(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0125146
(43) 공개일자 2019년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 71/64 (2006.01) *C08G 81/00* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1039 (2013.01)
B01D 69/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0091403
(22) 출원일자 2018년08월06일
심사청구일자 2018년08월06일
(30) 우선권주장
1020180049338 2018년04월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)
이크발 호세인
Bosowa, Aktarpur Hat-7020, Khoksa, Kushtia, Bangladesh
김동영
경기도 부천시 오정구 소사로 730번길 32, B동 B03호(원종동, 미성빌라)
(74) 대리인
특허법인충현

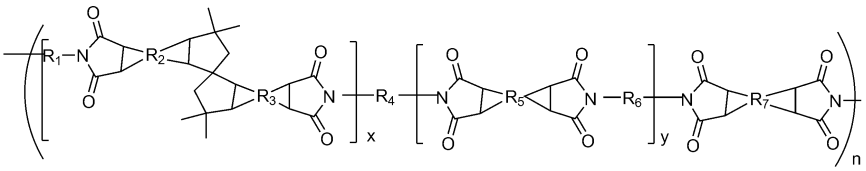
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **블록 공중합체, 이를 이용한 이산화탄소 분리막 및 이의 제조방법**

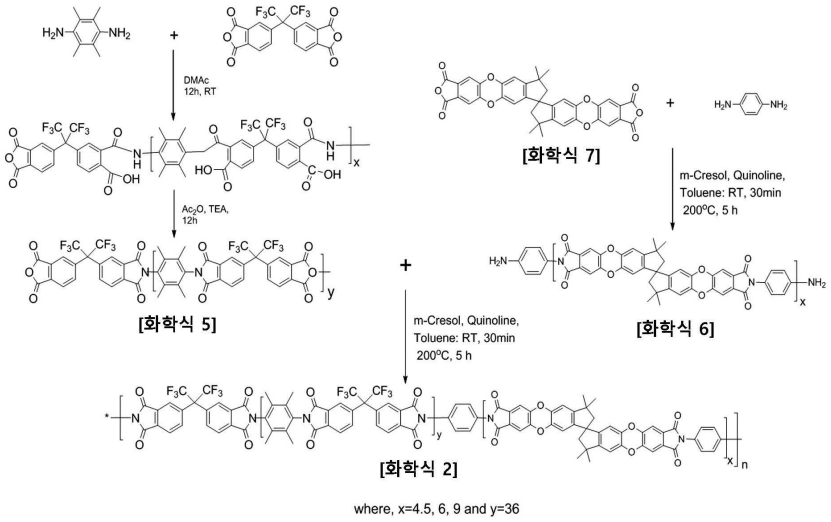
(57) 요 약

본 발명은 블록 공중합체, 이를 이용한 이산화탄소 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로 하기 [화학식 1]로 표시되는 공중합체를 포함함으로써, 우수한 열적, 화학적, 기계적 안정성을 보유하며, 이산화탄소에 대하여 높은 선택도 및 투과도를 보인다.

[화학식 1]



대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
B01D 71/64 (2013.01)
C08G 81/00 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
Y02C 10/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구사업
연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율 1/1
주관기관 인천대학교
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28

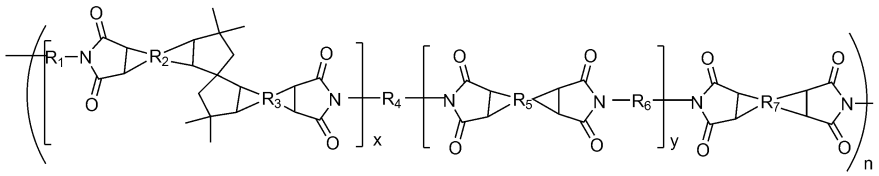
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 블록 공중합체;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_7은 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헤테로 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기이며,

x는 5~100의 정수이고,

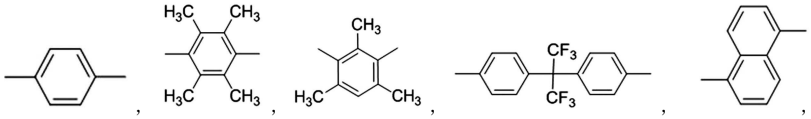
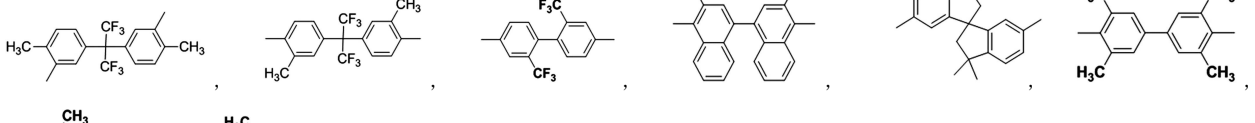
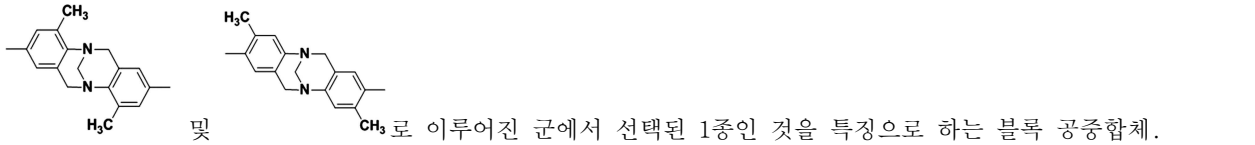
y는 100~300의 정수이며,

n은 5 내지 150의 정수임.

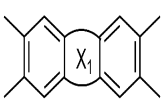
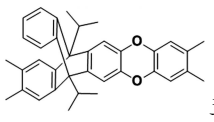
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R_1 내지 R_7에서 치환된 아릴 또는 치환된 헤테로 아릴인 경우의 치환기는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 5~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로겐인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 3

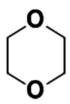
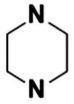
제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_4는 각각 , , 로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 4

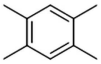
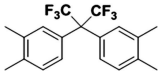
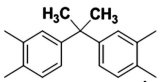
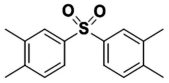
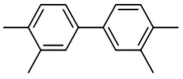
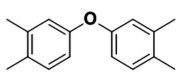
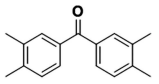
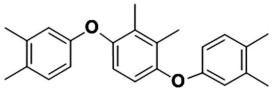
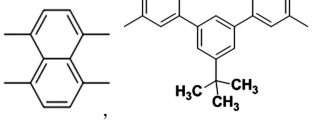
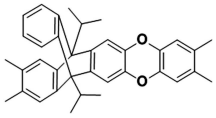
제1항에 있어서, 상기 R_2 및 R_3는 각각 ,  및 로 이루어진 군에서 선택된 1종이며,

상기 X_1은 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헤테로 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

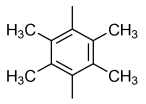
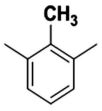
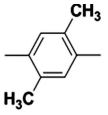
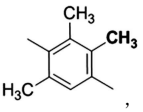
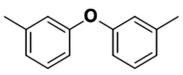
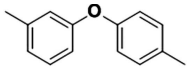
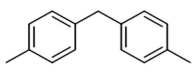
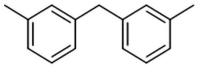
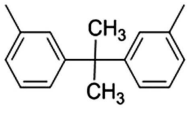
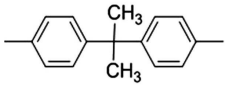
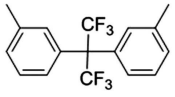
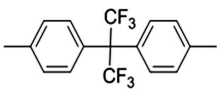
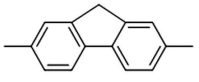
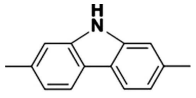
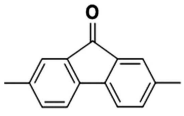
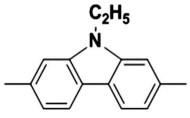
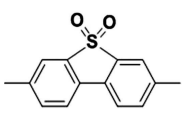
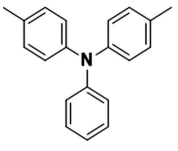
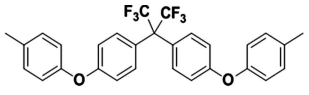
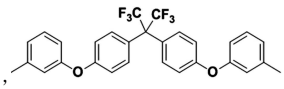
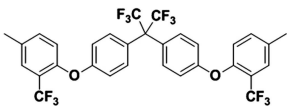
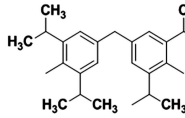
청구항 5

제4항에 있어서, 상기 X_1은 ,  및  로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 R_5 및 R_7은 각각 , , , , , , , , , 및  로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

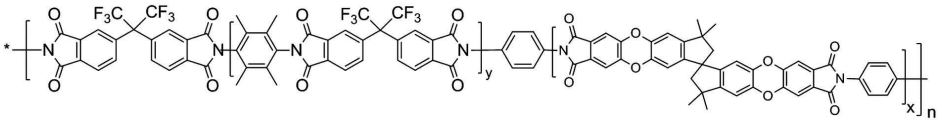
청구항 7

제1항에 있어서, 상기 R_6은 , , , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,  로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소 분리막은 하기 [화학식 2]로 표시되는 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체;

[화학식 2]



청구항 9

제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 공중합체는 x와 y가 1 : 3-10의 반복단위 비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 x와 y가 1 : 4-6의 반복단위 비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 블록 공중합체를 포함하는 이산화탄소 분리막.

청구항 12

제11항의 이산화탄소 분리막을 구비하는 이산화탄소 분리막 모듈.

청구항 13

제12항에 기재된 이산화탄소 분리막 모듈과, 적어도 이산화탄소와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 상기 이산화탄소 분리막 모듈에 공급하기 위한 기체 공급부,를 구비하는 이산화탄소 분리장치.

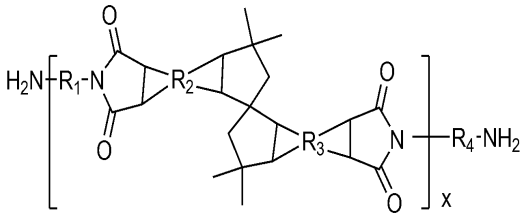
청구항 14

(A) 하기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

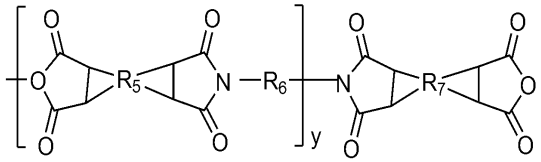
(B) 하기 [화학식 4]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

(C) 상기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물과 [화학식 4]로 표시되는 화합물을 1 : 3-10의 반복단위 비로 중합시켜 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막의 제조방법;

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_4는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헤테로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기이며, x는 5~100의 정수이고,

상기 화학식 4에서, R_5 내지 R_7은 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헤테로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기이며, y는 100~300의 정수임.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 R_1 내지 R_7에서 치환된 아릴 또는 치환된 헤테로 아릴인 경우의 치환기는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 5~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로겐인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막의 제조방법.

청구항 16

제13항의 이산화탄소 분리장치를 이용하여 이산화탄소를 분리하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 블록 공중합체, 이를 이용하여 이산화탄소에 대하여 높은 선택도 및 투과도를 보이는 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지구온난화의 원인 물질인 온실가스를 포집하고 저장하는 노력이 국제적으로 경주되고 있다. 특히, 온실가스 중 산성가스인 이산화탄소를 줄이기 위하여 화학적 흡수법, 흡착법, 막분리법, 심냉법 등 많은 기술이 개발되고 있다.

[0003] 그리고 최근에는 컨테이너선, 유조선 등과 같은 대형 선박의 운항 시에도 엔진 등에서 배출되는 배기가스에 함유된 많은 양의 이산화탄소가 대기로 그대로 방출됨으로써 지구온난화 현상을 촉진시키는 원인이 되고 있다. 따라서, 선박 자체에서도 운항 시에 발생하는 이산화탄소를 처리할 수 있는 장치가 필요한 실정이다.

[0004] 또한, 수소 제조 또는 요소 제조 등의 대규모 플랜트로 합성되는 합성 가스, 천연 가스, 배기 가스 등에서도 많은 양의 이산화탄소가 발생되는데, 이러한 이산화탄소를 분리하는 프로세스는 에너지 절약화를 실현할 수 있기 때문에 가스 분리막 프로세스가 최근 주목받고 있다.

[0005] 상기 가스 분리막 프로세스에서 이용되는 가스 분리막으로는 지금까지 여러 가지의 분리막이 제안되어 있다. 예컨대, 일본 특허공개 평성07-112122호 공보에서는 이산화탄소 캐리어를 포함하는 수용액을 가교 구조를 갖는 비닐알코올-아크릴산염 공중합체에 흡수시켜 형성한 하이드로겔막으로 이루어지는 이산화탄소 분리 겔막이 제안되어 있다. 상기 선행문헌에 기재된 발명은 이산화탄소 캐리어를 포함하는 수용액을 흡수시켜 하이드로겔화시키는 고분자 재료로서, 비닐알코올-아크릴산염 공중합체를 이용함으로써 종래부터 알려져 있는 폴리아크릴산 등의 전해질 고분자가 갖는 흡수 능력은 높지만 강도가 약하여 막형으로 성형하는 것이 곤란하다고 하는 문제를 해결하여, 실용에 제공할 수 있는 이산화탄소 촉진 수송막 및 그 제조 방법을 제공한다.

[0006] 하이드로겔화시키는 고분자 재료에 폴리아크릴산를 이용한 가스 분리막으로서, 일본 특허공개 평성08-193156호에서는 폴리아크릴산과 소정 당량의 지방족 아민의 반응 혼합물로 구성되는 수지 조성물로 형성된 이산화탄소 분리 필름이 제안되어 있다. 상기 선행문헌에서는 글리신과 탈프로톤화제를 하이드로겔막에 포함하여 구성되는 겔층을 내열성의 다공막에 담지시킨 이산화탄소 촉진 수송막이 제안되어 있으나, 물리적 특성이 약한 문제가 있다.

[0007] 따라서, 열적, 화학적, 기계적 안정성 등의 물리적 특성이 우수하며 이산화탄소에 대하여 높은 선택도 및 투과도를 보이는 이산화탄소 분리막이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평성07-112122호

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 평성08-193156호

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제1680832호

(특허문헌 0004) 대한민국 등록특허 제1841491호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 신규한 블록 공중합체를 제공하는데 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 신규 블록 공중합체를 포함함으로써 이산화탄소에 대하여 높은 선택도 및 투과도를 보이는 분리막을 제공하는데 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이산화탄소 분리막을 구비하는 이산화탄소 분리막 모듈을 제공하는데 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이산화탄소 분리막 모듈을을 구비하는 이산화탄소 분리장치를 제공하는데 있다.

