



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0083189
(43) 공개일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 71/38 (2006.01)
B01J 35/39 (2024.01) B01J 35/59 (2024.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0006 (2013.01)
B01D 71/381 (2025.05)
(21) 출원번호 10-2024-0175768
(22) 출원일자 2024년11월29일
심사청구일자 2024년11월29일
(30) 우선권주장
1020230170393 2023년11월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
이석중
서울특별시 성북구 안암로 145, 아산이학관 315호
허서연
서울특별시 성북구 안암로 145, 아산이학관 315호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

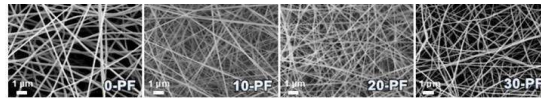
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 광활성이 있는 나노섬유 멤브레인 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 광활성이 있는 나노섬유 멤브레인 및 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 나노섬유 멤브레인은 다수의 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA) 나노섬유가 교차되고 이격 배열되어 형성된 망상 구조의 지지체, 상기 지지체의 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 연결하는 제1 가교 성분 및 상기 지지체의 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 연결하는 제2 가교 성분을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/39 (2024.01)

B01J 35/59 (2024.01)

B01D 2323/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다수의 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA) 나노섬유가 교차되고 이격 배열되어 형성된 망상 구조의 지지체; 상기 지지체의 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 연결하는 제1 가교 성분; 및 상기 지지체의 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 연결하는 제2 가교 성분;을 포함하는 나노섬유 멤브레인.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 가교 성분은 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 가교 결합하여 연결하는 것을 특징으로 하는 나노섬유 멤브레인.

청구항 3

제2항에 있어서,

제1 가교 성분은 포르피린인 것을 특징으로 하는 나노섬유 멤브레인.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 포르피린은 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP)인 것을 특징으로 하는 나노섬유 멤브레인.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 가교 성분의 함량은 5 내지 25 중량%인 것을 특징으로 하는 나노섬유 멤브레인.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 가교 성분은 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 가교 결합하여 연결하는 것을 특징으로 하는 나노섬유 멤브레인.

청구항 7

제6항에 있어서,

제2 가교 성분은 서로 교차된 다른 폴리비닐알코올 나노섬유 사이를 연결하는 것을 특징으로 하는 나노섬유 멤브레인.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 제2 가교 성분은 글루타르알데하이드(Glutaraldehyde, GA)인 것을 특징으로 하는 나노섬유 멤브레인.

청구항 9

제1항에 따른 나노섬유 멤브레인을 포함하는 화학 작용제 제독용 광촉매.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 화학 작용제는 수포작용제인 것을 특징으로 하는 화학 작용제 제독용 광촉매.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 수포작용제는 CEES (2-Chloroethyl ethyl sulfide), HD(Distilled Mustard, bis-(2-chloroethyl)sulfide), HN-1(Nitrogen Mustard, bis-(2-chloroethyl) ethylamine), HN-2(bis-(2-chloroethyl) methylamine) 및 L(Lewisite, Dichloro-(2-chlorovinyl) arsine)) 또는 이들의 시플런트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 화학 작용제 제독용 광촉매.

청구항 12

제9항의 광촉매를 화학 작용제에 적용하는 단계를 포함하는 화학 작용제 제독방법.

청구항 13

제1항에 따른 나노섬유 멤브레인을 포함하는 항균용 광촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광활성이 있는 나노섬유 멤브레인 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노섬유는 독특한 물리화학적 특성과 특징으로 유망한 1차원 나노소재로 부상하였다. 나노섬유는 1~1,000 nm 이내의 직경과 매우 높은 비표면적 및 표면적 대 부피비를 갖는 섬유상 물질로 정의되며, 우수한 상호연결성을 갖는 다공성 네트워크를 생성한다. 따라서, 상처 드레싱, 조직 공학, 약물 전달, 전극 재료, 광학 및 화학 센서, 광촉매, 보호복, 여과 및 촉매 담체 등의 소재로 많은 관심을 받고 있다.

[0003] 한편, 나노섬유로 이용되는 고분자 중 폴리비닐알코올(PVA)은 생분해성, 수용성 및 생체적합성 합성 고분자로 유해하지 않고 환경 친화적이며, 또한, 물리적 및 화학적 구조를 변화시키는 가교를 통해 보다 강력한 폴리머 네트워크 구조를 얻을 수 있으며, 이를 통해 친환경적이고 내구성 있는 지지 재료의 개발이 가능한 장점이 있다. 다만, PVA 기반의 나노섬유는 전술한 장점에도 불구하고, 높은 수용성 특성으로 인해 자가 분해된다는 단점이 있는바, 안정성을 향상시킬 수 있는 기술 개발이 필요하다.

[0004] 한편, 화학작용제(Chemical Warfare Agents)란, 사람·동물·식물에 직접적인 독성효과를 주기 위해 사용하는 기체·액체·고체 상태의 화학물질을 의미한다. 화학작용제는 크게 수포작용제(blister agent)와 신경작용제(Nerve agent)로 분류할 수 있다. 수포작용제 중에서 가장 대표적인 것으로 겨자계열의 가스(Sulphur mustard; Bis(2-chloroethyl)sulfide, HD)가 있다. 상기 HD는 황 겨자에 포함된 황이 염소 가스를 분리하고, 반응성이 매우 좋은 반응기가 되어 단백질이나 DNA를 직접 공격하여 독성을 나타낸다.

[0005] 실제 촉매성능 실험에서는 실작용제인 수포작용제를 다룰 수는 없으므로, 대부분의 연구는 일반 실험실에서 다룰 수 있는 농약의 일종인 유사 작용제로서 CEES (2-Chloroethyl ethyl sulfide)를 대상으로 촉매 성능을 측정한다. CEES는 분자구조가 겨자가스와 거의 비슷하지만 한쪽 끝에 염소기(-Cl)가 아닌 메틸기(-CH3)가 붙어있는 차이점이 있다.

