



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0000064
(43) 공개일자 2010년01월06일

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01) *C08G 61/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0059411

(22) 출원일자 2008년06월24일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 코오롱

경기 과천시 별양동 1-23

(72) 발명자

윤경환

경기도 성남시 분당구 금곡동 청솔마을 109-1501

윤도영

서울특별시 관악구 봉천6동 1713 낙성대 현대홈타운 302-1210

채현승

인천 남동구 만수6동 한국아파트 102-303

(74) 대리인

특허법인명문

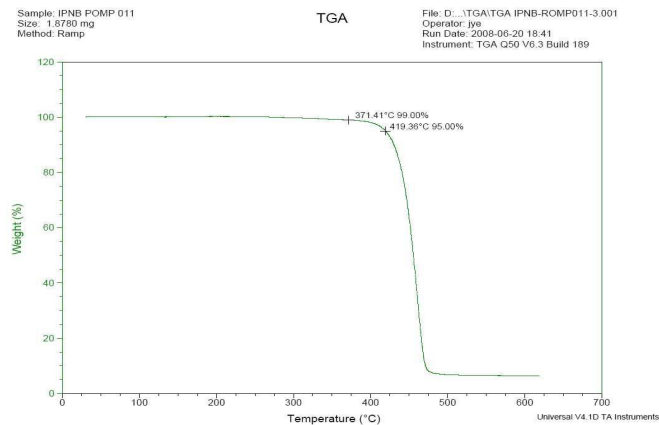
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 노보넨계 중합체

(57) 요약

본 발명은 환형 올레핀계 중합체(OP ; Cyclic Olefin Polymer)에 관한 것으로, 열무게 측정 분석(TGA; Thermogravimetric Analysis) 결과 1%의 무게 분해 온도가 300℃ 이상으로 열적 안정성 및 광학 특성이 우수한 노보넨계 중합체를 제공한다.

대표도 - 도6

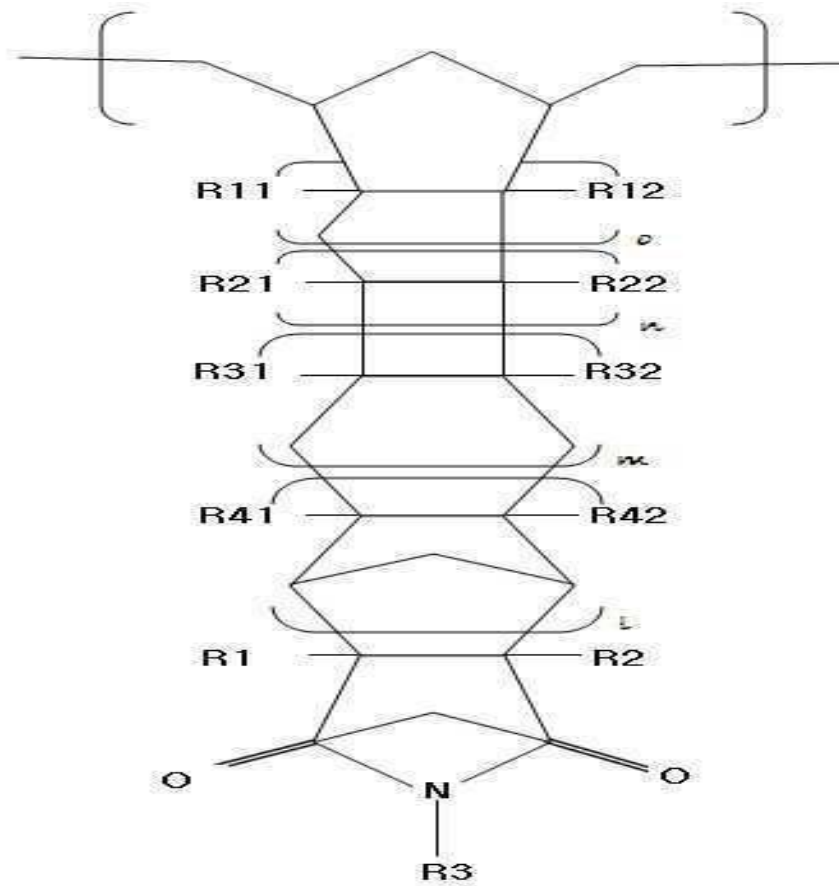


특허청구의 범위

청구항 1

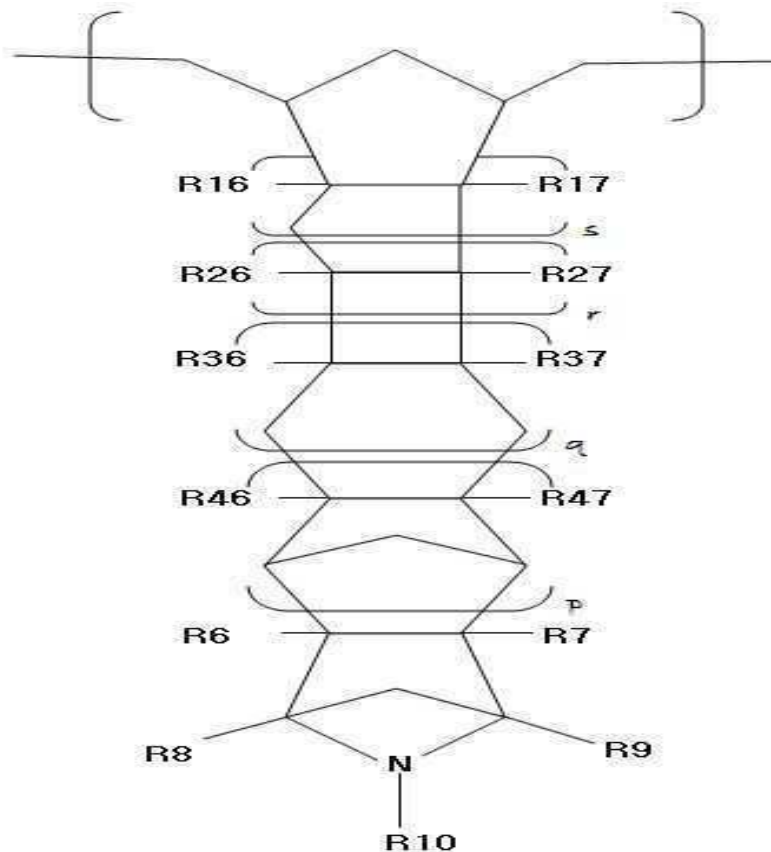
화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조 단위를 포함하는 노보넨계 중합체.

화학식 1



상기 식에서, R3은 탄소수 1 내지 20의 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 주쇄가 1 내지 20의 탄소 및 산소로 구성된 지방족 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 할로겐 원자 치환 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 실리콘 화합물 치환 지방족 또는 지환족 또는 방향족 탄화수소를 나타내고, R1, R2, R11, R12, R21, R22, R31, R32, R41 및 R42는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 탄화 수소를 나타내고, l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.

