



등록특허 10-2805034



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월09일

(11) 등록번호 10-2805034

(24) 등록일자 2025년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 3/04 (2006.01) *C08K 3/30* (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01) *C08L 33/12* (2006.01)

B82Y 20/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C08K 3/041 (2017.05)

C01B 32/168 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2021-7020739

(22) 출원일자(국제) 2019년12월05일

심사청구일자 2022년10월24일

(85) 번역문제출일자 2021년07월02일

(65) 공개번호 10-2021-0103493

(43) 공개일자 2021년08월23일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2019/053435

(87) 국제공개번호 WO 2020/115486

국제공개일자 2020년06월11일

(30) 우선권주장

1819852.3 2018년12월05일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130051231 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 20 항

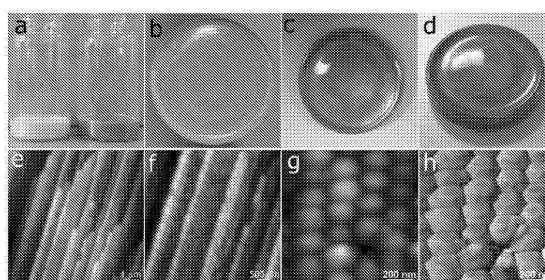
심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 중합성 오팔

(57) 요약

본 개시는 중합체 및 첨가제를 포함하는 중합성 오팔을 제공한다. 상기 첨가제는 2차원(2D) 물질 및/또는 탄소 나노튜브를 포함하고 중합체 대 첨가제의 중량비는 100:0.001 내지 100:0.1이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C01B 32/194 (2017.08)

C08K 3/042 (2017.05)

C08K 3/30 (2013.01)

C08K 3/38 (2013.01)

C08L 33/12 (2013.01)

B82Y 20/00 (2013.01)

C08K 2003/3009 (2013.01)

C08K 2003/385 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

CN108912254 A

KR1020140016006 A

US20130337257 A1

US20150109657 A1

명세서

청구범위

청구항 1

중합체 및 첨가제를 포함하는 중합성 오팔로서,

상기 중합체는 0.4 미만의 동적 광 산란(DLS)으로부터의 다분산도 지수(PDI)를 갖는 복수의 중합체 입자를 포함하고, 상기 첨가제는 2차원(2D) 물질 및/또는 탄소 나노튜브를 포함하고 상기 2D 물질은 평균 두께가 50 nm 미만인 복수의 2D 물질 입자를 포함하고 상기 중합체 대 첨가제의 중량비는 100:0.001 내지 100:0.1인 중합성 오팔.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 중합체 대 첨가제의 부피비는 100:0.0005 내지 100:0.05인 중합성 오팔.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 첨가제는 2D 물질로 구성되고; 및/또는

상기 복수의 2D 물질 입자는 30 μm 미만의 평균 크기를 갖는 최대 측면 치수를 가지고; 및/또는

상기 2D 물질은 그래핀, 육각형 질화 붕소(h-BN) 및 전이 금속 디칼코게나이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합성 오팔.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 중합성 오팔은 계면활성제를 포함하는 중합성 오팔.

청구항 5

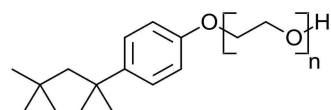
청구항 4에 있어서,

상기 계면활성제는 비-이온성 계면활성제를 포함하는 중합성 오팔.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 비-이온성 계면활성제는



(여기서 n 은 1 내지 50의 정수), 및/또는 폴리소르베이트를 포함하는 중합성 오팔.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 중합체 대 비-이온성 계면활성제의 부피비는 100:0.0001 내지 100:2인 중합성 오팔.

청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 중합체는 0℃ 내지 100℃의 건조 유리 전이 온도(T_g)를 가지고; 및/또는

상기 중합체는 50 nm 내지 1,000 nm의 평균 입자 크기를 갖는 복수의 입자를 포함하고; 및/또는

상기 중합체는 카르복실산 기를 포함하는 중합성 오팔.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 중합성 오팔은 틸새 액체를 포함하고, 및/또는 상기 틸새 액체는 상기 중합성 오팔의 0.5 중량% 내지 30 중량%를 차지하는 중합성 오팔.

청구항 10

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 중합성 오팔은 중합체 코팅을 포함하고; 및/또는

상기 중합성 오팔은 200 nm 내지 1000 nm의 파장에서 정지대역을 나타내는 중합성 오팔.

청구항 11

- 용매 내 중합체 및 첨가제를 포함하는 분산액을 제공하는 단계;

- 용매의 증발이 중합체 및 첨가제의 확산 및 침강보다 우세한 속도로 용매를 증발시킴으로써 중합성 오팔을 형성하는 단계;를 포함하는 중합성 오팔의 생성 방법으로서,

상기 중합체는 0.4 미만의 동적 광 산란(DLS)으로부터의 다분산도 지수(PDI)를 갖는 복수의 중합체 입자를 포함하고, 상기 첨가제는 2차원(2D) 물질 및/또는 탄소 나노튜브를 포함하고 상기 2D 물질은 평균 두께가 50 nm 미만인 복수의 2D 물질 입자를 포함하고 상기 중합체 대 첨가제의 부피비는 100:0.0001 내지 100:0.1인 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 용매의 증발이 중합체 및 첨가제의 확산 및 침강보다 우세한 속도로 용매를 증발시키는 단계는 페클렛 수(Pe)가 적어도 0.25이고 침강 수(N_s)가 10 미만이 되도록 분산액이 노출되는 조건을 제어하는 것을 포함하고; 및/또는

상기 분산액은 1℃ 내지 80℃의 온도 및 5% 내지 99%의 습도에서 유지되고; 및/또는

상기 분산액은 계면활성제를 포함하는 방법.

청구항 13

청구항 1 또는 청구항 2에서 정의된 중합성 오팔을 포함하는 광자 페이퍼.

청구항 14

청구항 13에 정의된 광자 페이퍼, 및 용매를 포함하는 펜을 포함하는 위조방지 키트.

청구항 15

청구항 1 또는 청구항 2에 정의된 중합성 오팔을 포함하는 보석류 물품.

청구항 16

청구항 1 또는 청구항 2에 정의된 중합성 오팔을 포함하는 시간-온도 표시기.

청구항 17

청구항 1 또는 청구항 2에 정의된 중합성 오팔을 포함하는 기계-변색 센서.

청구항 18

청구항 1 또는 청구항 2에 정의된 중합성 오팔을 포함하는 도파관.

청구항 19

청구항 1 또는 청구항 2에 정의된 중합성 오팔을 포함하는 조직 공학용 스캐폴드.

청구항 20

청구항 1 또는 청구항 2에 정의된 중합성 오팔을 포함하는 표적 분석물을 감지하도록 구성된 센서.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합성 오팔에 관한 것이다. 본 발명은 중합성 오팔의 생성 방법 및 중합성 오팔의 다양한 용도로 확장된다.

배경 기술

[0002] 자연은 우리에게 기능성 물질의 놀라운 예를 제시해 왔다. 나비 날개 또는 오팔 보석 원석에서 발견될 수 있는 구조적 색상은 특히 매혹적이다. 단일크기 콜로이드 입자의 고도로 정렬된 어셈블리로 구성된 합성 광 결정(photonic crystal)을 이용하여 이러한 거동을 모방하는 것은 다양한 새로운 최근의 응용분야에서 유망하다. 색상 지각가능성이 필요한 콜로이드 광 결정에 있어서 주요 제한 요소 중 하나는 이것의 불투명한 성질이다. 불투명도의 원인은 낮은 굴절률 차이 뿐만 아니라 확산 광을 생성하는 강력한 비간섭성 산란을 일으키는 구조적 무질서이다.

발명의 내용

[0003] 본 발명은 합성 콜로이드 광 결정을 생성하려는 발명자들의 시도에서 비롯된다.

[0004] 본 발명의 제1 구현예에 따르면, 중합체 및 첨가제를 포함하는 중합성 오팔이 제공되고, 여기서 첨가제는 2차원(2D) 물질 및/또는 탄소 나노튜브를 포함하고 중합체 대 첨가제의 중량비는 100:0.001 내지 100:0.1이다.

[0005] 유리하게는, 본 발명자들은 제1 구현예에서 정의된 바와 같은 중합성 오팔이 콜로이드 중합체 결정 격자 내에

잠긴 첨가제를 함유하는 기계적으로 견고하고, 독립된, 가요성의 두꺼운 합성 오팔임을 발견하였다. 특히, 이 첨가제는 혼색(iridescence)을 현저하게 증가시키고 유해한 산란을 감소시킴으로써 강한 각도-의존성 구조적 색상 및 가시 스펙트럼을 가로질러 가역적으로 이동할 수 있는 정지대역을 생성한다.

- [0006] 실시예에서 사용된 그래핀 및 중합체의 경우, 100:0.001 내지 100:0.1의 중량비는 약 100:0.0005 내지 100:0.05의 부피비에 해당한다.
- [0007] 중합체 대 첨가제의 중량비는 100:0.002 내지 100:0.08, 더 바람직하게는 100:0.004 내지 100:0.06, 100:0.006 내지 100:0.04 또는 100:0.007 내지 100:0.02, 및 가장 바람직하게는 100:0.008 내지 100:0.015 또는 100:0.009 내지 100:0.0125일 수 있다.
- [0008] 대안적으로, 또는 추가적으로, 중합체 대 첨가제의 부피비는 100:0.001 내지 100:0.01, 더 바람직하게는 100:0.002 내지 100:0.08 또는 100:0.003 내지 100:0.007, 및 가장 바람직하게는 100:0.004 내지 100:0.006일 수 있다.
- [0009] 첨가제는 2D 물질로 구성될 수 있다.
- [0010] 용어 "2D 물질"은 두께가 수 나노미터 이하인 물질을 지칭할 수 있다. 따라서, 물질은 10 nm 이하, 5 nm 이하 또는 2 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 2D 물질은 단일 원자 층으로 구성될 수 있다. 단일 층이 다중 지층(strata)을 포함할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 이황산 몰리브덴은 셀파이드 이온의 평면 2개 사이에 끼워진 몰리브덴 이온의 평면을 포함한다. 대안적으로, 그래핀 층의 모든 탄소 원자는 동일한 평면에 배치되어 있으므로, 단일 층의 그래핀은 하나의 지층을 갖는 것으로 볼 수 있다. 따라서, 단일 층은 1개 내지 5개의 지층, 바람직하게는 1개 내지 3개의 지층을 포함할 수 있다. 원자의 단일 층 내의 원자는 원자의 단일 층 내의 하나 이상의 다른 원자에 공유 결합될 수 있다. 단일 층이 다중 지층을 포함하는 실시양태에서, 원자는 원자의 단일 층 내의 상이한 지층에 있는 하나 이상의 원자에 공유 결합될 수 있다. 그러나, 원자의 단일 층 내의 원자는 원자의 단일 층에 있지 않은 또 다른 원자에 공유 결합되지 않을 수 있다.
- [0011] 따라서, 2D 물질은 복수의 층을 포함할 수 있다. 복수의 층은 서로 인접할 수 있다. 복수의 층은 공유 결합에 의해 연결되지 않을 수 있다.
- [0012] 2D 물질은 바람직하게는 복수의 입자를 포함한다.
- [0013] 복수의 입자는 50 nm 미만, 40 nm 미만, 30 nm 미만 또는 0 nm 미만, 더 바람직하게는 10 nm 미만, 7.5 nm 미만, 5 nm 미만 또는 2.5 nm 미만, 및 가장 바람직하게는 2 nm 미만, 1.5 nm 미만 또는 1 nm 미만의 평균 두께를 가질 수 있다. 대안적으로, 또는 추가적으로, 복수의 입자는 1 내지 20, 더 바람직하게는 1 내지 15 또는 1 내지 10 및 가장 바람직하게는 1 내지 5의 평균 층 수를 가질 수 있다.
- [0014] 복수의 입자는 평균 크기가 30 μm 미만, 20 μm 미만, 15 μm 미만 또는 10 μm 미만, 더 바람직하게는 평균 크기가 5 μm 미만 또는 4 μm 미만, 및 가장 바람직하게는 3.5 μm 미만인 최대 측면 치수를 포함할 수 있다. 복수의 입자는 평균 크기가 적어도 20 nm, 적어도 30 nm 또는 적어도 40 nm, 더 바람직하게는 평균 크기가 적어도 50 nm 또는 적어도 75 nm, 및 가장 바람직하게는 적어도 100 nm인 최대 측면 치수를 포함할 수 있다. 복수의 입자는 평균 크기가 20 nm 내지 20 μm , 30 nm 내지 15 μm 또는 40 nm 내지 10 μm , 더 바람직하게는 평균 크기가 50 nm 내지 5 μm 또는 75 nm 내지 4 μm , 및 가장 바람직하게는 100 nm 내지 3.5 μm 인 최대 측면 치수를 포함할 수 있다. 측면 치수가 입자의 두께에 대해 수직인 치수라는 것을 이해할 것이다.
- [0015] 2D 물질은 그래핀, 그래핀 옥사이드(GO), 육각형 질화 붕소(h-BN) 및 전이 금속 디칼코게나이드로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 전이 금속 디칼코게나이드는 일반식 MX_2 (여기서 M은 전이 금속이고 X는 칼로젠이다)를 갖는 것을 이해할 것이다. 전이 금속 디칼코게나이드는 이황화 몰리브덴(MoS_2), 이황화 텅스텐(WS_2), 이셀렌화 몰리브덴(MoSe_2), 이셀렌화 텅스텐(WSe_2) 또는 몰리브덴(IV) 텔루라이드(MoTe_2)일 수 있다.
- [0016] 첨가제는 복수의 탄소 나노튜브로 구성될 수 있다. 탄소 나노튜브 또는 각각의 탄소 나노튜브는 단일-벽 탄소 나노튜브, 이중-벽 탄소 나노튜브 또는 다중-벽 탄소 나노튜브일 수 있다.
- [0017] 바람직하게는, 중합성 오팔은 계면활성제를 포함한다.
- [0018] 계면활성제는 바람직하게는 비-이온성 계면활성제를 포함한다. 따라서, 비-이온성 계면활성제는 식 (I)의 구조를 포함할 수 있다:

R^1-R^2

(I)

[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[0026]

[0027]

[0028]

[0029]

[0030]

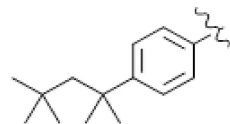
[0031]

, 여기서 R^1 은 친수성 기이고; 및

R^2 는 소수성 기이다.

R^1 은 선택적으로 치환된 C_5-C_{10} 아릴, 선택적으로 치환된 5원 내지 10원 헤테로아릴 또는 C_{1-30} 알킬, 알키에닐 또는 알키닐 기일 수 있다. 선택적으로 치환된 C_5-C_{10} 아릴은 선택적으로 치환된 페닐일 수 있다. 대안적으로, R^1 은 C_{10-20} 알킬, 알키에닐 또는 알키닐 기일 수 있다.

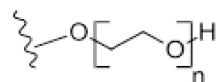
아릴 또는 헤테로아릴은 C_1-C_{20} 직쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 할로겐으로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 아릴 또는 헤테로아릴은 C_2-C_{15} 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 및 가장 바람직하게는 C_3-C_{10} 직쇄 또는 분지쇄 알킬로 치환된다.



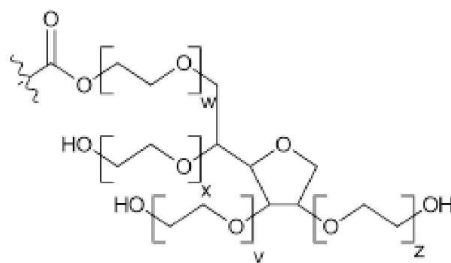
바람직한 실시양태에서, R^1 은 이다.



바람직하게는, R^2 는 산소를 포함하고, 및 더 바람직하게는 를 포함한다. R^2 는 바람직하게는

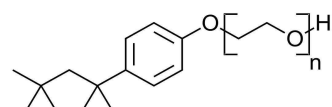


이고, 여기서 n 은 1 내지 50의 정수이다. 비-이온성 계면활성제는 복수의 식 (I) 분자를 포함할 수 있다. 따라서, n 은 복수의 분자에서 달라질 수 있다. 바람직하게는, n 의 평균값은 2 내지 40 또는 3 내지 30, 및 가장 바람직하게는 5 내지 15 또는 7.5 내지 12.5의 평균 값이다.



대안적으로, R^2 는 일 수 있고, 여기서 w , x , y 및 z 는 모두 독립적으로 1 내지 20의 정수이다. 바람직하게는 w , x , y 및 z 의 합은 20과 같다.

따라서, 일 실시양태에서, 비-이온성 계면활성제는



및/또는 폴리소르베이트를 포함할 수 있다. 비-이온성 계면활성제는 트리톤 X-100 및/또는 폴리소르베이트 80을 포함할 수 있고, 바람직하게는 트리톤 X-100을 포함한다.

중합체 대 계면활성제의 부피비는 100:0.0001 내지 100:2, 더 바람직하게는 100:0.001 내지 100:1 또는 100:0.01 내지 100:0.75, 및 가장 바람직하게는 100:0.4 내지 100:0.6일 수 있다.

중합체 대 비-이온성 계면활성제의 부피비는 100:0.0001 내지 100:2, 더 바람직하게는 100:0.001 내지 100:1 또는 100:0.01 내지 100:0.75, 및 가장 바람직하게는 100:0.4 내지 100:0.6일 수 있다.

