



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0115259
(43) 공개일자 2016년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08G 65/34 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1028 (2013.01)
C08G 65/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0042554
(22) 출원일자 2015년03월26일
심사청구일자 2015년03월26일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 58, 203
동 1101호 (송도동, 송도자이하버뷰1단지)
남상용
경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302
호 (엘아이지 사천리가)
(74) 대리인
특허법인 신지

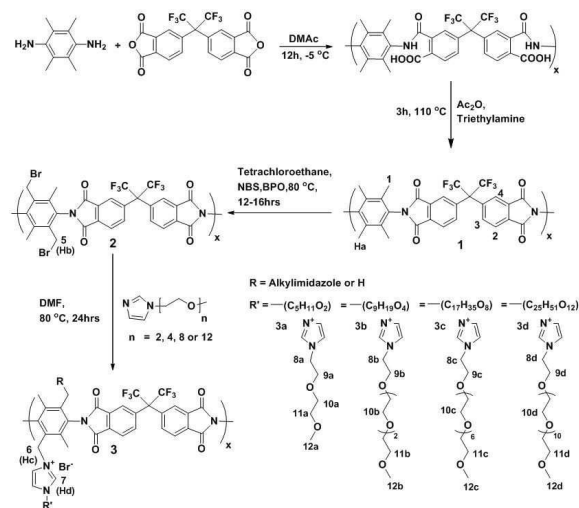
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드, 이를 이용하여 제조한 고분자 막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드, 이를 이용하여 제조한 고분자 막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리이미드 주쇄에 다양한 길이의 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 및 이온성 액체를 포함한 결사슬을 결합한 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드, 이를 이용하여 제조한 고분자 막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 이를 위해 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드는 폴리이미드 주쇄와 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 및 이온성 액체를 포함하는 결사슬을 결합하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 73/101 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

(72) 발명자

이샤드 카마카캄

인도, 케 탈라, 칼라이켓, 핀코드 673028, 피.오
아라크카이나, 체커커라이카 과람보, 과질레 만자
일

계범진

인천광역시 남구 석정로461번길 7, 501호 (주안동)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리이미드 주쇄;와

폴리(에틸렌 글리콜)(PEG) 및 이온성 액체를 포함하는 결사슬;을 결합하여 제조하는 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드 주쇄는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA)와 2,3,5,6-테트라메틸 벤젠-1,4-다이아민(durene)의 중축합 반응으로 제조하는 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 중축합 반응은 2단계로 진행하는 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)의 에틸렌 옥사이드 반복 단위는 2 내지 12인 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 에틸렌 옥사이드 반복 단위는 2, 4, 8 또는 12인 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 질소(N), 인(P) 또는 황(S) 원자를 포함하고 염으로 제조될 수 있는 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 이온성 액체는 이미다졸리움, 트리아졸리움, 테트라졸리움, 벤즈이미다졸리움, 암모니움, 포스포니움 및 술포니움 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드.

청구항 8

제1항 내지 제7항의 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드를 이용하여 제조한 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 고분자 막.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 고분자 막의 두께는 70 내지 90 μ m인 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 고분자 막.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 고분자 막의 유리전이온도는 300℃를 초과하는 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 고분자 막.

청구항 11

폴리이미드를 제조하는 제1단계;

상기 폴리이미드의 벤질 자리에 브롬 치환반응이 일어나는 제2단계;

상기 브롬 치환반응이 일어난 폴리이미드와 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)이 도입된 이온성 액체를 결합하는 제3단계;

상기 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)이 도입된 이온성 액체와 결합된 폴리이미드를 고분자 막으로 제조하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제1단계의 폴리이미드는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA)와 2,3,5,6-테트라메틸 벤젠-1,4-다이아민(durene)의 중축합 반응으로 제조하는 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 중축합 반응은 2단계로 진행하는 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 제2단계의 브롬 치환반응은 상기 제1단계의 폴리이미드와 N-브로모석신이미드(NBS)가 반응하는 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 제3단계의 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)는 에틸렌 옥사이드 반복 단위가 2 내지 12인 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 에틸렌 옥사이드 반복 단위는 2, 4, 8 또는 12인 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 17

제11항에 있어서,

상기 제3단계의 이온성 액체는 질소(N), 인(P) 또는 황(S) 원자를 포함하고 염으로 제조될 수 있는 것을 특징으로

로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 이온성 액체는 이미다졸리움, 트라이아졸리움, 테트라졸리움, 벤즈이미다졸리움, 암모니움, 포스포니움 및 술포니움 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 19

제11항에 있어서,

상기 제4단계에서 제조되는 상기 고분자 막의 두께는 70 내지 90 μ m인 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

청구항 20

제11항에 있어서,

상기 제4단계에서 제조된 상기 고분자 막의 유리전이온도는 300 $^{\circ}$ C를 초과하는 것을 특징으로 하는, PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드, 이를 이용하여 제조한 고분자 막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 폴리이미드 주쇄에 다양한 길이의 PEG(폴리(에틸렌 글리콜)) 및 이온성 액체를 포함한 결사슬을 결합한 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드, 이를 이용하여 제조한 고분자 막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 막 과학 및 기술은 손쉬운 조작의 청정 기술, 효율적인 에너지 활용의 설계 유연성, 감소된 생산비용 때문에 실험실 분야(laboratory applications)뿐만 아니라 많은 산업분야에서 기체 분리에 큰 기여를 하고 있다. 고분자 막은 상업적으로 실행가능한 중공 섬유 또는 평판 나권형(spiral wound) 모듈로의 가공 용이성, 합성 및 재생산의 용이성, 높은 분리 성능과 우수한 이화학적특성(physiochemical properties), 가장 중요한 것은 기존의 무기 막과 비교해 낮은 생산 비용 때문에 막-기반 기체 분리에서 매력적인 대체물이다. 응용분야 확장 및 기존 분리 물질들과 효율적으로 경쟁하기 위해, 고분자 막 물질은 강한 환경 적응성뿐만 아니라 높은 투과계수(P_A) 및 선택성($\alpha_{A/B}$)이 달성될 것이 요구된다. 불행하게도, 투과성을 만족하면서 높은 투과선택적인 고분자 막의 설계 및 개발은 기체 분리 연구에서 주요과제로 남아있다. 또한, 각 기체쌍(gas pair)의 투과성과 선택성 사이에는 항상 서로 상반된 값을 나타내는 트레이드-오프(trade-off) 관계가 있다. 모든 기체 분리 고분자 막의 투과성과 선택성 사이의 내재된 트레이드 오프(trade-off) 관계는 1991년과 2008년에 Robeson에 의해 정량화 되고, 이는 1991년과 2008년에 Robeson에 의해 어퍼 바운드(upper bound)로 정의(termed)되었다. 이러한 어퍼 바운드에 의해, 투과성/선택성 트레이드 오프(tradeoff) 관계는 충분히 설명되고, 우수한 열적, 기계적 안정성을 갖는 새로운 고분자를 설계하는 것은 좋은 대체물로 고려된다.

[0003] 한편, 유리(Glassy) 폴리이미드(PIs)는 기체 분리막에 있어 유망한 물질로 널리 고려되어 왔고, 높은 기체 분리 특성과 우수한 기계적, 열적 안정성을 가지고 있으며, 기체 분리 산업 응용분야, 특히 CO₂/CH₄ 및 CO₂/N₂ 분리에 있어서, 중공 섬유막으로서 매우 적합하다. 또한, PIs의 합성 및 작용기화(functionalization)는 용이하며, 얇은 기체 분이용 PI 막을 제조하는 것이 쉽다. CO₂ 분리를 강화시킨 상업적 물질의 개발 목표와 함께 폴리이미드의 구조-특성 관계에 대한 연구는 다음의 1)~4), 즉, 1) 가공성을 강화시키기 위해 PI 주쇄(backbone)에 유연한 또는 꺾인(kinked) 치환기의 첨가, 2) 투과성/선택성 트레이드-오프(tradeoffs) 관계를 향상(improve)시키기 위하여 벌키(bulky)한 극성 그룹의 도입(incorporation), 3) 사슬간(inter-chain) 충전 밀도와 자유 부피 요소의

크기 강화(enhancement), 및 4) 가혹한(harsh) 환경에 대한 각 막의 저항력 향상에 초점을 맞춰왔다.

[0004] 한편, 이온성 액체(ILs) 단량체로 구성된 고분자 막 물질은 높은 CO₂ 흡착용량(sorption capacities)과 높은 흡착 및 탈착을 때문에 CO₂ 분리에 있어 효과적이다. 이러한 생각에 기초하여, P. Li 등은 폴리이미드 공중합체를 합성함으로써 다이아민-기반 ILs 단량체의 CO₂ 용해도 효과(benefit)를 조사하였다. 그러나, 새롭게 설계된 PILs의 실질적인 기체 분리 적용 가능성은 제한된 물리적, 화학적 특성 때문에 제한되었다. 더욱이, 반응성(reactive) 단량체를 포함하는 이온성 액체(IL)로 인해 중합된(polymerized) 이온성 액체(poly(IL)s)는 대개 얻어진(resultant) 고분자의 특성을 컨트롤 하기 어렵다. 그러므로, 최근에 Kumbharkar 등은 고분자(polymeric) 이온성 액체(PILs)라는 새로운 구조를 보고하였고, 방향족 폴리벤즈이미다졸 주쇄가 PILs로 전환(transferred)되었고, 높은 작동 압력(20 atm)에서 더 나은 CO₂ 분리 성능을 보였다. 그러나, 낮은 CO₂ 투과성은 PILs가 Robeson 어퍼 바운드 기준(upper bound benchmark)으로부터 상당히 아래 위치하게 하였다.

[0005] 이에, 폴리이미드(PI)에, 펜던트 결사슬로서 높은 CO₂ 용해도를 가진 극성 PEG와 이온성 액체를 병합한 신규 고분자 막을 개발하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0010560호(2015.01.28.)
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0100048호(2014.08.14.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 CO₂ 용해성과 CO₂/CH₄ 및 CO₂/N₂ 투과선택성이 우수한 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드, 이를 이용하여 제조한 고분자 막 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

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

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적은, 폴리이미드 주쇄와 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG) 및 이온성 액체를 포함하는 결사슬을 결합하여 제조하는 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드에 의해 달성될 수 있다.

[0010] 바람직하게, 폴리이미드 주쇄는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA)와 2,3,5,6-테트라메틸 벤젠-1,4-다이아민(durene)의 중축합 반응으로 제조할 수 있다.

[0011] 바람직하게, 중축합 반응은 2단계로 진행할 수 있다.

[0012] 바람직하게, 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)의 에틸렌 옥사이드 반복 단위는 2 내지 12일 수 있다.

[0013] 바람직하게, 에틸렌 옥사이드 반복 단위는 2, 4, 8 또는 12일 수 있다.

