(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월30일
(11) 등록번호 10-1504707
(24) 등록일자 2015년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 13/325 (2006.01) *D06M 15/643* (2006.01)
D06M 101/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0162480
(22) 출원일자 2013년12월24일
심사청구일자 2013년12월24일
(56) 선행기술조사문헌
MAROMOL.RAPID COMMUN.,2012
NANOSCALE,2013
CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL.,2012

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78, 611동 2001호 (관평동,대덕테크노밸리6단지아파트)
조선영
대전광역시 대덕구 대청로64번길 63 한신새여울아파트 301-202
(74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 이근완

(54) 발명의 명칭 **공액화 고분자 나노입자가 표면에 도입된 다성분계 나노섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 신경가스 유사체의 선택적 검출용 센서**

(57) 요 약

본 발명은 다성분계 나노섬유, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 신경가스 유사구조체인 DCP의 선택적 검출방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 다성분계 나노섬유의 제조를 위하여 퀴녹살린 형광 고분자를 제조하고, 이를 이용하여 재침전법으로 얻은 형광 고분자 나노입자를 제조한다. TEOS를 이용하여 가교된 PVA을 나노섬유를 APTES로 처리한 뒤, 이 나노섬유표면에 도입된 아민기와 형광 고분자 나노입자의 상호간인력으로 나노섬유 표면에 나노입자가 도입된 다성분계 나노섬유 부직포를 제조하는 방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 다성분계 나노섬유와 DCP의 작용으로 인한 다성분계 나노섬유의 형광변화를 이용하여 DCP를 선택적으로 형광 검출하는 방법에 관한 것이다. 다성분계 나노섬유로 구성된 부직포를 제조함으로써 부직포가 갖는 유연성, 휴대성, 가공성을 응용한 센서로 적용될 수 있다. 또한, 기존 센서재료의 민감성, 안정성을 보완하여 제조한 다성분계 나노섬유는 DCP에 대한 응답성, 선택성 등의 센서 기능에 부합되는 특성을 갖고 있다. 따라서, 다성분계 나노섬유는 신경가스와 유사구조를 갖는 화합물에 감응함으로써 신경가스를 인식할 수 있는 센서 재료에 적용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

아민기가 도입된 나노 섬유 표면에 형광 공액화 고분자 화합물을 포함하는 고분자 나노입자가 도입된 다성분계 나노섬유.

청구항 2

제1항에 있어서,

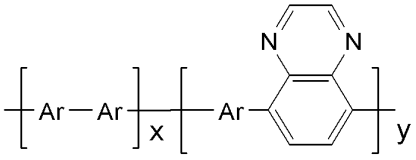
상기 나노 섬유는 폴리비닐알코올 나노 섬유인 다성분계 나노섬유.

청구항 3

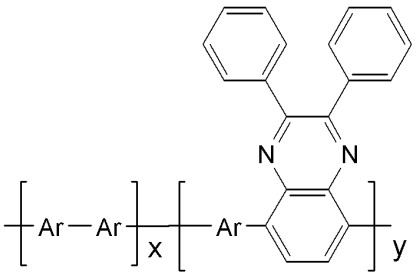
제1항에 있어서,

상기 형광 공액화 고분자 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 다성분계 나노섬유.

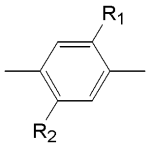
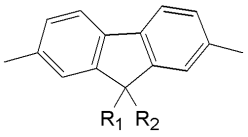
[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

Ar은  또는  이고,

R_1 및 R_2는 서로 상이하거나 동일하며, 각각 독립적으로 하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C_1 내지 C_{20}의 알킬기, 또는 하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C_1 내지 C_{20}의 알콕시기이며,

x와 y의 값은 각 반복 단위의 조성을 몰분율로 나타낸 것으로서,

x는 0 내지 0.99의 실수이며,

y는 1-x이다

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 R_1과 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, 2-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시 및 2-에틸헥시옥시로 이루어진 군으로부터 선택되는 다성분계 나노섬유.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 형광 공액화 고분자 화합물은 수평균 분자량이 3,000 내지 100,000인 다성분계 나노섬유.

청구항 6

형광 공액화 고분자 화합물을 재침전법을 이용하여 형광 고분자 나노입자로 제조하는 단계;

테트라에틸오르토실리케이트를 이용하여 가교시킨 나노 섬유를 제조하는 단계;

상기 나노 섬유를 3-아미노프로필트리에톡시실레인으로 처리하여 상기 나노 섬유의 표면에 아민기가 도입된 나노 섬유를 형성하는 단계; 및

상기 아민기가 도입된 나노 섬유의 표면에 상기 형광 공액화 고분자 화합물을 도입하여 다성분계 나노 섬유를 제조하는 단계

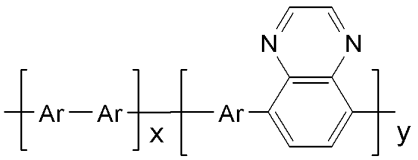
를 포함하는 다성분계 나노 섬유의 제조방법.

청구항 7

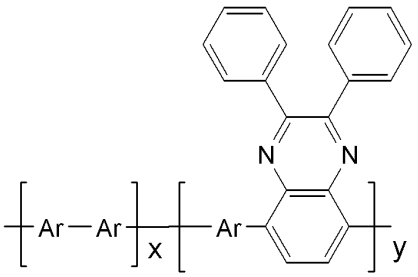
제6항에 있어서,

상기 형광 공액화 고분자 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 다성분계 나노 섬유의 제조방법.

