



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월13일
(11) 등록번호 10-1777838
(24) 등록일자 2017년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/40 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01) C08G 65/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 65/4025 (2013.01)
B01J 20/262 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0180633
(22) 출원일자 2015년12월17일
심사청구일자 2015년12월17일
(65) 공개번호 10-2017-0072462
(43) 공개일자 2017년06월27일
(56) 선행기술조사문헌
US20050020839 A1
JP2003502465 A
KR1020090099646 A
US08377999 B2

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

전체 청구항 수 : 총 9 항

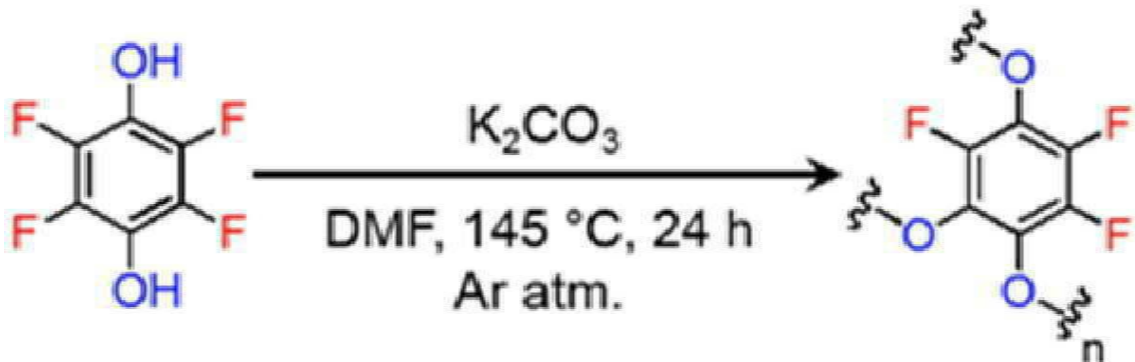
심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 유기분자의 선택적 흡착이 가능한 불소 기반 다공성 고분자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유기분자의 선택적 흡착이 가능한 불소 기반 다공성 고분자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 불소가 함유된 단량체를 이용하여 중합된 불소기반의 다공성 유기고분자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 불소기반의 다공성 고분자는 미소공극을 함유하고 있으며, 열과 수분에 안정한 성질을 가지고 있다. 또한 상기 고분자는 수용상에 존재하는 유기 분자 가운데 공극 크기보다 작은 크기를 가지는 수용성 유기 분자만을 선택적으로 빠르게 흡수하는 특성을 가지고 있으므로, 수질 내 존재하는 수용성 유기 오염 물질을 빠르고 선택적으로 제거할 수 있는 수처리 및 수질 정화용 흡수제로 유용하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/3212 (2013.01)

C08G 65/34 (2013.01)

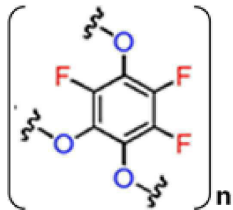
명세서

청구범위

청구항 1

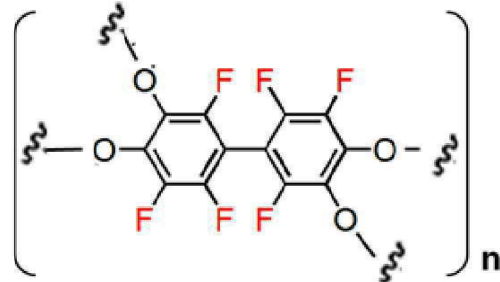
화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 가지는 불소 기반 다공성 고분자:

(화학식 1)



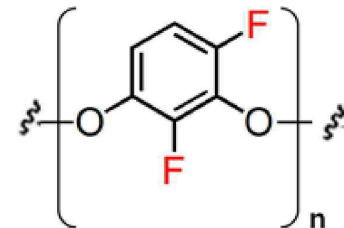
(n은 100~110,000의 정수)

(화학식 2)



(n은 100~110,000의 정수)

(화학식 3)



(n은 100~110,000의 정수)

청구항 2

다음의 단계를 포함하는 제1항의 불소 기반 다공성 고분자의 제조방법:

- (a) 불소작용기 및 수산기를 포함하는 단량체를 용매에 분산하고 가열하는 단계; 및
- (b) 염기를 첨가한 다음, 가열하여 반응시켜 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 고분자를 수득하는 단계.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 (b) 단계의 가열하여 반응시킨 다음,
(c) 세척 및 여과하여 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 고분자를 수득하는 단계
를 추가로 포함하는 불소 기반 다공성 고분자의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 불소작용기 및 수산기를 포함하는 단량체는 테트라플루오로하이드로퀴논 (Tetrafluorohydroquinone), 옥타플루오로-4,4'-바이페놀(Octafluoro-4,4' -biphenol) 또는 트리플루오로페놀 (Trifluorophenol)인 것을 특징으로 하는 불소 기반 다공성 고분자의 제조방법

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 (a) 단계의 가열 온도는 60~100℃인 것을 특징으로 하는 불소 기반 다공성 고분자의 제조
방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 (b) 단계의 가열은 2~10℃/min의 속도로 120~160℃까지 수행하는 것을 특징으로 하는 불
소 기반 다공성 고분자의 제조방법.

청구항 7

제1항의 불소 기반 다공성 고분자를 포함하는 다공성 흡착제

청구항 8

제1항의 불소 기반 다공성 고분자를 포함하는 유기분자의 선택성 흡착제.

