



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월21일
(11) 등록번호 10-1203537
(24) 등록일자 2012년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/00 (2006.01) C08F 38/00 (2006.01)
C08F 20/34 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0072119
(22) 출원일자 2011년07월20일
심사청구일자 2011년07월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR1019880000648 A
KR1019980703068 A
KR1020000005084 A
KR1020080044879 A

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신
촌동)
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이
화여자대학교)
(72) 발명자
윤주영
서울특별시 서초구 잠원로14길 23, 롯데캐슬아파
트 207동 2003호 (잠원동)
이경미
서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 바이오융합
과학과 (대현동, 이화여자대학교)
전혜령
서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 화학?나노과
학과 (대현동, 이화여자대학교)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

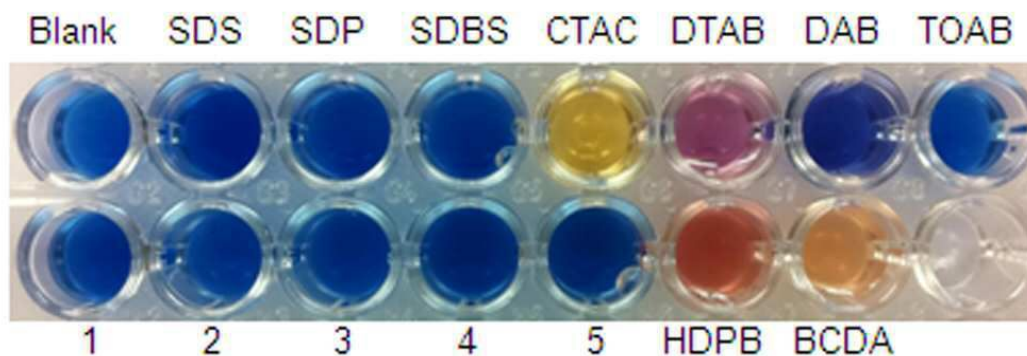
심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 양이온성 계면활성제 검출용 조성물 및 이를 이용한 양이온성 계면활성제 검출방법

(57) 요약

본 발명은 양이온성 계면활성제 검출용 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 검출용 조성물은 본래의 파란색에
서 변하는 색의 종류를 측정하여 시료에 존재하는 양이온성 계면활성제의 종류를 알아내고, 변화된 색의 정도에
따른 UV/VIS 흡광도 또는 형광 강도의 변화를 측정하여 존재하는 양이온성 계면활성제의 농도를 측정할 수 있으
므로, 양이온성 계면활성제의 종류 및 농도를 용이하게 검출할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

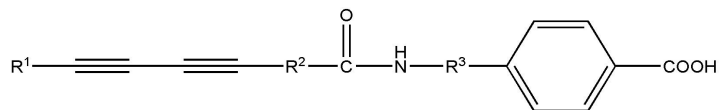
과제고유번호	10816
부처명	서울특별시
연구사업명	서울시 산학연 협력사업(2006년 기술기반구축사업)
연구과제명	나노 기술을 이용한 바이오 융합산업 혁신 클러스터
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2006.08.01 ~ 2011.07.31

특허청구의 범위

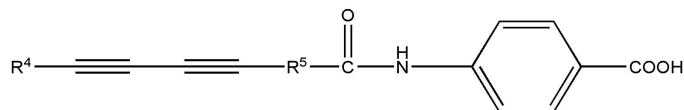
청구항 1

하기 화학식 1, 2, 3 및 4의 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체를 포함하여 중합되는 초분자체를 함유하는 양이온성 계면활성제 검출용 조성물:

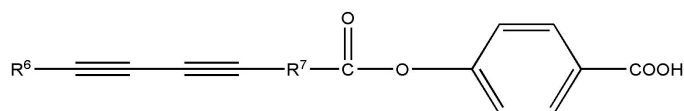
[화학식 1]



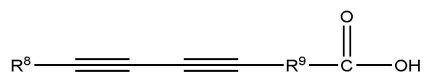
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식 1 내지 4에 있어서,

R^1 , R^4 , R^6 및 R^8 은 각각 독립적으로 C_{1-30} 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

R^2 , R^5 , R^7 및 R^9 는 각각 독립적으로 C_{1-30} 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고,

R^3 은 C_{1-10} 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

R^1 , R^4 , R^6 및 R^8 은 각각 독립적으로 C_{6-18} 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

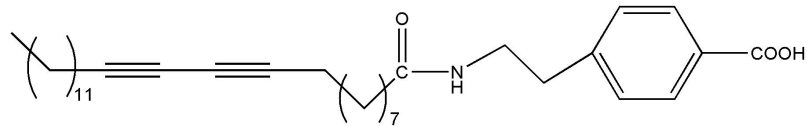
R^2 , R^5 , R^7 및 R^9 는 각각 독립적으로 C_{6-18} 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고,

R^3 은 C_{1-4} 직쇄 또는 측쇄 알킬렌인 것을 특징으로 하는 양이온성 계면활성제 검출용 조성물.

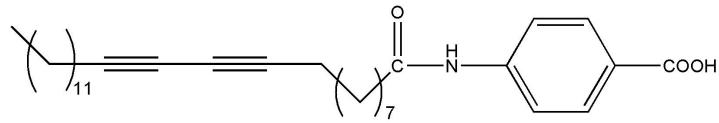
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1, 2, 3 및 4로 표시되는 화합물은 각각 하기 화학식 5, 6, 7 및 8로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 양이온 계면활성제 검출용 조성물:

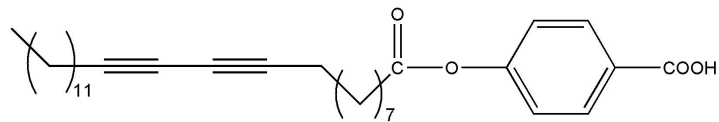
[화학식 5]



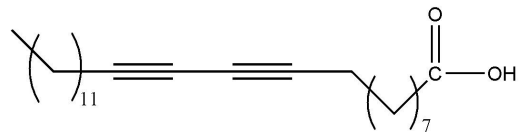
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



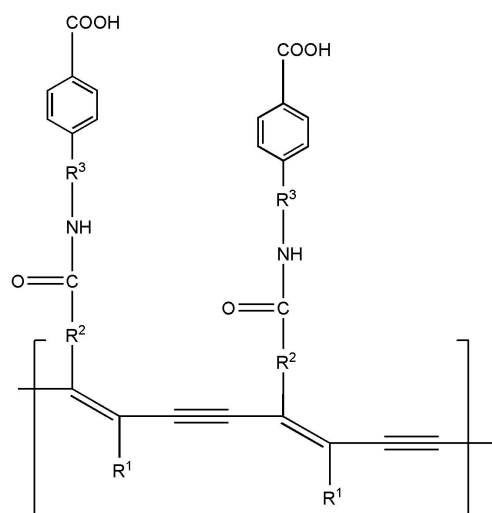
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 양이온성 계면활성제는 도데실트리메틸암모늄 브로마이드(Dodecyltrimethylammonium bromide: DTAB), 세틸 트리메틸암모늄 클로라이드(Cetyl trimethylammonium chloride: CTAC), 헥사데실피리디움 브로마이드(Hexadecylpyridium bromide: HDPB) 또는 벤질세틸디메틸암모늄 클로라이드(Benzylcetyldimethylammonium chloride: BCDA)인 것을 특징으로 하는 양이온성 계면활성제 검출용 조성물.

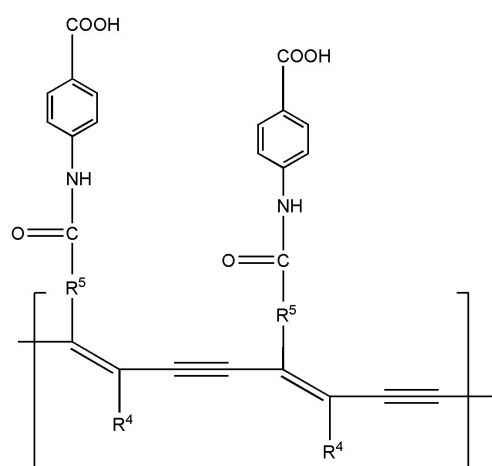
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 초분자체는 하기 화학식 9 내지 12 중 어느 하나로 표시되는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 양이온성 계면활성제 검출용 조성물:

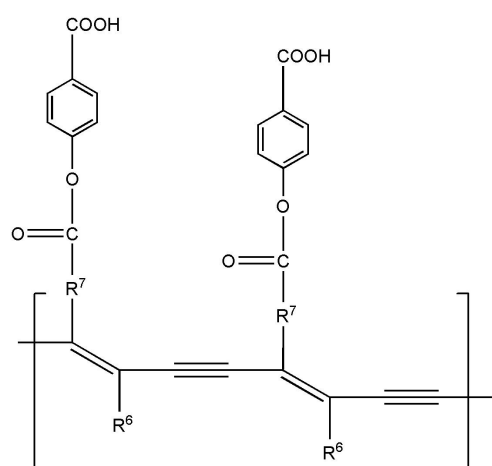
[화학식 9]



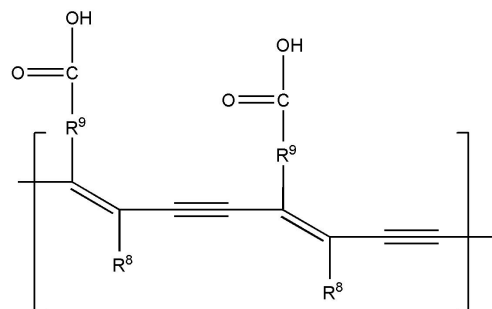
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



(상기 화학식 9 내지 12에 있어서,

R^1 내지 R^9 는 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 6

제1항의 검출용 조성물을 사용하여 양이온성 계면활성제를 검출하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 양이온성 계면활성제는 도데실트리메틸암모늄 브로마이드(Dodecyltrimethylammonium bromide: DTAB), 세틸 트리메틸암모늄 클로라이드(Cetyl trimethylammonium chloride: CTAC), 헥사데실피리디움 브로마이드(Hexadecylpyridium bromide: HDPB) 및 벤질세틸디메틸암모늄 클로라이드(Benzylcetyldimethylammonium chloride: BCDA)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 양이온성 계면활성제를 검출하는 방법.

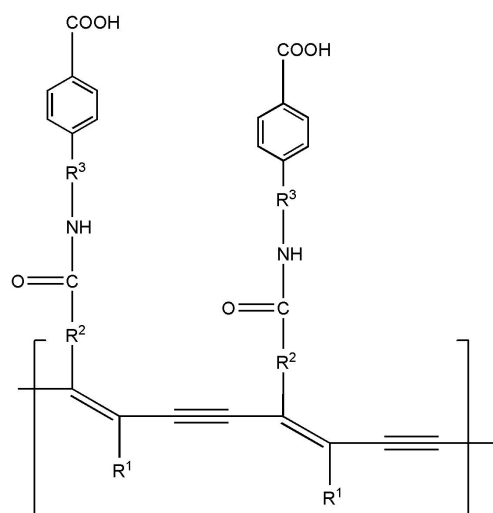
청구항 8

제6항에 있어서, 상기 양이온성 계면활성제를 검출하는 방법은 상기 조성물이 변하는 색의 종류를 측정하여 시료에 존재하는 양이온성 계면활성제의 종류를 알아내고, 변화된 색의 정도에 따른 UV/VIS 흡광도 또는 형광 강도의 변화를 측정하여 존재하는 양이온성 계면활성제의 농도를 측정하는 것을 특징으로 하는 양이온성 계면활성제를 검출하는 방법.

