



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0127588  
(43) 공개일자 2023년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 31/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 31/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0025072

(22) 출원일자 2022년02월25일

심사청구일자 2022년02월25일

(71) 출원인

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김상율

대전광역시 유성구 대학로 291

김태형

대전광역시 유성구 대학로 291

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

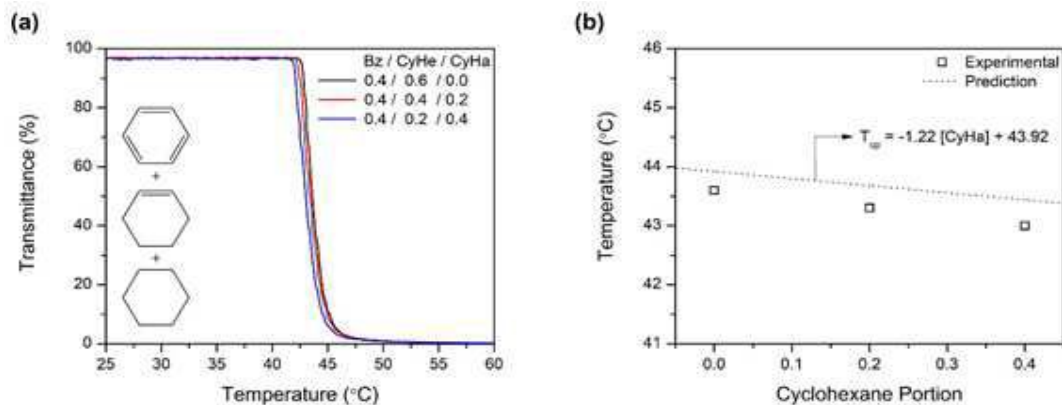
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 용액 내 상전이 현상을 이용한 방향족 용질의 수소화도 검출 센서 및 이를 이용한 수소화도 측정 방법

(57) 요약

본 발명은 혼합 용액에서 상전이 현상을 이용한 방향족 용질의 수소화도 검출 센서 및 이를 이용하여 방향족 용질의 수소화도를 측정하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 혼합 용액에 포함된 방향족 용질의 수소화도 검출 센서 및 이를 이용한 수소화도 측정 방법에 의하면, 온도 감응성 고분자의 상전이 현상 및 흐림점의 측정을 통하여 간단한 방법으로 혼합 용액에 포함된 방향족 용질의 수소화도를 측정할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

**김병권**

서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 종합과학관  
D504

**이진희**

대전광역시 유성구 가정로 141(장동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711128363  
과제번호 2021R1A4A105207011  
부처명 과학기술정보통신부  
과제관리(전문)기관명 한국연구재단  
연구사업명 이공분야기초연구사업  
연구과제명 (N01210690)(통합EZ)차세대 디스플레이 및 전자소자용 고성능 고분자소재의 합성과  
응용(2021년도)

기 여 율 35/100  
과제수행기관명 한국과학기술원  
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711134765  
과제번호 KK2052-00512152-20  
부처명 과학기술정보통신부  
과제관리(전문)기관명 한국화학연구원  
연구사업명 한국화학연구원연구운영비지원(R&D)  
연구과제명 공공인프라 기반 산업지원 플랫폼 기술

기 여 율 35/100  
과제수행기관명 한국화학연구원  
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345334012  
과제번호 2021R1A6A1A10039823  
부처명 교육부  
과제관리(전문)기관명 한국연구재단  
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)  
연구과제명 기초과학연구소

기 여 율 15/100  
과제수행기관명 이화여자대학교  
연구기간 2021.06.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711128788  
과제번호 2021R1A2C4002069  
부처명 과학기술정보통신부  
과제관리(전문)기관명 한국연구재단  
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)  
연구과제명 단일 개체 전기화학 및 물질이동을 이용한 전기화학적 바이오/고분자 물질 분석법

개발

기 여 율 15/100  
과제수행기관명 한국연구재단  
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

## 명세서

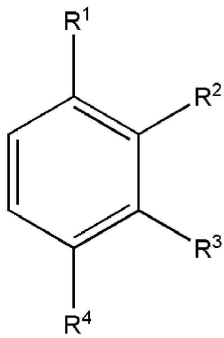
### 청구범위

#### 청구항 1

폴리에테르설포네 중합체 및 용매를 포함하고,

하기 화학식 1로 표시되는 방향족 용질의 수소화도를 검출하는 것을 특징으로 하는, 방향족 용질의 수소화도 검출 센서.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리에테르설포네 중합체는 폴리(옥시-1,4-페닐렌설포닐-1,4-페닐렌) [Poly(oxy-1,4-phenylenesulfonyl-1,4-phenylene)]인, 방향족 용질의 수소화도 검출 센서.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리에테르설포네 중합체는 폴리에테르설포네 올리고머인, 방향족 용질의 수소화도 검출 센서.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리에테르설포네 중합체의 수평균 분자량은 2,000 내지 4,000 g/mol인, 방향족 용질의 수소화도 검출 센서.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매는 폴리에테르설포네 중합체에 대해 양용매이고, 폴리에테르설포네 중합체 용액이 LCST를 가지는, 방향족 용질의 수소화도 검출 센서.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 용매는 할로젠화 탄화수소계 용매 또는 에테르계 용매인, 방향족 용질의 수소화도 검출 센서.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 용매는 클로로포름 또는 1,2-디메톡시에탄인, 방향족 용질의 수소화도 검출 센서.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 방향족 용질은 벤젠인, 방향족 용질의 수소화도 검출 센서.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 수소화된 방향족 용질은 벤젠, 1,3-시클로헥사디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 시클로헥센 및 시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합인, 방향족 용질의 수소화도 검출 센서.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 방향족 용질의 수소화도가 증가함에 따라 흐림점이 감소하는, 방향족 용질의 수소화도 검출 센서.

