



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0083804
(43) 공개일자 2017년07월19일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09D 175/04</i> (2006.01) <i>B01D 53/22</i> (2006.01)
 <i>B01D 67/00</i> (2006.01) <i>B01D 69/10</i> (2006.01)
 <i>B01D 69/12</i> (2006.01) <i>B01D 71/06</i> (2006.01)
 <i>C09D 183/04</i> (2006.01) <i>C09D 183/06</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09D 175/04</i> (2013.01)
 <i>B01D 53/228</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0003130
 (22) 출원일자 2016년01월11일
 심사청구일자 2016년01월11일</p> | <p>(71) 출원인
 경상대학교산학협력단
 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)</p> <p>(72) 발명자
 남상용
 경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호 (엘아이지 사천리가)
 김득주
 경상남도 창원시 성산구 대암로 126, 311동 1210호 (대방동, 성원남산3차아파트)
 송미애
 전라남도 순천시 이수로 224-29, 102동 702호 (덕암동, 현대아파트)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인충현</p> |
|---|---|

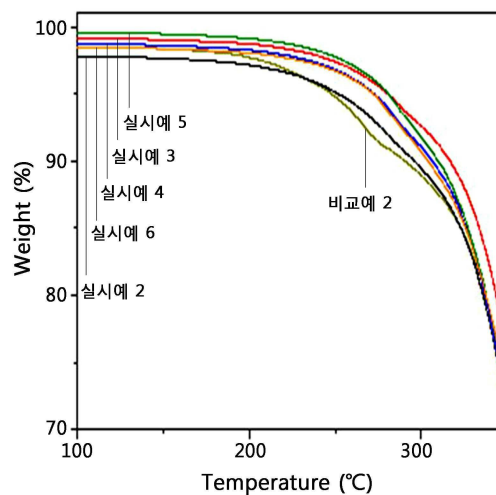
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 분리막용 코팅제, 이를 이용한 이산화탄소 분리용 복합막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 분리막용 코팅제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 둘 이상의 기체혼합물에서 이산화탄소만을 선택적으로 분리할 수 있는 이산화탄소 분리막용 코팅제, 이를 이용한 이산화탄소 분리용 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0006 (2013.01)
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
B01D 71/06 (2013.01)
C09D 183/04 (2013.01)
C09D 183/06 (2013.01)
B01D 2325/20 (2013.01)
Y02C 10/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014-0487
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	C02 용해도가 향상된 C02 포집용 중공사 제조 및 모듈 개발
기 여 율	1/1
주관기관	경상대학교 산학협력단
연구기간	2012.06.01 ~ 2020.05.31

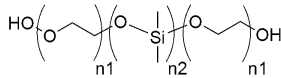
명세서

청구범위

청구항 1

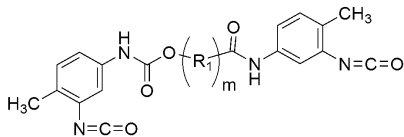
a) 하기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체;

<화학식 1>



b) 하기 <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜;

<화학식 2>



c) 디이소시아네이트계 사슬 연장제; 및

d) 우레탄 반응 촉매;를 포함하는 이산화탄소 분리막용 코팅제

(상기 화학식에서, n_1 및 n_2 는 5 내지 20의 정수이고, R_1 은 $-CH_2CH_2O$ 또는 $-CH_2CH(CH_3)O$ 이며, m 은 1 내지 20의 정수이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 디이소시아네이트계 사슬 연장제는 톨릴렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트 및 톨리딘 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막용 코팅제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 우레탄 반응 촉매는 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트, 주석(II) 라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트 및/또는 디옥틸주석 디아세테이트, 트리스-(N,N-디메틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 소듐 히드록시드, 소듐 N-[(2-히드록시-5-노닐페닐)메틸]-N-메틸아미노아세테이트, 소듐 아세테이트, 소듐 옥토에이트, 포타슘 아세테이트, 포타슘 옥토에이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막용 코팅제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체, 상기 <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜 및 상기 디이소시아네이트계 사슬 연장제의 몰비는 1 : 0.2-0.6 : 3.3-8.0인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막용 코팅제.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 코팅제를 도포 및 열처리하여 제조한 이산화탄소 분리막용 코팅필름.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 코팅필름은 공기 중 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 10 내지 40이고, 이산화탄소 투과도는 400 내지 1000 Barrer인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막용 코팅필름.

청구항 7

다공성 고분자 지지체; 및

상기 다공성 고분자 지지체 위에 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 코팅제로 형성된 코팅을 포함하는 이산화탄소 분리용 복합막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 복합막은 공기 중 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 10 내지 40이고, 이산화탄소의 투과도는 400 내지 1000 GPU인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리용 복합막.

청구항 9

I) 다공성 고분자 지지체를 준비하는 단계;

II) 상기 다공성 고분자 지지체 위에 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 코팅제를 희석제로 희석한 코팅용 액으로부터 코팅층을 형성하는 단계; 및

III) 상기 코팅층을 70 내지 150 °C에서 열처리 하는 단계;를 포함하는 이산화탄소 분리용 복합막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 III) 단계는 평균 상대습도 1 ~ 5 %인 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리용 복합막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 분리막용 코팅제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 둘 이상의 기체혼합물에서 이산화탄소만을 선택적으로 분리할 수 있는 이산화탄소 분리막용 코팅제, 이를 이용한 코팅필름, 이를 이용한 이산화탄소 분리용 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 이산화탄소는 메탄, 프레온가스과 같은 온실가스들 중에서 가장 지구 온난화에 큰 영향을 끼치고 있어, 범국가적으로 이에 대한 배출 규제를 엄격히 요구하고 있는 실정이다.

[0003] 각 산업분야에서 이산화탄소 배출을 감축하는 것은 실현하기가 매우 어렵기 때문에, 배출되는 혼합가스로부터 이산화탄소를 분리하고자 하였으며 이로 인해 이산화탄소를 포집 및 저장(CCS: carbon Dioxide Capture & Storage)하는 기술에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 이산화탄소의 포집을 위한 기술로는 크게 습식 포집, 건식 포집 및 분리막을 이용한 포집으로 나누어 볼 수 있는데, 이 중에서 분리막을 이용한 포집 기술은 설계 및 제품화가 용이하고 에너지 소비량이 낮아 운전비용이 절감되는 장점이 있어 가장 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0005] 일례로, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 폴리아마이드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리이서이미드의 유리상 고분자는 우수한 기계적 강도와 고온에서 내열성이 우수하며 화학적으로 안정하여 액체 또는 기체 분리막으

로 사용되어 왔으나, 투과도가 낮다는 문제가 있고, 실리콘 등의 고무상 고분자는 투과도는 높으나 기계적 강도 및 내열성 등이 유리상 고분자에 비해 상대적으로 낮을 뿐만 아니라 선택도도 낮다는 문제가 있다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 결점을 보완하고, 상기 유리상 고분자와 고무상 고분자를 이용한 다양한 복합막이 제조되었다. 복합막은 역사상 중요한 돌파구라 자주 언급되고 있는 기술로, 기계적 안정성을 향상시키기 위하여 다공성 지지체 역할의 지지층(sublayer)을 형성하고, 상기 지지층상에 다양한 기체 혼합물 분리에 매우 효과적인 고CO₂용해성과 고투과성의 소재를 코팅하여 조밀한 표면층(toplayer)을 형성한 비대칭 구조로 이루어진 이방성(anisotropic) 분리막 기술이다.

[0007] 이러한 구조의 복합막은 상기 지지층과 표면층은 각각 최적화할 수 있기 때문에, 기체 투과선택도 성능과 화학적 열적 안정성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제조과정이 단순하여 대규모 생산에 적합하다.

[0008] 일례로 고분자와 무기물을 혼합하여 제조한 혼합 분리막이 공개된 바 있는데, 이는 고분자와 무기물의 두 가지 특성을 모두 활용할 수 있고, 투과 선택도 및 기계적강도가 향상되었으나, 작은 기공과 낮은 기공도로 인해 투과도를 향상시키는데 한계가 있다.

