



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월02일
(11) 등록번호 10-0861452
(24) 등록일자 2008년09월25일

(51) Int. Cl.
C08F 265/06 (2006.01) C08F 257/02 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0021399
(22) 출원일자 2007년03월05일
심사청구일자 2007년03월05일
(65) 공개번호 10-2008-0081442
(43) 공개일자 2008년09월10일
(56) 선행기술조사문헌
US5310648 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
성균관대학교산학협력단
경기 수원시 장안구 천천동 300 성균관대학교내
(72) 발명자
김덕준
서울 강남구 대치1동 삼성아파트 103동 1601호
담, 호양 안
경기 수원시 장안구 천천동 300번지 성균관대학교
기숙사
유동근
경북 포항시 북구 덕수동 49-9
(74) 대리인
권형중, 김문재, 이종승

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 강형석

(54) 중금속 이온의 선택적 분리를 위한 표면 각인된 코어-셸형태의 폴리아크릴레이트 미소구체의 제조 방법

(57) 요약

중금속 이온의 선택적 분리를 위해 코어-셸(Core-shell) 중합방법에 의해서 분자 각인 고분자가 제조되었다. 코어-셸 중합방법에 의해 제조된 분자 각인 고분자는 2단계의 과정을 거쳐서 제조된다. 하나의 예로서, 스티렌(styrene)과 디비닐벤젠(divinylbenzene :DVB)을 이용하여 씨앗(seed) 입자를 제조하는 단계와 그 씨앗입자 표면에 금속이온 각인고분자를 형성하게 하는 단계를 이용하여 제조될 수 있다. 이 방법에 의해 제조된 각인 고분자는 각인 사이트가 지지체(예, PS 비드)의 표면에 존재함으로써 중금속 이온 분리 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 계면활성제나 안정제의 사용도 불필요하기 때문에 경제적으로 환경적으로 매우 유리하다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

W02005063382 A1

JP2007050333 A

Angew.Chem.Int.Ed. Engl.1998

Biosensors and Bioelectronics 2007

특허청구의 범위

청구항 1

중금속 이온을 선택적으로 분리하기 위한 표면 각인된 코어-셸 형태의 폴리아크릴레이트 미소구체를 제조하는 방법으로서,

- (a) 금속염으로 이루어진 분자와 카르복시기 함유 아크릴레이트 단량체를 반응시켜 금속 이온기를 포함하는 아크릴레이트 단량체를 제조하는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)로부터 수득한 금속 이온기를 포함하는 아크릴레이트 단량체, 가교제 및 개시제를 용매 중에서 혼합하는 단계;
- (c) 스티렌을 분산중합시켜 코어(core)로서의 폴리스티렌 비드(polystyrene beads: PS 비드)를 제조하는 단계;
- (d) 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate: DBP)를 상기 단계 (c)로부터 수득한 PS 비드에 흡수시킨 후, 상기 단계 (a)로부터 수득한 금속 이온기를 포함하는 아크릴레이트 단량체를 상기 DBP를 함유한 PS 비드에 흡수시켜서 중합반응을 시키는 코어-셸(core-shell) 형태의 표면 각인 미소구체를 수득하는 단계; 및
- (e) 상기 미소구체로부터 금속을 제거하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단계 (a)에서의 금속염이 Cu, Pb, Cd, Li, Na, Mg, Ca, Zn, Hg 및 Fe로 구성된 군으로부터 선택되는 염임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 금속염이 $CuCO_3$ 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 아크릴레이트 단량체가 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 비닐벤조산, 디비닐벤조산 또는 에틸렌 글리콜 디메틸메타크릴레이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 용매가 물, C_1 내지 C_6 의 알코올 및 C_1 내지 C_6 의 탄화수소로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 가교제와 금속이온을 포함하는 아크릴레이트 단량체의 몰비가 2:1 내지 14:1이며, 용매에 대한 가교제 및 금속이온을 포함하는 아크릴레이트 단량체의 총량의 몰비가 2 내지 20중량/부피%임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 단계 (b)의 개시제가 산화환원 계열 개시제 또는 과산화물 계열 개시제임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 개시제가 아조디이소부티로니트릴(azodiisobutyronitrile)임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 가교제가 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

구리를 선택적으로 분리하기 위한 표면 각인된 코어-셸 형태의 폴리아크릴레이트 미소구체를 제조하는 방법으로 서,

- (a) 탄산구리와 메타크릴산을 반응시켜 구리 메타크릴레이트 단량체를 제조하는 단계;
- (b) 용매 중에서 구리 메타크릴레이트 단량체, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 가교제 및 아조다이소부티로니트릴을 혼합하는 단계;
- (c) 스티렌을 분산중합시켜 코어로서의 PS 비드를 제조하는 단계;
- (d) DBP를 상기 단계 (c)로부터 수득한 PS 비드에 흡수시킨 후, 상기 단계 (a)로부터 수득한 구리 메타크릴레이트 단량체를 상기 DBP를 함유한 PS 비드에 흡수시켜서 중합반응을 시키는 코어-셸 형태의 표면 각인 미소구체를 수득하는 단계; 및
- (e) 상기 폴리아크릴레이트 미소구체로부터 금속을 제거하는 단계를 포함하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <14> 본 발명은 중금속 이온의 선택적 분리를 위한 표면 각인된 코어-셸(core-shell) 형태의 미소구체(microsphere)를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.
- <15> 최근에는 분리 개념에서 환경 친화적이고 공정 단순화에 매우 유리한 분자각인 중합체(molecularly imprinted polymer: MIP) 또는 금속이온각인 중합체(metal ion imprinted polymer: MIIP)가 개발되고 있다. 분자각인 중합체(MIP) 또는 금속이온각인 중합체(MIIP)란, 적당한 주형물질(template)과 결합하고 있는 단량체(monomer)를 출발물질로 사용하여 중합체를 합성한 후 주형물질을 제거함으로써 주형물질과 형태가 동일한 공간이 존재하는 중합체를 말한다.
- <16> 주형물질 공간에는 형태적으로 동일한 주형물질만 끼어들 수 있고 주형물질과 다른 입체구조를 지닌 분자는 끼어들 수 없기 때문에 주형물질 공간을 가진 중합체를 사용하여 주형물질과 다른 여러 분자들을 분리할 수 있다. 이것은 마치 항원에 대하여 형성된 항체가 항원과만 선택적으로 상호 작용하는 원리(Fischer's Lock-and-Key Concept)나 혹은 생체내의 효소가 특정한 기질(substrate)에 대하여서만 활성을 나타내는 것(Receptor Theory)과 같은 이치이다. 분자각인 중합체(MIP)의 기본적인 제조방법은 유럽특허 제0190228호에 개시되어 있다.
- <17> 분자 또는 이온각인 중합체 제조방법의 전반부에 대하여 구체적으로 살펴보면, 분자 또는 이온각인은 먼저 주형물질(template)을 용매(porogen)에 용해시킨 후 주형물질 일부분과 결합할 수 있는 작용기를 가진 중합 가능한 기능성 단위체(functional monomer)를 혼합함으로써 주형물질과 기능성 단위체간의 복합체를 형성시킨다. 이후 주형물질과 결합된 기능성 단위체의 배열을 유지하기 위하여 과량의 불활성 단위체인 가교제(cross-linker)와 중합개시제를 첨가하여 중합체 중합(polymerization)시킨다. 이 과정에서 주형물질을 용해시키는 용매(porogen)는 합성된 중합체의 특성을 결정하는데 중요한 역할을 하며 특히 극성 용매는 극성 분자를 용해하기 때문에 주형과 기능성 단분자 사이에 일어나는 결합을 파괴시킬 수도 있다.
- <18> 실제적으로, 분자각인고분자기술과 관계되어서 현재까지 특정 분자인식능력을 가진 분자들에 대한 구조적 설계와 제조방법에 대한 연구가 끊임없이 진행되어 왔는데 대부분 라세믹(racemic) 구조의 화합물, 아미노 산(amino acid) 등 분리가 어려운 화합물의 분리에 적용되어져 왔다. 분자각인고분자 기술을 중금속 이온의 선택적 분리에 응용하고자 하는 기본적 아이디어는 극히 최근에 제시된 바 있는데 현재 미국, 일본 스웨덴 등 몇몇 선진국

