



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0100093
(43) 공개일자 2024년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 53/22 (2006.01) B01D 71/52 (2006.01)

B01D 71/64 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 53/228 (2013.01)

B01D 71/5211 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2022-0182201

(22) 출원일자 2022년12월22일

심사청구일자 2022년12월22일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호

정인수

인천광역시 연수구 인천타워대로 257, A동 729호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차준용

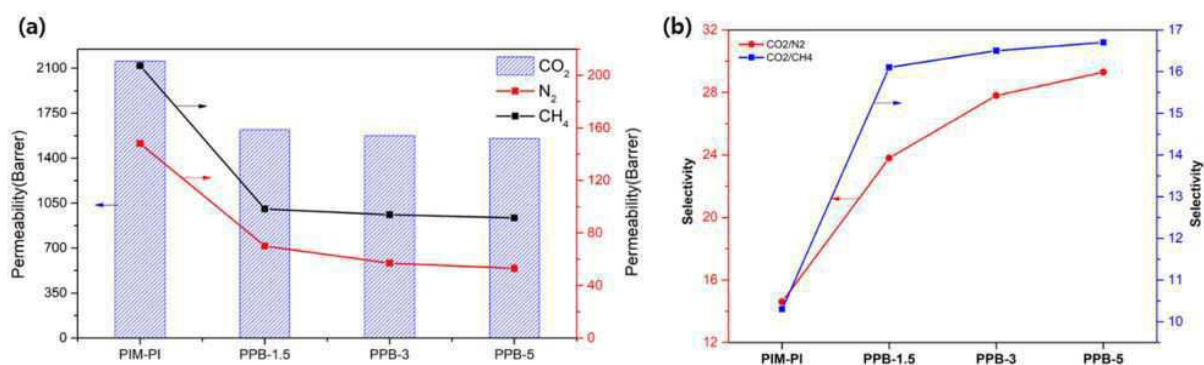
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG를 혼합한 기체 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명에서는 기존 PIM-PI-PEG/PPG 공중합체 기반 분리막(copolymer-based membranes)의 단점을 개선하기 위해서 서로 다른 성질을 지닌 두 고분자인 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)와 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)가 혼합된 혼합 기체 분리막을 제공한다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

B01D 71/64 (2022.08)
B01D 2257/504 (2013.01)
B01D 2325/20 (2013.01)
B01D 2325/22 (2013.01)
B01D 2325/24 (2013.01)
Y02C 20/40 (2020.08)

아스몰 허스너

방글라데시, 추아당가, 추아당가 사다르, 조아더
 파라

(72) 발명자

이크발 호세인

방글라데시, 쿠시티아, 7020, 콕사, 아크터푸르
 햇, 보소와

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345349732
과제번호	2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원사업
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	0.1/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2022.03.02 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711154693
과제번호	2022R1A2C2002746
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	분자구조의 제어를 통한 고성능 이산화탄소 분리막 소재 개발
기 여 율	0.9/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2022.03.02 ~ 2023.02.28

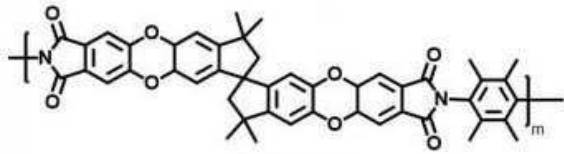
명세서

청구범위

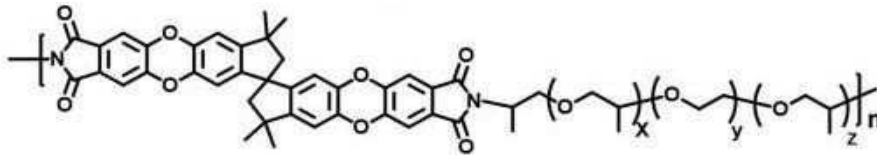
청구항 1

하기 화학식 1의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)와 하기 화학식 2의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)가 혼합된 혼합 기체 분리막,

(화학식 1)



(화학식 2)



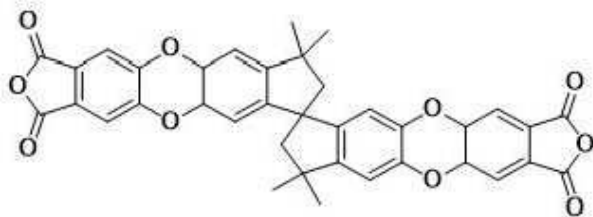
여기서, m과 n은 각각 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG의 최종 몰비를 나타낸다.

청구항 2

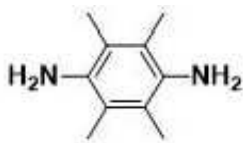
제1항에 있어서,

상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)는 하기 화학식 3의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-디안하이드라이드 (PIM-dianhydride)와 하기 화학식 4의 구조를 갖는 디아민 듀렌 (diamine durene)의 축합중합에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 혼합 기체 분리막,

(화학식 3)



(화학식 4)



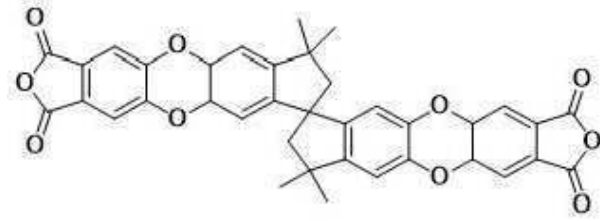
청구항 3

제1항에 있어서,

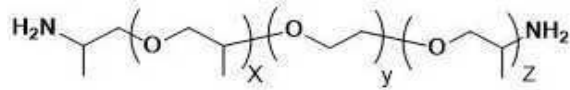
상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)는 하기 화학식 3의 구

조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-디안하이드라이드 (PIM-dianhydride)와 하기 화학식 5의 구조를 갖는 디아민 PEG/PPG (diamine PEG/PPG)의 축합중합에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 혼합 기체 분리막,

(화학식 3)



(화학식 5)



(여기서, 화학식 5의 x, y, z는 PEG/PPG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 각각 1 내지 40의 정수임).

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)은 1.5 내지 5.0 mol%인 것을 특징으로 하는, 혼합 기체 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)이 증가할수록 인장 강도(tensile strength) 및 영률(Young's modulus)는 감소하고, 파단 연신율(elongation at break)은 증가하는 것을 특징으로 하는 혼합 기체 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)이 증가할수록 분리막의 기체 투과도는 감소하고, CO₂ 기체의 선택도(selectivity)는 증가하는 것을 특징으로 하는, 혼합 기체 분리막.

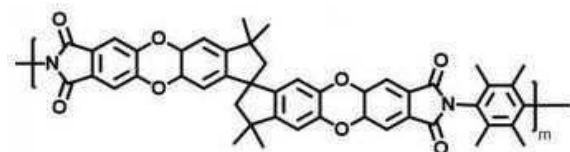
청구항 7

하기 화학식 1의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)을 마련하는 단계;

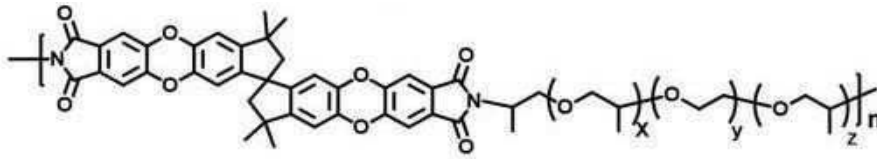
하기 화학식 2의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)를 마련하는 단계; 및

상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)와 상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)를 혼합하는 단계;를 포함하는 혼합 기체 분리막 제조방법,

(화학식 1)



(화학식 2)



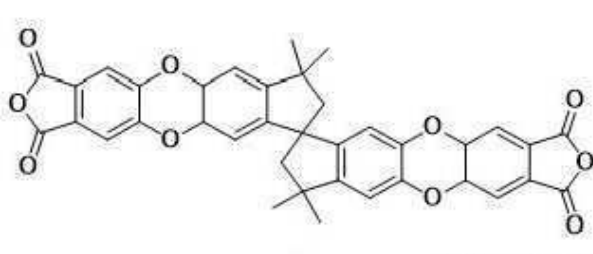
여기서, m과 n은 각각 PIM-PI과 PIM-PEG/PPG의 최종 몰비를 나타낸다.

청구항 8

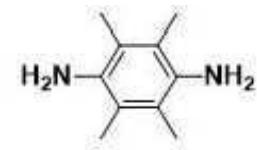
제7항에 있어서,

상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)는 하기 화학식 3의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-디안하이드라이드 (PIM-dianhydride)와 하기 화학식 4의 구조를 갖는 디아민 듀렌 (diamine duren)의 축합중합에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 혼합 기체 분리막 제조방법,

(화학식 3)



(화학식 4)

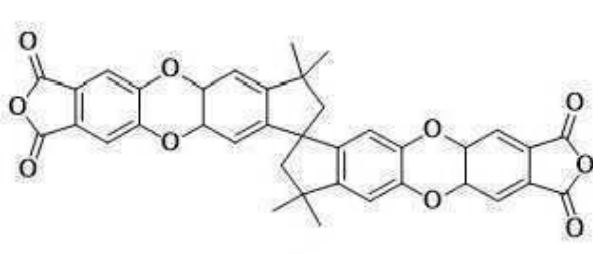


청구항 9

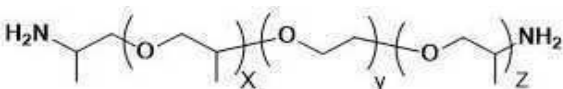
제7항에 있어서,

상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)는 하기 화학식 3의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-디안하이드라이드 (PIM-dianhydride)와 하기 화학식 5의 구조를 갖는 디아민 PEG/PPG (diamine PEG/PPG)의 축합중합에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 혼합 기체 분리막 제조방법,

(화학식 3)



(화학식 5)



(여기서, 화학식 5의 x , y , z 는 PEG/PPG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 각각 1 내지 40의 정수임).

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)은 1.5 내지 5.0 mol%인 것을 특징으로 하는 혼합 기체 분리막 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)이 증가할수록 인장 강도(tensile strength) 및 영률(Young's modulus)는 감소하고, 파단 연신율(elongation at break)은 증가하는 것을 특징으로 하는 혼합 기체 분리막 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)이 증가할수록 분리막의 기체 투과도는 감소하고, CO₂ 기체의 선택도(selectivity)는 증가하는 것을 특징으로 하는, 혼합 기체 분리막 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG를 혼합한 기체 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재, 전 세계적으로 화석연료의 사용량이 늘어남으로써, 대기 중에 발생하는 온실가스의 양이 지속해서 증가하고 있다. 기후변화에 관한 정부 간 협의체(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)에서 발행한 제6차 보고서에 따르면, 지난 5년간(2016~2020) 지구의 평균 기온의 상승은 1850년 이후 가장 높았다고 보고되고 있다.

[0003] 온실가스 중에서 가장 많은 양을 차지하고 있는 CO₂는 지구 온난화에 큰 기여를 할 뿐만 아니라, 대형 화재, 폭우, 폭염 등 심각한 이상기후 문제를 발생시키고 있다. 따라서, 대기 중에 CO₂의 농도를 줄이기 위해서 다양한 방법을 통해 화석연료에서 발생하는 CO₂ 기체를 선택적으로 포집 후 저장하는 것과 더불어 메탄올이나 고분자 등으로 변환시켜 새로운 물질로 활용하는 (Carbon Capture Utilization & Storage, CCUS) 기술을 개발하는데 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 이산화탄소를 분리하기 위해서 극저온증류법(cryogenic distillation), 용매흡수법(Solvent absorption), 흡착법(adsorption), 기체 분리막을 이용한 분리법(membrane separation) 등 다양한 방법들이 연구되어 왔다. 특히 고분자 막을 통한 기체 분리는 다른 공정에 비해 가격이 저렴하고 스케일업이 쉽고, 모듈화가 가능하다는 이점이 있기 때문에 이러한 기체 분리막(gas separation membrane)에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 분리막 기반의 분리기술은 다른 공정에 비해 낮은 투과 선택도와 분리막(membrane)의 에이징 효과(aging effect)에 의한 짧은 수명과 같은 약점이 존재한다. 따라서 이러한 약점을 극복하기 위해 우수한 기체 투과성, 기계적 성질 및 내구성을 지닌 기체 분리막에 대한 개발이 필수적이다.

