(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0044713
(43) 공개일자 2015년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/76 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 71/38* (2006.01)
B01D 71/64 (2006.01) *B01D 71/80* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0124122
(22) 출원일자 2013년10월17일
심사청구일자 2013년10월17일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
남상용
경남 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호 (엘아이지사천리가)
이혜진
경남 김해시 우암로 27, 202호 (외동)
(74) 대리인
특허법인 신지

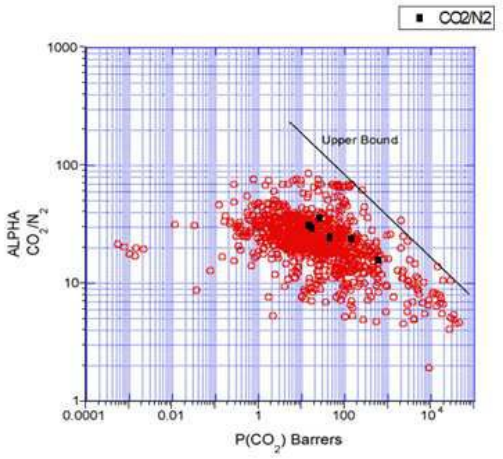
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 높은 이산화탄소 분리성능을 위한 듀렌기 디아민과 6FDA(2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드)를 포함한 폴리이미드에 폴리에틸렌글리콜을 도입한 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 이를 위해 본 발명에 따른 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막은 듀렌(Durene)기를 포함하는 디아민과 6FDA를 포함한 폴리이미드에 폴리에틸렌글리콜을 도입한 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 이용하여 제조된 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012-0782
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 CO2용해도가 향상된 CO2 포집용 중공사 제조 및 모듈 개발
기 여 율 1/1
주관기관 경상대학교
연구기간 2012.06.01 ~ 2020.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막에 있어서,

듀렌(Durene)기를 포함하는 디아민과 6FDA(2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드)를 포함한 폴리이미드에 폴리에틸렌글리콜을 도입한 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

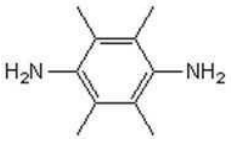
상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체는 상기 듀렌기를 포함하는 디아민, 상기 폴리에틸렌글리콜 및 상기 6FDA를 축중합 반응시켜 제조된 축중합체인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 듀렌기를 포함하는 디아민은 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 상기 폴리에틸렌글리콜은 하기 화학식 2의 구조를 가지며, 상기 6FDA는 하기 화학식 3의 구조를 갖되,

(화학식 1)



(화학식 2)



(화학식 3)



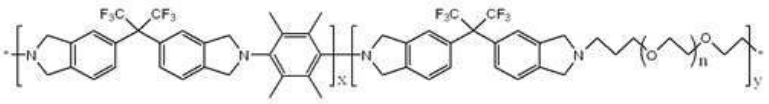
여기서, 상기 화학식 2의 n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 약 2 내지 136의 정수인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체는 하기 화학식 4의 구조를 갖되,

(화학식 4)



여기서 n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 약 2 내지 136의 정수이며, x와 y는 듀렌과 PEG의 각각의 몰비로서 x+y=1인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 y는 0.05 내지 0.6인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 6

이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막을 제조하는 방법으로서,

듀렌기를 포함하는 디아민, 폴리에틸렌글리콜 및 6FDA를 축중합 반응시켜 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 제조하는 제1단계와,

상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 클로로포름에 용해시켜 용액을 제조하는 제2단계와,

상기 제2단계에서 용해된 용액을 탈기시켜 패트리디쉬 상에 붓는 제3단계와,

상기 제3단계의 패트리디쉬 상의 용액을 실온에서 건조시켜 용매를 분리하여 분리막을 제조하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제1단계는,

용매 디메틸아세트아마이드를 넣어 상기 듀렌기를 포함하는 디아민과 상기 폴리에틸렌글리콜에 용해시켜 용액을 만든 후 0℃로 냉각시키는 제1공정과,

상기 6FDA를 제1공정의 용액에 첨가하여 상온에서 반응시켜 폴리아믹엑시드 용액을 제조하는 제2공정과,

50℃에서 트리에틸아민(TEA)와 아세틱안하이드라이드(AcAn)를 상기 제2공정의 폴리아믹엑시드 용액에 첨가시킨 후 105℃에서 반응시켜 고분자 용액을 제조하는 제3공정과,

상기 고분자 용액을 세척하여 건조하는 제4공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서,

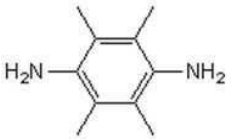
상기 트리에틸아민(TEA)와 아세틱안하이드라이드(AcAn)는 상기 6FDA보다 과량 사용하되 몰비는 3:1인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 듀렌기를 포함하는 디아민은 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 상기 폴리에틸렌글리콜은 하기 화학식 2의 구조를 가지며, 상기 6FDA는 하기 화학식 3의 구조를 갖되,

