

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0117025

(43) 공개일자 2019년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C12N 1/12 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)

C02F 3/32 (2006.01) C07D 487/22 (2006.01)

C12N 1/00 (2017.01) C02F 103/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C12N 1/12 (2019.02)

C02F 1/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0031573

(22) 출원일자 2018년03월19일

심사청구일자 2018년03월19일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

재단법인 아산사회복지재단

서울특별시 송파구 올림픽로43길 88 (풍납동)

(72) 발명자

신용

서울특별시 송파구 올림픽로 43길 88, 아산생명과학연구원 융합연구관 6층

류혜방

서울특별시 송파구 올림픽로43길 88 (풍납동)

(74) 대리인

특허법인태백

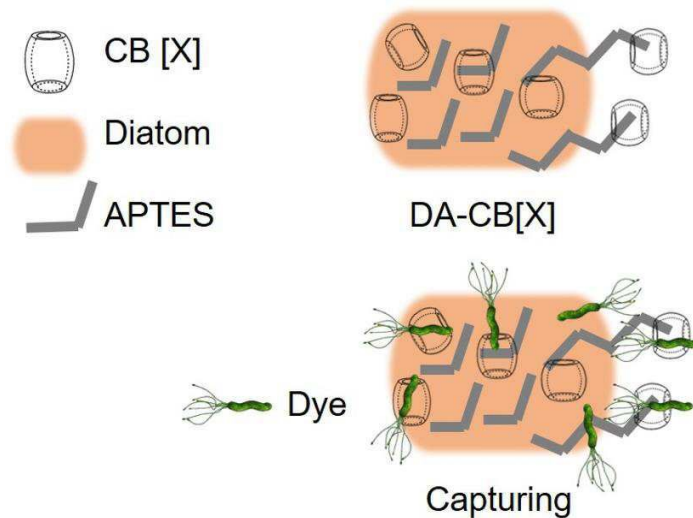
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 구조류 및 쿠커비투릴을 이용한 담수화 및 정수화 처리방법

(57) 요약

본 발명은 구조류 및 쿠커비투릴을 이용한 담수화 및 정수화 처리방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 구조 표면을 실란 화합물로 개질시키고, 상기 실란 화합물의 아민기에 쿠커비투릴을 비공유결합으로 결합시켜 제조되는 구조-쿠커비투릴 복합체는 정수 효율을 현저하게 증가시킬 수 있으며, 해수 및 폐오수에 적용하여 고농도의 염분 또는 각종 오염물질로부터 청수를 용이하게 획득할 수 있다. 특히, 폐수 중의 유기염료 제거, 물속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물 내의 방사선 동위원소의 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색 등에 유용하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 3/322 (2013.01)

C07D 487/22 (2013.01)

C12N 1/005 (2013.01)

C02F 2103/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 HI16C0272010016

부처명 보건복지부

연구관리전문기관 한국보건산업진흥원

연구사업명 감염병위기대응기술개발

연구과제명 배양음성 심내막염에서 종간전파 인체감염을 진단하기 위한 새로운 진단기술의 임상적 유효성

기 여 율 50/100

주관기관 서울아산병원

연구기간 2016.05.17 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2B4005288

부처명 미래부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 크리스퍼/디캐스9 과 바이오 광학 센서를 접목한 병원체 검출 민감도 및 특이도 향상을 위한 기술 연구

기 여 율 50/100

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.28

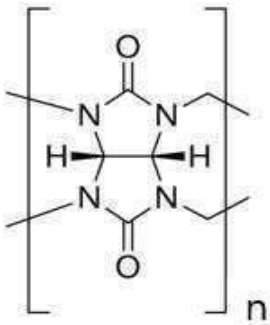
명세서

청구범위

청구항 1

실란 화합물로 개질된 규조(Diatom); 및 하기 화학식 1로 표시되며, 상기 실란 화합물의 아민기에 결합하는 쿠커비투릴(cucurbituril);을 포함하는 복합체:

[화학식 1]

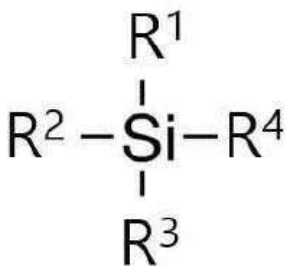


상기 화학식 1에서 n은 5 내지 8의 정수임.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 실란 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 복합체:

[화학식 2]



