

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0048802

(43) 공개일자 2020년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 53/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 53/14 (2013.01)**B01D 2252/504** (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0131300

(22) 출원일자 2018년10월30일

심사청구일자 2019년02월14일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

조경숙

서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 656호(대현동)

정재현

서울특별시 서대문구 연대동문1길 41, 301호(대신동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김순웅

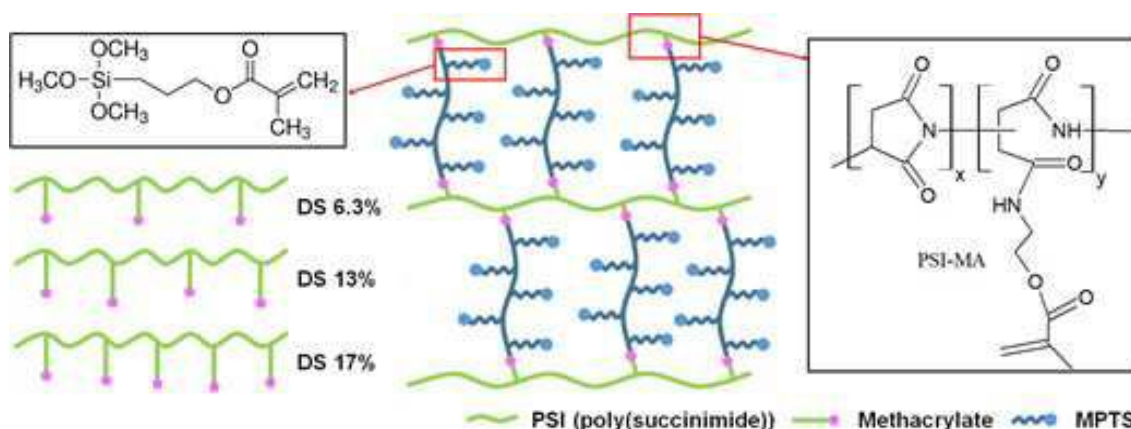
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 가지형 가교제를 포함하는 VOC 흡수 및 제거용 소수성 겔 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 숙신이미드 반복 단위를 포함하는 가교제와 소수성 단량체를 포함하는 VOC 흡수용 소수성 겔에 관한 것으로, 본 발명의 소수성 겔은 VOC를 흡수하여도 그 기계적 강도가 저하되지 않으며, 팽윤 및 건조를 반복할 수 있어 VOC 흡수 및 제거에 재사용할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01D 2257/708 (2013.01)

(72) 발명자

신성규

부산광역시 동래구 아시아드대로207번길 58(온천동)

정나슬

서울특별시 영등포구 문래로4길 6, 201동 210호(문래동6가, 현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711073326

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 생활밀착형 VOCs 저감을 위한 보급형 전처리 장치와 댐핑 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교

연구기간 2017.12.20 ~ 2022.12.20

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 숙신이미드, 숙신이미드의 4번 탄소에 탄소 수 4 내지 8개의 직선형 아미노 알킬이 도입된 숙신이미드 유도체 및 숙신이미드의 4번 탄소에 탄소 수 4 내지 8개의 아미노알킬 메타크릴레이트가 도입된 숙신이미드 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상을 포함하는 개질된 폴리숙신이미드; 및

(b) 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴아크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴메타크릴레이트로 및 탄소 수 4 내지 8개의 알킬실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 소수성 단량체;

를 포함하는 VOC 흡수용 소수성 겔.

청구항 2

제1항에 있어서,

개질된 폴리숙신이미드는 숙신이미드; 및 숙신이미드의 4번 탄소에 에틸 메타크릴레이트가 도입된 숙신이미드 유도체;를 포함하는 것인, VOC 흡수용 소수성 겔.

청구항 3

제1항에 있어서,

개질된 폴리숙신이미드는 숙신이미드의 4번 탄소에 1-프로판아민이 도입된 숙신이미드 유도체; 및 숙신이미드의 4번 탄소에 에틸 메타크릴레이트가 도입된 숙신이미드 유도체;를 포함하는 것인, VOC 흡수용 소수성 겔.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

개질된 폴리숙신이미드의 접목도는 5 내지 35%인, VOC 흡수용 소수성 겔.

청구항 5

제1항에 있어서,

소수성 단량체는 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 메탈릴트리메틸실란, 알릴트리메틸실란, 비닐트리메틸실란, 트리메틸실릴 아크릴레이트, 트리메틸실릴 메타크릴레이트, 알릴옥시트리메틸실란, 2-메틸-1-(트리메틸실록시)-1-프로펜, 2-(트리메틸실록시)에틸 메타크릴레이트, 알릴옥시-터트-부틸디메틸실란 및 비닐트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인, VOC 흡수용 소수성 겔.

청구항 6

제1항에 있어서,

소수성 단량체는 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트인, VOC 흡수용 소수성 겔.

청구항 7

(1) 폴리숙신이미드 및 아미노에틸 메타크릴레이트 염산염과 혼합하여 개질된 폴리숙신이미드를 제조하는 단계; 및

(2) 상기 (1) 단계 생성물에 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴아크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴메타크릴레이트로 및 탄소 수 4 내지 8개의 알킬실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 소수성 단량체를 첨가하는 단계;

를 포함하는 VOC 흡수용 소수성 겔의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

(1) 단계에서 숙신이미드와 아미노에틸 메타크릴레이트 염산염은 9:1 내지 6:4의 몰 비로 혼합하는 것인, VOC 흡수용 소수성 겔의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

(2) 단계에서 소수성 단량체는 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 메탈릴트리메틸실란, 알릴트리메틸실란, 비닐트리메틸실란, 트리메틸실릴 아크릴레이트, 트리메틸실릴 메타크릴레이트, 알릴옥시트리메틸실란, 2-메틸-1-(트리메틸실록시)-1-프로펜, 2-(트리메틸실록시)에틸 메타크릴레이트, 알릴옥시-터트-부틸디메틸실란 및 비닐트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인, VOC 흡수용 소수성 겔의 제조방법.

