



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월22일
 (11) 등록번호 10-1718514
 (24) 등록일자 2017년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09D 5/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C09D 5/16 (2013.01)
 C09D 5/1625 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0063187

(22) 출원일자 2015년05월06일

심사청구일자 2015년05월06일

(65) 공개번호 10-2016-0131254

(43) 공개일자 2016년11월16일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100070095 A

KR101492035 B1

KR101431180 B1

JP2012024713 A

(73) 특허권자

한국해양과학기술원

경기도 안산시 상록구 해안로 787 (사동)

(72) 발명자

고진환

서울특별시 서초구 방배로40길 15-13, 201호(방배동, 갤러리아하우스)

이광수

서울특별시 강남구 삼성로 212, 25동 1004호 (대치동, 은마아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 조준배

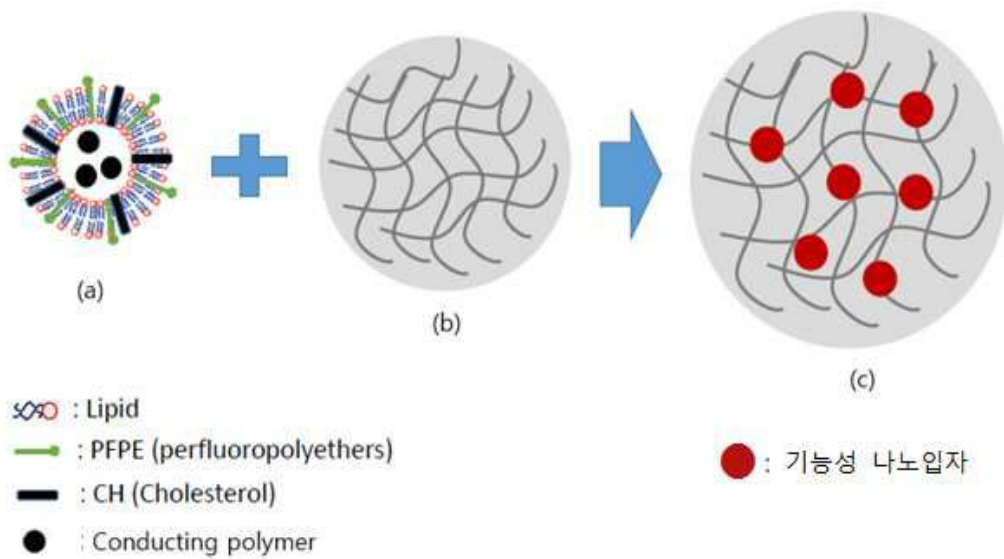
(54) 발명의 명칭 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 한 번의 코팅으로 방식 및 방오 효과를 극대화시킬 수 친환경 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 방식 기능을 가진 전도성 고분자 입자를 방오 기능이 있는 기능성 나노입자로 캡슐화한 다음, 하이드로젤 매트릭스에 고정화한 형태로 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자를 구현함으로써 기능성 나노입자에 내포된 전도성 고분자 입자가 천천히 지속적으로 방출되거나 특정 환경에서 방출되도록 방출 속도를 제어할 수 있어 장기간 기능을 유지할 수 있다. 또한 양친매성 기능성 나노입자에 내포된 전도성 고분자 입자가 방식 역할을 수행하기 때문에 한 번의 코팅으로 방식 및 방오 효과를 극대화할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 5/1637 (2013.01)

(72) 발명자

박진순

경기도 안산시 상록구 감골2로 12, 404-904호 (사
동, 상록수현대2차아파트)

정호섭

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 95, 1001동
1502호 (송도동, 더샵 익스포)

특문규

대구광역시 달서구 상화로58길 86, 103동 1003호 (도원동, 롯데캐슬레이크아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|----------|-------------------------|
| 과제고유번호 | 1525004044 |
| 부처명 | 해양수산부 |
| 연구관리전문기관 | 한국해양과학기술진흥원 |
| 연구사업명 | 해양청정에너지기술개발 |
| 연구과제명 | 능동제어형 조류발전 기술 개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 주관기관 | 한국해양과학기술원 |
| 연구기간 | 2014.11.11 ~ 2015.07.10 |

명세서

청구범위

청구항 1

방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자로서,

전도성 고분자;

상기 전도성 고분자를 내포하는 베지클 형태의 기능성 나노입자; 및

상기 기능성 나노입자가 고정화된 하이드로젤 매트릭스를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 기능성 나노입자는 지질, PFPE (perfluoropolyether) 및 콜레스테롤을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 기능성 나노입자는 지질 : PFPE : 콜레스테롤을 8~6 : 1~3 : 1 몰비로 포함하는 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 기능성 나노입자는 방오 기능을 갖는 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자는,

방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자 전체 중량 기준으로,

전도성 고분자 5~15 중량 % ;

기능성 나노입자 30~50 중량 % ; 및

하이드로젤 매트릭스 35~65 중량 % 로 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 전도성 고분자는 방식 기능을 갖는 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 전도성 고분자는 피롤계열인 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자.

청구항 8

청구항 2에 있어서,

상기 지질은 친수성 헤드 그룹(head group)과 소수성 테일 그룹(tail group)으로 구성되는 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자.

청구항 9

청구항 2에 있어서,

상기 지질은 계면활성제 계열의 지질인 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 기능성 나노입자의 입경은 60~150 nm인 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자.

