



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월22일
(11) 등록번호 10-1708492
(24) 등록일자 2017년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0079 (2013.01)
B01D 69/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0018184
(22) 출원일자 2015년02월05일
심사청구일자 2015년02월05일
(65) 공개번호 10-2016-0096472
(43) 공개일자 2016년08월16일
(56) 선행기술조사문헌
US20140322455 A1*
KR1020140127754 A
KR1020140060079 A
임성갑, 개시제를 이용한 화학 기상 증착 고분자
박막과 그 응용, Polymer Science and Technology
Vol. 22, No. 3, pp.242-247(2011.06.)
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
임성갑
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과
곽무진
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 회
당관 1411호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이치영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 4 항

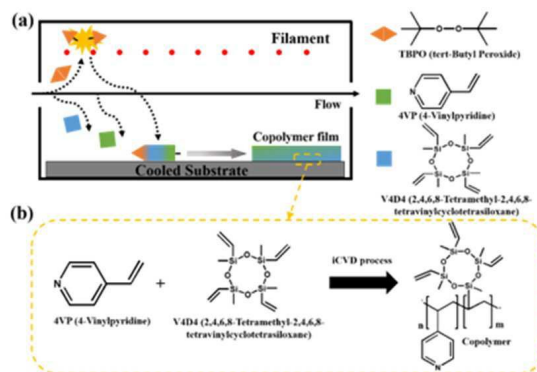
심사관 : 김대영

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

(57) 요약

본 발명은 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정에서 단량체의 도입 유량을 조절하여 공중합체가 증착된 표면체의 표면 에너지를 조절하고 이로부터 물-기름의 분리와 같은 다양한 용액 혼합물의 선택적인 분리에 사용할 수 있는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응(iCVD)을 이용한 액체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 2323/00 (2013.01)

(72) 발명자

유영민

서울특별시 송파구 삼전로9길 15, 202호 (잠실동)

유재범

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 갈
릴레이관 6325호

오명석

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 회
망관 1324호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-003-1350

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 바이오연료 생산을 위한 미세조류의 유전적 변형과 생물학적 엔지니어링(3차)

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2014.10.30 ~ 2015.11.01

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)을 이용한 액체 분리막의 제조방법:

- (a) 개시제, 친수성 단량체인 4-비닐피리딘 및 소수성 단량체인 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로 테트라실록산을 0.53:0.67:6.3~8.99(sccm)(소수성 단량체:개시제:친수성 단량체)의 투입속도로 iCVD 반응기 내로 유입시키는 단계;
- (b) 기관의 온도를 25~38℃, 반응기내 압력을 220mTorr로 유지하면서 10~60분 동안 기관의 상부에 상기 두 단량체를 증착시키는 단계; 및
- (c) 개시제로부터 형성된 라디칼이 단량체를 공격하여 기관 상에 공중합체를 형성하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기관은 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁 및 실리콘으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 액체 분리막의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 개시제는 tert-부틸퍼옥사이드인 것을 특징으로 하는 액체 분리막의 제조방법.

청구항 9

제1항, 제2항 및 제8항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 액체 분리막을 이용하여 액체 혼합물을 선택적으로 분리하는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용한 액체 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 iCVD에서 단량체의 도입 유량을 조절하여 공중합체가 증착된 표면체의 표면 에너지를 조절하고 이로 부터 물-기름의 분리와 같은 다양한 용액 혼합물의 분리에 사용할 수 있는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응(iCVD)을 이용한 액체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중합체 물질은 분자량이 큰 비휘발성 물질이기 때문에, 일반적으로는 기상 증착 공정을 적용할 수 없다. 대신에, 휘발성을 가진 단량체를 기화하여 중합체의 중합 반응과 성막 공정을 동시에 진행하는 기상 중합 반응을 통해 중합체 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 중합체 반응이 이루어지게 함으로써, 중합체 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 중합체를 형성하게 되고, 이렇게 형성된 중합체 물질은 15~40℃ 사이의 저온으로 유지된 기판 위에 증착되게 된다. 중합체 중합 반응에 사용된 구동력은 오직 필라멘트의 고온뿐이며, 이 필라멘트의 온도에서는 다양한 종류의 단량체 물질들이 화학적 손상이 없기 때문에, 중합체 박막 역시 단량체가 가지고 있는 다양한 기능성 그룹을 그대로 유지한 채, 중합체 박막으로 전환될 수 있다.

[0004] 한편, 물-기름 분리, 자가세정 표면, 미세유체 그리고 흐림 방지코팅 등과 같은 고체 표면의 에너지 조절은 많은 분야에서 관심을 받아 오고 있다. 많은 분야의 관심에 따라 고체 표면 에너지 조절의 다양한 방법이 제시되어 왔다.

[0005] 고체 표면 에너지를 조절하는 방법에는 크게 두 가지가 있는데, 표면의 형태를 조절하는 방법과 표면의 화학적 구성을 바꾸는 방법이 있다.

[0006] 표면의 형태를 조절하는 방법에는 입자를 표면에 코팅하는 방법, 나노 단위의 패턴을 이용하는 방법 그리고 플라즈마를 이용한 식각방법 등이 있으며, 표면의 화학적 구성을 바꾸는 방법에는 열/빛에 반응하는 중합체를 이용하는 방법, 가수분해 후 전기장을 이용하는 방법 그리고 용액 처리를 이용하는 방법 등이 있다.