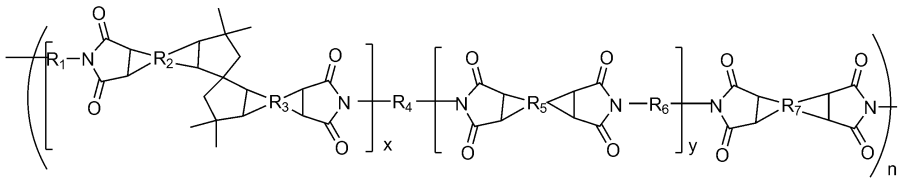
[0013] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이산화탄소 분리막을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이산화탄소 분리장치를 이용하여 이산화탄소를 분리하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 블록 공중합체는 하기 [화학식 1]로 표시된다;

[0016] [화학식 1]

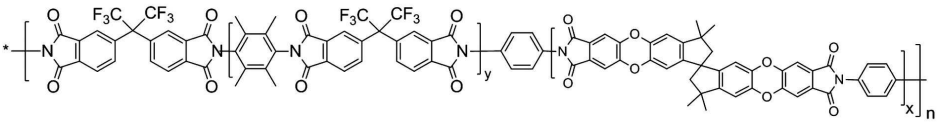
[0017] 

[0018] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_7은 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헤테로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기이며, x는 5~100의 정수이고, y는 100~300의 정수이며, n은 5 내지 150의 정수임.

[0019] 상기 R_1 내지 R_7에서 치환된 아릴 또는 치환된 헤테로 아릴인 경우의 치환기는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 5~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로겐이다.

[0020] 상기 이산화탄소 분리막은 하기 [화학식 2]로 표시되는 블록 공중합체를 포함할 수 있다;

[0021] [화학식 2]

[0022] 

[0023] 상기 [화학식 1]로 표시되는 블록 공중합체는 x와 y가 1 : 3-10의 반복단위 비, 바람직하게는 1 : 4-6의 반복단위 비로 혼합될 수 있다.

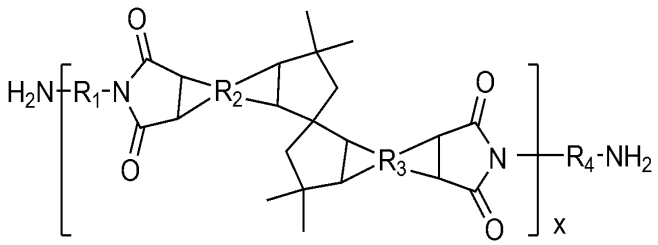
[0024] 또한, 상기한 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 이산화탄소 분리막은 상기 [화학식 1]로 표시되는 블록 공중합체를 포함할 수 있다.

[0025] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 이산화탄소 분리막 모듈은 이산화탄소 분리막을 구비할 수 있다.

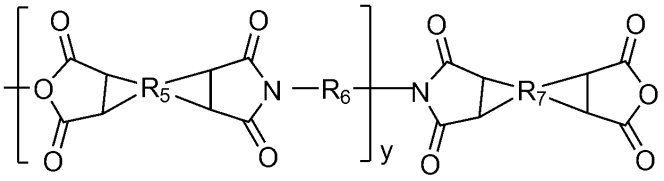
[0026] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 이산화탄소 분리장치는 상기 이산화탄소 분리막 모듈과, 적어도 이산화탄소와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 상기 이산화탄소 분리막 모듈에 공급하기 위한 기체 공급부,를 구비할 수 있다.

[0027] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 이산화탄소 분리막을 제조하는 방법은 (A) 하기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; (B) 하기 [화학식 4]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 (C) 상기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물과 [화학식 4]로 표시되는 화합물을 1 : 3-10의 반복단위 비로 중합시켜 블록 공중합체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다;

[0028] [화학식 3]

[0029] 

[0030] [화학식 4]

[0031] 

[0032] 상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_4는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헤테로 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기이며, x는 5~100의 정수이고,

[0033] 상기 화학식 4에서, R_5 내지 R_7은 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헤테로 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기이며, y는 100~300의 정수임.

[0034] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 이산화탄소 분리방법은 상기 이산화탄소 분리장치를 이용할 수 있다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 신규한 블록 공중합체를 포함하는 이산화탄소 분리막은 우수한 열적, 화학적, 기계적 안정성을 보유하며, 이산화탄소에 대하여 높은 선택도 및 투과도를 보인다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명에 따른 가스 분리막을 이용한 스파이럴형 이산화탄소 분리막 모듈의 구조를 나타낸 상세도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 [화학식 7]의 화합물을 합성하는 과정을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 [화학식 2]의 화합물을 합성하는 과정을 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 [화학식 5] 화합물에 대한 ^{1}H NMR이다.

도 5는 본 발명의 [화학식 6] 화합물에 대한 ^{1}H NMR이다.

도 6은 본 발명의 [화학식 6] 화합물에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 [화학식 5] 화합물 및 [화학식 6] 화합물의 실험 길이를 공급비로부터 계산한 도면이다.

도 8은 본 발명의 [화학식 2] 화합물에 대한 ^{1}H NMR이다.

도 9는 본 발명의 [화학식 2] 화합물, [화학식 5] 화합물 및 [화학식 6] 화합물에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼이다.

도 10은 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼이다.

도 11은 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 물리적 특성을 나타낸 도면이다.

도 12는 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 용해도를 측정한 도면이다.

도 13은 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 인장력을 나타낸 도면이다.

도 14는 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 응력 변형곡선(s-s curve)을 나타낸 도면이다.

도 15는 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 TGA 곡선을 나타낸 도면이다.

도 16a는 질소를 사용하여 77 K에서 측정된 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)의 질소 흡착/탈착 곡선을 나타낸 도면이다.

도 16b는 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 NLDFT법으로 계산된 기공 폭 분포 곡선이다.

도 17은 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 BET 표면적이다.

도 18은 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 형태학적 분석 도면이다.

도 19는 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 AFM 이미지이다.

도 20은 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 기체 투과도 계수 및 선택도를 나타낸 도면이다.

도 21은 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 가스 확산계수 및 용해도 계수를 나타낸 도면이다.

도 22는 본 발명의 세 개의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 용해도 선택도 및 확산율 선택도를 측정한 도면이다.

도 23은 본 발명의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4)에 대한 다양한 압력 및 가스 종류 별 투과도 및 선택도 값을 나타낸 도면이다.

도 24는 본 발명의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4)에 대한 다양한 압력 및 가스 종류 별 확산 계수 및 용해도 값을 나타낸 도면이다.

도 25는 본 발명의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4)에 대한 압력 및 가스 종류 별 투과성 값을 나타낸 도면이다.

도 26은 본 발명의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4)에 대한 압력 및 가스 종류 별 선택도 값을 나타낸 도면이다.

도 27a는 본 발명의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4)에 대한 CO_2/CH_4 가스 쌍에 대한 P vs α의 Robeson 플롯을 나타낸 도면이다.

도 27b는 본 발명의 [화학식 2] 화합물(Block-1:4)에 대한 CO_2/N_2 가스 쌍에 대한 P vs α의 Robeson 플롯을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명은 신규한 블록 공중합체, 이를 이용하여 이산화탄소에 대하여 높은 선택도 및 투과도를 보이는 분리막

및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0038] 종래부터 우수한 재료를 제공하기 위하여 블랭딩 또는 공중합시켜 두 가지 이상의 재료 특성을 결합하려고 노력하였지만, 대부분의 경우에는 단량체가 균일하게 섞여 있어도 중합체의 비혼성화로 인해 원하는 특성을 얻기 힘들다. 이는 두 개의 상이한 고분자 체인의 혼합에 대한 낮은 엔트로피의 결과이다.

[0039] 더욱이, 블렌딩은 대부분 원하는 특성을 결합하여 향상시킬 수 없는 간단한 혼합이다.

[0040] 반대로, 공중합체의 유리한 점은 적절하게 선택된 제2 또는 제3 단량체의 도입에 의해 원하는 방법으로 유연성, 결정성, 열 안정성, 유리전이온도 및 가스 수송과 같은 폴리머 특성을 결합한다.

[0041] 본 발명에서는 원하는 특성을 얻기 위하여 블록 공중합체를 제조하였다. 본 발명의 블록 공중합체는 미세구조를 제어하여 물리적 특성뿐만 아니라 가스 투과성 및 선택성을 조절할 수 있다. 상기 블록 공중합체의 특성은 양친매성 거동 때문에 조정될 수 있는데, 그 이유는 이들이 서로 공유결합된 2개 이상의 상이한 호모 폴리머를 함유하는 단일 폴리머 체인이기 때문이다.

[0042] 상기 블록 공중합체는 유사하지 않은 분절 사이의 반발 작용과 다른 블록의 입체적인 엔트로피 손실의 균형에서 유래하는 양립 불가능한 화학성분으로 인하여 자발적으로 미세구역구조(microphase-separated structures)를 형성한다.

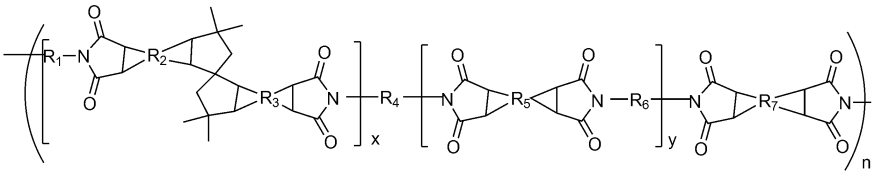
[0043] 본 발명에 따른 블록 공중합체의 가스 수송 특성은 형태 의존적이다. 예컨대, 본 발명의 블록 공중합체는 블록 사이의 추가 상호작용에 의해 도입된 나노입자 내에서 특별한 제어력을 갖는다.

[0044] 본 발명은 광범위한 차이를 지닌 두 가지 유형의 조성을 조합하여 블록 공중합체의 높은 자유 체적, 우수한 기계적 및 열적 특성을 부과하는 가스 분리 특성을 갖는 가스 수송특성의 영향을 분석하고자 한다. 상기 블록 공중합체의 특성은 체인 길이의 변화(상이한 블록의 비율)에 의해 매우 용이하게 조정될 수 있고, 블록 공중합체에 대한 가스 분리 특성을 현저하게 개선시킬 수 있다.

[0045] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

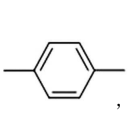
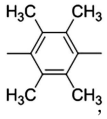
[0046] 본 발명의 신규한 블록 공중합체는 하기 [화학식 1]로 표시될 수 있다.

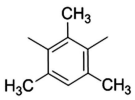
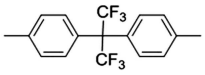
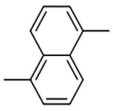
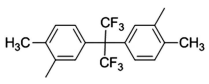
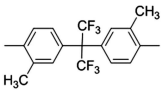
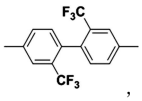
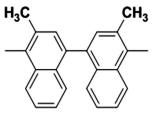
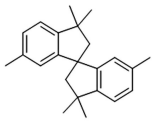
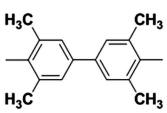
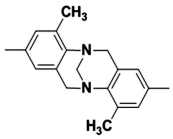
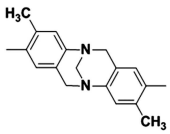
[0047] [화학식 1]

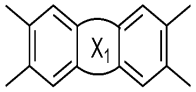
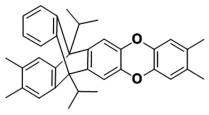
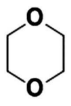
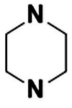
[0048] 

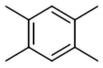
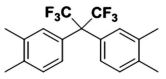
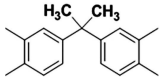
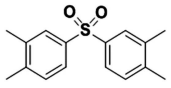
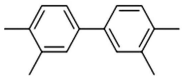
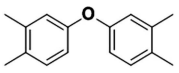
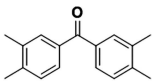
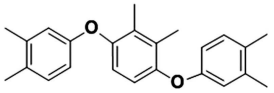
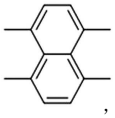
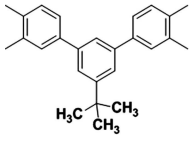
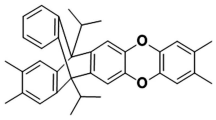
[0049] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_7은 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헤테로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기이며, x는 5~100의 정수이고, y는 100~300의 정수이며, n은 5 내지 150의 정수이다.

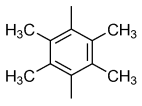
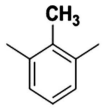
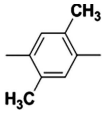
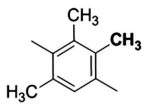
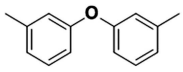
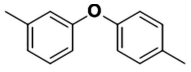
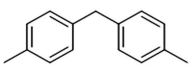
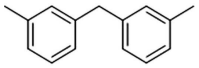
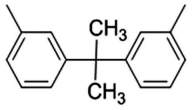
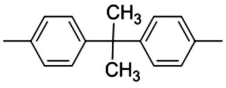
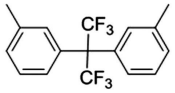
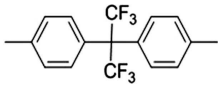
[0050] 또한, 상기 R_1 내지 R_7에서 치환된 아릴 또는 치환된 헤테로 아릴인 경우의 치환기는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1~10의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1~10의 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5~14의 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로겐일 수 있다. 상기 치환기에 치환된 치환기는 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 5~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로겐일 수 있다.

[0051] 구체적으로, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물에서 상기 R_1 및 R_4는 각각 , ;

, , , , , , , , ,  및 로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으며;

[0052] 상기 R_2 및 R_3는 각각 ,  및 로 이루어진 군에서 선택된 1종이며, 상기 X_1은 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헤테로 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헤테로 아릴기일 수 있으며, 바람직하게 상기 X_1은 ,  및 로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.

[0053] 또한, 상기 R_5 및 R_7은 각각 , , , , , , , , ,  및 로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으며;

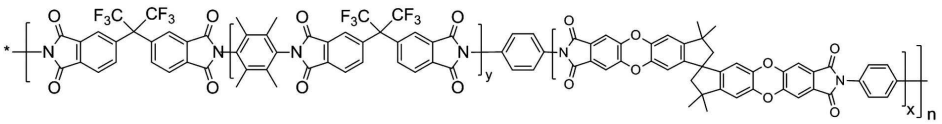
[0054] 상기 R_6은 , , , , , , , , , , , , , , , , , , , , 및 로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.

[0055] 본 발명의 [화학식 1]의 화합물은 상기 x와 y가 1 : 3-10의 반복단위 비, 바람직하게는 1 : 4-6의 반복단위 비로 혼합된다. 즉, x가 1일 때 y는 3-10이다. x를 기준으로 y가 상기 하한치 미만인 경우에는 분리막의 열적, 화

학적, 기계적 안정성이 저하될 수 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 분리막의 가스 투과도 및 선택도가 저하될 수 있다.

[0056] 또한, 상술한 바와 같은 구조를 갖는 상기 [화학식 1]에 따른 블록 공중합체에 대한 구체적인 예에 의해서 본 발명이 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로 하기 [화학식 2]로 표시되는 블록 공중합체일 수 있다.

