



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월31일
(11) 등록번호 10-1742235
(24) 등록일자 2017년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) C12P 7/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0079 (2013.01)
B01D 67/0088 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0118001
(22) 출원일자 2015년08월21일
심사청구일자 2015년08월21일
(65) 공개번호 10-2017-0022691
(43) 공개일자 2017년03월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140127754 A*
(뒷면에 계속)

(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
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김대영

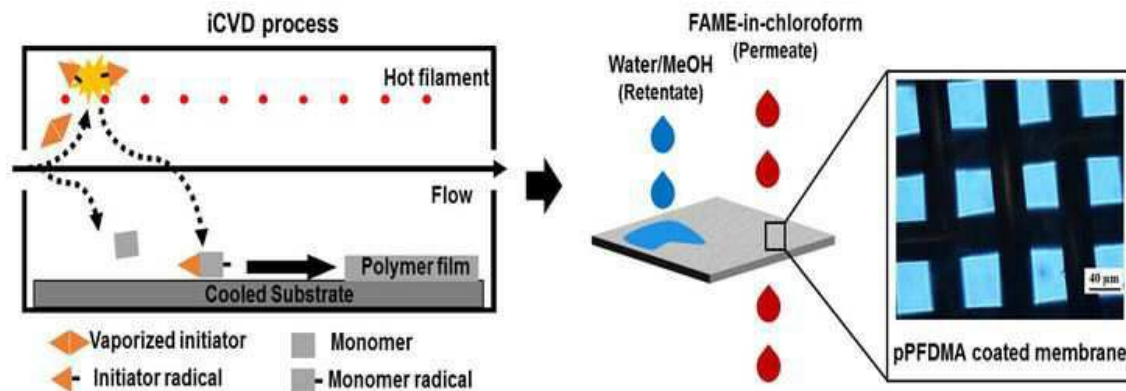
(54) 발명의 명칭 표면에너지 조절 분리막의 제조방법 및 그 용도

(57) 요약

본 발명은 표면에너지 조절 분리막의 제조방법 및 그 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용하여 단량체가 증착된 분리막의 표면에너지를 조절하고 이로부터 유용물질을 함유하는 혼합용매의 분리에 사용할 수 있는 표면에너지 조절 분리막의 제조방법 및 그 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따른 분리막은 지질을 함유한 용매에 대해 선택적으로 분리가 용이하고, 높은 통과유량, 침투압력, 분리 수율 및 재사용 성능이 우수하므로 대형화나 지속적인 지질 분리 공정으로 적용이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C12P 7/6436 (2013.01)

B01D 2325/26 (2013.01)

(72) 발명자

유영민

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

김지연

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

(56) 선행기술조사문헌

Polymer Science and Technology

KR1020150066471 A

KR1020150089990 A

KR1020100092904 A

JP2006150239 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-003-1350

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 바이오연료 생산을 위한 미세조류의 유전적 변형과 생물학적 엔지니어링

기 여 율 1/1

주관기관 (재)차세대 바이오매스연구단

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

SUS(steel use stainless) 다공성 기판 위에 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 - 헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트의 중합체(pPFDMA)가 코팅되어 있는 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서, $2 \text{ mJ/m}^2 \sim 10 \text{ mJ/m}^2$ 의 표면에너지 및 $20 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 의 공극(pore)을 갖는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 9

제7항에 있어서, 물/메탄올에 대한 내부에너지는 $25.0 \text{ mJ/m}^2 \sim 30.0 \text{ mJ/m}^2$ 이고, 클로로포름에 대한 내부에너지는 $8.0 \text{ mJ/m}^2 \sim 12.0 \text{ mJ/m}^2$ 인 분리막.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 분리막을 이용하여 클로로포름, 1,2-디클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene), 1,2-디클로로에테인(1,2-Dichloroethane), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 디클로로메테인(dichloromethane), 테트라클로로메테인(tetrachloromethane), 1,1,1-트리클로로에테인(1,1,1-Trichloroethane) 및 실리콘 테트라클로라이드(silicon tetrachloride)로 구성된 군에서 선택되는 유기용매층 함유 혼합용매에서 상기 유기용매층을 분리하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 유기용매층은 유용물질이 용해되어 있는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 유용물질은 지질인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 지질은 지방산 메틸 에스테르(FAME)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 유기용매층은 미세조류의 에스테르교환반응(transesterification)에 의해 수득된 반응물에서 상기 유기용매를 이용하여 지질을 추출한 것임을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면에너지 조절 분리막의 제조방법 및 그 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 개시제를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 이용하여 단량체가 증착된 분리막의 표면에너지를 조절하고 이로부터 유용물질을 함유하는 혼합용매의 분리에 사용할 수 있는 표면에너지가 조절된 분리막의 제조방법 및 그 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 원유 가격의 상승과 자원 고갈의 우려에 따라 친환경 에너지의 개발이 중요해지고 있다. 특히 높은 바이오매스 생산물과 높은 지질의 수확률을 가지는 미세조류는 바이오디젤 생산에 중요한 방법으로 여겨지고 있다. 하지만, 미세조류로부터 바이오디젤의 생산기술은 상업화하기에 아직 어려움이 있고 생산비용을 줄이는 방안이 필요하다.

