

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0135888 (43) 공개일자 2012년12월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 11/24 (2006.01) C07C 57/22 (2006.01) B01J 2/00 (2006.01) B01J 19/10 (2006.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1
(21) 출원번호 10-2012-0060864		(72) 발명자 안동준
(22) 출원일자 2012년06월07일		서울특별시 성북구 보문동6가 118번지
심사청구일자 2012년06월07일		양두호
(30) 우선권주장 1020110054777 2011년06월07일 대한민국(KR)		서울특별시 강북구 삼각산동 래미안트리베라1차 117동 1002호
		(74) 대리인 한양특허법인

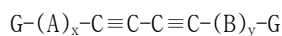
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 다공성 디아세틸렌 입자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 디아세틸렌 입자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체가 이온 결합하여 얻어지는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[화학식 1]

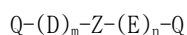


상기 화학식 1에서 상기 A, B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 알킬기, 에틸렌옥시드기, 아미드기, 에스테르기로부터 선택되는 것이고,

상기 G는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,

상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, 상기 Z는 치환 또는 비치환된 탄소수 1이상의 알킬기, 벤젠기, 시클로알킬기, 피리딘기, 피리미딘기, 나프탈렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

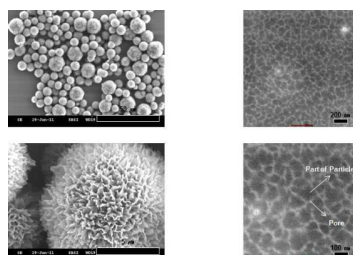
상기 D, E는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1이상의 알킬기, 벤젠기, 시클로알킬기, 피리딘기, 피리미딘기, 나프탈렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 D, E는 Z와 동일하지 않고,

상기 Q는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,

상기 m, n은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.

상기 화학식 1의 G와 화학식 2의 Q는 동일하지 않다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

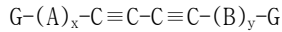
과제고유번호	20100017825
부처명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원_도약연구
연구과제명	3차원 나노복합 아키텍처 기반 신속검지 센서
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2010.05.01 ~ 2011.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	1003347720101210061001391810033183201012
부처명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업원천기술개발사업
연구과제명	초고감도 체외진단용 다기능성 나노복합체 개발
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체가 이온 결합하여 얻어지는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자.

[화학식 1]

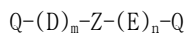


상기 화학식 1에서 상기 A, B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 알킬기, 에틸렌옥시드기, 아미드기, 에스테르기로부터 선택되는 것이고,

상기 G는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,

상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, 상기 Z는 치환 또는 비치환된 탄소수 1이상의 알킬기, 벤젠기, 시클로알킬기, 피리딘기, 피리미딘기, 나프탈렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 D, E는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1이상의 알킬기, 벤젠기, 시클로알킬기, 피리딘기, 피리미딘기, 나프탈렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 D, E는 Z와 동일하지 않고,

상기 Q는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,

상기 m, n은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.

상기 화학식 1의 G와 화학식 2의 Q는 동일하지 않다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체는 화학식 3으로 나타내는 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

상기 Q는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,

m, n는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자는 발색과 형광의 광특성을 갖는 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자.

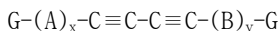
청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 다공성 디아세틸렌 입자의 크기는 50 nm 내지 50 μm이며, 공극의 크기는 1 nm 내지 1 μm인 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자.

청구항 5

(a) 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체를 각각 용매에 녹여 각 단량체를 포함하는 용액을 제조하는 단계;

[화학식 1]

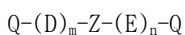


상기 화학식 1에서 상기 A, B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 알킬기, 에틸렌옥시드기, 아미드기, 에스테르기로부터 선택되는 것이고,

상기 G는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,

상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, 상기 Z는 치환 또는 비치환된 탄소수 1이상의 알킬기, 벤젠기, 시클로알킬기, 피리딘기, 피리미딘기, 나프탈렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 D, E는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1이상의 알킬기, 벤젠기, 시클로알킬기, 피리딘기, 피리미딘기, 나프탈렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 D, E는 Z와 동일하지 않고,

상기 Q는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,

상기 m, n은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.

상기 화학식 1의 G와 화학식 2의 Q는 동일하지 않다.

(b) 상기 제조한 각각의 용액을 조음과 처리하는 단계;

(c) 상기 조음과 처리한 각각의 용액을 상온에서 유지하는 단계; 및

(d) 상기 상온에서 유지한 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액을 혼합하여 다공성 디아세틸렌 입자를 생성 및 성장하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름, 톨루엔, 에탄올, 이소프로판올, 노르말 헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자의 제조 방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서, 상기 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 용액과 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액의 농도는 각각 10 mM 내지 50 mM인 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자의 제조방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서, 상기 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 용액과 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액의 농도는 각각 10 mM 내지 20 mM인 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자의 제조방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서, 상기 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 용액과 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액은 혼합시 5 내지 30℃인 상온에서 10분 내지 1시간 동안 유지한 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자의 제조방법.

청구항 10

청구항 5에 있어서, 상기 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 용액과 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액은 혼합시 10 내지 25℃인 상온에서 10분 내지 1시간 동안 유지한 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자의 제조방법.

청구항 11

청구항 5에 있어서, 상기 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 용액과 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액은 혼합시 1 : 0.2 내지 5 의 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자의 제조방법.

청구항 12

청구항 5에 있어서, 상기 초음파 처리는 5 내지 20 W로 5 내지 30분간 처리하는 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다공성 디아세틸렌 입자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 디아민 또는 디카르복실산 단량체를 이용하여 광특성을 보유한 새로운 형태의 다공성 디아세틸렌 입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 바이오센서에 이용되는 센서 소재 또는 센서는 검출하고자 하는 표적물질에 대한 높은 선택성 및 감도가 요구된다. 이러한 관점에서 효소와 항체가 센서의 매트릭스로 가장 널리 사용되었으나, 이들은 센서 장치에 고정화되었을 때, 안정성이 떨어지고, 가격이 비싼 단점을 가진다. 따라서, 이러한 효소 및 항체와 같은 생체물질의 기능을 모방하는 합성 센서 매트릭스에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 바이오센서로 사용되는 유기물질 중 하나인 폴리디아세틸렌은 고유한 발색 특성을 갖고 있어 화학 및 생물학 물질 검출에 많이 연구되고 있다.