(화학식 1)



(화학식 2)



(화학식 3)



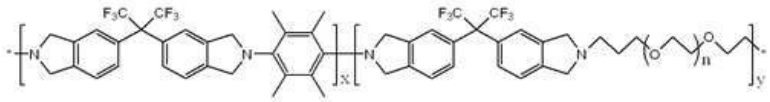
여기서, 상기 화학식 2의 n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 약 2 내지 136의 정수인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체는 하기 화학식 4의 구조를 갖되,

(화학식 4)



여기서 n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 약 2 내지 136의 정수이며, x와 y는 듀렌과 PEG의 각각의 몰비로서 x+y=1인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 y는 0.05 내지 0.6인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 높은 이산화탄소 분리성능을 위한 듀렌기 디아민과 6FDA(2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드)를 포함한 폴리이미드에 폴리에틸렌글리콜을 도입한 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 이산화탄소 포집 및 저장(CCS; Carbon Dioxide Capture & Storage) 기술은 화석연료 사용으로 인해 발전소, 철강, 시멘트 공장 등 대량 배출원으로부터 배출되는 이산화탄소를 대기 중으로부터 격리시키는 기

술이다. 이산화탄소를 포집하기 위한 많은 기술들 중에서 분리막을 이용한 기술은 디자인이 간단하고 낮은 에너지 소비량으로 운전비용이 절감되는 장점으로 인해 빠르게 성장하고 있는 기술이다.

[0003] 이러한 분리막 기술에서, 폴리이미드가 우수한 기계적, 열적 특성, 내화학성과 비교적 우수한 분리성능을 가지고 있어 분리막 소재로서 널리 이용되고 있다. 그러나 타 기술에 비하여 고분자 분리막은 낮은 투과도와 분리계수를 가지고 있기 때문에 고분자 구조 조절을 통한 분리성능 향상이 요구된다.

[0004] 특히 폴리에틸렌글리콜은 이산화탄소에 대한 높은 친화성으로 우수한 선택성을 가지고 있다고 가지고 있다. 때문에 우수한 물리적 특성을 가지는 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리아마이드와 같은 고분자와 함께 블랜드, 공중합, 가교 등의 개질을 통하여 기계적 특성을 유지함과 동시에 우수한 이산화탄소 분리특성을 기대할 수 있다(Ken-ichi Okamoto, Masafumi Fujii, Shuusaku Okamyo, Hajime Suzuki, Kazuhiro Tanaka, and Hidetoshi Kita, Gas Permeation Properties of Poly(ether imide) Segmented Copolymers, Macromolecules 1995,28, 6950-6956, Hong-Yong Zhao, Yi-Ming Cao, Xiao-Li Ding, Mei-Qing Zhou, Jian-Hui Liu, Quan Yuan, Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO_2, Journal of Membrane Science 320 (2008) 179-184). 예를 들어 폴리술폰와 폴리에틸렌글리콜의 랜덤 공중합체의 경우 증가된 이산화탄소 선택도를 보여준다(Hyo Won Kim, Ho Bum Park, Gas diffusivity, solubility and permeability in polysulfone-poly(ethylene oxide) random copolymer membranes, Journal of Membrane Science 372 (2011) 116-124). 그러나 랜덤한 구조로 인하여 투과도가 낮아지는 결과를 가지고 오는 단점을 가지고 있다.

[0005] 한편, 높은 투과도를 가지는 분리막을 제조하기 위해서 높은 자유체적 부피를 갖는 구조를 도입할 수 있다. 듀렌 구조는 벌키한 구조를 가지고 있기 때문에 높은 자유체적을 가진다. 따라서 듀렌 구조를 가지는 폴리이미드는 보다 높은 투과도 값을 보인다(WEN-HUI LIN, ROHIT H. VORA, TAI-SHUNG CHUNG, Gas Transport Properties of 6FDA-Durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) Copolyimides, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 38, 2703-2713 (2000)).

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Ken-ichi Okamoto, Masafumi Fujii, Shuusaku Okamyo, Hajime Suzuki, Kazuhiro Tanaka, and Hidetoshi Kita, Gas Permeation Properties of Poly(ether imide) Segmented Copolymers, Macromolecules 1995,28, 6950-6956.

(비특허문헌 0002) Hong-Yong Zhao, Yi-Ming Cao, Xiao-Li Ding, Mei-Qing Zhou, Jian-Hui Liu, Quan Yuan, Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO2, Journal of Membrane Science 320 (2008) 179-184.

(비특허문헌 0003) Hyo Won Kim, Ho Bum Park, Gas diffusivity, solubility and permeability in polysulfone-poly(ethylene oxide) random copolymer membranes, Journal of Membrane Science 372 (2011) 116-124.