화학식 2



상기 식에서, R10은 탄소수 1 내지 20의 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 주쇄가 1 내지 20의 탄소 및 산소로 구성된 지방족 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 할로젠 원자 치환 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 실리콘 화합물 치환 지방족 또는 지환족 또는 방향족 탄화수소를 나타내고, R6, R7, R16, R17, R26, R27, R36, R37, R46 및 R47는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 탄화수소를 나타내고, p, q, r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 노보넨계 중합체는 열무게 측정 분석(TGA; Thermogravimetric Analysis) 결과 1중량%의 분해 온도가 300℃ 이상인 것이 특징인 노보넨계 중합체.

청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조 단위는 Exo 이성질체 구조와 Endo 이성질체의 구조가 혼합하여 포함된 것이 특징인 노보넨계 중합체.

청구항 4

제3항에 있어서, 노보넨계 중합체는 겔 투과 크로마토 그래피(GPC; Gel Permeation Chromatography)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산 수평균분자량(Mn)이 50,000 ~ 1,000,000 이고, 중량평균분자량(Mw)이 50,000 ~ 3,000,000 이고, 분자량분포(Mw/Mn)가 1.0 ~ 4.0 인 것이 특징인 노보넨계 중합체.

청구항 5

제3항에 있어서, 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조단위는 Exo 이성질체를 30 중량% 이상 포함하는 것이 특징인 노보넨계 중합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조단위는 Exo 이성질체를 70 중량% 이상 포함하는 것이

특징인 노보넨계 중합체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 환형 올레핀계 중합체(COP ; Cyclic Olefin Polymer)에 관한 것으로, 특히, 노보넨계 중합체에 관한 것이다.

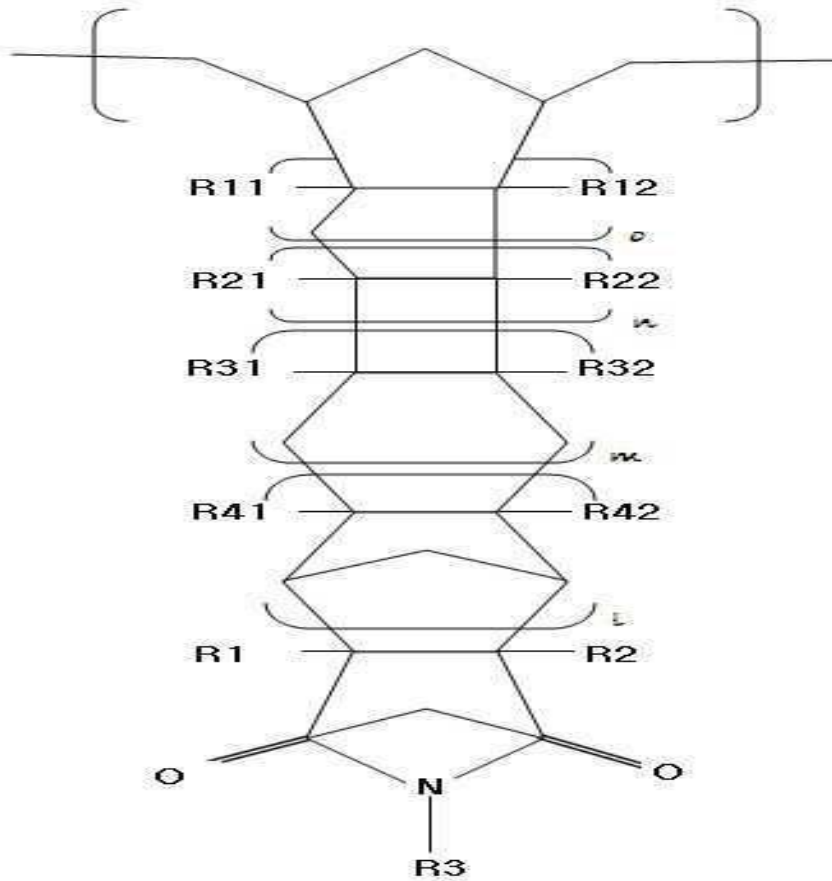
배경 기술

- <2> 종래의 투명수지로는 아크릴계 수지, 폴리카보네이트계 수지 등이 널리 알려져 사용되어 왔으나, 아크릴계 수지는 투명성은 우수하지만, 내열성 등의 문제가 있었고, 폴리카보네이트계 수지는 복굴절율이 크므로 광학용 소재로서의 적합성에 문제가 있어왔다.
- <3> 최근에는 이러한 종래의 투명수지의 단점을 보완하여, 투명성 및 내열성이 좋으며, 복굴절율이 낮은 COP가 광학재료용 투명수지로 개발되고 있으며, 그 응용분야로서는 광학렌즈 광디스크, 광섬유 등에 사용되고 있으며, 특히 광학필름 쪽에 응용분야가 급속도로 늘어나고 있다.
- <4> 광학렌즈의 경우, COP의 저복굴절성, 고내열성, 저흡수성의 장점을 살린 픽업렌즈, 프리즘, OCD 카메라렌즈, 프로젝터 렌즈 등 많은 렌즈 제품이 상품화 되어있다. 광디스크 응용으로서의 COP의 저복굴절성, 성형성을 살린 CD, MD 등이 상품화 되어 있으며, 고밀도 MO나 DVD에 응용하기 위한 시도가 진행되고 있다. 플라스틱 광섬유(POF)로서는 COP의 고내열성을 살린 내열성 COP계 POF로 상품화가 검토되고 있다.
- <5> 광학필름의 용도로서는 COP의 경우 열가소성 수지이므로, TFT형 LCD의 위상차 필름과 터치판넬용 투명 전도성 필름로 사용되고 있다. 투명성은 유리와 비슷한 수준의 뛰어난 특성을 나타내며 다른 재료에 비해 파장분산 특성이 작고, 특히, 저복굴절성, 고내열성, 저흡수성의 장점으로 인해 그 용도가 LCD용 기판 필름, 렌즈필름, 확산필름, 위상차 필름 등 각종 기능성 필름의 베이스 필름으로 응용될 수 있다.
- <6> 따라서, 최근의 LCD 등의 광학 소재 부품의 수요가 증대됨에 따라 고내열성, 저복굴절성, 저흡수성의 COP, 특히, 노보넨계 중합체가 요구되고 있으며, 종래의 노보넨계 중합체의 경우는 단량체로 사용된 노보넨계 화합물이 구조적으로 Endo 이성질체와 Exo 이성질체 함량을 제어하지 않은 상태로 합성하여 중합체를 제조하여 공급되어, Endo 이성질체와 Exo 이성질체의 물리적 특성에 따른 노보넨계 중합체의 특성을 잘 살려내지 못한 한계가 있었다.

발명의 내용

- <7> 본 발명은 고내열성, 저복굴절성, 저흡수성의 노보넨계 중합체를 제공한다.
- <8> 본 발명의 일구현예에 따른 노보넨계 중합체는 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조단위를 포함한다.

