



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월04일

(11) 등록번호 10-1996508

(24) 등록일자 2019년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/23 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 75/23 (2013.01)
B01D 71/68 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0183182

(22) 출원일자 2017년12월28일

심사청구일자 2017년12월28일

(56) 선행기술조사문헌

EP3251742 A1*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

서강대학교 산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

백경열

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

이종석

서울특별시 성북구 종암로24가길 53(종암동, SK아파트) 302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손민

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김동원

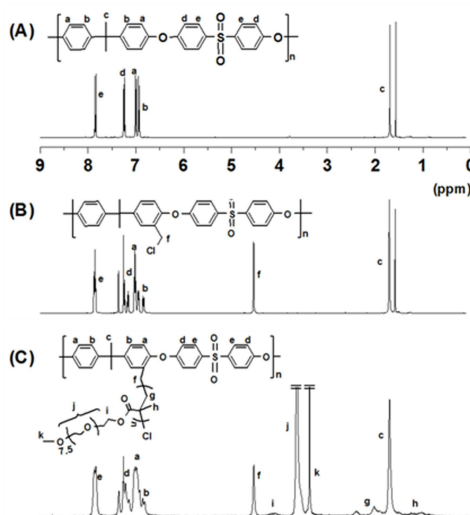
(54) 발명의 명칭 올레핀/파라핀 기체 분리용 고분자 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기체 분리용 고분자로서 신규 화합물; 이의 제조방법; 및 상기 신규 화합물을 포함하는 기체 분리용 고분자 분리막에 관한 것이다. 구체적으로는 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트) 및 ZIF 입자를 포함하는 올레핀/파라핀 분리용 고분자 분리막에 관한 것이다.

본 발명에 따른 신규 화합물을 포함하는 기체 분리용 고분자 분리막을 사용할 경우, 기체 투과도 및 선택성을 향상시킴으로써 효과적으로 원하는 기체를 분리할 수 있고, 특히, 본 발명의 고분자 분리막은 프로펜/프로판 기체 분리에 더욱 적합하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

홍순만

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

황승상

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

구종민

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

안희성

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

조계용

서울특별시 마포구 백범로 35 (대흥동,
서강대학교)

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Membrane Science, 2010, Vol.365
pp.25-33

Applied Surface Science, 2013, Vol.274,
pp288-294

KR1020170090202 A

KR1020110087273 A

EP03251742 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201739025

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 미래선도형 융합연구단사업

연구과제명 프로필렌/프로판 분리용 하이브리드 중공사막 개발

기 여 율 60/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2B4007987

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 Sub-angstrom 구별 가능한 기체 분리용 고성능 하이브리드 카본분자체 중공사막 개발

기 여 율 40/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.29

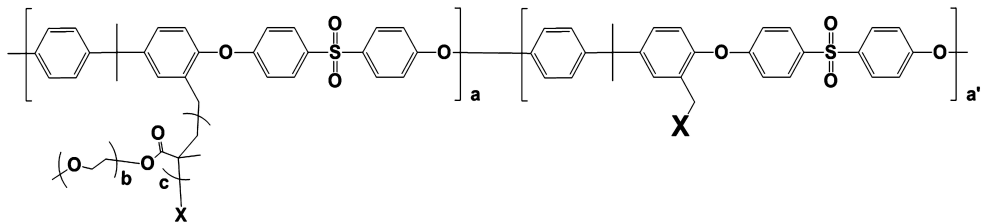
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고분자:

[화학식 1]



상기 식에서,

X는 할로젠이고,

a는 100 내지 450에 속하는 정수이고,

a'는 135 내지 400에 속하는 정수이고,

b는 6 내지 10에 속하는 정수이고,

c는 1 내지 10에 속하는 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고분자는 반복단위가 랜덤(random) 또는 교차(alternating)로 위치하는 것인, 고분자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고분자는 중량평균 분자량(M_w ; weight-average molecular weight) 50,000 내지 200,000의 분자량을 갖는 것인, 고분자.

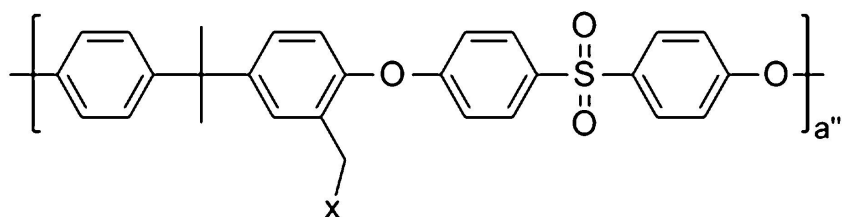
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 a : a'은 1 : 9 내지 7 : 3인, 고분자.

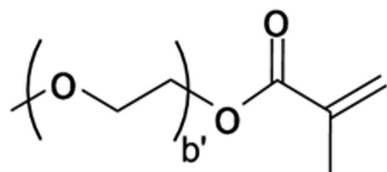
청구항 5

하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 고분자의 제조방법:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2에서,

X는 할로젠이고,

a는 100 내지 450에 속하는 정수이고,

상기 화학식 3에서,

b는 6 내지 10에 속하는 정수이다.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 반응은 100℃ 내지 120℃에서 수행되는 것인, 제조방법.