#### 청구항 11

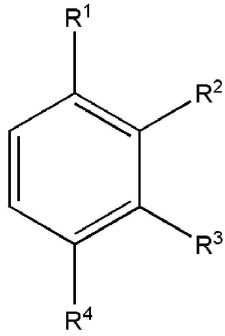
(a) 폴리에테르설폰계 중합체 및 용매를 포함하는 용액을 준비하는 단계;

(b) 상기 용액에 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 용질을 부가하여 검출 용액을 제조하는 단계;

(c) 상기 검출 용액의 흐림점을 측정하는 단계; 및

(d) 상기 흐림점을 검량선과 비교하여 방향족 용질의 수소화도를 결정하는 단계;를 포함하는, 방향족 용질의 수소화도 측정 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  $R^1$  내지  $R^4$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 용액은 25℃에서 투명한 용액인, 방향족 용질의 수소화도 측정 방법.

#### 청구항 13

제11항에 있어서,

상기 용액은 LCST를 가지는, 방향족 용질의 수소화도 측정 방법.

#### 청구항 14

제11항에 있어서,

상기 방향족 용질에 포함되는 벤젠 1,3-시클로헥사디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 시클로헥센 및 시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합의 농도를 측정하는, 방향족 용질의 수소화도 측정 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 혼합 용액에서 상전이 현상을 이용한 방향족 용질의 수소화도 검출 센서 및 이를 이용하여 방향족 용질의 수소화도를 측정하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 온도, pH, 빛과 같은 외부 자극에 의해 다양한 물리적 또는 화학적 변화가 발생하는 고분자를 자극 감응성 고분자(stimuli responsive polymers)라고 한다. 특히, 온도 변화에 의하여 특정 온도에서 가역적인 졸-겔 상전이 또는 부피 상전이가 일어나는 고분자를 온도 감응성 고분자라고 한다. 온도 감응성 고분자는 특정 온도에서 고분자 사슬이 응집되어 용액의 투과율이 감소하는 특징을 보여 간편하게 분석이 가능하며, 온도와 같이 세기 조절이 용이한 물리적 자극을 이용한다는 장점이 있다. 또한 응집여부에 따라 형광의 발광이 증폭되거나 소멸되는 발색단과의 조합을 통해 감응 민감도의 향상도 가능하다.

[0004] Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)는 수용액에서 온도 감응성 상전이를 보이는 대표적인 고분자로 분자량과 농도에 상관없이 32℃에서 상전이가 일어난다. 상전이 온도의 증가 및 감소는 수용액 내에서 고분자의 용해도 조절을 통해 달성할 수 있으며, 친수성 작용기 도입을 통한 고분자의 용해도 증가는 상전이 온도를 증가시키며 반대로 소수성 작용기 도입은 수용액 상 고분자의 용해도 감소로 상전이 온도의 감소의 결과를 보인다. 수용액 환경에서 보이는 고분자의 상전이 현상은 체내에서 서서히 약물을 방출하는 운반체 및 온도 센서 등 약학 및 바

이오 센서 분야에 광범위하게 이용되고 있다.

- [0005] 유기 용매 내에서 상전이 현상을 보이는 온도 감응성 고분자는 대부분 유기 용매의 끓는점보다 높은 온도에서 상전이 현상을 보이며 수용액 내에서 상전이를 보이는 고분자와 달리 고분자의 농도 및 용매의 종류에 따라 상전이가 달라지는 특성이 있다. 하지만 끓는점 이상의 온도에선 센서로의 적용에 어려움이 있어 수용액에서 상전이를 보이는 고분자에 비해 제한된 범위에서 연구가 이루어졌다.
- [0006] 유기용매에서 상전이를 보이는 고분자를 이용한 센서의 개발은 대부분의 유기용매와 상용성을 보이지 않는 수용액 기반의 시스템과 달리 고분자의 상전이가 유발되는 유기용제 외에 다양한 종류의 유기용제들을 혼합할 수 있다는 특징을 가진다. 즉, 고분자 용액에 고분자의 양용매 및 비용매의 혼합에 따라 상전이 현상을 보이는 온도가 달라지게 되며, 해당 특징을 이용하여 다양한 유기용매를 검출할 수 있는 센서 시스템의 구현이 가능하다.
- [0007] 또한, 같은 비용매라도 파이 전자의 공액 거리 및 극성도에 따라 고분자에 대한 비용매의 정도는 다른 결과를 보인다. 이와 같은 점을 이용하여 벤젠과 그 환원체들과 같이 6개의 탄소로 구성된 고리형태의 화합물이더라도 수소화도에 따라 서로 다른 파이 전자의 공액 거리 및 극성도를 갖는 화합물을 검출할 수 있는 센서의 개발이 가능하다.
- [0008] 이에, 본 특허에서는 사용 가능한 용매의 제한이 없으면서도, 용매의 끓는점 이하의 적절한 온도에서 온도 감응성 고분자의 상전이 현상을 관찰할 수 있는 센서, 특히 수소화도의 검출을 위한 센서에 대해 기술한다.

