



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월10일
(11) 등록번호 10-2143276
(24) 등록일자 2020년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/65 (2006.01)
B82Y 20/00 (2017.01) B82Y 30/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C09K 11/65 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0122721
(22) 출원일자 2018년10월15일
심사청구일자 2018년10월15일
(65) 공개번호 10-2020-0042304
(43) 공개일자 2020년04월23일
(56) 선행기술조사문헌
Appl. Mater. Interfaces, 8, pp29827-29834
(2016).*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국교통대학교산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
박성영
충청북도 충주시 봉계1길 7, 105동 1003호 (푸르지오)
최청아
충청북도 충주시 흥덕구 직지대로556번길 48
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 아이퍼스

전체 청구항 수 : 총 6 항

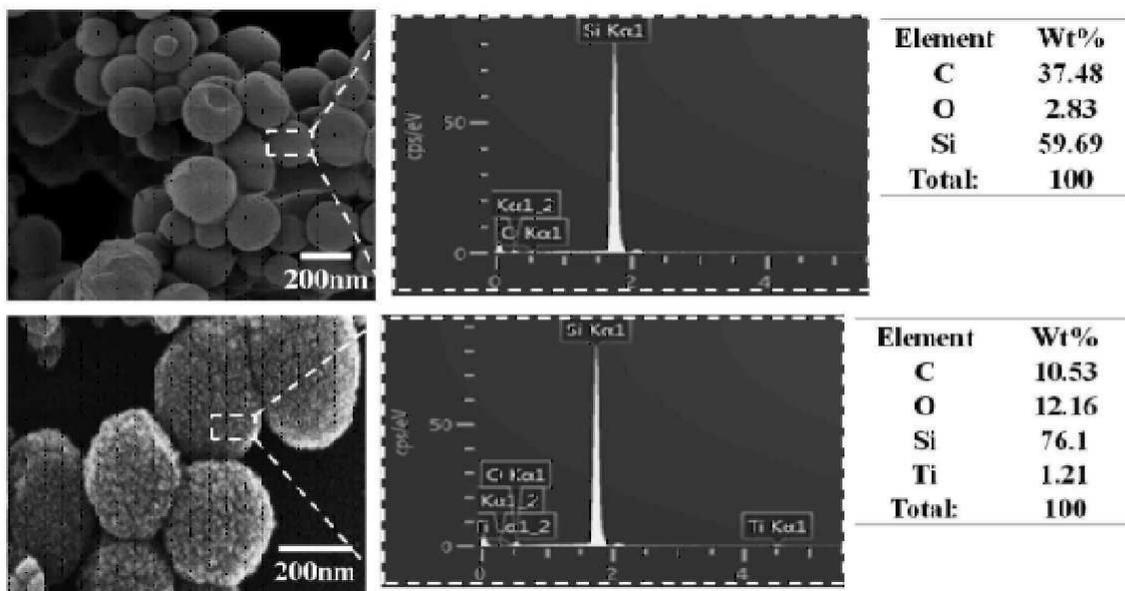
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 **친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점을 포함하는 형광필름의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 도파민 화합물과 silane 화합물, 실리카 화합물을 통해 가교된 소수성 탄소양자점을 제조한 후, 친수성 특성을 제어하기 위하여 광촉매화합물인 TiO₂ 금속입자를 도파민과의 배위결합을 통해공중합체에 결합하여 친수성과 소수성 특성을 제어할 수 있는 탄소양자점 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
B82Y 20/00 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

노상규

충청북도 괴산군 괴산읍 남산1길 55, 지안스르가
101동 1302호

- (72) 발명자

배니

충청북도 충주시 대소원면 대학로 50 국원생활관

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0005303
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국산업기술진흥원
 연구사업명 풀뿌리기업육성사업
 연구과제명 인터페이스 산업용 e-코딩 소재, 제품개발 지원사업
 기여율 1/3
 주관기관 한국교통대학교 산학협력단
 연구기간 2016.04.01 ~ 2019.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2B2002365
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구지원사업/중견연구
 연구과제명 생체 고분자기반 탄화반응을 통한 자극 감응 지능형 탄소양자점의 in situ 합성법 및 암세
 포 표적 진단/치료 연구

기여율 1/3
 주관기관 한국교통대학교 산학협력단
 연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1A6A1A03023788
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구역량강화사업/이공분야 대학중점연구소 지원사업
 연구과제명 과응답형 탄소나노소재 기반 교통융합소재개발
 기여율 1/3
 주관기관 한국교통대학교 화학산업연구소
 연구기간 2018.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

도파민 화합물을 에탄올에 용해시킨 후, 실란 화합물과 실리카 화합물 각각을 에탄올에 각각 용해시켜, 도파민 화합물 용액에 혼합하여 반응시키는 단계;

투석을 진행한 뒤, 동결건조를 통해 가루형태의 소수성 나노입자를 획득하는 단계;

상기 소수성 나노입자에 증류수를 첨가하여 용해시킨 후, 황산을 첨가해 상온에서 반응시키고, 증류수에 희석시킨 뒤 투석을 진행하고, 투석 후 동결건조를 통해 가루형태의 소수성 탄소양자점을 획득하는 단계; 및

수득한 상기 소수성 탄소양자점에 인산완충식염수 pH 8.2 ~ 8.7 용액에 용해시켜 상온에서 교반시키고, TiO₂ 가루를 인산완충식염수 pH 8.2 ~ 8.7 용액에 용해시켜 탄소양자점 용액을 첨가시키고 상온에서 교반 후, 원심분리를 통해 친수성 및 소수성 제어가 가능한 가교된 소수성 탄소양자점을 획득하는 단계; 및

키토산을 물로 희석한 아세트산에 분산시켜 pH 5.5-6.5로 조절한 후, 수득한 상기 친수성 및 소수성 제어가 가능한 가교된 소수성 탄소양자점을 에탄올에 첨가해 60 ~ 70℃에서 용해시킨 후, 첨가하여 반응시킨 후, 수산화소듐 수용액을 첨가하여 pH 6.9-7.2로 조절한 다음 증류수에 폴리바이닐알코올을 첨가하고, 80-90℃의 오븐에 건조시켜 친수성 및 소수성 제어가 가능한 소수성 형광 필름을 획득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점을 포함하는 형광필름의 제조방법.

청구항 2

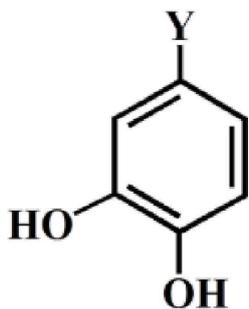
삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 도파민 화합물은 하기의 화학식 1로 구성되는 것을 특징으로 하는 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점을 포함하는 형광필름의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, Y는 CH₂CH₂NH₂CO(CH₂)₃(CH₃)₂(CH₂)₉CH₃, 및 CH₂CH₂NH₂ 중 어느 하나의 작용기를 포함하는 공중합체이다.

