



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0066424
(43) 공개일자 2016년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/62 (2006.01) B01D 71/52 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0170787

(22) 출원일자 2014년12월02일

심사청구일자 2014년12월02일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 (송도동)

경상대학교 산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 58, 203동 1101호 (송도동, 송도자이하버뷰1단지)

남상용

경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호 (엘아이지 사천리가)

이샤드 카마카캄

인도, 케랄라, 칼라이캄, 편코드 673028, 피.오.아라크카이나, 체커커라이카 파람보, 파질레 만자일

(74) 대리인

특허법인 신지

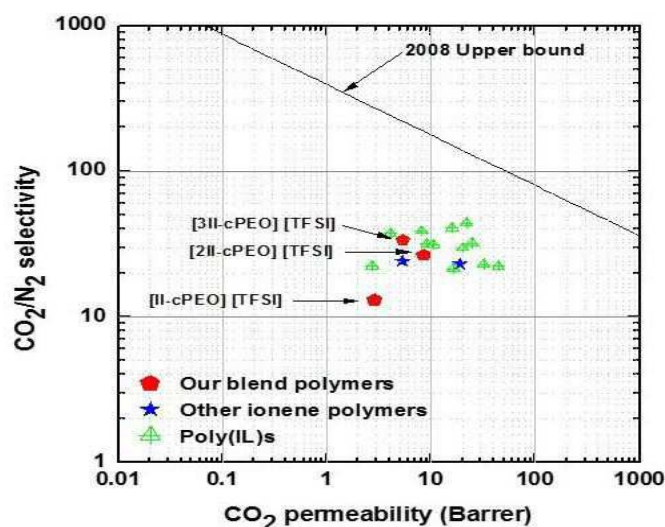
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온성 고분자 분리막 및 이를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 우수한 열적, 기계적 안정성을 가지고, CO₂에 대한 높은 용해도 및 선택도를 가지며, 특히 매우 높은 CO₂/N₂ 투과선택도를 나타내는 등의 효과를 가지는 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온성 고분자 분리막 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온성 고분자 분리막은 이온성 액체 작용기와 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자;와 다이아크릴레이트 가교제;를 가교하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도14



명세서

청구범위

청구항 1

이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자;와 다이아크릴레이트 가교제;를 가교하여 제조되는 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 이미다졸리움(imidazolium)인 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다이아크릴레이트 가교제는 다이(에틸렌 글리콜)다이아크릴레이트인 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막.

청구항 4

제1항 내지 제3항에 있어서,

상기 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 포함하는 고분자와 상기 다이아크릴레이트 가교제는 1~3:1의 중량비로 가교반응시킨 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막.

청구항 5

이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO)를 반응시켜 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자를 합성하는 제1단계;

상기 합성된 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자를 다이아크릴레이트 가교제와 가교하여 고분자 필름을 제조하는 제2단계; 및

상기 제2단계의 고분자 필름을 이용하여 고분자 분리막을 제조하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막을 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 다이아크릴레이트 가교제는 다이(에틸렌 글리콜)다이아크릴레이트인 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막을 제조하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 이온성 액체는 이미다졸리움(imidazolium)인 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막을 제조하는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 제1단계의 상기 이온성 액체 작용기는 1,4-다이(1H-이미다졸-1-일)부탄이고, 상기 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO)는 브롬-말단 비스페놀 폴리(에틸렌 옥사이드)이며, 상기 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자는 브롬 이온을 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이온인 공중합체인 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막을 제조하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 브롬 이온을 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이온인 공중합체를 트라이플루오로메탄 설로닐이미드 이온을 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이온인 공중합체로 치환하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막을 제조하는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 제3단계는 상기 제2단계의 고분자 필름을 자외선 조사를 통해 고분자 분리막을 제조하는 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막을 제조하는 방법.

청구항 11

제5항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드 구조를 포함하는 고분자와 상기 다이아크릴레이트 가교제는 1~3:1의 중량비로 가교되는 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자;와 다이아크릴레이트 가교제;를 가교하여 제조함으로써 높은 CO_2/N_2 투과선택도를 나타낼 수 있는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 분리막 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 이온성액체는 촉매, 전해질 등 다양한 응용분야에 활용되고 있으며, 특히 N_2 나 CH_4 에 비해 높은 CO_2 에 대한 용해도를 갖고 있어 이를 이용해 CO_2 의 흡수제로 주로 활용되어 왔다. 최근 이러한 이온성액체를 고분자 분리막에 적용한 예들이 활발히 연구·개발되기 시작하였다.

[0003] 이러한 이온성 액체(IL)를 이용한 고분자 분리막은, 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 크게 다음과 같이 이온성 액체를 고분자의 주사슬이나 곁사슬에 도입하여 이온성액체계 고분자를 만들어 활용하는 폴리(IL)(a), 이온인-IL(b,d)와 폴리(IL)-IL 컴포지트(c)의 세가지 형태와 이온성 액체를 미세기공을 가진 지지체(support)에 물리적으로 로드(load)하여 만든 SIL(supported ionic liquid)로 분류된다. 하지만, 높은 CO_2 에 대한 용해도 및 이에 따른 투과선택도에도 불구하고 이온성 액체계 고분자의 경우 일반적으로 낮은 물성으로 인해 자체적으로 분리막을 제조하기는 매우 어려운 단점을 안고 있다.

[0004] 한편, PEO는 CO_2 에 대한 높은 용해성을 갖는 것으로 잘 알려진 고분자로서, 기체분리막용 소재로 널리 활용되어 왔다. 이러한 PEO는 그 분자량의 증대에 따라 결정화도가 높아져 이로인해 기체의 투과도가 급감하게되는 단점을 안고 있다. 따라서 PEO의 단점을 보완하여 높은 투과도를 가진 고분자 분리막에 대한 연구가 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제 10-2014-0078966호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제 10-1449997호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 PEO를 고분자 분리막의 제조에 이용하면서도 높은 CO₂/N₂ 투과선택도를 나타낼 수 있는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온성 고분자 분리막 및 이를 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 보다 분명해 질 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적은, 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자;와 다이아크릴레이트 가교제;를 가교하여 제조되는 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온성 고분자 분리막에 의해 달성된다.
- [0009] 여기서, 이온성 액체는 이미다졸리움(imidazolium) 일 수 있다.
- [0010] 바람직하게는, 다이아크릴레이트 가교제는 다이(에틸렌 글리콜)다이아크릴레이트일 수 있다.
- [0011] 바람직하게는, 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 포함하는 고분자와 다이아크릴레이트 가교제는 1~3:1의 중량비로 가교반응시킨 것일 수 있다.
- [0012] 또한 상기 목적은, 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO)를 반응시켜 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자를 합성하는 제1단계; 상기 합성된 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자를 다이아크릴레이트 가교제와 가교하여 고분자 필름을 제조하는 제2단계; 및 상기 제2단계의 고분자 필름을 이용하여 고분자 분리막을 제조하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이온성 고분자 분리막을 제조하는 방법에 의해 달성된다.
- [0013] 여기서, 다이아크릴레이트 가교제는 다이(에틸렌 글리콜)다이아크릴레이트인 것일 수 있다.
- [0014] 바람직하게는, 이온성 액체는 이미다졸리움(imidazolium) 일 수 있다.
- [0015] 바람직하게는, 제1단계의 이온성 액체 작용기는 1,4-다이(1H-이미다졸-1-일)부탄이고, 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO)는 브롬-말단 비스페놀 폴리(에틸렌 옥사이드)이며, 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자는 브롬 이온을 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이온성 공중합체일 수 있다.
- [0016] 바람직하게는, 브롬 이온을 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이온성 공중합체를 트라이플루오로메탄 설퍼닐이미드 이온을 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이온성 공중합체로 치환하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 바람직하게는, 제3단계는 제2단계의 고분자 필름을 자외선 조사를 통해 고분자 분리막을 제조하는 것일 수 있다.
- [0018] 바람직하게는, 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드 구조를 포함하는 고분자와 다이아크릴레이트 가교제는 1~3:1의 중량비로 가교되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명은 우수한 열적, 기계적 안정성을 가지고, CO₂에 대한 높은 용해도 및 선택도를 가지며, 특히 매우 높은

CO₂/N₂ 투과선택도를 나타내는 등의 효과를 가진다.

