

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0115938

(43) 공개일자 2023년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/06 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/52 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01) C12N 9/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/06 (2013.01)

B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0011270

(22) 출원일자 2023년01월27일

심사청구일자 2023년01월27일

(30) 우선권주장

1020220012348 2022년01월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김중배

서울특별시 강남구 역삼로 309, 101동 1501호 (역삼동, 래미안펜타빌아파트)

탈레카 사친 반도판트

서울특별시 동대문구 안암로 84-16 (제기동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이름리온

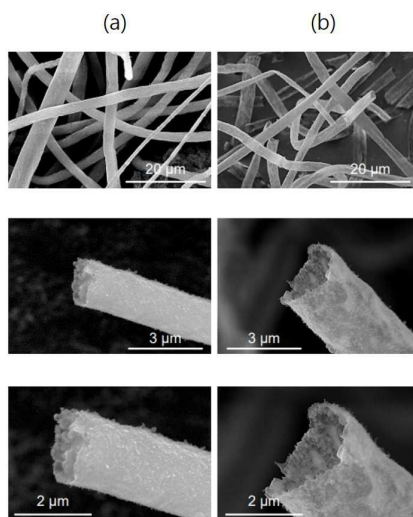
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 및 이의 제조방법

(57) 요약

나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 및 이의 제조방법이 제공된다. 이에 의하면 목적하는 촉매 기능을 가지면서도 열/용매 등 효소에 가혹한 공유결합성 유기골격 중공섬유 제조공정에 나노자임을 직접 투입할 수 있어서 공유결합성 유기골격 내 효소의 로딩량 제어가 보다 용이하고, 제조공정 중 촉매 기능의 저하가 방지되어 온전히 촉매 활성을 발현할 수 있다. 또한, 구현된 공유결합성 유기골격 중공섬유는 기질을 포함하는 반응물/생성물의 유출입의 자유성이 높은 다공성 중공사 구조를 가짐에 따라서 보다 빠르게 다량의 기질을 전환하기에 유리하며, 촉매 기능이 다양한 범위의 온도/pH 조건, 유독용매 하에서도 온전히 발현될 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/52 (2013.01)
B01J 23/745 (2013.01)
B01J 35/0033 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
C12N 9/0065 (2013.01)

(72) 발명자

탁여진

경상북도 포항시 남구 희망대로 520, 109동 1104호
 (대잠동, 대잠 센트럴하이츠아파트)

조시 아사바리 아츄트

서울특별시 동대문구 안암로 84-16

위영호

서울특별시 용산구 이태원로20길 32, 202호

임형현

서울특별시 동대문구 약령사로 7, 502호(자애빌딩)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711131022
과제번호	2020R1A2C3009649
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	효소 안정화를 위한 나노효소입자 개발 및 그 응용
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 표면에 아민기 또는 알데하이드기를 2개 이상 구비하도록 개질된 나노자임을 상기 아민기 또는 알데하이드기와 공유결합을 형성할 수 있는 제1작용기가 노출된 섬유지지체에 처리해 섬유지지체 외부 표면을 피복하는 나노자임 셀층을 형성시키는 단계;

(2) 나노자임 셀층이 피복된 섬유지지체에 2개 이상의 알데하이드기를 갖는 제1전구체 및 2개 이상의 아민기를 갖는 제2전구체를 포함하는 공유결합성 유기 골격체 형성성분을 처리 및 반응시켜서 나노자임 셀층 상에 공유결합성 유기 골격체인 다공성 셀층을 형성시키는 단계; 및

(3) 섬유지지체를 용해시켜서 제거하는 단계;를 포함하는 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 섬유지지체는 폴리스티렌-폴리(스티렌-co-말레산 무수물)(PS-PSMA), 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리젓산, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈 및 폴리카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용해성 섬유형성성분을 구비하는 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노자임은 산화철(Fe_3O_4), 산화세륨(CeO_2), 산화코발트(Co_3O_4), 산화망간(MnO_2), 산화바나듐(V_2O_5) 및 산화구리(CuO)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속산화물 나노입자, 및

금 및 백금 중 1종 이상의 금속 나노입자 중 1종 이상을 구비하는 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노자임은 표면에 아민기를 가지며, 상기 섬유지지체는 카르복시기가 표면에 노출된 폴리스티렌-폴리(스티렌-co-말레산 무수물)(PS-PSMA)인 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1전구체는 1,3,5-트리포름벤젠(1,3,5-Triformylbenzene), 2,4,6-트리포름페놀(2,4,6-triformylphenol), 2,4,6-트리포름레조르시놀(2,4,6-triformylresorcinol), 2,4,6-트리포름플로로글루시놀(2,4,6-Triformylphloroglucinol) 및 4,4',4''-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일)트리스(옥실)트라이벤질알데하이드(4,4',4''-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(oxy))tribenzaldehyde)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하며,

상기 제2전구체는 p-페닐렌디아민, 1,3,5-트리스(4-아미노페틸)벤젠, 4,4',4''-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일)트리아닐린(4,4',4''-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)trianiline), 벤젠-1,4-다이아민(benzene-1,4-diamine) 및 에틸렌 다이아민(Ethylene diamine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

(2) 단계는 깊은 공융용매(deep eutectic solvent)를 더 포함하여 수행되는 공유결합성 유기골격 중공섬유 제조 방법.

청구항 7

길이방향으로 내부에 연속된 중공이 형성되며, 이민 기반 공유결합성 유기골격체인 다공성 셀룰; 및

상기 다공성 셀룰의 중공 측 내부면을 피복하는 나노자임 셀룰;을 포함하는 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 나노자임 셀룰은 다수 개의 금속산화물 나노입자 및 금속 나노입자 중 1종 이상을 포함하며, 다수 개의 금속산화물 및 금속 나노입자 각각은 다공성 셀룰과 공유결합을 형성하는 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 나노자임은 과산화효소(oxidase) 유사 기능을 가지며, pH 2 ~ 4 범위 내 유리상태인 상기 나노자임의 최대 과산화효소 유사 활성도를 100%로 기준했을 때 pH 5 ~ 7인 조건 하에서 10% 이상의 상대적 과산화효소 유사 활성도를 발현하는 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 다공성 셀룰의 두께는 0.1 ~ 2 μ m인 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 나노자임 셀룰은 직경이 5 ~ 500nm인 나노자임 나노입자로 형성된 것인 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유를 포함하는 물품.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 물품은 바이오센서, 바이오 연료전지, 필터, 약물전달체, 이산화탄소 전환 장치용 촉매, 살균제, 염료분해제 및 안티파울링 도료 중 어느 하나인 물품.

청구항 14

과산화효소(oxidase) 유사 기능을 갖는 나노자임으로 포함하는 제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유를 포함하는 염료분해용 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서,

과산화수소를 더 포함하는 염료분해용 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기체 저장, 분리, 및 촉매반응과 같은 산업 분야에 있어서 다공성 물질에 대한 수요가 증가하여 왔다. 이러한 다공성 물질은 재질, 형태 및 크기에 있어서 매우 다양하게 개발되어왔다.

[0003] 다공성 물질의 일 예로 골격체를 이루는 빌딩블록으로써 유기분자를 이용하는 금속 유기 골격체(MOF) 또는 공유결합성 유기 골격체(COF)를 예시할 수 있다. 상기 금속 유기 골격체(MOF)는 결정 격자 내에 유기리간드와 금속 이온 또는 클러스터가 연속적으로 결합하여 3차원 결정성 구조를 가지는 새로운 유-무기 하이브리드 재료이다. MOF는 큰 비표면적을 보이며, 합성에 사용된 금속이온 및 유기 리간드의 종류에 따라 기공크기 및 형태가 세밀하게 조절 가능한 이점이 있다고 알려져 있다. 그러나 MOF의 경우 금속과 유기리간드 간의 결합이 이온결합임에 따라서 강한 기계적 특성을 가지기에 한계가 있다. 또한, MOF는 수분에 약한 단점이 존재함에 따라서 가장 친환경적이고 생체친화적인 용매에 해당하는 물을 기반으로 하는 각종 어플리케이션에 적용하기 어려운 문제가 있다.

