



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0151542
(43) 공개일자 2022년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/52 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/52 (2022.08)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0048287
(22) 출원일자 2022년04월19일
심사청구일자 2022년06월07일
(30) 우선권주장
1020210058846 2021년05월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
이중석
서울특별시 서초구 잠원로 150, 6동 807호(잠원한신아파트)
성문숙
서울특별시 서대문구 이화여대1안길 22, 505호(이대경우타운)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위정호

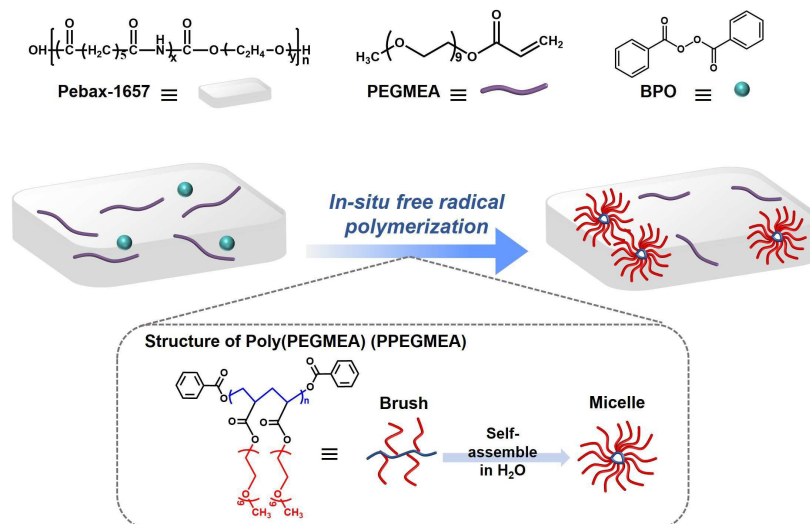
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소에 대해 고 투과성 및 고 선택성인 고분자 블렌드 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리에테르계 공중합체와 그 자리에서(in-situ) 중합된 폴리에테르를 포함하며 이산화탄소에 대해 높은 투과성과 높은 선택성을 갖는 고분자 블렌드 분리막의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에 따른 고분자 블렌드 분리막은 폴리에테르계 공중합체의 자유부피가 크게 증가되고 이산화탄소에 대한 흡착능이 향상되어 이산화탄소에 대한 우수한 투과성과 선택성 및 우수한 기계적 물성을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0006 (2013.01)
B01D 67/0081 (2013.01)
B01D 69/12 (2022.08)
B01D 2257/504 (2013.01)
B01D 2325/20 (2013.01)
B01D 2325/24 (2013.01)
Y02C 20/40 (2020.08)

신주호

서울특별시 서초구 남부순환로342길 62-33

(72) 발명자

안희성

충청북도 청주시 서원구 1순환로1137번길 19, 401
 호(분평주공6차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130970
과제번호	2019M3D3A1A01069101
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	C1가스리파이너지사업
연구과제명	고효율 C1 생물전환공정 가스 재순환을 위한 분리막 기술 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415176432
과제번호	20212010200110
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발(에텍)(R&D)
연구과제명	도심형 LNG 연소배가스 대상 컴팩트 CO2 포집기술 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.11.01 ~ 2025.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

성분 (A)와 (B)의 총 중량을 기준으로, (A) 30~90 중량%의 폴리에테르계 공중합체; 및 (B) 10~70 중량%의 폴리에테르를 포함하는 고분자 블렌드 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리에테르계 공중합체(A)가 폴리에테르아미드(poly(ether-amide); PEA), 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide); PEO), 폴리에테르설향(polyethersulfone; PES), 폴리에테르이미드(poly(ether-imide); PEI)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 고분자 블렌드 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서, 폴리에테르계 공중합체(A)가 폴리에테르아미드를 포함하고, 폴리에테르아미드 중의 아미드 잔기가 나일론 6, 나일론 46, 나일론 66, 나일론 610, 나일론 11, 나일론 12 및 나일론 6/66으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 고분자 블렌드 분리막.

청구항 4

제2항에 있어서, 폴리에테르계 공중합체(A)가 폴리에테르아미드를 포함하고, 폴리에테르아미드 중의 폴리에테르 잔기가 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol) 및 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜(poly(tetramethylene ether) glycol)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 고분자 블렌드 분리막.

청구항 5

제2항에 있어서, 폴리에테르계 공중합체(A)가 폴리에테르아미드를 포함하고, 폴리에테르아미드 중의 아미드 잔기가 나일론 6를 포함하고, 폴리에테르아미드 중의 폴리에테르 잔기가 폴리에틸렌 글리콜을 포함하는 고분자 블렌드 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리에테르(B)가 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머의 그 자리(in-situ) 라디칼 중합에 의해 제조되는 고분자 블렌드 분리막.

청구항 7

제6항에 있어서, 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머가 폴리(에틸렌 글리콜)메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol)methacrylate), 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate), 폴리프로필렌 메틸 에테르 아크릴레이트(poly(propylene glycol) methyl ether acrylate)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 고분자 블렌드 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서, 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머가 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate)를 포함하는 고분자 블렌드 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서, 폴리에테르계 공중합체(A)가 매트릭스로서 작용하고, 폴리에테르(B)가 분산상으로서 작용하는 고분자 블렌드 분리막.

청구항 10

제9항에 있어서, 폴리에테르(B)가 자가조립(self-assembly)을 통해 구형의 마이셀 구조를 형성하는 고분자 블렌드 분리막.

청구항 11

(1) 폴리에테르계 공중합체 수지; 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머; 및 개시제를 용매에 용해시키는 단계; (2) 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머를 그 자리에서(in-situ) 라디칼 중합시키는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 생성물을 분리막 형태로 성형한 후, 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 고분자 블렌드 분리막의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머가 200~1,500 g/몰의 중량 평균 분자량을 갖는, 고분자 블렌드 분리막의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 용매가 에탄올, 물, 메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide; DMF), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc) 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 고분자 블렌드 분리막의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 용매가 에탄올 70 중량%와 물 30 중량%의 혼합 용매인, 고분자 블렌드 분리막의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 개시제가 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide; BPO), 디-tert-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide; DTAP), 과황산칼륨(potassium persulfate; KPS), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobis(2-methylpropionitrile); AIBN) 및 4,4'-아조비스-4-시아노펜탄산(4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid); ACVA)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 고분자 블렌드 분리막의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 개시제가 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide)를 포함하는, 고분자 블렌드 분리막의 제조방법.

청구항 17

제11항에 있어서, 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머의 그 자리(in-situ) 라디칼 중합이 60~80℃의 온도에서 0.5~24시간 동안 수행되는, 고분자 블렌드 분리막의 제조방법.

청구항 18

적어도 이산화탄소를 포함하는 혼합 기체를 제1항에 따른 고분자 블렌드 분리막에 통과시켜 이산화탄소의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기체의 분리 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 이산화탄소/질소, 이산화탄소/일산화탄소, 이산화탄소/산소, 이산화탄소/메탄 및 이산화탄소/수소로 구성되는 군으로부터 선택되는 조합을 포함하는 혼합 기체로부터 이산화탄소의 적어도 일부를 제거하는, 기체의 분리 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 이산화탄소에 대해 고 투과성 및 고 선택성인 고분자 블렌드 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 중합기 내에서 폴리에테르계 공중합체, 폴리에테르 올리고머 및 개시제로 이루어진 혼합 용액에 열을 가하여 폴리에테르계 공중합체 매트릭스 내에 구형의 마이셀 형태를 지닌 폴리에테르

[0001]

고분자 형성을 유도하고, 이를 통해 이산화탄소에 대해 고 투과성과 고 선택성을 갖는 고분자 블렌드 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 지구 온난화에 큰 영향을 미치는 이산화탄소 저감에 대한 노력은 지속적으로 이루어지고 있다. 이산화탄소의 분리 농축 기술 중에는 기체 분리막 기술이 있으며, 다양한 고분자를 이용한 분리막이 개발되고 있다. 하지만, 기존의 고분자 분리막은 투과도와 선택도가 서로 상충되는 관계를 가지고 있고, 이로 인해 CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 등 다양한 분리 대상 가스에 대해 상한(upper bound)으로 인정되는 분리 성능의 한계가 존재한다(J. Membr. Sci, 2008, 320, 390-400 참조).
- [0003] 이산화탄소에 대한 분리 특성을 향상시키기 위해, 이산화탄소와 쌍극자-사중극자 상호작용에 의해 친화력이 좋은 에틸렌 옥사이드를 함유한 고분자 물질을 활용한 분리막 개발이 활발히 진행되어 왔다. 폴리에테르(polyether)의 일종인 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide; PEO) 기반의 고분자는 높은 결정성으로 인해 낮은 투과도 문제를 가지고 있고, 저분자의 PEO인 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol; PEG)은 약한 기계적 강도를 갖는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해, PEG가 포함된 블록 공중합체(block copolymer), 가교 고분자(crosslinking polymer), 폴리머 블렌드(polymeric blend) 및 무기 물질에 PEG를 도입하는 연구들이 진행되고 있다(Macromolecules, 2004, 37, 4590-4597, J. Membr. Sci, 2009, 339, 177-183, Science, 2006, 311, 639-642 참조).
- [0004] 한편, 폴리머 블렌드는 단순한 제조 과정을 통해 각 고분자의 장점을 구현할 수 있기 때문에 매우 실용적인 방법으로 많은 관심을 받고 있다. PEG-블렌드 분리막에서 저분자의 PEG를 매트릭스와 혼합하였을 때 고분자 매트릭스의 자유 부피 비율(fractional free volume; FFV)을 증가시키기 때문에 향상된 기체 투과도를 얻을 수 있다. 하지만, PEG를 고분자 매트릭스 내에 과량(50% 이상)으로 도입하면 분리막의 기계적 물성이 현저히 감소하는 단점을 가지고 있다. 따라서, 고분자 매트릭스에 폴리에틸렌 글리콜을 고 함량으로 도입하더라도 기계적 물성과 기체 투과도가 모두 우수한 고분자 블렌드 분리막의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) J. Membr. Sci, 2008, 320, 390-400
(비특허문헌 0002) Macromolecules, 2004, 37, 4590-4597
(비특허문헌 0003) J. Membr. Sci, 2009, 339, 177-183
(비특허문헌 0004) Science, 2006, 311, 639-642