[0020] 또한, 저비용으로서, 간단하게 제조할 수 있으며, 친환경적이다.

[0021] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 종래의 고분자 분리막에 사용된 이온성 액체의 예를 도시한 도면이다.

도 2는 1,4-다이(1H-이미다졸-1-일)부탄(2)의 ¹H NMR이다.

도 3은 브롬-말단 비스페놀 폴리(에틸렌 옥사이드)(3)의 ¹H NMR이다.

도 4는 [II][Br] 및 [II][TFSI]의 ¹H NMR이다.

도 5는 [II][Br] 및 [II][TFSI]의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 6은 실시예 1 내지 3의 제조를 보여주는 개략적인 다이어그램이다.

도 7은 (a) [II][TFSI], (b) [II-cPEO][TFSI], (c) [2II-cPEO][TFSI], (d) [3II-cPEO][TFSI], (e)다이(에틸렌 글리콜)다이아크릴레이트 가교제(8)의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 8은 실시예 및 비교예의 TGA 곡선이다.

도 9는 실시예의 스트레스-응력 곡선이다.

도 10은 II-cPEO 혼합막의 DSC 그래프이다.

도 11은 실시예 및 비교예 2의 광각 X-선 회절 플롯 그래프이다.

도 12는 (a) cPEO 막, (b) [II-cPEO][TFSI], (c) [2II-cPEO][TFSI], (d) [3II-cPEO][TFSI] 혼합막의 SEM 사진이다.

도 13은 30℃, 2기압에서 기체의 운동 직경에 따른 II-cPEO 혼합막을 통한 기체 투과 거동을 나타낸 그래프이다.

도 14는 II-cPEO 혼합막, 기준에 설명한 폴리(IL)s, 이오닌의 CO₂/N₂ 선택도를 비교하기 위한 "Robeson upper bond 2008" 플롯 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것 일뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.

[0024] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다.

[0025] 소정의 중합체를 설명함에 있어서, 때로는 출원인은 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체 또는 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체의 양에 의해 중합체를 언급하고 있음을 이해하여야 한다. 그러한 설명은 최종 중합체를 설명하기 위해 사용되는 특정 명명법을 포함하지 않을 수 있거나 또는 공정에 의한 생성물(product-by process) 용어를 포함하지 않을 수 있지만, 단량체 및 양에 대한 임의의 그러한 언급은 중합체가 이들 단량체(즉, 이들 단량체의 공중합된 단위) 또는 단량체의 그 양, 및 상응하는 중합체와 그 조성을 포함하는 것을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0026] 본 발명의 일 양상에 따른 선택적 이산화탄소 분리용 이마디졸리움-PEO계 이오닌 고분자 분리막은, 이온성 액체 작용기와 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자;와 다이아크릴레이트 가교제;를 가교하

여 제조된다.

- [0027] 일 실시예에 있어서, 이온성 액체는 이미다졸리움(imidazolium)이다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 다이아크릴레이트 가교제는 다이(에틸렌 글리콜)다이아크릴레이트이다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 포함하는 고분자와 다이아크릴레이트 가교제는 1~3:1의 중량비로 가교반응한다. 중량비 1:1 미만으로 가교반응시키는 경우 분리막의 기체분리성능이 저하되는 단점이 있고 3:1을 초과하여 가교반응시키는 경우 안정한 분리막의 제조가 어려운 단점이 있기 때문에 위 중량비로 가교반응시키는 것이 바람직하다.
- [0030] 이온성 액체는 촉매, 전해질 등 다양한 응용 분야에 활용되는데, 특히 N_2 나 CH_4 에 비해 CO_2 에 대해 높은 투과도 및 이에 따른 투과선택도를 가지고 있어 고분자 분리막에 매우 유용하게 활용되고 있으나, 일반적으로 낮은 물성으로 인해 자체적으로 분리막을 제조하기는 매우 어려운 단점을 안고 있다.
- [0031] 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO)는 이산화탄소에 대한 높은 용해도를 가지고 있는 고분자이나, 분자량의 증대에 따라 결정화도가 높아져 기체의 투과도가 급감하게 되는 단점을 가지고 있다.
- [0032] 이오닌은 고분자의 주사슬에 이온성 액체 작용기 부분을 가지고 있는 주사슬 폴리양이온으로서, 고분자 분리막의 성능은 하이드로카본 주쇄에 결합된 양이온 그룹의 존재에 의존한다. 본 발명의 일 양상에 따른 고분자 분리막은 주쇄에 PEO뿐만 아니라 이온성 액체 작용기를 도입함으로써 이온성 액체가 가지는 낮은 물성은 PEO를 통해서 극복하고, PEO가 가지는 상술한 단점(높은 결정화도)은 이온성 액체 작용기를 통해 극복할 수 있으며, 이를 다이아크릴레이트 가교제와 가교함으로써 우수한 기계적인 특성뿐만 아니라 높은 CO_2/N_2 투과선택도를 나타내는 효과를 가질 수 있다.
- [0033] 다음으로 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-PEO계 이오닌 고분자 분리막을 제조하는 방법에 대해 설명한다.
- [0034] 본 발명의 일 양상에 따른 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-계 이오닌 고분자 분리막을 제조하는 방법은, 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO)를 반응시켜 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자를 합성하는 제1단계; 합성된 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자를 다이아크릴레이트 가교제와 가교하여 고분자 필름을 제조하는 제2단계; 및 제2단계의 고분자 필름을 이용하여 고분자 분리막을 제조하는 제3단계;를 포함한다.
- [0035] 일 실시예에 있어서, 다이아크릴레이트 가교제는 다이(에틸렌 글리콜)다이아크릴레이트이다.
- [0036] 일 실시예에 있어서, 이온성 액체는 이미다졸리움(imidazolium)이다.
- [0037] 일 실시예에 있어서, 이온성 액체 작용기는 1,4-다이(1H-이미다졸-1-일)부탄이고, 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO)는 브롬-말단 비스페놀 폴리(에틸렌 옥사이드)이며, 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 주사슬에 포함하는 고분자는 브롬 이온을 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이오닌 공중합체이다.
- [0038] 일 실시예에 있어서, 브롬 이온을 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이오닌 공중합체를 트라이플루오로메탄 설페이트 이온을 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이오닌 공중합체로 치환하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0039] 일 실시예에 있어서, 제3단계는 제2단계의 고분자 필름을 자외선 조사를 통해 고분자 분리막을 제조한다.
- [0040] 일 실시예에 있어서, 이온성 액체 작용기와 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 구조를 포함하는 고분자와 다이아크릴레이트 가교제는 1~3:1의 중량비로 가교반응시킨다. 여기서 중량비 1:1 미만으로 가교반응시키는 경우 분리막의 기체분리성능이 저하되는 단점이 있고 3:1을 초과하여 가교반응시키는 경우 안정한 분리막의 제조가 어려운 단점이 있기 때문에 위 중량비로 가교반응시키는 것이 바람직하다.
- [0041] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은

아니다.

