



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월21일
(11) 등록번호 10-2254149
(24) 등록일자 2021년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/02 (2013.01)
B01J 20/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0058296
(22) 출원일자 2019년05월17일
심사청구일자 2019년05월20일
(65) 공개번호 10-2020-0132565
(43) 공개일자 2020년11월25일
(56) 선행기술조사문헌
학위논문(석사) - 한국과학기술원
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
자페르 야부즈
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
베파 로지예브
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
이주성
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
(74) 대리인
이치영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 9 항

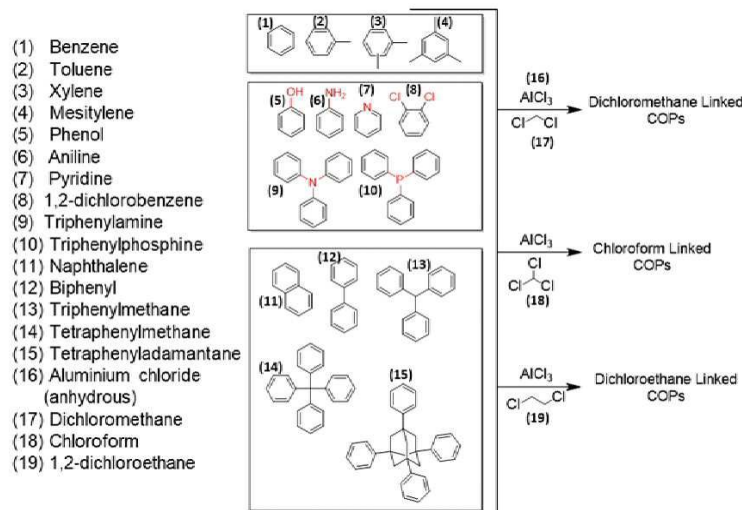
심사관 : 유은걸

(54) 발명의 명칭 용매로 연결된 다공성 공유결합 유기 고분자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 용매로 연결된 다공성 공유결합 유기 고분자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용매로 연결되어 천연가스의 운반 및 저장에 적합한 다공성 공유결합 유기 고분자 및 루이스산 촉매의 존재하에 방향족 단량체와 염소계 용매를 첨가하고 알킬화 반응시켜 상기 다공성 공유결합 유기 고분자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 실온 및 실내 압력의 조건에서 가열 단계나 정제 단계 없이도 간단하고 신속하게 다양한 크기의 기공을 갖는 다공성의 신축성 있는 공유결합 유기 고분자를 합성할 수 있으며, 상기 공유결합 유기 고분자의 유연한 다공성 네트워크 구조로 인하여 천연가스의 저장용량이 매우 높아 천연가스의 운반 및 저장에 적합하기 때문에 천연가스의 흡착제로서 다양하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/28059 (2013.01)
B01J 20/28061 (2013.01)
B01J 20/28064 (2013.01)
B01J 20/28066 (2013.01)
C08G 2261/132 (2013.01)
C08G 2261/45 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

SCI. ADV. 2017;3: E1602610
 WO2016167725 A1
 POLYM. CHEM., VOL.4, PP.1126-1131
 J. AM. CHEM. SOC., VOL.131, PP.8875-8883

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1A2B4011027
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 이공분야기초연구사업
 연구과제명 다공성 재료의 기공 내부에서의 화학작용 연구(2018)
 기여율 1/2
 과제수행기관명 한국과학기술원
 연구기간 2019.03.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017M3A7B4042140
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 원천기술개발사업
 연구과제명 (EZBARO)산업폐수에서 유가금속 회수를 위한 나노다공성 킬레이트 고분자와 이를 활용한 공정 개발(2018)(2019)
 기여율 1/2
 과제수행기관명 한국과학기술원
 연구기간 2019.02.01 ~ 2019.12.31

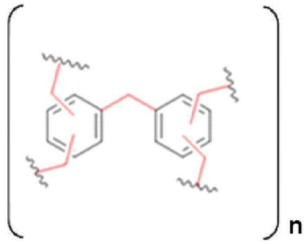
명세서

청구범위

청구항 1

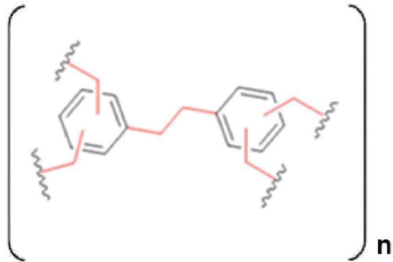
화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되고, 비표면적이 10~2500 m²/g, 기공크기가 0 초과 40 nm 이하이며, 미세다공성(microporous), 메조다공성(mesoporous) 및 매크로다공성(macroporous) 구조가 혼합된 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 유연한 다공성 공유결합 유기 고분자:

[화학식 1]



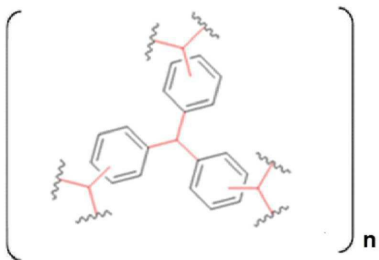
n은 10~100,000의 정수이다.

[화학식 2]



n은 10~100,000의 정수이다.

[화학식 3]



n은 10~100,000의 정수이다.

청구항 2

삭제

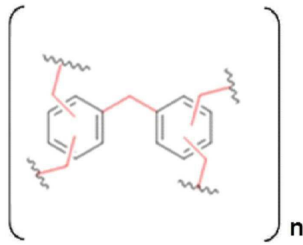
청구항 3

삭제

청구항 4

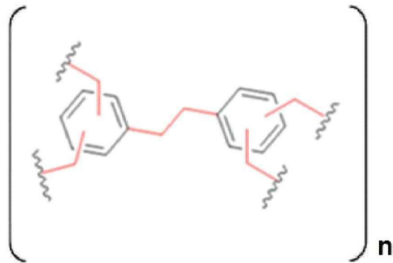
루이스산 촉매의 존재하에 방향족 단량체와 염소계 용매를 첨가하여 프리델-크래프츠 알킬화 원-포트 중합반응(one-pot polymerization)시켜 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 다공성 공유결합 유기 고분자를 제조하는 단계를 포함하는 제1항의 유연한 다공성 공유결합 유기 고분자의 제조방법:

[화학식 1]



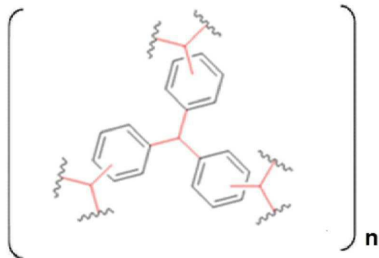
n은 10~100,000의 정수이다.

[화학식 2]



n은 10~100,000의 정수이다.

[화학식 3]



n은 10~100,000의 정수이다.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 방향족 단량체 100중량부에 대하여 염소계 용매 500~20000중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 다공성 공유결합 유기 고분자의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 루이스산 촉매는 알루미늄 클로라이드(aluminum chloride, AlCl₃)인 것을 특징으로 하는 다공성 공유결합 유기 고분자의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 방향족 단량체는 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 메시틸렌(mesitylene), 페놀(phenol), 아닐린(aniline), 피리딘(pyridine), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene), 트리페닐아민(triphenylamine), 트리페닐포스핀(triphenylphosphine), 나프탈렌(naphthalene), 바이페닐(biphenyl), 트리페닐메탄(triphenylmethane), 테트라페닐메탄(tetraphenylmethane), 테트라페닐아다만탄(tetraphenyladamantane), 다이페닐에테르, 트리페닐벤젠, 트리페닐메탄 및 다이페닐아민으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 다공성 공유결합 유기 고분자의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 염소계 용매는 다이클로로메탄(dichloromethane), 클로로포름(chloroform) 또는 1,2-다이클로로에탄(1,2-dichloroethane)인 것을 특징으로 하는 다공성 공유결합 유기 고분자의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 염소계 용매는 상기 방향족 단량체를 연결하는 링커(linker)인 것을 특징으로 하는 다공성 공유결합 유기 고분자의 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 반응은 비활성 기체의 조건 및 -25~125℃에서 24~72시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 공유결합 유기 고분자의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항의 유연한 다공성 공유결합 유기 고분자를 포함하는 천연가스 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용매로 연결된 다공성 공유결합 유기 고분자(covalent organic polymers, COPs) 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용매로 연결되어 천연가스의 운반 및 저장에 적합한 다공성 공유결합 유기 고분자 및 루이스산(Lewis acid) 촉매의 존재하에 방향족 단량체와 염소계 용매를 첨가하고 알킬화 중합 반응시켜 상기 다공성 공유결합 유기 고분자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 대기 중 이산화탄소 농도가 증가함에 따라 지구 온난화의 문제가 발생하고 석유 매장량이 고갈되면서 석유보다 환경친화적이고 풍부한 에너지 자원이 요구되고 있다. 또한, 차량은 석유 소비의 약 50%를 차지하는 주요 석유 소비 분야인데, 최근에, 차량 이용 증가로 인하여 대기 오염의 정도가 심각해지고 있으므로 이를 해결하고 한정된 양의 석유를 대체할 수 있는 에너지 자원으로서는 천연가스에 대한 관심이 급증하고 있다.