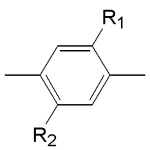
[화학식 1]

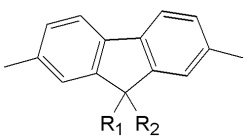


[화학식 2]



상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

Ar은 

또는 

이고,

R_1 및 R_2는 서로 상이하거나 동일하며, 각각 독립적으로 하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C_1 내지 C_{20}의 알킬기, 또는 하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인

C_1 내지 C_{20}의 알콕시기이며,

x와 y의 값은 각 반복 단위의 조성을 몰분율로 나타낸 것으로서,

x는 0 내지 0.99의 실수이며,

y는 1-x이다.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 나노 섬유는 폴리비닐알코올 나노 섬유인 다성분계 나노 섬유의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 다성분계 나노 섬유를 포함하는 센서.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 센서는 DCP의 선택적 형광 검출용인 센서.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 공액화 고분자 나노입자가 표면에 도입된 다성분계 나노섬유 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 상기 다성분계 나노섬유를 포함하는 센서 및 이를 이용하여 신경가스 유사체의 선택적 검출 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 공액화 고분자는 외부자극이나 환경에 따라 전도성, 산화-환원 전위차, 흡수 또는 방출 스펙트럼의 민감한 변화를 나타내는 특성을 갖고 있다. 그렇기 때문에 분자 또는 이온을 인식할 수 있는 기능성기를 포함한 공액화 고분자는 표적 물질을 인식하여 위의 특성 변화를 나타내게 되면, 하나의 신호로서 센서재료로 응용이 가능하다(W. Zhang, P. Li, F. Yang, X. Hu. C. Sun, W. Zhang, D. Chen and B. Tang, J. Am. Chem. Soc., 135, 14956-14959, 2013). 센서의 응용뿐만 아니라 공액화 고분자 재료는 유기 발광 소자, 광 기록 재료, 유기 박막 트랜지스터, 유기 태양전지 등 많은 분야에서 사용되고 있으며, 현재에도 많은 연구가 진행 중이다(J. H, Burroughes, D. D. C. Brandly, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, Nature, 347, 539-541, 1990; C. D. Dimitrakopolous, and P. Malenfant, Adv. Mater., 14, 99, 2002; F. Garnier, Acc. Chem. Res., 32, 209-215, 1999; P. Peumans, A. yakimov, and S. R. Forrest, J. Appl. Phys., 93, 3693-3723, 2003).

[0003] 최근, 공액화 고분자를 이용한 화학센서의 사용이 두드러지고 있으며, 측정대상물질도 이온뿐만 아니라 분자와 같은 다양한 화학 종을 감지할 수 있다. 공액화 고분자는 화학신호를 측정 가능한 전기 또는 광신호로 신호변환이 가능하고, 특히 피측정물과 상호간인력에 대한 응답으로 신호를 발현할 때, 감도가 증가하는 장점을 가지고 있어 금속이온 및 음이온 감지, 폭발물 (방향족 나이트로 화합물) 감지 등의 센서재료로 널리 사용되고 있다(L. Feng, H. Li, Y. Qu and C. Lu, Chem. Commun. 48, 4633-4635, 2012; T. Liu, L. Ding, K. Zhao, W. Wang and Y. Fang, J. Mater. Chem., 22, 1069-1077, 2012).

[0004] 센서재료의 응용가능성을 위해 공액화 고분자의 필름, 나노입자, 섬유 부직포 등의 형태로 제조하는 노력이 많이 시도되고 있는 가운데, 특히 고분자 나노입자는 세포에 대한 독성이 낮고, 표면 개질과 입자크기 조절이 용이할 뿐만 아니라 뛰어난 광안정성을 갖기 때문에, 바이오 센서 및 화학센서의 광범위한 분야에 형광 센서 물질로 응용되고 있으며(C. Wu and D. T. Chiu, Angew. Chem. Int. Ed., 52, 3086-3109, 2013), 기존 형광 센서로 사용되는 소수성 공액화 고분자를 나노입자로 제조하게 되면 수용액에서 뛰어난 분산성을 갖기 때문에 바이오 센서의 물질로 각광받고 있다(J. Geng, J. Liu, J. Liang, H. Shi, and B. Liu. Nanoscale, 5, 8593-8601,

2013).

[0005] 또한, 전기방사로 제조한 나노섬유 부직포는 섬유의 직경조절과 부직포의 기공크기를 손쉽게 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 표면적이 넓고 부직포 자체의 가공이 용이하기 때문에 센서재료로 주목받고 있으며(P. Anzenbacher Jr, F. Li and M. A. Palacios, Angew. Chem. Int. Ed., 51, 2345-2348, 2012), 더 나아가 동종의 나노섬유 부직포가 아닌 나노섬유 표면에 기능성기가 도입된 유기물과의 복합체 형성이나, 유기물-무기물 형태의 혼성 나노구조를 갖는 물질을 제조하여 광학적 성질변화에 대한 연구가 진행되고 있다(H. Y. Son, J. H. Ryu, H. Lee and Y. S. Nam, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 6381-6390, 2013). 하지만 현재 보고된 유기물 나노섬유에 금속 나노입자를 도입하는 환경은 고온, 고압에서 진행되거나, 환원제 존재하에 금속 나노입자의 환원으로 다성분계 나노섬유를 제조하기 때문에 나노섬유의 안정성에 우려가 있으며, 금속 나노입자의 세포독성 때문에 센서재료 응용분야에 제한이 있다(X. Fang, H. Ma, S. Xiao, M. Shen, R. Guo, X. Cao and X. Shi, J. Mater. Chem., 21, 4493-4501, 2011). 이러한 제한을 극복하기 위해 세포나 생체 독성이 적은 유기 나노입자의 사용이단백질 같은 생체친화성 물질을 금속 나노입자의 표면에 도입하여 바이오 센서물질로 응용하는 연구가 진행되고 있다.

[0006] 나노섬유의 표면 개질에 대한 연구뿐만 아니라, 섬유 내에 형광 물질이 표지된 유기물 나노입자를 도입하여 온도, pH, 산화-환원 같은 외부환경에 의해 나노입자의 크기가 변화하여 다성분계 나노섬유의 형광 변화를 하나의 신호로 인식할 수 있다(D. Crespy, K. Friedemann, and A. -M. Popa, Macromol. Rapid Commun., 33, 1978-1995, 2012).