[0006] 종래 화학작용제의 해독 방법으로는 할로젠화수소 제거(dehydrohalogenation), 가수분해(hydrolysis) 및 산화(oxidation) 방법이 있으며, 관련하여 다양한 제독제가 개발되고 있으나, 이들은 화학 작용제를 선택적으로 분해하는 성능이 낮다는 단점이 있는바, 신체와 유독가스의 접촉을 방지하기 위해서 신속하고 빠르게 화학 작용제를 선택적으로 분해하기 위한 촉매 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명에서는 다수의 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA) 나노섬유가 교차되고 이격 배열되어 형성된 망상 구조의 지지체; 상기 지지체의 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 연결하는 제1 가교 성분; 및 상기 지지체의 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 연결하는 제2 가교 성분;을 포함하는 나노섬유 멤브레인을 제공하고자 한다.

[0008] 또한, 본 발명에서는 상기 나노섬유 멤브레인을 포함하는 화학 작용제 제독용 광촉매를 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본 발명에서는 상기 화학 작용제 제독용 광촉매를 화학 작용제에 적용하는 단계를 포함하는 화학 작용제 제독방법을 제공하고자 한다.

[0010] 또한, 본 발명에서는 상기 나노섬유 멤브레인을 포함하는 항균용 광촉매를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 다수의 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA) 나노섬유가 교차되고 이격 배열되어 형성된 망상 구조의 지지체; 상기 지지체의 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 연결하는 제1 가교 성분; 및 상기 지지체의 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 연결하는 제2 가교 성분;을 포함하는 나노섬유 멤브레인을 제공한다.

[0012] 본 발명에 따르면, 상기 제1 가교 성분은 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 가교 결합하여 연결하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0013] 이때, 상기 제1 가교 성분은 포르피린일 수 있다.

[0014] 또한, 상기 포르피린은 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP)일 수 있다.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 제1 가교 성분의 함량은 5 내지 25 중량%일 수 있다.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기 제2 가교 성분은 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 가교 결합하여 연결하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 이때, 상기 제2 가교 성분은 서로 교차된 다른 폴리비닐알코올 나노섬유 사이를 연결하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 제2 가교 성분은 글루타르알데하이드(Glutaraldehyde, GA)일 수 있다.

[0020] 본 발명은 또한, 상기 나노섬유 멤브레인을 포함하는 화학 작용제 제독용 광촉매를 제공한다.

[0021] 본 발명에 따르면, 상기 화학 작용제는 수포작용제일 수 있다.

[0022] 이때, 상기 수포작용제는 CEES (2-Chloroethyl ethyl sulfide), HD(Distilled Mustard, bis-(2-chloroethyl)sulfide), HN-1(Nitrogen Mustard, bis-(2-chloroethyl) ethylamine), HN-2(bis-(2-chloroethyl) methylamine) 및 L(Lewisite, Dichloro-(2-chlorovinyl) arsine)) 또는 이들의 시플런트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[0024] 본 발명은 또한, 상기 화학 작용제 제독용 광촉매를 화학 작용제에 적용하는 단계를 포함하는 화학 작용제 제독방법을 제공한다.

[0026] 본 발명은 또한, 상기 나노섬유 멤브레인을 포함하는 항균용 광촉매를 제공한다.

[0028] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0029] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 포르피린과 글루타르알데히드에 의한 가교 결합으로 인해 자가 분해 안정성 및 열적 안정성이 향상될 뿐만 아니라, 포르피린 함유 농도 조절에 따른 일중항 산소 생성 능력 향상을 통해 항균 활성 및 수포 작용제 제독 능력이 현저하게 향상된 나노섬유 멤브레인 및 이를 포함하는 광촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 포르피린(TCPP) 가교 PVA 나노섬유 (PF) 멤브레인의 SEM 이미지이다.
 도 2는 TCPP와 TCPP로 가교된 PF 나노섬유 멤브레인의 FT-IR 스펙트럼이다.
 도 3은 GA로 추가 가교된 PFG 나노섬유 멤브레인의 SEM 이미지이다.
 도 4는 GA로 추가 가교된 PFG 나노섬유 멤브레인의 FT-IR 스펙트럼이다.
 도 5는 포르피린과 가교하여 만든 20-PF 및 GA로 추가 가교된 20-PFG 멤브레인에 대한 포르피린 누출 테스트 결과를 나타내는 UV-Vis 그래프이다.
 도 6은 PF 및 PFG 나노섬유 멤브레인의 열적 안정성을 나타내는 열중량 분석기 (TGA) 분석 결과이다.
 도 7은 PFG 나노섬유 멤브레인의 일중항 산소 생성량을 나타내는 그래프이다.
 도 8은 PFG 나노섬유 멤브레인의 라디칼 생성량을 나타내는 그래프이다.
 도 9는 도 7과 도 8의 결과를 뒷받침해줄 전자 상자성 공명 (EPR) 그래프이다.
 도 10은 포르피린 함량(%)이 다른 PFG 나노섬유 멤브레인을 처리한 그램음성균인 대장균(*E.Coli*)을 청색광 조사하에서 시간별로 확인한 결과이다.
 도 11은 포르피린 함량(%)이 다른 PFG 나노섬유 멤브레인을 처리한 그램양성균인 리스테리아균(*L. innocua*)을 청색광 조사하에서 시간별로 확인한 결과이다.
 도 12는 화학 수포 유사 작용제 2-CEES의 광산화 과정을 나타내는 모식도이다. 청색 UV LED 조사하에서 나노섬유에서 생성된 ROS는 2-CEES를 2-CEESO로 산화시키며, 부산물로는 EVSO와 2-CEESO₂, EMSO가 생성될 수 있다.
 도 13은 자외선 조사에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 화학 작용제 유도체 분해 정도를 비교한 결과를 나타낸 것이다.
 도 14는 PFG 나노섬유 멤브레인(오른쪽)이나 UV 조사(왼쪽) 없이 반응 진행 시 화학 작용제의 전환 여부를 확인한 결과를 나타낸 것이다.
 도 15는 질소 존재하에서 PFG 나노섬유 멤브레인의 화학 작용제 유도체 분해 정도를 비교한 결과를 나타낸 것이다.
 도 16은 포르피린 함량에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 화학 작용제 유도체 분해 정도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

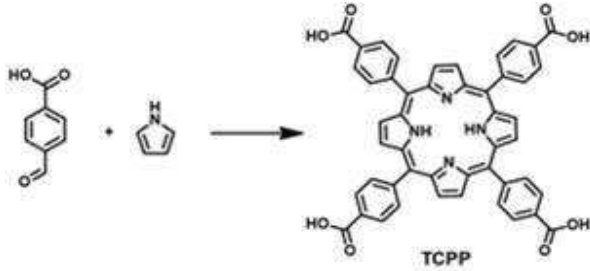
[0032] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0034] 본 발명에서는 자가 분해 안정성 및 열적 안정성이 향상되고, 일중항 산소 생성 능력 향상을 통해 항균 활성 및 수포 작용제 제독 능력이 현저하게 향상된 나노섬유 및 이를 포함하는 광촉매를 제공하고자 한다.