상기 식에서, R¹ 내지 R³는 각각 같거나 다를 수 있으며, C1 내지 C4의 알킬 또는 C1 내지 C4의 알콕시 중 어느 하나이고, R⁴는 아미노(C1 내지 C10)알킬, 3-(2-아미노(C1 내지 C4)알킬아미노)(C1 내지 C4)알킬 또는 3-[2-(2-아미노(C1 내지 C4)알킬아미노)(C1 내지 C4)알킬아미노](C1 내지 C4)알킬 중 어느 하나임.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 실란 화합물은 (3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-aminopropyl)triethoxysilane; APTES), (3-아미노프로필)트리메톡시실란((3-aminopropyl)trimethoxysilane), (1-아미노메틸)트리에톡시실란((1-aminomethyl)triethoxysilane), (2-아미노에틸)트리에톡시실란((2-aminoethyl)triethoxysilane), (4-아미노부틸)트리에톡시실란((4-aminobutyl)triethoxysilane), (5-아미노펜틸)트리에톡시실란((5-aminopentyl)triethoxysilane), (6-아미노헥실)트리에톡시실란((6-aminohexyl)triethoxysilane), 3-아미노프로필(디에톡시)메틸실란(3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane), N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine), [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란([3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane; AEAPTMS) 및 3-[(트리메톡시실릴)프로필]디에틸렌트리아민(3[(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine; TMPTA)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특

징으로 하는 복합체.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 실란 화합물의 아민기는 쿠커비투릴과 비공유결합으로 결합되는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 복합체를 포함하는 담수화용 또는 정수화용 조성물.

청구항 6

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 복합체를 포함하는 담수화용 또는 정수화용 멤브레인 필터.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 멤브레인 필터는 역삼투압 필터, 중공사막 필터, 한외여과막 필터, 나노- 및 마이크로-여과막 필터로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 담수화용 또는 정수화용 멤브레인 필터.

청구항 8

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 복합체를 포함하는 담수화 또는 정수화 처리장치.

청구항 9

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 복합체를 폐오수에 처리하여 오염물질을 제거하는 단계;를 포함하는 폐오수의 정수화 처리방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 오염물질은 유기염료, 중금속 및 방사선 동위원소로 이루어지는 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 폐오수의 정수화 처리방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 복합체를 염분이 포함된 용액에 처리하는 단계;를 포함하는 담수화 처리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 규조류 및 쿠커비투릴을 이용한 담수화 및 정수화 처리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 규조류(Diatom)는 2 μm ~ 2 mm 까지의 다양한 크기로 분포하는 단세포 조류로 지구상에서 흔히 볼 수 있는 대표적인 식물성 플랑크톤이다. 규조류는 육상 총 1차 생산량의 20 ~ 25%를 차지하고, 해상 생물량 생산의 40%를 차지하고 있기 때문에 수백만 년 동안 해양의 생산자로서 생태계에 중요한 역할을 담당해오고 있다. 또한, 규조토(Diatomaceous earth)는 규조류 세포막의 주성분인 천연 규산질 소재로서, 450℃에서 가소되고, 표면에 하이드록실기가 풍부한 실리카로 구성되므로 바이오-실리카(bio-silica)라고도 알려져 있다. 바이오-실리카의 크기는 대략 10 ~ 20 μm 정도이다. 최근, 규조류 또는 규조토를 이용하여 무기소재, 생물환경 소재, 나노공학 소재 또는 산업적 응용 소재로서 활용하려는 연구가 활발히 진행 중에 있다.

[0003] 쿠커비투릴은 1905년 베렌드(R. Behrend), 마이어(E. Meyer), 러쉐(F. Rusche)에 의하여 최초로 보고된 물질로서, 1981년 목(W. Mock)과 공동 연구자들은 상기 물질이 여섯 개의 단량체가 모여 고리를 이룬 거대한 고리 화합물로 $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$ 의 화학식을 갖는다는 사실을 밝혀냈으며, X-선 회절법에 의해 그 구조를 확인하였다(J. Am.

Chem. Soc. 1981, 103, 7367). 이들은 상기 화합물을 쿠커비투릴[6]이라고 명명하였다. 이후 2000년에 들어서면서 김기문과 공동 연구자들은 기존의 쿠커비투릴[6]의 합성방법을 개선하여 쿠커비투릴[6] 뿐만 아니라 동족체인 쿠커비투릴[n] ($n = 5, 7, 8$)들을 합성 및 분리하였고, 각각의 구조를 X-선 회절법으로 확인하였다(J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 540).