청구항 11

플랫폼(platform);

상기 플랫폼 내부에 구비되어 베시클(vesicle) 형성공간을 제공하는 메인채널;

제1성분이 상기 메인채널로 유입되는 제1유입채널;

상기 메인채널에서 형성된 베시클이 배출되는 배출부;

상기 메인채널로 유입되는 제1유입채널과 상기 배출부 사이에 위치하며, 제2성분이 상기 메인채널로 유입되는 제2유입채널; 및

상기 제2유입채널의 배출구에 구비되며, 상기 제2유입채널로 공급되는 성분이 통과하는 다수의 미세구멍을 가지는 마이크로스텐실을 포함하여 구성되는 미세유체칩을 이용한 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자의 제조방법으로서,

상기 제1유입채널에 전도성 고분자를 주입하는 단계;

상기 제2유입채널에 지질, PFPE(perfluoropolyether) 및 콜레스테롤을 주입하여 전도성 고분자를 내포하는 베시클 형태의 기능성 나노입자를 제조하는 단계; 및

상기 제조된 기능성 나노입자를 하이드로젤 매트릭스에 고정화하는 단계를 포함하고,

상기 제1유입채널 또는 제2유입채널에 주입되는 성분의 유량을 조절함으로써 제조되는 기능성 나노입자 크기를 조절하는 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 한 번의 코팅으로 방식 및 방오 효과를 극대화 시킬 수 친환경 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 하천, 해양 등의 수중에 장기간 노출되는 선저, 수중(해양) 구조물, 어망 등의 표면에 굴, 홍합, 따개비 등의 동물류, 김(해태) 등의 식물류 또는 박테리아류 등의 각종 수서생물이 부착, 번식하는 경우가 많아, 그로 인해 외관이 손상되며, 선저, 수중구조물 등이 갖는 기능이 손상되는 경우가 많다.

[0003] 예를 들어, 조류 발전에 있어서 해양 구조물에 부착되는 해양 미생물은 한번 부착이 일어나면 급속하게 번식하고, 이들 미생물을 매개체로 다양한 해양생물이 달라붙어 발전효율의 저하 및 부식의 촉진으로 인한 해양구조물의 안전에도 심각한 영향을 미친다.

[0004] 특히 해양 구조물의 선저에 이와 같은 수서생물이 부착 또는 번식하면, 선박 전체의 표면 조도가 증가하여, 신속의 저하, 연비의 확대 등을 초래하는 경우가 있다. 또한, 박테리아류, 슬라임(슬러지상 물질) 또는 대형의 부착생물 등이 수중 구조물에 부착되면 부패를 일으키거나, 부식방지용 도막 등을 손상시키기 때문에, 그 수중구조물의 강도나 기능이 저하하여 수명이 현저하게 저하하는 등의 피해가 발생할 우려가 있다. 따라서, 이와 같은 수서생물을 선저에서 제거할 필요가 있다. 그러나 이 작업에는 막대한 노동력, 작업시간이 필요하게 된다.

[0005] 이러한 피해를 방지하기 위해, 선저, 수중구조물 등에는 각종 방오 도료(antifouling paint)가 도장 된다. 방오 도료는 수면 아래의 선박 표면에 도장하여 선체 표면에 수중 동식물들이 부착하는 것을 방지함으로써 선박의 마찰저항을 감소시키는 선저 방오용의 도료로 사용되며, 최근에는 수중 생물에 독성을 나타내는 유기주석화합물, 수은, 구리화합물 등이 도료에 함유되어 있어 선체 표면으로부터 서서히 수중으로 방출됨으로써 수중 생물에 악영향을 미치는 오염물질로 분류되면서 세계적으로 재래식 독성 방오 도료의 사용이 제한되고 있다. 예를 들어, 상기 유기주석화합물은 매우 독성이어서, 해양 오염, 변형 물고기 및 변형 조개의 발생, 먹이사슬을 통한 생태계에의 해로운 영향에 관한 우려를 낳고 있다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명에서는 부식 및 해양 미생물의 오염원을 방지하기 위한 친환경 방오 도료를 제공한다. 본 발명에서는방식 기능이 있는 전도성 고분자를 방오 특성이 있는 양친매성 기능성 나노입자로 1차 캡슐화한 다음, 이들 나노입자에 내포된 전도성 고분자 물질을천천히 지속적으로 방출하거나, 특정 환경에서 방출이 되도록 하이드로젤이용 2차 마이크로 캡슐을 제작하여 방식과 방오의 특성을 향상시켰다. 특히 내부에 내포된 전도성 고분자 입자가 방식의 역할을 동시에 수행함으로써 한 번의 코팅으로 방식 및 방오 효과를 극대화 시킬 수 있는 점에서 큰 장점을 가질 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0521080호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 부식 및 해양 미생물의 오염원을 방지하기 위한 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자 및 그 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은, 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자로서, 전도성 고분자; 상기 전도성 고분자를 내포하는 베지클 형태의 기능성 나노입자; 및 상기 기능성 나노입자가 고정화된 하이드로젤 매트릭스를 포함하여 구성되는 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자를 제공한다.
- [0010] 상기 기능성 나노입자는 지질, PFPE (perfluoropolyether) 및 콜레스테롤을 포함하여 구성될 수 있다 (도 1 참조).
- [0011] 상기 기능성 나노입자는 방오 기능을 갖는 기능성 나노입자일 수 있다.
- [0012] 상기 기능성 나노입자는 지질 : PFPE : 콜레스테롤을 8~6 : 1~3 : 1 몰비로 포함할 수 있고 더욱 바람직하게는 6 : 3 : 1의 몰비로 포함할 수 있다. 상기 범위 안에서만 구형의 나노입자의 제조가 가능하다. 상기 범위를 벗어나는 경우 구형 형태의 변형이 발생하여 입자간 응집이 일어나 입자크기의 불균일한 분포가 발생할 수 있다.
- [0013] 상기 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자는,
- [0014] 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자 전체 중량 기준으로,
- [0015] 전도성 고분자 5~15 중량 % ; 기능성 나노입자 30~50 중량 % ; 및 하이드로젤 매트릭스 65~35 중량 % 로 포함하여 구성될 수 있다. 상기 범위 내에서 구성되어야 전도성 고분자를 내포하는 기능성 나노입자가 하이드로젤 안에 안정적으로 존재할 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우 하이드로젤 매트릭스의 안정성의 문제가 생겨 기능성 나노입자가 하이드로젤 외부로 방출될 수 있다.
- [0016] 상기 전도성 고분자는 방식 기능을 가질 수 있다.
- [0017] 상기 전도성 고분자는 피롤(Pyrrole)계열일 있다. 구체적으로 수용액에 녹을 수 있는 피롤(Pyrrole)계열의 고분자일 수 있다. 더욱 구체적으로 폴리 아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리도데실 (polydodecyle), 폴리피롤(polypyrrole) 등의 전도성 고분자 계열을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 지질은 친수성 헤드 그룹(head group)과 소수성 테일 그룹(tail group)으로 구성될 수 있다. 상기 지질은 기본적인 구형 입자의 틀을 제공한다.
- [0019] 상기 PFPE (perfluoropolyether)는 낮은 표면 에너지, 낮은 독성, 높은 가스 투과성의 성질이 가지며 소수성의 특성이 강한 성분으로서, 기능성 나노입자 표면의 양친매성 효과를 높여줄 수 있다.
- [0020] 콜레스테롤은 베지클(vesicle) 형태의 나노입자에서 이온 채널을 형성하여 내부에 존재하는 물질과 외부 물질간의 전하이동을 가능하게 함으로써 기능성 나노입자 내부에 존재하는 전도성 고분자 물질이, 부식이 발생할 때 방출되는 역할을 한다.
- [0021] 상기 지질은 소듐 도데실 설페이트(Sodium dodecyl sulfate, SDS)와 같은 계면활성제(Surfactant)계열의 지질일 수 있다.
- [0022] 상기 기능성 나노입자의 입경은 60~150 nm일 수 있고 더욱 바람직하게는 100 nm이하일 수 있다. 150nm 초과 시에는 나노 입자간 응집이 쉽게 발생하여 입자의 안정성에 문제가 생기며, 60nm 미만이면 내부공간이 작아져서 전도성 고분자 물질을 필요한 만큼 집어넣기가 어려울 수 있다.
- [0023] 상기 하이드로젤 매트릭스는 알기네이트 또는 PDMP (poly(2,2-dimethoxy nitrobenzylmethacrylate-r-methyl methacrylate-r-poly(ethylene glycol) methacrylate)를 이용하여 형성된 것일 수 있다.
- [0024] 또한 본 발명은, 플랫폼(platform); 상기 플랫폼 내부에 구비되어 베시클(vesicle) 형성공간을 제공하는 메인채널; 제1성분이 상기 메인채널로 유입되는 제1유입채널; 상기 메인채널에서 형성된 베시클이 배출되는 배출부; 제1성분이 상기 메인채널로 유입되는 제1유입채널과 상기 배출부 사이에 위치하며, 제2성분이 상기 메인채널로 유입되는 제2유입채널; 및 상기 제2유입채널의 배출구에 구비되며, 상기 제2유입채널로 공급되는 용액이 통과하는 다수의 미세구멍을 가지는 마이크로스텐실을 포함하는 구성되는 미세유체칩을 이용한 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자의 제조방법으로서,
- [0025] 상기 제1유입채널에 전도성 고분자를 주입하는 단계; 상기 제2유입채널에 지질, PFPE(perfluoropolyether) 및 콜레스테롤을 주입하여 전도성 고분자를 내포하는 베지클 형태의 기능성 나노입자를 제조하는 단계; 및 상기 제