청구항 9

제8항에 있어서, 수용액상에서 크기가 1nm 이하이며, 구조에 양전하 또는 음전하를 가지는 분자를 선택적으로
흡착하는 것을 특징으로 하는 유기분자의 선택성 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기분자의 선택적 흡착이 가능한 불소 기반 다공성 고분자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱
상세하게는 불소가 함유된 단량체를 이용하여 중합된 불소기반의 다공성 유기고분자 및 이의 제조방법에 관한
것이다.

배경 기술

[0003] 기술의 진보에 따라 산업 및 농업 현장에 새로운 소재 및 화학 약품이 다량 도입되면서 오폐수에 존재하는 오염
원 군도 다양해졌다. 이렇게 새로이 등장한 오염원 군은 높은 수용성과 작은 크기 등으로 인하여 기존 수처리
공정을 통하여 완전하게 제거되기 어려우므로, 향후 인체에 유입될 가능성이 농후하다 [US EPA 2010, Treating
Contaminants of Emerging Concern: A Literature Review Database]. 특히 약물, 염료 등의 화학 물질 중 구조

에 전하를 띄는 유기 분자들은 크기가 매우 작고 물에서 분리가 되지 않아, 고비용의 역삼투 여과 혹은 오존을 이용한 구조 분해 등의 방식을 통하여만 처리가 가능한 실정이다.

[0004] 흡착 기법은 수처리 공정에서 가장 보편적으로 응용되는 방식으로서, 비표면적이 높고 화학적 기능을 가지는 흡수제를 통하여 오염원 등을 상에서 분리해내는 기법이다 [J. Nanopart. Res., 2012, 14, 881-887]. 이 때 수처리 공정 상에서 응용되는 흡수제는 수용상 및 오염원 상에서 안정한 구조를 가져야 하며, 오염원의 종류에 알맞은 기공 구조와 화학적 기능을 가질 때 비로서 높은 분리/제거 효율을 나타낸다. 최근 다양한 다공성 구조체가 이러한 목적으로 연구, 개발되어 왔는데 그 대표적인 예시로는 금속 유기 골격체 (Metal Organic Frameworks, MOF), 제올라이트, 미소공성 고분자 (Polymer of Intrinsic Microporosity, PIM), 다공성 유기 고분자 (Covalent Organic Polymer, COP) 등이 있다. 이 가운데 다공성 유기 고분자 (COP)의 경우 두 가지의 단량체의 유기 중합을 통하여 저비용으로 손쉽게 만들어지며, 흡착 목표 분자의 성질에 따라 그 기공과 화학적 작용 기능을 조절하기 용이하다는 장점이 있다 [J. Mater. Chem. 2012, 22, 8431]. 뿐만 아니라 견고한 고분자 주사슬을 인하여 열과 수분에 매우 안정하기 때문에 수처리 공정에 활용되기에 유리하다.

[0005] 대한민국 공개특허 제2015-0125790호에서는 휘발성 유기화합물 흡착체에 관하여 개시하고 있다. 이 발명에서는 방향족 화합물을 중합하여 방향족 화합물의 결합 구조를 통하여 미세기공을 형성하고 있지만, 전기적으로 중성인 화합물을 사용하고 있으므로 극성 화합물을 흡착하는 경우 성능이 떨어질 수 있다.

[0006] 한편 표면 불소화 기법은 광촉매 [Langmuir, 2008, 24, 7338-7345], 가스 흡착 [ACS Macro Lett., 2013, 2, 522-526 / Chem. Commun., 2014, 50, 13910-13913] 및 수처리 공정 [Sci. Rep., 2015, 5, 10155]에서 종종 도입되는 방식이다. 이는 불소 이온의 높은 전기음성도, 극성 및 소수성의 성질이 특정 분자를 선택적으로 흡수하도록 돕기 때문이다. 따라서 다공성 고분자에 불소를 함유시킬 경우 수질 내에 존재하는 목표 분자를 더욱 선택적, 효과적으로 포집할 수 있을 것이다. 고분자 사슬 내에 불소를 도입할 수 있는 가장 효율적인 기법으로는 단량체에 불소가 함유된 구조를 선택하는 것일 것이다.

[0007] 대한민국 등록특허 제 0126991호에서는 화학 흡착막 및 그 제조방법에 관하여 개시하고 있다. 이 발명에서는 유기 화합물의 흡착이 가능한 나노미터 두께의 친수성 또는 발수성 불화탄소계 화학 흡착막에 관하여 기재하고 있지만, 미세기공 구조가 존재하지 않는 막의 표면에 불소 작용기가 존재하므로, 반응 표면적이 떨어져 흡착효율이 저하된다는 단점을 가진다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 불소가 함유된 단량체를 이용하여 불소 기반의 다공성 고분자를 합성하였고, 이를 이용하여 수용상내 유기분자의 흡착실험을 수행한 결과, 전하를 가지는 미세 유기분자를 선택적으로 흡착하는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

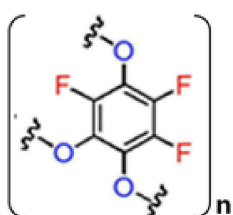
[0010] 본 발명의 목적은 수용상내의 전하를 가지는 미세 유기분자를 선택적으로 흡착 가능한 불소 기반 다공성 고분자 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 다공성 고분자를 포함하는 다공성 흡착제 및 선택성 유기분자 흡착제를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 가지는 불소 기반 다공성 고분자를 제공한다.