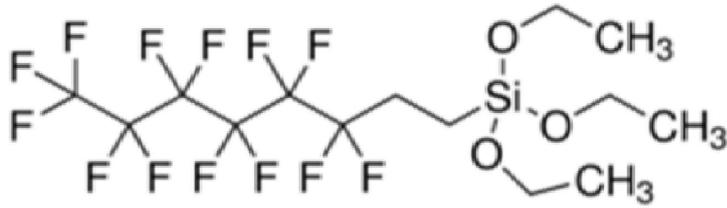
청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 실란 화합물은 하기의 화학식 2로 구성되는 것을 특징으로 하는 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입

자와 결합된 탄소양자점을 포함하는 형광필름의 제조방법:

[화학식 2]



청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 실란 화합물은, 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl triethoxysilane(*f*-silane)인 것을 특징으로 하는 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점을 포함하는 형광필름의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 실리카 화합물은, Tetraethyl orthosilicate(TEOS)인 것을 특징으로 하는 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점을 포함하는 형광필름의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 금속입자는 TiO₂이고, 도파민과의 배위결합을 통해 공중합체에 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점을 포함하는 형광필름의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 양자점은 3차원적으로 제한된 크기를 가지는 반도체성 나노크기 입자로서, 벌크 상태에서 반도체성 물질이 가지고 있지 않은 우수한 광학적, 전기적 특성을 나타낸다.
- [0003] 양자점은 같은 물질로 만들어지더라도 입자의 크기에 따라서 방출하는 빛의 색상이 달라질 수 있다. 입자의 크기가 작을수록 짧은 파장의 형광을 내며 입자의 크기가 커지면 장파장 영역으로 파장이 이동한다. 반도체 기반 양자점의 경우 일반적인 유기 형광물질에 비해 흡광계수가 100-1000배 크고 양자 효율이 높아 매우 강한 형광을 발생한다. 이와 같은 특성에 의하여, 양자점은 차세대 고효도 발광 다이오드, 바이오 센서, 레이저, 태양 전지 나노 소재 등으로 주목을 받고 있다.
- [0004] 반도체 양자점의 경우 장시간 모니터링이 가능하고 발광파장이 일정하기 때문에 바이오 이미징 분야에서 아주 많이 사용되고 있으나, 대부분이 독성을 띠는 중금속 물질을 코어 물질로 사용하므로 우수한 특성에도 불구하고 사용에 제한적이다.
- [0005] 반도체 양자점의 경우 독성물질인 카드뮴, 납, 인듐, 셀레늄, 텔루리움 등의 중금속 배출로 환경문제 및 건강에 치명적인 문제가 발생될 수 있다. 그 중 카드뮴은 잘 알려진 발암물질로 산화스트레스를 유발하여 DNA를 파괴하여 세포사멸을 유도한다. 이러한 잠재적인 독성 때문에 양자점의 물리 화학적 우수성에도 불구하고 치료 목적으로의 사용이 제한적일 수 밖에 없다. 이러한 독성을 줄이기 위한 시도로 양자점 코어를 안정적인 ZnS층이나 독성이 없는 유기물질 등으로 코팅하는 기술이 연구되고 있으나 코어에 들어있는 중금속으로 인해 사용에 제한적인 문제점이 있다.
- [0006] 반도체 양자점의 문제점을 해결하기 위한 연구로 비유기물 무독성 형광물질의 연구가 시도되고 있으며, 일 예로 수용액 분산가능, 화학적 불활성, 적은 광표백특성 등과 같은 우수한 물성을 갖는 탄소 양자점의 연구가 시도되고 있다.
- [0007] 기존의 일반적인 탄소 양자점은 흑연 나노입자를 기반으로 하고, 표면에 에폭사이드, 하이드록실기, 카르복실기 등 화학기가 결합되어 있는 구조로 알려져 있으며, 탄소나노입자, 그래핀옥사이드 나노입자로 불리운다. 탄소양자점의 주성분은 탄소(흑연나노입자)이며, 양자점의 특성을 가지고 있으므로 탄소양자점이라 한다. 탄소 양자점의 크기는 수 nm이다. 입자크기에 따라 다른 색깔을 띄고, 입자 크기에 따라 방출하며, 물에 쉽게 용해된다. Cdse 등 독성이 강한 반도체 양자점과 달리 탄소 양자점은 생체 친화적인 탄소화합물이므로 인체에 주입할 수 있는 센서 등에 응용할 수 있다.
- [0008] 하지만 탄소 양자점은 많은 분야에 응용가능성이 있음에도 불구하고 대량으로 생산할 수 있는 화학적 합성방법이 잘 알려져 있지 않으며, 탄소 양자점을 제작하는 방법에 있어서 생산효율이 낮고, 입자의 크기, 표면상태 등을 인위적으로 조절하는 것에 어려운 문제점이 있다.
- [0009] 양자점에 대한 종래 기술로, 등록특허 제10-1403534호(2014.05.28.)에서는 석탄과 흑연이 생성되는 자연적인 환경과 비슷한 조건을 조성하여 탄소 양자점을 합성하는 방법 및 촉진제를 사용함으로써 모든 종류의 유기물을 분해하여 탄소 양자점을 합성하는 것에 관해 기재되어 있으나, 형광 효율이 낮으며 양자 효율 증대를 위한 연구가 기재되어 있지 않다.
- [0010] 또한, 종래 탄소양자점에 대한 연구는 고품질의 광발광 특성을 향상시키는데 집중되어 있다. 따라서 바이오 분야에 적용할 수 있는 탄소양자점에 대해서는 기재되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1636131호
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제159976호
- (특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제1636131호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 실시예에 따르면, 도파민 화합물과 silane 화합물, 실리카 화합물을 통해 가교된 소수성 탄소양자점을 제조한 후, 친수성 특성을 제어하기 위하여 광촉매화합물인 TiO_2 금속입자를 도파민과의 배위결합을 통해공중합체에 결합하여 친수성과 소수성 특성을 제어할 수 있는 탄소양자점 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0013] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

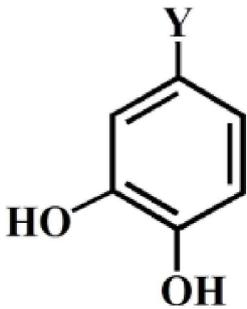
과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 제1목적은, 탄소양자점에 있어서, 도파민 화합물; 및 친수성 및 소수성 특성 제어에 사용되는 금속입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점으로서 달성될 수 있다.

[0015] 그리고 실란 화합물 및/또는 실리카화합물;을 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 도파민 화합물은 하기의 화학식 1로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] [화학식 1]

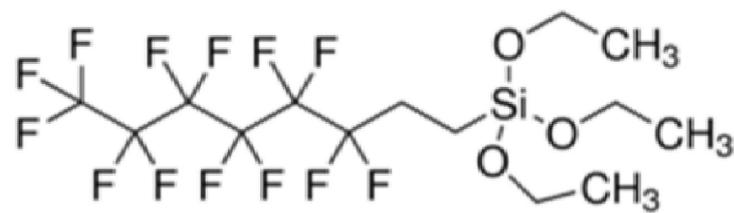


[0018]

[0019] 상기 화학식 1에서, Y는 $CH_2CH_2NH_2CO(CH_2)_3(CH_3)_2(CH_2)_9CH_3$, 및 $CH_2CH_2NH_2$ 중 어느 하나의 작용기를 포함하는 공중합체이다.

