



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0049381
(43) 공개일자 2019년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/36 (2006.01) B01D 17/02 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)
C08L 61/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/365 (2013.01)
B01D 17/0202 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0042047
(22) 출원일자 2018년04월11일
심사청구일자 2018년04월11일
(30) 우선권주장
1020170144651 2017년11월01일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호
(옥동, 롯데인벤스로알아파트)
전 티 비엣 하
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동, 울산대학교)
(74) 대리인
특허법인다나

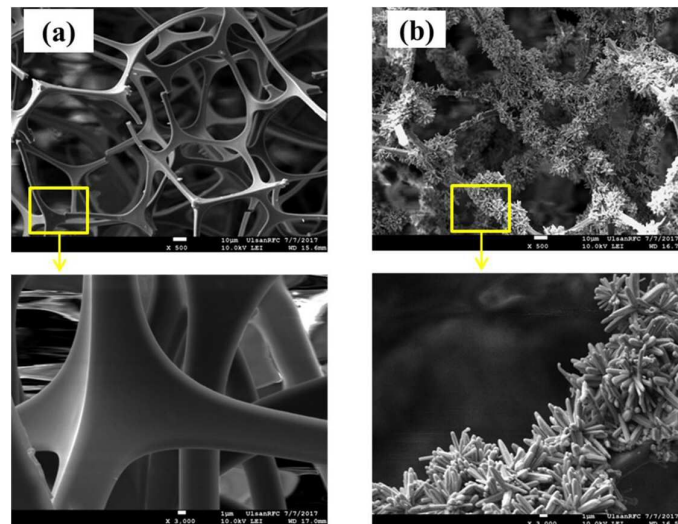
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 멜라민 수지 기반 복합체, 및 이를 포함하는 유수분리용 재료

(57) 요약

본 발명은 유수분리용 재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 유수분리용 재료는 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스 표면의 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집되어 마이크로 나노 구조를 이루는 산화아연 입자층과 실란 코팅층이 순차적으로 형성된 복합체를 포함하여 내구성이 뛰어날 뿐만 아니라 평균 BET 비표면적이 넓고, 친유성, 초소수성 및 초발수성을 나타내어 유수 분리 효율이 우수하므로 해양에 유출된 오일 제거와 같이 대면적 유수 분리에 사용되는 오일 흡착식 유수 분리용 재료로 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 5/54 (2013.01)

C08L 61/28 (2013.01)

C08J 2361/28 (2013.01)

C08K 2003/2296 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1485013942

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 화학사고대응환경기술개발사업

연구과제명 유해화학물질 오염 폐기물 관정 및 처리기준 개발과 집중관리대상물질 선정 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스;

상기 매트릭스 표면을 둘러싸는 산화아연 입자층; 및

상기 산화아연 입자층을 둘러싸는 탄소수 4 내지 20개를 갖는 불화알킬기 및 할로젠기로 치환된 실란 화합물을 함유하는 실란 코팅층을 포함하고,

상기 산화아연 입자층은 매트릭스 표면의 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집된 구조를 갖는 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

산화아연 입자는,

평균 길이가 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이고 평균 두께가 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $2\mu\text{m}$ 이며,

평균 길이(L)에 대한 평균 두께(D)의 비율(L/D)이 2 내지 5인 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

복합체는,

평균 정적 물 접촉각(static water contact angle)이 150° 이상이고,

평균 물 미끄러짐각(sliding water contact angle)이 15° 이하인 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

멜라민 수지 매트릭스는 개방형 기공을 포함하고,

상기 기공의 평균 크기는 $50\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 인 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

실란 화합물은 퍼플루오로헥실트리클로로실란, 퍼플루오로옥틸트리클로로실란, 퍼플루오로데실트리클로로실란 및 퍼플루오로도데실트리클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 복합체.

청구항 6

해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스를 산화아연 전구체 용액에 침지하고, 마이크로파를 조사하

여 매트릭스 표면에 산화아연 입자층을 형성하는 단계; 및

산화아연 입자층이 표면에 형성된 멜라민 수지 매트릭스를 탄소수 4 내지 20개를 갖는 불화알킬기 및 할로젠기로 치환된 실란 화합물이 용해된 용액에 침지하여 산화아연 입자층을 둘러싸는 실란 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 산화아연 입자층은 매트릭스 표면의 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집된 구조를 갖는 복합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

산화아연 전구체 용액은 0.1M 내지 2M의 아연 이온(Zn^{2+})을 포함하는 복합체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

마이크로파의 출력은 1,000 W 내지 1,500 W인 복합체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

마이크로파의 주파수는 2,000 MHz 내지 3,000 MHz인 복합체의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

마이크로파 조사는,

멜라민 수지 매트릭스를 10 내지 100초간 마이크로파 처리하는 조사 단계; 및

마이크로파 조사된 멜라민 수지 매트릭스를 1 내지 60초간 방치하는 숙성 단계를 포함하고,

상기 조사 단계 및 숙성 단계를 n회($n \leq 10$ 의 정수) 반복 수행하는 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 따른 복합체를 포함하는 유수분리용 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 멜라민 수지를 기반으로 하는 복합체, 및 이를 포함하는 유수분리용 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 환경문제가 크게 부각됨에 따라 수중에 존재하는 오염물질을 제거하기 위한 유수 분리 재료에 대한 관심이

높아지고 있으며, 분리 재료의 고성능화와 응용에 대한 연구 및 사용 분야의 다양화가 활발히 진행되어 그 수요가 증가되고 있다.

- [0004] 종래, 상용되고 있는 유수 분리 방법으로는 비중 분리 방식이나 흡착 방식 등이 있는데, 이 중 비중분리방식은 기계적 작동부분이 적어서 구조가 간단하고, 필터와 같이 교체되는 소모품이 사용되지 않아서 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 오일을 분리하는 효율이 떨어져 분리 배출된 오일 내의 물(H_2O) 함량이 높으므로, 오일을 재활용하는 것이 어렵고 물이 섞인 만큼 양이 증가 되어 오일의 폐기 또는 처리에 따른 비용이 증가 되는 문제가 있다. 또한, 유수 분리 용량이 크지 않아 바다 또는 강에 유출된 오일과 같이 오염범위가 넓은 경우 오일을 단시간에 효과적으로 분리할 수 없으므로 방제가 어려운 한계가 있다.
- [0005] 이에 대한 대안책으로 흡착 방식에서 사용되는 분리 재료의 특성 발현을 위한 최적 제조 공정 개발과 표면처리 기술에 의한 고기능성이 부여된 분리 재료 제조 기술에 대한 심도있는 연구가 진행되고 있다.
- [0006] 그 예로서, 플라즈마 표면처리기술은 흡착 방식에서 디스크나 필터로 사용되는 고분자 재료의 표면을 변화시킴으로써 소재가 갖는 성능을 향상시키는 기술 등이 개발된 바 있다. 그러나, 현재까지 개발된 기술들은 플라즈마 처리 등의 표면 처리 공정이 요구되므로 소재의 제조 비용이 높고, 유수분리를 위하여 요구되는 성능, 예를 들어, 분리 재료의 수분 친화도를 나타내는 접촉각 등의 물성을 향상되는 정도가 미미한 한계가 있다.
- [0007] 따라서, 짧은 시간에 넓은 면적의 유수 분리가 가능한 흡착 방식 소재로서 재료의 제조 및 대면적 유수 분리 작업이 용이하고, 경제적이며, 유수분리를 위한 수분 친화도 등의 성능이 우수하여 유수 분리 효율이 뛰어난 분리 재료의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0786678호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 재료의 제조 및 대면적 유수 분리 작업이 용이하고, 경제적이며, 유수분리를 위한 수분 친화도 등의 성능이 우수하여 유수 분리 효율이 뛰어난 분리 재료를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0013] 본 발명은 일실시예에서,
- [0014] 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스;
- [0015] 상기 매트릭스 표면을 둘러싸는 산화아연 입자층; 및
- [0016] 상기 산화아연 입자층을 둘러싸는 탄소수 4 내지 20개를 갖는 불화알킬기 및 할로젠기로 치환된 실란 화합물을 함유하는 실란 코팅층을 포함하고,
- [0017] 상기 산화아연 입자층은 매트릭스 표면의 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집된 구조를 갖는 복합체를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0020] 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스를 산화아연 전구체 용액에 침지하고, 마이크로파를 조사하