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 고분자 매트릭스에 폴리에테르 성분을 고 함량으로 도입하더라도 기계적 물성과 기체 투과도가 모두 우수한 고분자 블렌드 분리막을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 고분자 매트릭스에 폴리에테르 성분을 고 함량으로 도입하더라도 기계적 물성과 기체 투과도가 모두 우수한 고분자 블렌드 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 구현예에 따라서, 성분 (A)와 (B)의 총 중량을 기준으로, (A) 30~90 중량%의 폴리에테르계 공중합체; 및 (B) 10~70 중량%의 폴리에테르를 포함하는 고분자 블렌드 분리막이 제공된다.
- [0009] 본 발명의 다른 구현예에 따라서, (1) 폴리에테르계 공중합체 수지; 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머; 및 개시제를 용매에 용해시키는 단계; (2) 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머를 그 자리에서(in-situ) 라디칼 중합시키는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻은 생성물을 분리막 형태로 성형한 후, 용매를 제거하는 단계를

포함하는, 고분자 블렌드 분리막의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 구현예에 따른 고분자 블렌드 분리막은 폴리에테르계 공중합체의 자유부피가 크게 증가되고 이산화탄소에 대한 흡착능이 향상되어 이산화탄소에 대한 우수한 투과성과 선택성 및 우수한 기계적 물성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 구현예에 따라 제조된 분리막의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 핵자기 공명(proton nuclear magnetic resonance; ^1H -NMR) 스펙트럼 및 이에 따른 분자량과 비닐 전환율(vinyl conversion ratio)이다.

도 3은 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 푸리에 변환 적외선(Fourier-transform infrared spectroscopy; FT-IR)을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 X-선 회절분석(X-ray diffraction; XRD) 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 자유 부피 비율 및 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 시차주사열량계(differential scanning calorimetry; DSC) 그래프이다.

도 7은 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 영률(Young's modulus)과 경도(hardness) 그래프이다.

도 8은 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 투과전자현미경 (transmission electron microscopy; TEM) 이미지이다.

도 9는 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 단일 가스 조건 하 기체 투과도 및 선택도에 대한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 이산화탄소와 메탄에 대한 흡착 등온선이다.

도 11은 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 기체 분리성능을 고분자의 상한(upper bound)에 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 구현예에 따라 제조된 고분자 분리막의 혼합 기체 투과도 및 선택도에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

고분자 블렌드 분리막

[0014] 본 발명의 일 구현예에 따라서, 성분 (A)와 (B)의 총 중량을 기준으로, (A) 30~90 중량%의 폴리에테르계 공중합체; 및 (B) 10~70 중량%의 폴리에테르를 포함하는 고분자 블렌드 분리막이 제공된다.

[0015] 본 발명의 구현예에 따른 고분자 블렌드 분리막은 폴리에테르계 공중합체(A)를 포함한다. 여기서, 폴리에테르계 공중합체(A)는 매트릭스로서 작용한다.

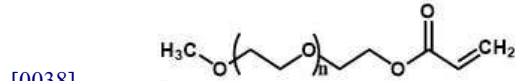
[0016] 본 발명의 구체예에서, 폴리에테르계 공중합체(A)는 폴리에테르아미드(poly(ether-amide); PEA), 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide); PEO), 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES), 폴리에테르이미드(poly(ether-imide); PEI)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 폴리에테르계 공중합체(A)는 폴리에테르아미드를 포함할 수 있다.

[0018] 여기서, 폴리에테르아미드는 카르복실산 폴리아미드와 알코올 말단 폴리에테르의 축중합 반응에 의해 제조되며, 아래 화학식 1로 표시될 수 있다.

- [0019] [화학식 1]
- [0020] $\text{HO}-(\text{CO}-\text{PA}-\text{CO}-\text{O}-\text{PE}-\text{O})_n-\text{H}$
- [0021] 위 화학식 1에서, PA는 폴리아미드 반복단위를 나타내고, PE는 폴리에테르 반복단위를 나타내며, n은 10~20일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 구체예에서, 폴리아미드 반복단위의 예로는 나일론 6, 나일론 46, 나일론 66, 나일론 610, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 6/66 등을 들 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 본 발명의 구체예에서, 폴리에테르 반복단위의 예로는 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol; PEG), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol; PPG), 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜(poly(tetramethylene ether) glycol; PTMEG) 등을 들 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본 발명의 구체예에서, 폴리에테르아미드는 30,000~100,000 g/몰, 바람직하게는 40,000~60,000 g/몰, 더 바람직하게는 약 50,000 g/몰의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.
- [0025] 본 발명의 구체예에서, 폴리에테르아미드는 1.01~1.14 g/cm³의 밀도를 가질 수 있다.
- [0026] 본 발명의 구체예에서, 폴리에테르아미드는 그 총 중량을 기준으로 20~70 중량%의 폴리아미드 구성단위와 30~80 중량%의 폴리에테르 구성단위를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 폴리에테르아미드는 폴리아미드 반복단위가 나일론 6이고, 폴리에테르 반복단위가 폴리에틸렌 글리콜인 Pebax[®] 1657일 수 있다. Pebax[®] 1657은 아래 화학식 2로 나타낼 수 있는데, 폴리아미드 반복단위인 나일론 6의 함량이 40 중량%이고, 폴리에테르 반복단위인 폴리에틸렌 글리콜의 함량이 60 중량%일 수 있다.
- [0028] [화학식 2]
- [0029]
- [0030] 위 화학식 2에서, x는 57~60, y는 33~40, n는 10~20일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 구현예에 따른 고분자 블렌드 분리막에서, 폴리에테르아미드의 함량은 30~90 중량%이다. 폴리에테르아미드의 함량이 30 중량% 미만일 경우, 제조되는 고분자 블렌드 분리막의 기계적 물성이 저하되어 기체 분리막으로서 적합하지 않을 수 있다. 한편, 폴리에테르아미드의 함량이 90 중량%를 초과할 경우, 제조되는 고분자 블렌드 분리막의 이산화탄소에 대한 투과성 향상이 미비할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 구현예에 따른 고분자 블렌드 분리막은 폴리에테르(B)를 포함한다. 여기서, 폴리에테르(B)는 분산상으로서 작용한다.
- [0033] 본 발명의 구체예에서, 폴리에테르(B)는 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머의 그 자리(in-situ) 라디칼 중합에 의해 제조될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 구체예에서, 폴리에테르(B)는 200~1,500 g/몰의 중량 평균 분자량 및 4~34의 폴리에테르 반복단위를 가질 수 있다.
- [0035] 본 발명의 구체예에서, 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머는 폴리(에틸렌 글리콜)메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol)methacrylate), 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate), 폴리프로필렌 메틸 에테르 아크릴레이트(poly(propylene glycol) methyl ether acrylate)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머는 아래 화학식 3으로 표시되는 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate; PEGMEA)를 포함할 수 있다.

[0037] [화학식 3]

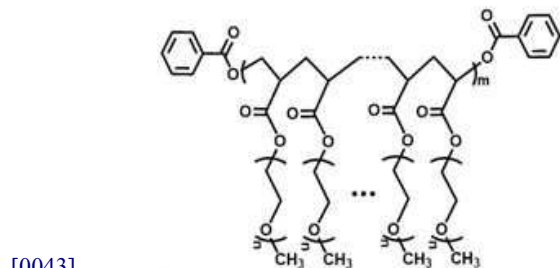


[0039] 위 화학식 3에서 n 은 8~9의 정수이고, PEGMEA의 수평균 분자량(M_n)은 약 480 g/몰일 수 있다.

[0040] 본 발명의 구체예에서, 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머의 라디칼 중합은 개시제의 존재하에 수행될 수 있다. 개시제의 예로는 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide; BPO), 디-tert-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide; DTAP), 과황산칼륨(potassium persulfate; KPS), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobis(2-methylpropionitrile); AIBN), 4,4'-아조비스-4-시아노펜탄산(4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid); ACVA) 등을 들 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명의 바람직한 구체예에서, PEGMEA가 라디칼 중합되어 생성되는 폴리에테르(PPEGMEA 또는 poly(PEGMEA))는 아래 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0042] [화학식 4]



[0044] 위 화학식에서, n 은 8~9, m 은 4~112일 수 있다.

[0045] 본 발명의 구현예에 따른 고분자 블렌드 분리막에서, 폴리에테르(B)의 함량은 10~70 중량%이다. 폴리에테르(B)의 함량이 70 중량%를 초과할 경우, 제조되는 고분자 블렌드 분리막의 기계적 물성이 저하되어 기체 분리막으로서 적합하지 않을 수 있다. 한편, 폴리에테르(B)의 함량이 10 중량% 미만일 경우, 제조되는 고분자 블렌드 분리막의 이산화탄소에 대한 투과성 향상이 미비할 수 있다.