[0020] 그리고 실란 화합물은 하기의 화학식 2로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] [화학식 2]

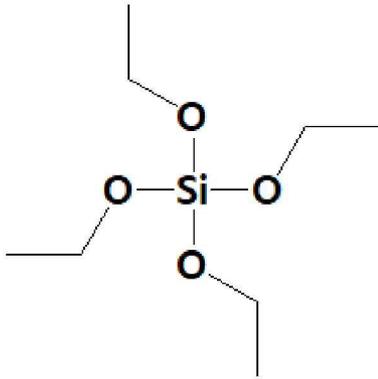


[0022]

[0023] 또한, 상기 실란 화합물은, 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl triethoxysilane(*f*-silane)인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 그리고 실리카 화합물은, 하기의 화학식 3으로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] [화학식 3]



[0026]

[0027] 또한, 실리카 화합물은, Tetraethyl orthosilicate(TEOS)인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0028] 그리고 금속입자는 TiO_2 이고, 도파민과의 배위결합을 통해 공중합체에 결합되어 있는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0029] 본 발명의 제2목적은 앞서 언급한 제 1목적에 따른 탄소양자점을 포함하는 것을 특징으로 하는 형광필름으로서 달성될 수 있다.

[0030] 본 발명의 제3목적은 탄소양자점의 제조방법에 있어서, 도파민 화합물을 인산완충식염수에 용해시킨 후 투석, 동결건조하여 가교된 소수성 나노입자를 수득하는 단계; 황산을 첨가하여 반응시킨 후, 회석, 투석 후 동결건조하여 가교된 소수성 탄소양자점을 수득하는 단계; 및 상기 가교된 소수성 탄소양자점을 인산완충식염수에 용해시킨 후, 금속입자인 TiO_2 를 첨가시키고 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점의 제조방법으로서 달성될 수 있다.

[0031] 본 발명의 제4목적은 탄소양자점의 제조방법에 있어서, 도파민 화합물을 에탄올에 용해시킨 후 실란 화합물과 실리카 화합물을 용해 시킨 후, 투석, 동결건조하여 가교된 소수성 나노입자를 수득하는 단계; 황산을 첨가하여 반응시킨 후, 회석, 투석 후 동결건조하여 소수성 탄소양자점을 수득하는 단계; 및 상기 가교된 소수성 탄소양자점을 인산완충식염수에 용해시킨 후, 금속입자인 TiO_2 를 첨가시키고 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점의 제조방법으로서 달성될 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 실시예에 따른 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점 및 그 제조방법에 따르면, 도파민 화합물과 silane 화합물, 실리카 화합물을 통해 가교된 소수성 탄소양자점을 제조한 후, 친수성 특성을 제어하기 위하여 광촉매화합물인 TiO_2 금속입자를 도파민과의 배위결합을 통해 공중합체에 결합하여 친수성과 소수성 특성을 제어할 수 있는 효과를 갖는다.

[0033] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0034] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 일실시예를 예시하는 것이며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술적 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 탄소양자점의 SEM 이미지 및 EDX 원소분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 탄소양자점의 DLS 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 탄소양자점의 Contact angle 측정결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 탄소양자점의 세포 내 바이오이미지를 확인한 결과이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조한 탄소양자점의 UV-vis 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조한 형광필름의 Contact angle 측정결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조한 형광 필름의 swelling capacity 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조한 형광 필름의 만능재료시험기 분석결과를 나타낸 그래프이다.

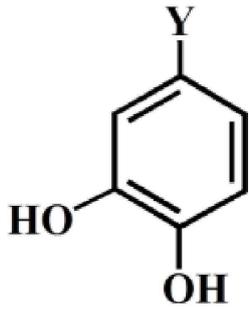
도 9는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조한 형광 필름의 자외선 조사 후 만능재료시험기 결과 값을 이미지로 나타낸 결과이다.

도 10은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조한 형광 필름의 가시광선 조사 후 만능재료시험기 결과 값을 이미지로 나타낸 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0036] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한 도면들에 있어서, 구성요소들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.
- [0037] 본 명세서의 다양한 실시예들에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 여기에 설명되고 예시되는 실시예들은 그것의 상보적인 실시예들도 포함한다.
- [0038] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소는 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0039] 아래의 특정 실시예들을 기술하는데 있어서, 여러 가지의 특정적인 내용들은 발명을 더 구체적으로 설명하고 이해를 돕기 위해 작성되었다. 하지만 본 발명을 이해할 수 있을 정도로 이 분야의 지식을 갖고 있는 독자는 이러한 여러 가지의 특정적인 내용들이 없어도 사용될 수 있다는 것을 인지할 수 있다. 어떤 경우에는, 발명을 기술하는 데 있어서 흔히 알려졌으면서 발명과 크게 관련 없는 부분들은 본 발명을 설명하는데 있어 별 이유 없이 혼돈이 오는 것을 막기 위해 기술하지 않음을 미리 언급해 둔다.
- [0041] 이하에서는 본 발명에 따른 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점의 구성에 대해 설명하도록 한다. 본 발명은 탄소양자점을 합성한 뒤 금속입자와의 결합을 통해 친수성 및 소수성 특성의 제어가 가능한 물질을 합성하는 것을 특징으로 한다.
- [0043] 본 발명에 따른 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점은 도파민 화합물; 및 친수성 및 소수성 특성 제어에 사용되는 금속입자;를 포함하여 구성된다.
- [0044] 그리고 본 발명에 따른 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점은 실란 화합물, 및 실리카화합물을 더 포함하여 구성될 수 있다. 또한 친수성 및 소수성 특성 제어에 사용된 금속입자로는 TiO₂가 사용된다. .
- [0045] 본 발명에 따른 도파민 화합물은 하기의 화학식 1로 구성된다.

[0046] [화학식 1]



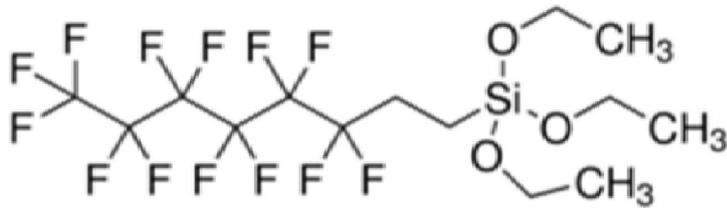
[0047]

[0048] 이러한 화학식 1에서, Y는 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$, 및 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 중 어느 하나의 작용기를 포함하는 공중합체이다.

[0049] 또한, 본 발명에 따른 도파민 화합물은 Dopa-decyl 또는 dopamine 인 것이 가장 바람직하다.

