



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0101805
(43) 공개일자 2017년09월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01L 3/00 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)
G01N 35/00 (2006.01) G01N 35/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01L 3/502753 (2013.01)
B01D 61/027 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0024599
(22) 출원일자 2017년02월24일
심사청구일자 2017년02월24일
- (30) 우선권주장
1020160024190 2016년02월29일 대한민국(KR)
기술이전 회명 : 기술양도

- (71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자
양성윤
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 203동 804호 (전민동, 엑스포아파트)
- 조우진
대전광역시 중구 문창로 118 (문창동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인충정

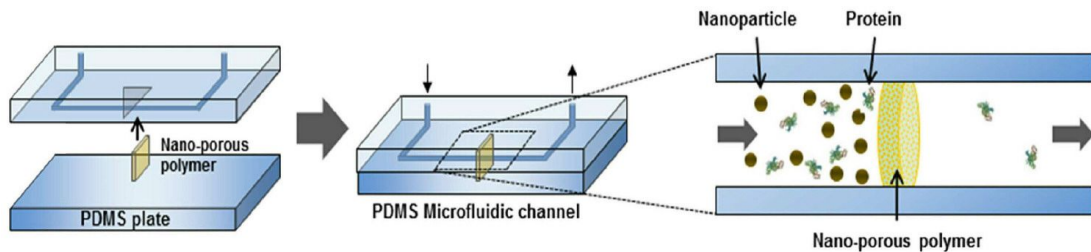
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 미세 나노기공 멤브레인, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 미세유체소자

(57) 요약

본 발명은 다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체를 형성하는 단계; 상기 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 초분자 구조 화합물의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체가 형성된 고분자 다층막을 제공하는 단계; 및 상기 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 형성하는 단계를 포함하는, 나노기공 멤브레인의 제조 방법 및 이로부터 제조된 나노기공 멤브레인을 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 53/00 (2013.01)

G01N 35/08 (2013.01)

B01L 2300/0681 (2013.01)

G01N 2035/00475 (2013.01)

(72) 발명자

이정훈

충청남도 천안시 동남구 청수14로 16, 301동 1402호 (청당동, 버들마을우미린아파트)

장윤희

경기도 안성시 서운로 791-10, 212동 401호 (중리동, 동광2차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A1A3A04050950

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구(여성과학자-우수후속과제)

연구과제명 고분자코팅을 이용한 다기능성 미세유체소자개발

기 여 율 14/15

주관기관 충남대학교

연구기간 2016.08.01 ~ 2017.07.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0082580

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노·소재기술개발사업

연구과제명 나노랩시설활용지원사업

기 여 율 1/15

주관기관 사단법인 국가나노인프라협의체, 충남대학교

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체를 형성하는 단계;

상기 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 초분자 구조 화합물의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체가 형성된 고분자 다층막을 제공하는 단계; 및

상기 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 형성하는 단계를 포함하는, 나노기공 멤브레인의 제조 방법.

청구항 2

다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체가 형성된 고분자 다층막을 제공하는 단계;

상기 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 형성하는 단계; 및

상기 고분자막의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 초분자 구조 화합물의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체를 형성하는 단계를 포함하는, 나노기공 멤브레인의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고분자막에서 친수성 단일 중합체를 제거하여 기공을 형성하는 단계를 더 포함하는, 나노기공 멤브레인의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체는 아래의 일반식 1로 표시되는 나노기공 멤브레인의 제조 방법:

[일반식 1]

$(A/B)nBL$

상기 식에서 A는 단일 중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하고, B는 양친매성 공중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하며, A/B는 A와 B의 바이레이어(bilayer, BL)로 형성된 반복단위를 표시하고, n은 교대 적층체 내에 포함된 상기 반복단위 바이레이어의 적층 횟수를 표시하며, 상기 n은 2 내지 100이다.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체는 아래의 일반식 2로 표시되는 나노기공 멤브레인의 제조 방법:

[일반식 2]

$(C/D)nBL$

상기 식에서 C는 단일 중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하고, D는 사이클로텍스트린의 적층으로 형성된 층을 표시하며, C/D는 C와 D의 바이레이어(bilayer, BL)로 형성된 반복단위를 표시하고, n은 교대 적층체 내에 포함된 상기 반복단위 바이레이어의 적층 횟수를 표시하며, 상기 n은 2 내지 100이다.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 초분자 구조 화합물은 크라운 에테르(crown ether), 싸이클로덱스트린(cyclodextrin), 로텍산(rotaxan), 제올라이트(zeolite), 포르피린(porphyrin), 쿠커비투릴(cucurbituril)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 나노기공 멤브레인의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 친수성 단일 중합체는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴산 및 폴리비닐 알코올로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 나노기공 멤브레인의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 양친매성 블록 공중합체는 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드 (폴리에틸렌-b-폴리에틸렌글리콜), 폴리에틸렌-b-폴리아크릴산, 폴리부타디엔-b-폴리에틸렌옥사이드, 폴리부타디엔-b-폴리아크릴산, 폴리스티렌-b-폴리에틸렌옥사이드 및 폴리스티렌-b-폴리아크릴산으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 나노기공 멤브레인의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체는 단일고분자사슬에 그래프트 고분자가 연결된 경우로 폴리에틸렌-g-폴리아크릴산, 폴리에틸렌-g-폴리에틸렌글리콜, 폴리이미드-g-폴리아크릴산 및 폴리스티렌-g-폴리아크릴산 등으로 구성된 군과 공중합고분자사슬의 한 고분자에 그래프트고분자가 연결된 경우로, 폴리에틸렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌글리콜, (폴리에틸렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌옥사이드), 폴리이미드-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌글리콜, 폴리스티렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌옥사이드로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 나노기공 멤브레인의 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공성 기재는 알루미늄, 실리콘 웨이퍼 또는 다공성 고분자막인 나노기공 멤브레인의 제조 방법.

청구항 11

다공성 기재;

상기 다공성 기재의 표면에 형성된, 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체; 및

상기 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체의 표면에 형성된, 친수성 단일 중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체;를 포함하는, 나노기공 멤브레인.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 초분자 구조 화합물은 크라운 에테르(crown ether), 싸이클로덱스트린(cyclodextrin), 로텍산(rotaxan), 제올라이트(zeolite), 포르피린(porphyrin), 쿠커비투릴(cucurbituril)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 나노기공 멤브레인.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 친수성 단일 중합체는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴산 및 폴리비닐 알코올로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 나노기공 멤브레인.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 양친매성 블록 공중합체는 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드 (폴리에틸렌-b-폴리에틸렌글리콜), 폴리에틸렌-b-폴리아크릴산, 폴리부타디엔-b-폴리에틸렌옥사이드, 폴리부타디엔-b-폴리아크릴산, 폴리스티렌-b-폴리에틸렌옥사이드 및 폴리스티렌-b-폴리아크릴산으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 나노기공 멤브레인.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체는 단일고분자사슬에 그래프트 고분자가 연결된 경우로 폴리에틸렌-g-폴리아크릴산, 폴리에틸렌-g-폴리에틸렌글리콜, 폴리이미드-g-폴리아크릴산 및 폴리스티렌-g-폴리아크릴산 등으로 구성된 군과 공중합고분자사슬의 한 고분자에 그래프트고분자가 연결된 경우로, 폴리에틸렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌글리콜, (폴리에틸렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌옥사이드), 폴리이미드-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌글리콜, 폴리스티렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌옥사이드 로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 나노기공 멤브레인.

청구항 16

제11항에 있어서, 상기 다공성 기재는 알루미늄, 실리콘 웨이퍼 또는 다공성 고분자막인 나노기공 멤브레인.

청구항 17

제11항의 나노기공 멤브레인을 이용한 미세유체소자.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 나노기공 멤브레인, 이의 제조방법 및 이를 이용한 미세유체소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 고분자 복합재료의 자기조립 및 분자인식 현상을 이용한 나노기공의 형성으로 바이오파울링 저항성이 우수한 다중조합-변성형 나노기공 멤브레인 및 이를 이용한 미세유체소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 미세유체시스템 (microfluidic system)은 마이크로 규모에서 유체를 다루는 소자로서 소량의 시료를 사용하여 분석, 합성 등을 가능하게 하는 기술을 통칭한다. 1990년대 초에 초소형 통합분석시스템(μ TAS: micro total analysis system)으로서 제안된 이후에 기존의 크로마토그래피 방식에 비해 극소형화를 통하여 운반체, 시약, 이동상 등의 소모량을 줄이고 한 장치로 시료의 전처리, 분석, 검출을 처리할 수 있는 시스템으로서 센서 분야의 새로운 분야를 형성해왔다. 미세유체 시스템의 또 다른 응용 분야로서 1990년대 말에 제안된 랩온어칩(Lab-on-a-chip)은 혼합, 분리, 가열, 검출 등 전통적인 단위 조작의 기능과 화학 분석의 기능을 가진 나노 또는 마이크로 소자들을 한 칩 위에 집적한 것이다.
- [0003] 마이크로유체소자를 이용한 센서 중 특히 질병의 예방 및 진단에 대한 연구는 매우 중요한 비중을 차지한다. 질병의 진단이란 그 질병에 특이적인 생체물질의 감지를 의미하며, 구체적으로 어떠한 목표대상물질과 효소, 미생물, 항체, 수용체, 세포, 단백질, DNA 등의 사이에 발생하는 화학반응 또는 물리적 거동에 의해 야기되는 물리량을 감지하여 그 대상물질의 정보 및 양을 알아내는 것이라고 할 수 있다. 이러한 생체물질 감지 방법 중 고전적 방법으로는 전기화학식, 광학식, 열식, 직접질량 측정식 등이 있는데 이들은 각각 약한 신호 변별력과 민감도 또는 장비의 대형화, 비싼 가격, 긴 측정시간 등의 해결해야 할 문제점을 가지고 있었다. 따라서 감지능력이 탁월하면서도 소형이고, 대량생산이 가능한 방법을 제시하기 위한 노력이 활발히 진행되었다.
- [0004] 생체물질의 감지를 위한 센서로서는 센서활성물질과 현대 미세공정기술의 메카인 MEMS (Micro Electro Mechanical System) 또는 NEMS(Nano Electro Mechanical System) 기술의 접목으로 발전된 바이오칩이 유력한 후보로 인정되고 있다. 마이크로/나노 바이오칩은 극미량의 시료를 초고속으로 분석하는데 매우 적절한 기술로써 칩의 표면에 선택적, 기능적으로 생체고분자 물질을 고정하는 기술과 칩의 표면에 결합된 생체물질을 분석하는 기술이 주를 이룬다.
- [0005] 미세유체소자 기반의 진단칩은 시료의 분석면에서 휴대화(펌프 등의 외부기기 없이 시료 전개가 가능하게 함) 등 많은 주요한 기술개발 결과를 얻었다. 그러나 유체소자 내의 화학적, 생화학적 반응을 위해 화합물, 무기입자 등을 거르거나 포집하는 필터링 기능이 우수한 미세유체소자에 대한 필요성이 존재한다.
- [0006] 한편, 이제까지의 멤브레인 즉, 분리막은 혼합물의 분리에 있어서 고압을 요구하는 삼투압(Reverse Osmosis: RO) 멤브레인이 가장 큰 역할을 해왔다. 그러나 미세유체소자와 같이 고압을 사용할 수 없는 시스템에서는 나노 멤브레인의 도입이 필요하다. 나노 멤브레인은 RO막에 비해 작은 압력에도 작동할 수 있는 장점과 작은 분자 크기과 같은 조건에 따라 좋은 분해능을 가지는 장점이 있다. 그러나 단순히 나노기공의 크기만을 고려한다면 혼합물 내의 여러 물질들이 흡착하여 결국 기공을 막아버리는 오염(fouling)에 대한 문제는 해결할 수 없다. 따

라서 항 오염성 기능을 생각한다면 기공의 크기만이 아닌 보다 능동적인 대처 기능이 있어야 한다.

[0007] 이와 같이 미세유체소자에 적용 가능한 나노기공 멤브레인으로서 바이오파울링 저항성이 우수한 나노기공 멤브레인에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 필터링 기능 및 바이오파울링 저항성이 우수하며 미세유체소자에 적용 가능한 나노기공 멤브레인, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 미세유체소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면에 따른 나노기공 멤브레인의 제조 방법은 다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체를 형성하는 단계; 상기 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 초분자 구조 화합물의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체가 형성된 고분자 다층막을 제공하는 단계; 및 상기 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 형성하는 단계를 포함한다.

[0010] 다른 구현 예에서, 본 발명의 나노기공 멤브레인의 제조 방법은 다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체가 형성된 고분자 다층막을 제공하는 단계; 상기 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 형성하는 단계; 및 상기 고분자막의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 초분자 구조 화합물의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0011] 또한, 상기 나노기공 멤브레인의 제조 방법은 상기 고분자막에서 친수성 단일 중합체를 제거하여 기공을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체는 아래의 일반식 1로 표시될 수 있다:

[0013] [일반식 1]

[0014] (A/B)nBL

[0015] 상기 식에서 A는 단일 중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하고, B는 양친매성 공중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하며, A/B는 A와 B의 바이레이어(bilayer, BL)로 형성된 반복단위를 표시하고, n은 교대 적층체 내에 포함된 상기 반복단위 바이레이어의 적층 횟수를 표시하며, 상기 n은 2 내지 100이다.

[0016] 또한, 상기 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체는 아래의 일반식 2로 표시될 수 있다:

[0017] [일반식 2]

[0018] (C/D)nBL

[0019] 상기 식에서 C는 단일 중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하고, D는 사이클로덱스트린의 적층으로 형성된 층을 표시하며, C/D는 C와 D의 바이레이어(bilayer, BL)로 형성된 반복단위를 표시하고, n은 교대 적층체 내에 포함된 상기 반복단위 바이레이어의 적층 횟수를 표시하며, 상기 n은 2 내지 100이다.

[0020] 상기 초분자 구조 화합물은 크라운 에테르(crown ether), 싸이클로덱스트린(cyclodextrin), 로텍산(rotaxan), 제올라이트(zeolite), 포르피린(porphyrin), 쿠커비투릴(cucurbituril)일 수 있다.

[0021] 상기 친수성 단일 중합체는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴산 및 폴리비닐 알코올로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0022] 상기 양친매성 블록 공중합체는 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드 (폴리에틸렌-b-폴리에틸렌글리콜), 폴리에틸렌-b-폴리아크릴산, 폴리부타디엔-b-폴리에틸렌옥사이드, 폴리부타디엔-b-폴리아크릴산, 폴리스티렌-b-폴리에틸

렌옥사이드 및 폴리스티렌-b-폴리아크릴산으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0023] 상기 그래프트 공중합체는 단일고분자사슬에 그래프트 고분자가 연결된 경우로 폴리에틸렌-g-폴리아크릴산, 폴리에틸렌-g-폴리에틸렌글리콜, 폴리이미드-g-폴리아크릴산 및 폴리스티렌-g-폴리아크릴산으로 구성된 군과 공중합고분자사슬의 한 고분자에 그래프트고분자가 연결된 경우로, 폴리에틸렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌글리콜, (폴리에틸렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌옥사이드), 폴리이미드-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌글리콜, 폴리스티렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌옥사이드로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0024] 상기 다공성 기재는 알루미늄, 실리콘 웨이퍼 또는 다공성 고분자막일 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 구현 예는 다공성 기재; 상기 다공성 기재의 표면에 형성된, 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체; 및 상기 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체의 표면에 형성된, 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체;를 포함하는, 나노기공 멤브레인을 제공한다.

[0026] 본 발명의 또 다른 측면에서 상기 나노기공 멤브레인을 포함하는 미세유체소자를 제공한다. 또한, 상기 미세유체소자는 친수성으로 표면개질될 수 있다.

발명의 효과

[0027] 이상과 같이, 본 발명의 제조 방법에 따르면 나노기공 멤브레인의 두께 조절이 용이하며, 필터링 기능 및 바이오 파울링(bio-fouling)의 저항성이 우수한 나노기공 멤브레인을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 나노기공 멤브레인은 기질 상 얇은 박막 형태뿐만 아니라 단독으로 지탱 가능한 형태로도 제조될 수 있어 미세유체소자에 적용이 용이하다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 나노 기공막을 가진 막이 내재된 미세유체소자의 모식도이다.