[0046] 본 발명의 구현예에 따른 고분자 블렌드 분리막에서, 폴리에테르계 공중합체(A)는 매트릭스로서 작용하고, 폴리에테르(B)는 분산상으로서 작용한다.

[0047] 일반적으로, 고분자 매트릭스에 저 분자량의 폴리에테르 성분이 다량 함유될 경우, 고분자 블렌드의 기계적 물성이 저하되는 것으로 알려져 있다. 그런데, 본 발명의 구현예에서는 저 분자량의 폴리에테르 성분이 그 자리에서(in-situ) 라디칼 중합되어 구형의 마이셀(micelle) 구조를 형성한 후 폴리에테르계 공중합체의 매트릭스에 분산되므로, 기계적 물성이 우수한 고분자 블렌드를 제조할 수 있다.

[0048] 구체적으로, 도 1에 나타난 것과 같이 PPEGMEA는 에탄올과 물에서 자가조립(self-assembly)을 통해 구형의 마이셀 구조를 형성한다. 이때, 분자량이 증가할수록 소수성인 주쇄(-CH₂-CH₂-)와 친수성인 물 사이의 계면 자유에너지(interfacial free energy)를 감소시키기 위해 마이셀 구조를 더 잘 형성할 수 있다. 형성된 구형 마이셀 구조의 PPEGMEA는 Pebax[®] 1657 고분자 매트릭스의 자유 부피 비율(FFV)을 크게 증가시키기 때문에, 기체 투과도를 획기적으로 향상시킨다. 또한, PPEGMEA는 이산화탄소에 대한 흡착능을 향상시켜, 이산화탄소에 대한 고분자 블렌드 분리막의 고 선택성이 유지될 수 있다.

[0049] 본 발명의 구체예에서, 고분자 블렌드 분리막은 평판형일 수 있다. 이때, 고분자 블렌드 분리막은 5~200 μm 의 두께, 바람직하게는 10~100 μm , 20~80 μm , 30~80 μm , 또는 50~150 μm 의 두께를 가질 수 있다.

[0050] 또는, 고분자 블렌드 분리막은 중공사 막일 수 있다. 중공사 막은 예컨대 드라이-제트/웨트-켄치 공정에 의해 제조될 수 있다. 이 중공사 막은 200~1,000 μm 의 외경 및 100~800 μm 의 내경을 가질 수 있다. 바람직하게는, 이 중공사 막은 550~650 μm 의 외경 및 350~450 μm 의 내경을 가질 수 있다.

[0051] 본 발명의 구현예에 따른 고분자 블렌드 분리막은 혼합 기체로부터 이산화탄소를 분리하는 데에 효과적으로 사용될 수 있다.

[0052] **고분자 블렌드 분리막의 제조방법**

[0053] 본 발명의 다른 구현예에 따라서, (1) 폴리에테르계 공중합체 수지; 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머; 및 개시제를 용매에 용해시키는 단계; (2) 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머를 그 자리에서(in-situ) 라디칼 중합시키는 단계; 및 (3) 단계 (3)에서 얻은 생성물을 분리막 형태로 성형한 후, 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 고분자 블렌드 분리막의 제조방법이 제공된다.

[0054] 단계 (1)

[0055] 단계 (1)에서, 폴리에테르계 공중합체 수지; 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머; 및 개시제를 용매에 용해시킨다.

[0056] 여기서, 폴리에테르계 공중합체 수지, 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머 및 개시제에 관한 구체적인 내용은 위 고분자 블렌드 분리막의 항목에서 설명한 바와 같다.

[0057] 용매는 폴리에테르계 공중합체 수지; 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머; 및 개시제가 용해될 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 용매의 예로는 에탄올, 물, 메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide; DMF), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc) 및 그 혼합물을 들 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 구체예에서, 용매는 에탄올과 물의 혼합 용매일 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 용매는 에탄올 70 중량%와 물 30 중량%의 혼합 용매일 수 있다.

[0058] 위 용매에 폴리에테르계 공중합체 수지; 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머; 및 개시제를 용해시키는 순서는 특별히 제한되지 않는다. 폴리에테르계 공중합체 수지; 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머; 및 개시제를 임의의 순서로 용매에 용해시킬 수 있고, 이들을 동시에 용매에 용해시킬 수도 있다. 폴리에테르계 공중합체 수지; 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머; 및 개시제를 용매에 첨가한 후, 상온에서 약 24시간 동안 교반하여 이들을 충분히 용해시킬 수 있다.

[0059] 본 발명의 구체예에서, 용매에 용해되는 폴리에테르계 공중합체 수지의 양은 3~10 중량%일 수 있다. 폴리에테르계 공중합체 수지의 양이 10 중량%를 초과할 경우, 상온에서 쉽게 겔화(gelation)되기 때문에 분리막을 제조하기 어려울 수 있다.

[0060] 본 발명의 구체예에서, 용매에 용해되는 폴리에테르계 공중합체 수지 및 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머 총 중량 대비 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머의 양은 10~70 중량%일 수 있다. 폴리에테르 올리고머의 양이 70 중량%를 초과할 경우, 제조되는 고분자 분리막의 물성이 저하되어 기체 분리막으로서 적합하지 않을 수 있다. 한편, 폴리에테르 올리고머의 함량이 10 중량% 미만일 경우, 제조되는 고분자 블렌드 분리막의 이산화탄소에 대한 투과성 향상이 미비할 수 있다.

[0061] 본 발명의 구체예에서, 용매에 용해되는 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머 100몰에 대한 개시제의 양은 0.5~3몰일 수 있다. 개시제의 함량이 3몰을 초과할 경우, 중합되는 폴리에테르 고분자의 마이셀 크기가 감소하고, 이에 따라 고분자 매트릭스의 사슬 간 거리를 효과적으로 증가시키기 어렵다.

[0062] 단계 (2)

[0063] 단계 (2)에서, 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머를 그 자리에서(in-situ) 라디칼 중합시킨다.

[0064] 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머의 그 자리(in-situ) 라디칼 중합은 60~80℃의 온도에서 0.5~24시간 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는 폴리에테르 올리고머의 그 자리(in-situ) 라디칼 중합은 약 80℃의 온도에서 약 24시간 동안 수행될 수 있다.

[0065] 본 발명의 구현예에 따른 고분자 블렌드 분리막의 제조방법은, 중합이 종료된 후, 초음파 처리기를 이용하여 생성물로부터 기포를 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0066] 단계 (3)

[0067] 단계 (3)에서, 단계 (2)에서 얻은 생성물을 분리막 형태로 성형한 후, 용매를 제거한다.

[0068] 단계 (2)에서 얻은 생성물을 분리막 형태로 성형하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 구체적인 일 실시예로서, 단계 (2)에서 얻은 생성물을 폴리스티렌 페트리 디쉬에 부은 후, 약 3일 동안 건조시켜 분리막을 얻을 수 있다. 이때, 용매의 증발을 용이하게 하기 위하여, 상온으로 설정된 진공 오븐에서 24시간 동안 추가로 건조시키는 것이 바람직하다.

[0069] **기체의 분리 방법**

[0070] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라서, 적어도 이산화탄소를 포함하는 혼합 기체를 본 발명의 구현예에 따른 고분자 블렌드 분리막에 통과시켜 이산화탄소의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기체의 분리 방법이 제공된다.

[0071] 본 발명의 구체예에서, 위 방법은 둘 이상의 혼합기체로부터 하나 이상의 기체를 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 위 방법은 이산화탄소/질소, 이산화탄소/일산화탄소, 이산화탄소/산소, 이산화탄소/메탄, 이산화탄소/수소 등으로부터 선택되는 조합을 포함하는 혼합 기체로부터 이산화탄소를 분리하는 단계를 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0072] **실시예**

[0073] 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.

[0074] 아래 실시예와 비교예에서 사용된 화합물은 다음과 같다.

[0075] - 폴리에테르아미드(Pebax[®] 1657, Arkema)

[0076] - 비닐기를 포함하는 폴리에테르 올리고머(PEGMEA, 시그마 알드리치; 분자량 480 g/몰)

[0077] - 벤조일 퍼옥사이드(BPO) 개시제(시그마 알드리치)

[0078] 비교예 1

[0079] 에탄올과 물을 70:30 중량 비로 혼합하여 용액을 준비하였다. 준비된 혼합 용액에 Pebax를 3 중량%의 함량으로 첨가하고, 80℃의 오일 베스에서 하루 동안 용해시켰다. 초음파 처리기를 이용하여 이 Pebax 용액 내의 기포를 제거한 후, 폴리스티렌 페트리 디쉬에 부어 3일 동안 상온에서 건조시켰다. 남아 있는 용매를 제거하기 위해 진공 오븐에서 추가로 하루 동안 건조시켜 Pebax 분리막을 얻었다.

[0080] 실시예 1

[0081] 비교예 1과 동일한 방법으로 3 중량%의 Pebax 용액을 준비하였다. Pebax:PEGMEA의 중량 비가 각각 80:20, 50:50 및 30:70이 되도록 PEGMEA를 Pebax 용액에 첨가하고, 이어서 PEGMEA:BPO의 몰 비가 100:1이 되도록 BPO를 첨가하였다. 얻어진 용액을 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 성분들이 모두 용해된 후 80℃의 오일 베스에서 24시간 동안 라디칼 중합을 실시하였다. 중합이 종료된 후, 초음파 처리기를 이용하여 용액 내의 기포를 제거하고, 이를 폴리스티렌 페트리 디쉬에 부어, 3일 동안 상온에서 건조시켰다. 남아 있는 용매를 제거하기 위해 진공 오븐에서 하루 동안 추가로 건조시켜 Pebax/PPEGMEA_x(1) 분리막을 얻었다. 여기서, x는 Pebax에 대한 초기 PEGMEA의 중량 비를 나타낸다.

