(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월01일
(11) 등록번호 10-1644542
(24) 등록일자 2016년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/14 (2006.01) *C08G 75/26* (2006.01)
C08L 81/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0091025
(22) 출원일자 2014년07월18일
심사청구일자 2014년07월18일
(65) 공개번호 10-2016-0010115
(43) 공개일자 2016년01월27일
(56) 선행기술조사문헌
US20140066589 A1*
EP01777269 A1*
US20120067249 A1
RCS ADV.,2013
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
자페르 야부즈
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
하스무크 파텔
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
(74) 대리인
이처영, 장제환

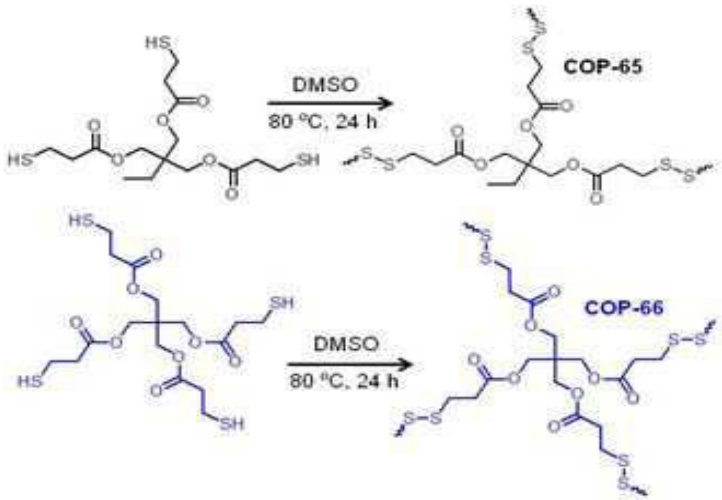
전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 **이황화물 기반 공유결합 유기고분자 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 이황화물 기반 유기 고분자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 싸이올-엔(thiol-ene) 반응을 이용하여 제조된 이황화물 기반 공유결합 유기고분자; 그 제조방법; 및 상기 유기고분자의 유기용매 흡수제 용도에 관한 것이며, 제조된 이황화물 기반 유기고분자는 수용액 또는 폐수에서 여러 가지 유기용매를 선택적으로 흡수할 수 있는 흡수제로서 이용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013-035189
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발과제
연구과제명 분자동역학 분광학을 이용한 SMART 지하수 통합관리 시스템 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국과학기술원
연구기간 2013.05.01 ~ 2015.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

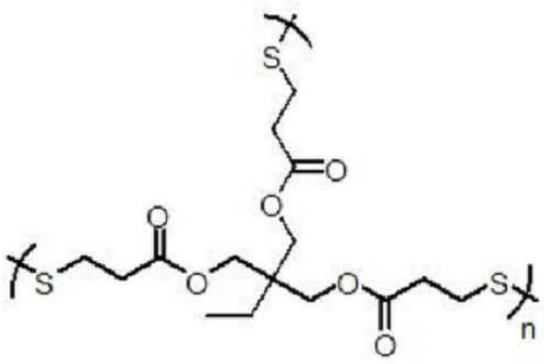
청구항 7

삭제

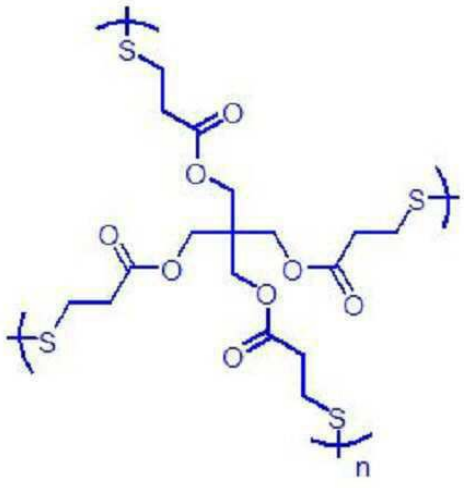
청구항 8

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 이황화물 기반 유기고분자를 유기용매 흡수제로 사용하는 방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서 n = 10 ~ 20,000의 정수이다.

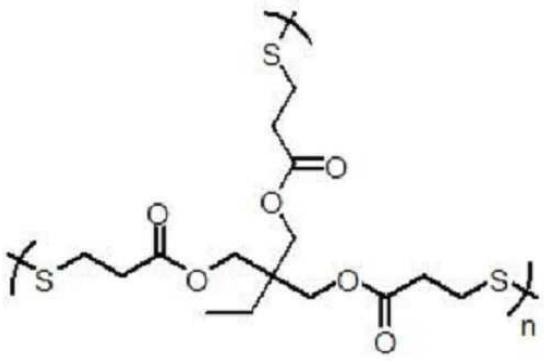
청구항 9

제8항에 있어서, 상기 유기용매는 수용액 또는 폐수에 존재하는 것을 특징으로 하는 이황화물 기반 유기고분자를 유기용매 흡수제로 사용하는 방법.

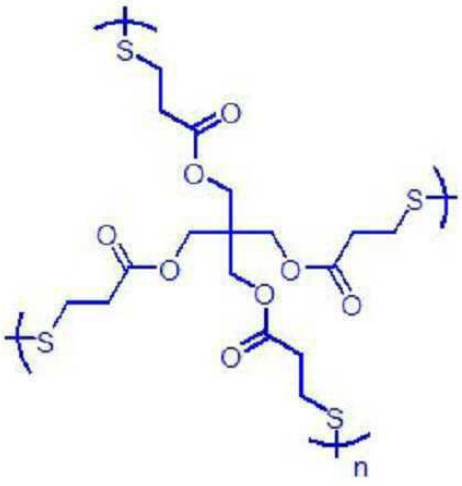
청구항 10

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 이황화물 기반 유기고분자를 포함하는 유기용매의 흡수제:

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서 n = 10 ~ 20,000의 정수이다.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 유기용매는 수용액 또는 폐수에 존재하는 것을 특징으로 하는 이황화물 기반 유기고분자를 포함하는 유기용매의 흡수제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이황화물 기반 공유결합 유기고분자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 싸이올-엔(thiol-ene) 반응을 이용하여 제조된 이황화물 기반 공유결합 유기고분자; 그 제조방법; 및 상기 유기고분자의 유기용매 흡수제 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 결합이 반복되는 이황화물을 포함하는 고분자는, 쉽게 깨지고 다시 형성되는 역동적인 공유결합에 기인하여, 큰 관심사가 되어왔다(E. K. Bang et al. *Chem. Sci.*, 2012, **3**:17521763; E.Q. Rosenthal et al. *Biomacromolecules*, 2012, 13, 154-164; Y.Q. Lv et al. Analyst, 2012, 137, 4114-4118.1-3). 폴리(이황화물)들의 응용은 산업용 플라스틱, 의료용, 촉매를 포함한다. 유기용매는 정제 화학, 석유 제품, 제약의 생산물에 자주 쓰인다(Y.Z. Meng et al. *Polymer*, 2005, **46**:11117-11124; M. Ou et al. *Biomaterials*, 2009, **30**:5804-5814; B.J. Sparks et al. *Chem. Mater.*, 2012, **24**:3633-3642; Z.Z. Zhang et al. *Chem. Sci.*, 2011, **2**:1826-1830).

