(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0064835
(43) 공개일자 2016년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/64 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0169020
(22) 출원일자 2014년11월28일
심사청구일자 2014년11월28일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 (송도동)
경상대학교산학협력단
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, 케 랄라, 칼라이컷, 핀코드 673028, 피.오 아라크카이나, 체커커라이카 파람보, 파질레 만자일
(74) 대리인
특허법인 신지

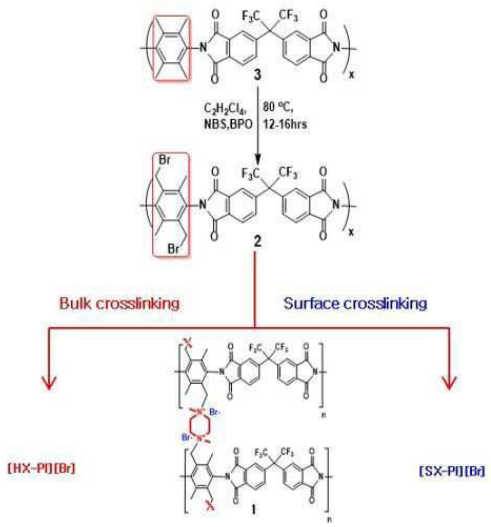
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 고분자의 견고한 주쇄를 유지할 수 있고, 가소화에 대한 좋은 저항력을 가지며, 우수한 열적, 화학적, 기계적 안정성을 보유할 수 있는 등의 효과를 가지는 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막으로서, 리지드(rigid)한 고분자와 이온성 액체 작용기를 가교하여 제조하되, 이온성 액체 작용기는 가교제 기능을 수행함과 동시에 이산화탄소 용해제로서 작용하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도2



명 세 서

청구범위

청구항 1

리지드(rigid)한 고분자와 이온성 액체 작용기를 가교하여 제조하되,

상기 이온성 액체 작용기는 가교제와 이산화탄소 용해제로 작용하는 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리지드한 고분자는 폴리이미드, 폴리(에테르 설폰), 폴리(에테르 케톤) 및 폴리(페닐렌) 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 리지드한 고분자는 폴리이미드로서 6FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride)-듀렌(2,3,5,6-tetramethyl benzene-1,4-diamine) 폴리이미드인 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

이온성 액체는 피페라지늄(piperazinium), 암모늄(ammonium), 이미다졸리움(imidazolium), 포스포륨(phosphorium)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 이온성 액체는 피페라지늄(piperazinium)인 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막.

청구항 6

리지드한 고분자를 합성하는 제1단계;

상기 합성된 리지드한 고분자의 벤질 위치에 브롬화반응을 통해 브롬이 선택적으로 치환된 리지드한 고분자를 제조하는 제2단계;

상기 브롬이 치환된 리지드한 고분자에 이온성 액체를 첨가함으로써 이온성 액체 작용기를 상기 브롬이 치환된 리지드한 고분자와 가교시켜 고분자를 제조하는 제3단계; 및

상기 브롬이 치환된 고분자와 상기 이온성 액체 작용기를 가교하여 제조된 고분자를 이용하여 고분자 분리막을 제조하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리지드한 고분자는 폴리이미드, 폴리(에테르 설폰), 폴리(에테르 케톤) 및 폴리(페닐렌) 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 리지드한 고분자는 폴리이미드인 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리지드한 고분자는 듀렌(2,3,5,6-tetramethyl benzene-1,4-diamine)과 6FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride) 사이의 중축합 반응에 의해 합성된 폴리이미드인 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 제2단계의 브롬은 N-브로모석시니미드(N-bromosuccinimide)에서 제공되는 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 제3단계는 상기 이온성 액체 작용기를 상기 브롬이 치환된 리지드한 고분자와 균일하게 가교하여 고분자를 제조하는 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 제3단계는 상기 이온성 액체 작용기를 상기 브롬이 치환된 리지드한 고분자와 불균일하게 가교하여 고분자를 제조하는 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 13

제6항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

이온성 액체는 피페라지늄(piperazinium), 암모늄(ammonium), 이미다졸리움(imidazolium), 포스포륨(phosphorium)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 14

제6항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온성 액체는 피페라지늄(piperazinium)인 것을 특징으로 하는, 고성

능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 가교제 기능을 수행함과 동시에 이산화탄소 용해제 기능을 하는 이온성 액체 작용기를 리지드(rigid)한 고분자와 가교시켜 제조함으로써 매우 높은 CO_2/CH_4 및 CO_2/N_2 투과 선택도를 나타낼 수 있는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 이온성액체는 촉매, 전해질 등 다양한 응용분야에 활용되고 있으며, 특히 N_2나 CH_4에 비해 높은 CO_2에 대한 용해도를 갖고 있어 이를 이용해 CO_2의 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), 이오닌-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_2에 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, 폴리이미드(PI)-계 막(PI뿐만 아니라 대부분의 폴리머 막을 포함)은 공급압력이 임계수준 이상으로 증가함으로써 선택성에서 현저한 감소를 겪는다. 이를 소위 "가소화 효과"라고 한다. 폴리머 막의 가소화 작용(plasticization behavior)을 극복하기 위하여 블렌딩과 열적 처리를 포함한 몇몇의 방법이 시도되었다. 가교(crosslinking)는 가소화 효과를 억제하기 위한 다른 방법이고, 또한 폴리머 막의 물리적 성질을 향상시킨다. 그러나, 가교는 폴리머 사슬 사이에 자유 부피가 감소되는 결과로 인해 대개 투과성의 감소를 동반한다.

[0005] 따라서, 최근 이 분야의 핵심 과제는 높은 투과도와 선택도를 동시에 가지는 고분자 분리막을 개발하는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0100048호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 가교제 기능을 수행함과 동시에 이산화탄소 용해제 기능을 하는 이온성 액체 작용기를 리지드(rigid)한 고분자와 가교시켜 제조함으로써 선택도 뿐만 아니라 투과도도 높은 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막 및 이를 제조하는 방법을 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, 리지드(rigid)한 고분자와 이온성 액체 작용기를 가교하여 제조하되, 상기 이온성 액체 작용기는 가교제와 이산화탄소 용해제로 작용하는 것을 특징으로 하는, 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막에 의해 달성될 수 있다.

[0010] 바람직하게, 상기 리지드한 고분자는 폴리이미드, 폴리(에테르 설폰), 폴리(에테르 케톤) 및 폴리(페닐렌) 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0011] 바람직하게, 상기 리지드한 고분자는 폴리이미드로서 6FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride)-듀렌(2,3,5,6-tetramethyl benzene-1,4-diamine) 폴리이미드일 수 있다.

[0012] 바람직하게, 이온성 액체는 피페라지늄(piperazinium), 암모늄(ammonium), 이미다졸리움(imidazolium), 포스포

륨(phosphorium)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0013] 바람직하게, 상기 이온성 액체는 피페라지늄(piperazinium)일 수 있다.

[0014] 상기 목적은, 리지드한 고분자를 합성하는 제1단계; 상기 합성된 리지드한 고분자의 벤질 위치에 브롬화반응을 통해 브롬이 선택적으로 치환된 리지드한 고분자를 제조하는 제2단계; 상기 브롬이 치환된 리지드한 고분자에 이온성 액체를 첨가함으로써 이온성 액체 작용기를 상기 브롬이 치환된 리지드한 고분자와 가교시켜 고분자를 제조하는 제3단계; 및 상기 브롬이 치환된 고분자와 상기 이온성 액체 작용기를 가교하여 제조된 고분자를 이용하여 고분자 분리막을 제조하는 제4단계;를 포함하는 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법에 의해 달성될 수 있다.