[0014] 바람직하게, 이온성 액체는 질소(N), 인(P) 또는 황(S) 원자를 포함하고 염으로 제조될 수 있다.

[0015] 바람직하게, 이온성 액체는 이미다졸리움, 트리아졸리움, 테트라졸리움, 벤즈이미다졸리움, 암모니움, 포스포니움 및 술포니움 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0016] 또한, 상기 목적은, 상술한 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드를 이용하여 제조한 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 고분자 막에 의해 달성될 수 있다.

[0017] 바람직하게, 고분자 막의 두께는 70 내지 90 μ m일 수 있다.

[0018] 바람직하게, 고분자 막의 유리전이온도는 300 $^{\circ}$ C를 초과할 수 있다.

- [0019] 또한, 상기 목적은, 폴리이미드를 제조하는 제1단계, 폴리이미드의 벤질 자리에 브롬 치환반응이 일어나는 제2 단계, 브롬 치환반응이 일어난 폴리이미드와 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)이 도입된 이온성 액체를 결합하는 제3단계, 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)이 도입된 이온성 액체와 결합된 폴리이미드를 고분자 막으로 제조하는 제4단계를 포함하는 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 막을 제조하는 방법에 의해 달성될 수 있다.
- [0020] 바람직하게, 제1단계의 폴리이미드는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA)와 2,3,5,6-테트라메틸 벤젠-1,4-다이아민(durene)의 중축합 반응으로 제조할 수 있다.
- [0021] 바람직하게, 중축합 반응은 2단계로 진행할 수 있다.
- [0022] 바람직하게, 제2단계의 브롬 치환반응은 상기 제1단계의 폴리이미드와 N-브로모석신이미드(NBS)가 반응할 수 있다.
- [0023] 바람직하게, 제3단계의 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)는 에틸렌 옥사이드 반복 단위가 2 내지 12일 수 있다.
- [0024] 바람직하게, 에틸렌 옥사이드 반복 단위는 2, 4, 8 또는 12일 수 있다.
- [0025] 바람직하게, 제3단계의 이온성 액체는 질소(N), 인(P) 또는 황(S) 원자를 포함하고 염으로 제조될 수 있다.
- [0026] 바람직하게, 이온성 액체는 이미다졸리움, 트리아졸리움, 테트라졸리움, 벤즈이미다졸리움, 암모니움, 포스포니움 및 술포니움 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0027] 바람직하게, 제4단계에서 제조되는 고분자 막의 두께는 70 내지 90 μ m일 수 있다.
- [0028] 바람직하게, 제4단계에서 제조된 고분자 막의 유리전이온도는 300 $^{\circ}$ C를 초과할 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따르면, 우수한 CO₂ 용해성, 우수한 CO₂/CH₄ 및 CO₂/N₂ 분리성능을 가질 뿐만 아니라 열적, 기계적 및 화학적 안정성이 우수한 고분자 막을 제공하는 등의 효과 및 이로 인한 비용절감 효과를 가진다.
- [0030] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

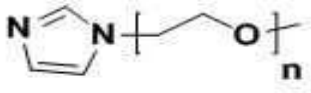
- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEG-이미다졸리움을 포함하는 폴리이미드를 제조하는 반응식을 나타낸 도면이다.
- 도 2의 (a)는 폴리이미드(1) ¹H-NMR 스펙트럼이고, (b)는 브롬 치환반응이 일어난 폴리이미드(2) ¹H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEG-이미다졸리움 작용기화된 PIs의 ¹H-NMR 스펙트럼으로, (a) [C₂PEG-ImPI][Br], (b) [C₄PEG-ImPI][Br], (c) [C₈PEG-ImPI][Br] 및 (d) [C₁₂PEG-ImPI][Br]이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 막의 사진으로 (a)는 실시예 1, (b)는 실시예 2, (c)는 실시예 3 및 (d)는 실시예 4이다.
- 도 5는 실시예 1 내지 4의 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 6은 실시예 1 내지 4의 DSC 그래프이다.
- 도 7은 실시예 1 내지 4 및 비교예의 WAXS 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1 내지 4와 poly(IL)s 및 SILMs의 투과도-선택도 트레이드-오프(trade-off) 결과를 Robeson 플롯으로 비교한 그래프로서, (a)는 CO₂/CH₄, (b)는 CO₂/N₂에 대한 것이다.
- 도 9는 PEG-이미다졸의 ¹H-NMR 스펙트럼으로 (a)는 모노메틸 다이(에틸렌 글리콜)이미다졸, (b)는 모노메틸 테트라(에틸렌 글리콜)이미다졸, (c)는 모노메틸 옥타(에틸렌 글리콜)이미다졸, (d)는 모노메틸 도데카(에틸렌 글리콜)이미다졸이다.

도 10은 실시예 1 내지 4 및 비교예의 스트레스-스트레인 거동을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0033] 달리 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다.
- [0034] 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.
- [0035] 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.
- [0036] 본 발명을 설명하고/하거나 청구함에 있어서, 용어 "공중합체"는 둘 이상의 단량체의 공중합에 의해 형성된 중합체를 언급하기 위해 사용된다. 그러한 공중합체는 이원공중합체, 삼원공중합체 또는 더 고차의 공중합체를 포함한다.
- [0037] 본 발명의 일 양상에 따른 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드는 폴리이미드 주쇄와 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG) 및 이온성 액체를 포함하는 결사슬을 결합하여 제조한다. 보다 구체적으로, PEG와 이온성 액체를 결합하고, 이를 폴리이미드 주쇄에 결가지로 결합하여 제조하는 것을 의미하고, 우수한 CO₂ 용해성, 우수한 CO₂/CH₄ 및 CO₂/N₂ 분리성능을 가질 뿐만 아니라 이를 이용하여 열적, 기계적 및 화학적 안정성이 우수한 고분자 막을 제조할 수 있다.
- [0038] 일 실시예에 있어서, 폴리이미드 주쇄는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA)와 2,3,5,6-테트라메틸 벤젠-1,4-다이아민(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine, durene)의 중축합 반응으로 제조할 수 있고, 중축합 반응은 2단계로 진행할 수 있다. 이렇게 형성된 폴리이미드는 매우 높은 분자량과 우수한 다분산성을 갖는다. 폴리이미드를 제조하는 방법의 일 예로, 다이메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide, DAMc)에 6FDA와 durene을 넣어 반응시켜 폴리아믹산을 형성하고, 폴리아믹산에 트라이에틸아민(trimethylamine)과 아세트 안하이드라이드(Ac₂O)를 첨가하여 이미드화 반응을 통해 폴리이미드를 형성할 수 있다.
- [0039] 일 실시예에 있어서, 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)은 극성으로서, 이온성 액체와 결합하는 폴리(에틸렌 글리콜)의 에틸렌 옥사이드 반복단위는 2 내지 12인 것이 바람직하고, 2, 4, 8 또는 12인 것이 보다 바람직하다. 에틸렌 옥사이드 반복 단위가 2 미만일 경우, CO₂ 기체에 대한 용해도가 낮아지는 단점이 있고, 12 초과일 경우 기체 투과도가 낮아지는 단점이 있다.
- [0040] 일 실시예에 있어서, 이온성 액체는 이산화탄소에 대한 높은 용해도를 갖는 것으로서, 질소(N), 인(P) 또는 황(S) 원자를 포함하고 염으로 제조될 수 있다. 이온성 액체는 이미다졸리움, 트리아아졸리움, 테트라졸리움, 벤즈이미다졸리움, 암모니움, 포스포니움 및 술포니움 중 적어도 어느 하나일 수 있고, 이미다졸리움이 가장 바람직하다.
- [0041] PEG와 이온성 액체를 결합하는 방법의 일예로, 폴리(에틸렌 글리콜)모노메틸 에테르를 벤젠 설포닐 클로라이드와 반응하여 모노메틸 폴리(에틸렌 글리콜)-벤젠설포네이트를 합성하고, 이 후, 이온성 액체와 반응하여 PEG가 도입된 이온성 액체를 제조할 수 있으며, 그 일예로, PEG-이미다졸리움은 하기 화학식 1과 같이 나타낼 수 있다.

[0042] (화학식 1)



[0043]

[0044] 여기에서, n 은 2 내지 12이다.

[0045] 본 발명의 일 양상에 따른 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 고분자 막은 상술한 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드를 이용하여 제조할 수 있고, 우수한 CO_2 용해성, 우수한 CO_2/CH_4 및 CO_2/N_2 분리성능을 가질 뿐만 아니라 열적, 기계적 및 화학적 안정성이 우수하다.

[0046] 일 실시예에 있어서, 본 발명인 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 고분자 막은 그 두께가 70 내지 90 μm 인 것이 바람직하다. 두께가 70 μm 미만인 경우 제조된 분리막의 물성이 저하되는 단점이 있고, 90 μm 초과인 경우 분리막의 기체투과도가 낮아지는 단점이 있다.

[0047] 일 실시예에 있어서, 본 발명인 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 고분자 막은 유리전이온도가 300 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 것이 바람직하고, 그 상한은 문제되지 않는다. 유리전이온도는 DSC 분석에 의해 측정될 수 있고, 유리전이온도가 300 $^{\circ}\text{C}$ 미만인 경우, 이로부터 제조된 고분자 막의 물성이 낮아지는 단점이 있다.

[0048] 다음으로, 본 발명의 일 양상에 따른 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 고분자 막을 제조하는 방법에 대해 설명한다.

[0049] 본 발명의 일 양상에 따른 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 고분자 막을 제조하는 방법은 폴리이미드를 제조하는 제1단계, 폴리이미드의 벤질 자리에 브롬 치환반응이 일어나는 제2단계, 브롬 치환반응이 일어난 폴리이미드와 PEG가 도입된 이온성 액체를 결합하는 제3단계 및 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)이 도입된 이온성 액체와 결합된 폴리이미드를 고분자 막으로 제조하는 제4단계를 포함한다.

[0050] 일 실시예에 있어서, 제1단계는 폴리이미드를 제조하는 단계로서, 제1단계의 폴리이미드는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA)와 2,3,5,6-테트라메틸 벤젠-1,4-다이아민(durene)의 중축합 반응으로 제조할 수 있고, 중축합 반응은 2단계로 진행할 수 있다. 일 예로, 다이메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide, DAMc)에 6FDA와 durene을 넣어 반응시켜 폴리아믹산을 형성하고, 폴리아믹산에 트라이에틸아민(trimethylamine)과 아세트 안하이드라이드(Ac_2O)를 첨가하여 이미드화 반응을 통해 폴리이미드를 형성할 수 있다.

