



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0051788
(43) 공개일자 2018년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/26 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08L 61/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 20/262 (2013.01)
B01J 20/3085 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0148551

(22) 출원일자 2016년11월09일
심사청구일자 2016년11월09일

(71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자
최원산
전라북도 완주군 봉동읍 둔산1로 107, 102동 100
4호 (라송 센트럴카운티)

배지영
대전광역시 대덕구 동춘당로 160 삼익소월아파트
104동 1204호

(74) 대리인
특허법인 플러스

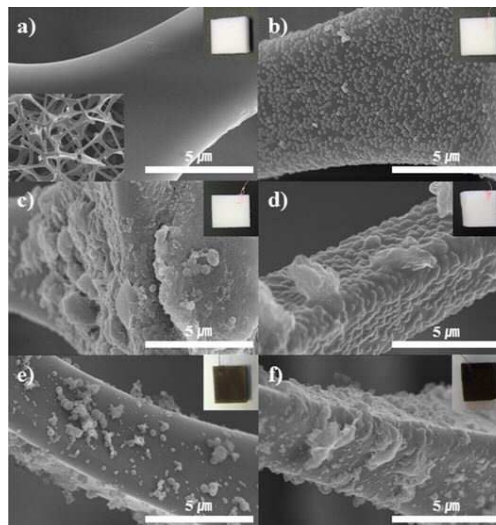
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 고흡착성을 가진 고분자브러시 발포체 복합소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 흡착성능이 뛰어난 고흡착성 고분자브러시 발포체 복합소재에 관한 것이다. 보다 상세하게는 휴대성 및 편리성을 갖춘 발포체 기체에 고분자브러시를 도입한 발포 복합체로, 수중의 오염물질을 신속하고 효과적으로 제거할 수 있는 고흡착성능을 가진 고분자브러시 발포체 복합소재에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/285 (2013.01)

C08J 3/245 (2013.01)

C08J 7/16 (2013.01)

C08J 9/00 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08L 61/28 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711024972

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원

연구과제명 고분자 전해질을 이용한 나노구조체 합성 및 환경정화 응용기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

발포체 기재, 상기 기재 상에 나노입자 및 상기 나노입자 상에 결합된 고분자브러시를 포함하는 고흥착성 발포 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 발포체 기재는 멜라민계 수지 발포체인 고흥착성 발포 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 도파민 또는 실리카 나노입자인 고흥착성 발포 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 발포체 기재는 마이크로 기공, 메조 기공 및 마크로 기공을 포함한 계층적 다공구조를 갖는 것인 고흥착성 발포 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자브러시는 양이온성 고분자 전해질 및 음이온성 고분자 전해질 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 고흥착성 발포 복합체.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 양이온성 고분자 전해질은 폴리알릴아민하이드로클로라이드, 폴리에틸렌이민, 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드, 폴리메타크릴록시에틸트리알킬암모늄 할라이드, 폴리아릴아민클로라이드, 폴리아크릴아마이드, 아미노에틸레이티드 폴리아크릴아마이드, 폴리비닐아민 및 폴리에틸렌아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 고흥착성 발포 복합체.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 음이온성 고분자 전해질은 폴리스티렌설포닉엑시드-코-말레익엑시드, 폴리아크릴엑시드, 폴리스티렌설포닉엑시드, 폴리메타크릴엑시드, 폴리비닐포스페이트 및 폴리4-암모늄스티렌설포닉엑시드로 이루어진 군으로부터

선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 고흡착성 발포 복합체.

청구항 8

발포체 기재와, 도파민 단량체 또는 실리카 전구체 화합물을 용매에 넣어 반응시켜 발포체 기재의 표면에 상기 도파민 또는 실리카 나노입자를 형성하는 단계 및

상기 나노입자가 형성된 발포체 기재를 건조한 후 고분자 전해질 용액에 넣어 중합반응하는 단계를 포함하는 고흡착성 발포 복합체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 중합반응은 표면 개시 중합 방법(grafting-from) 또는 접착 방법(grafting-to)방법으로 실시하는 것인 고흡착성 발포 복합체의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 용매는 암모니아 용액에 알코올계 용매 및 물을 혼합한 혼합용매를 포함하는 고흡착성 발포 복합체의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 양이온성 고분자 전해질 및 음이온성 고분자 전해질 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 고흡착성 발포 복합체의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제7항 중에서 선택되는 어느 한 항의 고흡착성 발포 복합체를 포함하는 소형 휴대용 성형체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흡착능이 뛰어난 고흡착성 고분자브러시 발포체 복합소재에 관한 것이다. 보다 상세하게는 휴대성 및 편리성을 갖춘 발포체 기재에 고분자브러시를 도입한 발포 복합체로, 수중의 오염물질을 신속하고 효과적으로 제거할 수 있는 고흡착성을 가진 고분자브러시 발포체 복합소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인체에 유입되는 오페수에 존재하는 중금속 이온은 독성이 강하고 분해가 잘 이루어지지 않아 심각한 부작용을 야기한다. 이러한 중금속 이온을 제거하는 방법은 흡착제를 이용하는 것이다.

[0003] 한편, 분말형태의 나노입자는 중금속 이온을 제거한 후, 분리 과정에서 복잡하고 비용을 상승시키고, 재사용 시 흡착효율이 저하되는 문제가 있다. 또한, 수중에 흡착제가 잔류하게 되면, 2차 수질오염의 원인이 될 수 있고, 인체 유입 시 심각한 악영향을 초래할 수 있다.

[0004] 즉, 분말형의 나노흡착제를 이용한 수중의 오염물 제거는 복잡한 공정과 높은 비용이 요구되는 소규모 사업장이

나 개인이 사용하기에 부담이 된다.