청구항 10

제1항에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔을 VOC와 접촉시키는 단계를 포함하는 VOC 제거 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가지형 가교제를 포함하는 VOC 흡수 및 제거용 소수성 겔 및 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전 세계적으로 산업이 발달하고 인구가 증가함에 따라 각종 오염원의 배출량이 증가하고 있는 가운데, 기존의 처리 방식으로는 해결이 힘든 VOC와 같은 유해물질이 대기, 토양 및 수계로 배출되어 문제가 되고 있다. VOC (Volatile Organic Compounds)는 상온, 상압에서는 액체나 고체상으로 존재할 수 있으며, 대기 중에서는 높은 증기압으로 인해 쉽게 증발되는 휘발성 유기화합물을 의미한다. 대한민국 대기환경보전법시행령에서는 VOC를 석유화학제품, 유기용제 또는 기타 물질로 정의하고 있으나, 일반적으로는 탄소와 수소를 포함하는 탄화수소, 할로젠화탄화수소, 질소나 황을 함유하는 탄화수소 등 상온, 상압 조건에서 기체 상태로 존재할 수 있는 모든 유기화합물을 의미한다. 시간이 지나고 보다 많은 탄화수소류에 대한 연구가 진행됨과 동시에 그 유해성도 규명됨에 따라 기존에는 탄화수소의 증기압이 대략 27.6kPa 이상인 물질을 VOC로 분류하였다면, 최근에는 증기압이 대략 10.3kPa 이상인, 반휘발성 유기화합물도 VOC에 포함시키기 시작하였다. VOC는 토양, 습지, 초지와 같은 자연 환경에서도 배출될 수 있고, 유기용제 사용시설, 자동차와 같은 인위적인 수단으로부터도 배출될 수 있는데, VOC는 증발된 이후에는 악취가 나고, 대기 중에서 광화학 반응을 일으켜 광화학 스모그를 유발할 수 있으며, 지구온난화의 원인 중 하나로도 지목받고 있지만, 무엇보다 발암성을 지닌 독성 물질로서 인간에게 장기간 노출 시 심각한 영향을 초래하며, 다량 섭취 시에는 급성, 만성 중독현상, 발암, 유전자 변이 및 기형 등을 초래할 수 있다. 이에, 대부분의 국가들이 VOC 배출을 줄이기 위해 정책적으로 노력을 기울이고 있는 실정이다.

[0003] 종래 산업 시설에서 배출되는 VOC를 저감 또는 제거하기 위해 전기분해법, 산화법에 대한 연구가 이루어져왔다. 전기분해법은 산업 시설에서 배출되는 폐수를 전기분해함으로써 폐수 내에 용존하는 VOC를 제거할 수 있지만, 기존 설비에 응축 및 분리 시설과 전기분해로 발생하는 수소를 처리할 시설을 더 구비해야한다는 단점이 있다. 오존산화법, 펜톤산화법과 같은 산화법도 폐수 내에 용존하는 VOC를 제거하는 데에 이용될 수 있으나, 해로운 산화제를 이용한다거나, 산화 과정에서 응집, 침전과 같은 과정을 수행하기 위해 대량의 부지가 필요하다는 단점이 있다. 또한, VOC를 저감하기 위한 수단으로서 응축, 저장, 침전, 분리와 같은 과정을 위한 장치나 설비를 도입하는 경우에도, 해당 설비 내에 VOC를 저장할 때 불규칙적으로 고농도의 VOC가 유입되는 경우가 발생하는데 이는 환경 조건에 따라 폭발이 일어날 가능성이 있기 때문에 취급에 각별한 주의가 필요하다.

[0004] 최근에는 소수성 고분자를 이용하여 VOC 흡수 및 제거용 소재를 제조함으로써, 기존의 VOC 제거용 설비 대신 이 용하거나, 종래의 대형 설비에 적용하여 설비내 VOC의 과도한 축적을 방지하기 위한 방법이 연구되고 있다. 대한민국 공개특허 제10-2007-0089415호에서는 VOC를 에너지원으로 이용하는 미생물을 고정하기 위해 고분자 담체

를 제공하였다. 그러나, 미생물을 이용하는 방법은 미생물의 배양과 생존에 필요한 조건을 충족시켜야 하기 때문에 실제 산업 스케일 규모에 적용하기는 적합하지 않다는 문제가 있다. 또한, 소수성 고분자 겔을 이용하여 VOC를 회수하는 방법들이 보고되고 있으나, 소수성 겔을 이용하여 VOC를 흡수시키는 경우, 겔의 VOC 흡수율이 높아짐에 따라 겔의 기계적 강도가 저하되어 중국에는 겔이 붕괴되기 때문에 상용화하기에는 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1903046호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-0957433호
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2007-0089415호

발명의 내용

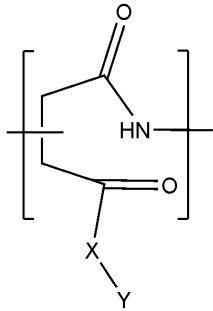
해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 VOC 흡수 및 제거를 위한 소수성 겔 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 또한, 본 발명의 목적은 종래 VOC 흡수용 겔의 단점을 보완하여, VOC를 흡수하여도 내구성이 유지되는 소수성 겔을 제공하는 것이다.
- [0008] 또한, 본 발명의 목적은 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔을 이용하여 VOC를 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은 폴리숙신이미드 (polysuccinimide, PSI)의 반복 단위 일부에 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 실란을 도입하여 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 실란 가지를 갖는 가지형 가교제를 제조하고, 이러한 가지형 가교제로 소수성 단량체를 가교하여 소수성 겔을 제조하여 본 발명을 완성하였다. 따라서, 본 발명의 과제 해결 수단은 다음과 같다:
- [0010] 1-1. (a) 숙신이미드, 숙신이미드의 4번 탄소에 탄소 수 4 내지 8개의 직선형 아미노 알킬이 도입된 숙신이미드 유도체 및 숙신이미드의 4번 탄소에 탄소 수 4 내지 8개의 아미노알킬 메타크릴레이트가 도입된 숙신이미드 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상을 포함하는 개질된 폴리숙신이미드; 및
- [0011] (b) 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴아크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴메타크릴레이트로 및 탄소 수 4 내지 8개의 알킬실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 소수성 단량체;
- [0012] 를 포함하는 VOC 흡수용 소수성 겔.
- [0013] 1-2. (a) 숙신이미드 반복 단위, 및 하기 화학식 1로 표시되는 숙신이미드 유래의 반복 단위를 포함하는 가교제, 및 (b) 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴아크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴메타크릴레이트로 및 탄소 수 4 내지 8개의 알킬실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 소수성 단량체를 포함하는 VOC 흡수용 소수성 겔:

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 식 중에서,

[0017] X는 NH, S, CO, 또는 탄소 수 1 내지 3개의 치환 또는 비치환 직선형 또는 분지형 알킬이고,

[0018] Y는 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 또는 탄소 수 3 내지 9개의 치환 또는 비치환 직선형 또는 분지형 알킬이다.

