



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0025275
(43) 공개일자 2015년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/82 (2006.01) B01D 71/76 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0102698

(22) 출원일자 2013년08월28일

심사청구일자 2013년08월28일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

남상용

경남 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호 (엘아이지사천리가)

이혜진

경남 김해시 우암로 27, 202호 (외동)

(74) 대리인

특허법인 신지

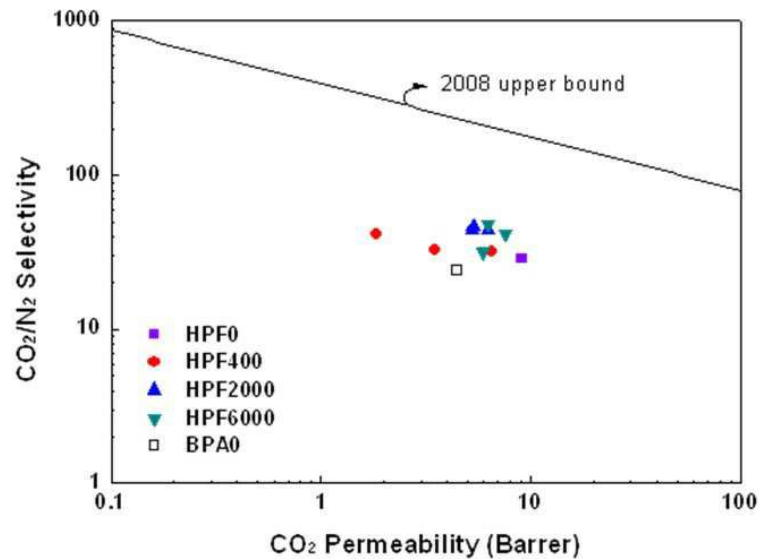
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 종래의 분리막에 비해 이산화탄소의 투과도 및 선택도 모두에서 우수한 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 이를 위해 본 발명에 따른 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막은 플루오렌기를 포함한 다이페놀(HPF), 폴리에틸렌글리콜(PEG) 및 디플루오로디페닐술폰(DFDPS)을 공중합한 공중합체를 이용하여 제조된 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012-0782

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 CO2용해도가 향상된 CO2 포집용 중공사 제조 및 모듈 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교

연구기간 2012.06.01 ~ 2020.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

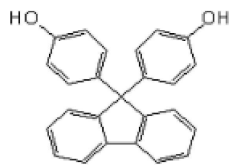
플루오렌기를 포함한 다이페놀(HPF), 폴리에틸렌글리콜(PEG) 및 디플루오로디페닐술폰(DFDPS)을 공중합한 공중합체를 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 플루오렌기를 포함한 다이페놀(HPF)은 하기 화학식1로 표시되고, 폴리에틸렌글리콜(PEG)은 하기 화학식 2로 표시되며, 디플루오로디페닐술폰(DFDPS)은 하기 화학식 3으로 표시되며,

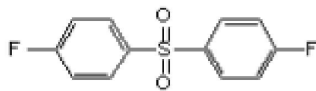
(화학식 1)



(화학식 2)



(화학식 3)



인 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌글리콜 함량은 전체 조성 중 15.5 내지 41.7 중량%인 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 4

제3항에 있어서,

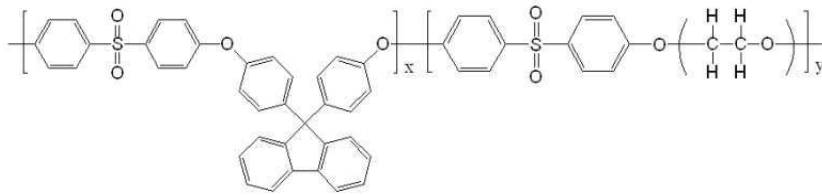
상기 폴리에틸렌글리콜의 수평균 분자량은 2,000 내지 6,000g/mol인 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체는 하기 화학식 4이되,

(화학식 4)



여기서, x 와 y 는 각각 플루오렌기를 포함한 다이페놀(HPF)과 폴리에틸렌글리콜(PEG)의 몰비로서 $x+y=1$ 인 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

약 염기로 칼슘카보네이트를 사용하되, 플루오렌기를 포함한 다이페놀과 칼슘카보네이트의 몰비는 1 : 1.2인 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 이용하여 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막을 제조하는 방법으로서,

상기 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 제1단계와,

상기 제1단계에서 용해된 용액을 탈기시켜 유리판 상에 붓는 제2단계와,

상기 제2단계의 유리판 상의 용액을 적외선 램프 또는 오븐으로 건조시켜 분리막을 제조하는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2단계의 유리판은 실리콘으로 가이드된 유리판, 패트리디쉬 또는 일반 유리판인 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 제3단계의 건조는 적어도 2번의 건조과정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 제3단계의 건조는 60℃에서 약 12시간, 80℃에서 약 12시간 건조하여 이루어진 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법.