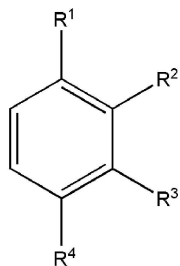
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 유기 용매 내 온도 감응성 고분자의 상전이를 이용하여 간단한 방법으로 혼합 용액에 포함된 방향족 용질의 수소화도 검출 센서 및 수소화도를 측정하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 목적은 상온에서도 쉽게 수소화도의 검출이 가능한 수소화도 검출 센서 및 수소화도를 측정하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 폴리에테르설폰계 중합체 및 용매를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 용질의 수소화도를 검출하는 것을 특징으로 하는 방향족 용질의 수소화도 검출 센서를 제공한다.
- [0015] [화학식 1]

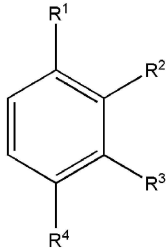


- [0016]
- [0017] 상기 화학식 1에서,  $R^1$  내지  $R^4$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다.
- [0019] 본 발명에 따른 수소화도 검출 센서에 있어서, 상기 폴리에테르설폰계 중합체는 폴리(옥시-1,4-페닐렌설포닐-1,4-페닐렌) [Poly(oxy-1,4-phenylenesulfonyl-1,4-phenylene)]일 수 있고, 폴리에테르설폰계 올리고머일 수 있으며, 수평균 분자량은 2,000 내지 4,000 g/mol 일 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 수소화도 검출 센서에 있어서, 상기 용매는 폴리에테르설폰계 중합체에 대해 양용매이고, 폴리에테르설폰계 중합체 용액이 LCST를 가질 수 있고, 상기 용매는 할로젠화 탄화수소계 용매 또는 에테르계 용매일 수 있으며, 클로로포름 또는 1,2-디메톡시에탄일 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 수소화도 검출 센서에 있어서, 상기 방향족 용질은 벤젠일 수 있고, 이에 따라 상기 수소화된 방향족 용질은 벤젠, 1,3-시클로헥사디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 시클로헥센 및 시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으며, 상기 방향족 용질의 수소화도가 증가함에 따라 흐림점이

감소할 수 있다.

[0022] 본 발명은 (a) 폴리에테르설폰계 중합체 및 용매를 포함하는 용액을 준비하는 단계; (b) 상기 용액에 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 용질을 추가하여 검출 용액을 제조하는 단계; (c) 상기 검출 용액의 흐림점을 측정하는 단계; 및 (d) 상기 흐림점을 검량선과 비교하여 방향족 용질의 수소화도를 결정하는 단계를 포함하는 방향족 용질의 수소화도 측정 방법을 제공한다.

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] 상기 화학식 1에서,  $R^1$  내지  $R^4$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

[0028] 본 발명에 따른 방향족 용질의 수소화도 측정 방법에 있어서, 상기 용액은 25℃에서 투명한 용액일 수 있고, 상기 용액은 LCST를 가질 수 있으며, 상기 방향족 용질에 포함되는 벤젠, 1,3-시클로헥사디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 시클로헥센 및 시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합의 농도를 측정하는 것일 수 있다.

### 발명의 효과

[0030] 본 발명에 따른 혼합 용액에 포함된 방향족 용질의 수소화도 검출 센서 및 이를 이용한 수소화도 측정 방법에 의하면, 온도 감응성 고분자의 상전이 현상 및 흐림점의 측정을 통하여 간단한 방법으로 혼합 용액에 포함된 방향족 용질의 수소화도를 측정할 수 있는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 (a) 벤젠, (b) 시클로헥산을 포함하는 용액의 온도에 따른 투과도를 나타내는 그래프이다.

도 2는 (a) 1,3-시클로헥사디엔, (b) 1,4-시클로헥사디엔, (c) 시클로헥센을 포함하는 용액의 온도에 따른 투과도를 나타내는 그래프이다.

도 3은 벤젠, 1,3-시클로헥사디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 시클로헥센, 시클로헥산을 포함하는 용액의 농도에 따른 흐림점( $T_{cp}$ )의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 4는 벤젠 및 시클로헥센을 포함하는 용액의 (a) 온도에 따른 투과도, (b) 농도에 따른 흐림점( $T_{cp}$ )의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 5는 벤젠 및 시클로헥산을 포함하는 용액의 (a) 온도에 따른 투과도, (b) 농도에 따른 흐림점( $T_{cp}$ )의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 6은 벤젠, 시클로헥센 및 시클로헥산을 포함하는 용액의 (a) 온도에 따른 투과도, (b) 농도에 따른 흐림점( $T_{cp}$ )의 변화를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 방향족 용질의 수소화도 검출 센서 및 이를 이용한 수소화도 측정 방법을 상세히 설명한다.

[0034] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0035] 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상

의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명을 생략한다.

[0036] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

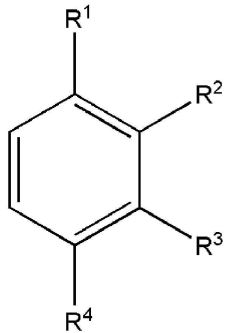
[0037] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[0038] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0039] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0041] 본 발명의 방향족 용질의 수소화도 검출 센서는 폴리에테르설폰계 중합체 및 용매를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 용질의 수소화도를 검출하는 것을 특징으로 한다.

[0042] [화학식 1]



[0043]

[0044] 상기 화학식 1에서,  $R^1$  내지  $R^4$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

[0046] 일 구체예에 있어, 상기 폴리에테르설폰계 중합체는 폴리(옥시-1,4-페닐렌설포닐-1,4-페닐렌) [Poly(oxy-1,4-phenylenesulfonyl-1,4-phenylene)] 일 수 있고, 바람직하게는 폴리에테르설폰계 올리고머 일 수 있다.