[0057] [화학식 2]

[0058] 

[0059] 또한, 본 발명은 상기 [화학식 1]로 표시되는 신규한 블록 공중합체를 포함하는 이산화탄소 분리막을 제공할 수 있다.

[0060] 상기 [화학식 1]로 표시되는 신규한 블록 공중합체를 포함하는 이산화탄소 분리막은 우수한 열적, 화학적, 기계적 안정성을 보유하며, 이산화탄소에 대하여 높은 선택도 및 투과도를 보인다.

[0061] 또한, 본 발명은 상기 이산화탄소 분리막을 구비하는 이산화탄소 분리막 모듈을 제공하며; 상기 이산화탄소 분리막 모듈과, 적어도 이산화탄소와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 상기 이산화탄소 분리막 모듈에 공급하기 위한 기체 공급부,를 구비하는 이산화탄소 분리장치를 제공한다.

[0062] 본 발명에 따른 이산화탄소 분리막 모듈은 상기 본 발명의 이산화탄소 분리막을 구비하는 것이며, 스파이럴형, 원통형, 중공사형, 플리츠형(pleated type), 플레이트 & 프레임형 등 어느 것이어도 좋다.

[0063] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 이산화탄소 분리막을 이용한 스파이럴형 이산화탄소 분리막 모듈의 구조를 일부 절결을 마련하여 상세하게 나타내었다.

[0064] 상기 스파이럴형 이산화탄소 분리막 모듈(M)은 이산화탄소 분리막(21)과 공급측 유로재(22)와 투과측 유로재(23)가 적층된 적층체(2)가 복수의 구멍(31)이 형성된 중공의 집가스관(gas-collecting pipe)(3)의 외주에 복수회 권취된 구조를 갖는다. 공급측 유로재(22)와 투과측 유로재(23)는 공급되는 이산화탄소와 수증기를 포함하는 혼합 기체 및 이산화탄소 분리막(21)을 투과한 투과 가스의 난류(막면의 표면 갱신)를 촉진하여 공급 유체 중의 이산화탄소의 막 투과 속도를 증가시키는 기능과, 공급측의 압력 손실을 될 수 있는 한 작게 하는 기능이 갖추어져 있는 것이 바람직하다.

[0065] 공급측 유로재(22) 및 투과측 유로재(23)로서는 스페이서로서의 기능과 혼합 기체에 난류를 생기게 하는 기능을 구비하는 것이 바람직하기 때문에, 메쉬형의 것이 적합하게 이용된다. 메쉬의 단위 격자의 형상은 메쉬의 형상에 따라 혼합 기체의 유로가 변하기 때문에, 목적에 따라 예컨대, 능형, 평행 사변형 등의 형상에서 선택하여 이용된다. 공급측 유로재(22) 및 투과측 유로재(23)를 구성하는 재료는 특별히 한정은 없지만, 본 발명의 가스 분리막이 100 ℃ 이상의 온도 조건 하에서 사용되기 때문에 내열성을 갖는 재료인 것이 바람직하고, 전술한 소수성 다공막(C)의 재료로서 든 재료가 여기서도 마찬가지로 바람직하게 이용된다.

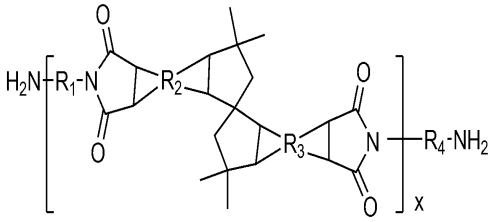
[0066] 본 발명에 따른 이산화탄소 분리 장치는 상기 본 발명의 이산화탄소 분리막 모듈과 적어도 이산화탄소와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 공급하기 위한 기체 공급부를 구비한다. 기체 공급부는 이산화탄소와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 이산화탄소 분리막의 한쪽 면측에 공급하기 위한 공급구를 포함하고 있으며, 상기 이산화탄소 분리막 모듈의 공급구 자체여도 좋고, 상기 이산화탄소 분리막 모듈이 수용되며, 수용된 이산화탄소 분리막 모듈의 공급구와 연통하는 공급측 공간이 그 내부에 형성되는 용기 형상의 가스 공급용 부재여도 좋다. 상기 공급구는 이산화탄소 분리막 또는 이것을 포함하는 적층체의 한쪽면이어도 좋고, 이산화탄소 분리막 또는 이것을 포함하는 적층체의 단부면이어도 좋다. 예컨대, 도 1에 나타내는 스파이럴형 이산화탄소 분리막 모듈(M)에 있어서, 공급구(24)는 이산화탄소 분리막(21) 또는 이것을 포함하는 적층체(2)의 한쪽 또는 양쪽의 단부면이어도 좋다.

[0067] 또한, 본 발명은 이산화탄소 분리막을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

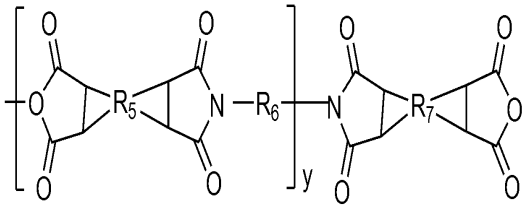
[0068] 본 발명의 이산화탄소 분리막을 제조하는 방법은 (A) 하기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; (B) 하기 [화학식 4]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 (C) 상기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물과 [화학식 4]로 표시되는 화합물을 : 3-10의 반복단위 비로 중합시켜 블록 공중합체를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0069] 먼저, 블록 공중합체를 제조하기 위하여 하기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물을 제조한 후 하기 [화학식 4]로 표시되는 화합물을 제조한 다음 (C) 상기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물과 [화학식 4]로 표시되는 화합물을 1 : 3-10의 반복단위 비로 중합시킨다.

[0070] [화학식 3]

[0071] 

[0072] [화학식 4]

[0073] 

[0074] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0075] **<실시예>**

[0076] 6FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride), 듀렌(Durene; 2,3,5,6-tetramethyl benzene-1,4-diamine), 4,5-디클로로프탈로니트릴(4,5-dichlorophthalonitrile, 98%), 1,4-페닐렌디아민(PDA; 1,4-phenylene diamine)은 Tokyo Chemical Industry사(TCI, Tokyo, Japan)에서 구입하였다. 또한, 5,5',6,6'-테트라하이드록시-3,3,3',3'-테트라메틸-1,10-스피로비스인덴(5,5',6,6'-tetrahydroxy 3,3,3',3'-tetramethyl-1,10-spirobisindane, 97%)은 알파 이에사(Alfa Aesar)에서 구입하였다.

[0077] 퀴놀린(Quinoline), m-크레졸(m-Cresol), 무수 아세트산(Acetic anhydride), 톨루엔(toluene), 트리에틸아민(triethylamine)은 시그마알드리치(Sigma Aldrich)에서 구입하였으며; 에탄올(Ethanol), 디메틸포름아미드(dimethyl formamide), 디메틸아세트아미드(dimethyl acetamide), 포타슘카보네이트(potassium carbonate), 포타슘하이드록사이드(potassium hydroxide)는 대정화학(South Korea)에서 구입하였다.

[0078] 상기 6FDA, 듀렌, K_2CO_3는 사용하기 전에 60 ℃에서 24시간 동안 진공건조시켰다.

[0079] **합성예 1. [화학식 2]로 표시되는 블록 공중합체의 합성**

[0080] **(1) [화학식 9]로 표시되는 화합물의 합성**

[0081] 도 2에 도시된 바와 같이 합성하였고, 4,5-디클로로프탈로니트릴(4,5-Dichlorophthalonitrile, 20 g, 50.76 mmol)과 3,3,3′,3′-테트라메틸-1,1′-스피로비스-(인단-5,5′,6,6′-테트롤)(3,3,3′,3′-tetramethyl-1,1′-spirobis-(indan-5,5′,6,6′-tetrol, 16 g, 23.50 mmol)을 둥근바닥 플라스크에 투입하여 N_2 하에서 처리하였다. 건조된 디메틸포름아미드(200 cm^3)와 과량의 K_2CO_3(40 g)을 천천히 첨가한 후 80 ℃에서 6시간 동안 교반한 다음 생성물을 분리하고 증류수로 세척한 다음 메탄올 및 디클로로메탄으로 처리하여 재결정화시켜 [화학식 9]

의 화합물을 수득하였다(수율: 60%).

[0082] ^{1}H NMR; δ_H(400 MHz, DMSO-d_6); 7.80 (2H, s, Ar*H*), 7.72 (2H, br s, Ar*H*), 6.96 (2H, s, 2ㄴAr*H*), 6.35 (2H, s, Ar*H*), 2.26 (2H, d, *J*=12, C*H*$_2$), 2.11 (2H, d, *J*=12, C*H*$_2$), 1.32 (3H, s, C*H*3$_g$), 1.32 (3H, s, C*H*$_3$).

[0083] **(2) [화학식 8]로 표시되는 화합물의 합성**

[0084] 도 2에 도시된 바와 같이 합성하였고, 에탄올-물(1:1 부피비; 400 mL)의 혼합물과 포타슘하이드록사이드(38.13 g, 0.68 mol)가 혼합된 용액에 상기 [화학식 9]의 화합물(20 g, 0.034 mol)을 첨가하였다. 상기 혼합물을 20시간 동안 환류교반시킨 후 반응이 완료된 용액을 고온 여과하여 불용성 입자를 제거하였다. 냉각 후 여과액을 염산으로 산성화시켰다. 생성된 백색 침전물을 여과하고 차가운 증류수로 세척한 다음 건조시켜 [화학식 8]의 화합물(21.7 g, 수율: 96%)을 수득하고 추가 정제없이 바로 다음 반응에 이용하였다.

[0085] ^{1}H NMR; δ_H(400 MHz, DMSO-d_6); 7.14 (2H, s, Ar*H*), 7.07 (2H, s, Ar*H*), 6.89 (2H, s, Ar*H*), 6.31 (2H, s, Ar*H*), 2.25-2.22 (2H, d, J=12Hz, C*H*$_2$),2 .10-2.07 (2H, d, J=12Hz, C*H*$_2$), 1.31 (6H, s, C*H*$_3$), 1.23 (6H, s, C*H*$_3$)

[0086] **(3) [화학식 7]로 표시되는 화합물의 합성**

[0087] 도 2에 도시된 바와 같이 합성하였고, [화학식 8]의 화합물(20g; 0.03 mol)과 아세트산무수물을 혼합하여 질소 대기하에서 24시간 동안 환류시켰다. 냉각 후 엷은 황색 분말을 여과하여 수집하고 아세트산과 톨루엔으로 세척한 다음 진공하에서 80 ℃로 건조시켜 황색 분말의 [화학식 7]의 화합물(16.03 g, 수율: 85%)을 수득하고, 톨루엔으로 재결정화시킨 다음 진공오븐으로 건조시켜 사용하였다.

[0088] ^{1}H NMR; δ_H (400 MHz, DMSO-d_6); 7.62 (2H, s, Ar*H*), 7.54 (2H, s, Ar*H*), 6.97 (2H, s, Ar*H*), 6.37 (2H, s, Ar*H*), 2.27 (2H, d, J=13Hz, C*H*$_2$), 2.11(2H, d, J=13Hz, C*H*$_2$), 1.32(6H, s, C*H*$_3$), 1.25(6H, s, C*H*$_3$)

[0089] **(4) [화학식 6]으로 표시되는 화합물의 합성**

[0090] 체인의 길이는 하기 [수학식 1]에 기초한 단량체 비를 취함으로써 제어된다.

[0091] 도 3에 도시된 바와 같이 합성하였고, 딘스타크 트랩, 질소 주입구 및 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크에 [화학식 7]의 화합물(5.04 g, 8.02 mmol), 1,4-페닐렌디아민(1.0 g, 9.25 mmol) 및 m-크레졸(44 mL)을 첨가하였다. 혼합물을 상온에서 0.5시간 동안 교반한 후 퀴놀린(0.44 mL) 및 무수 톨루엔(9 mL)을 첨가하여 온도를 서서히 200 ℃로 상승시킨 다음 그 온도에서 6시간 동안 반응을 수행하였다. 이 시간 동안 물은 공비증류(azeotropic distillation)에 의해 제거되었다.

[0092] 생성된 점성이 있는 용액을 냉각시키고 클로로포름(20 mL)으로 희석시킨 다음 격렬하게 교반되는 메탄올(600 mL)에 침전시켰다. 상기 생성된 고체 침전물을 여과하여 수집한 후 클로로포름(20 mL)으로 정제하고 메탄올(500 mL)로 재침전시켜 [화학식 6]의 화합물을 담황색 분말로 수득하고 진공 오븐에서 90 ℃로 건조시켰다(수율: 91%).

[0093] 단량체의 비가 상이한 3개의 [화학식 6]의 화합물은 모두 동일한 방법으로 합성된다.

[0094] [수학식 1]

[0095] $$\overline{M_n} = \frac{M_0(1+r)}{1+r-2rp} \approx \frac{M_0(1+r)}{1-r} \qquad (1)$$

[0096] 상기 수학식 1에서, $\overline{M_N}$: 목표 분자량, M0 : 반복 단위의 반 분자량, r : 단량체의 공급 비율, p : 반응 정도

(= 1).

[0097] **^{1}H NMR for n=6:** δ_H (400 MHz, $CDCl_3$); 7.55 (2H, br s, Ar*H*), 7.41-7.31 (2H, br signal, Ar*H*), 7.17-7.07 (1.6H, br signal, Ar*H*), 6.98 (0.27H, br signal, Ar*H*), 6.78-6.68 (3.2H, br signal, Ar*H*), 6.64 (0.54H, br s, Ar*H*), 6.37 (2H, br s, Ar*H*), 3.80 (1H, br s, ArNH_2), 2.34-2.28 (2H, brd, CH_2), 2.20-2.16 (2H, brd, CH_2), 1.32-1.27 (12H, brsignal, CH_3).

[0098] ATR-FTIR(cm^{-1}): 3416&3356 (NH_2 stretching), 2944, 2854 (ArC-*H*), 1772 (imide C=O symmetric stretching), 1716 (imide C=O, asymmetric stretching), 1348 (imide C-N, stretching), 1060 (C-NH2 stretching), 740 (imide ring deformation).

[0099] **^{1}H NMR for n=9:** δ_H (400 MHz, $CDCl_3$); 7.55 (2H, br s, Ar*H*), 7.41-7.31 (2H, br signal, Ar*H*), 7.17-7.07 (1.6H, br signal, Ar*H*), 6.98 (0.18H, br signal, Ar***H***), 6.78-6.68 (3.2H, br signal, Ar*H*), 6.64 (0.36H, br s, Ar*H*), 6.37 (2H, br s, Ar*H*), 3.80 (1H, br s, ArNH_2), 2.34-2.28 (2H, brd, CH_2), 2.20-2.16 (2H, brd, CH_2), 1.32-1.27 (12H, brsignal, CH_3).

[0100] ATR-FTIR(cm^{-1}): 3424&3360(NH2 stretching), 2944, 2856(ArC-*H*), 1772 (imide C=O symmetric stretching), 1712 (imide C=O asymmetric stretching), 1352 (imide C-N, stretching), 1060 (C-NH2 stretching), 740 (imide ring deformation).

