



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월30일

(11) 등록번호 10-2537506

(24) 등록일자 2023년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/06 (2006.01) B01D 17/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 71/06 (2013.01)

B01D 17/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0074548

(22) 출원일자 2016년06월15일

심사청구일자 2021년04월06일

(65) 공개번호 10-2017-0141466

(43) 공개일자 2017년12월26일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130080808 A

KR1020140099695 A

KR1020160064725 A

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

임성갑

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과

신지혜

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 14 항

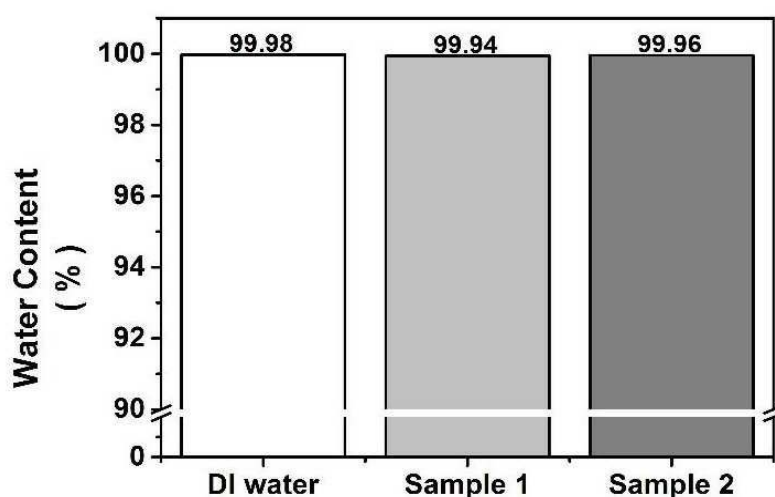
심사관 : 김경미

(54) 발명의 명칭 이온가교된 고분자를 이용한 수처리용 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시체를 기상으로 라디칼 중합함과 동시에 기판 상에 코팅하는 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법에 관한 것으로서, 후처리 없이도 매우 높은 효율과 투과도의 물과 기름 분리 성능을 가지는 이온가교된 고분자가 코팅된 분리막을 단지 1단계의 공정으로 쉽게 제조하는 것이 가능하여 비용 절감 효과가 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

B01D 67/0037 (2013.01)

B01D 67/0083 (2013.01)

C02F 1/44 (2013.01)

B01D 2325/20 (2013.01)

B01D 2325/24 (2013.01)

(72) 발명자

김지연

대전광역시 서구 괴정로8번길 99, 205호 (괴정동, 경성빌)

주문규

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생명화학공학과

유영민

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생명화학공학과

곽무진

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생명화학공학과

장용근

세종특별자치시 금남면 문절사길 43-31 (달전리)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2015045869
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	(재)탄소순환형차세대바이오매스생산전환기술연구단
연구사업명	글로벌프론티어사업
연구과제명	고효율 저에너지 미세조류 수확 공정
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(재)차세대 바이오매스연구단
연구기간	2015.09.01 ~ 2016.06.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

화학기상증착기 챔버에서 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기상으로 라디칼 중합함과 동시에 기판 상에 코팅하는 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 챔버 내 압력은 0.1~1Torr이고, 온도는 10~50℃인 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

필라멘트의 가열 또는 UV를 이용하여 단량체들을 라디칼 중합시키는 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법.

청구항 4

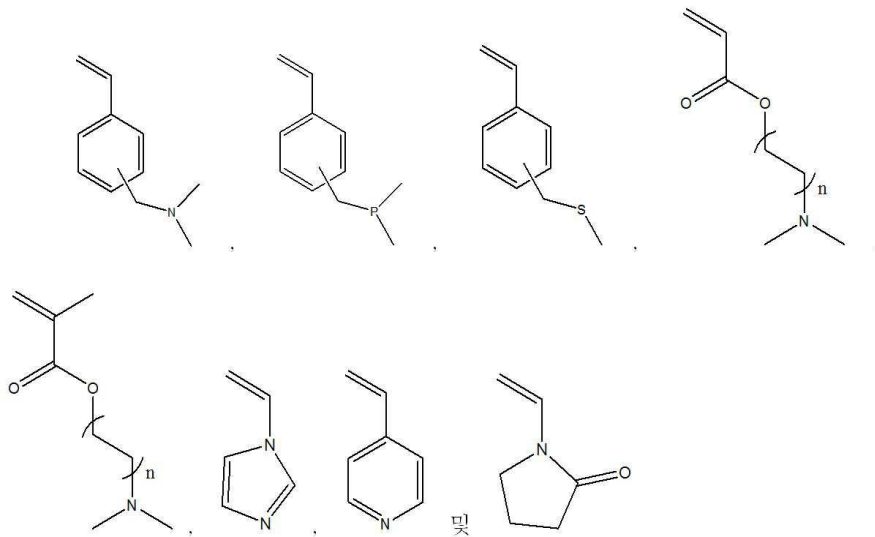
제1항에 있어서,

상기 친핵체 단량체는 트리알킬아민기(trialkyl amine group), 트리 알킬포스핀기(trialkyl phosphine group) 또는 디알킬설퍼기(dialkyl sulfur group)를 추가로 포함하는 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

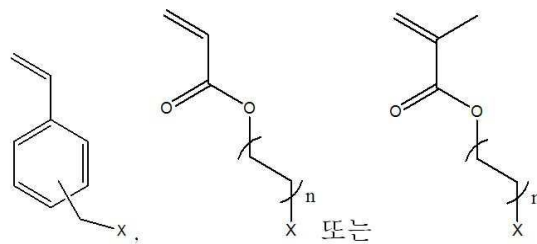
상기 친핵체 단량체는



으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,



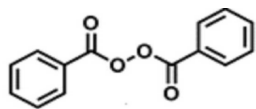
상기 친전자체 단량체는 (여기서, X=Cl, Br 또는 I이고, n은 1~10의 정수이다)인 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법.

청구항 7

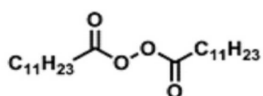
제1항에 있어서,

상기 개시제는 화학식 3 내지 화학식 7의 퍼옥사이드(peroxide) 화합물 및 벤조페논(benzophenone) 화합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법.

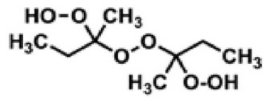
[화학식 3]



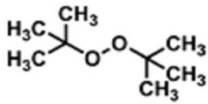
[화학식 4]



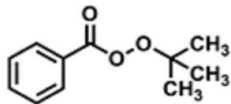
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]

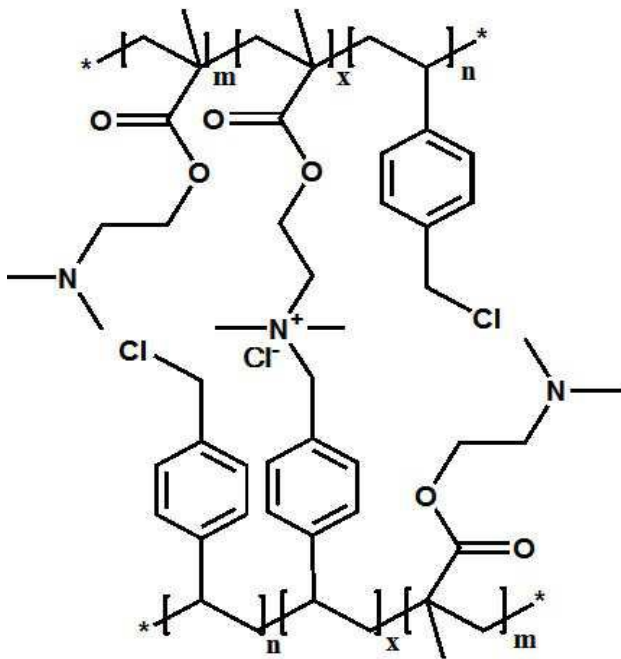


청구항 8

제1항에 있어서,

상기 친핵체 단량체는 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, DMAEMA)이고, 상기 친전자체 단량체는 비닐벤질클로라이드(vinyl benzyl chloride, VBC)이며, 상기 이온가교된 고분자는 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법:

[화학식 1]



화학식 1에서 $10 < x < 40$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다.