가에서 연구가 진행되고 있으며 최근 들어 연구의 폭을 더욱 넓혀가고 있는 상황이다.

<19> 스웨덴 Lund대학의 Mosbach 그룹은 여러 종류의 유사구조화합물을 대상으로 분자각인에 따른 선택적 분리를 시도해 본 바 있으며[Mosbach, K. Trends biochem. 19, 9 (1994)], 이후, 미국 메릴랜드 대학의 Murray 그룹은 이온 각인 고분자를 합성하여 Pb(II), Cd(II), Li(II), Na(II), Mg(II), Ca(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) 등 금속 이온에 대한 선택적 분리 특성을 살펴봄으로써 그 가능성을 시사한 바 있으며[Rrasado Rao, T., Sobhi Daniel, Mary Gladis, J., Trends in Analytical Chemistry, 23, 28 (2004), Yongwen Liu, Xijun Chang, Sui Wang, Yong Guo, Bingjun Din, Shuangming Meng, Analytica Chimica Acta, 519, 173 (2004)] 미국의 Lawrence Berkely 연구소의 Fish 그룹은 triazacyclononane 리간드를 이용하여 Zn(II)이온의 선택적 분리를 확인한 바 있었다. 일본도 최근에 Kyushu 대학 등에서 금속이온 각인을 이용한 분리특성에 대한 연구를 진행하고 있고 약간의 결과를 얻고 있는 상황이다.

<20> 분자 혹은 이온 각인 기술은 분리 하고자 하는 주형 분자 나 이온을 각인 시킨 후 제거 시킨 자리에서 그 주형 분자나 이온에 대하여 특별한 인식 능력을 부여함으로써 그 분자나 이온을 분리시키는 방법이다. 금속이온 고분자의 합성은 주형(template) 금속 이온과 결합능력을 가지는 단량체를 이용한다. 사용되는 고분자 합성방법에 따라서 MIIP(금속 이온 각인 고분자)는 매우 다른 형태를 가지게 된다. 벌크(Bulk) 중합법은 가장 쉬운 방법이며, 그 방법은 각인 시스템에 균일성을 떨어뜨리고, 만들어진 입자들의 수율이 낮으며, 파괴된 각인 면(site)이 발생하고, 많은 양의 가교제가 필요하며, 불균일한 입자 크기와 모양으로 인해서 크로마토그래피나 다른 산업에 적용되기가 어렵다. 그리고 현탁 중합 이나 유화 중합이 위에서 언급한 벌크 중합의 단점을 극복할 수 있지만 이 방법들 특별한 분산제나 유화제의 사용을 필요로 하는 복잡하고 값비싼 공정이 필요할 뿐 아니라 단량체와 분산제사이의 원하지 않는 상호작용으로 인해서 각인 고분자의 결합 능력을 떨어뜨리는 단점이 있다. 이에 비해서 일정한 크기의 고분자 비드를 코어(Core)로써 사용하고 입자 표면에 각인 기능이 부여된 MIIP를 합성하게 됨으로써 크로마토그래피나 다른 산업에 유용하게 사용될 수 있다. 그리고 특별한 분산제나 유화제가 사용되지 않기 때문에 환경적으로나 경제적으로 뛰어나고 분자 각인 사이트(site)가 비드 표면에 존재하므로 리간드 사이의 빠른 확산을 유도해서 분리시 좋은 결과를 나타낸다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<21> 본 발명은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 중금속 이온 분리 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 계면활성제나 안정제를 사용하지 않음으로써 경제적으로 환경적으로 유리한 표면 각인된 코어-셸 형태의 미소구체를 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

발명의 구성 및 작용

- <22> 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,
- <23> 중금속 이온을 선택적으로 분리하기 위한 표면 각인된 코어-셸 형태의 폴리아크릴레이트 미소구체를 제조하는 방법으로서,
- <24> (a) 금속염으로 이루어진 분자와 카르복시기 함유 아크릴레이트 단량체를 반응시켜 금속 이온기를 포함하는 아크릴레이트 단량체를 제조하는 단계;
- <25> (b) 상기 단계 (a)로부터 수득한 금속 이온기를 포함하는 아크릴레이트 단량체, 가교제 및 개시제를 용매 중에서 혼합하는 단계;
- <26> (c) 스티렌을 분산중합시켜 코어(core)로서의 폴리스티렌 비드(polystyrene beads: PS 비드)를 제조하는 단계;
- <27> (d) 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate: DBP)를 상기 단계 (c)로부터 수득한 PS 비드에 흡수시킨 후, 상기 단계 (a)로부터 수득한 금속 이온기를 포함하는 아크릴레이트 단량체를 상기 DBP를 함유한 PS 비드에 흡수시켜서 중합반응을 시키는 코어-셸(core-shell) 형태의 표면 각인 미소구체를 수득하는 단계; 및
- <28> (e) 상기 미소구체로부터 금속을 제거하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- <29> 본 발명에 있어, 상기 단계 (a)에서의 금속염은 바람직하게는 Cu, Pb, Cd, Li, Na, Mg, Ca, Zn, Hg 및 Fe로 구성된 군으로부터 선택되는 염이다.
- <30> 보다 바람직하게는, 상기 금속염은 CuCO₃ 이다.