[0101] **^{1}H NMR for n=4.5:** δ_H (400 MHz, $CDCl_3$); 7.55 (2H, br s, Ar*H*), 7.41-7.31 (2H, br signal, Ar*H*), 7.17-7.07 (1.6H, br signal, Ar*H*), 6.98 (0.36H, br signal, Ar*H*), 6.78-6.68 (3.2H, br signal, Ar*H*), 6.64 (0.72H, br s, Ar*H*), 6.37 (2H, br s, Ar*H*), 3.80 (1H, br s, Ar-NH_2), 2.34-2.28 (2H, brd, CH_2),2.20-2.16 (2H, brd, CH_2), 1.32-1.27(12H, brsignal, CH_3).

[0102] ATR-IR(cm^{-1}): 3420&3346(NH2 stretching), 2948, 2852(Ar-C*H*), 1770 (imide C=O, symmetric stretching), 1712 (imide C=O, asymmetric stretching), 1352 (imide C-N, stretching), 1060 (C-NH2 stretching), 740 (imide ring deformation).

[0103] **(6) [화학식 5]로 표시되는 화합물의 합성**

[0104] 도 1에 도시된 바와 같이 합성하였고, 질소 주입구 및 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크에 6FDA(4.3 g, 9.68 mmol), 듀렌(1.5 g, 24.76 mmol) 및 디메틸아세트아미드(40 ml)를 첨가하고 -5 ℃(ice-bath)에서 냉각시킨 후 12시간 동안 교반하여 폴리아믹산을 형성하였다. 이후 반응 혼합물에 트리에틸아민(2.8 mL, 20 mmol)과 무수 아세트산(1.9 ml, 20 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 강하게 교반하면서 온도를 110 ℃(oil-bath)로 상승시켜 완전히 폴리이미드화시켰다. 점성의 혼합물을 상온에서 냉각시킨 후 디메틸아세트아미드(10 ml)로 용해시키고 메탄올(200 mL)로 침전시켰다. 백색 중합체 비드를 여과로 수집하고, 탈이온수로 수회 세척한 다음 80 ℃의 진공하에서 48시간 동안 건조시켜 백색 고체 비드인 [화학식 5]의 화합물을 수득하였다(14.0014 g, 수율: 98%).

[0105] ^{1}H NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 8.08-7.98 (12H, br signal, Ar*H*), 7.97-7.82 (24H, br signal, 24Xr*H*), 7.75-7.68 (1H, br signal, Ar*H*), 7.47-7.61 (1H, br signal, Ar*H*) and 2.15-1.92 (72H, s, CH_3).

[0106] ATR-IR (cm^{-1}): 1784(imide C=O, symmetric stretching), 1726(imide C=Oasymmetric stretching), 1352(imide C-N, stretching), 728(imide ring deformation).

[0107] **(7) [화학식 2]로 표시되는 화합물의 합성**

[0108] 도 1에 도시된 바와 같이 합성하였고, [화학식 5]의 화합물, [화학식 6]의 화합물 및 m-크레졸을 첨가하였다. 혼합물을 상온에서 0.5시간 동안 교반한 후 퀴놀린 및 무수 톨루엔을 첨가하여 온도를 서서히 200 ℃로 상승시

킨 다음 그 온도에서 5시간 동안 반응을 수행하였다. 3개의 멀티 블록 공중합체는 동일한 방법으로 합성되고, 점도 차이만 관찰되었다.

[0109] 생성된 점성의 용액을 냉각시키고 클로로포름으로 희석하여 격렬히 교반된 메탄올로 침전시켰다. 생성된 고체 침전물을 여과하여 수집하고 클로로포름으로 정제하고 메탄올로 재침전시켜 갈색 비드를 얻고 진공 오븐에서 90 ℃로 건조하여 정제시켜 [화학식 2]의 화합물을 수득하였다.

[0110] ^{1}**H NMR for Block-1:4**: Yield (89%); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) 8.11-8.03 (8H, br signal, Ar*H*), 8.0-7.9 (16H, br signal, Ar*H*), 7.59-7.55 (4H, br s, Ar*H*), 7.35(2H, s, Ar*H*), 7.27(2H, s, Ar*H*), 6.71 (2H, s, Ar*H*), 6.37(2H, s, Ar*H*), 2.34-2.28 (4H, m, CH_2), 2.19-2.04 (48H, brsignal, ArCH_3), 1.37-1.23 (12H, m,C CH_3).

[0111] GPC (DMF, RI)/ Dap; M_n6.25X10^4, M_w8.14X10^4 and PDI-1.30.

[0112] ATR-IR (thin film cm^{-1}): 2960&2852 (Ar-CH),1776 (imide C=O symmetric stretching)), 1724(imide C=O asymmetric stretching), 1352 (imide C-N, stretching), 740(imide ring deformation).

[0113] ^{1}**H NMR for Block-1:6**: Yield (92%); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) 8.11-8.03 (12H, br signal, Ar*H*), 8.0-7.9 (24H, br signal, ArH_2), 7.59-7.55 (4H, brs, Ar*H*), 7.35 (2H, s, ArH_c), 7.27 (2H, s, Ar*H*), 6.71 (2H, s, Ar*H*), 6.37 (2H, s, Ar*H*), 2.34-2.28 (4H, m, CH_2), 2.19-2.04 (72H, br signal, ArCH_3), 1.37-1.23 (12H, m, CCH_3).

[0114] GPC (DMF, RI)/ Da; M_n6.0X10^4, M_w8.08X10^4 and PDI-1.35.

[0115] ATR-IR (thin film cm^{-1}): 2960&2872 (Ar-CH), 1780 (imide C=O symmetric stretching), 1724 (imide C=O asymmetric stretching), 1344 (imide C-N, stretching), 744(imide ring deformation).

[0116] ^{1}**H NMR for Block-1:8**: Yield (87%); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$)8.11-8.03 (16H, br signal, Ar*H*), 8.0-7.9 (32H, br signal, Ar*H*) 7.59-7.55 (4H, br s, Ar*H*), 7.35 (2H, s, Ar*H*), 7.27(2H, s, Ar*H*), 6.71 (2H, s, 2XArH_e), 6.37(2H, s, Ar*H*), 2.34-2.28 (4H, m, CH_2), 2.19-2.04(96H, brsignal, ArCH_3), 1.37-1.23(12H, m, CCH_3).

[0117] GPC (DMF, RI)/ Da; M_n5.1X10^4, M_w6.55X10^4 and PDI-1.31.

[0118] ATR-IR (thin film cm^{-1}): 2952&2856 (Ar-CH), 1772 (imide C=O symmetric stretching), 1718 (imide C=O asymmetric stretching), 1352(imide C-N, stretching), 740 (imide ring deformation).

[0119] **<시험예>**

[0120] 멤브레인 제조

[0121] 모든 멤브레인은 평평한 바닥 유리접시에 용액(~3 중량%)을 분사하여 캐스팅하고 구형 박스에서 상온의 질소가스 분위기하에서 천천히 증발시키도록 준비하였다. 상기 제조된 [화학식 2]의 화합물을 $CHCl_3$(~30 mg/mL)로 용해시키고 상온에서 밤새도록 교반시킨 후 면을 이용하여 여과하였다. 상기 여과된 용액을 작은 구멍이 형성된 알루미늄 호일로 덮은 유리 접시에 조심스럽게 부어 넣고 질소 분위기 하의 실온에서 용매 증발을 3일 동안 진행하였다. 그 후 오븐에 투입하여 70 ℃에서 24시간 동안 용매를 증발시켰다. 완전히 건조되어 생성된 멤브레인을 실온에서 냉각시키고 유리 접시에서 분리한 후 메탄올로 세척하여 주조 용매를 제거하고 다시 70 ℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 다음 마지막으로 멤브레인을 상온에서 보관하였다. 이때 멤브레인의 두께는 40 내지 50 ㎛로 조절하였다.

[0122] **시험예 1. NMR 및 IR 분석**

[0123] [화학식 5]의 화합물은 단량체의 공급 비율을 조절하여 표적 체인 길이가 y=35이 되도록 듀렌 및 6FDA 사이의

다중축합반응에 의해 합성되었다. 또한, [화학식 6] 화합물의 반복 단위는 PDA 단량체의 공급비를 제어함으로써 x = 9, 6, 4로 하였다.

[0124] 블록의 길이(반복단위의 수)는 주쇄 양성자에 대한 말단 그룹의 적분비(integral ratio)를 비교함으로써 결정된다(도 4 및 도 5).

[0125] [화학식 5] 화합물($H_{1',?,3'}$or'$H_{1',2',3'}$)(도 4)의 말단 그룹에 해당하는 피크와 [화학식 6] 화합물($H_{3'}$'or'$H_{4'}$)(도 5)의 말단 그룹에 해당하는 피크는 ^{1}H NMR로 관찰되었다. 상기 [화학식 5] 화합물의 반복단위의 정확한 수는 $H_{1,2,3}$와 $H_{1',2',3'}$(or $H_{1,2,3}$ to $H_{1'',2'',3''}$)의 구성요소 비(integral ratio)로 계산되며, 상기 [화학식 6] 화합물의 반복단위의 정확한 수는 H_1과 H_4(or $H_{2,c}$ to 3')의 적분비(integral ratio)로 계산된다.

[0126] 블록의 길이가 상이한 모든 [화학식 6] 화합물에서 말단 아민 피크 H_5는 아민 말단 올리고머의 형성을 나타낸다.

[0127] IR spectra (도 6)은 NH_2에 해당한다. [화학식 6] 화합물에서 아민 작용기의 피크 특징은 [화학식 2] 화합물에서 존재하지 않는다. 그래서 ^{1}H NMR 및 IR 분석은 일반적인 방법으로 성공적으로 타겟된 올리고머 합성을 나타낸다.

[0128] ^{1}H NMR 분석에 의해 결정된 [화학식 5] 화합물 및 [화학식 6] 화합물의 실험 길이는 공급비로부터 계산된 예상 값과 일치하는 것으로 나타났다(도 7). 말단 그룹과 주쇄 양성자 사이의 적분비(integral ratio)를 비교함으로써, 실험 길이를 결정한 반복 단위의 수를 확인할 수 있었다.

[0129] **시험예 2. [화학식 2]로 표시되는 세 블록 공중합체의 비교**

[0130] [화학식 2] 블록 공중합체의 상이한 블록 비율(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)을 갖는 세 블록 공중합체는 상이한 길이(각각 y=36; x=9, x=6, x=4.5)를 갖는 2가지 유형의 올리고머 블록([화학식 5] 화합물 및 [화학식 6] 화합물)을 조합하여 제조되었다.

[0131] 상기 [화학식 2] 블록 공중합체의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 [화학식 5] 화합물 및 [화학식 6] 화합물과 비교하면 상이한 길이를 갖는 각각의 올리고머의 성공적인 중합(polymerization)이 확인되었다(도 8). 구체적으로, [화학식 5] 화합물 및 [화학식 6] 화합물의 특징적인 피크는 중합으로 인해 사라진 일부 작용기를 제외하고 [화학식 2] 블록 공중합체의 ^{1}H NMR 스펙트럼에서 관찰되었다.

[0132] $H_{1,2,3}$ 와 $H_{a/b/e/f}$ 사이의 적분비(integral ratio)를 비교함으로써, 세 개의 [화학식 2] 블록 공중합체(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)가 확인되었다.

[0133] 아민 말단 올리고머를 나타내는 블록공중합에서 완벽히 사라진 [화학식 6] 화합물(도 5)의 아민기는 블록 공중합체의 형성으로 인해 소모되었다(도 8).

[0134] **시험예 3. NMR 및 IR에 의한 특성화**

[0135] 상기 세 개의 [화학식 2] 블록 공중합체(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)는 ^{1}H NMR 및 ATR-FTIR 스펙트럼으로 특성화된다(도 6, 도 9 및 도 10).

[0136] 도 9에 도시된 바와 같이, NH_2 스트레칭 및 C-NH_2 스트레칭에 대응하는 3424, 3360 및 1060 cm^{-1}(도 5, 도 6 및 도 9)의 IR 피크는 모든 블록 공중합체에서 사라지므로 [화학식 2]의 블록 공중합체가 성공적으로 공중합되었다는 것을 나타낸다.

[0137] 한편, 세 개의 [화학식 2] 블록 공중합체(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)의 분자량(Mn) 및 다분자 지수(PDI, Mw/Mn)는 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 측정으로부터 얻은 각각 51000-62500 kDa 및 1.30-1.35 범위이다(도 11).

[0138] **시험예 4. 물질 특성**

[0139] 다양한 용매에서 세 개의 [화학식 2] 블록 공중합체(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)의 용해도를 측정하였다(도 12).

[0140] 모든 [화학식 2]의 블록 공중합체는 $CHCl_3$, CH_2Cl_2 및 THF와 같은 저비점 용매에서 우수한 용해도는 나타내지만, DMSO, DMAc 및 DMF에서는 거의 용해되지 않는다.

[0141] 한편, 상기 세 개의 [화학식 2] 블록 공중합체(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)로 제조된 멤브레인은 우수한 유연성 및 높은 기계적 강도를 보이는 것을 확인하였으며(도 13 및 도 14), 가스 투과 테스트에 사용될 수 있음을 확인하였다.

[0142] 또한, 본 발명의 멤브레인은 고밀도 6FDA-Durene의 결합으로 인하여 종래 연구된 PIM 및 PIM-PI 기반의 폴리머보다 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다. 본 발명의 모든 멤브레인은 약 500 ℃ 이상의 높은 분해 온도로 우수한 열 안정성을 나타내는 것을 확인하였다(도 15).

[0143] **시험예 5. 질소 흡착/탈착 분석**

[0144] 도 16a는 프로버 분자로서 질소를 사용하여 77 K에서 측정된 세 개의 블록 공중합체의 질소 흡착/탈착 곡선을 도시한 것이다.

[0145] 비가역적 흡착/탈착 곡선에 의해 형성된 모든 블록 공중합체의 개방 히스테리시스 루프가 관찰되었다. 마이크로 및 메조다공성 폴리머의 넓은 범위 및 히스테리시스 루프 특성의 유형은 다른 그룹에서도 종종 관찰되었다.

[0146] 상대적으로 낮은 압력하의 흡착 등온선에서 빠른 질소 흡수는 블록 공중합체에서 IUPAC (기공크기 <2 nm)에 의해 정의된 상호 연결된 마이크로기공의 존재를 나타낸다. 또한, 상대적으로 높은 압력에서 점차 증가하는 질소 흡착은 메조 구조, 매크로 구조 및 거대 기공과 같이 작용하는 폴리머의 계면 공극에 기인한다.