[0015] 바람직하게, 상기 리지드한 고분자는 폴리이미드, 폴리(에테르 설폰), 폴리(에테르 케톤) 및 폴리(페닐렌) 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0016] 바람직하게, 상기 리지드한 고분자는 폴리이미드일 수 있다.

[0017] 바람직하게, 상기 리지드한 고분자는 듀렌(2,3,5,6-tetramethyl benzene-1,4-diamine)과 6FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride) 사이의 중축합 반응에 의해 합성된 폴리이미드일 수 있다.

[0018] 바람직하게, 상기 제2단계의 브롬은 N-브로모석시니미드(N-bromosuccinimide)에서 제공될 수 있다.

[0019] 바람직하게, 상기 제3단계는 상기 이온성 액체 작용기를 상기 브롬이 치환된 리지드한 고분자와 균일하게 가교하여 고분자를 제조할 수 있다.

[0020] 바람직하게, 상기 제3단계는 상기 이온성 액체 작용기를 상기 브롬이 치환된 리지드한 고분자와 불균일하게 가교하여 고분자를 제조할 수 있다.

[0021] 바람직하게, 이온성 액체는 피페라지늄(piperazinium), 암모늄(ammonium), 이미다졸리움(imidazolium), 포스포륨(phosphorium)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0022] 바람직하게, 상기 이온성 액체는 피페라지늄(piperazinium)일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 가교제 기능을 수행함과 동시에 이산화탄소 용해제의 기능을 하는 이온성 액체 작용기를 리지드(rigid)한 고분자와 가교시켜 제조된 고분자 분리막에 관한 것으로서, 고분자의 견고한 주쇄(backbone)를 유지할 수 있고, 가소화에 대한 좋은 저항력을 가지며, 우수한 열적, 화학적, 기계적 안정성을 보유할 수 있는 등의 효과를 가진다. 또한, 높은 선택도 및 투과도를 가지고, 특히, 매우 높은 CO_2/CH_4 및 CO_2/N_2 투과 선택도를 나타낸다.

[0024] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자게에 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 종래의 고분자 분리막에 사용된 이온성 액체의 예를 도시한 도면이다.

도 2는 피페라지늄-매개로 균일 및 불균일 가교된 폴리이미드 막의 제조과정을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 3은 비교예의 ^1H NMR을 도시한 도면이다.

도 4는 실시예 1 및 2의 사진이다.

도 5는 실시예 1, 2 및 비교예의 ATR-FTIR이다.

도 6은 실시예 1 및 2의 DSC 그래프이다.

도 7은 실시예 1, 2 및 비교예의 WAXD 플롯이다.

도 8은 실시예 1 및 2의 고분자 분리막과 종래의 고분자 막(폴리(IL)s 등)의 CO_2/CH_4 선택도를 비교하기 위한 "Robeson upper bond 2008" 플롯 그래프이다.

도 9는 실시예 1 및 2와 보통의 가교된 막과 폴리(IL)s의 CO_2/N_2 선택도를 비교하기 위한 "Robeson upper bond 2008" 플롯 그래프이다.

도 10은 35℃에서 실시예 1,2 및 비교예의 순수 CO_2 투과도를 나타낸 투과 등온선이다.

도 11은 실시예 1 및 2의 CO_2/N_2 과 선택도를 수정된 퓨가시티(fugacity)이다.

도 12는 실시예 1, 2 및 비교예의 정규화된 투과도를 수정한 퓨가시티(fugacity)이다.

도 13은 실시예 1, 2 및 비교예의 스트레스-응력에 대한 거동을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 본 발명의 일 양상에 따른 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막은, 리지드(rigid)한 고분자와 이온성 액체 작용기를 가교시켜서 제조하되, 이온성 액체 작용기는 이온성 액체 작용기는 가교제와 이산화탄소 용해제로 작용하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 일 실시예에 있어서, 리지드한 고분자는 폴리이미드, 폴리(에테르 설폰), 폴리(에테르 케톤) 및 폴리(페닐렌) 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 폴리이미드이다. 폴리이미드는 우수한 기계적, 열적 안정성을 가지고, 용해도 및 가공성이 뛰어나 고투과의 중공사 막으로서 적합하다. 특히 폴리이미드로서 6FDA-듀렌 폴리이미드가 바람직하다. 6FDA-듀렌 폴리이미드는 듀렌(2,3,5,6-tetramethyl benzene-1,4-diamine)과 6FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride) 사이의 중축합 반응에 의해 합성된 폴리이미드이다.

[0031] 일 실시예에 있어서, 이온성 액체(IL)는 피페라지늄(piperazinium), 암모늄(ammonium), 이미다졸리움(imidazolium), 포스포륨(phosphorium)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 피페라지늄(piperazinium)이다. 이온성 액체는 촉매, 전해질 등 다양한 응용 분야에 활용되는데, 특히 N_2나 CH_4에 비해 CO_2에 대해 높은 용해도 및 이에 따른 투과선택도를 가지고 있어 고분자 분리막에 매우 유용하게 활용되고 있다.

[0032] 가교는 고분자 사슬을 연결하여 3차원적인 네트워크를 만드는 것으로 일반적으로 가교를 통해 기체분리막의 물성을 증대(물리적 성질 향상)시키고 투과선택도를 향상시킨다.

[0033] 본 발명의 일 양상에 따른 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막의 경우, 가교제 기능을 수행함과 동시에 이산화탄소에 대한 용해도를 가지는 이온성 액체 작용기를 도입하여 리지드한 고분자와 가교시킴으로써, 고분자의 주쇄를 그대로 유지하고, 3차원적인 네트워크를 제어하게 된다. 따라서 가소화 효과에 대한 저항력을 가지고, 우수한 열적, 기계적, 화학적 안정성을 보일뿐만 아니라 투과도 및 선택도가 모두 뛰어나다. 특히 매우 높은 CO_2/CH_4 및 CO_2/N_2 투과 선택도를 나타낸다.

[0034] 다음으로 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법에 대해 설명한다.

[0035] 본 발명의 일 양상에 따른 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막을 제조하는 방법은, 리지드한 고분자를 합성하는 제1단계; 합성된 리지드한 고분자의 벤질 위치에 브롬화반응을 시켜 브롬이 선택적으로 치환된 리지드한 고분자를 제조하는 제2단계; 브롬이 치환된 리지드한 고분자에 이온성 액체를 첨가시킴으로써 이온성 액체 작용기를 브롬이 치환된 리지드한 고분자와 가교시켜 고분자를 제조하는 제3단계; 및 브롬이 치환된 고분자와 이온성 액체 작용기를 가교시켜 제조된 고분자를 이용하여 고분자 분리막을 제조하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 일 실시예에 있어서, 리지드한 고분자는 듀렌(2,3,5,6-tetramethyl benzene-1,4-diamine)과 6FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride) 사이의 중축합 반응에 의해 합성된다.

[0037] 일 실시예에 있어서, 제2단계의 브롬은 N-브로모석시니미드(N-bromosuccinimide)에서 제공된다.

[0038] 일 실시예에 있어서, 제3단계는 이온성 액체 작용기를 브롬이 치환된 리지드한 고분자와 균일하게 가교하여 고분자를 제조한다. 균일하게 가교할 경우, 고분자의 견고한 주쇄(backbone)를 유지할 수 있고, 가소화에 대한 좋은 저항력을 가지며, 우수한 열적, 화학적, 기계적 안정성을 보유할 수 있다. 또한, 높은 CO_2 투과도와 함께 CO_2/N_2, CO_2/CH_4의 높은 선택도를 보이는데, 이는 CO_2-용해도 그룹 및 가교제로서 작용할 수 있는 펜던트 이온성 그룹을 가지는 독특한 구조에 의해 야기된 것이다.