[0004] 미세조류로부터 바이오연료를 생산하는 과정은 다음과 같다; 미세조류의 성장, 성장한 미세조류로부터의 수확 및 추출 그리고 추출된 지질을 바이오연료로 전환. 이러한 과정 중 미세조류의 수확과 지질 추출 및 분리는 가장 비용이 많이 드는 공정으로 알려져 있다.

[0005] 많은 에너지가 드는 물 제거와 지질 추출/분리 공정을 개선하기 위해서 다양한 방법들이 이루어져 왔다. 예를 들어 비드밀링(bead milling), 초음파처리(ultrasonication)(H Zheng *et al.*, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 164(7):1215-1224, 2011) 및 오토클레이브(autoclave)와 같은 물리적 방법과, 용매 추출(solvent extraction), 삼투압 충격(osmotic shock)(G Yoo *et al.*, *Bioresource technology*, 123:717-722, 2012) 및 효소 반응(enzyme reaction)과 같은 화학적 방법들이 많이 연구되어 오고 있다. 하지만, 위의 방법들은 모두 결론적으로 미세조류 찌꺼기들을 포함한 물층과 추출된 지질층의 효과적인 분리를 요구하고 고비용이 드는 방법이다. 최소한의 비용과 에너지로 물층과 지질층을 분리하는 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 방법과 같은 고체의 표면에너지를 조절하는 방법이 있다.

[0006] 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.

[0007] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 기상에서 단량체를 증착하는 iCVD(initiated Chemical Vapor Deposition, 개시제를 이용한 화학기상증착) 공정기술을 이용하여 개시제와 단

량체의 중합체가 증착된 분리막을 제조할 경우, 분리막의 표면에너지가 조절되어 이로부터 유용물질을 함유하는 혼합용매의 분리가 가능하다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 유용물질을 함유하는 혼합용매를 선택적으로 분리할 수 있는 표면에너지가 조절된 분리막의 제조방법 및 그 용도를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 소수성 단량체를 iCVD 공정을 통해 다공성 기판의 상에 증착시키는 단계; 및 (b) 개시제 존재 하에 상기 단량체를 중합시켜 다공성 기판 상에 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 표면에너지가 조절된 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한 SUS(steel use stainless) 다공성 기판 위에 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 - 헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(pPFDMA)의 중합체가 코팅되어 있는 분리막을 제공한다.

[0013] 본 발명은 또한 상기 분리막을 이용하여 클로로포름, 1,2-디클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene), 1,2-디클로로에테인(1,2-Dichloroethane), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 디클로로메테인(dichloromethane), 테트라클로로메테인(tetrachloromethane), 1,1,1-트리클로로에테인(1,1,1-Trichloroethane) 및 실리콘 테트라클로라이드(silicon tetrachloride)로 구성된 군에서 선택되는 유기용매층 함유 혼합용매에서 상기 유기용매층을 분리하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 분리막은 지질을 함유한 용매에 대해 선택적으로 분리가 용이하고, 높은 통과유량, 침투압력, 분리 수율 및 재사용 성능이 우수하므로 대형화나 지속적인 지질 분리 공정으로 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따라 iCVD 고분자로 증착된 SUS 기판을 이용하여 전환된 지질의 최종물인 물/메탄올 그리고 FAME이 포함된 클로로포름을 분리하는 전반적인 모식도이다.

도 2는 본 발명의 iCVD 공정을 이용하여 증착된 pPFDMA 필름의 고분자 여부를 FT-IR 분석을 통해 확인한 결과이다. (a) PFDMA 단량체와 pPFDMA의 FT-IR 결과, (b) iCVD 공정을 통한 SUS 기판의 구조를 보여주는 SEM 사진, 위는 단량체 증착 전, 아래는 단량체 증착 후의 모습이다.