- <31> 삭제
- <32> 보다 특히, 상기 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 비닐벤조산, 디비닐벤조산 및 에틸렌 글리콜 디메틸메타크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된다.
- <33> 본 발명에 있어, 상기 용매가 물, C₁ 내지 C₆의 알코올 및 C₁ 내지 C₆의 탄화수소로 구성된 군으로부터 선택된다.
- <34> 본 발명에 있어, 상기 단계 (b)의 개시제는 바람직하게는 산화환원 계열 개시제 또는 과산화물 계열 개시제로 구성된 군으로부터 선택된다.
- <35> 보다 특히, 상기 개시제는 아조디이소부티로니트릴(azodiisobutyronitrile)이다.
- <36> 삭제
- <37> 보다 특히, 상기 가교제는 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트이다.
- <38> 이상에서 언급한 바와 같이, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 표면 각인된 코어-셸 형태의 폴리아크릴레이트 미소구체는 각인 사이트가 지지체(예, PS 비드)의 표면에 존재함으로써 중금속 이온 분리 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 계면활성제나 안정제의 사용도 불필요하기 때문에 경제적으로 환경적으로 매우 유리하다.
- <39> 본 발명은 표면에 중금속 이온 각인 면을 가지고 있는 MIIP(Metal ion imprinting polymer)가 코어-셸(Core-Shell) 중합 방법을 사용하여 제조되었다. 우선 금속 이온을 함유하는 단량체가 합성되었다. 단량체 용액과 가교 과정을 행하면서 동시에 상 분리 과정을 조절함으로써 단 분산 형태의 분자 각인 미소구체(micro-sphere)가 높은 수율로 얻어질 수 있다. 이 미소구체는 주형 분자와 같은 금속 이온 분자를 인식하고 강하게 결합할 수 있기 때문에 특정 금속원소를 분리하는데 매우 유용하게 사용될 수 있다.
- <40> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <41> 미소구체의 표면에 각인되었다는 것은 각인되는 면(site)이 비드 표면에 가깝게 존재하게 되어서 분리시 각인 면에서 리간드(ligand)들의 빠른 확산을 유도할 수가 있다. 독성 물질이나 중금속 이온을 분리할 때, 코어-셸(core-shell) 중합 방법이 환경적으로나 경제적으로 매우 유용하다. 코어-셸 중합 방법은 스티렌(styrene)과 DVB(divinylbenzene)으로부터 씨앗 입자(seed particle)를 제조하는 단계와 금속이온 각인고분자를 이 씨앗 입자 표면에 형성시키는 과정의 2단계로 구분 될 수 있다. 코어-셸 고분자 입자의 물리적 화학적 특징, 크기, 형태는 반응조건이나 단량체의 구조 및 조성에 의해서 조절 될 수 있다.
- <42> 도 2a는 MAA와 Cu(MAA)₂의 IR 피이크를 나타내고 있다. MAA의 C=O, C=C, C-O의 피이크가 1693.4, 1639.4, 1203.5 cm⁻¹에서 1681.8, 1649.1, 1242.1 cm⁻¹으로 이동하였다. MAA에서 COOH의 -OH 피이크가 Cu(MAA)₂에서는 사라졌고, (O-Cu)피이크는 1591.1 cm⁻¹에서 나타났다.
- <43> 도 2b는 MAA와 Cu(MAA)₂의 UV-Visible 흡수 피이크를 나타내고 있다. 구리 이온과 COO-그룹의 결합에 해당하는 피이크가 476 nm에서 발견되었다.
- <44> 도 3은 MIIP에서의 Cu²⁺가 존재할 때와 완전히 제거되었을 경우의 EDX 그래프를 나타내고 있다. Cu²⁺가 제거 전에는 MIIP에서 존재하였으나 제거 후에는 Cu²⁺에 해당하는 피이크가 사라진 것을 알 수 있다.
- <45> 도 4는 각인고분자 내에서 구리 이온과 COO-그룹간의 결합력에 관한 부가적인 증거는 미소구체의 제타 포텐셜(zeta potential)을 이용하여 알 수 있다. 각인 고분자 입자의 전하 밀도는 사용되는 분산제의 pH에 의존하는데 이런 이유는 이온화(ionization)나 프로토네이션(protonation)에 영향을 주기 때문이다. 낮은 pH에서 Cu(II)-MIIP와 재 흡수된 Cu(II)-MIIP 입자는 표면에 높은 양이온이 존재하기 때문에 매체 내에서 존재하는 양이온의 흡착을 정전기적 반발력에 의해서 밀어내게 된다. 그러나 MIIP나 non-MIIP는 pH에 상관없이 일정하게 음이온을 띠는 지역에 놓여있게 된다.
- <46> 도 5는 고분자 입자의 표면을 XPS에 의해서 분석되었다. Cu(II)-MIIP와 재 흡수된 Cu(II)-MIIP 입자는 934.7 eV

(Cu2p3/2)와 954.5 eV (Cu2p1/2)주변에서 이중선(doublet)이 발견되는 것으로써 고분자 입자 안에 Cu²⁺이온이 존재한다는 것을 알 수 있다. MIIP에서 Cu2p의 피크가 사라진 것은 Cu(II)-MIIP로부터 구리 이온이 완전히 제거되었다는 것을 알 수가 있다.

- <47> 카르복시기와 구리이온의 상호간의 특별한 인력은 O1s 스펙트라(spectra)에 의해서 알 수 있다. 도 7에서 보는 바와 같이 MIIP의 O1s 스펙트럼은 C=O와 C-O에 해당하는 531.9 eV 와 532.8 eV의 2개로 나누어 질 수 있다. 각각 경우의 산소원자의 개수가 같기 때문에 피크의 크기가 같아야 하는데 C-O의 피크가 C=O 보다 더 큰 것을 알 수 가 있다. 이것은 금속이온과 결합할 수 있는 C-O가 C=O보다 바깥쪽에 더 많이 정렬 되어 있는 것을 알 수가 있다. 재 흡착된 C의 O1s 스펙트럼은 위에서 언급한 위치에서 보다 약간 이동된 532.2 eV와 533.3 eV로 나타났다. 그것은 카르복시 기와 구리 이온의 강한 상호 작용이 있다는 것을 알 수 가 있다.
- <48> 도 8은 Cu(II)-MIIP와 MIIP의 TGA 분석을 나타낸다. MIIP의 경우에는 210 ℃에서 350 ℃의 범위에서 고분자 합성시 사용되었던 용매(이소프로필알코올)의 증발로 인해서 약간의 변화가 일어난다. Cu(II)-MIIP의 경우에는 450 ℃ 이상에서 1g의 입자당 0.0101g의 구리 이온이 존재하였다는 것을 알 수 가 있다.
- <49> 도 9는 제조된 폴리스티렌(PS)의 마이크로포토타그램을 나타낸다. PS 비드는 영김 현상 없이 입자의 크기가 단 분산 형태로 만들어 졌고 메톡시(methoxy)의 양이 증가함에 따라 2에서 2.5 um로 증가하였다. 에틸알코올과 메톡시(methoxy)의 비가 12:18(ml:ml) 일때 만들어진 PS가 분자 각인 고분자를 만드는데 사용되었다.
- <50> 도 10은 단량체 농도의 비를 달리 하였을 때(Cu(MAA)₂와 EGDMA)가 1에서 0.3g/ml로 제조된 미소구체의 마이크로 포토그래프(microphotograph)를 나타낸다. 단량체의 농도가 증가하게 됨으로써 입자의 크기가 3.2에서 4 um로 증가하였다.
- <51> 도 11은 Cu(II)-MIIP와 MIIP표면을 AFM을 이용하여 나타낸 이미지이다. Cu(II)-MIIP에서는 구리 이온의 존재를 나타내는 이미지가 존재하는데 반해서 MIIP에서는 구리이온이 제거된 후 공극만 존재하였다.
- <52> 이하, 본 발명은 하기의 비제한적인 실시예로 설명된다.