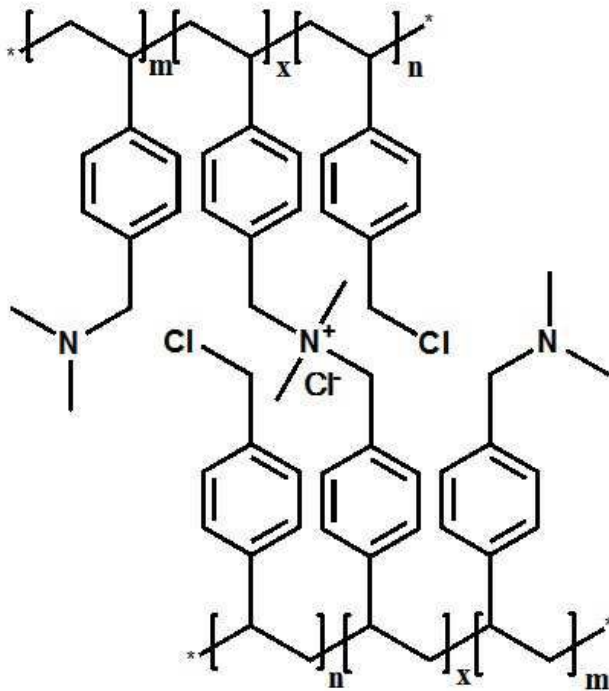
청구항 9

제1항에 있어서,

상기 친핵체 단량체는 디메틸-아미노메틸 스티렌(dimethyl-aminomethyl-styrene, DMAMS)이고, 상기 친전자체

단량체는 비닐벤질클로라이드(vinyl benzyl chloride, VBC)이며, 상기 이온가교된 고분자는 하기 화학식 2로 표현되는 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법:

[화학식 2]



화학식 2에서 $10 < x < 60$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 기판은 스테인리스 스틸 메쉬(stainless steel mesh), 나일론 메쉬, 페브릭 및 종이로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법.

청구항 11

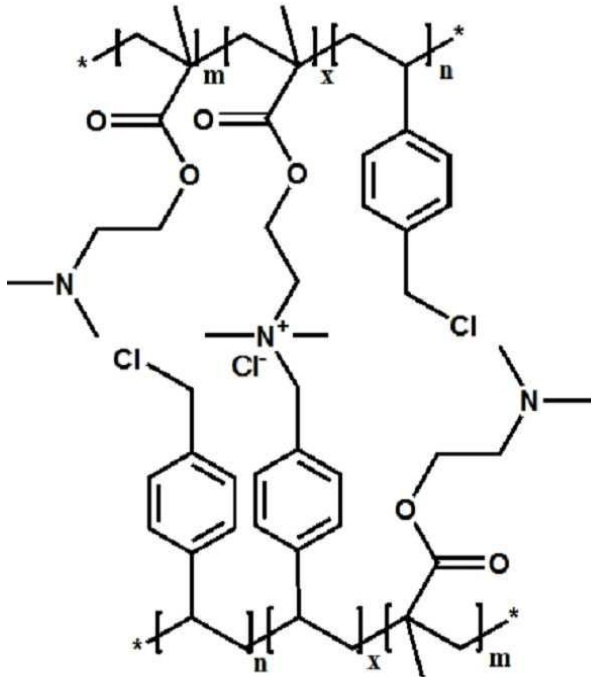
기판:

상기 기판 상에 이온가교된 고분자가 코팅되어 있으며, 상기 이온가교된 고분자는 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와, 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체가 중합되어 형성된 공중합체로, 상기 공중합체는 주쇄가 하이드로카본으로 이루어져 있고, 4차 암모늄염 또는 4차 포스포늄염 또는 3차 설��파이드염이 10~60% 가교도로 가교되어 있으며, $204,000 \sim 239,000 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 의 투과도를 가지는 것을 특징으로 하는 수처리용 분리막.

청구항 12

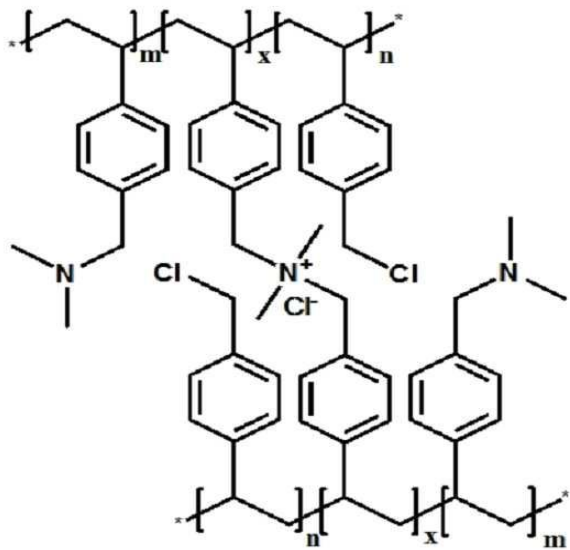
제11항에 있어서, 상기 이온가교된 고분자는 화학식 1 또는 화학식 2인 것을 특징으로 하는 수처리용 분리막.

[화학식 1]



화학식 1에서 $10 < x < 60$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다.

[화학식 2]



화학식 2에서 $10 < x < 40$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 수처리용 분리막은 물과 기름의 분리에 사용되는 것을 특징으로 하는 수처리용 분리막.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 기름은 헥산, 헥사데칸, 톨루엔 및 올리브유로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수처리용 분리막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온가교된 고분자를 이용한 수처리용 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 친핵체 단량체와 친전자체 단량체 및 개시제를 기상으로 라디칼 중합함과 동시에 기판상에 코팅하여 후처리 없이 표면에 화학적 특성만을 부여하여도 물과 기름의 분리에 있어서 투과도 및 효율이 탁월한 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

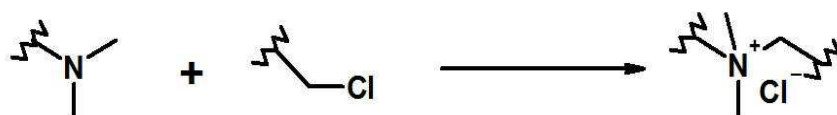
배경 기술

[0003] 세계적으로 빈번한 기름 유출, 급증하는 산업 폐수에 의해 물, 기름 분리기술에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 초기에는 원심분리, 흡착, 부유선별법 등을 물, 기름 분리에 이용하였다. 그러나, 이들은 규모를 확장하는데 어려움이 크고 기름에 대한 선택성과 분리기구의 내구성, 그리고 분리효율이 낮다는 단점을 가지고 있다. 이러한 한계점들은 분리막을 이용한 물, 기름 분리기술로 극복 가능하여 현재는 분리막에 대한 연구에 관심이 모아지고 있다.

[0004] 막을 이용한 분리법은 크게 기름을 제거하는 방법과 물을 제거하는 방법으로 나눌 수 있다. 일반적으로 기름의 표면장력이 작기 때문에, 친수성과 발유성을 동시에 가지는 표면을 만들기 어려울 뿐만 아니라, 보통 기름의 밀도가 물보다 작아 물을 제거하는 표면제조에 대한 연구가 대두되고 있다. 물을 제거하는 표면은 공기 중에서 친수성을 가지고 물 속에서는 발유성을 가지는 특성을 이용해 만들 수 있다. 이러한 성질은 표면의 화학적 특성과 거칠기를 조절하여 얻을 수 있다. 그런데, 기존 연구는 표면에 화학적 특성뿐만 아니라 표면에 거칠기 도입, 혹은 작은 포아 크기(pore size)를 이용하기 때문에 투과도가 낮거나 두 단계 이상의 공정을 갖는 경우가 많다.

[0006] 한편, 이온성 고분자는 고분자 체인 내부에 이온성 염 구조를 포함하고 있는데, 이로 인해 이온성 고분자는 기존의 고분자가 구현하기 어려웠던 독특한 물성의 구현을 가능하게 한다. 이온 전도도 및 난연성, 내오염성, 높은 열용량 특성 등의 물성 구현이 가능해 지므로 여러 분야에서 그 활용도가 높다고 할 수 있다. 최근에는 전기소자(electronic devices) 및 전기화학센서(electrochemical sensor) 및 고체 전해질(solid electrolyte), 이온교환수지(ion exchange membrane) 및 고분자-금속 액츄에이터(polymer-metal actuator), 이산화탄소 흡수 멤브레인(CO₂ sorbents), 접착수지(adhesive materials) 등 다방면에서 이온성 고분자가 활용되고 있다. 이온성 고분자는 그 구조에 따라 양이온성 고분자와 음이온성 고분자로 나눌 수 있으며, 그 중 양이온성 고분자는 양이온 성질을 띠는 부분이 고분자 사슬에 위치하며, 음이온이 카운터 이온으로 양이온과 이온 결합을 이루고 있는 고분자를 의미하며, 음이온성 고분자는 그 반대의 경우를 나타낸다. 이때 각 고분자의 카운터 이온은 고분자의 이온 전도도와 친수성, 친유성 등의 표면 성질에 영향을 준다.