[0004] 이에 반하여 공유결합성 유기 골격체(COF)는 유기분자 간 공유결합의 형성과 분해의 반복을 통해 형성되는 다공성 결정체로서, 공유결합의 안정성 및 다공성으로 인해 다양한 분야에 적용 가능해 각광받고 있는 소재이다. 유기 골격체가 공유결합으로 이루어짐에 따라서 상술한 MOF에 대비해 더욱 큰 기계적 특성을 가지기에 유리하다. 특히, 결합의 종류에 따라 다양한 형태의 골격체를 형성할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 특히 높은 열적·화학적 안정성과 산화-환원 활성 특성을 가지고 있어 많이 연구되고 있는 물질이다.

[0005] 한편, 최근에는 이러한 다양한 이점을 갖는 공유결합성 유기 골격체에 효소를 내재시키는 여러 시도가 이루어지고 있다. 그러나 효소가 미리 형성된 공유결합성 유기 골격체의 기공에 담지될 경우 공유결합성 유기 골격체의 기공을 등 다공성 구조에 변동을 초래하고 이에 따라서 다공성 특징을 온전히 발현하기 어려울 수 있다.

[0006] 또한, 공유결합성 유기 골격체 내부 기공에 위치하도록 효소 로딩량을 증가시키기 용이하지 않고, 로딩된 효소는 쉽게 공유결합성 유기 골격체 외부로 탈리될 우려가 있다.

[0007] 나아가 공유결합성 유기 골격체를 제조하는 공정은 통상적으로 단백질의 변성온도를 훨씬 상회하는 고온의 반응 조건, 독성 유기용매, 산촉매, 오랜 반응시간 등 비친환경적 가혹한 조건 하에서 제조되므로 이러한 가혹한 제조조건 하에서 효소를 반응물질과 함께 투입된 효소는 불활성되기 쉬워서 최종 제조된 공유결합성 유기 골격체 내에 구비된 효소는 효소활성이 거의 상실되는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2022-0071388

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 점을 감안하여 안출한 것으로, 목적하는 효소의 촉매 기능을 가지면서도 공유결합성 유기 골격체에 안정적으로 고정되며, 단백질 기반의 효소가 작동하기 어려운 온도 및 pH 조건 하에서도 촉매 기능을 발현할 수 있고, 여러 번 재사용되는 경우에도 활성이 저하되지 않고 재사용이 가능한 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 및 이의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

[0010] 또한, 본 발명은 기질을 포함하는 반응물/생성물의 유출입의 자유성이 높은 다공성 중공사 구조를 가짐에 따라서 보다 빠르게 다량의 기질을 전환하기에 유리하며, 이에 따라서 각종 센서류나, 가스 등의 분리막 등의 용도로 응용이 가능한 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 및 이의 제조방법을 제공하는데 다른 목

적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 (1) 표면에 아민기 또는 알데하이드기를 2개 이상 구비하도록 개질된 나노자임을 상기 아민기 또는 알데하이드기와 공유결합을 형성할 수 있는 제1작용기가 노출된 섬유지지체에 처리해 섬유지지체 외부 표면을 피복하는 나노자임 셀층을 형성시키는 단계, (2) 나노자임 셀층이 피복된 섬유지지체에 2개 이상의 알데하이드기를 갖는 제1전구체 및 2개 이상의 아민기를 갖는 제2전구체를 포함하는 공유결합성 유기 골격체 형성성분을 처리 및 반응시켜서 나노자임 셀층 상에 공유결합성 유기 골격체인 다공성 셀층을 형성시키는 단계 및 (3) 섬유지지체를 용해시켜서 제거하는 단계를 포함하는 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 섬유지지체는 폴리스티렌-폴리(스티렌-co-말레산 무수물)(PS-PSMA), 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리젯산, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈 및 폴리카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용해성 섬유형성성분을 구비할 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 나노자임은 산화철(Fe_3O_4), 산화세륨(CeO_2), 산화코발트(Co_3O_4), 산화망간(MnO_2), 산화바나듐(V_2O_5) 및 산화구리(CuO)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속산화물 나노입자, 및 금 및 백금 중 1종 이상의 금속 나노입자 중 1종 이상을 구비할 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 나노자임은 표면에 아민기를 가지며, 상기 섬유지지체는 카르복시기가 표면에 노출된 폴리스티렌-폴리(스티렌-co-말레산 무수물)(PS-PSMA)일 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 제1전구체는 1,3,5-트리포름일벤젠(1,3,5-Triformylbenzene), 2,4,6-트리포름일페놀(2,4,6-triformylphenol), 2,4,6-트리포름일레조르시놀 (2,4,6-triformylresorcinol), 2,4,6-트리포름일플로로글루시놀 (2,4,6-Triformylphloroglucinol) 및 4,4',4''-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일) 트리스(옥실)트라이벤질알데하이드(4,4',4''-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(oxy))tribenzaldehyde)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 제2전구체는 p-페닐렌디아민, 1,3,5-트리스(4-아미노페틸)벤젠, 4,4',4''-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일)트리아닐린(4,4',4''-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)trianiline), 벤젠-1,4-다이아민 (benzene-1,4-diamine) 및 에틸렌 다이아민(Ethylene diamine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0017] 또한, (2) 단계는 깊은 공융용매(deep eutectic solvent)를 더 포함하여 수행될 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은 길이방향으로 내부에 연속된 중공이 형성되며, 이민 기반 공유결합성 유기골격체인 다공성 셀층 및 상기 다공성 셀층의 중공 측 내부면을 피복하는 나노자임 셀층을 포함하는 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유를 제공한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 나노자임 셀층은 다수 개의 금속산화물 나노입자 및 금속 나노입자 중 1종 이상을 포함하며, 다수 개의 금속산화물 및 금속 나노입자 각각은 다공성 셀층과 공유결합을 형성할 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 나노자임은 과산화효소(oxidase) 유사 기능을 가지며, pH 2 ~ 4 범위 내 유리상태인 상기 나노자임의 최대 과산화효소 유사 활성도를 100%로 기준했을 때 pH 5 ~ 7인 조건 하에서 10% 이상의 상대적 과산화효소 유사 활성도를 발현할 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 다공성 셀층의 두께는 0.1 ~ 2 μm 일 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 나노자임 셀층은 직경이 0.5 ~ 500nm인 나노자임 나노입자로 형성된 것일 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유를 포함하는 물품을 제공한다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 물품은 바이오센서, 바이오 연료전지, 필터, 약물전달체, 이산화탄소 전환 장치용 촉매, 살균제, 염료분해제 및 안티파울링 도료 중 어느 하나일 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은 과산화효소(oxidase) 유사 기능을 갖는 나노자임으로 포함하는 본 발명에 따른 나노자임을

포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유를 포함하는 염료분해용 조성물을 제공한다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 과산화수소를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의한 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유 제조방법은 타겟한 반응을 촉매하는 효소와 동일한 기능을 발현하는 나노자임을 구비함을 통해서 목적하는 촉매 기능을 가지면서도 열/용매 등 효소에 가혹한 공유결합성 유기골격 중공섬유 제조공정에 나노자임을 직접 투입할 수 있어서 공유결합성 유기골격 내 효소의 로딩량 제어가 보다 용이하고, 제조공정 중 촉매 기능의 저하가 방지되어 온전히 촉매 활성을 발현할 수 있는 공유결합성 유기골격 중공섬유를 제조할 수 있다. 또한, 구현된 공유결합성 유기골격 중공섬유는 기질을 포함하는 반응물/생성물의 유출입의 자유성이 높은 다공성 중공사 구조를 가짐에 따라서 보다 빠르게 다량의 기질을 전환하기에 유리하며, 촉매 기능이 다양한 범위의 온도/pH 조건, 유독용매 하에서도 온전히 발현될 수 있어서 각종 센서류나, 가스 등의 분리막 등의 용도로 널리 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1 및 도 2는 본 발명의 여러 실시예에 따른 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유의 제조방법을 도시한 공정흐름도,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 제조방법에 사용된 PS-PSMA 섬유지지체 SEM 사진,

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 제조방법에 의해 수득된 아민 개질 산화철 나노입자로 형성된 나노자임 셀층을 표면에 구비한 PS-PSMA 섬유지지체 SEM 사진,

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 제조방법에 의한 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유의 제조 전, 후 사진으로서, (a)는 섬유지지체의 제거 전 SEM 사진이며, (b)는 섬유지지체 제거 후 중공이 형성된 SEM 사진,

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 제조방법에 의한 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유의 제조 전, 후 사진으로서, (a)는 섬유지지체의 제거 전 SEM 사진이며, (b)는 섬유지지체 제거 후 중공이 형성된 SEM 사진,

도 7은 본 발명의 여러 실시예에 의한 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유와 유리된 상태의 나노자임에 대한 pH 조건 별 과산화효소-유사 활성도 평가 결과 그래프,