<9> 화학식 1

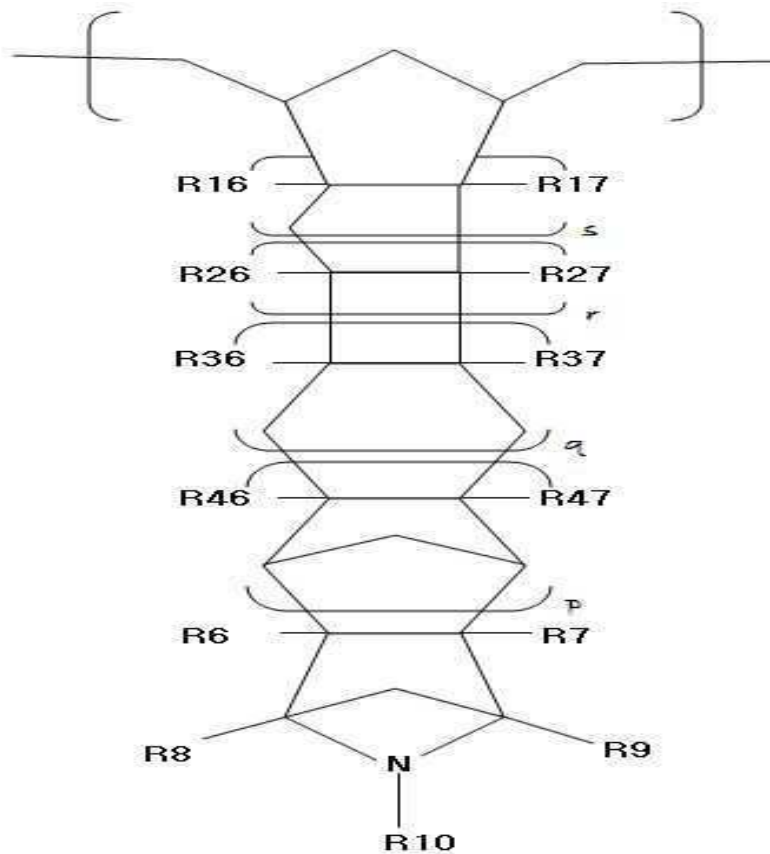


<10>

<11>

상기 식에서, R3은 탄소수 1 내지 20의 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 주쇄가 1 내지 20의 탄소 및 산소로 구성된 지방족 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 할로겐 원자 치환 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 실리콘 화합물 치환 지방족 또는 지환족 또는 방향족 탄화수소를 나타내고, R1, R2, R11, R12, R21, R22, R31, R32, R41 및 R42는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 탄화 수소를 나타내고, l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.

<12> 화학식 2



<13>

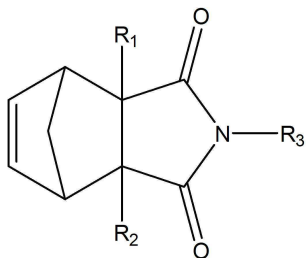
<14> 상기 식에서, R10은 탄소수 1 내지 20의 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 주쇄가 1 내지 20의 탄소 및 산소로 구성된 지방족 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 할로젠 원자 치환 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 실리콘 화합물 치환 지방족 또는 지환족 또는 방향족 탄화수소를 나타내고, R6, R7, R16, R17, R26, R27, R36, R37, R46 및 R47는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 탄화수소를 나타내고, p, q, r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.

<15>

<16> 본 발명의 일구현예에 따른 노보넨계 중합체를 중합하기 위한 과정으로서 단량체의 합성 및 중합의 일예를 아래와 같이 상세히 설명한다.

<17> 화학식 1에서 1, m, n, o가 0일 경우의 노보넨계 중합체를 중합하기 위하여서는 아래 화학식 3의 단량체를 합성하여야 한다.

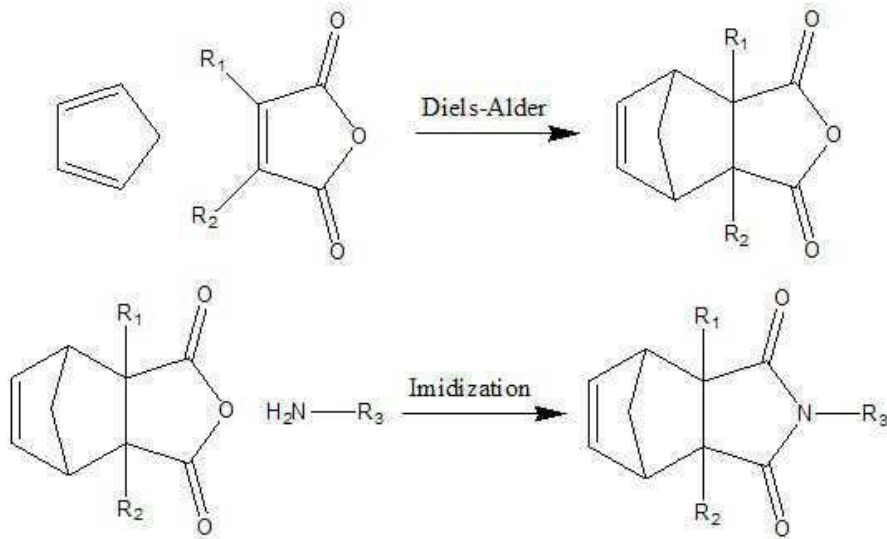
<18> 화학식 3



<19>

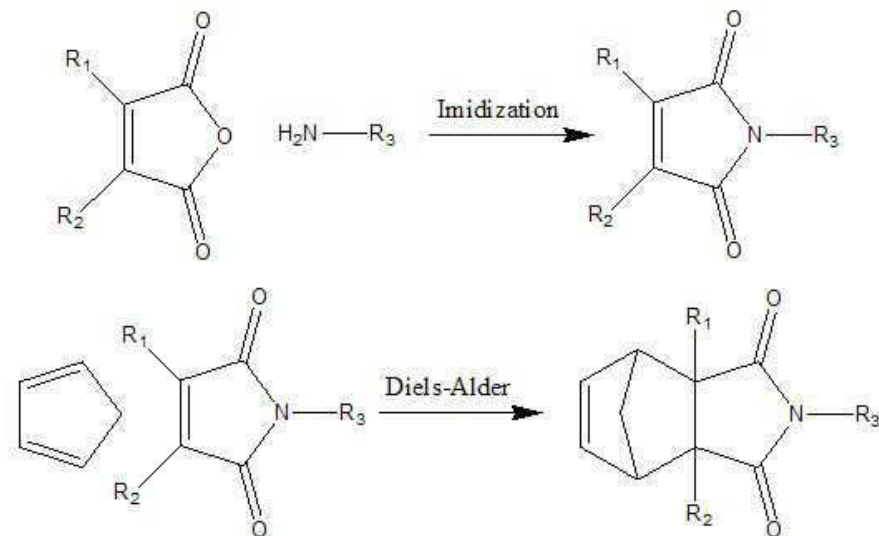
<20> 상기 화학식 3의 단량체를 합성하는 방법은 아래 화학반응식 1 또는 2와 같이 할 수 있다. 아래의 Diels-Alder 반응에서 촉매없이 반응하였을 경우에는 반응 결과물이 Endo 이성질체가 주성분으로 합성된다. 특히, 30 ~ 80℃의 온도로 가열 반응을 할 경우 반응 속도가 빨라진다.