[0005] 따라서, 사용 중 나노입자의 유출 위험을 제거하고 소규모 사업장 또는 긴급조난 상황에서 개인이 쉽게 사용할 수 있는 휴대성과 동시에 흡착성능이 매우 탁월한 흡착제의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2014-0076598호(2014.06.20)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 흡착 성능이 매우 탁월하면서 흡착 속도가 높아 신속하게 수용성 오염물질을 제거할 수 있는 고흡착성 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 소규모 업체나 긴급 조난 시 개별 사용이 용이하고, 별도의 흡착제의 분리 공정이 없어 흡착제의 유실로 인한 2차 오염 염려가 없는 고흡착성 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 발포체 기재, 상기 기재 상에 나노입자 및 상기 나노입자 상에 결합된 고분자브러시를 포함하는 고흡착성 발포 복합체를 제공한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡착성 발포 복합체에 있어서, 상기 발포체 기재는 멜라민계 수지 발포체인 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡착성 발포 복합체에 있어서, 상기 나노입자는 도파민계 또는 실리카계 나노입자인 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡착성 발포 복합체에 있어서, 상기 발포체 기재는 마이크로 기공, 메조 기공 및 마크로 기공을 포함한 계층적 다공구조를 갖는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡착성 발포 복합체에 있어서, 상기 고분자브러시는 양이온성 고분자 전해질 및 음이온성 고분자 전해질 중에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡착성 발포 복합체에 있어서, 상기 양이온성 고분자 전해질은 폴리알릴아민하이드로클로라이드, 폴리에틸렌이민, 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드, 폴리메타크릴록시에틸트리알킬암모늄 할라이드, 폴리아릴아민클로라이드, 폴리아크릴아마이드, 아미노에틸레이티드 폴리아크릴아마이드, 폴리비닐아민 및 폴리에틸렌아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡착성 발포 복합체에 있어서, 상기 음이온성 고분자 전해질은 폴리스티렌설포닉엑시드-코-말레익엑시드, 폴리아크릴엑시드, 폴리스티렌설포닉엑시드, 폴리메타아크릴엑시드, 폴리비닐포스페이트 및 폴리4-암모늄스티렌설포닉엑시드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은

[0017] 발포체 기재와, 도파민 단량체 또는 실리카 전구체 화합물을 용매에 넣어 반응시켜 발포체 기재의 표면에 상기 도파민 또는 실리카 나노입자를 형성하는 단계 및

[0018] 상기 나노입자가 형성된 발포체 기재를 건조한 후 고분자 전해질 용액에 넣어 중합반응하는 단계

[0019] 를 포함하는 고흡착성 발포 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡착성 발포 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 중합반응은 표면 개시 중합 방법(grafting-from) 또는 접착 방법(grafting-to)방법으로 실시하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡착성 발포 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 용매는 암모니아 용액에 알코올

계 용매 및 물을 혼합한 혼합용매를 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡착성 발포 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 고분자 전해질은 양이온성 고분자 전해질 및 음이온성 고분자 전해질 중에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 상술한 고흡착성 발포 복합체를 포함하는 소형 휴대용 성형체를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 고흡착성 발포 복합체는 흡착 성능을 획기적으로 높일 수 있는 장점이 있다. 특히, 흡착 속도를 크게 개선함으로써 신속하게 수중의 오염물질을 제거할 수 있으며, 나아가 중금속 제거 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0025] 또한, 소규모 업체에서 용이하게 사용할 수 있거나 긴급 조난 시 개별 사용이 가능할 수 있도록 하며, 별도의 분리 공정 없이 흡착제 유실로 인한 2차 오염의 부담이 없는 고흡착성 복합체를 제공할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 발포 복합체의 합성과정을 주사전자현미경으로 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 발포 복합체의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 발포 복합체의 구리 이온 pH 농도에 따른 흡착 효율을 그래프로 나타낸 것이다(a) 폴리아크릴아마이드 발포 복합체, b) 폴리아크릴산 발포 복합체, c) 폴리에틸렌이민 발포 복합체. d) pH에 따른 세 종류의 고분자브러시-발포 복합체의 구리에 대한 최대 흡착 용량을 표시).

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 발포 복합체의 의 시간에 따른 구리 이온의 $\ln q$ 를 나타내는 그래프이다(검은선 : 폴리아크릴 마이드 발포 복합체, 파란선 : 폴리아크릴산 발포 복합체, 빨간선 : 폴리에틸렌이민 발포 복합체). b) 세 종류의 고분자 브러시-발포 복합체의 속도 상수를 입력한 표. c) 세 종류의 발포 복합체를 이용하여 10 mg/L농도의 구리와 납의 최대 흡착 용량을 나타내는 표이다. d) 세 종류의 발포 복합체를 이용하여 10 mg/L와 50 mg/L농도의 구리와 납의 최대 흡착 용량을 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리에틸렌이민 발포 복합체의 실생활 적용을 위한 예시와 가능성 및 안정성을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 발포 복합체의 납 농도에 따른 최대 흡착 용량 및 흡착 등온선을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 발포 복합체의 세포독성 시험 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 첨부된 도면 및 구체예들을 참조하여 본 발명에 따른 고흡착성 복합체 및 이의 제조방법에 대해 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0028] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0029] 또한 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확하게 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0030] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0031] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 본 발명에 따른 고흥착성 복합체는 발포체 기재, 상기 기재 상에 나노입자 및 상기 나노입자 상에 결합된 고분자브러시를 포함한다.

[0034] 상기 발포체 기재는 바람직하게는 멜라민계 수지 발포체이다. 더욱 좋게는 멜라민 포름알데히드 발포체인 것일 수 있다.

[0035] 상기 멜라민 포름알데히드 발포체는 크게 제한되는 것은 아니지만, 멜라민 포름알데히드 예비축합물을 이용하여 발포체를 이용하여 용매 중에 발포시켜 제조된 것을 사용할 수 있다.

[0036] 이러한 발포체 기재는 그 형상이 크게 제한되지 않고, 옷감 혹은 천의 형태를 가질 수 있으며, 스폰지 형태일 수 있다. 이는 적용 분야에 따라 크기와 함께 조절할 수 있다.