[0147] Block-1:4의 흡착 곡선이 Block-1:6 및 Block-1:8의 흡착 곡선보다 실질적으로 위에 있기 때문에 Block-1:4 블록 공중합체의 상호 연결된 마이크로 공극률이 훨씬 높을 것을 알 수 있다. 이러한 유형의 히스테리시스는 폭이 좁은 기공 채널 또는 비기통 기공(작은 기공 크기로 잉크병 모양의 기공) 구조로부터 갇힌 질소 분자의 팽윤성 폴리머 메트릭스, 모세관 응축(capilliary codensation) 또는 제한된 방출로 기인할 수 있다.

[0148] 상기 Block-1:4 블록 공중합체는 다른 두 블록 공중합체보다 상대적으로 좁은 히스테리시스를 보이는데, 이는 Block-1:4 중합체의 대칭 기공 구조가 다른 블록 공중합체와 비교하여 더 크기 때문일 수 있다.

[0149] 마이크로 및 매크로 기공의 존재는 비국소밀도함수이론(NLDFT)을 사용하여 질소 흡착 등온선(도 16b)으로부터 추론한 기공크기분포(PSD) 곡선으로 확인할 수 있다. 우세한 기공크기 분포는 메조기공 영역(2-50 nm)과 마이크로 기공 영역(~2 nm)에 있다.

[0150] 상기 Block-1:4 블록 공중합체는 다른 두 블록 공중합체보다 상기 양쪽에 대한 기공 분포가 우세하다. 이는 PIM-PI의 높은 부분과 계면 마이크로상 분리로 인한 세밀한 기공 공극의 결합 효과가 블록 길이가 큰 상이한 올리고머 사이에서 발생할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0151] 한편, 상기 세 개의 [화학식 2] 블록 공중합체(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)의 BET 표면적은 도 17에 나타내었다.

[0152] Block-1:4 블록 공중합체(SSA ~ 397 m2/g)가 다른 두 블록 공중합체에 비하여 더 큰 BET 표면적을 갖는다.

[0153] 높은 BET 표면적, 마이크로기공 및 매크로기공 분포는 우수한 가스 분리 특성을 예상할 수 있다. 가스 투과성 테스트는 가스 분리 섹션에서 논의된 바와 같이 높은 투과성에 대응하는 더 높은 표면적을 갖는다.

[0154] 또한, block-1:4 블록 공중합체의 확산율은 기공 부피 및 지름이 block-1:6과 block-1:8보다 높기 때문에 다른 두 블록 공중합체에 비하여 높다.

[0155] **시험예 6. WAXD에 의한 형태학적 분석**

[0156] 광각 X선 회절법(WAXD)은 Bragg's 법칙을 사용하여 결정성 및 분자간 공간을 결정하는데 매우 필수적이다.

[0157] [수학식 2]

[0158] $$d=\frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

[0159] 여기서, λ는 파장이고, Θ는 산란각이다.

[0160] 도 18에 도시된 바와 같이, WAXD에 의해 본 발명의 블록 공중합체에 대한 마이크로구조를 조사하였다.

[0161] WAXD의 광범위한 분포는 세 개의 멤브레인(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)이 본질적으로 무정형임을 나타낸다. 두 개의 멤브레인(Block-1:4, Block-1:6)에서 4개의 피크는 강도 차이 및 약간 다른 2Θ 값으로 관찰되지만, Block-1:8 멤브레인의 피크 강도는 명확하게 구분되지 않는다. 모든 피크는 넓은 신호로 관찰되었다.

[0162] 이는 [화학식 6]의 화합물(PIM-PI)의 짧은 체인 길이로 인해 [화학식 5]의 화합물에 무작위로 분포한 샘플에 [화학식 6]의 화합물이 매우 적은 비율로 존재하는 결과일 수 있다.

[0163] *d*-간격 ~13 Å에서의 첫 번째 피크 I는 서로 다른 형태에 따라 [화학식 6]의 화합물(PIM-PI)에 대해 ~10-15 Å인 확장된 형태의 스피로-카본 원자 사이의 거리에 해당한다. 느슨하게 포장된 폴리머 체인에 대응하는 ~6.3 Å에서 관찰된 세 번째 피크 III는 체인 사이의 마이크로기공의 형태를 유지하는 폴리머에 기인한다.

[0164] 상기 Block-1:4 멤브레인은 상기 두 피크의 최대 강도가 다른 블록 공중합체와 다른 구조의 표시임을 보여주었다.

[0165] 낮은 *d*-간격(~5.5 Å)을 갖는 더 높은 각에서의 네 번째 피크 IV는 백본 사이의 공간을 효율적으로 채운 체인의 사슬-사슬 거리에 기인할 수 있다. 모든 세 피크는 종래 PIM 기반의 구조에서 관찰된다. *d*-간격 ~7.7 (Block-1:6이 약간 관찰됨)에서 Block-1:4 멤브레인보다 강하게 나타나는 피크 II는 두 개의 상이한 단량체([화학식 5] 및 [화학식 6]) 사이의 계면 미세 거리로 인해 기인한 것이다.

[0166] 상기 피크 II는 지금까지 Block-1:4 블록 공중합체의 뚜렷한 구조를 보이며, 다음 섹션에서 검증될 것이다.

[0167] **시험예 7. AFM에 의한 형태학**

[0168] 본 발명 블록 공중합체의 AFM(Atomic force microscopy) 이미지는 표면의 탭(tap) 분석을 통해 얻어졌다.

[0169] 도 19는 상이한 블록 길이를 갖는 세 개의 [화학식 2] 블록 공중합체(Block-1:4, Block-1:6 and Block-1:8)에 대한 AFM 이미지이다. 이미지의 밝은 부분과 어두운 부분은 각각 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트에 해당한다.

[0170] 상기 Block-1:4 멤브레인은 Block-1:6 및 Block-1:8 멤브레인에서 명확하지 않은 마이크로 수준에서 뚜렷한 상 분리된 구조를 보인다.

[0171] 높은 투과성 도메인의 연결성 향상은 블록 길이가 긴 멀티 블록 시스템(Block-1:4)에서 발견되었다.

[0172] 블록 공중합체의 가스 수송 특성은 형태에 따라 다르며, 특히 높은 연결성은 확산계수를 증가시켜 전체 가스 수송을 향상시키고, 반대로 연결성을 감소시키면 효과적인 확산이 감소된다.

[0173] 올리고머가 화학적으로 매우 유사하더라도 상 분리가 일어나면 아주 작은 차이가 체인의 단위수와 분자량 때문에 폴리머 사이에 강력한 반발 작용을 일으킬 수 있다. 마이크로 상 분리는 서로 다른 블록간의 불일치(반발 분자간 힘 및 복원력)로 인해 로컬 스케일에서 분리되는 결과가 발생한다.

[0174] 고투과성의 블록 길이는 Block-1:4> Block-1:6> Block-1:8와 같다. 결과적으로, Block-1:6 및 Block-1:8 멤브레인은 마이크로상으로 분리된 형태를 확인하지 못하였다(도 19).

[0175] 그러나, Block-1:4 멤브레인의 경우에는 투과성이 높고, 블록 길이가 길며, 마이크로 상호작용으로 분리된 형태를 형성한다.

[0176] 따라서, 상호 연결된 마이크로 상 분리 형태를 포함하는 블록 공중합체(Block-1:4)로부터 높은 가스 수송 특성을 기대할 수 있다.

[0177] **시험예 8. 순수가스 분리**

[0178] 가스 투과성 및 선택 투과성은 가스 분리 멤브레인의 중요한 특성이다.

[0179] N_2, O_2, CH_4, 및 CO_2 가스에 대한 Block-1:4, Block-1:6 및 Block-1:8 멤브레인의 순수가스 투과 실험은 30 ℃ 및 2 atm의 압력에서 일정한 부피/가변압력 시간지연 장치를 사용하여 수행하였다. 측정된 투과율(P) 및 계산된 이상적인 선택도(α)는 도 20에 나타내었다. 또한, 용액 확산 모델(S =P/D)에서 유래된 확산 계수(D)와 용해도 계수(S)는 도 21에 나타내었다.

[0180] 데이터는 Block-1:4 멤브레인과 같이 [화학식 6]의 화합물(PIM-PI) 및 Random-1:4 멤브레인(본 발명의 [화학식 5] 및 [화학식 6]과 동일한 비율로 혼합)의 값과 비교하였다.

[0181] 모든 멤브레인에 대한 가장 높은 것에서 가장 낮은 것까지의 확산 계수의 순서는 가스 동역학 지름 순서, 예를 들어 CO_2(3.30 Å)<O_2(3.46 Å)<N_2(3.64 Å)<CH_4(3.80 Å)를 따르지 않는 O_2>CO_2>N_2>CH_4이다(도 21). 그러나, 가장 높은 것에서 가장 낮은 것까지의 투과 계수의 순서는 CH4＜N2인 block-1:8를 제외하고는 CO_2>O_2>CH_4>N_2이다.

[0182] 이산화탄소의 확산율은 폴리머와 낮은 상호작용을 가진 산소에 비하여 폴리머(낮은 탈착률)와 이산화탄소의 높은 상호작용으로 인해 산소 보다 낮다. 그러나, 이산화탄소의 전체 투과도는 11-14배 높은 이산화탄소의 용해도에 의해 최대에 도달하였다. 같은 이유로 질소의 용해도(도 22)보다 CH_4(Block-1:4 및 Block-1:6의 경우)의 용해도가 높기 때문에 P_{CH4}는 P_{N2}보다 높다. 즉, 질소보다 높은 메테인($S_{CH4/N2}$)의 용해도 선택도는 메테인($D_{N2/CH4}$)보다 높은 질소의 확산 선택도를 능가하여 질소보다 메테인의 높은 투과성을 향상시킨다.

[0183] 반면, Block-1:8 멤브레인의 경우에는 $D_{N2/CH4}$가 메테인보다 질소의 높은 투과성을 촉진시키는 $S_{CH4/N2}$보다 높은 것을 확인하였다(도 22).

[0184] 상기 결과는 폴리이미드가 분리계수 $\alpha_{(N2/CH4)}$>1에 의해 일반적으로 구별되는 것으로 잘 알려져 있기 때문에 명백하다. 반면에 이들 인자는 고투과성 PIM 및 PIM-PI를 포함하는 대부분의 다른 중합체에서 1 미만이다. 용해도 분리는 N2보다 CH4(메테인)를 선호한다.

[0185] 각 가스에 대하여, 투과 순서는 Block-1:4 >Block-1:6 >Block-1:8이며, 질소흡착, BET 표면적과 결과가 일치한다.

[0186] 블록 공중합체의 선택도는 Block-1:4 멤브레인이 블록 공중합체의 상호연결된 마이크로기공의 높은 용해도 선택성 때문에 가장 높다. 기존의 폴리이미드 멤브레인과 비교할 때, 본 발명의 블록 공중합체 멤브레인은 매우 향상된 가스 분리 성능을 나타낸다.

[0187] 그 중 Block-1:4 멤브레인은 2 atm에서 2694 barrer까지 이산화탄소의 최대 투과성을 달성했다. 상기 높은 투과성 외에도, Block-1:4 멤브레인는 CO_2/CH_4 및 CO_2/N_2 가스 쌍에 대하여 선택성이 우수하다.

[0188] 또한, 다양한 압력 범위(100~200 mbar)에서 Block-1:4의 분리 성능을 조사하였다(도 23).

[0189] 낮은 압력(100~200 mbar)에서 투과성 P_{CO2}=3547 및 선택도 $\alpha_{CO2/N2}$=25, $\alpha_{CO2/CH4}$=24.1로 가스 분리의 극적인 결과를 얻었다. 이러한 결과는 [화학식 5]의 화합물 및 [화학식 6]의 화합물 각각에 비하여 매우 우수하다. 이는 두 개의 다른 블록 사이의 마이크로-인터페이스에 의한 결과라고 생각한다. 이러한 종류의 상간 분리는 더 많은 투과성 단계를 연결하고 투과성 경로의 굴곡 감소로 인한 가스의 확산성을 향상시키는 상호 연결된 기공을 형성한다.

[0190] 위와 같은 모든 특성에서 Block-1:4 > Block-1:6 > Block-1:8 순으로 가스 투과성, BET 표면적, *d*-간격 등이 최고의 성능으로 관찰되었다. 즉, [화학식 6]의 화합물(PIM-PI) 길이의 증가와 순서가 동일하다.

[0191] 둘 다 경질 폴리머이긴 하지만 다른 화학적 특성으로 인해 긴 [화학식 6]의 화합물(PIM-PI)은 다른 긴 체인 [화학식 5]의 화합물(6FDA-Durene)로부터 미시적으로 분리된다. [화학식 6]의 화합물의 체인 길이가 짧아짐에 따라, 긴 체인 [화학식 5]의 화합물에서 무작위로 분산되어 블록 공중합체가 랜덤으로 형성하며, 미크로상 분리가 지배적이지 않아 Block-1:8가 랜덤으로 형성되었다.

[0192] 상기 Block-1:4 멤브레인은 다른 두 블록 공중합체 멤브레인에 대하여 우수한 성능을 보였는데, 그 이유는 블록 공중합체 기체 투과가 대부분의 투과성 상(phase)을 통해 우선적으로 발생하기 때문이다.

[0193] **시험예 9. 압력 효과**

[0194] 매우 낮은 압력에서 질소 흡착 성능은 낮은 압력 범위(100~200 mbar)에서 가스 투과성을 연구하였다. 조사된 결과는 도 23 내지 도 26에 나타내었다.

[0195] 이산화탄소의 투과성은 압력이 증가함에 따라 감소하지만, O_2, N_2 및 CH_4의 투과성은 거의 유사하다. 즉, CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4의 선택 분리기능(perm-selectivity)이 감소된다. 높은 압력에서 랑뮤어(Langmuir) 흡착 부위 충진으로 인해 높은 압력에서 감소되는 용해도 때문에 압력의 향상으로 투과성이 감소한다.

[0196] 고압에서 증가하는 확산성은 멤브레인의 공급측과 투과측 사이의 높은 압력 구배 및 폴리머 물질과의 가스 상호작용 감소로 예상된다.

[0197] 낮은 압력 범위에서 전체 결과는 CO2(P_{CO2}=3547 Barrer at 100 mbar)의 높은 투과성 및 N_2와 CH_4(e.g., $\alpha_{CO2/N2}$=25 and $\alpha_{CO2/CH4}$=24.1 at 10 kPa)에 대한 CO_2의 높은 선택성을 보인다.

[0198] CO_2/CH_4 및 CO_2/N_2의 가스 쌍에 대한 P vs α의 Robeson 플롯은 도 27a 및 도 27b에 나타내었다.

[0199] Block-1:4 멤브레인은 낮은 압력에서 CO_2/CH_4 and CO_2/N_2의 가스 쌍에 대한 2008 Robeson 플롯을 능가하고, 높은 압력에서 CO_2/CH_4 가스 쌍에 대한 2008 Robeson 플롯에 놓여있으며, CO_2/N_2 가스 쌍에 대하여 2008 Robeson 플롯의 경계에 가까이 있다.

[0200] 또한, Block-1:8 멤브레인의 성능은 CO_2/CH_4에 대하여 2008 Robeson 플롯에 높여있고, Block-1:6 멤브레인은 2008 Robeson 플롯의 상한선에 놓여있다.