청구항 7

제1항에 기재된 고분자를 포함하는 기체 분리용 고분자 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서, ZIF(zeolitic imidazolate framework)-8 입자를 기체 분리용 고분자 분리막 전체 중량 대비 0 중량% 내지 40 중량% 포함하는 것인, 기체 분리용 고분자 분리막.

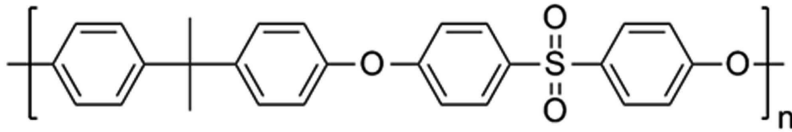
청구항 9

제7항에 있어서, 상기 기체 분리용은 올레핀/파라핀 분리용인 것인, 기체 분리용 고분자 분리막.

청구항 10

하기 화학식 4로 표시되는 고분자 및 ZIF-8 입자를 포함하며, 상기 ZIF-8 입자가 상기 고분자 중에 분산된 것인, 올레핀/파라핀 분리용 고분자 분리막.

[화학식 4]



상기 식에서, n 은 100 내지 450에 속하는 정수이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 폴리스ulfone계 고분자; 이의 제조방법, 및 상기 폴리스ulfone계 고분자를 포함하는 기체 분리용 고분자 분리막에 관한 것이다. 구체적으로는 폴리스ulfone-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸 에터 메타크릴레이트)(polysulfone-g- poly(poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate)); PSF-g-PPEGMEME 및 ZIF(zeolitic imidazolate framework) 입자를 포함하는 올레핀/파라핀 분리용 고분자 분리막에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 PSF 및 ZIF-8 입자를 포함하는 올레핀/파라핀 분리용 고분자 분리막의 제조 방법 및 상기 하이브리드 분리막을 이용한 기체의 분리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 최근 막(membrane)에 기초한 기체분리는 그 중요성에 부응하여 급속도로 성장하는 분리기술로 각광받고 있다. 이러한 기체 분리막의 이용은 저렴한 비용과 소형 풋프린트(small footprint) 그리고 낮은 에너지 요구량과 같은 장점들을 바탕으로 많은 관심과 연구가 진행되어 왔고, 특히 고분자를 이용한 기체 분리막에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0005] 고분자를 이용한 기체 분리막은 분리하고자 하는 기체의 충분한 투과도 및 선택성을 갖추어야 하고, 특히, 투과도가 높으면 선택성이 낮고 선택성이 높으면 투과도가 낮은 역관계에 있어, 특정 기체의 분리에 적절한 고분자를 선택하여 이용하는 것은 기체 분리막 제조에 중요한 요소이다. 또한, 기체 분리 공정에서 적용되는 열과 압력을 견딜 수 있는 열적 안정성 및 기계적 안정성을 동시에 만족시킬 수 있어야 한다.

[0006] 한편, 지구 온난화의 주범인 이산화탄소 분리용 분리막의 개발은 활발하게 진행되고 있으나, 올레핀/파라핀 기체 분리에 대한 연구는 상대적으로 미흡한 실정이다. 프로펜은 석유화학산업에서 중요한 물질로서, 다양한 제품의 원재료로 사용할 수 있다. 특히, 폴리프로필렌의 제조에 주로 사용되고, 아세톤과 페놀을 만드는 쿠멘법의 원료물질 중 하나로 사용된다. 또한, 아이소프로필알코올, 아크릴로나이트릴 등의 다양한 물질 생산의 원료가 된다. 기존의 올레핀/파라핀 분리는 고순도의 올레핀 산물을 얻기 위하여 에너지 소모가 큰 액화증류공정을 사용하여왔다. 최근 연구 보고에 따르면, 압력 구동에 의한 분리막 기반 공정 적용시 기존 올레핀/파라핀 분리에 사용되던 에너지의 상당 부분을 절감할 수 있는 것으로 기대한다.

[0007] 현재 기체 분리용 막으로 널리 이용되는 고분자는 폴리스ulfon, 폴리에테르sulfon, 폴리이미드, 폴리카보네이트 등이 있다. 미국특허 제2013-0313193A1호는 다공성 고분자를 기반으로 하는 MOF-막-폴리머의 제조방법에 관한 것으로, 이로부터 혼합가스에서 CO₂만을 분리하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, PSF 고분자를 사용하여 올레핀/파라핀 분리용 기체 분리막을 개발하기 위한 연구는 보고된 바 없는 실정이다.