[0003] 폴리디아세틸렌(polydiacetylenes, PDAs)은 공액 고분자 군으로 몇몇 관점에서 매우 흥미로운 물질이다. 우선, 이들 고분자는 일반적으로 자기 조립 디아세틸렌 초분자의 UV 조사에 따라 제조된다. 둘째, PDAs를 최적 조건에서 제조할 경우 많은 경우에 640nm에서 최대 흡수 파장을 갖는 짙은 파란색을 나타낸다. 셋째, 파란색의 PDAs는 환경적 자극에 따라 red phase(550nm에서 최대 흡수 파장)로 색깔 이동을 한다. 자극-유도에 의한 PDAs의 뚜렷한 파란색의 붉은색으로의 변화는 PDA를 기초로 한 다양한 화학센서의 개발로 이어졌다. 따라서, 폴리디아세틸렌은 열, pH, 물리적 또는 화학적 자극, 또는 분자인식에 따라 청색에서 적색 및 형광을 발현하지 않다가 발현하는 광특성을 보유하고 있어서, DNA, 바이러스, 단백질, 금속 이온, 유기 용매 등의 생물학적, 화학적 및 환경학적으로 중요한 타겟 물질의 비색 검출이 보고되었다.

[0004] 종래의 폴리디아세틸렌 센서는 필름(Langmuir-Schafer, Langmuir-Blodgett, 및 Lamellar), 베시클 용액, 기판에 고정화한 베시클 형태를 이용해 왔다. 상기 형태의 센서는 형광 세기가 크지 않고 검출 대상 물질의 확산이 용이하지 않아서, 검출 시간이 짧지 않고 검출 한계도 아주 높지 않다. 또한 열적 자극에 민감하게 변화하여 시료 취급에 주의가 필요하다는 문제점을 가지고 있었다.

[0005] 예를 들어 대한민국 등록번호 제0781599호에서는 디아세틸렌(diacetylene) 단량체를 이용한 폴리디아세틸렌 센서필름을 기재하고 있으나, 디아세틸렌을 사용할 뿐, 필름 형태에 한정되기 때문에 고표면적의 다공성을 갖지 못한다는 한계가 있었다.

[0006] 본 발명에서는 검출 대상 물질의 확산 효율을 향상시키고 및 시간을 단축하도록 고표면적 다공성 입자를 제조하고, 형광 세기의 향상 및 열적 자극에 민감하지 않도록 새로운 단량체를 도입하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록번호 제0781599호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 디아민 또는 디카르복실산 단량체를 이용하여, 광특성을 보유한 다공성 디아세틸렌 입자 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상술한 바와 같은 목적을 해결하기 위하여,

[0010] 본 발명은 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 디아민 또는 디카르복실산 단량체가 이온 결합하여 얻어지는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 다공성 디아세틸렌 입자는 기존 형태의 폴리디아세틸렌 센서보다 고표면적을 갖는 다공성 입자이기 때문에, 인체에 유해한 화학적 및 생물학적 물질 등의 검출 한계 및 검출 시간을 크게 향상시킬 수 있고, 형광세기가 매우 강하다. 또한 기존 형태의 폴리디아세틸렌 센서는 열적 자극에 민감하기 때문에 시료를 취급할 때 주의가 필요하지만 본 발명에서 제조한 입자는 열적 자극에 민감하지 않아 상온에서 취급하기 용이한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명에 따른 다공성 디아세틸렌 입자의 형성 모식도의 일례를 나타내었다.
- 도 2는 본 발명에 따른 다공성 디아세틸렌 입자를 FTIR를 이용하여 형성 메커니즘을 분석한 결과이다.
- 도 3는 본 발명에 따른 다공성 디아세틸렌 입자의 표면 및 내부 구조 사진이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 다공성 디아세틸렌 입자의 고분자화 및 열적 자극에 따른 광특성 변화 사진이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 다공성 디아세틸렌 입자를 이용하여 용액상의 포름알데히드의 농도에 따른 감도를 측정 한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 다공성 디아세틸렌 입자를 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 열적 안정성을 분석한 결과이다.
- 도 7은 디카르복실산 단량체 용액 및 디아민 단량체 용액의 농도에 따라 다공성 디아세틸렌 입자 형성을 확인하기 위해 표면 구조를 분석한 결과이다.
- 도 8은 디카르복실산 단량체 용액 및 디아민 단량체 용액의 혼합 비율에 따라 다공성 디아세틸렌 입자 형성을 확인하기 위해 표면 구조를 분석한 결과이다.
- 도 9는 디카르복실산 단량체 용액 및 디아민 단량체 용액의 혼합시, 온도에 따라 다공성 디아세틸렌 입자 형성을 확인하기 위해 표면 구조를 분석한 결과이다.
- 도 10은 카르복실산기, 아민기, 디아세틸렌기, 벤젠기의 존재 유무에 따라 다공성 디아세틸렌 입자 형성을 확인하기 위해 표면 구조를 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

