



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년05월23일  
 (11) 등록번호 10-1738955  
 (24) 등록일자 2017년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 61/12* (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C08G 61/122* (2013.01)  
*B01J 20/264* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0018803  
 (22) 출원일자 2015년02월06일  
 심사청구일자 2015년02월06일  
 (65) 공개번호 10-2016-0097018  
 (43) 공개일자 2016년08월17일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020130044036 A\*  
 RSC ADV., 2014, 4, 52263  
 RSC ADV., 2014, 4, 59779-59784  
 CHEM. COMMUN., 2011, 47, 6389-6391  
 \*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  
**변지혜**  
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원  
 (74) 대리인  
**이처영, 장제환**

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 최중환

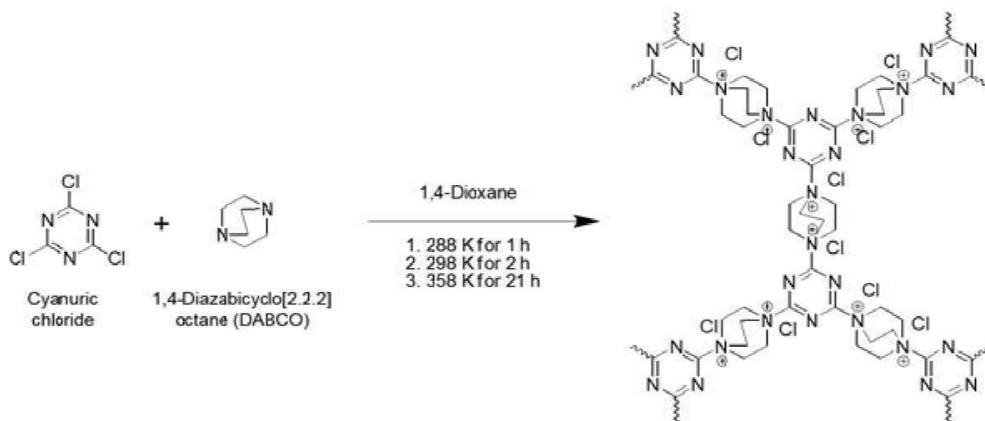
(54) 발명의 명칭 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수하는 이온성 다공형 고분자 및 그 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수하는 이온성 다공형 고분자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 3차 아민과 할로젠 말단을 가지는 단량체를 중합하여 수득되며, 대기 중의 수분을 가역적으로 흡착/탈착할 수 있는 이온성 다공형 고분자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수하는 이온성 다공형 고분자는 소량으로 존재하는 대기 중의 수분을 가역적으로 흡착-탈착이 가능하며, 구조적인 안정성이 뛰어나므로 흡습제 또는 습도조절제 등에 사용될 수 있다.

**대표도 - 도1**



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

2개 이상의 3차 아민 말단을 가지는 제1단량체와 할로겐 말단을 가지는 제2단량체 반복단위를 가지는 이온성 다공형 고분자에 있어서,

상기 제1단량체는 1,4-디아자바이사이클로[2,2,2]옥탄(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)이고,

상기 제2단량체는 염화시아누르(cyanuric chloride)이며,

상기 고분자는 BET 비표면적이  $10\sim 100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , 공극부피가  $0.01\sim 1\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  및 공극크기가  $1\sim 100\text{nm}$ 인 것을 특징으로 하는 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수하는 이온성 다공형 고분자.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

다음의 단계를 포함하는, 제1항의 이온성 다공형 고분자의 제조방법:

(a) 제1단량체로 1,4-디아자바이사이클로[2,2,2]옥탄(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)을 제1용매에 용해시킨 용액에, 제2단량체로 염화시아누르(cyanuric chloride)를 제2용매에 용해시킨 용액을  $0.1\sim 10\text{ml}/\text{min}$ 의 속도로 혼합하는 단계; 및

(b) 상기 제1단량체와 제2단량체가 용해된 용액을 3단계의 온도조건에서 각각 반응시켜 침전물을 수득하는 단계.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제5항에 있어서, 상기 제1용매 및 제2용매는 1,4-디옥산(1,4-Dioxane), 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran, THF), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 및 아세토니트릴(Acetonitrile)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이온성 다공형 고분자의 제조방법.

**청구항 9**

제5항에 있어서, 상기 (b) 단계 이후, 수득된 침전물을 세척하고 여과하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 이온성 다공형 고분자의 제조방법.

**청구항 10**

제5항에 있어서, 상기 3단계의 온도조건은 각각 1~20℃, 20~60℃ 및 60~110℃인 것을 특징으로 하는 이온성 다공형 고분자의 제조방법.

**청구항 11**

제1항의 이온성 다공형 고분자를 포함하는 흡습제.