[0050] 본 발명에 따른 실란(silane) 화합물은 하기의 화학식 2로 구성될 수 있다

[0051] [화학식 2]

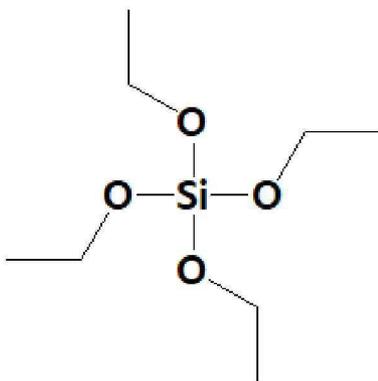


[0052]

[0053] 또한, 본 발명에 따른 실란 화합물은, 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl triethoxysilane(*f*-silane)인 것이 가장 바람직하다.

[0054] 본 발명에 따른 실리카 화합물은, 하기의 화학식 3으로 구성될 수 있다.

[0055] [화학식 3]



[0056]

[0057] 또한, 본 발명에 따른 실리카 화합물은 Tetraethyl orthosilicate(TEOS)인 것이 가장 바람직하다.

[0058] [화학식 4]



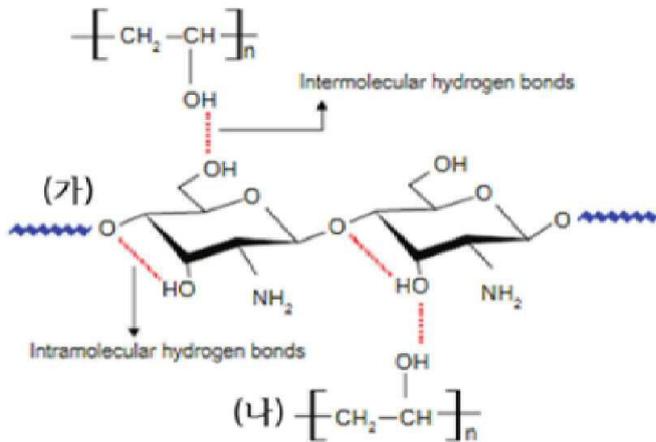
[0059]

[0060] 상기 화학식 4에서, 상기 광촉매 화합물은 TiO₂ 인 것이 가장 바람직하다

[0061] 본 발명에 따른 금속입자는 광촉매 화합물의 기능을 수행하게 되며, 이러한 금속입자는 TiO₂이고, 도파민과의 배

위결합을 통해 공중합체에 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0062] [화학식 5]



[0063]

[0064] 상기 화학식 5에서 n은 20 내지 2000의 정수이다.

[0065] 그리고 이러한 매트릭스는 (가)키토산과 (나)폴리바이닐알코올의 혼합과정에서의 소수성체인의 결합 및 수소 결합을 통해 합성된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0067] [실시예]

[0068] 이하에서는 앞서 언급한 본 발명에 따른 친수성 및 소수성 제어가 가능한 금속입자와 결합된 탄소양자점의 실시예 1과 실시예 2에 대해 보다 상세하게 설명하도록 한다.

[0070] 실시예 1 : 친수성 및 소수성 특성제어가 가능한 탄소양자점의 제조

[0071] 화학식 1 중 Y는 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 를 가지는 dopamine 화합물 5g을 100mL 둥근바닥플라스크에 충전 후 인산완충식염수 pH 8.5 용액 50mL에 완전히 용해시킨 후 상온에서 24시간동안 반응시켰다. 반응 후 24시간동안 투석을 진행한 뒤 동결건조를 통해 가루형태의 가교된 소수성 나노입자 3.876g을 수득하였다.

[0072] 상기 수득한 가교된 소수성 나노입자 1g을 바이알 병에 충전 후 증류수 5mL를 첨가하여 용해시킨 후, 황산을 10 mL 첨가해 상온에서 60초간 반응시킨다. 반응 후 증류수 185mL에 희석시킨 뒤 24시간동안 투석을 진행하였다. 투석 후 동결건조를 통해 가루형태의 가교된 소수성 탄소양자점 0.852g을 수득하였다.

[0073] 상기 수득한 가교된 소수성 탄소양자점 1g을 바이알 병에 충전 후 인산완충식염수 pH8.5 용액 5mL에 완전히 용해시킨다. TiO_2 가루 0.3g을 250mL 둥근바닥플라스크에 충전 후 인산완충식염수 pH 8.5용액 30mL에 용해시켜 위의 탄소양자점 용액을 둥근바닥플라스크에 첨가시킨다. 상온에서 24시간동안 교반 후 4000rpm의 원심분리를 통해 친수성 및 소수성 제어가 가능한 가교된 소수성 탄소양자점을 수득하였다.

[0075] 실시예 2 : 친수성 및 소수성 특성제어가 가능한 탄소양자점 기반 하이드로 겔의 제조

[0076] 화학식 1 중 Y가 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 를 가지는 dopamine 화합물 400mg을 100mL 둥근바닥플라스크에 충전 후 에탄올 10mL에 완전히 용해시킨다. f-silane 0.9mL와 TEOS 3.5mL를 에탄올 10mL에 각각 용해시켜 상기 둥근바닥플라스크에 첨가한 후 상온에서 12시간동안 반응시켰다. 반응 후 24시간동안 투석을 진행한 뒤 동결건조를 통해 가루형태의 소수성 나노입자 53mg을 수득하였다.

[0077] 상기 수득한 소수성 나노입자 1g을 바이알 병에 충전 후 증류수 5mL를 첨가하여 용해시킨 후, 황산을 10 mL 첨가해 상온에서 60초간 반응시켰다. 반응 후 증류수 185mL에 희석시킨 뒤 24시간동안 투석을 진행하였다. 투석 후 동결건조를 통해 가루형태의 소수성 탄소양자점 0.34g을 수득하였다.

[0078] 상기 수득한 소수성 탄소양자점 1g을 바이알 병에 충전 후 인산완충식염수 pH 8.5 용액 5mL에 완전히 용해시켜 상온에서 12시간동안 교반시켰다. TiO_2 가루 0.167g을 250mL 둥근바닥플라스크에 충전 후 인산완충식염수 pH 8.5용액 30mL에 용해시켜 위의 탄소양자점 용액을 둥근바닥플라스크에 첨가시킨다. 상온에서 24시간동안 교반

후 4000rpm의 원심분리를 통해 친수성 및 소수성 제어가 가능한 가교된 소수성 탄소양자점을 획득하였다.