[0039] 일 실시예에 있어서, 제3단계는 이온성 액체 작용기를 브롬이 치환된 리지드한 고분자와 불균일하게 가교하여 고분자를 제조한다. 불균일하게 가교할 경우, 고분자의 견고한 주쇄(backbone)를 유지할 수 있고, 가소화에 대한 좋은 저항력을 가지며, 우수한 열적, 화학적, 기계적 안정성을 보유할 수 있다. 불균일 가교의 경우 표면 가교(surface crosslinking)가 우세할 가능성이 있으며, 이에 따라 불균일 가교방법은 균일 가교방법에 비해 낮은 기체 투과도를 보인다.

[0040] 일 실시예에 있어서, 리지드한 고분자는 폴리이미드, 폴리(에테르 설폰), 폴리(에테르 케톤) 및 폴리(페닐렌) 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 폴리이미드이다.

[0041] 일 실시예에 있어서, 이온성 액체는 피페라지늄(piperazinium), 암모늄(ammonium), 이미다졸리움(imidazolium), 포스포륨(phosphorium)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 피페라지늄(piperazinium)이다.

[0042] 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.

[0043] 본 발명에 따른 실시예에서 사용된 물질은 다음과 같다.

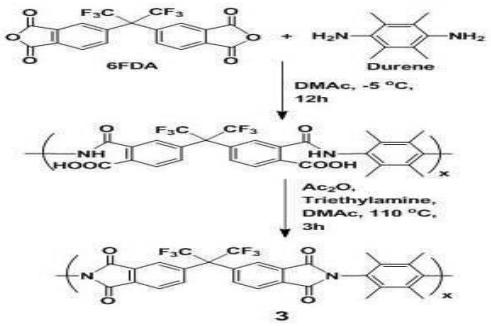
[0044] 4,4'-(헥사플루오로이소프로피리딘) 다이프탈릭 앤하이드라이드(6FDA), 2,3,5,6-테트라메틸 벤젠-1,4-다이아민(Durene) 및 N-브로모석시니미드 (NBS)는 도쿄 화학공업 주식회사(TCI Co., Ltd)에서 구입하였다. N,N-다이메틸피퍼라진(N,N-Dimethylpiperazine), 트라이에틸 아민(triethyl amine)과 아세틱 앤하이라이드(acetic anhydride)는 Sigma Aldrich사로부터 구입하였다. 6FDA와 듀렌은 중합하기에 앞서 60℃의 진공에서 24시간 건조되었다. 또한, 여기에 기재되지 않은 화학물질은 상업적으로 쉽게 획득할 수 있는 것을 사용하였다.

[0045] 제조예 1: 6FDA-듀렌 폴리이미드(3)의 합성

[0046] 6FDA-듀렌 폴리이미드의 합성을 위해 폴리아믹산 형성에 이은 이미디제이션(imidization)과 같은 일반적인 두 단계 합성이 수행되었다. 마그네틱 스틸러, 질소 주입구(inlet) 및 응축기가 장착된 2구 플라스크 안에 6FDA(6.00g, 13.51mmol), 듀렌(2.23g, 13.51mmol), 및 DMAc(50mL)를 첨가하였다. 대응하는 폴리아믹산을 형성하기 위해 -5℃(아이스-배스)에서 12시간동안 반응 혼합물을 저었다. 12시간 후에 트라이에틸 아민(3.96mL, 28.36mmol)과 아세틱 앤하이드라이드(2.68mL, 28.36mmol)가 반응 혼합물에 더해졌고, 폴리이미드를 형성하기 위한 폴리아믹산의 완벽한 이미디제이션을 유도하기 위해 3시간동안 활발하게 교반하면서 110℃까지 가열하였다.

그 후 점성 혼합물을 실온으로 냉각하고, DMAc(10mL)에 녹인 후, 메탄올(400mL)에 부었다. 여과하여 백색 폴리머 구슬(beads)을 얻었고, 탈이온수로 몇 차례 씻었다, 그리고 80℃ 진공상태에서 48시간동안 건조하여 폴리이미드(3)을 얻었다. 이를 NMR 등으로 확인하였다.

[0047] 이의 반응식은 하기와 같다.

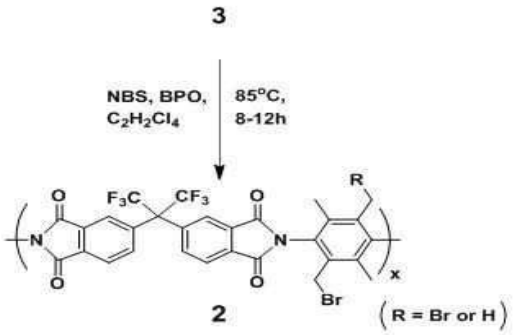


[0048]

[0049] 제조예 2: 브로모벤질레이티드 폴리이미드(2) 합성(6-FDA 듀렌 폴리이미드의 브로미네이션)

[0050] 마그네틱 스틸러, 질소 주입구 및 응축기가 장착된 250 mL 2구 플라스크에 폴리이미드(3)(6g, 10.5mmol)과 바이페닐 퍼옥사이드(BPO)의 촉매량이 테트라클로로 에탄(30mL)에 용해되었다. 이것은 N-브로모석시니미드(2.24g, 12.58mmol)를 첨가하기 전에 완벽한 용해를 위해 85℃까지 가열되었고, 이 온도에서 12시간 동안 교반하였다. 빨간색의 폴리머 용액 결과물은 실온까지 냉각되었고, 메탄올(400mL)에 침전시켰다. 노란색의 폴리머 구슬(beads)이 여과에 의해 수집되었고, 탈이온수로 씻었으며, 80℃ 진공상태에서 48시간동안 건조하여 브로미네이티드 폴리이미드(2) (6.2g, 91%)를 얻었를 얻었고, 브로미네이션은 95%로 평가되었다. 브로미네이션의 정도는 고분자(3)의 벤질 프로톤(Ha)에 대한 고분자(2)의 브로모벤질 프로톤(Hb)의 적분비에 기초하여 평가되었다(도 3). 이를 NMR 등으로 확인하였다.

[0051] 이의 반응식은 하기와 같다.



[0052]

[0053] 제조예 3-1: 이온성 액체 작용기 매개로 가교된 폴리이미드 막(1)의 합성(균일 가교 방법: 벌크 가교 방법)

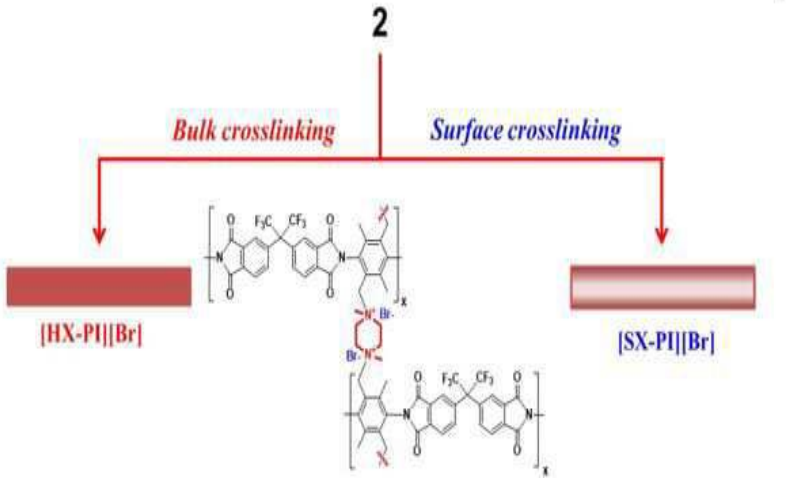
[0054] 고분자(2)(1.0g)가 드라이 DMF 5.0cm^3에 용해되었고, 실온에서 하루밤 동안 교반하였다. 그 후 상응하는 가교제인 피페라진이 용액에 첨가되었고, 한 시간(another hour) 동안 교반하였다. 생성된 용액은 솜마개(plug of cotton)를 통한 철저한 여과 후에 유리 플레이트에 부어졌다. 플레이트는 그 후 오븐에 넣고, 작은 구멍을 가진 알루미늄 호일로 덮고, 건조 오븐에서, 80℃에서 12시간 건조하고 90℃에서 24시간동안 건조되었다. 완전하게 건조한 후에, 생성된 막은 실온으로 냉각했고, 유리 플레이트로부터 박리하였다.