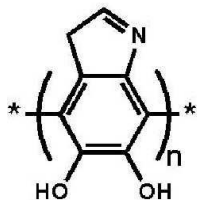
[0037] 또한, 상기 발포체 기재는 기공의 크기를 제한하지 않고 다양한 기공 크기를 가질 수 있다. 바람직하게는 발포체 기재가 마이크로 기공, 메조 기공 및 마크로 기공을 포함하는 계층적 다공구조를 갖는 것이 더욱 좋다. 이때, 본 발명에서 상기 마이크로 기공, 메조 기공 및 마크로 기공은 IUPAC의 분류에 따라 분류되는 것으로, 2nm이하를 마이크로 기공 (Micro-pores), 2nm에서 50nm이하의 크기를 메조기공 (Meso-pores), 그리고 50nm보다 큰 기공을 마크로 기공(Macro-pores)인 것으로 한다. 상기 계층적 다공구조를 갖는 발포체 기재는 케스케이드 효과에 의해 고속의 흡착과 동시에 흡착율을 획기적으로 향상시킬 수 있어 더욱 좋다.

[0038] 상기 발포체 기재는 그 표면에 나노입자를 형성한다. 상기 나노입자는 크게 제한되는 것은 아니지만 기재 상에 결합이 잘 이루어지면서 고분자브러시의 형성을 통해 높은 흡착성능을 부여할 수 있는 도파민 또는 실리카 나노입자인 것이 더욱 좋다.

[0039] 상기 도파민 나노입자는 도파민계 중합체인 것일 수 있으며, 이는 발포체 기재 상에 표면 중합하여 형성된다.

[0040] 상기 도파민계 중합체는 도파민계 단량체, 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 고분자 화합물을 포함할 수 있다.

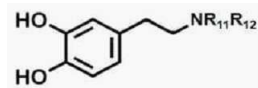
[0041] [화학식 1]



[0042]

[0043] 또한, 상기 도파민계 단량체는 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 도파민계 단량체는 하기 화학식 2로 표기되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0044] [화학식 2]



[0045]

[0046] 상기 하기 화학식 2에서, 하기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C5 알킬일 수 있다.

[0047] 상기 실리카 나노입자는 실리콘 함유 알콕사이드 화합물을 이용할 수 있으며, 일례로 테트라에틸오르소실리케이트 (TEOS), 모노메틸-트리에톡시실란(MTES)이 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0048] 상기 나노입자는 발포체 기재 상에 바람직하게는 10 내지 30 wt% 함유되는 것이 좋다. 상기 범위를 만족하는 경우 고분자브러시 형성이 잘 되고, 흡착성능을 향상시킬 수 있어 더욱 좋다.

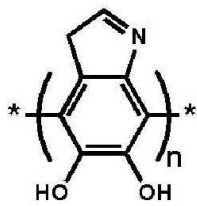
[0049] 본 발명에 따른 고흥착성 발포 복합체는 발포체 기재 상에 나노입자를 포함하며, 나아가 상기 나노입자 상에 고분자브러시가 형성된 것을 특징으로 한다.

[0050] 상기 고분자브러시는 사슬의 한쪽 끝이 화학적 또는 물리적으로 나노입자 상에 결합되어 있는 고분자 사슬의 집합체이다. 상기 고분자 브러시의 입체적 형태(conformation)는 표면에서의 밀도(grafting density)와 분자량에

의해 조절될 수 있으며, 나노입자의 표면에 고분자 사슬을 그래프팅(grafting)되어 형성될 수 있다. 또한, 상기 발포 기재 상의 표면이나 발포 기재 및 나노입자의 계면에 결합되어 형성될 수 있다.

- [0051] 상기 고분자나노브러시는 중금속 이온과 같은 수중 상 불순물인 이온의 흡착이 가능한 물질이라면 그 종류에 제한없이 사용될 수 있지만, 종게는 고분자 전해질을 사용하는 것이 흡착율을 높이고 나아가 흡착 속도를 획기적으로 향상시킬 수 있어 더욱 좋다.
- [0052] 상기 고분자브러시는 종게는 양이온성 고분자 전해질 및 음이온성 고분자 전해질 중에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 양이온성 고분자 전해질은 양이온성을 가지는 고분자 전해질이라면 크게 제한되지 않고 사용할 수 있지만, 바람직하게는 폴리알릴아민하이드로클로라이드(polyallylamine hydrochloride; PAH), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine; PEI), 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드(polydiallyldimethylammonium chloride, PDDA), 폴리메타크릴록시에틸트리알킬암모늄 할라이드(polymethacryloxyethyltrialkyl ammonium halide), 폴리알릴아민클로라이드(polyallylamine chloride), 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 아미노에틸레이티드 폴리아크릴아마이드(aminoethylated polyacrylamide), 폴리비닐아민(polyvinylamine), 호프만감성-폴리아크릴아마이드(Hofman-degradated polyacrylamide), 폴리에틸렌아민(polyethyleamine), 양이온화 녹말(cationized starch) 및 키토산(chitosan)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 폴리에틸렌아민 또는 폴리아크릴아마이드를 사용하는 것이 다양한 수중 조건에서도 흡착 성능이 뛰어나며 생체 적합성 측면에서 더욱 좋다.
- [0054] 상기 음이온성 고분자 전해질은 음이온성을 가지는 고분자 전해질이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 폴리스티렌설포닉엑시드-코-말레익엑시드(polystyrenesulfonicacid-co-maleicacid), 폴리아크릴엑시드(polyacrylicacid), 폴리스티렌설포닉엑시드 (polystyrenesulfonicacid), 폴리메타아크릴엑시드(polymetacrylicacid), 폴리비닐포스페이트(polyvinylphosphate) 및 폴리4-암모늄스티렌설포닉엑시드(poly4-ammoniumstyrenesulfonicacid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 폴리아크릴엑시드를 사용하는 것이 흡착 성능면에서 더욱 좋다.
- [0055] 상기 고분자 전해질은 그 분자량이 크게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000 dalton의 범위이다. 상기 고분자 전해질의 분자량이 상기 범위 미만이면 고분자브러시의 형성이 잘 이루어지지 않을 수 있으며, 상기 범위 초과이면 흡착효율이 저하될 수 있다.
- [0056] 본 발명은 발포체 기재와, 도파민 단량체 또는 실리카 전구체 화합물을 용매에 넣어 반응시켜 발포체 기재의 표면에 상기 도파민 또는 실리카 나노입자를 형성하는 단계 및 상기 나노입자가 형성된 발포체 기재를 건조한 후 고분자 전해질 용액에 넣어 중합반응하는 단계를 포함하는 고흡착성 발포 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0057] 이때, 상기 용매는 발포 기재상에 나노입자가 잘 형성될 수 있도록 바람직하게는 친수성 유기용매를 사용할 수 있다. 친수성 유기용매는 친수기를 갖는 유기화합물로, 히드록시기, 아민기, 카르복실기 등을 갖는 유기용매라면 제한없이 사용될 수 있다. 종게는 알코올계 용매, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, 메톡시 메탄올, 에톡시 메탄올, 메톡시 프로판올, 에톡시 프로판올 및 디아세톤 알코올 중 선택된 하나의 단일물 또는 둘 이상으로 이루어진 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0058] 상기 용매는 더욱 종게는 암모니아 수용액에 알코올계 용매 및 물을 혼합한 혼합용매인 것일 수 있다.
- [0059] 상기 나노입자는 도파민 또는 실리카 나노입자인 것일 수 있다.
- [0060] 상기 도파민 나노입자는 도파민계 단량체를 이용하여 형성되는 도파민계 중합체인 것일 수 있으며, 이는 발포체 기재 상에 표면 중합하여 형성된다.
- [0061] 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 단량체를 포함하는 고분자 화합물을 포함할 수 있다.