실시예 1

금속이온을 함유하는 단량체 합성

- <53>
- <54>
- <55> 쿠퍼 카보네이트(Copper carbonate)(Aldrich, Milwaukee, WI, USA)와 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate)(MAA, Aldrich)를 반응시켜 금속이온을 함유하는 쿠퍼 메타크릴레이트(copper methacrylate)를 합성하는 과정은 도 1에 제시되어 있다. 먼저, 쿠퍼 카보네이트(Copper carbonate)와 MAA를 양론 비에 맞게 디클로로메탄(dichloro methane)에 넣은 후 2일 동안 상온에서 반응시켰다. 반응 혼합물을 여과하여 용해되지 않은 불순물을 제거하고, 진공하에서 디클로로메탄 용매를 증발시켜 고형의 쿠퍼 메타크릴레이트를 수득하였다. 그리고 FT-IR(IFS-66/s, Bruker, USA)을 이용하여 쿠퍼 메타크릴레이트(copper methacrylate)의 합성을 확인하였다. 또한, MAA와 쿠퍼(copper)(II)의 상호작용에 의해서 UV-Vis 범위에서도 관찰되었다.

실시예 2

코어-셸 형태의 Cu(II) 각인 고분자의 제조

- <56>
- <57>
- <58> PS 씨앗 입자는 스티렌(Styrene)의 분산중합법(dispersion polymeriation)에 의해 제조 되었다. 미리 정해진 양의 에틸알코올(Aldrich)과 메톡시에탄올(methoxyethanol)(Aldrich)을 섞어서 만들어진 분산용매에 PVP 0.525g을 용해시켰다. 그런 다음, 스티렌 5 ml, AIBN(스티렌의 2%)을 첨가한 후 균일 용매를 만들기 위해서 초음파 처리하였다. 중합반응은 70 ℃의 워터 배쓰(water bath)에 120 rpm의 속도를 가지는 50 ml 플라스크에서 24시간 행하여졌다. 제조된 라텍스는 증류수로 여러 번 씻고 원심분리법에 의해 분리되었다. 제조된 PS 비드는 코어으로써 사용된다. 2단계로 이루어진 코어-셸 합성 방법을 이용하여 Cu(II)가 표면 각인된 고분자 입자 합성하였다. 첫 번째 단계는 DBP(0.175ml)를 PS를 60중량% 함유한 25ml의 이소프로판올(isopropanol)에 넣은 후 상온에서 초음파로 5분 동안 처리하고 난 뒤 DBP가 PS 비드에 흡착되게 하기 위해서 400rpm으로 4일 동안 상온에서 교반하였다. 두 번째 단계는 실시예 1로부터의 Cu(MAA)₂ (0.1mmol), EGDMA (1mmol), AIBN (단량체의 2%) 그리고 이소프로판올로 만들어진 용액을 첫 번째 단계에서 만들어진 용액과 섞고 난 뒤 DBP를 함유한 PS 씨앗 입자에 단량체를 흡착시키기 위해서 240rpm으로 상온에서 10시간 동안 교반시켰다. 혼합물을 2시간 동안 상온에서 70℃까지 승온시킨 후 2시간 동안 그 온도를 유지시켰다. Cu(MAA)₂ (0.1mmol), EGDMA (1mmol), AIBN (단량체의 2%) 그리고 이소프로판올로 만들어진 용액을 반응기에 3시간 동안 조금씩 떨어뜨렸다. 합성반응은 24시

간 동안 70℃에서 행하여지고 난 후 여러 번 세척하였다. 고분자 내에 있는 Cu(II) 이온을 제거하기 위해서 HNO₃ 수용액에서 40분 동안 담구어 두었다. Cu(II) 이온을 완전히 제거하기 위해 이 과정을 5번 반복하였다. Cu(II) 이온이 제거되고 난 후 고분자 입자는 탈염수(deionized water)로 세척한 후 진공오븐에서 건조하였다.

<59> **실시예3**

<60> **흡착 및 선택도 실험**

<61> 고분자 입자 0.1g을 Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂를 함유하는 5cm³의 수용액에 담구어 둔다. 각각 금속이온의 농도는 0.05에서 0.5 mM로 변화시켰다. pH는 100 mM의 acetic/sodium acetate 용액과 100 mM의 질산용액을 더함으로써 1.0에서 6.0사이의 원하는 값에 맞추어졌다. 혼합물은 3분 동안 초음파로 처리하고 상온에서 5-60분 동안 교반되었다. 입자에 흡착된 금속이온은 Hitachi 180-70 polarized Zeeman atomic absorption spectrophotometer (AAS, Hitachi, Japan)을 사용하여 측정되었다. 흡착력(mmol/g)은 처음과 끝의 용액의 금속이온의 농도 차이에 의해서 계산되었다. 실험은 3번씩 반복되었고 pH 측정은 LI-120 digital pH meter (ELICO, India)를 이용하였다. Mg²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ 와 같은 금속들에 비해서 Cu²⁺에 대한 선택적 분리능력이 측정되었다.