(비특허문헌 0004) WEN-HUI LIN, ROHIT H. VORA, TAI-SHUNG CHUNG, Gas Transport Properties of 6FDA-Durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) Copolyimides, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 38, 2703-2713 (2000).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 듀렌기의 디아민과 6FDA(2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드)를 가지는 폴리이미드에 폴리에틸렌글리콜을 도입하여 폴리이미드-폴리에틸렌클레콜 공중합체를 제조하고 이산화탄소 선택도 성능이 향상된 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0008] 본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 보다 분명해 질 것이다.

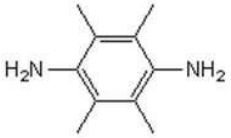
과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적은, 듀렌(Durene)기를 포함하는 디아민과 6FDA(2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드)를 포함한 폴리이미드에 폴리에틸렌글리콜을 도입한 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막에 의해 달성된다.

[0010] 여기서, 상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체는 상기 듀렌기를 포함하는 디아민, 상기 폴리에틸렌글리콜 및 상기 6FDA를 축중합 반응시켜 제조된 축중합체인 것을 특징으로 한다.

[0011] 바람직하게는, 상기 듀렌기를 포함하는 디아민은 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 상기 폴리에틸렌글리콜은 하기 화학식 2의 구조를 가지며, 상기 6FDA는 하기 화학식 3의 구조를 갖되,

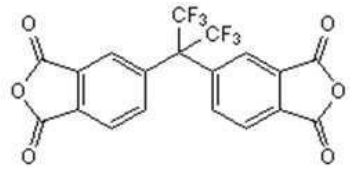
[0012] (화학식 1)

[0013] 

[0014] (화학식 2)

[0015] 

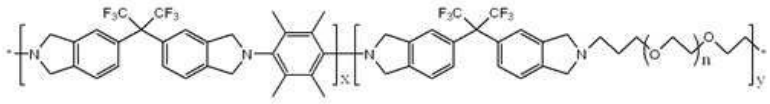
[0016] (화학식 3)

[0017] 

[0018] 여기서, 상기 화학식 2의 n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 약 2 내지 136의 정수인 것을 특징으로 한다.

[0019] 바람직하게는, 상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체는 하기 화학식 4의 구조를 갖되,

[0020] (화학식 4)

[0021] 

[0022] 여기서, n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 약 2 내지 136의 정수이며, x와 y는 듀렌과 PEG의 각각의 몰비로서 x+y=1인 것을 특징으로 한다.

[0023] 바람직하게는, 상기 y는 0.05 내지 0.6인 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한 상기 목적은, 듀렌기를 포함하는 디아민, 폴리에틸렌글리콜 및 6FDA를 축중합 반응시켜 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 제조하는 제1단계와, 상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 클로로포름에 용해시켜 용액을 제조하는 제2단계와, 상기 제2단계에서 용해된 용액을 탈기시켜 패트리디쉬 상에 붓는 제3단계와, 상기 제3단계의 패트리디쉬 상의 용액을 실온에서 건조시켜 용매를 분리하여 분리막을 제조하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법에 의해 달성된다.

[0025] 여기서, 상기 제1단계는 용매 디메틸아세트아마이드를 넣어 상기 듀렌기를 포함하는 디아민과 상기 폴리에틸렌

글리콜에 용해시켜 용액을 만든 후 0℃로 냉각시키는 제1공정과, 상기 6FDA를 제1공정의 용액에 첨가하여 상온에서 반응시켜 폴리아믹엑시드 용액을 제조하는 제2공정과, 50℃에서 트리에틸아민(TEA)와 아세틱안하이드라이드(AcAn)를 상기 제2공정의 폴리아믹엑시드 용액에 첨가시킨 후 105℃에서 반응시켜 고분자 용액을 제조하는 제3공정과, 상기 고분자 용액을 세척하여 건조하는 제4공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 바람직하게는, 상기 트리에틸아민(TEA)와 아세틱안하이드라이드(AcAn)는 상기 6FDA보다 과량 사용하되 몰비는 3:1인 것을 특징으로 한다.

[0027] 바람직하게는, 상기 듀렌기를 포함하는 디아민은 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 상기 폴리에틸렌글리콜은 하기 화학식 2의 구조를 가지며, 상기 6FDA는 하기 화학식 3의 구조를 갖되, 여기서, 상기 화학식 2의 n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 약 2 내지 136의 정수인 것을 특징으로 한다.

[0028] 바람직하게는, 상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체는 하기 화학식 4의 구조를 갖되, 여기서, n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 약 2 내지 136의 정수이며, x와 y는 듀렌과 PEG의 각각의 몰비로서 x+y=1인 것을 특징으로 한다.

[0029] 바람직하게는, 상기 y는 0.05 내지 0.6인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 듀렌기의 디아민과 6FDA(2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드)를 가지는 폴리이미드에 폴리에틸렌글리콜을 도입한 결과 이산화탄소 선택도 성능이 향상되는 등의 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명에 따른 실시예와 비교예에 따른 분리막의 NMR 그래프.