도 2는 알루미늄 멤브레인의 구조와 표면, 단면의 SEM 이미지이다.

도 3은 PAH(PAA/CyD)_n의 pH조건에 따른 흡광도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는 (CyD/PAA)_n의 적층 횟수에 따른 표면 접촉각 측정결과를 도시한다.

도 5는 PAH/(PAA/EEO)9.5BL 다층막 및 여기에 CyD을 도입한 다층막에 대하여 미세상분리와 PAA용출을 수행한 경우 각각의 SEM 이미지이다.

도 6은 다공성막과 CyD이 포함된 다공성막의 flux를 측정한 그래프이다.

도 7은 금나노입자를 이용한 실험에서 flux를 측정한 그래프이다.

도 8은 금나노입자(평균80nm)를 이용한 실험에서 배제율을 도시한다.

도 9는 코팅막과 TCPS에서의 세포 흡착 이미지이다.

도 10은 코팅막에서의 세포 생존율을 나타낸 그래프이다.

도 11은 PAH(PAA/PEAA-g-MPEG)_n 필름의 적층 횟수에 따른 젖음성을 나타낸 그래프이다.

도 12는 PAH(PAA/PEAA-g-MPEG) 8BL, 8.5BL 필름의 열적 어닐링 이후 접촉각 변화를 도시한다.

도 13은 PAH(PAA/PEAA-g-MPEG)_n 필름의 적층횟수에 따른 SEM 이미지(100,000배율)이다.

도 14는 8, 8.5BL 필름의 어닐링 후의 SEM 이미지(100,000배율)이다.

도 15는 (PAA/PEAA-g-PEG) 다층막의 미생물에 대한 항오염성 평가 결과를 도시한다.

도 16은 (PAA/PEAA-g-PEG) 다층막의 물 투과 유속을 도시한다.

도 17은 (PAA/PEAA-g-PEG) 다층막의 배제율을 도시한다.

도 18은 코팅막에 따른 화학물질 여과도를 나타낸 그래프이다.

도 19는 PDMS의 표면 개질 확인을 위한 접촉각 측정 그래프이다.

도 20은 PAH/(PAA/EEO) 필름과 PAH/(PAA/CyD) 필름의 다층코팅막 두께 측정 결과를 도시한다.

도 21은 PAA/CyD로 코팅한 PVDF 멤브레인의 SEM 이미지이다.

도 22는 (PAA/CyD)의 적층횟수에 따른 젖음성을 도시한다.

도 23은 PAA/CyD로 코팅된 PVDF 멤브레인의 유속을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은 고분자 재료의 자기조립 현상을 이용한 나노기공의 형성으로 필터링 기능이 우수하며 바이오파울링 저항성 또한 우수한 나노기공 멤브레인, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 미세유체소자에 관한 것이다.
- [0030] 도 1은 일 구현 예로서, 나노 멤브레인이 내재된 미세유체소자를 도시한다. 이러한 미세유체소자에서 기능화된 멤브레인은 매우 중요한 특성을 필요로 하는데 우선은 불필요한 물질들로 인해 멤브레인 표면이 오염되거나 다른 반응에 치명적인 영향을 줄 수 있는 바이오파울링(bio-fouling)을 방지하는 것이 중요하다. 본 발명에서는 특정 크기 또는 기능기를 가진 분자와 특이적 결합을 함으로써 분자인식이 가능한 초분자를 다량체의 형태(고분자 또는 올리고머)로 합성하여 분자인식 기능을 향상시켜 새로운 분리막 소재를 개발하는 것을 특징으로 한다. 앞에서 언급한 것처럼 나노 멤브레인에서도 기존의 세라믹 기반으로 레이저 에칭을 하여 나노스케일의 크기를 맞추는 것에만 초점이 맞춰진 경우는 멤브레인에 비가역적으로 흡착되는 물질들로 인해 그 기능을 발휘할 수 없다.
- [0031] 이에 본 발명의 고분자 재료들은 수용성이어서 손쉬운 wet-process 박막 공정을 통해 다양한 두께의 필름을 만들 수 있고, 고분자간의 상분리나 특정 다량체만 친환경적 용매로 용출하는 등 복잡하거나 유독한 화학처리를 피하면서 나노기공을 형성할 수 있는 장점이 있다. 필름공정이 용이하여 2차원적인 supporting membrane 뿐만 아니라 여러 형태의 기관, 3차원적 기질 표면에 도입할 수 있는 강점도 있다.
- [0032] 이와 같은 나노기공 멤브레인의 제조 방법으로서 본 발명의 일 구현 예에서는 다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체를 형성하는 단계; 상기 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 초분자 구조 화합물의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체가 형성된 고분자 다층막을 제공하는 단계; 및 상기 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 형성하는 단계를 포함하는, 나노기공 멤브레인의 제조 방법을 제공한다.
- [0033] 본 발명의 다른 구현 예에서는 다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체가 형성된 고분자 다층막을 제공하는 단계; 상기 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 형성하는 단계; 및 상기 고분자막의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 초분자 구조 화합물의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체를 형성하는 단계를 포함하는, 나노기공 멤브레인의 제조 방법을 제공한다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 구현 예에서는 다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 초분자 구조 화합물의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체가 형성된 고분자 다층막을 제공하는 단계; 및 상기 고분자 다층막을 어닐링하여 미세 상분리된 고분자막을 형성하는 단계를 포함하는 나노기공 멤브레인의 제조 방법을 제공한다.
- [0035] 1. 다층막의 준비 (S1)
- [0036] 1.1. 친수성 단일 중합체
- [0037] 상기 다공성 기재의 표면에는 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체로 형성된 고분자 다층막이 준비되고, 상기 고분자 다층막은 친수성 단일중합체의 적층과 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 적층을 교대로 반복함으로써 얻을 수 있다.
- [0038] 상기 친수성 고분자는 고분자 사슬의 주쇄 또는 측쇄에 극성 또는 하전된 관능기를 가짐으로써 물 등의 극성 용매에 용해되는 고분자를 말한다. 상기 친수성 고분자는 결정성이거나 또는 비정질의 고분자일 수 있다. 한편,

단일 중합체(homo-polymer)라 함은 하나의 단량체를 중합하여 얻어지는 고분자를 말한다.

[0039] 상기 친수성 단일 중합체로서 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol, PEG), 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide, PEO), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA) 및 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나의 중합체를 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 PEO 또는 PAA를 사용한다.

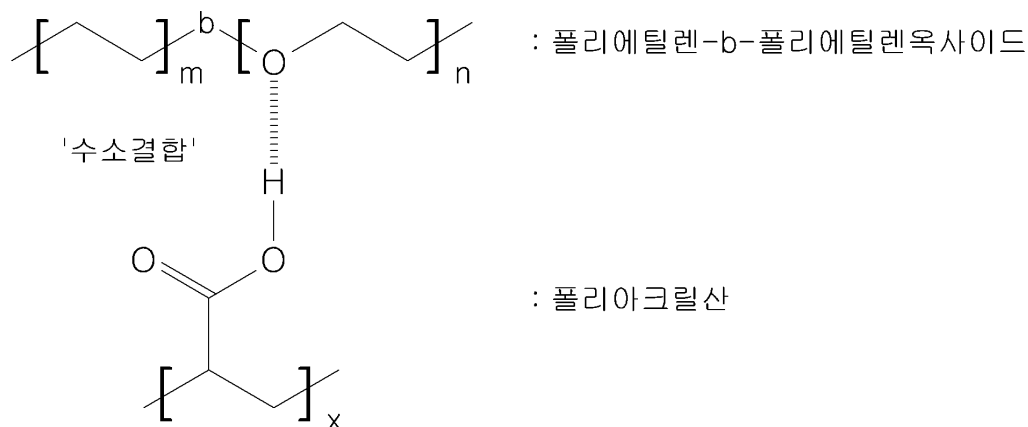
[0040] 1.2. 양친매성 블록 공중합체

[0041] 본 발명에서 블록 공중합체라 함은 두 개 이상의 단량체가 공중합되어 제조되는 고분자로서 화학적으로 다른 성질을 갖는 둘 이상의 블록을 포함하는 중합체를 말한다. 또한, 양친매성 블록 공중합체라 함은 블록 공중합체의 한 블록이 소수성 고분자이고, 다른 쪽 블록이 친수성 고분자로 구성된 공중합체를 말한다. 각 블록이 고분자를 구성하는 주쇄에 반복되는 형태이든, 또는 하나의 블록이 주쇄를 이루고 또 다른 블록이 측쇄에 존재하는 형태이든 본 발명의 블록 공중합체에 포함된다.

[0042] 상기 양친매성 공중합체를 형성하는 하나의 블록인 소수성 고분자는 고분자 사슬의 주쇄 또는 측쇄에 극성 또는 하전된 관능기를 갖지 않음으로써 물 등의 극성 용매에 용해되지 않는 고분자를 말한다. 상기 소수성 고분자는 강도가 높은 결정성이거나 또는 비정질의 고분자라도 제조되는 나노기공성 필름의 지지체로서 충분한 강도를 갖는 것이면 제한 없이 사용될 수 있다. 바람직하게는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리알킬(메타)아크릴레이트(poly(alkyl(metha)acrylate)) 및 폴리에스테르(polyester)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나가 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는 PE, PP 또는 PS를 사용한다.

[0043] 상기 양친매성 블록 공중합체를 형성하는 다른 블록인 친수성 고분자는 고분자 사슬의 주쇄 또는 측쇄에 극성 또는 하전된 관능기를 가짐으로써 물 등의 극성 용매에 용해되는 고분자를 말한다. 상기 친수성 고분자는 결정성이거나 또는 비정질의 고분자라도 관계없으며, 함께 적층되는 친수성 단일 중합체와 화학적으로 상용성이 있는 것이면 제한 없이 사용이 가능하다. 여기서 상용성이 있다 함은 예시적으로 다음의 화학 반응식 1에서 보는 바와 같이 양친매성 블록 공중합체의 친수성 블록이 친수성 단일 중합체와 수소결합 또는 이온결합의 형태로 반응하여 자기조립이 가능함을 말한다. 아래의 반응식 1은 양친매성 블록 공중합체로서 폴리에틸렌-b-폴리에틸렌옥사이드와, 친수성 단일 중합체로서 폴리아크릴산을 예시한 것이나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] [반응식 1]



[0045]

[0046] 상기 친수성 고분자로서는 바람직하게는 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드(polypropyleneoxide, PPO), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol, PEG), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA) 및 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol, PVA)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리아크릴산으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나를 사용한다.

[0047] 상기 양친매성 블록 공중합체는 바람직하게는, 폴리에틸렌-b-폴리아크릴산, 폴리부타디엔-b-폴리에틸렌옥사이드, 폴리부타디엔-b-폴리아크릴산, 폴리스티렌-b-폴리에틸렌옥사이드 및 폴리스티렌-b-폴리아크릴산으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상이다.

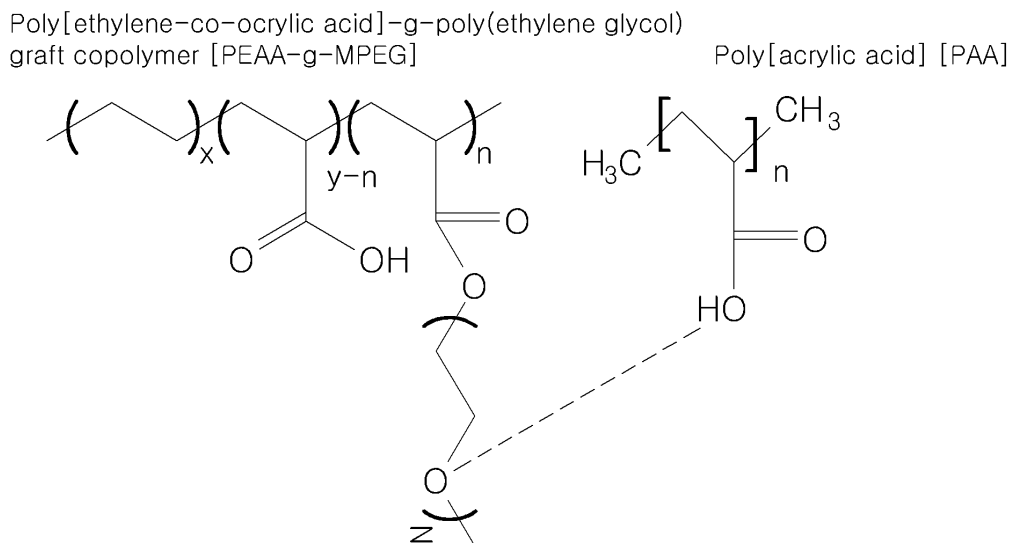
[0048] 본 발명의 첫 번째 단계에서 준비되는 상기 조성을 가지는 양친매성 블록 공중합체의 제조는 당업계에서 사용되는 통상적인 블록 공중합체의 제조방법을 따를 수 있다. 구체적으로는 이온중합반응 (음이온과 양이온), 리빙(living) 형태를 포함한 라디칼 중합반응, 전하 이동(charge-transfer) 중합반응, 활성 말단기를 이용한 그래프트 중합반응, 거대 개시제(macro-initiator)를 이용한 중합반응 방법에 따를 수 있다.

[0049] 상기 양친매성 블록 공중합체를 구성하는 소수성 고분자와 친수성 고분자의 중량비는 제조되는 나노기공성 필름의 강도 및 기공의 크기에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 바람직하게는 소수성 고분자:친수성 고분자의 중량비가 80:20~20:80의 범위, 더욱 바람직하게는 80:20~50:50이 되도록 한다. 소수성 고분자의 비가 20 중량%를 넘지 못하면 제조되는 나노기공성 필름의 강도가 충분치 않고, 80 중량%를 초과하는 경우 나노기공성 필름에 형성되는 기공이 충분하게 친수성 고분자로만 형성되지 않는다는 문제점이 있다.

[0050] 1.3. 그래프트 공중합체

[0051] 본 발명에서 그래프트 공중합체는 양친매성 고분자에 친수성 고분자가 그래프트 중합된 형태를 말한다. 예를 들면, 단일고분자사슬에 그래프트 고분자가 연결된 경우로서 폴리에틸렌-g-폴리아크릴산, 폴리에틸렌-g-폴리에틸렌글리콜, 폴리이미드-g-폴리아크릴산 및 폴리스티렌-g-폴리아크릴산으로 구성된 군과 공중합고분자사슬의 한 고분자에 그래프트고분자가 연결된 경우로서, 폴리에틸렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌글리콜, (폴리에틸렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌옥사이드), 폴리이미드-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌글리콜, 폴리스티렌-co-폴리아크릴산-g-폴리에틸렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 폴리(에틸렌-co-아크릴산)-g-폴리(에틸렌 글리콜) 그래프트 공중합체(PEAA-g-MPEG)를 사용할 수 있으며, 이는 양친매성인 폴리(에틸렌-co-아크릴산)(PEAA)에 친수성인 폴리(에틸렌 옥사이드)가 공유결합으로 연결되어 있는 형태이다. 반응식 2와 같이 그래프트 고분자의 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO) 부분과 PAA의 수소결합을 통해 다중막 형태의 복합체를 만들 수 있다.