[0035] 이를 위해, 본 발명은 다수의 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA) 나노섬유가 교차되고 이격 배열되어 형성된 망상 구조의 지지체; 상기 지지체의 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 연결하는 제1 가교 성분; 및 상기 지지체의 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 연결하는 제2 가교 성분;을 포함하는 나노섬유 멤브레인을 제공한다.

- [0036] 이때, 상기 제1 가교 성분은 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 가교 결합하여 연결하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 제1 가교 성분은 포르피린일 수 있으며, 바람직하게는 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP)일 수 있다.
- [0038] 또한, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 제1 가교 성분의 함량은 5 내지 25 중량%인 것이 바람직하다. 상기 제1 가교 성분의 함량이 상기 범위를 만족할 경우 나노 섬유의 자가 분해 안정성 및 열적 안정성이 향상되고, 일중항 산소 생성 능력이 현저하게 향상됨에 따라 항균 활성 및 수포 작용제 제독 능력이 현저하게 향상될 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 제2 가교 성분은 서로 다른 폴리비닐알코올 나노섬유를 가교 결합하여 연결하는 것을 특징으로 할 수 있다. 또한, 상기 제2 가교 성분은 서로 교차된 다른 폴리비닐알코올 나노섬유 사이를 연결하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 제2 가교 성분은 가교를 통해 나노 섬유의 구조적 및 열적 안정성을 부여할 수 있는 가교제라면 제한 없이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 글루타르알데하이드(Glutaraldehyde, GA)일 수 있다.
- [0042] 본 발명은 또한, 상기 나노섬유 멤브레인을 포함하는 화학 작용제 제독용 광촉매를 제공한다.
- [0043] 이때, 상기 화학 작용제는 수포작용제일 수 있다. 상기 수포작용제는 호흡기, 소화기 혹은 피부를 통하여 흡수되어 피부, 눈, 점막 등에 심한 통증 및 염증과 수포를 유발시켜 신체조직을 파괴하는 작용제를 의미한다.
- [0044] 또한, 상기 수포작용제는 CEES (2-Chloroethyl ethyl sulfide), HD(Distilled Mustard, bis-(2-chloroethyl)sulfide), HN-1(Nitrogen Mustard, bis-(2-chloroethyl) ethylamine), HN-2(bis-(2-chloroethyl) methylamine) 및 L(Lewisite, Dichloro-(2-chlorovinyl) arsine)) 또는 이들의 시플런트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0046] 본 발명은 또한, 상기 화학 작용제 제독용 광촉매를 화학 작용제에 적용하는 단계를 포함하는 화학 작용제 제독 방법을 제공한다.
- [0048] 본 발명은 또한, 상기 나노섬유 멤브레인을 포함하는 항균용 광촉매를 제공한다.
- [0049] 본 발명에 따른 나노섬유 멤브레인은 광역학적 활성에 의해 활성 산소를 생성하여 박테리아 세포에서 화학적 변화를 생성하여 항균 효과를 발휘할 수 있으며, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 그람음성균의 *E.Coli*와 그람양성균인 *L.Innocua*에 대하여 모두 강력한 항균 활성을 보이는바, 항균용 광촉매로 유용하게 활용될 수 있다.
- [0051] [실시예]
- [0052] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.
- [0054] 포르피린 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin의 제조

[0055] [TCPP 합성 모식도]



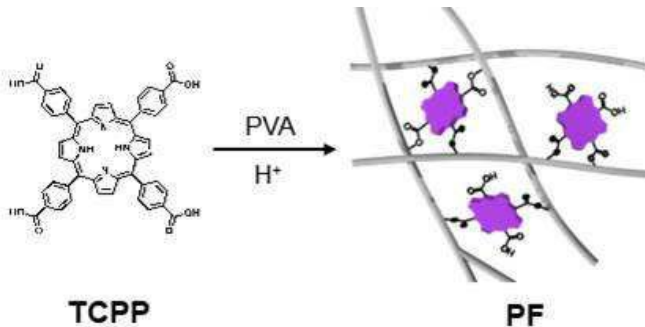
[0056]

[0057] 상기 TCPP 합성 모식도에 따라 포르피린 TCPP를 합성하였다. 구체적으로, 00 mL의 프로피온산 (propionic acid)에 4-formylbenzoic acid (8.64 g)를 100℃에서 환류하여 균질한 용액을 제조하였다. 그 후, 20 mL propionic acid에 4 mL의 pyrrole 혼합 용액을 30분 이내에 반응 용액에 한 방울씩 첨가하였다. 2시간 환류 후 이 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 200 mL 에탄올로 희석한 후 12시간 동안 냉동고에 두었다가 용매를 제거한 후 MC와 온수로 각각 3회씩 세척하였다. 포르피린은 0.1 M NaOH에 용해시키고 1 M HCl을 첨가하여 재결정화하였다. 마지막으로 포르피린을 여과하고 뜨거운 물로 세척한 후 THF/MeOH 로 재결정화하였다(2.80 g, 26% 수율). 입자의 순도 및 구조 확인은 H-NMR 분석법 등을 이용하여 수행하였다.

[0058] H-NMR δ (ppm) 8.85 (s, 8H), 8.38 (d, J = 8 Hz, 8H), 8.32 (d, J = 8 Hz, 8H), -2.95 (s, 2H).

