH₄ 분리 성능(1 bar, 35℃을 나타낸다. (a)와 (b)는 PI-2:1 가교 분리막의 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 분리 성능을 나타내고, (c)와 (d)는 PI-4:1, 6FDA-3:2 기반 가교 분리막의 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 분리 성능을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

하이브리드 가교 고분자 분리막

[0017] 본 발명의 일 구현예에 따라서, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~90 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조되며, 제1 작용기와 제2 작용기가 반응하여 형성된 가교 구조를 갖는 하이브리드 가교 고분자 분리막이 제공된다.

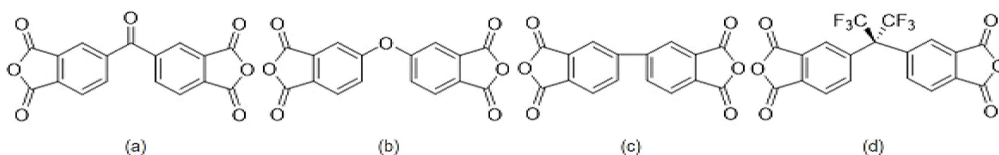
[0018] 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막은 제1 작용기를 포함하는 유리질 고분자 70~90 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 포함하는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조된다.

[0019] 본 발명의 구체예에서, 제1 작용기를 포함하는 유리질 고분자는 폴리이미드(polyimide)일 수 있다.

[0020] 구체적으로, 폴리이미드는 방향족 카르복실산 이무수물(aromatic carboxylic dianhydride)과 방향족 디아민(aromatic diamine)을 공지의 방법으로 축합 중합하여 얻을 수 있다. 따라서, 폴리이미드는 방향족 카르복실산 이무수물과 방향족 디아민을 축합 중합하여 얻어지는 폴리이미드일 수 있다.

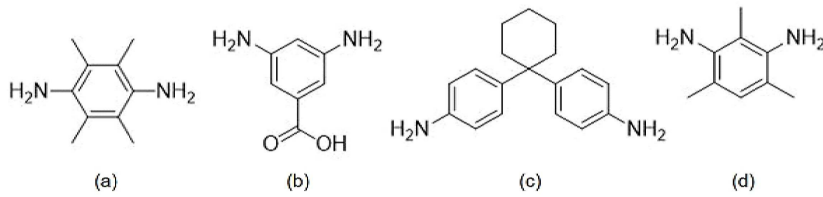
[0021] 본 발명의 구체예에서, 폴리이미드의 합성에 사용될 수 있는 방향족 카르복실산 이무수물은 아래 화학식 1(a)의 구조를 갖는 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride; BTDA), 아래 화학식 1(b)의 구조를 갖는 4'4'-옥시프탈릭 이무수물(4'4'-oxydiphthalic dianhydride; ODPA), 아래 화학식 1(c)의 구조를 갖는 3,3'4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(3,3'4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride; BPDA), 아래 화학식 1(d)의 구조를 갖는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride; 6FDA)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 방향족 카르복실산 이무수물이 이들로 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 방향족 카르복실산 이무수물이 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(BTDA)일 수 있다.

[0022] [화학식 1]



[0023] 본 발명의 구체예에서, 폴리이미드의 합성에 사용될 수 있는 방향족 디아민은 아래 화학식 2(a)의 구조를 갖는 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine, Durene), 아래 화학식 2(b)의 구조를 갖는 3,5-디아미노벤조산(3,5-diaminobenzoic acid; DABA), 아래 화학식 2(c)의 구조를 갖는 1,1-비스(4-아미노페닐)사이클로헥산(1,1-bis(4-aminophenyl)cyclohexane; BACH) 및 아래 화학식 2(d)의 구조를 갖는 2,4,6-트리메틸-1,3-디아미노벤젠(2,4,6-trimethyl-1,3-diaminobenzene; DAM)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 방향족 디아민이 이들로 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 방향족 디아민이 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(Durene)과 3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물일 수 있다.

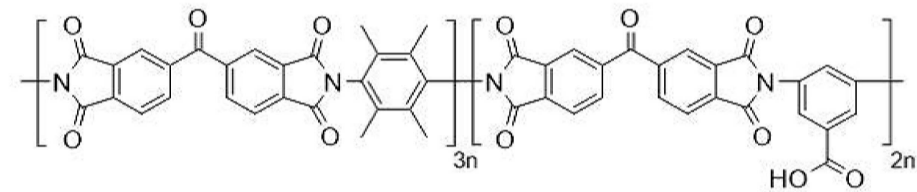
[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027] 바람직한 일 실시예에서, 본 발명의 구체예에 따른 폴리이미드는 아래 화학식 3의 구조를 갖는 폴리이미드 (BTDA-Durene:DABA(3:2))일 수 있다.

[0028] [화학식 3]



[0029]

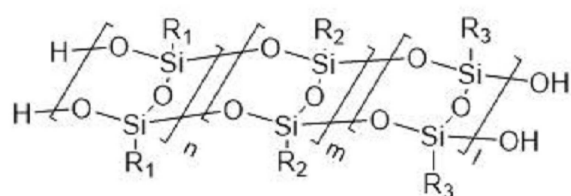
[0030] 위 화학식 3에서, n 은 10^2 내지 10^4 에서 선택되는 정수이다.

[0031] 본 발명의 구체예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막에서, 유리질 고분자는 제1 작용기를 갖는다. 여기서, 제1 작용기는 후술하는 제2 작용기와 반응할 수 있는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다.

[0032] 본 발명의 구체예에서, 제1 작용기는 아민기 및 카르복실기로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 바람직하게는, 제1 작용기가 카르복실기일 수 있다.

[0033] 본 발명의 구체예에서, 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 아래 화학식 4의 구조를 가질 수 있다.

