(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0048491
(43) 공개일자 2024년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/08 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)
B01D 71/64 (2006.01) *B01D 71/70* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/087 (2022.08)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0132290
(22) 출원일자 2023년10월05일
심사청구일자 2023년12월13일
(30) 우선권주장
1020220127498 2022년10월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
이종석
서울특별시 서초구 잠원로 150, 6동 807호(잠원한신아파트)
유현정
경기도 성남시 분당구 분당로 212 샛별마을동성아파트
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위정호

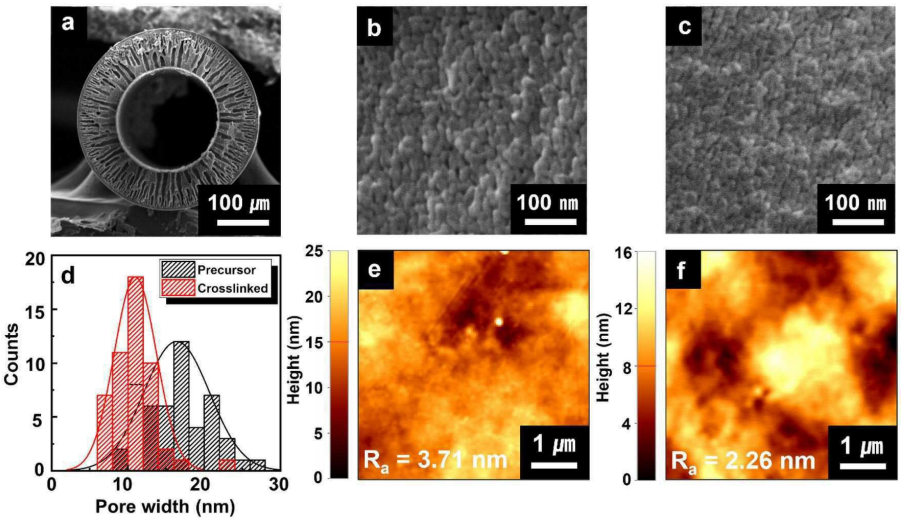
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막, 탄소분자체 중공사막, 이들의 제조방법 및 이들을 이용한 기체 분리 방법**

(57) 요 약

본 발명은 가교 고분자 중공사막 지지체에 고분자 전구체의 코팅 및 열축합/열가교를 차례로 적용하여 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막 및 탄소분자체 중공사막을 제조하는 방법 및 이를 이용하여 기체를 분리하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막 및 탄소분자체 중공사막은 얇은 선택층을 가지며 우수한 내가소화 및 분리성능을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막 및 탄소분자체 중공사막은 혼합 기체의 분리에 효과적으로 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 67/0083 (2013.01)
B01D 67/0088 (2022.08)
B01D 69/10 (2022.08)
B01D 69/12 (2022.08)
B01D 71/021 (2022.08)
B01D 71/028 (2022.08)
B01D 71/64 (2022.08)
B01D 71/702 (2022.08)
C08G 73/1067 (2013.01)
(72) 발명자
안희성
충청북도 청주시 서원구 1순환로1137번길 19, 401호(분평주공6차아파트)

신주호
서울특별시 서초구 남부순환로342길 62-33

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711153308
과제번호 2022R1A2C2006812
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 경질 탄화수소 분리를 위한 결함구조 기반 다기능 나노분자체 분리막
기 여 율 50/100
과제수행기관명 서강대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711158021
과제번호 2020R1A5A1019631
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 미세플라스틱 대응 화공/바이오 융합 공정 연구센터
기 여 율 50/100
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액과 보어 유체를 방사구를 통해 방사시켜 고분자 전구체 중공사막을 형성하는 단계; (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 중공사막을 열처리하여 가교 고분자 중공사막 지지체를 얻는 단계; (4) 단계 (3)에서 얻은 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 폴리이미드 전구체 용액을 코팅하는 단계; 및 (5) 단계 (4)에서 코팅된 고분자 중공사막 지지체를 건조 및 열축합/열가교시키는 단계를 포함하는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

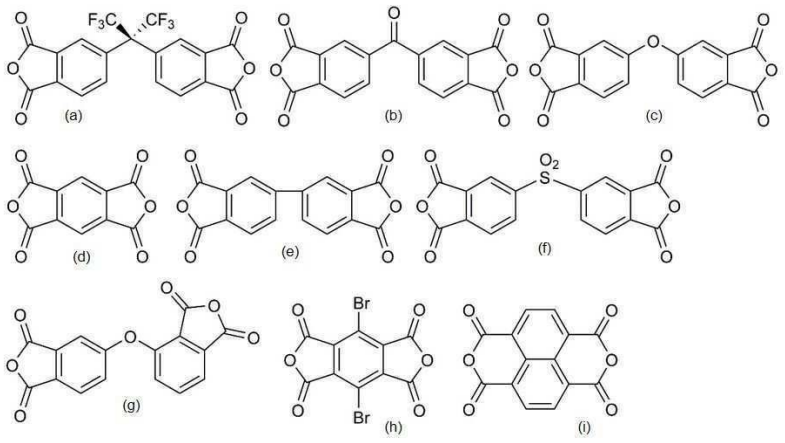
청구항 2

제1항에 있어서, 유리질 고분자가 방향족 카르복실산 이무수물(aromatic carboxylic dianhydride)과 방향족 디아민(aromatic diamine)을 축합 중합하여 얻어지는 폴리이미드(polyimide)인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 방향족 카르복실산 이무수물이 아래 화학식 1(a)의 구조를 갖는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride; 6FDA), 아래 화학식 1(b)의 구조를 갖는 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride; BTDA), 아래 화학식 1(c)의 구조를 갖는 4'4-옥시프탈릭 이무수물(4'4-oxydiphthalic dianhydride; ODPA), 아래 화학식 1(d)의 구조를 갖는 파이로멜리틱 이무수물(pyromellitic dianhydride), 아래 화학식 1(e)의 구조를 갖는 3,3'4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(3,3'4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride; BPDA), 아래 화학식 1(f)의 구조를 갖는 3,3',4,4'-디페닐설폰테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride), 아래 화학식 1(g)의 구조를 갖는 3,4'-옥시디프탈릭 무수물(3,4'-oxydiphthalic anhydride), 아래 화학식 1(h)의 구조를 갖는 디브로모파이로멜리틱 이무수물(dibromopyromellitic dianhydride), 및 아래 화학식 1(i)의 구조를 갖는 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물(naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법:

[화학식 1]



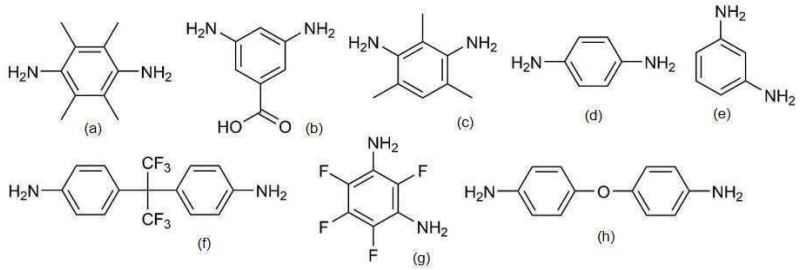
.

청구항 4

제2항에 있어서, 방향족 디아민이 아래 화학식 2(a)의 구조를 갖는 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민

(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine, Durene), 아래 화학식 2(b)의 구조를 갖는 3,5-디아미노벤조산(3,5-diaminobenzoic acid; DABA), 아래 화학식 2(c)의 구조를 갖는 2,4,6-트리메틸-1,3-디아미노벤젠(2,4,6-trimethyl-1,3-diaminobenzene; DAM), 아래 화학식 2(d)의 구조를 갖는 1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine), 아래 화학식 2(e)의 구조를 갖는 1,3-페닐렌디아민(1,3-phenylenediamine), 아래 화학식 2(f)의 구조를 갖는 2,2-비스(4-아미노페닐)-헥사플로로프로판(2,2-bis(4-aminophenyl)-hexafluoropropane), 아래 화학식 2(g)의 구조를 갖는 2,3,5,6-테트라플로로-1,4-페닐렌디아민(2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-phenylenediamine), 및 아래 화학식 2(h)의 구조를 갖는 4,4'-디아미노페닐 에테르(4,4'-diaminophenyl ether)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법:

[화학식 2]



.

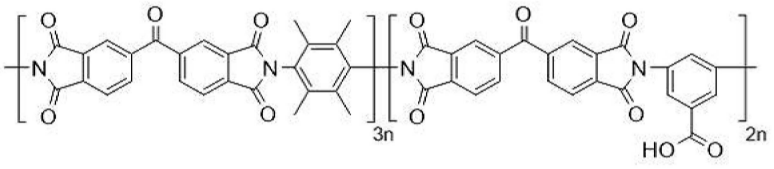
청구항 5

제2항에 있어서, 방향족 카르복실산 이무수물이 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(BTDA)이고, 방향족 디아민이 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(Durene)과 3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 유리질 고분자가 아래 화학식 3의 구조를 갖는 폴리이미드(BTDA-Durene:DABA(3:2))인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법:

[화학식 3]



위 화학식 3에서, n은 10^2 내지 10^4에서 선택되는 정수이다.

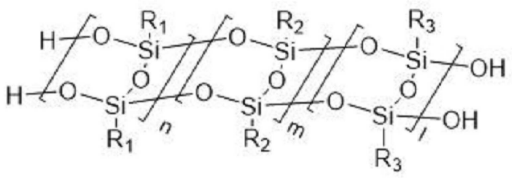
청구항 7

제1항에 있어서, 제1 작용기가 아민기 및 카르복실기로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 아래 화학식 4의 구조를 갖는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법:

[화학식 4]



위 화학식 4에서, R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 방향족 페닐, 헤테로(hetero) 방향족 페닐, 지방족 알킬, 고리형 지방족 알킬, 비닐, 아릴, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 및 에폭시로 구성되는 군으로부터 선택되는 유기 관능기이고, n, m 및 l은 각각 0 내지 100에서 선택되는 정수이다.

청구항 9

제8항에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 수평균 분자량이 10^2 내지 10^8 g/몰인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

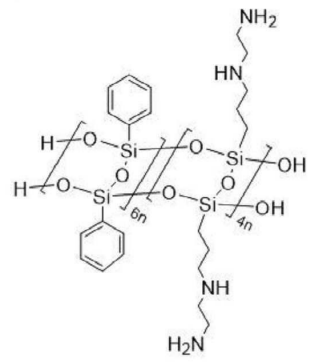
청구항 10

제8항에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 사다리형 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(poly(phenyl-co-3-(2-aminoethylamino)propyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-methacryloxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-glycidoxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸) 실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

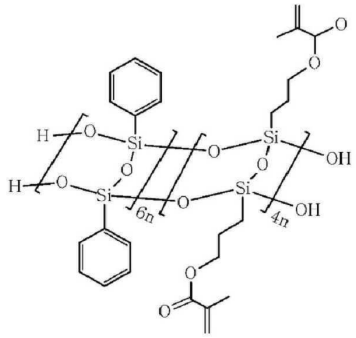
청구항 11

제10항에 있어서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 아래 화학식 4a로 표시되는 구조를 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(LPDA64), 아래 화학식 4b로 표시되는 구조를 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(LPMA64), 아래 화학식 4c로 표시되는 구조를 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(LPG64), 아래 화학식 4d로 표시되는 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LPPyr64), 아래 화학식 4e로 표시되는 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LCPyr64) 및 아래 화학식 4f로 표시되는 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LCPPyr334)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법:

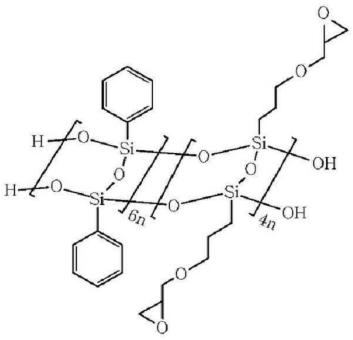
[화학식 4a]



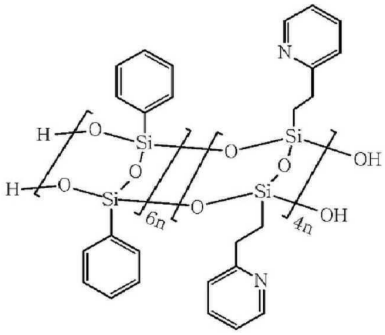
[화학식 4b]



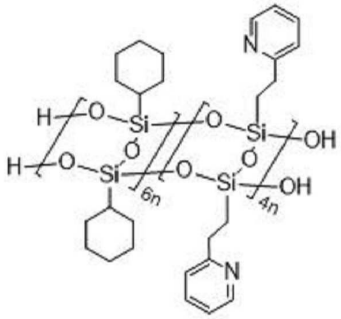
[화학식 4c]



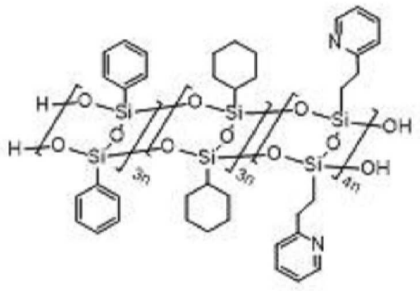
[화학식 4d]



[화학식 4e]



[화학식 4f]



.

