



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0146557
(43) 공개일자 2014년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 255/06 (2006.01) C08F 257/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0146114(분할)

(22) 출원일자 2014년10월27일

심사청구일자 2014년10월27일

(62) 원출원 특허 10-2012-0149111

원출원일자 2012년12월20일

심사청구일자 2012년12월20일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

한국생산기술연구원

충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

(72) 발명자

이범재

대전 서구 청사로 70, 115동 806호 (월평동, 누리아파트)

이형우

경북 상주시 낙양3길 29, 101동 514호 (낙양동, 경희삼백아파트)

김동현

경기도 군포시 고산로643번길 9, 1237동 1103호(광정동, 우방한국공영아파트)

(74) 대리인

특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 3 항

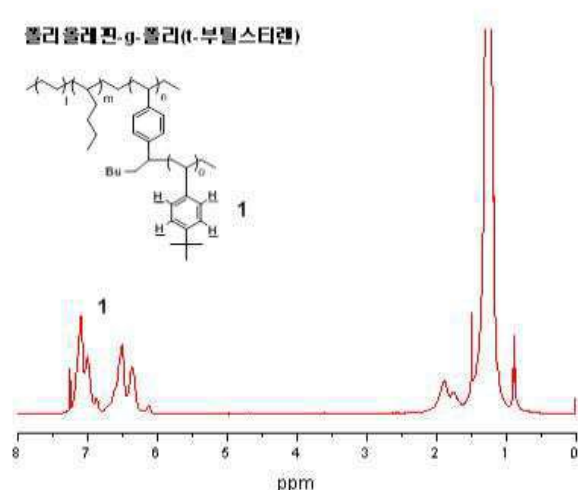
(54) 발명의 명칭 신규한 그래프트 공중합체 및 그의 제조방법

(57) 요약

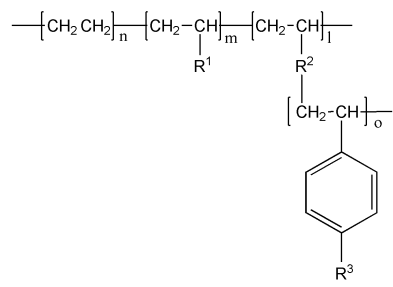
본 발명에서는 에틸렌/ α -올레핀/비공액 디엔의 블록 공중합체인 폴리올레핀계 주사슬과, 상기 주사슬의 비공액 디엔에서 분지된 스티렌계 중합체 그래프트 사슬을 포함하며, 다음의 화학식 1로 표시되는 그래프트 공중합체를 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2a



[화학식 1]



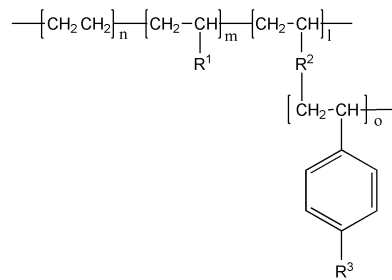
상기 식에서, R^1 은 C1-C20의 직쇄 또는 분지상의 알킬이고; R^2 는 C5-C20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬, 아릴 또는 아르알킬이며; R^3 는 H 또는 C1-C10의 직쇄상 또는 분지상 알킬이고; l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 10-10,000의 정수이다.

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌/ α -올레핀/비공액 디엔의 공중합체인 폴리올레핀계 주사슬과, 상기 주사슬의 비공액 디엔에서 분지된 스티렌계 중합체 그래프트 사슬을 포함하며, 다음의 화학식 1로 표시되는 그래프트 공중합체:

[화학식 1]



상기 식에서, R^1 은 C1-C20의 직쇄 또는 분지상의 알킬이고; R^2 는 C5-C20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬, 아릴 또는 아르알킬이며; R^3 는 C1-C10의 직쇄상 또는 분지상 알킬이고; l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 10-10,000의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비공액 디엔은 디비닐벤젠 또는 비닐이소프로페닐벤젠이고; 상기 R^3 는 t-부틸인 것을 특징으로 하는 상기 그래프트 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 스티렌계 중합체 그래프트 사슬의 수평균 분자량은 10,000 내지 30,000인 것을 특징으로 하는 상기 그래프트 공중합체.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 신규한 그래프트 공중합체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리올레핀계 엘라스토머 주사슬에 폴리스티렌계 사슬을 리빙중합 방법으로 그래프트시켜, 내열성이 현저하게 상승됨으로써 높은 서비스 온도를 갖는 신규한 그래프트 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

폴리올레핀 기반의 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer, TPE)로서는 에틸렌/ α -올레핀 이루어진 랜덤 블록 공중합체가 주류를 이루며, 수소화된 폴리(부타디엔-이소프렌-부타디엔) 블록 공중합체 및 스테레오블록 폴리프로필렌도 사용되고 있다. 그래프트 공중합체 형태로는 폴리이소부틸렌-g-폴리스티렌, EPDM-g-피발로락톤이 보고 되고 있다. 또한 블렌드 형태로는 EPM/이소타틱-PP 블렌드, EPDM/결정성 폴리올레핀 블렌드 등이 있다.

[0003]

상기 TPE들 중, 스티렌계 중합체 블록을 포함하는 것은 다양한 공중합체가 알려져 있다. 예를 들어 크레이톤 폴리머즈사는 `크레이톤`이라는 등록상표명으로 SBS(폴리스티렌/폴리부틸렌 이원공중합체), SEPS(폴리스티렌/폴리(에틸렌-프로필렌)/폴리스티렌 3원 공중합체), SEBS(폴리스티렌/폴리(에틸렌-부틸렌)/폴리스티렌 3원 공중합체) 등을 제조, 판매하고 있다. 유사한 제품으로 상업적으로 입수가 가능한 것으로는 다이나솔사의 솔프렌 시리즈 및 칼프렌 시리즈, 셉톤사의 제품 등 다수가 있다.

