



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0056482
(43) 공개일자 2025년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 81/02 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01) C08F 4/04 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 81/021 (2013.01)
C08F 10/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0140263

(22) 출원일자 2023년10월19일

심사청구일자 2023년10월19일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

홍성철

서울특별시 강남구 선릉로 120, 13동 301호

이가람

경기도 부천시 지봉로 153, 103호

(74) 대리인

이수열

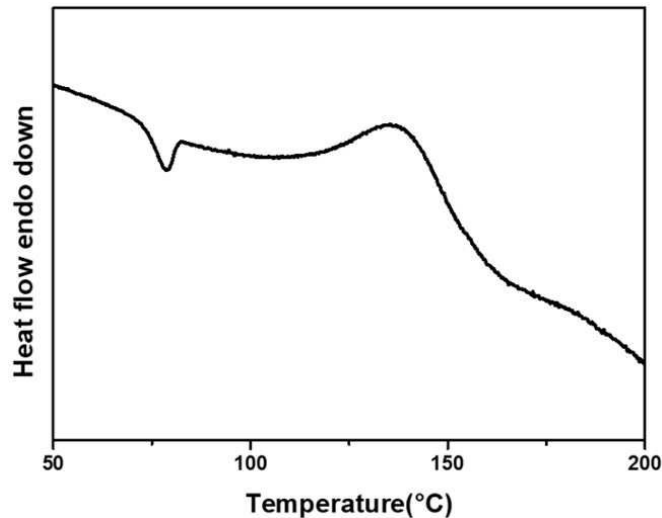
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 아지도 포르메이트 기를 포함하는 개시제를 이용해 제조된 폴리올레핀 그래프트 공중합체 및 그의 제조방법

(57) 요약

아지도 포르메이트 기를 포함하는 개시제를 이용해 제조된 폴리올레핀 그래프트 공중합체 및 그의 제조방법이 개시된다. 상세하게는, 본 발명은 폴리올레핀계 주사슬; 및 상기 폴리올레핀계 주사슬에 그래프팅되고, 극성 고분자를 포함하는 그래프트 사슬;을 포함하는 구조식 1로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제공한다. 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 포함하는 극성 고분자를 이용하여 말단의 아지도 포르메이트(azidoformate) 기가 광화학적 또는 열적 에너지에 의해 분해되어 질소 기체가 빠져나가면서 nitrene을 형성하고, 형성된 nitrene이 고분자 주사슬의 C-H 결합과 반응함으로써 효율적으로 그래프팅할 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C08F 12/08 (2013.01)

C08F 4/04 (2013.01)

C08F 8/30 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711187858

과제번호 2022R1A2C1009063

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 Azidoformate 기반 고효율 무촉매 C-H 결합 삽입을 통한 고분자 “중합 후 개질” 플

랫폼 기술의 고부가가치응용

기 여 율 1/2

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345366497

과제번호 2020R1A6A1A03043435

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공학학술연구기반구축

연구과제명 하이브리드재료응용연구소

기 여 율 1/2

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2020.06.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

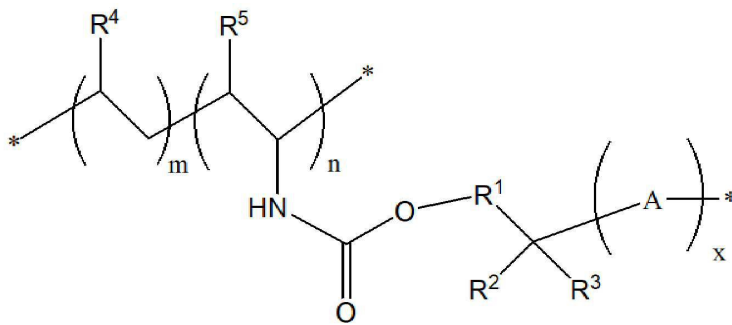
청구항 1

폴리올레핀계 주사슬; 및

상기 폴리올레핀계 주사슬에 그래프팅되고, 극성 고분자를 포함하는 그래프트 사슬;을

포함하는 구조식 1로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체:

[구조식 1]



상기 구조식 1에서,

R^1 은 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

R^2 는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 -CN이고,

R^3 는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 -CN이고,

A는 극성 단량체이고,

R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6 알킬기이고,

m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이고,

상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 수평균 분자량은 1,000 내지 10,000,000 g/mol이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R^1 은 C1 내지 C7의 알킬렌기이고,

R^2 는 C1 내지 C5 알킬기이고,

R^3 는 C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

R^1 은 C2 내지 C6의 알킬렌기이고,

R^2 는 C1 내지 C3 알킬기이고,

R^3 는 C1 내지 C3 알킬기 또는 -CN인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그라프트 공중합체.

청구항 4

제3항에 있어서,

R^1 은 C3 내지 C5의 알킬렌기이고,

R^2 는 C1 내지 C3 알킬기이고,

R^3 는 -CN인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그라프트 공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 주사슬이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그라프트 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀 그라프트 공중합체가 상용화제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그라프트 공중합체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 상용화제가 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SBS), 무수말레산화 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS-g-MAH) 및 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그라프트 공중합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그라프트 공중합체.

청구항 9

제8항에 있어서,

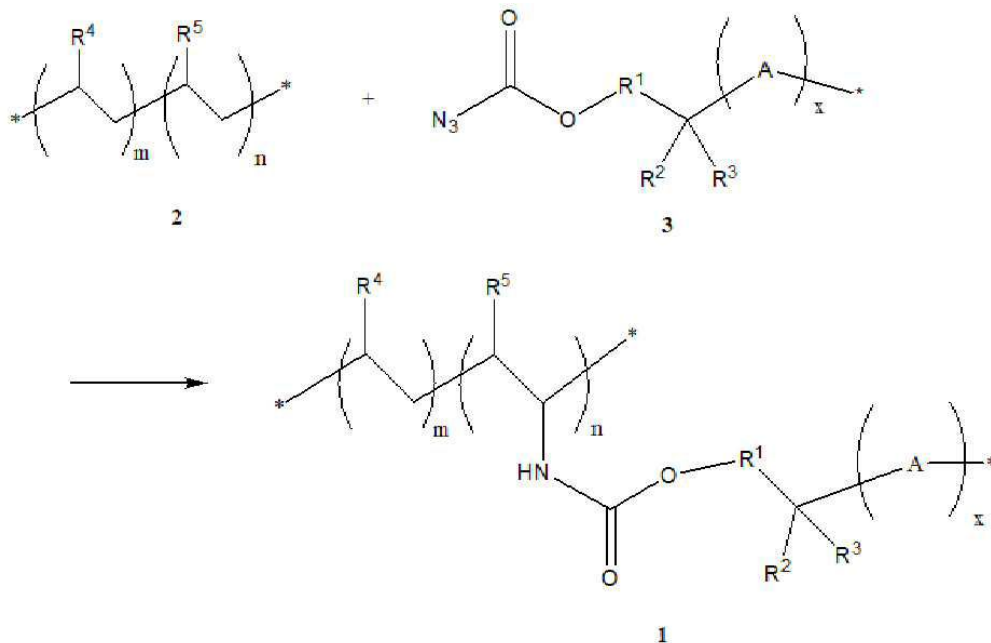
상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노 에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산

무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐 말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체.

청구항 10

반응식 1에 따라 구조식 2로 표시되는 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자와 구조식 3으로 표시되는 아지도 포르메이트를 말단으로 갖는 극성 고분자를 반응시켜 구조식 1로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법:

[반응식 1]



상기 반응식 1에서,

R^1 은 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

R^2 는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 -CN이고,

R^3 는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 -CN이고,

A는 극성 단량체이고,

R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6 알킬기이고,

m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이고,

상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 수평균 분자량은 1,000 내지 10,000,000 g/mol이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 반응이 25 내지 300 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법.

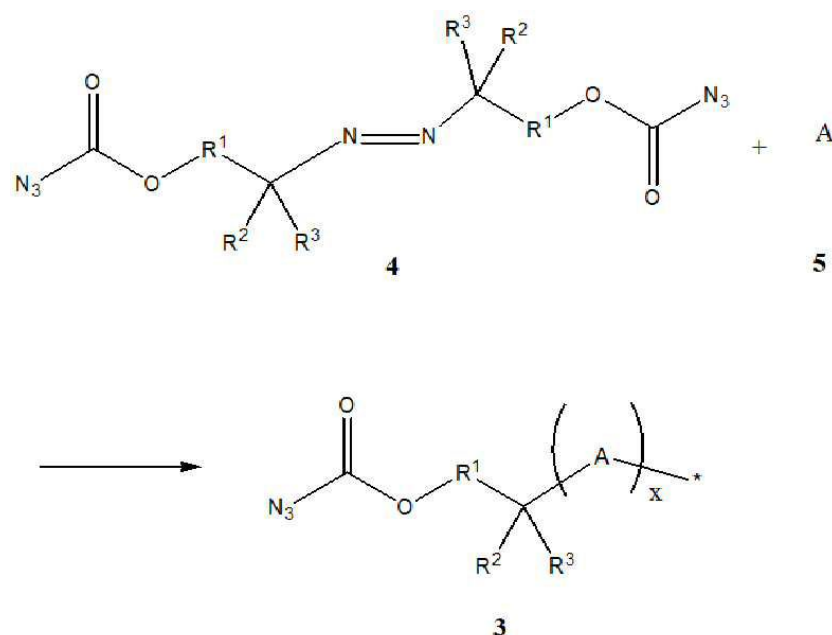
청구항 13

제10항에 있어서,

상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법이 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조하는 단계 전에,

반응식 2에 따라 구조식 4로 표시되는 화합물과 구조식 5로 표시되는 극성 단량체를 반응시켜 구조식 3으로 표시되는 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제조하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법.

[반응식 2]



상기 반응식 2에서,

R^1 은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

R^2 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

R^3 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

A는 극성 단량체이고,

x는 반복단위의 반복수이고,

상기 극성 고분자의 수평균 분자량은 500 내지 5,000,000 g/mol이다.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 반응이 -20 내지 250 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 반응의 용매가 극성 비양성자성 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 반응의 용매가 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아지도 포르메이트 기를 포함하는 개시제를 이용해 제조된 폴리올레핀 그래프트 공중합체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리올레핀은 최근 세계 고분자 생산량의 55%를 차지할 정도로 넓은 범위에서 사용되는 상업적 고분자로서 대표적으로 polyethylene(PE), polypropylene(PP), ethylene-propylene(EPR) 및 ethylene-propylene-diene monomer rubber(EPDM rubber)등을 예로 들 수 있다. 폴리올레핀의 뛰어난 화학적 안정성과 넓은 범위의 기계적 물성, 낮은 단가는 가공 또는 재활용을 용이하게 하여 타이어, 컨테이너, 호스, 범퍼 등에 사용되고 있다. 그러나 폴리올레핀은 사슬이 탄화수소로 이루어진 대표적 비극성 고분자로서, 상용화제, 접착제 등 다른 물질과의 상호작용이 중요한 분야에서의 사용이 제한된다. 이에 따라, 극성 사슬 또는 기능성기를 폴리올레핀에 도입하여 소재의 특성을 유지함과 동시에 새롭고 가치 있는 특성을 부여하는 개질 기술은 오랜 기간 활발히 연구되어 왔다.

[0003] 폴리올레핀 개질 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있으며, 그 중 첫 번째 방법은 올레핀 단량체와 극성 단량체간의 직접 공중합(direct copolymerization)이다. 이 방법의 경우, 지글러-나타 촉매 등을 이용한 배위 중합을 통해 폴리올레핀을 제조할 때에는 극성기들이 중심금속의 배위위치를 방해하게 되어 공중합이 쉽지 않으며, 라디칼 중합을 통해 폴리올레핀을 제조할 때에는 생성된 중합체가 가지형 분자구조를 함유하여 상대적으로 낮은 용융온도 및 낮은 결정성을 가진다는 한계점을 갖는다.

[0004] 두 번째 방법은 기 합성된 폴리올레핀을 개질 대상으로 하여 기능성기를 부여하는 중합후 개질방법이다. 이는 기능화된 폴리올레핀의 상업적 합성을 위해 최근 가장 많이 활용되는 방법으로, 벌크상태에서 개질이 가능하다는 점과 도입될 기능성기의 양과 종류를 용이하게 조절할 수 있다는 장점을 가진다. 중합 후 개질방법에서 가장

많이 이용되는 접근법 중 하나는 자유 라디칼과 고분자 주사슬의 C-H bond와의 반응이다. 자유 라디칼은 주로 peroxide의 개시반응으로 H abstraction이 일어나면서 형성되며 대부분의 경우 maleic anhydride가 첨가되어 anhydride 기능화된 고분자 사슬을 생성한다. 하지만 이 방법은 crosslinking이나 degradation과 같은 의도치 않은 부반응을 동반한다는 부작용을 가진다.

[0005] 따라서, 개질 대상 고분자의 사슬 절단, 가교와 같은 부반응을 억제할 수 있고, 촉매를 사용하지 않는 폴리올레핀 개질에 관한 연구가 필요하다.

발명의 내용

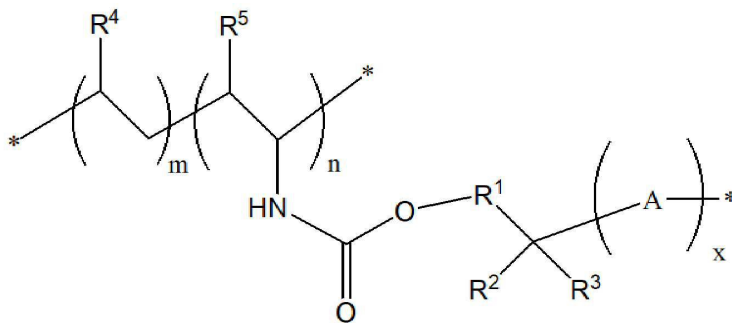
해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 상기 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 개질 대상 고분자의 사슬 절단, 가교와 같은 부반응을 억제할 수 있고, 촉매를 사용하지 않는 폴리올레핀의 개질방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면, 폴리올레핀계 주사슬; 및 상기 폴리올레핀계 주사슬에 그래프팅되고, 극성 고분자를 포함하는 그래프트 사슬;을 포함하는 구조식 1로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체가 제공된다:

[0008] [구조식 1]



[0009]

[0010] 상기 구조식 1에서,

[0011] R^1 은 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

[0012] R^2 는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 -CN이고,

[0013] R^3 는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 -CN이고,

[0014] A는 극성 단량체이고,

[0015] R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6 알킬기이고,

[0016] m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이고,

[0017] 상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 수평균 분자량은 1,000 내지 10,000,000 g/mol이다.

[0018] 또한, R^1 은 C1 내지 C7의 알킬렌기이고,

[0019] R^2 는 C1 내지 C5 알킬기이고,

[0020] R^3 는 C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이다.