<62> **실시예 4**

<63> **흡착속도(adsorption kinetics)와 흡착력(adsorption capacity)**

<64> 도 12는 MIIP과 non-MIIP에서의 금속이온의 흡착속도를 나타내고 있다. 흡착진행 초기에 높은 흡착속도가 나타나며 흡착평형은 10분 이내에 빠르게 도달한다. Cu²⁺ 이온의 MIIP의 최대 흡착력은 75%이고 다른 이온들에 비해서 높았으나 non-MIIP의 경우에는 금속이온의 종류에 상관없이 일정한 값을 나타내었다. 이와 같이 빠른 흡착과정은 이온 복합체 형성률이 높고 Cu²⁺와 Cu²⁺가 추출된 자리에서의 기하학적 친화력 때문이다. 고분자 내에서의 주형이 제거된 자리에 비슷한 크기, 모양, 주형의 화학기능성 그룹을 남긴다. 원하는 모양의 공간이 형성되고 각인된 구리이온과의 상호작용을 촉진한다. Cu(II)가 각인된 미소구체의 재사용 가능성을 알아보기 위해서 같은 각인 고분자를 가지고 흡착-탈착 과정을 반복적으로 10회 실시 하였다. 이런 반복되는 과정동안 흡착량의 변화가 일어나지 않았기 때문에 이 Cu(II)가 각인된 미소구체는 재사용가능하다는 것을 알 수 가 있다.

<65> **실시예 5**

<66> **pH가 MIIP의 흡착에 미치는 영향**

<67> pH의 증가는 고분자 말단 카르복실 그룹의 이온화를 증가시킨다. 그러므로 가까이 있는 카르복실 그룹과 구리이온의 복합체를 형성한다. 도 13에서 보이는 바와 같이 금속이온의 수착(sorption)된 양이 pH가 증가 할수록 증가한다는 것은 호스트(host)분자 말단에 존재하는 카르복실 그룹의 이온화가 금속이온의 흡착에 중요한 역할을 한다는 것을 가리킨다. 카르복실 그룹의 프로토네이션이 일어나기 때문에 pH2.0 이하에서 수착능력이 가장 낮다. Cu(II)가 각인된 미소구체는 전체 pH범위에서 다른 금속이온들보다 더 Cu(II) 이온의 흡착력이 더 높다는 것을 의미한다.

<68> **실시예 6**

<69> **선택도**

<70> 구리이온이 각인된 고분자 선택도는 여러 가지 금속들 중에서 구리이온 만을 선별해서 분리하는 것이다. 분포비(distribution ratio)(D), 선택계수(selectivity coefficient)(α), 상대 선택계수(relative selectivity coefficient)(α)는 각각 하기의 수학적 식 1, 2 및 3과 같이 정의된다.

수학적 식 1

$$D = \frac{C_A - C_B}{C_A} \times \frac{v}{m}$$

<71>

<72> 상기 식에서,

- <73> v: 용액의 부피(ml)를 나타내고,
- <74> m: 고분자의 질량(g)을 나타내며,
- <75> C_A: 초기의 금속이온 농도(mmol/l)를 나타내고,
- <76> C_B: 평형상태의 금속이온농도(mmol/l)를 나타낸다.
- <77> 다른 금속이온과 같이 존재할 때 구리이온 선택 계수는 평형 결합 정보(equilibrium binding data)로부터 구할 수 있다.

수학식 2

$$\alpha = \frac{D_{Cu}}{D_M}$$

- <78>
- <79> 상기 식에서,
- <80> D_{Cu}: Cu 이온의 분포비를 나타내고,
- <81> D_M: 다른 금속이온의 분포비를 나타낸다.
- <82> MIIP와 non-MIIP 사이의 선택계수의 비교는 선택도를 가지고 각인 효과를 평가할 수가 있다.

수학식 3

$$\alpha = \frac{\alpha_i}{\alpha_n}$$

- <83>
- <84> 상기 식에서,
- <85> α_i와 α_n 은 MIIP와 non-MIIP의 선택계수를 나타낸다.
- <86> Cu(II) 이온에 대한 분포비(D)은 다른 이온들에 비해서 매우 높다는 것을 하기 표 1을 통해 알 수 있다. 비록 Ni(II), Mg(II)가 Cu(II)에 이온성과 이온의 크기가 비슷함에도 불구하고 조합형태에서 다른 공간 배치로 인해서 Cu(II)보다 D_i가 낮은 값을 갖는다. 주형 금속이온이 아닌 것들 중에서 Ni(II), Mg(II)가 Cd(II)보다 높은 D_i 값을 가지는데 이것은 이온 크기차이 때문이다.
- <87> 상대적 선택률은 각인된 구리 이온에 대한 인식 사이트(site)에 대한 흡착 친화력을 나타낸다. Cu(II)/Ni(II), Cu(II)/Cd(II), 그리고 Cu(II)/Mg(II)의 선택 흡착 계수MIIP에서 non-MIIP에서 보다 11.2, 25.2, 10.1 배나 컸다. 이런 결과는 MIIP 비드 표면에 기능성 호스트 분자가 구리 이온에 맞는 형상을 가지고 고정 되어있고 그리고 이온 인식능력이 상당히 금속이온 특성, 이온 크기, 이온 전하에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

표 1

<88> MIIP와 non-MIIP의 선택적 분리 특성

금속 이온	이온 전하	이온 반지름 (pm)	D _i	D _n	α _i	α _n	α _r
Cu	2	71	143.8	32.2	-	-	-
Ni	2	69	11.8	29.5	12.19	1.09	11.2
Cd	2	92	5.1	28.7	28.2	1.12	25.2
Mg	2	71	14	31.6	10.27	1.02	10.1

발명의 효과

<89> 이상에서와 같이, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 표면 각인된 코어-셸 형태의 폴리아크릴레이트 미소구체

는 각인 사이트가 지지체(예, PS 비드)의 표면에 존재함으로써 중금속 이온 분리 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 계면활성제나 안정제의 사용도 불필요하기 때문에 경제적으로 환경적으로 매우 유리하다.