[0034] [화학식 4]



[0035]

[0036] 위 화학식 4에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 방향족 페닐, 헤테로(hetero) 방향족 페닐, 지방족 알킬, 고리형 지방족 알킬, 비닐, 아릴, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 및 에폭시로 구성되는 군으로부터 선택되는 유기 작용기이되, 이 중에서 적어도 하나는 제2 작용기를 가지며, n , m 및 l 은 각각 0 내지 100에서 선택되는 정수이다.

[0037] 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 유기 관능기의 공중합체 비율로서, R_1 대 R_3 의 몰 비율(즉, $n:1$)이 0.1:99.9~99.9:0.1이고, m 이 0일 수 있다. 또한, R_2 대 R_3 의 몰 비율(즉, $m:1$)이 0.1:99.9~99.9:0.1이고, n 이 0일 수 있다.

[0038] 구체적으로, 몰 기준의 $R_1:R_3$ 은 10:90~90:10, 20:80~80:20, 30:70~70:30, 50:50~70:30, 55:45~65:35 범위일 수 있고, 더 구체적으로는 몰 기준의 $R_1:R_3$ 이 약 6:4일 수 있다. 이때 m 은 0일 수 있다. 또한, 몰 기준의 $R_2:R_3$ 은 10:90~90:10, 20:80~80:20, 30:70~70:30, 50:50~70:30, 55:45~65:35 범위일 수 있고, 더 구체적으로는 몰 기준의 $R_2:R_3$ 이 약 6:4일 수 있다. 이때 n 은 0일 수 있다.

[0039] 또한, $R_1:R_2:R_3$ 의 몰 비율(즉, $n:m:1$)이 바람직하게는 약 3:3:4, 3:4:3, 또는 4:3:3일 수 있으나, 이 비율로 제

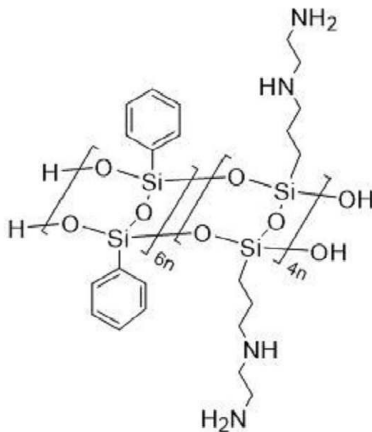
한되는 것은 아니다.

[0040] 폴리실세스퀴옥산의 수평균 분자량은 10^2 내지 10^8 g/몰, 더 구체적으로 10^3 내지 10^7 g/몰 또는 10^4 내지 10^6 g/몰일 수 있다.

[0041] 본 발명의 구체예에서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 사다리형 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(poly(phenyl-co-3-(2-aminoethylamino)propyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-methacryloxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-glycidoxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 단, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 이들로 제한되는 것은 아니다.

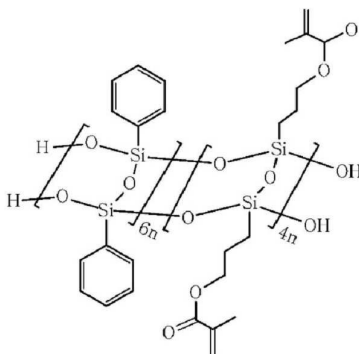
[0042] 바람직하게는, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 화학식 4의 R_1 과 R_3 가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(LPDA64; 아래 화학식 4a 참조), 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(LPMA64; 아래 화학식 4b 참조), 화학식 4의 R_1 과 R_3 가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(LPG64; 아래 화학식 4c 참조), 화학식 4의 R_1 과 R_3 가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LPPyr64; 아래 화학식 4d 참조), 화학식 4의 R_2 와 R_3 가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LCPyr64; 아래 화학식 4e 참조) 및 화학식 4의 R_1 , R_2 및 R_3 가 3:3:4 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LCPPyr334; 아래 화학식 4f 참조)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0043] [화학식 4a]



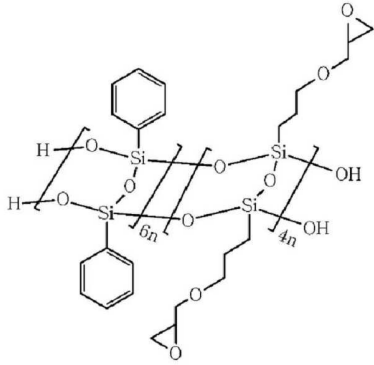
[0044]

[0045] [화학식 4b]



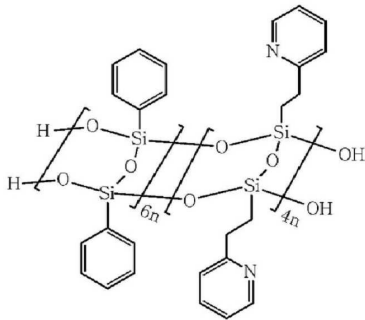
[0046]

[0047] [화학식 4c]



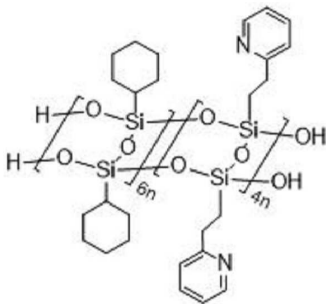
[0048]

[0049] [화학식 4d]



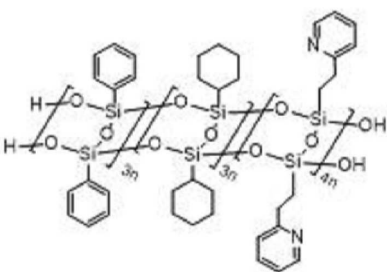
[0050]

[0051] [화학식 4e]



[0052]

[0053] [화학식 4f]



[0054]