[0007] 하지만 기존 방법들에는 많은 한계점이 있다. 먼저, 공정이 길고 복잡하며, 기판에 손상을 줄 위험이 있고, 적용할 수 있는 기판이 제한적이다. 또한 기존 방법들은 고체 표면 에너지를 자유롭게 조절하기가 어렵다.

[0008] 이러한 기존 방법들의 한계점을 해결하기 위해 본 연구에서는 iCVD 공정기술로 만든 공중합체를 이용하여 원하는 표면에너지를 조절했다. iCVD 공정은 기상에서 증착하고 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 기존 액상공정에 비해 기판에 손상이 전혀 없다. 그래서 종이, 섬유 그리고 분리막 같은 기계적 화학적 충격에 약한 여러 기판 위에 중합체 박막을 입히는 데에 유용하게 쓰일 수 있다. iCVD공정의 가장 중요한 장점은 기상증착이기 때문에 액상에서 표면에너지 차이 또는 구성 물질에 의해 섞이지 않는 단량체들을 균일하게 공중합체로 만들 수 있다는

점이다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 기상에서 증착하고 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 기존 액상공정에 비해 기판에 손상이 전혀 없는 iCVD 공정기술을 이용하여 공중합체를 제조할 경우 액상에서 표면에너지 차이 또는 구성 물질에 의해 섞이지 않는 단량체들을 균일하게 공중합체로 제조할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 액체 혼합물을 선택적으로 분리할 수 있는 액체 분리막 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 개시제, 친수성 단량체 및 소수성 단량체를 iCVD 반응기 내로 유입시키는 단계; (b) 기판의 상부에 상기 두 단량체를 증착시키는 단계; 및 (c) 개시제로부터 형성된 라디칼이 단량체를 공격하여 기판 상에 공중합체를 형성하는 단계;를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)을 이용한 액체 분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 액체 분리막은 선택도의 조절이 가능하여 물로부터 오일의 분리, 에너지 전환, 전자장비의 보호, 바이오 의학 분야에서 세포 기질 접합 조절, 미세유체장치에서 유체저항의 감소 등의 용도로 다양하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따라 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용하여 V4D4와 4VP의 공중합체를 증착하는 iCVD 공정 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 V4D4와 4VP의 공중합체, pV4D4와 p4VP의 FTIR 및 XPS의 분석 결과이다.

도 3은 Si 웨이퍼 상에 iCVD pV4D4 및 p4VP 호모폴리머 및 공중합체의 AFM 분석 결과를 나타낸 도면이다((a) 4VP, (b) copolymer 1, (c) copolymer 2, (d) copolymer 3, (e) pV4D4).

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 V4D4와 4VP의 공중합체, pV4D4와 p4VP이 코팅된 표면에서 측정된 물(검은색선), 에틸렌글리콜(빨간색선), 아이오도메탄(파란색선)의 표면 접촉각 그래프(a) 및 4VP의 조성에 따른 접촉각의 변화를 나타낸 사진(b)이다.

도 5는 공중합체(copolymer 1 or 3) 또는 중합체(pV4D4)를 증착하기 전후의 폴리에스테르 메쉬에 물(파란색으로 염색), 글리세롤, 에틸렌글리콜(오렌지색으로 염색) 및 올리브오일 방울을 떨어뜨린 도면이다.

도 6은 중합체(pV4D4) 또는 공중합체(copolymer 1)가 증착된 폴리에스테르와 (공)중합체가 증착되지 않은 폴리에스테르 메쉬를 이용하여 물과 글리세롤을 선택적 분리한 도면(a)이고, 중합체(pV4D4) 또는 공중합체(copolymer 3)가 증착된 폴리에스테르와 (공)중합체가 증착되지 않은 폴리에스테르 메쉬를 이용하여 글리세롤과 폴리에틸렌글리콜을 선택적 분리한 도면(a)이다.

도 7은 copolymer 1(녹색), copolymer 2(파란색), copolymer 3(빨간색) 및 pV4D4(검정색)으로 코팅된 Si 웨이퍼가 25℃의 (a) 증류수, (b) 글리세롤, (c) EG 및 (d) 올리브유에 15시간 이하의 시간 동안 노출되었을 때의