청구항 12

제1항에 있어서, 제2 작용기가 아민기 및 에폭시기로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 제1 작용기가 카르복실기이고 제2 작용기가 아민기이거나, 제1 작용기가 아민기이고 제2 작용기가 에폭시기인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 제1 작용기 및 제2 작용기 각각의 70~100%가 가교 반응에 참여하는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 단계 (1)의 유기 용매가 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride; MC), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 총 중량에 대한 유기 용매의 중량의 비가 0.1:99.9~40:60인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 단계 (3)의 열처리가 300~400℃의 온도에서 수행되는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 단계 (4)의 폴리이미드 전구체가 폴리아믹산을 포함하고, 코팅이 딥-코팅에 의해 수행되는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 단계 (5)의 열축합/열가교가 300~400℃의 온도에서 수행되는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되며, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조되는 가교 고분자 중공사막 지지체 및 폴리이미드 전구체 용액의 열축합/열가교에 의해 지지체 상에 형성되는 선택층을 포함하는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막.

청구항 21

제20항에 있어서, 외경이 200~400 ㎛이고, 내경이 100~200 ㎛인, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막.

청구항 22

제20항에 있어서, 선택층이 100 ㎚~3 ㎛의 두께를 가지는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막.

청구항 23

(1) 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액과 보어 유체를 방사구를 통해 방사시켜 고분자 전구체 중공사막을 형성하는 단계; (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 중공사막을 열처리하여 가교 고분자 중공사막 지지체를 얻는 단계; (4) 단계 (3)에서 얻은 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 폴리이미드 전구체 용액을 코팅하는 단계; (5) 단계 (4)에서 코팅된 고분자 중공사막 지지체를 건조 및 열축합/열가교시켜 가교된 선택층을 갖는 고분자 분리막을 얻는 단계; 및 (6) 단계 (5)에서 얻은 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막을 열분해시키는 단계를 포함하는 탄소분자체 중공사막의 제조방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 단계 (6)의 최종 열분해 온도가 500-900℃인, 탄소분자체 중공사막의 제조방법.

청구항 25

제23항 또는 제24항의 탄소분자체 중공사막의 제조방법에 의해 제조되며, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조되는 가교 고분자 중공사막 지지체 및 폴리이미드 전구체 용액의 열축합/열가교에 의해 지지체상에 형성되는 선택층을 포함하는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 분리막의 탄화물을 포함하는 탄소분자체 중공사막.

청구항 26

적어도 2종의 기체를 포함하는 혼합 기체를 제20항에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막에 통과시켜 적어도 1종의 기체의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기체의 분리 방법.

청구항 27

적어도 2종의 기체를 포함하는 혼합 기체를 제25항에 따른 탄소분자체 중공사막에 통과시켜 적어도 1종의 기체의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기체의 분리 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가교 고분자 중공사막 지지체에 고분자 전구체의 코팅 및 열축합/열가교를 차례로 적용하여 가교된 선택층(crosslinked selective layer)을 갖는 고분자 중공사막, 탄소분자체 중공사막 및 이들을 제조하는 방법 및 이를 이용하여 기체를 분리하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 가교 고분자 중공사막 지지체에 폴리이미드 전구체 용액을 코팅하고 이를 열축합 및 열가교시켜 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막, 탄소분자체 중공사막 및 이들을 제조하는 방법 및 이를 이용하여 기체를 분리하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 중국, 인도 등의 개발 도상국의 경제 발전과 함께 에너지에 대한 수요가 급격이 증가되고 있다. 특히, 천연가스는 이러한 에너지 공급원으로서 주요한 역할을 하고 있다. 그런데, 천연가스는 일반적으로 질소를 어느 정도 함유하고 있어서, 이를 일정한 함량(예컨대, 3%) 이하로 낮춰 천연가스의 질을 향상시킬 필요가 있다. 또한, 천연가스의 수송을 위해 이산화탄소, 질소 및 C2~C4 탄화수소 등과 같은 불순물의 농도를 일정한 수준 이하

로 제거해야 한다. 미국 파이프라인 규격(U.S. Pipeline Specifications)에 따르면, 이산화탄소와 질소의 농도는 각각 2%와 4% 이하로 낮추도록 규정하고 있다.

[0003] 일반적으로, 대용량의 천연가스 정제는 주로 액화 증류법(cryogenic distillation)을 이용하여 질소를 제거하였는데, 설비비가 많이 들고, 소용량의 천연가스 정제에는 비경제적이다. 소용량의 천연가스로부터 질소를 제거하기 위한 기술로서, 질소만을 선택적으로 흡착/제거할 수 있는 압력 변동 흡착(pressure swing adsorption; PSA) 공정이나 질소만을 선택적으로 통과시키는 분리막 기술이 관심을 받고 있다. 특히, 질소와 이산화탄소 등의 불순물을 선택적으로 통과시키고 메탄을 잔류물(retentate)로서 포집하면 재압축 공정이 필요 없어 공정 비용을 절감할 수 있다.

[0004] 분리막 공정의 경우, 에너지 소모가 상대적으로 적고, 비용 측면에서 유리하다는 장점이 있다. 하지만, CO_2와 같이 응축성이 높은 기체가 고압의 상태로 공급 가스(feed gas)에 존재할 경우, 분리막이 가소화되어 기체의 선택도가 저하된다. 고분자 분리막의 가소화를 억제하기 위해 가교 분리막이 개발되었으나, 아민 가교제를 이용한 폴리이미드 가교는 자유부피가 감소하여 CO_2 투과도가 감소하는 문제점이 있고, 브롬화/디브롬화를 이용한 가교 분리막은 폴리이미드의 브롬화, 디브롬화를 거쳐야 해서 공정 효율성이 떨어지는 단점이 있다(J. Membr. Sci. 2008, 312, 174-185 및 J. Membr. Sci. 2018, 545, 358-366 참조).

[0005] 분리막 제조와 관련된 기존의 딥-코팅 방법으로는 고분자 중공사막 지지체의 내화학성 문제로 인해 *n*-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아마이드 등의 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)에 용해되는 고분자를 코팅하기 어려웠다. 따라서, 현재까지 고분자 지지체를 딥-코팅하여 제조한 중공사막들의 대부분은 Pebax 1657®, 폴리(디메틸)실록산과 같이 물, 에탄올 또는 헥산에 용해되는 고무질 고분자로 제한되었다(J. Mater. Chem. A. 2017, 5, 7732-7737; J. Membr. Sci. 2017, 524, 266-279; Sep. Purif. Technol. 2015, 146, 85-93).

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) J. Membr. Sci. 2008, 312, 174-185

(비특허문헌 0002) J. Membr. Sci. 2018, 545, 358-366

(비특허문헌 0003) J. Mater. Chem. A. 2017, 5, 7732-7737

(비특허문헌 0004) J. Membr. Sci. 2017, 524, 266-279

(비특허문헌 0005) Sep. Purif. Technol. 2015, 146, 85-93

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 가교된 얇은 선택층을 가지며 우수한 내가소화 및 분리성능을 나타내는 고분자 중공사막 및 탄소분자체 중공사막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 위 제조방법에 의해 제조되며 가교된 얇은 선택층을 가지며 우수한 내가소화 및 분리성능을 나타내는 고분자 중공사막 및 탄소분자체 중공사막을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 위 중공사막을 이용하여 혼합 기체를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에 따라서, (1) 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액과 보어 유체를 방사구를 통해 방사시켜 고분자 전구체 중공사막을 형성하는 단계; (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 중공사막을 열처리하여 가교 고분자 중공사막 지지체를 얻는 단계; (4) 단계 (3)에서 얻은 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 폴리이미드 전

구체 용액을 코팅하는 단계; 및 (5) 단계 (4)에서 코팅된 고분자 중공사막 지지체를 건조 및 열축합/열가교시키는 단계를 포함하는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법이 제공된다.

[0011] 본 발명의 다른 구현예에 따라서, 위 제조방법에 의해 제조되며, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조되는 가교 고분자 중공사막 지지체 및 폴리이미드 전구체 용액의 열축합/열가교에 의해 지지체 상에 형성되는 선택층을 포함하는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막이 제공된다.

[0012] 본 발명의 다른 구현예에 따라서, (1) 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액과 보어 유체를 방사구를 통해 방사시켜 고분자 전구체 중공사막을 형성하는 단계; (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 중공사막을 열처리하여 가교 고분자 중공사막 지지체를 얻는 단계; (4) 단계 (3)에서 얻은 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 폴리이미드 전구체 용액을 코팅하는 단계; (5) 단계 (4)에서 코팅된 고분자 중공사막 지지체를 건조 및 열축합/열가교시켜 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막을 얻는 단계; 및 (6) 단계 (5)에서 얻은 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막을 열분해시키는 단계를 포함하는 탄소분자체 중공사막의 제조방법이 제공된다.

[0013] 본 발명의 다른 구현예에 따라서, 위 제조방법에 의해 제조되며, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조되는 가교 고분자 중공사막 지지체 및 폴리이미드 전구체 용액의 열축합/열가교에 의해 지지체 상에 형성되는 선택층을 포함하는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 분리막의 탄화물을 포함하는 탄소분자체 중공사막이 제공된다.

[0014] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라서, 적어도 2종의 기체를 포함하는 혼합 기체를 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막 또는 탄소분자체 중공사막에 통과시켜 적어도 1종의 기체의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기체의 분리 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 구현예에 따른 제조방법은 가교된 얇은 선택층을 가지며 우수한 내가소화 및 분리성능을 나타내는 고분자 중공사막 및 탄소분자체 중공사막을 제공할 수 있다.

[0016] 본 발명의 구현예에 따른 고분자 중공사막 및 탄소분자체 중공사막은 가교된 얇은 선택층을 가지며 우수한 내가소화 및 분리성능을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막 및 탄소분자체 중공사막은 혼합 기체의 분리에 효과적으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 열처리 전 고분자 전구체 중공사막의 단면(a)과 표면(b), 및 열처리 후 표면(c)의 SEM 관찰 사진, 열처리 전, 후의 기공 크기 분포(d), 열처리 전 표면(e) 및 열처리 후 표면(f)의 AFM 관찰 사진이다.

도 2(a)는 BTDA-Durene:DABA(3:2) 폴리아믹산 용액의 반응 시간에 따른 점도 및 표면장력을 나타낸 그래프이고, 도 2(b)는 가교 고분자 중공사막의 표면과 폴리아믹산 용액의 반응시간에 따른 코팅 후 BTDA-Durene:DABA(3:2) 가교 고분자 중공사막의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다.

도 3은 (a) 30분, (b) 60분, (c) 120분 반응시킨 폴리아믹산 용액을 코팅한 고분자 중공사막과 (d) 폴리이미드 용액을 코팅한 고분자 중공사막의 단면 SEM 사진이다. 중공사막의 축방향 위치에 따른 선택층 두께: (a-1, b-1, c-1, d-1) 0-4 cm, (a-2, b-2, c-2, d-2) 4-8 cm, (a-3, b-3, c-3, d-3) 8-12 cm.

도 4는 (a) 30분, (b) 60분, (c) 120분 반응시킨 폴리아믹산 용액을 코팅한 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막과 (d) 폴리이미드 용액을 코팅한 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막을 열 축합시켜 얻은 고분자 중공사막의 단면 SEM 사진이다. 중공사막의 축방향 위치에 따른 선택층 두께: (a-1, b-1, c-1, d-1) 0-4 cm, (a-2, b-2, c-2, d-2) 4-8 cm, (a-3, b-3, c-3, d-3) 8-12 cm.

도 5는 4-8 cm의 축방향 위치에서 촬영한 BTDA-Durene:DABA(3:2) 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 표면 SEM 사진이다. (a) 30분, (b) 60분, (c) 120분 동안 반응시킨 폴리아믹산 용액을 코팅한 고분자 중공사막과 (d) 폴리이미드 용액을 코팅한 고분자 중공사막의 표면 및 이를 370℃에서 열축합/열가교한 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막((e) 30분, (f) 60분, (g) 120분 동안 반응시킨 폴리아믹산 용액을 코팅)과 (h) 폴리이미드 용

액을 코팅한 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 표면을 나타낸다.

도 6은 0℃, 질소 퍼지하에서 중합한 폴리아믹산 용액을 코팅 후 열축합/열가교시킨 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막을 나타낸다. 4-8 cm의 축방향 위치에서 촬영한 중공사막의 (a) 단면, (b) 표면 SEM 사진이다.

도 7은 (a) 0.83 mm/s, (b) 2.5 mm/s, (c) 5 mm/s의 인취 속도로 코팅된 가교 전 고분자 중공사막의 단면 SEM 사진을 나타내고, (d) 0.83 mm/s, (e) 2.5 mm/s, (f) 5 mm/s의 인취 속도로 코팅한 가교 후 고분자 중공사막의 표면의 SEM 사진이다.