중합체는 바람직하게는 0°C 내지 100°C, 더 바람직하게는 5°C 내지 75°C 또는 10°C 내지 50°C, 및 가장 바람직하게는 15°C 내지 47.5°C, 20°C 내지 45°C, 22.5°C 내지 42.5°C 또는 25°C 내지 35°C의 건조 유리 전이 온도

(T_g)를 갖는다. T_g 는 실시예에서 설명된 바와 같이 결정될 수 있음을 이해할 것이다.

[0032] 계면활성제의 혼입으로 인해, 오팔은 중합체와 상이한 건조 유리 전이 온도(T_g)를 가질 수 있음을 이해할 것이다. 바람직하게는, 오팔은 -20°C 내지 120°C , 더 바람직하게는 -15°C 내지 95°C 또는 -10°C 내지 70°C , 및 가장 바람직하게는 -5°C 내지 67.5°C , 0°C 내지 65°C , 2.5°C 내지 62.5°C 또는 5°C 내지 55°C 의 T_g 를 갖는다.

[0033] 중합체는 바람직하게는 복수의 입자를 포함한다.

[0034] 바람직하게는, 복수의 중합체 입자는 50 nm 내지 $1,000\text{ nm}$ 또는 100 nm 내지 500 nm , 더 바람직하게는 150 nm 내지 450 nm 또는 200 nm 내지 400 nm , 및 가장 바람직하게는 210 nm 내지 380 nm , 220 nm 내지 360 nm , 230 nm 내지 340 nm , 240 nm 내지 320 nm 또는 250 nm 내지 300 nm 의 평균 입자 크기를 갖는다. 입자 크기는 동적 광 산란 기술을 이용하여 및/또는 원자력 현미경에 의해 결정될 수 있다.

[0035] 바람직하게는, 복수의 중합체 입자는 실질적으로 단분산이다.

[0036] 복수의 중합체 입자는 이것의 동적 광 산란(DLS)으로부터의 다분산도 지수(PDI)가 0.4 미만, 더 바람직하게는 0.3 미만 또는 0.2 미만, 및 가장 바람직하게는 0.1 미만 또는 0.05 미만인 경우 실질적으로 단분산인 것으로 볼 수 있다. DLS로부터 PDI의 계산은 ISO 표준 문서 ISO 22412:2017에 제공된다.

[0037] 대안적으로, 또는 추가적으로, 복수의 중합체 입자가 30% 미만, 더 바람직하게는 25% 미만, 및 가장 바람직하게는 20% 미만의 백분율 다분산도를 갖는 경우 이는 실질적으로 단분산인 것으로 볼 수 있다. 백분율 다분산도는 PDI에서 비롯된다.

[0038] 바람직하게는, 복수의 중합체 입자는 중합성 오팔 내에, 밀착 패키징된 구조, 및 더 바람직하게는 육각형 밀착 패키징된 구조를 정의한다.

[0039] 복수의 중합체 입자는 추가적인 계면활성제에 의해 안정화될 수 있다. 중합체 입자를 안정화하는 데 사용하기에 적합한 계면활성제는 본 기술분야에서 잘 알려져 있다. 추가적인 계면활성제는 비-이온성 또는 음이온성 계면활성제일 수 있다. 예를 들어, 유화 중합에 사용되는 계면활성제의 예는 알킬디페닐옥사이드 디설포네이트, 알킬페놀 에톡실레이트, 나트륨 라우릴 설페이트 및 나트륨 라우릴 에테르 설페이트를 포함한다.

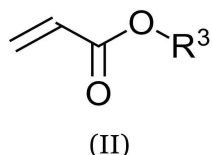
[0040] 바람직하게는, 중합체는 카르복실산 기를 포함한다.

[0041] 중합체는 복수의 단량체로 만들어진 공중합체일 수 있다. 바람직하게는, 중합체는 복수의 단량체로 만들어진 랜덤 공중합체이다.

[0042] 복수의 단량체는 카르복실산 기를 포함하는 제1 단량체를 포함할 수 있다. 제1 단량체는 바람직하게는 불포화 카르복실산이다. 제1 단량체는 메타크릴산(MAA) 또는 아크릴산(AA)일 수 있다.

[0043] 복수의 단량체 내의 제1 단량체의 몰 백분율은 0.5% 내지 20% , 더 바람직하게는 1% 내지 10% 또는 1.5% 내지 7.5% , 및 가장 바람직하게는 2% 내지 5% 또는 2.5% 내지 4% 일 수 있다.

[0044] 바람직하게는, 복수의 단량체는 에스테르 기를 포함하는 제2 단량체를 포함한다. 제2 단량체는 바람직하게는 불포화 에스테르이다. 따라서, 제2 단량체는 식 (II)의 화합물을 포함할 수 있다:



[0045]

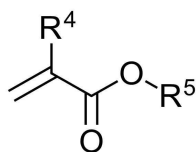
[0046] , 여기서 R^3 은 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

[0047] 바람직하게는, R^3 은 $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 더 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 가장 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다. 따라서, R^3 은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 프로필일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, R^3 은 부틸이다. 따라서, 제2 단량체는 부틸 아크릴레이트(BA)일 수 있다.

[0048] 복수의 단량체 내의 제2 단량체의 몰 백분율은 1% 내지 95% , 더 바람직하게는 5% 내지 80% 또는 10% 내지 70% ,

및 가장 바람직하게는 25% 내지 60%, 35% 내지 50% 또는 40% 내지 45%일 수 있다.

[0049] 제2 단량체에 추가하여, 또는 그 대신에, 복수의 단량체는 에스테르 기 및/또는 C₅-C₁₀ 아릴기를 포함하는 제3 단량체를 포함할 수 있다. 제3 단량체는 바람직하게는 불포화 에스테르이다. 따라서, 제3 단량체는 식 (III)의 화합물을 포함할 수 있다:



(III)

[0050] , 여기서 R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 C₁-C₂₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

[0051] 바람직하게는, R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 C₁-C₁₅ 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 더 바람직하게는 C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 가장 바람직하게는 C₁-C₅ 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다. 따라서, R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 프로필일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, R⁴ 및 R⁵는 각각 메틸이다. 따라서, 제3 단량체는 메틸 메타크릴레이트(MMA)일 수 있다. 대안적으로, 제3 단량체는 2-(아세토아세토시)에틸 메타크릴레이트(AAEM) 또는 스티렌일 수 있다.

[0052] 복수의 단량체 내의 제3 단량체의 몰 백분율은 1% 내지 95%, 더 바람직하게는 5% 내지 90% 또는 10% 내지 80%, 및 가장 바람직하게는 20% 내지 70%, 40% 내지 65% 또는 50% 내지 60%일 수 있다.

[0053] 따라서, 일부 실시양태에서, 제1 단량체는 MAA이고, 제2 단량체는 BA이고 제3 단량체는 MMA이다. 이 실시양태에서, 중합체는 AAEM일 수 있는 제4 단량체로부터 추가로 만들어질 수 있다.

[0054] 대안적인 실시양태에서, 제1 단량체는 AA이고, 제2 단량체는 BA이고 제3 단량체는 스티렌이다.

[0055] 바람직하게는, 중합성 오팔은 틴세 액체를 포함한다. 바람직하게는, 틴세 액체는 중합성 오팔의 팽윤을 유도하지 않는다. 틴세 액체는 물, 알코올 또는 아민을 포함할 수 있다. 알코올은 디올을 포함할 수 있다. 아민은 디아민을 포함할 수 있고, 바람직하게는 1,6-헥산디아민을 포함할 수 있다. 유리하게는, 오팔의 색상은 사용되는 틴세 액체에 따라 달라진다.

[0056] 틴세 액체는 중합성 오팔의 적어도 0.5 중량%, 더 바람직하게는 중합성 오팔의 적어도 2 중량%, 적어도 4 중량% 또는 적어도 6 중량%, 및 가장 바람직하게는 중합성 오팔의 적어도 7 중량%, 적어도 8 중량% 또는 적어도 8.5 중량%를 차지할 수 있다. 틴세 액체는 중합성 오팔의 30 중량% 미만, 더 바람직하게는 중합성 오팔의 20 중량% 미만, 17.5 중량% 미만 또는 15 중량% 미만, 및 가장 바람직하게는 중합성 오팔의 12.5 중량% 미만, 10 중량% 미만 또는 9.5 중량% 미만을 차지할 수 있다. 틴세 액체는 중합성 오팔의 0.5 중량% 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 중합성 오팔의 2 중량% 내지 20 중량%, 4 중량% 내지 17.5 중량% 또는 6 중량% 내지 15 중량%, 및 가장 바람직하게는 중합성 오팔의 7 중량% 내지 12.5 중량%, 8 중량% 내지 10 중량% 또는 8.5 중량% 내지 9.5 중량%를 차지할 수 있다.

[0057] 중합성 오팔은 중합체 코팅을 포함할 수 있다. 중합체 코팅은 틴세 액체의 증발 속도를 변경하도록 구성될 수 있다. 유리하게는, 이는 중합성 오팔이 그의 색상을 잃는 데 걸리는 시간을 변경하는 것을 허용함으로써, 이것이 시간 온도 표시기(TTI)로서 사용될 수 있게 한다. 대안적으로, 중합체 코팅은 틴세 액체의 증발을 방지하도록 구성될 수 있다. 유리하게는, 이것은 중합성 오팔의 색상이 유지되도록 함으로써 이것이 예를 들어 보석류에 장식적으로 사용될 수 있게 한다. 중합성 코팅은 중합성 수지를 포함할 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 중합성 오팔은 정지대역을 나타낸다. 바람직하게는, 중합성 오팔은 200 nm 내지 1000 nm 또는 300 nm 내지 800 nm, 및 더 바람직하게는 390 nm 내지 700 nm의 파장에서 정지대역을 나타낸다. 일부 실시양태에서, 중합성 오팔은 400 nm 내지 650 nm, 450 nm 내지 600 nm, 500 nm 내지 550 nm 또는 510 nm 내지 530 nm의 파장에서 정지대역을 나타낼 수 있다.

[0059] 또한 본 발명자들은 이들의 중합성 오팔을 생성하는 방법이 새롭고 독창적이라고 믿는다.

- [0061] 따라서, 제2 구현예에 따르면, 중합성 오팔의 생성 방법이 제공되고, 상기 방법은 다음을 포함한다:
- [0062] - 용매 내 중합체 및 첨가제를 포함하는 분산액을 제공하는 단계, 여기서 첨가제는 2차원(2D) 물질 및/또는 탄소 나노튜브를 포함하고 중합체 대 첨가제의 부피비는 100:0.0001 내지 100:0.1이다;
- [0063] - 용매의 증발이 중합체 및 첨가제의 확산 및 침강보다 우세한 속도로 용매를 증발시킴으로써 중합성 오팔을 형성하는 단계.
- [0064] 유리하게는, 제2 구현예의 방법은 제1 구현예의 중합성 오팔을 생성한다.
- [0065] 중합체 및 첨가제는 제1 구현예와 관련하여 정의된 바와 같을 수 있다.
- [0066] 용매의 증발이 중합체 및 첨가제의 확산 및 침강보다 우세한 속도에서 용매의 증발을 초래하는 조건은 중합체, 첨가제 및 용매의 특성에 따라 달라질 것임을 이해할 것이다. 다만, 상기 조건은 통상의 기술자에 의해 계산될 수 있다.
- [0067] 바람직하게는, 용매의 증발이 중합체 및 첨가제의 확산 및 침강보다 우세한 속도에서 용매를 증발시키는 것은 페클렛 수(Pe)가 적어도 0.25, 더 바람직하게는 적어도 0.5 또는 적어도 0.75, 및 더 바람직하게는 적어도 1, 적어도 2.5, 적어도 5 또는 적어도 7.5 및 가장 바람직하게는 적어도 10이 되도록 분산액이 노출되는 조건을 제어하는 것을 포함한다.
- [0068] 바람직하게는, 용매의 증발이 중합체 및 첨가제의 확산 및 침강보다 우세한 속도에서 용매를 증발시키는 것은 침강 수(Ns)가 10 미만, 더 바람직하게는 7.5 미만, 5 미만 또는 2.5 미만, 및 가장 바람직하게는 1 미만이 되도록 분산액이 노출되는 조건을 제어하는 것을 포함한다.
- [0069] 일부 실시양태에서, 용매가 증발하는 동안 분산액은 1℃ 내지 80℃, 5℃ 내지 60℃, 10℃ 내지 40℃, 15℃ 내지 30℃ 또는 17.5℃ 내지 25℃의 온도에서 유지될 수 있다. 일부 실시양태에서, 용매가 증발하는 동안 용매는 5% 내지 99%, 10% 내지 95%, 20% 내지 90%, 30% 내지 85%, 40% 내지 80%, 50% 내지 75%, 60% 내지 70% 또는 62.5% 내지 67.5%의 습도에서 유지된다.
- [0070] 분산액은 계면활성제를 포함할 수 있다. 계면활성제는 제1 구현예에서 정의된 바와 같을 수 있다.
- [0071] 용매는 물을 포함할 수 있다.
- [0072] 용매 내 중합체 및 첨가제를 포함하는 분산액을 제공하는 것은 다음을 포함할 수 있다:
- [0073] - 제1 용매 내 중합체를 포함하는 제1 분산액을 제공하는 단계;
- [0074] - 제2 용매 내 첨가제를 포함하는 제2 분산액을 제공하는 단계; 및
- [0075] - 제1 및 제2 분산액을 접촉시킴으로써 용매 내 중합체 및 첨가제를 포함하는 분산액을 제공하는 단계.
- [0076] 제1 및 제2 분산액을 접촉시킨 후, 방법은 용매 내 중합체 및 첨가제를 포함하는 분산액을 조음과 처리하는 것을 포함할 수 있다. 중합체 및 첨가제를 포함하는 분산액은 적어도 1분, 더 바람직하게는 적어도 2분, 적어도 4분 또는 적어도 6분, 및 가장 바람직하게는 적어도 8분 또는 9분 동안 조음과 처리될 수 있다.
- [0077] 제1 분산액은 계면활성제를 포함할 수 있다. 대안적으로, 또는 추가적으로, 제2 분산액은 계면활성제를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 제2 분산액은 계면활성제를 포함한다.
- [0078] 바람직하게는, 중합체는 10 내지 90 중량%의 제1 분산액, 더 바람직하게는 20 내지 80 중량% 또는 30 내지 75 중량%의 제1 분산액, 및 가장 바람직하게는 40 내지 70 중량%, 45 내지 65 중량% 또는 50 내지 60 중량%의 제1 분산액을 포함한다.
- [0079] 바람직하게는, 제2 분산액은 0.001 내지 50 mgml^{-1} 의 첨가제를 포함하고, 더 바람직하게는 제2 분산액은 0.01 내지 10 mgml^{-1} 또는 0.05 내지 5 mgml^{-1} 의 첨가제 및 가장 바람직하게는 0.01 내지 10 mgml^{-1} 또는 0.05 내지 5 mgml^{-1} 의 계면활성제, 및 가장 바람직하게는 0.1 내지 1 mgml^{-1} , 0.25 내지 0.75 mgml^{-1} 또는 0.4 내지 0.6 mgml^{-1} 의 첨가제를 포함한다.
- [0080] 제1 분산액을 제공하는 것은 다음을 포함할 수 있다:
- [0081] - 제1 용매 및 복수의 단량체를 포함하는 에멀전을 제공하는 단계; 및

