(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0153724
(43) 공개일자 2024년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B01D 71/72* (2006.01) *C08G 10/00* (2006.01)
*C08J 9/28* (2006.01) *C08L 61/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B01D 71/72* (2022.08)
*C08G 10/00* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0049956
(22) 출원일자 2023년04월17일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**서강대학교산학협력단**
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
**이종석**
서울특별시 서초구 잠원로 150, 6동 807호(잠원한신아파트)
**신주호**
서울특별시 마포구 백범로 35, 서강대학교 R409호
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**위정호**

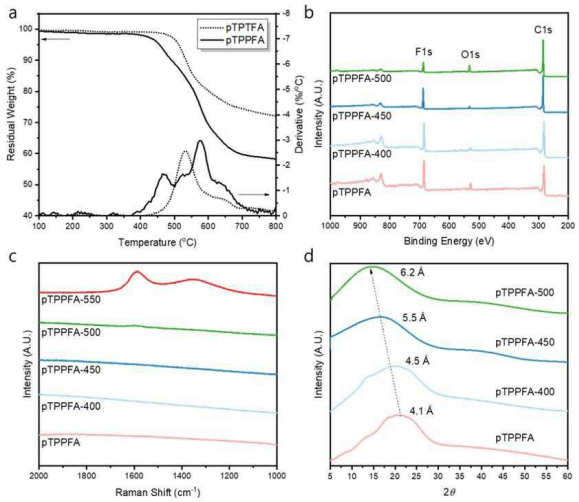
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **미세다공성 가교 고분자 분리막 및 그 제조 방법**

## (57) 요 약

본 발명은 복수의 벤젠 고리와 할로겐화 벤젠 고리를 갖는 할로겐화 방향족(halogenated aromatic) 고분자를 열가교시켜 얻어지는 고 투과성의 미세다공성 열가교 고분자 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 열가교 고분자 분리막은 자유부피가 획기적으로 증가하여 우수한 기체 분리성능, 특히 높은 기체 투과도를 나타낼 수 있으며 향상된 내가소화, 내화학성 및 내구성을 나타낼 수 있다.

*대 표 도* - 도2



(52) CPC특허분류
*C08J 9/28* (2013.01)
*C08L 61/18* (2013.01)
(72) 발명자
**류정욱**
서울특별시 마포구 백범로 35, 서강대학교 R409호
**이호준**
서울특별시 마포구 백범로 35, 서강대학교 R409호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711190173
과제번호 2022R1A2C2006812
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 경질 탄화수소 분리를 위한 결함구조 기반 다기능 나노분자체 분리막
기 여 율 40/100
과제수행기관명 서강대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415181593
과제번호 20212010200110
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지수요관리핵심기술개발(에특)
연구과제명 도심형 LNG 연소배가스 대상 컴팩트 CO2 포집기술 개발
기 여 율 30/100
과제수행기관명 한국지역난방공사 미래개발원
연구기간 2022.05.01 ~ 2023.03.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415180675
과제번호 20214000000500
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지인력양성(에특)
연구과제명 녹색성장을 위한 CCUS 전문인력양성
기 여 율 30/100
과제수행기관명 사단법인 케이씨씨유에스 추진단
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

# 명 세 서

## 청구범위

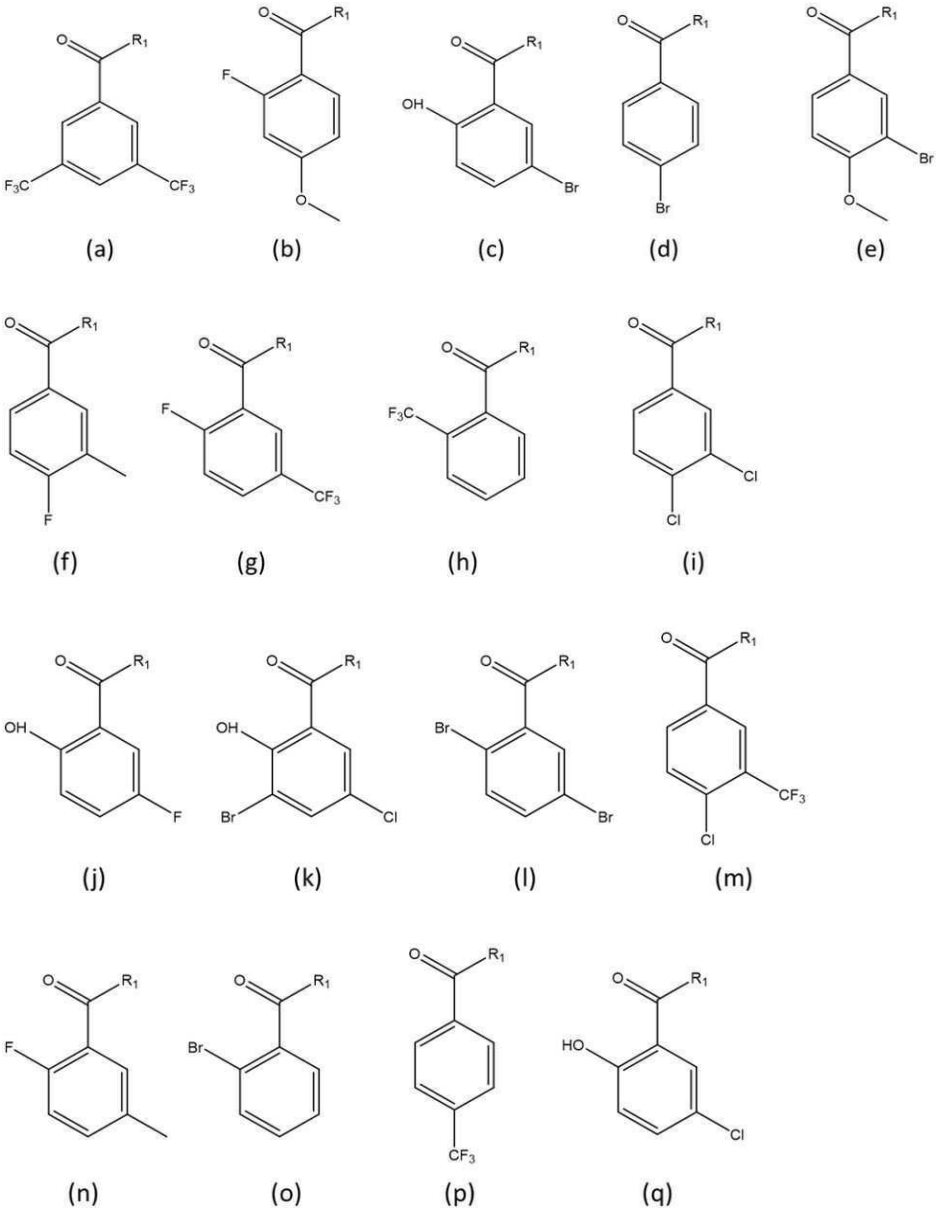
### 청구항 1

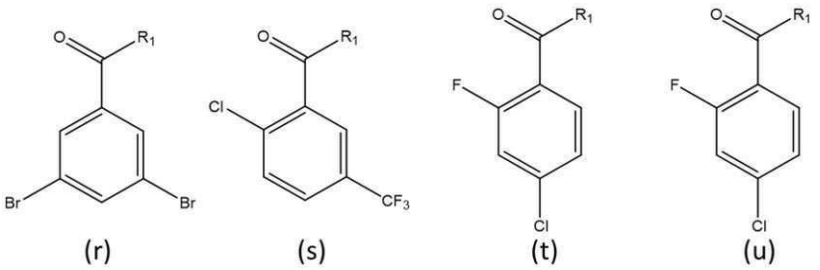
(a) 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기 및 (b) 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기를 갖는 반복단위를 포함하는 할로겐화 방향족 고분자의 열가교 생성물을 포함하는 미세다공성 가교 고분자 분리막.

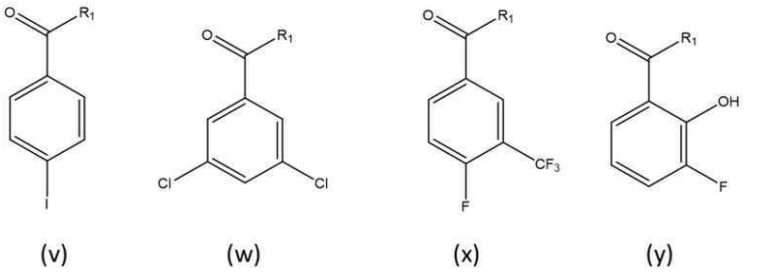
### 청구항 2

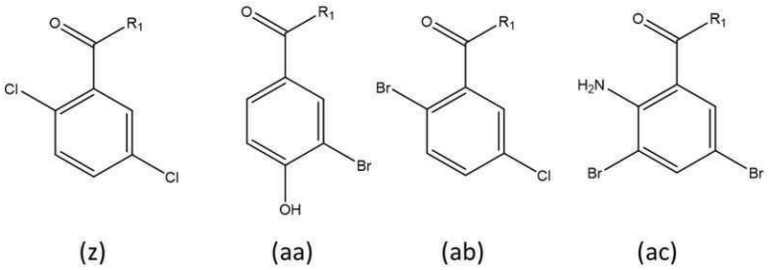
제1항에 있어서, 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기(a)가 아래 화학식 1로 표시되는 적어도 하나의 화합물로부터 유도되는 미세다공성 가교 고분자 분리막:

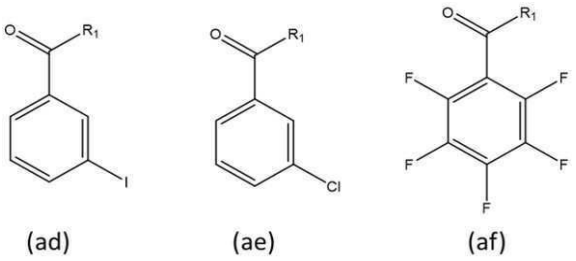
[화학식 1]






위 화학식 1에서 $R_1$은 수소 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 $C_{1-20}$ 알킬이다.