**청구항 12**

제1항의 이온성 다공형 고분자를 포함하는 습도조절제.

**청구항 13**

제1항의 이온성 다공형 고분자를 포함하는 수처리제.

**청구항 14**

제1항의 이온성 다공형 고분자를 포함하는 수정화제.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수하는 이온성 다공형 고분자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 3차 아민과 할로젠 말단을 가지는 단량체를 중합하여 수득되며, 대기 중의 수분을 가역적으로 흡착/탈착할 수 있는 이온성 다공형 고분자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 다공성 물질을 이용한 수분의 흡착은 공기 중 습도 조절, 수분 제거 등의 목적으로 응용되어 왔다. 다공성 물질에의 가역적 수분의 흡착 및 탈착은, 낮과 밤의 온도 및 상대 습도 변화가 큰 지역에 유용하게 활용될 수 있는데 이는 추가적인 전력의 공급 없이 대기 중에서 수분을 채집, 사용할 수 있기 때문이다. 특히 최근에는 수분을 흡착-탈착하는 다공성 물질을 이용한 열 교환기로의 활용 또한 연구되고 있어, [Science 2012, 335, 1454.] 다공성 물질을 이용한 수분 흡착-탈착 기술은 다양한 분야에 넓게 응용되고 있다. 그러나 현재 개발된 수분 흡수용 다공성 물질로는 제올라이트[Int. J. Heat Mass Transfer 2006, 49, 2802], 실리카겔[Applied Thermal Eng. 2004, 24, 735], MOF (Metal Organic Frameworks)[J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 4369] 등에 국한되어, 관련 물질에 관한 연구가 미미한 실정이다.

[0004] 수분 흡수능을 가지는 다공성 물질의 개발에는 다음의 세 가지 변수가 고려되어야 한다. 먼저 다공성 물질은 상대 습도 수준의 매우 저압에서 수분을 흡수해야 한다. 공기 중에 존재하는 수분은 저농도로 존재하므로 다공성 물질이 저압에서의 수분을 흡수할 수 있는 능력은 매우 중요하다. 둘째로 수분 흡수량이 많고 흡착-탈착 속도가 빠른 물질이어야 한다. 다공성 물질의 최대 흡수량에 따라 실제 채집할 수 있는 물의 양이 결정되므로 최대 흡수량이 높은 다공성 물질이 유용할 것이다. 또한 상대 습도 등의 변화에 따라 흡착-탈착이 즉각적으로 이루어야 하므로 수분 흡수용 다공성 물질은 흡착-탈착 속도가 빠른 물질이어야 한다. 마지막으로, 반복적으로 물질을 수

분에 노출하여 흡착-탈착이 이루어지더라도 안정적인 구조를 유지할 수 있어야 하며, 흡수량과 흡수 속도의 재현성 또한 확보되어야 한다.

[0005] 따라서 이러한 변수를 만족하는 다공성 물질은 수분에의 높은 친화력을 지니는 물질이고, 넓은 공극 크기를 가짐으로써 다량의 수분을 가역적으로 흡착-탈착할 수 있는 구조일 것으로 예측된다. 실제 수분 흡수용으로 상용되는 제올라이트와 실리카겔의 경우, 대기 중의 수분을 대량으로 빠르게 흡수하는 장점이 있으나, 미소공의 공극 구조로 인하여 흡착 이후 탈착이 용이하지 않다는 단점을 가진다. 이로 인해 반복적으로 수분에 노출될 경우 흡수능이 크게 감소하며, 높은 온도에서 탈착을 유도하는 재생 과정이 필수적이다. 최근 높은 수분 흡수능이 보고된 MOF 구조의 경우에는, 대량의 수분을 빠르게 흡-탈착하나 흡수 과정에서 증기압 이상의 고압을 필요로 하므로 실질적으로 대기 중의 수분을 흡수하는데 어려움을 가진다. 뿐만 아니라 제올라이트 및 실리카겔 대비 MOF는 구조적 안정성이 떨어지고 제조 가격이 매우 높다는 단점이 있다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 3차 아민과 할로젠 말단을 가지는 단량체를 중합하여 이온성 다공형 고분자를 제조하고, 상기 제조된 이온성 다공형 고분자가 대기 중의 수분을 가역적으로 흡착-탈착하는 능력이 우수하다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명의 목적은 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수하는 이온성 다공형 고분자 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 이온성 다공형 고분자를 이용하여 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수 및 탈수하는 방법을 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이온성 다공형 고분자를 포함하는 흡습제를 제공하는데 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이온성 다공형 고분자를 포함하는 습도조절제를 제공하는데 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이온성 다공형 고분자를 포함하는 수처리제를 제공하는데 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이온성 다공형 고분자를 포함하는 수정화제를 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 2개 이상의 3차 아민 말단을 가지는 제1단량체와 할로젠 말단을 가지는 제2단량체 반복단위를 가지는 이온성 다공형 고분자에 있어서, 상기 제1단량체는 두자리 3차 아민(bitridentate tertiary amine), 세자리 3차 아민(tridentate tertiary amine) 또는 네자리 3차 아민(tetradentate tertiary amine)이고, 상기 제2단량체는 알릴 할라이드(Aryl halide)인 것을 특징으로 하는 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수하는 이온성 다공형 고분자를 제공한다.