접촉각을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명에서는 기판에 초소수성 표면 제작을 위하여 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용하여 소수성 단량체와 친수성 단량체의 공중합체를 증착할 때, iCVD로 도입되는 단량체의 유량을 조절하여 다양한 조성을 가짐으로써 표면에너지가 조절된 공중합체를 제조함으로써 선택성을 가진 액체 분리막을 제조할 수 있다는 것을 확인하고자 하였다.
- [0015] 본 발명에서는, iCVD로 단량체의 도입 유량을 조절하여 다양한 조성을 갖는 공중합체가 증착된 기판을 제조하였다. 이 기술을 이용하여 표면에너지를 조절하였으며, 이로써 기존의 물-기름 분리 분야를 포함하여 다양한 용액 분리에 성공하였음을 확인할 수 있었다.
- [0016] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 개시제, 친수성 단량체 및 소수성 단량체를 iCVD 반응기 내로 유입시키는 단계; (b) 기판의 상부에 상기 두 단량체를 증착시키는 단계; 및 (c) 개시제로부터 형성된 라디칼이 단량체를 공격하여 기판 상에 공중합체를 형성하는 단계;를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)을 이용한 액체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0017] 상기 기판은 특별히 제한되지 않으나, 이용목적에 따라서, 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁, 실리콘 웨이퍼 등을 이용할 수 있다. 상기 플라스틱으로는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리아미드(polyamides, PA), 폴리에스터(polyester, PES), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리우레탄(polyurethanes, PU), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride, PVDC), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리테르에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK), 폴리테르이미드(polyetherimide, PEI) 등을 예시할 수 있다.
- [0018] 본 발명에서는 iCVD 공정을 이용하여 소수성 중합체와 친수성 중합체의 공중합체가 증착된 액체 분리막을 제조한다. 중합체들의 조성을 조절하여 고체 표면 에너지를 조절하며, 이러한 결과를 여러 가지 분석방법을 통해 확인한다. 나아가 Van Oss-Chaudhury-Good(OCG) 식과 내부에너지 식을 통해 표면에너지를 구한다. 이러한 결과를 토대로 iCVD를 이용하여 여러 조성을 갖는 공중합체를 다공성 폴리에스터 섬유에 증착을 하고 다양한 표면장력을 가진 용액을 떨어뜨려 젖음 특성을 확인한다. 마지막으로 이러한 젖음 특성을 이용하여 여러 용액을 선택적으로 분리한다.
- [0019] 상기 단량체는 비닐기(vinyl group)를 2개 이상 포함하는 화합물을 이용할 수 있다. 소수성 단량체로는 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), 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산(1,3-diethenyl-1,1,3,3-tetramethyl-Disiloxane; V2D2) 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 또한 친수성 단량체는 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine, 4VP), 디비닐벤젠(Divinylbenzene; DVB), 디에틸렌글리콜디비닐에테르(DiethyleneglycolDivinylether; DEGDVE), 디에틸렌글리콜이아크릴레이트(EthyleneglycolDiacrylate; EGDA), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(Ethyleneglycoldimethacrylate; EGDMA) 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 본 발명에서 이용되는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)는 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 중합을 일으키는 장치이다. 개시제로는 tert-부틸 퍼옥사이드(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-부틸 퍼옥사이드와 같이 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것 말고도, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.

- [0022] 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, 중합체 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 중합체 박막을 입히는 데에 유용하게 쓰일 수 있다. 그리고, 50mTorr에서 1000mTorr 사이의 진공상태에서 공정이 이루어지기 때문에 고진공 장비가 필요하지 않으며, 단량체와 개시제의 양은 주입밸브에서 조절된다.
- [0023] 본 발명에 의한 공중합체의 iCVD 증착에서 단량체 & 개시제의 투입속도, 증착기 압력 그리고 기관 온도 등이 iCVD 고분자 증착에 변수로 작용한다. 공중합체의 경우 단량체들의 증기압이 공중합체 조성을 결정하는 중요한 역할을 한다. 예를 들면, V4D4의 증기압은 40mTorr로 4VP의 증기압인 1680mTorr보다 매우 낮다. 즉, 두 단량체가 증착기에 도입되면 낮은 증기압을 가진 V4D4가 더 많이 기관 위에 증착된다. V4D4 투입속도를 낮춰도 증착되는 V4D4 단량체 양이 많이 줄어들지 않는다. 그렇기 때문에 본 발명의 실시예에서는 4VP 투입속도를 높여주어 공중합체의 조성을 조절할 수 있다.
- [0024] 두 단량체의 증기압 차이는 증착기 압력에 영향을 주며, 기관의 온도 또한 iCVD 고분자 증착에 변수로 작용한다.
- [0025] 따라서, 상기 증착은 상기 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 200~400mTorr로 유지하면서 10~60분 동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 이때, 상기 기관의 온도가 25℃ 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 45℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 200mTorr 미만이거나 400mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고, 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착시간이 10~60분을 벗어날 경우 증착두께가 얇거나 두꺼워지게 되는 문제점이 있다.
- [0026] 특히 상기 기관의 온도는 25~38℃, 바람직하게는 30~35℃ 그리고 가장 바람직하게는 33℃로 유지하고, 반응기내 챔버의 압력은 200~300mTorr, 바람직하게는 200~250mTorr 그리고 가장 바람직하게는 220mTorr로 유지하면서 수행할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 iCVD 공정을 이용하여 소수성 중합체인 pV4D4(poly(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetra siloxane))와 친수성 중합체인 p4VP(poly(4-vinylpyridine))의 공중합체를 제조한다.
- [0028] 도 1은 V4D4와 4VP로 이루어진 공중합체가 만들어지는 iCVD 공정 모식도이다. 증착이 시작되기 위해, 기화된 개시제 tert-부틸 퍼옥사이드 (tert-butyl peroxide, TBPO)와 친수성 단량체인 4-비닐피리딘 및 소수성 단량체인 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산이 iCVD 증착기 안으로 들어간다. 유입된 TBPO는 180℃로 유지되는 필라멘트에 부딪혀 라디칼을 형성한다. 유입된 단량체들은 적당한 온도가 유지되는 기관 위에 증착이 된다. 개시제로부터 형성된 라디칼은 단량체들의 비닐기를 공격하여 라디칼 반응이 시작된다. 이렇게 시작된 라디칼 반응으로 단량체들은 공중합체로 바뀌게 된다. 실제로 V4D4와 4VP는 액상에서 서로 섞이지 않고 에멀전을 형성한다. 하지만 iCVD 공정을 이용하면 균일한 공중합체를 얻을 수 있다.
- [0029] 200nm 두께의 p4VP, pV4D4 및 공중합체의 표면 모폴로지를 원자간력 현미경으로 관찰하여 도 3에 도시하였다. 호모폴리머의 경우 pV4D4 및 p4VP는 각각 0.9nm와 0.6nm의 제곱평균제곱근 조면도(Root Mean Square (RMS) roughness)를 가진 매우 매끄러운 표면 형태를 보여주었다. 공중합체 필름의 경우에는 표면은 약간 거칠어졌으나, 제곱평균제곱근 조면도(R_q)는 1.5nm를 넘지 않았는데, 이는 표면이 여전히 매우 매끄럽다는 것을 나타낸다. 더욱이 AFM 이미지는 그레이와 유사한 모폴로지 또는 상 분리를 명백하게 나타내지 않았다. AFM 결과는 공중합체가 V4D4 및 4VP 사이의 두드러진 상 분리 없이 균일하다는 것을 강력하게 시사하고 있으며, 이는 서로 혼합되지 않는 단량체 쌍으로부터도 iCVD 공정을 이용하여 균일한 공중합체 필름을 증착할 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0030] iCVD 공정을 이용하여 단량체와 개시제의 도입유량을 조절하면 다양한 조성을 갖는 공중합체를 만들 수 있다. 소수성 단량체:개시제:친수성 단량체의 투입속도는 0.53:0.67:6.3~8.99일 수 있다. 특히 소수성 단량체 V4D4는 0.53sccm, 개시제 TBPO는 0.67sccm 그리고 친수성 단량체 4VP는 6.3~8.99 sccm일 수 있다.