[0003] 삭제

[0004] 삭제

[0005] 물과 혼합된 유기용매는 보통 반응 용기에서 폐수로 버려질 때, 농도가 매우 높다. 따라서 폐수로부터 유해한 용매를 제거하기 위한, 효과적이며 저렴한 물질의 개발은 기술적, 환경적으로 중요한 사안이다. 폐수로 부터 유기 오염물의 제거는 물리화학적, 생물학적 기술을 통해 널리 연구되어 왔다(V.K. Gupta et al. *RSC Adv.*, 2012, **2**:6380-6388; Z.Y. Xu et al. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2003, **33**:363-389; J. Theron et al.

Crit. Rev. Microbiol., 2008, **34**:43-69.8-10).

[0006] 활성탄소, 다공성 실리카, 제올라이트, 유기점토, 금속 유기 프레임워크(frameworks), 멤브레인(membrane) 같은 몇몇 물질들이 폐수에서 유해한 유기물의 제거를 위해 연구되었다(V.K. Gupta et al. *RSC Adv.*, 2012, **2**:6380-6388; M.M. Khin et al. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**:80758109; H.A. Patel et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**:10511058; D. V. Patilet al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**:1051610524; B.J. Pan et al. *Chem. Eng. J.*, 2009, **151**:1929; S. Debnath et al. *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**:6870-6881; Y.L. Zhang et al. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**:4609-4614). 수용액 또는 폐수상에서 유기 오염원의 생물적 분해, 또한 지속가능하고 친환경적인 산업을 위해 유망한 방법의 하나이다(S. Mahendra et al. *Chemosphere*, 2013, **91**:88-92).

[0007] 삭제

[0008] 삭제

[0009] 최근 몇 년간, 기능성들과 제어 가능한 기공 기하학 구조들에 맞춰진 고분자 물질의 개발은, 중요성이 높아지면서 적용가능성의 범위가 넓어졌다(H.A. Patel et al. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**:8431-8437; H.A. Patel.et al. *Chem. Commun*. 2012, **48**:9989-9991).

[0010] 삭제

[0011] 삭제

[0012] 삭제

[0013] 고분자와 그 유도체들이, 폴리(아크릴산), 셀룰로오스, 탄소포함물질인 폴리(오르토-카보네이트), 미세다공성 고분자, 폴리(락트산), 고흡수성제로서, 물에서 오일과 유기 용매를 제거하기 위한 연구가 되어졌다(T. Ono et al. *Adv. Funct. Mate* 2008, **18**:3936-3940; G. Marci et al. *Green Chem.*, 2006, **8**:439-444; Z.L. Fan et al. *ChemPlus Chem*, 2013, **78**:1282-1287; X.C. Gui et al. Adv. Mater., 2010, **22**:617-621; H.B. Sonmez et al. *Macromolecules*, 2005, **38**:1623-1626; A.Li et al. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**:2062-2065; Z.X. Xue et al. *RSC Adv.*, 2013, **3**:23432-23437). 이러한 물질은 비싼 촉매와 단량체를 이용하여 높은 온도에서만 합성되는 단점이 있으며, 또한 수용액상에서 높은 농도로 혼합된 용매를 제거할 수 없다는 문제가 있다.

[0014] 삭제

[0015] 삭제

[0016] 삭제

[0017] 따라서 촉매가 없이, 온화한 조건 하에서, 재사용 가능하며, 수용액 또는 폐수에서 유기용매만을 효과적으로 흡수할 수 있는 고분자 물질의 개발이 요구된다.

[0018] 삭제

[0019] 삭제

[0020] 이에, 본 발명자들은 말단에 싸이올기(-S-H-)를 가진 단량체를 사용하여 이황화물을 기반으로 한 유기고분자 물질을 제조하고, 상기 제조된 유기고분자가 수용액 또는 폐수상에서 유기용매만을 선택적으로 흡수할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0021] 삭제

[0022] 삭제

발명의 내용

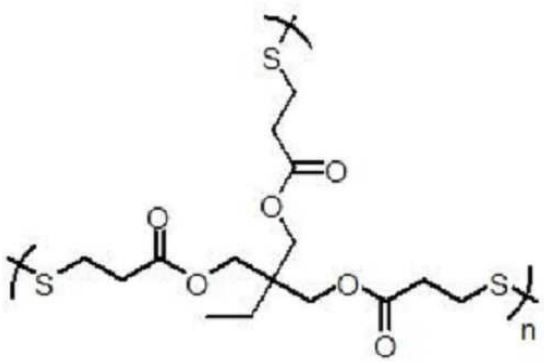
해결하려는 과제

[0023] 본 발명의 목적은, 수용액 또는 폐수에서 선택적인 유기용매 흡수능이 우수한 이황화물 기반 공유결합 유기 고분자 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

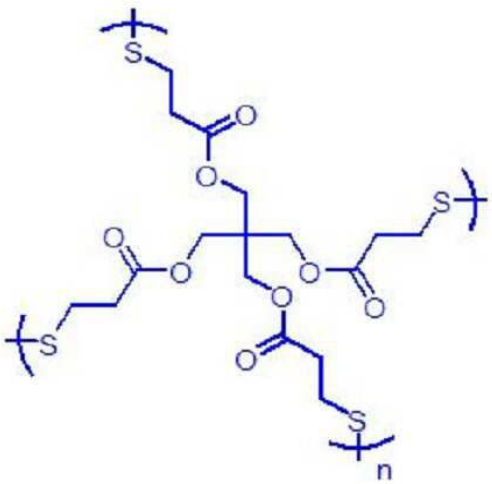
[0024] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 이황화물 기반 유기고분자를 제공한다:

[0025] [화학식 1]



[0026]

[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] 여기서 n = 10 ~ 20,000의 정수이다.

[0030] 본 발명은 또한, 다음 단계를 포함하는 이황화물 기반 유기고분자의 제조방법을 제공한다:

[0031] (a) 싸이올기를 포함하는 3가 또는 4가의 지방족 단량체를 산화제와 반응시킨 다음, 양자성 극성용매에 침전시키는 단계;

[0032] (b) 상기 (a) 단계에서 수득된 침전물을 유기용매에 침지시켜 미반응 단량체를 제거하고, 겔-유사(gel-like)고분자를 수득하는 단계.

[0033] 본 발명은 또한, 상기 이황화물 기반 유기고분자를 유기용매 흡수제로 사용하는 방법을 제공한다.

[0034] 본 발명은 또한, 상기 이황화물 기반 유기고분자를 포함하는 유기용매의 흡수제를 제공한다.

[0035]

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따른 이황화물 기반 유기고분자는 고가의 촉매없이, 상용되는 단량체를 이용하여 용이하게 합성할 수 있고, 수용액 또는 폐수에서 유기용매만을 선택적으로 흡수할 수 있어, 수처리 공정등 다양한 용도를 가질 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트)(tri-methylolpropane tris(3-mercaptopropionate))와 펜타에리스리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate))를 DMSO와 반응시켜 온화한 조건으로 이황화물 기반 공유결합 유기고분자(COPs)를 형성하기 위한 산화적 결합을 나타낸 것이다.

