



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0142397
(43) 공개일자 2021년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/442 (2006.01) B01D 71/70 (2006.01)
C08G 65/333 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 77/442 (2013.01)
B01D 71/70 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0059163
(22) 출원일자 2020년05월18일
심사청구일자 2020년05월18일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203
동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)
김동영
경기도 부천시 소사로730번길 32, B동 지하 1층
B103호(원종동, 미성빌라)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이름리온

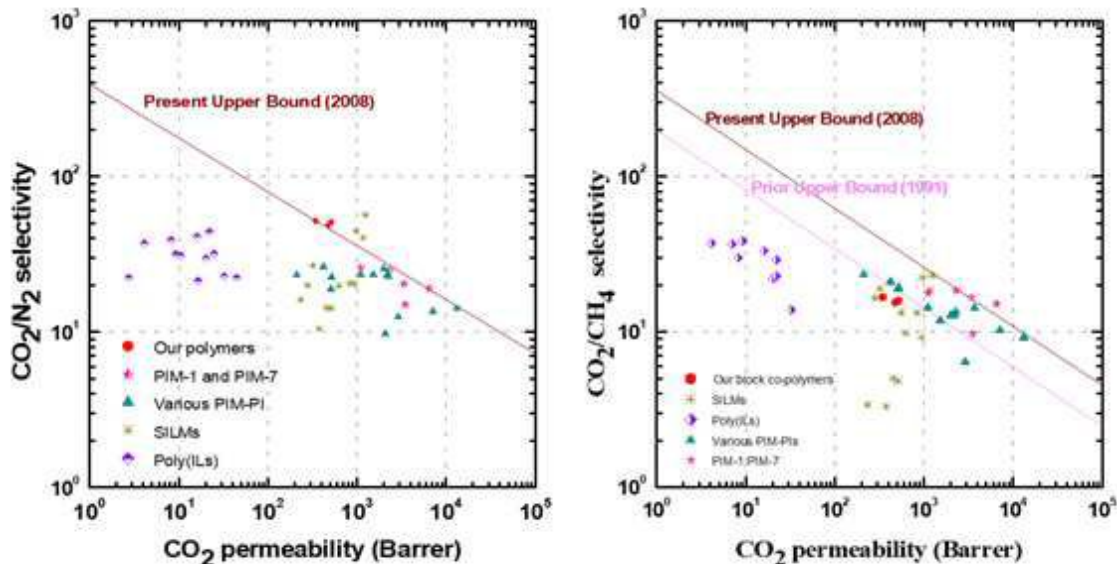
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 가교형 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막, 상기 가교형 공중합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가교형 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막, 상기 가교형 공중합체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 글리콜계 화합물의 골격을 포함한 주쇄에 폴리디메틸실록산을 포함한 제1 측쇄 및 아다만테인을 포함하는 제2 측쇄를 개환 복분해 중합하여 가교형 공중합체를 합성함으로써 사다리 형태의 네트워크 구조와 이산화탄소에 대한 높은 용해도 및 확산도를 가져 이를 기체 분리막에 적용 시 기체 투과도 및 선택도를 동시에 향상시킬 수 있다. 또한 본 발명의 가교형 공중합체는 결정성이 낮아 우수한 필름 성형성 및 유연성 등의 기계적 물성을 가짐으로써 이를 이용한 다양한 분야로의 적용이 가능한 이점이 있다.

대표도 - 도14



(52) CPC특허분류

C08G 65/33337 (2013.01)

(72) 발명자

이크발 호세인

보소와, 에크타르푸르 햇-7020, 코사와, 쿠슈티아,
방그라데시

아스플 허스나

조아르더 파라, 추와단가-7200, 추와단가, 방그라
데시

최욱

인천광역시 남동구 호구포로 803, 2202동 201호(구
월동, 롯데캐슬골드2단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315677
과제번호	NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.02 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

양 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 글리콜계 화합물을 포함하는 주쇄;

상기 주쇄의 양 말단에 결합되고, 양 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 폴리디메틸실록산 (polydimethyl siloxane, PDMS)을 포함하는 제1 측쇄; 및

상기 제1 측쇄의 일 말단에 결합되고, 일 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 아다만테인 (adamantane, Ad)을 포함하는 제2 측쇄;

를 포함하는 가교형 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

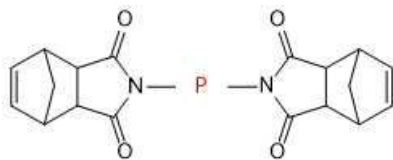
상기 글리콜계 화합물은 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 가교형 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 주쇄는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 가교형 공중합체.

[화학식 1]



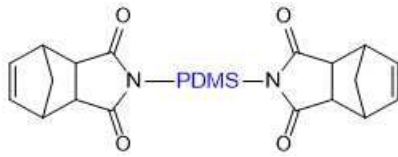
(상기 화학식 1에서, P는 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 글리콜계 화합물이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 측쇄는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 가교형 공중합체.

[화학식 2]

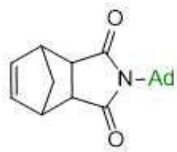


청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 측쇄는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 가교형 공중합체.

[화학식 3]



청구항 6

제1항에 있어서,

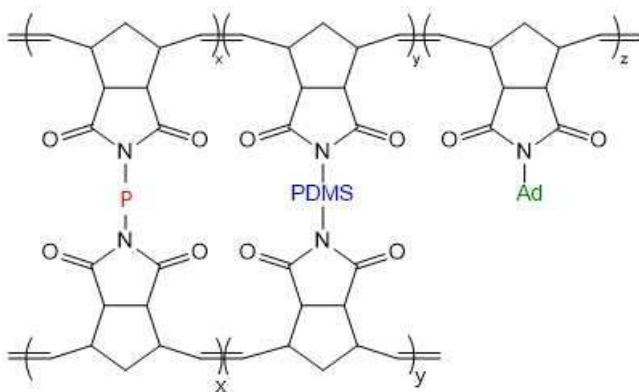
상기 가교형 공중합체는 상기 주쇄의 양 말단에 결합된 노보네인 언하이드라이드 모노머와 상기 제1 측쇄의 양 말단에 결합된 노보네인 언하이드라이드 모노머가 각각 이중 결합에 의해 사다리 형태의 네트워크 구조를 가지는 것인 가교형 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 가교형 공중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것인 가교형 공중합체.

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서,

P는 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 글리콜계 화합물이고,

x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 10: 0.1~2: 0.1~1이다.)

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 화학식 4에서,

P는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 또는 이들의 혼합물이고,

x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 10: 0.5~0.75: 0.25~0.5인 것인 가교형 공중합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 가교형 공중합체는 XRD 분석 결과, 2 θ 가 10 $^{\circ}$ 내지 12 $^{\circ}$ 범위와 18 $^{\circ}$ 내지 22 $^{\circ}$ 범위에서 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보이는 것인 가교형 공중합체.

청구항 10

제1항의 가교형 공중합체를 포함하는 고분자막.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 고분자막은 이온성 전해질용, 이온교환막용 또는 기체 분리막용인 것인 고분자막.

청구항 12

다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 코팅된 제10항에 따른 고분자막;을 포함하는 기체 분리막.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 폴리설폰, 폴리에스터설폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로스아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리막.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 고분자막은 두께가 20~150 μm 인 것인 기체 분리막.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 기체는 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리막.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 470 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 46 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 15 이상인 것인 기체 분리막.

청구항 17

양 말단이 아민으로 말단화된 글리콜계 화합물에 노보네인 언하이드라이드 모노머를 투입하고, 중합시켜 제1 단량체를 제조하는 단계;

양 말단이 아민으로 말단화된 폴리디메틸실록산에 노보네인 언하이드라이드 모노머를 투입하고, 중합시켜 제2 단량체를 제조하는 단계;

일 말단이 아민으로 말단화된 아다만테인에 노보네인 언하이드라이드 모노머를 투입하고, 중합시켜 제3 단량체를 제조하는 단계; 및

상기 제1 단량체에 상기 제2 단량체 및 제3 단량체를 투입하고, 촉매의 존재 하에 개환 복분해 중합하여 가교형 공중합체를 수득하는 단계;

를 포함하는 가교형 공중합체의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 제1 단량체를 제조하는 단계는 글리콜계 화합물 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 1.5 내지 3 몰비로 중합하는 것인 가교형 공중합체의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 제2 단량체를 제조하는 단계는 폴리디메틸실록산 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 1.5 내지 3 몰비로 중합하는 것인 가교형 공중합체의 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 제3 단량체를 제조하는 단계는 아다만테인 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 0.2 내지 1.5 몰비로 중합하는 것인 가교형 공중합체의 제조방법.

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 가교형 공중합체를 수득하는 단계는 상기 제1 단량체, 상기 제2 단량체 및 제3 단량체를 10: 0.1~2: 0.1~1의 몰비로 중합하는 것인 가교형 공중합체의 제조방법.

청구항 22

제17항에 있어서,

상기 제1 단량체를 제조하는 단계는 글리콜계 화합물 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 1.8 내지 2.3 몰비로 중합하는 것이고,

상기 제2 단량체를 제조하는 단계는 폴리디메틸실록산 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 1.8 내지 2.3 몰비로 중합하는 것이고,

상기 제3 단량체를 제조하는 단계는 아다만테인 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 0.3 내지 0.7 몰비로 중합하는 것이고,

상기 가교형 공중합체를 수득하는 단계는 상기 제1 단량체, 상기 제2 단량체 및 제3 단량체를 10: 0.5~0.75: 0.25~0.5의 몰비로 중합하는 것인 가교형 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가교형 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막, 상기 가교형 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전 세계적으로 화석연료를 사용함에 따라 온실가스(greenhouse gas)의 발생량이 지속적으로 증가하고 있다. 이를 규제하는 다양한 기후변화협약이 발의됨에도 불구하고 온실가스의 발생량은 여전히 많은 실정이다. 특히 이산화탄소는 온실가스 중에서 발생하는 양이 가장 많아 지구온난화에 기여하는 정도가 클 뿐만 아니라, 천연가스에 혼합되어 있는 경우에는 연소효율을 떨어뜨리기 때문에 선택적으로 분리하여 제거해야 할 필요성이 있다.