[0004] 쿠커비투릴은 거대고리분자 화합물로서 친유성의 동공을 가지고, 친수성의 입구를 양쪽에 가지고 있다. 그러므로, 쿠커비투릴은 동공 내에서는 친유성 상호작용이 이루어지며, 6개의 카르보닐기가 위치한 상하의 두 입구에서는 각각 수소결합, 극성상호작용, 양이온-극성 상호작용 등이 이루어져, 다양한 종류의 화합물들과 대단히 안정적인 비공유결합을 통한 포접 효과를 나타낸다. 특히 아미노기, 카르복실산 등의 작용기를 가진 화합물에 대해서 매우 안정적인 비공유결합을 통한 복합체를 형성하며, 이러한 특성으로 인해 다양한 약물전달시스템 개발에 지속적으로 연구되고 있다.

[0005] 한편, 저개발 국가를 포함한 많은 나라에서 정수 기술 개발에 많은 관심을 가지고 있으며, 최근 나노물질을 접목한 정수 기술이 각광을 받고 있다. 그러나 종래의 기술은 상대적으로 정수 효율이 낮아 효율성이 떨어지는 문제점이 있어 이에 새로운 기술의 개발이 필요한 실정이며, 규조류에 쿠커비투릴 접목을 통한 담수화 및 정수화 기술은 현재까지 보고된 바가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1464226호 (2014.11.17 등록)

발명의 내용

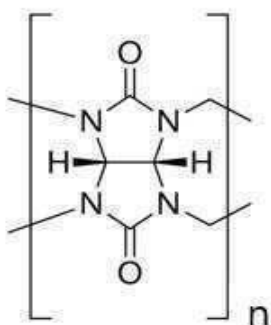
해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 실란 화합물로 개질된 규조 및 쿠커비투릴을 포함하는 복합체, 이를 이용한 담수화용 또는 정수화용 조성물, 담수화용 또는 정수화용 멤브레인 필터, 담수화 또는 정수화 처리장치, 담수화 또는 정수화 처리방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실란 화합물로 개질된 규조(Diatom); 및 하기 화학식 1로 표시되며, 상기 실란 화합물의 아민기에 결합하는 쿠커비투릴(cucurbituril);을 포함하는 복합체를 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서 n 은 5 내지 8의 정수임.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 담수화용 또는 정수화용 조성물을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 담수화용 또는 정수화용 멤브레인 필터를 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 담수화 또는 정수화 처리장치를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 폐오수에 처리하여 오염물질을 제거하는 단계;를 포함하는 폐오수의 정수화 처

리방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 염분이 포함된 용액에 처리하는 단계;를 포함하는 담수화 처리방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 규조 표면을 실란 화합물로 개질시키고, 상기 실란 화합물의 아민기에 쿠커비투릴을 비공유 결합으로 결합시켜 제조되는 규조-쿠커비투릴 복합체는 정수 효율을 현저하게 증가시킬 수 있으며, 해수 및 폐오수에 적용하여 고농도의 염분 또는 각종 오염물질로부터 청수를 용이하게 획득할 수 있다. 특히, 폐수 중의 유기염료 제거, 물속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물 내의 방사선 동위원소의 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색 등에 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조에 쿠커비투릴을 결합시킨 규조-쿠커비투릴 복합체 및 상기 복합체에 의한 염료 제거 메커니즘을 도시하여 나타낸 것이다.

도 2는 쿠커비투릴6(CB[6]) 농도에 따른 염료 제거 효율을 비교한 결과이다.

도 3은 쿠커비투릴 유형(CB[5-8])에 따른 염료 제거 효율을 비교한 결과이다.

도 4는 규조 단독(D), 쿠커비투릴6(CB[6]), 규조-쿠커비투릴6(D-CB[6]), 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조(DA) 및 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조-쿠커비투릴6(DA-CB[6])에 의한 염료 제거 효율을 비교한 결과이다.

도 5는 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조 및 쿠커비투릴 유형(DA-CB[5-8])에 따른 염료 제거 효율을 비교한 결과이다.

도 6은 규조-쿠커비투릴8(DA-CB[8])에 의한 혼합 염료 제거 효율을 확인한 결과이다.

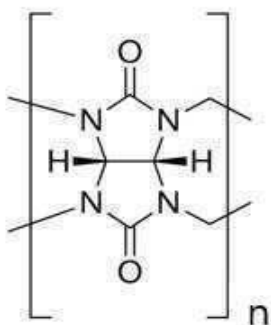
도 7은 규조-쿠커비투릴8(DA-CB[8])을 적용시킨 필터의 염료 제거 효율을 확인한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 발명자들은 규조 표면을 APTES로 처리하여 아민기로 개질시키고, 상기 아민기에 쿠커비투릴을 비공유 결합으로 결합시켜 규조-쿠커비투릴 복합체를 제조하였으며, 상기 규조-쿠커비투릴 복합체가 단독 물질에 비해 약 10-40배 정수 효율을 현저하게 증가시킴으로써 담수화 및 폐오수 정화에 적용이 가능함을 확인하며 본 발명을 완성하였다.