<21> 화학반응식 1



<22>

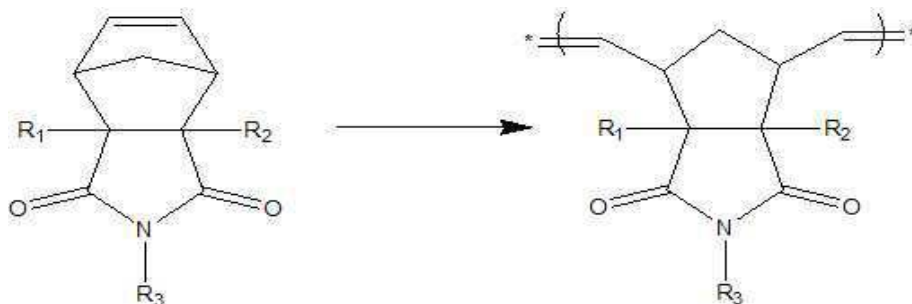
<23> 화학반응식 2



<24>

<25> 상기 화학반응식 1 또는 2를 통하여 상기 화학식 3의 단량체를 얻은 후, 그루브스(Grubbs) 촉매 또는 쉬락(Schrock) 촉매 또는 이와 유사한 중합능력을 지닌 촉매에 의하여 ROMP(Ring Opening Metathesis Polymerization)반응을 거쳐 아래 화학반응식 3의 중간 중합체를 얻을 수 있다. 특히, 여기에서 Endo 이성질체와 Exo 이성질체에 대하여 모두 좋은 중합성능을 가진 그루브스(Grubbs) 2세대, 3세대 촉매 또는 이와 유사한 중합능력을 지닌 촉매에 의하여 ROMP를 거쳐 아래 화학반응식 3의 중간 중합체를 얻는 것이 바람직하다.

<26> 화학반응식 3

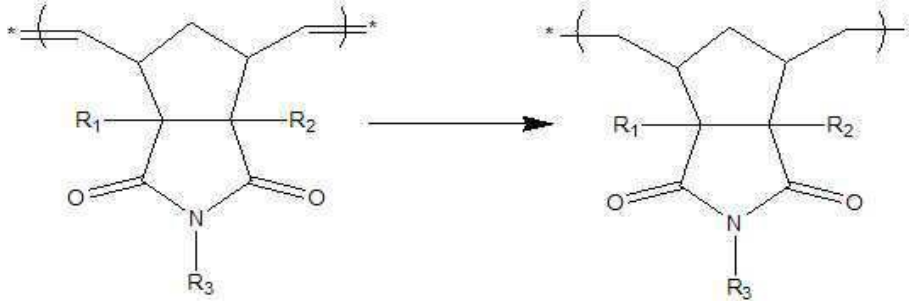


<27>

<28> ROMP에 의해 중합된 중합체의 주쇄(backbone)에는 이중결합이 남아 있는데, 이 이중결합을 제거하지 않으면 중합체의 응용시 열처리 과정에서 열에 의한 가교현상이 일어나 연신 등의 가공이 불가능해지므로, 이를 제거해

주기 위하여 아래 화학반응식 4와 같이 수소화 반응 등을 거쳐야 최종 중합물을 얻을 수 있다. 즉, 반응이 종료된 중합체를 고압반응장치(Autoclave)에 옮겨 반응 용매로 5 ~ 20배 정도 희석하고, 부피비로 25% 정도의 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 및 미량의 트리에틸아민(triethylamine)을 더해 준다. 이 용액에 그루브스(Grubbs) 1세대 촉매나 Pd/C, Pt/C 촉매 등을 추가하고, 5 ~ 15기압 정도의 수소압력을 걸어 40 ~ 100℃에서 12 ~ 36시간 정도 가열해 준 후 촉매 및 기타 불순물을 제거하면 된다.

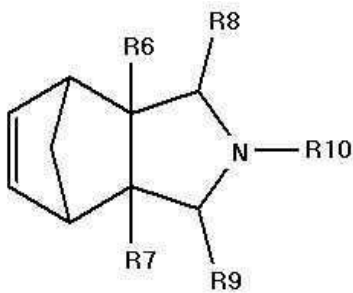
<29> 화학반응식 4



<30>

<31> 다음으로, 화학식 2에서 p, q, r, s가 0일 경우의 노보넨계 중합체를 중합하기 위하여서는 아래 화학식 4의 단량체를 합성하여야 한다.

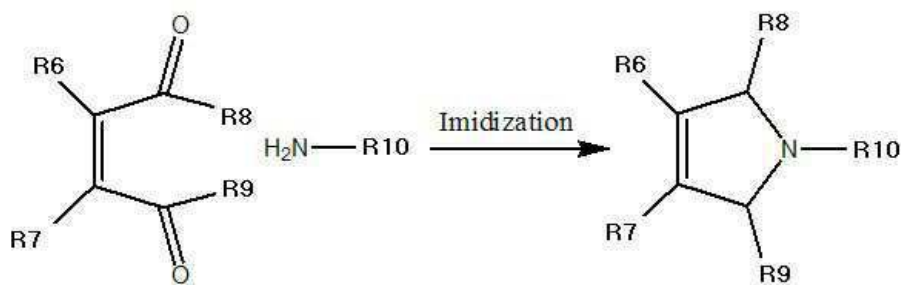
<32> 화학식 4



<33>

<34> 상기 화학식 4의 경우에는 이미드화 반응을 아래 화학반응식 5와 같이 할 수 있다.

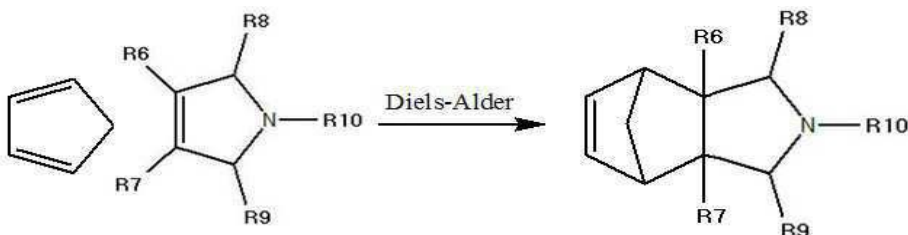
<35> 화학반응식 5



<36>

<37> 그 후, 아래의 화학반응식 6과 같이 하여, 상기 화학식 4의 단량체를 얻을 수 있다.

<38> 화학반응식 6



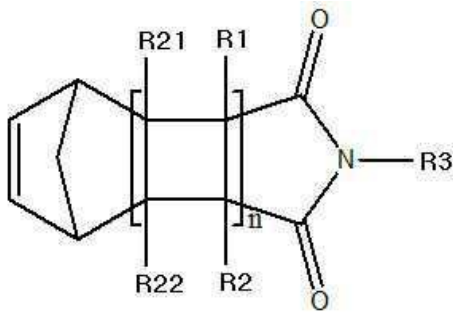
<39>

<40> 그 후, 상기 화학식 4의 단량체를 상기 화학반응식 3의 ROMP와 상기 화학반응식 4와 같은 수소화 반응을 거쳐

화학식 2에서 p, q, r, s가 0일 경우의 노보넨계 중합체를 얻을 수 있다.