여 매트릭스 표면에 산화아연 입자층을 형성하는 단계; 및

[0021] 산화아연 입자층이 표면에 형성된 멜라민 수지 매트릭스를 탄소수 4 내지 20개를 갖는 불화알킬기 및 할로젠기로 치환된 실란 화합물이 용해된 용액에 침지하여 산화아연 입자층을 둘러싸는 실란 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고,

[0022] 상기 산화아연 입자층은 매트릭스 표면의 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집된 구조를 갖는 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0024] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 상기 복합체를 포함하는 유수 분리용 재료를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 복합체는 마이크로파 조사(micro wave)를 통해 제조되므로 제조 공정이 간단하고, 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스 표면의 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집되어 마이크로 나노 구조를 이루는 산화아연 입자층과 실란 코팅층이 순차적으로 형성되어 내구성이 뛰어날 뿐만 아니라 평균 BET 비표면적이 넓고, 친유성, 초소수성 및 초발수성을 나타내어 유수 분리 효율이 우수하므로 해양에 유출된 오일 제거와 같이 대면적 유수 분리에 사용되는 오일 흡착식 유수 분리용 재료로 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 (a) 무처리균인 멜라민 스펀지와 (b) 실시예 1에서 제조된 복합체의 주사전자현미경(SEM) 분석 결과를 도시한 이미지이다.

도 2는 무처리균인 멜라민 스펀지와 실시예 1에서 제조된 복합체의 X선 광전자분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 결과를 도시한 그래프이다.

도 3은 무처리균인 멜라민 스펀지와 실시예 1에서 제조된 복합체의 푸리에 변환-적외선 분광(IR) 결과를 도시한 그래프이다.

도 4는 무처리균과 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 복합체의 물 접촉각 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 복합체의 오일 종류에 따른 유수분리 효율을 도시한 그래프이다.

도 6은 실시예 1에서 제조된 복합체의 재사용 횟수에 따른 유수분리 효율을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0030] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0031] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0034] 본 발명은 유수분리용 재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0035] 최근 환경문제가 크게 부각됨에 따라 수중에 존재하는 오염물질을 제거하기 위한 유수 분리 재료에 대한 관심이

높아지고 있으며, 분리 재료의 고성능화와 응용에 대한 연구 및 사용 분야의 다양화가 활발히 진행되어 그 수요가 증가되고 있다.

[0036] 종래, 상용되고 있는 유수 분리 방법으로는 비중 분리 방식이나 흡착 방식 등이 있는데, 이 중 흡착 방식에서 사용되는 분리 재료의 특성 발현을 위한 최적 제조 공정 개발과 표면처리기술에 의한 고기능성이 부여된 분리 재료 제조 기술에 대한 심도있는 연구가 진행되고 있다. 그 예로서, 플라즈마 표면처리기술은 흡착 방식에서 디스크나 필터로 사용되는 고분자 재료의 표면을 변화시킴으로써 소재가 갖는 성능을 향상시키는 기술 등이 개발된 바 있다. 그러나, 현재까지 개발된 기술들은 플라즈마 처리 등의 표면 처리 공정이 요구되므로 소재의 제조 비용이 높고, 유수분리를 위하여 요구되는 성능, 예를 들어, 분리 재료의 수분 친화도를 나타내는 접촉각 등의 물성을 향상되는 정도가 미미한 한계가 있다.

[0037] 이에, 본 발명은 멜라민 수지를 기반으로 하는 복합체, 및 이를 포함하는 유수분리용 재료를 제공한다.

[0038] 본 발명에 따른 복합체는 마이크로파 조사(micro wave)를 통해 제조되므로 제조 공정이 간단하고, 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스 표면의 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집되어 마이크로 나노 구조를 이루는 산화아연 입자와 실란 코팅층이 순차적으로 형성되어 내구성이 뛰어나 뿐만 아니라 평균 BET 비표면적이 넓고, 친유성, 초소수성 및 초발수성을 나타내어 유수 분리 효율이 우수하므로 해양에 유출된 오일 제거와 같이 대면적 유수 분리에 사용되는 오일 흡착식 유수 분리용 재료로 유용하게 사용할 수 있다.

[0040] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0042] 복합체

[0043] 본 발명은 일실시예에서, 멜라민 수지를 기반으로 하는 복합체를 제공한다.

[0044] 상세하게, 본 발명에 따른 복합체는 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스를 포함하고, 상기 멜라민 수지 매트릭스 표면을 둘러싸고, 매트릭스 표면의 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집된 구조를 갖는 산화아연 입자층을 포함하며, 응집된 상기 산화아연 입자층의 표면을 둘러싸는 실란 코팅층을 포함한다.

[0045] 본 발명은 제조 단가가 저렴하여 경제적이고 높은 경도를 갖는 해면상의 멜라민 수지 매트릭스, 예를 들어 멜라민 스펀지를 포함하는데, 이러한 멜라민 수지 매트릭스는 개방형 기공을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 멜라민 수지 매트릭스는 평균 크기 또는 직경이 50 μ m 내지 500 μ m인 개방형 기공을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로는 50 μ m 내지 400 μ m, 50 μ m 내지 300 μ m, 50 μ m 내지 200 μ m, 50 μ m 내지 100 μ m, 100 μ m 내지 200 μ m, 200 μ m 내지 300 μ m, 300 μ m 내지 400 μ m, 400 μ m 내지 500 μ m, 300 μ m 내지 500 μ m, 250 μ m 내지 500 μ m, 80 μ m 내지 180 μ m 또는 100 μ m 내지 160 μ m일 수 있다. 본 발명은 상기와 같은 직경을 갖는 개방형 기공을 갖는 해면상의 멜라민 수지 매트릭스를 포함함으로써 복합체의 높은 탄성력을 구현할 수 있으므로 내구성이 우수한 효과를 나타낸다.

[0046] 하나의 예로서, 상기 복합체는 상온(21 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C)에서 50% 또는 70%의 변형(strain)을 압축하는 경우 이에 대한 응력이 0.0003 내지 0.00045 MPa, 구체적으로는 0.0003 내지 0.00043 MPa, 0.00031 내지 0.00041 MPa, 0.0003 내지 0.00037 MPa, 0.0003 내지 0.00035 MPa, 0.0003 내지 0.00033 MPa, 0.00035 내지 0.00043 MPa 또는 0.00038 내지 0.00041 MPa인 것으로 나타났다. 이는 종래 당업계에서 상업적으로 용이하게 입수할 수 있는 멜라민 수지 스펀지와 동등한 것으로 본 발명에 따른 복합체의 탄성력이 우수하여 내구성이 높음을 알 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명에 따른 복합체는 상기 멜라민 수지 매트릭스 표면을 둘러싸고 매트릭스 표면의 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집된 구조를 갖는 산화아연 입자층을 포함한다.

