



등록특허 10-2167418



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월20일
(11) 등록번호 10-2167418
(24) 등록일자 2020년10월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/44 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/14* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 71/44 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7016886
- (22) 출원일자(국제) 2013년11월26일
심사청구일자 2018년11월23일
- (85) 번역문제출일자 2015년06월24일
- (65) 공개번호 10-2015-0110496
- (43) 공개일자 2015년10월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/AU2013/001369
- (87) 국제공개번호 WO 2014/078914
국제공개일자 2014년05월30일
- (30) 우선권주장
61/729,758 2012년11월26일 미국(US)
61/731,409 2012년11월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP201053703 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

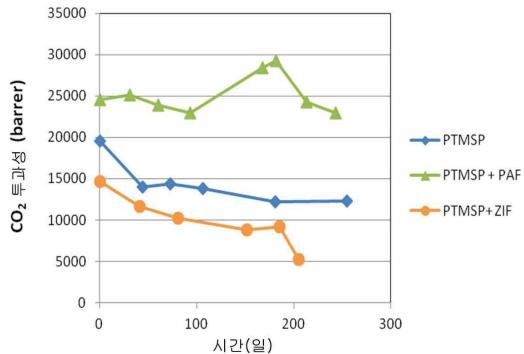
심사관 : 김훈석

(54) 발명의 명칭 혼합 매트릭스 중합체 조성물

(57) 요 약

본 발명은 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가진 중합체 및 다공성 입자들을 포함하는 혼합 매트릭스 조성물에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0079 (2013.01)
B01D 69/148 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
B01D 2257/7025 (2013.01)
Y02C 20/20 (2013.01)
Y02C 20/40 (2020.08)

(72) 발명자

콘스타스 크리스티나

오스트레일리아 빅토리아 3936 드로마나 파머스턴
애비뉴 63

옹유엔 품 티엔

미국 콜로라도 80302 보울더 폴섬 스트리트 1475
아파트먼트 3030

진 더글라스 엘

미국 콜로라도 80503 롱몬트 털 서클 708

노블 리차드 디

미국 콜로라도 80305 보울더 베어 마운틴 코트
1262

(56) 선행기술조사문현

JP2005503260 A
US20100133187 A1
WO2003026780 A1*
US20110297558 A1*
US20120270731 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 0.1 내지 0.5의 자유 부피 분율(fractional free volume)을 가진 중합체, 및 (ii) 다공성 방향족 프레임워크(PAF, porous aromatic framework) 입자들을 포함하는 혼합 매트릭스 조성물로서,

중합체는 내인성 마이크로다공성의 중합체(PIM, polymers of intrinsic microporosity), 열적 재배열(TR, thermally rearranged) 중합체, 초분기 중합체, 치환된 폴리아세틸렌 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

중합체는 폴리(1-(트라이메틸실릴)-1-프로파인)(PTMSP), 폴리(1-(다이메틸-*n*-프로필실릴)-1-프로파인), 폴리(1-(다이메틸-*n*-부틸실릴)-1-프로파인), 폴리(1-페닐-1-프로파인)폴리(다이페닐아세틸렌), 폴리(*t*-부틸아세틸렌), 폴리(1-페닐-2-*p*-트라이메틸실릴페닐-아세틸렌), 폴리(1-페닐-2-*p*-하이드록시페닐-아세틸렌), 이들의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 치환된 폴리아세틸렌인 것인 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

다공성 방향족 프레임워크(PAF) 입자들은 PAF-1(PAF-302), PAF-3, PAF-4, PAF-11(PAF-304), PAF-301, PAF-303, JUC-Z1, JUC-Z2, PPN-4, PPN-5, PPN-6-SO₃H, PPN-6-SO₃Li, 이들의 염, 및 이들의 임의의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

중합체 및 다공성 방향족 프레임워크(PAF) 입자들 중 적어도 하나는, -NHR, -N(R)₂, -NH₂, -NO₂, -NH(아릴), 할로겐화물, 아릴, 아르알킬, 알켄일, 알카인일, 피리딜, 바이피리딜, 터피리딜, 아닐리노, -O(알킬), 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 사이클로알카인일, 살폰아미도, 하이드록실, 사이아노, -(CO)R, -(SO₂)R, -(CO₂)R, -SH, -S(알킬), -SO₃H, -SO³⁻M⁺, -COOH, COO⁻M⁺, -PO₃H₂, -PO₃H⁻M⁺, -PO₃²⁻M²⁺, -CO₂H, 실릴 유도체, 보래인 유도체, 폐로센 및 다른 메탈로센으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 포함하며, 여기서 M은 금속 원자이며, R은 C₁₋₁₀ 알킬인 것인 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

조성물은 혼합 매트릭스 막 형태인 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

조성물은 다공성 지지체의 적어도 일부 내에 삽입된 층 형태 또는 다공성 지지체의 표면의 적어도 일부 상에 층착된 층 형태인 조성물.

청구항 7

유체 혼합물에서 성분의 분리를 수행하는 방법으로서, 상기 방법은

성분을 포함하는 유체 혼합물을 제공하는 단계;

유체 혼합물을 (i) 내인성 마이크로다공성의 중합체(PIM, polymers of intrinsic microporosity), 열적 재배열(TR, thermally rearranged) 중합체, 초분기 중합체, 치환된 폴리아세틸렌 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는, 0.1 내지 0.5의 자유 부피 분율(fractional free volume)을 가진 중합체, 및 (ii) 다공성 방향족 프레임워크(PAF) 입자들을 포함하는 혼합 매트릭스 막의 한 표면과 접촉시키는 단계;

혼합 매트릭스 막에 걸쳐 추진력을 적용하는 단계; 및

혼합 매트릭스 막의 다른 표면으로부터 여과된 조성물을 분리하는 단계를 포함하며,

여기서, 여과된 조성물에서 성분의 비율은 유체 혼합물에서의 성분의 비율과는 다르며, 이에 의해 유체 혼합물로부터의 성분의 분리가 수행되는 것인 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

중합체는 폴리(1-(트라이메틸실릴)-1-프로파인)(PTMSP), 폴리(1-(다이메틸-*n*-프로필실릴)-1-프로파인), 폴리(1-(다이메틸-*n*-부틸실릴)-1-프로파인), 폴리(1-페닐-1-프로파인)폴리(다이페닐아세틸렌), 폴리(*t*-부틸아세틸렌), 폴리(1-페닐-2-*p*-트라이메틸실릴페닐-아세틸렌), 폴리(1-페닐-2-*p*-하이드록시페닐-아세틸렌), 이들의 공중합체, 및 이들의 임의의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 치환된 폴리아세틸렌인 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

다공성 방향족 프레임워크(PAF) 입자들은 PAF-1(PAF-302), PAF-3, PAF-4, PAF-11(PAF-304), PAF-301, PAF-303, JUC-Z1, JUC-Z2, PPN-4, PPN-5, PPN-6-SO₃H, 이들의 염, 및 이들의 임의의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

중합체 및 다공성 방향족 프레임워크(PAF) 입자들의 결합된 자유 부피 분율이 250일까지의 기간 동안 10%를 초과하여 감소하지 않도록 선택되는 것인 방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

유체 혼합물은 기체 혼합물이며, 성분은 기체 성분이고, 및 기체 혼합물로부터의 기체 성분의 분리는 기체 혼합물의 다른 성분에 대한 기체 성분의 혼합 매트릭스 막의 기체 선택성 및 기체 투과성의 차이로부터 기인하는 것인 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

기체 성분에 대한 혼합 매트릭스 막의 기체 투과성은 적어도 100일의 기간 동안 이의 초기값의 20% 내에서 유지되는 것인 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

기체 성분에 대한 혼합 매트릭스 막의 기체 선택성은 적어도 100일의 기간 동안 이의 초기값의 33% 내에서 유지되는 것인 방법.

청구항 14

감소된 에이징(aging) 특성을 가지는 혼합 매트릭스 막을 형성하는 방법으로, 상기 방법은 중합체 및 다공성 방향족 프레임워크(PAF) 입자들을 결합하여 혼합 매트릭스 막을 형성하는 단계를 포함하고, 여기서 중합체는 0.1 내지 0.5의 자유 부피 분율(fractional free volume)를 가지고, 중합체는 내인성 마이크로다공성의 중합체(PIM, polymers of intrinsic microporosity), 열적 재배열(TR, thermally rearranged) 중합체, 초분기 중합체, 치환된 폴리아세틸렌 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

혼합 매트릭스 막은 입자를 포함하지 않는 중합체에 비하여 기체에 대한 증가된 투과성을 가지는 것인 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 혼합 매트릭스 중합체 조성물에 관한 것이다. 중합체 조성물은 유체 분리(fluid separation)에서 막(membrane)으로서의 용도에 잘 맞고, 따라서 이 용도로 강조하여 본 발명을 설명하는 것이 편리할 것이다. 그러나 본 발명에 따르는 중합체 조성물은 이 특정 용도로 제한하는 것을 의도하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

배경 기술

[0002] 유체 정제(fluid purification)는 여러 산업 공정에서 의무적인 단계이다. 예를 들어, 기체 정제는 전형적으로 정제된 기체의 최종 사용을 방해할 수 있는 물, 이산화탄소 또는 다른 원치 않은 기체의 제거를 포함한다. 사용 전 정제되어야 할 필요가 있는 산업 기체는 공기, 질소, 헬륨, 아르곤, 수소, 산소, 및 탄화수소를 포함한다.

[0003] 또한, 산업 기체는 대기로 방출되기 전에 조심스러운 정제를 요구한다. 이들 산업 기체에 존재하는 가장 통상적인 오염물질은 이산화탄소, 이산화황 및 삼산화물, 산화 질소, 황화수소 및 작은 유기 분자이다. 이들 불순물의 제거는 환경오염을 줄이고, 전체적인 기후 변화를 최소화하기 위해 중요하다. 산업 규모에서 기체를 정제하기 위해 가장 흔하게 사용되는 공정은 (산성 기체 또는 염기성 기체를 각각 흡수하기 위해 염기성 용액 또는 산성 용액을 사용하는) 액체 스크러버(scrubber), (산성 기체 또는 염기성 기체를 각각 흡수하기 위해 고정화 염기 또는 산을 사용하는) 교환 수지, 또는 (경쟁 흡착, 확산율의 차이, 분자 구별 및/또는 체거름(sieving)에 기반하여 기체를 분리하는) 막이다.

[0004] 분리 막은 환경 영향 및 산업 공정의 비용을 줄이는 데에 증가하는 중요한 역할을 할 개연성이 있는데, 이는 그

사용이 부산물을 최소량으로 발생시키고, 낮은 에너지 발자국(energy footprint)을 가지기 때문이다(Baker, 2002, Ind. & Eng. Chem. Res. 41(6):1393-1411; Koros, 2004, AIChE J. 50(10):2326-2334; Noble & Agrawal, 2005, Ind. & Eng. Chem. Res. 44(9):2887-2892). 상업적으로 중요한 기체 분리는, 0.02nm(O₂/N₂) 내지 0.09nm(H₂/CH₄) 범위의 기체 분자 크기 차이로, 석탄 기체화에 관련된 등용 기체(light gas)로부터 H₂ 정제, 및 천연가스 공정에서 CH₄로부터 CO₂의 제거를 포함한다. 고밀도 막(dense membrane)이 경쟁 흡착 및/또는 확산율의 차이에 기반을 두어 기체 혼합물을 분리할 수 있는 반면, 다공성 막은 분자 구별 또는 체거름을 통해 기체 혼합물을 분리할 수 있다(Wijmans & Baker, 1995, J. Membr. Sci. 107(1-2):1-21; Gin et al., 2008, Macromol. Rapid Comm. 29(5):367-389).

[0005] 특정 유기 중합체가 산업적 규모에서 분리 막을 생산하기에 특히 적합한 것이 발견되었다. 이러한 중합체 막에서 기체 투과성은 중합체 네트워크를 통하여 기체 종의 확산성에 의해 지배된다. 확산성이 중합체 내에 기체 분자의 이동성에 관련되기 때문에, 중합체 막을 통해 기체 종의 차별 수송이 두 개의 주요 파라미터에 의해 좌우되는 것으로 여겨진다. 이들은 (1) 중합체의 접근가능한 "자유 부피", 및 (2) 중합체 덩어리를 통해 자유 부피에 기여하는 기공 및 채널의 특정한 형태, 즉 "자유 부피 분산(free volume distribution)"이다.

[0006] 중합체의 자유 부피는, 유리질 또는 고무 상태에서 특정한 중합체 부피와 0 켈빈(Kelvin)으로 외삽된 결정질 형태에서 재료와 연관된 차지 부피 사이의 차이로서 정의된다. 자유 부피 분율(fractional free volume)은 주어진 온도에서 유리질 또는 고무 상태에서 중합체 부피 및 상기 차이 사이의 비율이다. 자유 부피 분율은 따라서 부피% 또는 부피 분율로 표현될 수 있다. 따라서, 자유 부피 분율은, 중합 사슬이 3D 배열에서 교차결합될(interlocked) 때, 중합 사슬 사이에 남은 잔류 "보이드(void)"의 척도이다.

[0007] 한편, 자유 부피 분산은 자유 부피가 상호연결된 기공 및 채널에 의해 중합체 내에 공간적으로 어떻게 배열되는지에 관한 것이다. 유체 혼합물의 분리에 깔린 기작(mechanism)을 이해하는데 있어서 관심의 대상이 되는 것은 자유 부피 분산인데, 이는 자유 부피 분산의 형태가 어느 분자가 중합체를 통해 여과되고, 어느 분자가 자유 부피 포켓(pocket)의 표면에 흡수된 채 남을 수 있는지 좌우할 것이기 때문이다. 두 개의 중합체가 동일한 총 자유 부피를 가질 수 있지만, 이들은 상이한 자유 부피 분산에 기반하여 물질수송 특성을 광범위하게 달리 할 수 있다.

[0008] 이상적으로, 분리 막은 높은 유동(flux) 및 높은 선택성 둘 다를 나타내어야 한다.

[0009] 분리 막으로 사용에 적합한 중합체는 일반적으로 약 0.1 내지 약 0.5 범위의 자유 부피 분율 값으로 특징화된다.

[0010] 열역학적 관점에서, 감지가능한 자유 부피를 야기하는 중합체 사슬의 분자적 배열은 비-평형 상태 중 하나이다. 그 결과, 이러한 중합체는 시간이 흐름에 따라 더 낮고 더 안정한 에너지 상태로 진화하는 경향이 있다. 결과적으로, 상응한 자유 부피는 이에 따라 붕괴하거나 줄어드는 경향이 있다. 이 과정은 흔히 중합체의 "완화(relaxation)" 또는 "에이징(ageing)"로 지칭된다. 분리 막의 맥락에서, 이 현상은 기체 분리 목적에 대하여 허용가능한 자유 부피 및 자유 부피 분산에 극적인 영향을 미칠 수 있다. 실제로, 분리 막의 성능에 영향을 주는 공통의 문제점은, 허용가능한 자유 부피의 극적인 감소를 유발하는 이러한 에이징 효과에 기인한 시간이 흐름에 따라 그들의 투과성 특성을 유지하기 위한 그들의 감소된 능력(capability)이다.

[0011] 분리에서 막으로서 사용에 적합한 중합체는, 내인성 마이크로다공성의 중합체(PIM, polymers of intrinsic microporosity), 열적 재배열(TR, thermally rearranged) 중합체, 및 초분기(hyperbranched) 중합체 및 치환된 폴리아세틸렌이다.

[0012] 치환된 폴리아세틸렌은 분리 막으로서 양호한 효과를 위해 사용되어왔다. 폴리아세틸렌은 반복되는 단위(-CH=CH-)를 가진 유기 중합체이다. 중합체는 그 사이에 단일 및 이중 결합이 반복교차되는 탄소 원자의 긴 사슬로 구성되고, 각각의 탄소 원자는 하나의 수소 원자를 가진다. 치환된 폴리아세틸렌에서, 작용기는 반복 단위에서 수소 원자 중 하나 또는 두 개와 대체된다.

[0013] 상기 언급한 에이징 현상의 예는 치환된 폴리아세틸렌인 폴리(1-(트리메틸실릴)-1-프로파인)(PTMSP)를 참고하여 설명될 수 있다.

[0014] PTMSP는 그의 높은 자유 부피 분율 덕분에 기체 분리 용도에 특히 적합하다. PTMSP의 높은 기체 투과성은, 중합체가 내부 사슬 보이드 지역이 매우 상호연결되는 많은 양의 자유 부피 분율을 나타낸다는 사실에 기인한다(Srinivasan et al., 1994, J. Membr. Sci. 86(1-2):67-86). 이 자유 부피는 단단한 폴리아세틸렌 뼈대

(backbone)에 부착된 부피가 큰 측쇄(트라이메틸실릴기)의 결과이다. 그러나, 합성된 PTMSP 그대로의 비-평형 상태 때문에, 재료 내의 이 초기 큰 자유 부피는 시간이 흐름에 따라 붕괴하는 경향이 있고, 이는 기체 투과성에서 엄청난 감소를 야기한다. PTMSP에 대한 물리적인 "에이징" 및 투과성의 손실은 수많은 연구에서 관찰되었다. 예를 들어 Nagai 등은 단 3일 후 다양한 기체에 대한 폴리(1-트라이메틸실릴-1-프로파인-코-1-페닐-1-프로파인) 막의 투과성 및 확산 계수의 1 내지 2 자릿수만큼의 감소를 보고하였다(Nagai et al., 1995, J. Polym. Sci. Part B: Pol. Physics 33(2):289-298).