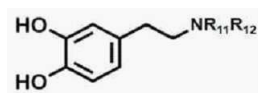
[0062] [화학식 1]



[0063]

[0064] 상기 도파민계 단량체는 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 도파민계 단량체는 하기 화학식 2로 표기되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0065] [화학식 2]



[0066]

[0067] 상기 하기 화학식 2에서, 하기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C5 알킬일 수 있다.

[0068] 상기 실리카 나노입자는 실리콘 함유 알콕사이드 화합물을 이용할 수 있으며, 일예로 테트라에틸오르소실리케이트 (TEOS), 모노메틸-트리에톡시 실란(MTES)이 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0069] 상기 도파민 단량체 또는 실리카 전구체 화합물은 용매 내 바람직하게는 0.001 내지 10중량%의 범위로 함유되어 반응시키는 것이 좋다. 상기 범위를 만족하는 경우 발포체 기재 상에 나노입자가 고르게 분포되어 형성될 수 있어 더욱 좋다.

[0070] 나노입자가 형성된 발포체 기재는 건조한 후 고분자 전해질 용액에 담궈 중합반응을 실시함으로써 상기 나노입자 상에 고분자브러시를 형성할 수 있다.

[0071] 이때, 고분자 전해질은 앞서 상술한 바와 같이 양이온성 고분자 전해질 및 음이온성 고분자 전해질 중 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0072] 상기 중합반응은 크게 제한되지 않지만 개시제를 이용한 표면 개시 중합 방법(grafting-from) 또는 접착 방법(grafting-to)방법으로 실시될 수 있다.

[0073] 본 발명은 상술한 고흥착성 발포 복합체를 포함하는 소형 휴대용 성형체를 제공한다. 이때, 상기 소형 휴대용 성형체는 티백 형태일 수 있으며, 이에 제한되지 않고 다양한 형태를 가질 수 있다. 종래는 일상 생활 혹은 소규모 사업장에서의 적용이 용이하고 긴급 조난 시 개별 사용자가 용이하게 적용할 수 있는 것이라면 제한없이 그 형태를 변경할 수 있다.

[0075] 이하 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0077] (실시예 1)

[0078] 0.9 mL의 암모니아 용액을 2-프로판올 30 mL 및 증류수 5.4 mL의 혼합용액에 넣은 다음 25℃에서 1분 동안 교반하였다. 다음으로, TEOS(tetraethylorthosilicate) 용액 0.9 mL와 멜라민/포름알데히드 발포체(Basotect®, Basf사)(1×1×2cm) 기재를 상기 혼합용액에 넣고 4시간 동안 반응시킨다. 이후, 발포체 기재를 꺼내어 증류수로 세척한 다음 오븐(50℃)에서 12시간 동안 건조하였다. 건조가 완료되면, 에탄올 30 mL 및 0.25 mL MPS(3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate) 혼합용액에 넣어 80℃에서 10시간 동안 환류시킨 후, 증류수를 이용하여 세척한 다음, 0.1g 아크릴아마이드와 2.5 mg AIBN(α, α'-azobis(isobutyronitrile))을 용해시킨 30 mL 아세트니트릴에 넣고 80℃에서 10시간 동안 환류시킨 후, 증류수로 세척하고, 오븐(50℃)에서 12시간 동안 건조시켜 폴리아크릴아마이드-발포 복합체를 제조하였다.