도 3은 물/메탄올과 클로로포름을 bare 그리고 pPFDMA가 코팅된 플레이트와 메쉬 막(mesh membrane) 위에 떨어 뜨려 접촉각 및 표면에너지를 관찰한 결과이다. (a) 스테인리스 플레이트 및 (b) 스테인리스 메쉬 상에서 접촉각을 비교한 사진, (c) iCVD 공정에 따른 기판의 접촉각, 표면에너지 및 내부에너지를 비교한 표.

도 4의 (a)는 본 발명의 pPFDMA가 코팅된 SUS 기판을 이용하여 모델링 테스트를 통해 성능을 확인한 사진이다. (b)는 분리막의 통과유량 성능을 확인한 그래프, (c)는 분리막의 침투압력을 확인한 사진 및 (d)는 분리막이 물/메탄올 및 클로로포름을 분리하고 통과한 구성물의 수분 함량을 측정한 결과이다.

도 5는 본 발명의 분리막의 화학적 안정성을 시험하기 위해 분리되는 용매별로 접촉각을 비교한 결과이다.

도 6의 (a)는 본 발명의 pPFDMA가 코팅된 SUS 기판을 이용하여 전환된 지질 분리에 적용한 결과, (b)는 지질 분리 전후에 잔여물(debris) 유무를 확인한 결과 및 (c) 분리막 재사용에 따른 분리 수율을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명에서는 미세조류로부터 추출한 물/메탄올 및 지질함유 클로로포름층을 선택적으로 분리하기 위해, 개시제를 이용한 화학기상증착(initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD) 공정을 통해 기능성 고분자를 SUS(steel use stainless) 기판에 증착시켜 분리막을 제조한 결과, 분리막의 표면에너지가 조절되어 지질을 함유하는 클로로포름층 함유 혼합용매의 분리가 가능하다는 것을 확인하였다.

[0019] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 소수성 단량체를 iCVD 공정을 통해 다공성 기판의 상에 증착시키는 단계;

및 (b) 개시제 존재 하에 상기 단량체를 중합시켜 다공성 기관 상에 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 표면에너지가 조절된 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[0020]

본 발명에 있어서, 상기 기관은 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁, 실리콘, 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) 및 나일론 메쉬(nylon mesh) 등을 이용할 수 있고, 상기 금속으로는 SUS(steel use stainless)를 사용할 수 있지만 이에 국한되는 것은 아니다.

[0021]

본 발명에 있어서, 상기 소수성 단량체는 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 - 헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(pPFDMA), 2,4,6,8 - 테트라메틸 - 2,4,6,8 - 테트라비닐시클로테트라실록산(V4D4), 1,3,5 - 트리메틸 - 1,3,5 - 트리비닐시클로트리실록산(V3D3), 1,3 - 디에틸 - 1,1,3,3 - 테트라메틸 - 디실록산(V2D2), 디비닐벤젠(Divinylbenzene; DVB), 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(EthyleneglycolDiacrylate; EGDA), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(Ethyleneglycoldimethacrylate; EGDMA), 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트(1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylate; PFDA), 퍼플루오로데실 메타크릴레이트(perfluorodecyl methacrylate; PFDMA), 도데카플루오로헵틸 아크릴레이트(Dodecafluoroheptyl acrylate), 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트(Pentafluorophenyl methacrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로노닐 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluorononyl ester), 2-메틸- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로노닐 에스테르(2-methyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluorononyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl ester), 2-메틸- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 에스테르(2-methyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헵틸 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoroheptyl ester), 2-메틸- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헵틸 에스테르(2-methyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoroheptyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl ester), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 에스테르(2-methyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-nonadecafluoroundecyl ester), 2-메틸 - 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 에스테르(2-methyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-nonadecafluoroundecyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosaf fluorododecyl ester), 2-메틸- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 에스테르(2-methyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosaf fluorododecyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-tricosaf fluorotridecyl ester), 2-메틸- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 에스테르(2-methyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-tricosaf fluorotridecyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14-펜타코사플루오로테트라데실 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-pentacosaf fluorotetradecyl ester) 및 2-메틸- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-펜타코사플루오로테트라데실 에스테르(2-methyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-pentacosaf fluorotetradecyl ester) 으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있지만 이에 국한되는 것은 아니다.

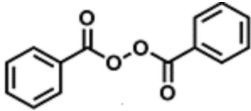
[0022]

본 발명에서 단량체는 고분자화합물 또는 화합체를 구성하는 단위가 되는 분자량이 작은 물질을 의미하며, 단위체 또는 모노머(monomer)라고도 한다. 중합반응에 의해서 중합체를 합성할 때의 출발물질을 가리킨다.