[0051] 일 실시예에 있어서, 제2단계는 제1단계에서 제조된 폴리이미드의 벤질 자리에 선택적 브롬 치환반응이 일어나는 단계로서, 제2단계의 브롬 치환반응은 1단계에서 제조된 폴리이미드와 N-브로모석신이미드(NBS)를 반응하여 진행할 수 있다. 일 예로, 1단계에서 제조된 폴리이미드, 촉매량의 벤조일 퍼옥사이드(BPO), 테트라클로로메탄을 혼합하고, N-브로모석신이미드(NBS)를 첨가하여 브롬 치환반응이 일어날 수 있다.

[0052] 일 실시예에 있어서, 제3단계는 벤질 자리에 선택적 브롬 치환반응이 일어난 폴리이미드와 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)이 도입된 이온성 액체를 결합하는 단계로서, 일 예로, 폴리(에틸렌 글리콜)모노메틸 에테르를 벤젠 설포닐 클로라이드와 반응하여 모노메틸 폴리(에틸렌 글리콜)-벤젠설포네이트를 합성하고, 이 후, 이온성 액체와 반응하여 PEG가 도입된 이온성 액체를 제조할 수 있고, 폴리(에틸렌 글리콜)의 에틸렌 옥사이드 반복단위는 2 내지 12인 것이 바람직하며, 2, 4, 8 또는 12인 것이 보다 바람직하다. 에틸렌 옥사이드 반복 단위가 2 미만일 경우, CO_2 기체에 대한 용해도가 낮아지는 단점이 있고, 12 초과일 경우 기체 투과도가 낮아지는 단점이 있다.

[0053] 일 실시예에 있어서, 제4단계는 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)이 도입된 이온성 액체와 결합된 폴리이미드를 고분자 막으로 제조하는 단계로서, 일 예로, 용액-주조(solution-casting)방법을 이용하여 제조할 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니고, 제조되는 막의 두께는 70 내지 90 μm 인 것이 바람직하다. 두께가 70 μm 미만인 경우 제조된 분리막의 물성이 저하되는 단점이 있고, 90 μm 초과인 경우 분리막의 기체투과도가 낮아지는 단점이 있다.

[0054] 일 실시예에 있어서, 제4단계에서 제조된 고분자 막의 유리전이온도는 300 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 것이 바람직하고, 그 상한은 문제되지 않는다. 유리전이온도는 DSC 분석에 의해 측정될 수 있고, 유리전이온도가 300 $^{\circ}\text{C}$ 미만인 경우, 이로부터 제조된 고분자 막의 물성이 낮아지는 단점이 있다.

- [0055] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 본 실시예에서 이온성 액체로 이미다졸리움을 사용하지만, 이는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 사용된 물질은 다음과 같다.
- [0057] 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,3,5,6-테트라메틸 벤젠-1,4-다이아민(듀런) 및 N-브로모석신이미드(NBS)는 도쿄 화학 산업(TCI) 주식회사(Co., Ltd.)(도쿄, 일본)에서 구입하였고, 그대로 사용하였다. N,N-다이메틸피페라진, 트라이에틸 아민, 아세트 안하이드라이드, 다이(에틸렌 글리콜)모노메틸 에테르, 테트라(에틸렌 글리콜) 모노메틸 에테르 및 폴리(에틸렌 글리콜) 모노메틸 에테르(Mn 550g/mol)는 Sigma Aldrich에서 얻었다. 폴리(에틸렌 글리콜)모노메틸 에테르(Mn 350g/mol)는 Alfa-Aesar(a Johnson Matthey Co.)에서 얻었다. 6FDA 및 듀런은 중합하기 전에 60℃에서 24시간 동안 진공 상태로 건조하였다. 다른 모든 화합물질들은 특별히 언급하지 않는 한, 상업적인 소스로부터 구입하였고, 그대로 사용하였다.
- [0058] [제조예 1] 모노메틸 다이(에틸렌 글리콜) 이미다졸(C_2 PEG-Im)의 합성
- [0059] 교반 막대와 냉각기가 구비된 둥근 바닥 두-구(two-necked) 플라스크 안에 다이(에틸렌 글리콜)모노메틸 에테르(5g, 41.6mmol)를 톨루엔에 용해시켰다(25mL). 같은 양의 증류수와 섞은 2.5 당량 소듐 하이드록사이드 용액을 조금씩(portionwise) 이 용액에 첨가하였고, 이어서 PTC를 촉매량 첨가하였다. 그리고 상온에서 30분동안 교반하였다. 그 후, 벤젠 설포닐 클로라이드(5.9mL, 45.78mmol)를 드롭 방식(dropwise)으로 첨가하였고, 용액은 70℃에서 3시간 동안 더 교반하였다. 이 후, 반응 혼합물을 여과하고, 여과물을 증발시켰으며, 물 및 DCM으로 추출하였다. 유기층은 무수 $MgSO_4$ 로 건조하였고, 감압하에서 용매를 증발시켜, 모노메틸 다이(에틸렌 글리콜)-벤젠 설포네이트 8.3g(76.8%)를 얻었다.
- [0060] 마그네틱 스틸러가 구비된 250mL 두-구 플라스크 안에서 이미다졸(2.17g, 31.89mmol)을 톨루엔(20mL)에 용해시켰다. 같은 양의 증류수와 섞은 2.5 당량 소듐 하이드록사이드 용액을 조금씩(portionwise) 이 용액에 첨가하였고, 이어서 PTC를 촉매량 첨가하였다. 그리고 상온에서 30분동안 교반하였다. 그 후, 모노메틸 다이(에틸렌 글리콜)-벤젠설포네이트(8.3g, 31.89mmol)가 드롭 방식(dropwise)으로 첨가되었고, 용액은 70℃에서 3시간 동안 더 교반하였다. 이 후, 반응 혼합물을 여과하고, 여과물을 증발시켰으며, 물 및 DCM으로 추출하였다. 유기층은 무수 $MgSO_4$ 로 건조하였고, 감압하에서 용매를 증발시켜 담황색 오일(4.1g, 75.6%)을 얻었다. ^1H -NMR은 다음과 같다; δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7.47 (1 H, s, ArH), 6.95 (1H, s, ArH), 6.91 (1H, s, ArH), 4.05-4.02 (2H, t, J = 5.1, NCH_2), 3.66-3.64 (2H, t, J = 5.3, NCH_2CH_2O), 3.50-3.47 (2H, br signal, $NCH_2CH_2OCH_2$), 3.44-3.41 (2H, br signal, $NCH_2CH_2OCH_2CH_2O$) 및 3.28 (3H, s, $N(CH_2CH_2O)_2CH_3$).
- [0061] [제조예 2] 모노메틸 테트라(에틸렌 글리콜) 이미다졸(C_4 PEG-Im)의 합성
- [0062] 교반 막대와 냉각기가 구비된 둥근 바닥 두-구(two-necked) 플라스크 안에 테트라(에틸렌 글리콜) 모노메틸 에테르(5g, 24mmol)를 톨루엔(25mL)에 용해시켰다. 같은 양의 증류수와 섞은 2.5 당량 소듐 하이드록사이드 용액을 조금씩(portionwise) 이 용액에 첨가하였고, 이어서 PTC를 촉매량 첨가하였다. 그리고 상온에서 30분동안 교반하였다. 그 후, 벤젠 설포닐 클로라이드(3.4mL, 26.4mmol)를 드롭 방식(dropwise)으로 첨가하였고, 용액은 70℃에서 3시간 동안 더 교반하였다. 이 후, 반응 혼합물을 여과하고, 여과물을 증발시켰으며, 물 및 DCM으로 추출하였다. 유기층은 무수 $MgSO_4$ 로 건조하였고, 감압하에서 용매를 증발시켜 모노메틸 테트라(에틸렌 글리콜)-벤젠설포네이트 6.8g(81.3%)을 얻었다.
- [0063] 마그네틱 스틸러가 구비된 250mL 두-구 플라스크 안에서 이미다졸(1.33g, 19.5mmol)을 톨루엔(20mL)에 용해시켰다. 같은 양의 증류수와 섞은 2.5 당량 소듐 하이드록사이드 용액을 조금씩(portionwise) 이 용액에 첨가하였고, 이어서 PTC를 촉매량 첨가하였다. 그리고 상온에서 30분동안 교반하였다. 그 후, 모노메틸 테트라(에틸렌 글리콜)-벤젠설포네이트(6.8g, 19.5mmol)가 드롭 방식(dropwise)으로 첨가되었고, 용액은 70℃에서 3시

간 동안 더 교반하였다. 이 후, 반응 혼합물은 여과하고, 여과물을 증발시켰으며, 물 및 DCM으로 추출하였다. 유기층은 무수 MgSO_4 로 건조하였고, 감압하에서 용매를 증발시켜 담황색 오일(3.9g, 77.6%)을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ 은 다음과 같다; δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) 7.54 (1 H, s, ArH), 7.04 (1H, s, ArH), 7.0 (1H, s, ArH), 4.12-4.10 (2H, t, $J = 5.1$, NCH_2), 3.76-3.73 (2H, t, $J = 5.3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.67-3.54 (12H, br signal, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$) 및 3.38 (3H, s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$).

[0064] [제조예 3] 모노메틸 옥타(에틸렌 글리콜) 이미다졸($\text{Mn} \sim 350$)($\text{C}_8\text{PEG-Im}$)의 합성

[0065] 교반 막대와 냉각기가 구비된 둥근 바닥 두-구(two-necked) 플라스크 안에 폴리(에틸렌 글리콜) 모노메틸 에테르(5g, 14.29mmol)를 톨루엔(25ml)에 용해시켰다. 같은 양의 증류수와 섞은 2.5 당량 소듐 하이드록사이드 용액을 조금씩(portionwise) 이 용액에 첨가하였고, 이어서 PTC를 촉매량 첨가하였다. 그리고 상온에서 30분동안 교반하였다. 그 후, 벤젠 설포닐 클로라이드(2mL, 15.7mmol)를 드롭 방식(dropwise)으로 첨가하였고, 용액은 70°C 에서 3시간 동안 더 교반하였다. 이 후, 반응 혼합물은 여과하였고, 여과물을 증발시키고, 물 및 DCM으로 추출하였다. 유기층은 무수 MgSO_4 로 건조하였고, 감압하에서 용매를 증발시켜 모노메틸 폴리(에틸렌 글리콜)-벤젠설포네이트 5.5g(78.5%)을 얻었다.

