



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월30일

(11) 등록번호 10-1773294

(24) 등록일자 2017년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 69/753 (2006.01) C07C 43/04 (2006.01)

C07C 43/162 (2006.01) C08G 65/34 (2006.01)

C08J 7/14 (2006.01) C12M 1/00 (2006.01)

C12M 1/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 69/753 (2013.01)

C07C 43/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0044088

(22) 출원일자 2016년04월11일

심사청구일자 2016년04월11일

(56) 선행기술조사문헌

JP2011144232 A*

JP03258889 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

이진균

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호(송도동, 송도금호어울림아파트)

이철균

서울특별시 서초구 나루터로4길 49, 334동 601호(잠원동, 신반포17차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 5 항

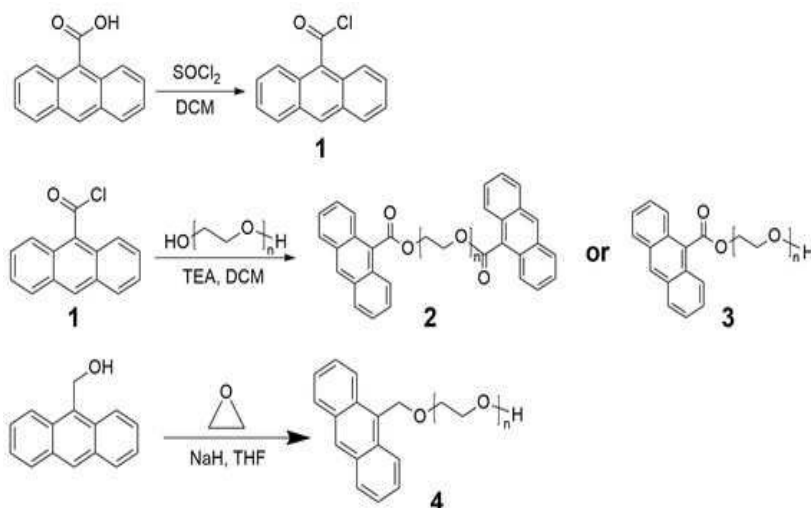
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제 및 소수성 고분자 메쉬의 표면 개질 방법

(57) 요약

본 발명은 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제 및 소수성 고분자 메쉬의 표면 개질 방법에 관한 것으로서, 상기 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제는 소수성 고분자 메쉬의 표면을 친수 및 방오 특성을 갖게 하기 위한 새로운 물질 및 방법을 제시한다. 본 발명에서는 다양한 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글라이콜 또는 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide)를 이용하여 합성된 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제로 소수성 고분자 메쉬의 표면을 개질함으로써 anti-biofouling 특성 및 영양염류의 투과계수를 향상시킬 수 있어 바이오디젤을 생산할 수 있는 광생물 반응기 구성 소재로 적용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 43/162 (2013.01)

C08G 65/34 (2013.01)

C08J 7/14 (2013.01)

C12M 23/20 (2013.01)

C12M 25/00 (2013.01)

(72) 발명자

김중민

인천광역시 계양구 장제로663번길 13, 107동 1703호 (작전동, 동보2차아파트)

박준범

경기도 성남시 중원구 순환로198번길 14, 1001호 (상대원동, 산호아파트)

박한울

인천광역시 남구 인주대로252번길 25, 204호 (용현동, 관후주택)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 D10917015H480000110

부처명 해양수산부

연구관리전문기관 한국해양과학기술진흥원

연구사업명 해양바이오에너지생산기술개발사업

연구과제명 해양미세조류 이용 바이오디젤 생산기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

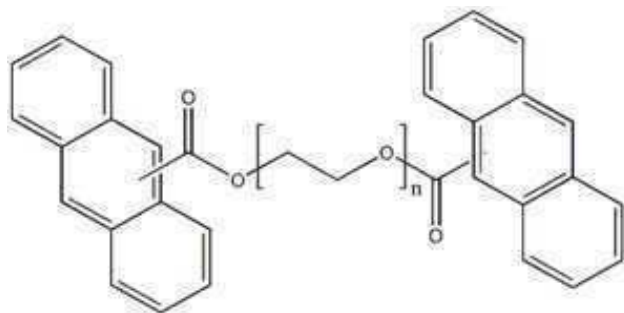
고압 반응기 내에 소수성 고분자 메쉬, 및 하기 화학식 2 내지 화학식 4 중 어느 하나에 따른 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체를 포함하는 친수성 개질제를 투입하는 단계(제1단계);

상기 고압 반응기를 가열하여 친수성 개질제의 염색반응을 통해 소수성 고분자 메쉬 표면을 개질시키는 단계(제2단계); 및

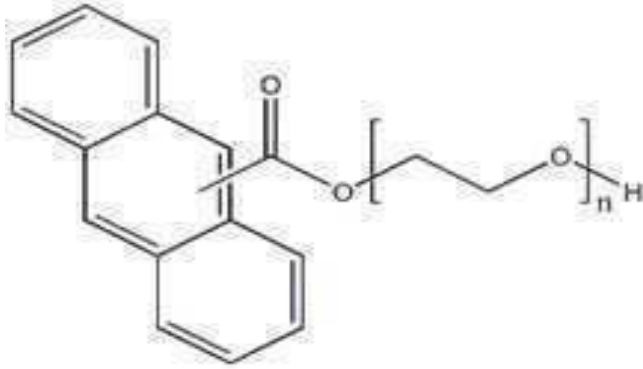
상기 개질된 소수성 고분자 메쉬 표면을 세척 및 건조시키는 단계(제3단계);

를 포함하는, 소수성 고분자 메쉬의 표면 개질 방법;

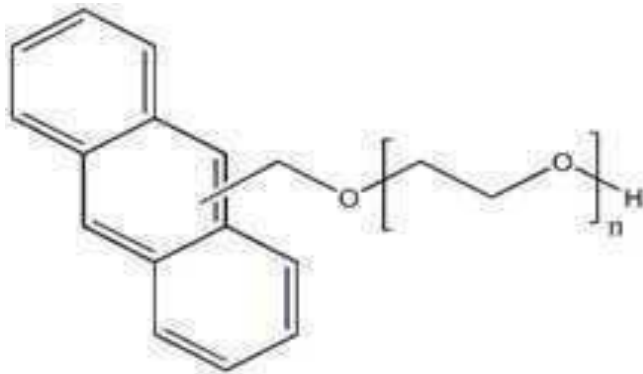
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



n은 5 내지 300의 정수임.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 소수성 고분자는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate; PET), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate; PMMA), 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile; PAN), 폴리우레탄(Polyurethane; PU), 폴리아미드(Polyamide; PA), 폴리에틸렌(Polyethylene; PE) 및 폴리프로필렌(Polypropylene; PP)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 소수성 고분자 메쉬의 표면 개질 방법.

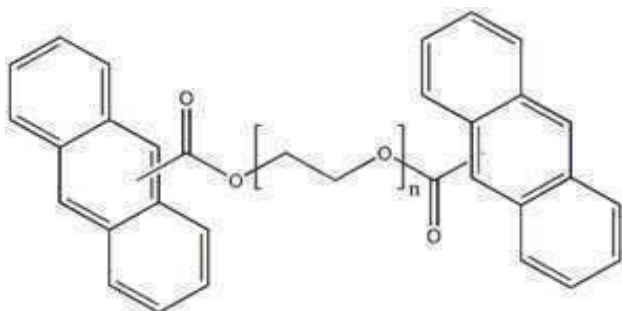
청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 제2단계는 고압 반응기 내에서 110 내지 150℃로 가열하여 2 내지 4시간 동안 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는, 소수성 고분자 메쉬의 표면 개질 방법.