[0008] 이러한 배경하에, 본 발명자들은 올레핀/파라핀 분리용 기체 분리막의 제조를 위해 적합한 고분자 및 입자 선택을 위한 연구를 수행하였으며, 이에 폴리설폰(polysulfone; PSF)에 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate; PEGMEMA)가 그래프트된 중합체 및 ZIF 입자를 이용할 경우, 올레핀/파라핀의 높은 투과도 및 선택성을 달성하는 분리막을 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

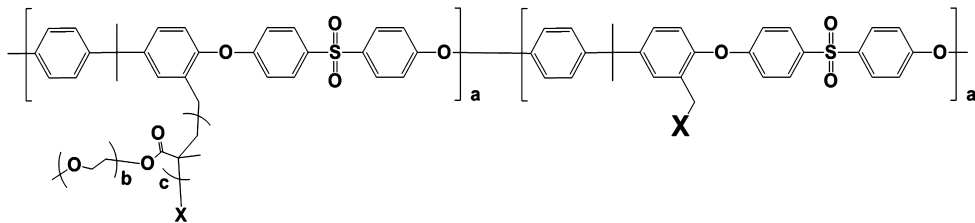
해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 신규한 폴리설폰계 고분자를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 폴리설폰계 고분자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리설폰계 고분자를 포함하는 기체 분리용 고분자 분리막을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 폴리설폰 및 ZIF-8 입자를 포함하는 올레핀/파라핀 분리용 고분자 분리막을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 분리막을 이용하여 올레핀/파라핀 기체분리 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 제공한다:

- [0017] [화학식 1]



- [0018]
- [0019] 상기 식에서,
- [0020] X는 할로젠이고,
- [0021] a는 100 내지 450에 속하는 정수이고,
- [0022] a'는 135 내지 400에 속하는 정수이고,
- [0023] b는 6 내지 10에 속하는 정수이고,
- [0024] c는 1 내지 10에 속하는 정수이다.
- [0026] 본 발명자들은 올레핀/파라핀 기체 투과도 및 선택성이 높은 올레핀/파라핀 기체 분리막을 제조하기 위해 연구한 결과, 폴리설폰에 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트가 가교결합(cross-linking)된 신규 화합물을 사용할 경우, 폴리설폰을 이용한 기체 분리막에 비하여 기체 투과도 및 선택성이 향상됨을 확인함으로써, 본 발명의 신규 화합물 및 이를 이용한 기체 분리막을 개발하기에 이르렀다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 폴리설폰의 구조에 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트가 가지달린 형태로 그래프팅되어 가지형 고분자(branched polymer)를 형성하고 있는 것이 특징이다. 이러한 구조를 형성할 경우, 고분자 분리막에서 가스 투과를 방해하는 결정상의 형성을 저해할 수 있다. 구체적으로, 고분자가 그래프팅화될 경우 고분자가 갖고 있는 결정성 특성이 떨어지게 되며, 특히 본 발명과 같이 그물형으로 그리프팅화가 두번 진행된 고분자의 경우 결정성이 더욱 떨어지게 된다. 또한, 유리 전이 온도가 감소하여 고분자 사슬이 좀 더 유연해짐으로써, ZIF 입자와의 젖음 현상이 더욱 향상될 수 있다. 또한, 그래프팅을 통해 주사슬인 폴리설폰의 길이가 길어지게 되며, 고분자 패킹에 따른 자유부피(free volume)에 변화를 주어 폴리설폰 대비 폴리설폰-폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트에서의 프로펜 투과도가 증가하는 효과가 나타난다.
- [0030] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 반복단위가 랜덤(random) 또는 교차(alternating)하게 위치하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 고분자는 주쇄를 이루는 폴리설폰에 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트가 그래프팅된 반복단위와 그래프팅되지 않은 반복단위가 랜덤하게 배열되어 랜덤 공중합체의 형태를 가질 수 있다. 폴리설폰의 반복단위는 랜덤하게 배열하게 되나 구조적 제약 또는 도입된 폴리설폰에 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트의 비율에 따라 불규칙 교차 배열이 가능할 수 있다. 분리막 사용 조건에 따라 폴리설폰에 적절히 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트가 그래프팅된 고분자를 제조하고, 이를 이용한 기체 분리막을 제조하여 사용할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 50,000 내지 200,000의 중량평균 분자량(M_w ; weight-

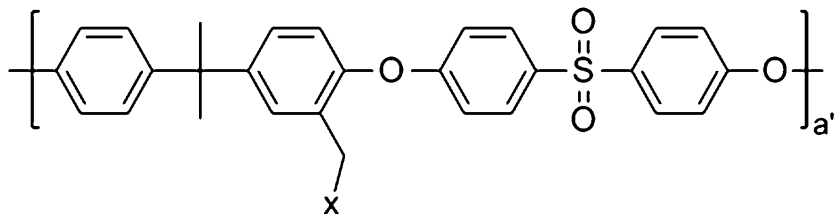
average molecular weight)을 갖는 것일 수 있다. 상기 고분자의 분자량이 낮은 경우, 예컨대 50,000 미만인 경우, 고분자 분리막의 기계적 물성이 약해 분리막의 성능 발현에 어려울 수 있다. 반면, 상기 고분자의 분자량이 높은 경우, 예컨대 200,000 초과인 경우, 상기 고분자의 합성이 어려울 수 있고, 또한 고분자의 낮은 용해도로 인해 분리막으로의 제조 및 가공이 어려울 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에서는, 157,000의 중량평균 분자량을 갖는 신규 화합물을 제조하고 이를 이용하여 올레핀/파라핀 분리용 고분자 분리막을 제조하였으며, 제조한 고분자 분리막이 우수한 분리막 성능을 발휘함을 확인하였다.