[0066] 마그네틱 스틸러가 구비된 250mL 두-구 플라스크 안에서 이미다졸(0.76g, 11.2mmol)을 톨루엔(20mL)에 용해시켰다. 같은 양의 증류수와 섞은 2.5 당량 소듐 하이드록사이드 용액을 조금씩(portionwise) 이 용액에 첨가하였고, 이어서 PTC를 촉매량 첨가하였다. 그리고 상온에서 30분동안 교반하였다. 그 후, 모노메틸 폴리(에틸렌 글리콜)-벤젠설포네이트(5.5g, 11.2mmol)가 드롭 방식(dropwise)으로 첨가되었고, 용액은 70°C 에서 3시간 동안 더 교반하였다. 이 후, 반응 혼합물을 여과하고, 여과물을 증발시켰으며, 물 및 DCM으로 추출하였다. 유기층은 무수 MgSO_4 로 건조하였고, 감압하에서 용매를 증발시켜 담황색 점도유(3.2g, 71.4%)를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ 은 다음과 같다; δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) 7.45 (1 H, s, ArH), 6.94 (1H, s, ArH), 6.92 (1H, s, ArH), 4.04-4.01 (2H, t, $J = 5.1$, NCH_2), 3.67-3.64 (2H, t, $J = 5.3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.57-3.45 (28H, br signal, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7$) 및 3.29 (3H, s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{CH}_3$).

[0067] [제조예 4] 모노메틸 도데카(에틸렌 글리콜) 이미다졸($\text{Mn} \sim 550$)($\text{C}_{12}\text{PEG-Im}$)의 합성

[0068] 교반 막대와 냉각기가 구비된 둥근 바닥 두-구(two-necked) 플라스크 안에 폴리(에틸렌 글리콜) 모노메틸 에테르(5g, 9.09mmol)를 톨루엔(25ml)에 용해시켰다. 같은 양의 증류수와 섞은 2.5 당량 소듐 하이드록사이드 용액을 조금씩(portionwise) 이 용액에 첨가하였고, 이어서 PTC를 촉매량 첨가하였다. 그리고 상온에서 30분동안 교반하였다. 그 후, 벤젠 설포닐 클로라이드(1.3mL, 10mmol)를 드롭 방식(dropwise)으로 첨가하였고, 용액은 70°C 에서 3시간 동안 더 교반하였다. 이 후, 반응 혼합물을 여과하고, 여과물을 증발시켰으며, 물 및 DCM으로 추출하였다. 유기층은 무수 MgSO_4 로 건조하였고, 감압하에서 용매를 증발시켜 모노메틸 폴리(에틸렌 글리콜)-벤젠설포네이트 4.5g(72.2%)을 얻었다.

[0069] 마그네틱 스틸러가 구비된 250mL 두-구 플라스크 안에서 이미다졸(0.44g, 6.52mmol)을 톨루엔(20mL)에 용해시켰다. 같은 양의 증류수와 섞은 2.5 당량 소듐 하이드록사이드 용액을 조금씩(portionwise) 이 용액에 첨가하였고, 이어서 PTC를 촉매량 첨가하였다. 그리고 상온에서 30분동안 교반하였다. 그 후, 모노메틸 폴리(에틸렌 글리콜)-벤젠설포네이트(4.5g, 6.52mmol)가 드롭 방식(dropwise)으로 첨가되었고, 용액은 70°C 에서 3시간 동안 더 교반하였다. 이 후, 반응 혼합물을 여과하고, 여과물을 증발시켰으며, 물 및 DCM으로 추출하였다. 유기층은 무수 MgSO_4 로 건조하였고, 감압하에서 용매를 증발시켜 담황색 점도유(2.7g, 69%)를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ 은 다음과 같다; δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) 7.43 (1 H, s, ArH), 6.94-6.87 (2H, broad signal, ArH), 4.01-3.98 (2H, t, $J = 5.1$, NCH_2), 3.67-3.62 (2H, t, $J = 5.3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.53-3.41 (44H, br signal, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}$) 및 3.02 (3H, s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{CH}_3$).

- [0070] [제조예 5] 6FDA-듀런 폴리이미드(1)의 합성
- [0071] 마그네틱 스틸러, 질소 주입구, 냉각기가 구비된 500mL 두-구 플라스크에, 6FDA(13.52g, 30.44mmol), 듀런(5g, 30.44mmol), 및 DMAc(90mL)를 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물은 -5℃로 냉각되었고(아이스-배스), 대응하는 폴리아믹산을 형성하기 위해 12시간 동안 교반하였다. 이 후, 트라이에틸 아민(8.91mL, 63.9mmol)과 아세트 안하이드라이드(6.04mL, 63.9mmol)를 반응 혼합물에 첨가하였고, 폴리이미드를 형성하기 위한 폴리아믹산의 완전한 이미드화(imidization)를 유도하기 위하여 3시간 동안 활발하게 교반하면서 온도를 110℃(오일-배스)로 올렸다. 그 후, 점성의 혼합물을 상온으로 냉각하고, DMAc(10mL)에 용해시켰으며, 이어서 메탄올(400cm³)을 첨가하였다. 하얀색 고분자 비드(beads)를 여과에 의해 얻었고, 탈염수로 2~3회(several times) 씻었으며, 48시간 동안 80℃, 진공 하에서 건조하여 6FDA-듀런 폴리이미드(1)(16.3g, 94%)를 얻었다. ¹H-NMR과 같은 화합물 데이터는 다음과 같다; δ_H(400 MHz, CDCl₃) 8.10-8.08 (2 H, br signal, ArH), 8.00-7.96 (4H, br signal, ArH), 및 2.14 (12H, s, CH₃); (ATR-FTIR)/cm⁻¹ 2925, 1786, 1712, 1370, 1250, 1187, 1112 및 980; GPC (DMF, RI)/Da M_n 123.82 Kg/mol, M_w 174.66 Kg/mol 및 M_w/M_n 1.41.
- [0072] [제조예 6] 6FDA-듀런 폴리이미드(1)의 브롬 치환 반응을 통해 브로모벤질레이티드(bromobenzylated) 폴리이미드(2)의 합성
- [0073] 마그네틱 스틸러, 질소 주입구, 냉각기가 구비된 250mL 두-구 플라스크에, 6FDA-듀런 폴리이미드(1)(13g, 22.71mmol), 촉매량의 벤조일 퍼옥사이드(BPO) 및 테트라클로로에탄(60cm³)을 첨가하였다. 완전한 용해를 위해 N-브로모석신이미드(2.43g, 13.6mmol)를 첨가하기 전에 85℃까지 가열하고, 12시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각한 후, 생산된 붉은 색 용액을 메탄올(400cm³)에 침전시켰다. 노란색 고분자 비드(bead)를 여과에 의해 수집하였고, 물로 씻었으며, 48시간 동안 80℃ 진공 하에서 건조하여 브로모벤질레이티드 6FDA-듀런(2)(13.4g, 90%)을 얻었다. ¹H-NMR과 같은 화합물 데이터는 다음과 같다; δ_H(400 MHz, CDCl₃) 7.93-7.61 (10 H, br signal, ArH), 7.46-7.36 (4H, br signal, ArH), 7.33-7.30 (2H, br signal, ArH), 7.24-7.22 (4H, br signal, ArH), 7.15 (2H, s, ArH), 7.06-6.77 (16H, br signal, ArH), 4.51 (2H, s, ArCH₂) 2.17 (4H, s, ArH) 및 1.70 (6H, s, CH₃); (KBr)/cm⁻¹ 3043, 2967, 1747, 1641, 1496, 1236, 1145, 1024, 939, 841 및 620.
- [0074] [제조예 7] PEG-이미다졸리움을 포함하는(작용기화된, functionalized) 폴리이미드(3)의 합성
- [0075] 브로모 벤질레이티드 PI(2)(5g, 7.67mmol) DMF(25cm³) 용액에, 제조예 1 내지 4에 의해 제조된 PEG-이미다졸 DMF 용액을 드롭 방식으로(dropwise) 각각 첨가하였다. 반응 혼합물을 질소 하에서 24시간 동안 활발하게 교반하면서 90℃로 가열하였다. 이 후, 갈색 용액을 상온으로 냉각하고, 에틸 아세테이트(200cm³)에 침전시켰다. 황갈색 고분자 가루를 여과에 의해 수집하였고, 에테르로 3차례 씻었으며, 80℃ 진공하에서 건조하여 PEG-이미다졸리움 작용기화된 PIs(3)을 얻었다.
- [0076] [실시예 1 내지 4]
- [0077] 제조예 7에 의해 제조된 각각의 PEG-이미다졸리움을 포함하는 폴리이미드(3)를 용액-주조(solution-casting) 방법을 사용하여 고분자 막으로 제조하였다. 즉, 제조예 7에 의해 제조된 PEG-이미다졸리움을 포함하는 폴리이미드(3) 각각 1.0g을 건조한(dry) DMF 5.0cm³에 용해시키고, 상온에서 24시간(overnight) 동안 교반하였다. 용액을 솜 마개(plug of cotton)를 통해 여과한 후 유리 플레이트에 부었다. 그 후 플레이트를 오븐에 넣고, 작은 구멍이 뚫린 알루미늄 호일로 덮었으며, 70℃에서 48시간동안 천천히 용매가 증발하도록 하였고, 90℃ 진공 오븐에서 16시간 동안 건조하였다. 완전히 건조된 후, 생산된 막은 상온으로 냉각하였고, 유리 플레이트로부터 박리하여 주위 온도(ambient temperature)로 건조하였으며, 막 두께는 80μm로 제조하였다. 이렇게 제조된 각각의

PEG-이미다졸리움을 포함하는 폴리이미드 고분자 막을 실시예 1 내지 4로 하였고, 이들의 $^1\text{H-NMR}$ 및 FT-IR 스펙트럼은 다음과 같다.

[0078] 실시예1($[\text{C}_2\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$)(3a) (4.6 g, 83%); δ_{H} (400 MHz, d_6 -DMSO) 9.01-8.90 (1H, br signal, ArH), 8.33-7.83 (6H, br signal, ArH), 7.7-7.67 (1H, br signal, ArH), 7.36-7.2 (1H, br signal, ArH), 5.73-5.46 (2H, br signal, ArCH₂), 4.44-4.21 (2H, br signal, NCH₂), 3.78-3.64 (2H, br signal, NCH₂CH₂O), 3.48-2.92 (4H, br signal, NCH₂CH₂OCH₂CH₂O), 2.56-2.42 (3H, br signal, N(CH₂CH₂O)₂CH₃) 및 2.15-1.94 (9H, br signal, CH₃); (KBr)/cm⁻¹ 2925, 1795, 1710, 1560, 1485, 1450, 1360, 1270, 1190, 1100, 986 및 840.