[0048] 이때, 상기 산화아연 입자의 평균 길이는 1 μ m 내지 10 μ m이고, 평균 두께가 0.1 μ m 내지 2 μ m일 수 있으며, 보다 구체적으로는 평균 길이는 1 μ m 내지 8 μ m, 1 μ m 내지 6 μ m, 1 μ m 내지 4 μ m, 2 μ m 내지 10 μ m, 4 μ m 내지 10 μ m, 6 μ m 내지 10 μ m, 8 μ m 내지 10 μ m, 4 μ m 내지 8, 2 μ m 내지 6 μ m, 2.5 μ m 내지 4 μ m 또는 2.8 μ m 내지 3.6 μ m이고, 평균 두께는 0.1 μ m 내지 1.5 μ m, 0.1 μ m 내지 1 μ m, 0.5 μ m 내지 1.5 μ m, 또는 0.8 μ m 내지 1.3 μ m일 수 있다. 아울러, 상기 산화아연 입자의 평균 길이(L)에 대한 평균 두께(D)의 비율은 2 내지 5일 수 있고, 구체적으로는 2.5 내지 4.5, 2.5 내지 4, 2.8 내지 3.5 또는 3 내지 3.3일 수 있다.

- [0049] 본 발명은 소수성을 갖는 산화아연 입자의 평균 길이와 평균 두께를 상기 범위로 제어함으로써 멜라민 수지 매트릭스 표면에서의 응집 시 산화아연 입자를 랜덤 방사형으로 응집시킬 수 있으므로 매트릭스 표면에 산화아연 입자가 수직으로 성장한 산화아연 입자층과 대비하여 표면 거칠기와 평균 BET 비표면적이 클 수 있다. 종래 산화아연 입자는 표면에 수산화기(-OH)를 포함하여 물에 대한 친화성이 높은 것으로 알려져 있다. 그러나, 본 발명의 복합체는 멜라민 수지 매트릭스 표면에 산화아연 입자의 랜덤 방사형 응집을 통하여 큰 표면 거칠기와 표면적을 가지므로 표면에 보다 많은 에어포켓 형성을 유도하여 발수성을 증가시킬 수 있다.
- [0050] 나아가, 본 발명에 따른 복합체는 산화아연 입자층을 둘러싸는 실란 코팅층을 포함하며, 이때 상기 실란 코팅층에 함유된 실란 화합물은 복합체의 표면 에너지를 낮출 수 있도록 탄소수 4 내지 20개를 갖는 불화알킬기 및 할로젠기로 치환된 것을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 실란 화합물은 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로데실기, 퍼플루오로도데실기 등의 불화 알킬기와 클로로기, 브로기 등의 할로젠기로 치환된 실란 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 실란 코팅층은 퍼플루오로헥실트리클로로실란, 퍼플루오로옥틸트리클로로실란, 퍼플루오로데실트리클로로실란 및 퍼플루오로도데실트리클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 복합체는 산화아연 입자층을 둘러싸는 실란 코팅층에 퍼플루오로데실트리클로로실란(FDTS)을 포함할 수 있다.
- [0051] 아울러, 상기 실란 코팅층의 평균 두께는 복합체의 표면 거칠기를 저하시키지 않으면서 표면 에너지를 충분히 낮출 수 있는 두께일 수 있다. 구체적으로 실란 코팅층의 평균 두께는 100 nm 이하일 수 있고, 구체적으로는 80 nm 이하, 60 nm 이하, 40 nm 이하, 20 nm 이하 또는 1 nm 내지 15 nm일 수 있다.
- [0052] 일반적으로 멜라민 수지 매트릭스는 물에 대한 친화도가 현저히 높아 정적 물 접촉각 측정 시 표면에 접촉된 물을 모두 흡수하므로 접촉각 측정이 불가능하다. 그러나, 본 발명에 따른 복합체는 멜라민 수지 매트릭스 표면에 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집된 구조의 산화아연 입자층을 포함하여 표면 거칠기를 극대화하고, 코팅 시 표면 에너지를 낮출 수 있는 탄소수 4 내지 20개를 갖는 불화알킬기 및 할로젠기로 치환된 실란 화합물로 산화아연 입자층 표면을 둘러싸므로써 멜라민 수지 매트릭스 표면에 초소수성 및 친유성을 모두 구현할 수 있다.
- [0053] 하나의 예로서, 상기 복합체는 물에 대한 친화도를 나타내는 평균 정적 물 접촉각(static water contact angle) 측정 시 150° 이상일 수 있고, 보다 구체적으로는 150° 내지 180°, 155° 내지 170°, 169° 내지 172°, 157° 내지 170°, 157° 내지 165°, 157° 내지 162° 또는 168° 내지 173° 일 수 있다.
- [0054] 다른 하나의 예로서, 상기 복합체는 발수성을 나타내는 평균 물 미끄러짐각(sliding water contact angle) 및 평균 물 흐름각(shedding water contact angle)이 각각 15° 이하 일 수 있고, 보다 구체적으로는 상기 평균 물 미끄러짐각 및 평균 물 흐름각이 각각 5° 내지 15°, 5° 내지 13°, 5° 내지 11°, 5° 내지 10°, 7° 내지 15°, 8° 내지 13°, 7° 내지 9°, 8° 내지 10° 또는 9° 내지 11° 일 수 있다.
- [0055] 또 다른 하나의 예로서, 상기 복합체는 오일 등의 유기 물질에 대한 친화도가 매우 높아 평균 정적 오일 접촉각(static oil contact angle) 측정 시 표면에 접촉된 오일을 모두 흡수하므로 상기 정적 오일 접촉각의 측정이 불가능할 수 있으며, 이 경우 평균 정적 오일 접촉각은 0° 로 간주될 수 있다.
- [0056] 예를 들어, 본 발명에 따른 복합체는 평균 정적 물 접촉각이 $150 \pm 1^\circ$ 이고, 평균 물 미끄러짐각 및 평균 물 흐름각이 각각 $10 \pm 0.5^\circ$ 및 $8 \pm 0.5^\circ$ 일 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 복합체는 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스 상에 랜덤 방사형으로 응집되어 마이크로 나노 구조를 이루는 산화아연 입자층과 실란 코팅층이 순차적으로 형성되어 내구성이 뛰어날 뿐만 아니라 평균 BET 비표면적이 넓고, 친유성, 초소수성 및 초발수성을 나타내어 유수 분리 효율이 우수하므로 해양에 유출된 오일 제거와 같이 대면적 유수 분리에 사용되는 흡착식 유수 분리용 재료로 유용하게 사용할 수 있다.
- [0059] **복합체의 제조방법**
- [0060] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0061] 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스를 산화아연 전구체 용액에 침지하고, 마이크로파를 조사하여 매트릭스 표면에 산화아연 입자층을 형성하는 단계; 및