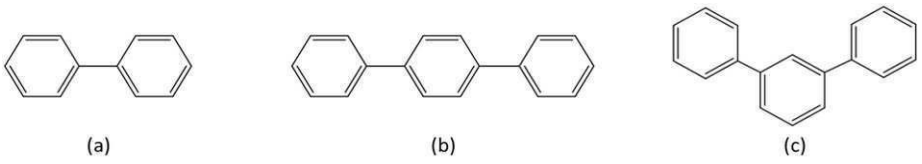
**청구항 3**

제2항에 있어서, 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기(a)가 옥타플루오로아세토페논로부터 유도되는 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기(b)가 아래 화학식 2로 표시되는 적어도 하나의 화합물로부터 유도되는 미세다공성 가교 고분자 분리막:

[화학식 2]




.

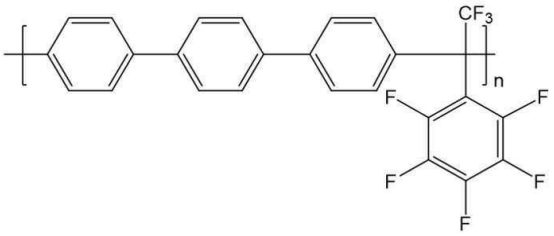
**청구항 5**

제4항에 있어서, 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기(b)가 파라테르페닐로부터 유도되는 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 할로겐화 방향족 고분자가 아래 화학식 3의 구조를 갖는 미세다공성 가교 고분자 분리막:

[화학식 3]




위 화학식 3에서 n은 50~500이다.

**청구항 7**

제1항에 있어서, -196℃에서 측정된 질소($N_2$) 흡착 등온선과 BET(Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 계산된 비표면적이 520~1,000 ㎡/g인 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 0℃에서 측정된 이산화탄소($CO_2$) 흡착 등온선으로부터 구해지는 이산화탄소 흡착량이 35~80 ㎤/g인 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 9**

제1항에 있어서, -196℃에서 측정된 질소($N_2$) 흡착 등온선과 NLDFT(non-local density functional theory) 모델을 이용해 계산된 총 기공 부피가 0.20~0.40 ㎤/g인 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 10**

제1항에 있어서, -196℃에서 측정된 질소($N_2$) 흡착 등온선과 NLDFT(non-local density functional theory) 모델을 이용해 계산된, 평균 직경이 2 ㎚ 이하인 미세 기공 부피가 0.10~0.30 ㎤/g인 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 60~100 ㎛의 평균 두께를 가지는 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 1기압, 35℃ 조건에서 수소 투과도가 4,000~16,000 Barrer, 이산화탄소 투과도가 10,000~31,000 Barrer, 질소 투과도가 800~21,000 Barrer, 메탄 투과도가 500~2,000 Barrer인 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 1기압, -20℃ 조건에서 이산화탄소 투과도가 7,000~9,000 Barrer, 질소 투과도가 100~150 Barrer, 메탄 투과도가 50~75 Barrer인 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 2기압, 35℃ 조건에서 에틸렌 투과도가 1,200~4,000 Barrer, 에탄 투과도가 400~1,500 Barrer, 프로필렌 투과도가 2,000~3,000 Barrer, 프로판 투과도가 250~400 Barrer인 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 1기압, 35℃ 조건에서 이산화탄소/수소 선택도가 1.0~3.0, 이산화탄소/질소 선택도가 12.0~18.0, 이산화탄소/메탄 선택도가 12.0~20.0인 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 1기압, -20℃ 조건에서 이산화탄소/질소 선택도가 45~90, 이산화탄소/메탄 선택도가 93~200인 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 2기압, 35℃ 조건에서 에틸렌/에탄 선택도가 2.0~5.0, 프로필렌/프로판 선택도가 6.0~10.0인 미세다공성 가교 고분자 분리막.

**청구항 18**

(1)(a) 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기 및 (b) 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기를 갖는 반복단위를 포함하는 할로겐화 방향족 고분자를 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 분리막 형태로 성형한 후, 용매를 제거하는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 분리막을 430~520℃의 온도에서 열가교시키는 단계를 포함하는 미세다공성 가교 고분자 분리막의 제조방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 단계 (1)의 용매가 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 테트라하이드로퓨란

(tetrahydrofuran; THF), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride; MC), 클로로포름(chloroform; $CHCl_3$), 톨루엔(toluene) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 미세다공성 가교 고분자 분리막의 제조방법.

**청구항 20**

제18항에 있어서, 열가교 온도가 450~500℃이고, 열가교 시간이 0.5~3시간인 미세다공성 가교 고분자 분리막의 제조방법.

**청구항 21**

수소, 이산화탄소, 질소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판 및 프로필렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기체를 포함하는 혼합 기체를 제1항의 미세다공성 가교 고분자 분리막에 통과시켜 수소, 이산화탄소, 질소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판 및 프로필렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 이 기체를 적어도 일부 분리하는 단계를 포함하는, 기체의 분리 방법.

**청구항 22**

제21항에 있어서, 수소/이산화탄소, 이산화탄소/질소, 이산화탄소/메탄, 에틸렌/에탄 및 프로필렌/프로판의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 혼합 기체로부터 이 중 적어도 하나의 기체를 적어도 일부 분리하는 기체의 분리 방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 고 투과성의 미세다공성 가교 고분자 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 복수의 벤젠 고리와 할로겐화 벤젠 고리를 갖는 할로겐화 방향족(halogenated aromatic) 고분자를 열가교시켜 얻어지는 고 투과성의 미세다공성 고분자 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 지구 온난화로 인한 극단적 이상기후가 전 세계가 당면한 심각한 문제로 대두됨에 따라, 지구 온난화의 주요 원인인 이산화탄소의 포집, 활용 및 저장(carbon capture, utilization and storage; CCUS) 기술 개발이 매우 시급한 실정이다. 이산화탄소 포집 기술은 이산화탄소 포집, 분리공정의 위치에 따라 연소 전(pre-combustion) 포집, 연소 후(post-combustion) 포집 및 순산소 연소(oxyfuel combustion) 기술로 구분된다. 또한 이산화탄소를 포집하기 위한 분리 공정으로서, 화학적 흡수공정, 흡착공정, 분리막 공정, 심냉법 등이 활용되고 있다. 이 중에서 분리막을 활용한 분리막 공정은 상변화가 수반되지 않기 때문에 상대적으로 높은 에너지 효율성을 가지며, 설비 규모가 작은 장점이 있다.

[0003] 분리막 공정에 이용되는 분리막은 주로 고분자 분리막이 대표적이다. 고분자 분리막은 가공성이 우수하여 대면적화가 용이하고 경제성 면에서 장점이 있다. 하지만, 용해-확산에 기반한 고분자 분리막의 기체 투과 메커니즘에 의해 투과도와 선택도 간에 상충관계가 존재하며, 이로 인해 상한(upper bound)이라고 불리는 분리 성능의 한계가 존재한다. 이산화탄소와 같은 응축성 가스를 고압 조건에서 분리할 때에는 고분자 사슬의 가소화 현상으로 인해 분리 효율이 현저히 저하되는 문제점이 있다. 또한, 유리질 고분자의 자유 부피가 열역학적인 평형 상태에 도달하기 위해 시간에 따라 고분자 분리막의 밀도가 증가하는 물리적 노화 현상으로 인해 투과도가 현저히 감소한다.

[0004] 고분자 열가교 기술은 고분자의 가소화 저항성을 향상시키기 위한 손쉽고, 경제적인 방법 중 하나이다. 일반적으로 열적 안정성이 떨어지는 유기 기능기를 열처리를 통해 활성화시킨 뒤, 고분자 사슬 간의 공유결합을 유도한다. 이에 따라 고분자 사슬의 유동성이 저하되고, 고압의 응축성 가스가 흡착됨에도 불구하고 자유부피의 변화가 미비해진다.

[0005] 예를 들어, 국제출원공개 WO 2010/005734에는 카르복실 기를 포함하는 제1 반복 단위를 포함하는 제1 중합체가 제2 반복 단위로부터 형성된 제2 중합체에 가교되어, 제1 중합체가 에스테르 기를 형성하지 않고 제2 중합체에 가교되는 방법이 개시되어 있다. 국제출원공개 WO 2015/129925에는 제어된 산소 농도하에서 고유 미세다공성(PIM) 중합체의 열가교 방법이 개시되어 있다. 국제출원공개 WO 2010/110994에는 열처리 및 가교에 의해 방향족 폴리이미드 막으로부터 제조된 새로운 유형의 고성능 고분자 막 및 이러한 막을 제조하고 사용하는 방법이 개시되어 있다. 이 중합체 막은 불활성 대기하에서 열처리된 후 바람직하게는 UV 방사선원을 사용하여 가교됨으로써 방향족 폴리이미드 막으로부터 제조되었다. 미국 출원공개 US 2015/0000528에는 오르토-히드록시 폴리이미드 공중합체와 디올 화합물을 에스테르 교환 가교 후 열전위하여 얻은 가교된 열전위 폴리(벤조옥사졸-코-이미드), 기체 분리막 및 그 제조방법이 개시되어 있다.

[0006] 미세다공성 고분자는 2 nm보다 작은 미세기공을 가지는 고분자를 의미한다. 미세다공성 고분자는 가교되지 않은 선형의 고분자 구조를 가지며, 강직하고 크게 뒤틀린 고분자 주 사슬로 이루어져 있다. 따라서, 낮은 사슬 충진 밀도(chain packing density)를 가지며, 움직임이 억제된 사슬을 가지기 때문에, 높은 자유 부피(fractional free volume)로 인하여 미세다공성을 지닌다. 이는 사다리 형상의 주 사슬을 가진 단량체와 스파이로 구조를 가진 단량체의 도입을 통해 제조된다.