도 2는 본 발명에 따른 실시예와 비교예에 따른 분리막의 FT-IR 그래프.

도 3은 본 발명에 따른 실시예와 비교예에 따른 분리막의 TGA 그래프.

도 4는 본 발명에 따른 실시예와 비교예에 따른 분리막의 WAXD 그래프.

도 5는 본 발명에 따른 실시예와 비교예에 따른 분리막의 이산화탄소 투과도와 CO_2/N_2 선택도 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.

[0033] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다.

[0034] 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.

[0035] 달리 기술되지 않는다면, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다. 또한 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한치와 바람직한 하한치의 목록 중 어느 하나로 주어질 경우, 이것은 범위가 별도로 개시되는 지에 관계없이 임의의 상한 범위 한계치 또는 바람직한 값과 임의의 하한 범위 한계치 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정 값으로 한정되지 않는 것으로 의도된다.

[0036] 용어 "약"이라는 용어가 값 또는 범위의 종점을 기술하는 데 사용될 때, 본 개시 내용은 언급된 특정의 값 또는 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0037] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "포함하다(comprise)", "포함하는(comprising)", "구비하다(include)", "구비하는(including) ", "함유하는(containing)", "~을 특징으로 하는(characterized by)", "갖는다(has)", "갖는(having)"이라는 용어들 또는 이들의 임의의 기타 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 기구는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 기구에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다.

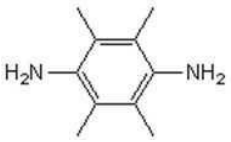
[0038] 출원인이 "포함하는"과 같은 개방형 용어로 발명 또는 그 일부를 정의한 경우, 달리 명시되지 않는다면 그 설명이 "본질적으로 이루어진"이라는 용어를 이용하여 그러한 발명을 설명하는 것으로도 해석되어야 함이 쉽게 이해되어야 한다.

[0039] 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.

[0040] 본 발명을 설명하고/하거나 청구함에 있어서, 용어 "공중합체"는 둘 이상의 단량체의 공중합에 의해 형성된 중합체를 언급하기 위해 사용된다. 그러한 공중합체는 이원공중합체, 삼원공중합체 또는 더 고차의 공중합체를 포함한다.

[0041] 본 발명에 따른 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막은 듀렌(Durene)기를 포함하는 디아민과 6FDA(2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드)를 포함한 폴리이미드에 폴리에틸렌글리콜을 도입한 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 이용하여 제조된 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 다음 화학식 1로 표시되는 듀렌기를 포함한 디아민(Durene)과 다음 화학식 2로 표시되는 디아민 말단의 폴리에틸렌글리콜(PEG), 다음 화학식 3으로 표시되는 6FDA의 축중합 반응시켜 제조된 축중합체를 이용하여 제조된 것이다.

[0042] (화학식 1)

[0043] 

[0044] (화학식 2)

[0045] 

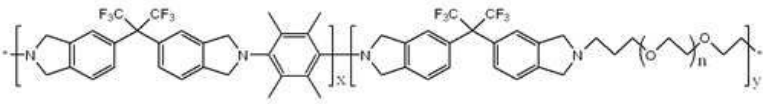
[0046] (화학식 3)

[0047] 

[0048] 여기서, 상기 화학식 2의 n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 약 2 내지 136의 정수이다.

[0049] 상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체는 하기 화학식 4의 구조를 갖되,

[0050] (화학식 4)



[0051]

[0052] 여기서 n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 약 2 내지 136의 정수이며, x와 y는 듀렌과 PEG의 각각의 몰비로서 x+y=1인 것을 특징으로 한다.

[0053] 보다 바람직하게는, 상기 y는 0.05 내지 0.6이다.

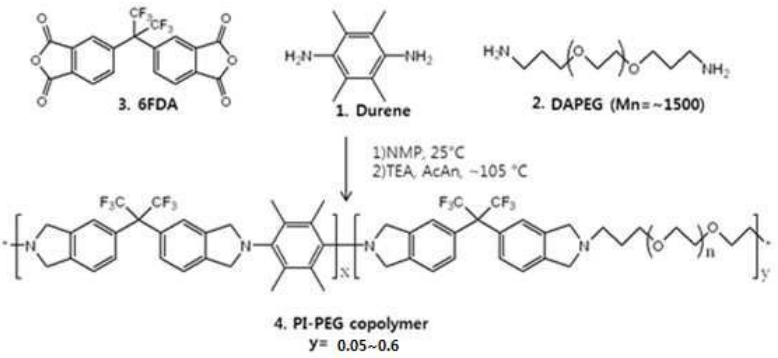
[0054] 다음으로, 본 발명에 따른 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법에 대해 설명한다.