도 2는 (a)CP/MAS ^{13}C-NMR 분광법 (b) FT-IR 스펙트럼 (c) COPs의 열중량측정 곡선(Thermogravimetric curve)이다.

도 3는 COP-65의 여러 가지 용매에 대한 흡수능 반응 전과 후의 사진이다.

도 4은 COP-66의 여러 가지 용매에 대한 흡수능 반응 전과 후의 사진이다.

도 5은 대기 조건에서 (a) COP-65, (b)COP-66의 각각 용매별 흡수량이다.

도 6은 COP-65, COP-66의 THF와 다이옥산에 대한 재생가능성에 대한 그래프이다.

도 7는 물:다이옥산/THF 혼합물에서의 (a) 1,4-다이옥산과 (b) THF 흡수를

나타낸다.

도 8은 COPs의 아르곤 흡탈착(Ar adsorption-desorption)그래프이다(87K에서).

도 9은 COPs의 파우더 엑스-레이 회절 패턴(Powder X-ray diffraction pattern)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적인 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 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다. 동일 구성요소에 대한 중복된 설명은 중요하지 않은 경우에는 생략하였다.

[0039] 본 발명은 이황화물 기반 공유결합 유기고분자를 촉매없이, 손쉽게 제조하여, 유기용매에 대한 우수한 흡수능을 확인하였으며, 특히 수용액 또는 폐수에서 유기용매만을 효율적으로 흡수하기 위한 흡수제를 제공할 수 있음을 확인하였다.

[0040] 본 발명은 클릭 화학(click chemistry)에 속하는 싸이올-엔 반응(thiol-ene reaction)으로, 싸이올의 유효한 중합을 위한 기능적인 단량체를 제공하여, 이황화물이 연결된 고분자 네트워크의 합성을 위한 쉬운 방식을 제공한다(Y.Q. Lv et al., *Analyst*, 2012, **137**:41144118). 상대적으로 결합의 세기가 약한 싸이올(-S-H-)결합은 온화한 조건(mild condition)에서, 특별한 조건을 요구하지 않는 환경에서, 간단히 화학적 반응을 높은 수율을 갖고 진행할 수 있다. 또한 반응속도가 빠르기 때문에 벌크(bulk) 상태나 용매가 있는 상태에서도 진행되며, 물과 산소에 민감하지 않기 때문에 반응 환경의 제약이 약하다. 싸이올-엔 반응을 통해 제조된 고분자들은 라디칼반응을 통해 중합된 화합물임에도 매우 균일한(homogeneous) 네트워크 구조를 갖고 있으며 중합으로 인한 수축이 매우 낮다.

[0041] 삭제

[0042] 삭제

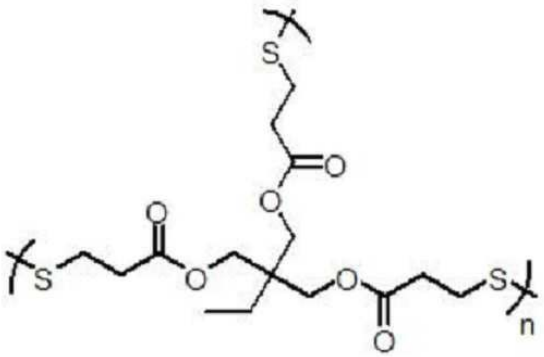
[0043] 본 발명의 일 실시예에서는, 3가와 4가의 지방족 단량체로 각각 트리메틸올-프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트) 및 펜타에리스리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)를 사용하였다, 이 두 물질은 말단에 싸이올기(-S-H-)를 가지는 단량체로서 제일 저렴한 물질이다. 이 두 물질 외에 방향족 단량체인 티오시아산(thiocyanuric acid)을, 산화제로 수산화나트륨, 요오드화칼륨을 사용하여 반응시켰으며, 생성물이 이황화물 고분자라는 것을 확인하였다. 결과적으로 싸이올기를 가지는 지방족 화합물외에, 방향족 화합물도 이황화물 기반 유기고분자 합성이 가능하다는 것을 확인하였다.

[0045] 따라서, 본 발명의 일 관점에서, 다음의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 이황화물 기반 유기고분자에 관한 것이다.

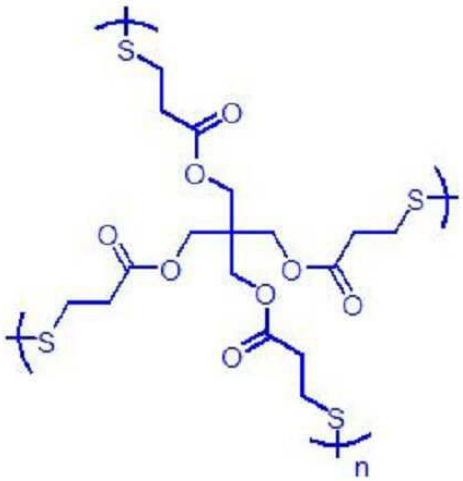
[0046] 삭제

[0048] 삭제

[0049] [화학식 1]

[0050] 

[0051] [화학식 2]



[0052]

[0053] 여기서 n = 10 ~ 20,000의 정수이다.

[0054] [화학식 1]로 표시되는 유기고분자는 3가 싸이올기(-S-H) 단량체인 트리메틸올-프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트)로 고분자를 합성하여 생성된 물질이며, [화학식 2]로 표시되는 유기고분자는 4가 싸이올기(-S-H) 단량체인 펜타에리스리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)를 사용한 것 외에는 [화학식 1] 화합물과 산화제나 반응조건은 동일하게 하였다. 반응 후에 생성된 물질은 흰색 젤 형태로 겉보기에는 고무와 같은 무정형 상태의 고분자물질이었다.

따라서, 본 발명의 다른 관점에서는, 다음 단계를 포함하는 화학식 1 또는 2로 표시되는 이황화물 유기고분자의 제조방법을 제공한다:

[0055] 삭제

[0056] 삭제

[0057] 삭제

[0058] 삭제

[0059] 삭제

[0060] 삭제

[0061] 삭제

[0062] 삭제

[0063] 삭제

[0064] (a) 싸이올기를 포함하는, 3가 또는 4가의 지방족 단량체를 산화제와 반응시킨 다음, 양자성 극성용매에 침전시

키는 단계;

[0065] 삭제

[0066] (b) 상기 (a) 단계에서 수득된 침전물을 유기용매에 침지하여 미반응 단량체를 제거하고 겔-유사(gel-like)유기 고분자를 얻는 단계.

[0067] 삭제

본 발명에 있어서, 상기 3가의 지방족 단량체는 트리메틸올 프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트)(trimethyllolpropane tris(3-mercaptopropionate))이고, 4가 지방족 단량체는 펜타에리스리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate))인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0069] 삭제

[0070] 삭제

[0071] 삭제

[0072] 삭제

[0073] 본 발명에 있어서,상기 산화제는 다이메틸 술폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 수산화나트륨(NaOH) 및 요오드화칼륨(KI)로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하고, 다이메틸 술폭사이드를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0074] 삭제

[0075] 본 발명에 있어서, 상기 양자성 극성용매는 물 또는 알콜로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하고, 메탄올을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0076] 본 발명에 있어서, 상기 유기용매는 테트라히드로푸란(THF), 아세톤, N,N-다이메틸포름아미드(DMF) 및 1,2-다이클로로에탄(DCE)으로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하고 테트라히드로푸란을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0077] 삭제

[0078] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계의 반응은 70℃ 내지 100℃ 에서 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 70℃보다 낮은 온도일 경우에는, 반응이 느리게 진행되는 문제점이 있고, 100℃보다 높은 경우에는, DMSO가 빠르게 증발하거나, 단량체가 분해되는(degrade) 문제점이 있다.