[0004] 천연가스는 석유보다 환경적으로 더 깨끗하다 (낮은 CO₂ 배출량, 낮은 NO_x 및 독성 발암 물질). 또한, 전 세계적으로 발견된 천연가스 하이드레이트(hydrate)의 모든 매장지에서 약 368조 입방 미터(cubic meters)의 천연가스를 얻을 수 있으므로 풍부한 에너지 자원이다.

- [0005] 그러나 천연가스의 밀도가 낮으면 운반 및 저장이 어려워서 다양한 용도 및 장소에서 사용할 수 없다. 천연가스는 주로 약 95 %의 메탄 가스(methane gas)와 CO₂의 잔류량을 갖는 에탄 프로판(ethane propane)과 같은 고급 알칸으로 구성된다. 대기 조건에서, 메탄(천연가스의 주성분)은 밀도가 매우 낮다(25 °C, 1 atm에서 0.656 g/L).
- [0006] 종래에는, 천연가스의 저장 및 운반에 두 가지의 방법이 사용되었다: 압축 천연가스(Compressed Natural Gas, CNG)와 액화 천연가스(Liquefied Natural Gas, LNG)이다. 압축 천연가스에서, 천연가스는 상온에서 고압 탱크(최대 300 bar)에 저장되는 반면에, 액화 천연가스에서는 상압의 저온(-162°C)에서 액화된다.
- [0007] 압축 천연가스를 사용하면 300 bar와 같이 매우 높은 압력으로 인해 안전 문제가 발생하므로 차량에서 사용하기가 어렵다. 고압의 가스가 압축 천연가스에 사용됨에도 불구하고, 동일한 부피의 탱크에서 석유보다 4배 낮은 밀도를 저장할 수 있다. 게다가, 고압 탱크는 특정 디자인(구형 및 원통형)을 갖는 무겁고 값 비싼 재료를 필요로 하기 때문에 차량 내부의 시스템에 포함하기가 훨씬 어려워진다.
- [0008] 액화 천연가스는 압축 천연가스 보다 2.5배 높은 에너지 밀도를 저장할 수 있다. 그러나 동일한 부피의 탱크에 있는 휘발유의 에너지의 65 %만 저장할 수 있다. 액화 천연가스의 높은 에너지 밀도에도 불구하고, 저장 및 운반을 위해서는 무겁고 크고 값비싼 절연재(insulating materials)가 요구된다. 게다가, 천연가스를 액화시키기 위해서는 높은 에너지가 필요하고, 열 손실이 항상 존재하기 때문에 극저온(cryogenic) 조건에서도 저온을 유지하는 것이 어렵다. 따라서, 압축 천연가스와 액화 천연가스의 문제점을 해결할 수 있는 새로운 방법에 대한 개발이 진행되고 있다.
- [0009] 흡착 천연가스(Adsorbed Natural Gas, ANG) 시스템에서 다공성의 흡착제는 천연가스를 압축 천연가스 보다 낮은 압력과 액화 천연가스보다 높은 온도에서 저장하는 데 사용할 수 있다. 압축 천연가스와 비교하여 흡착 천연가스 시스템은 안전하고(낮은 압력), 저렴하며(낮은 압력 로딩), 더 가벼운(보다 얇은 탱크) 방식으로 천연가스를 저장할 수 있다. 압축 천연가스 탱크에서는 형태가 구형 및 원통형으로 제한되지만, 흡착 천연가스에서는 더 다양한 형태의 탱크가 사용될 수 있다.
- [0010] 미국의 에너지부(United States Department of Energy, DOE)는 흡착 천연가스 흡착제에 대하여 0.5 g/g의 중량 측정 작동 용량(gravimetric working capacity) 및 263 cm³/cm³의 용적 측정 작동 용량(volumetric working capacity) (250 bar에서 압축 천연가스 시스템)의 목표를 설정하였다.
- [0011] 메탄 저장 적용을 위한 물질을 고려하는 경우에, 고압이 요구되며 고압의 신축성 있는 비-다공성 또는 저-다공성의 재료는 고압에서 매우 다공성이 되고 다량의 가스를 흡착할 수 있다. 대기 조건에서 물질이 반드시 다공성일 필요는 없다. 5 bar 이하로 흡착된 가스는 운반 될 수 없기 때문에 물질이 대기 조건 또는 최대 5 bar에서 비-다공성인 것이 훨씬 바람직하다.
- [0012] 네트워크 구조를 갖는 공유결합 유기 고분자(Covalent Organic Polymers, COP)는 천연가스의 고압 저장을 위한 흡착제로서 사용될 수 있다. 천연가스는 네트워크 고분자의 구멍 표면에 고밀도로 흡착될 수 있기 때문이다. 공유결합 유기 고분자는 저렴한 석유 기반 유기 화학 물질을 필요로 하기 때문에 값싼 방법으로 합성될 수 있다. 또한 유기 고분자 물질은 기존의 무기 또는 유기-무기 물질보다 낮은 밀도를 갖는다(Ma, S. et al., Chemical Communications 46, 44-53; Furukawa, H. et al., Journal of the American Chemical Society 131, 8875-8883; Lee, J.-Y. et al., Chemical Communications, 2670-2672; Jiang, Lu, W. et al. Chemistry of Materials 22, 5964-5972; Rabbani, M. G. et al., Chemistry of Materials 24, 1511-1517; Cui, Y. et al., Chinese Journal of Chemistry 33, 131-136; Goworek, J. et al., Materials Chemistry and Physics 77, 276-280; Mason, J. A. et al. Nature 527, 357-361; Guo, Z. et al. Angewandte Chemie International Edition 50, 3178-3181, Liu, G. et al., Journal of Materials Chemistry A 3, 3051-3058; Li, L. et al., ACS Applied Materials & Interfaces 7, 201-208; Ben, T. et al. Energy & Environmental Science 4, 3991-3999).
- [0014] 이에 본 발명자들은, 천연가스의 운반 및 저장에 적합한 공유결합 유기 고분자를 개발하고자 예의 노력한 결과, 루이스산 촉매의 존재 하에서 방향족 단량체와 과량의 염소계 용매를 첨가하여 프리델-크라프트스 알킬화 중합반응(Friedel-Crafts alkylation polymerization)시킬 경우, 실온 및 실내 압력의 조건에서 가열 단계나 정제 단계 없이도 간단하고 신속하게 다양한 크기의 기공을 갖는 다공성의 신축성 있는 공유결합 유기 고분자를 합성할 수 있으며, 상기 공유결합 유기 고분자의 유연한 다공성 네트워크 구조로 인하여 천연가스의 저장용량(storage

capacity)이 매우 높아 천연가스 흡착제로 유용하다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

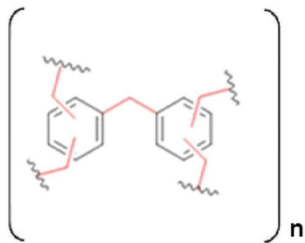
[0016] 본 발명의 목적은 유연한 다공성 네트워크 구조를 가짐으로써 저장용량(storage capacity)이 매우 커서 천연가스의 운반 및 저장에 적합한 다공성 공유결합 유기 고분자 및 이를 포함하는 천연가스 흡착제를 제공하는데 있다.

[0017] 본 발명의 다른 목적은 실온 및 실내기압의 조건에서 가열 단계나 정제 단계 없이 간단하게 저렴한 비용으로 상기 다공성 공유결합 유기 고분자를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 공유결합 유기 고분자를 제공한다.

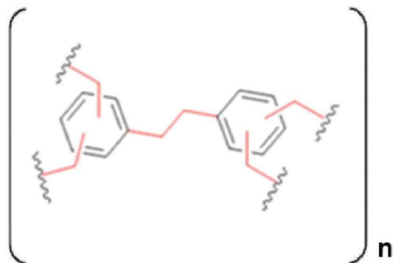
[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] n은 10~100,000의 정수이다.

