



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0136673  
(43) 공개일자 2015년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01D 71/00 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)  
C12M 3/00 (2006.01) C12M 3/06 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0063659  
(22) 출원일자 2014년05월27일  
심사청구일자 2014년05월27일

(71) 출원인  
인하대학교 산학협력단  
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)  
(72) 발명자  
이진균  
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 102동 102호(송도동, 송도금호어울림아파트)  
이철균  
서울특별시 서초구 신반포로 270, 104동 801호(반포동, 반포자이아파트)  
이승용  
인천 계양구 효서로 381, 214동 1202호 (작전동, 현대2차아파트)  
(74) 대리인  
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 13 항

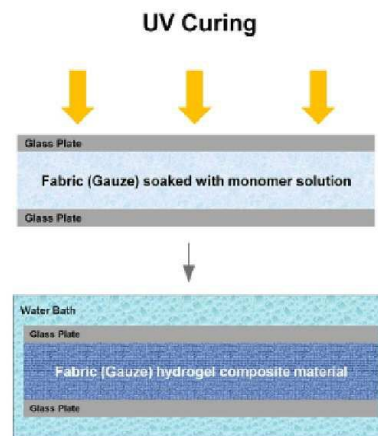
(54) 발명의 명칭 식물-하이드로겔 복합분리막 및 식물-하이드로겔 복합분리막을 이용한 미세조류 배양방법

(57) 요약

본 발명은 본 발명은, 단량체, 가교제, 중합개시제 및 첨가제를 포함한 예비중합용액을 식물에 도포하여 식물의 공극에 단량체가 서로 가교되어 하이드로겔을 형성하는 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막을 제공한다

따라서 미세조류 배양하는 광생물반응기에서, 하이드로겔의 이온투과 능력과 친수성을 이용하여 영양염류를 투과시켜 미세조류의 성장을 크게 증가시킬 수 있다. 또한 광투과성을 유지하면서도 역학적 강도가 크게 증가하여 해양의 거친 환경에서도 대용량의 광생물반응기를 설치하고 유지할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1525002976

부처명 해양수산부

연구관리전문기관 한국해양과학기술진흥원

연구사업명 해양생명공학기술개발

연구과제명 미세조류유래 바이오디젤 생산기술개발/해양실증배양

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교산학협력단

연구기간 2013.08.01 ~ 2014.06.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

단량체, 첨가제, 가교제, 중합개시제 및 용매를 포함하는 예비중합용액을 식물에 도포하여 식물의 공극에 단량체가 서로 가교되어 하이드로겔을 형성하는 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 식물-하이드로겔 복합분리막은, 영률(Young's Modulus)이 13.85 내지 20.55 MPa이고, 이온투과계수  $K$ 가  $4.43 \times 10^{-9}$  내지  $4.32 \times 10^{-8}$ 인 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 식물은 마직물, 표면 산화된 폴리 프로필렌 망 식물, 폴리 에스터, 나일론 및 면직물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 예비중합용액은 단량체 11.73 내지 29.42 중량%, 첨가제 1.67 내지 4.75 중량%, 가교제 0.007 내지 8.54 중량%, 중합개시제 0.16 내지 0.37 중량% 및 용매 56.95 내지 86.00 중량%를 포함할 수 있다.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 단량체는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate; HEMA) 또는 아크릴아미드(acrylamide)인 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 가교제는 폴리(에틸렌글리콜)디메타크릴레이트(poly(ethyleneglycol)dimethacrylate; PEGDMA) 또는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylene bis acrylamide)인 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 중합개시제로 1-하이드록시시클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone) 또는 암모니움 퍼설페이트(Ammonium persulfate)인 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막.

#### 청구항 8

복수의 기관을 세척하여 준비하는 단계;

단량체, 첨가제, 가교제 및 중합개시제를 준비하고 용매에 첨가하여 예비중합용액을 제조하는 단계;

상기 기관에 식물을 배치하고 상기 예비중합용액을 도포한 이후에 다른 기관으로 덮어서 식물을 고정하는 단계;

식물이 사이에 게재된 상기 기관들을 경화시켜 식물 상에 하이드로겔을 형성하는 단계; 및

상기 기관들을 증류수 속에 담지하고 상기 기관들과 식물을 분리하여 식물-하이드로겔 복합분리막을 획득하는 단계를 포함하는 식물-하이드로겔 복합분리막 제조방법.

#### 청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 식물을 고정하는 단계는,  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 식물당 12 내지 14 mL의 예비중합용액을 도포하는 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막 제조방법.

#### 청구항 10

청구항 8에 있어서, 상기 하이드로겔을 형성하는 단계는, 직물이 사이에 게재된 상기 유리기관을 90 내지 120 초 동안 경화하는 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막 제조방법.

#### 청구항 11

청구항 8에 있어서, 상기 예비중합용액은 단량체 11.73 내지 29.42 중량%, 첨가제 1.67 내지 4.75 중량%, 가교제 0.007 내지 8.54 중량%, 중합개시제 0.16 내지 0.37 중량% 및 용매 56.95 내지 86.00 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막 제조방법.

#### 청구항 12

청구항 1의 식물-하이드로겔 복합분리막을 광생물반응기에 장착하여 식물-하이드로겔 복합 반투막을 이용한 미세조류 배양하는 방법.

