

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0048504
B32B 18/00 (2006.01) (43) 공개일자 2006년05월18일

(21) 출원번호 10-2005-0054643
(22) 출원일자 2005년06월23일

(30) 우선권주장 1020040047287 2004년06월23일 대한민국(KR)
1020040051254 2004년07월01일 대한민국(KR)

(71) 출원인 서강대학교산학협력단
서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자 윤경병
서울 종로구 평창동 345-123
이진석
서울 노원구 월계3동 삼호아파트 35-202
하광
서울 서초구 반포동 982번지 반포아파트 33-307
이윤조
서울 마포구 염리동 98-14 103호
장용
서울 마포구 신수동 15-1

(74) 대리인 백남훈
이학수

심사청구 : 있음

(54) 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법 및 이에 사용되는 제조장치

요약

본 발명은 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법 및 이에 사용되는 제조장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기질, 연결화합물 및 분자체 입자가 결합되어 형성되는 기질-분자체막 복합체의 제조방법에 있어서, 단순 환류 대신에 15 KHz ~ 100 MHz의 초음파를 사용하여 기질과 연결화합물, 분자체 입자와 연결화합물, 연결화합물과 연결화합물 또는 연결화합물과 중간 연결화합물 사이의 공유, 이온, 배위 또는 수소결합을 유도함으로써, 다양한 방법으로 기질과 분자체 입자를 결합시킬 수 있을 뿐만 아니라 시간과 에너지를 절약하면서 현저히 높은 부착속도, 부착세기, 부착정도 및 조밀도를 가지며, 연결화합물이 결합된 기질과 그렇지 않은 기질이 혼합되어 있는 경우에는 선택적으로 연결화합물이 결합된 기질 모두에만 고르게 분자체 입자를 부착시킬 수 있어서 기질-분자체막 복합체의 대량 생산이 가능하도록 개선된, 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법 및 이에 사용되는 제조장치에 관한 것이다.

대표도

도 1a

색인어

초음파, 기질-분자체막 복합체, 부착강도, 부착속도, 조밀도, 대량생산

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a는 본 발명에 따른 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체 제조장치(100)의 기본 구조를 나타내고, 이는 용매 1(S1)과 기질-분자체막 복합체의 반응물이 담긴 반응용기(10), 용매 2(S2)가 담겨있고 반응용기를 수용하는 외부용기(20), 초음파 발생수단(30a) 및 온도조절수단(40)을 포함하고, 온도조절수단(40)은 냉각수 발생수단(41)과 냉각수 순환코일(42)로 이루어지며,

도 1b는 용매 1(S1)과 기질-분자체막 복합체의 반응물이 담긴 반응용기(10)에 직접 초음파가 전달되도록 변형한(30b) 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체 제조장치(100)의 구조를 나타내고,

도 1c는 용매 2(S2)가 담겨있고 반응용기(10)를 수용하는 외부용기(20)에 직접 초음파가 전달되도록 변형한(30c) 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체 제조장치(100)의 구조를 나타내고,

도 1d는 반응용기(10)를 사용하지 않고 기질-분자체막 복합체를 제조하는 제조장치의 구조를 나타내며,

도 2는 본 발명에 따른 A 형 초음파법에 사용되는 기질의 형태를 나타내고,

도 3은 도 2의 기질의 형태를 확장시킨 기질의 형태를 나타내며,

도 4는 A 형 초음파법(A), B 형 초음파법(B) 및 단순 환류법(C)을 사용하여 3-클로로프로필기 단층이 코팅된 유리(CP-G) 위에 실리카라이트를 부착시킨 경우의 시간에 따른 실리카라이트의 부착정도(degree of coverage, DOC)를 나타내는 그래프이고,

도 5는 A 형 초음파법으로 2 분(A), B 형 초음파법으로 2 분(B), 단순 환류법으로 24 시간(C) 동안 CP-G 위에 실리카라이트를 부착시킨 경우의 단층막의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지이고 (D)는 B형 초음파법으로 2분 동안 CP-G 위에 제올라이트 A를 부착시킨 경우의 주사현미경 이미지이며,

도 6은 단순 환류법으로 24 시간, A 형 초음파법으로 2 분 및 B 형 초음파법으로 2 분 동안 반응시켜 얻은 각각의 기질-분자체 입자 단층막을 순수한 용매1만 존재하는 환경에서 초음파를 가할 때 실리카라이트 입자의 이탈정도를 나타내는 그래프이고,

도 7은 본 발명에 따른 B 형 초음파법으로 CP-G에 실리카라이트를 부착시킬 경우, 반응온도가 시간에 따른 실리카라이트의 부착정도에 미치는 영향에 관한 그래프이며,

도 8은 본 발명에 따른 초음파법을 사용하여 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리(Bare glass, BG) 1 장, 10 장의 CP-G, 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리 1장의 순서로 $(BG/(CP-G)_{10}/BG)$ 포갠 기질에 실리카라이트 입자들을 부착시켰을 때, BG 사이에 위치한 10 장의 CP-G에 부착되는 실리카라이트 입자의 DOC를 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법 및 이에 사용되는 제조장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기질, 연결화합물 및 분자체 입자가 결합되어 형성되는 기질-분자체막 복합체의 제조방법에 있어서, 단순 환류 대

신에 15 KHz ~ 100 MHz의 초음파를 사용하여 기질과 연결화합물, 분자체 입자와 연결화합물, 연결화합물과 연결화합물 또는 연결화합물과 중간 연결화합물 사이의 공유, 이온, 배위 또는 수소결합을 유도함으로써, 다양한 방법으로 기질과 분자체 입자를 결합시킬 수 있을 뿐만 아니라 시간과 에너지를 절약하면서 현저히 높은 부착속도, 부착세기, 부착정도 및 조밀도를 가지며, 연결화합물이 결합된 기질과 그렇지 않은 기질이 혼합되어 있는 경우에는 선택적으로 연결화합물이 결합된 기질 모두에만 고르게 분자체 입자를 부착시킬 수 있어서 기질-분자체막 복합체의 대량 생산이 가능하도록 개선된, 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법 및 이에 사용되는 제조장치에 관한 것이다.

제올라이트는 알칼리 및 알칼리토금속의 규산 알루미늄 수화물인 광물의 총칭을 의미하는데, 3 차원 세공(pore)의 구조, 모양 및 크기에 따라 여러 종류로 분류된다. 제올라이트 골격에서 규소 이온이 알루미늄 이온으로 대체된 자리는 전하 결손을 보상하기 위하여 양이온들이 구조 내에 개입될 수 있고, 양이온이 차지하는 공간 이외의 나머지 공간은 일반적으로 물분자들로 채워져 있다. 제올라이트를 200 ~ 300 °C로 일정 시간 동안 가열하면 양이온 또는 물을 방출시키고 세공 속으로 다른 분자들을 받아들일 수 있는데, 이런 과정을 통해 미립 분자에 대한 크기 선택(size selectivity) 또는 형상 선택(shape selectivity)의 기능을 할 수 있어서 분자체(molecular sieve)로 많이 사용되어 왔다.

또한, 제올라이트의 규소(Si)와 알루미늄(Al)의 그 일부 또는 전체를 여러 다른 원소로 대체시킨 제올타입 다공성 분자체(zeotype molecular sieve)들도 산업상 많이 활용되고 있다. 예컨대, 양이온이 금속 원소로 치환된 제올라이트 유사물질은 석유화학 산업에서 원유의 크래킹 촉매로 사용될 수 있고, 그 외에도 제올라이트 및 제올라이트 유사물질은 탈수건조제, 흡착제, 기체정화제, 세제첨가제, 이온교환제, 토양개량제, 센서의 담체 등으로 유용하다.

이러한 제올라이트 및 그 유사물질은 대체로 미세 분말로 존재하는데, 이들을 효과적으로 활용하기 위해서 종래부터 미세 분말 형태의 분자체 입자들을 기질 표면에 부착시키는 연구가 활발히 이루어져 왔다.

가장 간단한 방법으로는, 기질을 제올라이트 결정으로 만든 혼탁액 속에 담그어 제올라이트 표면과 기질의 표면 사이의 물리적 인력에 의해 제올라이트 입자를 부착시키는 방법이 있었다[L. C. Boudreau, J. A. Kuck, M. Tsapatsis, J. Membr. Sci. 1999, 152, 41-59]. 이 방법은 혼탁액에서 제올라이트를 꺼내는 속도를 조절함으로써 제올라이트의 분산 정도를 조절하는 방법이므로 제올라이트 입자가 고른 단층막을 형성하기 어려웠고, 또한 기질에 제올라이트가 단순히 물리적으로 흡착되어 있는 상태이므로 그 입자가 기질에서 쉽게 이탈되는 경향이 있었다.

다른 방법으로는, 기질과 제올라이트를 연결해 주는 스페이서(spacer)로 메틸디메톡시실릴기($\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}-$)를 양 쪽에 가지고 있는 화합물을 이용하는 방법이다[Z. Li, C. Lai, T. E. Mallouk, Inorg. Chem, 1989, 28, 178-182]. 이는 메틸디메톡시실릴기를 양 쪽 끝에 가지는 화합물의 한 쪽 메틸디메톡시실릴기와 기질을 먼저 공유결합 시킨 후, 제올라이트 입자와 섞어 주어 다른 한 쪽의 메틸디메톡시실릴기와 제올라이트의 공유결합을 유도하는 방법이다. 제올라이트를 단순히 혼탁액 속에 담그는 방법보다 부착력은 강하였지만 제올라이트 입자들의 방향성을 조절할 수 없을 뿐만 아니라, 스페이서 양 쪽의 메틸디메톡시실릴기가 동시에 기질에 결합하여 오히려 기질과 제올라이트의 결합을 방해하는 경우도 있어서 문제가 되었다.

또 다른 방법은 단단계 이온결합을 이용하여 기질과 제올라이트를 부착시키는 방법이다[L. C. Boudreau, J. A. Kuck, M. Tsapatsis, J. Membr. Sci. 1999, 152, 41-59]. 이는 기질 표면에 공유결합된 아미노프로필기를 염산으로 처리하여 암모늄 이온에 의해 기질 표면이 양전하를 띄게 하고, 나트륨 폴리스티렌술포산 중합체를 처리하여 기질 표면을 음전하를 띄는 고분자 중합체로 코팅한다. 이런 방법을 교대로 실시하여 이온결합에 의한 제올라이트 박막을 형성시키는 방법인데, 이는 여섯 단계 이상의 복잡한 공정을 거쳐야 하고 제올라이트가 다소 일정하게 배열되기는 하지만 그 정도가 뚜렷하지 않으며 부착정도가 떨어지는 문제가 있었다.

위의 방법들 이외에도 기질에 제올라이트 입자의 핵들을 생성시킨 후 이를 성장시켜 기질 표면 위에서 제올라이트 막을 직접 합성시키는 방법 등도 제안되었으나[J. C. Jansen, D. Kashchiev, A. Erdem-Senatalar, Stud. Surf. Catal. 1994, 85, 215-250 등] 제올라이트 합성 조건 하에서 변질되지 않는 기질을 사용하여야 한다는 한계와 생성되는 제올라이트 단층막의 두께를 필요에 따라 조절할 수 없다는 단점이 있었다.

최근에는, 제올라이트 및 그 유사물질의 입자 크기를 나노 수준으로 구현할 수 있게 됨에 따라 첨단 신소재로 이용하려는 다수의 연구가 있어 왔다[G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater. 28, 359 (1989)]. 특히, 3 차원적 메모리 소재[G. A. Ozin, A. Stein, G. D. Stucky, J. P. Godber, J. Inclusion Phenom. 6, 379 (1990)], 빛 에너지의 집결장치[M. Borja, P. K. Dutta, Nature 362, 43 (1993); M. Sykora, J. R. Kincaid, Nature 387, 162 (1997); Y. Kim et al., J. Phys. Chem. 101, 2491 (1997) 등], 전극 보조 물질[D. R. Rolison, C. A. Bessel, Acc.