[0042] 본 발명에 따른 실시예에서 사용된 물질은 다음과 같다.

[0043] 모든 화학 약품과 용매는 상업적으로 쉽게 획득할 수 있는 것을 사용하였고, 라디칼 안정제를 제거하기 위해 다이(에틸렌 글리콜)다이하크릴레이트(Aldrich Chemical Co.)를 알루미늄 컬럼에 통과시킨 것을 제외하고는 주어진대로 사용하였다. 이미다졸, 1,4-다이브로모부탄, 소듐 브로마이드, 비스페놀 A 에폭시레이트(Mn ~492 g/mol), 트라이에틸 아민, 4-브로모 부티릴 클로라이드, 그리고 리튬 비스(트라이플루오로메탄 설포닐이미드)는 Aldrich Chemical Co.로부터 구입하였다.

[0044] 제조예 1: 1,4-다이(1H-이미다졸-1-일)부탄(2)의 합성

[0045] 이미다졸(4) (15g, 220.3mmol)을 딥-스타크 트랩, N₂주입구 및 마그네틱 스틸러가 장착된 2구 플라스크에서 톨루엔(30mL) 및 DMSO(30mL)에 용해시켰다. 50% NaOH(13.2g, 330.5mmol) 수용액이 더해졌고, 수분(water)은 140 °C에서 공비증류에 의해 제거되었다. 그 후 온도는 120°C로 낮췄다. 반응 혼합물의 점성은 DMSO 50mL를 더함으로써 감소되었다. DMSO(45 mL)의 1,4-다이브로모부탄(5) (13.1 mL, 110.2 mmol)이 드롭방식으로 더해졌고, 이어서 5시간동안 교반하였다. 증착(deposited)된 NaBr 염은 여과되었고, 메탄올로 세정하였다. 여과액은 증발시켜 건조시켰고, 이어서 헥산 및 물로부터 재결정화하여 1,4-다이(1H-이미다졸-1-일)부탄(2)(13.6g, 65%) 흰색 결정을 얻었다. 이를 ¹H NMR(DMSO-d₆)로 확인하였다(도 2 참조).

[0046] 제조예 2: 브롬-말단 비스페놀 폴리(에틸렌 옥사이드)(3)의 합성

[0047] 다이올(6)(15g, 30.5mmol)을 마그네틱스틸러, 첨가 깔대기, N₂-주입구가 구비된 500mL 2구 플라스크에서 50mL의 무수 CHCl₃에 용해시켰다. 트라이에틸 아민(7.7mL, 76.2mmol)이 주사기를 통해 첨가되었고, 용액은 20분 동안 교반하였다. 40mL의 CHCl₃로 희석된 4-브로모부티릴 클로라이드(7)(14.1mL, 76.2mmol)가 주사기에 의해 첨가 깔대기에 첨가되었다. 반응 플라스크는 아이스배스에서 냉각되었고, 산 염화물이 반응 혼합물에 드롭방식으로 첨가되었다. 그 후 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 그 후 반응이 완결되면, 암모니움 클로라이드염과 미반응 트라이에틸아민을 제거하기 위해 셀라이트 컬럼을 통해 용액을 여과하였다. 여과액은 증발시키고, 헥산으로 세정하였으며, EA에서 추출하고, 5시간동안 건조시켰으며, 에테르에서 다시 추출하고, 진공에서 하룻동안 건조시켰다. 오렌지 색의 오일리 생성물(3)(16.5 g, 84.4%)을 얻었다. 이를 ¹H NMR(CDCl₃)로 확인하였다(도 3 참조).

[0048] 제조예 3: Br⁻(1-Br)를 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이온인 공중합체의 합성

[0049] 스틸 바, 응축기, 질소 주입구를 갖춘 둥근 바닥 2구 플라스크 안에 코모노머(2)(1.5g, 7.8mmol)와 (3)(5g, 7.8mmol)을 첨가하였다. 트라이 DMF(10mL)가 주사기를 통해 플라스크로 첨가되었다. 반응은 85°C에서 4일동안 진행되었다. 반응이 완료되면, 고분자는 EA로부터 침전되고, 아세톤으로 세척하였으며, 브로마이드 음이온([II][Br⁻], 6.2g, 81%)을 포함하는 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드) 이미다졸리움-PEO계 이온인 공중합체(1)의 갈색 겔을 얻기 위해 40°C 진공에서 건조시켰다. 이를 ¹H NMR(DMSO-d₆)로 확인하였다(도 4 참조).

[0050] 제조예 4: TFSI⁻(1-TFSI)를 가진 비스페놀 폴리(에틸렌옥사이드)를 포함하는 이미다졸리움-PEO계 이온인 공중합체의 합성

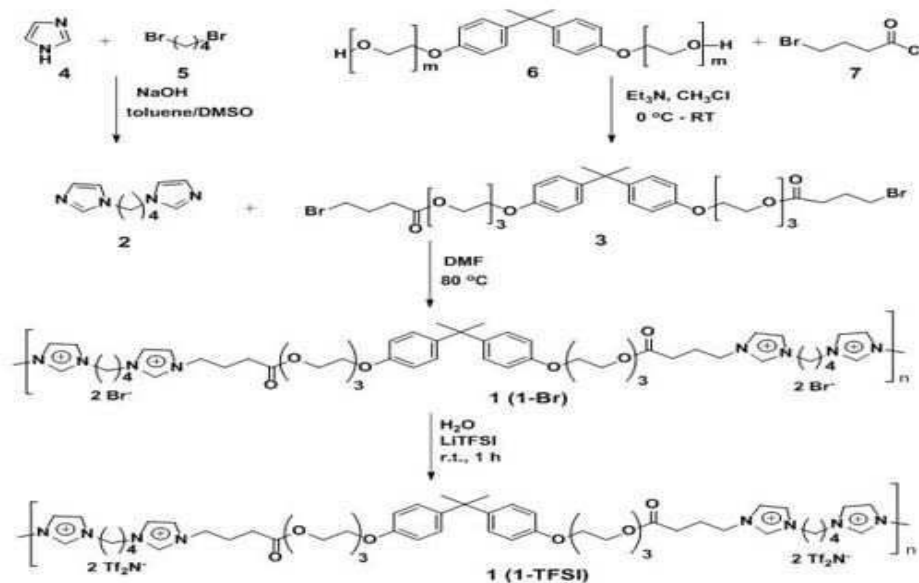
[0051] 이미다졸리움-PEO계 이온인 고분자 1-Br을 물(4g)에 녹였고, 리튬 트라이플루오로메탄 설포닐이미드(LiTFSI) 염(2.9g, 10.1mmol)이 첨가되었으며, 3시간동안 교반하였다. 침전된 고분자는 과량의 물과 메탄올로 세정하였고, 50°C 진공에서 건조하여, 고분자 1-TFSI ([II][TFSI], 3.8g, 67.8%)의 갈색 겔을 얻었다. 이를 ¹H NMR(DMSO-

d_6)로 확인하였다(도 4 참조).