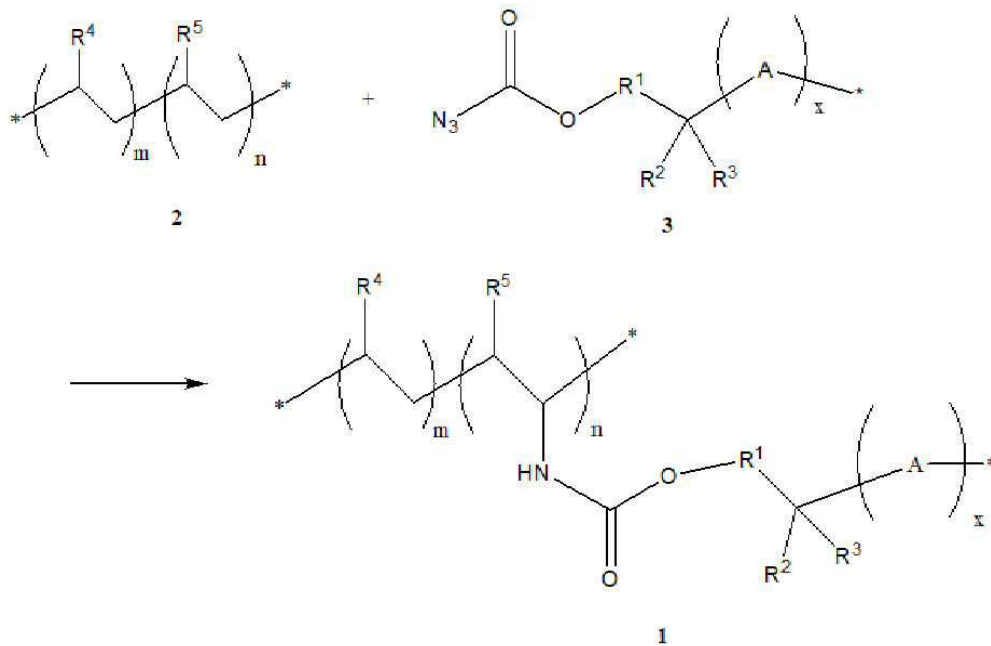
[0021] 또한, R^1 은 C2 내지 C6의 알킬렌기이고,

[0022] R^2 는 C1 내지 C3 알킬기이고,

- [0023] R^3 는 C1 내지 C3 알킬기 또는 -CN이다.
- [0024] 또한, R^1 은 C3 내지 C5의 알킬렌기이고,
- [0025] R^2 는 C1 내지 C3 알킬기이고,
- [0026] R^3 는 -CN이다.
- [0027] 또한, 상기 폴리올레핀계 주사슬이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체가 상용화제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 상용화제가 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SBS), 무수말레산화 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS-g-MAH) 및 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함할 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노 에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p-비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부타테이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, 반응식 1에 따라 구조식 2로 표시되는 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자와 구조식 3으로 표시되는 아지도 포르메이트를 말단으로 갖는 극성 고분자를 반응시켜 구조식 1로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법이 제공

된다:

[반응식 1]



상기 반응식 1에서,

R^1 은 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

R^2 는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 ---CN 이고,

R^3 는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 ---CN 이고,

A는 극성 단량체이고,

R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6 알킬기이고,

m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이고,

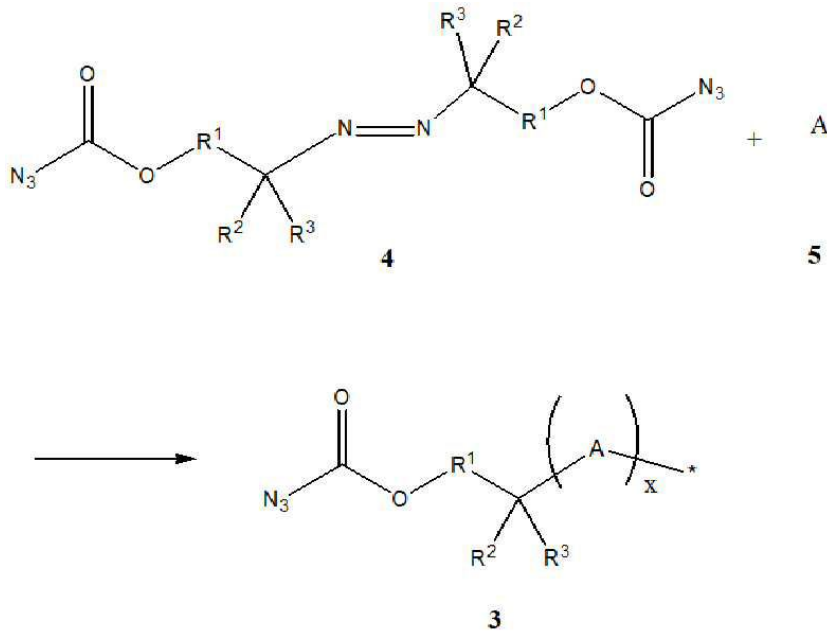
상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 수평균 분자량은 1,000 내지 10,000,000 g/mol이다.

또한, 상기 반응이 25 내지 300 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

또한, 상기 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

또한, 상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법이 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조하는 단계 전에, 반응식 2에 따라 구조식 4로 표시되는 화합물과 구조식 5로 표시되는 극성 단량체를 반응시켜 구조식 3으로 표시되는 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제조하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.

[0046] [반응식 2]



[0047]

[0048] 상기 반응식 2에서,

[0049] R^1 은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

[0050] R^2 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0051] R^3 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0052] A는 극성 단량체이고,

[0053] x은 반복단위의 반복수이고,

[0054] 상기 극성 고분자의 수평균 분자량은 500 내지 5,000,000 g/mol이다.

[0055] 또한, 상기 반응이 -20 내지 250 °C의 온도에서 수행될 수 있다.

[0056] 또한, 상기 반응의 용매가 극성 비양성자성 용매를 포함할 수 있다.

[0057] 또한, 상기 반응의 용매가 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0058] 본 발명의 개시제는 -20 내지 250 °C에서 azo group의 분해를 통해 단량체를 중합하여 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제공한다. 이를 이용하여 폴리올레핀을 개질할 수 있고, 극성 물질과 혼합을 용이하게 할 수 있다.

[0059] 본 발명의 개시제의 자유 라디칼(free radical) 중합법을 통해 합성한 극성 고분자는 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 포함함으로써 말단의 아지도 포르메이트(azidoformate) 기가 광화학적 또는 열적 에너지에 의해 분해되어 질소 기체가 빠져나가면서 nitrene을 형성하고, 형성된 nitrene이 폴리올레핀 고분자 주사슬의 C-H 결합과 반응함으로써 효율적으로 그래프팅될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0060] 이 도면들은 본 발명의 예시적인 실시예를 설명하는데 참조하기 위함이므로, 본 발명의 기술적 사상을 첨부한 도면에 한정해서 해석하여서는 아니 된다.

도 1a는 본 발명의 제조에 2에 따른 AFPS의 열적 거동을 나타낸 DSC 곡선이다.

도 1b는 본 발명의 제조에 2에 따른 AFPS의 온도에 따른 azide 분해 비율을 나타낸 것이다.

도 2a는 1 ~ 4회 정제 후 PF10 및 1회 정제 후 PP/AIBN-PS의 1600cm⁻¹에서의 IR spectra를 나타낸 것이다.

도 2b는 PP에 graft된 AFPS의 양 (wt%)을 계산하기 위한 FT-IR calibration curve를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 PF10과 한국특허등록 제10-2374081호의 실시예 4에 따른 HDPE-graft-PSIN 샘플의 색상을 비교하여 나타낸 것이다.

도 4a 내지 e는 각각 순서대로 PP, 비교예 2(PP/AIBN-PS10), 비교예 4(PP/AIBN-PS20), 실시예 1(PF10) 및 실시예 2(PF20)의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 PP, 비교예 4(PP/AIBN-PS20) 및 본 발명의 실시예 2(PF20)의 XRD spectra를 나타낸 것이다.

도 6a는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS) 및 본 발명의 실시예(PF) 샘플들의 DSC heating 곡선을 나타낸 것이다.

도 6b는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS) 및 본 발명의 실시예(PF) 샘플들의 DSC cooling 곡선을 나타낸 것이다.

도 7은 PP, 비교예 2(PP/AIBN-PS14) 및 실시예 2를 2회 정제한 PF20 P2의 126 °C에서의 DSC 등온 결정화 curve를 나타낸 것이다.

도 8a 내지 8c는 각각 순서대로 PP, 비교예 2(PP/AIBN-PS14) 및 PF20 P2 샘플의 온도 변화에 따른 등온성 결정화 진행시간에 따른 상대적 결정화도 (X_t)를 나타낸 것이다.

도 9a 내지 9c는 각각 순서대로 PP, 비교예 2(PP/AIBN-PS14) 및 PF20 P2 샘플의 온도 변화에 따른 Avrami plot을 나타낸 것이다.

도 10a는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 복합점도를 나타낸 것이다.

도 10b는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 저장 및 손실 모듈러스를 나타낸 것이다.

도 10c는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 손실 탄젠트를 나타낸 것이다.

도 10d는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 vGP-plot를 나타낸 것이다.

도 11a는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 영률을 나타낸 것이다.

도 11b는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 연신률을 나타낸 것이다.

도 11c는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 인장강도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0062] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0063] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0064] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

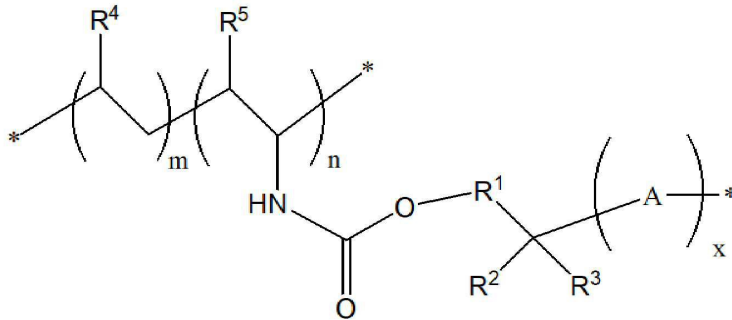
[0065] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른

구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0066] 이하, 본 발명의 아지도 포르메이트 기를 포함하는 개시제를 이용해 제조된 폴리올레핀 그라프트 공중합체 및 그의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0067] 본 발명은, 폴리올레핀계 주사슬; 및 상기 폴리올레핀계 주사슬에 그라프팅되고, 극성 고분자를 포함하는 그라프트 사슬;을 포함하는 구조식 1로 표시되는 폴리올레핀 그라프트 공중합체가 제공된다:

[0068] [구조식 1]



[0069]

상기 구조식 1에서,

[0070]

R^1 은 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

[0071]

R^2 는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 -CN이고,

[0072]

R^3 는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 -CN이고,

[0073]

A는 극성 단량체이고,

[0074]

R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6 알킬기이고,

[0075]

m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이고,

[0076]

상기 폴리올레핀 그라프트 공중합체의 수평균 분자량은 1,000 내지 10,000,000 g/mol, 바람직하게는 1,000 내지 5,000,000 g/mol, 보다 바람직하게는 1,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있고, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 500,000 g/mol이다.

[0077]

여기서 *는 수소 원자, C1 내지 C5의 알킬기, C1 내지 C5의 알콕시기 또는 라디칼 중합을 종결하기 위해 첨가한 라디칼 중합 종결제에 의해 생성된 것일 수 있으며 상기 라디칼 중합 종결제는 생성된 고분자의 물성을 해치지 않는 한 제한없이 사용될 수 있다.

[0078]

또한, R^1 은 C1 내지 C7의 알킬렌기이고,

[0079]

R^2 는 C1 내지 C5 알킬기이고,

[0080]

R^3 는 C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이다.

[0081]

또한, R^1 은 C2 내지 C6의 알킬렌기이고,

[0082]

R^2 는 C1 내지 C3 알킬기이고,

[0083]

R^3 는 C1 내지 C3 알킬기 또는 -CN이다.

[0084]

또한, R^1 은 C3 내지 C5의 알킬렌기이고,

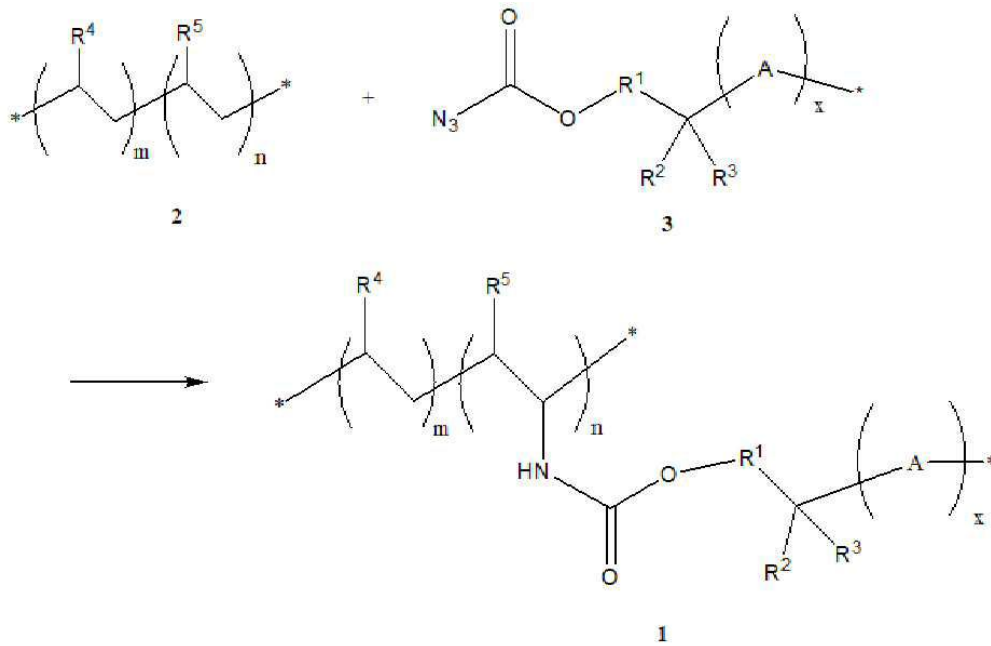
[0085]

R^2 는 C1 내지 C3 알킬기이고,

[0086]

- [0087] R^3 는 -CN이다.
- [0088] 또한, 상기 폴리올레핀계 주사슬이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0089] 또한, 상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체가 상용화제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 상용화제가 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SBS), 무수말레산화 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS-g-MAH) 및 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함할 수 있다.
- [0092] 또한, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노 에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0093] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, 반응식 1에 따라 구조식 2로 표시되는 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자와 구조식 3으로 표시되는 아지도 포르메이트를 말단으로 갖는 극성 고분자를 반응시켜 구조식 1로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법이 제공된다:

[0094] [반응식 1]



[0095]

[0096] 상기 반응식 1에서,

[0097] R¹은 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

[0098] R²는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 -CN이고,

[0099] R³는 수소원자, C1 내지 C5의 알킬기 또는 -CN이고,

[0100] A는 극성 단량체이고,

[0101] R⁴ 및 R⁵는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6 알킬기이고,

[0102] m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이고,

[0103] 상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 수평균 분자량은 1,000 내지 10,000,000 g/mol, 바람직하게는 1,000 내지 5,000,000 g/mol, 보다 바람직하게는 1,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있고, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 500,000 g/mol이다.