Chem. Res. 33, 737 (2000)], 반도체 양자점 및 양자선[N. Herron et al., J. Am. Chem. Soc. 111, 530 (1989)], 분자 회로[T. Bein, P. Enzel, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1737 (1989)], 감광장치[G. Grubert, M. Stockenhuber, O. P. Tkachenko, M. Wark, Chem. Mater. 14, 2458 (2002)], 발광체[G. Calzaferri et al., J. Mater. Chem. 12, 1 (2002)], 비선형 광학물질[S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, J. Bierlein, J. Am. Chem. Soc. 110, 2986 (1988)], 레이저 발광소자[U. Vietze et al., Phys. Rev. Lett. 81, 4628 (1998)]들의 담체(host) 등에 대한 연구가 활발하다.

본 발명자들은 위에서 설명한 기존의 부착 방법들의 문제점을 해결하고 첨단 신소재로서의 가능성을 인정받고 있는 제올라이트 및 그 유사물질이 효과적으로 이용될 수 있도록 하기 위하여, 나노미터 혹은 마이크로미터 크기의 미세한 제올라이트 입자들을 일정한 방향으로 배열하여 2 차원 혹은 3 차원의 밀집구조체(제올라이트 초결정)로 조립하는 기술을 개발하여 왔고[A. Kulak, Y. -J. Lee, Y. S. Park, K. B. Yoon, Angew. Chem. Int. Ed. 39, 950 (2000); S. Y. Choi, Y. -J. Lee, Y. S. Park, K. Ha, K. B. Yoon, J. Am. Chem. Soc. 122, 5201 (2000); A. Kulak, Y. S. Park, Y. -J. Lee, Y. S. Chun, K. Ha, K. B. Yoon, J. Am. Chem. Soc. 122, 9308 (2000); G. S. Lee, Y. -J. Lee, K. Ha, K. B. Yoon, Tetrahedron 56, 6965 (2000); K. Ha, Y. -J. Lee, H. J. Lee, K. B. Yoon, Adv. Mater. 12, 1114 (2000); K. Ha, Y. -J. Lee, D. -Y. Jung, J. H. Lee, K. B. Yoon, Adv. Mater. 12, 1614 (2000); G. S. Lee, Y. -J. Lee, K. B. Yoon, J. Am. Chem. Soc. 123, 9769 (2001); K. Ha, Y. -J. Lee, Y. S. Chun, Y. S. Park, G. S. Lee, K. B. Yoon, Adv. Mater. 13, 594 (2001); G. S. Lee, Y. -J. Lee, K. Ha, K. B. Yoon, Adv. Mater. 13, 1491 (2001); Y. S. Chun, K. Ha, Y. -J. Lee, J. S. Lee, H. S. Kim, Y. S. Park, K. B. Yoon, Chem. Comm. 17, 1846 (2002); J. S. Park, G. S. Lee, Y. -J. Lee, Y. S. Park, K. B. Yoon, J. Am. Chem. Soc. 124, 13366 (2002); J. S. Park, Y. -J. Lee, K. B. Yoon, J. Am. Chem. Soc. 126, 1934 (2004); K. Ha, J. S. Park, K. S. Oh, Y. S. Zhou, Y. S. Chun, Y. -J. Lee, K. B. Yoon, Micropor. Mesopor. Mater. (2004)], 기질에 제올라이트 분자체 또는 이의 유사체를 단층 또는 다층으로 결합시킨 복합체 및 이의 제조방법에 대하여 특허를 받은 바 있다[대한민국 등록특허 335966호, PCT/KR00/01002].

위 특허는 (1) 기질과 연결화합물(중간체 1)을 공유결합 시키고, 분자체 입자와 연결화합물(중간체 2)을 공유결합 시킨 후, 두 연결화합물 말단의 관능기를 이용하여 중간체 1과 중간체 2를 공유, 이온 또는 배위결합 시켜서 기질-분자체막 복합체를 형성시키는 방법, (2) 기질 또는 분자체 입자와 연결화합물의 한 쪽 말단을 공유결합 시키고 그 연결화합물의 다른 쪽 말단을 기질 또는 분자체와 직접 결합시켜서 기질-분자체막 복합체를 형성시키는 방법, (3) 중간체 1과 중간체 2 사이에 중간 연결화합물을 삽입하여 기질과 분자체 입자 사이의 길이를 조절하면서 기질-분자체막 복합체를 형성시키는 방법, (4) 상기 (1) 내지 (3)을 반복적으로 수행하여 기질에 다층의 분자체막을 형성하는 방법 등을 개시하는데, 이는 기질-분자체막 복합체가 첨단 신소재로 응용될 수 있도록 획기적인 기여를 하였으나, 기질과 연결화합물, 분자체 입자와 연결화합물, 연결화합물과 연결화합물 및 연결화합물과 중간 연결화합물 사이의 결합에 있어서 단순 환류법을 사용하였기 때문에, 에너지 효율과 부착 속도가 낮고, 부착된 제올라이트 입자 간의 밀집도가 떨어지며, 부착된 제올라이트와 기질 간의 결합의 세기가 약한 문제가 있었다. 또한 단순 환류의 한계로 대량 생산이 어려웠다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자는 종래 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과, 기질과 연결화합물, 분자체 입자와 연결화합물, 연결화합물과 연결화합물 또는 연결화합물과 중간 연결화합물 사이의 결합시 종래의 단순 환류법 대신에 초음파법을 사용하면 기질, 연결화합물, 중간 연결화합물 및 분자체 입자 간의 결합이 공유, 이온, 배위 또는 수소결합 등으로 확대되고, 연결화합물로 사용할 수 있는 화합물의 종류도 다양해지며, 기질-분자체막 복합체 제조시 시간과 에너지를 절약하면서도 분자체 입자의 부착속도, 부착세기, 부착정도 및 조밀도가 우수해지며 연결화합물이 결합된 기질과 그렇지 않은 기질이 혼합되어 있는 경우에는 선택적으로 연결화합물이 결합된 기질 모두에만 고르게 분자체 입자가 부착될 수 있어서 기질-분자체막 복합체의 대량 생산이 가능하다는 사실을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 결합 에너지원으로 15 KHz ~ 100 MHz의 초음파를 사용하여 기질에 분자체 입자들을 단층 또는 다층막 형태로 부착시키는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

또한, 본 발명은 초음파를 이용하여 기질에 분자체 입자들을 단층 또는 다층막 형태로 부착시키는 방법에 사용되는 제조장치를 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 15 KHz ~ 100 MHz의 초음파를 사용하여 기질과 연결화합물, 분자체 입자와 연결화합물, 연결화합물과 연결화합물 또는 연결화합물과 중간 연결화합물의 결합을 유도하는 단계를 포함하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법을 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 기질, 연결화합물 및 분자체 입자가 결합되어 형성되는 기질-분자체막 복합체의 제조방법에 있어서, 단순 환류 대신에 15 KHz ~ 100 MHz의 초음파를 사용하여 기질과 연결화합물, 분자체 입자와 연결화합물, 연결화합물과 연결화합물 또는 연결화합물과 중간 연결화합물 사이의 공유, 이온, 배위 또는 수소결합을 유도함으로써, 다양한 방법으로 기질과 분자체 입자를 결합시킬 수 있을 뿐만 아니라 시간과 에너지를 절약하면서 현저히 높은 부착속도, 부착세기, 부착정도 및 조밀도를 가지며, 연결화합물이 결합된 기질과 그렇지 않은 기질이 혼합되어 있는 경우에는 선택적으로 연결화합물이 결합된 기질 모두에만 고르게 분자체 입자를 부착시킬 수 있어서 기질-분자체막 복합체의 대량 생산이 가능하도록 개선된, 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법 및 이에 사용되는 제조장치에 관한 것이다.

먼저, 본 발명에서 사용하는 용어들을 정의한다.

본 발명의 "기질"은 다음 1 내지 6의 화합물을 의미한다.

1. 규소, 알루미늄, 티탄, 주석, 인듐 등 각종 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2 종 이상 포함되어 있는 산화물로서 표면에 히드록시기를 가지는 모든 물질. 예컨대, 석영, 운모, 유리, ITO 유리(인듐주석산화물이 증착된 유리), 주석 산화물(SnO_2) 등의 각종 전도성 유리, 실리카, 다공성 실리카, 알루미나, 다공성 알루미나, 이산화티탄, 다공성 이산화티탄, 규소 웨이퍼 등이 있다.
2. 금, 은, 동, 백금과 같이 티올기(-SH)나 아민기(-NH₂)와 결합하는 금속
3. 표면에 다양한 관능기를 가지는 중합체. 예컨대, 폴리비닐 클로라이드(PVC), 메리필드 펩타이드 수지(Merrifield peptide resin) 등이 있다.
4. 셀레늄화아연(ZnSe), 비소화갈륨(GaAs) 또는 인화인듐(InP)의 반도체 화합물이나, 반도체 특성을 띠는 황화물, 셀레늄 화합물 또는 인화물
5. 천연 또는 합성 제올라이트 및 제오타입 다공성 분자체
6. 셀룰로오스, 녹말(아밀로오스 및 아밀로펙틴), 리그닌 등 표면에 히드록시기를 가지는 천연 고분자 또는 표면에 히드록시기를 갖도록 처리가 가능한 천연 고분자 및 전도성 고분자

"분자체(molecular sieves)"는 분자의 크기가 다른 분자들이 혼합되어 있을 때 이를 분리시키는 여과기를 의미하며, 본 발명에서는 표면에 히드록시기를 가지는 모든 다공성 산화물 또는 황화물을 포함한다. 분자체의 골격을 이루는 원자들은 규소, 알루미늄, 갈륨, 붕소, 인, 산소, 황 등의 주족원소 뿐만 아니라, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 망간, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 등의 여러 전이금속들도 가능하다. 또한 세공에 치환되는 양이온 또는 병속의 배(ship-in-a-bottle) 기법에 의해 합성되는 양이온의 종류에 상관없이 본 발명의 분자체에 포함된다. 분자체의 바람직한 예들을 예시하면 다음의 1 내지 8과 같다.

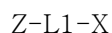
1. 천연 및 합성 제올라이트
2. MFI 구조를 갖는 제올라이트 및 유사물질(ZSM-5, 실리카라이트-1, TS-1 또는 전이금속이 부분적으로 치환된 메탈로-실리카라이트-1 등)
3. MEL 구조를 갖는 제올라이트 및 유사물질(ZSM-11, 실리카라이트-2, TS-2 또는 전이금속이 부분적으로 치환된 메탈로-실리카라이트-2 등)
4. 제올라이트 A, X, Y, L, 베타, 모오테나이트, 페리어라이트, ETS-4 또는 ETS-10 등)
5. 메조다공성 실리카(MCM 계열, SBA 계열, MSU 계열, KIT 계열)
6. 유기-무기 복합 메조세공 구조체 또는 층상물질(점토, 황토 계열)

7. 금속이온과 리간드가 3 차원적으로 결합하여 규칙적인 나노세공을 형성하는 유기 제올라이트, 유기금속 제올라이트 또는 배위화합물 제올라이트라 불리는 나노다공성 물질들

8. 다공성물질의 세공내부 또는 층상구조물질의 층간 사이에 유기, 무기, 유기-무기 혼합 염료, 발광 염료 또는 안료를 내포시킨 복합체

"연결화합물"은 하기 화학식 1 내지 7의 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 유기 화합물로부터 유래된 화합물을 의미한다.

화학식 1



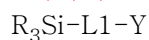
상기 화학식 1에서 Z는 R_3Si 또는 이소시아네이트기(-NCO)이고, 여기서 R은 할로젠기, C_1-C_4 인 알콕시 또는 C_1-C_4 인 알킬기를 나타내고 3 개의 R 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 알콕시기이며, L1은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{17} 인 알킬, 아르알킬 또는 아릴기와 같은 탄화수소 잔기이고 이는 1 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있으며, X는 할로젠기, 이소시아네이트(-NCO)기, 토실기 또는 아자이드기이다.

