(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0105946
(43) 공개일자 2024년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/24 (2006.01) *C08F 8/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 214/24 (2013.01)
C08F 8/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0188446
(22) 출원일자 2022년12월29일
심사청구일자 2022년12월29일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
조계용
부산 남구 용소로 45
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 9 항

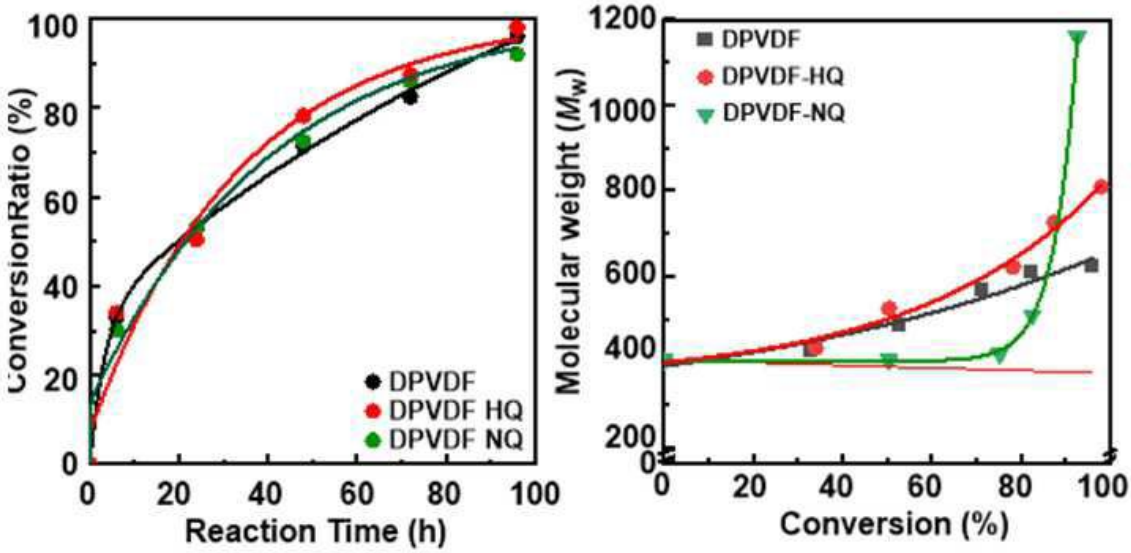
(54) 발명의 명칭 **다기능성 라디칼 스캐빈저를 이용한 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법**

(57) 요 약

본 발명은 다기능성 라디칼 스캐빈저를 이용한 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자, 촉매 및 다기능성 라디칼 스캐빈저를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 교반하여 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자를 합성하는 단계;를 포함하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 방법에 따라 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 분자량을 조절함으로써 물성을 다양하게 조절할 수 있는 바, 고분자의 특성을 효과적으로 제어하여 목적에 맞게 다양한 분야에서 활용될 수 있다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179557
과제번호	20010846
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	바이러스 제거용 나노여과급 바이오 여과모듈 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(주)에코니티
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711156125
과제번호	2020M3H4A3106354
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	반도체/전자산업 유해물질 제거용 반응형 나노복합필터 소재 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자, 촉매 및 다기능성 라디칼 스캐빈저를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 교반하여 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF) 계 고분자를 합성하는 단계를 포함하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자의 물성 조절 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자는,

클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene, CTFE)을 포함하는 공중합체인 것을 특징으로 하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는,

트리에틸아민(triethylamine, TEA)인 것을 특징으로 하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 다기능성 라디칼 스캐빈저는,

하이드로퀴논, 카테콜, 나프토퀴논, 벤조퀴논, 및 안트라퀴논으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자, 촉매 및 다기능성 라디칼 스캐빈저를 혼합하는 단계는,

상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 CTFE 단위, 촉매 및 다기능성 라디칼 스캐빈저가 1 : (1 내지 10) : (0.0001 내지 10)의 몰농도 비로 혼합되어 수행되는 것을 특징으로 하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 물성 조절 방법은,

상기 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자 합성 시, 상기 다기능성 라디칼 스캐빈저로 이의 부반응(side reaction)인 가교 반응을 통해 분자량의 변화를 조절하는 것을 특징으로 하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법.

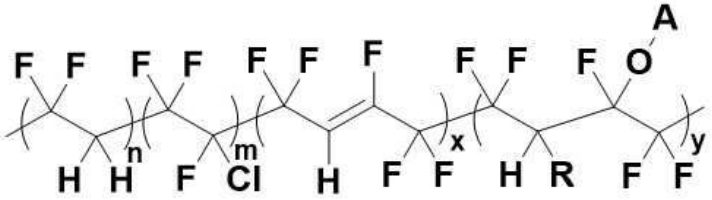
청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자는,

상기 다기능성 라디칼 스캐빈저가 첨가되어 하기 화학식 1의 형태로 표시되는 것을 특징으로 하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법:

<화학식 1>



상기 식에서,

A는 다기능성 라디칼 스캐빈저에서 선택되고,

R은 수소 또는 비닐기를 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 사슬에서 선택되며,

x, y, n, 및 m은 각각 동일하거나 다를 수 있고, 1 내지 10,000 범위의 정수에서 선택됨.