[0047] 온도 감응성 고분자(Thermo-responsive polymer)는 외부 온도에 따라서 성질이 바뀌는 고분자로서, 특정 온도에서 가역적인 졸-겔 상전이(sol-gel phase transition) 또는 부피 상전이(volume phase transition)가 일어나는 고분자를 의미한다. 상기 폴리에테르설폰계 중합체는 온도 감응성 고분자의 일종으로, 실온에서 온도를 증가시키면 따라 특정 온도에서 고체로 상이 전이되고, 상이 전이되는 특정 온도를 측정함으로써 반응 용액 내에 포함되어 있는 물질의 수소화도를 용이하게 측정할 수 있는 장점이 있다.

[0048] 일 구체예에 있어, 상기 폴리에테르설폰계 중합체의 수평균 분자량은 1,000 내지 10,000 g/mol 일 수 있고, 바람직하게는 1,500 내지 7,000 g/mol 일 수 있고, 가장 바람직하게는 2,000 내지 4,000 g/mol 일 수 있다. 상기 분자량을 만족하는 폴리에테르설폰계 중합체의 경우, 용매의 끓는점보다 낮은 온도의 적절한 범위에서 상전이가 일어날 수 있는 장점이 있다.

[0049] 상기 폴리에테르설폰계 중합체의 분자량을 만족하기 위하여 초기 단량체와 개시제의 비율을 변경하여 폴리에테르설폰계 중합체의 분자량을 조절할 수 있는데, 초기 단량체와 개시제의 비율은 10:1 내지 20:1 일 수 있고, 바람직하게는 11:1 내지 19:1 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 12:1 내지 18:1 일 수 있다. 상기 초기 단량체와 개시제의 비율을 만족하는 경우, 적정 온도에서 상전이가 일어날 수 있도록 폴리에테르설폰계 중합체의 분자량이 조절될 수 있는 장점이 있다.

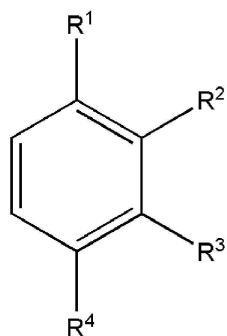
[0051] 일 구체예에 있어, 상기 방향족 용질의 수소화도 검출 센서의 용매는 폴리에테르설폰계 중합체에 대해 양용매이고, 폴리에테르설폰계 중합체 용액은 LCST를 가질 수 있다.

[0052] 온도 감응성 고분자에서 상전이가 나타나는 온도를 임계 용해 온도(critical solution temperature)라 하고 상

전이에 대한 농도-온도 다이어그램에서 가장 낮은 상전이 온도를 하한임계용액온도(lower critical solution temperature, LCST)라 하고, 높은 상전이 온도를 상한임계용액온도(upper critical solution temperature, UCST)라 한다.

- [0053] 상기 용매는 폴리에테르설폰계 중합체에 대해 양용매이고 폴리에테르설폰계 중합체 용액은 LCST를 가질 수 있기 때문에, 초기에는 용매에 폴리에테르설폰계 중합체가 용해되지만, 여기에 후술할 폴리에테르설폰계 중합체에 대해 비용매인 방향족 용질을 부가하면 폴리에테르설폰계 중합체 용액 내에서 폴리에테르설폰계 중합체의 용해도가 변화하여 흐림점이 변화하는 성질을 가질 수 있다.
- [0054] 일 구체예에 있어, 상기 방향족 용질의 수소화도 검출 센서의 용매로 할로젠화 탄화수소계 용매 또는 에테르계 용매를 사용할 수 있고, 바람직하게는 클로로포름 또는 1,2-디메톡시에탄을 용매로 사용할 수 있다.
- [0055] 일반적으로 수소화도 검출에는 수용액을 사용하는데, 본 발명은 유기 용매, 특히 할로젠화 탄화수소계 용매 또는 에테르계 용매를 사용함으로써 인하여 폴리에테르설폰계 중합체를 포함하는 용액과 다른 유기 용매의 친화도가 증가하여 유기 화합물의 검출을 위한 센서를 제조하는데 장점이 있다. 또한, 특정 온도 이상에서 급격하게 상전이가 나타나 변화를 관찰하는데 용이하며, 폴리에테르설폰계 중합체에 대해 비용매인 방향족 용질을 부가하는 경우 폴리에테르설폰계 중합체의 용해도가 변화하여 흐림점이 변화하는 성질을 가진다.
- [0057] 일 구체예에 있어, 상기 방향족 용질의 수소화도 검출 센서의 방향족 용질은 벤젠일 수 있고, 이에 따라 상기 수소화된 방향족 용질은 벤젠, 1,3-시클로헥사디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 시클로헥센 및 시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으며, 상기 방향족 용질의 수소화도가 증가함에 따라 흐림점이 감소할 수 있다.
- [0058] 즉, 폴리에테르설폰계 중합체에 대해 비용매인 방향족 용질을 사용함으로써, 방향족 용질이 첨가됨에 따라 폴리에테르설폰계 중합체는 용액 내에서 용해도가 감소하게 되고, 용해도가 감소함에 따라 흐림점( $T_{cp}$ )이 감소하기 때문에, 흐림점이 감소하는 정도를 비교하여 방향족 용질의 수소화도를 측정할 수 있다.
- [0059] 일 구체예에 있어, 벤젠과 벤젠의 환원 생성물인 1,3-시클로헥사디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 시클로헥센 및 시클로헥산을 수소화도 검출 물질로 사용하는 경우, 벤젠의 환원 정도에 따라 이중 결합의 수, 즉  $\pi$  전자의 수가 달라지게 되고,  $\pi$  전자의 수가 달라짐에 따라 수소화도 검출 물질의 극성에 영향을 미치게 된다. 이러한 수소화도 검출 물질의 극성의 차이로 인하여 폴리에테르설폰계 중합체의 용해도에 차이가 발생하게 되고, 용해도의 차이로 인하여 나타나는 흐림점의 차이를 통하여 수소화도 검출 물질, 즉 벤젠과 벤젠의 환원 생성물의 함량을 결정할 수 있다.
- [0060] 보다 구체적으로, 분석 물질이 벤젠 및 시클로헥산인 경우, 벤젠은 시클로헥산에 비하여  $\pi$  전자의 수가 많고, 이로 인하여 상대적으로 강한 극성을 나타내게 된다. 이 때, 폴리에테르설폰계 중합체는 극성이므로, 분석 물질이 극성일수록 폴리에테르설폰계 중합체의 용해도는 덜 감소하게 된다. 따라서, 시클로헥산이 벤젠보다 비극성이므로, 시클로헥산의 양이 많을수록 폴리에테르설폰계 중합체의 용해도는 떨어지고, 이로 인하여 용액 내에서 흐림점이 큰 폭으로 낮아지게 된다. 이러한 흐림점의 감소율을 측정함으로써 인하여 용액 내에서 벤젠과 시클로헥산의 비율을 결정하여, 벤젠의 수소화도를 검출할 수 있는 것이다.
- [0062] 본 발명의 방향족 용질의 수소화도 측정 방법은 (a) 폴리에테르설폰계 중합체 및 용매를 포함하는 용액을 준비하는 단계; (b) 상기 용액에 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 용질을 부가하여 검출 용액을 제조하는 단계; (c) 상기 검출 용액의 흐림점을 측정하는 단계; 및 (d) 상기 흐림점을 검량선과 비교하여 방향족 용질의 수소화도를 결정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0063] [화학식 1]