- [0062] 산화아연 입자층이 표면에 형성된 멜라민 수지 매트릭스를 탄소수 4 내지 20개를 갖는 불화알킬기 및 할로젠기로 치환된 실란 화합물이 용해된 용액에 침지하여 산화아연 입자층을 둘러싸는 실란 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고,
- [0063] 상기 산화아연 입자층은 매트릭스 표면의 임의의 한 지점을 기준으로 2 이상의 산화아연 입자들이 랜덤 방사형으로 응집된 구조를 갖는 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0064] 본 발명에 따른 복합체의 제조방법은 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스 표면에 랜덤 방사형으로 응집된 산화아연 입자층을 형성하는 단계와 표면에 형성된 산화아연 입자층을 실란 화합물로 코팅하여 실란 코팅층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0065] 구체적으로, 상기 멜라민 수지 매트릭스 표면에 산화아연 입자층을 형성하는 단계는 멜라민 수지 매트릭스를 pH 9 내지 12이고 일정 농도의 아연 이온(Zn^{2+})이 용해된 산화아연 전구체 용액에 침지한 후 마이크로파를 조사함으로써 멜라민 수지 매트릭스 상에 표면 거칠기가 큰 랜덤 방사형으로 응집된 산화아연 입자를 형성할 수 있다.
- [0066] 이때, 상기 산화아연 전구체 용액은 아세트산아연($Zn(OAc)_2$), 염화아연($ZnCl_2$), 수산화아연($Zn(OH)_2$), 질산아연($Zn(NO_3)_2$) 등의 산화아연 전구체를 0.1M 내지 2M의 농도로 용해시킨 수용액에 암모니아수를 첨가하여 pH가 9 내지 12이고, 0.1M 내지 2M, 구체적으로는 0.1M 내지 1.5M, 0.1M 내지 1.2M, 0.1M 내지 1M, 0.1M 내지 0.8M, 0.1M 내지 0.6M, 0.1M 내지 0.5M, 0.1M 내지 0.3M, 0.3M 내지 0.5M, 0.4M 내지 0.7M, 0.5M 내지 1M, 0.7M 내지 1M, 1M 내지 1.5M, 0.8M 내지 1.2M 또는 0.15M 내지 0.25M 농도의 아연 이온(Zn^{2+})이 용해된 것일 수 있다. 본 발명은 산화아연 전구체 용액에 존재하는 아연 이온(Zn^{2+})의 농도를 상기 범위로 제어함으로써 멜라민 수지 매트릭스 표면에 균일하게 산화아연 입자를 형성할 수 있을 뿐만 아니라 매트릭스 표면에 형성되는 산화아연 입자의 형태와 성장 방향을 제어하고, 산화아연 입자가 응집 형태를 랜덤 방사형으로 조절할 수 있으므로 복합체의 표면 거칠기를 극대화할 수 있다.
- [0067] 아울러, 상기 마이크로파의 출력은 1,000 W 내지 1,500W, 구체적으로는 1,000 W 내지 1,500W, 1,050 W 내지 1,300W, 또는 1,080 W 내지 1,200W일 수 있고, 마이크로파의 주파수는 2,000 MHz 내지 3,000 MHz, 구체적으로는 2,200 MHz 내지 2,600 MHz 또는 2,400 MHz 내지 2,500 MHz일 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 마이크로파 조사는 멜라민 수지 매트릭스를 마이크로파 처리하는 조사 단계; 및 마이크로파 조사된 멜라민 수지 매트릭스를 방치하는 숙성 단계를 포함할 수 있고, 상기 조사 단계 및 숙성 단계는 n회($n \leq 10$ 의 정수) 반복 수행될 수 있다.
- [0069] 여기서, 상기 조사 단계의 수행 시간은 10 내지 100초, 구체적으로는 10 내지 80초, 20 내지 80초, 30 내지 70초, 40 내지 80초, 50 내지 70초, 30 내지 100초, 50 내지 100초, 70 내지 100초 또는 55 내지 65초일 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 숙성 단계의 수행 시간은 1 내지 60초, 구체적으로는 1 내지 50초, 1 내지 40초, 5 내지 40초, 10 내지 40초, 20 내지 40초, 30 내지 60초, 50 내지 60초, 또는 25 내지 35초일 수 있다.
- [0071] 하나의 예로서, 상기 마이크로파 조사는 멜라민 수지 매트릭스를 57 내지 62초간 마이크로파 처리하는 조사 단계; 및 마이크로파 조사된 멜라민 수지 매트릭스를 27 내지 32초간 방치하는 숙성 단계를 포함하고, 상기 조사 단계 및 숙성 단계는 2회 반복 수행될 수 있다.
- [0072] 본 발명은 산화아연 전구체 용액에 침지된 멜라민 수지 매트릭스에 특정 시간 동안 마이크로 조사 및 숙성을 반복 수행함으로써 산화아연 전구체 용액과 멜라민 수지 매트릭스의 온도를 균일하게 유지할 수 있을 뿐만 아니라 멜라민 수지 매트릭스 표면에 형성되는 산화아연 입자의 형태와 성장 방향을 제어하고, 산화아연 입자가 응집 형태를 랜덤 방사형으로 조절할 수 있으므로 복합체의 표면 거칠기를 극대화할 수 있다.
- [0073] 나아가, 형성된 산화아연 입자층을 실란 화합물로 코팅하여 실란 코팅층을 형성하는 단계는 산화아연 입자층이 표면에 형성된 멜라민 수지 매트릭스를 0.005M 내지 0.1M 농도의 실란 화합물 용액에 1분 내지 10분간 침지하여 딥 코팅함으로써 실란 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0074] 이때, 상기 실란 화합물은 탄소수 4 내지 20개를 갖는 불화알킬기 및 할로젠기로 치환된 것을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 실란 화합물은 퍼플루오로헥실트리클로로실란, 퍼플루오로옥틸트리클로로실란, 퍼플루오로데실트리클로로실란 및 퍼플루오로도데실트리클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수

있다. 예를 들어, 상기 복합체는 산화아연 입자층을 둘러싸는 실란 코팅층에 퍼플루오로테실트리클로로실란(FDTS)을 포함할 수 있다.

[0075] 또한, 상기 실란 코팅층의 평균 두께는 복합체의 표면 거칠기를 저하시키지 않으면서 표면 에너지를 충분히 낮출 수 있는 두께일 수 있다. 구체적으로 실란 코팅층의 평균 두께는 평균 두께는 100 nm 이하일 수 있고, 구체적으로는 80 nm 이하, 60 nm 이하, 40 nm 이하, 20 nm 이하 또는 1 nm 내지 15 nm일 수 있으며, 상기 평균 두께는 멜라민 수지 매트릭스를 실란 화합물 용액에 침지하는 시간 및/또는 농도에 의해 제어될 수 있다.

[0077] 유수 분리용 재료

[0078] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 유수분리용 재료를 제공한다.

[0079] 본 발명에 따른 유수분리용 재료는 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스 상에 랜덤 방사형으로 응집되어 마이크로 나노 구조를 이루는 산화아연 입자층과 실란 코팅층이 순차적으로 형성되어 내구성이 뛰어난 뿐만 아니라 평균 BET 비표면적이 넓고, 친유성, 초소수성 및 초발수성을 나타내는 본 발명의 복합체를 포함하여 재사용이 가능하고, 유수 분리 효율이 우수하다.