[0005]

[0006]

[0007]

[0008]

[0009]

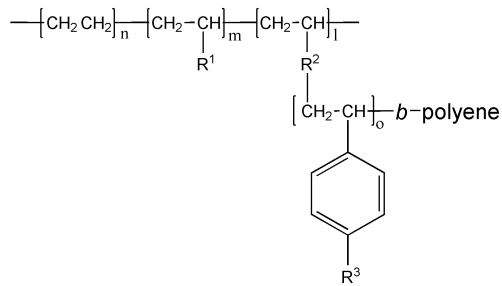
[0010]

[0011]

[0012]

- 4 -

[0013] [화학식 2]

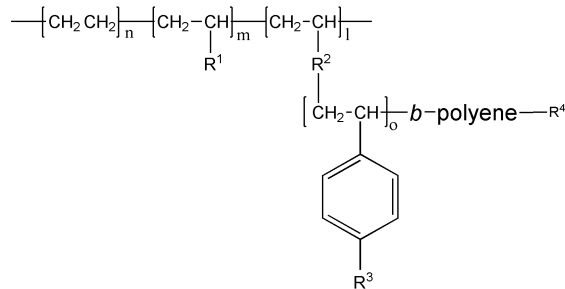


[0014]

[0015] 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 , l , m , n 및 o 는 화학식 1에서와 같으며, "polyene"은 분자량이 5,000 이하인 폴리(공액디엔)이 형성하는 블록을 나타낸다.

[0016] 또한, 본 발명에서는 폴리올레핀-g-[(스티렌계 중합체)-b-폴리디엔] 그래프트 공중합체의 폴리디엔 블록에 포함된 탄소-탄소 이중결합에 반응성 관능기를 포함하는 치환체가 도입되어 다음의 화학식 3으로 표시되는 그래프트 공중합체를 추가로 제공한다:

[0017] [화학식 3]



[0018]

[0019] 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 , l , m , n , o 및 p 는 모두 화학식 1의 공중합체에서와 동일하며; R^4 는 반응성 관능기를 갖는 C1-C10의 탄화수소 치환체이다.

[0020] 또한 본 발명에서는, 에틸렌/ α -올레핀/비공액 디엔의 블록 공중합체인 폴리올레핀계 주사슬에 리빙중합의 방법으로 스티렌계 중합체 사슬을 그래프트시키는 제1단계; 및 상기 스티렌계 중합체 사슬에 in-situ 반응방식으로 폴리디엔 블록을 추가로 형성하는 제2단계;를 포함하는 폴리올레핀-g-[(스티렌계 중합체)-b-폴리부타디엔] 그래프트 중합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 그래프트 공중합체는 서비스 온도가 110℃ 로서, 폴리스티렌 단위를 블록 공중합체 형태로 포함하는 폴리올레핀 계열의 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer, TPE)에 비하여 서비스 온도(service temperature)가 30℃ 이상 높다는 장점이 있다.

[0022] 또한 본 발명의 그래프트 공중합체는 말단에 반응성 관능기를 도입하는 것이 가능하여, 다른 고분자나 충전제 등과의 상용성 향상이 용이하다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1는 본 발명에서 합성에 이용된 폴리올레핀, 즉 폴리(에틸렌-co-헥센-co-디비닐벤젠)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.

도 2a는 본 발명의 실시예 1에서 합성된 폴리올레핀-g-폴리(t-부틸스티렌)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이고; 도 2b는 상기 폴리올레핀-g-폴리(t-부틸스티렌)의 DSC 분석결과이다.

도 3는 실시예 2에서 합성된 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.

도 4a는 실시예 3에서 합성된, 2-머캡토에탄올이 도입된 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌] 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이고; 도 4b는 상기 중합체의 FT-IR스펙트럼이다.

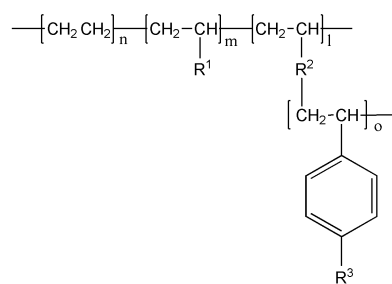
도 5a는 상기 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]에 티오글리콜 산이 도입된 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이고; 도 5b는 상기 중합체에 대한 FT-IR스펙트럼이다.

도 6은 비교예에서 제조된 폴리올레핀-g-폴리스티렌 DSC 분석결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명에서는 다음의 화학식 1로 표시되는 그래프트 공중합체를 제공한다.

[0025] [화학식 1]



[0026]

[0027] 상기 식에서, R^1 은 C1-C20의 직쇄 또는 분지상의 알킬이고; R^2 는 C5-C20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬, 아릴 또는 아르알킬이며; R^3 는 C1-C10의 직쇄상 또는 분지상 알킬이고; l, m, n 및 o는 각각 독립적으로 10-10,000의 정수이다.

[0028] 상기 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀-g-(폴리스티렌계 중합체)는 폴리올레핀계 주사슬과, 상기 주사슬의 비공액 디엔 블록에서 분지되어 형성되는 폴리스티렌계 중합체의 그래프트 사슬을 포함하는 그래프트 공중합체이다.

[0029] 상기 그래프트 공중합체에 있어서 주사슬을 이루는 폴리올레핀은 에틸렌/ α -올레핀/비공액 디엔의 공중합체, 즉, 폴리(에틸렌-co- α -올레핀-co-비공액 디엔)이다. 상기 공중합체는 바람직하게는 블록 공중합체, 즉, 폴리(에틸렌-b- α -올레핀-b-비공액 디엔)이다. 상기 폴리올레핀은 통상적으로 유기금속이나 메탈로센 촉매를 이용한 코디네이션 중합에 의하여 제조될 수 있다.