[0009] 한편, 일반적으로 유기물 분리나 농축에 사용되던 활성층 소재인 실리콘계 고분자를 복합막의 지지층이나 표면층에 코팅하여 막의 결점을 보완할 수 있으나, 고압의 공정과정으로 인해 지지층과 표면층이 서로 분리되는 문제가 발생할 수 있다는 단점이 존재한다.

[0010] 이 외에, 에테르(ether)기가 이산화탄소와 높은 친화성을 가진다고 보고된 바, 폴리에틸렌옥사이드를 기반으로 하는 분리막 연구가 진행되고 있는데, 폴리에틸렌옥사이드는 결정 구조를 가지고 있어 투과도가 낮다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허공보 제10-2004-0046521호

발명의 내용

해결하려는 과제

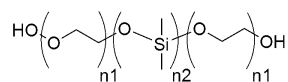
[0012] 따라서 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 투과도 및 선택도가 모두 높은 이산화탄소 분리막용 코팅제 및 이로부터 형성된 코팅층을 포함하는 이산화탄소 분리용 복합막과 그 제조 방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여,

[0014] a) 하기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체;

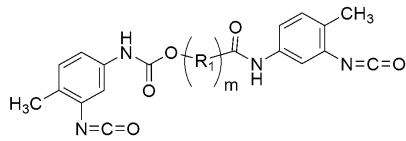
화학식 1



[0015]

[0016] b) 하기 <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜;

화학식 2



[0017]

[0018]

(상기 화학식에서, n_1 및 n_2 는 5 내지 20의 정수이고, R_1 은 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ 이며, m 은 1 내지 20의 정수이다).

[0019]

c) 디이소시아네이트계 사슬 연장제; 및

[0020]

d) 우레탄 반응 촉매;를 포함하는 이산화탄소 분리막용 코팅제를 제공한다.

[0021]

상기 디이소시아네이트계 사슬 연장제는 톨릴렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트 및 톨리딘 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.

[0022]

상기 우레탄 반응 촉매는 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트, 주석(II) 라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트 및/또는 디옥틸주석 디아세테이트, 트리스-(N,N-디메틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 소듐 히드록시드, 소듐 N-[(2-히드록시-5-노닐페닐)메틸]-N-메틸아미노아세테이트, 소듐 아세테이트, 소듐 옥토에이트, 포타슘 아세테이트, 포타슘 옥토에이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.

[0023]

상기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체의 평균분자량은 1000 내지 2500이고, 상기 <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜의 평균분자량은 1000 내지 3000이며, 상기 디이소시아네이트계 사슬연장제의 평균분자량은 100 내지 300인 것을 특징으로 한다.

[0024]

상기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체, 상기 <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜 및 상기 디이소시아네이트계 사슬 연장제의 몰비는 1 : 0.2-0.6 : 3.3-8.0인 것을 특징으로 한다.

[0025]

본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여, 상기 이산화탄소 분리막용 코팅제를 도포 및 열처리하여 제조한 이산화탄소 분리막용 코팅필름을 제공한다.

[0026]

상기 코팅필름의 두께는 90 내지 110 μm 인 것을 특징으로 한다.

[0027]

상기 코팅필름은 공기 중 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 10 내지 40인 것을 특징으로 한다.

[0028]

상기 코팅필름의 이산화탄소 투과도는 400 내지 1000 Barrer인 것을 특징으로 한다.

[0029]

본 발명은 상기 또 다른 목적을 이루기 위하여, 다공성 고분자 지지체; 및 상기 다공성 고분자 지지체 위에 상기 코팅제로 형성된 코팅층;을 포함하는 이산화탄소 분리용 복합막을 제공한다.

[0030]

상기 다공성 고분자 지지체는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리술폰, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리이미드, 폴리이서미드 및 폴리에테르술폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.

[0031]

상기 코팅층의 두께는 0.5 내지 2 μm 인 것을 특징으로 한다.

[0032]

상기 복합막은 공기 중 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 10 내지 40인 것을 특징으로 한다.

[0033]

상기 복합막은 이산화탄소의 투과도는 400 내지 1000 GPU인 것을 특징으로 한다.

[0034]

본 발명은 상기 또 다른 목적을 이루기 위하여, 아래 단계를 포함하는 이산화탄소 분리용 복합막의 제조방법을 제공한다.

[0035]

1) 다공성 고분자 지지체를 준비하는 단계,

- [0036] II) 상기 다공성 고분자 지지체 위에 상기 이산화탄소 분리막용 코팅제를 희석제로 희석한 코팅용액으로부터 코팅층을 형성하는 단계, 및
- [0037] III) 상기 코팅층을 70 내지 150 °C에서 열처리 하는 단계.
- [0038] 상기 코팅용액은 상기 코팅제의 농도가 0.5 내지 20 중량% 및 상기 희석제의 농도가 80 내지 99.5 중량% 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0039] 상기 II) 단계의 코팅층은 스핀 코팅, 딥 코팅, 캐스팅 코팅 또는 스프레이 코팅에 의하여 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0040] 상기 II) 단계는 평균 상대습도가 1 - 5% 인 조건에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 상기 III) 단계의 열처리에 의하여 우레탄 및 우레아 반응이 종결되며 우레탄 결합 또는 우레아 결합의 하드 세그먼트(hard segment) 간의 수소결합에 의해 물리화학적 결합 구조를 갖는 고형화된 코팅층을 얻는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 따르면, 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체 및 이소시아네이트계 화합물의 반응을 통해 형성된 우레탄 및 우레아 구조와 수소결합에 의한 물리적 가교 구조를 갖는 이산화탄소 분리용 코팅층을 형성함으로써, 이산화탄소에 대한 투과도 및 선택도를 모두 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 및 비교예 2로부터 제조된 코팅필름의 각각의 TGA 열분석 그래프이다.
- 도 2는 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 및 비교예 2로부터 제조된 코팅필름의 각각의 IR분석 그래프이다.
- 도 3은 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 및 비교예 2로부터 제조된 코팅필름의 기계적 물성을 평가하기 위한, 신율(strain%)에 따른 인장강도(stress(MPa))를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 비교예 1 내지 5로부터 제조된 코팅필름 각각의 산소와 질소에 대한 투과도(permeability(Barrer)) 및 산소/질소에 대한 선택도(O_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 비교예 1 내지 5로부터 제조된 코팅필름 각각의 이산화탄소와 질소에 대한 투과도(permeability(Barrer)) 및 이산화탄소/질소에 대한 선택도(CO_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 각각의 산소와 질소에 대한 투과도(permeability(Barrer)) 및 산소/질소에 대한 선택도(O_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 각각의 이산화탄소와 질소에 대한 투과도(permeability(Barrer)) 및 이산화탄소/질소에 대한 선택도(CO_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 실시예 7 내지 11로부터 제조된 이산화탄소 분리용 복합막의 SEM 사진이다.
- 도 9는 실시예 7 내지 11로부터 제조된 이산화탄소 분리용 복합막 각각의 산소와 질소에 대한 투과도(permeance (GPU)) 및 산소/질소에 대한 선택도(O_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 실시예 7 내지 11로부터 제조된 이산화탄소 분리용 복합막 각각의 이산화탄소와 질소에 대한 투과도(permeance (GPU)) 및 이산화탄소/질소에 대한 선택도(CO_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.