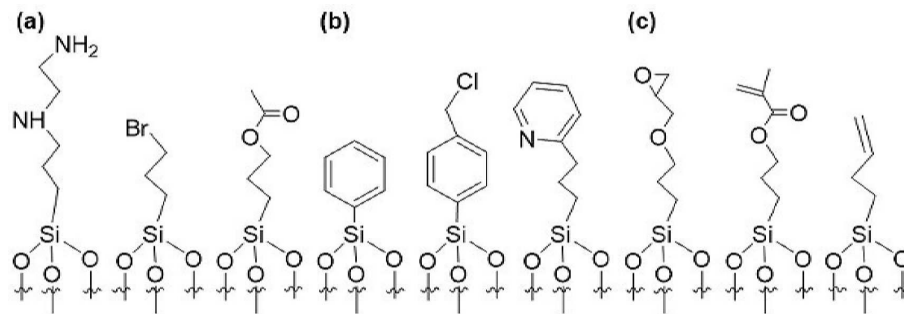
[0055] 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 실란(silane) 단량체를 공지의 방법으로 가수분해-축합(hydrolysis-condensation) 반응시켜 얻을 수 있다. 구체적으로, 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 (a) 지방족 단량체, (b) 방향족 단량체 및 (c) 가교결합 가능한 단량체로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 공지의 방법으로 가수분해-축합 반응시켜 얻을 수 있다.

[0056] 본 발명의 구체예에서, 실란 단량체가 [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란([3-(2-

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

[0057] 바람직하게는, 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 합성에 사용될 수 있는 지방족 실란 단량체는 아래 화학식 5(a)로 표시되는 [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (3-브로모프로필)트리메톡시실란 및 (아세톡시)메틸트리메톡시실란 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 방향족 실란 단량체는 아래 화학식 5(b)로 표시되는 (페닐)트리메톡시실란, ((클로로메틸)페닐에틸)트리메톡시실란 및 2-(2-피리딜에틸)트리메톡시실란 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 가교결합 가능한 실란 단량체는 아래 화학식 5(c)로 표시되는 (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란, (메타크릴옥시프로필)트리메톡시실란 및 (부테닐)트리메톡시실란 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0058] [화학식 5]



[0059]

[0060] 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막에서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는다. 여기서, 제2 작용기는 전술한 제1 작용기와 반응할 수 있는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다.

[0061] 본 발명의 구체예에서, 제2 작용기는 아민기 및 에폭시기로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 바람직하게는, 제2 작용기가 아민기일 수 있다.

[0062] 본 발명의 구체예에서, 제1 작용기가 카르복실기이고 제2 작용기가 아민기일 수 있고, 또는 제1 작용기가 아민기이고 제2 작용기가 에폭시기일 수 있다.

[0063] 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막을 제조하기 위한 고분자 조성물은 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~90 중량%와 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~30 중량%를 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막을 제조하기 위한 고분자 조성물은 75~85 중량%와 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 15~25 중량%를 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막을 제조하기 위한 고분자 조성물은 78~85 중량%와 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 15~22 중량%를 포함할 수 있다. 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막을 제조하기 위한 고분자 조성물 중의 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자와 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 함량 비율이 위 범위를 만족할 경우, 이로부터 제조되는 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막의 이산화탄소 투과도가 우수하다.

[0064] 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막은 제1 작용기 및 제2 작용기의 각각 70~100%가 가교 반응에 참여할 수 있다.

[0065] 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막은 제1 작용기와 제2 작용기가 반응하여 형성된 가교 구조를 갖는다.

[0066] 본 발명의 구체예에서, 제1 작용기는 카르복실기일 수 있고, 제2 작용기는 아민기일 수 있어서, 본 발명의 구현

예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막은 카르복실기와 아민기가 아미드화(amidation) 반응하여 가교 구조를 형성할 수 있다.

[0067] 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막이 가교 구조를 가짐으로써, 내가소화, 내화학적 및 내구성이 향상될 수 있다.

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

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

[0070] 본 발명의 구체예에서, 하이브리드 가교 고분자 분리막은 평판형일 수 있다. 이때, 하이브리드 가교 고분자 분리막은 5~100 μm 의 두께, 바람직하게는 10~90 μm , 20~80 μm 또는 30~80 μm 의 두께를 가질 수 있다.

[0071] 따라서, 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막은 혼합 기체로부터 이산화탄소를 분리하는 데에 효과적으로 사용될 수 있다.

[0072] 하이브리드 가교 고분자 분리막의 제조방법

[0073] 본 발명의 다른 구현예에 따라서, (1) 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~90 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 필름으로 성형한 후, 유기 용매를 제거하는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 분리막을 열처리하여 가교 구조를 형성하는 단계를 포함하는 하이브리드 가교 고분자 분리막의 제조방법이 제공된다.

[0074] 단계 (1)

[0075] 단계 (1)에서, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~90 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는다.

[0076] 이때, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자와 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 그 함량은 위 하이브리드 가교 고분자 분리막의 항목에서 설명한 것과 실질적으로 동일하다.

[0077] 유기 용매는 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 용해시키고, 그 후에 제거될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 유기 용매가 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride; MC), 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0078] 유기 용매에 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 용해시키는 순서는 특별히 제한되지 않는다. 따라서, 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 혼합한 후 유기 용매에 용해시켜도 좋고, 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 중 어느 하나를 먼저 유기 용매에 용해시킨 후 나머지 하나를 유기 용매에 용해시켜도 좋다.

[0079] 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 총 중량에 대한 유기 용매의 중량의 비는 0.1:99.9~40:60일 수 있다. 구체적으로, 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 고형분 중량은 유리질 고분자, 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 유기 용매의 총 중량에 대하여, 0.1% 이상, 1% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상, 25% 이상, 30% 이상, 35% 이상 또는 40%일 수 있으며, 40% 이하, 35% 이하, 30% 이하, 25% 이하, 20% 이하, 15% 이하, 10% 이하, 5% 이하, 1% 이하 또는 0.1%일 수 있다. 더 구체적으로, 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 고형분 중량은 유리질 고분자, 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 유기 용매의 총 중량에 대하여, 0.1 내지 40%, 1 내지 30%, 5 내지 20% 또는 7 내지 13%일 수 있다. 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 총 중량이 유리질 고분자, 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 유기 용매의 총 중량의 40%를 초과하면 하이브리드 고

분자 전구체 분리막의 성형이 어려우며, 0.1% 미만이면 기체 분리 성능이 낮아질 수 있다.