[0055] 본 발명에 따른 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법은 듀렌기를 포함하는 디아민, 폴리에틸렌글리콜 및 6FDA를 축중합 반응시켜 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 제조하는 제1단계와, 상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 클로로포름에 용해시켜 용액을 제조하는 제2단계와, 상기 제2단계에서 용해된 용액을 탈기시켜 패트리디쉬 상에 붓는 제3단계와, 상기 제3단계의 패트리디쉬 상의 용액을 실온에서 건조시켜 용매를 분리하여 분리막을 제조하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0056] 제1단계는 용매 디메틸아세트아마이드를 넣어 상기 듀렌기를 포함하는 디아민과 상기 폴리에틸렌글리콜에 용해시켜 용액을 만든 후 0℃로 냉각시키는 제1공정과, 상기 6FDA를 제1공정의 용액에 첨가하여 상온에서 반응시켜 폴리아믹엑시드 용액을 제조하는 제2공정과, 50℃에서 트리에틸아민(TEA)와 아세틱안하이드라이드(AcAn)를 상기 제2공정의 폴리아믹엑시드 용액에 첨가시킨 후 105℃에서 반응시켜 고분자 용액을 제조하는 제3공정과, 상기 고분자 용액을 세척하여 건조하는 제4공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0057] 제1단계인 본 발명에 따른 다음 화학식 4로 표시되는 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체의 제조방법은 다음 화학반응식 1에 의해 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0058] (화학반응식 1)



[0059]

[0060] 상기 화학반응식 1에서, n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수이며, x와 y는 듀렌과 PEG의 각각의 몰비로서 x+y=1이다.

[0061] PEG는 수평균분자량은 100 내지 300,0000까지 사용될 수 있으며, 바람직하기로 400에서 6,000(n은 2 내지 136)까지 사용한다. 여기서 PEG분자량이 낮아질수록 고분자의 분자량이 낮아져 합성하는데 어려움이 있어 n이 2 미만이면 분리막으로 사용하기 어렵고, n이 136을 초과하면 PEG 자체 결정이 생겨 이를 초과하는 고분자 또한 분리막으로 제조하는데 어렵기 때문이다.

[0062] PEG의 몰비인 y는 0.05 내지 0.6으로 조절하며, 바람직하기로는 최종 형성된 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜(PI-PEG) 공중합체에서 5에서 60%의 폴리에틸렌글리콜(PEG)의 중량비일 때의 몰비를 사용한다.

[0063] 상기 반응식에서 트리에틸아민(TEA)과 아세틱안하이드라이드(AcAn)는 바람직하게는 화학식 3의 6FDA보다 과량을 사용하며, 더욱 바람직하기로 3:1 몰비를 사용한다.

[0064] 제1단계의 반응은 두 단계로 실온에서 12시간 반응하여 폴리아믹엑시드(poly(amic acid),PAA)용액을 얻은 뒤(제2공정) 50℃에서 TEA와 AcAn을 용액에 첨가하여 화학적 이미드화 반응을 시키기 위해 105℃에서 2시간동안 수행(제3공정)하는 것이 바람직하다.

[0065] 제2단계는 상기 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 클로로포름에 용해시켜 용액을 제조하는 단계이다. 바람직하게는 PI-PEG 공중합체를 용매 클로로포름(Chloroform)에 5 wt%로 용해시킨 용액으로 제조하는 것이다.

[0066] 제3단계는 제2단계에서 용해된 용액을 탈기시켜 패트리디쉬 상에 붓는 단계이다. 상기 패트리디쉬는 일반 유리판일 수 있다.

[0067] 제4단계는 최종적으로 패트리디쉬 상의 용액을 실온에서 건조시켜 용매를 분리하여 분리막을 제조하는 단계로서, 실온에서 용매를 천천히 휘발시키면서 24시간 이상 건조시켜 투명한 필름 형태로 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜(PI-PEG) 분리막을 제조한다.

[0068] 전술한 바의 본 발명에 따라 제조된 화학식 4의 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜은 비교를 위한 상용화되어진 화학식 6의 폴리이미드와 비교하였을 때 기체투과도 및 선택도가 우수하여 기체 분리막으로 바람직하게 적용된다.

[0069] 상기 기체 분리막의 제조는 본 발명에서 한정하지 않고, 이 분야에서 통상적으로 사용하는 캐스팅법, 라미네이트법 등과 같은 공지의 방법을 이용하여 필름(film), 파이버(fiber), 특히 중공사(hollow fiber) 형태로 제조가 가능하다.

[0070] 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.