[0030] 주사슬을 형성하는 폴리올레핀의 구성 중, $-\text{[CH}_2\text{---CH(---R}^1\text{)]}_m\text{---}$ 블록은 α -올레핀 블록, 즉, α -올레핀이 중합되어 형성되는 블록이다. 상기 α -올레핀은 탄소-탄소 이중결합이 α -탄소로부터 시작하는 올레핀을 말한다. α -올레핀으로서는 β -위치에 R^1 치환체로서 C1-C20, 바람직하게는 C2-C10의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬이 치환된 것을 사용할 수 있다. 상기 α -올레핀으로서는 예를 들어, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 9-메틸-1-데센, 11-메틸-1도데센 및 12-에틸-1-테트라데센을 들 수 있다. 이들 α -올레핀은 조합하여 사용할 수도 있다.

[0031] 이들중 C4-10의 α -올레핀, 특히 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센이 선형 에틸렌/ α -올레핀/비공액 폴리디엔 공중합체 고무를 형성하기 위한 α -올레핀으로서 바람직하다.

[0032] 주사슬을 형성하는 폴리올레핀의 구성 중, $-\text{[CH}_2\text{---CH(---R}^2\text{)]}_l\text{---}$ 블록은 비공액 디엔 블록, 즉, 비공액 디엔에 포함된 두 개의 탄소-탄소 이중결합 중 하나의 이중결합을 반복단위로 하여 형성되는 중합체 블록이다. 상기 비공액 디엔 블록에서, 폴리올레핀 주사슬을 형성하는데 참여하지 않은 나머지 하나의 탄소-탄소 이중결합은 후술하는 스티렌 블록이 주사슬로부터 분지되는 그래프트 원점이 될 수 있다.

[0033] 따라서, 상기 화학식 1의 구조에서 R^2 는 상기 비공액 디엔을 구성하는 분자에서 폴리올레핀을 형성하는 중합반응에 참여하지 않은 나머지 탄소원자들과 이들에 결합된 수소원자를 포함할 수 있다. 추가적으로, R^2 에는 그래프트 원점에서 반응축매로 사용되는 카보음이온(cabanion)의 탄소원자와 이들에 결합된 수소원자들이 포함될 수도 있다.

[0034] 상기 비공액 디엔으로서는 지방족 폴리엔, 지환족 폴리엔 및 방향족 폴리엔 등이 있다. 지방족 폴리엔으로서는 헥사디엔, 헵타디엔, 옥타디엔, 노나디엔, 데카디엔, 운데카디엔 등이 있다. 상기 지방족 디엔 들은 임의의 위치에서 비공액 형태로 두개의 탄소-탄소 이중결합을 포함할 수 있다. 지환족 폴리엔으로는 비닐시클로헥센, 비닐노르보르넨, 에틸리텐노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 시클로옥타디엔, 2,5-노보르나디엔, 1,4-디비닐시클로헥산, 1,3-디비닐시클로헥산, 1,3-디비닐시클로펜탄, 1,5-디비닐시클로옥탄, 1-알릴-4-비닐시클로헥산, 1,4-디알릴시클로헥산, 1-알릴-5-비닐시클로옥탄, 1,5-디알릴시클로옥탄, 1-알릴-4-이소프로페닐시클로헥산, 1-이소프로페닐-4-비닐시클로헥산 및 1-이소프로페닐-3-비닐시클로펜탄 등이 있다. 방향족 폴리엔의 구체적인 예로서는 디비닐벤젠, 비닐이소프로페닐벤젠 등이 있다.

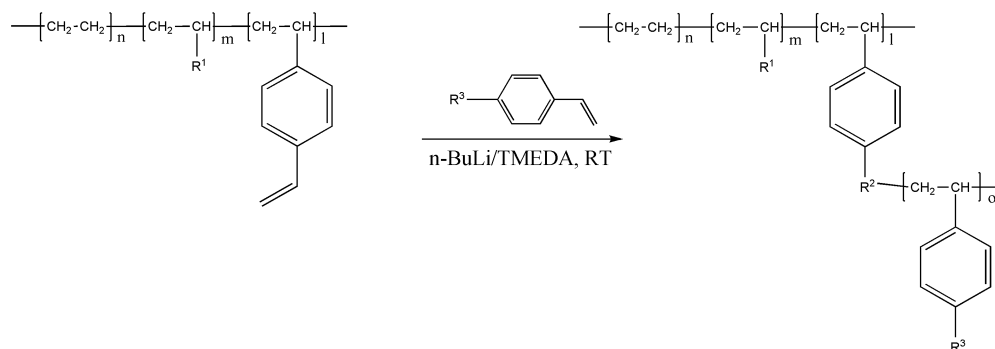
[0035] 바람직하게는 8개 이상의 탄소원자를 갖는 비공액 폴리엔, 더욱 바람직하게는 디비닐벤젠, 비닐이소프로페닐벤젠 등이다,

[0036] 상기 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀-g-(폴리스티렌 계열의 중합체)의 그래프트 사슬은 폴리스티렌 계열의 블록, 즉, 스티렌 계열의 단량체가 중합되어 형성된 블록이다. 바람직하게는, 상기 스티렌은 스티렌을 구성하는 벤젠환의 4번 탄소 위치에 R^3 치환체로서 C-C10의 직쇄상 또는 분지상 알킬을 가질 수 있다. 그래프트 중합체의 내열성 관점에서, 메틸 또는 t-부틸 치환체인 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 t-부틸 치환체이다.