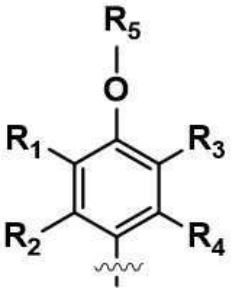
청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 A는,

하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법:

<화학식 2>



상기 식에서,

R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5는 수소, 라디칼, (C1-C4) 알킬, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자 사슬에서 선택되거나,

R_1, R_2, R_3, 또는 R_4 중 둘 이상이 함께 방향족 또는 헤테로 방향족 폴리 시클릭 구조를 형성함.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 물성은,

기계적 또는 열적 특성인 것을 특징으로 하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다기능성 라디칼 스캐빈저를 이용한, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성 조절 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 불소계 고분자는 여러 환경에서도 구조가 쉽게 변하지 않아 내약품성 및 우수한 특성으로 차세대 핵심 소재로 주목받고 있으나, 구조를 바꾸기 어려운 점은 다양하게 사용될 수 있는 범용성을 저해하는 요인으로 작용한다.

[0004] 그 중, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF)는 열적, 화학적 안정성과 기계적 물성이 우수하여 하수, 폐수 및 정수 처리에 사용되는 정밀여과 (microfiltration)와 한외여과 (ultrafiltration)용 분리막으로서 산업적으로 가장 널리 사용되고 있다. 하지만, 본질적으로 PVDF는 소수성이 강해 용해성 및 습윤성이 불량하고, 다른 물질과의 혼화성이 약하며, 더불어 반응성이 약한 문제점이 있다. 이에, 이러한 PVDF의 물성을 개선하기 위해 다양한 개질 방법이 연구되고 있다.

[0005] 종래의 탈불화수소화 (dehydrofluorination)를 이용한 PVDF 개질 방법은 반응 조건이 가혹하고, 반응 조절이 어려우며, 막의 기계적 특성이 열화되는 등의 문제점이 있다. 원자 이동 라디칼 중합 (atom transfer radical polymerization, ATRP) 그라프팅을 이용한 PVDF 개질 방법은 간단한 방법으로 다양한 모노머를 이용하여 그라프팅을 할 수 있는 장점이 있으나, 과정이 복잡하고 그라프팅 비율이 낮으며 금속 이온의 회수가 어려운 문제가 있다. 또한, 탈염화수소화 (dehydroclorination)를 이용한 PVDF-CTFE 개질 방법은 반응 조건이 온화하고 제어가 가능한 반응으로 잠재적인 응용력이 크나, 실사용을 하기엔 PVDF 대비 물성이 낮아서 추가적인 연구를 필요로 한다.

[0006] 이에, 상기와 같은 문제점을 해결하고 보다 효과적으로 물성을 개선하여 다양한 분야에 활용할 수 있는 방법이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2011-0138917호 (2011년12월28일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 불소계 고분자의 물성을 조절할 수 있는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자, 촉매 및 다기능성 라

디칼 스캐빈저를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 교반하여 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF) 계 고분자를 합성하는 단계를 포함하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자의 물성 조절 방법을 제공한다.

[0012] 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자는, 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene, CTFE)을 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0013] 상기 촉매는, 트리에틸아민(triethylamine, TEA)일 수 있다.

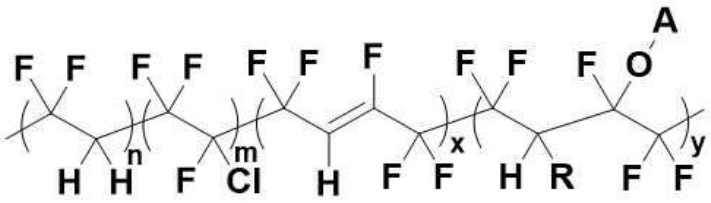
[0014] 상기 다기능성 라디칼 스캐빈저는, 하이드로퀴논, 카테콜, 나프토퀴논, 벤조퀴논, 및 안트라퀴논으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0015] 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자, 촉매 및 다기능성 라디칼 스캐빈저를 혼합하는 단계는, 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 CTFE 단위, 촉매 및 다기능성 라디칼 스캐빈저가 1 : (1 내지 10) : (0.0001 내지 10)의 몰농도 비로 혼합되어 수행될 수 있다.

[0016] 상기 물성 조절 방법은, 상기 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자 합성 시, 상기 다기능성 라디칼 스캐빈저로 이의 부반응(side reaction)인 가교 반응을 통해 분자량의 변화를 조절할 수 있다.