[0015] 특성에서 이 저하는 산업 용도에서 치환된 폴리아세틸렌의 사용을 방해한다. 물리적 혼합 제조, 중합체 교차-결합, 공중합체 합성 및 작용기화와 같은 여러 접근법이 PTMSP의 초기 높은 기체 투과성을 증가하거나 안정화하기 위하여 탐구되었다. 그러나, 어떤 연구도 (PTMSP를 포함한) 임의의 치환된 폴리아세틸렌의 바람직한 기체 투과성 특성의 장기간 안정화의 문제점을 해소하지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 따라서, 투과성이 지속되는 시간의 연장된 기간과 같은 개선된 투과성 특성을 나타내는 유체 분리 막(즉, 감소된 에이징 영향을 보여주는 막)으로서 사용하기에 적합한 새로운 중합체 조성물을 개발하기 위한 기회가 남아 있다. 이러한 조성물로 제조된 막은 이에 제한되지 않지만 기체-상 분리를 포함하는 유체 분리 공정에 유용하여야 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 적어도 0.1의 자유 부피 분율 및 다공성 입자를 가지는 중합체를 포함하는 혼합 매트릭스 조성물을 제공한다.

[0018] 본 발명은 본 발명에 따르는 혼합 매트릭스(MM, mixed-matrix) 조성물로부터 수득된 혼합 매트릭스 막(MMM, mixed-matrix membrane)이, 다공성 입자가 없는 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 동일한 조성물에 대하여, 시간의 연장된 기간 동안 탁월한 유체 투과성을 나타낼 수 있다는 기대하지 않은 발견에 기반하여 적어도 부분적으로 예측된다.

[0019] 본 발명은 유리하게도, 적어도 50일, 적어도 100일, 적어도 200일, 또는 적어도 250일의 시간 기간을 통해, 중합체 매트릭스 상의 자유 부피 분율이 10%, 또는 8%, 또는 6%, 또는 4% 초과하여 감소하지 않도록 유지되는 혼합 매트릭스 막(MMM, mixed-matrix membrane)을 제조하기 위해 사용될 수 있는 혼합 매트릭스 조성물을 제공한다. 예를 들어, MMM의 중합체 매트릭스 상의 자유 부피 분율은 유리하게도, 약 10일 내지 약 300일의 시간의 기간을 통해 약 1% 내지 약 10%보다 더 감소하지 않는다.

[0020] 유리하게도, 다공성 입자의 도입은, 다공성 입자의 추가 없이 제조된 상응하는 막에 비하여, MMM에 증가된 다공성(즉, 막의 단위 부피에 대하여 상호연결된 공극의 총 부피)을 추가적으로 부여할 수 있다. 또한, 다공성 입자의 추가는 다공성 입자가 없는 상응하는 막에 비하여, 특정한 화합물에 대한 MMM의 증가된 선택성 및 투과성을 야기할 수 있다.

[0021] 한 실시양태에서, 혼합 매트릭스 조성물은 혼합 매트릭스 막의 형태로 제공된다. 이 경우, 본 발명은 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 중합체 및 다공성 입자를 포함하는 혼합 매트릭스 막을 제공한다.

[0022] 본 발명의 조성물에 따르면, 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 중합체는 연속된 중합체 매트릭스 상으로 존재하고, 다공성 입자는 매트릭스를 전체를 통해 분산되며 비연속성 입자 상으로서 존재한다. 따라서 조성물은 복합체 구조를 가진다.

[0023] 따라서, 본 발명은 또한 (i) 연속된 중합체 매트릭스 상의 형태로 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 중합체, 및 (ii) 비연속성 입자 상의 형태로 중합체 매트릭스 상 전체를 통해 분산된 다공성 입자를 포함하는 중합체 복합체를 제공하는 것으로 설명될 수 있다.

[0024] 한 실시양태에서, 중합체 복합체는 혼합 매트릭스 막의 형태로 제공된다. 이 경우에, 본 발명은 (i) 연속된 중합체 혼합물 매트릭스 상의 형태로 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 중합체, 및 (ii) 비연속된 입자 상의 형태로 중합체 매트릭스 상 전체를 통해 분산된 다공성 입자를 포함하는 혼합 매트릭스 막을 제공한다.

[0025] 본 발명은 또한 혼합 매트릭스 조성물의 제조 방법을 제공하고, 상기 방법은 (a) 액체에 적어도 0.1의 자유 부

부피 분율을 가지는 중합체를 용해하여 중합체 용액을 형성하는 단계, (b) 중합체 용액에 다공성 입자를 도입하는 단계, 및 (c) 액체의 적어도 일부를 실질적으로 제거함으로써 혼합 매트릭스 조성물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0026] 본 발명은 추가적으로 (i) 연속된 중합체 혼합물 매트릭스 상, 및 (ii) 비연속된 입자 상의 형태로 중합체 매트릭스 상 전체를 통해 분산된 다공성 입자를 포함하는 중합체 복합체의 제조 방법을 제공하고, 상기 방법은 (a) 액체에 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 중합체를 용해하여 중합체 용액을 형성하는 단계, (b) 다공성 입자를 중합체 용액에 도입하는 단계, 및 (c) 액체의 일부를 실질적으로 제거함으로써 중합체 복합체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0027] 본 발명은 또한 유체 혼합물로부터 하나의 성분을 분리하는 방법을 제공하고, 상기 방법은 하나의 성분을 포함하는 유체 혼합물을 제공하는 단계; 유체 혼합물을 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가진 중합체 및 다공성 입자를 포함하는 혼합 매트릭스 막의 표면과 접촉하는 단계; 혼합 매트릭스 막을 가로지르는 추진력을 적용하는 단계; 및 혼합 매트릭스 막의 또 다른 표면으로부터 여과된 조성물을 단리하는 단계를 포함하고, 여기서 여과된 조성물에서 성분의 비율은 유체 혼합물에서 성분의 비율과 상이하여 유체 혼합물로부터 성분의 분리를 달성한다.

[0028] 본 발명은 유체 혼합물에서 한 성분을 분리하는 방법을 추가적으로 제공하며, 상기 방법은 한 성분을 포함하는 유체 혼합물을 제공하는 단계; 유체 혼합물을 (i) 연속된 중합체 매트릭스 상 형태로 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 중합체, 및 (ii) 비연속된 입자 상의 형태로 중합체 매트릭스 상 전체를 통해 분산된 다공성 입자를 포함하는 중합체 복합체 (또는 혼합 매트릭스) 막의 한 표면과 접촉시키는 단계; 중합체 복합체 (또는 혼합 매트릭스) 막을 가로지르는 추진력을 적용하는 단계; 및 중합체 복합체 (또는 혼합 매트릭스) 막의 또 다른 표면으로부터 여과된 조성물을 단리하는 단계를 포함하고, 여기서 여과된 조성물에서 성분의 비율은 유체 혼합물에서 성분의 비율과 상이하여 유체 혼합물로부터 성분의 분리를 달성한다.

[0029] 본 발명의 일부 실시양태에서, 분리는 크기-선택적이다.

[0030] 본원에서 사용된 바와 같이, 표현 "추진력"은, 예를 들어 분리 막을 가로지르는, 조성물 기울기, 압력 차이, 또는 전기 전압과 같은 화학적, 기계적 또는 전기적 특성의 기울기를 확인한다. 본 발명의 목적을 위해 제공하기 위한 다른 적합한 추진력 및 적절한 수단이 당업계에 통상의 기술을 가진 자에게 공지되어 있을 것이다.

[0031] 본 발명의 한 실시양태에서, 추진력은 압력 차이이다.

[0032] 본 발명에 따르는 다공성 "입자"는 자가-지지 물질의 한 작은 단위인 것으로 의도된다. 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 중합체의 중합체 매트릭스 전체를 통해 분산될 수 있는 한, 입자의 형태 또는 크기에 관한 특별한 제한이 존재하지 않는다. 일반적으로 입자는 약 20nm 내지 약 100μm 범위의 평균 크기를 가질 것이다.

[0033] 따라서, 본 발명의 내용에서 "다공성" 입자는 연속된 물질에 의해 둘러싸인 채널 및/또는 구멍(hole)의 형태로 보이드를 가지는 자가-지지 입자이고, 여기서 채널 및/또는 구멍은 상호연결되어 유체 분자를 위한 연속된 경로를 제공하여 입자전체를 통해 흐를 수 있다. 상호연결된 채널 및/또는 구멍의 전체적인 시스템은 입자의 다공성을 구성한다.

[0034] 다공성 입자가 "자가-지지(self-supporting)"한다는 것은 본 발명에 따라 사용되는 경우 입자가 실질적으로 그들의 형태 및 크기를 유지한다는 것을 의미한다. 다공성 입자는 따라서 일반적으로 고체 다공성 입자일 것이다.

[0035] 다공성 입자의 바람직한 특성은, 선택적이고, 차등을 두고(differential), 가역적인 방식으로 특정한 유체 종을 그들의 (내부 다공성 표면을 포함하는) 표면 상에서 흡수하는 그 능력이다. 즉, 특정한 유체 종은 다른 유체 종보다 더 강력하게 다공성 표면 상에 흡수되는 경향을 가질 수 있다. 이는 유체 종의 특성에 따라 입자의 다공성을 통해 유체 분자의 차등 확산성을 만든다.

[0036] 이론에 제한되는 것을 바라지 않으나, 본 발명의 혼합 매트릭스 조성물을 형성하기 위해 연속되는 중합체 매트릭스 전체를 통해서 분산된 복수의 다공성 입자를 가짐으로써, 중합체 매트릭스의 결합된 다공성 특성(즉, 자유 부피 분율) 및 입자의 다공성은 특정한 유체 분자가 막을 통하여 연속적으로 흐르는 것을 허용하는 반면, 다른 것들은 동일하게 하는 것을 실질적으로 예방하는 것으로 여겨진다. 놀랍게도, 혼합 매트릭스 조성물의 야기되는 유체 투과성 또는 불침투성 특성은 입자가 없는 중합체 매트릭스에 의해 제공되는 동일한 특성에 비하여 강화될 수 있다. 게다가, 혼합 매트릭스 조성물은 또한 입자가 없는 중합체 매트릭스에 비하여 시간의 연장된 기간 동안 탁월한 유체 투과성을 유리하게 나타낼 수 있다. 이 효과는 중합체 매트릭스의 자유 부피 분율을 안정화하

는 다공성 입자로부터 기인하는 것으로 여겨진다.

[0037] 한 실시양태에서, 다공성 입자는 탄소질 다공성 방향족 프레임워크(PAF, porous aromatic framework)의 형태이다. 본 발명에 따르는 PAF의 용도는 유체 분리 막으로서 탁월한 특성을 증명하는 혼합 매트릭스 조성물을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0038] 본 발명의 특정한 실시양태에서, 다공성 입자는 PAF 입자의 형태이고, 다른 실시양태에서, PAF 입자는 PAF-1 입자의 형태이다.

[0039] 특정한 실시양태에서, 적어도 0.1의 분율 자유 분자를 가지는 중합체는 내인성 미소다공성의 중합체(PIM, polymers of intrinsic microporosity), 열적 재배열(TR, thermally rearranged) 중합체, 초분기 중합체, 치환된 폴리아세틸렌 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0040] 본 발명은 또한 (i) 내인성 미소다공성의 중합체(PIM, polymers of intrinsic microporosity), 열적 재배열(TR, thermally rearranged) 중합체, 초분기 중합체, 치환된 폴리아세틸렌 및 이들의 조합으로부터 선택된 중합체, 및 (ii) 다공성 입자를 포함하는 중합체 복합체를 제공하고, 여기서 상기 중합체는 연속된 중합체 매트릭스 상의 형태이고, 다공성 입자는 비연속성 입자 상의 형태로 중합체 매트릭스 상 전체를 통해 분산된다.

[0041] 한 실시양태에서, 치환된 폴리아세틸렌은 PTMSP이다.

[0042] 본 발명의 혼합 매트릭스 조성물은 환경 개선 및 산업 공정에 유용한 (기체와 같은) 유체 분리 막을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0043] 막의 형태인 본 발명에 따르는 혼합 매트릭스 조성물을 또한 유체 스트림으로부터 성분의 분리에서 사용될 수 있다.

[0044] 일반적으로 유체 이외에도, 본 발명의 막은 유리하게도 다양한 산업 기체 분리 공정에서 용도를 찾을 수 있다. 본 발명에 따르는 막은 CO₂ 및 N₂의 예비-연소 포획을 위한 공정에서 용도를 찾을 수 있고, 이들은 연도(flu) 기체로부터 CO₂의 분리에 대한 잠재적 적용가능성을 보여준다.

[0045] 본 발명의 추가적인 측면 및/또는 실시양태는 하술되는 상세한 설명에서 논의된다.

발명의 효과

[0046] 본 명세서에 포함됨

도면의 간단한 설명

[0047] 본 발명을 예시하기 위한 목적으로, 본 발명의 특정 실시양태가 도면에서 설명된다. 그러나 본 발명은 도면에 설명된 실시양태의 정확한 배열 및 수단으로 제한되지 않는다.

도 1은 실시예 1에 설명된 폴리(1-(트라이메틸실릴)-1-프로파인)(PTMSP), PTMSP+PAF-1(다공성 방향족 프레임워크-1), 및 PTMSP+ZIF-8(아연-이미다졸레이트 프레임워크-8)을 포함하는 막에 대한 CO₂ 투과성을 예시하는 그래프이다.

도 2는 실시예 1에 설명된 PTMSP, PTMSP+PAF-1, 및 PTMSP+ZIF-8을 포함하는 막에 대한 시간의 함수로서 [시간 t에서 CO₂ 투과성]/[시간 t=0일 때 CO₂ 투과성]의 비율을 예시하는 그래프이다.

도 3은 실시예 1의 PTMSP, PTMSP+PAF-1, 및 PTMSP+ZIF-8을 포함하는 막에 대한 시간의 함수로서 CO₂/N₂ 선택성 비율을 예시하는 그래프이다.

도 4는 실시예 3에 설명된 PTMSP, PTMSP+PAF-1, PTMSP+PAF-1-NH₂ 및 PTMSP+PAF-1-SO₃H를 포함하는 막의 시간-의존적 CO₂, H₂, CH₄ 및 N₂ 기체 투과성을 예시하는 그래프이다.

도 5는 실시예 3에 설명된 PTMSP, PTMSP+PAF-1, PTMSP+PAF-1-NH₂ 및 PTMSP+PAF-1-SO₃H를 포함하는 막에 대한 시간의 함수로서 [시간 t에서 H₂ 투과성]/[시간 t=0일 때 H₂ 투과성]의 비율을 예시하는 그래프이다.

도 6은 실시예 3에 설명된 PTMSP, PTMSP+PAF-1, PTMSP+PAF-1-NH₂ 및 PTMSP+PAF-1-SO₃H를 포함하는 막에 대한 시

간의 함수로서 [시간 t에서 N₂ 투과성]/[시간 t=0일 때 N₂ 투과성]의 비율을 예시하는 그래프이다.

도 7은 실시예 3에 설명된 PTMSP, PTMSP+PAF-1, PTMSP+PAF-1-NH₂ 및 PTMSP+PAF-1-SO₃H를 포함하는 막에 대한 시간의 함수로서 [시간 t에서 CH₄ 투과성]/[시간 t=0일 때 CH₄ 투과성]의 비율을 예시하는 그래프이다.

도 8은 실시예 3에 설명된 PTMSP, PTMSP+PAF-1, PTMSP+PAF-1-NH₂ 및 PTMSP+PAF-1-SO₃H를 포함하는 막에 대한 시간의 함수로서 [시간 t에서 H₂ 투과성]/[시간 t=0일 때 H₂ 투과성]의 비율을 예시하는 그래프이다.

도 9는 실시예 3에 설명된 PTMSP, PTMSP+PAF-1, PTMSP+PAF-1-NH₂ 및 PTMSP+PAF-1-SO₃H를 포함하는 막의 CO₂/H₂, CO₂/N₂, 및 CO₂/CH₄ 기체 선택성의 시간에 따른 진화를 예시하는 그래프이다.

도 10은 실시예 6에 설명된 PMP 및 PMP+PAF-1을 포함하는 막의 시간-의존적 CO₂, H₂, CH₄ 및 N₂ 기체 투과성을 예시하는 그래프이다.

도 11은 실시예 8에 설명된 PTMSP 및 PTMSP+데코레이션된 PAF-1을 포함하는 막의 시간-의존적 CO₂, H₂, CH₄ 및 N₂ 기체 투과성을 예시하는 그래프이다.

도 12는 동일한 중합체로 제조되고 PAF-1 또는 ZIP-8로 작용기화된 막으로 원(native) PTMSP, PMP 및 PIM-1에 기반한 막의 기체 투과성을 비교한 다양한 실험 데이터로부터 수득한 그래프의 편집물(compilation)이다. 도표는 CO₂ 및 N₂의 투과가 240일까지 시간과 함께 변하는 것을 보여준다. 안이 빈 기호는 자연 그대로(pristine, 프리스틴)의 중합체 막을 나타내는 반면에, 검정색 기호는 나노복합체 막을 나타낸다. 사각형, 원형 및 삼각형은 각각 자연 그대로의 중합체, PAF-1로 치환된 중합체, 금속 유기 프레임워크를 가진 중합체를 나타낸다. (A) 도표는 상대적 기체 투과성을 나타내고, (B) 도표는 절대적 기체 투과성을 나타낸다.

도 13은 본 발명의 실시양태에 따라서 240일 에이징 전후에 측정된, 다양한 MMM의 걸보기 기공 크기에서 변이를 나타낸 일련의 그래프이다.