[0060] **PVA와 포르피린을 가교하여 전기방사한 PF 나노섬유 (PF nanofibers) 멤브레인 제조**

[0061] [PF 나노섬유 멤브레인의 합성 모식도]



[0062]

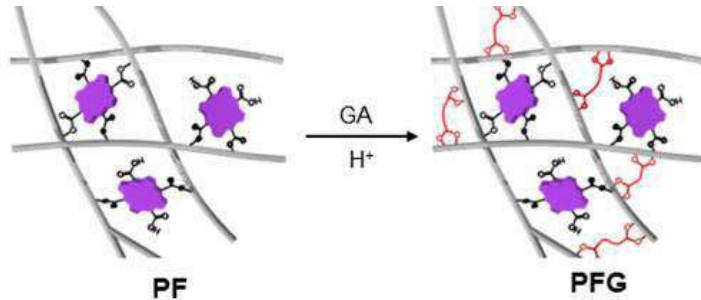
[0063] 상기 PF 나노섬유 멤브레인의 합성 모식도에 따라 PF 나노섬유 멤브레인을 합성하였다. 구체적으로, 적절한 양의 TCPP (0%-1.67 mL, 10%-1.70 mL, 20%-1.80 mL, 30%-1.90 mL)를 5분 동안 초음파 처리하여 DMSO 용매 (0%-1.67 mL, 20%-1.80 mL, 30%-1.90 mL)에 녹여서 균질한 TCPP 용액을 수득하였다. HCl(35%) 용액(10 μ l)을 용액에 첨가하였다. 다음으로 PVA (Mw; 124,000, 300 mg)를 용액에 첨가한 다음 80℃에서 밤새 약한 교반과 함께 천천히 용해시켰다. 다음으로 주사기(3 mL)에 공급한 TCPP/PVA 고분자 용액을 전기방사에서 로딩하였다. 전기방사 매개변수는 다음과 같다: 전원전압: 18-20 kV; 유량: 0.5 mL/h; 노즐 대 수집기 거리: 15 cm; 노즐 게이지: 21 G; 상대습도: 10-20 %, 온도: 36-38℃를 전기방사 공정 동안 히터를 사용하여 유지하였다. 이 공정 동안 수집기는 알루미늄 호일을 사용하였다. 나노섬유 막을 모두 오븐에서 50℃로 밤새 건조시켜 잔류 용매를 제거하였다. 입자의 구조 확인은 SEM, FT-IR, TGA 분석법 등을 이용하여 수행하였다.

[0064] 도 1은 포르피린(TCPP) 가교 PVA 나노섬유 (PF)의 SEM 이미지이고, 도 2는 TCPP와 TCPP로 가교된 PF 나노섬유 멤브레인의 FT-IR 스펙트럼이다.

[0065] 도 2에 나타난 바와 같이, FT-IR 스펙트럼에서 TCPP와 PVA를 가교시키면 에스테르 결합을 형성하여 하이드록실기의 수가 감소하여 3200 cm^{-1} 부근에서 -OH의 밴드 강도가 감소하고 1710-1735 cm^{-1} 부근에서 에스테르기에 해당하는 새로운 밴드가 나타났다. 1686 cm^{-1} 에서 TCPP의 카르복실산으로부터 피크가 PVA와 가교 시 에스테르의 형성으로 1710 cm^{-1} 로 이동하였다. 또한, TCPP 함량이 증가함에 따라 에스테르 피크의 강도도 증가함을 확인하였다.

[0067] **PF에 추가적인 글루타르알데히드 가교를 통한 PFG 나노섬유 (PFG nanofibers) 멤브레인 제조**

[0068] [PFG 나노섬유 멤브레인 합성 모식도]



[0069]

[0070] [글루타르알데하이드(GA)]



[0071]

[0072] 상기 PFG 나노섬유 멤브레인의 합성 모식도에 따라 PFG 나노섬유 멤브레인을 합성하였다. 간략하게, 나노섬유에서 GA와 유기 연결체 간의 반응을 통해서 합성하였다. 상기 PFG 나노섬유 멤브레인은 추가 가교를 통해 안정성을 부여한 것으로, 글루타르알데하이드 (GA)를 추가 가교에 사용하였다. PF 나노섬유는 글루타르알데하이드 말단에 존재하는 카르복실산 그룹과 아세탈 및 에테르 결합을 형성하여 가교될 수 있다.

[0073] 구체적으로, Glutaraldehyde (25%, 10 ml)와 acetone (40 mL)에 의해 glutaraldehyde 0.5 M의 혼합물을 얻고 HCl (35%, 0.7 ml)을 추가하여 약간 산성화시켰다. PF 나노섬유를 GA 용액에 담근 후 in-situ 가교 단계를 40℃에서 4시간 동안 계속하였다. GA 처리된 나노섬유를 증류수 및 acetone으로 세척하여 가교되지 않은 TCPF 및 GA를 제거한 후 오븐에서 50℃에서 밤새 건조 단계를 거쳤다. GA 추가 가교 확인은 SEM, FT-IR, TGA, UV-Vis 분석법을 이용하여 수행하였다.

[0074] 도 3 및 도 4는 GA로 추가 가교되어 제조된 PFG 나노섬유 멤브레인의 SEM 이미지 및 FT-IR 스펙트럼이다.

[0075] 도 4에 나타난 바와 같이, FT-IR 스펙트럼에서 GA 처리 후 약 3330 cm^{-1} 부근의 피크 강도 감소 및 C-O-C 스트레칭 1103 cm^{-1} 로의 이동이 추가로 관찰되었으며, 이는 PVA 내 하이드록실기 농도 감소 및 가교 시 acetal 및 ether linkage의 형성에 기인함을 알 수 있다. 또한, 하이드록실기의 농도 감소는 PVA의 polarity에 손실을 초래하고 중합체의 수용성 감소를 초래함을 확인하였다.

[0077] 실험예

[0078] 먼저, 포르피린과 가교하여 제조한 20-PF 멤브레인 및 상기 20-PF를 GA를 이용하여 추가 가교시킨 20-PFG 멤브레인의 포르피린 누출 정도를 측정하기 위해, UV-Vis 그래프를 도출하고 그 결과를 하기 도 5에 나타내었다.