[0055] 제조예 3-2: 이온성 액체 작용기 매개로 가교된 폴리이미드 막(1)의 합성(불균일 가교 방법: 표면 가교 방법)

[0056] 고분자(2)(1.0g)가 드라이 클로로포름 5.0cm^3에 용해되었고, 실온에서 하루밤 동안 교반하였다. 고분자 용액은 솜마개를 통한 철저한 여과 후에 유리 플레이트에 부어졌다. 플레이트는 그 후 오븐에 넣고, 작은 구멍을 가진 알루미늄 호일로 덮고, 건조 오븐에서, 40℃에서 12시간 건조하고 80℃에서 24시간동안 건조되었다. 완전하게 건조한 후에, 생성된 막은 실온으로 냉각했고, 상응하는 가교제인 피페라진 20중량% 메탄올 용액에 2일 동안 침

지(immersed)되었다. 그 후 막은 이 용액으로부터 제거되었고, 80℃ 건조 오븐에서 24시간동안 건조되었다, 이어서 메탄올로 철저하게 씻고, 주위 온도에서 건조하였다.

[0057] 이의 반응식은 하기와 같다.

[0058] 

[0059] [실시예 1 및 2]

[0060] 제조예 3-1 및 3-2를 통해 제조된 피페라지늄-매개로 가교된 폴리이미드를 균일하게 가교하여 제조한 고분자막을 실시예 1([HX-PI][Br])로 하고, 불균일하게 가교하여 제조한 고분자막을 실시예 2([SX-PI][Br])로 하였다(도 2 참조). 각 고분자막의 두께는 90 ㎛이다.

[0061] [비교예]

[0062] 제조예 1을 통해 제조된 6FDA-듀렌 폴리이미드(3)을 이용하여 제조한 고분자막을 비교예로 하였다. 고분자막의 두께는 90 ㎛이다.

[0063] 상기 실시예 1,2 및 비교예에 따른 고분자 분리막의 특성을 확인하기 위해 다음과 같은 실험예를 실시하였다.

[0064] [실험예 1: 화합물 분석]

[0065] ^{1}H NMR

[0066] 레퍼런스로 d_6-DMSO 또는 $CDCl_3$를 사용하는 Agilent 400-MR (400 MHz) 장비를 이용하여 ^{1}H NMR 스펙트럼을 얻었다.

[0067] ATR-FTIR

[0068] ATR-FTIR 스펙트럼은 Bruker Vertex 80v, Hyperion2000 ATR-FTIR spectrometer를 이용하여 기록되었다.

[0069] 몰질량 측정

[0070] 몰질량은 ^{1}H NMR을 이용한 비교 분광 방법 또는 DFM의 30℃에서 작동하는 두 개의 PL Gel 30 cm × 5 ㎛ mixed C columns을 사용한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정되었고, Knauer refractive index detector를 사용하여 폴리스티렌(M_n = 600-10^6 g/mol) 기준으로 보정하였다.

[0071] [실험예 2: 겔분율 측정]

[0072] 가교된 막의 겔분율은 상응하는 막을 THF에서 48시간 동안 침지시킴으로써 측정되었다. 추출된 막은 100℃에서

24시간 동안 건조되었고, 다음의 수학식 1에 의해 겔분율을 결정하고자 추출 전후의 질량을 측정하였다.

[0073] (수학식 1)

[0074] $$\text{Gel fraction}\,(\%) = \frac{W_2}{W_1} \times 100$$

[0075] W_2 와 W_1 은 각각 THF 침지 전후의 막 질량이다.

[0076] [실험예 3: 화학적 저항력 분석]

[0077] 가교된 막의 화학적 저항력 분석은 상응하는 막을 THF에 1달 동안 담가놓음으로써 시험하였다. 겔 분율은 그 후 측정되었다.

[0078] [실험예 4: 시차주사 열량측정법(DSC)]

[0079] 각 가교된 막의 유리전이온도(Tg)는 Perkin-Elmer Pyris-1 DSC를 사용하여 질소하에서 10℃/min의스캔 속도로 20℃에서 450℃까지 측정하였다.

[0080] [실험예 5: 광각 X-선 회절]

[0081] 막의 X-선 회절 패턴은 5° to 30°까지 2Θ 범위에서 스캔 속도 4°/min로 Cu Kα1 X-ray (λ = 0.1540598)를 적용한 Rigaku DMAX-2200H diffractometer를 사용하여 측정되었다.

[0082] [실험예 6: 기체 분리 측정]

[0083] 순수한 기체 투과도 측정은 일정 체적/가변 압력 방법에 기초한 고-진공 시간 지연 측정 유닛을 사용하여 수행하였다. 모든 실험은 2기압의 공급 압력과 35℃의 공급 온도에서 수행되었고, 또한, CO_2와 N_2의 투과도 측정은 등온에서 5기압 단위로 5 내지 25기압 사이에서 수행하였다. 기체 투과도 측정 전에, 잔류 가스를 제거하기 위해 판독기(readout)가 0 값을 보이기 전까지 공급 및 투과 양쪽을 10^{-5} 토르 이하로 진공 처리하였다. 하류 체적은 캡톤(Kapton)막을 이용하여 보정하였고, 50 cm^3이었다. 상류 및 하류 압력은 각각 10,000 및 2 토르의 전체 스케일을 갖춘 Baraton transducer(MKS; model no. 626B02TBE)를 사용하여 측정하였다.

[0084] 압력 변환기를 구비한 투과부의 시간 과도 대비 압력 상승은 기록되었고, 쉴드 데이터 케이블을 통해 데스크탑 컴퓨터에 전달되었다. 투과도 효율은 다음의 수학식 2에 의한 하류 압력 상승 대 시간 플롯(dp / dt)의 선형 기울기로부터 결정하였다.

[0085] (수학식 2)

[0086] $$P = \frac{273}{76} \times \frac{Vl}{ATp_0} \times \frac{dp}{dt}$$

[0087] P는 barrer로 표현된 투과도이고(1 barrer = 10^{-10} cm^3(STP)cmcm^{-2} s^{-1} $cmHg^{-1}$); V(cm^3)는 하류 부피이고; l (cm)은 막 두께이고; A (cm^2)는 막의 유효 면적이고; T(K)는 측정 온도이고; P_0(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 cm^2이었다. 기체쌍(A 및 B)에 대한 막의 이상적인 투과도, $\alpha_{A/B}$는 아래 수학식 3과 같이 개별 기체 투과도 계수의 비율에 의해서 결정된

다.