[0016] 본 발명은 또한, (a) 2개 이상의 3차 아민 말단을 가지는 제1단량체를 제1용매에 용해시킨 용액에, 할로젠 말단을 가지는 제2단량체를 제2용매에 용해시킨 용액을 0.1-10ml/min의 속도로 혼합하는 단계; (b) 상기 제1단량체와 제2단량체가 용해된 용액을 3단계의 온도에서 각각 반응시켜 침전물을 수득하는 단계를 포함하는, 상기 이온성 다공형 고분자의 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명은 또한, 상기 이온성 다공형 고분자를 이용하여 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수 및 탈수하는 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명은 또한, 상기 이온성 다공형 고분자를 포함하는 흡습제를 제공한다.

[0019] 본 발명은 또한, 상기 이온성 다공형 고분자를 포함하는 습도조절제를 제공한다.

[0020] 본 발명은 또한, 상기 이온성 다공형 고분자를 포함하는 수처리제를 제공한다.

[0021] 본 발명은 또한, 상기 이온성 다공형 고분자를 포함하는 수정화제를 제공한다.

**발명의 효과**

[0023] 본 발명에 따른 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수하는 이온성 다공형 고분자는 소량으로 존재하는 대기 중의

수분을 가역적으로 흡착-탈착이 가능하며, 구조적인 안정성이 뛰어나므로 흡습제 또는 습도조절제 등에 사용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 4차 아민으로 이온성을 가지는 다공성 유기고분자의 제조방법을 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 4차 아민으로 이온성을 가지는 다공성 유기고분자의 FTIR 스펙트럼 분석결과이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 4차 아민으로 이온성을 가지는 다공성 유기고분자의 BET분석 결과이다
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 4차 아민으로 이온성을 가지는 다공성 유기고분자의 열중량분석 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 4차 아민으로 이온성을 가지는 다공성 유기고분자가 수분에 노출되기 전후의 SEM사진이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 4차 아민으로 이온성을 가지는 다공성 유기고분자의 상대습도의 변화에 따른 수분 흡착-탈착량을 DVS기법을 통하여 도시한 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 4차 아민으로 이온성을 가지는 다공성 유기고분자, 제올라이트(molecular sieve 4A) 및 실리카겔 (silica gel blue)의 반복적인 수분 흡착-탈착거동을 도시한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0026] 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.
- [0027] 본 발명에서는, 3차 아민 말단을 가지는 제1단량체와 할로젠 말단을 가지는 제2단량체를 중합하여 이온성 다공형 고분자를 제조하였으며, 상기 이온성 다공형 고분자를 이용하여 수분 흡착-탈착 실험을 수행하였다. 그 결과 대기 중에 존재하는 소량의 수분을 흡착 가능하였으며, 탈착시에도 안정성이 뛰어나 흡습제 또는 수분조절제로 사용할 수 있음을 확인하였다.
- [0028] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 2개 이상의 3차 아민 말단을 가지는 제1단량체와 할로젠 말단을 가지는 제2단량체 반복단위를 가지는 이온성 다공형 고분자에 있어서, 상기 제1단량체는 두자리 3차 아민(bidentate tertiary amine), 세자리 3차 아민(tridentate tertiary amine) 또는 네자리 3차 아민(tetradentate tertiary amine)이고, 상기 제2단량체는 알릴 할라이드(Aryl halide)인 것을 특징으로 하는 대기 중의 수분을 가역적으로 흡수하는 이온성 다공형 고분자에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 제1단량체는 두자리 3급 아민(bidentate tertiary amine), 세자리 3급 아민(tridentate tertiary amine) 또는 네자리 3급 아민(tetradentate tertiary amine)인 것을 특징으로 할 수 있다. 제2단량체와 교대로 중합되기 위하여 제1단량체는 2개 이상의 3차 아민 말단을 가지는 지방족 또는 방향족 탄화수소인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1,4-디아자바이사이클로[2,2,2]옥탄(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, Dabco), 헥사메틸렌테트라아민(Hexamethyltetraamine), 4,4'-디피리딜(4,4'-dipyridyl), 2,2'-바이피리딘(2,2'-bipyridine), 1,2-비스(4-피리딜)에탄(1,2-bis(4-pyridyl)ethane), 4,4'-트리메틸렌디피리딘(4,4'-trimethylenedipyridine), 1,2-비스(4-피리딘)에틸렌(1,2-bis(4-pyridyl)ethylene), 2,2'-디티오피리딘(2,2'-dithiopyridine) 또는 1,3-비스(4피리딜)프로판(1,3-bis(4-pyridyl)propane), 가장 바람직하게는 1,4-디아자바이사이클로[2,2,2]옥탄(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, Dabco)를 사용할 수 있다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 제2단량체는 알릴 할라이드(Aryl halide)인 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 염화 시아누르(Cyanuric chloride), 트리클로로벤젠(trichlorobenzene), 트리브로모벤젠(tribromobenzene), 테트라클로로벤젠(tetrachlorobenzene), 테트라브로모벤젠(tetrabromobenzene), 트리클로로페닐메탄(trichlorotriphenylmethane) 또는 테트라클로로테트라페닐렌 메탄(tetrachlorotetraphenylene methane), 더욱 바람직하게는 염화 시아누르(Cyanuric chloride)를 사용할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 고분자는 BAT비표면적이 10~100m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 공극부피가 0.01~1cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> 및 공극크기가 1~100nm인