도 8 및 도 9는 각각 실시예1 및 실시예2에 따른 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유의 자력에 의한 반응을 평가한 사진,

도 10은 실시예1 및 실시예2에 따른 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유의 재사용에 따른 염료 제거 효율 변동 여부를 평가한 결과 그래프, 그리고

도 11 및 도 12는 각각 여러 실시예 및 비교예에 대한 시간별 염료 제거 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0033] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 의한 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유는 (1) 표면에 아민기 또는 알데하이드기를 2개 이상 구비하도록 개질된 나노자임을 상기 아민기 또는 알데하이드기와 공유결합을 형성할 수 있는 제1작용기가 노출된 섬유지지체에 처리해 섬유지지체 외부 표면을 피복하는 나노자임 셀층을 형성시키는 단계, (2) 나노자임 셀층이 피복된 섬유지지체에 2개 이상의 알데하이드기를 갖는 제1전구체 및 2개 이상의 아민기를 갖는 제2전구체를 포함하는 공유결합성 유기 골격체 형성성분을 처리 및 반응시켜서 나노자임 셀층 상에 공유결합성 유기 골격체인 다공성 셀층을 형성시키는 단계, 및 (3) 섬유지지체를 용해시켜서 제거하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

- [0035] 먼저 본 발명에 따른 (1) 단계로 표면에 아민기 또는 알데하이드기를 2개 이상 구비하도록 개질된 나노자임을 상기 아민기 또는 알데하이드기와 공유결합을 형성할 수 있는 제1작용기가 노출된 섬유지지체에 처리해 섬유지지체 외부 표면을 피복하는 나노자임 셀층을 형성시키는 단계를 수행한다.
- [0036] 상기 나노자임은 효소활성을 갖는 나노입자인 효소 유사체로서, 효소의 촉매활성이 주변환경이나 반응조건(온도, pH)에 의존적이고, 보관시간에 따라서 변동될 수 있는 것에 반하여 나노자임은 위와 같은 효소가 갖는 제한적인 단점을 가지지 않으면서도 목적하는 촉매활성을 온전하게 발휘할 수 있는 이점이 있다. 또한, 위와 같이 효소가 갖는 제한적인 단점을 가지지 않음에 따라서 후술하는 (2) 단계에서와 같이 일반적인 효소의 경우 활성을 유지하기 어려운 다공성 구조체의 제조공정에 투입될 수 있는 이점이 있다.
- [0037] 또한, 상기 나노자임은 효소활성을 갖는 것으로 알려진 공지된 나노입자일 수 있고, 일 예로 상기 효소 활성은 과산화효소(peroxidase), 산화효소(oxidase), 과산화효소분해효소(catalase), 슈퍼옥시드 디스무타아제(superoxide dismutase), 에스테라아수분해효소(esterase), 핵산분해효소(nuclease), 인산가수분해효소(phosphatase), 단백질분해효소(protease) 등과 동일 또는 유사 기능일 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 나노자임은 상술한 효소 활성을 갖는다고 알려진 금속산화물 나노입자 및/또는 금속 나노입자일 수 있다.
- [0039] 상기 금속산화물 나노입자는 산화철(Fe_3O_4), 산화세륨(CeO_2), 산화코발트(Co_3O_4), 산화망간(MnO_2), 산화바나듐(V_2O_5) 및 산화구리(CuO)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 일 예로 상기 산화세륨(CeO_2) 나노입자는 산화효소, 슈퍼옥시드 디스무타아제, 과산화효소분해효소, 산화효소 등의 촉매활성을 가질 수 있다. 또한, 상기 산화코발트(Co_3O_4), 산화망간(MnO_2), 산화바나듐(V_2O_5) 및 산화구리(CuO) 나노입자는 과산화효소나 산화효소의 활성을 가질 수 있다. 또한, 상기 산화철(Fe_3O_4) 나노입자는 과산화효소 활성을 가질 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 금속 나노입자는 금 나노입자 및/또는 백금 나노입자 일 수 있다. 상기 금 나노입자는 당산화효소나 과산화효소의 활성을 발현할 수 있다. 또한, 상기 백금 나노입자는 산화효소, 과산화효소 및 과산화효소분해효소 등이 활성을 발현할 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 나노자임 입자는 직경이 0.5 ~ 500nm일 수 있으며, 이를 통해 본 발명의 목적을 달성하기에 유리할 수 있다.
- [0043] 한편, 상술한 나노자임은 표면에 아민기 또는 알데하이드기를 가질 수 있고, 이와 같은 작용기는 후술하는 (2) 단계에서 공유결합성 유기 골격체의 전구체와 공유결합을 형성하는 작용기로 작용할 수 있다. 또한, 아민기 표면에 구비된 작용기는 섬유지지체에 구비된 제1작용기와 공유결합을 형성함으로써 섬유지지체 표면에 안정적으로 나노자임 셀층을 형성할 수 있게 하며, 이를 통해 나노자임 셀층 상에 공유결합성 유기골격체인 다공성 셀층이 후술하는 (2) 단계를 통해 안정적으로 형성하도록 할 수 있다.
- [0045] 상술한 나노자임 표면에 아민기 또는 알데하이드기를 갖도록 개질되어 있으며, 나노입자 표면의 개질방법은 공지된 방법을 통해서 수행할 수 있음에 따라서 본 발명은 이에 대해 특별히 한정하지 않는다.
- [0047] 또한, 상기 섬유지지체는 섬유형태의 공유결합성 유기 골격체를 구현하게 하는 동시에 상술한 나노자임이 공유결합성 유기 골격체의 특정 부분, 즉 중공이 형성되는 공유결합성 유기 골격 섬유체의 내부면 상에 소정의 층을 이루며 배치되도록 하는 몰드로써의 기능을 가지며, 후술하는 (3) 단계에서 제거되어 섬유형태의 공유결합성 유기 골격체 내부에 중공을 형성하도록 기능한다.
- [0048] 상기 섬유지지체는 섬유형상으로 구현이 가능하면서도 용매를 통해 쉽게 제거되는 공지의 섬유형성성분으로 이루어질 수 있다. 일 예로 상기 섬유지지체는 폴리스티렌-폴리(스티렌-co-말레산 무수물)(PS-PSMA), 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리젓산, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈 및 폴리카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용해성 섬유형성성분을 구비할 수 있다.