#### 청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 식물-하이드로겔 복합 반투막을 이용한 미세조류 배양하는 방법은, 청구항 1의 식물-하이드로겔 복합 반투막을 광생물반응기에 장착하는 단계;

상기 광생물반응기를 해수에 부유시키는 단계; 및

상기 광생물반응기에 미세조류를 배양하고, 50 내지 55 W의 형광램프를 조사하며, 3 내지 4일 간격으로 해수를 교환하는 단계를 포함하는 식물-하이드로겔 복합분리막을 이용한 미세조류 배양방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 미세조류 배양에 활용될 수 있는 식물-하이드로겔 복합분리막과 그 제조방법 및 식물-하이드로겔 복합분리막을 이용한 미세조류 배양방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 석유 자원의 고갈로 인한 위험을 최소화하기 위한 대체 에너지 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 태양력 발전, 풍력발전, 수소연료 및 식물자원이 재활용이 고려되고 있으며, 그 중에서도 지속가능하고 경제성이 우수한 식물 자원으로부터 바이오연료를 생산하여 이를 에너지로 이용하는 노력이 계속되고 있다. 그러나 바이오 연료를 생산하기 위해 곡물자원을 이용하는 경우 효율성 및 윤리적인 문제가 발생하여 다른 방식의 대체 연료 개발이 필요하다.

[0003] 미세조류는 광합성을 통하여 CO<sub>2</sub>를 고정하고 바이오 디젤을 생산할 수 있어서, 미세조류의 광합성을 활용한 기술이 대안으로 고려되고 있으나, 우선 미세조류를 대량으로 배양할 수 있는 반응장치의 개발이 필수적이다. 반응장치는 해양환경에서 높은 영양염류의 투과도를 확보하여야 하며, 해양환경에서 과도나 바람에 견딜 수 있는 강도를 갖는 것이 바람직하다.

[0004] 대한민국 등록특허 제1148194호에서는 광합성 생물 반응기에서 광합성 생물의 광합성이 일어나는 반응용기를 투명 필름으로 제조하고, 광투과도를 높이기 위해 저밀도폴리에틸렌(LDPE), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 같은 수지를 이용하였으나, 상기 발명에서도 해양의 영양염류가 용이하게 투과하며, 일정 이상 역학적 강도를 가지는 분리막은 개시된 바 없어 이온투과성이 우수하고, 높은 역학적 강도를 가지는 분리막이 여전히 필요한 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 미세조류를 대량으로 배양할 수 있도록 광생물반응기에 장착되는 반투과막의 이온투과성 및 역학적 강도를 증가시킨 식물-하이드로겔 복합분리막과 그 제조방법 및 이를 이용한 미세조류 배양방법을 제공하는데

목적이 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명은, 단량체, 첨가제, 가교제, 중합개시제 및 용매를 포함하는 예비중합용액을 식물에 도포하여 식물의 공극에 단량체가 서로 가교되어 하이드로겔을 형성하는 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막을 제공한다.
- [0007] 또한 상기 식물-하이드로겔 복합분리막은, 영률(Young's Modulus)이 13.85 내지 20.55 MPa이고, 이온투과계수  $K$ 가  $4.43 \times 10^{-9}$  내지  $4.32 \times 10^{-8}$  일 수 있다.
- [0008] 또한 상기 식물은 마식물, 표면 산화된 폴리 프로필렌 망 식물, 폴리 에스터, 나일론 및 면직물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0009] 또한 상기 예비중합용액은 단량체 11.73 내지 29.42 중량%, 첨가제 1.67 내지 4.75 중량%, 가교제 0.007 내지 8.54 중량%, 중합개시제 0.16 내지 0.37 중량% 및 용매 56.95 내지 86.00 중량% 를 포함할 수 있다.
- [0010] 또한 상기 단량체는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate; HEMA) 또는 아크릴아미드(Acrylamide)일 수 있다.
- [0011] 또한 상기 첨가제는 [2-(메타크릴옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드 ([2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride; MeDMA) 또는 소듐 알기네이트(Sodium alginate)일 수 있다.
- [0012] 또한 상기 가교제는 폴리(에틸렌글리콜)디메타크릴레이트(poly(ethyleneglycol)dimethacrylate; PEGDMA) 또는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylene bis acrylamide)일 수 있다.
- [0013] 또한 상기 중합개시제로 1-하이드록시싸클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone) 또는 암모니움 퍼설페이트(Ammonium persulfate)일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 복수의 기관을 세척하여 준비하는 단계; 단량체, 첨가제, 가교제 및 중합개시제를 준비하고 용매에 첨가하여 예비중합용액을 제조하는 단계; 상기 기관에 식물을 배치하고 상기 예비중합용액을 도포한 이후에 다른 기관으로 덮어서 식물을 고정하는 단계; 식물이 사이에 게재된 상기 기관들을 경화시켜 식물 상에 하이드로겔을 형성하는 단계; 및 상기 기관들을 증류수 속에 담지하고 상기 기관들과 식물을 분리하여 식물-하이드로겔 복합분리막을 수득하는 단계를 포함하는 식물-하이드로겔 복합분리막 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 식물을 고정하는 단계는,  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 식물당 12 내지 14 ml의 예비중합용액을 도포할 수 있다.
- [0016] 상기 하이드로겔을 형성하는 단계는, 식물이 사이에 게재된 상기 기관을 90 내지 120 초 동안 경화할 수 있다.
- [0017] 또한 상기 예비중합용액은 단량체 11.73 내지 29.42 중량%, 첨가제 1.67 내지 4.75 중량%, 가교제 0.007 내지 8.54 중량%, 중합개시제 0.16 내지 0.37 중량% 및 용매 56.95 내지 86.00 중량%를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 상기 식물-하이드로겔 복합분리막을 광생물반응기에 장착하여 식물-하이드로겔 복합분리막을 이용한 미세조류 배양방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명에 따른 미세조류 배양방법은, 상기 식물-하이드로겔 복합분리막을 광생물반응기에 장착하는 단계; 상기 광생물반응기를 해수에 부유시키는 단계; 및 상기 광생물반응기에 미세조류를 배양하고, 50 내지 55 W의 형광램프를 조사하며, 3 내지 4일 간격으로 해수를 교환하는 단계를 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 식물-하이드로겔 복합분리막에 의하면, 해양 미세조류 배양하는 광생물반응기에서, 하이드로겔의 이온투과 능력과 친수성을 이용하여 영양염류를 투과시켜 미세조류의 성장을 크게 증가시킬 수 있다. 또한 광투과성을 유지하면서도 역학적 강도가 크게 증가하여 해양의 거친 환경에서도 대용량의 광생물반응기를 설치하고 유지할 수 있다. 또한 성장속도가 증가된 미세조류를 이용하여 바이오디젤 연료유를 생산하여 생산효율을 크게 증가시킨다.