[0005] 분리막을 이용한 기체 분리에 있어서 중요한 인자(parameter)들은 투과도(permeability)와 선택도(selectivity)이다. 따라서 이상적인 분리막(ideal membrane), 즉 고성능의 기체 분리막은 우수한 기체 투과도와 선택도(permeability and selectivity)를 동시에 보유하여야 한다. 하지만, 투과도와 선택도는 서로 트레이드 오프(trade-off) 관계에 있기 때문에 이들을 동시에 향상시키는 데에 많은 어려움이 있으며, 이는 기체 분리막의 투과도 vs 선택도 경향을 조사한 로베슨 플롯(Robeson's plot)에서 동일하게 확인되었다. 이 그래프에서

한계라고 알려진 상한(Upper Bound)를 뛰어넘는 우수한 성능을 가지는 막을 개발하기 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다.

- [0006] 일반적으로, 기체 분리막에 사용되는 유리상 고분자는 높은 유리전이 온도를 갖는다. 또한, 분자간의 정렬된 패킹(packing) 구조를 갖고 있어서 뛰어난 열적 및 기계적인 안정도를 가지고 있다. 이러한 강성(rigid)의 분자 구조 덕분에 기체 투과도(gas permeability)는 고무상 고분자 기반 분리막(rubbery polymer-based membranes)에 비해서 상대적으로 낮지만, 확산 선택도(diffusivity-selectivity)가 높은 장점을 가지고 있다.
- [0007] 특히, 6FDA (4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)를 기반으로 하는 폴리이미드(polyimide) 타입의 고분자는 중간수준(moderate)의 CO₂ 투과도를 보일 뿐만 아니라, 높은 열적, 화학적 안정도 때문에 기체 분리막으로 많이 사용되고 있다.
- [0008] 강성 고분자 기반 분리막(Rigid polymer-based membranes)가 가진 이러한 장점에도 불구하고 상용화를 하기 위해 필요한 높은 CO₂ 투과도 또는 다른 기체에 대한 선택도(selectivity over other gases)는 여전히 도달하지 못하였다. 특히, 높은 자유 부피 분율(fractional free volume, FFV)을 갖는 유리상 고분자들(rigid polymers)의 가장 큰 단점은 시간이 지남에 따라 자유 부피(free volume)의 감소에 따른 기체 투과도의 감소 즉, 고분자막의 노화(aging)이다.
- [0009] 한편, 고무상 고분자(rubbery polymers)는 상온에서 낮은 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)를 가지고 있기 때문에 주 사슬의 활발한 움직임을 통해 높은 기체 확산도를 보인다. 하지만, 모든 기체에 대해 높은 확산도를 보이기 때문에 기체의 동력학적 지름(kinetic diameter)에 따른 확산 선택도(diffusivity-selectivity)는 보이지 않는다. 다만, 고분자 매트릭스(polymer matrix)와 기체의 상대적인 친화도와 기체의 응축도(condensability)의 차이에 의한 용해 선택도(solubility selectivity)를 갖게 된다. 따라서 주로 고분자 재료(polymer material)의 선택적인 용해도를 조절함으로써 고무상 고분자 기반 분리막(rubbery polymers-based membranes)의 기체 분리 성능을 향상시켜왔다.
- [0010] 대표적인 고무상 고분자인 poly(ethylene glycol)(PEG)는 에테르기(ether group)이 연속적으로 반복되는 구조를 지닌다. 이산화탄소는 다른 기체보다 응축성(condensability)이 높으며, 이산화탄소와 PEG 내에 존재하는 에테르기(ether group) 사이에서 발생하는 강한 4극자-4극자 모멘트(quadrupole-quadrupole moment) 상호작용을 가지고 있기 때문에 PEG는 CO₂에 대한 높은 용해도를 가지는 고분자로 알려져 있다. 하지만, PEG는 분자량이 증가할수록 결정성이 생기게 되고, 이는 투과도와 물성의 감소로 이어진다. 따라서 PEG의 이성질체 형태인 PPG, poly(propylene glycol)를 포함한 PEG/PPG는 PEG의 결정성을 줄여 기체의 투과도를 증가시키는 기체 분리막의 소재로서 자주 사용되었다. 그러나 이런 고무상 고분자의 낮은 기계적 물성은 단일막(self-standing membrane)으로 제작하기에는 충분하지 않기 때문에 강성(rigid)한 고분자와의 공중합체나 가교막 및 블렌딩 고분자 막 등과 같은 형태로 개발되어 왔다.
- [0011] 그 중, 블렌딩 고분자 막(blended membrane)은 PEG/PPG처럼 단일막의 형성이 안되는 고분자들을 효과적으로 제막을 할 수 있는 손쉬운 방법이다. 특히, 혼합하는 서로 다른 고분자들의 성질을 동시에 나타내기 때문에 기체 분리막에서 광범위하게 사용되는 방법이다. 가령, PIM-1 고분자에 다양한 분자량을 가진 PEG를 혼합(blending)하여서 제막을 한 막의 경우 PEG의 도입에 따라 순수한(pristine) PIM-1 대비 CO₂/N₂의 기체 선택도가 증가하는 결과를 나타내었다.
- [0012] 한편, 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드(polymers with intrinsic microporosity-polyimide, PIM-PI)는 분리막 소재로서 최근 각광받고 있는 고투과도(highly permeable) 고분자 재료이다. 이는 PIM이 가지는 스피로(spiro) 구조를 통해 만들어지는 사다리 형태(Ladder shape)의 뒤튼린 형상에 의해 고분자 주쇄의 패킹(packing)을 억제하게 된다. 따라서 높은 FFV를 갖게 되며, 이는 해당 분리막의 높은 기체 투과도에 기여하게 된다. 이와 함께, PI가 가지는 우수한 열역학적 안정성과 높은 기계적 특성(mechanical property)를 동시에 가지고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 PIM-PI는 기체 선택도가 중간 수준을 보인다는 점과 자유 부피(free volume)의 수축으로 인한 시간에 따른 노화(aging)이 나타나게 된다.
- [0013] PIM-PI의 이러한 단점을 보완하고자 우리의 이전 연구에서는 PIM-PI와 고무상 고분자(rubbery polymer)인 PEG/PPG간의 공중합체(copolymers)를 개발하였다. 이를 통해 PIM-PI가 가지는 열적, 기계적인 안정성을 가지는 동시에 PEG/PPG에 기인하는 CO₂ 용해도-선택도(solubility-selectivity)를 증가시켜 기체 선택도를 높이는데 성공하였다. 하지만, 이러한 PIM-PI-PEG/PPG 공중합체 기반 분리막(copolymer-based membranes)는 33.5~40.3의

높은 CO₂ /N₂ 선택도를 가짐에도 불구하고 CO₂ 투과도는 350~669 Barrer 정도로 순수(pristine) PIM-PI (2156 Barrer)에 비해서 크게 감소하였으며, 이는 PEG/PPG 세그먼트(Segment)가 PIM-PI 주쇄 내에 엉킴(entangled)되면서 고분자의 자유 부피(free volume)를 감소시켰기 때문이다 (도 1a).

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1523263호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명에서는 기존 PIM-PI-PEG/PPG 공중합체 기반 분리막(copolymer-based membranes)의 단점을 개선하기 위해서 서로 다른 성질을 지닌 두 고분자 PIM-PEG/PPG와 PIM-PI를 혼합(blending)하여 분리막을 제조하였다. 이를 통해서 PIM-PEG/PPG로 인한 자유 부피(free volume)의 감소의 최소화와 함께 두 고분자 간의 미세상 분리(microphase separation)을 통한 기계적 특성(mechanical property)의 향상을 기대하였다 (도 1b).

[0017] 또한, PIM-PI에 대한 PIM-PEG/PPG의 조성을 바꾸어서 그에 따른 PIM-PI가 가지는 높은 투과도의 감소를 최소화하면서도 PIM-PEG/PPG에 의한 CO₂ 선택도(selectivity)를 동시에 향상시킬 수 있는 최적의 혼합 조성을 찾고자 하였다. 이를 위해 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG 두 고분자의 조성 변화에 따른 열적, 기계적인 특성의 변화 및 모폴로지와 기체 투과 특성까지도 조사하였다.

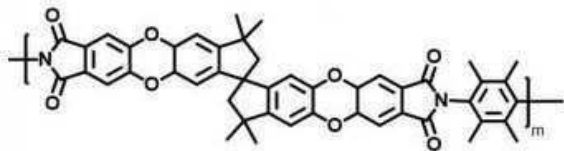
[0018] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

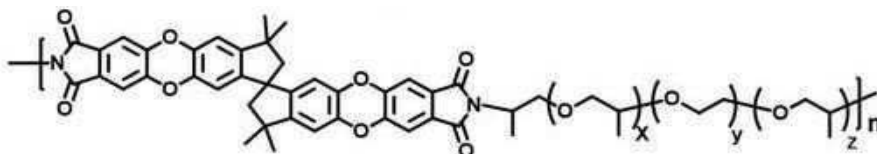
[0019] 본 발명에서는 높은 기체 투과도를 지닌 PIM-PI 고분자에 높은 CO₂ 선택도를 보이는 PIM-PEG/PPG 고분자를 PIM-PI 대비 각 1.5, 3 및 5 mol%로 첨가하여 CO₂에 대해서 높은 투과도와 선택도를 가지는 혼합 기체 분리막(blended membranes) (PPB-1.5, PPB-3 및 PPB-5)을 제작하였다. 높은 투과도를 유지하면서 기계적 성질의 감소를 최소화하기 위해서 PIM-PEG/PPG의 함량을 최대 5mol% 까지만 첨가하였다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면 하기 화학식 1의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)와 하기 화학식 2의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)가 혼합된 혼합 기체 분리막을 제공한다,

[0021] (화학식 1)



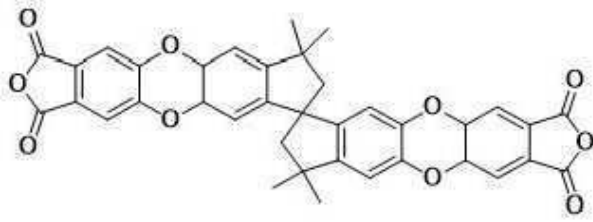
[0023] (화학식 2)



[0025] 여기서, m과 n은 각각 PIM-PI과 PIM-PEG/PPG의 최종 몰비를 나타낸다.

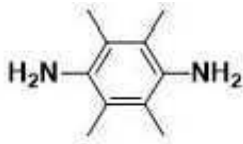
[0026] 상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)는 하기 화학식 3의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-디안하이드라이드 (PIM-dianhydride)와 하기 화학식 4의 구조를 갖는 디아민 듀렌 (diamine durene)의 축합중합에 의해 얻어진 것을 특징으로 한다,

[0027] (화학식 3)



[0028]

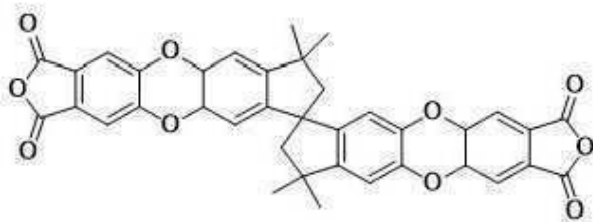
[0029] (화학식 4)



[0030]

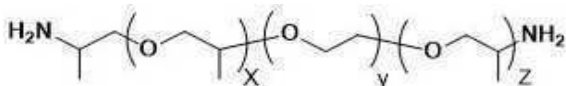
[0031] 상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)는 하기 화학식 3의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-디안하이드라이드 (PIM-dianhydride)와 하기 화학식 5의 구조를 갖는 디아민 PEG/PPG (diamine PEG/PPG)의 축합중합에 의해 얻어진 것을 특징으로 한다,

[0032] (화학식 3)



[0033]

[0034] (화학식 5)



[0035]

[0036] (여기서, 화학식 5의 x, y, z은 PEG/PPG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 각각 1 내지 40의 정수임).