화학식 2



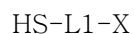
상기 화학식 2에서 M은 규소, 티탄 또는 지르코늄을 의미하고, R'은 할로젠기, C_1-C_4 인 알콕시 또는 C_1-C_4 인 알킬기이며, 4 개의 R' 중 적어도 2 개는 할로젠기 또는 알콕시기이다.

화학식 3



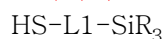
상기 화학식 3에서 R은 할로젠기, C_1-C_4 인 알콕시 또는 C_1-C_4 인 알킬기이고 3 개의 R 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 알콕시기이며, L1은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{17} 인 알킬, 아르알킬 또는 아릴기와 같은 탄화수소 잔기이고 이는 1 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있으며, Y는 히드록시기, 티올기, 아민기, 암모늄기, 술폰기 및 이의 염, 카르복시산 및 이의 염, 산무수물, 에폭시기, 알데하이드기, 에스테르기, 아크릴기, 이소시아네이트기(-NCO), 당(sugar) 잔기, 이중결합, 삼중결합, 디엔(diene), 디인(diyne), 알킬 포스핀, 알킬 아신과 같은 유기 관능기 및 리간드 교환을 할 수 있는 배위화합물과 같은 반응성 관능기를 나타내며, Y는 연결화합물의 말단 뿐만 아니라 중간에 위치할 수도 있다.

화학식 4



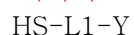
상기 화학식 4에서 L1은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{17} 인 알킬, 아르알킬 또는 아릴기와 같은 탄화수소 잔기이고 이는 1 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있으며, X는 할로젠기, 이소시아네이트(-NCO)기, 토실기 또는 아자이드기이다.

화학식 5



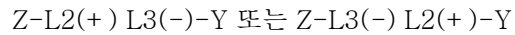
상기 화학식 5에서 R은 할로젠기, C_1-C_4 인 알콕시 또는 C_1-C_4 인 알킬기를 나타내고 3 개의 R 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 알콕시기이며, L1은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{17} 인 알킬, 아르알킬 또는 아릴기와 같은 탄화수소 잔기이고 이는 1 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있다.

화학식 6



상기 화학식 6에서 L1은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{17} 인 알킬, 아르알킬 또는 아릴기와 같은 탄화수소 잔기이고 이는 1 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있으며, Y는 히드록시기, 티올기, 아민기, 암모늄기, 술폰기 및 이의 염, 카르복시산 및 이의 염, 산무수물, 에폭시기, 알데하이드기, 에스테르기, 아크릴기, 이소시아네이트기(-NCO), 당(sugar) 잔기, 이중결합, 삼중결합, 디엔(diene), 디인(diyne), 알킬 포스핀, 알킬 아신과 같은 유기 관능기 및 리간드 교환을 할 수 있는 배위화합물과 같은 반응성 관능기를 나타내며, Y는 연결화합물의 말단 뿐만 아니라 중간에 위치할 수도 있다.

화학식 7



상기 화학식 7에서 Z는 R_3Si 또는 이소시아네이트기(-NCO)이고, 여기서 R은 할로젠기, C_1-C_4 인 알콕시 또는 C_1-C_4 인 알킬기를 나타내고 3 개의 R 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 알콕시기이며, L2(+)는 1 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{17} 인 알킬, 아르알킬 또는 아릴기와 같은 탄화수소 화합물의 말단, 직쇄 또는 측쇄에 양전하(+)가 적어도 1 개 이상인 관능기를 나타내고, L3(-)는 1 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 αω수 있는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{17} 인 알킬, 아르알킬 또는 아릴기와 같은 탄화수소 화합물의 말단, 직쇄 또는 측쇄에 음전하(-)가 적어도 1 개 이상인 관능기를 의미한다.

"중간 연결화합물"은 풀러렌(C_{60} , C_{70}), 탄소 나노관, α,ω-디알데하이드, 디카르복시산, 디카르복시산 무수물, 아민-덴드리머, 폴리에틸렌이민, α,ω-디아민, 금속 포르피린 및 M(salen)으로 표시되는 착화합물(M은 코발트, 니켈, 크롬, 망간 또는 철이고, salen은 *N,N'*-비스(살리실리덴)에틸렌디아민이다.)로 이루어진 그룹에서 선택된 화합물을 뜻한다.

기질-분자체막 복합체를 제조하기 전에 기질과 연결화합물(중간체 1), 분자체 입자와 연결화합물(중간체 2) 등을 제조한다. 기질과 분자체 입자의 표면에는 위에서 살펴본 바와 같이 히드록시기 등의 관능기를 가지고 있으며, 본 발명에서의 히드록시기는 히드록시기 전구체 또는 히드록시기로 전환 가능한 관능기를 포함한다. 이러한 예로서는 아실옥시기, 메톡시기, Si=O기 등이 있다.

기질 또는 분자체 입자의 히드록시기 등과 연결화합물의 반응기작 및 반응조건에 대해서는 당업자 수준의 지식을 가진 자에게 자명하다. 결합반응이 끝나면 필요한 경우, 초음파 진동을 이용하여 미결합된 분자체 입자를 제거할 수 있다.

본 발명의 제조방법에 따라 제조되는 기질-분자체막 복합체는 기질과 분자체 입자의 종류, 연결화합물의 종류, 중간 연결화합물의 종류 등에 따라 다양하게 제조될 수 있을 것이나, 대표적인 연결 유형은 다음과 같다.

첫째로, 기질-연결화합물-분자체 입자이다. 이는 먼저 기질과 연결화합물(중간체 1)을 결합시킨 후 초음파를 이용하여 중간체 1과 분자체 입자를 결합시키는 경우이다. 반대로, 분자체 입자와 연결화합물(중간체 2)을 먼저 결합시키고 중간체 2와 기질을 나중에 결합시키는 방법도 포함된다. 이 때의 연결화합물로는 (3-클로로프로필)트리메톡시실란, 3-(트리메톡시실릴)프로필이소시아네이트 등의 화합물이 있다. 또한, 경우에 따라서는 기질, 연결화합물, 분자체 입자를 동시에 제조 장치에 넣고 결합시킬 수도 있다. 이러한 연결화합물에는 테트라에톡시실란, 사염화실리콘 등의 화합물이 있다.

둘째로, 기질-연결화합물-연결화합물-분자체 입자이다. 기질과 연결화합물(중간체 1)을 결합시키고 분자체 입자와 연결화합물(중간체 2)을 결합시킨 후에 초음파를 이용하여 중간체 1과 중간체 2를 결합시키는 경우이다. 이 경우의 연결화합물은 중간체 1의 연결화합물과 중간체 2의 연결화합물이 서로 반응할 수 있는 경우이어야 한다. 예컨대, 치환반응(아미노기와 이탈기), 이온결합(암모늄기와 카르복실기 또는 그의 염), 딜스-알더 반응(디엔기와 이중결합), 고림열림반응(에폭시기와 아미노기), 에스테르 또는 아마이드 형성반응, 글리코시드 결합 등이 있다.

셋째로, 기질-연결화합물-중간 연결화합물-연결화합물-분자체 입자이다. 기질과 연결화합물(중간체 1)을 결합시키고 분자체 입자와 연결화합물(중간체 2)을 결합시킨 후에 중간 연결화합물을 넣고 초음파로 중간체 1, 중간 연결화합물 및 중간체 2를 연결시키는 경우이다. 중간 연결화합물을 중간체 1 또는 중간체 2와 먼저 결합시키고 그 후에 중간체 2 또는 중간체 1과 결합시킬 수도 있다. 상기 연결화합물-중간 연결화합물의 반응쌍을 예시하면, 풀러렌 또는 탄소나노관-아미노 말단기, α,ω-디알데하이드, 디카르복시산, 디카르복시산 무수물-아미노 말단기, 아민-덴드리머-에폭시기, 할로젠 등의 이탈기, 폴리에틸렌이민, 디아민-에폭시기, 할로젠 등의 이탈기 등이 있다.

상기 기질-분자체막 복합체의 제조 과정이 바람직하게 구현되도록 하기 위하여 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체 제조장치(100)를 사용한다. 이는 용매 1(S1)과 기질-분자체막 복합체의 반응물이 담긴 반응용기(10), 용매 2(S2)가 담겨 있고 반응용기를 수용하는 외부용기(20), 초음파 발생수단(30) 및 온도조절수단(40)을 포함하여 구성된다.

반응용기(10)에는 용매 1(S1)이 담겨 있고, 기질, 연결화합물, 중간 연결화합물 및 분자체 입자 등의 반응물이 담긴다. 용매 1(S1)은 유기용매인 톨루엔, 헥산, 벤젠, 사염화탄소, 옥탄, 알콜 등과 같이 분자체 입자들을 분산시킬 수 있는 용매가 바람직하고, 이렇게 전달된 초음파에 의해 기질과 연결화합물, 분자체 입자와 연결화합물, 연결화합물과 연결화합물 또는 연결화합물과 중간 연결화합물 사이의 결합이 이루어져 기질-분자체막 복합체가 제조된다. 용매 1(S1)이 담겨지는 반응용기는 특정 형태를 가진 용기로 한정되지 않으며 둥근 바닥 플라스크 등의 용기를 사용하는 경우에는 스탠드 등의 고정수단을 이용하여 용매 2(S2)가 담긴 외부용기(30)와 연결될 수 있다.

기질은 테플론 지지체 등의 지지체를 사용하여 반응용기(10)에 담겨지는 것이 바람직하나, 별도의 지지체를 사용하지 않고 용매 1(S1)이 담긴 반응용기(10)에 넣어서 반응시킬 수 있다. 또한, 기질은 한 장씩 반응용기(10)에 넣어서 분자체 입자와 반응시킬 수 있으나, 필요한 경우에는 여러 장의 기질을 겹쳐서 동시에 반응용기(10)에 넣어서 제조할 수도 있다(도 2A 및 2B). 여러 장의 기질을 동시에 반응용기에 넣는 경우에는 연결화합물이 결합된 기질만을 여러 장 넣을 수 있고 또는 연결화합물이 결합된 기질과 그렇지 않은 기질을 혼합하여 넣을 수도 있다(도 3A 및 3B).

이러한 방법에 따라 초음파를 이용하여 기질-분자체막 복합체를 제조하는 방법은 A 형 초음파법과 B 형 초음파법으로 구분된다. 즉, A 형 초음파법은 연결화합물이 결합된 기질 한 장과 분자체 입자가 결합하거나, 연결화합물이 결합된 분자체 입자가 한 장의 기질과 결합하도록 기질 한 장을 반응용기에 넣어 반응시키는 방법이고, B 형 초음파법의 경우는 한 개 이상의 동종 또는 이종의 연결화합물과 결합된 기질과 연결화합물과 결합되지 않은 기질을 포함하는 여러 장의 기질을 겹쳐서 반응용기에 넣어서 연결화합물 또는 분자체 입자와 반응시키는 방법이다. 상기 B형 초음파법의 경우 겹쳐진 기질들의 맨 가장 자리의 기질이 반드시 연결화합물이 결합되지 않은 기질일 필요는 없다.

외부용기(20)에는 용매 2(S2)가 채워져 있고 반응용기(10)를 그 내부에 수용한다. 용매 2(S2)는 물(H_2O)과 같이 초음파 발생수단(30)에서 발생하는 초음파를 반응용기(10) 내부의 반응물에게 전달할 수 있는 용매가 바람직하며, 용매 2(S2)의 액면 높이는 용매 1(S1)의 액면 높이보다 높도록 하는 것이 반응열의 흡수에 있어서 효과적이다. 도 1d와 같이, 용매 1(S1)이 담긴 반응용기(10)를 사용하지 않고 외부용기(20)에서 기질과 분자체 입자의 결합반응을 유도하는 경우에는 용매 2(S2) 대신에 용매 1(S1)을 외부용기(20)에 넣을 수 있다.