도 8은 0.83 mm/s의 인취 속도와 1분의 침지 시간으로 BTDA-Durene:DABA(3:2)/LPDA64 (90/10 w/w) 가교 고분자 중공사막 지지체 위에 6FDA-Durene:DABA(3:2)를 코팅한 가교 후 고분자 중공사막을 나타낸다. 4-8 cm의 축방향 위치에서 촬영한 중공사막의 (a-1) 단면 SEM 사진, (a-2) F EDX-mapping 사진, (a-3) Si EDX-mapping 사진, (a-4) F, Si 분포를 나타내는 사진이다. 5 mm/s의 인취 속도와 3분의 침지 시간으로 코팅된 가교 후 고분자 중공사막을 나타낸다. 4-8 cm의 축방향 위치에서 촬영한 중공사막의 (b-1) 단면 SEM 사진, (b-2) F EDX-mapping 사진, (b-3) Si EDX-mapping 사진, (b-4) F, Si 분포를 나타내는 사진이다. 5 mm/s의 인취 속도와 1분의 침지 시간으로 코팅된 가교 후 고분자 중공사막을 나타낸다. 4-8 cm의 축방향 위치에서 촬영한 중공사막의 (c-1) 단면 SEM 사진, (c-2) F EDX-mapping 사진, (c-3) Si EDX-mapping 사진, (c-4) F, Si 분포를 나타내는 사진이다.

도 9는 4-8 cm의 축방향 위치에서 촬영한 6FDA-Durene:DABA(3:2) 코팅의 고분자 중공사막의 단면 SEM 사진이다. (a) 10분, (b) 20분, (c) 30분, (d) 60분, (e) 120분 반응시킨 폴리아믹산 용액을 코팅한 가교 전 고분자 중공사막과 (f) 10분, (g) 20분, (h) 30분, (i) 60분, (j) 120분 반응시킨 폴리아믹산 용액을 370℃에서 열처리한 가교 후 고분자 중공사막을 나타낸다.

도 10은 4-8 cm의 축방향 위치에서 촬영한 6FDA-Durene:DABA(3:2) 코팅의 고분자 중공사막의 표면 SEM 사진을 나타낸다. (a) 30분, (b) 60분, (c) 120분 반응시킨 폴리아믹산 용액을 코팅한 가교 전 고분자 중공사막과 (d) 30분, (e) 60분, (f) 120분 반응시킨 폴리아믹산 용액을 370℃에서 열처리한 가교 후 고분자 중공사막을 나타낸다.

도 11은 6FDA-Durene:DABA(3:2) 중공사막을 550℃에서 탄화시킨 탄소분자체 중공사막의 (a) 단면, (b) 표면 SEM 사진이다. SEM 사진들은 4-8 cm의 축방향 위치에서 촬영하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

[0019] **가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법**

[0020] 본 발명의 일 구현예에 따라서, (1) 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액과 보어 유체를 방사구를 통해 방사시켜 고분자 전구체 중공사막을 형성하는 단계; (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 중공사막을 열처리하여 가교 고분자 중공사막 지지체를 얻는 단계; (4) 단계 (3)에서 얻은 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 폴리이미드 전구체 용액을 코팅하는 단계; 및 (5) 단계 (4)에서 코팅된 고분자 중공사막 지지체를 건조 및 열축합/열가교시키는 단계를 포함하는 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법이 제공된다.

[0021] 단계 (1)

[0022] 단계 (1)에서, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는다.

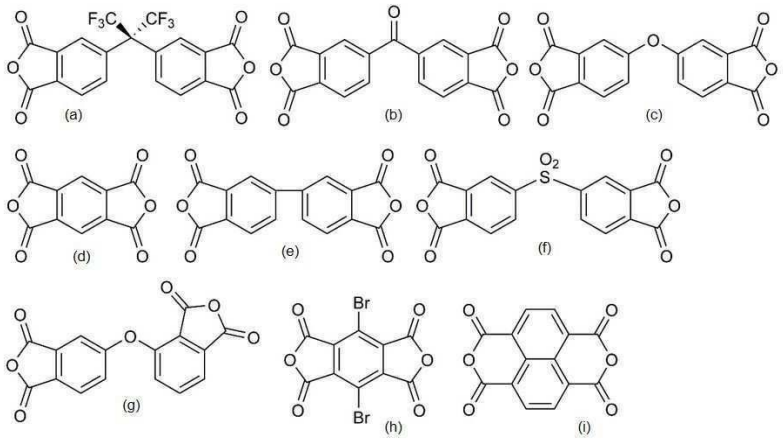
[0023] 본 발명의 구체예에서, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자는 폴리이미드(polyimide)일 수 있다.

[0024] 구체적으로, 폴리이미드는 방향족 카르복실산 이무수물(aromatic carboxylic dianhydride)과 방향족 디아민(aromatic diamine)을 공지의 방법으로 축합 중합하여 얻을 수 있다. 따라서, 폴리이미드는 방향족 카르복실산 이무수물과 방향족 디아민을 축합 중합하여 얻어지는 폴리이미드일 수 있다.

[0025] 본 발명의 구체예에서, 폴리이미드의 합성에 사용될 수 있는 방향족 카르복실산 이무수물은 아래 화학식 1(a)의 구조를 갖는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(4,4'-

(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride; 6FDA), 아래 화학식 1(b)의 구조를 갖는 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride; BTDA), 아래 화학식 1(c)의 구조를 갖는 4'4-옥시프탈릭 이무수물(4'4-oxydiphthalic dianhydride; ODPA), 아래 화학식 1(d)의 구조를 갖는 파이로멜리틱 이무수물(pyromellitic dianhydride), 아래 화학식 1(e)의 구조를 갖는 3,3'4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(3,3'4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride; BPDA), 아래 화학식 1(f)의 구조를 갖는 3,3',4,4'-디페닐설폰테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride), 아래 화학식 1(g)의 구조를 갖는 3,4'-옥시디프탈릭 무수물(3,4'-oxydiphthalic anhydride), 아래 화학식 1(h)의 구조를 갖는 디브로모파이로멜리틱 이무수물(dibromopyromellitic dianhydride), 및 아래 화학식 1(i)의 구조를 갖는 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물(naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 방향족 카르복실산 이무수물이 이들로 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 방향족 카르복실산 이무수물이 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(BTDA)일 수 있다.

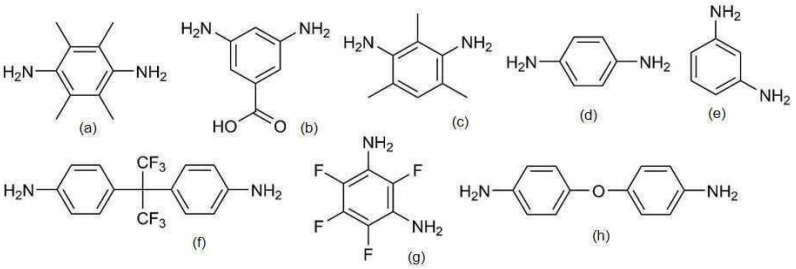
[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] 본 발명의 구체예에서, 폴리이미드의 합성에 사용될 수 있는 방향족 디아민은 아래 화학식 2(a)의 구조를 갖는 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine, Durene), 아래 화학식 2(b)의 구조를 갖는 3,5-디아미노벤조산(3,5-diaminobenzoic acid; DABA), 아래 화학식 2(c)의 구조를 갖는 2,4,6-트리메틸-1,3-디아미노벤젠(2,4,6-trimethyl-1,3-diaminobenzene; DAM), 아래 화학식 2(d)의 구조를 갖는 1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine), 아래 화학식 2(e)의 구조를 갖는 1,3-페닐렌디아민(1,3-phenylenediamine), 아래 화학식 2(f)의 구조를 갖는 2,2-비스(4-아미노페닐)-헥사플로로프로판(2,2-bis(4-aminophenyl)-hexafluoropropane), 아래 화학식 2(g)의 구조를 갖는 2,3,5,6-테트라플로로-1,4-페닐렌디아민(2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-phenylenediamine), 및 아래 화학식 2(h)의 구조를 갖는 4,4'-디아미노페닐 에테르(4,4'-diaminophenyl ether)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 방향족 디아민이 이들로 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 방향족 디아민이 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(Durene)과 3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물일 수 있다.

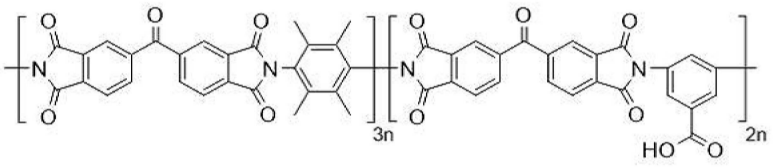
[0029] [화학식 2]



[0030]

[0031] 바람직한 일 실시예에서, 본 발명의 구체예에 따른 폴리이미드는 아래 화학식 3의 구조를 갖는 폴리이미드(BTDA-Durene:DABA(3:2))일 수 있다.

[0032] [화학식 3]



[0033]

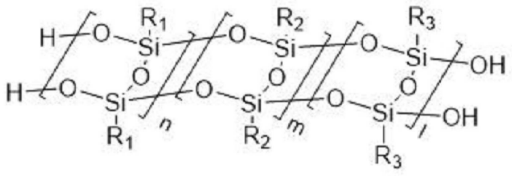
[0034] 위 화학식 3에서, n은 10^2 내지 10^4에서 선택되는 정수이다.

[0035] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법에서, 유리질 고분자는 제1 작용기를 갖는다. 여기서, 제1 작용기는 후술하는 제2 작용기와 반응할 수 있는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다.

[0036] 본 발명의 구체예에서, 제1 작용기는 아민기 및 카르복실기로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 바람직하게는, 제1 작용기가 카르복실기일 수 있다.

[0037] 본 발명의 구체예에서, 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 아래 화학식 4의 구조를 가질 수 있다.

[0038] [화학식 4]



[0039]

[0040] 위 화학식 4에서, R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 방향족 페닐, 헤테로(hetero) 방향족 페닐, 지방족 알킬, 고리형 지방족 알킬, 비닐, 아릴, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 및 에폭시로 구성되는 군으로부터 선택되는 유기 작용기이되, 이 중에서 적어도 하나는 제2 작용기를 가지며, n, m 및 l은 각각 0 내지 100에서 선택되는 정수이다.

[0041] 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 유기 관능기의 공중합체 비율로서, R_1 대 R_3의 몰 비율(즉, n:l)이 0.1:99.9~99.9:0.1이고, m이 0일 수 있다. 또한, R_2 대 R_3의 몰 비율(즉, m:l)이 0.1:99.9~99.9:0.1이고, n이 0일 수 있다.

[0042] 구체적으로, 몰 기준의 R_1:R_3은 10:90~90:10, 20:80~80:20, 30:70~70:30, 50:50~70:30, 55:45~65:35 범위일 수 있고, 더 구체적으로는 몰 기준의 R_1:R_3이 약 6:4일 수 있다. 이때 m은 0일 수 있다. 또한, 몰 기준의 R_2:R_3은 10:90~90:10, 20:80~80:20, 30:70~70:30, 50:50~70:30, 55:45~65:35 범위일 수 있고, 더 구체적으로는 몰 기준의 R_2:R_3이 약 6:4일 수 있다. 이때 n은 0일 수 있다.

[0043] 또한, R_1:R_2:R_3의 몰 비율(즉, n:m:l)이 바람직하게는 약 3:3:4, 3:4:3, 또는 4:3:3일 수 있으나, 이 비율로 제한되는 것은 아니다.

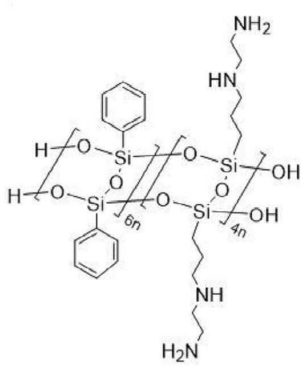
[0044] 폴리실세스퀴옥산의 수평균 분자량은 10^2 내지 10^8 g/몰, 더 구체적으로 10^3 내지 10^7 g/몰 또는 10^4 내지 10^6 g/몰일 수 있다.

[0045] 본 발명의 구체예에서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 사다리형 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(poly(phenyl-co-3-(2-aminoethylamino)propyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-methacryloxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-glycidoxypropyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸) 실세스퀴옥산(ladder-structured poly(phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane), 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(ladder-structured poly(cyclohexyl-co-phenyl-co-pyridylethyl)silsesquioxane)

및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 단, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 이들로 제한되는 것은 아니다.