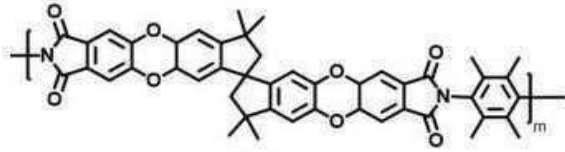
[0037] 상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)은 1.5 내지 5.0 mol%인 것을 특징으로 한다.

[0038] 상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)이 증가할수록 인장 강도(tensile strength) 및 영률(Young's modulus)는 감소하고, 파단 연신율(elongation at break)은 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0039] 상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)이 증가할수록 분리막의 기체 투과도는 감소하고, CO₂ 기체의 선택도(selectivity)는 증가하는 것을 특징으로 한다.

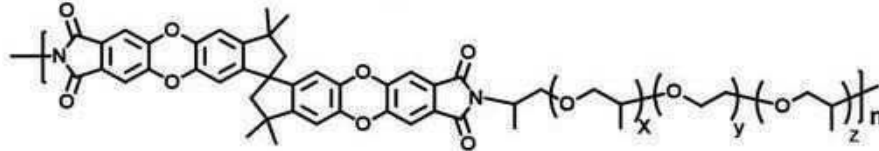
[0040] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 하기 화학식 1의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)을 마련하는 단계; 하기 화학식 2의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)를 마련하는 단계; 및 상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)와 상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)를 혼합하는 단계;를 포함하는 혼합 기체 분리막 제조방법을 제공한다,

[0041] (화학식 1)



[0042]

[0043] (화학식 2)



[0044]

[0045] 여기서, m과 n은 각각 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG의 최종 몰비를 나타낸다.

발명의 효과

[0047] 얻어진 혼합 기체 분리막(blended membranes)의 경우 TGA를 통한 열적 특성 분석 결과 300 °C까지 열적 안정도를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0048] 또한, PIM-PEG/PPG의 함량이 적정량(5 mol%) 도입되었을 때 서로 다른 성질을 가진 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG 간에 미세 상분리(microphase separation) 현상이 극대화되면서 해당 막(PPB-5)의 경우 비혼합 순수(non-blended pristine) PIM-PI의 인장 강도(tensile stress) 수준으로 유지하면서도 파단 연신(elongation at break)의 수치가 순수(pristine) PIM-PI보다 약 4.4배 (PPB-5의 경우) 증가하는 높은 기계적인 특성을 나타냈다.

[0049] AFM과 SEM으로 관찰한 형태학적 분석(morphological analyses)에서 소프트(soft) 영역의 PIM-PEG/PPG와 하드(hard) 영역의 PIM-PI 간의 상분리 특성이 잘 나타났으며, 특히 PIM-PEG/PPG의 첨가로 인해 생기는 PIM-PI 고분자의 자유 부피(free volume)의 감소가 크지 않아 PIM-PI 대비하여 각 기체의 투과도의 감소가 크지 않은 것을 확인하였다.

[0050] 모든 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X은 로베슨 플롯(Robeson's plot)에 나열해봤을 때, 2008 상한(Upper Bound limit for CO₂/N₂)에 근접하는 우수한 성능을 보여주었다. 특히, 가장 상분리가 뚜렷한 PPB-5의 경우 P(CO₂) = 1552.6 Barrer 및 CO₂/N₂ = 29.3의 우수한 CO₂ 분리 성능을 나타냈다.

[0051] 뿐만 아니라, 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X의 경우 혼합 가스 분리(mixed gas separation)에서도 단일 가스(single gas)에서의 기체 투과 성능과 비슷하게 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 CO₂의 투과도는 감소하지만 CO₂/N₂기체 선택도가 9.05 (PPB-1.5의 경우)에서 10.10 (PPB-5의 경우)으로 증가하는 것을 확인하였다.

[0052] 특히 PIM-PEG/PPG와 PIM-PI를 단순 혼합하는 방식으로 얻은 PPB-X의 경우 기존의 PIM-PI-PEG/PPG 공중합체 기반 분리막(copolymer-based membranes)보다 손쉽고 단순하게 제작이 가능할 뿐만 아니라 CO₂ 분리 성능에서도 월등하게 우수한 성능을 나타낸다 (공중합체 분리막: 350~669 Barrer vs. 혼합 고분자 분리막: 1552~1620 Barrer).

[0053] 따라서, 본 발명을 통해 높은 기체 투과도를 지닌 PIM-PI 고분자와 높은 CO₂ 선택도를 보이는 PIM-PEG/PPG 고분자를 적절한 조성으로 혼합(blending)함으로써 훌륭한 기계적 성질과 뛰어난 기체 투과도 및 높은 선택도를 갖는 분리막을 얻을 수 있다는 것을 확인하였으며 이를 통해 CO₂ 분리 기술의 상업화와 대량화를 보다 쉽게 할 수 있다는 가능성을 보여주었다.

[0054] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0055]

도 1은 (a) PIM-(durene-PEG/PPG) 공중합체, (b) 혼합 분리막, PPB-X의 경우 예상되는 PEG/PPG 사슬 쓰레딩 및 그에 따른 자유 부피의 개략도이다.

도 2는 (a) PIM-PI 및 (b) PIM-PEG/PPG의 ^1H NMR 스펙트럼이다.

도 3은 다양한 PIM-PEG 비율에 따른 혼합 분리막의 IR 스펙트럼이다.

도 4는 다른 PIM-PEG/PPG 조성((a) PPB-1.5, (b) PPB-3 및 (c) PPB-5)에 따른 PIM-PI 및 PIM-PEG/PPG 혼합막의 사진이다.

도 5는 PIM-PI 및 PPB-X (X= 1.5, 3, 5)의 WAXD의 스펙트럼이다.

도 6은 PIM-PI 및 PIM-PEG/PPG의 PPB-X와 단일 고분자의 (a) TGA 분석 및 (b) DTG 그래프이다.

도 7은 (a) PPB-X의 응력 변형을 선도 및 (b) 인장 강도, 영률 및 파단 신율에 대한 PEG/PPG의 함량 영향을 나타내는 그래프이다.

도 8은 (a) PPB-1.5, (b) PPB-3, (c) PPB-5에서의 혼합 분리막(a-c)의 표면 SEM 이미지 및 EDS 원소 맵핑 이미지(a'-c')이다.

도 9는 혼합 분리막, (a) PPB-1.5, (b) PPB-3 및 (c) PPB-5의 AFM 이미지이다(모든 AFM 이미지는 500 nm 스케일로 기록됨).

도 10은 PPB-X의 (a) 기체 투과도 및 (b) 선택도를 나타내는 그래프이다.

도 11은 (a) CO_2/N_2 및 (b) CO_2/CH_4 에 대한 투과도-선택도 상한 그래프이다.

도 12는 2 bar, 30 °C 조건에서 PPB-X의 (a) 혼합 가스 투과도(mix-gas permeation) 및 (b) CO_2/N_2 선택도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056]

이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 자료들과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0057]

본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

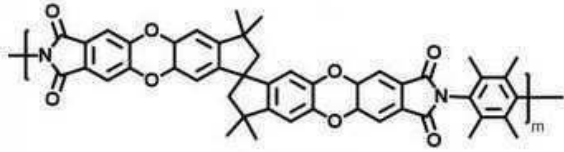
[0058]

달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분 및 반응 조건을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치 범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0060]

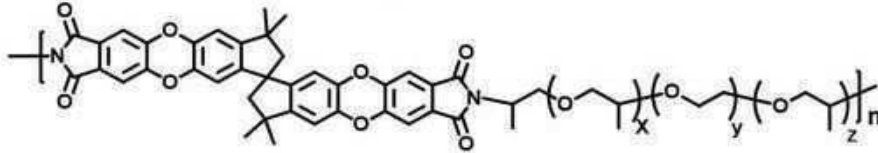
본 발명의 일 실시예에 따르면 하기 화학식 1의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)와 하기 화학식 2의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)가 혼합된 혼합 기체 분리막을 제공한다,

[0061] (화학식 1)



[0062]

[0063] (화학식 2)

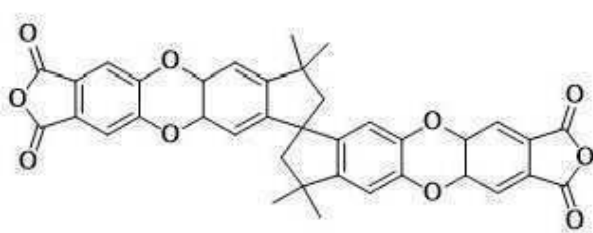


[0064]

[0065] 여기서, m과 n은 각각 PIM-PI과 PIM-PEG/PPG의 최종 몰비를 나타낸다.

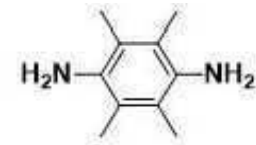
[0066] 상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드 (PIM-PI)는 하기 화학식 3의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-디안하이드라이드 (PIM-dianhydride)와 하기 화학식 4의 구조를 갖는 디아민 듀렌 (diamine durene)의 축합중합에 의해 얻어진 것을 특징으로 한다,

[0067] (화학식 3)



[0068]

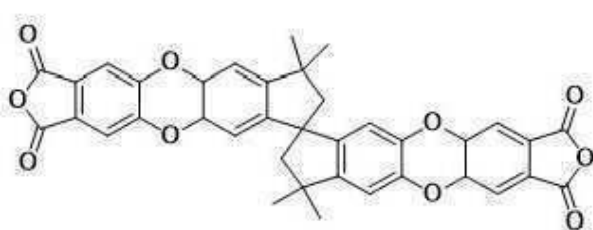
[0069] (화학식 4)



[0070]

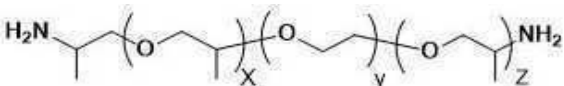
[0071] 상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)는 하기 화학식 3의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-디안하이드라이드 (PIM-dianhydride)와 하기 화학식 5의 구조를 갖는 디아민 PEG/PPG (diamine PEG/PPG)의 축합중합에 의해 얻어진 것을 특징으로 한다,

[0072] (화학식 3)



[0073]

[0074] (화학식 5)



[0075]

[0076] (여기서, 화학식 5의 x , y , z 는 PEG/PPG 분자량에 따른 반복 단위 수로서 각각 1 내지 40의 정수임).

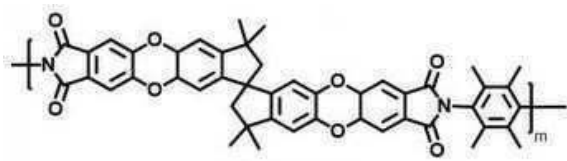
[0077] 상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)은 1.5 내지 5.0 mol%인 것을 특징으로 한다.

[0078] 상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)이 증가할수록 인장 강도(tensile strength) 및 영률(Young's modulus)는 감소하고, 파단 연신율(elongation at break)은 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0079] 상기 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)이 증가할수록 분리막의 기체 투과도는 감소하고, CO_2 기체의 선택도(selectivity)는 증가하는 것을 특징으로 한다.