- [0050] 또한, 상기 섬유지지체는 목적에 따라서 다양한 직경을 갖도록 제조된 것일 수 있고, 일 예로 직경이 0.05 ~ 10 μm 일 수 있다. 또한, 상기 섬유지지체는 섬유형성성분의 종류 및 구현하고자 하는 섬유의 직경을 고려해서 용매 상에서 합성되어 섬유형상을 가지거나, 공지된 방사방법, 예를 들어 전기방사나 용융방사를 통해서 수득된 것일 수 있으며, 섬유지지체를 제조하는 방법에 대해서 본 발명은 특별히 한정하지 않는다.
- [0052] 한편, 상기 섬유지지체는 표면에 상술한 나노자임 표면에 구비된 작용기와 공유결합을 이룰 수 있는 제1작용기를 구비할 수 있다. 상기 제1작용기는 섬유형성성분의 종류에 기인해 본래 섬유 상에 구비된 것이거나 이미 구현된 섬유지지체 상에 개질을 통해 구비시킨 것일 수 있고, 본 발명은 이에 대해 특별히 한정하지 않는다. 또한, 개질을 통해 제1작용기를 구비하는 경우 개질방법은 구비되는 제1작용기의 종류를 고려해 물리적 및/또는 화학적인 공지된 방법을 통해 개질될 수 있으며, 본 발명은 이에 대해 구체적으로 한정하지 않는다.
- [0054] 또한, 일 예로 나노자임 표면에 구비된 작용기가 아민기일 경우 상기 제1작용기는 카르복시기, 알데하이드기, 에폭시기, 말레익 안하이드라이드기 등일 수 있다. 또한, 나노자임 표면에 구비된 작용기가 알데하이드기일 경우 상기 제1작용기는 아민기, 티올기 등 수 있다. 구체적인 예로써, 상기 나노자임은 아민기를 갖도록 개질된 나노입자이며, 상기 섬유지지체는 말레익 안하이드라이드가 표면에 노출된 폴리스티렌-폴리(스티렌-co-말레산 무수물)(PS-PSMA)일 수 있으며, 본 발명의 달성하기에 유리할 수 있다.
- [0056] 한편, (1) 단계에서 섬유지지체 상에 처리되는 나노자임의 양은 최종 구현하고자 하는 공유결합성 유기골격 중 공섬유 내 요구되는 나노자임의 로딩량을 고려해 조절할 수 있으며 본 발명은 이에 대해 특별히 한정하지 않는다.
- [0058] 또한, (1) 단계는 일 예로 용매 및 사용되는 나노자임의 종류나 구비되는 작용기를 고려해 촉매를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 용매, 촉매, 및 반응시간은 사용되는 섬유지지체의 종류, 구비되는 제1작용기와 나노자임 간에 형성되는 공유결합 종류를 고려해 적절히 변경할 수 있으며 본 발명은 이에 대해 특별히 한정하지 않는다.
- [0060] 다음으로 본 발명에 따른 (2) 단계로서, 나노자임 셀층이 피복된 섬유지지체에 2개 이상의 알데하이드기를 갖는 제1전구체 및 2개 이상의 아민기를 갖는 제2전구체를 포함하는 공유결합성 유기 골격체 형성성분을 처리 및 반응시켜서 나노자임 셀층 상에 공유결합성 유기 골격체인 다공성 셀층을 형성시키는 단계를 수행한다.
- [0061] 나노자임 셀층이 피복된 섬유지지체의 나노자임 셀층에는 아민기 또는 알데하이드기를 구비함에 따라서 제1전구체 또는 제2전구체와 공유결합을 형성하게 되며, 공유결합을 형성하게 되는 나노자임 셀층 상부 측으로 제1전구체와 제2전구체 간의 공유결합이 교호적으로 형성되면서 소정의 두께를 갖는 공유결합성 유기 골격체인 다공성 셀층이 형성될 수 있다.
- [0062] 상기 공유결합성 유기 골격체 형성성분은 축합 등의 공지된 반응을 통해서 공유결합성 유기 골격체를 형성하는 것으로 알려진 2종 이상의 전구체를 포함할 수 있고, 구체적으로 이민 결합으로 전구체가 유기 골격체를 형성하는 이민 기반의 공유결합성 유기 골격체를 형성하도록 2개 이상의 알데하이드기를 갖는 제1전구체와 2개 이상의 아민기를 갖는 제2전구체를 포함할 수 있다.
- [0063] 또한, 이민 기반의 공유결합성 유기 골격체는 제1전구체와 제2전구체가 교호적으로 배치됨으로써 형성된 육각형 네트워크 구조를 가질 수 있고, 유기골격체는 육각형의 네트워크가 연속적으로 배열되어 벌집의 단면과 같은 형태를 가질 수 있다. 이러한 육각형 네트워크 구조를 가지는 이민 기반의 공유결합성 유기골격체는 표면적이 매우 넓고, 다공성 구조를 가짐에 따라서 기질/생성물의 유출입이 원활하고, 많은 반응 사이트를 가질 수 있어서 바이오 센서 등에 응용 시 매우 우수한 감도를 가질 수 있다.
- [0064] 상기 제1전구체 및 제2전구체는 이민 기반의 공유결합성 유기 골격체를 형성하는데 사용되는 공지의 전구체의 경우 제한 없이 사용될 수 있다.

- [0065] 이에 대한 일 예로서 상기 제1전구체는 1,3,5-트리포밀벤젠(1,3,5-Triformylbenzene), 2,4,6-트리포밀페놀(2,4,6-triformylphenol), 2,4,6-트리포밀레조르시놀(2,4,6-triformylresorcinol), 2,4,6-트리포밀플로로글루시놀(2,4,6-Triformylphloroglucinol), 2,5-퓨란디카르복스알데하이드, 1,3,5-벤젠트리카르복스알데하이드, 4-(비스(4-(5-포밀티오펜-2-일)페닐)아미노)벤조산 및 4,4',4''-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일)트리스(옥실)트라이벤질알데하이드(4,4',4''-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tris(oxy))tribenzaldehyde)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 제2전구체는 일 예로 p-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, 2,3-디아미노나프탈렌, 1,3,5-트리스(4-아미노페틸)벤젠, 4,4',4''-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일)트리아닐린(4,4',4''-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)trianiline), 벤젠-1,4-다이아민(benzene-1,4-diamine) 및 에틸렌 다이아민(Ethylene diamine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 용매는 상술한 공유결합성 유기 골격체 형성성분을 고려해 공유결합성 유기 골격체로 제조하는데 사용되는 공지의 용매는 제한 없이 사용될 수 있다. 일 예로 상기 용매는 메시틸렌-다이옥세인 솔루션(Mesitylene-dioxane solution), 다이메틸 설펝사이드(DMSO), 다이옥세인(Dioxane) 등을 1종 이상 포함할 수 있다. 또는 상기 용매는 깊은 공용용매(deep eutectic solvent)일 수 있다. 상기 깊은 공용용매는 두 종류의 성분이 혼합되어 각 성분보다 더 낮은 녹는점을 갖는 공용혼합물을 의미하며, 이온성 액체와 물리화학적 성질이 유사하면서도 이온성 액체에 대비해 제조가 용이하고, 단가가 낮으며, 저독성인 장점이 있는 용매로 알려져 있다. 본 발명의 일 실시예에 의한 제조방법은 이러한 깊은 공용용매를 용매로 사용함으로써 공유결합성 유기 골격체 형성성분을 용해시키는 용매로서의 역할 이외에 공유결합성 유기 골격체 형성 공정을 알려진 온도조건보다 낮은 온도, 예를 들어 20 ~ 25℃인 실온에서 수행가능하도록 하여 완화된 조건으로 제조공정을 설계할 수 있어서 작업자 안전 및 제조에 소요되는 에너지를 절감할 수 있다. 또한, 상기 깊은 공용용매는 공유결합성 유기 골격체 형성 시 통상적으로 별도로 함유되는 산촉매가 수행하는 수소결합 주개(hydrogen bonding donor) 기능에 수행함에 따라서 추가적인 산촉매의 생략이 가능하여 제조원가 절감에 도움을 줄 수 있다.
- [0071] 상기 깊은 공용용매는 공지된 깊은 공용용매를 제한 없이 사용할 수 있다. 이에 대한 일 예로 상기 깊은 공용용매는 수소결합 주개(Hydrogen bond done)와 수소결합 받개(hydrogen bond acceptor)로 이루어질 수 있고, 상기 수소결합 주개는 우레아, 티오우레아(Thiourea), 아세트아마이드(Acetamide), 벤즈아마이드(Benzamide), 글리세롤(Glycerol), 이미다졸(Imidazole), 말레산(Malonic acid), 및 글루코오스(Glucose)로 이루어진 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 수소 결합 받개는 염화콜린(Choline Chloride), 염화 N,N-디에틸-2-하이드록시 에탄아미늄(N,N-diethyl-2-hydroxy ethanamidium chloride), 염화테트라메틸암모늄(Tetramethylammonium chloride), 브롬화메틸트리페닐포스포늄(Methyltripheylphosphonium bromide), 염화테트라부틸암모늄(Tetrabutylammonium chloride), 염화 N-벤질-2-하이드록시-N,N-디메틸에탄아미늄(N-benzyl-2-hydroxy-N,N-dimethyl ethanamidium chloride), 염화 테트라에틸암모늄(Tetraethylammonium chloride) 및 염화 2-아세테이트-N,N,N-트리메틸 에탄아미늄(2-Acetate-N,N,N-trimethyl ethanamidium chloride)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0073] 또한, (2) 단계에서 투입되는 공유결합성 유기 골격체 형성성분 중 제1전구체와 제2전구체는 구체적인 제1전구체와 제2전구체의 분자량을 고려해 중량비가 변경될 수 있으나, 일 예로 제1전구체와 제2전구체는 1: 0.7 ~ 1.7 중량비로 혼합될 수 있으며, 이를 통해 본 발명의 목적을 달성하기에 유리할 수 있다.
- [0075] 한편, 제1전구체 및 제2전구체를 포함하는 공유결합성 유기 골격체 형성성분, 나노자임 셀층이 구비된 섬유지지체 및 용매는 순서에 관계없이 혼합되거나, 또는 상기 용매에 나노자임 셀층이 구비된 섬유지지체를 혼합한 후 제1전구체와 제2전구체를 투입 및 혼합 시켜서 제1전구체와 제2전구체 간의 공유결합을 형성하는 반응이 이루어질 수 있다. 또한, 상기 반응은 사용되는 공유결합성 유기 골격체 형성성분 및 용매의 종류를 고려해 변경될 수 있으므로 본 발명은 이에 대해 특별히 한정하지 않는다. 또한, 상기 반응은 1 ~ 30시간 동안 수행될 수 있으나

이에 제한되는 것은 아니다.