[0035] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 고분자에서, 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트가 중합된 폴리설폰 단위체의 개수(a) : 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트가 중합되지 않은 폴리설폰 단위체의 개수(a')는 1 : 9 내지 7 : 3일 수 있고, 보다 구체적으로 1 : 1일 수 있다. 예컨대, 상기 몰비가 1 : 9 미만인 경우 기체 분리막 용도로서 성능향상이 어려울 수 있고, 7 : 3 초과인 경우에는 구조적으로 합성하기 어려울 수 있다. 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트 단위체의 개수(c)는 1 내지 10에 해당되며, 목적하는 최종 고분자의 분자량에 따라 도입되는 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트의 개수는 달라질 수 있다.

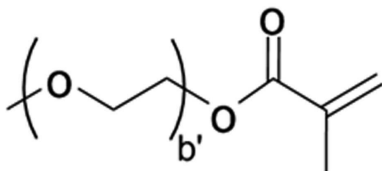
[0037] 상기 목적을 달성하기 위한 다른 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다:

[0038] [화학식 2]



[0039]

[0040] [화학식 3]



[0041]

[0042] 상기 화학식 2에서,

[0043] X는 할로젠이고,

[0044] a"는 100 내지 450에 속하는 정수이고,

[0045] 상기 화학식 3에서,

[0046] b'는 6 내지 10에 속하는 정수이다.

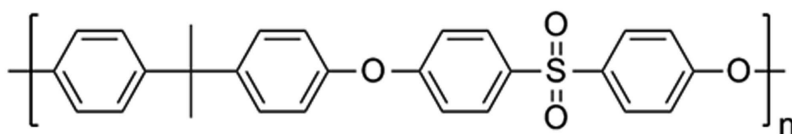
[0048] 상기 제조방법은 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 화학식 1로 표시되는 본 발명의 신규 화합물의 제조방법이다.

[0049] 본 발명에서 상기 단계의 반응 온도는 100℃ 내지 130℃, 구체적으로 100℃ 내지 120℃일 수 있다. 반응온도가 100℃보다 낮은 경우 반응속도가 느려서 반응시간이 지나치게 길어질 수 있고, 120℃보다 높은 경우 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트의 균일한 도입이 어려워지고 자가중합 고분자가 합성될 수 있으며, 용매의 분압이 높아져 반응 설계가 어려울 수 있다.

[0050] 상기 단계의 반응 용매로는 반응을 방해하지 않는 유기용매를 제한없이 사용할 수 있고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트라하이드로퓨란(THF), 메틸테트라하이드로퓨란(MeTHF), 디클로로메탄, 톨루엔, 디이소프로필, 에테르 다이에틸 에테르, 아세토니트릴 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0051] 본 발명의 일 실시예에서는 반응 용매로 *N*-메틸-2-피롤리돈을 사용하여 120 ℃의 온도에서 상기 반응을 수행하였다.
- [0053] 상기 목적을 달성하기 위한 다른 양태로서, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는 기체 분리용 고분자 분리막을 제공한다.
- [0054] 본 발명의 기체 분리용 고분자 분리막은 폴리설폰에 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트가 화학적으로 결합된 신규 화합물을 사용하여 제조된 것이다. 본 발명의 분리막에 포함된 상기 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트는 낮은 유리전이온도(glass transition temperature)를 가지기 때문에 막을 제막하는 열처리 과정에서 ZIF-8 입자를 더욱 잘 감싸게 되는 젖음현상이 발생하고, 이로 인해 폴리설폰에 비하여 입자와의 계면접착특성을 향상되어 가스 수송에 도움을 줄 수 있다. 따라서 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트를 그라프팅하여 제조한 기체 분리막의 경우 폴리설폰을 이용한 기체 분리막에 비하여 프로펜 기체 투과도가 향상되어 프로펜과 프로판을 우수한 효율로 분리할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 상기 고분자 분리막은 ZIF(zeolitic imidazolate framework) 입자를 포함하는 것일 수 있고, 구체적으로 상기 ZIF 입자를 기체 분리막 전체 중량 대비 0 내지 40중량%, 10 내지 40 중량%, 15 내지 40 중량%, 20 내지 40 중량%, 구체적으로 25 내지 35 중량%, 또는 30 중량%로 포함할 수 있다. 상기 기체 분리막 전체 중량이란, ZIF 입자, 고분자, 용매를 포함하는 분리막 제막용 용액을 제조한 후 열처리 하여 용매가 모두 제거된 상태로서의 중량을 의미할 수 있다. 상기 ZIF 입자의 함량이 40 중량%를 초과할 경우, 입자가 균일하게 분산되지 않고 응집(agglomeration) 되어 케이지 내 시브(sieve-in-a-cage) 구조를 형성할 수 있고, 이로 인해 프로펜/프로판 분리 성능이 감소할 수 있다.
- [0058] 상기 제올라이트 이미다졸레이트 구조체(zeolitic imidazolate framework; ZIF)는 금속-유기 구조체(metal-organic framework; MOF)의 하위 개념으로서, 이미다졸레이트 또는 이미다졸레이트 유도체 리간드에 연결된 금속 노드, 예컨대 아연 또는 코발트로 구성된다.
- [0059] 본 발명의 폴리설폰-*g*-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트) 고분자 및 ZIF-8를 이용한 기체 분리막의 경우 ZIF-8 입자와 고분자 간 계면접착성이 향상된 특징이 있다. 고분자와 입자 간 계면 상호작용(interaction)이 좋지 않을 경우 고분자와 입자 사이에 빈 공간이 발생하여 케이지 내 시브(sieve-in-a-cage) 형태를 이룰 수 있고, 이와 같이 비선택적 영역이 발생할 경우 기체들이 고분자와 입자를 통해 분리되지 않고 빈 공간을 통해 지나가는 바이패스 현상 때문에 선택적 분리에 어려움이 발생한다. 본 발명의 기체 분리막은 계면접착성 향상으로 계면에 빈 공간이 형성되는 것을 방지하여 바이패스 현상에 의한 가스 이동을 감소시키며, 이를 통해, 본 발명의 기체 분리막은 분리막 대비 선택도가 향상된 효과가 나타난다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에서는, 폴리설폰-*g*-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트)에 ZIF 입자를 추가로 포함하여 고분자 분리막을 제조할 경우, 폴리설폰-*g*-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트)만을 사용한 경우와 비교하여 프로펜/프로판 투과도 및 선택성이 더욱 증가함을 확인하였다(표 1). 따라서, 고분자에 ZIF 입자를 추가로 포함하여 분리막을 제조할 경우, 올레핀/파라핀, 구체적으로 프로펜/프로판 기체를 더욱 효과적으로 분리할 수 있는 분리막을 제조할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 상기 고분자 분리막은 기체 중에서도 특히 올레핀/파라핀, 구체적으로 프로펜/프로판 기체 분리용으로 사용될 수 있다. 본 발명의 고분자 분리막은 프로펜 기체 입자(4.0 Å)의 투과도가 프로판 기체 입자(4.2 Å)의 투과도보다 높게 나타나는 특성이 있으며, 이로 인해 올레핀/파라핀 기체를 높은 선택성으로 분리하는 데 유용하게 적용될 수 있다.
- [0065] 상기 목적을 달성하기 위한 다른 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 4로 표시되는 고분자 및 ZIF-8 입자를 포함하는 올레핀/파라핀 분리용 고분자 분리막을 제공한다.

