



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월15일
(11) 등록번호 10-1969114
(24) 등록일자 2019년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/00 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/00 (2013.01)
B01D 67/0079 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0013703
(22) 출원일자 2017년01월31일
심사청구일자 2017년01월31일
(65) 공개번호 10-2018-0089078
(43) 공개일자 2018년08월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120030795 A*
JP2016097356 A*
JP2016107231 A
US20090317621 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
재단법인 탄소순환형 차세대 바이오매스 생산전환
기술연구단
대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원
응용공학동 2502호 (구성동)
(72) 발명자
장용근
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학
기술원)
임성갑
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학
기술원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김정은

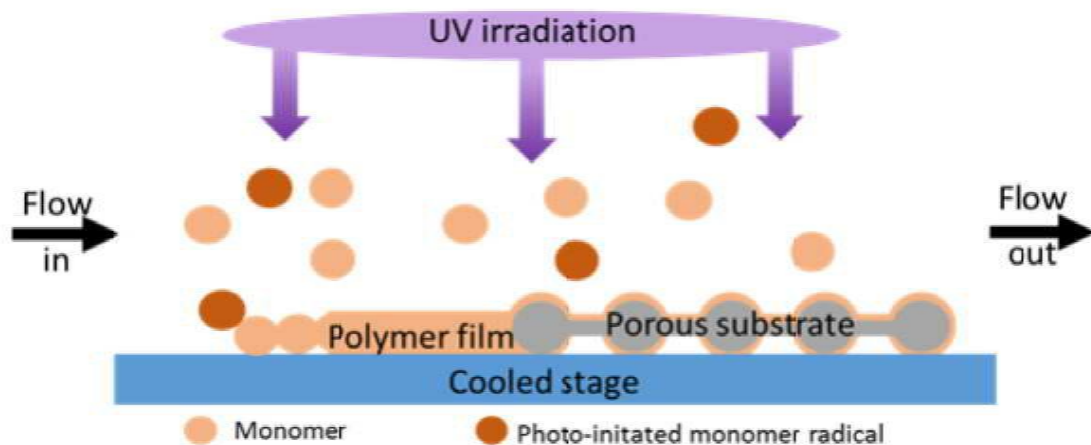
(54) 발명의 명칭 하이드로젤을 이용한 수처리 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 하이드로젤을 이용한 수처리 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 친수성 및 발유성을 동시에 가지는 자가-광개시 단량체(self-photo initiated monomer)를 piCVD공정을 통해 다공성 기판에 증착시켜 혼합물 또는 에멀전에서 물과 오일을 분리 가능한 수처리 분리막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 따른 수처리 분리막을 제조하는 방법은 용매가 필요 없으며, 부산물을 생성시키지 않기 때문에 매우 친환경적이며 후처리 없이도 수처리가 가능한 분리막을 제조할 수 있는 저비용의 단일공정이다. 또한 점도가 높은 오일이 포함된 물/핵산 혼합물 및 여기에 계면활성제까지 첨가한 에멀전으로부터 물과 오일을 효과적으로 분리하는 것이 가능하여 지질 추출과 같은 다양한 분야로의 적용이 가능하며, 물과 오일 혼합물, 에멀전, 그리고 다중상을 높은 효율로 분리가능하기 때문에 대규모 수처리 연속 공정에도 저에너지, 저비용, 친환경적으로 활용할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C02F 1/44 (2013.01)

B01D 2323/02 (2013.01)

B01D 2323/345 (2013.01)

B01D 2325/36 (2013.01)

박무진

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

(72) 발명자

유영민

서울특별시 송파구 잠전로9길 15 (잠실동)

신지혜

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0029728

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프런티어사업

연구과제명 바이오매스 대량생산 및 저에너지 소모형 오일 추출/전환 공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 재단법인 탄소순환형 차세대바이오매스생산전환기술연구단

연구기간 2010.10.22 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 piCVD 공정에 의한 수처리 분리막의 제조방법:

- (a) 반응기 내부에 기상의 자가-광개시 모노머를 주입하는 단계;
- (b) 저온의 다공성 기판 표면에 상기 기상의 자가-광개시 모노머를 흡착시키는 단계;
- (c) 상기 기상의 자가-광개시 모노머에 UV를 조사하여 자가-광개시 모노머의 라디칼을 형성시키는 단계; 및
- (d) 상기 형성된 기상의 모노머 라디칼과 상기 기판 표면에 흡착된 기상의 모노머가 충돌함으로써 라디칼 고분자 중합반응을 통해 다공성 기판에 동종 중합체의 고분자 필름을 증착시켜 친수성과 물 속에서의 발유성을 동시에 가지는 수처리 분리막을 제조하는 단계,

여기서 상기 자가-광개시 모노머는 2-하이드록시에틸 메타크릴산(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA), 2-하이드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate), 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid) 및 N-하이드록시메틸 아크릴아마이드(N-(hydroxymethyl)acrylamide)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상이고, 개시제이면서 모노머인 것을 특징으로 함.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공성 기판은 유리, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁, 실리콘, 스테인리스 스틸(stainless steel), 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), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI) 및 나일론 메쉬(nylon mesh)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 UV의 파장은 200 ~ 400 nm인 것을 특징으로 하는 분리막 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 저온의 다공성 기판 표면은 20 ~ 40℃인 것을 특징으로 하는 분리막 제조방법.