명세서

기술분야

본 발명은 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 종래의 분리막에 비해 이산화탄소의 투과도 및 선택도 모두에서 우수한 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

- [0002] 최근, 온실 효과로 인한 지구 온난화를 방지하기 위해 온실 효과의 주원인으로 지목되고 있는 이산화탄소를 포집하기 위한 많은 연구와 기술 개발이 이루어지고 있다. 이러한 연구와 기술의 일환 중 이산화탄소 포집 및 저장(CCS; Carbon Dioxide Capture & Storage) 기술은 화석연료 사용으로 인해 발전소, 철강, 시멘트 공장 등 이산화탄소의 대량 배출원으로부터 배출되는 이산화탄소를 대기 중으로부터 격리시키는 기술이다.
- [0003] 이산화탄소를 포집하기 위한 많은 기술들 중에서 분리막을 이용한 기술은 타 분야 기술에 비해 간단한 디자인과 낮은 에너지 소비량으로 운전비용이 절감되는 장점으로 인해 빠르게 성장하고 있다.
- [0004] 한편, 폴리술폰은 우수한 기계적, 열적 특성, 내화특성과 비교적 우수한 분리성능을 가지고 있어 분리막 소재로서 널리 이용되고 있다. 하지만 타 기술에 비하여 고분자 분리막은 낮은 투과도와 분리계수를 가지고 있기 때문에 고분자 구조 조절을 통한 분리성능 향상이 요구된다. 특히 폴리에틸렌글리콜(PEG)은 이에 포함된 에테르(ether)가 이산화탄소에 대한 높은 친화성을 가진 결과 우수한 이산화탄소의 분리 특성을 가지고 있다. 때문에 우수한 물리적 특성을 가지는 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리아마이드와 같은 고분자와 함께 블렌드, 공중합, 가교 등의 개질을 통하여 기계적 특성을 유지함과 동시에 우수한 이산화탄소 분리특성을 기대할 수 있다[Ken-ichi Okamoto, Masafumi Fujii, Shuusaku Okamoto, Hajime Suzuki, Kazuhiro Tanaka, and Hidetoshi Kita, Gas Permeation Properties of Poly(ether imide) Segmented Copolymers, Macromolecules 1995,28, 6950-6956][Hong-Yong Zhao, Yi-Ming Cao, Xiao-Li Ding, Mei-Qing Zhou, Jian-Hui Liu, Quan Yuan, Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO₂, Journal of Membrane Science 320 (2008) 179-184]. 예를 들어 폴리술폰과 폴리에틸렌글리콜의 랜덤 공중합체의 경우 증가된 이산화탄소 선택도를 보여준다[Hyo Won Kim, Ho Bum Park, Gas diffusivity, solubility and permeability in polysulfone-poly(ethylene oxide) random copolymer membranes, Journal of Membrane Science 372 (2011) 116-124]. 하지만 랜덤한 구조로 인하여 투과도가 낮아지는 단점을 가지고 있다.
- [0005] 한편, 높은 투과도를 가지는 분리막을 제조하기 위해서 높은 자유체적 부피를 갖는 구조를 도입할 수 있다. 예컨대 카도플루오렌 구조는 상용화되어 있는 폴리술폰의 단량체인 비스페놀A보다 벌키한 구조를 가지고 있기 때문에 높은 자유체적을 가진다. 따라서 플루오렌 구조를 가지는 폴리술폰은 비스페놀A 구조를 가지는 폴리술폰보다 높은 투과도 값을 보인다[M. R. Pixton and D. R. Paul, Gas transport properties of adamantane based polysulfones, Polymer Vol. 36, pp. 3165-3172, 1995].

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) Ken-ichi Okamoto, Masafumi Fujii, Shuusaku Okamoto, Hajime Suzuki, Kazuhiro Tanaka, and Hidetoshi Kita, Gas Permeation Properties of Poly(ether imide) Segmented Copolymers, Macromolecules 1995, 28, 6950-6956.
- (비특허문헌 0002) Hong-Yong Zhao, Yi-Ming Cao, Xiao-Li Ding, Mei-Qing Zhou, Jian-Hui Liu, Quan Yuan, Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO₂, Journal of Membrane Science 320 (2008) 179-184.
- (비특허문헌 0003) Hyo Won Kim, Ho Bum Park, Gas diffusivity, solubility and permeability in polysulfone-poly(ethylene oxide) random copolymer membranes, Journal of Membrane Science 372 (2011) 116-124.
- (비특허문헌 0004) M. R. Pixton and D. R. Paul, Gas transport properties of adamantane based polysulfones, Polymer Vol. 36, pp. 3165-3172, 1995.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 폴리술폰의 단량체인 비스페놀A 대신 카도 플루오렌 구조를 도입한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 사용하여 제조된 분리막으로서 이산화탄소의 투과도 및 선택도 모두에서 우수한 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리

막 및 그의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

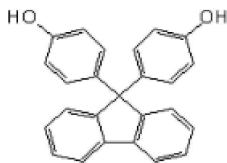
본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 보다 분명해 질 것이다.

과제의 해결 수단

상기 목적은, 플루오렌기를 포함한 다이페놀(HPF), 폴리에틸렌글리콜(PEG) 및 디플루오로디페닐술폰(DFDPS)을 공중합한 공중합체를 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막에 의해 달성된다.

여기서, 상기 플루오렌기를 포함한 다이페놀(HPF)은 하기 화학식 1로 표시되고, 폴리에틸렌글리콜(PEG)은 하기 화학식 2로 표시되며, 디플루오로디페닐술폰(DFDPS)은 하기 화학식 3으로 표시되며,

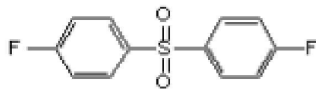
(화학식 1)



(화학식 2)



(화학식 3)



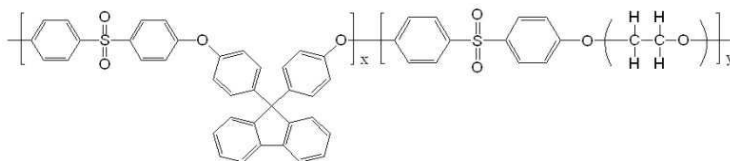
인 것을 특징으로 한다.

바람직하게는, 상기 폴리에틸렌글리콜 함량은 전체 조성 중 15.5 내지 41.7 중량%인 것을 특징으로 한다.

바람직하게는, 상기 폴리에틸렌글리콜의 수평균 분자량은 2,000 내지 6,000g/mol인 것을 특징으로 한다.