[0066] [화학식 4]



[0067]

[0068] 상기 식에서,

[0069] n은 100 내지 450에 속하는 정수이다.

[0071] 폴리설폰 고분자를 단독으로 사용하여 제조한 기체 분리막에 비하여, 폴리설폰에 ZIF-8 입자를 추가로 포함하여 제조한 상기 기체 분리막은 프로펜 및 프로판 기체 투과도가 더욱 높게 나타나고, 프로펜/프로판 분리선 선택성 또한 크게 향상되는 우수한 효과가 있다(표 1).

발명의 효과

[0073] 본 발명에 따른 신규 화합물을 포함하는 기체 분리용 고분자 분리막을 사용할 경우, 기체 투과도 및 선택성을 향상시킴으로써 효과적으로 원하는 기체를 분리할 수 있다.

[0074] 특히, 본 발명의 고분자 분리막은 프로펜/프로판 기체 분리에 더욱 적합하게 사용될 수 있으며, 따라서 프로펜 기체를 수득하고 이를 이용하는 공정에 있어 필수적인 기체 분리막으로써 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0076] 도 1은 본 발명의 (A) PSF, (B) PSF-CI, 및 (C) PSF-g-PPEGMEMA64 기체 분리막의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 기체 분리막의 단면을 주사전자현미경을 통해 촬영한 이미지이다.

도 3은 본 발명의 기체 분리막의 프로펜 투과도 및 프로펜/프로판 선택도를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 실시예 1: 폴리설폰에 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트가 가지결합된 고분자의 합성

[0081] 잘 건조된 250 mL RB 플라스크에 PSF-CI (13.5 g, 0.15 mmol), CuCl (0.09 g, 0.9 mmol), dNbp (0.74 g, 1.8 mmol), PEGMEMA (7.1 mL, 15 mmol), 그리고 NMP (150 mL)를 아르곤 가스 하에서 연속적으로 넣어주었다. RB 플라스크에 3way 콕을 장착 후 20분 동안 교반을 시켜준 후, PSF-g-PPEGMEMA 가지형 공중합체를 합성하기 위하여 교반 하 오일 베스를 이용하여 120℃로 24시간 동안 가열하였다.

[0082] 24시간이 지난 후, 반응 용액을 액체질소에 담구어 온도를 빠르게 내려 반응을 종료하고, 100mL의 THF를 이용하여 반응 용액을 희석한 뒤 알루미늄 옥사이드를 포함하는 컬럼을 통과시켜 반응 촉매인 구리를 제거하였다. 수득한 용액을 저압에서 용매를 천천히 제거하면서 반응 용액 농도를 높이고, 총 용액의 부피를 200mL로 만들고 차가운 에탄올 용매에 천천히 떨어트리 침전물을 생성하였다. 생성된 침전물을 다시 THF에 녹인 후 다시 차가운 에탄올 용매에 떨어트리 침전물을 생성하는 과정을 3회 반복한 후, 수득한 최종 침전물을 상온에서 저압 조건에서 2일 동안 건조하였다.