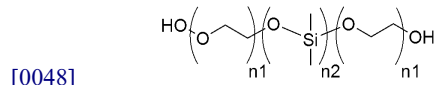
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0045] 본 발명의 일 측면은,

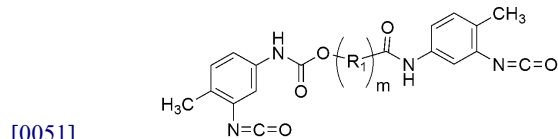
[0046] a) 하기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체;

[0047] <화학식 1>



[0049] b) 하기 <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜;

[0050] <화학식 2>



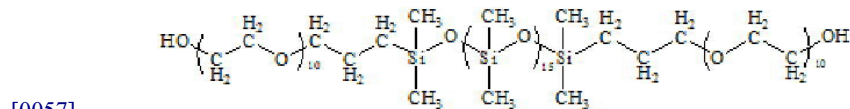
[0052] (상기 화학식에서, n_1 및 n_2 는 5 내지 20의 정수이고, R_1 은 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ 이며, m 은 1 내지 20의 정수이다).

[0053] c) 디이소시아네이트계 사슬 연장제; 및

[0054] d) 우레탄 반응 촉매;을 포함하는 이산화탄소 분리막용 코팅제를 제공한다.

[0055] 구체적으로 상기 a) <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체로서는 하기 <화학식 3>으로 표시되는 상품명 "IM22"로 해당 기술 분야에 알려져 있는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체를 바람직하게 사용할 수 있다.

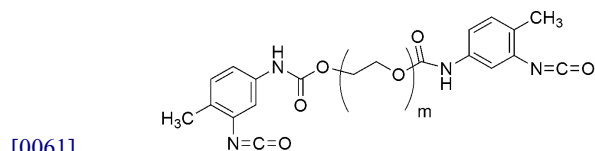
[0056] <화학식 3>



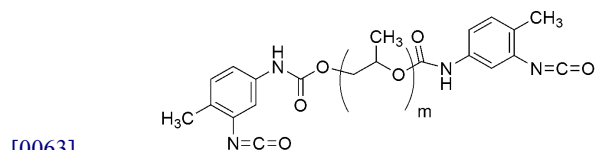
[0058] 이때, 상기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체의 평균분자량은 1000 내지 2500인 것이 바람직하다.

[0059] 상기 b) <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜은 바람직하게, 하기 <화학식 4> 또는 <화학식 5>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜일 수 있다.

[0060] [화학식 4]



[0062] [화학식 5]



[0064] (상기 화학식 4 및 5에서, m 은 1 내지 20의 정수이다).

[0065] 구체적으로 상기 <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜의 평균분자량은 1000 내지 3000이다.

- [0066] 상기 디이소시아네이트계 사슬 연장제는 톨릴렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트 및 톨리딘 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것일 수 있는데, 반응성을 고려하여 이소포론 디이소시아네이트를 더욱 바람직하게 사용한다.
- [0067] 바람직하게, 상기 디이소시아네이트계 사슬연장제의 평균분자량은 100 내지 300일 수 있다.
- [0068] 상기 우레탄 반응 촉매는 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트, 주석(II) 라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트 및/또는 디옥틸주석 디아세테이트, 트리스-(N,N-디메틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 소듐 히드록시드, 소듐 N-[(2-히드록시-5-노닐페닐)메틸]-N-메틸아미노아세테이트, 소듐 아세테이트, 소듐 옥토에이트, 포타슘 아세테이트, 포타슘 옥토에이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것일 수 있는데, 가장 바람직하게는 디부틸주석 디라우레이트를 사용할 수 있다.
- [0069] 상기 촉매는 상기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체 1몰을 기준으로 0.3 - 0.4몰이 혼합될 수 있는데, 상기 촉매가 상기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체 1몰을 기준으로 0.3몰 미만이면 촉매의 함량이 낮아 불완전한 반응을 형성하고 또한 총 반응 시간이 길어지는 단점을 갖게 되며, 0.4몰을 초과하면 부가중합을 일으킬 수 있다.
- [0070] 상기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체 및 상기 디이소시아네이트계 사슬 연장제의 몰비는 1 : 3.3-8.0인 것이 바람직한데, 상기 몰비가 1 : 3.3 미만일 경우, 완전한 우레탄 및 우레아 반응을 형성하지 않아 막의 형태를 갖지 못하고, 1 : 8.0 초과일 경우, 과도한 하드 세그먼트(hard segment)의 증가로 쉽게 부서지는(brittle) 기계적 물성을 가지므로, 이후 단일막으로 형성되거나, 지지층 상에 코팅층을 형성할 때 내구성에 문제가 발생하게 된다.
- [0071] 상기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체, 상기 <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜 및 상기 디이소시아네이트계 사슬 연장제의 몰비는 1 : 0.2-0.6 : 3.3-8.0 인 것이 바람직한데, 상기 몰비가 1 : 0.2 : 3.3 미만일 경우, 우레탄 결합이 가능한 반응 사이트가 완전히 반응을 이루지 않아 비교적 기계적 물성이 낮은 막의 형태를 갖게 되고, 1 : 0.6 : 8.0을 초과하면 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜이 구조내의 수소결합을 방해하여 사슬간의 결합력이 약해지기 때문에 기계적 물성이 낮아질 뿐만 아니라, 취성이 약해지고, 이로 인해 막이 쉽게 변형되므로, 질소에 대한 이산화탄소의 선택도를 유지하지 못하고 쉽게 감소하게 된다.
- [0072] 보다 바람직하게 상기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체, 상기 <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜 및 상기 디이소시아네이트계 사슬 연장제의 몰비는 1 : 0.2-0.6 : 4.05일 수 있는데, 왜냐하면 상기 몰비로 혼합되어 제조된 코팅제를 사용하여 추후 단일막 구조의 코팅필름을 제조할 경우, 공기 중 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 30 내지 40으로 매우 우수해지기 때문이다.
- [0073] 본 발명의 다른 측면은 상기 이산화탄소 분리막용 코팅제를 도포 및 열처리하여 제조한 이산화탄소 분리막용 코팅필름에 관한 것이다.
- [0074] 구체적으로 상기 이산화탄소 분리막용 코팅제를 테플론 등과 같은 기판상에 도포하여 열처리함으로써, 단일막 구조를 갖는 이산화탄소 분리막용 코팅필름을 나타내는 것이다.
- [0075] 상기 코팅필름은 인장강도가 0.5 내지 1.5 MPa이기 때문에, 지지층이 없는 단일막 구조로 사용되기 위해서는 두께가 90 내지 110 μm 인 것이 바람직하다.
- [0076] 상술한 두께의 상기 코팅필름은 공기 중 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 10 내지 40으로, 이와 같은 수치는 25 $^{\circ}\text{C}$, 2 bar에서 측정된 것이다.
- [0077] 보다 바람직하게, 상기 코팅필름에 사용되는 코팅제에서 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체, <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜 및 상기 디이소시아네이트계 사슬 연장제의 몰비는 1 : 0.2-0.6 : 4.05일 수 있는데, 왜냐하면 상기 몰비로 혼합되어 제조된 코팅제를 사용하여 추후 단일막 구조의 코팅필름을 제조할 경우, 공기 중 질소에 대한 이

산화탄소의 선택도가 30 내지 40으로 매우 우수해지기 때문이다.