[0037] 상기 공중합체에서, 폴리스티렌 계열의 블록은 하드 블록을 형성하고 폴리올레핀 블록은 소프트 블록을 형성한다. 상기 공중합체에서 폴리스티렌으로 형성되는 하드 블록은 실온보다 높은 유리전이온도(약 75℃의 Tg)를 갖는 열가소성 재료이고, 소프트 블록은 실온보다 훨씬 더 낮은 유리전이온도를 갖는 고무상이다. 따라서, 상기 하드 블록과 소프트 블록은 열역학적으로 비상용성이다. 따라서, 상기 폴리올레핀은, 소프트 블록 내에서 낮은 구성비율로 존재하는 하드 블록이 소프트 블록 전체에 걸쳐 균일하게 분포될 수 있는 하드 블록 도메인을 형성할 수 있다. 한편, 상술한 폴리올레핀 주사슬에 사용되는 공액디엔이 방향족 디엔, 구체적으로 디비닐벤젠 또는 비닐이소프로페닐벤젠 등을 사용하는 경우 상기 공액 디엔으로부터 유도되는 블록과 그래프트된 스티렌 계열의 단량체로부터 형성된 블록이 함께 하드 블록을 형성한다.

[0038] 상기 화학식 1로 표시되는 그래프트 공중합체는 에틸렌/ α -올레핀/비공액 디엔의 공중합체로부터 다음의 반응식에서와 같은 리빙중합(living polymerization) 방법으로 폴리스티렌계 그래프트 사슬을 도입함으로써 제조될 수 있다:

[0039] [반응식 1]



[0040]

[0041] 상기 반응식에서, R^1 , R^3 , l, m, n 및 o는 화학식 1에서 설명된 바와 동일하다.

[0042] 상기 반응식은 폴리올레핀의 비공액 디엔 블록을 형성하는 비공액 디엔으로서 디비닐 벤젠을 예로 들어 설명한 것이나 리빙중합의 방법이 적용될 수 있는 비공액 디엔이 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 반응식에서 리빙중합의 개시제로서 음이온 공여체가 n-부틸 리튬인 경우를 예시하고 있으나, 음이온 공여체가 그에 한정되는 것은 아니어서, 예를 들어, sec-부틸 리튬, n-부틸리튬, i-부틸 리튬, t-부틸 리튬, 메틸 리튬, 에틸 리튬,

i-프로필 리튬 등 당업계 공지된 것이 사용될 수 있다.

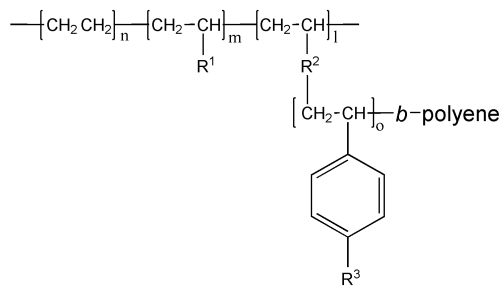
[0043] 한편, 상기 도입되는 폴리스티렌계 그래프트 사슬의 분자량은 수평균 분자량이 10,000 내지 50,000인 것이 바람직하다($\alpha=50$ 내지 250). 도입되는 그래프트 사슬의 수평균 분자량이 10,000에 이르지 못하면 형성되는 스티렌계 중합체 블록의 도메인 크기가 작아 제조되는 그래프트 중합체의 강도 및 내열성 향상을 기대할 수 없고, 50,000을 초과하는 경우에는 열가소성 탄성체의 탄성특성 유지에 제약이 생긴다.

[0044] 본 발명에서 적용되는 리빙중합은 분자량의 조절이 용이하고, 분자량 분포가 좁은 스티렌계 그래프트 사슬을 형성할 수 있다는 장점이 있다. 분자량 분포가 좁은 그래프트 사슬은 코디네이션 중합에 의하여 형성되어 블록 공중합체 형태로 존재하는 폴리스티렌계 블록보다 상분리가 명확하다. 그 결과 강도, 내열성 등의 물성이 향상된다는 장점이 있다.

[0045] 그 결과, 높은 Tg를 가지는 말단 블록의 도입으로 서비스 온도를 110℃ 이상으로 크게 증대시킬 수 있다.

[0046] 본 발명에서는 또한, 다음의 화학식 2로 표시되는 폴리올레핀-g-[(스티렌계 중합체)-b-폴리디엔] 그래프트 중합체를 제공한다:

[0047] [화학식 2]

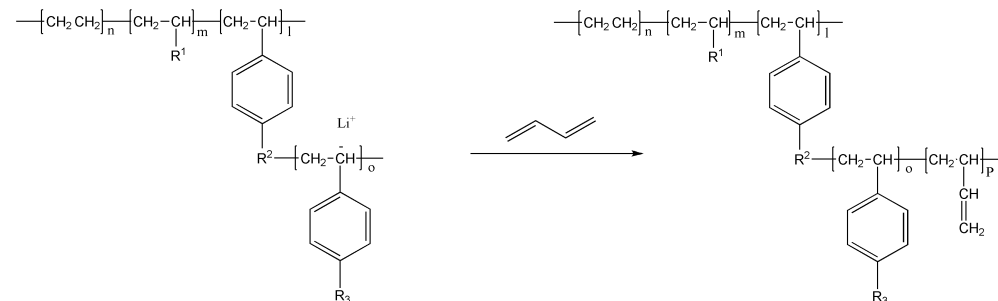


[0048]

[0049] 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 , l , m , n 및 o 는 화학식 1에서와 같으며, "polyene"은 분자량이 5,000 이하인 폴리(공액디엔)이 형성하는 블록을 나타낸다. 한편, 상기 화학식 중 "-b-"는 스티렌 블록과 폴리디엔 블록이 블록공중합체의 형태로 연결된 것을 표시한다.

[0050] 상기 화학식 2의 공중합체는 다음의 반응식 2에서와 같이, 화학식 1의 그래프트 중합체 제조과정에서 스티렌 사슬이 형성된 후 반응이 종결되지 않은 상태에서 *in-situ* 반응방식으로 폴리디엔 블록을 추가로 형성하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0051] [반응식 2]]



[0052]

[0053] 상기 반응식 2는 도입되는 폴리디엔 블록이 폴리부타디엔 블록인 경우를 예시한 것으로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니어서, 이 방법으로 도입될 수 있는 폴리디엔 블록으로서는 상기 폴리부타디엔 외에도, 예를 들어, 폴리이소프렌, 폴리(2,3-디메틸-1,3-부타디엔), 폴리(1,3-펜타디엔) 등이 도입될 수 있다.