- [0082] - 단량체가 중합되도록 하여 제1 용매 내 중합체를 포함하는 제1 분산액을 제공하는 단계.
- [0083] 바람직하게는, 에멀전은 추가적인 계면활성제를 포함한다. 적합한 추가적인 계면활성제 및 이의 농도는 본 기술 분야에서 잘 알려져 있다.
- [0084] 바람직하게는, 복수의 단량체는 제1 구현예에서 정의된 바와 같다.
- [0085] 제1 용매는 물을 포함할 수 있다.
- [0086] 제2 분산액을 제공하는 것은 첨가제 및 제2 용매를 접촉시켜 제2 분산액을 제공하는 것을 포함할 수 있다.
- [0087] 첨가제 및 제2 용매를 접촉시키기 전에, 방법은 제2 용매 및 계면활성제를 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 계면활성제는 비-이온성 계면활성제를 포함할 수 있다. 비-이온성 계면활성제는 제1 구현예와 관련하여 정의된 바와 같을 수 있다. 따라서, 첨가제 및 제2 용매를 접촉시키는 것은 첨가제와, 제2 용매 및 계면활성제를 포함하는 용액을 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 접촉되는 제2 용매 및 계면활성제의 함량은 0.001 내지 100 mgml^{-1} 의 계면활성제, 더 바람직하게는 0.01 내지 10 mgml^{-1} 또는 0.05 내지 5 mgml^{-1} 의 계면활성제, 및 가장 바람직하게는 0.1 내지 1 mgml^{-1} , 0.25 내지 0.75 mgml^{-1} 또는 0.4 내지 0.6 mgml^{-1} 의 계면활성제를 포함하는 용액을 제공하기에 충분하다.
- [0088] 첨가제 및 제2 용매는 0.1 내지 1000 mgml^{-1} 의 첨가제, 더 바람직하게는 1 내지 500 mgml^{-1} , 2.5 내지 250 mgml^{-1} 또는 5 내지 100 mgml^{-1} 의 첨가제, 및 가장 바람직하게는 10 내지 75 mgml^{-1} , 15 내지 50 mgml^{-1} 또는 20 내지 30 mgml^{-1} 의 첨가제를 포함하는 용액을 제공하기에 충분한 함량으로 접촉될 수 있다.
- [0089] 바람직하게는, 첨가제 및 제2 용매를 접촉시킨 후, 방법은 첨가제 및 제2 용매를 포함하는 용액을 초음파 처리하는 것을 포함한다. 방법은 적어도 15분, 적어도 30분, 적어도 45분 또는 적어도 60분 동안 용액을 초음파 처리하는 것을 포함할 수 있고, 더 바람직하게는 방법은 적어도 2시간 또는 적어도 3시간 동안 용액을 초음파 처리하는 것을 포함한다.
- [0090] 바람직하게는, 용액을 초음파 처리한 후, 방법은 용액을 방치하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 방법은 용액을 30분 내지 200시간, 1시간 내지 100시간, 2시간 내지 48시간 또는 4시간 내지 36시간, 더 바람직하게는 6시간 내지 24시간, 8시간 내지 20시간, 10시간 내지 18시간 또는 12시간 내지 16시간 동안 방치하는 것을 포함한다.
- [0091] 바람직하게는, 용액을 방치한 후, 방법은 용액의 상부 분획을 수득하는 것을 포함한다. 용액의 상부 분획은 용액의 1 내지 99%, 더 바람직하게는 용액의 10 내지 90%, 20 내지 80% 또는 30 내지 70%, 및 가장 바람직하게는 용액의 40 내지 60% 또는 45 내지 65%를 차지할 수 있다.
- [0092] 바람직하게는, 방법은 용액의 상부 분획을 원심분리하는 것을 포함한다. 용액의 상부 분획은 1분 내지 100시간, 더 바람직하게는 15분 내지 10시간, 30분 내지 5시간 또는 45분 내지 4시간, 및 가장 바람직하게는 60분 내지 3시간, 70분 내지 2시간 또는 80분에서 100분 동안 원심분리될 수 있다. 용액의 상부 분획은 10 내지 100,000 rpm, 더 바람직하게는 100 내지 10,000 rpm, 250 내지 7,500 rpm 또는 500 내지 5,000 rpm, 및 가장 바람직하게는 750 내지 4,000 rpm, 1,000 내지 3,000 rpm, 1,200 내지 2,000 rpm 또는 1,400 내지 1,750 rpm의 속도로 원심분리될 수 있다.
- [0093] 바람직하게는, 용액의 상부 분획을 원심분리한 후, 방법은 이의 상부 분획을 수득하는 것을 포함한다. 상부 분획은 원심분리 용액의 1 내지 99%, 더 바람직하게는 원심분리 용액의 5 내지 90%, 10 내지 70% 또는 15 내지 50%, 및 가장 바람직하게는 원심분리 용액의 20 내지 40% 또는 25 내지 45%를 차지할 수 있다. 바람직하게는, 원심분리 용액의 상부 분획은 제2 분산액이다.
- [0094] 중합성 오팔은 많은 응용분야에 사용될 수 있다.
- [0095] 제3 구현예에 따르면, 제1 구현예의 중합성 오팔을 포함하는 광자 페이퍼가 제공된다.
- [0096] 실시예에서 설명된 바와 같이, 제1 구현예의 중합성 오팔은 상이한 용매에 노출될 때 색상이 변할 수 있다. 따라서, 광자 페이퍼는 위조방지 응용분야에서 용매와 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 1,6-헥산디아민과 같은, 용매를 포함하는 펜을 이용하여 광자 페이퍼의 표면에 기록할 수 있고, 이로써 짧은 시간 안에 표면이 색상 변화를 나타내게 할 수 있다.

- [0097] 제4 구현예에 따르면, 제3 구현예의 광자 페이퍼 및 용매를 포함하는 펜을 포함하는 위조방지 키트가 제공된다.
- [0098] 용매는 물보다 높은 굴절률을 갖는 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 용매는 1,6-헥산디아민을 포함할 수 있다.
- [0099] 따라서, 제5 구현예에 따르면, 제1 구현예의 중합성 오팔을 포함하는 보석류의 물품 또는 시간-온도 표시기가 제공된다.
- [0100] 보석류의 물품은 중합체 코팅을 포함할 수 있다. 중합체 코팅은 틈새 액체의 증발을 방지하도록 구성될 수 있다.
- [0101] 시간-온도 표시기는 중합체 코팅을 포함할 수 있다. 중합체 코팅은 틈새 액체의 증발 속도를 제어하도록 구성될 수 있다.
- [0102] 따라서, 제6 구현예에 따르면, 제1 구현예의 중합성 오팔을 포함하는 기계-변색(mechano-chromic) 센서가 제공된다.
- [0103] 기계-변색 센서는 기계적 입력에 반응하여 색상 변화를 나타내도록 구성된 센서로 볼 수 있다. 기계적 입력은 응력 또는 스트레인(stain)을 포함할 수 있다.
- [0104] 기계-변색 센서는 지문 스캐너를 포함할 수 있다. 지문 스캐너는 중합성 오팔의 색상 변화를 기록하도록 구성된 분광기를 추가로 포함할 수 있다. 분광기는 중합성 오팔의 제1 면에 배치될 수 있고, 여기서 중합성 오팔은 이의 제2 면 상에 사용자의 지문을 수신하도록 구성되고, 중합성 오팔의 제1 면은 이의 제2 면에 대향한다.
- [0105] 기계-변색 센서는 스트레인 센서를 포함할 수 있다.
- [0106] 기계-변색 센서는 신축성 전자 회로를 포함할 수 있다.
- [0107] 대안적으로, 기계-변색 센서는 의류 물품, 의류 물품에 적용되도록 구성된 패치 또는 운동 장비의 일부를 포함할 수 있다.
- [0108] 의류 물품은 밴드를 포함할 수 있다. 밴드는 사용자의 팔 또는 다리 주위에 맞도록 구성될 수 있어서, 사용자의 팔 또는 다리의 움직임으로 인해 밴드가 늘어날 수 있다. 유리하게는, 밴드의 색상 변화는 사용자가 자신이 바르게 운동하고 있는지 확인할 수 있게 한다.
- [0109] 대안적으로, 의류 물품은 깔창을 포함할 수 있다. 유리하게는, 사용자가 그 위에서 걷거나 뛰는 것에 의해 야기되는 깔창의 색상 변화는 사용자의 보행이 분석될 수 있게 할 것이다.
- [0110] 운동 장비의 일부는 사용자에게 의해 늘어나도록 구성된 기다란 부재 또는 밴드를 포함할 수 있다. 유리하게는, 기다란 부재 또는 밴드의 색상 변화는 사용자가 기다란 부재를 얼마나 세게 늘렸는지 결정하고, 이로써 운동이 얼마나 효과적인지 결정할 수 있게 할 것이다.
- [0111] 제7 구현예에 따르면, 제1 구현예의 중합성 오팔을 포함하는 도파관이 제공된다.
- [0112] 도파관은 3차원(3D) 도파관일 수 있다.
- [0113] 중합성 오팔은 그 안의 채널을 정의할 수 있다. 바람직하게는, 중합성 오팔은 특정 파장에서 정지대역을 나타낸다. 바람직하게는, 채널은 특정 파장을 갖는 빛이 그 안으로 통과할 수 있도록 구성된다. 유리하게는, 중합성 오팔을 통과할 수 없는 빛이 채널을 통과할 수 있다. 중합성 오팔은 제1 구현예와 관련하여 정의된 바와 같은 정지 대역을 가질 수 있다.
- [0114] 제8 구현예에 따르면, 제1 구현예의 중합성 오팔을 포함하는 조직 공학용 스캐폴드가 제공된다.
- [0115] 스캐폴드는 심장 조직 공학 및/또는 연골 조직 공학을 위한 것일 수 있다. 스캐폴드는 심장 근육 세포(CM) 또는 연골세포를 성장시키기 위한 것일 수 있다.
- [0116] 제9 구현예에 따르면, 제1 구현예의 중합성 오팔을 포함하는 표적 분석물을 감지하도록 구성된 센서가 제공된다.
- [0117] 센서는 기체 센서일 수 있다. 따라서, 센서는 기체 내 분석물을 감지하도록 구성될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 센서는 용액 내 분석물을 감지하도록 구성될 수 있다. 센서는 겨자 기체, 신경작용제의 분해 산물, 사린, 아세톤, 이산화 질소(NO_2), 암모니아(NH_3), 황화 수소(H_2S), 테트라히드로푸란(THF), 니트로톨루엔, 1,5-

디클로로펜탄(DCP), 1,4-디클로로벤젠(DCB), 일산화 탄소(CO), 수소(H₂), 에탄올, 클로로포름, 톨루엔, 아세트 니트릴, 메탄올, 자일렌, 이산화 황(SO₂), 메탄 또는 이산화 탄소(CO₂) 중 하나 이상을 감지하도록 구성될 수 있다.

[0118] 제10 구현예에 따르면, 광자 페이퍼로서, 보석류 물품에서, 시간-온도 표시기로서, 기계-변색 센서로서, 도파관 에서, 조직 공학용 스캐폴드로서 또는 표적 분석물을 감지하도록 구성된 센서로서 제1 구현예의 중합성 오팔의 용도가 제공된다.

[0119] (첨부된 청구범위, 요약 및 도면을 포함하여) 본 명세서에 설명된 모든 특징, 및/또는 이렇게 개시된 임의의 방법 또는 공정의 모든 단계는 임의의 조합으로 임의의 상기 구현예와 조합될 수 있으며, 이러한 특징 및/또는 단계 중 적어도 일부가 상호 배타적인 조합은 제외한다.

도면의 간단한 설명

[0120] 본 발명의 더 나은 이해를 위해, 그리고 이의 실시양태가 어떻게 실행될 수 있는지 보여주기 위해, 예로서, 첨부된 도면을 이제 참조할 것이며, 여기서:

도 1은 발생하는 데 6개월이 소요된 표준 중력 침강의 결과로서 중합체 라텍스 입자의 침강을 보여주는 사진이다.

도 2는 발생하는 데 6개월이 소요된 중력 침강의 결과로서 중합체 라텍스 입자 및 그래핀의 침강을 보여주는 사진이다.

도 3a는 255 nm 직경을 갖는 중합체 입자의 스토크(Stokes) 침전 속도에 비해 이것의 크기의 함수로서 계산된 그래핀 플레이크의 스토크의 침전 속도를 보여주는 그래프이다; **도 3b**는 TEM에 의해 획득된 그래핀 플레이크의 크기 분포에 대한 히스토그램이다. 삽도는 그래핀 플레이크의 대표적인 TEM 이미지이다; 및 **도 3c**는 AFM에 의해 획득된 그래핀 플레이크 두께를 보여주는 히스토그램이다. 삽도는 그래핀 플레이크의 대표적인 확대 이미지 및 흰 선으로 표시된 바와 같이 이미지를 통해 수평으로 찍은 해당 라인 스캔이다. 이 분석에서, 그래핀 플레이크의 지형적 높이는 약 2.45 nm인 것으로 측정된다. 액체 박리 그래핀의 단일 층의 겉보기 AFM 두께가 일반적으로 ~0.9 nm인 점을 고려하면, AFM 히스토그램은 그래핀 시트가 수개의-층으로만 구성되어 있음을 시사한다.

도 4a는 무차원 좌표 페클렛 수(Pe) 및 침강 수(Ns)를 기초로 한 건조 체제 지도이다; 및 **도 4b** 및 **4c**는 각각 평면도 및 측면도를 보여주는 증발-구동 자기-층화 동안 형성되는 결정의 사진이다;

도 5a는 그래핀 도핑된 광 결정(PC-G) 내에 존재하는 물의 함량을 보여주는 열중량 분석(TGA) 데이터를 보여준다; **도 5b**는 앰비언트 조건에서 72시간 동안 건조시킨 후 물이 완전히 손실된 후 PC-G (왼쪽) 및 순수 광 결정(PC) (오른쪽) 결정의 색상의 손실을 보여주는 사진이다; 및 **도 5c**는 습식 또는 건식에서 PC-G의 얇은 결정에 대한 색상의 차이를 보여주는 사진이다;

도 6은 광 결정의 사진 및 미세구조를 보여준다. 특히, **도 6a**는 PC (왼쪽) 및 PC-G (오른쪽) 라텍스 분산액의 사진이다; **도 6b**는 PC의 평면도 사진이다; **도 6c**는 PC-G의 평면도이다; **도 6d**는 다른 시야각에서 관찰한 경우의 **도 6c**와 동일한 PC-G의 사진이다; **도 6e** 및 **6f**는 층상 구조를 보여주는 PC-G 단면의 AFM 지형적 이미지이다; **도 6g**는 높이를 보여주는 PC-G 단면의 AFM 지형적 이미지이다; 및 **도 6h**는 틈새 부위에 존재하는 (가색상의) 그래핀 플레이크를 보여주는 PC-G의 상부 표면의 위상 이미지이다;

도 7a는 PC 및 PC-G에 대해 $\theta = 0^\circ$ 에서 얻은 파장의 함수로서 투과율을 보여주는 그래프이고, 그래핀의 포함 으로 인한 정지대역의 상당한 적색-이동을 보여준다; **도 7b**는 PC 샘플과 PC-G 샘플에서 시뮬레이션된 전송이다. 샘플의 두께는 4000 nm였다; **도 7c**는 PC-G의 광 입사각에 따른 투과 스펙트럼의 변이를 보여준다; **도 7d**는 다른 광 입사각에서의 타원편광(ellipsometric) 데이터로부터 계산된 PC-G의 굴절률 $n(\lambda)$ 을 보여준다. 비교를 위해, 점선은 **도 7f**에 나타난 바와 같이 획득된 n_{eff} 를 나타낸다. 삽도는 20° 의 입사각에서 측정된 타원편광 매개변수 $\psi(\lambda)$ 및 $\Delta(\lambda)$ 를 보여준다; **도 7e**는 회절 고리를 보여주는 삽도와 함께 PC 및 PC-G에 대한 cSAXS 데이터를 보여준다; 및 **도 7f**는 PC (다이아몬드) 및 PC-G (사각형)에 대한 실험적 (정사각형 및 다이아몬드) 및 시뮬레이션된 (흑색 및 청색 점선) 브래그(Bragg) 파장, λ_B 를 보여준다. 데이터는 삽도에 나타난 방정식에 대한 선형 최소 제곱 회귀를 이용하여 적합된다 (여기서 d_{hkl} 은 평면간 간격이고, n_{eff} 는 유효 굴절률이며 θ 는 입사각이다);

도 8a는 PC의 광 입사각에 따른 투과 스펙트럼의 변이를 보여준다; 및 도 8b는 입사각의 함수로서 Ψ 스펙트럼에서 피크의 위치를 보여준다 (샘플 표면에서 법선에 대해 측정됨). 삽도는 4개의 상이한 각도에 대한 스펙트럼을 보여준다;

도 9a는 150% 신장 전 (녹색) 및 동안 (청색) 신축성 PC-G의 변형을 보여준다. 삽도는 결정 형태학의 변이 및 스트레인(δ)의 함수로서 정지대역 위치에서 관련된 시뮬레이션된 변화에 대한 개략적 표현을 보여준다; 도 9b는 적용된 부하의 함수로서 정지대역의 청색-이동을 보여주고, 여기서 A는 부하 적용 전의 PC-G 결정에 해당하고 B는 부하 적용 후에 해당한다; 도 9c는 PC-G에 대한 투과율 스펙트럼을 보여주고 이는 결정이 평면-내 압축을 받은 경우 정지대역의 적색-이동을 보여준다. 미세한 입자 변형에 대한 해당 AFM 지형적 이미지와 함께 거시적 압축 전 및 그 동안의 PC-G를 보여주는 광학 사진도 제공된다; 및 도 9d는 굽힘을 받은 PC-G의 광학 사진이다;

도 10a는 PC-G에 찍힌 지문의 사진이고, 손가락에 놓여있는 PC-G에서 융기 부분을 볼 수 있다; 도 10b는 귀걸이에 내장된 PC-G의 사진이다;

도 11은 PC-G 결정에 대한 확산을 위한 활성화 에너지의 결정을 허용하는 그래프이다;

도 12는 계면의 구조적 전이가 발생하여 관련 색상 변화가 생기는 영역을 보여주는 시간 대 온도 플롯이다. 삽도는 PC-G 결정의 광학 사진 및 녹색에서 투명으로의 색상의 전이를 보여주는 입자 경계의 개략적 표현이다;

도 13a-c는 다른 시야각에서 관찰했을 때 0.005 부피% 그래핀을 함유하는 295 nm 중합체 입자로 만든 광 결정의 사진을 보여준다; 및 도 13d는 중합체의 입자 크기의 함수로서 정지대역 위치의 변화를 보여주는 PC-G의 투과 스펙트럼이다 (표시된 바와 같음);

도 14는 (a, b) 질화 붕소 (BN) 및 (c) 이황화 몰리브덴 (MoS_2)을 함유하는 제작된 광 결정의 사진을 보여준다;

도 15는 그래핀의 다양한 중량 퍼센트에 따른 얇은 필름 광 결정의 초기 세포독성 시험을 보여주는 현미경 이미지의 모음을 보여준다. 사진에 접두사로 라벨링하였다; (A)는 순수 필름 (0중량% 그래핀)이고, (B)는 0.01중량%의 그래핀이고 (C)는 0.05중량%이다. 모든 필름은 동일하게 처리되었고, UV 광 하에서 돌베코의 변형된 이글 배지(DMEM)라고 하는 세포 배지에 약 4시간 동안 담근 후 샘플 당 약 10000개의 연골세포 및 1mL의 보충된 DMEM와 함께 분주한 후, 37°C 및 5% CO_2 에서 5일 동안 인큐베이터에서 보관하였다. 세포는 에탄올 기반 고정제로 고정되었다. 접미사 1로 라벨링된 이미지는 탈이온수로 재수화된 PC의 반사도 모드에서 광학 현미경 이미지를 보여준다. 접미사 2로 라벨링된 이미지는 탈수된 필름에 있는 고정 세포의 디지털 사진을 보여준다. 접미사 3 또는 4가 라벨링된 이미지는 필름의 SEM 이미지이다. D는 그 위에 고정된 세포가 있고 탈이온수로 재수화된 필름의 UV-Vis 분광사진이다;

도 16A는 광학 현미경의 반사도 모드에서 5일의 성장 후 탈수된 0.01중량% 그래핀 스캐폴드를 보여준다; 및 도 16B는 반사도 모드에서 5일의 성장 후의 0.05중량% 그래핀 스캐폴드를 보여준다;

도 17은 각 필름 조건의 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 면적의 평균 제곱근(root mean squared, RMS) 거칠기를 보여준다;

도 18은 연골세포를 분주하고 5일 후, 세포를 효소적으로 제거한 후 그래핀이 0중량%인 얇은 필름의 SEM 및 AFM 이미지를 수집한 것이다;

도 19는 연골세포를 분주하고 5일 후, 세포를 효소적으로 제거한 후 그래핀이 0.01중량%인 얇은 필름의 SEM 및 AFM 이미지를 수집한 것이다;

도 20은 연골세포를 분주하고 5일 후, 세포를 효소적으로 제거한 후 그래핀이 0.05중량%인 얇은 필름의 SEM 및 AFM 이미지를 수집한 것이다; 및

도 21은 MoS_2 나노시트로 강화된 PC의 분광 타원편광법 반사도 데이터를 보여주고 이는 암모니아에 노출시 반사도 피크의 강도의 변화 및 결정의 해당 색상이 짙은 녹색에서 선명한 녹색으로 변하는 것을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0121]

본 발명자들은 그래핀을 함유하는 새로운 콜로이드 결정을 제작하기 위해 두 가지 유형의 침강 방법을 조사하였다: a) 실시예 1에 설명된 바와 같이, 폐쇄 시스템에서 중력 하의 침강, 및 b) 실시예 2에 설명된 바와 같이, 증발-구동 자기-충화.