[0008] 이온성 단량체가 매우 낮은 증기압(vapor pressure)을 가지고 있기 때문에 이온성 고분자는 기상에서 제조하기가 매우 어려워서 용액 공정 방법에 의해 합성하는 것이 일반적이다. 그 중 양이온성 고분자는 3차아민(tert-amine)과 알킬 할라이드를 포함한 단량체를 반응시키는 멘슈트킨(Menshutkin) 반응에 의해 주로 제조된다.



[0009]

[0011] 이 경우 이온성 고분자를 만들기 위해서 3차아민이 포함된 단량체를 중합한 후 할라이드가 포함된 단량체가 반응하여 4차 암모늄 염(quaternary ammonium salt)이 포함된 고분자를 만들거나, 3차아민이 포함된 단량체와 할라이드가 포함된 단량체를 먼저 반응시켜 4차 암모늄염을 만들고, 만들어진 단량체를 중합하여 이온성 고분자를 만들 수 있다. 이렇게 제조된 이온성 고분자는 고분자 사슬 내부에 염을 가지고 있으므로, 물, 알코올 등에 쉽게 용해될 수 있으며, 염기 등에 의해 고분자가 쉽게 이온성 기능을 잃어 버리는 특성이 있다. 또한, 이온성 고

분자는 낮은 기계적 성질과 낮은 내화학적 성 등으로 응용에 많은 어려움을 겪고 있으며, 이러한 내화학적 문제를 해결하기 위해서 최근에는 가교된 형태의 이온성 고분자(ionic crosslinked polymer)를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이런 가교된 이온성 고분자는 고분자 사슬의 가교 반응을 통해서 내화학적뿐만 아니라 고분자의 기계적인 물성을 향상시키는 효과를 기대할 수 있다.

[0012] 그러나 가교된 고분자는 용제에 대한 용해성이 낮기 때문에 필름으로의 제조가 용이하지 않으며, 수 나노 혹은 수 마이크로미터 두께의 박막 필름을 균일하게 제조하는 데 있어 많은 어려움이 있다. 앞서 기술한 바와 같이 이온성 고분자는 최근 전자 소자로의 응용이 많이 이루어지고 있고, 최근에 더 얇은 두께를 가지는 전자소자의 개발이 중요해지고 있기 때문에 수 나노에서 수백 나노 미터 정도의 박막의 필름을 균일하게 제조하는 방법이 매우 중요하다 할 수 있다.

[0014] 한편, 화학기상증착법은 그 프로세스상 용매를 사용하지 않기 때문에 용매의 회수 및 고분자의 정제 공정이 필요하지 않기 때문에 비용적인 측면에서 용액 공정법에 비해 그 비용적인 이점이 크며, 고순도의 고분자 박막을 얻을 수 있다는 점에서 매우 유리하다. 그뿐만 아니라, 불용성 고분자를 박막 형태로 제조할 수 있기 때문에 가교 고분자 필름 제조에 매우 유용하다. 이러한 장점에도, 이온성 고분자를 기상으로 제조가 어려운 이유는 이온성 액상 타입의 단량체(ionic liquid type monomer)는 매우 낮은 증기압을 가지고 있기 때문에 기화시켜 프로세스 챔버로의 이송이 매우 어렵기 때문이다.

[0015] 그럼에도, 이온성 고분자를 화학기상증착법에 의하여 만들기 위한 시도는 여러 차례 보고된 바가 있다(Gupta, M. *et al.*, *Macromolecules* 2013, 46(17), 6852-6857; Gleason, K, *et al.* *Desalination* 2015, 362, 93-103). 하지만, 앞선 연구들에서는 기관 위에 이온성 단량체를 습식코팅하고, 그 위에 고분자 층을 형성하여 이온성 고분자를 합성하는 방법과 하나의 고분자를 먼저 화학기상증착법으로 완성하고, 다른 반응성 단량체를 다른 챔버에서 기화시켜 형성하는 방법으로 만드는데, 이는 이온성 고분자를 형성하기 위해 몇 가지 공정을 거쳐야 하는 단점이 있으며, 표면에만 이온 결합이 형성되어 낮은 이온 함량을 가지는 단점이 있다.

[0017] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 화학기상증착기 챔버에서 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬 할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기상으로 라디칼 중합함과 동시에 기관 상에 코팅하여 막 표면에 화학적 특성이 부여된 이온가교된 고분자가 코팅된 분리막을 제조할 경우, 후처리 없이도 매우 높은 효율과 투과도의 물 및 기름 분리 성능을 가지는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 목적은 선택성, 투과도 및 내구성이 우수하고, 물 및 기름 혼합물에 대하여 물만 통과시키는 우수한 분리 성능을 보이는 수처리용 분리막의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학기상증착기 챔버에서 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기상으로 라디칼 중합함과 동시에 기관 상에 코팅하는 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0022] 본 발명은 또한, 기관: 상기 기관 상에 이온가교된 고분자가 코팅되어 있으며, 상기 이온가교된 고분자는 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와, 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체가 중합되어 형성된 공중합체로, 상기 공중합체는 주쇄가 하이드로카본으로 이루어져 있고, 4차 암모늄염 또는 4차 포스포늄 염 또는 3차 설파이드염이 10~60% 가교도로 가교되어 있으며, $204,000 \sim 239,000 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 의 투과도를 가지는 것을 특징으로 하는 수처리용 분리막을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 이온가교된 고분자를 이용한 수처리용 분리막은 공기 중에서 친수성을 가지고 물속에서의 발유성을 가져 헥산, 헥사데칸, 톨루엔 또는 올리브유 등과 같은 여러 종류의 기름이 물과 혼합되어 있을 때 매우 높은 선택도를 보이면서 리사이클 사용시에도 99% 이상의 높은 효율을 보여준다.

[0025] 또한, 본 발명에 의하여 제조된 분리막은 부가적인 에너지 없이 중력만으로도 높은 투과도를 가지고, 높은 내구성 및 선택도와 재활용성까지 갖추어 매우 효과적인 물과 기름의 분리막으로 사용할 수 있다.

[0026] 더불어, 1단계 공정만으로 제조 가능하기에 물과 기름의 분리 분야에서 경제적으로 많은 비용절감 효과가 있을 것이다. 해양 유출사고, 급증하는 폐수 등으로 수처리 분야에 대한 연구가 활발하고 경제성이 뛰어난 분리막에 대한 높은 관심으로 시장 규모가 커지고 있는 시점에서 본 발명은 1단계 공정으로 높은 효율과 투과도를 가지는 분리막을 제조할 수 있기에 매우 경제적인 효용가치를 가질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에서 pVBC, pDMAEMA 호모폴리머 및 p(VBC-co-DMAEMA) 공중합체의 FTIR 비교 데이터이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 화학기상증착법을 이용하여 제조한 p(VBC-co-DMAEMA)의 N 1s 및 Cl 2p의 고해상도 광전자 분광기(high resolution XPS) 데이터이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 화학기상증착법을 이용하여 제조한 p(VBC-co-DMAEMA)의 코팅 전/후의 SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 Si 웨이퍼 위에 코팅된 공중합체의 AFM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리기구의 전체적인 이미지와 제조된 분리막 메쉬(mesh)에 의해 핵산, 올리브유, 헥사데칸 및 톨루엔이 분리되는 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 분리막에 의해 물 및 핵산을 분리한 후 통과된 물의 순도 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 분리막의 효율 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 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 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0031] 본 발명은 화학기상증착기 챔버에서 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬 할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기상으로 라디칼 중합함과 동시에 기판 상에 코팅하여 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막을 제조할 경우, 후처리 없이 표면에 화학적 특성만을 부여하여도 물과 기름의 분리에 있어서 투과도 및 효율이 탁월한 수처리용 분리막을 제조할 수 있는 것을 확인하였다.