청구항 7

제1항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 수처리 분리막을 이용하는 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 물과 오일의 혼합물 또는 물과 오일의 에멀전에서 물과 오일을 분리하는 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이드로겔을 이용한 수처리 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 친수성 및 발유성을 동시에 가지는 자가-광개시 단량체(self-photo initiated monomer)를 piCVD공정을 통해 다공성 기판에 증착시켜 혼합물 또는 에멀전에서 물과 오일을 분리 가능한 수처리 분리막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 석유가 고갈된 유전에서 석유 채굴, 석유 채굴 과정에서의 3차 채굴, 석유 누출 사고 처리, 오일 함유 공업폐수 정화, 선박에서의 기름 유출 사고 등 연간 비번히 발생하는 사고는 재산적 피해뿐만 아니라 환경오염을 일으키고 있기에 석유산업 발전과 더불어 효율적으로 물과 오일을 분리하는 선진적 기술이 필요하다(Nature Communications, Vol. 4, pp. 2276, 2013).

[0004] 물과 오일 분리기술은 오일 정제, 폐수 처리 등 여러 분야에서 활용되어 왔다. 일반적으로 활성탄을 포함한 흡수성 재료가 물과 오일을 분리하는 데 많이 사용되고 있다. 대표적으로 석유 누출사고 처리과정에서 해상 방제처리로 오일분과 오일회수기 사용의 마무리 단계, 해안 방제작업에서 자갈방제와 같은 곳에서 쉽게 이용되고 있다. 하지만 흡수성 재료는 오일 포화상태가 되면 재사용이 어려워 비용적인 측면에서 장기적으로 좋지 않다. 또한 이러한 흡수성 재료는 선택적 흡수도가 떨어져 물과 오일을 모두 흡수하는 경우도 생김으로써 물/기름 분리율이 감소하는 단점이 있다. 종래에는 수처리를 위해 화학적 분산제를 이용하거나, 태우거나, 진공 감압을 시키는 등 상당한 고에너지, 고비용의 방법을 사용해왔다. 이러한 방법들은 2차 환경오염을 일으킬 뿐만 아니라 효율이 낮다는 단점을 가지고 있어 저비용, 고효율의 친환경적인 분리막을 필요로 하고 있다.

[0005] 휘발성 유기용매의 사용이나 고온의 공정조건을 적용해야 하는 등의 종래의 증착과정의 제한을 해결하기 위하여 개시제를 이용한 화학 기상 증착공정(initiated chemical vapor deposition, iCVD)이 널리 사용되고 있다. 이러한 iCVD 공정은 개시제와 단량체를 기화하여 기상에서 고분자 반응이 이루어지게 함으로써, 고분자박막을 기판의 표면에 증착하는 공정이다. iCVD 공정은 기체의 표면으로부터 균일한 두께로 성막할 수 있기 때문에, 나노미터 또는 마이크로미터 크기를 갖는 복잡한 구조의 기체에 대해서 구조의 형태를 유지하면서 고분자박막을 형성할 수 있다. 자유 라디칼 중합 반응을 기반으로 하고 있기 때문에, iCVD 공정에는 개시제가 필수적이며 특히, 가열된 필라멘트에 의해 라디칼로 나누어지는 열분해 개시제를 사용하고 있다.

[0006] 또한 piCVD 공정은 자가-광개시 모노머(self-photo initiated monomer)를 기상으로 반응기 내에 주입시켜 뷰포터(view port)를 통해 UV를 조사함으로써 모노머 자체가 라디칼을 형성하고 낮은 온도의 기판에 흡착된 모노머와 반응하여 라디칼 중합반응을 일으킴과 동시에 기판위에 균일하게 증착 가능하게 한다. 즉, 추가적인 개시제의 주입이 필요 없으며, 단일 모노머 자체가 광분해 개시제 역할을 한다. 이를 이용한 분리막 제조공정은 iCVD 공정과 마찬가지로, 용매가 필요 없는 공정이며 부산물을 생성시키지 않기 때문에 매우 친환경적이며 후처리 없이 바로 물과 오일 분리에 적용할 수 있는 저비용의 단일공정이라는 강점을 가진다.

[0007] 물과 오일의 선택적 분리를 위한 다양한 연구들 중 소수성(Hydrophobicity), 발수성(water-Repellency) 또는 소유성(Oleophobicity), 발유성(oil-Repellency)과 같은 선택적 표면 젖음성 특성을 지닌 필터 제작이 많은 관심을 받고 있다. 특히, 젖음성 차이에 의한 분리막은 외부의 추가적인 에너지 없이 중력만을 이용하여 물과 오일을 분리해 낼 수 있으며 그 선택도가 굉장히 높고 작은 면적으로 대량의 수처리를 가능케 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 젖음성 차이에 의한 분리막은 크게 두 종류로 나눌 수 있는데, 친유성과 발수성을 가져 오일만 선택적으로 통과시키는 분리막과 친수성과 발유성을 가져 물만 선택적으로 통과시키는 분리막이 그것이다 (J,Sensor Sci. & TEch. Vol. 25, No.3, 2016).