[0014] (화학식 1)



[0015]

[0016] (n은 100~110,000의 정수)

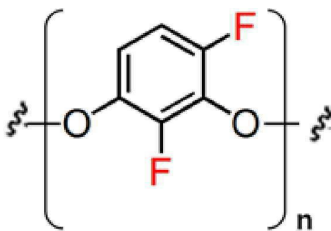
[0017] (화학식 2)



[0018]

[0019] (n은 100~110,000의 정수)

[0020] (화학식 3)



[0021]

[0022] (n은 100~110,000의 정수)

[0023] 본 발명은 또한, (a) 불소작용기 및 수산기를 포함하는 단량체를 용매에 분산하고 가열하는 단계; 및 (b) 염기를 첨가한 다음, 가열하여 반응시키고, 세척 및 여과하여 생성물을 수득하는 단계를 포함하는 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 가지는 고분자의 제조방법을 제공한다.

[0024] 본 발명은 또한, 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 가지는 고분자를 포함하는 다공성 흡착제 및 선택성 유기분자 흡착제를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 불소기반의 다공성 고분자는 미소공극을 함유하고 있으며, 열과 수분에 안정한 성질을 가지고 있다. 또한 상기 고분자는 수용 상에 존재하는 유기 분자 가운데 공극 크기보다 작은 크기를 가지는 수용성 유기 분자만을 선택적으로 빠르게 흡수하는 특성을 가지고 있으므로, 수질 내 존재하는 수용성 유기 오염 물질을 빠르고 선택적으로 제거할 수 있는 수처리 및 수질 정화용 흡수제로 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 고분자의 합성 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 고분자의 1s XPS 스펙트럼 결과로 (a) 탄소 1s, (b) 산소 1s 및 (c) 불소 1s를 각각 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 고분자의 ¹⁹F Solid-state NMR 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 고분자의 FTIR 스펙트럼 분석결과 이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 고분자의 열-무게 변화곡선 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 고분자의 (a) 표면

SEM 사진과 (b) XRD 스펙트럼 분석결과이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 고분자의 (a) 87K에서의 알곤 흡-탈착 곡선 및 (b) 기공분포곡선을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 고분자 수용액의 pH에 따른 제타 전위 변화를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 고분자의 시간에 따른 미세유기분자 흡수거동을 나타낸 것으로 (a) Methylene Blue, (b) Rhodamine B, (c) Brilliant Blue G를 이용하여 각각 실험한 결과이다.

도 10은 (a) 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 고분자의 미세분자 흡착에 따른 농도변화 그래프 및 (b) 미세유기분자의 유체역학적 크기 대비 테트라플루오로하이드로퀴논을 이용한 불소기반 다공성 유기고분자의 표면적 분포를 각각 나타낸 것이다.

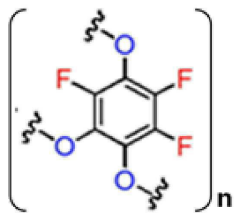
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0031] 본 발명에서는, 불소작용기 및 수산기를 포함하는 단량체를 이용하여 불소기반의 고분자 흡수제를 제조하였다. 그 결과 상기 고분자는 미소공극을 가지고 있고, 열과 수분에 안정하며, 수용상에 존재하는 유기 분자 가운데 공극 크기보다 작은 크기를 가지는 수용성 유기 분자만을 선택적으로 빠르게 흡수하는 것을 확인하였다.

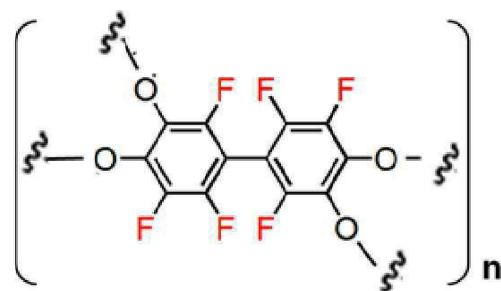
[0032] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 가지는 불소 기반 다공성 고분자에 관한 것이다.

[0033] (화학식 1)



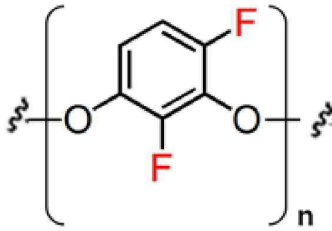
[0034] (n은 100~110,000의 정수)

[0036] (화학식 2)



[0037] (n은 100~110,000의 정수)

[0039] (화학식 3)



[0040]

[0041] (n은 100~110,000의 정수)

[0042] 본 발명은 다른 관점에서, (a) 불소작용기 및 수산기를 포함하는 단량체를 용매에 분산하고 가열하는 단계; 및 (b) 염기를 첨가한 다음, 가열하여 반응시키고, 세척 및 여과하여 생성물을 수득하는 단계를 포함하는 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 가지는 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

[0043] 본 발명에 있어서, 불소작용기 및 수산기를 포함하는 단량체는 테트라플루오로하이드로퀴논(tetrafluorohydroquinone), 옥타플루오로바이페놀(Octafluoro-4,4'-biphenol) 또는 트리플루오로페놀(Trifluorophenol)인 것을 특징으로 할 수 있다. 불소이온의 높은 전기 음성도를 활용하기 위하여 다양한 불소 화합물이 단량체로 사용가능하다. 하지만 불소의 함유량이 높으며 간단하게 축합중합이 가능하도록 테트라플루오로하이드로퀴논(tetrafluorohydroquinone), 옥타플루오로바이페놀(Octafluoro-4,4'-biphenol) 또는 트리플루오로페놀(Trifluorophenol)를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 테트라플루오로하이드로퀴논을 사용할 수 있다.