[0007] 전 세계적으로 테러에 의한 전쟁발발으로 긴장을 늦출 수 없는 가운데, 테러의 한 방법으로 사용되고 있는 생화학무기는 빠르고 광범위하게 치명적인 결과를 가져올 수 있어 그에 대한 대비가 필요하다. 그 중 신경가스는 단시간에 불특정 다수에게 치명적인 영향을 미치는 맹독성 가스이며, 이로 인한 생화학 테러는 인류 생존을 위협하는 또 하나의 무기로 대재난을 불러일으킬 것이다. 생화학 테러에 효과적이고 빠르게 대처하기 위해서는 생화학 무기의 감지, 식별 기술의 개발이 절실하다. 생화학 무기로 사용되는 작용제는 크게 신경, 수포, 질식 그리고 혈액 작용제로 나누어진다. 이 화학 작용제 중 신경가스는 빠르고 치명적이며, 인을 함유하고 있는 유기인 화합물로서 무색, 무미, 무취로 통상 액체상태로 존재한다. 인체가 신경가스에 노출되어 호흡기나 피부를 통해 들어오게 되면 콜린에스테레아제(cholinesterase)라는 효소와 결합하게 되어 신경전달 물질인 아세틸콜린(acetylcholine)과의 결합을 억제시켜 신경전달작용을 방해한다. 아세틸콜린은 근육의 수축과 이완의 작용을 담당 하는데 아세틸콜린이 비정상적으로 작용하게 되면 근육이 수축한 채 이완되지 않아 경련, 호흡곤란을 일으키며 명확한 치료방법도 없어 치사율이 높은 생화학 무기로 신경가스의 검출은 중요한 문제로 대두되고 있다.

[0008] 상기와 같은 신경가스와 유사구조를 갖는 유기인 화합물에 의해서 색 변화 또는 형광변화에 의한 화학감지 방법으로 신경가스를 감지하려는 노력이 저분자와 고분자 물질을 사용하여 다양하게 시도되었다. 용액 또는 고상에서 이들은 유기인 화합물과 상호작용할 수 있는 질소원자를 갖고 있어, 유기인화합물이 접근할 때 색이나 형광색의 변화를 유도하는 것으로 알려져 있다(H. J. Kim, J. H. Lee, J. H. Lee, J. H. Jung and J. S. Kim, Adv. Funct. Mater., 21, 4035-4040, 2011; S. W. Zhang and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc., 125, 3420-3421, 2003).

[0009] 이제까지 연구된 대부분의 신경가스 유사구조체의 감지 방법은 주로 용액상이나 고상에서의 색 또는 형광색 변화를 측정한 것이 대부분이다. 용액상의 경우 피측정물이 용매에 용해된 상태에서만 측정이 가능하므로 측정이 반드시 용액상태에서 이루어져야 한다. 고상의 경우 감지측정이 이루어 지기 위해서 형광컬러센서 물질을 지지할 수 있는 지지체가 필요하다. 예를 들면, 다공성 실리카 나노입자를 제조하여 폭발물질로 쓰이는 2,4,6-트리나이트로톨루엔(2,4,6-trinitrotoluene)을 감지할 수 있는 센서물질을 지지하거나(L. Feng, H. Li, Y. Qu, and C. Lu, Chem. Commun., 48, 4633-4635, 2012), 슬라이드 글라스를 이용하여 센서물질을 지지할 수 있는 고분자 필름을 제조하는 방법(T. Liu, L. Ding, K. Zhao, W. Wang, and Y. Fang, J. Mater. Chem., 22, 1069-1077, 2012) 등 고상의 센서물질을 지지하기 위한 지지체의 응용범위를 다양화 할 수 있는 노력이 진행되고 있다. 또한 센서물질을 지지체 고분자에 혼합하여 섬유로 제조하게 되면 하나의 센서재료로 응용할 수 있다. 하지만 혼합 시 일정 비율 이상 혼합이 어려울 뿐만 아니라 지지체 고분자가 감지신호를 방해하거나 피측정물과의 상호간 인력에 영향을 미쳐 센서 분자의 민감도 및 선택성을 저하시킬 수 있다. 또한 박막센서로 이용하기 위하여 기질 위에 코팅하면 지지체 고분자와 센서물질간의 상호작용성이 좋지 않아 박막의 질이 저하될 수 있어 센서 분자의 성능에 영향을 줄 수 있다. 따라서 기존 센서재료의 단점을 보완하기 위하여 센서물질을 특이적 상호간인력으로 섬유 외부에 도입하여, 검출하고자 하는 물질과의 선택성 및 민감도를 증가시킬 수 있는 새로운 제조 방법과, 신경가스 센서로서의 검출 방법을 본 발명에서 제시하고자 한다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Dynamic and reversible Fluorescence Imaging of Superoxide Aion Fluctuations in Live Cells and in Vivo, W. Zhang, P. Li, F. Yang, X. Hu. C. Sun, W. Zhang, D. Chen and B. Tang, J. Am. Chem. Soc., 135, 14956-14959, 2013.

(비특허문헌 0002) Light-emitting Diodes Based on Conjugated Polymers, J. H. Burroughes, D. D. C. Brandly, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, Nature, 347, 539-541, 1990.

(비특허문헌 0003) Small Molecular Weight Organic Thin-film Photodetectors and Solar Cells, P. Peumans, A. yakimov, S. R. Forrest, J. Appl. Phys., 93, 3693-3723, 2003.

(비특허문헌 0004) Detection of TNT Based on Conjugated Polymer Encapsulated in Mesoporous Silica Nanoparticles through FRET, L. Feng, H. Li, Y. Qu and C. Lu, Chem. Commun., 48, 4633-4635, 2012.