[0021] 본 발명은 실란 화합물로 개질된 규조(Diatom); 및 하기 화학식 1로 표시되며, 상기 실란 화합물의 아민기에 결합하는 쿠커비투릴(cucurbituril);을 포함하는 복합체를 제공한다.

[0022] [화학식 1]

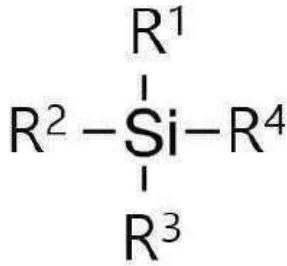


[0023]

[0024] 상기 화학식 1에서 n은 5 내지 8의 정수임.

[0026] 상기 실란 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] 상기 식에서, R^1 내지 R^3 는 각각 같거나 다를 수 있으며, C1 내지 C4의 알킬 또는 C1 내지 C4의 알콕시 중 어느 하나이고, R^4 는 아미노(C1 내지 C10)알킬, 3-(2-아미노(C1 내지 C4)알킬아미노)(C1 내지 C4)알킬 또는 3-[2-(2-아미노(C1 내지 C4)알킬아미노)(C1 내지 C4)알킬아미노](C1 내지 C4)알킬 중 어느 하나임.

[0030] 보다 바람직하게는, 상기 실란 화합물은 (3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-aminopropyl)triethoxysilane; APTES), (3-아미노프로필)트리메톡시실란((3-aminopropyl)trimethoxysilane), (1-아미노메틸)트리에톡시실란((1-aminomethyl)triethoxysilane), (2-아미노에틸)트리에톡시실란((2-aminoethyl)triethoxysilane), (4-아미노부틸)트리에톡시실란((4-aminobutyl)triethoxysilane), (5-아미노펜틸)트리에톡시실란((5-aminopentyl)triethoxysilane), (6-아미노헥실)트리에톡시실란((6-aminohexyl)triethoxysilane), 3-아미노프로필(디에톡시)메틸실란(3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane), N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine), [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란([3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane; AEAPTMS) 및 3-[(트리메톡시실릴)프로필]디에틸렌트리아민(3[(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine; TMPTA)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0031] 상기 실란 화합물의 아민기는 쿠키비투릴과 비공유결합으로 결합될 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 담수화용 또는 정수화용 조성물을 제공한다.

[0034] 상기 조성물은 해수 또는 오염물질이 포함된 폐오수에 직접적으로 적용될 수 있고, 멤브레인 필터 막, 컬럼, 겔 등에 적용되어 담수화 또는 정수화 처리 과정에 사용될 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 담수화용 또는 정수화용 멤브레인 필터를 제공한다. 상기 멤브레인 필터는 역삼투압 필터, 중공사막 필터, 한외여과막 필터, 나노- 및 마이크로-여과막 필터로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0038] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 담수화용 또는 정수화용 처리장치를 제공한다.

[0040] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 폐오수에 처리하여 오염물질을 제거하는 단계;를 포함하는 폐오수의 정수화 처리방법을 제공한다.

[0041] 상기 오염물질은 유기염료, 중금속 및 방사선 동위원소로 이루어지는 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

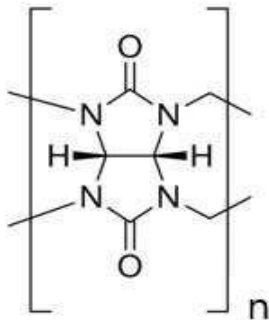
[0043] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 염분이 포함된 용액에 처리하는 단계;를 포함하는 담수화 처리방법을 제공한다.

[0045] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0047] 실시예 1: 규조-쿠커비투릴 복합체 제조

[0048] 하기 화학식 1 및 하기 표 1과 같이, 쿠커비투릴(cucurbituril; CB)은 5-8 개의 단량체가 모여 고리를 이룬 거대고리 화합물로 CB[5], CB[6], CB[7], CB[8], 4개의 동족체가 존재한다. 쿠커비투릴은 친유성의 동공을 가지고, 친수성의 입구를 양쪽에 가지고 있어, 동공 내에서는 친유성 상호작용이 이루어지며, 카르보닐기가 위치한 상하의 두 입구에서는 각각 수소결합, 극성상호작용, 양이온-극성 상호작용 등이 이루어져, 다양한 종류의 화합물들과 대단히 안정적인 비공유결합을 통한 포접 효과를 나타낸다. 특히 아미노기, 카르복실산 등의 작용기를 가진 화합물에 대해서 매우 안정적인 비공유결합을 통한 복합체의 형성이 가능하다.