- [0077] 다음으로 본 발명에 따른 (3) 단계로서, 섬유지지체를 용해시켜서 제거하는 단계를 수행한다.
- [0078] 상기 (3) 단계는 섬유지지체를 제거시켜서 섬유지지체의 형상으로 길이방향으로 연속되도록 형성된 다공성 셀층 및 상기 다공성 셀층 일면에 배치된 나노자임 셀층 내부에 중공을 형성시키는 단계이다.
- [0079] 상기 섬유지지체의 제거는 사용되는 섬유지지체의 섬유형성성분의 종류를 고려해서 적절한 용매를 선택할 수 있다. 일 예로 상기 섬유지지체가 폴리스티렌-폴리(스티렌-co-말레산 무수물)인 경우 테트로하이드로퓨란(THF), 아세톤, 메탄올, 에탄올, 다이메틸포아마이드, N-디메틸아세트아미드 등의 용매를 통해 쉽게 제거될 수 있다. 또한, 상기 섬유형성성분이 폴리에스테르일 경우 알칼리 용액이나 물에 용해될 수 있다. 한편, 상기 폴리에스테르는 알칼리 용액이나 물에 용해되도록 적절한 단량체들이 조합될 수 있고, 일 예로 폴리에틸렌테레프탈레이트를 형성하는 산성분인 테레프탈산 중 일부가 지방족 다가 카르복시산 및 방향족 다가 카르복시산의 금속염 등으로 개질된 것일 수 있다.
- [0081] 상술한 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법으로 구현된 나노자임을 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유는 길이방향으로 내부에 연속된 중공이 형성되며, 이민 기반 공유결합성 유기골격체인 다공성 셀층 및 상기 다공성 셀층의 중공 측 내부면을 피복하는 나노자임 셀층을 포함한다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 나노자임 셀층은 다수 개의 금속산화물 나노입자 및 금속 나노입자 중 1종 이상을 포함하여 형성될 수 있다. 또한, 나노자임 셀층을 이루는 다수 개의 금속산화물 및 금속 나노입자 각각은 다공성 셀층과 공유결합을 통해 고정됨에 따라서 나노자임 셀층 또는 나노자임 셀층을 이루는 금속 또는 금속산화물 나노입자가 다공성 셀층에서 탈리되는 것이 최소화 또는 방지될 수 있어서 우수한 안정성을 가질 수 있다.
- [0084] 또한, 다공성 셀층의 두께는 0.1 ~ 2 μ m일 수 있으며 이를 통해서 외부의 다양한 환경 하에서도 중공 측 내면에 배치되는 나노자임 셀층에서 촉매반응이 안정적으로 발현될 수 있도록 하는데 유리할 수 있다. 만일 다공성 셀층의 두께가 0.1 μ m 미만일 경우 중공이 붕괴될 우려가 있고 이 경우 촉매반응이 안정적으로 이루어지기 어려울 수 있다. 또한, 만일 다공성 셀층의 두께가 2 μ m를 초과 시 기질/생성물의 이동 채널의 길이가 연장됨에 따라서 감도가 저하될 우려가 있다.
- [0086] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 나노자임은 과산화효소(oxidase) 유사 기능을 갖는 나노입자이며, pH 5 ~ 7인 조건 하에서 10% 이상의 상대적 과산화효소 유사 활성도를 가질 수 있다. 여기서 상대적 과산화효소 유사 활성도란 pH 2 ~ 4 범위 내 중공섬유에 구비된 나노자임과 동일한 유리(free) 상태의 나노자임의 최대 과산화효소 유사 활성도를 100%로 기준했을 때 비율을 의미한다.
- [0087] 도 7을 참조하여 설명하면, 과산화효소 유사 기능을 갖는 나노자임인 산화철 나노입자를 유리 상태로 단독으로 사용(비교예1)한 경우 발현되는 과산화효소 유사 활성도와 동일한 산화철 나노입자를 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유(실시예1, 실시예2)는 pH 2 이상 ~ 4 미만에서는 유사한 활성도를 보이나 pH가 4.0을 초과 시 산화철 나노입자인 나노자임을 단독으로 사용한 경우 활성도가 낮아져 pH 5.0에서부터는 과산화효소 유사 활성이 상실된 것을 알 수 있다. 그러나 산화철 나노입자를 포함하는 공유결합성 유기골격 중공섬유(실시예1, 실시예2)는 pH 5.0 이상에서도 과산화효소 유사 활성을 10% 이상 유지할 수 있으며, 이를 통해서 공유결합성 유기골격체에 복합화, 특히 공유결합성 유기골격 섬유의 중공 측 내면에 배치됨에 따라서 다양한 pH 환경 하에서도 효소 활성을 완전히 상실하지 않고 일정 수준 유지할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0089] 또한, 나노자임 함유 공유결합성 유기골격 중공섬유는 나노자임과 별개로 나노자임 함유 공유결합성 유기골격 중공섬유의 분리 회수를 위해서 상술한 제조방법의 (1) 단계에서 나노자임과 동일한 종류의 작용기로 개질된 자성입자를 더 포함하여, 최종 구현된 공유결합성 유기골격 중공섬유 내 나노자임 셀층에 배치된 자성입자를 더 포함할 수 있다.

- [0090] 또는 상기 나노자임이 산화철일 경우 그 자체로 자성을 띠에 따라서 별도의 자성비드의 추가 없이도 자력을 통한 분리회수성을 가질 수 있다.
- [0092] 구체적으로 도 8 및 도 9를 통해 알 수 있듯이, 자력을 가한 방향으로 공유결합성 유기골격 중공섬유가 이동하며, 이를 통해 자력분리가 가능함을 확인할 수 있다.
- [0093] 또한, 자력분리된 공유결합성 유기골격 중공섬유는 다수 회 재활용해 사용이 가능하며, 도 10을 통해 확인할 수 있듯이 5회 재활용 했음에도 활성이 저하되지 않은 것을 알 수 있다.
- [0095] 또한, 상술한 본 발명의 일 실시예에 의한 나노자임 함유 공유결합성 유기골격 중공섬유는 가스분리나 수처리, 배터리 등에 사용되는 각종 분리막, 바이오 센서, 약물전달체, 바이오센서나 바이온 연료전지의 효소전극, 이산화탄소 전환 장치용 촉매, 살균제, 염료분해제 및 안티파울링 도료 등 다양한 분야의 공지된 물품에 채용될 수 있다.
- [0096] 일 예로 나노자임 함유 공유결합성 유기골격 중공섬유는 산업용 염료를 분해하기 위한 조성물에 포함될 수 있다. 섬유/원단, 건축 내외장재 및 전기전자 재료 등에는 착색을 위한 염색공정이 포함될 수 있는데, 염색공정 후 남은 염색 폐기물은 환경오염을 유발하는 주요한 원인 중 하나이다. 그러나 나노자임으로서 과산화효소 유사 기능을 갖는 나노자임 함유 공유결합성 유기골격 중공섬유는 공유결합성 유기골격 중공섬유가 염료를 흡착할 수 있어서 과산화효소 유사 기능을 갖는 나노자임을 통한 염료의 분해가 더 용이하게 이루어짐에 따라서 우수한 염료 분해 특성을 발현할 수 있다.
- [0097] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 염료 분해 조성물은 과산화수소를 더 포함할 수 있는데, 상기 과산화수소는 도 11 및 도 12에 도시된 것과 같이 단독으로 염료를 분해할 수 있는 특성은 없으나 과산화효소 유사 기능을 갖는 나노자임, 일 예로 산화철 나노입자를 포함하는 나노자임 함유 공유결합성 유기골격 중공섬유와 조합될 시 염료 분해가 매우 빠르게 수행되도록 하는데 상승작용을 발현할 수 있다.
- [0098] 특히, 도 11 및 도 12를 통해 알 수 있듯이, 다공성 셀룰로스를 이루는 공유결합성 유기 골격체의 종류에 따라서도 염료 분해의 효과에 큰 차이가 존재할 수 있다. 구체적으로 제1전구체로써 2,4,6-트리포름일플로로글루시놀(2,4,6-Triformylphloroglucinol)(이하, 'Tp'라고 함)과 제2전구체로써 p-페닐렌디아민(이하, 'Pa'라고 함)을 사용해 형성된 Tp-Pa에 대비해 제1전구체로써 Tp와 제2전구체로써 1,3,5-트리스(4-아미노페틸)벤젠(이하, 'TAPB'라고 함)을 제2전구체 사용하여 형성한 Tp-TAPB가 더 큰 염료 분해 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다.
- [0100] 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.
- [0102] <실시예1> - Tp-Pa@AMNP
- [0103] 전기방사를 통해서 직경이 $2\mu\text{m}$ 이며, 표면에 말레익 안하이드라이드기를 갖는 PS-PSMA 나노섬유지지체를 준비했다(도 3 참조). 또한, 하기의 준비예를 통해서 평균직경이 15nm인 산화철 자성나노입자 표면에 아민기를 갖는 나노자임 나노입자를 준비했다. 탈이온수 1.8ml에 산화철 자성나노입자 용액 0.2ml를 혼합한 후 PS-PSMA 나노섬유지지체를 투입하여 200rpm으로 24시간동안 shaker에 돌려 산화철 자성나노입자를 PS-PSMA 나노섬유지지체에 결합시켰다.
- [0104] 이후 하기의 준비예를 통해서 준비된 염화콜린/에틸렌글라이콜 깊은 공용용매 2ml에 산화철 자성나노입자가 결합된 PS-PSMA 나노섬유지지체를 넣고 Tp 2.1mg, Pa 1.62mg을 투입하고 23℃에서 20시간 동안 400rpm으로 교반하면서 반응시켜 공유결합성 유기 골격체를 형성시켰다. 이후 COF가 코팅된 산화철 자성나노입자가 결합된 PS-PSMA 나노섬유지지체를 탈이온수로 20회 세척한 후 THF에 넣고 3회 워싱하여 PS-PSMA 나노섬유지지체를 용해시켜 속이 빈 내벽에 산화철 자성입자가 코팅된 중공형 유기골격 섬유를 얻었다. 이를 추가로 3회 세척 후, 동결 건조하여 보관하였다(도 5의 (b)).
- [0105] *준비예