- [0078] 본 발명의 다른 측면은 다공성 고분자 지지체; 및 상기 다공성 고분자 지지체 위에 상기 이산화탄소 분리막용 코팅제로 형성된 코팅층;을 포함하는 이산화탄소 분리용 복합막에 관한 것이다.
- [0079] 상기 이산화탄소 분리용 복합막은 상술한 바와 같은 화합물들을 포함하는 코팅제를 다공성 고분자 지지체 상에 코팅하여 제작된 것으로, 다공성 고분자 지지체 상에 형성된 코팅층은 이산화탄소에 대한 친밀도를 높기 때문에, 상기 다공성 고분자 지지체의 기공 크기가 줄어들어도 이산화탄소에 대한 투과도 및 선택도를 증가시키므로, 상술한 구성을 갖는 이산화탄소 분리용 복합막은 우수한 이산화탄소 분리성능을 갖는다.
- [0080] 상기 다공성 고분자 지지체는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리술폰(PSf), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 폴리에틸렌(PI), 폴리에틸렌(PEI) 및 폴리에테르술폰(PES)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것을 이용할 수 있는데, 가장 바람직하게는 폴리아크릴로나이트릴(PAN)일 수 있다.
- [0081] 상기 다공성 고분자 지지체는 나선형(spiral-wound type), 관형(tubular type), 일체형(monolith type), 중공 섬유형(hollow-fiber type), 판틀형(plat and frame type)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [0082] 상기 코팅제로 코팅될 경우, 실리콘 구조의 고무같은(rubbery) 특성은 높은 자유체적과 높은 사슬의 유동성으로 인해 투과도 증가의 효과와 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜 구조 내에 존재하는 이서 그룹(ether group)의 이산화탄소 친밀도 증가로 이산화탄소의 용해도가 증가하여 선택도도 증가되는 효과를 갖는다.
- [0083] 또한 본 발명에 따른 상기 이산화탄소 분리용 복합막은 상술한 구성의 코팅제를 사용하기 때문에 우레탄 결합과 우레아 결합 그리고 수소결합에 의한 물리적 가교 결합을 동반하여 상기 다공성 고분자 지지체 위에서 코팅층이 고정되므로 기계적·화학적 안정성이 향상되고, 이산화탄소에 대한 분리성능(선택도 및 투과도)이 증가하였다.
- [0084] 구체적으로 상기 복합막은 공기 중 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 10 내지 40이고, 이산화탄소의 투과도는 400 내지 1000 GPU인데, 이는 본 발명에 따른 이산화탄소 분리용 복합막을 구성함에 있어, 상기 다공성 고분자 지지체 상의 기공을 상기 코팅층으로 인해 막히게 되는데도 불구하고, 투과도가 저하되지 않고 오히려 이산화탄소 투과도가 400 내지 1000 GPU로, 바람직하게는 700 내지 1000 GPU로 향상되었음을 확인할 수 있다.
- [0085] 특히, 상기 코팅제로만 제조된 이산화탄소 분리막용 코팅필름의 평균 이산화탄소 투과도가 670 barrer인데 비해, 상기 이산화탄소 분리용 복합막의 평균 이산화탄소 투과도는 842 GPU로, 상기 이산화탄소 분리막용 코팅 필름 형태로 사용하는 것보다, 상기 이산화탄소 분리막용 복합막 형태로 사용하는 것이 평균 이산화탄소 투과도가 200 이상 향상된 것을 확인할 수 있다.
- [0086] 상기 이산화탄소 분리용 복합막(지지체+코팅층)의 두께는 150 μm 내지 170 μm 일 수 있는데, 상기 이산화탄소 분리용 복합막의 두께가 150 μm 미만일 경우, 지지체 위에 코팅층이 거의 형성이 안 되었다는 의미로 기체투과 성능이 향상되지 못하고 고압에서 분리막 자체의 물성을 유지하기 어려워 장기간 사용이 불가하고, 200 μm 를 초과할 경우 지지체 위에 코팅층이 두껍게 형성되어 이산화탄소에 대한 투과도가 현저히 저하되는 큰 문제가 발생할 수 있으며 또한 고압에서 사용 시 지지체와 코팅층이 탈착될 수 있다.
- [0087] 본 발명의 또 다른 측면은 아래 단계들을 포함하는 이산화탄소 분리용 복합막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0088] I) 다공성 고분자 지지체를 준비하는 단계,
- [0089] II) 상기 다공성 고분자 지지체 위에 상기 코팅제를 희석제로 희석한 코팅용액으로부터 코팅층을 형성하는 단계, 및
- [0090] III) 상기 코팅층을 70 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 하는 단계.
- [0091] 우선, I) 다공성 고분자 지지체를 준비한다.
- [0092] 상기 다공성 고분자 지지체는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리술폰, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리에틸렌, 폴리에테르술폰 및 폴리에테르술폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것일 수 있다.
- [0093] 이후, II) 상기 다공성 고분자 지지체 위에 상기 이산화탄소 분리막용 코팅제를 희석한 코팅용액으로부터 코팅

층을 형성한다.

- [0094] 상기 코팅제를 희석하기 위한 용매는 지지체를 용해시키지 않고, 코팅제가 용해되는 아세톤, 에탄올, 메탄올, 헥산, 물 등이다.
- [0095] 상기 코팅용액은 상기 코팅제의 농도가 0.5 내지 20 중량% 및 상기 희석제의 농도가 80 내지 99.5 중량% 함유하는데, 상기 코팅제의 농도가 0.5 중량% 미만이면 코팅층으로서의 기능을 수행하는 코팅층이 균일하게 형성되기 어렵고, 코팅용액의 농도가 20 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 기체투과도가 현저히 줄어들게 된다.
- [0096] 상기 이산화탄소 분리막용 코팅제를 희석한 코팅용액을 코팅할 때, 상기 다공성 고분자 지지체 상에 존재하는 기공을 통해 상기 고분자 지지체 내로 스며들어 코팅되게 되며, 상기 다공성 고분자 지지체 상에 스며들고도 표면에 얇게 코팅층이 형성하게 된다.
- [0097] 상기 II) 단계의 상기 희석제는 메탄올, 에탄올, 아세톤, 헥산, 물, 아세토나이트릴, 톨루엔, THF 및 클로로포름으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 용매로 희석하는 것을 특징으로 한다.
- [0098] 상기 II)단계의 코팅층은 스핀 코팅, 딥 코팅, 캐스팅 코팅 또는 스프레이 코팅에 의하여 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0099] 최종적으로 상기 III)단계는 70 내지 150 ℃에서 열처리 하는데, 이때, 바람직하게는 상기 III) 단계는 평균 상대습도가 1 내지 5% 의 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는데, 이러한 조건을 만들기 위해서는 내부와 외부에 유입이 없는 오븐을 70 내지 150 ℃로 예열하는 간단한 공정을 통해 제공할 수 있다.
- [0100] 만일 열처리 과정 중에, 평균 상대습도가 5%를 초과하는 경우에는 우레탄 반응이 충분히 형성되지 않고 우레아 반응이 형성되는 문제가 존재하여 정확한 화학적 구조를 판단하기가 어려워지고, 1 % 미만일 경우 오븐의 예열 시간이 길어지게 되므로 경제적인 측면에서 비효율적이다.
- [0101] 또한, 상기 III) 단계는 상기 다공성 고분자 지지체 표면에 코팅된 코팅제에 열을 가함으로써, 열처리에 의하여 우레탄 및 우레아 반응이 종결되며 우레탄 결합 또는 우레아 결합의 하드 세그먼트(hard segment) 간의 수소결합에 의해 물리화학적 결합 구조를 갖는, 고형화된 코팅층을 얻기 위한 과정으로, 상기 열처리 온도 범위가 70 ℃ 미만일 경우, 충분한 우레탄 결합을 형성하기 위해 요구되는 열처리 시간이 길어지는 문제가 발생하고, 150 ℃를 초과한 경우 고온을 유지하여야 하므로 경제성이 감소하고, 상기 다공성 고분자 지지체가 고온에 장시간 노출되어 열화되는 문제가 발생한다.
- [0102] 상기 III) 단계의 열처리 과정은 12 내지 24 시간동안 수행될 수 있는데, 12 시간 미만일 경우에도 우레탄 반응은 이루어지지만 완벽한 반응을 우려하여 충분한 시간을 두고 반응을 진행하여야 하며, 24 시간을 초과할 경우 장시간 반응온도를 유지하여야 하므로 비경제적이며 생산성이 악화될 수 있다.
- [0103] 상기 II) 단계와 III) 단계의 열처리에 의하여 코팅층 특히, 물리화학적 가교구조의 코팅층을 얻을 수 있다.
- [0104] 구체적으로, 상기 III) 단계의 열처리에 의하여 우레탄 결합과 우레아 결합 및 수소결합과 얽힘에 의한 물리적 가교결합 구조를 갖는 가교구조의 코팅층을 얻을 수 있다.
- [0105] 본 발명에 따른 상기 제조방법을 통해 제조된 이산화탄소 분리용 복합막은 상기 다공성 고분자 지지체 상의 기공을 막으면서 형성됨에도 불구하고, 투과도가 저하되지 않고 오히려 이산화탄소 투과도가 400 내지 1000 GPU로, 바람직하게는 700 내지 1000 GPU로 향상되었음을 확인할 수 있다.
- [0106] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0107] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0108] **(제조예) 코팅제의 제조.**

[0109] 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체(IM22), 상기 <화학식 2>에서 m이 34인 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리프로필렌글리콜, 이소포론디이소시아네이트(디이소시아네이트 사슬연장제) 및 디부틸주석 디라우레이트(우레탄 반응 촉매)를 혼합 및 교반하여 코팅제를 얻었다.