것을 특징으로 할 수 있다. 기존의 수분 흡수용 흡착물질이 마이크로 기공을 가지는 것에 비하여 상기 고분자는 수분의 흡착-탈착이 용이하도록 BAT비표면적이  $10\sim 100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 으로 메조기공을 가지는 것이 바람직하다. 또한 공극 부피가  $0.01\sim 1\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  및 공극크기가  $1\sim 100\text{nm}$ 로 넓은 기공분포를 가지는 것이 더욱 바람직하다.

- [0033] 본 발명은 다른 관점에서, (a) 2개 이상의 3차 아민 말단을 가지는 제1단량체를 제1용매에 용해시킨 용액에, 할로겐 말단을 가지는 제2단량체를 제2용매에 용해시킨 용액을  $0.1\sim 10\text{ml}/\text{min}$ 의 속도로 혼합하는 단계; (b) 상기 제1단량체와 제2단량체가 용해된 용액을 3단계의 온도에서 각각 반응시켜 침전물을 수득하는 단계를 포함하는, 상기 이온성 다공형 고분자의 제조방법에 관한 것이다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 상기 3개 이상의 3차 아민 말단을 가지는 제1단량체는 1,4-디아자바이사이클로[2,2,2]옥탄(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, Dabco), 헥사메틸렌테트라아민(Hexamethyltetraamine), 4,4'-디피리딜(4,4'-dipyridyl), 2,2'-바이피리딘(2,2'-bipyridine), 1,2-비스(4-피리딜)에탄(1,2-bis(4-pyridyl)ethane), 4,4'-트리메틸렌디피리딘(4,4'-trimethylenedipyridine), 1,2-비스(4-피리딜)에틸렌(1,2-bis(4-pyridyl)ethylene), 2,2'-디티오피리딘(2,2'-dithiopyridine) 또는 1,3-비스(4-피리딜)프로판(1,3-bis(4-pyridyl)propane)인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 할로겐 말단을 가지는 제2단량체는 염화 시아누르(Cyanuric chloride), 트리클로로벤젠(trichlorobenzene), 트리브로모벤젠(tribromobenzene), 테트라클로로벤젠(tetrachlorobenzene), 테트라브로모벤젠(tetrabromobenzene), 트리클로로페닐메탄(trichlorotriphenylmethane) 또는 테트라클로로테트라페닐렌 메탄(tetrachlorotetraphenylene methane)인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 제1용매 및 제2용매는 1,4-디옥산(1,4-Dioxane), 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran, THF), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 및 아세토니트릴(Acetonitrile)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 용매는 3차 아민 구조를 가지는 제1단량체를 용해할 수 있으며, 제1단량체를 분해하거나 제1단량체와 결합하지 않는 용매는 제한 없이 사용가능하지만, 바람직하게는 1,4-디옥산(1,4-Dioxane), 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran, THF), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 또는 아세토니트릴(Acetonitrile)을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1,4-디옥산(1,4-Dioxane)을 사용할 수 있다. 상기 제1용매와 제2용매는 제1단량체와 제2단량체의 종류에 따라 선택하여 사용가능하지만, 혼합의 용이성과 반응시 균일한 고분자를 수득하기 위하여 바람직하게는 동일한 용매를 사용할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계 이후, 수득된 침전물을 세척하고 여과하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 수득된 침전물은 미 반응된 원료와 부 반응물을 제거하기 위하여 세척되고 여과될 수 있다. 이때 세척시 사용하는 용매는 상기 (a)단계에서 사용한 용매와 동일한 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 상기 (a)단계는 2개 이상의 3차 아민 말단을 가지는 제1단량체를 제1용매에 용해시킨 용액에, 할로겐 말단을 가지는 제2단량체를 제2용매에 용해시킨 용액을  $0.1\sim 10\text{ml}/\text{min}$ 의 속도로 혼합하는 단계인 것을 특징으로 할 수 있다. 이때 제2단량체의 주입속도가  $10\text{ml}/\text{min}$ 보다 빠른 경우 부반응이 진행되어 최종 수득물이 감소하게 되므로  $0.1\sim 10\text{ml}/\text{min}$ 의 속도로 주입하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는  $1\text{ml}/\text{min}$ 로 주입할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 (b)단계는 상기 제1단량체와 제2단량체가 용해된 용액을 3단계의 온도에서 각각 반응시켜 침전물을 수득하는 단계인 것을 특징으로 할 수 있다. 부반응을 방지하고 최종 수득물을 높이기 위하여 3단계의 온도에서 각각 반응을 진행하는 것이 바람직하다. 이때 제1단계는  $1\sim 20^\circ\text{C}$ , 제2단계는  $20\sim 60^\circ\text{C}$  및 제3단계는  $60\sim 110^\circ\text{C}$ 인 것이 더욱 바람직하며, 가장 바람직하게는 제1단계는  $15^\circ\text{C}$ , 제2단계는  $25^\circ\text{C}$  및 제3단계는  $85^\circ\text{C}$ 에서 반응시킬 수 있다. 반응시간은 제1단계 30분~2시간, 제2단계 1~3시간, 제3단계 15~30시간인 것이 바람직하지만 이에 제한 되는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에서는 상기 방법으로 제조된 이온성 다공형 고분자를 이용하여 수분의 반복 흡착-탈착 실험을 진행하였다. 그 결과 상기 이온성 다공형 고분자는 소량으로 존재하는 대기 중의 수분을 가역적으로 흡착-탈착이 가능하며, 고온에서도 구조적인 안정성이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.
- [0042] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서, 상기 이온성 다공형 고분자를 포함하는 흡습제 및 습도조절제에 관한 것이다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에서는 상기 방법으로 제조된 이온성 다공형 고분자의 기공크기, 비표면적 및 공극크기를