[0082] 실시예 2

[0083] Pebax:PEGMEA의 중량 비를 30:70으로 하고, PEGMEA:BPO의 몰 비를 각각 100:1, 100:2 및 100:3으로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Pebax/PPEGMEA_{70(y)} 분리막을 얻었다. 여기서, y는 PEGMEA 100몰에 대한 BPO의 몰 수를 나타낸다.

[0084] 비교예 2

[0085] Pebax:PEGMEA의 중량 비가 30:70이 되도록 PEGMEA를 Pebax 용액에 첨가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 Pebax/PEGMEA₇₀ 분리막을 얻었다.

[0086] 실험예 1

[0087] Pebax와 Pebax/PPEGMEA 분리막의 구조 및 PEGMEA의 중합도를 확인하기 위해 ¹H-NMR 분석을 진행하고, 이를 도 2에 나타내었다. Pebax 내의 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 기는 3.5~3.9 ppm(a)에서 나타났고, 폴리아미드(PA) 기는 3~3.3 ppm(b), 2~2.6 ppm(c) 및 1.8 ppm(d)에서 각각 나타났다. Pebax/PPEGMEA 분리막에서는 새로운 피크가 7.2~8 ppm(e), 6~6.5 ppm(f, g), 4~4.5 ppm(h) 및 3.3~3.4 ppm(i)에서 나타났으며, 이는 각각 벤젠, 비닐, 메틸렌 및 메톡시 기를 나타낸다.

[0088] PEGMEA의 비닐 기의 전환율을 메톡시 피크의 면적을 기준으로 상대적인 비닐 기(f, g)의 면적 변화를 통해 계산

하였다. 구체적으로, PEGMEA의 비닐 기의 전환율은 아래 수학적 식 1에 의해 구하였다.

[수학적 식 1]

$$\text{전환율}(\%) = (A_i - A_{fg})/A_i \times 100$$

여기서, A_i 는 메톡시 기의 피크 면적이고, A_{fg} 는 비닐 기의 피크 면적의 합이다.

모든 Pebax/PPEGMEA 분리막에서 PPEGMEA의 분자량은 PPEGMEA의 반복 단위와 PEGMEA 분자량의 곱으로 계산된다. 이때, 반복 단위는 개시제의 말단 그룹인 벤젠 기와 PPEGMEA의 주쇄인 $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 의 피크 면적과 각각의 프로톤 (proton) 수의 비율을 통해 계산된다. 구체적으로, PPEGMEA의 분자량은 아래 수학적 식 2에 의해 구하였다.

[수학적 식 2]

$$Mn_{\text{NMR}} = ((3 - A_{fg})/m_{fg})/(A_e/m_e)$$

여기서, A_{fg} 는 비닐 기의 피크 면적의 합이고, A_e 는 벤젠 기의 피크 면적이고, m_{fg} 는 비닐 기의 프로톤 수이고, m_e 는 벤젠 기의 프로톤 수이다.

PPEGMEA의 주쇄($-\text{CH}-\text{CH}_2$)는 Pebax의 PA($-\text{CH}-\text{CH}_2$) 그룹과 중첩되기 때문에, 비닐 기의 피크 면적과 프로톤 수를 이용하여 이론적인 PPEGMEA의 $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 값을 계산하였다. 구체적으로, PPEGMEA의 이론적인 분자량은 아래 수학적 식 3에 의해 구하였다.

[수학적 식 3]

$$Mn_{\text{theory}} = (\text{PEGMEA의 몰 수})/(\text{BPO의 몰 수}) \times (\text{PEGMEA의 분자량}) \times (\text{PEGMEA의 전환율}(\%)) + (\text{BPO의 분자량})$$

얻어진 비닐 기의 전환율과 PPEGMEA의 분자량을 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

시료	Pebax:PPEGMEA (중량 비)	PPEGMEA:BPO (몰 비)	전환율(%)	Mn_{NMR} (g/몰)	Mn_{theory} (g/몰)
Pebax/PPEGMEA_20(1)	80:20	100:1	3.9	2,035	2,144
Pebax/PPEGMEA_50(1)	50:50	100:1	70.6	47,067	34,130
Pebax/PPEGMEA_70(1)	30:70	100:1	94.3	53,905	45,522
Pebax/PPEGMEA_70(2)	30:70	100:2	96.8	35,188	23,466
Pebax/PPEGMEA_70(3)	30:70	100:3	99.7	20,278	16,194

Pebax/PPEGMEA_70(y)에서 BPO의 함량이 1몰에서 3몰로 증가할수록 비닐 기의 전환율이 증가한 반면, 분자량은 감소하는 것을 확인하였다. Pebax/PPEGMEA_x(1)에서 PEGMEA의 함량이 70 중량%에서 20 중량%로 감소할수록, 전환율과 분자량 모두 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 이론적으로 계산된 분자량(Mn_{theory})과 $^1\text{H-NMR}$ 으로 얻어진 분자량이 유사한 것을 알 수 있다.

실험예 2

Pebax와 Pebax/PPEGMEA 분리막의 FT-IR 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. Pebax 분리막에서 PA의 수소 결합된 $-\text{NH}$ 기(신축 진동; stretching vibration)와 수소 결합된 $-\text{C}=\text{O}$ 기(신축 진동)은 $3,296\text{ cm}^{-1}$ 와 $1,637\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났고, PEO의 수소 결합된 $-\text{C}=\text{O}$ 기(신축 진동)와 수소 결합된 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 기(신축 진동)은 $1,730\text{ cm}^{-1}$ 와 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났다. 모든 Pebax/PPEGMEA에서도 동일한 피크가 관찰되었다.

PPEGMEA가 도입된 모든 분리막에서 Pebax보다 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 기의 피크 강도가 증가하는 것이 확인되었다. 이는 80 중량 % PEG를 포함하는 PEGMEA를 Pebax(60 중량% PEG)에 혼합하게 되면 Pebax보다 상대적으로 높은 PEG 농도가 도입 되기 때문이다. Pebax 내의 PA에서는 $-\text{NH}$ 기와 $-\text{C}=\text{O}$ 기 사이의 수소 결합을 통하여 결정성 구조를 유도한다. 모든 Pebax/PPEGMEA 분리막에서 PA의 $-\text{C}=\text{O}$ 결합이 Pebax보다 높은 주파수로 이동하면서 수소 결합이 감소되는 것

을 알 수 있다. 그 결과, PA 간의 결정 구조 형성을 방해하여 무정형 영역을 형성시키는 것을 알 수 있다.

실험예 3

Pebax와 Pebax/PPEGMEA 분리막에 대한 XRD 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 회절각(2-theta) 15° 내지 25° 사이에서 넓은 영역으로 무정형 영역이 나타나고, 23.8° 에서 나타나는 강한 피크는 고분자의 결정 영역을 나타낸다. 무정형 영역에 대한 d-spacing 값을 표 2에 나타내었다. Pebax보다 Pebax/PPEGMEA_x(y)에서 PEGMEA(x)의 함량이 20 중량%에서 70 중량%로 증가할수록 d-spacing은 4.24Å에서 4.30Å으로 증가하였다. 또한, BPO(y)가 1몰에서 3몰로 증가할수록 4.30Å에서 4.27Å으로 약간 감소하는 것으로 확인되었다.

표 2

시료	d-spacing(Å)
Pebax	4.20
Pebax/PPEGMEA_20(1)	4.24
Pebax/PPEGMEA_50(1)	4.27
Pebax/PPEGMEA_70(1)	4.30
Pebax/PPEGMEA_70(2)	4.28
Pebax/PPEGMEA_70(3)	4.27

실험예 4

제조된 분리막의 자유 부피 비율(FFV)을 확인하기 위해 모든 분리막의 밀도를 측정하고, 이를 이용하여 FFV를 계산하였다. PPEGMEA의 반복 단위는 ¹H-NMR에 의해 계산되었다. 도 5에서와 같이, Pebax/PPEGMEA 분리막이 Pebax보다 높은 FFV를 나타냈고, 반면 밀도는 감소하는 것으로 확인되었다. Pebax/PPEGMEA_x(1)에서 PEGMEA의 함량이 20 중량%에서 70 중량%로 증가할수록 FFV이 증가하고 밀도는 감소하였다. 반면, Pebax/PPEGMEA₇₀(y)에서 BPO의 함량이 1몰에서 3몰로 증가할수록 FFV은 감소하고 밀도는 증가하였다. 이때, Pebax/PPEGMEA₇₀(1)에서 가장 높은 FFV(0.13)을 갖는 것을 알 수 있다.

실험예 5

Pebax와 Pebax/PPEGMEA 분리막의 DSC 분석을 통해 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)와 PEG, PA의 녹는점(melting temperature, Tm)에 대한 분석을 진행하여 도 6에 나타내었다.

Pebax 분리막은 17℃와 206.2℃에서 각각 PEG와 PA의 흡열 피크가 나타났고, -50.8℃에서 PEG의 Tg가 나타났다. 모든 Pebax/PPEGMEA 분리막은 Pebax보다 낮은 Tg를 가지며, 개시제가 1몰일 때, PPEGMEA의 함량이 20 중량%에서 70 중량%로 증가할수록 Tg가 -56.1℃에서 -60.6℃로 감소하는 것으로 확인되었다. 또한, PEGMEA함량이 70 중량%일 때, BPO가 3몰에서 1몰로 감소할수록, Tg가 -57.4℃에서 -60.6℃으로 감소하는 것으로 확인되었다. Tg가 Pebax보다 감소하는 이유는 PPEGMEA가 첨가제로서 Pebax의 FFV를 증가시키고 고분자 사슬의 유동성 증가에 기인한 것으로 이해된다.