[0017] 상기 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자는, 상기 다기능성 라디칼 스캐빈저가 첨가되어 하기 화학식 1의 형태로 표시될 수 있다:

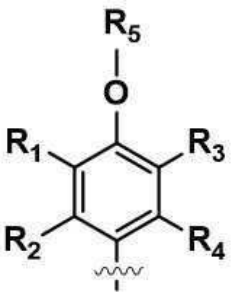
[0018] <화학식 1>

[0019] 

[0020] 상기 식에서, A는 다기능성 라디칼 스캐빈저에서 선택되고, R은 수소 또는 비닐기를 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 사슬에서 선택되며, x, y, n, 및 m은 각각 동일하거나 다를 수 있고, 1 내지 10,000 범위의 정수에서 선택될 수 있다.

[0021] 상기 A는, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0022] <화학식 2>

[0023] 

[0024] 상기 식에서, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5는 수소, 라디칼, (C1-C4) 알킬 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자 사슬에서 선택되거나, R_1, R_2, R_3, 또는 R_4 중 둘 이상이 함께 방향족 또는 헤테로 방향족 폴리 시클릭 구조를 형성할 수 있다.

[0025] 상기 물성은, 기계적 또는 열적 특성일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 방법에 따라 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 분자량을 퀴논계 첨가제를 통하여 부반응으로 일어나는 가교의 가교도 조절과 고분자 사슬의 움직임의 제약을 통해 다양하게 조절할 수 있고, 이에 따라 더 높은 물성을 가지며 열 안정성을 높게 조절할 수 있는 바, 기존의 불소계 고분자를 대체하여 활용될 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 방법에 따라 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 특성을 효과적으로 제어할 수 있다.

[0029] 또한, 다양한 공정 조건들을 변화시켜 목적에 맞는 불소계 고분자를 제조함으로써, 다양한 곳에 도입되는 어플리케이션 부분의 성능 향상을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 개질 반응에 대한 전환율(conversion) 및 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 데이터를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실험예에 따라 퀴논계 첨가제를 사용했을 때의 전환율 및 분자량을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 다른 실험예에 따라 퀴논계 첨가제에 따른 분자량의 변화를 GPC 데이터로 나타낸 것이다.

도 4는 다기능성 라디칼 스캐빈저를 사용했을 때의 물성 변화를 나타낸 것이다.

도 5는 다기능성 라디칼 스캐빈저를 사용했을 때의 점도 특성의 변화를 나타낸 것이다.

도 6은 다기능성 라디칼 스캐빈저를 사용했을 때의 열적 특성 변화를 나타낸 것이다.

도 7은 다기능성 라디칼 스캐빈저를 사용하는 가교 반응에 대한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0034] 본 발명자는 탈염화수소화 (dehydroclorination)를 이용한 PVDF (PVDF-CTFE) 개질 방법의 부반응(side reaction)인 가교 반응에서 퀴논계 첨가제를 이용하여 분자량을 조절하고 더불어 이의 물성을 조절할 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0036] 본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자, 촉매 및 다기능성 라디칼 스캐빈저를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 교반하여 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자를 합성하는 단계를 포함하는, 비닐기를 가지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자의 물성 조절 방법을 제공한다.

[0037] 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자는, 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene, CTFE)을 포함하는 공중합체를 포함할 수 있고, 예를 들어, 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌 [poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene), P(VDF-CTFE)], 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌[poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene), P(VDF-TrFE-CTFE)]을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 P(VDF-CTFE)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본 발명에 따른 물성 조절 방법에 있어서, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자, 촉매 및 다기능성 라디칼 스캐빈저를 혼합하는 단계는, 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 CTFE 단위, 촉매 및 다기능성 라디칼 스캐빈저가 1 : (1 내지 10) : (0.0001 내지 10)의 몰농도 비로 혼합됨으로써 수행될 수 있고, 바람직하게는 1 : 5 : 0.005 의 몰농도 비로 혼합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 상기 촉매는 아민기(amine group)를 포함하는 유기 촉매일 수 있고, 바람직하게는 3차 아민기를 포함하는 유기 촉매일 수 있으며, 보다 바람직하게는 트리에틸아민(triethylamine, TEA) 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본 명세서에서, "다기능성 라디칼 스캐빈저 (multi-functional radical scavenger)"란, 활성산소 또는 라디칼을 포촉해서 안정화시키는 성질을 갖는 화합물의 총칭으로, 퀴논(quinon)류, 니트로 히드록시아민, 페닐렌디아민 등의 아민(amine)류, 메르캅탄, 디티오카바메이트 등의 유황 화합물 등의 기능기가 두 개 이상 포함하는 화학물질 등에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는, 하이드로퀴논, 카테콜, 나프토퀴논, 벤조퀴논, 및 안트라퀴논으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

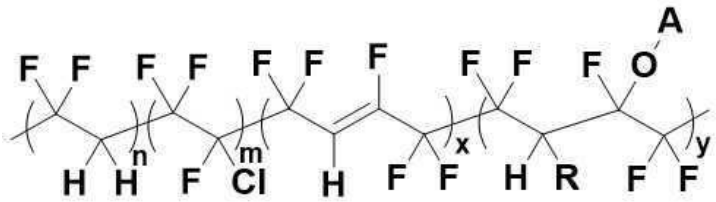
[0042] 본 발명에 따른 물성 조절 방법에 있어서, 상기 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자를 합성하는 단계는, 상기 혼합물을 교반하여 상기 고분자를 탈염화수소화함으로써 수행될 수 있다.