[0052] [반응식 2]



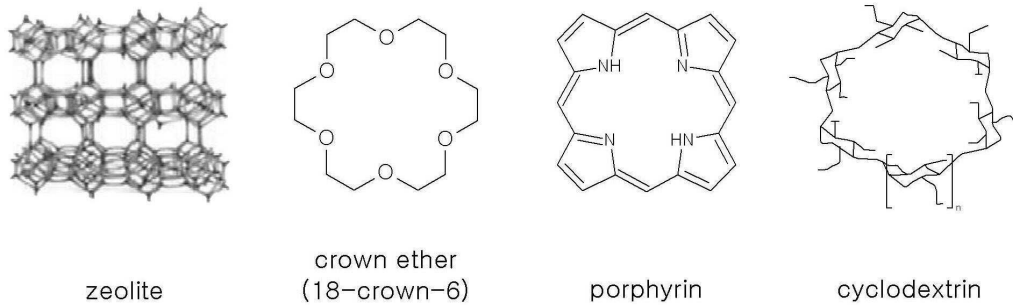
[0053]

[0054] 1.4. 초분자 구조의 화합물

[0055] 기존의 유기 저분자 기반의 초분자 형성에 비해 본 발명의 고분자 형태의 초분자 화합물은 쉽게 코팅막으로 제조할 수 있어 고체 표면에서 다양한 분자의 손님(guest)분자와의 결합을 활용할 수 있는 새로운 기능성 재료가 될 수 있다. 손님분자와 결합하는 분자는 공동을 가진 화합물로 이들의 결합 현상은 초분자 화학으로 연구되어 왔다. 초분자는 수소결합, 정전기적 상호작용 또는 반데르발스 인력과 같은 비공유 결합을 통해 분자나 이온이 모여 형성된 분자복합체를 의미한다. 초분자의 구조를 형성하는 대표적인 비공유 결합들은 공유결합에 비해 매우 약하기 때문에 초분자 물질은 주변의 환경에 따라 구조가 쉽게 변할 수 있어 이러한 특징을 이용하면 물질의 모양을 임의적으로 조절할 수 있다. 초분자 구조를 형성하는 대표적인 원리는 분자인식(molecular recognition)과 자기조립(self-assembly)이다. 분자인식은 항원-항체 반응처럼 분자가 구조적으로 들어맞아 나타나는 결과로 자물쇠와 열쇠의 관계로 볼 수 있다. 반면 자기조립은 자발적인 상호작용으로 분자들이 조립되는 현상으로서, 이렇게 형성되는 초분자체는 분자의 특성에 기인한다. 생태계의 초분자가 분자인식에 더 기반한다고 보면, 합성을 기반으로 하는 초분자 화학은 자기조립으로 조절되는 경우가 더 다양하다고 볼 수 있다. 초분

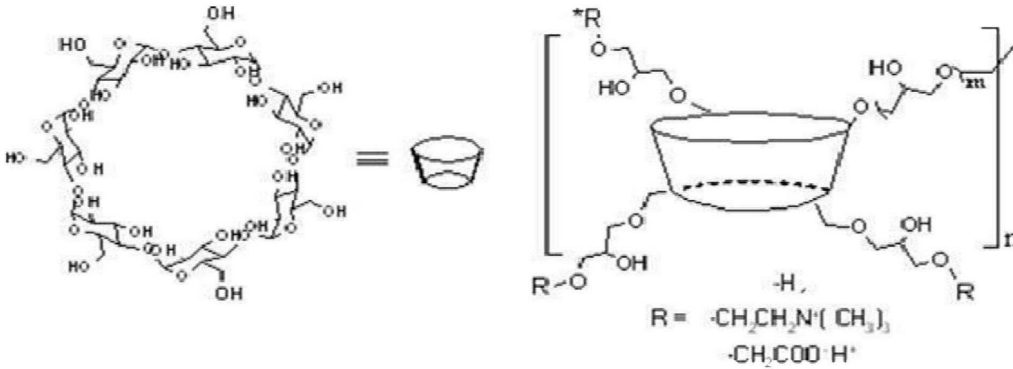
자체의 범위가 상당히 넓을 수 있기 때문에 우선 가장 간단하고 작은 단위부터 살펴보자면, 단위체기반의 분자들을 언급할 수 있다.

[0056] 대표적인 초분자 구조의 화합물로는 크라운 에테르(crown ether), 사이클로덱스트린(cyclodextrin), 로텍산(rotaxan), 제올라이트(zeolite), 포르피린(porphyrin), 쿠커비투릴(cucurbituril) 등이 있다.



[0057]

[0058] 바람직하게, 본 발명에서 초분자 구조 화합물은 사이클로덱스트린(CyD)이다. CyD는 분자 가운데 기공의 크기에 따라 α -(α -), β -(β -), γ -(γ -) CyD 등이 있으며 하기에 β -CyD의 구조를 상세히 나타낸다.



[0059]

[0060] 본 발명의 일 구현 예에서, 공동(cavity)을 가지고 있어 다른 분자(guest 분자: 공동에 함침되는 분자)와의 결합이 가능한 기능기와 이온화기를 가진 β -CyD 고분자를 합성하여 특정 분자의 포집과 박막조립의 기능을 가질 수 있는 시스템을 구현한다. 본 발명에 따르면 초분자와 이온결합, 수소결합 그리고 추가적 축합 반응을 통해 공유결합이 가능한 고분자들(단일고분자나 블록공중합체)을 소재로 초박막을 제조하고, 이 소재에서 원하는 바에 따라 다시 한 고분자를 제거하여 나노기공을 형성하고 기공에 다시 결합 가능한 새로운 분자로 교체할 수도 있는 다중조합-변성형(multi-component & variable) 기능막을 제조할 수 있다. 이 기능막은 기공의 크기에 따라 필터링 하는 효과의 분리막으로 사용가능할 것이고 더 나아가 특정 분자를 target하여 기공에 포집하면 바이오 센서나 기타 분자 모니터링 시스템에 응용할 수 있을 것이다. 한 예로, 바이오 센서의 코팅막으로 사용하여 특정 생활성 분자의 포집이나 혈액 중의 혈구세포 분리, 특정 단백질이나 인자의 감지에 활용될 수 있고, 나노기공과 더불어 형성할 수 있는 나노스케일의 모폴로지 변화에 따른 세포의 거동(cellular activity) 등의 생명현상과 관련된 특성을 연구하는데 활용할 수 있다. 특히 생화학적인 현상에서 특히 중시되는 이성질체 특이성, 카이랄성(chirality)을 분리막에 포함할 수 있을 것으로 예상하며, 이는 포집되는 과정의 거대분자, 초분자체 연구와 이성질체 분리를 이용한 약전 효과, 세포와 바이러스 등 미생물의 활동 연구에까지 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

[0061] 1.5. 교대 적층체

[0062] 다층막의 적층은 레이어-바이-레이어(Layer-by-Layer, LbL) 공정을 통하여 수행될 수 있다. 상기 LbL 공정은 적층하고자 하는 고분자를 적절한 용매에 용해시킨 다음 기재의 표면에 도포하고 용매를 건조하여 하나의 층을 형성하고, 이 과정을 반복하여 다층 적층체를 제조하는 방법을 말한다. 용매에 용해시킨 고분자 용액을 기재에 도포, 건조하고 이를 반복하여 교대 적층체를 준비하는 경우 대면적이면서도 균일한 두께의 다층 적층체를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

[0063] 이때, 친수성 단일 중합체나 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체를 용해하는 용매나, 그로부터 얻어지는 고분자 용액의 농도는 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들어, 친수성 단일 공중합체는 물이나 알코올, 1,4-다이옥

산, 테트라하이드로 푸란과 같은 극성 용매에 용해될 수 있고, 양친매성 블록공중합체는 톨루엔, 벤젠, 헥산 등과 같은 비극성 용매를 사용하여 고온에서 고분자 용액으로 제조할 수 있다. 또한, 양친매성 그래프트 공중합체는 N-메틸피롤리돈(NMP), 피리딘(PY), 디메틸아세트아마이드(DMAc)등의 용매를 사용하여 고분자 용액으로 제조할 수 있다. 또한, 초분자 구조 화합물의 경우 물, 알코올 등의 용매를 사용할 수 있다.

- [0064] 초분자 구조 화합물을 적용하는 경우 이온화기의 이온화에 따른 이온결합성 때문에, 이를 용해시킨 용액의 pH를 적정 범위로 유지하는 것이 바람직하다. 예를 들어, pH 2.0 내지 8.0 범위일 수 있으며, 이때 친수성 단일 중합체의 용액은 2.0 내지 8.0 범위인 것이 바람직하다.
- [0065] 본 발명에서 다층막의 적층에 있어 LbL 공정을 채택함에 따른 다른 장점은 상기 다층 적층체를 종래의 방법보다 얇은 두께로 제작할 수 있게 됨에 따라, 예칭에 의하여 제조되는 다공성 박막의 안정성, 나노 기공의 균일성이 향상된다는 점이다.
- [0066] 본 발명에서 다층막의 적층에 있어 LbL 공정을 채택함에 따른 또 다른 장점은 LbL 공정을 도포되는 기재 표면의 형상에 특별한 제한을 두지 않으므로, 기재의 표면이 굴곡을 가지는 경우여라도 제한 없이 다양한 형태에 적용할 수 있다는 이점이 있다.
- [0067] 상기 LbL 공정을 이용하여 준비되는 고분자 다층막에서 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체는 $(A/B)_{nBL}$ 의 일반식으로 표기될 수 있다. 상기 식에서 A는 단일 중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하고, B는 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하며, A/B는 A와 B의 바이레이어(bilayer, BL)로 형성된 반복단위를 표시하고, n은 교대 적층체 내에 포함된 상기 반복단위 바이레이어의 적층 횟수를 표시한다. 본 발명에 따르는 제조방법의 실시형태에서 상기 n은, 바람직하게는 0~100, 더욱 바람직하게는 2~80, 더욱 바람직하게 5~50, 가장 바람직하게는 2~20이다.
- [0068] 상기 n은 정수이거나; 또는 2.5, 3.5, 4.5와 같이 '정수+0.5'의 숫자로 표시될 수 있다. 정수 뒤에 0.5가 더해진 숫자로 표시된 경우, 예를 들어, $(A/B)_{2.5BL}$ 과 같이 표시된 경우는 A/B로 구성된 반복단위가 2회 적층된 후 추가로 A층이 한번 더 적층되어, 적층체의 외곽 층들이 A 층으로 마무리된 경우를 표시한다.
- [0069] 상술한 구조를 갖는 교대 적층체의 두께는 고분자 용액의 농도와 도포 두께, 도포 횟수에 따라 조절될 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명의 나노기공 멤브레인의 제조 방법은 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체의 표면에, 또는 다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 초분자 구조 화합물의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체가 형성된 고분자 다층막을 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0071] 본 발명에서 상기 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체는 $(C/D)_{nBL}$ 의 일반식으로 표기될 수 있다. 상기 식에서 C는 단일 중합체의 적층으로 형성된 층을 표시하고, D는 초분자 구조 화합물의 적층으로 형성된 층을 표시하며, C/D는 C와 D의 바이레이어(bilayer, BL)로 형성된 반복단위를 표시하고, n은 교대 적층체 내에 포함된 상기 반복단위 바이레이어의 적층 횟수를 표시한다. 본 발명에 따르는 제조방법의 실시형태에서 상기 n은, 바람직하게는 1~100, 더욱 바람직하게는 2~80, 더욱 바람직하게는 5~50, 가장 바람직하게는 2~20이다.
- [0072] 상기 n은 정수이거나; 또는 2.5, 3.5, 4.5와 같이 '정수+0.5'의 숫자로 표시될 수 있다. 정수 뒤에 0.5가 더해진 숫자로 표시된 경우, 예를 들어, $(C/D)_{2.5BL}$ 과 같이 표시된 경우는 C/D로 구성된 반복단위가 2회 적층된 후 추가로 C층이 한번 더 적층되어, 적층체의 외곽 층들이 C층으로 마무리된 경우를 표시한다.
- [0073] 상술한 구조를 갖는 교대 적층체의 두께는 고분자, 초분자 구조 화합물 용액의 농도와 도포 두께, 도포 횟수에 따라 조절될 수 있다.
- [0074] 다공성 기재의 표면에, 친수성 단일중합체의 적층과 초분자 구조 화합물의 적층을 교대로 반복하여 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체가 형성된 고분자 다층막을 제공하는 경우, 이는 상기 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체를 형성하는 단계를 생략하는 것을 의미한다.
- [0075] 또한, 상기 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체는 미세 상분리된 고분자막을 형성하는 단계의 전 또는 후에 올 수 있으며, 미세 상분리된 고분자막에서 PAA 용출법을 통해 기공을 생성한 경우 그 후에 도입될 수도 있다.
- [0076] **1.6. 다공성 기재**

- [0077] S1 단계에서, 상기 다공성 기재는 다공성 알루미늄, 실리콘 웨이퍼 또는 다공성 고분자 막일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자막으로는 플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF), 폴리이미드(PI) 및 폴리에테르술폰계 (PES) 멤브레인 등을 사용할 수 있다. 한편, 상기 다공성 기재는 그에 존재하는 기공의 크기에 따라 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막, 역삼투막 또는 정삼투막일 수 있다.
- [0078] 상기 다공성 기재는 후술하는 고분자 다층막과의 접착성 향상을 위하여 플라즈마 처리 및/또는 프라이머 처리와 같은 공지의 방법으로 그 표면이 사전처리된 것일 수 있다. 예를 들어, 다공성 기재가 고분자 재질의 것인 때에는 상기 기재는 공지의 방법에 따라 플라즈마 처리되어, 그 표면에 -OH와 같은 관능기를 가질 수 있다. 한편, 상기 다공성 기재가 알루미늄 또는 실리콘 웨이퍼와 같이 무다공성 기재 재료인 경우에는, 상기 플라즈마 처리와 함께 추가로 관능기를 가진 고분자, 예를 들어, 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allyamine hydrochloride), PAH)와 같은 고분자로 그 표면이 미리 사전처리된 것일 수 있다. 상기 관능기를 가진 고분자를 이용한 사전 처리 역시 전술한 LbL 공정을 통하여 수행될 수 있다.
- [0079] **2. 미세 상분리(S2)**
- [0080] 상술한 블록 또는 그래프트 공중합체는 자기조립형 고분자이다. 따라서, 제조된 적층체가 어닐링되어 미세 상분리가 유도된다. 상기 어닐링은 고분자 사슬의 자유도를 높이는 방법으로, 내부의 응력을 최소화시키고 고분자를 재정렬 시키고, 그에 따라, 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 친수성 블록을 구(sphere), 큐빅(cubic), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 또는 라멜라(lamella) 구조 등으로 자기조립(미세 상분리)시키는 과정이다.
- [0081] 상기 어닐링 방법으로, 가온(thermal) 또는 용매 어닐링(solvent annealing) 등이 있다. 블록 고분자의 경우, 용매와 고분자 블록의 혼화성에 따라 유도되는 나노 구조를 조절할 수 있으며 소요시간이 짧고 고온에 따른 고분자의 열화를 막을 수 있는 용매 어닐링 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 이 목적으로 사용되는 용매는 예를 들어, 톨루엔, 벤젠, 헥산, 테트라하이드로 퓨란, 1,4-다이옥산, N-메틸피롤리돈(NMP), 피리딘(PY), 디메틸아세트아마이드(DMAc) 또는 이들의 혼합용매 등이다.
- [0082] 상기 어닐링 과정에서 양친매성 공중합체의 친수성 블록이 자기조립 됨에 따라, 다른 층으로 존재하는 친수성 단일 공중합체도 함께 재정렬된다. 그리하여, S1 단계에서 준비된 고분자 다층막의 일부인 양친매성 공중합체로 형성된 층은, S2 단계를 경과하면 미세구조를 갖게 된다.
- [0083] 본 발명의 S1 단계에서 얻어진 고분자 다층막은 양친매성 공중합체가 매트릭스(matrix)가 되고, 친수성 단일 중합체가 분산상(domain)으로 존재하는 소위 매트릭스-도메인(matrix-domain) 형태의 미세구조로 재정렬된다. 이 때, 분산상으로 존재하는 친수성 단일 중합체가 친수성을 가지기 때문에 상기 분산상을 둘러싸면서 매트릭스 상으로 존재하는 양친매성 공중합체 중에서 친수성 고분자가 분산상 주변에 분포하고, 소수성 고분자가 상대적으로 분산상과 떨어진 거리에 위치하게 된다. 그에 따라 매트릭스 상으로 존재하는 양친매성 공중합체의 소수성 고분자와 친수성 고분자의 분포에 비대칭이 발생한다.
- [0084] **3. 기공 형성(S3)**
- [0085] S3 단계는 상기 친수성 단일중합체와 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체의 교대 적층체 및/또는 친수성 단일중합체와 초분자 구조 화합물의 교대 적층체에서 단일 중합체를 선택적으로 제거하여 기공을 형성하는 단계이다. 본 발명에서 상기 단일 중합체를 선택적으로 제거하는 방법으로는 친수성 고분자만을 선택적으로 용해시키는 용매를 사용하여 용출 제거하는 방법을 채용하였으나 반드시 이에 제한되는 것이 아니다.
- [0086] 본 발명에서 친수성 단일 중합체를 제거하는 용매로서는 물, 산 수용액, 또는 알코올과 같은 극성이 높은 용매를 단독으로 또는 이들을 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, PEO의 경우 물, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 글리세롤, 아세트산, 피리딘 등의 용매로 선택적으로 제거할 수 있다. PEG는 물, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 글리세롤, 아세트산, 피리딘 등의 용매를 사용하여 선택적으로 제거할 수 있다. PAA는 물, 에탄올, 메탄올 등의 알코올 용매와 아세톤, 글리세롤, 아세트산 등의 용매를 사용하여 선택적으로 제거할 수 있다. PVA는 물을 사용하여 선택적으로 제거할 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 친수성 단일 중합체의 선택적 제거는 상온에서 수행되거나 또는 고분자의 용해도, 용매의 비점이나 채용되는 고분자의 용점 등을 고려하여 가온 상태에서 수행될 수 있다.
- [0088] 한편, 상기 단일 중합체의 선택적 제거 후에는 적절한 용매를 이용하여 제조된 나노 기공성 필름을 수세하는 공정이나 건조하는 공정 등 추가적인 공정이 수행될 수 있음은 당연하다.