[0003] 이러한 이유로 많은 연구자들은 이산화탄소를 저감하는데 목표를 두고 다양한 공정 과정을 통해 이산화탄소 기체를 분리하여 저장 및 새로운 용도로 이용하는 기술(Carbon Capture Utilization & Storage, CCUS)을 개발하는데 힘쓰고 있다. 이러한 가운데 고분자막(Polymer membrane)을 이용한 기체 분리 방식은 흡수법(amine scrubbing)이나 침냉법(cryogenic)과 같은 일반적인(conventional) 기술보다 유해물 배출량이 적으며, 에너지 요구량이 높지 않고 공정 설계를 간소화할 수 있는 다양한 이점이 있다. 이에 따라 이산화탄소에 대해 우수한 친화도를 지닌 고분자막을 사용하면 보다 친환경적이고 경제적인 방식으로 이산화탄소를 저감할 수 있는 좋은 방안이 된다.

[0004] 그러나 기체 분리능의 지표(parameter)인 투과도(Permeability)와 선택도(Selectivity)는 서로 트레이드-오프(trade-off) 관계에 놓여 있어 이들을 동시에 향상시킬 수 있는 우수한 고분자막을 제조하는데 한계가 있다. 이에 따라 상한 값(Upper bound)을 뛰어넘는 우수한 성능을 갖는 고분자막을 개발하기 위해서는 소재(material)가 지니는 성질을 이해하는 것이 중요하다. 뿐만 아니라, 실제 구동 조건인 가혹한 환경을 견디면서도 원래의 구조를 유지할 수 있는 견고한 안정성 역시 고분자 분리막 소재가 가져야 할 주요한 성질이다.

[0005] 우수한 성능의 기체 분리막을 제조하기 위해 고무상 고분자(Rubbery polymer)를 도입한 많은 연구가 이루어졌다. 고무상 고분자는 상온보다 낮은 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 가지고 있어 주 사슬(main chain)의 활발한 움직임을 통해 높은 기체 확산도를 보인다. 하지만 모든 기체에 대해 높은 확산도를 가지기 때문에 동역학적 크기(kinetic diameter)에 따른 선택적인 확산성(Diffusivity selectivity)이 보이지 않는 문제가 있다. 대신 기체의 응축도(condensability)에 따른 선택적인 용해성(Solubility selectivity)를 지닌다.

[0006] 기존에서는 아크릴레이트로 말단화된 폴리에틸렌글리콜에 아미노실란(aminosilane)을 도입한 후 가교하여 고분자막을 제조하였다. 그러나 가교된 폴리에틸렌글리콜의 중량평균분자량이 2000 g/mol 이하인 경우에는 무정형

(amorphous) 상태를 보이는 반면에 분자량이 3000 g/mol인 폴리에틸렌글리콜의 경우에는 여전히 결정형(crystal) 성질을 가져 불안정한 물성을 가지는 문제가 있다.

[0007] 따라서 고무상 고분자가 가진 불안정한 물성을 개선하면서도 기체 투과도 및 선택도를 향상시키기 위해 새로운 단량체를 적용한 기체 분리막 소재에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2020-0041838호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 기체 투과도 및 선택도가 향상된 가교형 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 본 발명은 필름 성형성 및 유연성 등의 기계적 물성이 우수한 고분자막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 기체 분리능력이 향상된 기체 분리막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0012] 또한 본 발명은 가교형 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

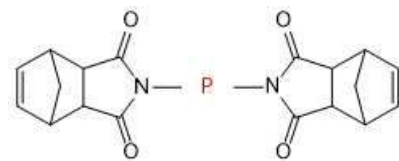
과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 양 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 글리콜계 화합물을 포함하는 주쇄; 상기 주쇄의 양 말단에 결합되고, 양 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)을 포함하는 제1 측쇄; 및 상기 제1 측쇄의 일 말단에 결합되고, 일 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 아다만테인(adamantane, Ad)을 포함하는 제2 측쇄;를 포함하는 가교형 공중합체를 제공한다.

[0014] 상기 글리콜계 화합물은 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0015] 상기 주쇄는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0016] [화학식 1]

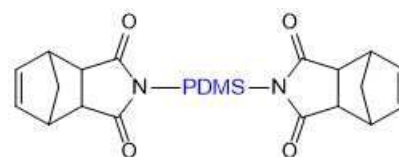


[0017]

[0018] (상기 화학식 1에서, P는 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 글리콜계 화합물이다.)

[0019] 상기 제1 측쇄는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

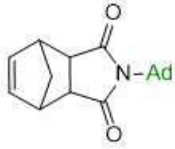
[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] 상기 제2 측쇄는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0023] [화학식 3]

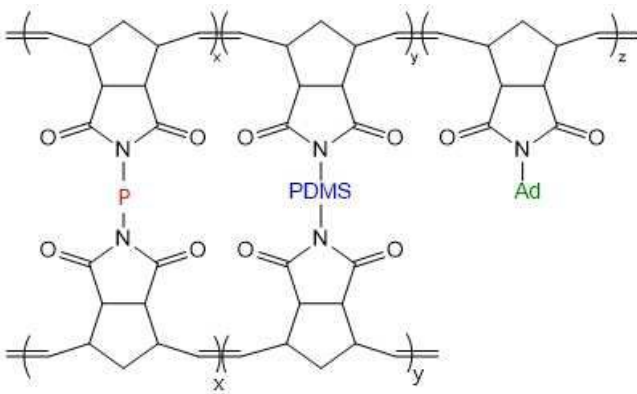


[0024]

[0025] 상기 가교형 공중합체는 상기 주쇄의 양 말단에 결합된 노보네인 언하이드라이드 모노머와 상기 제1 측쇄의 양 말단에 결합된 노보네인 언하이드라이드 모노머가 각각 이중 결합에 의해 사다리 형태의 네트워크 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0026] 상기 가교형 공중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0027] [화학식 4]



[0028]

[0029] (상기 화학식 4에서, P는 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 글리콜계 화합물이고, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 10: 0.1~2: 0.1~1이다.)

[0030] 상기 화학식 4에서, P는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 또는 이들의 혼합물이고, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 10: 0.5~0.75: 0.25~0.5일 수 있다.

[0031] 상기 가교형 공중합체는 XRD 분석 결과, 2θ 가 10° 내지 12° 범위와 18° 내지 22° 범위에서 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보일 수 있다.

[0032] 한편, 본 발명은 상기 가교형 공중합체를 포함하는 고분자막을 제공한다.

[0033] 상기 고분자막은 이온성 전해질용, 이온교환막용 또는 기체 분리막용일 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 코팅된 제10항에 따른 고분자막;을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0035] 상기 다공성 지지체는 폴리설폰, 폴리에스터설폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로스아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0036] 상기 고분자막은 두께가 20~150 μm 일 수 있다.

[0037] 상기 기체는 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0038] 상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 470 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 46 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 15 이상일 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 양 말단이 아민으로 말단화된 글리콜계 화합물에 노보네인 언하이드라이드 모노머를 투입하고,

중합시켜 제1 단량체를 제조하는 단계; 양 말단이 아민으로 말단화된 폴리디메틸실록산에 노보네인 언하이드라이드 모노머를 투입하고, 중합시켜 제2 단량체를 제조하는 단계; 일 말단이 아민으로 말단화된 아다만테인에 노보네인 언하이드라이드 모노머를 투입하고, 중합시켜 제3 단량체를 제조하는 단계; 및 상기 제1 단량체에 상기 제2 단량체 및 제3 단량체를 투입하고, 촉매의 존재 하에 개환 복분해 중합하여 가교형 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 가교형 공중합체의 제조방법을 제공한다.

- [0040] 상기 제1 단량체를 제조하는 단계는 글리콜계 화합물 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 1.5 내지 3 몰비로 중합할 수 있다.
- [0041] 상기 제2 단량체를 제조하는 단계는 폴리디메틸실록산 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 1.5 내지 3 몰비로 중합할 수 있다.
- [0042] 상기 제3 단량체를 제조하는 단계는 아다만테인 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 0.2 내지 1.5 몰비로 중합할 수 있다.
- [0043] 상기 가교형 공중합체를 수득하는 단계는 상기 제1 단량체, 상기 제2 단량체 및 제3 단량체를 10: 0.1~2: 0.1~1의 몰비로 중합할 수 있다.
- [0044] 상기 제1 단량체를 제조하는 단계는 글리콜계 화합물 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 1.8 내지 2.3 몰비로 중합하는 것이고, 상기 제2 단량체를 제조하는 단계는 폴리디메틸실록산 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 1.8 내지 2.3 몰비로 중합하는 것이고, 상기 제3 단량체를 제조하는 단계는 아다만테인 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 0.3 내지 0.7 몰비로 중합하는 것이고, 상기 가교형 공중합체를 수득하는 단계는 상기 제1 단량체, 상기 제2 단량체 및 제3 단량체를 10: 0.5~0.75: 0.25~0.5의 몰비로 중합할 수 있다.

발명의 효과

- [0045] 본 발명에 따른 가교형 공중합체는 글리콜계 화합물의 골격을 포함한 주쇄에 폴리디메틸실록산을 포함한 제1 측쇄 및 아다만테인을 포함하는 제2 측쇄를 개환 복분해 중합하여 가교형 공중합체를 합성함으로써 사다리 형태의 네트워크 구조와 이산화탄소에 대한 높은 용해도 및 확산도를 가져 이를 기체 분리막에 적용 시 기체 투과도 및 선택도를 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0046] 또한 본 발명에 따른 가교형 공중합체는 주쇄에 제1 측쇄 및 제2 측쇄를 최적의 비율로 투입하여 개환 복분해 중합함으로써 결정성이 낮아 우수한 필름 성형성 및 유연성 등의 기계적 물성을 가질 수 있다.
- [0047] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0048] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1에서 합성된 NB-PPG/PEG-NB 단량체(제1 단량체)에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 및 ATR-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1에서 합성된 NB-PDMS-NB 단량체(제2 단량체)에 대한 $^1\text{H-NMR(a)}$ 및 ATR-IR(b) 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 합성된 NB-Ad 단량체(제3 단량체)에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 및 ATR-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 가교형 공중합체에 대하여 파장범위가 4000 내지 400 cm^{-1} (a) 및 2000 내지 600 cm^{-1} (b)에서의 ATR-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1(a), 2(b) 및 비교예 1(c)에서 제조된 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 사진들이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 비교예 2에서 제조된 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 사진이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체와 poly(NB-Ad)를 이용하여 제조된 고분자막의 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막에 대하여 30~800 °C에서의 TGA 곡선(a) 및 1차 미분 곡선(b)을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 각 단량체(NB-PEG/PPG-NB, NB-PDMS-NB, NB-Ad, NB-Ad Homopolymer)에 대한 30~800 °C에서의 TGA 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 DSC 곡선(a) 및 Tg 범위가 확대된 DSC 곡선(b)을 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 1(a), 2(b) 및 비교예 1(c)의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 FE-SEM 사진이다.