- [0014] 본 발명은 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체가 이온 결합하여 얻어지는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자에 관한 것이다.
- [0015] [화학식 1]
- [0016] $G-(A)_x-C\equiv C-C\equiv C-(B)_y-G$
- [0017] 상기 화학식 1에서 상기 A, B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 알킬기, 에틸렌옥시드기, 아미드기, 에스테르기로부터 선택되는 것이고,
- [0018] 상기 G는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,
- [0019] 상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.
- [0020] [화학식 2]
- [0021] $Q-(D)_m-Z-(E)_n-Q$
- [0022] 상기 화학식 2에서, 상기 Z는 치환 또는 비치환된 탄소수 1이상의 알킬기, 벤젠기, 시클로알킬기, 피리딘기, 피리미딘기, 나프탈렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0023] 상기 D, E는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1이상의 알킬기, 벤젠기, 시클로알킬기, 피리딘기, 피리미딘기, 나프탈렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 D, E는 Z와 동일하지 않고,
- [0024] 상기 Q는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,
- [0025] 상기 m, n은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.
- [0026] 상기 화학식 1의 G와 화학식 2의 Q는 동일하지 않다.
- [0027] 상기 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체는 친수성과 소수성을 모두 갖고 있어 다양한 형태의 초분자체(Langmuir-Blodgett 필름, Langmuir-Schafer 필름, Lamellar 필름, 베시클 용액, 기관에 고정화한 베시클 등)를 자기 조립으로 형성시킬 수 있다. 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 사이가 일정한 거리가 되면 254 nm의 UV에 노광하여 고분자화가 되고 청색을 띠며 형광을 발현하지 않는다. 폴리디아세틸렌 초분자체가 청색을 띠는 것은 주쇄에 있는 π 전자가 640 nm의 파장을 흡수하기 때문이다. 이 폴리디아세틸렌에 열, pH, 물리적 또는 화학적 자극, 또는 분자인식에 따라 π 전자의 공유결합 길이가 짧아지면서 점차적으로 적색으로 색전이가 유발되며, 자가 형광을 발현하게 된다.
- [0028] 본 발명의 다공성 디아세틸렌 입자는 상기와 같은 과정을 통하여 발색과 형광의 광특성을 갖는다.
- [0029] 여기서, 본 발명의 다공성 디아세틸렌 입자는 상기 화학식 2의 디아민 또는 디카르복실산 단량체는 벤젠고리를 포함하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 화학식 3으로 나타낼 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] [화학식 3]
- [0031] $Q-(H_2C)_m-C_6H_4-(CH_2)_n-Q$
- [0032] 상기 화학식 3에서, 상기 Q는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고, 상기 m, n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.
- [0033] 본 발명의 디아세틸렌 입자는 상기 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체가 이온결합으로 다공성 디아세틸렌 입자를 생성하고 성장시켜 제조되는 것이다. 보다 상세하게는 방사상으로 카르복실산기와 아민기가 이온결합하고, 동시에 탄소사슬간과 벤젠고리간 각각의 반데르발스 인력 및 $\pi-\pi$ 결합 등의 상호작용으로 특유한 다공성을 갖는 디아세틸렌 입자를 생성 및 성장시켜 제조되는 것이다.

- [0034] 본 발명의 다공성 디아세틸렌 입자는 이러한 이온 결합을 이루면서, 성장하여 본 발명의 특유의 형태의 고표면적을 가지는 다공성을 형성한다.
- [0035] 본 발명의 다공성 디아세틸렌 입자의 크기는 50nm 내지 50 μ m이며, 보다 바람직하게는 1 μ m 내지 10 μ m이다.
- [0036] 본 발명의 다공성 디아세틸렌 입자의 공극의 크기는 1nm 내지 1 μ m인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2nm 내지 100nm이다.
- [0037] 본 발명은 (a) 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체를 각각 용매에 녹여 각 단량체를 포함하는 용액을 제조하는 단계;
- [0038] [화학식 1]
- [0039] $G-(A)_x-C\equiv C-C\equiv C-(B)_y-G$
- [0040] 상기 화학식 1에서 상기 A, B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 알킬기, 에틸렌옥시드기, 아미드기, 에스테르기로부터 선택되는 것이고,
- [0041] 상기 G는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,
- [0042] 상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.
- [0043] [화학식 2]
- [0044] $Q-(D)_m-Z-(E)_n-Q$
- [0045] 상기 화학식 2에서, 상기 Z는 치환 또는 비치환된 탄소수 1이상의 알킬기, 벤젠기, 시클로알킬기, 피리딘기, 피리미딘기, 나프탈렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0046] 상기 D, E는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1이상의 알킬기, 벤젠기, 시클로알킬기, 피리딘기, 피리미딘기, 나프탈렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 D, E는 Z와 동일하지 않고,
- [0047] 상기 Q는 COOH 또는 NH₂로부터 선택되는 것이고,
- [0048] 상기 m, n은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.
- [0049] 상기 화학식 1의 G와 화학식 2의 Q는 동일하지 않다.
- [0050] (b) 상기 제조한 각각의 용액을 초음파 처리하는 단계;
- [0051] (c) 상기 초음파 처리한 각각의 용액을 상온에서 유지하는 단계; 및
- [0052] (d) 상기 상온에서 유지한 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액을 혼합하여 다공성 디아세틸렌 입자를 생성 및 성장하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사형의 다공성 디아세틸렌 입자의 제조방법에 관한 것이다.
- [0053] 상기 용매는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이면 어느 것이나 사용가능하나, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름, 톨루엔, 에탄올, 이소프로판올, 노르말헥산로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 테트라하이드로퓨란(THF)이다.
- [0054] 상기 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 용액의 농도는 1 내지 50 mM이며, 상기 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액의 농도는 1 내지 50 mM인 것을 이용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 용액의 농도는 5 내지 10 mM, 상기 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액의 농도는 5 내지 10 mM인 것을 이용할 수 있다.

- [0055] 상기 (d) 단계에서, 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 용액 및 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액의 혼합시, 동일한 농도의 용액을 사용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 초음파 처리는 5 내지 20 W로 1 내지 30분간 처리하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 내지 15 W로 5 내지 15분 동안 처리할 수 있으며, 가장바람직하게는 10 W로 10분 동안 처리하는 것이다.
- [0057] 상기 (c) 단계는 초음파 처리 이후, 상온에서 10분 내지 1시간 동안 유지시키는 단계로, 상기 상온은 5 내지 30℃인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 내지 25℃인 것이다.
- [0058] 상기 (d)단계에서, 상기 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 용액 및 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액의 혼합 온도는 5 내지 30℃인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 내지 25℃인 것이 바람직하다. 혼합 시 반응 온도가 5℃미만인 경우에는 공극이 잘 형성되지 않으며, 30℃를 초과한 경우에는 입자가 잘 형성되지 않으며, 불규칙한 공극의 크기를 갖는다.
- [0059] 상기 (c)단계의 상온에서 유지시키는 온도와 (d)단계의 혼합 온도는 동일한 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] (d)단계에서, 상기 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체 용액 및 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체 용액은 혼합시 1 : 0.2 내지 5 의 부피비로 혼합되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 : 0.5 내지 3의 부피비로 혼합될 수 있으며, 가장 바람직하게는 1:1의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0061] 상기 (d)단계 이후, 상기 다공성 디아세틸렌 입자에 254 nm 파장의 UV로 노광하고 열적 자극을 주어 폴리디아세틸렌 고유의 광특성을 확인하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0062] 본 발명은 화학식 1로 나타내는 디아세틸렌을 포함한 디카르복실산 또는 디아민 단량체와, 화학식 2로 나타내는 디아민 또는 디카르복실산 단량체를 조절하여 다공성 디아세틸렌 입자의 크기, 공극 및 광특성을 조절할 수 있다.
- [0063] 상기 각각의 단량체 용액의 농도를 조절하여 상기 다공성 디아세틸렌 입자의 크기 및 공극을 조절할 수 있다.
- [0064] 상기 각각의 단량체 용액 혼합 비율을 조절하여 상기 다공성 디아세틸렌 입자의 공극을 조절할 수 있다.
- [0065] 상기 각각의 단량체 용액을 혼합할 때의 온도를 조절하여 상기 다공성 디아세틸렌 입자의 크기 및 공극을 조절할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 디아세틸렌에 리셉터를 도입하고 광특성을 이용하여 화학센서, 또는 DNA, 단백질, Cell 센서로써 응용할 수 있다.
- [0067] 하기 실시예 등을 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 실시예 1: 단량체 용액 제조(DCDDA 용액 및 pXDA 용액 제조)
- [0069] 유리병에 DCDDA(10,12-Docosadiynedioic acid) 0.03625g과 pXDA(p-Xylylene diamine) 0.01362g을 각각 THF (Tetrahydrofuran) 10ml로 용해시켜 10 mM의 단량체 용액을 제조한 후, 초음파발생장치를 이용하여 10 W로 10분