[0007] 한편, 비다공성의 하이드록시기가 이미드의 오르토 위치에 도입된 폴리이미드로부터 400~450℃에서 열전환을 통해 열재배열계(thermally rearranged) 미세다공성 고분자가 개발되었다. 국제출원공개 WO 2009/113747에는 열재배열에 의한 벤즈옥사졸계 고분자의 제조방법, 상기 방법으로 제조된 벤즈옥사졸계 고분자 및 상기 고분자를 포함하는 기체분리막이 개시되어 있다. 보다 상세하게는 폴리하이드록시아미드(poly(hydroxyamide))를 중간체로 하여 탈수 열처리시켜 벤즈옥사졸계 고분자를 제조하는 방법, 그로부터 얻은 벤즈옥사졸계 고분자 및 이를 포함하는 기체분리막이 개시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) WO 2010/005734

(특허문헌 0002) WO 2015/129925

(특허문헌 0003) WO 2010/110994

(특허문헌 0004) US 2015/0000528

(특허문헌 0005) WO 2009/113747

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 우수한 기체 투과도를 나타내는 미세다공성 가교 분리막을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 미세다공성 가교 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은, 미세다공성 가교 분리막을 이용하여 혼합 기체를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 구현예에 따라서, (a) 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기 및 (b) 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기를 갖는 반복단위를 포함하는 할로겐화 방향족 고분자의 열가교 생성물을 포함하는 미세다공성 가교 고분자 분리막이 제공된다.

[0013] 본 발명의 다른 구현예에 따라서, (1)(a) 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기 및 (b) 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기를 갖는 반복단위를 포함하는 할로겐화 방향족 고분자를 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 분리막 형태로 성형한 후, 용매를 제거하는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 분리막을 430~520℃의 온도에서 열가교시키는 단계를 포함하

는 미세다공성 가교 고분자 분리막의 제조방법이 제공된다.

[0014] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라서, 수소, 이산화탄소, 질소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판 및 프로필렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기체를 포함하는 혼합 기체를 위 미세다공성 가교 고분자 분리막에 통과시켜 수소, 이산화탄소, 질소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판 및 프로필렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 이 기체를 적어도 일부 분리하는 단계를 포함하는, 기체의 분리 방법이 제공된다.

## *발명의 효과*

[0015] 본 발명의 구현예에 따른 할로겐화 방향족 고분자가 가교된 미세다공성 가교 고분자 분리막은 자유부피가 획기적으로 증가하여, 수소, 이산화탄소, 질소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판 및 프로필렌에 대해 우수한 기체 투과도를 나타낼 수 있다.

[0016] 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막은 가교 고분자 구조에 의해 향상된 내가소화, 내화학성, 내구성, 및 내노화성을 나타낼 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0017] 도 1은 고분자 전구체 분리막을 열가교시키기 위한 장치의 모식도이다.

도 2는 (a) $N_2$, 10℃/분 조건에서 측정된 pTPPFA와 pTPTFA 고분자 전구체 분리막의 열중량분석(TGA), 열처리 전/후 pTPPFA의 (b) X선 광전자 분석(XPS), (c) 라만 스펙트럼(Raman spectrum), (d) X-선 회절(XRD) 스펙트럼을 나타낸다.

도 3은 열처리 전/후 pTPPFA의 (a) -196℃에서 측정된 $N_2$ 흡착 등온선, (b) 0℃에서 측정된 $CO_2$ 흡착 곡선, (c) -196℃, $N_2$ 흡착 결과를 이용해 NLDFT 모델로 계산된 기공 크기 분포도, (d) 0℃, $CO_2$ 흡착 결과를 이용해 NLDFT 모델로 계산된 기공 크기 분포도를 나타낸다.

도 4는 1기압, 35℃ 조건에서 측정된 열처리 온도에 따른 고분자 분리막의 (a) $H_2$, $CO_2$, $N_2$, $CH_4$ 단일 기체 투과도 및 (b) $H_2/N_2$, $H_2/CH_4$, $CO_2/N_2$ 선택도, 500℃ 열처리를 통해 제조된 pTPTFA와 pTPPFA 분리막의 (c) $H_2$, $CO_2$, $N_2$, $CH_4$ 단일 기체 투과도 및 (d) $H_2/N_2$, $H_2/CH_4$, $CO_2/N_2$ 선택도를 나타낸다.

도 5는 1 기압 및 다양한 온도 조건에서 측정된 pTPPFA-500 분리막의 (a) $CO_2/N_2$ 분리 성능 및 (b) $CO_2/CH_4$ 분리 성능, (c) 35℃에서 측정된 약 10,000시간의 장기 안정성 평가, (d) $CO_2$ 흡착 등온선, 및 $CO_2/CH_4$ 50/50 혼합 가스를 이용한 (e) pTPPFA 분리막과 (f) pTPPFA-500℃ 분리막의 가소화 저항성을 나타낸다.

도 6은 1기압, 35℃ 조건에서 측정된 열가교 고분자 분리막의 $CO_2/N_2$, $CO_2/CH_4$, 분리 성능과 2기압, 35℃조건에서 측정된 열가교 고분자 분리막의 $C_2H_4/C_2H_6$, $C_3H_6/C_3H_8$ 분리 성능을 나타낸다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0018] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

[0019] **미세다공성 가교 고분자 분리막**

[0020] 본 발명의 일 구현예에 따라서, (a) 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기 및 (b) 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기를 갖는 반복단위를 포함하는 할로겐화 방향족 고분자의 열가교 생성물을 포함하는 미세다공성 가교 고분자 분리막이 제공된다.

[0021] 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막은 할로겐화 방향족 고분자의 열가교 생성물을 포함한다.

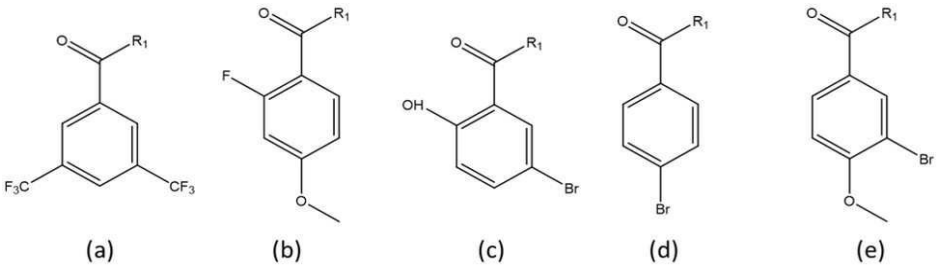
[0022] 본 발명의 구체예에서, 할로겐화 방향족 고분자는 (a) 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기 및 (b) 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기를 갖는 반복단위를 포함한다.

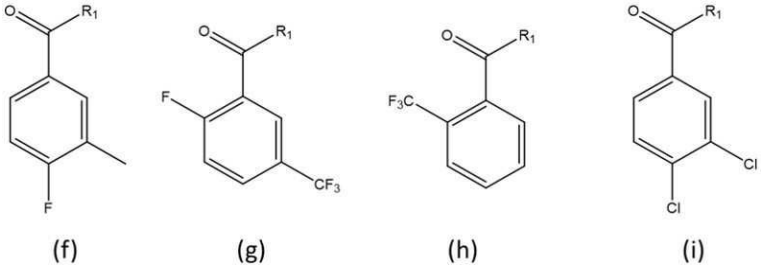
[0023] 본 발명의 구체예에서, 할로겐화 방향족 고분자의 반복단위는 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기(a)를 갖는다. 잔기 (a)는 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤으로부터 유도될 수 있다.

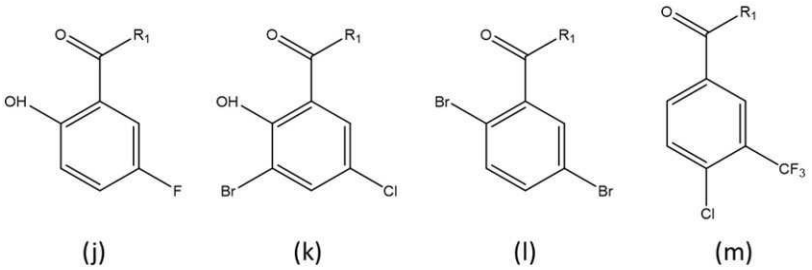
여기서, 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤은 적어도 하나의 방향족 고리를 가지면서, 이 방향족 고리에 적어도 하나의 할로겐 기가 치환된 알데히드 또는 케톤을 의미할 수 있다. 여기서, 할로겐 기는 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)로부터 선택될 수 있다. 또한, 이 방향족 고리는 할로겐 기 외의 다른 치환기를 포함할 수 있다.