[0008] 물의 표면 장력은 ~ 72 mN/m인데 반하여 오일의 표면장력은 일반적으로 20~30mN/m 이기 때문에 분리막의 표면에너지가 물보다는 작고 오일보다는 큰 경우, 오일만 선택적으로 분리 가능하다. 물만 선택적으로 분리하기 위해서는 분리막의 표면에너지가 물보다는 크고 오일보다는 작아야 하기 때문에 친수성과 발유성을 동시에 가지는 표면을 만들기는 어렵다. 오일을 선택적으로 제거하는 분리막이 물을 제거하는 분리막에 비해 제조가 쉬우나, 분리막에 오일 파울링 문제가 심각하고 대부분의 오일이 물보다 밀도가 작기 때문에, 저비용의 중력을 이용한 분리 방법에 적합하지 않다. 발수성 및 발유성을 갖는 고분자 막막(한국 공개특허 10-2015-0066471), 초소유성 특징을 갖는 마이크로-나노 다층 구조의 메쉬 필터를 이용한 물/오일 분리막(J, Sensor Sci. & TEch. Vol. 25, No.3, 2016)과 같이 발수성, 발유성의 특징만을 갖는 분리막만이 알려져 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 물과 오일을 분리하기 위해 친수성과 발유성을 동시에 가지는 분리막을 개발하고자 예의 노력한 결과, 친수성 및 물 속에서의 발유성을 동시에 가지는 고분자를 piCVD(photo initiated Chemical Vapor Deposition) 공정을 통해 다공성 기판에 코팅하여 분리막을 제조하고, 이를 이용하여 물과 오일 혼합물에서 물 또는 오일을 효과적으로 분리할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 친수성과 발유성을 동시에 가지는 수처리 분리막의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조된 수처리 분리막을 이용한 수처리 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 반응기 내부에 기상의 자가-광개시 모노머를 주입하는 단계; (b) 저온의 다공성 기판 표면에 수산기를 포함하는 자가-광개시 모노머를 흡착시키는 단계; (c) 상기 기상의 모노머에 UV를 조사하여 자가-광개시 모노머의 라디칼을 형성시키는 단계; 및 (d) 상기 형성된 모노머 라디칼과 상기 기판 표면에 흡착된 모노머가 충돌함으로써 라디칼 고분자 중합반응을 통해 다공성 기판에 고분자 필름을 증착시켜 수처리 분리막을 제조하는 단계를 포함하는 수처리 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은 또한, 상기 제조된 수처리 분리막을 이용하는 것을 특징으로 하는 수처리 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 수처리 분리막을 제조하는 방법은 용매가 필요 없으며, 부산물을 생성시키지 않기 때문에 매우 친환경적이며 후처리 없이도 수처리가 가능한 분리막을 제조할 수 있는 저비용의 단일공정이다. 또한 점도가 높은 오일이 포함된 물/헥산 혼합물 및 여기에 계면활성제까지 첨가한 에멀전으로부터 물을 효과적으로 분리하는 것이 가능하여 지질 추출과 같은 다양한 분야로의 적용이 가능하며, 물과 오일 혼합물, 에멀전, 그리고 다중상을 높은 효율로 분리가능하기 때문에 대규모 수처리 연속 공정에도 저에너지, 저비용, 친환경적으로 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 광-개시 화학 증착 기상 증착공정(Photo-initiated chemical vapor deposition, piCVD) 공정 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는 친수성과 물 속에서 발유성을 가지는 분리막의 물과 오일의 분리 모식도를 나타낸 것이다.

도 3은 (a) 하이드록시에틸 메타크릴산(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 모노머와 폴리 하이드록시에틸 메타크릴산(pHEMA)의 FT-IR 스펙트럼 (b) 폴리 하이드록시에틸 메타크릴산(pHEMA) 코팅 전후의 스테인리스 스틸 메쉬의 SEM 이미지 (c) 웨이퍼(wafer)의 AFM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 (a) 폴리 하이드록시에틸 메타크릴산(pHEMA) 코팅 전후 스테인리스 스틸 메쉬 위에서의 물 접촉각(water contact angle). 폴리 하이드록시에틸 메타크릴산(pHEMA)가 코팅된 메쉬의 (b) 물속의 오일 접촉각(underwater oil contact angle) (c) 물속의 오일 흐름각(underwater oil sliding angle) (c) 물속의 오일 접착력(underwater oil adhesion)을 나타낸 것이다.

도 5는 (a) 폴리 하이드록시에틸 메타크릴산(pHEMA) 코팅 전후 스테인리스 스틸 메쉬의 팽윤비(swelling ratio)

(b) 폴리 하이드록시에틸 메타크릴산(pHEMA)이 코팅된 웨이퍼를 증류수, 아이소프로필알콜(IPA), 헥산, 0.4M 염화수소, 그리고 0.4M 수산화나트륨에 24시간 동안 담구기 전, 후 각각의 물 접촉각(water contact angle)을 나타낸 것이다.