[0071] **[실시예]**

[0072] **[제조예 1] 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜(PI-PEG) 공중합체 합성 (Durene-5)**

[0073] 화학식 1의 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민(2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine, Durene) 3.51g과 화학식 2의 폴리(에틸렌글리콜) 비스(3-아미노프로필)(Poly(ethyleneglycol) bis(3-aminopropyl) terminated, PEG)(수평균 분자량 = ~1500 g/mol) 1.69g을 100ml 4구 둥근 플라스크에 넣고 디메틸아세트아마이드(DMAc) 60.8 ml (18 wt%)를 가한 후 질소를 계속적으로 흘려주면서 메카니칼 스터러로 상온에서 모노머들을 완전히 용해시켰다. 그리고 0℃로 냉각시킨 뒤 화학식 3의 2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드, 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride, 6FDA) 10g을 넣은 뒤 상온에서 12시간 동안 반응시켰다. 화학적 이미드화 반응을 위해 50℃ 에서 트리에틸아민(Triethylamine, TEA)와 아세틱안하이드라이드 각각 6.83g, 6.89g을 드로핑시킨 후, 105℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 상기 제조된 점성의 고분자 용액을 증류수에 침전시켜 여러 번 세척 후 60℃의 진공 오븐에서 48 시간 건조시켰다.

[0074] **[제조예 2] 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜(PI-PEG) 공중합체 합성 (Durene-10)**

[0075] Durene을 3.33g, PEG를 3.38g 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 1과 같이 하여 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 합성하였다.

[0076] **[제조예 3] 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜(PI-PEG) 공중합체 합성 (Durene-20)**

[0077] Durene을 2.96g, PEG를 6.75g 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 합성하였다.

[0078] **[제조예 4] 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜(PI-PEG) 공중합체 합성 (Durene-30)**

[0079] Durene을 2.59g, PEG를 10.13g 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 합성하였다.

[0080] **[제조예 5] 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜(PI-PEG) 공중합체 합성 (Durene-40)**

[0081] Durene을 2.22g, PEG를 13.51g 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 합성하였다.

[0082] **[제조예 6] 폴리이미드(PI) 합성(Durene-0)**

[0083] PEG를 사용하지 않고, Durene을 3.70g만 사용한 것(6FDA는 동일한 양 사용) 이외에는 모든 제조 조건을 제조예 1과 같이 하여 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체, 즉 폴리이미드를 합성하였다.

[0084] **[실시예 1-5]**

[0085] 위 제조예 1 내지 5에서 제조된 PI-PEG 공중합체를 용매 클로로포름(Chloroform)에 5 wt%로 용해시킨 용액을 탈기시킨 후 패트리디쉬 위에 부었다. 실온에서 용매를 천천히 휘발시키면서 24시간 이상 건조시켜 투명한 필름 형태로 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜(PI-PEG) 분리막을 제조하고 이를 각각 실시예 1 내지 5로 하였다.

[0086] **[비교예]**

[0087] 위 제조예 6에서 제조된 폴리이미드를 사용하여 위 실시예 1과 같은 방법으로 하여 폴리이미드 분리막을 제조하고 이를 비교예로 하였다.

[0088] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예에 따른 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막을 사용하여 다음과 같은 실험예를 통해 물성을 측정하고 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[0089] **[실험예]**

[0090] **1. NMR 분석**

[0091] 실시예 1~5의 듀렌기가 포함된 PI-PEG 분리막과 비교예의 PI가 포함된 분리막의 화학적 구조를 확인하기 위해 NMR(DRX300, Bruker)를 사용하여 얻어진 결과를 도 1에 나타내었다.

[0092] 도 1을 확인하면, 실시예 1~5와 비교예는 7~8.5 ppm에서 아로마틱 링의 H 특성피크가 나타나며, 듀렌의 메틸기의 H 특성 피크는 2.15ppm에서 나타난다. 3.6 ppm에서 Durene기가 포함된 PI-PEG의 PEG의 알리파틱 H의 특성피크가 나타남을 확인할 수 있다.

[0093] **2. FT-IR 분석**

[0094] 실시예 1~5의 듀렌기가 포함된 PI-PEG 분리막과 비교예의 PI가 포함된 분리막의 화학적 구조를 확인하기 위해 FT-IR(Nicolet Impact 400 FT-IR spectrometer)을 사용하여 얻어진 결과를 도 2에 나타내었다.

[0095] 도 2를 확인하면, 실시예 1~5와 비교예의 듀렌기가 포함된 PI-PEG분리막과 PI분리막은 C=O 대칭 신축진동 (1717 cm^{-1}), C=O 비대칭 신축진동 (1780 cm^{-1}), 이미드기의 C-N-C 신축진동 (1352 cm^{-1})의 특성피크가 나타났다. 실시예 1~5의 PI-PEG 분리막은 2867와 1095 cm^{-1}에서 폴리에틸렌글리콜의 알리파틱 C-H 신축진동, C-O-C 신축진동 특성피크가 나타난다. 또한 실시예 1~5에서는 PEG의 특성피크는 PEG 함량이 높아질수록 특성피크 또한 크게 관찰되었다. 또한 PEG의 에테르(ether)기의 특성피크는 1110 cm^{-1} (C-O-C band) 부근에서 관찰되며 PEG함량에 따라 크게 나타난다.

[0096] **3. TGA 분석**

[0097] 실시예 1~5의 듀렌기가 포함된 PI-PEG 분리막과 비교예의 PI가 포함된 분리막의 열적안정성을 확인하기 위해 TGA(Q50, TA instruments)를 사용하여 얻어진 결과를 도 3에 나타내었다.