- [0106] 염화콜린 및 에틸렌글라이콜을 1:2 몰비가 되도록 혼합한 후 60℃에서 30분간 반응시켜서 투명한 액체를 제조한 후 진공 상태로 60℃에서 밤새 건조시켜서 염화콜린/에틸렌글라이콜 깊은 공융용매를 제조했다.
- [0108] <실시예2> - Tp-TAPB@AMNP
- [0109] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, Pa 대신에 TAPB를 3.52mg 투입하여 제조된, 나노자임을 함유한 공유결합성 유기 골격 중공섬유를 제조했다(도 6의 (b)).
- [0111] <비교예 1>
- [0112] 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 유리된 상태의 아민기로 개질된 산화철 자성 나노입자를 준비했다.
- [0114] <실험예 1>
- [0115] 실시예 1 ~ 2에 따른 나노자임 함유 공유결합성 유기 골격 중공섬유 및 비교예 1에 따른 유리 나노자임에 대해서 pH 별 과산화효소-유사 활성도를 측정해 그 결과를 하기 도 7에 나타내었다.
- [0116] 구체적으로 pH 별 과산화효소-유사 활성도는 구체적으로 pH 별 과산화효소-유사 활성도는 TMB와 H₂O₂의 혼합용액에서 산화로 나타나는 발색을 측정하는 방법으로 측정했다.
- [0118] 도 7을 통해 알 수 있듯이,
- [0119] 실시예 1 및 실시예 2에 따른 나노자임 함유 공유결합성 유기 골격 중공섬유는 유리 나노자임에 대비해 pH 4.0 이상에서 더 큰 과산화효소-유사 활성을 나타내며, pH 5.0 ~ 7.0에서도 효소활성을 가지나, 비교예 1인 유리 나노자임은 pH 5.0 ~ 7.0에서 과산화효소-유사 활성이 상실되는 것을 알 수 있다.
- [0121] <실험예 2>
- [0122] 실시예 1 및 실시예 2에 따른 나노자임 함유 공유결합성 유기 골격 중공섬유를 각각 pH 3 용액에 보관한 후 자석을 일 측에 위치시켜서 산화철 자성 나노입자인 나노자임 함유 공유결합성 유기 골격 중공섬유가 자력에 의해 영향 받는지 여부를 확인했고 그 결과를 촬영해 도 8(실시예1) 및 도 9(실시예2)에 각각 나타내었다. 이때, (a)는 자력을 인가하기 전 사진이며, (b) 및 (c)는 각각 다른 방향에서 자력이 인가된 후 사진이다.
- [0124] 도 8 및 도 9를 통해 알 수 있듯이, 실시예 1 및 실시예 2 모두 자력에 의해 자석이 위치한 곳으로 이끌려가는 것을 확인할 수 있다.
- [0126] <실험예 3> - 재사용 가능여부
- [0127] 실시예 1 및 실시예 2에 따른 나노자임 함유 공유결합성 유기 골격 중공섬유를 크리스탈 바이올렛(40mg/L) 3ml 에 H₂O₂ 100 μl를 첨가한 용액에 넣고 400 rpm으로 교반하여 크리스탈 바이올렛 염료를 제거시키고, 588 nm의 파장에서 아래 식에 의거해 크리스탈 바이올렛 염료의 제거효율을 계산했다.
- [0128] [식]
- $$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$
- [0129]
- [0130] 또한, 1회 염료 제거 후 자력을 통해서 나노자임 함유 공유결합성 유기 골격 중공섬유를 분리해 낸 뒤 세척하여

위와 동일한 방법으로 크리스탈 바이올렛 염료를 제거하고, 이의 제거효율을 계산했다.

[0131] 이후 2회째 방법과 동일하게 총 5회까지 나노자임 함유 공유결합성 유기 골격 중공섬유를 재사용해 크리스탈 바이올렛 염료의 제거효율을 계산하고 그 결과를 도 10에 도시했다.

[0133] 도 10을 통해서 확인할 수 있듯이,

[0134] 실시예 1 및 실시예 2 모두 5회 재사용됨에도 과산화수소 유사 활성화에 변동이 없는 것을 알 수 있다.

[0136] <실시예 3>

[0137] 실시예 1에 따라서 제조된 나노자임 함유 공유결합성 유기 골격 중공섬유에 100 μ L(30중량%)함량으로 과산화수소를 첨가해 염료 분해 조성물을 제조했다.

[0139] <실시예 4>

[0140] 실시예 3과 동일하게 실시하여 제조하되, 실시예 1 대신에 실시예 2에서 제조된 나노자임 함유 공유결합성 유기 골격 중공섬유로 변경해 염료 분해 조성물을 제조했다.

[0142] <비교예 2>

[0143] 비교예 1에 따른 유리된 상태의 아민기로 개질된 산화철 자성 나노입자에 과산화수소를 100 μ L(30중량%)함량으로 투입해 염료 분해 조성물을 제조했다.

[0145] <비교예 3>

[0146] 과산화수소를 단독으로 염료 분해 조성물로 준비했다.

[0148] <실험예 3>

[0149] 실시예 1 ~ 4 및 비교예 2 ~ 3에 따른 염료 분해 조성물에 대한 시간별 염료 제거 효율을 측정하기 위하여, 588 nm에서 흡광도를 갖는 크리스탈 바이올렛 염료와 함께 교반하며, 시간에 따른 흡광도를 측정하여 실험예 2의 방법으로 시간별 염료 제거효율을 측정했다.

