



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월08일
(11) 등록번호 10-1683776
(24) 등록일자 2016년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/00 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0168702
(22) 출원일자 2014년11월28일
심사청구일자 2014년11월28일
(65) 공개번호 10-2016-0064725
(43) 공개일자 2016년06월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130103392 A
KR1020140127754 A
US20140299538 A1
JP2005305264 A

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
임성갑
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과
김지연
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
유영민
서울특별시 송파구 잠전로9길 15 202호 (잠실동)
(74) 대리인
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 2 항

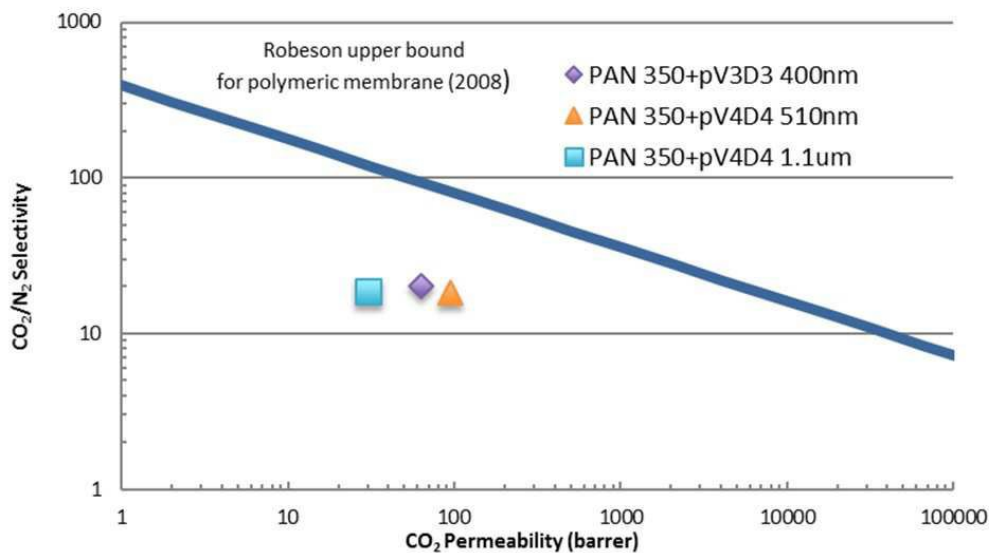
심사관 : 최경연

(54) 발명의 명칭 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용한 가스 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용하여 기판 위에 고분자를 증착 또는 코팅시키는 가스 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 혼합된 가스로부터 목표 가스의 분리를 위한 투과율 및 선택도가 탁월한 효과가 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 가스 분리막의 제조방법:

(a) iCVD 반응기의 단량체 통에 단량체를 넣은 다음, 30~45℃로 가열하고, iCVD 반응기의 개시제통에 개시제를 넣고 상온으로 유지한 후에, 1:1~4:1의 유량비로 단량체와 개시제를 iCVD 반응기에 투입하는 단계;

(b) 다공성 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 기판을 상기 반응기의 바닥에 고정시키는 단계; 및

(c) 상기 다공성 기판 상에 고분자를 증착시키는 단계,

상기 단량체는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 또는 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산이고,

상기 개시제는 tert-부틸퍼옥사이드이며,

상기 방법은 25~45℃의 온도 및 150~350mTorr의 압력에서 10분~12시간 동안 수행되어 CO₂ 투과도는 30~90barrer이고, CO₂/N₂ 선택도는 18~20이며 고분자 두께가 400~1200nm인 CO₂ 분리막이 제조됨.

청구항 2

다음의 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 가스 분리막의 제조방법:

(a) iCVD 반응기의 단량체 통에 단량체를 넣은 다음, 30~45℃로 가열하고, iCVD 반응기의 개시제통에 개시제를 넣고 상온으로 유지한 후에, 1:1~4:1의 유량비로 단량체와 개시제를 iCVD 반응기에 투입하는 단계;

(b) 다공성 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane) 기판을 상기 반응기의 바닥에 고정시키는 단계; 및

(c) 상기 다공성 기판 상에 고분자를 증착시키는 단계,

상기 단량체는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산, 헥사비닐디실록산 및 글리시딜메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 개시제는 tert-부틸퍼옥사이드이며,