[0019] 2. (1) 폴리숙신이미드 및 아미노에틸 메타크릴레이트 염산염과 혼합하여 개질된 폴리숙신이미드를 제조하는 단계, 및 (2) 상기 (1) 단계 생성물에 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴아크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴메타크릴레이트로 및 탄소 수 4 내지 8개의 알킬실란으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 소수성 단량체를 첨가하는 단계를 포함하는 VOC 흡수용 소수성 겔의 제조방법.

[0020] 3. 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔을 VOC와 접촉시키는 단계를 포함하는 VOC 제거 방법.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따라 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 가지를 갖는 가지형 가교제로 제조한 소수성 겔은 VOC 흡수 정도가 증가하더라도 겔의 기계적 강도 (elastic modulus)가 저하되지 않는다.

[0022] 본 발명에 따라 제조한 VOC 흡수용 소수성 겔은 팽윤 및 건조를 반복할 수 있어 VOC 흡수에 재사용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 실시예 1-2에 따라 가교제 (PSI-MA)를 제조하는 과정을 나타낸 도면이다.

도 2는 실시예 1-2에 따라 제조한 가교제 (PSI-g-MA)의 접목도가 (a) 6.3%, (b) 13%, (c) 17%인 경우의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 1-3에 따라 제조된 소수성 겔의 모식도이다.

도 4는 실시예 1-3에 따라 소수성 겔을 제조하는 과정을 나타낸 도면이다.

도 5는 실험예 1에 따른 소수성 겔의 (a) 팽윤비, (b) 팽창비를 나타낸 그래프이다 (각 그래프는 소수성 겔 별로 5개의 샘플을 준비하여 확인하여 그 평균값을 나타낸 것이며, 세로 선분은 표준편차를 나타낸다).

도 6은 실험예 2에 따른 소수성 겔의 (a) 응력-변형률, (b) Young's modulus를 나타낸 그래프이다 (그래프 (b)는 소수성 겔 별로 5개의 샘플을 준비하여 확인하여 그 평균값을 나타낸 것이며, 막대 그래프 가운데 선분은 표준편차를 나타낸다).

도 7은 종래 VOC 흡수용 소수성 겔과 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔의 VOC 흡수에 따른 기계적 물성을 비교한 그래프이다.

도 8은 실험예 3에 따라 소수성 겔의 건조 거동을 확인한 도면이다.

도 9는 실험예 3에 따라 소수성 겔의 건조 시간별 지름을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 (a) 숙신이미드, 숙신이미드의 4번 탄소에 탄소 수 4 내지 8개의 직선형 아미노 알킬이 도입된 숙신

이미드 유도체 및 숙신이미드의 4번 탄소에 탄소 수 4 내지 8개의 아미노알킬 메타크릴레이트가 도입된 숙신이미드 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상을 포함하는 개질된 폴리숙신이미드; 및 (b) 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴아크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴메타크릴레이트로 및 탄소 수 4 내지 8개의 알킬실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 소수성 단량체;를 포함하는 VOC 흡수용 소수성 겔에 관한 것이다.

[0025] 상기 (a)의 폴리숙신이미드는 숙신이미드, 숙신이미드의 4번 탄소에 탄소 수 4 내지 8개의 직선형 아미노 알킬 이 도입된 숙신이미드 유도체 및 숙신이미드의 4번 탄소에 탄소 수 4 내지 8개의 아미노알킬 메타크릴레이트가 도입된 숙신이미드 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 단위체들이 연속적으로 연결된 것을 의미한다. 이들의 단위체들의 조합의 순서는 임의의 순서로 연결된 것일 수 있다. 이들 단위체들은 최소 3개 이상이며 10개, 30개, 50개, 100개, 200 개, 300 개, 400개 또는 그 이상일 수 있으며, 이들 단위의 증가에는 그 제한이 없다.

[0026] 본 발명의 일 구체례에서, 개질된 폴리숙신이미드는 숙신이미드; 및 숙신이미드의 4번 탄소에 에틸 메타크릴레이트가 도입된 숙신이미드 유도체;를 포함하는 것일 수 있다.

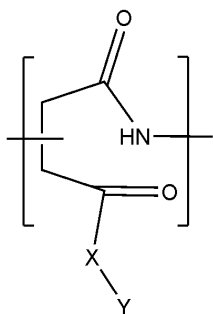
[0027] 본 발명의 또 다른 일 구체례에서 개질된 폴리숙신이미드는 숙신이미드의 4번 탄소에 1-프로판아민이 도입된 숙신이미드 유도체; 및 숙신이미드의 4번 탄소에 에틸 메타크릴레이트가 도입된 숙신이미드 유도체;를 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔에 있어서, 개질된 폴리숙신이미드의 점도도는 5 내지 35%일 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔에 있어서, 소수성 단량체는 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 메탈릴트리메틸실란, 알릴트리메틸실란, 비닐트리메틸실란, 트리메틸실릴 아크릴레이트, 트리메틸실릴 메타크릴레이트, 알릴옥시트리메틸실란, 2-메틸-1-(트리메틸실록시)-1-프로펜, 2-(트리메틸실록시)에틸 메타크릴레이트, 알릴옥시-터트-부틸디메틸실란 및 비닐트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명은 (a) 숙신이미드 반복 단위, 및 하기 화학식 1로 표시되는 숙신이미드 유래의 반복 단위를 포함하는 가교제, 및 (b) 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴아크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴메타크릴레이트로 및 탄소 수 4 내지 8개의 알킬실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 소수성 단량체를 포함하는 VOC 흡수용 소수성 겔에 관한 것이다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] 식 중에서,

[0034] X는 NH, S, CO, 또는 탄소 수 1 내지 3개의 치환 또는 비치환 직선형 또는 분지형 알킬이고,

[0035] Y는 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 또는 탄소 수 3 내지 9개의 치환 또는 비치환 직선형 또는 분지형 알킬이다.