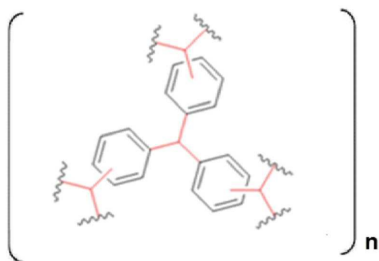
[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] n은 10~100,000의 정수이다.

[0026] [화학식 3]

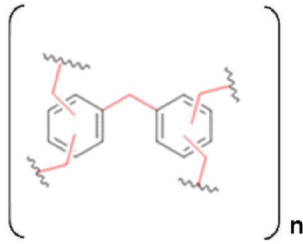


[0027]

[0028] n은 10~100,000의 정수이다.

[0030] 본 발명은 또한, 루이스산 촉매의 존재하에 방향족 단량체와 염소계 용매를 첨가하여 프리델-크래프츠 알킬화 중합반응시켜 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 다공성 공유결합 유기 고분자를 제조하는 단계를 포함하는 다공성 공유결합 유기 고분자의 제조방법을 제공한다.

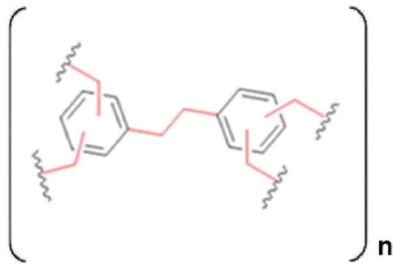
[0031] [화학식 1]



[0032]

n은 10~100,000의 정수이다.

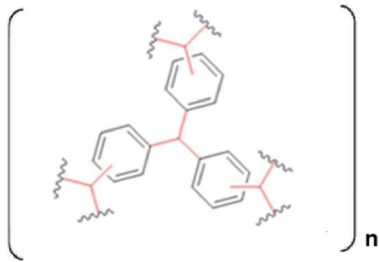
[0034] [화학식 2]



[0035]

n은 10~100,000의 정수이다.

[0037] [화학식 3]



[0038]

n은 10~100,000의 정수이다.

[0041] 본 발명은 또한, 상기 다공성 공유결합 유기 고분자를 포함하는 천연가스 흡착제를 제공한다.

발명의 효과

[0043] 본 발명에 따른 다공성 공유결합 유기 고분자는 신축성이 있으며 저장용량이 매우 커서 천연가스의 운반 및 저장에 적합하기 때문에 천연가스의 흡착제로서 다양하게 활용될 수 있다. 또한, 상기 다공성 공유결합 유기 고분자의 제조방법은 실온 및 실내기압의 조건에서 가열 단계나 정제 단계를 필요로 하지 않고 간단하고 신속한 원-포트 중합반응(one-pot polymerization)에 의하여 제조할 수 있으며, 주위에서 쉽게 구할 수 있는 저비용의 루이스산 촉매, 방향족 단량체 및 염소계(chlorinated) 용매를 사용하므로 제조비용이 저렴하고 공업적으로 대규모 생산이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 루이스산 촉매의 존재하에서, 방향족 단량체와 과량의 염소계 용매간의 알킬화 반응으로 고분자 네트워크(network) 구조의 중합체가 형성되는 것을 나타내는 개략적인 도면이다.

도 2는 푸리에-변환 적외선 스펙트럼(Fourier-Transform Infrared spectrum)을 이용하여 용매로 연결된 공유결합 유기 고분자의 구조를 분석한 결과를 나타내는 도면이다.

도 3은 핵 자기 공명 분광법(Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, NMR)을 이용하여 용매로 연결된 공유

결합 유기 고분자의 구조를 분석한 결과를 나타내는 도면이다.

도 4는 다이클로로메탄(dichloromethane)과 1,2-다이클로로에탄(1,2-dichloroethane)으로 연결된 공유결합 유기 고분자(COP 128-130 및 152)의 아르곤 흡착 및 탈착 등온선(Argon adsorption and desorption isotherms)을 나타내는 도면이다.

도 5는 클로로포름(chloroform)으로 연결된 연결된 공유결합 유기 고분자(COP 134-142)의 아르곤 흡착 및 탈착 등온선을 나타내는 도면이다.

도 6은 다이클로로메탄과 1,2-다이클로로에탄으로 연결된 공유결합 유기 고분자(COP 128-130 및 152)의 기공 크기 분포를 나타내는 도면이다.

도 7은 클로로포름으로 연결된 연결된 공유결합 유기 고분자(COP 134-142)의 기공 크기 분포를 나타내는 도면이다.

도 8은 273 K, 최대 100 bar에서 COP-150의 고압 메탄 흡착 등온선(High-pressure methane adsorption isotherm)을 나타내는 도면이다.

도 9는 278 K, 최대 100 bar에서 COP-150의 고압 메탄 흡착 등온선을 나타내는 도면이다.

도 10은 283 K, 최대 100 bar에서 COP-150의 고압 메탄 흡착 등온선을 나타내는 도면이다.

도 11은 273 K, 최대 100 bar에서 COP-148의 고압 메탄 흡착 등온선을 나타내는 도면이다.

도 12는 278 K, 최대 100 bar에서 COP-148의 고압 메탄 흡착 등온선을 나타내는 도면이다.

도 13은 283 K, 최대 100 bar에서 COP-148의 고압 메탄 흡착 등온선을 나타내는 결과이다.

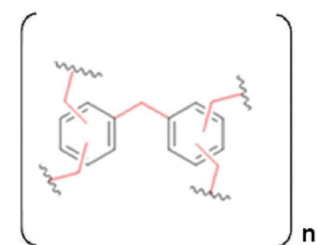
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0048] 본 발명에서는 알루미늄 클로라이드(AlCl₃)와 같은 루이스산 촉매의 존재하에서 방향족 단량체(aromatic monomers)와 과량의 염소계 용매(chlorinated solvents)를 프리델-크래프츠 알킬화 중합반응을 통하여 합성한 용매가 링커로서 연결된 공유결합 유기 고분자는 유연한 다공성 네트워크 구조를 가짐으로써 저장용량이 매우 커서 천연가스의 운반 및 저장에 적합하며, 실온 및 실내기압의 조건에서 가열 및 정제 단계를 필요로 하지 않아 간단하고 신속하며 쉽게 구할 수 있는 반응물질을 사용하므로 제조비용이 저렴하고 공업적으로 대규모 생산이 가능하다는 것을 확인하였다.

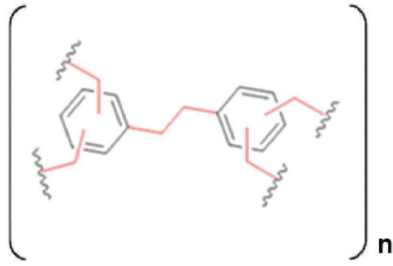
[0049] 따라서, 본 발명은 일 관점에서 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 공유결합 유기 고분자에 관한 것이다.

[0050] [화학식 1]



[0051]
[0052] n은 10~100,000의 정수이다.

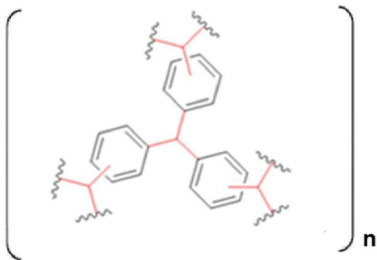
[0053] [화학식 2]



[0054]


[0055] n은 10~100,000의 정수이다.


[0056] [화학식 3]




[0057]

[0058] n은 10~100,000의 정수이다.

[0059] 상기 화학식 1에서 각각의  에 각각 화학식 1의 반복단위(단위체)가 결합하여 단위체의 개수가 10~100,000인 고분자를 생성한다.

[0060] 또한, 상기 화학식 2에서 각각의  에 각각 화학식 2의 반복단위(단위체)가 결합하여 단위체의 개수가 10~100,000인 고분자를 생성한다.

[0061] 또한, 상기 화학식 3에서 각각의  에 각각 화학식 3의 반복단위(단위체)가 결합하여 단위체의 개수가 10~100,000인 고분자를 생성한다.

[0063] 본 발명은 다른 관점에서 루이스산 촉매의 존재하에 방향족 단량체와 염소계 용매를 첨가하여 프리델-크래프츠 알킬화 중합반응시켜 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 다공성 공유결합 유기 고분자를 제조하는 단계를 포함하는 다공성 공유결합 유기 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

[0064] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 공유결합 유기 고분자의 비표면적은 10~2500 m²/g, 바람직하게는 15~1700 m²/g 일 수 있다.