[0104] 여기서 *는 수소 원자, C1 내지 C5의 알킬기, C1 내지 C5의 알콕시기 또는 라디칼 중합을 종결하기 위해 첨가한 라디칼 중합 종결제에 의해 생성된 것일 수 있으며 상기 라디칼 중합 종결제는 생성된 고분자의 물성을 해치지 않는 한 제한없이 사용될 수 있다.

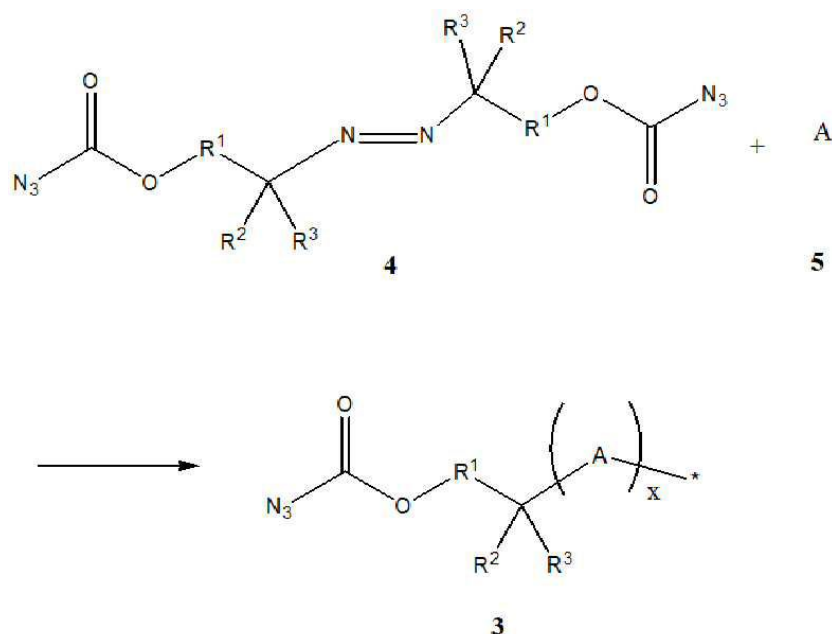
[0105] 또한, 상기 반응이 25 내지 300 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 반응이 25 °C 미만에서 수행되는 경우, PP의 녹는점이 165 °C 이상으로 녹지 않아 바람직하지 않고, 300 °C를 초과하는 경우 azide의 90% 이상이 10분 이내에 너무 빠른 시간에 분해되기 때문에 바람직하지 않다.

[0106] 또한, 상기 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α-올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌-α-올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0107] 또한, 상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법이 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조하는 단계 전에,

반응식 2에 따라 구조식 4로 표시되는 화합물과 구조식 5로 표시되는 극성 단량체를 반응시켜 구조식 3으로 표시되는 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제조하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.

[0108] [반응식 2]



[0109]

[0110] 상기 반응식 2에서,

[0111] R^1 은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

[0112] R^2 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0113] R^3 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0114] A는 극성 단량체이고,

[0115] x은 반복단위의 반복수이고,

[0116] 상기 극성 고분자의 평균 분자량은 500 내지 5,000,000 g/mol, 바람직하게는 1,000 내지 1,000,000 g/mol, 보다 바람직하게는 1,000 내지 100,000 g/mol일 수 있고, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 50,000 g/mol일 수 있다.

[0117] 여기서 *는 수소 원자, C1 내지 C5의 알킬기, C1 내지 C5의 알콕시기 또는 라디칼 중합을 종결하기 위해 첨가한 라디칼 중합 종결제에 의해 생성된 것일 수 있으며 상기 라디칼 중합 종결제는 생성된 고분자의 물성을 해치지 않는 한 제한없이 사용될 수 있다.

[0118] 또한, 상기 반응이 -20 내지 250 °C의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 25 내지 150 °C, 더욱 바람직하게는 40 내지 120 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 -20 °C 미만인 경우, 상기 개시제의 azo group이 분해되지 않아 고분자를 제조할 수 없으므로 바람직하지 않고, 250 °C를 초과하여 수행되는 경우 상기 개시제의 azidoformate기가 분해되어 부반응을 일으킬 수 있어 바람직하지 않다.

[0119] 또한, 상기 반응의 용매가 극성 비양성자성 용매를 포함할 수 있다.

[0120] 또한, 상기 반응의 용매가 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0121] 또한, 상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함할 수 있다.

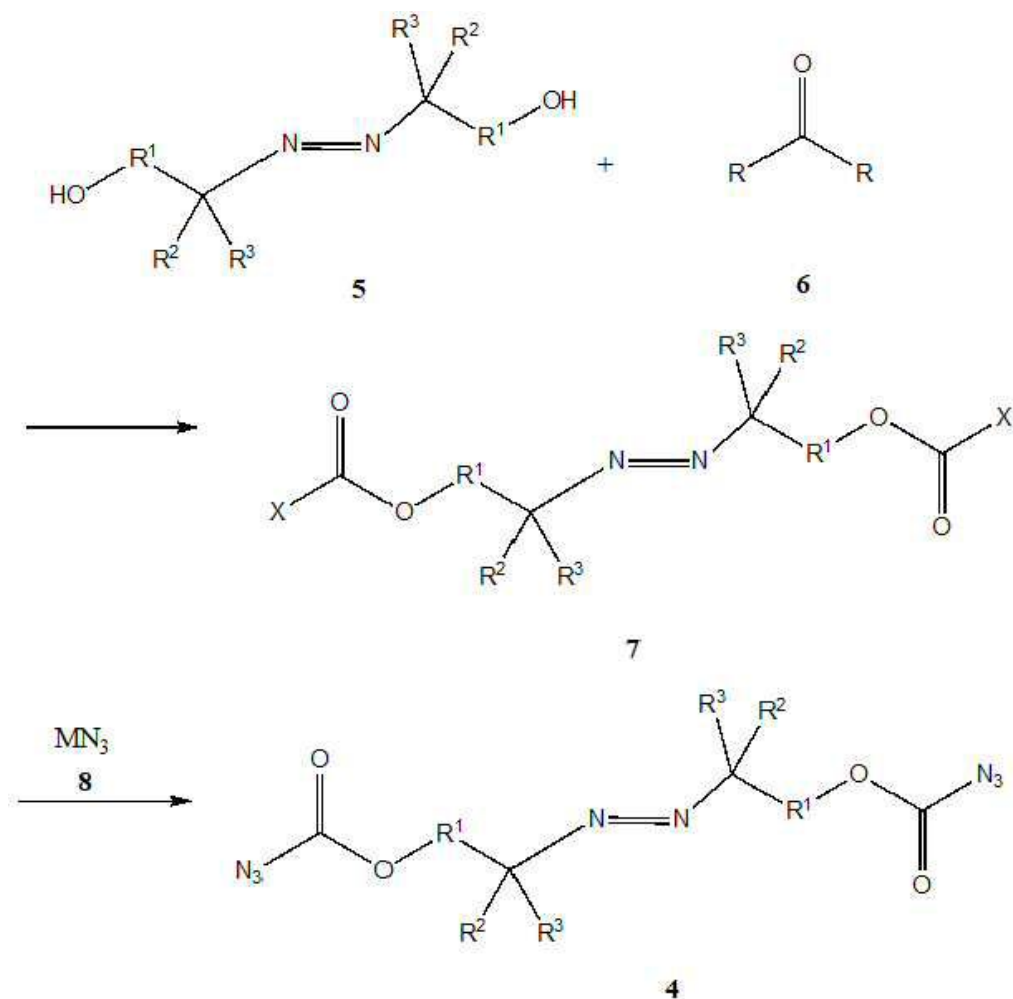
[0122] 또한, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴

레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노 에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0123]

본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, (a) 반응식 3에 따라 구조식 5로 표시되는 화합물과 구조식 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 제1 반응물을 반응시켜 구조식 7로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 구조식 7로 표시되는 화합물과 구조식 8로 표시되는 화합물을 포함하는 제2 반응물을 반응시켜 구조식 4로 표시되는 개시제를 제조하는 단계;를 포함하는 개시제의 제조방법이 제공된다:

[0124] [반응식 3]



[0125]

[0126] 상기 반응식 3에서,

[0127] R은 OCF₃, OCCl₃, OCB₃, Cl, 또는 OR⁰이고,

[0128] R⁰는 C1 내지 C3 알킬기 또는 C6 내지 C14 아릴기이고,

[0129] R¹은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

[0130] R²는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0131] R³는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0132] X는 F, Cl, Br, I, 또는 OR⁰이고,

[0133] R⁰는 C1 내지 C3 알킬기 또는 C6 내지 C14 아릴기이고,

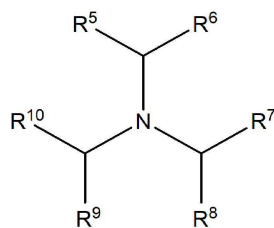
[0134] M은 Li, Na 또는 K이다.

[0135] 또한, 단계(a)의 제1 반응물이 3차 아민을 추가로 포함할 수 있다.

[0136] 여기서, 3차 아민은 해당 반응의 촉매로 사용되며, 반응물인 OH기의 반응성을 증가시킴과 동시에 반응으로 나오는 HCl을 중화하여 정반응 쪽으로 반응을 촉진할 수 있다.

[0137] 또한, 상기 3차 아민이 구조식 9로 표시될 수 있다:

[0138] [구조식 9]



[0139]

[0140] 구조식 9에서,

[0141] R^5 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C1 내지 C5 알킬기이다.

[0142] 또한, 단계(a)가 (a-1) 반응식 3에 따라 구조식 5로 표시되는 화합물과 구조식 6으로 표시되는 화합물을 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 및 (a-2) 상기 혼합물에 3차 아민을 혼합한 상기 제1 반응물을 반응시켜 구조식 7로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0143] 또한, 단계(a)의 반응이 -50 내지 100 °C에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 -10 내지 10 °C, 더욱 바람직하게는 0 °C에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 -50 °C 미만에서 수행되는 경우 반응이 너무 느릴 수 있어 바람직하지 않고, 100 °C를 초과하여 수행되는 경우 반응 조성물이 기화하거나 반응이 너무 빠를 수 있어 바람직하지 않다.

[0144] 또한, 단계(b)의 반응이 -50 내지 100 °C에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 -10 내지 10 °C, 더욱 바람직하게는 0 °C에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 -50 °C 미만에서 수행되는 경우 반응이 너무 느릴 수 있어 바람직하지 않고, 100 °C를 초과하여 수행되는 경우 반응 조성물이 기화하거나 반응이 너무 빠를 수 있어 바람직하지 않다.

[0145] 또한, 단계(a)의 반응 용매 및 단계(b)의 반응 용매가 각각 극성 비양성자성 용매를 포함할 수 있다.

[0146] 또한, 단계(a)의 반응 용매가 $CHCl_3$ 및 CH_2Cl_2 를 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0147] 또한, 단계(b)의 반응 용매가 아세톤, $C_4H_{10}O$, CH_2Cl_2 , hexane 및 ethyl acetate를 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0148] 또한, 단계(b)에서 구조식 7로 표시되는 화합물과 구조식 8로 표시되는 화합물을 포함하는 제2 반응물을 반응시킨 후, (c) hexane과 ethyl acetate가 혼합된 전개액을 이용하여 크로마토그래피를 통해 정제하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0149] 상기 단계(c)에서 hexane과 ethyl acetate가 혼합된 비율이 0.1:10 내지 5:10, 바람직하게는 1:10, 더욱 바람직하게는 2:10일 수 있다.

[0150] 또한, (d) 단계(c)의 결과물에 단계(b)의 반응 용매를 넣고 반응시키고 단계(a)의 반응 용매로 추출하여 구조식 4로 표시되는 개시제를 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0151] 상기 (a) 내지 (d) 단계 중 하나 이상의 단계에서 반응 후 흡습제로 수분을 제거할 수 있고, 반응 용매를 증발시켜 제거할 수 있다.

[0152] 상기 흡습제는 $MgSO_4$ 를 포함할 수 있다.

[0153] 상기 증발은 바람직하게는 rotary evaporator로 수행할 수 있다.

[0154] [실시예]

[0155] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0156] 본 발명에 사용된 개시제(AFIN) 및 고분자(AFPS)는 특허 출원 제10-2023-0075279호에 기재된 것을 사용하였다.

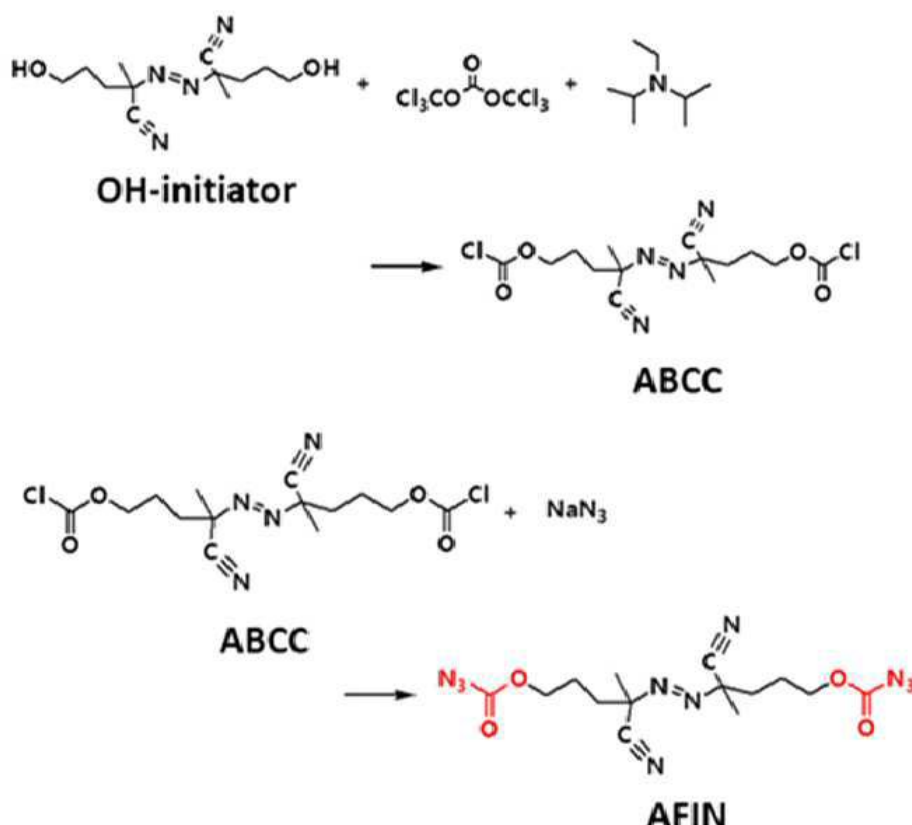
[0157] 제조예 1: 양 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 갖는 개시제(AFIN) 제조

[0158] 중간 생성물인 5,5'-Diazene-1,2-diylbis(5-cyanoethyl chloroformate) (ABCC)을 만들기 위해 250 mL 둥근 플라스크

라스크에 2,2-(Diazene-1,2-diyl)bis(5-hydroxy-2-methylpentanenitrile) (6.06 g)과 dichloromethane (25 mL)을 넣어준 후 triphosgene solution (7.12 g in 20 mL dichloromethane)을 넣고 0 °C에서 20 분 동안 교반하였다. N,N-diisopropylethylamine (6.20 g)을 해당 반응물에 천천히 적하하고 0 °C에서 10 시간 동안 반응하였다. 반응 후 Ice deionized water을 넣어 반응을 종료시킨 후 dichloromethane을 넣어 회석을 시킨 다음 결과물을 dichloromethane으로 추출하였다. MgSO₄로 수분을 제거한 후, rotary evaporator를 사용해 dichloromethane을 증발시키고 hexane/ethyl acetate (2:10) 비율의 전개액을 이용한 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제과정을 거쳐 노란색 액체의 ABCC를 수득하였다.