또한, 외부용기(20)의 용매 2(S2)에는 이하에서 설명할 온도조절수단(40)의 일부분인 냉각수 순환코일(42)이 담겨있다. 냉각수 순환코일(42)은 온도조절수단(40)에서 나온 냉각수가 코일을 타고 순환되어 기질-분자체막 복합체의 제조시 용매 1(S1)이 담긴 반응용기(10)에서 발생하는 반응열을 흡수하고 용매 2(S2)의 온도를 일정하게 유지시키는 기능을 한다.

초음파 발생수단(30)은 15 KHz ~ 100 MHz의 초음파를 발생시킬 수 있는 장치로서 초음파의 주파수 및 출력전력을 조절할 수 있는 수단이 존재할 수 있다. 초음파 발생수단(30)은 용매 2(S2)가 담긴 외부용기(20)에 초음파를 전달하거나(도 1a), 용매 1(S1)에 직접 초음파를 전달하거나(도 1b), 또는 용매 2(S2)에 초음파를 전달하여(도 1c) 반응용기(10)에서의 기질, 연결화합물, 중간연결화합물 및 분자체 입자의 결합을 유도한다.

온도조절수단(40)은 냉각수 발생수단(41)과 냉각수 순환코일(42)로 구성되어 있다. 냉각수 발생수단(41)은 냉각수의 유출 속도를 조절할 수 있는 수단을 포함할 수 있으며, 냉각수 발생수단(41)을 통해 유출된 냉각수는 냉각수 순환코일(42)을 통해 반응용기(10)에서 발생하는 열을 흡수하고 용매 2(S2)의 온도를 일정하게 한 후, 다시 냉각수 발생수단(41)으로 유입된다. 냉각수 순환코일(42)은 도 1a와 같이 용매 2(S2)에 잠겨 있는 형태도 가능하고 반응용기(10) 또는 외부용기(20)를 감싸고 있는 형태도 가능하다.

초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체 제조장치(100)의 기본 구조는 도 1a에 도시하였고, 초음파 발생수단(30)의 초음파 주입 위치를 변형시킨 구조는 도 1b 및 1c에 도시하였다. 또한, 반응용기(10)를 사용하지 않고 외부용기(20)만을 이용하여 기질-분자체막 복합체를 제조할 수도 있는데, 이렇게 응용된 형태의 제조장치는 도 1d에 도시하였다. 도 1d의 경우는 외부용기(20)에 용매 2(S2) 대신에 용매 1을 넣을 수 있다.

위의 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체 제조장치(100)를 사용하여 기질-분자체막 복합체를 제조하는 과정은 다음과 같다. 기질-연결화합물(중간체 1)과 분자체 입자를 결합시켜 제조하는 상기 첫 번째 유형의 경우에는, 세척, 건조 등

의 과정을 거쳐서 불순물을 제거한 기질을 톨루엔 등의 유기용매가 들어있는 반응용기에 넣고 연결화합물과 초음파를 이용하여 결합시킨다. 하지만 중간체 1의 제조에는 초음파법에 국한되지 않고 단순환류법을 이용할 수도 있다. 연결화합물과 결합된 기질을 플라스크에서 꺼내어 순수한 톨루엔 등의 유기용매로 세척한 후 질소 기류 하에서 건조시킨다. 만약 기질-연결화합물-중간 연결화합물의 경우와 같이 중간 연결화합물의 결합이 또 필요한 경우에는 위와 마찬가지로 과정을 거쳐서 결합시킨다. 그 후에 유기용매가 들어있는 반응용기(10)에 분자체 입자를 넣고 분자체 입자의 종류에 따라 초음파에 5 ~ 15 분 정도 노출시켜 분산시킨다. 그 후에 미리 제조한 기질-연결화합물(중간체 1)과 분자체 입자를 초음파를 이용하여 1 ~ 2 분 정도 결합시키면 조밀한 구조의 기질-분자체막 복합체가 제조된다.

분자체 입자-연결화합물(중간체 2)을 먼저 제조하는 경우에도 위의 과정과 마찬가지로 과정을 거치며, 중간체 1과 중간체 2를 제조한 후 이들을 결합하는 경우에도 상기와 유사한 방법을 이용할 수 있다.

본 발명의 초음파는 15 KHz ~ 100 MHz의 진동수 범위가 바람직하고, 기질과 연결화합물, 분자체 입자와 연결화합물, 연결화합물과 연결화합물 또는 연결화합물과 중간 연결화합물 사이의 공유, 이온, 배위 또는 수소결합과 관련되는 분자들의 반응 활성을 증가시켜 단시간에 결합력을 향상시키는 목적으로 사용한다. 이 때 초음파의 진동수가 상기 범위를 벗어나면 분자체 입자의 결합이 양호하지 않게 된다. 상기 초음파는 더욱 바람직하게는 15 KHz ~ 1 MHz의 진동수 범위일 때 분자체 입자의 부착속도 단축되고, 기질-분자체막의 부착세기가 증가한다. 또한, 전력은 적당한 범위 내에서 주파수에 맞추어 변화시켜 사용할 수 있다.

상기 열거한 방법에 따라 기질에 먼저 분자체 단층막을 형성시키고, 이 분자체 단층막과 결합할 수 있는 제 2의 분자체 입자를 결합시키면 기질에 이중막을 쌓을 수 있으며, 이러한 과정을 반복하여 다층막을 제조할 수 있다. 제 2의 분자체 입자는 단층막을 형성한 분자체 입자와 같은 종류이거나 다른 종류일 수 있다. 적층 패턴은 특정한 방법에 한정되지 않으나, 예를 들면 (기질-연결화합물-분자체 입자)-(연결화합물-분자체 입자), (기질-연결화합물)-(연결화합물-분자체 입자-연결화합물)-(연결화합물-분자체 입자) 등이 있다.

또한, 상기 열거한 방법에 따라, 기질에 단층막을 먼저 생성시킨 후 고온에서 소성을 하여 연결화합물 등을 제거하면 기질과 분자체가 실리콘-산소-실리콘 등의 직접적인 화학 결합에 의해 결합된다. 이 과정을 반복하면 기질과 분자체가 직접 결합된 다층막을 얻을 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하겠는바, 본 발명이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 ~ 10

실시예 1 : 3-클로로프로필트리메톡시실란을 사용하여, 실리카라이트 단층막의 제조

3-클로로프로필트리메톡시실란과 결합한 유리의 제조

유리판(18 mm × 18 mm)을 피라나 용액(H_2SO_4 와 H_2O_2 의 혼합비 7:3) 속에 30 분간 넣은 후 꺼내어 증류수로 세척하고 고순도 질소 기류 하에서 말린다. 이렇게 건조된 유리판을 3-클로로프로필트리메톡시실란 0.5 g이 녹아 있는 80 ml의 톨루엔이 담겨진 100 ml 반응용기 속에 넣고 초음파나 단순환류법을 단독으로 사용하거나 이들 두 가지 방법을 혼용하여 표면에 3-클로로프로필 단분자층이 코팅된 유리인 CP-G를 만들었다. CP-G 유리판들을 반응용기에서 꺼낸 후 순수한 톨루엔으로 세척한 뒤 고순도 질소 기류 하에서 건조하였다.

1) A 형 초음파법을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

50 ml의 반응용기에 입자의 크기가 2 μm 인 실리카라이트 50 mg을 넣고 순수한 톨루엔 40 ml를 가하였다. 톨루엔 용액을 초음파 세척기를 이용하여 5 분 동안 분산시킨 후, 톨루엔 용액에 빗살 모양의 테플론 지지체를 넣고 그 빗살 사이에 상기 제조된 CP-G 한 장을 삽입하였다. 그 반응용기를 초음파를 이용하는 제조장치의 내부 바닥에 위치시키고 스탠드로 고정하였다. 반응용기 내부의 용매인 톨루엔 액면이 충분히 잠길 정도로 초음파를 이용하는 제조장치 내부에 물을 채우고 온도 조절장치를 이용하여 물의 온도를 20 $^{\circ}C$ 로 유지시켰다. 그 후에 초음파 발생기를 통하여 주파수 28 KHz인 초음파(전력 95 W)를 이용하여 2 분 동안 실리카라이트를 CP-G 표면에 부착시켰다.

2) B 형 초음파법을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

전체적인 제조 과정은 A형 초음파법과 유사하나, 빗살 모양의 테플론 지지체의 빗살 사이에 CP-G 한 장을 삽입하는 대신 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리, CP-G, 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리 순서로 포개어 삽입한다. 상기 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리는 처리를 하지 않는 세척한 유리(bare glass)일수도 있고 특별히 처리하여서 분자체와 반응하지 않게 유도한 것일 수도 있다. 그 외의 과정은 A형 초음파법과 동일하다.

3) 단순 환류법(공지기술)을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

50 ml의 반응용기에 입자의 크기가 2 μm 인 실리카라이트 50 mg을 넣고 순수한 톨루엔 40 ml를 가하였다. 톨루엔 용액을 초음파 세척기를 이용하여 5 분 동안 분산시킨 후 빗살 모양의 테플론 지지체와 CP-G를 넣고 냉각기를 장착한 다음 3 시간 동안 환류시켰다.

실시에 2 : 3-클로로프로필트리메톡시실란을 사용하여 제올라이트 A 단층막 제조

1) A 형 초음파법을 이용한 제올라이트 A 단층막의 제조

제올라이트 A 결정 50 mg을 톨루엔 40 ml가 들어 있는 반응용기에 넣고 초음파 세척기를 이용하여 잘 분산시킨다. 톨루엔 용액에 빗살 모양의 테플론 지지체를 넣고 그 빗살 사이에 실시예 1에서 제조된 CP-G 한 장을 삽입하였다. 그 반응용기를 초음파를 이용하는 제조장치의 내부 바닥에 위치시키고 스탠드로 고정하였다. 반응용기 내부의 용매인 톨루엔 액면이 충분히 잠길 정도로 초음파를 이용하는 제조장치 내부에 물을 채우고 온도 조절장치를 이용하여 물의 온도를 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시켰다. 그 후에 초음파 발생기를 통하여 주파수 28 KHz인 초음파(전력 95 W)를 이용하여 2 분 동안 제올라이트 A를 CP-G 표면에 부착시켰다.

2) B 형 초음파법을 이용한 제올라이트 A 단층막의 제조

전체적인 제조 과정은 A형 초음파법과 유사하나, 빗살 모양의 테플론 지지체의 빗살 사이에 CP-G 한 장을 삽입하는 대신 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리, CP-G, 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리 순서로 포개어 삽입한다. 그 외의 과정은 A형 초음파법과 동일하다.

3) 단순 환류법(공지기술)을 이용한 제올라이트 A 단층막의 제조

50 ml의 반응용기에 제올라이트 A 50 mg을 넣고 순수한 톨루엔 40 ml를 가하였다. 톨루엔 용액을 초음파 세척기를 이용하여 5 분 동안 분산시킨 후 빗살 모양의 테플론 지지체와 CP-G를 넣고 냉각기를 장착한 다음 3 시간 동안 환류시켰다.

실시에 3 : 3-클로로프로필트리메톡시실란을 사용하여 황토입자(층상구조물질) 단층막 제조

1) A 형 초음파법을 이용한 황토입자 단층막의 제조

1 ~ 2 μm 크기의 황토입자 50 mg을 톨루엔 40 ml가 들어 있는 반응용기에 넣고 초음파 세척기를 이용하여 잘 분산시킨다. 톨루엔 용액에 빗살 모양의 테플론 지지체를 넣고 그 빗살 사이에 실시예 1에서 제조된 CP-G 한 장을 삽입하였다. 그 둥근 플라스크를 초음파를 이용하는 제조장치의 내부 바닥에 위치시키고 스탠드로 고정하였다. 둥근 플라스크 내부의 용매인 톨루엔 액면이 충분히 잠길 정도로 초음파를 이용하는 제조장치 내부에 물을 채우고 온도 조절장치를 이용하여 물의 온도를 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시켰다. 그 후에 초음파 발생기를 통하여 주파수 28 KHz인 초음파(전력 95 W)를 이용하여 2 분 동안 황토입자를 CP-G 표면에 부착시켰다.