[0098] 도 3을 확인하면, 비교예의 PI 분리막의 5 wt% 중량손실 온도는 약 500℃이다. PEG가 함유된 실시예 1~5의 PI-PEG 분리막에서는 380℃에서 PEG 부분이 분해되어 PEG가 함유되지 않은 비교예의 PI보다 낮은 열적 안정성을 가지는 것으로 관찰되었다. 또한 PEG의 함량이 증가할수록 380℃에서 더 많은 중량감소가 나타나는 것을 확인하였다.

[0099] **4. 와이드 앵글 X-ray 회절 패턴 분석**

[0100] 실시예 1~5의 듀렌기가 포함된 PI-PEG 분리막과 비교예의 PI가 포함된 분리막의 결정 구조를 확인하기 위해 WAXD(D8 Advance, Bruker)를 사용하여 얻어진 결과를 도 4에 나타내었다.

[0101] 도 4를 확인하면, 실시예 1~5의 듀렌기가 포함된 PI-PEG 분리막과 비교예의 PI가 포함된 분리막은 브로드한 패턴을 나타내 비경질 구조를 가짐을 알 수 있다. PEG 함량이 늘어날수록 패턴은 높은 2Θ쪽으로 이동되었다. Bragg's law ($2d\sin\Theta=\lambda$)에 의해 계산된 d-spacing 값 또한 PEG 함량이 증가할수록 감소하였다.

[0102] **5. 기체 투과도 및 선택도 분석**

[0103] 실시예 1~5의 듀렌기가 포함된 PI-PEG 분리막과 비교예의 PI가 포함된 분리막의 기체 투과도 및 선택도를 확인하기 위해 various pressure/ constant volume 법의 time-lag 장치를 사용하여 얻어진 결과를 표 1 및 도 5에 나타내었다.

[0104] 도 5를 확인하면, 본 발명에 따른 폴리에틸렌글리콜이 포함된 PI-PEG 분리막과 비교예의 PI 분리막의 이산화탄

소 투과도와 CO_2/N_2 선택도를 확인할 수 있다(Lloyd M. Robeson, The upper bound revisited, Journal of Membrane Science, Volume 320, (2008) 390-400).

표 1

[0105]

*시료명	PEG 함량	투과도(Barrer)				선택도(-)		
		CO_2	O_2	N_2	CH_4	O_2/N_2	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
Durene-0	0	620.46	116.02	40.07	41.4	2.9	15.5	15
Durene-5	11.1	148.48	23.04	6.31	7.3	3.7	23.5	20.3
Durene-10	20.2	47.19	6.77	1.96	2.04	3.5	24.1	23.1
Durene-20	34.3	18.4	1.99	0.63	0.82	3.1	29	22.3
Durene-30	44.6	15.78	1.32	0.51	1	2.6	30.7	15.8
Durene-40	52.5	27.58	1.97	0.79	1.45	2.5	34.9	19
*시료명은 D-(PEG함량)으로 지정, 여기서 PEG함량(중량%)는 PEG모노머/(Durene+PEG+6FDA모노머)*100에 대한 값이다.								

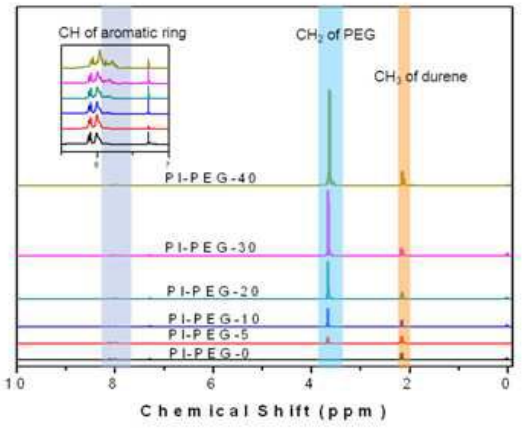
[0106] 상기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 이산화탄소 분리용 폴리이미드-폴리에틸렌 글리콜 공중합체 분리막은 상용화된 비교예의 폴리이미드 분리막보다 더 우수한 선택도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0107] 이를 보다 구체적으로 살펴보면, 비교예의 Durene-0의 CO_2 투과도와 CO_2/N_2 선택도는 620 Barrer, 15.5로 각각 나타난다. 실시예 1~5에서의 PI-PEG 분리막의 경우 PEG가 첨가되면서 투과도는 감소하였지만 선택도는 증가하는 결과를 보였다. 이것을 PEG의 에테르기가 CO_2와 높은 친화도를 보이기 때문이라고 해석할 수 있다. O_2/N_2와 CO_2/CH_4 선택도는 기체 분리막을 이용하기 위해서, 기체 투과도와 선택도를 적절히 고려해야 하므로, 바람직하게는 실시예 1 과 실시예 5가 우수한 성능으로 분리막으로 적용하기 적절함을 알 수 있다. 실시예 1은 비교예(CO_2 투과도 = 620, CO_2/N_2선택도 = 15.5)과 비교하였을 때 보다 높은 선택도(Durene-5의 CO_2 투과도와 CO_2/N_2 선택도는 각각 148 Barrer, 23.5이고 Durene-40의 CO_2 투과도와 CO_2/N_2 선택도는 각각 27.58 Barrer, 34.9)를 나타냄을 확인할 수 있다.