- [0031] 본 발명의 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조된 액체 분리막을 이용하여 액체 혼합물을 선택적으로 분리하는 방법에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조되고, 분리하고자 하는 액체 혼합물의 내부에너지에 따라 선택적으로 분리되는 액체 분리막에 관한 것이다. 바람직한 실시예로서, 폴리에스테르 기관 위에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산과 4-비닐피리딘의 공중합체가 증착된 것을 특징으로 하는 액체 분리막을 제공한다.
- [0033] 액체 분리막의 표면이 보다 소수성을 가질수록 표면에너지가 작아진다. 이는 일반적으로 말하는 소수성 표면은 작은 표면에너지를 갖는 것에 부합한다. 또한 공중합체에서 친수성 고분자 조성이 증가하면 내부에너지가 감소한다. 일반적으로 낮은 내부에너지를 가지면 표면과 용액간의 좋은 접촉성을 가진다. 이 또한 친수성을 띄는 표면은 용액간 낮은 내부에너지를 갖는 사실과 부합한다.
- [0034] 본 발명에 따라 iCVD로 단량체의 도입 유량을 조절하여 다양한 조성을 갖는 공중합체를 제조할 수 있으며, 표면 에너지를 조절하여 다양한 용액분리에 사용할 수 있으므로, 본 발명은 물-기름 분리 분야를 넘어서 다양한 용액 분리 분야에 적용할 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] 제조예 1~3: iCVD 공정을 이용하여 액체 분리막(p(V4D4-co-4VP)의 증착) 제조
- [0038] 2개의 단량체, 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclo tetrasiloxane) (V4D4, 98%, Wandachem, China)과 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine, 4VP, 95%, Aldrich, USA), 및 개시제 tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide(TBPO), 98%, Aldrich, USA)를 이용하여 중합 및 공중합을 실시하였다. 단량체 및 개시제를 정제하지 않고 사용하였다. 증기화된 단량체 및 개시제를 iCVD 반응기(Daeki Hi-Tech Co., Ltd)에 첨가하였다. 증기 플로우를 얻기 위하여, TBPO 및 4VP를 상온에서 유지하고, V4D4를 60℃로 가열하였다.
- [0039] 8×8cm 크기의 기관인 폴리에스테르 메쉬(100% polyester, Puritech PRT-S1091)에 p(V4D4-co-4VP)를 증착하는 경우에는 V4D4 및 TBPO의 투입속도를 0.53 및 0.67sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 설정하고, 4VP의 투입속도를 6.3 내지 8.99로 조절하면서 표 1에 나타난 것과 같은 다양한 공중합체(copolymer 1, 2 및 3)를 제조하였다. 필라멘트의 온도를 180℃로 하였다. 표 1에 나타난 바와 같이, 반응기의 압력과 기관의 온도를 220mTorr 및 33℃로 조절하였다. 필름의 두께는 He-Ne 레이저(JDS Uniphase) 인터페로미터(interferometer)를 이용하여 동시에 측정하였다.
- [0040] 비교제조예 1: pV4D4의 증착
- [0041] pV4D4를 증착하는 경우에는 단량체로 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclo tetrasiloxane) (V4D4, 98%, Wandachem, China)만을 사용하고, V4D4 및 TBPO의 투입속도를 각각 0.53 및 0.45sccm으로 설정하고, 반응기의 압력과 기관의 온도를 220mTorr 및 38℃로 유지한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0042] 비교제조예 2: p4VP의 증착
- [0043] p4VP를 증착하는 경우에는 단량체로 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine, 4VP, 95%, Aldrich, USA)만을 사용하고, 4VP 및 TBPO의 투입속도를 각각 2.38 및 0.6sccm으로 설정하고, 반응기의 압력과 기관의 온도를 400mTorr 및 25℃로 유지한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하였다.