측정하였다. 그 결과 메조사이즈의 공극크기를 가지며, 기존의 다공성 물질과 유사한 비표면적을 거지는 것을 확인할 수 있었다.

[0045] 따라서 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 이온성 다공형 고분자를 포함하는 수처리제 및 수정화제에 관한 것이다.

[0047] [실시예]

[0049] 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.

[0051] **실시예 1: 4차 아민으로 이온성을 가지는 다공성 유기 고분자의 제조**

[0052] 도 1에 나타난 바와 같이 1,4-디아자바이사이클로[2,2,2]옥탄(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, Dabco) 12.5g(0.112mol)을 500ml 1,4-디옥산(1,4-dioxane)에 넣어 용해시키고 온도를 15℃ 미만으로 낮추어 교반한다. 염화 시아누르(Cyanuric chloride) 13.75g(0.075mol)을 150ml 1,4-디옥산(1,4-dioxane)에 용해한 다음, 15℃로 유지되고 있는 상기 1,4-디아자바이사이클로[2,2,2]옥탄 용액에 1ml/min의 속도로 천천히 주입한다. 주입이 끝나면 반응물을 1시간 동안 15℃ 내외에서 교반하고, 이 후에 25℃에서 2시간, 85℃에서 21시간 동안 단계적으로 반응시켜 침전물을 얻는다. 상기 수득된 침전물을 여과하고 침전물의 불순물을 씻기 위하여 1,4-디옥산(1,4-dioxane)으로 3차례 씻어낸 후, 섭씨 110℃에서 5시간 건조하여 흰색 분말을 얻는다 (수율: 75%).

[0054] **(1) 구조분석**

[0055] FTIR 및 원소 분석을 이용하여 상기 수득된 고분자의 구조를 분석하였다. FTIR 스펙트럼을 이용한 구조 분석 결과, 이 고분자는 1500cm<sup>-1</sup> 영역에 여러 피크(peak)를 나타내는데, 이는 C-N, 방향족 C=C에 따른 것으로 전형적인 헤테로사이클 고분자의 특징을 보인다. 도 2에 나타난 바와 같이, 800cm<sup>-1</sup>에 나타나는 밴드는 염화시아누르(cyanuric chloride)의 트리아진(triazine)을 나타내며, 3500cm<sup>-1</sup> 영역에서 보이는 넓은 피크(peak)는 대기 중에서 고분자에 흡수된 수분에 의한 OH기로 인한 것이다.