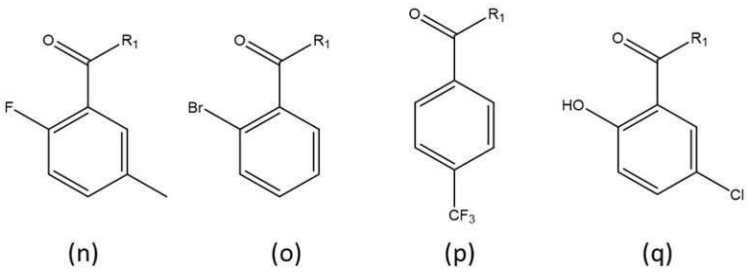
[0024] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤은 아래 화학식으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

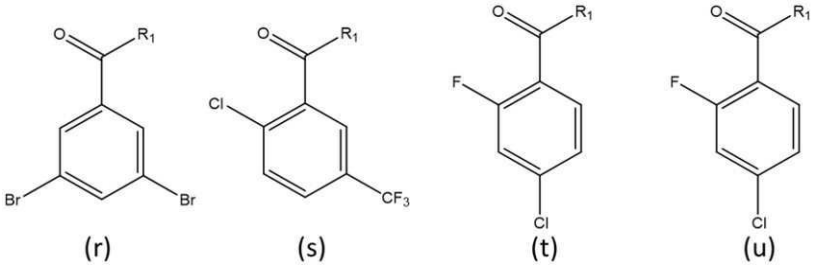
[0025] [화학식 1]

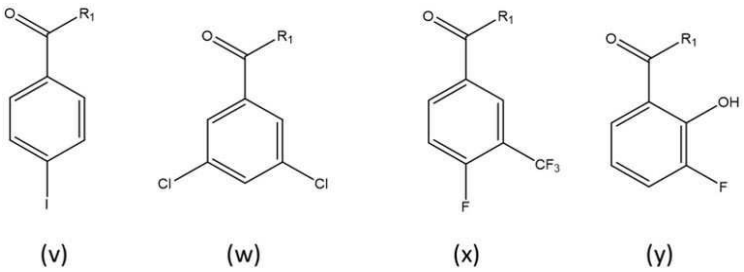
[0026] 

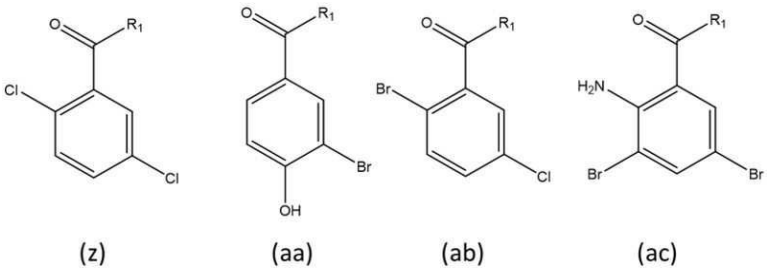

[0027] 

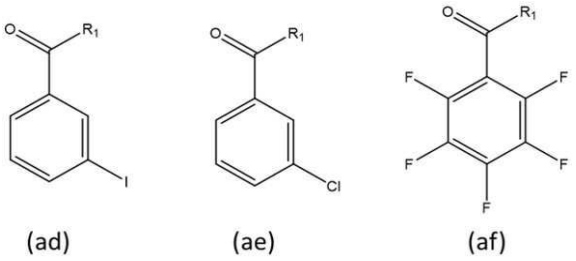

[0028] 


[0029] 


[0030] 

[0031] 


[0032] 


[0033] 

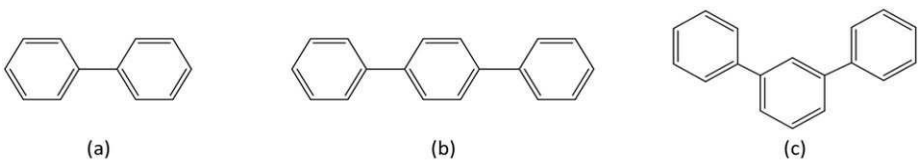

[0034] 위 화학식 1에서 $R_1$은 수소 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 $C_{1-20}$ 알킬일 수 있다. 바람직하게는 $R_1$은 수소 또는 트리플루오로메틸일 수 있다.

[0035] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤은 위 화학식 1(af)에서 $R_1$이 트리플루오로메틸인 옥타플루오로아세토페논을 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤이 위 화학식 1(af)에서 $R_1$이 트리플루오로메틸인 옥타플루오로아세토페논일 수 있다.

[0036] 본 발명의 구체예에서, 할로겐화 방향족 고분자의 반복단위는 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기(b)를 갖는다. 잔기 (b)는 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소로부터 유도될 수 있다. 여기서, 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소는 2개 이상의 방향족 고리를 가지면서 비활성화된 방향족 탄화수소를 의미할 수 있다.

[0037] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소는 아래 화학식을 갖는 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

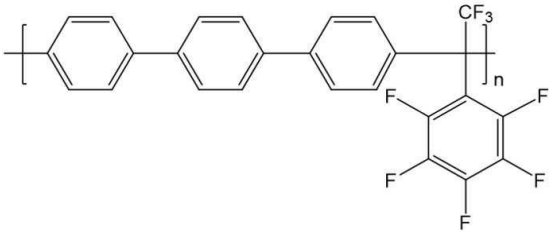
[0038] [화학식 2]

[0039] 


[0040] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소는 위 화학식 2(b)의 파라테르페닐을 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소가 위 화학식 2(b)의 파라테르페닐일 수 있다.

[0041] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 할로겐화 방향족 고분자는 아래 화학식 3의 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0042] [화학식 3]



[0043]

[0044] 위 화학식 3에서 n은 50~500일 수 있다.

[0045] 본 발명의 구체예에서, 할로겐화 방향족 고분자는 직선상의 구조를 가질 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본 발명의 구체예에서, 할로겐화 방향족 고분자는 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤과 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소를 공지의 방법으로 중합하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 할로겐화 방향족 고분자는 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤과 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소를 트리플루오로메테인설폰산과 같은 과산(super-acidic) 촉매의 존재하에 프리델-크래프트(Friedel-Crafts) 축중합반응시켜 제조될 수 있다(문헌 M. Teresa Guzman-Gutierrez 등, J. of Membrane Sci., 385-386, 277-284 (2011) 참조).

[0047] 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤과 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 중합 시, 이 두 화합물은 화학양론적(stoichiometric)으로 반응할 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막은 위 할로겐화 방향족 고분자의 열가교 생성물을 포함한다. 여기서, 위 할로겐화 방향족 고분자의 열가교 생성물은, 후술하는 바와 같이, 이 할로겐화 방향족 고분자를 430~520℃의 온도, 바람직하게는 440~510℃, 더 바람직하게는 450~500℃의 온도에서 열가교시켜 얻어지는 생성물일 수 있다.

[0049] 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막은 -196℃에서 측정된 질소($N_2$) 흡착 등온선과 BET(Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 계산된 비표면적이 520~1,000 ㎡/g일 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 이 비표면적이 530~800 ㎡/g, 540~790 ㎡/g, 또는 540~785 ㎡/g일 수 있다.

[0050] 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막은 0℃에서 측정된 이산화탄소($CO_2$) 흡착 등온선으로부터 구해지는 이산화탄소 흡착량이 35~80 ㎤/g일 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 이 이산화탄소 흡착량이 40~75 ㎤/g일 수 있다.

[0051] 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막은 -196℃에서 측정된 질소($N_2$) 흡착 등온선과 NLDFT(non-local density functional theory) 모델을 이용해 계산된 총 기공 부피가 0.20~0.40 ㎤/g일 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 이 총 기공 부피가 0.20~0.35 ㎤/g, 0.21~0.35 ㎤/g, 또는 0.22~0.32 ㎤/g일 수 있다.

[0052] 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막은 60~100 ㎛의 평균 두께를 가질 수 있다. 바람직하게는, 미세다공성 가교 고분자 분리막의 평균 두께가 60~80 ㎛, 80~100 ㎛ 또는 70~80 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0053] 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막은 -196℃에서 측정된 질소($N_2$) 흡착 등온선과 NLDFT 모델을 이용해 계산된 미세 기공 부피가 0.10~0.30 ㎤/g일 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 이 미세 기공 부피가 0.12~0.30 ㎤/g, 0.12~0.28 ㎤/g, 또는 0.13~0.27 ㎤/g일 수 있다. 여기서, 미세 기공이란 평균 직경이 2 ㎚ 이하인 기공을 의미할 수 있다.

[0054] 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막은 1기압, 35℃ 조건에서 수소 투과도가 4,000~16,000 Barrer, 이산화탄소 투과도가 10,000~31,000 Barrer, 질소 투과도가 800~21,000 Barrer, 메탄 투과도가 500~2,000 Barrer일 수 있고, 1기압, -20℃ 조건에서 이산화탄소 투과도가 7,000~9,000 Barrer, 질소 투과도가 100~150 Barrer, 메탄 투과도가 50~75 Barrer일 수 있고, 2기압, 35℃ 조건에서 에틸렌 투과도가 1,200~4,000 Barrer, 에탄 투과도가 400~1,500 Barrer, 프로필렌 투과도가 2,000~3,000 Barrer, 프로판 투과도가 250~400

Barrer일 수 있다.

[0055] 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막은 1기압, 35℃ 조건에서 이산화탄소/수소 선택도가 1.0~3.0, 이산화탄소/질소 선택도가 12.0~18.0, 이산화탄소/메탄 선택도가 12.0~20.0일 수 있고, 1기압, -20℃ 조건에서 이산화탄소/질소 선택도 45~90, 이산화탄소/메탄 선택도 93~200일 수 있고, 2기압, 35℃ 조건에서 에틸렌/에탄 선택도가 2.0~5.0, 프로필렌/프로판 선택도가 6.0~10.0일 수 있다.

[0056] **미세다공성 가교 고분자 분리막의 제조방법**

[0057] 본 발명의 다른 구현예에 따라서, (1)(a) 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기 및 (b) 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기를 갖는 반복단위를 포함하는 할로겐화 방향족 고분자를 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 분리막 형태로 성형한 후, 용매를 제거하는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 분리막을 430~520℃의 온도에서 열가교시키는 단계를 포함하는 미세다공성 가교 고분자 분리막의 제조방법이 제공된다.

[0058] 단계 (1)

[0059] 단계 (1)에서, (a) 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기 및 (b) 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기를 갖는 반복단위를 포함하는 할로겐화 방향족 고분자를 용매에 용해시킨다.