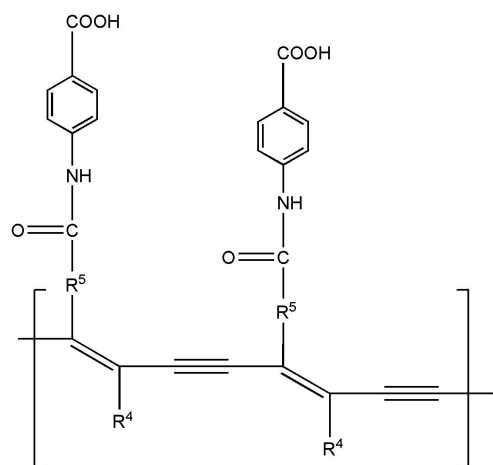
청구항 9

하기 화학식 9, 10, 11 및 12로 표시되는 구조를 갖는 초분자체:

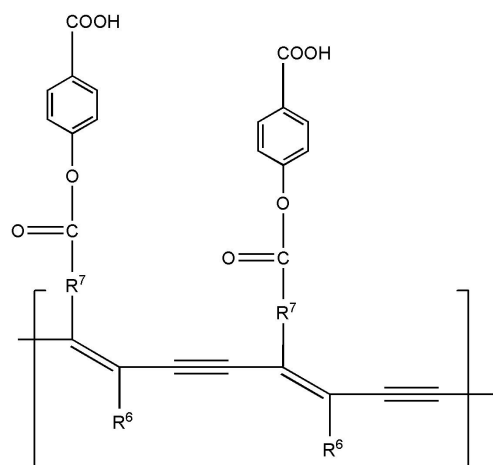
[화학식 9]



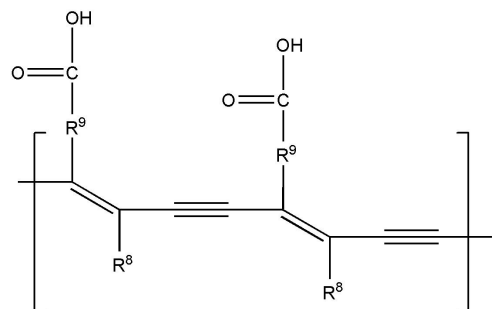
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



(상기 화학식 9 내지 12에 있어서,

R^1 내지 R^9 는 제1항에서 정의한 바와 같다).

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 양이온성 계면활성제 선택성을 갖는 검출용 조성물, 상기 조성물을 이용한 양이온성 계면활성제 검출 방법, 상기 신규한 화합물을 중합한 초분자체 및 상기 조성물에 포함되는 신규한 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 형광 및 비색 센서는 광학 방법의 간단함과 형광의 높은 민감도 때문에, 생물학적으로 관련된 중 및 환경적으로 중요한 종을 감지하기 위한 매우 효과적인 도구이다. 작은 유기 화합물과 비교하여 볼 때, 고분자 기반 광학 센서는 신호 증폭, 바인딩 효율 향상, 다수의 인식 원소로 인한 인식 선택성 및 장치로의 쉬운 제조 등과 같은 몇 가지 중요한 장점을 나타낸다.

[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 적색상(red phase, 550nm에서 최대 흡수 파장)으로 색 이동을 한다. 자극-유도에 의한 PDAs의 뚜렷한 파란색에서 붉은색으로의 색 변화는 PDAs를 기초로 한 다양한 화학센서의 개발로 이어졌다. 상기 특이한 색변화는 온도 센서, pH 센서 및 유기용매 센서 등을 개발하기 위해 다양한 그룹에서 채택되었다. 최근에는 생물학적, 화학적 및 환경적으로 중요한 타겟이 Pb^{2+} , Zn^{2+} , K^+ , Hg^{2+} , 박테리아, ATP/피로포스페이트, 카테콜아민, 독소, 폭발물, 멜라민 등으로 더욱 다양해졌다.

[0004] 그러나, 대부분의 경우 인식 사이트(sites)는 PDAs의 말단에 유도되기 때문에, PDAs의 표면에서 인식 과정은 주요한 자극에 의해 파랑색에서 붉은색으로 색변화가 유발된다.

[0005] 생물학적 및 환경적 과정에 대한 중요한 역할로 인해 최근 수십 년간 음이온에 대한 선택적 광학 신호 시스템의 개발이 두드러진 주목을 받아왔다. 반면에, 양이온 계면활성제(cationic surfactants, CS)는 비누, 샴푸 등의 표면 세정제로 주로 사용되어 환경 오염원으로 보고되어 있다. 따라서, 이러한 4차 암모늄 계면활성제의 편리한 검출방법 개발이 필요한 실정이다.

[0006] 특히, 발색단이 없는 비-방향족 양이온 계면활성제는 검출하기가 어렵다. 이들 양이온 계면활성제는 4차 암모늄 염을 이에 상응하는 3차 아민으로 전환하여 2단계 적정, 질량분석기, HPLC 또는 GC-MS 방법을 통해 측정할 수 있다.

[0007] 그러나, 이러한 방법들은 응용면에 있어서 검출과정의 지연, 대용량의 독성 용매, 재생 불능 및 신호 불안정과

같은 제한들이 있다. 그러므로, 발색 또는 형광 방법과 같이 물에서 양이온성 계면활성제를 검출하는 간단한 방법의 개발이 필요하다.

[0008] 대한민국 공개특허 10-2010-0123552호에는 음이온 계면활성제 선택성을 갖는 폴리아세틸렌 초분자체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 음이온 계면활성제 검출방법에 관하여 개시하고 있다. 보다 상세하게는 디아세틸렌 단량체를 중합하여 제조된 폴리아세틸렌 초분자체는 음이온 계면활성제와 반응하여 파랑색이 노란색으로 변하는 비색 및 형광 변화로 음이온 계면활성제를 검출하는 것이다.

[0009] 대한민국 공개특허 10-2010-0112963호에는 양이온 계면활성제 선택성을 갖는 폴리아세틸렌 초분자체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 양이온 계면활성제 검출방법에 관하여 개시하고 있다. 보다 상세하게는 디아세틸렌 단량체를 중합하여 제조된 폴리아세틸렌 초분자체는 양이온 계면활성제와 반응하여 파랑색이 붉은색으로 변하는 비색 및 형광 변화로 양이온 계면활성제를 검출하는 것이다.

[0010] 그러나, 상기의 계면활성제 검출방법들은 단색 변화만을 나타내므로 시료에서 계면활성제의 유무를 검출할 수는 있으나, 그 종류까지는 알 수 없는 단점이 있었다.

[0011] 이에 본 발명자들은 양이온성 계면활성제의 유무 및 그 종류까지 검출할 수 있는 검출방법을 연구하던 중, 폴리아세틸렌에 벤조산기를 도입한 화합물을 단량체로 하여 중합한 초분자체가 검출되는 양이온성 계면활성제의 종류에 따라 파란색→붉은색, 파란색→보라색, 파란색→노란색, 파란색→주황색으로 선택적인 비색 및 형광 변화를 나타내는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 양이온성 계면활성제 검출용 조성물을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 조성물을 이용한 양이온성 계면활성제 검출방법을 제공하는 것이다.

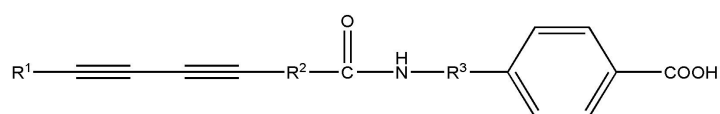
[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 신규한 화합물을 중합한 초분자체를 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 상기 양이온성 계면활성제 검출용 조성물에 포함되는 신규한 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1, 2, 3 및 4의 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체를 포함하여 중합되는 초분자체를 함유하는 양이온성 계면활성제 검출용 조성물을 제공한다.

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] [화학식 2]

[0020]

[0021] [화학식 3]

[0022]

[0023] [화학식 4]

[0024]

[0025] (상기 화학식 1 내지 4에 있어서,

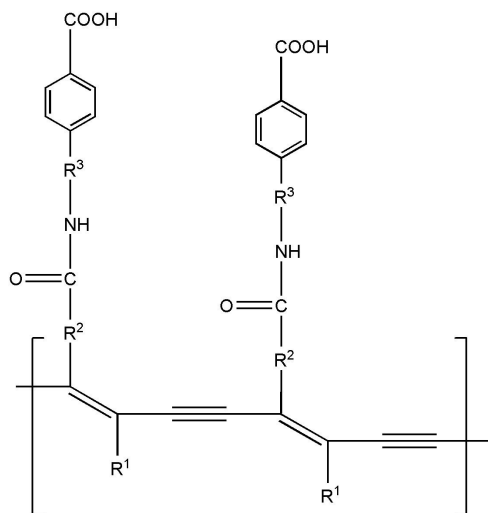
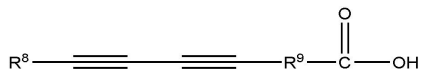
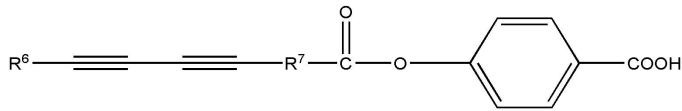
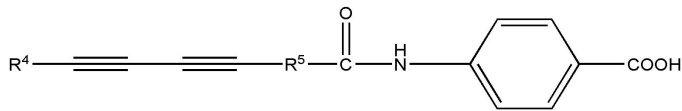
[0026] R^1 내지 R^9 는 본 명세서에서 정의한 바와 같다.)

[0027] 또한, 본 발명은 상기 검출용 조성물을 사용하여 양이온성 계면활성제를 검출하는 방법을 제공한다.

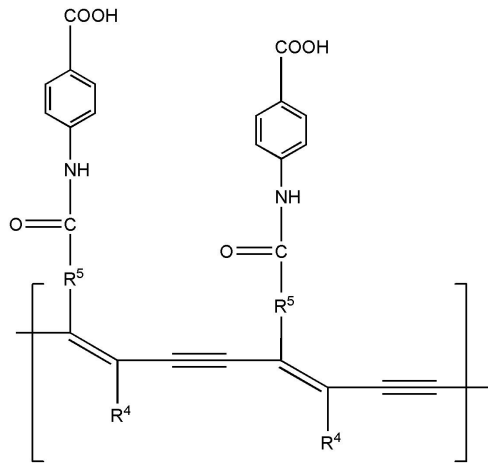
[0028] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 9, 10, 11 및 12로 표시되는 구조를 갖는 초분자체를 제공한다.

[0029] [화학식 9]

[0030]

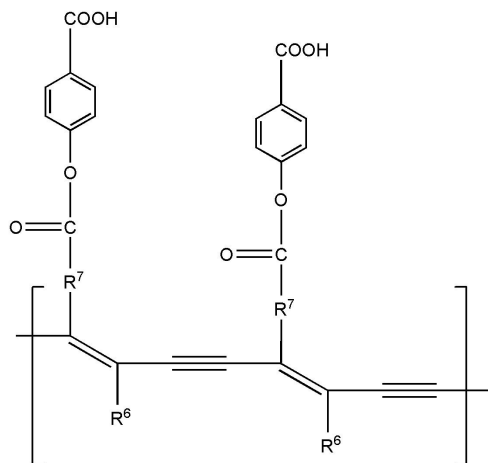


[0031] [화학식 10]



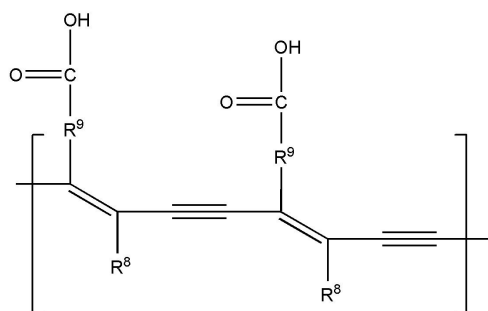
[0032]

[0033] [화학식 11]



[0034]

[0035] [화학식 12]



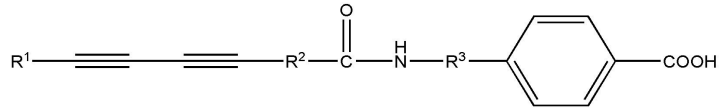
[0036]

[0037] (상기 화학식 9 내지 12에 있어서,

[0038] R^1 내지 R^9 는 본 명세서에서 정의한 바와 같다.)