- [0122] 실시예 1 - 폐쇄 시스템에서 중력 하의 침강을 이용한 콜로이드 결정의 형성
- [0123] **재료 및 방법**
- [0124] 콜로이드 분산액
- [0125] 사용된 라텍스 중합체는 DSM 코팅 레진스(Waalwijk, The Netherlands)에서 제공되었고, 41:56:3의 BA:MMA:MAA의 몰비로 부틸 아크릴레이트(BA), 메틸 메타크릴레이트(MMA) 및 메타크릴산(MAA)의 랜덤 공중합체를 기반으로 한다. 중합체 입자 크기는 255 nm였고, 그의 건조 유리 전이 온도(T_g)는 28℃였고, 초기 고형분 함량은 55 중량%였고 점도는 42 mPa.s였다. 라텍스 분산액은 반-배치 에멀전 중합에 의해 제조되었다.
- [0126] 그래핀 분산액
- [0127] 시그마 알드리치(제품 번호 332461)에서 구입한 흑연 분말 2.5 g을 100ml의 계면활성제 수용액(0.5 mgml^{-1} 트리톤 X-100)에 첨가하여 25 mgml^{-1} 의 초기 흑연 농도를 제공하였다. 이 혼합물을 초음파 팁(편평한 헤드 팁이 있는 소닉스 VX-750 초음파 처리기)을 이용하여 4시간 동안 초음파 처리하였다. 분산액을 밤새 방치하였다. 현탁액의 상부 50 ml를 2개의 28.5 ml 바이알에 디켄팅하고 1500 rpm에서 90분 동안 원심분리하였다(Hettich Mikro 22R). 이후 원심분리된 각 바이알의 상부 14 ml를 14 ml 바이알에 디켄팅하였다. 물 중의 그래핀의 최종 농도는 0.57 mgml^{-1} 였다.
- [0128] 콜로이드 및 그래핀 분산액
- [0129] 상술한 바와 같이 제조된 그래핀-계면활성제 분산액을 손을 이용해 교반하여 라텍스와 블렌딩한 후 빙냉 수조에서 10분 동안 팁-초음파 처리로 균질화시켰다. 그래핀 계면활성제 분산액에 대한 라텍스의 부피비는 100:0.012였다. 중합체에 대한 복합체 분산액 중의 그래핀의 최종 부피 분율은 0.005 부피%였다.
- [0130] **결과 및 논의**
- [0131] 순수 콜로이드 분산액을 밀봉된 바이알에 배치하고 6개월 동안 실온에서 개방된 벤치에 두었다. 침강의 결과로서, 도 1에 나타난 바와 같이 4개의 뚜렷한 영역이 형성되었다. 층들은 (1) 투명한 액체, (2) 입자의 균일한 현탁액을 포함하는 일정한 영역, (3) 깊이에서 따라 입자 부피가 감소하는 분율의 층으로 구성된 가변 영역, 및 (4) 침전물이었다.
- [0132] 중합체 입자가 침강된 후, 위에서 물을 제거한 후 뚜껑을 개봉하여 결정이 건조되도록 하여 남은 물을 증발시켰다. 콜로이드 결정의 건조에는 입자가 마름모꼴 십이면체 구조로 변형되는 것이 일반적으로 수반되는 수축 공정(건조시 시각적으로 관찰된 부피 변화)이 수반되었다.
- [0133] 직경이 500 nm 미만인 입자의 경우, 중력 침강은 침강을 저지하는 브라운 운동으로 인해 매우 느린 공정이다. 침강 속도는 중합체와 분산 매체 간의 밀도 차이에 따라 달라진다. 실온에서 중력 침전 하에서 중합체 라텍스 구체의 침전 속도는 스토크의 법칙을 이용하여 계산될 수 있다:
- $$U_0 = \frac{2(\rho_p - \rho_L)}{9\eta} gr^2$$
- [0134] (방정식 1)
- [0135] 여기서 U_0 는 침강 속도이고, ρ_p 는 입자 밀도이고, ρ_L 는 액체(물) 밀도이고, η 는 액체(물)의 점도이고, g 는 중력 가속도이고, r 은 입자 반경이다.
- [0136] 직경이 255 nm인 중합체 라텍스 입자에 대해 g 는 9.8 m/s^2 , ρ_p 는 1.1 g/cm^3 , ρ_L 은 1 g/cm^3 , η 는 1.002 mPas인 방정식 1에서 침전 속도는 $3.54 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ 로 주어졌다.
- [0137] 중합체 입자는 하전된 계면활성제 분자로 안정화되고, 이것의 콜로이드 안정성이 상당히 향상된다. 따라서 계면활성제의 존재 하에서 중합체 입자의 실제 침강 속도는 훨씬 더 낮을 것이고, 중합체 입자는 수년의 기간 동안 매우 안정적이다.
- [0138] 콜로이드 및 그래핀 분산액에 대해 동일한 중력 침강 방법을 구현했을 때, 유효 크기가 더 크기 때문에, 그래핀은 중합체 입자보다 훨씬 더 빠르게 침강되었고(도 2 참조), 상 분리가 초래되고 바이알의 바닥에 검은색 침전

물이 형성되었다.

[0139] 이를 설명하기 위해, 본 발명자들은 수성 현탁액으로부터 그래핀의 침강 속도를 계산하기 위해 위의 방정식을 이용하였다. 도 3에서 볼 수 있듯이, 사용된 그래핀 현탁액에서 대부분의 플레이크는 ~100 nm 내지 ~3.5 μm 범위의 측면 크기를 갖는 1층 내지 5층 두께를 갖는 것으로 밝혀졌다. 도 3a에서 볼 수 있듯이, 그래핀의 침전 속도는 라텍스 입자의 침전 속도보다 훨씬 더 높기 때문에, 그래핀 도핑된 광 결정 (PC-G)의 제작에서 중력 침강은 실행불가능한 공정이 된다.

[0140] 실시예 2 - 증발-구동 자기-응화를 이용한 콜로이드 결정의 형성

[0141] **재료 및 방법**

[0142] 그래핀 도핑된 광 결정 (PC-G)의 형성

[0143] 실시예 1에 서술된 바와 같이 콜로이드 및 그래핀 분산액을 제조하였다. 분산액 2.5 mL를 개방된 유리 비이커에 실온에서 4-6일 동안 두었다. ~65%의 상대 습도에서 결정이 형성되었다.

[0144] 순수 광 결정 (PC)의 형성

[0145] 콜로이드 분산액도 실시예 1에 서술된 바와 같이 제조하였다. 제조 후, 콜로이드 및 그래핀 분산액에 존재하는 것과 동일한 함량의 계면활성제를 콜로이드 분산액에 첨가하였다. 2.5 mL의 분산액을 개방된 유리 비이커에 두고 상술한 바와 같이 증발시켰다.

[0146] **결과 및 논의**

[0147] 증발-구동 자기-응화 동안에, 수상의 증발, 고체 상의 침강, 및 입자의 확산 사이에 경쟁이 있다. 초기 두께 H_0 에서 일어나는 증발 및 확산 공정을 설명하는 무차원 페클렛 수(Pe)는 다음과 같이 나타낼 수 있다:

$$Pe = \frac{EH_0}{D_0}$$

[0148] (방정식 2)

[0149] 여기서 E 는 실험적으로 측정된 물 증발 속도 ($E = 1.1 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$)이고, H_0 는 건조 결정의 초기 두께이고, 및 D_0 는 스톡스-아인슈타인 확산 계수($D_0 = kT/6\pi\eta r$, 여기서 k 는 볼츠만 상수이고, T 는 온도이다)이다. 이 방정식에서, 큰 페클렛 수 ($Pe \gg 1$)의 경우 증발이 우세하지만, $Pe \ll 1$ 의 경우 확산이 우세함을 알 수 있다. Cardinal 외. (Cardinal, C. M., Jung, Y. D., Ahn, K. H. & Francis, L. F. Drying regime maps for particulate coatings. *AIChE Journal* 56, 2769-2780, doi:10.1002/aic.12190 (2010))는 어떠한 건조 체제에서 PC-G의 형성이 우세한지 예측하는 데 이용된 건조 맵을 생성하였다(도 4a 참조). 도 4a에서, 다음과 같이 주어진 증발에 대한 침강의 강도를 설명하는, 침강 수 (N_s)에 대해 $\log Pe$ 가 플롯된다:

$$N_s = \frac{U_0}{E} = \frac{Pe_{sed}}{Pe}$$

[0150] (방정식 3)

[0151] 여기서

$$Pe_{sed} = \frac{U_0 H_0}{D_0}$$

[0152] (방정식 4)

[0153] 발명자의 계산에 따르면, 이들 세 가지 공정의 속도는 증발이 확산과 침강보다 우세함을 분명히 보여준다. 따라서, 필름의 상부의 공기/물 계면이 증발 중에 아래로 내려가면서 중합체 입자와 그래핀을 위로 들어올려, 이들을 상부에 축적시킨다. 따라서, 이 메커니즘에서, 콜로이드 결정은 자기-응화 층에서 위에서 아래로 성장한다(도 4b 및 4c 참조).

[0154] 본 발명자들은 공중합체의 MAA 내에 하전된 카르복실산 기의 존재가 증발 단계 동안 중합체 입자 정렬을 개선하고, 또한 입자 간 사슬 확산을 억제하는 막의 생성을 초래한다는 점에 주목한다. 결정의 견고성의 향상은 또한 막의 부분적 해체 및 후속적인 사슬 상호확산에 의해 영향을 받는다.

- [0155] 실시예 3 - PC-G의 구조 및 광학 특성의 분석
- [0156] **재료 및 방법**
- [0157] 실시예 2에서 생성된 PC-G 및 PC는 아래 서술된 바와 같이 분석되었다.
- [0158] **지형적 연구**
- [0159] 반-접촉 모드를 이용하는, 원자력 현미경(AFM)(NT-MDT, 모스크바, 러시아)을 사용하였다. 단면을 연구하기 위해, PC를 액체 질소로 파쇄하였다. 변형된 결정의 AFM 이미지를 얻기 위해, 결정을 먼저 뜨거운 물(80℃)에 3 초 동안 침지하고, 변형시킨 후 이미지를 위해 구조를 '동결'시키기 위해 신속하게 빙냉 수조에 침지하였다.
- [0160] **광학 전송 측정**
- [0161] 광학 전송 측정은 컴퓨터 제어 이중 빔 UV-Vis 분광광도계(시마즈 UV2501PC 이중-빔 분광광도계)를 이용하여 수행되었다. 자체-제작 샘플 홀더를 사용하여 샘플을 회전시켜 투과 측정의 입사각을 0° 에서 55° 로 변경하였다. 흡수 스펙트럼은 200 내지 900 nm에서 기록되었다.
- [0162] **표준 타원편광 양의 측정**
- [0163] 편광의 진폭 및 상대적 위상의 변화를 각각 설명하는, 표준 타원편광 양, ψ 및 Δ 은 가변-각도 분광 타원계측기(JA Woollam Co., USA)를 이용하여 385 nm 내지 700 nm 범위의 파장에서 20° 내지 55° 범위의 입사각의 함수로서 각각 측정되었다.
- [0164] **간섭성 작은 각도 X-선 산란 데이터**
- [0165] cSAXS 실험은 스위스의 폴 쉐러 연구소(Paul Scherrer Institute)에서 수행되었다. 측정을 위해 7160 mm의 샘플-검출기 거리 (7 m 진공 비행 튜브를 이용함) 및 8.9812 keV의 X-선 에너지를 이용하였다; 스폿 크기는 대략 0.7×0.7 mm였다. 장착된 샘플에서 산란 패턴을 캡처하기 위해 PILATUS 2M 검출기를 사용하였다; 이 검출기는 172×172 μm 인 1475×1679 픽셀을 갖는다 (253.7×288.8 mm의 활성 영역). 캡처된 산란 패턴을 방위각을 통해 통합하여 방사형 산란 프로파일을 획득하였다.
- [0166] **결과 및 논의**
- [0167] 천연 오팔 보석 원석과 유사하게, 콜로이드 결정은 결정 형성 공정에서 갇힌 틈새 물(~9 중량%)로 채워져 있다 (도 5a 참조). 그러나, 결정의 색상에 현저한 영향을 미치는 것은 그래핀의 포함이다. 순수 광 결정 (PC)은 503 nm에서 부분 정지대역(도 7a)의 결과로서 희미한 녹색의 색조를 갖는 원하지 않는 빛의 산란(도 6a)으로 인해 유백색처럼 보인다. 그래핀 소판(platelet)의 혼입은 자연광 조건에서 시야각이 변경됨에 따라 점진적으로 진한 청색으로 변하는 강렬한 녹색을 생성한다(도 6c 및 d).
- [0168] 본 발명자들은 인지된 색상 및 근본적 형태학 사이의 관계를 이해하기 위해 결정 단면의 원자력 현미경(AFM)을 사용하였다. 도 6e-f에서 볼 수 있듯이, 마이크로미터 규모에서, 중합체 입자는 틈새 부위에 존재하는 그래핀이 있는 잘-정의된 평면 내 육각형의 밀착-패킹된(HCP) 구조로 조립된다(도 1g-h). AFM 및 투과 전자 현미경(TEM)에 의한 그래핀의 층 수 및 길이 분석(도 2b 및 c)은 활성 충전제가 주로 소수-층 그래핀임을 나타낸다. 그래핀의 높은 중형비 및 낮은 굴곡 탄성률로 인해 중합체 입자를 적시게 되고 그 결과로서 결정 내의 틈새 부위에서 조립된다. 부하 수준이 매우 낮기 때문에, 그래핀 소판의 존재는 중합체 입자 배열과 그 결과로서 결정의 주기성에 최소한의 영향을 미친다.
- [0169] 그래핀-함유 결정은 또한 브래그 조건을 충족하는 데 필요한 배열을 보유하고 있으며, 입자 직경의 대략 2배 (~520nm)에 위치한 정지대역이 생성되며(도 7a), 이는 순수 결정에 대해 17 nm 위로 이동한 것이다. 도 7f의 데이터에 브래그 방정식을 적용하면 유효 굴절률 n_{eff} 를 계산할 수 있다. 결과 분석에서, PC 및 PC-G 결정의 n_{eff} 는 각각 1.26 ± 0.01 및 1.34 ± 0.01 이고, 이는 다른 방법을 이용하여 얻은 n_{eff} 값과 합리적으로 일치한다. PC 및 PC-G 둘 다의 정지대역 위치를 계산하는 시뮬레이션(도 7b)은, 시뮬레이션은 4 μm 두께의 샘플인 반면 제작된 결정은 5mm의 두께인 점을 고려하더라도, 실험 스펙트럼(도 7a)과 잘 일치한다. 간섭성 작은 각 X-선 산란(cSAXS)에서 얻은 데이터(도 fe)는, 입자 간 간격과 관련된, 격자 상수가 PC의 경우 239 ± 2 nm이고 PC-G의 경우 240 ± 4 nm임을 나타낸다. 두 유형의 결정에서 입자 간 거리가 유사하므로, 그래핀의 포함이 굴절률 차이 증가로 인한 정지대역의 적색이동의 원인일 가능성이 높다.
- [0170] 광학 반사율을 특징화하고 그래핀의 존재 하에서 굴절률의 변경을 확인하기 위해서, 20° 내지 60° 범위의 입

사각 θ 에서 타원편광법을 수행하였다. 순수 PC는 매우 약한 반사율을 가지므로 스펙트럼을 얻을 수 없었다. PC-G의 경우, $\theta = 20^\circ$ 에서 파장의 함수로서 ψ (s -편광에 대한 p -의 진폭 변화의 비율) 및 Δ (상응하는 위상 변화의 차이)를 보여주는, 대표적인 타원편광 스펙트럼이 도 7d의 삽도에 제시되어 있다. 콜로이드 결정에서 중합체 입자의 주기적 계면에서 일어나는 반사에 의해 설명되는 500 내지 530 nm의 파장 범위에서 두 타원편광 각도에서 강한 피크가 관찰된다. 브래그 조건이 충족되지 않은 스펙트럼 범위의 나머지 부분에서는, ψ 및 Δ 가 거의 일정하게 유지된다. 예상대로, (샘플 표면의 법선에 대해 측정된) 입사각을 높이면, 공명 피크가 더 짧은 파장으로 이동한다(도 8b).