[0088] (수학식 3)

[0089] $$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}$$

[0090] 확산도 및 용해도는 다음의 수학식 4와 5에 따른 절편 값으로부터 얻어진다.

[0091] (수학식 4)

[0092] $$D = \frac{l^2}{6\theta}$$

[0093] (수학식 5)

[0094] $$S = \frac{P}{D}$$

[0095] D (cm^2 s^{-1})는 확산계수이고, l은 막 두께(cm)이고, Θ는 시간 지연(s)이다. D, l, Θ는 하류 압력 상승 대 시간 플롯의 선형 정상 상태 부분의 절편으로부터 얻어진다. 용해도 S는 수학식2 및 4로부터 얻어지는 투과도, 확산도와 함께 수학식5로 계산된다.

[0096] [실험예 7: 기계적 특성]

[0097] 가교된 막의 파단시 인장강도와 신도는 25℃, 50% 상대습도 하에서 1mm/min의 크로스헤드 스피드를 사용한 Shimadzu EZ-TEST E2-L instrument benchtop 인장 테스터로 측정되었다. 막 샘플은 80 mm × 8 mm (전체) 와 80 mm × 4 mm (테스트 영역)의 사각단면으로 잘렸고, 5개의 표본이 측정에 사용되었다. 엔지니어링 응력은 샘플의 초기 단면적으로부터 계산되고, 영률(E)은 응력-변형 곡선의 초기 기울기로부터 결정되었다.

[0098] 상술한 실험예들에 의해 측정된 값을 바탕으로 본 발명의 일 실시예에 따른 고성능 이산화탄소 분리용 피페라지늄-매개 가교된 폴리이미드 막의 특성에 대해 설명한다.

[0099] 두 가교된 막 실시예 1([HX-PI][Br]) 및 실시예 2([SX-PI][Br])의 FR-IR 스펙트럼은 1435 및 2790 cm^{-1} 에서 피페라지늄 단위의 특징적인 피크를 보였고, 이는 성공적인 피페라지늄 그룹의 합성을 나타낸다(도 5 참조). 또한, 실시예 1 및 실시예 2는 DMF, DMAc 및 DMSO를 포함하는 보통의 유기 극성 용매에 용해되지 않는 것이 관찰되었고, 이는 성공적인 가교 네트워크의 형성을 나타낸다(표 1 참조).

[0100] [표 1]

Solvent	Before Crosslinking (6FDA-Durene, 3)	After Crosslinking (HX-PI and SX-PI)
Chloroform	√	X
THF	√	X
DMF	√	X
NMP	√	X
DMSO	√	X

[0101]

[0102] **√: Soluble, X: Insoluble**

[0103] 가교 밀도의 간접적인 측정법으로서 겔 분율은 실시예 1이 약간 더 높았으나, 그러나 두 막 모두 높은 가교 밀도를 보였다. 이는 가교 효율이 높다는 것을 나타낸다(표 2 참조).

[0104] [표 2]

Polymers	T_g (°C)	d-spacing (Å)	Young's modulus (GPa)	Gel fraction (%)
6FDA-Durene	424[24]	6.7	1.7	-
[HX-PI][Br]	335	6.2	2.1	98.2
[SX-PI][Br]	310	5.8	1.9	96.1

[0105]

[0106] 또한, 두 막의 겔 분율은 한 달 동안 THF에 저장한 후에 미세하게 변했고, 이는 가교된 폴리이미드(PIs)의 높은 화학적 안정성을 나타낸다(표 3 참조).

[0107] [표 3]

Membrane	gel fraction (%)	gel fraction (%) after 1 month
[HX-PI][Br]	98.2	94.3
[SX-PI][Br]	96.1	92.2

[0108]

[0109] 예상한 바와 같이, 기체 분리에 요구되는 높은 열적 안정성은 실시예 1 및 2에서 관찰된다. 실시예 1 및 2의 유리전이온도(Tg)는 300℃를 초과했고(표 2 및 도 6 참조), 폴리(IL)s 및 다른 전형적인 유리 폴리머보다 훨씬 높았다. 균일하게 가교된 실시예 1보다 불균일하게 가교된 실시예 2의 낮은 유리전이온도(Tg)는 실시예 2 고분자 사슬의 덜 정돈된 팩킹(packing) 때문에 가능하였다.

[0110] 광각 X선 산란(WAXS) 데이터는 실시예 2(5.8 Å)보다 실시예 1(6.2 Å)에서 고분자 사슬 사이에 넓은 체절간 d-간격(d-spacings)이 있음을 밝혀냈고, 이는 넓은 자유 부피를 가진 것으로 예상되고, 따라서 실시예 1의 기체 투과도가 더 높다(표 2 및 도 7 참조).

[0111] 가교된 폴리이미드 막의 단일 기체 투과 측정은 2기압, 35℃에서 수행되었고, 데이터는 비교예와 비교하였다(표 4 참조).

[0112] [표 4]

Abbreviation	P_{CO2}	P_{O2}	P_{N2}	P_{CH4}	$\alpha_{CO2/N2}$	$\alpha_{CO2/CH4}$
6FDA-Durene	495	132.5	41.1	37.3	12.1	13.2
[HX-PI][Br]	475.5	69.7	26.4	14.2	18	34.5
[SX-PI][Br]	72.9	13.5	4.1	2.3	17.8	31.9

[0113]

[0114] 균일하게 가교된 실시예 1은 비교예(495 Barrer)보다 다소 낮은 CO_2 투과도(475.5 Barrer)과 함께 CO_2/N_2, CO_2/CH_4의 높은 선택도를 보였다. CO_2-용해도 피페라지늄 그룹뿐만 아니라 가교된 네트워크의 도입으로부터 기인한 강화된 선택도는 다소 예상되었지만, 높은 CO_2 투과도(비교예에 가까운)은 놀라운 것이었다. 왜냐하면 가교는 일반적으로 폴리머 체인을 조밀하게 하고 이는 투과도의 감소를 동반하기 때문이다. 실시예 1이 동시에 높은 투과도 및 선택도를 갖는 것은 CO_2 확산성의 상대적으로 적은 손실과 이 막의 강화된 CO_2 용해도의 조합에 주어지고(표 5), 이는 결과적으로 CO_2-용해도 그룹 및 가교제로서 작용할 수 있는 펜던트 이온성 그룹을 가지는 독특한 구조에 의해 야기된 것이다.

[0115] [표 5]

Abbreviation	D_{CO2}	S_{CO2}	D_{N2}	S_{N2}	D_{CH4}	S_{CH4}
6FDA-Durene	28.9	0.151	17.9	0.0198	5.21	0.0551
[HX-PI[Br]	15.977	0.298	14.552	0.0181	3.392	0.0419
[SX-PI][Br]	3.349	0.218	4.56	0.009	0.606	0.0382

[0116]

[0117] 반면, 실시예 2는 매우 낮은 확산성 때문에 모든 기체들에 대해 훨씬 낮은 투과도를 나타내었다. 실시예 2의 CO_2 투과도(72.9 Barrer)은 실시예 1의 CO_2 투과도보다 6.5배나 낮았고, O_2, N_2 및 CH_4와 같은 다른 기체들에 대해서도 같은 경향이 발견되었다(표 4 참조). 친핵성 피페라진을 포함하는 용액에 Br-PI(2) 분리막을 침지(immersion)시키면 벌크(bulk)에서 원하지 않는 많은 화학적 변형을 가져올 수도 있고, 불균일한 가교(분리막의 덜 정돈된 팩킹과 더 낮은 유리전이온도(Tg)에 기여할 수 있음)를 형성할 수 있으며 기체를 전달하는 실시예 2 분리막의 구조에서 저항을 증가시킬 수도 있다. 이러한 불균일하게 가교하는 방법의 예상되는 효과는 실시예 1의 가교밀도보다 실시예 2의 가교밀도(겔 분율에서 보여지는 것처럼)가 낮다는 관찰 및 더 낮은 d-간격(d-spacing)으로부터 지지된다.