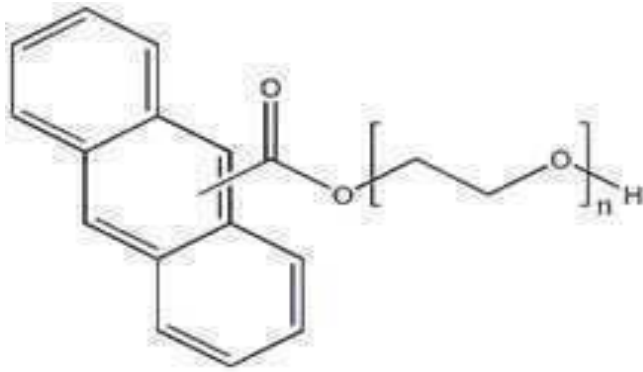
청구항 9

하기 화학식 2 내지 화학식 4 중 어느 하나에 따른 친수성 개질제를 포함하는, 광생물 반응기:

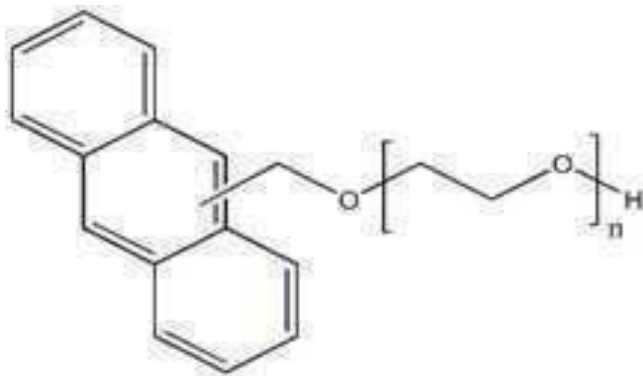
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



n은 5 내지 300의 정수임.

청구항 10

청구항 9에 따른 광생물 반응기에서 미세조류를 배양하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세조류 배양방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제 및 소수성 고분자 메쉬의 표면 개질 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 해양 미세조류를 배양하기 위한 반응기 소재로 사용되는 친수 및 방오 특성을 갖는 소수성 고분자 메쉬의 표면을 개질하기 위한 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제 및 소수성 고분자 메쉬의 표면 개질 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 각종 기술과 장비의 발달로 석유 에너지에 대한 의존도는 증가하고 있지만 한정된 석유 자원으로 인하여 전 세계가 에너지 고갈이라는 문제에 직면해있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 풍력발전, 태양전지, 수력발전 등 많은 대체에너지가 개발되었지만 설비의 설치비용과 추가적인 환경파괴 그리고 부족한 에너지 효율 등의 한계가 있다.

[0003] 이러한 시점에 바이오매스로부터 에너지를 얻는 바이오연료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 바이오연료는 재배한 식물로부터 추출하는 에너지임으로 대기 CO₂ 농도를 증가시키지 않으면서 고갈이 되지 않는 지속가능한 에너지 자원이다. 또한 이러한 바이오 연료는 화석 연료와 유사하여 효과적인 대체가 가능하며 기존의 유통체계를 그대로 이용할 수 있어 효율성과 경제성이 우수한 자원이다.

[0004] 다만 기존의 1세대, 2세대인 곡식과 목질계 바이오매스는 산림파괴문제와 식량 부족이라는 환경·윤리적인 문제

를 가지고 있다. 따라서 3세대 바이오매스인 미세조류에 대한 많은 연구 개발이 진행 중에 있다.

[0005] 특히 최근에는 3세대 바이오매스인 미세조류를 해양에서 효과적으로 대량 배양하여 바이오디젤을 생산할 수 있는 광생물 반응기 구성 소재에 관련하여 주목하고 있다. 해양환경에서 미세조류를 대량으로 배양하기 위해서 반응기 소재가 갖춰야할 몇 가지 중요한 특성이 있다. 첫 번째는 미세조류가 배양되는데 필요한 영양염류의 높은 투과도이고 두 번째는 강한 파도나 바람에도 찢어지지 않는 강한 강도이다. 다만, 해양생물들에 의한 바이오파울링(biofouling) 현상에 의해 광생물 반응기 구성 소재가 쉽게 찢어지거나 영양염류의 투과가 방해되는 등의 문제점이 발생하고 있어 안티-바이오파울링(anti-biofouling) 현상을 증가시킬 수 있는 연구 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2015-0108880호

발명의 내용

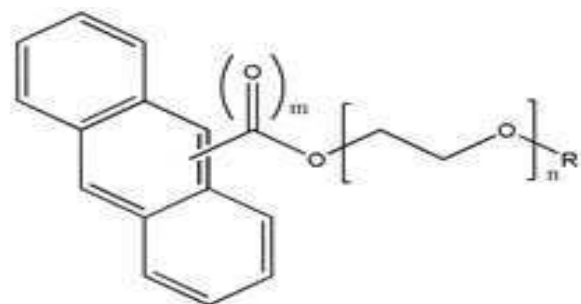
해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 분산염료를 통한 소수성 고분자 섬유의 염색공정을 원용하여, 소수성 고분자 메쉬의 표면 특성을 개질하여 친수성을 향상시키고 anti-biofouling 특성을 증가시켜 이를 광생물 반응기 구성 소재를 이용함으로써 영양염류의 투과계수 향상 및 해양 실증 배양이 가능할 수 있도록 하는 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제 및 소수성 고분자 메쉬의 표면 개질 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

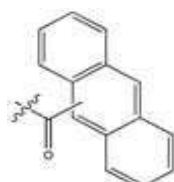
[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체를 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서,



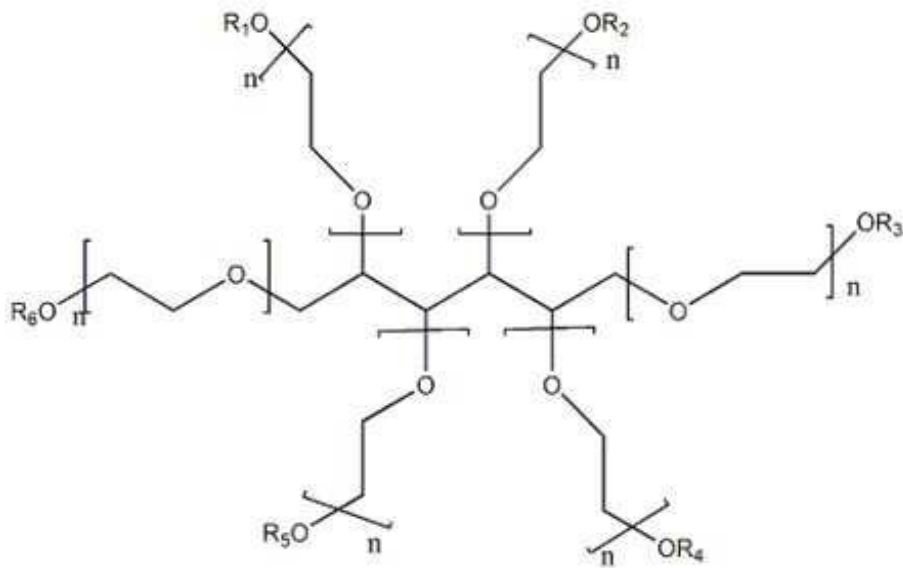
[0012] R은 수소 또는 에서 선택되고,

[0013] n은 5 내지 300의 정수이고,

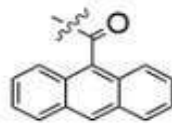
[0014] m은 0 또는 1의 정수임.

[0015] 또한 본 발명은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0016] [화학식 5]



[0017]

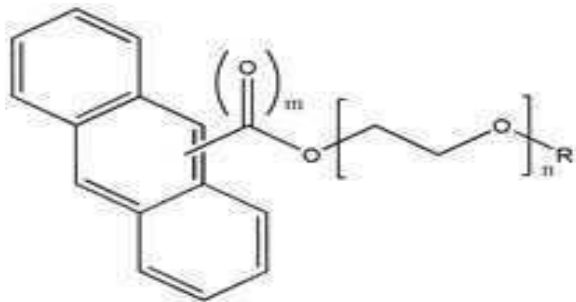


[0018] R₁ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는

[0019] n은 5 내지 300임.

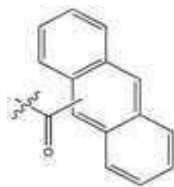
[0020] 또한 본 발명은 하기 화학식 1에 따른 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체 또는 하기 화학식 5에 따른 화합물을 포함하는, 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제를 제공한다.