[0039] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규 화합물을 제공한다.

[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] (상기 화학식 1에서,

[0043] R^1 , R^2 및 R^3 은 본 명세서에서 정의한 바와 같다.)

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따른 양이온성 계면활성제 검출용 조성물은 본래의 파란색에서 변하는 색의 종류를 측정하여 시료에 존재하는 양이온성 계면활성제의 종류를 알아내고, 변화된 색의 정도에 따른 UV/VIS 흡광도 또는 형광 강도의 변화를 측정하여 존재하는 양이온성 계면활성제의 농도를 측정할 수 있으므로, 양이온성 계면활성제의 종류 및 농도를 용이하게 검출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

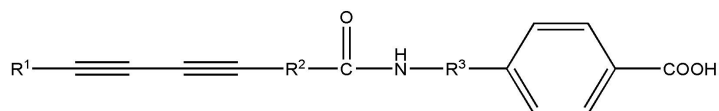
[0045] 도 1은 실시예 4의 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 색이 변하는 것을 촬영한 사진이다.
 도 2는 실시예 5의 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 색이 변하는 것을 촬영한 사진이다.
 도 3은 실시예 6의 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 색이 변하는 것을 촬영한 사진이다.
 도 4는 실시예 7의 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 색이 변하는 것을 촬영한 사진이다.
 도 5는 실시예 4의 초분자체에 검출시료의 농도를 달리하여 첨가하였을 경우 색이 변하는 것을 촬영한 사진이다.
 도 6은 실시예 5의 초분자체에 검출시료의 농도를 달리하여 첨가하였을 경우 색이 변하는 것을 촬영한 사진이다.
 도 7은 실시예 6의 초분자체에 검출시료의 농도를 달리하여 첨가하였을 경우 색이 변하는 것을 촬영한 사진이다.
 도 8은 실시예 4의 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 흡수 파장의 이동을 나타내는 UV/VIS 흡광도 그래프이다.
 도 9는 실시예 5의 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 흡수 파장의 이동을 나타내는 UV/VIS 흡광도 그래프이다.
 도 10은 실시예 6의 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 흡수 파장의 이동을 나타내는 UV/VIS 흡광도 그래프이다.
 도 11은 실시예 4의 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 형광 세기를 측정한 그래프이다.
 도 12는 실시예 5의 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 형광 세기를 측정한 그래프이다.
 도 13은 실시예 6의 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 형광 세기를 측정한 그래프이다.
 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 초분자체에 검출시료의 농도를 달리하여 첨가하였을 경우 변화하는 비색도(colorimetric response values)를 나타낸 그래프이다.
 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 초분자체에 검출시료를 첨가하였을 경우 변화하는 입자크기를 동적광산란장치로 측정한 그래프이다.
 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 초분자체와 검출시료를 첨가한 초분자체를 투사전자현미경으로 촬영한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

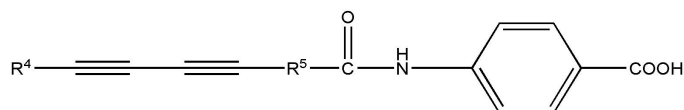
이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은 하기 화학식 1, 2, 3 및 4의 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체를 포함하여 중합되는 초분자체를 함유하는 양이온성 계면활성제 검출용 조성물을 제공한다.

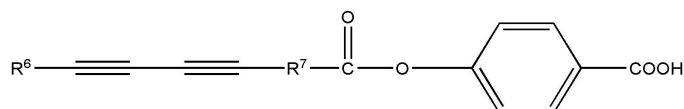
화학식 1



화학식 2



화학식 3



화학식 4



상기 화학식 1 내지 4에 있어서,

R^1 , R^4 , R^6 및 R^8 은 각각 독립적으로 C_{1-30} 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

R^2 , R^5 , R^7 및 R^9 는 각각 독립적으로 C_{1-30} 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고,

R^3 은 C_{1-10} 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이다.

바람직하게는, 상기 R^1 , R^4 , R^6 및 R^8 은 각각 독립적으로 C_{6-18} 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

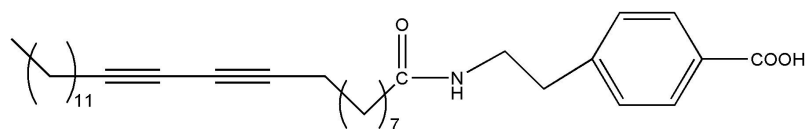
R^2 , R^5 , R^7 및 R^9 는 각각 독립적으로 C_{6-18} 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고,

[0058] R^3 은 C_{1-4} 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이다.

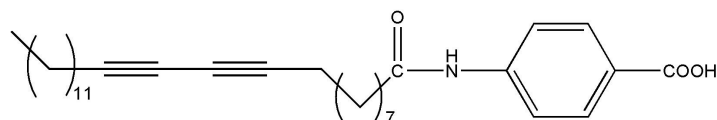
[0059] 상기 화학식 1, 2, 3 및 4의 화합물은 양쪽성 성질에 의해 수용액과 계면을 형성하므로 리포솜, 마이셀, Langmuir Blodgett 또는 Langmuir Schaeffer 필름과 같은 초분자체로 자기 조립의 유도가 가능하다. 초분자체를 형성할 때, 디아세틸렌 단량체들 사이의 거리가 충분히 좁으면 254 nm의 UV 빛으로 고분자화될 수 있는데, 이때 새로 형성된 고분자 결합에 의해 파란색을 띠게 된다. 여기서 고분자 결합의 색은 결합에 참여하는 π -컨쥬게이션(conjugation)과 밀접한 관련이 있으며, 외부 자극에 의해 고분자의 단량체들의 재배열이 일어나 π -축합이 짧아지면서 자극의 정도에 따라 점차 다른 색으로의 색 전이 현상을 보인다.

[0060] 본 발명의 상기 화학식 1, 2, 3 및 4로 표시되는 화합물의 구체적인 예를 각각 하기 화학식 5, 6, 7 및 8에 나타내었다.

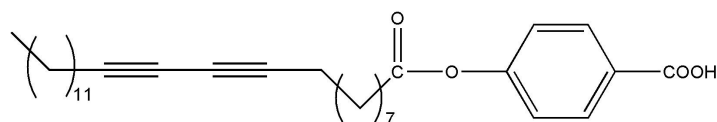
화학식 5



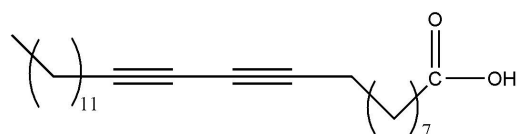
화학식 6



화학식 7

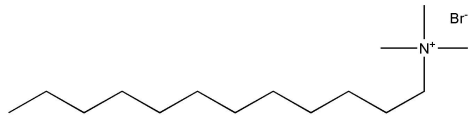


화학식 8

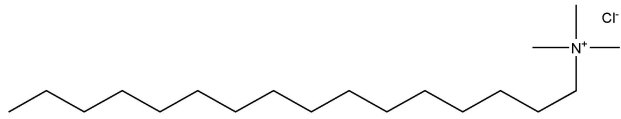


[0065] 본 발명에 따른 검출용 조성물에 있어서, 양이온성 계면활성제는 4급 암모늄염일 수 있다. 상기 4급 암모늄염은 도데실트리메틸암모늄 브로마이드(Dodecyltrimethylammonium bromide: DTAB), 세틸 트리메틸암모늄 클로라이드(Cetyl trimethylammonium chloride: CTAC), 헥사데실피리디움 브로마이드(Hexadecylpyridium bromide: HDPB), 벤질세틸디메틸암모늄 클로라이드(Benzylcetyldimethylammonium chloride: BCDA) 등을 포함한다.

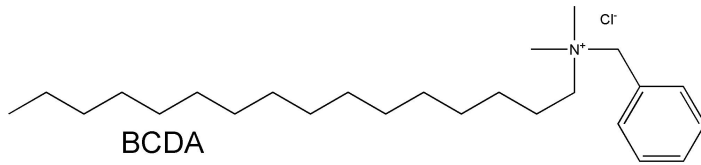
[0066] 상기 DTAB, CTAC, HDPB 및 BCDA는 하기에 나타낸 바와 같다.



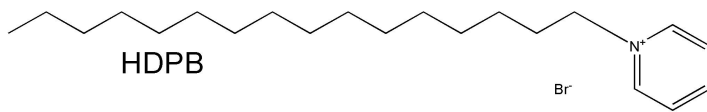
DTAB



CTAC



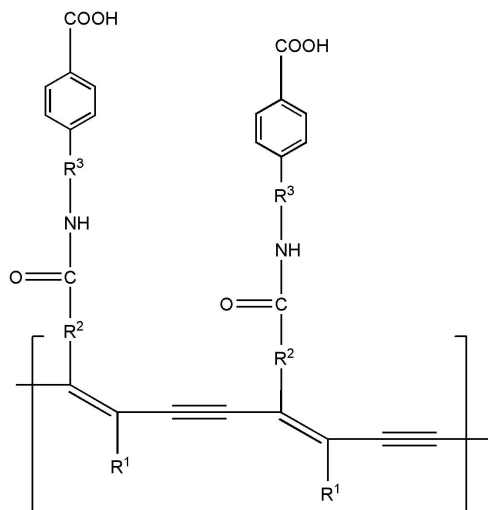
BCDA



HDPB

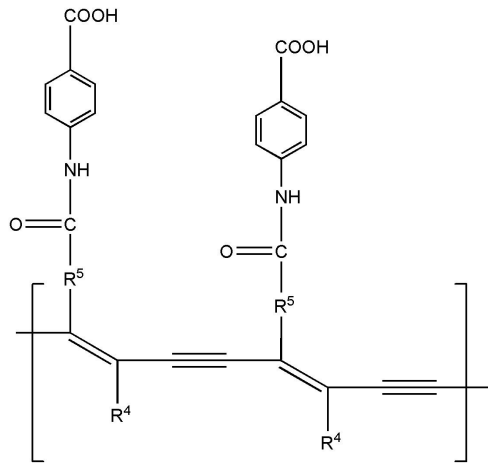
[0071] 본 발명에 따른 검출용 조성물에 있어서, 상기 조분자체는 하기 화학식 9 내지 12 중 어느 하나로 표시되는 구조를 갖을 수 있다.

[0072] [화학식 9]



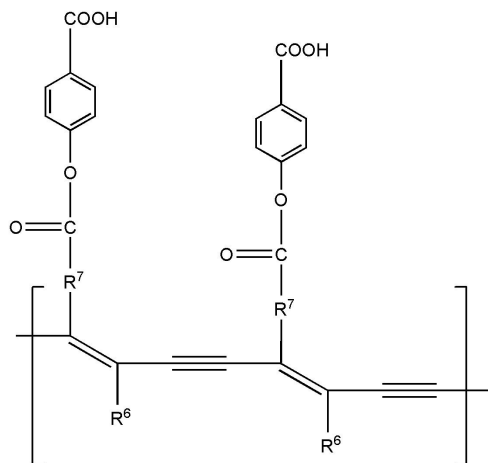
[0073]

[0074] [화학식 10]



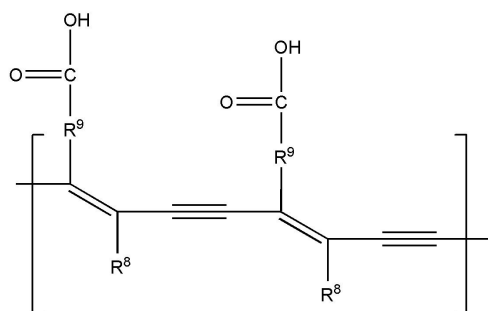
[0075]

[0076] [화학식 11]



[0077]

[0078] [화학식 12]



[0079]

[0080] 상기 화학식 9 내지 12에 있어서,

[0081] R^1 내지 R^9 는 상술한 화학식 1 내지 4에서 정의한 바와 같다.