바람직하게는, 상기 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체는 하기 화학식 4이되,

(화학식 4)



여기서, x와 y는 각각 플루오렌기를 포함한 다이페놀(HPF)과 폴리에틸렌글리콜(PEG)의 몰비로서 $x+y=1$ 인 것을 특징으로 한다.

바람직하게는, 약 염기로 칼슘카보네이트를 사용하되, 플루오렌기를 포함한 다이페놀과 칼슘카보네이트의 몰비는 1 : 1.2인 것을 특징으로 한다.

또한 상기 목적은, 상술한 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 이용하여 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막을 제조하는 방법으로서, 상기 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 제1단계와, 상기 제1단계에서 용해된 용액을 탈기시켜 유리판 상에 붓는 제2단계와, 상기 제2단계의 유리판 상의 용액을 적외선 램프 또는 오븐으로 건조시켜 분리막을 제조하는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합

체 분리막의 제조방법에 의해 달성된다.

[0026] 여기서, 상기 제2단계의 유리판은 실리콘으로 가이드된 유리판, 패트리디쉬 또는 일반 유리판인 것을 특징으로 한다.

[0027] 바람직하게는, 상기 제3단계의 건조는 적어도 2번의 건조과정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 바람직하게는, 상기 제3단계의 건조는 60℃에서 약 12시간, 80℃에서 약 12시간 건조하여 이루어진 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따르면, 종래의 분리막에 비해 이산화탄소의 투과도 및 선택도 모두에서 우수한 등의 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 분리막과 비교예에 따른 분리막의 FT-IR 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 분리막과 비교예에 따른 분리막의 TGA 그래프.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 분리막의 DSC 그래프.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 분리막의 WAXD 그래프.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 분리막과 비교예에 따른 분리막의 이산화탄소 투과도-선택도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 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.

[0032] 달리 정의되지 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.

[0033] 또한 달리 기술되지 않는다면, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다. 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한치와 바람직한 하한치의 목록 중 어느 하나로 주어질 경우, 이것은 범위가 별도로 개시되는 지에 관계없이 임의의 상한 범위 한계치 또는 바람직한 값과 임의의 하한 범위 한계치 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정 값으로 한정되지 않는 것으로 의도된다.

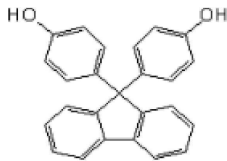
[0034] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "포함하다(comprise)", "포함하는(comprising)", "구비하다(include)", "구비하는(including)", "함유하는(containing)", "~을 특징으로 하는(characterized by)", "갖는다(has)", "갖는(having)"이라는 용어들 또는 이들의 임의의 기타 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 기구는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 기구에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다.

[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-byprocess) 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 발명에 따른 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막은 플루오렌기를 포함한 다이페놀(HFP), 폴리에틸렌글리콜(PEG) 및 디플루오로디페닐술폰(DFDPS)을 공중합한 공중합체를 이용하여 제조된 것을 특징으로 한다.

[0037] 본 발명에 따른 플루오렌기를 포함한 다이페놀(HPF)은 하기 화학식1로 표시되고, 폴리에틸렌글리콜(PEG)은 하기 화학식 2로 표시되며, 디플루오로디페닐설폰(DFDPS)은 하기 화학식 3으로 표시된다.

[0038] (화학식 1)



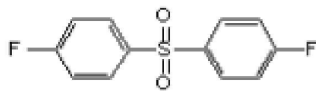
[0039]

[0040] (화학식 2)



[0041]

[0042] (화학식 3)

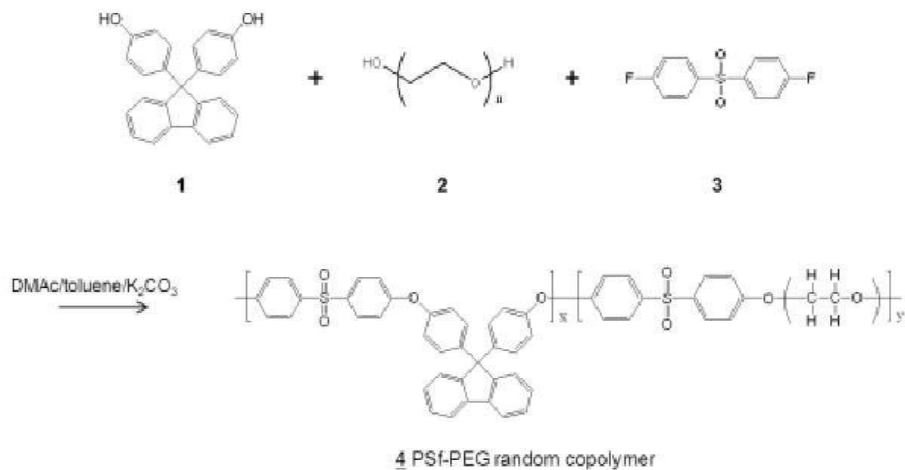


[0043]

[0044] 상기 화학식 3에서 F는 할로젠 원소로서 Cl, Br 또는 I로 치환될 수도 있지만 F를 사용하는 경우가 가장 반응성이 우수하며, 일례로 4, 4'-디플루오로디페닐설폰(4, 4'-difluorodiphenylsulfone, DFDPS)을 들 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 플루오렌기를 갖는 폴리설폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체(화학식 4)는 하기 화학반응식 1과 같이 제조될 수 있고, 이의 제조방법을 하기 화학반응식 1에 의해 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0046] (화학반응식 1)



[0047]

[0048] 위 화학반응식 1에서, n은 PEG 분자량에 따른 반복 단위 수이며, x와 y는 각각 플루오렌기를 포함한 다이페놀(HPF)과 폴리에틸렌글리콜(PEG)의 몰비로서 x+y=1이다.