[0065] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 공유결합 유기 고분자는 미세다공성(microporous), 메조다공성(mesoporous) 및 매크로다공성(macroporous) 구조가 혼합된 형태로 존재할 수 있다.

[0066] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 방향족 단량체 100중량부에 대하여 염소계 용매 500~20000중량부를 첨가할 수 있다.

[0067] 상기 염소계 용매의 함량 범위 내에서 용매 연결 고분자가 형성되는 효과가 있다.

[0068] 상기 루이스산 촉매는 알루미늄 클로라이드(aluminum chloride, AlCl₃)일 수 있으나, 방향족 단량체와 염소계 용매의 프리델-크래프츠 알킬화 반응을 일으키는 루이스산 촉매 역할을 할 수 있는 물질이라면 제한 없이 사용 가능하다.

[0069] 본 발명에 있어서, 상기 방향족 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 메시틸렌(mesitylene), 페놀(phenol), 아닐린(aniline), 피리딘(pyridine), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene), 트리페닐아민

(triphenylamine), 트리페닐포스핀(triphenylphosphine), 나프탈렌(naphthalene), 바이페닐(biphenyl), 트리페닐메탄(triphenylmethane), 테트라페닐메탄(tetraphenylmethane), 테트라페닐아다만탄(tetraphenyladamantane), 다이페닐에테르, 트리페닐벤젠, 트리페닐메탄 및 다이페닐아민으로 구성된 군에서 1종 이상 선택할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

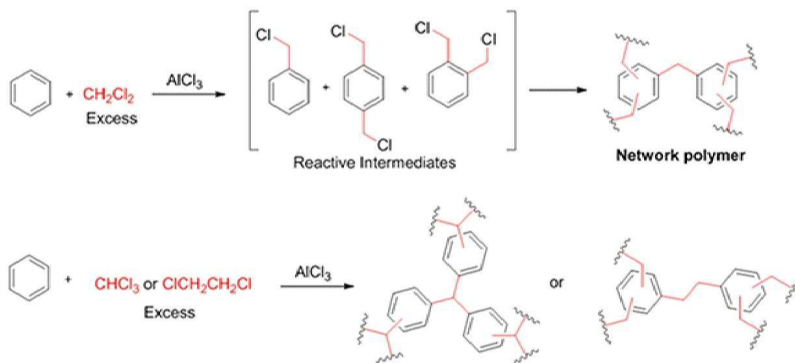
[0070] 본 발명에 있어서, 상기 염소계 용매는 다이클로로메탄(dichloromethane), 클로로포름(chloroform) 또는 1,2-다이클로로에탄(1,2-dichloroethane)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 본 발명에 있어서, 상기 과량의 염소계 용매는 상기 방향족 단량체를 연결하는 링커(linker)와 용매인 두 가지의 역할을 할 수 있다. 과량의 링커는 네트워크 구조를 형성하였으며, 방향족 단량체와 염소화 용매의 반응으로 형성된 반응성이 높은 중간체는 자기 중합 반응을 통하여 다중 치환 방향족 화합물보다는 고분자량 네트워크 중합체를 제공한다.

[0072] 본 발명의 구체적인 실시예에 있어서, 공유결합 유기 고분자를 합성하기 위하여 사용된 방향족 단량체(1-15), 염소계 용매(17-19) 및 루이스산 촉매(16)로 사용할 수 있는 유기 화합물은 도 1에 나타낸 바와 같으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 본 발명의 구체적인 실시예에 의한 공유결합 유기 고분자의 반응식은 다음과 같다. 상기 다공성 공유결합 유기 고분자는 네트워크(network) 구조를 가지며, 반응성이 높은 중간체의 자기-중합반응(self-polymerization)을 통해 형성된다.

[0074] [반응식 1]



[0075] 본 발명에 있어서, 상기 반응은 비활성 기체의 조건의 $-25\sim 125^\circ\text{C}$ 에서 24~72시간 동안 수행할 수 있다.

[0077] 본 발명에 있어서, 상기 반응은 원-포트 중합반응(one-pot polymerization)일 수 있다. 본 발명에서 "원-포트 중합반응"은 2단계 이상의 반응과정에 의해 목표 화합물을 합성하는 경우, 도중 각 단계의 생성물(중간 생성물)을 단리 정제함이 없이 하나의 반응용기 속에서 다음 단계의 반응물을 가하여 반응시키는 방법을 계속적으로 하여 목표 화합물을 얻는 합성조작을 의미한다. 중간 생성물의 단리 정제에 따른 물질의 손실을 피할 수 있으므로 부생물이 다음 단계의 반응을 방해하지 않는 한, 하나하나 중간 생성물을 단리 정제하여 다음 단계로 진행하는 방법에 비해 모든 수율이 향상되는 것이 일반적이다.

[0079] 본 발명에서는 상기 다공성 공유결합 유기 고분자가 다양한 크기의 기공을 가지며, 신축성이 있고 저장용량이 미국의 에너지부(DOE)에서 설정한 목표보다 훨씬 높으며, 상기 고분자의 유연한 다공성 네트워크 구조가 ANG 시스템에 매우 이상적이라는 것을 확인하였다.

[0080] 따라서, 본 발명은 또 다른 일 관점에서, 상기 다공성 공유결합 유기 고분자를 포함하는 천연가스 흡착제에 관한 것이다.

[0081] 본 발명에 있어서, 생성된 공유결합 유기 고분자는 비다공성(nonporous) 구조에서 고다공성(highly porous) 구조까지 될 수 있는 초고표면적을 나타내며, BET 표면적은 미세다공성(microporous), 메조다공성(mesoporous) 및 매크로다공성(macroporous) 구조의 혼합물을 갖는 $10\sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ 범위일 수 있다.

[0082] 5 bar 이하의 흡착 능력은 ANG 기술에서 사용할 수 없기 때문에, 유연한 다공성 네트워크 구조는 낮은 압력에서 낮은/비다공성 특성을 나타내지만, 높은 압력 구조에서는 높은 다공성이 되어 높은 흡착 능력을 가질 수 있다.

단단한 다공성 재료와는 달리, 본 발명에 의한 유연한 고분자는 높은 재사용 능력을 보여준다.

[0083] 본 발명의 구체적인 실시예에 있어서, 합성한 COP 124 내지 152의 비표면적의 범위를 분석하기 위하여 BET(Brunauer-Emett-Teller) 표면적(surface areas)을 측정한 결과 2.5~1,655 m²/g의 범위로 매우 다양하다(표 1).

표 1

Monomer/Solvent	DCM	CHCl ₃	DCE
Benzene	COP-124 30m ² /g	COP-131	COP-150 120m ² /g
Toluene		COP-132	COP-144
Xylene (mixture)		COP-133	
Diphenyl ether		COP-139	
Diphenyl amine		COP-141	COP-151
Triphenylamine		COP-142 632 m ² /g	
1,2-dichlorobenzene		COP-143	
Naphthalene		COP-127 17m ² /g	COP-134 724 m ² /g
Biphenyl	COP-128 30m ² /g	COP-135 710 m ² /g	COP-146
Triphenylmethane	COP-125 75.5 m ² /g	COP-136	COP-147
Tetraphenylmethane	COP-126 48 m ² /g	COP-137	COP-148 2.5 m ² /g
Tetraphenyladamantane	COP-129 531 m ² /g	COP-138 408 m ² /g	COP-152 523 m ² /g
1,3,5-Triphenylbenzene	COP-130 1665 m ² /g	COP-140 1216 m ² /g	COP-149 479 m ² /g

[0084]

[0085] 본 발명의 구체적인 실시예에 있어서, 합성한 COP 124 내지 152의 기공 크기 분포를 분석한 결과, 기공의 크기는 0~40 nm의 범위로 다양하게 분포되어 있었다(도 6 및 도 7).