### 도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 식물-하이드로겔 복합분리막의 제조과정을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 식물-하이드로겔 복합분리막의 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 식물-하이드로겔 복합분리막의 질산이온이 투과되는 양을 측정한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 식물-하이드로겔 복합분리막의 역학적 강도를 나타낸 그래프이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0022] 본 발명자는 미세조류를 이용한 바이오연료를 생산하기 위한 광생물반응기를 연구하던 중에 종래 셀룰로오스 기반 분리막이 낮은 이온투과율을 나타내고, 특히 해양의 거친 환경에서 쉽게 파괴되어 광생물반응기의 대용량화에 대한 문제점을 확인하고 식물 상에 하이드로겔을 형성하는 경우 높은 이온투과율 및 광투과율을 가지며, 역학적 강도가 크게 증가하는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [0023] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0024] 본 발명은 단량체, 가교제, 중합개시제 및 첨가제를 포함한 예비중합용액을 식물에 도포하여 식물의 공극에 단량체가 서로 가교되어 하이드로겔을 형성하는 것을 특징으로 하는 식물-하이드로겔 복합분리막을 제공한다.
- [0025] 상기 단량체는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate; HEMA) 또는 아크릴아미드(Acrylamide)일 수 있다.
- [0026] 상기 첨가제는 [2-(메타크릴옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드 ([2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride; MeDMA) 또는 소듐 알기네이트(Sodium alginate)일 수 있다.
- [0027] 상기 가교제는 폴리(에틸렌글리콜)디메타크릴레이트(poly(ethyleneglycol)dimethacrylate; PEGDMA) 또는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylene bis acrylamide)일 수 있다.
- [0028] 상기 중합개시제로 1-하이드록시시클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone) 또는 암모니움 퍼설페이트(Ammonium persulfate)일 수 있다.
- [0029] 한편 상기 조성물에 가교증진제(crosslinking accelerator)인 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) 및 칼슘 설페이트(calcium sulphate)를 더 첨가할 수 있다.
- [0030] 상기 물질은 하이드로겔을 형성하기 위한 것이므로, 하이드로겔을 형성할 수 있는 것이면 단량체, 가교제, 중합개시제 및 첨가제의 종류는 제한되지 않으나, 가교성이 있는 친수성 고분자 재료를 형성할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 하이드로겔은 고분자 사이에 공유결합, 수소결합, 반데르발스결합 또는 물리적 결합에 의해 서로 가교되며, 수용액상에서 다량의 물을 내부에 함유하여 팽윤할 수 있는 3차원 고분자 네트워크 구조를 갖는다.
- [0032] 상기 조성물로 형성된 하이드로겔은 표면의 고분자사슬의 높은 유동성 때문에 낮은 표면장력을 가지며, 이러한 특성으로 인하여 상기 하이드로겔의 내-외부로 물질전달이 용이하다.
- [0033] 상기 식물은 마식물, 표면 산화된 폴리 프로필렌 망 식물, 폴리 에스터, 나일론 및 면직물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 상기 식물은 친수성을 가지며, 상기 예비중합용액이 도포되었을 때 식물의 공극에 단량체가 서로 가교되어 하이드로겔을 형성할 수 있어야 하며, 식물 이외의 종래의 폴리카보네이트(polycarbonate) 소재는 높은 역학적 강도를 가지나, 친수성이 없으므로 식물과 하이드로겔이 상호작용을 통하여 복합분리막을 형성할 수 없다.
- [0034] 상기 식물-하이드로겔 복합분리막은, 영률(Young's Modulus)이 13.85 내지 20.55 MPa이고, 이온투과계수  $K$ 가  $4.43 \times 10^{-9}$  내지  $4.32 \times 10^{-8}$ 일 수 있다.
- [0035] 상기 영률은 식물-하이드로겔 복합분리막의 인장강도를 나타내며, 역학적 강도에 비례하고, 상기 조건을 벗어나는 경우 해양의 거친 환경에서 식물-하이드로겔복합분리막이 파괴될 우려가 있다.
- [0036] 또한 상기 이온투과계수는 하기 수학적식1에 의하여 결정된다.

수학식 1

$$\frac{dc}{dt} = \frac{AK(C_{out}-C_{in})}{DV}$$

[0037]

[0038]

여기서 V는 반응기 내부 용액의 부피( $\ell$ )이고, K는 이온투과계수( $m^2/min$ )이며, A는 분리막의 면적( $m^2$ )이고, D는 분리막의 두께(m)이며, C는 이온의 농도이고,  $dc/dt$ 는 이온투과량이다.