도 14는 중합체/PAF-1 상호혼합의 도식도이다. 전형적으로, 원 PTMSP, PMP 및 PIM-1은 시간이 흐름에 따라(에이징) 기체가 투과할 수 없는 형태(conformation)로 밀도가 높아진다. 도식도는 PAF-1의 첨가가 원래 투과성인 구조의 보전을 허용하는 것을 개략적으로 보여준다(하단).

일부 도면은 색상 표시 또는 물체를 함유한다. 도면의 색상을 가진 버전(version)은 요청시 입수 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 정의

본원에서 사용된 바와 같이, 하기 용어들은 각각 이 섹션에 있는 것과 연관된 의미를 가진다.

본원에서 사용된 바와 같이, 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적이고 과학적인 용어는 일반적으로 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본원에서 사용된 명명법 및 중합체 과학 및 유기 화학에서 실험실 절차는 당분야에서 잘 공지되고 통상적으로 사용되는 것들이다.

본원에서 사용된 바와 같이, 관사 "a" 및 "an"("하나의" 및 "한")은 관사의 문법적인 목적어의 하나 또는 하나 이상(즉, 적어도 하나)을 지칭된다. 예를 들어, "한 구성요소"는 하나의 구성요소 또는 하나 이상의 구성요소를 의미한다.

본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "약"은 당분야의 통상의 기술자에 의해 이해될 것이고, 사용된 문맥에서 어느 정도 변할 것이다. 본원에서 사용된 바와 같이, "약"은 양, 일시적인 지속 등과 같은 측정가능한 값을 지칭할 때, 특정된 수치로부터 ±20% 또는 ±10%, 더욱 바람직하게 ±5%, 더욱더 바람직하게 ±1%, 및 여전히 더 바람직하게 ±0.1%의 변동을 동반하는 것으로 의도되고, 이는 이러한 변동이 개시된 방법을 수행하기에 적합하기 때문이다.

본 명세서 및 이어지는 특허청구범위를 통해서, 문맥이 달리 요구하지 않는 한, 용어 "포함하다" 및 "포함하는" 및 "포함한"과 같은 변형어는 언급된 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 그룹의 포함을 시사하지만, 임의의

다른 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 그룹의 배제는 아닌 것으로 이해될 것이다.

- [0054] 임의의 이전 출판물(또는 이로부터 유래된 정보), 또는 공지된 임의의 문제에 대한 본 명세서에서 참조는 이전 출판물(또는 이로부터 유래된 정보) 또는 공지된 문제가 이 명세서가 관련된 노력의 분야에서 통상적인 일반 지식의 일부를 형성하는 것을 인정 또는 허가 또는 임의의 형태의 제안으로서 간주되지 않으며, 그리고 그렇게 되어서도 안 된다.
- [0055] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "PTMSP"는 폴리(1-(트라이메틸실릴)-1-프로파인)을 지칭한다.
- [0056] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "PMP"는 폴리(4-메틸-2-펜타인)을 지칭한다.
- [0057] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "PAF"는 다공성 방향족 프레임워크를 지칭한다.
- [0058] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "ZIF-8"은 아연-이미다졸레이트 프레임워크-8을 지칭한다.
- [0059] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "혼합 매트릭스" 또는 "MM"은 (i) 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 중합체, 및 (ii) 다공성 입자를 포함하는 본 발명의 조성물을 지칭하고, 여기서 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 중합체는 연속성 중합체 매트릭스 상의 형태이고, 다공성 입자는 불연속성 입자 상의 형태로 중합체 매트릭스 상 전체를 통해 분산되어 있다. 따라서 혼합 매트릭스는 본원에서 중합체 복합체 재료로서 설명될 수 있다.
- [0060] 편의상, 적어도 0.1의 분율 자유를 가지는 중합체는 단순하게 "중합체 매트릭스" 또는 "중합체 매트릭스 상"으로 설명될 수 있다.
- [0061] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "혼합 매트릭스 막" 또는 "MMM(mixed-matrix membrane)"은 혼합 매트릭스 조성물을 포함하는 막을 지칭한다.
- [0062] 본원에서 사용된 바와 같이, "막"은 두 개의 유체를 분리하기 위해 사용될 수 있는 장벽(barrier)이고, 유체 사이에 물질수송을 허용한다.
- [0063] 본원에서 사용된 바와 같이, 다공성 지지체 내에 "삽입된(embedded)" 조성물은 적어도 부분적으로 다공성 지지체의 표면을 통과함으로써, 조성물의 일부가 다공성 지지체 내에 위치되는 조성물이다. 한 실시양태에서, 일부는 조성물의 100%, 약 95%, 약 90%, 약 85%, 약 80%, 약 75%, 약 70%, 약 65%, 약 60%, 약 55%, 약 50%, 약 45%, 약 40%, 약 35%, 약 30%, 약 25%, 약 20%, 약 15%, 약 10%, 또는 약 5%이다.
- [0064] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "Barrer"는 가수 기체 투과성의 비-SI 단위이고, 여기서 1 Barrer는 $10^{-11} (\text{cm}^3 \text{ 기체}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}$ 또는 1 Barrer는 $10^{-10} (\text{cm}^3 \text{ 기체}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ 이다. 용어 " $\text{cm}^3 \text{ 기체}$ "는 실제 부피보다는 기체의 물량을 나타낸다(즉, 이상 기체 법칙을 통해 계산된 바와 같이, 표준 온도 및 압력에서 1 평방센티미터에서 흡수되는 기체의 양). 용어 " cm^3 "는 투과성이 평가되는 재료의 두께를 나타내고, 용어 " cm^{-2} "는 그 물질의 표면적의 역수이다.
- [0065] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "중합체"는 공유 화학 결합에 의해 전형적으로 연결된 반복 구조 단위로 이루어지는 분자를 지칭한다. 용어 "중합체"는 또한 용어 공중합체 및 올리고머를 포함하는 것으로 의도된다.
- [0066] 본원에서 사용된 바와 같이, "단분산된" 기공 크기는 한 기공으로부터 다른 공극으로 기공 크기에서 약 15% 미만의 변화를 가진다(구체적으로, 이상적으로 좁은 푸아송 분포). 치수가 기공 채널을 따라 변화하는 기공에 대하여, 기공 크기의 비교가 채널을 따라 동등한 위치에서 이루어진다. 한 실시양태에서, 기공 크기는 이 방식으로 측정할 때 단분산된다. 한 실시양태에서, 기공 크기는 그 최소 치수에 의해 측정될 수 있다. 한 실시양태에서, 구조의 효과적인 기공 크기는 기공 매니폴드(manifold)로부터 배제될 수 있는 용질의 크기에 의해 결정될 수 있다.
- [0067] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "염"은 그의 무기산, 유기산, 용매화물, 수화물, 또는 포접물(clathrate)을 포함하는 허용가능한 산으로부터 제조된 화합물의 염을 지칭한다. 적합한 산 부가 염은 무기산 또는 유기산으로부터 제조될 수 있다. 무기산의 예는 황산염, 황산수소염, 염산, 브롬산, 요오드산, 질산, 탄산, 황산, 및 (인산수소 및 인산이수소를 포함하는) 인산을 포함한다. 유기산은 지방족, 지환족(cycloaliphatic), 방향족, 아리지방족(araliphatic), 헤테로사이클릭, 카복실산 및 살폰산 부류의 유기산로부터 선택될 수 있고, 이러한 예로서 포름산, 아세트산, 프로피온산, 석신산, 글리콜산, 글루콘산, 락트산, 말산, 타르타르산, 시트르산, 아스코르브산, 글루쿠론산, 말레산, 푸마르산, 피루브산, 아스파르트산, 글루탐산, 벤조산, 안트라닐산, 4-하이드록시

벤조산, 페닐아세트산, 만델산, 엠본산(팜산), 메탄설폰산, 에탄설폰산, 벤젠설폰산, 판토텐산, 트라이플루오로메탄설폰산, 2-하이드록시에탄설폰산, p-톨루엔설폰산, 설파닐산, 사이클로헥실아미노설폰산, 스테아르산, 알긴산, β -하이드록시부타르산, 살리실산, 갈락타르산 및 갈락투론산을 포함한다. 허용가능한 염기 부가 염은, 예를 들어, 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨 및 아연 염과 같은 알칼리금속염, 알칼리토금속염 및 전이금속염을 포함하는 금속염을 포함한다. 허용가능한 염기 부가 염은 또한, 예를 들어 N,N'-다이벤질에틸렌-다이아민, 클로로프로카인, 콜린, 다이에탄올아민, 에틸렌다이아민, 메글루민(N-메틸글루카민) 및 프로카인과 같은 염기성 아민으로 제조된 유기 염을 포함한다. 이들 염 전부는 예를 들어 적합한 산 또는 염기를 화합물과 반응시킴으로써 상응하는 화합물로부터 제조될 수 있다.

[0068] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "교재(instructional material)"는 본 발명의 조성물의 유용성을 전달하기 위해 사용될 수 있는 출판물, 기록물, 도해 또는 임의의 다른 표현 매체를 포함한다. 한 실시양태에서, 교재는 본 발명의 시스템을 만들어 내기에 유용한 키트의 일부일 수 있다. 키트의 교재는 예를 들어 본 발명의 조성물을 함유하는 용기에 부착되거나, 또는 조성물을 함유하는 용기와 함께 출하될 수 있다. 다르게는, 교재는 수령인이 교재 및 조성물을 상호협력적으로 사용하는 의도로 용기로부터 분리하여 출하될 수 있다. 예를 들어, 교재는 키트의 사용; 조성물의 사용을 위한 지시사항; 또는 조성물의 제제의 사용을 위한 지시사항이다.

[0069] 이 개시를 통해, 본 발명의 다양한 측면이 범위 형식으로 제시될 수 있다. 범위 형식에서 설명은 단지 편의 및 간결성을 위한 것으로 이해되어야 하고, 본 발명의 범위 상에 변경할 수 없는 제한으로서 간주되어서는 안된다. 따라서, 범위의 서술은 모든 가능한 하위 범위뿐만 아니라 범위 내의 개별적인 숫자 값 및 적절한 경우 범위 내의 수치 값의 부분적인 정수를 구체적으로 개시하는 것으로 간주되어야 한다. 예를 들어, 1 내지 6과 같은 범위의 개시는 1 내지 3, 1 내지 4, 1 내지 5, 2 내지 4, 2 내지 6, 3 내지 6 등과 같은 구체적으로 개시된 하위 범위뿐만 아니라 이 범위 내에 개별적인 숫자, 예를 들어 1, 2, 2.7, 3, 4, 5, 5.3 및 6을 가지는 것으로 간주되어야 한다. 이는 범위의 너비에 상관없이 적용한다.

본 발명의 상세한 설명

[0071] 혼합 매트릭스 조성물은 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가지는 조성물을 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "자유 부피 분율"은 문헌 [Freeman, B. D., Hill, A. J. *Structure and Properties of Glassy polymers*, M. R. Tant, A. J. Hill, Eds. 1998, ACS Books: Washington D.C., pages 306-325]에 개시된 절차에 따르는 집단 기여 방법(group contribution method)을 사용하여 계산된 차지된 부피 및 측정된 비부피(specific volume)로부터 계산되는 중합체의 자유 부피 분율에 관한 것이다.

[0072] 중합체 매트릭스는 일반적으로 0.1 내지 약 0.5, 또는 0.1 내지 약 0.45, 또는 0.1 내지 약 0.4, 또는 약 0.15 내지 약 0.5, 또는 약 0.15 내지 약 0.45, 또는 약 0.15 내지 약 0.4, 또는 약 0.2 내지 약 0.5, 또는 약 0.2 내지 약 0.45, 또는 약 0.2 내지 약 0.4 범위의 자유 부피 분율을 가질 것이다.

[0073] 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 제공할 수 있는 중합체는 내인성 미소다공성의 중합체(PIM), 열적 재배열(TR) 중합체, 초분기 중합체 및 치환된 폴리아세틸렌을 포함한다. 분명히, 이들 일반적인 부류 내에 모든 중합체가 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 선천적으로 가지지 않을 것이다. 주어진 중합체의 자유 부피 분율은 본원에서 개관된 바와 같이 측정될 수 있다.

[0074] PIM은 일반적으로 뒤틀림(contortion)의 점으로서 사면의 탄소를 함유하는 중합체로서 정의된다. PIM은 단단한 연결기(rigid linker)에 의해 상호연결된 유기 평면 거대분자를 포함할 수 있다. 연결기는 적어도 하나의 뒤틀림의 점을 가지고, 이는 두 개의 평면 거대분자가 연결되고, 비-공동평면 방향으로 단단하게 함께 연결되는 결과를 야기한다. 뒤틀림의 점은 예를 들어 스피로 기(spiro group), 다리 고리 모이어티(bridged ring moiety) 또는 주변에 제한된 회전이 있는 공유 결합일 수 있다. PIM의 구조를 형성하는 사슬 및 거대분자는 따라서 함께 효과적으로 패킹되는 것으로부터 예방되어야 하고, 그럼으로써 전체 중합체 네트워크를 통하여 확장된 보이드의 형성을 야기한다. PIM의 특별한 이점은 그의 내인성 다공성이 그 거대분자의 특이하고 "강요된" 배열로부터 주로 야기되고, 재료의 열 이력(thermal history)으로부터 현저하게 유래하지 않는다는 점이다. PIM의 예는 폴리프탈로사이아닌, 폴리스파이로비스인단 및 폴리벤지다이옥산(polybenzidioxanes)을 포함한다.

[0075] TR 중합체는 가열 시 구조적인 재배열을 겪고, 그의 자유 부피의 극적인 증가를 수득하는 중합체로 일반적으로 정의된다. 그의 자유 부피 분율은 0.3까지의 값에 도달할 수 있고, 이를 중합체를 기체 분리 용도를 위한 탁월한 후보로 만든다. 일반적으로, TR 중합체의 구조는 헤테로-방향족 도메인을 포함하고, 폴리벤즈옥사졸 및 폴리벤즈이미다졸을 포함한다. 이들 중합체는 유리질 중합체 매트릭스 내에 상호연결된 마이크로다공성에 의해 특징

지어진다. 전형적으로 450°C에서 열적 재배열 동안, 상호연결된 다공성은 폴리이미드를 폴리벤즈옥사졸로의 고체-상태 전환을 통해 형성된다. TR 중합체의 공극 크기는 크기에서 0.3nm 내지 0.4nm 및 0.7nm 내지 0.9nm의 공극을 가지는 양봉 분포(bimodal distribution)를 나타내고, 이는 작은 기체 및 이온 분자에 대한 빠르고 선택적인 확산을 제공한다. 또한, TR 중합체의 공극 크기는 단순한 열 처리에 의해 조정될 수 있다.

[0076] 초분기 중합체는 삼차원 수지상 건축구조를 가진 매우 분기된 거대분자이다. (a) 덴드론 및 덴드리머; (b) 선형 수지상 하이브리드; (c) 덴드리그래프트 또는 덴드론화된 중합체; (d) 초분기 중합체; (e) 다수-팔 스타 중합체; (f) 하이퍼그래프트 또는 하이퍼그래프트된 중합체로 이루어지는 6개의 공지된 수지상 건축구조가 있다. 이들 중합체의 검토는 문헌 [C. Gao, D. Yan, *Hyperbranched polymers: from synthesis to applications*, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 183-275]에서 발견될 수 있다. 이들 중합체의 부류는 폴리이미드, 하이퍼교차결합된(hypercrosslinked) 중합체 네트워크를 포함한다.

[0077] 높은 자유 부피 분율을 가진 중합체의 추가적인 부류는 치환된 폴리아세틸렌의 추가적인 부류이다. 치환된 폴리아세틸렌은 치환체의 증가된 숫자 또는 부피와 함께 그들의 안정성도 증가하여, 전형적으로 공기 중의 폴리아세틸렌보다 더욱 열적으로 안정하다(Masuda, 2007, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 45:165). 방향족 이치환된 아세틸렌으로부터 유래된 치환된 폴리아세틸렌은 매우 안정하다(예를 들어, 160°C에서 20시간 후 공기 중에서 산화 또는 분해 없음). 지방족 이치환된 아세틸렌으로부터 유래된 치환된 폴리아세틸렌은 실온에서 중간 정도로 안정하지만, 더 높은 온도에서 쉽게 분해된다. 치환된 폴리아세틸렌은 전형적으로 120°C에서 진공에서 분해를 겪지 않는다. 25°C에서 인장 측정은 폐닐기를 가진 폴리아세틸렌이 일반적으로 단단하고(hard) 잘 부서지는(brITTLE) 반면, 긴 *n*-알킬기를 가진 것은 부드럽고 연성이라는 것을 보여준다. 일부 치환된 폴리아세틸렌은 높은 기체 투과성을 가지는 것으로 알려졌다(Masuda et al., 1983, J. Am. Chem. Soc. 105:7473-7474).

[0078] 치환된 폴리아세틸렌의 부류 내에서, 폴리(1-(트라이메틸실릴)-1-프로파인)(PTMSP)은 높은 기체 투과성 및 낮은 선택성으로 알려져 있다(O_2 투과성=7,000 Barrer, O_2/N_2 선택성=2)(Masuda et al., 1983, J. Am. Chem. Soc. 105(25):7473-7474). 그 독특한 기체 수송 특성 때문에, 이 유리질 중합체는 투석증발(즉, 다공성 막을 통해 부분 증발에 의한 액체의 혼합물의 분리) 또는 CO_2 포획과 같이 기체 분리 용도에 대한 큰 잠재력을 가진다. 실제로, PTMSP의 CO_2 투과성은 28,000 Barrer인 반면(Ichiraku et al., 1987, J. Membr. Sci. 34(1):5-18), 전통적인 중합체는 전형적으로 100 Barrer 미만의 CO_2 투과성 값을 나타낸다(Du et al., 2012, Energy & Envir. Sci. 5(6):7306).