[0052] 제조예 5: 이미다졸리움-PEO계 이온닉 고분자 혼합막(II-cPEO)의 제조

[0053] 20중량%의 용액을 만들기 위해 1g의 이미다졸리움-PEO계 이온닉이 들어 있는 유리병 안에 아세톤을 첨가하였다. 다음으로 같은 양의 다이(에틸렌 글리콜)다이하크릴레이트를 가교제로서 첨가하였다. 용액은 균일하게 혼합되도록 철저하게 혼합하였고, 솜마개(plug of cotton)를 통해 여과시켰으며, 페트리 접시에 부었다. 휘발성 성분을 진공하에 증발시키고, 남은 필름은 자외선-전구(BLX-365 5×8w-365 nm)와 15cm 이격시켜 자외선 챔버 안에 놓았다. 30분 동안 자외선 조사하였다. 자외선 조사 과정이 완결된 후, 챔버는 물 순환에 의해서 실온으로 냉각되었다. 그 후 혼합막을 얻기 위해 필름은 면도날을 이용하여 페트리 접시로부터 박리되었다. 모든 막의 두께는 150~200 μm 로 통제하였다.

[0054] 제조예 1 내지 5의 반응식은 하기와 같다.



[0055]

[0056] [실시예 1 내지 3]

[0057] 제조예 4를 통해 생성된 TFSI 음이온과 결합된 이온닉([II][TFSI])을 다이(에틸렌글리콜)다이하크릴레이트 가교제와 각각 1:1, 2:1, 3:1의 중량비로 하여 제조예 5를 따라 제조하였고, 이를 실시예 1([II-cPEO][TFSI]), 실시예 2([2II-cPEO][TFSI]), 실시예 3([3II-cPEO][TFSI])으로 하였다(도 6 참조).

[0058] [비교예 1 및 2]

[0059] 이미다졸리움-PEO계 이온닉을 제외하고, 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 막을 비교예 1(가교제만으로 만든 고분자 분리막, cPEO)로 하였고, 가교제를 제외하고, 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 막을 비교예 2(이미다졸리움-PEO계 이온닉만으로 만든 고분자 분리막, [II][TFSI])로 하였다.

[0060] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 2에 따른 고분자 분리막의 특성을 확인하기 위해 다음과 같은 실험예를 실시하였다.

[0061] [실험예 1: 밀도 측정]

[0062] 막의 밀도($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)는 아르키메데스의 원리에 기초한 밀도 키트와 탐-로딩 전자식 Mettler Toledo balance

(XP205, Mettler-Toledo, Switzerland)를 사용하여 실험적으로 결정하였다. 샘플은 공기 중 및 공기-밀도 액체, 초순수에서 칭량하였다. 측정은 실온에서 부력 방법으로 수행되었고, 밀도는 다음의 수학적 식 1에 따라 계산하였다.

(수학적 식 1)

$$\rho_{\text{polymer}} = \frac{W_0}{W_0 - W_1} \times \rho_{\text{liquid}}$$

W_0 and W_1 는 각각 공기 중과 물 속에서 막의 무게이다. II-cPEO 막의 수분 흡수는 매우 낮은 수분 흡수 능력 때문에 고려되지 않았다.

[실험예 2: 기계적 특성]

막의 파단시 인장강도와 신도는 25°C, 50% 상대습도하에서 1mm/min의 크로스헤드 스피드를 사용한 Shimadzu EZ-TEST E2-L instrument benchtop tensile tester로 측정되었다. 엔지니어링 응력은 샘플의 초기 단면적으로부터 계산되고, 영률(E)은 응력-변형 곡선의 초기 기울기로부터 결정되었다. 막 샘플은 80 mm×8 mm (전체)와 80 mm×4 mm (테스트 영역)의 사각단면으로 잘렸고, 5개의 표본이 측정에 사용되었다.

[실험예 3: 광각 X-선 회절]

막의 X-선 회절 패턴은 5° to 30° 까지 2θ 범위에서 스캔 속도 4°/min로 Cu Kα1 X-ray ($\lambda = 0.1540598$)를 적용한 Rigaku DMAX-2200H diffractometer를 사용하여 측정되었다. d-간격은 브래그 법칙($d = \lambda / 2 \sin \theta$)을 이용하여 계산되었다.

[실험예 4: 비정질 분석]

비정질 분석은 5, 10 또는 20kV의 가속 전압으로 주사 전자 현미경(SEM) (FE-SEM/EDS, JSM-700 1F)에 의해 수행되었다.

[실험예 5: 기체 분리 측정]

기체 투과도 측정은 일정 체적/가변 압력 방법에 기초한 고-진공 시간 지연 측정 유닛을 사용하여 수행하였다. 모든 실험은 1500 Torr의 공급 압력과 30°C의 공급 온도에서 CO₂(0.33 nm), O₂(0.346 nm), N₂(0.364 nm)와 같이 기체 분자의 다른 운동 직경의 순서로 수행되었다. 기체 투과도 측정 전에, 공급 및 투과 양쪽을 철저히 진공 처리하였다. 하류 부피는 공지된 투과도 값의 캡톤(Kapton) 막을 사용하여 보정하였고, 상류와 하류 압력은 각각 10,000 및 2 토르의 전체 스케일을 갖춘 Baraton transducer (MKS; model no. 626B02TBE)를 사용하여 측정하였다. 압력 변환기를 구비한 투과부의 시간 과도 대비 압력 상승은 기록되었고, 월드 데이터 케이블을 통해 데스크탑 컴퓨터에 전달되었다. 투과도 효율은 다음의 수학적 식 2에 의한 하류 압력 상승 대 시간 플롯(dp / dt)의 선형 기울기로부터 결정하였다.

(수학적 식 2)

$$P = \frac{273}{76} \times \frac{Vl}{ATp_0} \times \frac{dp}{dt}$$

P는 barrer로 표현된 투과도고(1 barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$); V(cm³)는 하류 부피이고; l (cm)은 막 두께이고; A (cm²)는 막의 유효 면적이고; T(K)는 측정 온도이고; P₀(Torr)는 상류 챔버의 공급 기체 압력이고; dp/dt는 정상상태에서 압력 상승 비율이다. 기체투과 시험은 모든 기체에 대해서 3번 이상 반복되었고, 투과도의 평균값으로부터의 표준 편차는 ca. ±3%이내였다. 효율적인 막 면적은 15.9 cm²이었다. 기체쌍(A 및 B)에 대한 막의 이상적인 투과도, $\alpha_{A/B}$, 는 아래 수학적 식 3과 같이 개별 기체 투과도 계수의 비율에 의해서 결정된다.

[0077] (수학식 3)

$$Q_{AB} = \frac{P_A}{P_B}$$

[0078]

[0079] 확산도 및 용해도는 다음의 수학식 4와 5에 따른 절편 값으로부터 얻어진다.

[0080] (수학식 4)

$$D = \frac{l^2}{6\theta}$$

[0081]

[0082] (수학식 5)

$$S = \frac{P}{D}$$

[0083]

[0084] D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)는 확산계수이고, l 은 막 두께(cm)이고, θ 는 시간 지연(s)이다. D , l , θ 는 하류 압력 상승 대 시간 플롯의 선형 정상 상태 부분의 절편으로부터 얻어진다. 용해도, S 는 수학식 2 및 4으로부터 얻어지는 투과도와 확산도와 함께 방정식 5로 계산된다.

[0085] [실험예 6: 화합물 분석]

[0086] ^1H NMR

[0087] 레퍼런스로 d_6 -DMSO 또는 CDCl_3 를 사용하는 Agilent 400-MR (400 MHz) 장비를 이용하여 ^1H NMR 스펙트럼을 얻었다.