조된 기능성 나노입자를 하이드로겔 매트릭스에 고정화하는 단계를 포함하고, 상기 제1유입채널 또는 제2유입채널에 주입되는 성분의 유량을 조절함으로써 기능성 나노입자 크기를 조절하는 것을 특징으로 하는 방오 도료용 양친매성 하이드로겔 입자의 제조방법을 제공한다.

[0026] 상기 제조방법에 사용되는 구체적 성분, 그 함량 등은 상기에서 방오 도료용 양친매성 하이드로겔 입자에서 설명한 것과 동일하므로 여기서는 생략한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면 방식 기능을 가진 전도성 고분자 입자를 방오 기능이 있는 기능성 나노입자로 캡슐화한 다음, 하이드로겔 매트릭스에 고정화한 형태로 방오 도료용 양친매성 하이드로겔 입자를 구현함으로써 기능성 나노입자에 내포된 전도성 고분자 입자가 천천히 지속적으로 방출되거나 특정 환경에서 방출되도록 방출 속도를 제어할 수 있어 장기간 기능을 유지할 수 있다. 또한 양친매성 기능성 나노입자에 내포된 전도성 고분자 입자가 방식 역할을 수행하기 때문에 한 번의 코팅으로 방식 및 방오 효과를 극대화할 수 있다. 아울러 상기 방오 도료를 기존 도료와 혼합하여 활용함으로써 기존의 방식/방오도료의 기능을 향상시킬 수 있다. 또한 본 발명에 따른 방오 도료는 스프레이 방식으로 이용할 수 있기 때문에 다양한 형태의 구조물에 용이하게 적용이 가능한 장점이 있다. 또한 종래의 방오 도료와 달리 본원발명의 따른 방오 도료용 양친매성 하이드로겔 입자는 친환경 성분으로 구성되는바 생태계에 유해한 영향 없이 사용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 방오 도료 입자의 제조 과정을 나타내는 모식도이다 (a: 기능성 나노입자, b: 하이드로겔, c: 방오 도료용 양친매성 하이드로겔 입자).

도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 양친매성 나노입자를 제조할 수 있는 미세유체칩의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다. 도 2b는 도 2a의 E 부분에 대한 확대도이다. 도 2c는 제2유입채널의 배출구에 구비되는 마이크로스탠실을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 기능성 나노입자의 TEM 이미지이다. (a) 지질:PFPE:콜레스테롤의 몰비 = 8:1:1 (b) 지질:PFPE:콜레스테롤의 몰비 = 7:2:1 (c) 지질:PFPE:콜레스테롤의 몰비 = 6:3:1

도 4는 지질:PFPE:콜레스테롤의 몰비 = 8:1:1로 구성된 기능성 나노입자의 입자 분포를 DLS로 분석한 결과이다 (평균 입자 크기 : 158nm).

도 5는 지질:PFPE:콜레스테롤의 몰비 = 7:2:1로 구성된 기능성 나노입자의 입자 분포를 DLS로 분석한 결과이다 (평균 입자 크기 : 130nm).

도 6은 지질:PFPE:콜레스테롤의 몰비 = 6:3:1로 구성된 기능성 나노입자의 입자 분포를 DLS로 분석한 결과이다 (평균 입자 크기 : 120nm).

