



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월27일
 (11) 등록번호 10-1962106
 (24) 등록일자 2019년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 59/02 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08G 59/02 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0048724
 (22) 출원일자 2018년04월26일
 심사청구일자 2018년04월26일
 (65) 공개번호 10-2019-0010410
 (43) 공개일자 2019년01월30일
 (30) 우선권주장
 1020170092013 2017년07월20일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020150058153 A
 KR1020160127204 A
 KR1020160115540 A
 KR101545859 B1

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
 경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)
 (72) 발명자
정육진
 경기도 성남시 분당구 내정로 186 파크타운대림아파트 102동 1306호
레이 엘리소
 경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2공학관8807호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 이숙주

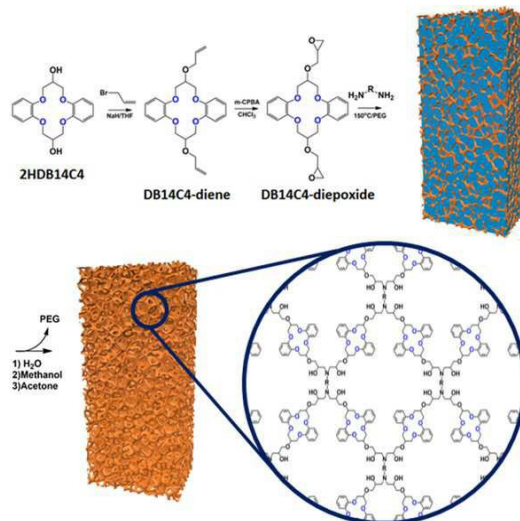
(54) 발명의 명칭 **거대 다공성의 가교된 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 흡착제의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 흡착제의 제조방법에 관한 것으로, (a) 디하이드록시 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 반응시켜 크라운 에테르 다이엔 중간체를 형성하는 단계, (b) 상기 크라운 에테르 다이엔 중간체에 산화제를 첨가 및 교반하여 크라운 에테르 에폭시 단량체를 형성하는 단계 및 (c) 상기 크라운 에테르 에폭시 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가하여 중합한 후 기공유도물질을 제거하는 단계를 포함하는 구성을 제공한다.

상기와 같은 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 흡착제의 제조방법은 경질의 서브유닛 및 부피가 큰 서브유닛을 포함하는 새로운 형태의 14-크라운-4 에테르 유도체를 적용함으로써 리튬 이온에 대한 흡착능이 우수하다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

그레이스 니소라

경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2
공학관8807호

피사 힐루프

경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2
공학관8807호

벤도이 아닐린

경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2
공학관8807호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A15055407

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업(성과확산)

연구과제명 저압손·대용량 처리용 나노화이버 복합소재를 이용한 리튬 회수공정 현장적용기술 개발

기여율 30/100

주관기관 명지대학교

연구기간 2015.11.01 ~ 2017.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2B2002109

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업(도약)

연구과제명 맞춤형 하이브리드 스마트 신소재 기반 폐전자제품으로부터 귀금속 자원 회수기술 개발

기여율 20/100

주관기관 명지대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093816

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 대학중점연구소지원사업

연구과제명 바이오매스기반 바이오화학제품 생산공정 요소기술 개발

기여율 10/100

주관기관 명지대학교

연구기간 2015.09.01 ~ 2018.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1D1A1B03028102

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 폐촉매로부터 백금 회수용 광감응성 나노흡착제 개발

기여율 40/100

주관기관 명지대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2020.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 디하이드록시 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 반응시켜 크라운 에테르 다이엔 중간체를 형성하는 단계;
- (b) 상기 크라운 에테르 다이엔 중간체에 산화제를 첨가 및 교반하여 크라운 에테르 에폭시 단량체를 형성하는 단계; 및
- (c) 상기 크라운 에테르 에폭시 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가하여 중합한 후 기공유도물질을 제거하는 단계를 포함하는 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (a)단계에서 반응은 10℃~40℃의 온도 하에서 6시간~24시간 동안 실시되는 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 (a)단계에서 크라운 에테르는 14-크라운-4 에테르인 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 (b)단계에서 교반은 0℃~25℃의 온도 하에서 6시간~12시간 동안 실시되는 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 (b)단계에서 산화제는 벤조산인 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 (c)단계에서 중합은 50℃~180℃의 온도 하에서 1시간~5시간 동안 실시되는 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 (c)단계에서 기공유도물질은 전체 중량%에 대하여, 10~50중량% 첨가되는 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 기공유도물질은 폴리에틸렌글리콜인 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 (c)단계에서 다이아민은 1,5- 다이아미노펜탄, 4,4'- 메틸렌비스(시클로헥실아민), 4,4'- 다이아미노다이페닐메탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지는 크라운 에테르 에폭시 단량체가 가교된 형태의 다공성 수지인 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지는 리튬 흡착용인 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

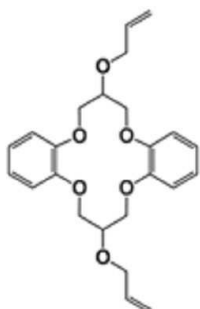
청구항 12

(a-1) 디하이드록시 디벤조 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 반응시켜 하기 화학식 1a로 표시되는 크라운 에테르 디엔 중간체를 형성하는 단계;

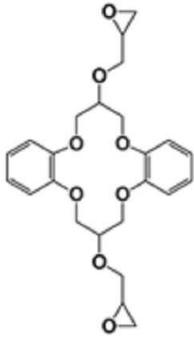
(b-1) 상기 크라운 에테르 디엔 중간체에 벤조산을 첨가 및 교반하여 하기 화학식 2a로 표시되는 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체를 형성하는 단계; 및

(c-1) 상기 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가하여 중합한 후, 기공유도물질을 제거하는 단계를 포함하는 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

[화학식 1a]



[화학식 2a]



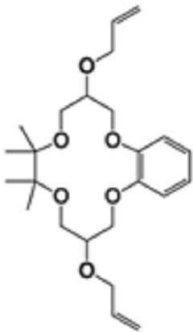
청구항 13

(a-2) 디하이드록시 테트라메틸벤조 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 반응시켜 하기 화학식 1b로 표시되는 크라운 에테르 디엔 중간체를 형성하는 단계;

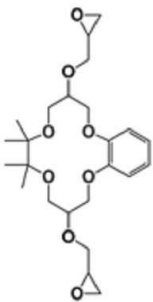
(b-2) 상기 크라운 에테르 디엔 중간체에 벤조산을 첨가 및 교반하여 하기 화학식 2b로 표시되는 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체를 형성하는 단계; 및

(c-2) 상기 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가하여 혼합 및 에폭시 중합한 후, 기공유도물질을 제거하는 단계를 포함하는 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법.

[화학식 1b]



[화학식 2b]



청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 따른 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법을 포함하는 리튬 흡착제의 제조방법.

청구항 15

리튬을 포함하는 용액에 청구항 14의 리튬 흡착제의 제조방법에 따라 제조된 리튬 흡착제를 접촉시켜 리튬 흡착제 상에 리튬이 흡착되는 단계 및

상기 흡착된 리튬을 회수하는 단계를 포함하는 리튬 흡착 방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 리튬을 포함하는 용액은 염수 또는 해수인 리튬 흡착 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 에너지 저장용 리튬 이온(Li⁺)과 관련하여, 높은 농도의 경쟁적 알칼리 금속(Na⁺, K⁺ 및 Cs⁺)과 낮은 농도의 Li⁺을 포함하는 해수 또는 염수와 같은 대체 자원에서 선택적으로 Li⁺을 회수하는 시스템을 개발하려는 수요가 증가하고 있다. 고체-액체 추출용 Li⁺ 선택적 흡착제, 액체-액체 추출 또는 Li⁺에 대해 매우 선택적인 무기물질(예: Li_xH_yMnO₄, H₂TiO₃) 또는 유기물질(예: β-디케톤(β-diketone), 크라운 에테르)을 필요로 하는 전기화학적 방법을 포함하는 회수 시스템의 대부분은 고체형 또는 멤브레인형 지지체에 고정되거나 지지되어 있다. 그러나 나노시빙 효과(nanosieving effect)를 갖는 결정격자 내 고정된 Li⁺ 공간(cavity)을 갖는 무기물질과 달리, 크라운 에테르(CEs)는 특정 금속 이온에 필요한 선택성을 부여하기 위해 헤테로원자를 교체하여 해당 금속에 대한 공간 크기 또는 친화성을 변화시킴으로써 구조를 조절할 수 있기 때문에 유연하다.

[0004] 크라운 에테르 중에서, 12 내지 14 크라운 에테르 환(12-14 membered crown ether rings)은 알칼리 금속 이온이 포함된 유성 및 수성 용액 모두에서 Li⁺과 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 구체적으로는 디벤조-14-크라운-4 에테르(dibenzo-14-crown-4 ether, DB14C4) 및 그 유도체는 작은 Li⁺(4-6 배위수의 1.2-1.52 Å)과 착물 형성을 위한 이상적인 공간 크기를 갖는 14-크라운-4 에테르 골격(backbone)때문에 리튬이온 착체(Li⁺ complexant)로 알려져 왔다. 또한 디벤조 그룹은, 보다 큰 Na⁺과 착물을 형성하는 유연한(flexible) 비치환된(unsubstituted) 14-크라운-4 에테르(1.2-1.8 Å)에 비해 경질(rigidity)의 크라운 에테르 구조를 부여할 수 있다.

[0005] 한편, 경질의 서브유닛 및 부피가 큰 서브유닛을 포함하는 새로운 형태의 14-크라운-4 에테르 유도체는 샌드위치형 복합체의 형성을 방지하기 위해 개발되었다. 부피가 큰 서브유닛은 차단 부위(blocking moiety)로 작용한다. 구체적으로 다른 형태의 착물 형성을 막고 1:1 비율의 크라운 에테르와 금속 이온 착물을 형성하게 하여 경질형의 상대 고분자(counterpart)에 비해 Li⁺에 대해 더 높은 선택성을 갖게 한다. 하이드록시 기능을 갖는 이러한 형태의 크라운 에테르는 고체 지지체에 쉽게 고정될 수 있거나 래리어트(lariat) 에테르, 크립탄드(cryptands) 및 다른 유도체로 전환하여 추출, 회수 및 센싱에 적용할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1680196호

발명의 내용

해결하려는 과제

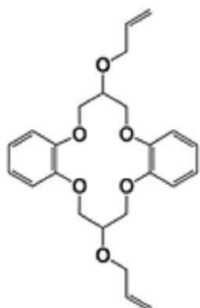
- [0008] 본 발명은 크라운 에테르 자체를 고분자화하여 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지를 제조하는 방법과 이를 포함하는 리튬 흡착제의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법은 (a) 디하이드록시 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 반응시켜 크라운 에테르 다이엔 중간체를 형성하는 단계, (b) 상기 크라운 에테르 다이엔 중간체에 산화제를 첨가 및 교반하여 크라운 에테르 에폭시 단량체를 형성하는 단계 및 (c) 상기 크라운 에테르 에폭시 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가하여 중합한 후 기공유도물질을 제거하는 단계를 포함한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (a)단계에서 반응은 10°C~40°C의 온도 하에서 6시간~24시간 동안 실시될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (a)단계에서 크라운 에테르는 14-크라운-4 에테르일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (b)단계에서 교반은 0°C~25°C의 온도 하에서 6시간~12시간 동안 실시될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (b)단계에서 산화제는 벤조산일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (c)단계에서 중합은 50°C~180°C의 온도 하에서 1시간~5시간 동안 실시될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, (c)단계에서 기공유도물질은 전체 중량%에 대하여, 10~50중량% 첨가될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (c)단계에서 기공유도물질은 폴리에틸렌글리콜일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (c)단계에서 다이아민은 1,5- 다이아미노펜탄, 4,4'- 메틸렌비스(시클로헥실아민), 4,4'- 다이아미노다이페닐메탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지는 크라운 에테르 에폭시 단량체가 가교된 형태의 다공성 수지일 수 있다.

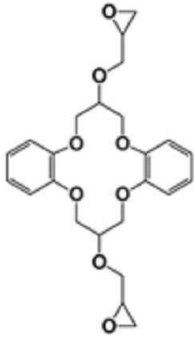
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지는 리튬 흡착용일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 실시예에 따른 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법은 (a-1) 디하이드록시 디벤조 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 반응시켜 하기 화학식 1a로 표시되는 크라운 에테르 디엔 중간체를 형성하는 단계, (b-1) 상기 크라운 에테르 디엔 중간체에 벤조산을 첨가 및 교반하여 하기 화학식 2a로 표시되는 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체를 형성하는 단계 및 (c-1) 상기 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가하여 중합한 후, 기공유도물질을 제거하는 단계를 포함한다.

[0023] [화학식 1a]



[0024]

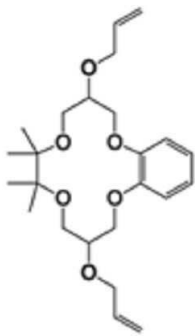
[0025] [화학식 2a]



[0026]

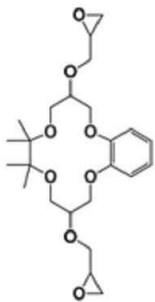
[0027] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법은 (a-2) 디하이드록시 테트라 메틸벤조 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 반응시켜 하기 화학식 1b로 표시되는 크라운 에테르 디엔 중간체를 형성하는 단계, (b-2) 상기 크라운 에테르 디엔 중간체에 벤조산을 첨가 및 교반하여 하기 화학식 2b로 표시되는 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체를 형성하는 단계 및 (c-2) 상기 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가하여 혼합 및 에폭시 중합한 후, 기공유도물질을 제거하는 단계를 포함한다.

[0028] [화학식 1b]



[0029]

[0030] [화학식 2b]



[0031]

[0032] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 리튬 흡착제의 제조방법은 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법을 포함한다.

[0033] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 리튬 흡착 방법은 리튬을 포함하는 용액에 리튬 흡착제의 제조방법에 따라 제조된 리튬 흡착제를 접촉시켜 리튬 흡착제 상에 리튬이 흡착되는 단계 및 상기 흡착된 리튬을 회수하는 단계를 포함한다.