[0201] 블록 공중합체와 랜덤 공중합체의 가스 분리 성능을 비교하기 위하여, Block-1:4 블록 공중합체(composition ratio of [화학식 6]의 화합물: [화학식 5]의 화합물 = 1:4)와 동일한 조성의 랜덤 공중합체(e.g., Random-1:4)를 제조하였다.

[0202] 상기 랜덤 공중합체은 Block-1:4 블록 공중합체보다 성능이 낮은 것을 확인하였다. 성능도 본 발명의 가장 낮은 성능의 블록 공중합체보다 낮은 것을 확인하였다.

[0203] 본 발명은 세 개의 새로운 블록 공중합체를 합성하였다. 열적 및 기계적으로 견고한 6FDA-durene 폴리이미드와 고투과성 PIM-PI를 결합한 블록 공중합체이다.

[0204] 상기 가스 분리 실험은 긴 체인 길이의 블록 공중합체가 고도의 상호 미세 다공성으로 인하여 높은 투과성 및 CO2/CH4와 CO2/N2에 대한 높은 선택성을 보유한다는 것을 입증하였다.

[0205] 특히, Block-1:4 블록 공중합체의 성능은 낮은 압력에서 CO2/CH4 및 CO2/N2 가스 쌍에 대한 2008 Robeson 상한선을 초과한다; 높은 압력(2 atm)에서 CO_2/CH_4에 대하여 2008 Robeson 상한선 경계에 놓여지며, CO_2/N_2에 대하여 2008 Robeson 상한선 경계에 가까이 있다.

[0206] 매우 낮은 압력, 높은 BET 표면적 및 순수한 가스의 저압 성능에서의 높은 N2 흡수는 분압이 매우 낮은 배가스로부터 저압 기체 분리를 위한 대체 물질로서 이를 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 블록 공중합체는 일반적인 용매; 높은 분자량; 및 높은 열적 및 기계적 안정성;에서 우수한 용해도를 보인다.

[0207] 기기 측정조건

[0208] 1H NMR 스펙트럼은 d6-DMSO 또는 CDCl3를 기준 또는 내부 중수소 고정 장치로 사용하여 Agilent 400-MR (400 MHz) 기기에서 얻었다. Bruker Vertex 80v, Hyperion2000 ATR-FTIR 분광기를 사용하여 감쇠된 전반사 푸리에 변환 적외선(ATR-FTIR) 스펙트럼을 기록하였다.

[0209] 몰 질량은 CHCl3로 30 ℃에서 2 개의 PL Gel 30 cm X 5 μm이 혼합된 C 컬럼을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하고, Knauer 굴절률 검출기를 사용하여 폴리스티렌(Mn = 600-106 g/mol) 표준에 대해 보정하였

다.

[0210] 멤브레인의 열적 안정성은 질소 흐름에서 10 ℃/min의 가열 속도에서 Shimadzu TGA-2950 장치로 열 중량분석(TGA) 측정에 의해 분석되었으며; 인장 특성은 시마즈 EZ-TEST E2-L 장비 벤치탑 인장 시험기를 사용하여 상대 습도 50%에서 25 ℃로 1 mm/min의 크로스 헤드속도를 사용하여 측정되었다.

[0211] 공학 응력은 샘플의 초기 단면적으로부터 계산되었고 영계수(E)는 응력-변형률 곡선의 초기 기울기로부터 결정되었다. 멤브레인 샘플을 40 mmX10 mm (전체) 및 20 mmX10 mm (테스트 면적)의 직사각형 모양으로 절단하였다.

[0212] 멤브레인 밀도(g.cm-3)는 아르키메데스(Archimedes)의 원리에 기초한 밀도 키트와 결합된 탑로드 전자식 메트라 톨레도 밸런스(XP205, Mettler-Toledo, Switzerland)를 사용하여 실험적으로 결정되었다. 샘플을 공기 및 공지된 밀도의 액체, 고순도 헵탄으로 칭량하였으며; 측정은 부력법에 의해 실온에서 수행되었고 밀도는 다음과 같이 계산되었다.

[0213] [수학식 3]

$$\rho_{polymer} = \frac{W_o}{W_o - W_l} \rho_{liquid}$$

[0214]

[0215] 여기서, W0 및 W1은 각각 공기 및 헵탄에서의 멤브레인 중량이다. 멤브레인의 헵탄 흡착은 극도로 낮은 흡수 특성 때문에 고려되지 않았다.

[0216] 질소 흡착 실험과 메조포러스 분석은 Micromeritics ASAP 2020 HD88을 이용하여 77 K에서 수행되었다. 샘플을 분석하기 전에 10시간 동안 150 ℃에서 진공으로 탈기시켰다.

[0217] 표면적은 다중점 BET 플롯으로부터 계산되었고, 공극 부피는 비국소 밀도 함수 이론(NLDFT)을 사용하여 결정되었다. 질소 흡착 등온선은 77 K에서 측정되었다. 모든 샘플은 시험하기 전에 12시간 동안 150 ℃에서 탈기시켰다.

[0218] 멤브레인의 X-선 회절 패턴은 Rigaku DMAX-2200H 회절계를 사용하여 Cu Kα1 X 선 (λ = 0.1540598)으로 2Θ 범위 5° 내지 30° 에서 4°/min의 스캐닝 속도로 측정되었다.

[0219] d-간격은 Bragg's law(d = λ/2sinΘ)을 사용하여 계산되었다. 태핑 모드 AFM은 Bruker MultiMode 장비를 사용하여 수행되었다. 주위 반경에서 샘플을 이미지화하기 위해 끝 반경이 <10 nm이고 힘 상수가 40 Nm-1(NCHR, 나노 센서, f = 300 kHz)인 실리콘 캔틸레버를 사용했다.

[0220] 가스 투과 절차

[0221] 순수 가스의 투과 측정은 일정한 부피/가변 압력 방법에 기반한 높은 진공 시간지연 측정장치(high-vacuum time lag measurement)를 사용하여 수행되었다. 모든 실험은 2 atm의 공급 압력 및 30 ℃의 공급 온도에서 수행되었다.

[0222] 이러한 측정을 하기 전에, 공급측과 투과측 모두는 잔류 가스를 제거하기 위한 판독 값이 0이 될 때까지 10^{-5} Torr 이하로 완전히 배기시켰다. 하류 부피는 Kapton 멤브레인을 사용하여 보정되었고 50 cm^3인 것으로 판명되었다. 상류 및 하류 압력은 Baraton 변환기(MKS; model no. 626B02TBE)를 사용하여 각각 10,000 및 2 Torr의 풀 스케일로 측정하였다. 투과측 압력은 압력 변환기를 사용하여 시간 함수로 기록되고, 쉴드 데이터 케이블을 통해 데스크탑의 컴퓨터로 전달된다. 투과계수는 하기 방정식에서 따라 하류 압력 대 시간 플롯(d*p*/d*t*)의 선형 기울기로 결정된다.

[0223] [수학식 4]

$$P = \frac{273}{76} \times \frac{Vl}{ATp_0} \times \frac{dp}{dt} \qquad (2)$$

[0224]

[0225] 여기서, *P*는 Barrer(1 Barrer = 10^{-10} cm^3(STP)cm cm^{-2} s^{-1} $cmHg^{-1}$)로 표현된 투과성이고, *V* (cm^3)는 하류 부피이

고, l(cm)는 맴브레인 두께이며, A(cm^2)는 멤브레인의 유효 면적이고, T(K)는 측정 온도이며, p_0 (Torr)는 상류 챔버의 공급 가스 압력이고, dp/dt는 정상상태에서의 압력 변화율입니다. 각 가스에 대하여, 투과 테스트는 3회 이상 반복하였고, 표준편차는 ±3%이다. 샘플간 재현성은 ±3% 내로 높았으며, 유효 멤브레인 면적은 15.9 cm^2 이다.

[0226] 한쌍의 기체(A and B)에 대한 멤브레인의 이상적인 산택 투과율, $\alpha_{A/B}$는 개별기체 투과계수의 비로 정의된다.

[0227] [수학식 5]

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

[0228]

[0229] 확산성 및 용해도는 방정식에 따라 시간지연(Θ) 값으로부터 얻는다.

[0230] [수학식 6]

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

[0231]

[0232] [수학식 7]

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

[0233]

[0234] 여기서, D ($cm^2 S^{-1}$)는 강성계수이고, l는 멤브레인 두께(cm)이며, Θ는 하류 압력 대 시간 플롯의 선형 정상상태 부분의 절편으로부터 얻은 시간지연(s)이다. Solubility, S는 식으로부터 계산되었다. 상기 [수학식 7]에 의해 투과성 및 확산성이 구해지며, [수학식 5] 및 [수학식 6]을 만족시킨다.

부호의 설명

[0235] 2: 적층체 3: 집가스관

M: 스파이럴형 CO2 가스 분리막 모듈

21: 이산화탄소 분리막 22: 공급측 유로재

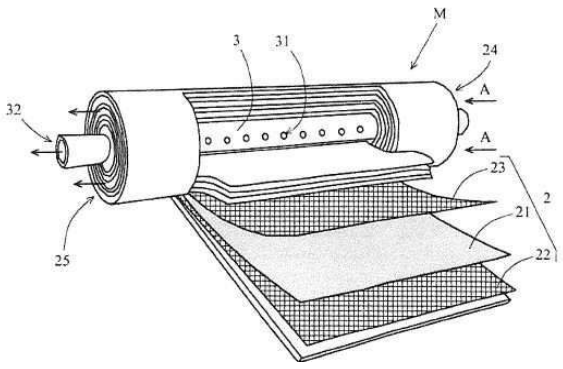
23: 투과측 유로재 24: 공급구

25: 배출구 31: 구멍

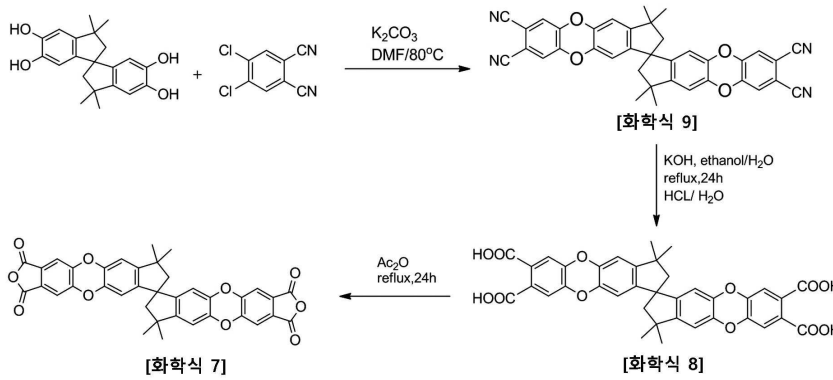
32: 배출구

도면

도면1



도면2

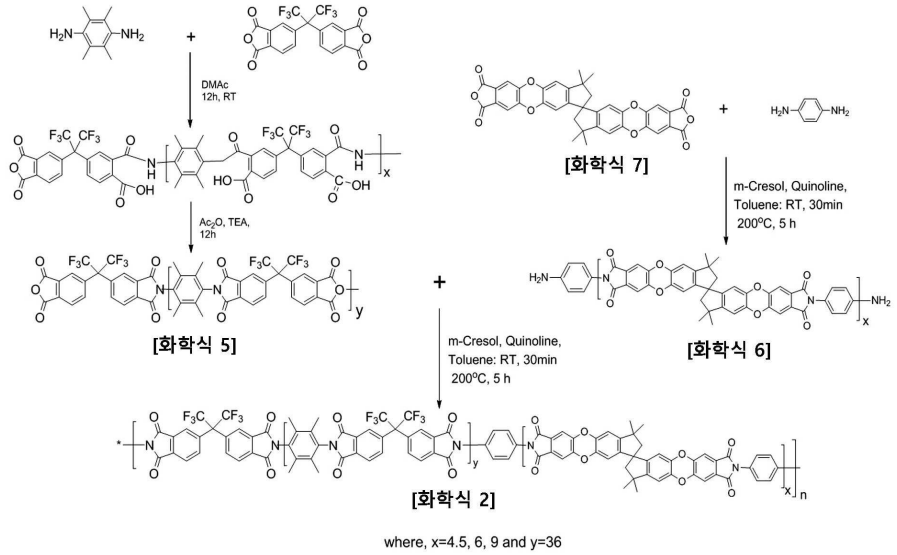


[화학식 9]

[화학식 8]

[화학식 7]

도면3



[화학식 5]

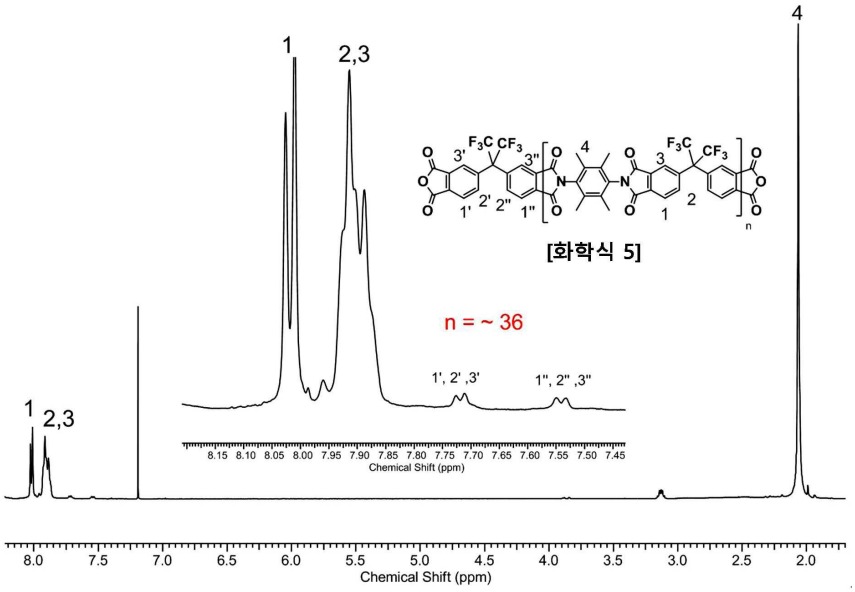
[화학식 7]

[화학식 6]

[화학식 2]