[0079] 도 5의 결과를 통해 20-PF의 경우 PBS에서 8시간 동안 포르피린이 지속적으로 누출되지만 GA로 추가 가교한 20-PFG 멤브레인에서는 추가적인 안정성이 부여되어 포르피린의 누출이 전혀 일어나지 않는바, 중합체의 수용성이 감소하는 것을 확인하였다.

[0081] 다음으로, 포르피린 함유량에 따른 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 평균 직경을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 가교 나노섬유의 직경 감소가 관찰되었는데, 이는 나노섬유 구조 내에서 서로 다른 PVA 중합체 간의 화학적 가교 및 연동에 기인한 것이다. 또한, 높은 포르피린 농도에서 발견되는 얇은 섬유의 형성은 젯 (jet)의 보다 실질적인 스트레칭을 가능하게 하는 포르피린의 높은 전기 전도도에 기인하는 것을 확인하였다.

표 1

0-PFG	10-PFG	20-PFG	30-PFG
232±37 nm	194±27 nm	167±28 nm	138±21 nm

[0082]

[0084]

다음으로, 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 원소분석을 수행하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 하기 표 2에 나타난 바와 같이, 10-PFG, 20-PFG 및 30-PFG에서 각각 0.41, 0.51, 1.29 wt%의 질소가 존재하며, TCPP는 나노섬유의 유일한 질소 공급원이기 때문에 질소의 중량%(wt%)는 나노섬유에 존재하는 TCPP의 양을 나타내고, 그 결과 각각의 나노섬유에 5.85, 7.19 및 18.25 wt%의 TCPP가 포함되어 있음을 확인하였다.

표 2

Compound	Elemental Analysis ^a					Calculated Porphyrin Contents (%)
	C	H	O	N	Porphyrin Contents (%)	
10-PFG	59.52	8.60	31.46	0.41	5.85	5.41 ~ 9.10
20-PFG	58.63	7.90	32.96	0.51	7.19	10.27 ~ 16.69
30-PFG	61.85	7.99	28.87	1.29	18.25	14.65 ~ 23.10

^a Elements (C, H, N) in PFGs were analyzed

[0085]

[0087]

다음으로, PF 및 PFG 나노섬유 멤브레인의 열적 안정성을 확인하기 위해, 열중량 분석(TGA)을 수행하고 그 결과를 하기 도 6에 나타내었다.

[0088]

하이드록실 부분의 제거는 300℃ 미만에서 PVA의 주요 분해 생성물로서 물의 형성을 초래하고, 300~380℃ 단계는 주로 PVA 나노섬유의 주 사슬의 분해로 인한 것이며, 폴리머 매트릭스의 후속적인 탄화는 380~480℃ 정도에서 일어났고, 500℃ 정도에서 시작된 폴리머 사슬의 최종 분해가 뒤따른다. 하기 도 6에 나타난 바와 같이, PFG는 350℃에서 분해되기 시작한 반면 PF는 300℃ 정도에서 분해되었다. 이를 통해, 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인은 포르피린과 글루타알데히드에 의한 가교결합으로 인해, 100~350℃의 온도 범위에서 안정성이 현저하게 향상되었다는 점을 확인하였다.

[0090]

다음으로, 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 일중량 산소 생성량을 측정하고, 그 결과를 하기 도 7에 나타내었다. [DPA] = 0.15 mM로 하여 3.0 mg의 슬라이스된 나노섬유를 이용하였다.

[0091]

도 7의 결과를 통해, 포르피린 농도가 증가함에 따라 일중량 산소의 생성량이 증가함을 확인하였다.

[0093]

다음으로, 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 라디칼 생성량을 측정하고, 그 결과를 하기 도 8에 나타내었다. [DPA] = 0.1 mM로 하여 3.0 mg의 슬라이스된 나노섬유를 이용하였다.

[0094]

도 8에 나타난 바와 같이, 포르피린의 농도에 따른 눈에 띄는 변화는 확인되지 않으며, 본 발명에 따른 경우 일중량 산소만이 광산화 과정에서 중요한 역할을 한다는 것을 확인하였다.

[0096]

다음으로, 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 전자 상자성 공명(EPR) 그래프를 도출하고 그 결과를 하기 도 9에 나타내었다.

[0097]

도 9에 나타난 바와 같이, 도 7 및 도 8의 결과와 일치하게, 라디칼 생성량은 모든 섬유에서 동일한 반면 일중

항 산소 생성량은 포르피린의 함유 농도에 비례하기 때문에 광산화 과정에서 일중항 산소가 주요한 역할을 함을 다시 한번 확인하였다.

[0099] 다음으로, 그람 음성균인 대장균(*E. Coli*)에 대한 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 포르피린 함량 별 항균 효과를 청색광 조사하에서 시간별로 측정하고 그 결과를 하기 도 10에 나타내었다.

[0100] 도 10에 나타난 바와 같이, Blue-LED에 10분 노출 시, 10-, 20-, 30-PFGs의 항균율은 대장균에 대하여 각각 88.4%, 88.1%, 94.5%로 나타났고 15분 노출하였을 때는 모두 100%의 항균 효율을 나타내었는바, 항균 효과가 우수하여 그람 음성균에 대한 항균용 광촉매로 유용하게 확인할 수 있음을 확인하였다.

[0102] 또한, 그람 양성균인 리스테리아균(*L. innocua*)에 대한 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 포르피린 함량 별 항균 효과를 청색광 조사하에서 시간별로 측정하고 그 결과를 하기 도 11에 나타내었다.

[0103] 도 11에 나타난 바와 같이, Blue-LED에 10분 노출 시, 10-, 20-, 30-PFGs의 항균율은 모두 100%로, 대장균에 대해서 보다 항균 효과가 더욱 우수한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 세포벽 구조의 차이에 기인하는 것으로, 일반적으로 대부분의 광감작제는 그람 양성 세포벽에 효율적으로 부착되어 박테리아를 효과적으로 불활성화시킨다. 세포벽에 리포테이코산(lipoteichoic acid)과 펩티도글리칸(peptidoglycan)으로 구성된 비교적 다공성 층이 있기 때문이다. 대조적으로 그람 음성 박테리아인 대장균의 세포벽은 음전하를 띤 지방다당류(lipopolysaccharides)를 포함하고 있어 세포벽을 통한 중성 또는 음이온 분자의 이동을 방지한다. 따라서 포르피린 함유 PVA 나노섬유 멤브레인은 그람 양성균을 더 효과적으로 수용할 수 있어 작용하기에 충분한 거리에서 짧은 수명의 일중항 산소로 인해 우수한 항균 효율을 보인다. 따라서, 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인은 그람 음성균에 대한 항균용 광촉매로 유용하게 확인할 수 있음을 확인하였다.