[0079] 본 발명에 있어서, 상기 수득된 침전물에서 미반응 단량체를 제거하기 위하여 상기 (b) 단계의 유기용매에 2 ~ 6회 침지시키는 것이 바람직하다. 상기 침지를 2번 이하로 할 경우에는 순도가 높지 않은 문제가 있고, 6회 이상인 경우에는 순도에 차이가 없다.

[0080] 삭제

[0081] 본 발명에서 제조한 이황화물 기반 유기고분자로 여러 유기용매에 대한 흡수능을 실험하기 위해서 고분자를 먼저 하룻밤 동안 건조하여, 바이알(vial)에 유기용매와 상기 이황화물 기반 유기고분자를 첨가하여 교반기에 장착한 후 12시간 교반하였다. 교반 후 바이알을 육안으로 확인하여, 반응 후 남은 유기용매는 제거하고 반응하여 흡수한 고분자의 무게를 측정하여, 반응 전과 반응 후의 무게차이로 흡수능을 확인하였다. 또한, 이황화물 기반 유기고분자를 재사용하기 위해서는 흡수된 유기용매의 끓는점까지 가열하여 흡수된 유기용매를 증발 시킨 후에 남은 이황화물 기반 유기고분자를 사용이 가능한데, 본 발명에서는 재사용 횟수를 10 사이클(cycle)로 수행하였으며, 재사용 횟수는 유기용매에 대한 흡수능에 영향을 끼치지 못하였다는 것을 확인하였다.

[0082] 삭제

[0083] 이황화물 기반 유기고분자를 물, 다이옥산 및 THF가 혼합된 용액에 첨가하여, 물은 흡수하지 않으면서, 다이옥산과 THF만을 흡수하는 실험을 하였다. 이황화물 기반 유기고분자는 다이옥산과 THF만을 효율적으로 흡수하여, 수용액상에서 물과 혼합된 유기용매에 대한 우수한 흡수능을 확인할 수 있었다.

[0084] 본 발명에서 제조한 이황화물 기반 유기고분자는 다양한 유기용매에서 분해되지 않고 310℃까지 산화적 조건에서 안정적이어서, 수용액상에서 혼합되어있는 유기용매를 선택적으로 흡수할 수 있으므로 효과적인 유기용매 흡수제로서 수처리 공정에서도 사용가능하다.

[0085] 따라서, 본 발명의 다른 관점에서, 이황화물 기반 유기고분자를 유기용매 흡수제로 사용하는 방법에 관한 것이다.

[0086] 본 발명의 또 다른 관점에 있어서, 이황화물 기반 유기고분자를 포함하는 유기용매의 흡수제에 관한 것이다.

[0087] 본 발명에서 제조된 이황화물 기반 유기고분자는 합성이 끝난 후에 무정형의 젤 형태의 물질이 되는데, 이 상태 그대로 유기용매의 흡수제로도 사용가능하며, 열적 안정성과 물을 흡수하지 않는 성질로 다양하게 쓰일 수가 있다.

[0088] 삭제

[0089] 본 발명에 있어서, 상기 유기용매는 수용액 또는 폐수에 존재하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0090] **실시예**

[0091] 다음의 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다. (이하 COPs : 이황화물 공유결합 유기 고분자들(여기서는, COP-65, COP-66을 한꺼번에 지칭할 때 쓰임), COP-65: 새로운 공유결합 유기고분자 65(3가 단량체로 중합된 물질), COP-66: 새로운 공유결합 유기고분자 66(4가 단량체로 중합된 물질), DMSO: dimethyl sulfoxide, 트리메틸올-프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트): trimethyllolpropane tris(3-mercaptopropionate), 테트라-티올(tetra-thiol): pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), 티올: thiol, THF: tetrahydrofuran)

[0092] 삭제

[0093] 삭제

[0094] 삭제

[0095] 삭제

[0096] 삭제

[0097] 실시예 1: COPs의 합성

[0098] 1-1: COP-65의 합성

[0099] 트리메틸올-프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트)(순도 98%, Sigma-Aldrich) 5 mL를 25 mL의 DMSO(순도 99.5%, SAMCHUN)에 첨가하였다. 이 용액을 격렬하게 교반하면서 24시간 동안, 80℃에서 가열하였다. 반응물을 실온에서 냉각시켰고 과량(50 mL)의 메탄올(순도 98%, SAMCHUN)을 부가하여 침전물로 만들었다. 침전물은 원심분리하여 THF(순도 98%, SAMCHUN)에 12시간 동안 침지하였다. 용액을 옮겨 붓고, 다시 THF에 12시간 동안 침지하였다. 이 과정을 4번 반복하였다. 끝으로 겔-유사(gel-like)물질을 50에서 2시간 동안, 진공 하에서 100에서 5시간 동안 건조시켰다. 결과적으로 COP-65가 합성되었다.

[0100] 삭제

[0101] 삭제

[0102] CHNSO 성분비율 : %C: 44.26(45.55), %H: 6.12(5.86), %S: 24.15(24.32), %O: 24.95(24.27)

[0103] 삭제

[0104] 앞의 수는 실험적 결과에 의한 수치이며, ()안의 수는 이론적 계산에 의한 수이다.

[0105] 1-2: COP-66의 합성

[0106] 테트라-티올(순도 98%, Sigma-Aldrich제조)을 사용한 것 외에는 실시예 1-1과 같은 방법으로 COP-66을 합성하였다.

[0107] CHNSO 성분비율: %C: 42.31(42.13), %H: 5.38(4.99), %S: 25.12(26.47), %O: 26.71(26.41)(도 1에 COP-66, COP-65의 반응전개도가 나와 있다).

[0108] 삭제

[0109] 실시예 2: 화학적 이동(chemical shift) 측정

[0110] CP/MAS ^{13}C-NMR 스펙트라는 Bruker DMX400 NMR 분광기(spectrometer)로 기록되었다. 고체상 교차 극성 매직 앵글 스피닝(Solid state-cross polarization magic angle spinning)(CP/MAS) NMR 스펙트라는 Bruker Anence III 400 W B NMR로 기록되었다.

[0111] 실시예 1에서 합성된 COP-65와 COP-66의 화학적 이동을 CP/MAS ^{13}CNMR 분광기로 측정한 결과, COP-65는 171.5, 64.2, 41.6, 34.1, 23.5,7.6에서, COP-66은 171.5, 63.4, 42.5, 34.4, 20.3로 확인되었다. 특징적인 화학적 이동에 의한 증거로서 이황화물 고분자 네트워크의 형성을 확인하였다(도 2(a)).

[0112] 실시예 3: 진동 피크(vibration peak) 측정

[0113] FT-IR 스펙트라는 KBr 펠릿을 사용하여 Perkin-Elmer FT-IR 분광기로 기록되었다.