[0043] 상기 물성 조절 방법은 상기 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자 합성 시, 상기 퀴논류와 같은 라디칼 스캐빈저로 이의 부반응(side reaction)인 가교 반응에 따른 분자량의 변화를 조절함으로써, 이의 물성을 조절할 수 있다.

[0044] 상기 물성은, 기계적, 열적 특성을 모두 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 물성 조절 방법에 있어서, 상기 다기능성 라디칼 스캐빈저는, 하기 화학식 1로 표시되는 형태로 첨가되어 가교 반응을 수행할 수 있다:

[0047] <화학식 1>

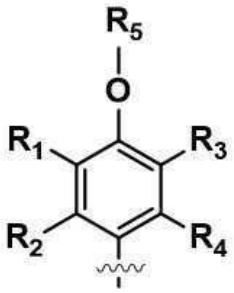
[0048] 

[0049] 상기 식에서, A는 다기능성 라디칼 스캐빈저에서 선택되고, R은 수소 또는 비닐기를 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 사슬에서 선택되며, x, y, n, 및 m은 각각 동일하거나 다를 수 있고, 1 내지 10,000 범위의 정수에서 선택될 수 있다.

[0050] 상기 다기능성 라디칼 스캐빈저는 퀴논(quinon)류, 니트로 히드록시아민, 페닐렌디아민 등의 아민(amine)류, 메르캅탄, 디티오카바메이트 등의 유황 화합물 등의 기능기가 두 개 이상 포함하는 화학물질 등에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는, 하이드로퀴논, 카테콜, 나프토퀴논, 벤조퀴논, 및 안트라퀴논으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 바람직하게는, 상기 A는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0052] <화학식 2>

[0053] 

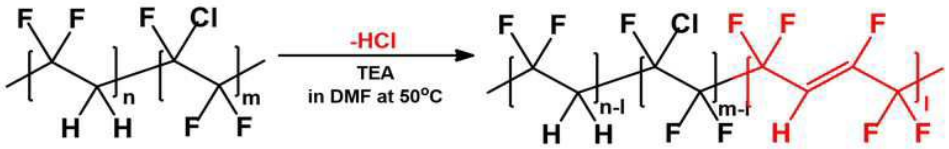
[0054] 상기 식에서, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5는 수소, 라디칼, (C1-C4) 알킬, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자 사슬, 예를 들어, 상기 화학식 1의 고분자 사슬에서 선택되거나, R_1, R_2, R_3, 또는 R_4 중 둘 이상이 함께 방향족 또는 헤테로 방향족 폴리 시클릭 구조를 형성할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0058] **<실시예 1> DPVDF의 합성 및 이의 가교 반응에 따른 분자량 증가 확인**

[0059] 50℃의 아르곤 하 클로로포름 (10 mL)에서 [CTFE] : [Et_3N (TEA)] = 0.1 mM : 0.4 M의 조건으로 하기 반응식 1과 같이 개질 반응시켜 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)를 형성하였고, 탈염화수소화 반응에 비해 분자량이 감소할 것으로 예상하며 이의 분자량 변화를 확인하였다.

[0060] <반응식 1>

[0061] 

[0063] 하기 표 1은 반응 시간에 따른 분자량 변화를 나타낸 것이다.

표 1

[0064]

Sample	Reaction Time (h)	$M_{w,GPC}$	M_n/M_w	Conversion (%)
P(VDF-CTFE)	-	405,000	1.99	-
DPVDF- 6	5	454,000	2.55	16.2
DPVDF- 24	24	485,000	2.55	52.9
DPVDF- 48	48	570,000	2.32	71.4
DPVDF- 72	72	608,000	2.59	82.4
DPVDF- 96	96	625,000	2.60	96.0

[0065] 상기 표 1 및 도 1을 참조하면, 예상했던 결과와 달리, 반응시간이 증가함에 따라 분자량 및 전환율 (conversion)이 증가함을 확인할 수 있다.