[0049] PEG 분자량에 따른 반복 단위 수인 n은 분자량 기준으로 수십에서 수십만까지 사용될 수 있으며, 바람직하기로 수백에서 수천까지 사용할 수 있다.

[0050] 또한 y의 몰비는 0 에서 1.0으로 조절할 수 있으며, 바람직하기로는 최종 형성된 폴리설폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체에서 0에서 60중량%의 폴리에틸렌글리콜(PEG) 중량비일 때의 몰비를 사용한다.

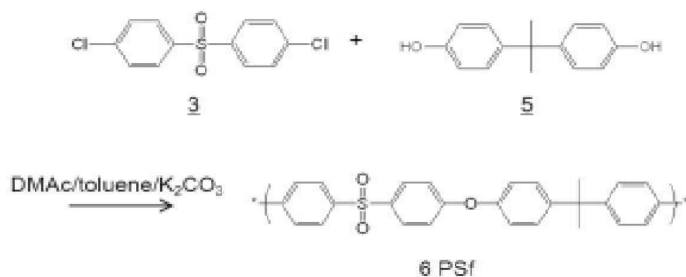
[0051] 또한 위 화학반응식 1에서 약 염기로 칼슘카보네이트를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 화학식 1보다 과량을 사용하며, 더욱 바람직하기로 1 : 1.2 몰비를 사용한다. 이러한 반응은 110~160℃에서 1시간에서 10시간 반응시킨 후 175℃에서 6~36시간 동안 수행하며, 반응이 충분히 완료될 때까지 수행한다. 100~160℃에서는 고분자 중

합 전 단계로 톨루엔과 포타슘카보네이트로부터 나오는 부산물인 물을 제거하기 위한 단계이고, 175℃에서는 본 고분자 중합을 시키는 단계이다.

[0052] 또한 본 발명에 따른 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막은 상기 폴리에틸렌글리콜의 수평균 분자량을 2000g/mol 내지 6,000g/mol을 사용하고 함량은 전체 조성 중 15.5 내지 41.7 중량% 사용하여 공중합한 공중합체를 이용하여 제조된 것을 특징으로 한다. 상기 폴리에틸렌글리콜의 분자량이 2000g/mol 이하인 경우에는 이산화탄소 투과도 및 선택도가 낮아진다. 또한 폴리에틸렌글리콜의 함량이 41.7 중량%를 초과하면 이산화탄소 선택도(CO₂/N₂)가 떨어지기 때문에 상기 범위로 하는 것이 가장 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 폴리에틸렌글리콜의 수평균 분자량은 6,000g/mol이며 폴리에틸렌글리콜 함량은 26.5 중량%이다.

[0053] 한편, 본원발명에 따른 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체와의 비교를 위해 상용화된 폴리술폰(화학식 6)의 제조방법을 하기 화학반응식 2에 의해 설명한다. 즉 화학식 5로 표시된 비스페놀A(BPA)와 화학식 3의 디플로로디페닐술폰(DCDPS)(F 대신 Cl을 치환한 것임)를 축중합 반응을 통해 상용화된 폴리술폰을 제조한다.

[0054] (화학반응식 2)



[0055] 본 발명에 따른 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체(화학식 4)와 상용화된 폴리술폰(화학식 6)과 비교하였을 때 기체투과도 및 선택도가 우수하여 기체 분리막으로 바람직하게 적용된다.

[0057] 위와 같은 본 발명에 따른 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 이용하여 이산화탄소 분리막을 제조하는 방법은 이 기술분야에서 통상적으로 사용하는 캐스팅법, 라미네이트법 등과 같은 공지의 방법을 이용하여 필름(film), 파이버(fiber), 특히 중공사(hollow fiber) 형태로 제조가 가능하다.

[0058] 또한 본 발명에 따른 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막의 제조방법은 상술한 방법으로 제조된 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 이용하여 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막을 제조하는 방법으로서, 상기 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체를 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 제1단계와, 상기 제1단계에서 용해된 용액을 탈기시켜 유리판 상에 붓는 제2단계와, 상기 제2단계의 유리판 상의 용액을 적외선 램프 또는 오븐으로 건조시켜 분리막을 제조하는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0059] 제2단계의 유리판은 실리콘으로 가이드된 유리판, 패트리디쉬 또는 일반 유리판일 수 있다.

[0060] 제3단계의 건조는 적어도 2번의 건조과정을 포함할 수 있고 바람직하게는 60℃에서 약 12시간, 80℃에서 약 12시간 건조하여 이루어지는 것이 바람직하다.

[0061] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0062] [실시예]

[0063] [제조예 1]

[0064] 화학식 1의 9, 9'-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌(9, 9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, HPF) 19.7 mmol과 화학식 3의 4, 4'-디플루오로디페닐술폰(4, 4'-difluorodiphenylsulfone, DFDPS) 19.7 mmol 및 포타슘카보네이트(K₂CO₃) 23.8 mmol을 100ml 4구 둥근 플라스크에 넣고 디메틸아세트아마이드(DMAc) 32ml(20 wt%)와 toluene 16 ml를 가한 후 질소를 계속적으로 흘려주면서 메카니칼 스테러를 사용하여 110℃에서 노모머들을 1~2 시간 정도 반응시켜 완전히 용해시켰다. 이후 150~160℃까지 승온하여 반응기 안의 수분을 톨루엔과 함께 공비증류시킨 후

175℃에서 6시간 동안 교반시켰다. 상기 제조된 점성의 고분자 용액을 증류수에 침전시켜 여러 번 세척 후 60℃ 진공오븐에서 48시간 건조 시킨 후 플루오렌기를 포함하는 폴리술폰(HPF 0)을 획득하였다.