[0171] 놀랍게도, PC-G의 광학 특성에 대한 그래핀 포함의 효과는 오로지 0.005 부피%의 존재에서 발생한다. 이러한 그래핀의 낮은 부피 분율에서 PC-G의 구조적 색상의 강력한 향상은 PC에 비해 그래핀의 높은 굴절률과 가시 범위에서 그의 넓은 스펙트럼 흡광도의 독특한 조합에서 비롯된다. 천연 오팔의 경우, 다양한 내부 결합으로 인해 비간섭성 산란 현상이 발생하고 투과된 스펙트럼의 일부가 확산 반사된다. 이는, 차례로, 가시 스펙트럼에 걸쳐 배경 반사도를 증가시키고 샘플에 유백색 외관을 제공한다. 그래핀이 존재하는 경우, 비간섭성 산란이 오팔 내부의 그의 효과적인 광학 경로를 증가시키기 때문에 투과된 빛의 흡수 가능성이 크게 향상된다. 따라서, 기생 반사가 감소되고 정지대역에 의해 브래그-산란된 빛이 반사 스펙트럼을 지배한다. 다행스럽게도, 이렇게 소량 함량의 그래핀은 중합체 입자가 정렬된 HCP 구조로 패킹되는 것을 방해하지 않으므로 광학 특성의 특정 조정가능성을 허용한다.

[0172] 실시예 4 - 응력 및 스트레인이 PC-G의 광학 특성에 영향을 미치는 방법의 분석

[0173] 재료 및 방법

[0174] 아래 서술된 바와 같이 실시예 2에서 생성된 PC-G 및 PC에 힘을 가하였다.

[0175] 결과 및 논의

[0176] 결정의 중합성 성질로 인해, 횡 압축, 늘림, 면-내 압력 또는 굽힘을 이용한 기계적 조정을 통해 정지대역 위치의 눈에 띄는 변화를 달성할 수 있다(도 9 참조). 결정은 기계적으로 견고하고, 탄성이 있으며, 이것의 성능에 히스테리시스(hysteresis) 없이 주기적으로 변형될 수 있다.

[0177] 변형된 PC-G의 정지대역은 기계적으로 제어될 수 있고, 적용된 응력의 방향에 따라, 상당한 청색이동 또는 적색이동이 관찰된다. 예를 들어, 확장 비율의 증가와 함께 신장된 샘플의 정지대역은 결정 표면에 대해 평행한 간격이 감소한 결과로서 더 짧은 파장으로 이동한다. 결과적으로 샘플 색상이 녹색에서 청색으로 눈에 띄게 변한다. 응력이 풀리면 샘플은 그의 원래의 형상으로 돌아간다. 결정 격자의 변형에 대한 개략적인 표현이 스트레인(δ)의 함수로서 정지대역에서 관련된 시뮬레이션된 변화와 함께 도 9a의 삽도에 나타나 있다.

[0178] 평면-내 일축성 압축을 적용하면, ~62 nm의 정지대역의 상당한 적색이동이 투과율 스펙트럼에서 관찰된다(도 9c). 다시, 응력이 풀리면, 샘플은 그의 원래의 형상으로 돌아간다. 도 9c의 AFM 이미지에서 볼 수 있듯이, 압축으로 인해 결정 표면에 대해 평행한 간격이 감소된다. 이미지에서는 보이지 않지만, 단면 평면 내 입자 간 거리는 개별 콜로이드 입자의 부피 보존으로 인해 항상 증가한다.

[0179] 추가적으로, PC-G의 정지대역은 접촉 압력을 가하면 점차적으로 청색이동 된다(도 9b). 21N의 힘이 적용될 때 정지대역 조정(~45 nm)으로 인해 시각적 색상이 녹색에서 청색으로 변한다. PC-G의 이러한 기계변색 반응은 백분율 스트레인과 동일한 정지대역 파장의 백분율 변화가 있는 응력 하에서 입자의 아핀 변형에 의해 결정된다. 이는 초기 정지대역 파장과 관련된 감도에 해당하고 $\Delta\lambda/\lambda_0(\%) = \lambda_0/100 = 5.2 \text{ nm}/\%$, 이는 위의 적용된 스트레인 및 파장 이동에 대해 실험적으로 검증된다. 이 감도는 문헌에 보고된 기계변색 센서와 경쟁적이고 라텍스 입자의 크기 및 이로써 초기 정지대역 위치를 변경함으로써 더 증가할 수 있다. PC의 이 가역적 정지대역 조율은 적용된 부하의 시각적 표시가 필요한, 광범위한 감지 응용분야에서 사용될 수 있다.

[0180] PC-G 결정을 구부리면 단면을 따라 무지개와 같은 색상 변이가 생겨서, 위에서 아래로 다양한 정도의 입자 변형과 관련된 미세한 2D 스트레인 필드를 효과적으로 생성한다(도 9d). 도 10a에서 입증되듯이, PC-G는 다중 채널 반응 (압력 및 시간 포함)을 제공하는 지문 검출에도 사용될 수 있다. 결과적인 색상의 변화는 높은 정밀도로 지문을 드러내 보인다. 특히, 피부의 융기부분은 잘-정의되어 있으며, 융기부분의 깊이도 명확히 구분될 수 있다. PC-G의 색상 변화는 분광학적으로 검출될 수 있고, 예를 들어 PC-G 아래에 배치된 스캐너가 지문을 기록할 수 있다. 나아가, PC-G가 그의 원래의 형상으로 돌아가는 데 몇 초가 걸리므로, 지문이 PC-G에 바르게 적용되었는지 확인이 수행될 수 있다.

- [0181] 광학 특성을 조절하거나 조정하는 기능은 육안으로 직접 관찰될 수 있는 출력이 있는 다양한 감지 응용분야에서 PC-G를 매력적인 후보로 만든다.
- [0182] 예를 들어, PC-G는 지능형 의류 물품을 형성하는 데 사용될 수 있다. 지능형 의류의 일 예에서, PC-G를 포함하는 밴드는 사용자의 팔 주위에 배치되도록 크기가 조정될 수 있다. 사용자가 팔을 구부리면 밴드가 늘어나 사용자에게 피드백을 제공한다. 특히, 이는 물리치료에 적용될 수 있으며, 여기서 밴드의 색상 변화를 통해 사용자가 운동을 바르게 완료했는지 확인할 수 있다.
- [0183] 대안적으로, PC-G는 사람이 걷거나 뛰는 방법에 대한 피드백을 제공할 수 있는 깔창에 사용될 수 있다.
- [0184] 실시예 5 - 형상 기억 중합체로서 PC-G의 용도
- [0185] **재료 및 방법**
- [0186] 실시예 2에서 생성된 PC-G 및 PC를 아래 서술된 바와 같이 상이한 온도에 노출시켰다.
- [0187] *유리 전이 온도 T_g 의 결정*
- [0188] 결정의 T_g 는 시차 주사 열량계(DSC)(TA 인스트루먼트 Q1000, 뉴캐슬, USA)를 이용하여 결정하였다. 샘플은 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE) 몰드에 드롭 캐스팅에 의해 증착되었고 이어서 실온에서 48시간 동안 건조되도록 둔 다음 DSC에 로드하였다. 모든 샘플에 대해 10°C/분의 표준 가열 속도 및 10°C/분의 냉각 속도가 이용되었다. T_g 의 값은 첫 번째 가열 스캔에서 유리 전이와 관련된 비열의 단계적 증가 중심점에서 취했다.
- [0189] **토론 및 결과**
- [0190] 본 발명자들은 결정이 외부 자극, 예를 들어, 열을 경험한 후에 이것의 형상과 색상을 기억하고 회복할 수 있는 스마트 형상-기억 중합체로도 작용할 수 있음을 발견하였다. PC-G 결정의 온도는 이것의 T_g 값 위아래로 반복적으로 이동하였다. 결정이 그의 T_g 이상으로 변형될 때마다, 이는 실온에서 초기 형상 구성으로 풀려 돌아간다. 동시에, 정지대역은 그의 원래의 값 사전-변형으로 돌아간다. 이는 그래핀 소판이 결정 격자 내에 잠겨있어, 입자 유착을 억제할 가능성이 있음을 나타낸다.
- [0191] 유사한 조건에서, 순수 결정은 비가역적 입자 팽창과 부분적인 유착을 겪기 때문에 정지대역이 비가역적으로 이동하거나, 또는 더 높은 온도의 경우, 정지대역의 완전한 손실로 이어진다.
- [0192] 실시예 6 - 시간-온도 표시기(TTI) 또는 보석류로서 PC-G의 용도
- [0193] 본 발명자들은 PC-G가 지능형 패키징을 위한 시간-온도 표시기(TTI)로서 사용될 수 있음을 발견하였다. TTI는 식품, 제약, 화학물질, 잉크, 페인트 및 코팅과 같은, 부패성 물질이 원하지 않은 시간-온도 이력을 경험했는지 여부에 대한 시각적 표시를 제공한다. PC-G가 라미네이팅되거나 보호되지 않으면 이는 결국 마르고 정지대역은 사라질 것이다. 건조 속도는 선택된 건조 온도에 따라 달라지고 뚜렷한 색상 변화에 의해 입증된다. 실온에서 건조하면, 결정 두께에 따라 녹색에서 투명 또는 검은색으로 결정 색상이 변한다(도 5b 및 5c 참조).
- [0194] 결정을 다시 물에 침지하면, 이는 재-수화되고 색상은 원래의 녹색으로 돌아간다. 발명자들은 두꺼운 결정의 경우 이것에 12시간이 걸리는 것을 발견하였다. PC가 최소 필름 형성 온도(MFFT)에 가깝게 형성되었기 때문에, 입자 변형은 불완전하고 입자-입자 계면이 여전히 존재한다. 입자 표면에 친수성 작용기 뿐만 아니라 기공의 네트워크가 존재하기 때문에, 물 확산이 틈새 부위를 따라 진행되어 우수한 투과성을 허용할 것이다. 결정이 이것의 T_g 값 이상의 온도를 겪으면, 이는 넓은 온도 범위(RT 내지 100°C)에서 기능하는 시각적 TTI로서 작용한다. 중합체 입자의 열적 팽창(격자 상수 증가)과 커플링된 틈새 물의 결과적 증발(굴절률 감소)은 정지대역의 적색이동을 생성하며, 이는 온도의 작은 상승에도 매우 민감하다.
- [0195] 더 높은 온도에서, 정지대역이 사라지면서 결정이 이것의 색상을 비가역적으로 잃는 특정 컷-오프 점이 있다. 중합체 T_g 초과에서 긴 시간 노출되는 경우, 입자-입자 경계를 가로질러 개별 중합체 사슬이 확산되면 입자의 비가역적이고 완전한 유착이 초래되는데, 이는 중합체 라텍스 필름에서 잘 알려진 현상이다. 주기성이 사라지므로, 브래그의 회절은 더 이상 적용되지 않는다. 정지대역의 손실은 확산 구동 공정으로서 처리될 수 있고 여기서 전이를 위한 시간은 중합체 사슬이 입자 사이의 계면을 가로질러 확산하는 데 필요한 시간에 의해 정의된다. 이것의 반응은 아레니우스(Arrhenius) 방정식 5를 이용하여 설명된다:

$$k = Z \exp \frac{E_a}{RT}$$

[0196] (방정식 5)

[0197] 여기서 k 는 반응 속도 상수이고, Z 는 온도 독립적 사전-지수 인자이고, E_a 는 품질 손실 반응의 온도 감도를 설명하는 활성화 에너지이고, R 은 보편 기체 상수이고, T 는 켈빈의 절대 온도(K)이다.

[0198] 입자의 유착은 회전 반경, R_g 정도의 거리만큼 중합체 사슬의 확산을 필요로 한다. 확산 계수, D 는 다음과 같이 확산의 거리, x , 및 시간, t 와 관련된다.

$$D \sim \frac{\langle x^2 \rangle}{t} \sim \frac{R_g^2}{t}$$

[0199] (방정식 6)

[0200] 발명자들은 사슬이 이것의 회전 반경을 확산시키기 위한 시간이 다음과 같이 주어짐에 주목한다:

$$t \sim \frac{R_g^2}{D}$$

[0201] (방정식 7)

[0202] 이 모델에서 중요한 것은 확산이 열적으로 활성화된다는 개념이다. 확산 계수는 다음 형식의 아레니우스 관계로 설명된다:

$$D = D_o \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

[0203] (방정식 8)

[0204] 여기서 E_a 는 물 활성화 에너지이고 R 은 이상 기체 상수이다. 이 방정식은 더 높은 온도에서 확산이 더 빠르다는 것을 알려준다. D 를 대체하면 다음과 같이 표시된다:

$$t \sim \frac{R_g^2}{D_o \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)} = \frac{R_g^2}{D_o} \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right)$$

[0205] (방정식 9)

[0206] 따라서, 광학 선명도 및 비가역적 유착을 달성하는 데 걸리는 시간의 자연 로그를 실험의 상호적 온도에 대해 플롯하면, 선형 관계가 있다:

$$\ln t \sim \ln \frac{R_g^2}{D_o} + \left(\frac{E}{RT} \right)$$

[0207] (방정식 10)

[0208] 확산을 위한 활성화 에너지는, 도 11에 나타낸 바와 같이, 기울기로부터 얻어진다.

[0209] 시간-온도 위상 다이어그램(도 12)은 계면의 구조적 전이가 발생하여 관련 색상 변화를 초래하는 시간과 온도의 조합을 보여준다. 도 11의 데이터에서 얻은 PC-G의 활성화 에너지는 65 kJ/mol이고 이는 상업적으로 이용가능한 TTI와 유사하므로 광범위한 적용가능성을 나타낸다.

[0210] 중요하게는, 결정은 또한 가요성 또는 경질의 중합체 코팅 내에 캡슐화되어 틈새 물의 증발을 변경할 수 있다. 따라서, 특정 온도에서 색상 변화의 속도는 원하는 응용분야에 따라 달라질 수 있다.

[0211] 대안적으로, 중합체 코팅을 이용하여 틈새 물의 증발을 완전히 방지할 수 있다. 따라서, 결정의 색상이 영구적으로 유지될 수 있다. 장식적 목적으로 사용되는 캡슐화된 PC-G의 예가 도 10b에 나타나 있다.

[0212] 실시예 8 - 광자 밴드갭 도파관으로서 PC-G의 용도

[0213] 3D 중합체 기반 PC를 통한 제어된 광 전파는 최근 상당한 관심을 받았으며 도파관 구조 및 콜로이드 결정 레이저에서 상당한 발전을 이루었다. 그러나, 아키텍처(architecture)의 복잡성, 고-유전성 물질의 처리와 관련된 제약, 및 3D 고해상도 마이크로-제작 기술 구현의 어려움으로 인해 3D PC에서 도파관을 제작하는 것은 어렵다.