[0034] 본 발명의 또 다른 실시예에 있어서, 상기 리튬을 포함하는 용액은 염수 또는 해수일 수 있다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따른 크라운 에폭시 폴리머 수지의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 흡착제의 제조방법은 고정 지지체(매트릭스)없이 크라운 에테르 자체를 고분자화한 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지를 제조함으로써 리튬에

대한 선택도가 높아, 낮은 농도의 리튬 이온을 포함하는 수계에서도 리튬 이온에 대한 흡착능이 우수한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0038]

도 1a는 디하이드록시-디벤조-크라운 에테르를 시작 물질로 하여 거대 다공성의 가교된 14-크라운-4 에테르 에폭시 수지를 제조하는 경로에 대한 모식도이다.

도 1b는 디하이드록시-테트라메틸벤조-크라운 에테르를 시작 물질로 하여 거대 다공성의 가교된 14-크라운-4 에테르 에폭시 수지를 제조하는 경로에 대한 모식도이다.

도 2a는 디하이드록시-디벤조-크라운 에테르-에폭시 폴리머 수지 합성에 있어서, 기공유도물질 함량에 따른 효과 차이를 분석한 결과를 나타내는 것이다.

도 2b는 디하이드록시-테트라메틸벤조-크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지 합성에 있어서, 기공유도물질 함량에 따른 효과 차이를 분석한 결과를 나타내는 것이다.

도 3a는 디하이드록시-디벤조-크라운 에테르-에폭시 폴리머 수지 합성에 있어서, 디아민 경화제 종류에 따른 효과 차이를 분석한 결과를 나타내는 것이다. Ra: 사이클릭 다이아민(4,4'-Methylenebis(cyclohexylamine)); Rb: 선형 다이아민(1,5-Diaminopentane); Rc: 아로마틱 다이아민(4,4'-Diaminodiphenylmethane).

도 3b는 디하이드록시-테트라메틸벤조-크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지 합성에 있어서, 디아민 경화제 종류에 따른 효과 차이를 분석한 결과를 나타내는 것이다. Ra: 사이클릭 다이아민(4,4'-Methylenebis(cyclohexylamine)); Rb: 선형 다이아민(1,5-Diaminopentane); Rc: 아로마틱 다이아민(4,4'-Diaminodiphenylmethane).

도 4a는 PEG 400 함량에 따른 DB14C4-에폭시 폴리머 수지의 FTIR 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 것이다.

도 4b는 PEG 400 함량에 따른 TB14C4-에폭시 폴리머 수지의 FTIR 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 것이다.

도 5a는 PEG 400 함량에 따른 DB14C4-에폭시 폴리머 수지(R1b 에폭시 폴리머 수지) 흡습능(Water capacity(W_c)) 및 팽창능(Volume expansion(V_e))을 분석한 결과를 나타내는 것이다.

도 5b는 PEG 400 함량별로 합성된 A) DB14C4-에폭시 폴리머 수지 R1 및 B) TB14C4-에폭시 폴리머 수지 (R2b 에폭시 폴리머 수지)의 흡습능(Water capacity(W_c)) 및 팽창능(Volume expansion(V_e))을 분석한 결과를 나타내는 것이다.

도 6a는 PEG 400 함량에 따른 DB14C4-에폭시 폴리머 수지(R1)의 SEM 이미지이다.

도 6b는 PEG 400 함량에 따른 TB14C4-에폭시 폴리머 수지(R2)의 SEM 이미지이다(*Scale: 1) 100 μm (500x), 2) 10 μm (10kx), 3) 1 μm (50kx)).

도 7은 DB14C4-에폭시 폴리머 수지(R1a)의 (a) TGA, (b) DSC 온도 기록도 및 TB14C4-에폭시 폴리머 수지(R2a)의 (c) TGA, (d) DSC 온도 기록도이다.

도 8은 PEG 400 함량에 따른 a) DB14C4-에폭시 폴리머 수지(R1) 및 b) TB14C4-에폭시 폴리머 수지(R2)의 리튬 흡착 용량 및 이온 선택성을 평가한 결과를 나타내는 것이다. (배치 흡착 및 선택성 실험: 40 ml 금속 용액 (Li^+ , Na^+ , K^+ 및 Cs^+ 등몰(equimolar), $1.3 \pm 0.08 \text{ mmol/L}$) 내의 $0.14 \pm 0.01 \text{ g CE}$ 폴리머 수지를 이용).

도 9는 DB14C4-디엔 중간체의 ^1H NMR 스펙트럼이다.

도 10은 DB14C4-디엔 중간체의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

도 11은 DB14C4-디엔 중간체의 HRMS(ESI-TOF) 스펙트럼이다.

도 12는 TB14C4-디엔 중간체의 ^1H NMR 스펙트럼이다.

도 13은 TB14C4-디엔 중간체의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

도 14는 TB14C4-디엔 중간체의 HRMS(ESI-TOF) 스펙트럼이다.

- 도 15는 DB14C4-비스-에폭사이드 단량체의 ¹H NMR 스펙트럼이다.
- 도 16은 DB14C4-비스-에폭사이드 단량체의 ¹³C NMR 스펙트럼이다.
- 도 17은 DB14C4-비스-에폭사이드 단량체의 HRMS(ESI-TOF) 스펙트럼이다.
- 도 18은 TB14C4-비스-에폭사이드 단량체의 ¹H NMR 스펙트럼이다.
- 도 19는 TB14C4-비스-에폭사이드 단량체의 ¹³C NMR 스펙트럼이다.
- 도 20은 TB14C4-비스-에폭사이드 단량체의 HRMS(ESI-TOF) 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.
- [0041] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법을 상세하게 설명한다.
- [0042] 우선, 디하이드록시 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 반응시켜 크라운 에테르 다이엔 중간체를 형성한다.
- [0043] 디하이드록시 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 10℃~40℃, 바람직하게는 20℃~30℃의 온도 하에서 6시간~24시간 동안 반응시켜 크라운 에테르 다이엔 중간체를 형성할 수 있다.
- [0044] 이는 상기 반응 온도가 10℃ 미만이면, 반응 온도에 못미쳐 수율이 저하될 수 있고, 40℃를 초과하면, 과발열로 인하여 수율이 저하될 수 있다.
- [0045] 상기 반응시간이 6시간 미만이면, 반응이 미완되어 수율이 저하될 수 있고, 24시간을 초과하면, 필요 이상의 반응 시간으로 인하여 업무 효율이 저하될 수 있다.
- [0046] 여기서, 디하이드록시 크라운 에테르는 디하이드록시 14-크라운-4 에테르인 크라운 에테르일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니고, 다른 유용한 금속의 흡착을 위해서 다른 디하이드록시 함유 이오노포어를 적용할 수 있다. 알릴 할라이드는 알릴 브로마이드일 수 있다. 상기 디하이드록시 14-크라운-4 에테르는 부피가 큰 서브유닛 및 경질의 서브유닛을 갖는 구조일 수 있다.
- [0048] 다음에 크라운 에테르 다이엔 중간체에 산화제를 첨가 및 교반하여 크라운 에테르 에폭시 단량체를 형성한다.
- [0049] 상기 단계에서 형성된 크라운 에테르 다이엔 중간체에 산화제로 벤조산을 첨가한 후 0℃~25℃의 온도 하에서 6시간~12시간 동안 교반을 실시하여 크라운 에테르 에폭시 단량체를 형성할 수 있다.
- [0050] 이는 상기 온도가 0℃ 미만이면, 반응이 시작되기 어려울 수 있고, 25℃를 초과하면, 발열반응으로 인한 가열로 위험요소가 발생될 수 있다.
- [0051] 상기 교반 시간이 6시간 미만이면, 반응이 완료되기에는 시간이 부족할 수 있고, 12시간을 초과하면, 필요 이상으로 교반 시간이 길어져 업무 효율이 저하될 수 있다.
- [0053] 마지막으로, 크라운 에테르 에폭시 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가하여 중합한 후 기공유도물질을 제거한다.
- [0054] 크라운 에테르 에폭시 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가한 후, 50℃~180℃의 온도 하에서 1시간~5시간 동안 에폭시 중합을 실시할 수 있다.
- [0055] 이는 상기 중합 온도가 50℃ 미만이면, 중합반응이 미완됨에 의해 고분자의 분자량이 낮아질 수 있고, 180℃를 초과하면, 다이아민의 증발에 의해 중합반응의 진행이 어려울 수 있다.
- [0056] 상기 중합 시간이 1시간 미만 또는 5시간을 초과하면, 분자량이 너무 적거나 큰 고분자가 형성될 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0057] 상기 기공유도물질은 전체 중량%에 대하여, 10~50중량%, 바람직하게는 20~30중량% 첨가할 수 있다. 이는 10중량

% 미만이면, 밀도가 높은 고분자는 형성될 수 있으나 기공도가 저하될 수 있고, 50중량%를 초과하면, 기공도는 높아지나 분자량이 낮은 고분자가 형성될 수 있다.

[0059] 상기 중합이 완료되면, 기공유도물질을 제거할 수 있다.

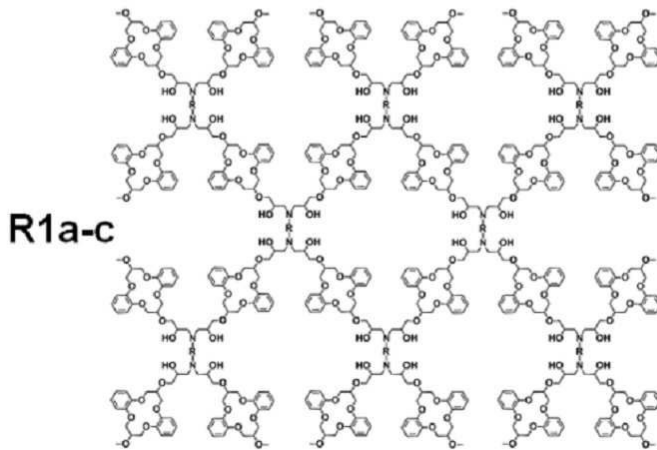
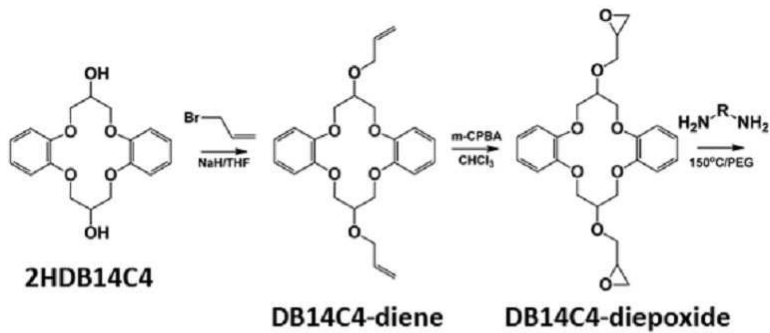
[0060] 여기서, 상기 다이아민은 선형, 환형 또는 방향족 디아민, 바람직하게는 1,5- 다이아미노펜탄, 4,4'- 메틸렌비스(시클로헥실아민), 4,4'- 다이아미노다이페닐메탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종일 수 있다. 그리고, 상기 기공유도물질은 폴리에틸렌글리콜일 수 있다.

[0062] 이하, 본 발명의 다른 실시예에 따른 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법을 상세하게 설명한다.

[0063] 반응식 1은 본 발명의 다른 실시예에 따른 하기 화학식 3a로 표시되는 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법을 나타낸 식이다.

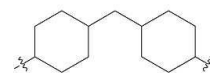
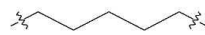
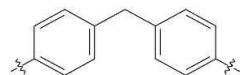
[0064] 반응식 1을 참고하면, 디하이드록시 디벤조 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 반응시켜 하기 화학식 1a로 표시되는 크라운 에테르 디엔 중간체를 형성하는 단계, 상기 크라운 에테르 디엔 중간체에 벤조산을 첨가 및 교반하여 하기 화학식 2a로 표시되는 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체를 형성하는 단계 및 상기 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가하여 중합한 후, 기공유도물질을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0065] [반응식 1]



[0066]

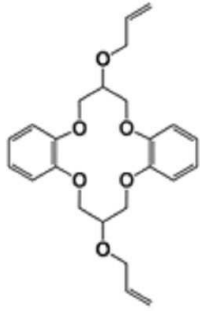
[0067] (상기 반응식 1에서 R은



및 로 이루어진 군

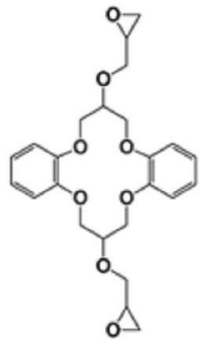
에서 선택됨)

[0068] [화학식 1a]



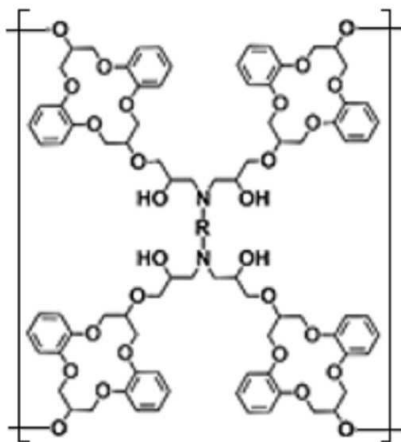
[0069]

[0070] [화학식 2a]



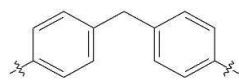
[0071]

[0072] [화학식 3a]

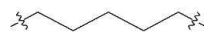


[0073]

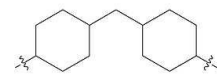
[0074] (상기 화학식 3a에서 R은



,



및



로 이루어진 군에서 선택됨)

[0075] 상기 화학식3a의 분자량은 1,000 ~ 450,000 g/mole일 수 있다. 이는 분자량이 1,000 g/mole 미만이면, 에폭시의 중합에 의한 고분자의 생성이 어려울 수 있고, 450,000 g/mole 를 초과하면, 제조 비용이 비싸질 뿐만 아니라 본 발명에서 요구되는 수준보다 필요 이상으로 더 큰 크기의 레진이 생성되므로 작업 효율이 저하될 수 있다.