제조된 분리막의 PEO 또는 PA의 결정도(crystallinity, Xc)는 각 해당 용융 엔탈피(ΔH_m)와 순수 결정 용융 엔탈피(pure crystalline melting enthalpy)(ΔH_m^0)의 비율을 통해 계산될 수 있고, 이를 표 3에 나타내었다.

Pebax/PPEGMEA 분리막에서 PEG의 Xc가 Pebax보다 증가하는 것을 통해 PPEGMEA가 Pebax 매트릭스와 혼화성(miscibility)이 증가하고, 그 자리(in-situ) 라디칼 중합 반응을 통한 PPEGMEA와 Pebax 매트릭스의 얽힘(entanglement) 현상에 의해 Xc가 증가된 것으로 이해된다. 반면 PA의 Xc는 PPEGMEA의 함량이 증가할수록 감소하였고, 동일한 70 중량%에서 개시제의 함량이 증가할수록 감소하였다. 앞서 확인한 바와 같이, PPEGMEA가 Pebax 내의 PA 사슬 간의 수소 결합을 방해하여 결정성을 감소시키는 것을 알 수 있다.

표 3

시료	Tg(℃)	Xc(%)	
		PEG	PA
Pebax	-50.8	21.81	11.98
Pebax/PPEGMEA_20(1)	-56.1	26.71	11.83

Pebax/PPEGMEA_50(1)	-58.6	33.84	7.87
Pebax/PPEGMEA_70(1)	-60.6	35.29	4.10
Pebax/PPEGMEA_70(2)	-57.9	31.12	3.81
Pebax/PPEGMEA_70(3)	-57.4	27.03	3.14

[0116] 실험예 6

[0117] 저 분자의 PEG가 Pebax에 도입될수록 기계적 물성이 감소하는 것으로 알려져 있기 때문에, Pebax에 PEGMEA가 70 중량% 함량으로 블렌드된 분리막에 대해서 개시제가 함량에 따른 분리막의 기계적 물성을 측정하였다. 구체적으로, 나노인덴테이션(nanoindentation)을 통해 영률(Young's modulus)과 경도(hardness)를 측정하고, 그 결과를 도7에 나타내었다.

[0118] Pebax/PEGMEA_70와 모든 Pebax/PPEGMEA 분리막들은 Pebax보다 낮은 영률과 경도를 나타내었다. 이는 기계적 물성이 우수한 PA 영역이 상대적으로 감소하기 때문으로 이해된다. 그럼에도 불구하고 PPEGMEA가 70 중량% 함량으로 도입된 모든 분리막들은 Pebax/PEGMEA 분리막에 비해 상대적으로 높은 영률과 경도를 보였으며, 특히 Pebax/PPEGMEA_70(1)에서 가장 높은 값을 나타내었다. 그 자리(in-situ) 라디칼 중합으로 형성된 PPEGMEA는 PEGMEA보다 더 높은 분자량을 가지며, PPEGMEA와 Pebax 매트릭스의 얽힘 현상에 의해 분리막의 기계적 물성이 향상되는 것으로 이해된다.

[0119] 실험예 7

[0120] TEM를 이용하여 제조된 분리막의 형태 및 구조를 관찰하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8(a)의 Pebax는 PEO 영역(빨간색)과 어두운 PA 영역(파란색)을 나타내며, 미세상분리(microphase-separation) 형태를 가지는 것을 알 수 있다. PA 영역은 라멜라(lamellar)구조를 나타내며 결정성 구조를 갖는 것을 확인하였다.

[0121] Pebax/PPEGMEA_70(y) 분리막에서 검은 구형의 PPEGMEA가 관찰되었다(도8(d-f)). Pebax/PPEGMEA_20(1)과 Pebax/PPEGMEA_50(1)에서는 화살표로 표기한 것과 같이 세 종류의 Pebax/PPEGMEA_70(y)보다 크기가 작은 구형이 관찰되었다. 이는 앞서 $^1\text{H-NMR}$ 에서 확인할 수 있듯이, 비닐 기의 전환율이 Pebax/PPEGMEA_70(y)보다 낮아 Pebax 고분자 매트릭스 내에 형성되는 PPEGMEA의 함량이 낮기 때문에 TEM에서 관찰이 어려운 것으로 보인다.

[0122] Pebax/PPEGMEA_70(y)에서 BPO의 함량이 감소할수록 비닐 기의 전환율은 감소하지만 분자량이 증가하여 마이셀(micelle) PPEGMEA의 크기가 증가하는 것을 확인하였다(도8(d-f)). 특히 Pebax/PPEGMEA_70(1)에서 크기가 대략 150 nm정도의 마이셀 PPEGMEA가 관찰되었다. PEGMEA는 에탄올/물 용매 내에서 그 자리(in-situ) 라디칼 중합을 통해 PPEGMEA(poly(PEGMEA))를 형성함과 동시에 자가조립(self-assembly)으로 마이셀 구조를 나타낸다.

[0123] 마이셀 PPEGMEA 구조는 소수성인 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ (주쇄) 기와 친수성인 PEG 기로 이루어져 있다. 소수성 기는 물과 계면 자유 에너지(interfacial free energy)를 감소시키기 위해 마이셀 구조를 형성한다. PPEGMEA의 분자량이 증가할수록 형성된 마이셀의 PPEGMEA 사슬 간의 응집(aggregation)현상으로 인해 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 마이셀 크기가 증가할수록 벌키(bulky)한 구조를 지니게 되며, 이는 Pebax 매트릭스의 사슬 간의 거리를 효과적으로 증가시킬 수 있다.

[0124] 실험예 8

[0125] 실시예에서 제조된 분리막에 대해, 1 기압, 35℃의 조건하에서 단일 가스 성분의 수소(H_2), 이산화탄소(CO_2), 산소(O_2), 질소(N_2), 일산화탄소(CO), 메탄(CH_4)에 대한 기체 투과도를 측정하고, 그 결과를 도 9 및 표 4에 나타내었다. 또한, 이에 따른 CO_2/H_2 , CO_2/N_2 , CO_2/O_2 , CO_2/CO , 및 CO_2/CH_4 선택도를 표 5에 나타내었다.

[0126] 올리고머 상태의 PEGMEA가 70 중량% 도입된 Pebax/PEGMEA 분리막은 앞서 영률과 경도 측정에서 확인되었듯이 기계적 물성이 매우 부족하여 분리 성능 측정이 어려웠다. 반면, 모든 Pebax/PPEGMEA 분리막은 Pebax에 비해 기체 종류에 상관없이 투과도가 향상되었고, PEGMEA의 함량이 증가할수록 또는 BPO의 함량이 감소할수록 기체의 투과도 증가폭이 더 커짐을 확인하였다. 이는 앞서 도 5에서 언급한 FFV 경향과 일치한다.

[0127] Pebax/PPEGMEA_70(1)에서 CO_2 투과도는 Pebax에 비해 1054% 증가한 1388.3 ± 65 Barrer를 나타내었다. CO_2 에 대한 투과도가 획기적으로 향상되었음에도 불구하고, CO_2/H_2 , CO_2/N_2 , CO_2/O_2 , CO_2/CO , 및 CO_2/CH_4 선택도는 변화가

없었는데, 이는 증가된 PEG 도입량에 의해 CO₂에 대한 흡착능이 향상되었기 때문인 것으로 이해된다.

[0128] 모든 분리막에서 기체 투과도는 CO₂>>H₂>CH₄>O₂>CO>N₂ 순서로 감소하였다. CO₂에 대한 우수한 투과 특성은 PEG와 CO₂ 간의 쌍극자-사중극자 상호 작용에 기인한 것으로 이해된다. 또한, 고무질 고분자 분리막의 특성상, CO와 N₂ 보다 동적 직경(kinetic diameter)이 큰 CH₄이 상대적으로 높은 응축성으로 인하여 더 높은 투과도를 나타냄을 확인하였다.

표 4

[0129]

시료	투과도(Barrer)					
	CO ₂	H ₂	CH ₄	O ₂	CO	N ₂
Pebax	120.3±9.6	13.8±0.5	7.9±0.2	5.4	4.6±0.6	2.7±0.4
Pebax/PPEGMEA_20(1)	308.4	29.9	22.1	15.1	11.3	6.8
Pebax/PPEGMEA_50(1)	424.7	38.3	30.8	24.1	16.3	9.4
Pebax/PPEGMEA_70(1)	1388.3±3.0	120.3±4.0	96.9±5.2	78.7	48.1±3.02	29.8±2.4
Pebax/PPEGMEA_70(2)	556.1	54.3	39.3	-	21.0	12.9
Pebax/PPEGMEA_70(3)	372.1±1.0	36.3±1.0	27.0±2.6	-	13.8±1.0	8.5±0.6

표 5

[0130]

시료	선택도(P _i /P _j)				
	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CO	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /H ₂
Pebax	44.9±3.4	26.2±1.4	19.7	15.2±0.8	8.7±0.4
Pebax/PPEGMEA_20(1)	45.2	27.2	20.4	13.9	10.3
Pebax/PPEGMEA_50(1)	44.7	26.1	17.7	13.8	11.3
Pebax/PPEGMEA_70(1)	46.7±0.6	28.8±0.1	17.1	14.3±0.2	11.6±0.4
Pebax/PPEGMEA_70(2)	43.2	26.6	-	14.2	10.2
Pebax/PPEGMEA_70(3)	43.6±1.1	26.9±0.8	-	13.8±0.7	10.3±0.2