[0039]

상기 조건을 벗어나는 경우 해양의 영양염류가 반응기 내부의 미세조류에 전달되지 못하여 미세조류의 성장속도가 증가하지 못한다.

[0040]

상기 예비중합용액은 단량체 11.73 내지 29.42 중량%, 첨가제 1.67 내지 4.75 중량%, 가교제 0.007 내지 8.54 중량%, 중합개시제 0.16 내지 0.37 중량% 및 용매 56.95 내지 86.00 중량%를 포함할 수 있다.

[0041]

상기 조건을 벗어나는 경우 식물 상에 하이드로겔이 형성되지 못하거나 형성되어도 식물에서 분리될 가능성이 있으며, 상기 조건에서 식물-하이드로겔 복합분리막은 최적의 이온투과성 및 역학적 강도를 갖는다.

[0042]

본 발명의 다른 측면에 의하면, 복수의 기관을 세척하여 준비하는 단계; 단량체, 첨가제, 가교제 및 중합개시제를 준비하고 용매에 첨가하여 예비중합용액을 제조하는 단계; 상기 기관에 직물을 배치하고 상기 예비중합용액을 도포한 이후에 다른 기관으로 덮어서 직물을 고정하는 단계; 직물이 사이에 게재된 상기 기관들을 경화시켜 식물 상에 하이드로겔을 형성하는 단계; 및 상기 기관들을 증류수 속에 담지하고 상기 기관들과 직물을 분리하여 식물-하이드로겔 복합분리막을 수득하는 단계를 포함하는 식물-하이드로겔 복합분리막 제조방법을 제공한다.

[0043]

상기 기관들은 자외선이 통과되어 상기 예비중합용액을 경화시키고 하이드로겔을 형성할 수 있어야하므로 유리기관을 사용하는 것이 바람직하나, 자외선을 투과하여 경화시킬 수 있는 기관이면 제한되지 않는다.

[0044]

상기 복수의 기관을 세척하여 식물 상에 하이드로겔이 형성되는 과정에 불순물을 배제할 수 있다.

[0045]

상기 단량체, 첨가제, 가교제 및 중합개시제를 준비하고 용매에 첨가하여 교반하여 예비중합용액을 제조할 수 있다.

[0046]

이때 용매는 증류수를 사용할 수 있으며, 상기 예비중합용액은 단량체 11.73 내지 29.42 중량%, 첨가제 1.67 내지 4.75 중량%, 가교제 0.007 내지 8.54 중량%, 중합개시제 0.16 내지 0.37 중량% 및 용매 56.95 내지 86.00 중량%를 포함할 수 있다.

[0047]

상기 조건을 벗어나는 경우 역학적 강도와 이온투과성이 증가된 식물-하이드로겔 복합분리막을 제조할 수 없다.

[0048]

상기 직물을 고정하는 단계는,  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 식물당 12 내지 14 mL의 예비중합용액을 도포할 수 있다.

[0049]

상기 조건을 벗어나는 경우 하이드로겔이 다량 생성되어 식물 상에서 분리될 우려가 있으며, 생산효율이 감소되는 문제점이 발생된다.

[0050]

상기 하이드로겔을 형성하는 단계는, 직물이 사이에 게재된 상기 기관을 UV경화장치에서 90 내지 120 초 동안 경화할 수 있다.

[0051]

상기 경화 조건을 벗어나는 경우 하이드로겔이 제대로 형성되지 않거나 기관에서 분리하기 어려운 문제가 발생된다.

[0052]

상기 기관을 증류수 속에 담지하고 상기 기관들과 직물을 분리하여 식물-하이드로겔 복합분리막을 수득할 수 있다.

[0053]

상기 증류수 속에 담지하는 경우 물에 의해 팽윤되어 자연스럽게 분리되도록 하며, 식물-하이드로겔 복합분리막을 기관들에서 직접 분리하는 경우 식물 상에 형성된 하이드로겔이 파괴될 우려가 있다.

[0054]

본 발명에 또 다른 측면에 의하면, 제조된 상기 식물-하이드로겔 복합분리막을 광생물반응기에 장착하여 식물-하이드로겔 복합 반투막을 이용한 미세조류 배양방법을 제공한다.

[0055]

상기 미세조류 배양 상기 식물-하이드로겔 복합분리막을 이용한 미세조류 배양하는 방법은, 청구항 1의 식물-하

이드로겔 복합 반투막을 광생물반응기에 장착하는 단계; 상기 광생물반응기를 해수에 부유시키는 단계; 및 상기 광생물반응기에 미세조류를 배양하고, 50 내지 55 W의 형광램프를 조사하며, 3 내지 4일 간격으로 해수를 교환할 수 있다.

상기 조건을 벗어나는 경우 상기 광생물반응기에 미세조류의 생장이 원활하지 않으며, 3 내지 4일 간격으로 해수를 교환하지 않는 경우 질소이온의 측정을 바탕으로 한 미세조류의 성장 방향성을 판단할 수 없다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

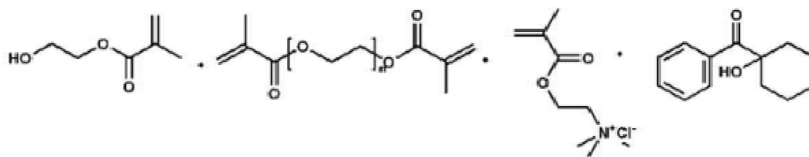
### <실시예 1> 식물-하이드로겔 복합분리막의 제조

#### 1) HEMA기반 예비중합용액 제조

HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate) 12.9 g, PEGDMA(poly(ethyleneglycol)dimethacrylate) 3.8 g, 1-하이드록시시클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone) 0.15 g, MeDMA([2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride) 용액 2.1 g을 반응기에 넣고 1-하이드록시시클로헥실 페닐 케톤이 모두 녹을 때까지 교반하였다. 이 후, 증류수 25 g을 넣고 용액이 끓고루 섞일 때까지 추가로 교반하여 HEMA기반 예비중합용액을 제조하였다.