[0079] 일부 실시양태에서, 혼합 매트릭스 조성물은 치환된 폴리아세틸렌 및 다공성 입자를 포함한다.

[0080] 추가적인 실시양태에서, 혼합 매트릭스 조성물은 막의 형태이다.

[0081] 적합한 치환된 폴리아세틸렌은 폴리(1-(트라이메틸실릴)-1-프로파인)(PTMSP), 폴리(1-(다이메틸-*n*-프로필실릴)-1-프로파인), 폴리(1-(다이메틸-*n*-부틸실릴)-1-프로파인), 폴리(1-페닐-1-프로파인)폴리(다이페닐아세틸렌), 폴리(*t*-부틸아세틸렌), 폴리(1-페닐-2-*p*-트라이메틸실릴페닐-아세틸렌), 폴리(1-페닐-2-*p*-하이드록시페닐-아세틸렌), 이들의 공중합체, 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함한다.

[0082] 치환된 폴리아세틸렌은 당분야의 통상의 기술을 가진 자에게 알려진 방법에 따라 제조될 수 있다(Masuda, 2007, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 45:165-180).

[0083] 기공 크기 및 조성물의 두 측면에서, 다양한 다공성 입자가 유리하게도 본 발명에 따라 사용될 수 있다.

[0084] 예를 들어 다공성 입자의 기공은 약 100 μm 보다 작은 중간 직경을 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 기공은 특정한 형태 또는 크기의 분포에 대한 요구없이, 약 0.10 μm 내지 약 10 μm 의 중간 직경을 가질 수 있다.

[0085] 다공성 입자는 마이크로다공성일 수 있다. "마이크로다공성"은 입자가 2nm 미만의 평균 크기(micropores)를 가진 상호연결된 구멍 및 오리피스(즉, 기공)를 가진다는 것을 의미한다.

[0086] 다공성 입자는 메조다공성일 수 있다. "메조다공성"은 입자가 2nm 내지 50nm 범위의 평균 크기(mesopores)를 가진 상호연결된 구멍 및 오리피스(즉, 공극)을 가진다는 것을 의미한다.

[0087] 다공성 입자는 매크로다공성일 수 있다. "매크로다공성"은 입자가 50nm보다 큰 평균 크기(macropores)를 가진 상호연결된 구멍 및 오리피스(즉, 공극)을 가진다는 것을 의미한다.

[0088] 특정한 실시양태에서, 다공성 입자는 마이크로다공성 입자이고, 즉 2nm 미만의 평균 크기의 기공을 가진다.

- [0089] 다른 실시양태에서, 다공성 입자는 메조다공성 입자이고, 즉 2nm 내지 50nm의 평균 크기의 기공을 가진다.
- [0090] 또 다른 실시양태에서, 다공성 입자는 매크로다공성이 입자이고, 즉 50nm의 평균 크기의 기공을 가진다.
- [0091] 추가적인 실시양태에서, 다공성 입자는 마이크로기공, 메조기공 및 매크로기공 중 적어도 두 개의 입의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0092] 다공성 입자의 전체 다공성 부피는 전형적으로 다공성 입자의 전체 부피의 약 20% 내지 90% 범위일 것이다. 한 실시양태에서, 다공성은 약 30% 내지 약 80%의 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 다공성 부피는 약 50% 내지 약 80%의 범위이다.
- [0093] 다공성 입자는 전형적으로 중합체 매트릭스 전체를 통해 실질적으로 균일하게 분산된다.
- [0094] 본 발명에 따르는 용도에 적합한 다공성 입자는 다공성 금속 입자, 다공성 금속 산화물 입자, 금속 유기 프레임워크(MOF, metal organic framework) 입자 및 PAF 입자를 포함한다.
- [0095] 일부 실시양태에서, 다공성 입자는 다공성 금속 입자이고, 이는 다공성 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt 또는 임의의 다른 전이 금속 다공성 입자일 수 있다. 이러한 입자는 당분야의 숙련된 기술자에게 알려져 있는 임의의 합성 방법을 통해 수득될 수 있다.
- [0096] 다른 실시양태에서, 다공성 입자는 다공성 금속 산화물 입자, 예를 들어 산화 알루미늄, 산화 크롬(II), 산화 크롬(III), 산화 크롬(IV), 산화 크롬(VI), 산화 코발트(II), 산화 코발트(II, III), 산화 코발트(III), 산화 구리(I), 산화 구리(II), 산화 철(II), 산화 철(II, III), 산화 철(III), 산화 리튬, 산화 마그네슘, 산화 망간(II), 산화 망간(III), 산화 망간(IV), 산화 망간(VII), 산화 니켈(II), 산화 니켈(III), 이산화규소, 산화 주석(II), 산화 주석(IV), 이산화티탄, 및 산화 아연으로부터 선택된 다공성 금속 산화물 입자이다.
- [0097] 또 다른 실시양태에서, 다공성 입자는 MOF 입자이다. MOF 입자의 예는 제WO 2010/075610호에 개시된 것들이고, 상기 문헌의 내용은 그 전체가 참조로서 본원에 포함된다.
- [0098] 한 실시양태에서, 다공성 입자는 다공성 방향족 프레임워크(PAF, porous aromatic framework)이다. PAF는 공유 결합에 의해 구축된 단단한 방향족 오픈-프레임워크 구조에 의해 특징지어지는 다공성 유기 프레임워크의 한 유형이다(Ben et al., 2009, Angew. Chem., Int'l Ed. 48:9457; Ren et al., 2010, Chem. Commun. 46:291; Peng et al., 2011, Dalton Trans. 40:2720; Ben et al., 2011, Energy Environ. Sci. 4:3991; Ben et al., J. Mater. Chem. 21:18208; Ren et al., J. Mater. Chem. 21:10348; Yuan et al., 2011, J. Mater. Chem. 21:13498; Zhao et al., 2011, Chem. Commun. 47:6389; Ben & Qiu, 2012, CrystEngComm, DOI:10.1039/c2ce25409c). PAF는, 일반적으로 장범위 규칙(long range orders) 및 어느 정도의 비정질 특성과 함께, 높은 표면적 및 탁월한 물리화학적 안정성을 보여준다.
- [0099] PAF의 비제한적 예는 PAF-1(또한 PAF-302로서 공지됨), PAF-3, PAF-4, PAF-11(또한 PAF-304로서 공지됨), PAF-301, PAF-303, JUC-Z1, JUC-Z2, PPN-4, PPN-5, PPN-6-SO₃H, PPN-6-SO₃Li, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 조성물 내에서 유용한 PAF는 상업적인 출처로부터 수득될 수 있거나, 당분야의 숙련된 자들에게 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다(Ben & Qiu, 2012, CrystEngComm, DOI:10.1039/c2ce25409c).
- [0100] 일부 실시양태에서는, 본 발명의 다공성 입자, 예를 들어 다공성 PAF-1 입자는 약 0.2 내지 약 10nm, 약 0.2 내지 약 7nm, 약 0.2 내지 약 5nm, 약 0.5 내지 약 5nm, 약 0.5 내지 약 4nm, 약 0.5 내지 약 3nm, 약 0.5 내지 약 2nm, 또는 약 1 내지 약 2nm 범위의 평균 기공 크기를 가진다.
- [0101] 일부 실시양태에서는, 다공성 입자는 약 20nm 내지 약 100μm, 약 20nm 내지 50μm, 약 20nm 내지 10μm, 약 20nm 내지 5μm, 약 20nm 내지 1μm, 약 20nm 내지 800nm, 약 20nm 내지 500nm, 또는 약 20nm 내지 100nm 사이의 평균 크기를 가진다.
- [0102] 일부 실시양태에서는, 본 발명의 조성물 내에 다공성 입자의 양은 약 0.1 wt% 내지 약 50wt%, 또는 약 0.1wt% 내지 약 40wt%, 또는 약 0.1wt% 내지 약 30wt%, 또는 약 0.1wt% 내지 약 20wt%, 또는 약 1wt% 내지 약 15wt%, 또는 약 5wt% 내지 약 10wt%, 또는 약 10wt%이다.
- [0103] 일부 실시양태에서는, 본 발명의 다공성 입자는 약 100 내지 약 10000m²/g, 약 100 내지 약 9000m²/g, 약 100 내지 약 8000m²/g, from 약 100 내지 약 7000m²/g, 약 300 내지 약 5000m²/g, 약 400 내지 약 4000m²/g, 약 500

내지 약 $4000\text{m}^2/\text{g}$, 약 600 내지 약 $3800\text{m}^2/\text{g}$, 약 750 내지 $3000\text{m}^2/\text{g}$, 약 1000 내지 $2500\text{m}^2/\text{g}$, 또는 약 1000 내지 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 의 측정된 BET 표면적(87K에서 N_2 흡착 등온선으로부터 측정됨)을 가진다.

[0104] 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가진 중합체 및/또는 다공성 입자는 하나 이상의 작용기가 제공될 수 있다. 물 플라즈마 처리, 오존 처리, 암모니아 처리 및 수소 처리와 같은 기법이 사용되어 작용기를 중합체 및/또는 다공성 입자에 도입할 수 있다. 더욱이, 하나 이상의 작용기가 또한 조성물의 추가적인 화학 성분에 부착될 수 있다.

[0105] 한 실시양태에서, 하나 이상의 작용기는 본 발명의 조성물을 투과하는 문자와 선택적이고 가역적으로 상호작용 한다. 다른 실시양태에서, 하나 이상의 작용기는 (i) 본 발명의 조성물을 투과하는 문자와 선택적으로 상호작용하고, (ii) 문자를 다른 문자로의 전환을 촉진한다.

[0106] 중합체 매트릭스 및/또는 다공성 입자에 제공될 수 있는 적합한 작용기는 $-\text{NHR}$, $-\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}$ (아릴), 할로겐화물, 아릴, 아르알킬, 알켄일, 알카인일, 피리딜, 바이피리딜, 터피리딜, 아닐리노, $-\text{O}$ (알킬), 사이클로알킬, 사이클로알카인일, 설포아미도, 하이드록실, 사이아노, $-(\text{CO})\text{R}$, $-(\text{SO}_2)\text{R}$, $-(\text{CO}_2)\text{R}$, $-\text{SH}$, $-\text{S}$ (알킬), $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}^{3-}\text{M}^+$, $-\text{COOH}$, COO^-M^+ , $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_3\text{H}^-\text{M}^+$, $-\text{PO}_3^{2-}\text{M}^{2+}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, 실릴 유도체, 보레인 유도체, 폐로센 및 다른 메탈로센을 포함한다. 상기 기재된 화학 식에서, M은 금속 원자이고, R은 C_{1-10} 알킬이다.

[0107] 다른 실시양태에서, PAF 입자, 예를 들어 PAF-1 입자는 상기 기재된 작용기 중의 적어도 하나와 작용기화된다.

[0108] 한 실시양태에서, PAF-1 다공성 입자는 $-\text{NH}_2$ 또는 $-\text{SO}_3\text{H}$ 기와 작용기화된다.

[0109] 일부 실시양태에서, 다공성 입자는 탄소계 거대분자를 포함한다. 다공성 입자는 탄소계 거대분자로 침투되거나 도핑될 수 있어, 이로써 거대분자가 입자의 공극의 일부를 차지한다. 이 경우, 탄소계 거대분자는 다공성 입자에 공유적으로 결합되거나 되지 않을 수 있다.

[0110] 적합한 탄소계 거대분자의 예는 탄소 분자 케이지, 예를 들어 플러렌, 플러렌-유사 분자, 및/또는 플러라이드를 포함하는 화학적으로 작용기화된 탄소 분자 케이지를 포함한다.

[0111] 화학적으로 작용기화된 플러렌 및/또는 플러라이드를 포함하는 화학적으로 작용기화된 탄소 분자 케이지는 리튬, 마그네슘, 알루미늄, 나트륨, 칼륨, 세슘, 칼슘, 스트론튬 및 하나 이상의 전이 금속 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 화학적으로 작용기화된 플러렌 또는 플러라이드는 리튬, 마그네슘, 및/또는 알루미늄 데코레이션된 플러렌 또는 플러라이드, 예를 들어 리튬 및/또는 마그네슘 데코레이션된 플러렌 또는 플러라이드이다.

[0112] 작용기화된 플러렌 또는 플러라이드는 구형 또는 타원형 플러렌에 기반할 수 있다.

[0113] 플러렌 및 플러라이드 분자를 포함하는 탄소 케이지 분자는 C_{20} 내지 C_{84} 범위인 탄소 구조에 기반할 수 있다.

[0114] 본 발명의 이들 실시양태에 유용한 탄소 케이지 분자의 예는 본원에서 그 전체가 참조로 포함되는 제WO 2010/075610호에서 발견될 수 있다.

[0115] 일부 실시양태에서, 다공성 입자 내부의 플러렌, 화학적으로 작용기화된 플러렌 또는 플러라이드의 양은 다공성 입자의 중량에 대하여 약 1wt% 내지 약 20wt%, 약 2.5wt% 내지 약 15wt%, 약 5wt% 내지 약 10wt%, 약 5wt%, 또는 약 10wt%이다.

[0116] 일부 실시양태에서, 다공성 입자는 플러렌 및/또는 플러라이드를 포함하고, 여기서 플러라이드는 리튬, 마그네슘, 및/또는 알루미늄 데코레이션된 플러렌을 포함한다.

[0117] 일부 실시양태에서는, 다공성 입자는 PAF-1이고, PAF-1은 플러렌 및/또는 플러라이드를 포함하고, 여기서 플러라이드는 리튬, 마그네슘, 및/또는 알루미늄 데코레이션된 플러렌을 포함한다.

[0118] 놀랍게도, 하나 이상의 작용기를 제공하고/거나 탄소계 거대분자를 포함하는 다공성 입자는, 다공성 입자가 하나 이상의 작용기를 제공하지 않고/거나 탄소계 거대분자를 포함하지 않는 경우의 혼합 매트릭스 조성물에 대하여 개선된 특성을 나타내는 혼합 매트릭스 조성물을 제공하는 것이 밝혀졌다.

[0119] 본 발명에 따르는 혼합 매트릭스 조성물은 다공성 입자와 예비-형성된 중합체 매트릭스를 결합함으로써 제조될

수 있거나, 또는 단량체가 다공성 입자의 존재 하에서 중합체 매트릭스를 형성하기 위해 중합화될 수 있다.

[0120] 중합체의 입자의 크기 및 다공성 입자는, 이에 제한된 것은 아니지만 냉동 분쇄(cryogrinding), 실온 분쇄 또는 음파 처리와 같이 당분야에 숙련된 자에게 공지된 방법에 의해 별도로 또는 혼합물의 일부로서 조정될 수 있다.

[0121] 한 실시양태에서, 본 발명에 따르는 혼합 매트릭스 조성물은 액체에 중합체 매트릭스를 용해함으로써 제조되어 액체 용액을 형성한다. 다공성 입자는 용해 단계 동안 또는 전에 상기 액체 용액에 도입되거나, 또는 중합체가 용해된 후에 중합체 용액에 첨가될 수 있다. 일반적으로, 다공성 입자는 액체 내에 용해되지 않는다. 즉, 다공성 입자는 액체 실질적으로 불용성일 것이다.

[0122] 한 실시양태에서, 치환된 폴리아세틸렌 및 다공성 입자는 액체와 접촉하고, 이로써 교반이 액체 내의 치환된 폴리아세틸렌의 완전한 또는 부분적 용해를 촉진하여 용해된 또는 부분적으로 용해된 폴리아세틸렌 및 혼탁된 다공성 입자를 포함하는 혼탁액을 형성한다.

[0123] 이러한 실시양태에서 사용하기 위해 고려된 적합한 액체는 메탄올, 에탄올, *n*-프로판올, 아이소프로판올, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 다이에틸 에테르, 실온 이온성 액체, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, 다이메틸포름아마이드, N-메틸시드논, 이들의 수용액, 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함한다.

[0124] 한 실시양태에서, 액체는 혼합 매트릭스의 용매 캐스팅을 위하여 선택된다. 용매는 낮은 끓는점 유기 용매일 수 있고, 또는 하나 이상의 이러한 용매의 혼합물일 수 있다. 유용한 용매는 이에 제한되는 것은 아니지만, 메탄올 및 다이에틸 에테르를 포함한다.

[0125] 액체에서 매트릭스 중합체 및 다공성 입자의 혼탁액의 형성 시, 액체의 일부 또는 전부가 (예를 들어, 자연 증발에 의해 또는 진공하에서) 제거되어, 고체 또는 점성 혼합 매트릭스 조성물을 생성한다.

[0126] 혼합 매트릭스 조성물은 막 또는 필터 패드와 같은 임의의 바람직한 형태로 형성되거나 몰딩될 수 있다.

[0127] 혼합 매트릭스 조성물은 다공성 지지체 상에 증착되어 지지된 막을 생성할 수 있다. 이 맥락에서, 지지된 막은 다공성 지지체 및 혼합 매트릭스 조성물의 조합으로 이해될 것이다. 다양한 공극 크기의 다공성 지지체가 본 발명 내에서 사용될 수 있고, 구분되는 다공성의 최종 지지된 막을 생성한다. 한 실시양태에서, 혼합 매트릭스 조성물은 다공성 지지체의 표면 상에 위치되고, 다공성 지지체를 뚜렷하게 투파하지 않는다. 다른 실시양태에서, 혼합 매트릭스 조성물은 적어도 지지체의 두께의 분획을 투파한다. 또 다른 실시양태에서, 혼합 매트릭스 조성물은 지지체의 두께를 통해 존재하여 지지된 막의 두께는 다공성 지지체 자체의 두께로 여겨질 수 있다.