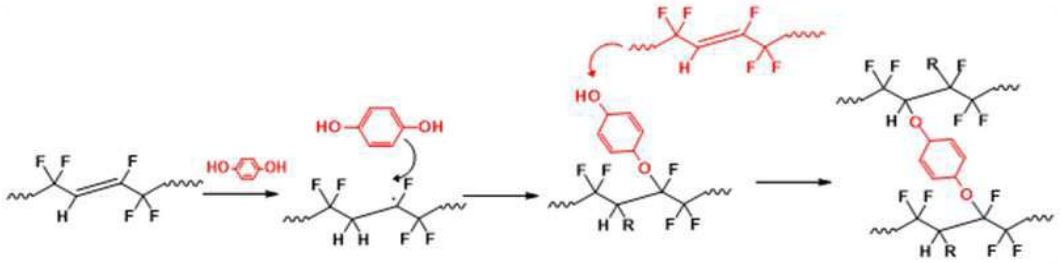
[0067] **<실시예 2> DPVDF-Quinone 합성**

[0068] 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌 [poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene), P(VDF-CTFE)] (Solef 32008/1001)과 N-메틸피롤리돈 (N-methylpyrrolidone, NMP) 용액을 10/90 (w/w) 중량비로 하여 아르곤 흐름 하에서 고분자가 완전히 용해되도록 4시간 동안 400 rpm의 속도로 교반하였다. 이어서 해당 용액에 트리에틸아민 (triethylamine, Et_3N, TEA) 촉매 및 퀴논 (quinone) 계열의 첨가제 ([Catalyst]/[Cl]/[Quinone] = 4 : 1 : 0.0045)를 첨가하여 50℃의 아르곤 흐름 하에서 4일 동안 400 rpm 속도로 교반하여 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)를 형성하였다. 생성된 DPVDF 고분자 용액은 염산 용액 (HCl · H_2O 3 wt%)에 침전하여 정제한 후, 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)에 용해하여 에탄올 · H_2O 50 wt% 용액으로 재침전하는 과정을 3번 반복하였다. 이후 50℃에서 24 시간 동안 진공상태에서 건조시켰다.

[0070] **<실험예 1> 하이드로퀴논 (Hydroquinone, HQ)의 첨가**

[0071] 50℃의 아르곤 하 클로로포름 (10 mL)에서 [PVDF-CTFE] : [Et_3N] : [HQ] = 0.1 mM : 0.4 M : 4 mM 의 조건으로 하이드로퀴논 (HQ)을 첨가하여 반응한 결과, 하기 반응식 2와 같이 가교 반응이 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0072] <반응식 2>



[0073]

[0074] 하기 표 2는 반응 시간에 따른 분자량 변화를 나타낸 것이다.

표 2

[0075]

Sample	Reaction Time (h)	$M_{w,GPC}$	M_n/M_w	Conversion (%)
P(VDF-CTFE)	-	405,000	1.99	-
DPVDF-HQ 24	24	525,000	1.53	50.4
DPVDF-HQ 48	48	622,000	1.61	78.2
DPVDF-HQ 72	72	726,000	1.66	87.5
DPVDF-HQ 96	96	810,000	2.01	96.0

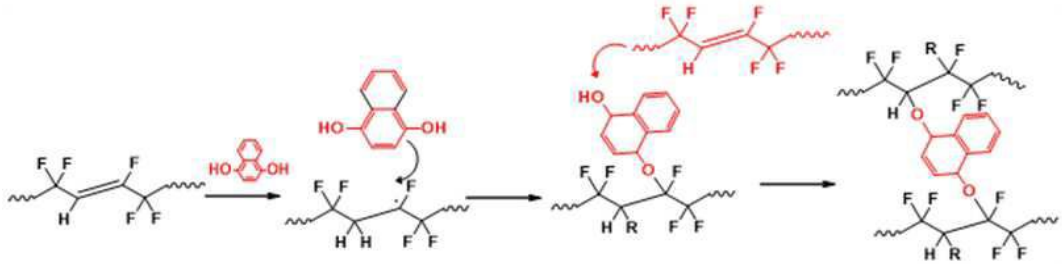
[0076] 상기 표 2 및 도 2를 참조하면, 전환율은 하이드로퀴논 첨가제를 사용하지 않은 경우와 비교하여, 유사하게 유지되는 반면, 분자량은 하이드로퀴논 첨가제 사용에 의해 현저히 증가함을 확인할 수 있다.

[0077] 즉, 하이드로퀴논을 사용하여 가교 반응을 통하여 고분자의 분자량을 조절할 수 있다.

[0079] **<실험예 2> 나프토퀴논 (Naphthoquinone, NQ)의 첨가**

[0080] 상기 실험예 1과 동일한 조건으로, 하이드로퀴논 대신 나프토퀴논을 첨가하여 반응을 진행한 결과, 하기 반응식 3과 같이 가교 반응이 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0081] <반응식 3>



[0082]

[0084] 하기 표 3은 하이드로퀴논 (HQ)과 나프토퀴논 (NQ)의 첨가에 따른 분자량 변화를 나타낸 것이다.

표 3

Sample	Reaction Time (h)	$M_{w,GPC}$	M_n/M_w	Conversion (%)
P(VDF-CTFE)	-	405,000	1.99	-
DPVDF HQ 50	24	525,000	1.53	50.4
DPVDF HQ 78	48	622,000	1.61	78.2
DPVDF HQ 87	72	726,000	1.66	87.5
DPVDF HQ 96	96	810,000	2.01	96.0
DPVDF NQ 50	24	405,000	2.99	50.4
DPVDF NQ 75	48	420,000	3.2	75.2
DPVDF NQ 82	72	510,000	3.7	82.5
DPVDF NQ 93	96	1,160,000	7.9	92.6

[0085]

[0086] 상기 표 3 및 도 3을 참조하면, 분자량은 퀴논 첨가제 사용에 의해 현저히 증가함을 확인할 수 있다.