[0131] 제조된 분리막의 기체 확산계수 및 용해계수를 확인하기 위해 이산화탄소와 메탄에 대한 기체 흡착 실험을 진행하였고, 이를 도 10에 나타내었다. 모든 분리막은 고무질 고분자이기 때문에 CO₂와 CH₄ 흡착 등온선 모두 헨리의 법칙(Henry's law)를 따르는 것을 알 수 있다. Pebax/PPEGMEA 분리막에서 PPEGMEA의 함량이 증가할수록 또는 BPO의 함량이 감소할수록 이산화탄소와 메탄의 기체 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0132] 위의 실험 결과를 바탕으로 용해계수와 확산계수 및 해당 용해계수 선택도와 확산계수 선택도를 표 6에 나타내었다. PPEGMEA의 함량이 증가할수록 또는 BPO의 함량이 감소할수록 이산화탄소와 메탄의 확산계수와 용해계수가 모두 증가하였다. 이는 Pebax/PPEGMEA_x(1)에서 PPEGMEA의 함량이 증가할수록 Pebax보다 낮은 유리전이온도로 인해 고분자 분리막의 사슬의 유동성이 증가하고, Pebax/PPEGMEA₇₀(y)에서 BPO의 함량이 감소할수록 Pebax보다 벌키한 마이셀 구조로 인해 FFV이 증가하기 때문에 기체 확산계수가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0133] Pebax에 비해 모든 Pebax/PPEGMEA 분리막에서 PPEGMEA의 함량이 증가하여 이산화탄소의 용해계수가 증가하는 것을 알 수 있다. PPEGMEA의 함량이 증가할수록 또는 BPO의 함량이 감소할수록 용해 선택도가 증가하였고, Pebax/PPEGMEA 분리막에서 Pebax보다 낮은 확산 선택도를 갖는 트레이드-오프(trade-off) 관계를 확인하였다. 따라서 이산화탄소/메탄에 대한 투과선택도가 유지되는 것을 알 수 있다.

[0134] 위 실험 결과를 통하여, 첨가제인 PPEGMEA에 의해 FFV이 증가하고 무정형 영역이 증가하기 때문에 기체에 대한 투과특성이 향상되었고 PEG에 의한 CO₂에 대한 선택적 분리가 가능한 것을 확인하였다.

표 6

[0135]

시료	D ^a		S ^b		D _i /D _j	S _i /S _j
	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
Pebax	1.10±0.08	2.38±0.08	109.69±0.82	3.32±0.04	0.46±0.02	33.1±0.2

Pebax/PPEGMEA_20(1)	1.65	4.08	187.49	5.42	0.40	34.6
Pebax/PPEGMEA_50(1)	1.77	4.53	239.66	6.81	0.39	35.2
Pebax/PPEGMEA_70(1)	5.45±0.27	13.90±1.20	255.32±29.61	7.01±0.98	0.39±0.01	36.4±0.9
Pebax/PPEGMEA_70(2)	2.44	6.09	227.93	6.45	0.40	35.3
Pebax/PPEGMEA_70(3)	1.99±0.27	4.99±0.54	188.57±16.93	5.43±0.42	0.40±0.01	34.7±0.4

[0136] 도 11에 Pebax 및 Pebax/PPEGMEA 분리막들의 CO₂/H₂, CO₂/N₂, CO₂/CH₄에 대한 분리 성능을 보고된 기존 고분자 분리막들의 상한과 비교하여 나타내었다. Pebax 분리막에 비해 모든 Pebax/PPEGMEA 분리막들이 전반적으로 우수한 분리성능을 보임을 확인하였고, 특히 Pebax/PPEGMEA_70(1) 고분자 블렌드 분리막이 가장 우수한 분리성능을 보임을 확인하였다.

[0137] 실험예 9

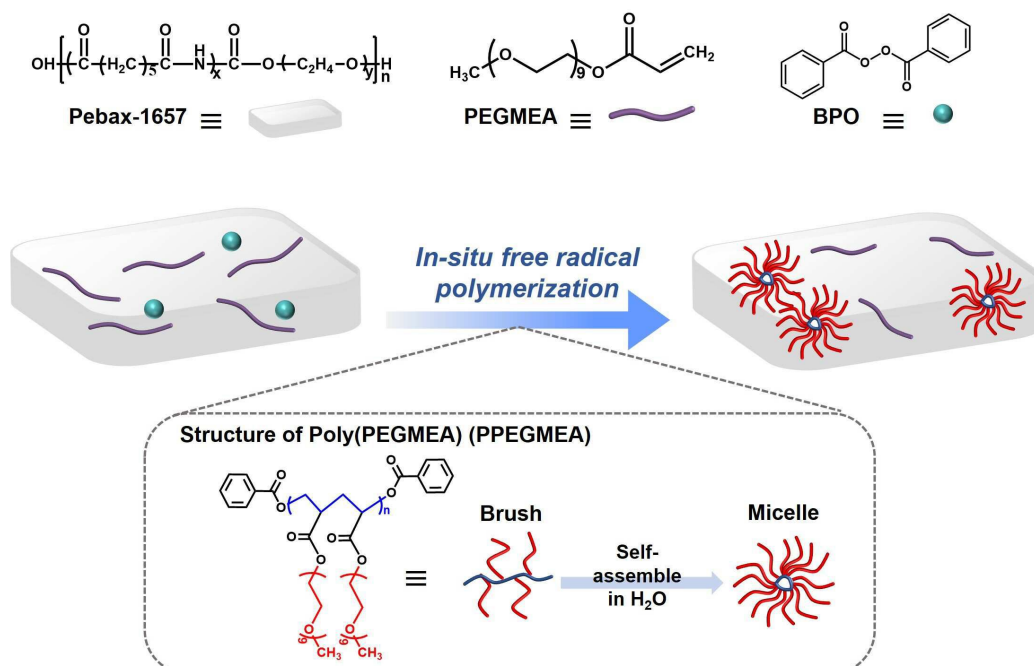
[0138] Pebax와 Pebax/PPEGEMA_70(y) 분리막에 대해 CO₂/N₂(50:50의 몰 비) 및 CO₂/CH₄(50:50의 몰 비) 혼합 가스에 대한 투과도 거동을 압력의 변화에 따라 확인하여 도 12에 나타내었다.

[0139] CO₂의 부분압력이 1 기압에서 모든 분리막에서 순수 기체 투과도 결과와 유사한 투과도를 갖는 것을 확인하였다. 또한 CO₂/CH₄에 대한 분리 계수(separation factor)는 13.3에서 14.7로 단일 가스 조건하 기체 투과선택도 (13.8~15.2)와 큰 차이가 없었지만, CO₂/N₂에 대한 분리 계수는 해당 단일 가스 조건하 기체 투과선택도보다 20% 감소하는 것을 확인하였다.

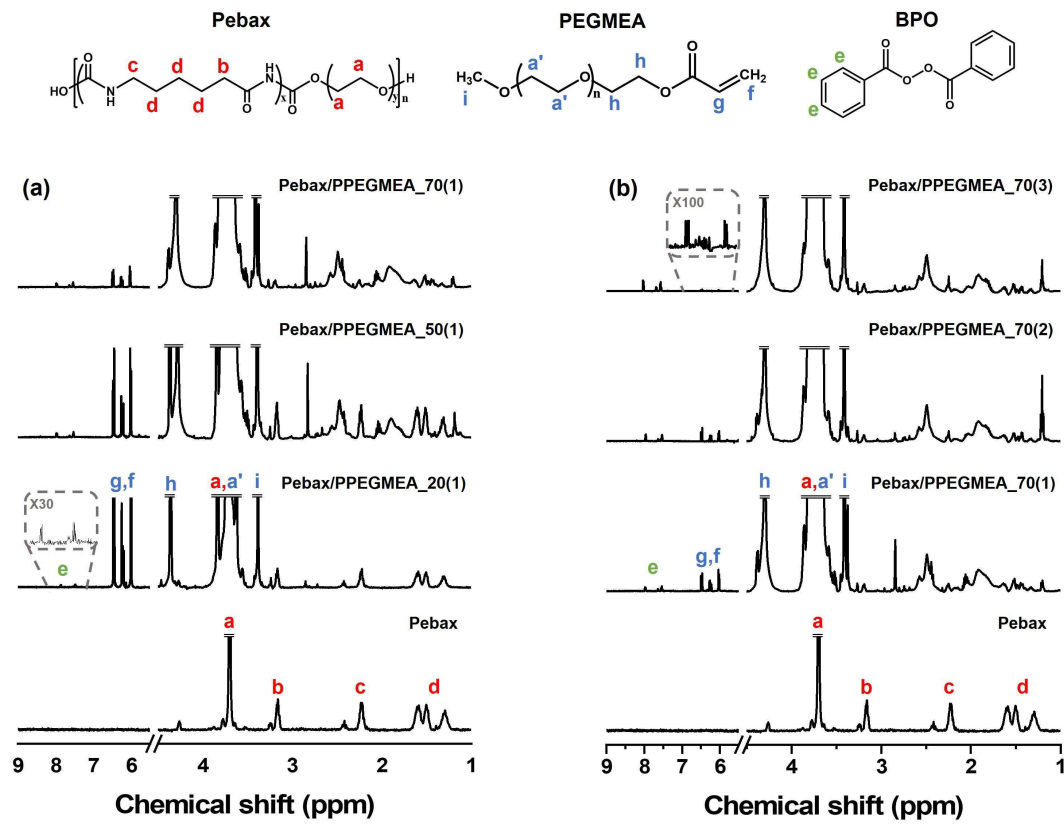
[0140] 고분자 매트릭스에 흡착된 CO₂는 매트릭스의 가소화를 일으켜 비응축성 기체인 N₂ 투과도를 향상시킨 것으로 이해된다. CO₂의 부분압력이 1 bar에서 10 bar로 증가할수록 CO₂ 투과도는 증가하고 CO₂/CH₄와 CO₂/N₂ 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다. Pebax에 PEG계열 단량체 또는 올리고머를 50 중량% 이상 단순 혼합하여 제조된 분리막은 1 bar 이상의 압력에서 투과도가 급격히 감소는 결과가 보고되었다(Sep. Purif. Technol, 2021, 261, 118243.). 반면, 본 발명의 Pebax/PPEGMEA_70(y) 분리막은 PPEGMEA가 70 중량% 도입되었음에도 불구하고 10 bar(CO₂ 부분압력)에서도 기체 투과도 및 선택도가 크게 감소하지 않은 것을 확인하였다. 이 결과를 통하여, 고함량으로 도입된 PPEGMEA에 대해 우수한 분리성능 및 내구성을 나타내는 것을 알 수 있다.