도 6은 폴리 하이드록시에틸 메타크릴산(pHEMA)이 코팅된 메쉬를 이용한 (a) 물/헥산 분리 실험 (b) 헥산 간섭 압력(intrusion pressure) (c) 헥산 분율 별, 포어 사이즈(pore size)별 물/헥산 에멀전 분리효율 (d) 50% 물/헥산 에멀전 분리 실험에서 포어 사이즈별 분리 투과도를 나타낸 것이다.

도 7은 폴리 하이드록시에틸 메타크릴산(pHEMA)이 코팅된 메쉬를 이용한 (a) 물/헥산 + 올리브 오일 혼합물 분리 실험 (b) 헥산 분율 별, 포어 사이즈별 물/헥산 + 올리브 오일 에멀전 분리 후 여과액(filtrate)의 평균 오일 입자경 사이즈(average oil droplet size) (c) 헥산 분율 별, 포어 사이즈별 물/헥산 + 올리브 오일 에멀전 분리 투과도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0021] 본 발명에서는, 반응기 내부에 자가-광개시 모노머(self-photo initiated monomer)인 하이드록시에틸 메타크릴산(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA)을 기상으로 주입시켜 다공성 기판 표면에 흡착시키고, UV 조사를 통하여 자가-광개시 모노머 라디칼을 형성한다. 상기 형성된 모노머 라디칼과 상기 기판에 흡착된 모노머와 충돌함으로써 고분자 라디칼 중합반응을 통해 다공성 기판에 증착시켜 제조한 친수성 및 물속에서의 발유성을 동시에 가지는 수처리 분리막을 이용하여 물과 오일의 혼합물 및 에멀전이 물과 오일로 효과적으로 분리되는 것을 도 4, 도 5 및 도 6을 통하여 확인하였다.
- [0022] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 반응기 내부에 기상의 자가-광개시 모노머를 주입하는 단계; (b) 저온의 다공성 기판 표면에 수산기를 포함하는 자가-광개시 모노머를 흡착시키는 단계; (c) 상기 기상의 모노머에 UV를 조사하여 자가-광개시 모노머의 라디칼을 형성시키는 단계; 및 (d) 상기 형성된 모노머 라디칼과 상기 기판 표면에 흡착된 모노머가 충돌함으로써 라디칼 고분자 중합반응을 통해 다공성 기판에 고분자 필름을 증착시켜 수처리 분리막을 제조하는 단계를 포함하는 수처리 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 수처리 분리막은 친수성과 물 속에서의 발유성을 동시에 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 기판은 저온의 상태 20 ~ 40 ℃인 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 25~35℃인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 증착 방법은 반응기 내부에 주입된 모노머 증기가 뷰포터(view port)를 통해 통과된 UV에 의해 자가 개시되어 라디칼을 형성하고, 상기 형성된 라디칼은 기판 표면에 흡착된 모노머와 반응하여 라디칼 고분자 중합 반응을 통해 고분자 필름 형태로 다공성 기판에 균일하게 증착되는 piCVD공정을 이용하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 기존의 액상 공정은 대부분 후처리가 필수적이며 수 μ 포어 사이즈를 갖는 멤브레인에 균일하게 코팅하는 것이 굉장히 어려운 반면, piCVD 공정은 기상 증착 공정이기 때문에 수 μ 부터 수십 μ 의 다양한 구조와 포어 사이즈의 멤브레인에 매우 균일하게 코팅 가능하여 대량 생산에도 용이하다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 자가-광개시 모노머는 하이드록시에틸 메타크릴산(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA), 하이드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate), 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 및 하이드록시메틸 아크릴아마이드(N-(hydroxymethyl)acrylamide)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 하이드록시에틸 메타크릴산(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA)일수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.
- [0028] 이하 하이드록시에틸 메타크릴산(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA)은 HEMA로 기재하며, 폴리 하이드록시에틸 메타크릴산(2-hydroxyethyl methacrylate, pHEMA)는 pHEMA로 기재한다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 HEMA는 하이드로겔의 일종이며, 수산기를 가지고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 기판에 흡착된 모노머와 기상으로 공급되는 모노머는 자가-광개시 라디칼에 의해 고분자 중합이 되며, 이 과정에서 라디칼과 모노머끼리 자가가교(self-crosslinking)를 일으켜 동중중합체

(homopolymer)를 형성하는 것을 특징으로 한다.

- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 기관에 흡착된 모노머와 기상으로 공급되는 모노머는 동일 또는 상이할 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 다공성 기관은 유리, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁, 실리콘, 스테인레스 스틸(steel use stainless), 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), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI) 또는 나일론 메쉬(nylon mesh)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 스테인레스 스틸 메쉬 및 나일론 메쉬인 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 스테인레스 스틸 메쉬는 30~40 μm 및 나일론 메쉬는 5~40 μm 의 기공 크기를 갖는 것을 특징으로 할 수 있으나, 바람직하게는 스테인리스 스틸 메쉬는 38 μm 및 나일론 메쉬는 38 μm , 20 μm 또는 10 μm 의 기공 크기인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 발명에 있어서, UV는 200 내지 400nm의 파장대로 조사되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 254nm 일수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 본 발명에 있어서, UV 조사시간은 1~2시간인 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 30분 내지 1시간이나, 이에 한정된 것은 아니다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 증착되는 HEMA의 두께는 1 내지 2 μm 의 두께인 것을 특징으로 할 수 있으나, 바람직하게는 500nm 내지 1 μm 인 것을 특징으로 하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명의 다른 실시 예에서 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에서 제조된 분리막을 이용하여 물과 hexan 혼합물 및 물과 hexan 에멀전으로부터 물이 효과적으로 분리되는 것을 확인하였다.
- [0038] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조된 수처리 분리막을 이용하는 것을 특징으로 하는 수처리 방법에 관한 것이다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 수처리 분리막을 이용하여 수처리 가능한 혼합물은 물, hexan, 오일 및 계면활성제를 첨가한 에멀전을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 상기 수처리 방법은 물과 오일의 혼합물 또는 물과 오일의 에멀전에서 효과적으로 물과 오일을 분리하는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예에는 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. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.
- [0043]
- [0044] **실시예 1: piCVD 공정을 통한 친수성과 발유성을 동시에 가지는 분리막 제조**
- [0045] 다른 개시제 없이, 자가-광개시 모노머 중 하나인 HEMA를 스테인레스 스틸 메쉬, 나일론 메쉬에 균일하게 코팅하였으며, pHEMA가 코팅된 분리막은 HEMA (MEHQ, TCI Chemicals 안정화) 단량체를 이용해 제작하였다.
- [0046] 도 1과 2는 piCVD 공정을 이용해 다공성 구조의 멤브레인에 자가 개시된 HEMA가 균일하게 증착되어 물, 오일 분리막에 적용되는 모식도이다.
- [0047] 70℃로 가열된 HEMA 모노머 증기가 뷰포트(view port)를 통해 통과된 UV에 의해 자가 개시되어 라디칼을 형성하고, 상기 형성된 라디칼은 기관 표면에 흡착된 HEMA 모노머와 반응하여 라디칼 고분자 중합 반응을 통해 고분자 필름 형태로 다공성 기관에 매우 균일하게(conformal) 증착되어 수처리 분리막이 제조된다. 이때 UV 조사 시간은 30분~ 1시간이며, 증착되는 HEMA의 두께는 500nm~ 1 μm 의 범위를 가진다. 이렇게 poly(HEMA)가 코팅된 다공성 멤브레인은 고분자가 가지는 친수성과 물속에서의 발유성을 이용하여 물과 오일상을 선택적으로 분리할 수

있다.

[0049] **실시예 2: piCVD에 의해 증착된 고분자 필름 생성 확인**

[0050] HEMA 모노머와 piCVD에 의해 증착된 고분자 필름의 FT-IR 스펙트럼을 비교함으로써, pHEMA의 고분자 중합이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다. 도 3(a)에서 1650 cm^{-1} 의 비닐 그룹 피크(vinyl group peak)가 pHEMA 고분자의 스펙트럼에서 사라졌으며, HEMA의 특성을 나타내는 수산기(hydroxyl group)를 그대로 유지된 것을 볼 수 있다.

[0051] 도 3(b)는 piCVD 공정을 이용해 pHEMA가 멤브레인 위에 균일하게 증착되어 포어를 막거나 구조를 변형시키지 않았음을 확인할 수 있는 SEM 이미지이다. 코팅 전후를 비교하면 구조의 변형이 전혀 없으며, 나아가, 도 3(c) AFM 이미지를 통해 매끄럽게 코팅되었음을 확인하였다.

[0053] **실시예 3: 분리막의 친수성 및 발유성**

[0054] 도 4는 pHEMA 코팅된 멤브레인의 친수성과 물속에서의 발유성을 보여주는 접촉각(contact angle) 이미지이다. 도 4(a)는 스테인리스 스틸 메쉬 위에 pHEMA 코팅 전과 후의 물 접촉각(water contact angle)으로써, 코팅 후에, 109° 에서 0° 로 급격히 감소한 것을 알 수 있었다. 친수성과 더불어 도 4(b)에서는 물속에서 오일 접촉각(oil contact angle)이 147.1° 로, 뛰어난 발유성을 보임을 확인하였다. 이때, 오일은 접촉각 이미지를 얻기 위해, 물보다 무거운 이염화 에틸렌(1,2-dichloroethane)을 이용하여 측정하였다. 도 4(c)와 (d)는 각각 물 속에서 오일의 흐름각(Sliding angle)과 메쉬와의 오일 접착력(oil adhesion)을 확인하였다. 흐름각은 메쉬의 발유성으로 인해 오일이 아무런 외부 힘 없이 중력에 의해 굴러가기 시작하는 각도로서, pHEMA가 코팅된 메쉬는 7.6° 로 낮은 수준이었다. 또한, 외부 힘에 의하여, 물 속에서 오일 방울 모양이 pHEMA가 코팅된 메쉬 위에서 찌그러지더라도 곧 바로 원래의 형태로 돌아오는 것을 확인하였다. 이는 멤브레인과 오일의 접착력이 매우 약하다는 것을 의미하며, 즉, 멤브레인의 안티 파울링(anti-fouling) 효과로 높은 분리 효율을 기대할 수 있었다.

[0055] pHEMA는 하이드로겔 종류 중 하나로, 물을 흡수하는 성질을 가지기 때문에 코팅되지 않은 메쉬에 비해 도 5 (a)에서 나타난바와 같이 3배나 높은 팽윤비(swelling ratio)를 나타낸다. 물을 흡수하여 분리막 표면에 수막층을 형성함으로써 뛰어난 발유성을 나타낼 수 있다.