[0105] 다음으로, 화학 수포 유사 작용제 2-CEES의 광산화 과정을 도 12에 나타내고, 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 자외선 조사에 따른 화학 작용제 유도체 분해 정도를 비교하고 그 결과를 하기 도 13에 나타내었다.

[0106] 청색 UV LED 조사하에서 나노섬유에서 생성된 ROS는 2-CEES를 2-CEESO로 산화시키며, 부산물로는 EVSO와 2-CEESO₂, EMSO가 생성될 수 있다. 하기 도 13의 결과를 통해, 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인은 포르피린 함량에 관계없이, 추가적인 2차 오염 없이 선택적으로 2-CEES를 빠르게 광분해하며, 특히 포르피린 함유량이 가장 많은 30-PFG의 광분해 속도가 가장 빨라 우수한 반응성을 보임을 확인하였다.

[0108] 다음으로, 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인(오른쪽)이나 UV 조사(왼쪽) 없이 반응 진행 시 화학 작용제의 전환 여부를 측정하고 그 결과를 하기 도 14에 나타내었다.

[0109] 도 14에 나타난 바와 같이, 2가지 경우 모두 화학 작용제의 전환이 검출되지 않았는바, 반응이 일어나기 위해서는 광촉매와 UV 조사가 모두 필요함을 확인하였다.

[0111] 다음으로, 질소 존재하에서 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 화학 작용제 유도체 분해 정도를 비교하고 그 결과를 하기 도 15에 나타내었다.

[0112] 도 15의 결과를 통해, 증류된 MeOH에서의 반응은 모든 경우에서 UV 조사 10분 후 미량의 화학 작용제의 전환을 보여 광촉매 시 산소가 ROS 발생에 결정적인 역할을 함을 확인하였다.

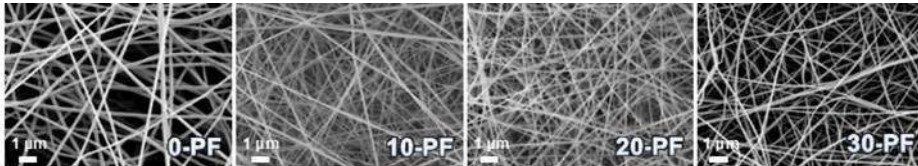
[0114] 다음으로, 포르피린 함량에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인의 화학 작용제 유도체 분해 정도를 측정하고 그 결과를 하기 도 16에 나타내었다.

[0115] 도 16의 결과를 통해, 본 발명에 따른 PFG 나노섬유 멤브레인은 포르피린 함량에 관계없이, 추가적인 2차 오염 없이 선택적으로 2-CEES를 빠르게 광분해하며, 특히 5-PFG, 10-PFG에 비해, 포르피린 함유량이 많은 20-PFG, 30-PFG, 40-PFG가 빠른 광분해를 통해 향상된 반응성을 보임을 확인하였다.

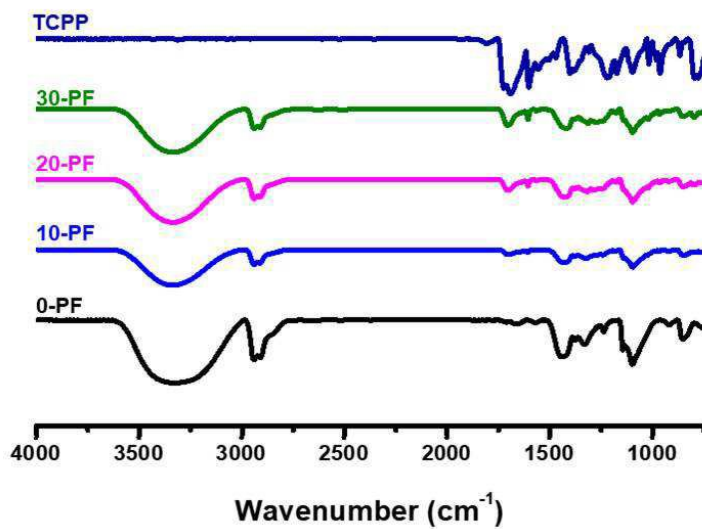
[0117] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