단계 (2)

단계 (2)에서, 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 필름으로 성형한 후, 유기 용매를 제거하여 하이브리드 고분자 전구체 분리막을 제조한다.

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

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

단계 (3)

단계 (3)에서, 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 분리막을 열처리하여 가교 구조를 형성한다.

단계 (3)의 열처리는 고분자 전구체 분리막 중의 제1 작용기와 제2 작용기가 반응하여 가교 구조를 형성할 수 있는 한, 그 조건이 특별히 제한되지 않는다.

본 발명의 구체예에서, 열처리는 300~400℃의 온도에서 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 열처리 온도는 300℃ 초과 400℃ 미만일 수 있다. 보다 구체적으로, 열처리 온도는 320~380℃일 수 있으며, 등온 조건에서 수행될 수 있다. 열처리 온도가 400℃를 초과하면 고분자가 탄화되고, 500℃ 이상으로 증가하면 급격한 질량 변화가 나타날 수 있다. 한편, 열처리 온도가 300℃ 미만이면 가교가 충분히 일어나지 않을 수 있다.

본 발명의 구체예에서, 열처리는 0.5~4시간 동안 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 열처리 시간은 0.5~3시간, 보다 구체적으로는 1~2시간 일 수 있으며, 위 범위 미만일 경우 가교가 충분히 일어나지 않을 수 있다.

본 발명의 구체예에서, 열처리는 불활성 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 열처리는 아르곤 가스 분위기에서 수행될 수 있다.

기체의 분리 방법

본 발명의 또 다른 구현예에 따라서, 적어도 이산화탄소를 포함하는 혼합 기체를 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막에 통과시켜 이산화탄소의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기체의 분리 방법이 제공된다.

본 발명의 구체예에서, 위 방법은 둘 이상의 혼합기체로부터 하나 이상의 기체를 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 위 방법은 이산화탄소/질소, 이산화탄소/사염화탄소, 이산화탄소/메탄 등으로부터 선택되는 조합을 포함하는 혼합 기체로부터 이산화탄소를 분리하는 단계를 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

실시예

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

제조예 1: 폴리아미드의 제조

제조예 1-1

6.54 g의 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(BTDA)과 3.24 g의 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민(Durene)/3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물(몰비 3:2)에 88 ml의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 첨가하여 10 중량%의 단량체 용액을 제조하였다. 이를 약 5℃에서 24시간 동안 교반하여, 고분자량의 폴리아미드 용액을 얻었다. 1.95 g의 β 피콜린과 19.5 g의 아세트산 무수물을 폴리아미드 용액에 가하고, 상온에서 24시간 동안 교반하여 이미드화시켰다. 침전된 폴리아미드(BTDA-Durene:DABA(3:2))를 메탄올로 세척하고 180℃ 진공하에서 24시간 동안 건조시켜 BTDA-Durene:DABA(3:2)(이하, “PI-3:2” 라고 약칭함) 8.90 g(수율 91%)을 얻었다.