[0033] 따라서, 본 발명은 일 관점에서 화학기상증착기 챔버에서 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기상으로 라디칼 중합함과 동시에 기판 상에 코팅하는 것을 특징으로 하는 이온가교된 고분자가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[0035] 본 발명은 화학기상증착법(initiated chemical vapor deposition)을 이용하여 이온가교된 고분자를 합성하고 이를 물과 기름의 분리막으로 사용가능한 방법에 관한 것이다. 화학기상증착법이란 기상(vapor phase)으로 주입된 단량체(monomer)와 필라멘트의 열에 의해 활성화된 개시제(initiator)가 라디칼 고분자 중합 반응(free radical polymerization)을 일으켜 고분자 박막을 형성할 수 있도록 하는 박막 증착공정이다.

[0036] 본 공정의 경우, 공정 중에 용매나 첨가제를 전혀 사용하지 않기 때문에, 고순도의 박막을 얻을 수 있으며, 용해성이 매우 낮은 가교 고분자를 만드는데 있어 매우 유용한 기술이다. 뿐만 아니라 공정 중 사용되는 기판의 표면 온도가 45℃ 이하로 유지되기 때문에 기판의 종류에 구애 받지 않고 고분자 증착이 가능하다.

[0037] 본 발명은 1단계 iCVD(Initiated-Chemical Vapor Deposition) 공정만으로 이온가교된 고분자를 합성 및 기판에 코팅하여 물과 기름 분리막을 제조하고, 제조된 분리막은 막 표면에 화학적 특성이 부여되어 매우 높은 효율과 투과도의 물, 기름 분리 성능을 가질 수 있다.

[0038] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 이온가교된 고분자 pVBC-co-DMAEMA(poly vinylbenzylchloride-co-2-(dimethyl amino)ethyl methacrylate)를 합성하기 위해, VBC(4-vinylbenzyl chloride)와 DMAEMA(2-

(dimethylamino)ethyl methacrylate) 단량체 그리고 TBPO(tert-butyl peroxide)를 개시제로 이용할 수 있다. 이온가교된 공중합체의 이온가교는 VBC의 할로카본과 DMAEMA의 삼차 아민에 의해 사차 암모늄 화합물을 생성함으로써 이루어진다. 본 발명은 부분적인 이온가교가 증착과 동시에 이루어지는 1단계 공정인 것을 특징으로 한다.

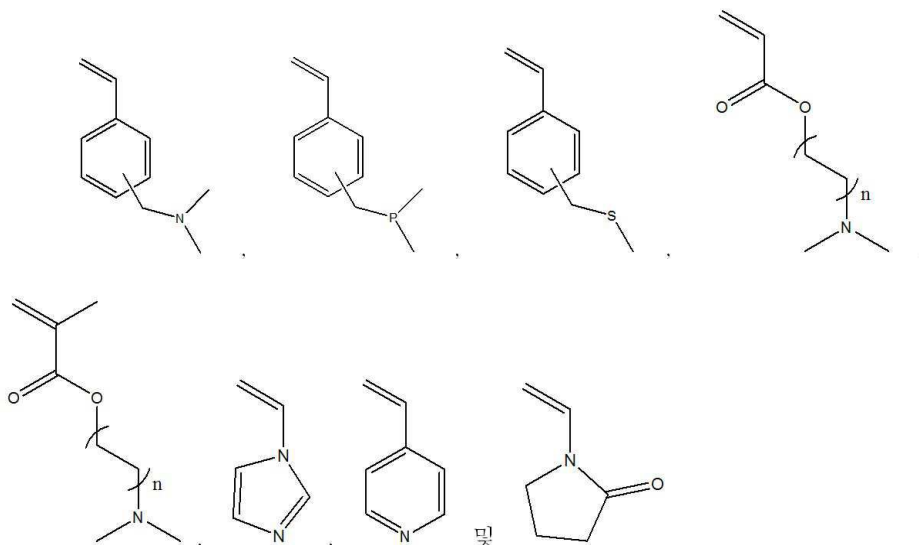
[0039] 본 발명에서 사용한 이온가교된 고분자는 공기 중에서 친수성을 가지고 물 속에서의 발유성을 가짐으로써 헥산(hexane), 헥사데칸(hexadecane), 톨루엔(toluene), 올리브유(olive oil)과 같은 여러 종류의 기름 역시 분리하는 것이 가능하다.

[0040] 본 발명에 있어서, 기판은 스테인레스 스틸 메쉬(stainless steel mesh), 나일론 메쉬(nylon mesh), 패브릭(fabric), 종이(paper) 이외에도 유리(Glass), 실리콘 웨이퍼(silicone wafer), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate, PEN), 폴리에스터(polyester), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES), 폴리설폰(polysulfone, PSF) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidenedifluoride), PVDF)로 구성된 군에서 선택되는 1종일 수 있으나 특별히 기재한 것을 한정하는 것은 아니다. 다양한 종류의 기판에서도 동일하게 코팅하여 다양한 종류의 물과 기름 분리막을 제조할 수 있으며 기판의 구조에 변화 없이 표면에 친수성과 물속에서의 발유성만 부여하기에 높은 투과도를 가지며 30회의 재사용에도 99%가 넘는 높은 효율을 가진다.

[0041] 본 발명에서는 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기화시켜, 기판 상에 상기 단량체들의 흡착을 유도함과 동시에 필라멘트의 가열 또는 UV를 이용하여 상기 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시킬 수 있다. 특히 바람직하게는 라디칼 중합이 가능한 비닐기(vinyl moiety)를 포함하고 3차아민기(tert-amine moiety)가 포함된 친핵체 단량체와 마찬가지로 비닐기를 포함하고 알킬 할라이드기(alkyl halide moiety)가 포함된 친전자체 단량체를 사용하여, 그 두 단량체를 화학기상증착기 챔버 내에서 공중합하여 라디칼 반응에 의한 고분자가 형성됨과 동시에 3차아민과 알킬할라이드간의 친핵성 치환반응(nucleophilic substitution reaction)이 동시에 일어나게 하여, 이온 가교된 고분자 박막의 형성을 유도할 수 있다.

[0042] 이 때, 사용되는 친핵체 단량체, 양이온성 단량체(cationic monomer)는 라디칼 중합반응을 위해 비닐(vinyl) 또는 아크릴(acryl) 또는 메타아크릴(methacryl)기를 포함하며, 친핵체(nucleophile) 역할을 할 수 있는 것으로, 바람직하게는 트리알킬아민(trialkyl amine), 트리알킬포스핀(trialkyl phosphine), 디알킬설퍼(dialkyl sulfide) 작용기 등을 포함할 수 있으며, 상기 작용기 등은 고리형 화합물을 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명에 있어서, 상기 친핵체 단량체는



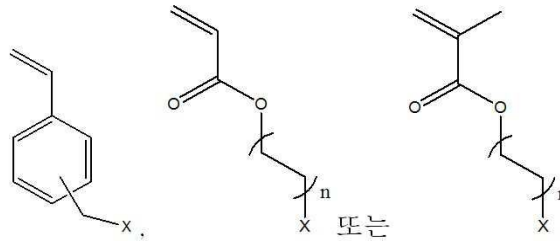
으로 구성된 군에서 1종 이

상일 수 있다.

[0044] 즉, 비닐 tert-아민(vinyl tert-amine), 비닐이미다졸(vinyl imidazole), 비닐 피리딘(vinyl pyridine) 또는 비닐 피롤리돈(vinyl pyrrolidinone)을 사용할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 친전자체 단량체는 비닐(vinyl), 아크릴(acryl) 또는 메타아크릴(methacryl)기를 포함하고, 친전자

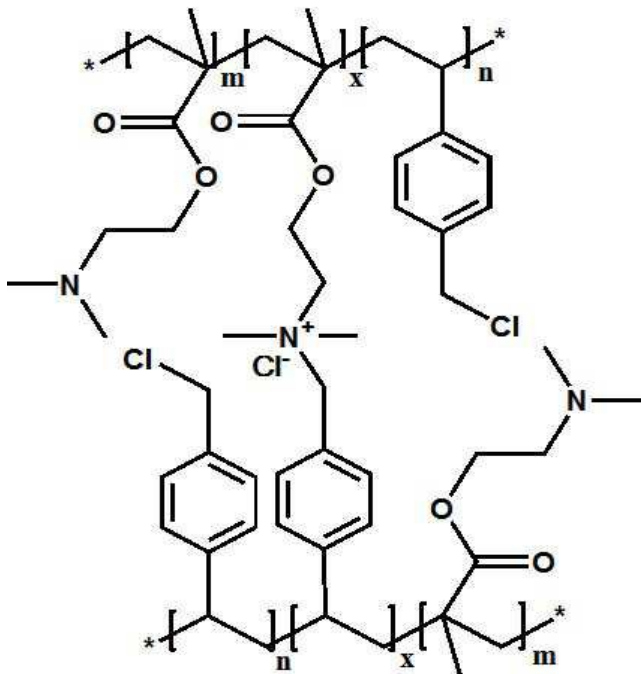
체(electrophile) 역할을 할 수 있는 알킬 할라이드(alkyl halide) 작용기를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 $-\text{CH}_2-\text{X}$ 또는 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n-\text{X}$ (상기 식에서 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 또는 I 이고, n 은 1 ~ 10의 정수이다.)일 수 있다.