[0110] 이때, 혼합 물비는 아래 [표 1]에 나타내었다.

표 1

함량(mol)	IM22	화학식 2의 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리프로필렌글리콜	사슬연장제	우레탄 반응 촉매
제조예 1	1	0.16	4.05	0.36
제조예 2	1	0.20	4.05	0.36
제조예 3	1	0.31	4.05	0.36
제조예 4	1	0.39	4.05	0.36
제조예 5	1	0.47	4.05	0.36
제조예 6	1	0.59	4.05	0.36

[0112] **(실시예 1-6) 코팅필름의 제조.**

[0113] 제조예 1 내지 6에 따라 제조된 코팅제 각각을 이용하여 각 코팅필름을 제조하였다.

[0114] 우선, 상기 제조예 1 내지 6 중 어느 하나의 코팅제를 상온에서 1 시간동안 혼합 및 교반하고, 이를 테프론 페트리 디쉬에 도포하여 상온에서 2 시간 동안 놓아둔 후, 평균 상대습도가 1 -5% 인 조건하에서 80 ℃로 24 시간 동안 열처리하여 우레탄 구조 및 우레아 구조를 포함하는 이산화탄소 분리를 위한 분리막용 코팅필름을 제조하였다.

[0115] **(실시예 7-11) 이산화탄소 분리용 복합막의 제조.**

[0116] 상기 제조예 2 내지 6로부터 제조된 코팅제를 아세톤(희석제)에 각각 8.5 wt%로 희석하여 준비한 다공성 폴리아크릴로나이트릴 지지체 위에 캐스팅 코팅하여 코팅층을 형성한 후, 평균 상대습도가 1 - 5% 인 조건하에서 80 ℃로, 24 시간동안 열처리함으로써 우레탄 구조 및 우레아 구조의 코팅층을 포함하는 이산화탄소 분리용 복합막을 제조하였다.

[0117] **(비교예 1 내지 5) 코팅필름의 제조.**

[0118] 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체(IM22), 이소포론디이소시아네이트(디이소시아네이트 사슬 연장제) 및 디부틸주석 디라우레이트(우레탄 반응 촉매)를 상온에서 1 시간 혼합 및 교반한 후, 이를 테프론 페트리 디쉬에 도포하여 상온에서 2시간 동안 놓아둔 후, 평균 상대습도가 1 내지 5%인 조건하에서 80 ℃에서 24 시간동안 열처리하여 우레탄 구조 및 우레아 구조를 포함하는 이산화탄소 분리막용 코팅필름을 제조하였다.

[0119] 이때, 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체(IM22), 이소포론디이소시아네이트(디이소시아네이트 사슬 연장제) 및 디부틸주석 디라우레이트(우레탄 반응 촉매)의 혼합 물비는 아래 [표 2]에 나타내었다.

표 2

함량(mol)	IM22	디이소시아네이트 사슬 연장제	우레탄 반응 촉매
비교예 1	1	3.24	0.36
비교예 2	1	4.05	0.36
비교예 3	1	4.86	0.36
비교예 4	1	6.07	0.36
비교예 5	1	8.10	0.36

[0121] **(비교예 6 내지 8) 코팅필름의 제조.**

[0122] 폴리테트라플루오로에틸렌-폴리디메틸실록산 공중합체(IM22), 상기 <화학식 2>에서 m이 34인 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리프로필렌글리콜, 이소포론디이소시아네이트(디이소시아네이트 사슬 연장제) 및 디부틸주석 디라우레이트(우레탄 반응 촉매)의 혼합 물비로 아래 [표 3]에 기재된 코팅제를 이용한다는 점을 제외하고는 비교예 1과 모두 동일하게 코팅필름을 제조하였다.

표 3

함량(mol)	IM22	화학식 2의 톨릴렌-2,4-디이소시아 네이트 말단 폴리프로 필렌글리콜	디이소시아네이트 사슬 연장제	우레탄 반응 촉매
비교예 6	1.5	0.20	4.05	0.36
비교예 7	1.5	0.39	4.05	0.36
비교예 8	1.5	0.20	8.10	0.36
비교예 9	1.5	0.39	8.10	0.36

[0124] 도 1은 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 및 비교예 2로부터 제조된 코팅 필름 각각의 TGA 열분석 그래프이다.

[0125] 도 1에 나타난 바에 따르면, 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름과 비교예 2로부터 제조된 코팅 필름의 1차 분해 온도가 230-265 °C이고, 2차 분해 온도가 325-335 °C로 열 안정성이 우수함을 확인하였고, 이는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리프로필렌글리콜의 증가로 인한 화학적 결합과 수소결합에 의한 물리적 가교결합에 의한 것임을 알 수 있다.

[0126] 즉, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리프로필렌글리콜의 함량이 증가할수록 열적 안정성 역시 향상되는데, 특히, 실시예 6의 코팅필름이 1차 분해 온도 265 °C, 2차 분해 온도 335 °C로 가장 열적 안정성이 우수하였다.

[0127] 도 2는 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 및 비교예 2로부터 제조된 코팅 필름 각각의 IR분석 그래프이다.

[0128] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 및 비교예 2로부터 제조된 코팅 필름의 구조를 분석한 결과, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리프로필렌글리콜의 농도가 증가함에 따라, 이소시아네이트(isocyanate)를 나타내는 C=O 피크인 1710cm⁻¹가 증가하였다.

[0129] 또한, CH₂ 피크와 2900cm⁻¹에서 C-C 결합 피크인 1228cm⁻¹ 역시 증가하였다.

[0130] 이를 통해 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리프로필렌글리콜이 증가함에 따라 우레탄과 우레아 반응을 갖으며 수소결합에 의한 물리적 가교 결합을 갖도록 형성된 코팅필름의 구조 역시 C=O, C-C, CH₂가 증가하고 있음을 알 수 있다.

[0131] 즉, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리프로필렌글리콜의 증가에 따라 코팅필름의 사슬간의 수소결합에 의한 물리적 가교 구조가 증가하게 되고, 이로 인해, 열적 안정성이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0132] 도 3은 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 및 비교예 2로부터 제조된 코팅필름의 기계적 물성을 평가하기 위한, 신율(strain%)에 따른 인장강도(stress(MPa))를 나타낸 그래프이다.

[0133] 도 3에 나타난 바와 같이, 비교예 2로부터 제조된 코팅필름의 인장강도는 실시예 2 내지 6의 코팅필름보다 상대적으로 2 배 이상이었지만, 신율이 100 %이하로 크게 낮아, 잘 부서지는 문제점이 존재했다.

[0134] 이에 반해, 실시예 2 내지 6의 코팅필름은 비교예 2에 비하면 인장강도는 2 배 이상 낮았으나, 수소결합과 얽힘에 의한 물리적 가교 구조의 형성에 의해서 신율은 400 % 이상으로 비교예 1에 비해 4 배 이상 증가된 것을 확인할 수 있다.