[0087] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0089] [실시예]

[0090] **합성예 1: COP-124의 합성**

[0091] 3.0 g의 AlCl₃ 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막(septa)으로 단단히 밀봉하였다. 불활성 매질을 유지하기 위하여, 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 20 ml의 다이클로로메탄(dichloromethane) 중의 벤젠(benzene) 1 ml 용액을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(methanol) (주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭(quench)한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(chloroform) (각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0093] **합성예 2: COP-125의 합성**

[0094] 1.64 g의 AlCl₃, 1.00 g의 트리페닐메탄(triphenylmethane) 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한

후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 다이클로로메탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0096] **합성예 3: COP-126의 합성**

[0097] 0.84 g의 AlCl₃, 0.50 g의 테트라페닐메탄(tetraphenylmethane) 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 10 ml의 건조 다이클로로메탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0099] **합성예 4: COP-127의 합성**

[0100] 3.12 g의 AlCl₃, 1.00 g의 나프탈렌(naphthalene) 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 다이클로로메탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0102] **합성예 5: COP-128의 합성**

[0103] 2.60 g의 AlCl₃, 1.00 g의 바이페닐(biphenyl) 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 다이클로로메탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0105] **합성예 6: COP-129의 합성**

[0106] 0.60 g의 AlCl₃, 0.50 g의 테트라페닐아다만탄(tetraphenyladamantane) 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 10 ml의 건조 다이클로로메탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0108] **합성예 7: COP-130의 합성**

[0109] 1.31 g의 AlCl₃, 1.00 g의 1,3,5-트리페닐벤젠(1,3,5-triphenylbenzene) 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂

가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 다이클로로메탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48 시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0111] **합성예 8: COP-131의 합성**

[0112] 3.00 g의 AlCl₃ 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 1.00 ml의 벤젠 및 20 ml의 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0114] **합성예 9: COP-132의 합성**

[0115] 2.52 g의 AlCl₃ 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 1.00 ml의 톨루엔 (toluene) 및 20 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0117] **합성예 10: COP-133의 합성**

[0118] 2.20 g의 AlCl₃ 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 1.00 ml의 자일렌 (xylene) 및 20 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올 (주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0120] **합성예 11: COP-134의 합성**

[0121] 3.12 g의 AlCl₃, 1.00 g의 나프탈렌 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0123] **합성예 12: COP-135의 합성**

[0124] 2.60 g의 AlCl₃, 1.00 g의 바이페닐 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알

의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl_3 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0126] **합성예 13: COP-136의 합성**

[0127] 1.64 g의 AlCl_3 , 1.00 g의 트리페닐메탄 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N_2 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N_2 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl 은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl_3 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0129] **합성예 14: COP-137의 합성**

[0130] 0.84 g의 AlCl_3 , 0.50 g의 테트라페닐메탄(tetraphenylmethane) 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N_2 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 10 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N_2 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl 은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl_3 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0132] **합성예 15: COP-138의 합성**

[0133] 0.60 g의 AlCl_3 , 0.50 g의 테트라페닐아다만탄 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N_2 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 10 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N_2 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl 은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl_3 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0135] **합성예 16: COP-139의 합성**

[0136] 2.90 g의 AlCl_3 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N_2 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 1.00 ml의 다이페닐 에테르(diphenyl ether) 및 20 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N_2 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl 은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl_3 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0138] **합성예 17: COP-140의 합성**

[0139] 1.31 g의 AlCl_3 , 1.00 g의 1,3,5-트리페닐벤젠 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N_2 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N_2 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl 은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl_3 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을

서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0141] **합성예 18: COP-141의 합성**

[0142] 3.15 g의 AlCl₃ 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 1.00 ml의 다이페닐 아민(diphenyl amine) 및 20 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0144] **합성예 19: COP-142의 합성**

[0145] 2.20 g의 AlCl₃, 1.00 g의 트리페닐아민(triphenylamine) 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0147] **합성예 20: COP-143의 합성**

[0148] 1.40 g의 AlCl₃ 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 1.00 ml의 1,3-다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene) 및 20 ml의 건조 클로로포름을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0150] **합성예 21: COP-144의 합성**

[0151] 2.52 g의 AlCl₃ 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 1.00 ml의 톨루엔 및 20 ml의 건조 1,2-다이클로로에탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0153] **합성예 22: COP-145의 합성**

[0154] 3.12 g의 AlCl₃, 1.00 g의 나프탈렌 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 1,2-다이클로로에탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후,

100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0156] **합성예 23: COP-146의 합성**

[0157] 2.60 g의 AlCl₃, 1.00 g의 바이페닐 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 1,2-다이클로로에탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0159] **합성예 24: COP-147의 합성**

[0160] 1.64 g의 AlCl₃, 1.00 g의 트리페닐메탄 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 1,2-다이클로로에탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0162] **합성예 25: COP-148의 합성**

[0163] 0.84 g의 AlCl₃, 0.50 g의 트리페닐메탄 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 10 ml의 건조 1,2-다이클로로에탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0165] **합성예 26: COP-149의 합성**

[0166] 1.31 g의 AlCl₃, 1.00 g의 1,3,5-트리페닐벤젠 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 20 ml의 건조 1,2-다이클로로에탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켜친 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0168] **합성예 27: COP-150의 합성**

[0169] 2L 비커 내에 있는 1L의 1,2-다이클로로에탄 중의 50 ml의 벤젠 용액에 150 g의 무수(anhydrous) AlCl₃을 첨가하고 혼합물을 야외에서 실온으로 40분 동안 교반하였다. 교반한지 40분이 지난 후에는 교반용 막대자석 주변에 응집체(agggregates)가 형성되어 더 이상 교반할 수 없었다(주의: HCl 가스가 발생하므로 적절한 흡 후드(fume hood) 하에서 실험 수행해야함). 18시간 후, 반응 혼합물을 메탄올 얼음 혼합물(1L)을 첨가하여 서서히 켜친 다음 형성된 응집체를 부수었다(주의: AlCl₃ 및 메탄올/물의 반응은 매우 발열성이므로 물을 천천히 첨가해야함). 켜친 후에, 고체를 여과하고, 건조하고, 작은 입자로 분쇄하였다. 생성물을 1.0 L의 물로 80 °C에서 4시간 동안 교반하여 두 번 세척하였다. 그리고 나서 생성물을 60 °C에서 6 시간 동안 교반하여 에탄올 1.0 L로 4회

세척하였다. 이어서, 생성물을 60 °C에서 6시간 동안 교반하여 1.0 L의 CHCl₃로 2회 세척하였다. 마지막으로 고체를 실온에서 6시간 동안 교반하여 1.0 L의 다이클로로메탄으로 세척하였다. 그리고 나서 고체를 120 °C의 진공하에서 건조하여 황색 분말 82 g을 수득하였다.

[0171] **합성예 28: COP-151의 합성**

[0172] 3.15 g의 AlCl₃ 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 1.00 ml의 다이페닐아민 및 20 ml의 건조 1,2-다이클로로에탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다 (주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0174] **합성예 29: COP-152의 합성**

[0175] 0.60 g의 AlCl₃, 0.50 g의 테트라페닐아다만탄 및 교반용 막대자석을 30 ml 유리 바이알에 첨가한 후, 고무 격막으로 단단히 밀봉하였다. 그리고 나서, 불활성 매질을 유지하기 위하여 바이알에 N₂ 가스를 흘려보냈다. 그리고 나서, 10 ml의 건조 1,2-다이클로로에탄을 바이알에 주입하고 혼합물을 N₂ 대기하에서 48시간 동안 교반하였다(주의: HCl은 바이알의 압력을 증가시킬 수 있다). 48시간 후, 메탄올(주의: AlCl₃ 및 메탄올 반응은 발열성이 높음)을 서서히 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭한 다음, 고체를 여과하고 메탄올 및 클로로포름(각각 10 ml)으로 세척한 후, 100 ml의 클로로포름 및 100 ml의 메탄올의 혼합물과 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 넣고 24시간 동안 추출하였다. 세척 후, 생성물을 120 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조하였다.

[0177] **실시예 1: 합성된 COP의 특성 분석**

[0178] 1. 푸리에-변환 적외선 스펙트럼(Fourier-Transform Infrared spectrum)을 이용한 구조 분석

[0179] 각각의 염소화 용매 계열로부터 대표적인 하나(다이클로로메탄으로 연결된 COPs로부터 하나, 클로로포름으로 연결된 COPs로부터 하나 및 1,2-다이클로로메탄으로 연결된 COPs로부터 하나)의 구조를 선택하여 푸리에-변환 적외선 스펙트럼으로 구조를 분석하였다.

[0180] 모든 구조는 각각 흡착의 특성을 나타냈다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 구조는 3000 cm⁻¹ 이상의 방향족 C-H 신축 진동(stretching vibrations), 2700-3000 cm⁻¹ 사이의 지방족 C-H 신축 진동, 1300-1600 cm⁻¹ 사이의 방향족 C-C 신축 진동, 1000-1250 cm⁻¹ 사이의 지방족 C-H 굽힘 진동(bending vibrations) 및 600-900 cm⁻¹ 사이의 방향족 C-G 굽힘 진동을 나타내었다.