도면

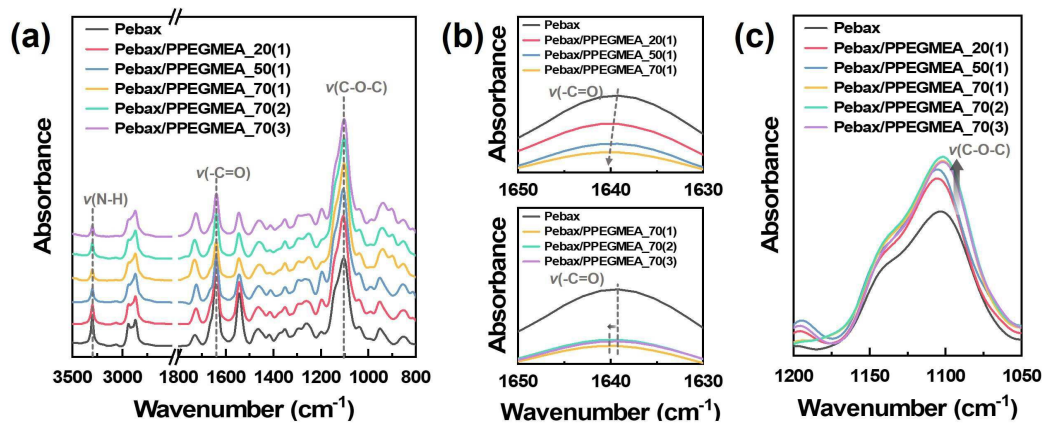
도면1



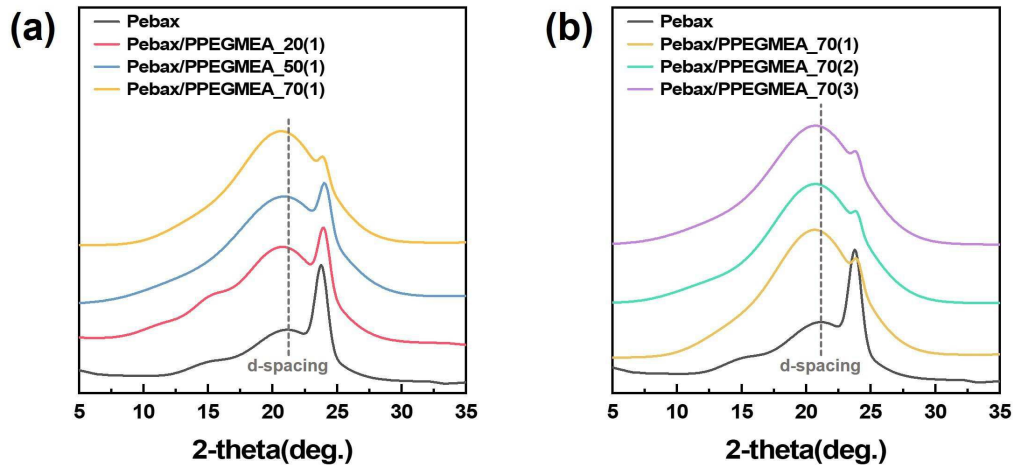
도면2



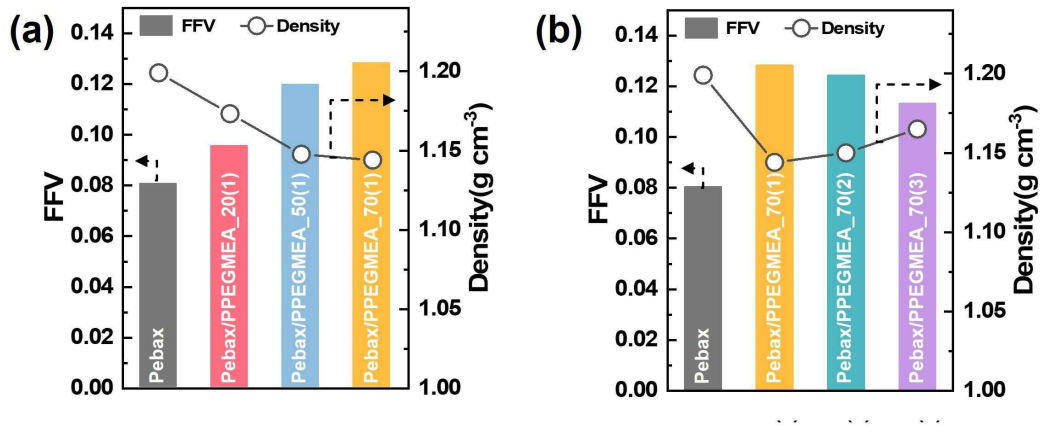
도면3



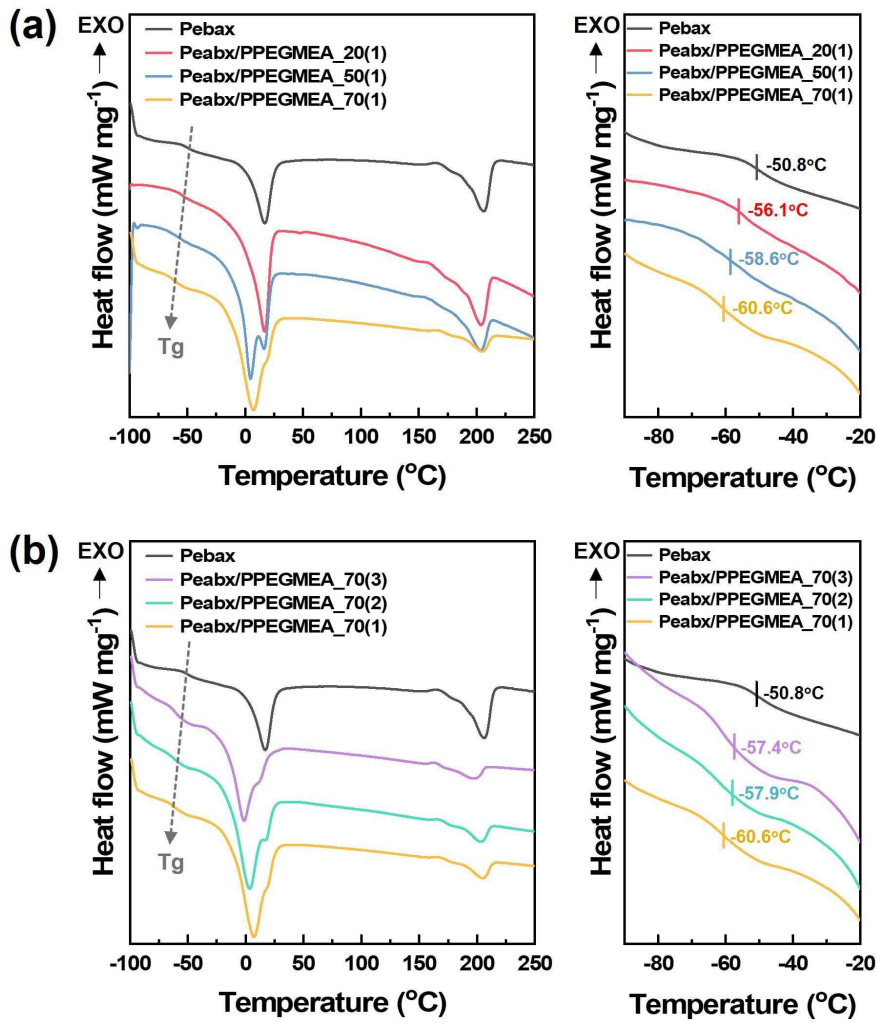
도면4



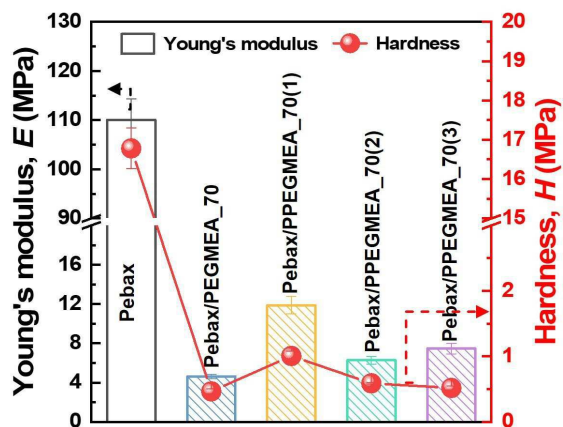