[0084] 실시예 2: 폴리설폰 고분자 및 ZIF-8를 이용한 고분자 막의 제조

[0086] 유리병 안에 ZIF-8 3 중량%와 NMP 90 중량%를 섞고 초음파 분쇄기를 통해 30분 간 ZIF-8 입자를 용매 내에 균일하게 분산시켰다. 뿔 형태 초음파 분쇄기를 이용하여 2분 동안 ZIF-8 입자를 용매 내에 균일하게 분산시켰다. ZIF-8 입자가 균일하게 분산된 용매에 PSF 7 중량%를 섞어 12시간 동안 롤러를 통해 교반시킨 후, 균일하게 용해된 고분자 용액이 담긴 유리병을 초음파 분쇄기에 30분 동안 넣어 용액 내 미세 기포를 제거한 후 유리판 위에 주조 칼날을 이용하여 고분자 용액을 150μm 두께의 얇은 층으로 펴 12시간 동안 120℃ 진공 조건에서 건조하였다. 12시간 후 유리화된 분리막은 잔여 용매 제거를 위해 12시간 동안 120℃ 진공 조건에서 다시 한 번 건조하였다.

[0088] 실시예 3: 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트) 고분자 및 ZIF-8를 이용한 고분자 막의 제조

[0090] 폴리설폰을 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트)로 대체한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0092] 비교예 1: 폴리설폰 고분자를 이용한 고분자 막의 제조

[0094] 고분자 용액을 만들기 위해, 유리병 안에 폴리설폰 고분자 7 중량%와 NMP 93 중량%와 섞어 12시간 동안 롤러를

통해 교반시켰다. 균일하게 용해된 고분자 용액이 담긴 유리병을 초음파 분쇄기에 30분 동안 넣어 용액 내 미세 기포를 제거한 후 유리판 위에 주조 칼날을 이용하여 고분자 용액을 150 μ m 두께의 얇은 층으로 펴 12시간 동안 120℃ 진공 조건에서 건조하였다. 12시간 후 유리화된 분리막은 잔여 용매 제거를 위해 12시간 동안 120℃ 진공 조건에서 다시 한 번 건조하였다.

비교예 2: 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트) 고분자를 이용한 고분자 막의 제조

폴리설폰을 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트)로 대체한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

실험예 1: 고분자 막의 구조 분석

1-1. NMR 데이터 확인

실시에 1에서 제조한 폴리설폰에 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트가 가지결합된 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트) 고분자의 NMR 스펙트럼을 도 1에 나타내었다. 측정은 $CDCl_3$ 용매에 각 고분자를 녹인 용액을 바탕으로 상온 하 300 MHz Varian INOVA 장비를 이용하여 진행하였다.

폴리설폰의 1H NMR 스펙트럼을 도 1(A)에 나타내었다. 각 피크를 구체적으로 살펴보면, 1.7 (c) 및 6.9-7.9 ppm (a,b,d,e)는 각각 폴리설폰의 다이메틸 그룹과 페닐렌 그룹에 해당된다. 또한, 도 1(B)에서 알 수 있듯이, 메틸 클로라이드 그룹이 폴리설폰에 도입되었을 때 4.5 ppm (f) 에서 새로운 피크가 확인되었다. 폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트) 고분자가 폴리설폰 주쇄에 그래프트 중합된 경우, 도 1(C)와 같이 0.9, 2.1, 2.3 ppm에서 폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트)의 메타아크릴 주쇄 피크가 나타났고, 3.4, 3.7, 4.1 ppm에서 폴리에틸렌 글리콜에 해당하는 피크가 확인되었다.

상기 NMR 스펙트럼을 통해, 실시에 1에서 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트) 고분자가 제조되었음을 확인하였다.

1-2. SEM 이미지 확인

상기 실시에 2 및 3에서 제조한 기체 분리막을 대상으로, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope) 이미지를 관찰하였다. 측정은 상온, 진공 조건 하 FEG-SEM (Inspect F (FEI)) 장비를 이용하여 진행하였다.

도 2에 나타난 바와 같이, ZIF-8 입자와 고분자 간 접합성이 향상된 것을 확인하였다. 이를 통해, 본 발명의 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트) 고분자 및 ZIF-8를 이용한 기체 분리막의 경우 ZIF-8 입자와 고분자 간 계면접착성이 향상된 것을 확인하였다. 이를 통해, 계면접착성 향상으로 계면 보이드를 감소시켜 바이패스 현상에 의한 가스 이동을 줄일 수 있어, 분리막 대비 프로펜/프로판 선택도 향상에 도움이 된다는 것을 확인하였다.