[0060] (a) 할로겐화 방향족 고리를 갖는 알데히드 또는 케톤의 잔기 및 (b) 복수의 방향족 고리를 갖는 비활성화된 방향족 탄화수소의 잔기를 갖는 반복단위를 포함하는 할로겐화 방향족 고분자는 위 미세다공성 가교 고분자 분리막에서 설명한 바와 같다.

[0061] 본 발명의 구체예에서, 위 용매는 할로겐화 방향족 고분자를 용해시키고, 그 후에 제거될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 이 용매가 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride; MC), 클로로포름(chloroform; $CHCl_3$), 톨루엔(toluene) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0062] 본 발명의 구체예에서, 할로겐화 방향족 고분자 총 중량에 대한 용매의 중량 비는 1:99~30:70일 수 있다. 바람직하게는, 할로겐화 방향족 고분자 총 중량에 대한 용매의 중량 비가 1:99~30:70, 1:99~20:80, 1:99~10:90, 2:98~10:90, 3:97~10:90일 수 있다.

[0063] 할로겐화 방향족 고분자를 위 용매에 용해시키는 온도 및 시간은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상온에서 12~24시간 동안 할로겐화 방향족 고분자를 위 용매에 용해시킬 수 있다.

[0064] 단계 (2)

[0065] 단계 (2)에서, 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 분리막 형태로 성형한 후, 용매를 제거한다.

[0066] 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 분리막 형태로 성형하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 구체적인 일 실시예로서, 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액을 유리 페트리 디쉬에 부은 후, 약 24시간 동안 건조시켜 평판형의 고분자 전구체 분리막을 얻을 수 있다. 이때, 용매의 증발을 용이하게 하기 위하여, 상온으로 설정된 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시키고, 질소를 이용하여 용매를 제거한 뒤, 약 120℃의 진공 오븐에서 24시간 동안 추가로 건조시키는 것이 바람직하다.

[0067] 단계 (2)에서 얻어지는 건조 고분자 전구체 분리막의 평균 두께는 70~100 ㎛일 수 있으나, 이 두께로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0068] 단계 (3)

[0069] 단계 (3)에서, 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 분리막을 430~520℃의 온도에서 열가교시킨다.

[0070] 본 발명의 구체예에서, 고분자 전구체 분리막의 열가교는 430~520℃의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 고분자 전구체 분리막의 열가교가 440~510℃의 온도에서 수행될 수 있다. 더 바람직하게는, 고분자 전구체 분리막의 열가교가 450~500℃의 온도에서 수행될 수 있다. 열가교 온도가 520℃를 초과하면 고분자가 탄화될 수 있고, 열가교 온도가 430℃ 미만이면 가교가 충분히 일어나지 않을 수 있다.

[0071] 본 발명의 구체예에서, 열가교는 0.5~4시간 동안 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 열가교는 0.5~3시간, 보다 구체적으로는 1~2시간 동안 수행될 수 있다. 열가교 시간이 위 범위 미만일 경우 가교가 충분히 일어나지 않을 수

있다.

[0072] 본 발명의 구체예에서, 열가교는 불활성 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 열가교는 아르곤 가스 분위기에서 수행될 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0073] 도 1을 참조하여 고분자 전구체 분리막의 열가교 과정을 설명한다. 건조된 고분자 전구체 분리막을 열처리 장치의 수정관(quartz tube) 내의 수정판(quartz plate) 위에 놓는다. 이어서, 아르곤과 같은 불활성 기체를 지속적으로 주입하면서 열가교가 가능한 온도로 승온시킨다. 바람직하게는, 열가교 시 50℃부터 250℃까지 13.3℃/분, 250℃부터 열가교 온도까지 3.85℃/분의 속도로 승온시키고, 최종 열가교 온도에서 2시간을 유지시키는 것이 바람직하나, 이 열가교 조건으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0074] 단계 (3)의 열가교의 결과물로서 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 가교 고분자 분리막이 얻어질 수 있다.

[0075] **미세다공성 가교 고분자 분리막을 이용한 기체 분리 방법**

[0076] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라서, 수소, 이산화탄소, 질소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판 및 프로필렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기체를 포함하는 혼합 기체를 위 미세다공성 가교 고분자 분리막에 통과시켜 수소, 이산화탄소, 질소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판 및 프로필렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 이 기체를 적어도 일부 분리하는 단계를 포함하는, 기체의 분리 방법이 제공된다.

[0077] 본 발명의 구체예에서, 위 방법은 둘 이상의 혼합기체로부터 하나 이상의 기체를 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 위 방법은 수소/이산화탄소, 이산화탄소/질소, 이산화탄소/메탄, 에틸렌/에탄 및 프로필렌/프로판 등으로부터 선택되는 조합을 포함하는 혼합 기체로부터 이 중 적어도 하나의 기체를 적어도 일부 분리하는 단계를 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0078] **실시예**

[0079] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 아래의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0080] 제조예 1: 할로겐화 방향족 고분자 가교 분리막의 제조

[0081] (1) 할로겐화 방향족 고분자의 제조

[0082] 옥타플루오로아세토페논(octafluoroacetophenone; 3.96 g, 15.0 mmol)과 파라테르페닐(para-terphenyl; 3.45 g, 15.0 mmol) 및 트리플루오로메테인설폰산(trifluoromethane sulfonic acid; 1.3 ㎖)을 10 ㎖의 삼목 둥근바닥 플라스크에 넣고 실온에서 16시간 동안 반응시켜, 투명하고 점성이 있는 주황색 용액을 얻었다. 이 용액을 물에 천천히 부어 하얀색 섬유를 얻은 후, 이를 물로 세척하고 뜨거운 메탄올로 추출하여 7.03 g의 파라테르페닐-퍼플루오르화 트리플루오로아세토페논(para-terphenyl-perfluorinated trifluoroacetophenone; pTPPFA) 중합체를 얻었다.

[0083] (2) 할로겐화 방향족 고분자 전구체 분리막의 제조

[0084] 위에서 얻은 pTPPFA와 테트라하이드로퓨란(THF)을 5:95의 중량비로 혼합하고, 실온에서 24시간 동안 교반하여 총 2 g의 고분자 용액을 제조하였다. THF가 포화된 글러브 박스 안에서 직경 30 ㎜의 유리 페트리 디쉬에 이 고분자 용액을 부었다. 24시간이 지난 후, 포화된 THF를 질소를 이용하여 모두 제거하였다. 그 후, 이를 120℃ 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여 80~90 ㎛ 두께의 고분자 전구체 분리막을 얻었다.

[0085] (3) 할로겐화 방향족 고분자 전구체 분리막의 열가교

[0086] 제조예 1에서 얻은 pTPPFA 고분자 전구체 분리막을 다이 커터를 이용하여 직경 20 ㎜로 잘라, 고분자 전구체 분리막 시료를 제조하였다. 이 고분자 전구체 분리막 시료를 도 1의 열처리 장치의 수정관(MTI, USA) 내의 수정판(United Silica Products, USA) 위에 놓았다. 수정관에 고순도 아르곤을 400 ㎤/분의 유속으로 6시간 이상 흘려주어 수정관 내부의 잔존 산소 농도가 1 ppm 이하가 되도록 유지하였다. 아래 표 1의 열처리 조건을 이용하여 고분자 전구체 분리막 시료를 열처리하여 최종 고분자 분리막을 제조하였다. 제조된 가교 고분자 분리막의 평균 두께는 67 ㎛이었다.

[0087] 열처리된 고분자 분리막의 경우 약칭 뒤에 최종 유지 온도를 추가하여 표기하였다. 예를 들어, 최종 유지 온도가 500℃인 pTPPFA 분리막은 pTPPFA-500라고 표기하였다.

표 1

[0088]

| 초기 온도(℃) | 최종 온도(℃) | 승온 속도(℃/분) |
|---|---|---|
| 50 | 250 | 13.3 |
| 250 | 500 | 3.85 |
| 400, 450 또는 500 | 400, 450 또는 500 | 2시간 동안 유지 |

[0089] 제조예 2: 비-할로겐화 방향족 고분자 분리막의 제조

[0090] (1) 비-할로겐화 방향족 고분자의 제조

[0091] 2,2,2-트리플루오로아세토페논(2,2,2-trifluoroacetophenone; 2.61 g, 15.0 mmol)과 파라테르페닐(para-terphenyl; 3.45 g, 15.0 mmol), 트리플루오로메테인설폰산 trifluoromethane sulfonic acid; 16 ㎖) 및 디클로로메탄(dichloromethane; 14 ㎖)을 100 ㎖ 삼목 둥근바닥 플라스크에 넣고 4℃에서 72시간 동안 반응시켜, 점성이 있는 어두운 파란색 침전물을 얻었다. 이를 메탄올로 세척하고 뜨거운 메탄올로 추출하여 5.82 g의 파라테르페닐-트리플루오로아세토페논(para-terphenyl-trifluoroacetophenone; pTPTFA) 중합체를 얻었다.

[0092] (2) 비-할로겐화 방향족 고분자 전구체 분리막의 제조

[0093] pTPPFA 중합체 대신에 pTPTFA 중합체를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1(2) 와 동일한 방법으로 고분자 전구체 분리막을 제조하였다.

[0094] (3) 비-할로겐화 방향족 고분자 전구체 분리막의 열처리

[0095] 위에서 얻은 pTPTFA 고분자 전구체 분리막을 최종 유지 온도 500℃에서 열처리한 것을 제외하고는 제조예 1(3)과 동일한 방법으로 pTPTFA-500 분리막을 제조하였다.

[0096] 실험예 1: 열처리 온도에 따른 고분자 전구체 분리막의 화학적 구조 변화

[0097] 도 2(a)는 제조예 1의 pTPPFA 고분자 전구체 분리막과 제조예 2의 pTPTFA 고분자 전구체 분리막의 열적 안정성을 평가하기 위한 열중량분석 그래프이다.