<90> 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

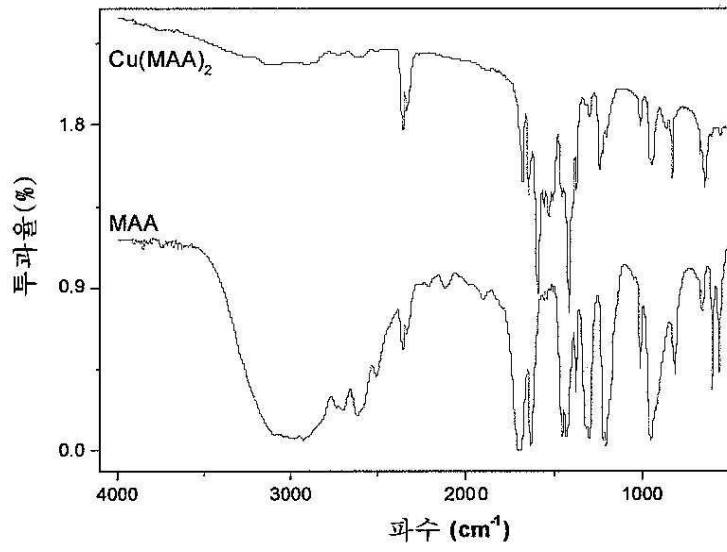
- <1> 도 1은 본 발명의 각인고분자 단량체 합성에 관한 개략적인 합성도식이다.
- <2> 도 2a 및 도 2b는 각각 Cu(MAA)₂와 MAA의 IR 분석도 및 UV-VIS 분석도이다.
- <3> 도 3a 및 도 3b는 Cu(II)-MIIP, MIIP의 EDAX 분석도이다.
- <4> 도 4는 pH의 영향에 따른 Cu(II)-MIIP, MIIP와 구리이온이 재흡수된 Cu(II)-MIIP의 제타 포텐셜(Zeta potential) 분석도이다.
- <5> 도 5는 고분자 미소구조체의 XPS 분석도이다.
- <6> 도 6은 MIIP와 구리 이온이 재흡수된 Cu(II)-MIIP의 Cu2p 피이크를 나타낸 XPS 분석도이다.
- <7> 도 7은 MIIP와 구리 이온이 재흡수된 Cu(II)-MIIP의 O1s 피이크를 나타낸 XPS 분석도이다.
- <8> 도 8은 Cu(II)-MIIP, MIIP, non-MIIP의 TGA 분석도이다.
- <9> 도 9는 에틸알코올(Ethyl alcohol)과 메톡시(Methoxy)의 비율을 달리하여 제조된 PS 비드의 주사전자 현미경 사진이다(에틸알코올:메톡시 (a) 18:12, (b) 15:15, (c) 12:18).
- <10> 도 10은 코어로 사용되는 PS 비드와 MIIP 코어-셸 입자의 주사전자 현미경 사진이다.
- <11> 도 11은 MIIP에서 Cu²⁺ 이온이 흡착-탈착-재흡착-탈착되는 과정을 나타낸 AFM 사진이다.
- <12> 도 12a 및 도 12b는 각각 금속 이온의 (a) MIIP와 (b) non-MIIP에서의 흡착률을 나타낸 그래프이다.
- <13> 도 13은 pH의 변화가 각각의 금속이온들에 대하여 MIIP 흡착력에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다.