도 7은 미세유체칩의 제1유입채널(inlet 1)의 유량을 60ml/h로, 제2유입채널(inlet 2)의 유량을 1.5ml/h로 고정하여 제조한 기능성 나노입자의 입도 분포를 DLS로 분석한 결과이다 (지질:PFPE:콜레스테롤의 몰비 = 6:3:1).

도 8은 미세유체칩의 제1유입채널(inlet 1)의 유량을 60ml/h로, 제2유입채널(inlet 2)의 유량을 3ml/h로 고정하여 제조한 기능성 나노입자의 입도 분포를 DLS로 분석한 결과이다 (지질:PFPE:콜레스테롤의 몰비 = 6:3:1).

도 9는 미세유체칩의 제1유입채널(inlet 1)의 유량을 60ml/h로, 제2유입채널(inlet 2)의 유량을 6ml/h로 고정하여 제조한 기능성 나노입자의 입도 분포를 DLS로 분석한 결과이다 (지질:PFPE:콜레스테롤의 몰비 = 6:3:1).

도 10은 실시예 1에 따른 방오 도료용 양친매성 나노 입자의 광학현미경 이미지이다(지질:PFPE:콜레스테롤의 몰비 = 6:3:1, 미세유체칩의 제1유입채널(inlet 1)의 유량을 60ml/h로, 제2유입채널(inlet 2)의 유량을 1.5ml/h로 고정). (a) ~ (c) 알기네이트 하이드로겔 (d) PDMP 하이드로겔

도 11은 도 10의 (c)에 해당하는 양친매성 하이드로겔 입자의 광학현미경 이미지이다.

도 12는 실시예 2에 따른 방오 도료용 양친매성 하이드로겔 입자의 방오특성을 다른 시편과 비교한 것이다. (a)

sus, (b) 하이드로젤 입자, (c) 양친매성 하이드로젤 입자.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시 예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시 예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시 예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0030] 실시예 1 ~ 2: 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자의 제조

[0031] **기능성 나노입자의 제조**

[0032] 양친매성 나노입자는 마이크로 스텐실이 장착된 미세유체칩을 이용하여 제조하였다. 상기 미세유체칩은, 플랫폼 내부에 구비되어 베시클(vesicle) 형성공간을 제공하는 메인채널, 전도성 고분자가 유입되는 제1유입채널(inlet 1), 기능성 나노입자를 형성하는 원료물질이 유입되는 제2유입채널(inlet 2), 메인채널에서 형성된 베시클 형태의 기능성 나노입자가 배출되는 배출채널을 포함하여 구성된다 (도 2a ~ 2c 참조). 상기 마이크로 스텐실은 dewetting-assisted 몰딩 프로세스(dewetting-assisted molding process)를 이용하여 제작하였고 Pillar 구조를 가지는 실리콘 원판을 이용하여 PUA(polyurethenacrylate)를 사용하여 제작하였다.

[0033] 상기 제1유입채널에 전도성 고분자 폴리피롤(polypyrrole) 5 mmol 수용액을 유량 60ml/h로 주입하고, 제2유입채널에 기능성 나노입자를 구성하는 물질인 SDS(sodium dodecyl sulfate): PFPE(perfluoropolyether): 콜레스테롤(CH)을 하기 몰비로 제조한 물질을 1.5 ml/h로 주입하여 베시클 형태의 기능성 나노입자를 제조하였다. 제2유입채널에 기능성 나노입자를 구성하는 물질로 지질(sodium dodecyl sulfate, SDS) : PFPE : 콜레스테롤을 각각 8:1:1, 7:2:1, 6:3:1의 몰비(molar ratio)로 구성하여 주입하였다.

[0034] **기능성 나노입자의 TEM 이미지 및 입자분포 분석**

[0035] 몰비에 따른 입자 형태를 TEM으로 분석하여 도 3에 나타내었고, 몰비에 따른 입자 분포를 DLS(dynamic light scattering, 동적광산란광)로 분석하여 도 4 ~ 6에 나타내었다. TEM 이미지 분석 결과 각각의 조성물에 지질: PFPE : 콜레스테롤의 조성비에 따라 균일도에 차이가 나타나는 것으로 확인되었고, PFPE의 조성비가 증가할수록 균일한 입자로 구성되는 것으로 확인하였다. 또한 DLS 분석 결과, 지질 : PFPE : 콜레스테롤이 8:1:1의 몰비인 경우 평균입자 크기 158 nm가 54% 비율을 가지고 있으며 마이크로 사이즈의 입자들이 분포하고 있는 것으로 확인되었다. 지질 : PFPE : 콜레스테롤이 7:2:1의 몰비인 경우 평균입자크기 130 nm가 60% 비율로 존재하며다수의 마이크로 크기의 입자들이 존재하는 것으로 확인되었다. 지질 : PFPE : 콜레스테롤이 6:3:1의 몰비인 경우 120 nm가 86% 비율로 존재하며 거의 균일한 크기로 제조되는 것으로 확인되었다.

[0036] 또한 제2유입채널에 유입되는 유량(유량 1.5, 3.0, 6.0ml/h 로 조절에 따른 기능성 나노입자의 크기를 분석하였고 그 결과를 표 1, 도 7 ~ 9에 나타내었다. 제2유입채널에 유입되는 기능성 나노입자를 구성하는 물질로 지질 : PFPE : 콜레스테롤로 6:3:1의 몰비로 구성하였다.