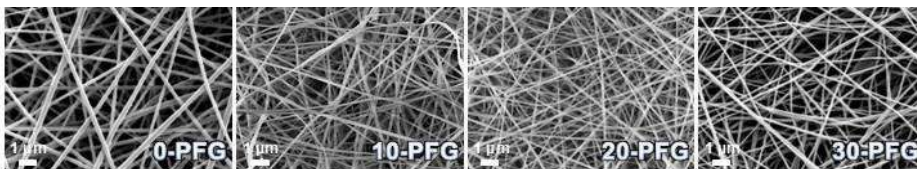
도면1



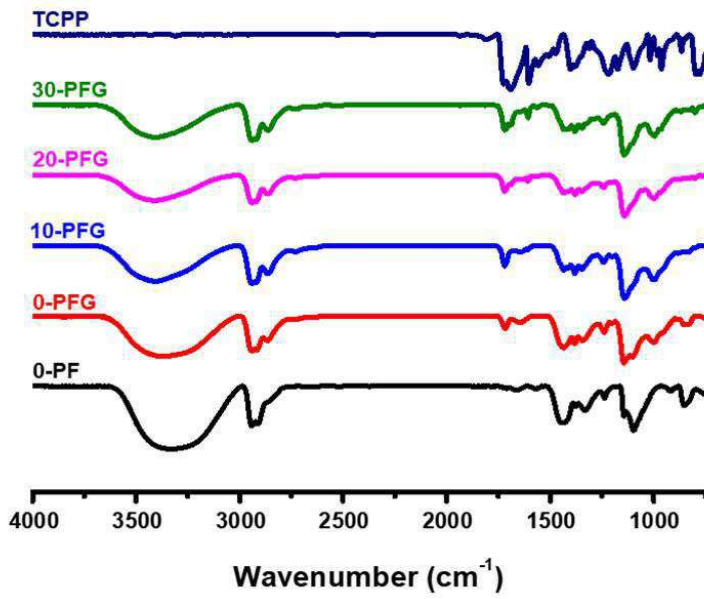
도면2



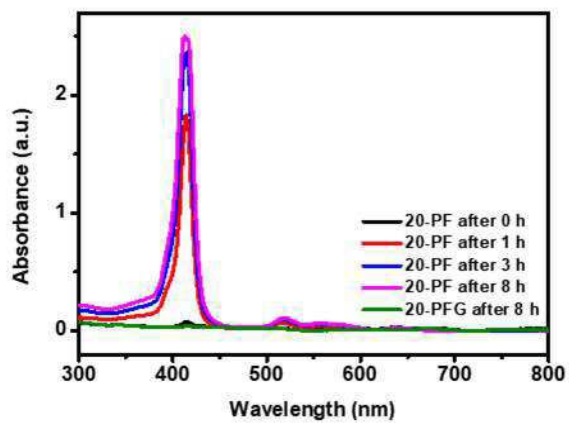
도면3



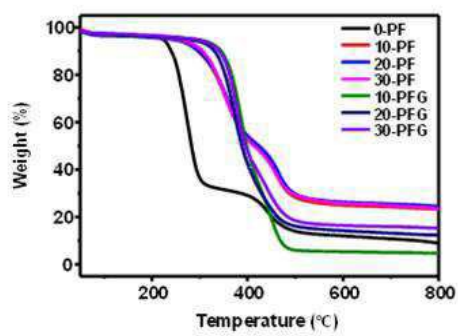
도면4



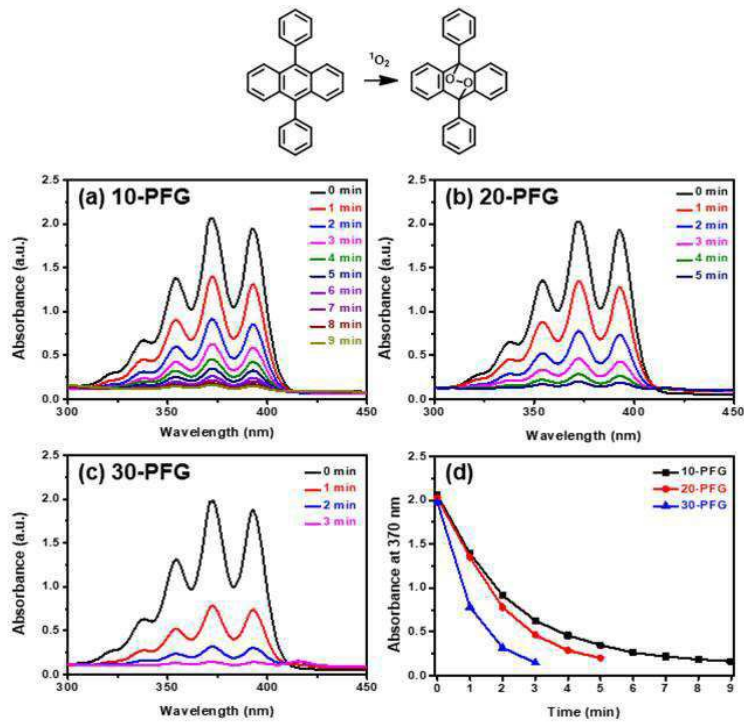
도면5



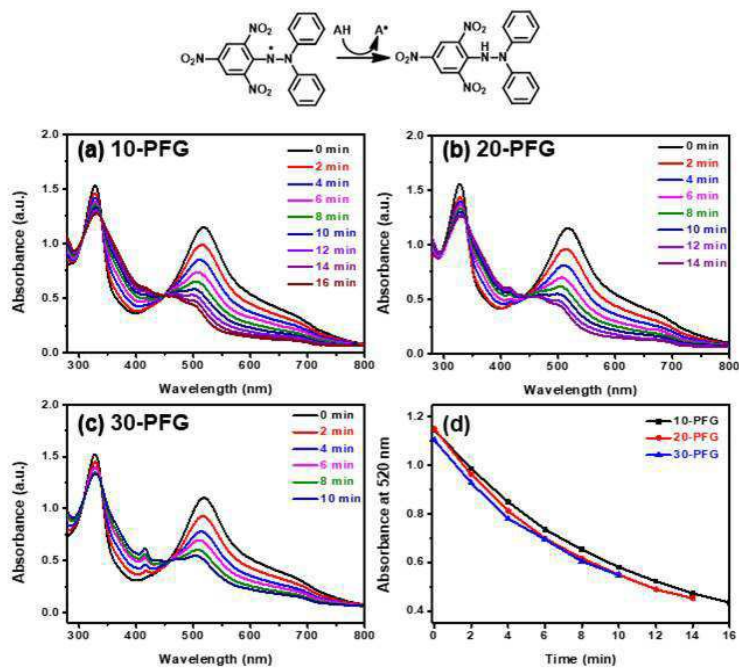
도면6



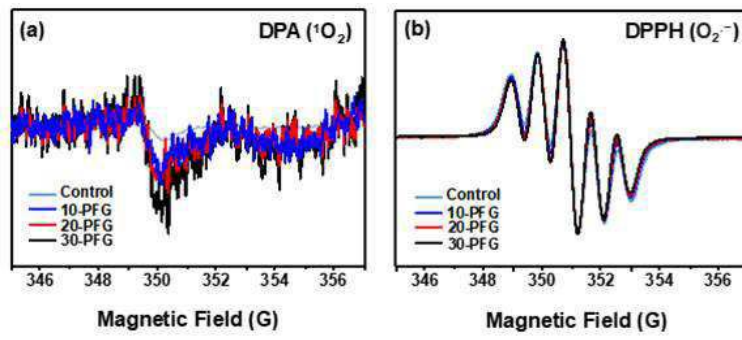