[0064]

[0065] 상기 화학식 1에서, R¹ 내지 R⁴은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

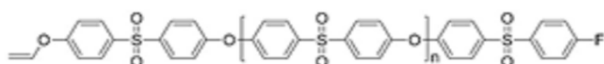
[0067] 일 구체예에 있어, 상기 용액은 LCST를 가짐과 동시에, 25℃에서 투명한 것을 특징으로 하기 때문에, 25℃ 이상으로 온도를 증가시킴에 따라 특정 온도 이상에서는 급격하게 상전이가 나타날 수 있고, 폴리에테르설폰계 중합체에 대해 비용매인 방향족 용질을 부가하는 경우 폴리에테르설폰계 중합체의 용액 내에서의 용해도가 변화하여 흐림점이 변화하는 성질을 가질 수 있다.

[0068] 일 구체예에 있어, 상기 방향족 용질에 포함되는 벤젠, 1,3-시클로헥사디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 시클로헥센 및 시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합의 농도를 측정하는 것일 수 있다. 즉, 수소화도 검출 물질의 극성의 차이로 인하여 폴리에테르설폰계 중합체의 용해도에 차이가 발생하게 되고, 용해도의 차이로 인하여 나타나는 흐림점의 차이를 통하여 수소화도 검출 물질의 함량을 결정할 수 있다.

[0070] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 다만, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0072] <실시예> PES<sub>15</sub>의 합성

[0073] N<sub>2</sub> 주입구, Dean-stark 트랩 및 환류 응축기가 장착된 100mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 4-플루오로-4'-하이드록시디페닐 설폰 칼륨염(4.00g, 13.78mmol), 1- (알릴옥시)-4-((4-플루오로페닐)술폰)벤젠(0.27g, 0.92mmol), 18-크라운-6-에테르(3.64g, 13.78mmol), 무수 DMSO(80mL)를 준비하였다. 물을 제거하기 위해 벤젠을 80℃에서 2시간 동안 공비증류(azotropic distillation)를 수행하였다. 반응 온도를 100℃로 올린 후, 반응 혼합물을 7일 동안 중합시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 메탄올과 염산의 혼합물에 부었다. 중합체를 여과하고 진공에서 건조하여 백색 고체를 얻었다(2.63g, 65.6% 수율).



[0074]

[0075] <sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 400MHz, ppm): 7.99(d, J = 8.4Hz, 65.5H), 7.86(d, J = 8.4Hz, 4H), 7.46(t, J = 8.4Hz, 2H), 7.27(d, J = 8.4Hz, 65.5H), 7.13(d, J = 8.4Hz, 2H), 6.07-5.94(m, 1H), 5.37(d, J = 17.6Hz, 1H), 5.25(d, J = 10.4Hz, 1H), 4.64(d, J = 4.8Hz, 2H). M<sub>n</sub>(SEC): 2860g mol<sup>-1</sup>, PDI: 1.39.

[0077] <실험예 1> PES<sub>15</sub>의 상전이 거동 관찰

[0078] 상기 실시예에서 합성된 PES<sub>15</sub>를 클로로포름에 20 mg/mL의 농도로 용해시키고, 벤젠과 벤젠의 환원 생성물을 첨가하였다. 용액을 실온에서 1시간 동안 투명할 때까지 둔 후, 온도가 증가함에 따라 용액의 상전이를 UV-vis 분광법으로 관찰하였다. 분석 물질인 벤젠과 벤젠의 환원 생성물의 농도를 0.5 wt%에서 2.0 wt%로 증가시키면서 첨가하고, 온도가 증가함에 따라 분석 물질과 용액의 상전이 변화를 UV-vis 분광법으로 관찰하였다. T<sub>cp</sub>는 가열 과정에서 50% 광(600 nm) 투과율이 달성되는 온도로 결정하였다.