[0080] 구체적으로, 일반적인 유수분리용 재료로 사용되는 다공성 구조를 갖는 멜라민 스펀지는 다양한 표면처리를 통하여 초소수성을 구현할 수 있으나 발수성을 나타내지 않으므로 민물 및/또는 해양에 오일이 유출 시 오일 분리용으로 사용할 경우 오일과 함께 물을 상당량 흡수하여 수중에 존재하게 된다. 그러나, 본 발명에 따른 유수 분리용 재료는 친유성 및 초소수성은 물론 초발수성을 나타내어 민물 및/또는 해양에 오일이 유출된 경우 수면 위에 떠 있는 오일만을 선택적으로 흡수하면서 수중으로 가라앉지 않으므로 유수 분리 효율이 우수하고, 유수 분리 후 처리가 용이한 이점이 있다.

[0081] 하나의 예로서, 상기 유수 분리용 재료는 본 발명에 따른 복합체를 포함하여 친유성, 초소수성 및 초발수성을 나타내므로, 반응기에 상기 재료를 고정시키고 재료 표면에 메탄올(methanol), 헥산(n-hexane), 진공오일(vacuum oil), 가솔린(gasoline), 카놀라 오일(canola oil) 또는 경유(diesel)과 물을 1:1 부피비율로 혼합된 용액을 부어 유수 분리를 수행할 경우 오일은 재료에 흡수되어 통과되나 물은 재료에 흡수되지 않고 표면에 잔류하게 되고, 이렇게 분리된 물의 분리 효율은 혼합 용액에 포함된 물의 부피를 기준으로 95% 이상, 구체적으로는 97% 이상일 수 있다.

[0082] 다른 하나의 예로서, 상기 유수 분리용 재료는 본 발명에 따른 복합체를 포함하여 내구성이 우수하므로, 메탄올(methanol), 헥산(n-hexane), 진공오일(vacuum oil), 가솔린(gasoline), 카놀라 오일(canola oil) 또는 경유(diesel)과 물을 1:1 부피비율로 혼합된 용액에 대한 유수 분리를 50회 수행할 경우 30회 유수 분리 시 모든 오일 성분에 대하여 60% 이상의 분리 효율을 나타내고, 50회 유리 분리 시 헥산(n-hexane), 메탄올(methanol) 등의 저분자 오일 성분에 대해서는 80% 이상의 분리효율을 나타낼 수 있다.

[0084] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0085] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0087] 실시예 1

[0088] 가로 3cm, 세로 3cm 및 두께 3cm인 멜라민 스펀지를 준비하고, 준비된 멜라민 스펀지를 증류수와 에탄올로 각각 3회씩 세척하여 표면에 잔류하는 불순물을 제거하였다.

[0089] 이와 별도로 1M 농도의 아세트산아연($Zn(OAc)_2$) 수용액 100ml에 25 중량%의 암모니아수를 적가하여 아세트산아연 수용액 내에 침전된 백색 아세트산아연을 모두 용해시켰다. 이때, 용액의 pH는 10 내지 11이었다. 용해된 아세트산아연 수용액을 반응 플라스크에 투입하고, 앞서 준비된 멜라민 스펀지가 아세트산아연 수용액에 잠기도록 침지시킨 다음, 당업계에서 통상적으로 사용되는 전자오븐(microwave oven, 모델명: KR-G20EW, 제조사: 대우社)로 마이크로파(출력: 1120 ± 20 W, 주파수: 2450 ± 10 MHz)를 조사하였다. 이때, 마이크로파 조사와 함께 마이크로파가 조사된 멜라민 스펀지를 방치하는 숙성이 연속적으로 수행되었으며, 이러한 과정을 3회 반복 수행하였

다. 또한, 마이크로파가 조사되는 각 조사 단계는 60 ± 2 초간 수행되었으며, 마이크로파가 조사된 멜라민 스펀지를 방치하는 각 숙성 단계는 30 ± 2 초간 수행되었다. 상기 처리가 모두 완료되면 아세트산아연 수용액의 온도를 상온($20 \pm 1^\circ\text{C}$)으로 5분간 냉각시킨 후 아세트산아연 수용액에 침지된 멜라민 스펀지를 꺼내어 증류수로 세척하고, 자연 건조시켰다. 건조된 멜라민 스펀지를 에탄올에 용해된 5mM 농도의 퍼플루오로데실트리클로로실란(FDTS) 용액(100ml)에 5분간 담갔다 꺼내어 자연 건조시킴으로써 복합체(MS-ZnO-FDTS)를 제조하였으며, 이때 표면에 코팅된 실란 코팅층의 평균 두께는 $10 \pm 1\text{nm}$ 였다.

[0091] **비교예 1**

[0092] 가로 3cm, 세로 3cm 및 두께 3cm인 멜라민 스펀지를 준비하고, 준비된 멜라민 스펀지를 증류수와 에탄올로 각각 3회씩 세척하여 표면에 잔류하는 불순물을 제거하였다.

[0093] 이와 별도로 1M 농도의 아세트산아연($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) 수용액 100ml에 25 중량%의 암모니아수를 적가하여 아세트산아연 수용액 내에 침전된 백색 아세트산아연을 모두 용해시켰다. 이때, 용액의 pH는 10 내지 11이었다. 용해된 아세트산아연 수용액을 반응 플라스크에 투입하고, 앞서 준비된 멜라민 스펀지가 아세트산아연 수용액에 잠기도록 침지시킨 다음, 당업계에서 통상적으로 사용되는 전자오븐(microwave oven, 모델명: KR-G20EW, 제조사: 대우社)로 마이크로파(출력: $1120 \pm 20\text{ W}$, 주파수: $2450 \pm 10\text{ MHz}$)를 조사하였다. 이때, 마이크로파 조사와 함께 마이크로파가 조사된 멜라민 스펀지를 방치하는 숙성이 연속적으로 수행되었으며, 이러한 과정을 3회 반복 수행하였다. 또한, 마이크로파가 조사되는 각 조사 단계는 60 ± 2 초간 수행되었으며, 마이크로파가 조사된 멜라민 스펀지를 방치하는 각 숙성 단계는 30 ± 2 초간 수행되었다. 상기 처리가 모두 완료되면 아세트산아연 수용액의 온도를 상온($20 \pm 1^\circ\text{C}$)으로 5분간 냉각시켰다. 그 후 아세트산아연 수용액에 침지된 멜라민 스펀지를 꺼내어 증류수로 세척하고, 자연 건조시켜 복합체(MS-ZnO)를 제조하였다.

[0095] **비교예 2**

[0096] 가로 3cm, 세로 3cm 및 두께 3cm인 멜라민 스펀지를 준비하고, 준비된 멜라민 스펀지를 증류수와 에탄올로 각각 3회씩 세척하여 표면에 잔류하는 불순물을 제거하였다. 멜라민 스펀지를 에탄올에 용해된 5mM 농도의 퍼플루오로데실트리클로로실란(FDTS) 용액(100ml)에 5분간 담갔다 꺼내어 자연 건조시킴으로써 복합체(MS-FDTS)를 제조하였으며, 이때 실란 코팅층의 평균 두께는 $10 \pm 1\text{nm}$ 였다.

[0098] **실험예 1**

[0099] 본 발명에 따른 복합체의 표면 물성을 확인하기 위하여, 실시예 1에서 제조된 복합체(MS-ZnO-SA)와 무처리균인 멜라민 스펀지 대상으로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 촬영을 수행하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다.