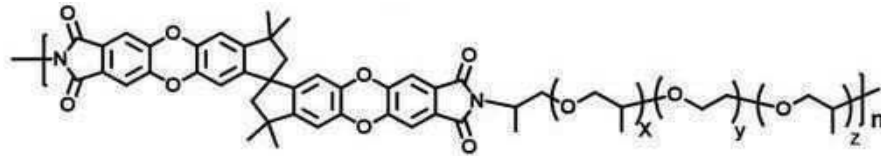
[0080] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 하기 화학식 1의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드(PIM-PI)를 마련하는 단계; 하기 화학식 2의 구조를 갖는 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)를 마련하는 단계; 및 상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리이미드(PIM-PI)와 상기 내재적 마이크로 기공성 고분자-폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜(PIM-PEG/PPG)를 혼합하는 단계;를 포함하는 혼합 기체 분리막 제조방법을 제공한다,

[0081] (화학식 1)



[0082]

[0083] (화학식 2)



[0084]

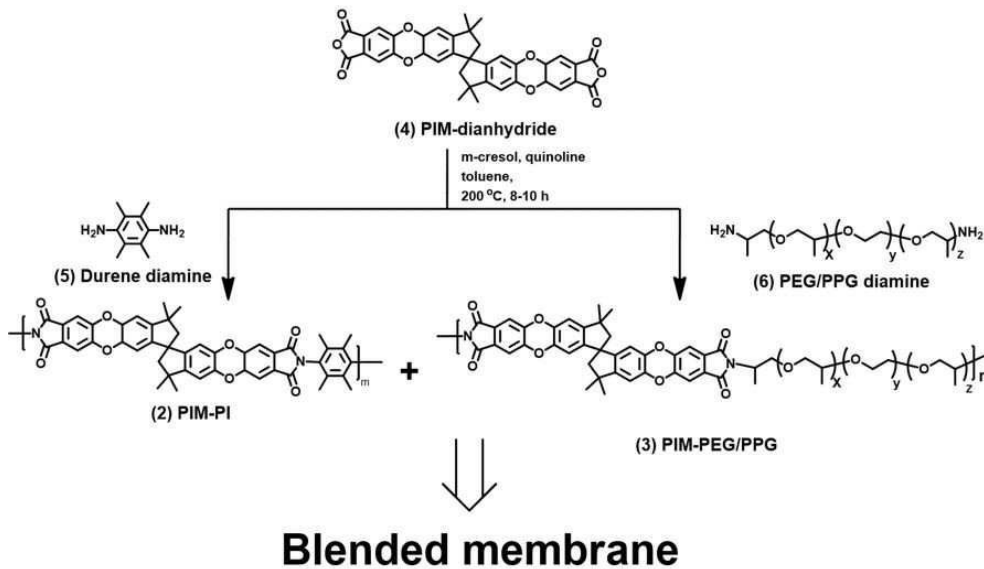
[0085] 여기서, m 과 n 은 각각 PIM-PI과 PIM-PEG/PPG의 최종 몰비를 나타낸다.

[0087] 1. 결과 및 토의

[0088] 1.1 혼합 기체 분리막 PPB-X 합성

[0089] 두 고분자 즉, PIM-PI (2)와 PIM-PEG/PPG (3)의 합성은 PIM-dianhydride (4)를 이용 durene-diamine (5) 및 PEG/PPG-diamine (6)과 각각 축합 중합(condensation polymerization)을 통해 전구체 고분자(precursor polymers)인 2와 3을 얻었으며, 이는 문헌에 보고된 방법을 따랐다 (모식도 1).

[0090] (모식도 1)



[0091]

[0092] 얻어진 두 고분자들 즉, PIM-PI와 PIM-PEG/PPG의 구조 분석은 ^1H NMR 분광법을 이용하여 확인하였다 (도 2). 즉, PIM-PI (2)의 경우 약 7.5 ppm (H_a), 7.3 ppm (H_d), 6.8 ppm (H_b), and 6.5 ppm (H_c)에서 관측된 방향족 수소 피크의 적분비가 모두 2:2:2:2로 관측된 것과 2.5~2.2 ppm(H_g, H_h), 2.0 ppm(H_i) 및 1.5~1.2 ppm(H_e, H_f)에서 관측된 지방족(aliphatic) 수소 피크의 적분비가 4:12:12로 관측된 것을 통해 고분자의 구조를 확인하였다. 또한, PIM-dianhydride (4)와 durene-diamine (5)에서 관측되는 수소 피크의 상대적인 적분 비 (relative integral ratio), 즉 durene에 있는 메틸 피크(methyl peak)(H_i) 대비 방향족 수소 피크(peak)(H_{a-d})의 적분비가 약 12:8로 나온 것을 통하여 PIM-PI (2)가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0093] 또한, PIM-PEG/PPG (3)의 경우 PIM-PI와 유사하게 7.5 ppm (H_a), 7.3 ppm (H_d), 6.8 ppm (H_b), 및 6.5 ppm (H_c)에서 관측된 방향족 수소 피크(peak)와 더불어, 4.0~3.5 ppm에서 나타나는 PEG에서 기인하는 지방족(aliphatic) 수소 피크(peak)와 2.5~2.0 ppm (H_f, H_g), 1.5~1.3 ppm(H_e, H_h)에서 관측되는 PIM 구조의 수소 피크를 통해서 그 구조를 확인하였다.

[0094] PIM-PI와 PIM-PEG/PPG의 구조를 FT-IR 분광법을 통해 추가적으로 확인하였다 (도 3). 즉, PIM-PI의 특징적인 피크(peak)를 645 cm^{-1} 에서 나오는 C-N (C-N out-of-plane bending)를 비롯하여, 744 cm^{-1} (imide ring deformation), 1097 cm^{-1} (C-O-C symmetric stretching), 1356 cm^{-1} (imide C-N stretching), 1780 와 1720 cm^{-1} (C=O imide asymmetric 및 symmetric stretching)에서의 피크 등을 통해서 확인하였다. 또한 PIM-PEG/PPG의 경우 대부분의 흡수 피크(absorption peak)가 PIM-PI보다 낮은 진동수에서 나타났으며, 748 cm^{-1} (imide ring deformation), 944 cm^{-1} ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ symmetric stretching), 1095 cm^{-1} (C-O-C symmetric stretching), 1356 cm^{-1} (imide C-N stretching), 1768 와 1710 cm^{-1} (C=O imide asymmetric 및 symmetric stretching)에서의 흡수 피크들을 통해 그 구조를 확인하였다.

[0096] 1.2 혼합 기체 분리막, PPB-X 제조

[0097] PPB-x 혼합 분리막(blended membrane)은 PIM-PI 대비 PIM-PEG/PPG의 몰분율(molar ratio)을 각각 1.5 mol%, 3 mol%, 5 mol%로 첨가하여 블렌딩한 후 이를 제막(membrane casting)하였다. PIM-PEG/PPG의 함량이 5 mol% 이상으로 증가할 경우, 막의 강성(rigidity)이 감소하여 제막이 되지 못하였다. 따라서 본 발명에서는 PIM-PEG/PPG의 조성을 최대 5 mol%로 제한하였다. 모든 고분자는 클로로포름(chloroform) 용매에 녹여 용매 건조(solvent drying) 방법으로 제막하였으며, 40~50 μm 두께의 유연한 상태의 막(membrane)으로 얻어졌다 (도

4). 얻어진 PIM-PI 과 PIM-PEG/PPG의 혼합 막(blended membrane)을 PPB-X 라 명명하였으며, 이때 X는 PIM-PI에 대한 PIM-PEG/PPG의 몰 분율(molar ratio)를 의미하며 1.5, 3 및 5의 값을 갖는 혼합 막(blended membranes)을 제작하였다.

얻어진 혼합 막(blended membranes), PPB-X의 구조를 FT-IR 분광법을 통해 확인하였다. 모든 조성의 혼합 막(blended membranes)에서 PIM-PI의 특징적인 피크들(peaks)가 관찰되었다. 즉, 645 cm^{-1} 에서 C-N (C-N out-of-plane bending)를 비롯하여, 744 cm^{-1} (imide ring bending), 1097 cm^{-1} (C-O-C symmetric stretching), 1356 cm^{-1} (imide C-N stretching), 1780 와 1720 cm^{-1} (C=O imide asymmetric 및 symmetric stretching) 에서의 피크 등이 나타났다. 또한, PIM-PEG/PPG에 기인하는 피크(peak) ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ symmetric stretching at 944 cm^{-1}) 역시 모든 PPB-X에서 관찰되었으며, PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 해당 피크(peak)의 강도(intensity)가 증가하는 것을 확인하였으며, 이를 통해 PIM-PEG/PPG이 PIM-PI 내에 성공적으로 혼합(blending) 되었음을 확인하였다 (도 3).

1.3 PPB-X의 물리적 특성

얻어진 혼합 기체 분리막(Blended membrane), PPB-X의 물리적 특성(physical properties)를 분석하였다 (표 1). 먼저, PPB-X의 밀도(density)를 측정하였다. 그 결과 $\text{PPB-1.5}(1.335\text{ g/cm}^3) > \text{PPB-3}(1.269\text{ g/cm}^3) > \text{PPB-5}(1.183\text{ g/cm}^3)$ 으로 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가함에 따라 밀도(density)가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 유연(flexible)한 구조를 갖는 고무상(rubbery) 계열의 PEG/PPG를 함유하는 PIM-PEG/PPG가 PIM-PI보다 밀도가 더 낮기 때문에 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 PPB-X의 밀도(density)가 감소하게 된 것으로 판단된다.

표 1

Membrane	PEG/PPG ratio (mol%)	Density (g/cm^3)	2θ ($^\circ$)	d -spacing ($\text{\AA}$)	FFV
PIM-PI	n/a	1.159	11.26	7.85	0.25
PPB-1.5	1.5	1.335	11.44	7.73	0.212
PPB-3	3	1.269	11.56	7.65	0.211
PPB-5	5	1.183	11.71	7.55	0.210
PIM-PEG/PPG	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

또한, 이러한 밀도를 바탕으로 혼합 기체 분리막(blended membranes)의 자유 부피 분율(fractional free volume, FFV)를 계산하였다 (표 1). 그 결과, PPB-X의 FFV의 값은 $\text{PPB-1.5}(0.212) > \text{PPB-3}(0.211) > \text{PPB-5}(0.210)$ 으로 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 밀도가 감소하면 FFV가 증가하는 추세를 보이지만, 본 실험에서는 이와 반대의 경향을 보였다. 이와 같이 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 FFV의 감소하게 되는 것은 강성(rigid)한 구조의 PIM-PI가 만드는 사슬 간 공간(interchain space) 사이에 부드러운(soft) PIM-PEG/PPG 사슬(chain)이 끼어들어 점유 부피(occupied volume)이 증가하였기 때문에 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 FFV가 반대로 감소하는 결과를 초래한 것으로 판단된다.

다음으로 제작한 고분자 분리막에 대해 WAXD (Wide Angle X-ray Diffraction) 스펙트럼을 $2\theta = 5^\circ \sim 30^\circ$ 범위

에서 측정하였다. 그 결과 모든 PPB-X은 측정 범위 내에서 모두 넓은(broad) 피크를 갖는 비결정성을 갖는 것을 확인하였다. 또한 최대 강도(intensity)를 갖는 2θ 값의 경우 $PPB-1.5(11.44^\circ) < PPB-3(11.56^\circ) < PPB-5(11.71^\circ)$ 순으로 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 2θ 값이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다 (도 5). 이를 브래그의 법칙(Bragg's rule) ($d = \lambda / 2 \sin \theta$, 여기서 λ : 1.789 Å의 파장 및 θ : 산란 각도)을 이용해 d -spacing 값으로 환산했을 경우 그 수치는 $PPB-1.5(7.73\text{Å}) > PPB-3(7.65\text{Å}) > PPB-5(7.55\text{Å})$ 로 고분자 사슬(chain) 간의 간격이 조금씩 줄어드는 것을 확인하였다. 이는 앞선 FFV 경향성과 일치하였으며, 이를 통해서 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 PIM-PI에 기인하는 사슬 간 공간(interchain space)가 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

[0106] 1.4 PPB-X의 열적 특성

[0107] Blended membrane, PPB-X의 열적 특성을 TGA(Thermo Gravimetric Analysis)를 통해 관찰하였으며, PPB-X의 TGA 결과를 PIM-PI 및 PIM-PEG/PPG homopolymers의 열적 특성과 함께 비교하였다 (도 6a 및 표 2).

[0108] 그 결과 PPB-X는 two-step thermal degradation peak를 나타내었다. 반면, 두 단일 고분자(homopolymer) (PIM-PI 및 PIM-PEG/PPG)는 한 단계의 질량 감소가 관측되었다. PIM-PI의 질량 감소는 고분자 주쇄의 분해(decomposition)에 의해 발생하며 열분해 개시온도(the onset thermal decomposition temperature) (T_{d2})은 497°C 이며, 미분중량곡선(derivative thermogravimetry)(DTG)로 확인한 최대중량손실 온도(the maximum weight loss temperature) (T_{max2})는 544°C 로 매우 높은 열적 안정성을 나타냈다 (도 6b 및 표 2).

[0109] PIM-PEG/PPG의 경우 PIM-PI보다는 낮은 열적 안정도를 보였으며, 고분자 주쇄 분해 시작 온도 (T_{d1})는 342°C , 및 최대 중량 손실 온도(T_{max1})는 408°C 로 역시 높은 열적 안정성을 나타냈다.