[0128] 지지된 막의 제조 동안, 혼합 매트릭스 조성물이 다공성 지지체의 표면의 일부에만 적용될 수 있다. 한 실시양태에서, 일부는 100%, 약 95%, 약 90%, 약 85%, 약 80%, 약 75%, 약 70%, 약 65%, 약 60%, 약 55%, 약 50%, 약 45%, 약 40%, 약 35%, 약 30%, 약 25%, 약 20%, 약 15%, 약 10%, 또는 약 5%이다. 혼합 매트릭스 조성물은 지지체와 혼합 매트릭스 조성물의 기계적인 교차결합(interlocking)에 의해 지지체 내에 보유될 수 있다. 한 실시양태에서, 혼합 매트릭스 조성물은 다공성 지지체 상에 용매 캐스팅에 의해 적용된다. 다른 실시양태에서, 혼합 매트릭스 조성물은 바람직한 막 두께를 수득하기 위해 다공성 지지체에 대해 다수의 횟수로 적용된다.

[0129] 한 실시양태에서, 혼합 매트릭스 조성물은 다공성 지지체에 부착된다. 다른 실시양태에서, 혼합 매트릭스 조성물은 지지체의 표면상에 층을 형성한다. 또 다른 실시양태에서, 층의 두께는 약 10 μm , 약 5 μm , 약 2 μm , 약 1 μm , 또는 약 0.5 μm 이다.

[0130] 한 실시양태에서, 다공성 지지체는 친수성이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 친수성 다공성 지지체는 물에 젖을 수 있고, 자발적으로 물을 흡수할 수 있다. 다공성 지지체의 친수성 특성은 막 표면상에 위치된 물방울의 접촉각의 측정, 물 흡수성(총중량에 대한 흡수된 물의 중량, U.S. 특허 제4,720,343호) 및 위킹(wichking) 속도(U.S. 특허 제7,125,493호)를 포함하는, 당분야에 숙련된 자들에게 공지된 방법에 의해 측정될 수 있다. 막 표면상에 놓인 물방울의 관측된 육안으로 보이는 접촉각은 시간이 흐름에 따라 변화할 수 있다. 한 실시양태에서, (30초 내에 측정된) 지지체 표면상에 놓인 물 2 μl 방울의 접촉각은 약 90° 미만, 약 5° 내지 약 85°, 약 0° 내지 약 30° 이거나, 또는 약 70° 이다. 다른 실시양태에서, 막은 물에 의해 완전히 젖고, 약 1분 후에 막 전체를 통해 일관적으로 흡수된다. 친수성 중합체성 지지체는 친수성 중합체 및 친수성으로 만들기 위해 변형된 지지체에 의해 형성된다. 다른 실시양태에서, 지지체는 소수성이다.

[0131] 한 실시양태에서, 다공성 지지체는 혼합 매트릭스 막보다 더 작은 유체 저항성을 가진다. 다른 실시양태에서, 다공성 지지체는 기공의 직경이 약 10 μm 보다 작고, 혼합 매트릭스 조성물의 효과적인 기공 크기보다 크도록 선

택된다. 또 다른 실시양태에서, 다공성 지지체는 약 $0.1\mu\text{m}$ 보다 작거나, 또는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 기공 크기를 가진다. 지지체의 바람직한 기공 크기는 혼합 매트릭스 조성물의 조성물에 의존할 수 있다. 막의 특징적인 기공 크기는 기공 크기를 측정하기 위해 사용되는 방법에 의존할 수 있다. 막의 기공 크기를 결정하기 위해 당업계에서 사용된 방법은 주사 전자 현미경 분석(scanning electron microscopy analysis), 모세관 유체 공극측정 분석(capillary flow porometry analysis)(이는 평균 유체 기공 크기를 준다), 기포 압력의 측정(가장 큰 유체 기공 크기를 준다), 및 기공성 측정(porosimetry)을 포함한다.

[0132] 다공성 지지체는 혼합 매트릭스 막에 물리적 강도를 제공할 수 있다. 혼합 매트릭스 막이 다소 잘 부스러지는 경우, 다공성 지지체가 또한 유연성을 더해줄 수 있다. 다공성 지지체는 또한 혼합 매트릭스 막이 사용되는 것과 대략적으로 동일한 온도 범위를 통해 열적으로 안정하여야 한다.

[0133] 다공성 지지체는 혼합 매트릭스 막 형성을 위해 사용된 용액과 상용성일뿐만 아니라, 여과되는 액체 또는 기체와 상용성인 것으로 선택된다. 혼합 매트릭스 제조를 위해 사용된 용액 및 지지체가 상용성인 경우, 지지체는 혼합 매트릭스 막을 캐스팅하는데 사용되는 용액에 의한 팽창 및 분해에 저항성이다. 용매에 의한 지지체의 팽창 및/또는 분해는 지지체의 기공 구조에서 변화를 야기할 수 있다. 한 실시양태에서, 막이 물 기반 분리를 위해 사용되는 것인 경우, 다공성 지지체는 물 투과에 대해 충분히 친수성이다.

[0134] 다공성 지지체는 중합체, 금속 및 세라믹을 포함하는 당업계에 속련자에게 공지된 임의의 적합한 재료로 제조될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 다공성 중합체 지지체는 (고분자중량 및 초고분자중량 폴리에틸렌을 포함하는) 폴리에틸렌, 폴리아크릴로나이트릴(PAN, polyacrylonitrile), 폴리아크릴로나이트릴-코-폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로나이트릴-코-메틸아크릴레이트, 폴리솔폰(PSF, polysulfone), 나일론 6,6, 테플론, 폴리(바이닐리텐 디이플루오라이드), 또는 폴리카보네이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 지지체는 폴리에틸렌 지지체 또는 상기 언급된 다른 중합체의 지지체일 수 있다(이는 지지체의 습윤성에 영향을 미치기 위한 표면 처리를 포함할 수 있다). 지지체는 또한 나노다공성 알루미나 디스크와 같은 무기 지지체일 수 있다(Anopore J Whatman, Ann Arbor, Michigan).

[0135] 혼합 매트릭스 조성물이 다공성 지지체로 삽입되는 한 실시태양에서, 다량의 혼합 매트릭스 조성물이 다공성 지지체의 표면상에 위치하며 이후 다공성 지지체로 스며든다. 한 실시태양에서, 혼합 매트릭스 조성물을 지지체의 기공들로 유도하기 위하여 지지체는 열과 압력의 조합을 이용하여 혼합 매트릭스 혼합물로 침지된다. 혼합 매트릭스 조성물 및 지지체는 압력이 가해지기 전에 혼합 매트릭스 조성물의 점성을 감소시키기 위하여 가열될 수 있다. 한 실시태양에서, 지지체를 혼합 매트릭스 조성물로 침지시키기 위하여 열 프레스가 사용될 수 있다. 압력이 사용되는 경우, 혼합 매트릭스 조성물 및 다공성 지지체는 하중 전달 판들의 한 쌍 사이에 샌드위치될 수 있다. 추가적으로, 하중 전달 판들로부터 지지체 혼합물 및 막의 방출을 촉진하고 혼합물로부터의 액체의 증발을 제한하기 위하여 한 쌍의 중합체 시트들이 사용될 수 있다. 적절한 고밀도 중합체 시트들은 마일라®(Mylar®)(에틸렌 글리콜 및 다이메틸 테라프탈레이트로 만들어진 두 개의 축으로 배향된 폴리에스터 필름)를 포함할 수 있지만 이에 제한되는 것은 아니다. 혼합 매트릭스 조성물이 지지체의 공극을 완전히 채울 필요는 없지만 지지체의 공극을 충분히 채워서 분리 과정이 혼합 매트릭스 조성물의 기공들에 의해 조절된다. 한 실시태양에서, 겔이 전체 다공성 지지체 두께에 걸쳐 균일하게 밀린다.

[0136] 본 발명은 적어도 0.1의 자유 부피 분율(fractional free volume)를 가진 중합체 및 다공성 입자들을 포함하는 혼합 매트릭스 조성물을 제조하는 방법을 추가로 제공한다. 한 실시태양에서, 본 발명은 치환된 폴리아세틸렌 및 다공성 입자들을 포함하는 혼합 매트릭스 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0137] 본 발명은 또한 지지된 막(supported membrane)을 제조하는 방법을 포함한다. 그 방법은 선택적으로, 혼합 매트릭스 조성물이 액체에 용해되거나 또는 혼탁된 본 발명에 따른 혼합 매트릭스 조성물을 제공하는 단계를 포함한다. 방법은 혼합 매트릭스 조성물을 다공성 지지체의 표면의 적어도 일부에 도포하는 단계를 추가로 포함하여, 조성물이 적어도 다공성 지지체의 표면의 일부에 부착되어 지지된 막을 생성한다.

[0138] 한 실시태양에서, 일부는 100%, 약 95%, 약 90%, 약 85%, 약 80%, 약 75%, 약 70%, 약 65%, 약 60%, 약 55%, 약 50%, 약 45%, 약 40%, 약 35%, 약 30%, 약 25%, 약 20%, 약 15%, 약 10%, 또는 약 5%이다.

[0139] 본 발명은 제 1 유체 혼합물로부터 성분을 분리하는 방법을 추가로 포함한다. 방법은 제 1 유체 혼합물을 본 발명의 분리막의 유입구 면과 접촉시키는 단계를 포함한다. 방법은 분리막에 걸쳐 추진력을 적용하는 단계를 추가로 포함한다. 방법은 제 2 유체 혼합물을 분리막의 유출구 면으로부터 빼내는 단계를 추가로 포함하며, 제 2 유체 혼합물에서 성분의 비율이 제 1 유체 혼합물과 비교하여 감소되거나 또는 풍부해진다.

- [0140] 본 발명의 방법은 성분을 함유하는 유체 혼합물로부터 성분을 분리하는 방법으로, 이 방법은 유체 혼합물을 본 발명에 따른 막과 접촉시키는 단계; 막을 통한 성분의 이동을 촉진하기 위해 막에 걸쳐 추진력, 예를 들어, 압력의 차이를 제공하여 분리된 유체 혼합물이 제공되는 단계를 포함하며, 여기서 분리된 유체 혼합물에서 성분의 농도는 분리의 대상이 된 유체 혼합물에서 성분의 농도보다 높은 것인 방법으로 또한 기술될 수 있다.
- [0141] 한 실시태양에서, 유체 혼합물은 액체 또는 기체 혼합물이다. 다른 실시태양에서, 성분은 유기 분자, 이온, 기체, 불순물 또는 오염물질이다. 한 실시태양에서, 제 2 유체 혼합물 또는 분리된 유체 혼합물에서 성분의 비율은 제 1 유체 혼합물과 비교하여 약 10,000%, 약 8,000%, 약 6,000%, 약 4,000%, 약 2,000%, 약 1,000%, 약 900%, 약 800%, 약 700%, 약 600%, 약 500%, 약 400%, 약 300%, 약 200%, 약 100%, 약 80%, 약 60%, 약 40%, 약 20%, 약 10%, 또는 약 5% 감소되거나 또는 풍부해진다.
- [0142] 본 발명은 본 발명의 막을 사용하는 용액의 크기 선택적 여과 방법을 추가로 포함한다. 한 실시태양에서, 나노미터 크기의 불순물, 유기 분자, 이온, 및 다른 오염물질과 같은 하나 이상의 성분들은 관심 성분(들)의 분자 크기보다 작은 막의 공극 지름을 선택함으로써 용액으로부터 제거될 수 있다. 방법은 성분을 포함하는 유체 혼합물을 제공하는 단계를 포함한다. 방법은 유체 혼합물을 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가진 중합체, 예를 들어, 치환된 폴리아세틸렌 및 다공성 입자들을 포함하는 혼합 매트릭스 막의 한 표면과 접촉시키는 단계를 추가로 제공한다. 당업자에 의해 이해될 것과 같이, 압력 차이는 혼합 매트릭스 막이 파괴되지 않을 정도이어야 하지만 여전히 혼합물이 막을 통과할 정도이어야 한다. 방법은 혼합 매트릭스 막의 다른 표면으로부터 여과된 조성물을 분리하는 단계를 추가로 제공하며, 여기서 여과된 조성물에서 성분의 비율은 유체 혼합물에서 성분의 비율과는 구별되며, 이에 의해 유체 혼합물로부터의 성분의 분리가 수행된다. 한 실시태양에서, 여과된 조성물에서 성분의 비율은 유체 혼합물에서 성분의 비율과 약 10,000%, 약 8,000%, 약 6,000%, 약 4,000%, 약 2,000%, 약 1,000%, 약 900%, 약 800%, 약 700%, 약 600%, 약 500%, 약 400%, 약 300%, 약 200%, 약 100%, 약 80%, 약 60%, 약 40%, 약 20%, 약 10%, 또는 약 5% 만큼 구별된다.
- [0143] 본 발명에서 사용된 "여과된 조성물"은 또한 이전 기술된 실시태양의 "제 2 유체 혼합물" 또는 "분리된 유체 혼합물"을 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [0144] 본 발명에서 사용된, "다른 표면" 표현은 유체 혼합물이 접촉하는 표면에 반대인 표면을 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [0145] 한 실시태양에서, 치환된 폴리아세틸렌은 폴리(1-(트라이메틸실릴)-1-프로파인)(PTMSP), 폴리(1-(다이메틸-*n*-프로필실릴)-1-프로파인), 폴리(1-(다이메틸-*n*-부틸실릴)-1-프로파인), 폴리(1-페닐-1-프로파인)폴리(다이페닐아세틸렌), 폴리(*t*-부틸아세틸렌), 폴리(1-페닐-2-*p*-트라이메틸실릴페닐-아세틸렌), 폴리(1-페닐-2-*p*-하이드록시페닐-아세틸렌), 이들의 공중합체, 및 이들의 임의의 혼합물로부터 선택된다.
- [0146] 다른 실시태양에서, 다공성 입자는 PAF-1(PAF-302), PAF-3, PAF-4, PAF-11(PAF-304), PAF-301, PAF-303, JUC-Z1, JUC-Z2, PPN-4, PPN-5, PPN-6-SO₃H, 이들의 염, 및 이들의 임의의 혼합물로부터 선택된 다공성 PAF를 포함한다.
- [0147] 또 다른 실시태양에서, 혼합 매트릭스 막은 다공성 지지체 내에 삽입되거나 또는 다공성 지지체의 표면상에 층으로써 증착된다. 또 다른 실시태양에서, 유체 혼합물은 기체 또는 액체이다.
- [0148] 유리하게는, 본 발명의 혼합 매트릭스 조성물을 사용하여 얻어진 막의 에이징은 존재하는 및 종래 분리막들과 비교하여 감소되었다.
- [0149] 본 발명의 문맥에서, 막의 감소된 에이징은 중합체 매트릭스 상의 자유 부피 분율이 최대 250일까지의 기간 동안 약 10%를 초과하여 감소되지 않도록 유지될 수 있다는 것을 나타낸다.
- [0150] 일부 실시태양에서, 중합체 매트릭스 상의 자유 부피 분율은 최대 250일까지의 기간 동안 9%를 초과하여, 8%를 초과하여, 7%를 초과하여, 6%를 초과하여, 5%를 초과하여, 4%를 초과하여, 3%를 초과하여, 2%를 초과하여 또는 1%를 초과하여 감소되지 않도록 유지될 수 있다. 일부 실시태양에서, 이러한 기간은 최대 10일, 최대 25일, 최대 50일, 최대 100일, 최대 150일, 또는 최대 200일일 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여 상기 열거된 중합체 매트릭스 상의 자유 부피 분율의 각각의 용인할 수 있는 감소% 내지 각각의 기간 사이의 임의의 조합이 허용가능하다는 것이 이해될 것이다.
- [0151] 본 발명은 제 1 화합물 및 혼합 매트릭스 조성물에서의 적어도 하나의 작용기 사이의 결합을 촉진시키는 방법을 추가로 포함한다. 방법은 제 1 화합물을 포함하는 유체 혼합물을 제공하는 단계를 포함한다. 방법은 유체 혼합

물을 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가진 중합체, 예를 들어, 치환된 폴리아세틸렌 및 다공성 입자들을 포함하는 혼합 매트릭스 조성물과 접촉시키는 단계를 추가로 포함하며, 혼합 매트릭스 조성물은 추가적인 화학 성분을 선택적으로 더 포함하며, 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가진 중합체, 다공성 입자 또는 선택적인 추가 화학 성분 중 적어도 하나는 적어도 하나의 작용기로 작용기화된다. 제 1 화합물은 혼합 매트릭스 조성물에서의 적어도 하나의 작용기에 결합한다.

[0152] 한 실시태양에서, 제 1 화합물 및 적어도 하나의 작용기의 결합은 가역적이다. 다른 실시태양에서, 제 1 화합물 및 적어도 하나의 작용기의 결합은 비가역적이다.

[0153] 본 발명은 제 1 화합물의 제 2 화합물로의 전환을 촉매화하는 방법을 추가로 포함한다. 방법은 제 1 화합물을 포함하는 유체 혼합물을 제공하는 단계를 포함한다. 방법은 유체 혼합물을 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가진 중합체, 예를 들어, 치환된 폴리아세틸렌, 및 다공성 입자들을 포함하는 혼합 매트릭스 조성물과 접촉시키는 단계를 추가로 포함하며, 혼합 매트릭스 조성물은 추가적인 화학 성분을 선택적으로 더 포함하며, 적어도 0.1의 자유 부피 분율을 가진 중합체, 다공성 입자 또는 선택적인 추가 화학 성분 중 적어도 하나는 적어도 하나의 작용기로 작용기화된다. 제 1 화합물은 혼합 매트릭스 조성물에서의 적어도 하나의 작용기에 결합하여, 제 1 화합물이 제 2 화합물로 촉매 반응으로 전환된다.