[0079] 실시예2($[\text{C}_4\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$)(3b) (4.1 g, 81%); δ_{H} (400 MHz, d_6 -DMSO) 9.06-8.90 (1H, br signal, ArH), 8.34-7.83 (6H, br signal, ArH), 7.80-7.7 (1H, br signal, ArH), 7.37-7.21 (1H, br signal, ArH), 5.73-5.5 (2H, br signal, ArCH₂), 4.43-4.30 (2H, br signal, NCH₂), 3.81-3.63 (2H, br signal, NCH₂CH₂O), 3.51-3.34 (10H, br signal, NCH₂CH₂(OCH₂CH₂O)₂CH₂), 3.22-3.13 (2H, br signal, N(CH₂CH₂O)₃CH₂CH₂O) 2.53-2.43 (3H, br signal, N(CH₂CH₂O)₄CH₃) 및 2.12-1.96 (9H, br signal, CH₃); (KBr)/cm⁻¹ 2910, 1795, 1710, 1560, 1485, 1450, 1360, 1270, 1190, 1100, 986 및 841.

[0080] 실시예3($[\text{C}_8\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$)(3c) (4.2 g, 86%); δ_{H} (400 MHz, d_6 -DMSO) 9.03-8.89 (1H, br signal, ArH), 8.30-7.84 (6H, br signal, ArH), 7.77-7.68 (1H, br signal, ArH), 7.31-7.21 (1H, br signal, ArH), 5.68-5.44 (2H, br signal, ArCH₂), 4.39-4.24 (2H, br signal, NCH₂), 3.78-3.62 (2H, br signal, NCH₂CH₂O), 3.57-3.34 (26H, br signal, NCH₂CH₂(OCH₂CH₂O)₆CH₂), 3.24-3.19 (2H, br signal, N(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₂O) 2.57-2.43 (3H, br signal, N(CH₂CH₂O)₈CH₃) 및 2.16-1.94 (9H, br signal, CH₃); (KBr)/cm⁻¹ 2920, 1795, 1710, 1560, 1480, 1440, 1360, 1270, 1190, 1100, 986 및 840.

[0081] 실시예4($[\text{C}_{12}\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$)(3d) (4.1 g, 87%); δ_{H} (400 MHz, d_6 -DMSO) 9.00-8.87 (1H, br signal, ArH), 8.31-7.84 (6H, br signal, ArH), 7.78-7.66 (1H, br signal, ArH), 7.38-7.20 (1H, br signal, ArH), 5.72-5.5 (2H, br signal, ArCH₂), 4.42-4.24 (2H, br signal, NCH₂), 3.83-3.61 (2H, br signal, NCH₂CH₂O), 3.59-3.34 (42H, br signal, NCH₂CH₂(OCH₂CH₂O)₁₀CH₂), 3.24-3.13 (2H, br signal, N(CH₂CH₂O)₁₁CH₂CH₂O) 2.55-2.44 (3H, br signal, N(CH₂CH₂O)₁₂CH₃) 및 2.13-1.87 (9H, br signal, CH₃); (KBr)/cm⁻¹ 2923, 1795, 1710, 1555, 1480, 1445, 1360, 1270, 1190, 1100, 986 및 850.

[0082] [비교예]

[0083] 실시예와 같은 방법으로 고분자 막을 제조하되, 제조예 1 내지 4에서 제조한 PEG-이미다졸을 작용기화하지 않고, 제조예 5에 의해 제조된 6FDA-듀런 폴리이미드(1)만으로 고분자 막을 제조하였다.

[0084] [실험예 1] 화합물 분석

[0085] $^1\text{H-NMR}$

[0086] 기준 또는 내부 중수소 락(reference or internal deuterium lock)으로 d_6 -DMSO 또는 CDCl₃을 사용하여 Agilent 400-MR(400MHz) 장치로 측정하였다.

[0087] FT-IR

[0088] Nicolet MAGNA 560-FTIR 분광계를 이용하여 4000~400cm⁻¹의 범위에서 KBr 펠렛(pellets)으로 측정하여 기록하였다.

[0089] 물질량

[0090] 30℃ THF에서 작동되는(running) 30cm × 5μm 혼합 C 컬럼의 두 PL Gel을 이용한 젤투과 크로마토그래피(GPC)로 결정되었고, Knauer 굴절률 검출기를 이용하여 폴리스티렌($M_n = 600 \cdot 10^6$ g/mol)을 기준으로 보정하였다.

[0091] 유리 전이 온도

[0092] Perkin-Elmer Pyris-1 DSC를 사용하여 20℃~300℃에서, 질소 하 10℃min⁻¹의 스캔속도로 측정되었다.

[0093] 고분자 막의 밀도 측정

[0094] 막의 밀도(g/cm³)는 아르키메데스 원리에 기초하여 밀도 키트를 구비한 탑-로딩 일렉트로닉 메틀러 톨레도 밸런스(XP205, Mettler-Toledo, Switzerland)를 이용하여 실험적으로 측정하였다. 공기중, 밀도를 아는(known-density) 액체, 고순도의 물에서 샘플의 질량을 측정하였다. 측정은 상온에서 부력 방법에 의해 이루어지고, 밀도는 하기 수식식 1에 따라 계산하였다.

[0095] (수식식 1)

$$\rho_{\text{polymer}} = \frac{W_0}{W_0 - W_1} \times \rho_{\text{liquid}}$$

[0096]

[0097] 여기서, W_0 와 W_1 은 각각 공기중과 물에서 막의 질량이다. 매우 낮은 물 흡수 특성 때문에 PEG-ImPI 막의 물 흡수는 고려하지 않았다.

[0098] X선 회절 패턴

[0099] 막의 X-선 회절패턴은 2θ 범위가 5° ~ 30° 에서, 4° /min 주사율을 적용한 Rigaku DMAX-2200H 회절계를 사용하여 기록하였다(Cu-K α 1 X-ray (λ=0.1540598)). d-간격은 Bragg 법칙을 사용하여 계산하였다.

[0100] 인장강도 및 신장율

[0101] 막 파손(break)시의 인장강도와 신장율(elongation)은 25℃, 50%의 상대습도 하에서 1mm/min의 크로스헤드 스피드를 사용한 Shimadzu EZ-TEST E2-L instrument benchtop 인장 테스터(tensile tester)로 측정하였다.

[0102] 엔지니어링 스트레스(engineering stress) 및 영률(E)

[0103] 엔지니어링 스트레스(engineering stress)는 샘플의 최초 단면적으로부터 계산했고, 영률(E)은 최초 스트레스-스트레인 곡선의 기울기로부터 결정되었다. 막 샘플은 80 mm × 8 mm(전체), 80 mm × 4 mm(테스트 면적)으로 잘랐고, 5개의 표본(specimens)이 측정에 사용되었다.

[0104] [실험예 2] 기체 분리도(gas separation) 측정

[0105] 모든 막의 기체 투과도는 고-진공 시간 차 측정 유닛(high-vacuum time lag measurement unit)을 사용하여 일정부피/가변압력 방법에 기초하여 측정하였다. 모든 실험은 1500 Torr 압력과 30℃ 온도에서 수행되었다. 각 기체 투과도 측정 전에, 공급 및 투과면(permeate side)은 모두 철저히 진공처리했다. 다운스트림 부피는 Kapton 막과 주어진 투과도 값을 이용하여 보정하였고, 50cm³였다. 그리고 업스트림 및 다운스트림 압력은 총

스케일이 각각 10,000 및 2 Torr를 가진 Baratron 변환기(MKS)를 사용하여 측정하였다. 투과면(permeate side)의 압력 상승 대 시간 도파(transient)를 션드 데이터 케이블을 통해 압력 변환기를 장착한 데스크톱 컴퓨터에 전송하였다. 투과 계수는 하기 수학식 2에 의한 다운스트림 압력 상승 대 시간 플롯(dp/dt)의 선형 기울기로부터 결정되었다.

(수학식 2)

$$P = \frac{273}{76} \frac{Vl}{ATp_0} \frac{dp}{dt}$$

여기에서, P는 Barrer(1 barrer = 10^{-10} cm³(STP)cm/cm²·s cmHg)로 표현한 투과도이고; V(cm³)는 다운스트림 부피이며; l (cm)은 막 두께이고; A (cm²)는 막의 유효면적이며; T (K)는 측정온도이고; p₀ (Torr)는 업스트림 챔버 안의 공급 기체의 압력이며; dp/dt는 정상 상태에서 압력 상승률이다. 모든 기체 투과 테스트는 3번 이상 반복하였고, 투과도의 평균 값으로부터의 표준 편차는 약 ±3% 이내였다. 또한, 샘플의 재현성은 높았고, ±3% 이내였다. 막의 유효 기체 투과면은 15.9 cm²이다. 기체쌍(A, B)에 대한 막의 이상적인 투과도, α_{A/B}는 다음 수학식 3과 같이 개별 기체 투과 계수의 비율로서 결정되었다.

(수학식 3)

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

확산 및 용해도 계수는 하기 수학식 4 및 5에 의한 절편 값으로부터 얻었다.

(수학식 4)

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

(수학식 5)

$$S = \frac{P}{D}$$

여기에서, D(cm²S⁻¹)는 확산계수이고, l은 막 두께(cm)이며, θ는 시간차(s)이고, 다운스트림 압력 상승 대 시간 플롯의 선형 정상 상태 부분의 절편으로부터 얻었다. 용해도 S는 수학식 2 및 4로부터 계산된 투과도와 확산도에 의한 수학식 5에 의해 계산되었다.

상술한 실험예들에 의해 측정된 값을 바탕으로 본 발명의 일 실시예에 따른 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드 및 이를 이용하여 제조한 고분자 막의 특성에 대해 설명한다.

다양한 PEG 사슬의 이미다졸리움-작용기화된 폴리이미드의 합성

본 발명의 일 실시예에 따른 PEG-이미다졸리움을 포함하는 폴리이미드를 제조하는 반응식을 나타낸 도 1로부터 알 수 있는 것처럼, PEG-이미다졸리움을 포함하는 폴리이미드(3)는 듀런과 6FDA 사이의 중축합반응, 벤질 자리에 선택적인 브로미네이션 및 PEG-이미다졸의 결합(incorporation)을 수행함으로써 합성할 수 있다. 두 단계 중축합 반응에 의해 형성된 폴리이미드(1)는 매우 높은 분자량과 우수한 다분산성($M_w = 174.66$ kDa, D = 1.41, GPC에 의해 확인)을 갖는다. 또한, 브로모벤질레이티드 PI(2)를 생산하기 위해 PI(1)의 ArCH₃ 단위의 선택적 브

로미네이션은 테트라클로로에탄 용매에서 0.6 당량의 NBS와 반응시킨다. 선택적인 브로미네이션은 폴리이미드(1) 및 브로모벤질레이티드 폴리이미드(2)의 $^1\text{H-NMR}$ 을 비교함으로써 확인했다(도 2). 벤질릭 프로톤(Ha)의 강도는 감소한 반면, 새로운 브로모벤질 프로톤(Hb) 피크는 4.5ppm에서 나타났다. 다른 아로마틱 피크에는 주요한 변화가 없었다. 이는 벤질 그룹의 선택적인 브로미네이션이 일어났음을 의미한다. 브로모벤질레이티드 폴리이미드(2)에서의 브로미네이션 정도는 폴리이미드(1)의 벤질 프로톤(Ha)에 대한 브로모벤질레이티드 폴리이미드(2)의 브로모벤질 프로톤(Hb)의 적분비에 기초하여 95%로 평가된다.