[0088] FT-IR

[0089] FT-IR 스펙트럼은 Nicolet MAGNA 560-FTIR spectrometer를 사용하여 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 KBr 펠렛으로 기록되었다.

[0090] 유리 전이 온도

[0091] Perkin-Elmer Pyris-1 DSC를 사용하여 질소하에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 스캔 속도로 -90°C 에서 150°C 까지 측정하였다.

[0092] 열중량 분석

[0093] 열중량분석은 TGA-2950 장비, TA 장비로 수행되었고, 온도기록도는 질소하에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 스캔 속도로 실온에서 600°C 까지 기록되었다.

[0094] 상술한 실험예들에 의해 측정된 값을 바탕으로 본 발명의 일 실시예에 따른 선택적 이산화탄소 분리용 이미다졸리움-계 이온인 고분자 분리막의 특성에 대해 설명한다.

[0095] 실시예 1 내지 3을 제조하는 과정을 통해 살펴보면, 이온인(1)에서 브롬 음이온을 TFSI 음이온으로 치환하는 것은 브롬-말단 이온인([II][Br])을 물에서 LiTFSI로 처리함으로써 가능한데, 이는 플루오로 알킬 그룹을 포함하는 TFSI 음이온(counter anion)은 CO_2 를 용해할 수 있는 능력이 있기 때문이다. LiTFSI의 첨가는 이미다졸리움-TFSI 염의 소수성 때문에 침전의 형성을 유도한다. TFSI 음이온([II][TFSI])의 존재하에 이미다졸리움-PEO계 이온의 용해도는 Br 음이온([II][Br])으로 준비된 이미다졸리움-PEO계 이온의 용해도와 상당히 다르다(표 1).

[0096] [표 1]

Solvent	[II][Br]	[II][TFSI]
Methanol	√	X
Ethanol	√	X
IPA	√	X
Acetone	X	√
Acetonitrile	Partially soluble	√
Ethyl acetate	X	X
DMF	√	√
DMSO	√	√
Hexane	X	X
Chloroform	X	X
Hexane	X	X
Ether	X	X
H ₂ O	√	X

[0097] √: Soluble, X: Insoluble

[0098] 이오닌의 음이온 교환은 ¹H NMR and FT-IR 분광 분석으로 확인된다. 이오닌 공중합체의 특징적인 ¹H NMR 이미다졸리움 피크는 TFSI 음이온이 브롬과 비교하여 이오닌과 약하게 결합되어 있기 때문에 9.3 ppm (for [II][Br])에서 9.13 ppm (for [II][TFSI])으로 이동하였다(도 4 참조). 도 5는 브로마이드 음이온과 TFSI 음이온을 가진 이오닌 공중합체의 FT-IR 스펙트럼을 비교해준다. [II][TFSI]에서 Tf₂N 음이온에 대응되는 새로운 피크는 1050, 1190, 1225, cm⁻¹에서 나타났다. 이는 성공적인 음이온의 교환을 나타낸다.

[0099] 실시예 1 내지 3의 분리막의 가교 정도는 가교제(8)의 C=C 스트레칭(1638cm⁻¹), =CH₂ 벤딩(943cm⁻¹ 및 814cm⁻¹)에 대응되는 특징적인 피크가 자외선 조사 후에 완전히 사라진다는 것을 밝혀낸 FT-IR에 의해 지지된다. 이는 가교가 완성되었다는 것을 나타낸다. 동시에, 이미다졸리움 양이온의 C-N 진동(1319cm⁻¹)에 대응되는 새로운 피크가 나타났고, 이는 이미다졸리움-PEO계 이오닌이 가교제와 성공적으로 가교된 것을 의미한다(도 7 참조).

[0100] 실시예 1 내지 3 혼합막([II-cPEO][TFSI])의 열적 특성은 TGA에 의해 분석되고, 결과는 비교예 1(cPEO) 및 비교예 2([II][TFSI], 1-TFSI)와 비교되었다. 도 8에서 보여지는 것처럼, 비교예 1(cPEO)은 360~500℃에서 한 단계의 저하를 보였지만, 비교예 2([II][TFSI], 1-TFSI)는 두 단계의 저하를 겪었다, 첫 번째는 330~410℃에서 발생했고, 이미다졸리움 양이온의 분해에 기여했다. 이어서 430~480℃에서 올리고(에틸렌 옥사이드) 분절에 의한 저하가 발생했다. 가교제와 이미다졸리움-PEO계 이오닌의 두 특징적인 열적 패턴은 혼합막에서 합쳐졌고, 이는 이오닌 1-TFSI와 가교제의 좋은 혼화성을 나타낸다. 극성 가교제와 이미다졸리움-PEO계 이오닌(II) 사이의 강한 반데르 발스 상호작용은 실시예들([II-cPEO][TFSI])의 한 단계 열적 저하에 기여하는 것으로 보인다. 전반적으로, 모든 혼합막은 330~480℃에서 점진적인 저하와 함께 뛰어난 열적 특성을 보여준다.

[0101] 실시예들(II-cPEOs)의 기계적 특성은 50%의 상대습도에서 측정된다. 도 9에서 보여지는 것처럼, 모든 II-cPEO 막들은 최대 7.6 MPa의 적당한 인장강도와 22.3%만큼 높은 신장율을 보였다(도 9 및 표 2 참조). 3개의 혼합막들 사이에서, [2II-cPEO][TFSI]는 가교제와 이오닌의 좋은 혼화성으로 인해 가장 높은 영률을 보였다.

[0102] 실시예의 기계적 강도는 기체 분리 분야에 사용되기에 충분하다.

[0103] [표 2] 실시예의 기계적 특성

Polymer	Maximum Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (GPa)
[II-cPEO][TFSI]	5.7	22.3	0.02
[2II-cPEO][TFSI]	7.6	17.9	0.03
[3II-cPEO][TFSI]	3.3	13.2	0.02

[0104]

[0105] II-cPEO 혼합막(실시예 1 내지 3) 및 비교예 2의 유리전이온도(Tg)는 시차주사 열량 측정법(DSC)에 의해서 측정

되었고, 혼합막의 상 거동을 조사하기 위해 사용되었다(도 10 및 표 3 참조).

[표 3] 실시예 1 내지 3과 비교예 2의 물리적 파라미터

Polymer	T _g (°C)	d-spacing (Å)	Density
[II-cPEO][TFSI]	-5	4.4	1.28
[2II-cPEO][TFSI]	-10	4.4	1.33
[3II-cPEO][TFSI]	-6	4.4	1.38
[II][TFSI]	-25	4.4	

모든 II-cPEO 혼합막은 0°C 이하의 하나의 유리전이온도(T_g)가 관찰되었고, 이는 막이 결정화되지 않았고, 이온과 PEO 네트워크가 혼합되었음을 나타낸다.

실시예1([II-cPEO][TFSI]) 및 실시예 3([3II-cPEO][TFSI]) 막은 -5°C 정도의 비슷한 T_g 값을 보였고, 반면에 실시예 2([2II-cPEO][TFSI])는 약간 낮은 값(-10°C)을 보였다. 낮은 T_g 값은 이 구성 비율에서 플렉시블한 PEO 네트워크 내에서 이온 그룹의 느슨한 패키징에서 기인했다. 이는 가교된 후에 이온의 사슬 이동성이 높다는 것을 예상하게 하고, 따라서 이 조성에서 막의 향상된 기체 투과도가 기대된다. 비교예 2(II-TFSI)에서 더욱 낮은 -25°C의 T_g가 관찰되었다.