[0118] 두 막의 CO_2 투과도 대 CO_2/CH_4 선택도 값(도 8), CO_2 투과도 대 CO_2/N_2 선택도 값을 Robeson plot의 상한과 비교하였다. 최근에 알려진 다이아미노 가교된 6FDA-듀렌, DABA-계 가교된 폴리이미드(3:2), XTR-BPOI, 폴리(IL)s와 같은 가교된 PIs의 자료 또한 비교에 포함되었다. 비록 실시예 2는 CO_2/CH_4 상한선 아래로 떨어졌지만, 실시예 1은 CO_2/CH_4 상한선 상에 있다. 그리고 알려진 최고의 가교된 PI 막과 견줄만하였다. CO_2/N_2 기체쌍에 대해서는 다른 막들 사이에서 비슷하게 상대적인 값들을 얻었다(비록 이 경우 그들의 절대값은 모두 Robeson 상한선보다 낮았지만) (도 9 참조). 이러한 결과들은 균일하게 가교된 피페라지늄-기능기가 가교된 폴리이미드가 CO_2 기체 분리막으로 사용되기에 뛰어난 잠재성을 가진다는 것을 나타낸다.

[0119] 가교된 폴리머의 가소화 저항력을 보여주는 투과 등온선은 25기압까지 CO_2 투과도를 시험하였다(도 10). CO_2 압력 상승에 따른 CO_2 투과도의 증가는 가소화, 폴리머 매트릭스에서 사이즈와 모양 판별의 손실신호를 나타낸다. 비교예는 15기압에서 상승을 보였지만, 실시예 1 및 2는 공급압력이 25기압까지 증가할 때까지 투과도에서 그러

한 증가(사실 약간 감소)를 보여주지 않는다. 또한, 실시예 1 및 2는 고압에서도 CO_2/N_2 선택도에 중요한 변화를 보이지 않았다(도 11 참조).

[0120] 등온선 결과는 비교예의 가소화가 15기압에서 발생한다는 것을 예측한다. 반면, 실시예 1 및 실시예 2는 25기압까지 가소화의 중요한 신호를 보이지 않았다. 두 가교된 막의 가소화 반응은 정규화된 투과도에 의해 확인되었다(도 12 참조). 25기압의 높은 순수한 CO_2 압력에서 가소화되는 새롭게 준비된 가교된 물질의 저항은 실제 적용하는 데 있어 강력한 물질임을 나타낸다.

[0121] 또한, 두 가교된 막들은 기체분리용 중공사 막과 같이 산업상 적용하기에 충분히 우수한 기계적 특성을 보였다(표 2, 표 6 및 도 13 참조).

[0122] [표 6]

Membrane	Maximum tensile strength, MPa	Elongation at break ,%	Young's modulus, GPa
[HX-PI][Br]	75.6	10.6	2.2
[SX-PI][Br]	67.8	5.5	1.8

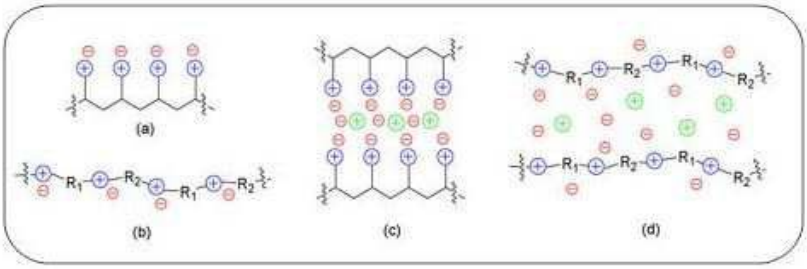
[0123]

[0124] 이온성 액체 작용기를 가진 신규한 피페라지늄-매개로 가교된 폴리이미드를 제조하였고, 이에 대응되는 CO_2 기체 분리용 막의 사용 가능성을 설명하였다. 가소화에 대한 저항력뿐만 아니라 높은 CO_2-용해도를 위한 고분자 주쇄에 이온성 액체 작용기의 도입 및 높은 CO_2 선택도를 위한 고분자 사슬의 가교는 고분자-막-계 기체 분리 분야에서 오랜 기간 진행되어 왔다. 그러나 CO_2-용해도도 가지고 가교기로도 작용하는 펜던트 폴리머 단위를 이온성 그룹으로 도입한 시도는 없었다. 또한 균일하게 가교된 막이 불균일하게 가교된 막보다 훨씬 좋은 분리 성능을 갖는다는 것을 보였다. 이 간단하고 효율적인 전략은 저비용, 고효율의 우수한 CO_2 분리 폴리머 막을 준비하는데 적용할 수 있을 것이다.

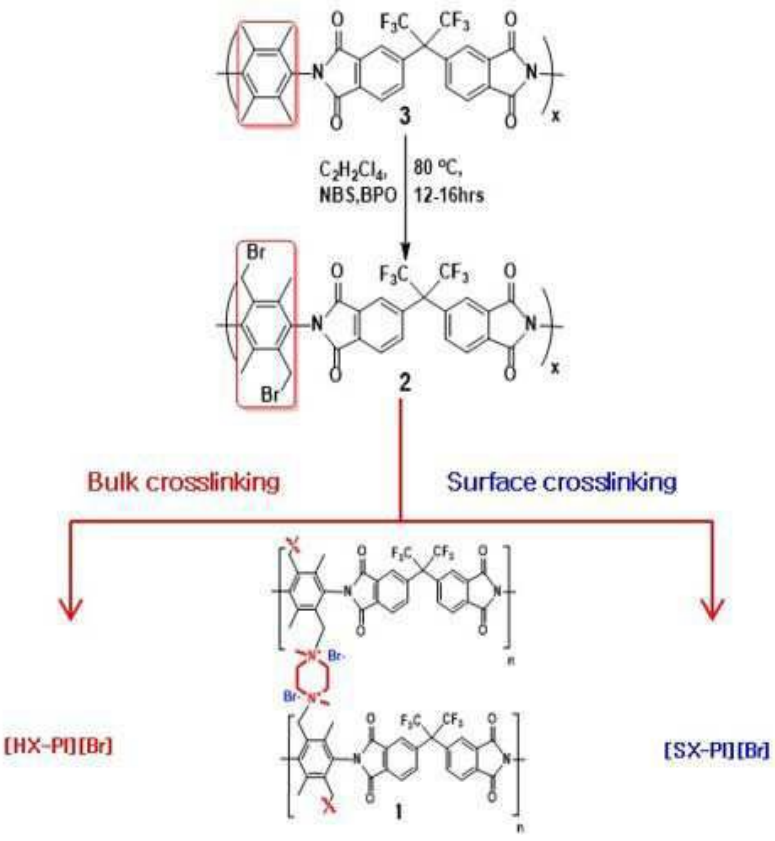
[0125] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