[0054] 이때, 상기 도입되는 폴리디엔 블록의 분자량은 수평균 분자량 5,000인 것이 바람직하다. 상기 폴리디엔 블록은

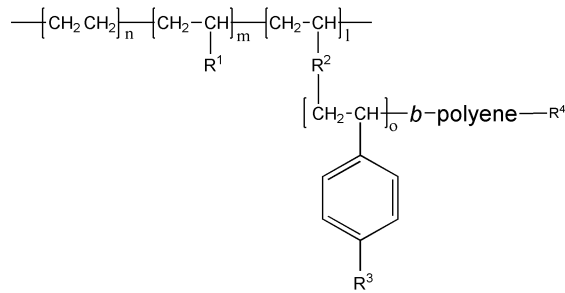
다양한 관능화 자리로 사용되며 열가소성 탄성체의 상분리에 지장을 주므로, 분자량이 5,000을 초과하는 경우 스티렌 블록의 강도/내열성 향상의 효과를 상쇄하게 된다는 문제점이 있다.

[0055]

상기 화학식 2의 그래프트 중합체는 말단의 폴리디엔 블록이 반응성 이중결합을 포함하고 있으므로, 다음의 화학식 3으로 표시되는 중합체로서, 분자 내에 반응성 관능기를 다수 포함하는 화합물로 용이하게 전환될 수 있다는 이점이 있다.

[0056]

[화학식 3]



[0057]

[0058]

상기 식에서,

[0059]

R^1 , R^2 , R^3 , l , m , n , o 및 p 는 모두 화학식 2에서와 같으며; R^4 는 반응성 관능기를 갖는 C1-C10의 치환체이다.

[0060]

상기 R^4 치환체가 분자 내에 포함 하는 반응성 관능기는 바람직하게는 히드록시기, 카르복실기, 알콕시기, 실릴기, 알콕시실릴기 등이다. 상기 치환체의 구체적인 예로서는, $-\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})_2$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $-\text{CH}(\text{COOH})\text{NHR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 등이 있다.

[0061]

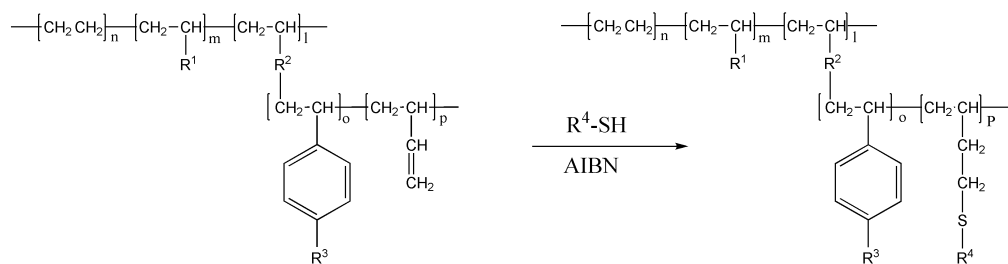
상기 관능기를 포함하는 그래프트 공중합체는 높은 강성 및 내열 온도에도 불구하고 타 소재의 고분자나 충전제와의 접착성이 향상될 수 있다는 장점이 있다.

[0062]

화학식 2로 표시되는 그래프트 공중합체에 대한 반응성 치환기의 도입 예로서, 다음의 반응식에서 예시하는 티올-엔 반응(thiol-ene reaction)을 들 수 있다.

[0063]

[반응식 3]



[0064]

[0065]

상기 티올-엔 반응에 적용할 수 있는 반응성 관능기를 가진 화합물로는, 예를 들어, 2-머캅토에탄올, 티오글리콜산 등이 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066]

티올-엔 반응에 추가적으로 참조할 수 있는 문헌들로는 다음이 있다; Charles E. et al., "Thiol-Enes: Chemistry of the Past with Promise for the Future" *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 42, 5301-5338 (2004); Niels T. et al., "Thiol-Ene Modification of 1,2-Polybutadiene Using UV Light or Sunlight", *Macromolecules* 2008, 41, 9946-9947; Luis M. et al., "Development of thermal and Photochemical Strategies for Thiol-Ene Click Polymer Functionalization", *Macromolecules* 2008, 41, 7063-7070.

[0067]

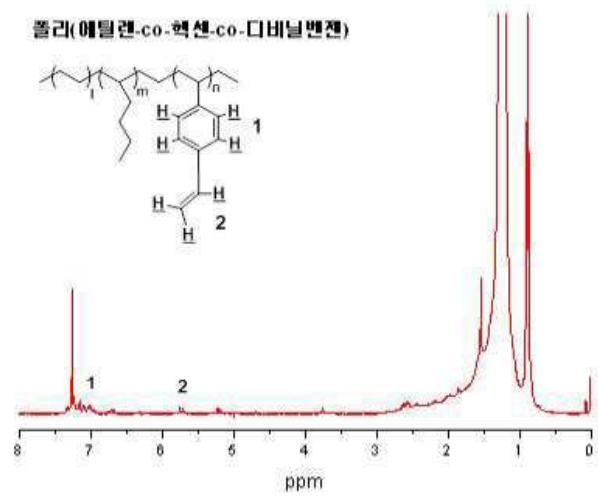
이하 본 발명을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 예로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