도 12는 본 발명에 따른 실시예 1(a, d), 2(b, e) 및 비교예 1(c, f)의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 EDS 원소 맵핑(mapping) 사진이다.

도 13은 본 발명에 따른 실시예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과로 측량스캔(a) 및 N1s 스펙트럼(b)을 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명에 따른 실시예 2의 기체 분리막에 대하여 기존의 상용하는 기체 분리막 4종과 기체 투과도 및 선택도의 분리성능을 비교한 Robeson plot 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

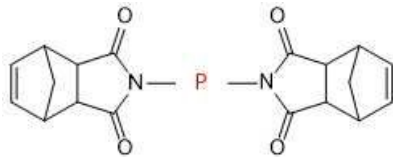
- [0049] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0050] 본 발명은 가교형 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 기체 분리막, 상기 가교형 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0051] 상기 가교형 공중합체는 이산화탄소 등의 기체 친화도가 우수한 글리콜계 화합물을 주쇄로 하고, 여기에 높은 투과성을 갖는 폴리디메틸실록산 및 자유체적을 높여주는 아다만테인을 도입하여 합성한 것일 수 있다.
- [0052] 구체적으로 본 발명은 양 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 글리콜계 화합물을 포함하는 주쇄; 상기 주쇄의 양 말단에 결합되고, 양 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 폴리디메틸실록산(polydimethyl siloxane, PDMS)을 포함하는 제1 측쇄; 및 상기 제1 측쇄의 일 말단에 결합되고, 일 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 아다만테인(adamantane, Ad)을 포함하는 제2 측쇄;를 포함하는 가교형 공중합체를 제공한다.
- [0053] 상기 주쇄는 양 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 글리콜계 화합물을 포함할 수 있다. 상기 글리콜계 화합물은 유연성을 갖는 고무상 고분자에 속하는 대표적인 물질로 에테르기(ether group)가 연속적으로 반복되는 구조를 갖는 것일 수 있다. 특히 상기 글리콜계 화합물의 에테르기는 다른 기체 분자보다 응축온도(Condensation Temperature, Tc)가 높은 이산화탄소와 사극자 모멘트(quadrupole moment)를 통한 강한 상호작용을 할 수 있어 이산화탄소와의 친화도가 매우 우수하다.
- [0054] 이에 따라 기체 친화적인 특성을 갖는 상기 글리콜계 화합물을 주쇄로 사용함으로써 이산화탄소의 용해도(solubility)를 현저하게 높일 수 있다. 다만, 상기 글리콜계 화합물의 고유(intrinsic) 성질인 결정성(crystallinity)은 분자량이 증가할수록 물성과 투과도의 손실을 초래하는 문제가 있어 이를 개선하기 위해 상기 글리콜계 화합물을 포함한 주쇄에 상기 제1 측쇄 및 제2 측쇄를 중합하여 가교형 공중합체를 형성할 수 있다.
- [0055] 상기 글리콜계 화합물의 구체적인 예로는 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜의 혼합물일 수 있다. 상기 혼합물은 폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜 블록 공중합체 또는 폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜의 블록 공중합체일 수 있다. 상기 블록 공중합체는 다른 글리콜계 화합물에 비해 무정형(amorphous)한 폴리프로필렌글리콜의 세그먼트(segment)를 함께 포함하고 있어 분자량과 관계없이 모두 비결정질 상태(noncrystalline state)를 가져 안정적인 물성을 가질 수 있다.
- [0056] 또한 상기 노보네인 언하이드라이드(Norbornene anhydride) 모노머는 5-노보네인-엔도-2,3-디카르복실언하이드

라이드(5-norbornene-endo-2,3-dicarboxylic anhydride)일 수 있다. 상기 노보네인 언하이드라이드 모노머는 개환 복분해 중합반응을 일으키기 위해 사용되는 것으로 큰 고리 변형(ring strain)의 반응성을 가진다. 상기 노보네인 언하이드라이드는 Ru를 중심금속으로 갖는 그립스 촉매의 존재 하에 다양한 리간드와 함께 일반적인 반응 조건에서도 고분자를 쉽게 합성할 수 있는 이점이 있다. 뿐만 아니라 다양한 작용기와 결합된 단량체에 대해 고분자 합성 후 변형(post-modification)이 용이한 이점이 있다.

[0057] 특히, 상기 노보네인 언하이드라이드 모노머는 개환 복분해 중합을 통해 형성된 이미드 결합을 가진 폴리노보네인 고분자는 우수한 열적, 물리적, 광학적 특성을 가질 수 있다. 또한 디카복시이미드(dicarboximide)의 질소 원자를 가지는 상기 노보네인 언하이드라이드 모노머는 쉽게 관능화할 수 있어 고분자 합성 시 빌딩 블록(building block)을 형성할 수 있다.

[0058] 바람직하게는 상기 주쇄는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0059] [화학식 1]



[0060]

[0061] (상기 화학식 1에서, P는 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 글리콜계 화합물이다.)

[0062] 보다 바람직하게는 상기 주쇄는 하기 화학식 1a로 표시되는 아민으로 말단화된 글리콜계 화합물과 하기 화학식 5로 표시되는 노보네인 언하이드라이드(Norbornene anhydride) 모노머를 중합하여 이미드(imide) 형태의 노보네인을 말단으로 갖는 화합물을 합성할 수 있다.

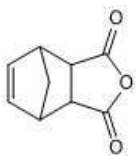
[0063] [화학식 1a]



[0064]

[0065] (상기 화학식 1a에서, l 및 n은 각각 1 내지 10의 정수이고, l + n은 2 내지 10의 정수이며, m은 30 내지 50의 정수이다. 바람직하게는 상기 화학식 1a에서, l 및 n은 각각 1 내지 5의 정수이고, l + n은 4 내지 8이며, m은 33 내지 40의 정수이고, 가장 바람직하게는 l 및 n은 각각 3이고, l + n은 6이며, m은 39일 수 있다.)

[0066] [화학식 5]



[0067]

[0068] 상기 제1 측쇄는 상기 주쇄의 양 말단에 결합되고, 양 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 폴리디메틸실록산(polydimethyl siloxane, PDMS)을 포함할 수 있다. 상기 폴리디메틸실록산은 상기 글리콜계 화합물과 마찬가지로 고무상 고분자에 속하는 또 하나의 대표적인 물질일 수 있다. 상기 폴리디메틸실록산은 약 -125℃에 달하는 매우 낮은 유리전이온도(T_g)를 지니며, 기체의 선택성이 없는 매우 높은 투과도 특성을 가진다.

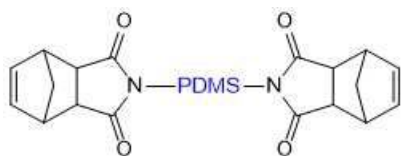
[0069] 다만, 기존에는 상기 폴리디메틸실록산을 기체 분리막에 적용할 경우 기체 투과도는 크게 증가하는 반면에 선택도가 급격하게 감소되는 문제가 있었다. 또한 열 및 산화 등에 대한 안정성이 우수함에도 불구하고 낮은 필름 성형성(film-forming property)으로 인해 추가적인 처리 없이는 단독으로 막을 형성하기 쉽지 않은 문제가 있었다.

[0070] 본 발명에서는 상기 글리콜계 화합물을 포함하는 주쇄에 상기 폴리디메틸실록산을 포함한 제1 측쇄와 상기 아다만테인을 포함하는 제2 측쇄를 공중합하되, 제1 측쇄 및 제2 측쇄의 혼합비율을 최적의 비율로 조절함으로써 상

기한 바와 같은 필름 성형성의 물성을 개선할 수 있다. 또한 기체의 투과도 및 선택도를 동시에 향상시킬 수 있다.

[0071] 바람직하게는 상기 제1 측쇄는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

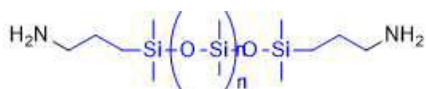
[0072] [화학식 2]



[0073]

[0074] 보다 바람직하게는 상기 제1 측쇄는 하기 화학식 2a로 표시되는 아민으로 말단화된 폴리디메틸실록산에 상기 화학식 5로 표시되는 노보네인 언하이드라이드(Norbornene anhydride) 모노머를 중합하여 이미드(imide) 형태의 노보네인을 말단으로 갖는 화합물을 합성할 수 있다.

[0075] [화학식 2a]



[0076]

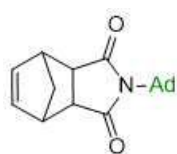
[0077] (상기 화학식 2a에서, n은 1 내지 50의 정수, 바람직하게는 20 내지 35의 정수, 가장 바람직하게는 32일 수 있다.)

[0078] 상기 제2 측쇄는 상기 제1 측쇄의 일 말단에 결합되고, 일 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 아다만테인(adamantane, Ad)을 포함할 수 있다. 상기 아다만테인은 사이클로헥산 고리들이 결합된 사이클로알리파틱 하이드로카본(cycloaliphatic hydrocarbon)으로서 열적 안정성이 우수하고, 단단한 성질을 가지고 있다.

[0079] 또한 상기 아다만테인의 3차 탄소(tertiary carbon)에 결합된 수소는 높은 반응성으로 인해 쉽게 다른 작용기로 변환될 수 있는 특성이 있다. 즉, 상기 아다만테인은 부피가 큰 구조로 인해 고분자의 패킹을 방해하고, 결정성을 약화시켜 자유 체적(free-volume)을 증가시킴으로써 기체의 확산도를 향상시키는 이점이 있다. 이 외에도 상기 아다만테인은 열안정성 및 내충격성이 우수하여 상기 주쇄 또는 제1 측쇄가 가진 결정성을 낮추고, 필름 성형성 등의 물리적 특성을 개선하여 기체 분리막의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0080] 바람직하게는 상기 제2 측쇄는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0081] [화학식 3]



[0082]

[0083] 즉, 상기 제2 측쇄는 하기 화학식 3a로 표시되는 아민으로 말단화된 아다만테인과 상기 화학식 5로 표시되는 노보네인 언하이드라이드 모노머를 중합하여 일 말단에 이미드(imide) 형태의 노보네인이 말단화된 화합물을 합성할 수 있다.