- [0214] **재료 및 방법**
- [0215] PC-G 샘플을 두 개로 절단하고 샘플의 편평한 바닥 면 사이에 라텍스 층을 끼우고, 두 개의 절단 에지(edge)를 정렬하여 편평한 면을 생성함으로써 도파관 샘플을 생성하였다. PC-G 샘플은 실시예 2에서 설명된 대로 생성되었으며, 샌드위치 층에 사용된 라텍스는 PC-G에서 사용된 것과 동일한 중합체로 구성되지만 입자 크기는 50 nm 이다. 광섬유 커플러를 이용하여 522 nm 다이오드 레이저(LCS-T-11, Laser-compact Ltd., Russia)의 빛을 도파관 구조의 편평한 면에 집중시켰다. 마이크로미터 스테이지를 이용하여 레이저 광이 PC 층 또는 투명 도파관 층에 선택적으로 집중되도록 하였다. 이미지는 올림푸스 e620 디지털 SLR 카메라를 이용하여 캡처하였다.
- [0216] **결과**
- [0217] 본 발명자들은 정지 대역의 존재에 의해 522 nm 레이저로부터 두 PC-G 층을 통한 광 전파가 방지된다는 점에 주목하였다. 그러나, 빛은 샌드위치 층을 쉽게 통과하였다.
- [0218] 실시예 9 - 광자 페이퍼로서 PC-G의 용도
- [0219] 실시예 2에서 생성된 PC-G를 10초 내지 60초 범위의 기간 동안 1,6-헥산디아민에 침지하였다. UV-vis 분광법은 침지 전 후에 수행되었다. 본 발명자들은 1,6-헥산디아민에 침지한 후 정지 대역이, 담금 시간과 결정 유형에 따라, 최대 60 nm까지 즉시 적색-이동된다는 점에 주목하였다.
- [0220] 이후 본 발명자들은 시간의 함수로서 흡수 스펙트럼을 획득하였고 시간에 따라 틸트 부위에 존재하는 1,6-헥산디아민이 증발하면서 시간에 따른 정지 대역의 청색-이동을 관찰하였다. 얇은 광 결정 페이퍼에 대해 분광 타원 편광법을 수행하여 페이퍼가 1,6-헥산디아민에 노출시 팽창하지 않음을 확인하였다. 두께 값을 획득하기 위해 VASE 엘립소메트리 소프트웨어를 사용하였고 실험 데이터를 코시 모델(cauchy model)에 적합하였다.
- [0221] 따라서, 이는 본 발명의 도프 광 결정이 광자 페이퍼로서 사용될 수 있음을 보여준다.
- [0222] 실시예 10 - 광 결정의 특성 변화
- [0223] **재료 및 방법**
- [0224] 이 실시예에 서술된 광 결정은 실시예 2에 서술된 방법에 따라 준용적으로 제조되었다.
- [0225] **결과 및 논의**
- [0226] 본 발명자들은 PC-G의 정지대역과 필름의 기계적 특성이 중합체의 상이한 입자 크기(도 13) 및 상이한 유리 전이 온도를 이용함으로써 쉽게 조율될 수 있음을 발견하였다.
- [0227] 추가적으로, 그래핀 대신에, 광범위한 2D 나노물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 도 14는 이황화 몰리브덴(MoS_2) 및 질화 붕소(BN)를 포함하는 광 결정을 보여준다.
- [0228] 실시예 11 - 심장 조직 공학을 위한 광 결정 스캐폴드
- [0229] 재생 의학은 광범위한 질환과 부상의 치료에 대한 가능성을 보여주지만 신체의 신경, 심혈관, 및 정형외과 부분과 같이 상처 치유가 불량한 것으로 악명 높은 영역에서 특히 그렇다. 예를 들어, 관절 연골이 무혈관성이기 때문에, 현재 치료법으로는 관절 손상을 복구하기는 특히 어렵다. 다만, 잠재적인 해결책은 인위적으로 체외에서 성장한 건강하고 기능적인 세포를 이식하는 것이다.
- [0230] 한편, 심혈관 질환을 해결하려면 심장의 기계적 작용에 대한 더 많은 이해, 및 효율적이고 효과적인 약제가 모두 필요하다. 이를 얻으려면, 세포 기능을 자세히 연구할 수 있어야 하고, 이를 위해서 세포 생존력과 표현형을 유지하기 위한 강력하고 신뢰할 수 있는 조직 모델이 필요하다.
- [0231] 조직 공학을 위한 효과적인 스캐폴드는 세포의 자연 환경, 또는 세포-외 기질(ECM)을 모방해야 한다는 것이 확립되어 있다. 이는 세포 부착을 최대화하고, 더 중요하게는, 인공적으로 생성된 조직이 생체 내에서와 동일한 특징을 갖는 것을 보장한다.
- [0232] 그러나, 기능적이고, 고도로-최적화된 조직 구조물을 형성하려면, 스캐폴드의 물리적 특성 및 아키텍처와 관련된 세포의 국부적 환경을 제어함에 있어서 매우 세부적인 사항이 필요하다. 이는 적절한 스캐폴드 다공성 뿐만 아니라 거시적, 미세 및 나노 규모의 지형적 특징도 포함한다. 그러나, ECM을 모방하는 것은 나노규모에서는 거의 고려되지 않는데, 이 수준에서 세포가 기질과 상호작용하기 때문에 이 나노규모는 매우 중요하다.

- [0233] 콜라겐과 같은 천연 중합체, 또는 합성 중합체(예를 들어, 폴리락트 글리콜산(PLGA), 폴리우레탄(PU))로 구성된 심장 및 연골 조직용 스캐폴드-기반 구조물을 조립하는 데 일반적으로 사용되는 물질은 면역성(면역 반응을 유발함)일 수 있다.
- [0234] 본 발명자들은 이들의 PC-G가 심장 조직 공학을 위한 스캐폴드로서 사용될 수 있는지 조사하기로 결정하였다.
- [0235] **방법**
- [0236] *스캐폴드 제작*
- [0237] 조직 공학을 위한 스캐폴드의 제조는 실시예 1 및 2에서 서술된 것과 동일하다.
- [0238] 조직 배양 실험에서, PC는 이것이 직경 10 mm의 웰 플레이트에 맞도록 하기 위해 작은 원으로 구멍을 뚫어야 한다. PC를 더 가단성(malleable) 있게 만들기 위해 끓는 물에 담갔다 빠르게 제거한 후 구멍을 뚫었다. 이후 새로 절단된 형상을 다시 끓는 물이나 뜨거운 물에 담근 다음 냉수에 넣어 결정이 그의 원래의 형상으로 돌아오게 하였다.
- [0239] *조직 배양 절차*
- [0240] 먼저 광 결정 스캐폴드 아키텍처를 최적화하는 데 관절 연골세포(연골 생성 세포)를 이용하였다. 이것은 소 발목의 외식편 절개로부터 공급되었다.
- [0241] *세포독성 시험*
- [0242] 얇은 필름을 적절한 형상, 10 mm 직경의 원으로 절단한 후 폴리디메틸실록산(PDMS)으로 유리 슬라이드에 결합시켰다. 연골세포 세포를 기질 당 10000개 세포로 분주하고 기질 당 보충된 여과 DMEM 1 ml에서 37°C 5% CO₂에서 배양되도록 두었다. 5일 후 에탄올/포름알데히드 용액으로 배양물을 고정시켰으며, 분주된 스캐폴드의 반은 트립신을 통해 세포를 제거하였다. 모든 기질에 대해 AFM, SEM, 광학 및 DAPI 미스카피를 수행하였다. 대조군으로서 플라스틱 슬립도 동일하게 처리하였으며, 동시에 중복 PC는 비교를 위해 분주되지 않았다.
- [0243] 0.05중량% 그래핀이 있는 PC의 CM 필름의 경우, 분주는 연골세포를 위한 절차를 모방하였다.
- [0244] **결과**
- [0245] *세포독성 시험*
- [0246] 5일 후, 모든 필름에서 상당한 성장이 있었으며, 도 15에서 볼 수 있듯이 0.05중량% 그래핀이 있는 PC의 경우가 가장 많이 성장하였다. 따라서, 라텍스-기반 중합체가 연골세포의 증식과 성장을 위한 실행가능한 플랫폼일 수 있음이 처음으로 입증된다.
- [0247] 도 4.6 (A.1)은 그래핀이 0중량%인 건조 PC의 이미지이고, 점은 연골세포이다. (A.3)은 세포가 어떻게 확산되고 그의 수상돌기와 함께 부착되는지를 보여주고 기공 크기 및 거칠기가 인테그린을 수용하여 스캐폴드에 고정되고 2차원으로 확산된다. 그래핀이 0중량% 내지 0.01중량%에서 세포의 커버리지가 유사하다. 그러나 0.01중량%는 분광 실험에 유용한 색상의 혼색이 더 크게 나타난다(B.1).
- [0248] 0.05중량% 그래핀이 있는 필름은 세포의 커버리지가 더 뚜렷하고, 색상 차이가 가장 깊다(도 15 (C.1)). 부착을 위한 표면적이 더 많으므로 이는 세포가 다른 PC-스캐폴드보다 더 빨리 부착되고 더 빨리 증식하여 합류 시트가 형성됨을 의미한다. 그래핀 함량이 높을수록 이는 더 다채로울 뿐만 아니라 더 분산성이 된다.
- [0249] 신뢰할 수 있는 결과를 보장하기 위해 플라스틱 대조군 슬립을 동일한 조건에서 유지하였으며, 나타낸 바와 같이 사용된 세포는 플라스틱 슬립을 덮었으므로 정상적인 세포였다. 이미지화되는 세포의 경우 PC가 배지 및 인큐베이션을 처리받았기 때문이 아님을 보장하기 위해, 중복 스캐폴드는 또한 동일한 조건 하에서 유지되 이미지 분석 동안 비교를 위해서 세포를 분주하지 않았다.
- [0250] 도 17에서, 막대 차트는 5일의 성장 및 고정 후 0.01중량% 및 0.05중량%가 가장 거친 표면을 가짐을 나타낸다. 이는 이들이 가장 높은 세포 밀도를 가졌다는 사실을 뒷받침하고, 이는 세포가 그래핀을 선호했음을 의미한다. 세포 분주 후 세포가 제거되었을 때 거칠기가 베어(bare) 필름보다 크다는 점에 주목하는 것은 흥미로우며, 이는 세포가 충분히 유연한 표면에서 잡아당겨지고 있었음을 시사한다. 표면을 잡아당기고 변형시키는 중합체에 인테그린이 달라붙었을 때 높은 점들이 있는 국부적인 점들을 AFM 현미경사진의 높이 프로파일이 보여주고 있으므로, 도 18 내지 20에서 볼 수 있는 것과 이것은 일치한다. 베어 0.01중량% 및 0.05중량%는 순수 스캐폴드보다

약간 더 거칠었음에 주목한다.

[0251] 실시예 12 - 화학 센서로서 광 결정

[0252] 본 발명자들은 또한 화학 센서로서 작동하는 PC의 능력을 조사하였다.

[0253] 상술된 방법을 이용하여 이황화 몰리브덴(MoS₂)을 포함하는 PC를 제조하였다.

[0254] 복합체 결정은 NH₃ 수용액에 상이한 시간 동안 노출되었다. 그 결과를 도 21에 나타낸다. 노출시, 분광 타원편 광법에 의해 결정된 결정의 정지 대역에서 상당한 적색 이동으로 설명되는 짙은 녹색에서 밝은 혼색의 녹색으로의 빠른 색상 변화가 있다. 또한, 암모니아의 흡착은 반사의 강도를 증가시킨다. 아마도, 광학 특성의 변화는 MoS₂ 시트의 표면에 있는 암모니아의 모세관 응축이 결정의 국부적 굴절률을 변경하기 때문이다. 암모니아가 증발하면, 정지대역이 노출 전에 측정된 초기 파장 및 강도로 다시 이동한다. 반응은 매우 빠르고(<1분) 완전히 가역적이다. 중요하게는 그 자체 상의 물이나 MoS₂를 포함하지 않는 결정에 대해서는 반응이 없다.

[0255] 감지 물질은 기체 검출의 기초가 된다. 표면 기능화, 3D 구조 맞춤, 하이브리드 구조의 형성과 같은 2D 나노물질의 제조 기술의 개선을 통해 이전에 시장에 출시된 기존 장치로는 불가능했던, 기체 감지 장치의 최고의 감도와 선택성을 달성할 수 있다. 표 1은 특정 화학물질에 대해 선택적인 것으로 (문헌에서) 실험적으로 증명되고, 생성된 PC 기체 센서의 감도 및 선택성을 향상시키기 위해 본 명세서에 설명된 광 결정에 혼입될 수 있는 2D 나노물질의 예를 제공한다. 이것의 성질(예를 들어, 화학 작용제와 같은 것)로 인해 나열된 모든 분석물을 시험하는 것은 쉽지 않음에 유의할 것이다. 따라서, 적절한 경우, 시험이 수행되게 할 수 있는 적합한 시뮬레이션도 나열한다.

표 1

[0256] 생성된 물질이 표적 분석물을 감지하도록 중합성 결정에 혼입될 수 있는 2D 나노물질

분석물	시뮬레이션	감지를 위한 첨가제의 유형
겨자 기체	2-클로로에틸 에틸 설파이드 (CEES/HM), 2-클로로에틸 메틸 설파이드 (CEMS) 1,2-디클로로에탄 (DCE) 디메틸아세트아마이드 (DMA) 티오디글리콜 (TDG)	기능화된 MoS ₂ , 에지-맞춤된 GO,
신경작용제의 분해 생성물	트리에틸아민 (TEA)	MoS ₂
사린	디메틸-메틸포스포네이트 (DMMP), 디페닐 클로로포스페이트 (DPCP)	GO, 에지-변경된 G
아세톤	n/a	기능화된 WS ₂
NO ₂	n/a	기능화된 WS ₂ , GO, UV-활성화된 MoS ₂ , BP, G/MoS ₂ 하이브리드
NH ₃	n/a	MoS ₂ , 불소화된 GO, 기능화된 WS ₂ , 크기-선택된 WS ₂
H ₂ S	n/a	MoS ₂ , WS ₂ , GO
테트라히드로푸란 (THF)	n/a	MoS ₂
니트로톨루엔	n/a	MoS ₂ /CNT 하이브리드
1,5-디클로로펜탄 (DCP)	n/a	MoS ₂ /CNT 하이브리드
1,4-디클로로벤젠 (DCB)	n/a	MoS ₂ /CNT 하이브리드
CO	n/a	GO, WS ₂
H ₂	n/a	WS ₂ , Pt-장식된 rGO, Pd-장식된 MoS ₂ , BP, Pt-장식된 G
에탄올	n/a	MoS ₂ /hBN 하이브리드
클로로포름	n/a	MoS ₂ /hBN 하이브리드

톨루엔	n/a	MoS ₂ /hBN 하이브리드
아세트니트릴	n/a	MoS ₂ /hBN 하이브리드
메탄올	n/a	MoS ₂ /hBN 하이브리드
자일렌	n/a	MoS ₂
SO ₂	n/a	에지-맞춤된 GO
메탄	n/a	BN, 순수 그래핀
CO ₂	n/a	그래핀/, 소수-층 그래핀
나열된 첨가제의 약어 목록: GO- 그래핀 옥사이드, G - 순수 그래핀, MoS ₂ - 이황화 몰리브덴, BN - 질화 붕소, WS ₂ - 이황화 텅스텐, CNT - 탄소 나노튜브		

[0257] 결론

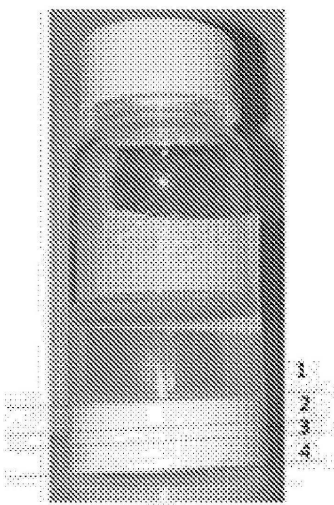
[0258] 본 발명자들의 연구는 콜로이드 중합체 결정 격자 내에 잠긴 순수 그래핀 소판을 함유하는 기계적으로 견고하고, 독립된, 가요성의 두꺼운 합성 오팔의 첫 번째 실험적 시연을 제공한다. 본 발명자들은 순수 그래핀, 또는 다른 2D 물질을 조금 첨가하면 혼색이 현저하게 증가하고 유해한 산란이 감소하여 강한 각도-의존성 구조적 색상 및 가시 스펙트럼을 가로질러 가역적으로 이동될 수 있는 정지대역을 생성한다는 것을 발견하였다.

[0259] 증발-구동 자기-층화를 이용하여 제작된 PC는 비싸지 않고 기계변색 및 열변색 센서와 같은 다양한 응용분야를 가지고 있다. 중요하게는, 카본 블랙과 같은 다른 탄소-기반 충전제에 비해 훨씬 더 작은 부피 분율에서 이것이 발생한다. 다목적 제작 공정은 상이한 입자 크기와 유리 전이 온도를 사용할 수 있으며, 이는 특성의 조정가능성을 허용한다. 색상은 압력 및 응력, 온도 및 시간에 반응하고, 장기간 고온에 노출되는 동안 입자가 합체되면 완전히 손실된다. 이러한 특성은 TTI 센서 및 보안 장치를 포함하는 다양한 영역에서 응용분야를 가지고 있다. 나아가, PC는 세포 스케폴드로서 또는 감지 응용분야에서도 사용될 수 있다.

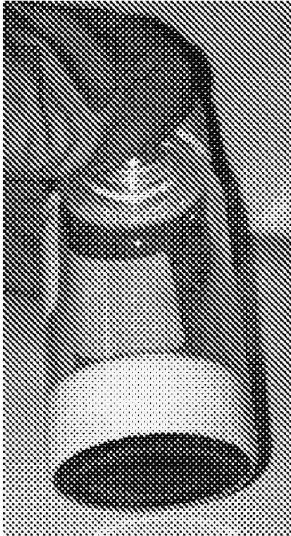
[0260] 궁극적으로, 본 발명자들은 광 결정 내에서 광범위한 2D 나노물질을 조립하여 매우 많은 잠재적인 새로운 기능을 달성할 수 있는 방법을 개발하였다. 이 결정의 다양성을 감안할 때, 이 방법은 다기능성 그래핀-기반 합성 오팔을 생성하는 간단하고, 비싸지 않으며 확장가능한 접근법을 나타내며 새로운 용액-처리가능한 나노물질 기반 포토닉스에 대한 흥미로운 응용분야를 연다.