2) B 형 초음파법을 이용한 황토입자 단층막의 제조

전체적인 제조 과정은 A형 초음파법과 유사하나, 빗살 모양의 테플론 지지체의 빗살 사이에 CP-G 한 장을 삽입하는 대신 황토입자와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리, CP-G, 황토입자와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리 순서로 포개어 삽입한다. 상기 황토입자와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리는 처리를 하지 않는 세척한 유리(Bare glass)일수도 있고 특별히 처리하여서 분자체와 반응하지 않게 유도한 것일 수도 있다. 그 외의 과정은 A형 초음파법과 동일하다.

3) 단순 환류법(공지기술)을 이용한 황토입자 단층막의 제조

50 ml의 둥근 플라스크에 황토입자 50 mg을 넣고 순수한 톨루엔 40 ml를 가하였다. 톨루엔 용액을 초음파 세척기를 이용하여 5 분 동안 분산시킨 후 빗살 모양의 테플론 지지체와 CP-G를 넣고 냉각기를 장착한 다음 3 시간 동안 환류시켰다.

실시에 4 : 3-트리에톡시실릴프로필이소시아네이트를 사용하여 실리카라이트 단층막 제조

3-트리에톡시실릴프로필이소시아네이트와 결합한 유리의 제조

실시에 1에서처럼 세척된 여러 장의 유리판을 톨루엔이 들어 있는 반응용기에 넣고 3-트리에톡시실릴프로필이소시아네이트를 가하고, 초음파나 단순환류법을 단독으로 사용하거나 이들 두 가지 방법을 혼용하여 표면에 3-프로필이소시아네이트 단분자층이 코팅된 유리를 만들었다. 이소시아네이트의 단분자층이 코팅된 유리판들을 반응용기에서 꺼낸 후 순수한 톨루엔으로 세척한 뒤 고순도 질소 기류 하에서 건조하였다.

1) A 형 초음파법을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

실리카라이트 결정 50 mg을 톨루엔 40 ml이 들어 있는 반응용기에 넣고 초음파 세척기를 이용하여 잘 분산시킨다. 톨루엔 용액에 빗살 모양의 테플론 지지체를 넣고 그 빗살 사이에 이소시아네이트의 단분자층이 코팅된 유리판 한 장을 삽입하였다. 그 반응용기를 초음파를 이용하는 제조장치의 내부 바닥에 위치시키고 스탠드로 고정하였다. 반응용기 내부의 용매인 톨루엔 액면이 충분히 잠길 정도로 초음파를 이용하는 제조장치 내부에 물을 채우고 온도 조절장치를 이용하여 물의 온도를 20 °C로 유지시켰다. 그 후에 초음파 발생기를 통하여 주파수 28 KHz인 초음파(전력 95 W)를 이용하여 2 분 동안 실리카라이트를 이소시아네이트의 단분자층이 코팅된 유리판 표면에 부착시켰다.

2) B 형 초음파법을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

전체적인 제조 과정은 A형 초음파법과 유사하나, 빗살 모양의 테플론 지지체의 빗살 사이에 이소시아네이트의 단분자층이 코팅된 유리판 한 장을 삽입하는 대신 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리, 이소시아네이트의 단분자층이 코팅된 유리판, 연결화합물이 결합하지 않는 유리 순서로 포개어 삽입한다. 그 외의 과정은 A형 초음파법과 동일하다.

3) 단순 환류법(공지기술)을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

50 ml의 반응용기에 제올라이트 50 mg을 넣고 순수한 톨루엔 40 ml를 가하였다. 톨루엔 용액을 초음파 세척기를 이용하여 5 분 동안 분산시킨 후 빗살 모양의 테플론 지지체와 이소시아네이트의 단분자층이 코팅된 유리판을 넣고 냉각기를 장착한 다음 3 시간 동안 환류시켰다.

실시에 5 : 3-클로로프로필트리메톡시실란을 사용하여 셀룰로오스 표면에 제올라이트 Y 단층막 제조

3-클로로프로필트리메톡시실란과 결합한 제올라이트 Y 제조

제올라이트 Y 입자를 톨루엔이 들어 있는 반응용기에 넣고 3-클로로프로필트리메톡시실란을 가하고 초음파나 단순환류법을 단독으로 사용하거나 이들 두 가지 방법을 혼용하여 표면에 3-클로로프로필 단분자층이 코팅된 제올라이트 Y를 만들었다. 반응이 끝나면 3-클로로프로필기가 결합된 제올라이트 Y를 여과해 내고 유기 용매로 잘 세척한다.

1) A 형 초음파법을 이용한 제올라이트 Y 단층막의 제조

상기 3-클로로프로필기가 결합된 제올라이트를 톨루엔이 들어 있는 반응용기에 넣고 초음파 세척기를 이용하여 잘 분산시킨다. 톨루엔 용액에 빗살 모양의 테플론 지지체를 넣고 그 빗살 사이에 셀룰로오스로 이루어져 있는 웨이퍼를 삽입하였다. 그 반응용기를 초음파를 이용하는 제조장치의 내부 바닥에 위치시키고 스탠드로 고정하였다. 반응용기 내부의 용매인 톨루엔 액면이 충분히 잠길 정도로 초음파를 이용하는 제조장치 내부에 물을 채우고 온도 조절장치를 이용하여 물의 온도를 20 °C로 유지시켰다. 그 후에 초음파 발생기를 통하여 주파수 28 KHz인 초음파(전력 95 W)를 이용하여 2 분 동안 3-클로로프로필기가 결합된 제올라이트 Y를 셀룰로오스 웨이퍼 표면에 부착시켰다.

2) B 형 초음파법을 이용한 제올라이트 Y 단층막의 제조

전체적인 제조 과정은 A형 초음파법과 유사하나, 빗살 모양의 테플론 지지체의 빗살 사이에 3-클로로프로필기가 결합된 유리판 한 장을 삽입하는 대신 3-클로로프로필기로 코팅된 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리, 3-클로로프로필기가 결합된 유리, 3-클로로프로필기로 코팅된 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리를 순서로 포개어 삽입한다. 그 외의 과정은 A형 초음파법과 동일하다.

3) 단순 환류법(공지기술)을 이용한 제올라이트 Y 단층막의 제조

50 ml의 반응용기에 3-클로로프로필기가 결합한 제올라이트 Y 50 mg을 넣고 순수한 톨루엔 40 ml를 가하였다. 톨루엔 용액을 초음파 세척기를 이용하여 5 분 동안 분산시킨 후 빗살 모양의 테플론 지지체와 셀룰로오스 웨이퍼를 넣고 냉각기를 장착한 다음 3 시간 동안 환류시켰다.

실시예 6 : 3-아미노프로필트리에톡시실란을 사용하여 메리필드 수지(Merrifield resin) 표면에 실리카라이트 단층막 제조

3-아미노프로필트리에톡시실란과 결합한 실리카라이트 제조

실리카라이트 입자를 톨루엔이 들어 있는 반응용기에 넣고 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane; APS)을 가하고 초음파나 단순환류법을 단독으로 사용하거나 이들 두 가지 방법을 혼용하여 표면에 3-아미노프로필 단분자층이 코팅된 실리카라이트를 만들었다. 반응이 끝나면 3-아미노프로필기가 결합된 실리카라이트를 여과해 내고 유기 용매로 잘 세척한다.

1) A 형 초음파법을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

상기 3-아미노프로필기가 결합된 실리카라이트를 디클로로메탄(CH_2Cl_2)이 들어 있는 반응용기에 넣고 초음파 세척기를 이용하여 잘 분산시킨다. 디클로로메탄 용액에 메리필드 수지를 일정량 넣어주고, 그 반응용기를 초음파를 이용하는 제조 장치의 내부 바닥에 위치시키고 스탠드로 고정하였다. 반응용기 내부의 용매인 디클로로메탄 액면이 충분히 잠길 정도로 초음파를 이용하는 제조장치 내부에 물을 채우고 온도 조절장치를 이용하여 물의 온도를 20 °C로 유지시켰다. 그 후에 초음파 발생기를 통하여 주파수 28 KHz인 초음파(전력 95 W)를 이용하여 2 분 동안 3-클로로프로필기가 결합된 실리카라이트를 메리필드 수지 표면에 부착시켰다.

2) B 형 초음파법을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

메리필드 수지는 구형의 3차원적인 모양을 가지고 그 말단이 염소산기를 가진 미세입자로서 B형 초음파법은 적용할 수 없다.

3) 단순 환류법(공지기술)을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

50 ml의 둥근 플라스크에 3-아미노프로필트리에톡시실란이 결합한 실리카라이트 50 mg을 넣고 메리필드 수지가 들어 있는 디클로로메탄(CH_2Cl_2) 40 ml를 가하였다. 상기 디클로로메탄 용액은 초음파 세척기를 이용하여 실리카라이트와 섞기 전에 5 분 동안 분산시킨 후 혼합하여 냉각기를 장착한 다음 12 시간 동안 환류시켰다.

실시예 7 : EPS와 APS를 사용하여 제올라이트 A 단층막 제조

EPS가 결합한 유리 및 APS가 결합한 제올라이트 A 제조

유리판을 [3-(2,3-에폭시프로폭시)프로필]트리에톡시실란 ([3-(2,3-epoxypropoxy)-propyl]trimethoxysilane; EPS)이 녹아 있는 톨루엔 용액에 넣고 초음파나 단순환류법을 단독으로 사용하거나 이들 두 가지 방법을 혼용하여 표면에 에폭시기의 단분자층이 코팅된 제올라이트를 만들었다. 반응이 끝난 후 유리판을 꺼내어 톨루엔으로 여러 번 잘 세척한다. 또한, 제올라이트 A 입자를 3-아미노프로필트리에톡시실란(APS)이 녹아 있는 톨루엔 용액에 넣고 초음파나 단순환류법을 단독으로 사용하거나 이들 두 가지 방법을 혼용하여 표면에 3-아미노프로필기의 단분자층이 코팅된 제올라이트를 만들었다. 반응이 끝난 후 3-아미노프로필기가 결합한 제올라이트 A를 여과해내어 잘 세척한다.

1) A 형 초음파법을 이용한 제올라이트 A 단층막의 제조

상기 3-아미노프로필기가 결합된 제올라이트 A를 톨루엔이 들어 있는 반응용기에 넣고 $^{\circ}\text{C}$ 초음파 세척기를 이용하여 잘 분산시킨다. 톨루엔 용액에 빗살 모양의 테플론 지지체를 넣고 그 빗살 사이에 EPS가 결합한 유리판 한 장을 삽입하였다. 그 반응용기를 초음파를 이용하는 제조장치의 내부 바닥에 위치시키고 스탠드로 고정하였다. 반응용기 내부의 용매인 톨루엔 액면이 충분히 잠길 정도로 초음파를 이용하는 제조장치 내부에 물을 채우고 온도 조절장치를 이용하여 물의 온도를 20°C 로 유지시켰다. 그 후에 초음파 발생기를 통하여 주파수 28 KHz인 초음파(전력 95 W)를 이용하여 2 분 동안 3-아미노프로필기가 결합된 제올라이트 A를 EPS가 결합한 유리판 표면에 부착시켰다.

2) B 형 초음파법을 이용한 제올라이트 A 단층막의 제조

전체적인 제조 과정은 A형 초음파법과 유사하나, 빗살 모양의 테플론 지지체의 빗살 사이에 EPS가 결합된 유리판 한 장을 삽입하는 대신 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리, EPS가 결합된 유리, 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리 순서로 포개어 삽입한다. 그 외의 과정은 A형 초음파법과 동일하다.

3) 단순 환류법(공지기술)을 이용한 제올라이트 A 단층막의 제조

50 ml의 반응용기에 3-아미노프로필기가 결합한 제올라이트 A 50 mg을 넣고 톨루엔 40 ml를 가하였다. 톨루엔 용액을 초음파 세척기를 이용하여 5 분 동안 분산시킨 후 빗살 모양의 테플론 지지체와 EPS가 결합한 유리판을 넣고 냉각기를 장착한 다음 3 시간 동안 환류시켰다.