광각 X선 산란(WAXS) 프로파일은 혼합막의 비정질 거동을 더욱 확인해주고, 고분자 사슬 사이의 (d-) 간격이 이온의 함량과 무관하게 일정하게 유지됨을 보여주었다. 이러한 결과들은 높은 이온 공중합체 함량은 높은 II-cPEO 밀도와 연결되어야 합니다. 실시예 3([3II-cPEO][TFSI])은 3개의 고분자들 사이에서 가장 큰 밀도값을 보였습니다(도 11 및 표 3 참조).

실시예들의 표면 형태는 주사전자현미경(SEM)으로 조사되었고, 비교예 1(cPEO)의 표면 형태와 비교되었다(도 12 참조). 실시예들은 이온이 PEO 네트워크와 혼합되었기 때문에 균일한 형태로 바뀌었다. 이온 함량이 증가할수록, 응집된 구형 입자를 포함하는 더 명확한 상분리 형태가 관찰된다. 실시예1([II-cPEO][TFSI]) 및 실시예 3([3II-cPEO][TFSI])에서 모두 실시예 2([2II-cPEO][TFSI])보다 더 조밀하게 패키징된 구조가 관찰되었는데, 이는 이 조성에서 더 커진 자유부피로 인해 기체 확산이 증가될 수 있음을 시사한다.

실시예들의 이원 가스 혼합물을 분리하는 능력은 30°C, 2기압에서 고-진공 시간-지연 유닛을 이용하여 조사되었다. 표 4는 CO₂/N₂ 기체 쌍에 대한 각 막의 이상적인 선택도 뿐만 아니라 용해도, 확산도, 투과도를 요약하였다. 예상되는 것처럼, 모든 II-cPEOs에서 CO₂ 용해도는 O₂ 또는 N₂ 용해도보다 훨씬 높았다(표 4 참조). II-cPEO 혼합막의 CO₂ 용해도는 이온의 중량%와 함께 증가했고, 가장 큰 이온 함량으로 준비된 실시예 3([3II-cPEO][TFSI])이 가장 높은 CO₂ 용해도를 보였다. 한편, 실시예 2([2II-cPEO][TFSI])는 가장 큰 확산도를 보였고, 이는 DSC와 SEM 측정에서 모두 확인되는 것처럼, PEO 네트워크 내에서 높은 이온 사슬의 유연성과 이동성에 기인한 것이다. 확산 계수는 이들이 고분자 사슬 사이의 공극을 통과할 때 개별 기체의 이동성의 측정치이다. 모든 기체(CO₂, O₂, N₂)에 대한 가장 큰 투과도는 실시예 2([2II-cPEO][TFSI])에서 관찰된다(도 13 참조). 그럼에도 불구하고, 가장 큰 이온 함량을 나타낸 실시예 3([3II-cPEO][TFSI])이 확산 선택도 보다 용해 선택도로 인해 33.5의 높은 CO₂/N₂ 투과선택도(실시예 1은 13, 실시예 2는 26.7)를 나타내었다(표 4 참조).

[표 4] 30°C, 2기압에서 측정된 실시예들의 기체 분리 능력

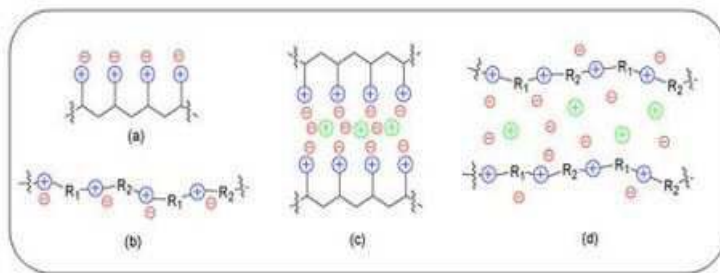
	P ^a				S ^b				D ^c			
	CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂
[II-cPEO][TFSI]	2.87	0.49	0.22	13	2.28	0.19	0.08	28.5	0.98	2.61	2.58	0.38
[2II-cPEO][TFSI]	8.54	0.99	0.32	26.7	2.74	0.15	0.06	45.7	3.11	6.78	5.25	0.59
[3II-cPEO][TFSI]	5.36	0.51	0.16	33.5	3.49	0.18	0.04	87.25	1.54	2.83	4.27	0.36

^a P in barrers, where 1 barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cm Hg. ^b S in 10⁻² cm³ (STP)/cm³ cmHg and ^c D in 10⁻⁸ cm²/s.

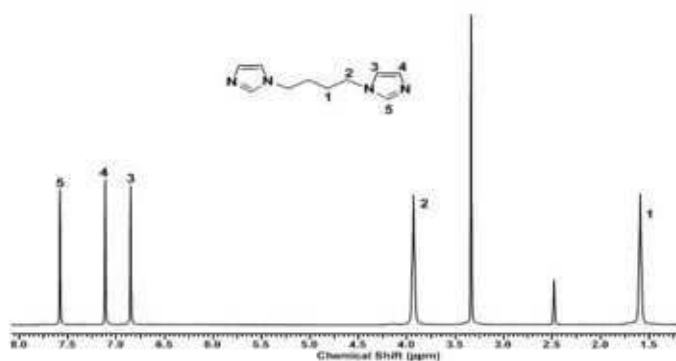
- [0115] II-cPEO 막의 CO₂ 투과도 대 CO₂/N₂ 선택도 값은 Robeson 플롯의 상한과 비교된다(도 14 참조). 다른 이미다졸리움-계 이온 및 폴리(IL)s의 데이터는 비교를 위해 포함되었다. 비록 여기에서 개발된 모든 II-cPEOs가 CO₂/N₂ 상한선 아래로 떨어졌지만, 폴리(IL)s의 공지된 데이터의 일반적인 범위에 해당되고, 다른 이온보다 더 좋았다.
- [0116] 상대적으로 작은 II-cPEO 혼합막의 기체 투과도는 다이(에틸렌 글리콜)다이아크릴레이트 가교제의 짧은 사슬 길이로 인해 발생할지도 모른다. 왜냐하면 더 긴 올리고(에틸렌 글리콜) 기능기는 CO₂ 투과도를 향상시키는 것으로 보여지고 있기 때문이다. 또한, 기체 분리 성능을 향상시키기 위하여, 이미다졸리움-PEO계 이온(1)에서 고분자 주쇄는 잠재적으로 더 긴 PEO 분절과 같은 더욱 투과도 좋은 주쇄를 도입함으로써 잠재적으로 미세조정될 수 있다.
- [0117] 본 명세서에서 CO₂ 분리를 위해 이미다졸리움-PEO계 이온과 가교제를 가교하여 혼합막(II-cPEO)들을 제시하였다. 이미다졸리움-PEO계 이온과 다이(에틸렌 글리콜)다이아크릴레이트 가교제의 광중합은 이미다졸리움-PEO계 혼합막을 생산하였고, 가교제는 기계적 안정성과 막의 CO₂ 친화성을 주기 위한 매트릭스로서 사용되었다.
- [0118] 상기 실험 결과는 균일하고 기계적으로 안정한 II-cPEO 혼합막을 생성하면서 이미다졸리움-PEO계 이온과 가교제가 혼합된다는 것을 보여준다. 따라서, 기체 분리 분야에서 이미다졸리움-PEO계 이온은 가교제 필름과 혼합하여 사용될 수 있다는 것을 알 수 있다. 이 간단하고 효율적인 전략은 저비용, 고효율의 우수한 CO₂ 분리 폴리머 막을 준비하는데 적용할 수 있을 것이다.
- [0119] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