[0114] 실시예 1에서 합성된 COP-65와 COP-66의 진동 피크를 FT-IR 분광기로 측정한 결과, -C=O, -C-O, -C-S-, -S-S-의 특징적인 진동 피크는 각각 1733, 1041, 667, 468 cm^{-1}에서, 네트워크 사이에서 말단 -S-H-기가 존재하며 2557 cm^{-1}의 작은 피크로 2800 - 3000의 강렬한 늘어남 신호(stretching signals)들은 -C-H기와 관련이 있음으

로 나타났다(도 2(b)).

[0115] 삭제

[0116] 실시예 4 : 열중량 측정 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)

[0117] 열중량 측정 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)은 NETZSCH-TG 209 F3 기기로, 산소나 질소 분위기에서 10/min으로 표본을 800로 가열하여 수행하였다.

[0118] 실시예 1에서 합성된 COP-65와 COP-66의 열중량을 열중량 측정 분석기로 측정한 결과, 산화적 조건에서 관찰되는 COPs의 분해가 완성되는 동안에, 비활성 분위기에서 800까지 가열 후 남은 잔량은 COP-65와 COP-66가 각각 0.98 %, 1.39 %로 확인되었다. 그것들은 COPs의 지방족 사슬의 분해에 기인한 하나의 단계 분해(single step decomposition)를 한다. COP-65와 COP-66는 310까지, 비활성 조건이나 산화적 환경에서도 역시 안정적이었다(도 2(c)).

[0119] 실시예 5: 흡수능 측정(Swelling test)

[0120] 실시예 1에서 합성된 COPs는 진공 하에서 하룻밤 동안 80℃에서 건조시킨다. 0.5 g의 COPs를 여러 COPs를 여과하여 용매로부터 분리하였다. 팽윤된 COPs의 최종 무게(weight)는 주어진 용매의 실제 흡수에서 가지 유기용매 5 mL에 첨가하고, 실온에서 12시간 동안 계속해서 교반했다. 유기용매를 흡수하여 팽윤된 COPs를 여과하여 용매로부터 분리하였다. 팽윤된 COPs의 최종 무게(weight)는 주어진 용매의 실제 흡수에서 초기-마지막 무게 차이로 측정하였다(도 3, 도 4). 팽윤된 COPs는 진공 하에서 용매의 끓는점에 따른 적절한 온도로 가열하여, 여러 번의 횟수로 쉽게 재생가능 하였다.

[0121] 삭제

[0122] 산업상의 합성 유기 화학에서 쓰여지는 여러 가지 유기용매들, 헥산(hexane), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 다이메틸 에테르(dimethyl ether, DEE), 클로로포름(chloroform), 다이옥산(dioxane), 에틸 아세테이트(ethylacetate EA), 테트라하이드로푸란(THF), 다이클로로메탄(dichloromethane, DCM, 1,1,2,2 -테트라클로로에탄(1,1,2,2-tetrachloro-ethan, TeCE), 테트라클로로에틸렌(TeCEy), 1,1,2-트리클로로에탄(TrCE), 1,2-다이클로로에탄(DCE),1,2-다이클로로벤젠(DCB), 아세톤(acetone), 아세토니트릴(AcCN), 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸술폭사이드(DMSO), 아세트산(acetic acid, AA), n-부탄올(n-butanol), 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol)과 물을, COP-65와 COP-66으로 각각 처리하였다. 도 5(a)는 COP-65, 도 5(b)는 COP-66와 앞에 언급한 유기용매를 반응시켜 흡수된 수치를 나타낸 것으로, 염소화 용매인, TeCE, TrCE는 COP-65가 각각 5.3과 4.7 g/g으로 가장 높은 흡수능을 나타냈고, COPs는 TrCE에서 높은 흡수능(COP-65가 4.67 g/g, COP-66은 1.39 g/g)을 나타냈다. 이 결과로부터 COPs를 사용하는 것이 다른 수질 처리 방법 보다 유기용매 제거에 효과적이라는 것을 확인할 수 있었다.

[0123] 아울러 여러 유기 용매에 12시간 침지 후에 COPs 입자의 부피가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0124] 삭제

[0125] 다이옥산과 THF 같은 고리 에테르는, 표 1에 나타난 바와 같이, COP-65가 각각 3.2, 0.56 g/g, COP-66이 1.03, 1.04 g/g의 흡수능으로 탁월한 팽윤성을 나타냈다. 방향족 비극성 용매나 지방족 에테르와 히드록시기를 포함하는 극성 용매들은, COPs에서 미소한 흡수능을 나타낸다. 4가의 구조 대신 3가 지방족 빌딩 블록(building block)형태를 가지는 COP-65가 COP-66보다 좀 더 유연한(flexible) 프레임워크를 가져서 흡수능이 우수하였다.

[0126] 삭제

표 1

[0127]

Solvents	Uptake, gg^{-1}	
	COP-65	COP-66
Hexane	0.0053	0.0058
Benzene	0.6348	0.2523
Toluene	0.4203	0.0706
DEE	0.0904	0.0268
Dioxane	3.1963	1.0344
Ethyl acetate(EA)	1.7930	0.2983
Tetrahydrofuran(THF)	0.5630	1.0449
Chloroform	1.1055	1.0818
Dichloromethane(DCM)	2.3875	1.6552
1,1,2,2-tetrachloroethane(TeCE)	5.2546	2.4718
Tetrachloroethylene(TeCEY)	0.2808	0.0469
Trichloroethylene(TrCEy)	0.9549	0.404
1,1,2-dichloroethane(TrCE)	4.6751	2.5437
1,2-dichloroethane(DCE)	2.0252	1.3885
1,2-dichlorobenzene(DCB)	1.1972	0.1913
Acetone	0.5433	0.3090
Acetonitrile(AcCN)	0.3200	0.2915
N,N-dimethylformamide(DMF)	0.5287	0.6733
Dimethyl sulfoxide(DMSO)	1.4208	0.9765
Acetic acid, glacial(AA)	0.4313	0.2598
n-Butanol	0.0458	0.0302
Isopropyl alcohol(IPA)	0.03	0.0270
Ethanol	0.0229	0.0257
Methanol	0.0432	0.0597
Water	0.0108	0.0228

[0128]

[0129] 실시예 6 : 수용액상에서 유기 용매의 흡수측정

[0130] 실시예 1에서 합성된 COP-65와 COP-66의 고분자는 여러 다양한 유기 용매에서 분해되지 않고, 310℃까지 산화적 조건에서 안정적이었다. COP-65와 COP-66의 재생은 용매의 끓는점에 가깝게 온도를 올리면 간단하게 된다. 반복된 흡수능 사이클(10사이클)은 도 6에서 나타난 바와 가로 축은 사이클의 횟수를 나타내고, 세로 축은 유기용매의 흡수량을 나타낸다, 1 ~ 10회으로 반복 재생 사용하여도 THF와 다이옥산에 대한 COPs의 흡수 능력이 감소하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 도 6에서 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 유기고분자는 유기용매를 함유하는 폐수처리에도 유용하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0131] 삭제

[0132] 즉, COPs의 미량의 물 흡수(COP-65가 0.01 g/g, COP-66이 0.02 g/g) 때문에, 수용액상에 유해한 용매들이 폐수에 높은 농도로 존재 할 때, 제거 효율을 높일 수 있다.