[0100] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 복합체는 마이크로-나노 형태의 표면구조를 가져 BET 표면적이 우수한 것을 알 수 있다.

[0101] 구체적으로, 도 1을 살펴보면, 실시예 1의 복합체는 개방형 기공을 가는 멜라민 스펀지 상에 산화아연 입자가 랜덤 방사형으로 응집되어 표면에 마이크로-나노 구조를 갖는 것으로 나타났다. 또한, 복합체에 형성된 기공의 평균 크기는 약 $100\mu\text{m}$ 내지 $150\mu\text{m}$ 이고, 랜덤 방사형으로 응집된 산화아연 입자는 평균 두께가 약 0.8 내지 $1.2\mu\text{m}$ 이며, 평균 길이가 약 2.5 내지 $3.5\mu\text{m}$ 인 로드(rod)형 입자인 것으로 확인되었다.

[0102] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 복합체는 3차원적으로 개방형 기공을 갖는 해면상의 다공성 멜라민 스펀지 표면에 산화아연 입자가 랜덤 방사형으로 응집된 마이크로-나노 구조를 가짐으로써 복합체의 표면 거칠기가 극대화되고, 평균 BET 비표면적 등의 표면 물성이 우수함을 알 수 있다.

[0104] **실험예 2**

[0105] 본 발명에 따른 복합체의 표면 성분을 확인하기 위하여 무처리균인 멜라민 스펀지와 실시예 1에서 제조된 복합

체를 대상으로 KBr 펠렛을 각각 제조한 후 1,000 내지 4,000 cm^{-1} 의 적외선 영역에서 푸리에 변환-적외선 분광(FT-IR) 분석을 수행하였다.

[0106] 또한, 상기 멜라민 스펀지와 각 복합체를 대상으로 X선 광전자분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 2 및 3에 나타내었다.

[0108] 도 2 및 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 복합체는 멜라민 스펀지 상에 응집된 산화아연 입자층 표면에 실란 화합물이 코팅된 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0109] 구체적으로, 도 2는 무처리된 멜라민 스펀지와 실시예 1에서 제조된 복합체의 X선 광전자분광(XPS) 결과를 나타낸 그래프로서, 멜라민 스펀지의 경우 산소 원소(O), 질소 원소(N) 및 탄소 원소(C)의 1s 결합을 나타내는 피크가 확인되었다.

[0110] 이에 반해, 실시예 1의 복합체는 산소 원소(O), 질소 원소(N) 및 탄소 원소(C)의 1s 결합을 나타내는 피크와 함께 산화아연의 아연 원소(Zn)가 갖는 2p3 결합을 나타내는 피크가 1022 ± 5 eV에서 확인되었고, 불화알킬기로 치환된 실란 화합물, 즉 퍼플루오로데실트리클로로실란(FDTS)을 포함하는 실란 코팅층으로 인해 불소 원소(F)가 갖는 1s 결합을 나타내는 피크가 690 ± 5 eV에서 확인되었다.

[0111] 또한, 도 3은 무처리된 멜라민 스펀지와 실시예 1에서 제조된 복합체의 푸리에 변환-적외선 분광(FT-IR) 결과를 나타낸 그래프로서, 무처리된 멜라민 스펀지와 달리 실시예 1의 복합체는 2862 ± 2 cm^{-1} 및 2930 ± 2 cm^{-1} 에서 퍼플루오로데실트리클로로실란(FDTS)으로부터 유래된 알킬렌기($-\text{CH}_2-$)의 대칭 및 비대칭 신장 진동을 나타내는 피크가 확인되었다. 또한, 실시예 1의 복합체는 1150 내지 1250 cm^{-1} 에서 퍼플루오로데실트리클로로실란(FDTS)으로부터 유래된 할로알킬렌기(C-F)의 신장 진동을 나타내는 피크가 확인되었다.

[0112] 이러한 결과로부터, 본 발명의 복합체는 멜라민 스펀지 상에 산화아연 입자층이 자리잡고 있고, 그 표면을 실란 화합물이 둘러싸고 있음을 의미하는 것이다.

[0114] 실험예 3

[0115] 본 발명에 따른 복합체의 유수분리 효율을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0117] 가) 접촉각 평가

[0118] 무처리된 멜라민 스펀지와 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조된 복합체들을 대상으로 접촉각 측정기(모델명: SmartDrop, 제조사: Femtofab Co. Ltd)를 이용하여 정적 물 접촉각(static water contact angle), 물 미끄러짐각(sliding water contact angle), 및 물 흐름각(shedding water contact angle)과 정적 오일 접촉각(static oil contact angle)을 측정하였다. 이때, 각 측정은 매 측정 시마다 10 μl 의 물 또는 오일 한방울을 표면에 떨어뜨려 수행하였으며, 3회씩 반복 수행하여 그 평균값을 도출하였다. 그 결과는 하기 표 1 및 도 4에 나타내었다.

표 1

[0119]

	물(H_2O)		
	정적 접촉각	미끄러짐각	흐름각
무처리군	측정 불가	측정 불가	측정 불가
실시예 1	$160 \pm 1^\circ$	$10 \pm 1^\circ$	$8 \pm 1^\circ$
비교예 1	$90 \pm 1^\circ$	측정 불가	측정 불가
비교예 2	$100 \pm 1^\circ$	$45 \pm 5^\circ$	$45 \pm 5^\circ$

[0121] 표 1 및 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 복합체는 표면에 초수소성, 발수성 및 친유성이 구현되는 것을 알 수 있다.

[0122] 구체적으로, 실시예 1에서 제조된 복합체는 물에 대한 친화도를 나타내는 정적 물 접촉각이 159° 내지 161° 인 것으로 나타났고, 발수성을 나타내는 물 미끄러짐각 및 물 흐름각이 11° 이하, 구체적으로는 각각 7 내지 11° 인 것으로 확인되었다. 또한, 상기 복합체는 오일을 모두 흡수하여 친유성을 나타내는 정적 오일 접촉각 측정이 불가능하였다.

[0123] 반면, 무처리된 멜라민 스펀지는 물과 오일에 대하여 모두 높은 친화도를 가져 접촉각 측정 시 표면에 떨어진 물 또는 오일을 모두 흡수하므로 물 또는 정적 오일 접촉각은 물론 물에 대한 미끄러짐각 및 흐름각 측정이 불가능(사실상 $\approx 0^\circ$)하였다. 또한, 비교예 1 및 2에서 제조된 복합체는 각각 표면에 산화아연 입자층 또는 실란 코팅층을 포함하여 소수성을 나타내나, 그 정도가 약하여 정적 물 접촉각이 120° 미만인 것으로 나타났다. 또한, 비교예 1 및 2의 복합체는 발수성이 현저히 낮아 물에 대한 미끄러짐각 및 흐름각이 40° 이상인 것으로 나타났다.

[0124] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 복합체는 멜라민 스펀지 상에 산화아연 입자가 랜덤 방사형으로 응집되어 자리잡고, 그 표면을 실란 화합물이 둘러싸는 구조를 가짐으로써 오일에 친화도가 현저히 높을 뿐만 아니라, 초소수성 및 발수성이 우수함을 알 수 있다.