[0082] 또한, 본 발명은 상기 검출용 조성물을 사용하여 양이온성 계면활성제를 검출하는 방법을 제공한다.

[0083] 본 발명에 따른 검출용 조성물은 기본적으로 파란색을 띠지만 양이온성 계면활성제의 암모늄 그룹(헤드 그룹)과 긴 알킬 사슬이 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물(단량체)을 중합시킨 하기 화학식 9 내지 12의 초분자체 내부

로 인입되어 초분자체에 스트레스를 유발시킴으로써 초분자체에 존재하는 3중 결합이 UV 등의 빛에 반응하여 흡광 또는 형광을 일으키게 되고, 이러한 흡광 또는 형광의 양상은 초분자체에 인입되는 계면활성제의 종류에 따라 다른 양상을 나타내게 됨으로써 다양한 비색 및 형광 세기로 나타나게 된다.

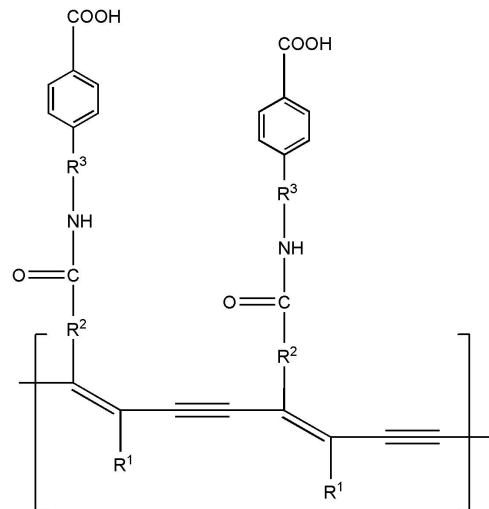
[0084] 이에 따라서, 본 발명의 검출용 조성물은 양이온성 계면활성제를 첨가하였을 경우 변하는 색상만으로 양이온성 계면활성제의 종류를 쉽게 검출할 수 있는 것이다. 본 발명에 따른 검출용 조성물이 양이온성 계면활성제의 종류에 따라 다양한 색상으로 변하는 구체적인 결과를 실험에 1에 나타내었다.

[0085] 또한, 본 발명에 따른 검출용 조성물은 첨가되는 양이온성 계면활성제의 농도에 따라서 비색 및 형광의 세기가 다르게 측정된다. 이에 따라서, 본 발명의 검출용 조성물은 검출되는 양이온성 계면활성제의 농도를 측정할 수 있는 것이다. 본 발명에 따른 검출용 조성물이 양이온성 계면활성제의 농도에 따라 색상이 변하는 정도의 구체적인 결과를 실험에 2에 나타내었다.

[0086] 이러한 비색 및 형광의 세기 변화는 육안으로 관찰 가능할 뿐만 아니라, 좁은 영역 내에서의 반응에 대한 변화는 UV/VIS분광기 및 형광분광기 등을 통해 확인할 수 있다.

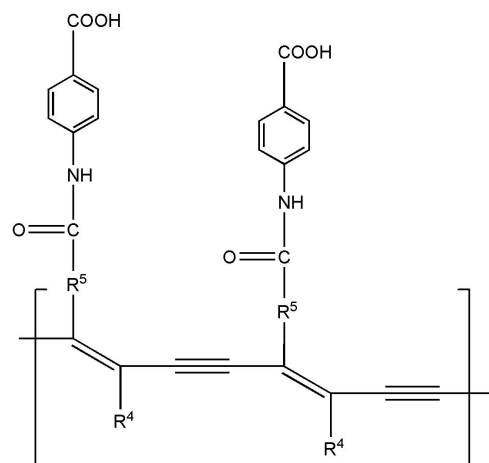
[0087] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 9, 10, 11 및 12로 표시되는 구조를 갖는 초분자체를 제공한다.

화학식 9



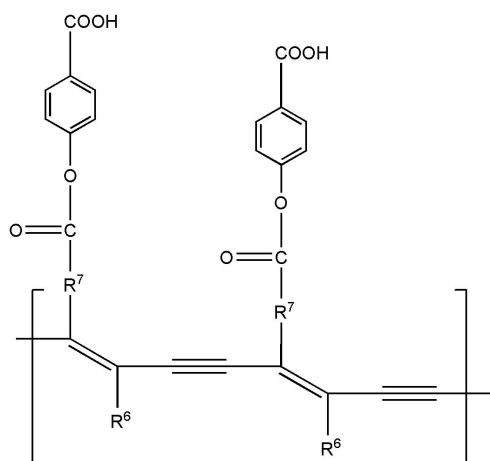
[0088]

화학식 10



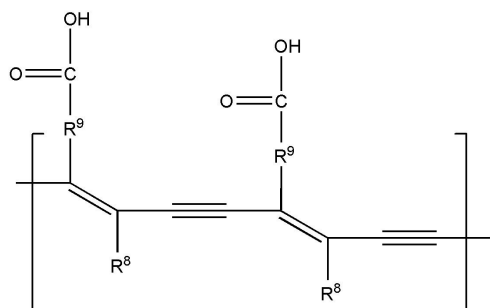
[0089]

화학식 11



[0090]

화학식 12



[0091]

[0092]

상기 화학식 9 내지 12에 있어서,

[0093]

R^1 내지 R^9 는 상기 화학식 1 내지 4에서 정의한 바와 같다.

[0094]

상기 초분자체들은 카르복실기($-COOH$)를 가지고 있어서 분자 내 수소결합을 형성하여 내부 고리를 형성하게 된다. 시료에 존재하는 계면활성제는 상기 내부 고리로 인입되어 초분자체에 스트레스를 유발시킴으로써 초분자체에 존재하는 3중 결합이 UV 등의 빛에 반응하여 흡광 또는 형광을 일으키게 되고, 이러한 흡광 또는 형광의 양상은 초분자체에 인입되는 계면활성제의 종류에 따라 다른 양상을 나타내게 됨으로써 다양한 비색 및 형광 세기로 나타나 양이온성 계면활성제의 종류 및 농도를 검출 가능하게 한다.

[0095]

이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0096]

<실시예 1> 4-(펜타코사-10,12-디이노일옥시)벤조산(4-(pentacosadiynoiloxy)benzoic acid) 단량체의 제조

[0097]

1.01 g(2.69 mmol)의 10,12-펜타코사디이노산(10,12-pentacosadiynoic acid)(제조사: Aldrich)을 포함하는 메틸렌클로라이드 용액 20 mL에 1 mL의 옥살일 클로라이드(Oxalyl chloride)를 상온에서 점적하였다. 상기 반응용액을 상온의 질소 분위기하에서 1시간 동안 교반한 후, DMF를 촉매량으로 첨가하고 6시간 더 교반하였다. 다음으로, 진공상태에서 용매를 제거하고, 잔여물을 10 mL의 THF에 다시 용해시켰다. 상기 반응용액을 얼음 수조

에 준비된 0.42 g(3.0 mmol)의 4-하이드록시벤조산(제조사: Aldrich)이 용해된 15 mL THF 및 5 mL 피리딘 혼합 용액에 점적하였다. 상기 혼합물을 상온의 질소 분위기하에서 하룻밤 동안 교반한 다음, 1M의 HCl로 산성화시키고 여과하여, 흰색 고체를 얻었다. 상기 흰색 고체를 실리카겔 컬럼크로마토그래피(MC:MeOH=100:1)로 정제하여 목적 단량체를 얻었다(0.80 g, 수율 60%).

[0098] ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) : δ (ppm): 0.83-0.87 (t, J = 6.3 Hz, 3H), 1.24-1.46 (m, 29H), 1.62-1.67 (m, 2H), 2.25-2.31(m, 5H), 2.54-2.62 (t, J =1.8 Hz, 2H) 7.20-7.23 (d, J = 8.4Hz, 2H), 7.96-7.99 (d, J = 8.7 Hz, 2H).

[0099] ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm)171.85, 170.80, 155.33, 132.07, 126.74, 122.01, 77.89, 77.67, 77.63, 77.49, 77.24, 76.99, 76.81, 65.58, 65.44, 34.61, 32.15, 29.88, 29.86, 29.84, 29.72, 29.58, 29.33, 29.30, 29.24, 29.12, 29.10, 28.97, 28.59, 28.51, 25.02, 22.92, 19.45, 19.43, 14.35.

[0100] FAB HRMS m/z = 517.3294 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, calc. For $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Na}$ = 517.33.

[0101] <실시예 2> 4-펜타코사-10,12-디인아미도벤조산(4-pentacosadiynamidobenzoic acid) 단량체의 제조

[0102] 0.51 g(1.3 mmol)의 10,12-펜타코사다이노산(10,12-pentacosadiynoic acid)(제조사: Aldrich)을 포함하는 메틸렌클로라이드 용액 20 mL(4.1 mmol, 3 당량)의 옥살일 클로라이드(Oxalyl chloride)를 상온에서 점적하였다. 상기 반응 용액을 상온의 질소 분위기하에서 1시간 동안 교반한 후, DMF를 촉매량으로 첨가하고 3시간 더 교반하였다. 다음으로, 진공상태에서 용매를 제거하고, 잔여물을 10 mL의 THF에 다시 용해시켰다. 상기 반응용액을 얼음 수조에 준비된 0.27 g(2.0 mmol)의 4-아미도벤조산(제조사: Aldrich)이 용해된 5 mL THF 및 5 mL 피리딘 혼합용액에 점적하였다. 상기 혼합물을 상온의 질소 분위기하에서 하룻밤 동안 교반한 다음, 용액을 증류수(DW)에 점적하여 목적 단량체를 얻었다(0.59 g, 수율 89.9%).

[0103] ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) : δ (ppm): 0.78-0.83 (t, J = 6.3 Hz, 3H), 1.22-1.58 (m, 32H), 1.93 (s, 1H), 2.12-2.19 (m, 6H), 7.68-7.71 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.85 - 7.88 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 10.19 (s, 1H), 12.69 (s, 1H).

[0104] ^{13}C NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm)172.48, 167.61, 144.06, 131.02, 125.49, 118.89, 78.65, 78.64, 66.04, 37.17, 31.99, 29.70, 29.64, 29.55, 29.40, 29.34, 29.28, 29.08, 29.01, 28.88, 28.85, 28.40, 28.38, 25.63, 22.79, 18.97, 14.64.

[0105] FAB HRMS m/z = 494.3634 $[\text{M}+\text{H}]^+$, calc. For $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{N}$ = 494.36.