[0154] 다른 실시태양에서, 적어도 하나의 작용기는 피리딜, 바이피리딜, 터피리딜, 아닐리노, 아미노, 카복실레이트, 아미도, 포스페이트, 설페이트, 살포니크(sulfonic), 살포나미도, 하이드록시, 살프하이드릴, 및 사이아노로부터 선택된다. 바람직한 실시태양에서, 제 2 화합물은 혼합 매트릭스 조성물로부터 추가로 방출된다.

[0155] 기술되거나 예시된 성분들의 모든 제제 및 조합은 다르게 기술되지 않는 한 본 발명을 실시하기 위해 사용될 수 있다. 당업자가 동일한 화합물들을 다르게 명명할 수 있다는 것이 알려져 있기 때문에 화합물의 구체적인 이름들은 예시적인 것으로 의도된다. 화합물의 특정 이성질체 또는 거울상이성질체가 특정되지 않도록, 예를 들어, 화학식 또는 화학명으로, 화합물이 본 발명에서 기술되는 경우, 그 기재는 개별적으로 또는 임의의 조합으로 기재된 화합물의 각각의 이성질체 및 거울상이성질체를 포함하는 것으로 의도된다. 비록 본 발명의 기재가 많은 실시태양들을 포함하고는 있지만, 이들이 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 이해해서는 안 되며 단지 본 발명의 현재 바람직한 실시태양들의 일부의 예시들을 제공한다.

[0156] 당업자는 통상적인 실험 이내에서 본 발명에 기술된 구체적인 절차, 실시태양, 청구항 및 실시예에 대한 다양한 등가물들을 인식하거나 또는 알아낼 수 있을 것이다. 이러한 등가물들은 본 발명의 범위 내인 것으로 여겨지며 본 발명에 첨부된 청구항에 포함된다. 당업계에 인식된 대안들과 함께 통상적인 실험 이내에서 예를 들어, 반응 시간, 반응 규모/부피, 및 용매, 촉매, 압력, 예를 들어, 질소 분위기와 같은 대기 조건, 및 환원/산화제와 같은 실험 시약들을 포함하지만 여기에 제한되지 않는 반응 조건의 변형들이 본 출원의 범위 내에 존재한다는 것이 이해되어야 한다. 일반적으로 본 발명에서 사용된 용어들 및 문구들은 이들의 당업계에서 인식된 의미를 가지며, 이는 표준 텍스트, 저널 참조문헌 및 당업자에게 알려진 문맥을 참조하여 확인할 수 있다. 본 발명의 문맥에서 임의의 선행하는 정의들이 이들의 사용을 명확하게 하기 위해 제공된다.

[0157] 다음 실시예는 본 발명의 양태를 추가로 설명한다. 하지만, 이들은 결코 본 발명에서 제시된 것과 같은 본 발명의 교시 또는 개시를 제한하지 않는다.

[0158] 실시예

[0159] 이제 본 발명은 다음 실시예들을 참조하여 기술된다. 이들 실시예들은 단지 예시를 위한 목적으로 제공되며, 본 발명은 이들 실시예들에 한정되지 않으며, 오히려 본 발명에 제공된 교시의 결과로서 명백한 모든 변형들을 포함한다.

[0160] 재료들

[0161] PTMSP를 Gelest, Inc.(Morrisville, PA)로부터 구입하였으며, THF를 Mallinckrodt, Inc.(St. Louis, MO)로부터 구입하였다. 두 시약들을 모두 가져온 대로 사용하였다.

[0162] 초고순도(99.999%) CO₂ 및 N₂ 테스트 기체들을 AirGas(Salem, NH)로부터 구입하였다.

[0163] 실시예 1: PTMSP/PAF-1 조성물

[0164] PAF-1을 이전에 보고된 방법에 따라 합성하였다(Konstas et al., 2012, Angew. Chem. Int'l Ed. 51(27):6639-6642; Ben et al., 2009, Angew. Chem. Int'l Ed. 48(50):9457-9460). 그런 다음 액체 질소와 함께 마노유발

(agate mortar) 및 막자(pestle)를 사용한 동결 마쇄(cryo-grinding)에 의해 입자 크기가 감소되었다. 재료는 1.3nm의 기공들 및 4nm의 메조 기공을 가진 대략 5,000 m^2/g 의 BET 표면 면적을 가졌다.

[0165] 이미 보고된 방법(Cravillon et al., 2011, *Chem. Mat.* 23(8):2130-2141)의 개작을 통해 ZIF-8 나노입자들을 합성하였으며, 일반적으로 20nm 입자 크기였다.

[0166] MMM들을 용매 캐스팅(solvent casting)에 의해 제조하였다. 서로 다른 화합물들 - PTMSP 및 다공성 입자들(PAF-1 또는 ZIF-8) - 및 THF를 PTMSP가 완전히 용해하고 및 균질한 용액이 형성될 때까지 실온에서 저어주었다. 막들을 테플론 플레이트들 상에 캐스팅하고 용매가 완전히 제거될 때까지 건조시켰다. 막들의 세부사항들은 표 1에 설명되어 있다.

표 1

막	다공성 입자들의 wt%	두께(μm)
PTMSP	0	75
PTMSP/ZIF-8	25	60
PTMSP/PAF-1	8	87

실시예 2: 기체 투과성 측정

[0169] 시간 지연 장치를 이용하여 CO_2 및 N_2 투과성들이 장기간에 걸쳐 측정되었다. 도 1에 도시된 바와 같이, 니트(neat) PTMSP 및 혼합 매트릭스 막들에 대한 CO_2 투과성들이 측정되었다.

[0170] 초기 투과성들($t=0$)은 재료들의 특성, 캐스팅 조건 및 두께 차이 때문에 달랐다. ZIF-8을 기반으로 한 니트 PTMSP 및 혼합 매트릭스 막의 경우, CO_2 투과성의 큰 감소가 관찰되었다. 관찰된 감소(거의 40%)는 니트 PTMSP 막의 경우 일반적이었으며 시간이 흐르는 동안 막의 기체 수송 특성들을 안정화시킬 필요성을 증명하였다. PTMSP/PAF-1 막에 대한 CO_2 투과성(25,000 Barrer)은 적어도 250일(8개월 이상) 동안 안정하였다.

[0171] 도 2는 시간이 흐르는 동안 비율(시간 t 에서의 CO_2 투과성 / 시간 $t=0$ 에서의 CO_2 투과성)을 도시한다. 도 2의 결과들은 3개의 막들 사이의 차이들을 도시한다: PTMSP 및 PTMSP/ZIF-8 막의 경우 CO_2 투과성의 현저한 감소가 관찰된 반면, PTMSP/PAF-1 막의 CO_2 투과성은 안정하였다.

[0172] 도 3은 서로 다른 막들의 CO_2/N_2 선택성의 시간에 따른 진전을 도시한다. 세 개의 막들 사이에서 선택성들은 시간이 흐르는 동안 안정하였으며 비슷하였다.

[0173] 본 발명에서 증명된 바와 같이, 다공성 PAF-1 입자들을 사용하여 PTMSP 매트릭스를 로딩함으로써, 최종 조성물들은 250일 동안 높고 안정한 투과성들 및 선택성들을 나타내었으며, 이는 PTMSP-계 막들의 경우 독특한 결과였다. 실제로, PTMSP/PAF-1 막의 CO_2 투과성은 니트 PTMSP 막의 CO_2 투과성보다 높았다. 대조적으로, 문헌 데이터에 따라, 니트 PTMSP 및 PTMSP/ZIF-8 막들은 물리적 에이징 때문에 투과성들에서 시간 의존적인 감소를 나타내었다.

실시예 3: PTMSP/작용기화된 PAF-1 조성물

[0175] 기준에 보고된 방법들(Konstas et al., 2012, *Angew. Chem. Int'l Ed.* 51(27):6639-6642; Ben et al., 2009, *Angew. Chem. Int'l Ed.* 48(50):9457-9460)에 따라 PAF-1을 합성하였다. 도 2에 도시된 바대로, 기준에 보고된 방법들(Lu et al., 2011, *J. Am. Chem. Soc.* 133(45):18126-18129; Lu et al., 2012, *Angew. Chem. Int'l Ed.* 51(30):7480-7484)에 따라 PAF-1이 작용기화되었다.

[0176] 작용기화된 재료는 1.1nm의 미세 기공들(원재료 1.3-1.4nm) 및 2.7nm의 메조 기공을 가진 대략 1,000 m^2/g (원재료 2,300 m^2/g)의 BET 표면 면적을 가졌다. 공극 크기 및 표면 면적의 변화들은 작용기를 이용한 미세 기공들의 채움과 일치하였으며 기존 보고서들(Zhou et al. *Adv Mater.* 2011, 23, (32), 3723-3725)과 잘 맞았다.

[0177] 용매 캐스팅에 의해 MMM들이 제조되었다. 서로 다른 화합물들 - PTMSP 및 작용기화된 다공성 입자들(PAF-1) - 및 클로로폼을 PTMSP가 완전히 용해하고 및 균질한 용액이 형성될 때까지 실온에서 저어주었다. 막들을 유리 폐

트리 플레이트들 상에 캐스팅하고 용매가 완전히 제거될 때까지 건조시켰다. 막들의 세부사항들은 표 2에 설명되어 있다.

표 2

[0178]

막	다공성 입자들의 wt%	두께(μm)
PTMSP	0	80
PTMSP/PAF-1	10	120
PTMSP/PAF-1-NH ₂	10	100
PTMSP/PAF-1-SO ₃ H	10	130

[0179]

실시예 4: 기체 투과성 측정

[0180]

시간 지연 장치를 이용하여 H₂, N₂, CH₄ 및 CO₂ 투과성을 장기간에 걸쳐 측정하였다. 초기 투과성들(t=0)은 재료들의 특성, 캐스팅 조건 및 두께 차이 때문에 달랐다. 도 5에 도시된 바와 같이, 30일의 기간 동안 PTMSP에서 모든 기체 투과성들의 큰 감소가 관찰되었다. 관찰된 감소(거의 30%)는 니트 PTMSP 막의 경우 일반적이었으며 시간이 흐르는 동안 막의 기체 수송 특성들을 안정화시킬 필요성을 증명하였다. PTMSP/작용기화된 PAF-1 나노조성물의 기체 투과성에서의 감소율이 30일의 기간 동안 안정화되었다.

[0181]

도 5, 6, 7, 및 8은 각각 시간에 따른 H₂, N₂, CH₄ 및 CO₂ 비율들(시간 t에서의 기체 투과성 / 시간 t=0에서의 기체 투과성)을 도시한다. 도 5-8에서의 결과들은 PTMSP 막 및 PTMSP/작용기화된 PAF-1 혼합 매트릭스 막들 사이의 차이들을 도시한다: PTMSP 막의 경우 H₂, N₂, CH₄ 및 CO₂ 투과성들의 현저한 감소가 관찰된 반면, PTMSP/PAF-1 막의 H₂, N₂, CH₄ 및 CO₂ 투과성들은 안정하였다.

[0182]

도 9는 서로 다른 막들의 CO₂/H₂, CO₂/N₂, 및 CO₂/CH₄ 선택성들의 시간에 따른 진전을 도시한다. PTMSP/작용기화된 PAF-1 막들 사이에서 선택성들은 시간이 흐르는 동안 안정하였으며 비슷하였다.

[0183]

실시예 5: PTMSP/나노입자-데코레이션된 PAF-1 조성물

[0184]

기준 보고된 방법들(Konstas et al., 2012, Angew. Chem. Int'l Ed. 51(27):6639-6642; Ben et al., 2009, Angew. Chem. Int'l Ed. 48(50):9457-9460)에 따라 PAF-1을 합성하고 24시간 동안 10⁻⁶ Torr의 동적 진공(dynamic vacuum) 하 200°C에서 활성화하였다.

[0185]

실시예 6: PMP/PAF-1 조성물

[0186]

기준 보고된 방법들(Konstas et al., 2012, Angew. Chem. Int'l Ed. 51(27):6639-6642; Ben et al., 2009, Angew. Chem. Int'l Ed. 48(50):9457-9460)에 따라 PAF-1을 합성하였다. 폴리(4-메틸-2-펜타인)(PMP)을 기준 보고된 방법들(Morisato and Pinna, 1996, J. Membr. Sci. 121(2):243-250)에 따라 합성하였다. 재료는 1.1nm의 미세 기공 및 4nm의 메조 기공을 가진 대략 3,700 m²/g의 BET 표면 면적을 가졌다.

[0187]

용매 캐스팅에 의해 MMM들이 제조되었다. 서로 다른 화합물들 - PTMSP 및 작용기화된 다공성 입자들(PAF-1) - 및 클로로폼을 PTMSP가 완전히 용해하고 및 균질한 용액이 형성될 때까지 실온에서 저어주었다. 막들을 유리 페트리 플레이트들 상에 캐스팅하고 용매가 완전히 제거될 때까지 건조시켰다. 막들의 세부사항들은 표 3에 설명되어 있다.

표 3

[0188]

막	다공성 입자들의 wt%	두께(μm)
PMP	0	140
PMP/PAF-1	10	140

[0189]

실시예 7: 기체 투과성 측정

[0190]

시간 지연 장치를 이용하여 H₂, N₂, CH₄ 및 CO₂ 투과성을 장기간에 걸쳐 측정하였다. 초기 투과성들(t=0)은 재료들의 특성, 캐스팅 조건 및 두께 차이 때문에 달랐다. 도 10에 도시된 바와 같이, PMP/작용기화된 PAF-1 막들

의 기체 투과성은 니트 PMP 막의 기체 투과성보다 높았으며, 7일의 기간 동안 안정하였다. 대조적으로, 문헌 데이터에 따라, 니트 PMP 막들은 물리적 에이징 때문에 투과성들에서 시간 의존적인 감소를 나타내었다.

[0191] 실시예 8: PTMSP/나노입자-데코레이션된 PAF-1 조성물

PAF-1을 실시예 1에 따라 합성하였다.갓 정제한 건조 톨루엔에 C₆₀ 나노입자들을 용해하고 이후 필터 캐뉼라 스틱을 사용하여 여과함으로써 C₆₀ 나노입자들을 정제하였으며 진공 감압 하에서 용매를 제거하여 정제된 C₆₀ 입자들을 제조하였다. 기존 보고된 방법(Titova et al., 2004, Physics of the Solid state. 46(7):1365-1370)에 따라 리튬화된-C₆₀ 나노입자들을 합성하였다.

이하 방법에 따라, 이후 C₆₀ 또는 리튬화된-C₆₀ 나노입자들과 함께 PAF-1을 침투시켰다. 비활성 아르곤 분위기 하에서, 150 mL 쉬링크 플라스크를 건조 PAF-1 및 정제된 C₆₀ 나노입자들 또는 리튬화된-C₆₀ 나노입자들로 채웠다. 사용된 나노입자들의 양은 PAF-1의 양에 대하여 5-20%의 질량 무게 사이였다. 재료들을 진공처리하고 아르곤으로 다시 채웠으며, 이러한 사이클을 3회 반복하였다. 여기에,갓 건조하고 정제한 이황화탄소 용매(30mL)를 첨가하고 반응 혼합물을 하룻밤 동안 실온에서 기계적으로 교반하였다.

필터 스틱 캐뉼라를 사용하여 여과에 의해 용매를 제거하고 남은 재료들을 이후 추가적인 건조 및 정제된 이황화탄소 용매(3 x 20 mL)로 세척하고 여과하였다. 남은 재료들을 진공 감압 하(10×10^{-3} torr)에서 최종적으로 건조하여 해당 고체를 제조하였다.

원 PAF-1는 3968m²/g의 BET 표면을 가졌으며, C₆₀ 데코레이션된 PAF-1의 낮은 5% 로딩은 7.95Å기공 크기를 가진 3134m²/g의 BET 표면 면적을 가졌고, C₆₀ 데코레이션된 PAF-1의 높은 20% 로딩은 7.95Å기공 크기를 가진 2351m²/g의 BET 표면 면적을 가졌다. 10% 로딩 리튬화된 C₆₀ 데코레이션된 PAF-1은 4321m²/g의 BET 표면 면적을 가졌으며 출발 PAF-1의 BET 표면 면적은 3602m²/g이었다. 다른 실시예에서, 동일한 PAF 표면 면적과 함께 출발하여 표면 면적은 6600m²/g을 초과하였다. 이 재료는 PAF-1-Li-C₆₀(b)로 나타내었다. 침투된 PAF들의 표면 면적 세부사항들은 표 4에 나타나있다.

비록 이 실시예가 리튬화된-C₆₀ 입자들을 기술하고는 있지만 플러렌 또는 플러라이드들의 동일한 금속 작용기화 절차가 마그네슘, 알루미늄, 나트륨, 칼륨, 세슘, 칼슘, 스트론튬 및 전이 금속들 중 임의의 하나를 포함하는 다른 금속들을 이용하여 수행될 수 있다.

표 4

재료들	BET 표면(m ² /g)	로딩 wt%
PAF-1	3968	-
PAF-1- C ₆₀	3184	5
PAF-1- C ₆₀	2351	10
PAF-1	3601	-
PAF-1-Li-C ₆₀ (a)	4321	10
PAF-1-Li-C ₆₀ (b)	6600	10

PTMSP를 가지는 MMM들이 상기에서 기술된 바와 같이 용매 캐스팅에 의해 이후 제조되었다. 최종 막들의 세부사항들은 표 5에 나타나 있다.