동안 처리한 다음, 15 °C로 20분 이상 유지하였다.

[0070] 실시예 2: 다공성 디아세틸렌 입자의 제조

[0071] 상기 실시예 1로부터 제조된 DCDDA 용액 5ml와 pXDA 용액 5ml을 1:1의 부피비로 15°C에서 pXDA 용액에 DCDDA 용액을 마이크로 피펫으로 분사하여 혼합하였다.

[0072] 그러면 방사상으로 카르복실산기와 아민기가 이온결합으로, 동시에 탄소사슬간과 벤젠고리간 각각 반데르발스 인력과 π - π 결합 등의 상호작용으로 특유한 다공성을 갖는 입자가 생성되고 성장하게 된다.

[0073] 이러한 다공성 디아세틸렌 입자의 형성의 모식도를 도 1에 나타내었으며, 상기 다공성 디아세틸렌 입자의 형성 메카니즘의 구조를 FTIR을 이용하여 분석한 결과를 도 2에 나타내었다.

[0074] 상기 제조된 입자는 1 내지 10 마이크로미터(μ m) 크기로 형성되었고, 2 내지 500 나노미터(nm) 크기의 공극을 갖었다. 그 결과를 주사전자현미경(SEM, 좌측) 및 투과전자현미경(TEM, 우측) 사진으로 도 3에 나타내었다.

[0075] 실시예 3: 열적자극에 따른 다공성 디아세틸렌 입자의 광특성 분석

[0076] 실시예 2에 제조된 다공성 디아세틸렌 입자 용액을 실리콘이나 유리 기판에 4 μ l를 떨어뜨려 건조하면 어떠한 색깔도 띄지 않고 형광도 발현하지 않았다. 상기 입자를 254 nm UV에 노광($1mW/cm^2$)하면 고분자화되어 파란색을 띄고 적색 형광은 발현하지 않았다.

[0077] 상기 입자를 110 °C에 36 시간 가열하였더니, 빨간색을 띄고 적색 형광을 발현하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0078] 실시예 4: 포름알데히드 수용액의 농도에 따른 다공성 디아세틸렌 입자의 형광 분석

[0079] 고분자화한 실시예 2의 다공성 디아세틸렌 입자를 포름알데히드 수용액에 1 M에서 1 μ M까지의 농도로 200 μ l씩 떨어뜨린 후, 각각 2분간 반응하고 질소로 미반응 용액을 제거하고 적색 형광을 분석하였다. 그 결과 도 5에 나타낸 것과 같이 농도가 감소함에 따라 점차적으로 다공성 디아세틸렌 입자의 형광 세기가 감소함을 알 수 있었다.

[0080] 실시예 5: 다공성 디아세틸렌 입자의 열적 안정성 분석

[0081] 상기 실시예 2로부터 제조된 다공성 디아세틸렌 입자의 열적 안정성을 분석하기 위하여, DSC(Differential Scanning Calorimetry)(DSC 2010, TA Instruments, 미국)을 이용하여 관찰하였다. 그 결과를 도 6에 나타냈다. 그 결과, 다공성 디아세틸렌 입자는 각 단량체에 비하여 녹는점이 증가하여 열적 안정성이 우수한 것으로 나타났다.