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 상기 화학식 1에서,

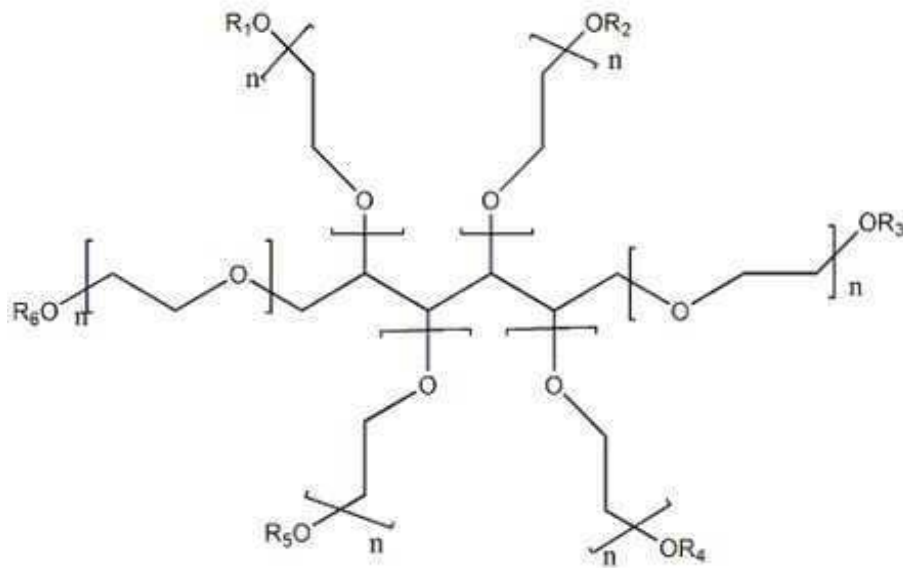


[0024] R은 수소 또는

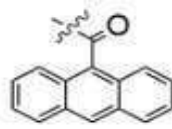
[0025] n은 5 내지 300의 정수이고,

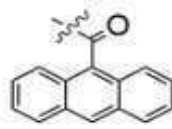
[0026] m은 0 또는 1의 정수임,

[0027] [화학식 5]



[0028]



[0029] R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는  이며,

[0030] n 은 5 내지 300임.

[0031] 또한 본 발명은 고압 반응기 내에 소수성 고분자 메쉬, 및 청구항 4에 따른 친수성 개질제를 투입하는 단계(제1 단계); 상기 고압 반응기를 가열하여 친수성 개질제의 염색반응을 통해 소수성 고분자 메쉬 표면을 개질시키는 단계(제2단계); 및 상기 개질된 소수성 고분자 메쉬 표면을 세척 및 건조시키는 단계(제3단계);를 포함하는, 소수성 고분자 메쉬의 표면 개질 방법을 제공한다.

[0032] 또한 본 발명은 친수성 개질제를 포함하는, 광생물 반응기를 제공한다.

[0033] 또한 본 발명은 상기 광생물 반응기에서 미세조류를 배양하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세조류 배양방법을 제공한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제는 소수성 고분자 메쉬의 표면에 개질됨으로써 anti-biofouling 특성을 향상시킬 수 있으며, 또한 영양염류의 투과계수 향상시킬 수 있어 바이오디젤을 생산할 수 있는 광생물 반응기 구성 소재로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체를 포함하는 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제의 합성 과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 다양한 PET 메쉬에 대한 표면 개질을 확인하기 위해 나타낸 도면이다.

도 3은 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체를 포함하는 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제를 도입한 PET 메쉬의 증류수 투수(a), 및 배양액 투수(b) 실험결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체를 포함하는 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제를 도입한 PET 메쉬의 질산염(NO_3^-) 이온 투과 계수를 나타낸 도면이다.

도 5는 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체를 포함하는 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제를 도입한 PET 메쉬

에 대한 해양생물의 biofouling 정도를 나타낸 도면이다.

도 6은 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체를 포함하는 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제를 도입한 PET 메쉬를 이용한 미세조류 배양 실험결과(C - control, 1 - 원단, 2 - Anthracene-PEG 6000으로 처리, 3 - Anthracene-PEG 600으로 처리)를 나타낸 도면이다.

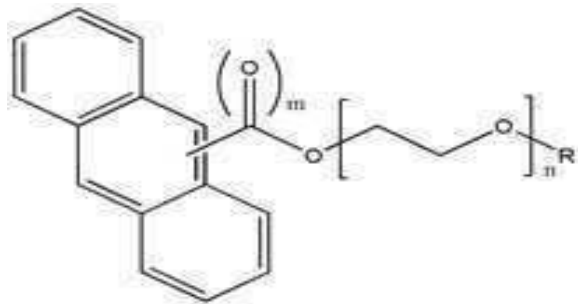
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

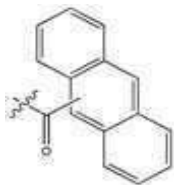
[0037] 본 발명의 발명자들은 기존 소수성 고분자 섬유의 염색을 위해 사용되고 있는 분산염료 및 염색 방법을 차용하여 소수성 고분자 메쉬를 개질하기 위한 친수성 개질제를 개발하였고, 이를 이용하여 소수성 고분자 메쉬 표면을 처리함으로써 친수성 고분자인 폴리에틸렌글라이콜 사슬이 PET 메쉬 표면에 도입될 수 있고, 친수성 고분자가 PET 메쉬 표면에 도입됨에 따라 증류수 및 배양액의 투수량, 질산염(NO_3^-) 이온의 투과계수가 향상된 소수성 고분자 메쉬를 제조할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

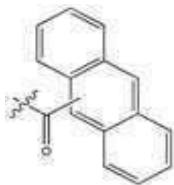
[0038] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체를 제공한다.

[0039] [화학식 1]



[0041] 상기 화학식 1에서,



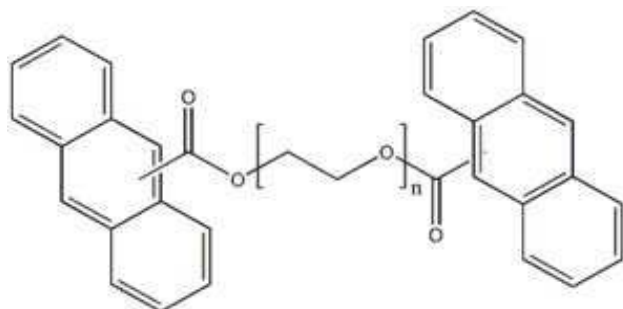
[0042] R은 수소 또는 에서 선택되고,

[0043] n은 5 내지 300의 정수이고,

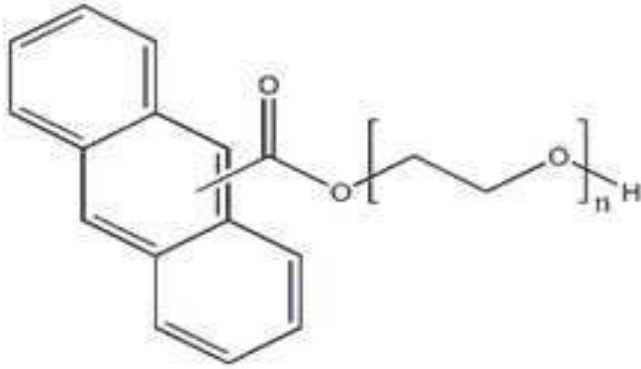
[0044] m은 0 또는 1의 정수임.