특히 바람직하게는 친전자체 단량체는 (여기서, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 또는 I 이고, n 은 1~10의 정수이다.)일 수 있다.

본 발명의 바람직한 일 실시예로서, 상기 친핵체 단량체는 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, DMAEMA)이고, 상기 친전자체 단량체는 비닐벤질클로라이드(vinyl benzyl chloride, VBC)이며, 상기 이온가교된 고분자는 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

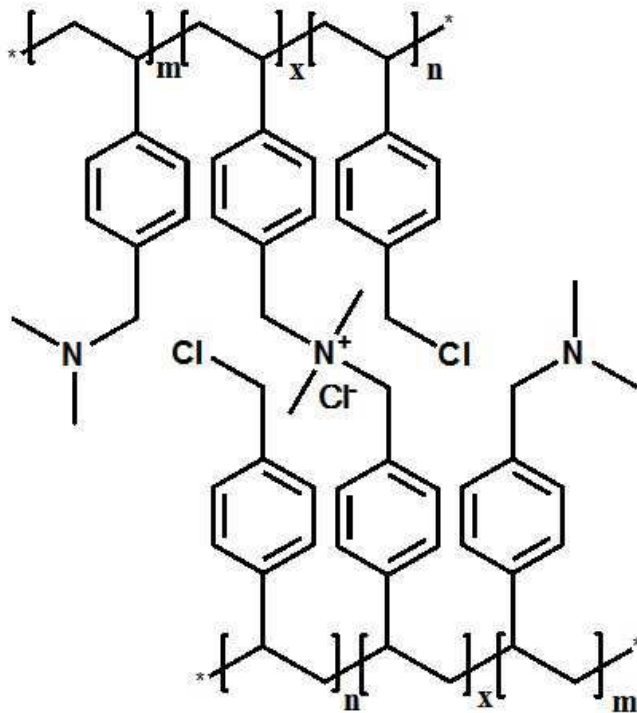
[화학식 1]



화학식 1에서 $10 < x < 40$, $60 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다.

또한, 본 발명의 다른 바람직한 실시예로서, 상기 친핵체 단량체는 N,N-디메틸-아미노메틸 스티렌(N,N-dimethyl-aminomethyl-styrene, DMAMS)이고, 상기 친전자체 단량체는 비닐벤질클로라이드(vinyl benzyl chloride, VBC)이며, 상기 이온가교된 고분자는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0054] [화학식 2]



[0055]

[0057] 화학식 2에서 $10 < x < 60$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다.

[0059]

또한, 본 발명은 다른 관점에서, 기관: 상기 기관 상에 이온가교된 고분자가 코팅되어 있으며, 상기 이온가교된 고분자는 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와, 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체가 중합되어 형성된 공중합체로, 상기 공중합체는 주쇄가 하이드로카본으로 이루어져 있고, 4차 암모늄염 또는 4차 포스포늄염 또는 3차 설��파이드염이 10~60% 가교도로 가교되어 있으며, $204,000 \sim 239,000 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 의 투과도를 가지는 것을 특징으로 하는 수처리용 분리막에 관한 것이다.

[0060]

상기 이온가교된 고분자는 화학식 1 또는 2에서 나타낸 바와 같이 3가지의 조성을 가지는 공중합체로 표현될 수 있으며, 이는 가교 반응이 이루어진 부분(x)과 미반응하여 남아있는 아민이 포함된 단량체 부분(m)과 할로젠(클로린)이 포함되어 있는 단량체 부분(n)으로 나눌 수 있다. 가교도는 화학식 1 또는 2에서 x로 나타낸 비율을 의미하며, 그 비율은 전체 고분자 조성 대비 10~60% 수준으로 조절될 수 있다. 이 때 남아있는 m과 n의 비율의 합은 전체 조성(100%)에서 가교된 부분을 뺀 수치로 정의할 수 있으며, x 및 m, n의 조성의 조절은 화학기상증착 챔버 내로 이송되는 각각의 단량체의 비율 조절을 통해 가능하다.

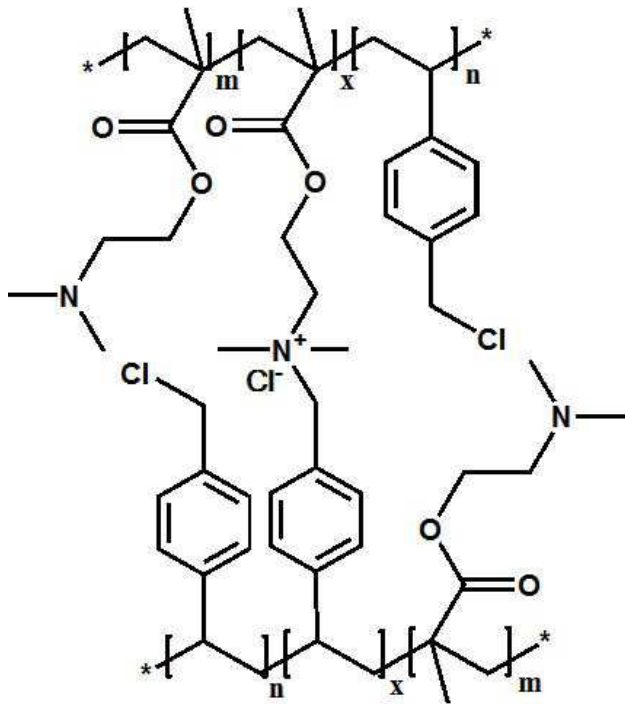
[0061]

상기 이온가교된 고분자는 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체를 달리하여 중합반응을 통하여 형성될 수 있다.

[0062]

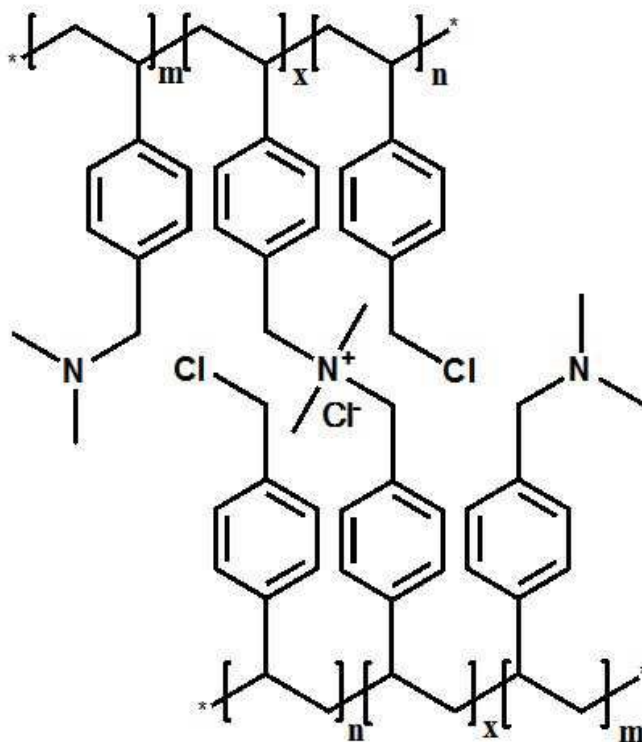
그 중에서 바람직한 이온가교된 고분자는 화학식 1 또는 화학식 2일 수 있으나 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] [화학식 1]



[0064]
 [0065] 화학식 1에서 $10 < x < 60$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다.