표 5

막	다공성 입자들의 wt%	두께(μm)
PTMSP	0	80
PTMSP/PAF-1	10	120
PTMSP/PAF-1- C ₆₀	10	100

PTMSP/PAF-1- Li-C ₆₀ (a)	10	120
-------------------------------------	----	-----

[0200] 실시예 9: 기체 투과성 측정

[0201] 시간 지연 장치를 이용하여 H₂, N₂, CH₄ 및 CO₂ 투과성들이 7일에 걸쳐 측정되었다. 초기 투과성들(t=0)은 재료들의 특성, 캐스팅 조건 및 두께 차이 때문에 달랐다. 도 11에 도시된 바와 같이, 이 혼합 매트릭스 조성물이 제공된 증가된 조합 기공률의 결과로서 PTMSP/PAF-1-C₆₀ 및 PTMSP/PAF-1-Li-C₆₀ 혼합 매트릭스 막들에서 (프리스틴(대조군) PTMSP 막들과 비교하여) 모든 기체 투과성들의 큰 증가가 관찰되었다.

[0202] 실시예 10: PIM/PAF-1 조성물

[0203] 고온 접근법을 사용하여 PIM-1을 합성하였다. 5,5'6,6'-테트라하이드록시-3,3,3',3'-테트라메틸스페로비신데인(TTSBI), K₂CO₃, DMAc들을 사용 전 모두 정제하였다. 1 g TTSBI, 1.702 g TFB, 및 1.797 g의 K₂CO₃을 100 mL 등 균 바닥 플라스크에 위치시키고 100°C 진공 하에서 건조시키고, 아르곤으로 적어도 3회 씻어내었다. 20 mL의 탈수 DMAc 및 10mL의 탈수 톨루엔을 미리 건조된 모노머들을 함유하는 등 균 바닥 플라스크로 방출하였다. 혼합물을 160°C에서 1시간 동안 저어주었다. 노란색 용액을 아르곤 흐름 하에서 또 40분 동안 저어주었다. 그런 다음 이 노란색 점성 용액을 실온에서 메탄올 용액에 부어 형광 노란색 중합체 실을 형성하였다. 이 용액을 이후 여과하고 침전물을 건조하였다. 그런 다음 노란색 중합체 실(thread)을 클로로폼에 재용해하고 메탄올에 재침전하였다. 최종 노란색 생성물을 탈이온수에서 24시간 동안 환류하여 나머지 K₂CO₃ 염을 제거하였다.

[0204] PIM-1/PAF-1 막의 제조

[0205] 건조 PAF-1 분말을 PIM-1의 중량에 대하여 10 wt% PAF-1 함량에 따른 이전에 합성된 PIM-1과 혼합하였다. 9.67 g의 클로로폼을 혼합물에 첨가하였다. 용액을 24시간 동안 대기 조건(ambient conditions)에서 교반하였다. 약 30 μm 두께의 막이 대기 조건에서 용액 캐스팅을 통해 형성되었다. 단일 기체 투과성 측정 전에 막들을 24시간 동안 40°C의 진공 오븐에서 건조하였다. 막들의 밀도들을 헬륨 비중병을 사용하여 측정하였다.

[0206] 실시예 1 내지 9에서와 같은, 이를 막들을 이용하여 유사한 기체 투과 연구들을 수행하였다. 이 예에서, 긴 측정기간 동안 신뢰할 수 있는 자료를 제공하기 위하여 100 μm 두께에 근접한 막들을 사용하였다.

[0207] 도 12에 도시된 데이터는 다양한 대조군, 프리스틴 MMM 및 실시예에 기술된 본 발명에 따른 MMM 복합 막들의 시간-의존적인 기체 분리 성능의 비교를 가능하게 해준다. PAF-1의 중합체에 대한 첨가가 에이징을 감속시킨다는 것을 알 수 있다. CO₂ 투과성의 어떠한 현저한 감소도 240일의 기간 동안 관찰되지 않았다. 일부 막들에서 동일한 시간 동안 투과성에 대한 어떠한 관련된 변화도 관찰되지 않았다. 추가적으로, 일부 샘플들에서 N₂ 투과성이 감소되는 것으로 관찰됨으로써 시간에 따른 이들의 CO₂/N₂에 대한 선택성을 향상시킨다.

[0208] MOF(ZIF-8) 입자들이 테스트 재료로서 추가로 포함되었다. ZIF-8은 PAF-1의 삼봉형(tri-modal) 기공 크기 분포(0.3nm, 1.2nm, 및 4.8nm)보다 작은(대략 1nm) 단봉형(uni-modal) 기공 크기 분포를 가지며, 이는 가벼운 기체들의 크기-체거름(size-sieving)을 수행하는 것을 가능하게 해준다.

[0209] NMR 탐색(probing)은 PTMSP에서의 중합체 층쇄들 및 PIM-1에서의 부피가 큰 화학적 모이어티들이 PAF-1 기공들 내에 삽입되어 열린 다공성 구조를 제자리에 가둔다는 것을 알려주었다. NMR 탐색은 또한 중합체의 웜던트 메틸기, 및 가장 결정적으로는 트라이메틸실릴기가 본질적으로 에이징에 의해 변화되지 않는 것처럼 보인다 것을 밝혔다. 웜던트 트라이메틸실릴기는 자유 부피 및 따라서 투과성의 주요 원인인 사슬 간 상호작용 및 사슬 폐키징에 원인이 되는 주요 특징이다. NMR 데이터에 의해 가정될 수 있는 전체 메커니즘은 PTMSP가 PAF-1의 기공 구조 내 웜던트 메틸기들의 함입에 의해 뮤인다는 것이다. 이는 주요 사슬 세그먼트들의 자유도를 증가시켜 트라이메틸실릴기를 변화하지 않게 두며, 이것이 주요 사슬이 열리도록 지지하며 자유 부피를 전달하게 돋는 핵심이다(도 14에 개략적으로 도시됨). 양전자 소멸 수명 분광법(positron annihilation lifetime spectroscopy(PALS))에 의한 추가적인 실험 탐색이 또한 수행되었다. PALS 스펙트라는 복합재료 내의 기공들의 크기 및 수에 대한 정보를 제공한다. 여기 데이터에서 탐색은 에이징에 의해 약 1.2nm 지름의 프리스틴(대조군) PTMSP의 기공들이 수축되고 농도가 줄어드는 것을 보여주었으며, 낮아진 기체 투과성에 대해 설명해주었다, 도 13 참조. 다른 기공 크기들은 크게 변동이 없었다. PTMSP/PAF-1 막들에서, 복합재료들의 이들 1.2nm 공극들은 크기가 약간 감소되며, 따라서 관찰된 극도로 낮은 에이징 효과에 기여한다.

- [0210] PMP/PAF-1 막들은 이를 경향들을 확인한다. NMR 스펙트럼은 측쇄 탄소들에 대한 변화되지 않은 값을 밝혀낸 반면, 주쇄들이 탄소들은 에이징에 의해 감소하였다. 추가적인 데이터는 복합재료의 기공들이 약 1.1nm에서 움직이기 시작하며 PAF-1의 존재하에서 확장되며 240일 동안 유지된다는 것을 보여주는 반면, 1.5nm 지름의 복합재료의 기공들은 대부분 변화되지 않고 유지되었으며, PMP/PAF-1에서 관찰된 현저한 안티-에이징 효과를 설명해주었다. 1.1 및 1.5nm 기공들은 CO₂ 및 N₂ 분자들의 표면 및 크누센 확산(Knudsen diffusion)에 각각 이상적인 크기이다.
- [0211] 메커니즘은 PIM-1/PAF-1 막들에 대해 약간씩 변한다. PIM들의 경우 데이터는 에이징 특성들이 PIM-1/PAF-1 막들에 대해 약간씩 변한다는 것을 보여준다. PAF-1의 첨가는 기공 수축을 억제하지 않으며 이 결과는 시간에 따른 N₂ 투과성의 손실과 잘 맞는다. 복합재료의 기공들은 약 0.6nm로 수축하며, 이는 CO₂ 흡수에 유리하다. PIM-1/PAF-1 복합재료들의 경우, 관찰된 가장 큰 기공 크기 분포는 단지 CO₂ 및 N₂ 활성화된 확산을 촉진할 만큼 충분히 넓다. PAF-1은 PIM-1에서 CO₂ 흡수를 향상시키며 복합재료는 시간이 흐르는 동안 향상된 흡수를 유지한다.
- [0212] 사면체 탄소 원자들은 PIM-1에서 내부 유연성을 갖는 단단한(rigid) 성분들의 굽힘 및 휨에 대한 뒤틀림의 핵심적인 점들이며 부피가 큰 화학 모이어티들에서 탄소 원자들의 분자 유동성에 민감하다. PIM-1이 에이징됨에 따라, 사면체 탄소 원자들은 보다 유동적으로 된다. PAF-1의 PIM-1로의 함입은 사면체 탄소 원자를 굳게 하며 결과적으로 뒤틀림 점들 중 하나에서 사면체 탄소 원자들을 경직시키며, 따라서 PIM-1 휨을 억제시킨다. 한편, PAF-1의 존재하에서 다른 탄소 원자들은 보다 유연하게 되며 테트라플루오로계 성분이 유연한 상태로 남아있다 것을 나타낸다.
- [0213] 도 12는 PIM-1 및 PIM-1/PAF-1 막들의 경우 투과성이 시간이 지남에 따라 변한다는 것을 추가로 도시한다. 도 13은 에이징된 PIM-1/PAF-1(0.47nm)에 대한 작은 기공 크기가 에이징된 PIM-1(0.52nm)의 경우보다 작으며, 따라서 높은 선택성을 보여주는 설명을 제공한다. 또한 에이징된 PIM-1/PAF-1의 0.47nm 기공 크기는 기체-기공 포텐셜 에너지 필드에 따른 CO₂ 용해도에 대한 0.42nm의 최적 기공 크기에 가까우며, 따라서 높은 투과성을 보여준다. 또한, PIM-1/PAF-1에 대한 큰 기공 크기(1.2nm)는 에이징 동안 크게 달라지지 않으며, 따라서, 높은 유동(flux)을 유지한다. 따라서, PIM-1에서 증가된 CO₂ 투과성의 유지는 빠른 흐름 경로들을 제공하는 1.2nm 기공뿐만 아니라 최적 0.47nm 기공 내의 증가된 CO₂ 용해도 계수들에 기여할 수 있다.
- [0214] 표 6은 실시예들 중 일부로부터 유래한 투과성 및 선택성 값들을 보고한다. 특히, 표는 복합재료 PTMSP/PAF, PTMSP/PAF-NH₂, PTMSP/PAF-Li-C₆₀, PTMSP/PAF-C₆₀ PMP/PAF-1, PIM-1/PAF-1의 기체 투과성 및 선택성의 해당 값들을 가진 원(native) PTMSP, PMP 및 PIM-1 막들의 기체 투과성 및 선택성 비교를 가능하게 해준다. 값들은 H₂, N₂, CH₄ 및 CO₂의 투과성 및 CO₂/H₂, CO₂/N₂, CO₂/CH₄ 선택성을 의미한다.
- [0215] 값들은 다공성 입자들의 중합체들로의 첨가와 함께 모든 기체들의 투과성이 증가한다는 것을 보여준다. 작용기화된 다공성 입자들을 함유하는 중합체들의 경우, 투과성은 보다 더 증가한다. 플러렌을 함유하는 다공성 입자들의 사용은 특히 높은 비율의 투과성을 부여한다.
- [0216] 다공성 입자들을 중합체에 첨가하는 것의 효과는 특히 PIM 중합체의 경우에서 뚜렷하였으며, PIM 중합체를 단독으로 사용하여 측정된 동일한 기체들의 투과성에 비하여 모든 테스트된 기체들의 투과성에서 거의 3배 증가가 관찰되었다.
- [0217] 데이터는 또한 다양한 기체 혼합물에 대한 선택성이 기체들 및 혼합 매트릭스 조성물의 선택에 따라 조작될 수 있다는 것을 보여준다. 예를 들어, CO₂로부터 CH₄를 분리하기 위하여, PIM-PAF-1 MMM의 사용이 PIM 중합체 단독에 비해 유익할 수 있다.

표 6

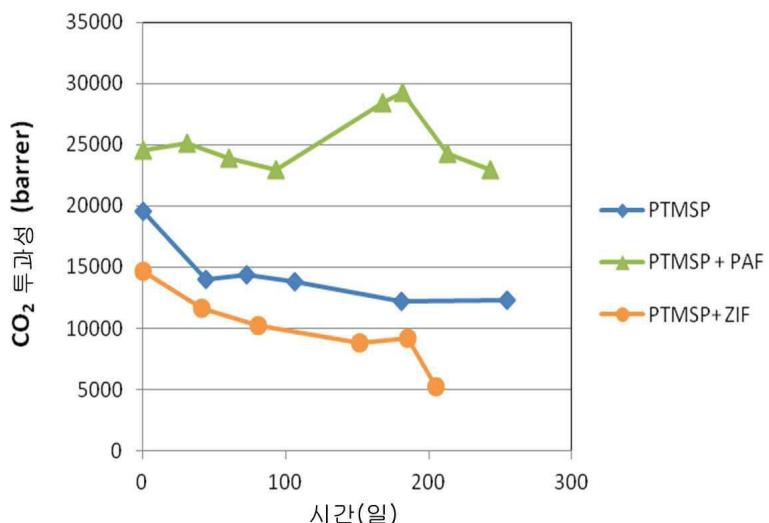
중합체	첨가제	H ₂ 투과성(Barr)	CO ₂ /H ₂ 선택성	N ₂ 투과성(Barr)	CO ₂ /N ₂ 선택성	CH ₄ 투과성(Barr)	CO ₂ /CH ₄ 선택성	CO ₂ 투과성(Barr)
PTMSP	대조군	14166	2.10	5083	5.86	13495	2.21	29796
PTMSP-PAF	다공성 입자와 함께	15749	2.31	6260	5.82	15634	2.33	36406

PTMSP-PAF-NH ₂	작용기화된 다공성 입자와 함께	17437	2.34	7436	5.48	19881	2.05	40786
PTMSP-PAF-Li-C ₆₀ (L)	작용기화된 다공성 입자와 함께	20305	2.09	8495	5.01	22565	1.88	42531
PTMSP-PAF-C ₆₀	작용기화된 다공성 입자와 함께	28603	2.02	11362	5.08	29774	1.94	57765
PMP	대조군	3397	2.01	622	10.96	1402	4.86	6819
PMP - PAF-1	다공성 입자와 함께	5123	2.16	1261	8.76	3126	3.53	11047
PIM-1	대조군	1681	2.42	275	14.8	496	8.21	4071
PIM-PAF-1	다공성 입자와 함께	5530	2.50	1191	11.62	2232	6.20	13835

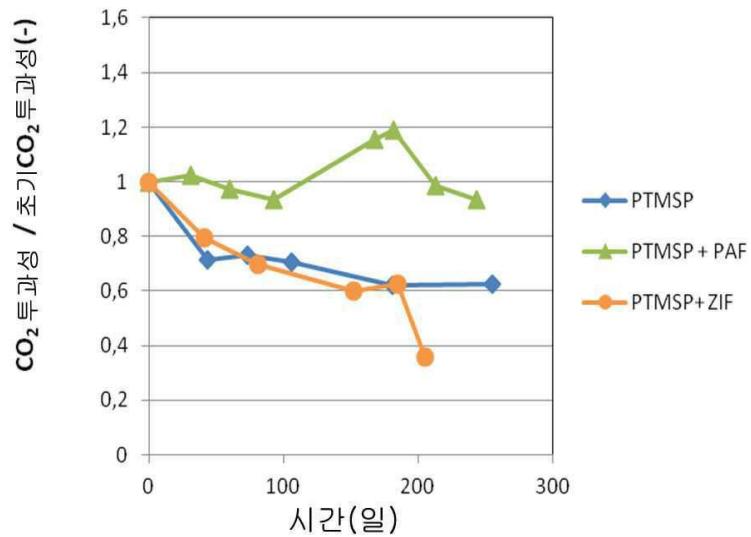
[0219] 본 발명이 구체적인 실시태양들을 참조하여 개시된 한편, 본 발명의 다른 실시태양들 및 변형들이 본 발명의 본래 취지 및 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의해 창안될 수 있다는 것은 명백하다. 첨부된 청구항은 모든 이러한 실시태양들 및 동등한 변형들을 포함하는 것으로 의도된다.