[0150] 또한, 제거시간 별 제거효율의 결과를 도 11 및 도 12와 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	염료 분해 조성물		시간별 염료 제거효율(%)	
	산화철 나노입자 구비 형태	과산화수소	5시간	10시간
실시예 1	실시예1	불포함	34.33	38.48
실시예 3	실시예1	포함	58.62	68.20
실시예 2	실시예2	불포함	54.10	58.44
실시예 4	실시예2	포함	78.59	93.45
비교예 2	비교예 1(유리상태)	포함	26.55	42.98
비교예 3	불포함	포함	1.88	3.96

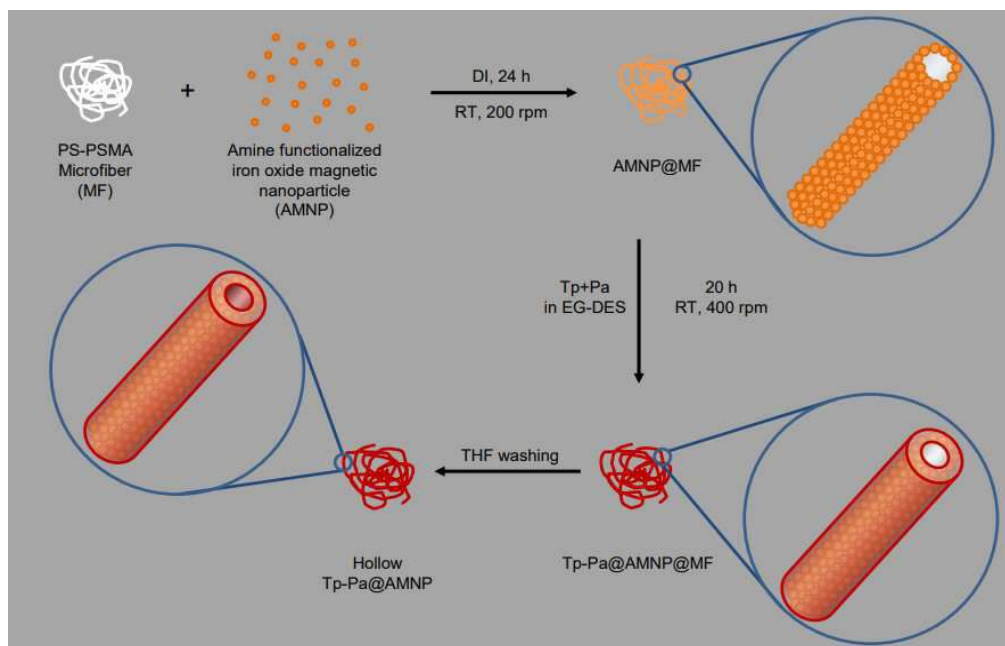
[0153] 표 1, 도 11 ~ 12를 통해 확인할 수 있듯이,

[0154] 과산화수소를 단독으로 사용한 비교예 3의 경우 10시간이 경과해도 염료를 제거하지 못하는 것을 알 수 있다.

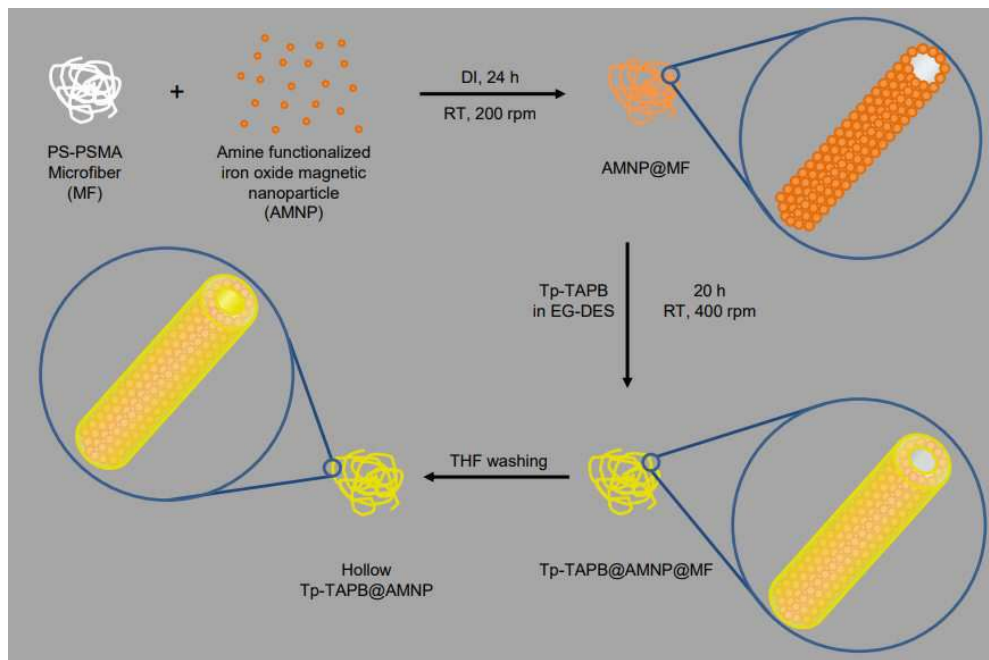
- [0155] 또한, 실시예 1 및 실시예 2는 각각 5시간 경과 후 34.33%, 54.10% 염료 제거효율을 가지는 것을 나타냈으나 10 시간 경과 후 각각 38.48%, 58.44% 염료 제거효율을 가짐에 따라서 시간이 경과함에 따라 염료 제거 효율의 증가가 적어지는 것을 알 수 있다.
- [0156] 그러나 실시예 1 및 실시예 2에 각각 과산화 수소를 첨가한 실시예 3 및 실시예 4의 경우 시간이 늘어남에 따라서 염료의 제거가 계속 일어나고 있음을 알 수 있고, 10 시간 경과 후 각각 68.20%, 93.45% 염료 제거효율을 가짐에 따라서 염료제거 효율이 매우 우수한 것을 알 수 있다.
- [0158] 한편, 비교예 2의 경우 유리된 상태의 산화철 나노입자와 과산화수소를 함유한 경우인데 일정시간까지는 실시예 1, 2에 대비해 낮은 제거효율을 가지나 10시간 경과 후 실시예 1, 2에 대비 다소 높은 수준으로 염료를 제거함을 확인할 수 있다.
- [0160] 실시예 1 ~ 4 및 비교예 2, 3의 결과를 종합해볼 때 실시예 3 및 실시예 4의 경우 나노자임이 유리된 상태일때에 대비해 공유결합성 유기 골격 중공섬유 내측에 구비되는 본 발명의 실시예 3, 4가 과산화수소와 조합되어 염료 제거에 상승된 작용을 발현함을 확인할 수 있다.
- [0162] 또한, 실시예 1, 2는 과산화수소가 없음에도 불구하고 나노자임이 공유결합성 유기 골격 중공섬유 내측에 구비됨에 따라서 유리상태의 나노자임과 과산화수소가 함께 있는 경우에 대등한 수준의 우수한 염료제거 효율을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0164] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시 예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시 예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.

도면

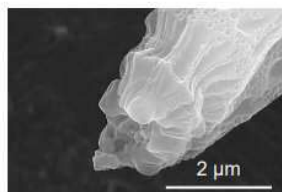
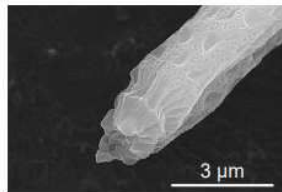
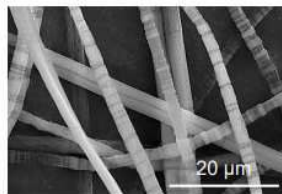
도면1



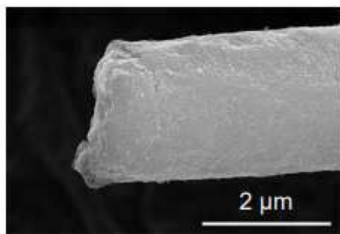
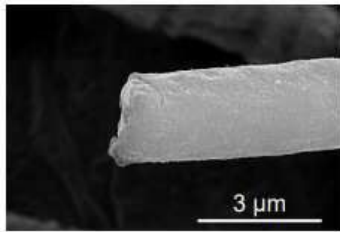
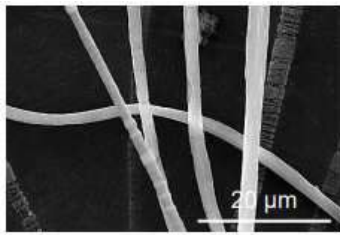
도면2



도면3

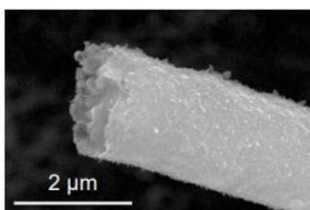
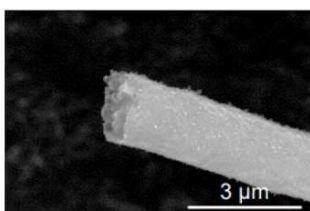
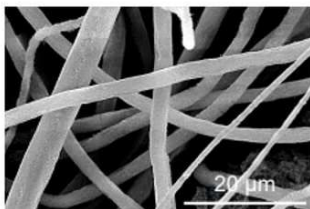