- [0068] 실시예 1: 폴리올레핀-g-폴리(t-부틸스티렌)의 합성
- [0069] 반응식 1에 따라 폴리올레핀-g-폴리(t-부틸스티렌)을 합성하였다.
- [0070] 250mL 2구 반응기 플라스크 내에 폴리올레핀 탄성중합체로서 에틸렌:1-헥센:디비닐벤젠의 비가 50:10:1이고, 전체 분자량이 160,000g/mol인 1g의 폴리(에틸렌-b-헥센-b-디비닐벤젠)(도1 참조)을 첨가하고 진공 라인 장치를 이용하여 10mmHg 이하의 진공상태를 만들었다. 용매로 66g의 정제된 n-헥산(0.78mol)을 진공 라인을 이용하여 반응기 내로 증류하여 받아낸 뒤 3번의 동결-진공 용융 사이클(freeze-vacuum thaw cycle)을 통하여 반응기 내의 산소를 제거하고 아르곤 기체를 채워 불활성 분위기를 만들었다. 중합체가 충분히 녹을 때까지 80℃의 온도 상에서 1시간 동안 교반시켰다. 상온에서 극성첨가제인 0.06g(0.52mmol)의 정제된 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine, TMEDA)을 반응기에 주입한 뒤, 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline: 0.01g, 0.055mmol)을 첨가하고 sec-부틸 리튬(24mg, 0.35mmol)을 주입하여 노란색이 나타날 때까지 기타 불순물에 대한 킬링 과정을 실행하였다. 노란색이 나타난 다음 33.54mg의 sec-부틸 리튬(0.052mmol)을 주입하고 충분한 개시 반응이 이루어지도록 2시간 동안 유지시켰다. 10,000g/mol의 그래프트 사슬을 중합하기 위해 모노머인 4-t-부틸스티렌 4.4g(0.0274mol)을 주입하고 6시간 동안 중합반응을 진행하였다.
- [0071] 반응이 완료된 후 메탄올로 3회 침전을 시킨 뒤 고분자를 60℃의 온도에서 8시간 동안 진공 건조시켜 3.2g의 폴리올레핀-g-폴리(t-부틸스티렌)을 얻었다.
- [0072] GPC(Polymer Laboratories사, PL-GPC 210)를 이용하여 측정된 상기 중합체의 중량평균 분자량은 505,000 g/mol, PDI 값은 1.2으로 나타났다.
- [0073] 도 2a는 본 발명의 실시예 1에서 합성된 폴리올레핀-g-폴리(t-부틸스티렌)의 ¹H-NMR(JEOL사, JNM-AL400) 스펙트럼이고, 도 2b는 상기 폴리올레핀 및 폴리올레핀-g-폴리(t-부틸스티렌)의 DSC(Mettler-Toledo사, Mettler-Toledo) 분석결과이다. 도 2a의 ¹H-NMR 스펙트럼을 통해 계산된 개시효율은 100%로 나타났고, 계산된 평균 분자량은 498,000g/mol로 산출되었다. DSC 분석결과, 도 2b에서 확인되는 바와 같이, 130℃에서 폴리(t-부틸스티렌)의 유리전이온도가 관측되었다.
- [0074] 실시예 2: 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]의 합성
- [0075] 반응식 2에 따라 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]을 합성하였다.
- [0076] 먼저, 실시예 1에서와 동일하게 폴리올레핀-g-폴리(t-부틸스티렌) 중합반응을 진행하였다.
- [0077] 이후, in-situ 반응 방식으로, 2,000g/mol의 블록 공중합체를 합성하기 위해 0.88g의 이소프렌(0.013mol)을 플라스크에 담은 뒤 반응기 내로 주입하여 5-30℃ 온도에서 3시간 동안 중합하였다.
- [0078] 반응이 완료된 후, 메탄올로 3회 침전을 시킨 뒤 미반응된 모노머와 단고분자를 제거하기 위해 1:1의 비로 이루어진 테트라하이드로푸란/메탄올로 3회 침전시켰다. 고분자를 60℃의 온도에서 10시간 동안 진공 건조시켜 3.3g의 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]을 얻었다.
- [0079] GPC를 이용하여 측정된 상기 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌] 중합체의 중량평균분자량은 584,000 g/mol, PDI값은 1.3으로 나타났다.
- [0080] 도 3는 실시예 2에서 합성된 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]의 ¹H-NMR 스펙트럼이다. 도 3의 ¹H-NMR 스펙트럼을 계산된 개시효율은 100%이고, 계산된 평균 분자량은 561,000 g/mol로 산출되었으며, 폴리이소프렌은 72%의 비닐 단량체로 이루어짐을 알 수 있었다.
- [0081] 실시예 3: 2-머캡토에탄올이 도입된 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]의 합성
- [0082] 반응식 3에 따라 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]에 2-머캡토에탄올을 도입하였다.
- [0083] 100mL 둥근 플라스크에 44g(0.61mol)에 정제된 테트라하이드로푸란을 주입한 다음, 실시예 2에서 합성된 2g 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌], 0.038g(0.23mmol)의 재결정된 AIBN, 1.8g(23.2mmol)의 2-머캡토에탄올을 순서대로 투입한 다음 상온에서 30분 동안 교반시켰다. 이 후 진공 라인을 이용하여 3번의 동결-진공 용융 사이클을 수행하는 방법으로 산소를 제거한 뒤, 아르곤 기체를 채우고 60℃에서 6시간 동안 교반시켰다.