실시예 8 : 이온결합을 이용하여 실리카라이트 단층막 제조

3-시아노프로필트리클로로실란이 결합한 유리 및 아미노프로필기가 결합한 실리카라이트 제조

유리판을 3-시아노프로필트리클로로실란($\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$; 0.02 ml)이 들어 있는 헥산(50 ml) 용액에 담그고 실온에서 24 시간 놓아 둔다. 3-시아노프로필기가 결합한 유리판을 꺼내어 진한 염산이 들어 있는 반응용기에 담그고 $95 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 가열한다. 시아노기는 가수분해를 통해 카르복실산으로 전환된다. 카르복실산기가 결합한 유리판 ($(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$)을 꺼내어 NaHCO_3 포화 수용액에 12 시간 동안 담가 둔다. 중화반응을 통해 수소가 Na로 치환되어 $(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^-\text{Na}^+$ 기가 결합된 유리판을 얻을 수 있다. 이것을 다시 은 이온(Ag^+), 암모늄 이온 등 여러 가지 다른 양이온으로 이온교환 할 수 있다. 3-아미노프로필기가 결합한 실리카라이트를 NaHCO_3 및 아이오도메탄(CH_3I)이 녹아 있는 90% 에탄올 용액에 넣고 60°C 에서 24 시간 동안 교반한다. $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{I}^-$ 기가 결합된 실리카라이트를 거름종이를 이용하여 여과한 후 에탄올 및 증류수로 세척한다.

1) A 형 초음파법을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

상기 $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{I}^-$ 기가 결합된 실리카라이트를 톨루엔이 들어 있는 반응용기에 넣고 초음파 세척기를 이용하여 잘 분산시킨다. 톨루엔 용액에 빗살 모양의 테플론 지지체를 넣고 그 빗살 사이에 $(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^-\text{Na}^+$ 기가 결합된 유리판 한 장을 삽입하였다. 그 반응용기를 초음파를 이용하는 제조장치의 내부 바닥에 위치시키고 스탠드로 고정하였다. 반응용기 내부의 용매인 톨루엔 액면이 충분히 잠길 정도로 초음파를 이용하는 제조장치 내부에 물을 채우고 온도 조절장치를 이용하여 물의 온도를 20°C 로 유지시켰다. 그 후에 초음파 발생기를 통하여 주파수 28 KHz인 초음파(전력 95 W)를 이용하여 2 분 동안 $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{I}^-$ 기가 결합된 실리카라이트를 $(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^-\text{Na}^+$ 기가 결합된 유리판 표면에 부착시켰다.

2) B 형 초음파법을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

전체적인 제조 과정은 A형 초음파법과 유사하나, 빗살 모양의 테플론 지지체의 빗살 사이에 $(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^-\text{Na}^+$ 기가 결합된 유리판 한 장을 삽입하는 대신 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리, $(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^-\text{Na}^+$ 기가 결합된 유리, 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리 순서로 포개어 삽입한다. 그 외의 과정은 A형 초음파법과 동일하다.

3) 단순 환류법(공지기술)을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

50 ml의 반응용기에 $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{I}^-$ 기가 결합된 실리카라이트 50 mg을 넣고 톨루엔 40 ml를 가하였다. 톨루엔 용액을 초음파 세척기를 이용하여 5 분 동안 분산시킨 후 빗살 모양의 테플론 지지체와 $-(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^- \text{Na}^+$ 기가 결합된 유리판을 넣고 냉각기를 장착한 다음 1 시간 동안 환류시켰다.

실시에 9 : 폴로렌(C6060)을 사용하여 제올라이트 A 단층막 제조

폴로렌이 결합한 유리판 및 3-아미노프로필기가 결합한 제올라이트 A 제조

유리판을 120 °C에서 세 시간 건조시키고 진공상태로 변화시킨 후 3-아미노프로필트리에톡시실란 (APS) 증기에 노출시켜 100 °C에서 15 분 동안 반응시킨 후 건져서 에탄올과 증류수로 세척한 후 120 °C에서 큐어링(curing)시킨다. 이렇게 얻은 3-아미노프로필기가 결합된 유리판과 폴로렌을 톨루엔에 넣고 5 내지 24시간 정도 가열하여 유리판 위에 폴로렌을 결합시킨다. 증류수로 충분히 세척하여 건조시킨 제올라이트 A(50 mg)를 APS(0.3 ml)가 녹아 있는 톨루엔(40 ml) 용액에서 한 시간 동안 가열한다. 3-아미노프로필기가 결합한 제올라이트 A를 여과해내어 톨루엔과 에탄올로 세척한 후 120 °C에서 30분 동안 큐어링을 한다.

1) A 형 초음파법을 이용한 제올라이트 A 단층막의 제조

상기 3-아미노프로필기가 결합한 제올라이트 A를 톨루엔이 들어 있는 반응용기에 넣고 초음파 세척기를 이용하여 잘 분산시킨다. 톨루엔 용액에 빗살 모양의 테플론 지지체를 넣고 그 빗살 사이에 폴로렌과 결합한 유리판 한 장을 삽입하였다. 그 반응용기를 초음파를 이용하는 제조장치의 내부 바닥에 위치시키고 스탠드로 고정하였다. 반응용기 내부의 용매인 톨루엔 액면이 충분히 잠길 정도로 초음파를 이용하는 제조장치 내부에 물을 채우고 온도 조절장치를 이용하여 물의 온도를 20 °C로 유지시켰다. 그 후에 초음파 발생기를 통하여 주파수 28 KHz인 초음파(전력 95 W)를 이용하여 2 분 동안 3-아미노프로필기가 결합한 제올라이트 A를 폴로렌과 결합한 유리판 표면에 부착시켰다.

2) B 형 초음파법을 이용한 제올라이트 A 단층막의 제조

전체적인 제조 과정은 A형 초음파법과 유사하나, 빗살 모양의 테플론 지지체의 빗살 사이에 폴로렌과 결합한 유리판 한 장을 삽입하는 대신 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리, 폴로렌과 결합한 유리, 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리 순서로 포개어 삽입한다. 그 외의 과정은 A형 초음파법과 동일하다.

3) 단순 환류법(공지기술)을 이용한 제올라이트 A 단층막의 제조

50 ml의 반응용기에 3-아미노프로필기가 결합한 제올라이트 A 40 mg을 넣고 톨루엔 40 ml를 가하였다. 톨루엔 용액을 초음파 세척기를 이용하여 5 분 동안 분산시킨 후 빗살 모양의 테플론 지지체와 폴로렌과 결합된 유리판을 넣고 냉각기를 장착한 다음 5 시간 동안 환류시켰다.

실시에 10 : 3-클로로-1-프로판티올을 사용하여 금판 위에 실리카라이트 단층막 제조

3-클로로프로필기가 결합한 금판의 제조

유리, 실리콘 웨이퍼 등과 같은 기질에 먼저 티탄 또는 크롬을 약 100 Å 두께로 진공가열증착을 한다. 티탄 또는 크롬층 위에 진공가열증착법을 이용하여 금을 약 1000 Å 두께로 증착한다. 황산과 과산화수소수를 7:3으로 혼합한 피란하(piranha) 용액으로 세척하고, 사용하기 바로 전에 300 °C 진공하에서 세 시간 가열한 후 식혀 금판을 제조하였다. 상기 금판을 3-클로로-1-프로판티올이 녹아 있는 에탄올 용액(2 mM)에 24 시간 담근 후 꺼내어 에탄올로 세척한다.

1) A 형 초음파법을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

실리카라이트를 톨루엔이 들어 있는 반응용기에 넣고 초음파 세척기를 이용하여 잘 분산시킨다. 톨루엔 용액에 빗살 모양의 테플론 지지체를 넣고 그 빗살 사이에 3-클로로프로필기가 결합한 금판 한 장을 삽입하였다. 그 반응용기를 초음파를

이용하는 제조장치의 내부 바닥에 위치시키고 스탠드로 고정하였다. 반응용기 내부의 용매인 톨루엔 액면이 충분히 잠길 정도로 초음파를 이용하는 제조장치 내부에 물을 채우고 온도 조절장치를 이용하여 물의 온도를 20 ℃로 유지시켰다. 그 후에 초음파 발생기를 통하여 주파수 28 KHz인 초음파(전력 95 W)를 이용하여 2 분 동안 실리카라이트를 3-클로로프로필기가 결합한 금판 표면에 부착시켰다.

2) B 형 초음파법을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

전체적인 제조 과정은 A형 초음파법과 유사하나, 빗살 모양의 테플론 지지체의 빗살 사이에 3-클로로프로필기가 결합한 금판 한 장을 삽입하는 대신 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리, 3-클로로프로필기가 결합한 금판, 분자체와 반응하여 결합을 형성하지 않는 유리 순서로 포개어 삽입한다. 그 외의 과정은 A형 초음파법과 동일하다.

3) 단순 환류법(공지기술)을 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

50 ml의 둥근 플라스크에 제올라이트 50 mg을 넣고 톨루엔 40 ml를 가하였다. 톨루엔 용액을 초음파 세척기를 이용하여 5 분 동안 분산시킨 후 빗살 모양의 테플론 지지체와 3-클로로프로필기가 결합한 금판을 넣고 냉각기를 장착한 다음 24 시간 동안 환류시켰다.

실험예 1 ~ 6

실험예 1 : 실리카라이트의 부착정도 측정(degree of coverage, DOC)

실시에 1에서 1) A 형 초음파법(A), 2) B 형 초음파법(B) 및 3) 단순 환류법(C)을 이용하여 CP-G 표면에 실리카라이트가 부착된 정도를 일정한 시간 간격으로 측정하여 도 4에 나타내었다. DOC는 B 형 초음파법을 사용하여 기질 위에 밀집 대형으로 조밀하게 부착된 실리카라이트의 총 무게에 대한 현재 부착된 실리카라이트의 무게의 백분율(%)로 측정하였다.

실험예 2 : 실리카라이트 또는 제올라이트 등의 분자체의 부착속도 비교

도 4의 (A), (B) 및 (C)에서 볼 때, 단순 환류법의 경우는 100% 가까운 DOC를 얻기 위해서 24 시간 이상이 소요되나, 본 발명의 A 형 초음파법과 B 형 초음파법을 이용하는 경우에는 1 분 정도 밖에 걸리지 않았다. 이 실험에 의해 초음파를 사용하여 부착하는 경우는 기존에 사용하던 단순 환류법을 사용하여 부착하는 경우에 비하여 부착속도가 1400 배 이상임을 알 수 있다.

또한, 실시에 1~10 의 각각의 방법으로 DOC가 100%가 될 때까지의 걸리는 시간을 측정한 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 실시에 1에서와 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

【표 1】
기질-분자체막의 제조방법에 따른 부착속도

구분	부착속도		
	1) A형 초음파법	2) B형 초음파법	3) 단순환류법
실시에 1	1 분	1 분 20 초	24 시간
실시에 2	1 분	1분	21 시간
실시에 3	1분 30초	2분	24 시간
실시에 4	1 분	1분	24 시간
실시에 5	1 분	1 분	24 시간
실시에 6	1 분	결과 없음	24 시간
실시에 7	1 분	1 분	21 시간
실시에 8	40 초	50 초	18 시간
실시에 9	1 분 10초	1 분	24시간
실시에 10	1 분 20초	1 분	24시간

실험예 3 : 실리카라이트 단층막의 조밀도 비교

도 5는 (A)는 실시예 1의 1) A 형 초음파법으로 2 분 동안 부착시킨 경우, (B)는 실시예 1의 B 형 초음파법으로 2 분 동안 부착시킨 경우, (C)는 실시예 1의 단순 환류법으로 24 시간 동안 부착시킨 경우의 단층막 주사전자현미경(SEM) 이미지이다. 기존의 방법인 단순 환류법으로 24 시간 동안 부착시킨 단층막보다 본 발명인 A 형 초음파법 또는 B 형 초음파법으로 2 분 동안 부착시킨 단층막이 조밀도가 높음을 알 수 있으며, 특히, B 형 초음파법을 사용하여 부착시킨 실리카라이트 단층막은 입자의 조밀도가 거의 100 %에 가까운 정도로 우수하였다. 또한, 도 5의 (D)는 실시예 2의 1) A 형 초음파법으로 2분 동안 부착시킨 경우의 단층막 주사전자현미경 이미지 인데, 이것 역시 실시예 1에서 확인된 것처럼 조밀도가 거의 100 %에 가까운 정도의 우수성을 나타내고 있다. 따라서 본 발명을 사용하여 단층막을 제조할 경우, 에너지 소모를 현저히 줄일 수 있으며, 조밀도도 우수하다는 사실을 알 수 있다.