[0133] 1,4-다이옥산은 고리 에테르로, 수질 환경에 광범위한 산업적 오염물이며, 미환경보호국(US Environmental Protection Agency, EPA/635/R-09/005-F, 2010)에서 발암물질로 정해졌다(S. Mahendra et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 5435-5442; M. Y. Li et al. *Water Res.*, 2010, 44, 2894-2900).

[0134] 삭제

[0135] 다이옥산은 제지 제조, 직물생산, 자동차 냉각수, 전자제품, 살충제와 화장품 공업상에서 용매 안정제로서, 1,1,1-트리클로로에탄(trichloroethane)처럼 주요하게 쓰인다(S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, 2012, 84,

747778).

[0136] 삭제

[0137] 삭제

[0138] 다이옥산의 제거는 물(100)과 다이옥산(101)의 끓는점이 거의 유사한 점 때문에 특히 매우 중요하다. THF 역시 산업상 합성화학에서 중요한 용매 중 하나이다. 이것은 다이옥산처럼 유독하진 않지만, 오래 노출되면, 신장, 간, 기도에 심각한 손상을 일으킬 수 있다(EPA/635/R-11/006F,2012).

[0139] 실시예 1에서 합성된 COPs의 다이옥산 흡수능을 확인하기 위하여, 0 ~ 100 %(v/v)의 비율에서 물과 다이옥산/THF의 혼합물을 0, 20, 40, 60, 80, 100 %비율로 COPs의 흡수능 실험을 하였다. 그 결과, 도 7에 나타난 바와 같이, 혼합물에서의 다이옥산과 THF의 흡수는 두 COP사이의 물의 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 COP-65와 COP-66의 제거 효율이, 50:50일 때, 다이옥산이 각각 0.34, 0.26 g/g, THF가 각각 0.57, 0.45 g/g 였다. 이 결과로부터, 본 발명에 따른 COPs가 물:다이옥산:THF 혼합물에서 다이옥산의 제거에 유용하다는 것을 입증하였다. COP-65가 다이옥산을 180 % 흡수하는 동안에, 50:50 비율의 다이옥산/THF:물에서 COP-65는 다이옥산을 34 %, THF를 57 % 흡수했다. TrCE나 DCE에 대한 COPs의 높은 흡수능 능력은 비닐 클로라이드 생산물(vinyl chloride production)을 위한 단량체 공급 원료를 정제하기 위한 물질로 COPs가 사용가능성이 있다는 것을 입증하였다. 이 결과로써 수용성 용매들로부터 유해한 용매들의 흡수에 대한 COPs의 예외적인 효율을 명확하게 제시한다. COPs의 재생 능력과 안정성은 이들 유기고분자 형태의 장점이라고 할 수 있다.

[0140] 실시예 7: COPs의 CHSNO 원소 분석

[0141] COPs의 CHSNO 원소 분석은 원소 분석기(element analyzer) Thermo-Quest Italia S. P. A. (CE instrument제조)로 수행하였다.

[0142] 실시예 1에서 합성된 COP-65와 COP-66의 CHSNO 원소를 원소 분석기로 측정한 결과, 표 2에 나타난 바와 같이, COP-65는 %C: 44.26(45.55), %H: 6.12(5.86), %S:

[0143] 24.15(24.32), %O: 24.95(24.27)으로, COP-66은 %C: 42.31(42.13), %H: 5.38(4.99), %S: 25.12(26.47), %O: 26.71(26.41)으로 나타났다(여기서 앞의 수는 실험 결과에 의한 수치이며, ()은 이론적 계산의 수치이다). 실험적인 성분 분석은 역시 이론적 성분과 잘 일치했는데, 이것은 원하던 고분자 네트워크의 형성이 제대로 되었음을 반영한다).

표 2

[0144]

COPs	%C		%H		%O		%S	
	Theo.	Exp.	Theo.	Exp.	Theo.	Exp.	Theo.	Exp.
COP-65	45.55	44.26	5.86	6.12	24.27	24.95	24.32	24.15
COP-66	42.13	42.31	4.99	5.38	26.41	26.71	26.47	25.12

[0145] 실시예 8: 표면적과 기공 측정

[0146] COPs의 다공성을 평가하기 위하여, 아르곤 흡착 등온 곡선(Ar adsotption isotherms)은 Micromeritics ASAP 2020으로 얻었고, 가속된 표면적과 87K에서 기공 분석을, 표본은 진공 하에서 5시간 동안 150에서 탈-가스 한 후 사용하였다.

[0147] 흡-탈착 등온선(adsorption-desorption isotherm)은 주어진 BET(P/P_0 = 0.01 - 0.25)와 랭뮤어(Langmuir)(P/P_0 = 0.1 - 0.35) 표면적으로 얻어졌다.

[0148] 삭제

[0149] 실시예 1에서 합성된 COP-65와 COP-66의 표면적과 기공을 BET와 랭뮤어(Langmuir)로 측정한 결과, 도 8에 나타난 바와 같이, BET는 각각 0.012, 0.005 m^2/g, 랭뮤어는 각각 0.06, 0.01 m^2/g로 나타났다.

[0150] 삭제

[0151] 삭제

[0152] 예상했던 대로, 부루나우어-에메트-텔러(*Brunauer-Emmett-Teller*, BET 표면 면적은 미미한 값을 가지며, COP-65와 COP-66는 비다공성이고, 이는 빌딩 블록 단량체가 유연한 지방족이므로 고분자의 가교율의 높음에 기인한다.

[0153] 실시예 9: COPs의 파우더 엑스-레이 회절 패턴(Powder X-ray diffraction pattern) 분석

[0154] 삭제

[0155] COPs의 파우더 엑스-레이 회절 패턴(Powder X-ray diffraction pattern) 은 0.5 - 80으로 Rikagu D/MAX-2500(18kW) 미세 면적 엑스-레이 회절계(Micro area X-ray diffractometer)로 수행하였다.

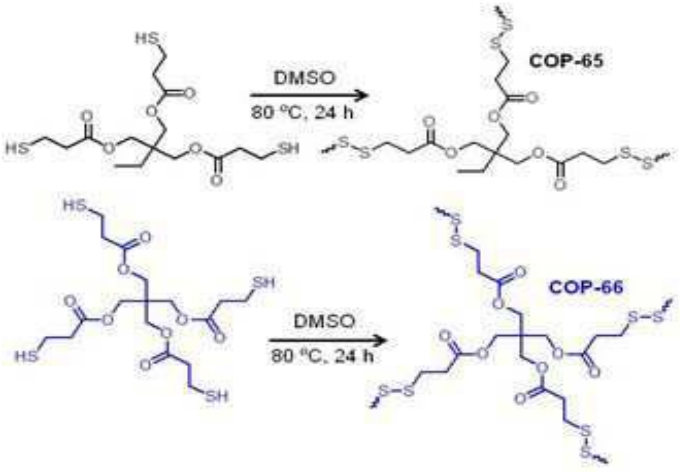
[0156] 실시예 1에서 합성된 COP-65와 COP-66의 엑스-레이 회절 패턴을 미세 면적 엑스-레이 회절계로 측정한 결과, 도 9에 나타낸 바와 같이, 20근처에서 단지 하나의 넓은 브랙 회절(Bragg diffraction) 피크만 나타났다.이 결과적는 고분자 네트워크가 확실히 무정형 물질임을 의미한다.