[0088] **<실험예 3> 하이드로퀴논 (HQ) 첨가에 따른 특성 확인**

[0089] 1. 기계적 물성 확인

[0090] 동일시마즈 AGS-10kNX를 사용하여 ASTM D882 인장시험 (인장속도 4 mm/min, 너비 50 mm, 두께 200~300 μm)을 수행하여 기계적 물성을 확인하였으며, leometer를 통하여 10 wt% DMF 용액에 대하여 점성을 확인하였다.

[0092] 그 결과, 하기 표 4와 도 4 및 도 5와 같이 확인되었다.

표 4

[0093]

시료	Elongation at Break (%)	Young's modulus (MPa)	Ultimate strength (N)
DPVDF	112	215 ± 5	14.1
DPVDF-HQ	170	158 ± 21	13.7
DPVDF-NQ	140	113 ± 5	19.3

[0094] 퀴논계 첨가제가 반응을 함에 따라서 퀴논계 첨가제 첨가 이후 높은 인장 강도와 변형률을 나타내었으며, 인장 강도는 첨가제에 따른 가교의 증가에 기인하여 Elngation at Break가 가교제를 넣지 않은 것에 비해 크게 증가한 것으로 확인되었다. 또한 변형률의 증가는 상대적으로 고분자량 및 작은 분자량의 사슬을 포함하며, 고분자 사이의 미반응 하이드로 퀴논 및 가교 되지 않은 작은 분자량의 폴리머 사슬이 가소제로 작동하여 변형율의 증가를 가져온다.

[0095] 또한, 퀴논계 첨가제가 반응을 함에 따라서 퀴논계 첨가제 첨가 이후 높은 고분자량을 나타내었으며, 고분자간의 가교에 의해 분자간의 상호장욕이 강해지면 전단 유동화 현상으로 인해 주파수가 낮은 경우에 있어서 높은 점성으로 인한 흐름성이 낮으나 후에 높은 각속도에 있어서 점도가 감소하는 경향이 더욱 강해진 것을 확인할 수 있다.

[0097] 2. 열적 특성 확인

[0098] 시료 10 mg을 승온속도 10 ℃/min로 시차주사열량계 (DSC, 실험기기: Discovery DSC 25) 및 열중량분석 (TGA,

실험기기: Discovery TGA 55)을 수행하여 열적 특성을 확인하였다.

[0099] 그 결과, 하기 표 5 및 도 6과 같이 확인되었다.

표 5

[0100]

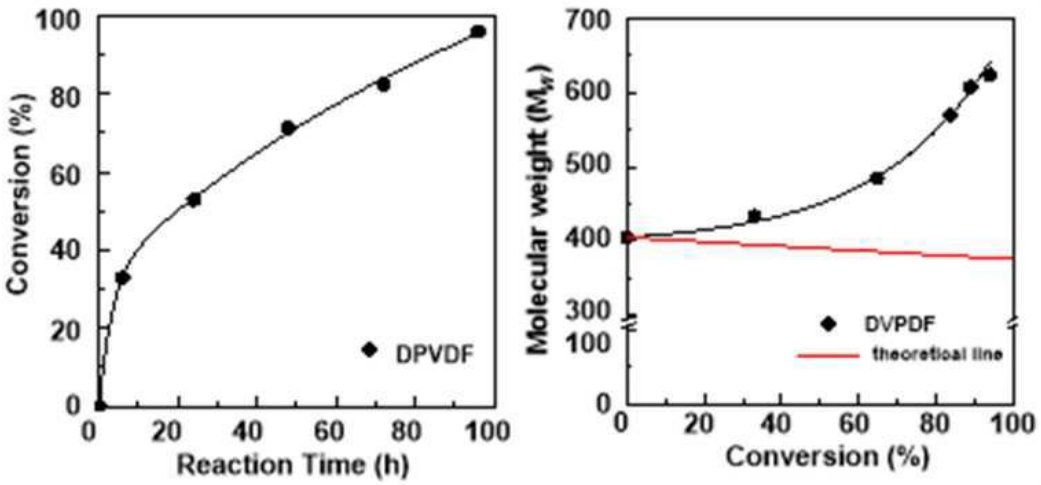
시료	5% loss Temperature (℃)	Glass temprature (℃)	Melting Temprature (℃)
DPVDF-NQ	363	60	167
DPVDF-HQ	400	60	167
DPVDF	346	60	166

[0101] 퀴논계 첨가제가 반응을 함에 따라서 퀴논계 첨가제 첨가 이후 높은 열분해 온도를 나타내었으며, 열분해 온도는 첨가제에 따른 가교의 증가에 기인하여 5% loss Temperature가 가교제를 넣지않은 것에 비해 증가한 것으로 확인되었다. 또한, T_g와 T_m의 증가는 그에 반해 큰 변화를 보이지 않았는데, 저분자량의 사슬을 포함하며, DH의 변화가 적은 것을 통해서 가교가 진행되어도 결정성의 변화가 적은 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라, 결정성에 영향을 받는 T_g와 T_m의 변화가 적은걸 확인할 수 있다.