[0036] 본 발명에 있어서, “VOC (Volatile Organic Compounds)” 는 상온, 상압에서는 액체나 고체상으로 존재할 수 있으며, 대기 중에서는 높은 증기압으로 인해 쉽게 증발되는 휘발성 유기화합물을 의미하며, 탄소와 수소를 포함하는 탄화수소, 할로겐화탄화수소, 질소나 황을 함유하는 탄화수소 등 상온, 상압 조건에서 기체 상태로 존재할 수 있는 모든 유기화합물을 의미한다.

[0037] 본 발명에 있어서, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬은 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸,

펜틸, 이소펜틸, 헥실, 이소헥실, 헵틸, 이소헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 이소노닐일 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔에서 (a) 가교제는 폴리숙신이미드에 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 또는 탄소 수 3 내지 9개의 치환 또는 비치환 직선형 또는 분지형 알킬을 접목시킨 것일 수 있다. 또는, 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔에서 (a) 가교제는 숙신이미드의 반복단위와 숙신이미드에 NH, S, CO 또는 탄소 수 1 내지 3개의 치환 또는 비치환 직선형 또는 분지형 알킬을 통해 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 또는 탄소 수 3 내지 9개의 치환 또는 비치환 직선형 또는 분지형 알킬이 도입된 반복단위로 구성된 것일 수 있다. 가장 바람직하게는, (a) 가교제는 숙신이미드의 반복단위와 숙신이미드에 NH를 통해 에틸 메타크릴레이트가 결합된 반복단위로 구성된 것, 즉, 상기 화학식 1에서 X는 NH이고, Y는 에틸 메타크릴레이트인 것일 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔에서 (a) 가교제는 화학식 1로 표시되는 숙신이미드 유래의 반복단위를 통해 (b) 소수성 단량체를 가교시킬 수 있다. 바람직하게는, (a) 가교제의 화학식 1로 표시되는 숙신이미드 유래의 반복단위에 포함되는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 실란 가지를 통해 소수성 단량체를 가교시킬 수 있다. 종래 VOC 흡수용 소수성 겔이 블록형 가교제를 이용하여 소수성 단량체를 선형으로 가교함으로써, VOC 흡수에 따라 겔의 기계적 물성이 급격하게 감소하였던 것에 비해, 본 발명에서는 본 발명에 따른 가지형 가교제의 가지를 통해 소수성 단량체를 결합시켜 소수성 겔의 VOC 흡수 정도를 우수하게 유지하면서, 상용화하기에 충분한 기계적 강도를 유지할 수 있다.

[0040] 본 발명의 화학식 1 중에서, 알킬이 치환되는 경우 그 치환기는 H, COOH, CHO, NH₂ 및 SH로 이루어진 군에서 1 종 이상 선택되는 것일 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔의 (a) 가교제에서, 화학식 1로 표시되는 숙신이미드 유래의 반복 단위는 가교제를 구성하는 전체 반복 단위에 대해 5 내지 35%로 포함될 수 있다. 즉, (a) 가교제는 폴리숙신이미드에서 폴리숙신이미드를 구성하는 숙신이미드 반복 단위의 5 내지 35%에 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 또는 탄소 수 3 내지 9개의 치환 또는 비치환 직선형 또는 분지형 알킬이 접목된 것일 수 있다. 또한, (a) 가교제는 폴리숙신이미드에 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 또는 탄소 수 3 내지 9개의 치환 또는 비치환 직선형 또는 분지형 알킬이 5 내지 35%의 접목도 (Degree of substitution, DS)로 도입된 것일 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔에서, (b) 소수성 단량체는 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴아크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴메타크릴레이트로 및 탄소 수 4 내지 8개의 알킬실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 예를 들어, 소수성 단량체는 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 메탈릴트리메틸실란, 알릴트리메틸실란, 비닐트리메틸실란, 트리메틸실릴 아크릴레이트, 트리메틸실릴 메타크릴레이트, 알릴옥시-터트-부틸디메틸실란 및 비닐 트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. (b) 소수성 단량체는 흡수 대상이 되는 VOC의 종류에 따라 맞춤형으로 제공될 수 있다. 대상 VOC에 대해 상대적으로 우수한 정전기적 인력 또는 흡착력을 갖는 소수성 단량체를 이용하여 소수성 겔을 제조함으로써, 제조되는 소수성 겔의 VOC 흡수율을 향상시킬 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명은 (1) 폴리숙신이미드 및 아미노에틸 메타크릴레이트 염산염과 혼합하여 개질된 폴리숙신이미드를 제조하는 단계, 및 (2) 상기 (1) 단계 생성물에 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴아크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴메타크릴레이트로 및 탄소 수 4 내지 8개의 알킬실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 소수성 단량체를 첨가하는 단계를 포함하는 VOC 흡수용 소수성 겔의 제조방법에 관한 것이다.

[0044] 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔의 제조방법은 (1) 폴리숙신이미드 및 아미노에틸 메타크릴레이트 염산염을 혼합하여 개질된 폴리숙신이미드를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. (1) 단계는 폴리숙신이미드에 메타크릴레이트를 도입하는 것으로, (1) 단계에 사용되는 폴리숙신이미드는 L-아스파르트산을 산 촉매 중합시켜 수득한 것일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 아미노에틸 메타크릴레이트 염산염은 2-아미노에틸 메타크릴레이트 염산염 (2-aminoethyl methacrylate hydrochloride, AEMA)일 수 있다. (1) 단계에서 폴리숙신이미드와 아미노에틸 메타크릴레이트 염산염을 혼합하는 것은, 폴리숙신이미드의 반복 단위인 숙신이미드와 아미노에틸 메타크릴레이트 염산염을 9:1 내지 6:4의 몰 비로 혼합한 것일 수 있고, 바람직하게는 9:1 내지 7:3의 몰 비로 혼합한 것일 수 있다. 아미노에틸 메타크릴레이트 염산염의 더 많이 혼합함에 따라 폴리숙신이미드에 대한 메타크릴레