[0080] 먼저, PES<sub>15</sub>를 벤젠 및 벤젠의 환원 생성물을 감지하는 센서로 사용하기 위해 이중 결합의 차이가 가장 큰 벤젠

과 시클로헥산을 사용하여  $T_{cp}$ 를 측정하였다.

[0081] 도 1을 참조하면, 용액에 분석 물질을 첨가하면  $T_{cp}$ 가 감소하고, 분석 물질의 양이 증가할수록  $T_{cp}$ 가 감소하는 것을 알 수 있다. 벤젠과 시클로헥산의  $T_{cp}$  값의 변화를 비교하여 벤젠의  $T_{cp}$  감소율이 시클로헥산에서의  $T_{cp}$  감소율보다 작음을 확인하였다. 이것은 벤젠과 시클로헥산이 포함된 용액에서 PES<sub>15</sub>의 용해도가 다르기 때문이다. 벤젠과 시클로헥산은 모두 6각 고리 구조를 가지지만,  $\pi$  전자의 수가 벤젠에서 더 많기 때문에, 벤젠이 시클로헥산보다 높은 극성을 가진다(상대 극성: 벤젠 = 0.111, 시클로헥산 = 0.006). 따라서 벤젠의  $T_{cp}$ 가 시클로헥산보다 적은 양만큼 감소하게 된다. 이러한 결과를 뒷받침하기 위해 Hansen solubility parameter를 통하여 벤젠과 시클로헥산이 포함된 용액에서 PES<sub>15</sub>의 용해도를 확인하였고, 유기 용매에 대한 고분자의 용해도를 예측하는 이 방법은 상대 에너지 차이(relative energy difference; RED)로 설명할 수 있다.

[0083]  $RED = R_a/R_o$

[0084] ( $R_a$  = solubility parameter distance,  $R_o$  = interaction radius of the solute).

[0085]  $R_a$ 는 분산력( $\delta_D$ ), 극성 상호작용( $\delta_P$ ) 및 수소 결합( $\delta_H$ )의 세 가지 변수로부터 계산할 수 있으며 아래 관계식으로 나타낼 수 있다.

[0086]  $(R_a)^2 = 4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2$ .

[0088] RED 값이 1.0 미만인 경우, 용매와 용질이 높은 친화도를 나타내기 때문에 좋은 용매로 간주된다. RED가 1.0에 가까울 때 경계 조건이 설정되고, RED가 높을수록 용매와 용질의 친화도가 낮아진다. 상기 식으로부터 각 용매의 RED 값을 계산하였고, 그 결과를 하기 표 1에 정리하였다. 클로로포름과 DME는 PES<sub>15</sub>를 녹일 수 있고, RED 값은 각각 1.483과 1.621이다. 벤젠과 시클로헥산의 경우 RED 값은 2 이상이고 벤젠은 시클로헥산보다 RED 값이 낮다. 따라서 벤젠과 시클로헥산을 첨가하면 용매와 PES<sub>15</sub>의 친화도가 낮아져  $T_{cp}$ 가 감소하게 된다. 또한,  $T_{cp}$ 의 감소 정도는 벤젠보다 시클로헥산에서 더 큰 것을 확인하였다.

표 1

[0090]

| 용매    | $\delta_{D2}^a$ | $\delta_{P2}^a$ | $\delta_{H2}^a$ | $R_a^{a, b}$ | $RED^b$ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|---------|
| 클로로포름 | 17.8            | 3.1             | 5.7             | 9.19         | 1.483   |
| DME   | 15.4            | 6.3             | 6.0             | 10.05        | 1.621   |
| 벤젠    | 18.40           | 0.0             | 2.0             | 13.20        | 2.13    |
| 시클로헥산 | 16.80           | 0.0             | 0.2             | 15.13        | 2.44    |

[0092] 이러한 결과를 바탕으로 시클로헥사디엔과 시클로헥센이 포함된 용액을 사용하여  $T_{cp}$ 의 변화를 관찰하였다. 또한, 1,3-시클로헥사디엔과 1,4-시클로헥사디엔을 비교하여  $T_{cp}$  변화에 대한 공액 구조의 영향을 확인하였다. 시클로헥사디엔은 벤젠의 수소화 반응에서 직접 생성되지는 않지만, 이중 결합과 공액 구조가  $T_{cp}$ 의 변화에 미치는 영향을 확인하기 위해 분석하였다.

[0093] 도 2를 참조하면, 시클로헥사디엔과 시클로헥센을 포함하는 용액은 이중결합 수에 따라  $T_{cp}$ 가 뚜렷한 차이를 보였고, 시클로헥센을 첨가하는 경우, 시클로헥사디엔을 첨가하는 경우에 비해  $T_{cp}$ 의 감소량이 더 큰 것을 확인하였다. 또한, 1,3-시클로헥사디엔과 1,4-시클로헥사디엔은 저농도에서는  $T_{cp}$  감소량이 유사하였으나, 분석물의 양이 증가함에 따라 1,4-시클로헥사디엔에서 1,3-시클로헥사디엔보다  $T_{cp}$  감소량이 증가하는 것을 확인하였다. 분석물의 첨가에 따른  $T_{cp}$ 의 변화를 표 2에 정리하였고, 도 3을 참조하면, 분석물의 농도에 대한  $T_{cp}$ 의 변화는 선형 관계를 나타내었고, 기울기는 벤젠에서 시클로헥사디엔, 시클로헥센, 시클로헥산으로 갈수록 증가함을 확인하였다.