[0044] 본 발명에 있어서, 상기 용매는 N,N-디메틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide), 아세톤(Acetone), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide), 아세토니트릴(Acetonitrile) 및 n-메틸피롤리돈(n-Methyl Pyrrolidone)에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 단량체의 축합중합 반응을 위하여 용매와 혼합하게 되는데 이때 용매는 상기 단량체를 용해 가능한 용매라면 제한 없이 사용가능하지만, 바람직하게는 N,N-디메틸포름아미드, 아세톤, 디메틸아세트아마이드, 아세토니트릴 및 n-메틸피롤리돈에서 선택되는 1종 이상의 용매를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 N,N-디메틸포름아미드를 사용할 수 있다.

[0045] 본 발명에 있어서, 상기 염기는 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 수산화칼륨(KOH) 및 탄산세슘(Cs₂CO₃)에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다. 이때 염기는 수산기가 탈양자화(deprotonation)하여 불소를 치환하는 반응을 유도할 수 있다. 상기 염기가 투입되지 않을 경우 불소 치환 반응이 거의 일어나지 않으며, 또한 투입되는 염기의 양에 따라 불소 치환 반응 정도가 상이해 질 수 있으며, 기공 크기 및 불소의 양에도 영향을 미칠 수 있다. 따라서 투입되는 염기의 양은 수산기의 양과 일정한 몰 비율을 가지는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 염기/수산기의 비율은 0.2~0.4일 수 있으며, 가장 바람직하게는 0.33일 수 있다. 상기 염기의 비율이 0.4를 초과하여 투입되는 경우 가교 결합이 너무 많이 이루어져 거의 기공이 없는(non-porous) 고분자가 합성되며, 염기의 비율이 0.2 미만으로 투입될 경우 중합이 거의 일어나지 않음에 따라 비표면적이 매우 낮아질 수 있다. 또한 염기의 강약에 따라서도 반응 속도와 불소 치환 정도 및 가교 정도가 변화할 수 있으므로, 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 수산화칼륨(KOH) 및 탄산세슘(Cs₂CO₃)에서 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 탄산칼륨을 사용할 수 있다.

[0046] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 세척은 물, 디메틸포름아미드(Dimethylformamide), 아세톤(Acetone), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide), 아세토니트릴(Acetonitrile) 및 n-메틸피롤리돈(n-Methyl Pyrrolidone)에서 선택되는 1종 이상으로 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 반응이 완료된 이후 추가적인 부반응을 방지하고, 미반응된 원료를 제거 하기 위하여 세척공정을 가지는 것이 바람직하다. 이때 사용되는 세척액은 물 또는 상기 단량체를 용해하기 위한 용제를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 물, 가장 바람직하게는 염이 제거된 물(탈염수)을 사용할 수 있다.

[0047] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계의 가열은 60~100℃까지 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 (a) 단계의 가열은 용매에 투입된 단량체를 용해하기 위하여 가열하는 것으로 60℃ 미만에서는 단량체의 용해가 어려우며, 100℃ 초과시에는 단량체가 반응을 시작하거나, 용해속도 및 반응속도의 조절이 어려워 원하지 않는 부반응이 일어날 수 있다. 따라서 상기 (a) 단계의 가열은 60~100℃까지 수행하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 80℃까지 가열할 수 있다. 또한 상기 (a) 단계 가열시 부반응을 방지하기 위하여 불활성기체 분위기 하에서 수

행하는 것이 바람직하다.