이트 접목도가 높아질 수 있으며, 폴리숙신이미드에 대한 메타크릴레이트의 접목도를 조절하여 최종적으로 제조되는 소수성 겔의 기계적 물성을 조절할 수 있다. 또한, (1) 단계는 트리에틸아민 (TEA)을 첨가하는 것을 더 포함할 수 있다. 트리에틸아민은 아미노에틸 메타크릴레이트 염산염에서 염산을 제거하여 폴리숙신이미드와 아미노에틸 메타크릴레이트의 반응을 촉진시킬 수 있다. 바람직하게는, 아미노에틸 메타크릴레이트와 트리에틸아민은 1:2 내지 1:4의 몰 비로 첨가할 수 있으며, 가장 바람직하게는, 1:3의 몰 비로 첨가할 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔의 제조방법은 (2) 상기 (1) 단계 생성물에 탄소 수 3 내지 9개의 알킬아크릴레이트, 탄소 수 3 내지 9개의 알킬메타크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴아크릴레이트, 탄소 수 4 내지 8개의 실릴메타크릴레이트로 및 탄소 수 4 내지 8개의 알킬실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 소수성 단량체를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. (2) 단계에서 소수성 단량체는 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 메탈릴트리메틸실란, 알릴트리메틸실란, 비닐트리메틸실란, 트리메틸실릴 아크릴레이트, 트리메틸실릴 메타크릴레이트, 알릴옥시트리메틸실란, 2-메틸-1-(트리메틸실록시)-1-프로펜, 2-(트리메틸실록시)에틸 메타크릴레이트, 알릴옥시-터트-부틸디메틸실란 및 비닐트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 소수성 단량체는 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트일 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔을 VOC와 접촉시키는 단계를 포함하는 VOC 제거 방법에 관한 것이다. VOC는 폐수 중에 용존하거나, 오염된 토양에 스며들어 있거나, 배기 가스 중에 기체 상태로 존재할 수 있으며, 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔을 폐수, 토양 또는 배기 가스에 접촉시켜 VOC를 흡수시켜 제거할 수 있다. 본 발명에 따라 제조한 VOC 흡수용 소수성 겔은 VOC를 흡수하여 팽윤해질 수 있지만, 그 형태가 붕괴되지는 않는다. VOC를 흡수한 VOC 흡수용 소수성 겔은 팽윤 상태가 되고, 별도의 건조 과정을 통해 흡수한 VOC를 안전하게 회수할 수 있다. 이러한 경우, VOC가 제거된 VOC 흡수용 소수성 겔은 건조 상태가 되며, 다시 VOC 흡수에 이용될 수 있다.

[0047] 본 발명에 있어서, VOC 흡수용 소수성 겔의 VOC 흡수 정도는 겔의 팽윤비 (swelling ratio, Q)를 통해 평가할 수 있다. 본 발명에 있어서, 팽윤비는 제조된 소수성 겔의 팽윤 지표를 확인하기 위한 지표로서, 팽윤된 겔의 무게 (W_s)와 건조된 겔의 무게 (W_d)를 이용하여 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$Q = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100(\%)$$

[0048]

[0049] 또한, 제조된 소수성 겔을 VOC로 팽윤시킨 후, 직경을 측정하여 팽창비 (expansion ratio, S)를 계산할 수 있으며, 소수성 겔을 제조한 직후의 팽윤비 (Q_i)와 다음과 같은 팽윤비와 팽창비의 관계식을 통해 겔의 최종적인 팽윤비 (Q_f)를 계산할 수 있다. 팽창비는 길이 방향에 대한 겔의 팽창 정도로 제조한 직후 겔의 크기(x_i)와 완전 팽윤 후 증가한 겔의 크기(x_f)의 비로 계산할 수 있다. 또한 밀도를 1로 가정한 겔의 무게(W)를 부피로 변환할 수 있으며 이는 곧 팽윤비의 비로 팽창비를 나타낼 수 있다.

$$S = \left(\frac{Q_f}{Q_i} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 = \frac{x_f}{x_i} - 1$$

[0050]

[0051] 실시예 및 실험예

[0052] 이하에서는 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 그러나 실시예는 본 발명의 예시일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0053] 실시예 1. VOC 흡수용 소수성 겔의 제조

[0054] 실시예 1-1. 폴리숙신이미드 (PSI)의 합성

[0055] L-아스파르트산 50g (0.376mol)과 촉매로 인산 18.8mmol을 술폴란 (sulfolan) 250g에 넣고, 질소 환경 하에서 180℃까지 가열하고 유지하면서 반응시켰다. 반응시 생성도는 물은 환류 냉각기가 구비된 Dean-Stark 장치를 이용하여 계속 제거해주었다. 반응물을 과량의 메탄올에 침전시키고, pH가 중성이 되도록 증류수로 세척한 뒤 80℃에서 건조하여 폴리숙신이미드를 수득하였다.

[0056] 합성된 폴리숙신이미드를 DMSO-d₆ (dimethyl sulfoxide-d₆)에 용해시키고 400MHz 조건에서 ¹H-NMR을 통해 구조를 확인하였는데, 일반적인 폴리숙신이미드 (19000g/mol)와 같이 숙신이미드 반복 단위의 메틸렌 수소가 2.7ppm 및 3.2ppm에서 확인되었고, 메타인 수소가 5.3ppm에서 확인되었다.

[0057] **실시예 1-2. 가교제 (PSI-g-MA)의 제조**

[0058] 실시예 1-1에서 합성한 폴리숙신이미드 0.97g (0.01mol)을 DMF 10mL에 용해시키고, 상온에서 숙신이미드 반복 단위와 메타크릴레이트의 몰 비가 각각 9:1, 8:2 및 7:3이 되도록 2-아미노에틸 메타크릴레이트 염산염을 첨가하고, 2-아미노에틸 메타크릴레이트 염산염과 트리에틸아민의 몰 비가 1:3이 되도록 트리에틸아민을 첨가한 후 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 진행됨에 따라 형성되는 염은 트리에틸아민-염산염으로, 실린지 필터를 이용하여 제거하고, 수득되는 생성물은 과량의 에테르에 침전시켰다. 그리고 나서 생성물을 메탄올로 세척하고, 80℃에서 건조시켜 메타크릴레이트가 접목된 폴리숙신이미드 (PSI-MA 또는 PSI-g-MA로 표기)를 수득하였다 (도 1). 합성된 PSI-g-MA의 메타크릴레이트 접목도는 아래 표 1과 같다.