[0159]

AFIN을 합성하기 위해 ABCC (5.28 g)에 acetone (65 mL)을 넣고 녹여준 후 sodium azide solution(2.79 g in 30 mL deionized water)을 넣고 0 °C에서 2 시간 동안 반응시켰다. 반응 후 acetone을 rotary evaporator로 증발시켜 제거하고 deionized water (200 mL)와 diethyl ether (250 mL)를 넣어주고 결과물을 diethyl ether로 추출하였다. MgSO₄로 수분을 제거한 후, rotary evaporator를 사용해 diethyl ether를 증발시키고, 최종적으로 노란색 액체의 AFIN을 수득하였다.



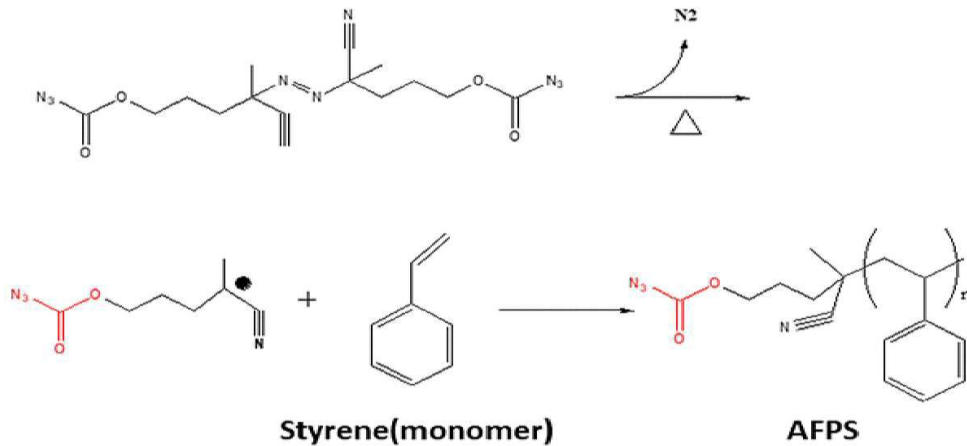
[0160]

[0161]

제조예 2: 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 가지는 고분자(AFPS) 제조

[0162]

제조예 1에 따라 제조된 AFIN을 이용해 아지도 포르메이트(azidoformate) 기가 말단에 존재하는 고분자를 제조하였다. 모델 고분자로 polystyrene을 선정하였다. AFIN을 이용한 polystyrene(AFPS) 합성은 다음과 같이 진행되었다. Styrene (10 g), AFIN (0.47 g), DMSO (15 ml)를 250 ml 둥근 플라스크에 넣은 후 질소 bubbling을 30 분간 진행하였다. 75 °C로 가열된 oil bath에서 9시간 동안 반응을 진행하였다. 결과물을 THF로 회석한 뒤 methanol에 침전시켜 미반응물을 제거하여, 최종적으로 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 갖는 고분자(AFPS)를 제조하였다.



[0163]

[0164] 제조예 3: 말단에 아지도 포르메이트기를 포함하지 않는 개시제(AIBN)

[0165] 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 포함하지 않는 2,2'-azobis-isobutyronitrile(AIBN)을 제조예 3으로 사용하였다.

[0166] 제조예 4: 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 가지지 않는 고분자 폴리스티렌(AIBN-PS) 제조

[0167] 2,2'-azobis-isobutyronitrile(AIBN) 개시제(제조예 3)를 사용하여 말단기를 갖지 않는 polystyrene 또한 자유 라디칼 중합법으로 합성하였다. AIBN을 이용한 polystyrene(AIBN-PS) 합성은 다음과 같이 진행되었다. Styrene (15 g), AIBN (0.295 g), DMSO (20 ml)를 250 ml 둥근 플라스크에 넣은 후 질소 bubbling을 30분간 진행하였다. 75 °C로 가열된 oil bath에서 12시간 동안 자석 교반기에서 반응을 진행하였다. 반응물을 THF로 희석한 뒤 methanol에 침전하여 미반응물을 제거하여, 최종적으로 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 갖지 않는 폴리스티렌(AIBN-PS)을 제조하였다.

[0168] 제조예 5: 말단에 sulfonyl azide를 포함하는 개시제(IN_{azide})제조

[0169] 한국특허등록 제10-2374081호에 기재된 실시예 1과 동일하게 IN_{azide}를 제조하였다.

[0170] 제조예 6: 말단에 sulfonyl azide기를 가지는 극성 고분자(PSIN) 제조

[0171] 말단에 sulfonyl azide기를 가지는 극성 고분자는 자유 라디칼 중합법으로 합성하였다. 상세하게는 스티렌 (Styrene) 30 g, 제조예 5에 따라 제조된 개시제(IN_{azide}) 3.7 g 및 DMSO(Dimethyl sulfoxide) 40 mL를 250 mL 둥근 플라스크에 넣은 후 질소 bubbling을 30 분간 진행하였다. 75 °C로 가열된 oil bath에서 11 시간 동안 자석 교반기를 사용하여 반응을 진행하였다. 반응물을 테트라히드로퓨란(THF)로 희석한 뒤 methanol에 침전시켜 미반응물을 제거하여 말단에 sulfonyl azide기를 갖는 극성 고분자(PSIN)을 제조하였다.

[0172] 실시예: 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 갖는 고분자 폴리스티렌(AFPS)과 PP의 혼합하여 그래프트 공중합체(PP-graft-AFPS) 제조

[0173] 실시예 1: PF10 (AFPS 10 wt%)

[0174] 용융상에서의 C-H 결합 삽입 반응을 통해 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조하였으며, 상기 반응은 internal mixer(Brabender Plasticorder 50 EHT)에서 수행되었다. 상세하게는, Internal mixer를 170 °C로 예열한 후 rotor의 속도를 50 rpm으로 설정하였다. 예열된 internal mixer에 PP (33.82 g)와 Ethanox®310 (0.38 g, 1 wt.%)을 넣고 용융되었을 때, AFPS (3.8 g, 10 wt.%)을 넣고 총 30분 반응을 진행하였다. 반응 후, 혼합물 (PP 시리즈)를 실온에서 냉각시켜 그래프트 공중합체 PF10를 제조하였다.

[0175] 실시예 2: PF20 (AFPS 20 wt%)

[0176] PP (33.82 g)와 AFPS (3.8 g, 10 wt.%)을 사용한 것 대신에 PP (30.02 g)와 AFPS (7.6 g, 20 wt.%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 공중합체 PF20를 제조하였다.

[0177] 비교예: 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 가지지 않는 고분자 폴리스티렌(AIBN-PS)과 PP을 혼합하

여 PP/AIBN 혼합물 제조

비교예 1: PP/AIBN-PS7 (AIBN-PS 7 wt%)

PP (33.82 g)와 AFPS (3.8 g, 10 wt.%)을 사용한 것 대신에 PP (34.96 g)와 제조예 4에서 제조된 AIBN-PS (2.66 g, 7 wt.%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PP/AIBN-PS7 혼합물을 제조하였다.

비교예 2: PP/AIBN-PS10 (AIBN-PS 10 wt%)

PP (33.82 g)와 AFPS (3.8 g, 10 wt.%)을 사용한 것 대신에 PP (33.82 g)와 제조예 4에서 제조된 AIBN-PS (3.80 g, 10 wt.%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PP/AIBN-PS10 혼합물을 제조하였다.

비교예 3: PP/AIBN-PS14 (AIBN-PS 14 wt%)

PP (33.82 g)와 AFPS (3.8 g, 10 wt.%)을 사용한 것 대신에 PP (32.30 g)와 제조예 4에서 제조된 AIBN-PS (5.32 g, 14 wt.%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PP/AIBN-PS14 혼합물을 제조하였다.

비교예 4: PP/AIBN-PS20 (AIBN-PS 20 wt%)

PP (33.82 g)와 AFPS (3.8 g, 10 wt.%)을 사용한 것 대신에 PP (30.02 g)와 제조예 4에서 제조된 AIBN-PS (7.60 g, 20 wt.%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PP/AIBN-PS20 혼합물을 제조하였다.

비교예 5: 말단에 술폰닐 아자이드를 포함하는 극성 고분자를 이용하여 고밀도 폴리에틸렌 그라프트 공중합체 (HDPE-graft-PSIN)

용융상에서의 C-H 결합 삽입 반응을 통해 폴리올레핀 그라프트 공중합체를 제조하였으며, 상기 반응은 internal mixer(Brabender Plasticorder 50 EHT)에서 수행되었다. 상세하게는, Internal mixer를 170 °C로 예열한 후 rotor의 속도를 50 rpm으로 설정하였다. 예열된 internal mixer에 상용 결정성 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE) 30 g을 넣고 용융되었을 때 상기 제조예 6에 따라 제조된 PSIN 3.33 g과 산화방지제인 ethanox310 0.303 g을 넣고 총 18 분간 반응을 진행하여 고밀도 폴리에틸렌 그라프트 공중합체(HDPE-graft-PSIN)를 제조하였다.

아래 표 1은 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 4에 따른 실험 조건을 정리하여 나타낸 것이다.

표 1

구분	PP(g)	AFPS		AIBN-PS	
		g	wt%	g	wt%
실시예 1(PF10)	33.82	3.80	10	-	-
실시예 2(PF20)	30.02	7.60	20	-	-
비교예 1(PP/AIBN-PS7)	34.96	-	-	2.66	7
비교예 2(PP/AIBN-PS10)	33.82	-	-	3.80	10
비교예 3(PP/AIBN-PS14)	32.30	-	-	5.32	14
비교예 4(PP/AIBN-PS20)	30.02	-	-	7.60	20

[시험예]

시험예 1: AFPS의 열적 거동 확인

도 1a는 AFPS의 DSC 측정결과 120 °C에서 azidoformate의 분해가 시작되는 흡열 peak를 나타낸 것이고, 도 1b는 해당 온도 범위에서 시간별 azidoformate의 열적 거동을 더욱 정밀히 분석하기 위해 소량의 AFPS를 각 온도 (130, 150, 170, 190 °C)에서 시간별로 소성시켜 FT-IR 측정을 진행하여, azide peak의 크기 변화를 통해 분해된 정도를 계산하여 나타낸 것이다.

도 1을 참조하면, 130 °C에서 60분 이후에 azide가 70% 분해되었고, 150 °C에서는 25분 후에 80% 분해되어 분해 시간에 오래 걸리고 PP도 녹는점이 165 °C 이상으로 녹지 않아 적합하지 않았다. 한편, 190 °C에서는 90% 이상이 10분 이내에 너무 빠른 시간에 분해되기 때문에 적합하지 않았다. 170 °C에서 15 ~ 20분 이내에 90% 이상이 분해되어 용융반응을 수행하기에 가장 적합하여 앞으로 진행될 용융상 공정의 온도 조건은 170 °C로 적용하였다.

[0194] 시험예 2: PP-*graft*-AFPS (PF)의 특성 분석

[0195] 도 2a는 본 발명의 제조예 2의 AFPS가 PP에 *grafting* 반응된 결과를 나타낸 것이고, 도 2b는 polystyrene 함량에 따른 FT-IR 측정을 통하여 검량 곡선을 나타낸 것이다.

[0196] 도 2a를 참조하면, AFPS가 PP에 *grafting* 반응이 되었는지 확인하기 위해 반응 결과물을 137 °C의 xylene에 녹인 후 THF 용액에 침전시키는 정제 과정을 4회 진행하여 미반응 polystyrene를 제거한 후 FT-IR 측정결과 1600 cm^{-1} 에서 styrene의 C=C stretching peak가 나타나는 것으로 보아 성공적으로 *grafting* 되었음을 확인하였다. 아래 식 1과 같이 *grafting* efficiency (GE, %)과 FT-IR 분석결과를 통해 PP에 *graft*된 polystyrene의 양 (g)을 계산할 수 있다.

[0197] [식 1]

[0198]
$$\text{GE (\%)} = \frac{\text{PP에 graft된 polystyrene의 양 (g)}}{\text{반응에 사용된 polystyrene의 양 (g)}} \times 100$$

[0199] 표 2는 반응 시간에 따른 PF의 *grafting* efficiency (%)를 나타낸 것이다.

표 2

[0200]

Designation	Reaction Time(min)	H ₁₆₀₀ /H ₂₇₂₁	Grafted AFPS	GE(%)
PF10-5P2	5	0.1241	1.64	43.17
PF10-10P2	10	0.1538	2.02	53.24
PF10-15P2	15	0.1618	2.13	55.98
PF10-20P2	20	0.1791	2.35	61.83
PF10-30P2	30	0.2057	2.69	70.86
PF10-40P2	40	0.2002	2.62	68.99
PF10-60P2	60	0.2053	2.69	70.71
PF10-80P2	80	0.1660	2.18	57.39

[0201] 도 2b 및 표 2를 참조하면, PP/AIBN-PS 샘플에서 polystyrene의 특징 피크인 1600 cm^{-1} 의 C=C stretching peak와 PP의 특징적인 피크인 2721 cm^{-1} 의 PP backbone peak를 선정해 polystyrene 함량에 따른 FT-IR 측정을 통하여 검량 곡선을 제작하였고, 반응 시간에 따른 *grafting* efficiency 측정 결과, 반응 시간 5분 만에 ~43%라는 높은 수치를 나타냈으며 반응 시간이 증가할수록 *grafting* efficiency 값이 증가하는 경향을 보였고, 반응 시간 30분에서 가장 높은 수치인 ~71%를 나타냈다. 또한, 반응 시간 40분 이상에서 *grafting* efficiency가 더 이상 증가하지 않거나 감소하는 것으로 보아 반응 시간 30분이 가장 최적 반응 시간임을 확인할 수 있었다.

[0202] 시험예 3: sulfonyl azide기 말단 PS를 이용하여 제조된 HDPE-*graft*-PSIN(한국특허등록 10-2374081)과의 색상 비교

[0203] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 PF10과 한국특허등록 제10-2374081호의 실시예 4에 따른 HDPE-*graft*-PSIN(한국특허등록 10-2374081) 샘플의 색상을 비교하여 나타낸 것이다.

[0204] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예 1(PF10) 샘플과 sulfonyl azide기의 C-H 삽입을 이용한 폴리올레핀 개질 샘플인 HDPE-*graft*-PSIN 샘플의 색상을 비교했을 때, HDPE-*graft*-PSIN의 경우 진한 갈색으로 착색된 반면, PF10의 경우는 약간의 노란색을 띤다. 이 비교는 재침전 정제를 실시하지 않은 샘플간의 비교로 샘플명에 P0로 표기하였다. 2회 재침전 정제 후 (샘플명에 P2 표기)의 샘플들을 상호 비교했을 때도 HDPE-*graft*-PSIN는 베이지색을 보이지만 PF10은 거의 백색에 가까움을 확인하였다.