<41> 다음으로, 화학식 1의 l, m 및 o가 0인 경우의 노보넨계 중합체를 얻기 위해서는 아래 화학식 5의 단량체를 합성해야 한다.

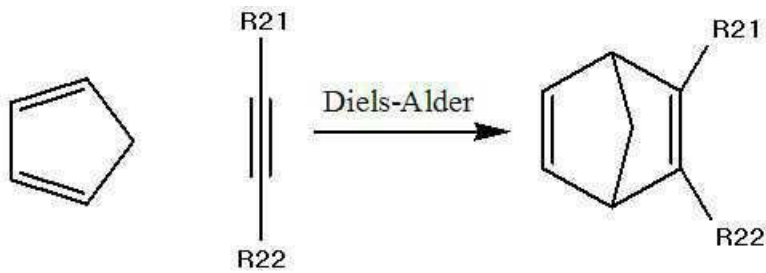
<42> 화학식 5



<43>

<44> 이를 위하여 먼저 사이클로펜타디엔(CPD ; cyclopentadiene)에 치환기를 가진 에틴(ethyne)을 Diels-Alder반응시키는 과정을 아래 화학반응식 7과 같이 선행한다.

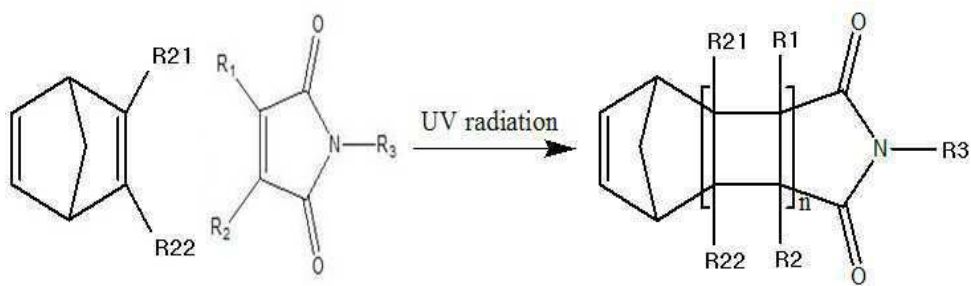
<45> 화학반응식 7



<46>

<47> 그 후, 화학반응식 7의 반응 결과물을 자외선 복사(UV radiation)를 통한 광화학 반응(photochemical)을 거쳐 아래 화학반응식 8과 같이 합성할 수 있다.

<48> 화학반응식 8



<49>

<50> 그 후, 상기 화학식 5의 단량체를 상기 화학반응식 3의 ROMP와 상기 화학반응식 4와 같은 수소화 반응을 거쳐 화학식 1의 l, m 및 o가 0인 경우의 노보넨계 중합체를 얻을 수 있다.

<51> 상술한 합성 및 중합의 예시에 의하여 본 특허의 권리범위가 제한되는 것은 아니며, 본 특허의 권리범위는 청구 범위에 기재된 사항에 의하여 해석 되어야 한다.

<52> 본 발명의 노보넨계 중합체를 중합함에 있어서는 사용할 용도에 따라 각종 첨가제를 첨가할 수 있으며, 특히, 산화안정제, 내광제, 윤활제 등을 첨가할 수 있다.

<53> 본 발명의 일 구현예에 따른 노보넨계 중합체는 열무게 측정 분석(TGA; Thermogravimetric Analysis) 결과 1중량%의 분해 온도가 300℃ 이상으로 안정한 열적 성질을 보이므로, 고온의 후가공시에도 화학적 변화 및 물리적 변화 없이 우수한 광학 특성을 발휘 할 수 있게 되는 것이다.

<54> 본 발명의 일 구현예에 따른 노보넨계 중합체는 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조 단위가 Exo 이성질체

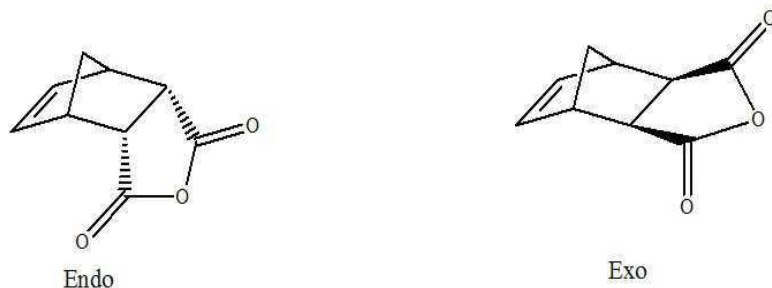
구조와 Endo 이성질체의 구조를 혼합하여 포함될 수 있고, 이 때, 노보넨계 중합체는 겔 투과 크로마토 그래피(GPC; Gel Permeation Chromatography)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산 수평균분자량(Mn)이 50,000 ~ 1,000,000 이고, 중량평균분자량(Mw)이 50,000 ~ 3,000,000 이고, 분자량분포(Mw/Mn)가 1.0 ~ 4.0 인 것이 바람직하다.

<55> 특히, 본 발명의 일 구현예에 따른 노보넨계 중합체의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조단위는 Exo 이성질체를 30 중량% 이상 포함하는 경우 열적안정성이 우수해지고, 특히, 70 중량% 이상 포함하는 경우 더욱 바람직하다.

<56> 화학식 1에서 l, m, n, o가 0이고, R1 및 R2가 H일 경우의 노보넨계 중합체를 중합하기 위한 단량체로서, Endo 및 Exo 이성질체 구조는 화학식 6과 같으며, 이와 같이 Endo 이성질체와 Exo 이성질체는 그 입체 구조적 특징으로 인하여 상호간에 여러 가지 물리적, 화학적 특성의 차이를 보인다.

<57> 일반적으로 Endo 단량체는 내열성과 내화학성이 약하고 중합이 잘 되지 않으나, 중합이 되면 결정성 고분자가 되는 성질이 있는 반면, Exo 단량체는 내열성과 내화학성이 뛰어나고 중합이 잘 되나, 중합이 되면 비결정성 고분자가 되는 성질이 있다. 광학적인 측면으로 볼때는 비결정성 고분자가 훨씬 우수한 성질을 나타내므로, Exo 이성질체 구조를 많이 포함할수록 좋은 광학적 특성을 나타낼 수 있으며, 바람직하게는 Exo 이성질체 구조의 함량이 70 중량%이상, 특히, 약 95중량% 이상일 때 더욱 좋은 광학적 효과가 있다.

<58> 화학식 6



<59>

<60> 노보넨계 중합체를 중합하기 위한 단량체의 Endo 이성질체를 Exo 이성질체로 전환하기 위하여서는, Endo 이성질체의 단량체를 약 185 ~ 220℃ 정도의 열을 가해주고, 결과물을 에틸아세테이트(ethyl acetate), 톨루엔(toluene), 또는 클로로벤젠(chlorobenzene) 등으로 재결정시켜 필터하는 일련의 과정을 통하여 취할 수 있다.