표 1

[0059]

샘플명	원료의 몰비 ^a	접목도 ^b	가교수 ^c
PSI	100/0	0	0
M10-PSI	90/10	6.3	12
M20-PSI	80/20	13	25
M30-PSI	70/30	17	33

[0060]

a : 숙신이미드 반복 단위/메타크릴레이트

[0061]

b : DS, Degree of Substitution

[0062]

c : 하나의 중합체 사슬 당 메타크릴레이트의 수

[0063]

합성된 PSI-g-MA를 DMSO-d₆에 용해시키고 400MHz 조건에서 ¹H-NMR을 통해 구조를 확인하였는데, 숙신이미드 반복 단위의 메틸렌 수소가 2.7ppm 및 3.2ppm에서 확인되었고, 메타인 수소가 5.3ppm에서 확인되었고, 접목시킨 아크릴레이트기의 메틸렌 수소가 5.6ppm 및 6.0ppm에서 확인되었고, 메틸 수소가 1.87ppm에서 확인되었다 (도 2).

[0064]

$$DS_{MA} (mol\%) = \frac{\text{The integral of the peak in } 1.8 \sim 1.9 \text{ ppm}/3}{\text{The integral of the peak in } 5.1 \sim 5.5 \text{ ppm}} \times 100$$

[0065]

합성된 PSI-g-MA의 접목도는 도 2의 ¹H-NMR 분석결과를 통해 PSI의 메타인 수소 지점에서의 면적값과 접목시킨 아크릴레이트기의 메틸 수소 지점에서의 면적값을 통해 수소가 차지하는 정도를 비교하여 구할 수 있다. 가교수는 사용한 PSI의 평균분자량이 19000g/mol에서 단위 분자량인 97g/mol을 나누어 고분자의 개수를 구해 접목도 (DS)를 곱하여 구할 수 있다.

[0066]

실시예 1-3. 소수성 겔의 제조

[0067]

실시예 1-2에서 합성한 가교제 PSI-g-MA에서 아크릴레이트 농도가 0.04mmol인 것을 기준으로 (즉, 실시예 1-2의 표 1에 나타난 것과 같이 접목도 (6.3%, 13%, 17%)가 상이하므로, 제조되는 소수성 겔의 가교수도 달라지게 된다), 실란 단량체인 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 2mmol 및 개시제로 AIBN (2,2'-아조-비스(2-메틸프로피오니트릴) 0.04mmol을 DMSO 1mL에 첨가하여 겔 용액 (pre-gel solution)을 제조하였다 (도 3). 제조한 겔 용액을 1mm 스페이서를 이용하여 두 개의 유리판 사이에 두고 60 내지 80℃로 2시간 동안 방치하여 2시간 동안 겔화한 뒤 유리판을 제거하고 소수성 겔을 수득하였다 (도 4).

[0068]

실험예 1. 소수성 겔을 이용한 VOC 흡수 및 겔의 팽윤도 확인

[0069]

실시예 1-3에 따라 제조한 소수성 겔을 8mm 직경의 바이옥시 펀치로 규격화하였다 (실시예 1-2의 표 1에 따라 접목도 (6.3%, 13%, 17%) 상이한 가교제로 제조한 소수성 겔을 각각 5개씩 준비하였다). 건조 상태에서 소수성 겔의 팽윤비 (Q_i)를 계산한 뒤, 겔을 DMSO에 침지하여 충분히 팽윤시키고, 겔의 무게 및 직경을 측정하여 팽창

비(S)를 확인하여 팽윤비 (Q_f)를 계산하였다. 동일한 방법으로 겔을 톨루엔에 침지하여 충분히 팽윤시키고, 겔의 무게 및 직경을 측정하여 팽창비 및 팽윤비를 확인하였다 (도 5).

[0070] 도 5 (a)에 나타난 것과 같이, 가교제인 PSI-g-MA의 접목도가 증가함에 따라 제조되는 소수성 겔의 팽윤비는 감소하는 것으로 나타났으며, DMSO에 비해 톨루엔에서 증감 정도가 더 큰 것을 알 수 있다. 도 5 (b)에 나타난 것과 같이, 가교제인 PSI-g-MA의 접목도가 증가함에 따라 제조되는 소수성 겔의 팽창비도 감소하는 것으로 나타났으며, DMSO에 비해 톨루엔에서 증감 정도가 더 큰 것을 알 수 있다. 즉, 소수성 겔에 소수성 단량체로 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트를 이용하는 경우에는 톨루엔을 흡수하는 능력이 우수함을 알 수 있다.

[0071] 실험예 2. 소수성 겔을 이용한 VOC 흡수 및 겔의 기계적 강도 확인

[0072] 실시예 1-3에 따라 제조한 소수성 겔을 직경 4mm, 두께 1mm의 바이옵시 펀치로 규격화하였다 (실시예 1-2의 표 1에 따라 접목도 (6.3%, 13%, 17%) 상이한 가교제로 제조한 소수성 겔을 각각 5개씩 준비하였다). 겔을 DMSO에 침지하여 충분히 팽윤시키고, 만능 재료 시험기 (universal testing machine)을 이용하여 측정 거리 시험 비율 12%, 시험 속도 1.0mm/min 및 하중 범위 1.0kgf의 조건에서 겔의 기계적 강도 (Young's modulus)를 측정하였다 (도 6).

[0073] 도 6 (b)에 나타난 것과 같이, 가교제인 PSI-g-MA의 접목도가 6.3%인 경우 가장 낮은 기계적 강도를 나타냈으며, 13%인 경우 가장 높은 기계적 강도를 나타내었다. 이러한 결과는 가교제의 접목도와 PSI 전구체의 농도를 조절하여 제조되는 소수성 겔의 기계적 물성을 선택적으로 조절할 수 있다는 것을 의미한다 (도 7). 도 7에 나타난 것과 같이, 종래 VOC 흡수용 소수성 겔의 경우 VOC 흡수 정도가 높아짐에 따라 겔의 기계적 물성이 저하되는 데에 비해, 본 발명에 따른 VOC 흡수용 소수성 겔의 경우 VOC 흡수 정도를 높이는 경우에도 겔의 기계적 물성을 유지할 수 있는 독립적 제어(independent control)가 가능하다.