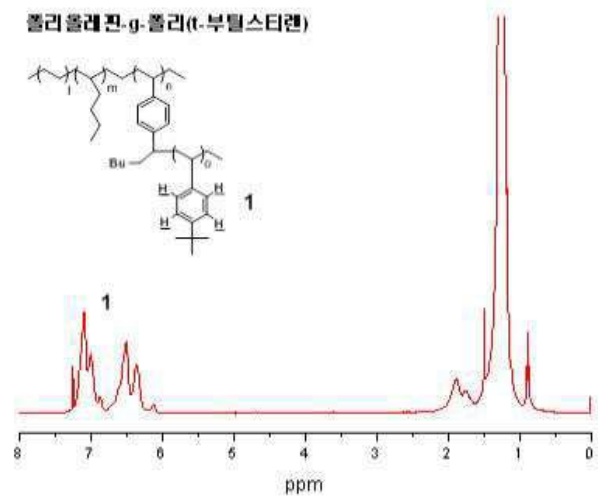
- [0084] 반응이 완료된 후, 메탄올로 5회 침전시킨 뒤 고분자를 70℃ 온도에서 10시간 동안 진공건조시켜 2-머캅토에탄올이 도입된 중합체를 얻었다.
- [0085] 도 4a는 상기 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]에 2-머캅토에탄올이 도입된 중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼이고, 도 4b는 상기 중합체에 대한 FT-IR스펙트럼이다. 도 4a의 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터, 폴리이소프렌 블록의 비닐 단위체가 모두 사라지고 한 비닐 단위체로부터 70% 이상의 2-머캅토에탄올 도입이 이루어짐과 동시에, 부반응으로 티올이 폴리디엔의 이중결합에 부가된 후, 이웃한 1,2-단위체의 이중결합의 추가적인 부가반응으로 고리화(5각형 또는 6각형구조)반응이 일어남을 알 수 있었다. 도 4b의 FT-IR스펙트럼 분석을 통해 히드록시 관능기의 도입이 이루어졌음을 확인할 수 있다.
- [0086] 실시예 4: 티오글리콜 산이 도입된 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]의 합성
- [0087] 티오글리콜 산의 도입은 반응식 3과 동일한 반응경로를 따라 수행되었다.
- [0088] 100mL 둥근 플라스크에 44g(0.61mol)에 정제된 테트라하이드로푸란을 주입한 다음, 실시예 2에서 합성된 2g 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌], 0.038g(0.23mmol)의 재결정된 AIBN, 2.14g(23.2mmol)의 티오글리콜 산(thioglycolic acid)을 순서대로 투입한 다음 상온에서 30분 동안 교반시켰다. 이 후 진공 라인을 이용하여 3번의 동결-진공 용융 사이클을 수행하는 방법으로 산소를 제거한 뒤, 아르곤 기체를 채우고 60℃에서 6시간 동안 교반시켰다.
- [0089] 반응이 완료된 후, 메탄올로 5회 침전시킨 뒤 고분자를 60℃ 온도에서 8시간 동안 진공건조시켜 티오글리콜 산이 도입된 중합체를 얻었다.
- [0090] 도 5a는 상기 폴리올레핀-g-[폴리(t-부틸스티렌)-b-폴리이소프렌]에 티오글리콜 산이 도입된 중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼이고, 도 5b는 상기 중합체에 대한 FT-IR스펙트럼이다. 도 4a의 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터, 폴리이소프렌 블록의 비닐 단위체가 모두 사라지고 한 비닐 단위체로부터 80% 이상의 티오글리콜 산 도입이 이루어짐과 동시에, 부반응으로 티올이 폴리디엔의 이중결합에 부가된 후, 이웃한 1,2-단위체의 이중결합의 추가적인 부가반응으로 고리화(5각형 또는 6각형구조)반응이 일어남을 알 수 있었다. 도 5b의 FT-IR스펙트럼 분석을 통해 카복시 관능기의 도입이 이루어졌음을 확인할 수 있다.
- [0091] 비교예: 폴리올레핀-g-폴리스티렌의 합성
- [0092] 250mL 2구 반응기 플라스크 내에 폴리올레핀 탄성중합체로서 에틸렌:1-헥센:디비닐벤젠의 비가 50:10:1이고, 전체 분자량이 160,000g/mol인 1g의 폴리(에틸렌-b-헥센-b-디비닐벤젠)을 첨가하고 진공 라인 장치를 이용하여 10mmHg 이하의 진공상태를 만들었다. 용매로 66g의 정제된 n-헥산(0.78mol)을 진공 라인을 이용하여 반응기 내로 증류하여 받아낸 뒤 3번의 동결-진공 용융 사이클(freeze-vacuum thaw cycle)을 통하여 반응기 내의 산소를 제거하고 아르곤 기체를 채워 불활성 분위기를 만들었다. 중합체가 충분히 녹을 때까지 60℃의 온도 상에서 1시간 동안 교반시켰다. 상온에서 극성첨가제인 0.06g(0.52mmol)의 정제된 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine, TMEDA)을 반응기에 주입한 뒤, 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline: 0.01g, 0.055mmol)을 첨가하고 sec-부틸 리튬을 주입하여 노란색이 나타날 때까지 기타 불순물에 대한 킬링 과정을 실행하였다. 노란색이 나타난 다음 33.54mg의 sec-부틸 리튬(0.052mmol)을 주입하고 충분한 개시반응이 이루어지도록 2시간 동안 유지시켰다. 10,000g/mol의 그래프트 사슬을 중합하기 위해 모노머인 스티렌 4.6g(0.0442mol)을 주입하고 8시간 동안 중합반응을 진행하였다.
- [0093] 반응이 완료된 후 메탄올로 3회 침전을 시킨 뒤 고분자를 50℃의 온도에서 12시간 동안 진공 건조시켜 4.4g의 폴리올레핀-g-폴리(t-부틸스티렌)을 얻었다.
- [0094] 도 6의 DSC 측정에서 확인되는 바와 같이, 100℃에서 폴리스티렌 블록의 유리전이온도가 관측되었다.
- [0095] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상술하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 기술 사상 범위 내에서 다양한 형태로의 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게는 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정은 첨부된 특허청구범위에 속함은 자명한 것이다.