표 1

Controlled polymeric surfaces via iCVD	Deposition condition				
	Monomer and initiator flow rate			Pressure (mtorr)	Substrate Temperature (°C)
	V4D4 (sccm)	4VP (sccm)	TBPO (sccm)		
p4VP		2.38	0.60	400	25
Copolymer 1	0.53	8.99	0.67	220	33
Copolymer 2	0.53	7.54	0.67	220	33
Copolymer 3	0.53	6.30	0.67	220	33
pV4D4	0.53		0.45	200	38

[0044]

[0045]

표 1은 pV4D4, p4VP 그리고 다양한 4VP & V4D4 조성으로 이루어진 공중합체의 iCVD 증착 조건이다. V4D4의 증기압은 40mTorr로 4VP의 증기압인 1680mTorr보다 매우 낮다. 즉, 두 단량체가 증착기에 도입되면 낮은 증기압을 가진 V4D4가 더 많이 기판 위에 증착된다. V4D4 투입속도를 낮춰도 증착되는 V4D4 단량체 양이 많이 줄어들지 않았다. 따라서, 4VP 투입속도를 높여주어 공중합체의 조성을 조절하였다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 4VP 투입속도를 6.30sccm부터 8.99sccm까지 조절하여 3가지의 공중합체를 만들었다.

[0046]

두 단량체의 증기압 차이는 증착기 압력에 영향을 주었다. 220mtorr보다 높은 압력을 유지하면 기판 위에서 V4D4 단량체의 응결이 일어났으며, 220mtorr보다 낮은 압력을 유지하면 기판 위에서 4VP 단량체의 증착이 거의 일어나지 않았다. 따라서, 실시예에서는 압력을 220mtorr로 유지하였다. 같은 이유로 기판 온도를 V4D4와 4VP 중합체의 증착조건의 중간값인 33°C로 유지하였다.

[0047]

실시예 1: FTIR 및 XPS를 이용한 공중합체의 조성 확인

[0048]

실시예 및 비교예의 표면체를 FT-IR 스펙트로미터(ALPHA FT-IR Spectrometer, BRUKER) 및 XPS로 측정하고, 도 2에 나타내었다. FTIR과 XPS의 분석을 통해 공중합체의 조성을 조절할 수 있다는 것을 확인하였다. 도 2(a)의 FTIR 결과를 보면 위에서부터 p4VP, copolymer 1, copolymer 2, copolymer 3 및 pV4D4인데, 아래로 내려갈수록 공중합체에서 4VP의 조성이 적어질수록 4VP의 작용기를 나타내는 부분의 세기가 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 반대로 V4D4의 작용기를 나타내는 부분의 세기는 늘어나는 것을 확인하였다. XSP 결과도 동일한 경향을 보였다. 도 2(b) 및 도 2(c)에 도시된 XPS의 결과를 토대로 공중합체에서 4VP의 조성을 구할 수 있었다. 결과적으로 iCVD 공정을 이용하여 4VP의 도입유량을 조절하면 다양한 조성을 갖는 공중합체를 만들 수 있다는 것을 확인하였다.

[0049]

실시예 2: 액체 분리막의 접착각 확인

[0050]

제조예 1~3 및 비교제조예 1~2에서 제조된 V4D4와 4VP의 공중합체, pV4D4와 p4VP이 코팅된 표면에서 물, 에틸렌 글리콜, 아이오도메탄의 표면 접착각을 측정하여 그래프를 도시하였다.

[0051]

도 4은 pV4D4와 다양한 조성을 가진 3가지 공중합체가 코팅된 표면에서 측정한 물, 에틸렌 글리콜, 아이오도메탄의 표면 접착각 결과이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 공중합체의 4VP 조성이 줄어들수록 표면 접착각은 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 p4VP가 친수성을 가진 중합체인데 4VP의 조성이 줄어들수록 표면은 더 소수성을 가지게 되고 이에 따라 표면 접착각이 증가한다는 것을 의미한다. 결과적으로 iCVD 증착 기술을 이용하여 중합체의 조성을 조절함에 따라 표면에너지를 조절할 수 있는 것을 확인하였다.

표 2

Controlled polymeric surfaces via iCVD	Surface free energy components of various copolymers (mJ/m ²)				Interfacial energy γ_{SL} (mJ/m ²)			
	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	Water	Glycerol	EG	Olive oil
Copolymer 1	46.07	45.44	0.008	12.45	19.39	16.10	10.65	1.3
Copolymer 2	43.10	42.70	0.005	7.72	26.10	18.82	12.06	0.8
Copolymer 3	39.39	39.39	0 ^c	5.12	30.73	21.24	13.53	0.1
pV4D4	35.40	35.40	0 ^c	0.91	40.53	26.24	16.68	0

^c Negative value is often considered to be zero (Ref)

[0052]

[0053] 표 2의 결과로 표면에너지를 조절할 수 있다는 것을 확인하였고, 아래의 OGC 식과 내부에너지 식을 이용하여 pV4D4와 다양한 조성을 갖는 공중합체가 증착된 기판의 표면에너지와 내부에너지를 구한다.