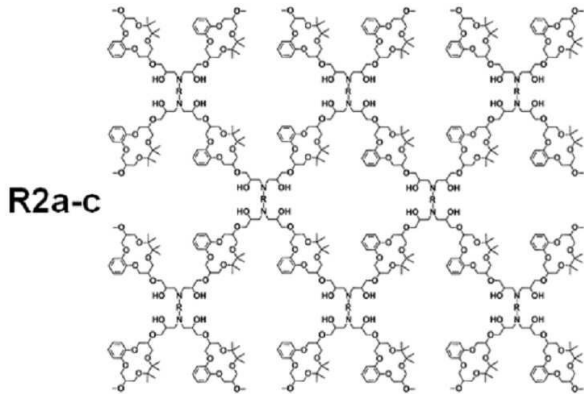
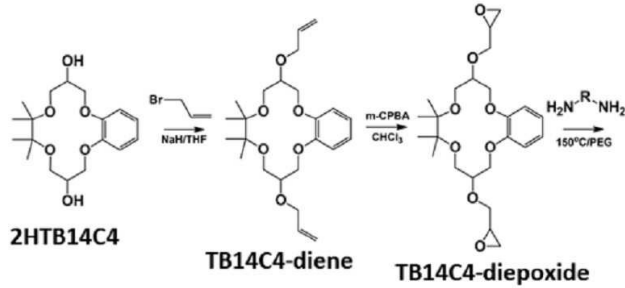
[0077] 이하, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법을 상세하게 설명한다.

[0078] 반응식 2는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 화학식 3b로 표시되는 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법을 나타낸 식이다.

[0079] 반응식 2를 참고하면, 디하이드록시 테트라메틸벤조 크라운 에테르 및 알릴 할라이드를 반응시켜 하기 화학식

1b로 표시되는 크라운 에테르 디엔 중간체를 형성하는 단계, 기 크라운 에테르 디엔 중간체에 벤조산을 첨가 및 교반하여 하기 화학식 2b로 표시되는 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체를 형성하는 단계 및 상기 크라운 에테르 비스 에폭사이드 단량체에 다이아민 및 기공유도물질을 첨가하여 혼합 및 에폭시 중합한 후, 기공유도물질을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

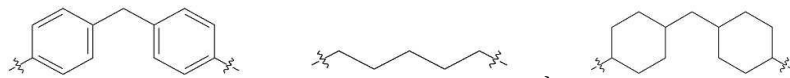
[0080] [반응식 2]



[0081]

[0082]

(상기 식에서 R은 선택됨)

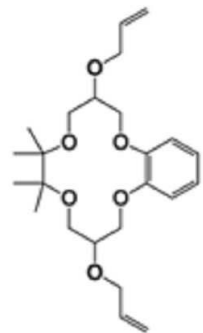


및

로 이루어진 군에서

[0083]

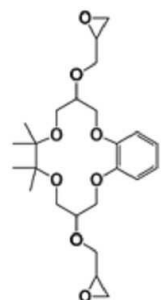
[화학식 1b]



[0084]

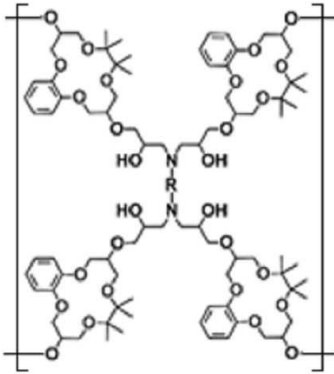
[0085]

[화학식 2b]



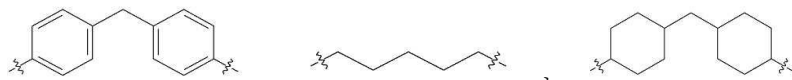
[0086]

[0087] [화학식 3b]



[0088]

[0089] (상기 화학식 3b에서 R은



로 이루어진 군에서 선택됨)

[0090] 상기 화학식3b의 분자량은 1,000 ~ 450,000 g/mole일 수 있다. 이는 분자량이 1,000 g/mole 미만이면, 에폭시의 중합에 의한 고분자의 생성이 어려울 수 있고, 450,000 g/mole 를 초과하면, 제조 비용이 비싸질 뿐만 아니라 본 발명에서 요구되는 수준보다 필요 이상으로 더 큰 크기의 레진이 생성되므로 작업 효율이 저하될 수 있다.

[0092] 상술한 제조방법에 따라 제조된 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지는 부피가 큰 서브유닛 및 경질의 서브유닛을 갖는 14-크라운-4 에테르를 기반으로 하므로 리튬 선택성이 높은 다공성 구조를 갖을 수 있다. 구체적으로는 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지는 크라운 에테르 에폭시 단량체가 가교된 형태의 다공성 수지로, 도 1a 및 도 1b를 참고하면, 다른 경쟁 금속의 존재 하에서 리튬이온(Li⁺) 회복 성능이 우수할 수 있다.

[0094] 본 발명의 리튬 흡착제의 제조방법은 상술한 바와 같은 크라운 에테르 에폭시 폴리머 수지의 제조방법을 포함한다.

[0095] 이에 대해서는 상기에서 상세하게 설명하였으므로 생략하기로 한다.

[0097] 이하, 상술한 바와 같이 제조된 리튬 흡착제를 이용한 리튬 흡착 방법에 대해 상세히 설명한다.

[0098] 우선, 리튬을 포함하는 용액에 리튬 흡착제를 접촉시켜 리튬 흡착제 상에 리튬이 흡착되도록 한다. 여기서, 리튬을 포함하는 용액은 염수 또는 해수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고 리튬 이온 또는 리튬 금속을 포함하고 있는 용액이라면 적용 가능하다.

[0099] 그 다음, 상기 흡착된 리튬을 회수한다.

[0100] 본 발명의 리튬 흡착제는 상술한 바와 같은 리튬 흡착 방법을 통해 해수 또는 염수로부터 리튬 이온을 보다 효율적으로 회수할 수 있다.

[0102] **실시예 1: 14-크라운-4 에테르 에폭시 수지의 합성**

[0103] 1-1: 크라운 에테르-디엔 중간체(DB14C4-디엔(dibenzo-14-crown-4 ether-diene) 및 TB14C4-디엔(tetramethylbenzo-14-crown-4 ether-diene) 합성

[0104] NaH(4 당량, 150 mmol)가 들어있는 3구 환저 플라스크에 드라이(dry) THF(200 mL)를 천천히 첨가한 후 30분 동안 드라이 THF(50 mL)에 용해시킨 크라운 에테르 디올(2HDB14C4 또는 2HTB14C4)(25 mmol)을 첨가하였다. 반응물은 최소 1시간동안 아르곤 기체 분위기의 실온(room temperature)에서 혼합하였다. 드라이 THF(50 mL)에 용해시킨 알릴 브로마이드(allyl bromide)(2.5 당량, 63 mmol)를 1시간동안 첨가한 후 반응물을 24시간 동안 환류하였다. 생성된 용액에 물을 천천히 첨가하였고 진공상태에서 용매를 제거하였다. 산물에 CHCl₃를 첨가하고 분별갈매기에 옮긴 후 포화된 염수로 세척하였다. CHCl₃ 층은 염수 용액으로 세척하고, MgSO₄로 건조시킨 후 여과하고 농축시켜서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였으며 반응에 참여하지 않은 알릴 브로마이드를 제거하기

위해 용리제로 CHCl_3 를 사용한 후, 적절한 비율의 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 를 용리제로 사용하여 디엔 중간체를 분리하였다.

[0106] 1-2: 크라운 에테르 비스-에폭사이드 단량체(DB14C4-비스 에폭사이드 및 TB14C4-비스 에폭사이드) 합성

[0107] 냉각된(얼음 수조 내에서 0°C 로 냉각) *m*-CPBA(2.5 당량, 50 mmol)가 포함된 DCM(80 mL) 용액을 교반한 후에, CE-디엔 중간체(CE-diene intermediate (20 mmol) in DCM (20 mL))를 30분 동안 천천히 첨가하였다. 0°C ~실온에서 혼합물을 24시간 동안 교반하였고, 여과된 후 반응에 참여하지 않은 *m*-CPBA를 제거하기 위해 포화 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 여러 번 세척하였다. 반응 산물을 10% NaHCO_3 로 세척하였고 용매를 MgSO_4 로 건조시켰다. 용매는 여과시킨 후 진공 상태에서 제거하였다. 잔여물은 적절한 비율의 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 를 용리제로 사용하여 실리카겔 크로마토그래피로 정제하고 비스-에폭사이드 단량체를 분리하였다.

[0109] 1-3: 14-크라운-4 에테르 에폭시-중합

[0110] CE-비스 에폭사이드 단량체(2 당량, 1 mmol) 및 디아민 경화제(1 당량, 0.5 mmol)를 PEG(10~50중량%)와 혼합하여 균질한 혼합물을 수득하였다. 혼합물을 유리 몰드(mold)로 옮긴 후 150°C 에서 3시간동안 열로 경화시켜 에폭시 폴리머를 생성하였다. 생성된 에폭시 폴리머를 냉각시킨 후, PEG 기공유도물질(porogen)을 완전히 제거하기 위해 물, 메탄올(methanol) 및 아세톤(acetone)으로 세척하였다. 수지(resins)를 0.1 N HCl로 세척하고, 24시간 동안 물로 안정화시킨 후 배치 흡착 실험(batch adsorption experiments) 전에 진공 건조시켰다(도 1).

[0112] 실험예 1: 기공유도물질(PEG 400) 함량에 따른 효과 확인

[0113] 기공유도물질 PEG 400 함량에 따른 CE-에폭시 폴리머 수지 수율을 분석하고 그 결과를 표 1에 나타내었다(R1: DB14C4-에폭시 폴리머 수지, R2: TB14C4-에폭시 폴리머 수지)

표 1

[0114] CE-에폭시 폴리머 수지 수율에 대한 기공유도물질 PEG 400 함량에 따른 효과

Entry	CE bis-epoxide/ PEG wt.% (g/g)	CE bis-epoxide, mmol	Diamine hardener*, mmol	Resin yield, %
1	50	1 mmol	0.5 mmol	R1 80.2
2	33	1 mmol	0.5 mmol	R1 91.1
3	25	1 mmol	0.5 mmol	R1 98.6
4	20	1 mmol	0.5 mmol	R1 96.5
5	15	1 mmol	0.5 mmol	R1 51.0
6	10	1 mmol	0.5 mmol	R1 38.5
7	50	1 mmol	0.5 mmol	R2 81.3
8	33	1 mmol	0.5 mmol	R2 88.8
9	28	1 mmol	0.5 mmol	R2 94.8
10	25	1 mmol	0.5 mmol	R2 83.8
11	20	1 mmol	0.5 mmol	R2 84.2
12	14	1 mmol	0.5 mmol	R2 69.6

*디아민 경화제로 4,4'-메틸렌비스사이클로헥실아민을 사용하였고 150°C 에서 3시간 동안 열경화함.

[0115] 거대 다공성을 갖는 가교된 CE-에폭시 폴리머 수지는 도 2와 같이 합성될 수 있다. 일반적인 에폭시 수지는 경질(rigid)이지만, PEG 400과 같은 기공유도물질을 첨가함에 따라 다공성의 수지를 제조할 수 있다. 따라서 본 발명에서 가장 중요한 기준은 기공유도물질의 함량으로, 이는 CE 에폭시 수지에 생성되는 기공(porous)의 양을 결정한다. CE 에폭시 수지는 10~50중량%의 PEG(CE-비스에폭사이드/PEG 400)로 합성하였다. DB14C4-비스에폭사이드를 사용한 R1은 20~33중량%의 PEG를 사용한 경우에 좋은 수준으로 가교가 이루어졌다. 50중량%의 PEG로 제조한 수지는 매우 경질이었으며, >15중량%의 PEG로 제조한 수지는 PEG를 제거하면 쉽게 부서졌다. TB14C4-비스에폭사이드의 경우에도 유사한 결과를 확인할 수 있었으나, 14중량%의 PEG를 사용한 경우에는 매우 유연한 수지를 얻을 수 있었다. 분자량이 다른 PEG(MW 200~1000)를 기공유도물질로 사용할 수 있으나 분자량이 >1000인 PEG의 경우에는 세척하는 동안 제거되기 어려울 수 있다.

[0117] 실험예 2: 디아민 경화제에 따른 효과 확인

[0118] 도 3에서는 경화에 사용되는 디아민 경화제의 효과를 보여주고 있다. 도 3을 참고하면, DB14C4-비스 에폭사이드 에폭시 중합에서, 고리형 경화제인 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실아민)(4,4'-methylenebis(cyclohexylamine))로 경화한 Ra가 선형 디아민 경화제인 1,5-디아미노펜테인(1,5-diaminopentane)로 경화한 Rb 및 방향족 디아민 경화제인 4,4-디아미노디페닐메테인(4,4-diaminodiphenylmethane)로 경화한 Rc보다 좋은 경화 형태를 보였다. TB14C4 비스-에폭사이드 경화에서는, 모든 디아민 경화제가 투명한 수지를 제조하였는데 이는 수지의 높은 비결정질(amorphous) 구조 때문인 것으로 보인다. 다른 형태의 디아민을 경화제로 사용할 수 있는데, 이때 열 특성이 다른 크라운 에테르 수지를 제조할 수 있다.