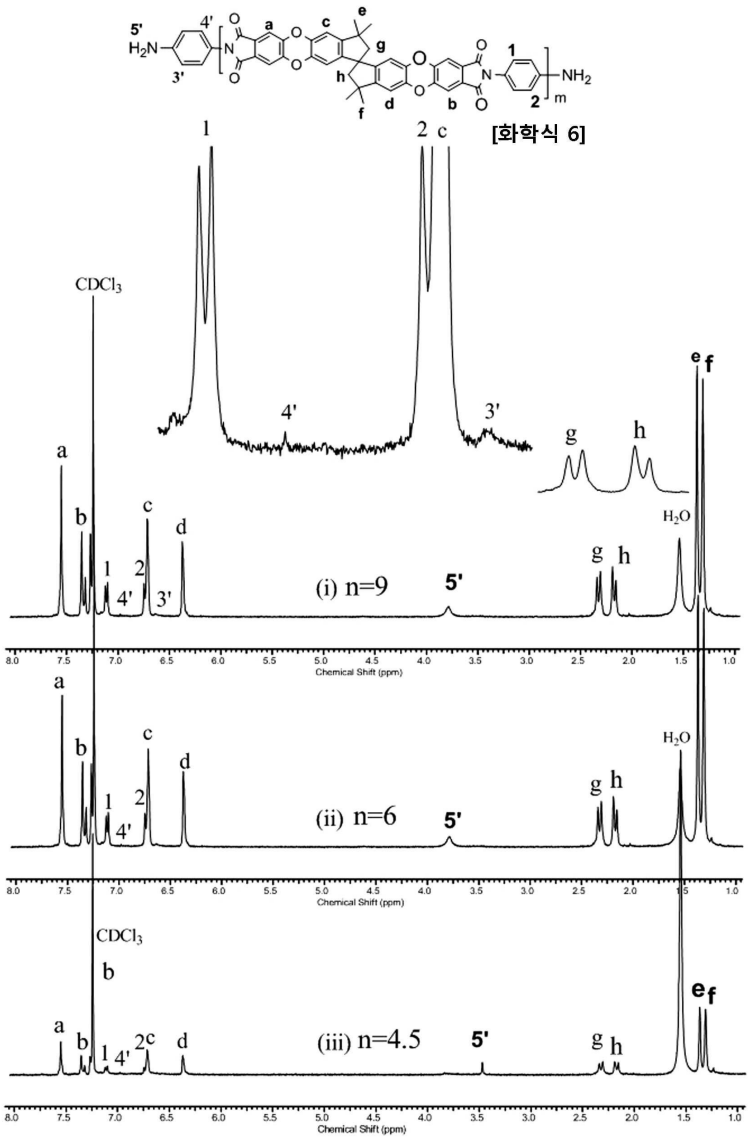
where, x=4.5, 6, 9 and y=36

도면4

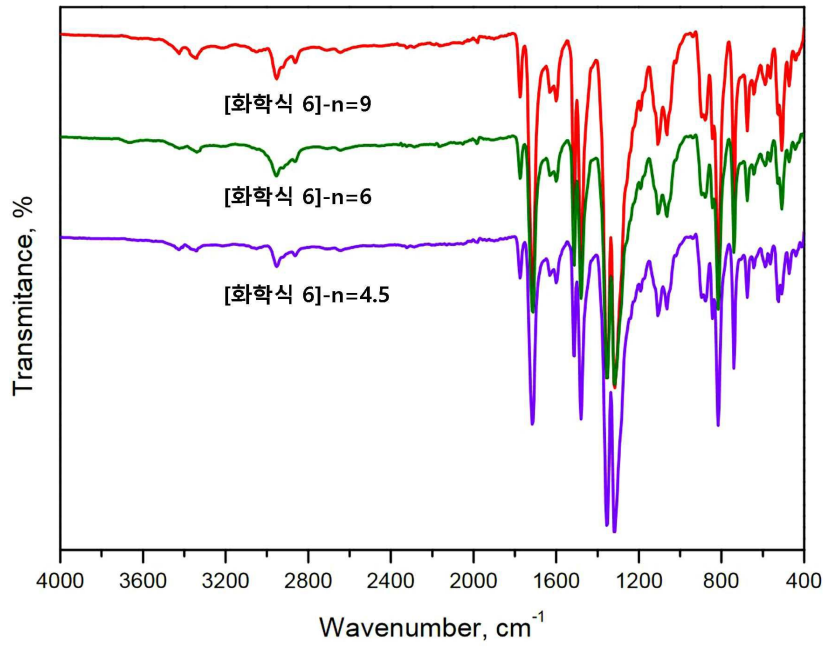

1
2,3
4
n = ~ 36
1', 2', 3'
1", 2", 3"
Chemical Shift (ppm)
8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0
Chemical Shift (ppm)

[화학식 5]

도면5



도면6

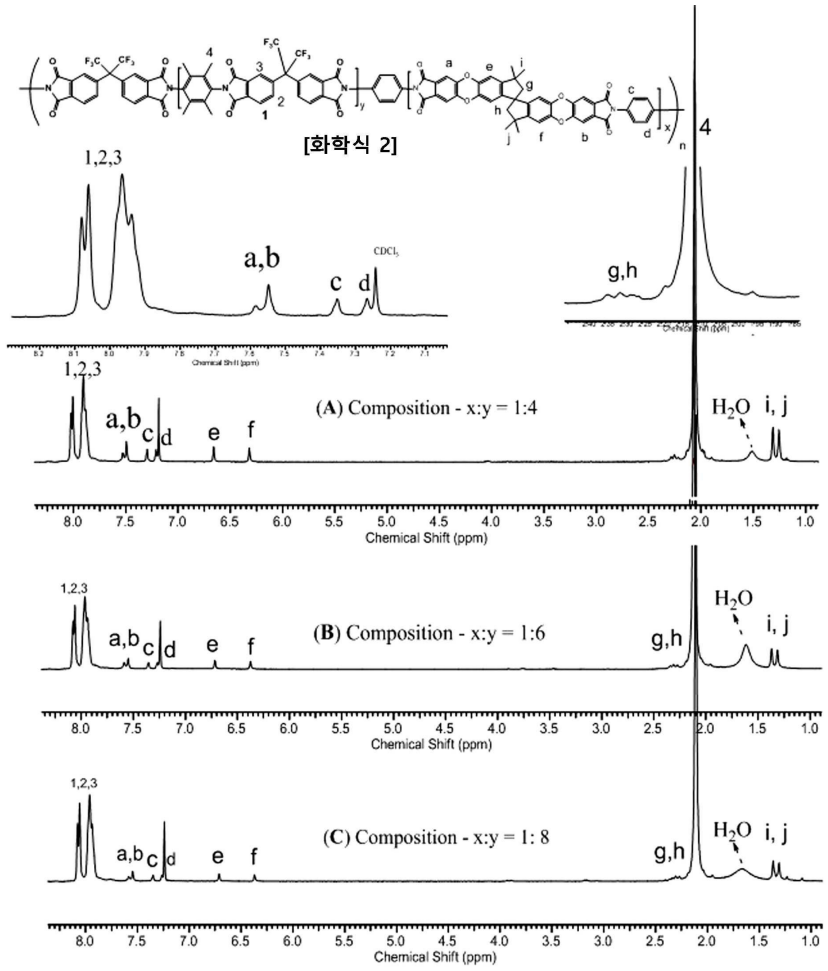


도면7

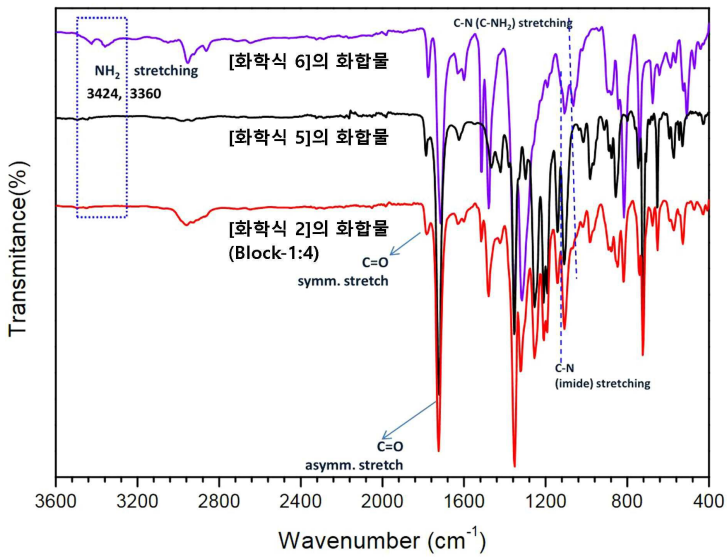
Oligomer	Feed ratio (Mole ratio)	Expected length (number of repeating unit)	Experimental length[a] (number of repeating unit)
[화학식 5]의 화합물 (Monomer 6:7)	0.972:1	y=35	n=36
[화학식 6]의 화합물 (Monomer 4:5)	0.895:1	x=9	m=9
	0.846:1	x=6	m=6
	0.778:1	x=4	m=4.5

[a] Determined by ^{1}H NMR

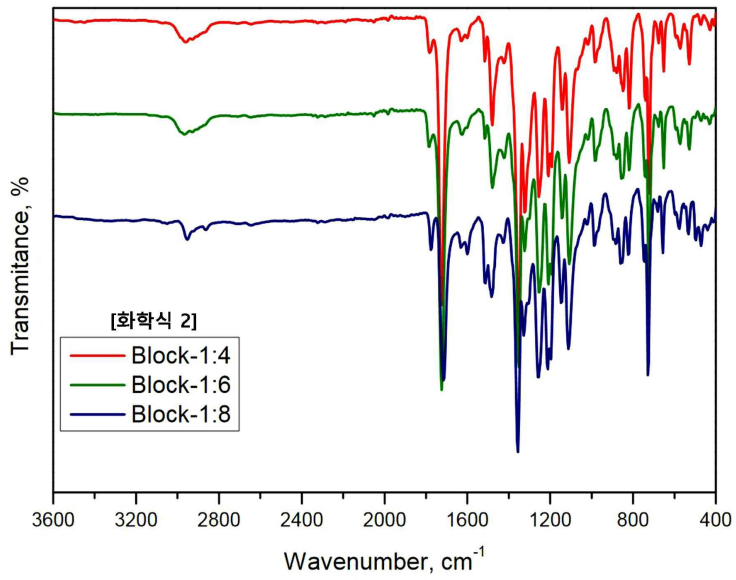
도면8


[화학식 2]
1,2,3
a,b
c
d
CDCl3
4
g,h
(A) Composition - x:y = 1:4
(B) Composition - x:y = 1:6
(C) Composition - x:y = 1: 8
e
f
H2O
i, j
Chemical Shift (ppm)

도면9


NH2 stretching
3424, 3360
[화학식 6]의 화합물
[화학식 5]의 화합물
[화학식 2]의 화합물
(Block-1:4)
C=O
symm. stretch
C=O
asymm. stretch
C-N (C-NH2) stretching
C-N
(imide) stretching
Transmitance(%)
Wavenumber (cm-1)

도면10



도면11

Membrane [화학식 2]	Mn *10³	Mw *10³	PDI	Exp. Density (g/cm³)	Exp. d-spacing
Block-1:4	62.5	81.4	1.30	1.12	13.54, 7.66, 6.38, 5.57
Block-1:6	60.0	80.8	1.35	1.18	13.06, 7.23, 6.31, 5.49
Block-1:8	51.0	65.5	1.31	1.23	13.02, 7.15, 6.28, 5.48

도면12

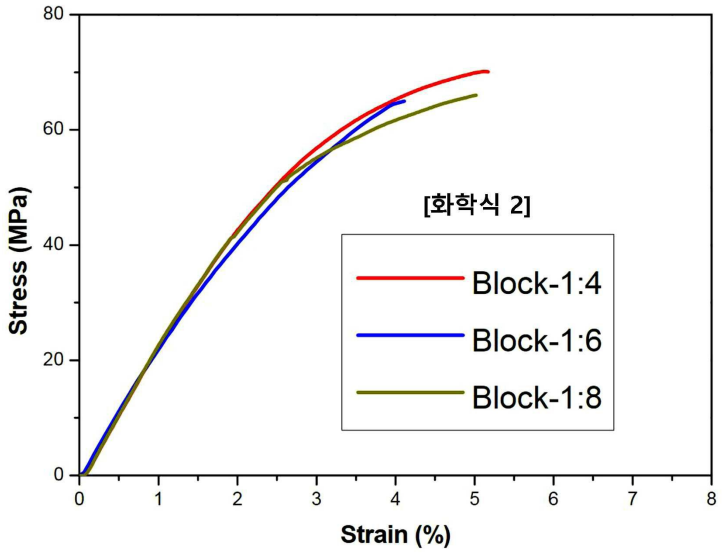
[화학식 2]	Solvent					
	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	THF	DMF	DMAc	DMSO
Block-1:4	++	++	++	+-	--	--
Block-1:6	++	++	++	+-	--	--
Block-1:8	++	++	+-	+-	--	--

[a] ++: Completely soluble, +-: partially soluble and - -: insoluble

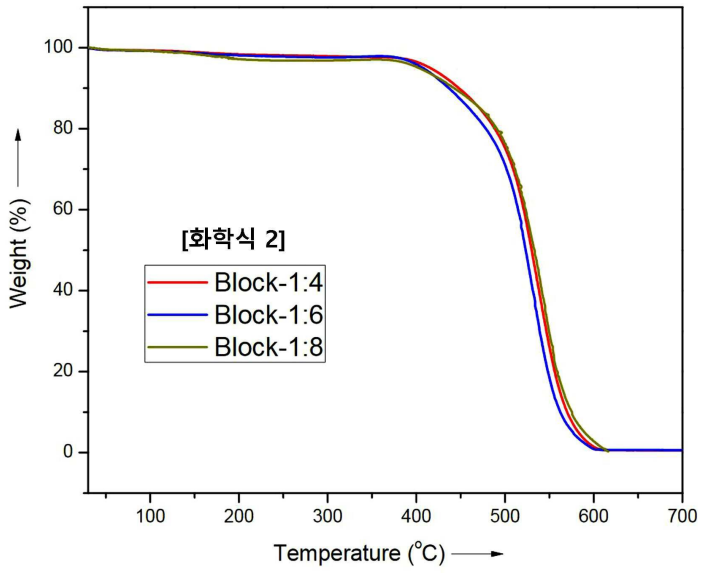
도면13

Membrane		Stress, MPa	Strain, %	Young's Modulus, GPa
PIM-PI-1		78.81	6.65	2.48
Block-1:4	[화학식 2]	70.11	5.17	2.25
Block-1:6		64.96	4.11	2.13
Block-1:8		66.03	5.02	2.23