상기 방법은 25~45℃의 온도 및 150~350mTorr의 압력에서 10분~12시간 동안 수행되어 CO₂ 투과도는 900~3800barrer이고, CO₂/N₂ 선택도는 10~19이고 고분자 두께가 100~500nm인 CO₂ 분리막이 제조됨.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용한 가스 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용하여 기판 위에 고분자를 증착 또는 코팅시키는 것을 특징으로 하는 가스 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 고분자 물질은 분자량이 큰 비휘발성 물질이기 때문에, 일반적으로는 기상 증착 공정을 적용할 수 없다. 대신에, 휘발성을 가진 단량체를 기화하여 고분자의 중합 반응과 성막 공정을 동시에 진행하는 기상 중합 반응을 통해 고분자 박막을 얻을 수 있다.
- [0003] 개시제를 이용한 화학기상증착(initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD) 공정은 이미 액상 공정으로는 대단히 잘 알려져 있는, 자유 라디칼(free radical)을 이용한 연쇄중합 반응을 이용한다. iCVD 공정에서는 개시제와 단량체를 기화하여 기상에서 고분자 반응이 이루어지게 함으로써, 고분자 박막을 기판의 표면에 증착하는 공정이다. 개시제와 단량체는 단순히 혼합을 했을 때에는 중합 반응이 일어나지 않으나, 기상 반응기 내에 위치한 고온의 필라멘트에 의해 개시제가 분해되어 라디칼이 생성되면, 이에 의해 단량체가 활성화되어 연쇄 중합 반응이 이루어진다. 개시제는 tert-부틸퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)와 같은 과산화물(peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110℃ 정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 약 150℃ 전후에서 열분해를 하게 된다. 따라서 iCVD에서 사용되는 고온 필라멘트의 온도는 200~250℃ 전후로 유지하면 손쉽게 기상 반응을 유도할 수 있다. 이 필라멘트의 온도는 TBPO를 열분해하기에는 충분히 높은 온도이지만, 그와 동시에, iCVD에 사용되는 단량체를 포함한 대부분의 유기물들은 이와 같은 온도에서는 열분해 되지 않는다. 개시제의 분해를 통해 형성된 자유 라디칼은 단량체에 있는 비닐($\text{CH}_2=\text{CH}-$) 그룹에 라디칼을 전달하여, 연쇄반응을 일으켜 고분자를 형성하게 되고, 이렇게 형성된 고분자 물질은 15~40℃ 사이의 저온으로 유지된 기판 위에 증착되게 된다. 고분자 중합 반응에 사용된 구동력은 오직 필라멘트의 고온뿐이며, 이 필라멘트의 온도에서는 다양한 종류의 단량체 물질들이 화학적 손상이 없기 때문에, 고분자 박막 역시 단량체가 가지고 있는 다양한 기능성 그룹을 그대로 유지한 채, 고분자 박막으로 전환될 수 있다.
- [0004] 한편, 가스 분리막은 산소가 풍부한 공기의 제조, 천연 가스로부터 이산화탄소 또는 수분의 분리, 및 석탄의 배출 가스 및 천연 가스 발전소와 같은 환기 가스들로부터 가스의 회복하는 것을 포함한 다양한 공업 공정에서 사용되거나 사용될 가능성이 있다. 발전소의 배기가스의 성분은 연료원에 매우 의존적으로 변화되는 반면, 상기 배기가스들은 산화되고 N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 , NO_x 및 HCl 로 일반적으로 이루어지는 경향이 있다. 가스 분리막은 가스들의 혼합으로부터 목표 가스종들을 분리할 필요가 있다. 보통 가스 혼합물에서 하나 이상의 다른 가스들로

부터 분리될 상기 목표 가스가 되는 하나의 가스는 이산화탄소이다. 이 경우 이산화탄소는 바람직하게 수소, 질소 및/또는 메탄으로부터 분리된다. 다른 바람직한 가스 분리로는 산소/질소(즉, 질소 가스로부터 산소 가스를 분리), 헬륨/질소 및 헬륨/메탄을 포함한다.

[0005] 가스 분리막에 사용되는 폴리머들은 특정 기준을 충족해야 한다. 하나는 상기 가스가 상기 막을 통해 투과할 수 있어서, 분리하는 동안 적절한 가스 흐름이 일어나야 하는 점이다. 두 번째 기준은 다른 가스들로부터 상기 목표 가스의 선택적인 분리 즉, 상기 막의 선택도(selectivity)이다. 간단히 말하면, 선택도는 다른 가스종들-가스 B의 투과율(P_B)에 대해 상기 목표 가스-가스 A의 투과율(P_A)로 측정된다.

[0006] P_A/P_B

[0007] 세 번째 기준은 상기 막은 분리 공정에서 압력이 가해진 상태에서 수행될 수 있도록, 가스 분리막에 대한 구조적인 안정성을 제공하기 위한 우수한 열적 기계적 특성을 지닐 필요성이 있다는 것이다.