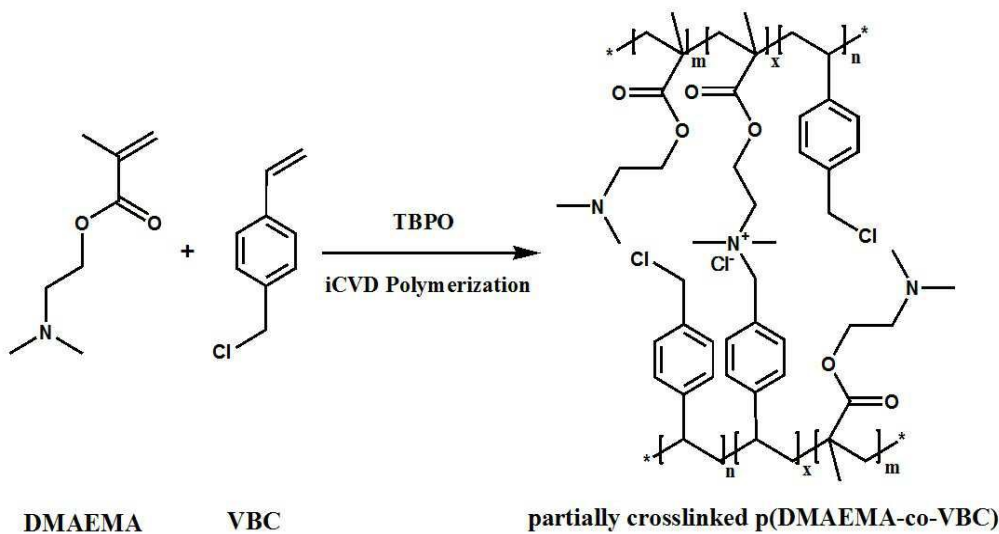
[0067] [화학식 2]



[0068]
 [0069] 화학식 2에서 $10 < x < 40$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다.

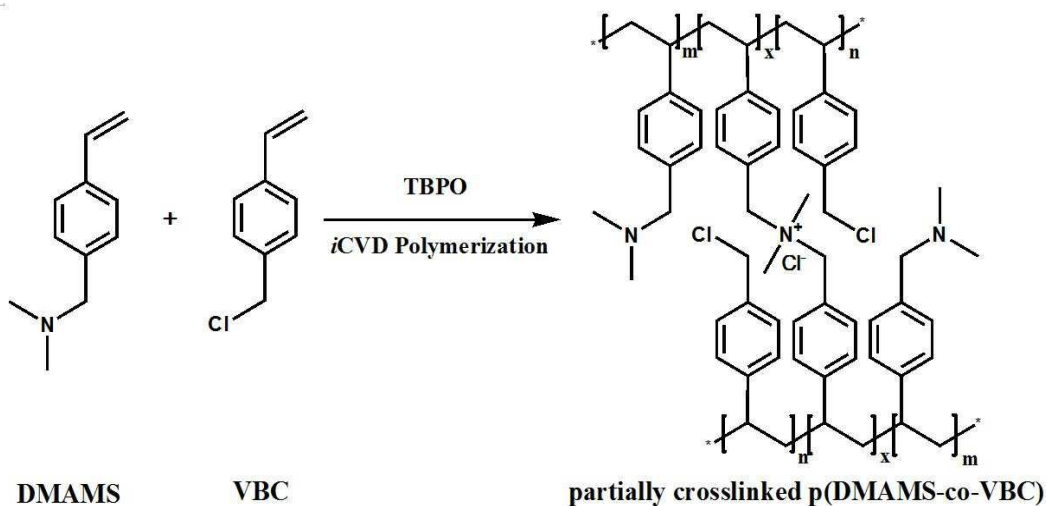
[0071] 상기 화학기상증착법에 의한 이온가교된 고분자(ionic crosslinked polymer) 중 화학식 1과 화학식 2의 반응식은 하기와 같다.

[0072] [반응식 1]



[0073]

[0075] [반응식 2]

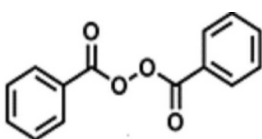


[0076]

[0078] 본 발명에서 이용되는 개시제를 이용한 화학기상증착법(iCVD)은 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 중합을 일으키는 장치이다. 개시제로는 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.

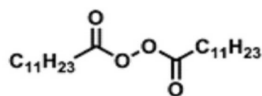
[0079] 상기 개시제는 화학식 1 내지 화학식 5중에서 선택되는 퍼옥사이드(peroxide) 계열 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 화학식 4의 tert-부틸퍼옥사이드를 사용할 수 있다. 또한, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등도 사용할 수 있지만 이에 국한되는 것은 아니다.

[0080] [화학식 3]



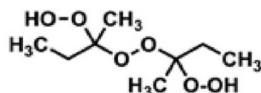
[0081]

[0082] [화학식 4]



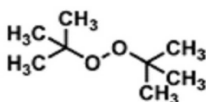
[0083]

[0084] [화학식 5]



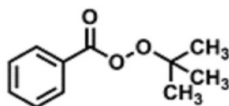
[0085]

[0086] [화학식 6]



[0087]

[0088] [화학식 7]



[0089]

[0091] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 친핵체 단량체와 친전자체 단량체와 개시제를 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버내 압력은 0.1~1Torr 정도의 진공 상태를 유지하여 주며, 이 때, 챔버내 기관의 온도를 10~50℃로 유지하여 단량체들이 기관 위에 흡착되는 것을 유도한다. 동시에 필라멘트를 가열하거나 UV를 이용하여 개시제의 라디칼을 형성하며, 개시제는 기관 위에 흡착된 단량체들이 라디칼 중합을 형성하게 한다. 이 때, 흡착된 단량체들은 기관 위에서 여러 방향으로의 확산 움직임이 있으며, 친핵체 단량체와 친전자체 단량체가 만나는 부분에서 친핵성 치환 반응을 일으켜 기관 위에서 이온가교결합이 생성됨과 동시에 라디칼 중합반응이 일어나게 된다. 이러한 과정은 단지 하나의 공정으로 가교된 이온성 고분자 필름을 만들 수 있기 때문에 용액공정 등에 의해 만들어진 고분자에 비해 비교적 용이하게 제조할 수 있으며, 공정 시간, 압력, 온도 등의 공정 변수를 조절하여 원하는 두께의 가교된 이온성 고분자를 형성할 수 있다.

[0092] 상기 고분자의 두께는 수 nm에서 수 um 두께까지 조절이 가능하며, 사용되는 목적에 따라 두께를 조절하여 사용할 수 있으므로 그 두께를 특별히 제한하지 않는다.

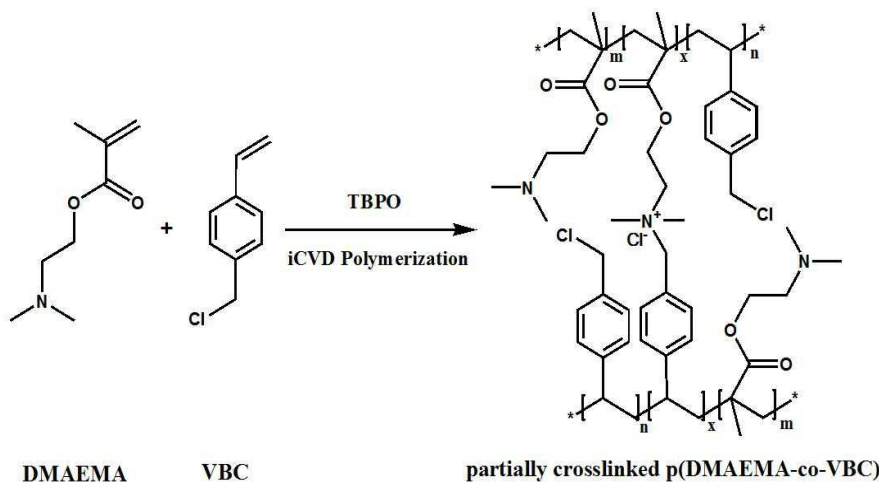
[0094] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0096] [실시예]

[0097] 제조예 1: pVBC-co-DMAEMA 이온가교된 고분자가 코팅된 메쉬의 제조

[0098] 화학기상증착법(iCVD)을 이용하여 가교된 이온성 고분자를 합성하기 위하여, 타겟 스테인레스 스틸 메쉬(stainless steel mesh)를 iCVD 챔버내에 위치시키고, 균일한 모노머의 흡착을 유도하기 위하여 상기 기관의 온도를 38℃로 유지하였다. 그 후, 단량체 VBC(4-vinylbenzyl chloride, 90%, containing 500ppm of tert-butyl catechol as an inhibitor, Aldrich)와 DMAEMA(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, >98.5%, stabilized with monomethyl ether hydroquinone (MEHQ), TCI) 및 개시제인 TBPO(tert-butyl peroxide, 98%, Aldrich)를 각각 0.4, 0.8, 0.3sccm의 비율로 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버내 압력은 150mTorr 진공 상태를 유지하여 주며, 동시에 필라멘트를 150℃로 가열하여 상기 스테인레스 스틸 메쉬에 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시켜 pVBC-co-DMAEMA(poly vinylbenzylchloride-co-2-(dimethyl amino)ethyl methacrylate) 이온가교된 고분자가 코팅된 분리막을 제조하였다(하기 반응식 1 참조).