- [0048] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 가열은 2~10℃/min의 속도로 120~160℃까지 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 (b) 단계의 가열은 단량체에 열을 가하여 축합중합을 수행하기 위하여 하는 것으로 120℃ 미만의 온도에서는 반응이 실시되지 않으며, 160℃ 초과 온도에서는 부반응이 일어나 수율이 떨어지게 된다. 또한 승온 속도가 2℃/min 미만에서는 반응의 속도가 떨어져 긴시간을 반응시켜야 하며, 10℃/min 초과 속도에서는 빠른 승온으로 인한 부반응이 생길 가능성이 있다. 따라서 상기 (b) 단계의 가열은 2~10℃/min의 속도로 120~160℃까지 수행하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5℃/min의 속도로 145℃까지 가열하는 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계 이후, 100~150℃, 진공 분위기에서 4~10시간 동안 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 (b) 단계 이후 반응이 완료되면, 용액 상에 침전물로 고분자가 수득된다. 따라서 용매를 제거하고 고분자를 수득하기 위하여 건조과정을 거치는 것이 바람직하다. 이때 대기 중 자연건조는 많은 시간이 필요하므로 가열 건조하는 것이 바람직하며, 높은 온도에서의 열분해와 부반응을 피하기 위하여 진공 분위기하에서 건조하는 것이 바람직하다.
- [0051] 본 발명에서는 또한 상기 고분자를 이용하여 구조분석을 실시하였다. 그 결과 고분자의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적이 전형적인 마이크로 기공을 지닌 물질의 흡착 곡선을 보였다.
- [0052] 따라서 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 고분자를 포함하는 다공성 흡착제에 관한 것이다.
- [0054] 본 발명에서는 또한 상기 고분자를 이용하여 수용성 미세분자 흡수 실험을 실시하였다. 그 결과 고분자 내의 미세기공보다 작으며, 구조에 전하를 띄는 분자를 선택적으로 흡착하는 것을 확인하였다.
- [0055] 따라서 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 고분자를 포함하는 유기분자의 선택성 흡착제에 관한 것이다.
- [0056] 본 발명에 있어서, 상기 유기분자 선택성 흡착제는 수용액상에서 크기가 1nm 이하이며, 구조에 양전하 또는 음전하를 가지는 분자를 선택적으로 흡착하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 흡착제는 기공 내부에서 흡착이 이루어지므로 기공의 크기보다 작은 분자를 선택적으로 흡착할 수 있다. 따라서 기공의 크기보다 작은 1nm 이하의 분자를 선택적으로 흡착 가능하며, 특히 구조에 양전하 또는 음전하를 가지는 분자를 선택적으로 흡착 가능하다.
- [0058] [실시예]
- [0060] 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.
- [0062] **실시예 1: 불소 기반 다공성 고분자의 제조**
- [0063] 테트라플루오로하이드로퀴논(Tetrafluorohydroquinone) 0.5g을 15ml의 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF) 용매에 용해한 다음, 비활성 기체 분위기에서 80℃까지 승온하여 교반한다. 0.25g의 무수 K₂CO₃를 상기 용액에 천천히 주입한 다음, 혼합물을 약 5℃/min의 속도로 145℃까지 승온하며, 24시간 동안 교반한다. 반응 후 상온으로 냉각된 혼합물에 약 100ml의 탈염수를 주입하고, 4시간 동안 교반한다. 상기 수득된 침전물을 여과하고 침전물의 남은 불순물을 씻기 위하여 세척 용액 탈염수와 아세톤으로 씻어낸 후, 120℃, 진공 분위기에서 6시간 이상 건조하여 갈색 분말을 얻는다. (수득율: 72 %) 이때 화학식은 도 1에 나타난 바와 같다.
- [0065] **실험예 1: 불소 기반 다공성 고분자의 구조분석**
- [0066] XPS, NMR, FTIR 및 원소분석을 이용하여 실시 예에서 수득된 고분자의 구조를 분석하였다. 불소 고분자의 탄소 1s XPS 스펙트럼(도 2(a))은 284.6eV, 286.6eV, 286.9eV의 결합에너지를 가지는 세 개의 피크가 나타나는데, 이는 각각 방향족 sp² 탄소, 에테르 C-O 결합, 및 C-F 공유결합에 기인한다. 산소 1s XPS 스펙트럼(도 2(b))은 531.5eV, 532.8eV, 534.1eV의 결합에너지를 가지는 세 개의 피크를 보이며, 이는 각각 반응하지 않은 수산기, 에테르 C-O-C 및 C-O기에 의한 피크이다. 불소 1s XPS(도 2(c))에서 나타나는 687.6eV의 피크는 C-F 공유결합에 따른 피크이다. ¹⁹F Solid-state NMR(도 3)에 따르면 고분자 구조 사슬에 존재하는 C-F 공유결합은 방향족 링 위에 서로 다른 세 자리에 평균적으로 배열하고 있음을 알 수 있다. 친핵체 치환 반응에 따른 에테르기의 형성

을 FTIR 스펙트럼에서도 드러난다 (도 4). IR 스펙트럼 상의 1030cm⁻¹에 존재하는 피크는 에테르 기능의 떨림에 의한 피크이며, 3670cm⁻¹ 및 740cm⁻¹의 피크는 수산기 및 C-F 공유결합에 따른 것이다. 따라서 단일 단량체의 자기 중합 반응으로 형성된 이 고분자는 에테르기를 연결기로 하며 공유결합으로 불소를 함유하고 있음을 알 수 있다. 테트라플루오로하이드로퀴논 단량체 내의 불소와 수산기의 비율은 2로서, 수산기의 수가 상대적으로 적기 때문에 치환 반응 후 불소가 다량 구조에 남는다. 원소 분석 결과, 불소 고분자는 이론적 원소 비율값과 유사한 실험적 비율을 가지며, 약 21.5%의 높은 불소 함량을 보임을 알 수 있었다 (표 1).

표 1

[0067]

원소	C	N	H	O	F
예측값 (%)	47.08	-	-	15.68	37.24
실험값 (%)	50.05	0.92	0.87	26.73	21.51

[0069]

실험예 2: 불소 기반 다공성 고분자의 열적 내구성

[0070]

수처리 공정에서 흡착제를 재생 후 반복적으로 활용하기 위해서는 흡착제의 열적 내구성은 매우 중요하다. 불소 고분자의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열무게중량법을 이용하여 공기 및 질소분위기에서 승온함에 따른 구조의 무게 변화를 측정하였다 (도 5). 고분자는 공기 및 질소 조건 모두에서 약 300℃일 때, 약 3%의 무게 변화를 나타내었는데, 이는 단순한 용매 혹은 수분의 탈착에 기인한다. 구조는 공기 및 질소 분위기에서 300℃까지 매우 안정하며, 이상의 온도에서 구조가 서서히 무너지는 것으로 확인되었다. 따라서 이 고분자는 오, 폐수의 환경과 높은 재생 온도에 노출될 경우에도 구조적으로 안정할 것으로 기대된다.