- [0089] 상기와 같이 단일 중합체의 제거에 따라 기공이 형성되어 전체적으로 다공성 막이 된다. 이렇게 형성된 기공은 삼차원적으로 선형의 채널을 형성하여 멤브레인의 두께방향으로 관통하는 형태로 이루어지거나 네트워크를 형성 하면서 멤브레인을 관통하는 형태일 수 있다.
- [0090] 본 발명의 기공성 멤브레인에서는 채널에 PEO, PEG, PAA 및 PVA로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상이 위치하기 때문에 친수성 표면을 기대할 수 있다. 이에 따라, 친수성 고분자 블록으로 형성되는 기공 채널은 친수성 물질, 예를 들어, 물, 알코올 등을 막의 두께 방향으로 통과시키는 기능을 한다.
- [0091] 상기 친수성 블록이 형성하는 기공의 공경은 친수성 블록의 분자량과 블렌드 조성시의 함량에 따른 방법으로 조절될 수 있다. 상기 친수성 블록이 형성하는 나노기공은 평균공경이 20~300nm인 것이 바람직하다. 나노기공의 크기가 20nm에 이르지 못하면 투과시 플럭스가 너무 감소하는 문제점이 있고, 300nm를 초과하는 경우에는 나노 필터레이션의 특성을 나타내지 못하는 문제점이 있을 수 있다.
- [0092] 또한, 상기 제조 방법에 따라 형성된 나노기공 멤브레인을 이용한 미세유체소자의 제조 방법은 통상의 기술을 사용할 수 있다. 이에, 본 명세서에서는 그 구체적인 기술을 생략한다.
- [0093] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0094] **1. 제조예**
- [0095] **1.1. 양친매성 블록 또는 그래프트 공중합체와 친수성 단일 중합체**
- [0096] 본 발명은 임의의 한외, 정밀 여과막의 표면에 고분자 박막을 코팅하여 복합막, 나노여과막으로 활용하기 위한 방법이다. 이를 위해 Layer-by-Layer(LbL) 기술을 이용하였으며, 박막에 더 작은 나노기공을 형성하기 위해 블록고분자, 그래프트 고분자와 친수성 단일고분자를 사용하였으며, 박막에 친수성 특성과 기공크기 조절을 위해 β -Cyclodextrin 다량체를 도입하였다.
- [0097] 블록고분자로 polyethylene-b-Poly(ethylene oxide)(EEO)를 사용하였으며, 소수성의 polyethylene과 친수성의 poly(ethylene oxide)가 공유결합으로 연결되어 있는 형태이다.
- [0098] 그래프트 고분자로 Poly(ethylene-co-acrylic acid)-g-poly(ethylene glycol) graft copolymer (PEAA-g-MPEG)를 사용하였으며, 양친매성인 Poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEAA)에 친수성인 Poly(ethylene oxide)가 공유결합으로 연결되어 있는 형태이다. 이와 함께 다층 박막 형성에 사용한 단일 고분자는 Poly(acrylic acid)(PAA)이다.
- [0099] 수소결합을 통해 형성된 다층막 위에 cationic charge 작용기를 가진 β -Cyclodextrin(β -CyD) 다량체와 PAA의 이온결합을 통해 β -CyD 다량체를 박막에 도입시켰다.
- [0100] 본 발명의 실시예에 사용한 블록고분자는 총 분자량이 32k 이고 블록의 비율이 비대칭인 EEO1과 총 분자량이 26k이고 블록이 대칭인 EEO2의 두 종류를 사용하였다. 그래프트 고분자의 분자량은 1700g/mol이며, 구성 비율은 PE(67%), PAA(5%), PEG(28%)이다. 도입하는 β -CyD 다량체는 양이온의 특성을 부여하여 합성한 물질로 분자량은 약 3500 정도이다. 이와 상호작용하는 단일 고분자는 분자량이 5700인 PAA를 사용하였으며, 고분자 박막과 기질의 흡착력을 높이기 위해 단일 고분자인 Poly(allylamine hydrochloride)(PAH)를 사용하였다.
- [0101] 모든 고분자는 적합한 용매를 사용하여 용액 상태로 만들었다. 고분자의 특성과 용해도, 결합원리에 따라 PAH와 CyD는 탈이온수를 사용하여 용액으로 만들었고, EEO는 toluene에, PAA는 결합하는 상황에 따라 탈이온수와 1,4-디옥산을 용매로 사용하였다. 그래프트 고분자를 이용하여 고분자 박막을 만든 경우 PEAA-g-MPEG와 PAA는 N-methyl pyrrolidone(NMP)을 용매로 사용하였다. 용액은 0.01-1mM 의 농도로 용액을 제조하였으며, 톨루엔과 1,4-디옥산 및 NMP는 용해도를 높이기 위해 80℃로 가열하였다.
- [0102] **1.2. 실험 준비 및 사전처리**
- [0103] LbL 방식은 기질의 모양이나 종류 등에 관계없이 다양한 형태의 표면에 고분자 코팅막을 형성할 수 있다. 이러한 LbL의 장점을 이용, 본 발명에서는 한외여과막으로 제조된 알루미늄 멤브레인의 표면에 고분자 코팅막을 형성하였다.
- [0104] 도 2는 알루미늄 멤브레인의 모식도이다. 본 발명에서는 이와 같은 디스크 형태의 알루미늄 멤브레인으로서 지

지층에 실린더 형태의 기공이 존재하며 멤브레인의 분리능을 결정하는 활성층은 평균 기공 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 것과 $0.02\mu\text{m}$ 인 것을 사용하였다.

[0105] 기질의 종류와 상관없이 실험에 사용된 모든 기질들은 표면의 이물질을 제거하기 위하여 다음과 같은 과정을 통해 실험 전 세척과정을 거쳤다. 우선 기질들을 물과 micro soap으로 100:1의 비율로 만든 세척용액에 넣어준 다음 ultrasonic cleaner를 이용, 약 15분간 세척하였다. 그 후 기질에 남아있는 세척용액을 행군 후에 탈이온수에 넣고 마찬가지로 ultrasonic cleaner에서 15분 간 3번을 반복하여 세척을 해주었으며 반복 시에는 다시 탈이온수를 교체해주었다. 세척이 끝난 기질들은 N_2 가스로 모두 건조시켰다.

[0106] 모든 세척과정과 건조과정이 끝난 후 기질들은 다시 표면처리과정을 거쳤다. 실시예에 사용되는 기질들은 소수성의 표면을 가지고 있어 이를 플라즈마 처리를 통하여 친수성의 표면으로 개질하였다. 플라즈마 내부에서는 활발하게 운동하는 전자와 이온이 존재하므로 이를 이용하여 다른 물질을 여기, 전리시킬 수 있는데 본 실험에서는 3분간 플라즈마 처리를 해줌으로써 기질 표면에 하이드록시기($-\text{OH}$)를 도입하였다. 기질 표면에 하이드록시기를 도입함으로써 가장 먼저 기질과 흡착하는 PAH의 양전하와의 상호작용이 잘 이루어지게 된다.

[0107] 1.3. 고분자 다층막의 제조

[0108] 1.3.1. 양친매성 블록 공중합체의 이용

[0109] 고분자 다층막의 제조는 LbL 기술을 이용하여 진행되었다. 여기에 사용된 고분자 용액은 0.1mM 의 몰농도로 고정하였으며, 톨루엔과 1,4-디옥산, NMP, 2차 탈이온수를 용매로 사용하였다.

[0110] PAH는 탈이온수에 농도에 맞춰 넣고 상온에서 용해시키며 블록 고분자의 경우, PAA는 1,4-dioxane에 용해시키고, EEO는 toluene에 용해시킨다. 모든 용액은 0.1mM 의 농도에 맞추며 PAA와 EEO는 80°C 에서 교반하여 충분히 용해시킨다. 그래프트 고분자의 경우, PAA와 PEAA-g-MPEG 모두 NMP에 용해시키며, 농도와 용액의 온도는 블록 고분자의 경우와 같다. 용해된 고분자 용액은 별도의 정제과정 없이 실험에 사용하였다.

[0111] 준비된 고분자 용액에 사전처리가 모두 끝난 기질을 담그어 용해된 고분자가 기질표면에 흡착되도록 한다. 처음 흡착하는 고분자는 O_2 플라즈마 처리된 기질표면과 상호작용할 수 있는 고분자를 선택한다. 박막을 구성하는 주요 고분자는 기질과 충분한 흡착력을 가지지 못하므로 기질 표면에 생성된 하이드록시기($-\text{OH}$)와 상호작용 할 수 있는 양전하를 갖는 PAH를 프라이머로 먼저 흡착시킨다.

[0112] PAH로 시작된 고분자박막의 적층은 상대전하를 갖는 PAA의 적층에 이어 EEO의 적층으로 이어진다. 이때 박막을 적층하기 위해 이용하는 상호작용은 양친매성 EEO의 PEO부분과 PAA의 수소결합(hydrogen bonding)이다. EEO 용액에 담근 후 일정시간이 지난 후 흡착이 이루어진 기질은 다시 PAA의 용액과 EEO의 용액에 교대로 담그어 수소결합을 이용한 적층을 진행한다.

[0113] 고분자 용액에 담갔던 기질은 바로 다른 고분자 용액에 담그지 않고, 세척과정을 거치게 된다. 세척과정을 거침으로써 직접적으로 상호작용하는 상대 고분자 용액에 접촉함을 피하기 위함은 물론, 기질표면에 과도하게 흡착되거나 흡착된 고분자 사이의 상호작용이 제대로 이루어지지 않은 고분자를 떼어내게 된다.

[0114] 1.3.2. 그래프트 공중합체의 이용

[0115] EEO 용액 대신에 PEAA-g-MPEG 용액을 사용한 것을 제외하고 상기한 바와 동일한 방식으로 고분자 다층막을 제조하였다. PAA와 PEAA-g-MPEG 모두 NMP에 용해시키며, 농도와 용액의 온도는 블록 고분자의 경우와 같다. 용해된 고분자 용액은 별도의 정제과정 없이 실험에 사용하였다.

[0116] 1.4. 다공성 막에 CyD 도입

[0117] β -CyD 도입은 LbL기술을 이용하여 진행되었다. 여기에 사용된 고분자 용액은 1mM 의 몰농도로 고정하였으며 탈이온수를 용매로 사용하였다.

[0118] CyD과 PAA를 탈이온수에 용해시키고 모든 용액은 1mM 의 농도에 맞추어 교반하여 충분히 용해시켰다. 용액은 이온결합을 이용하기 위해 pH를 조절(CyD는 pH4.5, PAA는 pH5.5)하여 실험에 사용하였다.

[0119] 준비된 고분자 용액에 수소결합으로 형성된 다공성막을 담그어 용해된 고분자가 기질표면에 흡착되도록 한다. 다공성막의 최외각층이 PAA로 되어 있는 것을 이용하여 CyD 용액에 담그어 흡착되도록 한다. 이 때 박막을 적층하기 위해 이용한 상호작용은 $-\text{NH}_3^+$ 와 $-\text{COO}^-$ 와의 이온결합이다. CyD 용액에 담근 후 일정시간이 지난 후 흡착

이 이루어진 기질은 다시 PAA의 용액과 CyD의 용액에 교대로 담그어 수소 결합을 이용한 적층을 진행한다. 세척 과정이나 표기방식은 앞의 고분자 블록 다층막 제조와 동일하게 하였다.

[0120] CyD은 앞에 형성한 일반 블록 고분자 다층막, 미세상분리 구조를 유도한 막과 PAA 용출법을 통해 생성된 다공성 막에 각각 도입할 수 있다.

[0121] 1.5. 고분자 다층막의 미세상분리 구조 유도

[0122] 블록 고분자 시스템은 용매 어닐링 방법을 사용하여 고분자의 어닐링을 진행하였으며, 블록 고분자와 단일고분자의 체인에 자유도를 부여할 수 있도록 톨루엔과 1,4-디옥산을 혼합하여 사용하였다.

[0123] 그래프트 고분자 시스템에서는 열적 어닐링 방법을 사용하였으며, 상대적으로 그래프트 고분자 체인에 자유도를 부여할 수 있도록 PE와 PEG의 유리전이온도 부근인 60℃에서 진행하였다.

[0124] 1.6. 기공 형성

[0125] PAA를 제거하기 위해 용매로서 묽은 HCl 수용액을 사용하였다. 구체적으로, 필름 형태의 시편을 1N HCl 수용액이 담긴 용기에 약 4시간 동안 담근 다음 탈이온수(DI-water)를 사용하여 pH가 탈이온수 고유의 pH까지 변할 때까지 행굼의 과정을 반복하였다. 이 후 진공오븐을 이용하여 샘플에 남아 있는 수분을 제거하여 여과막의 성질을 가지는 나노기공성 필름의 시편을 얻었다.

[0126] 1.7. 미세유체소자의 제작

[0127] 미세유체소자는 poly(dimethyl siloxane)(PDMS)를 기반으로 제작되었으며 단량체인 Sylgard 184A와 가교제인 sylgard 184B를 무게 비 9:1로 섞은 후에 제작된 실리콘 몰드 위에 부어준다. 오븐에서 60 °C로 3시간 동안 가교시켜 투명하고 탄성이 있는 러버리한 소자를 제작할 수 있다.

[0128] PDMS로 제작한 미세유체채널은 PDMS 자체의 접촉각이 90° 정도로 소수성 표면을 가지고 있어서 물을 이용한 유속 조절이 어렵기 때문에 이를 고분자 코팅을 이용하여 표면을 친수성으로 개질해야 한다. 0.01M PAH와 0.01M PAA를 실린지를 이용하여 채널 내를 주입하여 표면을 개질하였다.

[0129] PDMS로 제작된 미세유체소자의 채널 중간 부분을 채널과 수직 방향으로 절개하고 다공성 막을 삽입하였다. 이후 채널이 있는 PDMS 소자와 평평한 판 모양의 PDMS를 플라즈마로 3분 동안 처리한 후에 접착하였다.

[0130] 2. 평가

[0131] 2.1. 고분자 다층막의 특성 평가

[0132] 2.1.1. 사이클로텍스트린의 도입에 따른 특성

[0133] 도 3은 PAH/(PAA/CyD)의 조건으로 적층한 필름을 메틸렌 블루로 염색시킨 후 측정한 UV-Vis 데이터이다. LbL 적층 시 PAA의 pH조건을 다르게 해주었으며 그에 따라 흡광도의 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 흡광도가 증가하는 것은 PAA와 CyD이 필름에 많이 도입되었다는 것을 의미한다 즉, 흡광도를 측정하여 적층이 잘 이루어지고 있는지를 확인할 수가 있다.