(비특허문헌 0005) Single-layer Assembly of Pyrene End-capped Terthiophene and Its Sensing Performances to Nitroaromatic Explosives, T. Liu, L. Ding, K. Zhao, W. Wang and Y. Fang, J. Mater. Chem., 22, 1069-1077, 2012.

(비특허문헌 0006) A General Approach to Prepare Conjugated Polymer Dot Embedded Silica Nanoparticles with a SiO2@CP@SiO2 Structure for Targeted HER2-Positive Cellular Imaging, J. Geng, J. Liu, J. Liang, H. Shi, and B. Liu. Nanoscale, 5, 8593-8601, 2013.

(비특허문헌 0007) Toward Wearable Sensors: Fluorescent Attoreactor Mats as Optically Encoded Cross-Reactive Sensor Arrays, P. Anzenbacher Jr, F. Li and M. A. Palacios, Angew. Chem. Int. Ed., 51, 2345-2348, 2012.

(비특허문헌 0008) Bioinspired Templating Synthesis of Metal-Polymer Hybrid Nnostructures within 3D Electrospun Nanofibers, H. Y. Son, J. H. Ryu, H. Lee and Y. S. Nam, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 6381-6390, 2013.

(비특허문헌 0009) Facile immobilization of gold nanoparticles into electrospun polyethyleneimine/polyvinyl alcohol nanofibers for catalytic applications, X. Fang, H. Ma, S. Xiao, M. Shen, R. Guo, X. Cao and X. Shi, J. Mater. Chem., 21, 4493-4501, 2011.

(비특허문헌 0010) Fluorescent Sensors for Organophosphorous Nerve Agent Mimics, Trevor J. Dala and Julius Rebek. J. Am. Chem. Soc., 128, 4500-4501, 2006.

(비특허문헌 0011) Colloid-Electrospinning: Fabrication of Multicompartment Nanofibers by the Electrospinning of Organic or/and Inorganic Dispersions and Emulsions, D. Crespy, K. Friedemann, and A. -M. Popa, Macromol. Rapid Commun., 33, 1978-1995, 2012.

(비특허문헌 0012) Fluorescent Detection of Chemical Warfare Agent: Functional Group Specific Ratiometric Chemosensors, S. W. Zhang and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc., 125, 3420-3421, 2003.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 공액화 고분자 나노입자가 표면에 도입된 다성분계 나노섬유 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 다성분계 나노섬유를 포함하는 센서 및 상기 다성분계 나노섬유의 형광변화를 이용하여 신경가스 유사구조체인 DOP(diethylchlorophosphate)를 선택적으로 감지하는 방법을 제공하는 것도 목적으로 한

다.

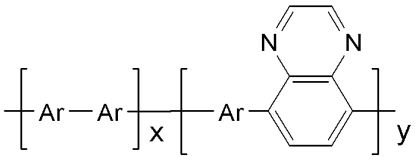
과제의 해결 수단

[0013] 상기한 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 아민기가 도입된 나노 섬유 표면에 형광 공액화 고분자 화합물을 포함하는 고분자 나노입자가 도입된 다성분계 나노섬유를 제공한다.

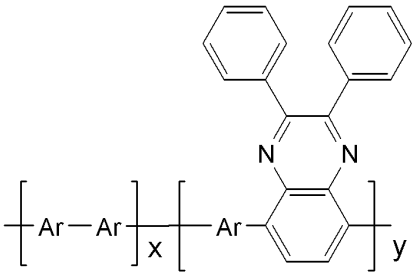
[0014] 여기서, 상기 나노 섬유는 폴리비닐알코올 나노 섬유인 것이 바람직하다.

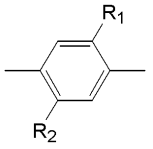
[0015] 또한, 상기 형광 공액화 고분자 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

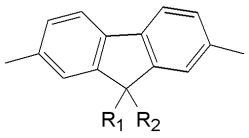
화학식 1

[0016] 

화학식 2

[0017] 

[0018] 상기 화학식 1 또는 2 에서, Ar은 벤젠, 플루오렌 등을 포함하는 방향족 화합물이며, 바람직하게는 

또는 

이다.

[0019] R_1과 R_2는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄인 C_1내지 C_{20}의 알킬기 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C_1내지 C_{20}의 알콕시기이며, 상기 알킬기 또는 알콕시기는 추가로 하나 이상의 할로젠으로 치환될 수 있다.

[0020] 바람직하게는, R_1과 R_2는 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시 및 2-에틸헥실옥시로 이루어진 군으로부터 선택되거나 조합하여 선택될 수 있다.

[0021] 상기 화학식 1 또는 2에서, x와 y의 값은 각 반복 단위의 조성을 몰분율로 나타낸 것으로서, x는 0 내지 0.99의 실수이고, y는 1-x이다.

[0022] 한편, 상기 형광 공액 고분자 화합물은 수 평균 분자량이 3,000내지 100,000인 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 본 발명은 형광 공액화 고분자 화합물을 재침전법을 이용하여 형광 고분자 나노입자로 제조하는 단계; 테트라에틸오르토실리케이트를 이용하여 가교시킨 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 나노 섬유를 3-아미노프로필트리에톡시실레인으로 처리하여 상기 나노 섬유의 표면에 아민기가 도입된 나노 섬유를 형성하는 단계; 및 상기 아민기가 도입된 나노 섬유의 표면에 상기 형광 공액화 고분자 화합물을 도입하여 다성분계 나노 섬유를 제조하

는 단계를 포함하는 다성분계 나노 섬유의 제조방법을 제공한다.

[0024] 아울러, 본 발명은 상기 다성분계 나노 섬유를 포함하는 센서를 제공한다.