- [0080] (실시예 2)
- [0081] 0.9 mL의 암모니아 용액을 2-프로판올 30 mL 및 증류수 5.4 mL의 혼합용액에 넣은 다음 25℃에서 1분 동안 교반하였다. 다음으로, TEOS(tetraethylorthosilicate) 용액 0.9 mL와 멜라민/포름알데히드 발포체(Basotect®, Basf사)(1×1×2cm³) 기재를 상기 혼합용액에 넣고 4시간 동안 반응시킨다. 이후, 발포체 기재를 꺼내어 증류수로 세척한 다음 오븐(50℃)에서 12시간 동안 건조하였다. 건조가 완료되면, 에탄올 30 mL 및 0.25 mL MPS(3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate) 혼합용액에 넣어 80℃에서 10시간 동안 환류시킨 후, 증류수를 이용하여 세척한 다음, 0.1g 아크릴릭에시드와 2.5 mg AIBN(α, α' -azobis(isobutyronitrile))을 용해시킨 30 mL 아세토니트릴에 넣고 80℃에서 10시간 동안 환류시킨 후, 증류수로 세척하고, 오븐(50℃)에서 12시간 동안 건조시켜 폴리아크릴산-발포 복합체를 제조하였다.
- [0083] (실시예 3)
- [0084] 80 μ L의 암모니아 용액을 에탄올 8 mL 및 증류수 18 mL의 혼합용액에 넣은 다음 25℃에서 30분 동안 교반하였다. 다음으로, 도파민 하이드로클로라이드(dopamine hydrochloride) 용액 0.1g/2 mL와 멜라민/포름알데히드 발포체(Basotect®, Basf사)(1×1×2cm³) 기재를 상기 혼합용액에 넣고 6시간 동안 반응시킨다. 이후, 발포체 기재를 꺼내어 증류수로 세척한 다음 오븐(50℃)에서 12시간 동안 건조하였다. 건조가 완료되면, 트리스-염산(tris(C₄H₁₁NO₃)-HCl solution, 10mM, pH=8.5) 용액에 0.3 mg/mL 농도로 만든 30 mL 폴리에틸렌이민(중량평균분자량:25,000g/mol) 용액에 60℃에서 3시간 동안 환류시킨 후, 25℃에서 16시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면, 증류수를 이용하여 세척한 다음, 오븐(50℃)에서 12시간 동안 건조시켜 폴리에틸렌이민-발포 복합체를 제조하였다.
- [0086] (실시예 4)
- [0087] 폴리에틸렌이민으로 중량평균분자량이 25,000g/mol인 것을 사용하는 대신에, 중량평균분자량이 75,000g/mol인 폴리에틸렌이민을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였다.
- [0089] (중금속 이온 흡착 시험)
- [0090] Pb(NO₃)₂와 Cu(NO₃)₂ 각각을 물에 분산시켜 납(II) 이온과 구리(II) 이온이 각각 함유된 중금속 용액을 준비한다. 상기 각 중금속 용액의 초기 농도를 특정하고, 수산화나트륨과 염산을 이용하여 용액의 pH 농도를 3, 6 및 8로 각각 조절하였다. 실시예에서 제조한 고분자브러시-발포 복합체를 상기 각각의 중금속 이온 용액 60 mL에 넣어 교반을 통해 반응시킨 다음, 지정된 시간에 맞춰 중금속 이온 용액 10 mL을 고분자 브러시-발포 복합체와 분리하고, ICP(Inductively coupled plasma mass spectroscopy) 분석을 통하여 흡착된 납 및 구리 이온과 남아있는 이온의 농도를 하기 식을 이용하여 계산하였다.
- [0091] (식 1) $q_e = (C_0 - C_e)V/m$
- [0092] 상기 식 1에서, q_e 는 중금속 이온의 최대 흡착 용량(mg/g), C_0 는 중금속 이온 용액의 초기 농도(mg/L), C_e 는 평형 상태에서 중금속 이온의 농도(mg/L), m 은 흡착체의 질량(g), V 는 중금속 이온의 부피(L)이다.
- [0094] (세포 독성 시험)
- [0095] 젯산 탈수소 효소 (LD)가 조골 MC3TC-E1 세포주 및 배지(MEM + 2mM 글루타민 + 10% 태아소혈청)을 사용한 상층액 매질 분석을 통해 실시예에서 제조된 발포 복합체의 세포독성을 평가하였다. 다카라 바이오사의 세포독성 검출 키트를 이용하였고, 사전에 세포독성시험을 위해 각 발포 복합체는 제조업체가 제공하는 표준 프로토콜에 따라 배양 배지를 제조하였다. 세포는 각각의 발포 복합체와 함께 배양하였다. 37℃에서 48시간 동안 5% CO₂조건에서 배양한 후, 혼합물을 원심분리하여 상등액을 수거하였다. LD 활성은 마이크로 플레이트 리더를 사용하여 490nm에서의 흡광도 측정을 통해 결정하였다.

[0097] (기기분석)

[0098] SEM 이미지는 히타치사의 S-4800을 이용하여 측정하였다. XPS 분석은 600W에서 알루미늄 음극을 이용하여 Kratos analytical사의 Axis NOVA 분광기를 사용하였다. ICP-MS 분석은 퍼킨엘머사의 Optima 8300DV 모델을 사용하였다. UV-vis 스펙트럼은 신코의 Sinco Evloution201을 사용하였다.

[0100] 도 1은 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 멜라민 포름알데히드 발포체 기재의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 그림 a)는 상기 멜라민 포름알데히드 발포체가 고분자브러시와 합성하기 전에 골격이 상호 연결로 이루어진 네트워크 구조를 보여주며, 표면이 매끄러운 것을 확인할 수 있다. 그림 b) 및 e)는 멜라민 포름알데히드 발포체와 고분자브러시를 합성하기 위하여 표면을 개질한 모습을 보여주는 것으로, 각각 실리카(b)와 폴리도파민(e) 입자가 발포체의 표면에 분포되었음을 확인할 수 있다. 이후, 발포체에 고분자브러시를 합성하게 되면 표면이 전체적으로 불규칙한 모양과 크기를 갖는 입자로 덮게 되는데, 그림 c), d) 및 f)는 각각 폴리아크릴아마이드, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌이민을 합성한 후의 모습을 보여주는 것이다.

[0101] 도 2는 멜라민 포름알데히드 발포체에 고분자브러시를 합성하기 전과 합성 후의 구성변화를 보여주는 X-선 광전자 분광법 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 a)는 폴리아크릴아마이드의 C 1s 데콘볼루션 신호를 나타내는 것으로, p-p* (291.8 eV) 결합은 멜라민 포름알데히드 발포체에 따른 것이며, N-C=O (288.8 eV) 결합은 폴리아크릴아마이드의 존재를 확인할 수 있는 것이다. 그림 b)는 폴리아크릴산의 C 1s 디콘볼루션 신호를 나타내는 것으로, C-C (284.6 eV), C-O (286.9 eV), C=O (289.2 eV), p-p* (291.2 eV) 네 가지 결합을 보여주며, C=O 결합은 폴리아크릴산의 존재를 확인할 수 있는 것이다. 그림 c) 및 d)는 폴리에틸렌이민의 합성 전과 후의 N 1s 데콘볼루션 신호를 나타내는 것으로, -N= (398 eV), -NH- (398.9 eV), -NH₂(399.9eV), -N-C(401eV) 네 가지 결합을 보여주며, 폴리에틸렌이민 합성 후, 다른 결합과 이차아민(-NH-)의 신호 세기의 차이를 통해 폴리도파민의 카테콜 그룹과 폴리에틸렌이민의 일차아민 그룹 사이의 마이클 첨가 반응에 의한 합성이 있음을 확인하였다.