[0205] 이를 통해, azidoformate기가 sulfonyl azide에 비해 제조된 변성 폴리올레핀의 착색이 덜하다는 것을 확인하였다.

[0206] 시험예 4: PP-*graft*-AFPS (PF)의 모폴로지 분석

[0207] 도 4a 내지 e는 각각 PP, 비교예 2(PP/AIBN-PS10), 비교예 4(PP/AIBN-PS20), 실시예 1(PF10) 및 실시예 2(PF20)의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0208] 도 4를 참고하면, PP와 AFPS 반응 결과물인 실시예 1(PF10) 및 실시예 2(PF20)의 모폴로지 분석을 위해 FE-SEM 측정하였고 PP와 AIBN-PS의 물리적 혼합물인 비교예 2(PP/AIBN-PS10) 및 비교예 4(PP/AIBN-PS20)과 달리 실시예 1(PF10)과 실시예 2(PF20)에서는 polystyrene 도메인이 보이지 않으며 균일한 상을 보여주어, 물리적 혼합물이 아닌 그래프트 공중합체임을 간접적으로 증명하였다.

[0209] 시험예 5: PP-graft-AFPS (PF)의 결정 구조 및 열적 특성 분석

[0210] 시험예 5-1: PP-graft-AFPS (PF)의 결정 구조 분석

[0211] 도 5는 PP, 비교예 4(PP/AIBN-PS20) 및 본 발명의 실시예 2(PF20)의 XRD spectra를 나타낸 것이다.

[0212] 도 5를 참조하면, 실시예 2(PF20)과 비교예 4(PP/AIBN-PS20)의 결정 구조를 분석하기 위해 X-Ray Diffraction (XRD)를 측정하였고 PP, 비교예 4(PP/AIBN-PS20) 및 실시예 2(PF20) 모두 폴리프로필렌의 특성 peak가 동일한 위치에서 나타남을 확인하였다.

표 3

[0213]

	FWHM (degree)			Crystallite size (nm)		
	(110)	(040)	(130)	(110)	(040)	(130)
PP	0.40	0.36	0.36	19.79	22.06	22.11
비교예 4(PP/AIBN-PS20)	0.46	0.45	0.38	17.21	17.65	20.95
실시예 2(PF20)	0.49	0.45	0.40	16.16	17.65	19.90

[0214] 표 3을 참조하면, 실시예 2(PF20)의 경우 peak의 세기가 PP나 비교예 4(PP/AIBN-PS20)에 비해 다소 감소하고 peak의 폭은 다소 증가함을 확인할 수 있는데, 이는 graft된 polystyrene 결사슬에 의해 PP의 결정성 및 결정크기가 다소 감소함을 시사한다.

[0215] 시험예 5-2: PP-graft-AFPS (PF)의 열적 특성 분석(DSC)

[0216] 도 6a는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS) 및 본 발명의 실시예(PF) 샘플들의 DSC heating 곡선을 나타낸 것이고, 도 6b는 DSC cooling 곡선을 나타낸 것이다.

[0217] 도 6을 참조하면, DSC를 통한 열적 특성 분석에서 PF 샘플을 2번 정제한 샘플 (샘플명 뒤에 P2)을 사용하였는데, 이는 미반응한 polystyrene의 영향을 최소화하고 PP 그래프트 공중합체 고유의 열적 특성을 관찰하기 위해서였다. 비교예 1(PP/AIBN-PS7)과 실시예 1을 2회 정제한 PF10 P2를 비교한 것은 grafting efficiency를 고려하여 정제 후 PS의 함량을 일치시킨 것이다. 비교예 2(PP/AIBN-PS14)과 실시예 2를 2회 정제한 PF20 P2의 비교도 마찬가지이다.

표 4

[0218]

Designation	T _m (℃)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	T _c (℃)
PP	167.1	94.1	45.0	114.5
비교예 1	166.2	92.2	44.1	116.8
비교예 2	165.8	87.0	41.6	117.5
2회 정제한 실시예 1	165.6	91.7	43.9	117.0
2회 정제한 실시예 2	165.3	75.5	36.1	119.6

[0219] 표 4에서 보는 바와 같이, PF20 (X_c, 36.1%)은 PP (X_c, 45.0%)와 PP/AIBN-PS14 (X_c, 41.6%)에 비해 결정화도가 낮아지는 것으로 보아 PS 사슬이 그래프팅되어 PP 사슬의 움직임을 방해하기 때문인 것으로 추정되었다. 도 6a를 참조하면, PP에 비해 PP/AIBN-PS와 PF의 용융 온도 값이 약간 감소하였으며, 도 6b를 참조하면, PP/AIBN-PS14에 비해 PF20은 결정화 온도 (T_c)는 증가하였다.

[0220] 이를 통해, graft된 polystyrene 결사슬이 polypropylene의 결정 크기는 감소시키지만, 용융 상태에서부터의 결정화시 불균일점으로서 미세핵제로 작용하여 결정화를 촉진시키기 때문인 것으로 추정되었다.

[0221] 시험예 5-3: PP-graft-AFPS (PF)의 등온 결정화 거동 및 결정화 속도 확인

[0222] 도 7은 PP, 비교예 2(PP/AIBN-PS14) 및 실시예 2를 2회 정제한 PF20 P2의 126℃에서의 DSC 등온 결정화 curve

를 나타낸 것이고, 도 8a 내지 8c는 각각 순서대로 PP, 비교예 2(PP/AIBN-PS14) 및 실시예 2를 2회 정제한 PF20 P2 샘플의 온도 변화에 따른 등온성 결정화 진행시간에 따른 상대적 결정화도 (X_t)를 나타낸 것이고, 도 9a 내지 9c는 각각 순서대로 PP, 비교예 2(PP/AIBN-PS14) 및 실시예 2를 2회 정제한 PF20 P2 샘플의 온도 변화에 따른 Avrami plot을 나타낸 것이다.

[0223] 도 7을 참조하면, 등온 결정화 (isothermal crystallization) 거동 및 결정화 속도를 확인하기 위해 먼저 열이력을 제거하기 위해 모든 시료를 190 °C에서 5분 동안 지속하여 가열하여 미세 결정핵을 제거시킨 후, 40 °C/min의 냉각속도로 급냉하여 등온 결정화 온도 (124, 126, 128, 130 °C)에 도달시킨 후 얻어진 DSC curve를 조사하였다. 도 7은 등온 결정화시킬 때의 결정화 발열 곡선을 나타내는데, PF20 P2가 PP 및 PP/AIBN-PS14 혼합물에 비해 결정화가 빠르게 진행되며, 이는 graft된 polystyrene 사슬이 PP의 결정화를 촉진시킴을 나타낸다.

[0224] 도 8을 참조하면, 결정화 진행시간에 따른 상대적 결정화도 (X_t)를 측정하였으며, X_t 는 아래 식 2을 통해 계산되었으며, dH_t 는 결정화가 되는 동안의 시간에 따른 엔탈피 변화, t 와 ∞ 는 각각 결정화가 진행되는 동안 경과시간과 결정화가 종료되는 시간을 의미한다.

[0225] [식 2]

$$X_t = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH_t}{dt} \right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH_t}{dt} \right) dt}$$

[0226]

[0227] 또한 X_t 를 Avrami 식을 통해 나타낼 수 있으며 $\log t$ 와 $\log(-\ln(1-X_t))$ 로 표현된 식 4를 통해 도 9에 나타내었다.

[0228] [식 3]

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n)$$

[0229]

[0230] [식 4]

$$\log[-\ln(1-X(t))] = \log K + n \log t$$

[0231]

[0232] 여기서 n 은 Avrami 지수로 핵 성장 과정을, K 는 결정성장 속도상수를 의미하며 이 값들을 하기 표 5에 나타냈다.

표 5

[0233]

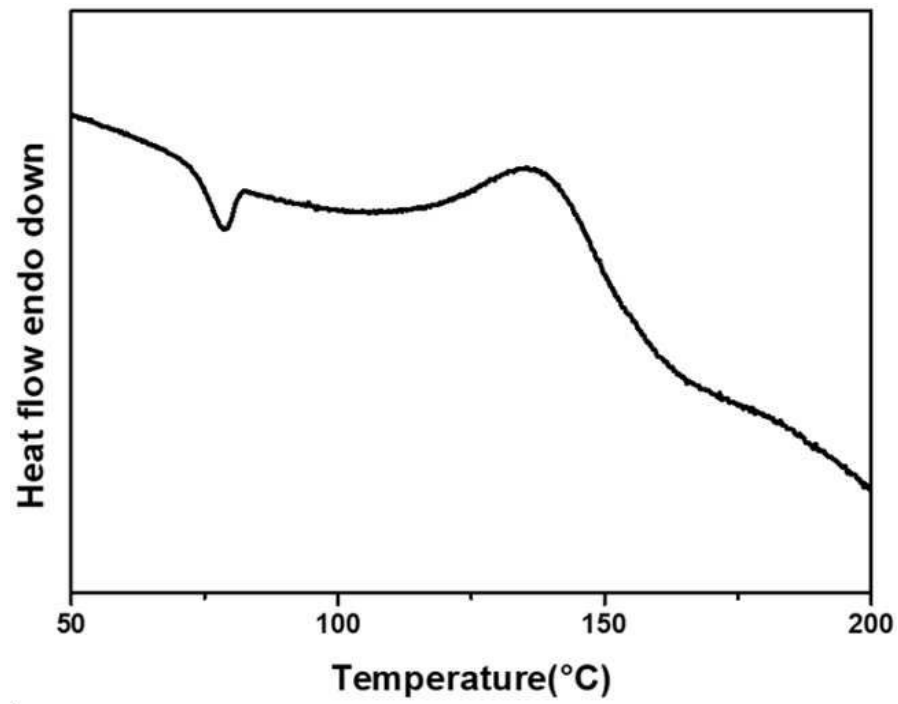
Designation	T _c (°C)	N	K · 10 ⁻² (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
PP	124	2.69	57.9	1.07
	126	2.51	28.2	1.43
	128	2.78	10.2	1.99
	130	2.72	8.3	2.18
비교예 2 (PP/AIBN-PS14)	124	2.80	88.1	0.92
	126	2.80	41.8	1.20
	128	2.77	19.1	1.59
	130	2.81	4.8	2.59
PF20 P2	124	2.69	172.0	0.71
	126	2.77	90.2	0.90
	128	2.59	53.2	1.11
	130	2.79	18.1	1.62

[0234] 여기서, $t_{1/2}$ 은 상대 결정도가 50%이 되는 시간으로 정의된다. ($t_{1/2}=(\ln 2/K)^{1/n}$)

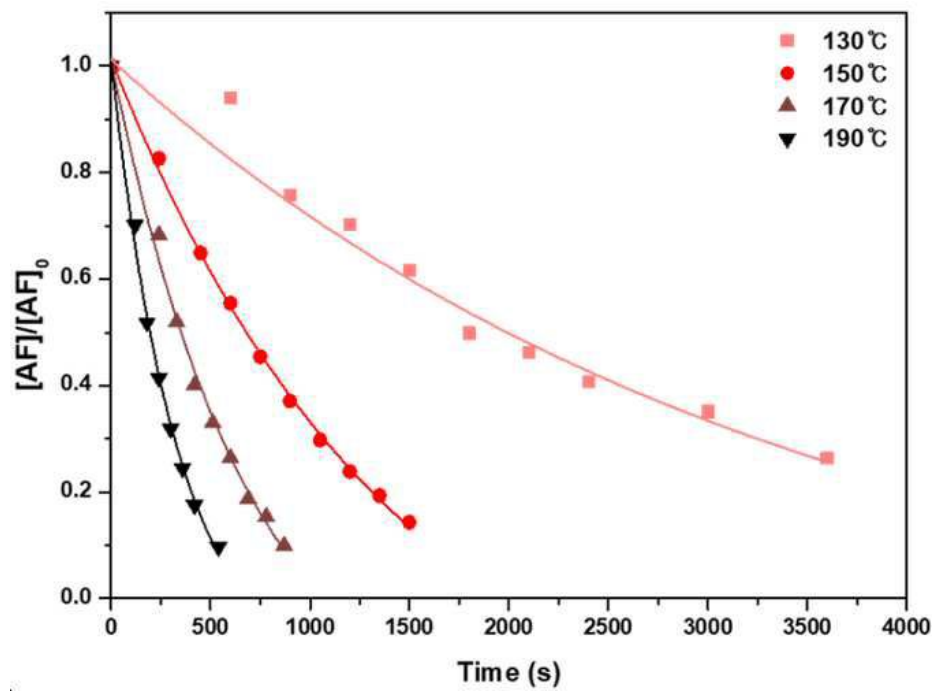
- [0235] n 값은 2.51 ~ 2.81 사이로 차이가 크게 나지 않아 polystyrene의 도입으로 PP의 결정화 메커니즘에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었으며, n 값이 2 ~ 3 사이에 속하므로 2차원 또는 3차원 결정성장을 나타내었다. K 값은 PF20이 가장 높았으며, 이와 반대로 결정성장의 50%가 완료되는 시간인 $t_{1/2}$ 은 가장 빨랐다. 이는 AFPS의 도입에 의한 가지 구조의 존재 때문인 것으로 추정되었다.
- [0236] 시험예 6: PP-graft-AFPS (PF)의 유변학적 특성 분석
- [0237] 도 10a는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 복합점도, 도 10b는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 저장 및 손실 모듈러스, 도 10c는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 손실 탄젠트 및 도 10d는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 vGP-plot를 나타낸 것이다.
- [0238] 도 10을 참조하면, 유변학은 고분자의 분자 구조에 민감하기 때문에, 레오미터를 이용하여 PF 샘플의 유변학적 거동을 조사하였다. 도 10a는 190도에서 PP, PP/AIBN-PS 및 PF의 각 주파수에 따른 복합점도 (n^*) 거동을 나타낸다. 낮은 frequency 영역에서 PF의 n^* 값은 PP 및 PP/AIBN-PS의 값보다 명백하게 높았으며, AFPS 함량이 증가할수록 n^* 값이 증가한다. 반면에 PP/AIBN-PS 경우 PP보다 낮은 것을 확인할 수 있는데 이는 PP와 PS의 비혼화성으로 인해 계면 미끄러짐 및 계면을 통한 응력전달이 제한되기 때문이다.
- [0239] 도 10b를 참조하면, 저장 모듈러스 (G') 및 손실 모듈러스 (G'') 값은 샘플의 탄성 특성에 대한 정보를 제공한다. AFPS 함량이 증가할수록 낮은 frequency에서 상대적으로 높은 G' 및 G'' 값이 관찰된다. PP와 결합이 된 AFPS 가지 구조로 인한 사슬 얽힘 (entanglement)으로 인해 더 긴 이완 시간과 더 높은 용융 탄성을 가져 높은 G' 값을 보인다.
- [0240] 도 10c를 참조하면, 손실 탄젠트 ($\tan \delta$, G''/G')는 이완 과정을 반영하는 또 다른 사슬의 특성을 볼 수 있는 지표이다. PP와 PP/AIBN-PS의 경우 낮은 frequency에서 $\tan \delta$ 값이 상대적으로 높고, AFPS 함량이 증가함에 따라 낮아지며 frequency에 따라 더 평평한 곡선을 나타냈다. 이는, PF의 말단 이완 시간은 AFPS 양과 함께 증가했음을 의미한다.
- [0241] 도 10d를 참조하면, 위상 각 (δ)을 사용하여 van Gurp-Palmen (vGP) plot을 통해 가지 고분자 구조의 특징도 설명할 수 있다. 낮은 complex modulus에서 AFPS 양이 증가할수록 δ 값이 감소하여 용융 상태에서 더 많은 탄성 특성이 있었음을 보여준다.
- [0242] 시험예 7: PP-graft-AFPS (PF)의 인장물성 분석
- [0243] 도 11a는 PP, 비교예(PP/AIBN-PS), 실시예(PF) 샘플들의 영률을 나타낸 것이고, 도 11b는 연신률 및 도 11c는 인장강도를 나타낸 것이다.
- [0244] 도 11을 참조하면, ASTM D638에 따라 분석된 PP, PP/AIBN-PS 및 PF의 인장물성을 나타낸 것으로, 같은 PS 함량의 PF가 PP/AIBN-PS에 비해 상대적으로 높은 영률과 동시에 낮은 연신률을 보이는데, 이는 hard한 AFPS의 공유 결합으로 인한 결과임을 시사한다. 또한, 인장강도는 입자 크기에 영향을 받을 수 있으며, PF가 PP/AIBN-PS에 비해 인장강도가 더 높은 것은 도 4 SEM에서 보면 PP/AIBN-PS가 AIBN-PS의 함량이 높을수록 도메인의 크기가 커져 인장강도가 감소한 반면, PF는 AFPS의 함량이 높아도 균일상을 형성하고 도메인이 관찰되지 않기 때문에 인장강도의 변화가 거의 없음을 나타냈다.
- [0245] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