[0119]

[0120] **실험예 3: 14-크라운-4 에테르 에폭시 폴리머 수지의 물성 분석**

[0121] 도 4에서는 FTIR로 크라운 에테르의 기능을 분석한 결과를 보여주고 있다. 도 4를 참고하면, 크라운 에테르 신축 진동인 ν_{C-O} 및 ν_{C-H} 는 중합 후에도 날카로운 피크($1150-1070\text{ cm}^{-1}$ 및 $3000-2840\text{ cm}^{-1}$)를 보이는데, 이는 R1 및 R2의 크라운 에테르 구조가 변하지 않았음을 의미한다. ν_{C-H} 의 신축 진동 및 굽힘 진동은 $3058-3062\text{ cm}^{-1}$ 및 $950-810\text{ cm}^{-1}$ 에서 두드러지는데 이는 R1 및 R2에서 에폭사이드기와 방향족기가 존재하기 때문이다. 그러나 중합 후에도 여전히 에폭사이드기의 피크($950-810\text{ cm}^{-1}$)를 볼 수 있는데, 이는 방향족기의 진동이 에폭사이드 신축과 겹치기 때문이다. 남아있는 -NH 또는 -NH₂의 신축 진동은 겹쳐진 피크들로 인해 관찰할 수 없었다. Near IR을 이용한 추가적인 분석은 중합 후 -NH 또는 에폭사이드 잔기 피크를 기반으로 한 가교 정도를 추정할 수 있는 적합한 데이터를 제공할 수 있다.

[0123]

도 5는 흡습능(water capacity) 및 팽창능(volume expansion)의 결과를 나타낸다. 도 5를 참고하면, DB14C4-에폭시 폴리머 수지(R1) 중 경우 PEG의 함량이 25중량%인 수지가 가장 높은 흡습능($0.28\text{ H}_2\text{O/g R1}$) 및 수화팽창(hygroscopic expansion, 59%)을 보였다. 한편 TB14C4-에폭시 폴리머 수지(R2) 중 PEG의 함량이 28중량%인 수지가 가장 높은 흡습능($0.13\text{ H}_2\text{O/g R2}$) 및 수화팽창(38%)을 보였다. 크라운 에테르 활성 자리와 착물을 형성하는 목적 금속의 용이한 확산을 위해, 높은 흡습능을 갖는 수지를 흡착제에 적용하는 것이 중요하다.

[0125]

도 6에서는 FE-SEM으로 분석한 R1 및 R2 수지의 형태를 보여주고 있다. R2는 R1에 비해 더 거친 표면을 갖는 것을 확인할 수 있는데, 이는 기공을 많이 함유하고 있기 때문이다. 추가로, BET 분석을 통해 수지의 표면적과 다공성 정도를 확인하였다. X-선 작은 각 산란(small angle X-ray scattering(SAXS))을 통해서도 중합과정에서 형성되는 서로 다른 수지 형태를 확인할 수 있다.

[0127]

도 7a는 TGA 분석결과이다. 도 7a를 참고하면, TGA 온도기록도(thermograms)를 통해 R1a 수지의 분해 온도가 PEG 함량이 감소함에 따라 366°C , 367°C , 368°C 및 369°C 로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, DSC 온도기록도에서는 R1a의 Tg가 52°C - 56°C 로 나타났는데, 이는 방향족 CE의 적층으로 인해 결정성 중합체 구조를 포함하고 있다는 것을 시사한다(도 7b). 도 7c에서는 R2a 수지의 분해 온도가 PEG 함량이 감소함에 따라 368°C , 367°C , 369°C 및 375°C 로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, DSC 온도기록도에서는 PEG 50중량%인 R2a의 Tg가 52°C 로 나타났다. PEG 함량이 높아질수록 결정성 구조가 나타나지 않았는데 이는 도 7d에 나타난 바와 같이 CE의 부피가 큰 구조로 인해 중합체가 비결정질 구조가 되는 것을 시사한다.

[0129]

[0130] **실험예 4: 리튬 이온 흡착 실험**

서로 다른 수지로 사전 흡착 실험을 진행한 결과 PEG 28중량%의 R2 수지가 가장 높은 선택성을 보였는데 이는 TB14C4의 부피가 큰 서브유닛의 효과 때문인 것으로 보여진다. 도 8에서 나타난 바와 같이, 리튬 이온에 대한 높은 리튬 선택성은 R1 및 R2 수지에서 모두 관찰할 수 있었다. DB14C4-에폭시 폴리머 수지 중 PEG 25중량%를 이용하여 제조된 수지(R1a)가 가장 높은 리튬 이온 흡착능($0.38\text{ mmol Li}^+/\text{g R1}$)과 선택성($\alpha_{\text{Li/Na}}=95$ 및 $\alpha_{\text{Li/K}}=551$)을 보였다. 한편 TB14C4-에폭시 폴리머 수지 중에서는 PEG 28중량%를 이용하여 제조된 수지가 가장 높은 리튬 이온 흡착능($0.68\text{ mmol Li}^+/\text{g R2}$)과 선택성($\alpha_{\text{Li/Na}}=1478$ 및 $\alpha_{\text{Li/K}}=3165$)을 보였다.

[0132]

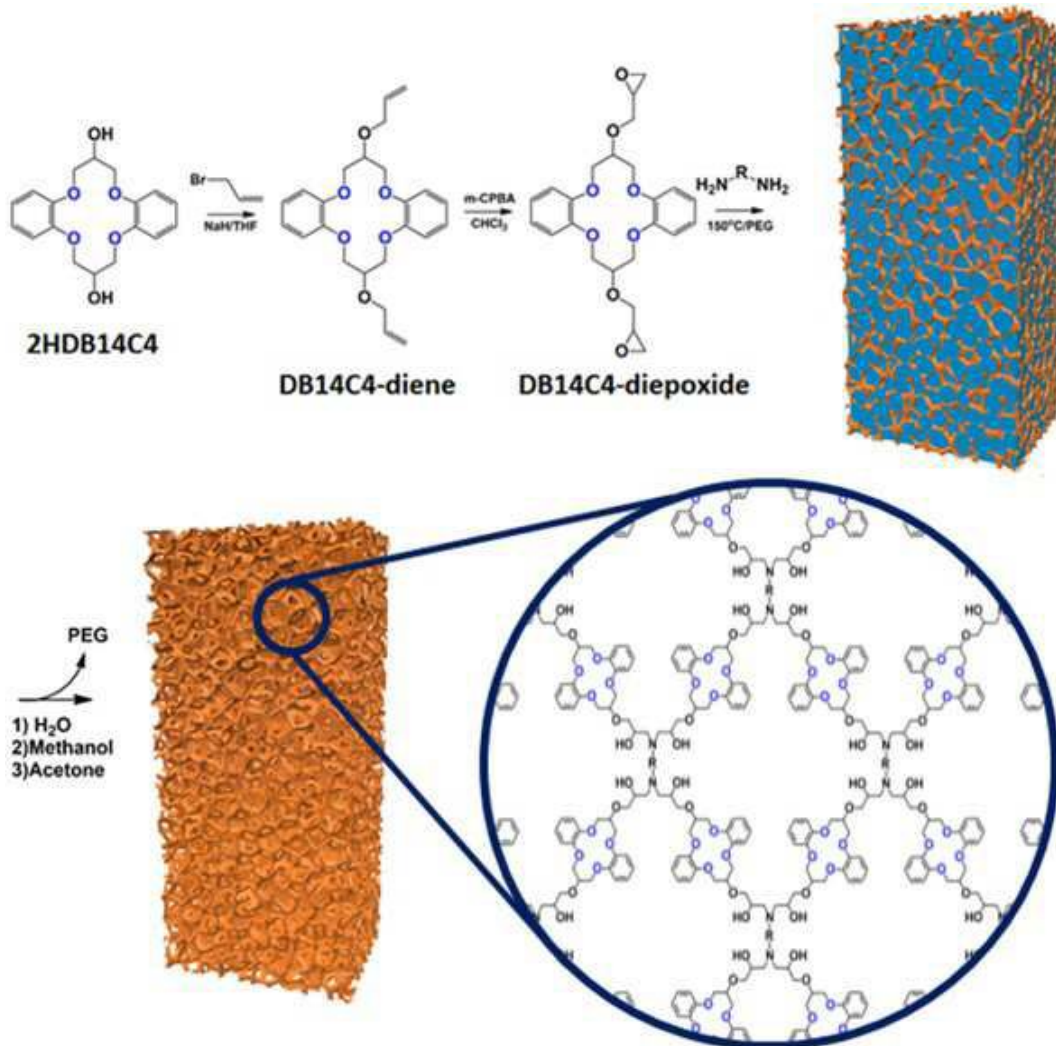
실험예 5: 합성된 화합물의 구조 분석

- [0133] 1) DB14C4-디엔 중간체
- [0134] 2HDB14C4(8.3 g, 25 mmol)를 알릴 브로마이드(8 g, 63 mmol)와 반응시켜 제조한 DB14C4-디엔을 용리제로 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(10:1)$ 을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 $R_f=0.58$ 인 8.75 g(85%)의 연한 노란색 액체를 얻었다.
- [0135] IR (ATR): $\nu = 2922, 2871, 1593, 1495, 1464, 1456, 1250, 1208, 1106, 1084, 1044, 1022, 922, 842, 794, 746 \text{ cm}^{-1}$.
- [0136] ^1H NMR ($\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}$):(δ , ppm) 4.12-4.23 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$); 4.28-4.33(m, 6H, $-\text{CH-/-CH}_2\text{-C=}$); 5.20-5.25(m, 2H, $=\text{CH}_2$); 5.30-5.40(m, 2H, $=\text{CH}_2$); 5.92-6.03(m, 2H, $-\text{CH=C}$); 6.95-7.01(m, 8H, $-\text{ArH}$).
- [0137] ^{13}C NMR($\text{CDCl}_3, 100\text{MHz}$):(δ , ppm) 69.21, 70.21, 71.28, 71.56, 75.35, 76.50, 76.78, 77.10, 77.41, 117.08, 117.40, 122.76, 134.19, 149.02, 149.06.
- [0138] HRMS (ESI-TOF), m/z calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Na}^+$:435.1784[M+Na] $^+$;found:435.1783.
- [0140] 2) TB14C4-디엔 중간체
- [0141] 2HTB14C4(8.5 g, 25 mmol)를 알릴 브로마이드(8 g, 63 mmol)와 반응시켜 제조한 TB14C4-디엔을 용리제로 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(10:1)$ 을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 $R_f=0.53$ 인 9.4 g(90%)의 투명한 액체(clear liquid)를 얻었다.
- [0142] IR (ATR): $\nu = 2976, 2924, 2871, 1499, 1457, 1364, 1257, 1202, 1149, 1110, 1075, 1054, 920, 747 \text{ cm}^{-1}$.
- [0143] ^1H NMR ($\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}$):(δ , ppm) 1.19 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 1.24(s, 6H, $-\text{CH}_3$); 3.55-3.59(m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-}$); 3.73-3.78(m, 1H, $-\text{CH}_2\text{-}$); 3.82-3.88(m, 1H, $-\text{CH}_2\text{-}$); 3.95-3.99(m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH-}$); 4.01-4.09(m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH-}$); 4.17-4.23(m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$); 5.15-5.17(m, 1H, $=\text{CH}_2$); 5.18-5.19(m, 1H, $=\text{CH}_2$); 5.27-5.29(m, 1H, $=\text{CH}_2$); 5.31-5.34(m, 1H, $=\text{CH}_2$); 5.89-5.99(m, 2H, CH=); 6.92-7.24(m, 4H, $-\text{ArH}$).
- [0144] ^{13}C NMR($\text{CDCl}_3, 100\text{MHz}$):(δ , ppm) 19.67, 22.67, 63.35, 69.66, 71.22, 71.57, 77.36, 80.97, 116.82, 117.71, 122.68, 135.17, 149.63.
- [0145] HRMS (ESI-TOF), m/z calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Na}^+$:443.2410[M+Na] $^+$;found:443.2410.
- [0147] 3) DB14C4-비스에폭사이드 단량체
- [0148] DB14C4-디엔(8.24 g, 20 mmol)을 *m*-CPBA(8.6 g, 50 mmol)와 반응시켜 제조한 DB14C4-비스에폭사이드를 용리제로 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(5:1)$ 을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 $R_f=0.51$ 인 7.8 g(88%)의 투명한 액체를 얻었다.
- [0149] IR (ATR): $\nu = 3062, 2992, 2925, 2876, 1598, 1495, 1464, 1250, 1206, 1108, 1079, 1042, 1020, 906, 841, 795, 747 \text{ cm}^{-1}$.
- [0150] ^1H NMR ($\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}$):(δ , ppm) 2.64-2.67 (m, 2H, $-\text{O-CH}_2\text{-}$); 2.80-2.84(m, 2H, $-\text{O-CH}_2\text{-}$); 3.18-3.22(m, 2H, $-\text{CH-O-}$); 3.57-3.61(m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-}$); 3.94-4.02(m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-}$); 4.11-4.24(m, 6H, $-\text{CH}_2\text{-}$); 4.26-4.35(m, 4H, $-\text{CH-/-CH}_2\text{-}$); 6.93-7.01(m, 8H, $-\text{ArH}$).
- [0151] ^{13}C NMR($\text{CDCl}_3, 100\text{MHz}$):(δ , ppm) 44.42, 50.91, 69.18, 71.13, 71.14, 75.31, 76.77, 76.82, 77.40, 117.38, 122.75, 134.57, 149.00.
- [0152] HRMS (ESI-TOF), m/z calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Na}^+$:467.1682[M+Na] $^+$;found:467.1599.