[0008] 상기 가스에 대한 막의 투과율 및 다른 가스에 대한 상기 목표 가스에 있어서의 상기 막의 선택도라는 두 가지 기준은 보통 서로 반대가 된다. 막의 투과율이 증가함에 따라 그것의 선택도는 감소하는 경향이 있다(모든 가스들에 대한 투과율은 증가하는 경향이 있음). 마찬가지로, 다른 가스에 대한 목표 가스에 있어서의 막의 선택도가 증가하면, 목표 가스들에 대한 투과율은 감소하는 경향이 있다. 이러한 효과가 연구되었으며, 투과율 및 선택도의 조합에 대한 상기 상한이 도출되었다. 선택도에 대비되는 투과율의 상한에 대한 도표는 로베슨의 상한(Robeson's upper bound)으로 알려져 있다. 일반적으로, 로베슨의 상한을 넘는 투과율 및 선택도의 조합을 제공하는 막을 개발하는 것은 어려운 것으로 알려져 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용하여 기관 위에 고분자를 증착 또는 코팅시켜 가스 분리막을 제조할 경우, 혼합가스로부터 목표가스의 분리를 위한 투과율 및 선택도가 우수하다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 투과율 및 선택도가 향상된 가스 분리막 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 단량체와 개시제를 iCVD 반응기에 투입하는 단계; (b) 다공성 기관을 상기 반응기의 바닥에 고정시키는 단계; 및 (c) 상기 다공성 기관 상에 고분자를 증착시키는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 가스 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한, 상기 가스 분리막의 제조방법에 의해 제조되고, 기관이 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이며, CO_2 투과도는 30~90barrer이고, CO_2/N_2 선택도는 18~20인 CO_2 분리막을 제공한다. 투과도의 단위는 barrer로, 이를 SI 단위로 환산하면 $1\text{barrer} = 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ 이다.

[0013] 본 발명은 또한, 상기 가스 분리막의 제조방법에 의해 제조되고, 기관이 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane)이며, CO_2 투과도는 900~3800barrer이고, CO_2/N_2 선택도는 10~19인 CO_2 분리막을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따라 제조된 가스 분리막은 혼합된 가스로부터 목표 가스의 분리를 위한 투과율 및 선택도가 탁월한 효과가 있어, 기체 분리에 사용되는 시간 및 비용을 절감할 수 있으므로, 기체 분리산업, 자동차 배기가스 분리 또는 천연가스 분리에 다양하게 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따라 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용한 실시예 1에서 제조한 가스 분리막의 CO₂ 선택도 및 투과율을 도시한 그래프이다.

도 2는 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용하여 고분자를 코팅하기 전(좌)/후(우)의 기판 사진이다.

도 3은 본 발명에 따라 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용한 실시예 2에서 제조한 가스 분리막의 CO₂ 선택도 및 투과율을 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따라 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용하여 제조한 가스 분리막의 투과율 테스트를 하기 위한 장치이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명에서는 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용하여 기판 위에 고분자를 증착 또는 코팅시켜 가스 분리막을 제조할 경우, 혼합된 가스로부터 목표 가스의 분리를 위한 투과율 및 선택도가 우수한 가스 분리막을 제조할 수 있다는 것을 확인하고자 하였다.

[0017] 본 발명에서는 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용하여 기판 위에 고분자를 증착 또는 코팅시켜 가스 분리막을 제조하였다. 그 결과 제조된 가스 분리막은 고분자를 코팅하지 않은 기판에 비하여 투과율 및 선택도가 매우 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[0018] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 단량체와 개시제를 iCVD 반응기에 투입하는 단계; (b) 다공성 기판을 상기 반응기의 바닥에 고정시키는 단계; 및 (c) 상기 다공성 기판 상에 고분자를 증착시키는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 가스 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[0019] 본 발명은 iCVD 공정(initiated chemical vapor deposition, iCVD) 반응기를이용해 여러 가지 다공성(porous) 기판 위에 다양한 종류의 고분자를 코팅하여 가스 분리막(gas separation membrane)을 제작하는 것을 특징으로 한다.

[0020] (c) 단계의 증착은 25~45의 온도 및 150~350mTorr의 압력에서 수행될 수 있다. 온도와 압력을 조절하여 단량체, 개시제의 유량(flow rate)를 조절함으로써 반응 속도 및 반응 양상을 조절할 수 있다. 상기에 제시한 온도는 샘플을 올려 놓는 기판의 온도로, 곧 샘플의 온도라고 할 수 있다. 기판의 온도가 너무 낮으면 축합반응(condensation)이 일어나 균일한 박막이 형성되지 않고 올리고머(oligomer)들만이 형성될 가능성이 크며, 온도가 너무 높으면 기상의 분자들이 샘플에 흡착되지 못해 반응이 일어나지 않는다. 또한, 압력을 너무 높이거나 낮추는 경우 또한 균일한 박막을 만드는 데 좋지 않은 영향을 주므로 적절한 압력의 조절이 필요하다.