도면

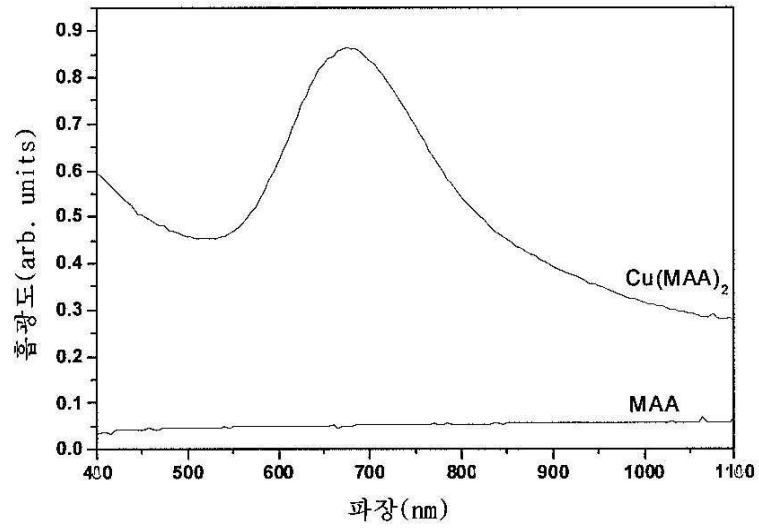
도면1



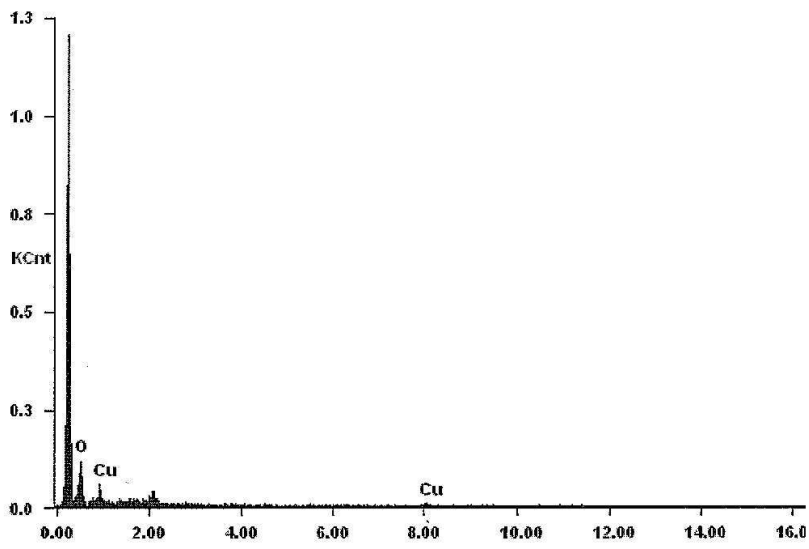
도면2a



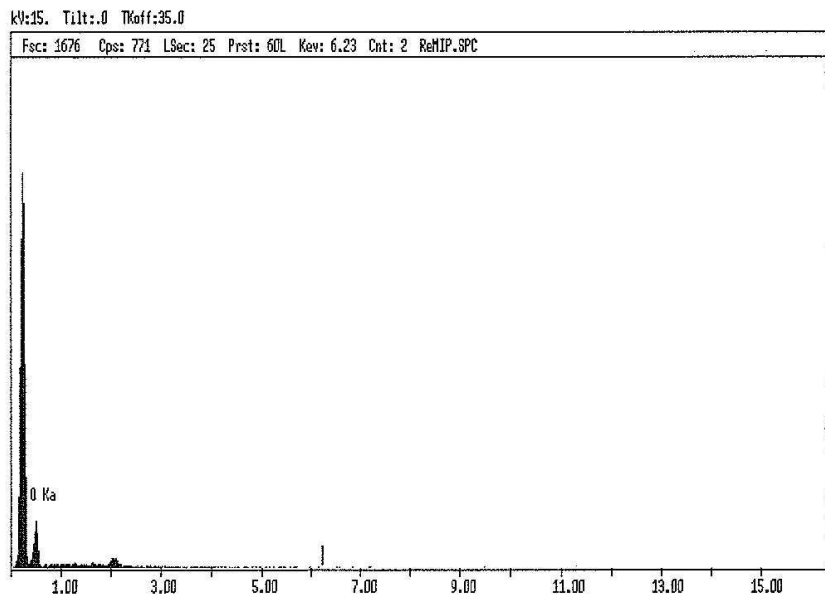
도면2b



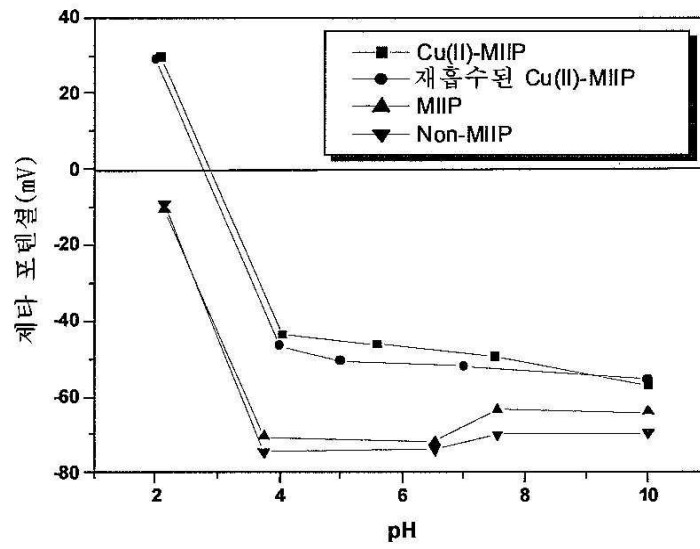
도면3a



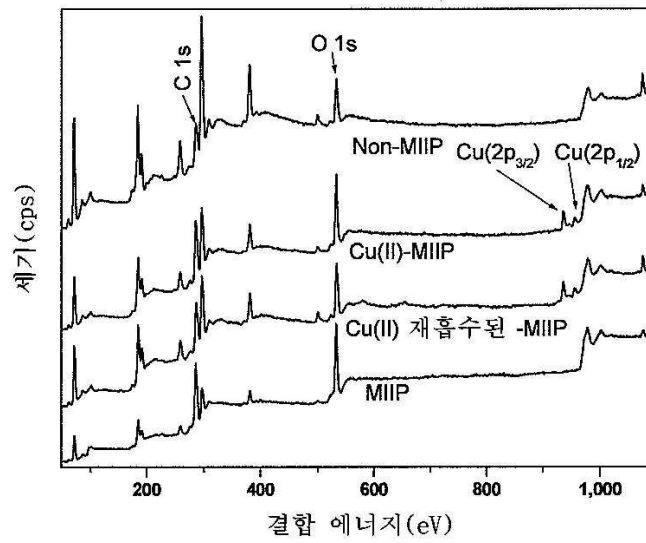
도면3b



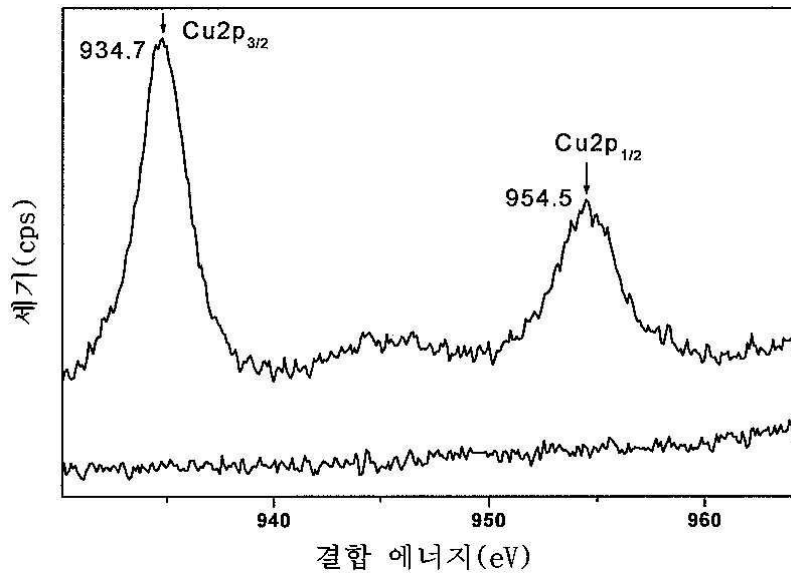
도면4



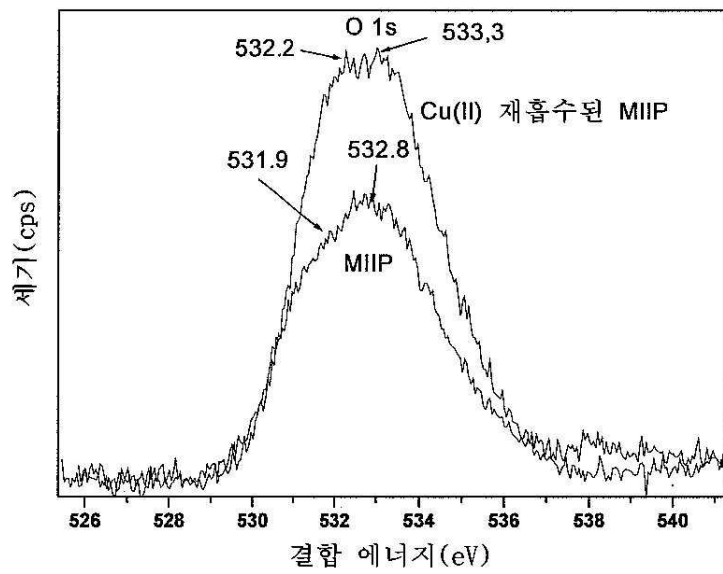