[0045] 상기 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체는 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0046] [화학식 2]

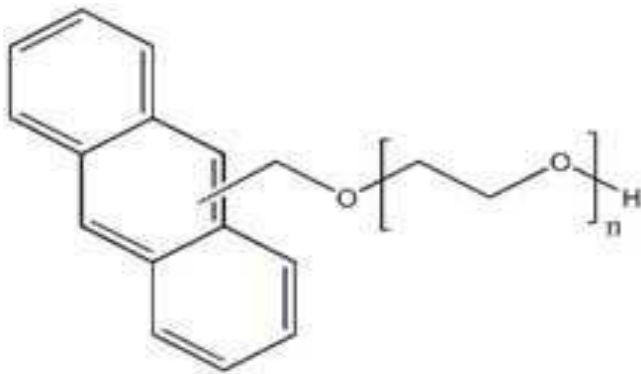


[0048] [화학식 3]



[0049]

[0050] [화학식 4]

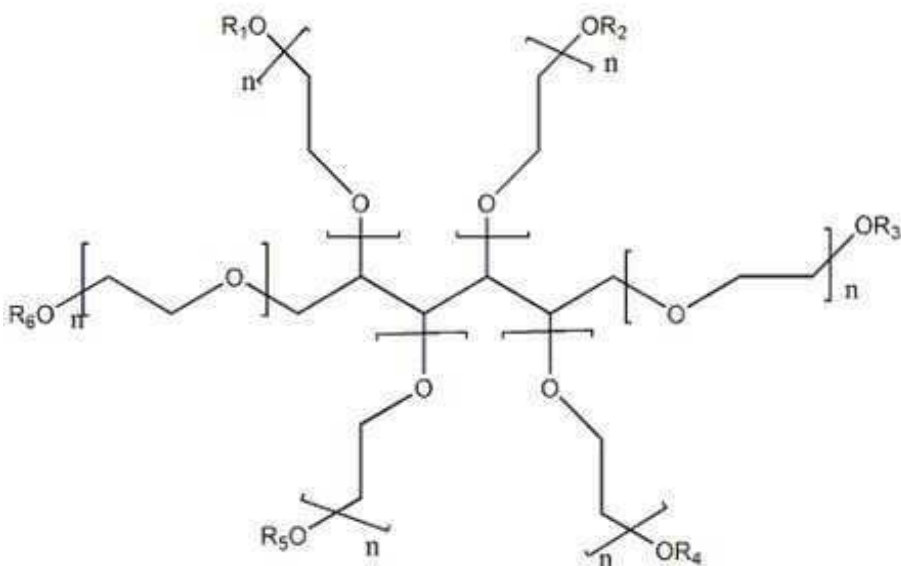


[0051]

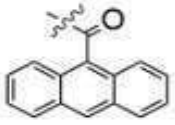
[0052] n은 5 내지 300의 정수임.

[0053] 또한 본 발명은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0054] [화학식 5]



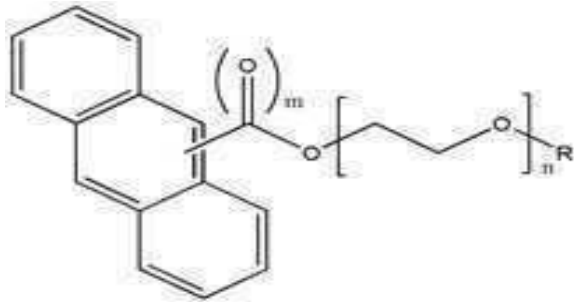
[0055]

[0056] R₁ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 이며,

[0057] n은 5 내지 300임.

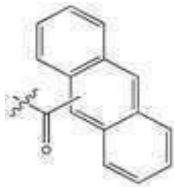
[0058] 또한 본 발명은 하기 화학식 1에 따른 안트라센-폴리에틸렌글리콜 복합체 또는 하기 화학식 5에 따른 화합물을 포함하는, 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제를 제공한다.

[0059] [화학식 1]



[0060]

[0061] 상기 화학식 1에서,

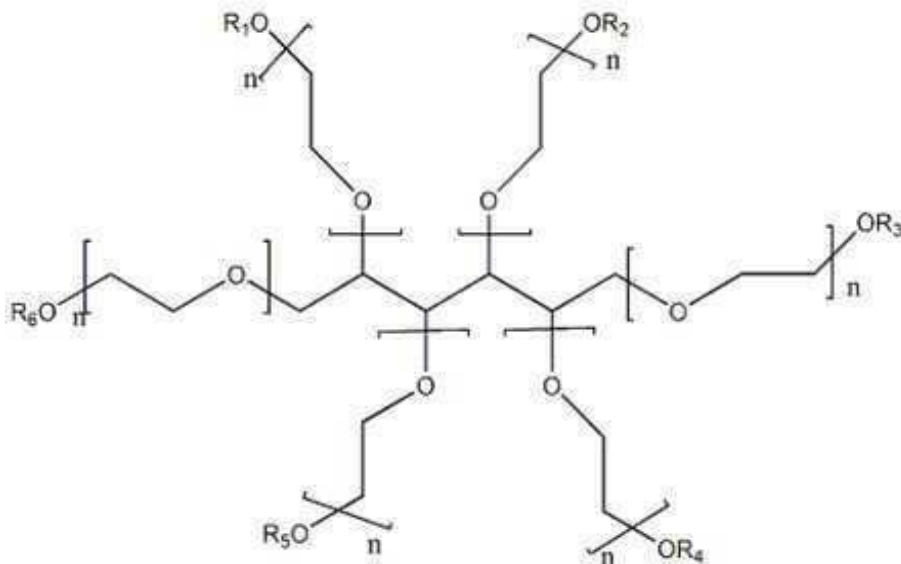


[0062] R은 수소 또는 에서 선택되고,

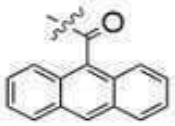
[0063] n은 5 내지 300의 정수이고,

[0064] m은 0 또는 1의 정수임,

[0065] [화학식 5]



[0066]

[0067] R₁ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 이며,

[0068] n은 5 내지 300임.

[0069] 상기 소수성 고분자는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate; PET), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate; PMMA), 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate), 폴리아크릴로니트릴

(Polyacrylonitrile; PAN), 폴리우레탄(Polyurethane; PU), 폴리아미드(Polyamide; PA), 폴리에틸렌(Polyethylene; PE) 및 폴리프로필렌(Polypropylene; PP)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 또한 본 발명은 고압 반응기 내에 소수성 고분자 메쉬, 및 청구항 4에 따른 친수성 개질제를 투입하는 단계(제1 단계); 상기 고압 반응기를 가열하여 친수성 개질제의 염색반응을 통해 소수성 고분자 메쉬 표면을 개질시키는 단계(제2단계); 및 상기 개질된 소수성 고분자 메쉬 표면을 세척 및 건조시키는 단계(제3단계);를 포함하는, 소수성 고분자 메쉬의 표면 개질 방법을 제공한다.

[0071] 상기 소수성 고분자는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate; PET), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate; PMMA), 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile; PAN), 폴리우레탄(Polyurethane; PU), 폴리아미드(Polyamide; PA), 폴리에틸렌(Polyethylene; PE) 및 폴리프로필렌(Polypropylene; PP)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0072] 상기 제2단계는 고압 반응기 내에서 110 내지 150℃로 가열하여 2 내지 4시간 동안 반응을 수행할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 또한 본 발명은 상기 친수성 개질제를 포함하는, 광생물 반응기를 제공한다.

[0074] 상기 광생물 반응기의 구조, 및 구성요소 등은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있으므로, 이하 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0075] 상기 광생물 반응기의 구조, 및 구성요소 등에 대해서 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지된 내용은 본 발명의 내용에 합체된다.

[0076] 또한 본 발명은 상기 광생물 반응기에서 미세조류를 배양하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세조류 배양방법을 제공한다.

[0077] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0078] <실시예 1> 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제의 합성 (Anthracene-PEG 600 기준)

[0079] 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride)를 합성하기 위하여, 100 cm³ 둥근바닥플라스크에 9-안트라센카르복실산(9-Anthracenecarboxylic acid) 3 g, 싸이오닐 클로라이드 용액(Thionyl chloride solution, 1 M 용액 in dichloromethane) 21 cm³, 무수 N,N-디메틸폼아마이드(anhydrous N,N-dimethylformamide) 1 방울을 투입한 후 넣어준 물질들을 상온에서 교반시켰다.

[0080] 고체들이 모두 녹아 반응용액이 투명해지면 60℃로 가열하여 3시간 동안 추가로 반응을 진행하였다. 이후 딘-스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 설치하고 80 내지 90 ℃로 온도를 높여 미반응 싸이오닐클로라이드(thionyl chloride)와 디클로로메탄(dichloromethane)을 제거하였다. 추가적인 건조과정을 거쳐 노란색을 띠는 고체 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride)를 얻었다.