[0102] 도 3은 다양한 pH 조건에서의 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 고흡착성 발포 복합체를 이용하여 구리를 제거하는 시험결과를 나타낸 것으로, 모두 비슷한 거동을 보였다. 구체적으로, 낮은 pH (pH=3)에서는 폴리아크릴아마이드와 폴리에틸렌이민의 아민 그룹과 폴리아크릴산의 카복실 그룹의 양성자 부가반응에 의해 흡착 가능한 위치 감소와 정전기적 반발력이 발생하여 제거 효율이 떨어졌으나, pH가 증가함에 따라 탈양성자화 작용이 일어나면서 우수한 제거 효율이 나타났다. pH가 8인 경우에는 구리 이온의 가수분해에 의한 금속 수산화물을 형성하여 제거 효율이 다소 감소하였다.

[0103] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 고흡착성 발포 복합체를 이용한 중금속 이온 제거 시험에서 속도 상수 및 효율을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 그림 a), b)는 구리 제거 시 시간에 따른 ln q 값과 속도 상수를 나타낸 것이다. pH가 6인 경우에는 실시예 1 내지 3에 따른 고흡착성 발포 복합체의 속도 상수는 각각 7.3×10^{-2} , 8.4×10^{-2} , 54.3×10^{-2} 로 계산되었으며, 실시예 3에 따른 폴리에틸렌이민 발포 복합체가 다른 두 종류의 발포 복합체에 비하여 반응이 신속하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 그림 c)는 납 제거 시험 결과를 나타낸 것으로, 실시예 3에 따른 폴리에틸렌이민 발포 복합체의 효율이 가장 우수하게 나타났지만, 구리 (3.74 mmol/g)에 비해 납의 최대 흡착 용량 (0.67 mmol/g)이 낮게 나타났다. 그림 d)는 농도에 따른 구리 및 납 제거 시험 결과를 나타낸 것으로, 중금속 이온의 초기 농도가 높은 경우에 최대 흡착 용량이 크게 나타났다. 이는 높은 중금속 이온의 초기 농도가 수용액과 고체상 사이에서 금속 이온의 물질 이동 저항을 극복하는 중요한 구동력을 제공하였기 때문이다.

[0104] 도 5는 실시예 3 및 실시예 4에 따른 폴리에틸렌이민 발포 복합체의 실생활 적용을 위한 예시와 가능성 및 안정성을 보여주는 것으로, 그림 a)는 중금속 이온을 포함한 용액 300 mL에 2×2×1cm 크기의 폴리에틸렌이민 발포 복합체를 담가둔 것이다. 그림 b)는 폴리에틸렌이민의 분자량이 중금속 제거 테스트에 미치는 영향 및 저농도에서의 중금속 제거 테스트 결과를 보여주는 것으로, 실시예 3에 따른 폴리에틸렌이민 발포 복합체(MW: 25,000g/mol)와 실시예 4에 따른 폴리에틸렌이민 발포 복합체(MW: 75,000g/mol)에틸렌 이민)의 경우, 구리와 납의 농도를 각각 0.368 mg/L와 0.25 mg/L인 저농도로 준비하여 중금속 제거 시험을 실시한 결과, 중금속 이온이 신속하게 제거되고, 2시간 이내에 음용수 기준치(납: 7.2 µg/L)로 낮아진 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 3에 따른 발포 복합체의 경우, 3분 이내에 음용수 기준치로 이하로 떨어졌다. 그림 c)는 pH가 2 내지 8 범위 내에서의 발포 복합체의 화학적 안정성을 나타낸 그래프로, 모두 230 내지 800 nm의 범위에서 측정한 UV-vis 스펙

트럼으로 어떤 유기 물질도 측정되지 않았다.

[0105] 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 발포 복합체의 납 농도에 따른 최대 흡착 용량 및 흡착 등온선을 보여주는 것으로, 그림 a)는 납의 농도가 증가할수록 최대 흡착 용량이 커지는 것을 보여준 것이며, 그림 b)는 Langmuir 등온선 방정식 (1)과 Freundlich 등온선 방정식 (2)를 이용하여 계산한 상수를 나타낸 것이다. 이는 Langmuir 방식에 근접함을 나타내며, 납이 발포 복합체 위에 단분자층 흡착으로 이루어지는 것을 나타낸다.

[0106] $Ce/qe=1/KLqm+Ce/qm$ (1)

[0107] $\ln qe=\ln Kf+1/n(\ln Ce)$ (2)

[0108] Ce 와 qe 는 각각 평형상태에서의 농도 (mg/L)와 중금속 흡착 용량 (mg/g), KL 와 Kf 는 각 방정식의 상수이다.