실험예 4 : 실리카라이트 또는 제올라이트 등의 분자체 단층막의 부착세기 비교

단순 환류법으로 24 시간 동안 부착시킨 단층막, A 형 초음파법으로 2 분 동안 부착시킨 단층막 및 B 형 초음파법으로 2 분 동안 부착시킨 단층막을 각각 실리카라이트 또는 제올라이트 등의 분자체를 분산시키지 않은 순수한 톨루엔이 10 ml 들어있는 유리병에 넣고 이 유리병을 초음파를 이용한 소니케이션(sonication)을 통해 실리카라이트를 이탈시켰다. 이 때 사용된 초음파의 진동수는 28 KHz이고, 전력은 50 W였다. 작은 유리병 속의 톨루엔은 초음파에 노출된 후 5 분이 경과할 때마다 순수한 톨루엔으로 갈아 주었으며, 최초 부착되어 있던 실리카라이트의 총 무게에 대한 이탈된 실리카라이트의 양을 백분율로 표시한 이탈율을 통하여 부착세기를 측정하였다.

도 6에서 볼 때, 소니케이션 시키고 30 분이 경과한 경우, 실시예 1의 단순 환류법으로 부착시킨 경우는 약 84 %의 이탈율을 보이나, 실시예 1의 A 형 초음파법 및 B 형 초음파법으로 부착시킨 경우는 각각 63 %와 44 %의 이탈율을 보였다. 따라서 본 발명의 초음파법을 사용한 경우가 부착 시간은 짧게 걸리면서, 부착세기는 훨씬 강함을 알 수 있고 또한 적은 에너지를 사용하면서 강한 결합력을 가진 단층막을 제조할 수 있음을 알 수 있다. 특히, B 형 초음파법을 사용하여 제조한 경우에는 부착세기가 기존의 방법의 2 배에 가까웠다. 이 데이터는 동일한 실험을 5 번 반복하여 얻은 값의 평균값이다.

실험예 5 : 초음파법을 이용하여 CP-G에 실리카라이트를 부착시 반응온도에 따른 부착속도의 비교

반응온도를 20 ℃, 50 ℃ 또는 80 ℃로 변경하면서 본 발명의 B 형 초음파법을 이용하여 단층막을 제조하고 실리카라이트의 DOC를 측정하였다.

도 7에서 볼 때, 반응온도가 증가함에 따라 부착속도도 증가하는 경향을 보인다. 다만, 최하 온도인 20 ℃의 경우에도 1분 이내에 DOC가 거의 100 %에 도달되는 점에서 1 분 이상의 반응시간을 확보할 수 있는 경우에는 크게 차이가 없다고 할 수 있다. 따라서, 일반적인 경우라면, 본 발명의 초음파법을 사용하기만 하면 낮은 반응온도 하에서도 부착이 잘 이루어지므로 에너지 절약의 측면에서 유리하다고 할 수 있다.

실험예 6 : 초음파법의 기질-분자체막 복합체의 대량생산에 대한 적용 가능성

BG 사이에 겹쳐 놓은 10 개의 CP-G(BG/(CP-G)₁₀/BG)를 빗살 모양의 테플론 지지대에 삽입한 후 그 기질에 본 발명의 B 형 초음파법을 이용하여 5 분간 실리카라이트를 부착하였다.

도 8에서 볼 때, BG의 사이에 있는 모든 CP-G가 거의 100 %에 가까운 DOC를 나타내므로 초음파법을 사용하여 기질-분자체막 복합체의 대량 생산이 가능할 수 있음을 보여준다.

발명의 효과

초음파를 이용하여 기질에 분자체 입자들을 단층 또는 다층막 형태로 부착시키는 방법을 사용하면 단순 환류법을 사용하는 경우보다 다양한 방법으로 기질과 분자체 입자를 결합시킬 수 있을 뿐만 아니라 시간과 에너지를 절약하면서 현저히 높은 부착속도, 부착세기, 부착정도 및 조밀도를 가지며, 연결화합물이 결합된 기질과 그렇지 않은 기질이 혼합되어 있는 경우에도 모든 기질에 고르게 분자체 입자가 부착될 수 있어서 기질-분자체막 복합체의 대량 생산이 가능하다.

본 발명에 따라 정교한 기질-분자체막 복합체가 생산될 수 있게 됨에 따라 그 동안 사용되어 온 촉매, 흡착제, 이온교환제, 탈수제, 탈취제, 방음제 및 단열재로서의 활용도가 더욱 높아질 것이며, 나아가 고밀도 메모리 소재, 비선형 광학소재, 크기에 따른 분자분리막 등 첨단 신소재로도 더욱 널리 활용될 수 있을 것이라고 전망된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기질과 연결화합물, 분자체와 연결화합물, 연결화합물과 연결화합물, 또는 연결화합물과 중간 연결화합물의 결합을 유도하는 단계에서, 15 KHz ~ 100 MHz의 초음파를 적용하는 것을 특징으로 하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법:

상기 기질은 다음의 1 내지 6의 화합물 중 어느 하나의 화합물이고,

1. 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2 종 이상 포함되어 있는 산화물로서 표면에 히드록시기를 가지는 물질
2. 티올기(-SH)나 아민기(-NH₂)와 결합하는 금속
3. 표면에 관능기를 가지는 중합체
4. 셀레늄화아연(ZnSe), 비소화갈륨(GaAs) 또는 인화인듐(InP)의 반도체 화합물이나, 반도체 특성을 띠는 황화물, 셀레늄화합물 또는 인화물
5. 제올라이트 또는 제오타입 다공성 분자체
6. 표면에 히드록시기를 가지고 있거나 히드록시기를 갖도록 처리가 가능한 천연 고분자 또는 전도성 고분자

상기 분자체는 다음의 1 내지 8의 화합물 중 어느 한 화합물이며,

1. 제올라이트
2. MFI 구조를 갖는 제올라이트, ZSM-5, 실리카라이트-1, TS-1 또는 메탈로- 실리카라이트-1
3. MEL 구조를 갖는 제올라이트, ZSM-11, 실리카라이트-2, TS-2 또는 메탈로-실리카라이트-2
4. 제올라이트 A, X, Y, L, 베타, 모오테나이트, 페리어라이트, ETS-4 또는 ETS-10
5. MCM 계열, SBA 계열, MSU 계열 또는 KIT 계열 중의 어느 하나의 메조다공 성 실리카
6. 유기-무기 복합 메조세공 구조체 또는 층상물질
7. 금속이온과 리간드가 3 차원적으로 결합한 유기 제올라이트, 유기금속 제올라이트 또는 배위화합물 제올라이트
8. 다공성물질의 세공내부 또는 층상구조물질의 층간 사이에 유기, 무기, 유기-무기 혼합 염료, 발광 염료 또는 안료를 내포시킨 복합체

상기 연결화합물은 다음의 화학식 1 내지 7의 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 유기 화합물로부터 유래된 화합물이며,

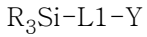
[화학식 1]

Z-L1-X

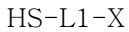
[화학식 2]



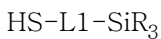
[화학식 3]



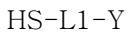
[화학식 4]



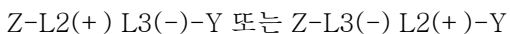
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



(상기 화학식에서 Z는 R_3Si 또는 이소시아네이트기($-NCO$)이고, 여기서 R은 할로젠기, C_1-C_4 인 알콕시 또는 C_1-C_4 인 알킬기를 나타내고 3 개의 R 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 알콕시기이며, L1은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{17} 인 알킬, 아르알킬 또는 아릴기와 같은 탄화수소 잔기이고 이는 1 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있으며, X는 할로젠기, 이소시아네이트($-NCO$)기, 토실기 또는 아자이드기이며, R'은 R과 동일하며, 4 개의 R'중 적어도 2 개는 할로젠기 또는 알콕시기이며, M은 규소, 티탄 또는 지르코늄이며, Y는 히드록시기, 티올기, 아민기, 암모늄기, 술폰기 및 이의 염, 카르복시산 및 이의 염, 산무수물, 에폭시기, 알데하이드기, 에스테르기, 아크릴기, 이소시아네이트기($-NCO$), 당(sugar) 잔기, 이중결합, 삼중결합, 디엔(diene), 디인(diyne), 알킬 포스핀, 알킬 아신 및 리간드 교환을 할 수 있는 배위화합물이며, Y는 연결 화합물의 말단 뿐만 아니라 중간에 위치할 수도 있고, L2(+)는 1 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{17} 인 탄화수소 화합물의 말단, 직쇄 또는 측쇄에 양전하(+)가 적어도 1 개 이상인 관능기를 나타내고, L3(-)는 1 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{17} 인 탄화수소 화합물의 말단, 직쇄 또는 측쇄에 음전하(-)가 적어도 1 개 이상인 관능기를 의미한다.)

상기 중간 연결화합물은 풀러렌(C_{60} , C_{70}), 탄소 나노관, α,ω -디알데하이드, 디카르복시산, 디카르복시산 무수물, 아민-덴드리머, 폴리에틸렌이민, α,ω -디아민, 금속 포르피린 및 M(살린)으로 표시되는 착화합물(M은 코발트, 니켈, 크롬, 망간 또는 철이고, 살린은 N,N' -비스(살리실리덴)에틸렌디아민이다.)로 이루어진 그룹에서 선택된 화합물이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 결합을 유도하는 단계는,

상기 기질과 상기 연결화합물을 결합시켜 중간체 1을 제조하거나, 상기 분자체 입자와 상기 연결화합물을 결합시켜 중간체 2를 제조하는 제 1 단계와

상기 중간체 1의 연결화합물 말단과 상기 분자체 입자를 결합시키거나 상기 중간체 2의 연결화합물 말단과 상기 기질을 결합시키는 제 2 단계

중 적어도 하나 이상의 단계인 것을 특징으로 하는 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 결합을 유도하는 단계는,

상기 기질과 상기 연결화합물을 결합시켜 중간체 1을 제조하는 제 1 단계;

상기 분자체 입자와 상기 연결화합물을 결합시켜 중간체 2를 제조하는 제 2 단계; 및

상기 중간체 1의 연결화합물의 말단과 상기 중간체 2의 연결화합물의 말단을 결합시키는 제 3 단계;

중 적어도 하나 이상의 단계인 것을 특징으로 하는 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 결합을 유도하는 단계는,

상기 기질과 상기 연결화합물을 결합시켜 중간체 1을 제조하는 제 1 단계;

상기 분자체 입자와 상기 연결화합물을 결합시켜 중간체 2를 제조하는 제 2 단계; 및

상기 중간체 1의 연결화합물 말단과 상기 중간 연결화합물의 한 말단을 결합시키고, 상기 중간체 2의 연결화합물 말단과 상기 중간 연결화합물의 다른 말단을 결합시키는 제 3 단계;

중 적어도 하나 이상의 단계인 것을 특징으로 하는 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 결합을 유도하는 단계는,

혼합되어 있는 상기 기질, 상기 연결화합물 및 상기 분자체 입자를 결합시켜 기질-연결화합물-분자체 입자 복합체를 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 따라 상기 기질에 상기 분자체 단층막을 형성시키는 제 1 단계;

상기 제 1 단계에 의해 형성된 분자체 단층막과 결합할 수 있는 제 2의 상기 분자체 입자 또는 제 2의 상기 분자체 입자와 연결화합물(중간체 2)을 15 KHz ~ 100 MHz의 초음파를 사용하여 결합시키는 제 2 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 초음파를 이용하는 기질-분자체 이중막 복합체의 제조방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 제 2 단계를 여러 번 반복 실시함으로써 분자체 다층막을 가지는 것을 특징으로 하는 초음파를 이용하는 기질-분자체막 복합체의 제조방법.