[0084] [화학식 3a]



[0085]

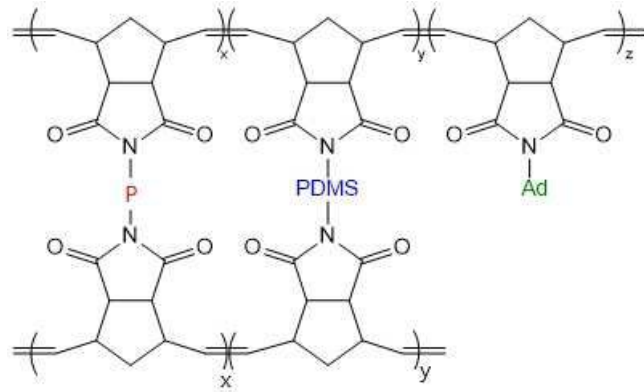
[0086] 상기 가교형 공중합체는 각 화합물들에 말단화된 노보네인 언하이드라이드 모노머와 Ru를 중심금속으로 갖는 그립스 측쇄의 존재 하에 개환 복분해 중합 반응함으로써 가교형태의 랜덤 공중합체를 합성할 수 있다. 특히 상기 가교형 공중합체는 상기 주쇄의 양 말단에 결합된 노보네인 언하이드라이드 모노머와 상기 제1 측쇄의 양 말단에 결합된 노보네인 언하이드라이드 모노머가 각각 이중 결합에 의해 기존의 사슬 형태가 아닌 사다리 형태

(ladder-type)의 구조를 형성할 수 있다.

[0087] 상기 가교형 공중합체는 사다리 형태의 네트워크 구조로 인해 고무상 고분자의 결정성을 낮추고, 저조한 필름 성형성, 유연성 등의 기계적 물성을 개선할 수 있다. 또한 기체에 대한 우수한 선택도 및 투과도를 확보함과 동시에 상기 주쇄가 가진 많은 에테르기(ether group)를 통해 기체 분리막의 유연성을 유지할 수 있으며, 가교에 의한 투과도 손실을 최소화할 수 있다.

[0088] 바람직하게는 상기 가교형 공중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0089] [화학식 4]



[0090]

[0091] (상기 화학식 4에서, P는 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 글리콜계 화합물이고, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 10: 0.1~2: 0.1~1이다.)

[0092] 보다 바람직하게는 상기 화학식 4에서, P는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 또는 이들의 혼합물이고, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 10: 0.5~0.75: 0.25~0.5일 수 있다.

[0093] 상기 가교형 공중합체는 상기 주쇄, 제1 측쇄 및 제2 측쇄가 10: 0.1~2: 0.1~1 몰비, 바람직하게는 10: 0.3~1.2: 0.2~0.8 몰비, 보다 바람직하게는 10: 0.5~0.75: 0.25~0.5 몰비, 가장 바람직하게는 10: 0.5 : 0.5 몰비로 중합된 것일 수 있다. 특히 상기 제1 측쇄는 이산화탄소에 대한 선택도 감소를 최소화하기 위해 소량 사용하는 좋다. 만일, 상기 제1 측쇄 및 제2 측쇄 중 어느 하나라도 몰비 범위를 만족하지 않으면 기체 투과도 및 선택도가 현저하게 저하되거나, 고분자막의 결정성이 높아져 필름 성형성 또는 유연성의 물성이 좋지 않아 기체 분리막에 적용하기 어려울 수 있다.

[0094] 상기 가교형 공중합체는 XRD 분석 결과, 2θ 가 10° 내지 12° 범위와 18° 내지 22° 범위에서 제1 유효 피크 및 제2 유효 피크를 보일 수 있다.

[0095] 이상과 같이, 상기 가교형 공중합체는 이산화탄소 등의 기체와 글리콜계 화합물의 상호작용을 통해 이산화탄소의 높은 용해성을 유도할 수 있으며, 폴리디메틸실록산과 아다만테인을 통해 기체 투과도 및 선택도를 동시에 향상시킬 수 있다. 아울러, 상기한 3종의 단량체들을 개환 복분해 중합법(Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP)을 이용하여 중합함으로써 고무상 고분자가 가진 결정성을 낮추고 저조한 필름 성형성, 유연성 등의 불리한 물성을 개선하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0096] 한편, 본 발명은 상기 가교형 공중합체를 포함하는 고분자막을 제공한다.

[0097] 상기 고분자막은 이온성 전해질용, 이온교환막용 또는 기체 분리막용일 수 있고, 바람직하게는 기체 분리막용일 수 있다.

[0098] 또한, 본 발명은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 코팅된 상기 고분자막;을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0099] 상기 다공성 지지체는 폴리설폰, 폴리에스터설폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 폴리테트라에틸렌, 폴리테트라메틸렌, 폴리메틸테트라하이드로프탈레이트, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로오스아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 폴리설폰, 폴리에스터설폰 및 폴리메

틸메타아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리설푼일 수 있다. 상기 폴리설푼은 다른 다공성 지지체에 비해 가격이 저렴하면서도 기체 투과도가 매우 우수한 이점이 있다.

- [0100] 상기 고분자막은 두께가 20~150 μm , 바람직하게는 65~120 μm , 보다 바람직하게는 82~98 μm , 가장 바람직하게는 85~95 μm 일 수 있다. 상기 고분자막의 두께가 20 μm 미만이면, 막 두께가 너무 얇아 기계적 물성이 저하될 수 있으며 장시간 사용이 어려울 수 있다. 반대로 150 μm 초과이면 기체 분리막의 총 두께가 너무 두꺼워져 기체 분리성능이 오히려 저하될 수 있다.
- [0101] 상기 기체는 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 이산화탄소일 수 있다.
- [0102] 상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 470 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 46 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 15 이상일 수 있다. 바람직하게는 이산화탄소(CO_2) 투과도가 514 barrer 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 50 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 15 이상일 수 있다.
- [0103] 상기 기체 분리막은 사다리형 구조로 이루어진 가교형 공중합체를 포함한 고분자막을 적용함으로써 이산화탄소에 대한 높은 용해도 및 확산도를 가져 이산화탄소 등의 기체를 빠르고 효율적으로 분리하는 트레이드-오프 관계를 가진 기체 투과도 및 선택도의 분리성능을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0104] 또한, 본 발명은 양 말단이 아민으로 말단화된 글리콜계 화합물에 노보네인 언하이드라이드 모노머를 투입하고, 중합시켜 제1 단량체를 제조하는 단계; 양 말단이 아민으로 말단화된 폴리디메틸실록산에 노보네인 언하이드라이드 모노머를 투입하고, 중합시켜 제2 단량체를 제조하는 단계; 일 말단이 아민으로 말단화된 아다만테인에 노보네인 언하이드라이드 모노머를 투입하고, 중합시켜 제3 단량체를 제조하는 단계; 및 상기 제1 단량체에 상기 제2 단량체 및 제3 단량체를 투입하고, 촉매의 존재 하에 개환 복분해 중합하여 가교형 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 가교형 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0105] 상기 제1 단량체를 제조하는 단계는 글리콜계 화합물 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 1.5 내지 3 몰비, 바람직하게는 1:1.8 내지 2.3 몰비, 가장 바람직하게는 1:2 몰비로 중합할 수 있다.
- [0106] 상기 제2 단량체를 제조하는 단계는 폴리디메틸실록산 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 1.5 내지 3 몰비, 바람직하게는 1:1.8 내지 2.3 몰비, 가장 바람직하게는 1:2 몰비로 중합할 수 있다.
- [0107] 이때, 상기 제1 단량체 및 제2 단량체는 각 화합물에 대하여 노보네인 언하이드라이드 모노머가 1.5 몰비 미만이면 사다리 형태의 네트워크 구조를 갖는 가교형 공중합체가 형성되지 않을 수 있다. 반대로, 3 몰비 초과이면 상기 노보네인 언하이드라이드 모노머의 과도한 함량으로 원치 않는 추가 중합이 발생하여 기체 분리막의 물리적 특성을 저하시킬 수 있다.
- [0108] 상기 제3 단량체를 제조하는 단계는 아다만테인 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 0.2 내지 1.5 몰비, 바람직하게는 1:0.3 내지 0.7 몰비, 가장 바람직하게는 1:0.5 몰비로 중합할 수 있다. 상기 제3 단량체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체에 비해 분자량 차이가 크므로 잘 조성된 네트워크 구조를 갖는 가교형 공중합체를 형성하기 위해 일 말단에만 노보네인 언하이드라이드 모노머를 결합하는 것이 바람직하다.
- [0109] 상기 가교형 공중합체를 수득하는 단계는 3종의 단량체들을 개환 복분해 중합반응에 의해 가교결합하여 가교형 공중합체를 형성할 수 있다. 특히 가교결합(cross-linking)은 고분자의 주사슬 사이를 물리적 또는 화학적으로 연결함으로써 형성되는 고분자의 물성을 개선시킬 수 있다. 상기 가교형 공중합체를 기체 분리막에 적용할 경우 가교결합에 의해 기체 투과도와 물성의 증가에 따른 선택도를 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0110] 상기 가교형 공중합체를 수득하는 단계는 상기 제1 단량체, 상기 제2 단량체 및 제3 단량체를 10: 0.1~2: 0.1~1 몰비, 바람직하게는 10: 0.3~1.2: 0.2~0.8 몰비, 보다 바람직하게는 10: 0.5~0.75: 0.25~0.5 몰비, 가장 바람직하게는 10: 0.5 : 0.5 몰비로 중합할 수 있다.
- [0111] 상기 가교형 공중합체를 수득하는 단계에서 촉매는 Ru을 중심 금속으로 갖는 그럽스 촉매(Grubbs catalyst)일 수 있다. 특히, 상기 단계에서 그럽스 촉매를 사용하지 않으면 개환 복분해 중합 반응이 제대로 일어나지 않아 필름 형태의 고분자막이 형성되지 않을 수 있다.
- [0112] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 가교형 공중합체의 제조방법에 있어서, 3종의 단량체들의 합성조건, 상기 단량체들의 중합몰비와 중합온도 및 시간 조건을 달리하여

제조된 가교형 공중합체를 기체 분리막에 적용한 후 10~20 atm 압력 조건에서 200 시간 동안 이산화탄소(CO₂) 투과도, 이산화탄소/질소(CO₂/N₂) 선택도, 이산화탄소/메탄(CO₂/CH₄) 선택도를 평가하였다.

[0113] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 기존의 기체 분리막과는 달리 모든 압력 범위에서 우수한 기체 투과도 및 선택도의 분리성능이 우수하게 유지됨을 확인하였다.