[0134] B의 전체적인 흡광도가 높은 것은 primary layer로 도입한 PAH와 PAA 간의 상호작용이 크게 이루어졌기 때문이라 예상되며 적층 횟수의 증가에 따른 흡광도 증가가 나타나지 않는 것으로 보아 적층이 잘 일어나지 않는다고 생각할 수 있다. A는 Bilayer 수에 따른 확실한 흡광도의 증가를 보이므로 B 조건에서 보다 CyD와 PAA의 적층이 더 잘된다고 할 수 있다. 각 물질의 pH 조절에 따라 다른 적층 정도를 갖는 필름을 형성하므로, 이로부터 최적의 조건을 확인할 수 있었다.

[0135] 2.1.2. 젖음성

[0136] 상기 제조예와 동일한 방법으로 20nm 알루미늄아 멤브레인 기질에 고분자 박막을 형성하였다. 고분자 박막의 조성은 PAH/(PAA/EEO)n 으로 1bilayer부터 9.5bilayer까지 다층막을 형성하였다. 이후, 샘플은 PAH/(PAA/EEO) 박막 위에 CyD을 LbL 방법으로 1bilayer부터 9.5bilayer까지 도입하여 다층막을 형성하였다. 접촉각을 측정한 결과로도 4에 나타낸다.

[0137] 도 4에서 적층 횟수가 증가할수록 다층막의 접촉각이 감소하는 것을 확인하였으며 특히 CyD이 최외각층으로 있을 때의 접촉각이 PAA가 최외각층으로 있을 때보다 낮게 나타나는 것을 확인하였다. 이는 친수성 외각을 지니는 CyD의 특성 때문에 PAA/EEO막 위에 CyD 도입량이 늘어날수록 접촉각이 감소하는 경향을 보이는 것이라고 생각

할 수 있다.

[0138] **2.1.3. 표면 모폴로지**

[0139] PAH(PAA/EE0)9.5BL 필름은 100nm alumina 막 위에 PAA와 32k의 분자량을 가지며 비대칭한 특성을 지닌 EE01를 사용하여 형성하고 용매 어닐링한 후 기공을 형성하는 과정으로 진행하였다. 미세상분리가 유도된 고분자 박막은 약한 산성용액에 15분 동안 담그어 박막내의 PAA를 선택적으로 제거하였다. PEO블록과 결합되었던 PAA가 빠져나간 부분이 나노 채널이 되어 다공성막이 형성됨을 도 5에서 확인하였다.

[0140] 그 뒤 각 단계 film에 CyD와 PAA를 LbL 하는 방법으로 CyD를 도입하였으며 CyD이 도입이 잘 이루어짐을 확인하였다(도 5 참조). 이를 통해 EE0로만 이루어진 고분자 박막보다 CyD를 도입하였을 때 기공의 크기가 더 줄어들고 coverage가 더 좋아짐을 알 수 있었다.

[0141] **2.1.4. 유속 및 배제율**

[0142] 20nm 알루미늄 막 위에 분자량이 5.7k인 PAA와 블록이 대칭을 이루는 26k분자량의 EE02를 사용한 샘플과 CyD를 포함한 샘플을 만들고 순수한 물에 대한 flux를 측정하여 그 결과를 도 6에 도시한다. 이 결과에서 순수한 물을 통과시킬 때 코팅 전보다 코팅 후에 flux값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 다공성막의 기공이 UF필터보다 작은 크기로 형성되는 것으로 해석할 수 있다. 또한 CyD를 도입하였을 때, flux가 더 감소하는데 이는 CyD가 가지는 작은 기공 때문인 것으로 해석할 수 있다. 따라서 기존 다공성막에 CyD를 도입함으로써 더 작은 기공을 지니는 막을 형성하는 것이 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

[0143] 다음으로, PAH/(PAA/EE01)9.5BL 와 앞의 샘플 위에 (CyD/PAA)5.5BL 을 더 적층한 막에 대하여, 콜로이드 입자성 물질인 금나노입자(80nm)의 filtration을 통해 배제율(rejection)을 확인하여 그 결과를 도 8에 나타낸다. 기공을 가진 분리막은 기공의 크기에 따라 콜로이드성 물질에서부터 고분자 물질, 유기물까지 걸러낼 수 있으며 농도를 확인할 수 있는 물질을 사용하면 분리막의 기공 크기에 따른 분리 능력과 균일성을 예상할 수 있다. 본 실험에서는 UV-Vis분석으로 확인가능한 금나노입자를 사용하여 filtration을 진행하였다.

[0144] UF막인 alumina membrane(bare) 의 배제율은 약 30%로 계산되었다. 이는 alumina membrane의 active layer 기공 크기가 0.1 μ m 이기 때문에 80nm 크기의 금 나노입자는 대부분 통과된 결과이다. 반면, 고분자를 이용하여 알루미늄 막 위에 형성한 나노 다공성막으로 filtration한 결과 70%가 넘는 배제율을 얻었으며, 그 위에 CyD를 적층한 경우 배제율이 75% 이상으로서 더욱 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0145] 금 나노입자의 필터링 실험을 진행할 때의 flux 값은 아무것도 코팅하지 않은 alumina membrane의 값이 상당히 높게 나왔으며(도 7) 코팅된 필름은 비교적 낮은 flux를 나타내었다. PAH(PAA/EE0) 다층막을 코팅한 필름과 그 위에 (CyD/PAA) 로 코팅을 더 진행한 두 샘플을 비교하였을 때 flux 값이 크게 차이 나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

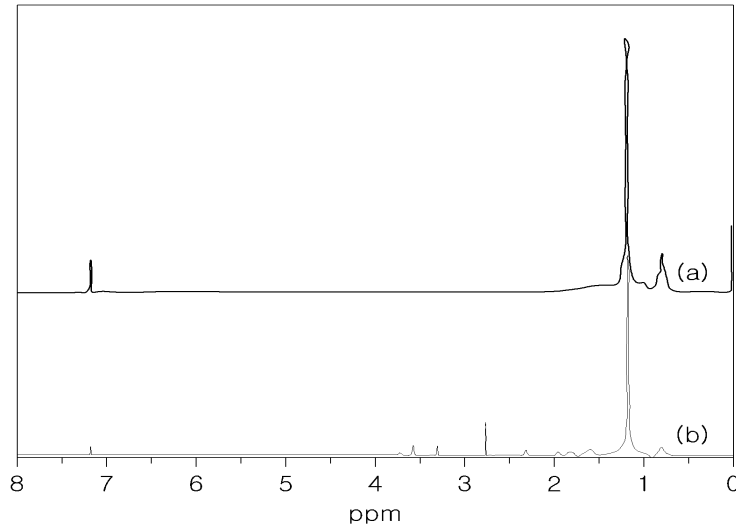
[0146] (CyD/PAA)의 적층 전후의 차이를 비교하였을 때 flux 값은 거의 비슷하나 배제율은 증가하는 것으로 보아, (CyD/PAA)의 적층 후 기공의 크기는 줄어들으나 CyD의 친수성에 의해 flux 값이 떨어지지 않는 것으로 예상된다. 이는 CyD를 도입한 film을 만들었을 시, 비교적 flux값이 떨어지지 않으면서 작은 기공을 갖는 다공성 분리막을 형성할 수 있음을 의미한다.

[0147] 본 발명의 나노기공막의 또 다른 장점은 바이오 파울링 (bio-fouling)에 대한 저항성이 있어서 멤브레인이 수질 상에 있는 미세생물이나 세균의 흡착을 줄일 수 있다는 점이다. 도 9는 나노기공막이 세포배양용 폴리스티렌 표면에 코팅된 경우(왼쪽)가 코팅이 없는 경우(TCPS)보다 미세 세포의 흡착과 성장을 줄일 수 있다는 점을 보여주고 있다. 또한 이는 흡착성을 줄일 뿐이지 생물학적인 독성은 적다는 결과(도 10 참조)와 더불어 친환경적인 재 활용 가능한 멤브레인 막으로서의 성질을 보여준다.

[0148] **2.2. (PAA/PEAA-g-PEG)_{nBL} 고분자 다층막의 특성 평가**

[0149] **2.2.1. NMR 분석 결과**

[0150] PEAA와 MPEG의 그래프팅 반응을 통해 형성된 PEAA-g-PEG 샘플의 NMR 분석 결과 값을 하기에 나타낸다.



NMR spectra of (a)PEAA (b)PEAA-g-PEG

[0151]

[0152] 합성된 PEAA-g-PEG 샘플의 3~4ppm, 7ppm 부근의 peak 분석을 통해 75%정도 grafting 되었음을 확인할 수 있다. 도 16에서 PEAA에서는 3~4ppm 부근에 peak가 나타나지 않지만 PEAA-g-PEG에서는 peak가 나타남을 알 수 있다. 또한 7ppm 부근의 peak가 감소한 것으로 보아 기존의 PEAA가 가지고 있는 아크릴산이 MPEG와 반응하여 그래프트 공중합체가 형성되었음을 확인할 수 있다. NMR 분석과 FT-IR을 통해 합성된 그래프트 공중합체의 구성성분의 비율을 확인할 수 있었다.

[0153] 2.2.2. 젖음성

[0154] 제조예 1.3.2.과 같이 블록 고분자 대신 그래프트 고분자를 사용하여 고분자 다층박막을 형성하여, 접촉각을 측정한 결과를 도 11에 나타낸다. 다층막 필름이 형성된 그대로 접촉각을 측정했을 때는 초기엔 상당히 낮은 값이었다가 적층 횟수가 증가할수록 접촉각이 증가하게 나타났다. 이러한 이유는 소수성인 PE가 사용한 공중합체인 PEAA-g-MPEG의 분자량에서 상당부분을 차지하고 있고 다층막 필름의 적층과정에서 표면쪽으로 형성되었기 때문으로 예상된다.

[0155] 따라서 24h, 48h 및 72h 동안 어닐링(annealing)을 수행 후 접촉각을 측정하여 도 12에 나타낸다. 이 때, 친수성이며 anti-fouling 효과를 가져다주는 PEG를 표면쪽으로 노출시키기 위해 어닐링 온도는 PEG의 유리전이온도보다 약간 높은 50℃와 60℃에서 진행하였다.

[0156] 도 12에서 보이는 것과 같이, 어닐링 이후에는 접촉각이 현저하게 줄어든 것(즉, 친수성 경향을 나타냄)을 관찰할 수 있다. 어닐링 온도는 50℃일 때가 60℃일 때보다 접촉각이 더 낮게 나왔는데 온도가 높아지면 PE 부분에도 유동성 영향을 주게되어 PE가 표면으로 노출될 수 있는 기회가 높아지기 때문으로 예상된다. 어닐링 시간이 길어질수록 접촉각이 감소하는 이유는 그만큼 오랫동안 PEG의 유동성이 증가하여 표면성질에 영향을 주는 것 같다.

[0157] 2.2.3. 표면 모폴로지

[0158] 그래프트 고분자 PEAA-g-MPEG를 PAA와 LbL 방법을 이용하여 적층이 가능한지 알아보기 위해 20nm pore size의 alumina membrane에 적층을 진행하였다. 적층횟수에 따른 표면 모폴로지를 도 13에 나타낸다. 적층횟수가 증가함에 따라 멤브레인 표면의 기공이 작아지는 것으로 보아 적층이 가능하며, 최외각층에 따라 표면의 모폴로지 또한 다른 것을 확인할 수 있다. 도 14와 같이 어닐링 이후에는 기존의 적층된 표면과는 다른 모폴로지를 확인할 수 있다.

[0159] 2.2.4. 항오염성 평가

[0160] 형성한 고분자 다층막이 나노필트레이션 멤브레인에서 가장 큰 단점인 파울링 현상을 억제할 수 있는지 확인하기 위하여 세포 흡착 실험을 통해 항오염(Anti-fouling) 현상을 확인하고자 했다. 광학현미경으로 관찰하기 위해 유리기관 기질 위에 코팅한 후 세포를 분주하였다. 실험에는 HEK293세포와 HeLa세포를 이용하였다. 도 15를 보면 다층박막을 형성하지 않은 곳에서는 시간이 지남에 따라 세포가 흡착하고 분주하여 개체수가 증가하는 것

을 확인할 수 있다. 반면, 다층박막을 형성한 부분에서는 시간이 지나도 세포 흡착이 일어나지 않아 7일 경과 후에도 개체수가 증가하지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0161] 이러한 현상은 친수성 표면개질에 의해 코팅막이 물을 함유하고 있으면서 세포흡착을 방지하는 현상과 다층박막 표면에 형성된 그래프트형 PEG에 의해 세포 흡착이 방지되는 현상(PEGylation) 두 가지의 복합적인 결과이다. 이와 같은 현상은 어닐링 이후에도 동일하게 나타났으며, 따라서 (PAA/PEAA-g-PEG) 다층박막이 항오염성을 가지고 있음을 확인하였다.

[0162] 2.2.5. 유속 평가

[0163] 알루미늄 멤브레인에 고분자 블렌드 다층막을 도입함으로써 친수성 표면개질과 기공크기의 변화에 따른 멤브레인의 flux 변화를 관찰하고자 Dead-end system을 이용하여 water flux 측정을 진행하였다. 그 결과를 나타낸 도 16에서 기존의 알루미늄 멤브레인에 비하여 고분자 다층막을 도입하였을 때 flux가 증가함을 확인할 수 있다. 최외각 표면이 PEAA-g-PEG인 8BL과 최외각 표면이 PAA인 8.5BL에서도 flux 차이가 나는데 이는 양친매성인 PEAA-g-PEG보다 친수성인 PAA가 최외각일 때 표면의 젖음성이 높기 때문으로 보인다.

[0164] 2.2.6. 배제율

[0165] 상기 제조된 고분자막이 삽입된 미세유체소자에 분자 수준의 화합물이 녹아있는 수용액을 채널 내부로 흘려보내서 다공성 막에 의해 얼마나 걸러지는지를 확인하였다.

[0166] 화합물은 하기 표와 같이 염색용액인 1mM의 메틸렌블루(1.5nm)와 단백질에 형광분자를 태깅한 1 μ M의 FITC-BSA(7nm), 0.01wt%의 금나노입자 및 0.01wt%의 자성나노입자를 사용하였다. 다공성 막은 기공이 20nm 크기의 적층되지 않은 알루미늄 멤브레인에 그래프트 공중합체인 PAH/(PAA/PEAA-g-MPEG) 9BL 고분자 코팅막을 입혔다. 막에 의해 걸러지기 전의 용액과, 실린지 펌프를 사용하여 0.5ml/h 속도로 흘려주어 걸러진 용액을 흡광도를 통하여 비교하였다.

Particles	Conc.	Diameter (nm)
Methylene blue (MeB)	1 mM	1.5
FITC-BSA	1 μ M	7
Gold Nanoparticle (AuNP)	0.01 wt%	60
Magnetic Nanoparticle (MNP)	0.01 wt%	100

[0167]

[0168] 시료들은 나노 네트워크 기공 멤브레인의 기공 사이즈가 5~30nm 이므로 컷 오프가 발생하여 걸러지게 된다. 도 17을 참고하면, 크기가 큰 자성나노입자와 금나노입자는 100% 가까이 걸러졌으며 크기가 비슷한 FITC-BSA는 70~80% 걸러졌다. 크기가 매우 작은 메틸렌블루는 50% 정도 걸러진 것을 확인하였다. 이와 같은 결과로 기공 크기에 의해 입자 및 분자들을 거를 수 있어 필요한 생체 분자들만 통과시켜 다음 단계로 진행시킬 수 있음을 확인하였다.

[0169] 또한, 도 18의 결과는 고분자 나노기공막 코팅을 이용하여 기존의 알루미늄 멤브레인 막에서는 제대로 거르거나 포집할 수 없던 작은 분자 샘플(단백질: FITC-BSA, 모델 drug: MeB) 을 선택적으로 거를 수 있는 결과를 보여준다. 초분자체인 cationic CyD가 포함된 멤브레인 막의 경우는 분리능도 고분자 중합체 필름에 버금가는 결과를 보이며 특히 약물에서 중시되는 입체이성질체를 잘 포집하는 능력이 있다.

[0170] 2.3. 미세유체소자의 표면 특성

[0171] PDMS로 제작된 미세유체채널은 표면이 소수성을 보여 물을 이용한 유속 조절이 어렵기 때문에 이를 고분자 코팅을 이용하여 표면을 친수성으로 개질하였다. PDMS를 기질로 하여 (PAH/PAA)의 조건으로 9.5BL까지 적층시키고 접촉각을 측정하여 그 결과를 도 19에 나타낸다.