제조예 1-2

- [0099] BTDA 11.8 g, Durene/DABA 혼합물(몰비 2:1) 5.85 g, NMP 158 ml, β 피콜린 3.51 g 및 아세트산 무수물 45.1 g 을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1-1과 동일한 방법으로 BTDA-Durene:DABA(2:1)(“PI-2:1”) 15.53 g(수율 88%)을 얻었다.
- [0100] 제조예 1-3
- [0101] BTDA 1.23 g, Durene/DABA 혼합물(몰비 4:1) 0.62 g, NMP 16.6 ml, β 피콜린 0.37 g 및 아세트산 무수물 3.65 g을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1-1과 동일한 방법으로 BTDA-Durene:DABA(4:1)(“PI-4:1”) 1.65 g(수율 89%)을 얻었다.
- [0102] 제조예 1-4
- [0103] 20 g의 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(6FDA)과 4.06 g의 2,4,6-트리메틸-1,3-디아미노벤젠(DAM)/3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물(몰비 3:2)에 104 ml의 NMP를 첨가하여 20 중량%의 단량체 용액을 제조하였다. 이를 약 5℃에서 24시간 동안 교반하여, 고분자량의 폴리아믹산 용액을 얻었다. 4.3 g의 β 피콜린과 43.2 g의 아세트산 무수물을 폴리아믹산 용액에 가하고, 상온에서 24시간 동안 교반하여 이미드화시켰다. 침전된 폴리이미드(6FDA-DAM:DABA(3:2))를 메탄올로 세척하고 180℃ 진공 하에서 24시간 동안 건조시켜 6FDA-DAM:DABA(3:2) 24.1 g(수율 100%)을 얻었다.
- [0104] **제조예 2: 폴리실세스퀴옥산의 제조**
- [0105] 100 ml 크기의 둥근 바닥 플라스크에 0.04 g의 탄산 칼륨, 4.8 g의 탈이온수 및 8 g의 테트라하이드로퓨란(THF)을 충전하여 투명한 용액을 얻었다. 여기에 9.52 g의 페닐트리메톡시실란과 10.68 g의 [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란을 질소하에서 적가하였다. 반응 혼합물을 5일 동안 격렬하게 교반하였다. 휘발성 물질을 증발시킨 후, 흰색의 수지상 부분을 100 ml의 디클로로메탄에 용해시키고, 물로 수차례 추출하였다. 유기물을 수집한 후 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 필터링하고, 디클로로메탄을 증발시켜, 16.2 g의 흰색 분말인 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(LPDA64)을 얻었다(수율 80%).
- [0106] **제조예 3: 고분자 전구체 분리막의 제조**
- [0107] 제조예 3-1 내지 3-3
- [0108] 제조예 1에서 얻은 각각의 폴리이미드를 이용하여 고분자 전구체 분리막을 제조하였다. 구체적으로, 각각의 폴리이미드 0.45 g을 2.55 g의 NMP에 완전히 용해시켰다. 닥터 블레이드를 이용해 이를 유리판 위에서 용해 주조 기법으로 필름을 제조하였다. 이때, 용매를 증발시키기 위해, 60℃로 설정된 진공 오븐에서 용해 주조를 실시하고, 성형된 필름을 약 12시간 동안 진공 오븐 내에 두었다. 이후, 유리화된 필름의 잔여 용매를 제거하기 위해, 180℃에서 12시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 얻어진 고분자 전구체 분리막 필름의 두께는 균일하게 30 ± 3 μm이었다.
- [0109] 제조예 3-4 내지 3-6
- [0110] 제조예 1에서 얻은 각각의 폴리이미드와 제조예 2에서 얻은 폴리실세스퀴옥산을 80:20의 중량비로 혼합하여 고분자 조성물(이하, “PI-3:2-20%”, “PI-2:1-20%” 및 “PI-4:1-20%” 라고 각각 약칭함)을 얻고, 위 제조예 3-1과 동일한 방법으로 하이브리드 고분자 전구체 분리막을 제조하였다.
- [0111] 제조예 3-7
- [0112] 비교를 위해, 제조예 1-2의 PI-2:1 폴리이미드와 케이지형 옥타(아미노페닐)실세스퀴옥산(octa(aminophenyl)silsesquioxane; OAPS)을 80:20의 중량비로 혼합하여 고분자 조성물(이하, “PI-2:1-OAPS20%” 라고 약칭함)을 얻고, 위 제조예 3-1과 동일한 방법으로 하이브리드 고분자 전구체 분리막 필름을 제조하였다.
- [0113] **제조예 4: 열처리에 의한 가교 고분자 분리막의 제조**
- [0114] 제조예 3에서 얻은 고분자 전구체 분리막을 열처리 장치의 수정관(quartz tube; MTI, USA) 내의 수정판(quartz plate; United Silica Products, USA) 위에 놓고, 수정관의 양 끝을 실리콘 오-링을 갖춘 금속 플랜지로 밀봉하였다. 열처리 장치는 수정관 내 온도를 정확하고 균일하게 제어하기 위하여, 3-구역으로 구성된 분해로(Thermcraft, USA)를 사용하였다. 수정관에 아르곤을 400 cm³/분의 양으로 지속적으로 주입하면서 열처리하였다. 이때, 온도 및 승온 속도는 아래 표 1에 기재된 바와 같다. 이하, 가교된 고분자 분리막의 경우 위 약칭에 “X

”자를 추가하여 표기하였다.

표 1

초기 온도(℃)	최종 온도(℃)	승온 속도(℃)
50	320	10
320	370	1
370	370	1시간 동안 유지

실험예 1: 고분자 전구체 분리막의 온도에 따른 질량 변화

제조예 3-3의 고분자 전구체 분리막 및 제조예 3-6의 하이브리드 고분자 전구체 분리막을 200~370℃ 범위에서 열처리 시 질량 감소가 일어나는 것을 관찰하였다. 370℃에서 1시간 열처리한 고분자 분리막의 XPS O1s 스펙트라를 분석한 결과, 카르복실기의 탈수반응에 의해 형성된 무수물의 C=O 결합과 C-O 결합이 관찰되었다. 한편, 하이브리드 분리막의 경우 아미드(amide) 결합에 해당되는 피크가 관찰되었다(도 1 참조). 이는 LPDA64의 아민기와 BTDA-Durene:DABA(4:1)의 카르복실기 사이에서 아미드화(amidation) 반응이 일어나 가교 구조가 형성된 것으로 이해된다.

또한, XPS N1s 스펙트럼과 O1s 스펙트럼을 이용하여 폴리이미드 가교 분리막과 하이브리드 가교 분리막에서 전체 카르복실기의 수에 대하여 아미드(amide) 또는 무수물(anhydride) 결합을 형성한 카르복실기의 비율을 계산하였다(도 2, 표 2). 단량체 중 Durene의 비율이 증가할수록 가교 후 무수물 또는 아미드로 전환되는 카르복실기의 비율이 감소한 것을 확인하였다.

표 2

	무수물로 전환된 카르복실기/총 카르복실기(%)	아미드로 전환된 카르복실기/총 카르복실기(%)	무수물 또는 아미드로 전환된 카르복실기/총 카르복실기(%)
X-PI-3:2	83.1	0	83.1
X-PI-3:2-20%	68.9	31.1	95.6
X-PI-2:1	81.6	0	81.6
X-PI-2:1-20%	63.6	31.6	95.1
X-PI-4:1	76.2	0	76.2
X-PI-4:1-20%	40.6	40.2	80.8

실험예 2: 고분자 전구체 분리막 및 가교 고분자 분리막의 기체 분리 성능

1 기압, 35℃ 조건에서, 제조예 3에서 얻은 고분자 전구체 분리막 및 제조예 4에서 얻은 가교 고분자 분리막의 기체 분리 성능을 측정하였다. 그 결과를 아래 표 3 내지 5에 나타내었다.