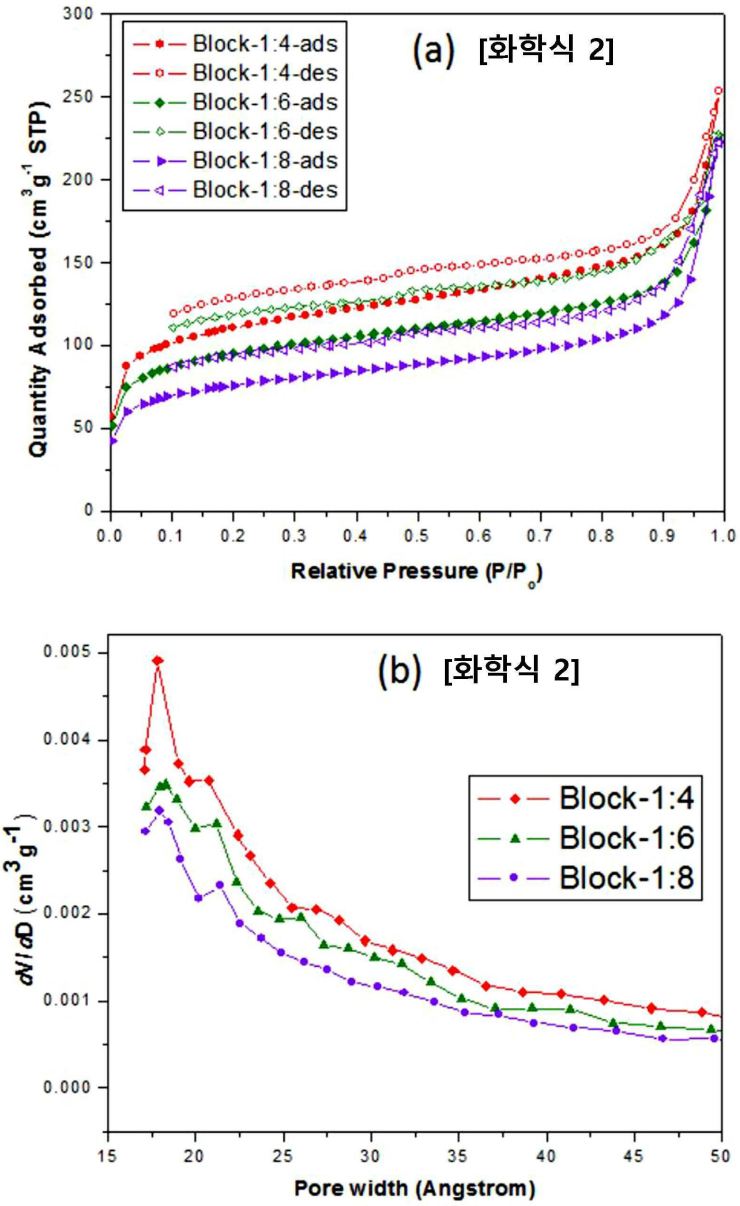
도면14


Stress (MPa)
Strain (%)
[화학식 2]
Block-1:4
Block-1:6
Block-1:8

도면15


Weight (%)
Temperature (°C)
[화학식 2]
Block-1:4
Block-1:6
Block-1:8

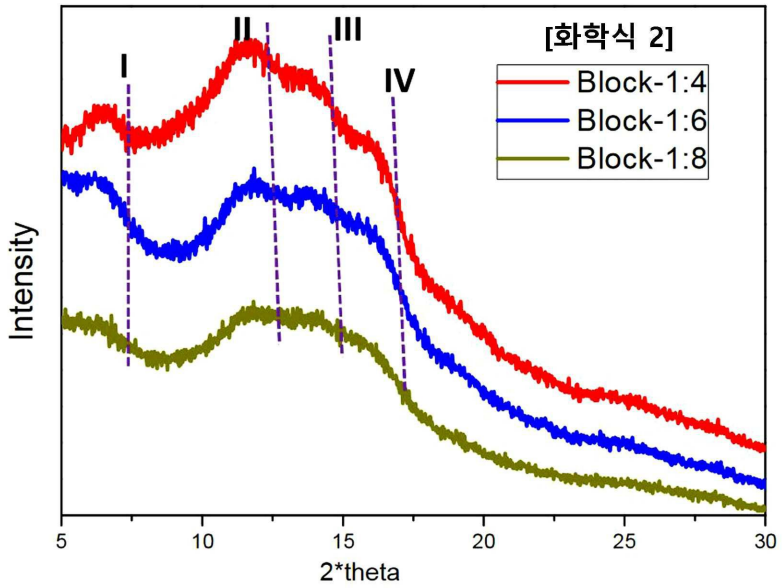
도면16



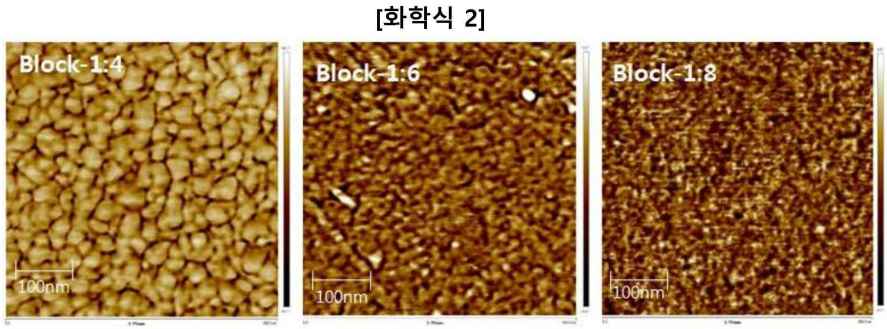
도면17

Property / [화학식 2]	BET Surface area m^2/g	BJH volume cm^3/g	BJH pore diameter, Å
Block-1:4	397.34	0.365	63.96
Block-1:6	341.43	0.272	44.81
Block-1:8	272.83	0.267	39.41

도면18



도면19



도면20

멤브레인	P_{CO2}	P_{O2}	P_{N2}	P_{CH4}	$\alpha_{CO2/N2}$	$\alpha_{O2/N2672}$	$\alpha_{CO2/CH4}$
PIM-PI-1*lit	1100	150	47	77	23.4	3.2	14.3
Block-1:4	2694	484	146	152	18.5	3.3	17.7
Block-1:6	1660	354	94	104	17.7	3.8	16.0
Block-1:8	1435	313	80	63	17.9	3.9	22.8
Random-1:4	1265	267	76	76.5	16.7	3.5	16.5

[a]Permeabilities in barrers, where 1barrer=10^{-10} cm^3(STP)cm/cm^2scmHg

도면21

[화학식 2]의 멤브레인	D_{CO2}	D_{O2}	D_{N2}	D_{CH4}	S_{CO2}	S_{O2}	S_{N2}	S_{CH4}
Block-1:4	71.41	186	45.5	15.1	0.377	0.026	0.032	0.101
Block-1:6	29.57	70.6	18.1	6.9	0.561	0.050	0.052	0.158
Block-1:8	25.54	61.6	11.8	4.1	0.562	0.051	0.068	0.153

[b]Diffusivity coefficient [10^{-10} cm^2/s], [c]Solubility coefficient [$cm^3(STP)/cm^3cmHg$]

도면22

[화학식 2]	$D_{CO2/N2}$	$D_{CO2/CH4}$	$D_{N2/CH4}$	$S_{CO2/N2}$	$S_{CO2/CH4}$	$S_{N2/CH4}$
Block-1:4	1.57	4.73	3.01	13.15	3.77	3.16
Block-1:6	1.63	4.29	2.62	10.96	3.75	3.04
Block-1:8	2.16	6.25	2.87	8.25	3.67	2.25

도면23

[화학식 2]의 화합물-Block-1:4

Pressure (torr)	Permeability[a], P (barrer)				Selectivity, α	
	CO_2	O_2	N_2	CH_4	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
75	3547	501	142	147	25	24.13
100	3530	493	142	147	24.86	24.01
150	3500	491	142	148	24.65	23.65
200	3409	488	142	149	24	22.88
400	3224	486	143	148	22.54	21.78
750	2913	485	144	151	20.23	19.29
1500	2694	484	146	152	18.45	17.72

[a]Permeabilities in barrers, where 1barrer=10^{-10} $cm^3(STP)cm/cm^2scmHg$

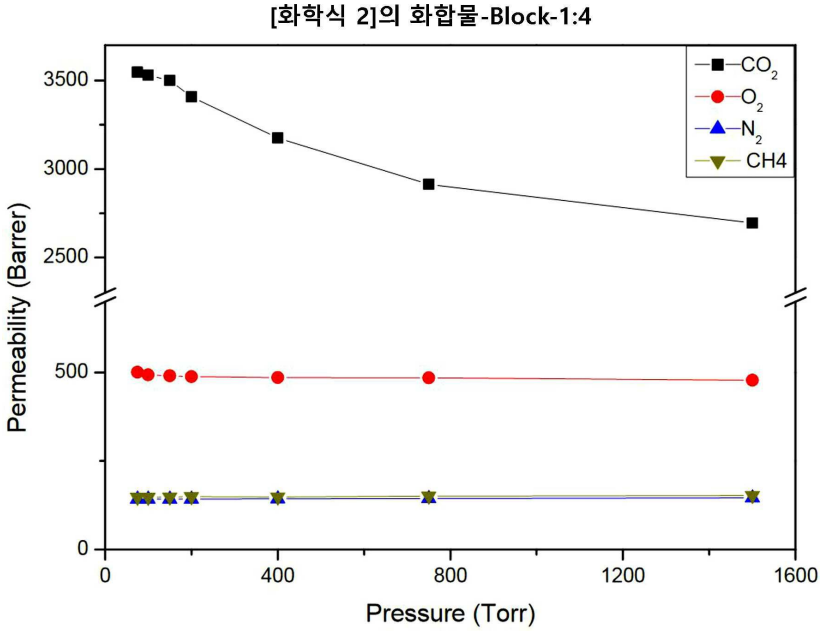
도면24

[화학식 2]의 화합물-Block-1:4

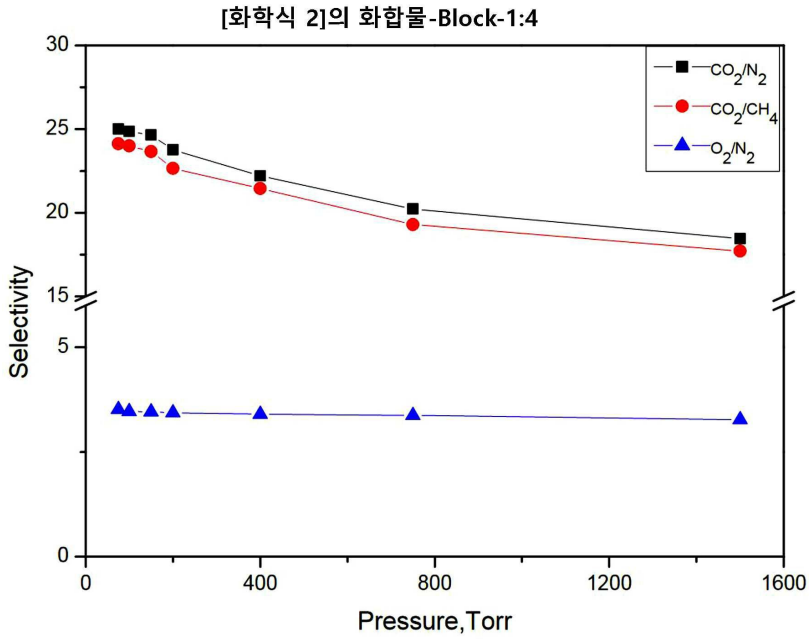
Pressure (torr)	Diffusivity[b], D				Solubility[c], S			
	CO_2	O_2	N_2	CH_4	CO_2	O_2	N_2	CH_4
75	39.05	-	-	15.1	0.91	-	-	0.097
100	37.9	88	-	13.0	0.93	0.056	-	0.113
150	40.3	103	40.7	12.0	0.87	0.048	0.035	0.123
200	41.7	106	41.4	11.5	0.82	0.046	0.034	0.120
400	49.5	148	47.6	11.7	0.64	0.033	0.030	0.127
750	58.2	161	50.7	13.3	0.50	0.030	0.028	0.114
1500	71.4	186	58.9	15.1	0.38	0.026	0.028	0.101

[b]Diffusivity coefficient [10^{-10} cm^2/s], [c]Solubility coefficient [$cm^3(STP)/cm^3cmHg$]

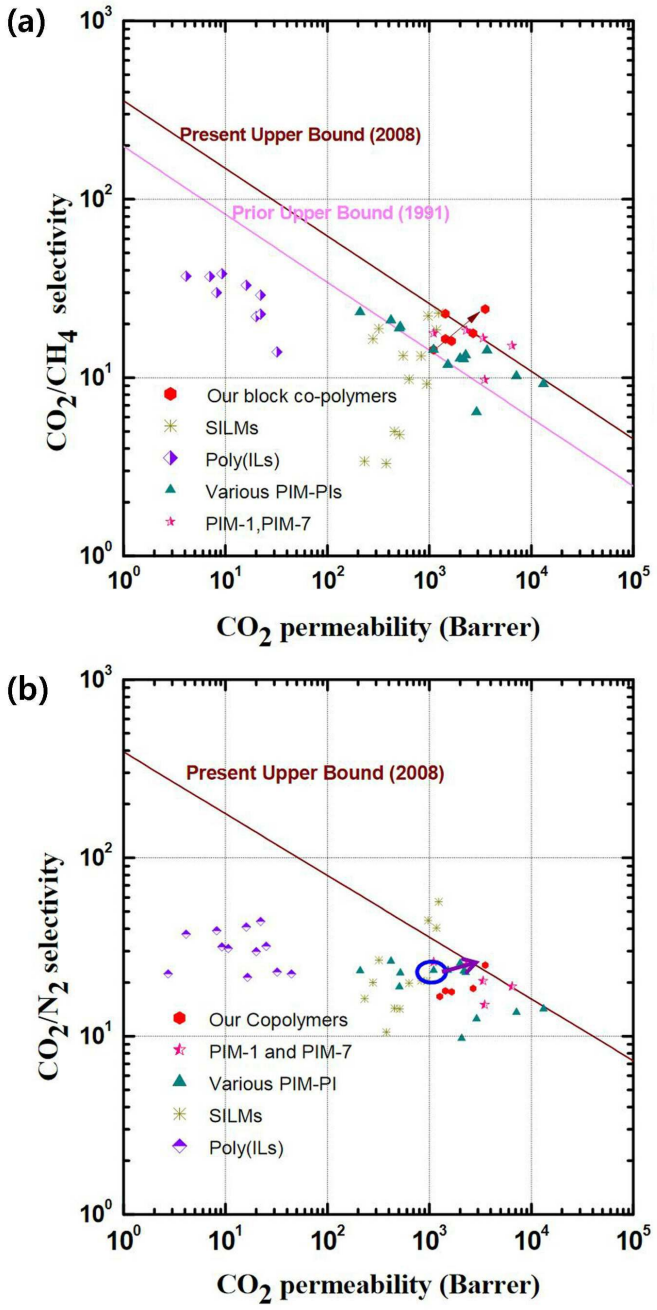
도면25


[화학식 2]의 화합물-Block-1:4
CO2
O2
N2
CH4
Permeability (Barrer)
Pressure (Torr)
0
400
800
1200
1600
500
2500
3000
3500

도면26


[화학식 2]의 화합물-Block-1:4
CO2/N2
CO2/CH4
O2/N2
Selectivity
Pressure,Torr
0
400
800
1200
1600
5
15
20
25
30

도면27


(a)
Present Upper Bound (2008)
Prior Upper Bound (1991)
Our block co-polymers
SILMs
Poly(ILs)
Various PIM-PIs
PIM-1,PIM-7
CO2/CH4 selectivity
CO2 permeability (Barrer)
(b)
Present Upper Bound (2008)
Our Copolymers
PIM-1 and PIM-7
Various PIM-PI
SILMs
Poly(ILs)
CO2/N2 selectivity
CO2 permeability (Barrer)