도면

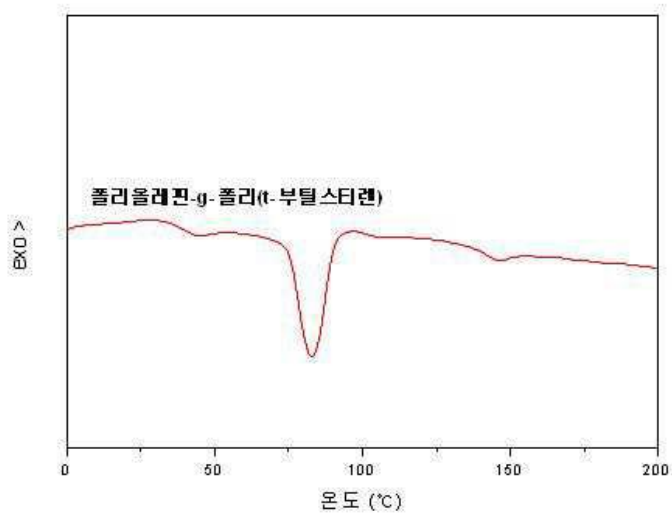
도면1



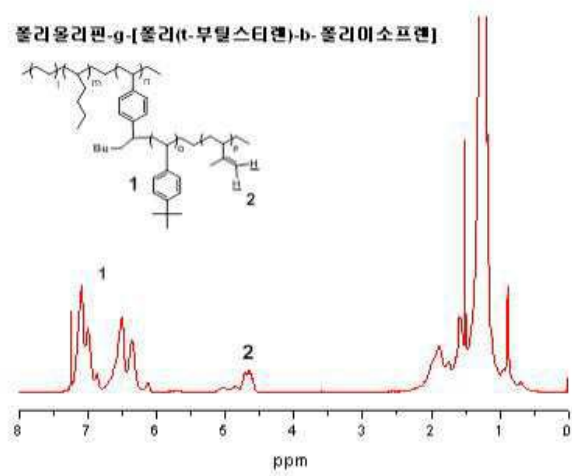
도면2a



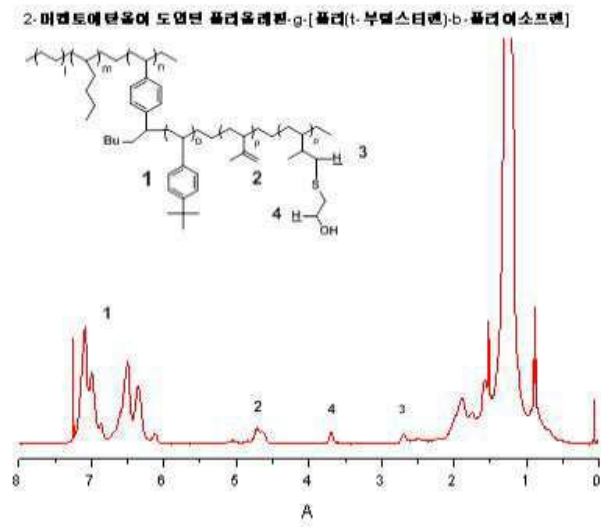
도면2b



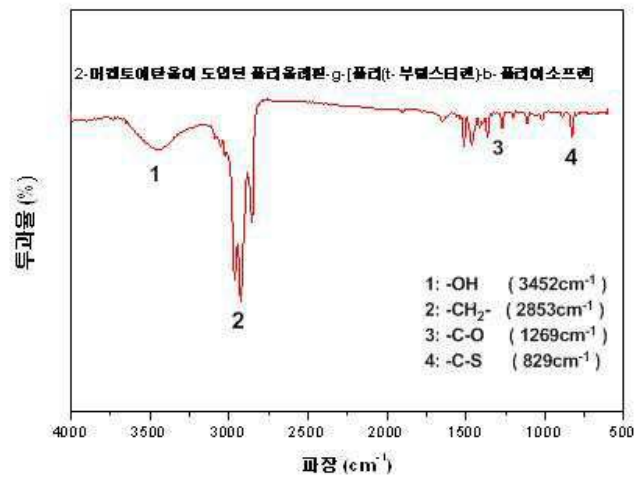
도면3



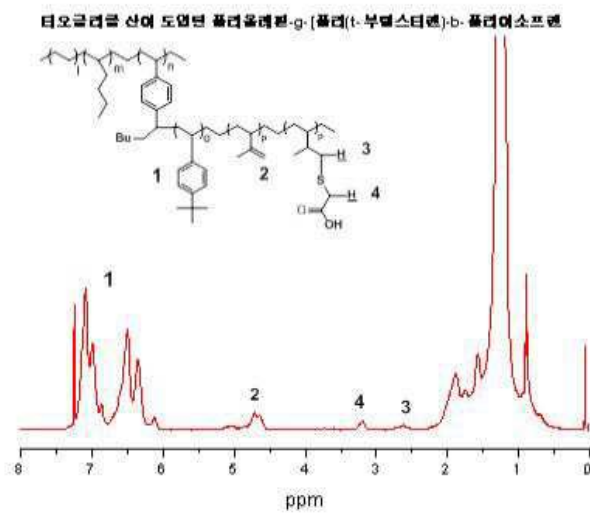
도면4a



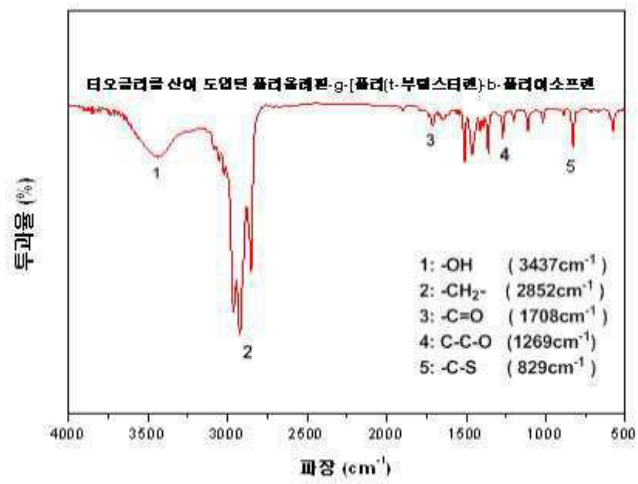
도면4b



도면5a



도면5b



도면6