표 3

	기체 투과도 (Barrer)					선택도 (-)	
	H ₂	CO ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PI-3:2	10	5.2	0.14	0.30	0.15	37	35
PI-2:1	18	5.5	0.19	0.33	0.13	29	42
PI-4:1	20	8.1	0.27	0.48	0.23	30	35
X-PI-3:2	43	16	0.55	0.99	0.37	29	43
X-PI-2:1	52	25	0.87	1.5	0.64	29	39
X-PI-4:1	89	51	1.9	3.3	1.6	27	32

표 3으로부터 확인되는 바와 같이, 고분자를 구성하는 디아민 중 Durene의 비율이 증가할수록 자유부피가 증가하여 기체 투과도가 증가하였다. 폴리이미드 가교 분리막의 경우, 폴리이미드 전구체 분리막에 비해 CO₂ 투과도가 207~530% 증가하였고, 전구체 분리막과 마찬가지로 디아민 중 Durene의 비율이 높은 X-PI-4:1 가교 분리막이 가장 높은 기체 투과도를 나타내었다. X-PI-4:1 폴리이미드 가교 분리막의 CO₂/N₂, CO₂/CH₄ 선택도는 대응 폴리

이미드 전구체 분리막(PI-4:1)에 비해 각각 10%, 8.6% 정도 감소하였다.

표 4

[0124]

	기체 투과도 (Barrer)					선택도 (-)	
	H ₂	CO ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
X-PI-3:2	43	16	0.55	0.99	0.37	29	43
X-PI-3:2-10%	52	29	1.19	1.9	0.85	25	34
X-PI-3:2-20%	69	50	1.8	3.3	1.8	28	28

[0125]

표 4로부터 확인되는 바와 같이, 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 함량이 증가할수록 가교 분리막의 투과도가 증가하는 것을 확인하였다. 특히, 20 중량%의 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함한 X-PI-3:2-20% 분리막의 경우 X-PI-3:2에 비해 CO₂ 투과도가 212% 증가하였다.

표 5

[0126]

	기체 투과도 (Barrer)					선택도 (-)	
	H ₂	CO ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PI-3:2-20%	17	9.9	0.31	0.60	0.29	31	31
PI-2:1-20%	20	7.6	0.22	0.50	0.21	34	37
PI-4:1-20%	22	12	0.46	0.80	0.48	26	25
X-PI-3:2-20%	69	50	1.8	3.3	1.8	28	28
X-PI-2:1-20%	83	58	2.2	3.7	2.1	26	28
X-PI-4:1-20%	150	110	4.0	7.1	7.0	28	28

[0127]

표 5로부터 확인되는 바와 같이, 디아민 중 Durene의 비율이 높을수록 투과도가 높게 나타났다(도 3의 a 및 b 참조). 하이브리드 가교 고분자 분리막은 하이브리드 고분자 전구체 분리막에 비해 CO₂ 투과도가 405~817% 증가하여 폴리이미드 가교 분리막에 비해 높은 투과도를 보였다(도 3의 c 및 d 참조). 예를 들어, X-PI-4:1-20% 분리막은 X-PI-4:1 분리막에 비해 CO₂ 투과도가 115% 높았다.

[0128]

또한, 폴리이미드 내 Durene의 비율이 높아질수록 가교에 의한 투과도 향상 효과가 큰 것을 확인하였다. 예를 들어, X-PI-3:2-20% 분리막의 CO₂ 투과도는 PI-3:2-20% 분리막에 비해 405% 증가하였지만, X-PI-4:1-20% 분리막의 CO₂ 투과도는 PI-4:1-20% 분리막에 비해 817% 증가한 것을 볼 수 있다.

[0129]

한편, CO₂/CH₄ 혼합 기체 조건에서 하이브리드 가교 분리막의 CO₂/CH₄ 분리 성능을 평가하였다(도 4a 참조). 압력이 증가할수록 경쟁적 수착(competitive sorption) 현상에 의해 CO₂ 투과도와 CO₂/CH₄ 선택도가 다소 감소하는 경향을 보였으나, 12 bar의 CO₂ 부분 압력 조건에서 가소화 현상이 일어나지 않는 것을 확인하였다. 또한, CO₂ 단일 가스 조건에서 최대 22 bar까지 X-PI-4:1-20% 하이브리드 가교 분리막의 CO₂ 투과도를 측정하였고, 자유부피가 증가했음에도 불구하고 가소화가 발생하지 않은 것을 확인하였다(도 4b 참조).

[0130]

실험예 3: 폴리실세스퀴옥산의 종류가 고분자 분리막의 기체 분리 성능에 미치는 영향

[0131]

1 기압, 35℃ 조건에서, 제조예 3-2, 3-4 및 3-7의 고분자 전구체 분리막 및 이를 가교시킨 고분자 분리막의 기체 분리 성능을 측정하였다. 그 결과를 아래 표 6에 나타내었다.

표 6

[0132]

	기체 투과도 (Barrer)					선택도 (-)	
	H ₂	CO ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PI-2:1	18	5.5	0.19	0.33	0.13	29	42
PI-2:1-OAPS20%	11	4.1	0.12	0.34	0.11	34	37
PI-2:1-20%	20	7.6	0.22	0.50	0.21	34	37
X-PI-2:1	52	25	0.87	1.5	0.64	29	39

X-PI-2:1-OAPS20%	72	37	1.3	2.4	1.1	28	33
X-PI-2:1-20%	83	58	2.2	3.7	2.1	26	28

[0133] 표 6으로부터 확인되는 바와 같이, PI-2:1-OAPS20% 분리막의 경우 PI-2:1와 PI-2:1-20% 분리막에 비해 기체 투과도가 감소하였다. 이는 OAPS가 고분자 사슬의 유동성을 억제하기 때문인 것으로 이해된다. PI-2:1-OAPS-20%를 370℃에서 열처리한 X-PI-2:1-OAPS20% 분리막의 H₂ 투과도와 CO₂ 투과도가 X-PI-2:1-20%에 비해 각각 13%, 36% 하락하였고, CO₂/N₂, CO₂/CH₄ 선택도는 8%, 18% 상승하였다(도 5의 a 및 b 참조). 이를 통해 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 사용한 가교 분리막이 케이지형 폴리실세스퀴옥산 기반의 가교 분리막 대비 우수한 기체 투과도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0134] 실험예 4: 불소 함유 폴리이미드 기반의 하이브리드 가교 고분자 분리막의 기체 분리 성능

[0135] 제조예 4-1에서 얻은 6FDA-DAM:DABA(3:2)와 제조예 2에서 얻은 LPDA64를 80:20의 중량비로 혼합하여 고분자 조성물(이하, “X-6FDA-3:2-20%” 라고 약칭함)을 얻고, 위 제조예 3 및 4와 동일한 방법으로 하이브리드 가교 고분자 분리막을 제조하였다.