[0120] 최종적으로, PEG-이미다졸리움 작용기화(functionalization)는 에틸렌 옥사이드의 반복단위가 2, 4, 8, 12(각각 C_2 , C_4 , C_8 , C_{12})와 같은 여러가지 에틸렌 옥사이드 사슬 길이를 가진 PEG-이미다졸과 브로모벤질레이티드 폴리이미드(2)의 DMF 용액을 처리함으로써 수행되고, 브로마이드 음이온과 결합된 PEG-Im-작용기화된 PIs(3)($[\text{C}_2\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$, $[\text{C}_4\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$, $[\text{C}_8\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$, 및 $[\text{C}_{12}\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$ 각각 3a, 3b, 3c 및 3d)을 얻었다. 모든 PEG-Im-작용기화된 PIs는 침전 및 80°C 진공에서 건조 후, 거친 섬유와 같은 형태를 가졌다.

[0121] PEG 이미다졸리움-작용기화된 PIs의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸 도 3에서 알 수 있는 것처럼, PEG 이미다졸리움-작용기화된 PIs의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 9.0ppm에서 이미다졸리움 프로톤(Hd)의 특징적인 피크와 5.6ppm에서 PEG-이미다졸리움의 벤질릭 프로톤(Hc)의 특징적인 피크를 포함하고, 이는 이미다졸리움 그룹(각각 7 및 6)의 성공적인 합성을 나타낸다. 작용기화 정도는 PEG-이미다졸리움 작용기화된 폴리이미드(3)에서의 Hc 프로톤에 대한 브로모벤질레이티드 폴리이미드(2)에서의 Hb 프로톤의 적분비 계산에 기초하여 100%임을 알 수 있다. FT-IR 스펙트럼은 1460 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} 및 1560 cm^{-1} 에서 피크를 관찰함으로써 PEG-Im-작용기화된 PIs의 구조를 확인했고, 이는 이미다졸리움 양이온과 벤젠고리의 진동 모드에 대응된다.

[0122] PEG-Im 작용기화된 PI 막의 제조

[0123] PEG-Im 작용기화된 PI 막을 제조하기 위해, PEG-ImPIs(3)의 DMF 용액을 제조했고, 이어서 막 캐스팅과 진공-건조하였다. 모든 PEG-Im-작용기화된 PIs가 높은 용해도를 갖기 때문에, 매우 얇은(ultra-thin) 층을 갖는 막을 제조하였다. 또한, 모든 막은 기체 투과 테스트에 적합하도록 투명하고, 질기며(tough), 조밀하였다(도 5 참조).

[0124] 물리적 특성

[0125] PEG-ImPIs(3)은 CHCl_3 , DCM, DMF, DMSO 및 DMAc와 같은 대부분의 유기 용매에서 용해도가 좋고, 이는 극성 PEG 그룹의 존재에 의해 가능하다. 극성 PEG-Im이 작용기화된 PI 막은 상온에서 유리질 성질(glassy nature)을 갖는 것처럼 보이고, DSC 분석은 이미다졸리움 그룹의 PEG 사슬 길이에 대한 유리 전이 온도(T_g)에서의 변화를 결정하기 위해 수행되었다. 4개의 PEG-ImPIs(실시예 1 내지 4)는 펜던트(pendant) PEG-이미다졸리움 그룹이 있으면서도 폴리(IL)s와 다른 전형적인 유리상 고분자(glassy polymer)보다 훨씬 높은 T_g 값(>300°C, 표 1 및 도 6 참조)을 가졌고, 이는 실시예들이 상온에서 유리상 고분자(glassy polymer)임을 의미한다. 또한, T_g 값은 4개의 PEG-ImPIs(실시예 1 내지 4)에서 이미다졸리움 양이온의 PEG 사슬 길이가 증가함에 따라 증가하였고, 아마도 PEG 부분(component)의 결정화 때문인 것으로 보인다.

[0126] [표 1] 실시예 및 비교예의 물리적 파라미터

Polymer	T_g	d-spacing	Density
6FDA-Durene	424 ^[30]	6.7	1.33
$[\text{C}_2\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$	320	6.4	1.37
$[\text{C}_4\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$	325	6.3	1.38
$[\text{C}_8\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$	335	6.1	1.41
$[\text{C}_{12}\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$	340	5.9	1.45

[0127]

[0128] 한편, PEG-ImPIs(실시예 1 내지 4)의 광각 X-선 산란(WAXS) 결과는 막에서 고분자 사슬 사이의 체절간(d-) 간격이 PEG 사슬 길이와 함께 감소됨을 보였다(표 1 및 도 7 참조). d-간격의 감소는 PEG-ImPIs의 밀도와 관련되고, 그러므로, 실시예4([C₁₂PEG-ImPI][Br])는 4개의 고분자 중 가장 큰 밀도를 갖는다(표 1). 그러나, 이러한 효과는 확산 계수를 줄임으로써 기체를 이송하기 위해 PEG-ImPI 막의 미세구조(substructure)의 저항력(resistance)에 기여될 수 있다.

[0129] 기계적 특성

[0130] 모든 실시예들(PEG-ImPIs 막)은 50% 상대습도에서 우수한 기계적 성질을 나타낸다. PEG-이미다졸의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도 9 및 표 2를 통해 알 수 있는 것처럼, 모든 PEG 및 이온성 액체를 포함하는 폴리이미드(3)막(실시예 1 내지 4)은 2.14GPa의 높은 영률과 최대 73.2MPa에 달하는 우수한 인장 강도를 가졌다. PEG-ImPI 막의 우수한 인장강도는 기체 분리 응용분야에 적합한 안정성을 갖는다는 것을 의미한다.

[0131] [표 2] 실시예 및 비교예의 인장 특성

Membrane	Maximum tensile strength, MPa	Elongation at break, %	Young's modulus, GPa
6FDA-Durene	76.77	10.44	1.7
[C ₂ PEG-ImPI][Br]	73.2	7.94	2.14
[C ₄ PEG-ImPI][Br]	71.74	7.5	2.01
[C ₈ PEG-ImPI][Br]	66.65	5.5	1.91
[C ₁₂ PEG-ImPI][Br]	57.14	5.2	1.8

[0132]

[0133] 기체 분리 특성

[0134] 실시예들(PEG-ImPIs)의 순수 기체 투과도 및 투과선택성은 일정부피/가변압력 방법을 이용하여 2atm, 30℃에서 측정되었고, PI(1)인 비교예(6FDA-Durene)의 결과와 비교하여 표 3-1에 정리하였다. 이 결과로부터 다음과 같은 사항들이 도출되었다. 1) 모든 기체의 투과도는 급격하게 감소된 확산 계수(표 3)와 감소된 사슬간 간격(낮은 d-간격 값) 때문에 PEG-이미다졸리움 염의 사슬 길이가 증가함에 따라 급격하게 감소하였다. 또한, PEG-ImPIs에서 유연한 PEG 사슬의 존재는 고분자의 자유 부피 요소를 줄일 수 있고, 사슬 팩킹에 지장을 줄 수 있다(더 긴 PEG 사슬을 갖는 PIs에서 더 높은 Tg 값이 관찰되었다). 2) PEG-이미다졸리움 작용기화된 PI인 실시예의 확산 계수는 PI(1)인 비교예(6FDA-Durene)에 대하여 급격하게 감소하였다. 예를 들어, 모든 PEG-ImPIs의 CO₂ 확산은 실시예1([C₂PEG-ImPI][Br]) > 실시예2([C₄PEG-ImPI][Br]) > 실시예3([C₈PEG-ImPI][Br]) > 실시예4([C₁₂PEG-ImPI][Br]) 순으로 각각 2, 3, 6, 10배 감소되었다(표 3-2). 3) 모든 실시예(PEG-ImPIs)는 O₂, N₂ 용해도보다 훨씬 높은 CO₂ 용해도를 보였고(표 3-2), 아마도 극성-PEG와 이온성-이미다졸리움 그룹의 존재 때문인 것으로 보인다. 결과적으로, 실시예는 다른 기체에 비해 상당히 높은 CO₂ 투과도를 보였다. 예를 들어, 확산도는 2배 감소했지만, 실시예1([C₂PEG-ImPI][Br])의 CO₂ 투과도(484.8 barrer)는 매우 높은 용해도(0.31, 표 3-2)로 인해 본래의(pristine) PI(1)인 비교예의 투과도(495 barrer)와 유사하였다. 4) 한편, 용해도 선택도로 인해 PEG-사슬의 길이가 증가했기 때문에(표 3-2) 비극성 기체(O₂ 및 N₂)의 분리는 훨씬 피상적인(superficial) 것으로 보였고, 그러므로, PEG-ImPI 막에서 우수한 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 투과선택도가 관찰되었다.

[0135] [표 3-1] 2atm, 30℃에서 실시예 및 비교예의 순수 기체 투과도^a 및 선택도(α)

Membrane	P_{CO_2}	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CH_4}	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{O_2/N_2}
6FDA-Durene	495	132.5	41.1	37.3	12.1	13.2	3.2
[C ₂ PEG-ImPI][Br]	484.8	89.64	18.1	13.2	26.7	36.7	4.9
[C ₄ PEG-ImPI][Br]	284.3	32.34	8.78	6.31	32.4	45.1	3.7
[C ₈ PEG-ImPI][Br]	107.9	17.87	3.07	2.23	35.1	48.4	5.8
[C ₁₂ PEG-ImPI][Br]	54.14	8.39	1.35	1.1	40.1	49.2	6.2

[0136]

[0137] ^a투과도는 barrer로 나타냄, 1 barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \text{ s cm Hg}$

[0138] [표 3-2] 2atm, 30℃에서 실시예 및 비교예의 기체 확산 계수^a 및 용해도 계수^b

Membrane	D_{CO_2}	S_{CO_2}	D_{N_2}	S_{N_2}	D_{CH_4}	S_{CH_4}	S_{CO_2/N_2}	S_{CO_2/CH_4}
6FDA-Durene	29.1	0.17	18.1	0.0227	6.57	0.057	7.49	2.98
[C ₂ PEG-ImPI][Br]	15.9	0.31	9.03	0.02	3.314	0.0398	15.5	7.79
[C ₄ PEG-ImPI][Br]	9.87	0.29	5.11	0.017	1.724	0.0366	17	7.9
[C ₈ PEG-ImPI][Br]	5.14	0.21	3.24	0.009	1.251	0.018	23.3	11.66
[C ₁₂ PEG-ImPI][Br]	2.80	0.193	1.84	0.007	0.846	0.013	27.5	14.8

[0139]

[0140] ^a확산 계수($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)

[0141] ^b용해도 계수($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ cm Hg}$)

[0142] PEG-ImPIs의 투과도 vs. 선택도

[0143] 다른 PEG 사슬을 갖는 PEG-ImPI로 구성된 막의 CO_2/CH_4 (도 7a) 및 CO_2/N_2 (도 7b)의 투과도-선택도 트레이드-오프(tradeoff) 결과를 Robeson 플롯으로 비교하였다. SILMs와 poly(IL)s의 몇몇 알려진 데이터 값이 비교를 위해 포함되었다. 모든 실시예(PEG-ImPI) 막은 Robeson 어퍼 바운드(upper bound) 1991 위에 위치함으로써 뛰어난 CO_2/CH_4 성능을 보였고, 실시예1([C₂PEG-ImPI][Br])과 실시예2([C₄PEG-ImPI][Br])는 어퍼 바운드 2008을 끌어 올렸다. 비록, 모든 PEG-ImPI 막(실시예 1 내지 4)이 CO_2/N_2 어퍼 바운드 라인 아래에 위치했지만, 그 성능은 SILMs와 poly(IL)s 사이에 놓여있고, poly(IL)s의 공지된 데이터를 능가했다. 실시예2([C₄PEG-ImPI][Br]) 이 외에, 모든 PEG-ImPI 막은 Robeson 어퍼 바운드 1991에 놓여 있고, 이는 이러한 고분자들이 강화된 선택적 기체 분리에 뛰어난 잠재성을 갖는다는 것을 의미한다.