[0110] 한편, 혼합 분리막(blended membrane), PPB-X의 경우 두 단계(two step)의 질량 감소가 관측되었다. 342°C 에서 분해 개시 온도(the onset decomposition temperature) (T_{d1})가 나타나는 첫 번째 질량 감소는 PIM-PEG/PPG 고분자의 주쇄가 분해되어서 발생하는 감소이다. 또한, PIM-PEG/PPG의 함량이 증가함에 따라서 해당 부분의 질량 감소(weight Loss) %가 증가한 것을 DTG를 통해서 확인하였다.

[0111] $T_{d2} = 342^\circ\text{C}$, $T_{max2} = 544^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 두 번째 질량 감소는 PIM-PI 고분자 주쇄의 분해로 인해 발생하게 되며, PIM-PI 단일 고분자(homopolymer)와 같은 분해(degradation) 온도를 보였으며, PIM-PEG/PPG의 조성이 증가할수록 해당 피크(peak)의 질량 감소(weight Loss) %가 감소하는 것과 동시에 800°C 에서의 잔류량(residue) 또한 감소하는 것을 확인하였다.

[0112] 이와 같이 PPB-X의 경우 두 단일 고분자(homopolymer)를 단순히 물리적으로 혼합하여 얻은 막으로써 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG의 열적 분해(degradation)의 특징을 동시에 보유하고 있음을 알 수 있다. 또한, 본 발명에서 개발한 PPB-X 고분자막은 기체 분리막으로 사용하기에 안정적인 열적 특성을 갖는 것을 확인하였다.

표 2

Membrane [↙]	Mechanical Properties [↙]			Thermal Properties [↙]				
	Max. Stress (MPa) [↙]	Elongation at Break (%) [↙]	Young's modulus (GPa) [↙]	T _{d1} [↙]	T _{d2} [↙]	T _{max1} [↙]	T _{max2} [↙]	Residue [↙]
PIM-PI [↙]	66.9 [↙]	8.0 [↙]	1.72 [↙]	n/a [↙]	497 [↙]	n/a [↙]	543 [↙]	47.4 [↙]
PPB-1.5 [↙]	62.2 [↙]	24.6 [↙]	1.33 [↙]	342 [↙]	497 [↙]	408 [↙]	543 [↙]	59.4 [↙]
PPB-3 [↙]	59.9 [↙]	31.6 [↙]	1.30 [↙]	342 [↙]	497 [↙]	408 [↙]	543 [↙]	58.6 [↙]
PPB-5 [↙]	54.0 [↙]	35.5 [↙]	1.23 [↙]	342 [↙]	543 [↙]	408 [↙]	543 [↙]	56.8 [↙]
PIM-PEG/PPG [↙]	n/a [↙]	n/a [↙]	n/a [↙]	342 [↙]	n/a [↙]	408 [↙]	n/a [↙]	6.2 [↙]
co(1:0.05) ^{a)↙}	51.3 [↙]	10.9 [↙]	1.67 [↙]	365 [↙]	500 [↙]	394 [↙]	538 [↙]	57.0 [↙]

1.5 기계적 특성

혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X의 기계적인 성질을 확인하기 위해 응력 변형률 선도(strain-stress curve)를 측정하였다 (도 7 및 표 2). 그 결과, 탄성(elastic) 성질을 가진 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 PPB-X의 인장 강도(tensile strength) 및 영률(Young's modulus)은 감소하는 반면, 파단 연신율(elongation at break)은 증가함을 확인하였다.

즉, 모든 조성의 혼합 기체 분리막(blended membranes)에서 인장 강도값(tensile strength value)은 66.9 Mpa (순수(pristine) PIM-PI의 경우) 에서 62.2 Mpa (PPB-1.5의 경우), 59.9 Mpa (PPB-3의 경우) 및 54.0 Mpa (PPB-5의 경우)으로 점차 감소하였으며 또한, 영률(Young's modulus) 역시 순수(pristine) PIM-PI (1.72 GPa) 에서 PPB-1.5(1.33GPa) > PPB-3(1.3GPa) > PPB-5(1.23GPa) 순으로 감소하였다.

그러나 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 파단 연신율(elongation at break)의 값은 8%(순수(Pristine) PIM-PI의 경우), 24.6%(PPB-1.5의 경우), 31.6%(PPB-3의 경우), 35.5%(PPB-5의 경우) 순으로 증가하였다.

특히, PPB-5의 파단 연신율값(elongation at break value)은 순수(pristine) PIM-PI (8%) 대비 약 4.4배나 증가하였다.

이는 강성(rigid)한 고분자인 PIM-PI가 만드는 주쇄의 자유 부피(free volume) 사이로 탄성(elastic) 고분자인 PIM-PEG/PPG가 끼어들어 가면서 서로 다른 성질을 가진 고분자의 세그먼트(segment) 사이에 잘 발달된 미세상 분리(microphase separation)이 생기게 되고, 이러한 상분리로 인해서 혼합 기체 분리막(blended membranes)은 PIM-PI가 가지는 강성(rigidity)와 PIM-PEG/PPG가 가지는 탄성(elasticity)를 동시에 나타나게 되면서 훌륭한 기계적 특성(mechanical property)를 가지게 된 것으로 판단된다.

1.6 형태학적 분석

혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X의 모폴로지를 주사전자현미경(scanning electron microscope,

SEM)과 원자힘 현미경(atomic force microscope, AFM)을 사용하여 분석하였다 (도 8).

[0124] 우선, SEM을 통한 표면 이미지 분석(surface image analysis)에서는 모든 3가지 PPB-X 분리막(membranes)에서 PIM-PI 고분자에 기인하는 어둡고 뻣뻣한(dense) 표면 이미지와 함께 PIM-PEG/PPG에 의한 밝은 영역의 표면 이미지가 분명하게 분리되었음을 알 수 있다.

[0125] 즉, PIM-PI에 의한 하드상 유닛(hard phase unit)과 PIM-PEG/PPG에 의한 소프트상 유닛(soft phase unit) 간의 상 분리(phase separation)가 일어났음을 알 수 있다. 또한, PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 이러한 상분리가 크게 증가하는 경향을 보이는 것을 확인하였다 (도 8a-8c).

[0126] 또한, 모든 조성의 혼합 기체 분리막(blended membranes)에서 PIM-PEG/PPG가 골고루 분포하는 것을 통해 서로 다른 성질을 가진 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG가 성공적으로 혼합(blending) 되었음을 확인하였다.

[0127] 추가적으로 각 분리막(each membrane)에 대해 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 통하여 원소의 분산 및 상대적인 함량을 관찰하였다. 그 결과, 도 9a-9c에서 관찰된 밝은 부분의 영역은 EDS 맵핑 이미지(mapping image)에서는 O 원자의 분포와 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 게다가, 각 각의 고분자 막의 산소 원자(oxygen atomic) %는 PPB-1.5 (25.48%) < PPB-3 (26.03%) < PPB-5 (26.75%) 로 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 산소(oxygen)의 원자(Atomic) % 또한 증가하는 것을 확인하였다. (도 8a'-8c' 및 표 3).

표 3

Membrane	Weight%		Atomic%	
	C	O	C	O
PPB-1.5	68.71	31.29	74.52	25.48
PPB-3	68.09	31.91	73.97	26.03
PPB-5	67.27	32.73	73.25	26.75

[0128]

[0129] 또한, AFM을 사용하여 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가함에 따른 혼합 기체 분리막(blended membranes)의 모폴로지의 변화를 추가적으로 확인하였다. AFM 이미지에서 진한 어두운 영역은 상대적으로 소프트(soft)한 PIM-PEG/PPG 세그먼트(segment)에 해당하는 부분이며, 밝은 영역은 하드(hard)한 PIM-PI 세그먼트(segment)에 해당하는 부분이다. 도 9에서 보듯이 세 가지 고분자막 모두 하드 세그먼트(hard segment)와 소프트 세그먼트(soft segment) 사이에서의 뚜렷한 상분리를 가지고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0130] 주목할 것은 선행 연구에서 진행되었던 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG의 공중합체 분리막(copolymer membrane)에서는 PEG/PPG의 함량이 15 mol%까지 모폴로지의 뚜렷한 변화가 없었지만, 본 발명인 혼합 기체 분리막(blended membranes)에서는 PIM-PEG/PPG의 함량이 1.5 mol%로 상대적으로 소량만 들어가도 뚜렷한 상분리를 관찰할 수 있다. 이는 PIM-PI의 주쇄(backbone)이 만드는 사슬 간 공간(interchain space) 즉, 자유 공간(free space) 사이로 PIM-PEG/PPG가 보다 더 쉽게 끼어들어갈 수 있기 때문에 고분자의 상 분리(phase separation)를 더욱 증가시키게 되는 것으로 판단된다.

[0131] 특히, PIM-PEG/PPG의 함량이 3 mol% 이상 사용될 경우 (PPB-3 및 PPB-5) 소프트(soft)한 PIM-PEG/PPG 세그먼트가 연속적으로 연결되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 혼합 기체 분리막(blended membranes)에서 PIM-PEG/PPG가 증가함에 따라 해당 막의 미세상 분리(microphase separation)가 증가되며 이러한 하드 세그먼트(hard segment)와 소프트 세그먼트(soft segment)의 연결을 통해 만들어지는 상분리를 통해 기체 투과 특

성이 향상될 것으로 기대한다.

1.7 기체 분리 특성

PIM-PEG/PPG 함량에 따른 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X의 기체 분리 특성을 확인하기 위해 N₂, CH₄, CO₂에 대한 단일 기체 투과도(single gas permeability)를 2 atm, 30 °C 하에서 측정하고, 이러한 결과를 순수(pristine) PIM-PI 뿐만 아니라 선행 연구에서 진행되었던 PIM-(durene-PEG/PPG) 블록형 공중합체 분리막(block-type copolymer membranes)와 비교하였다. (표 4 및 도 10). 그 결과, PIM-PI를 포함한 모든 고분자막에서 기체 투과도(gas permeability)는 P(CO₂)>P(CH₄)>P(N₂) 순으로 감소하였으며, 이는 대부분의 기체 분리막에서 관찰되는 일반적인 투과도 경향이다.

혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X의 경우 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 측정된 모든 기체에 대해서 투과도가 감소하는 경향을 보였다.

이는 PIM-PEG/PPG에 포함된 에테르 산소(ether oxygen)의 함량이 증가하게 되고 이에 따라 고분자 주쇄 간의 상호작용(interaction)이 증가하면서, 고분자 사이의 d-spacing을 감소시켰기 때문으로 판단된다. 이러한 d-spacing의 감소는 기체 투과도의 감소를 초래했다. 구체적으로, N₂의 투과도는 P(N₂) = 148 barrer(PIM-PI의 경우)에서 P(N₂) = 53 barrer(PPB-5의 경우)로 약 64%의 감소율을 보였고, CH₄의 투과도의 경우 P(CH₄) = 209 barrer(PIM-PI의 경우)에서 P(CH₄) = 93.1 barrer(PPB-5의 경우)로 약 55%의 감소율을 보였다.

한편, CO₂에 대한 투과도를 살펴보면 PPB-5의 경우 대조군인 PIM-PI와 비교해 약 28%의 감소율을 보였다 [PIM-PI의 경우 P(CO₂)= 2156 barrer; PPB-5의 경우 P(CO₂)= 1552.6 barrer]. 즉, 혼합 기체 분리막(blended membranes)의 경우 다른 기체에 비해 CO₂에 대한 투과도 감소량이 크지 않다는 것을 알 수 있다. 또한, 이러한 투과도의 감소에도 불구하고 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 CO₂ 기체의 선택도(selectivity)는 증가하였다.

즉, CO₂/N₂는 14.6(PIM-PI의 경우)에서 29.3(PPB-5의 경우)로 약 100% 증가하였으며, CO₂/CH₄의 선택도는 10.3(PIM-PI의 경우)에서 16.7(PPB-5의 경우)로 약 62% 증가하였다.