[0081] 100 cm³ 둥근바닥플라스크에 PEG 600 (Polyethylene glycol 600) 3.42 g, 트리에틸아민(triethylamine; TEA) 1.73 g, 디클로로메탄(dichloromethane; DCM) 20 cm³을 투입한 후 상온에서 30분 동안 교반 시켰다. 이후 반응 용기의 온도를 0 ℃로 낮추고 디클로로메탄(dichloromethane; DCM) 15 cm³에 녹인 상기 합성된 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride)를 천천히 첨가하였다. 10분 동안 반응을 시킨 후, 반응용기의 온도를 상온으로 올려 16시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 메탄올(methanol)을 넣어 10분 동안 교반 시킨 후 농축시켰다.

[0082] 교반 이후에 농축된 유기물을 소량의 메탄올(methanol)에 녹이고 물을 첨가하여 침전물을 제거한 후 클로로폼(chloroform)으로 생성물을 추출하였다.

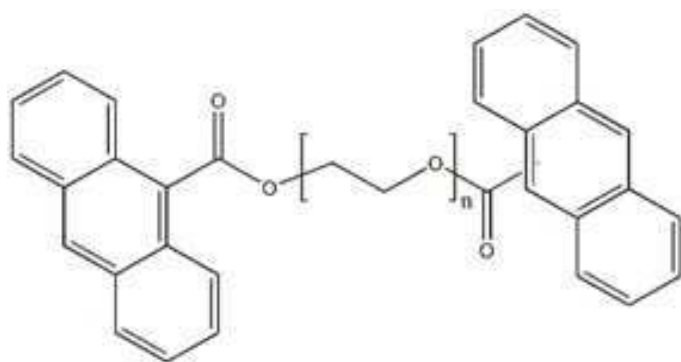
[0083] 생성물이 포함된 유기층을 황산마그네슘(MgSO₄)을 이용하여 건조시켜 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제(Anthracene-PEG 600)를 얻었으며, PEG 300, 및 PEG

6000을 이용한 친수성 개질제의 합성(Anthracene-PEG 300, 및 Anthracene-PEG 6000)도 상기 방법과 동일한 방법으로 진행하였다.

[0084] 상기 PEG 600은 평균 분자량 570 내지 630으로 분포되는 다양한 길이의 물질로 존재하며, n 은 10 내지 18의 값을 가진다. 상기 PEG 600과 마찬가지로 상기 PEG 300은 n 이 5 내지 9의 값을 가지고, 또한 상기 PEG 6000은 n 이 120 내지 150 값을 가진다.

[0085] 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride)와 폴리에틸렌글라이콜의 당량비를 조절함으로써 주요 생성물을 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제로 변경하여 얻을 수 있었다.

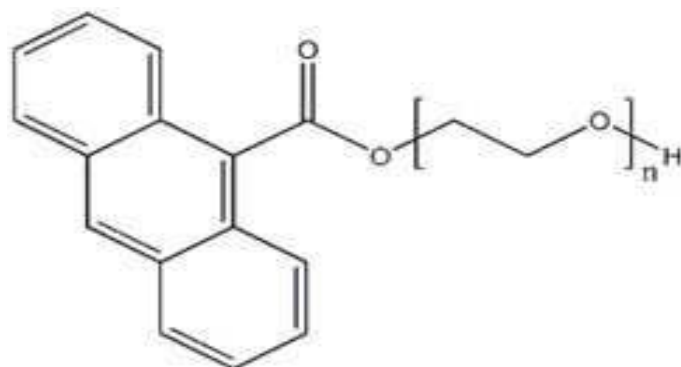
[0086] (1) 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 ($n=17$)



[0087]

[0088] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.45 (s, 2H, Ar-H), 8.08 (d, 4H, Ar-H), 7.95 (d, 4H, Ar-H), 7.52~7.39 (m, 8H, Ar-H), 4.73 (d, 4H, $\text{OCOCH}_2\text{CH}_2$), 3.88 (d, 4H, $\text{OCOCH}_2\text{CH}_2$), 3.70~3.49 (m, 63H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)

[0089] (2) 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 ($n=17$)



[0090]

[0091] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.48 (s, 1H, Ar-H), 8.08 (d, 2H, Ar-H), 7.97 (d, 2H, Ar-H), 7.46 (m, 4H, Ar-H), 4.73 (d, 2H, $\text{OCOCH}_2\text{CH}_2$), 3.89 (d, 2H, $\text{OCOCH}_2\text{CH}_2$), 3.80~3.38 (m, 54H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.93 (br s, 1H, OH).

[0092] <실시예 2> 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제의 합성 (Ethylene oxide를 이용한 합성법)

[0093] 100 cm^3 둥근바닥플라스크에 수산화나트륨(60 % dispersion in mineral oil) 0.09 g을 넣고 미네랄 오일(mineral oil)을 제거하였다. 반응을 진행하기 위해 반응용기에 무수 THF(anhydrous THF) 10 cm^3 를 넣어준 후, 9-안트라센메탄올(9-Anthracenemethanol) 0.1 g 을 첨가하였다.

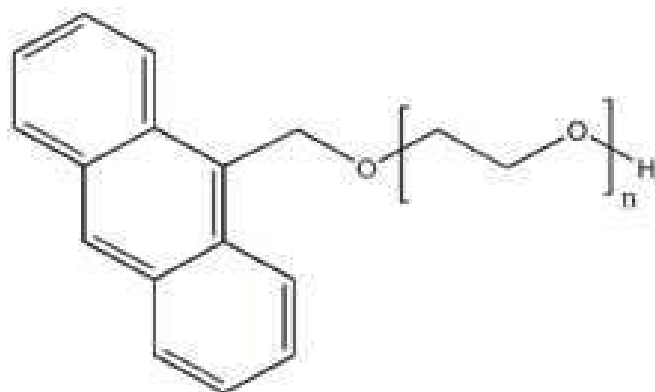
[0094] 상온에서 1시간 동안 교반 시킨 후 반응용기의 온도를 0 $^{\circ}\text{C}$ 로 낮추었다. 에틸렌옥사이드 용액(Ethylene oxide

solution, 2.5 내지 3.3 M in THF) 3.2 cm³을 반응용액에 천천히 넣어주었다. 반응용기의 온도를 0℃로 유지한 상태로 10분 동안 반응을 시킨 후 반응기의 온도를 30 ℃로 올려 5시간 반응시켰다.

[0095] 반응을 종결시키기 위해 소량의 물과 메탄올(methanol)을 첨가하여 충분한 시간 교반을 시켜준 후 디클로로메탄(dichloromethane; DCM)과 염화암모늄(NH₄Cl) 포화 수용액으로 추출하였다.

[0096] 추출한 유기층을 황산마그네슘(MgSO₄)을 이용하여 건조시킨 후 칼럼크로마토그래피(column chromatography, silica gel, dichloromethane, methanol)로 정제시켜 최종적으로 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제를 얻었다.

[0097] 에틸렌옥사이드(Ethylene oxide)의 양과 반응시간의 조절을 통하여 다양한 폴리에틸렌글라이콜 사슬 길이를 갖는 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제의 합성이 가능하였다.



[0098]

[0099] <실시예 3> 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 친수성 개질제의 합성

[0100] 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride)를 합성하기 위하여, 100 cm³ 둥근바닥플라스크에 9-안트라센카르복실산(9-Anthracenecarboxylic acid) 1 g, 싸이오닐 클로라이드 용액(Thionyl chloride solution, 1 M 용액 in dichloromethane) 6.7 cm³, 무수 N,N-디메틸폼아마이드(anhydrous N,N-dimethylformamide) 1 방울을 투입한 후 넣어준 물질들을 상온에서 교반시켰다.