도면7



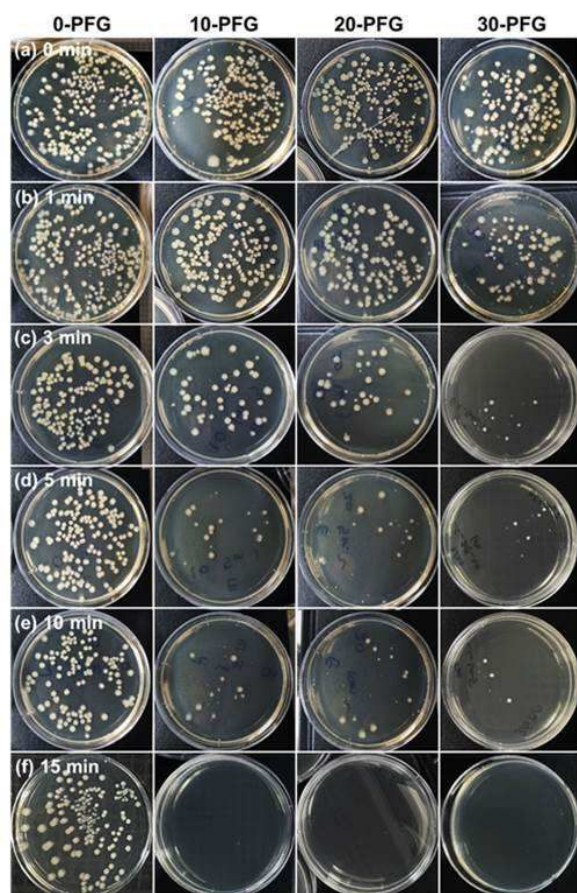
도면8



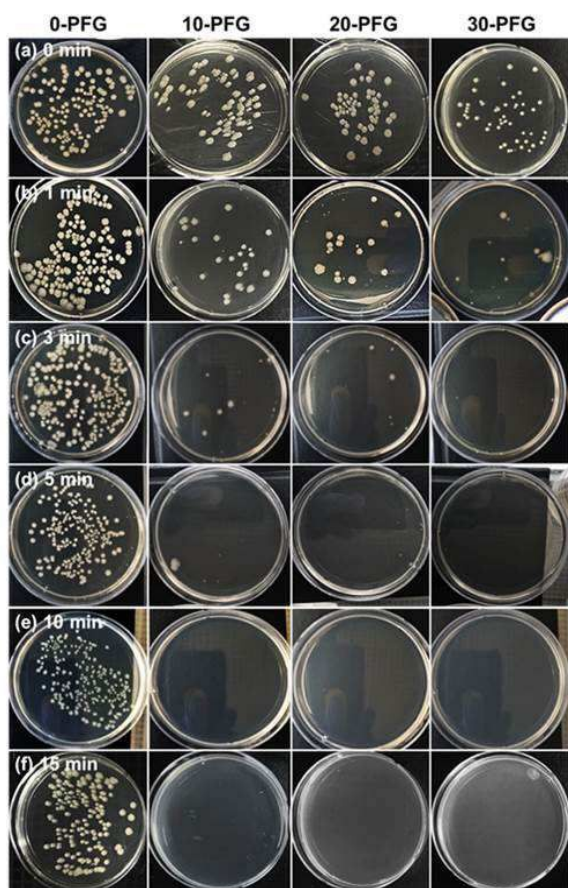
도면9



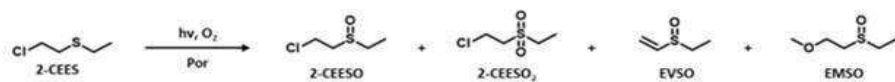
도면10



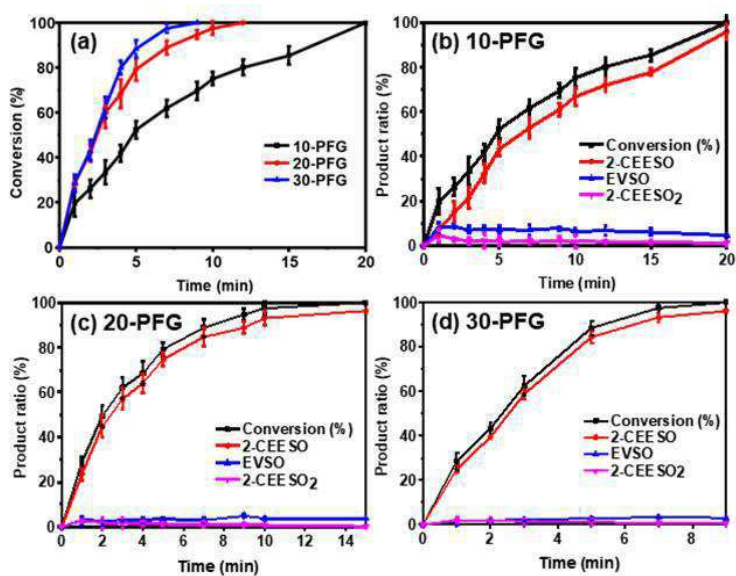
도면11



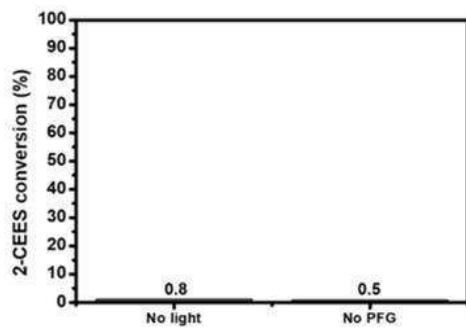
도면12



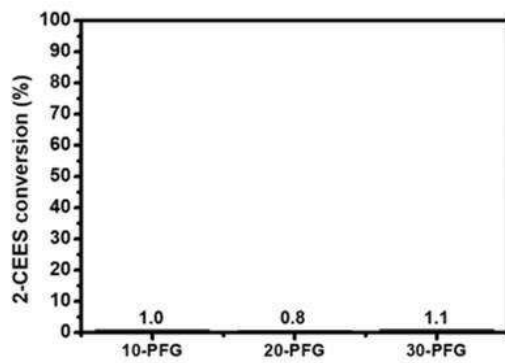
도면13



도면14



도면15



도면16