[0056] 원소 분석 결과, 탄소 및 질소 함량은 이론적 계산 값과 거의 유사한 수준으로 검출되었으나, 수소 및 산소의 경우, 이론적 계산 값보다 훨씬 높은 수치를 보였다. 이는 이 고분자가 수분에 높은 친화력을 나타냄에 따라 건조 이후에도 다량의 수분이 구조 내에 남아 있음에 기인한다. 염소는 이온크로마토그래피를 통하여 정량 분석하였는데, 이론적 예측 값에 2/3 수준의 염소가 검출됨을 확인할 수 있었다. 이는 수분의 존재에 따라 비율이 달라져 측정된 것으로 보여진다.

**표 1**

원소분석 결과

[0057]

원소의 종류	C	N	H	O	Cl
이론치 (%)	40.87	23.83	5.14	-	30.16
실제양 (%)	<b>38.64</b>	<b>22.16</b>	<b>6.28</b>	<b>8.73</b>	<b>19.12</b>

[0058] **(2) 기공구조 분석**

[0059] N<sub>2</sub> 흡착 및 탈착 곡선을 통해 고분자의 기공 구조를 파악하였다. 이 고분자의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적은 42.44m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>으로, 전형적인 메조 기공을 지닌 물질의 흡착 곡선을 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 공극 부피는 0.146cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, 공극 크기는 16.77nm으로 넓은 기공 분포를 보여준다. 이는 기존의 수분 흡착용 다공성 물질(ex-제올라이트, 실리카겔 등)이 마이크로 세공을 가짐에 따라 탈착에의 어려움이 있음을 감안할 때, 가역적인 수분의 흡착-탈착에 바람직한 기공 구조라고 할 수 있다.

[0061] **(3) 열적 내구성 분석**

[0062] 고분자의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열무게중량법을 이용하여 공기 및 질소 분위기에서의 구조의 내구성을 확인하였다. 도 4에 나타난 바와 같이, 고분자는 공기, 질소 조건 모두에서 약 100℃일 때 5%의 무게 변화를 나

타내었는데 이는 구조 안에 흡수된 수분에 의한 변화이다. 구조는 공기 및 질소 분위기에서 170℃까지 안정적인 것으로 확인되었으며, 이상의 온도에서 구조가 서서히 무너지는 것으로 나타났다. 따라서 본 고분자는 100℃에 가까운 수증기에 노출될 경우에도 구조적으로 안정할 것으로 기대된다.

**[0064] (4) 고분자의 크기 및 형태 분석**

**[0065]** 고분자의 크기 및 형태를 분석하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope)과 DLS(Dynamic Light Scattering) 기법을 이용하였다. 도 5에 나타난 바와 같이, SEM 사진을 통해 관찰된 고분자는 수분에 노출되기 전후의 형태가 상이하였다. 수분에 노출이 최소화된 고분자는 작은 입자가 뭉친 덩어리 형태의 다공성 입자로 관찰되었다. 이에 반해, 높은 상대 습도에 노출된 후 110℃에서 건조된 고분자는 한번 수분을 흡수한 후 구조가 팽윤하여 겔화 되므로, SEM 사진 상에서는 작은 입자가 사라진 단일 암체 형상으로 관찰되었다. 고분자를 물에 녹여 DLS로 입자의 크기를 분석해본 결과, 고분자 10wt% 수용액의 경우 약 2µm의 크기로 존재함을 알 수 있었으며, 이는 SEM 사진에서 관측된 수준과 일치한다. 이와 같이 입자 크기가 큰 고분자는 일반 여과 방식으로도 손쉽게 용액에서 분리될 수 있고 다루기 쉽기 때문에 공정상의 가공성이 높다.

**[0067] 실시예 2 : 상대습도 변화에 따른 수분 흡착-탈착 실험**

**[0068]** DVS (Dynamic Vapor Sorption) 기법을 이용하여 상대 습도 변화에 따른 구조 내의 수분 흡수 및 탈수량을 측정하였다. DVS 분석은 상대 습도 0에서 90% 범위에서 이루어졌으며 습도 0%에서 완전 건조된 고분자의 무게를 0으로 보고, 상대 습도의 상하에 따른 무게 변화를 측정하여 진행되었다. 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 고분자는 상대 습도 30%에서 자기무게의 7% 수준의 수분을 흡수하였고 습도가 올라갈수록 점차 많은 양을 흡수하여, 80%의 상대 습도에서 자기무게의 45%의 수분을, 90%의 상대 습도에서 자기무게의 72%의 수분을 흡수함을 확인하였다. 이는 1g의 상기 고분자를 90%의 상대 습도에 노출할 경우 0.72g의 수분을 채취할 수 있음을 의미한다. 이후 상대 습도를 낮출 때 흡수된 수분이 탈착되는 거동을 나타내어, 거의 완전하게 가역적인 흡착-탈착 곡선을 나타내었다. 상대 습도가 0%에 가깝게 낮아졌을 때 상기 고분자는 약 2%의 수분을 가지는 것으로 확인되어 미미한 이력현상을 보였다.