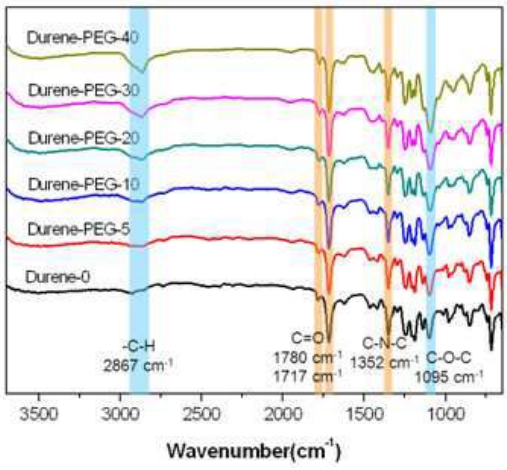
[0108] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

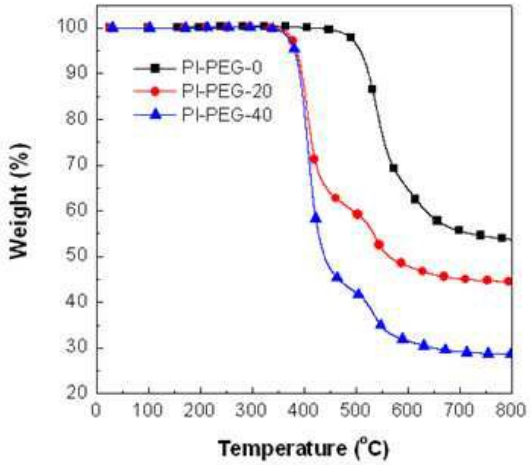
도면1



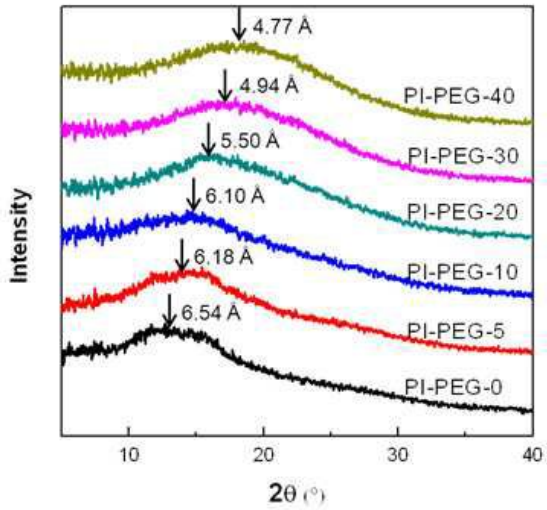
도면2


Durene-PEG-40
Durene-PEG-30
Durene-PEG-20
Durene-PEG-10
Durene-PEG-5
Durene-0
-C-H
2867 cm-1
C=O
1780 cm-1
1717 cm-1
C-N-C
1352 cm-1
C-O-C
1095 cm-1
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber(cm-1)

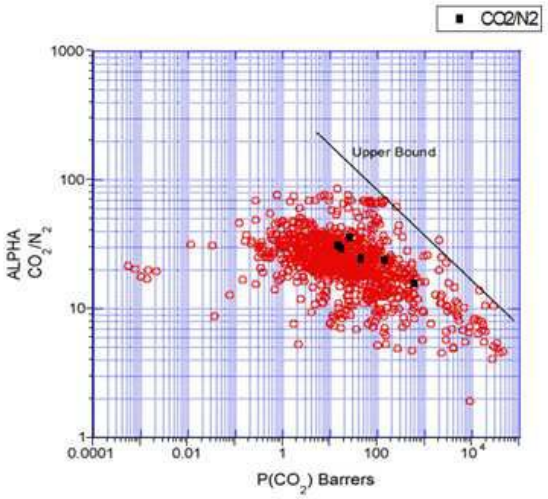
도면3


PI-PEG-0
PI-PEG-20
PI-PEG-40
Weight (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature (°C)

도면4


4.77 Å
4.94 Å
5.50 Å
6.10 Å
6.18 Å
6.54 Å
PI-PEG-40
PI-PEG-30
PI-PEG-20
PI-PEG-10
PI-PEG-5
PI-PEG-0
Intensity
10
20
30
40
2θ (°)

도면5


CO2/N2
Upper Bound
1000
100
10
1
0.0001
0.01
1
100
10^4
ALPHA CO2/N2
P(CO2) Barrers