[0094] 결론적으로, 비용매인 분석 물질을 첨가함에 따라 PES<sub>15</sub>의 용해도가 감소하게 되고, 용해도가 감소할수록  $T_{cp}$ 가

감소하는 것을 확인할 수 있었고, 벤젠에서 시클로헥사디엔, 시클로헥센, 시클로헥산으로 갈수록 극성이 감소하여  $T_{cp}$ 가 급격히 감소하는 것을 확인하였다. 또한, 공액구조 여부가 시클로헥사디엔의 극성에 영향을 주고, 공액구조가 없는 1,4-시클로헥사디엔이 공액구조가 있는 1,3-시클로헥사디엔보다 극성이 작기 때문에  $T_{cp}$ 가 급격히 감소하는 것을 확인하였다.

표 2

| Conc. (wt%) | 벤젠      | 1,3-시클로헥사디엔 | 1,4-시클로헥사디엔 | 시클로헥센   | 시클로헥산   |
|-------------|---------|-------------|-------------|---------|---------|
| 0.0         | 50.90   | 50.85       | 50.90       | 50.90   | 50.90   |
| 0.5         | 48.40   | 47.05       | 47.10       | 46.80   | 45.90   |
| 1.0         | 45.55   | 43.65       | 43.30       | 42.70   | 41.45   |
| 1.5         | 42.80   | 40.30       | 39.55       | 38.80   | 36.70   |
| 2.0         | 40.10   | 36.80       | 35.80       | 34.90   | 32.45   |
| a           | -5.44   | -6.99       | -7.55       | -8.00   | -9.22   |
| b           | 50.99   | 50.73       | 50.88       | 50.82   | 50.70   |
| $R^2$ a     | 0.99953 | 0.99916     | 0.99998     | 0.99977 | 0.99911 |

<실험예 2> 알려지지 않은 샘플의 측정

PES<sub>15</sub>의 상전이가 벤젠에서 시클로헥센으로의 부분 수소화 공정에 의해 얻어진 생성물의 비율을 분석하기 위해 적용될 수 있는지 실험하였다. 벤젠의 부분적 수소화 반응은 시클로헥센의 추가 수소화에 의해 형성된 시클로헥산의 생성을 동반하기 때문에, crude product에는 벤젠, 시클로헥센, 시클로헥산이 모두 포함되어 있다. 먼저 벤젠을 포함한 두 가지 분석 물질을 포함하는 혼합물로  $T_{cp}$  감소 경향을 확인하였다. 벤젠/시클로헥센 및 벤젠/시클로헥산의 혼합물을 구성 비율을 조절하여 제조하고, 이들의 상전이를 관찰하였다.  $T_{cp}$ 의 변화는 전체 분석물의 양을 1.0wt%로 고정하여 관찰하였고,  $T_{cp}$ 값의 선형 감소는 분석물의 비율을 변화시키면서 관찰하였다.

도 4 및 도 5를 참조하면, 벤젠과 시클로헥산을 함유한 혼합 분석물질이 벤젠과 시클로헥센을 함유한 분석물질보다  $T_{cp}$ 가 급격히 감소하는 것을 확인하였다.

다음으로, 벤젠의 부분 수소화 반응을 통한 전환율을 60%로 가정하여 벤젠, 시클로헥센 및 시클로헥산을 포함하는 혼합물을 분석하였다. 반응 후 남은 벤젠은 40%로 고정하고, 시클로헥센과 시클로헥산의 비율은 i) 시클로헥센 60%, ii) 시클로헥센 40%와 시클로헥산 20%, iii) 시클로헥센 20%와 시클로헥산 40%의 3가지 경우로 설정하였다. 혼합물의 분석도 1.0 wt% 농도에서 수행하였으며, 혼합물 내 벤젠, 시클로헥센 및 시클로헥산의 조성비를 이용하여  $T_{cp}$  값을 예측하였다.

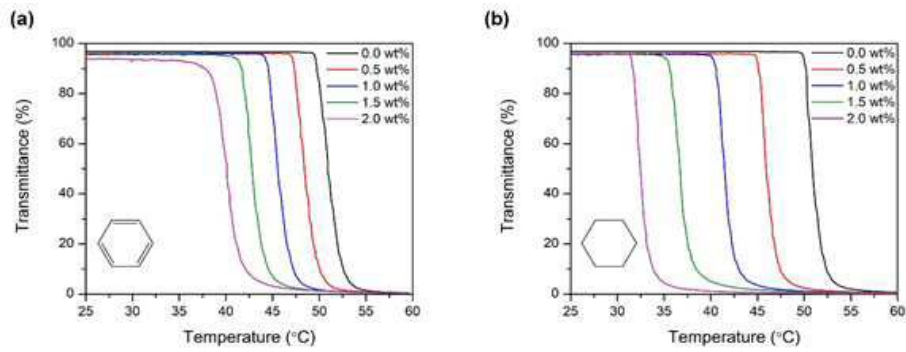
도 6 및 표 3을 참조하면, 계산된  $T_{cp}$  값은 혼합물의 시클로헥산 농도가 0.2 wt% 증가하면서 0.24° C씩 감소할 것으로 예상되었다. 계산된  $T_{cp}$  값은 시클로헥산 함량이 증가함에 따라 매우 작은 온도 변화를 보일 것으로 예상되었고, 실험 결과를 통해  $T_{cp}$  값의 변화가 계산된 값과 유사한 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다.