**[0070] 실시예 3 : 반복적인 수분 흡착-탈착 실험**

**[0071]** 실시예 1에서 제조된 고분자가 상대 습도의 변화에 따라 대용량의 수분을 흡수하는 것이 확인되었으므로, 반복적인 습도 변화에 대한 수분의 흡착-탈착 사이클을 측정하였다. 상대 습도는 낮과 밤의 습도를 모사하여, 낮에는 25℃ 및 30%의 상대 습도, 밤에는 25℃ 및 80%의 상대 습도를 유지하도록 하였다. 상기 고분자는 먼저 25℃ 및 0%의 상대 습도에서 12시간 노출되어 건조된 후, 밤 조건에서 12시간, 낮 조건에서 12시간 총 24시간 노출되었으며 이를 3회 반복하여 수분의 흡착-탈착 변화가 관측되었다. 도 7에 나타난 바와 같이, 반복 수분 흡착-탈착 실험 결과, 상기 고분자는 수분에 노출되자마자 대용량으로 수분을 흡수하고, 습도가 낮아지면 급격하게 탈수하는 거동을 나타내었다. 3회의 반복 사이클에서 매우 가역적인 흡착-탈착 곡선이 관측되었으며, 3회 평균으로 자기 무게의 약 36%의 수분을 흡착-탈착함을 알 수 있었다.

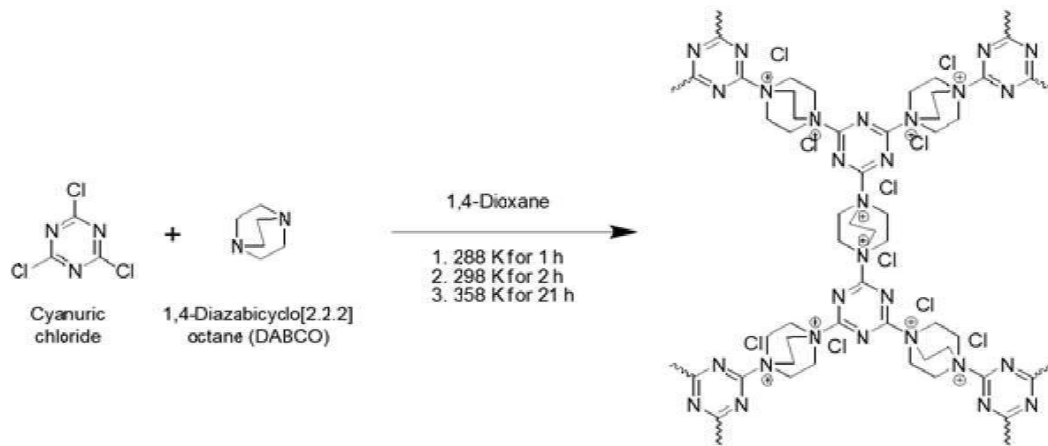
**[0072]** 이러한 반복 수분 흡착-탈착 거동은 기존에 상용되는 수분 흡수 물질과 비교해보았을 때 그 우수성이 드러난다. 대표적인 수분 흡수제인 제올라이트(molecular sieve 4A)와 실리카겔 (silica gel blue)를 동일한 조건에서 반복 수분 흡착-탈착 정도를 측정하여 볼 때, 두 물질 모두 가역적인 흡착-탈착 거동을 나타내었으나, 수분의 흡수량은 실시예 1에서 제조된 고분자 대비 매우 낮은 양을 보임이 확인되었다. 제올라이트의 경우, 3회 평균으로 자기 무게의 5.6%의 수분을 흡착-탈착하였고, 실리카겔은 자기 무게의 16%의 수분을 흡착-탈착함을 알 수 있었다. 특히 silica gel blue가 염화코발트염의 무기염을 함유함을 고려할 때, 단순 실리카겔은 16%보다 훨씬 낮은 수준의 수분을 흡수할 것으로 보인다.

**[0074]** 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술한바, 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.