[0172] 접촉각이 90° 를 나타내었던 PDMS의 표면이 PAA가 최외각 층으로 이루어진 n층으로 적층시켰을 때에는 10° ~20° 정도로 친수성을 나타내었으며 PAH가 최외각 층으로 이루어진 n+0.5층으로 적층시켰을 때에는 35° ~45° 정도

로 약한 소수성을 나타내었다. 접촉각 측정을 통하여 고분자 전해질의 최외각층과 적층 수에 따라 표면의 젖음성을 조절할 수 있다는 것을 확인하였고, PDMS로 미세유체채널을 제작할 시에 채널 내부를 친수성으로 개질하여 유체의 전개나 유속조절을 용이하게 할 수 있다는 사실을 확인하였다.

[0173] 2.4. PVDF 멤브레인 - PAA/CyD 다층막의 특성 평가

[0174] 2.4.1. 두께 비교

[0175] 다층박막의 적층횟수가 증가함에 따라 다층막의 두께가 증가 하는 것을 단위 Bilayer당의 두께를 ellipsometer로 측정하였다. Ellipsometer는 기질과 사용한 고분자의 굴절률을 이용하여 분석이 가능하며 동일 시편에서 여러 번의 측정을 통해 평균값으로 나타내었다. Ellipsometer를 이용하여 PAA와 EEO를 적층한 박막과 PAA와 CyD를 적층한 박막의 두께를 각각 분석하였다. 도 20에서 보듯이 LbL과정을 반복 할수록 박막의 두께가 증가하는 경향을 보인다.

[0176] PAA/CyD 적층 박막의 두께를 보면 초기 적층 두께에 비해 n 값이 커질 때에 기대만큼 증가하지 않는다. 이는 t-CyD의 분자량이 고분자에 비해 작아 LbL방식에서의 적층이 일반적이지 않기 때문인 것으로 생각된다.

[0177] 2.4.2. 표면 모폴로지

[0178] 다공성막에 다층박막을 코팅하면 표면의 특성도 개질 시킬 수 있으며 기공의 크기도 조절이 가능하다. 따라서 표면의 morphology를 확인함으로써 다층박막의 형성 정도를 알고 기공의 크기를 확인할 수 있다. 이를 확인하기 위해서 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 표면 morphology를 확인 하였다. 도 21은 고분자 멤브레인인 PVDF 멤브레인에 PAA/CyD로 다층박막을 형성한 뒤 SEM을 이용하여 표면을 확인한 것이다. 적층 횟수가 3 bilayers 에서 6, 9 bilayers로 늘어 날수록 다공성막의 기공 크기가 줄어 드는 것을 확인하였다. 따라서 적층 횟수의 조절로 기공크기 등의 표면 morphology의 조절이 가능한 것을 알 수 있었다.

[0179] 2.4.3. 젖음성

[0180] 분리막은 기공을 가지고 있기 때문에 기질로 이용했을 시 slide glass와 silicon wafer에 코팅했을 때와는 다른 습윤도 값을 보인다. 따라서 분리막에 코팅한 다층박막의 습윤도를 측정하였다.

[0181] 도 22는 PVDF 멤브레인에 다층박막을 형성한 후 측정한 접촉각 그래프이다. PVDF 멤브레인은 수처리용 멤브레인으로 자주 사용하는 고분자 멤브레인이다. 하지만 수처리용으로 사용되기에는 소수성의 성질을 많이 가지고 있어 유속에 문제가 있다. 따라서 친수성으로 개질 가능한 PAA와 CyD를 이용한 표면 코팅을 통해 기존의 접촉각보다 낮은 접촉각을 갖게 하였다. 적층이 진행됨에 따라 접촉각이 점점 낮아짐을 확인 하여 코팅으로 인한 친수성으로의 표면개질이 잘 이루어짐을 확인하였다.

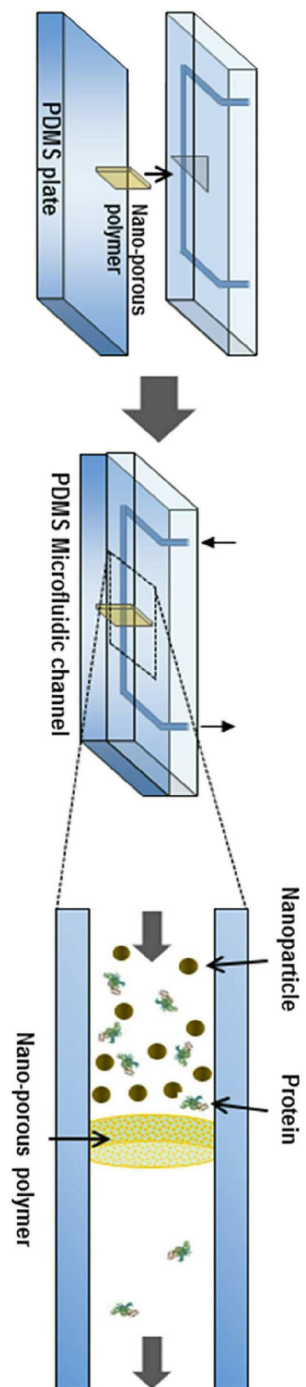
[0182] 2.4.4. 유속 평가

[0183] 접촉각으로 분리막의 소수성인 표면을 친수성으로 개질된 것을 확인하였다. 표면의 개질이 실제로 분리막의 유속에 영향을 미치는지 확인하기 위해 Di-water를 이용하여 필터 실험을 하였다. 도 23은 PVDF 멤브레인 위에 PAA/t-CyD로 다층박막을 형성하여 유속을 측정한 그래프이다. 기존 PVDF 멤브레인 보다 다층박막 형성 후 유속이 빨라지는 것을 확인하였다. SEM을 통한 morphology 확인 시 다층박막형성 후 기공의 크기는 줄었는데 유속은 증가한 것으로 보아 이는 분리막 표면이 코팅 후 친수성으로 개선되었기 때문으로 예상된다.

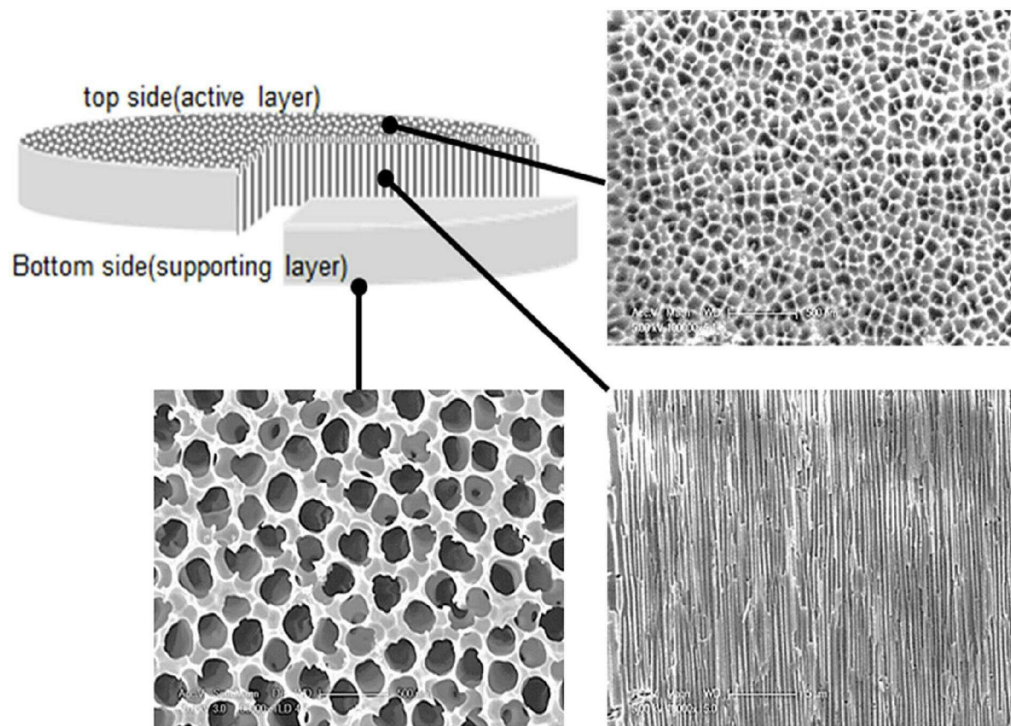
[0184] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