[0126] 나) 오일 종류에 따른 유수분리 효율 평가

[0127] 스테인레스 스틸 메쉬가 스토퍼로서 구비된 직경이 7cm인 튜브에 무처리된 멜라민 스펀지, 실시예 1 또는 비교예 1 내지 3에서 제조된 복합체(직경 7 ± 2 cm, 높이 1 cm) 각각을 고정시키고, 튜브 밑에 비이커를 준비하였다. 그 후 오일과 물이 1:1의 부피비율로 혼합된 용액(30 ml)을 튜브 내에 붓고, 용액 내 오일이 모두 무처리된 멜라민 스펀지 또는 복합체를 통과할 때까지 기다렸으며, 이때 물과 혼합된 오일은 메탄올(methanol), 헥산(n-hexane), 진공오일(vacuum oil), 가솔린(gasoline), 카놀라 오일(canola oil) 또는 경유(diesel)를 사용하였다. 용액 내 오일이 모두 무처리된 멜라민 스펀지 또는 복합체에 흡수되어 통과하면, 상기 멜라민 스펀지 또는 복합체를 통과하지 못하고 상부에 잔류하는 물의 부피를 측정하고, 하기 식 1을 이용하여 오일과 물의 분리 효율을 도출하였다. 도출된 결과는 도 5에 나타내었다.

[0128] [식 1]

[0129] 유수 분리 효율 (k) = $V_1/V_0 \times 100$

[0130] 상기 식 1에서

[0131] V_1 은 분리 후 멜라민 스펀지 또는 복합체 상부에 잔류하는 물의 부피를 나타내고,

[0132] V_0 은 분리 전 혼합 용액에 포함된 물의 부피를 나타낸다.

[0134] 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 복합체는 오일 종류에 상관없이 유수 분리 효율이 우수한 것을 알 수 있다.

[0135] 구체적으로, 실시예 1에서 제조된 복합체는 헥산, 진공오일, 가솔린, 카놀라 오일 및 경유 등의 오일에 대하여 95% 이상의 높은 효율로 물과 분리하는 것으로 확인되었다. 특히, 상기 복합체는 친수성을 갖는 메탄올을 물로부터 약 98% 이상 분리하는 것으로 나타났다.

[0136] 이에 반해, 비교예 1 또는 비교예 2에서 제조된 복합체는 물과 오일을 거의 분리하지 못하여 오일에 대하여 물 분리 효율이 10 % 미만인 것으로 나타났다.

[0137] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 복합체는 유수 분리 효율이 우수한 것을 알 수 있다.

[0139] 실험예 4.

[0140] 본 발명에 따른 복합체의 내구성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0142] 가) 복합체의 변형에 대한 응력 평가

[0143] 무처리된 멜라민 스펀지와 실시예 1에서 제조된 복합체(직경 $7\pm 2\text{cm}$, 높이 1 cm)를 준비하고, 준비된 복합체를 만능시험기에 고정시킨 후 상온($21\pm 2^\circ\text{C}$)에서 하기 표 4에 나타난 바와 같이 50% 또는 70%의 변형(strain)으로 압축하여 복합체의 응력(stress)을 측정하였다. 또한, 압축된 복합체의 정적 물 접촉각을 측정하였으며, 측정된 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

변형	무처리군		실시예 1의 복합체	
	50%	70%	50%	70%
응력 (MPa)	0.00032 ± 0.00005	0.000399 ± 0.00005	0.000324 ± 0.00005	0.0004 ± 0.00005
정적 물 접촉각	-	-	$171\pm 1^\circ$	$170\pm 1^\circ$

[0145] 표 2에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 복합체는 외부에서 가해지는 힘에 대한 저항성이 우수하여 내구성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0146] 구체적으로, 실시예 1에서 제조된 복합체는 50% 또는 70%의 변형을 가할 경우 높은 탄성력을 갖는 멜라민 스펀지(무처리군)과 동등한 0.00032 내지 0.00041의 응력을 갖는 것을 확인하였다. 또한, 실시예 1의 복합체는 변형이 가해진 후에도 표면 에너지와 표면 거칠기를 유지하여 168° 이상의 높은 정적 물 접촉각을 구현하는 것으로 나타났다.

[0147] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 복합체는 내구성이 우수하여 외부로부터 힘이 가해져도 탄성력이 손상되지 않고, 우수한 초소수성을 구현함을 알 수 있다.

[0149] 나) 재사용에 따른 유수분리 효율 평가

[0150] 스테인레스 스틸 메쉬가 스토퍼로서 구비된 직경이 7cm인 튜브에 실시예 1에서 제조된 복합체(직경 $7\pm 2\text{cm}$, 높이 1 cm) 각각을 고정시키고, 튜브 밑에 비이커를 준비하였다. 그 후 오일과 물이 1:1의 부피비율로 혼합된 용액(30 ml)을 튜브 내에 붓고, 용액 내 오일이 모두 상기 복합체를 통과할 때까지 기다렸으며, 이때 물과 혼합된 오일은 메탄올(methanol), 헥산(n-hexane), 진공오일(vacuum oil), 가솔린(gasoline), 카놀라 오일(canola oil) 또는 경유(diesel)를 사용하였다. 용액 내 오일이 모두 복합체를 통과하면, 상기 복합체를 통과하지 못하고 상부에 잔류하는 물의 부피를 측정하여 오일과 물의 분리 효율을 도출하였다. 이러한 과정을 50회 반복 수행하였으며, 도출된 결과는 도 6 및 표 3에 나타내었다.

표 3

단위: %	메탄올	헥산	진공오일	가솔린	카놀라 오일	경유
1회	99.99	99.65	98.65	98.94	98.39	97.36
5회	99.55	98.23	97.23	97.88	94.32	96.22
10회	99.01	97.01	94.68	96.25	93.89	93.36
15회	98.32	95.33	92.33	93.04	92.22	90.04
20회	95.32	93.22	90.33	90.22	91.05	80.30
25회	95.33	92.10	79.33	89.37	90.22	79.36
30회	90.33	90.00	75.22	82.33	85.36	76.33
35회	89.01	90.32	60.00	76.36	80.27	69.33
40회	85.32	89.66	54.11	70.55	75.32	60.12
45회	83.01	85.36	50.00	68.23	70.26	50.19
50회	80.45	80.32	40.36	62.33	62.33	42.09

[0153] 도 6 및 표 3에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 복합체는 반복 사용하더라도 높은 효율로 유수 분리가 가능한 것을 알 수 있다.