[0054] [OGC 식]

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_s^-\gamma_L^+}$$

[0055]

[0056] [내부에너지 식]

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_s^-\gamma_L^+}$$

[0057]

[0058] 표 2의 왼쪽 부분은 pV4D4와 다양한 조성을 갖는 공중합체가 증착된 실리콘 기판 위에 표면에너지이다. 도 4에서 나타낸 바와 같이, 표면이 보다 소수성을 가질수록 표면에너지가 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 일반적으로 말하는 소수성 표면은 작은 표면에너지를 갖는 것에 부합한다. 오른쪽 부분은 pV4D4와 공중합체가 증착된 실리콘 기판과 여러 용액간의 내부에너지를 나타낸다. 공중합체에서 4VP 조성이 증가하면 내부에너지가 감소한다. 일반적으로 낮은 내부에너지를 가지면 표면과 용액간의 좋은 접착성을 가진다. 이 또한 친수성을 띄는 표면은 용액간 낮은 내부에너지를 갖는 사실과 부합한다.

[0059] 실시예 3: 액체 분리막의 젖음 특성 확인

[0060] 표면이 거치고 다공성을 갖는 폴리에스터 섬유에서 다양한 표면장력을 갖는 용액들의 경향을 확인하였다. 폴리에스테르 메쉬 그리고 제조예 1 & 3 및 비교제조예 1에서 제조된 공중합체(copolymer 1 or 3) 또는 중합체(pV4D4)를 증착된 폴리에스테르 메쉬에 물(파란색으로 염색), 글리세롤, 에틸렌글리콜(오렌지색으로 염색) 및 올리브오일 방울을 떨어뜨린 후에 액적을 확인하였다.

표 3

[0061]

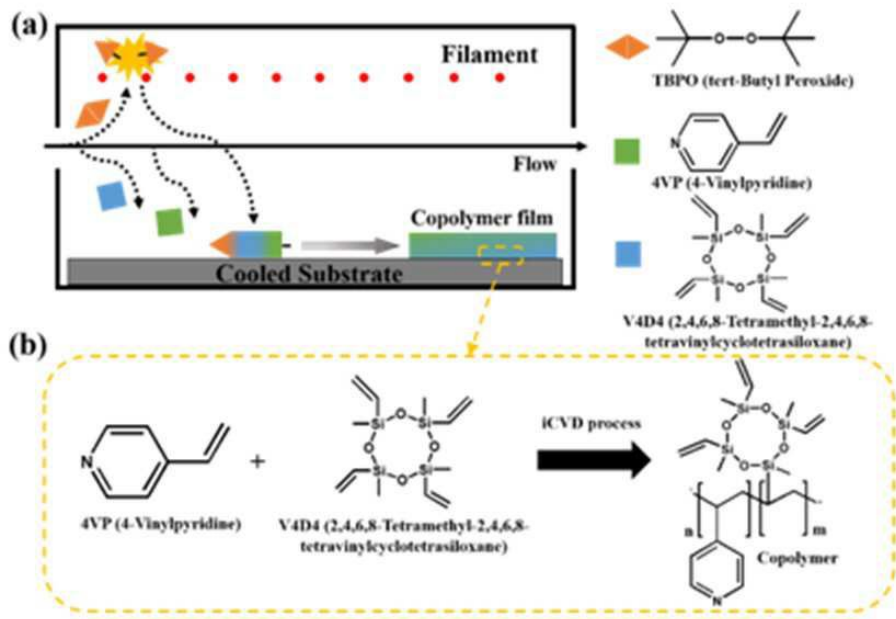
	내부에너지 γ_L (mJ/m ²)	Copolymer 1 γ_{SL} (mJ/m ²)	Copolymer 3 γ_{SL} (mJ/m ²)	pV4D4 γ_L (mJ/m ²)
물	72.4(투과)	19.39(투과X)	30.73(투과X)	40.53(투과X)
글리세롤	64(투과)	16.10(투과)	21.24(투과X)	26.24(투과X)

에틸렌글리콜	48(투과)	10.65(투과)	13.53(투과)	16.68(투과X)
올리브오일	35.1(투과)	1.3(투과)	0.1(투과)	0(투과)