[0025] 여기서, 상기 센서는 DCP의 선택적 형광 검출용 센서인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 다성분계 나노섬유는 용액상과 달리, 휴대성 및 가공성이 용이하기 때문에 센서로서의 잠재적인 기능을 갖고 있으며, 기존 센서재료의 단점을 보완하기 위하여 센서물질을 섬유 밖에 도입하여, 검출하고자 하는 물질과의 선택성 및 민감도를 증가시킬 수 있는 센서 재료로 응용할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 다성분계 나노섬유를 이용한 센서는 다른 유기화합물과는 달리 신경가스 유사체인 DCP에서만 선택적인 형광변화를 유도함으로써, 신경가스 센서로써 DCP 검출을 검출할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

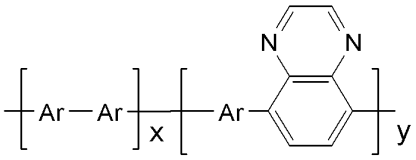
[0028] 이하, 본 발명을 설명한다.

[0029] 본 발명은 아민기가 도입된 나노 섬유 표면에, 형광 공액화 고분자 화합물을 포함하는 고분자 나노입자가 도입된 다성분계 나노섬유를 제공한다.

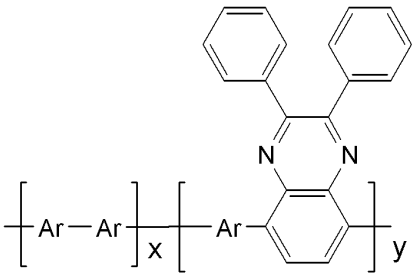
[0030] 여기서, 상기 나노 섬유는 폴리비닐알코올 나노 섬유인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

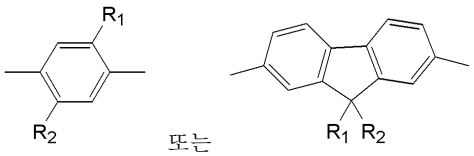
[0031] 또한, 상기 형광 공액화 고분자 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0032] [화학식 1]

[0033] 

[0034] [화학식 2]

[0035] 

[0036] 상기 화학식 1 또는 2 에서, Ar은 벤젠, 플루오렌 등을 포함하는 방향족 화합물이며, 바람직하게는 

이다.

[0037] R_1과 R_2는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄인 C_1내지 C_{20}의 알킬기 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C_1내지 C_{20}의 알콕시기이며, 상기 알킬기 또는 알콕시기는 추가로 하나 이상의 할로젠으로 치환될 수 있다.

[0038] 바람직하게는, R_1과 R_2는 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-

옥틸옥시, n-데실옥시 및 2-에틸헥실옥시로 이루어진 군으로부터 선택되거나 조합하여 선택될 수 있다.

[0039] 상기 화학식 1 또는 2에서, x와 y의 값은 각 반복 단위의 조성을 몰분율로 나타낸 것으로서, x는 0 내지 0.99의 실수이고, y는 1-x이다.

[0040] 또한, 상기 형광 공액화 고분자 화합물의 분자량은 특별히 한정되지 않으나, 수 평균 분자량이 3,000 내지 100,000인 것이 바람직하며, 그 용도에 요구되는 특성에 따라 그 범위를 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

[0041] 본 발명에서 사용한 퀴녹살린 형광 고분자 화합물은 상기 화학식 1 또는 화학식 2에 국한된 것은 아니며, DCP 감지를 위한 퀴녹살린 단위체가 같은 분자쇄에 존재하는 고분자 화합물 나노입자를 제조한 다성분계 나노섬유이면 가능하다.

[0042] 또한, 상기 화학식 1 또는 2의 플루오렌 또는 페닐렌 단위와 퀴녹살린 단위를 갖는 공중합체 형태의 고분자 화합물은 공지의 여러 가지 방법에 의해 제조될 수 있으며, 본 발명에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 형광 공액화 고분자 화합물은, 벤조싸이아다이아졸 단량체를 환원시킨 오르토페닐렌 다이아민을 다이케톤과 반응하여 제조한 퀴녹살린 유도체를 조성 몰분율을 다르게 하여 스즈키 커플링 반응에 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 또한, 상기 다성분계 나노섬유는 다양한 방법으로 제조될 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 형광 공액화 고분자 화합물을 재침전법을 이용하여 형광 고분자 나노입자로 제조하는 단계; 테트라에틸오르토실리케이트를 이용하여 가교시킨 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 나노 섬유를 3-아미노프로필트리에톡시실레인으로 처리하여 상기 나노 섬유의 표면에 아민기가 도입된 나노 섬유를 형성하는 단계; 및 상기 아민기가 도입된 나노 섬유의 표면에 상기 형광 공액화 고분자 화합물을 도입하여 다성분계 나노섬유를 제조하는 단계로 제조될 수 있다.

[0046] 구체적으로 설명하면, 먼저 형광 고분자 나노입자를 제조하기 위해, THF에 녹인 형광 공액화 고분자 용액을 재침전법으로 초음파 분해 하에서 3차 증류수에 주입한다. 여기서, 형광 고분자 나노입자를 제조하기 위하여 상기 화학식 1 또는 2의 고분자 화합물을 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 이후, 전기방사를 이용하여 나노 섬유를 제조한다.

[0048] 전기방사에 의한 나노섬유 제조 시, 섬유가 균일하게 분포되기 위하여 평판형 컬렉터가 상하 좌우로 움직이는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 전기방사는 특별히 한정되지 않으나, 컬렉터와 방사노즐 사이의 거리가 8 내지 25 cm인 것이 바람직하고, 인가 전압은 7 내지 30 kV인 것이 바람직하다.

[0050] 여기서, 방사용액에 TEOS(tetraethylorthosilicate)를 함유하여 방사 후 나노섬유를 가교시킨다.

[0051] 상기와 같이 제조된 나노 섬유는 APTES(3-aminopropyl)trietoxylsilane) 후처리를 통해 아민기를 도입한다. 후처리에 의하여 표면에 아민기가 도입된 나노섬유를 나노입자 수용액에 침지시켜 나노입자와 나노섬유의 상호간 인력을 이용하여 다성분계 나노섬유를 제조할 수 있다.