[0050] [화학식 1]



[0051]

표 1

	Molecular	Price	Solubility (in DW)	Outer / Cavity / Portal (Diameter / Å) Height / Å , Cavity volume / Å ³
CB[5]	C ₃₀ H ₃₀ N ₂₀ O ₁₀ (830.24 g/mol)	133,000 W / 100mg	~1 * 10 ⁻² mol (0.0083 g/ mL)	13.1Å / 4.4Å / 2.4Å 9.1Å / 82Å ³
CB[6]	C ₃₆ H ₃₆ N ₂₄ O ₁₂ (996.29 g/mol)	194,000 W / 1g	~1 * 10 ⁻⁵ mol (0.00000996 g/mL)	14.4Å / 5.8Å / 3.9Å 9.1Å / 164Å ³
CB[7]	C ₄₂ H ₄₂ N ₂₈ O ₁₄ (1162.34 g/mol)	272,000 W / 100mg	~1 * 10 ⁻² mol (0.0116 g/mL)	16Å / 7.3Å / 5.4Å 9.1Å / 279Å ³
CB[8]	C ₄₈ H ₄₈ N ₃₂ O ₁₆ (1328.39 g/mol)	562,000 W / 100mg	~1 * 10 ⁻⁵ mol (0.00001328 g/mL)	17.5Å / 8.8Å / 6.9Å 9.1Å / 479Å ³

[0053]

[0055] 본 발명에서는 도 1과 같이, 규조(Diatom)에 (3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-aminopropyl)triethoxysilane; APTES)을 처리하여 규조 표면을 아민기(amine group)로 개질시켰다. 간략하게, 1 g의 규조도 파우더를 증류수에 30분 동안 담가 세척하고, 이후 70% EtOH, 그리고 99% EtOH에 순차적으로 30분씩 담가 세척한 후, Vacuum을 이용하여 완전히 건조시켰다. 건조된 500 mg의 규조토를 80 ml의 98% EtOH 용액에 넣고, 2.4 ml의 APTES를 첨가하여 상온에서 4시간 동안 반응시켰다. 이후 증류수로 세척한 후, 최종 농도를 50 mg/ml로 만들어서 보관하였다.

[0056] 상기 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조에 다양한 유형의 쿠커비투릴을 각각 처리하여 규조-쿠커비투릴(DA-CB[X], X=5-8) 복합체를 제조하였다. 본 발명에서 사용된 쿠커비투릴 CB[5] (ca. 545198), CB[6] (ca. 94544), CB[7] (ca. 545201) 및 CB[8] (ca. 545228)은 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며, 미네랄 워터를 이용하여 0.001 g/ml 농도의 CB[X] 용액으로 제조하여 사용하였다. 복합체 제조를 위해서, 상기 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조 9 ml(50 mg/ml)에 CB[X] 1 ml(0.001 mg/ml)을 넣고 상온(room temperature)에서 20분 동안 반응시켰다. 제조된 복합체는 실험에 따라 필요한 용량을 사용하였다.

[0058] 실시예 2: 염료 제거 효율 분석

[0059] 1) 쿠커비투릴의 염료 제거 효과

[0060] 동일 유형의 쿠커비투릴 CB[6]를 이용하고, 도 2와 같이 다양한 농도 조건으로 쿠커비투릴 용액을 제조한 후, 각 용액을 트리판 블루(Trypan Blue) 용액(Abs:~0.95) 1 ml에 첨가하고 4시간 동안 반응시켰다. 쿠커비투릴에 의한 염료(dye) 제거 효율은 분광광도계(spectrophotometer, Biochrom Libra S22 UV/Vis)를 이용하여 분석하였다.

[0061] 그 결과, 도 2를 참조하여 보면, 쿠커비투릴 CB[6]의 농도가 증가할수록 트리판 블루에서의 침강(sedimentation)이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0062] 다음으로, 쿠커비투릴의 유형을 CB[5], CB[6], CB[7], CB[8]로 다르게 하고, 동일한 농도(0.001 g/ml)로 쿠커비투릴 용액을 제조한 후, 각 용액을 트리판 블루 용액(Abs:~0.95) 1 ml에 첨가하고 4시간 동안 반응시켜 쿠커비투릴에 의한 염료 제거 효율을 분석하였다.

[0063] 그 결과, 도 3을 참조하여 보면, 다양한 CB 유형 중 CB[8]의 염료 제거 효율이 가장 우수하였고, 약 2시간 내에 염료 제거 반응이 종료되는 것을 확인할 수 있었다.