하기 반응식 1은 HEMA기반 예비중합용액의 반응을 나타낸 것이다.

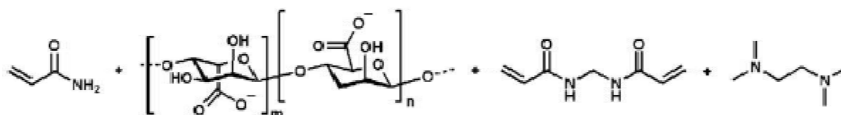
[반응식 1]



#### 2) 아크릴아미드 기반 예비중합용액 제조

아크릴아미드(Acrylamide) 2.41 g, 소듐 알긴네이트(Sodium alginate) 0.268 g, N,N' - 메틸렌 비스 아크릴아미드(N,N' -methylenebisacrylamide) 0.0014 g, 칼슘 설페이트(Calcium Sulphate) 0.0356 g, 중합개시제인 (Ammonium persulphate) 0.0772 g 및 증류수 17.20 g을 반응기에 넣고 모두 녹을 때 까지 교반하였다. 이 후, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(N,N,N' N' -Tetramethylethylenediamine) 0.0060 g을 첨가하였다.

하기 반응식 2는 아크릴아미드 기반 예비중합용액의 반응을 나타낸 것이다. [반응식 2]



#### 3) 식물-하이드로겔 복합분리막 제조

15 cm × 12 cm 유리기관에 10 cm × 10 cm 면직물을 올려놓고, 상기 예비중합용액을 각각 12 ml를 도포하였다. 면직물에 충분히 도포한 후, 기포를 제거해주고 같은 크기의 유리판으로 기포가 생기지 않게 잘 덮어주었다. 이 후, 클립으로 유리판을 고정시키고 UV 경화장치에서 일정시간 동안 경화시켰다.

HEMA 기반 예비중합용액을 도포한 경우, 90초 내지 120초간 경화하였다.

경화가 완료되면 유리기관을 제거하지 않고, 증류수 속에 넣어 분리막이 물에 의해 팽윤되도록 하여 자연스럽게 유리기관으로부터 분리하였다.

[0073] 상기와 같이 제조된 직물-하이드로겔 복합분리막을 물속에 장시간 보관하여 분리막 내에 잔존하는 미반응 물질들을 제거하였다.

[0074] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 직물-하이드로겔 복합분리막의 사진이다.

[0075] 도 2(a)를 확인하면 면직물 상에 하이드로겔이 형성된 것을 확인할 수 있으며, 도 2(b) 확인하면 증류수 내에서 상기 직물-하이드로겔 복합분리막이 유리기관에서 분리되어 수득될 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[0076] 표 1은 HEMA 기반 직물-하이드로겔 복합분리막의 실시예에 따른 조성을 나타낸 것이다. 표 2는 아크릴아미드 기반 직물-하이드로겔 복합분리막의 실시예에 따른 조성을 나타낸 것이다.

표 1

| [0077] | 분리막                      | 증류수(단위 : g) | HEMA(단위 : g) | MeDMA(단위 : g) | PEGDMA(단위 : g) | 중합개시제(단위 : g) |
|--------|--------------------------|-------------|--------------|---------------|----------------|---------------|
| 1      | HEMA 기반 직물-하이드로겔 복합분리막 1 | 16.665      | 6.11         | 1.39          | 5.00           | 0.10          |
| 2      | HEMA 기반 직물-하이드로겔 복합분리막 2 | 16.665      | 8.61         | 1.39          | 2.50           | 0.10          |
| 3      | HEMA 기반 직물-하이드로겔 복합분리막 3 | 16.665      | 8.61         | 1.39          | 1.25           | 0.10          |
| 4      | HEMA 기반 직물-하이드로겔 복합분리막 4 | 23.412      | 4.01         | 0.646         | 1.15           | 0.046         |

[0078] 표 2는 아크릴아미드 기반 직물-하이드로겔 복합분리막의 실시예에 따른 조성을 나타낸 것이다.

표 2

| [0079] | 분리막                        | 증류수(단위 : g) | M1   | M2   | C      | CA     | S      | I      |
|--------|----------------------------|-------------|------|------|--------|--------|--------|--------|
| 1      | 아크릴아미드 기반 직물-하이드로겔 복합분리막 1 | 17.20       | 2.34 | 0.33 | 0.0014 | 0.0059 | 0.0347 | 0.0751 |
| 2      | 아크릴아미드 기반 직물-하이드로겔 복합분리막 2 | 17.20       | 2.38 | 0.29 | 0.0014 | 0.0060 | 0.0353 | 0.0763 |
| 3      | 아크릴아미드 기반 직물-하이드로겔 복합분리막 3 | 17.20       | 2.41 | 0.26 | 0.0014 | 0.0060 | 0.0357 | 0.0772 |
| 4      | 아크릴아미드 기반 직물-하이드로겔 복합분리막 4 | 17.20       | 2.45 | 0.22 | 0.0015 | 0.0061 | 0.0363 | 0.0785 |
| 5      | 아크릴아미드 기반 직물-하이드로겔 복합분리막 5 | 17.20       | 2.48 | 0.19 | 0.0015 | 0.0062 | 0.0368 | 0.0795 |

[0080] 여기서 M1은 아크릴아미드(단위 : g)이고, M2는 소듐 알긴네이트(단위 : g)이며, C는 N,N' - 메틸렌 비스 아크릴아미드(단위 : g)이고, CA는 가교증진제(단위 : g)이며, S는 칼슘 설페이트(단위 : g)이고, I는 중합개시제이다.