[0182] 2. NMR을 이용한 구조 분석

[0183] 각각의 염소화 용매 계열로부터 대표적인 하나(다이클로로메탄으로 연결된 COPs로부터 하나, 클로로포름으로 연결된 COPs로부터 하나 및 1,2-다이클로로메탄으로 연결된 COPs로부터 하나)의 구조를 선택하여 NMR으로 구조를 분석하였다.

[0184] 도 3에 나타낸 바와 같이, 20-60 ppm 사이의 피크는 지방족 탄소를 나타내고, 약 127 ppm의 피크는 치환되지 않은 방향족 탄소를 나타내고, 약 139-141 ppm의 피크는 치환된 방향족 탄소를 나타낸다.

[0186] 3. 다이클로로메탄으로 연결된 COPs(124-130)의 표면적, 기공 크기 및 기공 크기 부피의 분석

[0187] COPs(124-130)를 120°C의 진공하에서 6시간 동안 가스를 제거하고, 표면적은 87 K에서 아르곤 흡착 등온선(Argon adsorption isotherms)을 사용하여 측정하였다. 기공 크기 분포는 비-국소 밀도 함수 이론(Nonlocal Density Functional Theory, NLDFT) 방법 및 슬릿 기공 모델(slit pore model)을 사용하여 계산하였다. 결과는 표 2와 도 4 및 도 6에 나타낸 바와 같다. 기공 크기 분포는 비-국소 밀도 함수 이론(Nonlocal Density Functional Theory, NLDFT) 방법 및 슬릿 기공 모델(slit pore model)을 사용하여 계산하였다.

표 2

List of COPs	Monomer	Solvent linker	S _A BET (m ² /g)	S _A Lang (m ² /g)	V _{tot} (ml/g) Total pore volume
COP-124	Benzene	DCM	30	41	0.17
COP-125	Triphenylmethane	DCM	75.5	92	0.45
COP-126	Tetraphenylmethane	DCM	48	60	0.055
COP-127	Naphthalene	DCM	17	23	0.048
COP-128	Biphenyl	DCM	616	754	0.41
COP-129	Tetraphenyladamantane	DCM	531	605	0.19
COP-130	1,3,5-triphenylbenzene	DCM	1665	2033	0.11

4. 클로로포름으로 연결된 COPs(131-143)의 표면적, 기공 크기 및 기공 크기 부피의 분석

COPs(131-143)를 120℃의 진공하에서 6시간 동안 가스를 제거하고, 표면적은 87 K에서 아르곤 흡착 등온선 (Argon adsorption isotherms)을 사용하여 측정하였다. 기공 크기 분포는 비-국소 밀도 함수 이론 방법 및 슬릿 기공 모델을 사용하여 계산하였다. 결과는 표 3과 도 5 및 도 7에 나타낸 바와 같다. 기공 크기 분포는 비-국소 밀도 함수 이론 방법 및 슬릿 기공 모델을 사용하여 계산하였다.

표 3

List of COPs	Monomer	Solvent linker	S _A BET (m ² /g)	S _A Lang (m ² /g)	V _{tot} (ml/g) Total pore volume
COP-131	Benzene	CHCl ₃	0	0	0
COP-132	Toluene	CHCl ₃	0	0	0
COP-133	Xylene	CHCl ₃	0	0	0
COP-134	Naphthalene	CHCl ₃	724	822	0.35
COP-135	Biphenyl	CHCl ₃	710	813	0.35
COP-136	Triphenylmethane	CHCl ₃	0	0	0
COP-137	Tetraphenylmethane	CHCl ₃	0	0	0
COP-138	Tetraphenyladamantane	CHCl ₃	408	467	0.32
COP-139	Diphenylether	CHCl ₃	0	0	0
COP-140	1,3,5-triphenylbenzene	CHCl ₃	1216	1302	0.57
COP-141	Diphenylamine	CHCl ₃	0	0	0
COP-142	Triphenylamine	CHCl ₃	632	715	0.33
COP-143	Dichlorobenzene	CHCl ₃	0	0	0

5. 1,2-다이클로로에탄으로 연결된 COPs(144-152)의 표면적, 기공 크기 및 기공 크기 부피의 분석

COPs(144-152)를 120℃의 진공하에서 6시간 동안 가스 제거하고, 표면적은 87 K에서 아르곤 흡착 등온선(Argon adsorption isotherms)을 사용하여 측정하였다. 기공 크기 분포는 비-국소 밀도 함수 이론 방법 및 슬릿 기공 모델을 사용하여 계산하였다. 결과는 아래에 기재한 표 4와 도 4 및 도 6에 나타난 바와 같다.

표 4

List of COPs	Monomer	Solvent linker	S _A BET (m ² /g)	S _A Lang (m ² /g)	V _{tot} (ml/g) Total pore volume
COP-144	Toluene	DCE	0	0	0

COP-145	Naphthalene	DCE	0	0	0
COP-146	Biphenyl	DCE	0	0	0
COP-147	Triphenylmethane	DCE	0	0	0
COP-148	Tetraphenylmethane	DCE	2.5	-	0.0032
COP-149	1,3,5-Triphenylbenzene	DCE	479	571	0.36
COP-150	Benzene	DCE	120	158	0.061
COP-151	Diphenylamine	DCE	0	0	0
COP-152	Tetraphenyladamantane	DCE	523	600	0.47

[0198] 6. COP-148 및 COP-150의 메탄 흡착량의 분석

[0199] 도 8 내지 도 13에 나타낸 바와 같이, 273 K, 278 K 및 283 K에서 COP-148 및 COP-150의 압력에 따른 메탄 흡착량을 측정하여, 고압 메탄 등온선(High-pressure methane adsorption isotherm)으로 나타냈다. COP-148은 루이스산 촉매로서 AlCl₃의 존재하에서 테트라페닐메탄과 1,2-다이클로로에탄(용매와 링커 모두로서)으로부터 합성하였고, COP-150은 루이스산 촉매로서 AlCl₃의 존재하에서 벤젠과 1,2-다이클로로에탄(용매와 링커 모두로서)으로부터 합성하였다.

[0200] COP-150은 273K에서 중량 측정 작동 용량(gravimetric working capacity) (5-100 bar)이 0.625 g/g이었으며, 이는 총 용량(0.64 g/g)의 98%임을 나타낸다(도 8). 이는 미국의 에너지부(United States Department of Energy, DOE)에서 설정한 목표보다 25 % 더 높다. 또한 0.337 g/ml의 벌크 탭 밀도(bulk tap density)를 기준으로 하여, COP-150은 273K에서 294 cm³/cm³의 용적측정 작동용량(volumetric working capacity) (5-100 bar)을 나타냈으며, 이는 DOE에서 설정한 목표보다 12 % 더 높다.

[0201] COP-148은 273K에서 중량측정 작동용량(5-80bar)이 0.762g/g이었으며, 이는 총 용량(0.79g/g)의 96%임을 나타낸다(도 11). 비다공성 구조임에도 불구하고, 이것은 COP-150보다 훨씬 더 용량이 크며 DOE 목표보다 52 % 더 높다.

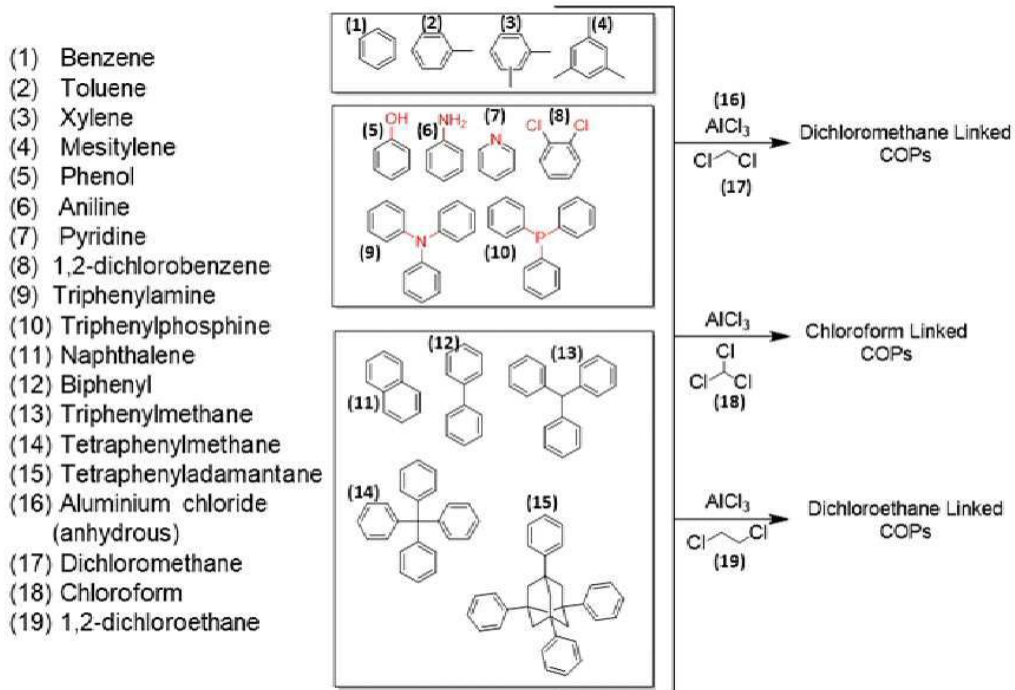
[0202] COP-150 및 COP-148의 278K 및 283K에서의 각각의 고압 메탄 흡착 등온선을 결과(도 9, 도 10, 도 12 및 도 13)도 273K에서와 유사한 양상을 나타내었다.