[0106] <실시예 3> 4-(2-펜타코사-10,12-디인아미도에틸)벤조산(4-(2-pentacosadiynamidoethyl)benzoic acid) 단량체의 제조

[0107] 0.50 g(1.3 mmol)의 10,12-펜타코사다이노산(10,12-pentacosadiynoic acid)(제조사: Aldrich)을 포함하는 메틸렌클로라이드 용액 20 mL에 0.35 mL(4.1 mmol, 3 당량)의 옥살일 클로라이드(Oxalyl chloride)를 상온에서 점적하였다. 상기 반응 용액을 상온의 질소 분위기하에서 1시간 동안 교반한 후, DMF를 촉매량으로 첨가하고 3시간 더 교반하였다. 다음으로, 진공상태에서 용매를 제거하고, 잔여물을 10 mL의 THF에 다시 용해시켰다. 상기 반응용액을 얼음 수조에 준비된 0.40 g(1.99 mmol)의 4-(2-아미노에틸)벤조산(제조사: Aldrich)이 용해된 5 mL THF 및 5 mL 피리딘 혼합용액에 점적하였다. 상기 혼합물을 상온의 질소 분위기하에서 하룻밤 동안 교반한 다음, 용액을 증류수(DW)에 점적하여 목적 단량체를 얻었다(0.45 g, 수율 66.15%).

[0108] ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) : δ (ppm): 0.78-0.83 (t, J = 6.3 Hz, 3H), 1.24-1.48 (m, 32H), 1.98-2.03 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.26-2.21 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.25-2.29 (t, J = 6.9 Hz, 4H), 2.44-2.92 (t, J = 7.2Hz, 2H), 7.30-7.33 (d, J = 8.4Hz, 2H), 7.84-7.87 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 12.05 (s, 1H).

[0109] ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 173.48, 171.19, 145.58, 130.77, 129.17, 127.87, 76.99, 65.54, 65.45, 40.44, 36.99, 14.06, 32.15, 29.88, 29.86, 29.84, 29.71, 29.58, 29.33, 29.29, 29.22, 29.10, 28.98, 28.52, 24.88, 22.92, 19.44, 19.42, 14.35.

[0110] FAB HRMS m/z = 522.3947 $[\text{M}+\text{H}]^+$, calc. For $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_3\text{N}$ = 522.39.

[0111] <실시예 4> PCDA-HBA 초분자체의 제조

[0112] 실시예 1에서 제조한 단량체를 DMSO(1 mL)에 녹여 제조한 용액을 총 단량체 농도가 1 mM이 되도록, 19 mL의 HEPES 완충용액(10 mM, pH 7.4)에 혼합해주며 천천히 점적하였다. 상기 용액을 80°C에서 40분간 초음파 처리한 다음, 지질 응집체(lipid aggregate)를 제거하기 위해 실톤지 필터로 여과하고, 0°C에서 하룻밤 동안 저장하였다. 상기 반응용액을 254 nm의 자외선으로 조사하며($1 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 실온에서 중합시켜 목적 초분자체를 제조하였다.

[0113] <실시예 5> PCDA-ABA 초분자체의 제조

[0114] 실시예 1에서 제조한 단량체 대신에 실시예 2에서 제조한 단량체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 중합시켜 목적 초분자체를 제조하였다.

[0115] <실시예 6> PCDA-EBA 초분자체의 제조

[0116] 실시예 1에서 제조한 단량체 대신에 실시예 3에서 제조한 단량체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 중합시켜 목적 초분자체를 제조하였다.

[0117] <실시예 7> PCDA 초분자체의 제조

[0118] 실시예 1에서 제조한 단량체 대신에 10,12-펜타코사디이노산(10,12-pentacosadiynoic acid)(제조사: Aldrich)을 단량체로 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 중합시켜 목적 초분자체를 제조하였다.

[0119] <실험예 1> 양이온 계면활성제에 대한 선택적 변색 평가

[0120] 실시예 4-7에서 제조한 초분자체들이 양이온 계면활성제에 선택적으로 반응하는 것을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 구체적으로, 실시예 4-7에서 제조한 초분자체를 각각을 250 μM 농도로 준비하고(파랑색), 세틸 트리메틸암모늄 클로라이드(CTAC), 도데실트리메틸암모늄 브로마이드(DTAB), 헥사데실피리디움 브로마이드(HDPB), 벤질세틸디메틸암모늄 클로라이드(BCDA), 데실 트리메틸 암모늄 브로마이드(DAB), 트리메틸옥틸 암모늄 브로마이드(TOAB)와 같은 양이온성 계면활성제, 소듐 도데실 설페이트(SDS), 소듐 도데실 포스페이트(SDP), 도데실벤젠설포산(SDBS)과 같은 음이온성 계면활성제, NH_4Cl (도 1-4 및 표 1에서 1로 표시함), $\text{NH}_3(\text{CH}_3)\text{Cl}$ (도 1-4 및 표 1에서 2로 표시함), $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (도 1-4 및 표 1에서 3으로 표시함), $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (도 1-4 및 표 1에서 4로 표시함) 및 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$ (도 1-4 및 표 1에서 5로 표시함)과 같은 암모늄염 각각을 500 μM 농도로 HEPES(10 mM, pH 7.4) 용액에 각각 용해시킨 뒤 색변화를 관찰하였다. 실시예 4-7에서 제조한 초분자체와 상기 시료들과의 반응 결과를 차례대로 도 1-4에 나타내었다. 상기 도 1-4의 결과를 종합하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	DTAB	CTAC	HDPB	BCDA	DAB	TOAB	SDS	SDP	SDBS	1	2	3	4	5
실시예 4	미디움바이올렛레드	연노랑	오렌지레드	오렌지	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑

실시예 5	파랑	다크 오렌지	인디안레드	오렌지	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑
실시예 6	연파랑	산호색	미디움바이올렛레드	파이어브릭	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑
실시예 7	보라	노랑	오렌지	오렌지레드	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑	파랑

[0122] 도 1-4 및 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 4-7에서 제조한 초분자체들은 오직 4종(CTAC, DTAB, HDPB 및 BCDA)의 양이온성 계면활성제와만 반응하여 색변화가 있었는데, 실시예 4-7에서 제조한 각각의 초분자체와 상기 4종의 양이온성 계면활성제가 서로 반응하여 다양한 색변화(파랑→빨강, 파랑→보라, 파랑→노랑, 파랑→오렌지)를 나타내었다. 이는 실시예 4-7에서 제조한 초분자체의 구조가 상기 4종의 양이온성 계면활성제와 특이적으로 수소결합하여 다양한 색변화가 유발되는 것을 확인하였다. 특히, 양이온성 계면활성제의 헤드그룹과 알킬사슬의 길이에 따라 다양한 색변화가 유발되는 것을 확인하였다.

[0123] 따라서, 본 발명에 따른 초분자체들은 양이온성 계면활성제의 종류에 따라 다른색을 나타내므로, 색변화만으로 양이온성 계면활성제의 종류를 알 수 있다.

[0124] <실험예 2> 양이온 계면활성제 농도에 따른 변색 평가

[0125] 실시예 4-6에서 제조한 초분자체들이 양이온성 계면활성제의 농도에 따라 색이 변하는 정도를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 구체적으로, 실시예 4-6에서 제조한 초분자체들을 0.25 mM 농도로 HEPES(10 mM, pH 7.4) 용액에 각각 용해시킨 뒤, 4종의 양이온성 계면활성제(CTAC, DTAB, HDPB 및 BCDA) 각각을 0, 20, 40, 60, 100, 200, 500 μ M 농도로 첨가한 후 색이 변하는 정도를 확인하였다. 실시예 4에서 제조한 초분자체로 실험한 결과를 도 5에 나타내었고, 실시예 5에서 제조한 초분자체로 실험한 결과를 도 6에 나타내었으며, 실시예 6에서 제조한 초분자체로 실험한 결과를 도 7에 나타내었다.

[0126] 도 5-7에 나타난 바와 같이, 실시예 4-6에서 제조한 초분자체들은 양이온성 계면활성제의 종류에 따라 다른 색깔을 나타내고, 농도에 따라 색깔이 변하는 정도가 상이한 것을 확인할 수 있었다.

[0127] 따라서, 본 발명에 따른 초분자체들은 양이온성 계면활성제의 종류에 따라 다른색을 나타내므로, 색변화만으로 양이온성 계면활성제의 종류를 알 수 있을 뿐만 아니라, 색이 변하는 정도로 계면활성제의 농도를 알 수 있다.

[0128] <실험예 3> 양이온 계면활성제에 의한 색변화 평가

[0129] 실시예 4-6에서 제조한 초분자체는 630 nm 인근 파장을 흡수하여 파랑색으로 나타난다. 본 실험예에서는 실시예 4-6에서 제조한 초분자체가 양이온성 계면활성제(CTAC, DTAB, HDPB 및 BCDA)에 반응하여 본연의 파랑색에서 색이 변하는 것을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 구체적으로, 상기 4종의 양이온성 계면활성제 각각을 0-15 μ M 농도로 실시예 4-6의 초분자체 100 μ M이 첨가된 HEPES(10 mM, pH 7.4) 용액에 따로 첨가하고, UVIKON 933 Double Beam UV/VIS 스펙트로미터(제조사: kontran)로 흡수되는 파장 영역을 측정하여 색변화를 평가하였다. 도 8-10에 실시예 4-6의 초분자체에 상기 4종의 계면활성제를 첨가하여 UV/VIS 흡수 파장을 측정한 그래프를 차례대로 나타내었다.

[0130] 도 8-10에 나타난 바와 같이, 실시예 4-6에서 제조한 초분자체들은 상기 4종의 계면활성제에 대해 각각 다른 흡수 파장을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, 계면활성제의 농도가 높아질수록 초분자체 본래의 파랑색을 나타내는 630 nm 인근의 흡수 세기가 약해지는 반면에, 각각의 계면활성제가 초분자체 내로 인입되어 특이적으로 나타내는 파장 영역의 흡수 세기는 증가하는 것을 확인하였다.

[0131] 따라서, 본 발명에 따른 초분자체들은 양이온성 계면활성제의 종류에 따라 다른색을 나타내고 농도에 따라 변색의 진하기가 다르게 나타나므로, 양이온성 계면활성제의 종류 및 농도를 알 수 있다.

[0132] <실험예 4> 양이온 계면활성제에 의한 형광변화 평가

[0133] 실시예 4-6에서 제조한 초분자체에 양이온성 계면활성제(CTAC, DTAB, HDPB 및 BCDA)를 첨가하였을 경우 나타나는 변색은 형광 발생으로 일어난 것이기 때문에 형광 분광법을 통해 측정되는 형광의 세기로 변색의 정도를 측정하였다. 구체적으로, 실험예 2와 동일하게 시료를 준비하고 RF-5301/PC 형광분광계(제조사: Shimadzu)로 형광의 세기를 측정하였다. 이때 형광이 나타나는 파장은 510 nm이었고, 슬릿은 5 nm/5 nm이었다. 도 11-13에 실시예 4-6의 초분자체에 상기 4종의 계면활성제를 첨가하여 나타나는 형광의 세기를 측정한 그래프를 각각 나타내었다.

[0134] 도 11-13에 나타난 바와 같이, 실시예 4에서 제조한 초분자체의 경우 DTAB의 첨가로 인해 가장 큰 형광 증가를 나타냈고, 실시예 5에서 제조한 초분자체의 경우 HDPB와 BCDA에서 가장 큰 형광 증가를 나타냈으며, 실시예 6에서 제조한 초분자체의 경우 BCDA에서 가장 큰 형광 증가를 나타내었다. 또한, 첨가되는 계면활성제의 농도가 높아질수록 형광의 세기가 증가하였고, 양이온성 계면활성제의 검출한계는 1 μM 이하인 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 따라서, 본 발명에 따른 초분자체들은 양이온성 계면활성제의 종류 및 농도에 따라 다른 형광 세기를 나타내므로, 양이온성 계면활성제의 종류 및 농도를 알 수 있다.

[0136] <실험예 5> 비색도(colorimetric response values: CR %) 평가

[0137] 실시예 4-6에서 제조한 초분자체에 양이온성 계면활성제를 첨가하였을 경우 변하는 색의 정도를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 구체적으로, 실시예 4-6에서 제조한 초분자체 250 μM에 양이온성 계면활성제(CTAC, DTAB, HDPB 및 BCDA)를 10-1000 μM 농도로 첨가하며 실험예 3에서 사용한 UV/VIS 분광기를 이용하여 흡광도를 측정하였고, 하기의 수학적 식 1로 비색도(colorimetric response values: CR %)를 계산하였으며, 그 결과를 도 14에 나타내었다.