- [0079] 키토산 100mg을 물로 희석한 1% 아세트산 5mL에 분산시켜 pH 5.5-6.5로 조절한 후 바이알 병에 충전한다. 상기 획득한 친수성 및 소수성 제어가 가능한 가교된 소수성 탄소양자점 200mg을 에탄올 5mL에 첨가해 65℃에서 용해시킨 후 혼합물이 있는 바이알 병에 첨가하여 60℃에서 12시간동안 반응시켰다. 반응 후, 혼합물에 2M 수산화소듐 수용액 150 μL 첨가하여 pH 6.9-7.2로 조절한 다음 증류수 5mL에 폴리바이닐알코올 125mg을 첨가했다. 직경 9cm의 페트리 접시에 옮겨 담아 80-90℃의 오븐에 48시간동안 건조시켰다. 건조 후, 접시에서 탈착시켜 친수성 및 소수성 제어가 가능한 소수성 형광 필름을 획득하였다.
- [0081] 이하에서는 앞서 언급한 제1, 제2실시에 따라 제조된 탄소양자점과 형광필름에 대한 실험결과에 대해 설명하도록 한다.
- [0082] 실험예 1. 유기 공중합체의 구조 확인
- [0083] 본 발명의 유기 공중합체의 구조를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다.
- [0084] 상기의 실시예 1, 실시예 2의 구조에 대한 분석을 SEM 및 EDX, DLS, H-NMR, UV-vis 등으로 확인하여 그 결과로도 1 내지 2, 도 5에 나타내었다.
- [0085] 구체적으로, 도 1은 SEM 이미지 및 EDX 원소분석 결과이다. TiO₂ 합성 전/후에 따라 SEM 이미지 및 EDX 원소분석을 실시한 결과 TiO₂가 배위결합 된 후에 입자모양이 달라졌다. 또한 원소분석 결과에서 Ti 원소의 함량이 증가함을 확인하였다.
- [0086] 도 2는 DLS 분석결과이다. 가시광선 조사에 따라 친수성 및 소수성 특성제어가 가능한 탄소양자점의 DLS를 측정 한 결과 가시광선 조사 시간이 증가함에 따라 입자사이즈가 감소하는 것을 통해 소수성인 탄소양자점이 친수성으로 변화함을 확인할 수 있다.
- [0087] 도 5는 UV-vis 분석 결과이다. 하이드로 겔 제조의 기반이 되는 나노입자 및 탄소양자점의 구조분석을 위해 UV-vis를 측정한 결과 280nm 및 360nm에서의 dopamine의 흡광도 및 TiO₂ 합성 후 넓게 분포된 흡광도 그래프를 확인할 수 있다.
- [0089] 실험예 2. TiO₂ 합성 후 광촉매효과 확인
- [0090] 상기 실시예 1, 실시예 2에서 획득한 탄소 양자점 및 형광 필름의 자외선 및 가시광선 조사에 따른 광촉매 효과를 측정하기 위하여 획득된 결과물에 대해 contact angle을 측정하였다. 그 결과를 도 3, 도 6에 나타내었다.
- [0091] 도 3은 Contact angle 측정결과이다. TiO₂ 합성 후 광촉매효과 유무를 확인하기 위해 PET 필름에 코팅한 후 물에 대한 접촉각을 측정한 결과 TiO₂ 합성 후 가시광선 및 자외선 영역의 빛을 조사한 뒤 접촉각이 감소함을 확인하였다. 이를 통해 성공적인 TiO₂의 합성과 친수성 및 소수성 특성이 제어가 가능함을 확인하였다.
- [0092] 도 6은 자외선 및 가시광선 조사에 따른 Contact angle 측정결과이다. TiO₂ 합성 후 광촉매효과 유무를 확인하기 위해 친수성 및 소수성 제어가 가능한 소수성 형광 필름의 물에 대한 접촉각을 측정한 결과 가시광선 및 자외선 영역의 빛의 조사시간이 증가함에 따라 접촉각이 감소함을 확인하였다. 이를 통해 합성된 소수성 형광 필름이 친수성 및 소수성 특성이 제어가 가능함을 확인하였다.
- [0094] 실험예 3. 세포 내 바이오 이미지 확인
- [0095] 상기 실시예 1에서 획득한 탄소 양자점의 가시광선 조사에 따른 세포 내 바이오 이미지를 확인하기 위하여 획득된 결과물에 대해 confocal을 측정하였다.
- [0096] 도 4는 가시광선 조사 시간에 따라 세포 내 바이오이미지를 확인한 결과이다. 가시광선 빛의 조사 시간에 따라 TiO₂에 의한 광촉매 효과의 증가로 인해 소수성이었던 탄소양자점이 친수성으로 바뀜에 따라 세포막부분에서 세포 내부의 전체적인 분포로 변화함을 확인하였다.
- [0098] 실험예 4. swelling capacity 측정
- [0099] 상기 실시예 2에서 획득한 형광 필름의 자외선 및 가시광선 조사에 따른 swelling capacity를 측정하였다.
- [0100] 도 7은 자외선 및 가시광선 조사 후 swelling capacity 측정 결과이다. 자외선 및 가시광선의 조사가 없을 경우

에는 낮은 swelling capacity을 보이는 반면 조사 후에는 증가된 swelling capacity를 보이는 것을 확인하였다.

[0102] 실험예 5. 만능재료시험기 측정

[0103] 상기 실시예 2에서 수득한 형광 필름의 자외선 및 가시광선 조사에 따른 연성을 확인하기 위해 만능재료시험기를 측정하였다.

[0104] 도 8은 만능재료시험기 결과이다. 만능재료시험기 측정을 통해 조사 전과 자외선 및 가시광선 조사 후의 연성을 측정한 결과 자외선 및 가시광선 조사 후에 20배 이상 증가된 연성을 확인할 수 있었다.

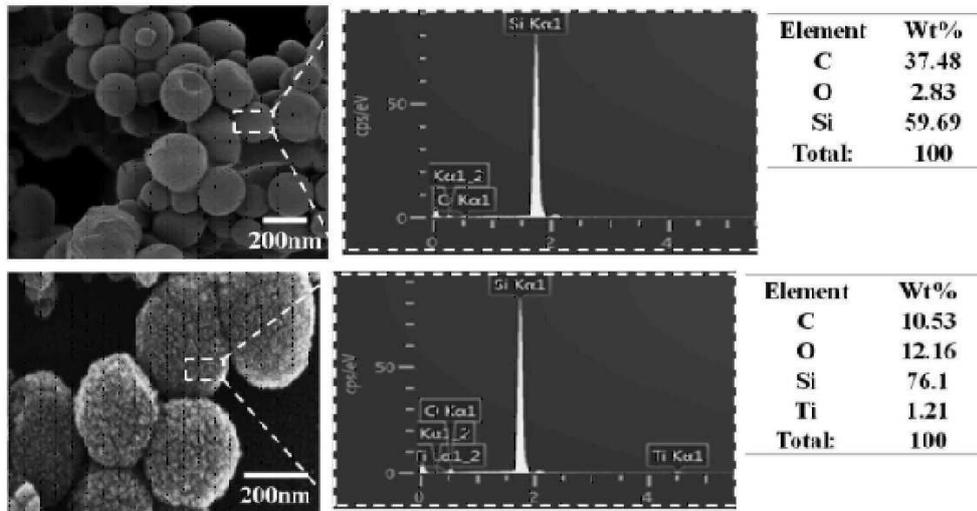
[0105] 도 9는 도 8의 자외선 조사 후 만능재료시험기 결과 값을 이미지로 나타낸 결과이다. swelling 전, swelling 후, swelling 및 자외선 조사 후 소수성 형광 필름의 연성을 측정한 결과 swelling 및 자외선 조사 후 가장 큰 연성을 가지는 것을 확인하였다.