[0056] 또한, 앞서 말했듯이, pHEMA는 자가-광개시 라디칼에 의해 고분자 중합이 되는데, 이 과정에서 라디칼과 모노머끼리 자가가교(self-crosslinking)를 일으켜 동종중합체(homopolymer)임에도 불구하고 높은 화학적 안정성을 보유하고 있다. 도 5(b)에서 증류수, 아이소프로필알콜(IPA), 핵산, 0.4M 염화수소, 그리고 0.4M 수산화나트륨에 각각 24시간 담궈 놓은 뒤에도 친수성이 유지됨을 확인하여 지속적인 분리 공정에도 적합할 것으로 판단된다.

[0058] **실시예 4: 분리막의 분리 성능 측정**

[0059] **4-1. 물/핵산 혼합물 분리 성능**

[0060] pHEMA가 코팅된 메쉬의 친수성과 물속에서의 발유성, 물 흡습성 그리고 장시간 동안의 화학적 안정성까지 확인하였다. 이를 이용해 pHEMA가 코팅된 메쉬의 물/핵산 혼합물 분리 성능을 측정하였다 (도 6(a)). pHEMA가 코팅된 메쉬 ($38\text{ }\mu\text{m}$)는 물 200 ml와 오일 레드 0로 염색된 핵산 50 ml의 혼합물을 성공적으로 분리하였다. 친수성으로 인해 물만을 선택적으로 통과시키고 발유성을 이용해 핵산은 밀어내는 것을 볼 수 있다. 분리할 때의 투과도는 약 $50000\text{ Lm}^{-2}\text{ h}^{-1}$ 로 연속공정과 대형화에 매우 유리한 높은 수치를 가진다.

[0061] 투과도와 더불어서 연속공정에서 중요한 지표 중 하나인, 간섭압력은 멤브레인이 오일 혹은 물을 얼마나 버틸 수 있는지를 알려주는 값이다. pHEMA가 코팅된 메쉬($38\text{ }\mu\text{m}$)는 도 6(b)에서 보여지듯이, 핵산에 대하여 비교적 큰 포어 사이즈를 가짐에도 불구하고, 2.1kPa의 높은 간섭압력을 가진다. 20, 10 μm 포어 사이즈에서는 이보다 훨씬 높은 값을 가지나 실험 여건상 34 cm가 최대기 때문에 더 부을 수 없었다.

[0063] **4-2. 물/핵산 에멀전 분리 성능**

[0064] 38 μm 스테인리스 스틸 메쉬, 그리고 20 μm 와 10 μm 나일론 메쉬에 pHEMA를 코팅하여 분리막을 만들었다. 물/핵산 에멀전은 도데실황산나트륨(sodium dodecyl sulfate, SDS) 2.5 mg/ml(물)을 핵산 10, 50 v/v%로 총 부피 100 ml씩 각각 1000 rpm에서 4.5 시간 동안 교반하여 만들었다. 만들어진 에멀전을 pHEMA가 코팅된 메쉬에 부어 오직 중력만을 이용해 분리 실험을 진행하였다. 에멀전 분리 후, 분리막을 통과한 물에 있는 핵산

의 농도와 에멀전의 헥산의 농도 비를 이용해 분리 효율을 계산하였다. 실험 전 헥산을 특정 농도의 오일 레드 0로 염색하여 오일 레드 0의 흡수 피크(absorption peak)를 이용해 농도를 계산했다. 오일 레드 0는 348 nm와 512 nm에서 흡광 성질을 가지며 이는 UV-VIS 분광광도계(spectrophotometer)를 이용해 측정하였다. 람베르트-비어 법칙(Lambert-Beer law)에서,

$$A = \epsilon bc$$

A는 흡광도, ϵ 는 흡광 계수, b는 큐벳 길이 그리고 c는 농도를 의미한다. 따라서, 에멀전과 분리막을 통과한 물의 흡광도를 측정하여 분리 전, 후의 오일 레드 0의 농도를 계산할 수 있고 이는 곧, 헥산의 농도를 의미한다. 계산된 농도는 아래의 식을 이용하여 분리 효율(separation efficiency (η))를 구하는데 이용했다.

$$\eta = \left(1 - \frac{C_r}{C_0}\right) \times 100\%$$

pHEMA가 코팅된 메쉬는 에멀전 입자크기(droplet size)에 관계없이 10, 20 μm 메쉬에서는 높은 분리효율을 가지며, 투과도 역시 중력만을 이용한 에멀전 분리에서 이전의 연구결과들과 비교할만하다 (도 6 (d)). pHEMA가 코팅된 메쉬는 물/헥산 혼합물에서 나아가 물/헥산 에멀전까지 매우 효과적으로 분리해내었다(도 6(c)).