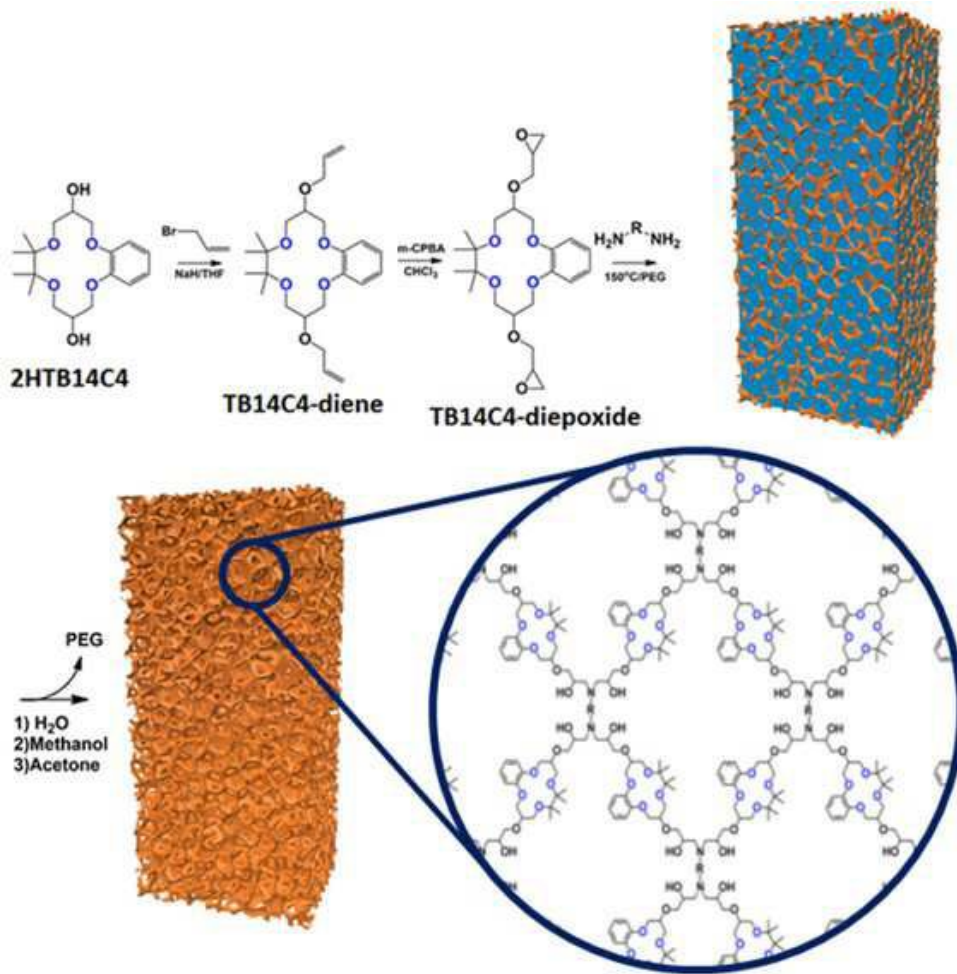
- [0154] 4) TB14C4-비스에폭사이드 단량체
- [0155] TB14C4-디엔(8.4 g, 20 mmol)을 *m*-CPBA(8.6 g, 50 mmol)와 반응시켜 제조한 TB14C4-비스에폭사이드를 용리제로 CHCl₃/MeOH(5:1)을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 $R_f=0.51$ 인 7.5 g(83%)의 투명한 액체를 얻었다.
- [0156] IR (ATR): $\nu = 3059, 2985, 2980, 2929, 2875, 1499, 1469, 1365, 1296, 1256, 1201, 1148, 1134, 1109, 1074, 907, 850, 750 \text{ cm}^{-1}$.
- [0157] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz): (δ , ppm) 1.09 (s, 6H, -CH₃); 1.22(s, 6H, -CH₃); 2.60-2.64(m, 2H, -CH₂-); 2.75-2.78(m, 2H, -CH₂-); 3.13-3.17(m, 2H, -CH-); 3.54-3.58(m, 2H, -CH₂-); 3.61-3.66(m, 2H, -CH₂-); 3.74-3.85(m, 4H, -CH-CH₂-); 3.89-4.06(m, 6H, -CH-CH₂-); 6.85-6.95(m, 4H, -ArH).
- [0158] ¹³CNMR(CDCl₃, 100MHz): (δ , ppm) 19.65, 23.39, 44.47, 51.02, 51.05, 63.35, 63.49, 63.61, 69.58, 69.61, 69.70, 70.78, 71.08, 71.16, 71.22, 78.69, 78.77, 80.95, 81.00, 81.08, 117.74, 117.79, 117.89, 122.78, 122.84, 122.87, 149.41.
- [0159] HRMS (ESI-TOF), m/z calculated for C₂₄H₃₆O₈Na⁺: 475.2308[M+Na]⁺; found: 475.2307.
- [0161] 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 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

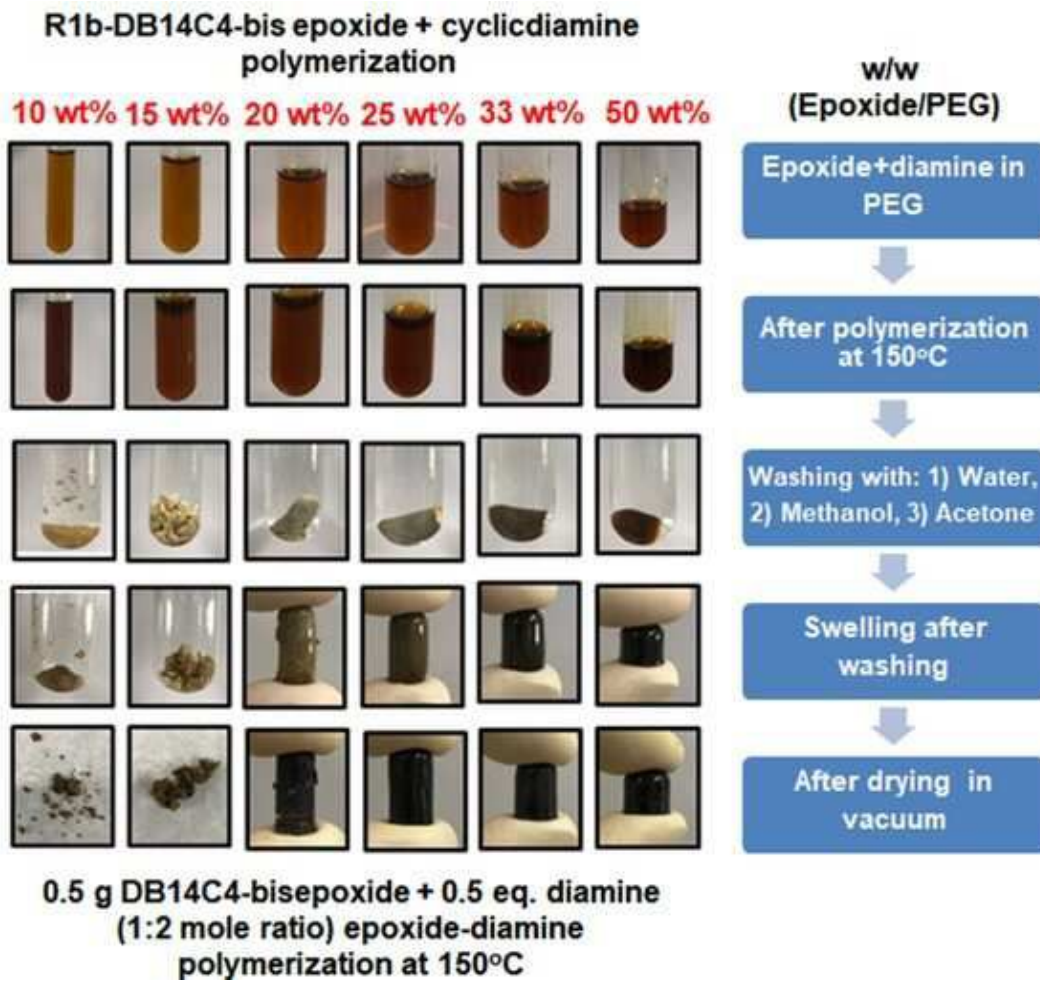
도면1a



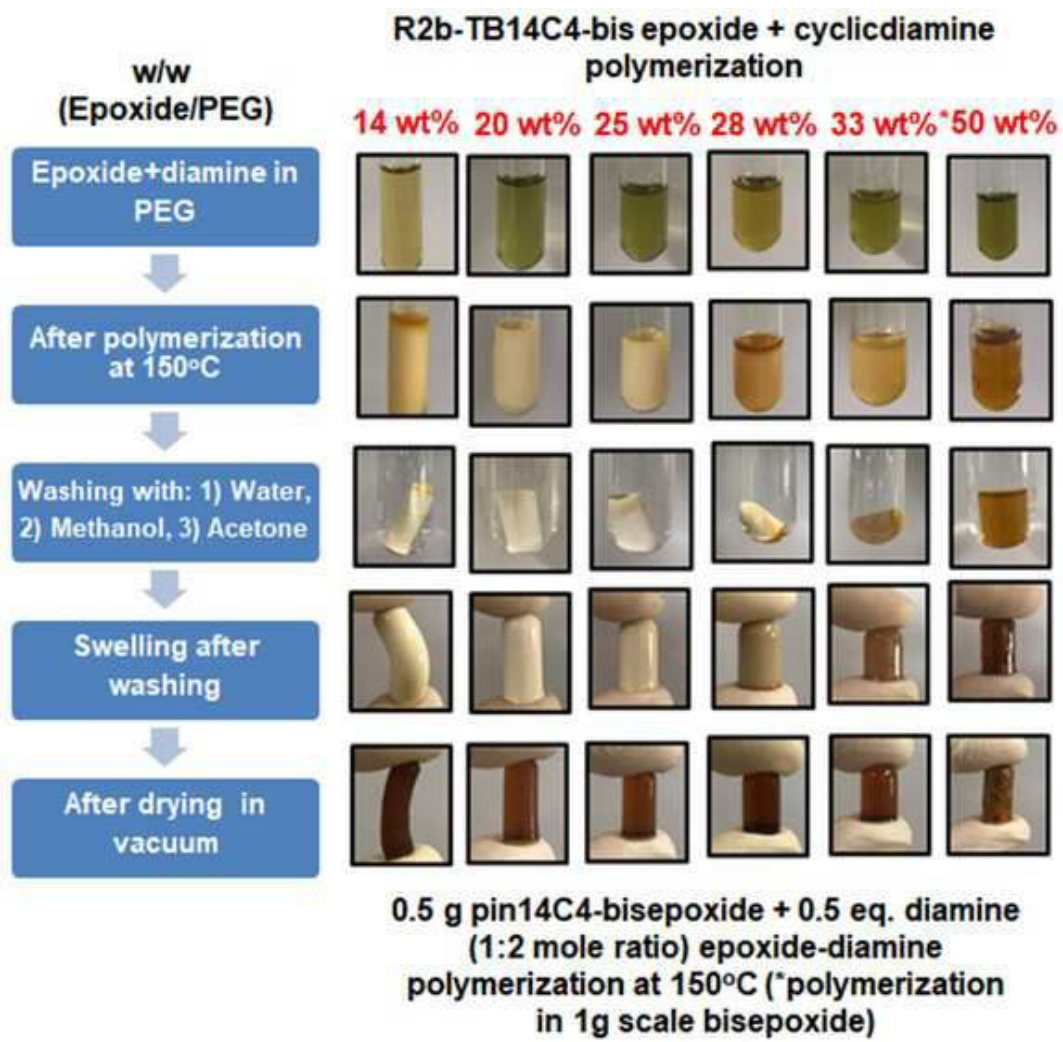
도면1b



도면2a

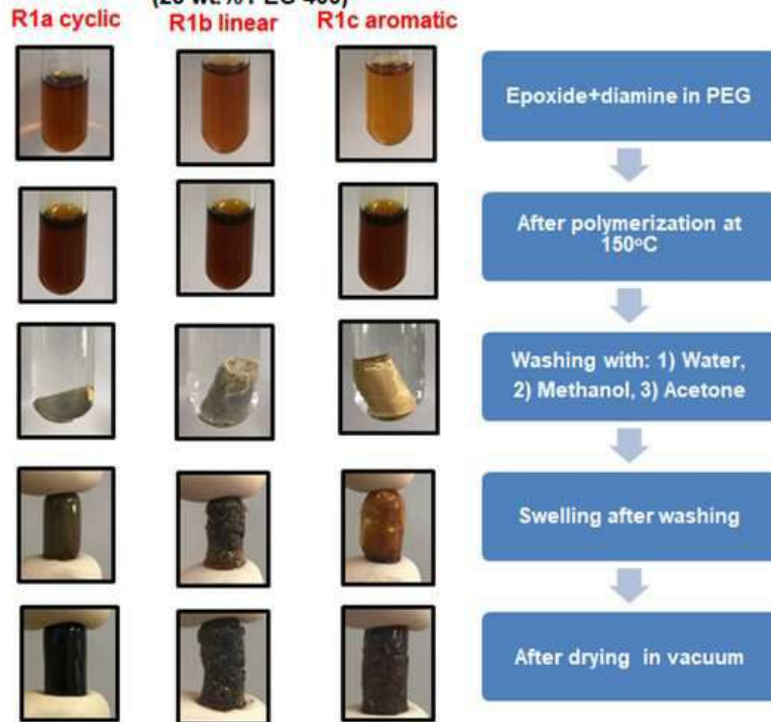


도면2b



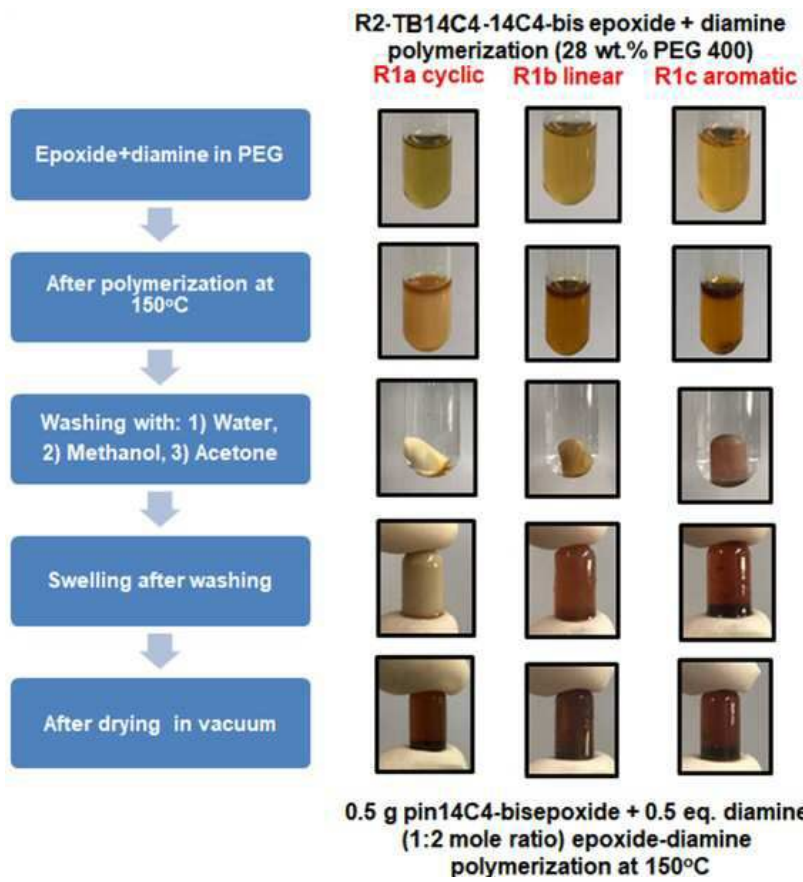
도면3a

R1-DB14C4-14C4-bis epoxide + diamine polymerization
(25 wt.% PEG 400)