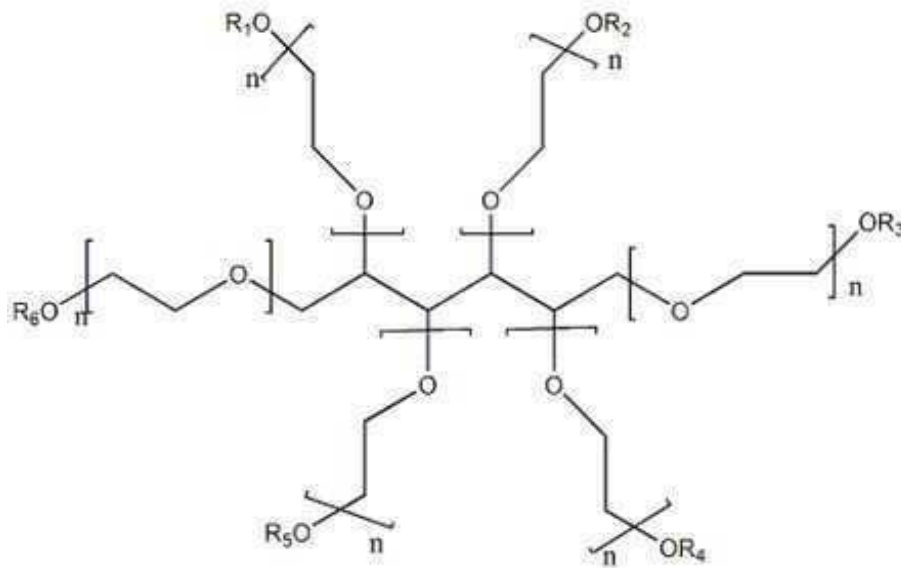
[0101] 고체들이 모두 녹아 반응용액이 투명해지면 60 ℃로 가열하여 3시간 동안 추가로 반응을 진행하였다. 이후 딘-스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 설치하고 80 내지 90 ℃로 온도를 높여 미반응 싸이오닐클로라이드(thionyl chloride)와 디클로로메탄(dichloromethane)을 제거하였다. 추가적인 건조과정을 거쳐 노란색을 띠는 고체 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride)를 얻었다.

[0102] 100 cm³ 둥근바닥플라스크에 솔비톨에톡실레이트 (Sorbitol ethoxylate) 1.33 g, 트리에틸아민(triethylamine; TEA) 0.58 g, 디클로로메탄(dichloromethane; DCM) 20 cm³을 투입한 후 상온에서 30분 동안 교반 시켰다. 이후 반응용기의 온도를 0 ℃로 낮추고 디클로로메탄(dichloromethane; DCM) 10 cm³에 녹인 상기 합성된 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride)를 천천히 첨가하였다. 10분 동안 반응을 시킨 후, 반응용기의 온도를 상온으로 올려 16시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 메탄올(methanol)을 넣어 10분 동안 교반시킨 후 농축시켰다.

[0103] 교반 이후에 농축된 유기물을 소량의 메탄올(methanol)에 녹이고 물을 첨가하여 침전물을 제거한 후 클로로폼(chloroform)으로 생성물을 추출하였다.

[0104] 생성물이 포함된 유기층을 황산마그네슘(MgSO₄)을 이용하여 건조시켜 안트라센-솔비톨에톡실레이트(Anthracene-Sorbitol ethoxylate) 복합체를 포함하는 친수성 개질제를 얻었다.

[0105] [화학식 5]



[0106]

[0107] <실시예 4> 개질제의 염색반응을 이용한 PET mesh의 표면 개질

[0108] 소수성 고분자 메쉬는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate; PET) 메쉬를 사용하였으며, PET 메쉬의 표면 개질 반응은 고압 반응기(versoclave type 4, Buchiglas 사)에서 진행하였다.

[0109] 고압반응기에 증류수 400 cm³, 상기 실시예 1, 및 실시예 3에 의해 준비된 친수성 개질제 2.56 g, PET 메쉬(24 cm ⅳ 21 cm 또는 10 cm ⅳ 10 cm)를 투입하였다. 이후 온도를 130℃로 가열하고 3시간 동안 반응을 진행하였다.

[0110] 반응 후 개질제가 처리된 PET 메쉬를 증류수, 메탄올(methanol), 및 아세톤(acetone)으로 세척한 후 상온에서 건조시켰다.

[0111] <실험예 1> PET 메쉬 표면 개질 가능성 확인

[0112] 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제의 PET 메쉬 표면 개질 가능성을 확인하기 위해, 10 cm³ Seal Tube를 이용하여 130℃에서 3시간 동안 반응을 진행하였다. 안트라센 성분이 자외선(Ultra-violet)의 빛을 받으면 파란 형광을 보이는 특성을 통해 개질제의 PET 메쉬에 도입 여부를 확인하였다.

[0113] 도 3을 참조하면, 자외선램프(UV lamp)를 이용하여 표면 개질 반응 전 및 후의 PET 메쉬 표면에 자외선 빛을 비추는 결과, 표면 개질 반응 후 PET 메쉬 표면이 과란 형광으로 빛나는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제가 개질 반응을 통해 PET 메쉬 표면에 도입된 것을 알 수 있었다.

[0114] 고압 반응기(versoclave type 4, Buchiglas 사)를 이용하여 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제(Anthracene-PEG 6000 및 Anthracene-PEG 600)를 PET 메쉬 표면에 도입하였으며, 특성을 효과적으로 확인하기 위하여 PET 메쉬 원단과 개질제 없이 동일 반응 조건하에서 염색반응을 진행한 시료를 함께 준비하였다.

[0115] 총 4가지 시료에 대하여 증류수·배양액 투수도, 질산염(NO_3^-) 이온 투과계수, 해양 생물에 의한 biofouling 정도 및 미세조류 성장수준 평가 실험을 이하 실험예 2 내지 실험예 6을 통해 진행하였다.

[0116] <실험예 2> 중류수 투수도, 배양액 투수도 및 세포 투과도 측정

[0117] 자체 제작한 플라스틱 측정기에 개질된 PET 메쉬를 부착하였다. 플라스틱 측정기 내부에 증류수 200 cm³를 넣고 5분마다 PET 메쉬를 통해 투수된 증류수의 부피를 측정하였다. 측정은 1시간 동안 진행하였으며, 이를 통해 시

간당 투수된 증류수의 부피를 얻을 수 있었다.

[0118] 측정 전 배양액을 5 cm³ 채취하였다. 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제에 의해 개질된 PET 메쉬가 부착된 플라스틱 측정기에 미세조류가 포함된 배양액 200 cm³를 넣고 5분 동안 투수된 배양액의 부피를 측정하였으며, 상기 측정된 투수된 배양액의 부피를 통해 시간당 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제에 의해 개질된 PET 메쉬를 통해 투수된 배양액의 양을 얻을 수 있었다.

[0119] 이후 1시간 동안 배양액 투수 실험을 진행한 후, 투수된 배양액 5 cm³을 채취하였다. 입도분석기(Multisizer)를 통해 측정 전·후 채취한 배양액의 세포 농도를 측정하였다. 이렇게 얻은 측정 전·후 배양액의 세포 농도를 비교하여 세포의 투과 정도를 얻을 수 있었다. 적정 세포의 투과 정도는 3% 이하를 기준으로 정하였다.

[0120] 도 4를 참조하면, 상기 실시예 1에 의해 합성된 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제(Anthracene-PEG 6000 및 Anthracene-PEG 600)를 도입한 PET 메쉬와 동일 표면처리 조건하에서 개질제 처리 없이 반응을 진행한 PET 메쉬 원단에 대하여 증류수·세포배양액에 대한 투수 실험을 진행하였다.

[0121] 친수성 개질제를 도입한 PET 메쉬의 증류수 투수량이 개질제를 도입하지 않은 PET 메쉬 원단보다 크게 증가하는 결과를 확인하였다. 특히, 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제(Anthracene-PEG 6000)의 경우 약 3배 이상 증류수 투수의 향상을 보였으며, 친수성 고분자인 폴리에틸렌글라이콜의 분자 사슬 길이가 증가함에 따라 투수량이 증가한 것임을 알 수 있었다. 세포 배양액에 대한 투수량 실험의 경우 상대적으로 증류수 투수에 비해 투수량이 작지만 개질제에 따라 증류수 투수와 동일한 경향성을 나타내었다.