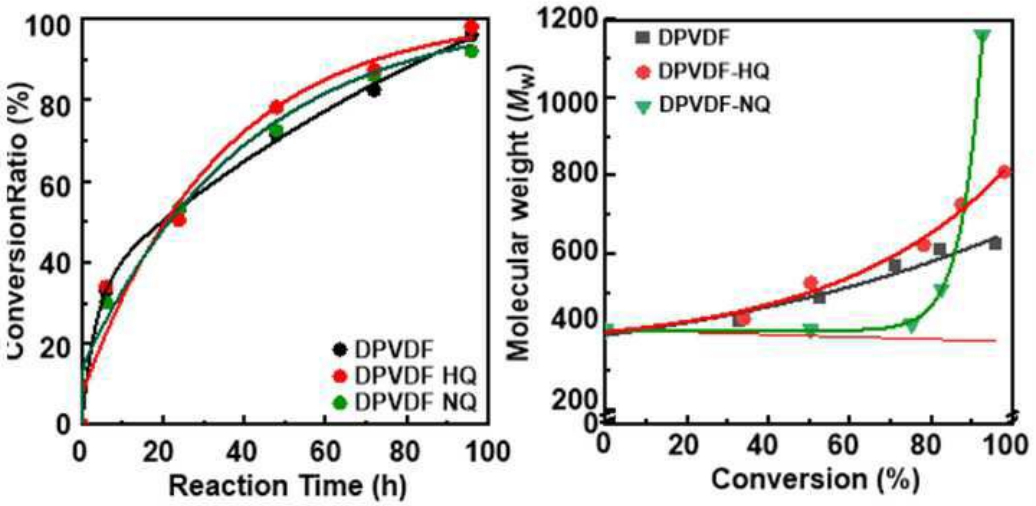
[0103] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

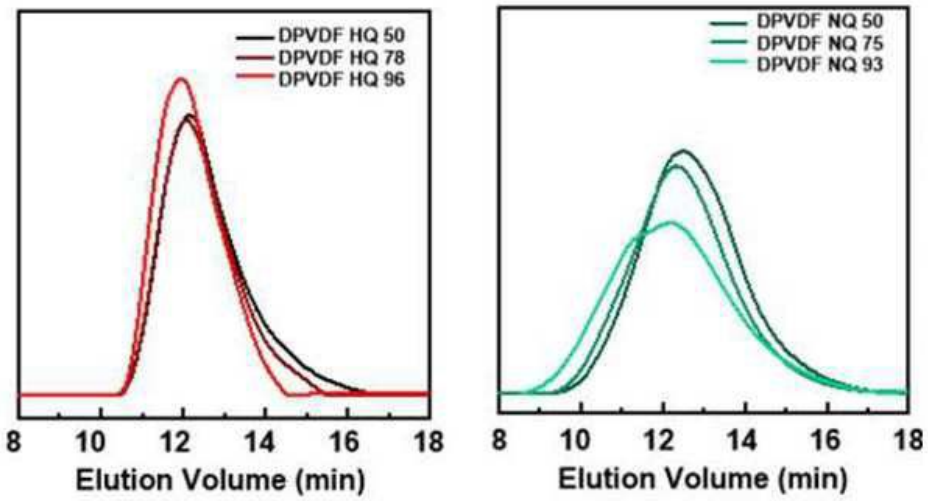
도면1



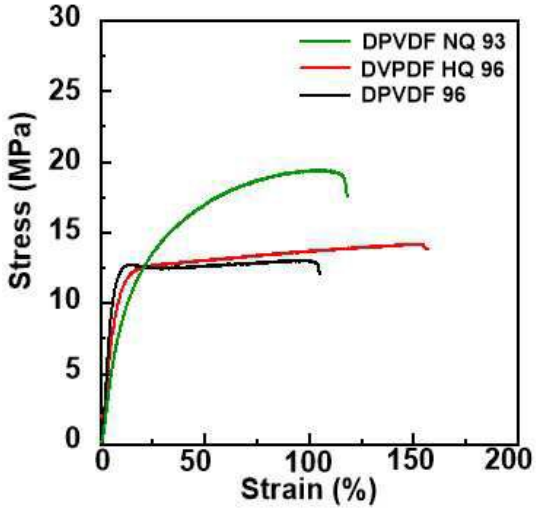
도면2


ConversionRatio (%)
Reaction Time (h)
DPVDF
DPVDF HQ
DPVDF NQ
Molecular weight (M_w)
Conversion (%)
DPVDF
DPVDF-HQ
DPVDF-NQ