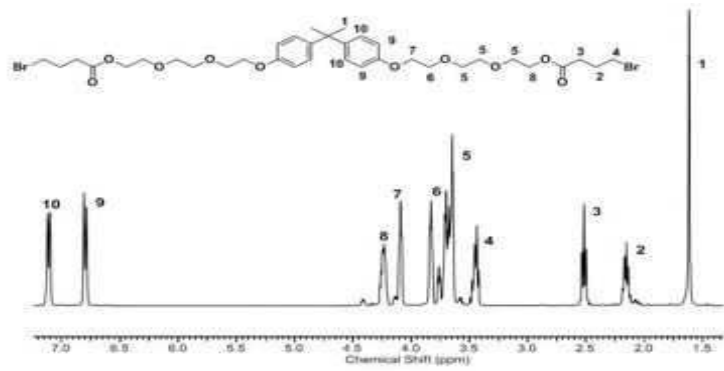
도면1



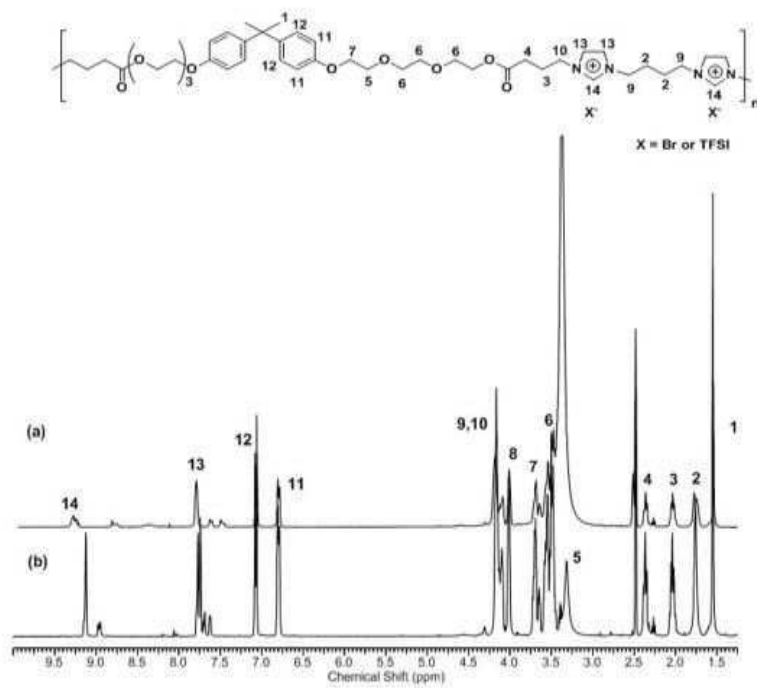
도면2



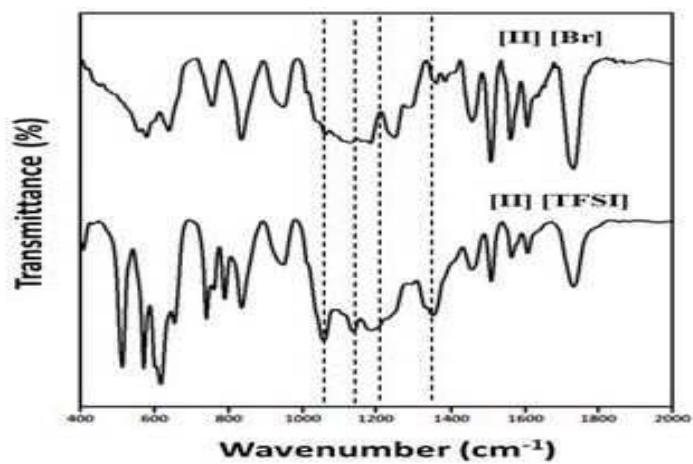
도면3



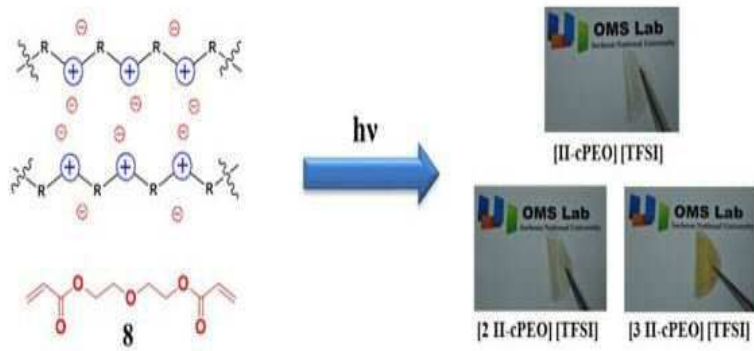
도면4



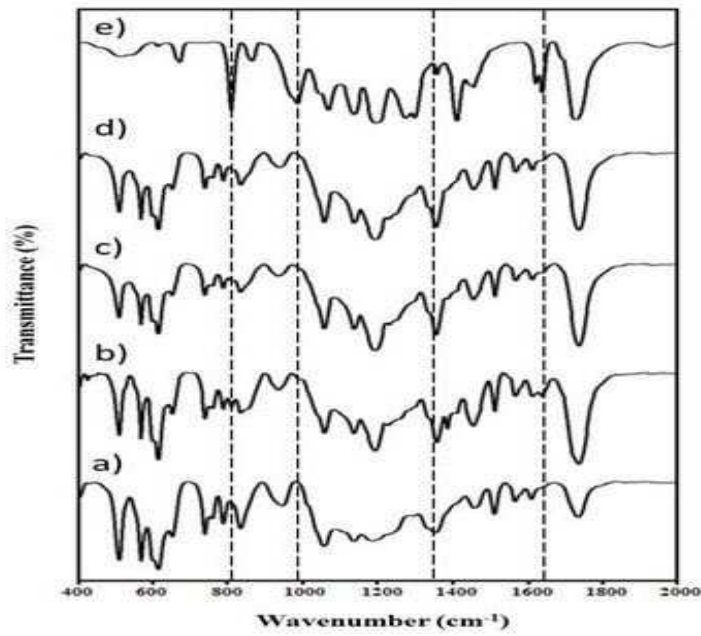
도면5



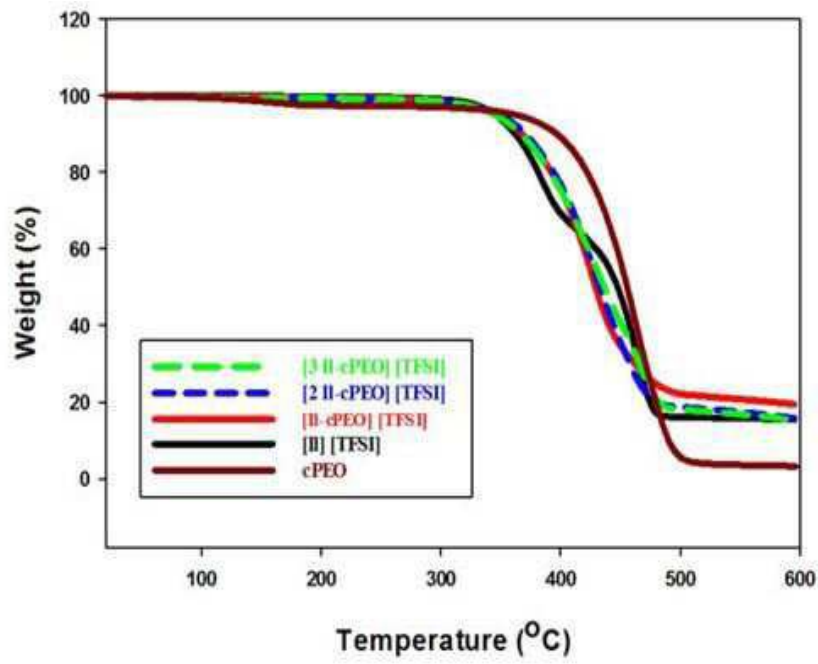