[0037] [표 1]

| 유속 | 60 ml/h - 1.5 ml/h | | 60 ml/h - 3 ml/h | | 60 ml/h - 6 ml/h | | |
|-------|--------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|----------|
| | Size, 비율 | Size (nm) | 비율 (%) | Size (nm) | 비율 (%) | Size (nm) | 비율 (%) |
| 1 | | 63.7672 | 23.41065 | 78.22465 | 35.60465 | 96.93386 | 31.31882 |
| 2 | | 75.29761 | 33.12682 | 92.50484 | 32.21644 | 115.5789 | 30.0843 |
| 3 | | 88.91296 | 23.26963 | 109.392 | 20.13168 | 137.8102 | 24.34466 |
| 4 | | 104.9903 | 12.67082 | 129.3619 | 7.923722 | 164.3176 | 9.53383 |
| 5 | | 123.9746 | 5.160104 | 152.9774 | 2.825472 | 195.9238 | 3.355517 |
| 6 | | 146.3918 | 1.815303 | 180.904 | 0.914489 | 233.6093 | 1.036227 |
| 7 | | 172.8625 | 0.455785 | 213.9287 | 0.298615 | 278.5434 | 0.272389 |
| 8 | | 204.1195 | 0.084349 | 252.9822 | 0.073368 | 332.1206 | 0.048997 |
| 9 | | 241.0285 | 0.006526 | 299.165 | 0.011562 | 396.0032 | 0.005255 |
| Total | | | 100 % | | 100 % | | 100 % |

[0038]

[0039] 도 7 ~ 9는 DLS(dynamic light scattering, 동적광산란광)를 이용하여 입자 크기를 분포를 분석한 것이다. 도 7 ~ 9에서 나타내는 바와 같이 모두 90% 이상 균일한 입자 분포를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0040] 또한 표 1을 참조하면, 제2유입채널(inlet 2)의 유량이 1.5m/h인 경우 나노입자의 크기가 100nm 이하로 제조 가능하고 6m/h인 경우 120 nm의 크기 분포를 나타내었는바, 미세유체칩의 유량 조절을 통해 나노입자의 크기 조절이 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0041] **방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자의 제조**

[0042] 지질 : PFPE : 콜레스테롤이 6:3:1의 몰비로, 제2유입채널(inlet 2)의 유량이 1.5m/h로 하여 상기 방법으로 제조한 기능성 나노입자를 하기 방법에 따라 하이드로젤 매트릭스에 고정화하여 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자를 제조하였다.

[0043] **실시예 1: 알기네이트 고분자를 이용한 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자 제조**

[0044] 기능성 나노입자를 하이드로젤 매트릭스에 고정화 시키기 위해 원심 분리기를 이용한 드로핑(dropping) 시스템을 사용하였다. 50 ml 튜브에 1ml 주사기 2개를 고정 하였으며, 바늘은 4 cm의 25G 주사 바늘 2개를 끝부분이 맞닿게 제작하였다. 튜브바닥에는 알기네이트(alginate) 고분자간의 가교결합을 이루는 CaCl₂ 용액이 담겨져 있다. 한쪽 주사기에는 0.5~4 wt% 의 알기네이트(alginate) 용액과 기능성 나노 입자 용액이 2:1의 비율로 섞인 용액을 넣게 되며, 반대편의 1ml 주사기에는 0.5~4 wt% 의 알기네이트(alginate) 용액을 넣게 된다. 그리고 100g에서 5 min 간 원심 분리기를 이용하여, 드로핑(dropping)을 하여 기능성 나노입자 하이드로젤 매트릭스를 제조 하였다.

[0045] **실시예 2: PDMP 고분자를 이용한 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자 제조**

[0046] PDMP 하이드로젤의 경우는 PDMP 고분자를 1,4-다이옥산에 녹인 1,4-다이옥산 (1,4-dioxane, 10 w/v %) 용액과 기능성 나노입자를 2:1의 비율로 섞인 용액을 미세유체칩을 이용하여 10 ml/h의 유속으로 채널을 통과하면서 채널 하부에 UV (365nm)를 규칙적인 간격으로 조사하여 입자를 제조하였다.

[0047] 실험예 1: 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자의 형태 분석

[0048] 상기 실시예 1에서 제조된 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자의 표면을 광학형광현미경 (Nikon)으로 관찰하고 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10(a) ~ (c)에서 나타내는 바와 같이 알기네이트 함유량에 따라 생성되는 입자의 밀도 및 형태가 변화하는 것을 확인하였다. 알기네이트 4 wt% 에서 다량의 젤 형태의 구형입자가 잘 형성되는 것으로 확인되었다(도 10 (C) 참조). PDMP 를 이용하는 경우 입자의 크기 작으며, 불규칙한 형태로 입자가 제조되는 것으로 확인되었다 (도 10 (d) 참조). 도 11에서는 알기네이트 4 wt%를 이용한, 양친매성 하이드로젤 입자를 광학형광현미경으로 관찰한 이미지이다. 양친매성 하이드로젤 입자는 구형으로 확인되었다. 도 11에서 검은 부분이 기능성 입자가 들어 있는 부분이다.

[0049] 실험예 2: 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자의 방오 특성 분석

[0050] 방오 도료용 양친매성 하이드로젤 입자의 방오 특성을 분석하기 위하여 3종류의 시편을 준비하였다.

[0051] 시편 1: control 시편 (SUS 304, stainless steel)

[0052] 1T x 30 mm x 60 mm 크기의 SUS를 control 시편으로 사용하였다.

[0053] 시편 2: 하이드로젤 코팅 시편

[0054] PDMP 고분자(PDMP 고분자를 1,4 - dioxane(10 w/v %) 에 녹인 다음 사용)를 이용하여 제조한 하이드로젤을 상기 시편 1에 코팅하였다.

[0055] 시편 3: 양친매성 하이드로젤 입자로 코팅한 시편

[0056] 지질 : PFPE : 콜레스테롤이 6:3:1의 몰비로, 제2유입채널(inlet 2)의 유량이 1.5m/h로 하여 상기 방법으로 제조한 기능성 나노입자(평균입경 100 nm)를, PDMP 고분자를 이용한 하이드로젤 매트릭스에 고정화하여 제조한 양친매성 하이드로젤 입자(실시예 2)를 분사방식을 적용하여 상기 시편 1에 코팅하였다.

[0057] 분석을 위해 상기 3종류의 시편을 울돌목 미생물 회석액(2012년 울돌목 조류발전소 부근에서 채취한 미생물 중 바실러스 퍼뮤스 (Bacillus firmus) 계열 미생물을 배양한 용액을 인공 해수용액에 희석시킨 (10 % v/v) 용액)에 넣고, 10일 경과 후 표면의 오염도를 관찰하고 그 결과를 도 12에 나타내었다(실험조건: 평균 배지-Artificial Marin Broth, 평균조건 - 25 °C/ 100 r/m /240 h). 양친매성 하이드로젤 입자의 경우에서 표면 오염도가 가장 낮은 것으로 확인되었다.