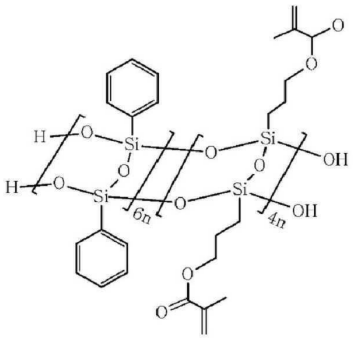
[0046] 바람직하게는, 사다리형 폴리실세스퀴옥산이 화학식 4의 R_1과 R_3가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(LPDA64; 아래 화학식 4a 참조), 화학식 4의 R_1과 R_3가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-메타크릴록시프로필)실세스퀴옥산(LPMA64; 아래 화학식 4b 참조), 화학식 4의 R_1과 R_3가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-글리시독시프로필)실세스퀴옥산(LPG64; 아래 화학식 4c 참조), 화학식 4의 R_1과 R_3가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LPPyr64; 아래 화학식 4d 참조), 화학식 4의 R_2와 R_3가 6:4의 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LCPyr64; 아래 화학식 4e 참조) 및 화학식 4의 R_1, R_2 및 R_3가 3:3:4 몰 비율을 갖는 사다리형 폴리(사이클로헥실-코-페닐-코-피리딜에틸)실세스퀴옥산(LCPPyr334; 아래 화학식 4f 참조)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0047] [화학식 4a]



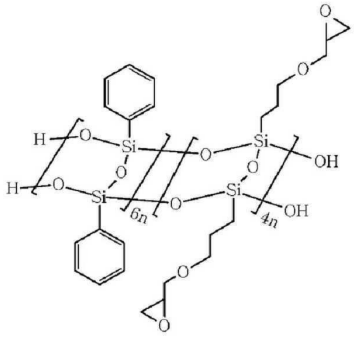
[0048]

[0049] [화학식 4b]



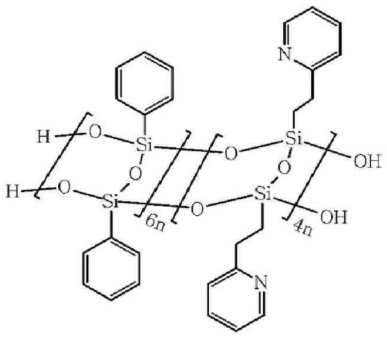
[0050]

[0051] [화학식 4c]



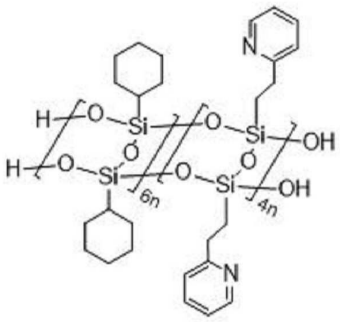
[0052]

[0053] [화학식 4d]



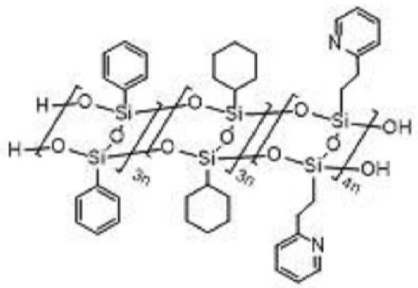
[0054]

[0055] [화학식 4e]



[0056]

[0057] [화학식 4f]



[0058]

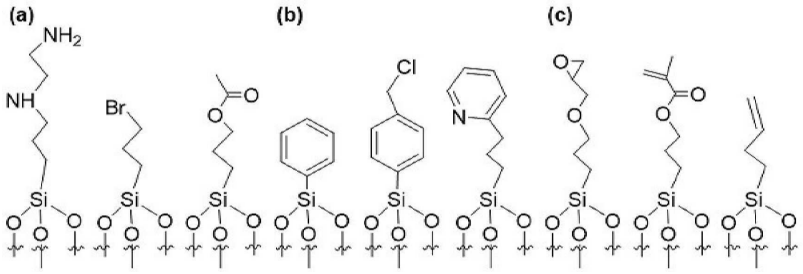
[0059] 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 실란(silane) 단량체를 공지의 방법으로 가수분해-축합(hydrolysis-condensation) 반응시켜 얻을 수 있다. 구체적으로, 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 (a) 지방족 단량체, (b) 방향족 단량체 및 (c) 가교결합 가능한 단량체로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 공지의 방법으로 가수분해-축합 반응시켜 얻을 수 있다.

[0060] 본 발명의 구체예에서, 실란 단량체가 [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란([3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane), (3-브로모프로필)트리메톡시실란((3-bromopropyl)trimethoxysilane), (아세톡시)메틸트리메톡시실란((acetoxy)methyltrimethoxysilane), (페닐)트리메톡시실란((phenyl)trimethoxysilane), ((클로로메틸)페닐에틸)트리메톡시실란(((chloromethyl)phenylethyl)trimethoxysilane), 2-(2-피리딜에틸)트리메톡시실란(2-(2-pyridylethyl)trimethoxysilane), (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란((3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane), (메타크릴옥시프로필)트리메톡시실란((methacryloxypropyl)trimethoxysilane) 및 (부테닐트리)메톡시실란((butenyl)trimethoxysilane)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 단, 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 제조할 수 있는 실란 단량체가 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0061] 바람직하게는, 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 합성에 사용될 수 있는 지방족 실란 단량체는 아래 화학식 5(a)로 표시되는 [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (3-브로모프로필)트리메톡시실란 및 (아세톡시)메틸

트리메톡시실란 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 방향족 실란 단량체는 아래 화학식 5(b)로 표시되는 (페닐)트리메톡시실란, ((클로로메틸)페닐에틸)트리메톡시실란 및 2-(2-피리딜에틸)트리메톡시실란 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 가교결합 가능한 실란 단량체는 아래 화학식 5(c)로 표시되는 (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란, (메타크릴옥시프로필)트리메톡시실란 및 (부테닐)트리메톡시실란 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0062] [화학식 5]



[0063]

[0064] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법에서, 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는다. 여기서, 제2 작용기는 전술한 제1 작용기와 반응할 수 있는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다.

[0065] 본 발명의 구체예에서, 제2 작용기는 아민기 및 에폭시기로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 바람직하게는, 제2 작용기가 아민기일 수 있다.

[0066] 본 발명의 구체예에서, 제1 작용기가 카르복실기이고 제2 작용기가 아민기일 수 있고, 또는 제1 작용기가 아민기이고 제2 작용기가 에폭시기일 수 있다.

[0067] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법에서, 고분자 조성물은 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량%와 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 구현예에 따른 제조방법에서, 고분자 조성물은 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~90 중량% 또는 75~90 중량%와 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~30 중량% 또는 10~25 중량%를 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 본 발명의 구현예에 따른 제조방법에서, 고분자 조성물은 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 80~90 중량%와 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 10~20 중량%를 포함할 수 있다. 본 발명의 구현예에 따른 제조방법에서, 고분자 조성물 중의 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자와 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 함량 비율이 위 범위를 만족할 경우, 이로부터 제조되는 가교 고분자 중공사막 지지체는 내화학성 및 내열성이 우수하다. 따라서, 후술하는 바와 같이, 가교 고분자 중공사막 지지체에 유기 용매에 용해된 폴리아믹산을 코팅하더라도, 가교 고분자 중공사막 지지체의 구조가 손상되지 않는다.

[0068] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법에서, 제1 작용기 및 제2 작용기의 각각 70~100%가 가교 반응에 참여할 수 있다.

[0069] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법의 과정에서 제조되는 가교 고분자 중공사막 지지체는 제1 작용기와 제2 작용기가 반응하여 형성된 가교 구조를 갖는다.

[0070] 본 발명의 구체예에서, 제1 작용기는 카르복실기일 수 있고, 제2 작용기는 아민기일 수 있어서, 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법의 과정에서 카르복실기와 아민기가 아미드화(amidation) 반응하여 가교 구조를 형성할 수 있다.

[0071] 한편, 유기 용매는 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 용해시키고, 그 후에 제거될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 유기 용매가 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride; MC), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0072] 유기 용매에 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 용해시키는 순서는 특별히 제한되지 않는다. 따라서, 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 혼합한 후 유기 용매에 용해시켜도 좋고, 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산 중 어느 하나를 먼저 유기 용매에 용해시킨 후 나머지 하나를 유기 용매에 용해

시켜도 좋다.

[0073] 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 총 중량에 대한 유기 용매의 중량의 비는 0.1:99.9~40:60일 수 있다. 구체적으로, 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 고형분 중량은 유리질 고분자, 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 유기 용매의 총 중량에 대하여, 0.1% 이상, 1% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상, 25% 이상, 30% 이상, 35% 이상 또는 40%일 수 있으며, 40% 이하, 35% 이하, 30% 이하, 25% 이하, 20% 이하, 15% 이하, 10% 이하, 5% 이하, 1% 이하 또는 0.1%일 수 있다. 더 구체적으로, 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 고형분 중량은 유리질 고분자, 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 유기 용매의 총 중량에 대하여, 0.1 내지 40%, 1 내지 30%, 5 내지 20% 또는 7 내지 13%일 수 있다. 유리질 고분자와 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 총 중량이 유리질 고분자, 사다리형 폴리실세스퀴옥산 및 유기 용매의 총 중량의 40%를 초과하면 고분자 전구체 중공사막의 성형이 어려우며, 0.1% 미만이면 기체 분리 성능이 낮아질 수 있다.

[0074] 단계 (2)

[0075] 단계 (2)에서, 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액과 보어 유체를 방사구를 통해 방사시켜 고분자 전구체 중공사막을 형성한다.

[0076] 고분자 용액으로부터 고분자 전구체 중공사막을 성형하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 구체적인 일 실시예로서, 드라이-젯/웨트-켄치(dry-jet/wet-quench) 공정을 이용할 수 있다.

[0077] 이때, 고분자 용액과 함께 사출되는 보어 유체는 유기 용매와 비용매의 혼합물을 사용할 수 있다. 보어 유체의 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)와 디메틸포름아미드(DMF)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 보어 유체의 비용매는 물이 이용될 수 있으나, 이것으로 제한되는 것은 아니다. 보어 유체의 유기 용매 대 비용매의 중량비는 60:40~90:10의 범위일 수 있으나, 이 범위로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0078] 방사 시 고분자 용액과 보어 유체의 온도, 펌프의 온도 및 라인의 온도는 모두 50~70℃로 유지하는 것이 바람직하나, 이 온도로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0079] 또한, 고분자 용액과 보어 유체의 유량은 각각 1.5~3.0 ㎖/min과 0.5~1.0 ㎖/min으로 유지하는 것이 바람직하나, 이 유량으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0080] 방사구 내 보어 유체의 사출 팁은 직경 200~300 ㎛, 고분자 용액의 사출 팁은 직경 1,300~1500 ㎛의 원통형 팁을 사용하는 것이 바람직하나, 이 크기로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0081] 방사된 고분자 중공사는 에어 갭을 통과하는 동안 휘발성이 강한 용매가 증발되면서 고분자 중공사 외벽에 치밀한 막이 형성된다. 에어 갭의 높이는 예를 들어 5 cm 이상, 10 cm 이상, 또는 20 cm 이상일 수 있으나, 이 높이로 특별히 제한되는 것은 아니다. 일반적으로, 어느 정도의 에어 갭까지는 에어 갭의 높이가 클수록 휘발성 용매의 증발로 인하여 고분자 중공사 외벽에 보다 치밀한 막이 형성될 수 있다. 가교 고분자 중공사막 지지체의 외부 표면에 결함이 없는 선택층 코팅을 위해 고분자 전구체 중공사막의 외부 표면 기공 크기가 10~30 nm 정도가 적절하나 이 크기로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0082] 단계 (2')

[0083] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법은 (2') 고분자 전구체 중공사막을 냉각 매질로 켄칭(quenching)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0084] 이때, 냉각 매질은 탈이온수가 적합하나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다. 냉각 매질의 온도는 25~50℃가 적합하나, 이 온도로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0085] 고분자 전구체 중공사막이 냉각 매질을 통과하는 동안 물과 같은 냉각 매질과 유기 용매의 교환에 의해 상전이가 발생하여 고체 상태의 고분자 중공사막이 얻어진다.

[0086] 단계 (2")

[0087] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법은 (2") 단계 (2')에서 얻어진 고분자 전구체 중공사막을 권취하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 상태의 고분자 전구체 중공사막이 권취 드럼(take-up drum) 상에 권취될 수 있다. 권취 속도는 10~20 m/min이 적합하나, 이 속도로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0088] 권취 드럼은 상온의 탈이온수가 담겨 있는 용기에 부분적으로 잠겨 있다. 따라서, 고분자 전구체 중공사막은 권취 드럼에 권취된 상태로 탈이온수에 10~20분 정도 잠길 수 있다.

[0089] 이어서, 고분자 전구체 중공사막을 적당한 길이(예컨대, 20~50 cm)로 잘라 별도의 탈이온수에 약 2~3일 동안 담가 고분자 전구체 중공사막에 남아 있는 용매를 완전히 제거할 수도 있다. 그후, 용매가 완전히 제거된 고분자 전구체 중공사막을 메탄올과 헥산과 같이 표면장력이 낮은 비용매 순으로 용매 교환을 시켜 남아 있는 물을 제거하고, 이어서 공기 중에서 한시간 동안 노출시켜 헥산을 제거한 후 오븐에서 건조시킨다.