표 4

Membrane	Permeability(Barrer) ^a			Selectivity(α)	
	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PIM-PI	2156	148	209	14.6	10.3
PPB-1.5	1620.0	70.2	100.6	23.8	16.1
PPB-3	1577.4	56.7	95.6	27.8	16.5
PPB-5	1552.6	53.0	93.1	29.3	16.7
co(1:0.05) ¹	669	20	37.5	33.5	17.9

^a P in Barrer, where 1 Barrer = 10⁻¹⁰ [cm³ (STP) cm] (cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹).

다음으로 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X의 각 기체에 대한 확산계수(diffusivity coefficient)

와 용해도 계수(solubility coefficient)를 계산하였다 (표 5). 측정된 모든 분리막에서 확산계수(diffusivity coefficient)는 $D(\text{CO}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CH}_4)$ 순으로 감소하였다. 이 순서는 기체의 동력학적 지름(kinetic diameter) 순서 ($\text{CO}_2(3.30\text{\AA}) < \text{N}_2(3.64\text{\AA}) < \text{CH}_4(3.8\text{\AA})$)를 따르는 경향을 보였고, 이러한 확산 거동은 강성(rigid)한 성질을 가진 고분자 막에서 흔히 관찰된다. 이러한 결과를 통해 3가지의 조성을 가진 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X은 탄성(elastic) PEG/PPG가 도입되었음에도 불구하고 여전히 강성(rigid) 고분자막의 성질인 입도-체 특성(size-sieving property)를 갖는 것을 확인하였다.

[0141] 또한, PIM-PEG/PPG의 함량이 증가함에 따라 확산계수(diffusivity coefficient)가 점차 감소함을 알 수 있다 (20.6(PPB-1.5) > 19.1(PPB-3) > 18.5 (PPB-5)). 이는 PIM-PI에 기인하는 자유 부피(free volume) 사이로 PIM-PEG/PPG가 층간 삽입(intercalation)되면서 전체 자유 부피(total free volume)이 감소하게 되고 이러한 자유 부피(free volume)의 감소로 인해 혼합 기체 분리막(blended membranes)의 각 기체에 대한 확산성이 감소하게 된 것으로 판단된다.

표 5

Membrane	Diffusivity (D) ^a					Solubility (S) ^b				
	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PIM-PI	44.8	26.25	11.25	1.7	4.0	0.48	0.056	0.19	8.57	2.5
PPB-1.5	20.6	19.3	6.5	1.07	3.2	0.79	0.036	0.15	21.94	5.3
PPB-3	19.1	17.1	6.3	1.12	3.0	0.83	0.033	0.15	25.15	5.5
PPB-5	18.5	16.5	5.9	1.12	3.1	0.84	0.032	0.16	26.25	5.25
co(1:0.05) ¹	14.2	10.1	3.8	1.4	3.7	0.47	0.020	0.099	23.5	4.7

^aDiffusivity in 10⁻⁸ cm²/s.

^bSolubility in [cm³(STP)] (cm⁻³ cmHg⁻¹).

[0143]

[0145] 하지만, 혼합 고분자막의 확산도의 감소율에 비해서 투과도의 감소율이 크지 않은 것을 알 수 있다. 이는 PIM-PEG/PPG의 도입에 따라서 CO₂에 대한 용해도(solubility)가 증가하기 때문이다.

[0146] 다시 말해서 모든 혼합 고분자막에서 용해도는 CO₂ ≫ CH₄ > N₂ 의 경향성을 보이는데, 이는 CH₄나 N₂ 같은 비극성 가스보다 임계 온도(critical temperature)가 높은 CO₂ (304.2 K)는 높은 응축성(condensability)과 용해도 계수(solubility coefficient)를 보이기 때문이다.

[0147] 이에 따라 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 CO₂ 기체의 용해도 계수가 0.79 (PPB-1.5의 경우)에서 0.84 (PPB-5의 경우)로 증가하였으며, N₂와 같은 비극성 기체에 대한 CO₂의 용해도-선택도(solubility-selectivity) 또한 증가하는 것으로 나타났다.

[0148] 이와 같이 혼합 기체 분리막(blended membranes)에서 높은 CO₂ 용해도를 보이는 것은 4극자 극성(quadrupole moment)을 가진 CO₂ 기체와 PIM-PEG/PPG의 에테르 산소(ether oxygen) 간의 상호작용(interaction)으로 인해

PIM-PEG/PPG의 CO_2 에 대한 친화력(affinity)이 증가하기 때문이다. 또한, PEG/PPG 함량이 증가할수록 CO_2/N_2 선택성이 CO_2/CH_4 선택성보다 빠르게 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 PEG/PPG가 N_2 에 대한 친화력이 낮고, 또한 N_2 는 응축성이 낮은 기체로 상대적으로 N_2 에 대한 용해도가 감소하였기 때문이다.

[0149] 한 가지 주목할 것은, 본 발명에서 개발한 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG 간의 혼합 기체 분리막(blended membranes)의 기체 투과 특성을 이전 연구에서 개발한 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG의 블록형 공중합체(block copolymer)와 비교하였을 때 동일한 PEG/PPG의 조성에서 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X가 더 높은 것을 알 수 있다.

[0150] 보다 구체적으로, durene과 PEG/PPG간에 1:0.05의 몰 분율(molar ratio)를 갖는 공중합체, co(1:0.05)의 경우 CO_2 투과도가 669 Barrer이며, 이는 동일 조성을 갖는 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-5의 CO_2 투과도 1552.6 Barrer에 비해서 약 40% 수준의 투과도(permeability)이다. 이러한 결과는 공중합체의 경우 한 고분자 주쇄(backbone) 안에 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG의 유닛이 동시에 존재하기 때문에 소프트(soft)한 PEG/PPG 분자가 PIM-PI가 만드는 W 형태의 고분자 주쇄에 엉킴(entangled)되어서 전체 고분자의 자유 부피(free volume)를 감소시키게 된다.

[0151] 하지만 혼합 기체 분리막(blended membranes)의 경우, 서로 다른 성질의 고분자를 혼합(mixing) 하였기 때문에, 이러한 엉킴(entanglement)되는 정도가 심하지 않고, 따라서 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG 간의 미세 상분리(micro phase separation)이 일어나게 되며, 이로 인해 PIM-PI가 가지고 있는 자유 부피(free volume)의 감소가 크게 되지 않고 남아있게 되기 때문에, 이로 인해 공중합체(co(1:0.05))에 비해서 더 높은 투과도를 보이는 것으로 판단된다.

[0152] 이는 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X의 경우 SEM과 AFM에서 확인할 수 있는 것처럼 하드 세그먼트(hard segment)와 소프트 세그먼트(soft segment) 간의 잘 발달된 미세 분리(well-developed micro separation)이 나타난 것을 통해서 알 수 있다.

[0154] 1.8 투과도 vs 선택도

[0155] 다음으로 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X 기체 분리막의 CO_2/N_2 (도 11a) 및 CO_2/CH_4 (도 11b) 선택도 등 CO_2 에 대한 분리 성능을 로베슨 상한(the upper bound of the Robeson value)와 비교하였다.

[0156] 또한, PPB-X의 분리 성능을 matrimid, Pebax, PSF, PPO, polycarbonate, 6FDA-DAM 등 상용화 된 고분자 막을 비롯하여 6FDA-durene/PEG-PPG, BPDA-ODA/PEG-PI, 9FDA-OBDA/PPG-PI 등과 같이 PEG/PPG 기반의 polyimide 들은 물론, PIM-1/PEG-PPG, Matrimid/PEG, CA-PEG, PEBAX/PEG, PIM-(durene-PEG/PPG) copolymer 등과 같이 PEG/PPG 고분자와 강성 타입(rigid type)의 고분자와 혼합 기체 분리막(blended membranes)의 기체 분리 성능과 비교 및 분석하였다.

[0157] 도 11a에서 알 수 있는 것처럼 본 발명에서 개발된 3가지 혼합 기체 분리막(blended membranes) 모두 높은 투과도와 함께 높은 CO_2/N_2 선택도를 보였다. 즉, 3가지 혼합 기체 분리막(blended membranes) 모두 2008 상한(upper bound for CO_2/N_2)에 근접하는 분리 성능을 나타냈다. 특히, PPB-5는 다른 두 고분자에 비해서 비슷한 투과도를 가지면서도 더 높은 선택도를 보였다.

[0158] 또한, 다른 상용화된 고분자들을 포함하여 여러 강성 고분자(rigid polymer)와 PEG를 블렌드한 고분자인 PIM-1/PEG-PPG, Matrimid/PEG, CA-PEG, PEBAX/PEG 등과 비교하였을 때도, PPB-X 분리막(membranes)이 CO_2 에 대해 보다 더 우수한 분리 성능 (특히 CO_2 투과도: 1552 ~ 1620 barrer) 를 갖는 것을 확인 할 수 있다.

[0159] 또한, 기존에 본 발명자에 의해서 개발되었던 PIM-(durene-PEG/PPG) 공중합체에 비해서도 투과도 측면에서 더 우수함을 알 수 있다.

[0160] 또한, 3가지 혼합 고분자 막은 CO_2/CH_4 에 대한 분리 성능 역시 우수한 것을 알 수 있다. 즉, PPB-X는 1991 상한(upper-bound)를 뛰어 넘어, 2008 상한(upper-bound for CO_2/CH_4)에 근접하는 성능을 보인다. 이는 PIM-1/PEG-PPG, Matrimid/PEG, CA-PEG, PEBAX/PEG은 물론 기존에 본 발명자에 의해서 개발되었던 PIM-(durene-PEG/PPG) copolymer 등 PEG 기반의 혼합 분리막(blended membrane)에 비해 월등히 우수한 결과이다.

[0161] 이를 통해 본 발명에서 개발된 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X는 높은 투과성을 가진 PIM-PI와 CO₂ 친화적(CO₂-philic) PIM-PEG/PPG를 혼합함으로써 높은 CO₂ 투과도와 함께 높은 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 선택성을 갖는 것을 확인하였다.

[0163] 1.9 혼합 기체 분리 특성

[0164] 마지막으로 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X 분리막의 CO₂/N₂ (10 vol% : 90 vol%) 혼합 가스 투과도(mix-gas permeation)를 2 bar, 30 °C에서 평가하였다 (도 12).

[0165] 그 결과, 모든 3가지 PPB-X 분리막의 혼합 가스 투과도(mix-gas permeation)이 순수 가스 투과도(pure gas permeability)와 비슷한 경향을 나타냈다. 즉, PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 CO₂의 투과도(permeance)는 PPB-1.5 (19.07 GPU) > PPB-3 (17.51 GPU) > PPB-5 (16.05 GPU) 순으로 점차 감소하였다 (도 12a 및 표 6).

[0166] 반면, CO₂/N₂ 선택도(selectivity)는 PPB-1.5 (9.05) > PPB-3 (9.84) > PPB-5 (10.10)으로 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 증가하였다 (도 12b). 이러한 경향은 순수 가스(pure gas)에 대한 경향과 동일하다. 하지만 순수 가스(pure gas)와 비교했을 때, 모든 고분자 막에서 선택도가 감소하였는데, 이는 실험에서 사용한 혼합 가스(mixed gas)의 조성이 CO₂ (10 vol%), N₂ (90 vol%)으로 CO₂에 비해서 N₂가 상대적으로 더 많은 양을 가지고 있기 때문이다.

[0167] 또한, 순수 가스(pure gas)와는 다르게 혼합 가스(mixed gas)에서는 두 기체가 서로 경쟁적인 흡착을 하기 때문에 투과도와 선택도가 낮은 것으로 판단된다.