수학적 식 1

$$CR\% = [(PB_0 - PB_1) / PB_0] \times 100$$

[0138]

[0139] 여기서,

[0140] PB_0 은 계면활성제 투입 이전의 $A_{파랑} / (A_{파랑} + A_{빨강(노랑)})$ 을 나타내고,

[0141] PB_1 은 계면활성제 투입 이후의 $A_{파랑} / (A_{파랑} + A_{빨강(노랑)})$ 을 나타내고,

[0142] $A_{파랑}$ 은 UV-VIS 스펙트럼에서 파랑색 성분의 흡광도이고,

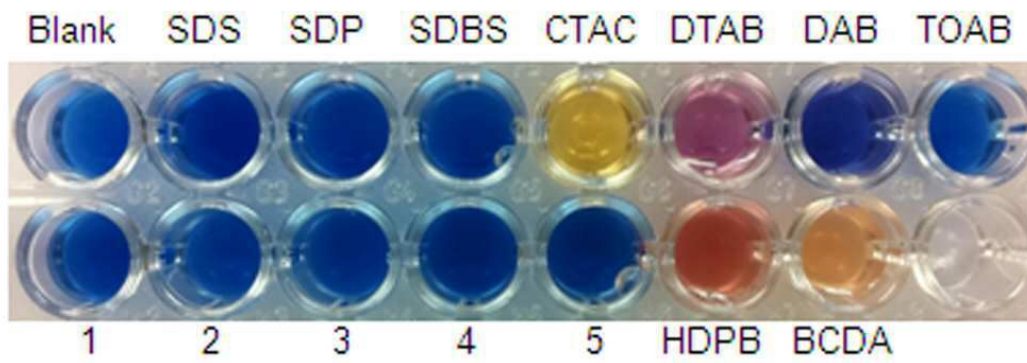
[0143] $A_{빨강(노랑)}$ 은 UV-VIS 스펙트럼에서 빨강색(노랑색) 성분의 흡광도이다.

[0144] 도 14에 나타난 바와 같이, 양이온성 계면활성제의 농도가 높아질수록 CR%는 높은 것을 알 수 있었다. 실시예 5에서 제조한 초분자체에 DTAB를 첨가했을 경우에는 색변화가 없었는데, 이는 DTAB의 알킬사슬 길이가 짧기 때문으로 사료된다.

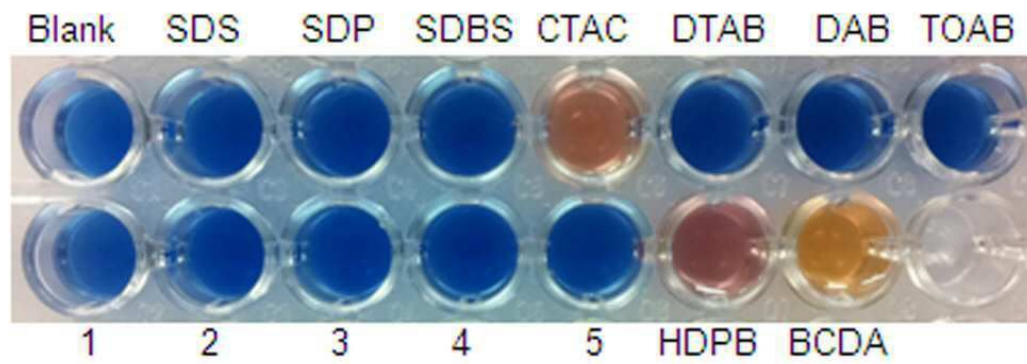
- [0145] 따라서, 본 발명에 따른 초분자체들은 양이온성 계면활성제의 종류 및 농도에 따라 다른 육안으로 확인 가능한 비색도를 나타내므로, 양이온성 계면활성제의 종류 및 농도를 알 수 있다.
- [0146] <실험예 6> 형태 및 응집 평가
- [0147] 실시예 4-6에서 제조한 초분자체에 양이온성 계면활성제를 첨가한 전후의 형태 및 응집을 확인하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 구체적으로, 실시예 4에서 제조한 초분자체 각각을 HEPES(10 mM, pH 7.4) 용액에 0.25 mM 첨가하고, 양이온성 계면활성제(CTAC, DTAB, HDPB 및 BCDA)를 0.5 mM 추가로 첨가하였을 경우의 입자 크기 변화를 동적광산란(Dynamic light scattering) 장치(모델명: ALV 5000-60×0, 제조사: Compact Goniometer System)로 측정하였고, 그 결과를 도 15에 나타내었다.
- [0148] 도 15에 나타난 바와 같이, 양이온 계면활성제를 첨가하기 전의 입자크기 평균은 115.4 nm인 반면에 첨가 후에는 174.1-208.4 nm로 입자크기가 커지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 초분자체 내부에 양이온성 계면활성제가 인입된 것을 나타낸다.
- [0149] 또한, 투사전자현미경(모델명: JEM-2100F TEM, 제조사: JEOL)으로 실시예 4-6에서 제조한 초분자체의 이미지와 양이온성 계면활성제(CTAC) 50 μ M을 첨가한 후의 이미지를 확인하였고, 그 결과를 도 16에 나타내었다. 도 16에서 a, c 및 e는 각각 실시예 4, 5 및 6의 초분자체 이미지이고, b, d 및 f는 각각 실시예 4, 5 및 6의 초분자체에 CTAC 50 μ M을 첨가한 후의 이미지이다.
- [0150] 도 16에 나타난 바와 같이, 실시예 4의 초분자체는 UV조사 후 응집되어 있는 형태를 확인할 수 있었고, CTAC를 첨가한 후에는 초분자체 내부로 CTAC가 인입된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 5의 초분자체는 CTAC 첨가 전 후 형태학적으로 큰 변화를 나타내지 않았다. 나아가, 실시예 6의 초분자체는 특이하게도 막대형태를 나타내는 것을 확인할 수 있었는데, CTAC 첨가 후에 몇몇 막대에서 표면 선이 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 CTAC 첨가 후에 초분자체의 카르복실 그룹(COO^-)과 CTAC의 양극을 나타내는 암모늄 그룹(N^+) 사이에 강한 정전기적 인력이 작용하고, 초분자체와 CTAC의 지방족 사슬 사이에 반데르발스 결합력이 작용하여, 초분자체로 CTAC가 인입되는 것을 나타낸다.
- [0151] 도 15 및 도 16의 결과를 종합하여 보면, 본 발명에 따른 초분자체에 양이온성 계면활성제가 선택적으로 인입되는 것을 알 수 있었다.
- [0152] 따라서, 본 발명에 따른 초분자체에 양이온성 계면활성제가 선택적으로 인입되어 색 변화가 일어나므로, 양이온성 계면활성제들을 검출할 수 있다.