[0090] 단계 (3)

[0091] 단계 (3)에서, 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 중공사막을 열처리하여 가교 고분자 중공사막 지지체를 얻는다.

[0092] 단계 (3)의 열처리는 고분자 전구체 중공사막 중의 제1 작용기와 제2 작용기가 반응하여 가교 구조를 형성할 수 있는 한, 그 조건이 특별히 제한되지 않는다.

[0093] 본 발명의 구체예에서, 열처리는 300~400℃의 온도에서 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 열처리 온도는 300℃ 초과 400℃ 미만일 수 있다. 보다 구체적으로, 열처리 온도는 320~380℃일 수 있으며, 등온 조건에서 수행될 수 있다. 열처리 온도가 400℃를 초과하면 고분자가 탄화되고, 500℃ 이상으로 증가하면 급격한 질량 변화가 나타날 수 있다. 한편, 열처리 온도가 300℃ 미만이면 가교가 충분히 일어나지 않을 수 있다.

[0094] 본 발명의 구체예에서, 열처리는 0.5~4시간 동안 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 열처리 시간은 0.5~3시간, 보다 구체적으로는 1~2시간 일 수 있으며, 위 범위 미만일 경우 가교가 충분히 일어나지 않을 수 있다.

[0095] 본 발명의 구체예에서, 열처리는 불활성 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 열처리는 아르곤 가스 분위기에서 수행될 수 있다.

[0096] 단계 (4)

[0097] 단계 (4)에서, 단계 (3)에서 얻은 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 폴리이미드 전구체 용액을 코팅한다.

[0098] 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 코팅되는 폴리이미드 전구체는 단계 (1)에서 설명한 방향족 카르복실산 이무수물 및 방향족 디아민으로부터 제조되는 폴리아믹산일 수 있다. 바람직하게는, 방향족 카르복실산 이무수물이 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(BTDA)이고, 방향족 디아민이 2,3,5,6-테트라메틸렌-1,4-페닐렌디아민(Durene)과 3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물일 수 있다. 방향족 카르복실산 이무수물 및 방향족 디아민으로부터 폴리아믹산을 제조하는 방법은 본 발명이 속하는 기술분야에 공지된 방법을 이용할 수 있다.

[0099] 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 폴리이미드 전구체 용액을 코팅할 수 있는 한 코팅 방법에 특별한 제한은 없다. 구체적으로, 딥-코팅, 스프레이 코팅 등이 이용될 수 있다. 바람직하게는, 딥-코팅이 이용될 수 있다. 딥-코팅은 본 발명이 속하는 기술분야에 공지된 방법을 이용할 수 있다.

[0100] 단계 (5)

[0101] 단계 (5)에서, 단계 (4)에서 코팅된 고분자 중공사막 지지체를 건조 및 열축합/열가교 시킨다.

[0102] 단계 (4)에서 폴리이미드 전구체 용액이 코팅된 고분자 중공사막 지지체는 20~30℃에서 바람직하게는 1시간 동안 공기 중에서 건조시킨 후, 50~80℃, 바람직하게는 60℃로 설정된 진공 오븐에서 6시간에서 24시간, 바람직하게는 12시간 동안 건조될 수 있다. 이후, 잔여 용매를 제거하기 위해 100~180℃, 바람직하게는 120℃에서 12시간에서 48시간, 바람직하게는 24시간 동안 진공하에서 건조될 수 있다.

[0103] 충분히 건조된 후, 가교 고분자 중공사막 지지체에 코팅된 폴리아믹산을 열축합(thermal condensation)/열가교(thermal crosslinking)시켜 가교된 폴리이미드 고분자 선택층을 형성한다. 여기서, 열축합은 이미드화(imidization)에 의한 것이고, 열가교는 탈카르복실화(decarboxylation)에 의한 것으로 이해되나, 이 이론에 구속되는 것은 아니다.

[0104] 단계 (5)의 열축합/열가교는 폴리아믹산이 이미드화되고 열가교될 수 있는 한, 그 조건이 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 단계 (5)의 열축합/열가교 조건은 단계 (3)의 열처리 조건과 실질적으로 동일하다.

[0105] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법에 있어서, 다양한 폴리이미드 전구체를 가교 고분자 중공사막 지지체의 나노기공 표면에 코팅한 후 열축합 반응을 진행함으로써 다양한 구조의 폴

리이미드 중공사막을 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 제조되는 고분자 중공사막의 선택층 두께를 최소화하여 우수한 분리성능을 지닌 기체 분리막을 제조할 수 있다.

[0106] **가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막**

[0107] 본 발명의 구현예에 따라서, 위 제조방법에 의해 제조되며, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조되는 가교 고분자 중공사막 지지체 및 폴리이미드 전구체 용액의 열축합/열가교에 의해 지지체상에 형성되는 선택층을 포함하는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막이 제공된다.

[0108] 본 발명의 구현예에 따른 제조방법에 의해 제조되는 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막은 지지체 및 선택층을 갖는다. 여기서, 지지체는 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조되고, 선택층은 폴리이미드 전구체 용액의 열축합/열가교에 의해 지지체상에 형성된다.

[0109] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막은 가교 구조를 갖는 지지체 및 얇은 두께의 가교된 선택층에 의해, 내가소화, 내화학성 및 내구성이 향상될 수 있다.

[0110] 일반적으로, 고분자 분리막은 그 선택층에 미세 기공이 존재하지는 않지만, 고분자 사슬들의 열적 요동(thermal fluctuation)에 의해 사슬 간에 빈 공간, 즉 자유부피가 형성되고, 이 자유부피를 통해서 기체 투과가 이루어진다. 그런데, 통상의 고분자 분리막은 시간이 지남에 따라 투과도가 감소하는 노화현상(aging)과 고압의 응축성 기체에 대한 선택도가 감소하는 가소화현상(plasticization)을 나타낸다.

[0111] 반면, 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 경우, 폴리이미드 전구체 용액의 열축합/열가교에 의해 지지체 표면에 형성되는 선택층은 그 두께가 얇고 가교 구조로 인해 우수한 분리성능 및 내가소성을 나타낼 수 있다.

[0112] 본 발명의 구현예에 따른 가교 고분자 중공사막은 외경이 200~400 ㎛이고, 내경이 100~200 ㎛일 수 있다. 바람직하게는, 고분자 중공사막의 외경이 250~350 ㎛이고, 내경이 120~180 ㎛일 수 있다.

[0113] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 선택층은 100 nm~3 ㎛의 두께를 가질 수 있다. 바람직하게는, 가교 고분자 중공사막의 선택층의 두께는 100 nm~1.5 ㎛일 수 있다.

[0114] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막은 혼합 기체의 분리에 효과적으로 사용될 수 있다.

[0115] 또한, 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막은 탄소분자체 중공사막의 전구체로 사용될 수도 있다.

[0116] **탄소분자체 중공사막의 제조방법**

[0117] 본 발명의 구현예에 따라서, (1) 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물을 유기 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻은 고분자 용액과 보어 유체를 방사구를 통해 방사시켜 고분자 전구체 중공사막을 형성하는 단계; (3) 단계 (2)에서 얻은 고분자 전구체 중공사막을 열처리하여 가교 고분자 중공사막 지지체를 얻는 단계; (4) 단계 (3)에서 얻은 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 폴리이미드 전구체 용액을 코팅하는 단계; (5) 단계 (4)에서 코팅된 고분자 중공사막 지지체를 건조 및 열축합/열가교시켜 가교된 선택층을 갖는 고분자 분리막을 얻는 단계; 및 (6) 단계 (5)에서 얻은 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막을 열분해시키는 단계를 포함하는 탄소분자체 중공사막의 제조방법이 제공된다.

[0118] 위 단계 (1) 내지 (5)는 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조방법에서 설명한 단계 (1) 내지 (5)와 실질적으로 동일하다.

[0119] 단계 (6)

[0120] 단계 (6)에서, 단계 (5)에서 얻은 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막을 열분해(즉, 탄화)시킨다.

[0121] 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 열분해(즉, 탄화) 장치는 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막을 열분해 장치의 수정관(quartz tube) 내의 수정판(quartz plate) 위에 놓는다. 이어서, 아르곤과 같은 불활성 기체를 지속적으로 주입하면서 열분해가 가능한 온도로 승온시킨다. 바람직

하게는, 열분해 시 상온부터 250℃까지 10℃/분, 250℃부터 Tsoaking(즉, 최종 탄화 온도) - 15℃까지 3.85℃/분, Tsoaking - 15℃부터 Tsoaking까지 0.25℃/분의 속도로 승온시키고, 최종 탄화온도(Tsoaking)에서 2 시간을 유지시키는 것이 바람직하나, 이 열분해 조건으로 특별히 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 최종 열분해 온도는 500~900℃가 적합하다. 이 최종 열분해 온도에서 1~2시간 동안 유지시키는 것이 바람직하다.

[0122] **탄소분자체 중공사막**

[0123] 본 발명의 구현예에 따라서, 위 제조방법에 의해 제조되며, 제1 작용기를 갖는 유리질 고분자 70~95 중량% 및 제1 작용기와 반응 가능한 제2 작용기를 갖는 사다리형 폴리실세스퀴옥산 5~30 중량%를 포함하는 고분자 조성물로부터 제조되는 가교 고분자 중공사막 지지체 및 폴리이미드 전구체 용액의 열축합/열가교에 의해 지지체상에 형성되는 선택층을 포함하는, 가교된 선택층을 갖는 고분자 분리막의 탄화물을 포함하는 탄소분자체 중공사막이 제공된다.

[0124] 본 발명의 구체예에 따른 탄소분자체 중공사막은 외경이 100~300 ㎛이고, 내경이 75~150 ㎛일 수 있다. 바람직하게는, 탄소분자체 중공사막의 외경이 150~250 ㎛이고, 내경이 80~130 ㎛일 수 있다.

[0125] 본 발명의 구현예에 따른 탄소분자체 중공사막은 선택층을 가지며, 이 선택층은 100 nm~3 ㎛의 두께를 가질 수 있다. 바람직하게는, 탄소분자체 중공사막의 선택층의 두께는 100 nm~1.5 ㎛일 수 있다.

[0126] 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막 및 탄소분자체 중공사막은 혼합 기체의 분리에 효과적으로 사용될 수 있다.

[0127] **기체의 분리 방법**

[0128] 본 발명의 구현예에 따라서, 적어도 2종의 기체를 포함하는 혼합 기체를 본 발명의 구현예에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막 또는 탄소분자체 중공사막에 통과시켜 적어도 1종의 기체의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기체의 분리 방법이 제공된다.

[0129] 본 발명의 구체예에서, 위 방법은 적어도 2종의 기체를 포함하는 혼합 기체로부터 적어도 1종의 기체의 적어도 일부를 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 위 방법은 이산화탄소/질소, 이산화탄소/사염화탄소, 이산화탄소/메탄, 수소/질소, 수소/이산화탄소, 수소/메탄, 산소/질소 등으로부터 선택되는 조합을 포함하는 혼합 기체로부터 적어도 1종의 기체의 적어도 일부를 분리하는 단계를 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0130] **실시예**

[0131] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 아래의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0132] **제조예 1: 가교 고분자 중공사막 지지체의 제조**

[0133] 폴리이미드의 제조

[0134] 6.54 g의 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물(BTDA)과 3.24 g의 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민(Durene)/3,5-디아미노벤조산(DABA)의 혼합물(몰비 3:2)에 88 ㎖의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 첨가하여 10 중량%의 단량체 용액을 제조하였다. 이를 약 5℃에서 24시간 동안 교반하여, 고분자량의 폴리아믹산 용액을 얻었다. 1.95 g의 β-피콜린과 19.5 g의 아세트산 무수물을 이 폴리아믹산 용액에 가하고, 상온에서 24시간 동안 교반하여 이미드화시켰다. 침전된 폴리이미드(BTDA-Durene:DABA(3:2))를 메탄올로 세척하고 180℃ 진공하에서 24시간 동안 건조시켜 BTDA-Durene:DABA(3:2)(이하, "PI-3:2"라고 약칭함) 8.90 g(수율 91%)을 얻었다.

[0135] 폴리실세스퀴옥산의 제조

[0136] 100 ㎖ 크기의 둥근 바닥 플라스크에 0.04 g의 탄산 칼륨, 4.8 g의 탈이온수 및 8 g의 테트라하이드로퓨란(THF)을 충전하여 투명한 용액을 얻었다. 여기에 9.52 g의 페닐트리메톡시실란과 10.68 g의 [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란을 질소하에서 적가하였다. 반응 혼합물을 5일 동안 격렬하게 교반하였다. 휘발성 물질을 증발시킨 후, 흰색의 수지상 부분을 100 ㎖의 디클로로메탄에 용해시키고, 물로 수차례 추출하였다. 유기물을 수집한 후 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 필터링하고, 디클로로메탄을 증발시켜, 흰색 분말인 폴리(페닐-코-3-(2-아미노에틸아미노)프로필)실세스퀴옥산(LPDA64) 16.2 g을 얻었다(수율 80%).