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 기판은 사용 목적에 따라, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES), 폴리설폰(polysulfone, PSF) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidenedifluoride), PVDF)으로 구성된 군에서 선택되는 1종일 수 있다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 단량체는 비닐기(vinyl group)를 포함할 수 있는데, 화합물의 일례로는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane; V4D4), 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinyl- cyclotrisiloxane; V3D3), 헥사비닐디실록산(hexavinylidisiloxane, HVDS), 글리시딜메타크릴레이트(glycidylmethacrylate, GMA), 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것

은 아니며, 상기 화합물 이외에도 비닐기가 있는 단량체 중 적당한 증기압(vapor pressure)를 가지는 물질은 모두 증착이 가능하다.

- [0023] 상기 (a) 단계에서 상기 단량체와 상기 개시제의 유량(flow rate)비는 1:1 ~ 4:1, 바람직하게는 1:1 ~ 3:1일 수 있으며, 상기 범위의일 경우에는 반응이 일어나지 않아 막이 형성되지 않거나, 축합반응(condensation)이 일어나 균일한 막이 형성되지 못할 수 있다.
- [0024] 상기 (c) 단계의 증착은 상기 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 150~350mTorr로 유지하면서 10분~12시간동안, 바람직하게는 40분~10시간동안 수행할 수 있는데, 상기 기관의 온도가 25℃ 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 45℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 150mTorr 미만이거나 350mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착시간이 10분~12시간을 벗어날 경우 증착두께가 얇거나 두꺼워지게 되는 문제점이 있다.
- [0025] 상기 (a) 단계 이전에 iCVD 반응기의 단량체 통에 단량체를 넣고 30~45℃로 가열하는 단계 및 iCVD 반응기의 개시제통에 개시제를 넣고 상온으로 유지하는 단계를 추가로 수행할 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 이용되는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)는 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 중합을 일으키는 장치이다. 개시제로는 tert-butyl peroxide(TBPO)와 같은 과산화물(Peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110℃정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 약 150℃ 전후에서 열분해를 하게 된다. 상기 개시제로 tert-butyl peroxide(TBPO)와 같이 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것 말고도, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.
- [0027] iCVD 공정은 가열된 필라멘트 열원이나 UV 등의 에너지 공급으로 박막의 증착이 일어나기 때문에 기존의 무기박막 증착용 CVD 공정과 크게 다를 것이 없어 보이지만, iCVD 공정은 200℃에서 350℃사이의 낮은 필라멘트 온도에서 공정이 이루어지며, 고분자 박막이 증착되는 기관 표면의 온도가 10~50℃로 낮게 유지될 수 있다. 이런 낮은 표면 온도로 인해, iCVD는 종이나 옷감 같은 기계적 화학적 충격에 약한 여러 기관 위에 고분자 박막을 입히는 데에 유용하게 쓰일 수 있다. 그리고 50mTorr에서 1000mTorr 사이의 진공상태에서 공정이 이루어지기 때문에 고진공 장비가 필요하지 않으며, 단량체와 개시제의 양은 주입밸브에서 조절된다.
- [0028] 본 발명에 의하여 제조된 가스 분리막에서 증착된 고분자의 두께는 50~1200nm, 바람직하게는 100~1100nm일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에서는 iCVD 반응기의 단량체 통에 액상의 단량체를 넣고 일정 온도(V3D3: 40℃, V4D4: 38℃)로 가열해준다. 개시제로는 TBPO (tert-butyl peroxide)를 사용한다. 개시제는 개시제통에 넣고 상온으로 유지한다. 단량체와 개시제를 2:1 또는 1:1의 중량 비율로 iCVD 반응기 내에 흐르게 한다. 반응기 내의 필라멘트의 온도를 180℃로 유지한다. 반응기 내의 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 기관 온도를 일정하게 (V3D3: 40℃, V4D4: 30℃) 유지하고 원모양의 기관을 바닥에 기포 없이 밀착되게 고정시킨다. 챔버 내의 압력도 일정하게(V3D3: 300mTorr, V4D4: 300mTorr, HVDS: 220mTorr, GMA: 200mTorr) 유지한다. 일정 시간이 지난 후 적당한 두께의 고분자가 증착 또는 코팅된 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 기관을 얻을 수 있다.
- [0030] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서, 상기 방법에 의해 제조되고, 기관이 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이며, CO₂ 투과도는 30~90barrer이고, CO₂/N₂ 선택도는 18~20인 CO₂ 분리막에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 실시예에서는 iCVD 반응기의 단량체 통에 단량체를 넣고 일정 온도(V3D3: 40℃, V4D4: 38℃, HVDS: 40℃, GMA: 35℃)로 가열해준다. 개시제로는 TBPO (tert-butyl peroxide)를 사용한다. 개시제는 개시제통에 넣고 상온으로 유지한다. 단량체와 개시제를 2:1 또는 1:1의 유량(flow rate)비로 iCVD 반응기 내에 흐르게 한다. 유량(단위: sccm)비는 단위시간당 챔버(chamber)내의 기체 부피비라고 할 수 있다. 반응기 내의 필라멘트의 온도를 180℃로 유지한다. 반응기 내의 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane) 기관 온도를 일정하게(V3D3: 40℃, V4D4: 30℃, HVDS: 30℃, GMA: 25℃) 유지하고 원모양의 기관을 바닥에 기포 없이 밀착되게 고