[0157]

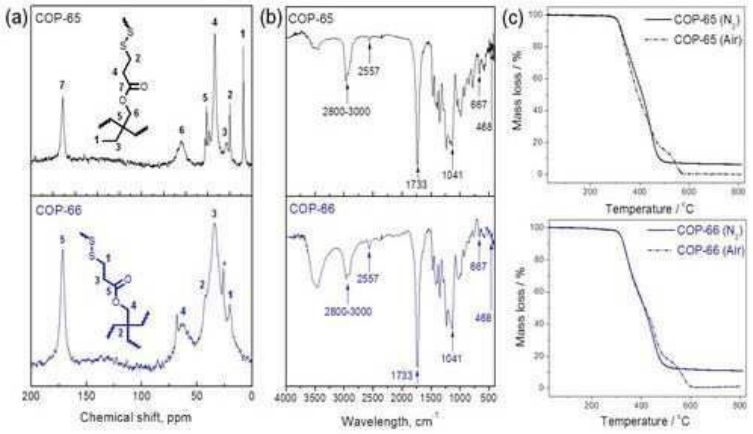
[0158] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

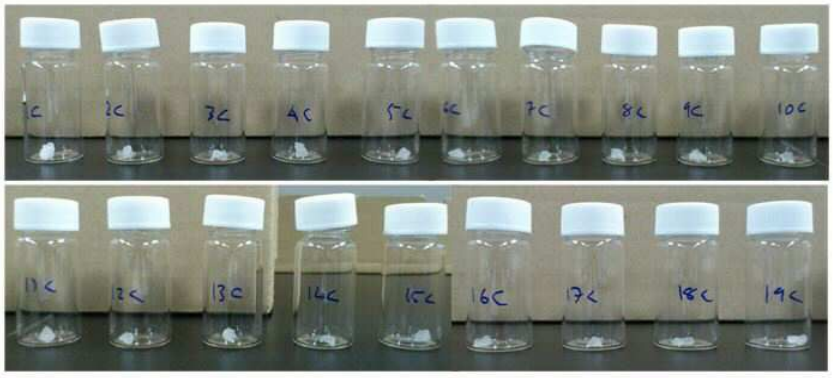
도면1



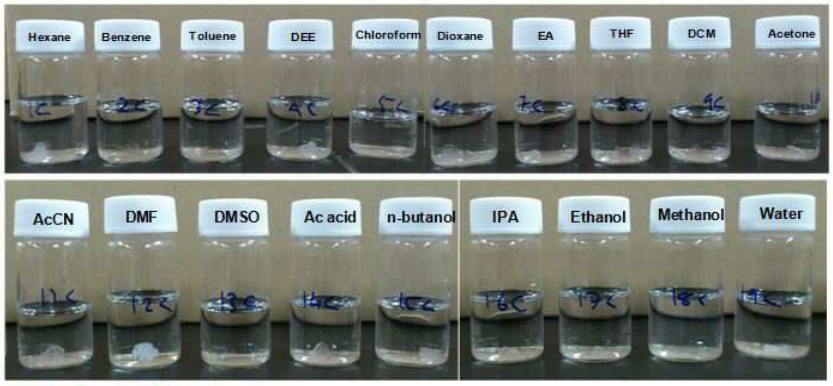
도면2



도면3

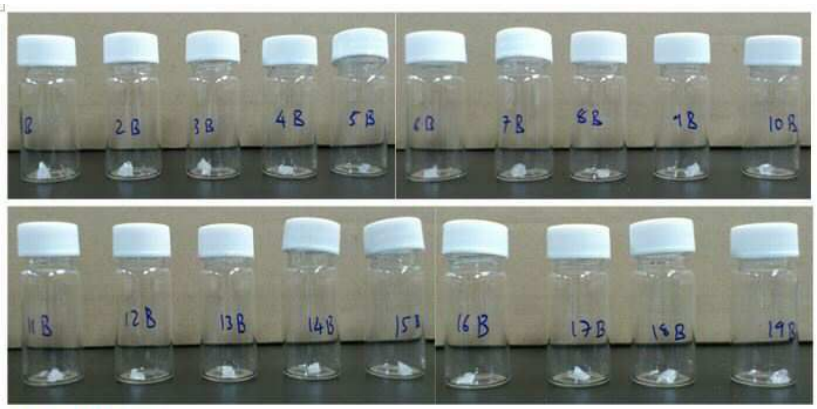


COP-65 (before)

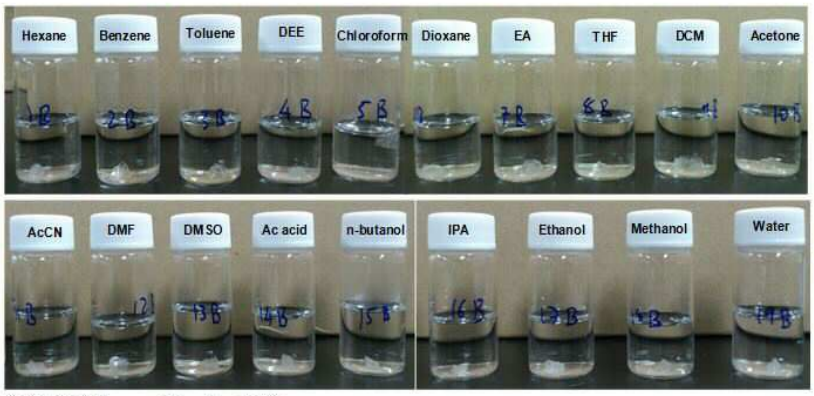


COP-65 (after soaking for 12 h)

도면4

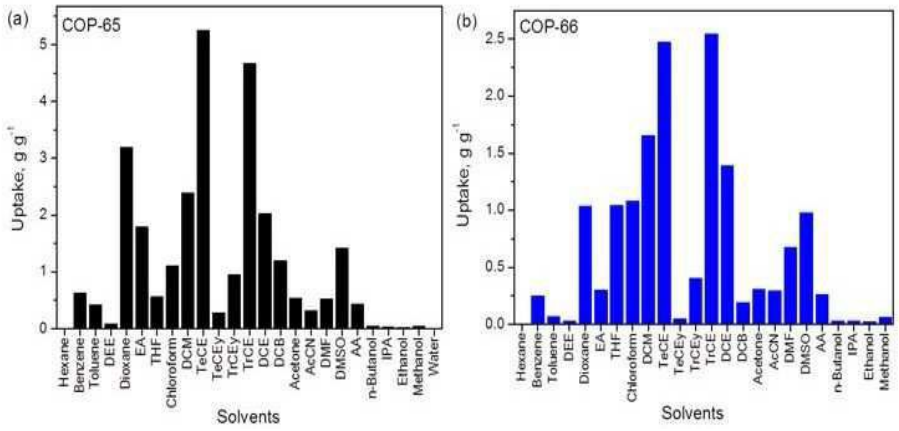


COP-66 (before)