도면

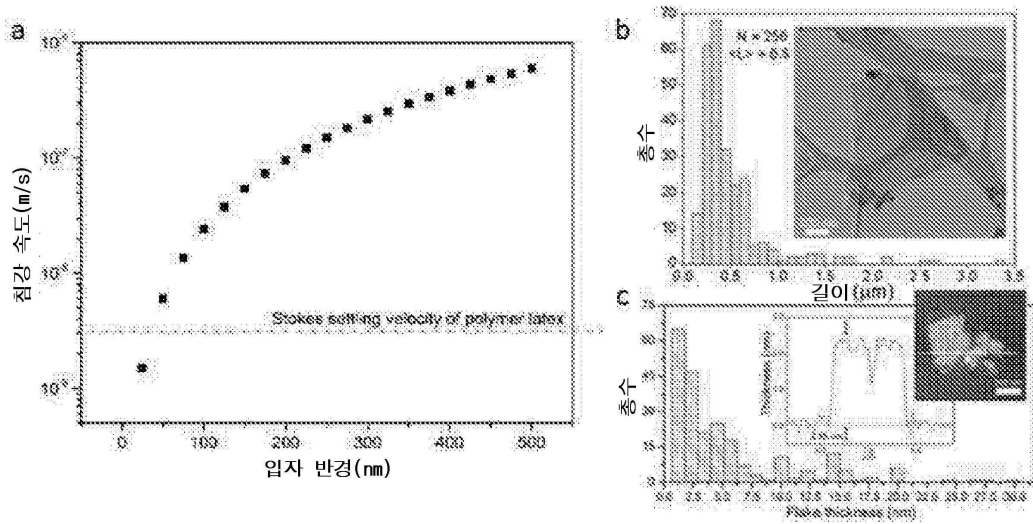
도면1



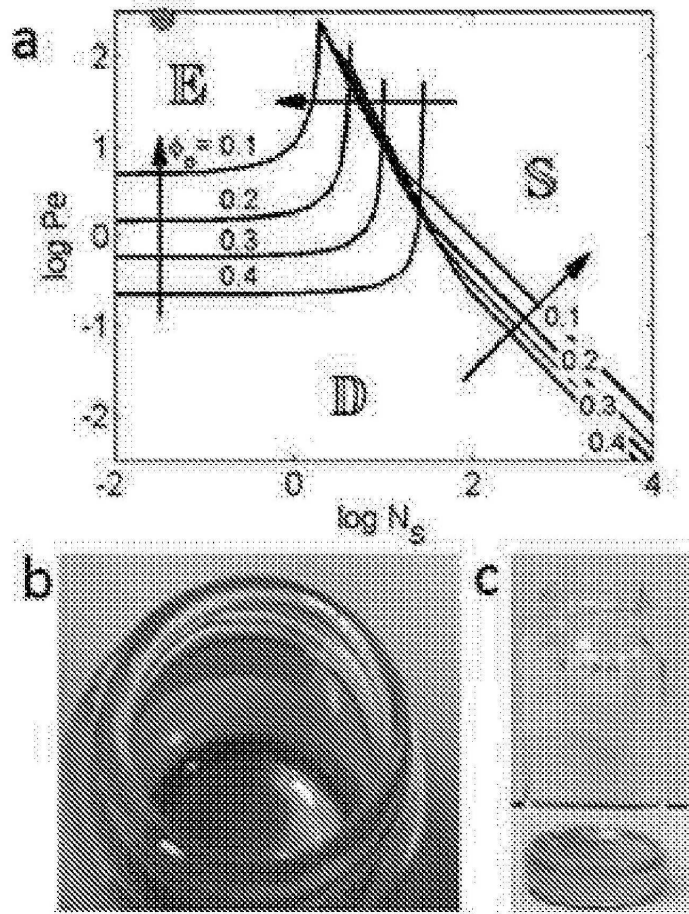
도면2



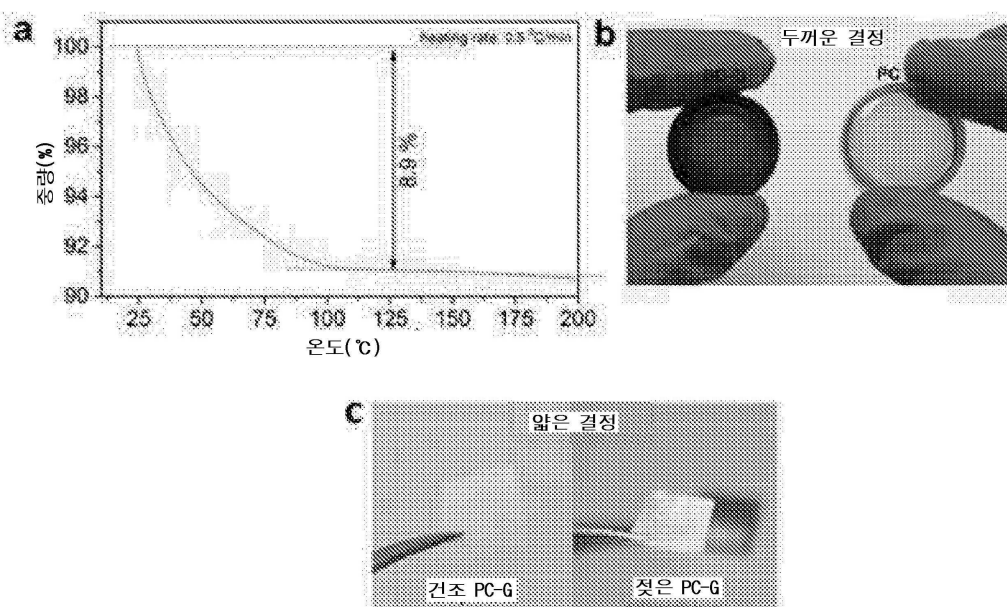
도면3



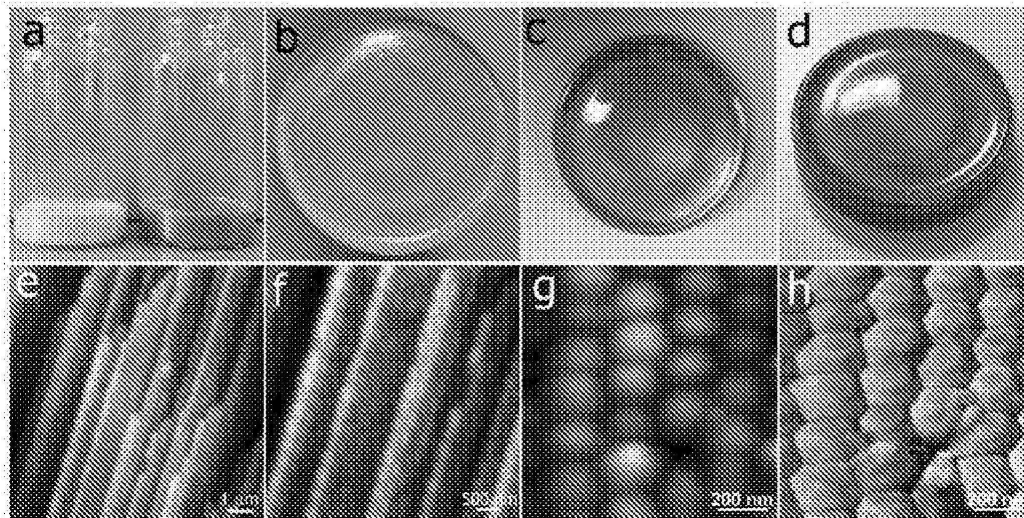
도면4



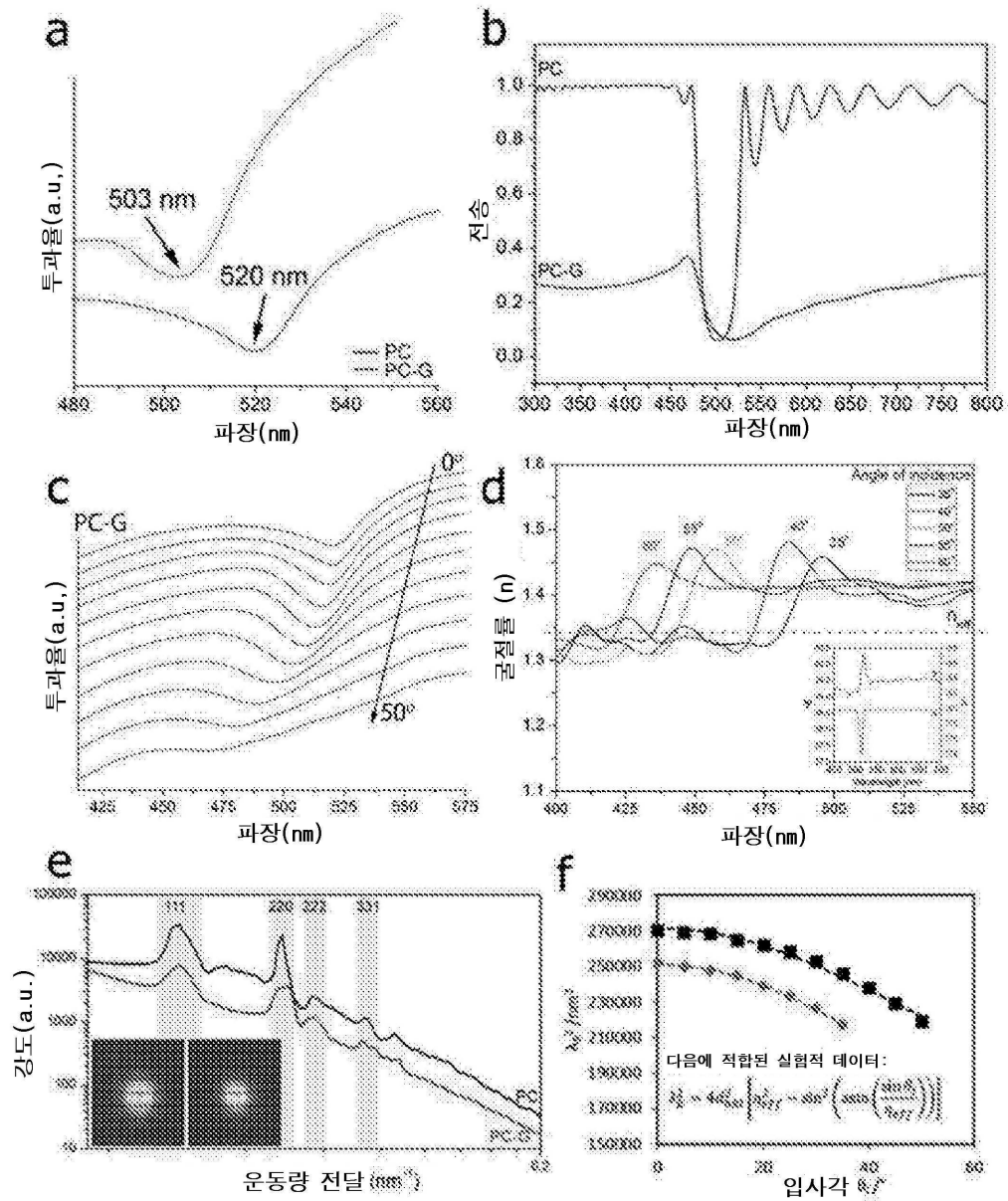
도면5



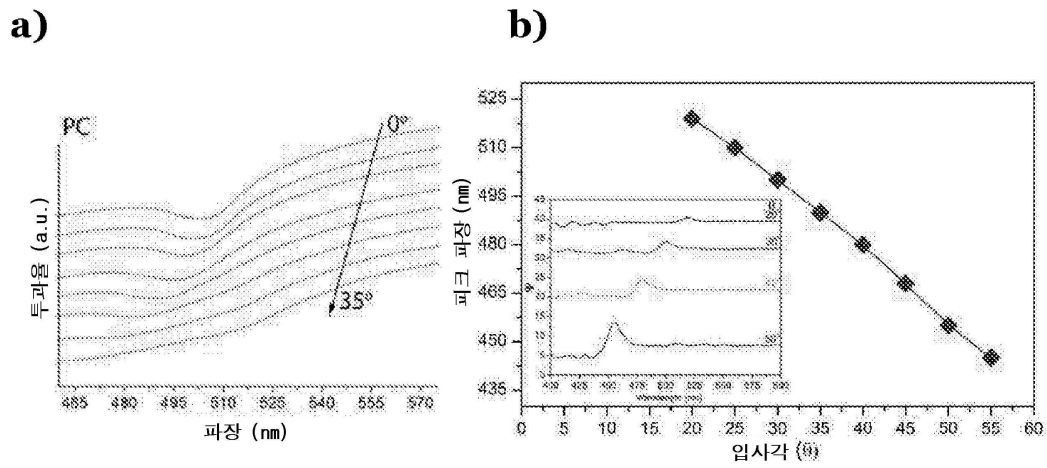
도면6



도면7

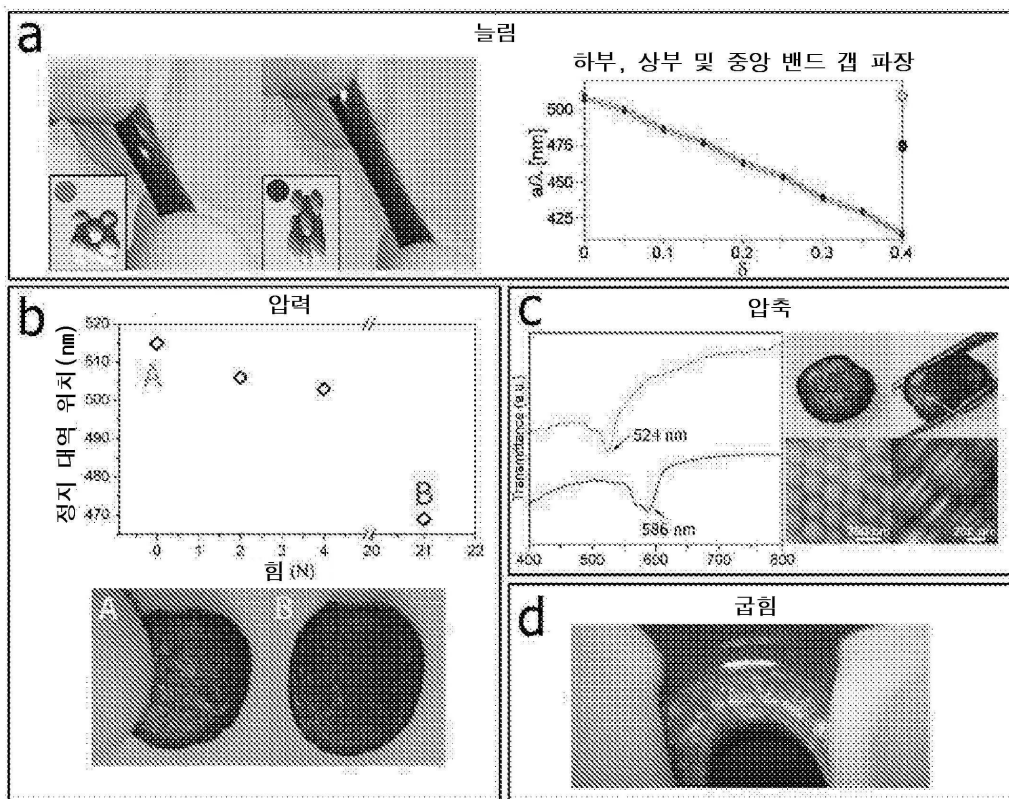


도면8

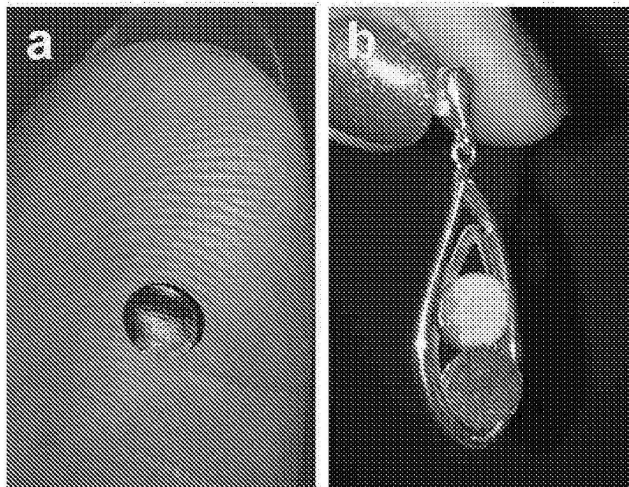


도면9

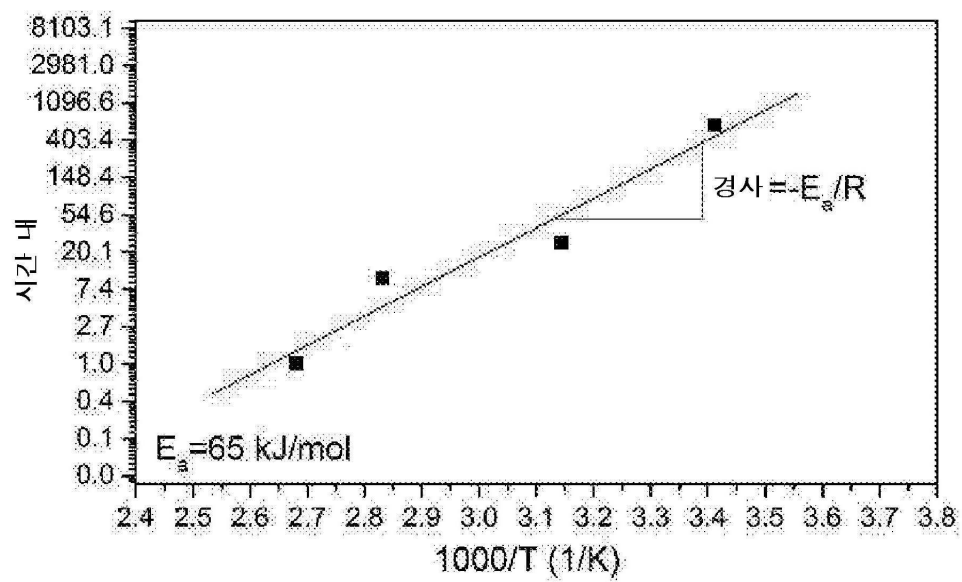
기계적 자극