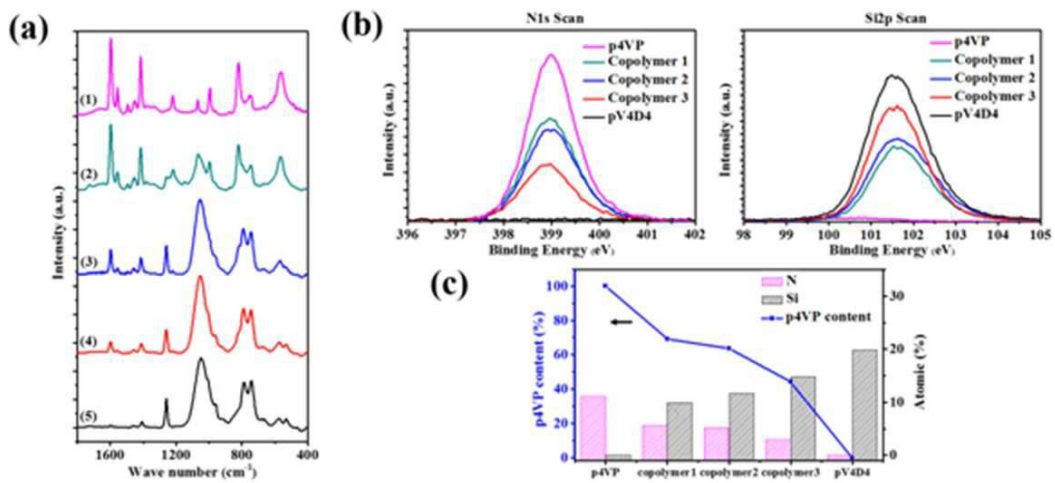
- [0062] 폴리머가 증착되지 않은 폴리에스테르 메쉬의 경우, 모든 액적이 스며들었다. 제조에 1의 공중합체(copolymer 1, p4VP 69.3%)가 증착된 폴리에스테르의 경우, 물만이 표면에서 구 형태를 유지하였으며, 글리세롤, 에틸렌글리콜 및 올리브유의 다른 용매는 완전하게 스며들었다. 제조에 3의 공중합체(copolymer 3, p4VP 44.3%)가 증착된 폴리에스테르의 경우, 물과 글리세롤이 표면에서 구 형태의 변화가 없었으나, 에틸렌글리콜 및 올리브유는 완전하게 스며들었다. 비교제조에 1의 pV4D4 중합체(p4VP 3%)가 증착된 폴리에스테르는 가장 친수성을 띠며, 물, 글리세롤 및 에틸렌글리콜 모두 구 형상을 유지하였으며, 가장 낮은 표면장력을 가진 올리브유만 스며들었다.
- [0063] 결과적으로 도 5 및 표 3에 나타낸 바와 같이, 구형태를 유지하는 경우의 내부에너지는 모두 16.10 mJ/m^2 보다 컸으며 표면에 젖어 들어가는 용액의 경우 내부에너지는 모두 16.10 mJ/m^2 보다 적었다. 이를 통해 우리는 p4VP 조성을 조절하여 만든 공중합체를 기관에 적용하여 용액간의 내부에너지를 조절할 수 있으며, 또한 이러한 내부에너지 결과로 용액의 젖음 정도를 예측할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0064] 선택적인 용매 여과에 대한 우수한 성능을 증명하기 위해서는 본 발명의 멤브레인 시스템은 다양한 유기 용매에 대하여 우수한 화학적 안정성을 가지고 있어야 한다. 이를 위해서 도 7에서 지정된 시간 간격으로 유기 용매에서 폴리머 필름을 인큐베이션하여 iCVD 폴리머 필름의 장기간의 안정성을 확인하였다. iCVD pV4D4 및 copolymer 1~3은 우수한 장기간의 용매 안정성을 보여주었다. 접촉각의 변화는 3° 미만이었으며, 폴리에스테르 멤브레인으로부터 iCVD 폴리머 필름의 가용화(solubilization) 또는 층간박리(delamination)가 관찰되지 않았다.
- [0065] 그러므로 폴리에스테르와 같은 기계적 강도가 낮은 기관에 iCVD 공정을 이용하여 내구성이 우수한 액체 분리막을 제조할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0066] 실시예 4: 액체 분리막의 액체 혼합물의 분리
- [0067] 중합체(pV4D4) 또는 공중합체(copolymer 1)가 증착된 폴리에스테르와 (공)중합체가 증착되지 않은 폴리에스테르 메쉬를 이용하여 물과 글리세롤을 선택적으로 분리시켰으며, 중합체(pV4D4) 또는 공중합체(copolymer 3)가 증착된 폴리에스테르와 (공)중합체가 증착되지 않은 폴리에스테르 메쉬를 이용하여 글리세롤과 폴리에틸렌글리콜을 선택적으로 분리하였다.
- [0068] 일반적으로 분리실험은 물-기름 분야에 활발하게 이루어지고 있다. 하지만 본 발명에서는 다양한 표면장력을 갖는 용액들을 선택적으로 분리할 수 있는 것을 확인하였다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 상기 내부에너지 결과를 토대로 물/글리세롤 & 에틸렌글리콜/글리세롤간의 분리실험을 진행했고 선택적인 분리가 가능함을 확인하였다.
- [0069] 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