4-3. 물/헥산과 올리브 오일 혼합물 분리 성능

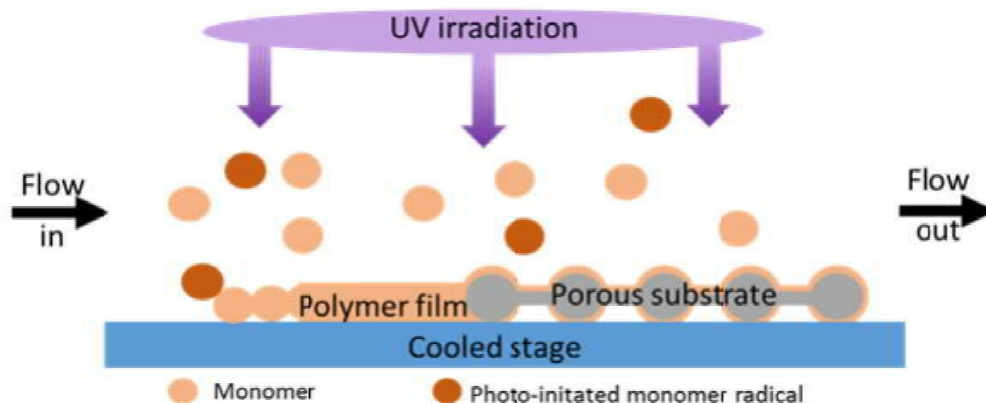
물 75 ml, 헥산 25 ml, 그리고 올리브 오일 2ml의 혼합물을 pHEMA가 코팅된 메쉬 (38 μm)에 부음과 동시에 물만 선택적으로 통과하고 헥산 + 올리브 오일은 분리막의 뛰어난 발유성으로 통과되지 않는다(도 7(a)).

혼합물뿐만 아니라, 물/헥산 + 올리브 오일 용액을 1500 rpm에서 5시간동안 교반하여 만든 에멀전 역시 pHEMA가 코팅된 메쉬를 이용해 효과적으로 분리가 가능하였다. 에멀전은 헥산 부피 별, 10, 30, 50% 용액 100 ml에 올리브 오일 2 ml씩 첨가하여 각각 만들었다. 이 또한, 그 어떤 외부 에너지 없이 중력만을 이용해 분리하였다. 통과한 물속의 오일 입자크기는 동적광산란법(Dynamic light scattering, DLS)을 이용하여 확인하였다(도 7(b)). 10, 20 μm 분리막에서는 nm 수준의 오일 입자만이 존재하며 분리효율이 높음을 확인할 수 있다. 도 7(c)에 나타난 바와 같이, 투과도 또한 중력만을 이용한 기존의 에멀전 분리와 비교하여 우수한 것을 확인할 수 있다. 물/헥산에서 더 나아가, pHEMA가 코팅된 메쉬는 물/헥산과 올리브 오일이 섞여있는 혼합물도 분리가 가능했다.

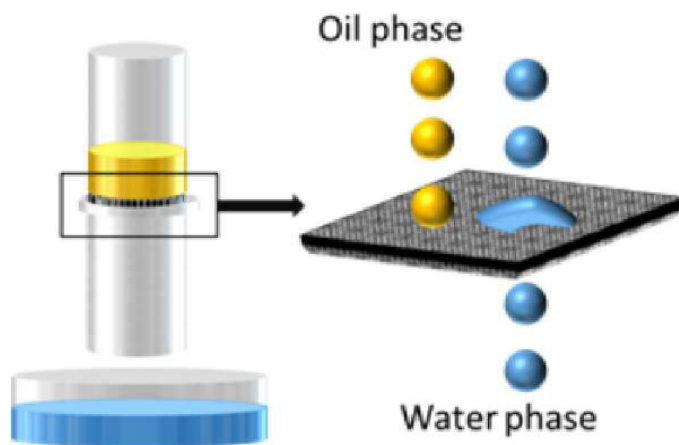
이상으로, 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