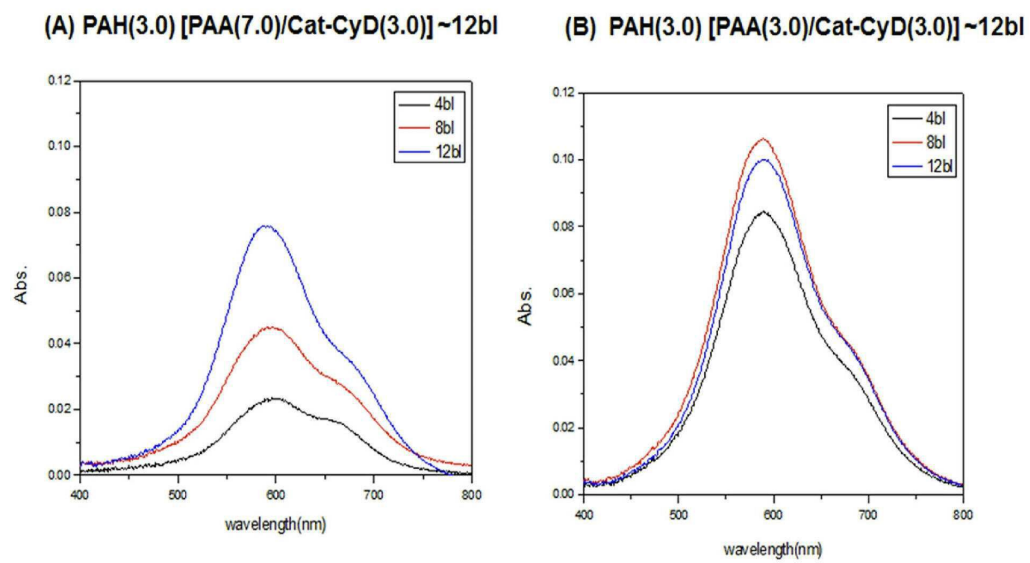
도면1



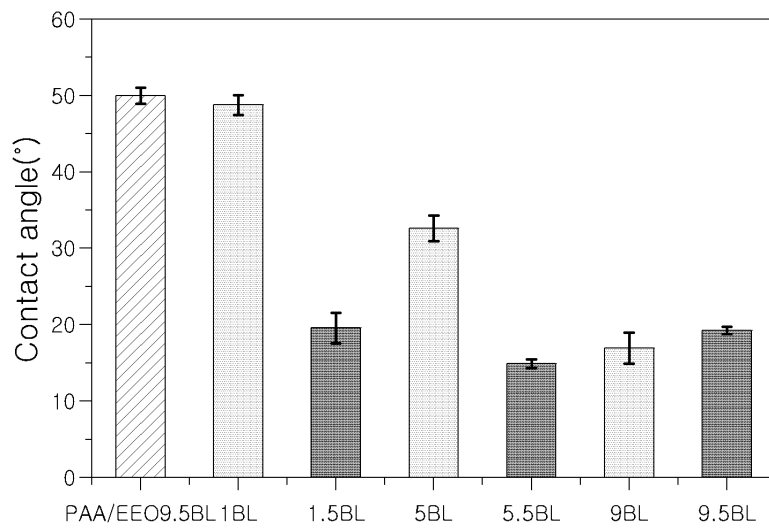
도면2



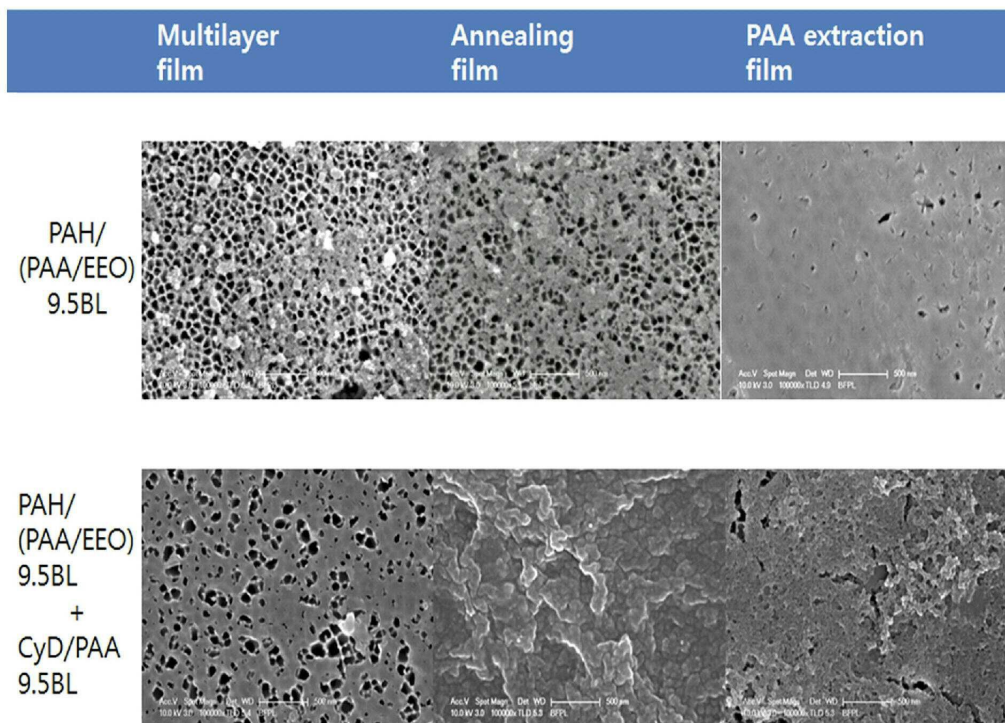
도면3



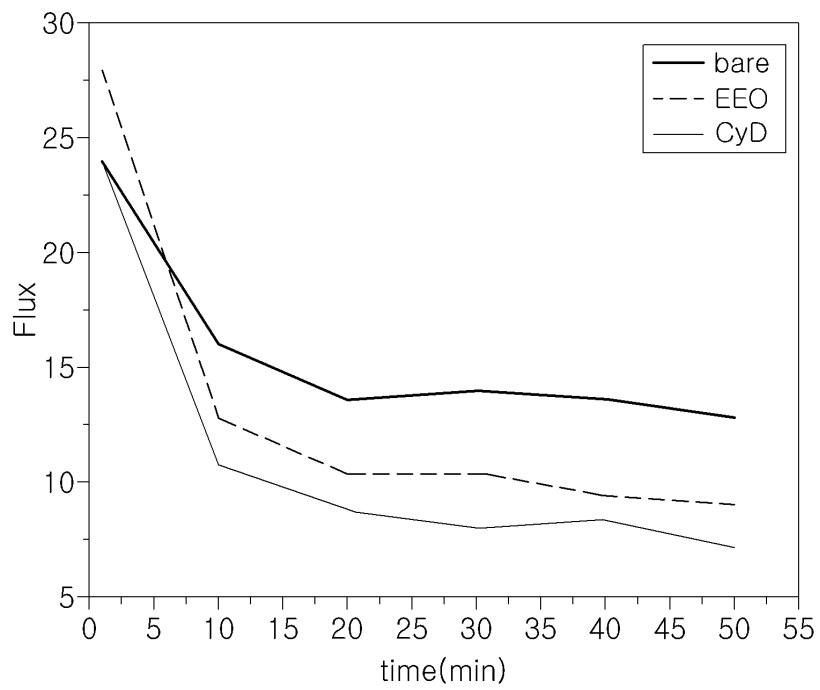
도면4



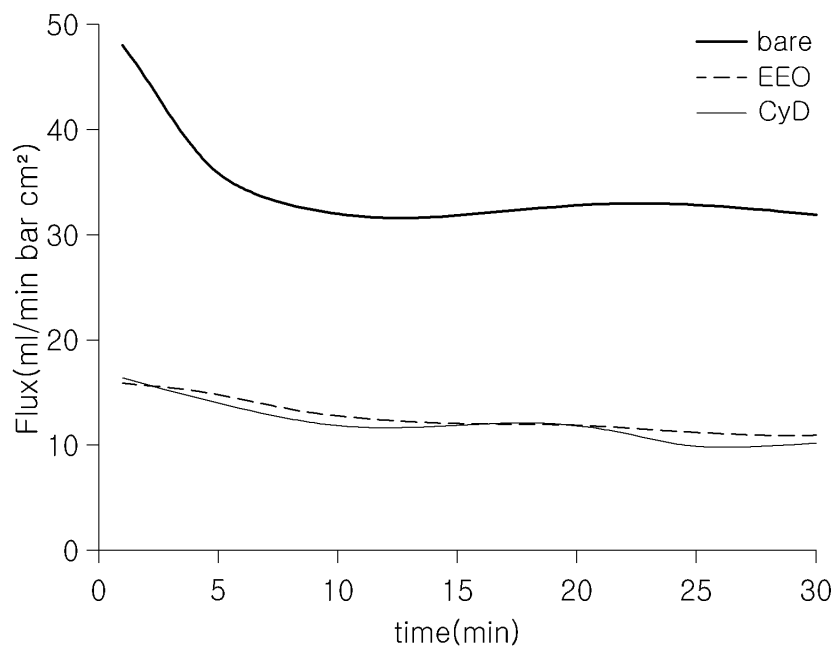
도면5



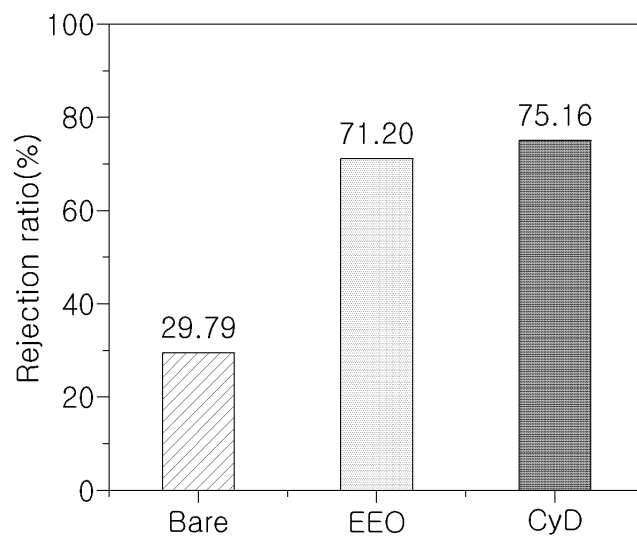
도면6



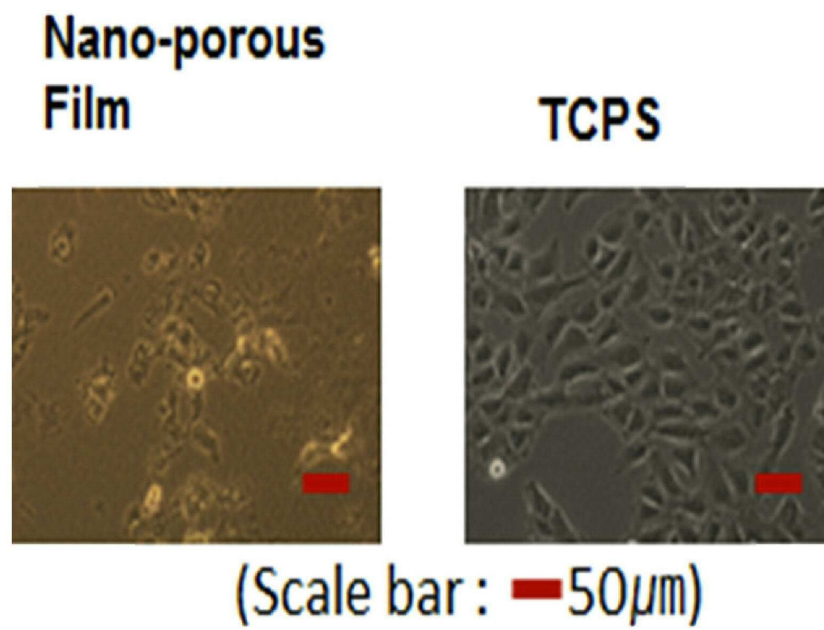
도면7



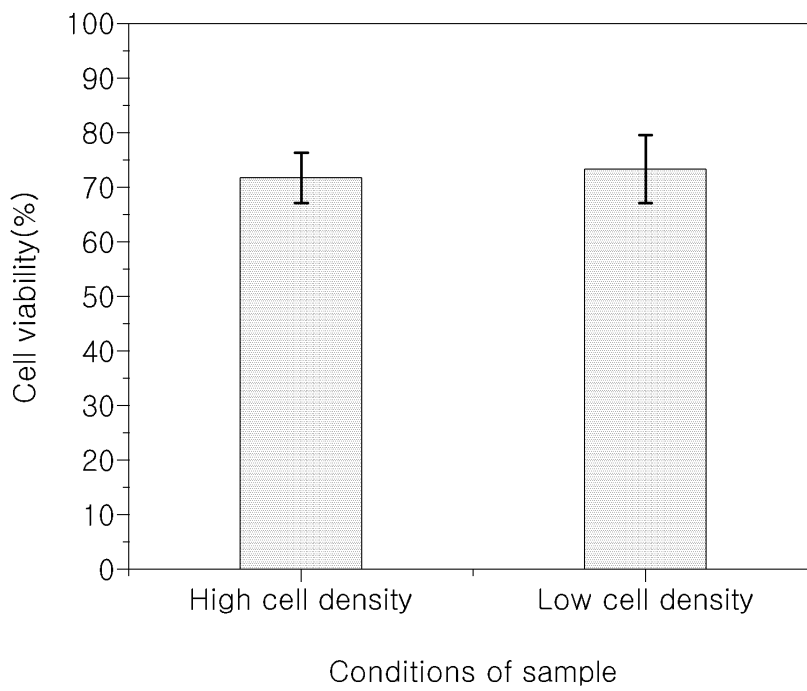
도면8



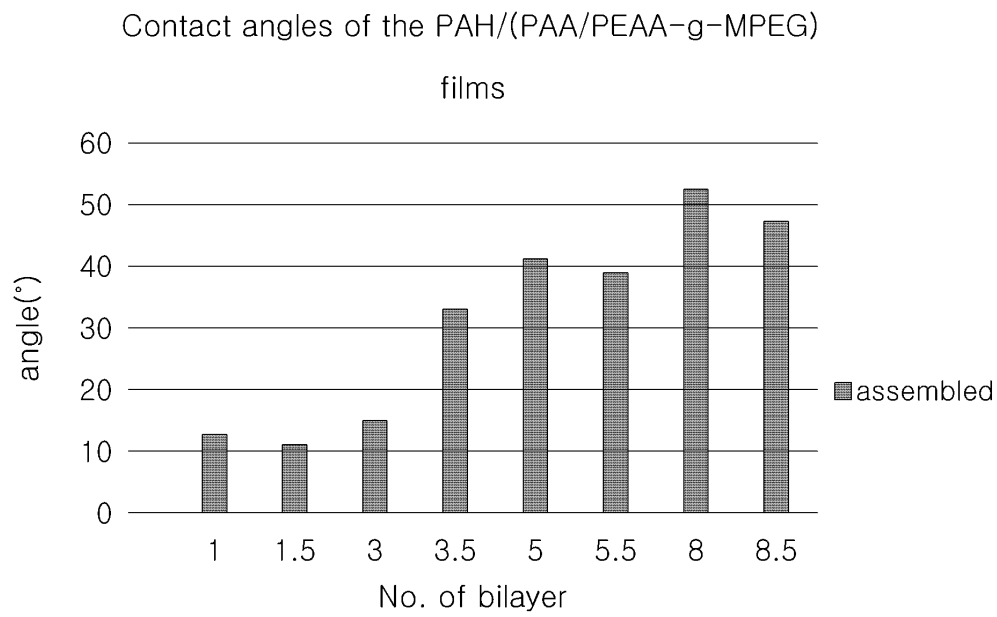
도면9



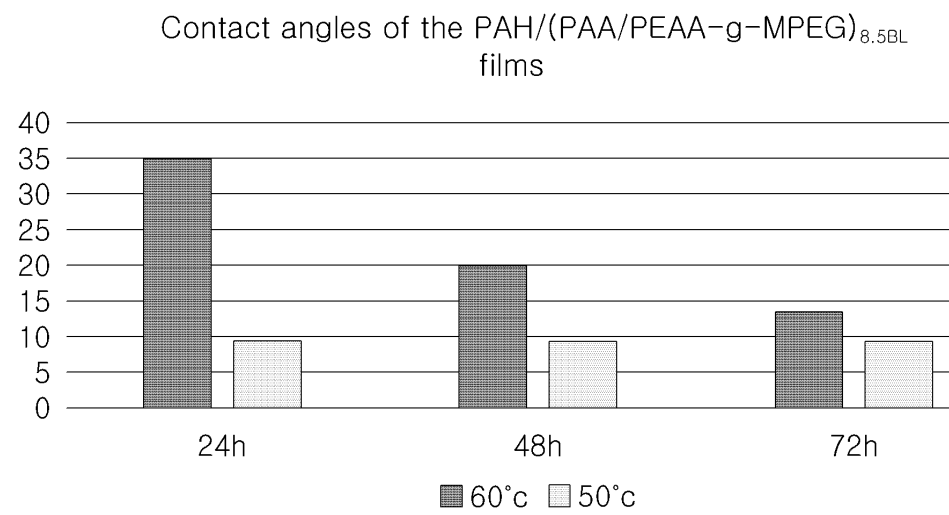
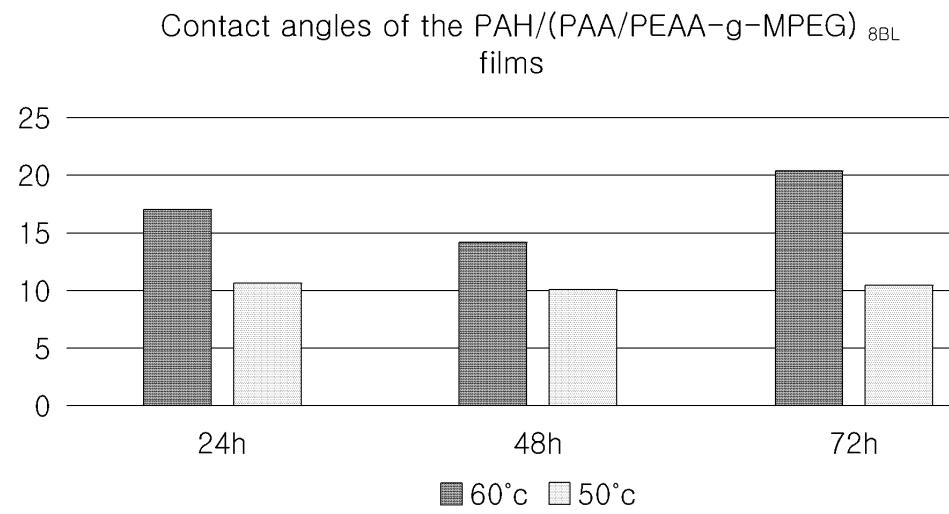
도면10