[0065] **[제조예 2]**

[0066] 화학식 3의 4, 4'-디플루오로디페닐술폰(DFDPS) 19.7 mmol, 화학식 1의 9, 9'-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌(HPF) 17.7 mmol과 화학식 2의 폴리에틸렌글리콜(poly(ethylene glycol), PEG, 수평균 분자량 400 g/mol) 2.0 mmol 및 포타슘카보네이트(K_2CO_3) 23.8 mmol을 100ml 4구 둥근 플라스크에 넣고 디메틸아세트아마이드(DMAc) 32 ml(20 wt%)와 toluene 16ml를 가한 후 질소를 계속적으로 흘려주면서 메카니칼 스테러를 사용하여 110℃에서 모노머들을 완전히 용해시켰다. 이후 150~160℃까지 승온하여 반응기 안의 수분을 톨루엔과 함께 공비증류시킨 후 175℃에서 18시간 이상 점성의 용액이 될 때까지 교반시켰다. 상기 제조된 점성의 고분자 용액을 증류수에 침전시켜 여러 번 세척 후 60℃ 진공오븐에서 48 시간 건조 시킨 후 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 400-10)를 획득하였다.

[0067] **[제조예 3]**

[0068] HPF를 15.7 mmol, PEG(수평균 분자량 = 400 g/mol)를 3.9 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 400-20)를 획득하였다.

[0069] **[제조예 4]**

[0070] HPF를 13.8 mmol, PEG(수평균 분자량 = 400 g/mol)를 5.9 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 400-30)를 획득하였다.

[0071] **[제조예 5]**

[0072] HPF를 9.8 mmol, PEG(수평균 분자량 = 400 g/mol)를 9.8 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 400-50)를 획득하였다.

[0073] **[제조예 6]**

[0074] HPF를 7.9 mmol, PEG(수평균 분자량 = 400 g/mol)를 11.8 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 400-60)를 획득하였다.

[0075] **[제조예 7]**

[0076] HPF를 18.7 mmol, PEG(수평균 분자량 = 2000 g/mol)를 1.0 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 2000-5)를 획득하였다.

[0077] **[제조예 8]**

[0078] HPF를 17.7 mmol, PEG(수평균 분자량 = 2000 g/mol)를 2.0 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 2000-10)를 획득하였다.

[0079] **[제조예 9]**

[0080] HPF를 15.7 mmol, PEG(수평균 분자량 = 2000 g/mol)를 3.9 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 2000-20)를 획득하였다.

[0081] **[제조예 10]**

[0082] HPF를 19.1 mmol, PEG(수평균 분자량 = 6000 g/mol)를 0.6 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 6000-3)를 획득하였다.

[0083] [제조예 11]

[0084] HPF를 18.5 mmol, PEG(수평균 분자량 = 6000 g/mol)를 1.2 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 6000-6)를 획득하였다.

[0085] [제조예 12]

[0086] HPF를 17.7 mmol, PEG(수평균 분자량 = 6000 g/mol)를 2.0 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 2와 같이 하여 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜(HPF-PSf-PEG) 공중합체(HPF 6000-10)를 획득하였다.

[0087] [실시예 1 내지 12]

[0088] 위 제조예 1 내지 12에서 제조된 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜을 각각 용매 DMAc에 10wt%로 용해시킨 용액을 탈기시킨 후 실리콘으로 가이드된 유리판 위에 부었다. 이후 적외선(IR) 램프로 60℃에서 12시간, 80℃에서 12시간 건조하여 투명한 필름 형태로 플루오렌기를 포함한 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 분리막을 제조하고 이를 실시예 1 내지 12로 하였다.

[0089] [비교예]

[0090] 비스페놀 A(BPA)와 화학식 3의 4, 4'-디플루오로디페닐술폰(DFDPS) 각각 11.8 mmol과 포타슘카보네이트(K₂CO₃) 14.3 mmol을 사용한 것 이외에는 모든 실험조건을 상기 제조예 1과 같이 하여 HPF 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜을 합성한 다음 위 화학식 6의 BPA-PSf의 분리막을 제조하기 위해 실시예 1과 같은 방법으로 진행하여 상용화된 폴리술폰(BPA 0) 분리막의 제조하였다.

[0091] 상기 실시예 1 내지 12 및 비교예에 따른 분리막을 사용하여 다음과 같은 실험예를 통해 물성을 측정하고 그 결과를 다음 표 1 내지 3에 나타내었다.

[0092] [실험예]

[0093] [실험예 1]

[0094] 실시예 1~12의 플루오렌기가 포함된 분리막과 비교예의 BPA가 포함된 분리막의 화학적 구조를 확인하기 위해 GPC(HLC-8320 GPC EcoSEC(TOSOH))를 사용하여 얻어진 결과를 표 1에 나타내었다. 실시예 1~12와 비교예는 중량평균분자량 30,000에서 210,000까지 나타나는 것을 확인하였다.

표 1

[0095]

	PEG 함량 (wt%)	중량평균분자량 (g/mol)
비교예	0	209,258
실시예 1	0	159,681
실시예 2	10	70,132
실시예 3	19.9	46,394
실시예 4	25.8	48,253
실시예 7	15.5	70,283
실시예 8	27.5	68,790
실시예 9	41.7	32,369
실시예 10	26.5	112,567
실시예 11	38.5	38,368
실시예 12	50.2	104,856

[0096] [실험예 2]

[0097] 실시예 1~12의 플루오렌기가 포함된 분리막과 비교예의 BPA가 포함된 분리막의 화학적 구조를 확인하기 위해 FT-IR(Nicolet Impact 400 FT-IR spectrometer)을 사용하여 얻어진 결과를 도 1에 나타내었다.