[0023]

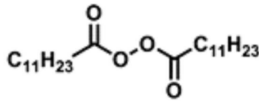
본 발명에 있어서, 상기 개시제는 하기의 구조식 1 ~ 5중에서 선택되는 퍼옥사이드(peroxide) 계열 화합물이나 UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 사용할 수 있지만 이에 국한되는 것은 아니다.

[0024] [구조식 1]



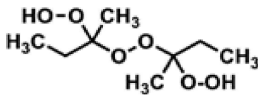
[0025]

[0026] [구조식 2]



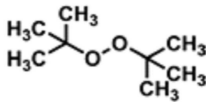
[0027]

[0029] [구조식 3]



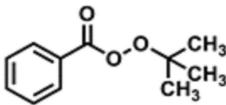
[0030]

[0032] [구조식 4]



[0033]

[0035] [구조식 5]



[0036]

[0037] 본 발명에서, iCVD(initiated Chemical Vapor Deposition) 공정은 개시제를 이용한 화학기상증착 공정을 의미하며, 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.

[0038] 본 발명에서는 iCVD 공정을 이용하여 소수성 단량체인 pPFDMA가 증착된 SUS 분리막을 제조하여 표면에너지를 조절한 결과, 단량체 증착 전 25.7 mJ/m^2 이던 분리막의 표면에너지가 4 mJ/m^2 으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 물/메탄올층과 분리막의 표면에너지 차이가 증가하여 선택적 분리가 용이해진 것을 확인하였다.

[0039] 본 발명에 있어서, 상기 분리막의 표면에너지는 $2 \text{ mJ/m}^2 \sim 10 \text{ mJ/m}^2$ 인 것을 특징으로 할 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

- [0040] 본 발명에서는 미세조류 추출 후 최종물질인 물/메탄올 및 FAME이 포함된 클로로포름을 분리하기 위해 iCVD 챔버 안으로 PFDMA 단량체와 개시제를 유입하여 SUS 다공성 기판 위에 iCVD 고분자를 증착하여 표면에너지를 조절하였다.
- [0041] 본 발명은 다른 관점에서, SUS(steel use stainless) 다공성 기판 위에 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트의 중합체(pPFDMA)가 코팅되어 있는 분리막에 관한 것이다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 상기 분리막은 $2 \text{ mJ/m}^2 \sim 10 \text{ mJ/m}^2$ 의 표면에너지와 $20 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 의 공극(pore)을 갖는 것을 특징으로 하지만 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0043] 본 발명에 있어서, 상기 분리막은 물/메탄올에 대한 내부에너지가 $25.0 \text{ mJ/m}^2 \sim 30.0 \text{ mJ/m}^2$ 이고, 클로로포름에 대한 내부에너지는 $8.0 \text{ mJ/m}^2 \sim 12.0 \text{ mJ/m}^2$ 인 것을 특징으로 하지만 이에 국한되는 것은 아니다. 상기 물/메탄올에서 메탄올은 물/메탄올 전체 혼합물에서 최대 55%(v/v)까지 포함되어 있을 때, 클로로포름층과 분리가 가능하다.
- [0044] 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 분리막을 이용하여 클로로포름, 1,2-디클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene), 1,2-디클로로에테인(1,2-Dichloroethane), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 디클로로메테인(dichloromethane), 테트라클로로메테인(tetrachloromethane), 1,1,1-트리클로로에테인(1,1,1-Trichloroethane) 및 실리콘 테트라클로라이드(silicon tetrachloride)로 구성된 군에서 선택되는 유기용매층 함유 혼합용매에서 상기 유기용매층을 분리하는 방법에 관한 것이다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 상기 유기용매층은 유용물질이 용해되어 있는 것을 특징으로 하고, 상기 유용물질은 지질인 것을 특징으로 하며, 상기 지질은 지방산 메틸 에스테르(FAME)인 것을 특징으로 한다. 상기 유기용매층 이외에도 물보다 비중이 크고, 지질 용해성이 있는 용매일 경우에는 얼마든지 대체가 가능하다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 상기 유기용매층은 미세조류의 에스테르교환반응(transesterification)에 의해 수득된 반응물에서 상기 유기용매를 이용하여 지질을 추출한 것을 특징으로 하지만 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0048] 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.
- [0050] 제조예: iCVD 공정을 이용한 분리막 제조
- [0051] 소수성 단량체, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(pPFDMA) 및 개시제 tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide(TBPO), 98%, Aldrich, USA)를 이용하여 중합을 실시하였다. 증기화된 단량체 및 개시제를 iCVD 반응기(Daiki Hi-Tech Co., Ltd)에 첨가하였다. 반응기 내의 압력은 220 mTorr로 설정하였다. TBPO와 pPFDMA는 각각 0.45 및 0.38 sccm(standard cubic centimeter per minute)의 속도로 투입하였다. 증기 플로우를 얻기 위하여, TBPO를 상온에서 유지하고, pPFDMA를 60℃로 가열하였다. 증기화된 TBPO를 180℃로 설정된 필라멘트에 부딪혀 라디칼로 전환시켰다. 증기화된 pPFDMA 단량체는 33℃로 유지된 $8 \times 8 \text{ cm}$ 크기의 SUS(steel use stainless) 메쉬 위에 증착하고, TBPO 라디칼은 증착된 pPFDMA 단량체의 바이닐(vinyl) 그룹과 반응하여 고분자를 형성하였다. 분리막 제조과정의 모식도는 도 1에 나타나있다.
- [0053] 실시예 1: FT-IR을 이용한 중합체의 고분자 여부 및 기판의 구조 유지 확인
- [0054] 제조예를 통해 제조된 분리막에 중합체의 증착결과를 확인하기 위해 FT-IR 스펙트로미터(ALPHA FT-IR Spectrometer, BRUKER)로 측정하고 SUS 메쉬 기판 구조의 모습을 확인하였다.
- [0055] 그 결과, PFDMA 단량체가 iCVD 공정을 통해 중합체로 형성되면서 단량체에 남아있던 불포화탄소 C=C와 비닐기(vinyl group)에서의 C-H 결합 피크가 사라지고(gray region), $\text{CF}_2\text{-CF}_3$ 말단기(end group)와 CF_2 성분의 대칭 및 비대칭 늘임 진동(symmetric and asymmetric stretching)의 피크(blue region)를 확인할 수 있었다(도 2의 a). 이와 같이 남아있는 피크를 통해, 과불화알킬 기능기(perfluoroalkyl functionality)가 유지되면서 고분자화 반응이 일어났다는 것을 확인할 수 있었다. iCVD 공정을 통한 고분자의 증착 전(위) 후(아래) SEM 사진을 통해 pPFDMA가 SUS 메쉬 기판에 균일하게 증착되고, 증착 후에도 SUS 기판의 구조가 유지되는 것을 확인할 수 있었다(도 2의 b).
- [0057] 실시예 2: 분리막의 접촉각 및 표면에너지 확인