도면4

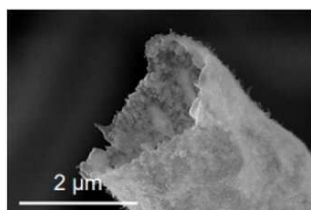
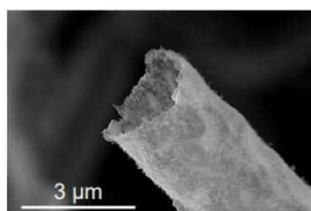
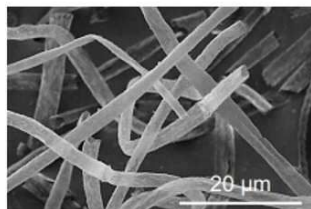


도면5

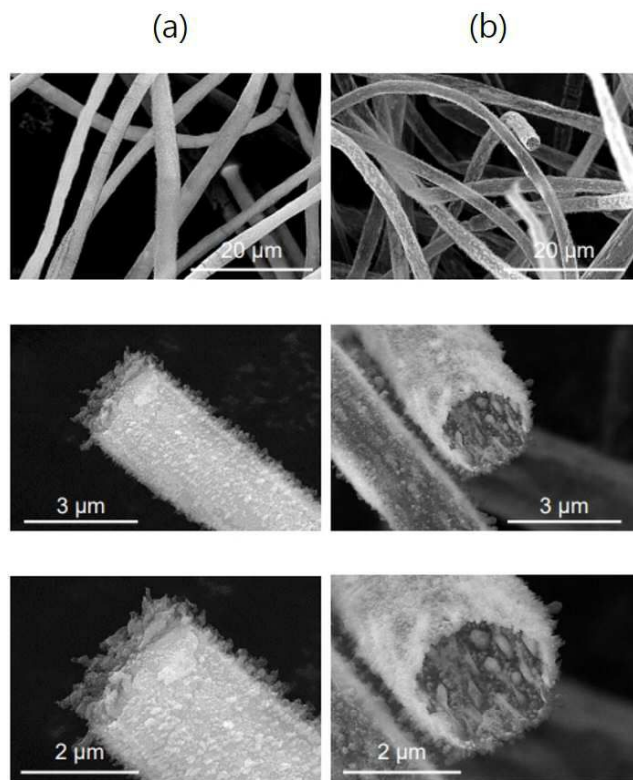
(a)



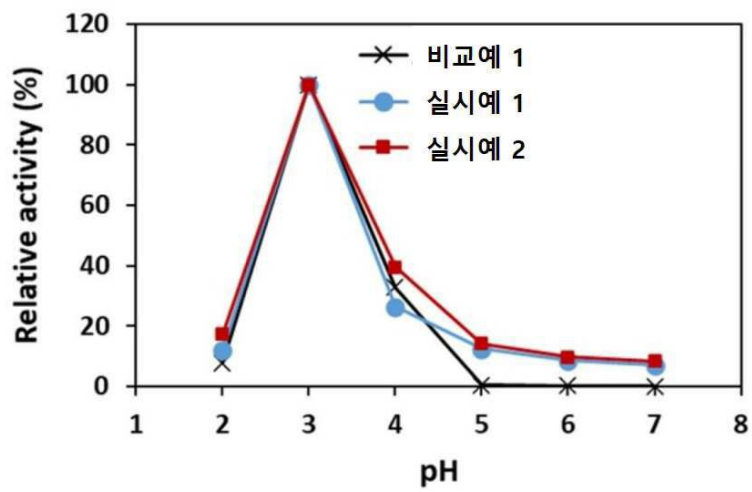
(b)



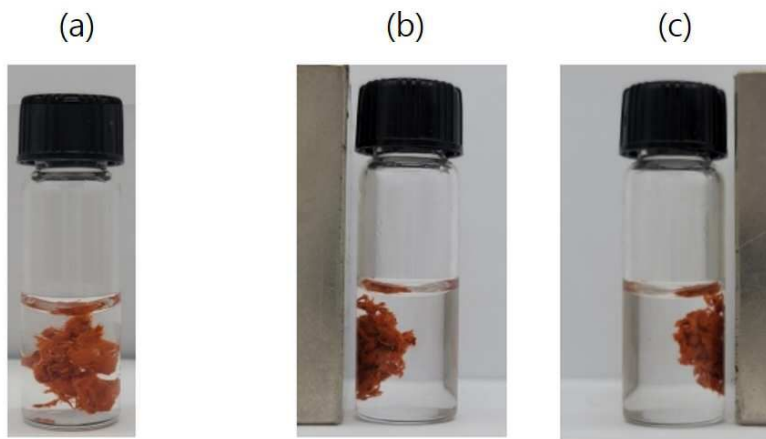
도면6



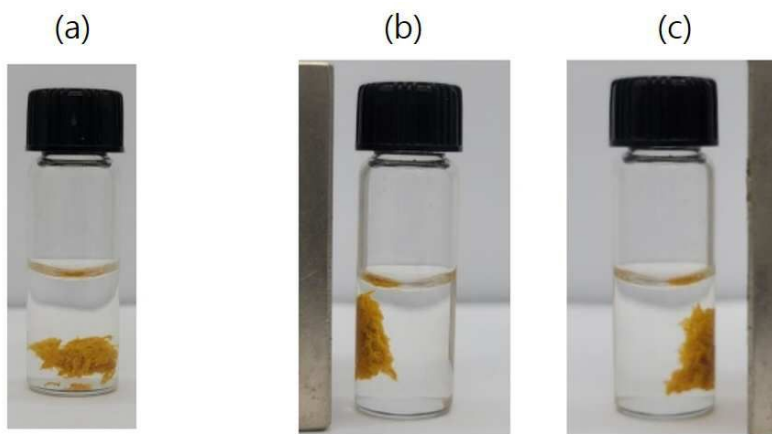
도면7



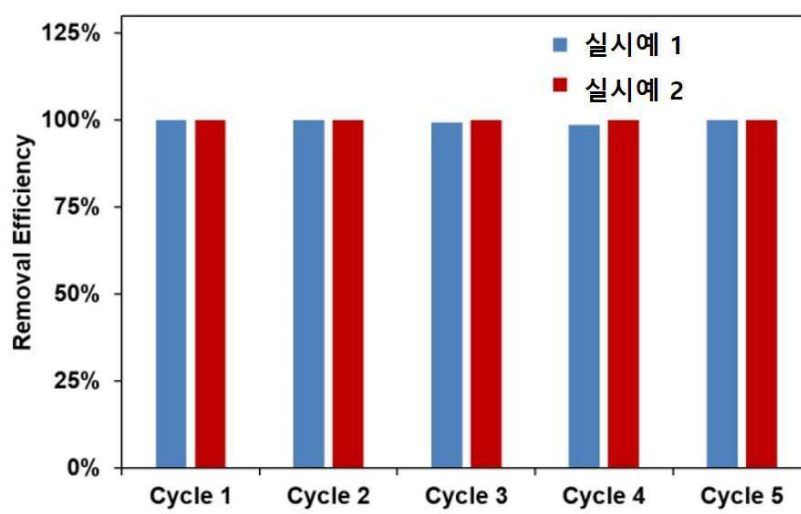
도면8



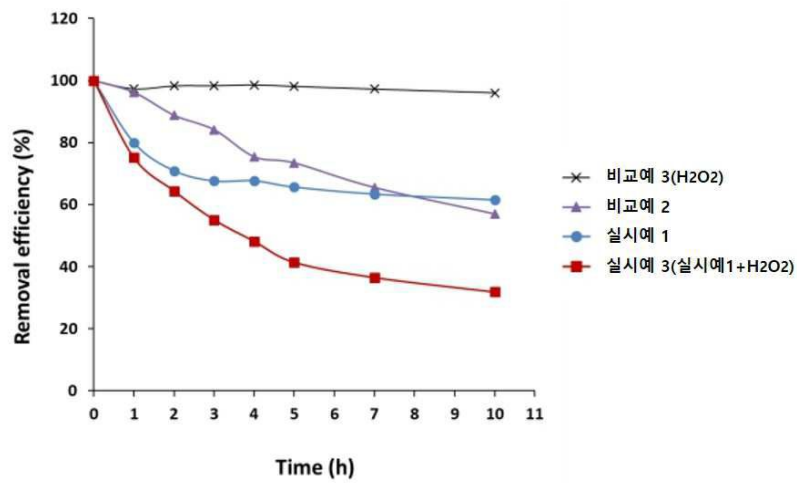
도면9



도면10



도면11



도면12