[0099] [반응식 1]



[0100]

[0102] 이온가교된 공중합체의 합성은 FT-IR과 XPS 분석을 통해 확인하는데, FT-IR 스펙트럼에서 파란색 부분은 VBC의 CH_2Cl 을 의미하며, 회색 부분은 DMAEMA의 C=O 와 C-N 결합을 의미한다. 공중합체에서 파란 부분과 회색 부분의 피크가 모두 나타나는 것을 통해 본 발명에서 합성된 고분자가 VBC와 DMAEMA의 공중합체임을 확인하였고, 노란색 부분에서 볼 수 있듯이 새롭게 형성된 O-H 결합을 확인하였다. 이는 이온가교 고분자의 물을 흡수하는 성질로 인해 생성된 것으로 물과 기름의 분리를 가능하게 만든 원리가 된다(도 1). 이온가교는 VBC의 할로카본과 DMAEMA의 3차 아민에 의해 4차 암모늄 화합물을 생성함으로써 이루어진다. 앞서 언급했듯이, 부분적인 이온가교가 증착과 동시에 이루어지는 1단계 공정으로 경제성이 뛰어난 효과가 있다(도 2).

[0103] 본 발명에서 제조한 분리막의 경우, 표면에 거칠기를 도입하지 않고, 화학적 특성만을 부여하여도 물과 기름의 분리가 가능하다. 또한, iCVD 특성상 기존 메쉬의 포아 크기(pore size)와 그 구조를 그대로 유지하여 평균 $230,000\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 이라는 상당히 높은 투과도를 가지고 있는 것을 확인하였다(도 3).

[0104] SEM 이미지뿐만 아니라 AFM 이미지를 통해서도 이온가교된 고분자 박막 자체가 매우 고른 표면을 가진다는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다(도 4).

[0106] 실시예 1: 물과 기름의 분리 실험

[0107] 헥산(hexane), 헥사데칸(hexadecane), 톨루엔(toluene) 및 올리브유(olive oil) 각각과 물이 혼합된 혼합물을 실시예 1에서 제조한 분리막을 이용하여 분리하였다.

[0108] 본 발명에서 사용한 이온가교된 고분자는 공기 중에서 친수성을 가지고 물 속에서의 발유성을 가져 헥산(hexane), 헥사데칸(hexadecane), 톨루엔(toluene), 올리브유(olive oil)과 같은 여러 종류의 기름 역시 탁월한 선택성을 보이면서 분리되었다(도 5).

[0109] 칼-피셔법(Karl-Fischer method)을 통해 얻은 물의 순도는 평균 99.95%로, 본 발명에서 제조한 분리막이 매우 높은 선택도를 가짐을 알 수 있다. 도 6에서 Sample 1은 층 분리된 물과 헥산 혼합물을, Sample 2는 세계 혼돈 물과 헥산 혼합물을 각각 분리 실험을 한 뒤, 제거된 물의 순도를 측정된 결과이다. 물과 헥산의 분리 후에 통과한 물의 순도가 99.94% 및 99.96%로 거의 증류수의 순도에 가까운 것으로 나타났다.

[0110] 또한, 도 7에 나타낸 바와 같이, 본 발명에서 제조된 분리막은 30회의 리사이클 테스트(recycle test)에서 모두 99% 이상의 높은 효율을 보여주었다. 여기서 효율은 분리된 물의 질량과 분리전 혼합물에 포함된 물의 질량의 비로 계산되었다.

[0111] 본 발명은 고분자 박막을 이용한 분리막임에도 불구하고, 기관으로 스테인레스 스틸 메쉬(stainless steel mesh)를 사용하여 내구성이 좋으며, 고분자 내의 부분적 이온 가교로 인해 분리 실험을 30회 반복하여도 99%가 넘는 높은 효율을 나타내었다. 또한, 기관 자체가 비교적 큰 포아 크기(pore size, $38\mu\text{m}$)를 가지며 코팅 후에도 그 포아 크기에 변화가 미비하기에 종래의 분리막에 비해 매우 높은 투과도를 가진다.

[0112] 결론적으로 본 발명은 분리막 1m^2 에 평균 1시간당 물 $230,000\text{L}$ 정도를 투과시킬 수 있는 고효율의 분리막을 한

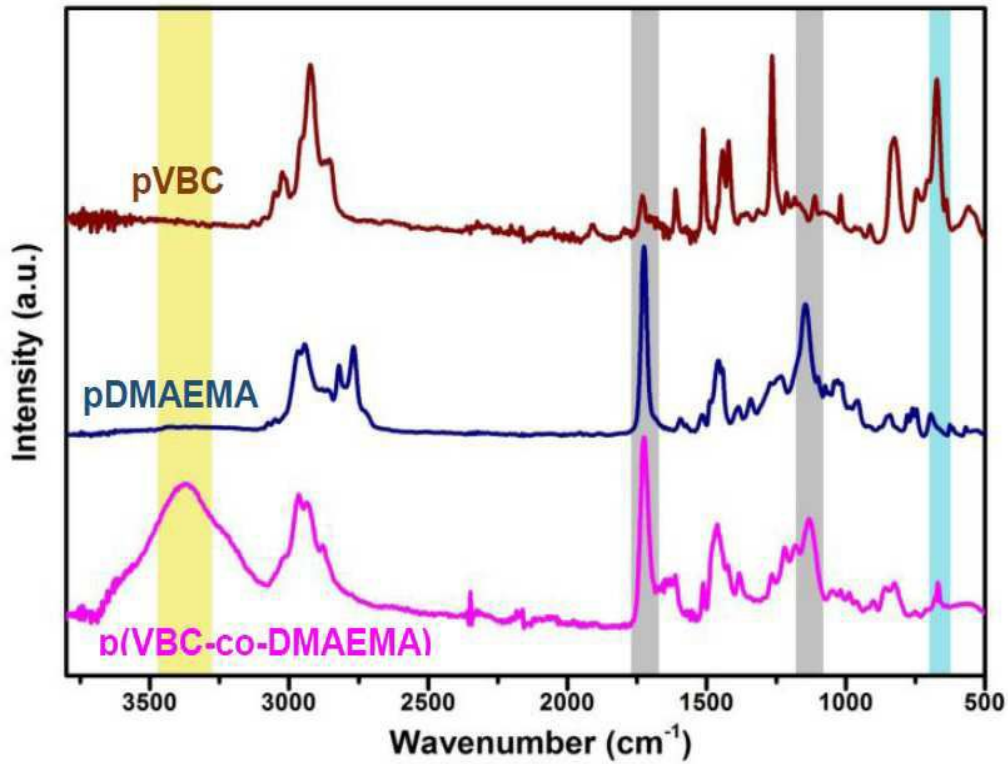
단계 공정만으로 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0114]