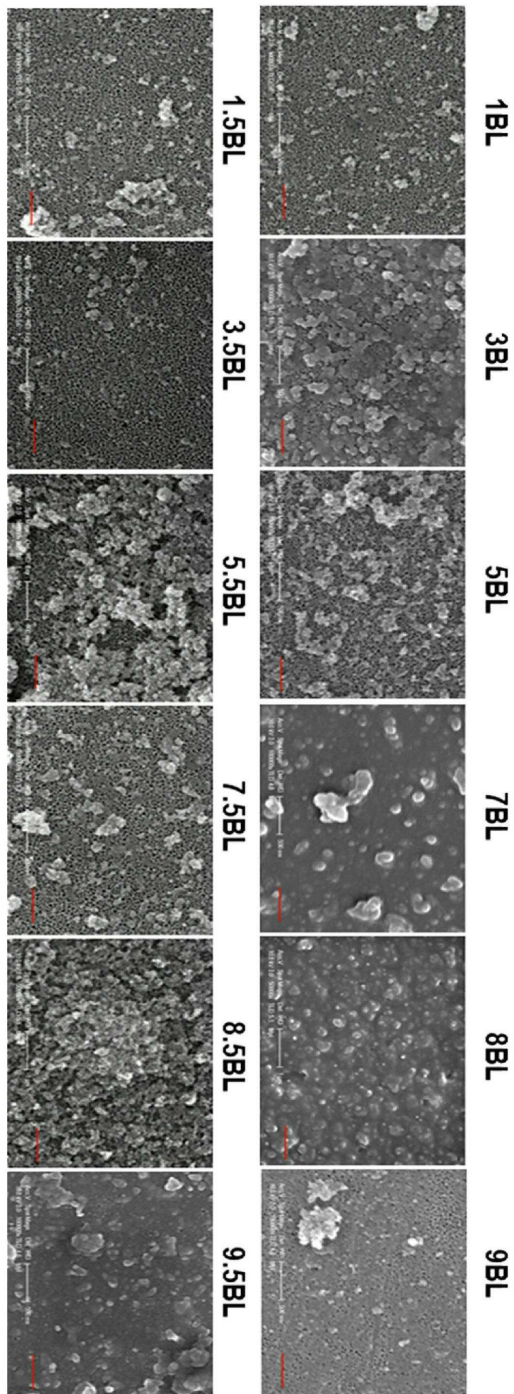
도면11



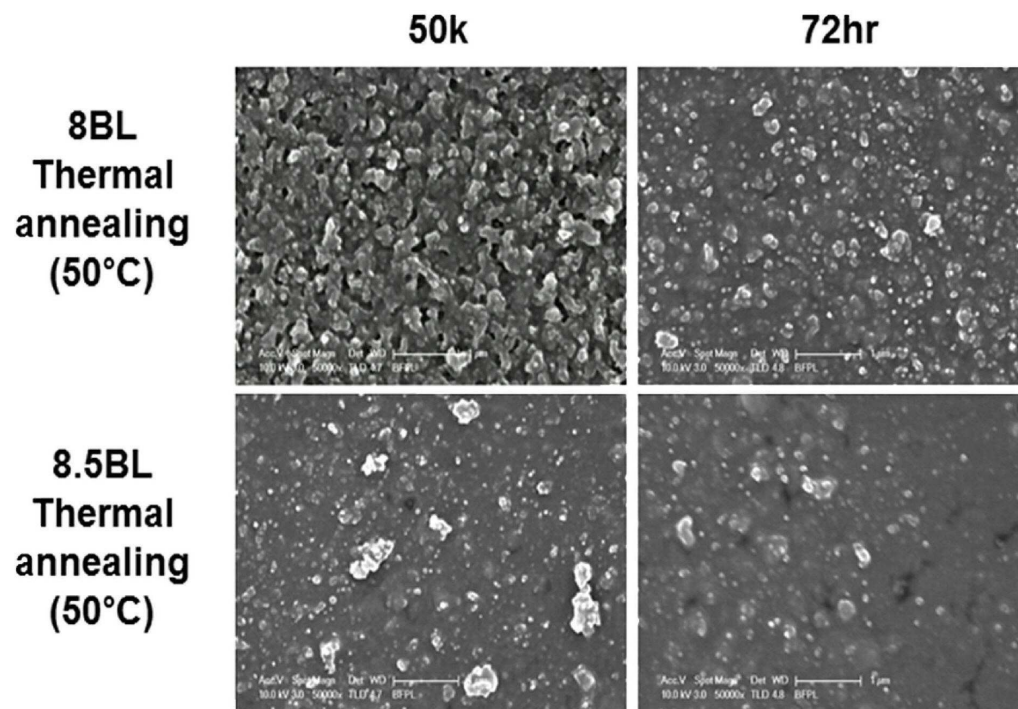
도면12



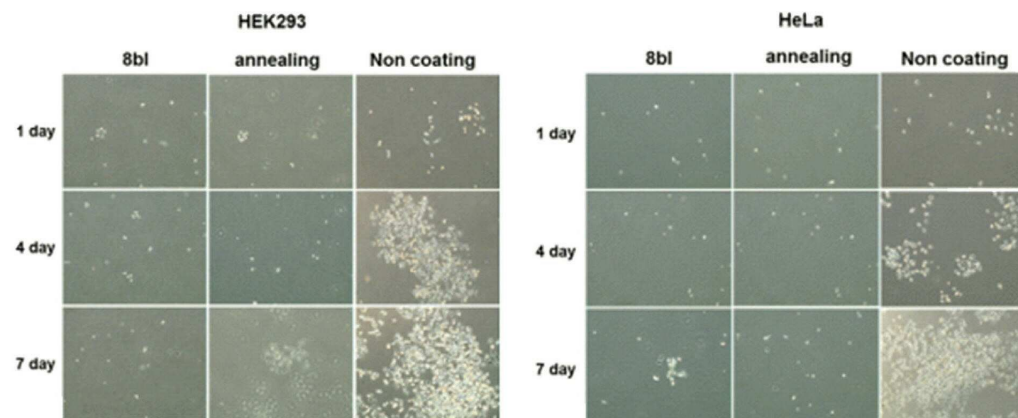
도면13



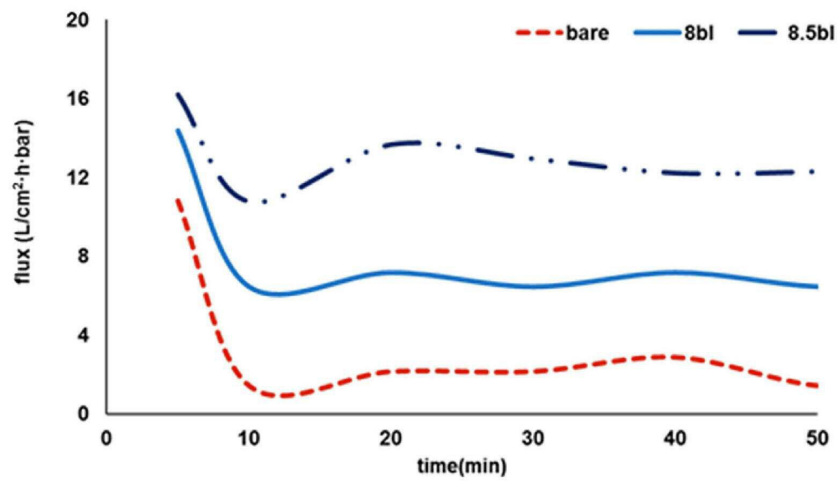
도면14



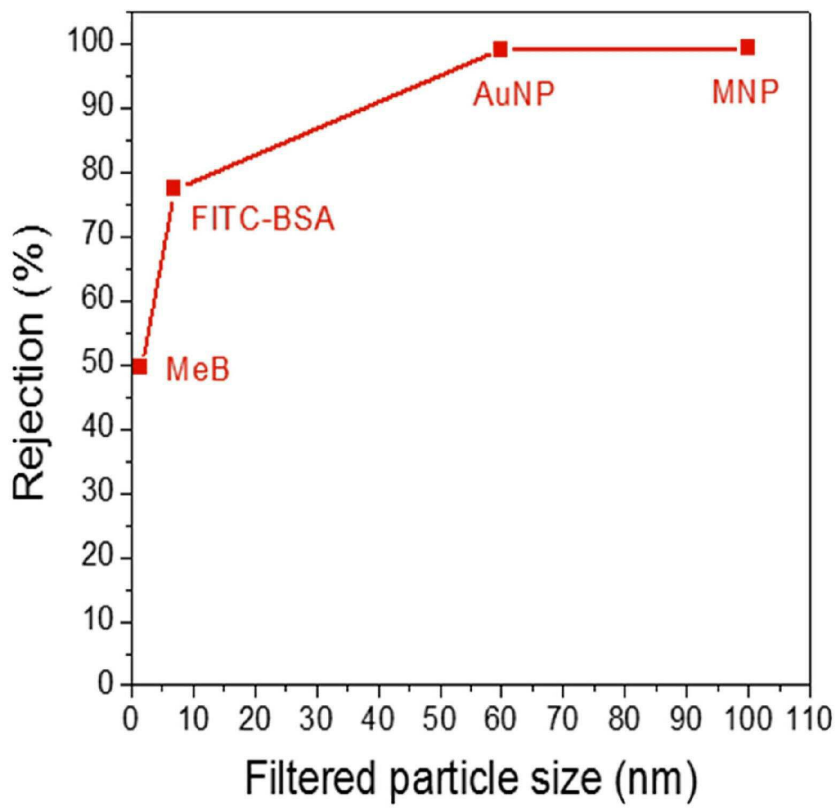
도면15



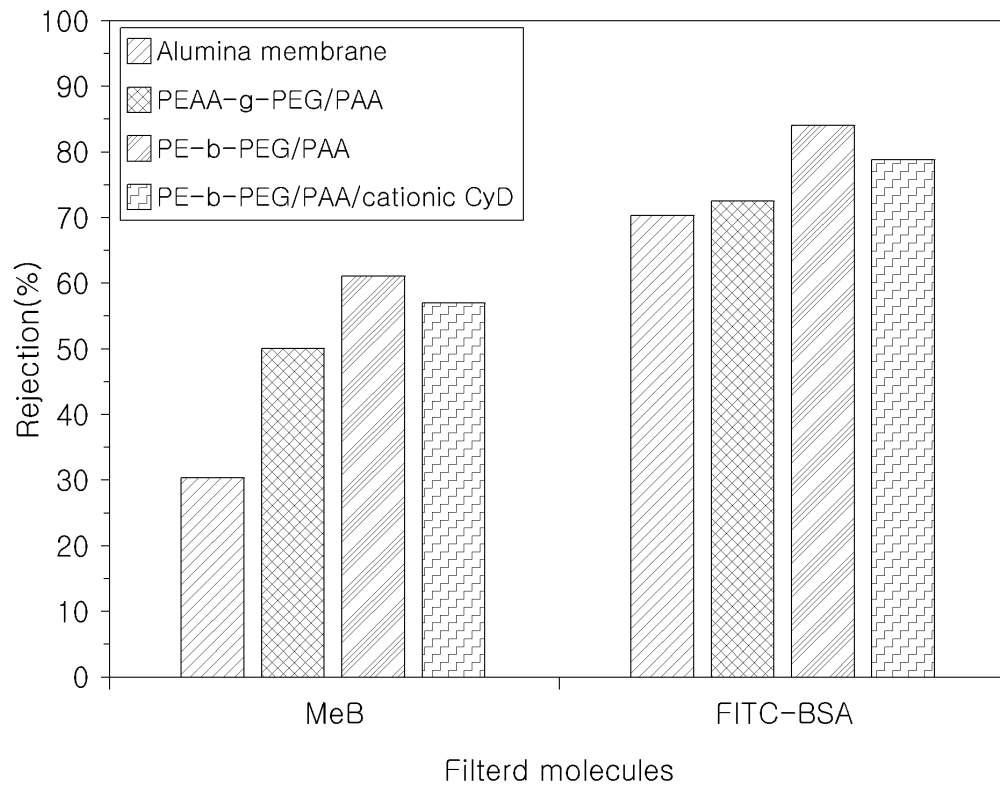
도면16



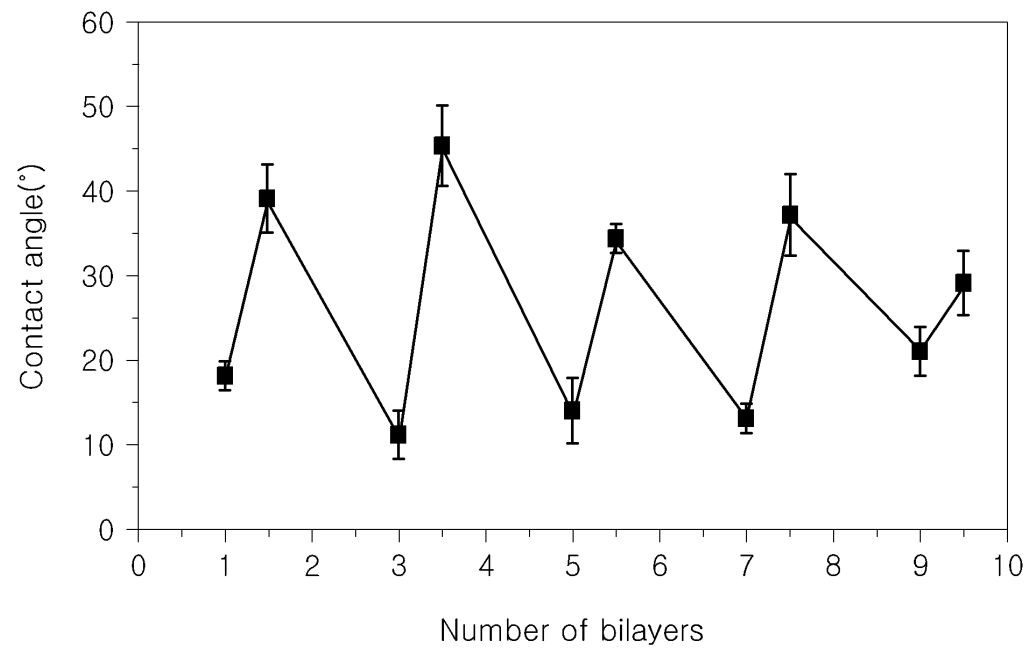
도면17



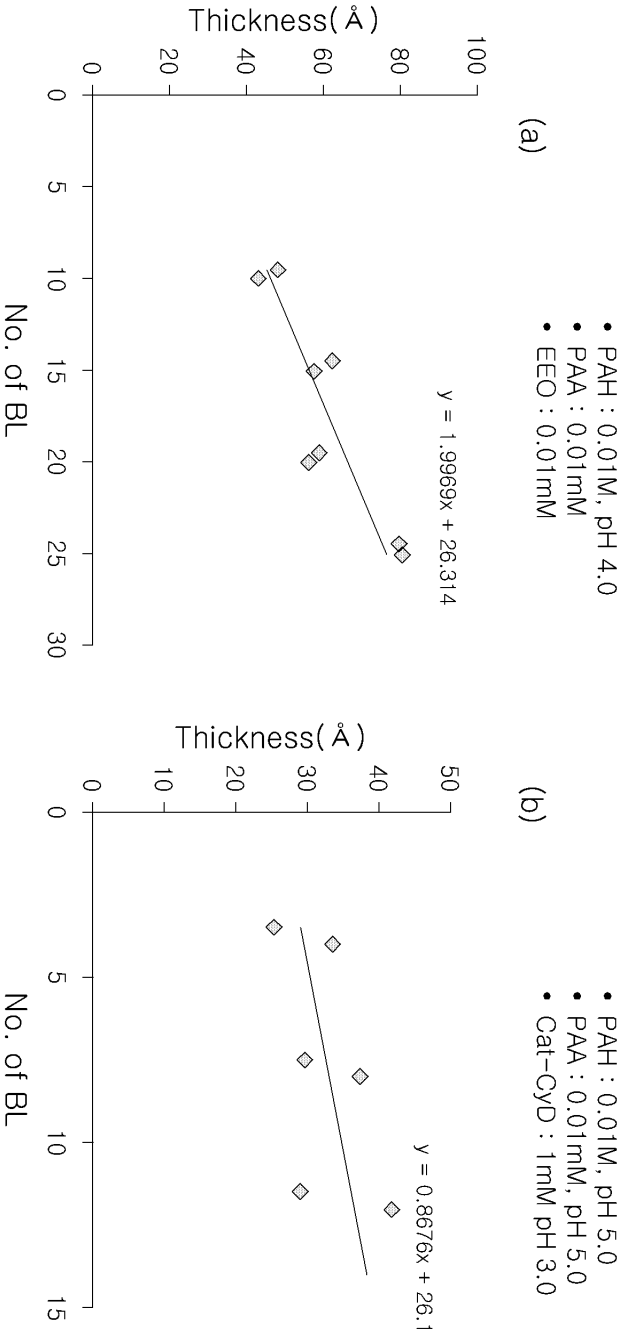
도면18



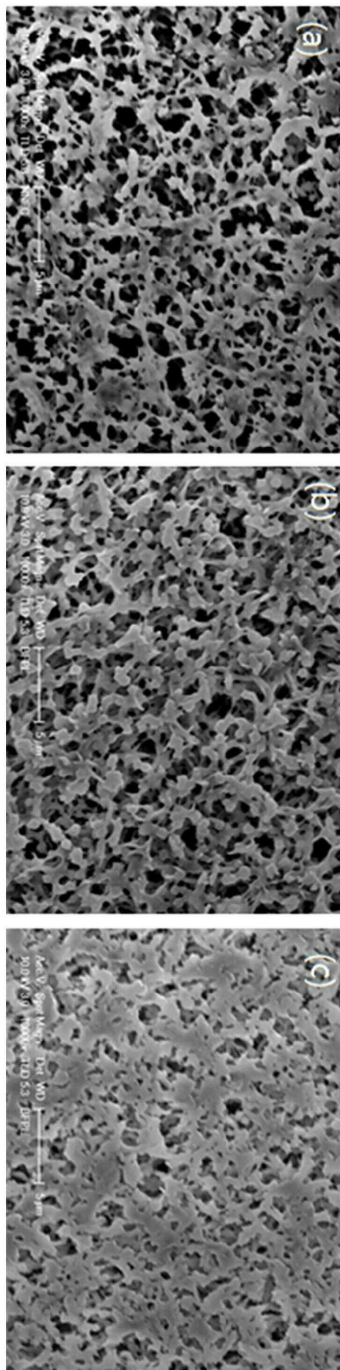
도면19



도면20



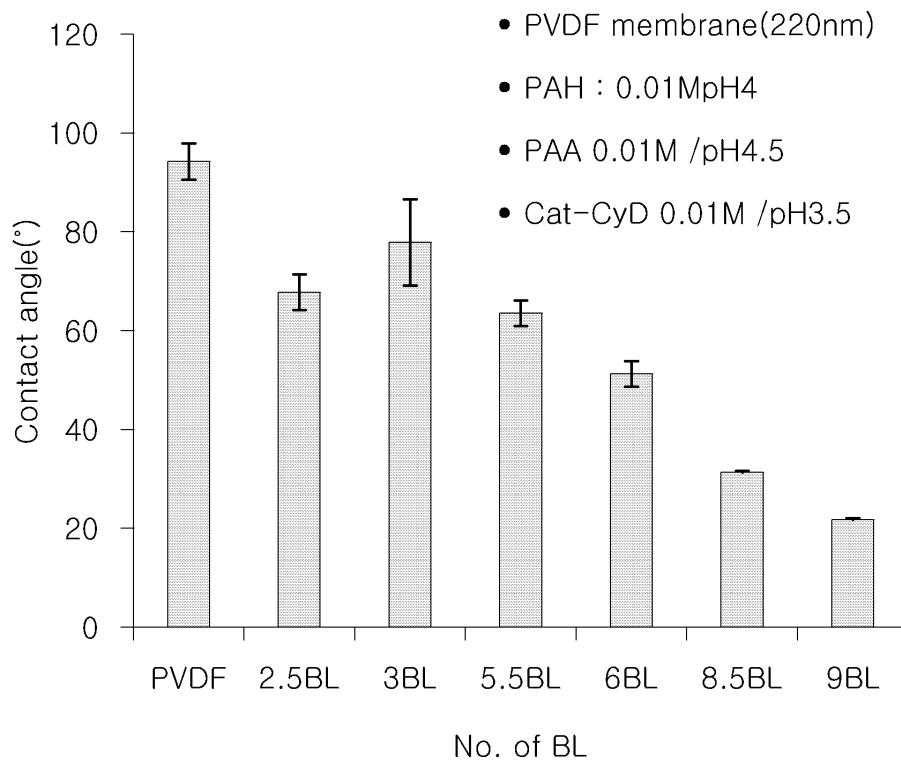
도면21



10000 x

- PVDF membrane(220nm)
- PAH : 0.01M pH4
- PAA 0.01M /pH4.5
- Cat-CyD 0.01M / pH3.5

도면22



도면23