[0137] 고분자 용액의 제조

[0138] 위에서 얻은 폴리이미드(BTDA-Durene:DABA(3:2))와 폴리실세스퀴옥산(LPDA64)를 90:10의 중량비로 혼합하였다. 이 고분자 혼합물을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 테트라하이드로퓨란(THF), 에탄올을 혼합한 유기 용매에 용해시켰다. 별도로, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 물의 혼합물을 보어 유체로서 준비하였다. 고분자 용액을 구성하는 각 성분의 함량은 아래 표 1에 나타낸 바와 같다. 또한, 보어 유체의 조성은 아래 표 2에 나타낸 바와 같다.

표 1

[0139]

고분자 용액 조성	중량부
BTDA-Durene:DABA(3:2)	24.3
LPDA64	2.7
NMP	54.4
THF	8.1
에탄올	10.5
합계	100.0

표 2

[0140]

보어 유체 조성	중량부
NMP	80.0
물	20.0
합계	100.0

[0141] 고분자 전구체 중공사막의 제조

[0142] 표 1의 고분자 용액과 표 2의 보어 유체를 드라이-젯/웨트-켄치 공정을 이용하여 방사시켜 고분자 전구체 중공사막을 제조하였다. 방사 조건은 아래 표 3에 나타낸 바와 같다. 얻어진 고분자 전구체 중공사막의 외경 및 내경이 각각 320 ㎛와 170 ㎛이었다.

표 3

[0143]

고분자 용액 유량(㎖/min)	2
보어 유체 유량(㎖/min)	1
에어 갭(cm)	13
펌프 온도(℃)	50
라인 온도(℃)	50
방사구 온도(℃)	50
냉각 매질 온도(℃)	40
권취 속도(m/min)	100

[0144] 고분자 전구체 중공사막을 권취 드럼으로부터 제거하여 약 30 cm의 길이로 자르고, 탈이온수에 3일 동안 담가 두었다. 이때 매일 탈이온수를 갈아주었다. 이후, 고분자 전구체 중공사막을 30분씩 3차례 메탄올로 세척하고, 3차례 헥산으로 세척하였다. 다음으로, 고분자 전구체 중공사막을 상온의 공기중에서 한 시간 동안 건조시킨 후, 75℃ 진공 하에서 12시간 건조시켰다. 전자주사현미경(SEM)으로 확인한 고분자 전구체 중공사막의 외경과 내경은 각각 320 ㎛와 170 ㎛이었다(도 1a).

[0145] 고분자 전구체 중공사막의 열처리

[0146] 위에서 얻은 고분자 전구체 중공사막을 열처리 장치의 수정관(quartz tube; MTI, USA) 내의 수정판(quartz plate; United Silica Products, USA) 위에 놓고, 수정관의 양 끝을 실리콘 오-링을 갖춘 금속 플랜지로 밀봉하였다. 열처리 장치는 수정관 내 온도를 정확하고 균일하게 제어하기 위하여, 3-구역으로 구성된 분해로(Thermcraft, USA)를 사용하였다. 수정관에 아르곤을 400 ㎤/분의 양으로 지속적으로 주입하면서 열처리하였다. 이때, 온도 및 승온 속도는 아래 표 4에 기재된 바와 같다.

표 4

[0147]

초기 온도(℃)	최종 온도(℃)	승온 속도(℃)
50	320	10
320	370	1
370	370	1시간 동안 유지

[0148] 열처리한 고분자 중공사막 지지체의 표면을 SEM으로 확인한 결과, 표면의 평균 기공크기가 18 nm에서 12 nm로 감소한 것으로 확인되었다(도 1b-d). 또한, 원자현미경(AFM) 분석 결과, 표면의 거칠기(Ra)가 3.71 nm에서 2.26 nm으로 감소한 것으로 확인되었다(도 1e-f). 이와 같은 기공 크기 및 거칠기의 감소는 유리전이온도(Tg) 이상의 온도에서 열처리 후 고분자 사슬의 이완에 의한 것으로 이해된다.

[0149] **제조예 2: 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조**

[0150] 가교 고분자 중공사막의 코팅 및 열축합/열가교

[0151] BTDA(1.1922 g), Durene(0.3648 g) 및 DABA(0.2244 g) 단량체 혼합물을 12.96 g의 NMP 및 3.24 g의 디클로로메탄에 완전히 용해시킨 후, 상온에서 30분~2시간 동안 교반하였다. 반응 시간에 따른 BTDA-Durene:DABA(3:2) 폴리아믹산 용액의 분자량 변화를 관찰하기 위해 점도를 측정하였다. 반응 시작 후 60분까지는 중합 반응으로 인해 점도가 19.8 cp까지 증가하였으나, 그후 120분까지 해중합(depolymerization) 반응으로 인해 점도가 감소하는 것을 확인하였다(도 2a). 또한, 반응시간이 증가할수록 표면장력이 증가하는 것도 확인하였다(도 2a).

[0152] 딥-코터를 이용하여 위에서 얻은 폴리아믹산을 제조예 1에서 얻어진 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 코팅하였다. 이때, 가교 고분자 중공사막(지지체)의 침지 속도(immersion rate)와 인취 속도(withdrawing rate)는 각각 0.5 cm/s이었고, 침지 시간(immersion time)은 60초이었다.

[0153] 코팅된 중공사막(지지체)을 1시간 동안 공기 중에서 건조시킨 후, 60℃로 설정된 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 이후, 잔여 용매를 제거하기 위해 120℃에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 이어서, 제조예 1의 열처리 장치를 이용하여, 표 4의 승온 조건으로 열처리(열축합)하였다.

[0154] 가교 고분자 중공사막의 표면과 BTDA-Durene:DABA(3:2) 폴리아믹산 용액의 반응시간에 따라 코팅 후 가교 고분자 중공사막의 표면을 SEM으로 관찰한 결과, 반응시간이 증가할수록 고분자 중공사막의 표면의 거칠기가 감소하는 것으로 확인되었다(도 2b). 가교 고분자 중공사막 지지체를 폴리아믹산 용액으로 코팅할 경우, 반응시간에 따라 고분자 용액의 표면장력이 증가하였고, 지지체의 우수한 젖음성(wettability)으로 인해 모세관력이 증가하여 가교 고분자 중공사막 지지체의 기공이 효과적으로 코팅되는 것을 확인하였다.

[0155] 비교를 위해, BTDA-Durene:DABA(3:2) 폴리아믹산 대신에, BTDA-Durene:DABA(3:2) 폴리이미드 1.8 g을 12.96 g의 NMP와 3.24 g의 디클로메탄에 용해시켜 24시간 동안 교반한 후, 이를 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 코팅하였다. 이때, 폴리이미드 용액의 코팅 및 코팅 후 가교 고분자 중공사막 지지체의 건조 및 열처리 조건은 폴리아믹산 용액의 코팅 조건 및 코팅 후 가교 고분자 중공사막 지지체의 건조 및 열처리 조건과 동일하였다.

[0156] 딥-코팅 및 열축합에 의해 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 BTDA-Durene:DABA(3:2) 폴리이미드 선택층이 형성된 것을 SEM 사진으로 확인하였다(도 3 및 4). 중공사막 내 축방향 위치에 따른 선택층 두께를 측정하기 위해 길이가 12 cm인 중공사막을 3등분하여 단면 SEM 사진을 촬영하였다. 폴리아믹산 용액을 코팅한 중공사막의 경우, 374 nm~1.26 ㎛의 두께의 얇은 선택층이 형성되었다. 또한, 딥-코팅 시 중력에 의해 중공사막 내 높이가 낮아질수록 선택층의 두께가 증가하는 것을 확인하였다. 특히, 60분 동안 반응시킨 폴리아믹산 용액의 경우, 높은 점도로 인해 가장 두꺼운 선택층이 형성되었다. 폴리이미드 고분자 용액을 코팅한 중공사막의 경우, 높은 점도(66 cp)로 인해 1.63~2.16 ㎛의 두께의 선택층이 형성되었다. 이는 370℃에서 열처리한 후에도 같은 경향을 보였다(도 4).

[0157] 딥-코팅 및 열축합 후 중공사막의 표면을 확인한 결과, 폴리아믹산 용액으로 코팅된 중공사막 지지체는 표면에 결함이 없는 것을 확인하였다(도 5). 반면, 폴리이미드 용액으로 코팅된 중공사막 지지체의 경우, 표면에 원형의 함몰부가 확인되었다(도 5). 이는 고분자 중공사막 지지체로부터 용매가 급격히 증발하여 생긴 것으로 이해된다.

[0158] 위에서 제조한 가교된 선택층을 갖는 고분자 분리막의 기체 투과도를 2 bar, 35℃ 조건에서 측정하였다(표 5).

60분 동안 반응시킨 BTDA-Durene:DABA(3:2) 폴리아믹산 용액을 코팅한 고분자 중공사막의 경우, 가장 높은 H_2, CO_2 투과도를 보였다. 또한, 폴리아믹산의 반응 시간이 길어질수록 용액의 표면장력이 증가하여 모세관력이 증가하는데, 이로 인해 가교 고분자 중공사막 지지체의 기공이 효과적으로 코팅되어 높은 H_2/N_2, CO_2/CH_4, O_2/N_2 선택도를 보였다. 또한, 탈카르복실화(decarboxylation) 에 의한 열가교도 우수한 분리성능 달성에 기여한 것으로 이해된다. 폴리이미드 용액으로 코팅한 고분자 중공사막의 경우, 두꺼운 선택층(1.4 ㎛)으로 인해 가장 낮은 H_2, CO_2 투과도를 보였다.

[0159] 본 발명에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 기체 투과도 및 선택도는 BTDA-Durene:DABA(3:2)을 25 ㎛의 평막으로 제조 후 370℃에서 열처리한 평판형 분리막에 비해 동등하거나 더 우수하였다. 특히, 본 발명에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 기체 투과도 및 선택도는 폴리이미드 용액을 코팅한 후 370℃에서 열처리한 중공사막에 비해 훨씬 우수하였다.

표 5

[0160]

반응 시간 (분)	투과도(GPU)					선택도(-)		
	H_2	CO_2	O_2	N_2	CH_4	H_2/N_2	CO_2/CH_4	O_2/N_2
평막[1]	43	16	4.1	0.55	0.37	78	43	7.5
30	69	20	5.1	0.95	0.67	73	30	5.4
60	80	20	5.0	0.69	0.45	116	46	7.2
120	56	15	3.7	0.53	0.33	104	46	6.9
PI 용액	33	9.5	2.2	0.37	0.25	89	38	5.9

[0161] [1] 투과도의 단위: Barrer.

[0162] 폴리아믹산 중합 조건에 따른 선택층 두께 변화

[0163] 폴리아믹산 중합 조건(구체적으로, 중합 온도)에 따른 고분자 중공사막의 분리성능 변화를 평가하기 위해, 0℃, 질소 퍼지하에서 폴리아믹산을 중합하였다. 구체적으로, 질소 퍼지하에서 BTDA(1.1922 g), Durene(0.3648 g) 및 DABA(0.2244 g) 단량체 혼합물을 12.96 g의 NMP 및 3.24 g의 디클로로메탄에 완전히 용해시킨 후, 0℃에서 60분 동안 교반하였다.

[0164] 딥-코터를 이용하여 폴리아믹산 용액을 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 코팅하였다. 이때, 가교 고분자 중공사막 지지체의 침지 속도와 인취 속도는 각각 0.5 cm/s이었고, 침지시간은 60초이었다.

[0165] 코팅된 고분자 중공사막 지지체를 1시간 동안 공기 중에서 건조시킨 후, 60℃로 설정된 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 이후, 잔여 용매를 제거하기 위해 120℃에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 이어서, 제조예 1의 열처리 장치를 이용하여, 표 4의 승온 조건으로 열처리(열축합/열가교)하였다.

[0166] 열처리 후 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 단면과 표면을 관찰하였다(도 6). 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 선택층 두께는 약 2.4 ㎛로, 상온에서 폴리아믹산을 반응시킨 고분자 중공사막에 비해 선택층의 두께가 현저히 두껍다는 것을 확인하였다. 이는 저온 및 질소 조건에서 중합된 폴리아믹산을 포함한 용액의 경우, 상온에서 중합된 폴리아믹산 용액에 비해 높은 분자량으로 인해 높은 점도를 가지기 때문인 것으로 이해된다.

[0167] 딥-코팅 조건에 따른 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 분리 성능 평가

[0168] BTDA(1.1922 g), Durene(0.3648 g) 및 DABA(0.2244 g) 단량체 혼합물을 12.96 g의 NMP 및 3.24 g의 디클로로메탄에 완전히 용해시킨 후, 상온에서 60분 동안 교반하였다.

[0169] 딥-코터를 이용하여 폴리아믹산 용액을 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 코팅하였다. 이때, 가교 고분자 중공사막 지지체의 침지 속도는 0.5 cm/s, 침지시간은 60초, 인취 속도는 0.83 mm/s 내지 5 mm/s이었다.