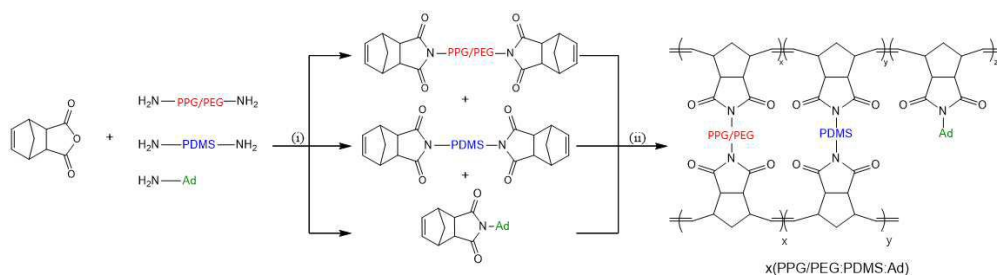
[0114] ① 상기 제1 단량체를 제조하는 단계는 글리콜계 화합물 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1:1.8 내지 2.3 몰비로 중합하는 것이고, ② 상기 제2 단량체를 제조하는 단계는 폴리디메틸실록산 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1:1.8 내지 2.3 몰비로 중합하는 것이고, ③ 상기 제3 단량체를 제조하는 단계는 아다만테인 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1: 0.3 내지 0.7 몰비로 중합하는 것이고, ④ 상기 가교형 공중합체를 수득하는 단계는 상기 제1 단량체, 상기 제2 단량체 및 제3 단량체를 10: 0.5~0.75: 0.25~0.5의 몰비로 중합할 수 있다.

[0115] 다만, 상기 4가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 압력이 증가하거나 시간이 오래 지속될수록 기체 투과도 및 선택도의 분리성능이 현저하게 저하되었다.

[0116] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0117] 실시예 1: PEG-PDMS-Adamantane 공중합체 합성

[0118] [반응식 1]



[0119] (상기 반응식 1에서, x는 10이고, y는 0.75이며, z는 0.25이다.)

[0120]

[0121] 상기 반응식 1을 참조하면, 아세트산에 아민으로 말단화된 폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜 블록 공중합체(PPG-PEG-PPG, 이하에서는 PPG/PEG라 함)과 5-노보네인-엔도-2,3-디카르복실언하이드라이드(5-norbornene-endo-2,3-dicarboxylic anhydride)를 1:2 몰비로 투입한 후 130 ℃에서 48시간 동안 환류시켜 양 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 폴리에틸렌글리콜의 제1 단량체(이하에서는, NB-PPG/PEG-NB 단량체라 함)를 제조하였다.

[0122] 아세트산에 아민으로 말단화된 폴리디메틸실록산(polydimethyl siloxane, PDMS) 및 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1:2 몰비로 투입한 후 130 ℃에서 48시간 동안 환류시켜 양 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 폴리디메틸실록산의 제2 단량체(이하에서는, NB-PDMS-NB 단량체라 함)를 제조하였다.

[0123] 아세트산에 아민으로 말단화된 아다만테인(adamantane, Ad)과 노보네인 언하이드라이드 모노머를 1:0.5 몰비로 투입하고, 130 ℃에서 48시간 동안 환류시켜 일 말단이 노보네인 언하이드라이드 모노머로 말단화된 아다만테인의 제3 단량체(이하에서는, NB-Ad 단량체라 함)를 제조하였다.

[0124] 그 다음 상기 제1 단량체에 제2 단량체 및 제3 단량체를 10:0.75:0.25의 중합 몰비(즉, x : y : z)로 투입한 후 그럽스(Grubbs) 촉매(2nd generation)의 존재 하에 상온에서 개환복분해중합(Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP)을 실시하여 가교형태의 랜덤 공중합체(이하에서는, PEG-PDMS-Adamantane 공중합체라 함)를 합성하였다.

[0125] 실시예 2: PEG-PDMS-Adamantane 공중합체 합성

[0126] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 제1 단량체, 제2 단량체 및 제3 단량체의 중합 비율(즉, x : y : z)을 10:0.5:0.5 몰비로 투입하여 PEG-PDMS-Adamantane 공중합체를 합성하였다.

[0127] 비교예 1: PEG-Adamantane 공중합체 합성

[0128] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 제1 단량체, 제2 단량체 및 제3 단량체의 중합 비율(즉, x : y :

z)을 10:0:1 몰비로 투입하여 PEO-Adamantane 공중합체를 합성하였다.

[0129] **비교예 2: PEG-PDMS-Adamantane 공중합체 합성**

[0130] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 그립스 촉매를 넣지 않고 PEG-PDMS-Adamantane 공중합체를 합성하였다.

[0131] **실험예 1: 가교형 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 및 ATR-IR 스펙트럼 분석**

[0132] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 합성된 가교형 공중합체에 대하여 $^1\text{H-NMR}$ 및 ATR-IR 스펙트럼을 이용하여 구조분석을 확인하였다. 그 결과는 도 1 내지 4에 나타내었다.

[0133] 도 1은 상기 실시예 1에서 합성된 NB-PPG/PEG-NB 단량체(제1 단량체)에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 및 ATR-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0134] 도 2는 상기 실시예 1에서 합성된 NB-PDMS-NB 단량체(제2 단량체)에 대한 $^1\text{H-NMR}$ (a) 및 ATR-IR(b) 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0135] 도 3은 상기 실시예 1에서 합성된 NB-Ad 단량체(제3 단량체)에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 및 ATR-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0136] 도 4는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 가교형 공중합체에 대하여 파장범위가 4000 내지 400 cm^{-1} (a) 및 2000 내지 600 cm^{-1} (b)에서의 ATR-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0137] 상기 도 1 내지 4를 참조하면, 노보네인(NB)의 이중결합에 해당하는 프로톤 피크(proton peak)가 모든 단량체들의 6.28 ppm 부근에서 관찰되었으며, 이미드화(imidization) 반응이 진행됨에 따라 각각의 출발 물질(Starting materials)의 프로톤 피크가 조금씩 이동(shifting)한 것을 확인하였다. 또한, 노보네인 언하이드라이드(NB anhydride)의 C=O(carbonyl)에 해당하는 피크들이 이미드(imide)로 전환됨에 따라 낮은 파장(wavenumber)으로 이동함을 확인하였다. 이 외에 각 출발 물질(starting materials)에서 기인하는 특징적인 원소 결합들이 유지됨을 통해 단량체들이 성공적으로 합성된 것을 확인하였다.

[0138] 또한 $-\text{CH}_3$ 의 C-H 신축진동(stretch)에 해당하는 2960 cm^{-1} 피크는 PDMS에서 기인한 것으로, PDMS의 함량이 감소함에 따라 존재하는 메틸기가 감소하여 세기(intensity)가 감소하는 것을 확인하였다. 이미드(imide)에 해당하는 C=O 피크는 모두 1768 cm^{-1} 와 1700 cm^{-1} 에서 공통적으로 나타났다. 또한, 1456 cm^{-1} 에서 나타나는 공통적인 피크는 PEG에 존재하는 $-\text{CH}_2$ 의 변형(deformation)에 해당한다. 1184 내지 972 cm^{-1} 에서 공통적으로 넓게 나타나는 피크는 PPG/PEG과 PDMS 구조 내에 반복적으로 존재하는 많은 C-O-C 결합과 Si-O-Si 결합에 기인한다.

[0139] 또한 PDMS에 해당하는 특징적인 피크가 1260 cm^{-1} 와 1018 cm^{-1} , 그리고 800 cm^{-1} 에서 각각 관찰되었다. 특히, PDMS의 함량이 감소할수록 이에 해당하는 피크의 세기가 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 이를 통해 혼합되는 단량체의 조성에 따라 원하는 구조의 가교형 공중합체가 잘 합성되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

[0140] 다만, 아다만테인(adamantane)의 경우 구조에 C-H의 알킬 사슬만이 존재하므로 고분자에 존재하는 많은 알킬기(alkyl group)에 의해 가려져(overlapping) 다른 단량체와 다르게 뚜렷하게 구분되지 않았다. 이러한 결과를 통해 ROMP 중합을 통한 가교형 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0141] **실험예 2: 고분자막의 물리적 특성 분석**

[0142] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 형태와 물리적 특성을 분석하였다. 물리적 특성은 수득된 각 고분자막(PPG/PEG:PDMS:Ad)의 겔분율(gel-fraction) 및 밀도(density)를 측정하여 자유 체적(free volume)을 간접적으로 예측해 보았다. 그 결과를 대조군으로써 동일한 방법으로 제조한 NB-Ad Homopolymer와 비교하여 표 1에 나타내었다. 그 결과는 도 5 및 6과 표 1에 나타내었다.

[0143] 도 5는 상기 실시예 1(a), 2(b) 및 비교예 1(c)에서 제조된 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 사진들이다. 상기 도 5를 참조하면, 각 가교형 공중합체 내 용매를 증발시킴으로써 80~95 μm 의 두께를 갖는 균일한 필름 형태의 고분자막이 잘 형성된 것을 알 수 있었다.

[0144] 도 6은 상기 비교예 2에서 제조된 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 사진이다. 상기 도 6을 참조하면, 상기 실시예 1과 동일한 조건 하에서 그림스 촉매를 넣지 않고 고분자막을 제조하였을 때 제막이 이루어지지 않았으며, 단순히 용해된 후 그대로 굳은 것을 확인하였다. 이를 통해 고무상(rubbery)의 고분자를 사용하여도 ROMP 중합을 통하여 가교구조를 형성함으로써 기계적 물성의 증가로 필름 형태의 고분자막이 형성되는 것을 알 수 있었다.

[0145] 또한 각 단량체의 말단에 존재하는 노보네인의 이중결합은 그림스 촉매 하에 ROMP 중합을 통하여 사슬 전달체(chain transfer agent)를 첨가하기 전까지 다른 단량체들과 연속적으로 중합이 일어남으로써 가교구조를 가져오는 용매에도 용해되지 않는 것을 확인하였다.

[0146] 하기 표 1은 각 고분자막의 밀도(Density), 겔분율(Gel-fraction), 유리전이온도(Tg) 등의 물리적 특성 결과를 나타낸 것이다.

표 1

구분	밀도 (g/cm ³)	겔분율 (%)	PDMS		Tg
			d-spacing(Å)	2 θ (°)	
실시예 1 x(10:0.75:0.25)	1.107	98.31	7.69	11.50	-53.55
실시예 2 x(10:0.5:0.5)	1.126	94.64	7.67	11.53	-53.20
비교예 1 x(10:0:1)	1.153	87.77	-	-	-52.93

[0147]

[0148] 상기 표 1의 결과에 의하면, 각 고분자막에서 PDMS의 비율이 감소하고, 아다만테인의 비율이 증가할수록 밀도는 점차 증가하는 것을 확인하였다. 이는 밀도가 낮은 PDMS의 함량이 감소하고, 상대적으로 높은 밀도를 갖는 아다만테인(1.18~1.19 g/cm³ for NB-Ad Homopolymer)의 비율이 증가하였기 때문이다.