[0082] 실시예 6 : 단량체 용액의 농도에 따른 다공성 디아세틸렌 입자의 특성 변화 분석

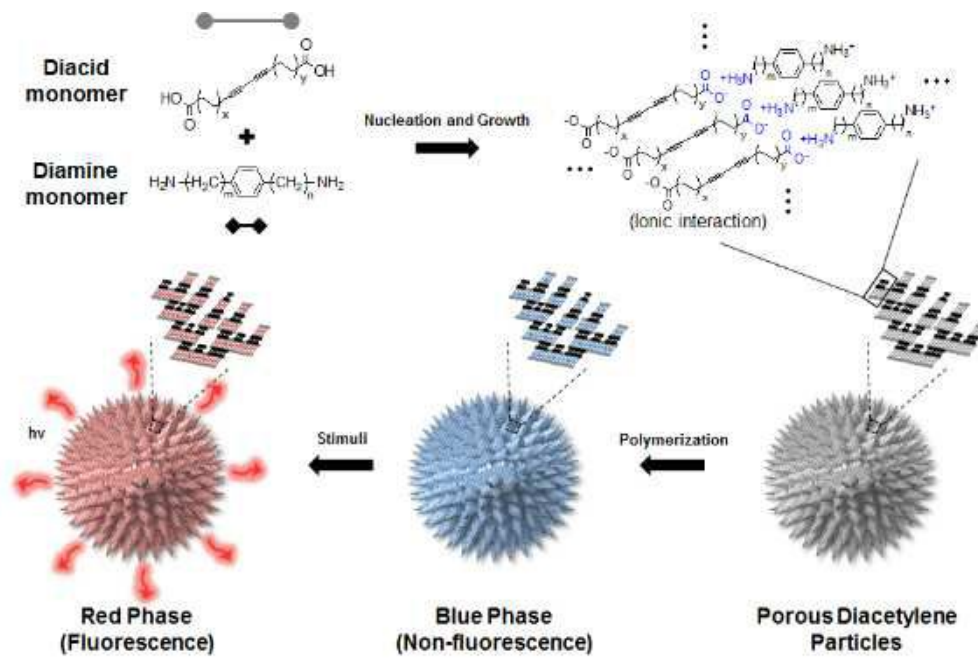
[0083] THF(Tetrahydrofuran)에 각각 DCDDA(10,12-Docosadiynedioic acid)과 pXDA(p-Xylylene diamine)을 넣어 용해시켜, 각각 5mM, 10mM, 20mM, 30mM, 40mM, 50mM 농도의 DCDDA(10,12-Docosadiynedioic acid) 용액과 pXDA(p-Xylylene diamine) 용액을 제조하였다. 그 후, 상기 제조한 단량체 용액을 초음파발생장치를 이용하여 10 W로 10분 동안 처리한 다음, 15 °C로 20분 이상 유지하였다. 상기 동일한 농도의 DCDDA 용액과 pXDA 용액을 1:1의 부피비로, pXDA 용액에 DCDDA 용액을 마이크로 피펫으로 분사하여 혼합하였다. 그러면 DCDDA의 카르복실산 이온과 pXDA의 아민 이온이 이온결합으로 다공성 디아세틸렌 입자가 생성되고 성장하게 된다.

[0084] 이를 각각 단량체의 용액의 농도에 따라 형성된 다공성 디아세틸렌 입자의 크기 및 공극을 SEM을 이용하여 측정 한 후 관찰하였으며, 그 결과 도 7에 나타낸 것과 같이 상기 각각 단량체의 농도가 5 mM 미만일 때는 입자가 잘 형성되지 않았고, 20 mM 초과할 때는 입자가 형성되었지만 공극이 잘 형성되지 않음을 알 수 있었다.

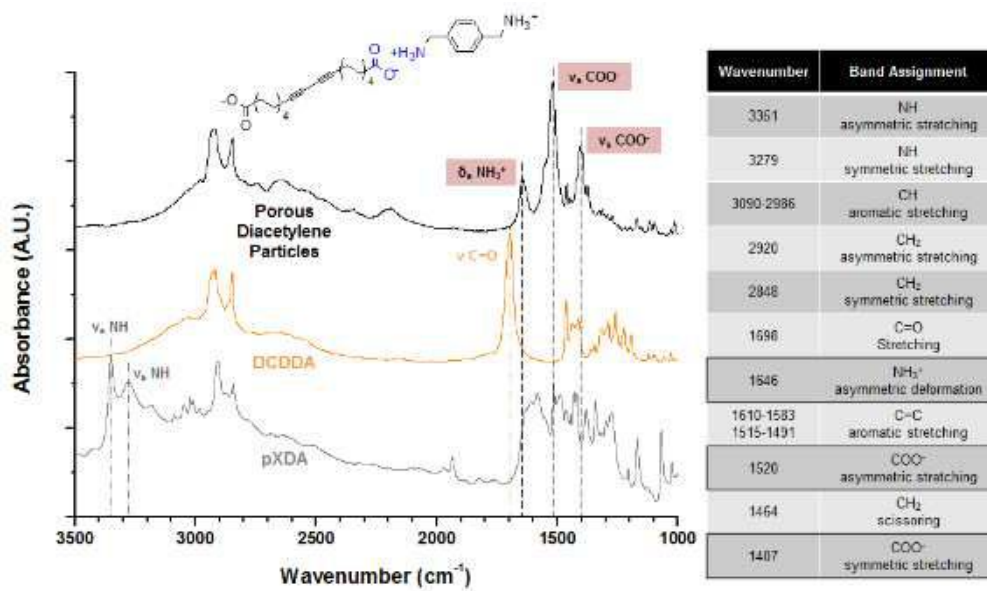
- [0085] 실시예 7 : 단량체 용액의 혼합비율에 따른 다공성 디아세틸렌 입자의 특성 변화 분석
- [0086] DCDDA 용액과 pXDA 용액의 혼합 비율에 따른 다공성 디아세틸렌 입자의 공극을 관찰하기 위하여, 실시예 1로부터 제조된 단량체 용액인 DCDDA 용액과 pXDA 용액을 각각 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1의 부피 비율로 혼합하였다. 이때, pXDA 용액에 DCDDA 용액을 마이크로 피펫으로 분사하여 혼합하여 다공성 디아세틸렌 입자를 생성 및 성장시켜 제조하였다.
- [0087] 상기 단량체 용액의 혼합 비율에 따라 형성된 다공성 디아세틸렌 입자를 SEM을 이용하여 측정한 후 관찰하였으며, 그 결과 도 8에 나타난 것과 같이, 단량체 용액의 혼합 시, pXDA의 비율이 높을수록 공극의 크기가 커지는 것을 알 수 있었고, DCDDA의 비율이 높을수록 공극의 크기가 불규칙해지고 잘 형성되지 않는 것을 알 수 있었다.
- [0088] 실시예 8 : 단량체 용액의 혼합 온도에 따른 다공성 디아세틸렌 입자의 특성 변화 분석