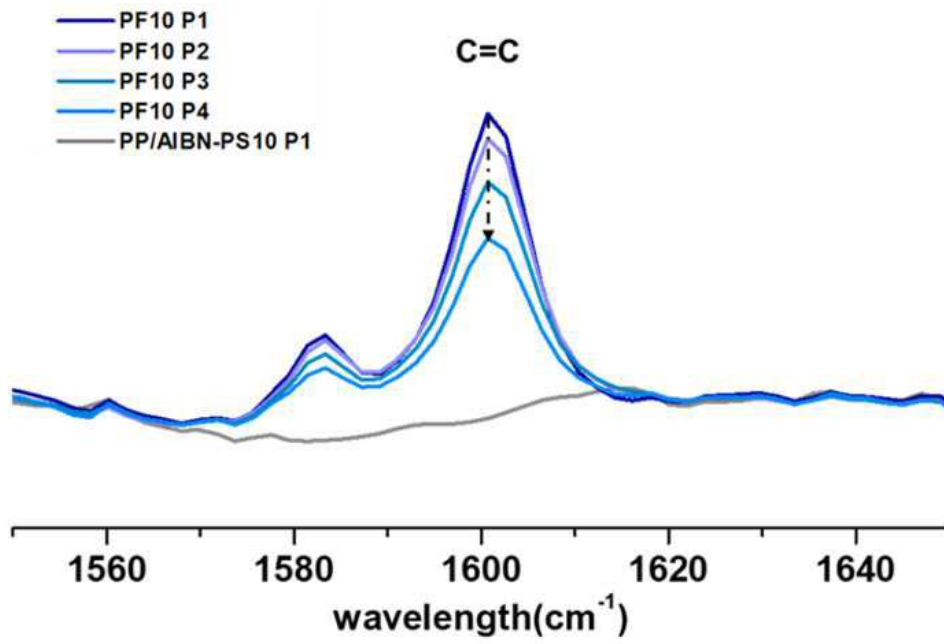
도면1a



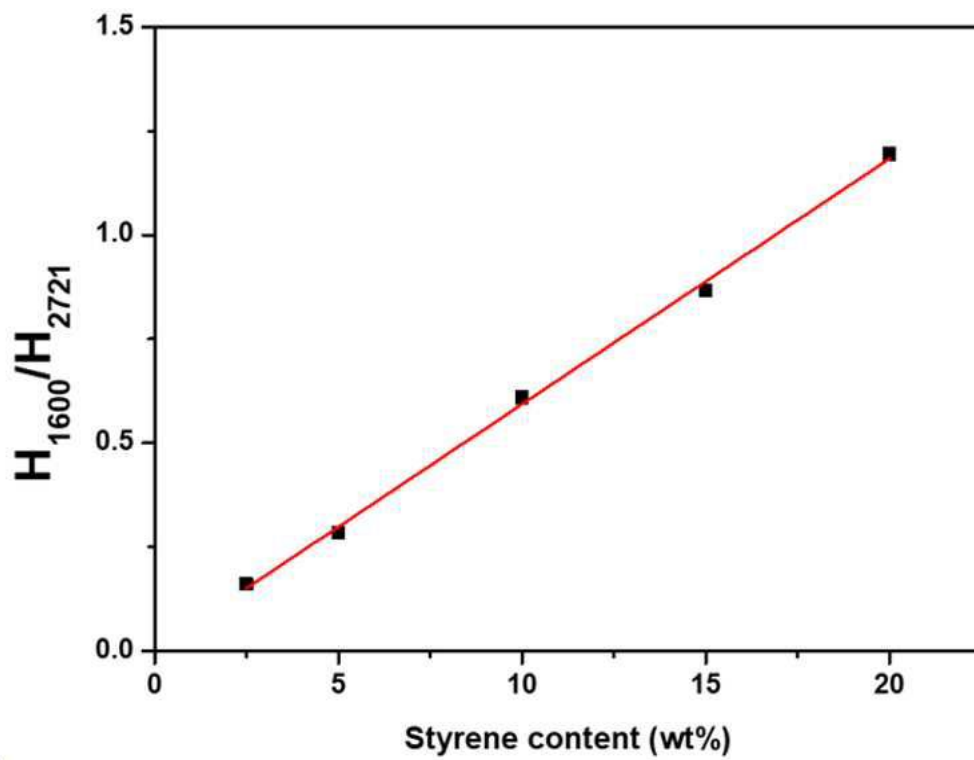
도면1b



도면2a



도면2b



도면3



HDPE-graft-PSIN P0 film



HDPE-graft-PSIN P2 film

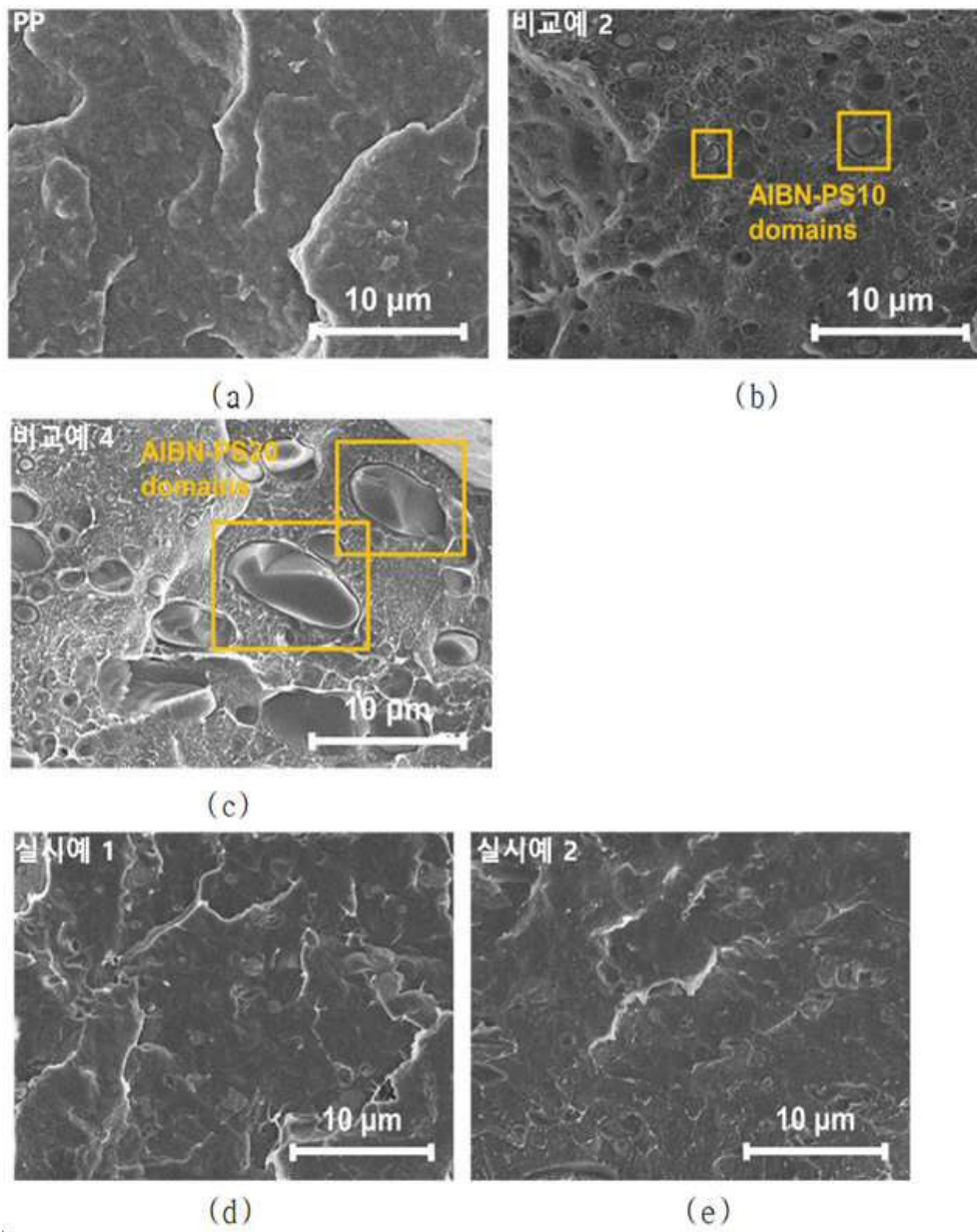


PF10 P0 film

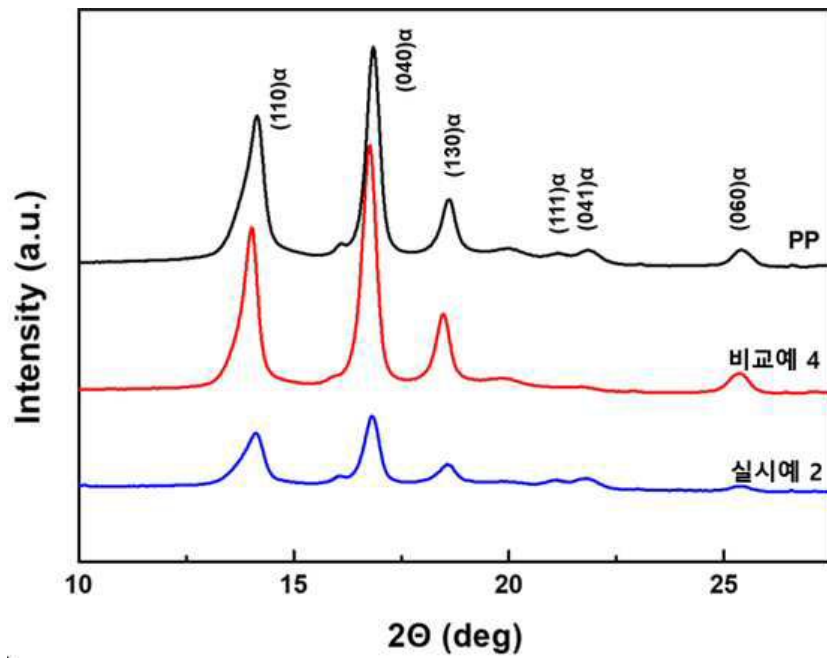


PF10 P2 film

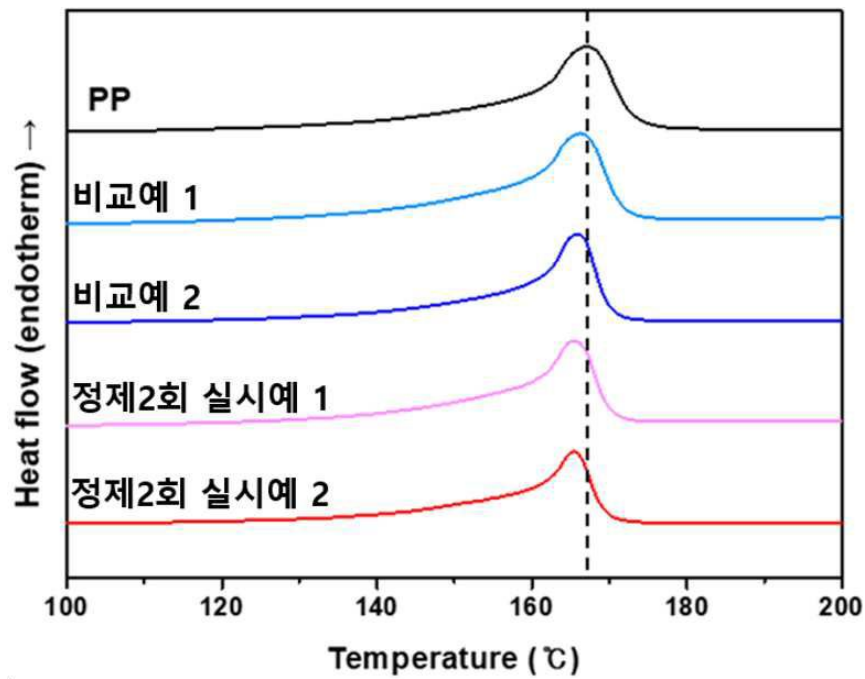
도면4