정시킨다. 챔버 내의 압력도 일정하게(V3D3: 300mTorr, V4D4: 300mTorr, HVDS: 220mTorr, GMA: 200mTorr) 유지한다. 일정 시간이 지난 후 적당한 두께의 고분자가 증착 또는 코팅된 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane) 기판을 얻을 수 있다.

[0032] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 방법에 의해 제조되고, 기판이 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane)이며, CO₂ 투과도는 900~3800barrer이고, CO₂/N₂ 선택도는 10~19인 CO₂ 분리막에 관한 것이다.

[0033] PAN 기판은 선택도가 없는 단지 다공성 성질을 가진 지지체 역할만 하는 기판이다. 따라서 그 위에 쌓는 고분자 박막이 기체의 선택도를 나타내는 역할을 하게 된다. 기체 선택도는 물질의 특성인데, 고분자 박막의 두께가 두꺼워질수록 기체 투과도는 감소하게 된다. 얇은 두께의 고분자 박막이 큰 기체 선택도를 나타낸다면 가장 좋은 경우이기 때문에, 본 발명에서는 기판 위에 증착하는 고분자의 종류를 바꾸어 고분자 박막 내의 자유부피(free volume)로 기체를 분리하고자 하였다. 자유부피는 고분자의 종류, 만드는 방법에 따라 달라질 수 있기 때문이다. 또한 두께를 조절하여 적절한 선택도 및 투과도를 얻는다.

[0034] PDMS는 그 자체가 기체 선택도를 가지고 있고, 지지체(supporting) 역할도 한다. 선택도와 투과도 모두 높은 경우가 가장 바람직한 실시예라고 할 수 있지만, 이 둘은 서로 역의 상관 관계를 가지므로 로베슨의 상한(roberson upper bound)과 가장 가까운 선택도와 투과도를 가지는 것이 가장 탁월한 효과를 가진다고 할 수 있다.

[0035] [실시예]

[0036] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0037] 실시예 1: pV3D3가 증착된 PAN 기판의 제조

[0038] W. E. Tenhaeff (Initiated and Oxidative Chemical Vapor Deposition of Polymeric Thin Films: iCVD and oCVD, *Advanced Functional Materials*, Volume 18, Issue 7, pages 979992, April 11, 2008)에 기재되어 있는 iCVD 반응기를 이용한 증착방법에 따라 실시하였다.

[0039] 먼저 iCVD 반응기의 단량체 통에 액상의 단량체 V3D3(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane, TCI T2523) 25g를 넣고 40℃로 가열하였다. 개시제로는 TBPO(tert-butyl peroxide, Aldrich 168521 250ml 98%)를 개시제통에 넣고 상온으로 유지하였다.

[0040] 단량체와 개시제를 1:1의 비율(중량비)로 iCVD 반응기 내에 흐르게 하였다. 반응기 내의 필라멘트(filament)의 온도는 180℃로 유지하였다. 반응기 내의 기판 온도를 40℃로 유지하고, 지름 6cm로 자른 원모양의 PAN350(polyacrylonitrile, Sepro M-PA350-SPET 5m²) 기판을 바닥에 기포 없이 밀착되게 고정시켰다. 챔버 내의 압력도 일정하게 300mTorr으로 유지하였다. 160분이 지난 후 400nm 두께의 pV3D3(poly(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane)가 증착된 PAN 기판을 얻었다.