[0064]

[0065] 2) 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조-쿠커비투릴 복합체의 염료 제거 효과

[0066] 규조 단독(D) (50 mg/ml), 쿠커비투릴6(CB[6]) (0.001 mg/ml), 규조-쿠커비투릴6(D-CB[6]) (50 mg/ml D, 0.001 mg/ml CB[6]), 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조(DA) (50 mg/ml), 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조-쿠커비투릴6(DA-CB[6]) (50 mg/ml DA, 0.001 mg/ml CB[6]) 용액을 각각 제조한 후, 각 용액을 트리판 블루 용액(Abs:~0.95) 1 ml에 첨가하고, 4시간 동안 반응시켜 염료 제거 효율을 분석하였다.

[0067] 그 결과, 도 4를 참조하여 보면, 규조(D)의 경우 염료 제거 효율이 상당히 낮았으며, 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조(DA)의 경우 규조 단독에 비하여 약 2배 염료 제거 효율이 향상된 것을 확인하였다. 또한, 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조에 쿠커비투릴을 결합시킨 DA-CB[6] 복합체가 다른 물질들 보다 약 10배 향상된 우수한 염료 제거 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

[0069] 3) 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조 및 쿠커비투릴 유형에 따른 염료 제거 효과

[0070] 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조에 CB 유형을 다르게 하여 DA-CB[X] (50 mg/ml DA, 0.001 mg/ml CB[X]) 복합체를 제조하고, 각각의 물질을 이용하여 염료 제거 효율 비교하였으며, 제거 효율은 하기 계산식 1을 이용하여 계산하였다.

[0072] [계산식 1]

$$E = \frac{[Abs_{(0)} - Abs_{(final)}]}{C * V}$$

[0073]

[0075] 그 결과, 도 5 및 하기 표 2를 참조하여 보면, CB[X] 단독 물질에 의한 염료 제거 효율을 비교한 결과, CB[8]의 염료 제거 효율이 가장 우수하였고, CB[X] 단독 보다 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조에 CB[X]를 결합시킨 DA-CB[X] 복합체의 염료 제거 효율이 더 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 복합체 중에서도 DA-CB[8] 복합체가 기존 대비 약 10-40배 염료 제거 효율이 향상되어 가장 우수한 효과를 나타내었다.

표 2

[0077]

유형	E (Abs/mg)
CB[5]	0.046
CB[6]	0.055
CB[7]	0.062
CB[8]	0.071
DA-CB[5]	0.109
DA-CB[6]	0.115
DA-CB[7]	0.116
DA-CB[8]	0.119

[0079] 4) 규조-쿠커비투릴8 복합체의 혼합 염료 제거 효과

[0080] 로다민 B(rhodamine B) 및 메틸렌 블루(methylene blue)의 혼합 염료 용액 1 ml에 DA-CB[8] (50 mg/ml DA, 0.001 mg/ml CB[8]) 복합체를 첨가하고, 5시간 동안 반응시켜 DA-CB[8] 복합체에 의한 혼합 염료 제거 효과를 분석하였다.

[0081] 그 결과, 도 6을 참조하여 보면, DA-CB[8] 복합체 처리 후 시간에 따라 흡광도가 감소하였고, 약 10배 향상된 우수한 염료 제거 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

[0083] 실시예 3: 필터를 이용한 염료 제거 효율 분석

[0084] 1) 규조-쿠커비투릴8 복합체의 염료 제거 효과

[0085] DA-CB[X] 복합체의 염료 제거 효율이 CB[X] 단독 물질보다 높은 것을 확인하였으나, DA-CB[X] 복합체가 염료와 결합하기 위해서 약 1-4시간의 시간적 제약이 존재한다. 따라서 이를 극복하기 위해, DA-CB[X] 복합체를 0.45 μm 사이즈의 멤브레인 필터가 장착된 튜브에 적용시켜 시간적인 문제를 해결할 수 있는지를 확인하였다.

[0086] 규조 단독(D) (50 mg/mL), 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조(DA) (50 mg/mL), 쿠커비투릴8(CB[8]) (0.001 mg/mL), 규조-쿠커비투릴8(D-CB[8]) (50 mg/ml D, 0.001 mg/ml CB[8]), 아민기-함유 실란 화합물로 개질된 규조-쿠커비투릴8(DA-CB[8]) (50 mg/ml DA, 0.001 mg/ml CB[8]) 용액을 각각 제조한 후, 각 용액을 트리판 블루 용액(Abs:~0.66) 500 μL에 첨가하고, 필터 컬럼으로 이동시켰다. 이후 20초 동안 원심분리하여 여과된 용액의 흡광도를 측정하였다.