[0098] 도 1을 참조하면 플루오렌기가 포함된 실시예 1~12의 분리막은 3050 cm⁻¹(C-H vibration)에서 아로마틱링의 특성 피크가 관찰된다. 또한 2950 cm⁻¹에서 알리파틱 C-H(-C-H symmetric stretch band) 특성 피크가 나타나며 이

특성 피크는 비교예의 BPA0과 실시예 2~11의 PEG가 함유된 막에서 나타났다. 비교예에서는 BPA의 $-CH_3$ 의 특성피크이고, 실시예 2~11에서는 PEG의 $-CH_2-CH_2-$ 의 특성피크로서 PEG 함량이 높아질수록 특성피크 또한 크게 관찰되었다. 또한 PEG의 에테르(ether)기의 특성피크는 1110 cm^{-1} (C-O-C bend)부근에서 관찰되며 PEG함량에 따라 크게 나타남을 확인할 수 있다.

[실험예 3]

실시예 1~12의 플루오렌기가 포함된 분리막(PEG 분자량 (a)-400, (b)-2000, (c)-6000)과 비교예의 BPA가 포함된 분리막의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA(Q50, TA instruments)를 사용하여 얻어진 결과를 도 2에 나타내었다.

비교예에 따른 BPA0의 5wt% 중량손실 온도는 약 490°C 이나, 도 2를 참조하면, HPF가 포함된 실시예 1의 경우 약 520°C 로 관찰되어 HPF가 포함된 실시예 1에서 보다 높은 열적 안정성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 PEG가 함유된 실시예 2~11의 분리막에서는 350°C 에서 PEG 부분이 분해되어 PEG가 함유되지 않은 실시예 1의 HPF 0이나 비교예의 BPA 0 보다 낮은 열적 안정성을 가지는 것으로 관찰되었다. 또한 PEG의 함량이 증가할수록 350°C 에서 더 많은 중량감소가 나타나는 것을 확인하였다.

[실험예 4]

실시예 1~12의 플루오렌기가 포함된 분리막의 유리전이온도와 녹는점 등을 확인하기 위해 DSC(Q20, TA instruments)를 사용하여 얻어진 결과를 도 3에 나타내었다.

도 3을 참조하면, 제조예 1의 HPF 0은 271.4°C 에서 유리전이온도(T_g)가 관찰되었다. PEG와 HPF0의 공중합에 따른 혼화성을 알아보기 위해 하기 수학적 식 1의 Fox 식을 이용하였다. 제조예 2~9의 공중합체의 유리전이 온도는 수학적 식 1에서 계산된 이론적 유리전이온도와 일치하는 것으로 보아 폴리스ulfon과 폴리에틸렌글리콜의 두 상이 잘 혼화된 것을 확인하였다. 한편 PEG의 분자량이 비교적 높은 실시예 10~12의 경우, HPF 6000-3, 6의 유리전이온도는 각각 60.2°C , 56.5°C 에서 나타났고 실시예 12의 HPF6000-10은 44.6°C 에서 PEG의 녹는점을 확인(b 참조)할 수 있는데 이것은 HPF6000-10에서 PEG가 결정상을 가지는 것을 의미한다.

[실험예 5]

실시예 1~12의 플루오렌기가 포함된 분리막의 결정구조를 확인하기 위해 WAXD(D8 Advance, Bruker)를 사용하여 얻어진 결과를 도 4에 나타내었다. 실시예 12의 HPF6000-10을 제외한 모든 막에서 브로드한 패턴을 나타내 비결정 구조를 가짐을 알 수 있다. PEG 함량이 늘어날수록 패턴은 높은 2θ 쪽으로 이동되었다. HPF6000-10에서는 19.3° 와 23.5° 에서 PEG의 결정 특성 피크가 관찰되었다.

[실험예 6]

실시예 1의 플루오렌기가 포함된 분리막과 비교예의 BPA가 포함된 분리막의 자유 부피관련물성을 확인하기 위해 TGA(Q50, TA instruments)를 사용하여 얻어진 결과를 표 2에 나타내었다. 먼저 비중키트가 장착된 CAUW 220D (CAS) 전자저울을 이용하여 밀도를 측정하였고, 이 데이터로부터 하기 수학적 식 1에 의거하여 자유 부피 분율 FFV를 계산하였다

(수학적 식 1)

$$FFV = \frac{V - 1.3V_w}{V}$$

위에서, V는 고분자의 비부피이고, V_w 는 반데르발스 비부피이다. 상기 반데르발스 부피는 Bondi와 vanKrevelen 법에 의해 계산되었다[Bondi, A. 'Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses', Wiley, New York, 1968, Van Krevelen, D. W. 'Properties of Polymers', 3rd Edn.. Elsevier Science, New York, 1990].

표 2

	*밀도(g/cm^3)	FFV
실시예 1 (HPF0)	1.17	0.15
비교예 (BPA0)	1.23	0.07

*25℃에서 측정

상기 표 2를 참조하면, 실시예 1의 HPF0의 FFV값은 0.15로 비교예의 BPA0의 FFV값 0.7보다 약 2배 이상 높은 수치로 나타났다. 이러한 높은 FFV값을 가지는 실시예 1은 분리막을 통한 기체의 확산을 더 용이하게 만들어 더 높은 기체투과도를 가지게 된다.