[0058] iCVD 공정을 통해 제조된 분리막의 성능을 확인하기 위해 각각 다른 조건의 분리막을 제조하여 분리막 위에서 물/메탄올 및 클로로포름을 떨어뜨려 그 모습을 확인하고 접촉각을 측정하고자 하였다. 아무것도 코팅되지 않은 SUS bare 플레이트와 SUS bare 메쉬(mesh)를 준비하고 추가로 제조예와 동일한 방법으로 SUS 플레이트와 메쉬에 iCVD 공정으로 pPFDMA를 증착한 분리막을 준비하여 실험을 진행하였다.

[0059] 그 결과, 아무것도 코팅되지 않은 bare 플레이트에 비해 소수성을 가지는 pPFDMA 플레이트에서 클로로포름과 물/메탄올이 높은 접촉각을 가지는 것을 확인하였다(도 3의 a). 반면 bare 메쉬에서는 (a)의 bare 플레이트에 비해 클로로포름 및 물/메탄올이 낮은 접촉각을 가지는 것을 확인할 수 있었고, pPFDMA 메쉬에서는 오히려 pPFDMA 플레이트에서보다 클로로포름은 더 낮은 접촉각을, 물/메탄올은 더 높은 접촉각을 가지는 것을 확인하였다(도 3의 b).

[0060] (c)에서는 표면에너지와 내부에너지를 구해 수학적으로 분석한 결과를 표로 나타내었다. 일반적으로 표면에너지는 Van Oss-Chaudhury-Good(OCG) equation과 구하고자 하는 표면에서 구한 액체들의 접촉각을 이용하여 구할 수 있다.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} + 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$$

[0061]

[0062] L과 S는 액체와 고체상을 나타내고 γ , γ^d 및 γ^p 는 최종 표면에너지, 비극성 부분의 표면에너지 그리고 극성 부분의 표면에너지를 나타낸다. SUS bare membrane과 pPFDMA가 코팅된 SUS membrane에서 극성물질인 물과 비극성물질인 DIM(diiodomethane, 디아이오도메테인)의 접촉각과 표면에너지를 측정하여 두 표면의 표면에너지를 구하였다. 그 결과, pPFDMA가 코팅된 SUS membrane의 표면이 bare membrane 표면보다 더 소수성을 띄는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 낮은 표면에너지를 가질수록 표면은 더 소수성을 띄는 것으로 간주한다.