[0135] 즉, 이산화탄소의 분리를 위한 단일막 혹은 지지층과의 복합막으로 사용될 경우, 비교예 2에 사용된 코팅제 또는 코팅필름은 쉽게 부서지기 때문에, 다른 특성이 우수하다 할지라도 이러한 특성을 충분히 활용하기도 전에 부서져 버리므로 실용화할 수 없는데 반해,

[0136] 실시예 2 내지 6에 사용된 코팅제 또는 코팅필름은 인장강도는 상대적으로 낮을 뿐, 일반적인 수치인 1.0-1.3 MPa에 속하며, 신율면에서는 비교예 1보다 4 배 이상 향상되었기 때문에, 단일막 혹은 지지층과의 복합막으로 충분히 활용가능하다.

[0137] 특히, 실시예 2 내지 6 코팅필름과 같이, 단일막으로 사용하는 것보다, 지지층과의 복합막(실시예 7-11)으로 사용하는 것이 상대적으로 내구성이 10 배 이상 더 좋다.

[0138] 또한, 비교예 2에 사용된 코팅제를 이용하여 제조된 복합막은 쉽게 부서지므로, 이보다 제조예 2 내지 6의 코팅제를 이용한 실시예 7 내지 11의 복합막이 상대적으로 내구성이 10 배 이상 더 좋다.

[0139] 도 4는 비교예 1 내지 5로부터 제조된 코팅필름 각각의 산소와 질소에 대한 투과도(permeability(Barrer)) 및 산소/질소에 대한 선택도(O_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.

[0140] 도 5는 비교예 1 내지 5로부터 제조된 코팅필름 각각의 이산화탄소와 질소에 대한 투과도(permeability(Barrer)) 및 이산화탄소/질소에 대한 선택도(CO_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.

[0141] 표 4는 도 4 및 도 5의 결과를 수치화한 것이다.

표 4

[0142]

	투과도(Barrer)			선택도	
	N_2	O_2	CO_2	O_2/N_2	CO_2/N_2
비교예1	14000	15300	17000	1.1	1.2
비교예2	54	115	890	2.1	16.4
비교예3	113	143	803	1.3	7.1
비교예4	5310	4710	5600	0.9	1.1
비교예5	72000	81000	87000	1.1	1.2

[0143] *Barrer(Gas Permeability Unit, $10^{-10} \times \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)

[0144] 도 4 및 도 5에 나타난 바와 같이, 비교예 1 내지 5로부터 제조된 코팅필름은 투과도는 현저히 높지만 선택도가 10 이하로 현저히 낮음을 알 수 있다.

[0145] 다만 비교예 2의 코팅필름의 경우, 이산화탄소/질소에 대한 선택도(CO_2/N_2 selectivity)가 16.4로 10 이상의 선택도를 가지고 있었다.

[0146] 표 5는 본 발명에 따른 코팅제로 코팅필름을 제조할 경우, 상기 코팅제의 성분들이 과량으로 혼합될 경우, 선택도를 비교하고자 비교예 6 내지 9로부터 제조된 코팅필름 각각의 질소, 산소, 이산화탄소에 대한 투과도(permeability(Barrer)) 및 산소/질소, 이산화탄소/질소에 대한 선택도(O_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.

표 5

[0147]

	투과도(Barrer)			선택도	
	N_2	O_2	CO_2	O_2/N_2	CO_2/N_2
비교예 6	920000	860000	630000	0.94	0.9
비교예 7	800000	790000	750000	0.99	0.9
비교예 8	146	130	415	0.89	2.84
비교예 9	62	83	366	1.34	5.90

[0148] *Barrer(Gas Permeability Unit, $10^{-10} \times \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)

[0149] 표 5에 나타난 바와 같이, IM22이 과량으로 혼합되는 경우와 IM22와 디이소시아네이트 사슬 연장제가 과량으로 혼합된 경우에는 본 발명에 따른 실시예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅필름보다 최소 세 배 이상 낮아진 것을 확인할 수 있다.

[0150] 도 6은 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 각각의 산소와 질소에 대한 투과도(permeability(Barrer)) 및 산소/질소에 대한 선택도(O_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.

[0151] 도 7은 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 코팅필름 각각의 이산화탄소와 질소에 대한 투과도(permeability(Barrer)) 및 이산화탄소/질소에 대한 선택도(CO_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.

[0152] 표 6는 도 6 및 도 7의 결과를 수치화한 것이다.

표 6

	투과도(Barrer)			선택도	
	N_2	O_2	CO_2	O_2/N_2	CO_2/N_2
실시예 1	51	100	807	2.0	15.8
실시예 2	35	63	940	1.8	26.9
실시예 3	21	31	806	1.5	38.8
실시예 4	17	43	562	2.6	33.8
실시예 5	16	43	485	2.6	30.2
실시예 6	26	52	424	2.0	16.3

[0154] 도 6 및 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 코팅필름은 15 이상의 이산화탄소/질소 선택도를 가지고 있고, 특히 실시예 3 내지 5로부터 제조된 코팅필름은 30 이상의 이산화탄소/질소 선택도를 가지면서도 400 내지 810 barrer의 이산화탄소 투과도를 나타내고 있다.

[0155] 게다가 실시예 3 내지 5로부터 제조된 코팅필름은 산소/질소에 대한 선택도(O_2/N_2 selectivity)가 1.5-2.6으로 낮고, 산소 투과도 30-43으로 낮아 이산화탄소에 대해서 우수한 분리 특성을 갖고 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0156] 도 8은 다공성 폴리아크릴로나이트릴 지지체(a;표면,b;단면)와 실시예 7 내지 11로부터 제조된 이산화탄소 분리 복합막의 표면과 단면을 SEM으로 촬영한 사진이다.

[0157] 실시예 7 내지 11로부터 제조된 이산화탄소 분리용 복합막의 표면은 순서대로 c, e, g, i, k이고, 단면은 순서대로 d, f, h, j, l에 나타나있다.

[0158] 이에 따르면 제조예 2 내지 6으로부터 제조된 코팅제를 지지층 상에 코팅하여 제조한 것으로, 코팅층은 표면과 내부에 결함이 전혀 없으면서, 균일하고, 표면에 굴곡이 전혀 없는 평평한 구조임을 확인하였다.

[0159] 또한, 상기 실시예 7 내지 11로부터 제조된 이산화탄소 분리용 복합막에서 코팅층의 두께는 평균 0.5 내지 2.0 μm 이고, 구체적으로는 1.4-1.8 μm 로 일정한 두께로 형성되어 있음을 확인하였다.

[0160] 도 9는 실시예 7 내지 11으로부터 제조된 이산화탄소 분리용 복합막 각각의 산소와 질소에 대한 투과도(permeance(GPU)) 및 산소/질소에 대한 선택도(O_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.

[0161] 도 10은 실시예 7 내지 11으로부터 제조된 이산화탄소 분리용 복합막 각각의 이산화탄소와 질소에 대한 투과도(permeance(GPU)) 및 이산화탄소/질소에 대한 선택도(CO_2/N_2 selectivity)를 나타낸 그래프이다.

[0162] 표 7은 도 9 및 도 10의 결과를 수치화한 것이다.

표 7

	투과도(GPU)			선택도	
	N ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
실시예 7	51	125	940	2.5	18.4
실시예 8	39	161	990	4.1	25.4
실시예 9	26	86	760	3.4	29.5
실시예 10	27	99	810	3.6	29.5
실시예 11	31	92	710	3.0	23.1

[0164] 도 9 및 도 10에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 7 내지 11로부터 제조된 이산화탄소 분리용 복합막은 15 이상의 이산화탄소/질소 선택도를 나타내고 있으며, 특히 실시예 9와 10의 경우 지지층 상에 얇은 층으로 코팅되었음에도 불구하고, 30에 근접한 우수한 이산화탄소/질소 선택도를 나타내고 있다.