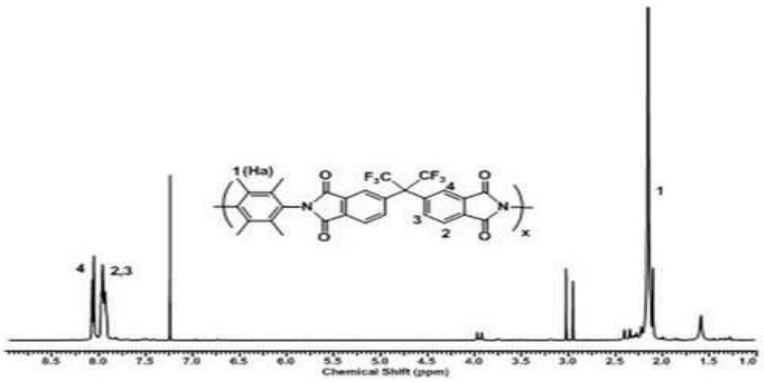
도면1



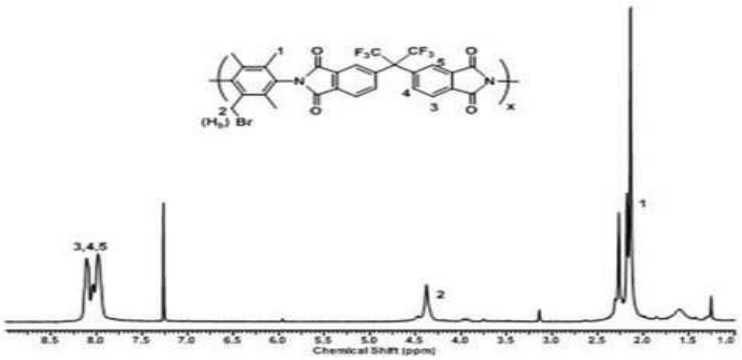
도면2



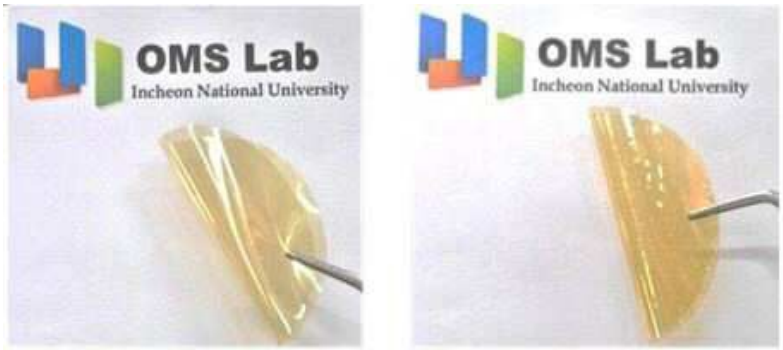
도면3



- ^{1}H NMR spectrum of the brominated polyimide **2**

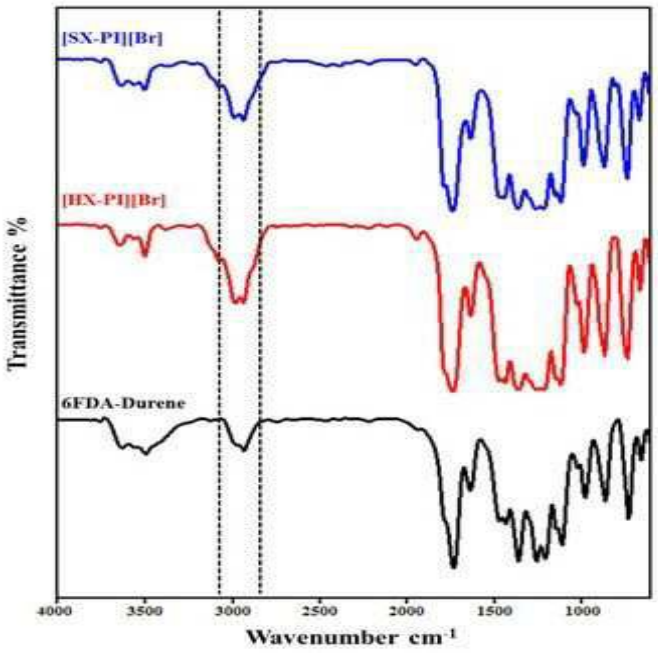


도면4

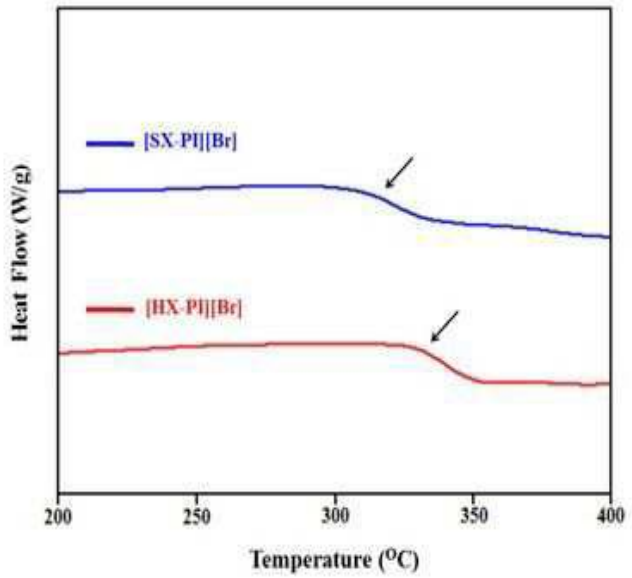


[HX-PI][Br] [SX-PI][Br]

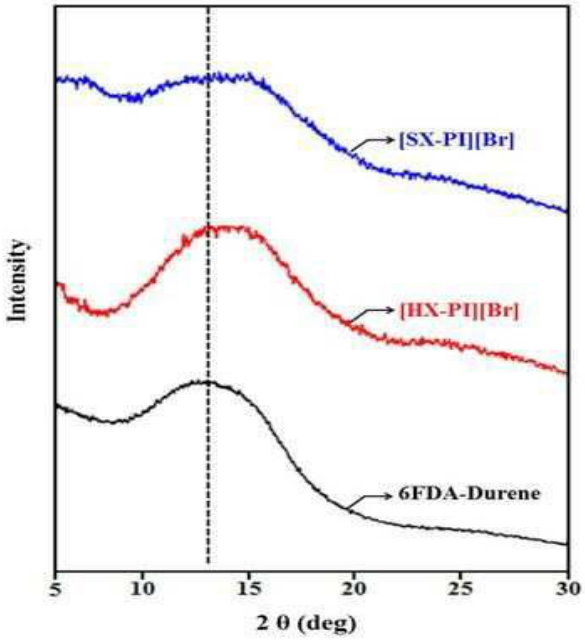
도면5



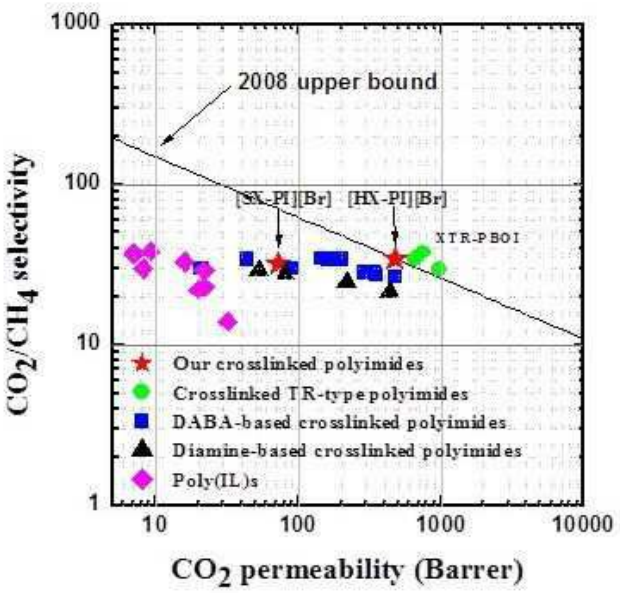
도면6


[SX-PI][Br]
[HX-PI][Br]
Heat Flow (W/g)
200
250
300
350
400
Temperature (°C)