[0149] 또한, PDMS가 감소할수록 겔분율이 점차 감소하는 경향을 나타내었고, 이를 통해 가교도가 감소하였음을 알 수 있었다. 이는 양 말단이 노보네인 언하이드라이드로 말단화된 PPG/PEG 및 PDMS와 다르게 아다만테인의 경우에는 한 분자의 노보네인 언하이드라이드만이 치환(substituted)된 구조로부터 기인한 것이다.

[0150] 결과적으로 세 단량체들의 ROMP 중합과정에서 사다리(ladder) 형태의 고분자가 형성되지 못하고, PPG/PEG 또는 PDMS의 사슬간 거리가 좀 더 멀어진 상태로 엉성하게 연결되어 가교도가 점차 감소하게 된다. 가교도의 감소는 결과적으로 자유 체적의 증가를 의미하기 때문에 기체의 투과도가 증가하는 경향을 나타낼 수 있다. 일반적으로 밀도가 감소할수록 자유 체적이 증가하는 경향을 보이지만, 상기 NB-Ad의 물질의 특성상 밀도가 다른 단량체들보다 큰 값을 갖기 때문에 상기 표 1과 같이 상반되는 결과가 나타나는 것을 알 수 있었다.

[0151] 실험예 3: 고분자막의 XRD 패턴 분석

[0152] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막에 대하여 앞서 예측한 자유체적 변화를 확인하기 위해 XRD 패턴을 분석하였다. 비교를 위해 poly(NB-Ad)를 대조군으로 준비하였다. 그 결과는 도 7에 나타내었다.

[0153] 도 7은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체과 poly(NB-Ad)를 이용하여 제조된 고분자막의 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 7을 참조하면, 합성된 고분자막들은 측정 범위 내에서 모두 넓은 피크를 보여주어 무정형(amorphous)한 특성을 가진 것을 알 수 있었다. 또한, 각 단량체에 기인하는 고유한 피크 역시 나타나는 것을 통해 성공적으로 고분자막이 형성된 것을 알 수 있었다.

[0154] 일반적으로 순수한 PEG의 피크는 결정성(crystallinity)으로 인해 급격하게 나타나는 반면, 상기 실시예 1, 2의 고분자막에서 사용한 PPG/PEG은 20 Å 부근을 기준으로 넓은 범위에 걸쳐 넓게 나타났다. 이는 본 발명에서 PPG-PEG-PPG 형태의 블록 구조를 갖는 PPG/PEG을 사용하여 PEG의 결정성을 효과적으로 억제하였을 뿐만 아니라, ROMP 중합을 통한 가교로 인해서 추가적으로 PPG/PEG의 패킹(packing)을 저하시킨 것임을 알 수 있었다.

[0155] PDMS의 경우 약 11.5 Å에서 함량이 감소함에 따라 실시예 1(10: 0.75: 0.25) > 실시예 2(10:0.5:0.5) > 비교예 1(10:0:1)의 순으로 피크의 세기 역시 서서히 약해짐을 관찰할 수 있었다. 동시에 2 θ 값 역시 11.50° 에

서 11.53° 으로 약간 이동(shifting)하였다. 이는 PDMS가 감소함에 따라 고분자의 유연성(flexibility)이 감소하였기 때문이다.

[0156] 한편, 대조군인 NB-Ad Homopolymer의 경우 XRD 피크에서 넓게 나타났으나, 상기 실시예 1, 2의 x(PPG/PEG:PDMS:Ad) 고분자막에서는 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이는 PEG의 높은 함량으로 인해 상대적으로 센 세기를 갖는 PEG의 피크에 의해 아다만테인의 피크가 가려진 것임을 알 수 있었다.

[0157] 실험예 4: 고분자막의 열적 안정성 분석

[0158] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막에 대하여 열적 안정도를 확인하기 위해 TGA(Thermo Gravimetric Analysis)를 사용하여 분해 온도(degradation temperature)를 관찰하였다. 또한 각 단량체(NB-PEG/PPG-NB, NB-PDMS-NB, NB-Ad, NB-Ad Homopolymer)의 분해 온도를 동일한 조건 하에서 측정하여 x(PPG/PEG:PDMS:Ad)와 비교 분석하였다. 그 결과는 도 8 및 9에 나타내었다.

[0159] 도 8은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막에 대하여 30~800 °C에서의 TGA 곡선(a) 및 1차 미분 곡선(b)을 나타낸 그래프이다.

[0160] 도 9는 상기 실시예 1에서 제조된 각 단량체(NB-PEG/PPG-NB, NB-PDMS-NB, NB-Ad, NB-Ad Homopolymer)에 대한 30~800 °C에서의 TGA 곡선을 나타낸 그래프이다.

[0161] 상기 도 8 및 9를 참조하면, 모든 단량체들에서 잔존하던 용매는 100 °C 이상에서 온도가 상승함에 따라 증발하여 중량이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 상기 NB-PDMS-NB 단량체의 경우 비교적 높은 온도인 250 °C 부근에서 PDMS에 의한 첫 번째 중량 감소가 나타났다. 하지만 상기 온도 구간에서 발생한 상당량의 하락은 상대적 비율이 월등히 높은 PPG/PEG에 의한 것임을 확인하였다.

[0162] 또한 상기 NB-PDMS-NB 단량체에서 미분 곡선의 480 °C 부근에서 발견되는 두 번째 중량 감소는 PDMS의 분해에 해당하는 피크로서, PDMS 함량이 많은 상기 실시예 1(10:0.75:0.25)의 고분자막이 해당 온도구간에서 더 많은 분해를 일으킴을 알 수 있었다.

[0163] 반면에, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 고분자막은 첨가한 PPG/PEG에 비해 PDMS와 아다만테인의 양은 극히 적기 때문에 TGA 및 미분 곡선에서 눈에 띄는 변화를 관찰할 수 없었다. 하지만 상기 NB-PDMS-NB의 경우 두 단계의 분해로 인하여 고분자막에서 PDMS의 함량이 높을수록 350 °C 부근에서의 중량 감소(weight loss)가 상대적으로 더 많아지는 경향을 확인하였다. 동시에 더 빠른 온도에서 분해가 시작되는 경향도 보였다.

[0164] 상기 아다만테인도 마찬가지로 높은 열 안정성을 가진 것으로 알려져 있으나, 상기 도 9에서 확인할 수 있듯이 PDMS 보다는 안정도가 다소 낮은 것을 확인하였다. 또한, PDMS의 높은 열 안정성으로 인하여 800 °C에서 잔여물(residue)이 점차 감소하는 경향도 관찰하였다.

[0165] 실험예 5: 고분자막의 DSC 분석

[0166] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막에 대하여 유리전이 온도(glass transition temperature, Tg)를 관찰하기 위해 분해 온도 이전의 -70 °C 내지 100 °C의 온도범위 하에서 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 수행하였다. 그 결과는 도 10에 나타내었다.

[0167] 도 10은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 DSC 곡선(a) 및 Tg 범위가 확대된 DSC 곡선(b)을 나타낸 것이다. 상기 도 10을 참조하면, 일반적으로 PDMS는 매우 낮은 Tg(약 -125 °C)를 가지며, 본 실험측정의 온도 범위 내에서는 PDMS의 Tg는 관찰되지 않았다. 또한 상기 아다만테인의 호모 고분자(homopolymer)가 가지는 높은 Tg 값 역시 수행한 온도범위 내에서 열의 출입에 의한 피크가 관찰되지 않았다.

[0168] 반면에 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 고분자막은 -54 ~ -53 °C 사이에서 PPG/PEG에 의한 Tg 값을 나타내었다. 또한 PDMS의 함량이 감소할수록 Tg 값이 서서히 증가하는 경향을 보였다. 하지만 PDMS와 아다만테인의 조성비율 차이가 크지 않아 Tg의 차이 역시 크지 않았다. 주목할 것은 ROMP를 통한 가교 이후에도 고분자막은 여전히 상온보다 낮은 Tg 값을 가지는 고무상(rubbery) 성격을 지녀 실제 기체 분리막의 적용에 있어 높은 투과도를 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

[0169] 실험예 6: 고분자막의 FE-SEM, EDS 및 XPS 분석

[0170] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 형태(morphology)를 관찰하기

위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy), EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) mapping 및 XPS 분석을 실시하여 그 표면을 관찰하였다. 그 결과는 도 11~13 및 표 2에 나타내었다.

[0171] 도 11은 상기 실시예 1(a), 2(b) 및 비교예 1(c)의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 FE-SEM 사진이다. 상기 도 11을 참조하면, 상기 실시예 1, 2의 경우 둥근 모양의 형체(phase)들이 막의 표면 전반에 걸쳐 형성되어 있음을 확인하였다. 이는 PEG에 의한 친수성 영역과 PDMS구조에 의한 소수성 영역 간의 상 분리(phase separation)가 일어났기 때문임을 하기 EDS 맵핑을 통해 알 수 있었다.

[0172] 도 12는 상기 실시예 1(a, d), 2(b, e) 및 비교예 1(c, f)의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 EDS 원소 맵핑(mapping) 사진이다. 이때, 컬러 인덱스(color index)는 C=빨간색, N=노란색, O=초록색, Si=청록색으로 나타내었다.

[0173] 도 13은 상기 실시예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과로 측량 스캔(a) 및 N1s 스펙트럼(b)을 나타낸 그래프이다.

[0174] 하기 표 2는 상기 실시예 1(a, d), 2(b, e) 및 비교예 1(c, f)의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막의 EDS 맵핑에 대한 원소 함량을 나타낸 것이다.

표 2

구분	Atomic% (K series)				Si/O	Si/C
	C	N	O	Si		
실시예 1 x(10:0.75:0.25)	69.90	0.00	27.91	2.19	0.078	0.031
실시예 2 x(10:0.5:0.5)	70.50	0.00	27.76	1.74	0.063	0.025
비교예 1 x(10:0:1)	75.06	0.00	27.94	0	-	-

[0175] 상기 도 12, 13 및 표 2를 참조하면, 상기 도 11의 실시예 1, 2에서 분리된 상(phase)이 나타내는 단량체의 종류가 무엇인지 확인하기 위해 원소의 분산 및 상대적인 함량(atomic %)을 관찰한 결과, 상기 실시예 1, 2의 경우, 전자 이미지(Electron image)에서의 밝게 보이는 상은 맵핑 이미지(mapping image)에서 주된 원소가 Si임을 나타냄으로써 둥근 모양의 형체들은 PDMS이며 소수성(hydrophobic) 부분임을 알 수 있었다. 또한 이러한 둥근 형체는 PDMS의 함량에 따라 형태가 다르게 나타남을 확인할 수 있는데, PDMS의 함량이 증가함에 따라 둥근 형체들이 점점 더 크게 나타났고, 형태가 더 잘 결합(connected)되어 있는 것을 확인하였다. 반면에 상기 비교예 1의 경우 PDMS를 포함하고 있지 않아 고분자막 표면에서 둥근 모양의 상분리 형체(phase) 없이 균일한 것을 확인하였다.