[0106] 도 10은 도 8의 가시광선 조사 후 만능재료시험기 결과 값을 이미지로 나타낸 결과이다. swelling 전, swelling 후, swelling 및 가시광선 조사 후 소수성 형광 필름의 연성을 측정한 결과 swelling 및 가시광선 조사 후 가장 큰 연성을 가지는 것을 확인하였다.

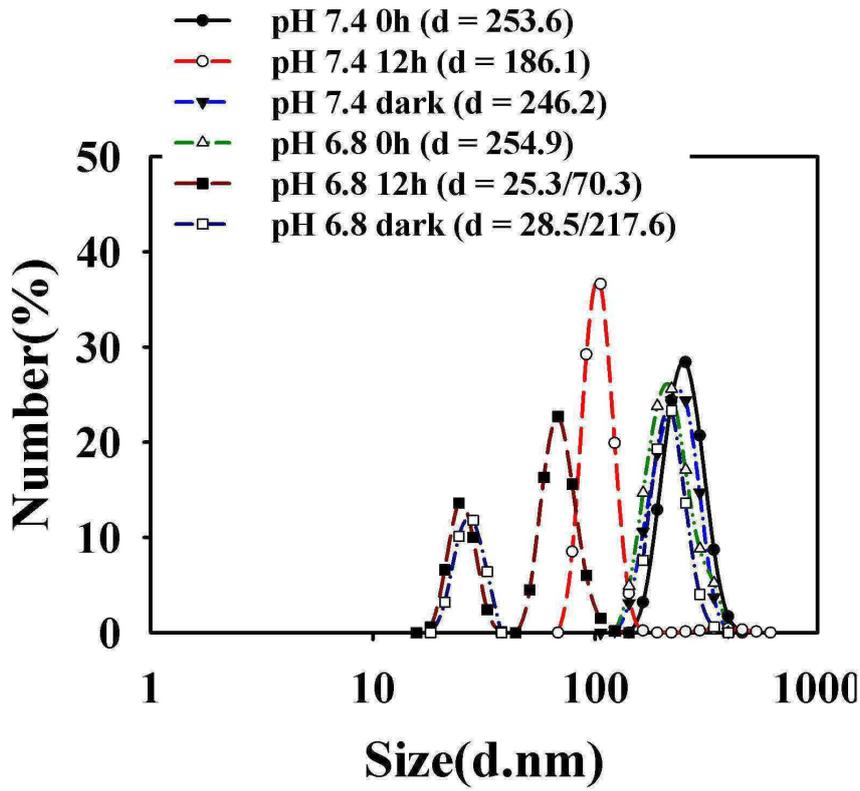
[0108] 또한, 상기와 같이 설명된 장치 및 방법은 상기 설명된 실시예들의 구성과 방법이 한정되게 적용될 수 있는 것이 아니라, 상기 실시예들은 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 구성될 수도 있다.

도면

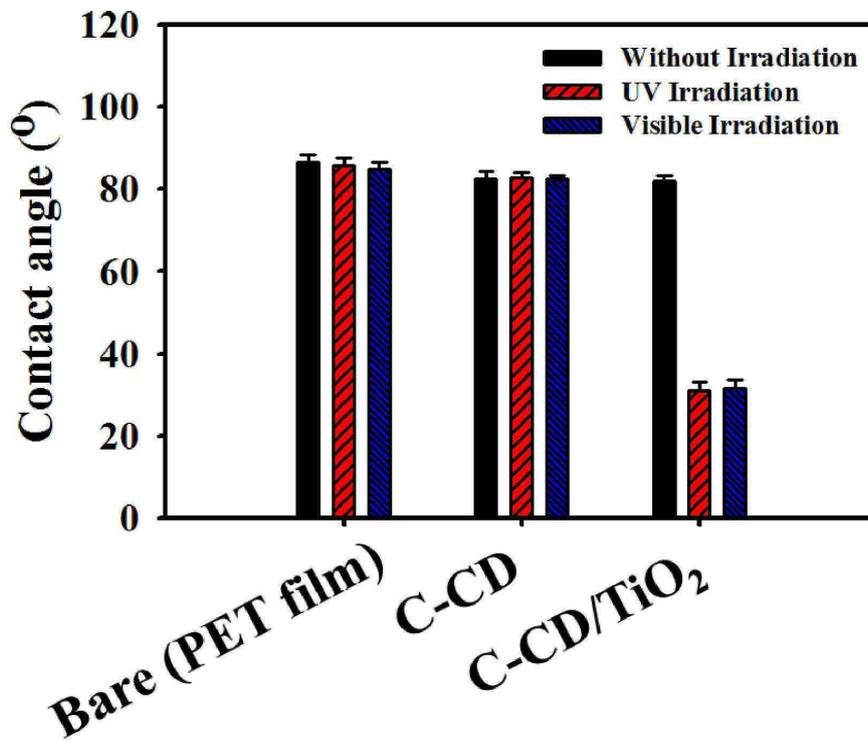
도면1



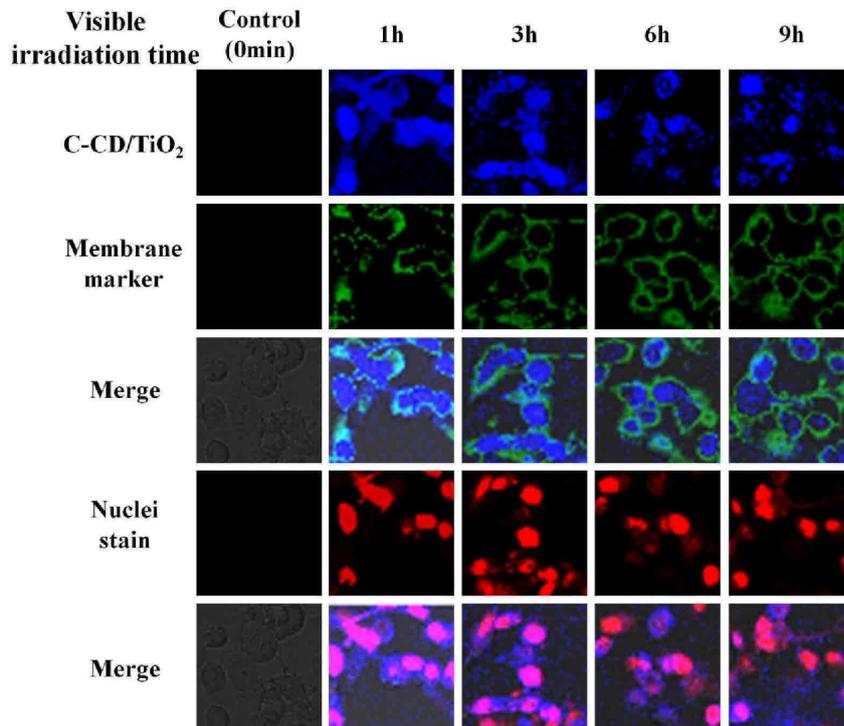
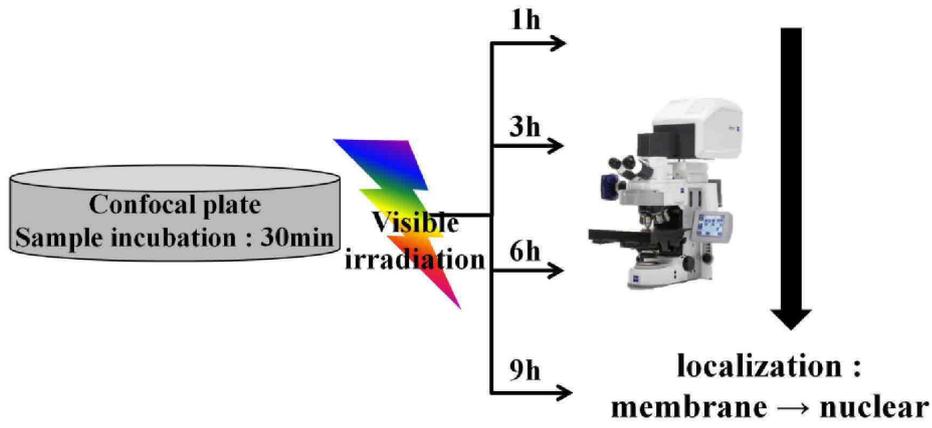
도면2