도면5



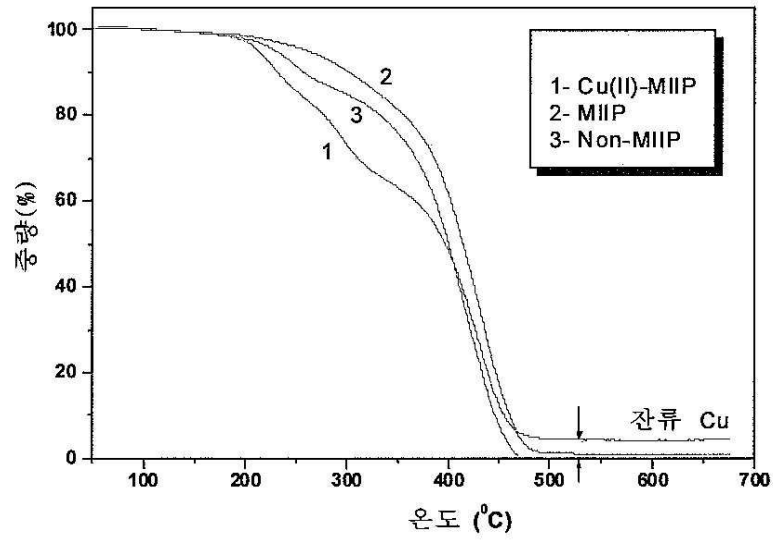
도면6



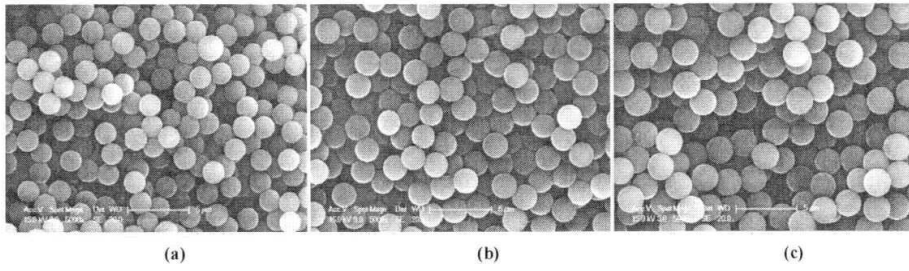
도면7



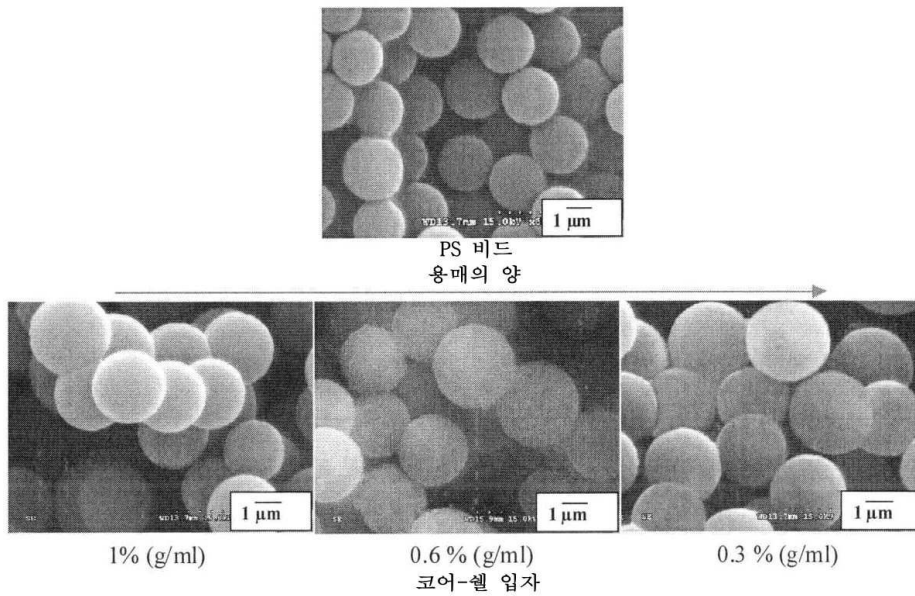
도면8



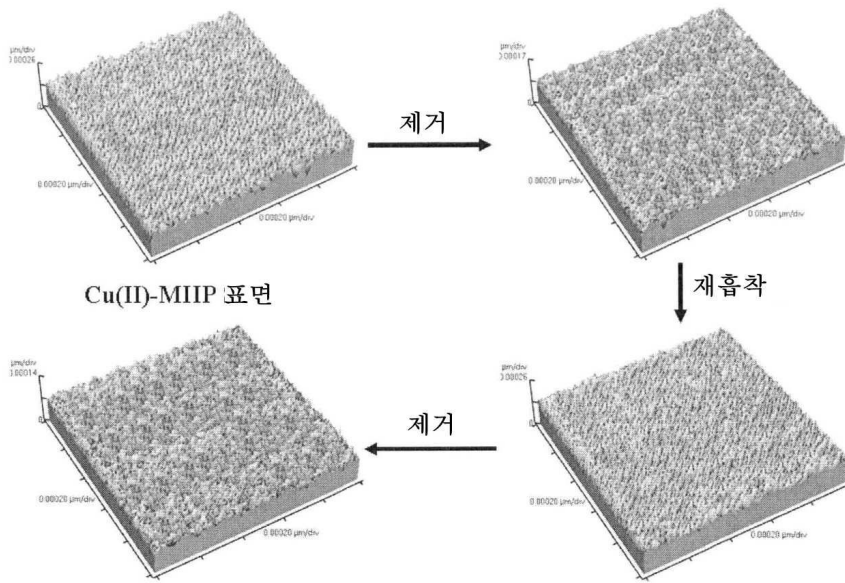
도면9



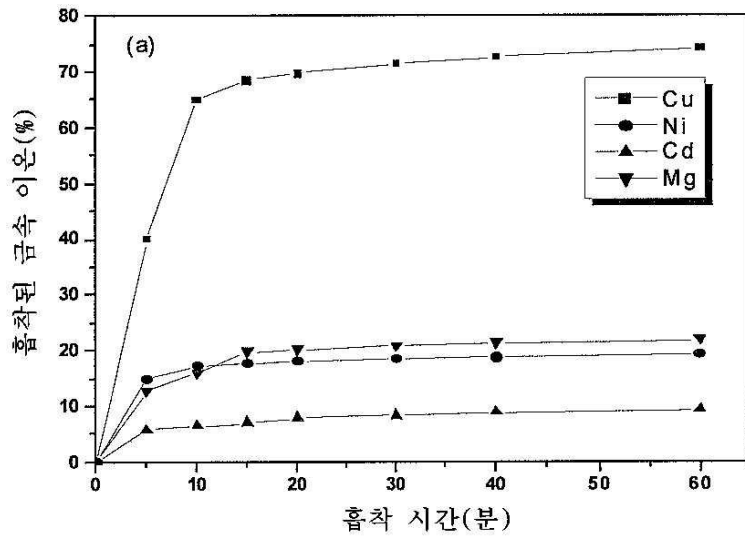
도면10



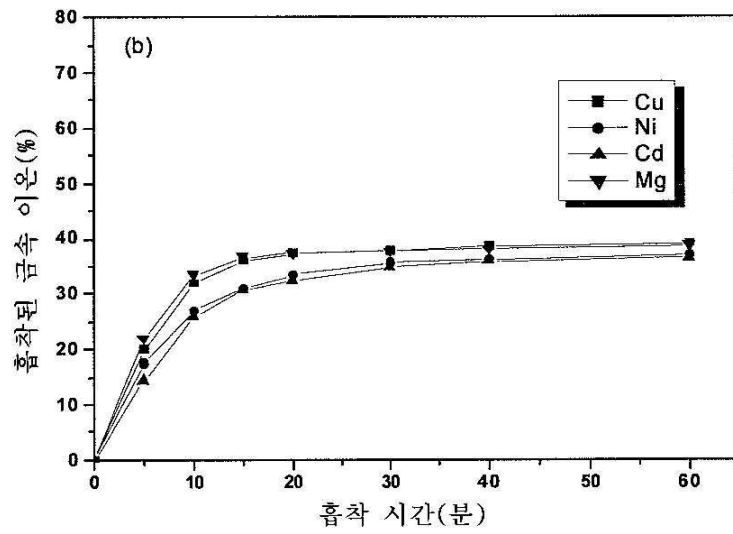
도면11



도면12a



도면12b



도면13