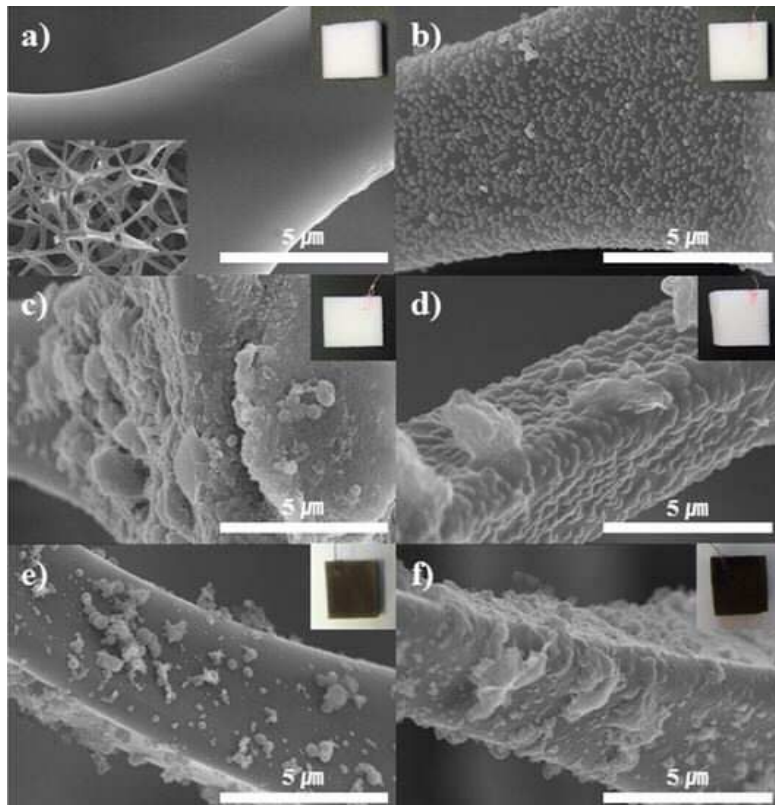
[0109] 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 발포 복합체의 세포독성 시험 결과를 나타낸 것으로, 실시예 2의 폴리아크릴산 발포 복합체와 실시예 3 및 4의 폴리에틸렌이민 발포 복합체의 세포 생존 능력은 98 % 이상이며, 실시예 1의 폴리아크릴아마이드 발포 복합체는 92.4 %로 나타났다.

[0110] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고흥착성 발포 복합체는 안정적인 구조를 가지며, 다양한 조건에서 중금속 제거가 가능하며, 실생활을 비롯하여 넓은 범위에 적용이 가능함을 확인할 수 있었다.

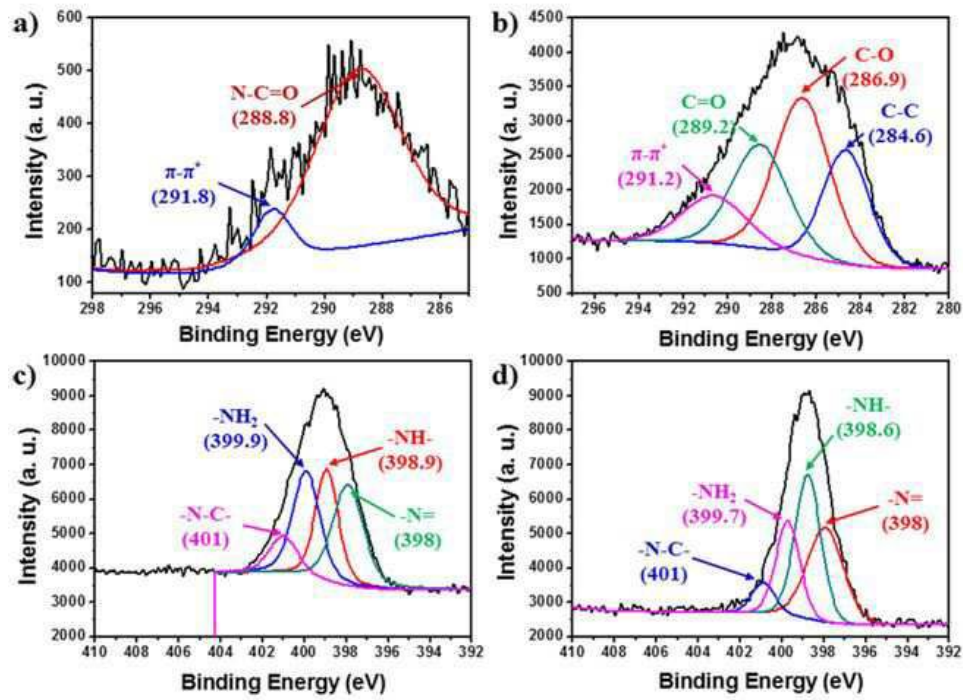
[0112] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 이에, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