[0144] 본 명세서에서, CO_2 분리를 강화하기 위하여 펜던트 이미다졸리움 그룹과 다양한 PEG 사슬을 가진 PIs 시리즈(PEG-ImPIs)를 제조하였다. 대응되는 고분자를 성공적으로 합성하였고, 이는 강화된 기체 분리 성능을 보였다. 또한, PEG-ImPI 막(실시예 1 내지 4)은 우수한 열적, 기계적 안정성을 보였다. 또한, PEG-ImPI 막은 하나의 막

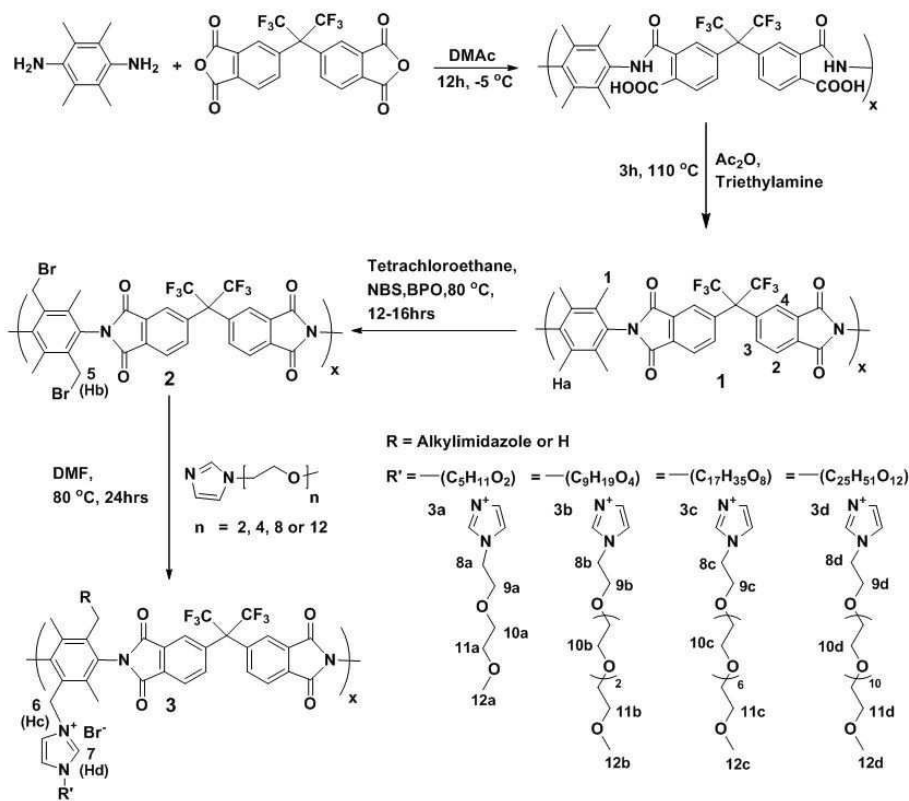
으로 조화된(combined) CO_2/CH_4 및 CO_2/N_2 분리 특성을 나타내었다. 한편, 짧은 PEG 사슬을 가진 PEG-ImPI 고분자인 실시예1($[\text{C}_2\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$)은 강화된 CO_2 투과도를 보였고, 긴 PEG 사슬을 가진 PEG-ImPI 고분자인 실시예 4($[\text{C}_{12}\text{PEG-ImPI}][\text{Br}]$)는 우수한 CO_2/CH_4 및 CO_2/N_2 선택성을 보였다.

[0145]

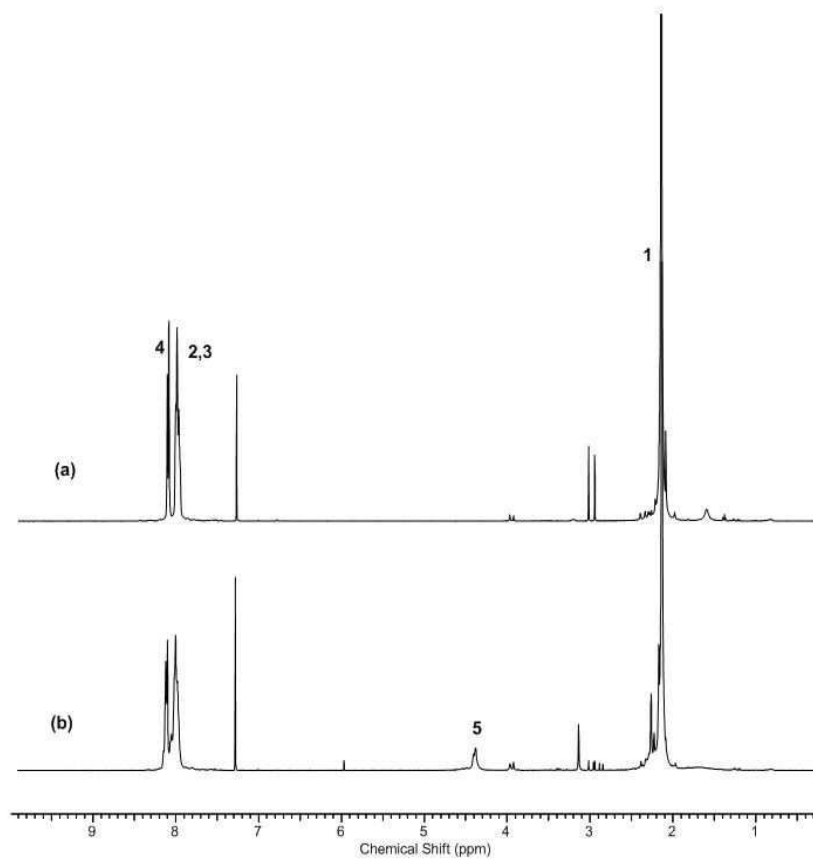
본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