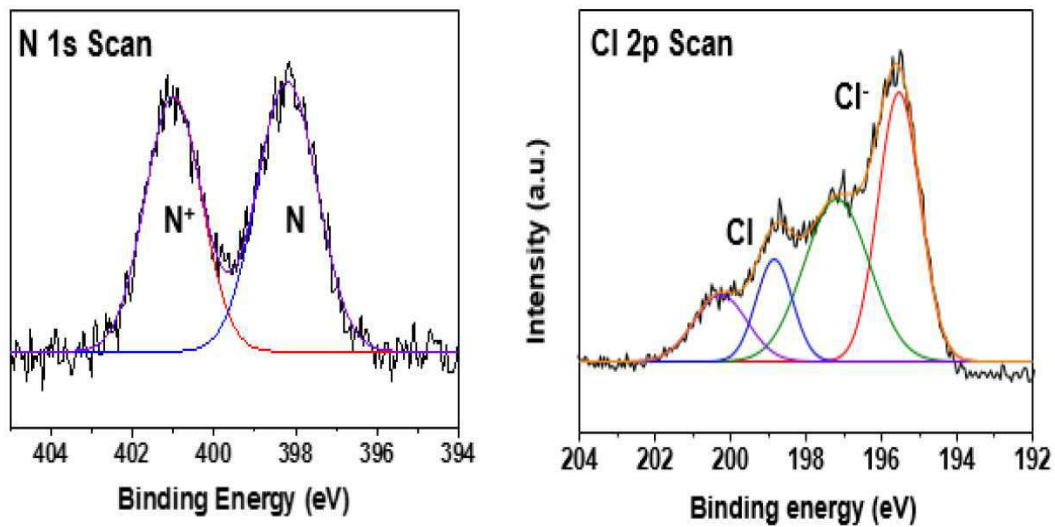
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

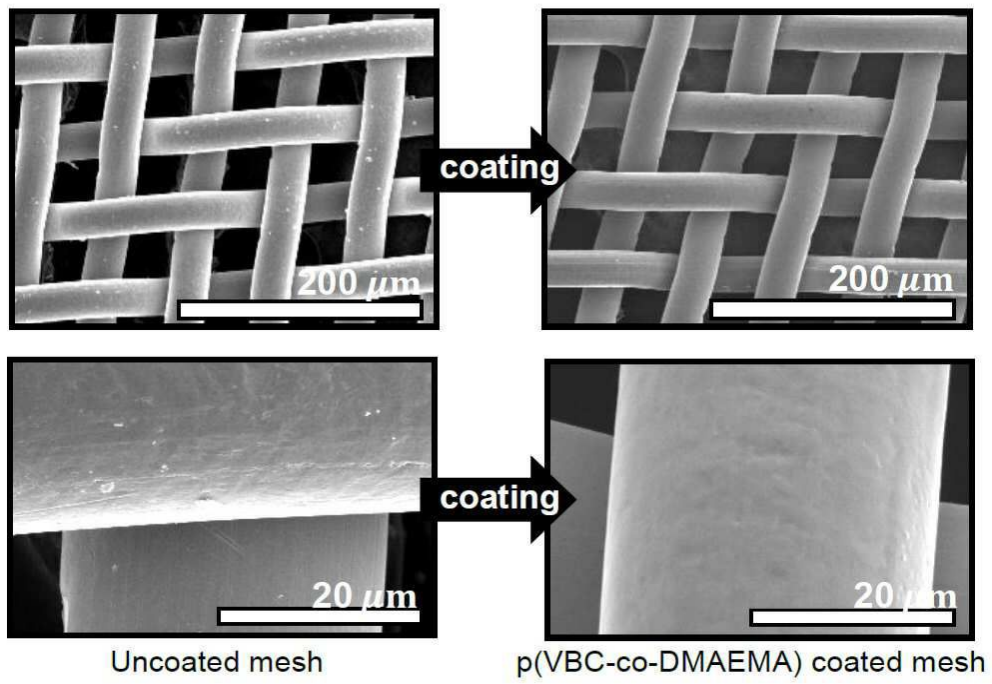
도면1



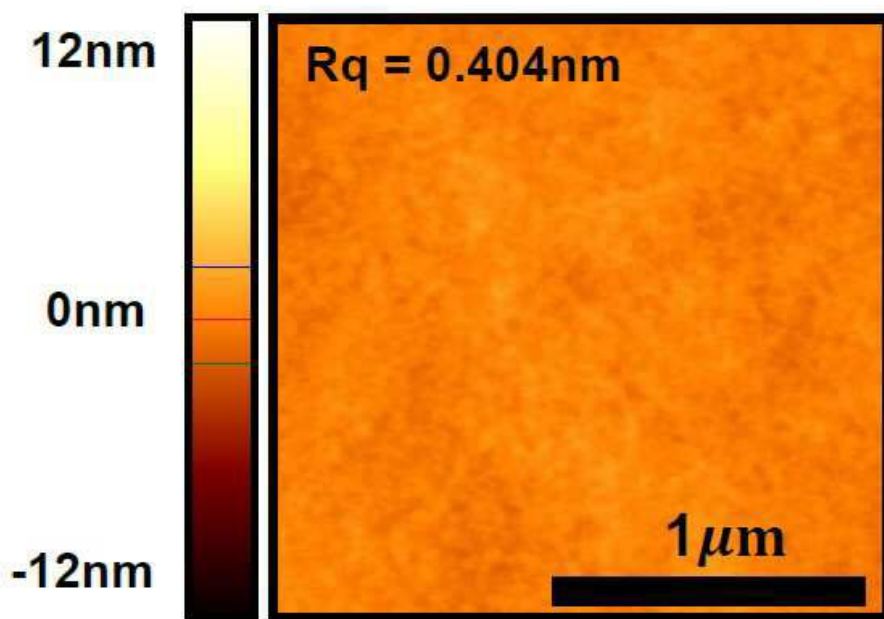
도면2



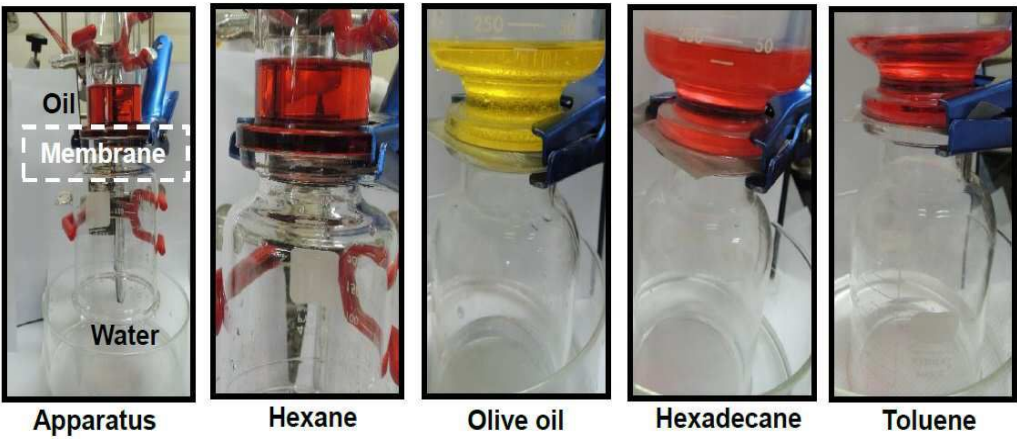
도면3



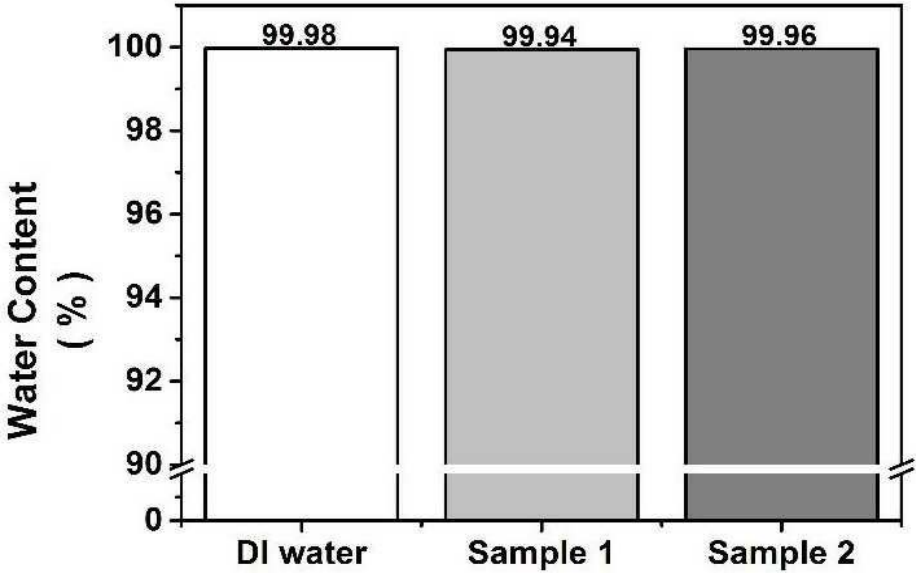
도면4



도면5



도면6



도면7