부호의 설명

[0058] 10: 미세유체칩

A: 전도성 고분자

B: 기능성 나노입자 원료(지질+PFPE+콜레스테롤)

c: 베지클 형태의 기능성 나노입자

12: 제1공급관

14: 제2공급관

16: 배출관

20: 플랫폼

21: 메인채널

22: 제1유입채널

23: 제2유입채널

24: 배출채널

25: 제2유입채널의 배출구

26: A와 B가 만나는 계면

27: 메인채널의 상단면

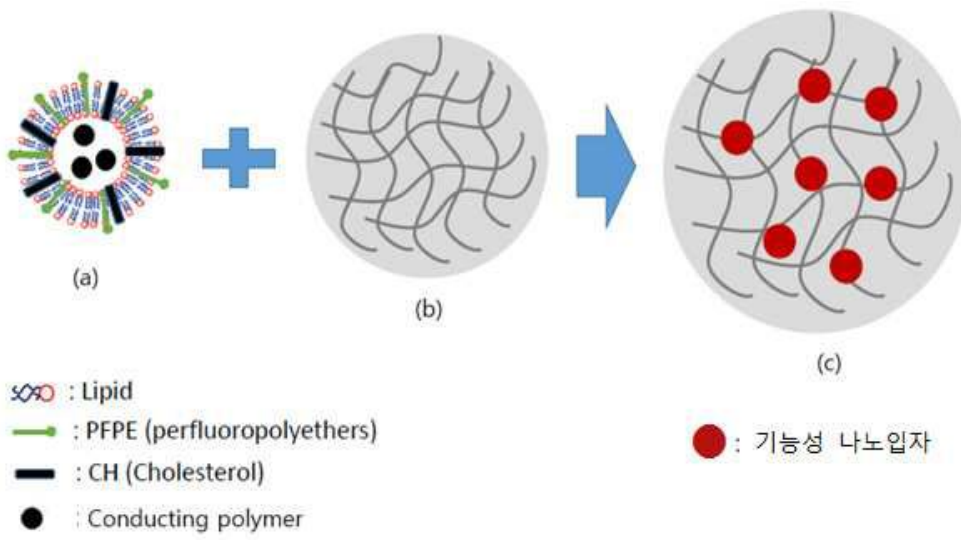
30: 마이크로스텐실의 미세구멍어레이부

32: 미세구멍

34: 마이크로 스텐실