[0041] 도 4의 장치를 이용하여 가스 투과율 테스트를 수행하였다. 상기 제조한 가스 분리막을 지름 6cm로 자른 후에 측정기 안에 넣고, N₂ 가스로 막을 씻어낼 수 있도록 1분간 흘려주었다. 그 후, 5bar의 압력이 막에 걸리도록 조절해 주었다. 막 양쪽 상(phase)의 압력차가 가스 분리의 원동력(driving force)가 된다. 가스 투과율(gas permeability)을 5회 측정하고 그 값들의 평균을 데이터로 사용하였다. CO₂ 가스에 대해서도 동일한 과정을 실시하여 가스 투과율 데이터를 얻었다.

[0042] 실시예 2: pV4D4가 증착된 PAN 기판의 제조

[0043] 먼저 iCVD 반응기의 단량체 통에 액상의 단량체 V4D4(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane, TCI T2523) 25g를 넣고 38℃로 가열하였다. 개시제로는 TBPO(tert-butyl

peroxide, Aldrich 168521 250ml 98%)를 개시제통에 넣고 상온으로 유지하였다.

[0044] 단량체와 개시제를 1:1의 비율(중량비)로 iCVD 반응기 내에 흐르게 하였다. 반응기 내의 필라멘트(filament)의 온도는 180℃로 유지하였다. 반응기 내의 기판 온도를 30로 유지하고, 지름 6cm로 자른 원모양의 PAN350(polyacrylonitrile, Sepro M-PA350-SPET 5m²) 기판을 바닥에 기포 없이 밀착되게 고정시켰다. 챔버 내의 압력도 일정하게 300mTorr으로 유지하였다. 300분이 지난 후 510nm 두께의 pV4D4(poly V4D4 (2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8- tetravinylcyclotetrasiloxane)가 증착된 PAN 기판을 얻었다.

[0045] 상기 제조한 가스 분리막을 지름 6cm로 자른 후에 측정기 안에 넣고, N₂ 가스로 막을 씻어낼 수 있도록 1분간 흘러주었다. 그 후, 5bar의 압력이 막에 걸리도록 조절해 주었다. 막 양쪽 상(phase)의 압력차가 가스 분리의 원동력(driving force)가 된다. 가스 투과율(gas permeability)을 5회 측정하고 그 값들의 평균을 데이터로 사용하였다. CO₂ 가스에 대해서도 동일한 과정을 실시하여 가스 투과율 데이터를 얻었다.

[0046] 실시예 3: pV4D4가 증착된 PAN 기판의 제조

[0047] 실시예 2에서 증착시간을 600분으로 한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하여 1.1 두께의 pV4D4(poly V4D4 (2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8- tetravinylcyclotetrasiloxane)가 증착된 PAN 기판을 얻었다.

[0048] 실시예 4: pGMA가 증착된 PDMS 기판의 제조

[0049] PAN350이 아닌 다른 기판에도 적용이 가능함을 보이기 위해 PDMS (polydimethylsiloxane) 기판에도 고분자를 코팅하여 가스 투과율 테스트(gas permeability test)를 진행하였다.

[0050] PDMS 기판을 만드는 방법은 다음과 같다.

[0051] 실리콘 엘라스토머 베이스(silicone elastomer base, sylgard 184)와 실리콘 경화제(silicone curing agent, sylgard 184)를 10:1의 질량비로 혼합하였다. 잘 섞은 용액은 지름 14cm의 원형 패트리디쉬에 담은 후 스핀-코팅(spin-coating) 기계에 300rpm으로 30초간 돌려서 평평해지도록 잘 퍼주었다. PDMS (polydimethylsiloxane) 용액이 담긴 패트리디쉬를 70℃의 오븐에서 1시간 어닐링(annealing)시켜 가교결합(crosslinking)이 잘 되도록 하였다. 그 후 지름 6cm의 원으로 잘라주어 PDMS 기판을 완성하였다.

[0052] iCVD 반응기의 단량체 통에 액상의 단량체 GMA(glycidyl methacrylate, Aldrich 151238-500G 97%) 1~25g를 넣고 35℃로 가열하였다. 개시제로는 TBPO(tert-butyl peroxide, Aldrich 168521 250ml 98%)를 개시제통에 넣고 상온으로 유지하였다.

[0053] 단량체와 개시제를 1:1의 유량(flow rate)비로 iCVD 반응기 내에 흐르게 하였다. 반응기 내의 필라멘트(filament)의 온도는 180℃로 유지하였다. 반응기 내의 기판 온도를 25로 유지하고, 지름 6cm로 자른 원모양의 PAN350(polyacrylonitrile, Sepro M-PA350-SPET 5m²) 기판을 바닥에 기포 없이 밀착되게 고정시켰다. 챔버 내의 압력도 일정하게 200mTorr으로 유지하였다. 20분이 지난 후 200nm 두께의 pGMA(polyglycidyl methacrylate)가 증착된 PDMS 기판을 얻었다.