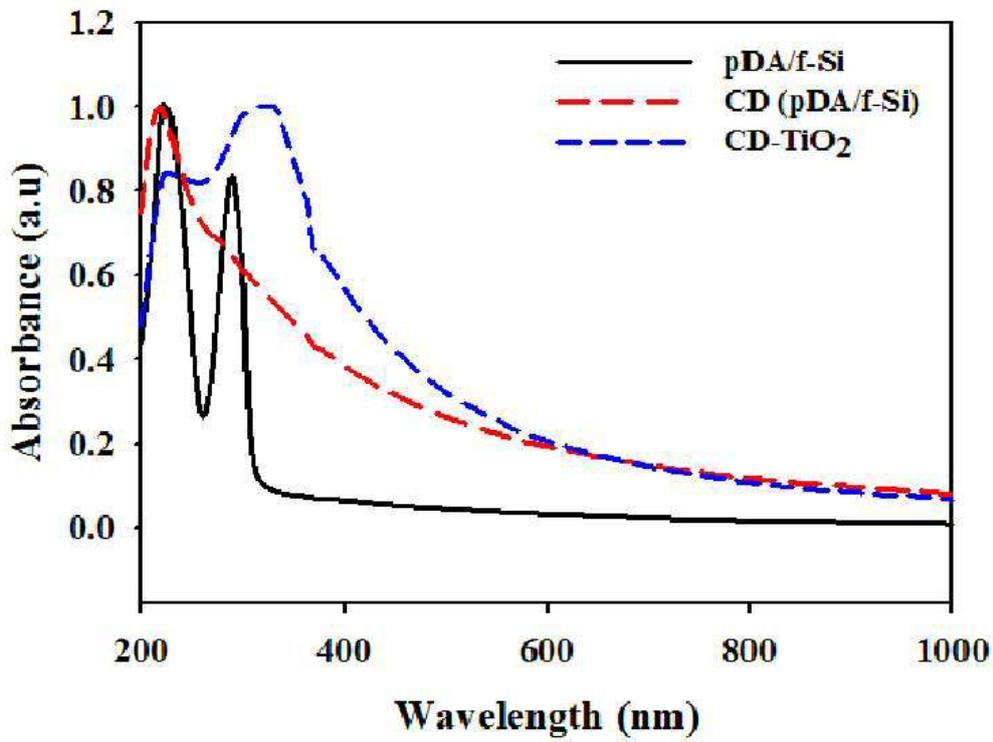
도면3



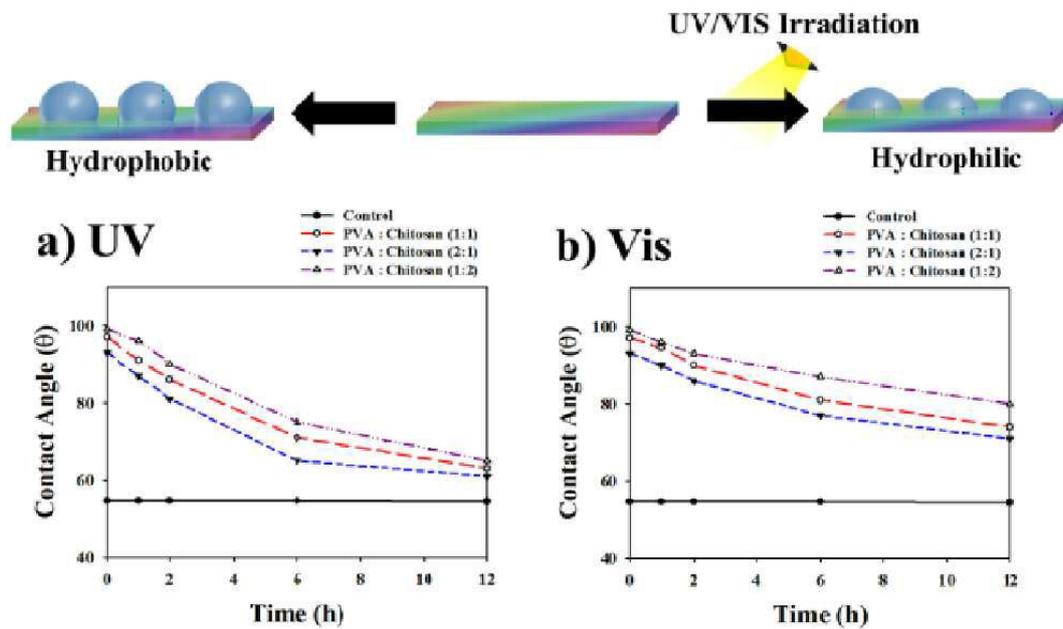
도면4



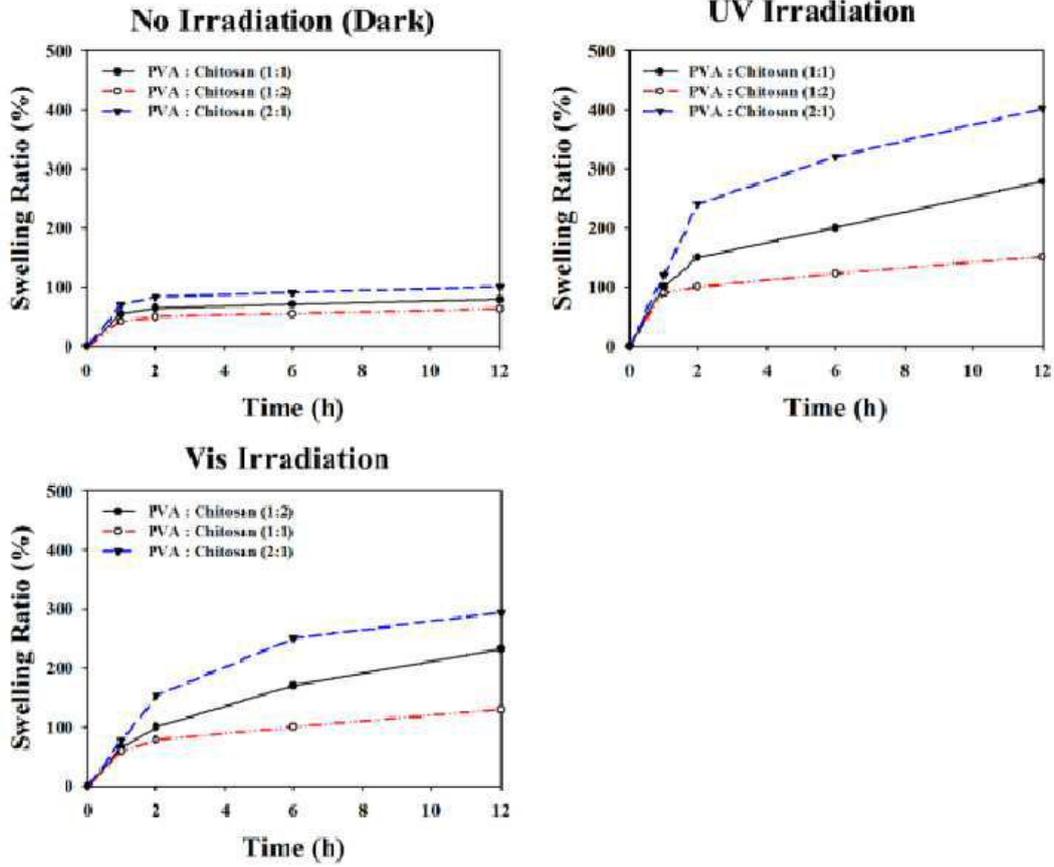