<61> 또, 상기 화학반응식 1 또는 2에서 Dies-Alder 반응 전에 사이클로펜타디엔(CPD ; Cyclopentadiene)의 수소원자 또는 R1 또는 R2를 Br 등의 할로겐 원자로 치환하여, Zn/CH₃COOH 혼합물과 함께 가열하면, Br 등 할로겐 원자를 제거하면서 Exo 이성질체를 합성 할 수 있다.

<62> Endo 이성질체로부터 Exo 이성질체로의 반응의 결과 및 함량은 NMR 및 GC-MS(Gas chromatography - Mass spectroscopy) 등으로부터 알 수 있다.

<63> 이렇게 얻어진 Exo 이성질체 구조의 단량체를 일정 성분 이상 포함하는 단량체들을 상기 화학반응식 3의 ROMP와 상기 화학반응식 4의 수소화 반응을 거쳐 Exo 이성질체 구조의 함량이 일정성분 이상이 되는 노보넨계 중합체를 중합할 수 있다.

<64> 이로써 본 발명은 저복굴절성, 저흡수성 및 투명성을 가지며, 특히 매우 우수한 열적 안정성을 가진 노보넨계 중합체를 제공하였고, 이는 픽업렌즈, 프리즘, OCD 카메라렌즈, 프로젝터 렌즈 등의 광섬유, 광섬유 등에 유용하게 사용 될 수 있으며, 특히, LCD용 기관 필름, 렌즈필름, 확산필름, 위상차 필름 등 각종 기능성 광학필름의 베이스 필름으로 매우 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<65> 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명하며, 본 발명의 실시예에 있어서, 분자량, FT-IR, NMR, TGA, DSC, GC-MS는 하기의 방법에 의하여 측정하였다.

<66> <분자량>

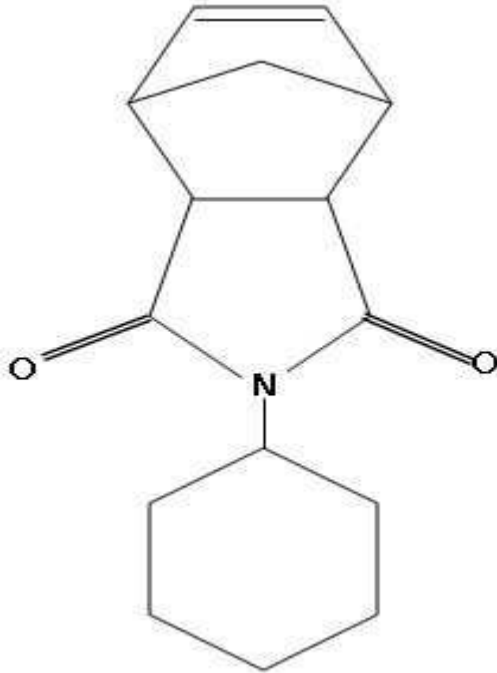
<67> 겔 투과 크로마토 그래피(GPC; Gel Permeation Chromatography)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산 수평균 분자

량(Mn), 중량평균 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn)를 측정하였다.

- <68> 기기; 비스코텍(Viscotek)사 GPC
- <69> 시료 준비 방법 ; 최종 중합반응 후의 중합체 1mg을 테트라하이드로퓨란(THF ; Tetra hydrofuran) 1ml에 녹여, 100 μ l를 주입한다.
- <70> 용매; THF를 1ml/min의 속도로 주입하면서 측정한다.
- <71> 기타 주위 조건 ; GPC 칼럼은 Zorbax mixed-b 칼럼 두 개를 연결하여 40℃에서 사용하였다.
- <72> 검출방법 ; 굴절율 측정기(RI)로 검출하였다.
- <73> <적외선 분광 분석(FT-IR)>
- <74> 기기 ; 니콜라(Nicolat)사 아바타(avatar) FT-IR
- <75> 시료준비방법 ; ATR mode를 사용하여 시료를 측정대 위에 2mg을 놓고, 압착기로 눌러 준비한다.
- <76> <핵자기 공명 분광 분석(NMR)>
- <77> 기기 ; 브루커(Bruker)사 300MHz NMR
- <78> 시료준비방법 ; CDCl₃(D는 중수소)에 시료를 1 중량% 농도로 녹여서 준비한다.
- <79> <열무게 측정 분석(TGA)>
- <80> 기기 ; TA(Thermal analysis)사 TGA
- <81> 시료준비방법 ; 시료 2mg을 백금(Pt)접시에 놓고 준비한다.
- <82> 기타 조건 ; 질소 60ml/min 대기상태를 유지하고, 30℃ ~ 700℃의 온도 구간에서 10℃/min의 승온속도로 온도를 가하면서 측정한다.
- <83> <DSC>
- <84> 기기 ; TA(Thermal analysis)사 DSC
- <85> 시료준비방법 ; 시료 5mg을 허멧(Hermat) 용기에 담아 준비한다.
- <86> 기타 조건 ; 질소 40ml/min 대기상태를 유지하고, -50 ~ 350℃의 온도구간에서 10℃/min의 속도로 승온하고, 최대 온도에서 -10℃/min의 속도로 감온하는 것을 2회 반복하여, 2번째 승온시의 측정결과를 Tg로 사용하였다. 대조 시료는 없이 질소가스상태의 용기로 하였다.
- <87> <가스 크로마토 그래피 질량분석(GC-MS)>
- <88> GC(Gas Chromatography)
- <89> 기기 ; Agilent사 5973-6890 GC-MS
- <90> 시료준비방법 ; 시료 1mg을 디클로로메탄(DCM ; Dichloromethane) 1ml에 녹여서 1 μ l를 주입한다.
- <91> 용매 ; 헬륨(He)을 0.6ml/min의 속도로 주입하면서 측정한다.
- <92> 기타 조건 ; GC-MS 칼럼은 HP-5 30m×0.25mm×0.25 μ m 칼럼을 사용하였고, 오븐온도는 100 ~ 280℃까지 10℃/min의 속도로 승온하였다.
- <93> MS(Mass Spectroscopy)
- <94> 검출방법 ; EI(Electron impact)로 이온화하여 M/Z 50 ~ 300 구간에서 검출하였다.
- <95> 실시예
- <96> - 단량체 화합물 합성
- <97> 디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene)을 증류하여 얻은 사이클로펜타디엔(Cyclopentadiene) 0.5mol을 100mL의 아세톤(acetone)에 녹인 말레익 안하이드라이드(maleic anhydride) 0.5mol과 30℃에서 반응시켜 Endo 이성질체 구조의 나딕 안하이드라이드(nadic anhydride)를 얻는다.