[0154] 구체적으로, 실시예 1에서 제조된 복합체는 오일과 물이 1:1의 부피 비율로 혼합된 용액의 유수 분리를 30회 반

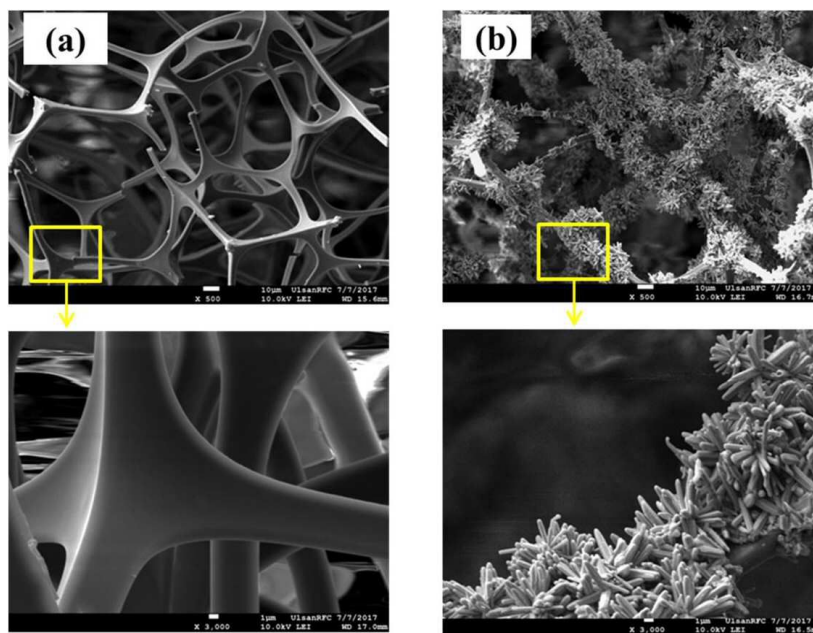
복 수행하여 오일 성분에 상관없이 60% 이상의 높은 분리 효율을 나타내는 것으로 확인되었다. 또한, 헥산(n-hexane)이나 메탄올(methanol)과 같은 오일 성분에 대해서는 50회 이상 유수 분리를 수행하더라도 80% 이상의 높은 분리효율을 나타내는 것으로 나타났다.

[0155]

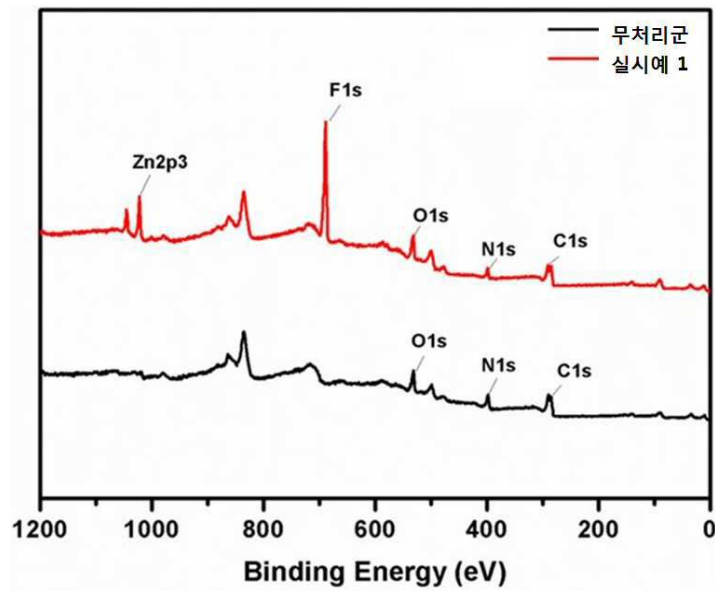
이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 복합체는 해면상의 다공성 구조를 갖는 멜라민 수지 매트릭스 상에 랜덤 방사형으로 응집되어 마이크로 나노 구조를 이루는 산화아연 입자층과 실란 코팅층이 순차적으로 형성되어 평균 BET 비표면적이 넓을 뿐만 아니라, 내구성이 뛰어나고, 친유성, 초소수성 및 초발수성을 나타내어 유수 분리 효율이 우수하므로 해양에 유출된 오일 제거와 같이 대면적 유수 분리에 사용되는 흡착식 유수 분리용 재료로 유용하게 사용할 수 있다.

도면

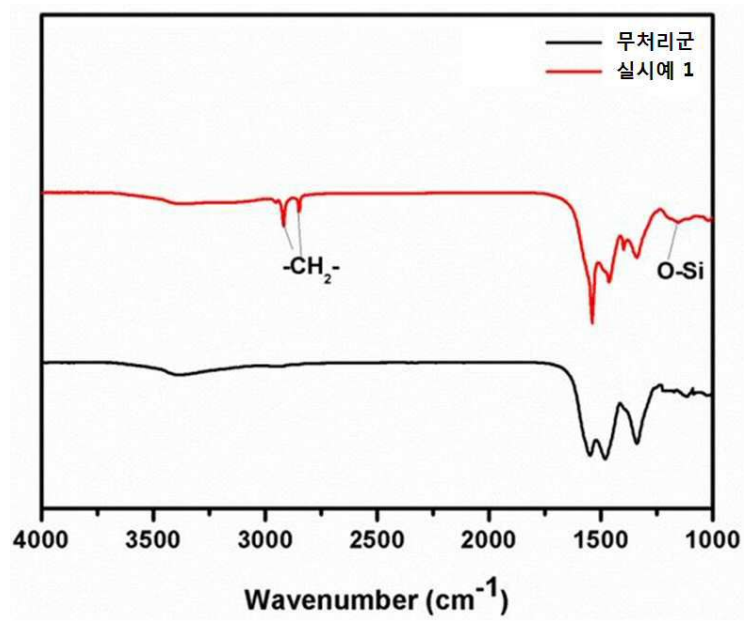
도면1



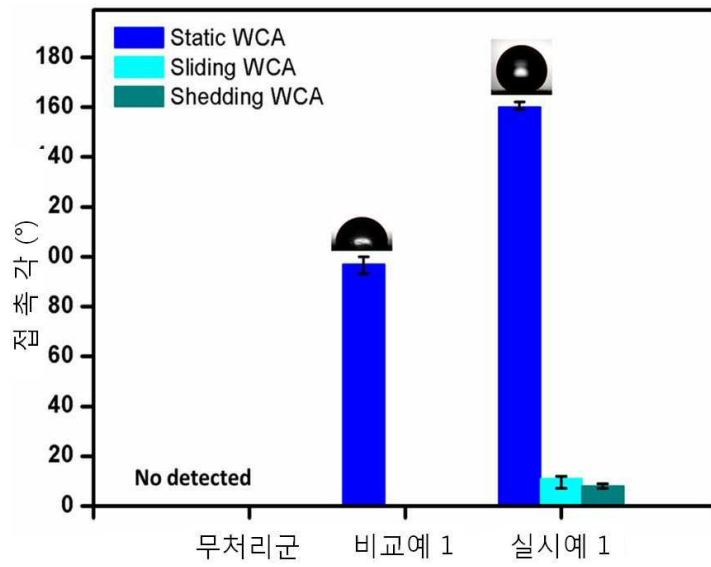
도면2



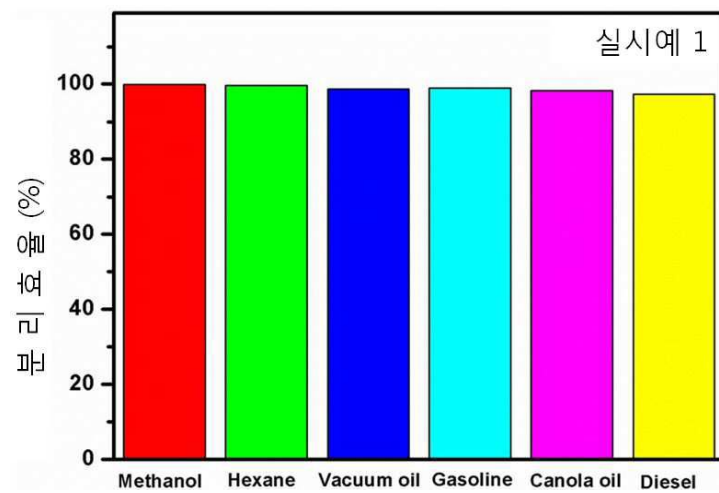
도면3



도면4



도면5



도면6