[0087] 그 결과, 도 7을 참조하여 보면, DA-CB[8] 복합체는 염료와의 결합에 다소 시간을 필요로 하였고 이후 복합체에 결합된 염료를 제거하였으나, 필터를 이용하면 다른 물질들 보다 신속하게 염료를 제거하는 것을 확인할 수 있

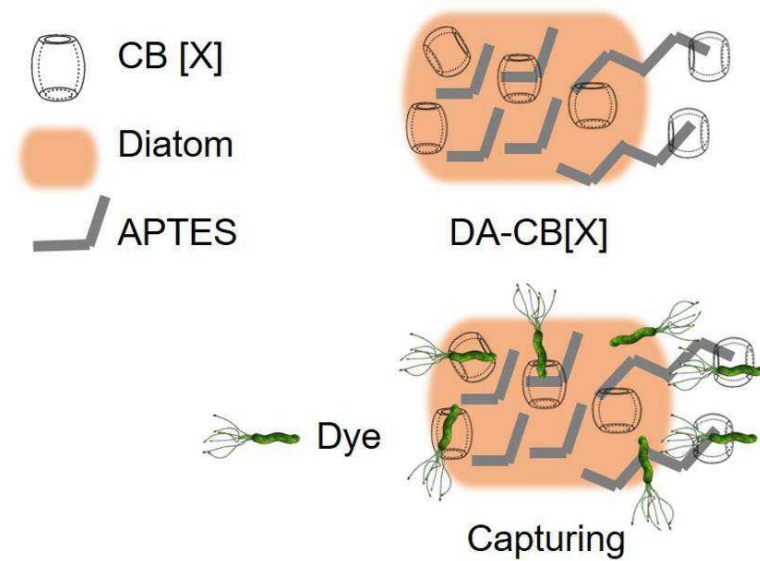
었다.

[0089] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

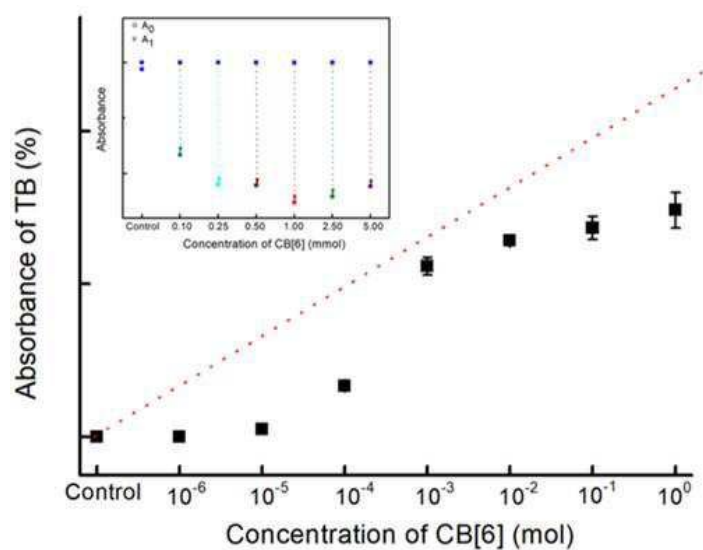
[0090] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