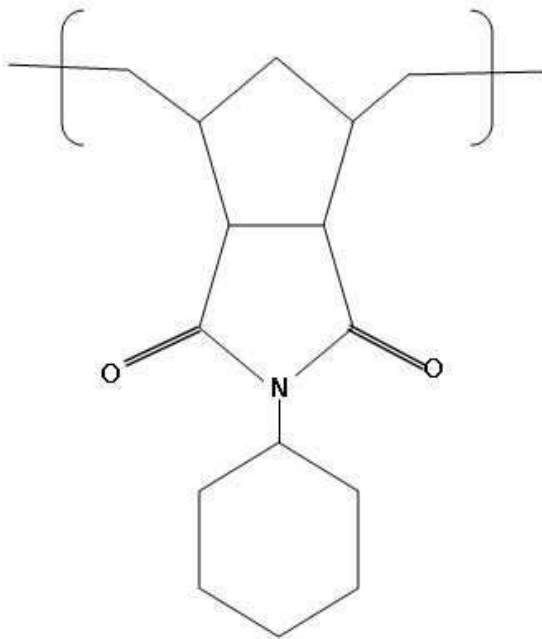
- <98> - Exo이성질체로 전환
- <99> 위에서 얻은 반응물에서 용매를 모두 증발시킨 후 남은 물질을 185℃에서 2시간 동안 가열하면 55 : 45의 중량 비율로 Endo 이성질체와 Exo 이성질체가 혼합된 나딕 안하이드라이드(nadic anhydride)를 얻는다. 이 나딕 안하이드라이드(nadic anhydride)를 식힌 후 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 재결정화하여 Endo 및 Exo 이성질체의 중량 비율이 20 : 80 인 침전물을 얻었다.
- <100> - 이미드화 반응
- <101> 위에서 얻은 Endo 및 Exo 이성질체의 중량 함량이 20 : 80 나딕 안하이드라이드(nadic anhydride) 0.2mol을 디메틸포름아마이드(DMF ; dimethylformamide) 10ml에 녹인 후 사이클로헥실 아민(cyclohexyl amine) 0.22mol을 첨가 투입한다. 반응물을 30분간 더 반응시킨 후 여기에 소듐 아세테이트 안하이드라이드(sodium acetate anhydride) 0.02mol과 아세트 안하이드라이드(acetic anhydride) 0.4mol을 가하여 2시간 동안 110℃에서 가열한다.
- <102> 이 결과물을 과량의 얼음물에 가하여 침전시킨 후 침전물을 유리필터를 이용하여 침전물을 걸러서 화학식 7의 최종 단량체를 얻는다.
- <103> 이렇게 얻어진 최종 단량체는 Endo 이성질체구조와 Exo 이성질체 구조를 20 : 80 중량비로 포함하는 것으로서, 이것을 GC-MS로 확인한 결과는 도 1과 같다. 즉, Exo 이성질체는 17.90분에서, Endo 이성질체는 18.03분에서 나타났다으며, Exo 이성질체의 함량이 약 80중량%로 합성되었음을 확인하였다.
- <104> - 중합
- <105> 반응 용기로 사용할 유리 구형 플라스크에서 진공-가열 방식으로 습기를 제거한 후, 그 내부를 질소 또는 아르곤 환경으로 만든다.
- <106> 위에서 얻어진 최종 단량체 0.1mol을 용매인 디클로로메탄(DCM) 100mL에 녹이고, 그럽스(Grubbs) 2세대 촉매 0.1mmol을 넣고, 상온에서 3시간 동안 반응시켜 노보넨계 중간 중합체를 얻었다. 이 중합체를 과량의 메탄올(methanol)에 가하여 중간 중합체를 침전시키고, 이 혼합물을 유리 필터로 걸러 중간 중합체를 얻고, 이 중간 중합체를 건조한다.
- <107> - 수소화 반응
- <108> 얻어진 노보넨계 중간 중합체 1g을 오토클레이브(Autoclave)에 옮겨 디클로로에탄(DCE)과 THF 혼합용매(부피비 3:1) 60mL에 녹이고 TEA 2~3방울을 가해진 후 수소화반응 촉매로서 Grubbs 1세대 촉매 10mg을 추가하였다. 그리고 10기압의 수소압력을 걸어 60℃에서 24시간 동안 반응시킨 후, 중합과정에서와 마찬가지로 다량의 메탄올에 부어 침전, 걸러냄으로서 화학식 8의 노보넨계 중합체를 얻었다.
- <109>

<110> 화학식 7



<111>

<112> 화학식 8



<113>

<114> 실시예의 노보넨계 중합체는 도 2의 GPC 결과 그래프와 같이 수평균 분자량(M_n)이 357,000이고, 중량평균 분자량(M_w)이 1,108,000이고, 분자량분포(M_w/M_n)이 3.1였고, T_g 는 도 3의 DSC 측정 결과와 같이 188.46℃로 나왔고, NMR 측정 결과는 도 4과 같고, IR 측정 결과는 도 5와 같다.

<115> 또, TGA 측정 결과 도 6과 같이, 실시예 1의 노보넨계 중합체의 1 중량% 분해 온도가 371.4℃로 나왔다.

도면의 간단한 설명

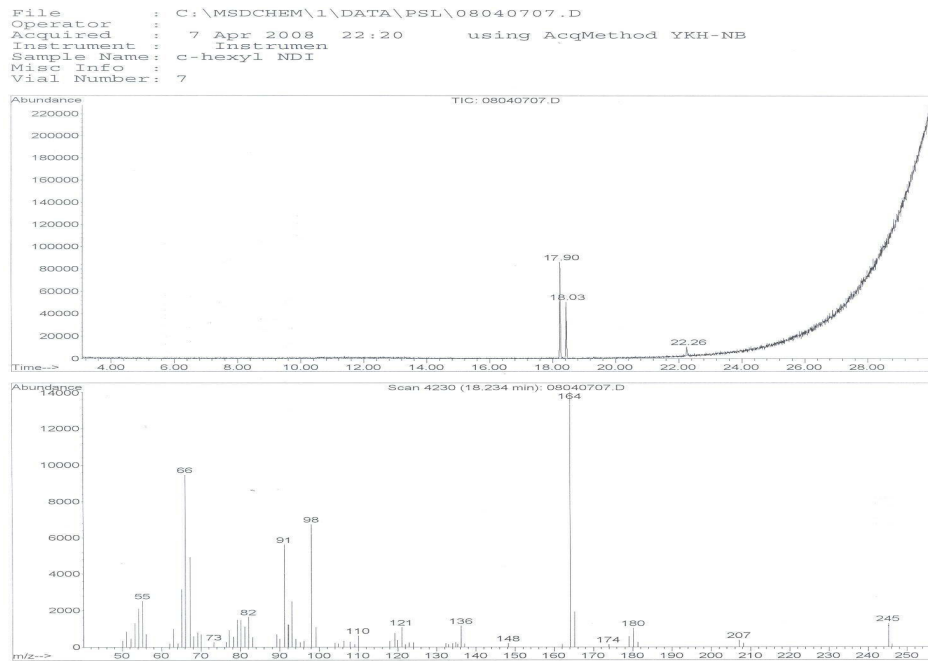
<116> 도 1은 실시예 1의 단량체 합성과정에서 Exo 이성질체로 전환 반응 후의 반응결과물의 GC-MS 측정 결과 그래프이다.