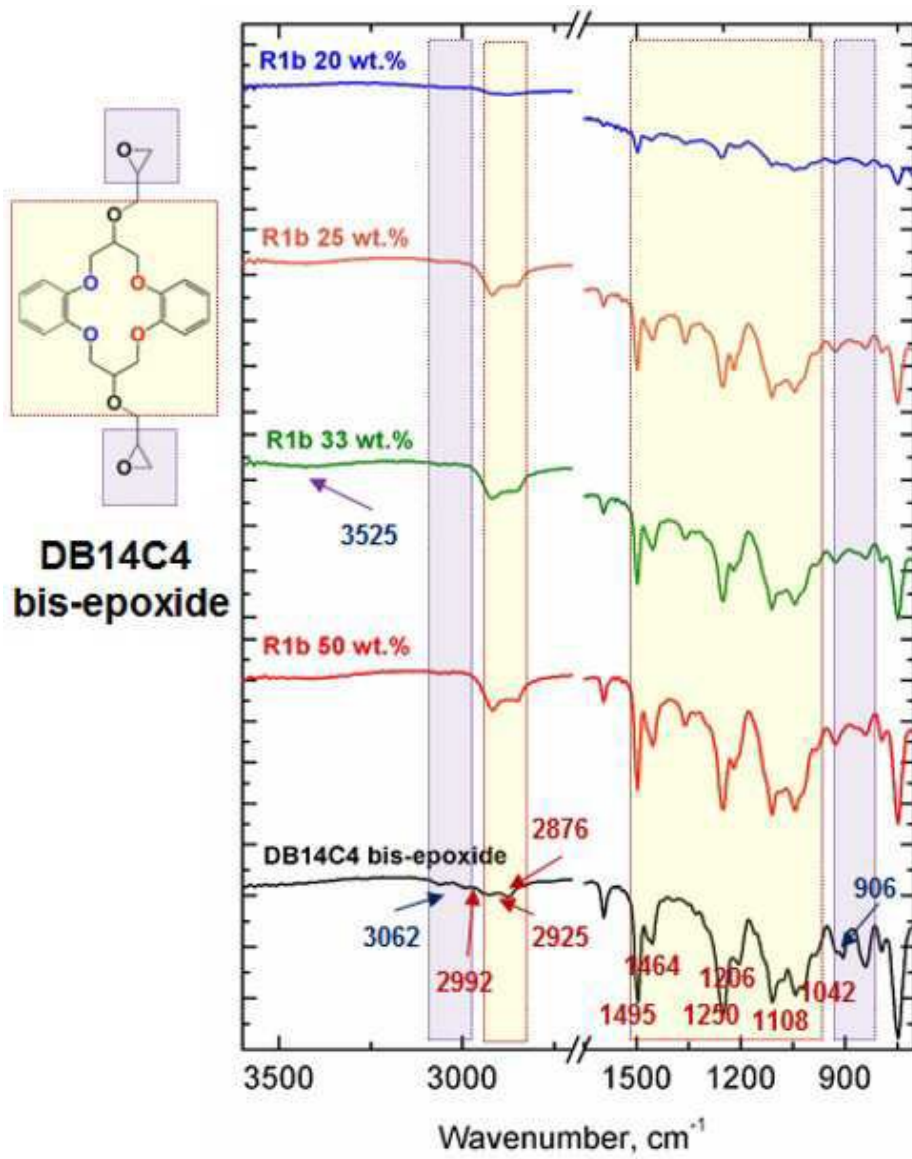


0.5 g DB14C4-bisepoxide + 0.5 eq. diamine
(1:2 mole ratio) epoxide-diamine
polymerization at 150°C