[0122] <실험예 3> 질산염(NO₃⁻) 이온투과계수 측정

[0123] 질산염(NO₃⁻)의 농도가 2 g/ℓ 인 질산나트륨(NaNO₃) 수용액을 이용하여 측정 하였다. 질산나트륨(NaNO₃) 수용액을 만들기 위해 증류수 1000 cm³ 당 질산나트륨(NaNO₃) 2.74 g 넣은 후 교반 시켜 충분히 용해시켰다.

[0124] 자체 제작한 플라스틱 반응기에 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제에 의해 개질된 PET 메쉬를 설치하고 증류수 200 cm³을 투입하였다. 이후 4500 cm³ 플라스틱 용기에 질산나트륨(NaNO₃) 수용액 2500 cm³을 넣어준 후 PET 메쉬가 설치된 플라스틱 반응기를 부유시켜 질산염(NO₃⁻) 투과도를 측정을 시작하였다.

[0125] 10분마다 플라스틱 반응기 내의 용액을 1 cm³ 씩 채취하며 2시간 동안 측정을 진행하였다. 자외선-가시광선 분광법(Ultraviolet-visible spectroscopy)을 통해 채취한 용액 샘플들의 흡광도를 측정하여 각 샘플의 질산염(NO₃⁻) 이온의 농도를 측정하였다.

[0126] 이렇게 얻은 질산염(NO₃⁻) 이온의 농도와 측정된 PET 메쉬 두께, 면적, 및 플라스틱 반응기에 넣어준 증류수 양을 하기 수학적 식 1에 대입하여 산출된 이온투과계수 K 값을 얻을 수 있었다.

[0127] [수학적 식 1]

$$\frac{dc}{dt} = \frac{AK(C_{OUT} - C_{IN})}{DV}$$

[0128]

[0129] 상기 V, K, A, D, C, 및 dc/dt은 각각 반응기 내부 용액의 부피 (L), 이온투과계수(m²/min), 반투막의 면적

(m^2), 반투막의 두께(m), 이온의 농도, 및 이온투과량을 의미한다.

[0130] 도 5를 참조하면, 미세조류의 성장에 필수적인 영양염류의 투과 정도를 확인하기 위해 질산염(NO_3^-) 이온의 투과 계수를 측정하였다. 도 5에서 나타난 바와 같이, 증류수 및 배양액 투수량의 결과와 유사하게 PET 메쉬 표면에 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제가 도입된 경우 질산염(NO_3^-) 이온의 투과계수가 증가하였다.

[0131] 특히 고온·고압의 반응 조건에서 개질제를 처리하기 때문에 세포의 투과율이 PET 메쉬 원단에 비하여 증가하였지만 3% 이하의 세포 투과율을 유지하였다.

[0132] <실험예 4> 해양 생물의 fouling 정도 측정

[0133] 측정 전 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제에 의해 개질된 PET 메쉬의 무게를 측정하였다. PET 메쉬를 자체 제작한 측정기에 고정시킨 후 바닷속에 측정기가 완전히 잠기도록 설치하였다. 2주 동안 실험을 진행하였으며, 이후 측정기에 고정되어있는 PET 메쉬를 꺼내어 2~3 일 동안 충분히 건조시켰다. 건조된 PET 메쉬의 무게를 측정하여 측정 전 PET 메쉬와 비교하면 해양 생물이 부착된 양을 얻을 수 있고 이로부터 fouling 정도를 측정할 수 있었다.

[0134] 도 6을 참조하면, 해양의 환경에서 미세조류 실증 배양을 효과적으로 진행하기 위해서는 해양생물의 anti-biofouling 특성이 필수적이므로 실제 해양 환경에서 2주간 각각의 mesh에 대한 해양생물의 biofouling 실험을 진행하였다.

[0135] 실험 결과, 개질제가 도입된 PET 메쉬의 해양생물에 의한 biofouling 정도가 4배 이상 감소하였음을 알 수 있었다. 이를 통해 친수성 고분자 사슬을 포함하고 있는 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제가 해양생물이 PET 메쉬의 표면에 부착되어 고정되는 현상을 방지하는데 효과가 크다는 것을 확인할 수 있었다.

[0136] <실험예 5> 광생물 반응기를 이용한 광합성 미생물의 성장수준 측정

[0137] 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제가 도입된 PET 메쉬를 이용하여 플라스틱 광생물 반응기를 제조하였다. 상기 제조된 플라스틱 광생물 반응기를 이용하여 해양 미세조류를 배양하였다. 4500 cm^3 의 수용액을 수용하는 플라스틱 수조 5개에 f/2-Si 배지를 인천 해수를 기반으로 제조하여 각각 2500 cm^3 씩 넣었으며, PET 메쉬 0.0064 m^2 를 플라스틱 광생물 반응기 하단에 부착하였으며, 건조 중량(dry cell weight)으로 0.01 g/l 의 광합성 미생물을 접종한 250 cm^3 의 배지를 반응기에 넣고, 수조에 부유시키며 광합성 미생물을 배양하였다. 대조구(control)로 아무런 처리를 하지 않은 PET 메쉬 원단과 불투과성 플라스틱 커버를 사용하여 실험을 실시하여 광합성 미생물의 성장성을 비교하였다. 배양용기 내부와 외부의 영양염의 농도차를 일정 수준 이상 유지하기 위하여 플라스틱 수조의 배지의 산도(pH)가 8.5에 도달하면 교환하였으며, 배양 시 형광등을 이용하여 24시간 동안 $100\text{ }\mu\text{E/m}^2/\text{s}$ 의 광도로 빛을 공급하며 배양온도를 20°C 로 유지하고 9일 동안 배양하였다. 매일 배양기 상부에 구비된 샘플링 포트를 통하여 약 2 cm^3 의 배양액을 채취한 후, 세포의 성장수준을 측정하였다.

[0138] <실험예 6> 광생물 반응기를 이용하여 실제 해양미세조류에 대한 배양실험

[0139] 도 7을 참조하면, 광생물 반응기를 이용하여 실제 해양미세조류에 대한 배양실험을 진행하였다. 통제(Control)는 닫힌 시스템으로 측정기 내부로 질산염(NO_3^-) 이온이 공급되지 않는다. 이 이외에는 열린 시스템으로 PET 메쉬를 통해 측정기 내부로 질산염(NO_3^-) 이온이 계속적으로 투과되어 들어갔다. 총 9일 동안 실험을 진행하였으며 초기 5일 동안은 측정기 내부에 존재하는 질산염(NO_3^-) 이온을 통해 미세조류가 성장하여 닫힌 control 시스템, 열린 시스템 모두에서 바이오매스(Biomass)의 농도가 유사하게 증가하였다. 이후 닫힌 control 측정기 내부의 질산염(NO_3^-) 이온 농도가 감소함에 따라 미세조류의 성장 속도가 점차 느려졌지만, PET 메쉬를 통해 지속적으로 질산염(NO_3^-) 이온을 공급받은 열린 시스템에서는 미세조류가 지속적으로 성장하는 것을 확인 할 수 있었다. 특

히 증류수 및 배양액 투수와 질산염(NO_3^-) 이온의 투과계수가 가장 높은 결과를 보인 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제(Anthracene-PEG 6000)를 도입한 PET 메쉬가 세포배양 실험에도 동일한 경향성을 보이며 가장 높은 수치를 나타내었다. 이러한 결과는 광생물 배양기의 외부 환경에서 미세조류를 성장시킬 수 있는 영양염류들에 대하여 표면에 개질제가 도입된 PET 메쉬가 보다 높은 투과성을 가지고 있으며, 이에 따라 해양미세조류의 성장을 촉진할 수 있다는 것을 입증하였다.