[0072]

실험예 3: 불소 기반 다공성 고분자의 크기 및 형상

[0073]

고분자의 크기 및 형상을 분석하기 위하여 SEM 및 XRD 기법을 이용하였다. SEM 사진을 통해 관찰된 고분자는 작은 입자가 뭉친 덩어리 형태의 다공성 입자로 관찰되었다 (도 6(a)). 이 때 입자의 크기가 수십에서 수백 마이크로 이상으로, 수용액상에 분산 후 단순 여과 기법으로 용액에서 분리가 가능할 것으로 기대된다. 또한 고분자의 XRD 스펙트럼에 따르면 (도 6(b)), 고분자는 결정성이 없는 비정질 고분자로서 이는 단량체의 자기 중합 반응성의 무작위적 중합 성질에 의한 것으로 보인다.

[0075]

실험예 4: 불소 기반 다공성 고분자의 기공구조

[0076]

알곤 흡착 및 탈착을 통해 고분자의 비표면적 및 기공 구조를 파악하였다 (도 7). 불소 고분자의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적은 479m²g⁻¹으로, 전형적인 마이크로 기공을 지닌 물질의 흡착 곡선을 나타내었다. 불소 고분자는 공극 부피는 0.185cm³g⁻¹, 평균 공극 크기는 0.51nm으로 매우 균일하고 좁은 공극 분포를 보인다 (도 7(b)). 불소 고분자가 무작위한 중합 반응에도 불구하고 이와 같이 균일한 공극 분포를 나타내는 것은 이례적이며, 크기가 작은 단량체가 짧은 에테르기로 연결됨에 기인한 것으로 여겨진다. 불소 고분자의 균일한 공극은 수질 내 존재하는 유기 분자의 흡수에서 분자 크기에 따른 흡수 효과를 확인하는데 중요한 인자이다.

[0078]

실험예 5: 불소 기반 다공성 고분자의 수용성 미세 유기분자 흡수 거동

[0079]

수용액에 분산된 고분자 표면의 성질은 유기 분자 흡수에 매우 중요할 것이다. 이에 각기 다른 pH 조건으로 준비된 수용액에 불소 고분자를 분산시킨 후, 그 제타 전위를 측정하여 보았다 (도 8). pH 5~9 조건에서의 제타 전위 값은 약 -40mV 수준으로서, 이는 고분자가 pH 5~9 조건의 수용액에서 안정하게 존재하며 그 표면이 음성임을 나타낸다. 한편 pH 3과 pH 11에서는 제타 전위 값이 다소 증가하여 각각 -10mV와 -20mV의 값을 보였는데, 이는 다소 높은 산성 및 염기성에서 구조 내에 소량 존재하는 수산기가 양자화 혹은 탈 양자화하여 수용액상에서 고분자가 불안정해지기 때문이다. 따라서 불소 다공성 고분자는 pH 5~9 조건에서 매우 안정하며 음성적 표면을 나타내므로 실제 수처리 공정에 활용이 가능할 것으로 기대된다.

[0080]

이러한 불소 다공성 고분자의 성질을 기반으로 수질 내에 존재하는 미세 유기 분자의 흡수 거동을 측정하여 보았다. 측정의 편의를 위하여 흡착 대상은 구조에 전하를 가지는 수용성 염료 가운데 그 크기가 상이한 군에서 선정하였다. 흡착 실험의 실시예에서 메틸렌 블루(Methylene Blue, MB), 로다민 B(Rhodamine B, RDB), 브릴리언트 블루 G(Brilliant Blue G, BBG)의 세 가지 구조가 응용되었다. 세 염료는 초기 농도는 50µM으로 동일하게 설정되었으며 고분자로 처리된 전후의 염료 농도는 UV-vis 스펙트럼의 최대 흡수 파장의 값으로 측정되었다. 세 염료를 불소 고분자로 3시간 동안 처리할 때 염료 분자의 크기에 따라 흡수 정도에 큰 차이가 있었다. 가장 분

자 크기가 작은 Methylene Blue은 처음 1시간 동안 약 60%가 흡수되고 3시간 이내에 모든 분자가 흡수 제거 되었으나 (도 9(a)), 상대적으로 분자 크기가 큰 Rhodamine B, Brilliant Blue G는 고분자의 처리 이후에 흡수 거동을 보이지 않았다 (도 9(b), (c)). 수용성 유기 분자에 대한 불소 고분자의 흡수능 차이는 불소 고분자의 좁은 기공 분포에 따른 분자 여과 효과(Molecular sieve effect)에 의한 것이다. 평균 기공이 약 0.51 nm인 불소 고분자는 매우 균일한 기공을 가지는데, 유기 분자의 크기가 이 기공의 범주보다 클 경우 고분자에 흡수되지 못하는 반면 크기가 작을 경우 비로소 구조 내에 흡수되는 것이다.