[0203] 이를 통하여, 본 발명의 공유결합 유기 고분자는 천연가스의 운반 및 저장에 있어서 적합한 것을 확인할 수 있었다.

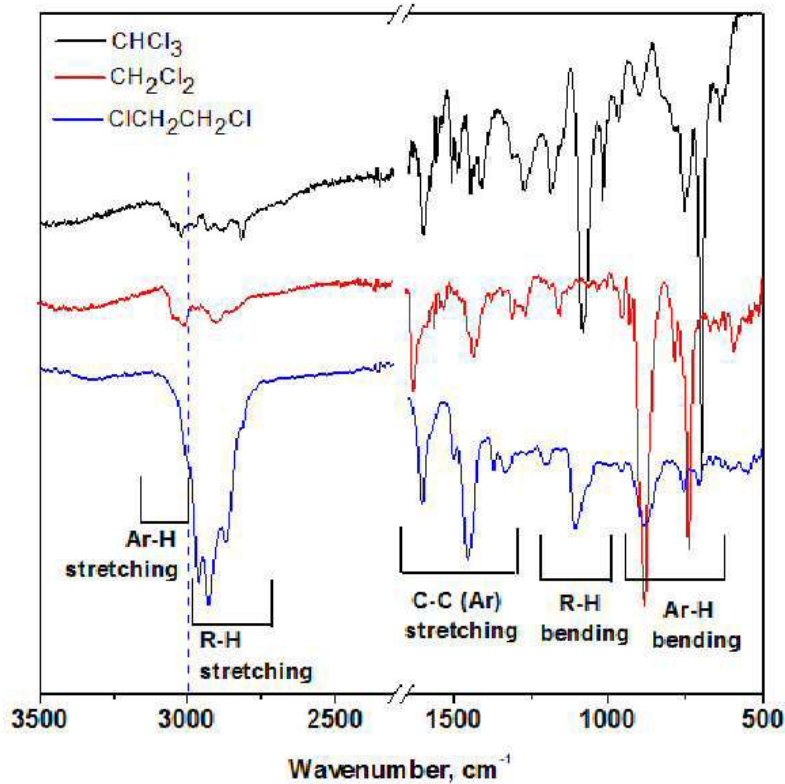
[0205] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