1-3. 기체 분리막의 물성 조건

젤 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)를 통하여 고분자의 분자량은 분석하였다. 구체적으로, THF(tetrahydrofuran) 또는 DMF (dimethylformamide) 용매에 샘플을 2 mg/mL의 농도로 녹이고, THF 용매 사용시 Shodex-GPC KF-802, KF-803, KF-804, KF-805 총 4개의 컬럼을 이용하였고, DMF 용매 사용시 Shodex-GPC KD-802, KD-803, KD-804 총 3개의 컬럼을 이용하여 분자량을 측정하였다. 이 때 장비로 JASCO PU-2080 plus SEC system을 사용하고, 검출기로 RI-2031 plus refractive index 검출기와 UV-2075 plus UV 검출기를 사용하였다. 이동 용매를 40℃에서 1 mL/min의 속도로 용매를 흘려주면서 측정하였다. 분자량 측정에 사용된 용매는 하기 표 1의 각주에 나타내었다.

그래프팅 고분자의 계산된 분자량 및 폴리설폰과 폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트)의 중량비를 계산은 도 1의 1H NMR을 이용하여 계산하였고, 유리전이온도(T_g)는 TA Instrument Q20를 이용한 시차주사 열량측정법 (differential scanning calorimetry, DSC)에 의해 질소 조건 하 10℃/min의 속도로 -50℃ 내지 250℃의 범위에서 2회 측정하여 두 번째 얻어진 커브를 이용하여 계산하였다.

표 1

[0118]

Sample	$M_{n,GPC}$ (g/mol)	$M_{n,Calc}^a$ (g/mol)	M_w/M_n	PEGMEMA units/chain	PPEGMEMA (중량 %)	T_g (°C)
PSF	28,000	80,000	2.10	NA	NA	188
PSF-C1	37,000 ^b	90,000	1.80 ^b	NA	NA	185
PSF-g-PPEGMEMA91 ^c	35,000	102,000	2.00	24.5	12	118
PSF-g-PPEGMEMA73 ^d	45,000	129,000	1.75	77.1	30	98
PSF-g-PPEGMEMA64 ^e	55,000	157,000	4.37	134.7	42.6	72

$M_{n,GPC}$ and M_w/M_n were measured and calculated using THF eluent with PS standards, unless otherwise noted. ^a M_n (cal.) = ([monomer]₀ × MW_{monomer} × ρ)/[I]₀ + MW_I, where [monomer]₀ and [I]₀ were initial mole concentration of monomer and initiator, respectively and MW_{monomer} and MW_I were molecular weight of monomer and initiator, respectively. ρ was conversion of monomer. ^b DMF eluent with PMMA standard was applied for PSF-C1. ^c [PEGMEMA]/ [CuCl₂]/ [dNbpy]/ [PSF-C1] = 0.04 M/ 0.006 M/ 0.012 M/ 0.001 M in NMP at 120 °C. ^d [PEGMEMA]/ [CuCl₂]/ [dNbpy]/ [PSF-C1] = 0.1 M/ 0.006 M/ 0.012 M/ 0.001 M in NMP at 120 °C. ^e [PEGMEMA]/ [CuCl₂]/ [dNbpy]/ [PSF-C1] = 0.14 M/ 0.006 M/ 0.012 M/ 0.0011 M in NMP at 120 °C.

[0119]

[0121]

실험예 2: 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트)의 프로펜/프로판 선택도 분석

[0123]

실시예 2 및 3, 비교예 1 및 2에서 제조한 기체 분리막의 프로펜 및 프로판 투과도, 및 프로펜/프로판 선택도를 측정하였다.

[0124]

구체적으로, 2atm, 35°C 조건에서 일정한 부피를 갖고 있는 투과도 장치를 사용하여 각 기체의 투과도를 측정하였다. 각 분리막을 투과도 장치 안에 넣고 24시간 이상 진공상태로 유지한 후 측정 전 1시간의 leak test를 거쳐 투과도 측정이 이루어졌다. 분리막을 지나는 기체의 속도가 정상 상태의 투과 속도로 도달할 때까지 걸린 시간을 기준으로 6 ~ 10 time lag에서 측정된 값을 투과도 계산에 사용하였다. 계산된 선택도는 각 분리막의 프로펜 투과도와 프로판 투과도의 비를 통해 계산하였다.

표 2

[0126]

	프로펜(C ₃ H ₆)	프로판(C ₃ H ₈)	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ 분리
비교예 1	0.038	0.004	9.5
비교예 2	0.059	0.007	8.0
실시예 2	0.760	0.041	18.5
실시예 3	1.354	0.052	26.1

[0128]

도 3에 나타난 바와 같이, 고분자에 ZIF-8 입자를 추가로 포함하여 제조한 실시예 2 및 3의 기체 분리막의 경우, ZIF-8 입자 없이 고분자만으로 제조한 비교예 1 및 2의 기체 분리막과 비교하여, 프로펜 및 프로판의 기체 투과도가 증가하고, 특히 프로판 투과도 향상에 비해 프로펜의 투과도가 월등히 향상됨으로써, 프로펜/프로판 선택도가 증가함을 확인하였다.

[0129]

즉, 기체 분리막 제조 시 ZIF-8 입자를 추가로 포함하여 제조함으로써, 더욱 효과적으로 프로펜/프로판 기체를 분리할 수 있는 분리막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0131]

또한, 고분자의 종류와 관련하여, 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트) 및 ZIF-8을 포함하는 기체 분리막(실시예 3)의 경우, 폴리설폰 및 ZIF-8을 이용한 기체 분리막(실시예 2)과 비교하여 프로펜 및 프로판의 투과도가 증가하고, 프로펜/프로판 선택성 또한 더 높게 나타남을 확인하였다.