청구항 8.

용매 1이 담긴 반응용기(10), 용매 2가 담긴 외부용기(20), 초음파 발생수단(30) 및 온도조절수단(40)을 포함하고,

상기 반응용기(10)는 기질-분자체막 복합체의 반응물인 기질, 연결화합물 및 분자체 입자와 지지체를 수용하며 용매 1은 상기 분자체 입자를 분산시키기 위한 화합물이며,

상기 외부용기(20)의 용매 2에는 상기 반응용기(10)가 잠겨 있고, 상기 용매 2는 초음파를 전달하기 위한 화합물이며,

상기 초음파 발생수단(30)은 상기 반응물에 초음파를 전달하기 위한 수단으로서 15 KHz ~ 100 MHz의 초음파를 발생시키며,

상기 온도조절수단(40)은 용매 2의 온도를 제어하기 위한 수단으로서 냉각수 순환코일(41)과 냉각수 발생장치(42)로 구성되며,

상기 냉각수 순환코일(41)은 상기 용매 2에 잠기거나 반응용기(10) 또는 외부용기(20)의 외표면을 감싸고 있는 것을 특징으로 하는 기질-분자체막 복합체의 제조장치.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 상기 초음파 발생수단(30)은 출력된 초음파가 상기 외부용기(20)에 조사되도록 구성된 것을 특징으로 하는 기질-분자체막 복합체의 제조장치.

청구항 10.

제 8 항에 있어서, 상기 초음파 발생수단(30)은 출력된 초음파가 상기 용매 1에 직접 조사되도록 구성된 것을 특징으로 하는 기질-분자체막 복합체의 제조장치.

청구항 11.

제 8 항에 있어서, 상기 초음파 발생수단(30)은 출력된 초음파가 상기 용매 2에 조사되도록 구성된 것을 특징으로 하는 기질-분자체막 복합체의 제조장치.

청구항 12.

제 8 항에 있어서, 상기 반응용기(10)는 한 개 이상의 동중 또는 이종의 연결화합물이 결합된 기질과 연결화합물이 결합되지 않은 기질이 포함된 여러 장의 기질을 꿰을 수 있는 형태의 지지체를 구비한 것을 특징으로 하는 기질-분자체막 복합체의 제조장치.

청구항 13.

용매 1이 담긴 외부용기(20), 초음파 발생수단(30) 및 온도조절수단(40)을 포함하고,

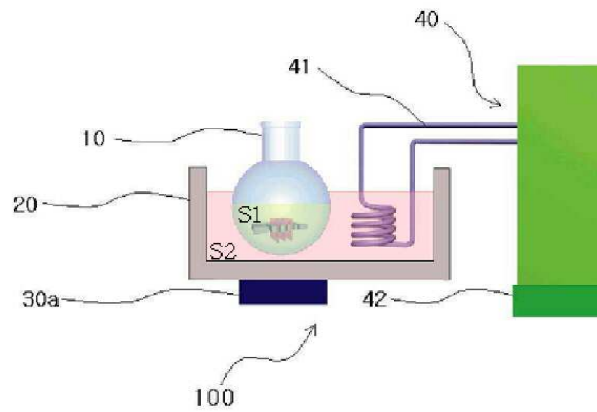
상기 외부용기(20)는 기질-분자체막 복합체의 반응물인 기질, 연결화합물 및 분자체 입자와 지지체를 수용하고 상기 냉각수 순환코일(41)이 잠겨 있으며, 용매 1은 상기 분자체 입자를 분산시키기 위한 화합물이며,

상기 초음파 발생수단(30)은 상기 반응물에 초음파를 전달하기 위한 수단으로서 15 KHz ~ 100 MHz의 초음파를 발생시키며,

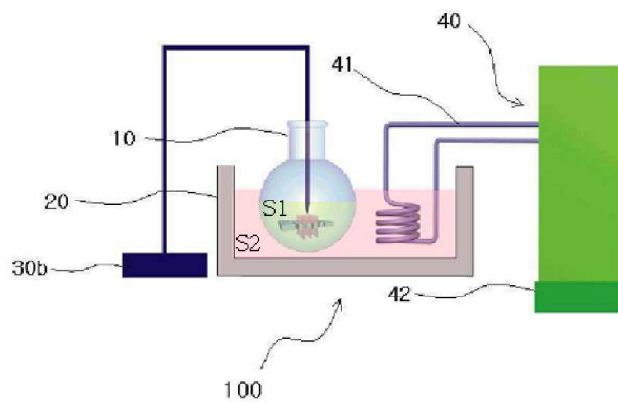
상기 온도조절수단(40)은 용매 1의 온도를 제어하기 위한 수단으로서 냉각수 순환코일(41)과 냉각수 발생장치(42)로 구성되며, 상기 냉각수 순환코일(41)은 상기 용매 1에 잠기거나 외부용기(20)의 외표면을 감싸는 것을 특징으로 하는 기질-분자체막 복합체의 제조장치.

도면

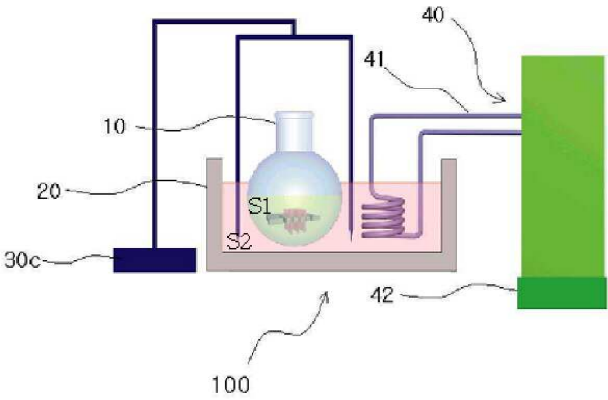
도면1a



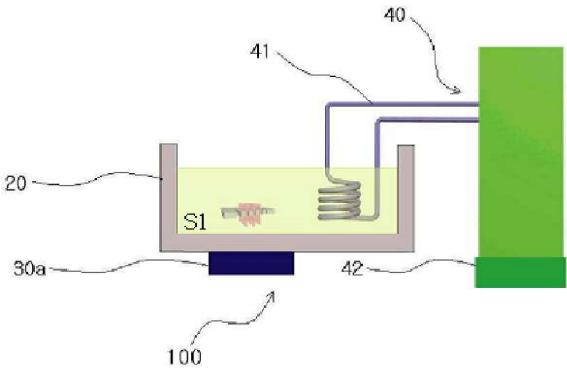
도면1b



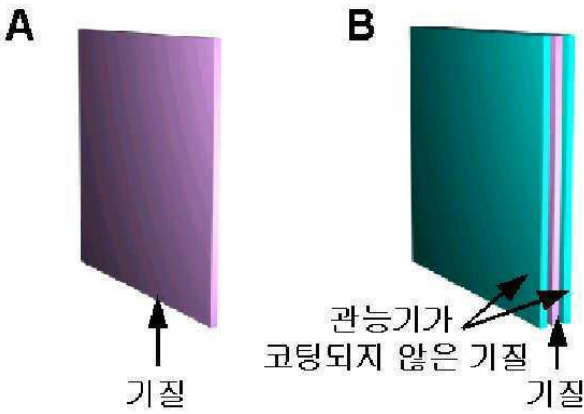
도면1c



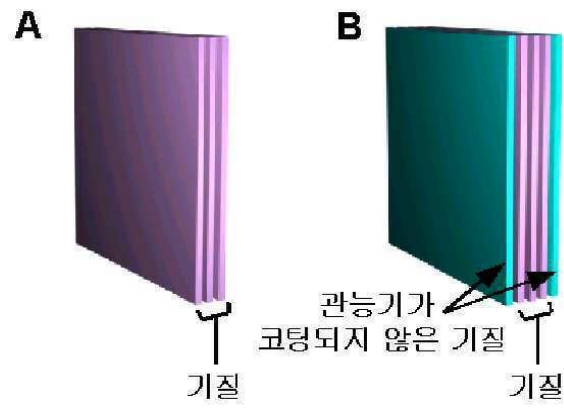
도면1d



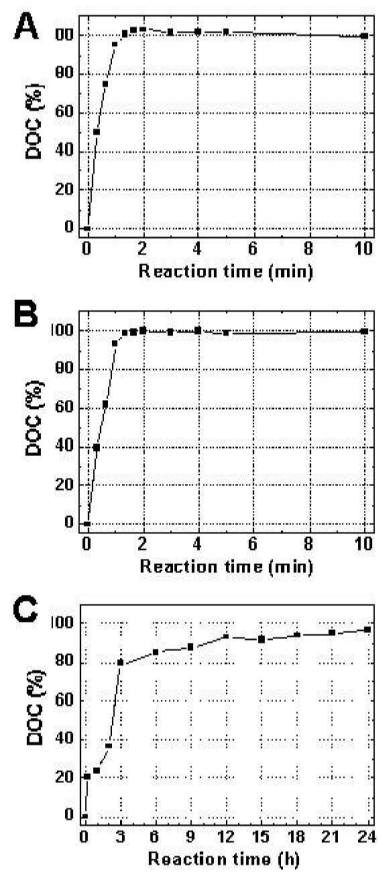
도면2



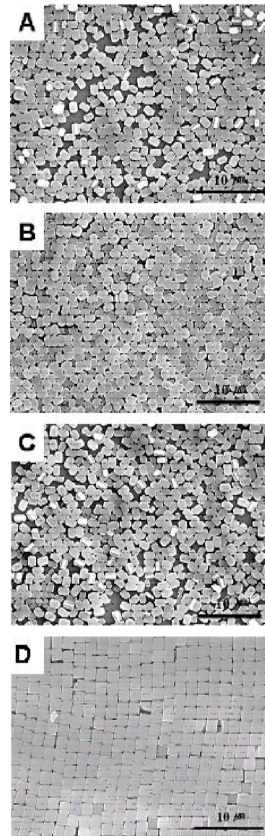
도면3



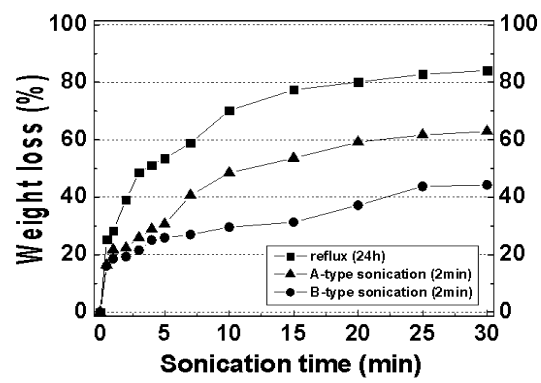
도면4



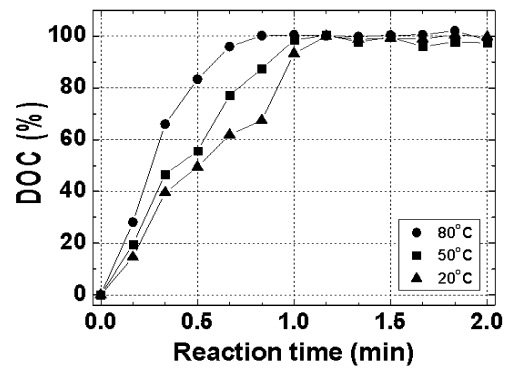
도면5



도면6



도면7



도면8