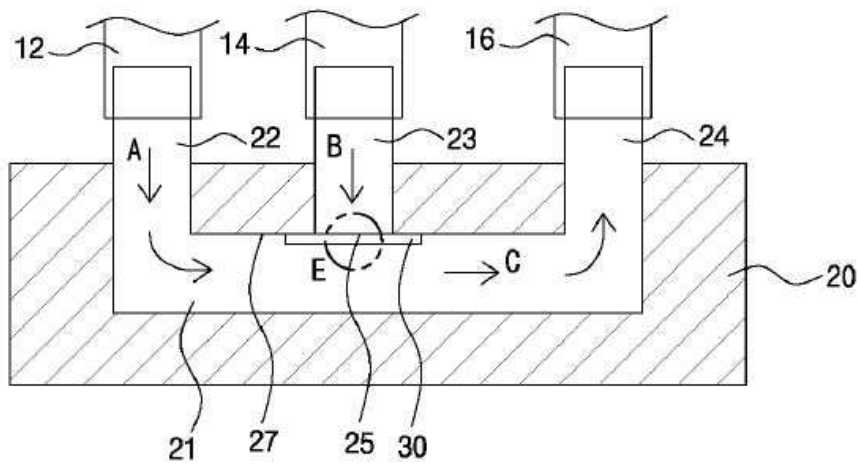
도면

도면1

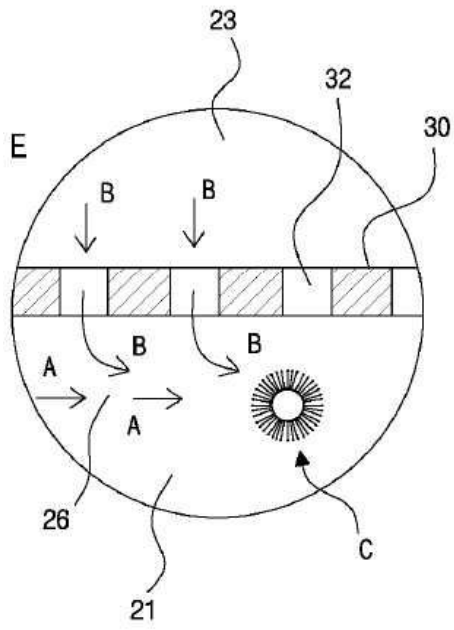


도면2a

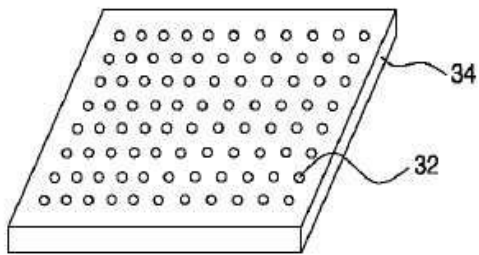
10



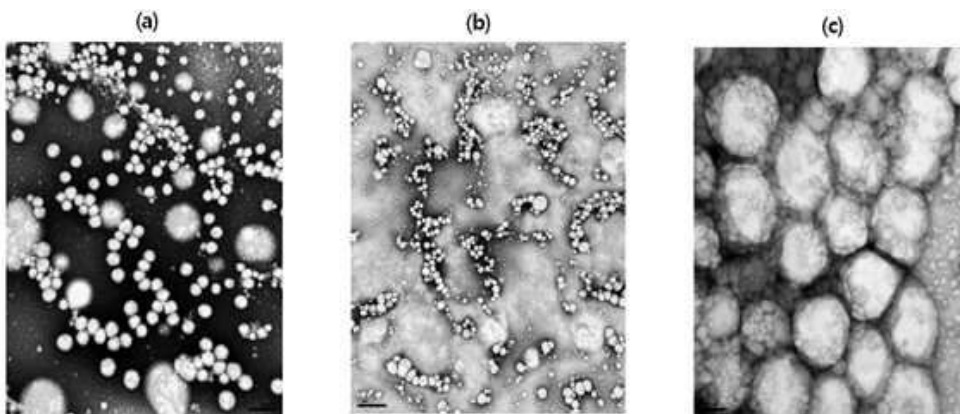
도면2b



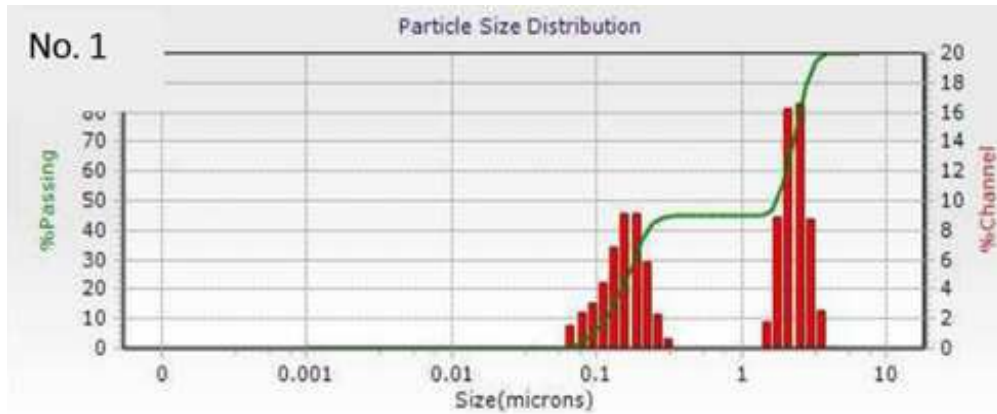
도면2c



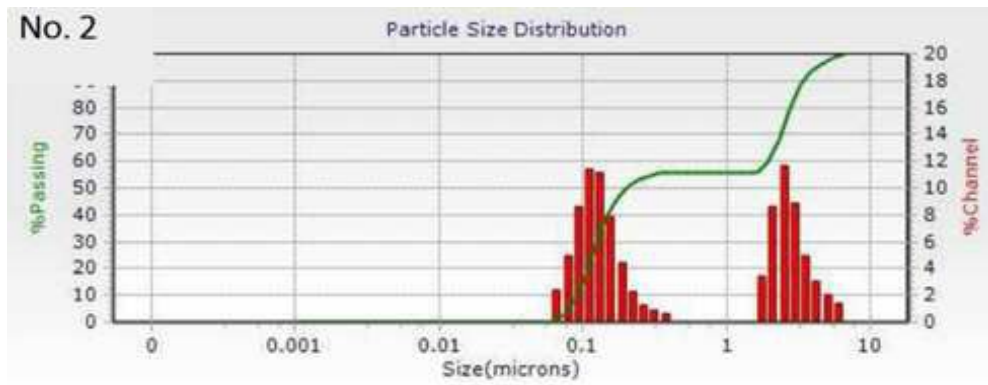
도면3