[0063] 다음으로는 이렇게 구한 표면에너지를 이용하여 내부에너지(interfacial energy)를 구하였다. 내부에너지는 두 상이 접촉했을 때 표면에너지의 차이를 나타내는 것으로 0에 가까울수록 두 상이 서로 잘 섞인다. 내부에너지는 위에서 구한 고체 표면에너지와 이미 알고 있는 액체 표면에너지를 이용하여 구할 수 있다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$$

[0064]

[0065] 그 결과, 클로로포름은 SUS bare membrane과 pPFDMA가 코팅된 SUS membrane 모두에서 내부에너지가 0에 가깝고 그림에서 보이듯이 젖는 것을 확인하였다. 물/메탄올은 bare 메쉬에서 19.8 mJ/m²의 내부에너지와 31.6°의 접촉각을 가지는 것으로 확인하였다. 반면에 pPFDMA가 코팅된 SUS membrane에서 물/메탄올은 28.2 mJ/m²의 비교적 큰 내부에너지와 131°의 높은 접촉각을 가지는 것을 확인하였다. 이를 통해 내부에너지가 클수록 접촉각이 커진다는 것을 확인할 수 있다.

[0067] 실시예 3: 분리막의 물리적 안정성 확인

[0068] pPFDMA가 코팅된 SUS 메쉬 기판을 이용하여 모델링 테스트를 통해 분리막의 물리적 안정성을 확인해보았다. 물/메탄올 및 올리브 오일이 포함된 클로로포름(부피비 5:1:2) 200 ml를 준비하고, 올리브 오일이 포함된 클로로포름을 빨간색으로 염색한 뒤 pPFDMA가 코팅된 SUS 분리막이 장착된 필터장비에 부었다. 그 결과, 물/메탄올은 분리막을 통과하지 못하고 올리브 오일이 포함된 클로로포름만 통과하는 것을 확인할 수 있었다(도 4의 a).

[0069] 추가로 분리막의 물/메탄올 및 클로로포름 혼합용매에 대한 통과유량(permeation flux) 성능을 확인해보았다. 그 결과, 통과유량은 클로로포름만 통과시킨 경우와 물과 같이 부은 경우 각각 $2.88 \times 10^5 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, $1.53 \times 10^5 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 나타났다(도 4의 b).

[0070] 또한 분리막의 침투압력(intrusion pressure)을 확인하기 위해, 물/메탄올 및 클로로포름 혼합용매 450 ml를 이용하여 압력을 측정하였다. 그 결과, 분리막의 침투압력은 3.6 kPa인 것으로 나타났다(도 4의 c).

[0071] 마지막으로 분리막을 통과한 구성물 중에 물/메탄올 성분이 남아있는지 확인하기 위해 Karl Fisher 수분측정법을 이용하였다. 그 결과, 물/메탄올 및 클로로포름 혼합용매를 부은 경우, 분리막을 통과한 구성물에서 0.12%의 수분함량을 확인할 수 있었다(A). 클로로포름만 통과시킨 경우에도 (A)와 유사하게 0.05%의 수분함량을 확인할

수 있었다(B). 이를 통해, 물/메탄올은 pPFDMA가 코팅된 SUS 분리막을 거의 통과하지 못하고 대부분의 클로로포름(99.88%)이 분리막을 통과하는 것을 확인하였다(도 4의 d).

[0073] 실시예 4: 분리막의 화학적 안정성 확인

[0074] 분리막의 화학적 안정성을 확인하기 위해 미세조류 추출물 혼합용매 상에 pPFDMA 코팅된 SUS 분리막을 15시간동안 담가둔 뒤 꺼내어 실시예 2와 동일한 방법으로 접촉각을 측정하여 접촉각의 변화를 관찰하였다.

[0075] 그 결과, 용매별로 접촉각의 변화가 미미한 것을 확인할 수 있었다(도 5). 이를 통해 본 발명을 통한 pPFDMA 코팅된 SUS 분리막은 화학적으로 안정하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0077] 실시예 5: 분리막의 분리 성능 확인

[0078] 분리막의 분리 성능을 확인하기 위해 미세조류 추출물 혼합용매 상에 pPFDMA가 코팅된 SUS 분리막을 이용하여 에스테르교환반응(esterification)으로 전환된 지질의 분리에 적용해 보았다.