[0177] 또한, 상기 표 2에 나타낸 바와 같이 원소의 상대적인 함량에 대한 분석에서는 PDMS가 감소함에 따라 Si의 비율이 감소함을 알 수 있었다. 뿐만 아니라, 산소(O)의 비율 역시 감소하는 것으로 계산되었는데, 이는 PDMS가 PEG보다 분자량이 크고, 반복단위 또한 많기 때문임을 알 수 있었다.

[0178] 또한 질소(N)의 경우 맵핑 이미지에서는 관찰되었으나, 그 함량이 매우 적기 때문에 계산되지는 않았다. 하지만 상기 도 12의 실시예 1의 고분자막에서 XPS 분석 결과, 질소로 인한 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있었다.

[0179] 실험예 7: 기체 분리막의 기체 투과도 및 선택도 분석

[0180] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막을 기체 분리막으로 적용하여 2 atm, 30 °C의 조건에서 CO₂, N₂, CH₄에 대한 단일 가스 투과도(single gas permeability) 및 선택도(selectivity)의 분리성능을 분석하였다. 그 결과는 도 14 및 표 3, 4에 나타내었다.

표 3

구분	기체 투과도(Barrer)			선택도(α)	
	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
실시예 1 x(10:0.75:0.25)	475.0	9.8	30.7	48.46	15.47
실시예 2 x(10:0.5:0.5)	514.5	10.1	32.4	50.94	15.88
비교예 1 x(10:0:1)	342.6	6.6	20.5	51.91	16.71

[0181]

[0182]

상기 표 3의 결과에 의하면, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 기체 분리막은 CO₂의 투과도가 N₂에 대해 최대 약 50배 가량, CH₄의 투과도가 최대 약 15배 가량 월등히 높은 것을 확인하였다. 높은 투과도를 보유하는 것은 유연한 성질을 지닌 고무상 고분자를 사용하여 사다리 형태의 가교형 공중합체를 형성함으로써 가능한 것임을 알 수 있었다. 특히, 투과도 값이 P(CO₂)>P(CH₄)>P(N₂)로 기체 분자의 크기가 아닌 CO₂(195K)> CH₄(149K)> N₂(71K)의 응축도(condensability) 순서를 따르는 것으로서 고무상 고분자의 일반적인 특성인 것을 알 수 있었다. 또한, CO₂에 대해 특별히 높은 투과도는 고분자막의 주 성분인 CO₂ 친화적인 PPG/PEG에 기인한 것임을 알 수 있었다.

[0183]

또한, 낮은 T_g 값을 가지는 고무상 고분자를 주쇄로 사용하였음에도 불구하고, ROMP를 통한 가교 구조로 인하여 CO₂/N₂에 대해 높은 선택도를 나타내는 것을 알 수 있었다. 특히 상기 실시예 1, 2에서 상기 비교예 2로 갈수록 가교도가 감소하여 선택도가 감소할 것으로 예상하였으나, 이와 반대로 선택도는 꾸준히 증가하였다. 또한, 상기 실시예 2의 경우 PDMS의 함량이 감소함에도 불구하고 투과도가 증가하였으나, 상기 비교예 1에서는 투과도에 손실이 일어남을 확인하였다. 이러한 경향은 일반적으로 보고되는 투과도와 선택도의 경향과는 벗어나는 것을 알 수 있었다.

[0184]

하기 표 4는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 가교형 공중합체를 이용하여 제조된 고분자막을 기체 분리막으로 적용한 후 각 기체 분리막이 갖는 높은 투과도가 고분자막을 이루는 세 가지 조성 중 어느 요인(factor)에 의해 지배되는지 알아보기 위해 분리막의 각 기체에 대한 확산계수(Diffusivity coefficient)와 용해도 계수(Solubility coefficient)를 계산하여 나타낸 것이다.

표 4

구분	확산계수(D)					용해도(S)				
	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
실시예 1 x(10:0.75:0.25)	101.8	61.1	56.6	1.666	1.799	4.666	0.160	0.542	29.091	8.602
실시예 2 x(10:0.5:0.5)	95.19	59.34	54.10	1.604	1.760	5.404	0.170	0.599	31.790	9.016
비교예 1 x(10:0:1)	68.51	43.9	51.08	1.561	1.341	5.001	0.151	0.401	33.119	12.471

[0185]

[0186]

상기 표 4의 결과에 의하면, 상기 실시예 1 및 2의 기체 분리막은 전형적인 용액-확산(solution-diffusion) 메커니즘을 따르는 것을 알 수 있었다. 특히, N₂ 및 CH₄ 확산계수는 PEG를 기반으로 한 다른 고분자막과 견주어 볼 때 매우 높은 값을 갖는데, 이는 T_g가 낮은 PDMS와 부피가 큰(bulky)한 아다만테인의 공중합으로 인해 높은 확산도를 확보할 수 있기 때문이다.

[0187]

또한 가교도의 감소는 자유 체적의 증가로 인해 상기 비교예 1에서 가장 높은 확산도를 가질 것으로 예상하였으나, PDMS의 함량이 감소함에 따라 확산도 값 역시 감소하는 결과를 얻었다. 이를 통해 확산도에 영향을 미치는 주 요인은 아다만테인이 아닌 PDMS이며, 다만 아다만테인 역시 PDMS보다는 덜 하지만 확산도에 분명히 영향을 미침을 알 수 있었다. 즉, 확산도에 영향을 줄 수 있는 요인인 PDMS와 아다만테인이 동시에 존재할 때 효과적인

확산도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

[0188] 특히, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 확산도 크기는 기체 분자의 크기 순서($\text{CO}_2(3.30 \text{ \AA}) < \text{N}_2(3.64 \text{ \AA}) < \text{CH}_4(3.8 \text{ \AA})$)를 따르는 경향을 보여 ROMP에 의한 가교 구조로 인해 크기-체질 특성(size-sieving property)을 갖는 것을 알 수 있었다. 그러나 상대적으로 낮은 확산선택도(diffusivity selectivity) 값으로 보아 이러한 크기-체질 특성은 효율적이지 못하였다.

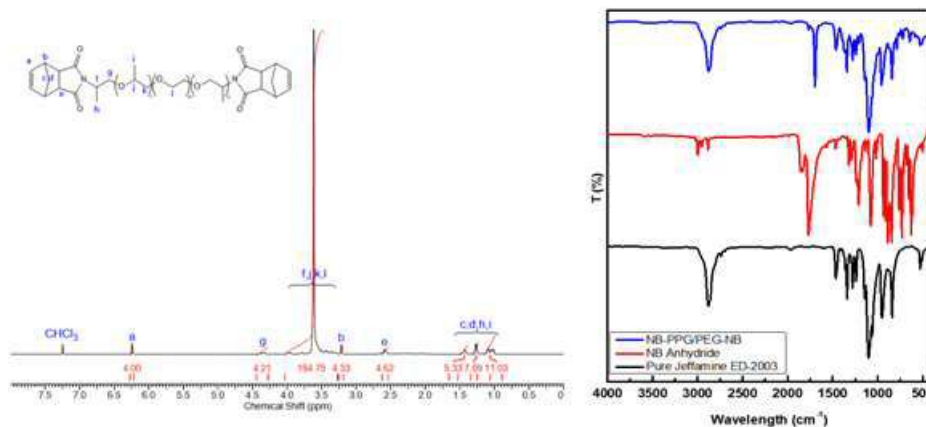
[0189] 반면에, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 투과도는 확산도에 지배를 받기보다 주로 용해도에 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 이는 고무상 고분자의 사용으로 인하여 개발한 막이 높은 용해선택도 값을 갖는 것을 통해 확인하였다. 뿐만 아니라, CH_4 에 대한 상대적으로 높은 용해도는 PDMS에 존재하는 많은 메틸기와의 상호작용 때문이며, 이는 아다만테인과 메탄의 지방족 본성(aliphatic nature)에 기인한다.

[0190] 특히, 주목할 점은 고무상의 PDMS 함량 감소함에도 불구하고 아다만테인의 증가에 따라 용해선택도(Solubility selectivity)가 계속해서 증가하는 것은 아다만테인이 가지는 케이지(cage) 구조의 특성으로 인해 부피가 클 뿐만 아니라, 뛰어난 흡착능력을 가지고 있기 때문임을 알 수 있었다.

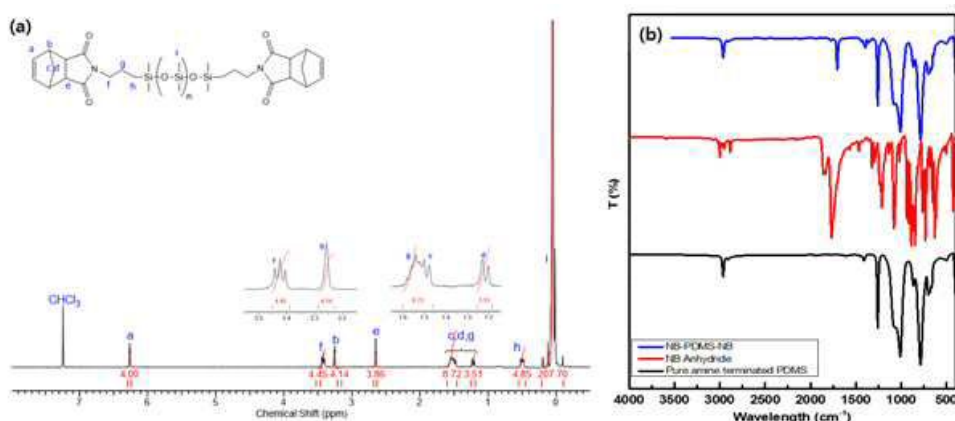
[0191] 도 14는 상기 실시예 2의 기체 분리막에 대하여 기존의 상용하는 기체 분리막 4종과 기체 투과도 및 선택도의 분리성능을 비교한 Robeson plot 그래프이다. 상기 도 14를 참조하면, 상기 실시예 2의 경우 다른 상용 기체 분리막들과 비교하여 Robeson upper bound (2008)에 거의 근접하는 성능을 나타내어 기체 투과도와 선택도의 분리 성능이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