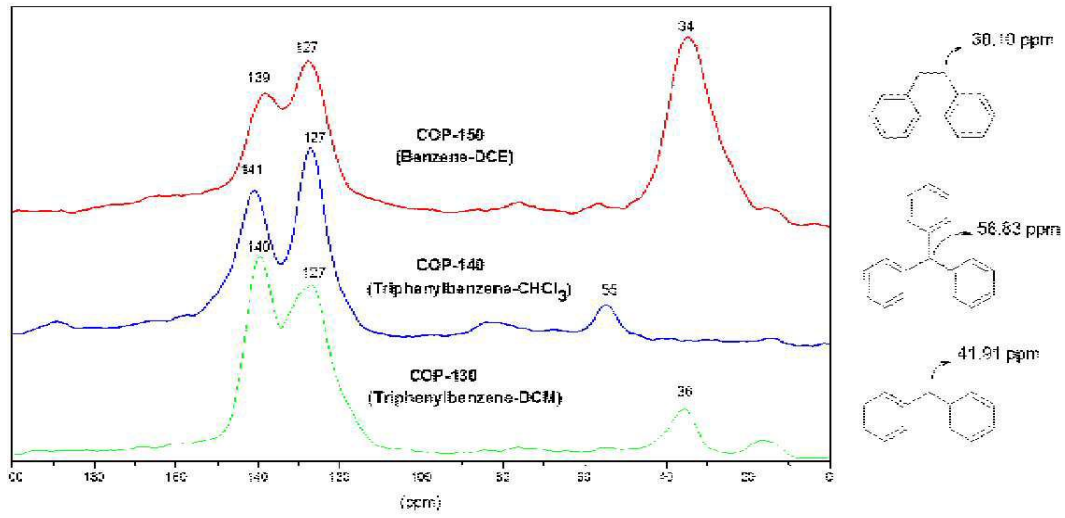
도면1



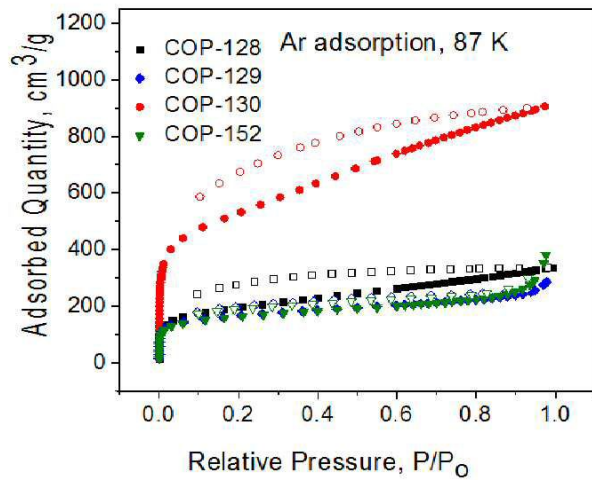
도면2



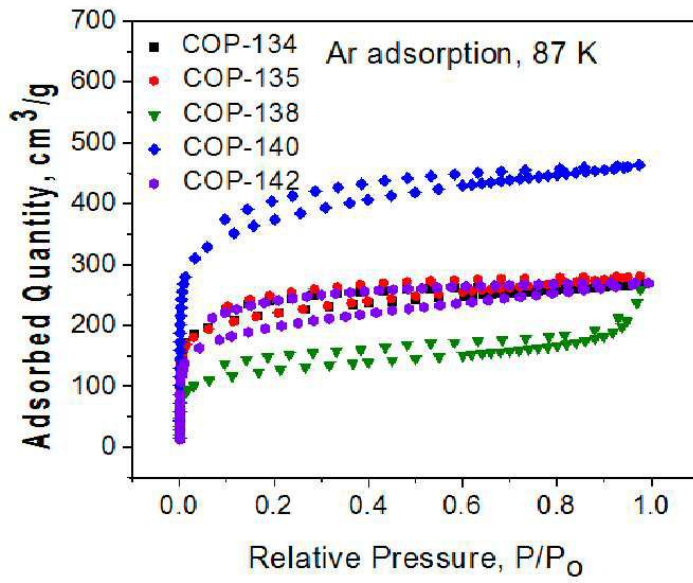
도면3



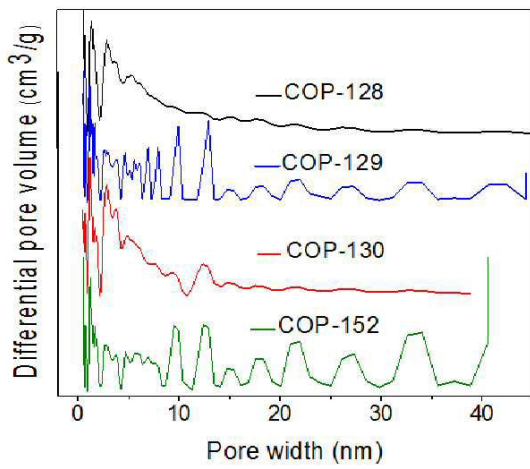
도면4



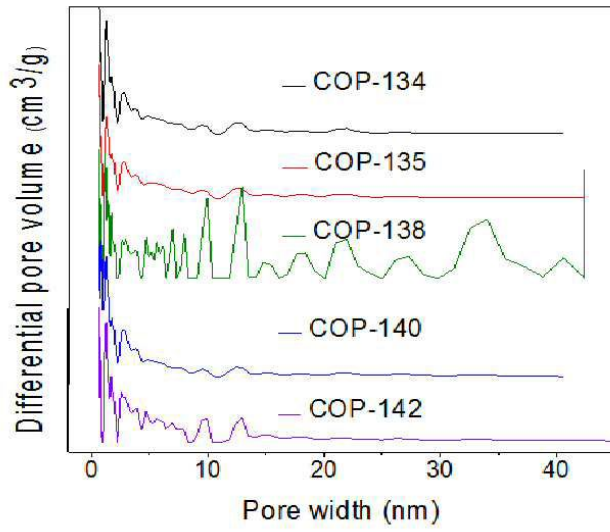
도면5



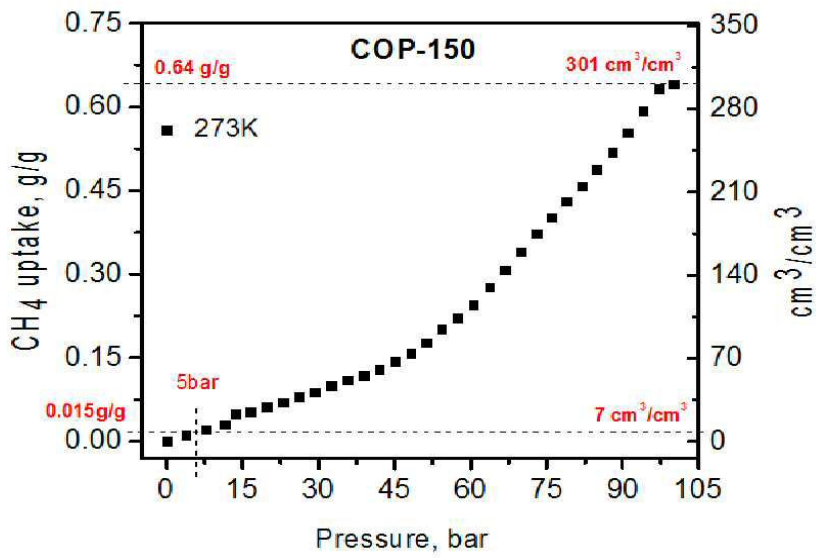
도면6



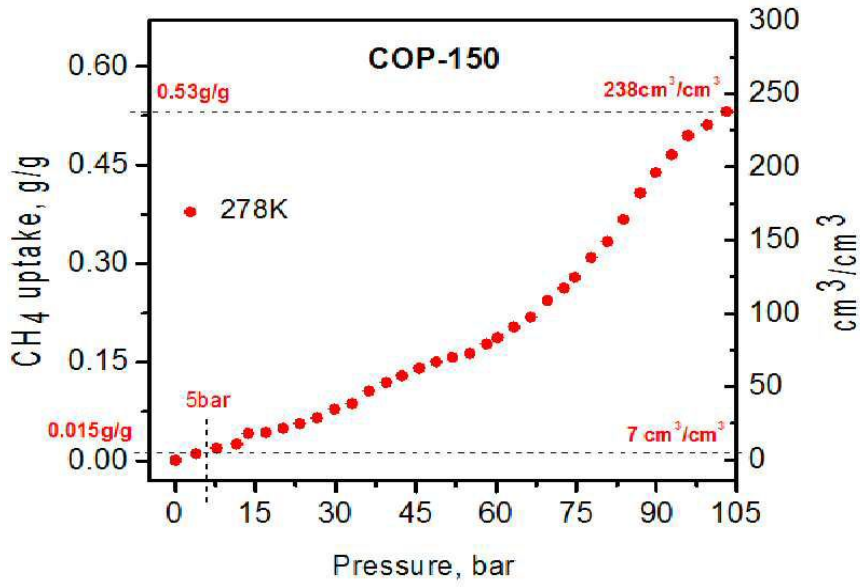
도면7



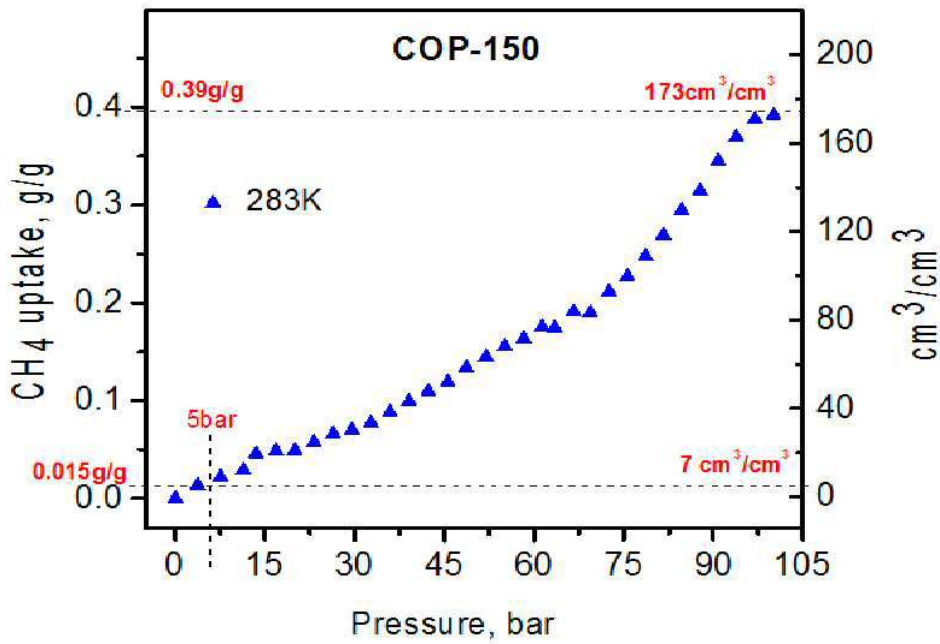
도면8



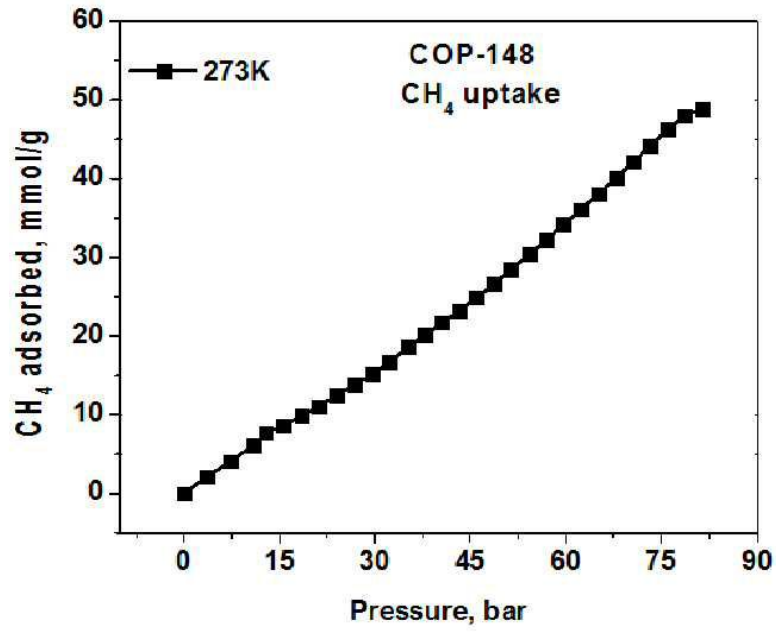
도면9



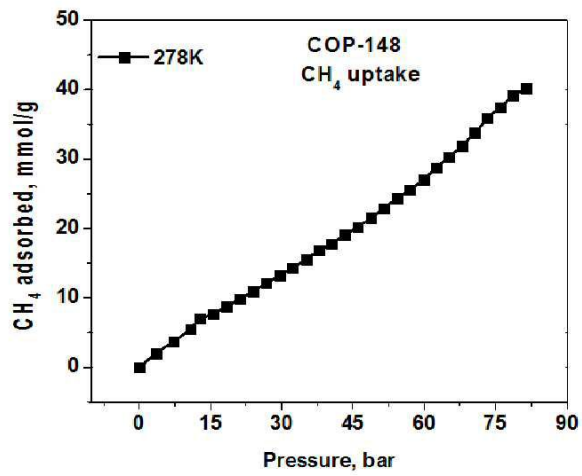
도면10



도면11



도면12



도면13