[0136] X-6FDA-3:2-20% 분리막의 경우에도 단순히 폴리이미드 고분자를 가교시켜 제조한 분리막에 비해 CO₂ 투과도가 83% 증가하였다(288 Barrer 대 157 Barrer)(도 5의 c 및 d 참조).

[0137] 따라서, 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막은 불소를 함유하는 폴리이미드에도 적용될 수 있다.

[0138] 실험예 5: 고분자 전구체 분리막 및 가교 고분자 분리막의 기계적 물성

[0139] 나노인덴테이션(nanoindentation)을 이용하여 폴리이미드 분리막과 하이브리드 고분자 전구체 분리막의 가교 전후 기계적 물성을 평가하였다(표 7). PI-2:1와 PI-2:1/OAPS-20%의 경우, 가교 후 고분자 사슬의 유동성의 증가로 인하여 경도(hardness)와 환산 탄성계수(reduced modulus)가 가교 전에 비해 상대적으로 감소한 것을 확인하였다. 한편, 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산을 함유한 X-PI-2:1-20% 가교 분리막은 경도와 환산 탄성계수가 각각 47%, 128% 증가하였다.

표 7

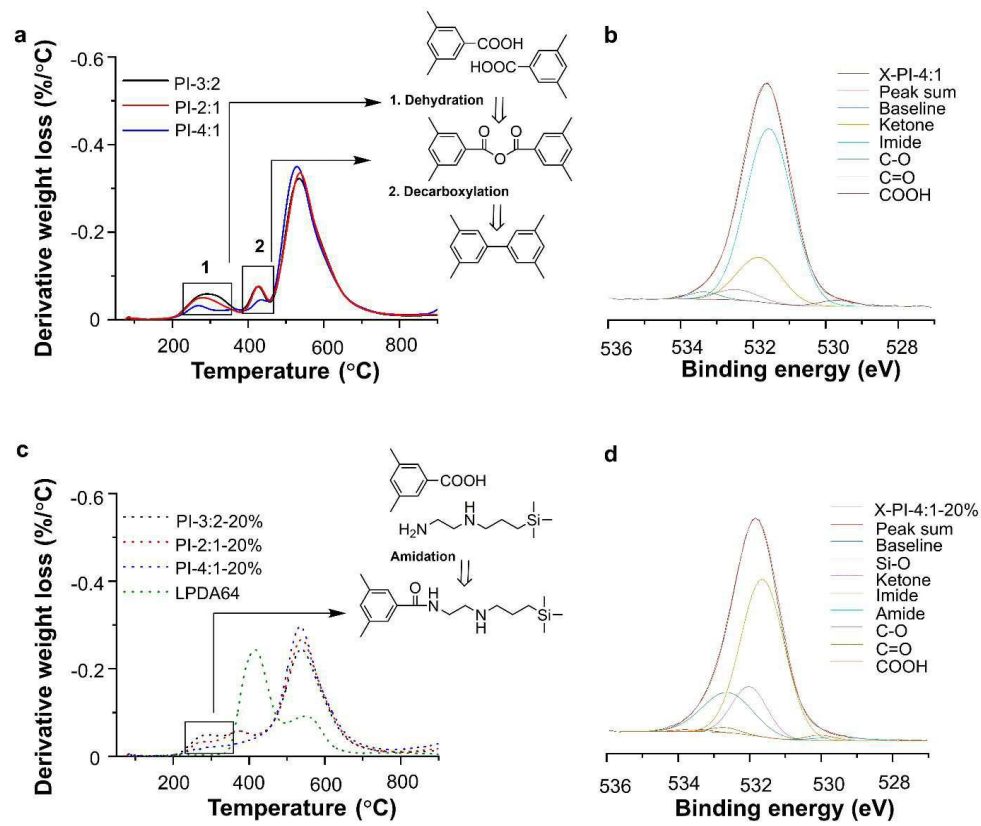
[0140]

	경도(GPa)	환산 탄성계수(GPa)
PI-2:1	0.617	15.958
PI-2:1-20%	0.588	12.766
PI-2:1/OAPS-20%	0.523	9.742
X-PI-2:1	0.504	10.587
X-PI-2:1-20%	0.862	29.126
X-PI-2:1/OAPS-20%	0.450	7.027