- [0089] 유리병에 DCDDA(10,12-Docosadiynedioic acid) 0.03625g과 pXDA(p-Xylylene diamine) 0.01362g을 각각 THF (Tetrahydrofuran) 10ml로 용해시켜 10 mM의 단량체 용액을 제조한 후, 초음파발생장치를 이용하여 10 W로 10분 동안 처리한 다음, 각각 5, 10, 15, 20, 25, 30℃로 20분 이상 유지하였다. 상기 제조된 단량체 용액인 DCDDA 용액과 pXDA 용액을 각각 1 : 1의 부피 비율로 각각 5, 10, 15, 20, 25, 30℃에서 혼합하였다. 이때, pXDA 용액에 DCDDA 용액을 마이크로 피펫으로 분사하여 혼합하여 다공성 디아세틸렌 입자를 생성 및 성장시켜 제조하였다.
- [0090] 상기 유지 온도 및 혼합 온도는 각각 동일한 온도로 처리하였다.
- [0091] 상기 단량체 용액의 혼합 온도에 따라 형성된 다공성 디아세틸렌 입자를 SEM을 이용하여 측정한 후 관찰하였으며, 그 결과 도 9에 나타난 것과 같이 30℃ 이상에서는 입자가 형성되지 않았고, 25℃를 초과한 경우에는 입자가 잘 형성되지 않고 공극의 크기가 불규칙하며, 10℃ 미만에서는 공극이 잘 형성되지 않음을 알 수 있었다.
- [0092] 실시예 9 : 카르복실산기, 아민기, 디아세틸렌기, 벤젠기의 존재 유무에 따른 다공성 디아세틸렌 입자의 특성 변화 분석
- [0093] THF(Tetrahydrofuran)에 각각 카르복실산기 2개와 디아세틸렌기를 갖는 DCDDA(10,12-Docosadiynedioic acid), 카르복실산기 1개와 디아세틸렌기를 갖는 TCDA(10,12-Tricosadiynoic acid), 카르복실산기 2개만 갖는 DCDA(Docosanedioic acid), 아민기 2개와 벤젠기를 갖는 pXDA(p-Xylylene diamine), 아민기 2개만 갖는 HMDA(Hexamethylenediamine), 아민기 1개와 벤젠기를 갖는 EBA(4-Ethyl-benzylamine), 벤젠기만 갖는 DEB(1,4-Diethyl-benzene)을 넣어 용해시켜 10mM 용액을 제조하였다. 그 후, 상기 제조한 단량체 용액을 초음파발생장치를 이용하여 10 W로 10분 동안 처리한 다음, 15 ℃로 20분 이상 유지하였다. 상기 pXDA 용액에 DCDDA, TCDA, DCDA 용액을 각각 1:1의 부피비로 마이크로 피펫으로 분사하여 혼합하였다. 또한 DCDDA 용액을 HMDA, EBA, DEB 용액에 각각 1:1의 부피비로 마이크로 피펫으로 분사하여 혼합하였다.
- [0094] 이를 각각 SEM을 이용하여 측정한 후 관찰하였으며, 그 결과 도 10에 나타난 것과 같이 상기 카르복실산기 2개와 디아세틸렌기를 갖는 DCDDA와 아민기 2개와 벤젠기를 갖는 pXDA를 사용한 경우만 다공성 디아세틸렌 입자가 잘 형성되었음을 알 수 있었다.