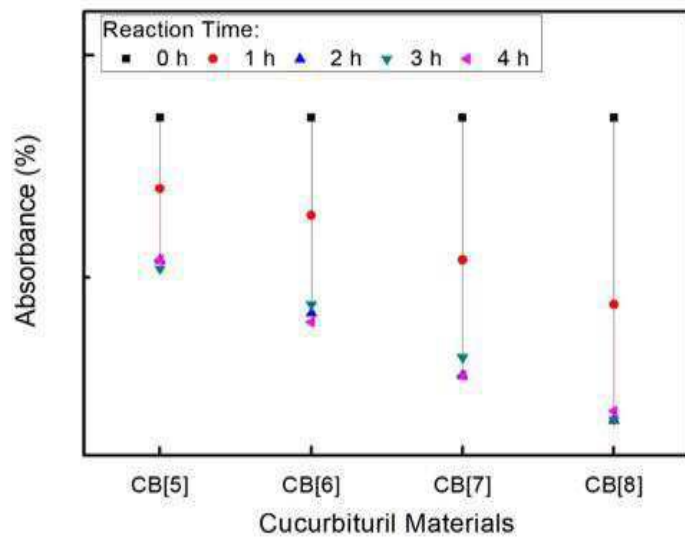
도면1



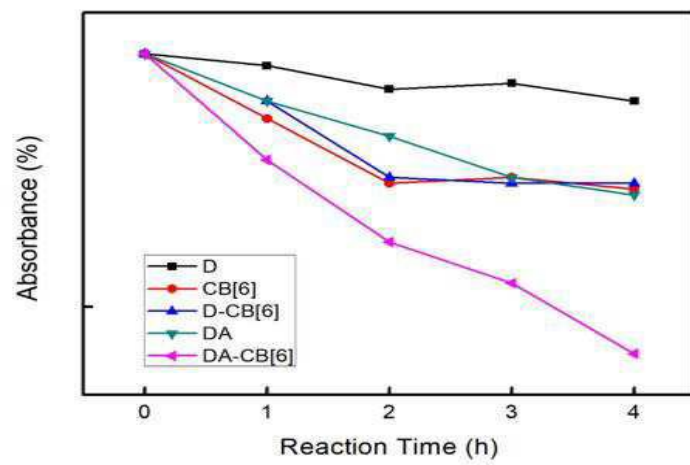
도면2



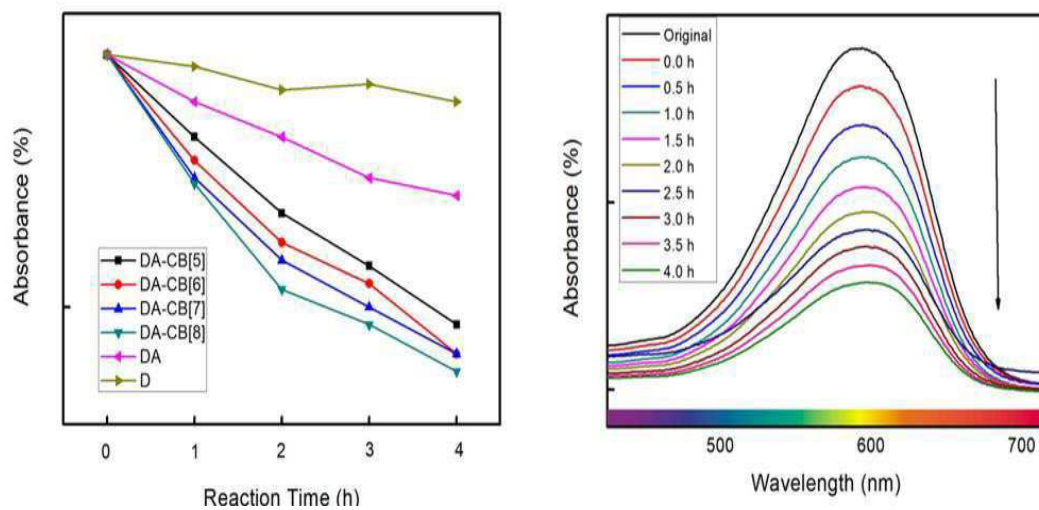
도면3



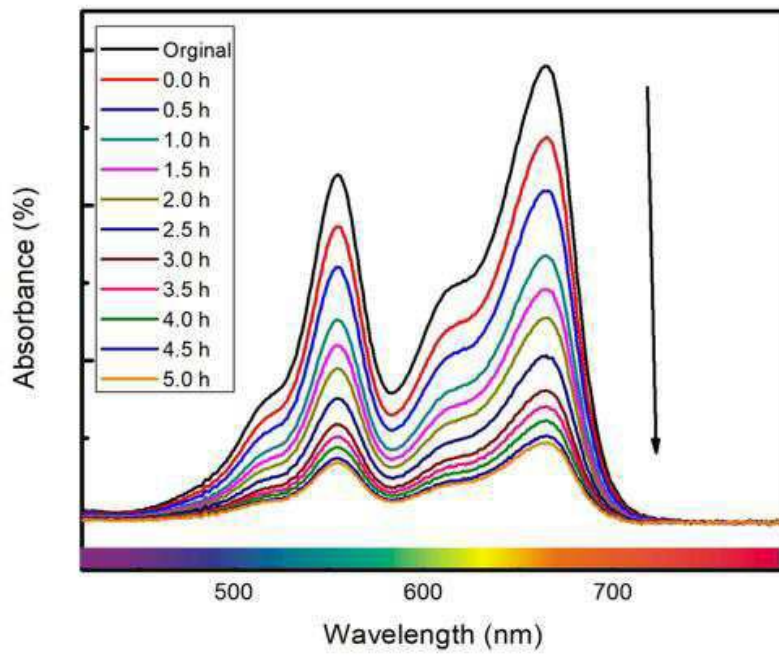
도면4



도면5



도면6



도면7