# [0081] <실시예 2> 이온투과도 측정

[0082] 증류수 1ℓ 당 질산나트륨( $\text{NaNO}_3$ ) 2.74 g을 준비하여 충분히 녹였다. 이때 질산이온( $\text{NO}_3^-$ )의 농도는 2 g/ℓ가 되도록 조절하였다. 질산염이온( $\text{NO}_3^-$ ) 수용액을 준비한 이후에, 반응기 내부에 증류수 300 ml를 넣고, 반응기에

실시에 1에서 제조된 식물-하이드로겔 복합분리막을 설치하였다.

[0083] 완성된 반응기를 질산나트륨( $\text{NaNO}_3$ ) 수용액에 설치하여, 질산이온 투과 실험을 진행하였다. 15 내지 30분마다 증류수 용액을 1 ml씩 채취하고, 2 시간 채취하여 얻은 용액들을 UV 분광기(UV Spectroscopy)를 통해 흡광도를 측정하였다.

[0084] 분리막의 두께와 넓이 값을 측정하고 상기 식 1에 대입하여 이온투과계수  $K$  값을 확인하였다.

[0085] 표 1은 측정된 이온투과계수 값을 나타낸 것이다.

표 3

[0086]

|    | 분리막                        | 이온투과계수 $K = \text{Aver.} / (A/DV), m^2/min$ |
|----|----------------------------|---------------------------------------------|
| 1  | 3.5kDa (Cellulose)         | $1.33 \times 10^{-9}$                       |
| 2  | 6-8kDa (Cellulose)         | $2.99 \times 10^{-9}$                       |
| 3  | 15kDa (Cellulose)          | $3.38 \times 10^{-9}$                       |
| 4  | HEMA 기반 식물-하이드로겔 복합분리막 1   | $4.43 \times 10^{-9}$                       |
| 5  | HEMA 기반 식물-하이드로겔 복합분리막 2   | $6.93 \times 10^{-9}$                       |
| 6  | HEMA 기반 식물-하이드로겔 복합분리막 3   | $8.85 \times 10^{-9}$                       |
| 7  | HEMA 기반 식물-하이드로겔 복합분리막 4   | $1.20 \times 10^{-8}$                       |
| 8  | 아크릴아미드 기반 식물-하이드로겔 복합분리막 1 | $1.17 \times 10^{-8}$                       |
| 9  | 아크릴아미드 기반 식물-하이드로겔 복합분리막 2 | $1.81 \times 10^{-8}$                       |
| 10 | 아크릴아미드 기반 식물-하이드로겔 복합분리막 3 | $2.21 \times 10^{-8}$                       |
| 11 | 아크릴아미드 기반 식물-하이드로겔 복합분리막 4 | $3.45 \times 10^{-8}$                       |
| 12 | 아크릴아미드 기반 식물-하이드로겔 복합분리막 5 | $4.32 \times 10^{-8}$                       |

[0087] 제조된 식물-하이드로겔 복합분리막의 이온투과도가 종래의 셀룰로오스 기반 분리막보다 높은 이온투과계수를 나타내었으며, 아크릴아미드 기반 예비중합용액으로 제조된 식물-하이드로겔 복합분리막의 이온투과계수가 가장 높았다.

[0088] 도 3은 본 발명의 일실시에에 따른 식물-하이드로겔 복합분리막의 질산이온이 투과되는 양을 측정한 그래프이다.

[0089] 도면을 확인하면 시간에 따른  $\text{NO}_3^-$  이온의 투과량을 확인할 수 있으며, 도 3(a)는 HEMA 기반 식물-하이드로겔 복합분리막의 이온투과량을 나타낸 것이며, 도 3(b)는 아크릴아미드 기반 식물-하이드로겔 복합분리막의 이온투과량을 나타낸 것이다.

[0090] 상기 그래프의 기울기가 이온투과계수  $K$ 가 된다. 같은 시간에  $\text{NO}_3^-$  이온의 투과량이 많다면, 이온투과계수  $K$ 가 크다는 의미이다. 도 3(a)에서 파란색으로 표시된 HEMA 기반 식물-하이드로겔 복합분리막 3가 가장 높은 투과계수를 나타냈으며 그 값은  $K = 8.85 \times 10^{-9} m^2/min$  이다. 그리고 분리막을 더 개선한 결과  $K = 1.20 \times 10^{-8} m^2/min$  까지 얻을 수 있었다.

[0091] 도 3의 (b)의 경우에는 그래프 상에서 소듐 알긴네이트-아크릴아미드 비율이 1 : 8인 것이 가장 높은 투과계수를 나타냈으며 그 값은  $K = 2.21 \times 10^{-8} m^2/min$  이다. 그리고 분리막을 더 개선한 결과 투과계수  $K = 4.32 \times 10^{-8} m^2/min$  까지 얻을 수 있었다.