[0079] 그 결과, 도 6의 (a)와 같이 물/메탄올과 미세조류 잔여물은 분리막을 통과하지 못하고 FAME을 함유한 클로로포름은 분리막을 완전히 통과하였다. 또한 도 6의 (b)를 통해 지질 분리 전 혼합액에서는 미세조류 잔여물이 많이 보이지만, 분리 후 여과된 용액에서는 잔여물을 찾아볼 수 없었고, 분리에 사용된 pPFDMA 코팅된 SUS 분리막에 잔여물이 많이 끼여있는 것을 확인할 수 있었다.

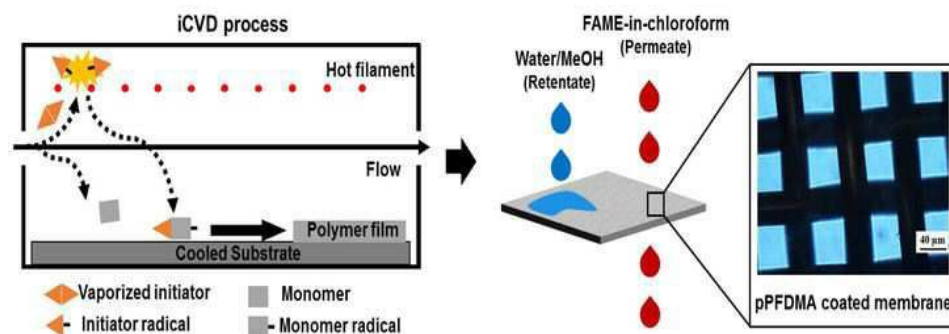
[0080] 마지막으로 분리막 재사용에 따른 분리막의 분리 수율을 측정해보았다. 한 번 분리 절차를 진행 후 잔여물을 제거하기 위해 pPFDMA가 코팅된 SUS 분리막을 탈이온수에 세척 후 24시간 건조시켰다. 건조시킨 SUS 분리막을 수거한 후 다시 지질 분리를 진행하였다. 총 2회에 걸쳐 진행하였고 GC(Gas Chromatography)를 이용하여 지질 분리 전 후 FAME 질량을 측정하고 수율을 구하였다.

[0081] 그 결과, 세 차례에서 모두 93 % 이상의 높은 지질 분리 수율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다(도 6의 c).

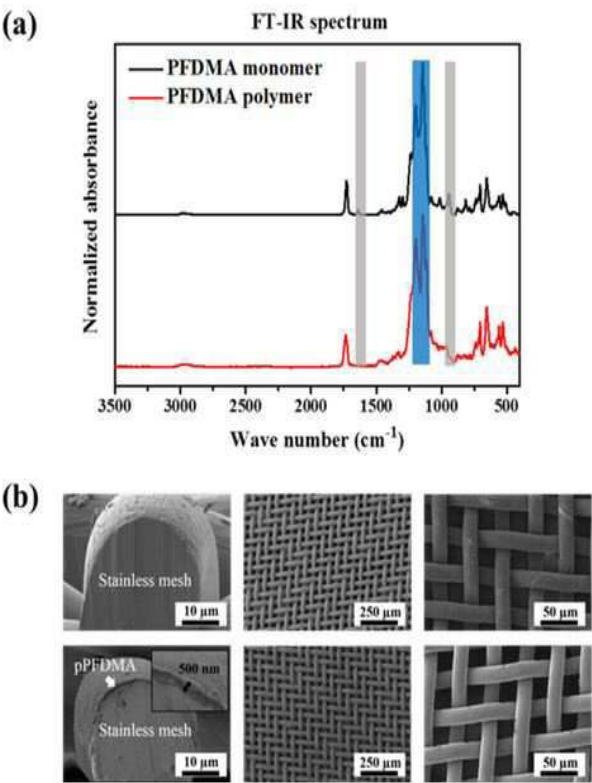
[0083] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