도면

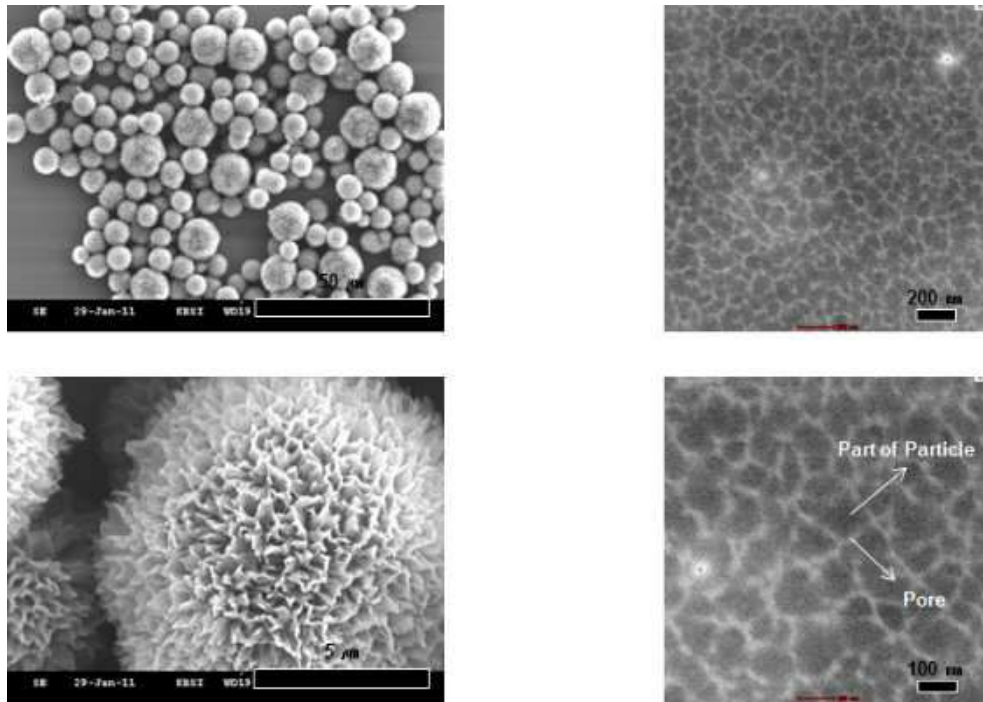
도면1



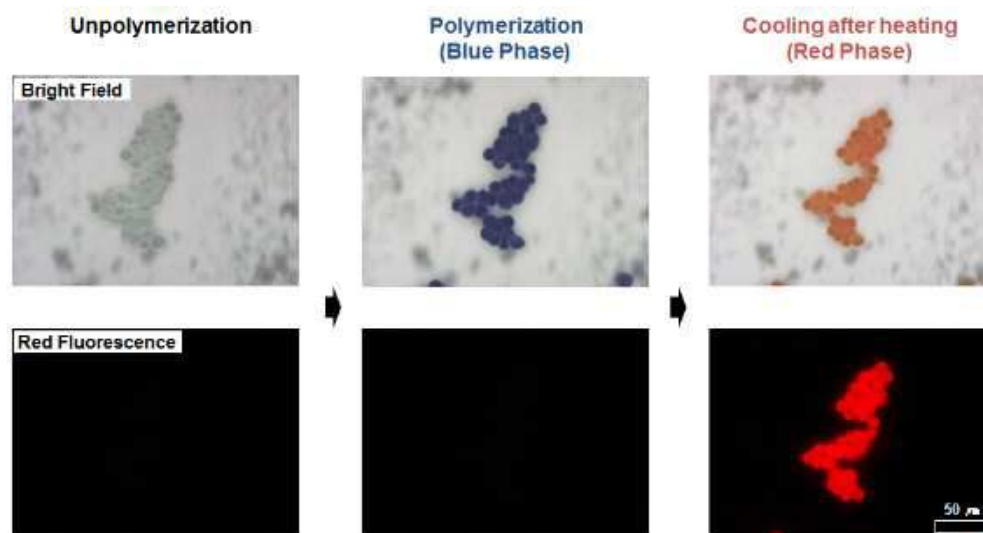
도면2



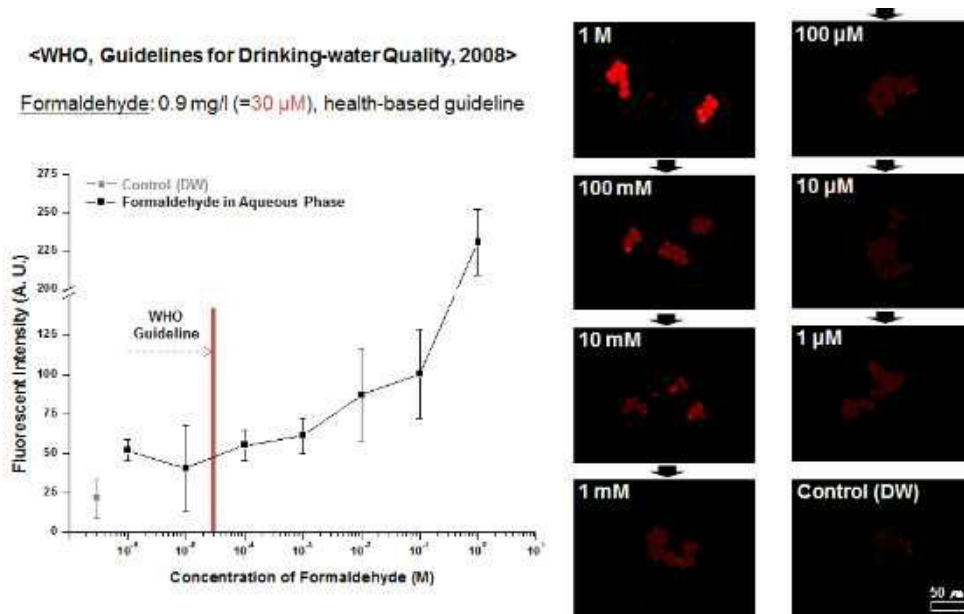
도면3



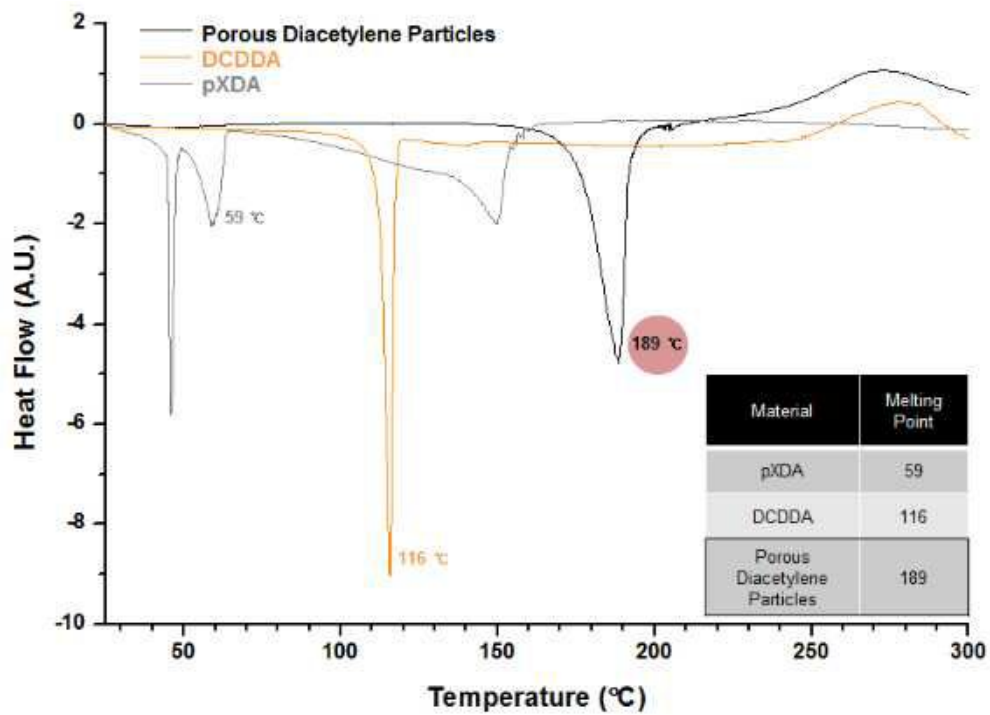