도면6



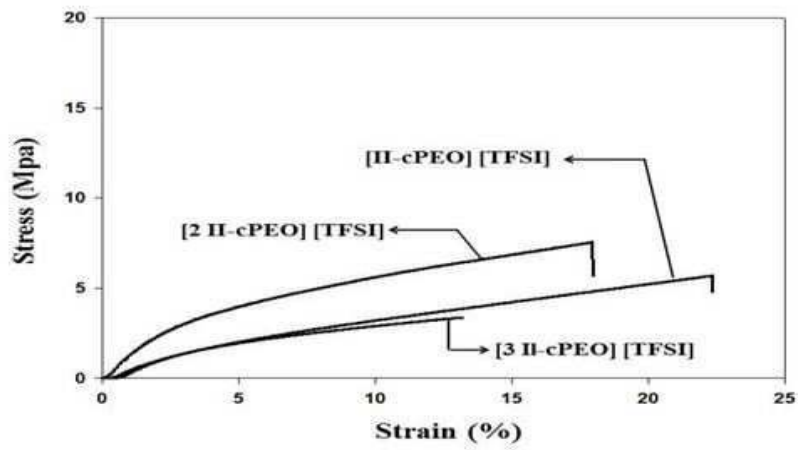
도면7



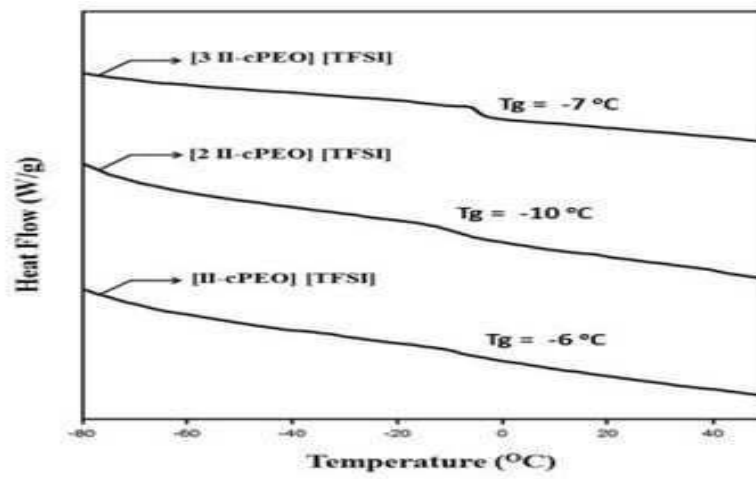
도면8



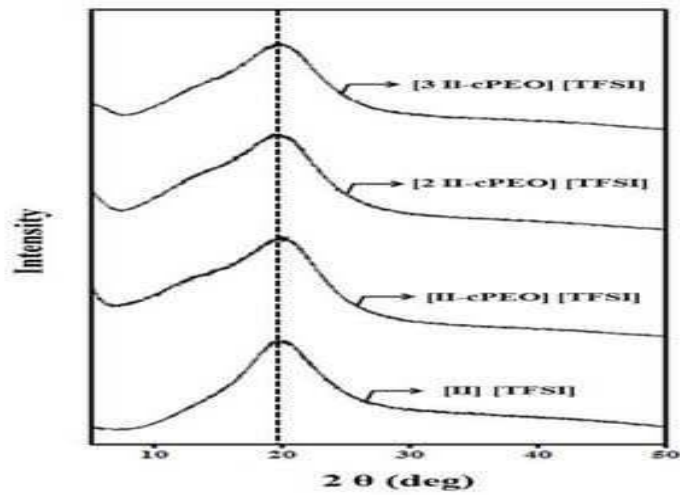
도면9



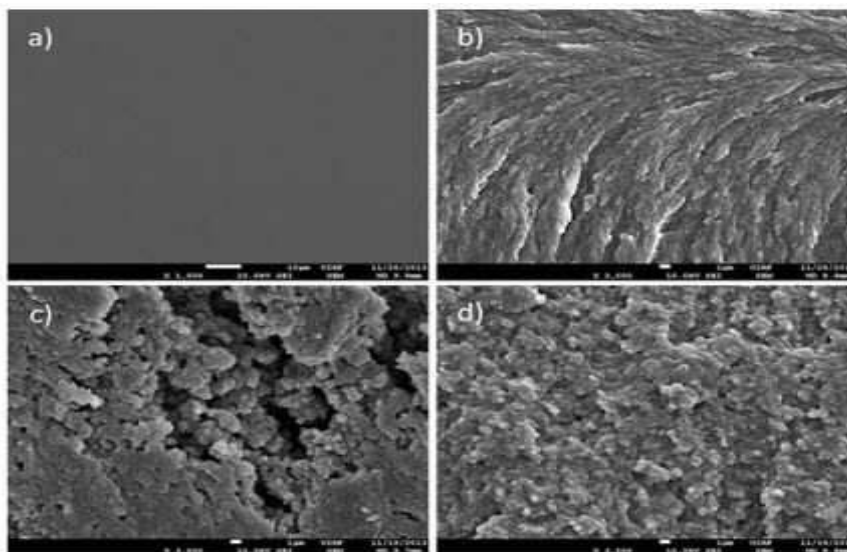
도면10



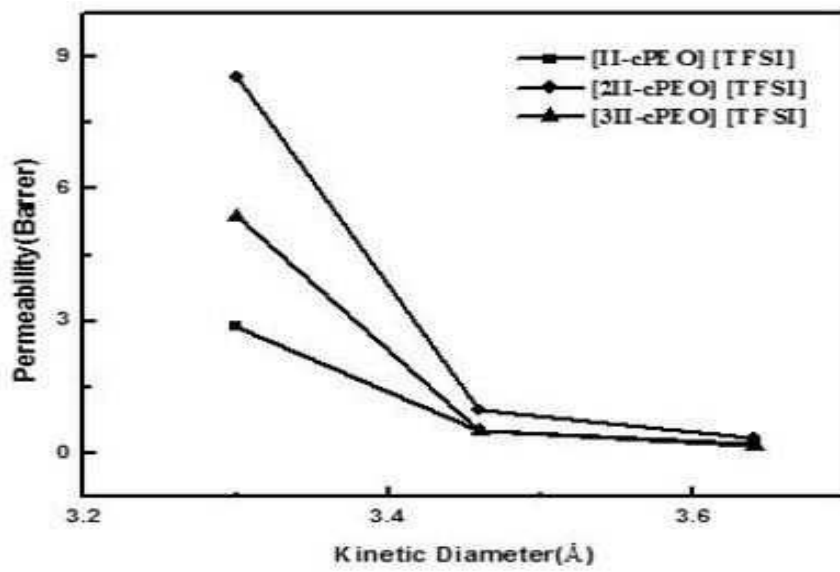
도면11



도면12



도면13



도면14