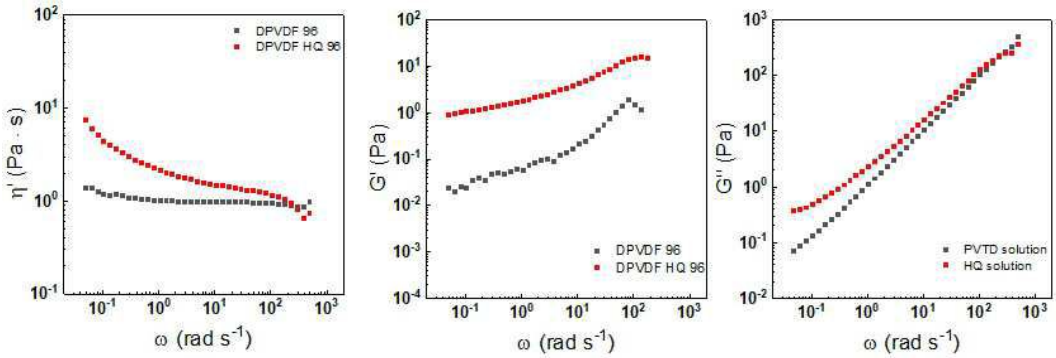
도면3


DPVDF HQ 50
DPVDF HQ 78
DPVDF HQ 96
Elution Volume (min)
DPVDF NQ 50
DPVDF NQ 75
DPVDF NQ 93
Elution Volume (min)

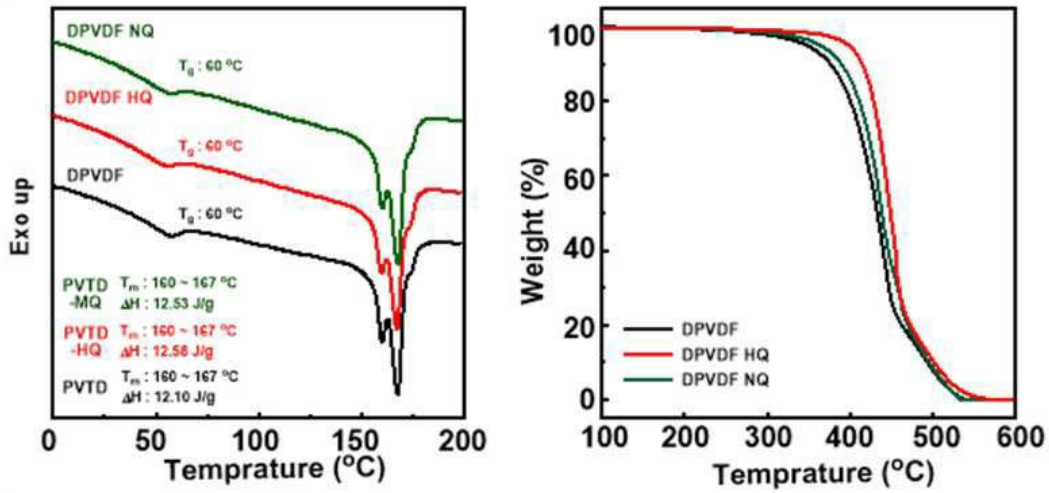
도면4


DPVDF NQ 93
DVPDF HQ 96
DPVDF 96
Stress (MPa)
Strain (%)

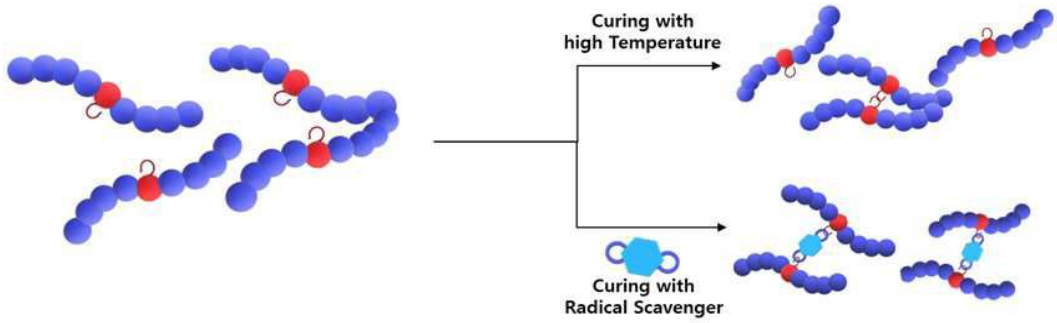
도면5


DPVDF 96
DPVDF HQ 96
η' (Pa · s)
ω (rad s-1)
G' (Pa)
G'' (Pa)
PVTD solution
HQ solution

도면6


DPVDF NQ
DPVDF HQ
DPVDF
PVTD -MQ
PVTD -HQ
PVTD
Exo up
Temprature (°C)
Weight (%)

도면7


Curing with
high Temperature
Curing with
Radical Scavenger