도면

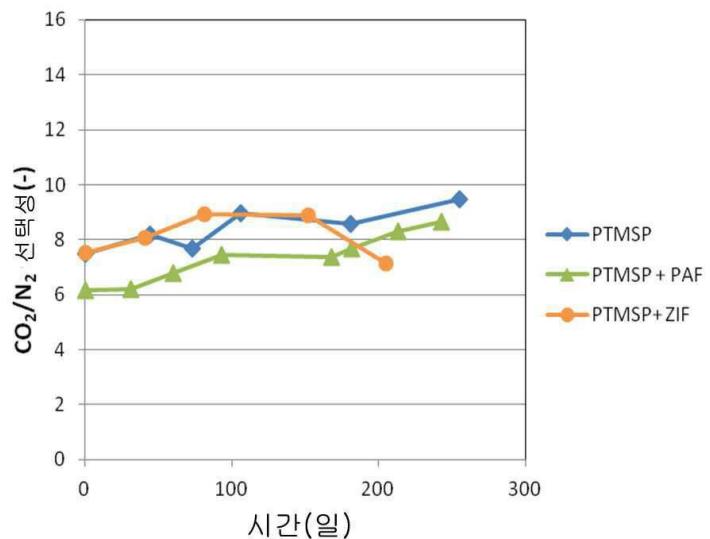
도면1



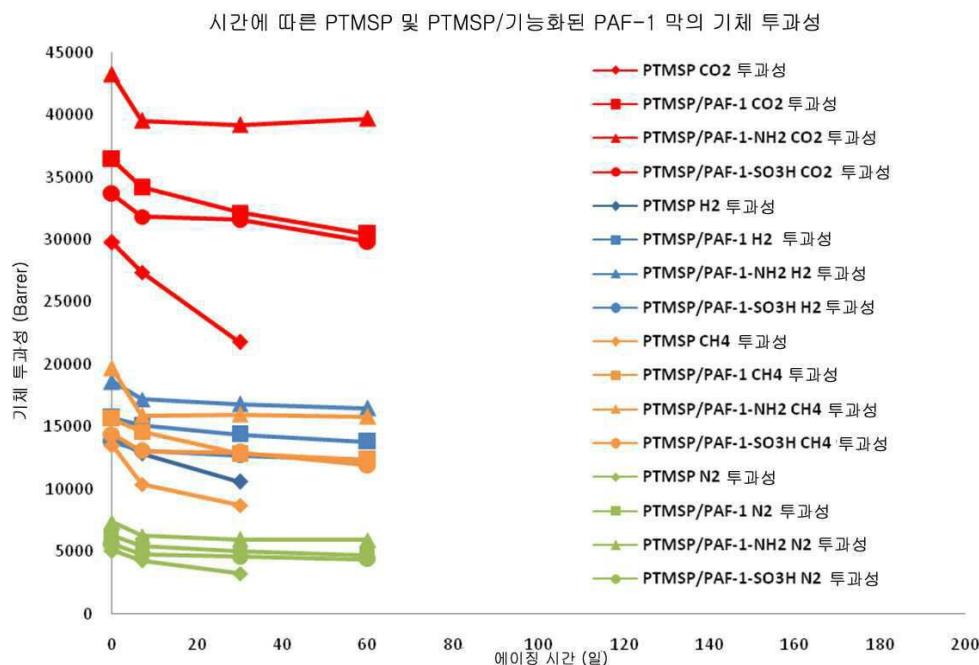
도면2



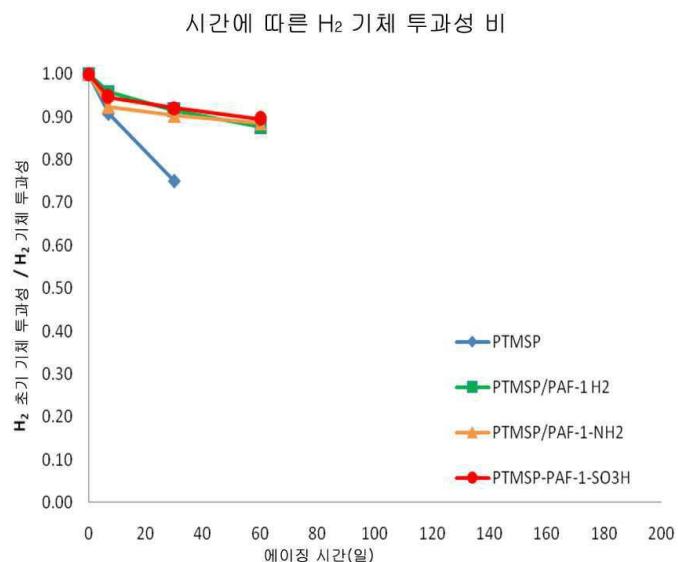
도면3



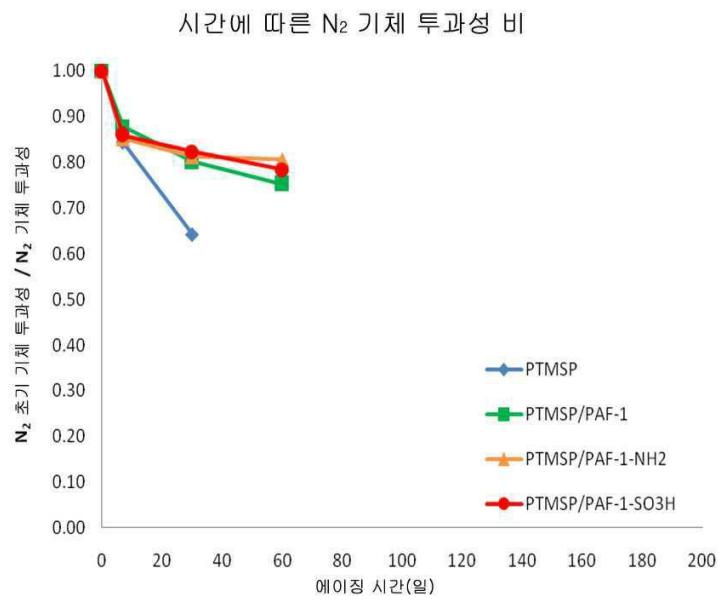
도면4



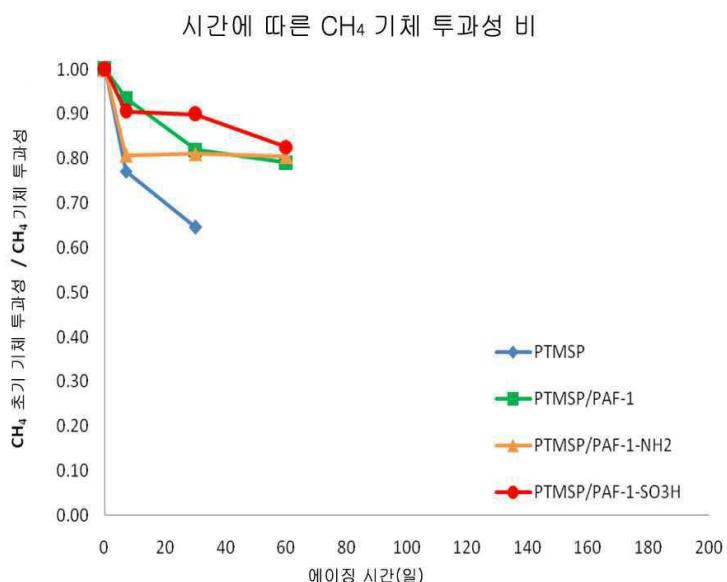
도면5



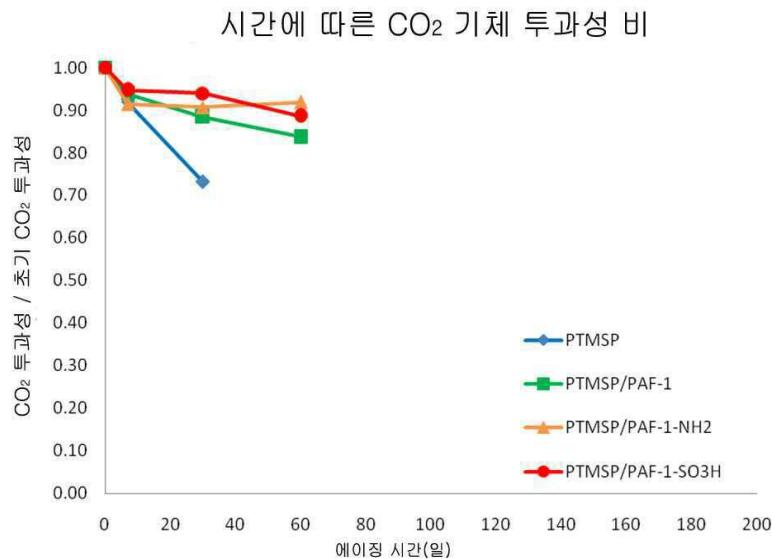
도면6



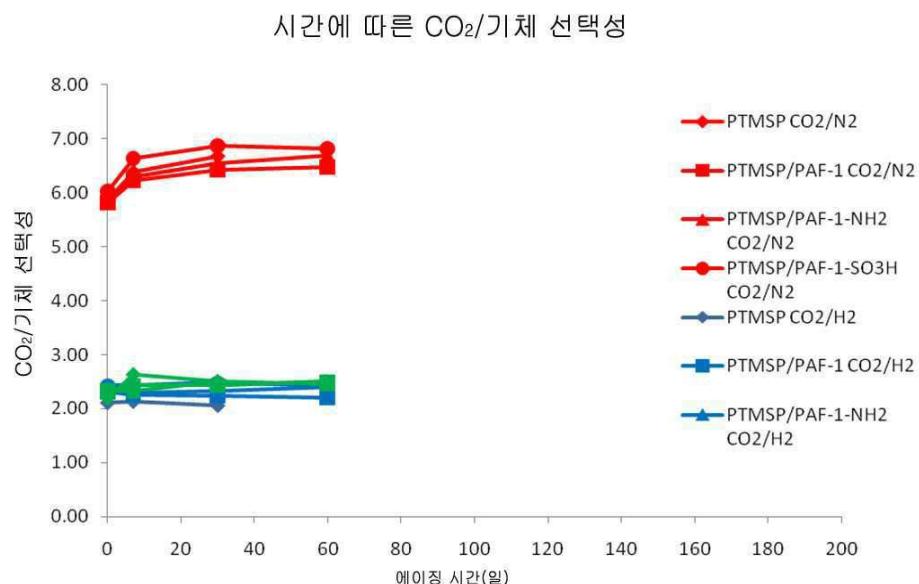
도면7



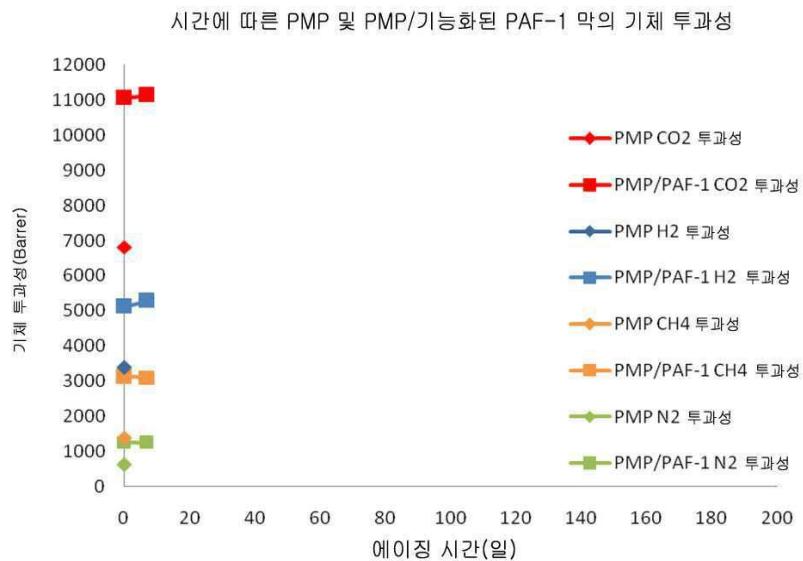
도면8



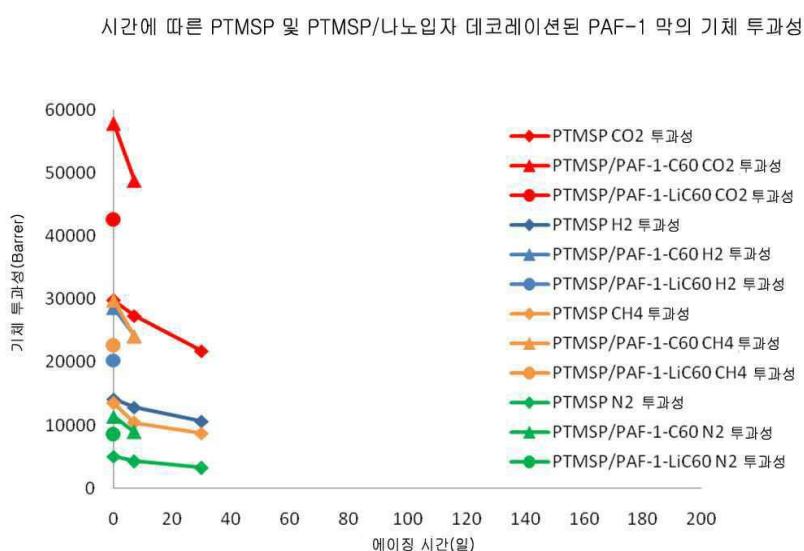
도면9



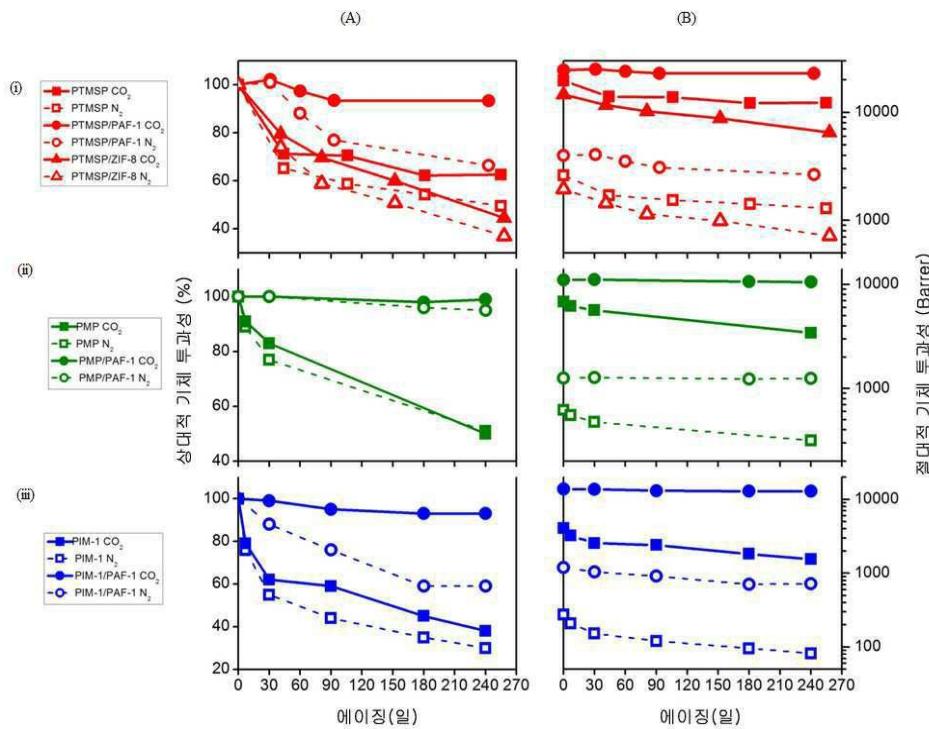
도면10



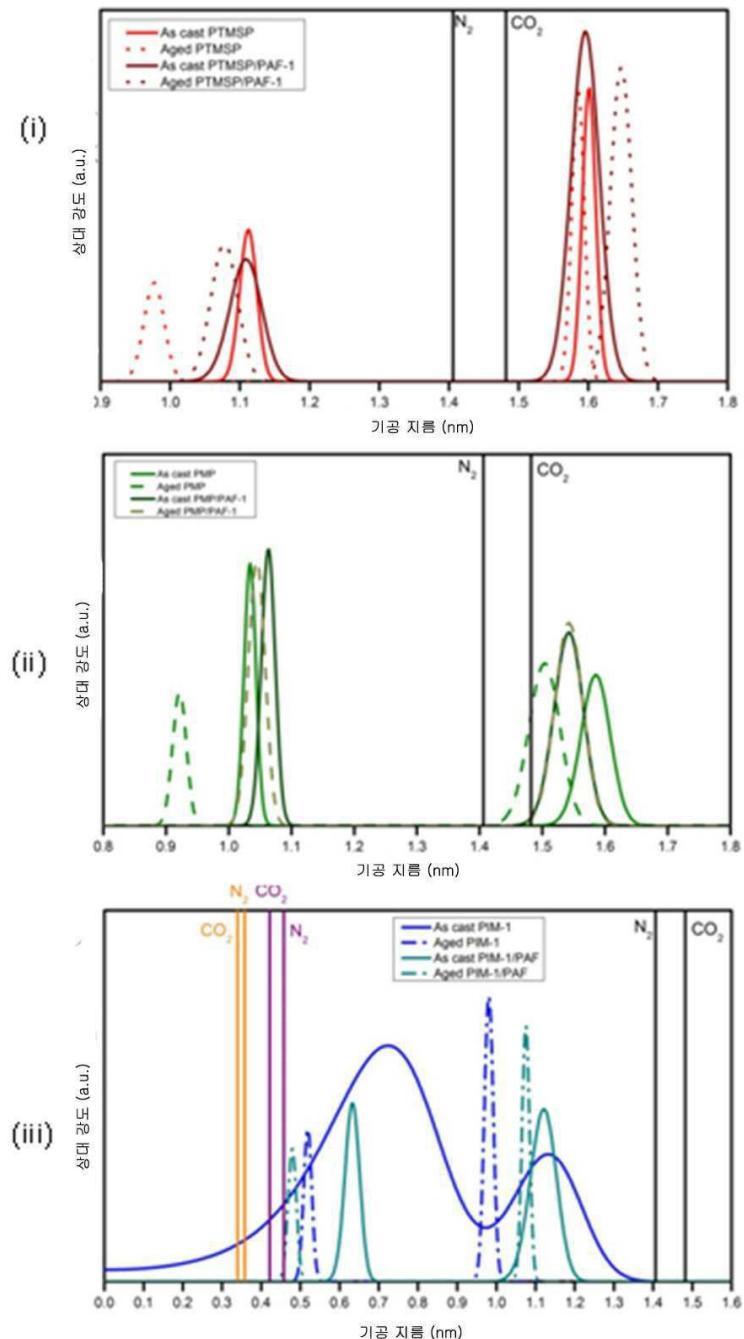
도면11



도면12



도면13



도면14