[0052] 본 발명의 다성분계 나노섬유의 색채 및 형광 변하로서 감지신호를 나타낼 수 있는 형광변화를 이용하여 신경가스 유사구조체인 DCP에 대한 화학적 검출을 확인할 수 있으며, 다성분계 나노섬유는 다성분계 나노섬유 상에서 간편하고 손쉽게 DCP를 감지할 수 있는 센서로 이용할 수 있다.

[0053] 구체적으로, 다성분계 나노섬유에 노출된 DCP의 농도가 증가할수록 다성분계 나노섬유의 형광이 점차적으로 감소하는 화학센서로 이용할 수 있다.

[0054] 더욱 상세하게 설명하면, 질소원자를 포함한 퀴녹살린 형광 고분자 나노입자는 DCP와 화학적으로 작용하여, 고분자 공액 구조의 전자밀도를 변화시켜 형광변화를 유발하게 된다. 따라서, 퀴녹살린 형광 고분자 나노입자로 제조한 다성분계 나노섬유를 DCP에 노출시키게 되면 형광감소를 나타내며, 기존 대한민국 특허 제 2013-112534호에 기재된 내용인 고체상태 퀴녹살린 형광고분자를 내부에 포함하여 방사된 나노섬유의 형광효율보다, 상기와 같이 제조된 다성분계 나노섬유가 더 높은 형광효율을 갖고 있기 때문에 DCP에 대해 민감한 형광변화를 나타나게 되며, 이를 DCP 감지 신호로 사용할 수 있다.

[0055] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0056] **[제조예 A] 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자의 제조**

[0057] **[제조예 A-1] 화학식 1의 플루오렌계 고분자 화합물 (1)** (Ar = 9,9-다이옥틸 플루오렌)

[0058] 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자의 제조에 대한 자세한 내용은 대한민국 특허 제 2013-112534호에 기재되어 있다. 9,9-다이옥틸-2,7 다이브로모 플루오렌 0.34 g (0.621 mmol)과 9,9-다이옥틸 플루오렌-2,7-다이보로닉에시드 비스(1,3-프로판디올) 에스터 0.492 g (0.828 mmol)과 5,8-다이브로모퀴녹살린 0.02 g (0.069 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.047 g (0.041 mmol)을 습기가 제거된 톨루엔 5 ml에 녹인 후 2M K_2CO_3 3 ml와 물 2 ml를 첨가한 후 Aliquat 336을 2~3 방울 넣고 48시간 동안 90℃에서 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 메탄올에 부어 고체를 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 메탄올, 아세톤, 물의 순서대로 차례를 세척하고 건조하여 분자량이 7000이상 이며, Ar이 9,9-다이옥틸 플루오렌인 퀴녹살린계 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 y는 13%의 몰분율을 차지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0059] ^{1}H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ = 7.87~7.69 ppm (m, 11.74H, 방향족), 2.13 ppm (s, 7.48H, 알킬), 1.28~0.8 ppm (알킬).

[0060] **[제조예 A-2] 화학식 1의 페닐렌계 고분자 화합물 (2)** (Ar = 1,4-페닐렌)

[0061] 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자의 제조에 대한 자세한 내용은 대한민국 특허 제 2013-112534호에 기재되어 있다. 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸록시)벤젠 0.30 g (0.62 mmol)과 2,5-비스(옥틸록시)페닐다이보로닉에시드 0.34 g (0.82 mmol)과 5,8-다이브로모 퀴녹살린 0.02 g (0.068 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.047 g (0.041 mmol)을 습기가 제거된 THF 5 ml에 녹인 후 2 M K_2CO_3 3 ml와 물 2 ml을 첨가 한 후 Aliquat 336을 2 ~ 3방울 넣고 48시간 동안 90 ℃에서 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각 하고 메탄올에 부어 고체를 석출시킨 다음 석출물을 여과 하였다. 여과하여 얻어진 고체를 메탄올, 아세톤, 물의 순서대로 차례로 세척하고 건조하여 분자량이 7000이상 이며, Ar 이 1,4-페닐렌인 퀴녹살린계 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 y는 15%의 몰분율을 차지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0062] ^{1}H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ = 7.15~6.80 ppm (m, 5.5H, 방향족), 3.95~3.80 ppm (m, 7.4H, 알킬), 1.65~1.52 (m, 7.4H, 알킬) 1.28~1.23 ppm (t, 37H, 알킬), 1.01~0.87 ppm (m, 11.1H, 알킬).

[0063] **[제조예 A-3] 화학식 2의 플루오렌계 고분자 화합물 (3)** (Ar = 9,9-다이옥틸 플루오렌)

[0064] 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자의 제조에 대한 자세한 내용은 대한민국 특허 제 2013-112534호에 기재되어 있다. 9,9-다이옥틸-2,7-다이브로모 플루오렌 0.2 g (0.369 mmol)과 9,9-다이옥틸 플루오렌-2,7-다이보로닉에시드 비스(1,3-프로판디올) 에스터 0.27 g (0.492 mmol) 과 5,8-다이브로모-2,3-다이페닐퀴녹살린 0.04 g (0.041 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.064 g (0.055 mmol)을 습기가 제거된 톨루엔 5 ml에 녹인 후 2M K_2CO_3 3 ml와 물 2 ml를 첨가한 후 Aliquat 336을 2 ~ 3방울 넣고 48시간 동안 90℃에서 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 메탄올에 부어 고체를 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 메탄올, 아세톤, 물의 순서대로 차례를 세척하고 건조하여 분자량이 7000이상 이며, Ar이 9,9-다이옥틸 플루오렌인 퀴녹살린계 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 y는 18%의 몰분율을 차지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0065] ^{1}H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ = 7.78~7.64 ppm (m, 13.08H, 방향족), 2.13 ppm (s, 7.28H, 알킬) 1.27~0.81 ppm (m, 45.6H, 알킬).