### <실시예 3> 인장강도 측정

직물-하이드로겔 복합분리막을 도그본(Dog-bone) 형태로 제조하였다. 도그본의 중앙부분의 두께, 폭을 측정하였다. 만능재료시험기(Universal Testing Machine; UTM)에 상기 제조된 직물-하이드로겔 복합분리막을 삽입한 이후 파단되기까지 힘을 측정하였다. 측정된 값을 두께와 폭의 곱으로 나누어 응력(Stress)값을 얻었다.

이 때, 일어나는 도그본 길이의 변화값, 즉 변형률(Strain)을 얻어 응력(Stress)을 변형률로 나누어서 인장강도(Young's Modulus)를 확인하였다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 직물-하이드로겔 복합분리막의 역학적 강도를 나타낸 그래프이다.

기존의 하이드로겔은 역학적 강도가 낮아, 얇은 분리막형태의 필름으로 제작 시 쉽게 찢어지는 문제점이 있다. 그러나 직물의 도움을 받으면, 직물의 역학적 강도를 갖게 되면서 분리막 형태의 필름으로 제작이 가능해지고, 또한 분리막으로서의 기능을 할 수 있게 된다. 이 분리막의 강도는 직물의 강도를 가지면서, 보다 보다 우수한 변형률을 가짐으로서, 유연한 성질을 갖는 것을 확인하였다.

도면을 확인하면 그래프의 스트레스가 급속도로 줄어드는 부분이 파단이 일어나는 부분이며, 이것이 표의 스트레스 값을 나타낸다. 또한 변형율은 파단이 일어날 때를 측정한 것이며, 모듈러스는 변형률이 0.01일 때의 스트레스 값을 구하고, 이를 통해 기울기를 측정한 것으로서 탄성변형이 일어나는 부분을 의미한다.

표 4는 하이드로겔이 생성되기 전의 면직물의 인장강도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

표 4

| 면직물  | 응력(Mpa) | 변형율(Strain) | 모듈러스(Modulus) | R(정확도) |
|------|---------|-------------|---------------|--------|
| 시료 1 | 12.13   | 0.17        | 25.79         | 0.988  |
| 시료 2 | 9.87    | 0.095       | 23.84         | 0.983  |
| 시료 3 | 6.62    | 0.10        | 8.91          | 0.974  |
| 시료 4 | 7.93    | 0.13        | 13.76         | 0.983  |
| 시료 5 | 9.6     | 0.12        | 15.57         | 0.981  |
| 평균   | 9.23    | 0.123       | 17.574        | 0.9818 |

표 5는 HEMA 기반 직물-하이드로겔 복합분리막의 인장강도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

표 5

| HEMA 기반 직물-하이드로겔 복합분리막 1 | 응력(Mpa) | 변형율(Strain) | 모듈러스(Modulus) | R(정확도) |
|--------------------------|---------|-------------|---------------|--------|
| 시료 1                     | 9.86    | 0.24        | 13.85         | 0.997  |
| 시료 2                     | 9.44    | 0.29        | 20.55         | 0.997  |
| 시료 3                     | 10.53   | 0.26        | 20.34         | 0.995  |
| 시료 4                     | 7.24    | 0.24        | 14.55         | 0.995  |
| 시료 5                     | 8.39    | 0.27        | 15.57         | 0.996  |
| 평균                       | 9.09    | 0.26        | 17.75         | 0.996  |

하이드로겔 자체의 인장강도는 크지 않으나, 면직물을 도입하여 직물-하이드로겔 복합분리막을 형성하는 경우 하이드로겔의 인장강도가 직물의 역학적 물성만큼 보강된 것을 확인하였다.

### <실시예 4> 미세조류 배양

표 6은 분리막의 종류에 따른 광투과도를 나타낸 표이다.

표 6

| 물질(두께)                         | 상대적 광투과도(Relative light transmittance, %) |
|--------------------------------|-------------------------------------------|
| 폴리에틸렌, 1mm                     | 91.5 ± 0.5                                |
| 파이렉스 글래스, 50 mm                | 93.5 ± 0.8                                |
| SPM (3.5 kDa), 0.028 mm        | 95.3 ± 1.0                                |
| SPM (6-8 kDa), 0.12 mm         | 92.5 ± 1.2                                |
| SPM (15 kDa), 0.063 mm         | 94.3 ± 1.0                                |
| HEMA 기반 식물-하이드로겔 복합분리막, 0.45mm | 86.9 ± 1.4                                |
| HEMA 기반 식물-하이드로겔 복합분리막, 0.60mm | 81.6 ± 0.8                                |

제조된 식물-하이드로겔 복합분리막의 광투과성이 매우 높은 고분자분리막과 비교하여 낮지 않은 것을 확인한 이후에 광생물반응기를 사용하여 미세조류를 배양하였다.

상기 식물-하이드로겔 복합분리막을 광생물반응기에 장착한 이후에 해수에 부유시키고, 그리고, 해수의 영양 염류의 농도를 유지하기 위하여 3일에 한번씩 해수를 교환하였으며, pH, 온도, 염분을 체크하면서 55W 형광램프를 통하여 빛을 계속해서 공급하였다. 미세조류인 *Tetraselmis* sp.를 광생물 반응기 내에서 9일동안 배양하였다.

미세조류의 배양 경향성을 판단하는 방법은 질산염(Nitrate)이온의 투과속도와 분리막의 크기로 측정하였다. 미세조류는 질소와 인으로 구성된 영양 염류를 통해 성장하고 개체수가 늘어나는데, 분리막의 이온 투과도에 따라 미세조류의 성장속도가 결정될 것이므로, 세포질 내의 질소이온을 측정하는 것으로 미세조류의 배양을 확인하였다.