<117> 도 2는 실시예 1의 노보넨계 중합체의 GPC 측정결과 그래프이다.

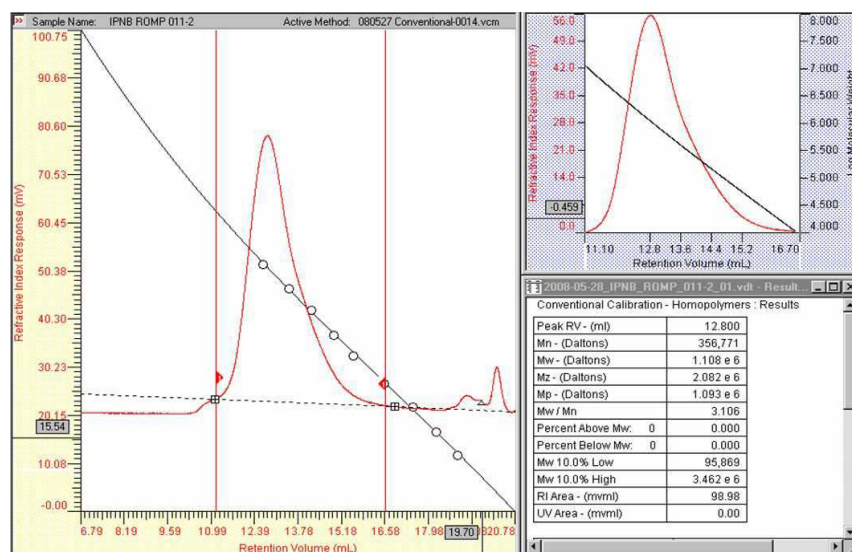
- <118> 도 3은 실시예 1의 노보넨계 중합체의 DSC 측정결과 그래프이다.
- <119> 도 4는 실시예 1의 노보넨계 중합체의 NMR 측정결과 그래프이다.
- <120> 도 5는 실시예 1의 노보넨계 중합체의 IR 측정결과 그래프이다.
- <121> 도 6은 실시예 1의 노보넨계 중합체의 TGA 측정결과 그래프이다.

도면

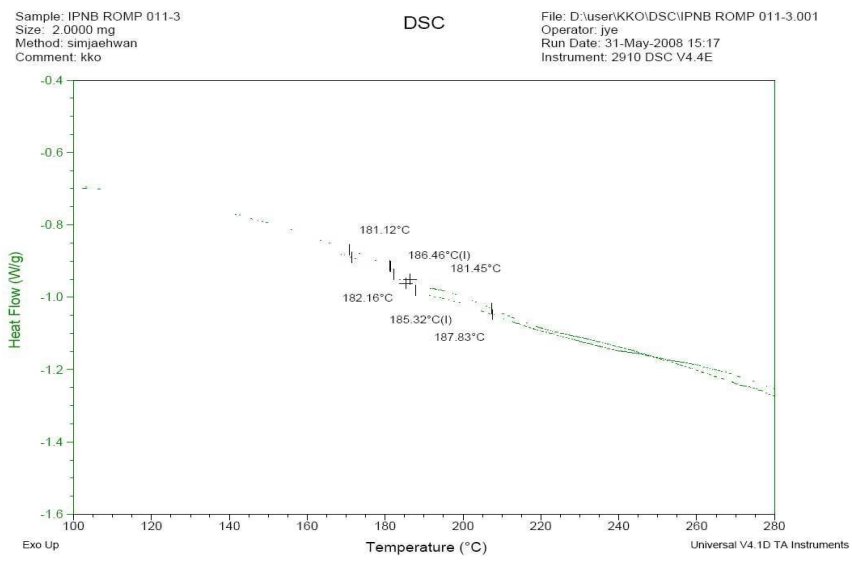
도면1



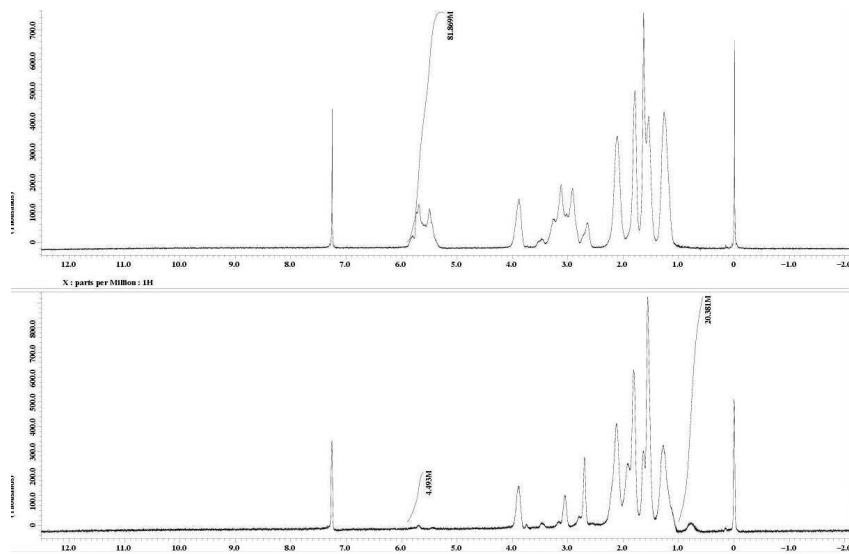
도면2



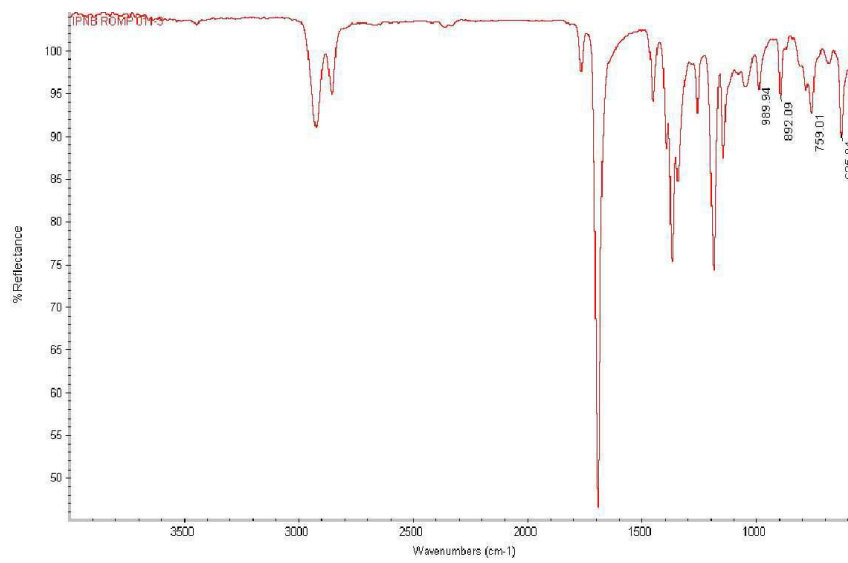
도면3



도면4



도면5



도면6