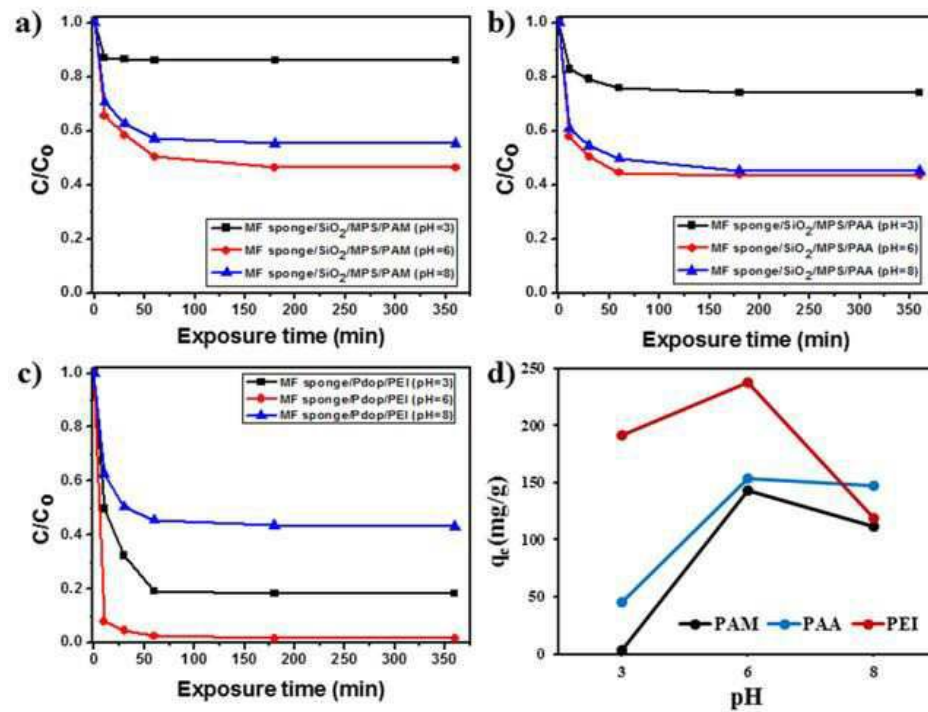
도면1



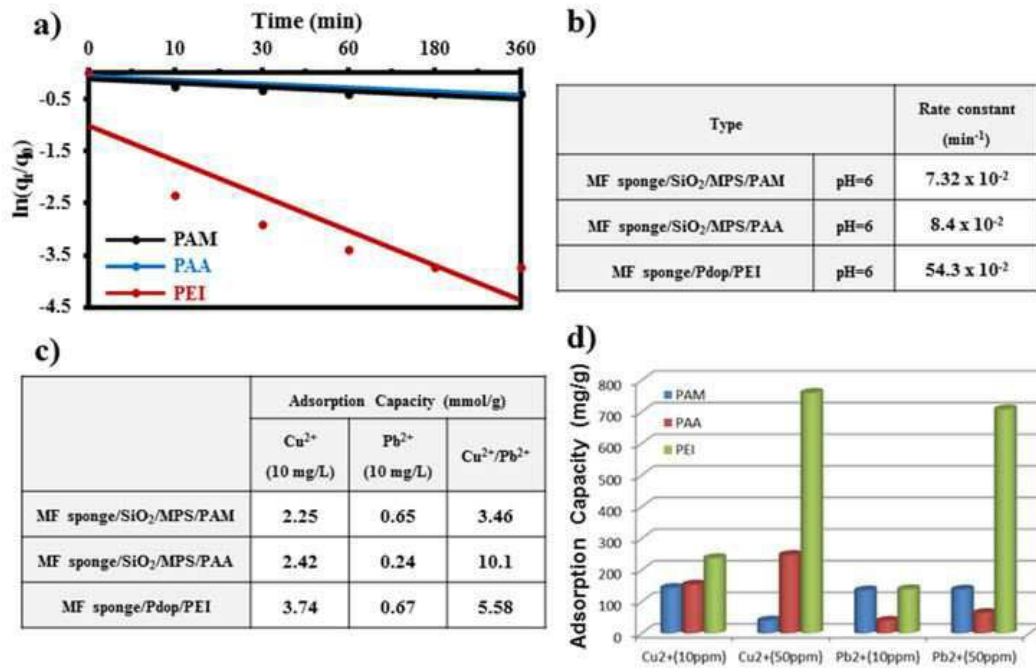
도면2



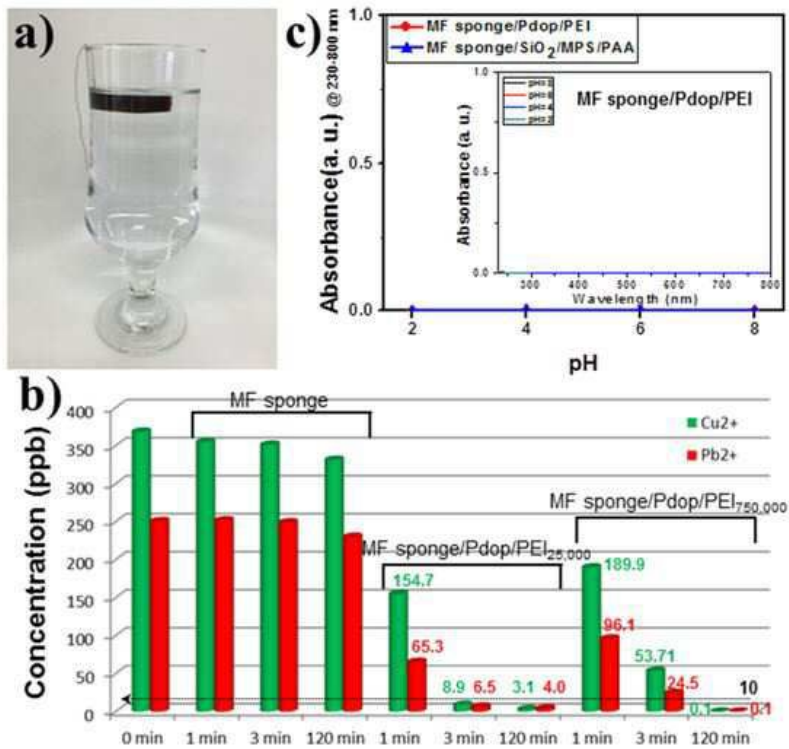
도면3



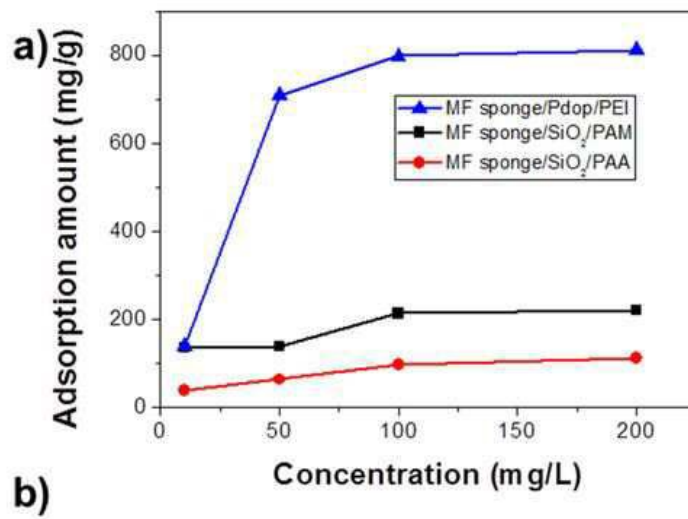
도면4



도면5



도면6



	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
PAM	232.5	0.0844	0.9785	125	10.214	0.6072
PAA	128.2	0.0322	0.9783	20	2.8918	0.9734
PEI	909.4	0.0621	0.9834	85	1.846	0.7878

도면7