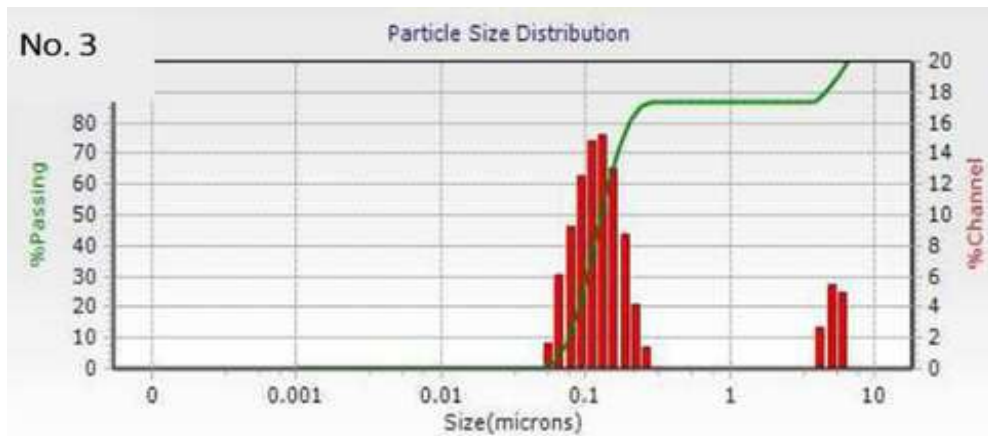
도면4



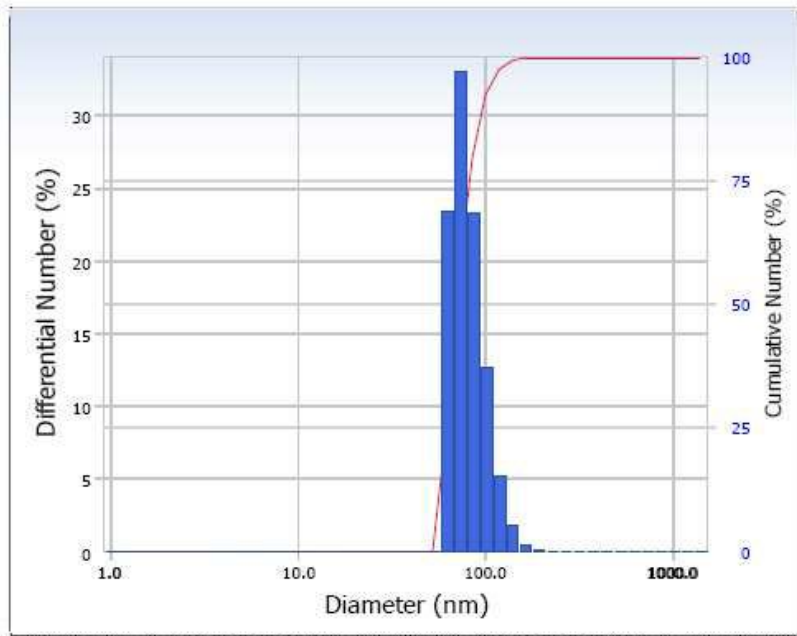
도면5



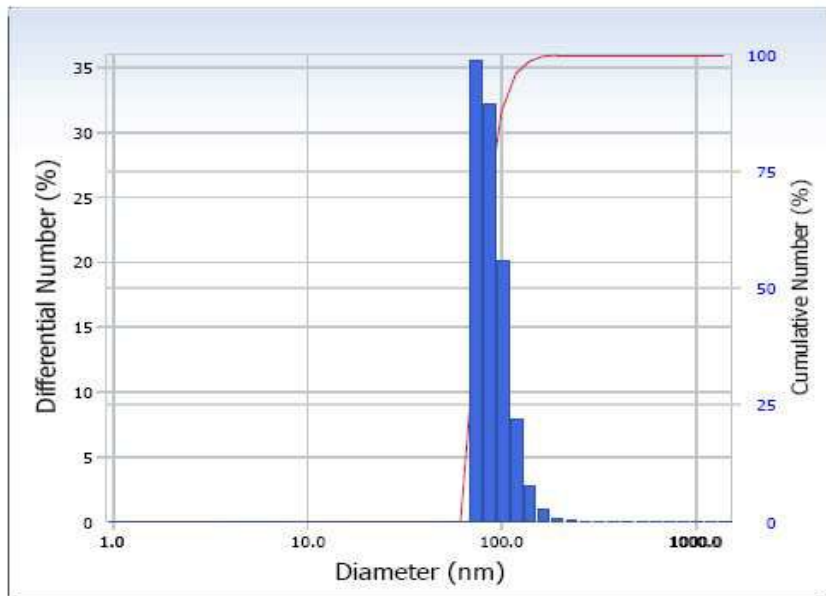
도면6



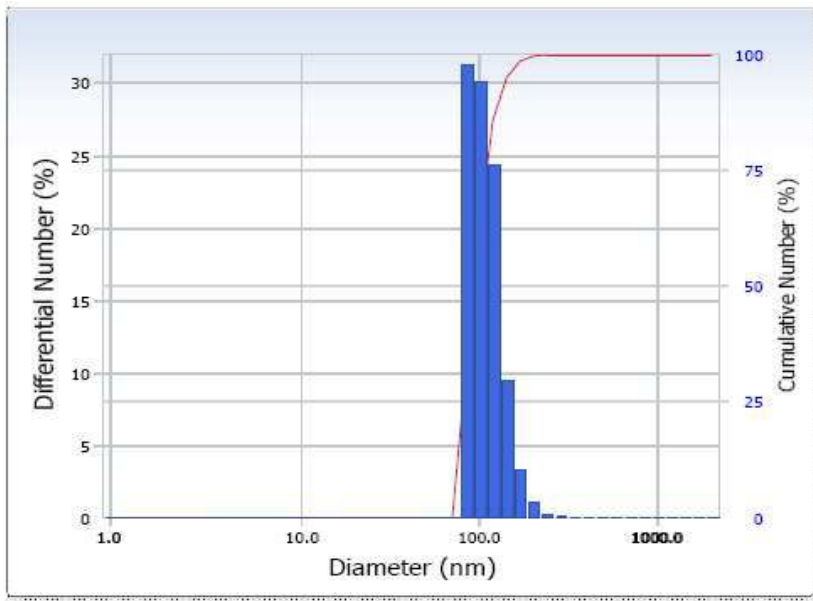
도면7



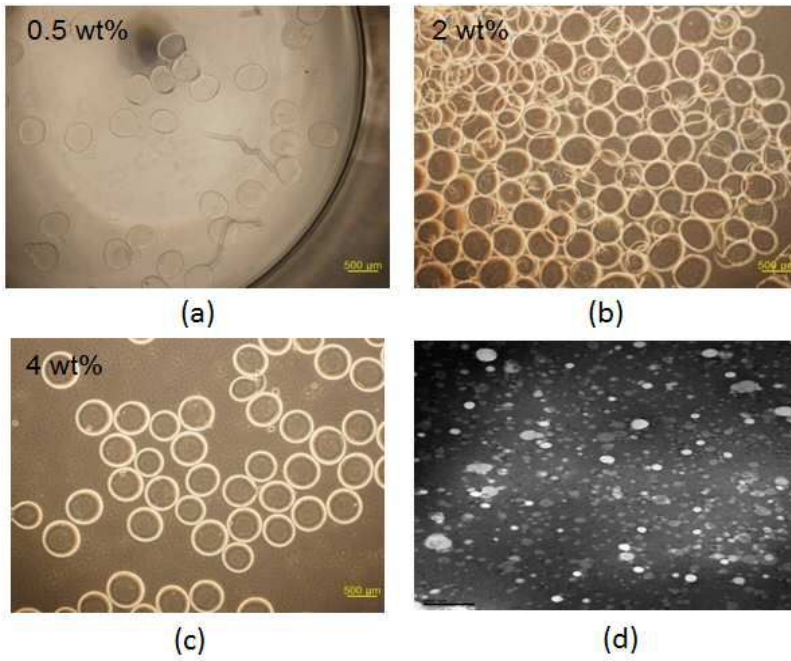
도면8



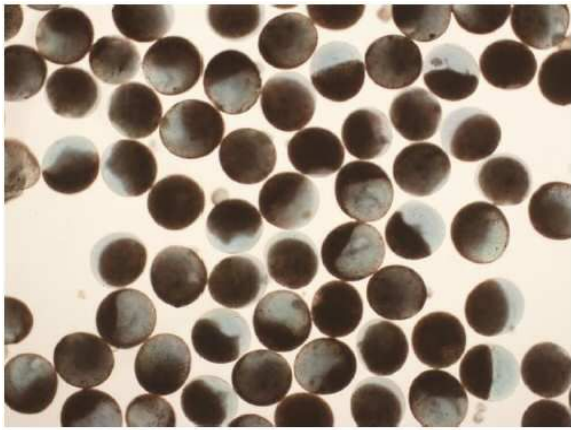
도면9



도면10



도면11



도면12



(a)



(b)



(c)