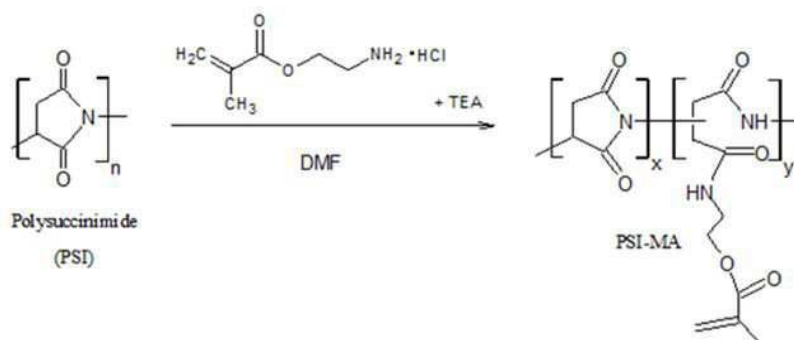
[0074] 실험예 3. 소수성 겔의 팽윤 및 건조 거동 확인

[0075] 실시예 1-3에 따라 제조한 소수성 겔을 8mm 직경의 바이옵시 펀치로 규격화하였다. 겔을 DMSO에 침지하여 충분히 팽윤시킨 뒤, 상온에서 방치하여 건조 거동을 확인하였다 (도 8). 이후 완전건조된 소수성 겔을 다시 DMSO에 침지하여 다시 팽윤시킨 뒤, 상온에서 건조하여 재흡수성을 확인하였다. 도 9에 나타난 것과 같이 가교제의 접목도가 증가함에 따라 소수성 겔의 건조 거동도 영향을 받는 것을 확인하였다.

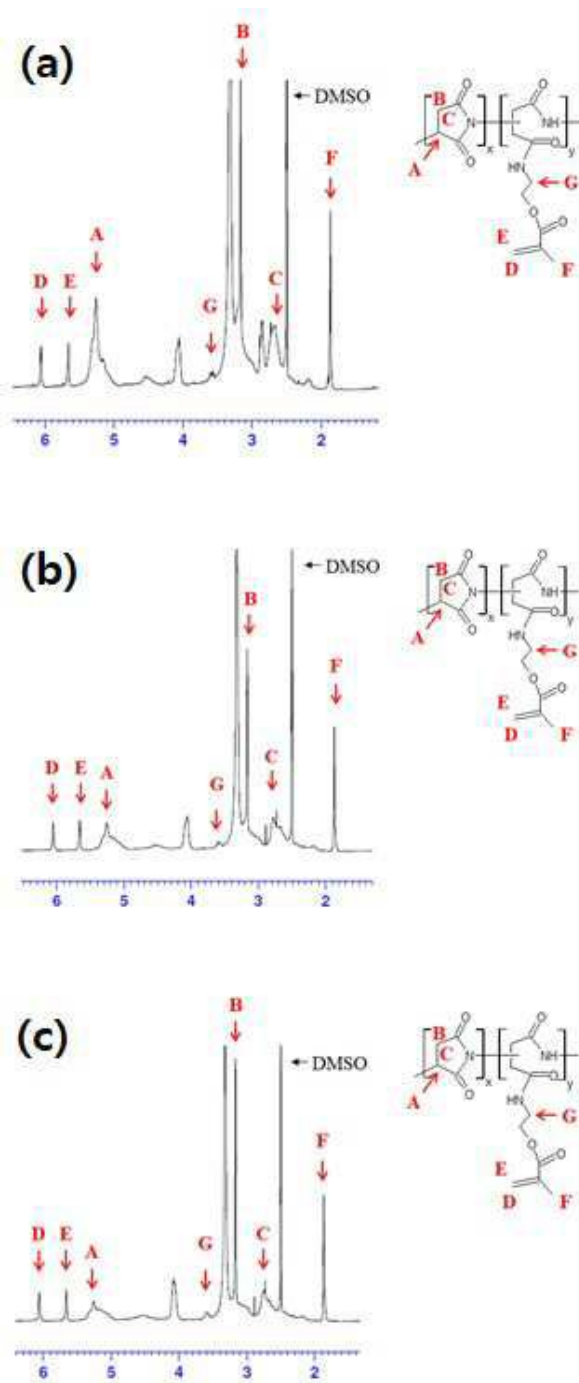
[0077] 이상과 같이 실시 예를 통하여 본 발명을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 상술한 실시예들은 모든 면에 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