표 6

Membrane code	Membrane Thickness(μm)	Permeance (GPU) ^a		Selectivity(α)
		CO ₂	N ₂	
PPB-1.5	29	19.07	2.1	9.05
PPB-3	30	17.51	1.78	9.84
PPB-5	31	16.05	1.58	10.10

^a P in GPU, where 1 GPU = 10⁻⁶ [cm³ (STP) cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹]

[0168]

[0170] 2. 결론

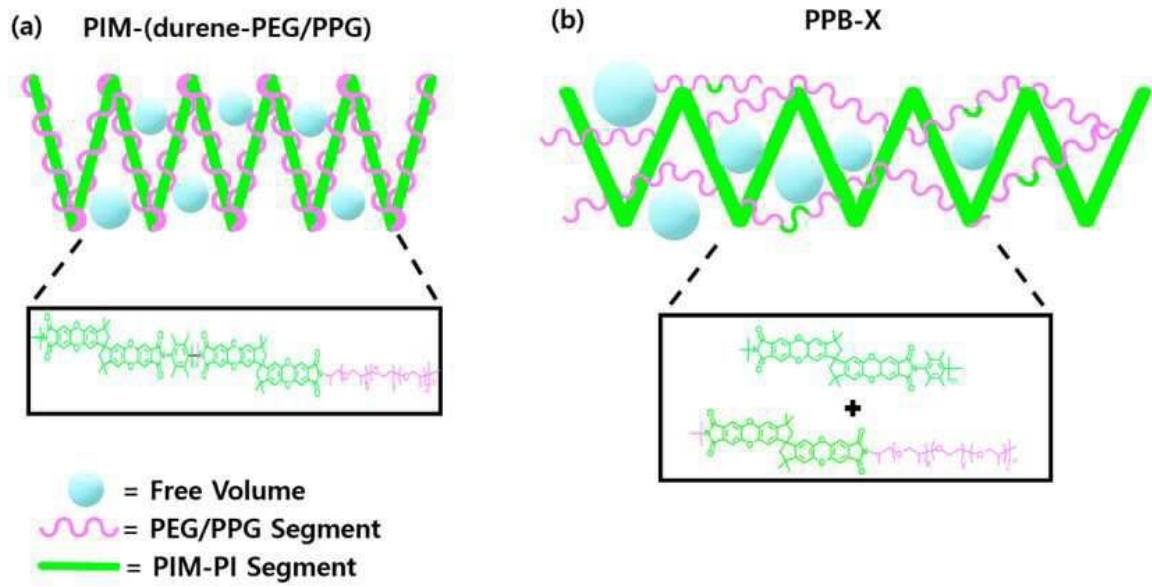
[0171] 본 발명에서는 높은 기체 투과도를 지닌 PIM-PI고분자에 높은 CO₂ 선택도를 보이는 PIM-PEG/PPG 고분자를 PIM-PI 대비 각 1.5, 3 및 5 mol%으로 첨가하여 CO₂에 대해서 높은 투과도와 선택도를 가지는 혼합 기체 분리막(blended membranes) (PPB-1.5, PPB-3 및 PPB-5)을 제작하였다. 높은 투과도를 유지하면서 기계적 성질의 감소를 최소화하기 위해서 PIM-PEG/PPG의 함량을 최대 5mol%까지만 첨가하였다.

[0172] 얻어진 혼합 기체 분리막(blended membranes)의 경우 TGA를 통한 열적 특성 분석 결과 300 °C까지 열적 안정도를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

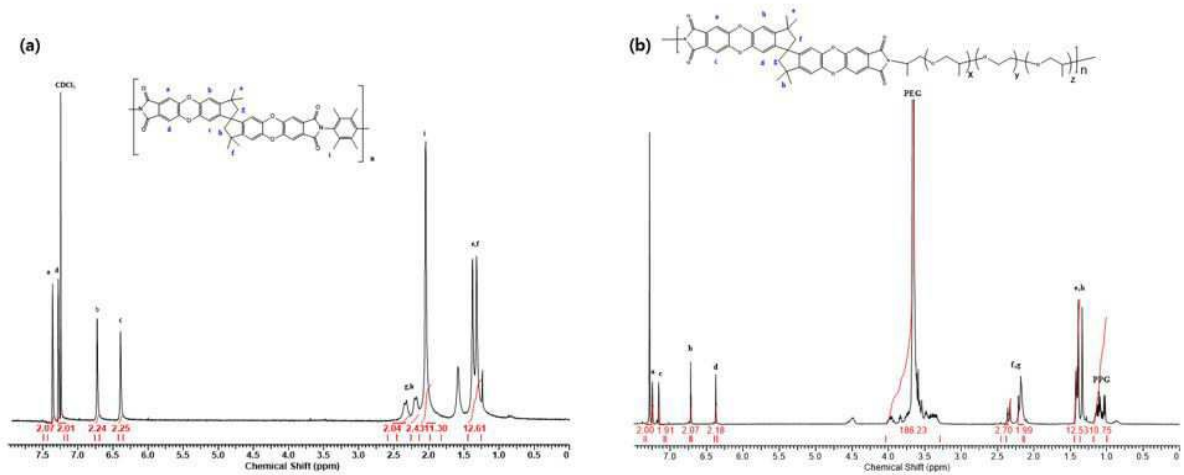
- [0173] 또한, PIM-PEG/PPG의 함량이 적정량(5 mol%) 도입되었을 때 서로 다른 성질을 가진 PIM-PI와 PIM-PEG/PPG간에 미세 상분리(microphase separation) 현상이 극대화되면서 해당 막(PPB-5)의 경우 비혼합 순수(non-blended pristine) PIM-PI의 인장 강도(tensile stress) 수준으로 유지하면서도 파단 연신율(elongation at break)의 수치가 순수(pristine) PIM-PI보다 약 4.4배 (PPB-5의 경우) 증가하는 높은 기계적인 특성을 나타냈다.
- [0174] AFM과 SEM으로 관찰한 형태학적 분석(morphological analyses)에서 소프트(soft) 영역의 PIM-PEG/PPG와 하드(hard) 영역의 PIM-PI 간의 상분리 특성이 잘 나타났으며, 특히 PIM-PEG/PPG의 첨가로 인해 생기는 PIM-PI 고분자의 자유 부피(free volume)의 감소가 크지 않아 PIM-PI 대비하여 각 기체의 투과도의 감소가 크지 않은 것을 확인하였다. 모든 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X은 로베슨 플롯(Robeson's plot)에 나열해봤을 때, 2008 상한(Upper Bound limit for CO₂/N₂)에 근접하는 우수한 성능을 보여주었다. 특히, 가장 상분리가 뚜렷한PPB-5의 경우 $P(\text{CO}_2) = 1552.6$ Barrer 및 $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 29.3$ 의 우수한 CO₂ 분리 성능을 나타냈다.
- [0175] 뿐만 아니라, 혼합 기체 분리막(blended membranes), PPB-X의 경우 혼합 가스 분리(mixed gas separation)에서도 단일 가스(single gas)에서의 기체 투과 성능과 비슷하게 PIM-PEG/PPG의 함량이 증가할수록 CO₂의 투과도는 감소하지만 CO₂/N₂기체 선택도가 9.05 (PPB-1.5의 경우)에서 10.10 (PPB-5의 경우)로 증가하는 것을 확인하였다.
- [0176] 특히 PIM-PEG/PPG 와 PIM-PI를 단순 혼합하는 방식으로 얻은 PPB-X의 경우 기존 PIM-PI-PEG/PPG 공중합체 기반 분리막(copolymer-based membranes) 보다 손쉽고 단순하게 제작이 가능할 뿐만 아니라 CO₂ 분리 성능에서도 월등하게 우수한 성능을 나타냈다 (공중합체 분리막: 350~669 Barrer vs. 혼합 고분자 분리막: 1552~1620 Barrer).
- [0177] 따라서, 본 발명을 통해 높은 기체 투과도를 지닌 PIM-PI고분자와 높은 CO₂ 선택도를 보이는 PIM-PEG/PPG고분자를 적절한 조성으로 혼합(blending)함으로써 훌륭한 기계적 성질과 뛰어난 기체 투과도 및 높은 선택도를 갖는 분리막을 얻을 수 있다는 것을 확인하였으며 이를 통해 CO₂ 분리 기술의 상업화와 대량화를 보다 쉽게 할 수 있다는 가능성을 보여주었다.
- [0179] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