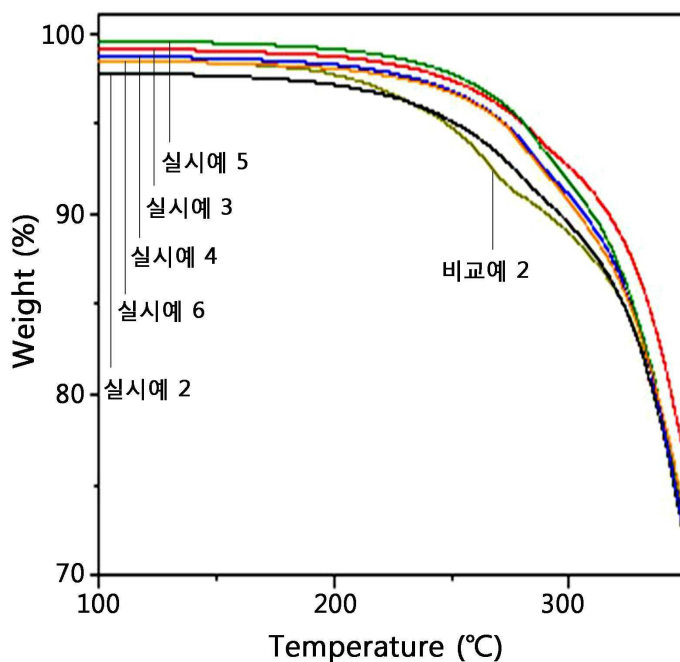
[0165] 즉, 실시예 9 내지 10를 참고하면 상기 <화학식 1>로 표시되는 폴리에틸렌글리콜-폴리디메틸실록산 공중합체, 상기 <화학식 2>로 표시되는 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 말단 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜 및 상기 디이소시아네이트계 사슬 연장제의 물비는 가장 바람직하게 1 : 0.39-0.47 : 3.5-4.5인 것이 가장 우수한 30에 근접한 25 내지 35 범위의 이산화탄소/질소 선택도를 가짐과 동시에 700 내지 800의 이산화탄소 투과도를 갖고 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0166] 도 9 및 10에 나타난 바와 같이, 실시예 7 내지 11의 이산화탄소 분리용 복합막을 제조할 때, 사용한 코팅용액은 코팅제의 농도가 8.5 중량% 및 희석제의 농도가 91.5 중량% 함유되도록 희석한 것으로, 이를 통해 본 발명의 코팅용액은 상기 코팅제의 농도가 0.5 내지 20 중량% 및 상기 희석제의 농도가 80 내지 99.5 중량% 함유하도록 희석한 경우 모두 우수한 선택도를 갖고 있다는 것을 확인하였다.

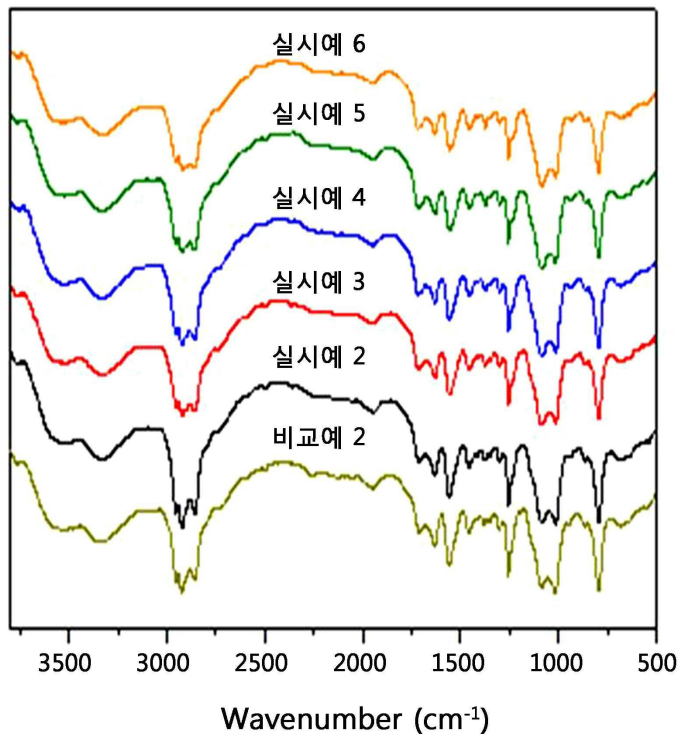
[0167] 다만 질소에 대한 이산화탄소의 선택도와 이산화탄소 투과도면을 동시에 고려해보았을 때, 가장 바람직한 구간은 상기 코팅용액은 상기 코팅제의 농도가 0.5 내지 10 중량% 및 상기 희석제의 농도가 90 내지 99.5 중량% 함유한 것이다.