[실례 7]

실시에 1~12의 플루오렌기가 포함된 분리막과 비교예의 BPA가 포함된 분리막의 기체 투과도 및 선택도를 확인하기 위해 various pressure/ constant volume 법의 time-lag 장치를 사용하였고 얻어진 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

	PEG (wt%)	투과도				선택도		
		CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
실시예 1	0	9.09	1.62	0.32	0.40	5.1	28.6	22.9
실시예 2	10	6.54	0.75	0.21	0.26	7.0	31.9	25.1
실시예 3	19.9	3.48	0.75	0.11	0.13	7.0	32.6	25.9
실시예 4	25.8	1.83	0.48	0.04	0.07	11.0	41.7	25.6
실시예 7	15.5	6.25	0.74	0.14	0.24	5.2	44.2	25.9
실시예 8	27.5	5.29	0.65	0.12	0.19	5.4	44.7	28.0
실시예 9	41.7	5.31	0.39	0.11	0.15	3.4	46.4	36.1
실시예 10	26.5	7.55	0.63	0.18	0.40	3.5	41.9	18.9
실시예 11	38.5	6.27	0.91	0.13	0.41	7.1	48.5	15.2
실시예 12	50.2	5.97	0.60	0.19	0.47	3.2	31.8	12.6
비교예	0	4.46	0.87	0.19	0.19	4.7	24.1	23.3

위 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 HPF0은 비교예의 BPA0보다 약 2배 높은 투과도를 갖지만 비슷한 값의 선택도를 보였다. 이러한 결과는 실험예 6에서 HPF0의 자유부피가 BPA0의 자유부피보다 더 높은 값을 가지기 때문이라고 이해할 수 있다.

또한 PEG 함량이 클 때 높은 CO₂/N₂ 선택도를 나타내는 것을 확인하였다. 비슷한 함량일 때(실시예4, 실시예 8, 실시예 10)에서 비슷한 선택도 (41.7, 44.7, 41.9)를 나타내었지만 분자량이 높은 실시예 10에서 보다 높은 투과도를 나타내는 것을 알 수 있다.

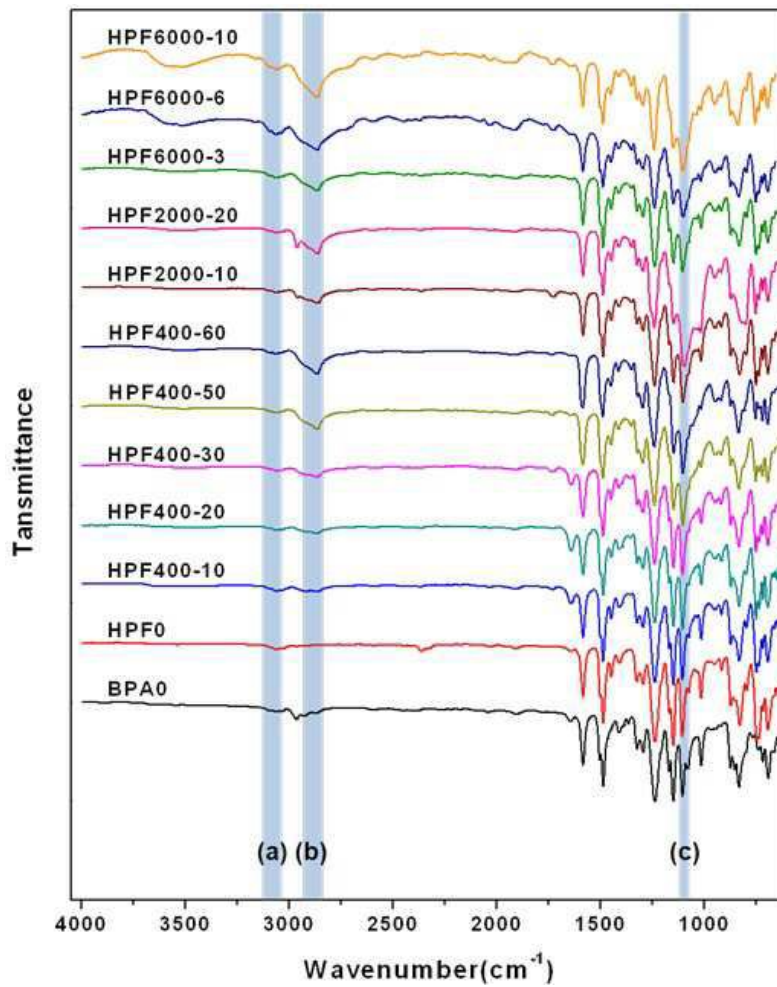
기체 분리막을 이용하기 위해서, 기체 투과도와 선택도를 적절히 고려해야 하므로, 바람직하게는 실시예 10과 실시예 11이 우수한 성능을 갖는 분리막으로 적용하기 적절하다. 실시예 10과 11은 비교예(투과도=4.46, CO₂/N₂ 선택도=24.1)와 비교하였을 때 보다 높은 투과도(HPF6000-3 = 7.55 barrer, HPF 6000-6 = 6.27 barrer)와 2배 가량 높은 선택도(HPF6000-3 = 41.9, HPF 6000-6 = 48.5)를 동시에 나타낸다. 따라서 본 발명에 따른 플루오렌기를 갖는 폴리술폰-폴리에틸렌글리콜 공중합체 분리막은 상기 폴리에틸렌글리콜의 수평균 분자량을 2000g/mol 또는 6000g/mol을 사용하고 함량은 전체 조성 중 15.5 내지 41.7 중량% 사용하여 공중합한 공중합체를 이용하여 제조된 것을 특징으로 한다. 상기 폴리에틸렌글리콜의 분자량이 2000g/mol 이하인 경우에는 이산화탄소 투과도 및 선택도가 낮아진다. 또한 폴리에틸렌글리콜의 함량이 41.7 중량%를 초과하면 이산화탄소 선택도(CO₂/N₂)가 떨어지기 때문에 상기 범위로 하는 것이 가장 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 폴리에틸렌글리콜의 수평균 분자량은 6,000g/mol이며 폴리에틸렌글리콜 함량은 26.5 중량%이다.