도면

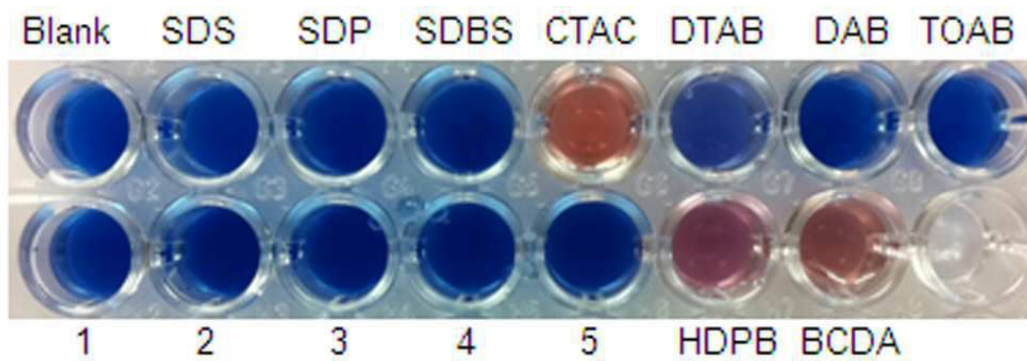
도면1



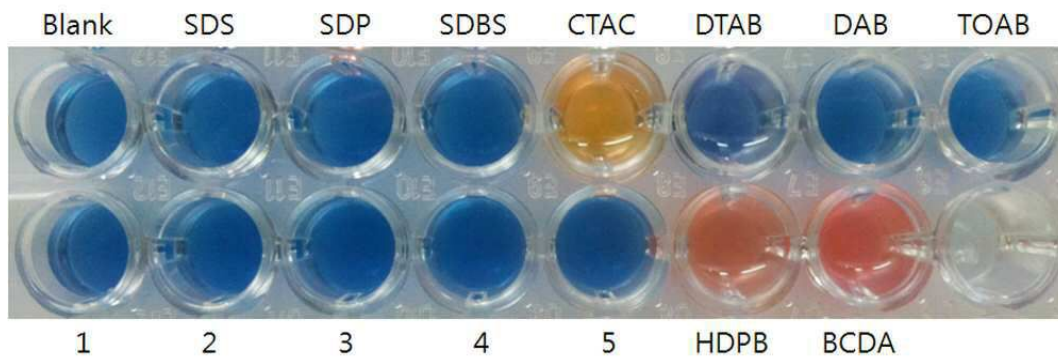
도면2



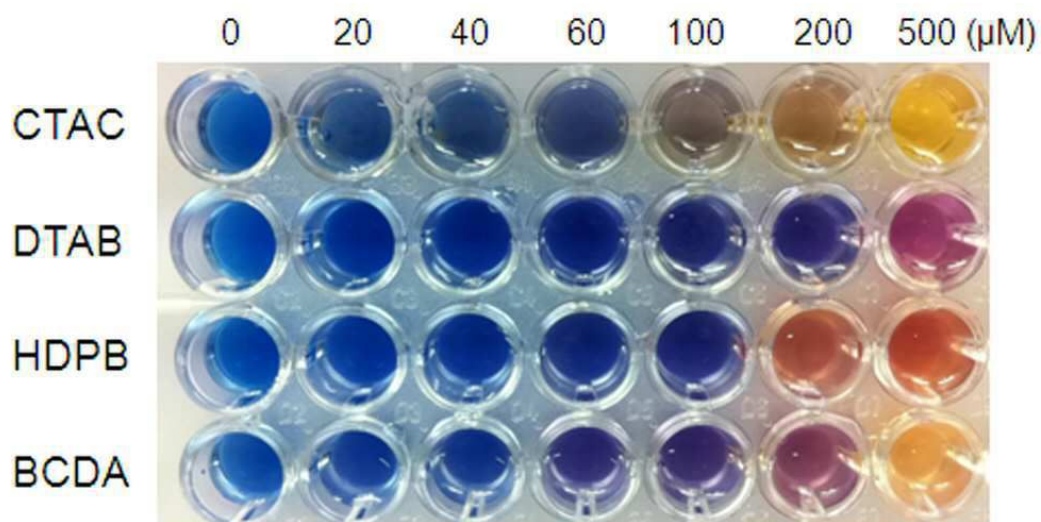
도면3



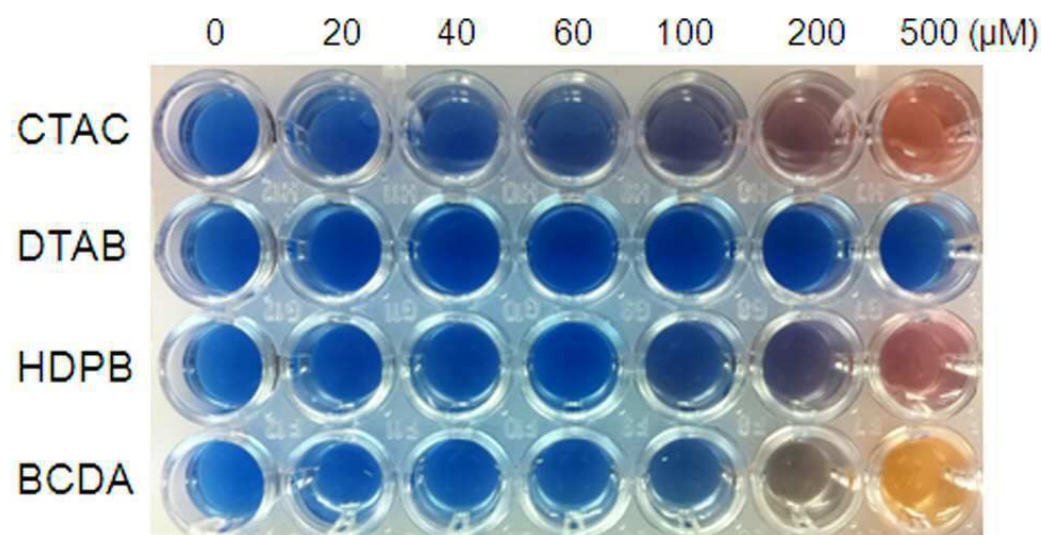
도면4



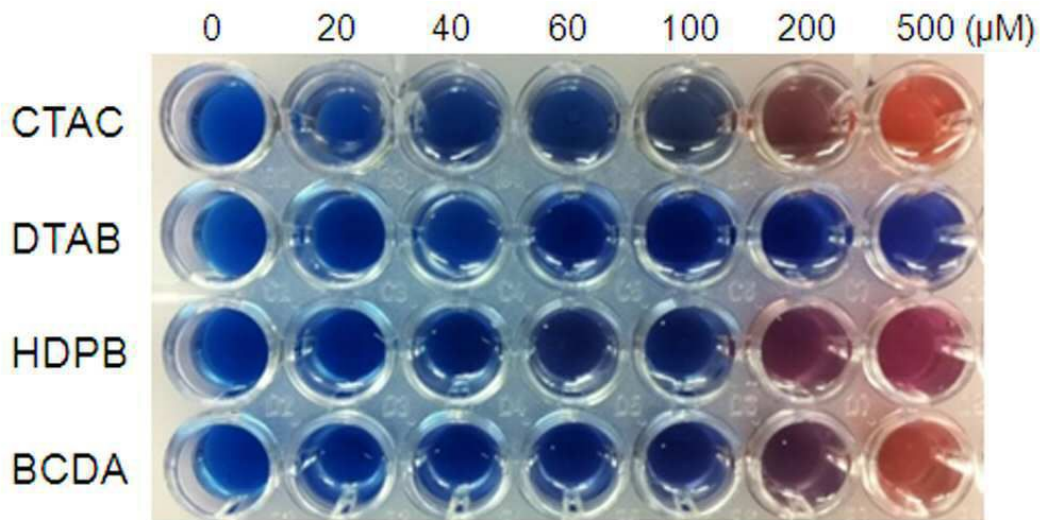
도면5



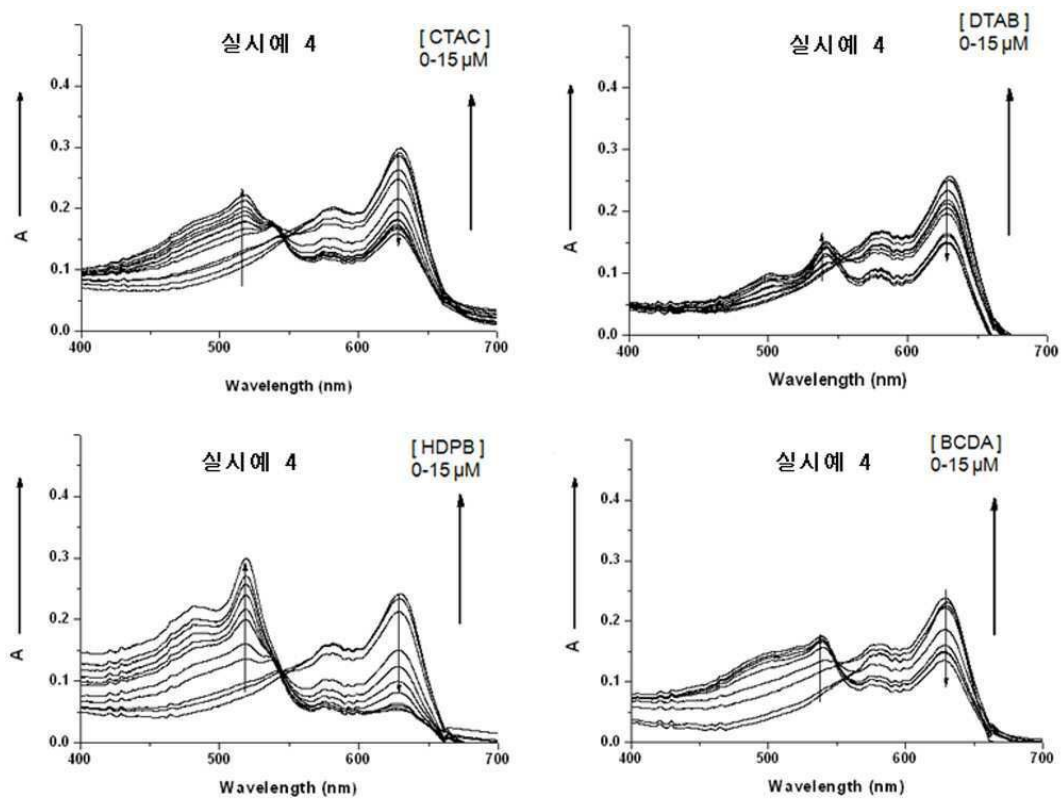
도면6



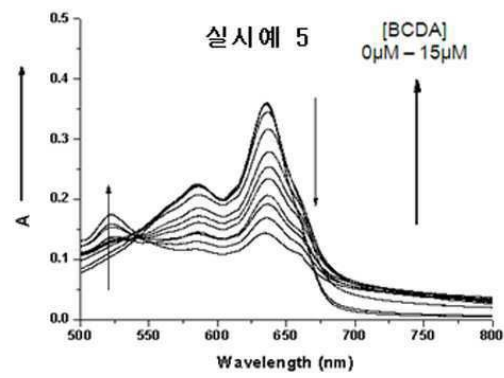
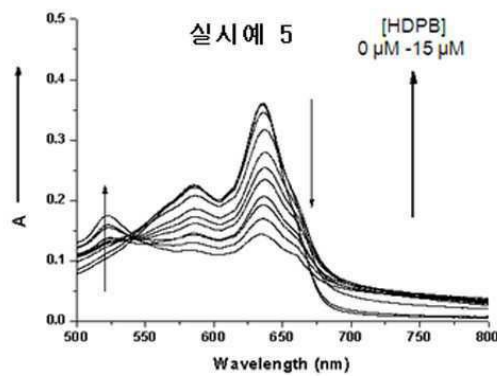
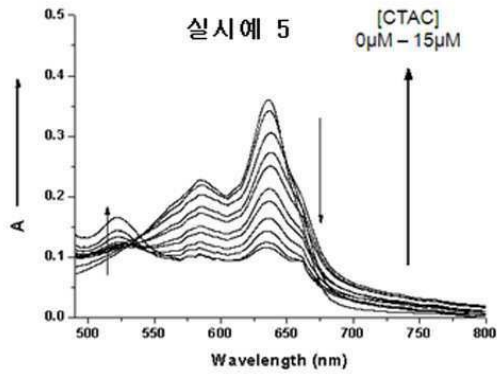
도면7



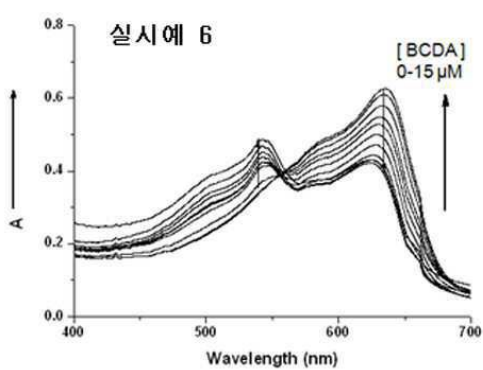
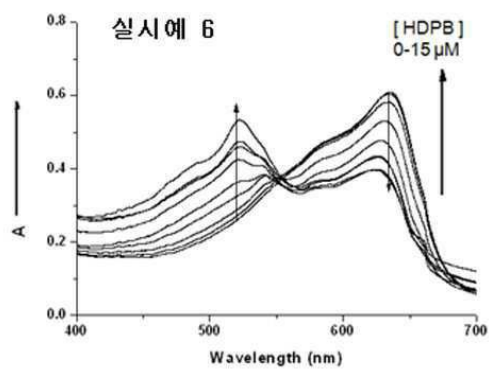
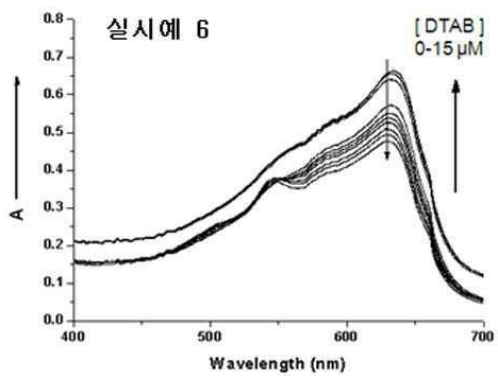
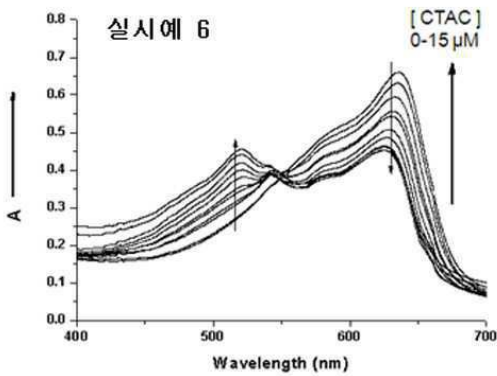
도면8