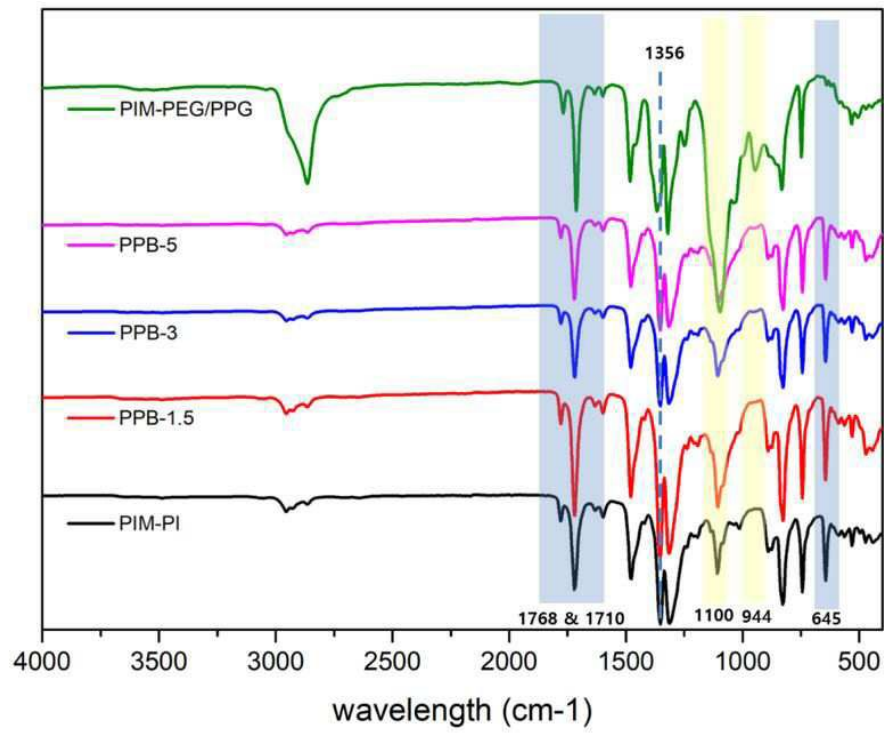
도면1



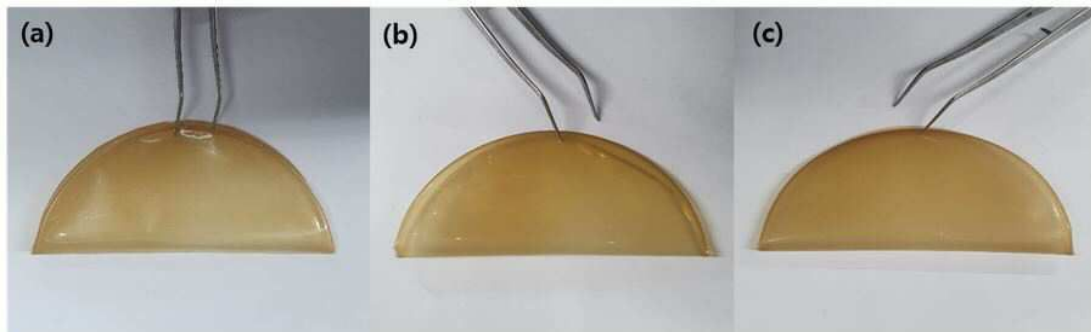
도면2



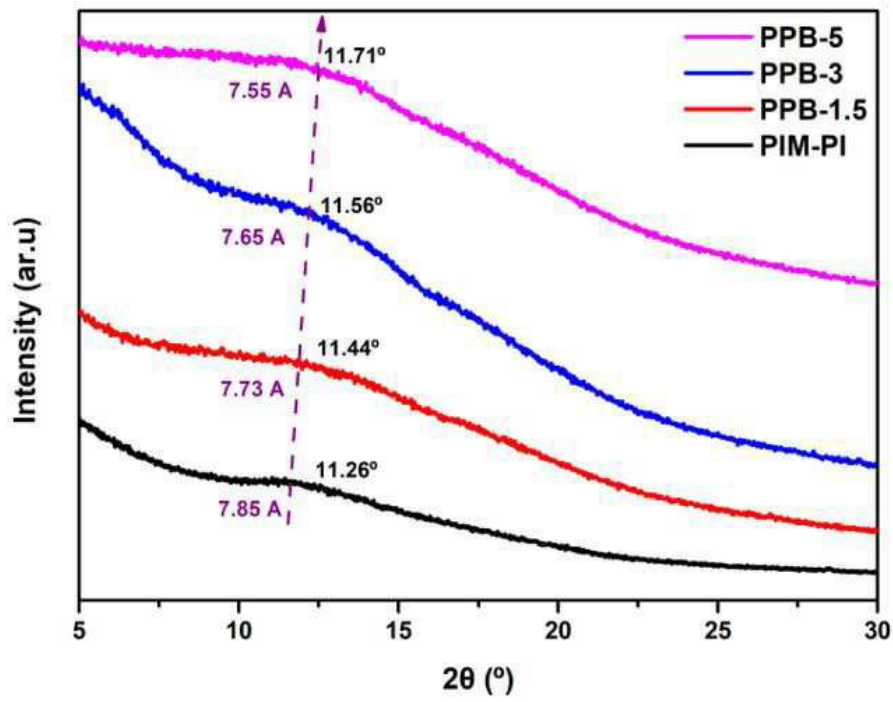
도면3



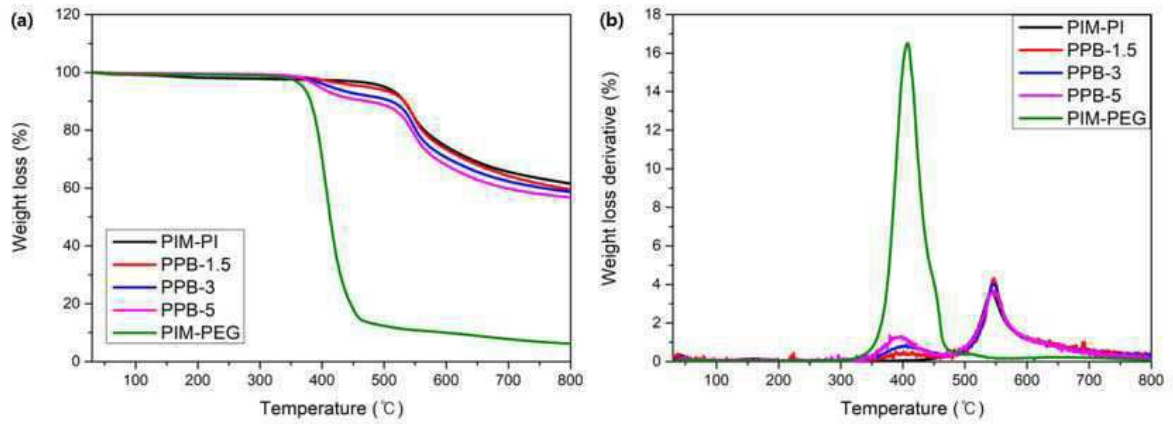
도면4



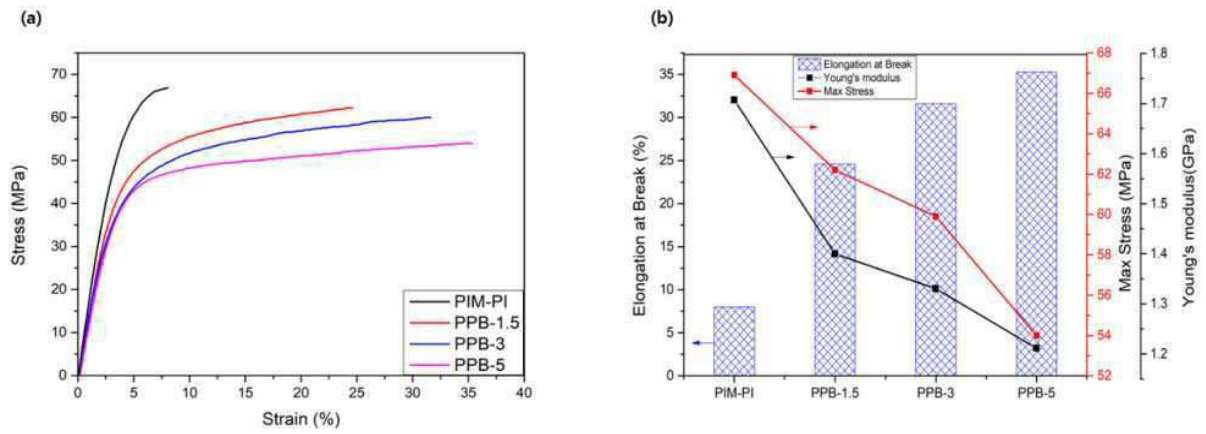
도면5



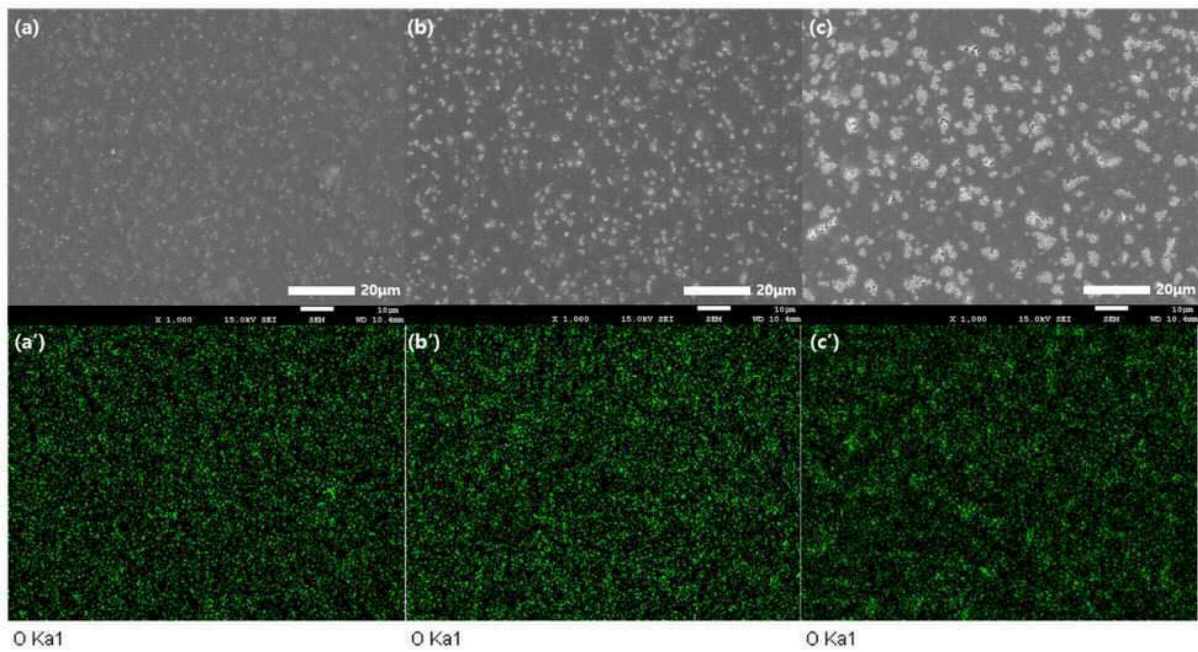
도면6



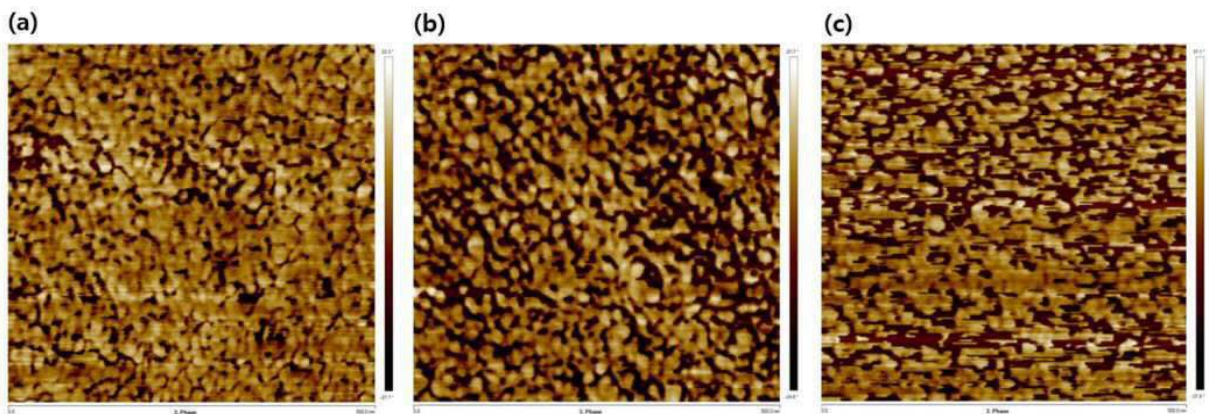
도면7



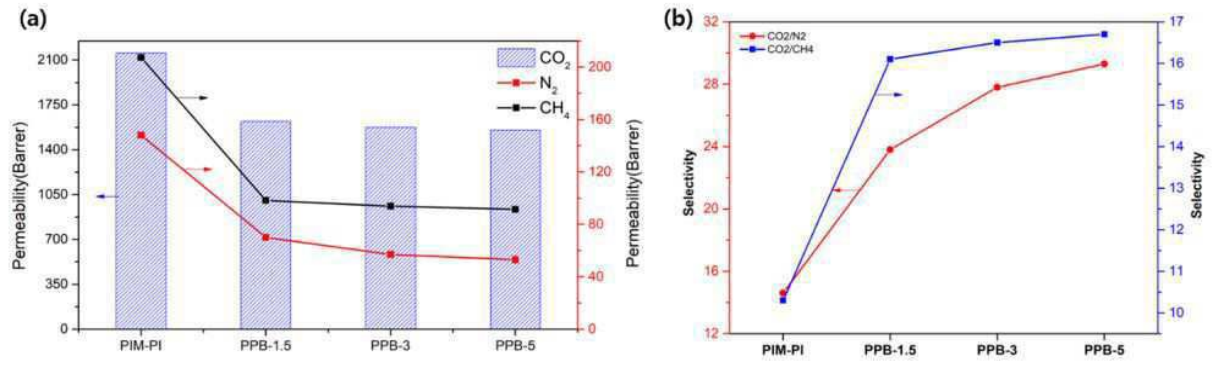
도면8



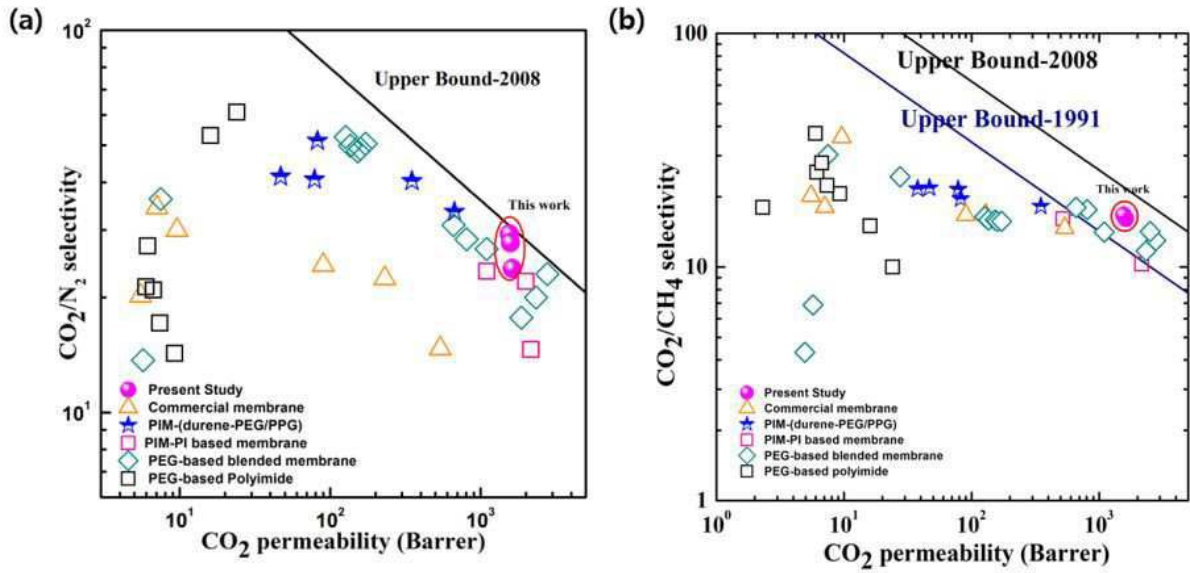
도면9



도면10



도면11



도면12