[0082] 실험예 6: 불소 기반 다공성 고분자의 전하를 띄지 않는 수용성 미세 유기분자 흡수 거동

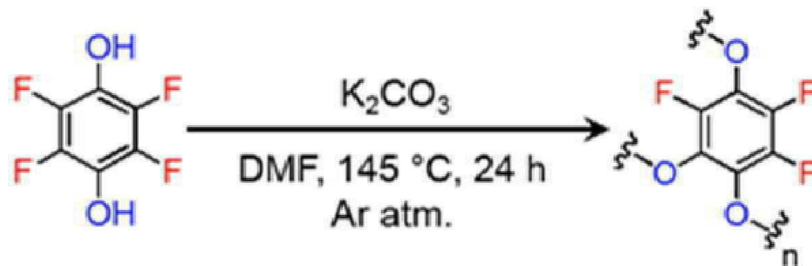
[0083] 불소 고분자가 수용성 유기 분자를 선택적으로 흡수함에 따라, 작은 크기를 가지는 유기 분자 중에 구조에 전하를 띄지 않는 분자에 대한 흡수 거동을 측정하여 보았다. 비스페놀 A(Bisphenol A, BPA)는 MB 대비 비슷한 유체 역학적 크기를 가지나 구조에 전하가 없는 중성 분자이다. 50 μM 농도의 BPA에 대한 불소 다공성 고분자의 흡수 거동을 측정할 결과, 3시간 동안 12%의 흡수율을 보여 같은 크기의 MB와의 흡수 정도가 매우 상이함을 알 수 있었다 (도 10(a)). MB 분자 흡수의 경우 MB 분자의 전하 (암모늄 이온)과 불소 간의 상호 작용을 인하여 미세 크기 분자가 원활하게 흡착되는 반면, 중성의 BPA는 불소 고분자 표면과 상호 작용이 부재하므로 크기가 작음에도 불구하고 흡착 효율이 낮다.

[0084] 한편 훨씬 크기가 작은 유기 분자의 경우, 불소 고분자는 구조의 전하에 관계 없이 빠르게 흡수하는 거동을 보인다. 4-니트로페놀(4-Nitrophenol, 4-NP)은 수용상에서 매우 작은 유체 역학적 크기를 가지는데, pH 조건에 따라서 구조의 전하가 변하는 특성을 가진다. 4-NP는 약산성(pH 4, 4-NP-a로 명명)에서 중성 분자로 존재하지만 약염기성(pH 9, 4-NP-b로 명명)에서는 수산기의 탈양성화에 따라 음성을 띄게 된다. 불소 고분자를 이용한 흡착 실험에서 4-NP-a와 4-NP-b는 모두 빠른 속도로 흡수, 제거되어 30분 이내에 각각 99% 및 97%의 흡수 효율 나타내었다 (도 10(a)). 이는 유기 분자의 크기가 매우 작아짐에 따라 고분자 표면에 존재하는 불소와의 상호 작용 이전에 기공에 접근, 흡수되기 때문이다. 유기 분자의 수용상의 유체 역학적 크기를 불소 고분자의 표면적 분포와 비교하여 볼 때 불소 고분자의 선택적 흡수 거동은 더욱 확실하게 확인되었다(도 10(b)). 불소 고분자에 흡수가 전혀 되지 않은 RDB와 BBG의 경우 그 크기가 표면적 분포 영역 밖에 위치하여 흡수가 이루어지지 않은 현상과 일치한다. 한편, MB는 표면적이 크게 분포하는 영역보다 작은 분자 크기를 보이므로 상대적으로 원활하게 흡수되며, 이보다 더 작은 크기의 4-NP는 더욱 손쉽게 고분자에 흡수됨을 알 수 있다. 그러나 MB와 유사한 크기를 가지는 BPA는 불소와의 상호 작용 부재에 따라 흡수 정도가 매우 미미하다.

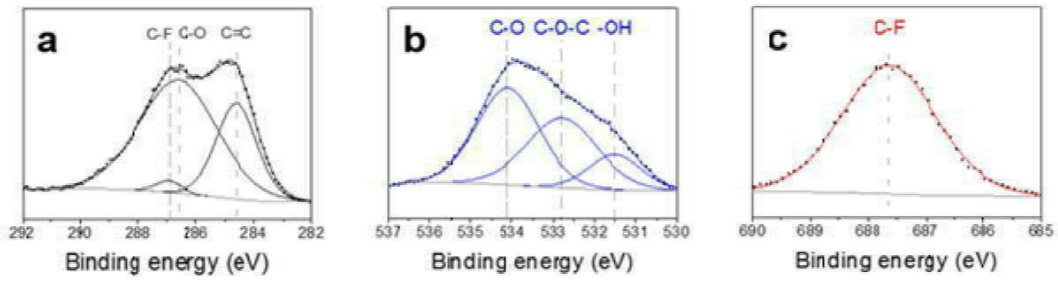
[0085] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