도면4



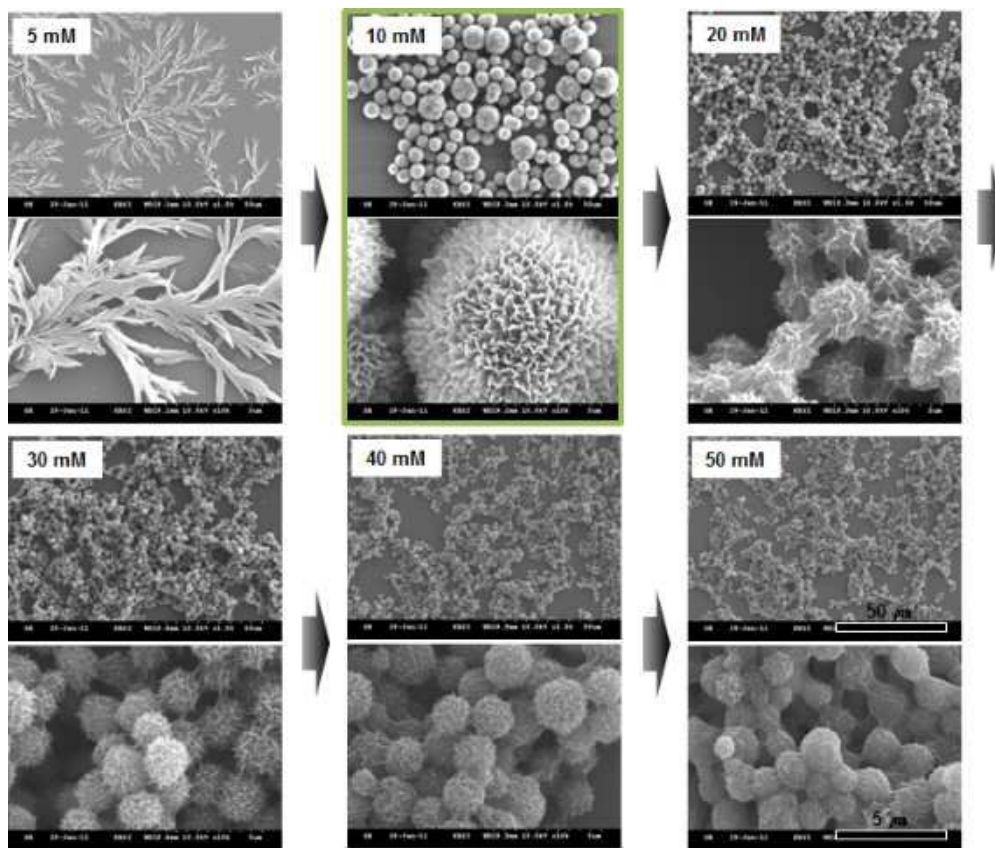
도면5



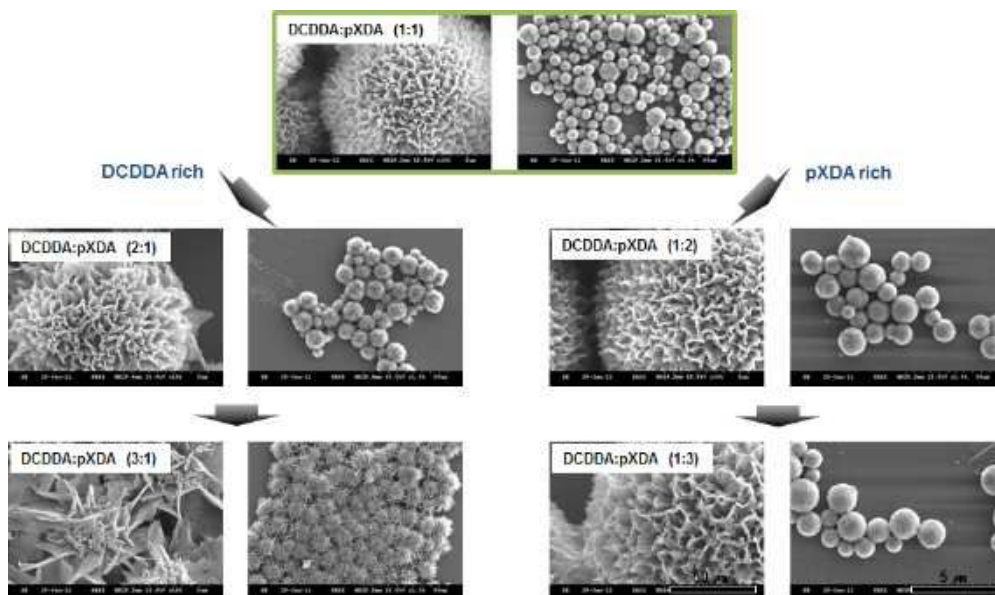
도면6



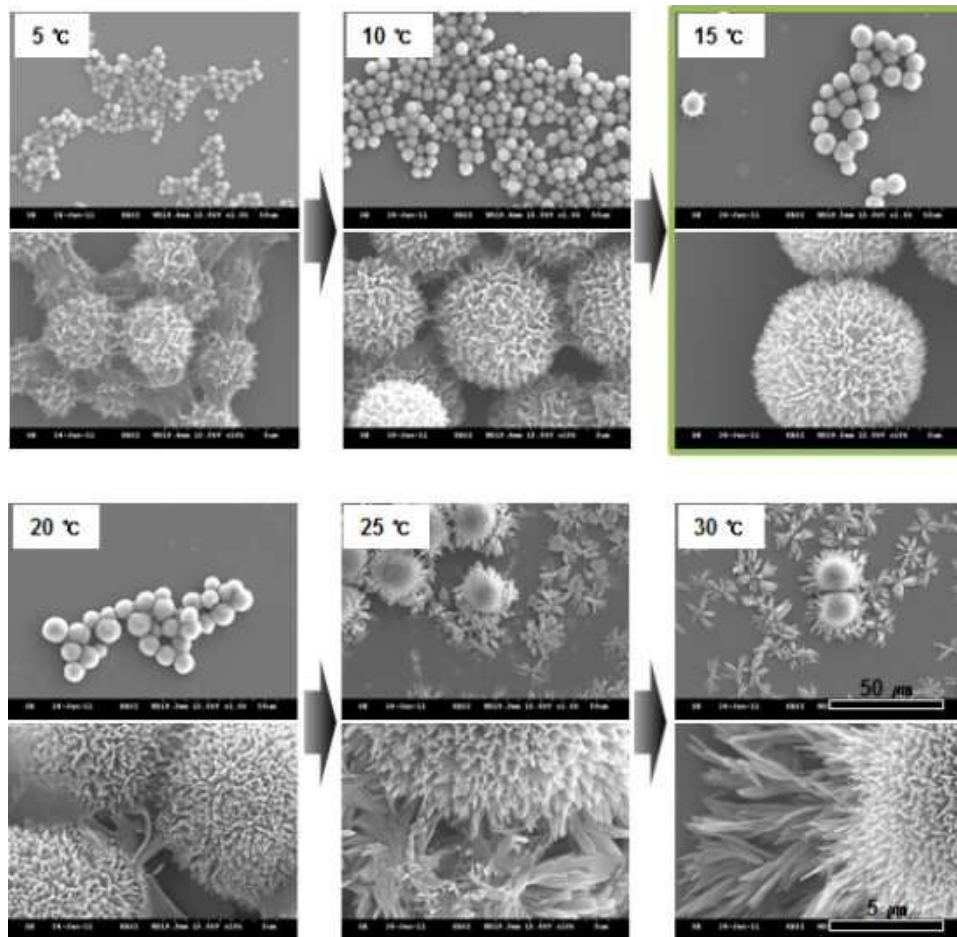
도면7



도면8



도면9



도면10