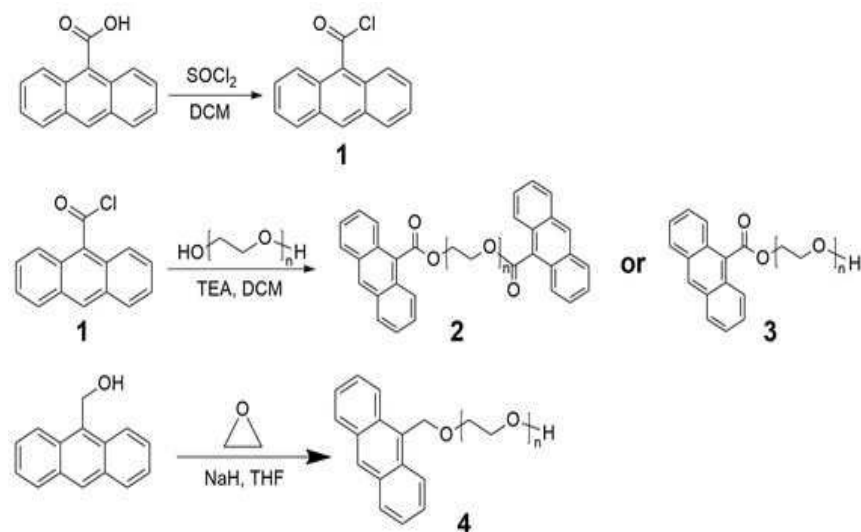
[0140] 결론으로서, 기존 소수성 PET 섬유의 염색을 위해 사용되고 있는 분산염료 및 염색 방법을 모티브로 하여, 안트라센-폴리에틸렌글라이콜(Anthracene-Polyethylene glycol) 복합체를 포함하는 친수성 개질제를 개발하였고, 이를 이용하여 PET 메쉬를 처리함으로써 친수성 고분자인 폴리에틸렌글라이콜 사슬을 PET 메쉬 표면에 도입할 수 있었다. 이러한 표면 개질 방식을 통하여 증류수 및 배양액의 투수량 그리고 질산염(NO_3^-) 이온의 투과계수가 향상된 PET 메쉬를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0141] 또한 실제 해양 환경에서 해양생물에 의한 biofouling 실험도 진행하여 개질제로 처리되지 않은 PET 메쉬에 비해 Anthracene-PEG 600으로 처리된 PET 메쉬는 4배 이상의 anti-biofouling 특성을 가지고 있음도 확인하였다. 개발된 표면 개질제 및 표면 개질 공정은 기존의 PET 섬유의 염색 가공공정을 그대로 사용할 수 있어 빠르고 손쉽게 적용 가능하다는 장점을 가지고 있으며, 표면 개질된 PET 메쉬를 이용하면 매우 효율적으로 미세조류의 해양 배양이 가능하다.

[0142] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

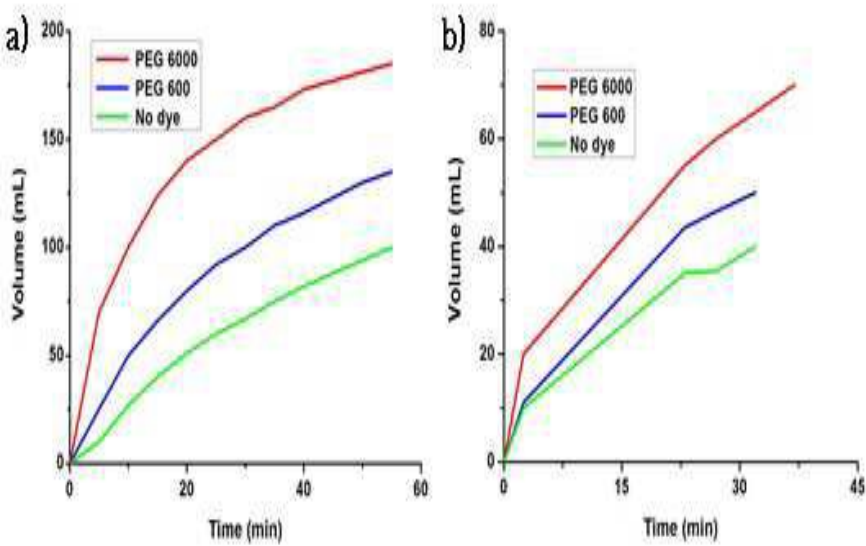
도면1



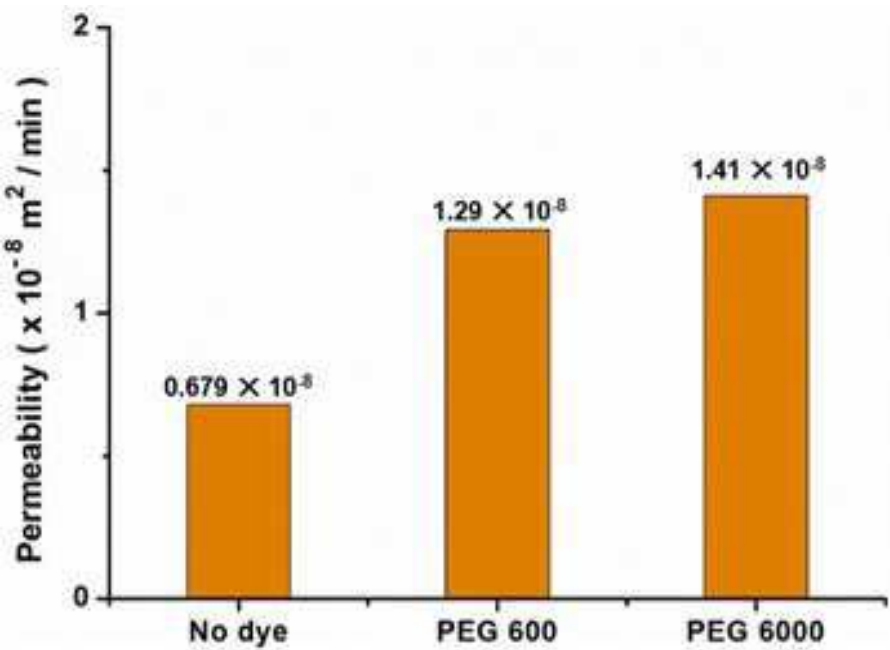
도면2



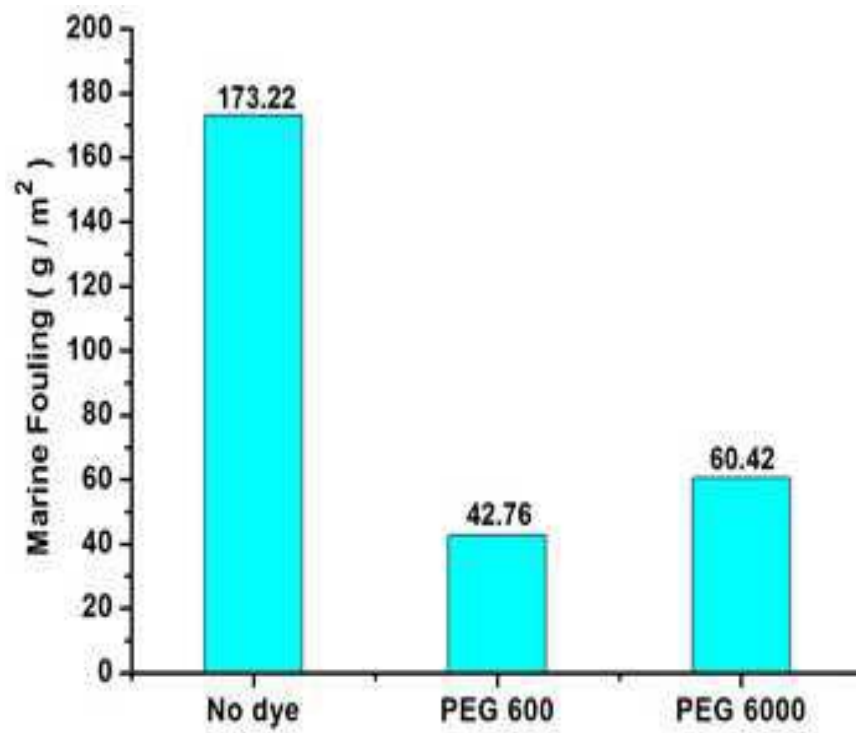
도면3



도면4



도면5



도면6