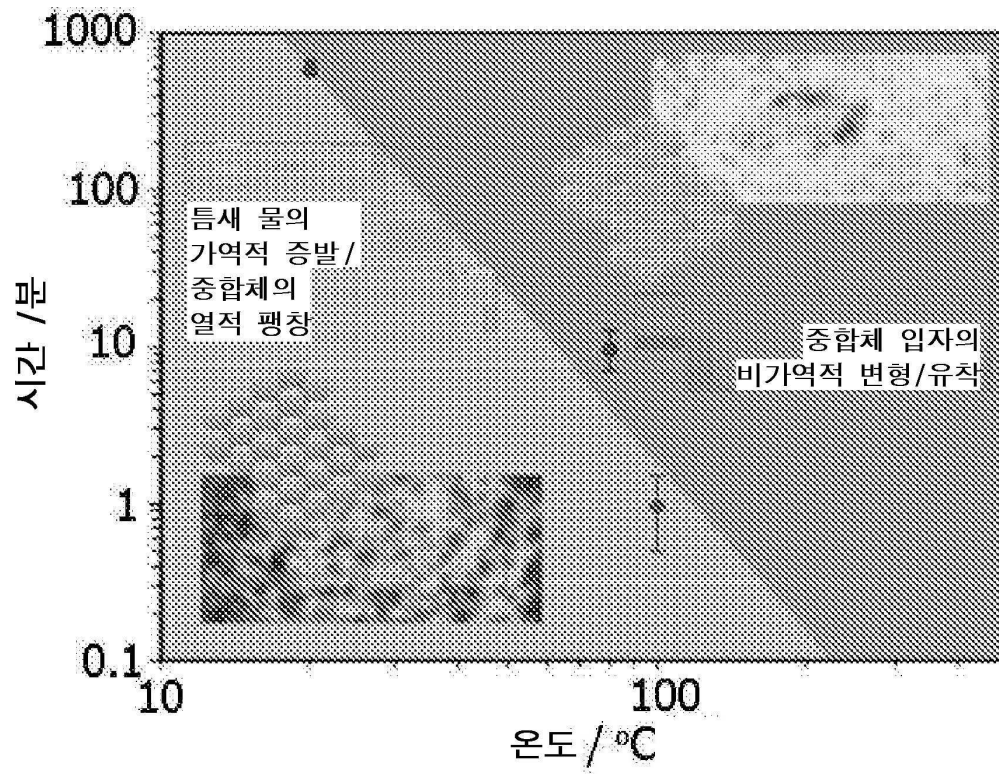
도면10



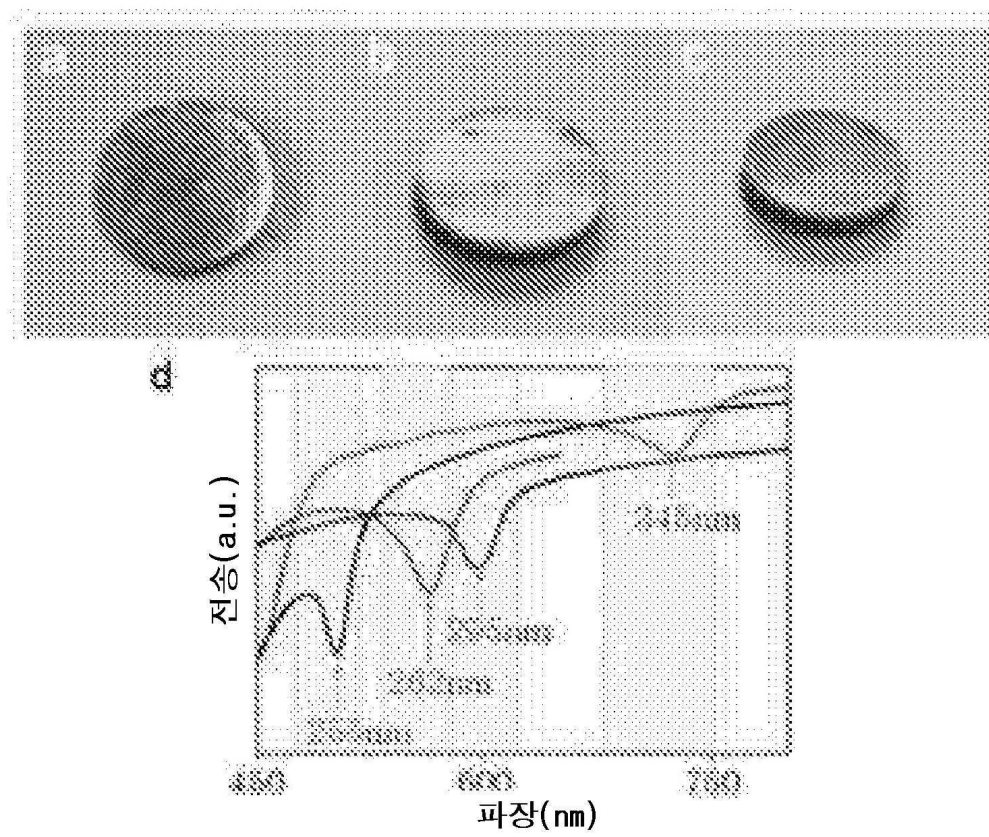
도면11



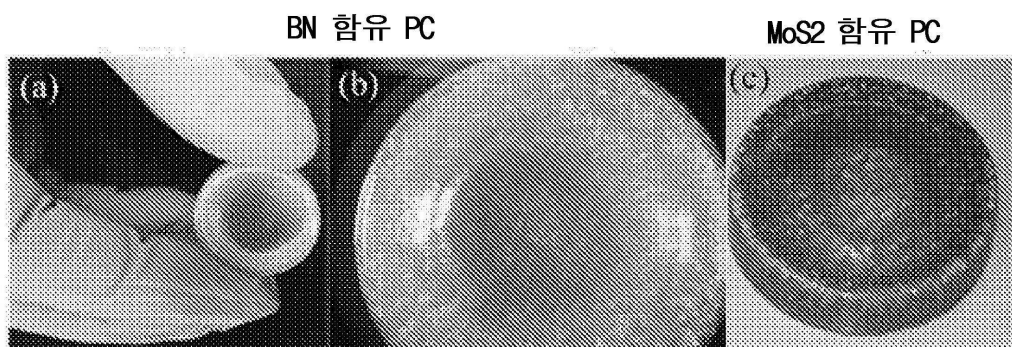
도면12



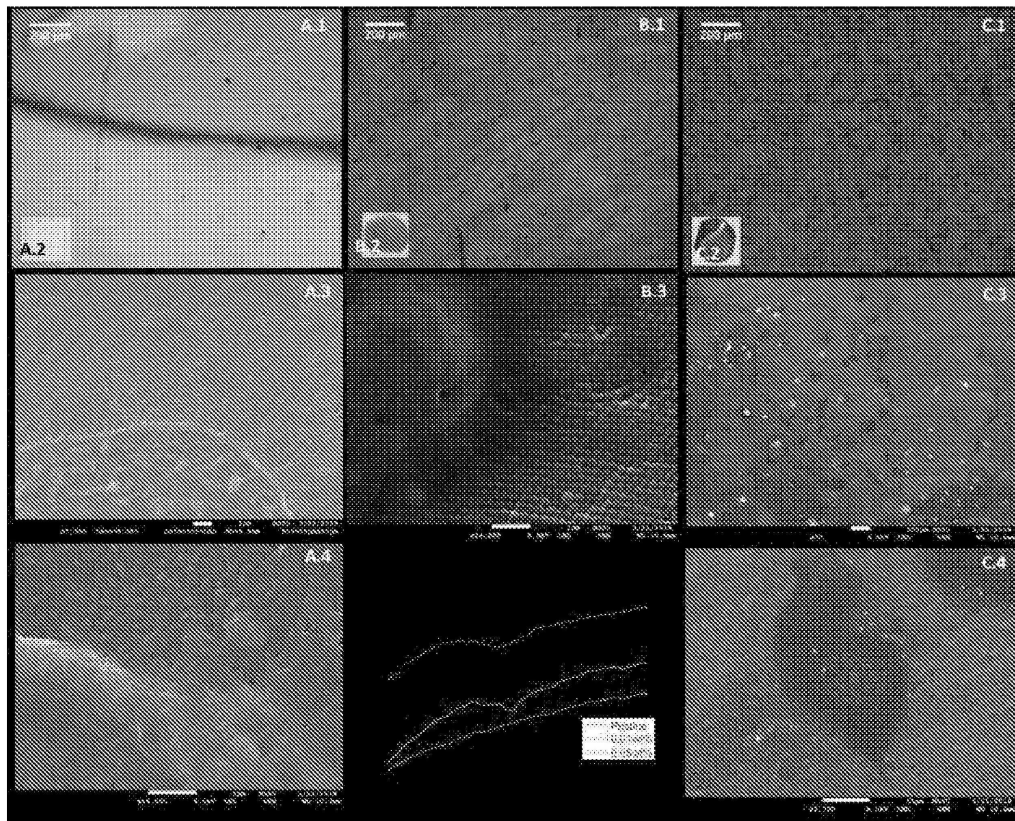
도면13



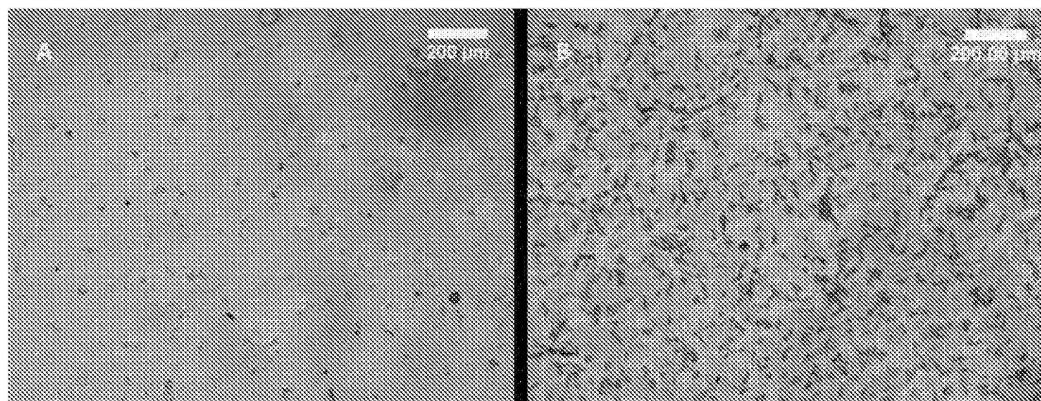
도면14



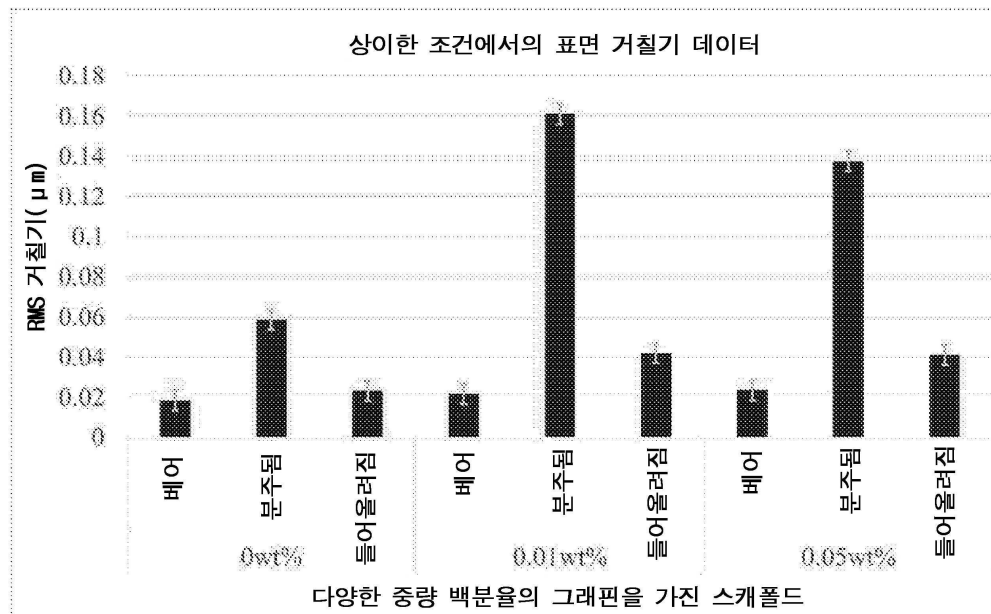
도면15



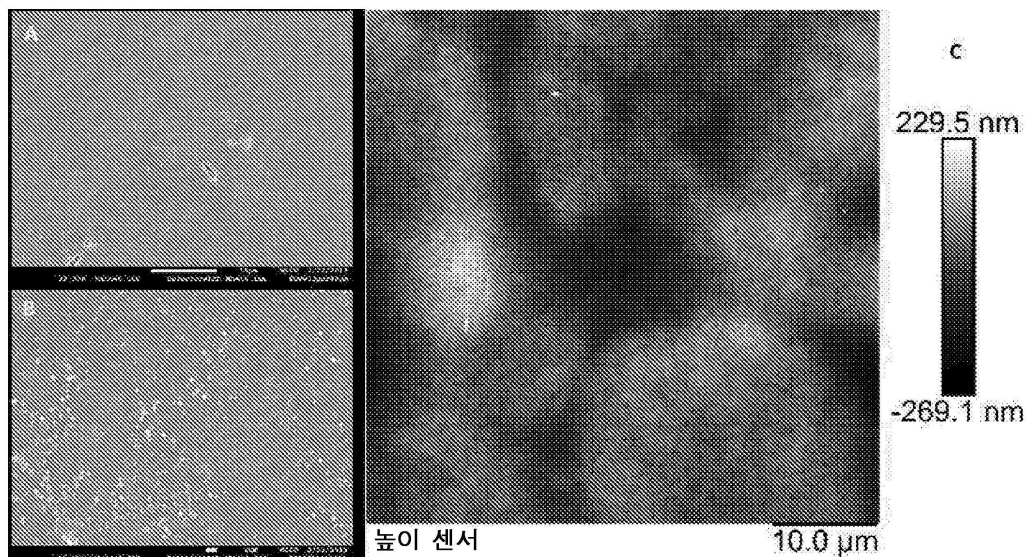
도면16



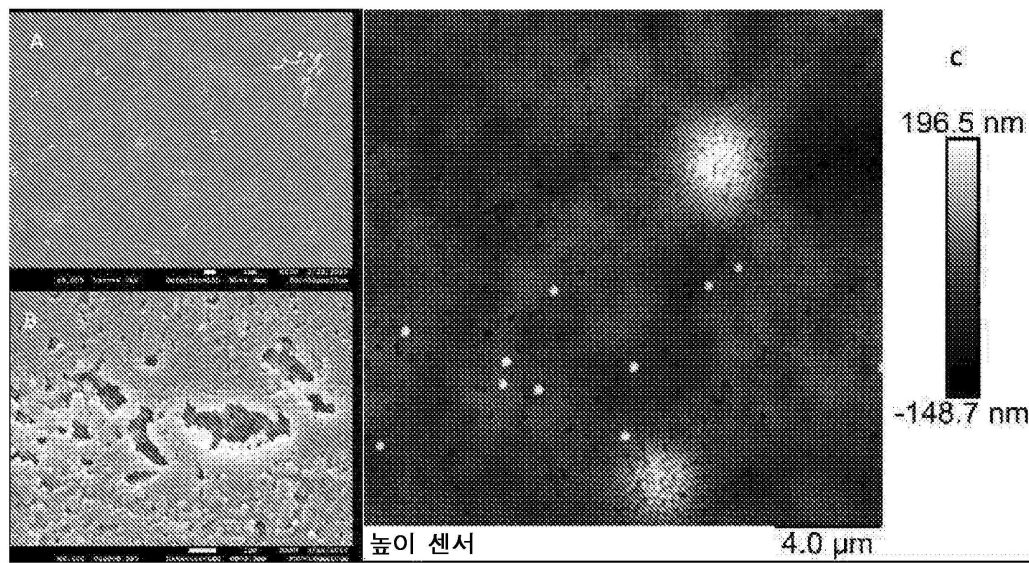
도면17



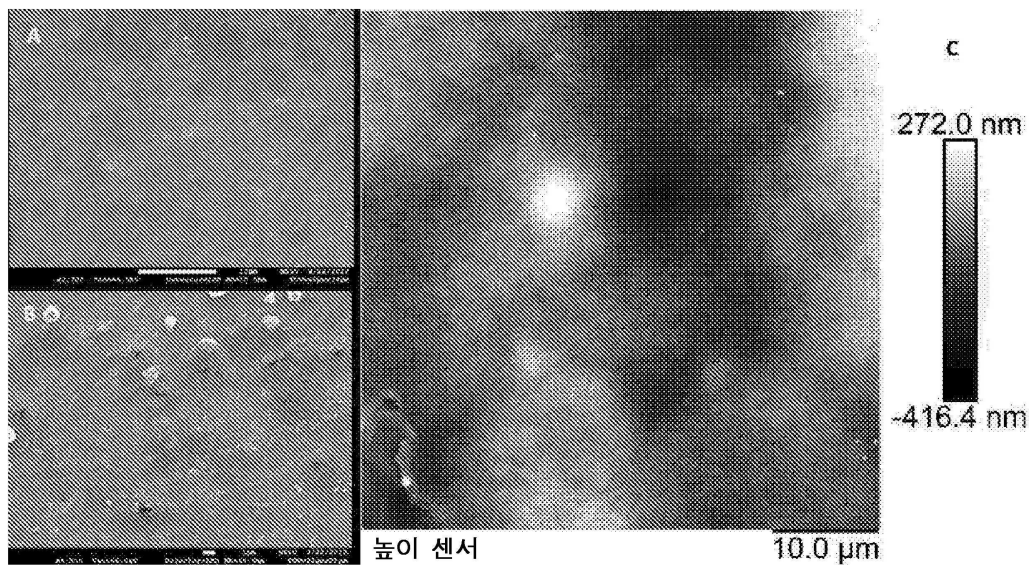
도면18



도면19



도면20



도면21