[0098] 페닐 구조의 곁사슬을 가지는 제조예 2의 pTPTFA 고분자 전구체 분리막은 440℃부터 열분해가 시작되었다. 이는 곁사슬인 트리플루오로메틸 구조의 열분해가 시작되는 온도이다. 530℃부터 pTPTFA의 주사슬이 분해되며 탄화(carbonization)가 일어났다. 반면, 펜타플루오로페닐 구조의 곁사슬을 가지는 제조예 1의 pTPPFA 고분자 전구체 분리막은 380℃에서 중량 감소가 일어나기 시작하였다. 이는 펜타플루오로페닐의 불소의 열분해로 인한 가교반응이 시작되는 온도로 이해된다. 중량의 변화량은 470℃에서 피크를 보였다. 440~470℃ 온도 구간에서 불소의 열분해로 인한 가교와 트리플루오로메틸 곁사슬 구조의 열분해가 동시에 활발하게 일어나면서 열가교 고분자 분리막이 형성되는 것을 알 수 있다. pTPPFA 고분자 전구체 분리막은 530℃부터 중량의 감소가 계속되면서 주사슬이 분해되는 탄화가 일어나기 시작했다.

[0099] 도 2(b)는 제조예 1의 고분자 전구체 분리막과 열가교 고분자 분리막의 구성 성분을 분석하기 위한 X선 광전자 분석 결과이다.

[0100] 제조예 1의 고분자 전구체 분리막은 22.6 원자%의 불소 원자를 포함하고 있다. 아래 표 2에 나타낸 바와 같이, 이를 각각 400℃, 450℃, 500℃에서 열처리한 경우, 온도가 증가할수록 불소 원자의 비율이 17.4, 14.3, 9.3 원자%로 감소되는 것을 확인하였다. 특히, 불소와 탄소의 비율인 F/C 비가 열처리 전 0.29에서 500℃에서 열처리 후 0.1로 감소되었다. 이는 pTPPFA 중합체의 곁사슬에 포함된 불소가 열분해되었기 때문으로 이해된다.

표 2

[0101]

| 시료 | 원소 조성 | | F/C 비 |
|---|---|---|---|
| | C(%) | F(%) | |
| pTPPFA | 77.4 | 22.6 | 0.29 |
| pTPPFA-400 | 82.6 | 17.4 | 0.21 |
| pTPPFA-450 | 85.7 | 14.3 | 0.17 |
| pTPPFA-500 | 90.9 | 9.3 | 0.10 |

[0102] 도 2(c)는 제조예 1의 열가교 고분자 분리막의 탄화 여부를 확인하기 위해 실시한 라만 분광 분석의 결과이다.

[0103] 일반적인 탄소분자체는 $sp^2$ 결합 탄소의 육각형 격자를 기본 구성 단위로 하기 때문에, 1,585 $cm^{-1}$에 위치한 탄소의 $sp^2$ 결합에 의한 G 밴드와 1,350 $cm^{-1}$ 부근에서 결정 내 결함에 의한 피크인 D 밴드가 나타난다. 도 2(c)로부터 알 수 있는 바와 같이, 제조예 1의 pTPPFA 고분자 전구체 분리막을 550℃에서 열처리하여 얻은 분리막의 경우, G 밴드와 D 밴드가 모두 존재하였다. 따라서, pTPPFA-550 분리막은 탄소분자체 분리막으로 이해된다. 반면, 제조예 1의 pTPPFA-400, pTPPFA-450, pTPPFA-500 분리막은 고분자 전구체 분리막과 같이 G 밴드와 D 밴드가 나타나지 않았고, 이를 통해 pTPPFA 분리막들이 일정시간(예컨대, 2시간) 동안 500℃ 이하 열처리 조건에서는 탄화되지 않음을 확인하였다. 이처럼, 이들 분리막은 탄소분자체와는 다른, 열가교된 구조를 갖는 것으로 이해된다.

[0104] 도 2(d)는 제조예 1의 열가교 고분자 분리막의 X-선 회절 스펙트럼이다.

[0105] 제조예 1의 pTPPFA 고분자 전구체 분리막의 경우 무정형의 구조를 가지며, 사슬간 격자면 간격(interchain d-spacing)이 4.1 Å에 해당하는 회절각(2Θ) 20.80° 에서 넓은 피크를 나타냈다. 반면, pTPPFA 고분자 전구체 분리막의 열처리 온도가 400℃, 450℃, 500℃로 증가할수록 사슬간 격자면 간격은 4.5 Å, 5.5 Å, 6.2 Å로 증가하였으며, 상응하는 회절각은 각 20.06° , 16.68° , 14.72° 로 감소하였다. 이는, 불소의 열분해로 인한 열가교에 의하여 사슬간 격자면 간격이 증가된 것으로 이해된다.

[0106] 실험예 2: 열가교 고분자 분리막의 열처리 온도에 따른 미세기공 구조 분석

[0107] 도 3(a)는 -196℃에서 측정된 질소($N_2$) 흡착 등온선과 BET 식을 이용하여 계산된 제조예 1의 열가교 고분자 분리막의 비표면적을 나타내는 그래프이다.

[0108] 제조예 1의 pTPPFA 고분자 전구체 분리막과 pTPPFA-400 분리막은 극미량의 $N_2$ 흡착량을 나타내었다. 이는 두 분리막이 비다공성 구조임을 의미한다. 반면 pTPPFA-450과 pTPPFA-500은 낮은 상대 압력($p/p_0$)에서 매우 높은 $N_2$ 흡착량을 나타내었으며, IUPAC 정의에 따른 분류 중 type I 미세다공성 물질의 $N_2$ 흡착 등온 거동을 보였고, 이를 통해 pTPPFA 고분자를 450℃와 500℃에서 열가교 시 미세다공성 구조가 형성됨을 확인하였다. $N_2$ 탈착 시 나타난 이력 현상(hysteresis)은 흡착 실험 시 분쇄된 시료 사이의 틈이 메조기공(mesopore)을 형성하기 때문으로 이해된다. $N_2$ 흡착 등온선의 상대 압력 0.001~0.1 사이 구간을 이용하여 계산된 pTPPFA-450과 pTPPFA-500 분리막의 BET 비표면적은 각각 770 $m^2/g$과 552 $m^2/g$이었다.

[0109] 도 3(b)는 0℃에서 측정된 제조예 1의 열가교 고분자 분리막의 $CO_2$ 흡착 등온선이다. 열처리 온도가 높아질수록 $CO_2$ 흡착량이 증가하였고, 이는 열가교에 의해 미세다공성 구조가 형성되어 BET 비표면적이 증가한 결과와 일치한다. pTPPFA-450과 pTPPFA-500 분리막의 $CO_2$ 흡착량은 각각 43 $cm^3$(STP)/g과 75 $cm^3$(STP)/g이었다.

[0110] 도 3(c)는 -196℃에서 측정된 질소($N_2$) 흡착 등온선과 NLDFT(non-local density functional theory) 모델을 이용해 계산된 제조예 1의 열가교 고분자 분리막의 미세기공 분포를 나타내는 그래프이다. pTPPFA-450과 pTPPFA-500 분리막의 총 기공 부피는 각각 0.23 $cm^3$/g과 0.30 $cm^3$/g이었고, 이 중 미세기공 부피는 각각 0.14 $cm^3$/g과 0.26 $cm^3$/g이었다.

[0111] 도 3(d)는 0℃에서 측정된 $CO_2$ 흡착 등온선과 NLDFT 모델을 이용해 계산된 제조예 1의 열가교 고분자 분리막의 미세 기공 분포도이다. 열처리 온도가 높아질수록 미세기공(기공 폭(pore width) <10 Å)의 형성이 두드러지게 나타났다. 이로부터 pTPPFA를 450~500℃로 열처리를 하였을 때 열가교에 의해 미세 다공성 구조가 형성됨을 알 수 있다.

[0112] 실험예 3: 열가교 고분자 분리막의 기체 분리 성능

[0113] 1기압, 35℃의 조건에서 다양한 단일 기체($H_2$, $CO_2$, $N_2$, $CH_4$, $C_2C_4$, $C_2H_6$, $C_3H_6$, $C_3H_8$)들을 이용하여 제조예 1과 제조예 2에서 얻어진 고분자 전구체 분리막 및 미세다공성 열가교 고분자 분리막의 기체 분리 성능을 평가하였다. 그 결과를 도 4와 표 3~4에 나타내었다.

[0114] 제조예 1의 pTPPFA 고분자 전구체 분리막의 열처리 온도가 증가할수록 모든 기체에 대하여 투과도가 현저히 높

아졌다. $CO_2/H_2$, $CO_2/N_2$ 및 $CO_2/CH_4$ 기체 조합에 대한 선택도는 큰 변화가 나타나지 않은 반면, 상대적으로 분자 크기가 큰 $C_2H_4/C_2H_6$, $C_3H_6/C_3H_8$ 기체 조합에 대한 선택도는 약간 증가하였다.

[0115] 한편, 제조예 1의 pTPPFA-500 분리막과 제조예 2의 pTPTFA-500 분리막을 비교한 도 4(c)와 4(d)로부터 알 수 있는 바와 같이, 펜타플루오로페닐 곁사슬을 가진 pTPPFA 고분자 전구체 분리막을 열처리하였을 때, 더욱 높은 기체 투과도를 나타내었다.