[0066] **[제조예 A-4] 화학식 2의 페닐렌계 고분자 화합물 (4)** (Ar = 1,4-페닐렌)

[0067] 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자의 제조에 대한 자세한 내용은 대한민국 특허 제 2013-112534호에 기재되어 있다. 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸록시)벤젠 0.47 g (0.96 mmol)과 2,5-비스(옥틸록시)페닐다이보로닉에시드 0.3 g (0.7 mmol)과 5,8-다이브로모-2,3-다이페닐퀴녹살린 0.035 g (0.08 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.05 g (0.035 mmol)을 습기가 제거된 THF 5 ml에 녹인 후 2 M K_2CO_3 3 ml와 물 2 ml을 첨가한 후 Aliquat 336을 2 ~ 3방울 넣고 48시간 동안 90 ℃에서 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각 하고 메탄올에 부어 고체를 석출시킨 다음 석출물을 여과 하였다. 여과하여 얻어진 고체를 메탄올, 아세톤, 물의 순서대로 차례로 세척하고 건조하여 분자량이 7000이상 이며, Ar인 1,4-페닐렌인 퀴녹살린계 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 y는 20%의 몰분율을 차지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0068] ^{1}H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ = 7.17~6.93 ppm (m, 6H, 방향족), 4.00~3.85 ppm (m, 7.2H, 알킬), 1.66~1.58 (m, 7.2H, 알킬) 1.27~1.12 ppm (t, 36H, 알킬), 0.90~0.84 ppm (m, 8.4H, 알킬).

[0069] **[제조예 B] 다성분계 나노섬유 제조**

[0070] **[제조예 B-1] 전기방사에 의한 PVA 나노섬유 제조**

[0071] 방사용액 준비를 위해 50 ml 바이알에 PVA(7 wt%)을 3차 증류수 5.5 ml에 6시간 동안 60℃에서 교반하여 녹인다. TEOS 용액을 제조하기 위해 TEOS 2.48 ml, ethanol 1.75 ml, 물 1.26 ml (몰 비율 - TEOS : ethanol : 물 = 1.11 : 3 : 7)을 바이알에 넣고 60℃에서 1시간 동안 교반한 후 상온으로 냉각한다. 0.1 M 의 염산을 TEOS 용액에 첨가한 뒤 1시간 동안 60℃에서 교반하여 TEOS 용액을 준비한다. PVA용액이 완전히 녹은 것을 확인한 다음 TEOS 용액 5.5 ml를 첨가한다. 1시간 동안 교반한 뒤 다음 방사용액을 시린지에 넣고 시린지 펌프에 올려 놓은 후 전기방사를 위한 컬렉터와 노즐사이의 거리를 10 cm로 조절하였다. 상온에서 15 ~ 20 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동하여 1시간 동안 전기 방사하였다.

[0072] **[제조예 B-2] 퀴녹살린 고분자를 이용한 나노입자 제조**

[0073] 공액화 고분자 나노입자의 제조에 대한 자세한 내용은 대한민국 특허 제2012-106850호에 기재되어 있다. 나노입자의 제조방법에 대해 간단하게 설명하면 다음과 같다. 제조예 A-1, A-2, A-3 및 A-4에서 제조된 퀴녹살린 형광 고분자 (1), (2), (3) 및 (4) 1 mg을 THF 1 ml에 잘 녹인다. 50 ml 바이알에 3차 증류수 12 ml을 넣고 THF에 녹인 고분자 용액 1 ml을 초음파 분해하에서 빠르게 주입시켜 재침전법으로 고분자 나노입자 N1, N2, N3 및 N4를 얻는다. 30분 동안 초음파 분해 후 고분자 나노입자 용액에 들어있는 THF를 제거하기 위해 10분 동안 질소기체를 주입시켜준다. 균일한 크기의 나노입자를 얻기 위해 THF가 제거된 고분자 나노입자 용액을 실린지 필터를 이용해 걸러준다. 이 때 사용된 실린지 필터의 기공크기는 0.45 μm 이다. 이렇게 제조한 나노입자 N1, N2, N3 및 N4는 입도분석기로 입자크기를 측정한 결과 70 nm에서 80 nm의 좁은 직경분포를 나타내는 것을 확인하였으며, 제타-전위 측정 결과 -40 mv에서 -30 mv의 음전하를 나타내는 것을 확인하였다. 또한 형광광도계에서 488 nm, 522 nm, 501 nm, 517 nm에서 최대 방출파장을 나타내는 것을 확인하였다.

[0074] **[제조예 B-3] 아민기가 도입된 PVA 나노섬유 제조**

[0075] 제조된 PVA 나노섬유에 아민기를 도입하기 위한 과정은 다음과 같다. 톨루엔 20 ml에 2 wt%의 APTES를 넣고 잘 섞어준 다음, 제조예 B-1에서 제조한 부직포 형태의 PVA 나노섬유를 침지한다. 나노섬유 형태를 유지하며 천천히 1시간 동안 교반 시켜준 뒤 나노섬유를 꺼내어 페트리디쉬에 올려놓고 100℃에서 30분 동안 열을 가해준다. 반응하지 않은 APTES를 제거하기 위해 PVA 나노섬유를 톨루엔과 아세톤으로 수세한 뒤 건조한다. PVA 나노섬유에 아민기가 도입되었는지 확인하기 위해 XPS와 원소분석 결과 질소원자가 존재하는 것을 확인한 뒤 다음 반응을 진행하였다.

[0076] **[제조예 B-4] 다성분계 나노섬유 제조**

[0077] 아민기가 도입된 PVA 나노섬유를 제조예 B-2의 방법으로 제조한 나노입자 N1, N2, N3 및 N4 수용액에 침지 시킨 후 나노섬유 형태를 유지하며 천천히 1시간 동안 교반 시켜준다. 1시간 교반 후 나노섬유를 꺼내어 물로 3회 수세하고 건조시킨다. 이렇게 제조된 다성분계 나노섬유 F1, F2, F3 및 F4를 형광광도계로 측정한 결과, 나노입자 N1, N2, N3 및 N4의 최대 방출파장에서 발광하였으며, 주사전자현미경으로 관찰한 결과 나노입자와 나노섬유의 상호간인력에 의해 나노입자가 나노섬유 표면에 잘 도입되어 있음을 확인하였다.