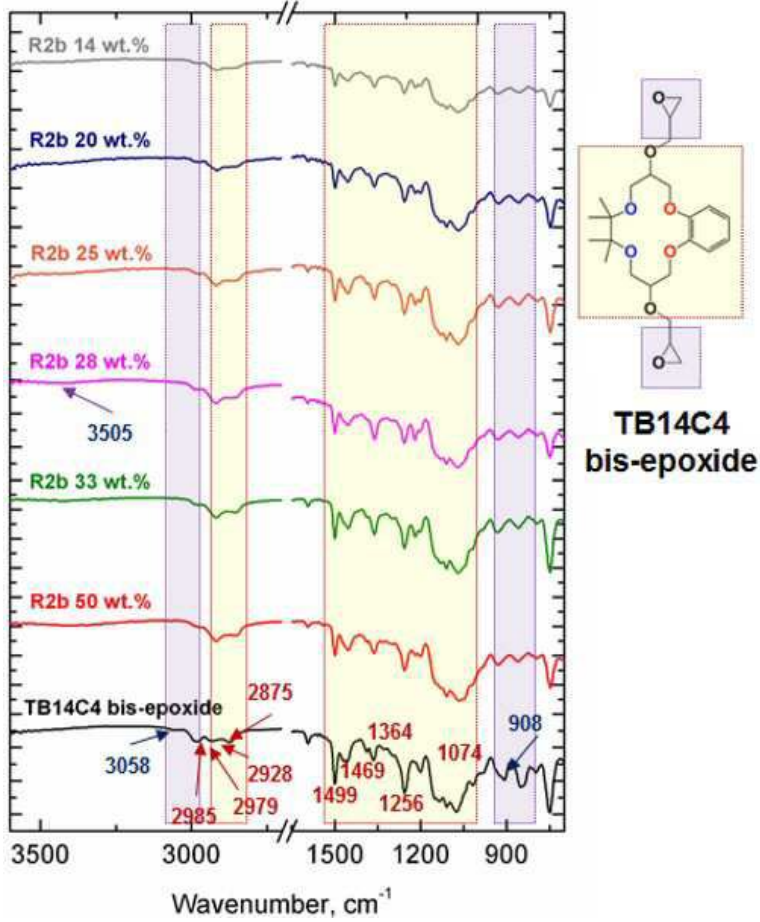
도면3b



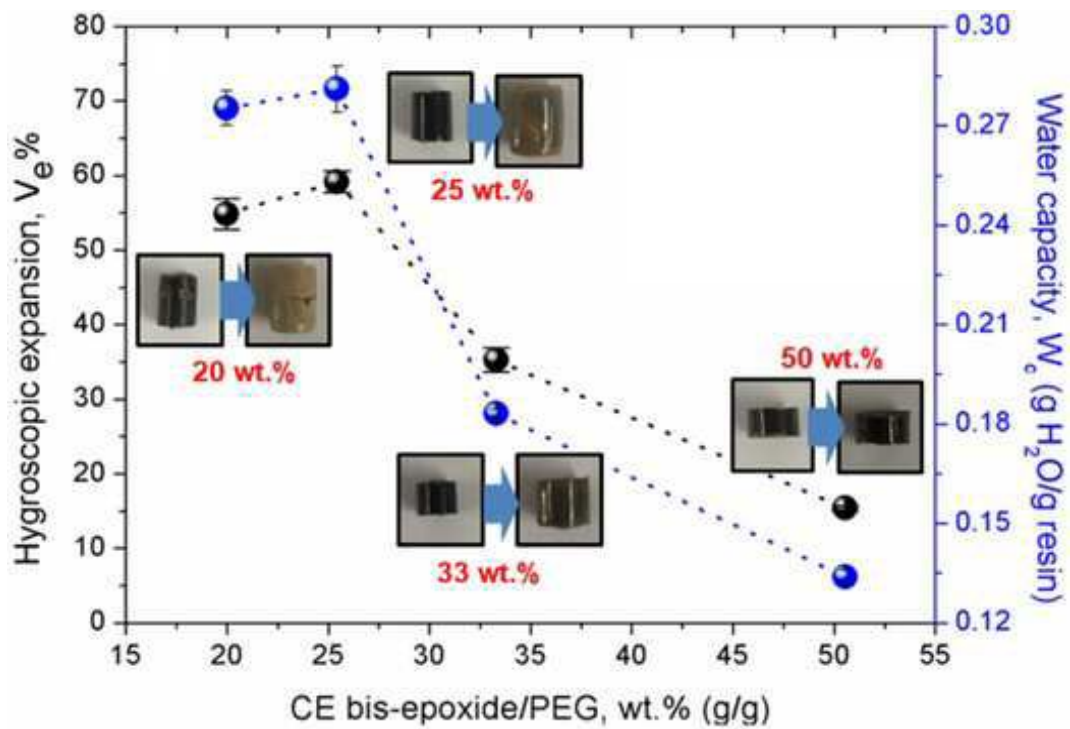
도면4a



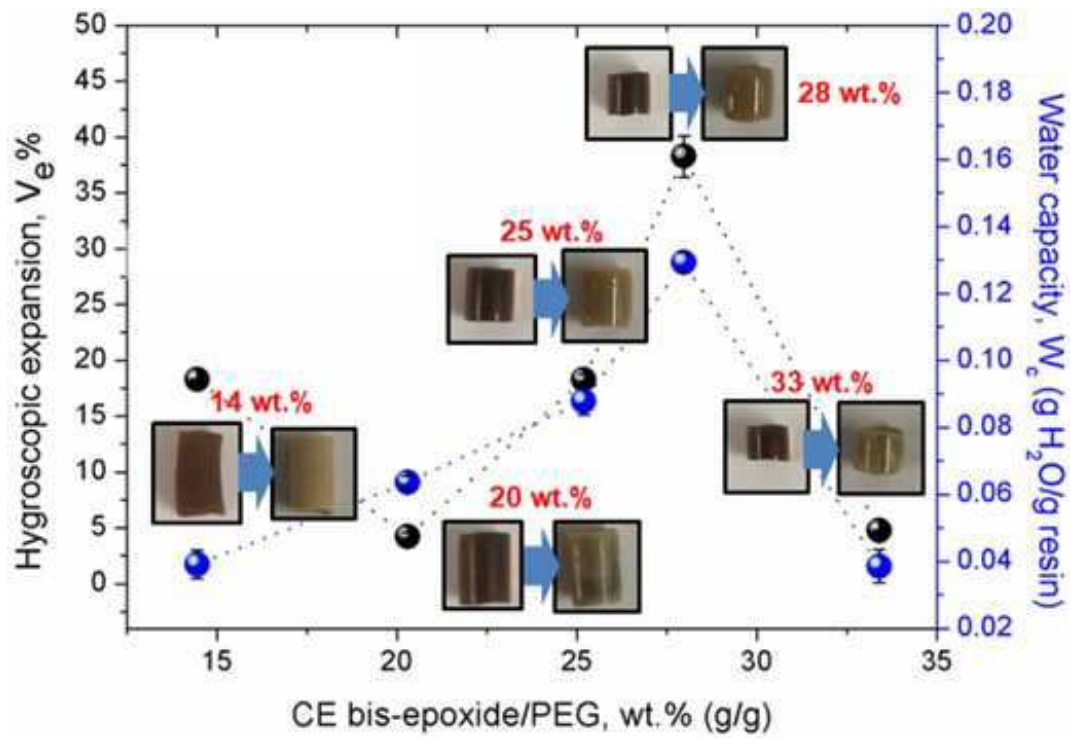
도면4b



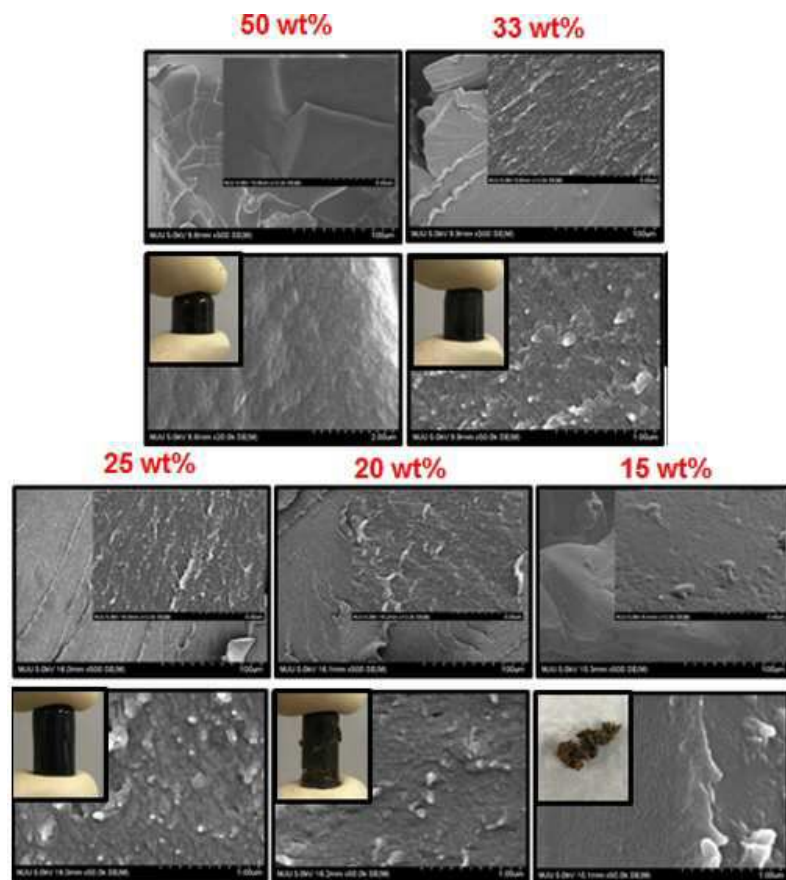
도면5a



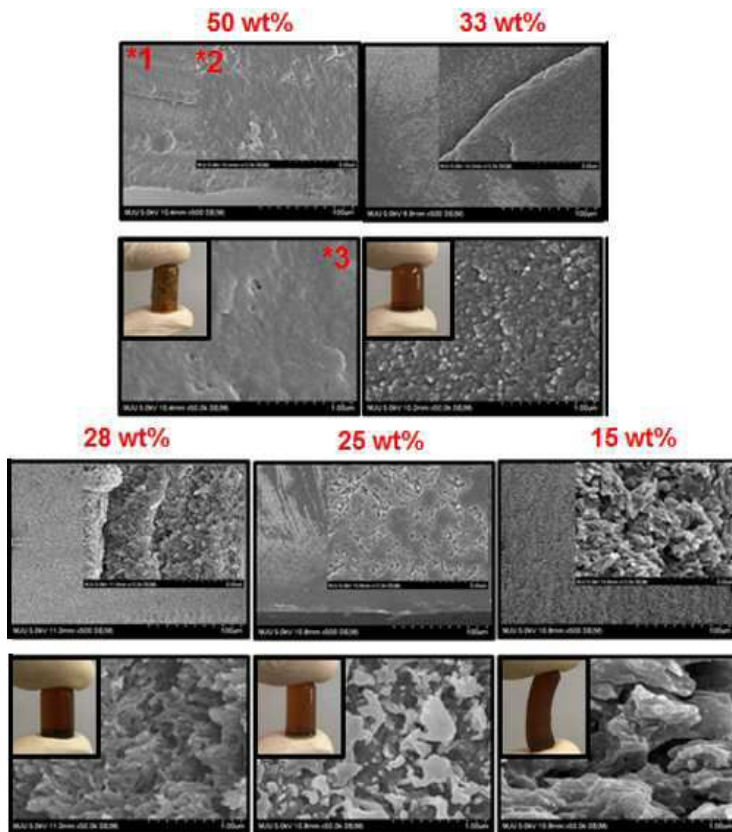
도면5b



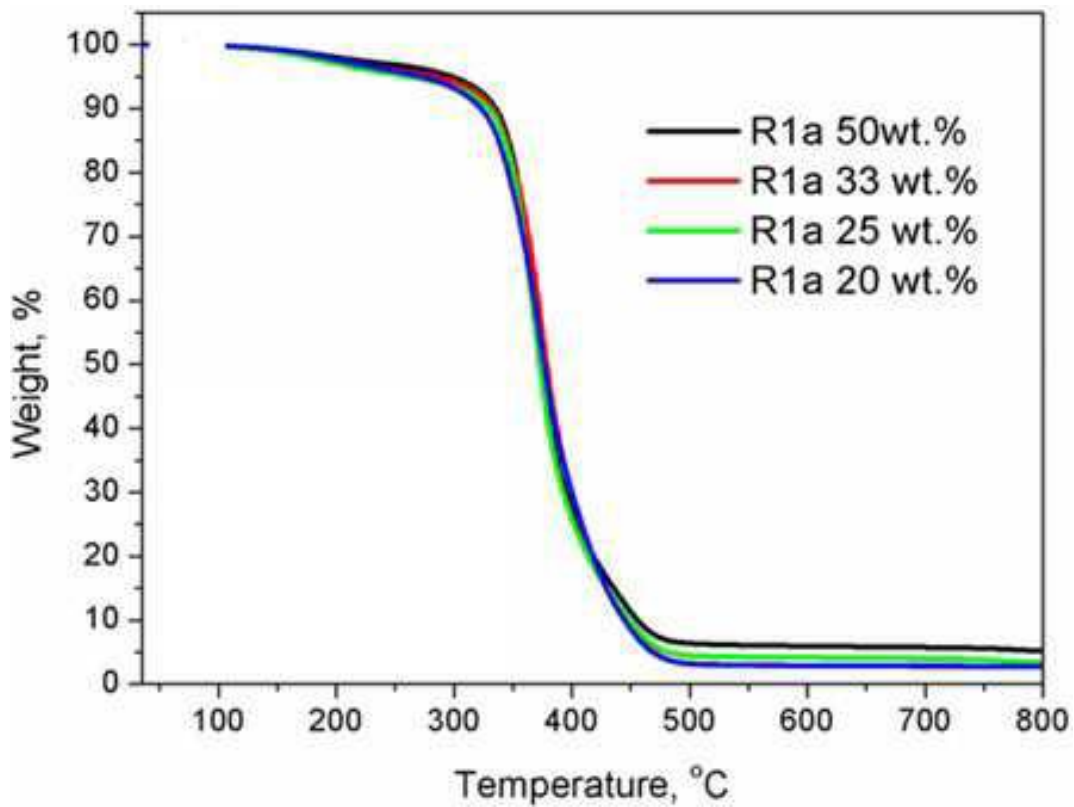
도면6a



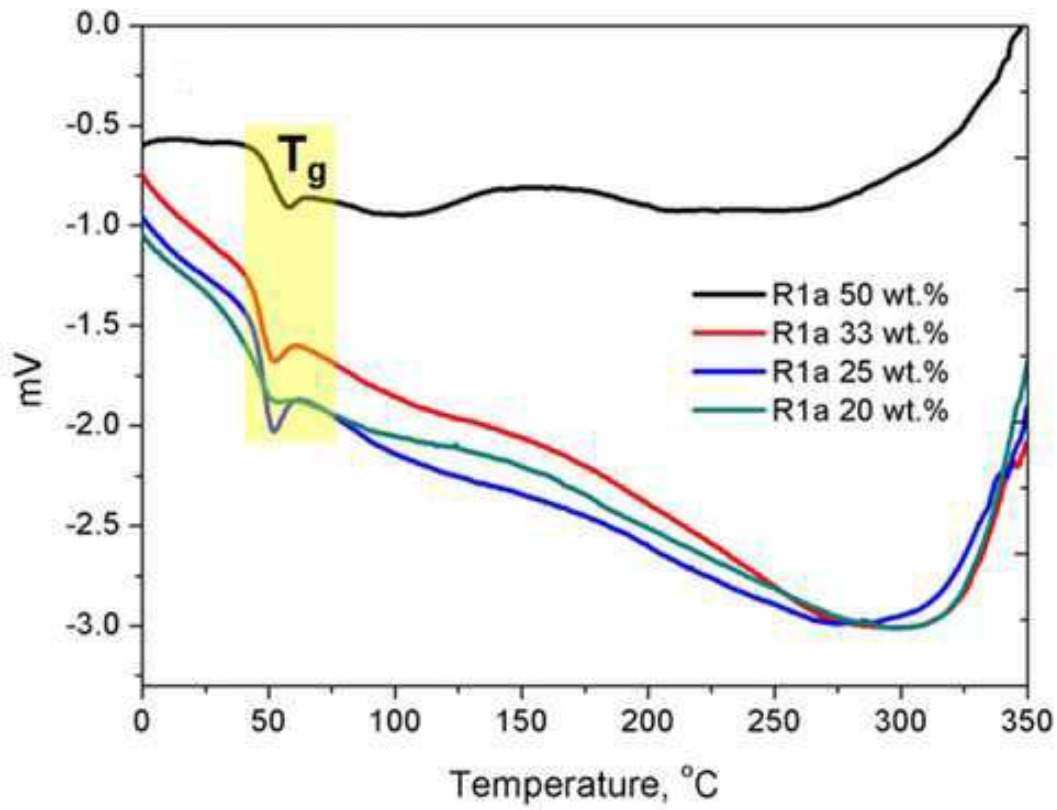
도면6b



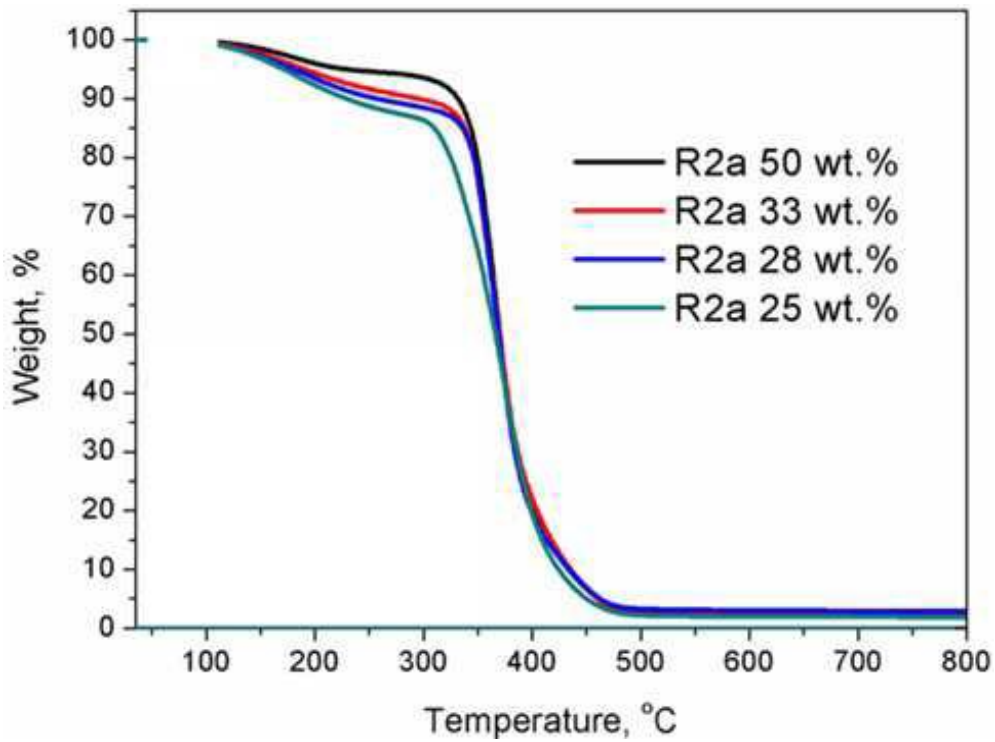
도면7a



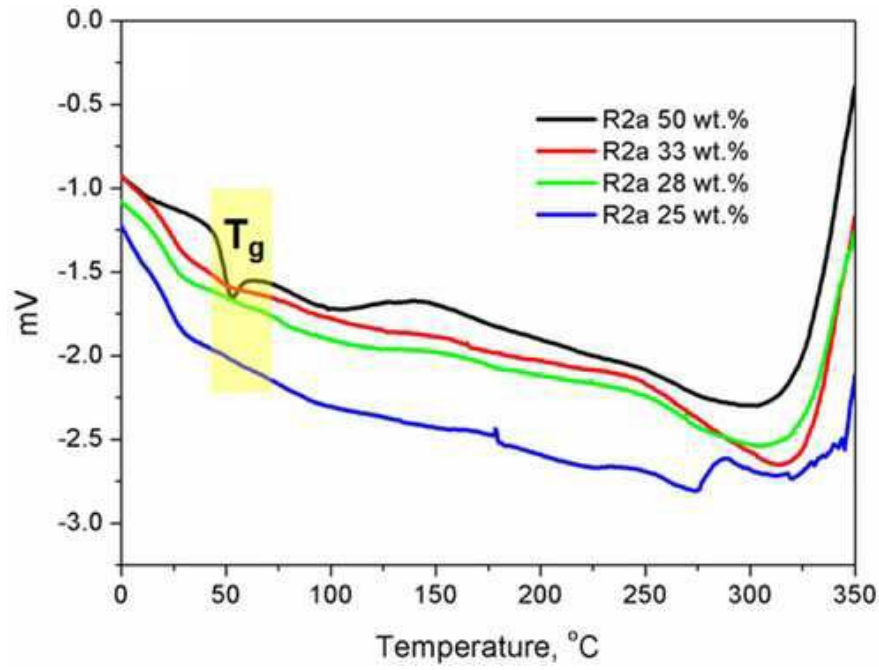
도면7b