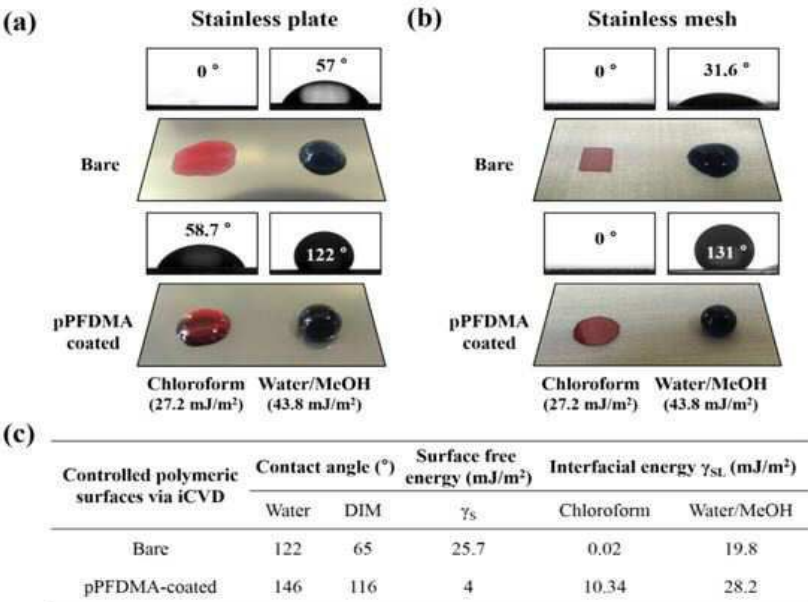
도면1



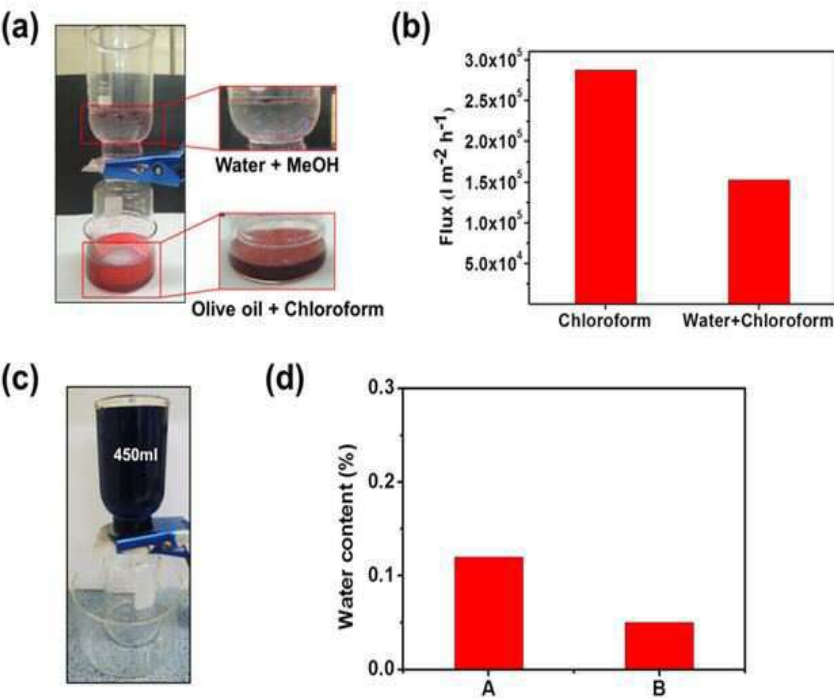
도면2



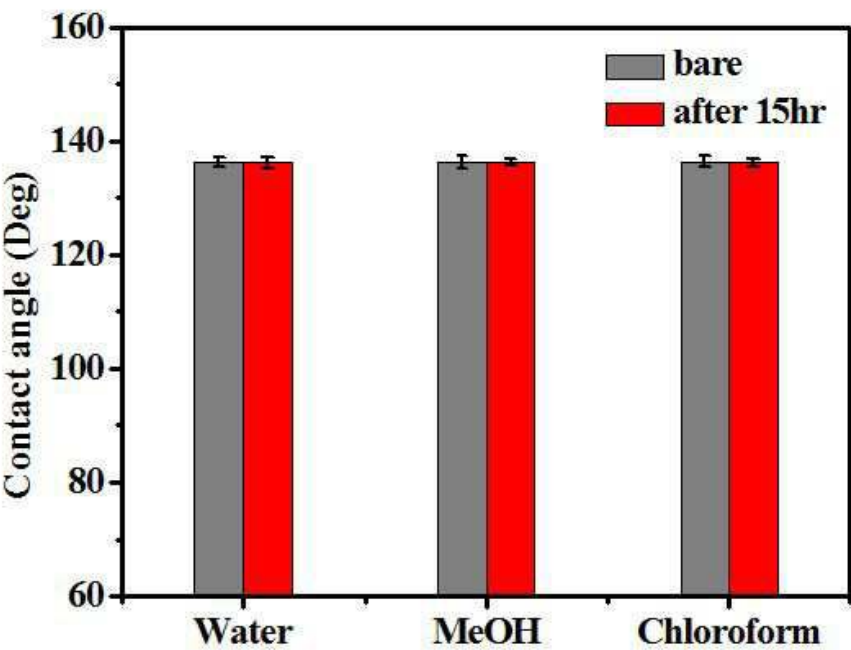
도면3



도면4



도면5



도면6