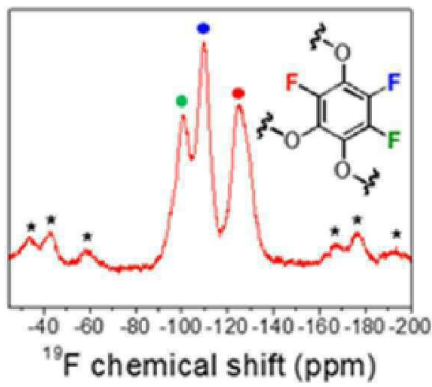
도면1



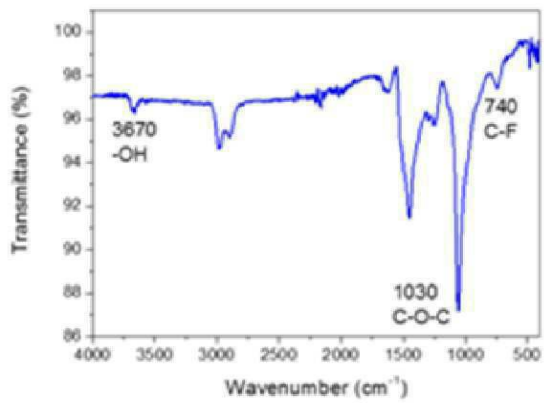
도면2



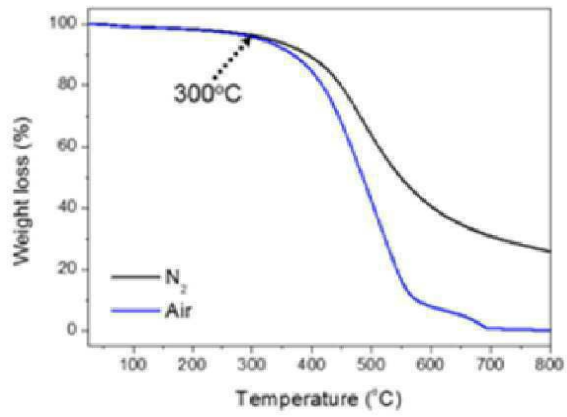
도면3



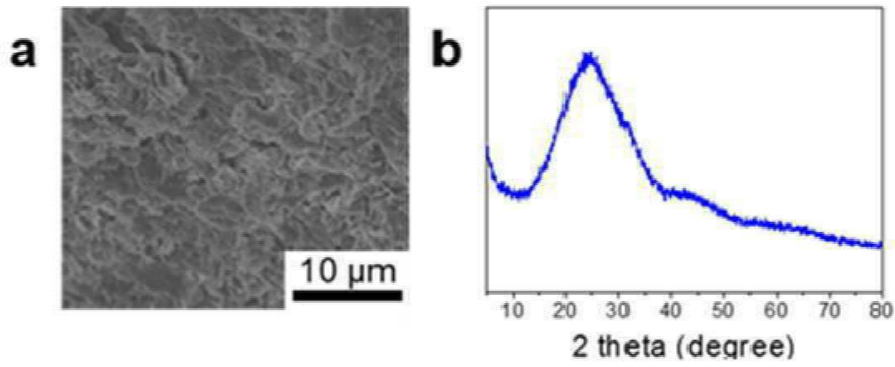
도면4



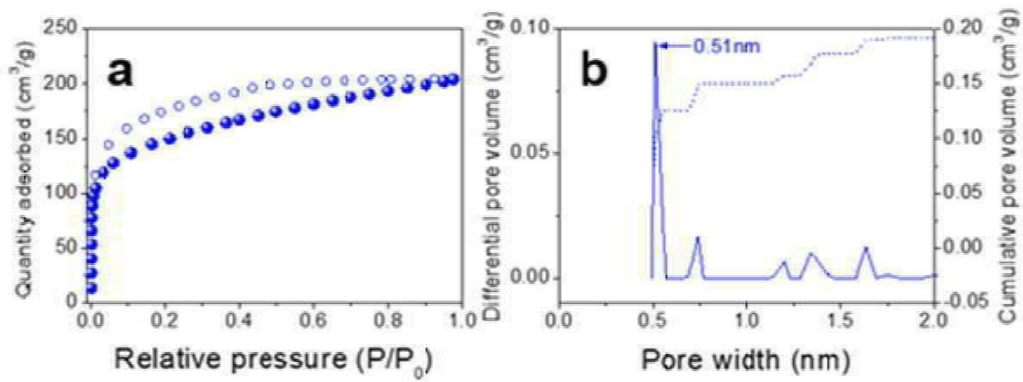
도면5



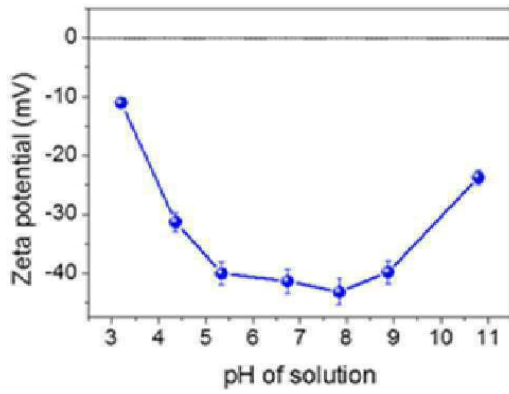
도면6



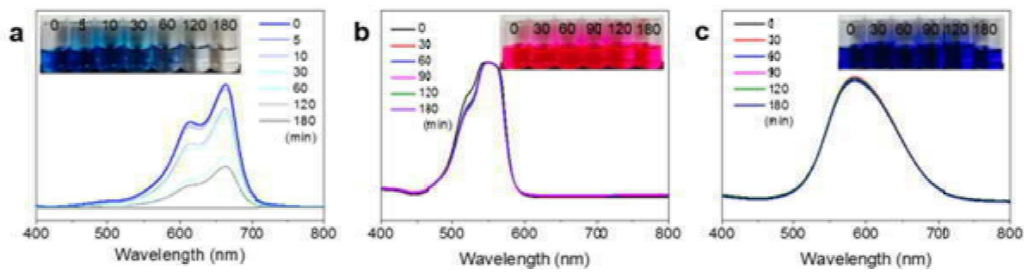
도면7



도면8



도면9



도면10