[0054] 상기 제조한 가스 분리막을 지름 6cm로 자른 후에 측정기 안에 넣고, N₂ 가스로 막을 씻어낼 수 있도록 1분간 흘러주었다. 그 후, 5bar의 압력이 막에 걸리도록 조절해 주었다. 막 양쪽 상(phase)의 압력차가 가스 분리의 원동력(driving force)가 된다. 가스 투과율(gas permeability)을 5회 측정하고 그 값들의 평균을 데이터로 사용하였다. CO₂ 가스에 대해서도 동일한 과정을 실시하여 가스 투과율 데이터를 얻었다.

[0055] 실시예 5: pHVDS가 증착된 PDMS 기판의 제조

[0056] 실시예 4에서 단량체로 HVDS(hexavinylidisiloxane, Gelest SIH6162.0) 1~25g 사용하고, 단량체 통을 40℃의 온도로 가열하며, 기판의 온도를 30℃로 유지하며, 챔버의 압력도 220mTorr로 20분동안 유지한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하여 100nm 두께의 pHVDS(polyhexavinylidisiloxane)가 증착된 PDMS 기판을 얻었다. 실시예 4와 동일하게 가스 투과율 테스트(gas permeability test)를 진행하였다.

- [0057] 실시예 6: pV4D4가 증착된 PDMS 기판의 제조
- [0058] 실시예 2에서 기판을 PDMS로 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하여 100nm 두께의 pV4D4(poly V4D4 (2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8- tetra vinylcyclotetrasiloxane)가 증착된 PDMS 기판을 얻었다. 실시예 2와 동일하게 가스 투과율 테스트(gas permeability test)를 진행하였다.
- [0059] 실시예 7: pV4D4가 증착된 PDMS 기판의 제조
- [0060] 실시예 6에서 증착시간을 40분으로 한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 실시하여 200nm 두께의 pV4D4(poly V4D4 (2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8- tetra vinylcyclotetrasiloxane)가 증착된 PDMS 기판을 얻었다. 실시예 6과 동일하게 가스 투과율 테스트(gas permeability test)를 진행하였다.
- [0061] 실시예 8: pV4D4가 증착된 PDMS 기판의 제조
- [0062] 실시예 6에서 증착시간을 80분으로 한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 실시하여 400nm 두께의 pV4D4(poly V4D4 (2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8- tetra vinylcyclotetrasiloxane)가 증착된 PDMS 기판을 얻었다. 실시예 6과 동일하게 가스 투과율 테스트(gas permeability test)를 진행하였다.
- [0063] 실시예 9: pV4D4가 증착된 PDMS 기판의 제조
- [0064] 실시예 6에서 증착시간을 100분으로 한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 실시하여 500nm 두께의 pV4D4(poly V4D4 (2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8- tetra vinylcyclotetrasiloxane)가 증착된 PDMS 기판을 얻었다. 실시예 6과 동일하게 가스 투과율 테스트(gas permeability test)를 진행하였다.
- [0065] 비교예
- [0066] 실시예 4에서 제조한 PDMS 기판을 증착 공정을 거치지 않고 가스 투과율 테스트(gas permeability test)를 진행하였다.
- [0067] 실시예 1~9에 의해 제조된 고분자가 증착된 기판 및 비교예의 가스 분리막의 선택도 및 투과도를 표 1, 도 1 및 도 3에 나타내었다.

표 1

- [0068] 가스 분리막의 선택도 및 투과도

	기판(고분자의 두께)	CO ₂ permeability (barrer)	CO ₂ /N ₂ selectivity
실시예 1	PAN350+pV3D3 (400nm)	63.289	20.193
실시예 2	PAN350+pV4D4 (510nm)	94.740	18.330
실시예 3	PAN350+pV4D4 (1.1 μ m)	30.503	18.652
비교예	PDMS	962.447	13.523
실시예 4	PDMS+pGMA (200nm)	2060.350	10.819
실시예 5	PDMS+pHVDs (100nm)	2117.871	18.871
실시예 6	PDMS+pV4D4 (100nm)	1837.197	13.839
실시예 7	PDMS+pV4D4 (200nm)	3786.862	10.465
실시예 8	PDMS+pV4D4 (400nm)	3825.473	14.341
실시예 9	PDMS+pV4D4 (500nm)	2718.043	13.295