표 3

[0116]

| 시료 | 기체 투과도 (Barrer) | | | | 선택도 (-) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | $CO_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | $CO_2/H_2$ | $CO_2/N_2$ | $CO_2/CH_4$ |
| pTPPFA | 195 | 280 | 17 | 19 | 1.4 | 16.5 | 14.7 |
| pTPPFA-400 | 516 | 919 | 59 | 69 | 1.8 | 15.6 | 13.3 |
| pTPPFA-450 | 4607 | 11274 | 836 | 727 | 2.4 | 13.5 | 15.5 |
| pTPPFA-500 | 15432 | 30945 | 2009 | 1824 | 2.0 | 15.4 | 17.0 |

표 4

[0117]

| 시료 | 기체 투과도 (Barrer) | | | | 선택도 (-) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_2H_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_6$ | $C_3H_8$ | $C_2H_4/C_2H_6$ | $C_3H_6/C_3H_8$ |
| pTPPFA-400 | 107 | 53 | 81 | 12 | 2.0 | 6.8 |
| pTPPFA-450 | 1490 | 510 | 2559 | 341 | 2.9 | 7.5 |
| pTPPFA-500 | 3628 | 1236 | 2868 | 358 | 2.9 | 8.0 |

[0118] 또한, 제조예 1에서 얻어진 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 열가교 고분자 분리막의 1기압과 -20℃, 0℃, 20℃, 35℃ 조건에서 측정한 $CO_2$, $N_2$, $CH_4$ 단일 기체의 분리 성능 평가; 1기압, 35℃ 조건에서 장기 안정성 확인을 위한 $CO_2$ 및 $N_2$ 단일 기체의 분리 성능 평가; 0℃, 20℃, 35℃에서 측정한 $CO_2$ 등온 흡착 곡선 및 $CO_2/CH_4$ 50/50 mol% 혼합 가스를 이용한 내가소성 평가 결과를 도 5에 나타내었다. 미세다공성 열가교 고분자 분리막은 2주 이상 진공에서 에이징(aging) 시킨 뒤, 기체 분리 성능의 급격한 저하가 나타나지 않은 상태에서 측정하였다.

[0119] 도 5(a)와 도 5(b)에 나타낸 바와 같이, pTPPFA-500 분리막은 기체 투과 측정 온도가 낮아질수록 $CO_2$, $N_2$ 및 $CH_4$의 투과도가 감소하나, $CO_2/N_2$ 및 $CO_2/CH_4$ 선택도가 획기적으로 증가함을 확인하였다. 특히, -20℃에서 측정된 결과에 따르면, $CO_2$ 투과도 7,522 Barrer과 $CO_2/N_2$ 선택도 62 및 $CO_2/CH_4$ 선택도 114의 우수한 기체 분리 성능을 나타내었다. 기체 투과 활성화 에너지(activation energy of permeation)가 $CH_4>N_2>CO_2$의 순서로 감소하기 때문에, 측정 온도가 낮아질수록 $N_2$와 $CH_4$ 투과도가 $CO_2$ 투과도보다 현저히 감소하였다. 따라서 $CO_2/N_2$ 및 $CO_2/CH_4$ 선택도가 크게 증가될 수 있다.

[0120] 도 5(c)에 나타낸 바와 같이, pTPPFA-500 분리막의 제조 후 각각 18일과 424일이 경과한 시점에서 측정하였을 때, $CO_2$ 투과도가 초기 30,945 Barrer로부터 각각 19,366 Barrer와 13,300 Barrer로 감소하였다. 또한, $CO_2/N_2$ 선택도가 초기 15.4로부터 각각 19.1과 17.5로 증가하였다. 이는 분리막의 물리적 노화 현상에 의해 고분자 매트릭스의 밀도가 증가하기 때문에 발생하는 현상이나, 가교 구조 형성으로 인해 기존에 알려진 미세다공성 고분자 분리막에 비해 물리적 노화현상에 대한 저항성이 향상된 것을 확인하였다. 구체적으로, pTPPFA-500 분리막은 424일 경과 후 투과도가 약 57% 감소하였음에도 불구하고, 기존 미세다공성 고분자인 PIM-1은 155일 경과 후 약 69% 투과도가 감소함을 보였다(문헌 Monica Alberto 등, J. of Membrane Sci., 563, 513-520 (2018) 참조).

[0121] 도 5(d)에 나타낸 바와 같이, pTPPFA-500 분리막은 0℃에서 3.48 mmol/g, 20℃에서 2.67 mmol/g, 35℃에서 1.72 mmol/g의 우수한 $CO_2$ 흡착량을 보였다.

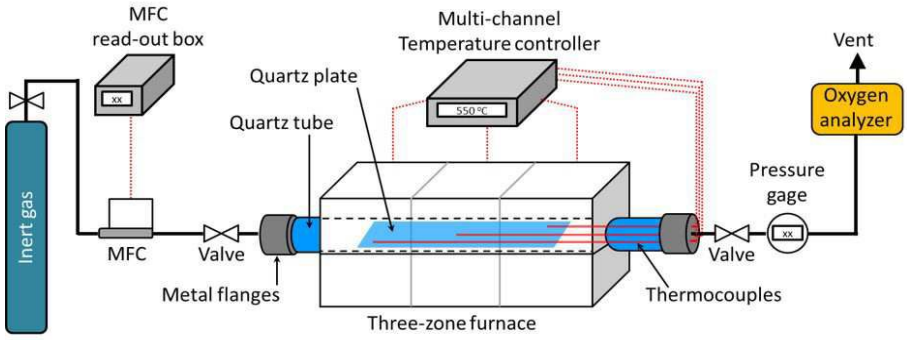
[0122] 도 5(e)와 도 5(f)에 나타낸 바와 같이, pTPPFA 고분자 전구체 분리막은 약 300 psi의 $CO_2/CH_4$ 50/50 혼합 기체 조건에서 가소화 현상이 발생하여, 기체 투과도가 증가하고 선택도가 감소되는 현상이 관찰되었다. 이와 달리,

pTPPFA-500 분리막은 630 psi의 고압 조건에서도 가소화 현상이 발생하지 않았고, 이를 통해 pTPPFA-500 분리막의 가소화 저항성이 획기적으로 향상되었음을 확인할 수 있다.

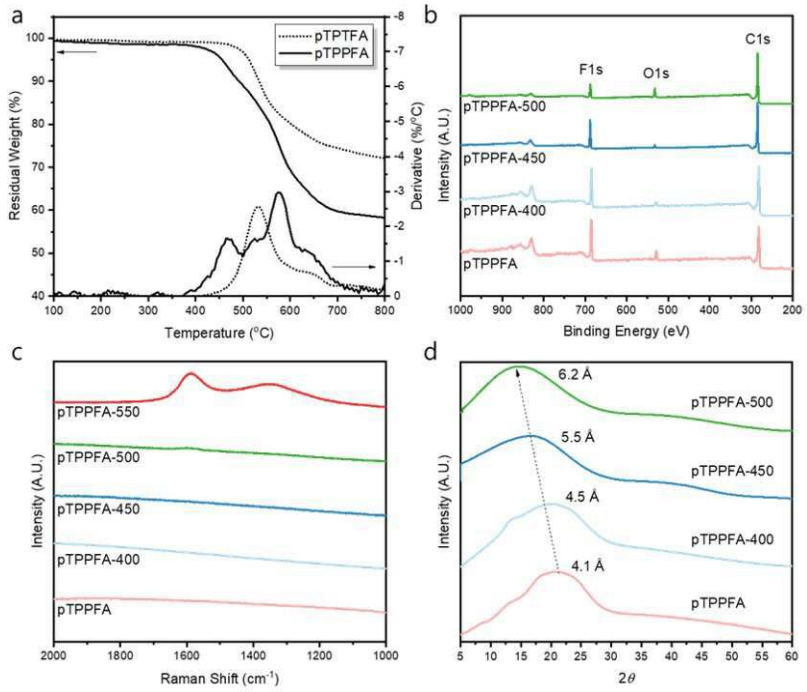
[0123] 또한, 제조예 1에서 얻어진 본 발명의 구현예에 따른 미세다공성 열가교 고분자 분리막의 다양한 기체 분리 성능을 기존 고분자 분리막의 성능 한계선이라 여겨지는 로베손의 상계 곡선(Robeson's Upper Bound)와 비교하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 특히, 35℃에서 측정된 pTPPFA-500 분리막의 경우, $CO_2/CH_4$, $C_2H_4/C_2H_6$, $C_3H_6/C_3H_8$ 분리성능들은 모두 기존에 알려진 고분자 분리막의 상한(upper bound) 분리성능보다 더 우수한 분리성능을 보임을 확인하였다.