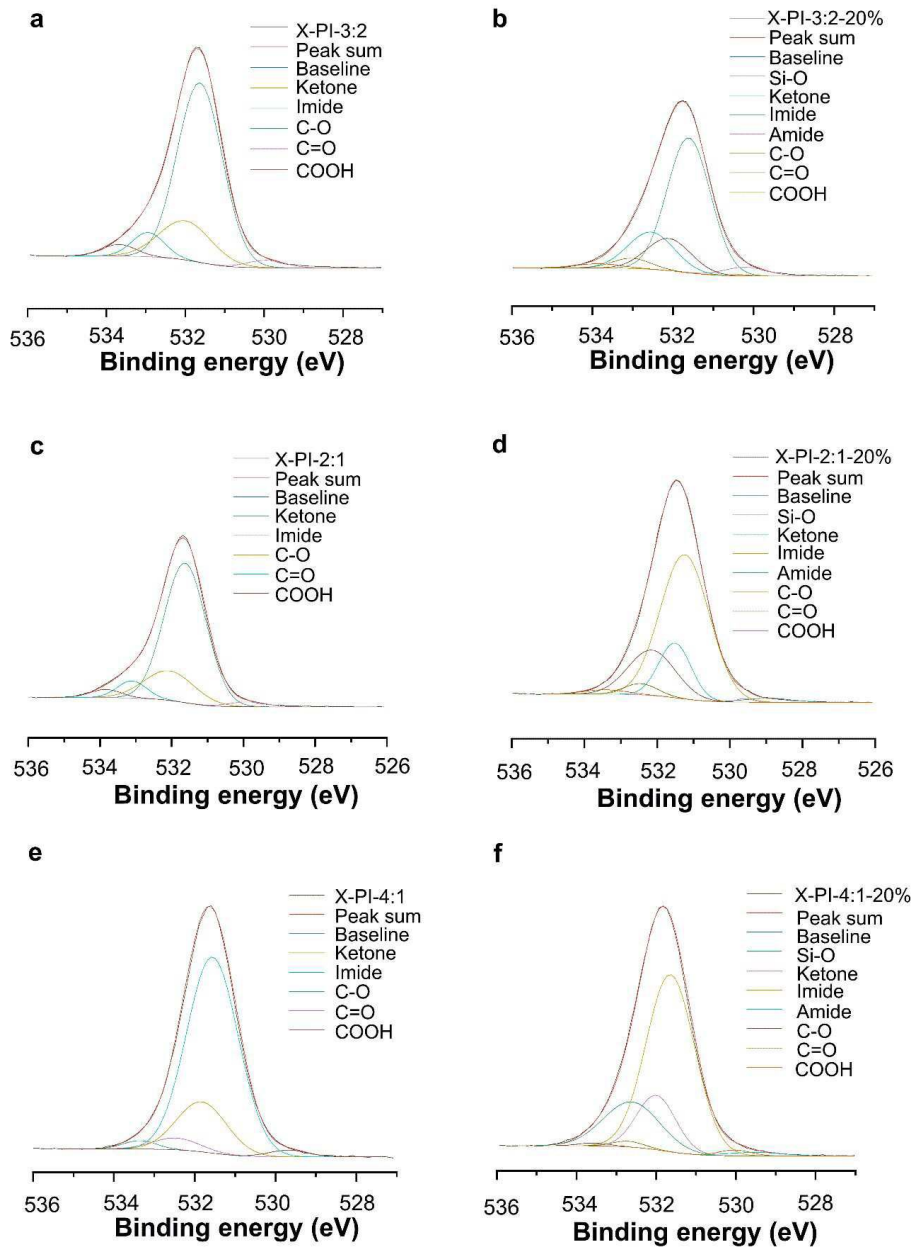
[0141] 따라서, 본 발명의 구현예에 따른 하이브리드 가교 고분자 분리막은 기계적 물성이 우수함을 확인하였다.

도면

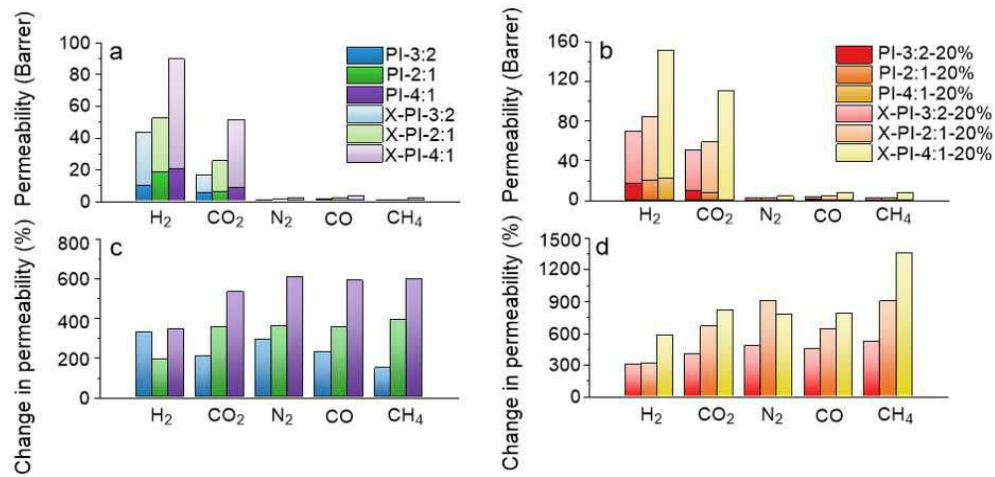
도면1



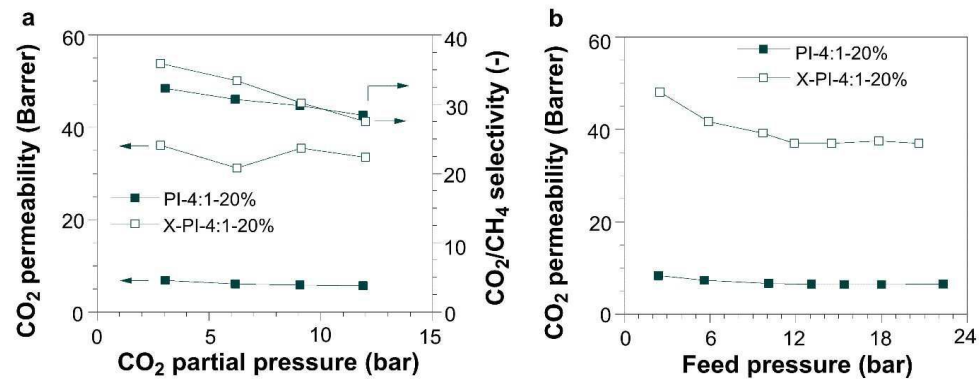
도면2



도면3



도면4



도면5