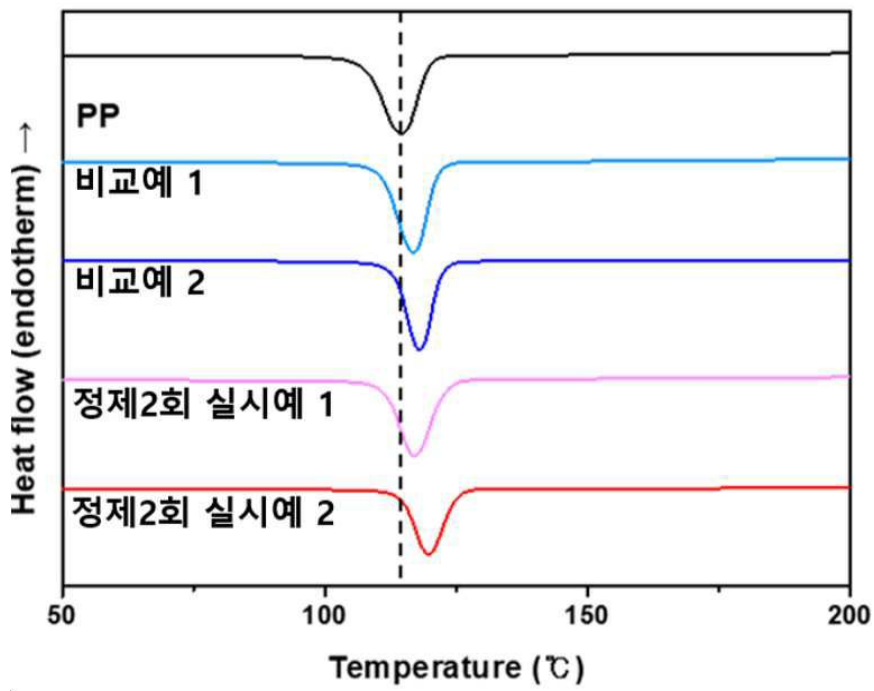
도면5



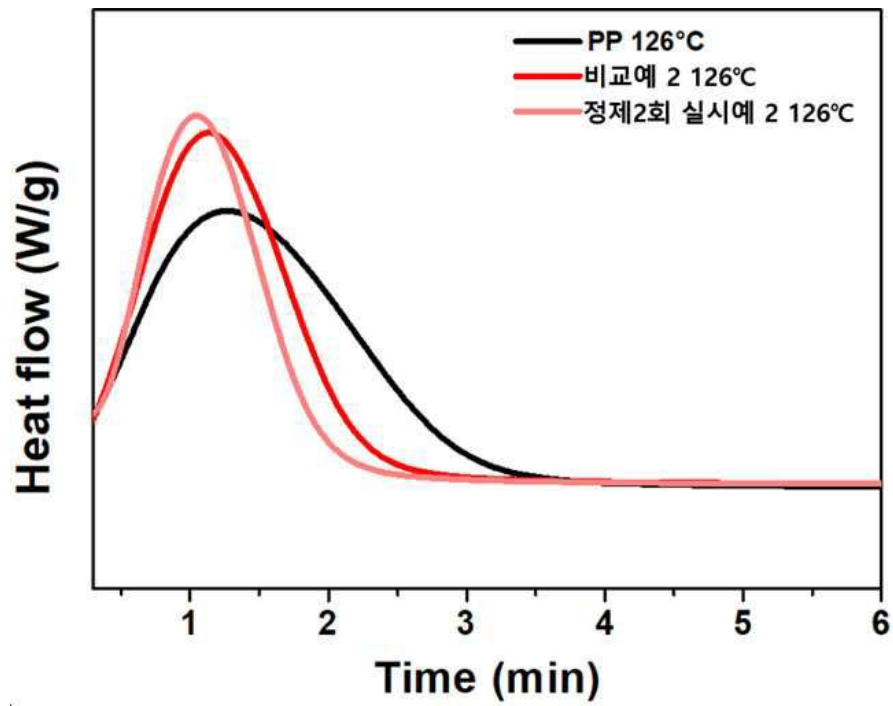
도면6a



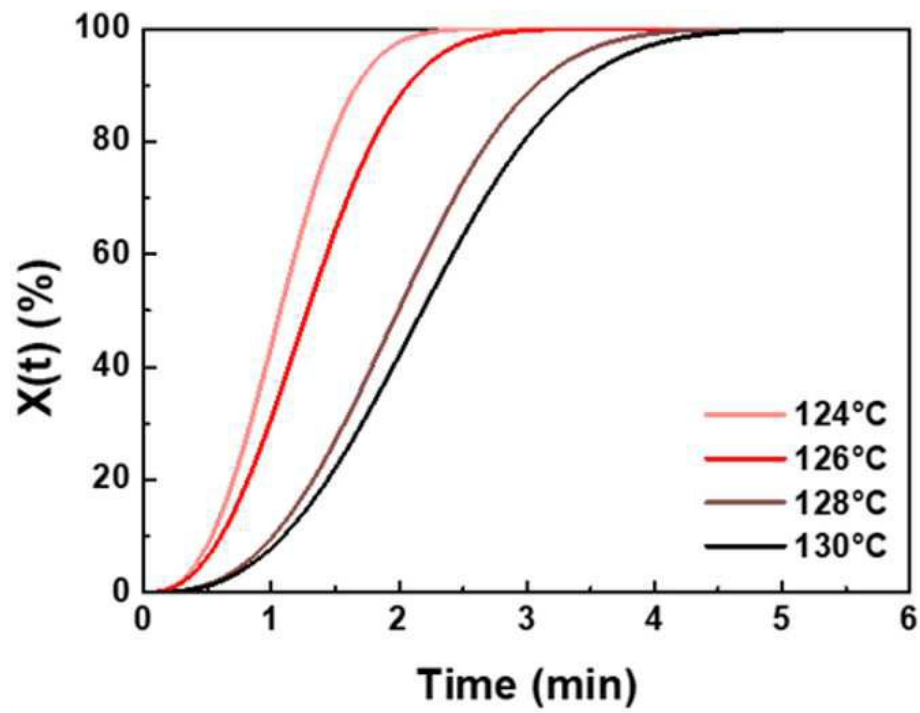
도면6b



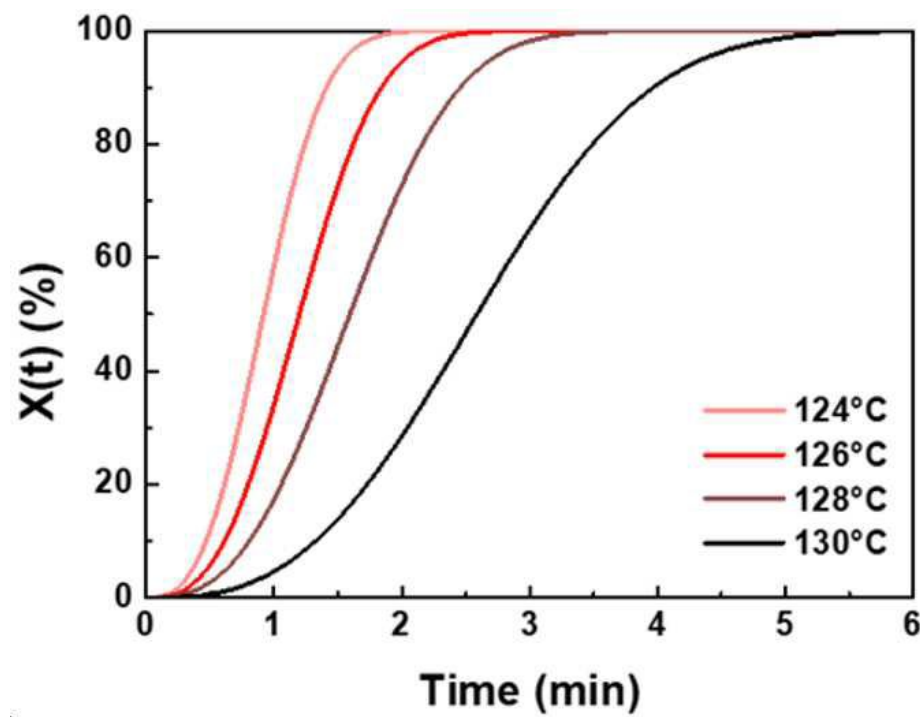
도면7



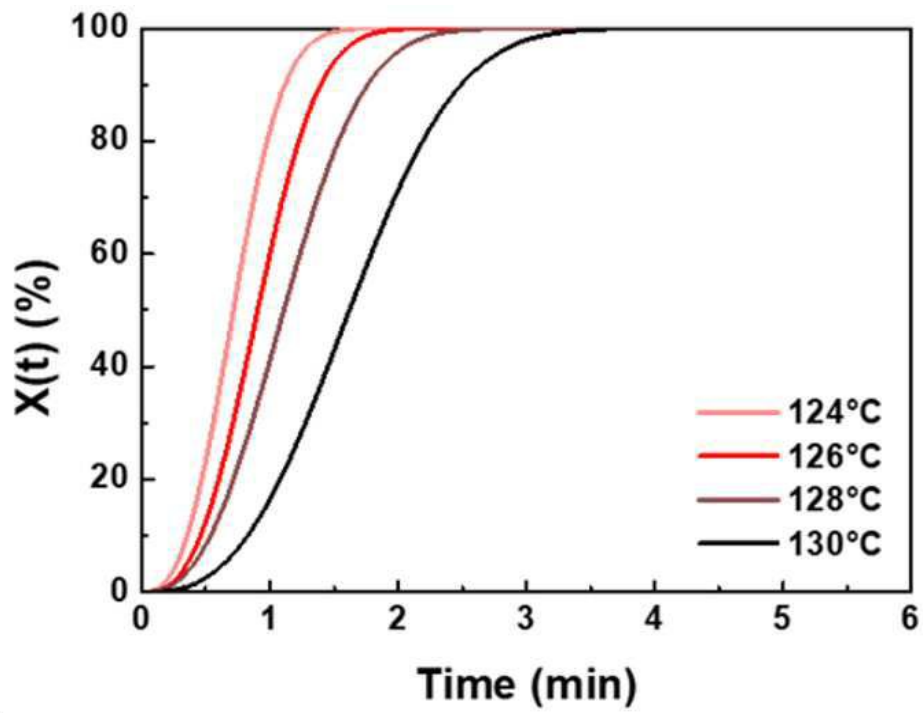
도면8a



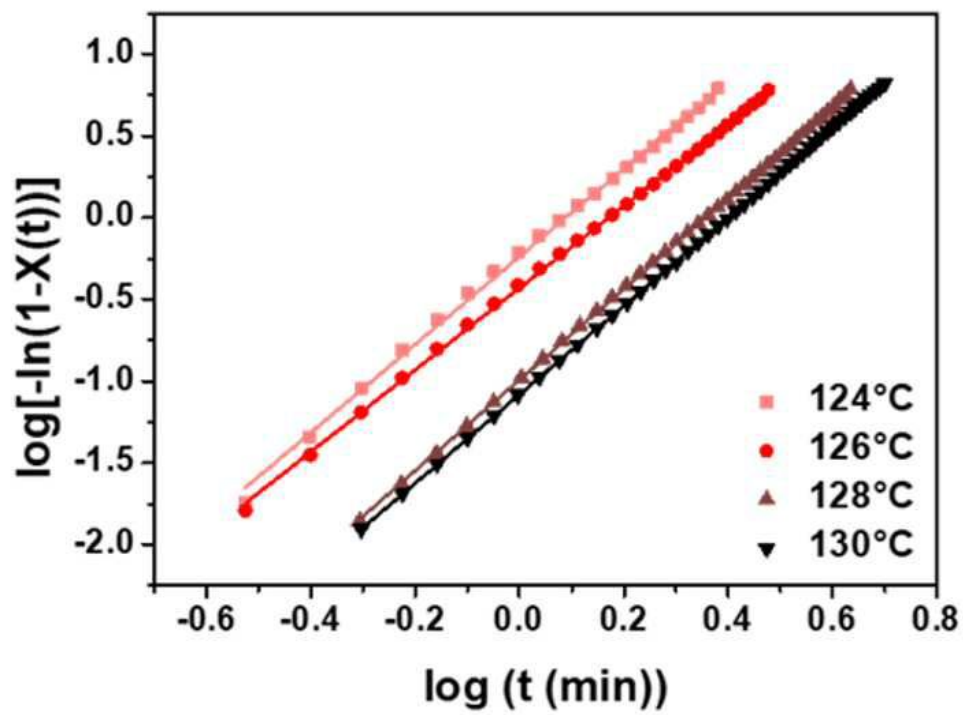
도면8b



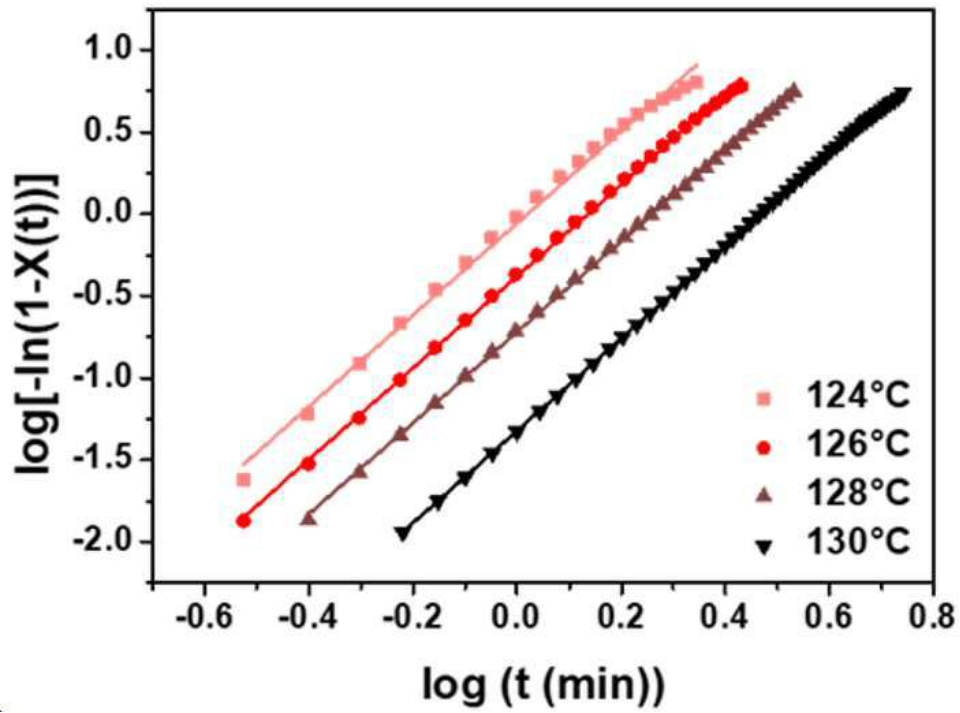
도면8c



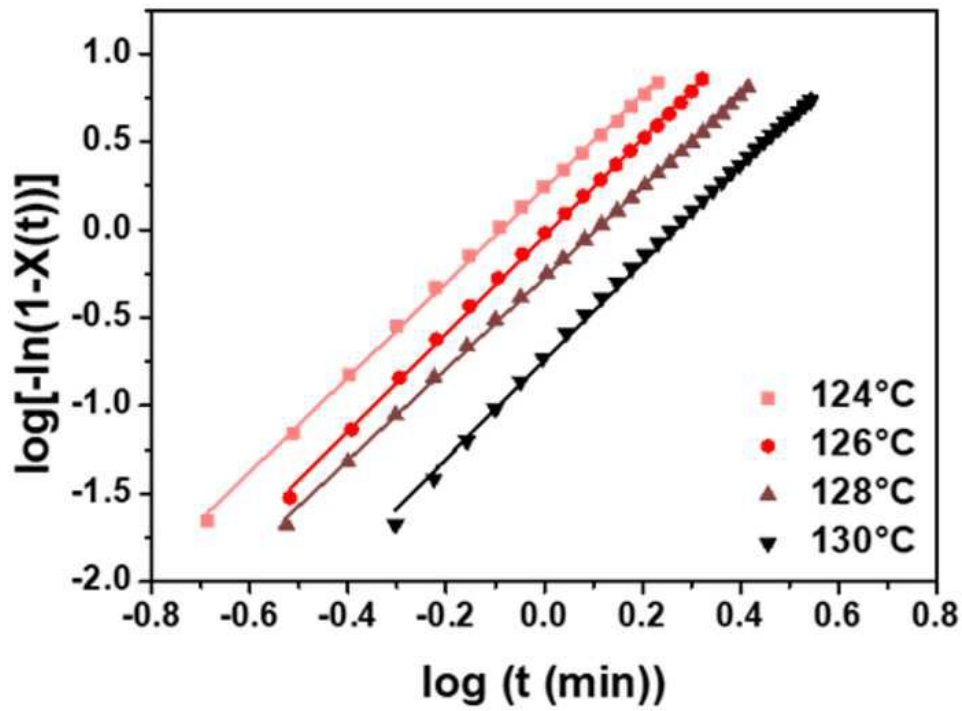