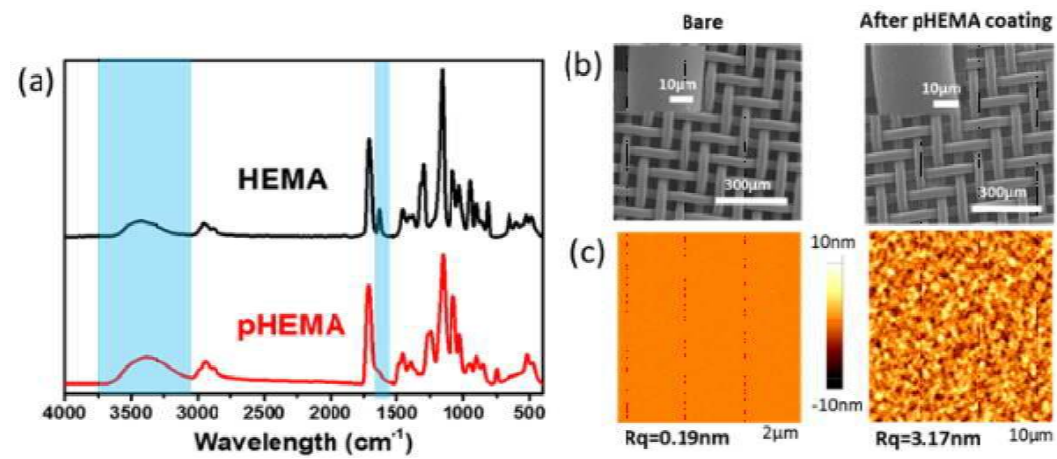
도면1



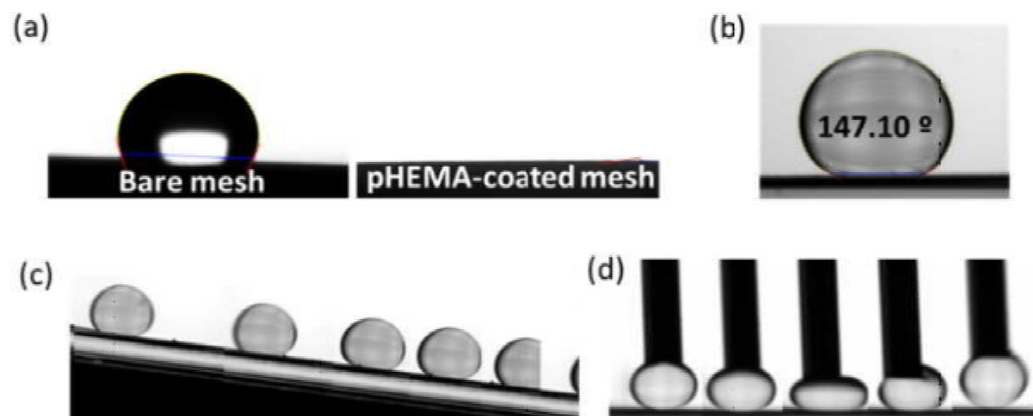
도면2



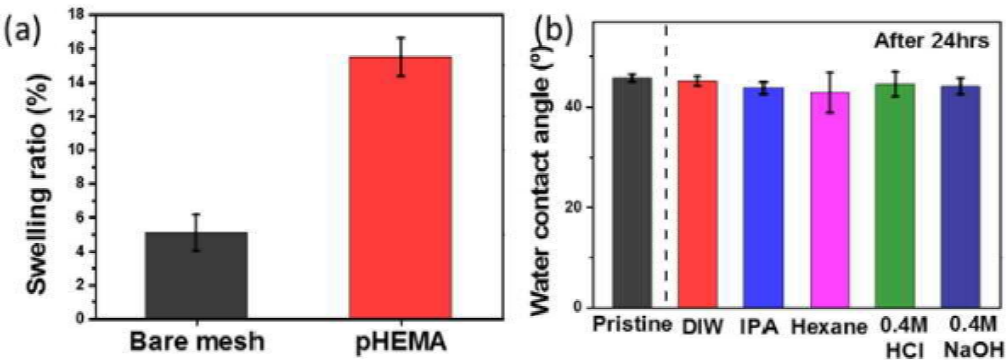
도면3



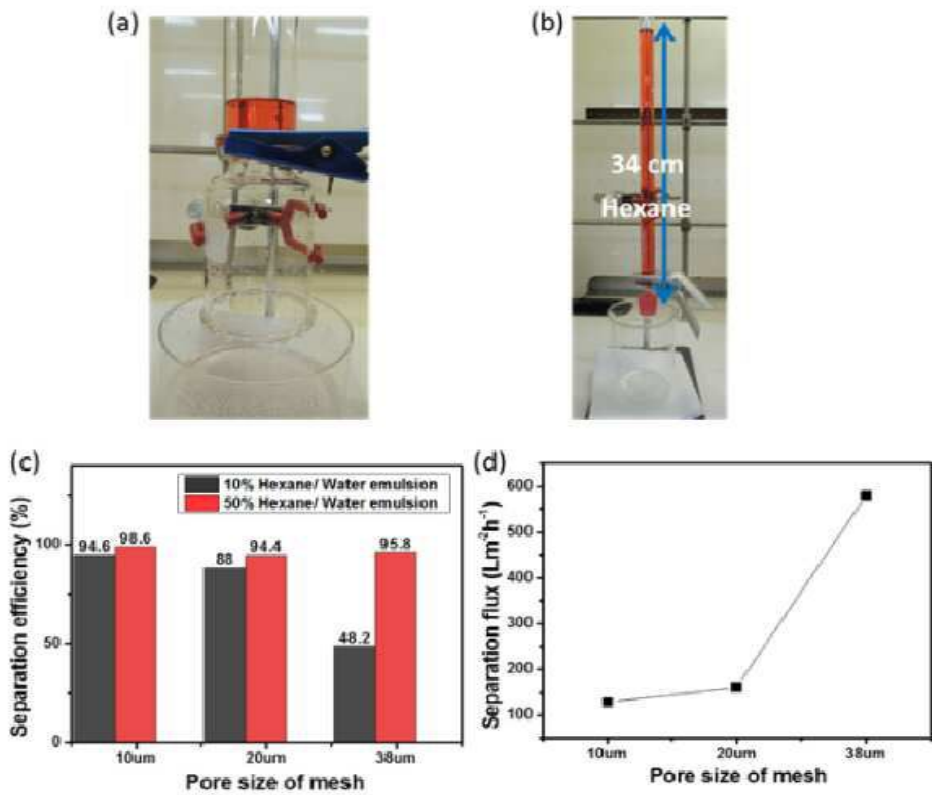
도면4



도면5



도면6



도면7