[0170] 코팅된 가교 고분자 중공사막 지지체를 1시간 동안 공기 중에서 건조시킨 후, 60℃로 설정된 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 이후, 잔여 용매를 제거하기 위해 120℃에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 이어서, 제조예 1의 열처리 장치를 이용하여, 표 4의 승온 조건으로 열처리(열축합)하였다.

[0171] 그 결과, 인취 속도가 감소됨에 따라 선택층의 두께가 597 nm까지 감소하였다(도 7). 또한, 인취 속도가 감소됨에 따라 H_2 및 CO_2의 투과도(2 bar, 35℃ 기준)가 감소하였다(표 6).

표 6

[0172]

인취속도 (mm/s)	침지시간 (분)	투과도(GPU)					선택도(-)		
		H_2	CO_2	O_2	N_2	CH_4	H_2/N_2	CO_2/CH_4	O_2/N_2
평막[1]	-	43	16	4.1	0.55	0.37	78	43	7.5
0.83	1	47	14	3.3	0.57	0.50	82	27	5.7
5.0	1	80	20	5.0	0.69	0.45	116	46	7.2

[0173] [1] 투과도의 단위: Barrer.

[0174] 인취 속도와 침지 시간에 따라 고분자 용액이 가교 고분자 중공사막 지지체 내부로 침투한 깊이를 평가하기 위해, 6FDA-Durene:DABA(3:2) 선택층이 형성된 고분자 중공사막을 제조하였다.

[0175] 구체적으로, 6FDA(1.325 g), Durene(0.2939 g), DABA(0.1825 g) 단량체의 혼합물을 12.96 g의 NMP 및 3.24 g의 디클로로메탄에 완전히 용해시킨 후, 상온에서 60분 동안 교반하였다.

[0176] 딥-코터를 이용하여 폴리아믹산 용액을 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 코팅하였다. 이때, 가교 고분자 중공사막 지지체의 침지속도는 0.5 cm/s이었다.

[0177] 코팅된 가교 고분자 중공사막 지지체를 1시간 동안 공기 중에서 건조시킨 후, 60℃로 설정된 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 이후, 잔여 용매를 제거하기 위해 120℃에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 이어서, 제조예 1의 열처리 장치를 이용하여, 표 4의 승온 조건으로 열처리(열축합/열가교)하였다.

[0178] 제조된 6FDA-Durene:DABA (3:2) 기반의 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 단면을 확인한 결과, 인취 속도가 낮을 경우, 코팅된 고분자의 겉보기 선택층 두께(apparent selective layer thickness)에 비해 침투에 의한 실제 선택층 두께가 현저히 두껍다는 것을 확인하였다(도 8).

[0179] 한편, 동일한 인취 속도를 유지한 채 침지 시간을 3분으로 증가시켰을 때, 중공사막(지지체) 내 용액의 침투에 의해 선택층 두께가 1.12 ㎛에서 2.95 ㎛으로 증가하였다. 따라서 인취 속도가 감소할수록, 가교 고분자 중공사막 지지체가 용매에 노출되는 시간이 길어져 용액이 지지체에 침투하여 투과도가 감소하는 것으로 이해된다.

[0180] 6FDA 계열 폴리아믹산 용액을 코팅한 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막의 제조

[0181] 6FDA(1.325 g), Durene(0.2939 g), DABA(0.1825 g) 단량체의 혼합물을 12.96 g의 NMP 및 3.24 g의 디클로로메탄에 완전히 용해시킨 후, 상온에서 10분~2시간 동안 교반하였다.

[0182] 딥-코터를 이용하여 폴리아믹산 용액을 가교 고분자 중공사막 지지체의 표면에 코팅하였다. 이때, 가교 고분자 중공사막 지지체의 침지 속도와 인취 속도는 각각 0.5 cm/s이었고, 침지시간은 60초이었다.

[0183] 코팅된 가교 고분자 중공사막 지지체를 1시간 동안 공기 중에서 건조시킨 후, 60℃로 설정된 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 이후, 잔여 용매를 제거하기 위해 120℃에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 이어서, 제조예 1의 열처리 장치를 이용하여, 표 4의 승온 조건으로 열처리(열축합/열가교)하였다.

[0184] 열처리된 6FDA-Durene:DABA(3:2) 코팅의 고분자 중공사막들은 387 nm에서 1.37 ㎛ 사이의 선택층 두께를 갖는 것을 확인하였고, 폴리아믹산의 반응 시간이 10분에서 60분까지 증가할수록 선택층의 두께가 증가하였다(도 9). SEM을 이용하여 고분자 중공사막의 표면을 관찰한 결과, 디웨팅(dewetting)으로 인하여 원형의 함몰부가 형성된 것을 확인하였다(도 10). 이는 지지체와 6FDA-Durene:DABA(3:2) 폴리이미드 사이의 바람직하지 않은 상호작용에 의해 형성되는 것으로 이해된다.

[0185] 위에서 제조한 고분자 분리막의 기체 투과도를 2 bar, 35℃ 조건에서 측정하였다(표 7).

표 7

[0186]

반응시간 (분)	투과도 (GPU)					선택도 (-)		
	H_2	CO_2	O_2	N_2	CH_4	H_2/N_2	CO_2/CH_4	O_2/N_2

20	140	65	15.8	3.1	2.1	45	31	5.1
30	177	85	14	4.1	3.0	43	29	3.4
60	175	88	17	3.5	2.2	49	40	4.9

[0187] **제조예 3: 탄소분자체 중공사막의 제조**

[0188] 6FDA 계열 폴리아믹산 용액을 코팅한 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막을 제조예 1의 열처리 장치를 이용하여, 표 8의 승온 조건으로 탄화시켜 탄소분자체 중공사막을 제조하였다.

표 8

[0189]

초기 온도(℃)	최종 온도(℃)	승온 속도(℃)
50	250	10
250	535	3.85
535	550	0.25
550	550	2간 동안 유지

[0190] 60분 반응시킨 폴리아믹산 용액을 코팅한 가교된 선택층을 갖는 고분자 중공사막을 탄화시켜 제조된 6FDA-Durene:DABA(3:2) 코팅의 탄소분자체 중공사막은 2.83 ㎛의 선택층 두께를 갖는 것으로 확인되었다(도 11).

[0191] 위에서 제조한 탄소분자체 중공사막의 기체 투과도를 1 bar, 35℃ 조건에서 측정하였다(표 9).

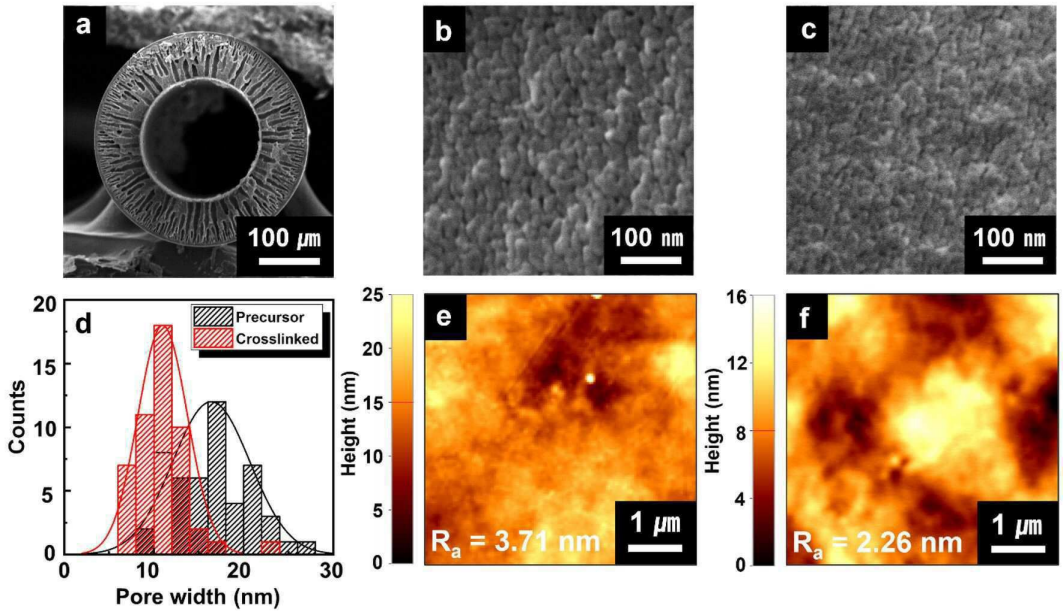
표 9

[0192]

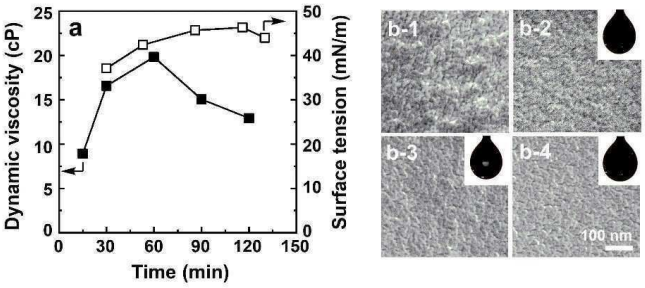
폴리아믹산 반응시간(분)	투과도 (GPU)					선택도 (-)		
	H_2	CO_2	O_2	N_2	CH_4	H_2/N_2	CO_2/CH_4	O_2/N_2
60	697	271	50	7.2	4.6	97	59	6.9

도면

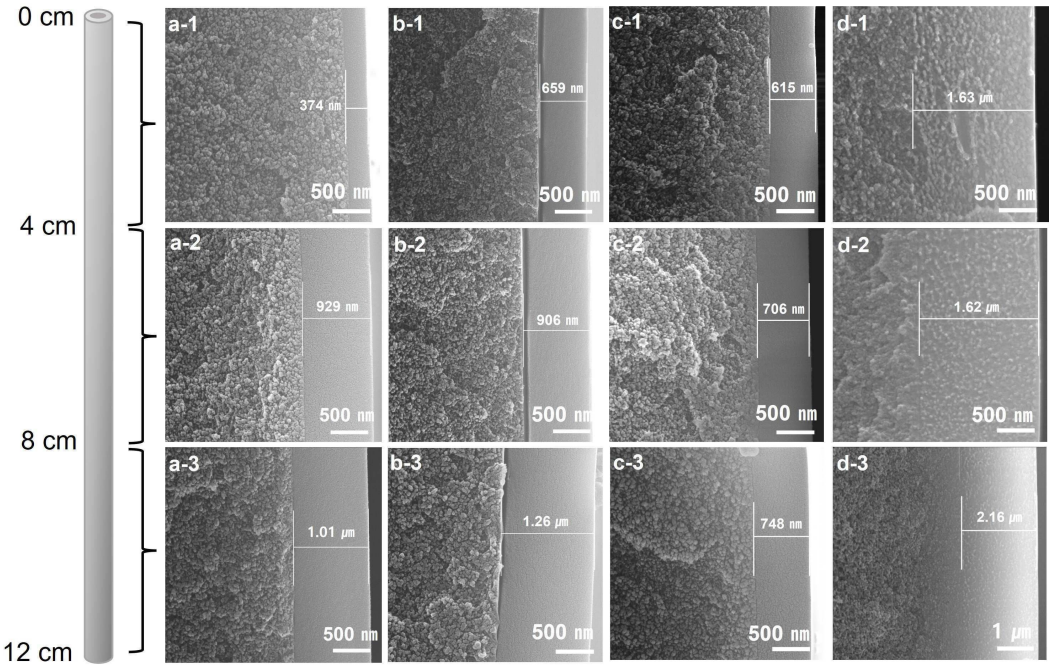
도면1



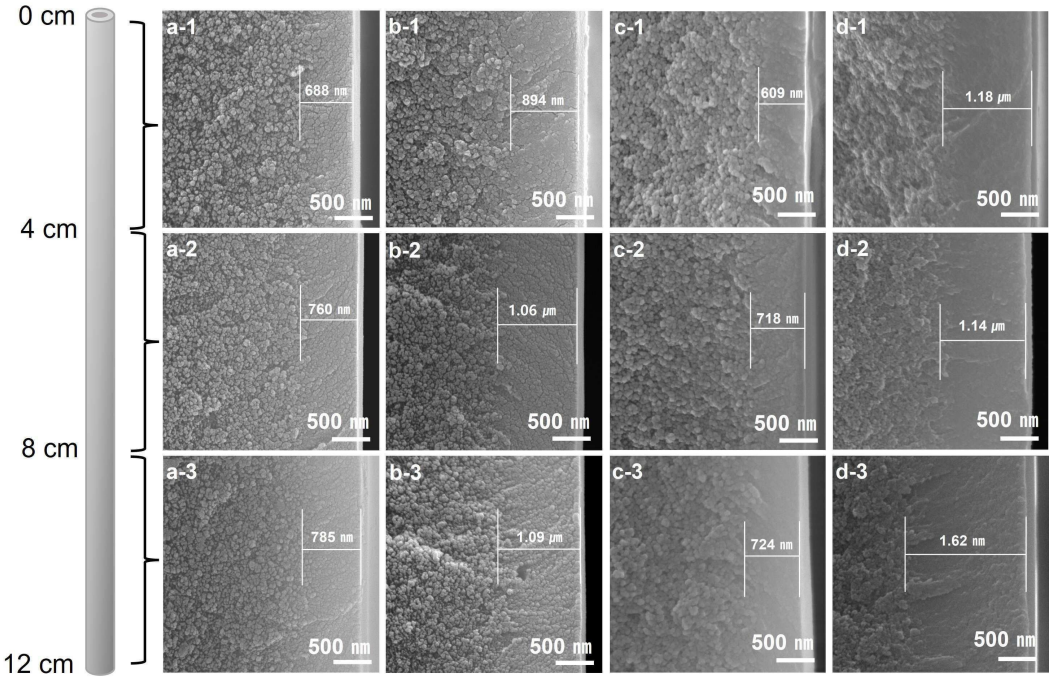
도면2


a
Dynamic viscosity (cP)
Surface tension (mN/m)
Time (min)
0
5
10
15
20
25
0
10
20
30
40
50
0
30
60
90
120
150
b-1
b-2
b-3
b-4
100 nm