도면5



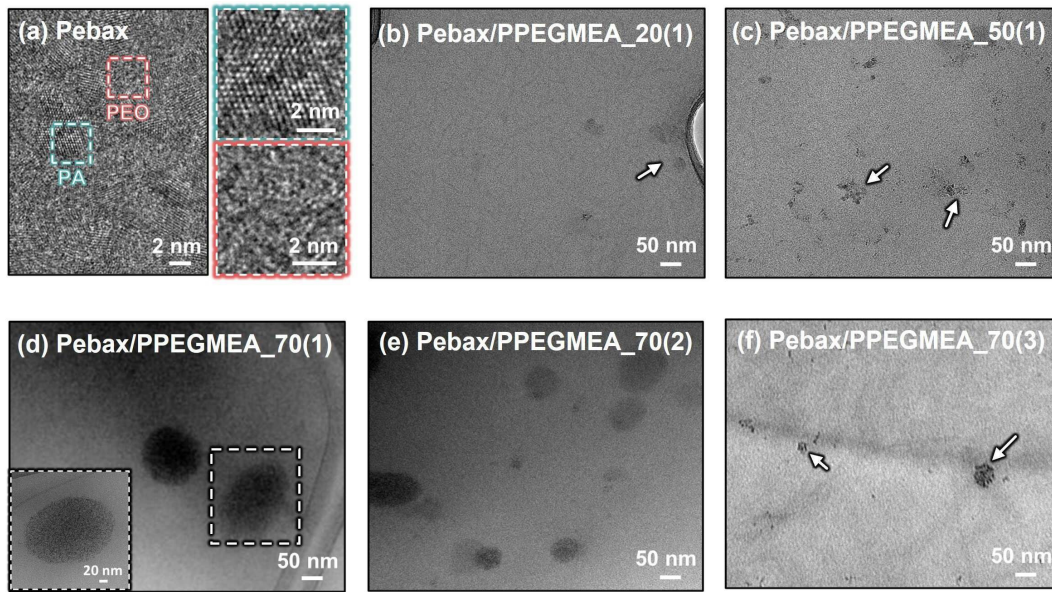
도면6



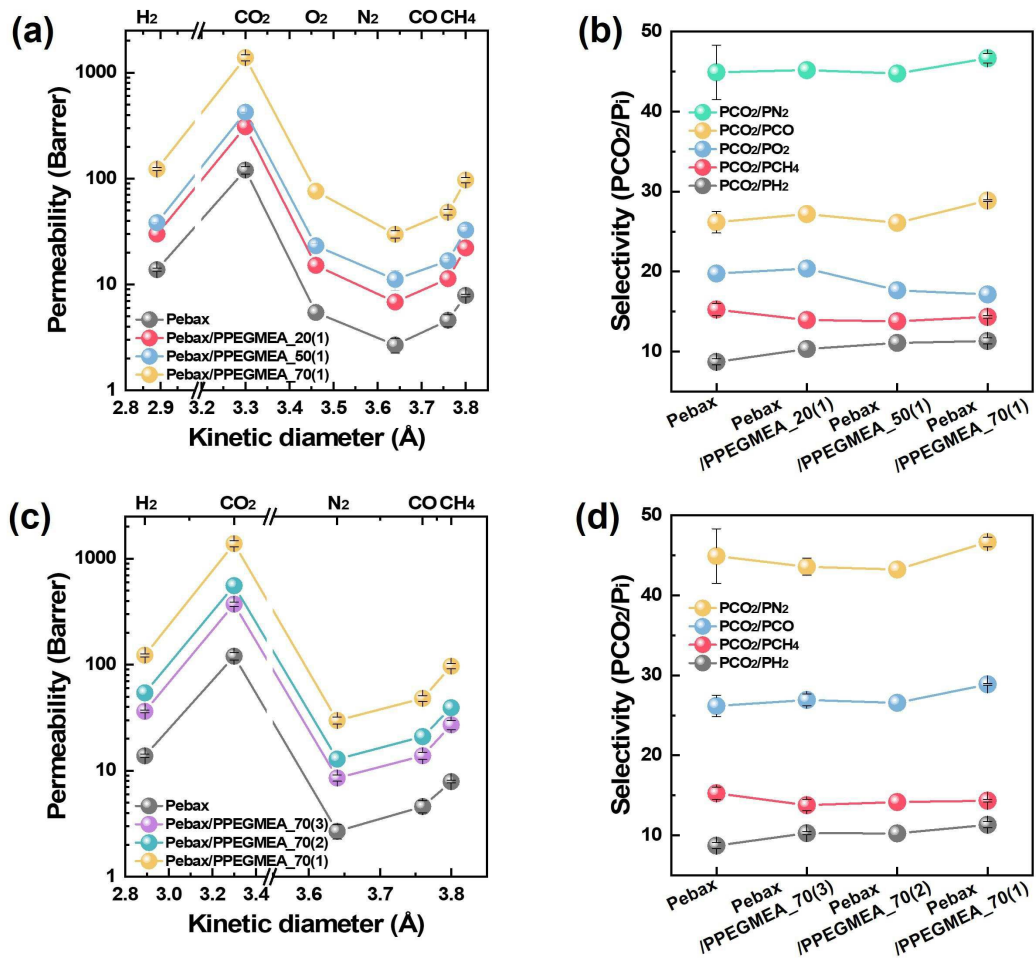
도면7



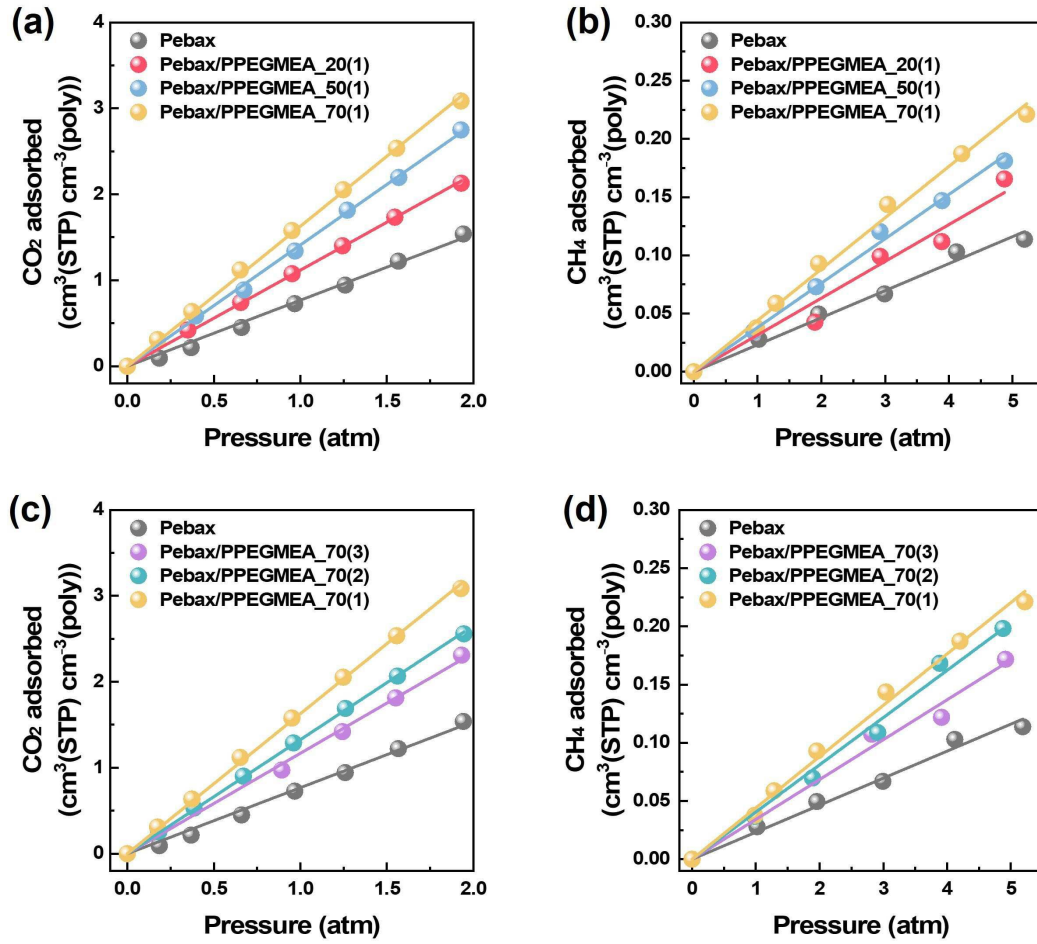
도면8



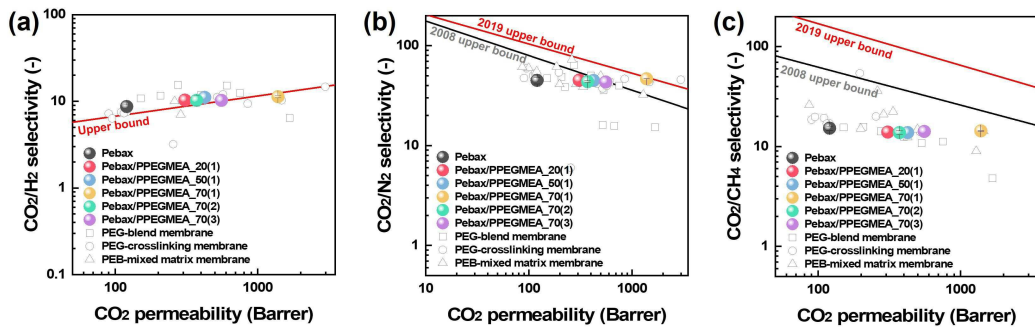
도면9



도면10



도면11



도면12