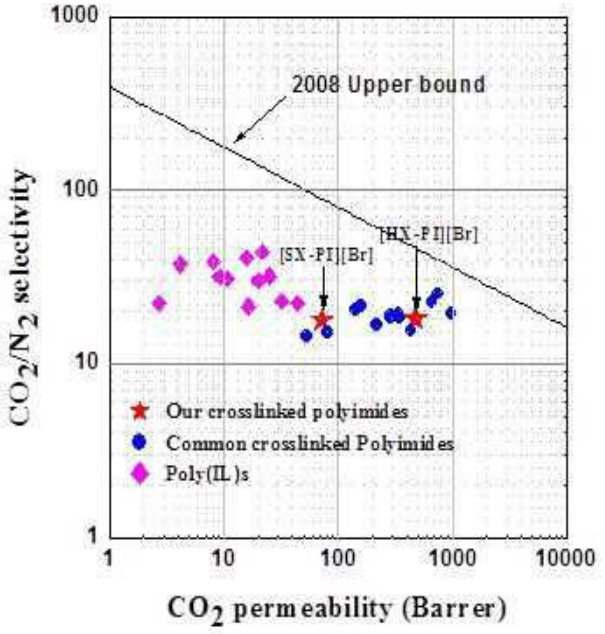
도면7


[SX-PI][Br]
[HX-PI][Br]
6FDA-Durene
Intensity
5
10
15
20
25
30
2 θ (deg)

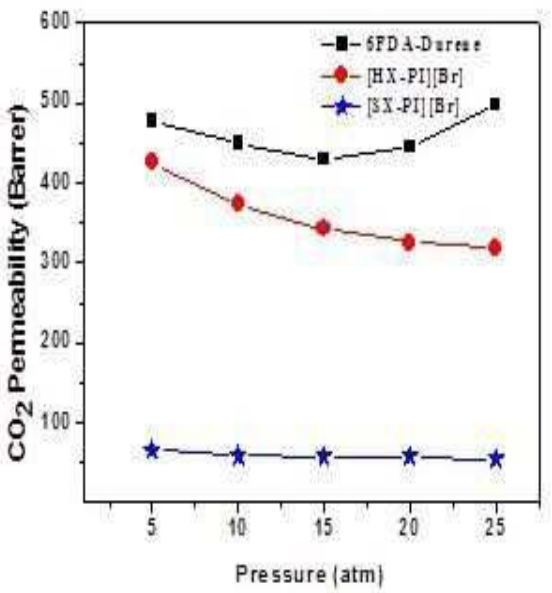
도면8


1000
100
10
1
2008 upper bound
[SX-PI][Br]
[HX-PI][Br]
XTR-PBOI
Our crosslinked polyimides
Crosslinked TR-type polyimides
DABA-based crosslinked polyimides
Diamine-based crosslinked polyimides
Poly(IL)s
10
100
1000
10000
CO2/CH4 selectivity
CO2 permeability (Barrer)

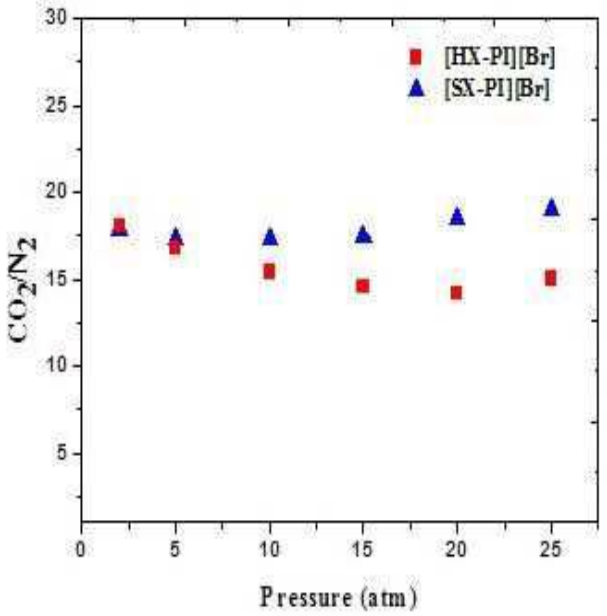
도면9


1000
100
10
1
2008 Upper bound
[HX-PI][Br]
[SX-PI][Br]
Our crosslinked polyimides
Common crosslinked Polyimides
Poly(IL)s
1
10
100
1000
10000
CO2/N2 selectivity
CO2 permeability (Barrer)

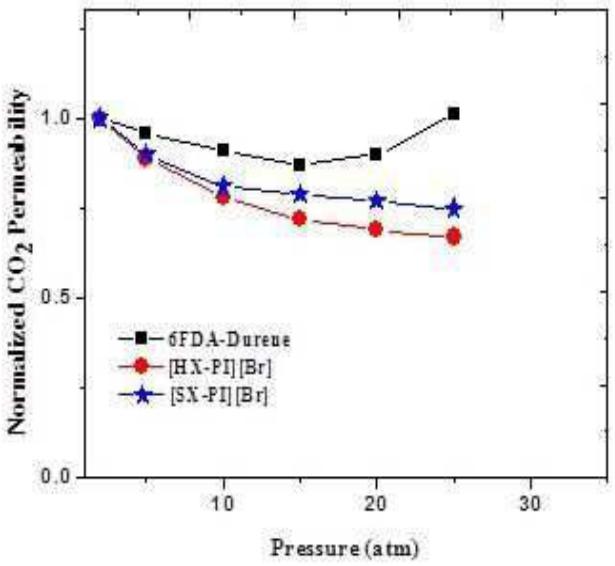
도면10


6FDA-Durene
[HX-PI][Br]
[SX-PI][Br]
CO_2 Permeability (Barrer)
600
500
400
300
200
100
5
10
15
20
25
Pressure (atm)

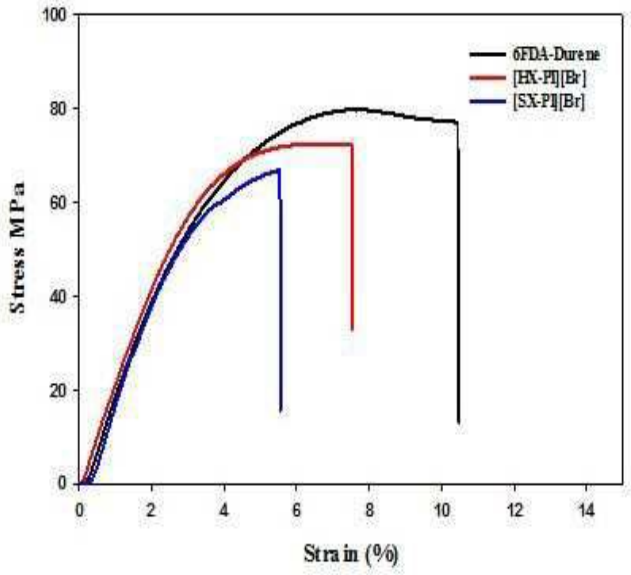
도면11


[HX-PI][Br]
[SX-PI][Br]
CO_2/N_2
30
25
20
15
10
5
0
5
10
15
20
25
Pressure (atm)

도면12


Normalized CO_2 Permeability
1.0
0.5
0.0
10
20
30
Pressure (atm)
6FDA-Durene
[HX-PI][Br]
[SX-PI][Br]

도면13


Stress MPa
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
10
12
14
Strain (%)
6FDA-Durene
[HX-PI][Br]
[SX-PI][Br]