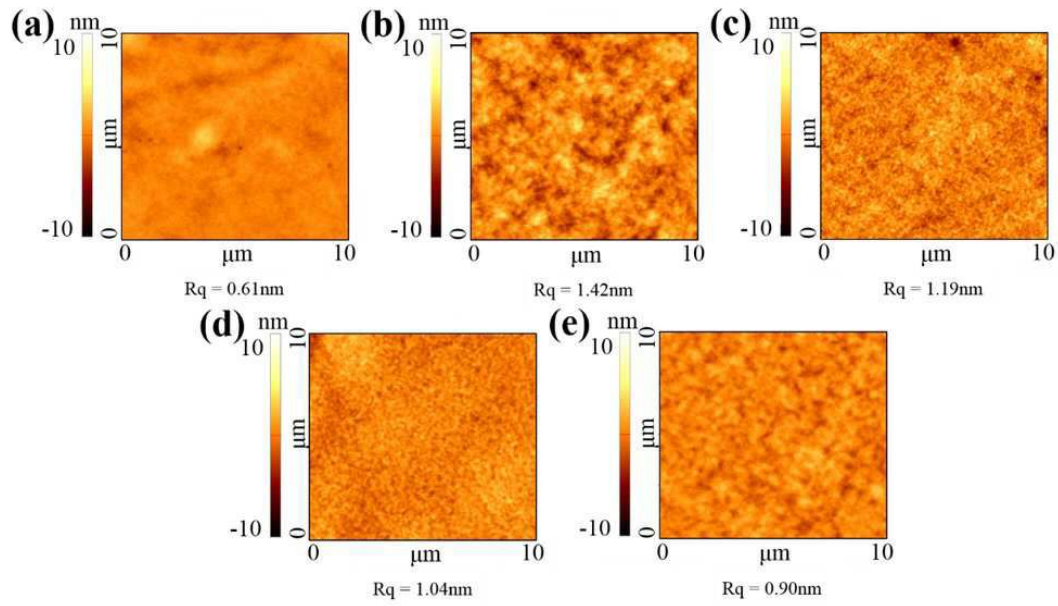
도면1



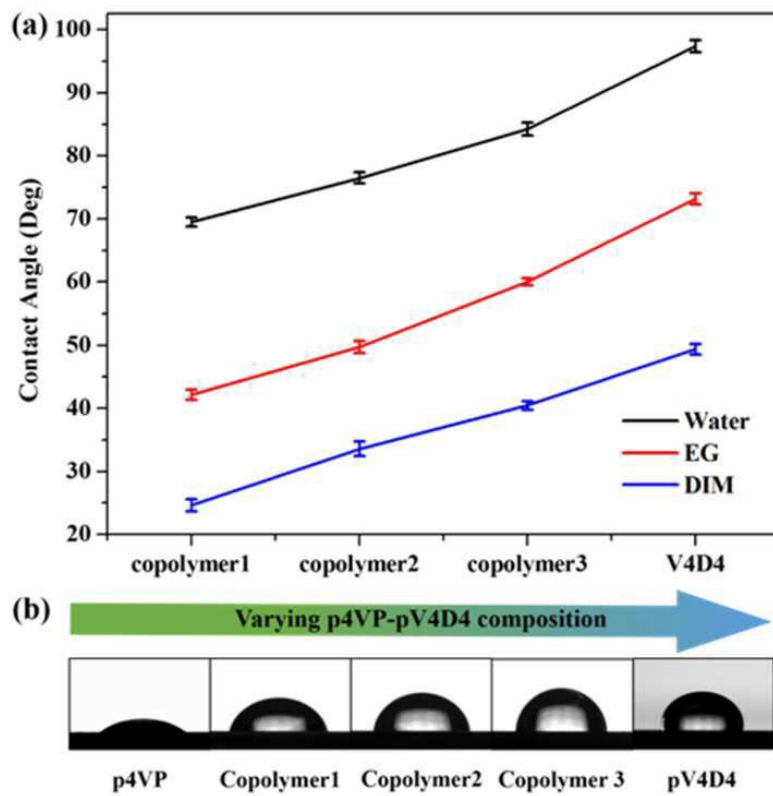
도면2



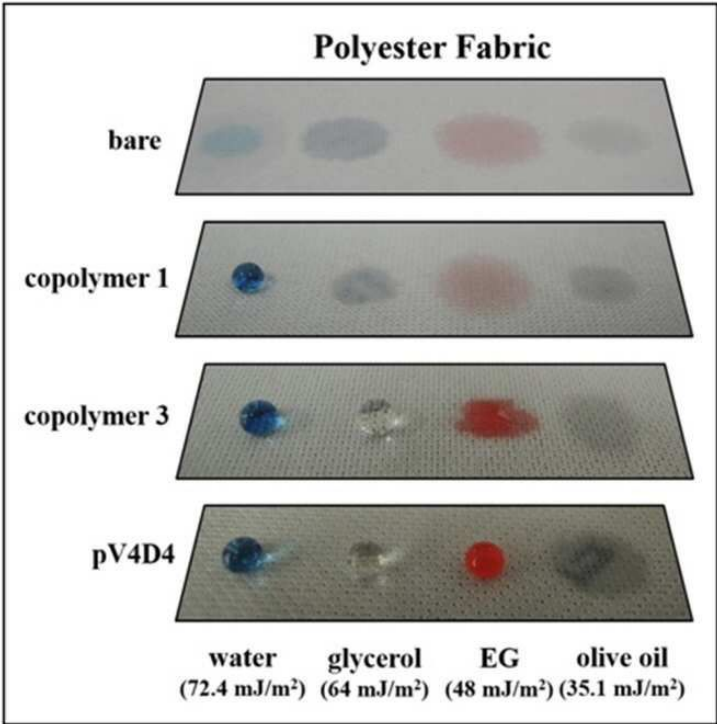
도면3



도면4



도면5



도면6



도면7