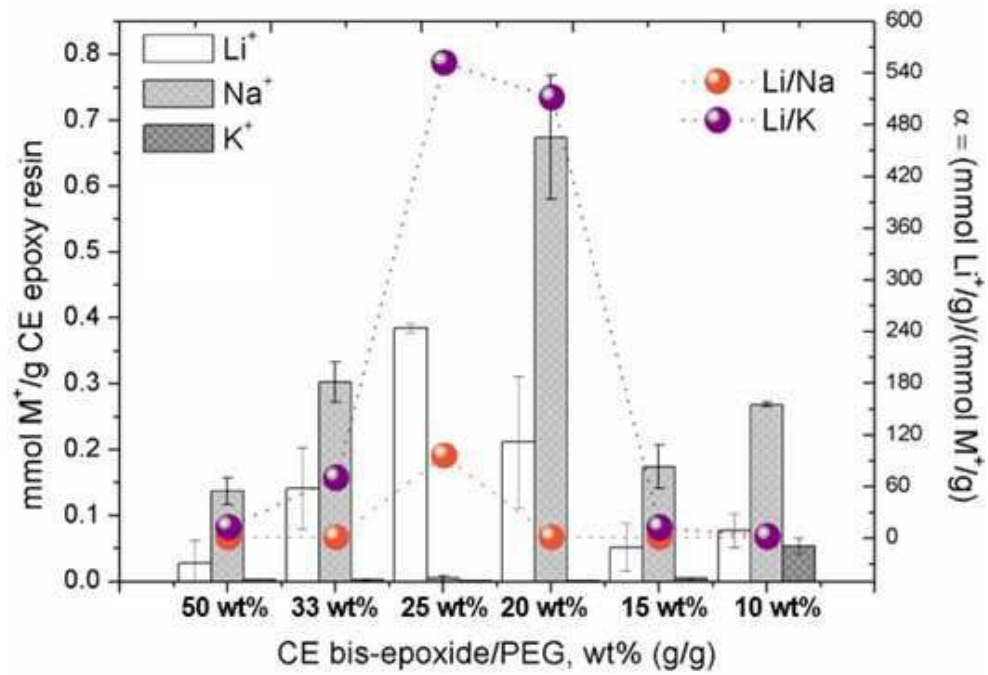
도면7c



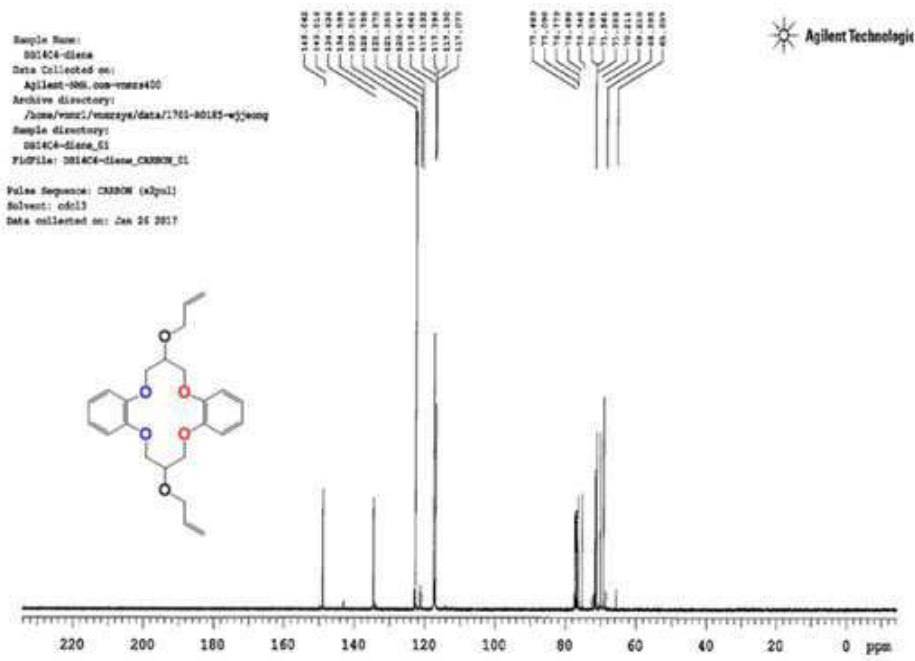
도면7d



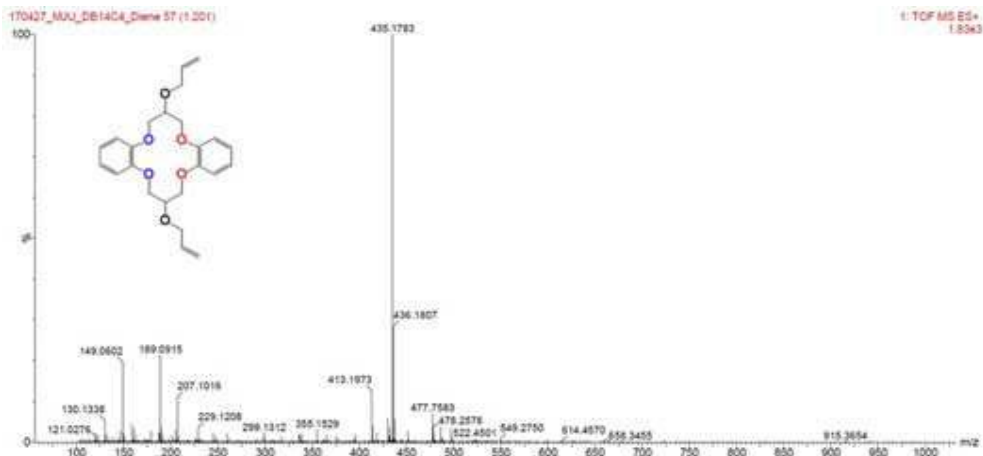
도면8a



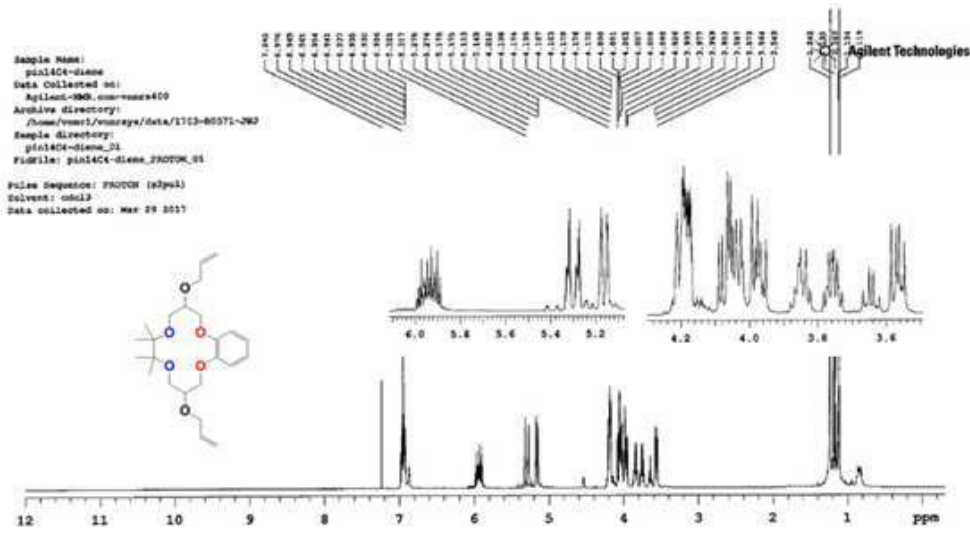
도면10



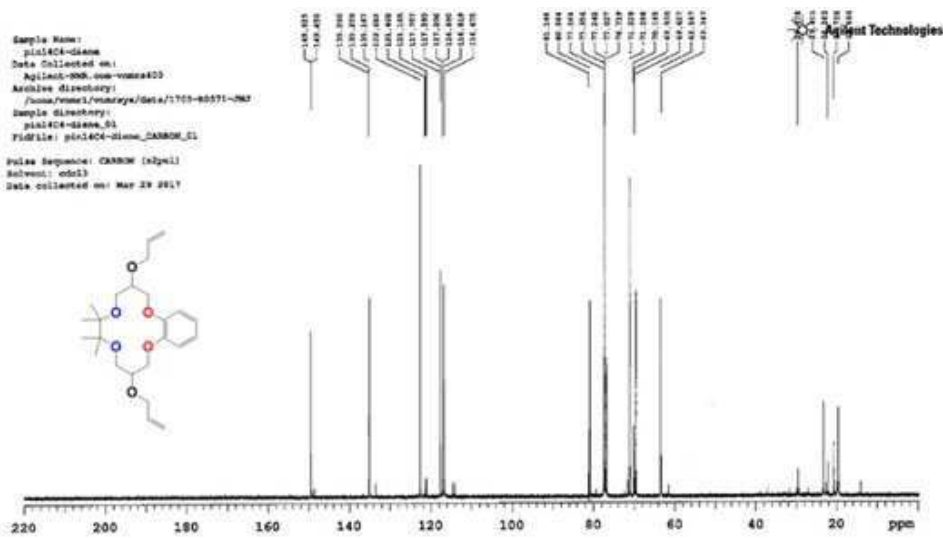
도면11



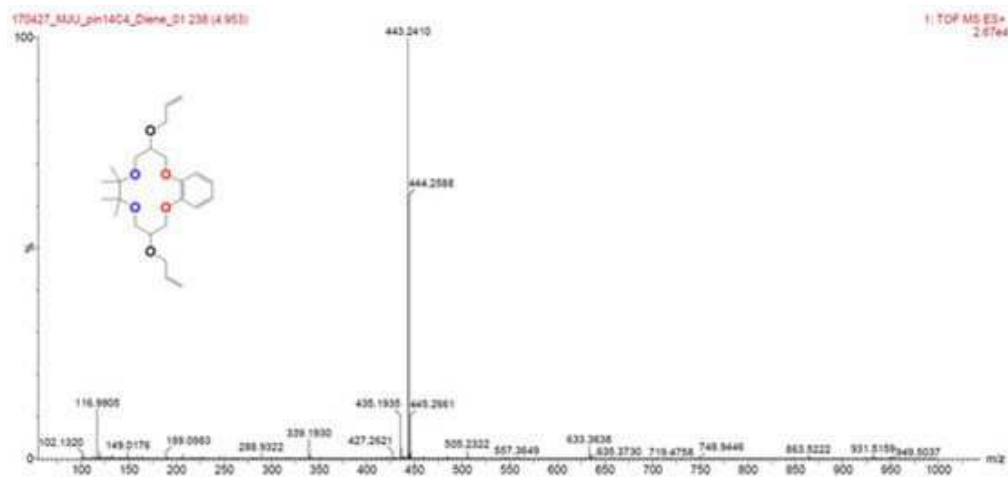
도면12



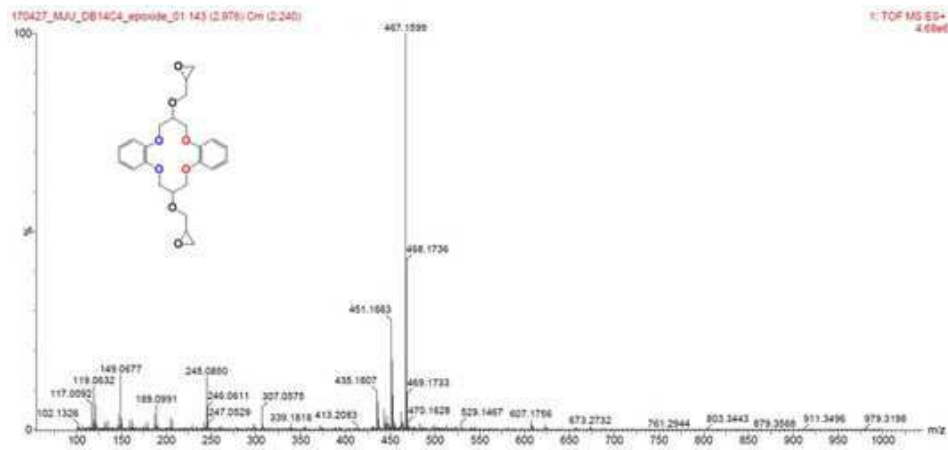
도면13



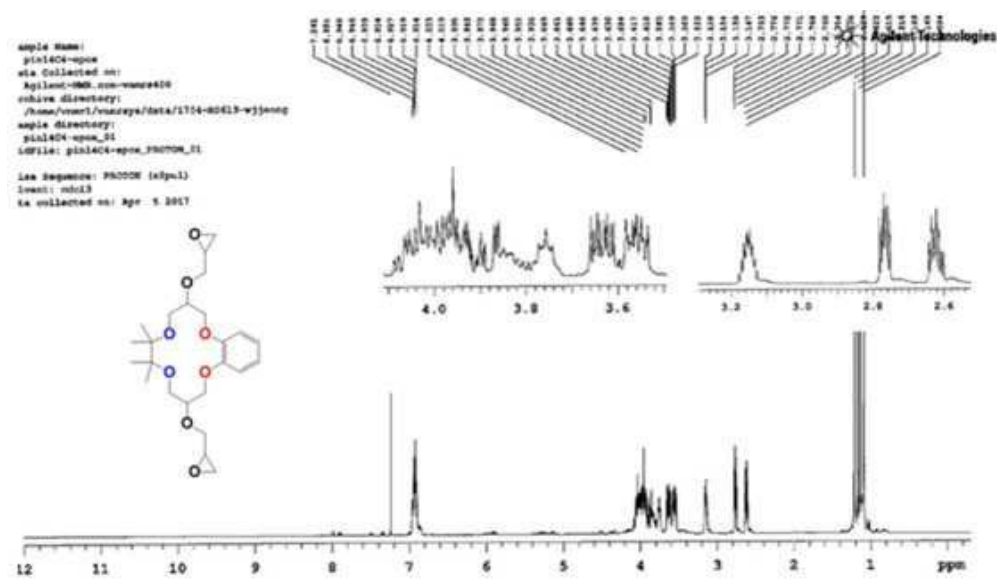
도면14



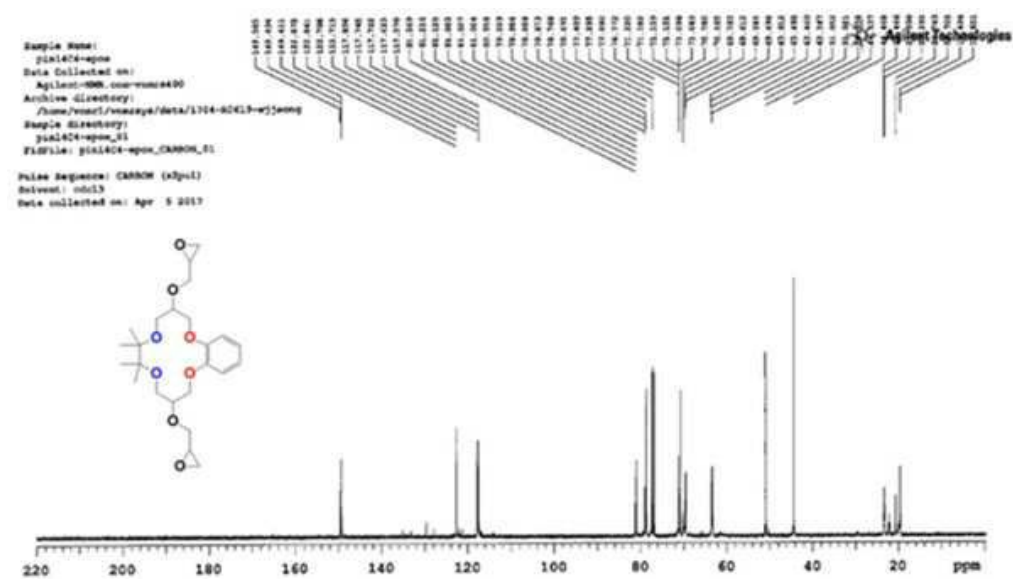
도면17



도면18



도면19



도면20