도면

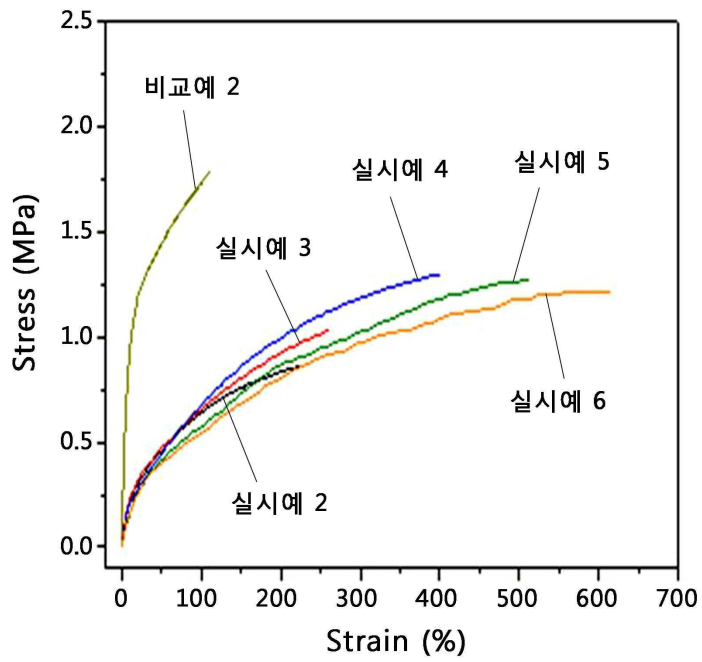
도면1



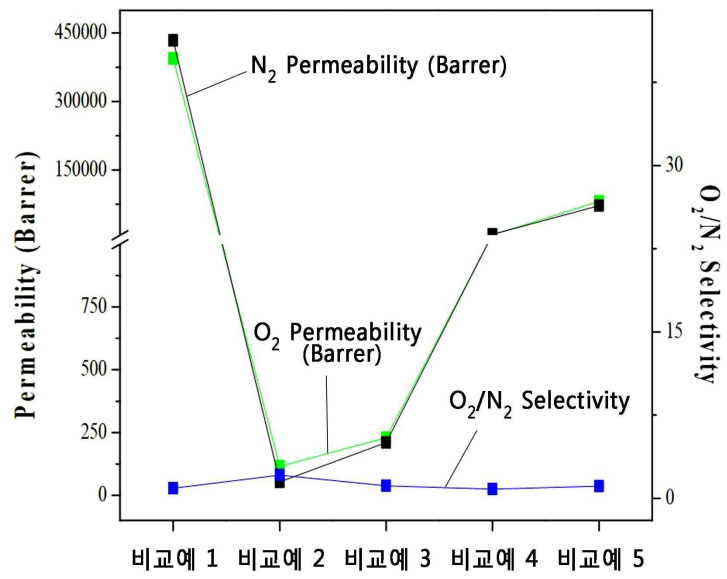
도면2



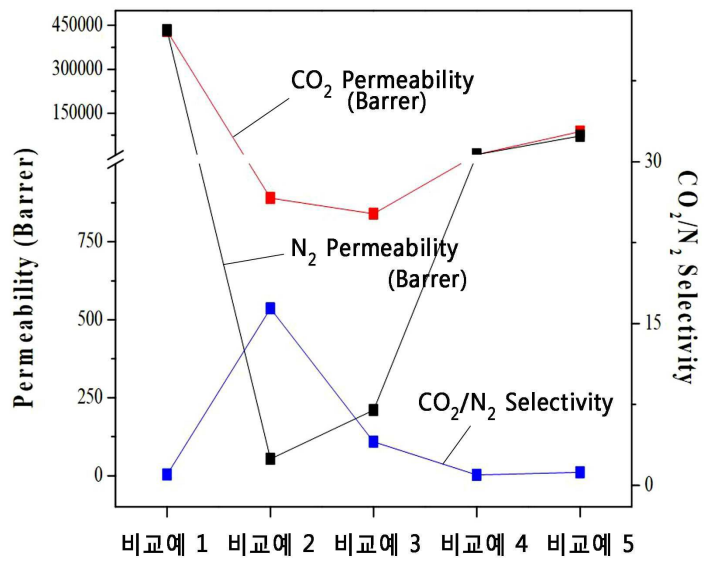
도면3



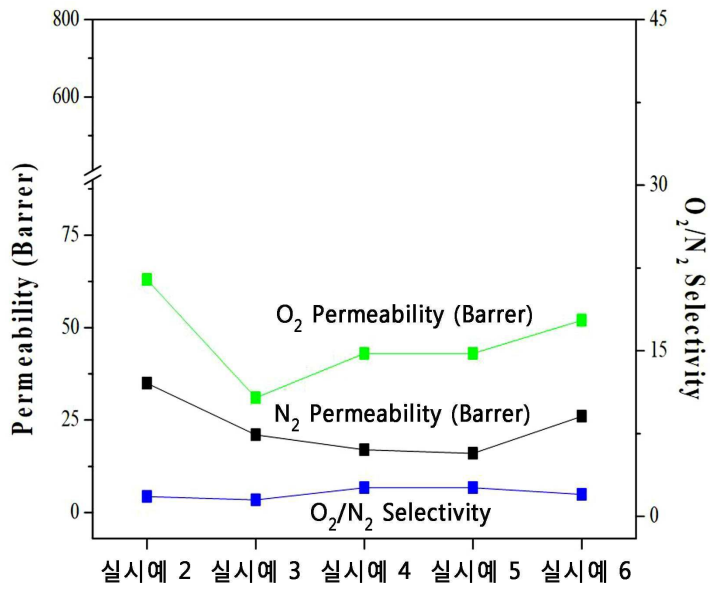
도면4



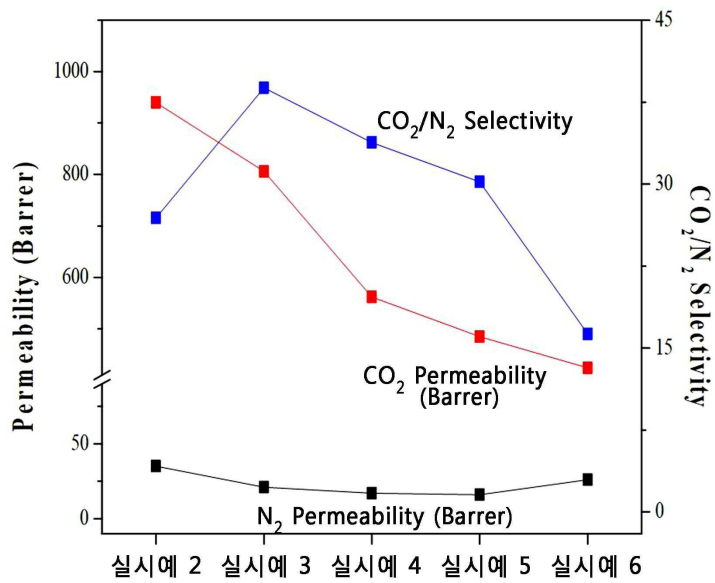
도면5



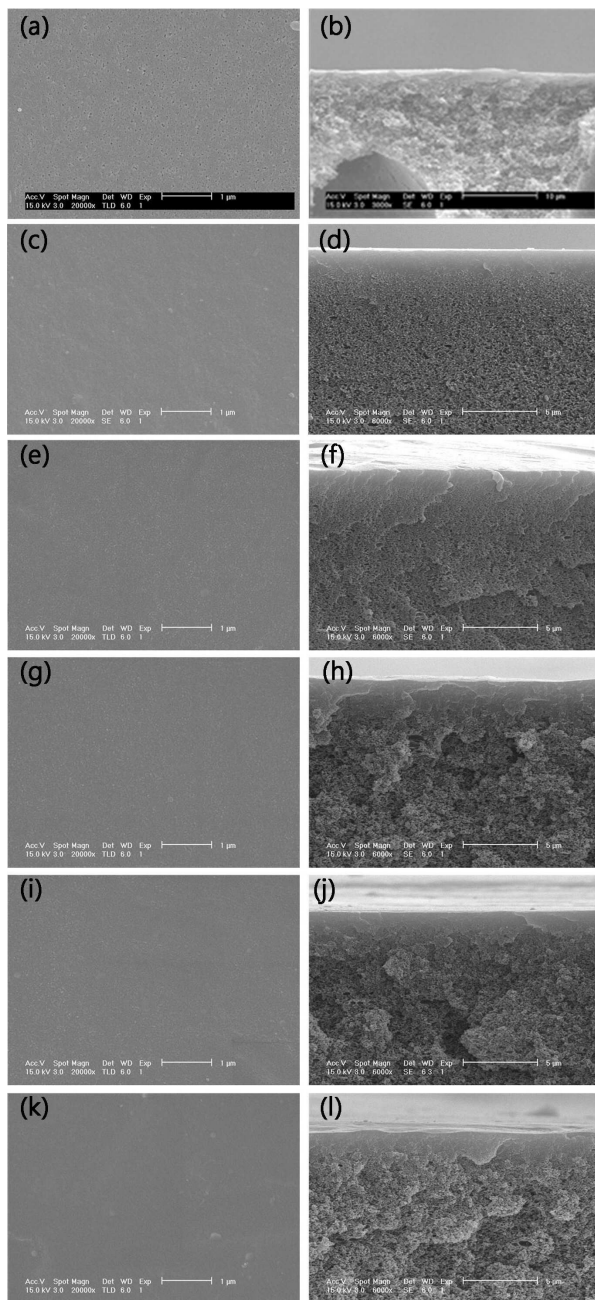
도면6



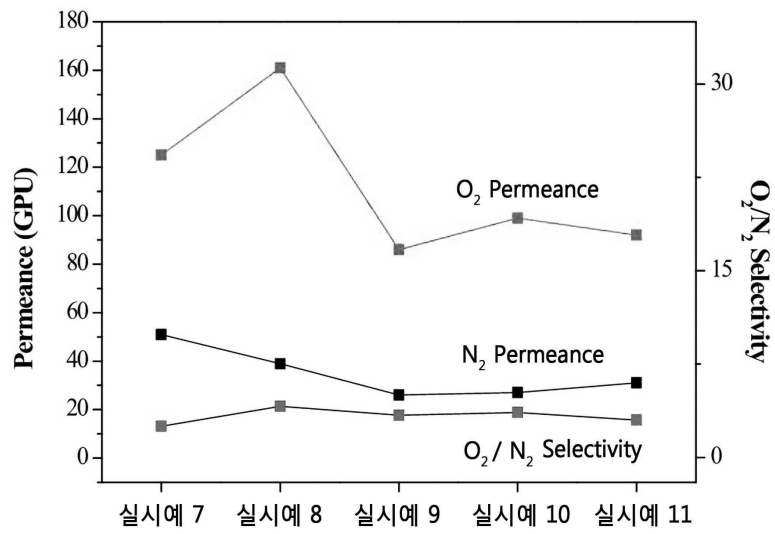
도면7



도면8



도면9



도면10