도면

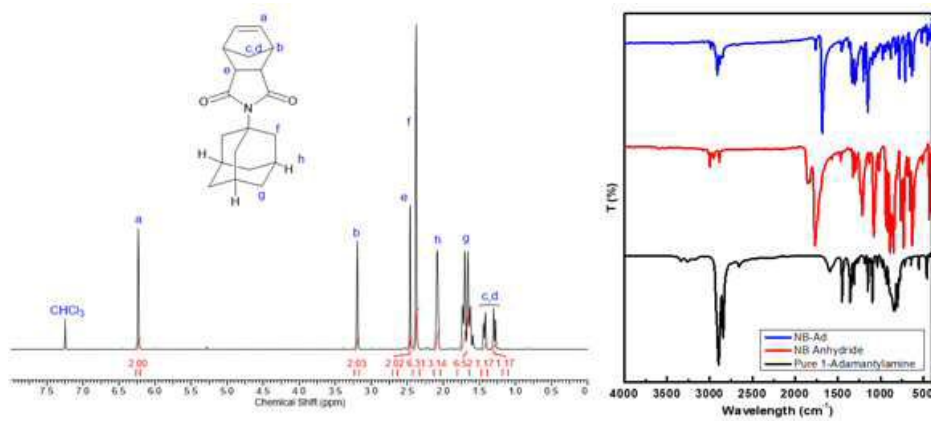
도면1



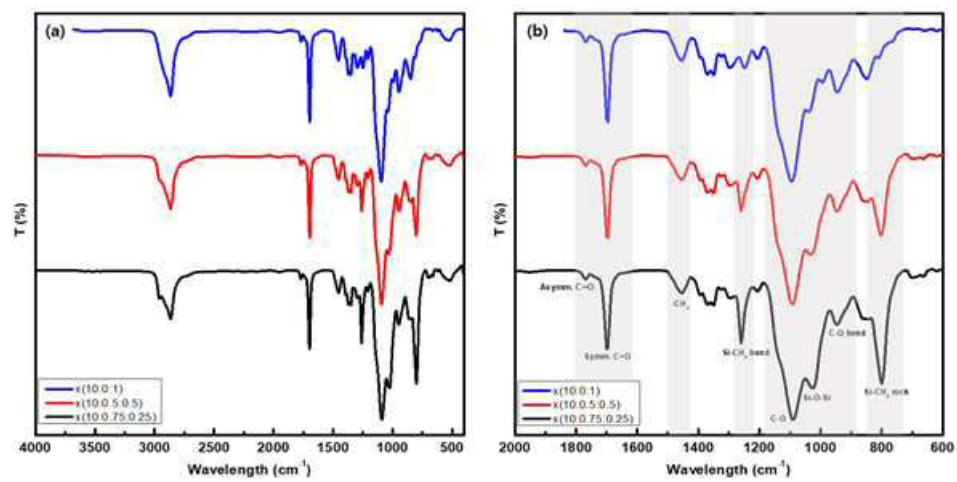
도면2



도면3



도면4



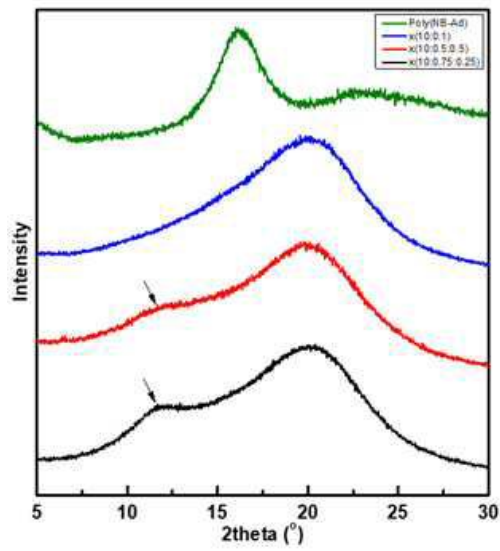
도면5



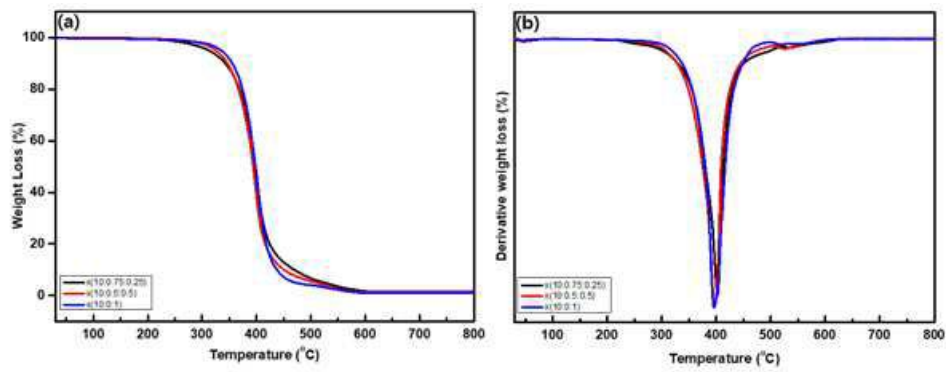
도면6



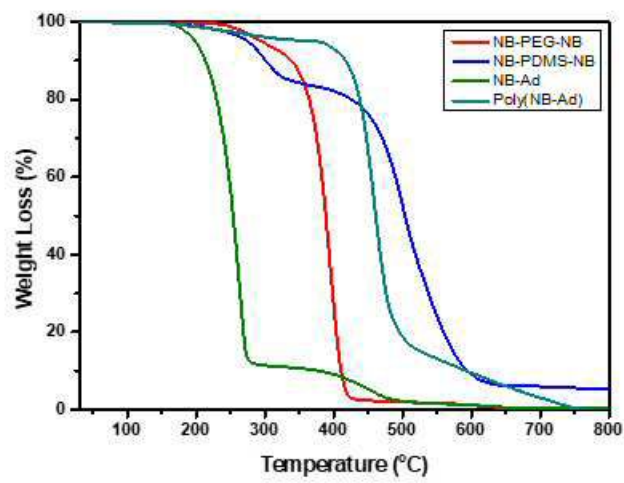
도면7



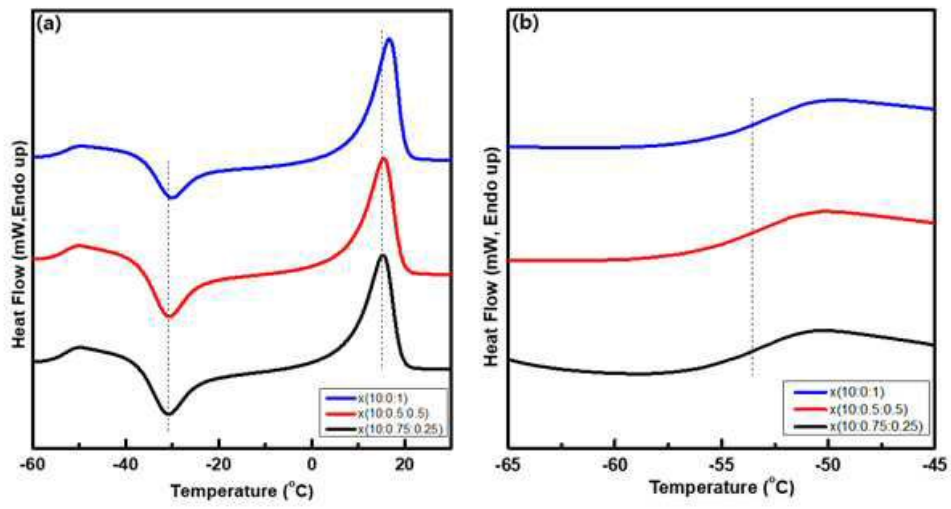
도면8



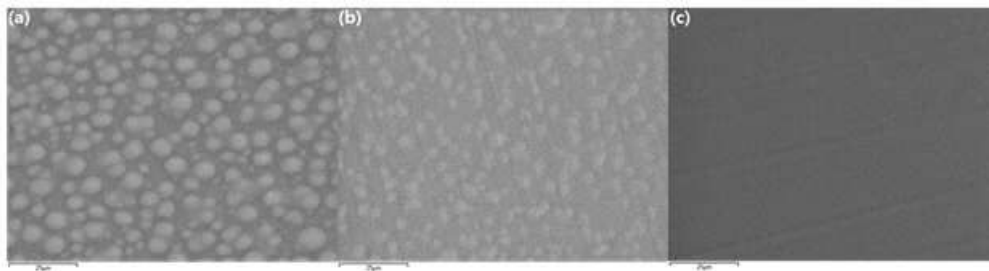
도면9



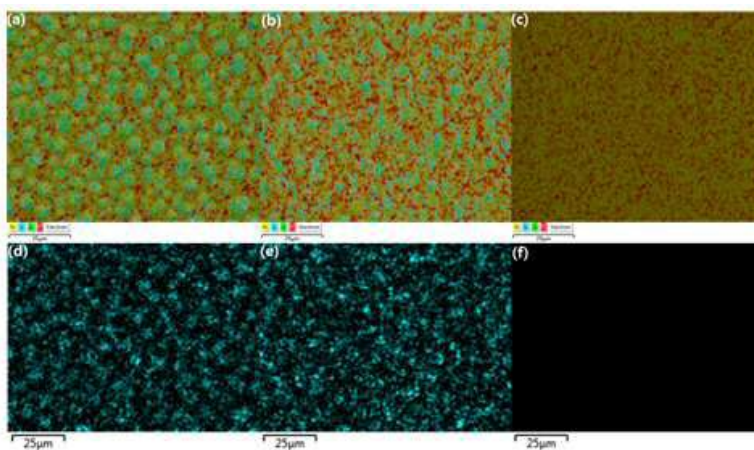
도면10



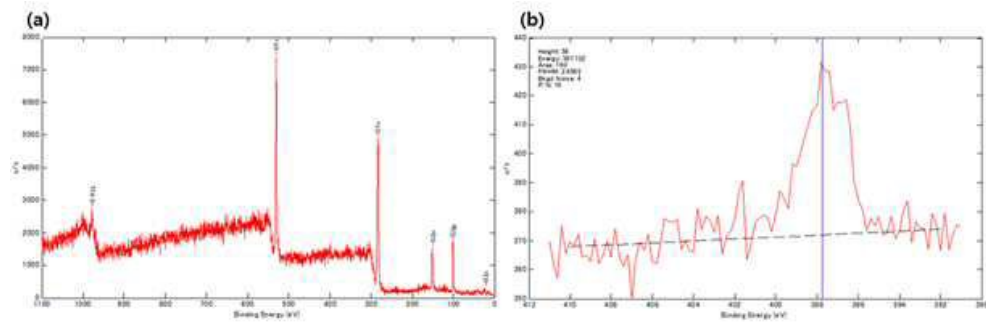
도면11



도면12



도면13



도면14