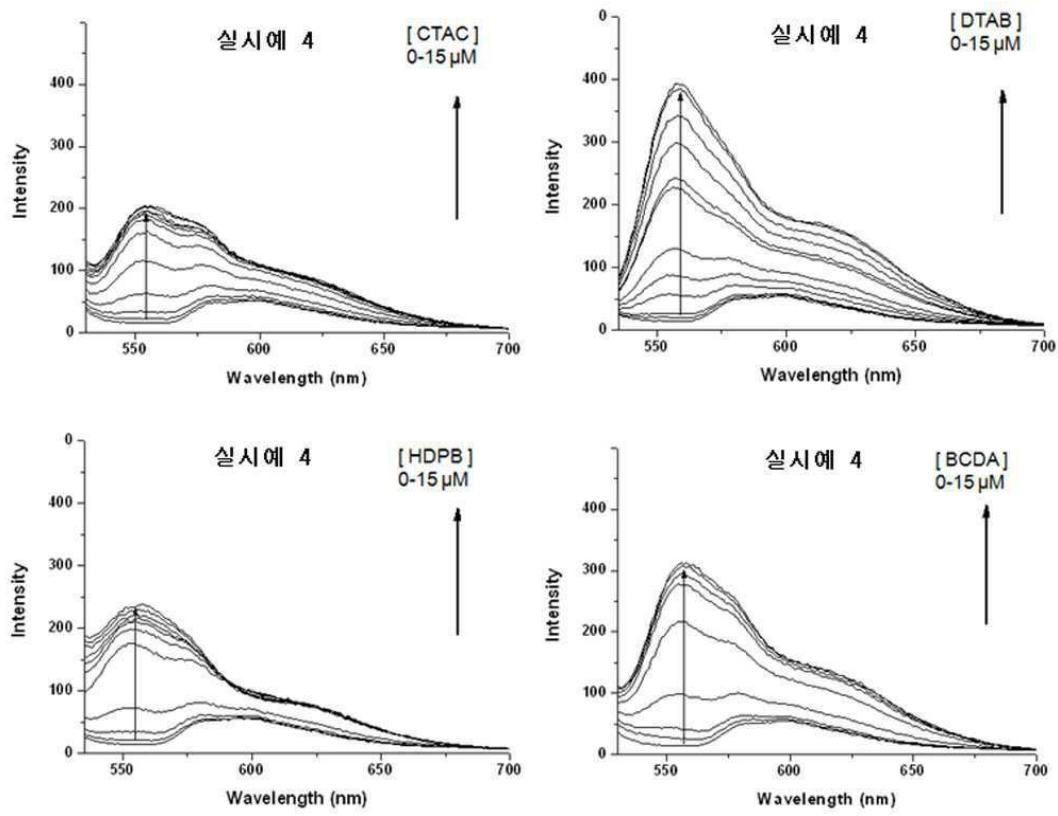
도면9



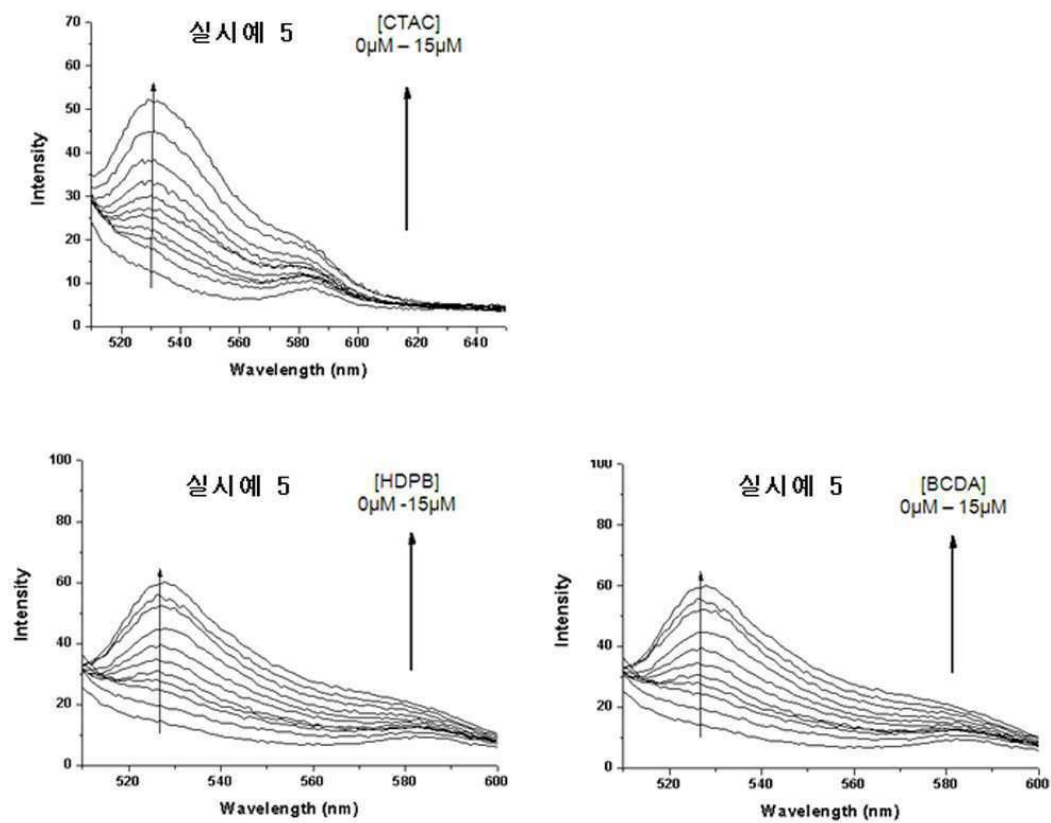
도면10



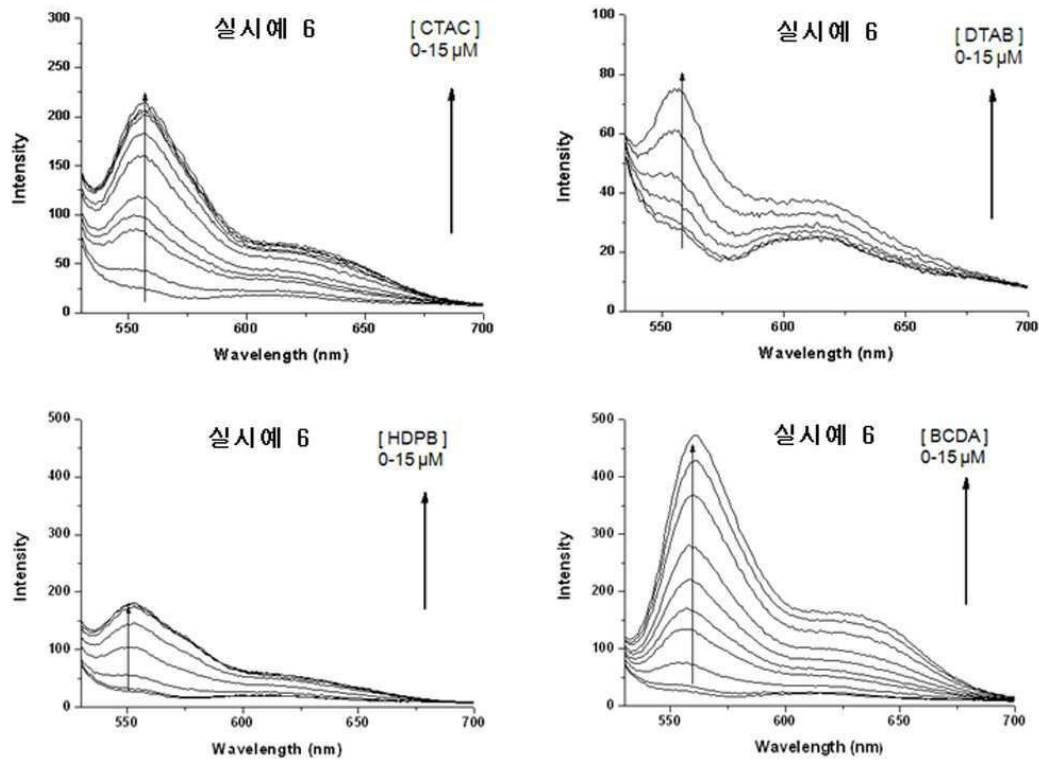
도면11



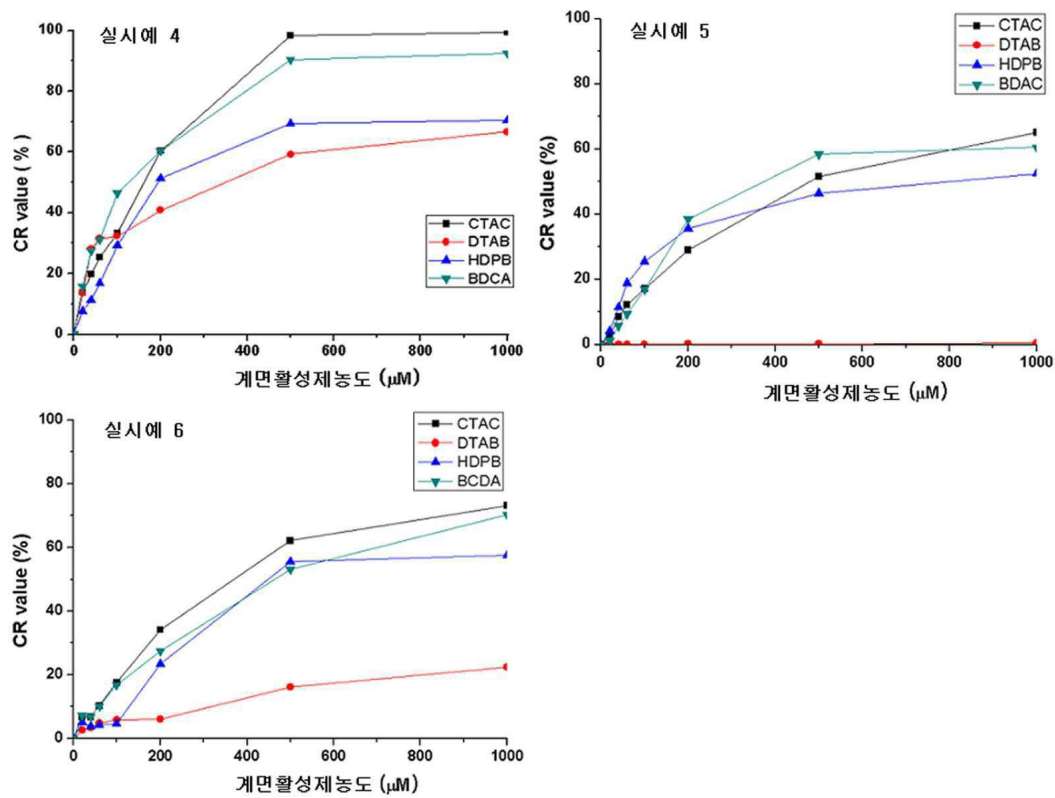
도면12



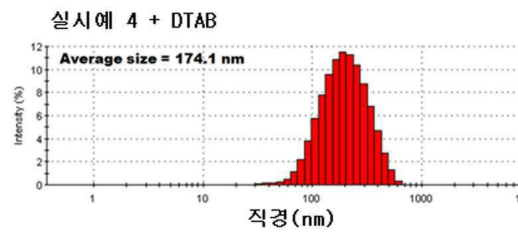
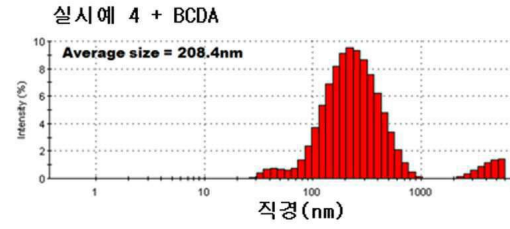
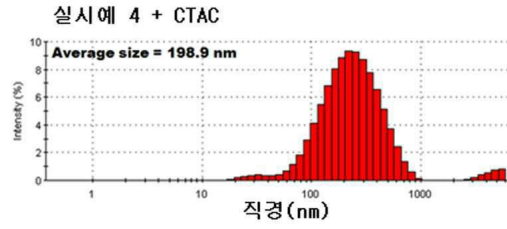
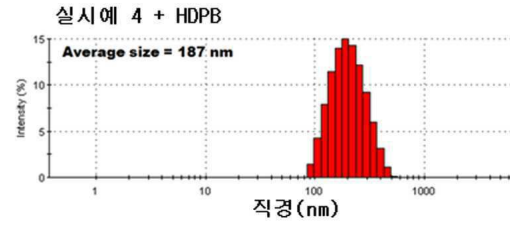
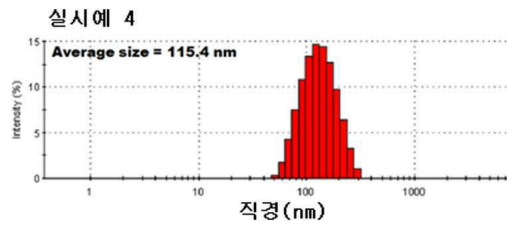
도면13



도면14



도면15



도면16