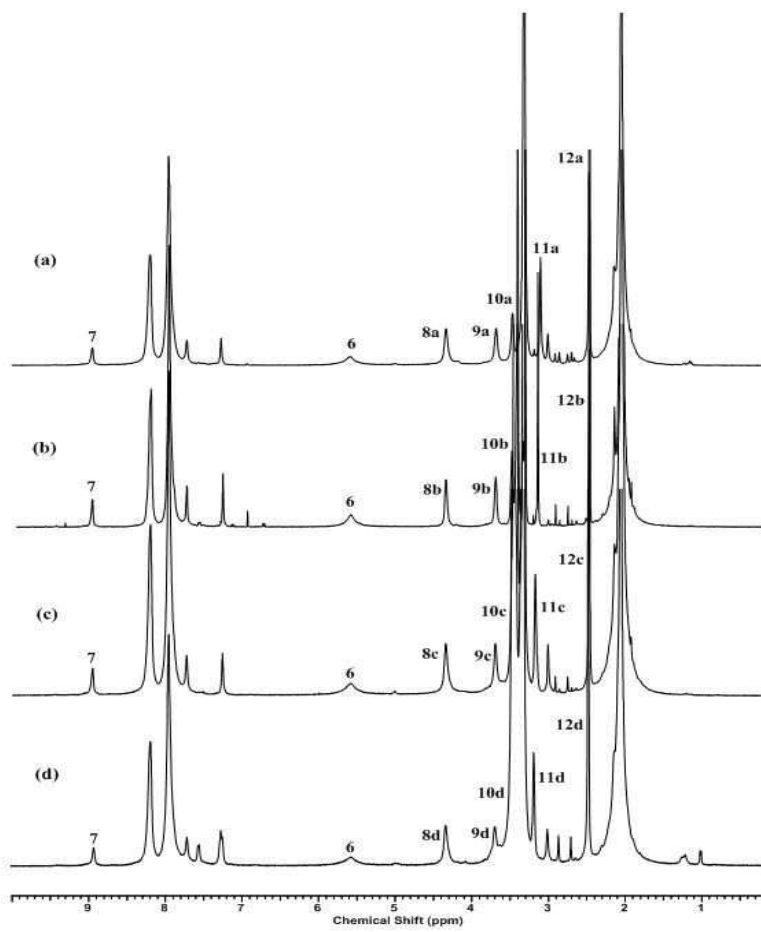
도면1



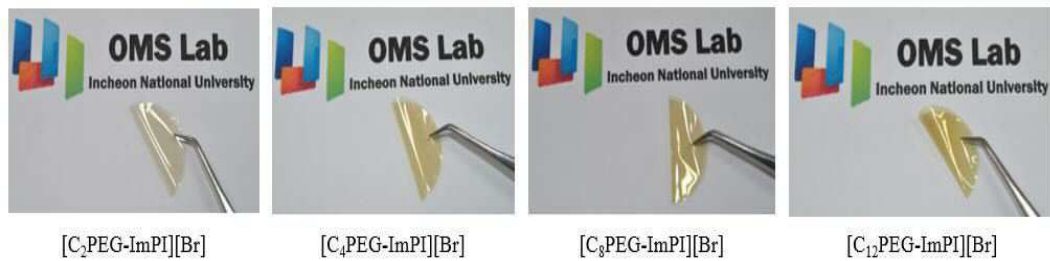
도면2



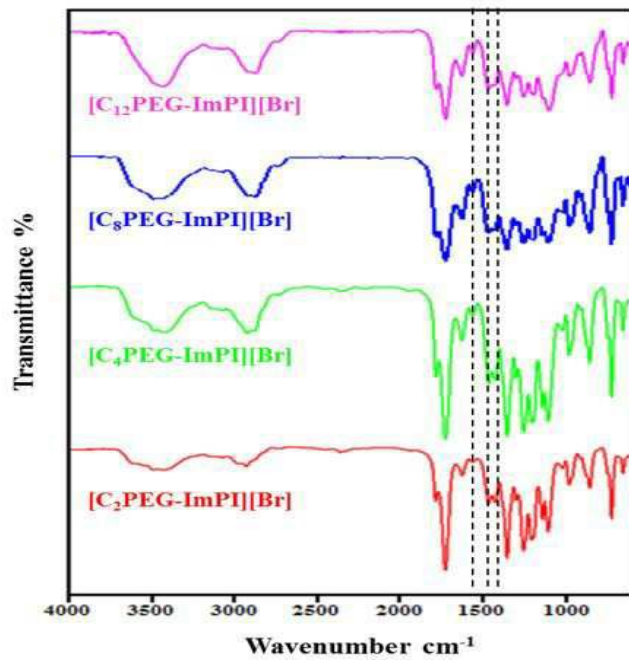
도면3



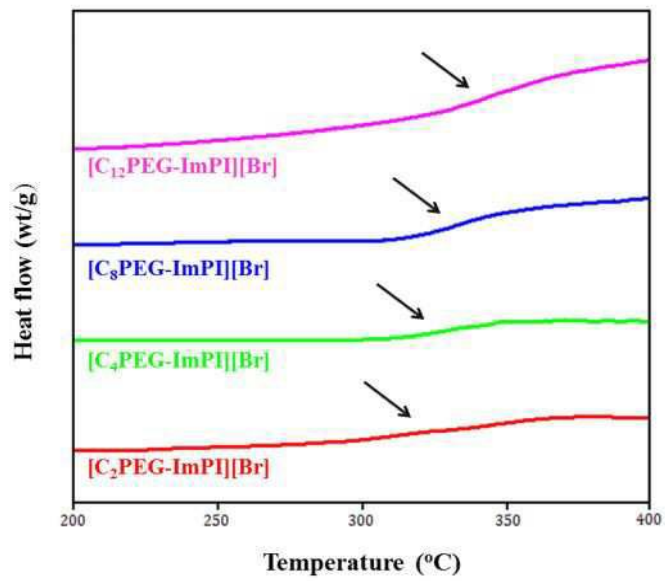
도면4



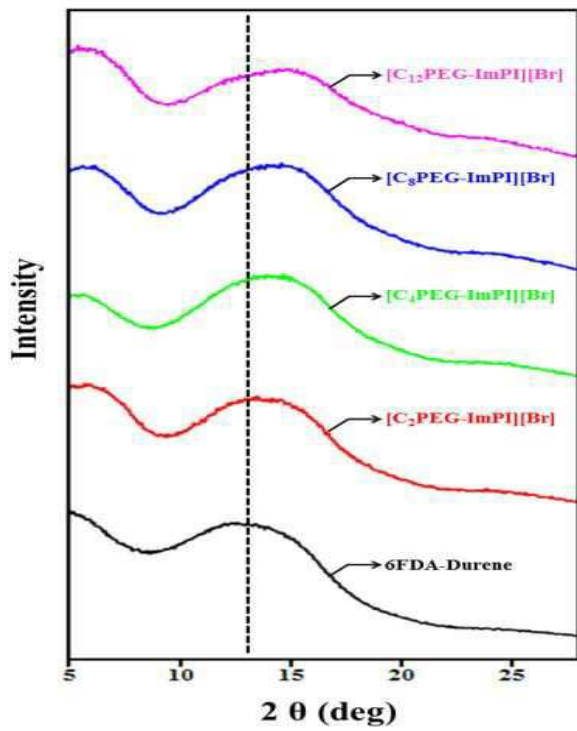
도면5



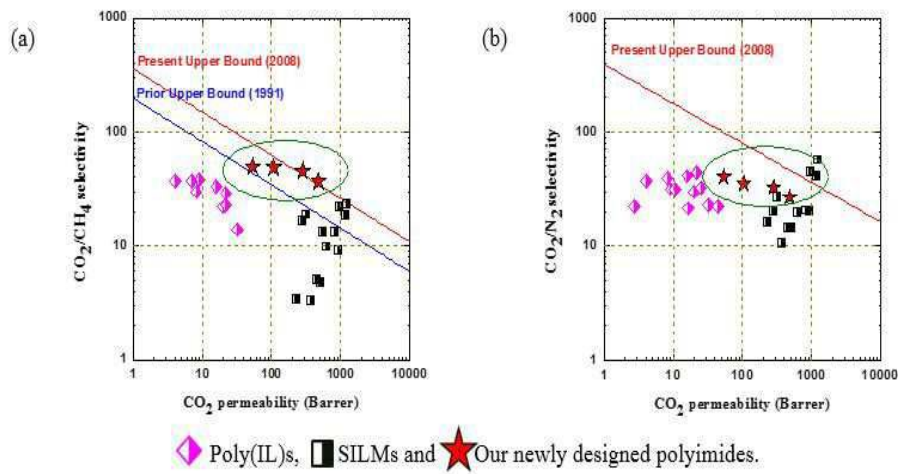
도면6



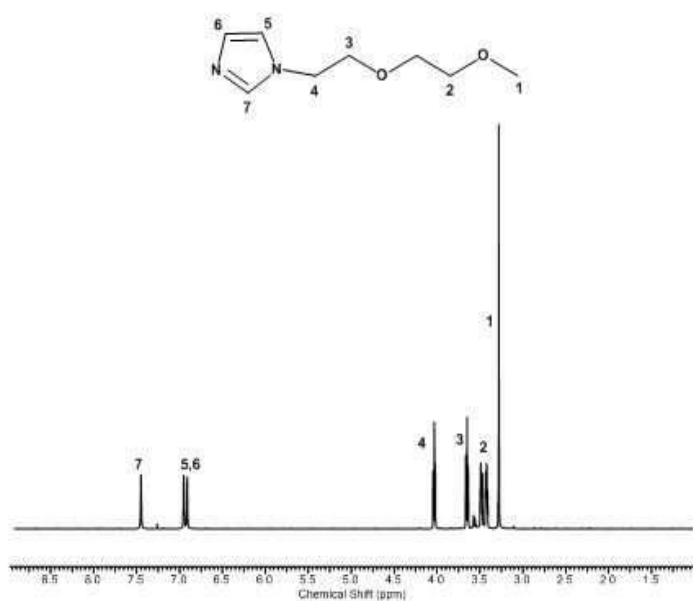
도면7



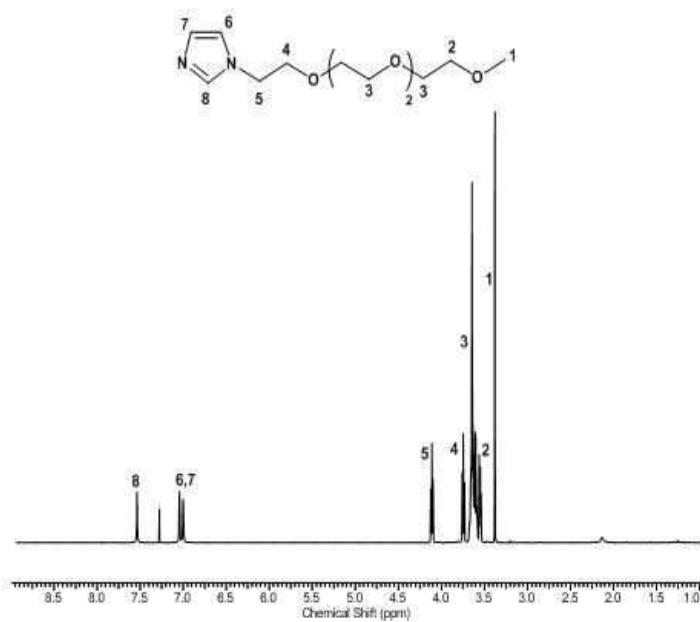
도면8



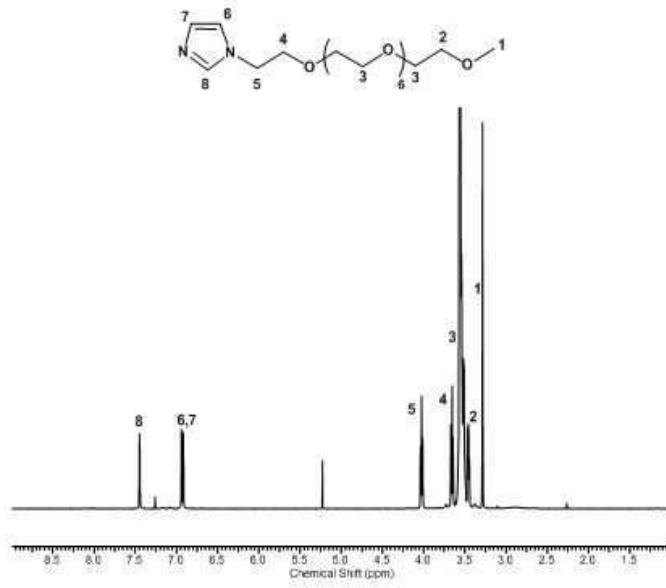
도면9a



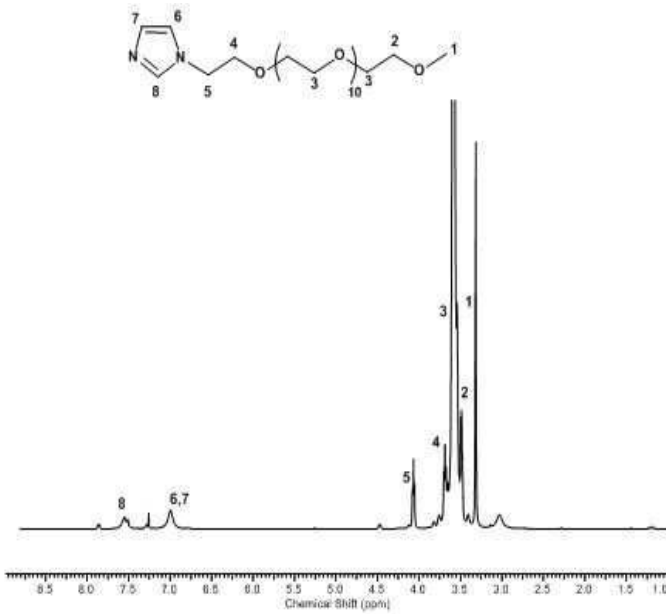
도면9b



도면9c



도면9d



도면10