표 3

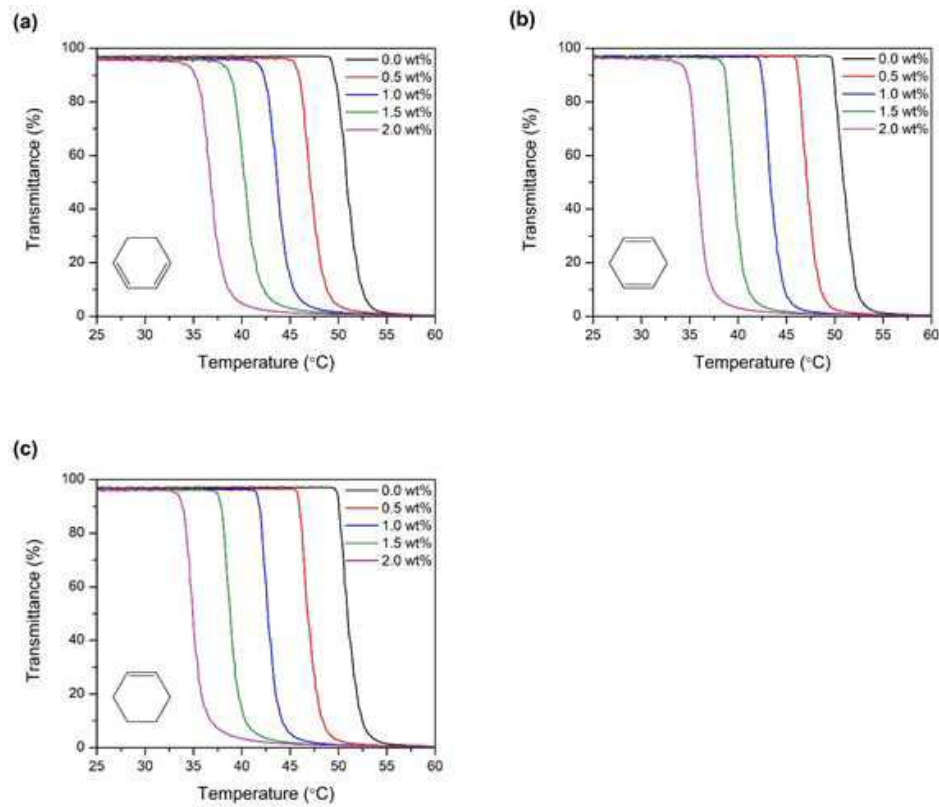
| 분석 물질 (wt%) |       |       | $T_{cp}$ (° C) | $T_{cp}$ (° C) |
|-------------|-------|-------|----------------|----------------|
| 벤젠          | 시클로헥센 | 시클로헥산 | Experiment     | Prediction     |
| 0.4         | 0.6   | 0     | 43.60          | 43.92          |
| 0.4         | 0.4   | 0.2   | 43.30          | 43.68          |
| 0.4         | 0.2   | 0.4   | 43.00          | 43.44          |

도면

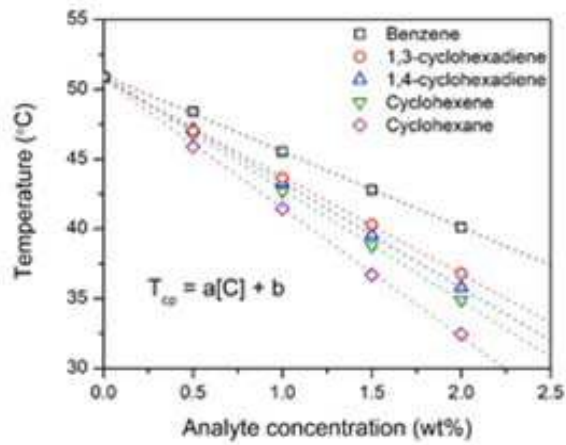
도면1



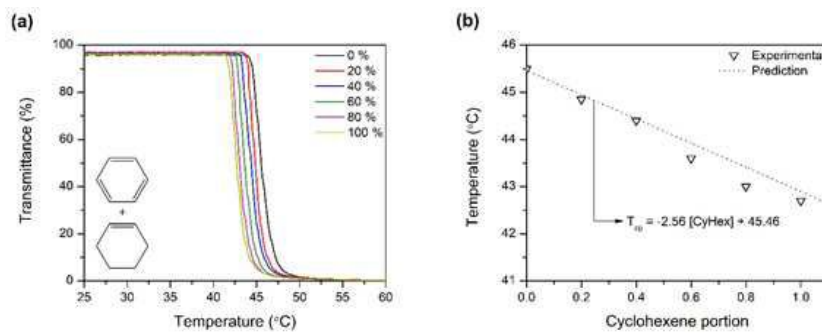
도면2



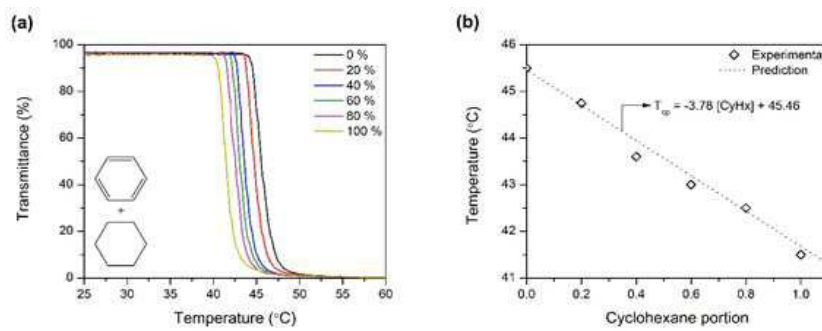
도면3



도면4



도면5



도면6