도면5



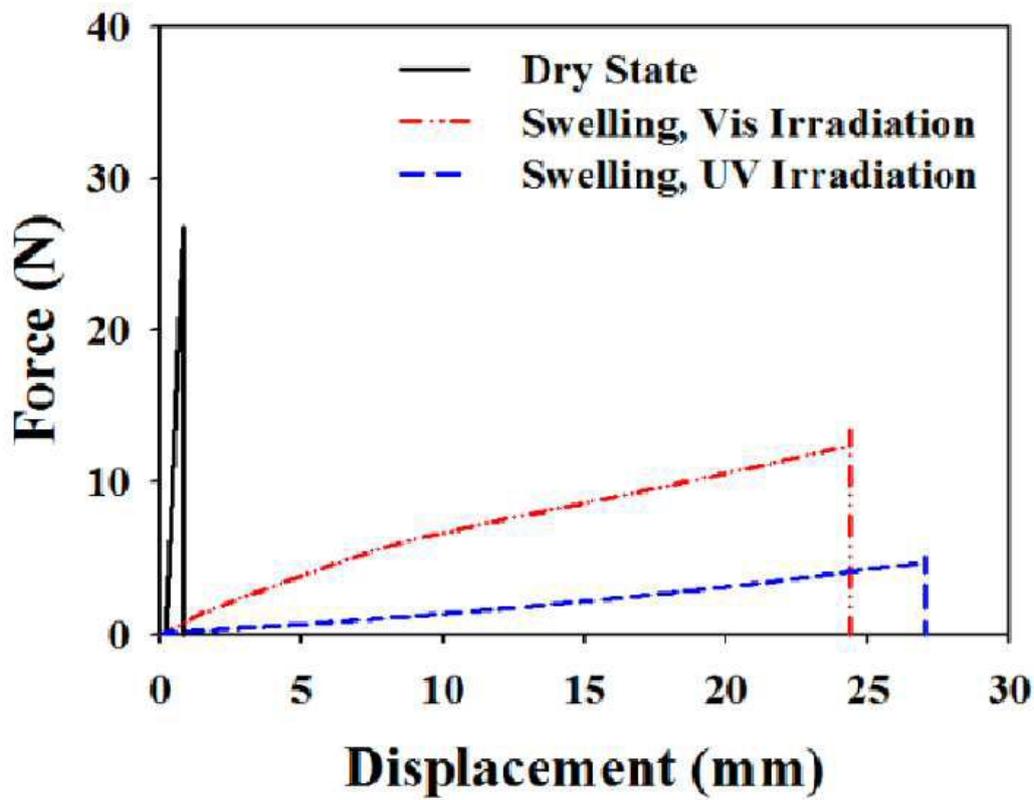
도면6



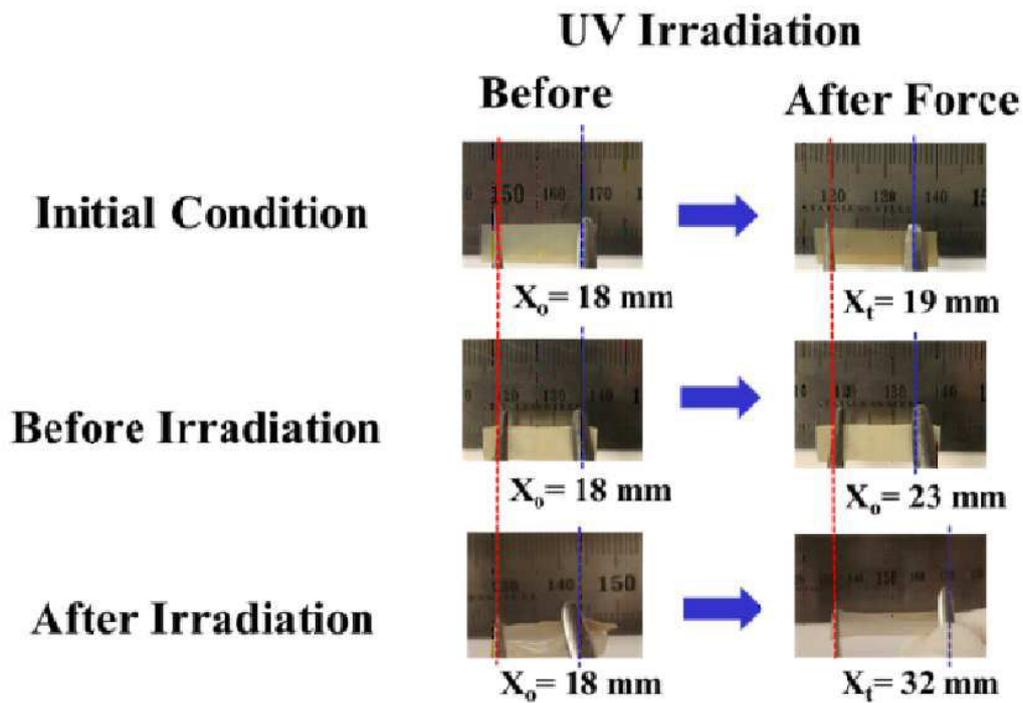
도면7



도면8



도면9



도면10