도면9a



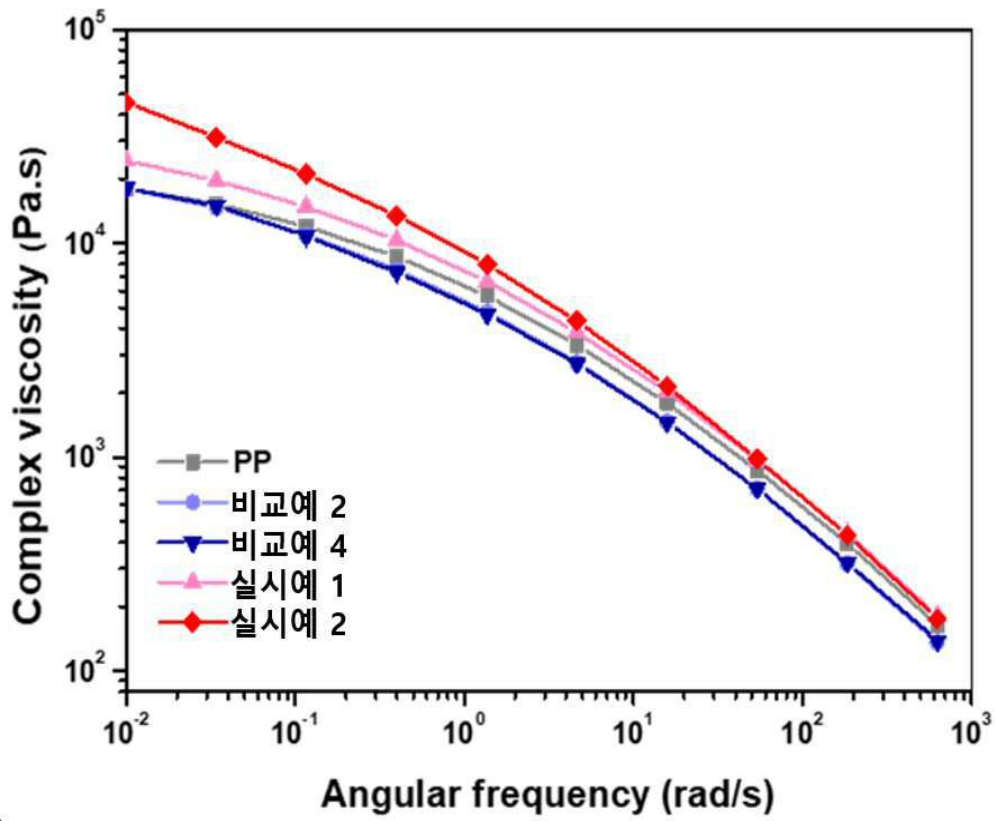
도면9b



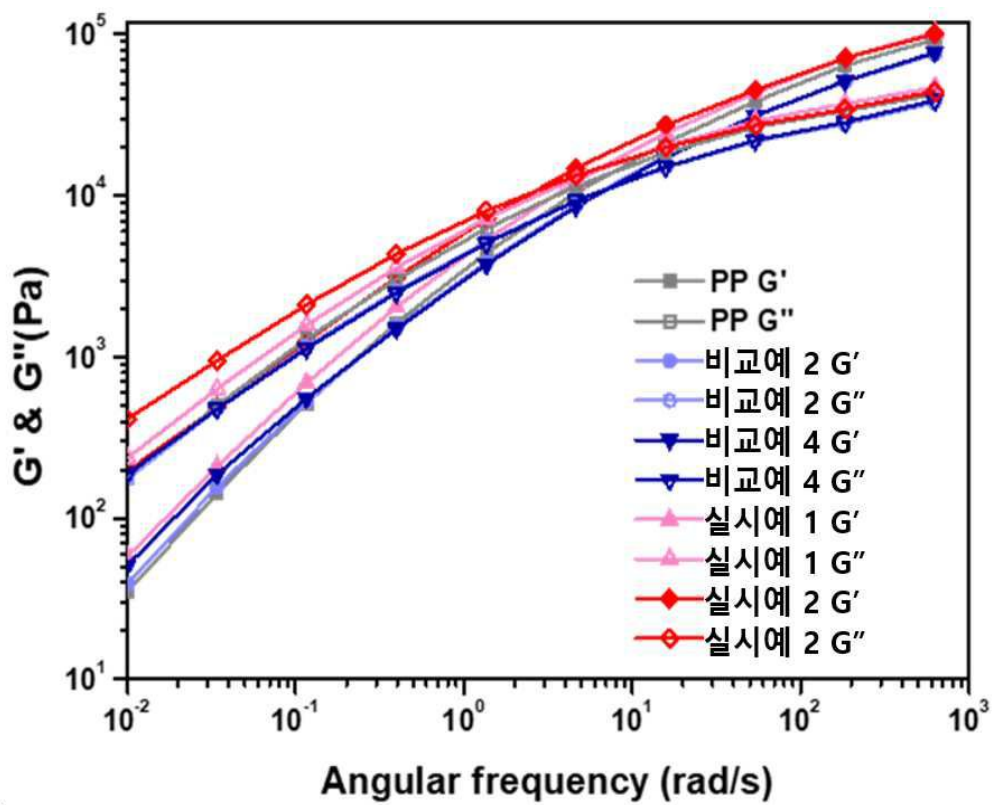
도면9c



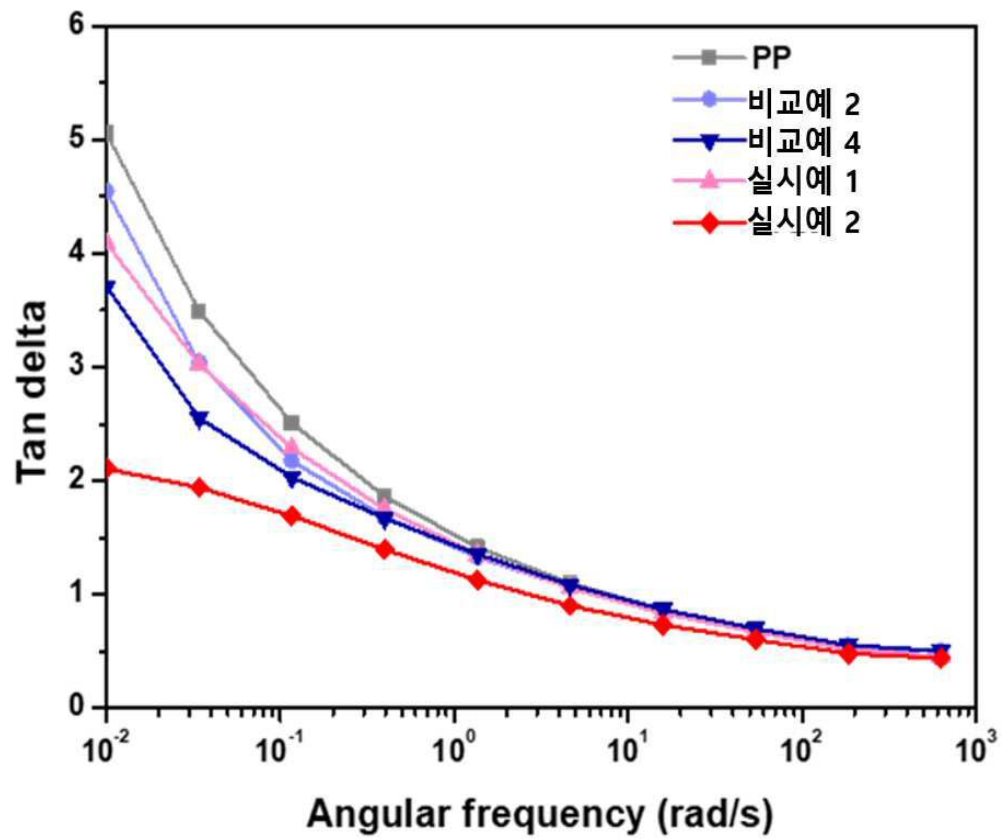
도면10a



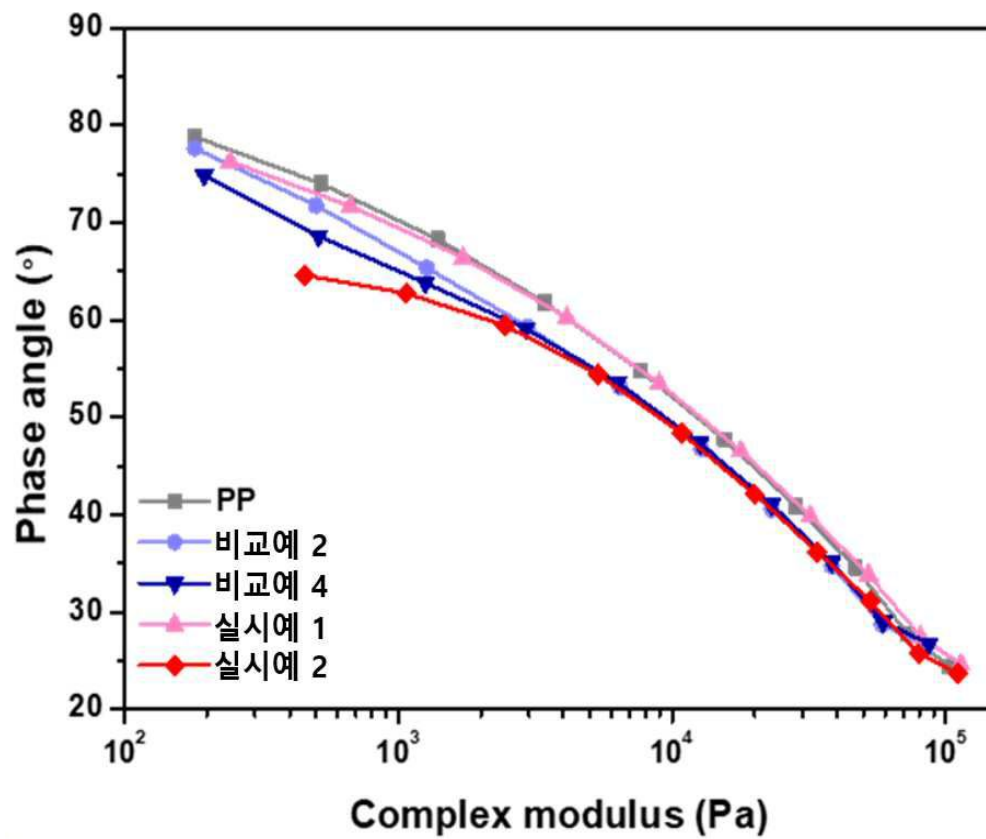
도면10b



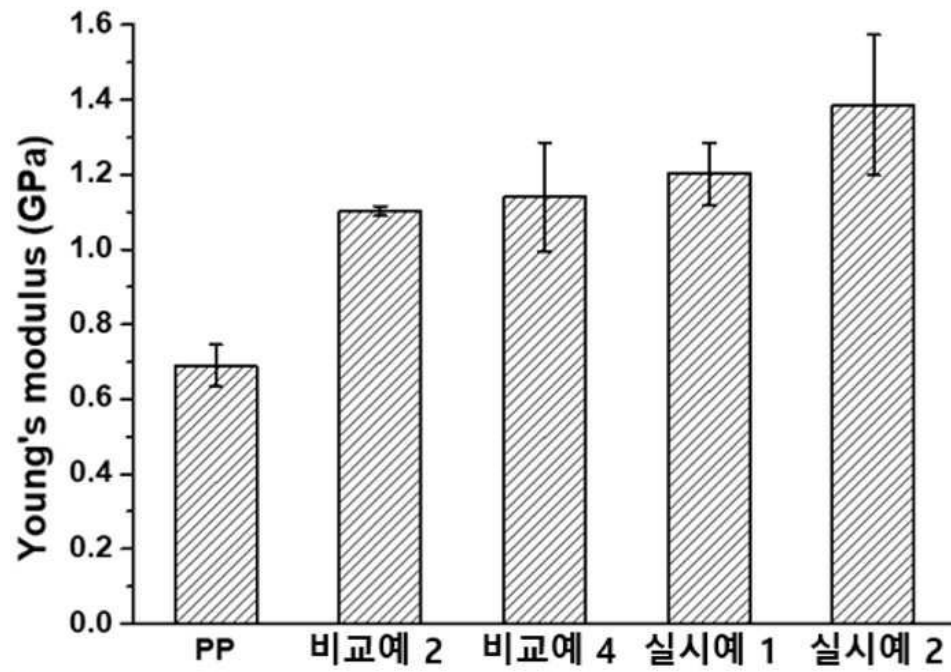
도면10c



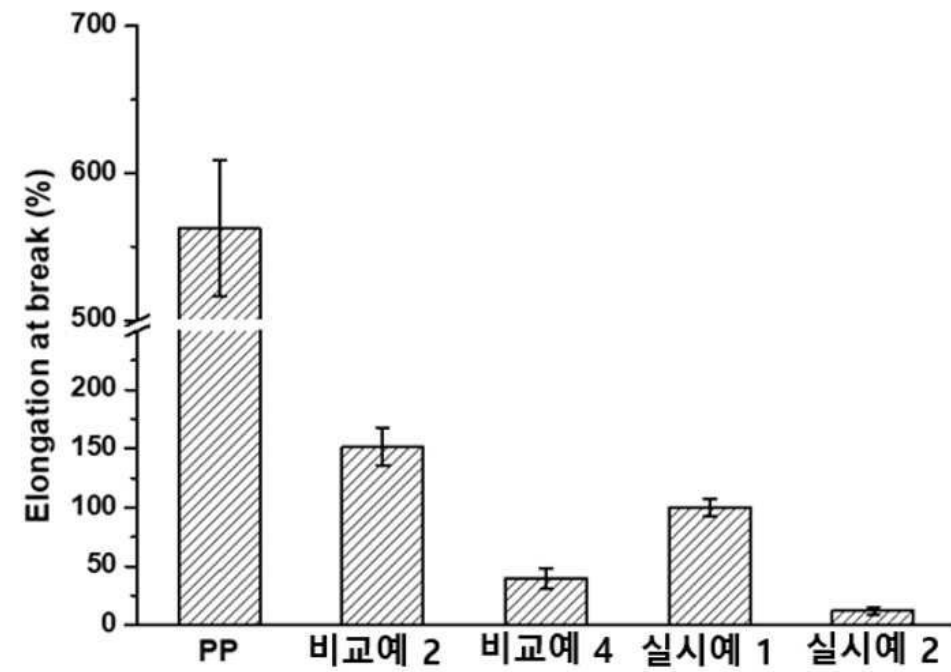
도면10d



도면11a



도면11b



도면11c