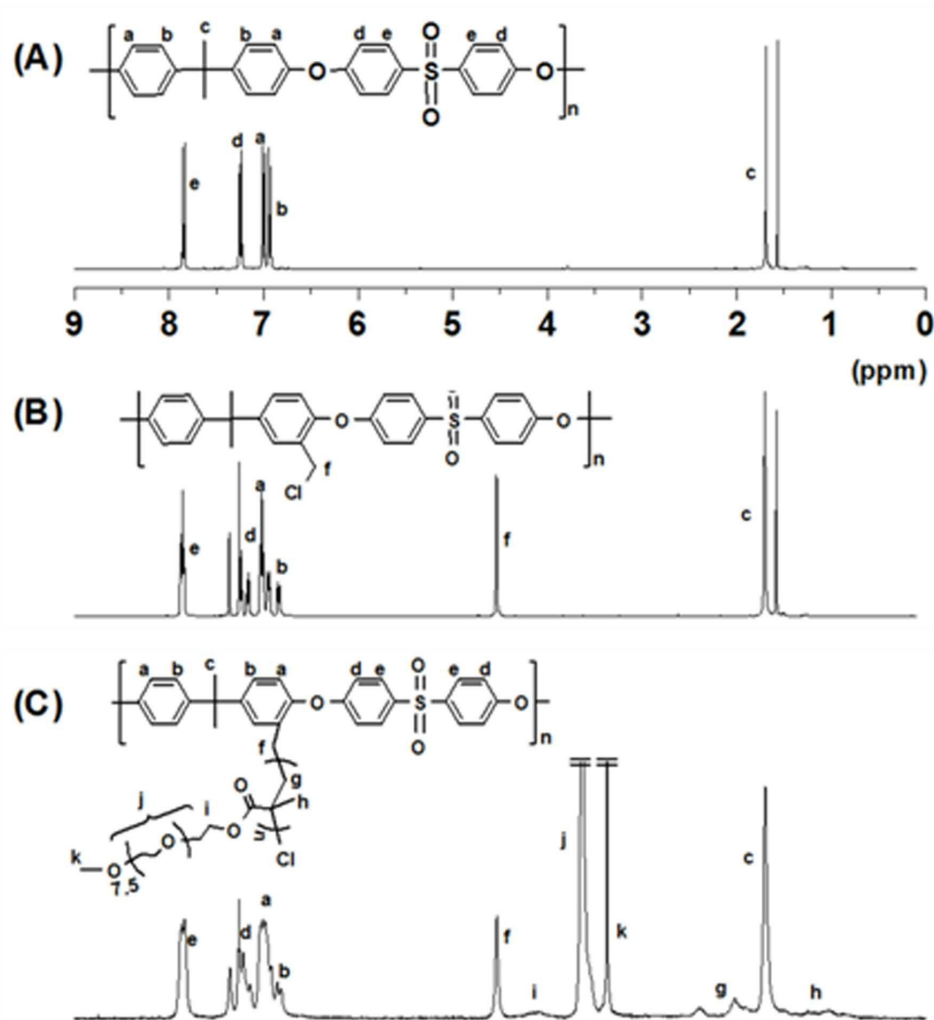
[0132]

이와 같은 결과를 통해, 프로펜/프로판 기체 분리막 제조시 폴리설폰에 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트를 가지형으로 중합시켜 제조한 폴리설폰-g-폴리(폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트) 고분자를 이용할 경우, 폴리설폰을 이용하는 것에 비하여 효과적으로 프로펜/프로판 기체를 분리할 수 있는 우수한 기

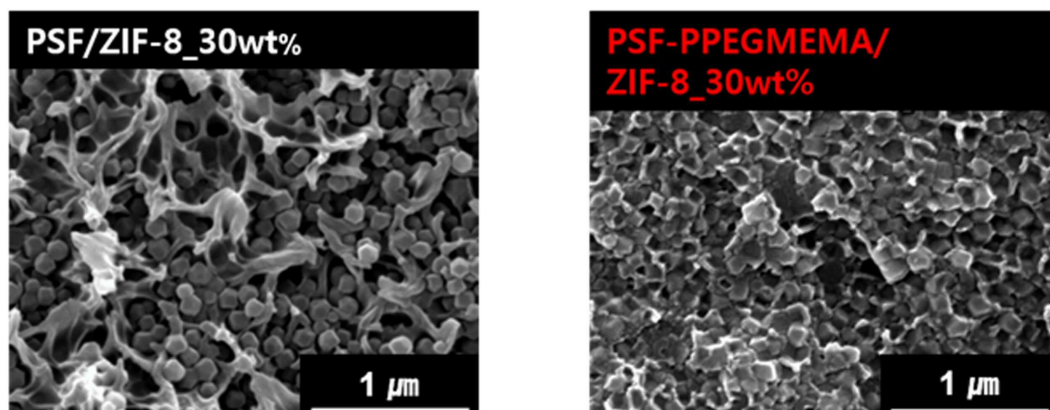
체 분리막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