또한 본 발명에 따른 플루오렌기가 포함된 분리막과 비교예의 BPA가 포함된 분리막의 이산화탄소 투과도-선택도(CO₂/N₂)를 측정하여 도면 5에 나타내었다. 도 5(표 3의 실시예와 비교예에 따른 분리막에 대한 결과)를 참조하면, 상용화된 비교예의 BPA0보다 본 발명의 플루오렌이 포함된 분리막이 더 우수한 투과도 및 선택도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

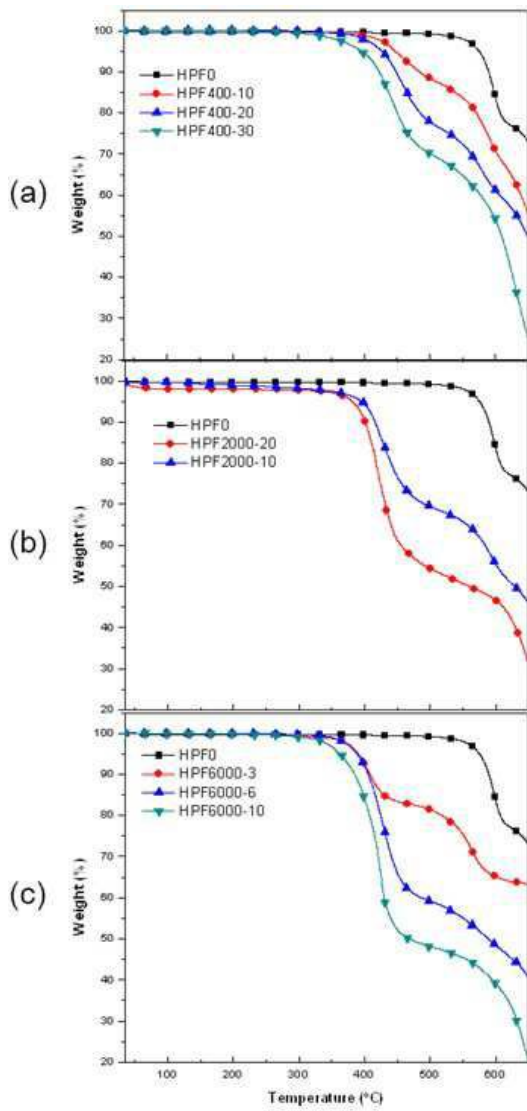
본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

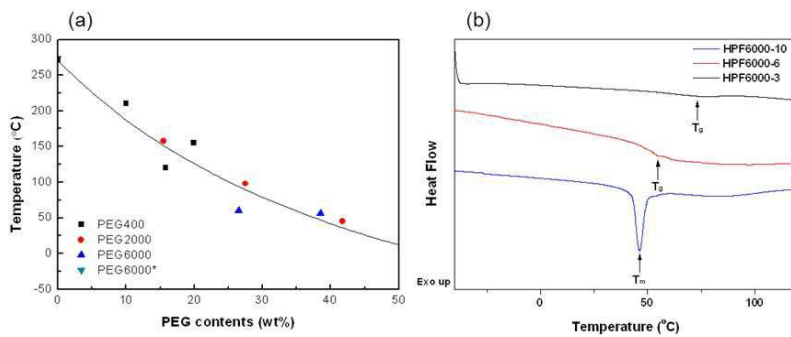
도면1



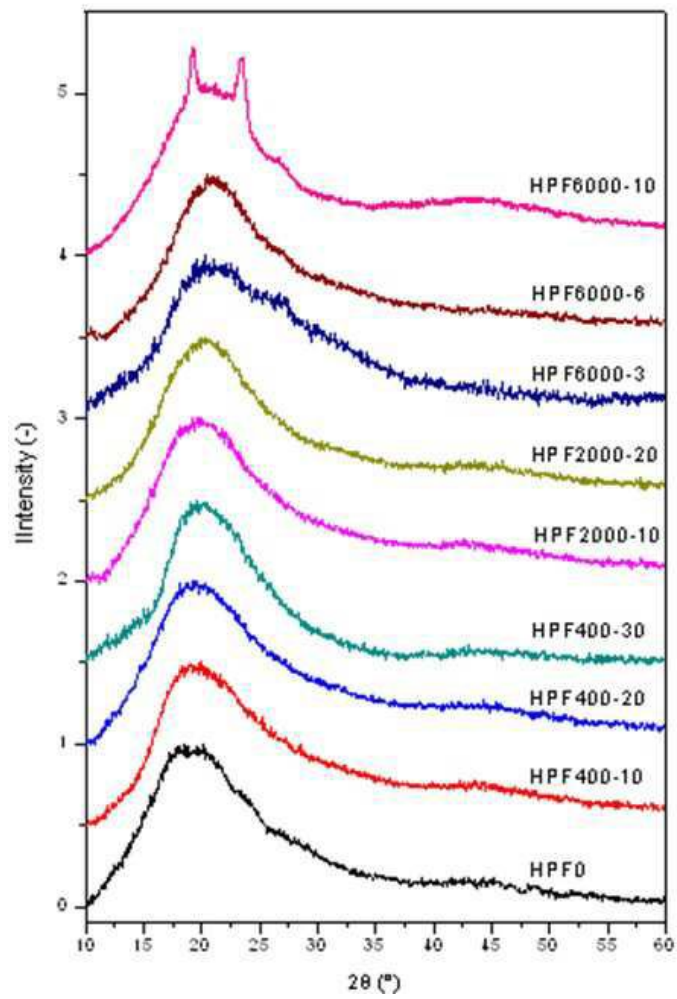
도면2



도면3



도면4



도면5