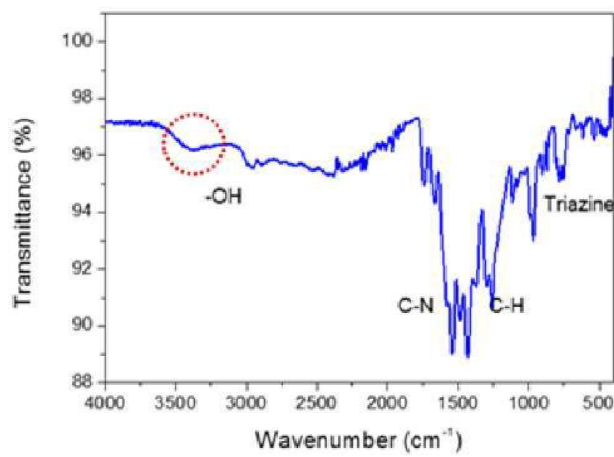


도면

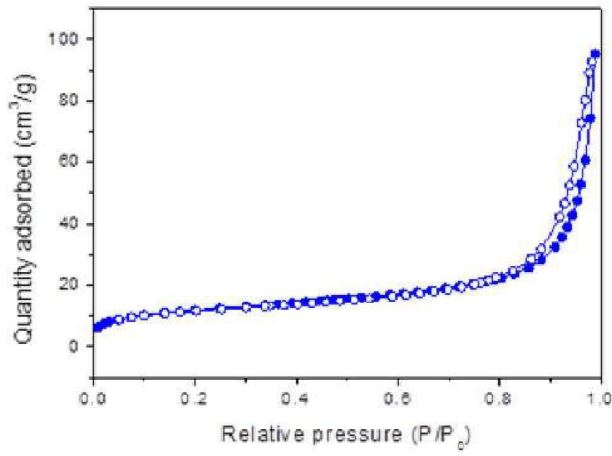
도면1



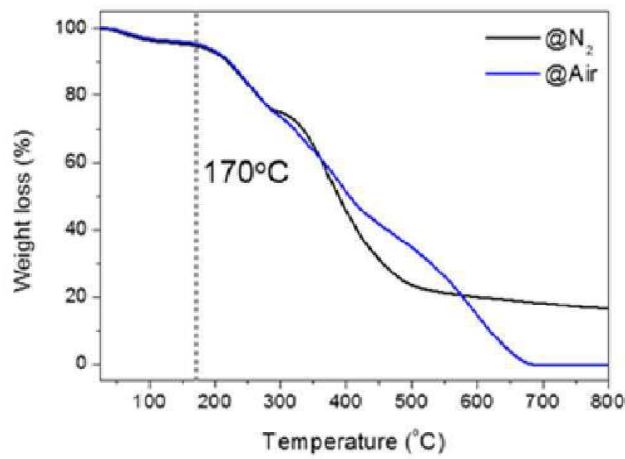
도면2



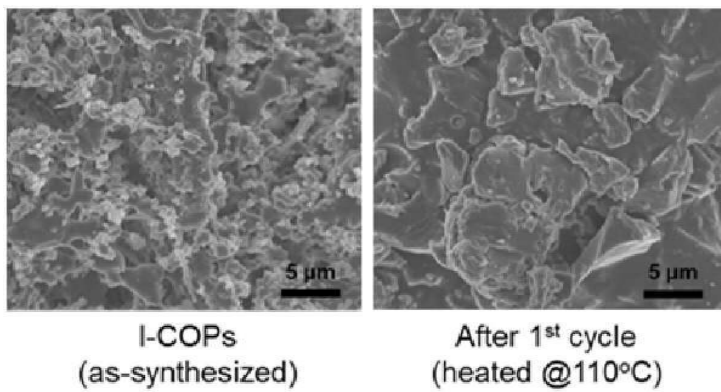
도면3



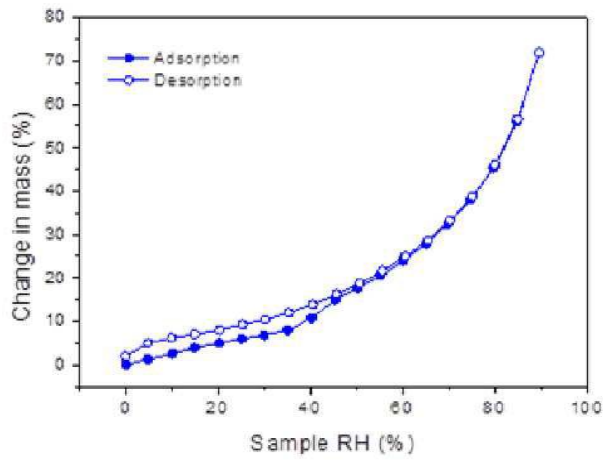
도면4



도면5



도면6



도면7