## 도면

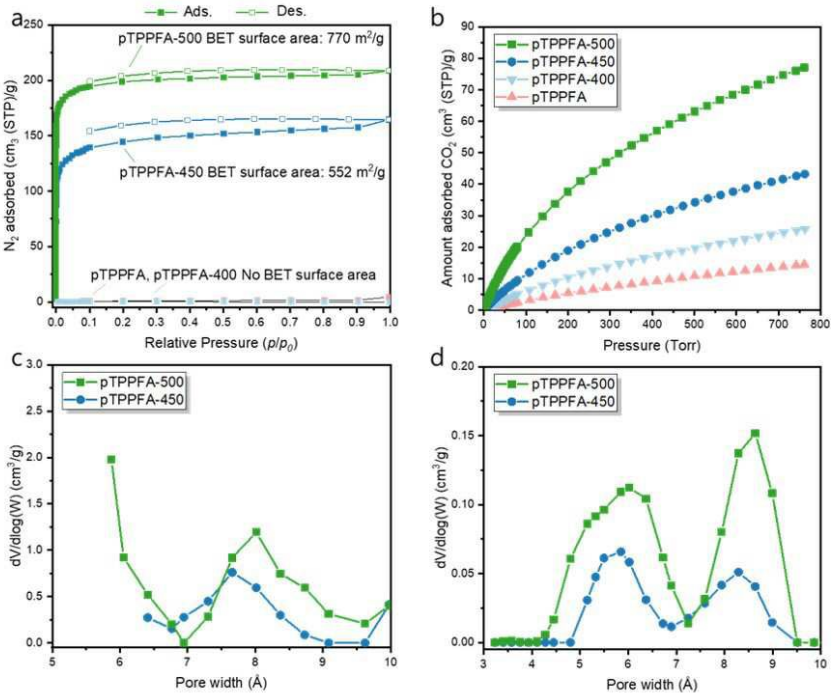
### 도면1



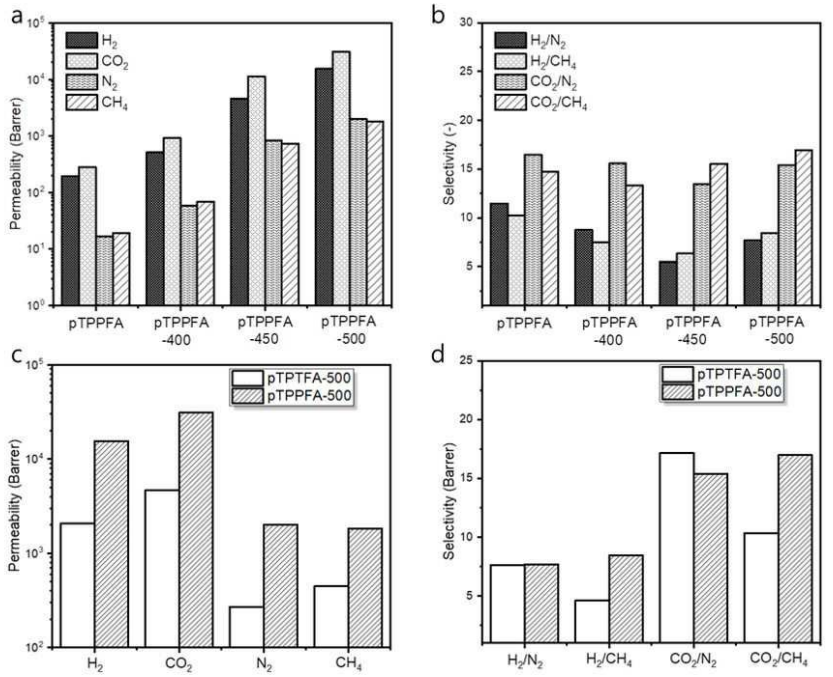

### 도면2



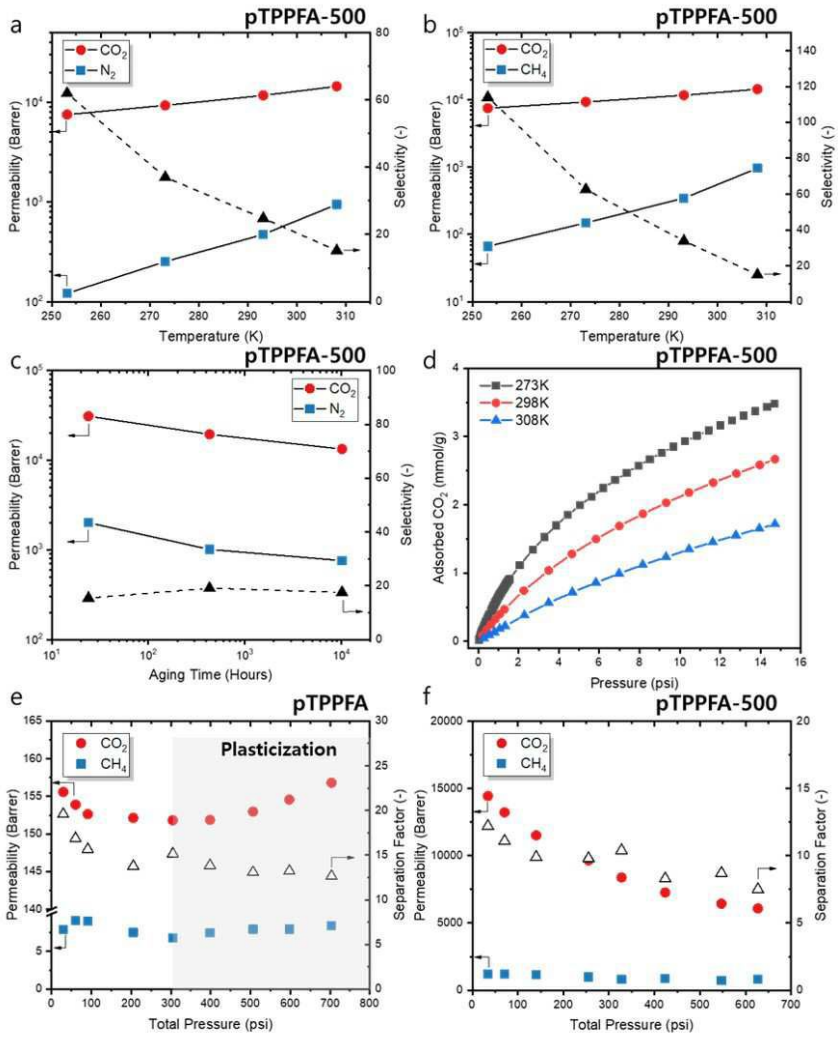
도면3


a
Ads.
Des.
pTPPFA-500 BET surface area: 770 m²/g
pTPPFA-450 BET surface area: 552 m²/g
pTPPFA, pTPPFA-400 No BET surface area
N₂ adsorbed (cm₃ (STP)/g)
Relative Pressure (p/p₀)
b
pTPPFA-500
pTPPFA-450
pTPPFA-400
pTPPFA
Amount adsorbed CO₂ (cm³ (STP)/g)
Pressure (Torr)
c
pTPPFA-500
pTPPFA-450
dV/dlog(W) (cm³/g)
Pore width (Å)
d
pTPPFA-500
pTPPFA-450
dV/dlog(W) (cm³/g)
Pore width (Å)

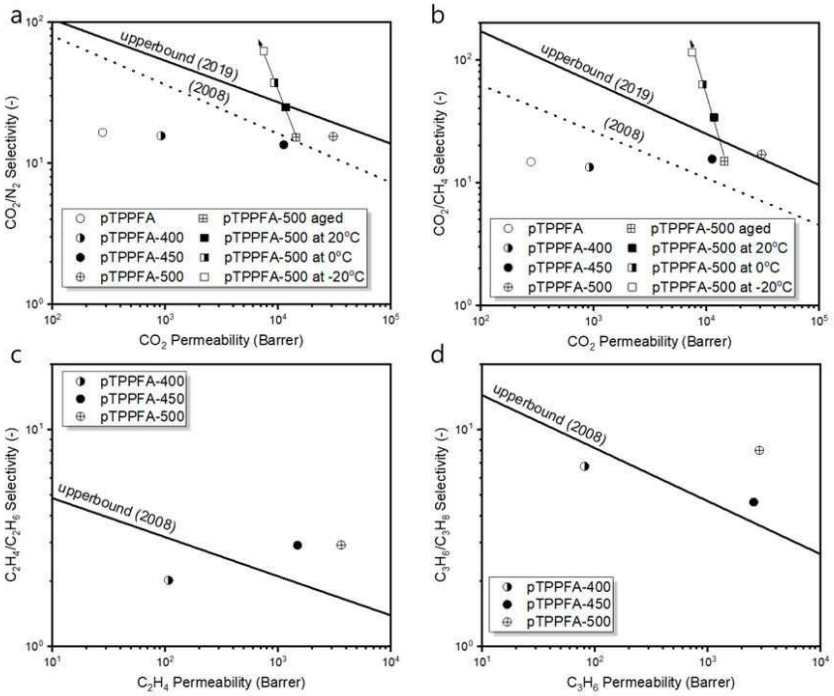
도면4


a
H₂
CO₂
N₂
CH₄
Permeability (Barrer)
pTPPFA
pTPPFA -400
pTPPFA -450
pTPPFA -500
b
H₂/N₂
H₂/CH₄
CO₂/N₂
CO₂/CH₄
Selectivity (-)
pTPPFA
pTPPFA -400
pTPPFA -450
pTPPFA -500
c
pTPTFA-500
pTPPFA-500
Permeability (Barrer)
H₂
CO₂
N₂
CH₄
d
pTPTFA-500
pTPPFA-500
Selectivity (Barrer)
H₂/N₂
H₂/CH₄
CO₂/N₂
CO₂/CH₄

도면5


a
pTPPFA-500
CO2
N2
Permeability (Barrer)
Selectivity (-)
Temperature (K)
b
pTPPFA-500
CO2
CH4
Permeability (Barrer)
Selectivity (-)
Temperature (K)
c
pTPPFA-500
CO2
N2
Permeability (Barrer)
Selectivity (-)
Aging Time (Hours)
d
pTPPFA-500
273K
298K
308K
Adsorbed CO2 (mmol/g)
Pressure (psi)
e
pTPPFA
CO2
CH4
Plasticization
Permeability (Barrer)
Separation Factor (-)
Total Pressure (psi)
f
pTPPFA-500
CO2
CH4
Permeability (Barrer)
Separation Factor (-)
Total Pressure (psi)

도면6


a
upperbound (2019)
(2008)
pTPPFA
pTPPFA-400
pTPPFA-450
pTPPFA-500
pTPPFA-500 aged
pTPPFA-500 at 20°C
pTPPFA-500 at 0°C
pTPPFA-500 at -20°C
CO2/N2 Selectivity (-)
CO2 Permeability (Barrer)
b
upperbound (2019)
(2008)
CO2/CH4 Selectivity (-)
CO2 Permeability (Barrer)
c
upperbound (2008)
C2H4/C2H6 Selectivity (-)
C2H4 Permeability (Barrer)
d
upperbound (2008)
C3H6/C3H8 Selectivity (-)
C3H6 Permeability (Barrer)