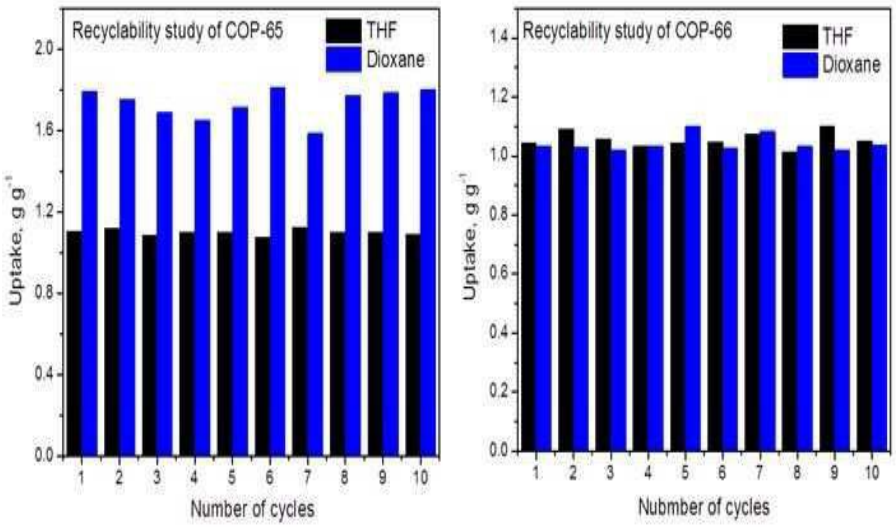


COP-66 (after soaking for 12 h)

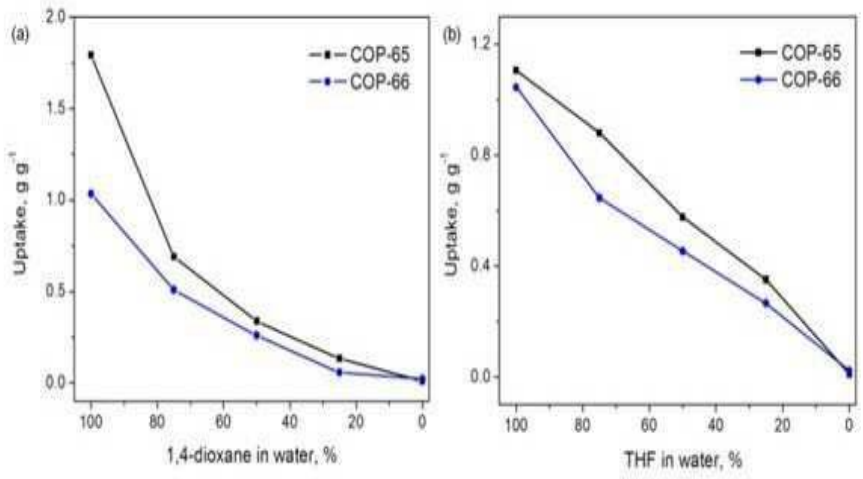
도면5



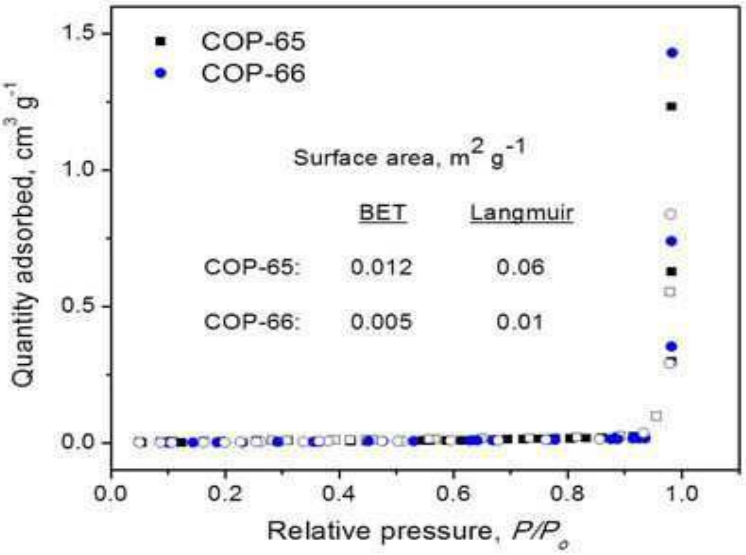
도면6


Recyclability study of COP-65
THF
Dioxane
Uptake, g g-1
Number of cycles
Recyclability study of COP-66
THF
Dioxane
Uptake, g g-1
Nubmber of cycles

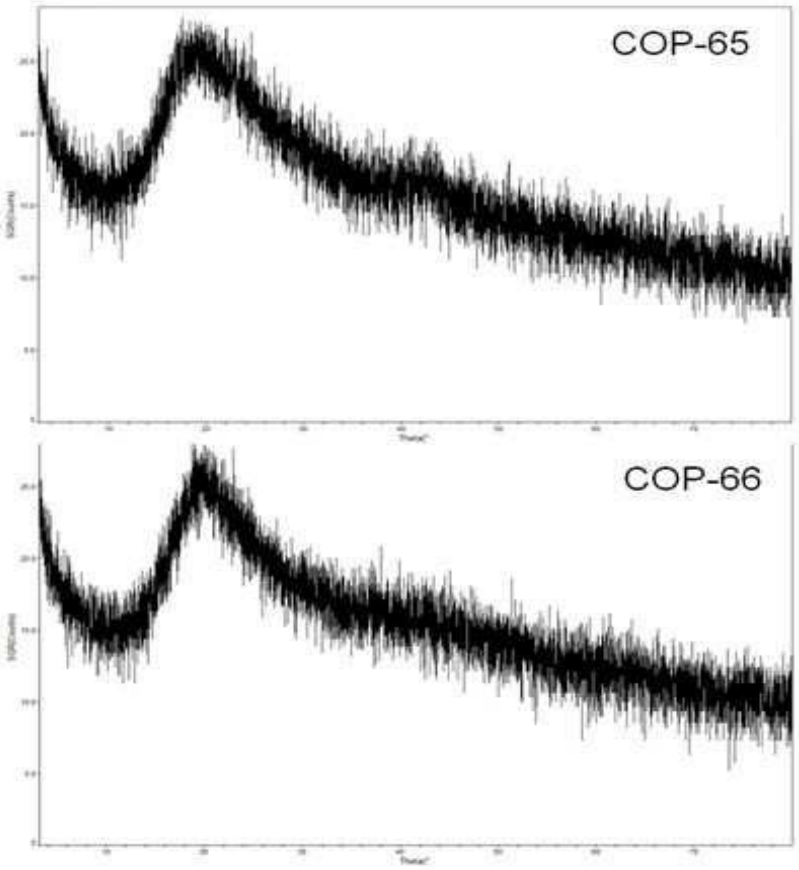
도면7


(a)
COP-65
COP-66
Uptake, g g-1
1,4-dioxane in water, %
(b)
COP-65
COP-66
Uptake, g g-1
THF in water, %

도면8


COP-65
COP-66
Surface area, m2 g-1
BET
Langmuir
COP-65: 0.012 0.06
COP-66: 0.005 0.01
Quantity adsorbed, cm3 g-1
Relative pressure, P/Po
0.0
0.5
1.0
1.5
0.2
0.4
0.6
0.8

도면9


COP-65
COP-66