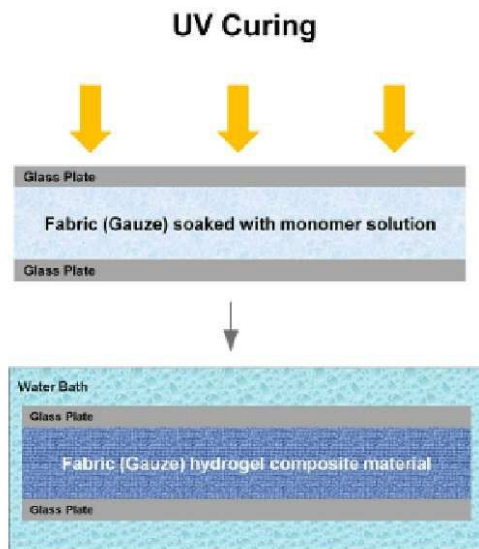
상기 미세조류 세포 내의 질소의 농도가  $6.6 \pm 1.1\%$ 임을 확인하여 미세조류가 질산염 영양 염류를 소모하면서 성장함을 확인하였다.

이상에서 살펴본 바와 같이 식물-하이드로겔 복합분리막은 미세조류 배양하는 광생물반응기에서, 하이드로겔의 광투과 능력과 친수성을 이용하여 영양염류를 투과시켜 미세조류의 성장을 크게 증가시킬 수 있다. 또한 광투과성을 유지하면서도 역학적 강도가 크게 증가하여 해양의 거친 환경에서도 대용량의 광생물반응기를 설치하고 유지할 수 있다.

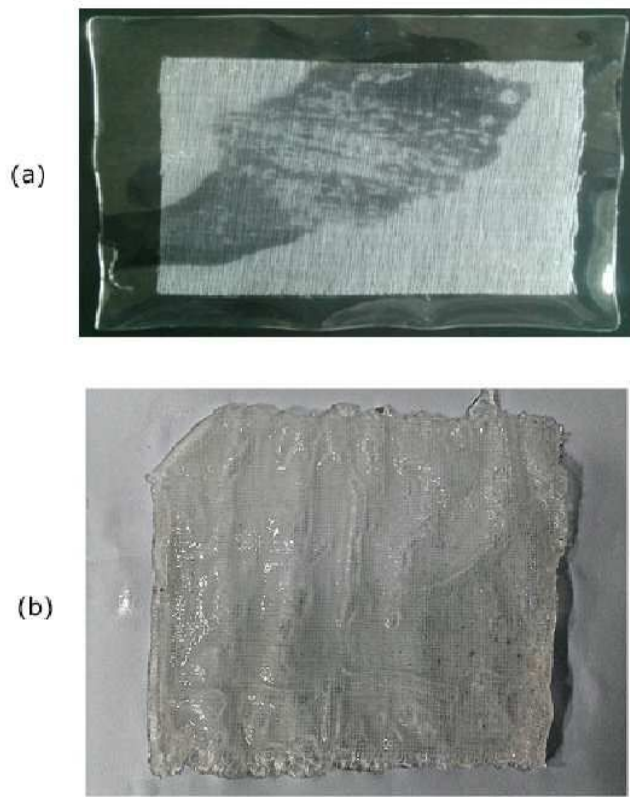
본 발명은 한정된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

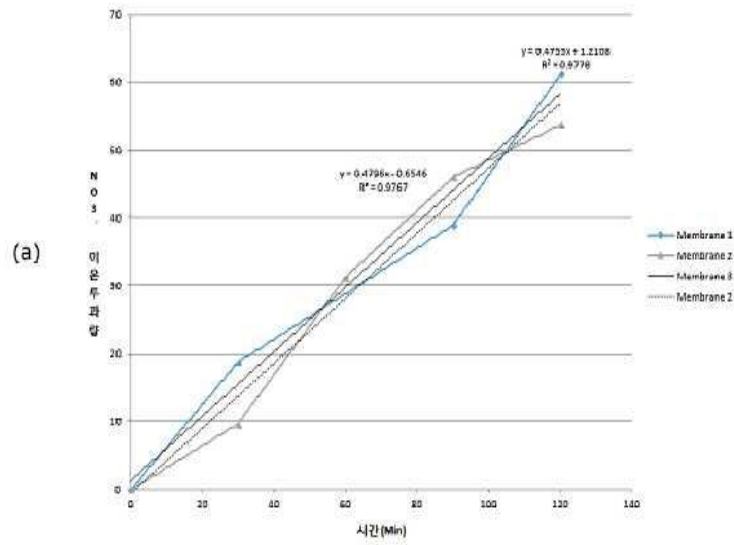
도면1



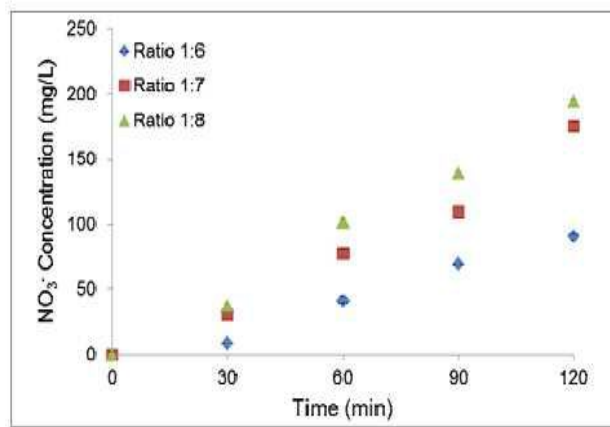
도면2



도면3



(b)



도면4