- [0069] 그 결과, PDMS 기판만을 가스 분리막으로 사용하였을 때(비교예)보다 고분자를 코팅을 한 가스 분리막의 CO₂투

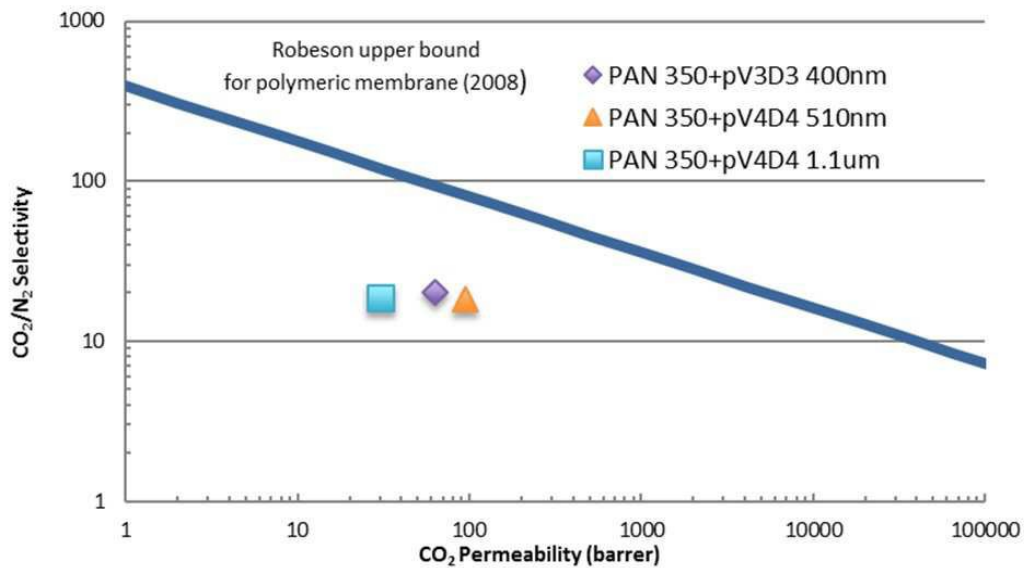
과도 및 CO_2/N_2 선택도가 월등히 높은 것으로 확인되었다.

[0070] 도 1에 나타낸 바와 같이, 고분자가 증착된 PAN 기판 가스 분리막은 18~20 정도의 CO_2/N_2 선택도를 나타냈으며, 30~90barrer 정도의 CO_2 투과도를 나타냈다. 또한, 도 3에 나타낸 바와 같이, 고분자가 증착된 PDMS 기판 가스 분리막은 10~19 정도의 CO_2/N_2 선택도를 나타냈으며, 900~3800barrer 정도의 CO_2 투과도를 나타냈다.

[0071] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

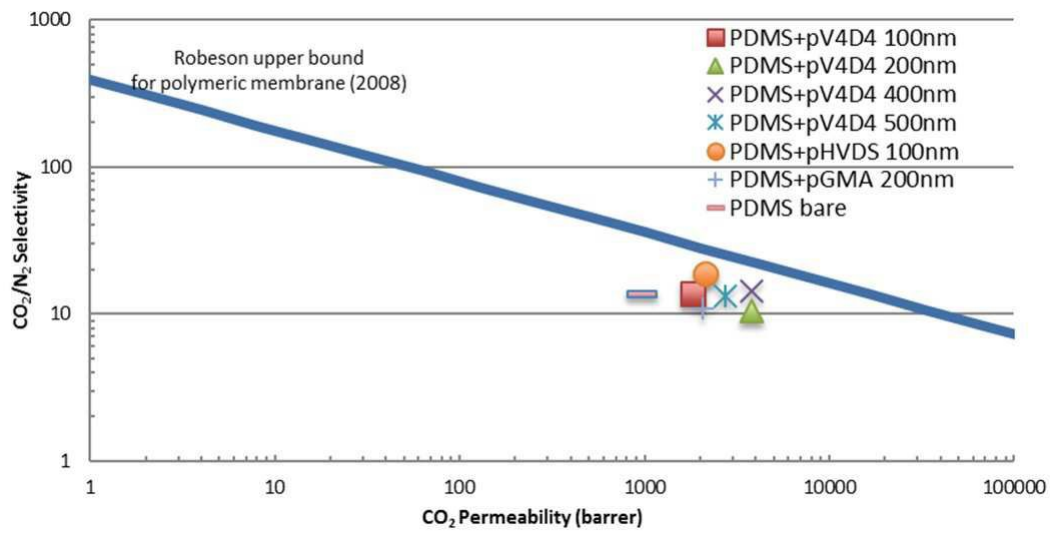
도면1



도면2



도면3



도면4