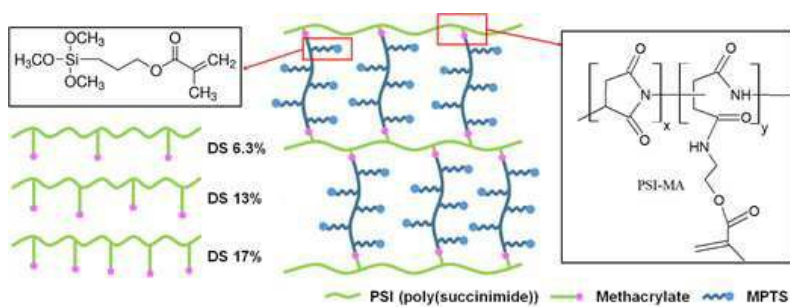
도면1



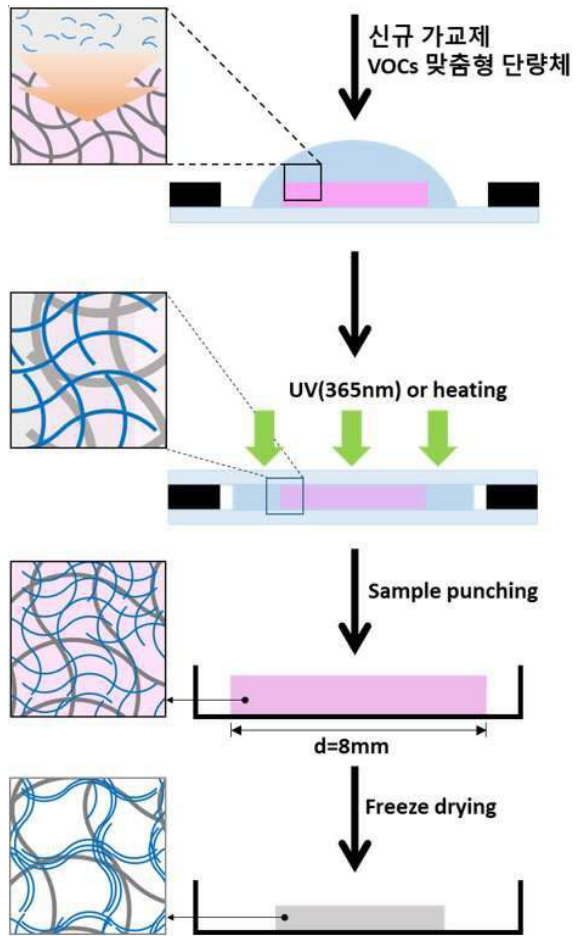
도면2



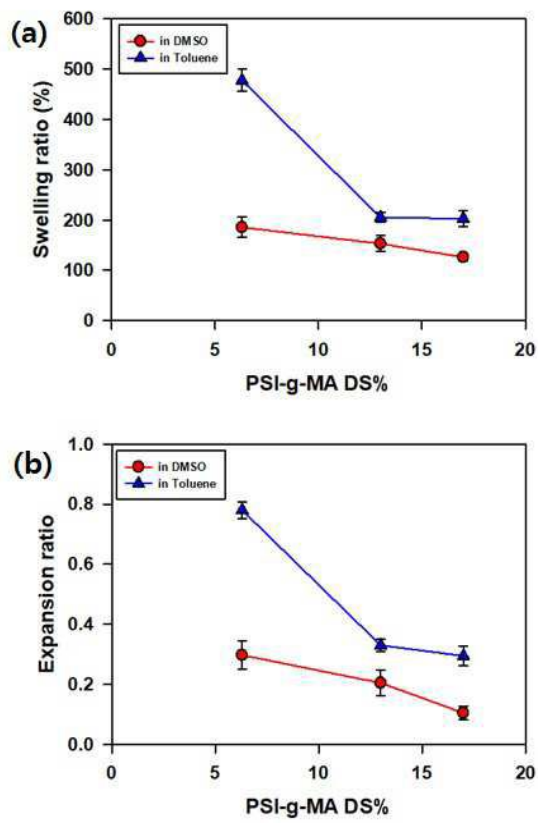
도면3



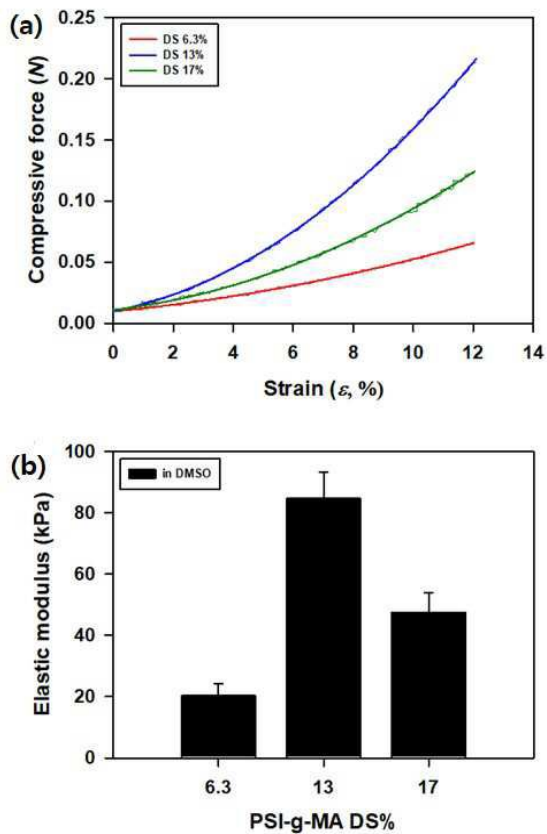
도면4



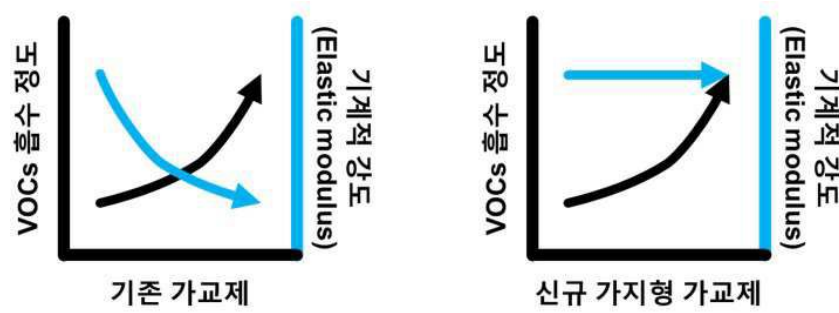
도면5



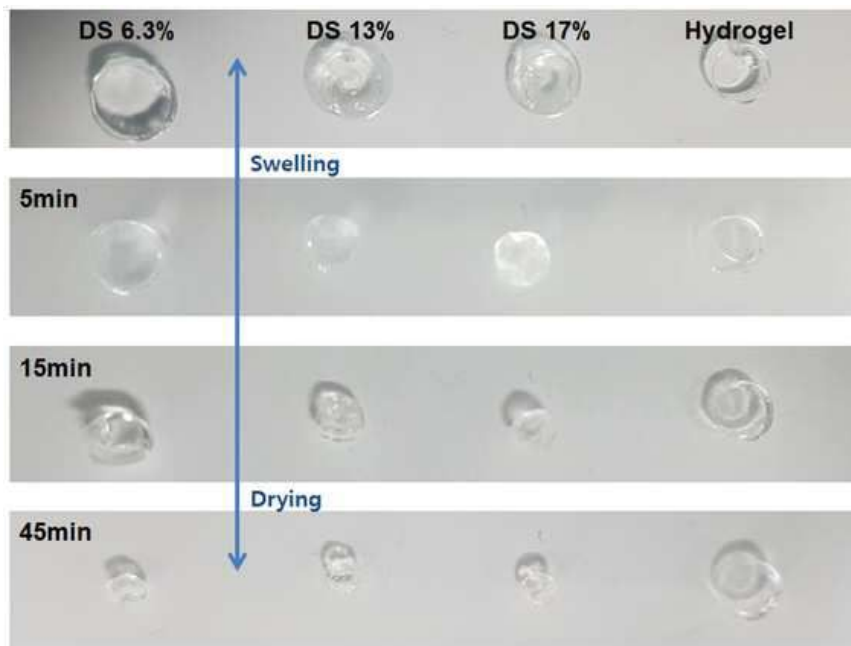
도면6



도면7



도면8



도면9