[0078] **[비교 제조예] 퀴녹살린 형광 고분자를 함유하는 PMMA 나노섬유 제조**

[0079] 방사용액 준비를 위해 20 ml 바이알에 PMMA 2 g을 클로로포름 10 ml에 1시간 동안 교반하여 녹인 후, 제조예 A-1의 고분자 (1) 0.02 g (1 wt %)을 바이알에 넣고 25℃에서 약 8시간 이상 교반하여 혼합하였다. 완전히 혼합된 것을 확인한 다음 방사용액을 시린지에 넣고 시린지 펌프에 올려 놓은 후 컬렉터와 노즐사이의 거리를 15 cm 로 조절하였다. 상온에서 7 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동하여 1시간 동안 전기 방사하였다.

[0080] **[실험예] DCP 센서로서 감지 성능평가**

[0081] **[실험예 1] 다성분계 나노섬유를 이용한 DCP의 검출**

[0082] 제조예 B-4에서 제조된 다성분계 나노섬유 F1, F2, F3 및 F4 에서 DCP에 대한 화학적 검출 능력을 확인하기 위하여, 에탄올에 용해된 DCP의 농도 범위는 1.0×10^{-4}에서 1.1×10^{-2} 몰농도로 10배씩 증가하였다. 다성분계 나노섬유를 DCP 용액에 노출하고 10분 뒤, 다성분계 나노섬유의 형광변화를 형광 광도계를 이용하여 관찰하였다.

[0083] 형광 광도계를 이용하여 관찰한 결과, 다성분계 나노섬유 F1, F2, F3 및 F4에 노출되는 DCP의 농도가 증가할수록 다성분계 나노섬유의 점차적인 형광변화가 관찰되었다. 다성분계 나노섬유에 DCP를 노출하면, 노출하기 전보다 다성분계 나노섬유 F1, F2, F3 및 F3의 최대방출파장 488 nm, 522 nm, 501 nm, 517 nm의 녹색 형광강도가 최대 76%, 69%, 77%, 73% 감소하는 것을 알 수 있었으며. 이는 UV 램프하에서 육안으로도 식별이 가능하였다.

[0084] **[실험예 2] 다성분계 나노섬유상에서 유기인화합물에 대한 선택적 감지 성능평가**

[0085] 센서물질의 DCP에 대한 선택성을 확인하기 위하여 DCP 대신 DCP와 유사구조를 갖는 유기화합물인 다이메틸메틸포스포네이트 (dimethylmethylphosphonate; DMMP), 트리에틸포스페이트 (triethylphosphate; TEP), 트리부틸포스페이트 (tributylphosphate; TBP)를 같은 몰농도로 사용하였다. 제조예 B-4의 다성분계 나노섬유 F1, F2, F3 및 F4를 에탄올에 용해시킨 DMMP, TEP 및 TBP 용액에 노출하였다. 10분 동안 노출 후, 다성분계 나노섬유 F1, F2, F3 및 F4의 형광변화를 형광광도계로 측정하였다. 다성분계 나노섬유 F1, F2, F3 및 F4는 DMMP의 첨가에 의하여 488nm, 522 nm, 501 nm, 517 nm 의 녹색형광은 각각 9%, 13%, 10%, 11%로 감소 하였으며, TEP첨가에 의하여 16%, 17%, 14%, 12% 그리고 TBP첨가에 의하여 10%, 11%, 7%, 8%로 감소하였다. 이는 아주 미미한 변화로서 다른 유기화합물과 다성분계 나노섬유 F1, F2, F3 및 F4의 작용이 없음을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로 보아 퀴녹살린계 형광 고분자 나노입자로 제조한 다성분계 나노섬유는 DCP의 존재와 농도에 따라 형광세기의 변화가 나타나며, DCP에 대하여 선택적인 화학 센서로 이용될 수 있음을 확인하였다.

[0086] **[비교실험예 1] PMMA 나노섬유를 이용한 DCP의 검출**

[0087] 상기 비교 제조예에서 제조된 PMMA 나노섬유에 에탄올에 용해된 DCP용액을 떨어뜨린 후 형광변화를 형광광도계로 측정하였다. 형광광도계를 이용하여 관찰한 결과, DCP의 농도가 0 에서 1.1×10^{-2} 몰농도로 증가 할수록 PMMA 나노섬유에서 점차적인 형광 변화가 관찰되었다. 고분자의 농도가 PMMA 대비 1 wt% 인 용액으로 방사하여 얻은 청록색 형광을 띠는 PMMA 나노섬유에 DCP 용액을 노출시킨 뒤, 형광광도계로 측정한 결과, 425 nm 청색형광의 세기는 51% 감소하였고, 470 nm 녹색형광의 세기는 62% 감소하였다. 상대적으로 녹색형광의 세기 감소율이 청색형광 세기 감소율보다 더 크기 때문에 UV 램프 에서, 청록색 형광이 청색형광으로 변화함을 확인하였다. 이는 UV램프 하에서 육안으로 식별이 가능하였다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】
【보정항목】 명세서
【보정세부항목】 식별번호 [0012}
【변경전】
DOP
【변경후】
DOP(diethylchlorophosphate)

【직권보정 2】
【보정항목】 명세서
【보정세부항목】 식별번호 [0051]
【변경전】
APTES
【변경후】
APTES(3-aminopropyl)trietoxylsilane)

【직권보정 3】
【보정항목】 명세서
【보정세부항목】 식별번호 [0050]
【변경전】
TEOS
【변경후】
TEOS(tetraethylorthosilicate)