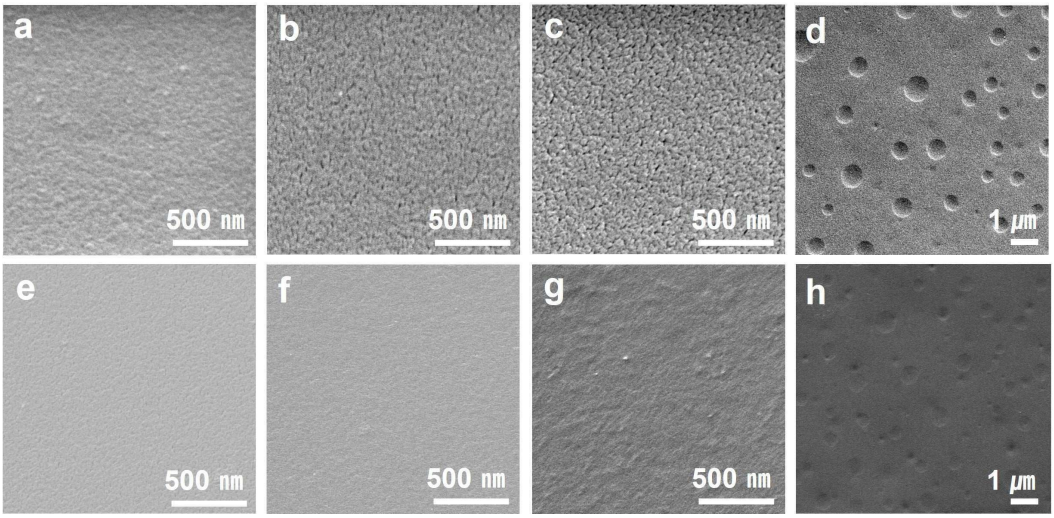
도면3


0 cm
4 cm
8 cm
12 cm
a-1
374 nm
500 nm
b-1
659 nm
500 nm
c-1
615 nm
500 nm
d-1
1.63 μm
500 nm
a-2
929 nm
500 nm
b-2
906 nm
500 nm
c-2
706 nm
500 nm
d-2
1.62 μm
500 nm
a-3
1.01 μm
500 nm
b-3
1.26 μm
500 nm
c-3
748 nm
500 nm
d-3
2.16 μm
1 μm

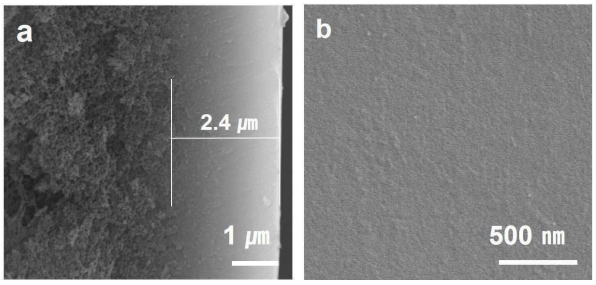
도면4


0 cm
4 cm
8 cm
12 cm
a-1
688 nm
500 nm
b-1
894 nm
500 nm
c-1
609 nm
500 nm
d-1
1.18 μm
500 nm
a-2
760 nm
500 nm
b-2
1.06 μm
500 nm
c-2
718 nm
500 nm
d-2
1.14 μm
500 nm
a-3
785 nm
500 nm
b-3
1.09 μm
500 nm
c-3
724 nm
500 nm
d-3
1.62 nm
500 nm

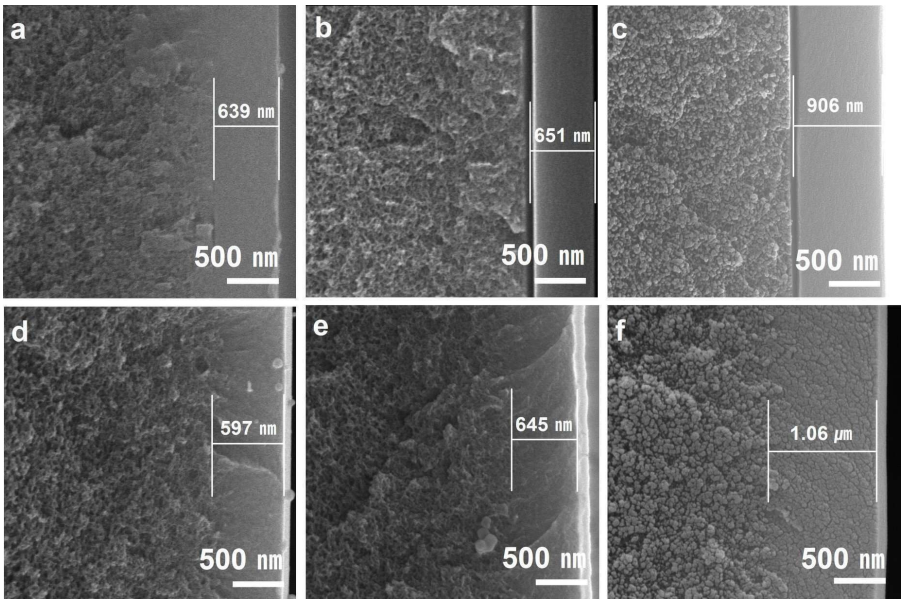
도면5


a
500 nm
b
500 nm
c
500 nm
d
1 μm
e
500 nm
f
500 nm
g
500 nm
h
1 μm

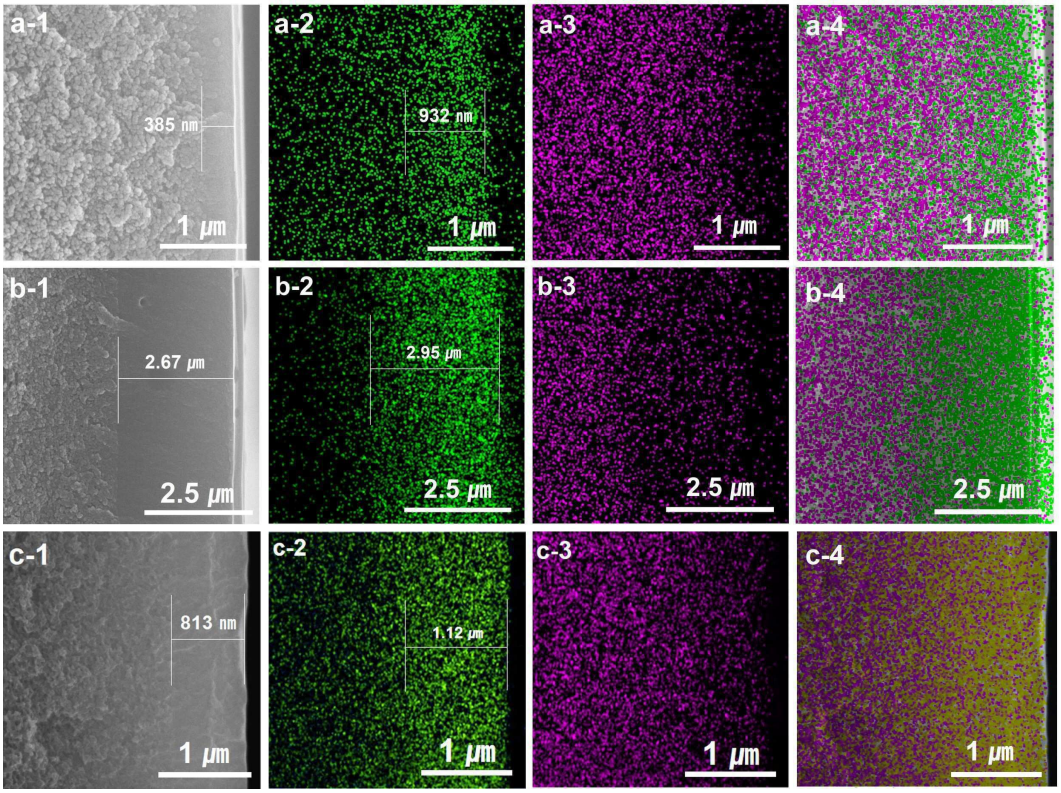
도면6


a
2.4 μm
1 μm
b
500 nm

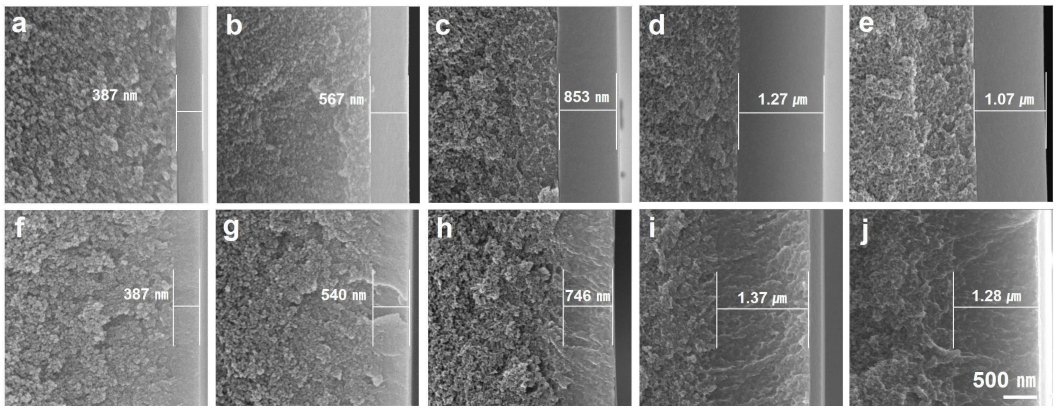
도면7


a
639 nm
500 nm
b
651 nm
500 nm
c
906 nm
500 nm
d
597 nm
500 nm
e
645 nm
500 nm
f
1.06 μm
500 nm

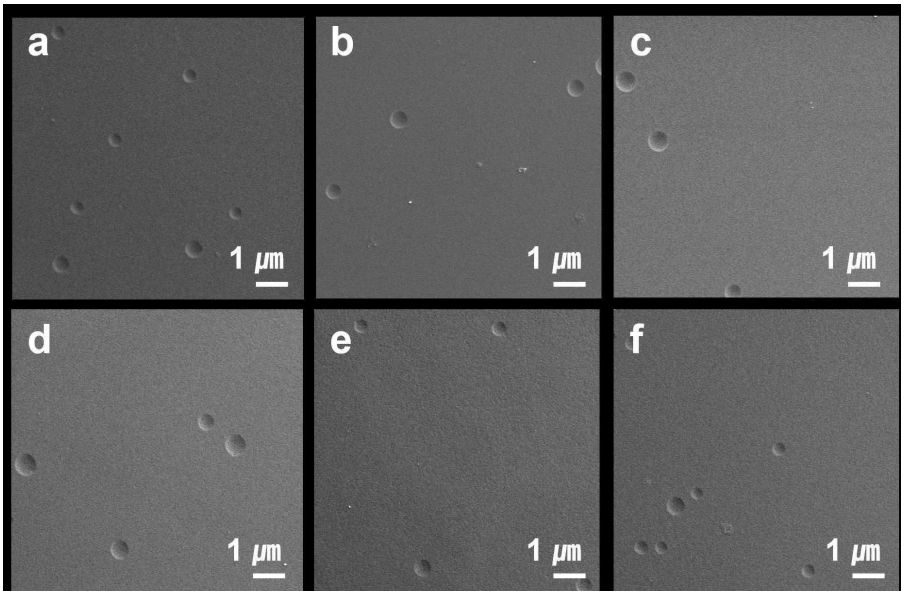
도면8


a-1
385 nm
1 μm
a-2
932 nm
1 μm
a-3
1 μm
a-4
1 μm
b-1
2.67 μm
2.5 μm
b-2
2.95 μm
2.5 μm
b-3
2.5 μm
b-4
2.5 μm
c-1
813 nm
1 μm
c-2
1.12 μm
1 μm
c-3
1 μm
c-4
1 μm

도면9



도면10



도면11

